

## Multi-Phase-field シミュレーション フォーミュレーションの概略

### 1. Multi-phase-fieldのフォーミュレーションの概略

元素  $E_1, E_2, \dots, E_{num\_comp}$  から成る Multi-component システムを考え、それぞれの molar ratio を  $c_1, c_2, \dots, c_{num\_comp}$  とする。考慮する相 (phase) をとし、 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{num\_phase}$  それぞれに対応する phase field を

$$\phi_1(\vec{r}), \phi_2(\vec{r}), \dots, \phi_{num\_phase}(\vec{r})$$

自由エネルギーを

$$f_1(\vec{c}; T), f_2(\vec{c}; T), \dots, f_{num\_phase}(\vec{c}; T)$$

Elastic module tensor を

$$\lambda_{ijkl}^1(\vec{c}), \lambda_{ijkl}^2(\vec{c}), \dots, \lambda_{ijkl}^{num\_phase}(\vec{c})$$

Stress-free strain を

$$\varepsilon_{ij}^{01}(\vec{c}), \varepsilon_{ij}^{02}(\vec{c}), \dots, \varepsilon_{ij}^{0num\_phase}(\vec{c})$$

とする。

Phase field の間には以下の関係が成立する。

$$\sum_{i=1}^{num\_phase} \phi_i = 1$$

またそれぞれの相の対応する自由エネルギー  $f_1(\vec{c}; T), f_2(\vec{c}; T), \dots, f_{num\_phase}(\vec{c}; T)$  はデータベースより読み込む。

系の全自由エネルギーは以下で与えられるものとする。(B.Nestler, A.A.Wheeler etc)

$$F = \int_V \left\{ \sum_{\alpha < \beta} \frac{1}{2} \eta_{\alpha\beta}^2 [\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{r}_{\alpha\beta})]^2 + f(\vec{\phi}, \vec{c}; T) + w_{el}(\vec{\phi}, \vec{c}; T) \right\} dV$$

ここで

$\eta_{\alpha\beta}$  : gradient energy coefficient

$$\vec{r}_{\alpha\beta} = \phi_\alpha \vec{\nabla} \phi_\beta - \phi_\beta \vec{\nabla} \phi_\alpha$$

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{r}) = r \Gamma_{\alpha\beta}(\theta, \phi)$$

$\Gamma_{\alpha\beta}(\theta, \phi)$  は  $\alpha$ -phase と  $\beta$ -phase の間の surface energy の方向依存性を表す。

$$f(\vec{\phi}, \vec{c}; T) = \sum_{\alpha=1}^n h(\phi_\alpha) f_\alpha(\vec{c}; T) + \sum_{\alpha < \beta}^{num\_phase} \frac{1}{4} W_{\alpha\beta}(\vec{c}; T) \phi_\alpha^2 \phi_\beta^2$$

$$h(\phi) = \begin{cases} \phi & \text{など} \\ \phi^2(3-2\phi) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} w_{el}(\vec{\phi}, \vec{c}; T) &= \sum_{i=1}^n h(\phi_\alpha) \frac{1}{2} \lambda_{klmn}^\alpha(\vec{c}) (\varepsilon_{kl}(\vec{r}) - \varepsilon_{kl}^{0\alpha}(\vec{c})) (\varepsilon_{mn}(\vec{r}) - \varepsilon_{mn}^{0\alpha}(\vec{c})) \\ &= \sum_{i=1}^n h(\phi_\alpha) w_{el}^\alpha(\vec{c}) \end{aligned}$$

系の時間発展は、 $\sum_{i=1}^n \phi_i = 1$  の拘束条件のもと以下を解く。

$$\begin{aligned} \frac{1}{M(\vec{\nabla}\vec{\phi})} \frac{\partial \phi_\mu}{\partial t} &= \sum_{\alpha \neq \mu}^{num\_phase} \left( -\eta_{\mu\alpha}^2 \vec{\nabla} [\Gamma_{\mu\alpha}(\vec{r}_{\mu\alpha}) \vec{\xi}_{\mu\alpha} \phi_\alpha] - \eta_{\mu\alpha}^2 \Gamma_{\mu\alpha}(\vec{r}_{\mu\alpha}) \vec{\xi}_{\mu\alpha} \vec{\nabla} \phi_\alpha - \frac{1}{2} W_{\mu\alpha} \phi_\mu \phi_\alpha^2 \right) \\ &\quad - h'(\phi_\mu) f_\mu(\vec{c}; T) - h'(\phi_\mu) w_{el}^\mu(\vec{c}) + \Lambda \end{aligned}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \vec{\nabla} \left[ \sum_{j=1}^{num\_comp} M_{ij} \vec{\nabla} \frac{\delta F}{\delta c_j} \right]$$

$$M_{ij}(\vec{r}) = (\delta_{ij} - \alpha_i(\vec{r})) \beta_j(\vec{r}) c_j(\vec{r})$$

$$\alpha_i(\vec{r}) = \frac{\beta_i(\vec{r}) c_i(\vec{r})}{\sum_{j=1}^{num\_comp} \beta_j(\vec{r}) c_j(\vec{r})}$$

$$\beta_i(\vec{r}) = \frac{v_m}{RT} D_i(\vec{r})$$

$$D_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^{number\_of\_phase} D_i^\alpha \phi^\alpha(\vec{r})$$

$$\frac{\delta F}{\delta c_j} = \sum_{\alpha=1}^{num\_phase} h(\phi_\alpha) \frac{\partial}{\partial c_j} \left( f_\alpha(c_1, \dots; T) + \frac{1}{2} \lambda_{klmn}^\alpha(\vec{c}) (\varepsilon_{kl}(\vec{r}) - \varepsilon_{kl}^{0\alpha}(\vec{c})) (\varepsilon_{mn}(\vec{r}) - \varepsilon_{mn}^{0\alpha}(\vec{c})) \right)$$

ここで  $W_{\alpha\beta}$  の component  $\vec{c}$  依存性は無視した。

$v_m$  は molar volume を表す。  $v_m$  はすべての phase で一定であると仮定している。このことによる制限と気体相への適用に関しては後述する。

## 2. パラメータ ( $W_{\alpha\beta}, \eta_{\alpha\beta}, M_{\alpha\beta}$ ) の決定について

Yu U. Wang (Acta Materialia 52(2004)81-9) らの議論に習ってパラメータ ( $W_{\alpha\beta}, \eta_{\alpha\beta}, M_{\alpha\beta}$ ) の決定について説明する。

## 2.1 興味のある曲率半径を見積もる

### 2.2

彼らは、弾性歪みエネルギーによる micro structure の形成に興味を持っていたので以下の式から (Gibbs-Thomson equation に基づく。) 代表的な曲率半径を見積もっている。

$$r_0 = \frac{\gamma}{\Delta w_{el}}$$

ここで  $\gamma$  は相間の表面エネルギー、 $\Delta w_{el}$  は相間の弾性歪みエネルギー密度の差の代表的な大きさを表している。かれらのケースでは  $r_0$  は 73nm ほどになる。それぞれの場合で代表的な興味のある曲率半径を Gibbs-Thomson equation などから見積もる。

### 2.3 グリッド間隔を見積もる

彼らはグリッド間隔を

$$l \approx r_0 / 8$$

にしている。興味のある曲率半径の 8 分の 1 ぐらいにグリッド間隔を選択している。彼らの例では約 9nm になる。

### 2.4 Diffuse interface の幅 $\delta$ の見積もり

彼らは、“To eliminate a freezing of evolution dynamics” のために

$$\delta > 2l$$

として

$$\delta = 2.5l$$

とおいている。つまり相境界の動力学を freezing させないために diffuse interface の幅をグリッド間隔の 2.5 倍においている。これは構成元素の拡散方程式が interface において適切に計算されるために最低限必要な幅であるとしている。彼らの例では、約 23nm になる。

### 2.5 パラメータ ( $W_{\alpha\beta}, \eta_{\alpha\beta}, M_{\alpha\beta}$ ) の見積もり

以下の式よりパラメータを見積もる。

$$W_{\alpha\beta} = 24 \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{\delta}$$

$$\eta_{\alpha\beta} = \sqrt{3\gamma_{\alpha\beta}\delta}$$

$$M_{\alpha\beta} = \frac{\mu_{mob}^{\alpha\beta}}{3\delta}$$

$\gamma_{\alpha\beta}$  は相  $\alpha$  と相  $\beta$  の間の表面エネルギー。

$\delta$  は相  $\alpha$  と相  $\beta$  の間の diffuse interface の幅。

$\mu_{mob}^{\alpha\beta}$  は相  $\alpha$  と相  $\beta$  の間の kinetic mobility。

## 3. 無次元化の概要

次元解析の結果を以下に記す。またプログラムの中でエネルギー密度 ( $J/m^3$ ) の代表量を想定し

ているのでそれに矛盾しない形で無次元化しないとイケない。以下で説明する。

代表長さ  $l^*$  (m)

適宜取れるが example では終始グリッド間隔にとっている。前節の  $l$  と矛盾しないようにとる。

代表時間  $t^*$  (s)

$$t^* = \frac{l^{*2}}{D_{\max}}$$

ここで  $D_{\max}$  は拡散係数で最大のもの。別に最大のものでもなくても代表的なものでもよい。

代表エネルギー密度  $e^*$  (J/m<sup>3</sup>)

$$e^* = \frac{RT^*}{v_m}$$

ここで  $R$  は気体定数、 $T^*$  は代表温度、 $v_m$  は molar volume ですべての相で等しいことを仮定している。

代表温度  $T^* = T$  (K)

以上を元に次元解析すると、以下の代表量を得る。

$$M_{\alpha\beta}^* = \frac{v_m}{RT} \frac{D_{\max}}{l^{*2}}$$

$$W_{\alpha\beta}^* = \frac{RT^*}{v_m}$$

$$\eta_{\alpha\beta}^* = \sqrt{\frac{RT}{v_m} l^{*2}}$$

$$\beta_i^* = \frac{v_m}{RT} D_{\max}$$

$$D_i^* = D_{\max}$$

$$\gamma_{\alpha\beta}^* = \frac{RT^*}{v_m} l^*$$

$$C_{ij}^* = \frac{RT^*}{v_m}$$

$$f_i(\bar{c}; T)^* = \frac{RT^*}{v_m} \quad (\text{J/m}^3 \text{ で与えられているとき。})$$

$$f_i(\bar{c}; T)^* = RT^* \quad (\text{J/mol で与えられているとき。})$$

#### 4. 入力ファイルの設定について

4.1 2. などを参考に必要な次元量をもとめる。

例えば、2.1, 2.2, 2.3 などの考察から

$$\delta = 3(nm)$$

をもとめ、実験結果から

$$\gamma = 0.93(J/m^2)$$

をもとめて、以下を得る

$$W_{\alpha\beta} = 24 \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{\delta} = 7.44 \times 10^9 (J/m^3)$$

4.2 3.などを参考に代表量を求める。

例えば、 $W_{\alpha\beta}^*$  の代表量を

$$W_{\alpha\beta}^* = \frac{RT^*}{v_m} = \frac{8.31451 \times 475}{1.06 \times 10^{-5}} = 3.725 \times 10^8 (J/m^3)$$

などとしてもとめる。

4.3 次元量を代表量で割って無次元量を得る

例えば、4.1, 4.2 から

$$\tilde{W}_{\alpha\beta} = \frac{W_{\alpha\beta}}{W_{\alpha\beta}^*} = \frac{7.44 \times 10^9}{3.725 \times 10^8} = 19.937$$

などとして無次元量  $\tilde{W}_{\alpha\beta}$  をもとめる。

4.4 無次元量を input.txt, phase.txt, inter\_phase.txtなどに設定する

各種パラメータを入力ファイルに設定する場合には、以上の手続きで無次元化した値を入れる。

計算結果は逆に代表量を掛けることによって次元量に戻すことができる。

## 5. 気相の取り扱いについて

気相に要求される特性として以下をあげる。

### 5.1 弾性歪み応力を無視しうる

気相の弾性係数は固相の弾性係数に比べてきわめて小さい。結果、弾性歪み応力  $\sigma_{ij} \cong 0$  の境界を固相に対して提供すると考える。

### 5.2 massの輸送を無視しうる

固相を形成する物質は気相へ揮発しうるが、対象とする環境においては固相の輸送量に比べて、気相の輸送量は極めて小さい、もしくは無視しうる と考える。またmassの連続性が成立する。

### 5.3 気相のフリーエネルギーを適切に設定する

境界相の動力学的決定要因のひとつに境界両側の相の間のフリーエネルギーの差が上げられる。以上の要請を満たすように気相を構成する。

弾性歪み応力についてはvacuumモジュールを参照のこと。

Massの連続性については、まず気相と固相ではmolar volumeが違うのでその境界でmolar ratioの連続性は成立しないことに注意する。連続性が成立するのはmassであって、molar ratioではない。そこでMolar ratioが一定とみなせるように仮想的なvoid粒子を定義する。

Void 粒子は合金相においては大きな自由エネルギーを有し実質的に気相に局在化し、気相ではその自由エネルギーを模擬するエネルギーを有するものとする。他の合金を構成する粒子は気相では自由エネルギーが結合エネルギー+理想気体の運動エネルギーで表せると仮定し、実質的に気相へは揮発しないとする。（固体相に比べ非常に大きな自由エネルギーを有すると仮定する。）以上のように仮定すれば、気相と固体の合金相で molar ratio の連続の式はそのまま適用できる。しかし、現在のところ技術的な理由から、上記の構想は成功していない。というわけで今回は気相における chemical energy ならびに正しい mass の連続性を表すことはしていない。