

計算状態図連携マルチフェーズフィールドモデルによる 合金凝固組織形成シミュレーション

Simulation of alloy solidification by Multi-phase-field model coupled with CALPHAD

○正 野本 祐春 (伊藤忠テクノソリューションズ株式会社: CTC)

Sukeharu NOMOTO, ITOCHU Techno-Solutions Corporation, Kasumigaseki 3-2-5, Chiyoda-ku, Tokyo

Key Words : Multi-phase field model, CALPHAD, Solidification, Stainless Steel, Aluminum alloy

1. はじめに

小林により[1]フェーズフィールドモデル(Phase field model: PFM)による樹状結晶成長の計算が成功して以来, PFMは当初の数理モデルから順次実在物質の結晶成長や材料組織形成の計算への拡張が進んでいる. Steinbackら[2]は, いち早く多相系および多結晶粒系の組織形成計算を目的としてマルチフェーズフィールドモデル(Multi-phase field model: MPFM)を提案した. 更に, 急速に充実する計算状態図(Calculation of Phase Diagram: CALPHAD)の合金データベースと連携して, 多元系における相変態の界面駆動力を効率的に計算する手法が提案された[3]. 現在, 多成分系・多相系の実用金属の凝固組織形成に対するPFM計算は本手法以外では余り見受けられない. ここでは, MPFMについて, CALPHADとの連携した計算手法を概説し, ステンレス鋼とAl合金の凝固組織形成計算事例について示す.

2. マルチフェーズフィールドモデル

2.1. マルチフェーズフィールドモデル方程式

良く知られているように液相と固相をそれぞれそれぞれオーダーパラメータ (フェーズフィールド) ϕ の値 0 と 1 で定義付け, 界面を ϕ が連続変化する領域として表現する. これを拡張して, 系内の相の数を v とし, ϕ_α を相 α のフェーズフィールドとすれば, MPFM 方程式は, $\sum_{\alpha=1}^v \phi_\alpha = 1$ の制限を設けて, 次式のように与えられる[4].

$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = \sum_{\beta=1}^v M_{\alpha\beta} \left[\alpha_{\alpha\beta} \left\{ \phi_\beta \nabla^2 \phi_\alpha - \phi_\alpha \nabla^2 \phi_\beta + \frac{\pi^2}{2\eta^2} (\phi_\alpha - \phi_\beta) \right\} + \frac{\pi}{\eta} \sqrt{\phi_\alpha \phi_\beta} \cdot \Delta G_{\alpha\beta} \right] \quad (1)$$

ここで, $\alpha_{\alpha\beta}$, η および $M_{\alpha\beta}$ はそれぞれ α - β 相間の界面エネルギー, 界面厚みおよび界面モビリティである. 第 1 項には曲率効果すなわちギブス・トムソン効果が陰に含まれている.

2.2. 自由エネルギー曲線と界面駆動力

式(1)の第 2 項は界面移動項であり, $\Delta G_{\alpha\beta}$ は界面駆動力である. 図1に溶質Bの組成 c に対する各相の自由エネルギー曲線を模式的に示す. 熱力学的に系の自由エネルギーは最小化する方向すなわち平衡に向かって組織と組成が変化しようとする. 図1において, 2相の自由エネルギー曲線の共通接線が成立する接点すなわち2相の溶質の組成が c_1^e と c_2^e に達したときに平衡状態となる. この時, 2相の化学ポテンシャル μ_1 , μ_2 は等しくなる. PFMでは, 初期組成 c_1^0 と c_2^0 の非平衡状態から平衡に向かう変化を, 系における溶質拡散, 界面領域における各相の溶質を分配する局所平衡条件, およびMPFM方程式を連成させることにより, 発展的に求めて行く. 図1において, 初期組成 c_1^0 と c_2^0 から各相の接線が平行になる組成 c_1 と c_2 は, 拡散と局所平

衡条件により求められる. この平行接線の差が界面移動の駆動力 ΔG となる.

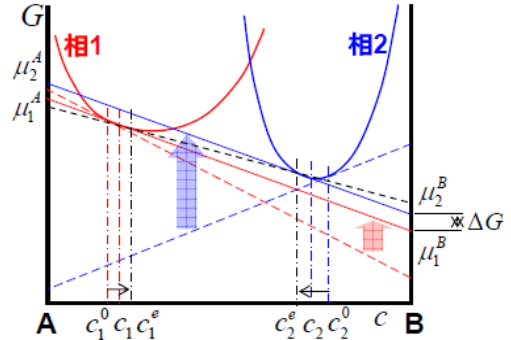


Fig.1 Schematic illustration of free energy curves and chemical potentials of two phases

2.3. 拡散方程式

系の自由エネルギー G に対する一般化した拡散方程式は次式で与えられる.

$$\frac{\partial c^i}{\partial t} = \nabla \cdot \left[M^{ij} (\bar{c}, T) \nabla \frac{\delta G}{\delta c^j} \right] \quad (2)$$

ここで, c^i は成分 i の組成 (モル分率), $\bar{c} = (c^0, c^1, \dots, c^N)$ で $(N+1)$ は成分数である. M^{ij} は移動度で成分組成と温度 T の関数であり, CALPHADの拡散データベースから読み込まれる. 結局, 式(4)は相 α の相互拡散係数 \mathbf{D}_α を用いて次式となる.

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^v \phi_\alpha \mathbf{D}_\alpha \cdot \nabla \bar{c}_\alpha \right), & \bar{c}_\alpha = (c_\alpha^1, \dots, c_\alpha^N) \\ \mathbf{D}_\alpha = \mathbf{V}_m \mathbf{M}_\alpha \mathbf{T}_\alpha, & T_\alpha^{ij} = \frac{\partial \tilde{\mu}_\alpha^i}{\partial c_\alpha^j}, \quad i \neq 0, j \neq 0 \end{cases} \quad (3)$$

ここで, $\bar{c} = \sum_{\alpha=1}^v \phi_\alpha \bar{c}_\alpha$ であり, $\tilde{\mu}_\alpha^i = \tilde{\mu}_\alpha^i = \mu_\alpha^i - \mu_\alpha^0$ は図1の G 曲線の接線の傾きすなわち拡散ポテンシャルを示す.

2.4. 局所平衡条件

今, 図1において, ある時間の界面領域の全ての点で2つの接線が平行となった状態, すなわち各相に対する全ての溶質の拡散ポテンシャルが等しくなった状態 (擬平衡と定義) の界面領域の成分組成を \bar{c}_α^* とする. そして, 微小時間後の成分組成 \bar{c}_α は, その変化が非常に小さいとして, 擬平衡値を基準とした線形外挿により, 次式で求める.

$$\begin{cases} \bar{c}_\alpha - \bar{c}_\alpha^* = \mathbf{K}_{\alpha\rho} (\bar{c}_\rho - \bar{c}_\rho^*) + \left(\frac{\partial c_\alpha^i}{\partial T} \right) \Delta T, \\ \mathbf{K}_{\alpha\rho} = \mathbf{K}_{\alpha\rho}^{ij} = \left(\frac{\partial c_\alpha^i}{\partial c_\rho^j} \right) = \mathbf{T}_\alpha^{-1} \mathbf{T}_\rho \end{cases} \quad (4)$$

ここで、 $K_{\alpha\rho}^{ij}$ は相 ρ の成分 j に対する相 α の成分 i の分配係数である。分配係数を算出するための状態図は、図1に示した各相の自由エネルギー曲線を表現する熱力学モデル式に必要な値をCALPHADデータベースから読み取り、求める。式(4)は ν 相 \times N成分の数在り、計算量が多大となる。そこで、 $K_{\alpha\rho}^{ij}$ の成分に対して非対角項は省略し、次式を用いる。

$$c_{\alpha}^i = \frac{c^i - \sum_{\rho=1}^{\nu} \phi_{\rho} \left[\bar{c}_{\rho}^{i*} - K_{\rho\alpha}^{ii} c_{\alpha}^{i*} + \left(\frac{\partial c_{\rho}^i}{\partial T} \right) \Delta T \right]}{\sum_{\rho=1}^{\nu} \phi_{\rho} K_{\rho\alpha}^{ii}} \quad (5)$$

実際の計算では式(1)のMPFM方程式を陽的に解いた後、式(3)の拡散方程式を式(5)の局所平衡式と連成させて収束計算させる。以上を繰り返すことで時間を進める。なお、本計算では一定格子幅の差分方を用いている。

3. 凝固組織計算

3.1. ステンレス鋼FAモード凝固

オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性や延性の向上を主目的としてCrとNiが主に添加される。CrとNiは各々フェライトとオーステナイトの安定化元素として作用する。Fe-18wt%Cr-10wt%Ni組成の凝固では、初晶が δ であり温度降下とともに δ/γ 変態により δ 相の量は減少する。しかしながら、実際の凝固では、残留 δ フェライトが室温において図3のようにバミキュラー状またはラス状に残留することが知られている[5]。

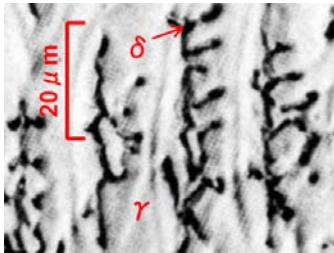


Fig.2 Typical microstructure of FA mode solidification in austenitic stainless steel[5]

本計算法と鉄系熱力および拡散データを用いて、上記組成において拡散冷却速度25K/sで計算を実施した。図3に800°Cにおける凝固組織をCrとNi組成で示す。Niの赤から白の領域はリッチで γ 相を示し、赤から青の領域は δ 相を示す。800°Cでは拡散も止まっていると見なせることから、図2と比較して、本計算により、室温での残留デルタの予測まで可能であることが分かる[6]。

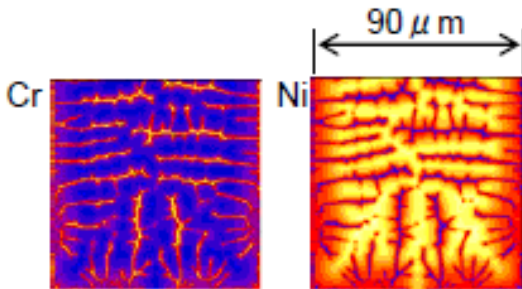


Fig.3 Distributions of Cr and Ni compositions

3.2. Al合金凝固

Al合金の casting 工程においては、機械特性の向上のため接種による結晶粒の微細化が多く行われる。例えば、Al-Si合金においては、TiとBを含む化合物の粒子を800°C付近で

溶湯に添加する例が多く見られる。この場合、非常に安定なTiB₂粒子が核生成サイトと機能するが、一方で、溶湯に溶けたTi濃度が高いほど微細化を促進することが確認されている。これはTiが組成的過冷却を大きくすることに起因すると考えられている[7]。

PFMは、核生成候補粒子の空間および径分布を与えるモデルにとって、非常に便利な手法である。この場合問題となるのが、核生成粒子径は、計算格子幅に比べ遙かに小さいため、式(1)に従った計算開始が難しいことである。そこで、式(1)の第1項が曲率項であることから、球状粒子仮定とし、 $2\sigma_{\alpha\beta} \cdot \Delta x / r$ と置き換えることで回避する。ここで、 r は生成粒子径、 Δx は計算格子幅である。一方、核生成判別は、生成候補粒径と界面エネルギーを用いた古典的核生成理論に従う晶出エネルギーに対して、生成候補粒位置における晶出エネルギーが上回るかで判別を行う。また、凝固に伴う潜熱による復熱は、核生成に影響を与える。そこで、拡散よりも熱伝導が非常に早いことを考慮して、凝固に伴う潜熱は速やかに場に均一配分されるとする。[8]

Al-2wt%Si-Ti合金の均一核生成凝固において、初晶のFCC相の核生成候補分布を同一として、Ti組成が0.01wt%と0.15wt%の2条件に対して計算を実施した。計算領域は600 μ m \times 600 μ mの2次元とし、抜熱を50J/s/cm³とした。

図4に凝固完了時の相分布を示す。黄がFCC相で、青が粒界を示し、白点が粒界に析出したSi-Diamond相粒を示す。

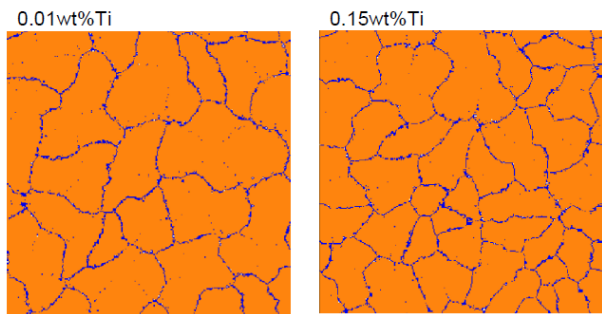


Fig.4 Distributions of FCC and Si-Diamond phases

この結果、熱力データベースと連携し、本核生成モデルを用いたMPFM計算により、Ti添加による微細化傾向の計算が可能であることを確認した[9]。

4. まとめ

熱力学データベースを連携させたマルチフェーズフィールドモデルと独自の核生成候補分布モデルにより合金凝固組織計算が良好に実施されることを確認した。

参考文献

- 1) Ryo Kobayashi : Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth, Physica D, Vol.63, pp410-423, 1993
- 2) Steinbach, I. et al. : A phase field concept for multiphase systems, Physica D, Vol.94, pp135-147, 1996
- 3) Eiken, J. et al. : Multi-field approach for multicomponent alloys with extrapolation scheme for numerical application, Physical Review E, Vol.73, No.066122, pp.1-9, 2006
- 4) Tiaden, J. et al. : The multi-field model with an integrated concept for modeling solute diffusion, Physica D, Vol.115, pp73-86, 1998
- 5) 井上裕滋, 小関敏彦 : 溶接プロセスを用いたオーステナイト系ステンレス鋼の凝固形態および組織形成機構の解明, 新日鉄技報, No.385, pp.56-63, 2006
- 6) 野本祐春, 田村茂之 : ステンレス鋼FAモード凝固組織における初晶異方性の影響のフェーズフィールドモデル解析, 凝固・結晶成長-531, 日本金属学会 第141回大会, 2007
- 7) Y.C. Lee et al. : The effect of grain refinement and silicon content on grain formation in hypoeutectic Al-Si alloys, Mater. Sci. and Engineer., A259(1999), 43-52
- 8) B.Boettiger, J.Eiken and I.Steinbach: Phase field simulation of equiaxed solidification in technical alloys, Acta mater., 54(2006), 2697-2704
- 9) S.Nomoto, S.Minamoto, K.Nakajima: Numerical simulation for grain refinement of aluminum alloy by Multi-phase-field model associated with CALPHAD, 鉄鋼協会, 第156回秋季講演大会, 2008