

材料設計計算工学 序文

材料の力学特性や機能特性は、そのマイクロ組織に大きく依存している。状態図は、「材料設計の地図」であると形容されるように、目的のマイクロ組織を得るため、製造プロセスの最適化のためには必須である。近年ではこの合金状態図を求めるための手法としてCALPHAD(カルファド)法と呼ばれる状態図計算・評価手法が広く行われるようになってきた。このCALPHAD法とは、熱力学モデルを基に、様々な実験データや理論計算データを解析し、種々の状態変数の関数として各相のギブスエネルギーを決定し、コンピューターにより状態図を計算する手法であり、熱力学モデルの仮定が満足される範囲内であれば、多元系や高温・低温、高圧・低圧領域への外挿精度も高く、その有用性から、現在では数多くの熱力学データベースが市販・公開され、研究や材料開発に広く用いられている。さらに、ここ数年では第一原理計算を援用することでこれまでは実験データを得ることができなかった準安定相を含めた熱力学解析が行われるようになり、得られるギブスエネルギー関数の精度が格段に向上している。このような研究領域は「計算熱力学」と呼ばれ、近年発展が著しい新しい領域である。

さらに近年、連続体モデルに基づく材料組織形成過程の現象論的なシミュレーション法として、フェーズフィールド法(Phase-field method)が提唱され、現在、種々の材料科学・工学分野を横断的に進展しており、具体的な計算対象は、デンドライト成長、拡散相分解(核形成、スピノーダル分解、オストワルド成長など)、規則-不規則変態、各種ドメイン成長(誘電体、磁性体)、結晶変態、マルテンサイト変態、形状記憶、結晶粒成長・再結晶、転位ダイナミクス、破壊(クラックの進展)、…等々、材料組織学を中心にほぼ材料学全般に広がっている。特にフェーズフィールド法では、材料組織の全自由エネルギーが最も効率的に減少するように、組織形成過程を非線形発展方程式に基づき算出するので、計算理論にエネルギー論と速度論の両方が内在されている。

フェーズフィールド法に含まれているエネルギー評価法は、不均一な組織形態の有する全自由エネルギーの一般的計算法となっているので、近年のナノからメゾスケールにおける複雑な材料組織安定性の解析に効果的に活用できる利点がある。

以上の背景の下に現在、計算材料設計の分野に非常に大きな変革が起きている。つまり、CALPHAD法の進展により、(安定・準安定相共に)構成相のギブスエネルギーのデータベースが整備されたことによって、このギブスエネルギーを直接、フェーズフィールド法に適用する道が拓けた。すなわち、実際の合金状態図上における材料組織形成の計算が可能になり始めたのである。これは、計算に基づく合金設計の実効的な実現を意味する。特にMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) に代表される近年のナノ～マイクロスケールにいたる“もの創り・デバイス設計”では、材料組織のメゾスケールを避けては通れないので、このスケールにおけるTrue Nanoの“もの創り”は、組織形成そのものを反映した“もの創り”にならざるを得ない特徴がある。

これまでに出版されている熱力学に関する書籍は数多くあるが、そこではCALPHAD法による計算熱力学の基礎となる部分が主で、CALPHAD法の熱力学評価の詳細、新しいトピックである第一原理計算の援用手法などはあまり触れられていない。またフェーズフィールド法に関するまとまった書籍は、国内にはほとんど存在しない。CALPHAD法とフェーズフィールド法をベースとした合金設計の計算工学は、状態図と実用材料・特性を結ぶ極めて有効な基礎学問体系である。さらにこの両者には、計算ソフトウェアも兼ね備わっているため、材料学に携わる学生・研究者・技術者にとって、非常に実効的なツールでもある。

本姉妹編「材料設計計算工学 (計算熱力学編ならびに計算組織学編)」では、CALPHAD法およびフェーズフィールド法の計算手法の入門について、最近の計算例を含めて解説する。材料学に携わる学生・研究者・技術者にとって、座右の書 (サバイバルのための武器マニュアル) となることを祈念している。

2011年7月

阿部 太一 小山 敏幸

計算組織学編 序文

本書では、不均一材料（組織）に関する組織形成の計算手法としてフェーズフィールド法（Phase-field method）を取り上げ、相変態における組織形成シミュレーションについて説明する。特に、実際に相変態・組織形成の計算を行おうとする際に必要となる計算理論に重点を置いて解説する。なお相変態の基礎に関しては、すでに本シリーズから優れた書籍「金属の相変態」（榎本正人著）が出版されているので、そちらを参照していただきたい。また本書は、本姉妹編「材料設計計算工学（計算熱力学編）」と対をなすものであるので、文中においてこの姉妹編を参照する際には、[計算熱力学編]と記すことにする。さて本題に入ろう。

近年、計算材料科学の発展を基礎に、試行錯誤的な材料開発法が論理的材料設計法へと移行しつつあり、この分野は現在実用まで視野に入れた新しいステージに入りつつある。フェーズフィールド法は連続体モデルに基づく材料組織形成過程の現象論的なシミュレーション法で、現在、種々の材料科学・工学分野を横断的に進展しており、具体的な計算対象は、デンドライト成長、拡散相分解（核形成、スピノーダル分解、オストワルド成長など）、規則-不規則変態、各種ドメイン成長（誘電体、磁性体）、結晶変態、マルテンサイト変態、形状記憶、結晶成長・再結晶、転位ダイナミクス、破壊（クラックの進展）等々、材料組織学を中心にはば材料学全般に広がっている。さらにフェーズフィールド法には、上記の組織変化が複数組み合わせられている現象や、外場（応力場、磁場、電場など）が作用している環境下における組織形成についても容易にモデル化できる特徴がある。また最近では格子点における原子の存在確率をフェーズフィールドと見なした原子スケールにおけるフェーズフィールド法（フェーズフィールドクリスタル法（Phase-field crystal method）と呼ばれる）も提案され、まさにマルチスケールにおける総合的な材料解析法の一つに成長しつつある。

フェーズフィールド法では材料組織の全自由エネルギーが最も効率的に減少するように、組織形成過程を非線形発展方程式に基づき算出する。したがって、計算理論に、エネルギー論と速度論の両方が内在されている。特にフェーズフィールド法に含まれているエネルギー評価法は、不均一形態の組織が有する全自由エネルギーの一般的計算法となっているので、種々の異なる組織形態の間の安定性の比較、外場（磁場、電場、応力場など）が作用している状態における相平衡、また微粒子に代表される平衡から外れた準安定状態の定量的エネルギー評価など、近年のナノからメソスケールにおける複雑な材料組織安定性の解析に効果的に活用できる。この全自由エネルギーを基礎に、フェーズフィールド法では組織形成を非線形発展方程式に基づき計算していくので、本計算手法は組織の静的安定性および動的組織形成解析を兼ね備えた頑健な体系を有している。

本書では、まずフェーズフィールド法の概要と物理的背景について説明し、続いてフェーズフィールド法の基盤となる学問体系として、従来の熱力学を複数の状態変数を持つ熱力学に拡張する方法論を概観する。これによって、従来の熱力学をより構造的に理解できるだけでなく、必要に応じて熱力学の学問的守備範囲を拡張できることを示す。次に相変態・組織形成を扱うために、不均一場における過剰自由エネルギーの評価法について説明する。多くの実用材料は単相ではなく不均一な組織から構成されており、相変態・組織形成を理解する上で、不均一な組織の有する全自由エネルギーの理解は不可欠である。単相のギブスエネルギーから各相間の安定性を知ることができるように、不均一な組織の有する全自由エネルギーから、どのような組織形態が生じ得るか、すなわち組織の安定性および組織形成の筋道に関する知見を得ることができる。続いて合金の拡散現象を例に、エネルギー論と速度論との関係を導くことによって、両者が密接に結びついていることを示す。最後に以上の理論を基礎に、フェーズフィールド法に基づく組織形成シミュレーションについて説明する。具体例として、拡散相分離ならびに変位型変態のシミュレーションを取り上げる。特に本書では、計算プログラムの実行方法等についても紹介し、読者が自身のパソコンにて実際に計算を行い、相変態・組織形成に対する理解を深められるようにした。材料組織学は動的な組織形成の学問である。したがって、実

際に相変態が進行していく過程を、シミュレーションを通して直接観察することによって、相変態・組織形成の理解がよりいっそう深まることを期待している。

本書の構成は以下のようにまとめられる。第1章はフェーズフィールド法の説明で、特に発展方程式の物理的起源について理解を深める。第2章は多変数系の熱力学の構造について、記憶図を用いた方法論を概観する。第3章と第4章は不均一系における自由エネルギーに関する説明で、前者が勾配エネルギー、後者が弾性歪エネルギー評価法の解説である。第5章ではエネルギー論と速度論の関係を論理的に示す。第6章と第7章が具体的な組織形成シミュレーション例であり、それぞれ拡散相分離および変位型変態の計算に対応する。第8章はまとめであり、この分野の今後の展望について述べる。本書で解説したプログラムの入手法、プログラムの実行環境、およびパソコンを用いた数値計算については巻末の付録A5を参照していただきたい。第5章までが相変態・組織形成の基礎であり、第6章以降がシミュレーションに関する内容である。すぐにプログラムを動かしてみたいという読者は、第6章から読み始めてもよい。しかし、基礎が重要であるのはいつの世も変わりはないので、最終的には第1章～第5章の内容をきちんと理解することが大切である。

なお本書では、より基礎的な事項やさらに進んだ計算理論の詳細については紙面の関係上ふれなかった。計算理論に関する基礎に関しては、参考文献の「フェーズフィールド法に関するもの」をご参照願いたい。また各種のデモプログラムや、より進んだ計算理論の詳細については、著者のホームページ (http://tkoyama.web.nitech.ac.jp/Phase-Field_Modeling.htm) にて公開しているので、興味ある方は参照していただきたい。本書をきっかけとして一人でも多くの方々が計算組織学に興味を持っていただければ幸いである。

最後に、本書執筆の機会を与えていただいた、本シリーズ監修者の堂山昌男、小川恵一、北田正弘の各先生方に心から感謝する。特に小川恵一先生には懇切丁寧な査読をしていただき、原稿の細部にわたって数式の導出や説明不足な点、および筆者が誤解していた点などをご指摘いただいた。内容の改善はもちろんであるが、教科書執筆に対する真摯な心構えをご教示いただいたことは

筆者の一生の宝となった。また内田老鶴圃の内田学氏からは、常に暖かい激励をいただいた。あらためて各氏に感謝する次第である。

2011年7月

小山 敏幸