

博士論文

セルオートマトン法およびレベルセット法に
基づく凝固組織・偏析予測のための
数値モデルに関する研究

令和5年3月

秋田大学 大学院理工学研究科 総合理工学専攻

小川 丈太

目次

第1章 序論	1
1.1 背景.....	1
1.2 ミクロ凝固組織モデル.....	3
1.2.1 Phase-field 法.....	3
1.2.2 Cellular automaton 法.....	4
1.3 マクロ凝固組織モデル.....	7
1.3.1 Cellular automaton 法.....	7
1.3.2 Front tracking 法.....	9
1.4 マクロ偏析モデル.....	9
1.5 本研究の目的.....	12
1.6 本論文の構成.....	12
第1章の参考文献	
第2章 Cellular automaton 法に基づく多相ミクロ凝固組織モデルの開発	17
2.1. 緒論.....	17
2.1.1. 共晶合金.....	17
2.1.2. 包晶合金.....	18
2.2. モデル理論.....	19
2.2.1. 多相モデル.....	19
2.2.1.1. セルの定義.....	19
2.2.1.2. 溶質濃度場および温度場.....	20
2.2.1.3. 相率変化.....	20
2.2.1.4. セル状態の更新.....	22
2.2.2. 共晶モデル.....	22
2.2.3. 包晶モデル.....	23
2.2.3.1. 包晶反応および包晶変態.....	23
2.2.3.2. 粒成長.....	24
2.3. 共晶モデルの検証.....	26
2.3.1. Jackson-Hunt 理論.....	26
2.3.2. 凝固速度とロッド間隔の関係.....	28
2.3.3. ロッド間隔の選択原理.....	32
2.3.4. 共晶組織の固相割合.....	36
2.4. 包晶モデルの検証.....	37

2.4.1.	包晶変態.....	37
2.4.2.	粒成長.....	39
2.4.2.1.	平均場近似.....	39
2.4.2.2.	幾何学的な特性による分類.....	42
2.4.3.	平衡状態図との対応.....	45
2.4.4.	マッシュプ的変態のモデル化の試み.....	51
2.5.	結論.....	54
2.5.1.	共晶モデル.....	54
2.5.2.	包晶モデル.....	54
第2章の参考文献		
第3章	Cellular automaton 法に基づく多元系マイクロ凝固組織モデルの開発.....	58
3.1.	緒論.....	58
3.2.	モデル理論.....	59
3.2.1.	多元系モデル.....	59
3.2.2.	深層学習による熱力学計算の代替.....	60
3.3.	計算条件.....	62
3.3.1.	凝固組織シミュレーションの計算条件.....	62
3.3.2.	データセットの作成と学習条件.....	63
3.4.	結果と考察.....	65
3.4.1.	平衡濃度の推定精度.....	65
3.4.2.	凝固組織シミュレーションの計算精度および計算速度.....	66
3.5.	結論.....	74
第3章の参考文献		
第4章	Level-set 法に基づくマクロ凝固組織モデルの開発.....	76
4.1	緒論.....	76
4.2	モデル理論.....	77
4.2.1	Level-set 法.....	77
4.2.2	結晶粒情報の伝播.....	83
4.2.3	拡張速度場の構築.....	85
4.2.4	Volume averaging 法に基づく保存方程式.....	89
4.2.5	核生成モデル.....	90
4.2.6	マルチ時間ステップスキーム.....	90
4.3	Level-set envelope モデルの検証.....	92
4.3.1	格子異方性.....	92

4.3.2	結晶粒界形成挙動	94
4.3.3	実験との比較	100
4.4	結論	105
第4章の参考文献		
第5章	Level-set-envelope 法と連成したマクロ偏析モデルの開発	107
5.1	緒論	107
5.2	モデル理論	108
5.2.1	マクロ偏析モデル	108
5.2.2	Level-set envelope モデル	112
5.2.2.1	メソスケールの成長モデル	114
5.2.2.2	マクロスケールの成長モデル	115
5.2.3	核生成モデル	116
5.2.4	マルチ時間ステップスキーム	117
5.2.5	結晶粒界の移動	117
5.3	マクロ偏析連成モデルの検証	119
5.3.1	メソスケールの成長モデル	119
5.3.2	マクロスケールの成長モデル	123
5.3.2.1	柱状晶の形成を考慮したマクロ偏析シミュレーション	123
5.3.2.2	結晶粒の沈降を考慮したマクロ偏析シミュレーション	129
5.4	結論	135
第5章の参考文献		
第6章	総括	138
6.1	マイクロ凝固組織モデル	138
6.1.1	共晶モデル	138
6.1.2	包晶モデル	139
6.1.3	多元系マイクロ凝固組織モデル	139
6.2	マクロ凝固組織モデル	140
6.2.1	LSE モデル	140
6.2.2	LSE 連成マクロ偏析モデル	141

謝辞

第1章

序論

1.1 背景

金属材料は現代社会におけるあらゆる産業に欠かせない材料であり、その需要は鉄鋼、化学、石油、電気などの重化学工業の技術革新が進んだ第二次産業革命以降、増加し続けている。鉄鋼業では、ダービーがコークス製鉄法を1735年に完成させ、1856年にベッセマーが転炉製鋼法を発明したことにより、鉄鋼の大量生産時代が始まった。また、アルミニウム、ニッケルなどの非鉄金属も大量生産されるようになった。金属材料は、鉱石から最終製品に至るまでに、様々なプロセスを経由するが、その加工・成形には多くの場合、鑄造が用いられる。鑄造は、溶かした金属を型に流し込み、冷やし固める金属加工法の一つであり、その歴史は古く紀元前4000年頃から行われていた。複雑形状や大型鑄造物の生産に適し、多品種・少量生産に向いている砂型鑄造法、比較的単純形状であるが鑄肌の仕上がりが良く、高い寸法精度が求められる製品に向いている金型鑄造法、薄肉で複雑形状の製品でも歩留まりの良く大量生産に最も適したダイカストなどがある。また、板材、棒材、線材などの半製品の製造には連続鑄造法が用いられており、現在の鉄鋼半製品の98%以上が連続鑄造法で製造されている[1]。このような鑄造法は、金属製品の要求品質に応じて使い分けられるが、鑄造プロセスで起こる共通の物理現象は「凝固」である。「凝固」の過程では、多様な物理現象が起こり、組織形成もその一つである。特に、合金の凝固組織形成では、デンドライトと呼ばれる樹枝状結晶の固相が形成する。立方晶系の合金では、 $\langle 100 \rangle$ 方向に優先的にデンドライトの主軸が成長し、側枝は主軸に対して垂直方向に成長する。主軸を1次デンドライトアームといい、1次アームに垂直方向に成長する側枝を2次デンドライトアームと言う。この主軸、側枝の成長方向を優先成長方向と呼び、形成する凝固組織を理解する上で重要な因子の一つである。このようなデンドライトの集合体が凝固組織であり、鑄造における凝固組織は、Fig.1.1のように形成していく。まず、鑄型表面（鑄壁）からの抜熱により鑄壁で異質核生成が起こり、無数の微細等軸結晶帯が形成する。この微細等軸晶は、冷やし金（チルと呼ぶ）である鑄型近傍に形成するためチル晶と呼ばれる。これらの等軸晶の中から優先成長方向が抜熱方向（または熱流方向）に平行なものが先行して成長し、柱状晶となり柱状晶帯が形成する。柱状晶は鑄壁から溶湯内部の温度勾配の大きい領域で成長し、温度勾配が小さくなるとその成長は抑制される。この温度勾配は小さな領域では、徐々に過冷が大きくな

り核生成が起こって等軸晶となる。鑄壁に比べると核生成速度は低いため粗大等軸晶となり等軸晶帯が形成する。鑄造・凝固の分野では、デンドライトのスケールで観察する組織をマイクロ凝固組織といい、多数の結晶粒のスケールで観察する組織をマクロ凝固組織という。

マイクロ凝固組織では、凝固組織を構成する基本単位となるデンドライト形態そのものが学術的に重要であるが、デンドライト成長によって生じる偏析（不均一な溶質分布であり、マイクロ偏析と呼ぶ）が、晶出物や析出物といった第2相、第3相の制御に多大な影響を及ぼすため、その形成機構の十分な理解が工業的には非常に重要である。一方、マクロ凝固組織は、ホール=ペッチの関係[2,3]で知られるような結晶粒径と降伏強度の関係などの制御に直結するため、マイクロ凝固組織と同様に工業的に極めて重要である。したがって、凝固組織形成過程の理解や凝固組織の制御に関する研究が盛んに行われている。凝固組織形成シミュレーションの研究は計算機性能の向上もあり、1990年代初頭から行われるようになった。特に Phase-field (PF) 法は、複雑なデンドライト形態を容易にシミュレーションできる手法として注目され、現在では、凝固プロセスに留まらず材料組織シミュレーションの代表的な手法となっている。また、Cellular automaton (CA) 法も結晶粒組織のパターン形成が容易にできる手法として提案され、現在、マクロスケールの結晶粒組織形成モデルの主流となっている。

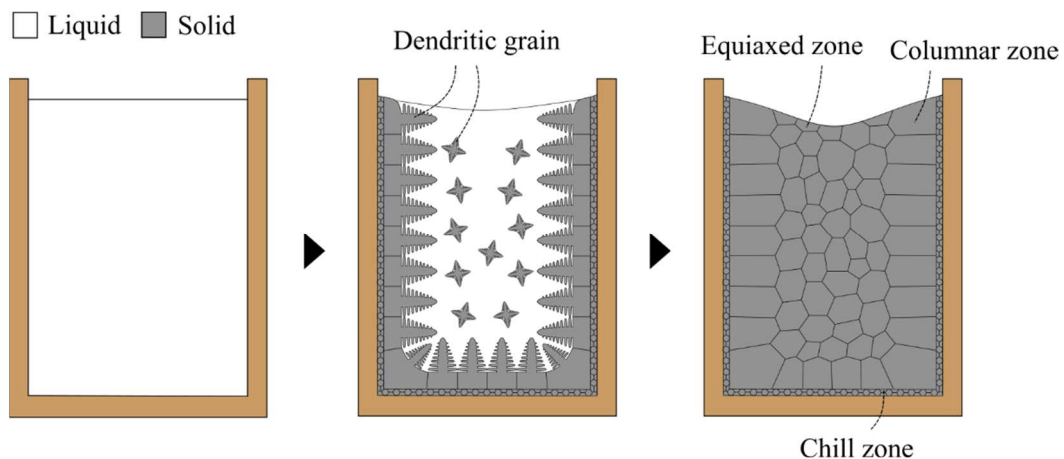


Fig.1.1 凝固組織の形成過程.

1.2 ミクロ凝固組織モデル

合金の過冷溶湯内では、固液界面が不安定になり、デンドライトと呼ばれる樹枝状晶が形成する。デンドライトの形態は、ミクロ偏析の形成において非常に重要な因子となるため、ミクロ凝固組織モデルでは、正確なデンドライト形態を再現できるモデルが求められる。

現在、PF法[4-21]の他、CA法[22-45]、Level-set (LS)法[46-53]、Front tracking (FT)法[54]、Enthalpy法[55]などを用いたモデルが提案されている。本項では現在主流のPF法と発展が期待されているCA法によるミクロ凝固組織モデルの概要を述べる。

1.2.1 Phase-field 法

PF法は固相、液相といった相の状態を区別する秩序変数 ϕ (Phase-field と呼ぶ)を導入し、 $\phi=0$ を液相、 $\phi=1$ を固相、 $0 \leq \phi \leq 1$ を固液界面として固相と液相を連続かつ滑らかな単調増加関数で定義する (Fig. 1.2)。この手法は diffuse interface と呼ばれる異相界面を取り扱う一手法であり、 ϕ の時間発展方程式を解くことにより、固液界面を直接追跡することなく ϕ の分布から界面位置 (例えば、 $\phi=0.5$ の位置)を特定することができる。 ϕ の時間発展方程式は、Phase-field 方程式と呼ばれる次式で与えられる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M_{\phi} \frac{\delta F}{\delta \phi} \quad (1.1)$$

ここで、 M_{ϕ} は移動度、 F は自由エネルギー汎関数である。 F は化学的自由エネルギーと相変態に伴う障壁エネルギーで構成されており ϕ の関数として与えられ、最終的に次のような Phase-field 方程式となる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_{\phi} \left[\epsilon^2 \nabla^2 \phi - f'(\phi) \right] \quad (1.2)$$

ここで、 ϵ は勾配エネルギー係数と呼ばれ、固液界面エネルギーに関連するパラメータであり、 f は化学的自由エネルギー密度である。このように、 ϕ の時間発展方程式は、反応拡散方程式の形で表され、その数値解法には主に有限差分法が用いられる。PF法は、ミクロ凝固組織を対象としており、デンドライト成長[4-7]、多元系合金[8,9] および、共晶[10-14]や包晶[10,15-21]といった多相凝固のモデルが報告されている。しかしながら、固液界面に数個の計算要素を用いて diffuse interface を表現するためには、ある程度小さな計算要素サイズを用いる必要がある[7]。このような計算要素サイズの制約により、計算要素数が多くなるため、PF法には計算コストが高くなるという課題がある。現在の一般的な計算機環境では、数本のデンドライト成長をシミュレーションする程度に限定されるが、 ϕ の時間発展方程式を解くだけであるため、近年主流となっている並列計算に適した手法でもあり、GPU スパコンを適用した超大規模シミュレーション (デンドライト 100 本程度)も行われている[7]。

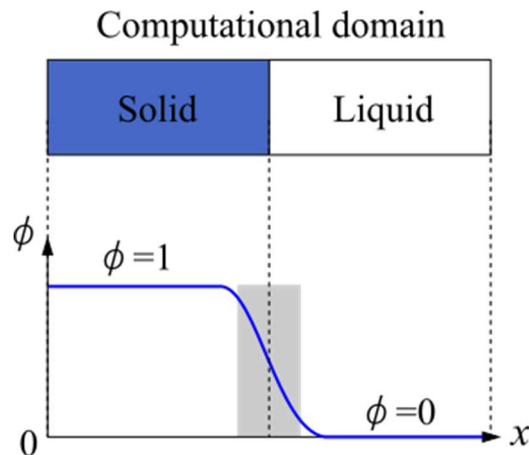


Fig.1.2 PF 法における秩序変数 ϕ の分布と相状態.

1.2.2 Cellular automaton 法

CA 法は空間をセルによって分割し、各セルの状態を特定のルールに基づいて更新して、自動的にパターンを決定する自己組織化の手法である。CA 法の基本原理を簡単にまとめると以下のようなになる[58].

- (1) n 次元空間を n 次元の空間に分割し、それらをセルと呼ぶ.
- (2) 各セルに対して、セルの状態を与える (通常, k 個の状態について, $0, \dots, k-1$ の整数が割り当てられる).
- (3) 各セルの状態は離散化された時間ステップ毎に与えられたルールに従って更新される.
- (4) 更新後の各セルの状態は更新前のそのセル自身と、近傍のセルの状態に依存して決定される.

上記の基本原理を物理現象に合わせて適用することで、マイクロ凝固組織モデルが構築される。CA 法に基づくマイクロ凝固組織モデルでは、セルの状態を決定するため、相率 (0 から 1 の値で表された相の割合) などの変数が与えられる。例えば Fig. 1.3(a) のような固相と液相が同時に存在する 2 次元の計算領域を考える。Fig. 1.3(b) のように、計算領域を正方形のセルで分割すると、各セルには固相か液相、またはその両方の相が存在する状況となる。それぞれの状態をセル内の固相率 f_s を用いて記述すると、固相のみの場合は $f_s = 1$ 、液相のみの場合は $f_s = 0$ 、固相と液相の両方が存在する場合は $0 < f_s < 1$ となる。各セルの名称を固相セル ($f_s = 1$)、液相セル ($f_s = 0$)、界面セル ($0 < f_s < 1$) と定義すると、セルの相状態は Fig. 1.3(c) のようになる。液相から固相への相変態は界面セル内の f_s の増加によって表現され、時間 $t + \Delta t$ における固相率の値は次式で与えられる。

$$f_s^{t+\Delta t} = f_s^t + \Delta f_s \quad (1.3)$$

ここで、 Δf_s は時間 t から $t + \Delta t$ 間における f_s の変化量である。

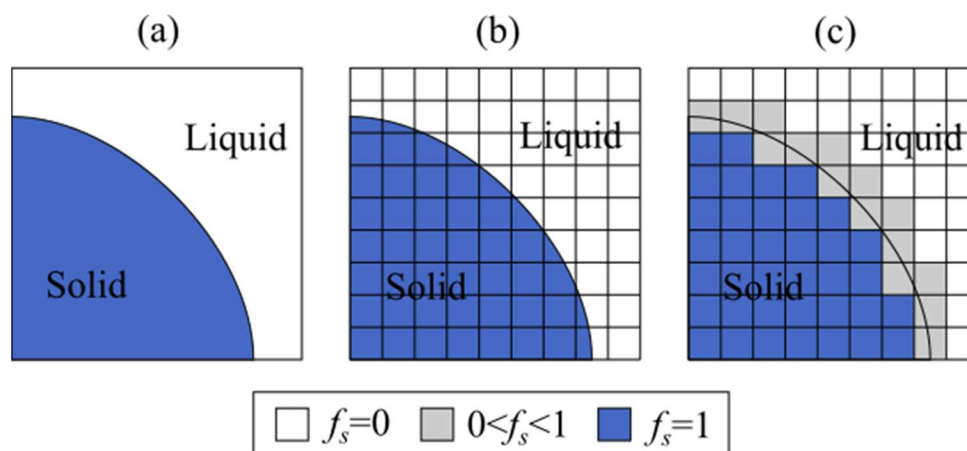


Fig. 1.3 セルを用いた計算領域の構成. (a)セルによって分割される前の計算領域.

(b)セルによって分割された後の計算領域. (c)固相率を用いたセルの定義.

Δf_s の計算は, 各界面セルにおいて時間ステップごとに行う. 界面セル内の凝固が完了し, f_s が 1 となったとき, セルの相状態を更新する. その際に適用されるアルゴリズムの詳細を Fig. 1.4(a) に示す. まず, 対象の界面セルは, 固相セルの定義を満たしたとして, 固相セルへ変換する. 続いて, 変換した固相セルの近傍に位置する液相セルを新たな界面セルに変換する. 後者の操作は界面セルのキャプチャと呼ばれる. CA モデルでは, この「界面セルから固相セルへの変換」と「界面セルのキャプチャ」を繰り返すことによって, 界面移動を表現する (Fig. 1.4 (b)). キャプチャルール (界面セルをキャプチャする際に用いられるルール) として最も広く用いられているのが, Neumann 近傍 (Fig. 1.5(a)) または, Moore 近傍 (Fig. 1.5 (b)) である[22, 25, 30, 31]. その他にも, Virtual front tracking 法[23, 24, 32]や, Decentered square/octahedron algorithm[33], Random zigzag capture rule[26, 28], Limited neighbor solid fraction(LNSF) rule [27]などが提案されている.

CA 法は界面を一つのセルによって表現し, セル内のどこかに厚さゼロの界面が存在することを仮定する (sharp interface). これにより, 界面領域のセルサイズに対する制限が緩和されるため, PF 法よりも少ない計算量でシミュレーションを行うことが可能となる. また, セルの更新ルールを変更することによって, 異なる相変態に関するモデルを連成することも比較的容易である.

CA 法の課題は, 格子異方性の発現である. 格子異方性とは, 計算格子の分割方法によって, シミュレーション結果が影響を受けることである[29]. その原因としては, 界面セルのキャプチャルールや, 曲率計算の誤差などが考えられている[29] (曲率計算についての詳細は, 第 2 章で説明する). CA 法において, 曲率は固相率分布に基づいて計算されるが, 界面セルを一つのセルで表現している都合上, 固相率分布は滑らかではないため, 曲率計算における誤差の原因となる. このような, 相率あるいは体積分率に基づく曲率計算の誤差は, 気

液混相流の自由表面の解析手法である Volume of fluid (VOF) 法にも見られる. Wei らは VOF 法で使用される高さ関数法を曲率計算に導入することで, 2次元 CA モデルの曲率計算精度が劇的に改善し, 格子異方性が大幅に抑えられたことを報告した[42]. ただし, ミクロ凝固組織モデルでは, 曲率過冷度が, 界面エネルギーの異方性を加味した重み付き平均曲率 (weighted mean curvature, wmc) に基づいて決定されるため, 高さ関数の3次元 CA モデルへの適用は単純ではなく, 現在までに, そのようなモデルの開発例は報告されていない.

CA 法は数値解法の都合上, PF 法に比べて計算精度が劣る点に課題があるが, 計算コストが低いため, より大規模なシミュレーションが可能である. したがって, CA 法は PF 法を代替する手法として注目されている. 一方で, PF 法に比べて多元系モデル[32–35]や多相モデル[36–45]などへの拡張例は少なく, その検証は十分ではない. 従って, より高度な予測を行うため, そのような拡張モデルの開発および検証が必要である.

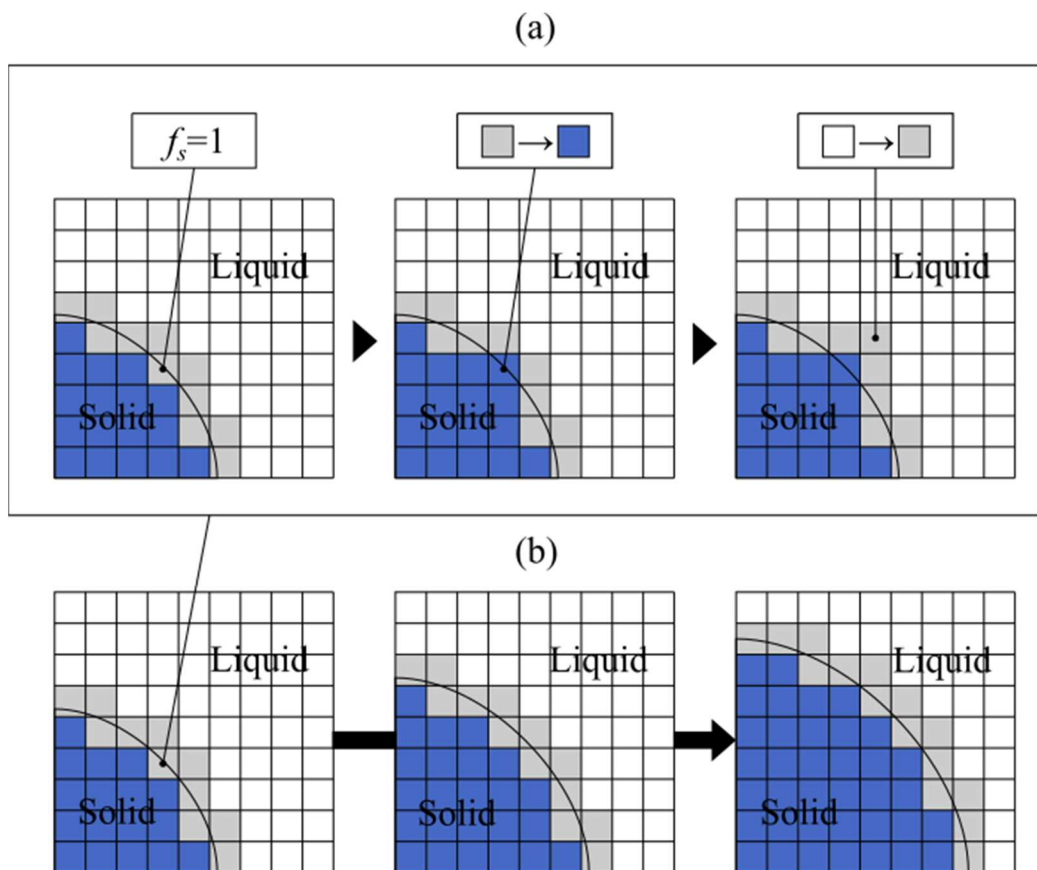


Fig. 1.4 セルの更新アルゴリズム.

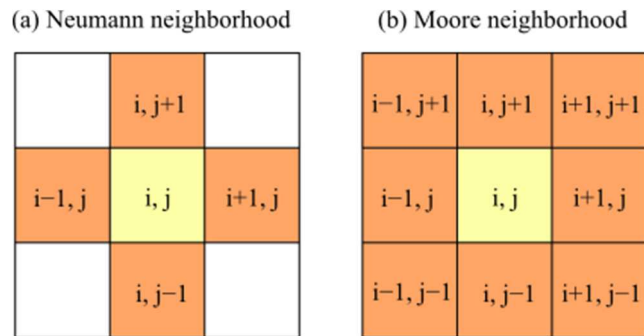


Fig. 1.5 (a)Neumann 近傍と(b)Moore 近傍.

1.3 マクロ凝固組織モデル

マイクロ凝固組織モデルは、デンドライト形態を正確に予測することが目的であるため、固液界面の移動を取り扱うには計算要素サイズを少なくとも $1\ \mu\text{m}$ 程度まで細かくする必要があり、それに応じて対象となる空間および時間スケールも小さくなる。これに対し、マクロ凝固組織モデルでは、厳密なデンドライト形態を対象とするのではなく凝固組織を構成する基本単位を結晶粒とし、結晶粒界（凝固時は、デンドライトエンベロープ）の移動を取り扱うため、より大きな空間・時間スケールの凝固組織形成を予測することができる。凝固伝熱に核生成および結晶粒成長モデルをカップリングすることでモデル化し、結晶粒成長に Monte Carlo (MC) 法[57, 58], CA 法[59–67], FT 法[68]などを用いたモデルが提案されている。本項では、CA 法および FT 法に基づくモデルについて述べる。

1.3.1. Cellular automaton 法

CA 法を用いたマクロ凝固組織モデルは、Rappaz と Gandin によって提案された。CA 法による結晶粒の成長と有限要素法による凝固伝熱を連成したモデルであるため、Cellular automaton finite element (CAFE) モデルと呼ばれている[59–62]。CAFE モデルよりも前に提案されていた MC 法は、実組織と類似する結晶粒組織を得ることができたものの粒成長アルゴリズムにデンドライト成長の要素が組み込まれておらず、凝固組織形成としての物理的意味が乏しかった。そこで、CAFE モデルでは、 $\langle 100 \rangle$ 方向の優先結晶方向をもつ立方晶デンドライトの成長を考え、デンドライト主軸先端を結ぶ八面体をデンドライトエンベロープとして結晶粒を定義した (Fig. 1.6)。この八面体の頂点をデンドライト先端として、その先端をデンドライト成長理論[69, 70]に基づく過冷度と成長速度の関係を用いて移動させることで、エンベロープが移動し粒成長に凝固におけるデンドライト成長が導入される。

凝固伝熱に基づく温度場計算では、凝固による潜熱発生を考慮した熱伝導方程式を解く。CA 法による粒成長の計算には、立方体セルが用いられるが、曲面のある铸造品に対応しや

すいことや複雑形状鋳物において計算要素数を低減できることなどから CAFE モデルの温度場計算には有限要素法が用いられている。近年の並列計算機の発展から、格子生成が容易でプログラムが簡便になる有限差分法も用いられるようになってきた[63, 64, 65]。現在, CA 法に基づくマクロ凝固組織モデルは鋳物のみならず, 連続鋳造[64], 溶接[66, 67], 金属積層造形[65]などのシミュレーションにも活用されており, マクロ凝固組織シミュレーションの大半で CA 法が用いられている。しかし, CA 法にも以下のような課題が残っている。

- (1) デンドライト成長が仮定されており, 粒状晶の成長には適用することができない[71]。
- (2) 立方晶の合金系に制限されており, 六方晶系 (Mg や Zn など) や, 他の結晶構造をもつ合金系には, 適用することができない[71]。
- (3) 粒成長モデルに溶質濃度場の効果が考慮されておらず, 他の結晶粒の拡散境界層の影響は無視され, 全ての結晶粒が定常成長となる[71]。
- (4) 粒成長アルゴリズムが煩雑であり, 溶融金属内での結晶粒の輸送や, 立方形状以外のセル形状 (例えば, 非構造格子など) への対応が難しい。

(1)および(2)に関しては, 個別の成長アルゴリズムの開発が必要となる。(3)に関しては, Touret と Karma によって提案された Dendrite Needle Network モデル[72–75]と CAFE モデルを連成することにより, 溶質濃度場の効果を考慮する試みが行われている[76]。ただし, 計算要素の増大とアダプティブリメッシングにより, 計算時間が従来型の CAFE モデルに比べて, 大幅に増加することが課題である。(4)に関しては, 特に, マルチフィジックスモデルへと展開する際に問題となるため, より簡便な成長アルゴリズムの開発が求められる。

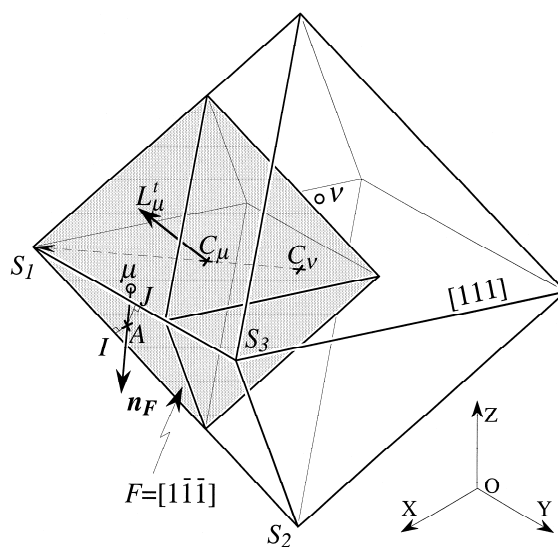


Fig. 1.6 立方晶デンドライトエンベロープの成長アルゴリズム [62].

1.3.2. Front tracking 法

FT 法は、Fig. 1.7 に示すようなマーカー粒子によって界面を追跡する方法である。界面の移動は以下の式で記述される。

$$\mathbf{x}_i^{t+\Delta t} = \mathbf{x}_i^t + \mathbf{n}_i v_i \Delta t \quad (1.4)$$

ここで、 t は時間、 $\mathbf{x}_i^{t+\Delta t}$ は Δt 秒後の粒子の位置、 \mathbf{x}_i^t は現在の粒子の位置、 \mathbf{n}_i は界面における外向き単位法線ベクトル、 v_i は界面の移動速度であり、下付きの添え字は i 番目の粒子であることを示している。

McFadden と Browne は、エンベロープを FT 法によって追跡する 2 次元モデルを開発し、CET の解析を行った[68]。彼らのモデルは結晶粒の成長方位を考慮していないが、柱状晶帯を一つの領域として簡略化し、個々の等軸晶のみを区別するため、比較的低い計算コストで解析を行うことが可能である[68]。一方で、FT 法には粒子の再配置や粒子数の保存に関する人為的な制御が必要であるため、複数のエンベロープ同士の衝突などを記述する場合にはその制御が複雑になる。したがって、CA 法を用いて行われるような柱状晶領域を簡略化しないマクロ凝固組織シミュレーションは、現時点で行われていない。

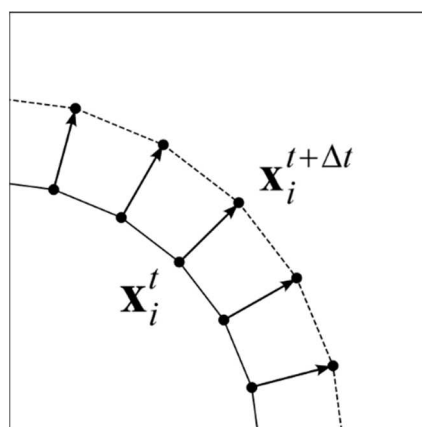


Fig. 1.7 Front tracking 法による界面の追跡方法。

1.4 マクロ偏析モデル

偏析とは、凝固プロセスに由来して形成する合金元素の不均一な分布のことであり、空間スケールによってマイクロ偏析、マクロ偏析に分類される。マイクロ偏析はデンドライトスケールの偏析であり、固相内拡散が不十分であるために固相内が平衡状態図に従った溶質組成にならないために起こり、マイクロ凝固組織の形態によって特徴付けられる。マクロ偏析は、固相と液相の相対的な移動により、マイクロ偏析で生じた濃化液相が長距離にわたって輸送されることで形成する偏析であり、主に(1)熱溶質対流、(2)凝固収縮流、(3)固相の浮上・沈降、(4)固液共存領域の変形による流動などと関連付けられる。造塊法や、連続鋳造法、DC

鑄造法で生じる偏析の概要については、文献[77-79]で詳しく述べられている。

マクロ偏析シミュレーションの分野では、Volume averaging (VA) 法[80-90]や Mixture theory[91-94]などの平均化手法が用いられている。それらの手法では、ミクロスケールにおける質量、運動量、エネルギーおよび溶質濃度の保存方程式から、計算領域全体（液相、固液共存領域、固相）において有効なマクロスケールの保存方程式を導く。これらの保存方程式を解くことにより、凝固後の合金元素の分布が得られる。ここでは、VA 法の概要について述べる。

k 相（固相および液相）に関するミクロスケールの運動量、質量、エネルギーおよび溶質濃度の保存方程式は、以下の式で一般化される。

$$\frac{\partial \Psi_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_k \Psi_k) = \nabla \cdot \mathbf{J}_k + S_k \quad (1.5)$$

ここで、 Ψ_k は物理量、 \mathbf{u}_k は流速、 \mathbf{J}_k は流束、 S_k は生成項である。

VA 法では、代表要素体積 (Representative Elementary Volume, REV) という概念を用いて、平均化された変数 (VA 変数) を導出する。REV は、ミクロ凝固組織の平均的な特徴を捉えるのに十分な大きさであり、その内部で平均化された変数がマクロスケールにおいて連続的になるように定義される。すなわち、REV のスケールは、ミクロ凝固組織の特徴的な長さ（デンドライトの先端半径など）に対して十分に大きく、かつ固液共存領域を表現する上で、十分に小さいことが求められる。

REV 内の体積を dV とすると、領域内の k 相の相率は次式で定義される。

$$f_k = \frac{dV_k}{dV} \quad (1.6)$$

ここで、 dV_k は REV 内で、 k 相が占める割合であり、積分の形で表すと次のようになる。

$$f_k = \frac{1}{dV} \int_{dV} \gamma_k(\mathbf{r}, t) dv \quad (1.7)$$

ここで、 dv は REV 内のミクロスケールの単位要素、 \mathbf{r} は位置、 $\gamma_k(\mathbf{r}, t)$ は k 相の分布関数である。 $\gamma_k(\mathbf{r}, t)$ は dv に k 相が存在する場合は 1 となり、存在しない場合は 0 となる。同様に、変数 Ψ_k の VA 変数が、次のように定義される。

$$\langle \Psi_k \rangle = \frac{1}{dV} \int_{dV} \Psi_k \gamma_k(\mathbf{r}, t) dv \quad (1.8)$$

さらに、 k 相に関する固有 VA 変数が次式で定義される。

$$\langle \Psi_k \rangle^k = \frac{1}{dV_k} \int_{dV_k} \Psi_k \gamma_k(\mathbf{r}, t) dv = \frac{\langle \Psi_k \rangle}{f_k} \quad (1.9)$$

また、 Ψ_k と $\langle \Psi_k \rangle^k$ との偏差を表すため、次式で定義される変動成分が用いられる。

$$\hat{\Psi}_k = \left(\Psi_k - \langle \Psi_k \rangle^k \right) \gamma_k(\mathbf{r}, t) \quad (1.10)$$

dV_k において、 Ψ_k が均一に分布する場合、 $\Psi_k - \langle \Psi_k \rangle^k$ かつ $\hat{\Psi}_k = 0$ となる。

マクロスケールの保存方程式は、式(1.5)の両辺に $\gamma_k(\mathbf{r}, t)$ をかけ、領域 dV にわたって積分した後、時間微分項と空間微分項を VA 変数によって置き換えることで得られる。その一般形は次のようになる[95].

$$\begin{aligned} \frac{\partial(f_k \langle \Psi_k \rangle^k)}{\partial t} + \nabla \cdot (f_k \langle \mathbf{u}_k \rangle^k \langle \Psi_k \rangle^k) = \nabla \cdot \langle \mathbf{J}_k \rangle + \langle S_k \rangle + \nabla \cdot \frac{1}{dV} \int_{dV} (-\hat{\Psi}_k \hat{\mathbf{u}}_k) da \\ + \nabla \cdot \frac{1}{dV} \int_{dA_k} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{n}_k da + \nabla \cdot \frac{1}{dV} \int_{dA_k} \Psi_k (\mathbf{w}_k - \mathbf{u}_k) \cdot \mathbf{n}_k da \end{aligned} \quad (1.11)$$

ここで、 dA_k は k 相と他の相との界面の面積、 \mathbf{n}_k は微小面積 da における k 相の界面の外向き法線ベクトル、 \mathbf{w}_k はミクロスケールにおける界面の移動速度である。右辺第 3 項から第 5 項は時間微分項と空間微分項を VA 変数で置き換える過程で追加された項であり、異なる相同士の間で生じる相互作用を表している。多くのモデルでは、 dV_k において Ψ_k が均一であると仮定して ($\hat{\Psi}_k = 0$)、第 3 項が無視される。式(1.11)の右辺第 4 項および第 5 項の計算に、近似式を導入し、固相および液相に関する保存方程式を解くモデルが、いわゆる Two-phase モデルである[82–84].

固相と液相に関する式(1.11)を両辺足し合わせると、界面に関する追加項（第 4 項および第 5 項）が互いに打ち消し合って、保存方程式が単純になる[82, 95–100]. 凝固計算に、この法則（液相と固相において溶質の完全拡散を仮定するマイクロ偏析モデル）や、Scheil モデル（液相において溶質の完全拡散、固相において無拡散を仮定するマイクロ偏析モデル）などの比較的単純なマイクロ偏析モデルを用いた場合、固相率は 2 次方程式の解として求めることができる[83, 101]. また、より複雑なマイクロ偏析モデルを組み込む方法は、Combeau ら[101]や Vollore ら[97]によって提案されている。

Wang と Beckermann らは、固相、デンドライト間液相、およびデンドライト外液相の 3 つの相領域を考慮した VA 法に基づくマクロ偏析モデルを構築し[85]. その後、結晶粒の浮上・沈降を考慮したモデルへの拡張を行った[86–88]. このように、相状態だけではなく領域ごとの保存方程式を解くモデルは Multi-phase モデルと呼ばれ、5 つの相領域（等軸晶における固相、等軸晶のデンドライト間液相、柱状晶における固相、柱状晶のデンドライト間液相、およびデンドライト外液相）を考慮した 5-phase モデルまで拡張されている[89, 90]. Multi-phase モデルは、デンドライト成長理論に基づく結晶粒の成長や、結晶粒形状、結晶粒の浮上・沈降、CETなどを考慮することができ、より高度な解析を行うことが可能である。Multi-phase モデルの難点は、プログラムが複雑化することと、それに伴って計算コストが増加することである。

マクロ凝固組織を考慮したモデルも幾つか提案されており、それらは FT 法[102]や Phase-field sharp interface tracking 法[103]によって柱状晶の凝固前面を追跡するモデルと、CAFE 法との連成モデル[104–106]に分けられる。前者のモデルは、凝固前面（柱状晶帯の先端）における過冷却が考慮されるものの、柱状晶帯を単一の領域として捉えるため、凝固組織に関する情報は十分ではない。これに対して、CAFE 法との連成モデルは、マクロ偏析に加え、マ

クロ凝固組織の情報を直接取得することができるが、1.3.1項で述べたように、CA法自体の課題により、マルチフィジックスモデルへの展開に課題がある。例えば、マクロ偏析と関連付けられる結晶粒の輸送や固液共存領域の変形をCA法で再現するためには、アルゴリズムの更なる複雑化が避けられない。したがって、マクロ凝固組織モデルの課題を解決することは、マクロ偏析モデルの高度化に繋がると言える。

1.5 本研究の目的

本研究では、マイクロ凝固組織モデルとマクロ凝固組織モデルに内在する課題を解決し、より高度な凝固組織および偏析予測が可能なモデルを開発することを目的とする。マイクロ凝固組織モデルに関しては、低計算コストと高度化の両立のため、CA法に基づくマイクロ凝固組織モデル拡張と、その検証を行う。マクロ凝固組織モデルに関しては、マルチフィジックスへの対応のため、CAFEモデルに代わる新たなモデルを開発する。さらに、固相輸送を考慮したマクロ偏析モデルと連成することで、等軸晶の沈降を考慮したマクロ凝固組織・偏析モデルを開発する。

1.6 本論文の構成

本論文は全6章からなる。各章の概要を以下に述べる。

第1章では、凝固組織および偏析に関する数値シミュレーションモデルの概要と課題について述べ、それらを受けて本研究の目的を示した。

第2章では、マイクロ凝固組織・偏析に関するモデル開発を行う。マイクロ凝固組織モデルにはCA法を用い、高度な組織予測モデルへの展開として多相凝固（共晶および包晶）組織のモデルを開発する。共晶モデルに関しては、Jackson-Hunt理論および実験、PF法によるシミュレーションとの比較を行い、CA法による計算結果が、それらと一致することを確認する。包晶モデルでは、Fe-C合金を対象とし、従来型の包晶反応と、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態および γ 凝固による包晶変態、および γ 粒成長を考慮したシミュレーションを行う。まず、1次元シミュレーションによって、包晶変態の挙動が実験報告と一致することを示し、次に、粒成長に関する検証を行い、結晶粒の理想粒成長を適切に再現することを確認する。さらに、3次元シミュレーションによって、包晶反応、包晶変態および γ 粒成長の挙動を検証し、合金組成に対応した相変態および粒成長過程が見られることを確認する。最後に、近年発見された連続的な γ 相の核生成によって進行すると考えられているマッシュプ的変態と呼ばれる $\delta \rightarrow \gamma$ 変態を、確率論的な核生成機構でモデル化し、マッシュプ的変態後の γ 粒の粗大化現象に関するシミュレーションを行う。

第3章では、第2章に続いて、マイクロ凝固組織・偏析に関するモデルの高度化に取り組む。

多元系合金のマイクロ凝固組織モデルでは、固液界面の熱力学平衡計算に多大な時間を要することが課題であり、その高速化が求められている。そこで、熱力学平衡計算を代替する深層学習モデルを開発し、マイクロ凝固組織モデルと連成することで、計算の高速化を試みる。具体的には、3次元デンドライト成長シミュレーションによる計算時間を比較することで、機械学習モデルとの連成モデルが、従来の手法に比べて計算時間を短縮できることを確認する。

第4章では、マクロ凝固組織に関するモデル開発を行う。CA法における成長アルゴリズムの煩雑さの課題を解決するため、Level-set (LS) 法に着目し、エンベロープの移動をLS法で取り扱うLevel-set envelope (LSE) モデルを開発する。LSEモデルは、移流方程式を解くことでエンベロープの移動を求めるため、成長や輸送、変形などによるエンベロープの移動をすべて「移流」として取り扱うことが可能であり、CA法に比べてアルゴリズムを簡易化することができる。この新しいマクロ凝固組織モデルを用いて、2次元および3次元の一方向凝固組織のシミュレーションを行い、LSEモデルがCAFEやCAFDと同スケールのマクロ凝固組織シミュレーションが可能であることを確認する。

第5章では、第4章で開発したLSEモデルを、液相および固相の流動を考慮したマクロ偏析モデルと連成することで、等軸晶の沈降を考慮したマクロ凝固組織・偏析モデルを開発する。モデル検証のため、単一および複数の結晶粒が沈降しながら凝固する2次元シミュレーションを行い、モデルの妥当性を検証する。さらに、結晶粒の沈降を考慮したシミュレーションと考慮しないシミュレーションの結果を比較し、本モデルの可能性および課題について考察する。

第6章では、本研究の総括を述べる。

第1章の参考文献

- [1] M. Kawamoto, T. Yagira, *Tetsu-to-Hagané* 100 (2014) 472–484.
- [2] H.V. Atkinson, *Acta Metall.* 36 (1988) 469–491.
- [3] C.V. Thompson, *Solid State Phys.* 55 (2001) 269–314.
- [4] A. Karma, W. -J. Rappel, *Phys. Rev. E* 57 (1998) 4323.
- [5] S. G. Kim, W. T. Kim, T. Suzuki, *Phys. Rev. E* 58 (1998) 3316.
- [6] M. Ohno, K. Matsuura, *Phys. Rev. E* 79 (2009) 031603.
- [7] T. Takaki, *ISIJ Int.*, 54 (2014) 437–444.
- [8] H. Kobayashi, M. Ode, S. G. Kim, W. T. Kim, T. Suzuki, *Scripta Mater.* 48 (2003) 689–694.
- [9] R. Zhang, T. Jing, W. Jie, B. Liu, *Acta Mater.* 54 (2006) 2235–2239.
- [10] B. Nestler, A. A. Wheeler, *Physica D*, 138 (2000) 114–133.
- [11] A. Parisi, M. Plapp, *Europhys Lett.* 90 (2010) 26010.

- [12] M. Plapp, S. B. Rousseau, G. Faivre, S. Akamatsu, C. R. Mecanique 345 (2017) 56–65.
- [13] S.N. Enugala, M. Kellner, R. Kobold, J. Hötzer, M. Kolbe, B. Nestler, D. Herlach, J. Mater. Sci. 54 (2019) 12605–12622.
- [14] S. Ghosh, M. Plapp, Acta Mater. 140 (2017) 140–148.
- [15] J. Tiaden, J. Cryst. Growth 198 (1999) 1275–1280.
- [16] G. E. Boussinot, A. Brener, D. E. Temkin, Acta Mater. 58 (2010): 1750–1760.
- [17] A. Choudhury, B. Nestler, A. Telang, M. Selzer, F. Wendler, Acta Mater. 58 (2010) 3815–3823.
- [18] M. Ohno, M. Kiyotaka. Acta Mater. 58 (2010) 5749–5758.
- [19] M. Ohno, M. Kiyotaka. Acta Mater. 58 (2010) 6134–6141.
- [20] J. Kundin, R. Siquieri, H. Emmerich, Physica D 243 (2013) 116–127.
- [21] S. Pan, M. F. Zhu, M. Rettenmayr, Acta Mater. 132 (2017) 565–575.
- [22] L. Nastac, Acta Mater. 47 (1999): 4253 L.4262.
- [23] L. Beltran-Sanchez, D. M. Stefanescu, Metall. Mater. Trans. A 35 (2004) 2471–2485.
- [24] M. F. Zhu, D. M. Stefanescu, Acta Mater 55 (2007) 1741–1755.
- [25] S. Pan and M. F. Zhu, Acta Mater. 58 (2010) 340–352.
- [26] L. Wei, X. Lin, M. Wang, W. Huang, Appl. Phys. A 103 (2011) 123–133.
- [27] L. Wei, X. Lin, M. Wang, W. Huang, Physica B 407 (2012) 2471–2475.
- [28] L. Wei, X. Lin, M. Wang, W. Huang, Comput. Mater. Sci. 54 (2012) 66–74.
- [29] K. Reuther, M. Rettenmayr, Comput. Mater Sci. 95 (2014) 213–220.
- [30] M. Eshraghi, B. Jelinek, S. D. Felicelli, JOM 67 (2015) 1786–1792.
- [31] L. Wei, X. Lin, M. Wang, W. Huang, Mater. Disc. 3 (2016) 17–28.
- [32] X. Zhang, J. Zhao, H. Jiang, M. F. Zhu, Acta Mater. 60 (2012) 2249–2257.
- [33] R. Chen, Q. Xu, B. Liu, Comput. Mater. Sci. 105 (2015) 90–100.
- [34] Y. Natsume, ISIJ Int. 56 (2016) 1378–1385.
- [35] C. Gu, C. D. Ridgeway, A. A. Luo, Metall. Mater. Trans. B 50 (2019) 123–135.
- [36] S. G. R. Brown, J. Mater. Sci. 33 (1998), 4769–4773.
- [37] M. F. Zhu, C. P. Hong, Phys. Rev. B 66 (2002), 155428
- [38] M. F. Zhu, C. P. Hong. Metall. Mater. Trans. A 35 (2004) 1555–1563.
- [39] T. Himemiya, K. Ohsasa, T. Saga, Mater. Trans. 51 (2010) 110–115.
- [40] S. Xiong, M. Wu, Metall. Mater. Trans. A 43 (2012) 208–218.
- [41] T. Dobravec, B. Mavrič, B. Šarler, J. Comput. Phys. 349 (2017) 351–375.
- [42] L. Wei, Y. Cao, X. Lin, M. Wang, W. Huang, Comput. Mater. Sci. 156 (2019), 157–166.
- [43] M Yamazaki, J. Satoh, K. Ohsasa, K. Matsuura, ISIJ Int. 48 (2008) 362–367.
- [44] Y. Fan, H. Fang, Q. Tang, Q. Zhang, S. Pan, M. F. Zhu, Eur. Phys. J. E 43 (2020) 1–9.
- [45] H. Fang, Q. Tang, Q. Zhang, Y. Fan, S. Pan, M. Rettenmayr, M. F. Zhu, Materials, 15 (2022) 537.
- [46] S. Chen, B. Merriman, S. Osher, P. Smereka, J. Comput. Phys. 135 (1997) 8–29.

- [47] Y. T. Kim, N. Goldenfeld, J. Dantzig, *Phys. Rev. E* 62 (2000) 2471.
- [48] F. Gibou, R. Fedkiw, R. Caflisch, S. Osher, *J. Sci. Comput.* 19 (2003) 183–199.
- [49] L. Tan, N. Zabaras. *J. Comput. Phys.* 211 (2006) 36–63.
- [50] L. Tan, N. Zabaras. *J. Comput. Phys.* 221 (2007) 9–40.
- [51] L. Tan, N. Zabaras. *J. Comput. Phys.* 226 (2007) 131–155.
- [52] M. Theillard, F. Gibou, T. Pollock, *J. Sci. Comput.* 63 (2015) 330–354.
- [53] V. Ramanuj, R. Sankaran, B. Radhakrishnan, *Comput. Mater. Sci.* 169 (2019) 109097.
- [54] D. Juric, G. Tryggvason, *J. Comput. Phys.* 123 (1996) 127–148..
- [55] V. R. Voller, *Int. J. Heat Mass Transfer* 51 (2008) 823–834.
- [56] S. Wolfram, *Nature* 311 (1984) 419–424.
- [57] S. G. R. Brown, J. A. Spittle. *Mater. Sci. Technol.* 5 (1989) 362–368.
- [58] J. A. Spittle, S. G. R. Brown, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 1777–1781.
- [59] Ch.-A. Gandin, M. Rappaz, *Acta Metall. Mater*, 41 (1993) 345–360.
- [60] Ch.-A. Gandin, M. Rappaz, *Acta Metall. Mater*, 42 (1994) 2233–2246.
- [61] Ch.-A. Gandin, M. Rappaz, *Acta Mater.* 45 (1997) 2187–2195.
- [62] Ch.-A. Gandin, J. L. Desbiolles, M. Rappaz, *Metall. Mater. Trans. A*, 30 (1999) 3153–3165.
- [63] M. Yamazaki, Y. Natsume, H. Harada, K. Ohsasa, *ISIJ Int.* 46 (2006) 903–908.
- [64] Y. Natsume, K. Ohsasa, *ISIJ Int.* 54 (2014) 415–421.
- [65] A. Zinoviev, O. Zinovieva, V. Ploshikhin, V. Romanova, R. Balokhonov, *Mater. Des.* 106 (2016) 321–329.
- [66] S. Chen, G. Guillemot Ch.-A. Gandin, *ISIJ Int.*, 54 (2014) 401–407.
- [67] S. Chen, G. Guillemot Ch.-A. Gandin, *Acta materialia* 115 (2016): 448–467.
- [68] S. McFadden, D. J. Browne, *Appl. Math. Modell.* 33 (2009) 1397–1416.
- [69] W. Kurz, B. Giovanola, R. Trivedi, *Acta Metall.* 34 (1986) 823–830.
- [70] J. Lipton, M. E. Glicksman, W. Kurz, *Metall. Mater. Trans. A* 18 (1987) 341–345.
- [71] M. Rappaz, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 20 (2016) 37–45.
- [72] D. Tournet, A. Karma, *Acta Mater.* 61 (17) (2013) 6474–6491.
- [73] D. Tournet, A. Karma, *Acta Mater.* 120 (2016) 240–254.
- [74] P. -A. Geslin, C. -H. Chen, A. Tabrizi, A. Karma, *Acta Mater.* 202 (2021) 42–54.
- [75] C. -H. Chen, A. Tabrizi , P. -A. Geslin, A. Karma, *Acta Mater.* 202 (2021) 463–477.
- [76] R. Fleurisson, O. Senninger, G. Guillemot, Ch-A. Gandin, *J. Materi. Sci. Technol.* 124 (2022) 26–40.
- [77] C. Beckermann, *Int. Mater. Rev.* 47 (2002) 243–261.
- [78] E. J. Pickering, *ISIJ Int.* 53 (2013) 935–949.
- [79] A. Ludwig, M. Wu, A. Kharicha, *Metall. Mater. Trans. A* 46 (2015) 4854–4867.
- [80] C. Beckermann, R. Viskanta. *PhysicoChem. Hydrodyn.*, 10 (1988) 195–213.

- [81] S. Ganesan, D. R. Poirier, *Metall. Trans. B* 21 (1990) 173–181.
- [82] J. Ni, C. Beckermann, *Metall. Trans. B* 22 (1991) 349–361.
- [83] M. Založnik, H. Combeau, *Comput. Mater. Sci.* 48 (2010) 1–10.
- [84] M. Založnik, H. Combeau, *Comput. Mater. Sci.* 48 (2010) 11–21.
- [85] C. Y. Wang, C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* 24 (1993) 2787–2802.
- [86] C. Y. Wang, C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 2754–2764.
- [87] C. Y. Wang, C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 2765–2783.
- [88] C. Y. Wang, C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 2784–2795.
- [89] H. Combeau, M. Založnik, S. Hans, P. E. Richy, *Metall. Mater. Trans. B* 40.3 (2009) 289–304.
- [90] M. Wu, A. Fjeld, A. Ludwig, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2010) 32–42.
- [91] M. Wu, A. Fjeld, A. Ludwig, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2010) 43–58.
- [92] W. D. Bennon, F. P. Incropera, *Int. J. Heat Mass Trans.* 30 (1987) 2161–2170.
- [93] W. D. Bennon, F. P. Incropera, *Int. J. Heat Mass Trans.* 30 (1987) 2171–2187.
- [94] J. Ni, F. P. Incropera, *Int. J. Heat Mass Trans.* 38 (1995) 1271–1284.
- [95] J. Ni, F. P. Incropera, *Int. J. Heat Mass Trans.* 38 (1995) 1285–1296.
- [96] N. Zabarar, D. Samanta, *Int. J. Numer. Method Eng.* 60 (2004) 1103–1138.
- [97] N. Ahmad, J. Rappaz, J. -L. Desbiolles, T. Jalanti, M. Rappaz, H. Combeau, G. Lesoult, C. Stomp, *Metall. Mater. Trans. A* 29 (1998) 617–630.
- [98] V. R. Voller, A. Mouchmov, M. Cross, *Appl. Math. Modell.* 28 (2004) 79–94.
- [99] R. Pardeshi, V. R. Voller, A. K. Singh, P. Dutta, *Int. J. Heat Mass Trans.* 51 (2008) 3399–3409.
- [100] I Vušanović, V. R. Voller, *Mater. Sci. Forum.* 790–791 (2014) 73–78.
- [101] H. Combeau, J. M. Drezet, A. Mo, M. Rappaz, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 2314–2327.
- [102] C. Y. Wang, Ch Beckermann. *Metall. Mater. Trans. A* 25 (1994) 1081–1093.
- [103] M. T. Rad, C. Beckermann, *Materialia* 7 (2019) 100364.
- [104] G. Guillemot Ch.-A. Gandin, H. Combeau, *ISIJ Int.* 46 (2006) 880–895.
- [105] G. Guillemot Ch.-A. Gandin, M. Bellet, *J. Cryst. Growth* 303 (2007) 58–68.
- [106] T. Carozzani, Ch-A. Gandin, H. Dignonnet, M. Bellet, K. Zaidat, Y. Fautrelle, *Metall. Mater. Trans. A* 44 (2013) 873–887.

第2章

Cellular automaton 法に基づく

多相ミクロ凝固組織モデルの開発

2.1 緒論

2.1.1. 共晶合金

鋳鉄や Al 基合金などは、凝固中に共晶反応が生じる共晶合金であり、初晶デンドライトの間隙に共晶組織が形成する[1]。共晶組織は微細かつ均一な組織であり、優れた機械的特性を示すため[2, 3]、それらの合金系は凝固組織のまま使用される鋳造製品に広く用いられている。

Fig.2.1 は、共晶合金の平衡状態図と、ラメラ型の共晶組織の模式図であり、共晶組成の液相から、 α 相と β 相による層状の共晶組織が形成する様子を示している。Fig. 2.1 において、合金組成よりも低い平衡濃度をもつ α 相は、液相へと溶質を排出しながら成長するのに対し、合金組成よりも高い平衡濃度をもつ β 相は、液相から溶質を取り込みながら成長する。そのため、両相は互いの成長を促進し合いながら成長する。このような成長を協調成長と呼び、単相の成長よりも成長速度が速くなるため、微細で均一な組織が形成する。

共晶組織は、ラメラ間隔やロッド間隔と呼ばれる特徴的な長さを有する。それらは同一の固相間の距離のことを指しており、一般的に凝固界面の成長速度と関連付けられる。Jackson と Hunt は、定常成長する凝固界面の速度と、ラメラ間隔およびロッド間隔の関係を記述した最初の理論モデルを提案した[4]。Jackson-Hunt (J-H) 理論モデルと呼ばれる彼らのモデルは、多数の実験によって検証されており、共晶反応の主要なメカニズムの解明に役立てられている[5-10]。しかしながら、すべての成長メカニズムを説明できるわけではなく、複雑かつ非定常な共晶成長には、数値シミュレーションによる解析が必要となる。

共晶反応を考慮した CA モデルは、これまでに幾つか提案されており[11-17]、主に 2 次元において、ラメラ共晶や異常共晶の再現に成功している[12-17]。界面曲率の精度向上を目的とした修正モデルも提案されており、Wei らは Volume-of-fluid (VOF) 法で用いられる高さ関数法を初めて CA モデルに適用し、曲率の計算精度の大幅な向上に成功した[17]。しかしながら、3 次元モデルにおいては、実装面や計算コストの観点から、より実装が容易な

界面曲率の計算手法が求められる。Pan らは、単相 CA モデルの界面曲率に Weighted mean curvature(WMC)法を適用して、デンドライト成長の 3 次元シミュレーションを行った[18]。その後、WMC 法は界面曲率の計算方法として、多くの 3 次元 CA モデルに使用されているが[19–22]、共晶組織のような多相 CA モデルに適用された例はまだない。そこで本章の前半では、界面曲率の計算に WMC 法を用いた多相モデルによって共晶組織をシミュレートし、J-H 理論または PF シミュレーションと比較を行うことで、モデルの妥当性を検討する。

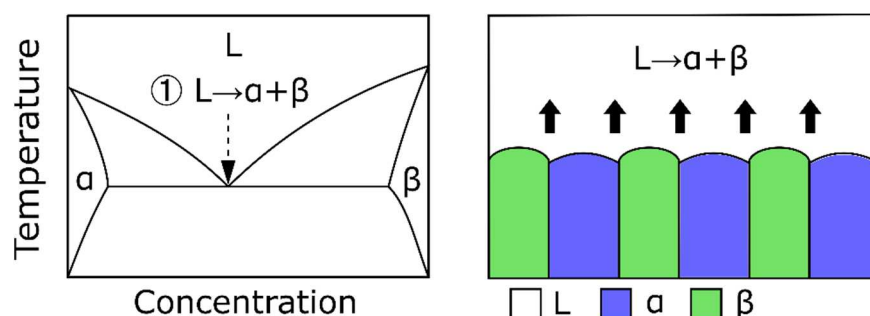


Fig. 2.1 共晶反応に関する平衡状態図 (左) と相変態 (右) の模式図。

2.1.2. 包晶合金

Fe-C 合金のような包晶合金の凝固過程では、 γ 相が δ 相を包み込むように成長する包晶反応 ($L + \delta \rightarrow \gamma$, Fig. 2.2 (a)) と、 γ 相の厚みを増加させる包晶変態 (γ 相の凝固および δ - γ 変態, Fig. 2.2 (b)) が生じる [23–28]。 δ 相から γ 相への変態は体積収縮を伴うため、凝固シエルの不均一性や、亀裂などの様々な欠陥を引き起こすことがよく知られている [29, 30]。また、凝固完了後には、液相や δ 相によってピン止めされていた γ 粒界の移動が始まり、 γ 粒が粗大化する。スラブ表面における粗大な柱状 γ 粒の形成は、スラブの熱間延性を悪化させ、連続鋳造における表面割れの原因となるため、その抑制が求められている [31]。このように、包晶合金の凝固および、 γ 粒成長過程への理解を深めることは、鉄鋼材料において非常に重要である。

包晶合金の凝固および、 γ 粒成長過程を解析するためには、包晶反応、包晶変態および γ 粒成長を考慮した一連のシミュレーションを行う必要である。しかしながら、包晶反応および包晶変態を考慮した CA モデルの報告は少なく [32–34]、結晶粒成長モデルとの連成モデルを含めると、PF モデルにおいても報告されていない。そこで本章の後半では、包晶反応、包晶変態および、 γ 粒成長を考慮した多相モデルを開発し、その妥当性の評価を行う。まず、1 次元シミュレーションによって包晶変態の挙動を調査し、実験との比較を行う。続いて、 γ 粒の理想粒成長シミュレーションによって結晶粒成長モデルの挙動を調査する。その後、包晶反応、包晶変態および γ 粒成長の一貫シミュレーションを行い、 γ 粒組織の形成過程までの一連の相変化の妥当性について検討する。最後に、近年、Yasuda らによって報告された

包晶反応を伴わない δ - γ 変態 (マッシブ的変態[35-37]) の解析に関する本モデルの活用についても議論する。

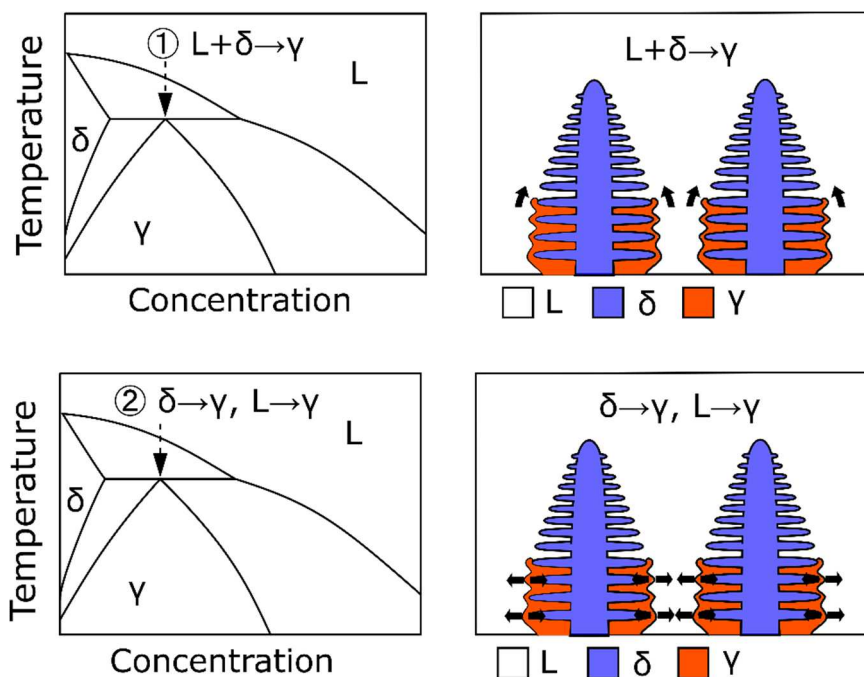


Fig. 2.2 包晶反応および包晶変態に関する平衡状態図と相変態の模式図.

2.2 モデル理論

2.2.1. 多相モデル

2.2.1.1 セルの定義

計算領域は立方形状のセルによって均一に分割され、各セルに対してセル状態および固相率、温度、溶質濃度、結晶粒番号が与えられる。ここで結晶粒番号とは、それぞれの結晶粒を識別するための番号である。 n 種類の相が関わる多相組織の相変態を対象とする場合、 n 種類の相率が考慮される。各セルにおいて、それらの相率には次式のような制限が与えられる。

$$\sum_{i=L, S_1, \dots, S_{n-1}} f_i = 1 \quad (0 \leq f_i \leq 1) \quad (2.1)$$

ここで、 f_i は i 相の相率、 L および S_1, \dots, S_{n-1} は、液相と $n-1$ 種類の固相を表す。あるセルにおいて、 $f_i = 1$ であるとき、そのセルは i 相の単相セルである。このように、多相モデルでは、考慮する相の種類の数だけ単相セルの種類が定義される。加えて、 i - j 変態を考慮する場合、 ij 界面セル ($0 \leq f_i, f_j \leq 1$ かつ、その他の相率が 0) が追加で定義される。したがって、

本モデルにおいて定義されるセルの種類総数は、「考慮する相の種類」と「考慮する相変態の種類」の合計となる。

2.2.1.2 溶質濃度場および温度場

溶質濃度場は、溶質拡散および溶質再分配を記述した次式を用いて計算される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + \sum_{j \in J} C_j (1 - k_{ij}) \frac{\partial f_i^{ij}}{\partial t} \quad (2.2)$$

ここで、 C_i は*i*相の溶質濃度、 D_i は*i*相の溶質拡散係数、 k_{ij} は*ij*界面の平衡分配係数、 J は考慮する相変態における変態前の相（液相から固相への変態の場合は、液相を示す）のセットである。右辺第1項と第2項は、それぞれ溶質拡散と溶質再分配を表している。各界面において局所平衡が仮定されており、*ij*界面における*i*相の平衡濃度 C_i^* は、 $C_i^* = k_{ij} C_j^*$ として与えられる。局所平衡が成立する合金の相変態では、界面において溶質濃度の分配が生じる。溶質濃度は界面で不連続になっており、式(2.2)を解くため、この不連続性を解消する必要がある。本研究では*ij*界面セルと*i*相セルとの間で溶質拡散と分配を計算する際、異なるセル間の溶質濃度を $C_i^* = k_{ij} C_j^*$ を用いて変換する。例えば、単相モデルにおいて界面セルと固相セルとの間で溶質拡散と分配を計算する場合、界面セルの溶質濃度は $C_s^* = k_{SL} C_L^*$ と変換する。ただし、3重点付近における溶質分配の複雑さを回避するため、界面セル間の溶質拡散は、互いに分配を必要としないセル同士の間でのみ考慮し、その他の場合は無視する。式(2.2)は有限差分法を用いて陽的に解く。

各セルにおける温度は、時間を*t*、時間刻みを Δt とすると次の差分式によって更新する。

$$T^{t+\Delta t} = T^t - R_c \Delta t \quad (2.3)$$

ここで、 R_c は冷却速度である。

2.2.2.3 相率変化

相率の変化量は、考慮する相変態の数だけ与えられる。*ij*界面における*i*相の変化量 Δf_i^{ij} は、次式を用いて計算される。

$$\Delta f_i^{ij} = \frac{C_j^* - C_j}{C_j^* (1 - k_{ij})} \quad (2.4)$$

ここで、 C_j^* は次式で与えられる。

$$C_j^* = C_0 + \frac{1}{m_{ij}} (T_{ij}^* - T + \Gamma_{ij} \cdot wmc_{ij}) \quad (2.5)$$

ここで、 C_0 は初期組成、 m_{ij} は*ij*界面の*j*相線勾配、 T_{ij}^* は初期組成における*j*相の平衡温度、 T は式(2.3)で与えられる界面の局所温度、 Γ_{ij} は*ij*界面のGibbs-Thomson係数、 wmc_{ij} は*ij*界面における3次元の重み付き平均曲率 (weighted mean curvature) である。 wmc_{ij} は次式で与えられる[18]。

$$wmc_{ij} = (3\varepsilon_{ij} - 1) \cdot (\partial_x n_x + \partial_y n_y + \partial_z n_z) - 48\varepsilon_{ij} (n_x^2 \partial_x n_x + n_y^2 \partial_y n_y + n_z^2 \partial_z n_z) + 12\varepsilon_{ij} Q (\partial_x n_x + \partial_y n_y + \partial_z n_z) + 12\varepsilon_{ij} (n_x \partial_x Q + n_y \partial_y Q + n_z \partial_z Q) \quad (2.6)$$

ここで, $n_x = \partial_x f_i / |\nabla f_i|$, $n_y = \partial_y f_i / |\nabla f_i|$, $n_z = \partial_z f_i / |\nabla f_i|$, $Q = n_x^4 + n_y^4 + n_z^4$, ε_{ij} は ij 界面における界面エネルギーの異方性強度因子である. また, n_x , n_y および n_z は界面の単位法線ベクトルの成分である. 式(2.6)において, ε_{ij} の表す界面エネルギーの異方性は, 優先成長方向が座標軸に平行であることを前提にしている. そこで, 任意方向への優先成長を表すため, xyz 座標系を $x'y'z'$ 座標系に座標変換した式(2.7)を用いる [18].

$$wmc_{ij} = (3\varepsilon_{ij} - 1) \cdot (\partial_x n_x + \partial_y n_y + \partial_z n_z) - 48\varepsilon_{ij} (n_x^2 \partial_x n_x + n_y^2 \partial_y n_y + n_z^2 \partial_z n_z) + 12\varepsilon_{ij} Q (\partial_x n_x + \partial_y n_y + \partial_z n_z) + 12\varepsilon_{ij} (n_x \partial_x Q + n_y \partial_y Q + n_z \partial_z Q) \quad (2.7)$$

式(2.6)における, f_i に関する 1 階および 2 階の偏微分は, 以下に示す xyz 座標系から $x'y'z'$ 座標系への変換式を用いて計算される.

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f_i}{\partial x'} \\ \frac{\partial f_i}{\partial y'} \\ \frac{\partial f_i}{\partial z'} \end{pmatrix} = R^T \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial f_i}{\partial x} \\ \frac{\partial f_i}{\partial y} \\ \frac{\partial f_i}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f_i}{\partial x' \partial x'} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial x' \partial y'} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial x' \partial z'} \\ \frac{\partial^2 f_i}{\partial y' \partial x'} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial y' \partial y'} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial y' \partial z'} \\ \frac{\partial^2 f_i}{\partial z' \partial x'} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial z' \partial y'} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial z' \partial z'} \end{pmatrix} = R^T \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f_i}{\partial x \partial x} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 f_i}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial y \partial y} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 f_i}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 f_i}{\partial z \partial z} \end{pmatrix} \cdot R \quad (2.9)$$

ここで R は回転行列であり, 次式で与えられる.

$$R = R_z R_y R_x = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

ここで, ϕ , θ , ψ はそれぞれ x 軸, y 軸, z 軸周りの回転を示すオイラー角である.

2.2.1.3 セル状態の更新

多相モデルにおけるセルの更更新手順は以下の通りである。

- (1) ij 界面セルにおいて, f_i が 1 を超えた時, j 相から i 相への相変態が完了したとして, 対象のセルを i 相セルへと変換する.
- (2) Moore 近傍の单相セルを新たな界面セルとしてキャプチャする.

Fig. 2.3 に示すように, S_1 -L 変態, S_2 -L 変態, S_1 - S_2 変態の 3 つの相変態が同時に進行する場合, 界面セルの種類を一意に決定できない場合がある. 例えば, (a)~(c)のセルでは, それぞれ(a) S_1 -L 変態, (b) S_1 - S_2 変態, (c) S_2 -L 変態が進行するため, それらのセル状態は(a) S_1 /L 界面セル, (b) S_1 / S_2 界面セル, (c)は S_2 /L 界面セルと決定できる. 一方, (d)のセルは L 相, S_1 相および S_2 相の 3 つ相に囲まれているため, 選択されるべき相変態は明確ではない. この場合, 界面セルは, S_1 -L 変態, S_2 -L 変態, S_1 - S_2 変態の中から, より有利な相変態に対応したものが, 常に選択されるべきである. したがって, (d)のようなセルが生じた際には, ある界面セルから別の界面セルへの変換が生じ得る. このような特殊な条件でのセルの更新は, シミュレーション条件として個別に定義する.

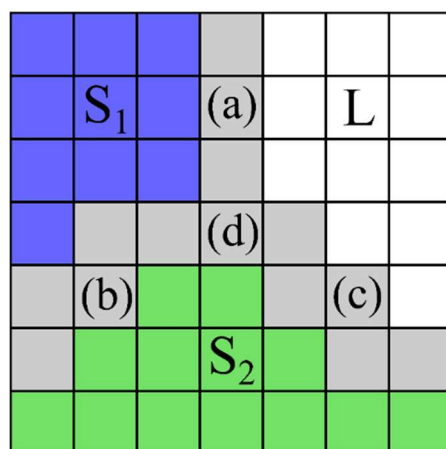


Fig. 2.3 多相 CA モデルにおいて形成する单相セルおよび界面セルの分布.

2.2.2. 共晶モデル

多相モデルを使用し, 共晶合金を対象としたシミュレーションモデルを構築する. 共晶組織の形成過程では共晶反応 $L \rightarrow \alpha + \beta$ が生じるため, 相変態の構成は α 凝固, β 凝固および α - β 変態である. この内, α - β 変態は固相変態であり, α 凝固と β 凝固に比べてほとんど進行しないため, 本モデルでは α - β 変態を無視する. また, 固相内拡散は液相内拡散に比べて無視できるほど遅いため, 液相相内拡散のみを考慮する. したがって, シミュレーションに使

用する計算式は以下のようになる。

(1) 溶質濃度場

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + C_L (1 - k_{\alpha/L}) \frac{\partial f_{\alpha}^{\alpha/L}}{\partial t} + C_L (1 - k_{\beta/L}) \frac{\partial f_{\beta}^{\beta/L}}{\partial t} \quad (2.11)$$

(2) 相率変化

$$\Delta f_{\alpha}^{\alpha/L} = \frac{C_L^* - C_L}{C_L^* (1 - k_{\alpha/L})} \quad (2.12)$$

$$\Delta f_{\beta}^{\beta/L} = \frac{C_L^* - C_L}{C_L^* (1 - k_{\beta/L})} \quad (2.13)$$

共晶反応では、 α/L 界面と β/L 界面間において、互いの相変態を促進するような溶質のやりとりが行われる。したがって、三重点の近傍において、 α 凝固と β 凝固の間に明確な優位性はないと考えられる。そのため、共晶モデルでは、界面セル間の変換を行わず、各界面セルのセル状態を相変態が完了するまで維持する。

2.2.3. 包晶モデル

2.2.3.1 包晶反応および包晶変態

包晶合金の凝固過程では、 γ 相が初晶デンドライトを包み込むようにして成長する包晶反応 ($L + \delta \rightarrow \gamma$) と、包晶変態 (γ 凝固 + $\delta - \gamma$ 変態) が生じる。したがって、包晶モデルとして考慮する相変態は、 δ 凝固、 γ 凝固および $\delta - \gamma$ 変態である。シミュレーションに使用する計算式は以下のようになる。

(1) 溶質濃度場

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + C_L (1 - k_{\delta/L}) \frac{\partial f_{\delta}^{\delta/L}}{\partial t} + C_L (1 - k_{\gamma/L}) \frac{\partial f_{\gamma}^{\gamma/L}}{\partial t} + C_{\delta} (1 - k_{\gamma/\delta}) \frac{\partial f_{\gamma}^{\gamma/\delta}}{\partial t} \quad (2.14)$$

(2) 相率変化

$$\Delta f_{\delta}^{\delta/L} = \frac{C_L^* - C_L}{C_L^* (1 - k_{\delta/L})} \quad (2.15)$$

$$\Delta f_{\gamma}^{\gamma/L} = \frac{C_L^* - C_L}{C_L^* (1 - k_{\gamma/L})} \quad (2.16)$$

$$\Delta f_{\gamma}^{\gamma/\delta} = \frac{C_{\delta}^* - C_{\delta}}{C_{\delta}^* (1 - k_{\gamma/\delta})} \quad (2.17)$$

包晶反応が進行する 3 重点付近では、 δ/L 界面と γ/L 界面からの溶質の排出が同時に起こる。包晶温度以下では、 γ/L 界面の液相に関する平衡濃度が、 δ/L 界面の液相に関する平衡濃度よりも高いため、 δ 相の凝固にとって不利な溶質濃度場が形成される。したがって、本モデルでは、近傍に L 相、 δ 相および γ 相が存在する界面セルにおいて、次のような変換ルールを適用する。

- (1) δ/L 界面セルの近傍に L 相, δ 相および γ 相が存在する場合, γ 相の凝固が優先的に進行するとして, 対象の δ/L 界面セルを γ/L 界面セルへと変換する.
- (2) 変換された γ/L 界面セルの相率を, $f_L=1, f_\delta=f_\gamma=0$ として初期化する.

2.2.3.2 粒成長

曲率駆動の γ 粒成長を考慮するため, 本モデルでは確率論的 CA 法を使用する[38–41]. Fig.2.4 は, 計算領域内に 2 つの結晶粒が隣接する様子を模式的に表している. 各セルには結晶粒番号が与えられており, 異なる結晶粒番号を有するセル間には結晶粒界が形成している. 粒界の移動速度は, 一般的に次式で記述される.

$$v = M\sigma\kappa \quad (2.18)$$

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right) \quad (2.19)$$

ここで, M は粒界移動度, σ は粒界エネルギー, κ は粒界の曲率, M_0 は結晶粒界の移動速度の頻度因子, Q_g は結晶粒界の移動速度の活性化エネルギー, R は気体定数である. 粒界の曲率 κ は Kremeyer によって提案された以下の式によって求められる[42].

$$\kappa = \frac{A}{\Delta x} \frac{Kink - N_i}{N} \quad (2.20)$$

ここで, A は形状因子, $Kink$ はフラットな粒界が形成されるセルの数(3次元では $Kink=75$), N_i は対象のセルが属する結晶粒と同じ結晶粒に属するセルの数, N はセル数のカウントの対象となるセルの総数(3次元では $N=125$)である.

確率論的 CA 法では, セル状態の変換アルゴリズムを, 粒界に隣接するセルにおいてのみ適用し, 対象セルの結晶粒番号を, 隣接するセルの結晶粒番号へ変換する. この操作は, 粒界の移動に相当する. 本モデルでは, 以下に示す手順で結晶粒番号の変換を行う.

- (1) 近傍に「異なる結晶粒に属するセル」を有するセルを抽出する.
- (2) 抽出したセルにおいて粒界曲率を計算する.
- (3) 曲率が正のセルを抽出する.
- (4) 対象のセル(i, j, k)における, 結晶粒番号の変換確率 p_g を次式より求める.

$$p_g = \Delta t v_{i,j} \quad (2.21)$$

$$v_{(i,j,k)} = \sum_{(n,m,l) \in I} \frac{v}{a_{(n,m,l)}} \quad (2.22)$$

ここで, $a_{(n,m)}$ は隣り合う 2 つのセル間距離, I は Moore 近傍にある別の結晶粒に属するセルの組である.

- (5) 対象のセルにおいて 0 以上 1 以下の乱数を生成し, その値が p_g よりも小さいとき, セルの結晶粒番号を隣り合うセルのものへと変換する. このとき, 近傍に異なる結晶粒に

属するセルが2つ以上ある場合は、 $v/(v_{(i,j,k)} a_{(n,m,l)})$ の確率で $a_{(n,m,l)}$ のセルの結晶粒番号に変換する。

変換確率 p_g は1以下である必要があるため、 Δt は常に $\Delta t \leq 1/v_{\max}$ を満足する必要がある。ここで v_{\max} は、そのタイムステップにおける $v_{i,j}$ の最大値である。この条件を満たすため、 Δt の値を十分小さな値に設定する必要がある。

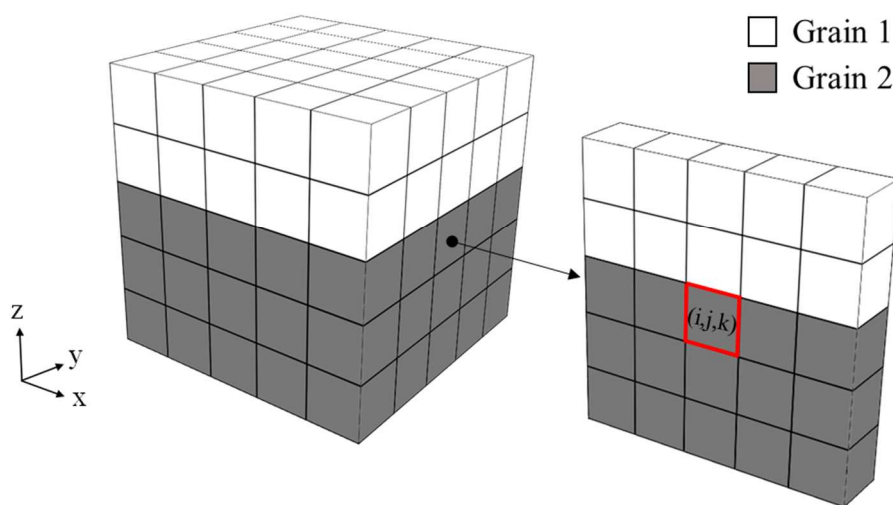


Fig. 2.4 粒界の曲率の計算領域内に2つの結晶粒が存在する状況.

2.3 共晶モデルの検証

2.3.1 Jackson-Hunt 理論

共晶組織はラメラ間隔やロッド間隔と呼ばれる空間パラメータによって特徴づけられる。J-H 理論は、凝固界面の成長速度と、ラメラ間隔およびロッド間隔の関係を記述したモデルである[4]。J-H 理論の概要を Fig.2.5 を用いて説明する。定常状態において、凝固界面が共晶温度 T_E から ΔT 過冷されているとき、 ΔT は組成的過冷度 ΔT_c と、曲率効果による過冷度 ΔT_r に分けられる。溶質輸送の観点からは、ラメラ/ロッド間隔 λ が小さくなるほど溶質の拡散にかかる時間が短くなり、成長が促進される。したがって、 ΔT_c は λ におおよそ比例すると考えられる。一方、曲率効果の観点からは、 λ が短くなり先端の曲率半径が小さくなると曲率効果が大きくなるため、成長は抑制される。そのため、 ΔT_r は λ におおよそ反比例すると考えられる。したがって、全体の過冷度は次のような式で表される。

$$\begin{aligned}\Delta T &= \Delta T_c + \Delta T_r \\ &= K_1 V \lambda + K_2 \frac{1}{\lambda}\end{aligned}\quad (2.23)$$

ここで、 V は成長速度であり、材料固有の定数 K_1 、 K_2 は、以下の式で与えられる。

$$K_1 = \frac{|m_\alpha m_\beta|}{|m_\alpha + m_\beta|} \frac{|C_{\alpha, \max} - C_{\beta, \max}|}{(1-\eta)\eta D_L} M \quad (2.24)$$

$$K_2 = 2\sqrt{\eta} \frac{|m_\alpha m_\beta|}{|m_\alpha + m_\beta|} \left(\frac{\Gamma_\alpha \sin \theta_\alpha}{|m_\alpha|(1-\eta)} + \frac{\Gamma_\beta \sin \theta_\beta}{|m_\beta|\eta} \right) \quad (2.25)$$

ここで、 η は体積割合の低い固相の体積割合、 $C_{i, \max}$ は i 相における溶質の最大溶解度、 θ_i は Fig.2.5 示す接触角、 M は Bessel 関数を用いて定義される定数である。 $\eta < 0.3$ のとき、 M は以下の近似式で与えられる[5]。

$$M = 0.2372(1-\eta)^{1.3937} \eta^{1.8601} \quad (2.26)$$

式(2.23)のプロットは、Fig.2.6 のようになり、式(2.23)の右辺第1項（破線）と第2項（一点破線）の寄与によって、実線のような下に凸の曲線となる。J-H 理論では、凝固界面が最低過冷却度（曲線の極小値）のとき最も安定であると仮定され、平均の λ はこの極小値近傍の値を取るとされている。最も安定なラメラ/ロッド間隔 λ_m は、式(2.23)より次のように求められる。

$$\lambda_m = \sqrt{K_{JH} V} \quad (2.27)$$

ここで, $K_{JH}=K_r/K_c$ である.

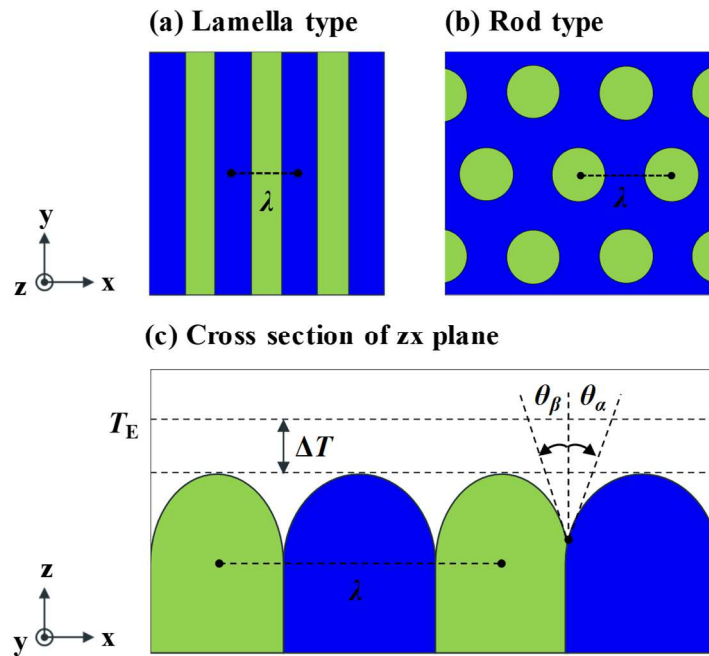


Fig. 2.5 ラメラ型共晶およびロッド型共晶におけるラメラ/ロッド間隔.

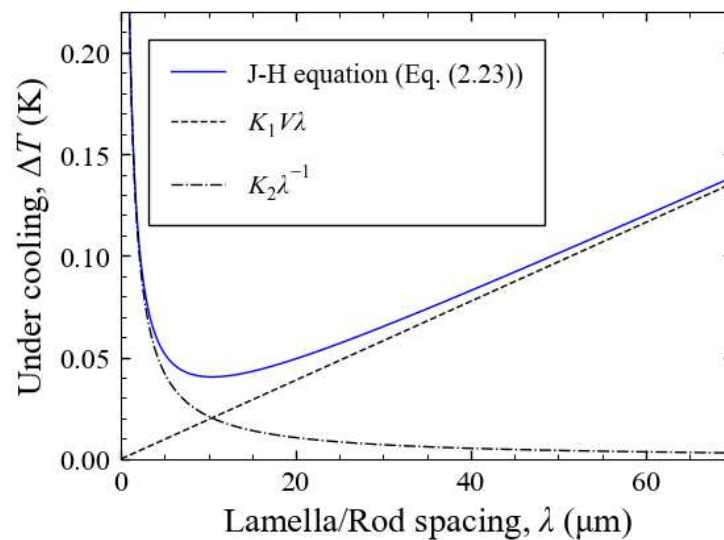


Fig. 2.6 J-H 理論による過冷度とラメラ/ロッド間隔の関係.

2.3.2 凝固速度とロッド間隔の関係

凝固速度とロッド間隔の関係を J-H 理論および実験と比較するため、透明有機物質の succinonitrile (SCN)-camphor 合金を対象に、3次元一方向凝固シミュレーションを実行した。SCN-camphor 合金の物性値および計算パラメータを Table 2.1 に示す。本研究では、便宜的に、camphor 濃度の高い固相を α 相、camphor 濃度の低い固相を β 相とした。計算領域の $+z$ 方向に対して正の温度勾配を与え、 xz 平面および yz 平面に周期境界条件、 xy 平面にゼロ流速の Neumann 境界条件をそれぞれ適用した。また、計算領域の大きさを $75 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ とし、初期濃度を共晶組成、底部の初期温度を共晶温度とした。計算領域の底部に α 相と β 相をランダムに配置し、引き抜き速度 $v_p = 0.05 \mu\text{m/s}$, $0.15 \mu\text{m/s}$, $0.25 \mu\text{m/s}$ でそれぞれ一方向凝固させた。

Table 2.1 SCN-camphor 合金の物性値および計算パラメータ

	Value	Unit	Ref.
<u>Alloy properties</u>			[43]
Eutectic temperature, T_e	311.1	K	[43]
Eutectic composition, C_e	23.55	mass%	[43]
Liquidus slope of α phase, m_α	-0.548	K mass% ⁻¹	[43]
Liquidus slope of β phase, m_β	2.084	K mass% ⁻¹	[43]
Maximum solubility of camphor in α phase, $C_{\alpha, \max}$	0.30	mass%	[43]
Maximum solubility of camphor in β phase, $C_{\beta, \max}$	95.55	mass%	[43]
Solute diffusion coefficient in L phase, D_L	1.67×10^{-10}	m ² s ⁻¹	[5]
Gibbs-Thomson coefficient of α/L interface, Γ_α	6.22×10^{-8}	K m	[5]
Gibbs-Thomson coefficient of β/L interface, Γ_β	1.097×10^{-7}	K m	[5]
Volume fraction of β phase at T_e , η	0.2343	mass%	[43]
Partition coefficient of α phase for L phase at T_e , k_α	0.0127	—	[43]
Partition coefficient of β phase for L phase at T_e , k_β	4.2272	—	[43]
Anisotropy parameter of S/L interface energy, ε_α , ε_β	0.0055	—	[44]
<u>Simulation parameters</u>			
Temperature gradient, G	15	K mm ⁻¹	—
Pulling velocity, v_p	$0.05-0.25 \times 10^{-6}$	m s ⁻¹	—
Cell size, Δx	0.5×10^{-6}	m	—

Fig. 2.7 は、 $v_p=0.15\mu\text{m/s}$ のときのシミュレーション結果である。 α 相と β 相は上部 (+z 方向) に向かって成長しながらロッド型の共晶組織を形成している。Fig. 2.7 (b) は、 $t=844.8\text{ s}$ における $y=37.5\mu\text{m}$ での xz 断面と、 $y=125.5\mu\text{m}$ での xz 断面の溶質濃度である。溶質濃度は α 相の凝固界面近傍で高くなっているのに対して、 β 相の凝固界面近傍では低くなっており、 α/L 界面および β/L 界面間の溶質のやり取りによる協調成長が生じたことが確認できる。Fig. 2.8 は異なる引き抜き速度における凝固界面の時間変化である。凝固初期において、 β 相は不規則に成長しており、その分布は不均一になっている。これは、シミュレーションの初期において、非常に小さな半径を有する β 相が粗大化し、 β/L 界面の曲率効果が著しく減少したことで、局所的に過冷度が増加したことが原因だと考えられる。その後、凝固速度が一定となり、引き抜き速度と同じ速度での成長に移行すると、ロッドは分裂および消滅しながら成長し、徐々に安定した配列へと変化した。

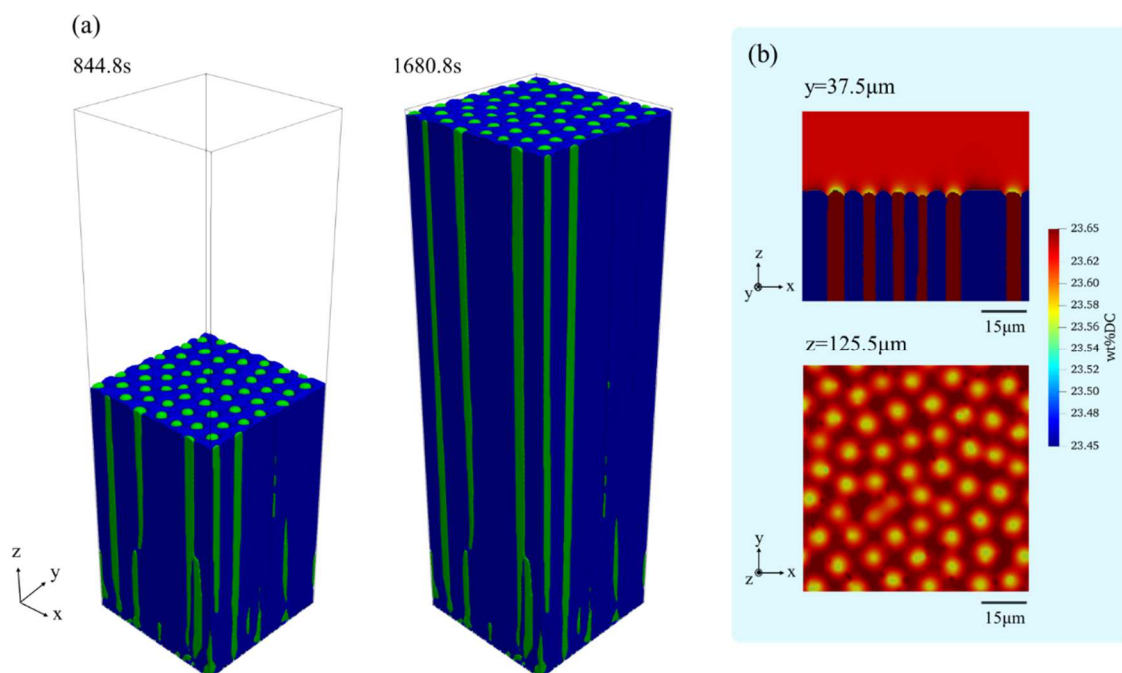


Fig. 2.7 引き上げ速度 $0.15\mu\text{m/s}$ での3次元一方向凝固シミュレーションの結果。

(a)シミュレーションによって得られた凝固中の共晶組織。

(b) $t=844.8\text{ s}$ の共晶組織における xz 断面 ($y=37.5\mu\text{m}$)、および xy 断面 ($z=125.5\mu\text{m}$) の溶質濃度分布。

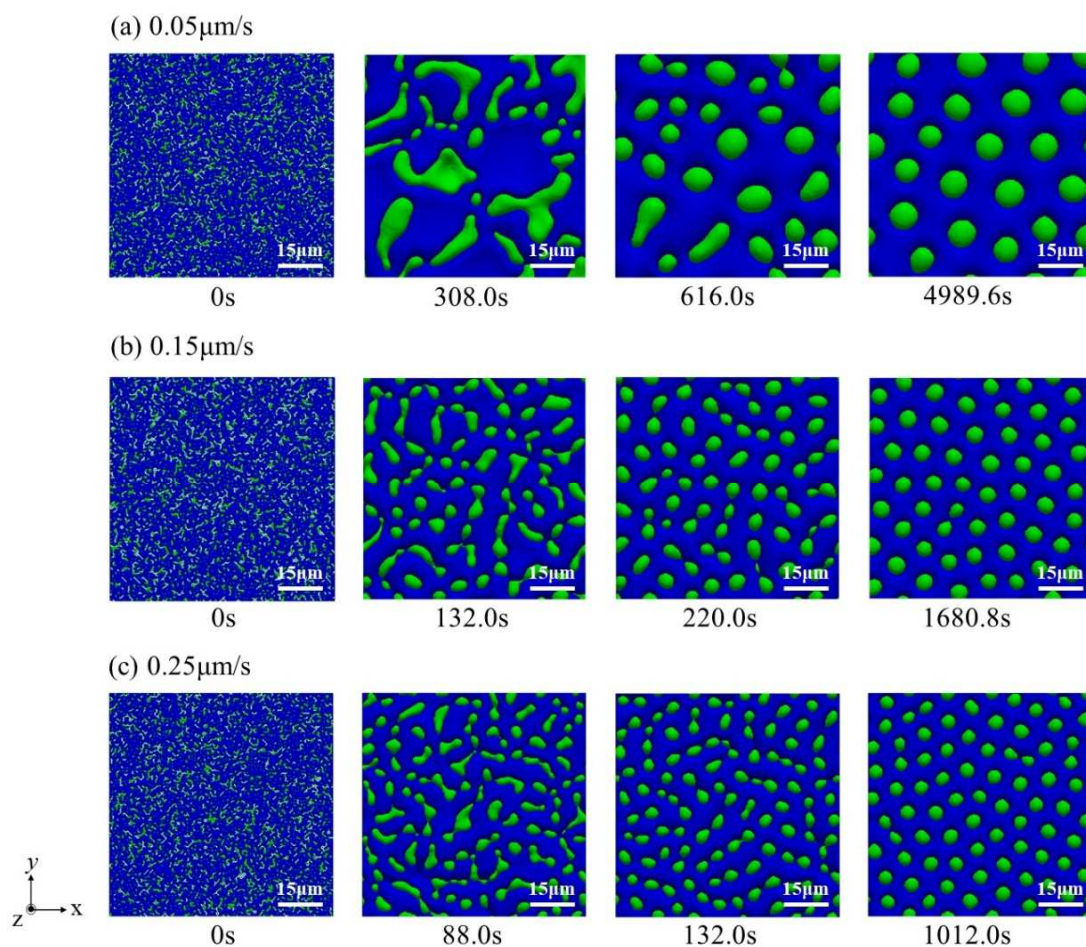


Fig. 2.8 異なる引き抜き速度 ($0.05\mu\text{m/s}$, $0.15\mu\text{m/s}$, および $0.25\mu\text{m/s}$) で凝固させたロッド共晶組織の時間変化.

Fig. 2.9 は、凝固完了時のロッド間隔と、成長速度の関係のプロットであり、エラーバーはロッド間隔の最小値および最大値を示している。ロッド間隔は、Fig. 2.10 のように、凝固完了時の共晶組織を、ロッドの重心位置を用いてポロノイ分割し、黒実線で示した各ポロノイ境界を構成するロッド同士の間隔から求めた。赤実線が、 $\theta_\alpha = 50.55^\circ$ および $\theta_\beta = 65.0^\circ$ [6] を使用して計算した式(2.27)のプロットである。シミュレーション結果は J-H 理論と同じ傾向を示しているが、ロッド間隔は同一の成長速度でやや大きな値となった。このような結果は、PF シミュレーションにおいても報告されている[45, 46]。また、本シミュレーションの結果は、黒い破線で示した Akamatsu らの実験で得られた値とも良く一致している[6]。J-H 理論との比較と同様に、同一の成長速度におけるロッド間隔は、シミュレーション結果の方がやや大きくなった。これは、溶質の濃化領域における β 相の核生成が考慮されていないことが原因であると考えられる。したがって、核生成モデルを導入し、ロッドの分岐および消

矢以外でのロッド間隔の変化を考慮することで、J-H 理論および実験との誤差は減少すると思われる。これらの結果から、本モデルを用いたシミュレーションの妥当性を確認した。

Fig. 2.10 において、各ポロノイ領域はその形状（五角形、六角形および七角形）によって色分けした。すべての引き抜き速度において、六角形の割合が最も高く、その値は $v_p=0.05 \mu\text{m/s}$ のとき、63.6%， $v_p=0.15 \mu\text{m/s}$ のとき 60.0%， $v_p=0.25 \mu\text{m/s}$ のとき 65.4%であった。正六角形配列が最もバランスの取れた配列であることを考えると、この結果は妥当である。ポロノイ図において六角形の割合が高くなる傾向は、実験や PF シミュレーションにおいても観察されている[46]。ただし、いずれの引き抜き速度においても、正六角形配列は観測されなかったため、このシミュレーションでは完全な定常状態には達しなかったと考えられる。完全な定常状態を実現するためには、成長方向に対してより大きな計算領域を設定するか、計算領域をスライドさせる moving window 法[46]などの計算技法を実装する必要がある。しかしながら、シミュレーション結果から得られたロッド間隔は実験報告と良く一致していたため、本シミュレーションで使用した計算領域の大きさは、妥当性の評価のためには十分であったと言える。

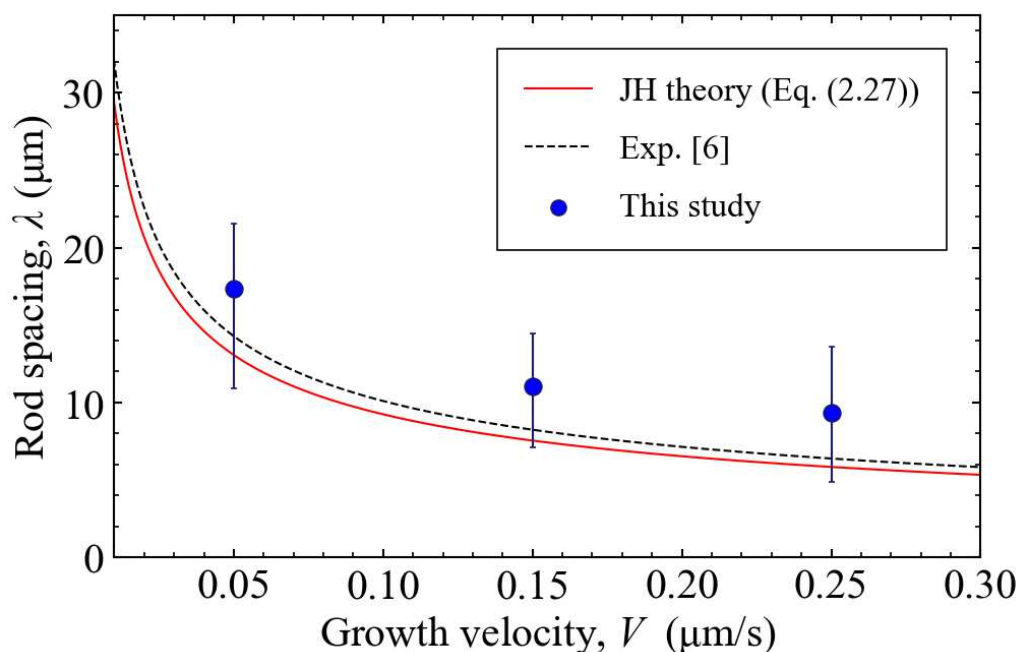


Fig. 2.9 凝固界面の成長速度とロッド間隔の関係。

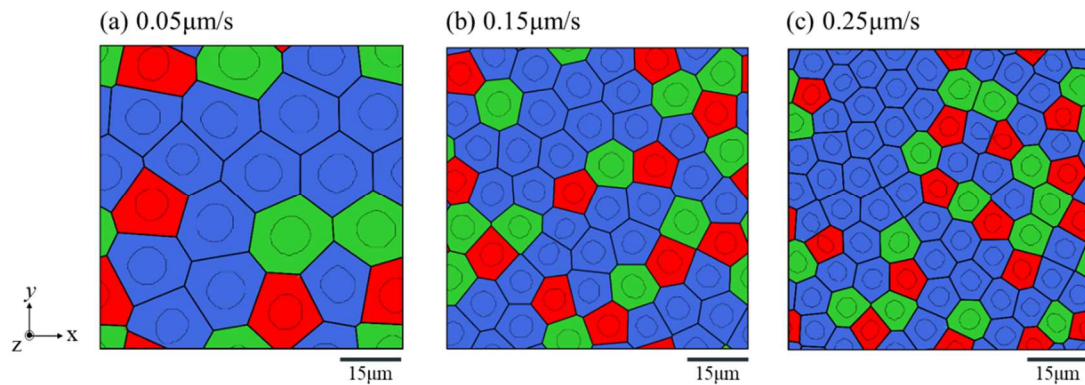


Fig. 2.10 異なる引き抜き速度で凝固させたロッド共晶組織を使用して作成されたポロノイ図（赤：五角形，青：六角形，緑：七角形）。

2.3.3 ロッド間隔の選択原理

本モデルにおけるロッド間隔の選択原理を確認するため，先行研究[45, 47, 48]と同様に，モデル合金を対象とした一方向凝固シミュレーションを行った．Fig. 2.11 に示すように，底部に二つの β 相のロッドと，その周囲に α 相を配置した．初期ロッド間隔 λ と 2 つのロッドの配置角度 θ を 15° ， 30° ， 45° の 3 水準で，異なるロッド配列における共晶組織の遷移過程を調査した． z 方向の計算領域の大きさを，すべてのシミュレーションで $250 \mu\text{m}$ とし， θ に応じて， x 方向と y 方向の計算領域の大きさを $7.5\sim 41 \mu\text{m}$ および $13\sim 51 \mu\text{m}$ の範囲で変化させた．ただし，セルサイズの都合上， $\theta=15^\circ$ と $\theta=30^\circ$ の配列における θ の値に， $\pm 1^\circ$ 以下の誤差が生じる．ロッド半径は， β 相の体積割合 η が共晶組成での β 相の体積割合と等しくなるように設定した．本シミュレーションでは， $\eta = 0.172$ とし，モデル合金における β 相の相分率を変更するため， α 相と β 相の液相線勾配を，それぞれ 0.69 K/mass\% と 1.24 K/mass\% とした．また，等方的な成長を仮定し，固液界面エネルギーの異方性因子 ε_α ， ε_β はゼロとした．温度勾配と引き上げ速度は，それぞれ 5 K/mm と $0.10 \mu\text{m/s}$ とし，その他の物性値，計算パラメータ，境界条件および初期条件は，Table 2.1 のものを用いた．シミュレーションは定常状態に達するまで実行し，各ロッド配列において定常状態における凝固界面の平均過冷度を計測した．

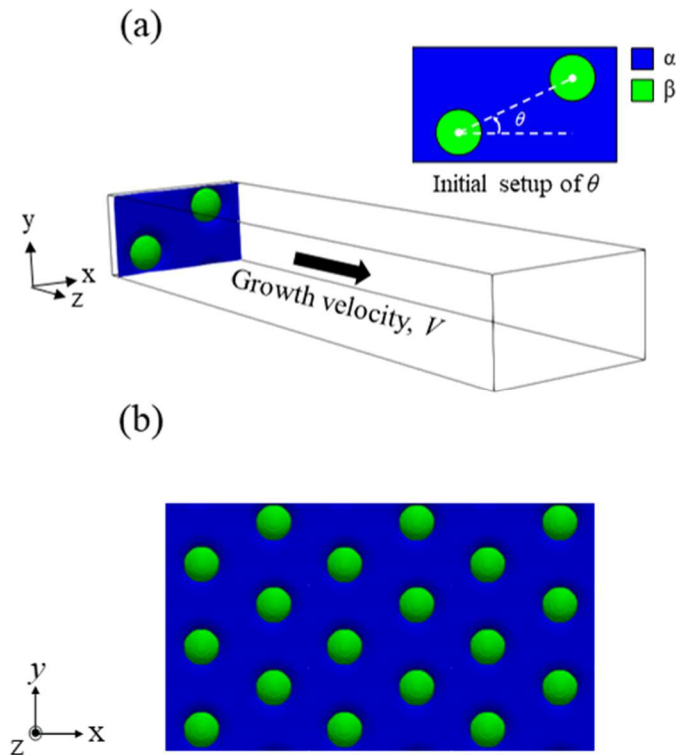


Fig. 2.11 一方向凝固のシミュレーション設定. (a)初期ロッド間隔を設定したロッド配列の模式図. (b)x 方向および y 方向に再構成されたロッド配列 ($\theta=30^\circ$).

Fig. 2.12 は正規化したロッド間隔 $\Lambda = \lambda / \lambda_{m,\theta}$ と、正規化した過冷度 $\Delta T / T_c$ の関係を示している. ここで、 $\lambda_{m,\theta}$ は各 θ に関して、過冷度が最小となったときのロッド間隔である. また、凝固界面の過冷度は、 α/L 界面および β/L 界面における最小過冷度 ΔT_α 、 ΔT_β の算術平均より求めた.

$$\Delta T_\alpha = T_c - (T_0 + z_{\max,\alpha} \Delta x G - R_c t) \quad (2.28)$$

$$\Delta T_\beta = T_c - (T_0 + z_{\max,\beta} \Delta x G - R_c t) \quad (2.29)$$

Fig. 2.12 において、各 θ の曲線は全て J-H 理論と同様の形状を示している. 過冷度は $\theta=30^\circ$ の曲線で全体の最小値となり、 $\theta=15^\circ$ の曲線で全体の最大値となった. この傾向は、PF シミュレーション[48]と一致した. また、初期のロッド間隔が増加すると、ロッドの分岐が生じた. ロッドの分岐が起きる Λ の閾値は、 $\theta=45^\circ$ 、 $\theta=30 \pm 1^\circ$ 、 $\theta=15 \pm 1^\circ$ において、それぞれ $\Lambda = 1.708$ 、 $\Lambda = 1.305$ 、 $\Lambda = 1.242$ であった. Fig. 2.13 は、 $\theta=29.8^\circ$ および $\Lambda = 1.305$ での $\Delta T / T_c$ とロッド形態の時間変化である. Fig. 2.13 より、円形のロッド形状が途中でくびれ、その後、2つのロッドへと分岐したことが確認できる. Fig. 2.13(c)において、過冷度は $\Delta T / T_c = 0.249$ まで減少しており、2つの分岐したロッド (例えば A と B) の間の θ は $30 \sim 45^\circ$ であった. 分岐後のロッド間隔を 30° と 45° の λ_m で割ると、 Λ はそれぞれ 0.75 と 0.85 になった. これは、Fig. 2.12 に示した Λ と $\Delta T / T_c$ の関係と一致しており、より安定な成長条件へと移行するために、ロッドの分岐が生じたことを示している.

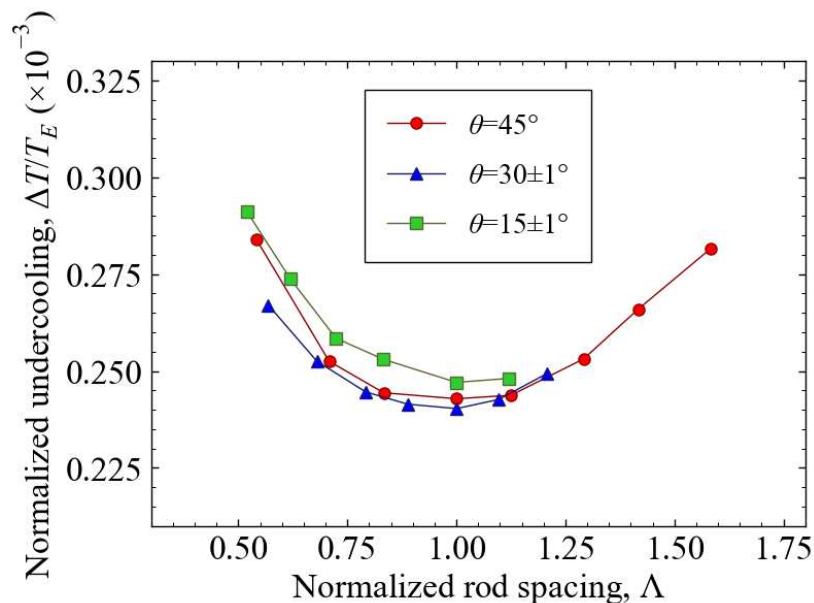


Fig. 2.12 異なるロッド配列における正規化されたロッド間隔 Λ と正規化された過冷度 $\Delta T/T_c$ の関係.

また、 θ の違いによって、様々なロッドの分岐過程が見られた。Fig. 2.14 は $\theta = 29.6^\circ$, 30.0° , 30.5° の場合のロッド分岐挙動を示している。 $\theta = 30.0^\circ$ (Fig. 2.14(a)) では x 方向と y 方向への同時分岐、 $\theta = 29.6^\circ$ (Fig. 2.14(b)) では x 方向のみへの分岐、 $\theta = 30.5^\circ$ (Fig. 2.14(c)) では y 方向への分岐後、 x 方向へ分岐が生じた。また、 $\theta = 30.0^\circ$ での分岐挙動は、 $\theta = 45^\circ$ においても見られた。 $\theta = 29.6^\circ$, 30.0° , 30.5° での分岐前の Λ は、それぞれ1.72, 1.76, および1.69であったが、分岐後にはそれらは約半分減少した。したがって、ロッドの分岐過程に依らず、 Λ は凝固界面の過冷度が最小となる方向へと近づいたと言える。これらの結果により、本モデルが、J-H理論と一致するロッド間隔の選択原理を再現することを確認した。ただし、PFシミュレーション[45, 47, 48]では、Fig. 2.14(a)のような分岐挙動が、 $\theta = 45^\circ$ の場合にのみ報告されていることから、本研究における $\theta = 30 \pm 1^\circ$ での分岐挙動は、CA法特有の結果である可能性もある。このような不一致には、CAシミュレーションにおける格子異方性の発現が関係している可能性があり、例えば、 x 方向および y 方向への成長が、格子異方性によって他の方向よりも僅かに進んだ結果、 x 方向および y 方向への分岐が生じたことなどが考えられる。したがって、今後、格子異方性を緩和したモデルでの再検証が必要である。

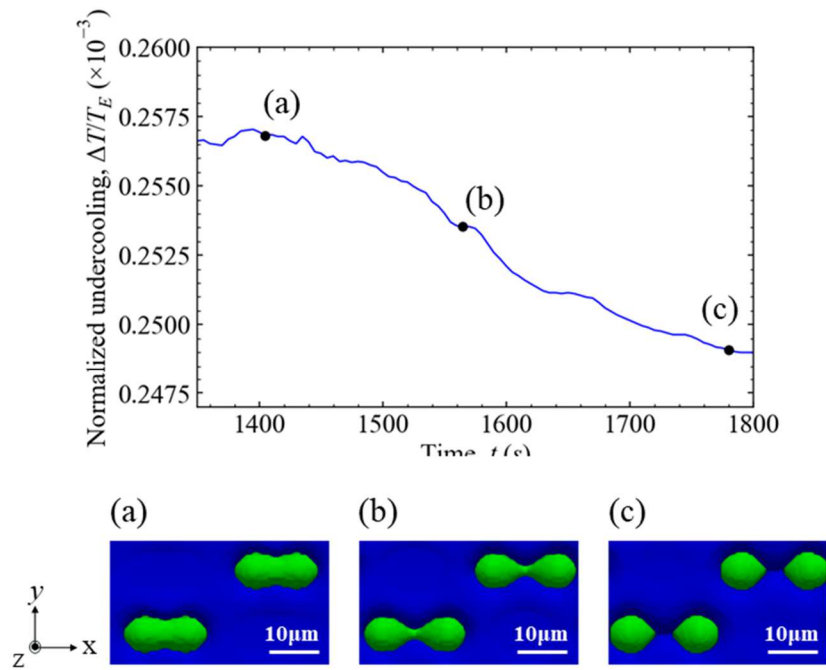


Fig. 2.13 $\theta = 29.8^\circ$, $\Lambda = 1.305$ における正規化した過冷度 $\Delta T/T_e$ の時間変化 (上) と共晶組織の時間変化 (下).

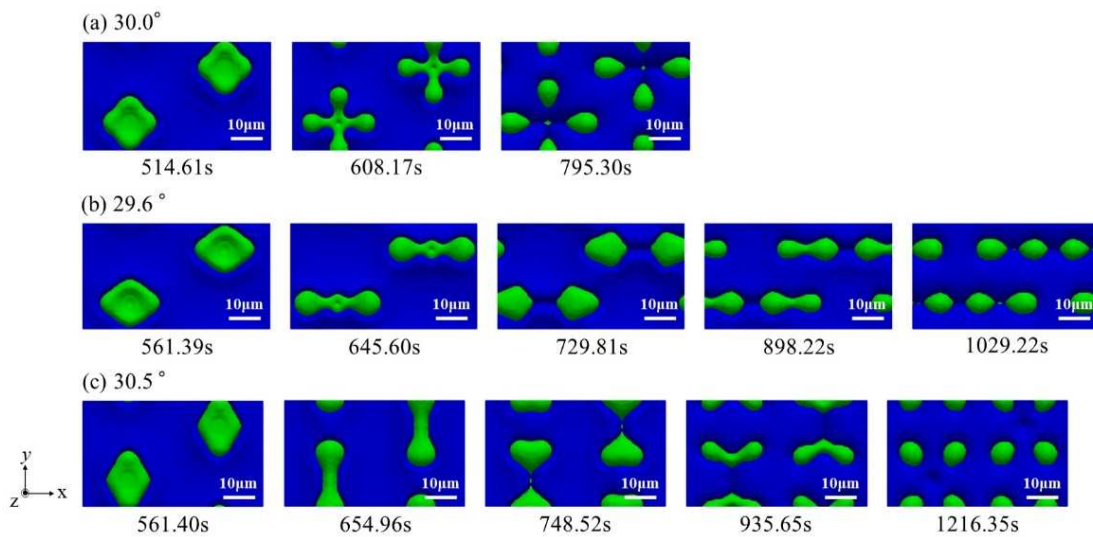


Fig. 2.14 $\theta = 30^\circ$ 付近でのロッドの分岐挙動.

(a) $\theta = 29.6^\circ$, $\Lambda = 1.72$. (b) $\theta = 30.0^\circ$, $\Lambda = 1.76$. (c) $\theta = 30.5^\circ$, $\Lambda = 1.69$.

2.3.4 共晶組織の固相割合

二元合金の共晶組織の形態は、平衡状態図における 2 つの固相の体積分率に依存することがよく知られており、J-H 理論では、 η が $1/\pi$ 以下の場合にロッド共晶が安定して成長すると推定されている[4]. 本モデルにおけるロッド共晶の安定成長条件を検証するため、 η の異なるモデル合金を対象に、一方向凝固のシミュレーションを実行した. $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ の計算領域の底部に α 相と β 相をランダムに配置し、温度勾配と引き抜き速度を、それぞれ $100\ \text{K/mm}$ と $0.20\ \mu\text{m/s}$ として、上部へと成長させた. その他の物性値、計算パラメータ、境界条件および初期条件は、Table 2.1 のものを適用した.

Fig. 2.15 に $\eta = 0.2\text{--}0.5$ におけるシミュレーション結果を示す. 共晶組織は、 η の増加に伴ってロッド状から迷路状へと徐々に変化している. $\eta \leq 0.3$ のとき、ロッド共晶が形成しており、J-H 理論におけるロッド共晶の安定成長条件と良く一致する結果となった.

近年、Ghosh らは PF シミュレーションにおいて、 $\eta = 0.5$ とした場合に規則的なラメラ共晶が形成されたことを報告した[49]. 本研究において、そのようなラメラ共晶は現れなかったが、これはモデル内で固相間の界面エネルギーの異方性や、三重点における界面エネルギーのバランスを考慮していないためであると考えられる. したがって、より高精度な予測のためには、より高度な多相モデルの開発が必要である.

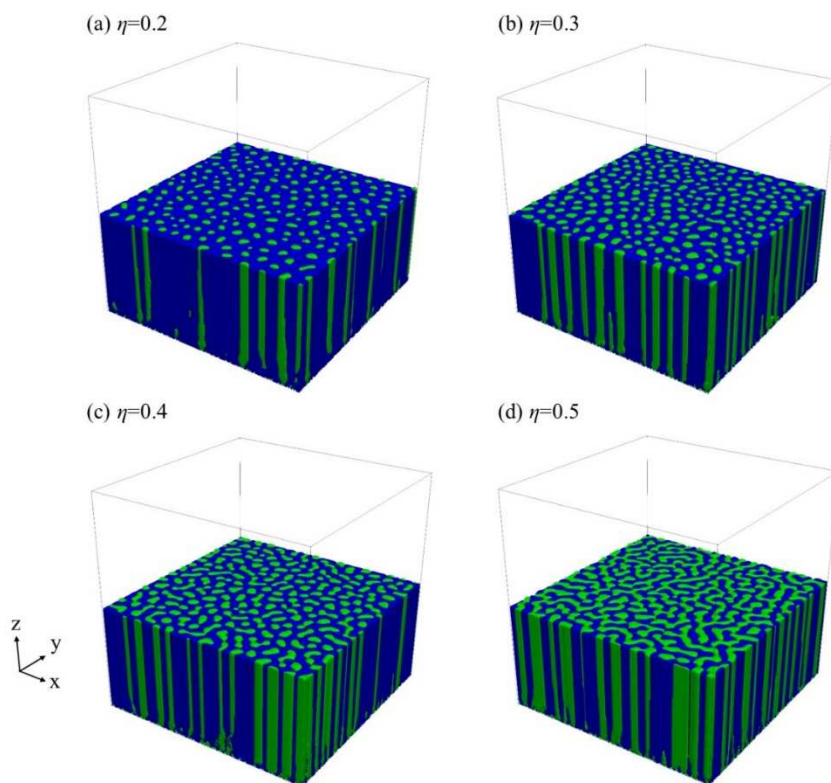


Fig. 2.15 異なる体積割合の共晶組織のシミュレーション結果.

2.4 包晶モデルの検証

2.4.1 包晶変態

包晶変態 (δ - γ 変態および γ -L 変態) に関するモデルの妥当性を評価するため, Fe-C 合金を対象に, 1次元シミュレーションを実行した. Table 2.2 に物性値および計算パラメータを示す. ここで, 拡散係数は $D_i = D_{0,i} \exp(-Q_i/RT)$ を用いて計算した. セルサイズを $0.5 \mu\text{m}$ とし, $100 \mu\text{m}$ の計算領域の左半分と右半分に δ 相と L 相をそれぞれ配置して, それらの中間に 1セル分の γ 相を設置した. δ 相および γ 相, L 相の初期組成は, 各相の平衡濃度 $C^*_{\delta\gamma}$, $C^*_{\gamma\delta}$, $C^*_{L\gamma}$ とし, 等温条件下で δ - γ 変態および γ -L 変態の挙動を調査した.

γ/δ および γ/L 界面の位置変化と, 相変態に要する時間 t の関係は, 次式で近似されることが実験的にわかっている.

$$\Delta S_{ij} = B_{ij} t^{0.5} \quad (2.30)$$

ここで, ΔS_{ij} は ij 界面の位置変化, B_{ij} は温度依存のある ij 界面に関する材料定数である. 本研究では, B_{ij} の値を, Fig. 2.16(a) のようにシミュレーション結果 (○, △) に式(2.30)をフィッティングさせることで決定した. Fig. 2.16 (b) はシミュレーションより得られた B_{ij} の温度依存性を示しており, 比較のため Matsuura らの実験結果[50, 51]もプロットしている. シミュレーション結果は実験と精度良く一致しており, 本モデルが包晶変態の挙動を適切に予測できることを確認した.

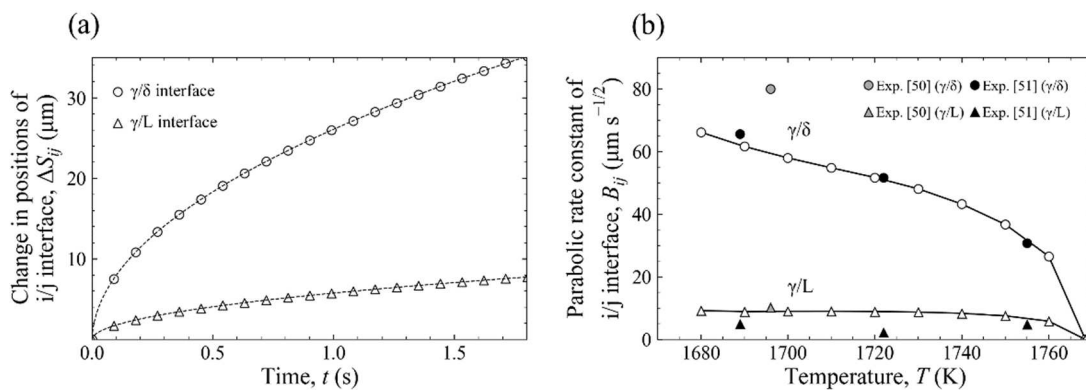


Fig. 2.16 (a)1760K における γ/δ 界面および γ/L 界面位置の時間変化.

(b) 温度と $B_{\gamma\delta}$ および $B_{\gamma L}$ の関係.

Table 2.2 Fe-C 合金の物性値および計算パラメータ

	Value	Unit	Ref.
<u>Alloy properties</u>			
Melting point of pure d-Fe, $T_{m,\delta/L}$	1811	K	[52]
Melting point of pure g-Fe, $T_{m,\gamma/L}$	1801	K	[52]
d/g transformation temperature, $T_{m,\gamma/\delta}$	1667	K	[52]
Peritectic temperature, T_p	1768.4	K	[52]
Peritectic composition, C_p	0.778	mol% ⁻¹	[52]
Liquidus slope of δ phase, $m_{\delta/L}$	-18.28	K mol% ⁻¹	[52]
Liquidus slope of γ phase, $m_{\gamma/L}$	-13.99	K mol% ⁻¹	[52]
Partition coefficient of γ/δ interface, $k_{\delta/L}$	0.179	—	[52]
Partition coefficient of γ/L interface, $k_{\gamma/L}$	0.334	—	[52]
Partition coefficient of γ/δ interface, $k_{\delta/\gamma} (=k_{\gamma/L}/k_{\delta/L})$	1.866	—	[52]
Frequency factor of diffusion in L phase, $D_{0,L}$	5.2×10^{-7}	m ² s ⁻¹	[52]
Activation energy of diffusion in L phase, Q_L	5.0×10^4	J mol ⁻¹	[52]
Frequency factor of diffusion in d phase, $D_{0,d}$	1.27×10^{-6}	m ² s ⁻¹	[52]
Activation energy of diffusion in d phase, Q_d	8.3×10^4	J mol ⁻¹	[52]
Frequency factor of diffusion in g phase, $D_{0,g}$	7.61×10^{-6}	m ² s ⁻¹	[52]
Activation energy of diffusion in g phase, Q_g	13.7×10^4	J mol ⁻¹	[52]
Gibbs-Thomson coefficient of L/ δ interface, $\Gamma_{\delta/L}$	1.9×10^{-7}	K m	[52]
Gibbs-Thomson coefficient of L/ γ interface, $\Gamma_{\gamma/L}$	3.7×10^{-7}	K m	[52]
Gibbs-Thomson coefficient of δ/γ interface, $\Gamma_{\gamma/\delta}$	5.3×10^{-7}	K m	[53]
Anisotropy of the surface energy, $\varepsilon_{\delta/L}, \varepsilon_{\gamma/L}, \varepsilon_{\gamma/\delta}$	0.03	—	—
Grain boundary energy of γ grain, σ	0.79	J m ⁻²	[54]
Pre-exponential factor of γ -grain boundary mobility, M_0	2.53×10^{-7}	m ⁴ J ⁻¹ s ⁻¹	[55]
Activation energy of γ -grain boundary mobility, Q_g	177×10^3	J mol ⁻¹	[54]

2.4.2 粒成長

粒成長モデルの妥当性を評価するため、Fe-0.17mass%C 合金における γ 粒の理想粒成長シミュレーションを実行し、理論モデルおよび PF シミュレーションと比較した。5 μm のセルサイズを使用し、5 mm \times 5 mm \times 5 mm の計算領域に対して、1,800,000 個の初期核を配置した。すべての境界に周期境界条件を適用し、1767 K の等温条件下で理想粒成長させた。

Fig. 2.17 は結晶粒組織の時間変化である。初期配置($t=0$ s)から $t=3.0$ s にかけて、 γ 粒が粗大化しており、結晶粒の数は 1,800,000 個から 8867 個まで減少した。理論モデルおよび PF シミュレーションとの比較の詳細を以下に示す。

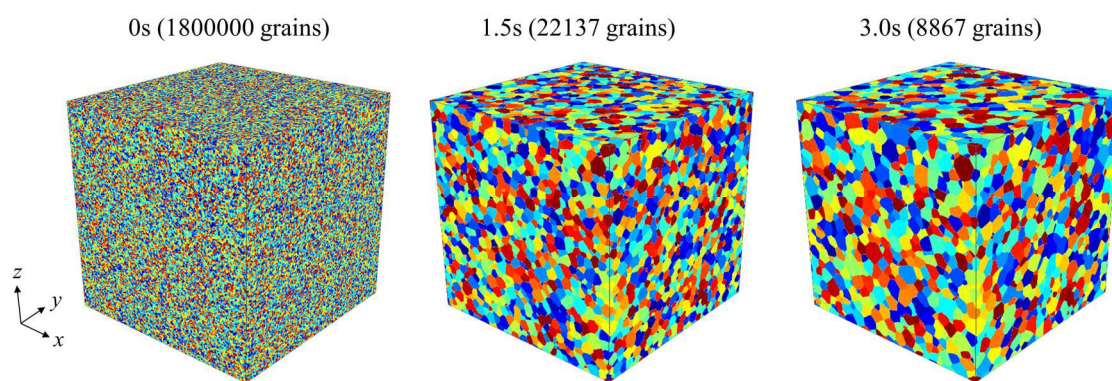


Fig. 2.17 結晶粒組織の時間変化.

2.4.2.1 平均場近似

平均場近似は、結晶粒の成長挙動の記述において広く使用されている手法である。Hillert は結晶粒成長と結晶粒サイズの関係に関して、以下の基礎式を導入した[56].

$$r \frac{dr}{dt} = \alpha M \sigma \left(\rho \frac{r}{\langle r \rangle} - 1 \right) \quad (2.31)$$

ここで、 r は結晶粒半径、 $\langle r \rangle$ は平均結晶粒半径、 α は幾何学的定数、 ρ は 3 次元では $\langle r^2 \rangle / \langle r \rangle^2$ で与えられる平均場パラメータである。Hillert は 3 次元問題において $\alpha = 1$ および $\rho = 8/9$ と推定した[56]. 式(2.31)を変換すると以下の式(2.32)が得られ、式(2.32)より放物線則(式(2.33))が導かれる。

$$\frac{dr^2}{dt} = \frac{2\alpha\rho^2 M \sigma}{\gamma} \quad (2.32)$$

$$\langle r \rangle^2 - \langle r_0 \rangle^2 = KM \sigma (t - t_0) \quad (2.33)$$

ここで、 γ は Lifshitz-Slyozov 安定条件に関する平均場パラメータ[56]、 $\langle r_0 \rangle$ は初期平均結晶粒半径、 K はキネティック係数 ($K = 2\alpha\rho^2/\gamma$) である。

Fig. 2.18 は平均結晶粒半径の平方値 $\langle r \rangle^2$ の時間変化である。 $\langle r \rangle^2$ は時間に比例しており、放物線則（式(2.33)）に従った結果となっている。 最小二乗法によってフィッティングしたキネティック係数は 0.479 であり、Miyoshi らの超大規模 PF シミュレーションで報告されている値 ($K = 0.478$)と良く一致した[57].

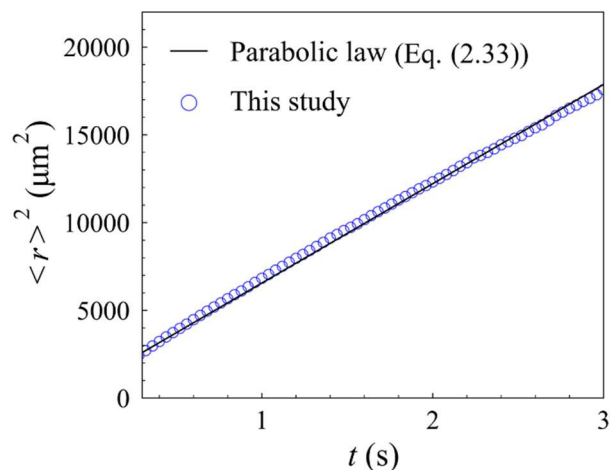


Fig. 2.18 平均結晶粒半径の平方値 $\langle r \rangle^2$ の時間変化.

Fig. 2.19 は平均場パラメータ ρ と γ の時間変化である。ここで、 ρ の算出には $\rho = \langle r \rangle^2 / \langle r^2 \rangle$ を使用し、 γ の算出には Kamachali らによって提案された近似式 $\rho \approx 0.8557 + 0.0107\gamma - 0.5509 \exp(-\gamma)$ を使用した[58]. ρ と γ はシミュレーションの初期において急激に減少した後、緩やかに定常状態へと移行していった。 $t = 2.5$ s以降は、ほとんど定常状態となっており、 ρ と γ の値は $\rho \approx 0.875$ および $\gamma \approx 3.45$ であった。これらの値は、Miyoshi らの超大規模 PF シミュレーションで報告されている値($\rho \approx 0.866$ および $\gamma \approx 3.17$)と良く一致した[59].

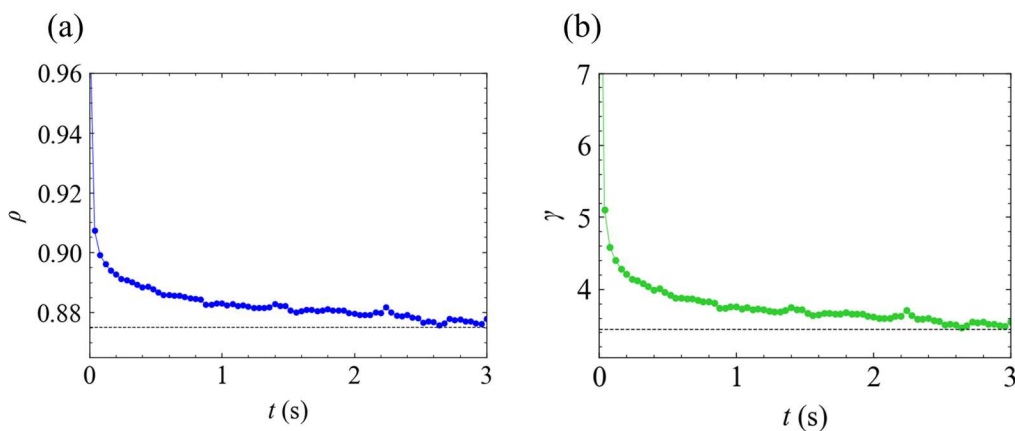


Fig. 2.19 (a) 平均場パラメータ ρ の時間変化. (b) 平均場パラメータ γ の時間変化.

Fig. 2.20 は正規化した結晶粒半径 $r/\langle r \rangle$ と結晶粒界の面数 n のヒストグラムであり、 Fig. 2.20 (a), (b) はそれぞれの時間変化、 Fig. 2.20 (c), (d) は $t=3.0$ s における PF シミュレーション [59] との比較である。 Fig. 2.20(a) に示すように、シミュレーションの初期において、 $r/\langle r \rangle$ の分布(粒度分布)のピーク値は高い値をとり、その直後に急激に減少した。その後のピーク値の減少は緩やかであり、最終的に粒度分布の変動は非常に小さなものとなった。 $t=3.0$ s のピーク値近傍では、 ± 0.05 程度の振動が見られるが、これは結晶粒が減少したことによる統計的なノイズである。大規模な計算領域でシミュレーションを実行したことにより、統計的ノイズは低く抑えられており、2次元 CA シミュレーションによる先行研究[41]に比べて、比較的滑らかな粒度分布が得られた。また、 Fig. 2.20(b) において、結晶粒界の面数 n の頻度分布は、シミュレーション開始直後に定常状態へと移行しており、統計的ノイズの影響は粒度分布に比べて僅かであった。 Fig. 2.20(c), (d) に示すように、定常状態における粒度分布および n の頻度分布は、PF シミュレーションの結果[59]と良く一致した。したがって、本モデルにより PF 法と同等の結晶粒成長挙動を予測できることを確認した。

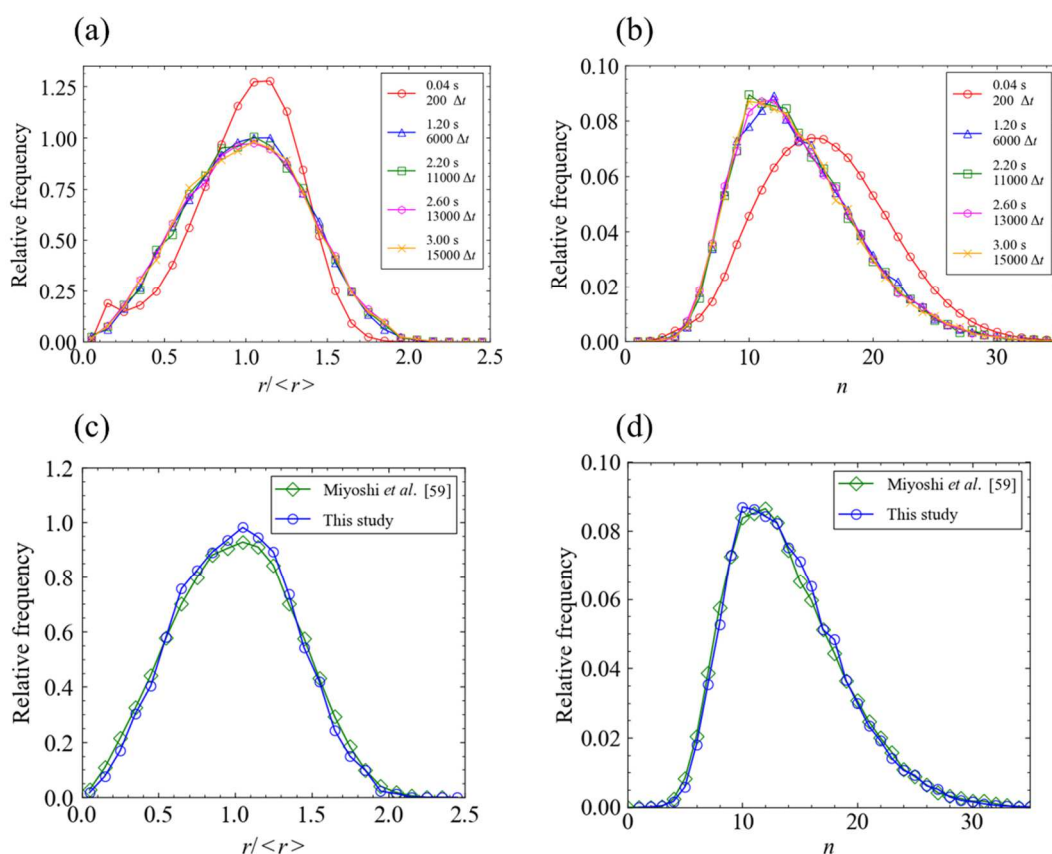


Fig. 2.20 結晶粒形態に関するヒストグラム。(a) および(b)本研究で得られた正規化された粒子半径 $r/\langle r \rangle$ と粒子面の数 n の時間変化。(c) および (d) 定常状態における (a)(b) のデータと PF シミュレーションの結果[59] との比較。

2.4.2.2 幾何学的な特性による分類

結晶粒の幾何学的な特性によって結晶の成長挙動を記述する場合、一般的に結晶粒界面の面数 n が幾何学的な特性として使用される。2次元における理想粒成長では、すべての結晶粒の成長が von Neumann-Mullins の関係[60, 61]を満たすことが良く知られている。一方で、3次元の理想粒成長に関しては、幾何学的な複雑さから、PF シミュレーションの結果と一致するような適切な理論モデルが、長い間提案されていなかった[62–64]。最近、MacPherson と Srolovitz が、von Neumann-Mullins の関係の厳密な多次元への拡張を提示した[65]。その後、Okita と Shibuta が、MacPherson と Srolovitz のモデルを3次元系で簡易化した方程式を導出し[66]、さらに、Miyoshi らによって結晶粒形態の近似方法を修正した以下の式が提案された[59]。

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{\pi}{6} M \sigma G_1(n) \left\{ \sqrt{n} - \frac{12}{\pi} G_2(n) \right\},$$

$$G_1(n) = \left\{ \frac{\sqrt{n(n-1)}}{n-2} \right\}^{1/3}, \quad (2.34)$$

$$G_2(n) = 0.52504 \sqrt{n} \arctan \sqrt{1 - 2 \cos n \left\{ \frac{\pi n}{3(n-1)} \right\}}$$

上記の式は、 $n \rightarrow \infty$ において Okita-Shibuta の式と等しくなる。Miyoshi らは、式(2.31)と式(2.34)より、結晶粒界面の面数 n と正規化した結晶粒半径 $r/\langle r \rangle$ に関する以下の式を導出した。

$$n = 3.944 \alpha^2 \rho^2 \left(\frac{r}{\langle r \rangle} \right)^2 + (13.91 - 7.887 \alpha) \alpha \rho \frac{r}{\langle r \rangle} + 14.76 - 13.91 \alpha + 3.944 \alpha^2 \quad (2.35)$$

式(2.34)と式(2.35)は、超大規模 PF シミュレーションの結果と非常に良く一致することが確認されている[59]。

結晶粒のサイズと幾何学的な特性が結晶粒成長に与える影響を評価するため、個々の結晶粒形態および結晶粒成長を調査し、式(2.34)、式(2.35)および PF シミュレーションと比較した。Fig. 2.21 は $t=3.0$ s における $r/\langle r \rangle$ と n の関係であり、結晶粒半径が大きいほど、結晶粒界面の面数が多いことがわかる。また、図中には、 $r/\langle r \rangle = 1.0$ の中からランダムに抽出した $n=9\sim 16$ の面数をもつ結晶粒の形態を表示しており、結晶粒が多面体構造を有していることが確認できる。本モデルで使用した Kremeyer の曲率モデル[42]は、原理的に、小さな結晶粒に関しては、正確な曲率を計算することができない。しかしながら、本検証においては、曲率計算に関する誤差の影響は確認されなかった。

Fig. 2.22 は $t=3.0$ s における $r/\langle r \rangle$ と正規化した結晶粒の成長速度との関係である。ここで、結晶粒の成長速度は、 $200\Delta t$ 毎の結晶粒の体積変化を用いて計算した。灰色の円形のプロットは、個々の結晶粒に関するデータ点であり、黒色の四角形のプロットは $r/\langle r \rangle$ の平均である。また直線は、Hillert が提示した $\alpha=1$ および $\rho=8/9$ を用いて計算した式(2.31)のプロット

ットである。 $0.2 < r/\langle r \rangle < 2.2$ の範囲で、 $r/\langle r \rangle$ と成長速度の関係は、式(2.31)と良く一致している。一方、 $r/\langle r \rangle < 0.2$ の範囲でシミュレーション結果は、式(2.31)から逸脱しており、結晶粒の収縮速度が過小評価される傾向がある。これは、曲率計算の精度に起因する誤差であると考えられ、2次元のCAシミュレーションにおいても同様の傾向が生じている[41]。 $r/\langle r \rangle < 0.2$ の範囲の結晶粒は、100セルよりも少ないセルによって構成されており、曲率半径がセルのカウント領域（式(2.20)）よりも小さいことから、曲率の計算の誤差が生じたと考えられる。しかしながら、 $0.2 < r/\langle r \rangle < 2.2$ の範囲の結晶粒が、全体の99.1%を占めていたことから、計算結果に対する影響は僅かであったと言える。

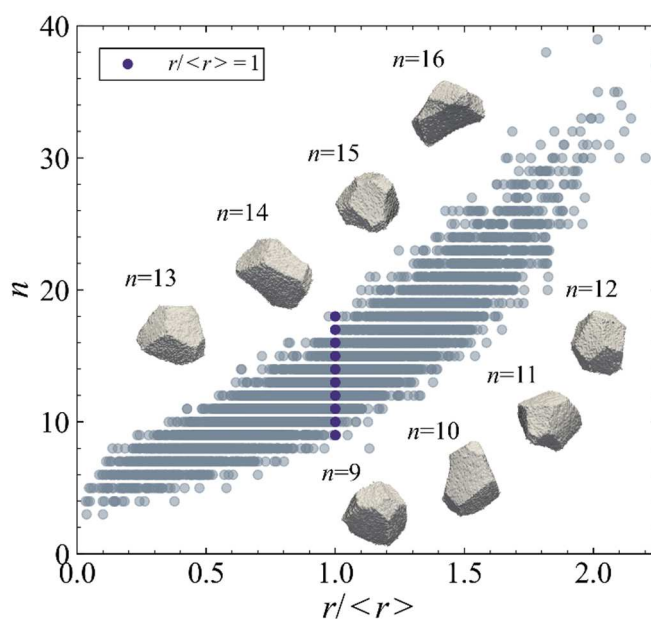


Fig. 2.21 正規化した結晶粒半径 $r/\langle r \rangle$ と結晶粒界の面数 n の関係。

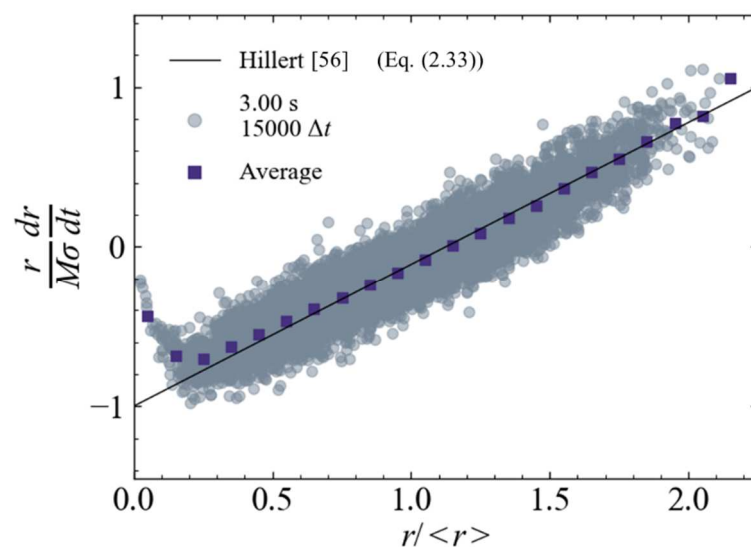


Fig. 2.22 正規化した結晶粒の成長速度と正規化した結晶粒の成長速度の関係。

Fig. 2.23 は正規化した結晶粒の成長速度と n の関係であり, Miyoshi らによる超大規模 PF シミュレーションおよび理論モデル (式(2.34)) と比較した[59]. Fig. 2.23 において, エラーバーは標準偏差である. PF シミュレーションと比較すると, $n > 5$ の場合, PF シミュレーションの結果は本研究の結果のエラーバーの範囲内にあり, 両者は良く一致している. 一方, $n = 5$ の場合, 本シミュレーションにおける結晶粒の収縮速度は, 理論モデルに比べて遅くなっている. これは, $r/\langle r \rangle < 0.2$ における収縮速度の過小評価と関連した誤差である. また, $n > 30$ では結晶粒の数が統計的に不足しているため, データのバラツキが大きくなっている. シミュレーション結果を Miyoshi らの結果と比較すると, $n < 5$ の範囲を除いて良く一致していることがわかる.

Fig. 2.24 は, $r/\langle r \rangle$ と n の関係であり, Miyoshi らによる超大規模 PF シミュレーションおよび解析モデル (式(2.35)) と比較した. Fig. 2.24 において, Miyoshi らの PF シミュレーションおよび解析モデルと本研究の結果が非常に良く一致している. 以上の結果から, 本モデルにより, 個々の結晶粒の成長挙動を適切に予測できることを確認した.

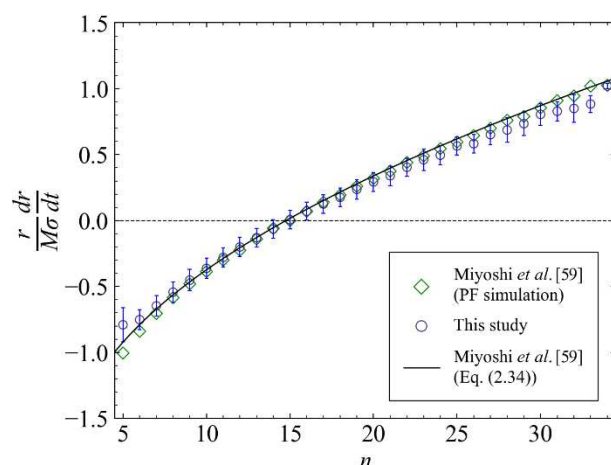


Fig. 2.23 結晶粒界の面数 n と正規化した結晶粒の成長速度の関係.

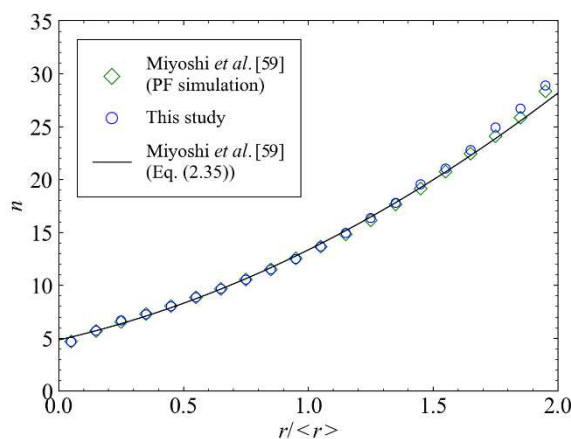


Fig. 2.24 正規化した結晶粒半径 $r/\langle r \rangle$ と結晶粒界の面数 n の関係.

2.4.3 平衡状態図との対応

包晶合金の凝固過程の妥当性を評価するため、亜包晶合金 (Fe-0.7mol%C) および過包晶合金 (Fe-1.0mol%C) を対象に、3次元シミュレーションを行った。セルサイズは $1.0\ \mu\text{m}$ とし、 $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ の計算領域を設定した。境界条件は、すべての境界に対して Neumann 境界条件を適用した。初期条件として、亜包晶合金では液相線温度から $1\ \text{K}$ 過冷した状態で 12 個の δ 相の核をランダムに配置し、過包晶合金では $3\ \text{K}$ 過冷した状態で 12 個の δ 相の核をランダムに設置した。 $R_c = 30\ \text{K/s}$ の速度で全体を冷却し、包晶温度を $1.5\ \text{K}$ 下回ったところで、 δ/L 界面に γ 相の核をランダムに核生成させた。各合金の冷却過程と平衡状態図の関係は Fig.2.25 の通りである。

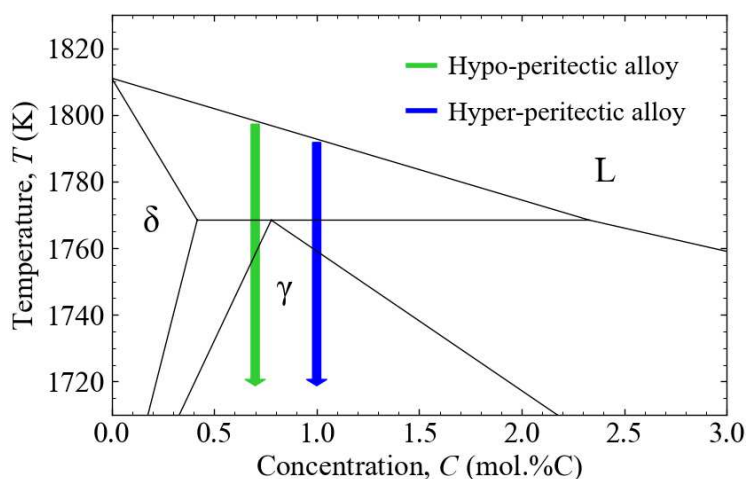


Fig. 2.25 3次元シミュレーションにおける冷却過程係。

Fig. 2.26 に亜包晶合金 (Fe-0.7mol%C) のシミュレーション結果を示す。Fig. 2.26 より、デンドライト成長した δ 相の界面に γ 相が核生成し、それらが包晶反応によって δ 相を包み込むようにして成長した後、包晶変態によって L 相および δ 相が減少して、 γ 相単相へと移行したことが確認できる。Fig. 2.27 は γ 粒組織のシミュレーション結果であり、可視化のため、L 相を透明、 δ 相を半透明の黒色、 γ 相を赤色、 γ 粒界を黒色で示している。Fig. 2.27 より、包晶反応後の γ 粒の粗大化は、L 相および δ 相によって妨げられているが、その後、 δ 相の消失に伴って γ 粒の粗大化が急速に進行したことが確認できる。Fig. 2.28 は、各相の相分率の変化を示しており、L 相が先に消失し、続いて δ 相が消失したことがわかる。

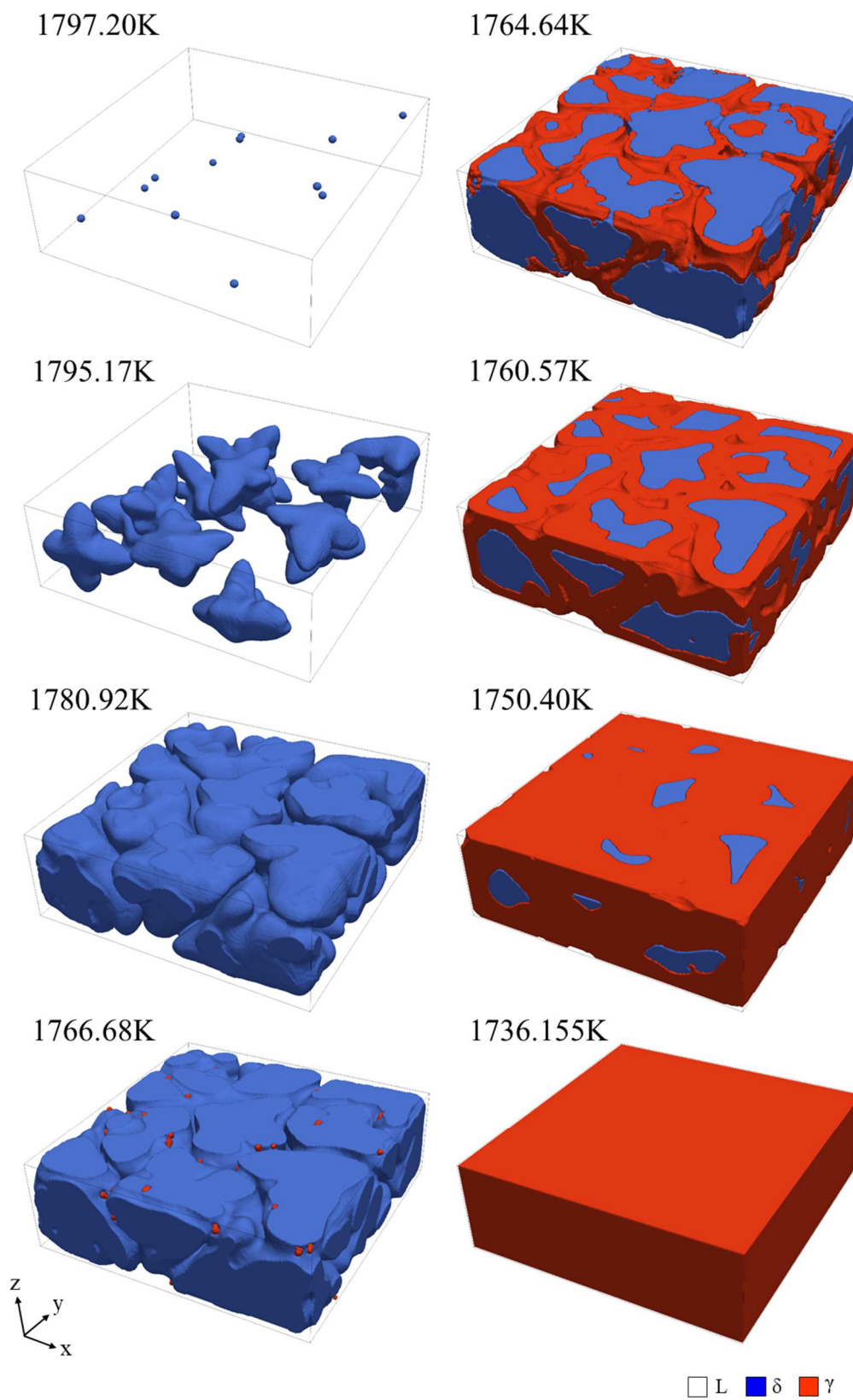


Fig. 4.26 亜包晶合金(Fe-0.7mol%C)の凝固組織の時間変化.

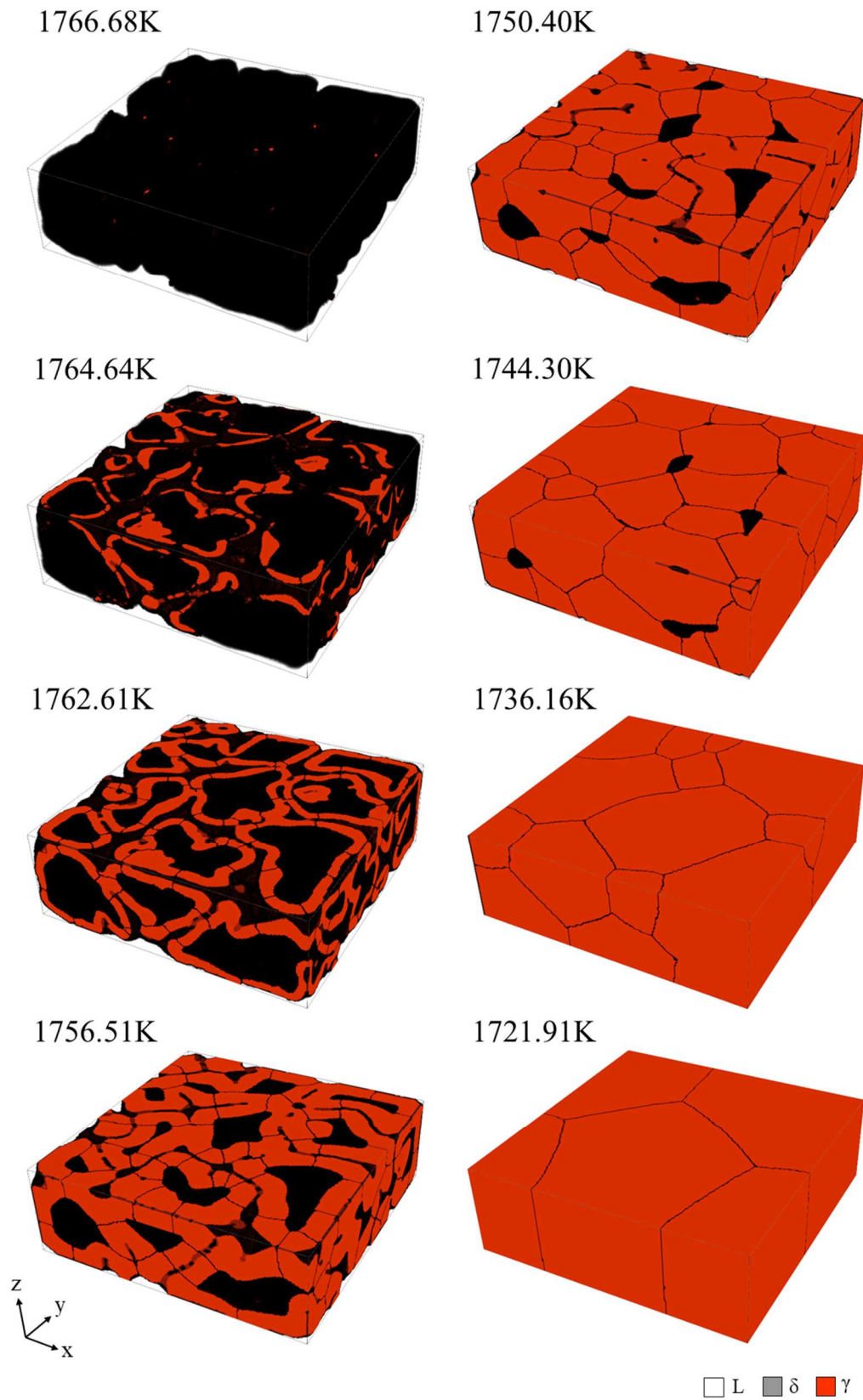


Fig. 2.27 亜包晶合金(Fe-0.7mol%C)の γ 粒組織の時間変化.

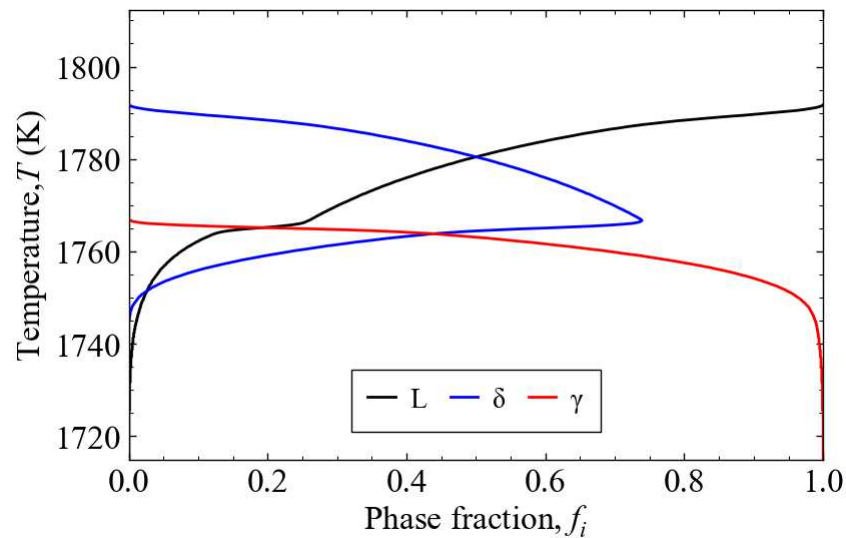


Fig. 2.28 亜包晶合金 (Fe-0.7mol%C) の L 相分率, δ 相分率および γ 相分率の変化.

Fig.2.29 に過包晶合金 (Fe-1.0mol%C) のシミュレーション結果を示す. Fig. 2.29 より, デンドライト成長した δ 相の界面において γ 相が核生成し, それらが包晶反応によって δ 相を包み込むようにして成長した後, 包晶変態により L 相および δ 相が減少して, γ 相単相へと移行したことが確認できる. Fig.2.30 は γ 粒組織のシミュレーション結果を示しており, 亜包晶合金の場合とは異なり, γ 粒の粗大化は L 相の消失後に急激に生じている. Fig.2.31 は, 各相の相分率の変化を示しており, δ 相と L 相が消失する順序が, 亜包晶合金と入れ替わっていることが確認できる. これらの結果は, 各合金が通過する 2 相共存領域の違いを適切に反映している. したがって, 本モデルが合金組成に対応した包晶反応, 包晶変態および, その後の γ 粒成長による凝固組織形成過程を予測可能であることを確認した.

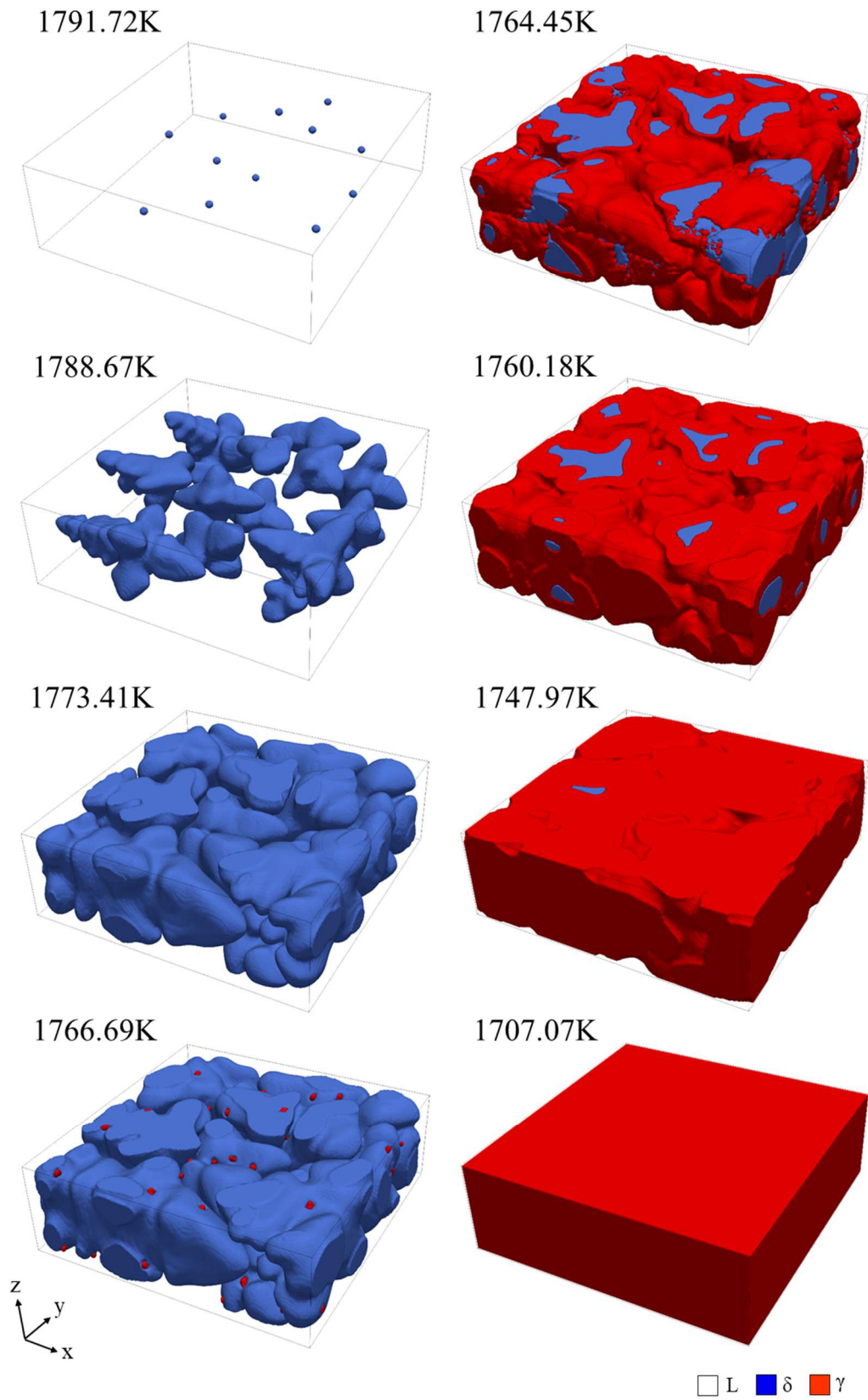


Fig. 2.29 過包晶合金 (Fe-1.0mol%C) の凝固組織の時間変化.

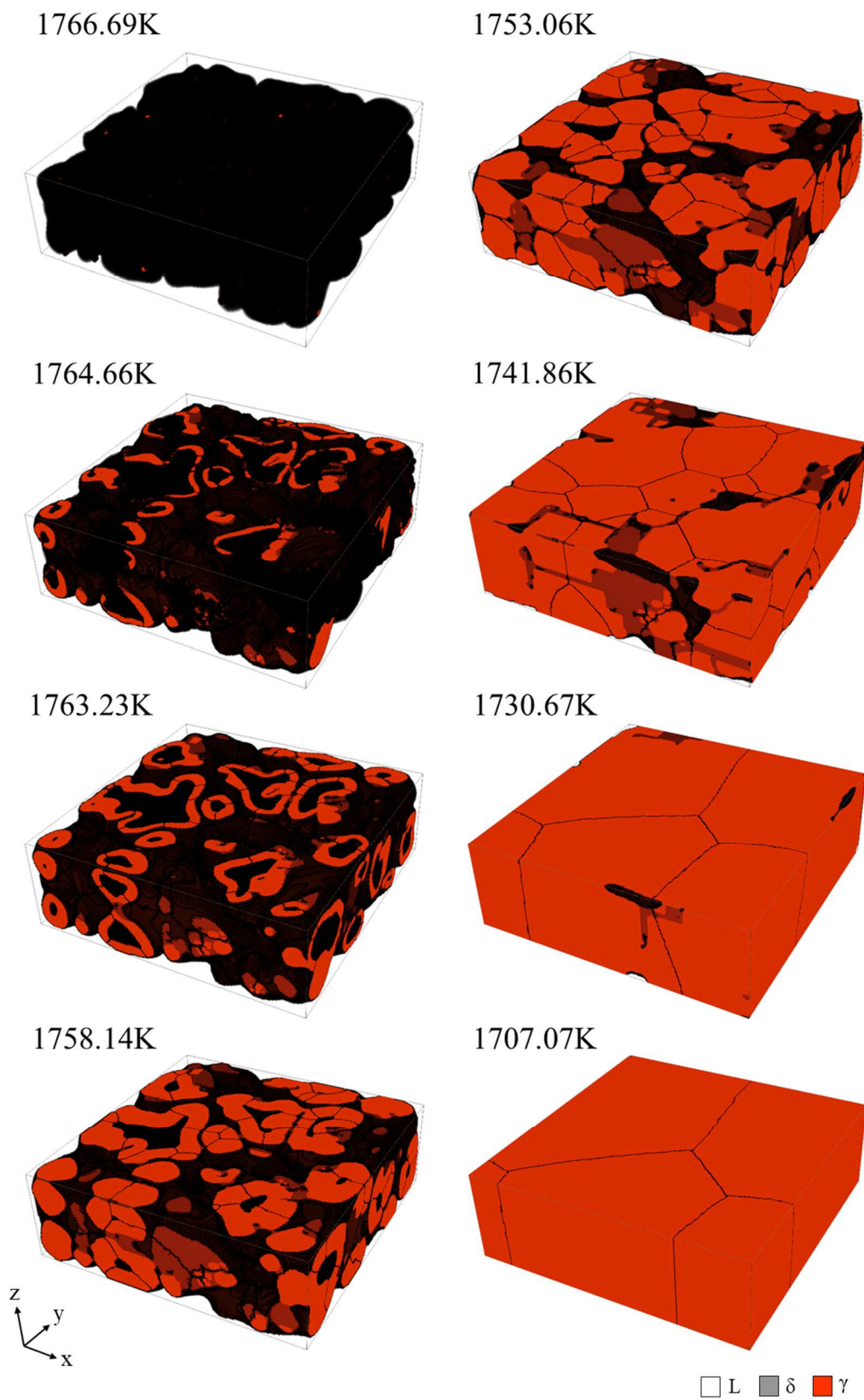


Fig. 2.30 過包晶合金(Fe-1.0mol%C)の γ 粒組織の時間変化..

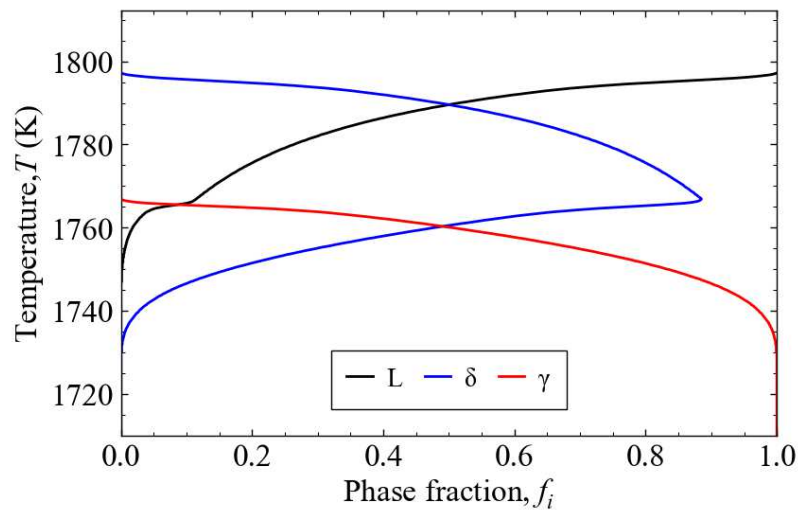


Fig. 2.31 過包晶合金 (Fe-1.0mol%C) の L 相分率, δ 相分率および γ 相分率の変化.

2.4.4 マッシブ的変態のモデル化の試み

Yasuda らは, 放射光イメージングを用いて, 薄い試験片内での包晶合金の凝固に関するその場観察実験を行い, Fe-0.45mass%C 合金では, 包晶温度から数十 K 以上過冷した状態の δ 相内において, γ 相の核が生成し, その後核生成と成長を繰り返すことで瞬間的な δ - γ 変態 (マッシブ的変態) が生じることを明らかにした[35-37]. マッシブ的変態は, Fe-C 系合金以外の包晶反応を状態図に持つオーステナイト系ステンレス鋼や Ti-Al 系合金でも観察されることが報告されている[67, 68]. このようなマッシブ的変態は, 最近発見された新しい相変態挙動であることもあり, 現在, そのモデル化に関する研究例は非常に少ない. ここでは, 確率論的な核生成モデルによってマッシブ的変態を模擬し, マッシブ的変態を含む包晶合金の相変態挙動の解析における本モデルの活用方法について議論する.

確率論的な核生成モデルは, 以下の仮定に従って構築したモデルである.

- (1) 一定の半径をもった γ 核が δ 相内に核生成する.
- (2) δ - γ 変態は γ 相の核生成のみによって生じる.
- (3) δ - γ 変態において溶質の分配生じない.
- (4) δ/γ 界面での γ 相の核生成確率を次式で与える.

$$p_{nc}^* = \Delta t \Delta x^3 N^* \quad (2.36)$$

ここで, N^* は単位面積あたりに存在する核のうち, 半径が臨界核半径を超えているものの数である.

上記のモデルを使用し、マッシュ的変態のシミュレーションを行った。セルサイズを $5\ \mu\text{m}$ とし、 $0.1\ \text{mm} \times 1\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ の計算領域に δ 相を敷き詰め、底部にのみ γ 相を 1 セルだけ配置した。境界条件として、 yz 平面に周期境界条件、 xy 平面および xz 平面にミラー境界条件をそれぞれ適用した。核生成パラメータ N^* を $2 \sim 6 \times 10^{15}$ の間で変化させることで、 δ/γ 界面の移動速度を変更し、 γ 粒の粗大化傾向を調査した。

Fig. 2.32 は、 δ/γ 界面の位置の時間変化である。最小二乗法によって計算した各シミュレーションにおける δ/γ 界面の移動速度 $v_{\delta/\gamma}$ は、 $0.60\ \text{mm/s}$ 、 $1.16\ \text{mm/s}$ 、 $1.75\ \text{mm/s}$ であった。Fig. 2.33 は γ 粒組織の時間変化であり、粗大な γ 粒が、 δ/γ 界面近傍に核生成した微細な γ 粒を淘汰する形で成長したことが確認できる。また、 $v_{\delta/\gamma}$ が大きいほど等軸晶に近く、 $v_{\delta/\gamma}$ が小さいほど柱状晶に近い γ 粒が形成している。この傾向は、Tsuchiya と Ohno らが提案した粗大な柱状 γ 粒の形成機構と類似しており [69–72]、 γ 相单相領域の進展速度に対して、 γ 粒界の移動速度が速くなるほど、 γ 粒の縦方向（一方向凝固の場合は温度勾配方向）の成長が顕著になることが確認できた。本研究で提案した核生成モデルは非常に簡易なものであるが、このような微細な γ 粒の形成機構に加え、凝固過程を考慮した複合的なシミュレーションを行うことで、マッシュ的変態と粗大な柱状 γ 粒の形成との関連性の解析に、本モデルを活用できる可能性がある。

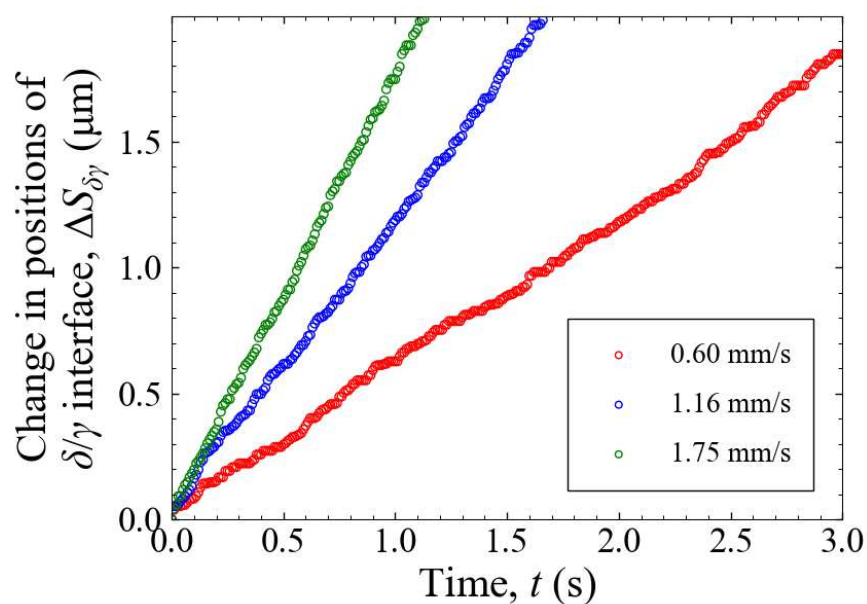


Fig. 2.32 γ/δ 界面位置の時間変化..

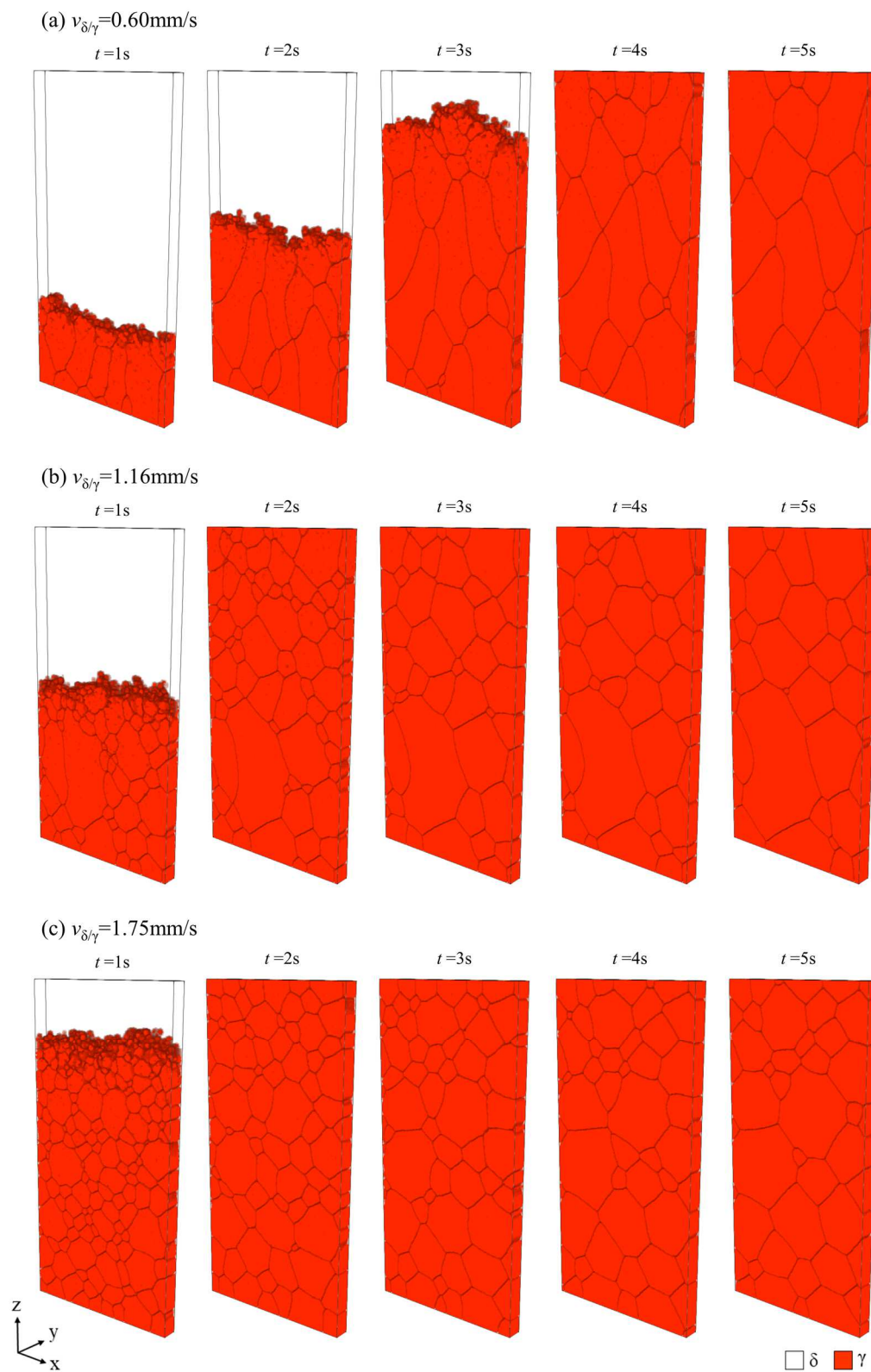


Fig. 2.33 異なる δ/γ 界面の移動速度での γ 粒組織の時間変化.

2.5 結論

2.5.1 共晶モデル

SCN-camphor 合金を対象に、共晶組織の一方向凝固シミュレーションを行い、J-H 理論および実験、PF シミュレーションと比較して、以下の結論を得た。

- (1) ボロノイ図を使用して測定された一方向凝固組織におけるロッド間隔は、Akamatsu らの実験結果および J-H 理論と良く一致した。本シミュレーション結果の方が、ややロッド間隔が大きくなったが、これは溶質の濃化領域における核生成が考慮されていないためであると考えられる。また、すべての引き抜き速度において、六角形のボロノイ領域の比率が最も高くなり、実験および PF シミュレーションと一致することを確認した。
- (2) 種々の初期ロッド間隔と配列角度を設定し、一方向凝固のシミュレーションを実行することで、ロッド間隔の選択原理を調査した。すべてのロッド配列において、正規化されたロッド間隔と過冷度の関係は、J-H 理論と同様の傾向を示した。また、初期条件に応じて、3 種類のロッドの分岐過程が観察された。いずれの場合においても、ロッドの分岐により、凝固界面の過冷度が最安定な過冷度（最小過冷度）へと減少することを確認した。
- (3) 体積割合 η が異なるモデル合金を用いて、ロッド共晶組織が安定して成長する条件を調査した。 η の減少に伴って、共晶組織は迷路状からロッド状へと移行し、 $\eta \leq 0.3$ でロッド共晶組織が安定となった。したがって、ロッド共晶組織の安定成長条件が J-H 理論 ($\eta \leq 1/\pi$) と良く一致することを確認した。

CA 法には固相間の界面エネルギーの異方性や、三重点における 3 相の界面エネルギーの考慮などの課題が存在するが、今後の改善によって、PF 法と同等の定量的予測ができる可能性があることを確認した。

2.5.2 包晶モデル

Fe-C 合金を対象に、1 次元および 3 次元シミュレーションを行い、結果を実験および、PF シミュレーションと比較して、以下の結論を得た。

- (1) 1 次元シミュレーションによって包晶変態 (δ - γ 変態および γ 凝固) に関する妥当性を調査し、等温条件下における δ/γ 界面および γ/L 界面の進展挙動が、実験報告と良く一致することを確認した。
- (2) γ 粒成長に関する妥当性を評価するため、理想粒成長の大規模な 3 次元シミュレーションを実施し、結果が超大規模 PF シミュレーションや理論モデルと良好に一致することを確認した。

- (3) 亜包晶合金および過包晶合金を対象に3次元シミュレーションを行い、本モデルが平衡状態図と一致する凝固過程を再現することを確認した。
- (4) 確率論的な核生成機構によって疑似的にマッシュプの変態をモデル化し、微細な γ 粒の形成と、その粗大化についてのシミュレーションを行った。シミュレーション結果より、 γ 粒界の移動速度が、 γ 相単相領域の進展速度に対して速いほど、柱状に近い γ 粒が形成することを確認した。

以上の結果より、本モデルが合金組成に対応した包晶反応、包晶変態および、その後の γ 粒成長による凝固組織形成過程を予測可能であることを確認した。今後、微細な γ 粒の形成機構に加え、凝固過程を考慮した複合的なシミュレーションを行うことで、より実態に近いマッシュプの変態と粗大な柱状 γ 粒の形成に関する解析ができる可能性がある。

第2章の参考文献

- [1] R. Elliott, Eutectic Solidification Processing: Crystalline and Glassy Alloys, Butterworth-Heinemann, Cornwall, UK, 1983, p. 1.
- [2] W. Kurz, D. J. Fisher, Fundamentals of Solidification, 4th ed., Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 2005, p. 93.
- [3] R. Trivedi, J.T. Mason, J.D. Verhoeven, W. Kurz, Metall. Trans. A 22 (1991) 2523–2533.
- [4] K. A. Jackson, J.D. Hunt, Trans. Metall. Soc. AIME 236 (1966) 1129–1142.
- [5] J. Teng, S. Liu, R. Trivedi, Acta Mater. 56 (2008) 2819–2833.
- [6] S. Akamatsu, S.B. Rousseau, M. Perrut, G. Faivre, V.T. Witusiewicz, L. Sturz, J. Cryst. Growth 299 (2007) 418–428.
- [7] M. Perrut, S.B. Rousseau, G. Faivre, S. Akamatsu, Acta Mater. 61 (2013) 6802–6808.
- [8] S. Akamatsu, H. Nguyen-Thi, Acta Mater. 108 (2016) 325–346.
- [9] M. Plapp, S. B. Rousseau, G. Faivre, S. Akamatsu, C. R. Mecanique 345 (2017) 56–65.
- [10] V.T. Witusiewicz, U. Hecht, J. Fernandez, J. Rodriguez, J.M. Ezquerro, Acta Mater. 203 (2021), 116469.
- [11] S. G. R. Brown, J. Mater. Sci. 33 (1998), 4769–4773.
- [12] M. F. Zhu, C. P. Hong, Phys. Rev. B 66 (2002), 155428
- [13] M. F. Zhu, C. P. Hong, Metall. Mater. Trans. A 35 (2004) 1555–1563.
- [14] T. Himemiya, K. Ohsasa, T. Saga, Mater. Trans. 51 (2010) 110–115.
- [15] S. Xiong, M. Wu, Metall. Mater. Trans. A 43 (2012) 208–218.
- [16] T. Dobravec, B. Mavrič, B. Šarler, J. Comput. Phys. 349 (2017) 351–375.
- [17] L. Wei, Y. Cao, X. Lin, M. Wang, W. Huang, Comput. Mater. Sci. 156 (2019), 157–166.
- [18] S. Pan, M.F. Zhu, Acta Mater. 58 (2010) 340–352.
- [19] L. Wei, X. Lin, M. Wang, W. Huang, Physica B 407 (2012) 2471–2475.

- [20] M. Eshraghi, B. Jelinek, S. D. Felicelli, *JOM* 67 (2015) 1786–1792.
- [21] L. Wei, X. Lin, M. Wang, W. Huang, *Mater. Discover.* 3 (2016) 17–28.
- [22] C. Gu, C. D. Ridgeway, A. A. Luo, *Metall. Mater. Trans. B* 50 (2019) 123–135.
- [23] H. Shibata, Y. Arai, M. Suzuki, T. Emi, *Metall. Mater. Trans. B* 31 (2000) 981–991.
- [24] Y. Arai, T. Emi, H. Fredriksson, H. Shibata, *Metall. Mater. Trans. A* 36.11 (2005) 3065–3074.
- [25] D. Phelan, M. Reid, R. Dippenaar, *Mater. Sci. Eng. A* 477 (2008) 226–232.
- [26] S. Griesser, M. Reid, C. Bernhard, R. Dippenaar, *Acta Mater.* 67 (2014) 335–341.
- [27] S. Griesser, C. Bernhard, R. Dippenaar, *Acta Mater.* 81 (2014) 111–120.
- [28] S. Griesser, C. Bernhard, R. Dippenaar, *ISIJ Int.* 54 (2014) 466–473.
- [29] T. Saeki, S. Ohguchi, T. Yamamoto, Misumi H and Tsuneoka S 1982 *Tetsu-to-Hagané* 68 1773.
- [30] T. Matsumiya, T. Saeki, J. Tanaka, T. Ariyoshi, *Tetsu-to-Hagané* 68 (1982) 1782.
- [31] Y. Maehara, K. Yasumoto, Y. Sugitani, K. Gunji, *Trans ISIJ Int.* 25 (1985) 1534.
- [32] M Yamazaki, J. Satoh, K. Ohsasa, K. Matsuura, *ISIJ Int.* 48 (2008) 362–367.
- [33] Y. Fan, H. Fang, Q. Tang, Q. Zhang, S. Pan, M. F. Zhu, *Eur. Phys. J. E* 43 (2020) 1–9.
- [34] H. Fang, Q. Tang, Q. Zhang, Y. Fan, S. Pan, M. Rettenmayr, M. F. Zhu, *Materials*, 15 (2022) 537.
- [35] H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, A. Sugiyama, N. Nakatsuka, M. Kiire, M. Uesugi, K. Uesugi, K. Umetani, K. Kajiwara, *Mater. Sci. Eng.* 33(2012) 012036.
- [36] H. Yasuda, K. Morishita, N. Nakatsuka, T. Nishimura, M. Yoshiya, A. Sugiyama, K. Uesugi, A. Takeuchi, *Nat. Commun.* 10 (2019): 1–8.
- [37] T. Nishimura, K. Morishita, M. Yoshiya, T. Nagira, H. Yasuda, *Tetsu-to-Hagané* 105 (2019) 290.
- [38] K.G.F. Janssens, *Math. Comput. Simul.* 80 (7) (2010) 1361–1381.
- [39] Y. Vertyagina, M. Mahfouf, X. Xu, *J. Mater. Sci.* 48(2013): 5517–5527.
- [40] J.K. Mason, *Acta Mater.* 94 (2015) 162–171.
- [41] Z. Li, J. Wang, H. Huang, *J. Alloy. Comp.* 791 (2019) 411–422.
- [42] K. Kremeyer, *J. Comput. Phys.* 142 (1) (1998) 243–263.
- [43] V.T. Witusiewicz, U. Hecht, S. Rex, *J. Cryst. Growth* 375 (2013) 84–89.
- [44] M. Muschol, D. Liu, H.Z. Cummins, *Phys. Rev. A* 46 (1992) 1038.
- [45] M. Plapp, S. B. Rousseau, G. Faivre, S. Akamatsu, *C. R. Mecanique* 345 (2017) 56–65.
- [46] S.N. Enugala, M. Kellner, R. Kobold, J. Hötzer, M. Kolbe, B. Nestler, D. Herlach, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 12605–12622.
- [47] A. Parisi, M. Plapp, *Europhys Lett.* 90 (2010) 26010.
- [48] M. Şerefoğlu, R.E. Napolitano, M. Plapp, *Phys. Rev. E* 84 (2011), 011614.
- [49] S. Ghosh, M. Plapp, *Acta Mater.* 140 (2017) 140–148.
- [50] K. Matsuura, Y. Itoh, T. Narita *ISIJ Int.* 33 (1993) 583–587.
- [51] K. Matsuura, H. Maruyama, Y. Itoh, M. Kudoh, K. Ishii *ISIJ Int.* 35 (1995) 183–187.
- [52] M. Ohno, K. Matsuura, *Acta Mater.* 58 (2010) 6134.

- [53] W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 4th ed., Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 2005, p. 294.
- [54] M. Ohno, S. Tsuchiya, K. Matsuura. *Acta Mater.* 59 (2011) 5700.
- [55] C. Bernhard, J. Reiter, H. Presslinger, *Metall. Mater. Trans. B* 39 (2008).
- [56] M. Hillert, On the theory of normal and abnormal grain growth, *Acta Metall.* 13 (3) (1965) 227–238.
- [57] E. Miyoshi, T. Takaki, M. Ohno, Y. Shibuta, S. Sakane, T. Shimokawabe, T. Aoki, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 15165–15180.
- [58] R. Darvishi Kamachali, A. Abbondandolo, K.F. Siburg, I. Steinbach, *Acta Mater.* 90 (2015) 252–258.
- [59] E. Miyoshi, T. Takaki, M. Ohno, Y. Shibuta, S. Sakane, T. Shimokawabe, T. Aoki, *NPJ Comput. Mater.* 3 (1) (2017)
- [60] J. von Neumann, Discussion-shape of metal grains. In: Herring C (ed) *Metal Interfaces*, Am. Soc. Metals Cleveland (1952) 108–110.
- [61] W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.* 27 (8) (1956) 900–904.
- [62] W.W. Mullins, *Acta Metall.* 37 (11) (1989) 2979–2984.
- [63] S. Hilgenfeldt, A.M. Kraynik, S.A. Koehler, H.A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* 86 (12) (2001) 2685–2688.
- [64] S.G. Kim, D.I. Kim, W.T. Kim, Y.B. Park, *Phys. Rev. E* 74 (2006), 061605.
- [65] R.D. MacPherson, D.J. Srolovitz, *Nature* 446 (7139) (2007) 1053–1055.
- [66] S. Okita, Y. Shibuta, *ISIJ Int.* (2016) 2199–2207.
- [67] T. Nishimura, R. Matsubayashi, K. Morishita, M. Yoshiya, T. Nagira, H. Yasuda, *ISIJ Int.* 59 (2019) 459–465.
- [68] T. Nishimura, H. Ishida, H. Yasuda, *ISIJ Int.* (2021) ISIJINR-2020-764.
- [69] S. Tsuchiya, M. Ohno, K. Matsuura, K. Isobe, *Acta Mater.* 59 (2011) 3334–3342.
- [70] T. Shingo, M. Ohno, K. Matsuura, *Acta Mater.* 60 (2012) 2927–2938.
- [71] M. Ohno, M. Maruyama, K. Matsuura, *Acta Mater* 61 (2013) 7334–7341.
- [72] M. Ohno, S. Tsuchiya, K. Matsuura *ISIJ Int.* 55 (2015) 2374–2382.

第3章

Cellular automaton 法に基づく

多元系ミクロ凝固組織モデルの開発

3.1 緒論

鋳造用合金における凝固組織の多くは、初晶デンドライトと、その間隙に形成する共晶との混在組織である。初晶デンドライトはミクロ偏析など機械的性質に大きく影響する鋳造欠陥の生成に直接関連するため、デンドライト成長をより正確に予測するためのシミュレーションの研究が進められてきた[1-3]。

ミクロ凝固組織シミュレーションモデルには、PFモデル[4-6]や、CAモデルなどがあり[7-9]、幅広い合金系への適用を目的として、多元系合金モデルへの拡張が行われている[10-15]。通常の鋳物における凝固条件下では、固液界面における局所平衡が仮定されるため、シミュレーション上では、平衡濃度などの各相の熱力学的な情報が必要となる。特に三元系以上の多元系合金では、固液共存状態の温度のみで各相の平衡濃度を一意に決めることができず、固液界面の温度および溶質濃度を用いた熱力学計算が必要となる。デンドライトのような複雑形状の固液界面の場合、成長と共にその界面積が著しく増加するため、熱力学計算に要する時間は、シミュレーションの計算速度を律速するほど大きくなる。したがって、熱力学計算の高速化は、多元系合金モデルにおいて重要な課題である。

Nomotoらは、PF法の計算時間低減を目的に、5元系合金の2次元PFシミュレーションにおいて、Gibbs自由エネルギー密度と各相・各成分の化学ポテンシャルを機械学習で推定する手法を提案し、従来の熱力学計算を用いるPF法に比べて、計算が5倍ほど高速化されたことを報告した[16]。この結果は、熱力学計算を適切に機械学習で代替することで、多元系合金の凝固組織シミュレーションに要する計算時間を劇的に低減できることを示している。そこで本章では、多元系合金のデンドライト成長シミュレーションの計算高速化を目的に、熱力学計算による平衡濃度計算を、機械学習の一手法である深層学習（Deep Learning, DL）で代替するモデルを開発する。このモデルをCA法と連成し、熱力学計算を行う従来型のモデルと比較することで、デンドライト成長シミュレーションの計算精度および計算速度への影響を調査する。

3.2 モデル理論

3.2.1. 多元系合金モデル

CA 法では、計算領域を「セル」と呼ばれる立方体によって分割し、各セルに対して温度、溶質濃度、固相率、結晶方位の情報を与える。固相率の値を用いて、セルの相状態を固相率が 0 のとき液相、0~1 のとき固液界面、1 のとき固相と定義し、固相率の時間変化によって相状態を固相、液相、固液界面に更新することで、凝固組織形成をシミュレートする。具体的には、固液界面セルの固相率が 1 となったとき、そのセルを固相セルへ変換し、最近接セル（ノイマン近傍）が液相セルであれば、それを固液界面セルへ変換する。これらの変換操作は計算ステップ毎に行われ、固相率の変化は溶質濃度の拡散と固液界面での分配によって計算する。

溶質濃度は次式によって与えられ、右辺第 1 項が溶質拡散、第 2 項が溶質分配の項である。なお、低合金では溶質元素間の相互作用が小さいため、本研究では拡散の非対角項は無視した。

$$\frac{\partial C_{L,i}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{\phi,i} \nabla C_{\phi,j}) + (C_{L,i}^* - C_{S,i}^*) \frac{\partial f_S}{\partial t} \quad (3.37)$$

ここで、 t は時間、 $C_{L,i}$ は溶質 i の液相濃度、 $C_{L,i}^*$ と $C_{S,i}^*$ は液相と固相における溶質 i の平衡濃度、 $D_{\phi,i}$ は ϕ 相セル（固液界面セルは液相セルと見なす）における溶質 i の拡散係数である。固液界面セルにおける溶質濃度拡散の不連続性を回避するために固液界面セルでは固相濃度を $C_{S,i}^* / k_i$ で変換し、固相セルも液相濃度として扱う。ここで、 k_i は溶質 i の平衡分配係数であり $C_{S,i}^* / C_{L,i}^*$ で与えられる。 $C_{L,i}^*$ および $C_{S,i}^*$ は、Gibbs-Thomson 効果を考慮した固液界面の温度 T^* における平衡濃度として、CALPHAD 法や熱力学計算ソフトウェアによって求める。 T^* は次式で与えられる。

$$T^* = T_{\text{int}} + \Gamma \kappa \quad (3.38)$$

ここで、 T_{int} は界面セルの温度、 Γ は Gibbs-Thomson 係数、 κ は界面曲率である。

[100] 方向に優先成長方向を持つデンドライト成長に対応する界面曲率は、界面エネルギーの異方性を考慮した曲率（重み付き平均曲率、weighted mean curvature）として次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \kappa = & (3\varepsilon - 1) \cdot (\partial_x n_x + \partial_y n_y + \partial_z n_z) - 48\varepsilon (n_x^2 \partial_x n_x + n_y^2 \partial_y n_y + n_z^2 \partial_z n_z) \\ & + 12\varepsilon Q (\partial_x n_x + \partial_y n_y + \partial_z n_z) + 12\varepsilon (n_x \partial_x Q + n_y \partial_y Q + n_z \partial_z Q) \end{aligned} \quad (3.39)$$

ここで、 $n_x = \partial_x f_S / |\nabla f_S|$ 、 $n_y = \partial_y f_S / |\nabla f_S|$ 、 $n_z = \partial_z f_S / |\nabla f_S|$ 、 $Q = n_x^4 + n_y^4 + n_z^4$ であり、 ε は界面エネルギーの異方性強度因子である。また、本研究では曲率計算の精度向上のため、法線ベクトルの成分 n_x 、 n_y および n_z に対し、ALE-like スキームを基にした平均化手法を適用した[9,

17]. キネティック過冷度の影響は非常に小さく無視することができるため、界面における局所液相線温度は以下のように近似できる[12].

$$T^* = T_{\text{int}} + \Gamma \kappa_{\text{vmc}} \quad (3.40)$$

固相率は全てのセルに与えられ、固液界面セルにおける固相率変化 Δf_s は次式で与えられる.

$$\Delta f_{s,i} = \frac{C_{L,i}^* - C_{L,i}}{C_{L,i}^* - C_{S,i}^*} \quad (3.41)$$

ここで、 $\Delta f_{s,i}$ は溶質*i*に基づく固相率変化であり、三元系合金では、2つの溶質*i, j*に対して $\Delta f_{s,i} = \Delta f_{s,j}$ が成り立つものとする.

3.2.2 深層学習による熱力学計算の代替

DLは機械学習の一手法であり[18]、ニューラルネットワークを拡張した手法に位置づけられる。ニューラルネットワークは、人間の脳内神経細胞の構造をもとに考案された数理モデルである。入力層 (input layer)、隠れ層 (hidden layer)、出力層 (output layer) という階層構造で、入力層にデータを入力し、隠れ層を介して出力層で最終的な結果が出力される。DLは、Fig. 3.1に示すようにニューラルネットワークを多層に結合して学習能力を向上させた手法であり、近年多くのAIモデルで利用されている。

ニューラルネットワークの各層は、Fig. 3.2に示すようなユニットと呼ばれる入出力値を持つ素子によって構成される。ユニットの出力値は、入力値1および $z_1 \sim z_n$ に対し、バイアス b_0 および重み $w_1 \sim w_n$ をかけて線形に結合し、活性化関数 f を作用させることで得られる。したがって、 i 層における j 番目のユニットの出力値 $z_j^{(i)}$ は、一つ前の層($i-1$ 層)の出力値 $z^{(i-1)}$ を入力値として、次式で与えられる。

$$z_j^{(i)} = f \left(\sum_{k=1}^{n_i} w_k^{(i)} z_k^{(i-1)} + b_j^{(i)} \right) = f \left(\sum_{k=0}^{n_i} w_k^{(i)} z_k^{(i-1)} \right) \quad (3.42)$$

ここで、 d_i は*i*層を構成するノードの数であり、 $b_0^{(i)} = z_0^{(i-1)}$ とした。

出力値と目的の値との間の誤差は、誤差関数 E によって評価される。学習過程では、重みおよびバイアスを誤差関数が最小になるように最適化する。1回のパラメータ更新における重みの変化量 Δw は、誤差関数の勾配を用いて次式で求められる。

$$\Delta w = -\eta \nabla_w E \quad (3.43)$$

ここで、 η は学習率と呼ばれる正の定数であり、重みの変化量を決定するハイパーパラメータである。このように、誤差関数の勾配を利用して最適化を行う方法を、勾配降下法と呼ぶ。勾配降下法において、1回のパラメータ更新にすべての訓練データを用いる方法をバッチ学習と呼び、一部の訓練データをランダムな順番で用いる方法をミニバッチ学習と呼ぶ。また、

ミニバッチ学習の内、1回のパラメータ更新に1つの訓練データを用いる方法を、確率的勾配降下法またはオンライン学習と呼ぶ。

前述したように多元系合金のCA法では、固液界面における平衡濃度の熱力学計算に多大な時間を要する。本研究では三元系合金を対象とし、DLを利用した平衡濃度計算の代替によって、計算負荷の低減を試みる。入力データは、固液界面における温度 T^* および2つの溶質の液相濃度 $C_{L,i}$ であり、出力データは、2つの溶質に対する液相および固相の平衡濃度 $C_{L,i}^*, C_{S,i}^*$ である。したがって、DLによる学習のための訓練データと、精度検証のためのテストデータとして、任意温度の固液2相共存領域における多数の tieline を熱力学データベースから取得する必要がある。まず、訓練データを用いて学習させ、その後、テストデータを用いて学習済みDLの推定精度を検証する。適切な平衡濃度計算の推定が可能であることを確認してCA法と連成する。

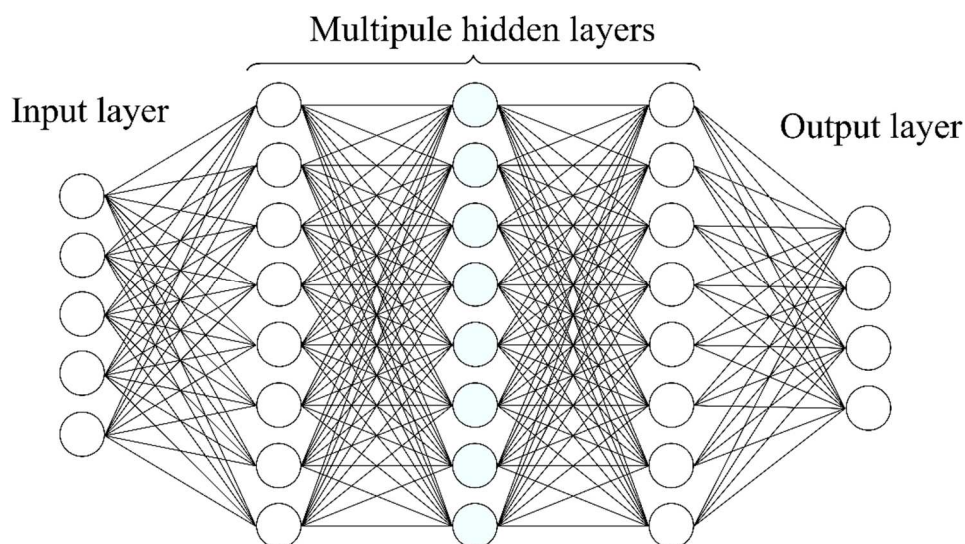


Fig. 3.1 深層学習モデルの模式図.

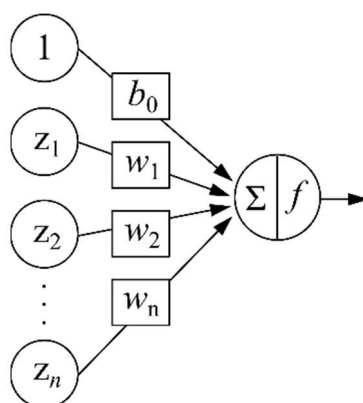


Fig. 3.2 ニューラルネットワークを構成するユニットの模式図.

3.3 計算条件

3.3.1 凝固組織シミュレーションの計算条件

本研究では、CALPHAD 法と連成した CA 法と DL で代替した CA 法による Al-5wt.%Si-4 wt.%Cu 三元合金の単一等軸デンドライト成長の 3 次元シミュレーションを行った。なお、熱力学計算には OpenCalphad (OC)を用い、OC と CA 法との連成には OC-TQ を使用した。ここでは、熱力学計算の方法に対応させて、それぞれを CA-DL モデルおよび、CA-OC モデルと呼ぶ。計算領域は $255\ \mu\text{m} \times 255\ \mu\text{m} \times 255\ \mu\text{m}$ とし、溶質濃度計算の境界条件は、全ての境界面でゼロノイマン条件とした。初期条件として計算領域の中心に核を配置し、計算領域全体を一定過冷度で保持する等温過冷凝固とした。いくつかの過冷度での等温過冷凝固シミュレーションを実施したが、ここではデンドライト 2 次アームの発達が見られた過冷度 7 K (612°C) の結果について示す。また、Table 1 にシミュレーションに用いた物性値及び計算パラメータを示す。

単一等軸デンドライト成長シミュレーションによる計算精度および計算速度の検証後、CA-DL モデルを用いて、複数核による一方向凝固シミュレーションを実施し、計算時間への影響を調査した。計算領域は $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ とし、底部にランダムな結晶方位を持つ 36 個の核を配置した。底面 ($z=0$) の過冷度を 7 K (612°C) とし、+z 方向に 5 K/mm の温度勾配を与え、計算領域全体を 1 K/s の冷却速度で一律に冷却した。合金組成および物性値などの計算条件は、単一等軸デンドライトの計算と同じである。

最後に、CA-DL モデルを用いて複数核による等軸晶の凝固シミュレーションを CPU および GPU 環境において実施し、GPU を用いたことによる計算の高速化について調査した。計算領域は $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ とし、ランダムな結晶方位を持つ 50 個の核を、ランダムな位置に配置して、過冷度 7 K (612°C) で等温過冷凝固させた。合金組成および物性値などの計算条件は、単一等軸デンドライトの計算と同じである。

Table 3.1 Al-SiCu3 元系合金の物性値と計算パラメータ

	Value	Unit	Ref.
<u>Alloy properties</u>			
Solute diffusion coefficient in L phase (Si), $D_{L, Si}$	3.0×10^{-9}	$m^2 s^{-1}$	[19]
Solute diffusion coefficient in L phase (Cu), $D_{L, Cu}$	3.0×10^{-9}	$m^2 s^{-1}$	[19]
Solute diffusion coefficient in S phase (Si), $D_{S, Si}$	1.0×10^{-12}	$m^2 s^{-1}$	[19]
Solute diffusion coefficient in S phase (Cu), $D_{S, Cu}$	3.0×10^{-13}	$m^2 s^{-1}$	[19]
Gibbs-Thomson coefficient, Γ	2.4×10^{-7}	m K	[19]
Anisotropy parameter of S/L interface energy, ε	0.04	—	—
<u>Simulation parameters</u>			
Time step, Δt	4.76×10^{-5}	s	—
Cell size, Δx	1×10^{-6}	m	—

3.3.2 データセットの作成と学習条件

Al-Si-Cu 三元系合金の初晶 α 相のデンドライト成長シミュレーションを実施するために、 α 相と液相の2相領域内の tieline のデータセット（訓練データおよびテストデータ）を作成した。個々のデータは、ある温度における2相領域内の合金組成（本研究では、2つの溶質の液相濃度）と、その合金組成における α 相と液相の平衡濃度（tieline）を一組にしたものである。すなわち、1つの温度、1つの合金組成、2つの相の平衡濃度が1組のデータとなる。ただし、tieline 上には無数の合金組成があるため、1つの tieline について、合金組成と平衡濃度の組み合わせは無数に存在する。例えば、同一の tieline 上の5つの合金組成を考えれば、それらは合金組成が異なり各相の平衡濃度が同じ5組のデータとなる。さらに、2相領域はある温度範囲にわたって存在するため、温度、合金組成、平衡濃度を一組としたデータは無数にある。したがって、無限組のデータから有限組のデータを抽出することがデータセットの作成になる。訓練データは、温度と合金組成を入力することで、DLによって各相の平衡濃度を精度良く出力するためのDLパラメータ（重みおよびバイアス）を決めるために用いるデータセットであり、テストデータは、温度と合金組成を入力することで、訓練データに含まれない温度、合金組成、平衡濃度の関係を補完して精度良く推定できるかを検証するために用いるデータセットである。

これらのデータセット作成条件は以下の通りである。訓練データは548～659 °Cの範囲で等間隔に64分割した等温断面内の α 相と液相の2相領域の tieline とした。各等温断面の tieline を256本抽出し、各 tieline に対して70点の合金組成と平衡濃度の関係を取得した。すなわち、訓練データとして用いる温度、合金組成、平衡濃度の関係は1,145,880通りである。テストデータは577～619 °Cの範囲で等間隔に128分割した等温断面内の2相領域の tieline とした。各等温断面の tieline を512本抽出し、各 tieline に対して128点の組成と平衡

濃度の関係を取得した。テストデータの等温断面は全て訓練データと異なるものとしたため、テストデータの温度、合金組成、平衡濃度の関係は訓練データには含まれていない。データセットの作成には、MatCalc Engineering 社が公開するアルミニウム合金熱力学データベースを用いた。

Fig. 3.3 は、620°Cにおける Al-Si-Cu 合金の平衡状態図における低組成領域の拡大図であり、2つの青点で結ばれた関係が tieline、緑点はデータセット作成に用いた tieline 上の合金組成である。DL では外挿による推定精度が低くなることから、tieline の延長線上の外側の数点も合金組成として考慮した。学習に用いた DL は3つの中間層からなり、第1~3層の中間層のノード数はそれぞれ50, 30, 10とした。活性化関数には、中間層に双曲線正接関数、出力層に線形関数を用い、誤差関数には平均二乗誤差を用いた。学習方法には確率的勾配降下法を使用し、全訓練データを繰り返し学習させる回数(エポック数)を3000とした。学習は数時間程度で終了した。

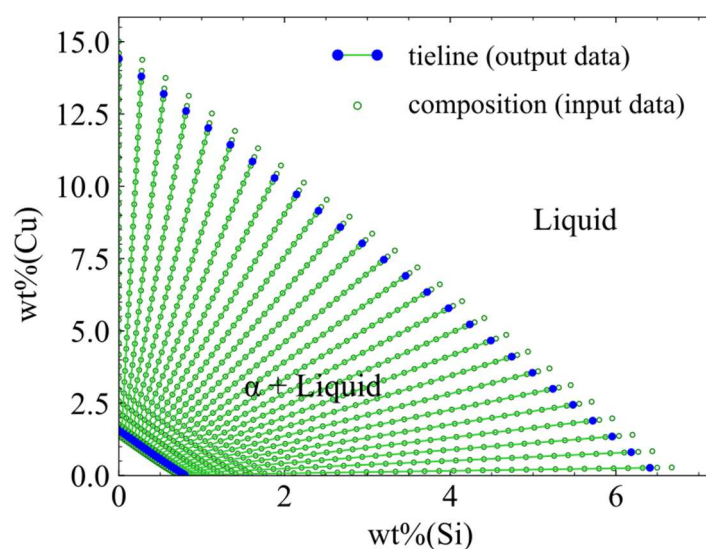


Fig. 3.3 Al-Si-Cu 三元系合金に対する学習用データセット作成に用いた平衡状態図と組成点の関係 (620°Cの例).

3.4 結果と考察

3.4.1 平衡濃度の推定精度

テストデータを用いて学習済み DL による平衡濃度の推定精度を確認した。DL による推定で得られた各相および各成分の平衡濃度 $C_{\phi,i}^{\text{DL}}$ を、各温度のデータセット内における各相の平衡濃度の最大値 $C_{\phi,i}^{\text{max}}$ および最小値 $C_{\phi,i}^{\text{min}}$ を用いて無次元化し、OC を用いた熱力学計算による平衡濃度との無次元残差 $\Delta\bar{C}_{\phi,i}$ で評価した。

$$\Delta\bar{C}_{\phi,i} = \frac{C_{\phi,i}^{\text{DL}} - C_{\phi,i}^{\text{OC}}}{C_{\phi,i}^{\text{max}} - C_{\phi,i}^{\text{min}}} \quad (3.44)$$

ここで、 ϕ は液相または固相、 i は Si または Cu を示す。Fig.3.4 は温度と各相及び各成分の平衡濃度の平均残差の関係を示している。エラーバーは最大残差と最小残差である。すべての平均残差を見ると、 ± 0.002 以下であり、誤差は非常に小さな値に抑えられている。また、最大および最小残差を比べると、Si の固相の最大および最小残差が相対的に大きくなっているが、 ± 0.004 以下であり非常に小さい (Fig. 3.4(a))。Si の液相、Cu の固相および液相においても、最大および最小残差は ± 0.002 以下であり非常に小さい (Fig. 3.4(b)~(d))。これらの結果から、テストデータが非常に高い精度で推定されており、未学習の条件でも従来の熱力学計算とほぼ同等の平衡濃度の出力が可能であることが確認できた。

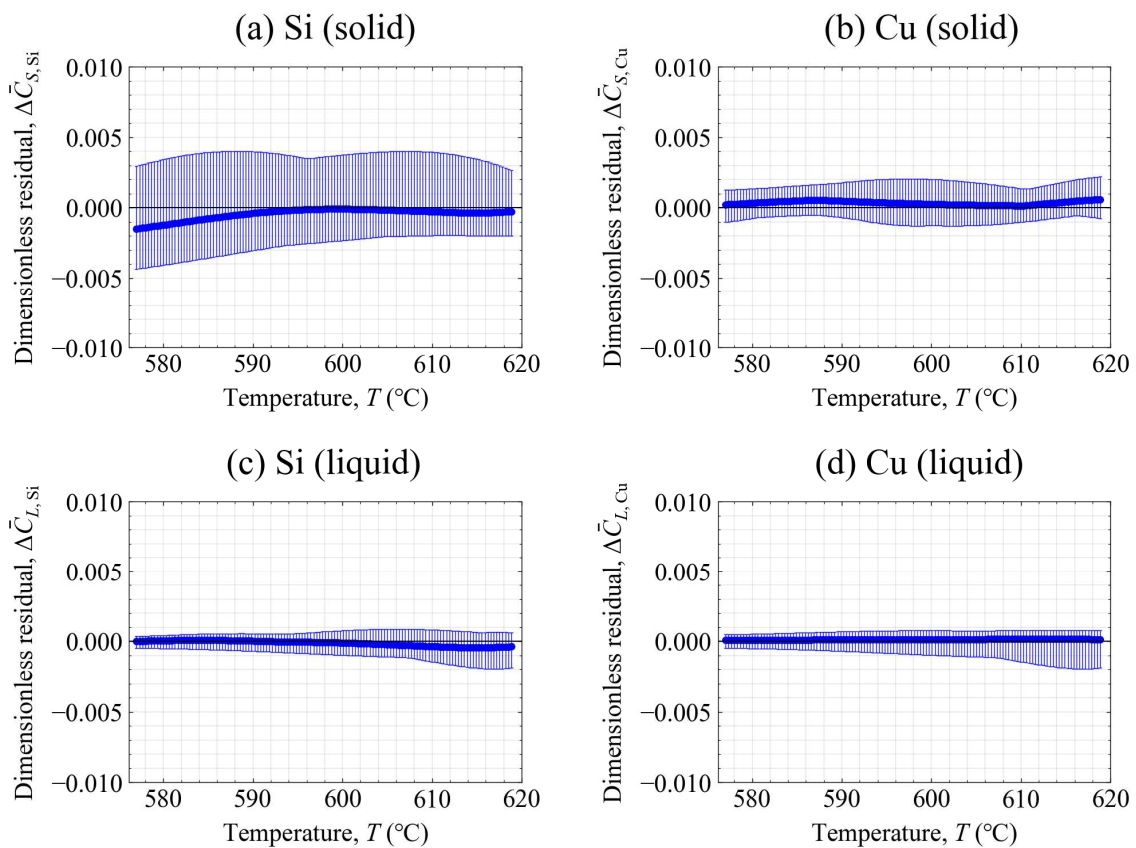
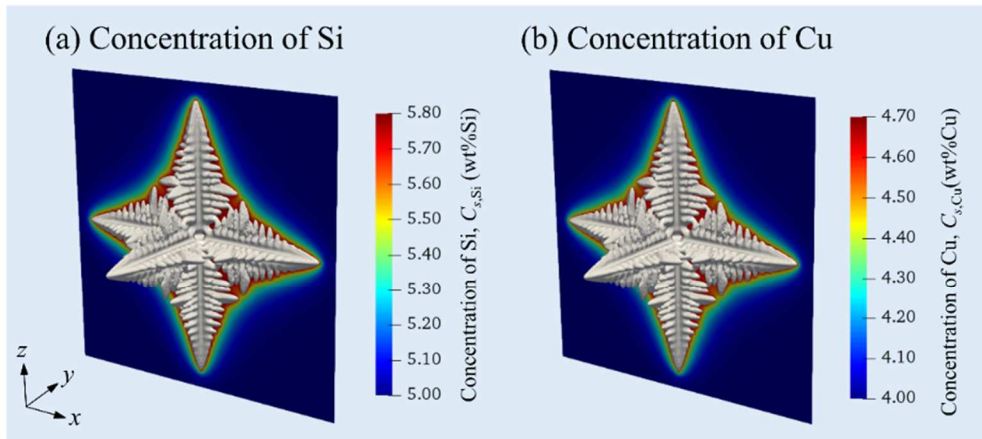


Fig. 3.4 テストデータに対して推定された液相線および固相線の Si および Cu の平衡濃度に対する残差.

3.4.2 凝固組織シミュレーションの計算精度および計算速度

前節で DL により平衡濃度計算の適切な代替が可能であることが確認できたため、CA-DL モデルと CA-OC モデルによる単一等軸 dendrite 成長シミュレーションを実施した。Fig.3.5 は両モデルによる 3 次元シミュレーションの dendrite 形状（経過時間 0.286 s）と $y=127.5 \mu\text{m}$ における溶質濃度場の断面図である。Dendrite 形状及び各成分の溶質濃度分布は、両モデルで良く一致しており、シミュレーション結果に明確な差はないことがわかる。

CA-OC model



CA-DL model

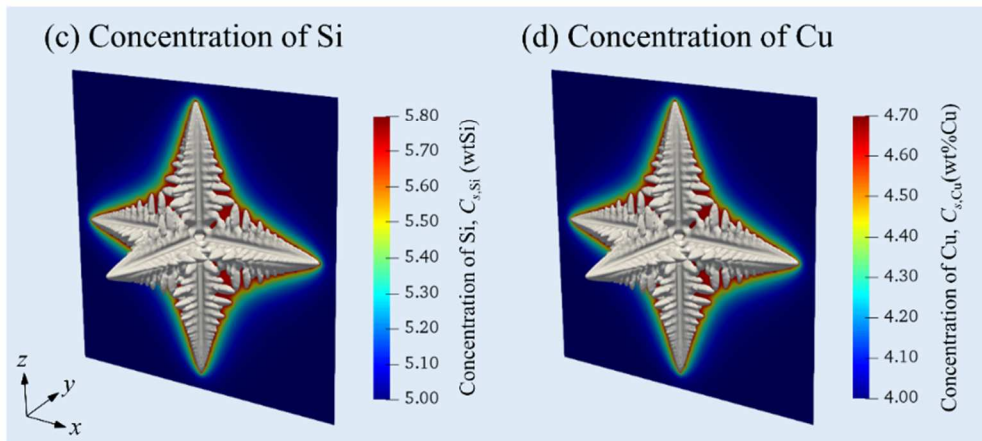


Fig. 3.5 CA-OC model および CA-DL model による単一等軸デンドライト成長シミュレーションにおけるデンドライト形態と Si および Cu の濃度分布。

Fig.3.6 は、Fig.3.5 で示した等軸デンドライト成長における定常成長時のデンドライト先端成長速度と先端液相濃度である。また、Fig.3.7 は $y = 127.5 \mu\text{m}$ の xz 断面におけるデンドライト形状の比較である。先端成長速度および先端液相濃度は両モデルとも精度良く一致しており、デンドライト先端成長において、平衡濃度計算手法の違いはほぼ見られないと言える。一方、2次アームを含むデンドライト形状の比較では、2次アームの成長形態に若干の差が見られる。これは、Fig.3.4 に示したような極めて小さな誤差が異なる摂動条件となり、2次アーム形状の違いとして現れたと考えられる。局所平衡を仮定する CA 法では、固液界面の濃度は、平衡状態図に示す平衡濃度と Gibbs-Thomson 効果（曲率効果）による濃度変化の和で計算される。この固液界面と液相の濃度差により液相側へ溶質が拡散して凝固が進行する（拡散律速成長）。このとき、平衡濃度に異なる値が選択されれば、固液界面の濃度が変化し、成長速度および固液界面形態が変化する。さらに固液界面形態の変化は、曲

率に影響するため、固液界面濃度はさらに変化する。わずかな誤差の発生が繰り返された結果、固液界面形態の大きな変化につながると考えられる。特に、デンドライト側面の成長は、先端に比べて溶質濃化の影響により成長速度が遅くなるため、上述のような誤差の影響が大きくなり、Fig.3.7のような違いが現れたと考えられる。このような差は見られるが、CA-DLモデルによって十分な精度で凝固組織シミュレーションが実施可能であるといえる。

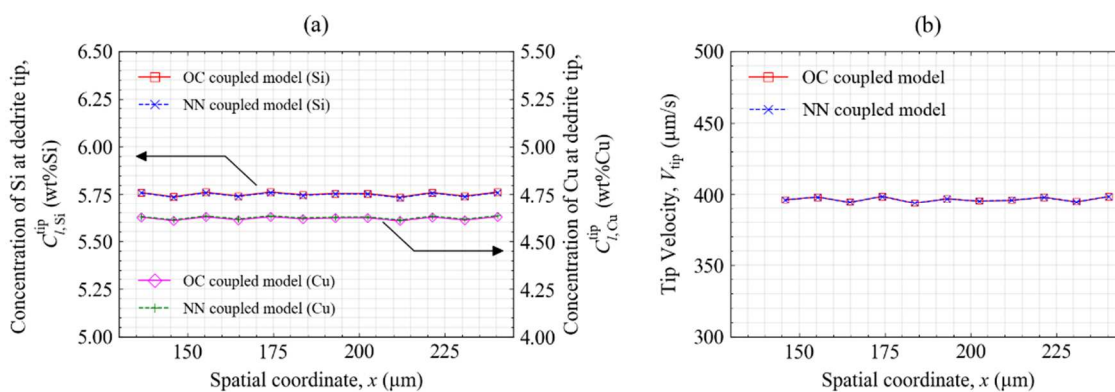


Fig. 3.6 定常成長時のデンドライト先端の成長挙動. (a) Si および Cu の液相濃度. (b) 先端成長速度.

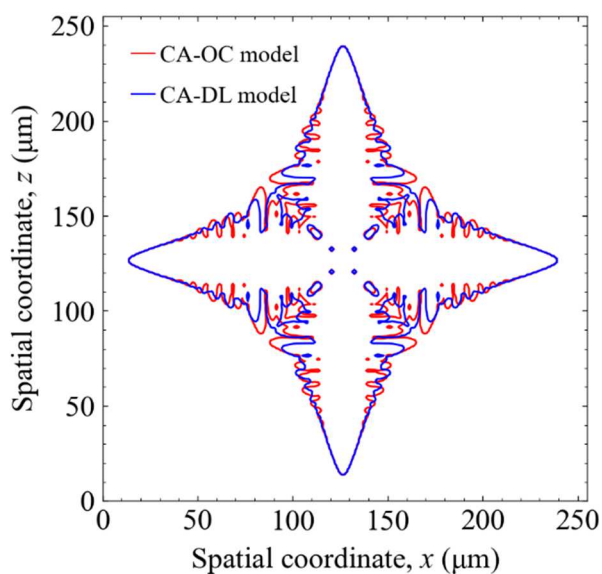


Fig. 3.7 CA-OC model および CA-DL model により得られた等軸デンドライト形態の断面形状 ($y = 127.5\mu\text{m}$).

Fig.3.8 は両モデルにおける界面セルの数 N_{int} と計算ステップあたりの計算時間 τ の関係である。デンドライト成長に伴い N_{int} が増加すると τ も増加するが、CA-OC モデルの τ の増加は著しく、CA-DL モデルではその増加は非常に小さい。Fig. 3.9 は、両モデルの計算時間 τ の比 $\tau_{\text{OC}}/\tau_{\text{DL}}$ と界面セル数を全セル数 N で正規化した N_{int}/N の関係である。Fig. 3.9 より、本計算の範囲内 ($N_{\text{int}}/N < 0.008$) では、CA-DL モデルでの計算速度が最大で約 60 倍になったことがわかる。

Fig. 3.8 において、 N_{int} と τ の関係は次式で近似できる。

$$\tau = aN_{\text{int}} + bN \quad (3.45)$$

ここで、 N は計算領域全体のセル数である。式(3.45)において、右辺第 1 項は平衡濃度計算や固相率計算などの界面セルに関連する計算に要した時間を表しており、右辺第 2 項は溶質保存式などの計算領域全体に関連する計算に要した時間を表している。両モデルは固液界面における平衡濃度計算の手法のみが異なるため、計算時間の違いは右辺第 1 項で表すことができる。式(3.45)を用いて、CA-DL モデルの計算ステップあたりの計算時間 τ_{DL} に対する CA-OC モデルの計算ステップあたりの計算時間 τ_{OC} の比は次のように求められる。

$$\frac{\tau_{\text{OC}}}{\tau_{\text{DL}}} = \frac{\left(\frac{a_{\text{OC}}}{b}\right) \frac{N_{\text{int}}}{N} + 1}{\left(\frac{a_{\text{DL}}}{b}\right) \frac{N_{\text{int}}}{N} + 1} \quad (3.46)$$

Fig. 3.9 における黒実線は、式(3.46)の a_{OC}/b および a_{DL}/b をフィッティングパラメータとして線形最小二乗法により求めた曲線であり、次式で表される。

$$\frac{\tau_{\text{OC}}}{\tau_{\text{DL}}} = \frac{17343 \frac{N_{\text{int}}}{N} + 1}{149 \frac{N_{\text{int}}}{N} + 1} \quad (3.47)$$

式(3.47)によると、界面セルが計算領域の 4.1% ($N_{\text{int}}/N = 0.041$) になったとき、CA-DL モデルの計算速度は、CA-OC モデルの 100.2 倍となり、界面積が少ない凝固初期段階から計算時間は約 1/100 になる。したがって、平衡濃度計算の DL による代替が、計算高速化に非常に有効であることがわかる。

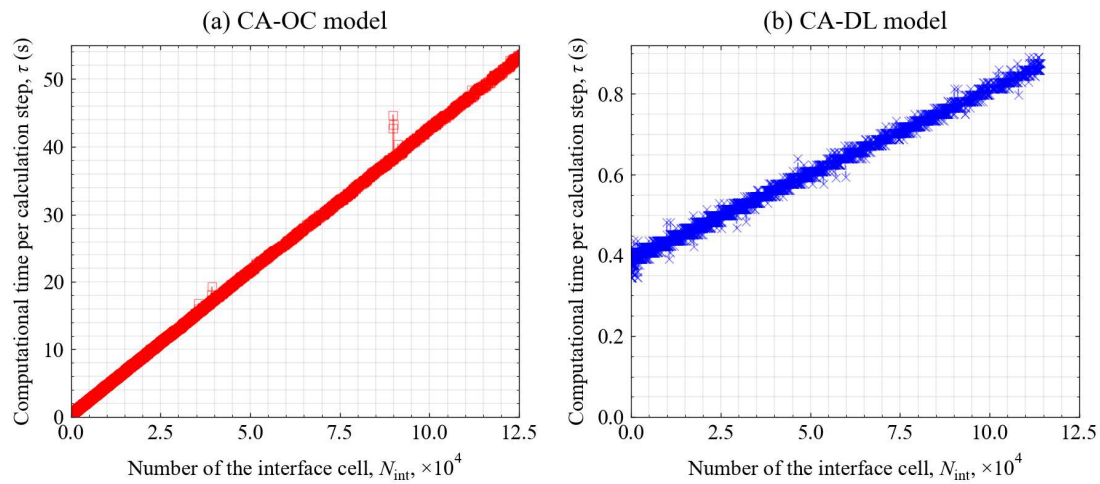


Fig. 3.8 CA-OC model および CA-DL model でのシミュレーションにおける界面セル数と計算ステップあたりの計算時間の関係.

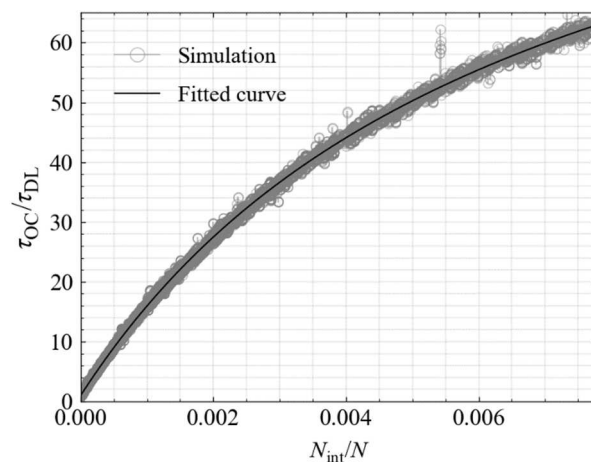


Fig. 3.9 複数核の一方向凝固シミュレーションにおける CA-OC model と CA-DL model の計算時間比.

これまでの検証の結果を踏まえ、研究室レベルの計算機環境としては比較的大規模な一方向凝固シミュレーションを CA-DL モデルで実施した。Fig.3.10 は柱状 dendrait 組織の成長過程である。Fig. 3.10 (a)~(d)はそれぞれ 0.310, 0.667, 1.024, 1.381 s 経過した時点での組織である。各組織に対する N_{int}/N はそれぞれ 0.008, 0.022, 0.036, 0.049 であり、複数 dendrait のシミュレーションでは、成長の初期段階から計算高速化の影響が顕著に表れることが推測できる。本計算に要した時間は、Core-i9 9900K の計算機で 2 日程度であり、式(3.47)によると CA-OC モデルでは、200 日以上計算時間が必要になる可能性がある。したがって、CA-DL モデルは実用合金のような多元系合金の凝固組織予測に極めて有用なモデルであることがわかった。

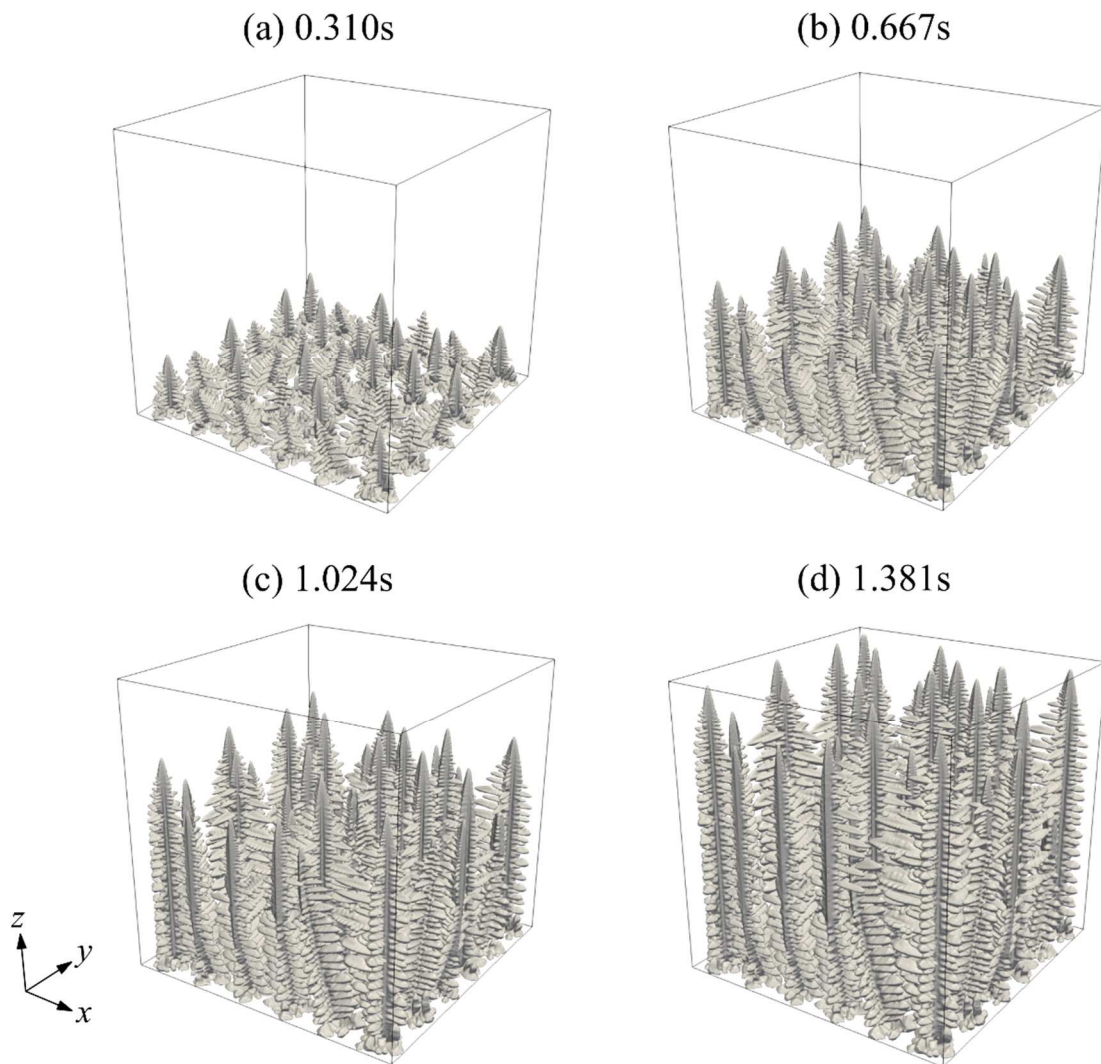


Fig. 3.10 CA-DL model を用いた複数核の一方向凝固シミュレーションによる柱状デンドライト組織の時間変化.

最後に、CA-DL モデルを用いた複数核による等軸晶の凝固シミュレーションを CPU および GPU 環境において実施した。使用した CPU および GPU は、Core-i9 9900K と Tesla V100S であり、倍精度浮動小数点演算の理論性能は GPU の方が約 14 倍高い。Fig. 3.11 は等軸デンドライト組織の成長過程である。Fig. 3.11 (a)~(d)はそれぞれ 0.298, 0.595, 0.893, 1.190 s 経過した時点での組織であり、各組織に対する N_{int}/N はそれぞれ 0.030, 0.061, 0.062, 0.062 である。したがって、シミュレーションの早い段階から計算高速化の影響が表れていると推測できる。本計算は、CPU と GPU で実施し、計算時間は、CPU で約 5 日、GPU で 3 時間であり、GPU の方が約 40 倍高速であった。この値は、倍精度浮動小数点の演算性能の理論値間の倍率よりも大きなものとなっている。GPU での計算がより速くなった理由としては、GPU 用コードにおいてのみ、DL の予測計算（フォワードプロパゲーション, FP）を並列化

したことが考えられる。特に、DL 内部では行列演算が行われるため、並列化の影響が顕著に表れたと推測できる。

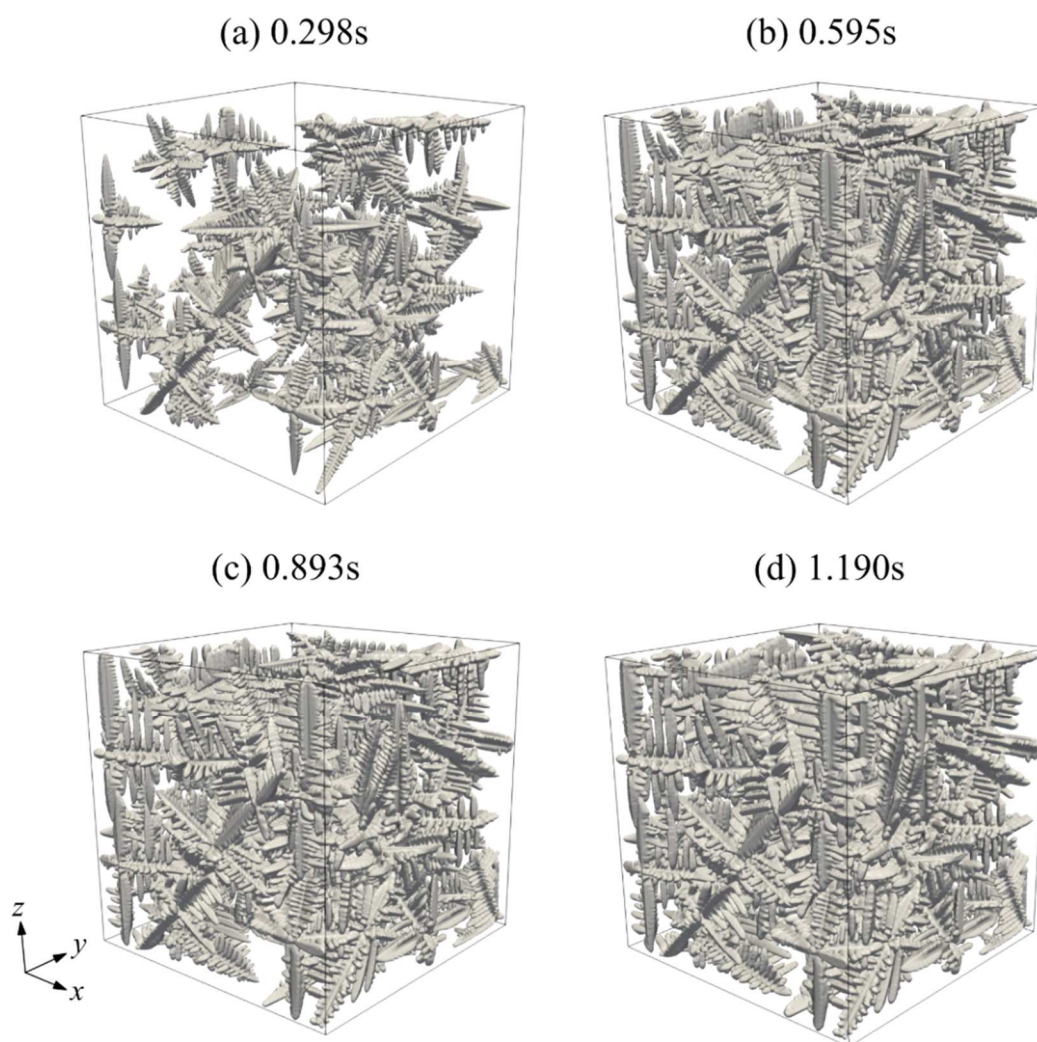


Fig. 3.11 CA-DL model を用いた複数核の等温凝固シミュレーションによる等軸デンドライト組織の時間変化.

Fig.3.12 は CPU および GPU での計算における界面セルの数 N_{int} と計算ステップあたりの計算時間 τ の関係である。Fig.3.12 より、GPU での計算は CPU での計算に比べて τ の増加が大幅に抑えられていることがわかる。Fig.3.13 は $\tau_{\text{CPU}}/\tau_{\text{GPU}}$ と N_{int}/N の関係を示しており、 $\tau_{\text{CPU}}/\tau_{\text{GPU}}$ が約 40 まで上昇していることがわかる。以上の結果より、CA-DL モデルが GPU を用いた並列計算に適していることを確認した。DL によって平衡濃度計算を代替することで、モデルとして多元系合金のマイクロ凝固組織シミュレーションを高速化できるだけでなく、GPU コンピューティングにも適したシミュレーションが可能となり、実用合金のミク

口組織およびマイクロ偏析予測への応用も期待できる。また、平衡濃度計算を DL で代替することは GPU コンピューティングに適した PF 法[20–22]でも有効であり、多様な手法への展開も期待できる。

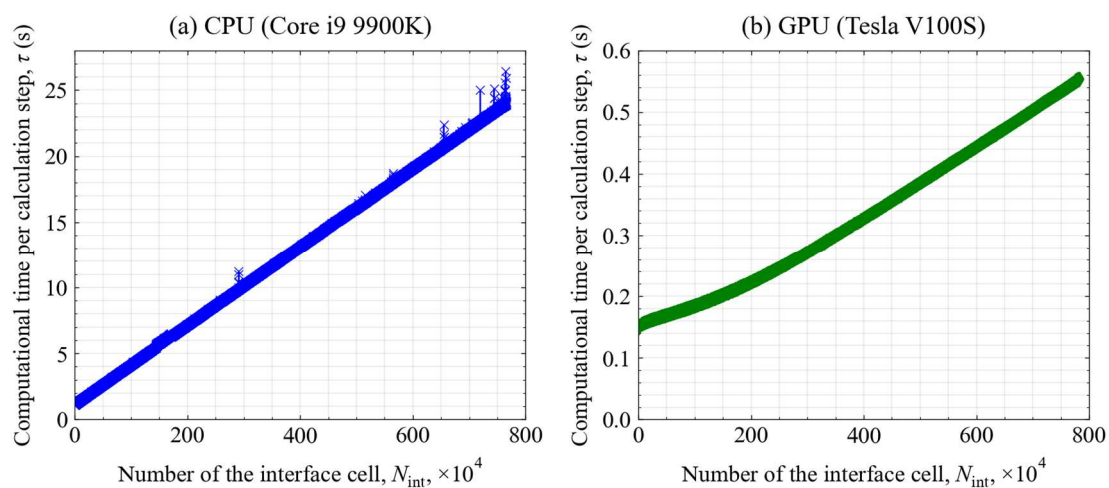


Fig. 3.12 CPU および GPU を用いた複数核の等温凝固シミュレーションにおける界面セル数と計算ステップあたりの計算時間の関係.

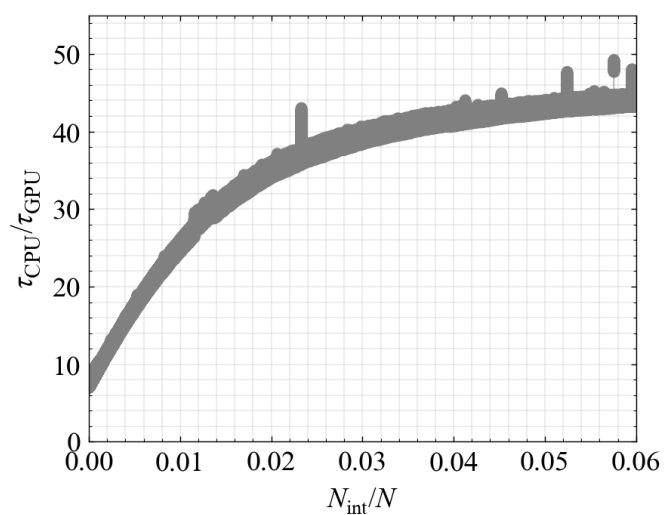


Fig. 3.13 CA-DL model を用いた複数核の等温凝固シミュレーションにおける CPU 計算と GPU 計算の計算時間比.

3.4 結論

本章では、多元系合金における凝固組織シミュレーションの計算高速化を目的に、熱力学計算による平衡濃度計算を DL で代替した CA 法に基づくマイクロ凝固組織モデルを開発した。Al-Si-Cu 3 元系合金を対象として、計算精度および計算速度への影響を調査し、以下の結論を得た。

- (1) 任意温度，組成に対する平衡濃度計算の推定精度を検証し，DL によって平衡濃度を高精度に推定可能であることを確認した。
- (2) デンドライト成長シミュレーションにおいても，熱力学計算を行う従来型のモデルとほぼ同等の結果が得られ，計算ステップあたりの時間が，数十倍から百倍程度高速化可能であることを確認した。
- (3) CPU および GPU 環境でシミュレーションを実行し，本研究で使用した CPU と GPU では，GPU が CPU に比べて 40 倍程度高速に計算可能であることを確認した。

総じて，熱力学計算の DL による代替が，凝固組織シミュレーションの高速化にとって非常に有効であることを確認した。本章で開発した DL による平衡濃度計算の代替手法は，3 元系合金だけではなく，4 元系以上の多元系合金や多相凝固にも適用することが可能であり，GPU を用いた大規模計算への応用も期待できる。

第 3 章の参考文献

- [1] M. Asta, C. Beckermann, A. Karma, W. Kurz, R. Napolitano, M. Plapp, G. Purdy, M. Rappaz, R. Trivedi, *Acta Mater.* 57 (2009) 941–971.
- [2] W.Kurz, M.Rappaz and R.Trivedi: *Int. Mater. Rev.* 66 (2021) 30–76.
- [3] Y. Natsume: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.* 19 (2014) 251
- [4] S. G. Kim, W. T. Kim, T. Suzuki, *Phys. Rev. E* 58 (1998) 3316.
- [5] M. Ohno, K.Matsuura, *Phys. Rev. E* 79 (2009) 031603.
- [6] T. Takaki, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 69 (2019) 562–568.
- [7] S. Pan and M. F. Zhu, *Acta Mater.* 58 (2010) 340–352.
- [8] Y. Natsume, K. Ohsasa: *Mater. Sci. Eng.* 84 (2015) 012050.
- [9] L. Wei, X. Lin, M. Wang, W. Huang, *Mater. Disc.* 3 (2016) 17–28.
- [10] H. Kobayashi, M. Ode, S. G. Kim, W. T. Kim, T. Suzuki, *Scripta Mater.* 48 (2003) 689–694.
- [11] R. Zhang, T. Jing, W. Jie, B. Liu, *Acta Mater.* 54 (2006) 2235–2239.
- [12] X. Zhang, J. Zhao, H. Jiang, M. F. Zhu, *Acta Mater.* 60 (2012) 2249–2257.
- [13] R. Chen, Q. Xu, B. Liu, *Comput. Mater. Sci.* 105 (2015) 90–100.

- [14] Y. Natsume, *ISIJ Int.* 56 (2016) 1378–1385.
- [15] C. Gu, C. D. Ridgeway, A. A. Luo, *Metall. Mater. Trans. B* 50 (2019) 123–135.
- [16] S. Nomoto, M. Segawa, H. Wakameda, *Proc. 29th Annual Int. Sol. Free. Fab. Sympo. Texas (TMS)* (2018) 1875–1886.
- [17] J. U. Brackbill, D. B. Kothe, C. Zemach, *J. Comput. Phys.* 100 (1992) 335–354.
- [18] Y. Le Cun, Y. Bengio, G. Hinton, *Nature* 521 (2015) 436–444.
- [19] W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 4th ed., Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 2005, p.294
- [20] T. Takaki, T. Shimokawabe, M. Ohno, A. Yamanaka, T. Aoki, *J. Cryst. Growth* 382 (2013) 21–25.
- [21] T. Takaki, S. Sakane, M Ohno, Y Shibuta, T. Shimokawabe, T Aoki, *Acta Mater.* 118 (2016) 230–243.
- [22] T. Takaki, S. Sakane, M Ohno, Y Shibuta, T Aoki, Ch.-A. Gandin, *Materialia* 1 (2018) 104–113.

第4章

Level-set 法に基づく

マクロ凝固組織モデルの開発

4.1 緒論

デンドライトは、金属・合金の凝固において最も一般的な成長形態であり、その形態を正確に予測することが、凝固組織を制御する上で非常に重要である。現在までに、PF法やCA法などを用いたモデルが、デンドライト形態を直接シミュレートするために開発されてきた[1-6]。これらのモデルは、デンドライト形態を詳細に表現することが可能であるが、 $1\mu\text{m}$ 程度のグリッドで計算する必要があることから、対象とする空間および時間スケールには制限がある。したがって、 casting製品全体の凝固組織をシミュレーションするには、デンドライト形態を詳細に再現するのではなく Fig. 4.1 のようにデンドライトエンベロープ（以下、単に「エンベロープ」とする）を表現する手法が用いられる。エンベロープは、デンドライトの先端同士をつないだ面であり、CAFEモデル[7-10]やFTモデル[11]、Grain envelopeモデル[12-15]などに使用されている。

1993年にRappazとGandinによって提案されたCAFEモデルは、CA法によるエンベロープ形状の追跡と、有限要素法を使用した温度場計算を連成したモデルである[6-9]。CA法は、2次元では正方形、3次元では立方体のセルで計算領域を分割し、各セルに対して結晶粒を区別するための結晶番号を与える。〈100〉方向の優先成長方向をもつ結晶粒を、2次元では四角形、3次元では八面体のエンベロープによって近似して、その移動を近傍のセルへの結晶粒番号の伝播により表現する。近傍のセルを新たなエンベロープのセルとして捕捉し、結晶粒番号を伝播させる操作をキャプチャと呼び、Decentered growthと呼ばれるキャプチャアルゴリズムによってエンベロープ形状をシミュレートする。現在、CAFEモデルは castingのみならず、アーク溶接[16, 17]、金属積層造形[18]、マクロ偏析予測[19-21]など幅広い用途のシミュレーションに活用されている。一方で、キャプチャアルゴリズムの煩雑さにより流動による結晶粒の輸送や固液共存領域の変形などを考慮したマルチフィジックスモデルへの展開には課題がある。

この課題を解決するため本章では、新たなマクロ凝固組織形成のシミュレーションモデルとして、エンベロープの追跡にLevel-set (LS) 法を用いたLevel-set envelope (LSE) モデ

ルを開発する。したがって、LS 法に基づくエンベロープの取り扱いと、CA 法に基づく結晶粒番号の伝播アルゴリズムを採用することで、マルチフィジックスモデルの基礎となるマクロ凝固組織のシミュレーションが可能となる。

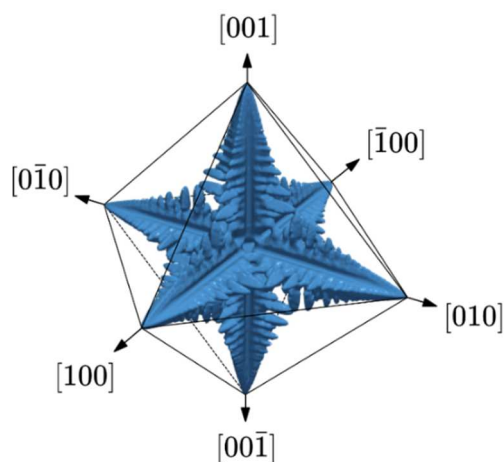


Fig. 4.1 エンベロープによるデンドライト形態の近似表現の模式図

4.2 モデル理論

本節では、簡単のため、2次元モデルを用いてLSEモデルの概要を述べる。なお、本モデルの3次元への拡張は容易であり、シミュレーションは3次元においても実行可能である。

4.2.1. Level-set 法

LS 法は、界面追跡手法の一つであり、界面を LS 関数と呼ばれる関数のゼロ等値面として表現する。Fig. 4.2 に示すように、界面の位置は LS 関数の分布より知ることができ、LS 関数の時間発展を求めることで、界面位置を追跡することが可能である。本研究では、界面をエンベロープとし、LS 関数を次のように定義する。

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \begin{cases} d, & \text{(Liquid)} \\ 0, & \text{(Envelope)} \\ -d, & \text{(Mushy)} \end{cases} \quad (4.48)$$

ここで、 \mathbf{x} は位置、 t は時間、 d はエンベロープからの距離である。Fig. 4.3 に示すように、計算領域内の $\phi > 0$ の部分が液相領域、 $\phi = 0$ の位置がエンベロープ、 $\phi < 0$ の部分が固液共存領域である。また、単位法線ベクトル \mathbf{n} は、LS 関数を用いて次式より求めることができる。

$$\mathbf{n} = \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \quad (4.49)$$

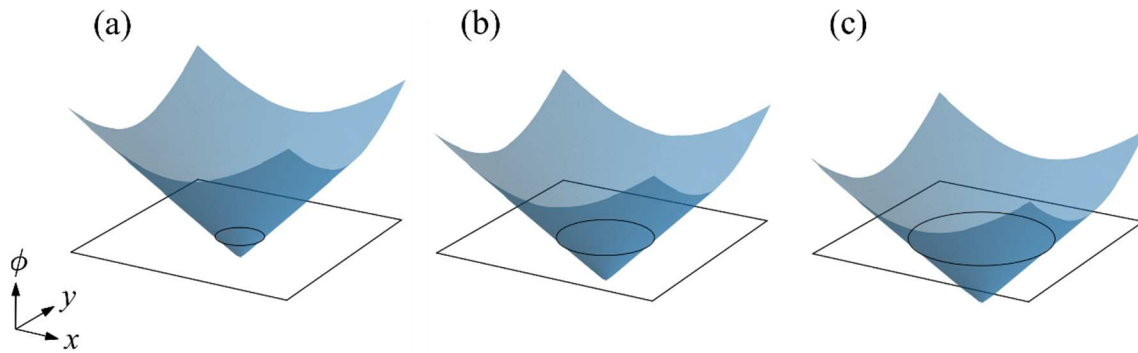


Fig. 4.2 Level-set 関数の分布と界面位置（黒実線）の対応.

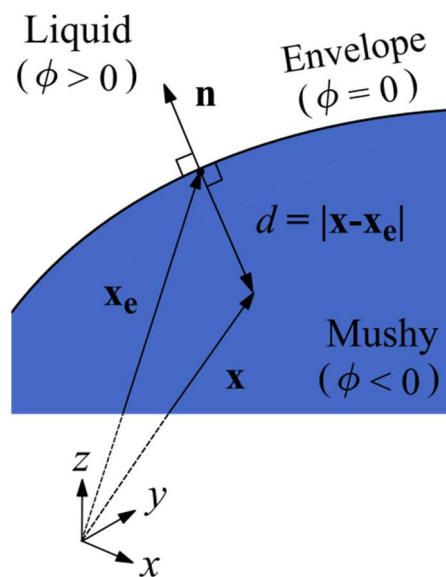


Fig. 4.3 Level-set 関数による領域の定義.

速度場 $\mathbf{v}(v_x, v_y)$ が与えられているとき、エンベロープの位置は、以下に示す LS 方程式に従って変化する.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \phi = 0 \quad (4.50)$$

本研究では、計算領域を正方形（3次元では立方体）のセルで均一に分割し、各セルの中心位置に計算点を設定する。式(4.50)の計算には、有限差分法を適用し、時間積分に3次精度 TVD ルンゲ-クッタ法、移流項の離散化に5次精度 WENO 法を用いる[22].

3次精度 TVD ルンゲ-クッタ法では、まず時間 $t^{n+\Delta t}$ における ϕ^{n+1} を次式より求める.

$$\frac{\phi^{n+1} + \phi^n}{\Delta t} + \mathbf{v}^n \cdot \nabla \phi^n = 0 \quad (4.51)$$

次に時間 $t^{n+2\Delta t}$ における ϕ^{n+2} を次式より求める.

$$\frac{\phi^{n+2} + \phi^{n+1}}{\Delta t} + \mathbf{v}^{n+1} \cdot \nabla \phi^{n+1} = 0 \quad (4.52)$$

式(4.51)と式(4.52)の結果から，時間 $t^{n+1/2}\Delta t$ における $\phi^{n+1/2}$ を次式で近似する．

$$\phi^{n+1/2} = \frac{3}{4}\phi^n + \frac{1}{4}\phi^{n+2} \quad (4.53)$$

続いて時間 $t^{n+3/2}\Delta t$ における $\phi^{n+3/2}$ を次式より求める．

$$\frac{\phi^{n+3/2} + \phi^{n+1/2}}{\Delta t} + \mathbf{v}^{n+1/2} \cdot \nabla \phi^{n+1/2} = 0 \quad (4.54)$$

最後に式(4.51)と式(4.54)の計算結果から，時間 $t^{n+1}\Delta t$ における ϕ^{n+1} を次式より求める．

$$\phi^{n+1} = \frac{1}{3}\phi^n + \frac{2}{3}\phi^{n+3/2} \quad (4.55)$$

5 次精度 WENO 法を用いて，式(4.50)の移流項を離散化する場合，例えば， ϕ の x 方向に関する後退風上差分は，次式で与えられる．

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)^- = \omega_1 \phi_x^1 + \omega_2 \phi_x^2 + \omega_3 \phi_x^3 \quad (4.56)$$

ここで，

$$\phi_x^1 = \frac{1}{3}D^- \phi_{i-2,j} - \frac{7}{6}D^- \phi_{i-1,j} + \frac{11}{6}D^- \phi_{i,j} \quad (4.57)$$

$$\phi_x^2 = -\frac{1}{6}D^- \phi_{i-1,j} + \frac{5}{6}D^- \phi_{i,j} + \frac{1}{3}D^- \phi_{i+1,j} \quad (4.58)$$

$$\phi_x^3 = \frac{1}{3}D^- \phi_{i,j} + \frac{5}{6}D^- \phi_{i+1,j} - \frac{1}{6}D^- \phi_{i+2,j} \quad (4.59)$$

であり， D^- は差分演算子であり，

$$D^- \phi_{i,j} = \frac{\phi_{i,j} - \phi_{i-1,j}}{\Delta x}$$

となる．また $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ は， $0 \leq \omega_k \leq 1 (k=1, 2, 3)$ かつ $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = 1$ を満たす重みである． $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ は次式で定義されるスムーズネスを用いて以下の式で与えられる．

$$S_1 = \frac{13}{12} \left(D^- \phi_{i-2,j} - 2D^- \phi_{i-1,j} + D^- \phi_{i,j} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(D^- \phi_{i-2,j} - 4D^- \phi_{i-1,j} + 3D^- \phi_{i,j} \right)^2,$$

$$S_2 = \frac{13}{12} \left(D^- \phi_{i-1,j} - 2D^- \phi_{i,j} + D^- \phi_{i+1,j} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(D^- \phi_{i-1,j} - D^- \phi_{i+1,j} \right)^2,$$

$$S_3 = \frac{13}{12} \left(D^- \phi_{i,j} - 2D^- \phi_{i+1,j} + D^- \phi_{i+2,j} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(3D^- \phi_{i,j} - 4D^- \phi_{i+1,j} + D^- \phi_{i+2,j} \right)^2$$

$$\omega_1 = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3} \quad (4.60)$$

$$\omega_2 = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3} \quad (4.61)$$

$$\omega_3 = \frac{\alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3} \quad (4.62)$$

ここで,

$$\alpha_1 = \frac{0.1}{(S_1 + \varepsilon)^2},$$

$$\alpha_2 = \frac{0.6}{(S_2 + \varepsilon)^2},$$

$$\alpha_3 = \frac{0.3}{(S_3 + \varepsilon)^2},$$

$$\varepsilon = 10^{-6} \max \left[(D^- \phi_{i-2,j})^2, (D^- \phi_{i-1,j})^2, (D^- \phi_{i,j})^2, (D^- \phi_{i+1,j})^2, (D^- \phi_{i+2,j})^2 \right] + 10^{-99}$$

である。前進風上差分に関しても、後退風上差分と類似した計算で求めることができる。

LS 関数は符号付距離関数であるため、次の性質を満たす必要がある。

$$|\nabla \phi| = 1 \quad (4.63)$$

一般に、LS 方程式 (式(4.50)) の計算を進行させると、移流項の数値計算誤差などによって LS 関数が式(4.63)の性質を保てなくなる。そのため、再初期化と呼ばれる操作が必要となる。再初期化とは、LS 関数を符号付距離関数の性質を満たすように再構築することである。Sussman らは、LS 関数の再初期化を次式によって行う方法を導入した[23]。

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \text{sign}(\phi_0)(|\nabla \phi| - 1) = 0 \quad (4.64)$$

ここで、 ϕ_0 は再初期化開始時の LS 関数、 τ は再初期化の時間、 sign は ϕ_0 の符号を返す関数である。 sign には次式がよく用いられる[22]。

$$\text{sign}(\phi_0) = \frac{\phi_0}{\sqrt{\phi_0^2 + \varepsilon_0^2}} \quad (4.65)$$

ここで、 ε_0 は LS 関数が 0 に近いときのために設定されるパラメータであり、通常は格子サイズが適用される。式(4.64)の時間発展を計算することで徐々に ϕ の値が修正され、時間微分が 0 に近づいて (式(4.16)が満たされて)、再初期化が完了する。この方法は簡便な再初期化手法であるが、式(4.17)の時間進行によって計算時間が増加することや、パラメータの決定が試行錯誤的であることなどが課題である。

式(4.63)を境界値問題として直接解く最初期化手法もあり、特に、Fast marching method (FMM) [24, 25] と Fast sweeping method (FSM) [26–28] が代表的である。FMM は、風上差分法のステンシルを用いて、界面からの距離に関する情報を風上方向から風下方向へと伝播させることで、式(4.63)の解を求める方法である。ここで、FMM における風上方向 (風下方向) とは、界面からの距離が減少する (増加する) 方向を意味している。FMM では、まず、界面からの距離が既知である点のリストと、それらの近傍の点のリスト (更新候補のリ

スト)を作成する。その後、各更新ステップにおいて以下の手順を繰り返す。

- (1) 更新候補のリストの中から距離が最小の点を選び、値を確定する。
- (2) 値を確定した点を既知の点のリストに加え、更新候補のリストから削除する。
- (3) 値を確定した点の近傍が、既知の点でも更新候補の点でもない場合、それらを更新候補のリストに加える。
- (4) 値を確定した点の近傍が、更新候補の点である場合、その値を更新する。

上記の手順を繰り返すことで、界面からの距離が近い格子点から値が確定していき、式(4.63)の解が求まる。

FSMはFMMをより発展させた方法である。「風下方向から風上方向へと情報を伝播させる」という考え方はFMMと共通しているが、1点ごとに値を確定するのではなく、反復計算によって値の更新を繰り返し、式(4.63)の解を求める。FSMはFMMに比べて計算の並列化が容易であるため[28-30]、本研究では再初期化手法にFSMを使用する。その詳細を以下で説明する。

Fig. 4.4は、FSMにおける ϕ の更新方向の模式図である。FSMでは、まず、最近接セルとの間にエンベロープが存在するセルを厳密な値または内挿値を用いて初期化し、値を固定する。次に、残りのセルの内、 $\phi > 0$ のセルに正の大きな値、 $\phi < 0$ のセルに負の小さな値を与える。その後、値を固定したセル以外の ϕ を、Fig. 4.4の矢印で示した方向に沿って更新する。Zhaoは、式(4.16)を1次精度Godunov風上差分法によって離散化し、 $\phi > 0$ である ϕ に関して次のような2次方程式を導出した[26]。

$$\left[(\phi_{i,j}^{\text{new}} - A)^+ \right]^2 + \left[(\phi_{i,j}^{\text{new}} - B)^+ \right]^2 = \Delta x^2 \quad (4.66)$$

ここで、 $A = \min(\phi_{i-1,j}^{\text{old}}, \phi_{i-1,j}^{\text{old}})$ 、 $B = \min(\phi_{i,j-1}^{\text{old}}, \phi_{i,j+1}^{\text{old}})$

$$(x)^+ = \begin{cases} x & x \leq 0 \\ 0 & x > 0 \end{cases} \quad (4.67)$$

である。式(4.66)より、LS関数を次のように更新する。

$$\phi_{i,j}^{\text{new}} = \max(\phi_{i,j}^{\text{old}}, \bar{\phi}) \quad (4.68)$$

ここで、

$$\bar{\phi} = \begin{cases} \max(A, B) + \Delta x, & |A - B| \geq \Delta x \\ \frac{A + B - \sqrt{2\Delta x^2 - (A - B)^2}}{2}, & |A - B| < \Delta x \end{cases} \quad (4.69)$$

である。また $\phi < 0$ の場合も同様に、

$$\left[(\phi_{i,j}^{\text{new}} - A)^- \right]^2 + \left[(\phi_{i,j}^{\text{new}} - B)^- \right]^2 = \Delta x^2 \quad (4.70)$$

ここで, $A = \max(\phi_{i-1,j}^{\text{old}}, \phi_{i+1,j}^{\text{old}})$, $B = \max(\phi_{i,j-1}^{\text{old}}, \phi_{i,j+1}^{\text{old}})$

$$(x)^- = \begin{cases} 0 & x \leq 0 \\ x & x > 0 \end{cases} \quad (4.71)$$

であり, ϕ を次のように更新する.

$$\phi_{i,j}^{\text{new}} = \min(\phi_{i,j}^{\text{old}}, \bar{\phi}) \quad (4.72)$$

ここで,

$$\bar{\phi} = \begin{cases} \min(A, B) + \Delta x, & |A - B| \geq \Delta x \\ \frac{A + B + \sqrt{2\Delta x^2 - (A - B)^2}}{2}, & |A - B| < \Delta x \end{cases} \quad (4.73)$$

である. 上式において, ϕ の上付き添え字 new と old は更新後と更新前の ϕ の状態, 下付き添え字 i と j はセル中心の位置を示している. 収束を速めるため, 次の4つの方向での更新を周期的に繰り返す.

- (1) $i = 1: I, j = 1: J$
- (2) $i = I: 1, j = 1: J$
- (3) $i = 1: I, j = J: 1$
- (4) $i = I: 1, j = J: 1$

一連の更新は, 収束判定

$$\|\phi^{\text{new}} - \phi^{\text{old}}\|_L \leq \varepsilon_c \quad (4.74)$$

が満たされるまで行われる. ここで, ε_c は収束判定のためのパラメータ, $\|\cdot\|$ は L^1 ノルムである.

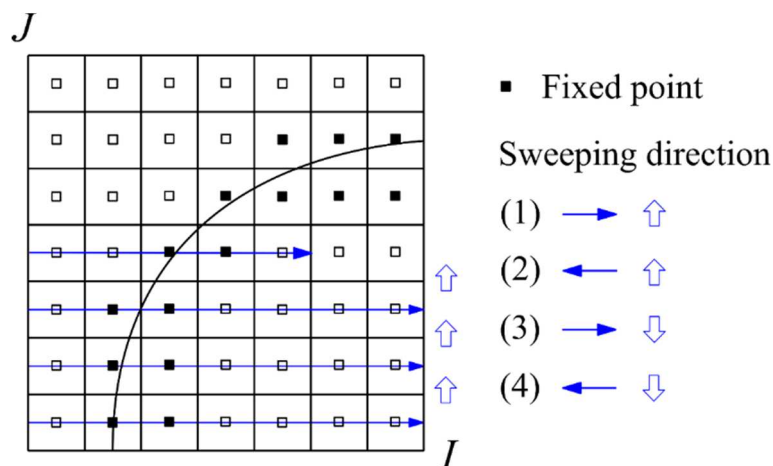


Fig. 4.4 FSM におけるセルの更新方向.

4.2.2 結晶粒情報の伝播

複数の結晶粒の成長を予測するためには、エンベロープの成長方向と優先成長方向（デンドライト先端の成長方向）を対応させる必要がある。最も直接的なアプローチは、複数のLS関数を用いて結晶粒を区別し、個々のLS関数に個別のエンベロープの成長方向を与えるMulti-level-set法を使用することである。しかしながら、Multi-level-set法を使用した場合、多結晶粒のマクロ組織予測シミュレーションを行うには、個々のLS方程式を解くための膨大な計算時間が必要となる。そこで本研究では、CA法と類似した結晶粒番号の伝播アルゴリズムを導入し、単一のLS関数によって、複数の結晶粒の成長を記述することを試みる。

結晶粒番号の伝播アルゴリズムの実装のため、計算領域内の各セルに対して、Fig. 4.5に示すような相状態と結晶粒番号を定義する。

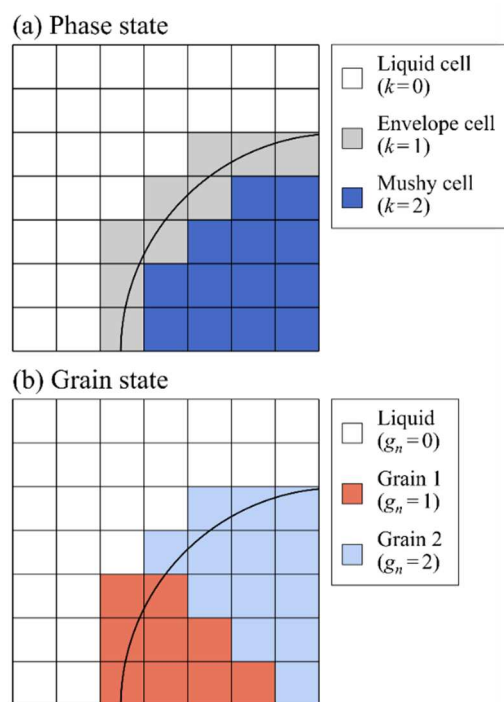


Fig. 4.5 相状態と結晶粒番号の分布.

相状態は液相セル ($k=0$)、エンベロープセル ($k=1$)、固液共存セル ($k=2$) の3つの状態を考慮し、セル内におけるエンベロープの有無によって決定する。まず、セル中心に最も近いエンベロープの位置 \mathbf{x}_e を次式で求める(Fig. 4.6)。

$$\mathbf{x}_e = \mathbf{x} - \phi(\mathbf{x})\mathbf{n}(\mathbf{x}) \quad (4.75)$$

ここで、 \mathbf{x} はセル中心の位置である。続いて、Fig. 4.7に示すような4つの場合を想定して、相状態を決定する。それぞれの詳細を以下に述べる。

(CASE:1) \mathbf{x}_e がセルの外部にあり、 $\phi > 0$ である場合、そのセルを液相セルとする。

- (CASE:2) x_e がセルの内部にある場合, そのセルをエンベロープセルとする.
- (CASE:3) x_e がセルの境界上にあり, $\phi > 0$ である場合, そのセルをエンベロープセルとする.
- (CASE:4) x_e がセルの外部またはセルの境界上にあり, $\phi < 0$ である場合, そのセルを固液共存セルとする.

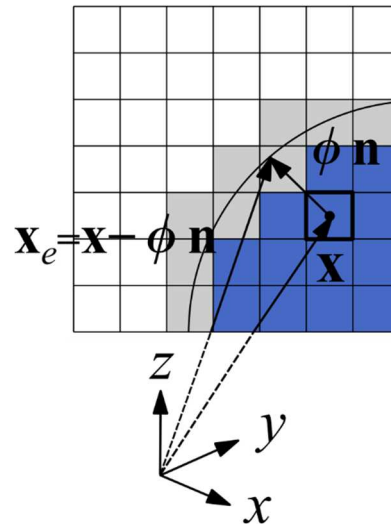


Fig. 4.6 固液共存領域セルからみたエンベロープ位置の模式図.

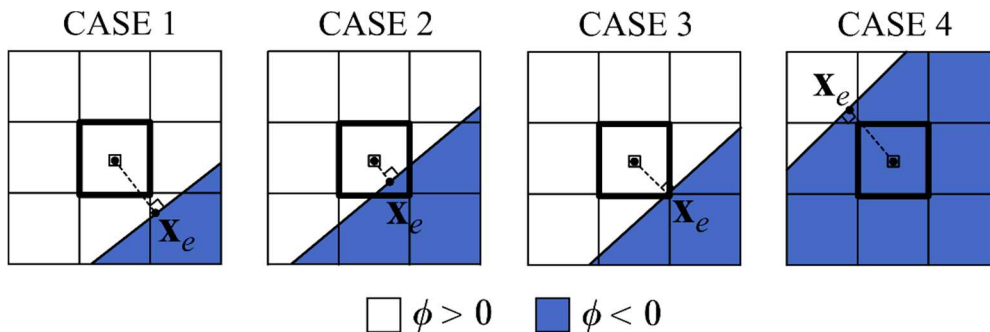


Fig. 4.7 エンベロープの位置による場合分け.

結晶粒番号 g_n は, よって区別し, 液相セルにおいて $g_n = 0$, エンベロープセルおよび固液共存セルにおいて $g_n > 0$ となるように与える. 各セルにおける g_n の更新は, エンベロープ位置の移動に伴う相状態の変化に応じて行う. 具体的には, 液相セルとエンベロープセルに対して, 次のような操作を実行する.

- (CASE:1) 液相セルにおいて $g_n > 0$ であるとき, $g_n = 0$ とする.
- (CASE:2) エンベロープセルにおいて $g_n = 0$ であるとき, 近傍の固液共存セルより g_n を複製する. 近傍の固液共存セルにおいて, 複数の結晶粒が存在する場合は, 以下に示す評価値 \bar{L} を計算し, \bar{L} が最小の近傍のセルより g_n を複製する.

$$\bar{L} = \frac{\phi_{nb}}{L_{nb}} \quad (4.76)$$

ここで、 L_{nb} はエンベロープセルと近傍の固液共存セルとの距離、 ϕ_{nb} は近傍の固液共存セルにおける ϕ の値である。

以上の操作を行うことで、セルの相状態および結晶粒番号が更新される。一連の更新により、エンベロープの位置に追従するようにして、結晶粒の情報が伝播する。

4.2.3 拡張速度場の構築

式(4.3)における速度場 \mathbf{v} を求めるため、エンベロープの成長速度を計算する。エンベロープの法線方向への成長速度は次式で与えられる。

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}) = \alpha(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{v}_{tip}(\mathbf{x}) \quad (4.77)$$

ここで、 v_{tip} はデンドライト先端の成長速度と過冷度の関係を記述した理論モデルを用いて与えられる。本研究では、 v_{tip} の計算のため、 ΔT のべき乗近似を使用する。

$$v_{tip} = A \Delta T^n \quad (4.78)$$

$$\Delta T = T_l - T = T_m + m_l C_0 - T \quad (4.79)$$

ここで、 T はデンドライト先端の温度、 T_l は液相線温度、 T_m は溶媒金属の融点、 m_l は液相線勾配、 C_0 は初期組成である。また、 $\alpha(\mathbf{x})$ は次式で定義される異方性係数である。

$$\alpha(\mathbf{x}) = \max(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}), \mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}), \mathbf{m}_3 \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}), \mathbf{m}_4 \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x})) \quad (4.80)$$

ここで、 \mathbf{m}_i は Fig. 4.8 に示す優先成長方向の単位ベクトルである。エンベロープの単位法線ベクトル \mathbf{n} は、式(4.49)に2次精度中心差分近似を適用して求める。なお、本モデルでは v_{tip} をエンベロープセルにおいてのみ計算する。

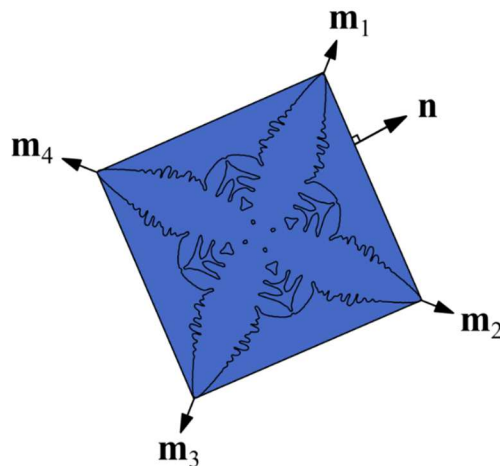


Fig. 4.8 優先成長方向を示す単位ベクトルの模式図.

Fig. 4.9 のように、セル同士が異なる結晶粒番号を持つ場合、その中間には結晶粒界が形成する。このとき、結晶粒界の位置と、それぞれのエンベロープの位置は一致するべきである。しかしながら、単一の LS 関数を使用する場合、Fig.4.10 のように $\phi=0$ の等高線である Zero-level-set (ZLS) が衝突することで両エンベロープ内の固液共存領域は合体し、結晶粒界に位置するエンベロープは消失する。これにより、結晶粒界近傍で計算された単位法線ベクトル \mathbf{n} は、エンベロープの形状を正しく反映できていない場合があるため、補正が必要となる。

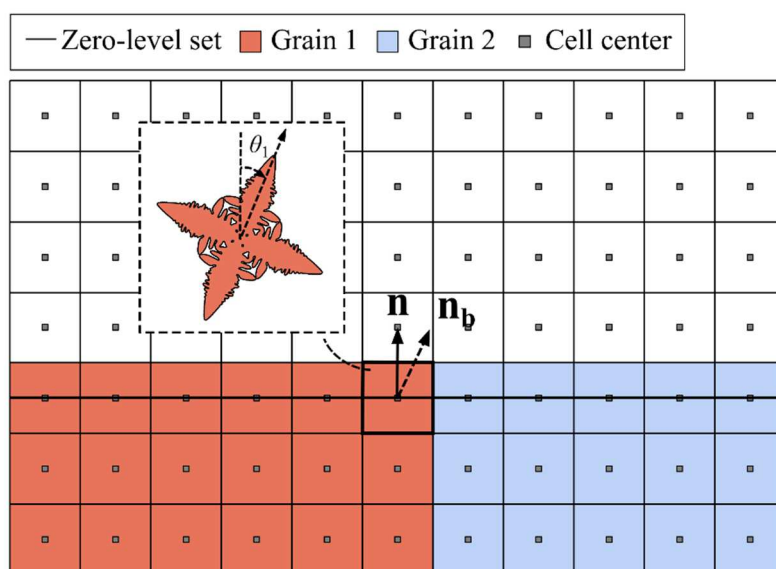


Fig. 4.9 結晶粒界近傍のセルにおける法線ベクトルの補正.

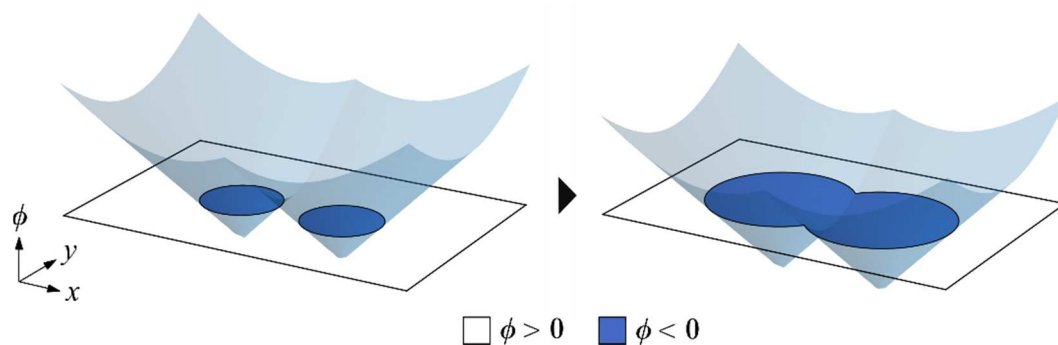


Fig. 4.10 Zero-level-set 同士が衝突することによる固液共存領域の合体.

本研究では、結晶粒界近傍のセル内において、優先成長方向へと成長するデンドライト先端が存在することを仮定して補正を行う。この仮定は、Fig. 4.11 のように、ZLS の衝突点近傍において、エンベロープの法線方向と優先成長方向が一致することを想定している。補正の手順を以下に述べる。

- (1) 最近接のセルが異なる結晶粒番号をもつ場合、近接セルにおける LS 関数 ϕ_{nb} を、次式によって線形に外挿補間し、仮の法線ベクトル \mathbf{n}' を求める.

$$\phi_{nb} = \begin{cases} 2\phi_{i,j} - \phi_{i+1,j}, & k_{i,j} \neq k_{i-1,j} \text{ and } k_{i-1,j} \neq 0 \\ 2\phi_{i,j} - \phi_{i-1,j}, & k_{i,j} \neq k_{i+1,j} \text{ and } k_{i+1,j} \neq 0 \\ 2\phi_{i,j} - \phi_{i,j+1}, & k_{i,j} \neq k_{i,j-1} \text{ and } k_{i,j-1} \neq 0 \\ 2\phi_{i,j} - \phi_{i,j-1}, & k_{i,j} \neq k_{i,j+1} \text{ and } k_{i,j+1} \neq 0 \end{cases} \quad (4.81)$$

- (2) 結晶粒界の外向き法線ベクトルを次式で近似する.

$$\mathbf{n}_{GB} = (s_{+x} - s_{-x}, s_{+y} - s_{-y}) \quad (4.82)$$

ここで,

$$s_{-x} = \begin{cases} 1, & k_{i,j} \neq k_{i-1,j} \text{ and } k_{i-1,j} \neq 0 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$s_{+x} = \begin{cases} 1, & k_{i,j} \neq k_{i+1,j} \text{ and } k_{i+1,j} \neq 0 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$s_{-y} = \begin{cases} 1, & k_{i,j} \neq k_{i,j-1} \text{ and } k_{i,j-1} \neq 0 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$s_{+y} = \begin{cases} 1, & k_{i,j} \neq k_{i,j+1} \text{ and } k_{i,j+1} \neq 0 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$$

である.

- (3) \mathbf{n}_{GB} との内積値が正である \mathbf{m}_i の内, \mathbf{n}' との内積値が最大であるものを, 補正した単位法線ベクトル \mathbf{n}_b とする.

上記の手順によって, 結晶粒界近傍の単位法線ベクトルは, いずれかの優先成長方向と一致するように補正される.

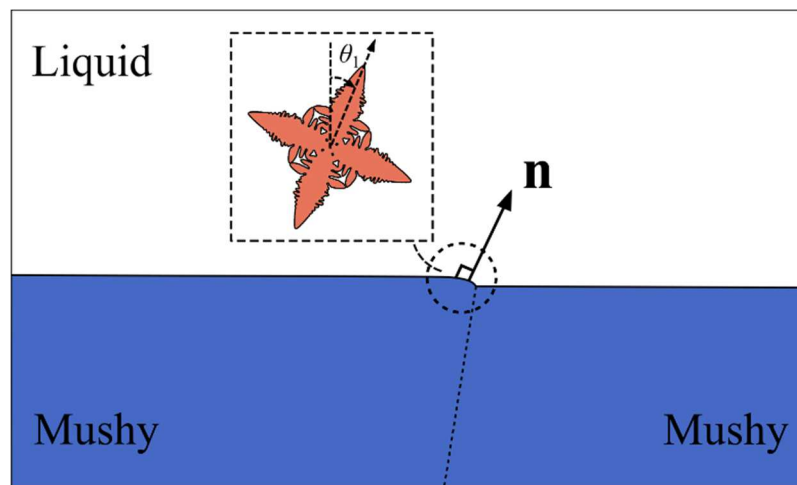


Fig. 4.11 単位法線ベクトルの補正において想定する Zero-level-set の衝突点近傍の単位法線ベクトル.

続いて、エンベロープセルにおいて求めた法線方向の速度 v を、その他の計算領域へと拡張して拡張速度場を構築する。拡張速度場は次式を解くことで求められる。

$$\nabla\phi \cdot \nabla v = 0 \quad (4.83)$$

本研究では、式(4.83)を一次風上差分を用いて以下のように離散化し、FSM と類似した反復計算によって解く。

$$(\phi_{i,j} - A)(v_{i,j} - C) + (\phi_{i,j} - B)(v_{i,j} - D) = \Delta x \quad (4.84)$$

ここで、 $\phi > 0$ のとき $A = \min(\phi_{i,j}, \phi_{i-1,j}, \phi_{i+1,j})$ 、 $B = \min(\phi_{i,j}, \phi_{i,j-1}, \phi_{i,j+1})$ 、

$$C = \begin{cases} v_{i-1,j}, & A = \phi_{i-1,j} \\ v_{i+1,j}, & A = \phi_{i+1,j} \end{cases}$$

$$D = \begin{cases} v_{i,j-1}, & B = \phi_{i,j-1} \\ v_{i,j+1}, & B = \phi_{i,j+1} \end{cases}$$

であり、 $\phi < 0$ のとき $A = \max(\phi_{i,j}, \phi_{i-1,j}, \phi_{i+1,j})$ 、 $B = \max(\phi_{i,j}, \phi_{i,j-1}, \phi_{i,j+1})$ 、

$$C = \begin{cases} v_{i-1,j}, & A = \phi_{i-1,j} \\ v_{i+1,j}, & A = \phi_{i+1,j} \end{cases}$$

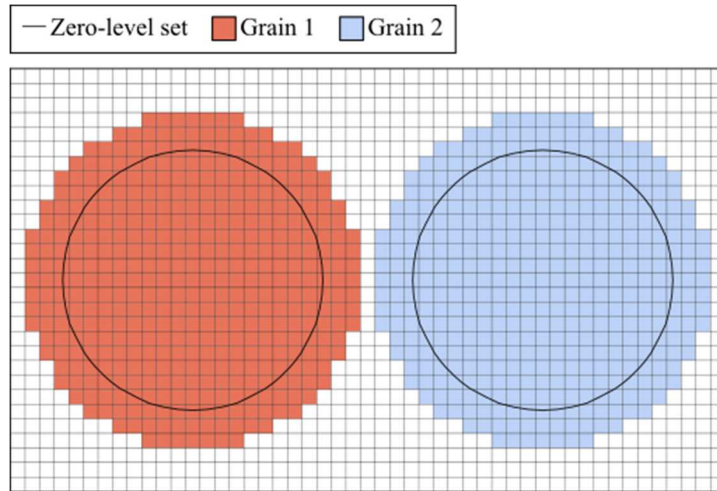
$$D = \begin{cases} v_{i,j-1}, & B = \phi_{i,j-1} \\ v_{i,j+1}, & B = \phi_{i,j+1} \end{cases}$$

である。また、計算量を低減するため、ZLS 近傍の ϕ のみを更新する Narrow band 法を使用し、エンベロープを跨ぐ 6 セル分の ϕ の更新を行うこととする。

最後に、単位法線ベクトル $\mathbf{n} = (n_x, n_y)$ を用いて、 v を x 方向および y 方向の成分 $v_x = v \cdot n_x$ 、 $v_y = v \cdot n_y$ へと分解し、速度場 \mathbf{v} を求める。このとき、液相セルにおいても単位法線ベクトルの補正を行うために、一時的な結晶粒番号 g_n' が必要になる。本研究では、 g_n' を拡張速度場の構築と同時に作成する。その手順を以下に述べる。

- (1) エンベロープセルおよび固液界面セルの g_n' は g_n と同一とする。
- (2) 液相セルにおいて g_n' が 0 の場合、 $v_{i,j}$ の更新に使用した 2 つの近傍セル（式(4.84)における、 A および B のセル）より g_n' を複製する。2 つの近傍のセルの間で g_n' が異なる場合、 ϕ の絶対値が小さいセルより g_n' を複製する。

上記の操作により、ZLS 位置に近いセルから遠いセルに向かって順に g_n' が複製され、Fig.4.12 のように、エンベロープセルから数セル分離れた領域まで g_n' が拡張される。この g_n' を使用して、液相セルにおける単位法線ベクトルの補正を行う。

Fig. 4.12 一次的な結晶粒番号 g_n の分布.

4.2.4 Volume averaging 法に基づく保存方程式

凝固伝熱計算を実行するため、VA法を適用したエネルギー保存式を使用する[31].

$$\rho \frac{\partial H_m}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_m \nabla T) \quad (4.85)$$

$$H_m = f_s \langle H_s \rangle^s + f_l \langle H_l \rangle^l \quad (4.86)$$

$$\langle H_s \rangle^s = c_p T \quad (4.87)$$

$$\langle H_l \rangle^l = c_p T + \Delta H \quad (4.88)$$

ここで、 H_m は Mixture エンタルピー、 κ_m は $\kappa_m = f_s \kappa_s + f_l \kappa_l$ で与えられる Mixture 熱伝導率、 f_s 、 f_l はそれぞれ固相率および液相率、 T は温度、 c_p は比熱、 ΔH は潜熱であり、添え字 l および s は、それぞれ液相および固相に関する変数であることを示す。式(4.86)は、有限体積法を用いて陽的に計算する。

本研究では、 $\phi \leq 0$ のセルにおいて、この法則を適用した凝固計算を実行する。固液共存領域の固液界面において局所平衡が成り立ち、セル内の温度場および溶質濃度場における、熱と溶質の完全拡散を仮定すると、次式が成り立つ。

$$T = T_m + m_l \langle C_l \rangle^l \quad (4.89)$$

$$\langle C_s \rangle^s = k_e \langle C_l \rangle^l \quad (4.90)$$

ここで、 m_l は液相線勾配、 k_e は平衡分配係数である。式(4.85)より H_m の時間発展を求め、

(4.86)–(4.90)を用いて、未知数 f_s , T , $\langle C_s \rangle^s$, $\langle C_l \rangle^l$ を求める。液相の溶質濃度が共晶温度 T_e に達した場合は、 $T = T_e$ とし、 $f_s = 1 - (H_m - c_p T_e) / \Delta H$ より固相率を計算する。

4.2.5 核生成モデル

核生成モデルには、Gandin らが提案した確率論モデルを用いる[7]。このモデルは、不均一核生成が液相のバルク内および鑄壁表面において発生し、計算領域内における結晶粒密度がガウス分布に従って増加すると仮定する。過冷度の増加に対する核生成密度の変化は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} N(\Delta T) &= \int_0^{\Delta T} \frac{dN}{d(\Delta T')} d(\Delta T') \\ &= \int_0^{\Delta T} \frac{N_{\max}}{\Delta T_\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T' - \Delta T_\mu}{\Delta T_\sigma}\right)^2\right] d(\Delta T') \end{aligned} \quad (4.91)$$

ここで、 N は核生成密度、 N_{\max} は核生成サイトの最大密度、 ΔT は過冷度、 ΔT_σ は核生成の標準偏差、 ΔT_μ は平均核生成過冷度である。シミュレーションでは、液相セル内の過冷度 ΔT が核生成過冷度 ΔT_n 以上となった場合、そのセルを中心として核を生成する。核の直径がセルサイズよりも大きい場合、周囲のセルを含めて核とする。 ΔT_n はシミュレーション開始直後に以下の手順で計算する。

- (1) ガウス分布に従う一様乱数を Box-Muller 法によって生成し、ランダムに選択したセルにおいて、 ΔT_n として保存する。
- (2) 選択されたセルにおいて、既に ΔT_n が保存されている場合は、より低い過冷度を保存する。

上記の操作を、計算領域の核生成密度が N_{\max} に達するまで続ける。

4.2.6 マルチ時間ステップスキーム

式(4.50)と式(4.85)は陽解法で解くため、シミュレーション中、時間ステップは次のような安定条件を満たす必要がある。

$$\Delta t \leq \min\left(\frac{\Delta x^2}{4a}, \frac{\Delta x}{Cv_{\max}}\right) \quad (4.92)$$

ここで、 a は熱拡散係数、 v_{\max} は \mathbf{v} の各成分の最大値、 C はクーラン数である。セルサイズのオーダーが 10^{-4} m であるとき、熱拡散係数のオーダーが 10^{-6} – 10^{-5} m²/s 程度であるのに対し、デンドライト先端の成長速度のオーダーは 10^{-5} – 10^{-3} m/s 程度であるため、温度場計算には凝固組織計算に比べて 10^{-4} – 10^{-1} 倍程度小さい時間ステップが必要となる。温度場計算に必要な時間ステップで計算を行った場合、LS 方程式の時間進行および再初期化に要する計算時間が膨大となる。そこで本研究では、複数の時間ステップを使用してシミュレーション

を実行するマルチ時間ステップスキームを用いる。具体的には、LSE モデルによる凝固組織計算に大きな時間ステップ Δt を適用し、温度場計算に小さな時間ステップ Δt_f を適用する。Fig. 4.13 の計算フローチャートに示すように、温度場計算を時間ステップ Δt_f で複数回繰り返した後、LS 方程式の計算を 1 回実行して、時間の更新を行う。なお、このような方法の他にも温度場計算に陰解法を用いることも可能であるが、陽解法が GPU 環境での並列計算に適していることから、本研究ではマルチ時間ステップスキームを採用した。

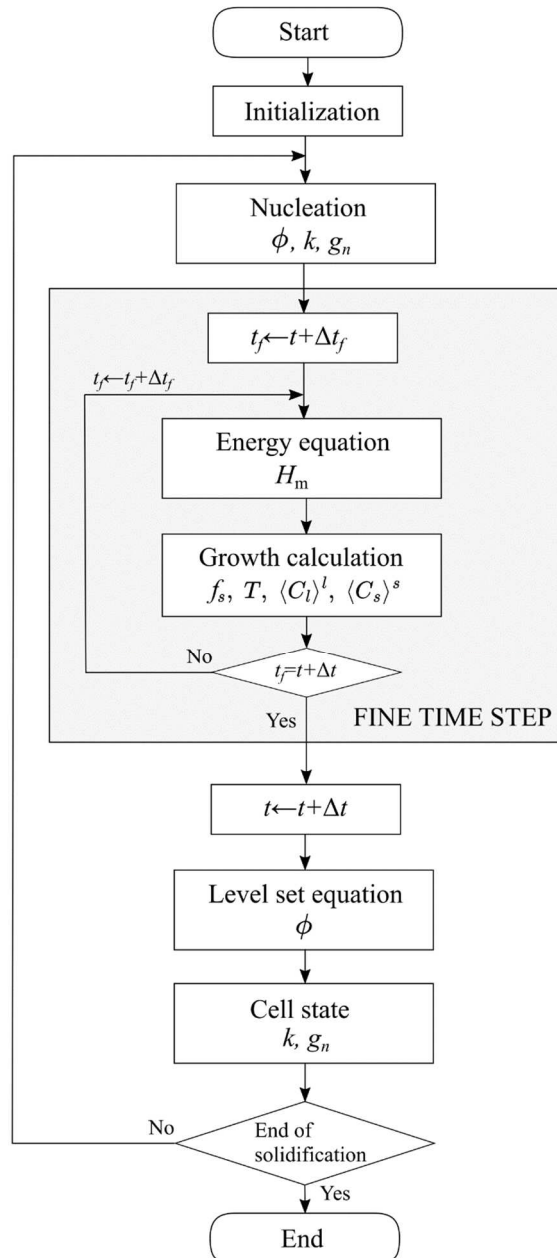


Fig. 4.13 LSE モデルによるマクロ凝固組織シミュレーションの計算フローチャート。

4.3 Level-set envelop モデルの検証

本節では、2次元および3次元シミュレーションを行い、LSEモデルの妥当性を検討した。それぞれの詳細を以下に示す。

4.3.1 格子異方性

2次元空間において、等軸晶の自由成長シミュレーションを行い、格子異方性を調査することで、LS方程式の数値解法の妥当性を検討した。セルサイズを $\Delta x = 1$ 、時間ステップを $\Delta t = 0.2$ 、デンドライト先端の成長速度を $v_{tip} = 1$ 、再初期化間隔を Δt 、計算領域を 299×299 とし、計算領域の中央に半径 $4\Delta x$ の核を設置して、優先成長方向と x 軸との角度を θ としたときの $\theta = 0^\circ$ 、 $\theta = 15^\circ$ 、 $\theta = 30^\circ$ 、 $\theta = 45^\circ$ におけるエンベロープの成長挙動を調査した。

Fig. 4.14 は $t=0-100$ における ZLS 位置のシミュレーション結果である。 $\theta = 45^\circ$ においてのみ僅かな歪みが見られるものの、エンベロープ形状は、すべてのシミュレーションで優先成長方向に頂点を持つ正方形となった。Fig. 4.15 は、正方形の頂点位置を理論値と比較したときの誤差 E の時間変化を示している。 E は次式より求めた。

$$E = \frac{|\mathbf{x}_v^0 - \mathbf{x}_v^t|}{v_{tip} t} \times 100 \quad (4.93)$$

ここで、 \mathbf{x}_v^0 は頂点の初期位置であり、 \mathbf{x}_v^t は時間 t における頂点位置である。Fig. 4.15 より、すべての θ における誤差が、2%以下に抑えられていることがわかる。したがって、LSEモデルを用いて十分な精度でエンベロープの成長をシミュレート可能であることを確認した。エンベロープ形状には僅かな異方性が見られたものの、Fig. 4.14(d)のような歪みは、 $\theta = 45 \pm 1^\circ$ の僅かな範囲でのみ生じることから、マクロ組織シミュレーションの結果に与える影響は限定的であると考えられる。

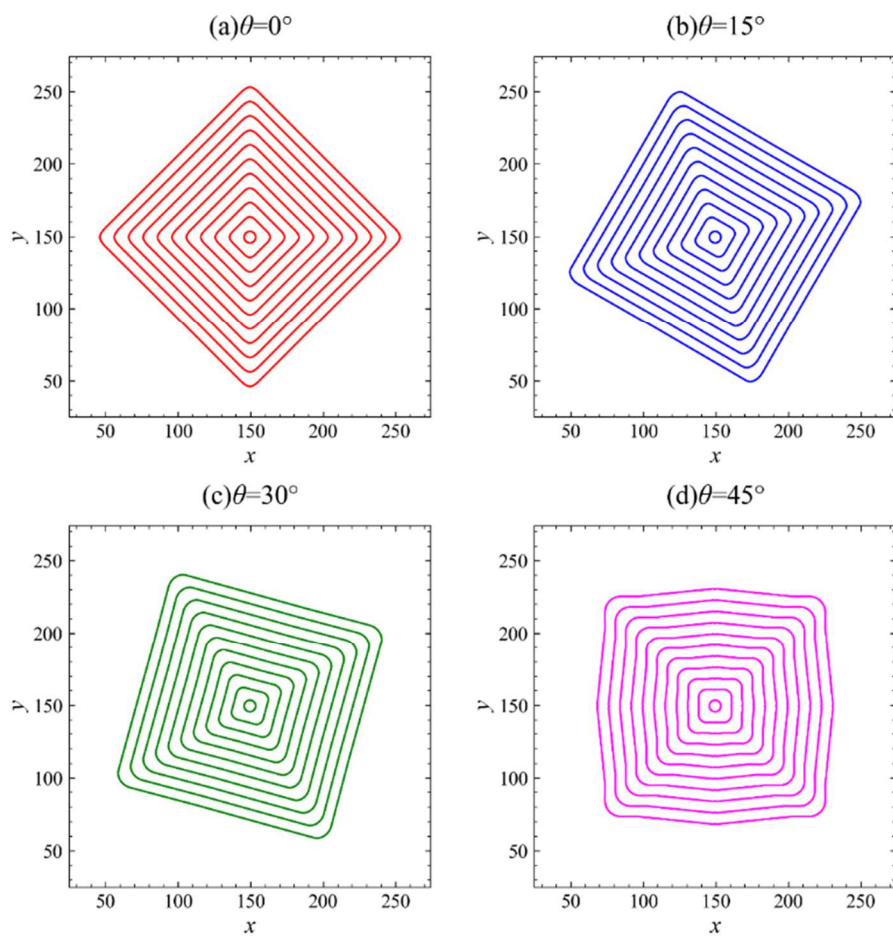


Fig. 4.14 異なる成長方向を与えた等軸晶の成長過程の比較.

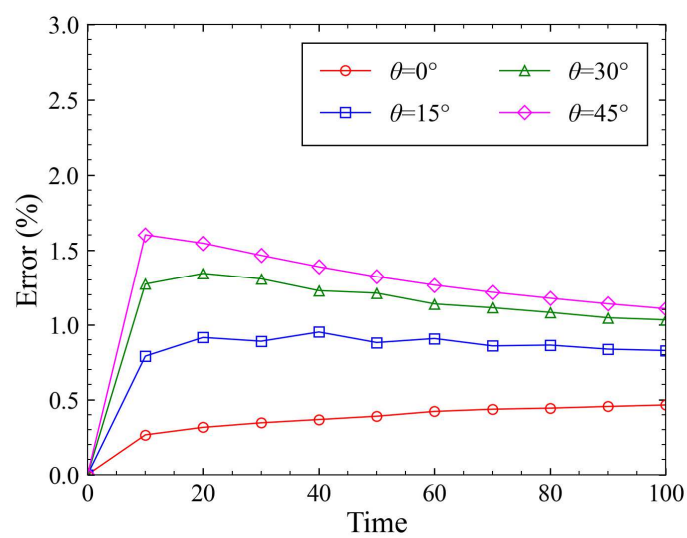


Fig. 4.15 異なる成長方向を与えた等軸晶の成長過程における理論値との誤差.

4.3.2 結晶粒界形成挙動

Fig. 4.16 は、2つの隣り合う結晶粒の間に形成する結晶粒界の角度の定義を示した模式図である。一方向凝固中に形成する結晶粒界の角度は、温度勾配方向と優先成長方向との方位差や、デンドライト間の溶質濃度場、デンドライト同士の衝突などによって特徴付けられる。結晶粒界の角度の選択基準としては、Favorably oriented grain (FOG) criterion と Geometrical limit (GL) の2つのモデルが提案されている[32].

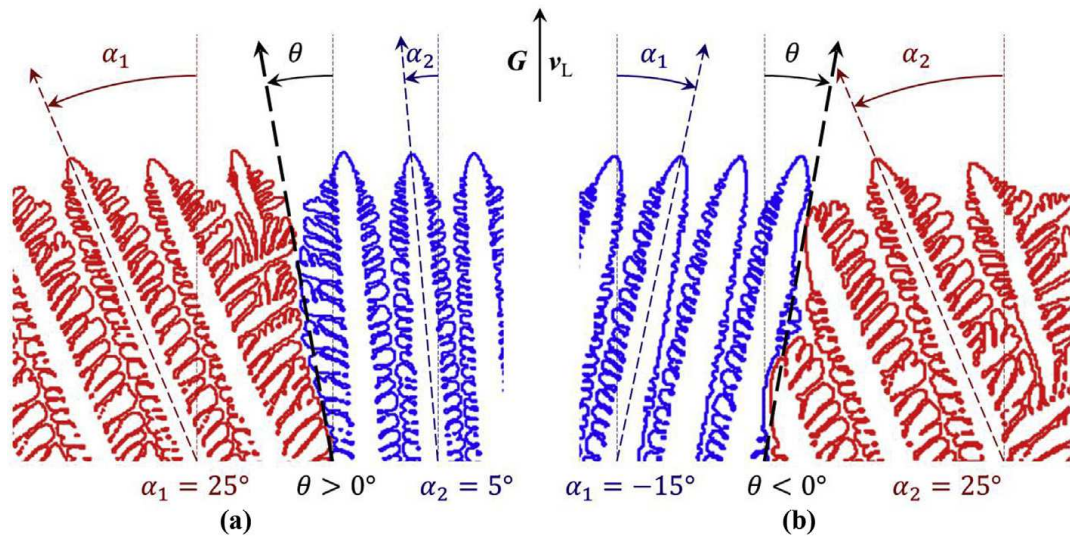


Fig. 4.16 結晶粒界の角度の定義[32]. α_1 と α_2 は、それぞれ左側と右側の結晶粒の優先成長方向であり、 θ は結晶粒界の角度である。

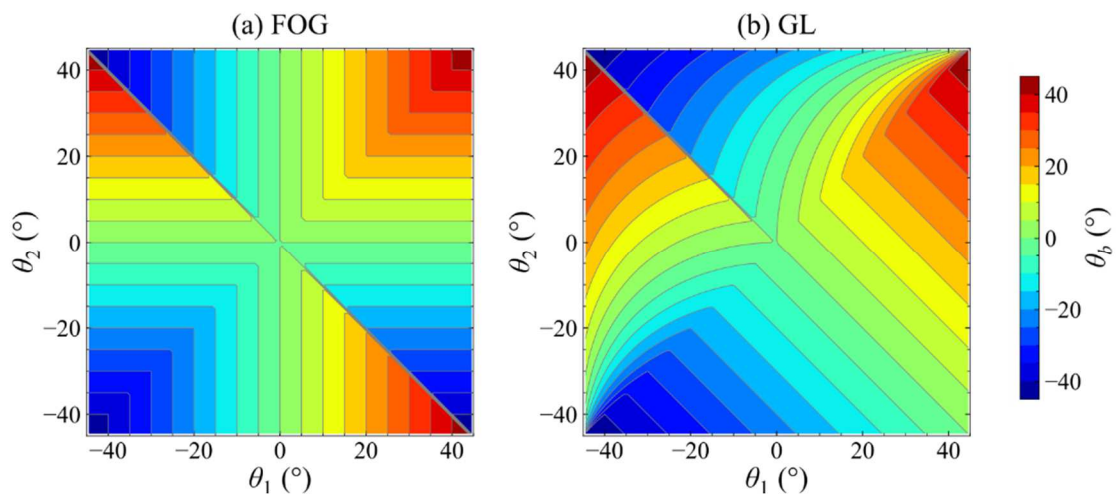


Fig. 4.17 FOG と GL を用いた結晶粒界の角度のマッピング。

FOG criterion は、結晶粒界の角度 θ_b が、温度勾配方向との方位差が小さい θ と一致するとしたモデルであり、以下の式によって θ_b を計算する。

$$\theta_b(\theta_1, \theta_2) = \begin{cases} \theta_1, & |\theta_1| < |\theta_2| \\ \theta_2, & |\theta_2| > |\theta_1| \end{cases} \quad (4.94)$$

ここで、 θ_1 と θ_2 は、それぞれ左側と右側の結晶粒の優先成長方向である。FOG criterion を用いた θ_1 および θ_2 に対する θ_b のマッピング結果は Fig. 4.17(a) のようになる。一方、GL はデンドライト成長において常に枝の分岐が生じると仮定し、幾何学的な考察によって、 θ_b を推定したモデルである。具体的には、一次枝の成長方向が交差し、成長先端同士が集約する状態を条件(C)、一次枝の成長方向が交差せず、成長先端同士が離れていく状態を条件(D)とし、固液共存領域が Fig. 4.18 のように進展することを仮定して結晶粒界の角度を求める。GL において、 θ_b は以下の式で与えられる。

$$\theta_b(\theta_1, \theta_2) = \begin{cases} \text{(C1): } \tan^{-1} \left(\frac{\cos \theta_1 + \sin \theta_1 - \sec \theta_2}{\cos \theta_1 - \sin \theta_1} \right), & \theta_1 + \theta_2 \geq 0^\circ \text{ and } \theta_1 < \theta_2 \\ \text{(C2): } \tan^{-1} \left(\frac{\sin \theta_2 - \cos \theta_2 + \sec \theta_1}{\cos \theta_2 + \sin \theta_2} \right), & \theta_1 + \theta_2 < 0^\circ \text{ and } \theta_1 < \theta_2 \\ \text{(D): } \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, & \theta_1 \geq \theta_2 \end{cases} \quad (4.95)$$

GL を用いた θ_1 および θ_2 に対する θ_b のマッピング結果は Fig. 4.17(b) のようになる。

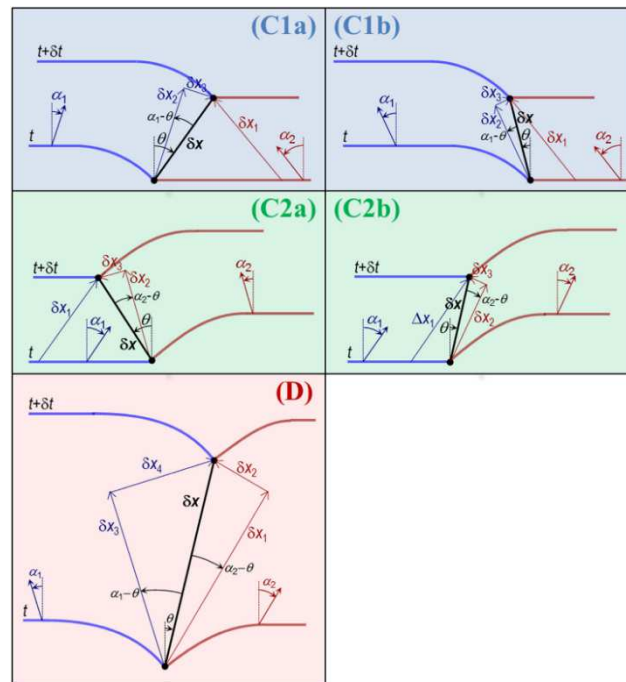


Fig. 4.18 GL の仮定で形成する結晶粒界の角度の関係[32]. α_1 と α_2 は、それぞれ左側と右側の結晶粒の優先成長方向であり、 θ は結晶粒界の角度である。

Pineau らは、2次元 CA 法による一方向凝固シミュレーションにおいて、温度勾配が一定の場合、セルサイズが小さくなるほど、 θ_b の選択基準が FOG criterion から GL へと変化することを報告した[32]。また、Donari らは、2次元 PF 法による同一の合金系での一方向凝固シミュレーションを実施し、デンドライトの一次枝間隔が、溶質拡散長よりも十分に大きい場合、温度勾配の減少に伴って、 θ_b が FOG criterion から GL と変化することを示した[33]。さらに、Donari らは、CA シミュレーションのセルサイズに、PF シミュレーションから得られたデンドライト組織に関する特徴量を対応させることで、CA シミュレーションと PF シミュレーションの結果を定量的に一致させることが可能であることを示した[33]。

本節では、Pineau らと同様の一方向凝固シミュレーションを実行し、結晶粒界の角度 θ_b と、隣接する結晶粒の優先成長方向 θ_1 および θ_2 との関係を調査することで、粒界形成挙動の妥当性を評価した。計算領域を $2\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ とし、底部に2つの結晶粒を水平に並べて、上部へと成長させた。Fig. 4.19 に評価した θ_1 と θ_2 の組み合わせを黒点で示す。本計算では、伝熱計算および凝固計算は行わず、各セルの温度を、式 $T(y, t) = T_0 + Gy + R_c t$ によって与えた。ここで、 T_0 は初期温度、 G は温度勾配、 R_c は冷却速度である。また、Pineau らと同様に、シミュレーションに関する計算パラメータを次のように定義した[32]。

$$\delta l_{\theta_1-\theta_2} = \left| \frac{\Delta T_{\theta_1}}{G} - \frac{\Delta T_{\theta_2}}{G} \right| \quad (4.96)$$

ここで、 ΔT_θ ($\theta = \theta_1, \theta_2$) は柱状デンドライトの先端における過冷度である。 ΔT_θ は式(4.78)を用いて次のように求められる。

$$\Delta T_\theta = \left(\frac{v_p}{A \cos \theta} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (4.97)$$

ここで、 v_p は引き抜き速度である。Fig. 4.20 に示すように、 $\delta l_{\theta_1-\theta_2}$ は、左右の結晶粒間のデンドライト先端位置の差を示しており、その最大値が $\delta l_{0^\circ-45^\circ}$ である。本計算では、セルサイズと引き抜き速度を固定し、温度勾配を変化させることで計算パラメータ $\delta l_{0^\circ-45^\circ}$ を設定した。シミュレーションに使用した物性値および計算パラメータを Table. 4.1 に示す。

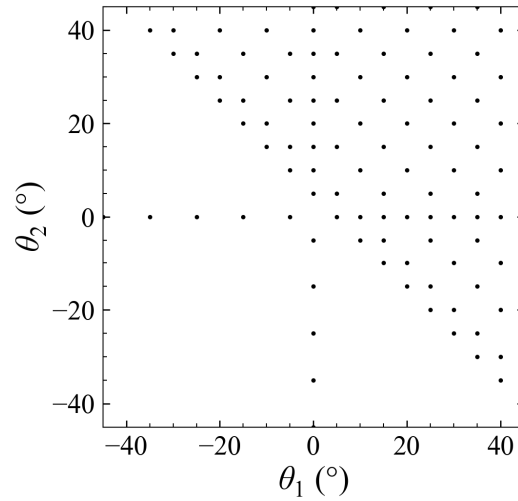


Fig. 4.19 結晶粒界の角度を計測した θ_1 と θ_2 の組み合わせ.

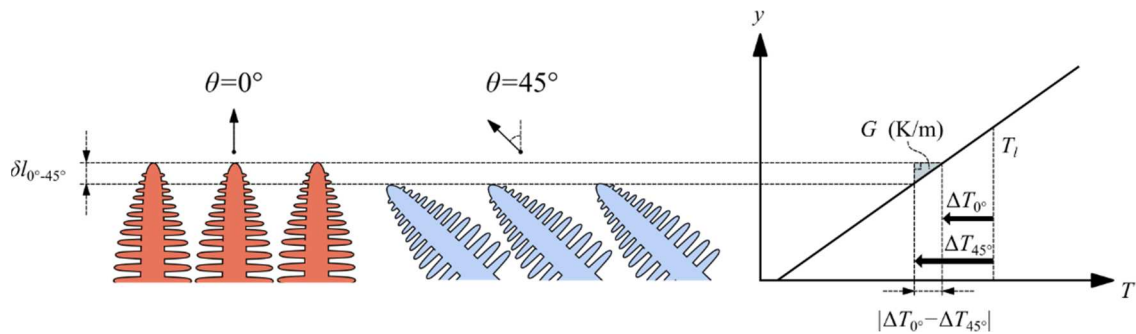


Fig. 4.20 計算パラメータ δl_{0-45} に関する模式図.

Fig. 4.21 は、 $\delta l_{0-45} = 5\Delta x$ 、 $\theta_1 = 30^\circ$ 、 $\theta_2 = -10^\circ$ のときのシミュレーション結果であり、黒破線は結晶粒界の直線近似である。 θ_1 と θ_2 の各組み合わせにおいて直線の傾きから θ_b を測定し、Fig. 4.22のようなマッピング結果を得た。Fig. 4.22(c),(d)より、セルサイズが δl_{0-45} に対して小さい場合は、GLに近い分布となったことがわかる。本モデルにおけるエンベロープの定義は、デンドライト成長において常に枝の分岐が生じるとするGLの仮定と類似していることから、Fig. 4.18と同じようなメカニズムで結晶粒界が形成したとすると、この結果は妥当である。一方、セルサイズが δl_{0-45} に対して大きい場合は、 θ_b がどの条件においても小さな値となっており、隣接する結晶粒同士がどのような優先成長方位を持っていたとしても、結晶粒界が温度勾配方向と平行に近い角度で形成し、結晶粒の淘汰が起こらなかったことがわかる。 δl_{0-45} 間のエンベロープ形状を少ないセル数で表す場合、LS関数が左右の結晶粒の成長挙動の差を捉えることができなくなり、結晶粒の淘汰が起こらなくなったと考えられる。したがって、Fig. 4.22(c),(d)のように適切な粒界形成挙動を再現するためには、 δl_{0-45} に対してセルサイズを十分に小さくする必要があると言える。

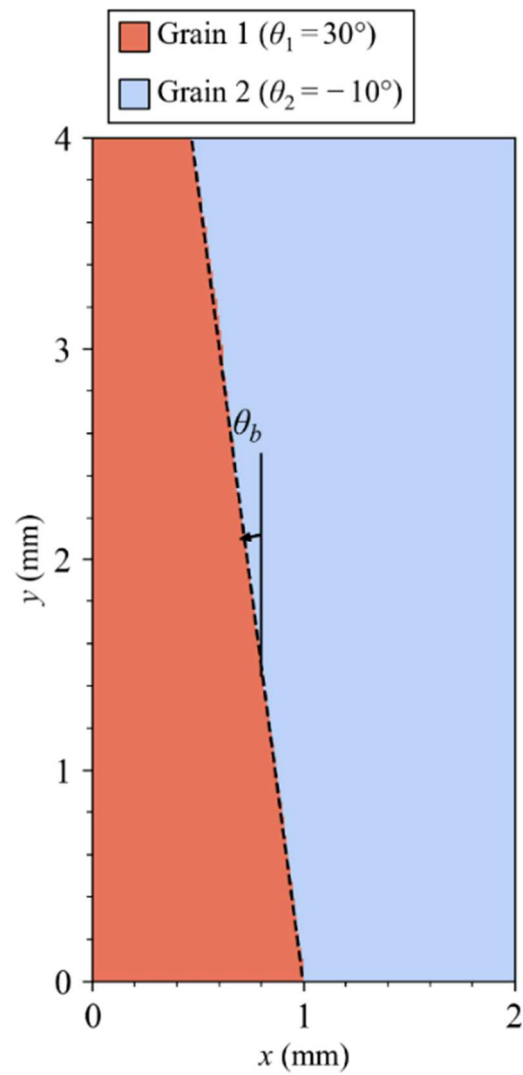


Fig. 4.21 $\delta l_{0-45^\circ} = 5\Delta x$, $\theta_1 = 30^\circ$, $\theta_2 = -10^\circ$ のときに形成した結晶粒界.
黒破線は結晶粒界の直線近似である.

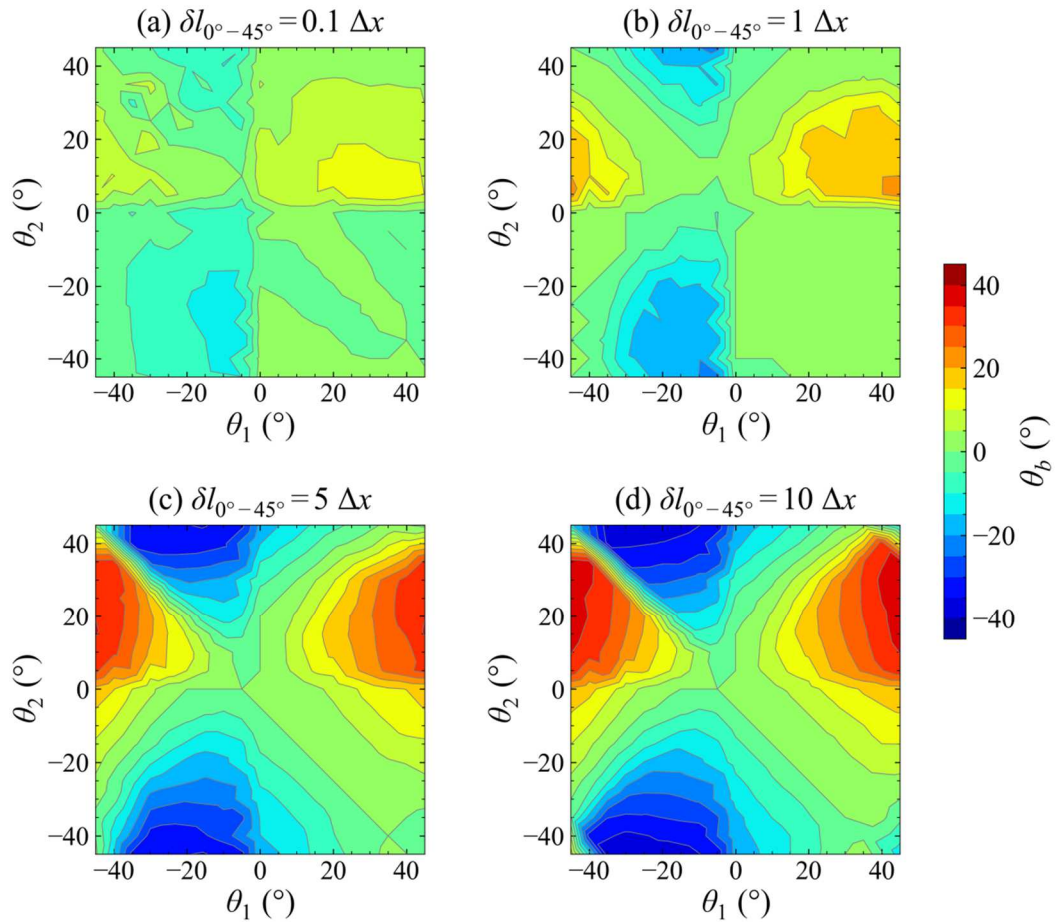


Fig. 4.22 LSE モデルによる結晶粒界の角度のマッピング結果.

Table 4.1 Succinonitrile-0.4wt%aceton 合金の物性値と計算パラメータ

	Value	Unit	Ref.
<u>Alloy properties</u>			
Melting temperature, T_m	331.24	K	[32]
Liquidus slope, m_l	-3.02	K wt.% ⁻¹	[32]
Equilibrium distribution coefficient, k	0.1	—	[32]
Power law parameter, A	1.08×10^{-4}	$\text{m s}^{-1} \text{K}^{-n}$	[32]
Power law parameter, n	3.93	—	[32]
Initial temperature, T_0	330.032	K	—
Temperature gradient, G	2000	K m ⁻¹	—
Cooling rate, R	0.075	K s ⁻¹	—
Pulling velocity, v_p	2.5×10^{-5}	m s ⁻¹	—
<u>Simulation parameters</u>			
Cell size, Δx	1.0×10^{-5}	m	—
Time step, Δt	1.0×10^{-3}	s	—

4.3.3 実験との比較

4.3.1 および 4.3.2 項では、成長挙動の格子異方性および多結晶粒成長における粒界形成挙動について検証し、本モデルが適切にマクロ凝固組織シミュレーションを実施できることを確認した。そこで、本節では Gandin らによって報告された Al-7wt.%Si 合金における一方向凝固実験[34]を再現する 3次元 LSE シミュレーションを実施した。Table 4.2 は、シミュレーションに用いた Al-Si 合金の物性値および計算パラメータである。Fig.4.23 に示すように計算領域は、 $\Phi 70 \text{ mm} \times 170 \text{ mm}$ の円筒形であり、側面および上面を断熱し、底面のみから抜熱する一方向凝固とした。

Table 4.2 Al-7wt.%Si 合金の物性値と計算パラメータ

	Value	Unit	Ref.
<u>Alloy properties</u>			
Melting temperature, T_m	663.5	°C	[35]
Eutectic temperature, T_e	577.0	°C	[35]
Liquidus slope, m_l	-6	K wt.% ⁻¹	[35]
Equilibrium distribution coefficient	0.13	—	[35]
Power law parameter, A	2.9×10^{-6}	$\text{m s}^{-1} \text{K}^{-n}$	[35]
Power law parameter, n	2.7	—	[35]
Specific heat (liquid and solid), c_p	1097	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	[35]
Density (liquid and solid), ρ	2370	Kg m^{-3}	[35]
Thermal conductivity in liquid	65	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	—
Thermal conductivity in solid)	140	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	—
Latent heat of fusion	9.5×10^8	J m^{-3}	[35]
<u>Simulation parameters</u>			
Cell size, Δx	250×10^{-6}	m	—
Time step, Δt	0.15	s	—
Fine time step, Δt_f	0.15×10^{-3}	s	—
<u>Nucleation parameters</u>			
Maximum nucleation density (bulk), N_{\max}	1×10^{11}	m^{-3}	—
Mean undercooling (bulk), ΔT_μ	5.9	K	—
Standard deviation (bulk), ΔT_σ	0.3	K	—
Maximum nucleation density (chill), N_{\max}	5×10^8	m^{-2}	—
Mean undercooling (chill), ΔT_μ	0	K	—
Standard deviation (chill), ΔT_σ	0	K	—

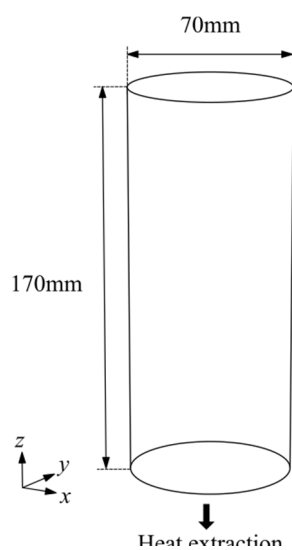


Fig. 4.23 一方向凝固シミュレーションの模式図.

Fig. 4.24 は、鋳型底面から 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 mm 位置における実験およびシミュレーションで得られた冷却曲線である。なお、0 mm 位置の冷却曲線は、シミュレーションの底面境界温度（ディリクレ境界条件）である。シミュレーションの冷却曲線は、実験と良く一致しており、シミュレーションにおいて実験と同様の温度場が再現されたことがわかる。

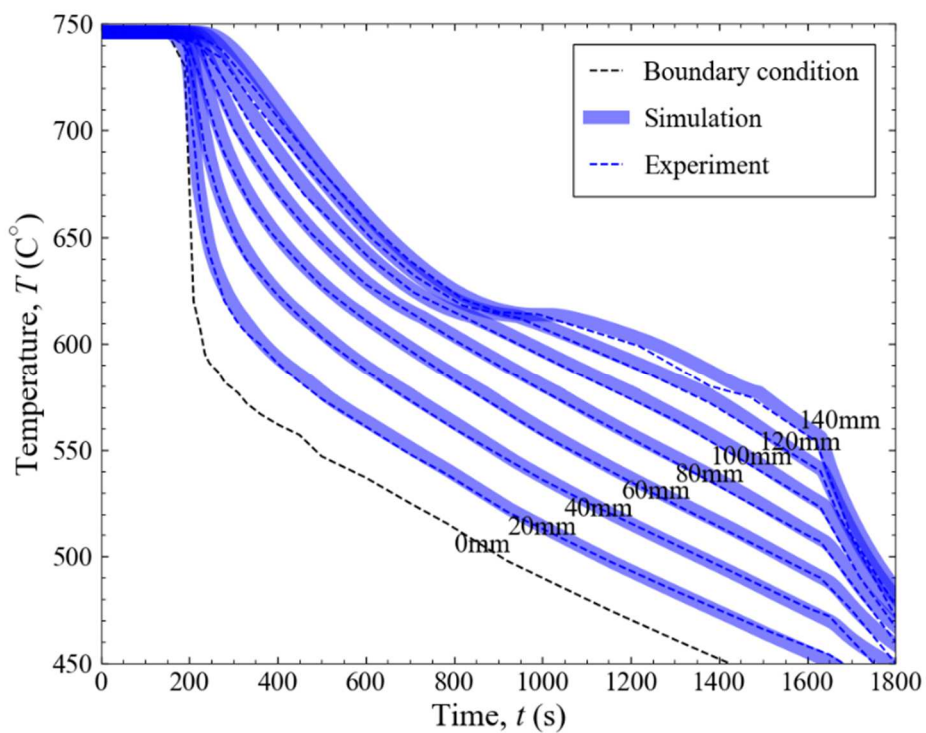


Fig. 4.24 一方向凝固中の冷却曲線の比較.

Fig. 4.25 は、シミュレーションにおけるマクロ凝固組織の時間変化である。鋳型底面での核生成によって多数の微細等軸晶が形成し、粒選択による結晶粒の淘汰が起こった結果、選択された結晶粒が柱状晶として成長した。その後、鋳型上部での核生成により柱状晶の成長が止められ等軸晶領域が形成した。Fig. 4.26 は、凝固完了後 ($t = 1225$ s) の zx 断面のマクロ凝固組織である。 $z = 120$ mm 付近で CET が生じており、この結果は 118 mm 付近で CET が確認された実験結果と良く一致している[34]。Fig. 4.27 は、柱状晶領域における $z = 12.6, 40.1, 80.1$ mm での xy 断面のマクロ凝固組織および $\langle 100 \rangle$ 極点図である。 $z = 12.1$ mm では、 $\langle 100 \rangle$ 方向から遠い方位の結晶粒も散見されるが、 $z = 40.1$ mm, 80.1 mm と柱状晶が上部へと成長するにつれて、それらの結晶粒数は減少し、 $\langle 100 \rangle$ 方向に近い方位の結晶粒が生き残ったことがわかる。したがって、結晶粒の淘汰が進むにつれて、温度勾配方向に平行な優先成長方向をもつ結晶粒が選択される過程を確認することができた。一方で、底部付近において、高さ 8 mm 程度までチル晶領域が形成していることや、上部の等軸晶が粗大である点は、実験とは異なっている[34]。このような相違が生じた理由として以下のことが考えられる。

- (1) デンドライトの溶断(熱溶質対流によって生じるデンドライトの断片化)に起因した等軸晶の生成を考慮していない。
- (2) バルク内または溶湯-大気界面近傍で生じた等軸晶の浮上・沈降を考慮していない。
- (3) 等軸晶同士または等軸晶と柱状晶先端の間で、拡散境界層が重複し、成長速度が減少する(溶質的相互作用)ことを考慮していない。

上記の理由から、等軸晶の結晶粒径を定量的に再現できない場合があるため、CET 形成位置は再現できたが、結晶粒径までは再現できなかったと考えられる。結晶粒度の定量予測のためには、核生成以外の生成機構に基づく等軸晶生成のモデル化や、等軸晶の輸送、溶質的相互作用の考慮などが必要である。しかしながら、自然な結晶粒の淘汰現象や CET が再現されたため、CAFE モデルと同スケールのマクロ凝固組織シミュレーション[10]が、LSE モデルでも実行可能であることが確認できた。

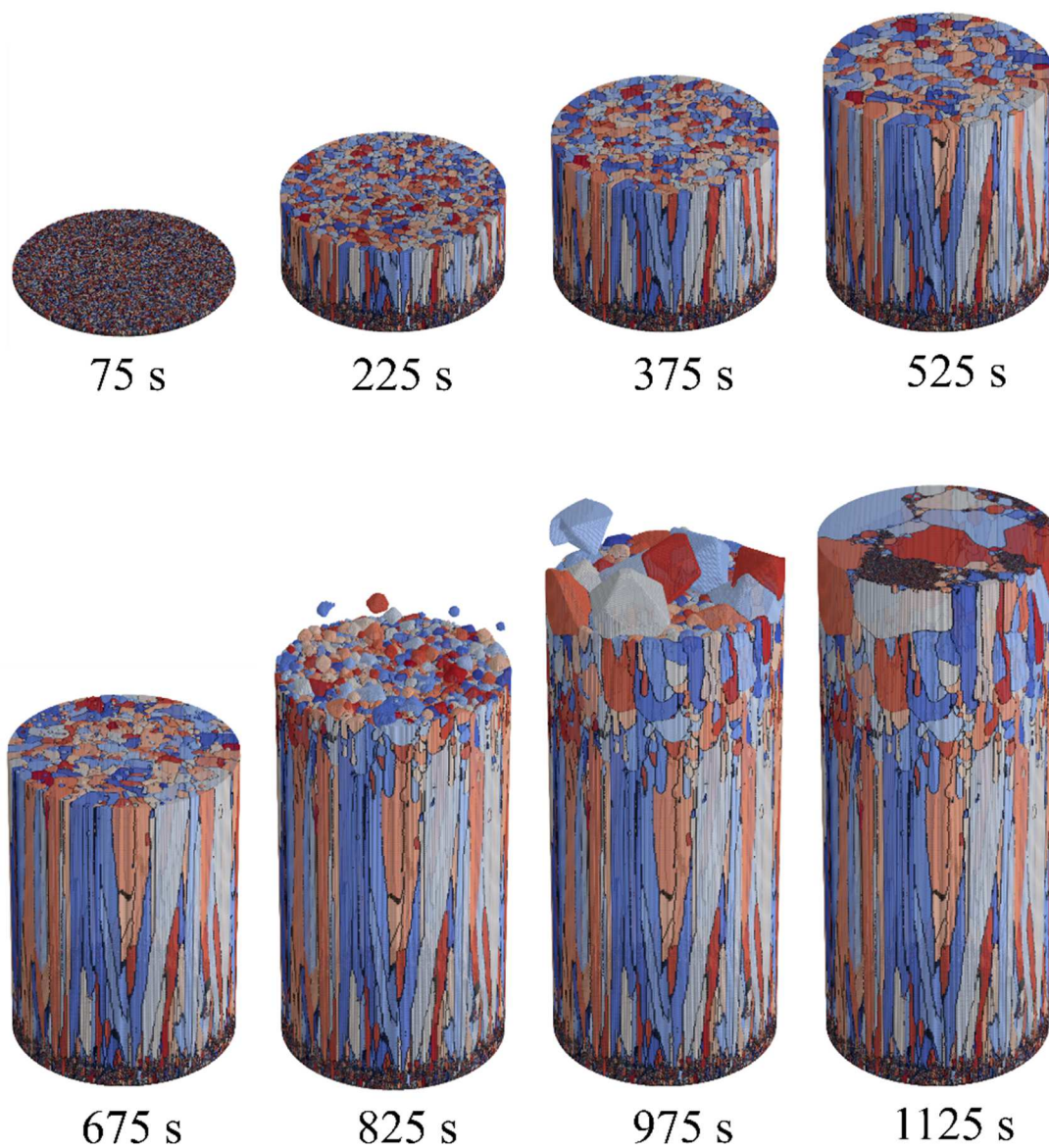


Fig. 4.25 一方向凝固シミュレーションにおける凝固組織の時間変化.

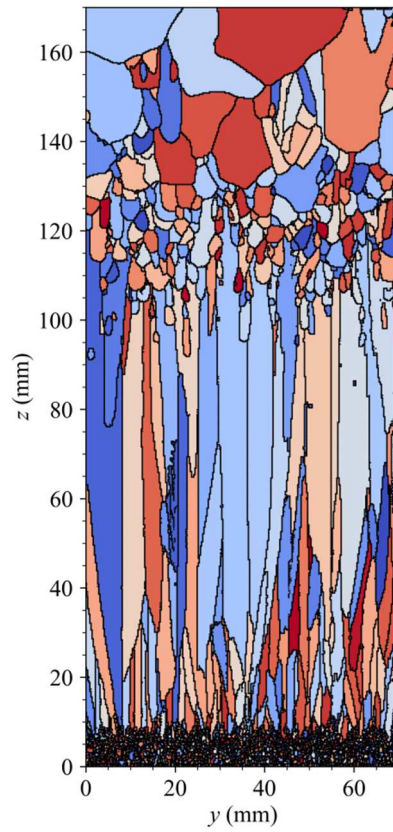
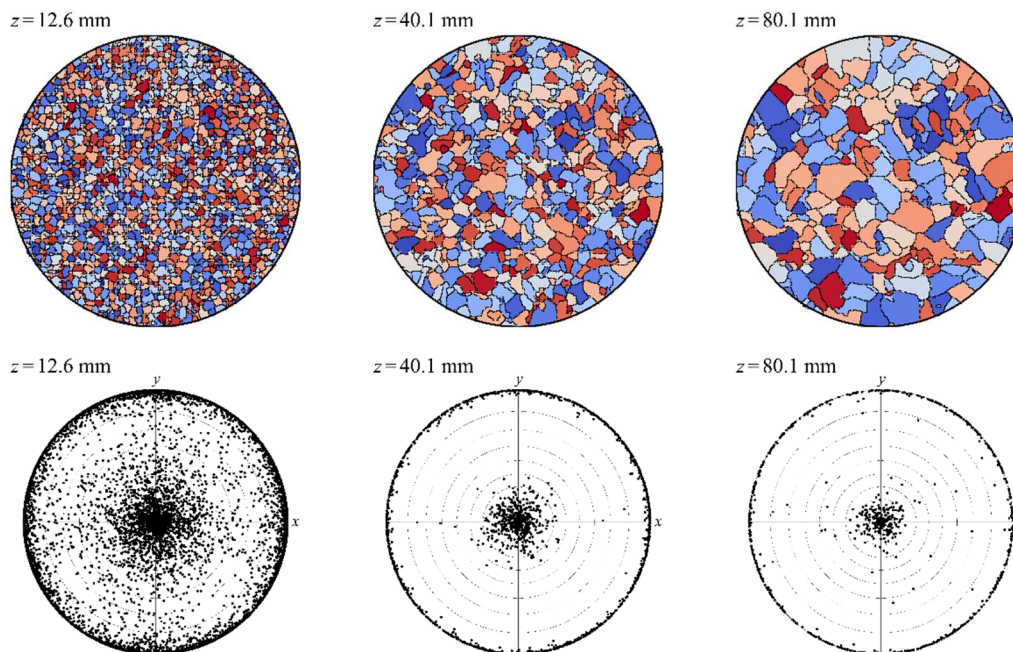


Fig. 4.26 yz 断面図における凝固組織.

Fig. 4.27 z 軸に垂直な断面図における凝固組織 (図上段) と $\langle 100 \rangle$ 極点図 (図下段) の時間変化.

4.4 結論

本章では、マクロ凝固組織を予測するための新たなシミュレーションモデルとして、LSEモデルを開発した。LSEモデルは、LS法によるエンベロープの追跡と、LS関数を利用した結晶粒番号の伝播アルゴリズムによって、凝固組織の予測を単一のLS関数によって記述することが可能である。本モデルの妥当性を検証するため、等軸晶成長のシミュレーションおよび一方向凝固シミュレーションを実施し、以下の結論を得た。

- (1) 成長速度一定の条件下で、等軸晶の自由成長シミュレーションを実行し、シミュレーション結果における格子異方性の影響を調査した。計算格子に対して、特定の角度($\theta = 45 \pm 1^\circ$)の成長方向をもつ場合にのみ、等軸晶の形態に僅かな格子異方性が見られたが、全体的な格子異方性の影響は非常に小さく、成長方向に対応した等軸晶が成長することを確認した。
- (2) 2つ結晶粒間に形成する結晶粒界の角度を一方向凝固シミュレーションによって調査し、本モデルが、GLに近い粒界形成挙動を示すことを確認した。
- (3) Al-7wt.%Si合金を対象に一方向凝固シミュレーションを実施し、シミュレーション結果と実験で得られた凝固組織が良く一致しており、LSEモデルがCAFEモデルと同スケールの凝固組織シミュレーションにおいて、自然な結晶粒の淘汰やCET位置の再現が可能であることを確認した。

第4章の参考文献

- [1] A. Karma, W. J. Rappel, Phys. Rev. E 57 (1998) 4323–4349.
- [2] S. Pan and M. F. Zhu, Acta Mater. 58 (2010) 340–352.
- [3] L. Tan, N. Zabaras, J. Comput. Phys. 221 (2007) 9–40.
- [4] A. Jacot, M. Rappaz, Acta Mater. 50 (2002) 1909–1926.
- [5] V.R. Voller, Int. J. Heat Mass Transfer 51 (2008) 823–834.
- [6] Ch.-A. Gandin, M. Rappaz, Acta Metall. Mater, 41 (1993) 345–360.
- [7] Ch.-A. Gandin, M. Rappaz, Acta Metall. Mater, 42 (1994) 2233–2246.
- [8] Ch.-A. Gandin, M. Rappaz, Acta Mater. 45 (1997) 2187–2195.
- [9] Ch.-A. Gandin, J. L. Desbiolles, M. Rappaz, Metall. Mater. Trans. A, 30 (1999) 3153–3165.
- [10] T. Carozzani, H. Digonnet, Ch.-A. Gandin, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 20 (2011) 015010.
- [11] S. McFadden, D. J. Browne, Appl. Math. Modell. 33 (2009) 1397–1416.
- [12] I. Steinbach, C. Beckermann, B. Kauerauf, Q. Li, J. Guo, Acta Mater., 47 (1999) 971–982.
- [13] I. Steinbach, H. J. Diepers, C. Beckermann, J. Cryst. Growth, 275 (2005) 624–638.
- [14] P. Delaleau, C. Beckermann, R. H. Mathiesen, L. Arnberg, ISIJ Int., 50 (2010) 1886–1894.

- [15] Y. Souhar, V. F. De Felice, C. Beckermann, H. Combeau, M. Založnik, *Comput. Mater. Sci.*, 112 (2016) 304–317.
- [16] S. Chen, G. Guillemot Ch.-A. Gandin, *ISIJ Int.*, 54 (2014) 401–407.
- [17] S. Chen, G. Guillemot Ch.-A. Gandin, *Acta materialia* 115 (2016): 448–467.
- [18] K. Teferra, D. J. Rowenhorst, *Acta Mater.*, 213 (2021) 116930.
- [19] G. Guillemot Ch.-A. Gandin, H. Combeau, *ISIJ Int.*, 46 (2006) 880–895.
- [20] G. Guillemot Ch.-A. Gandin, M. Bellet, *J. Cryst. Growth* 303 (2007) 58–68.
- [21] T. Carozzani, Ch-A. Gandin, H. Dignonnet, M. Bellet, K. Zaidat, Y. Fautrelle, *Metall. Mater. Trans. A*, 44 (2013) 873–887.
- [22] S. Osher, R. Fedkiw, *Level set methods and dynamic implicit surfaces*, *Appl. Mech. Rev.* 57, Springer, 2004, USA, p.53.
- [23] M. Sussman, P. Smereka, S. Osher. *J. Comput. Phys.* 114 (1994) 146–159.
- [24] J. A. Sethian, *Level set methods and fast marching methods: Evolving Interfaces in Computational Geometry, Fluid Mechanics, Computer Vision, and Materials Science*, Cambridge University Press, USA, 1999.
- [25] J. A. Sethian, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 93 (1996): 1591–1595.
- [26] H. Zhao, *Math. Comput.* 74 (2004) 603–627.
- [27] Y. T. Zhang, H. K. Zhao, J. Qian, *J. Sci. Comput.*, 29 (2006) 25–56.
- [28] H. Zhao, *J. Comput. Math.*, 25 (2007) 421–429.
- [29] V.Ramanuj, R. Sankaran, *J. Sci. Comput.* 81 (2019) 1963–1986.
- [30] F.Gibou, R. Fedkiw, S. Osher, *J. Comput. Phys.* 353 (2018) 82–109.
- [31] J.Ni, C. Beckermann. *Metall. Trans. B*, 22 (1991) 349–361.
- [32] A.Pineau, G. Guillemot, D. Tournet, A. Karma, Ch.-A. Gandin, *Acta Mater.* 155 (2018) 286–301.
- [33] E.Dorari, K. Ji, G. Guillemot, Ch.-A. Gandin, A. Karma, *Acta Mater.* 223 (2022) 117395.
- [34] Ch.-A. Gandin, *ISIJ Int.*, 40 (2000) 971–979.
- [35] Ch.-A. Gandin, *Acta Mater.*, 48 (2000) 2483–2501.

第 5 章

Level-set envelope 法と連成した マクロ偏析モデルの開発

5.1 緒論

合金の鑄造過程において形成するマクロ偏析は、金属材料の機械的性質や、最終製品の品質に悪影響を与えるため、その生成挙動の解明が求められている[1-3]。マクロ偏析は、液相内の温度や溶質濃度差に起因する熱溶質対流、固相と液相の密度差に起因する凝固収縮流、溶湯内部における等軸晶の浮上・沈降のような、液相と固相の移動に関連した輸送現象により引き起こされる。これらの現象を実験によって直接観察することは困難であるため、マクロ偏析を予測するための数値シミュレーションモデルの研究が行われている。

マクロ偏析シミュレーションでは、VA 法[4-13]や Mixture theory[14-17]などの平均化手法を用いて計算領域全体で有効な保存方程式を導出し、質量、運動量、エネルギーおよび溶質の時間発展を計算するモデルが用いられている。特に、VA 法によって固相と液相の 2 相を考慮するモデルを Two-phase モデルと呼び[4-8]、より多くの相（相領域）を考慮するモデルを Multi-phase モデル[9-13]と呼ぶ。

Guillemot らは、Two-phase モデルと CAFE モデルを連成して、凝固組織を考慮したマクロ偏析シミュレーションを行った[18, 19]。また、同一の研究グループによって、3 次元モデルへの拡張が行われた[20]。Guillemot らの初期のモデルでは、等軸晶の輸送が考慮されていたが、その実装方法は簡易的であり、その後、等軸晶の輸送を考慮した CAFE モデルは報告されていない。これは、CA 法のアルゴリズムの複雑さにより、等軸晶の沈降を考慮した場合のエンベロープの取扱いが困難になるためであると考えられる。そこで本章では、第 4 章で開発した LSE モデルを、マクロ偏析モデル（Two-phase モデル）と連成し、等軸晶の沈降を考慮したマクロ偏析シミュレーションモデルを開発する。開発したモデルを用いて、Pb-18wt.%Sn 合金に関する種々の 2 次元シミュレーションを実行し、モデルの妥当性を検討する。

5.2 モデル理論

5.2.1. マクロ偏析モデル

マクロ偏析予測モデルには、VA法に基づく Two-phase モデル[4, 21–25]を使用する。保存方程式の構成は、運動量保存式、質量保存式、エネルギー保存式、溶質保存式である。各保存方程式を以下に示す。

運動量保存式および質量保存式には次式を用いる。

$$\rho \frac{\partial \langle \mathbf{u}_l \rangle}{\partial t} + \frac{\rho}{f_l} \langle \mathbf{u}_l \rangle \nabla \cdot \langle \mathbf{u}_l \rangle = -f_l \nabla p - \frac{\mu f_l^2}{K} \left(\langle \mathbf{u}_l \rangle^l - \langle \mathbf{u}_s \rangle^s \right) - \rho f_l \left[\beta_T (T - T^{\text{ref}}) + \beta_C \left(\langle C_l \rangle^l - C_l^{\text{ref}} \right) \right] \mathbf{g} \quad (5.1)$$

$$\nabla \cdot (\langle \mathbf{u}_s \rangle + \langle \mathbf{u}_l \rangle) = 0 \quad (5.2)$$

ここで、 \mathbf{u} は流速ベクトル、 f は相率、 ρ は密度、 p は圧力、 μ は粘性係数、 K は透過率、 T は温度、 C は溶質濃度、 \mathbf{g} は重力加速度ベクトルであり、添え字 l および s は、それぞれ液相および固相を示している。式(5.1)の右辺第4項は、ブジネスク近似を用いた重力項であり、 T^{ref} と C_l^{ref} は、温度および液相の溶質濃度の参照値である。また、透過率 K は以下に示す Kozeny-Carman の式より求める。

$$K = \frac{\lambda_d^2 f_l^3}{180(1-f_l)^2} \quad (5.3)$$

ここで、 λ_d はデンドライトアームの2次枝間隔である。固相の流速は、等軸晶の沈降速度 U_e を用いて、次式で与えられる。

$$\langle \mathbf{u}_s \rangle^s = -U_e \mathbf{y} \quad (5.4)$$

ここで、 \mathbf{y} は $\mathbf{y} = (0, 1)$ で与えられる単位ベクトルである。沈降する結晶粒の力の釣り合いは重力を F_w 、浮力を F_A 、抵抗力を F_D とすると

$$F_w + F_A + F_D = 0 \quad (5.5)$$

で表され、それぞれ以下の式で与えられる[18, 26, 27].

$$F_w = M_e g \quad (5.6)$$

$$F_A = -M_e \left(\frac{\rho_l}{\rho_s} \right) g \quad (5.7)$$

$$F_D = -\frac{1}{2} \rho_l |U_e| U_e A_e \frac{C_D}{KS_e} \quad (5.8)$$

ここで、 M_e は等軸晶の質量、 A_e は沈降方向に対する等軸晶の投影面積、 C_D は球体が沈降するときの抵抗係数、 KS_e は球体の沈降速度に対する等軸晶の沈降速度の比である。式(5.5)に

式(5.6)–(5.8)を代入して整理すると、等軸晶の沈降速度 U_e に関する以下の式が得られる。

$$U_e = \sqrt{\frac{2f_e V_e \Delta g K S_e}{A_e C_D}} \quad (5.9)$$

ここで、 $\Delta = (\rho_s - \rho_l) / \rho_l$, f_e はエンベロープ内の平均固相率, V_e はエンベロープの体積である。また C_D には以下の式を用いる [28]。

$$C_D = \frac{24}{R_e} (1 + 0.27 R_e)^{0.43} + 0.47 \left[1 - \exp(-0.04 R_e^{0.38}) \right] \quad (5.10)$$

ここで、 R_e はレイノルズ数である。式(5.10)は Brown と Lawler が示した C_D – R_e 曲線の実験結果 [29] に対して Cheng が提案した近似式であり、 $R_e < 2 \times 10^5$ の高レイノルズ数まで適用することが可能である。レイノルズ数 R_e は次式で求められる。

$$R_e = \frac{d_s U_e}{2\nu} \quad (5.11)$$

ここで、 d_s は Fig. 5.1(c) に示すような、エンベロープと等しい体積をもつ球体の直径である。また $K S_e$ は以下の式で求められる [30]。

$$K S_e = 1.26 \log_{10} \left(\frac{\psi}{0.163} \right) \times \frac{2\beta^2 + 3 \left(1 - \frac{\tanh(\beta)}{\beta} \right)}{2\beta^2 \left(1 - \frac{\tanh(\beta)}{\beta} \right)} \quad (5.12)$$

ここで、 ψ は球状化率, β は透過率 K の平方根に対するエンベロープと等しい体積を持つ球体の半径の比であり、それぞれ以下の式で与えられる。

$$\psi = \frac{\pi^{1/3}}{\sqrt{3}} \quad (5.13)$$

$$\beta = \frac{d_s}{2\sqrt{K}} \quad (5.14)$$

また d_s は、エンベロープの一辺 d_e を用いて、次式で求められる (Fig. 5.1(b))。

$$d_s = \frac{\sqrt{2} d_e}{\pi^{1/3}} \quad (5.15)$$

d_e は 2 次元上のエンベロープの体積を用いて、次式で与えられる (Fig. 5.1(a)) [18]。

$$d_e = \sqrt{N_e} \Delta x \quad (5.16)$$

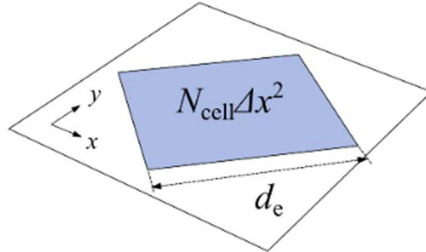
ここで、 N_e はエンベロープ内の $\phi \leq 0$ であるセルの総数, Δx はセルサイズである。 d_s を用いて、 V_e と A_e は以下の式で求められる。

$$V_s = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d_s}{2} \right)^3 \quad (5.17)$$

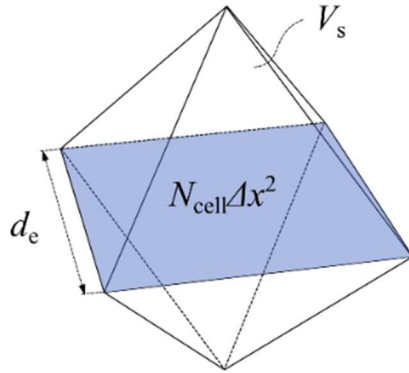
$$A_s = 4\pi \left(\frac{d_s}{2} \right)^2 \quad (5.18)$$

また、複数の沈降する結晶粒同士が互いに接触している場合は、それらの中で最大の沈降速度を各結晶粒に与えることとする。

(a) Grain envelope (2D)



(b) Grain envelope (3D)



(c) Sphere (3D)

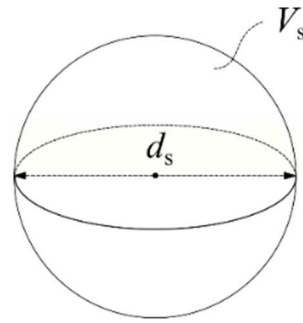


Fig. 5.1 沈降速度計算に用いる結晶粒エンベロープの幾何学的情報.

エネルギー保存式には以下の式を用いる.

$$\rho \left[\frac{\partial H_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \mathbf{u}_s \rangle \langle H_s \rangle^s + \langle \mathbf{u}_l \rangle \langle H_l \rangle^l) \right] = \nabla \cdot (\kappa_m \nabla T) \quad (5.19)$$

$$\langle H_l \rangle^l = c_p T + \Delta H \quad (5.20)$$

$$\langle H_s \rangle^s = c_p T \quad (5.21)$$

ここで、 H はエンタルピー、 $H_m = f_s \langle H_s \rangle^s + f_l \langle H_l \rangle^l$ は Mixture エンタルピー、 $\kappa_m = f_s \kappa_s + f_l \kappa_l$ は Mixture 熱伝導率、 c_p は比熱、 ΔH は潜熱である.

溶質保存式には以下の式を用いる.

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \mathbf{u}_s \rangle \langle C_s \rangle^s + \langle \mathbf{u}_l \rangle \langle C_l \rangle^l) = \nabla \cdot (f_s D_s \nabla \langle C_s \rangle^s + f_l D_l \nabla \langle C_l \rangle^l) \quad (5.22)$$

ここで、 $C_m = f_s \langle C_s \rangle^s + f_l \langle C_l \rangle^l$ 、 C_m は Mixture 溶質濃度、 D_s 、 D_l はそれぞれ固相および液相の溶質拡散係数である. マクロ偏析シミュレーションでは、溶質拡散が移流に比べて無視でき

るほど小さいことから、拡散項を無視した次式がしばしば用いられる。

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \mathbf{u}_s \rangle \langle C_s \rangle^s + \langle \mathbf{u}_l \rangle \langle C_l \rangle^l) = 0 \quad (5.23)$$

第4章と同様に、固液共存領域($\phi \leq 0$)において、この法則を適用し、凝固計算を実行する。固液共存領域の固液界面における局所平衡および、温度と溶質の完全拡散を仮定すると、次式が成り立つ。

$$T = T_m + m_l \langle C_l \rangle^l \quad (5.24)$$

$$\langle C_s \rangle^s = k_e \langle C_l \rangle^l \quad (5.25)$$

ここで、 T_m は溶媒金属の融点、 m_l は液相線勾配、 k_e は平衡分配係数である。式(5.19)と式(5.22)または式(5.23)より H_m と C_m の時間発展を求め、式(5.20)、(5.21)、(5.24)、(5.25)より未知数 f_s 、 T 、 $\langle C_s \rangle^s$ 、 $\langle C_l \rangle^l$ を計算する[31]。液相領域($\phi > 0$)では、 $f_s = 0$ として、 T と $\langle C_s \rangle^s$ を求める。また、温度が共晶温度に達した場合は、 $T = T_e$ とし、 $f_s = 1 - (H_m - c_p T_e) / \Delta H$ より固相率を計算する。ここで、 T_e は共晶温度である。

本モデルでは、式(5.1)および(5.19)、(5.22)、(5.23)の離散化に有限体積法を使用し、流速 \mathbf{u} は各セルの境界で定義した(スタガード格子)。移流項には流速制限関数にSUPERBEEを用いた2次精度TVDスキームを適用し[32]、数値流体計算にはPIMPLE法(SIMPLE法[33]とPISO法[34]を組み合わせた手法)、式(5.19)および(5.22)、(5.23)には陽解法を使用した。等軸晶の沈降速度 U_e は、エンベロープ外への固相の輸送を制限するため、Fig. 5.2の青い三角形のプロットのように、上下を $\phi \leq 0$ のセルに挟まれた格子点のみに与えた。すなわち、本モデルにおける固液共存領域は、 ϕ の時間発展によってのみ変化することとした。

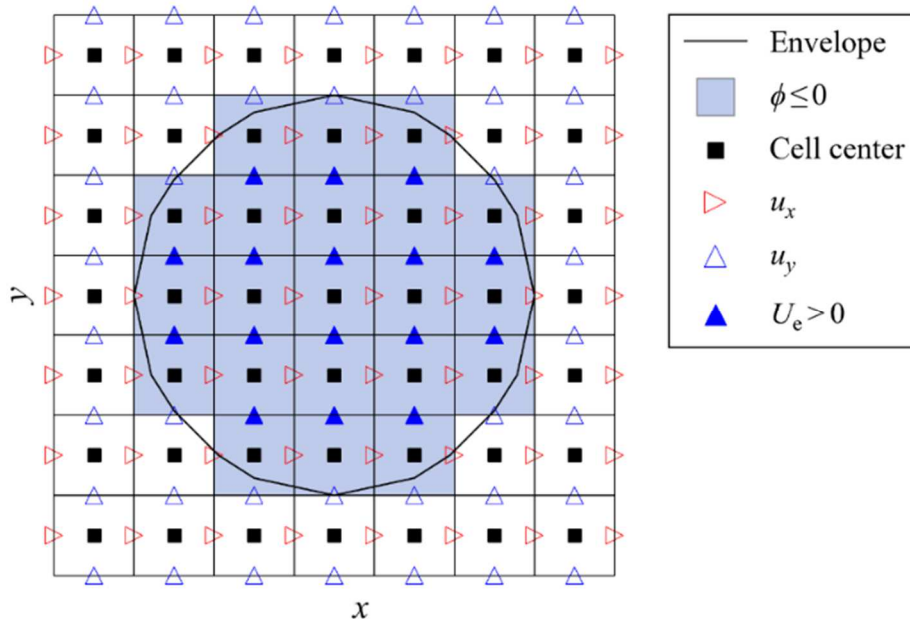


Fig. 5.2 スタガード格子における沈降速度の与え方。

5.2.2 Level-set envelope モデル

第4章と同様に、以下のLS方程式を解く。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \phi = 0 \quad (5.26)$$

ここで、速度場 \mathbf{v} は、エンベロープの成長に関する速度ベクトル $\mathbf{v}_{\text{growth}} = (\alpha v_{\text{tip}}) \mathbf{n}$ と、エンベロープの沈降に関する速度ベクトル $\mathbf{v}_{\text{trans}} = -U_c \mathbf{y}$ によって構成される。

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{\text{growth}} + \mathbf{v}_{\text{trans}} = (\alpha v_{\text{tip}}) \mathbf{n} - U_c \mathbf{y} \quad (5.27)$$

デンドライト先端の成長速度 v_{tip} の計算には、デンドライト先端成長理論を使用する。デンドライト先端の成長を記述した理論モデルの多くは、Ivantsov の解を使用している[35]。

Ivantsov の解は、以下の条件を仮定して導かれる液相の溶質濃度場の定常解である。

- (a) デンドライト先端は回転放物面(3次元)または放物線(2次元)によって近似される。
- (b) デンドライトは一定に過冷された溶融金属内を定常成長する。
- (c) デンドライト先端の表面は等温かつ等濃度である。
- (d) 界面エネルギーや熱伝導率、溶質拡散係数は等方的であり、温度や濃度に依存しない。

デンドライト先端を回転放物面で近似した場合、Ivantsov の解は次式で与えられる。

$$C_l = C_0 + (C_l^* - C_0) \frac{E_1(P_c \xi^2)}{E_1(P_c)} \quad (5.28)$$

ここで、 C_0 は合金組成、 C_l^* は液相の平衡濃度、 P_c は $P_c = Rv_{\text{tip}}/(2D_l)$ で与えられる溶質ペクレ数、 E_1 は指数積分関数、 ξ は回転放物座標であり、直交座標系 xyz から回転放物体 $\eta\xi\theta$ への変換は以下の式で求められる。

$$\begin{aligned} x &= R\eta\xi \cos \theta \\ y &= R\eta\xi \sin \theta \\ z &= \frac{R}{2}(\eta^2 - \xi^2) \end{aligned} \quad (5.29)$$

ここで、 R はデンドライト先端の半径であり、デンドライト先端の位置は $\xi=1$ で与えられる。Fig. 5.3 は回転放物面 (Fig. 5.3(a)) と、式(5.28)によって与えられる z 軸方向の溶質濃度分布 (Fig. 5.3(b)) をそれぞれ示している。定常成長する固液界面における物質収支を考えると、拡散による物質移動と定常成長による溶質の排出量は釣り合っており、次の関係が成り立つ。

$$-\frac{D_l}{R} \left(\frac{\partial C_l}{\partial \xi} \right) = C_l^* (1 - k_e) v_{\text{tip}} \quad (5.30)$$

式(5.28)を式(5.30)に代入して得られる偏微分方程式を解くと次式が得られる。

$$\Omega = P_c \exp(P_c) E_1(P_c) \quad (5.31)$$

ここで、 Ω は、 $\Omega = (C_l^* - C_0) / C_l^* (1 - k_e)$ で定義される過飽和度である。また、右辺は溶質ペクレ数 P_c を変数とした Ivantsov 関数であり、 $Iv(P_c)$ で表される。

式(5.31)では、無限遠方において、液相の溶質濃度が合金組成 C_0 と一致することを仮定している。しかしながら、実際の凝固過程では、成長初期の非定常な成長や、拡散境界層が重複することによる成長速度の減速（溶質的相互作用）、液相流動による溶質の濃化（または枯渇）の影響などが存在するため、成長速度モデルはそれらの要素を考慮する必要がある。本研究では、メソスケールとマクロスケールの成長モデルに関して、個別のモデルを定義する。その詳細を以下で述べる。

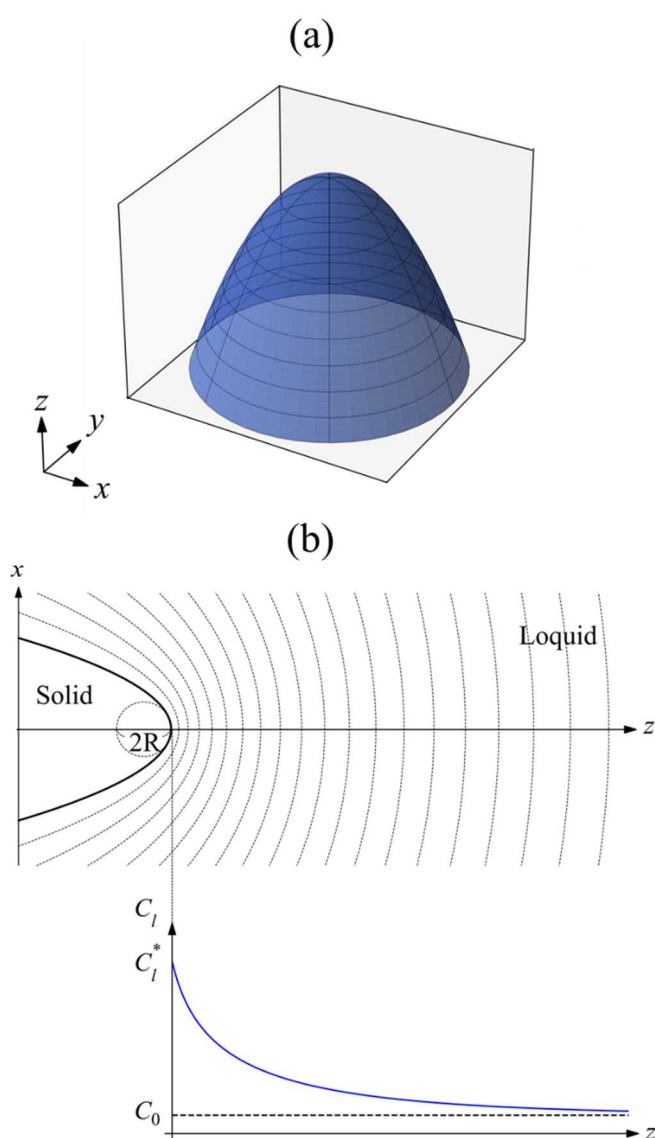


Fig. 5.3 (a)回転放物体による dendrait 先端の近似($\xi=1$). (b) Ivantsov の解を用いて計算した定常成長する dendrait 先端前方の溶質濃度分布。

5.2.2.1 メソスケールの成長モデル

メソスケールの成長モデルには、Grain envelope model (GEM)に使用される計算方法を使用する[36–39]。GEMでは、次のようなスタグナントフィルム形式の Ivantsov の解が用いられる[40]。

$$C_l = C_0 + (C_l^* - C_0) \frac{E_1(P_e \xi^2) - E_1(P_e \delta^2)}{E_1(P_e) - E_1(P_e \delta^2)} \quad (5.32)$$

ここで、 δ はスタグナントフィルム厚さである。式(5.32)は通常の Ivantsov の解における境界条件「 $z = \infty$ において $C_l = C_0$ 」を、「 $z = \delta$ において $C_l = C_0$ 」へと変更することで得られる。また、Ivantsov 関数は

$$\Omega = P_e \exp(P_e) \left[E_1(P_e) - E_1 \left(P_e \left[1 + \frac{2\delta}{R} \right] \right) \right] \quad (5.33)$$

である。同様にして、デンドライト先端を放物線で近似した場合、以下の式が得られる。

$$\Omega = \sqrt{\pi P_e} \exp(P_e) \left[\operatorname{erfc}(\sqrt{P_e}) - \operatorname{erfc} \left(\sqrt{P_e \left[1 + \frac{2\delta}{R} \right]} \right) \right] \quad (5.34)$$

式(5.33)または(5.34)の Ivantsov 関数と、LGK モデル[41]より得られるデンドライト先端の半径と成長速度に関する次の関係式を用いて、過飽和度 Ω と、デンドライト先端の成長速度の陰的な関係を得る。

$$R^2 v_{\text{tip}} = \frac{D_l \Gamma}{\sigma^* m_l C_l^* (k_e - 1)} \quad (5.35)$$

ここで、 σ^* は選択パラメータであり、中立安定理論では $1/(4\pi^2)$ となる。また、過飽和度は、次式で計算される。

$$\Omega = \frac{C_l^* - C_l(\mathbf{x}_\delta)}{C_l^* (1 - k_e)} \quad (5.36)$$

ここで、 $C_l(\mathbf{x}_\delta)$ はエンベロープより距離 δ 離れた位置における液相の溶質濃度である。GEMでは、エンベロープと同じ速度で成長する濃度の等値面がエンベロープより距離 δ 離れた位置に存在することを仮定し、 $C_l(\mathbf{x}_\delta)$ を用いてデンドライト先端の成長速度を評価する。本研究においても、GEMと同様にエンベロープセルにおける平衡濃度を式 $C_l^* = (T - T_m)/m_l$ より求め、 $C_l(\mathbf{x}_\delta)$ をエンベロープセルから距離 δ 離れた位置 \mathbf{x}_δ の溶質濃度として Ω を評価する。具体的には、Fig. 5.4のように \mathbf{x}_δ 近傍の液相セルの溶質濃度を使用し、 $C_l(\mathbf{x}_\delta)$ を線形補間によって求める。 δ は計算パラメータであり、GEMでは拡散境界層と同程度のスケールの値が推奨されている[39]。

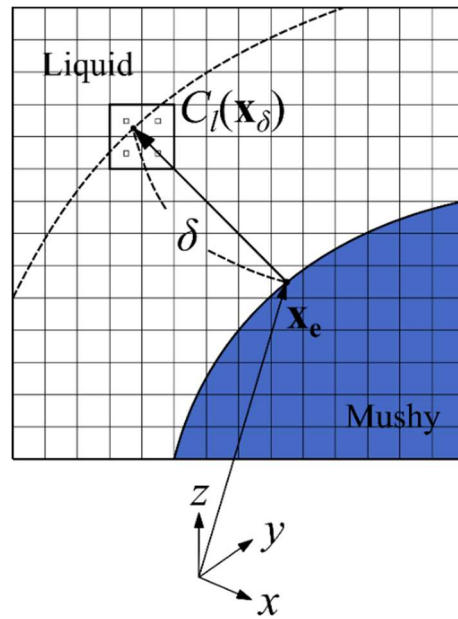


Fig. 5.4 メソスケールの成長モデルにおいてエンベロープから距離 δ 離れた位置における液相の溶質濃度を求める方法.

5.2.2.2 マクروسケールの成長モデル

マクروسケールの成長モデルには、LGK モデルを使用する. 式(5.35)を変形すると次式が得られる.

$$v_{\text{tip}} = \frac{4\sigma^* D_l m_l C_l^* (k_c - 1)}{\Gamma} P_c^2 \quad (5.37)$$

右辺の溶質ペクレ数 P_c は, 次式で与えられる Ivantsov 関数の逆関数の近似式 $Iv^{-1}(\Omega)$ を用いて計算される[42].

$$Iv^{-1}(\Omega) = 0.456 \left(\frac{\Omega}{1 - \Omega} \right)^{1.195} \quad (5.38)$$

ここで, Γ は Gibbs-Thomson 係数であり, 過飽和度 Ω は, 次式で求められる.

$$\Omega = \frac{C_l^* - C_l}{C_l^* (1 - k_c)} \quad (5.39)$$

また, C_l は Fig. 5.5 のようにエンベロープ位置を中心とした半径 r_a の円内における液相セルおよびエンベロープセルの平均液相濃度とし, 次式によって近似する.

$$C_l = \frac{\sum_{(i,j) \in I} f_i \langle C_l \rangle^i}{\sum_{(i,j) \in I} f_i} \quad (5.40)$$

ここで, I はエンベロープ位置を中心とした半径 r_a の円内における液相セルおよびエンベロープセルのセットである. なお, 半径 r_a は計算パラメータである.

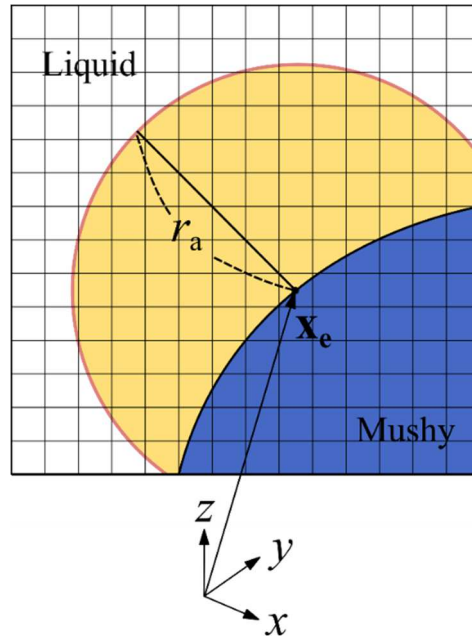


Fig. 5.5 マクروسケールの成長モデルにおいて平均液相濃度を評価するために使用する計算領域の模式図

5.2.3 核生成モデル

第4章と同様に、核生成モデルには以下の式を用いる[43].

$$\begin{aligned}
 N(\Delta T) &= \int_0^{\Delta T} \frac{dN}{d(\Delta T')} d(\Delta T') \\
 &= \int_0^{\Delta T} \frac{N_{\max}}{\Delta T_{\sigma} \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T' - \Delta T_{\mu}}{\Delta T_{\sigma}} \right)^2 \right] d(\Delta T')
 \end{aligned} \tag{5.41}$$

ここで、 N は核生成密度、 N_{\max} は核生成サイトの最大密度、 ΔT は過冷度、 ΔT_{σ} は核生成の標準偏差、 ΔT_{μ} は平均核生成過冷度である。核生成過冷度 ΔT_n および、セル内の核生成サイトの数は、シミュレーション開始直後に以下の手順で計算する。

- (1) ガウス分布に従う一様乱数を Box-Muller 法によって生成し、ランダムに選択したセルにおいて、 ΔT_n として保存する。
- (2) 対象セルの核生成サイトの数に 1 を加える。

上記の操作を、計算領域の核生成密度が N_{\max} に達するまで続ける。核生成サイト数が 2 以上のセルでは、それらの核生成過冷度の平均値を ΔT_n として保存する。シミュレーション中、液相セル内の過冷度が、 ΔT_n 以上であり、少なくとも核生成サイト数が 1 以上ある場合、そのセルを中心として新たな核を生成する。その後、そのセルの核生成サイト数を 1 減らす。

5.2.4 マルチ時間ステップスキーム

2次元計算の場合、時間ステップに関する安定条件は以下の式で与えられる。

$$\Delta t \leq \min \left(\frac{\Delta x^2}{4a}, \frac{\Delta x^2}{4D_l}, \frac{\Delta x}{Cu_{\max}}, \frac{\Delta x}{Cv_{\max}} \right) \quad (5.42)$$

ここで、 a は熱拡散係数、 C はクーラン数、 u_{\max} は液相と固相の固有流速の各成分の最大値、 v_{\max} は \mathbf{v} の各成分の最大値である。本章においても、第4章と同様にマルチ時間ステップスキームを使用する。Fig. 5.6 の計算フローチャートに示す通り、LS 方程式に関する計算には大きな時間ステップ Δt 、それ以外の計算には、小さな時間ステップ Δt_f を使用する。したがって、 Δt と Δt_f に関する安定条件は以下のようなになる。

$$\Delta t \leq \min \left(\frac{\Delta x}{Cv_{\max}} \right) \quad (5.43)$$

$$\Delta t_f \leq \min \left(\frac{\Delta x^2}{4a}, \frac{\Delta x^2}{4D_c}, \frac{\Delta x}{Cu_{\max}} \right) \quad (5.44)$$

5.2.5 結晶粒の移動

複数の沈降する結晶粒同士が互いに接触しているとき、それらの間には結晶粒界が形成しており、結晶粒界は結晶粒の沈降に伴って移動する。本研究では、以下のようなアルゴリズムを用いて、結晶粒界を移動させる。

- (1) 沈降する2つの結晶粒のエンベロープ同士が互いに接触したとき、2つの結晶粒が持つ結晶粒番号の組み合わせを保存する。その組み合わせが、シミュレーション内で初めて生じた場合、結晶粒界の初期位置を保存する。
- (2) 結晶粒界の初期位置からの変化を、沈降速度 U_c を用いて計算する。
- (3) 初期位置からの変化がセルサイズの大きさを越えたとき、その結晶粒番号の組み合わせによって形成されたすべて結晶粒界において、結晶粒界の下側のセルの結晶粒番号を上側のセルの結晶粒番号に変更する、その後、移動した結晶粒界の位置を新たな初期位置とする。

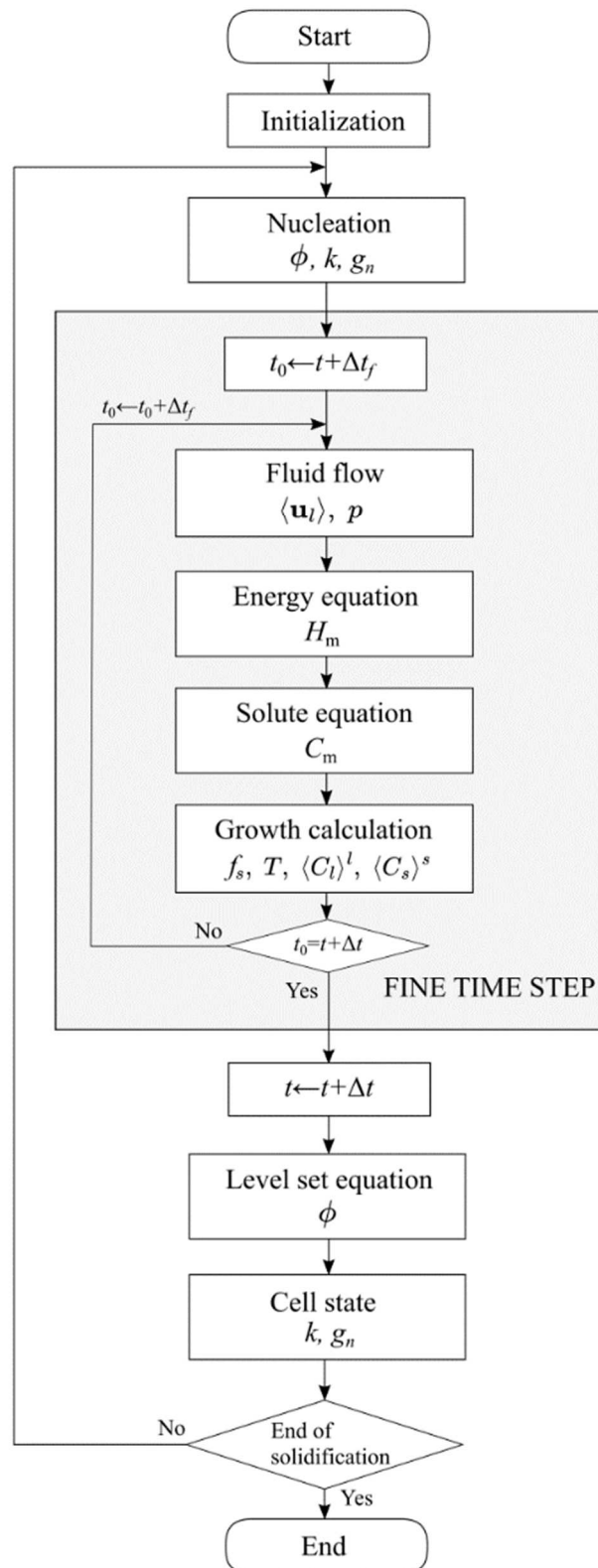


Fig. 5.6 マクロ偏析連成シミュレーションの計算フローチャート.

5.3 マクロ偏析連成モデルの検証

本モデルの妥当性を評価するため、Pb-18wt%Sn合金の2次元シミュレーションを実行した。まず、メソスケールの成長モデルを用いて、沈降による等軸晶形態の変化を調査し、結晶粒の輸送に関する妥当性を検討した。続いて、マクロスケールの成長モデルを用いて、等軸晶の沈降を考慮したマクロ偏析シミュレーションを行った。

5.3.1 メソスケールの成長モデル

熱溶質対流を導入しない条件下で、一定速度で沈降する等軸晶を成長させ、結晶粒の沈降が等軸晶の成長形態に与える影響を調査した。シミュレーションに使用した物性値および計算パラメータを Table. 5.1 に示す。セルサイズを $20\ \mu\text{m}$ とし、 $3.0\ \text{mm} \times 6.0\ \text{mm}$ の2次元計算領域の座標 $(x, y) = (1.5\ \text{mm}, 4.5\ \text{mm})$ に半径 $1.5\ \mu\text{m}$ の核を設置して、過冷度 $5\ \text{K}$ の過冷溶湯内で $U_e = 0.5\ \text{mm/s}$ の一定速度で沈降させながら成長させた。比較のため、同条件で核を固定したシミュレーションも行った。なお、2次元シミュレーションであるため、Ivantsov 関数には式(5.34)を使用し、式(5.35)より、過飽和度 Ω とデンドライト先端の成長速度 v_{tip} の関係を得た。

$$v_{\text{tip}} = 7.19 \times 10^{-1} \Omega^4 - 2.59 \times 10^{-1} \Omega^3 + 3.53 \times 10^{-2} \Omega^2 - 1.25 \times 10^{-2} \Omega + 1.67 \times 10^{-5} \quad (5.45)$$

また溶質保存式には、溶質拡散を考慮した式(5.22)を用いた。

Fig. 5.7(a)は、核を固定した結晶粒のシミュレーションにおける溶質濃度分布の時間変化であり、黒実線で示した境界がエンベロープである。結晶粒の内部は、固液共存領域であるため負偏析となっており、特に、デンドライト主軸先端の成長方向に沿って負偏析度の高い十字型の偏析線が確認できる。また、結晶粒の周囲には、濃化溶質の拡散境界層が形成しており、デンドライト主軸先端近傍では拡散境界層の厚さは薄く、 45° 方向では厚くなっている。したがって、先端では成長速度が速く、エンベロープ側面では成長速度が遅くなり、結晶粒の形状は手裏剣状になっている。この結果は、拡散律速成長の特徴が適切に反映されたことを示している。Fig. 5.7(b)は、 $U_e = 0.5\ \text{mm/s}$ の一定速度で沈降させた結晶粒のシミュレーションにおける溶質濃度分布の時間変化であり、図中の矢印は液相のVA流速 $\langle \mathbf{u}_l \rangle$ である。本シミュレーションでは、熱溶質対流を導入していないため、熱および溶質濃度差に起因する流れはない。したがって、成長する結晶粒が沈降するときに作り出される流れ場が観察できる。結晶粒の沈降に伴い結晶粒の下側の液相が押しつけられるため、下向きの流れが発生し、この流れは結晶粒の左側で時計回り、右側で反時計回りの渦を形成する。結晶粒の成長と共に押しつけられる液相領域が広がるため、流速は速くなり渦は大きくなる。また、結晶粒の内部（エンベロープの内側）では、固液界面で生じる抵抗力がダルシー項によって導入

されていることから、沈降速度に近い速度での流動が生じている。ただし、結晶粒そのものの沈降速度に比べて、結晶粒内の液相の移動速度は遅いため、相対的に結晶粒上部に正偏析が形成したものと考えられる。また、結晶粒下部の先端では、液相を押しよけるときの流動によって拡散境界層内の濃化液相が左右に流されるため、拡散境界層の厚さが薄くなる。これにより、結晶粒下部の先端の成長が促進され、負偏析線が形成したものと考えられる。

Table 5.1 Pb-Sn 合金の物性値および計算パラメータ.

	Value	Unit	Ref.
<u>Alloy properties</u>			
Melting temperature, T_m	327.5	°C	[46]
Eutectic temperature, T_e	183.0	°C	[46]
Liquidus temperature, T_l	285.49	°C	[46]
Liquidus slope, m_l	-2.334	K wt% ⁻¹	[46]
Equilibrium distribution coefficient, k_e	0.31	—	[46]
Specific heat, c_p	176	J kg ⁻¹ K ⁻¹	[46]
Density (liquid and solid), ρ	9250	kg m ⁻³	[46]
Latent heat, ΔH	3.76×10^4	J kg ⁻³	[46]
Diffusion coefficient in liquid, D_l	7×10^{-9}	m ² s ⁻¹	[47]
Diffusion coefficient in solid, D_s	7×10^{-11}	m ² s ⁻¹	—
Dynamic viscosity, μ	1.1×10^{-3}	Pa s	[46]
Thermal expansion coefficient, β_T	1.16×10^{-4}	K ⁻¹	[46]
Solutal expansion coefficient, β_C	4.9×10^{-3}	wt% ⁻¹	[46]
Secondary dendrite arm spacing, λ_d	50×10^{-6}	m	[46]
Gibbs-Thomson coefficient, Γ	7.9×10^{-8}	m K	[47]
<u>Simulation parameters</u>			
Initial temperature, T_0	288.49	°C	—
Cell size, Δx	20×10^{-6}	m	—
Stagnant film thickness, δ	80×10^{-6}	m	—
Time step, Δt	5×10^{-4}	s	—
Fine time step, Δt_f	5×10^{-6}	s	—

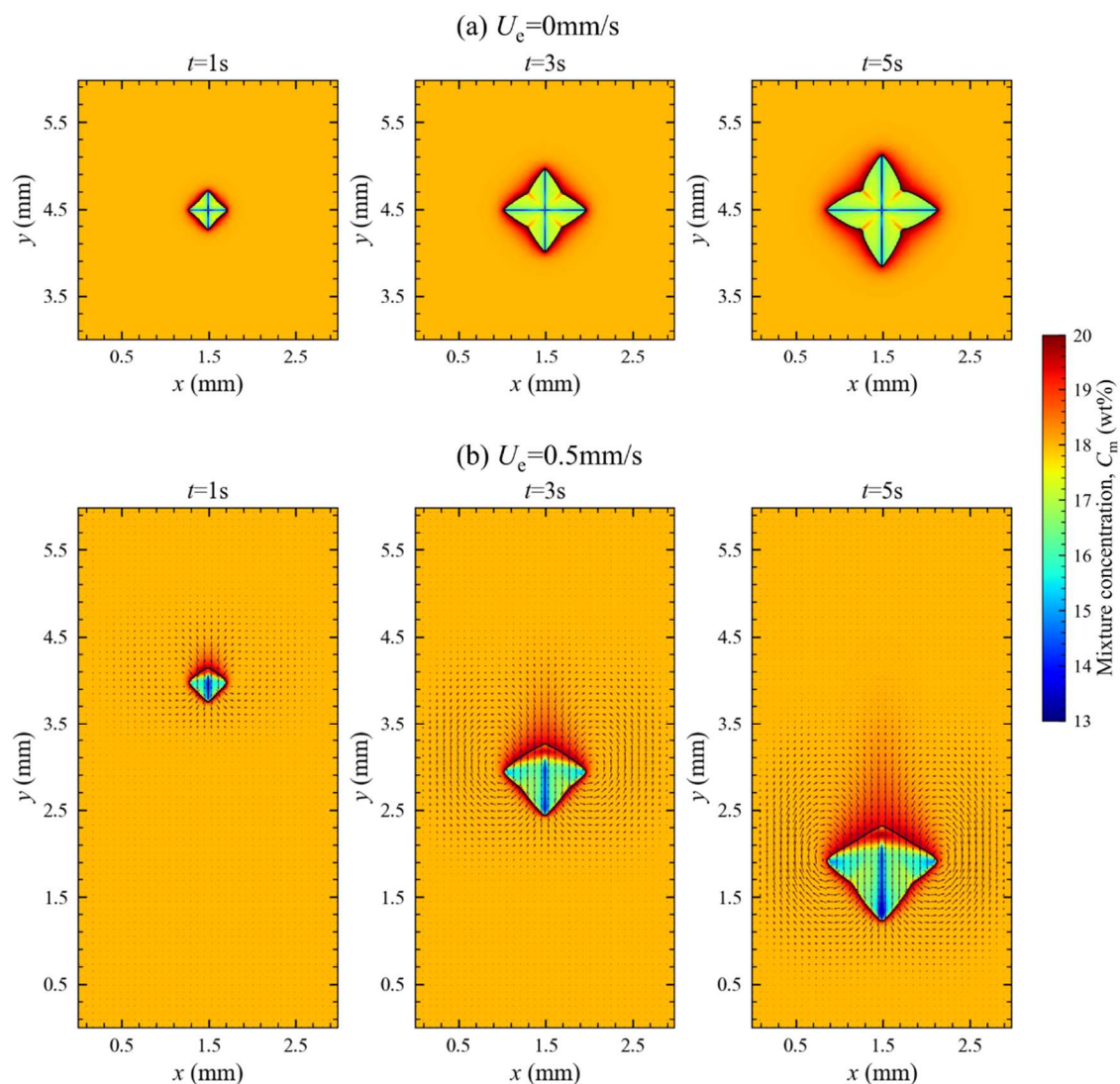


Fig. 5.7 メソスケールの成長モデルを用いた等軸晶の成長シミュレーションにおける溶質濃度分布の時間変化. (a)固定した等軸晶. (b)0.5mm/sの一定速度で沈降させた等軸晶. 黒の実線はエンベロープであり、矢印は液相のVA流速である.

Fig. 5.8 は、核を固定した結晶粒成長と沈降させた結晶粒成長の $t = 0.5 \text{ s}$ ごとのエンベロープ形態の変化である。核が固定された結晶粒では、エンベロープは上下方向、左右方向ともに対称的な形状で成長しているが、沈降させた結晶粒では、上部のエンベロープの成長が抑制され、下部のエンベロープの成長が促進されていることがわかる。この形態の違いは、先の溶質濃度分布と関連している。Fig. 5.9 は、核を固定した結晶粒成長と沈降させた等軸晶成長の $t = 5 \text{ s}$ における固相率分布である。核が固定された結晶粒の固相率分布は、結晶粒内部の偏析度に対応し、負偏析度が高いデンドライト主軸先端に沿って固相率が高くなっ

ており、この高固相率の線状領域に1次アームが成長して、その周囲に2次、3次アームなどの側枝が成長していることが想像できる。沈降させた結晶粒でも、固相率分布は結晶粒内部の偏析度に対応しており、上部の正偏析領域では固相率が低く、下部の先端に沿って形成した負偏析度の高い線状領域では固相率が高くなっている。このような沈降させた結晶粒に見られるエンベロープ形状の特徴は、PF法やCA法によるメソスケールの凝固組織シミュレーションと定性的に一致していることから[44, 45]、本モデルにおける結晶粒輸送時のエンベロープの成長挙動は妥当なものであると考えられる。

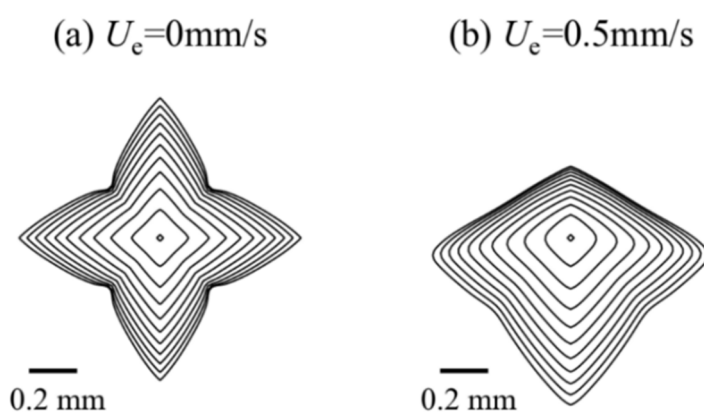


Fig. 5.8 0.5 s ごとの等軸晶の形態変化の比較. (a)固定した等軸晶
(b)0.5 mm/s の一定速度で沈降させた等軸晶.

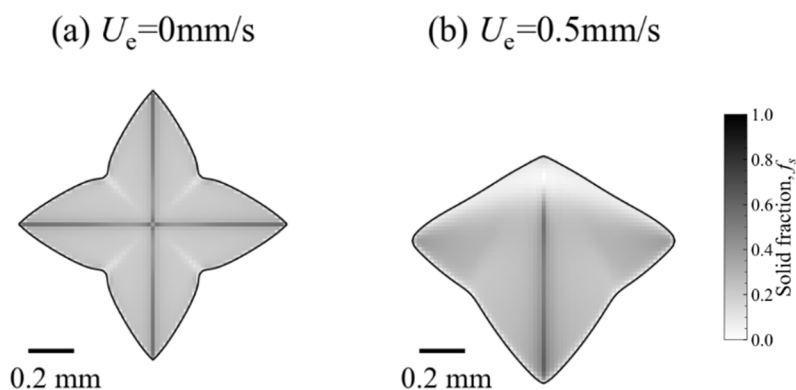


Fig. 5.9 $t = 5$ s における固相率分布の比較. (a)固定した等軸晶. (b)0.5 mm/s の一定速度で沈降させた等軸晶.

ここまでの結果から、本モデルによる沈降結晶粒シミュレーションの妥当性を確認したが、より精度の高いシミュレーションにするためには、以下のような注意点もある。本モデルにおける液相領域と固液共存領域の判定は、LS 関数を用いて行われており、液相領域 ($\phi > 0$) における固相率はゼロとしている。固定された結晶粒の場合、LS 関数の時間発展は、エンベロープの成長速度のみで与えられるため、液相領域から固液共存領域に変換されたセルは過冷されている。また、再初期化による ZLS 位置の修正がない限り、固液共存領域から液相領域への変換は起こらない。一方、結晶粒の輸送を考慮する場合、液相領域から固液共存領域への変換に加えて、固液共存領域から液相領域への変換が生じる。しかしながら、後者の変換が生じたとき、そのセルが過冷されていないことは保証されていない。すなわち、本来固相が存在するべき状態のセルにおいて、固相率がゼロとなり、不自然な再溶融が生じる場合がある。その原因としては、式(5.1)および(5.19), (5.22), (5.23), (5.26)の移流項に関する計算誤差が考えられる。一般的に、移流項に関する計算は数値拡散などの誤差を伴うため、沈降する結晶粒の上側と下側では、固相輸送に関する誤差が発生する。この誤差が積み重なることで、不自然な再溶融が生じる可能性がある。誤差を低減させる方法としては、数値拡散を抑えたより高度な移流スキームを使用することや、十分に小さなセルサイズを選択することなどが考えられる。したがって、シミュレーション条件に応じた適切な移流スキームおよびセルサイズの選択が重要となる。

5.3.2 マクロスケールの成長モデル

5.3.2.1 柱状晶の形成を考慮したマクロ偏析シミュレーション

マクロスケールの成長モデルを用いて、Bellet らのベンチマークシミュレーションと同条件の 2 次元マクロ偏析シミュレーションを実行した[46]。Fig. 5.10 は、ベンチマークシミュレーションの計算領域および初期条件、境界条件を示した模式図である。50 mm × 60 mm の 2 次元計算領域の左側を対称境界とし、右側境界からは一定の熱流束で抜熱、上部および下部は断熱として、横一方向凝固の条件を与えた。Pb-18wt.%Sn 合金を対象とし、初期流速を 0、計算領域全体を初期温度 T_0 として計算を開始した。なお、溶質の保存方程式には拡散項を無視した式(5.23)を使用した。

凝固組織形成を考慮したことによる影響を調査するために、凝固組織形成を考慮しない従来の有限体積法を用いた Two-phase モデル (Conventional finite volume method, C-FVM) によるマクロ偏析シミュレーションと、冷却面に幅 $0.75\Delta x$ の単一の固相核を配置して凝固組織形成を考慮した本モデル (LSE-FVM) によるマクロ偏析シミュレーションを行った。また、凝固組織形成を考慮したマクロ偏析シミュレーションでは、計算パラメータ r_a の影響を調査するため、 $r_a = 5\Delta x, 10\Delta x, 20\Delta x$ の 3 条件でシミュレーションを行った。なお、本シミュ

シミュレーションでは、エンベロープを柱状組織の凝固前面とし、エンベロープの等方的な成長（円形成長）を仮定して、異方性係数 α を 1 とした[47, 48]. Pb-Sn 合金の物性値は、Table 5.1 で示した値を用いた。その他の計算パラメータを Table 5.2 に示す。

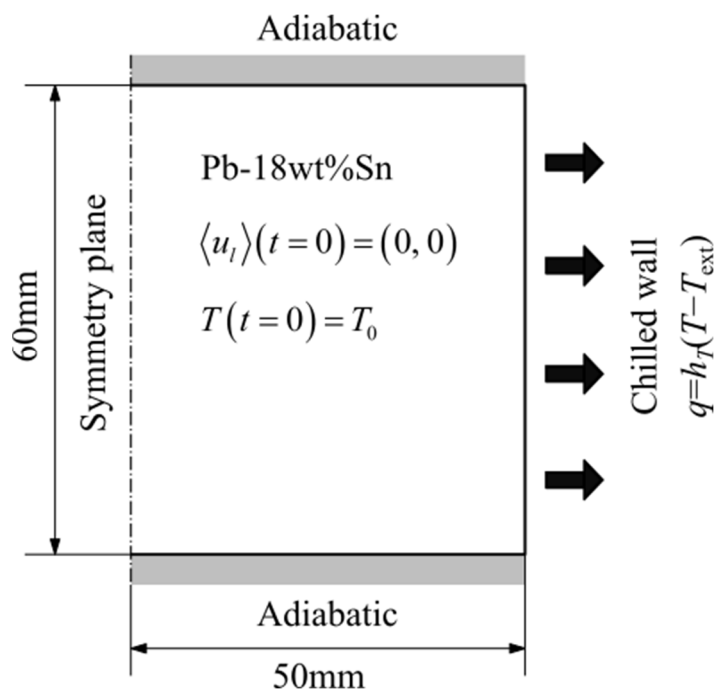


Fig. 5.10 ベンチマークシミュレーションの設定.

Table 5.2 ベンチマークシミュレーションに使用した計算パラメータ.

	Value	Unit
<u>Simulation parameters</u>		
Initial temperature, T_0	285.49	°C
Cell size, Δx	2.5×10^{-4}	m
Time step, Δt	1.0×10^{-2}	s
Fine time step, Δt_f	1.0×10^{-3}	s
Heat transfer coefficient, h_T	400	$\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$
External temperature, T_{ext}	25	°C

Pb-Sn 合金は、溶質 Sn の比重が溶媒 Pb より小さいため、凝固時の分配で液相に排出される溶質 Sn は浮上する。したがって、液相領域では上部の溶質濃度が高くなり、固液共存領域では濃化液相が固相間を浮上するためチャンネル状(紐状)の偏析が形成する。Fig. 5.11 は、C-FVM および LSE-FVM によるマクロ偏析シミュレーションで得られた溶質濃度分布の時間変化である。C-FVM と LSE-FVM の全ての条件において、計算領域の右から左に向かって凝固が進行しており、 $f_s=0.01$ の位置を凝固前面とすると、凝固前面は、40 s で計算領域の 1/4~1/3 程度の位置まで達し、80 s で 1/2, 120 s で 3/4, 160 s で 2/3 程度まで達している。また、LSE-FVM における凝固前面は C-FVM に比べてやや後方にあることから、LSE-FVM の凝固前面が過冷されていることがわかる。C-FVM と LSE-FVM における最も大きな違いは、固液共存領域内に形成したチャンネル状偏析の位置、サイズおよび数である。特に、C-FVM と本研究の LSE-FVM の間には顕著な違いが見られる。C-FVM では、固液共存領域の上部にのみ短めのチャンネル状偏析が形成しているが、LSE-FVM では、凝固初期からより低い位置においても長短のチャンネル状偏析が形成し、その数が非常に多くなっている。チャンネル状偏析は、固液界面における溶質分配によって排出された濃化液相が、固液共存領域内のより固相率の低い部分を起点に流路をつくり、浮上することで形成する。したがって、固相率の低い凝固前面近傍における濃度揺らぎが、流路を作るきっかけのひとつとして重要になる。C-FVM では、凝固前面近傍の溶質濃度にはあまり大きな揺らぎが生じていないことから、チャンネル状偏析が形成しにくく、上部にのみ形成したものと考えられる。一方、LSE-FVM では凝固前面(エンベロープ位置)の近傍での濃度揺らぎがエンベロープの成長速度に反映され、エンベロープに凹凸が現れた結果、チャンネル状偏析が形成しやすくなったと考えられる。このようなエンベロープ近傍での濃度揺らぎは、平均液相濃度 C_l の計算に使用する半径 r_a に依存している。 r_a が大きいときはエンベロープ近傍の濃度揺らぎが平均化されるため揺らぎの波長が長くなるのに対し、 r_a が小さくなるほど濃度揺らぎの波長が短くなるためエンベロープの凹凸が顕著に表れる。LSE-FVM の結果を見ても $r_a=20\Delta x$ よりも $r_a=5\Delta x$ のときのエンベロープ形状に凹凸がはっきりと生じており、比較的短いチャンネル状偏析がエンベロープ近傍に多く見られる。Fig. 5.12 は、凝固終了後 ($t=600$ s) の各シミュレーションでの溶質濃度分布である。凝固終了時点では、凝固中に拡散が進行し溶質濃度分布が均一になると考えられるが、マクロ偏析のスケールでは拡散の影響はほとんど見られず、凝固初期に形成したチャンネル状偏析はそのまま残っている。また、濃化液相の浮上により、全てのシミュレーションで計算領域の左上部に正偏析帯、下部に負偏析帯が見られる。下部の負偏析領域に注目すると、C-FVM では、等濃度線が比較的滑らかになっているが、LSE-FVM では、凝固中のエンベロープ近傍での濃度揺らぎの影響で、小さな r_a であるほど滑らかな等濃度線が見られなくなることが確認できる。

これらの結果より、凝固組織形成を考慮した場合(LSE-FVM)と考慮しない場合(C-FVM)

では、マクロ偏析分布に大きな違いが現れ、特に、チャンネル状偏析が形成する領域に違いが見られることがわかった。また、LSE-FVMでは、 r_a の大小によりマクロ偏析分布に差が生じるが、全体的なマクロ偏析分布にはそれほど大きな差はなく、 $10\Delta x$ 程度に設定すればLSE-FVMとして適切なマクロ偏析シミュレーションが実行できると考えられる。

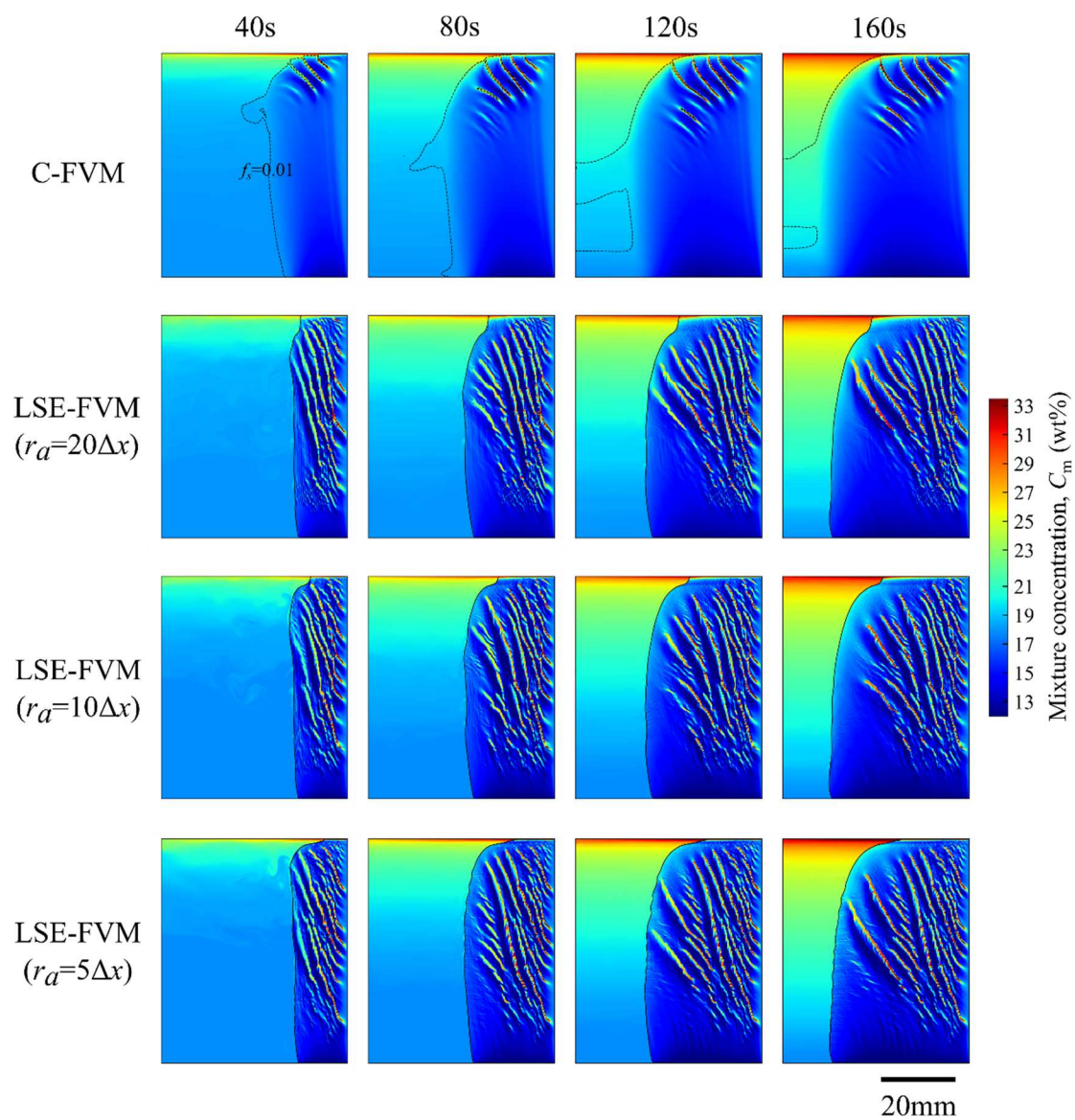


Fig. 5.11 C-FVM および LSE-FVM を用いたマクロ偏析シミュレーションによる溶質濃度分布の時間変化.

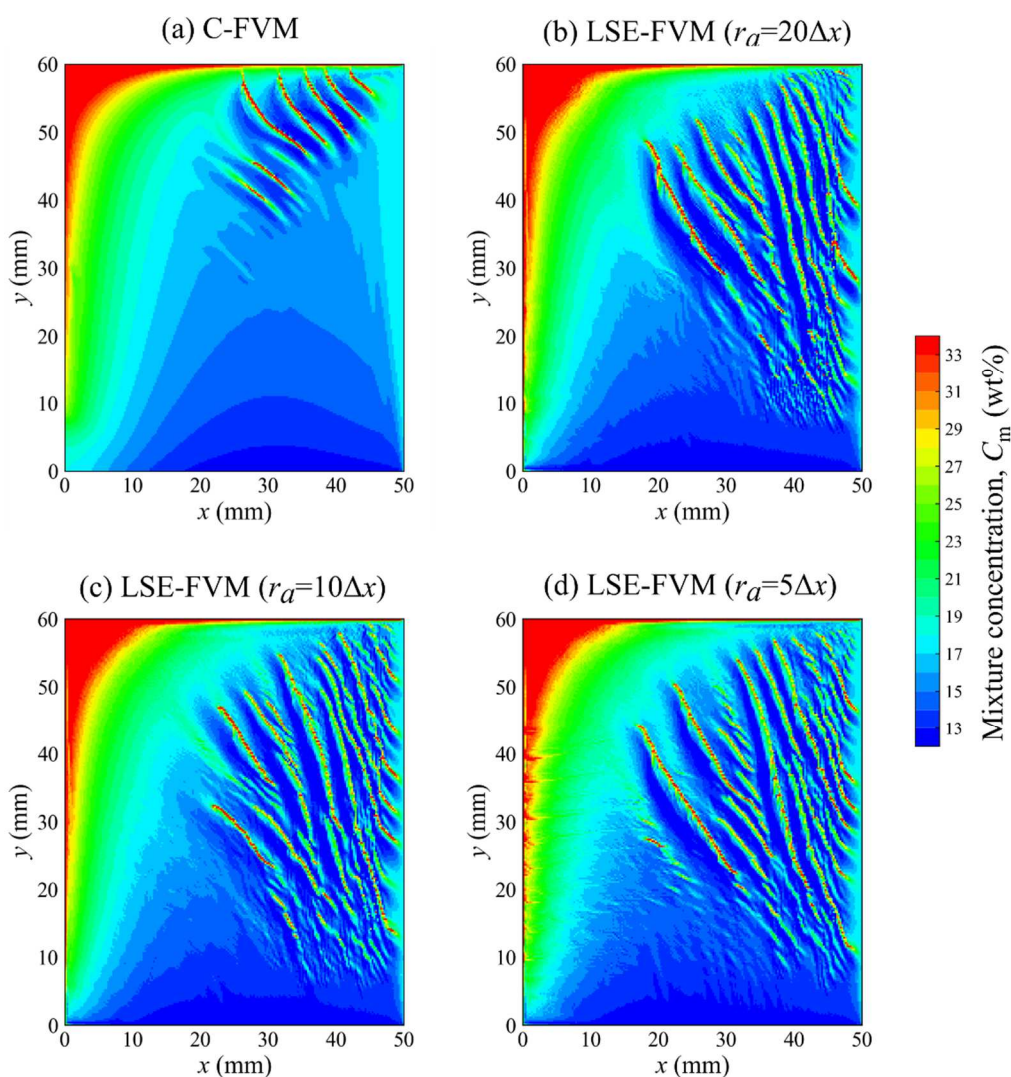


Fig. 5.12 凝固終了後 ($t = 600\text{s}$) の溶質濃度分布の比較.

続いて、LSE-FVM を用いて複数の固定された柱状晶組織の形成を考慮したマクロ偏析シミュレーションを実施した。冷却面における不均一核生成を考慮して複数の結晶粒を成長させる以外は、上記のベンチマークシミュレーションと同じ条件でシミュレーションを行った。ここで、 r_a は $10\Delta x$ とし、核生成パラメータは、 $N_{\max} = 1 \times 10^5 \text{m}$ 、 $\Delta T_{\mu} = 0.5 \text{K}$ 、 $T_{\sigma} = 0.1 \text{K}$ とした。

Fig. 5.13 は、複数の柱状晶組織の形成を考慮したマクロ偏析シミュレーションで得られた溶質濃度分布と凝固組織の時間変化である。冷却面において核生成した結晶粒は、右から左へと柱状に成長しており、その過程で結晶粒の淘汰が生じている。単一結晶粒のシミュレーション結果 (Fig. 5.11, LSE-FVM, $r_a = 10\Delta x$) と比較すると、溶質濃度分布のチャンネル状偏析の数が増加しており、特に冷却面近傍の領域において短いチャンネル状偏析が高い頻度で発生している。このような短いチャンネル状偏析は、結晶粒の淘汰が顕著に生じた凝固初期の領

域において集中的に見られる。不均一核生成によって生じたエンベロープの形状は、個々の結晶粒の形状を反映しているため、単一の固相核を一様に並べた場合と比べてエンベロープの凹凸が大きくなる。これにより冷却面近傍で濃度揺らぎが増加し、短いチャンネル状偏析の起点が生じたと考えられる。また、成長の異方性を考慮した場合、式(5.27)の異方性係数 α の効果により成長速度が局所的に変化しやすくなるため、エンベロープに凹凸が生じやすくなる。特に、結晶粒界の近傍では成長方向が変化するため、成長速度の変化も大きくなり、濃度揺らぎが生じやすくなると推測できる。実際に、計算領域の中央では結晶粒界に沿うようにして濃度揺らぎが生じている。したがって、本シミュレーションの結果は個々の結晶粒の形状および成長に関連した濃度揺らぎを反映していると言える。Fig.5.14(b)(c)は凝固終了後 ($t = 600$ s) の溶質濃度分布および凝固組織であり、比較のため、単一結晶粒のシミュレーション結果(Fig. 5.12(c))を Fig. 5.14(a)に示している。溶質濃度分布を比較すると、正偏析帯および負偏析帯の傾向に大きな差はないが、短いチャンネル状偏析の数や、結晶粒界に沿った濃度の揺らぎなどが異なることがわかる。これらの結果から、多結晶粒組織の形成を考慮した場合、個々の結晶粒の形状および成長に関連した濃度揺らぎが発生し、チャンネル状偏析に変化が生じることを確認した。

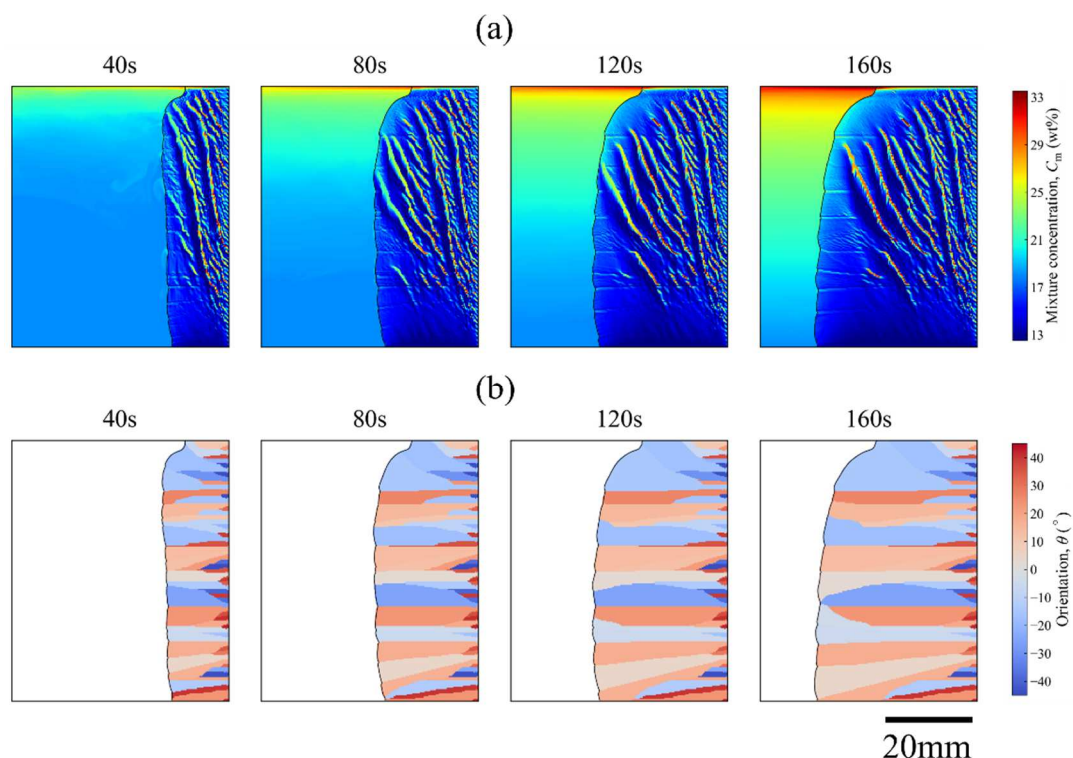


Fig. 5.13 多結晶組織の形成を考慮したマクロ偏析シミュレーションによる(a)溶質濃度分布および(b)凝固組織の時間変化。

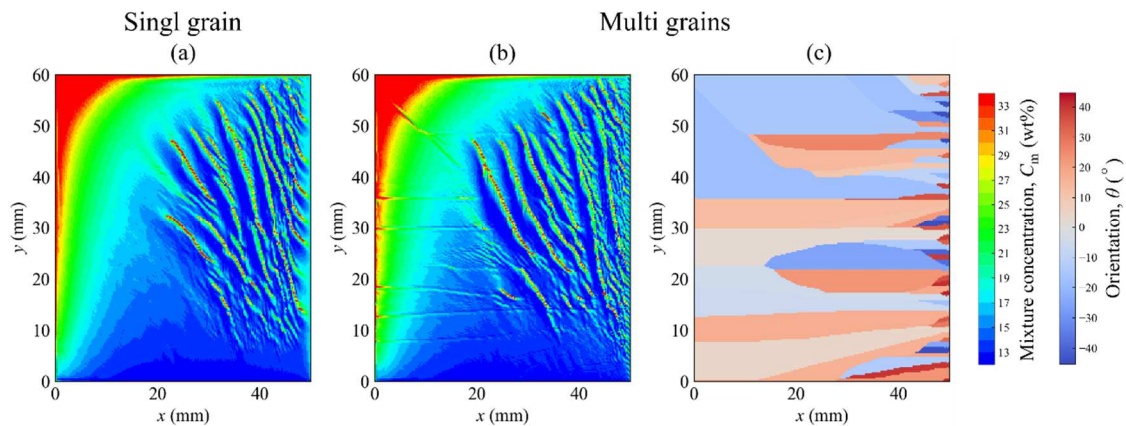


Fig. 5.14 凝固終了後 ($t=600s$) の溶質濃度分布の比較. (a)単一の結晶粒の成長を考慮したマクロ偏析シミュレーションの溶質濃度分布. (b)複数の結晶粒の成長を考慮したマクロ偏析シミュレーションの溶質濃度分布. (c)複数の結晶粒の成長を考慮したマクロ偏析シミュレーションの凝固組織.

5.3.2.2 結晶粒の沈降を考慮したマクロ偏析シミュレーション

鋳壁から成長する柱状晶組織は、移動しない凝固組織に対応する。しかしながら、等軸晶組織は、溶湯内の核生成や柱状晶の溶断によって形成し、溶湯内を浮上または沈降して最終的な凝固組織となる。大型鋼塊鋳造においては、鋼塊下部に負偏析帯が形成するが、これは、等軸晶の沈降に起因するマクロ偏析であると考えられている[1-3]。そこで、沈降しながら成長する等軸結晶粒の成長挙動を調査するため、5つの結晶粒のみを沈降させたシミュレーションと、多数の結晶粒を過冷溶湯内で核生成・沈降させるシミュレーションを行った。前者のシミュレーションでは、 $25\text{ mm} \times 37.5\text{ mm}$ の2次元計算領域の上部に、ランダムな成長方向を与えた半径 $0.75\Delta x$ の核を5つ設置し、初期沈降速度を 0.01 mm/s として、過冷度 7 K の溶湯内で沈降させた。後者のシミュレーションでは、 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の2次元計算領域の側面と底面から抜熱し、過冷度に応じて核生成させ、多数の結晶粒を沈降させた。結晶粒の沈降の影響を調査するために、核生成後の結晶粒を沈降させず固定したシミュレーションも行った。対象とする合金を Pb-18wt.\%Sn とし、 Pb-Sn 合金の物性値には、Table 5.1 で示した値を用いた。前者のシミュレーションでのみ用いた計算パラメータを Table 5.3、後者のシミュレーションでのみ用いた計算パラメータを Table 5.4 に示す。

Table 5.3 複数の等軸晶の沈降シミュレーションに使用した物性値
および計算パラメータ.

	Value	Unit
<u>Alloy properties</u>		
Density (solid), ρ_s ($\Delta=0.01$)	9342.5	kg m ⁻³
<u>Simulation parameters</u>		
Initial temperature, T_0	278.49	°C
Cell size, Δx	2.5×10^{-4}	m
Time step, Δt	1.0×10^{-2}	s
Fine time step, Δt_f	1.0×10^{-3}	s
Radius, $r_a = 10\Delta x$	2.5×10^{-3}	m

Table 5.4 等軸晶組織のマクロ偏析シミュレーションに使用した計算パ
ラメータ.

	Value	Unit
<u>Nucleation parameters</u>		
Maximum nucleation density (bulk), N_{\max}	5×10^7	m ⁻³
Mean undercooling (bulk), ΔT_μ	6.5	K
Standard deviation (bulk), ΔT_σ	1	K
Maximum nucleation density (chill), N_{\max}	1×10^5	m ⁻²
Mean undercooling (chill), ΔT_μ	0.5	K
Standard deviation (chill), ΔT_σ	0.1	K
<u>Simulation parameters</u>		
Initial temperature, T_0	285.49	°C
Heat transfer coefficient, h_T	300	W m ⁻² K ⁻¹
External temperature, T_{ext}	25	°C

Fig. 5.15 は、5つの結晶粒を沈降させたシミュレーションによる溶質濃度分布であり、図中の g_n は結晶粒番号である。5つの結晶粒が沈降しながら成長し、凝固時に排出された溶質 Sn は、溶媒 Pb よりも比重が低いため、上昇流（ブルーム）となり計算領域の上部の液相領域に濃化している。Fig. 5.16 は各結晶粒の沈降速度およびエンベロープ内のセル数の時間変化である。結晶粒の沈降速度は徐々に加速し、1秒経過までは全ての結晶粒で沈降速度はほぼ同じであるが、その後、2と4の結晶粒の加速度が最も大きくなり、5の結晶粒の加速度が最も小さくなっている。2と4の結晶粒は5つの結晶粒の中でも下側にあるため、沈降時

に優位に成長できる領域があり、エンベロープの体積が増加しやすく、沈降速度の加速に繋がったと考えられる。この体積の増加は、2と4の結晶粒のセル数の増加速度が大きいことからわかる。一方、5の結晶粒は、最も上側にあり、下側にある結晶粒からの濃化液相の上昇により成長が抑制されたことで、体積の増加に伴う沈降速度の加速が鈍くなったと考えられる。成長しながら沈降するこのような結晶粒の挙動は、物理的にも妥当である。したがって、個々の結晶粒の成長挙動に関して本モデルの妥当性が確認できた。

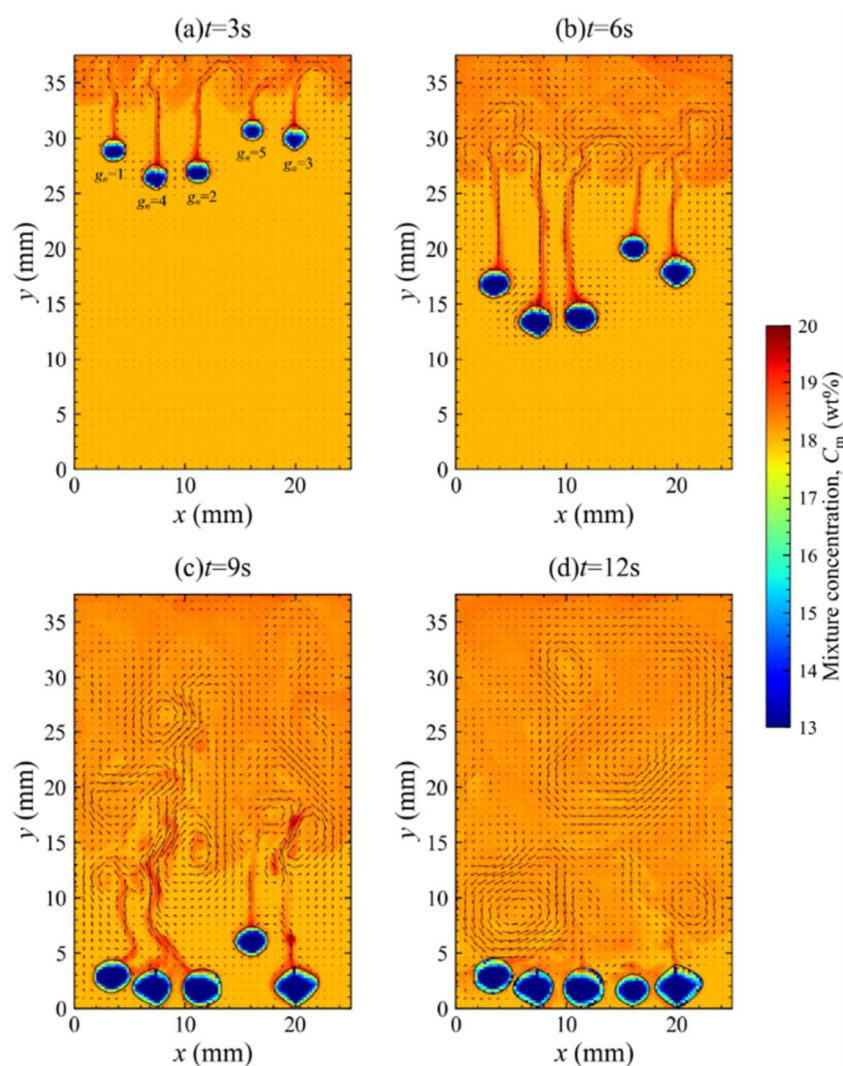


Fig. 5.15 マクروسケールの成長モデルを用いた等軸晶の沈降シミュレーションの結果.

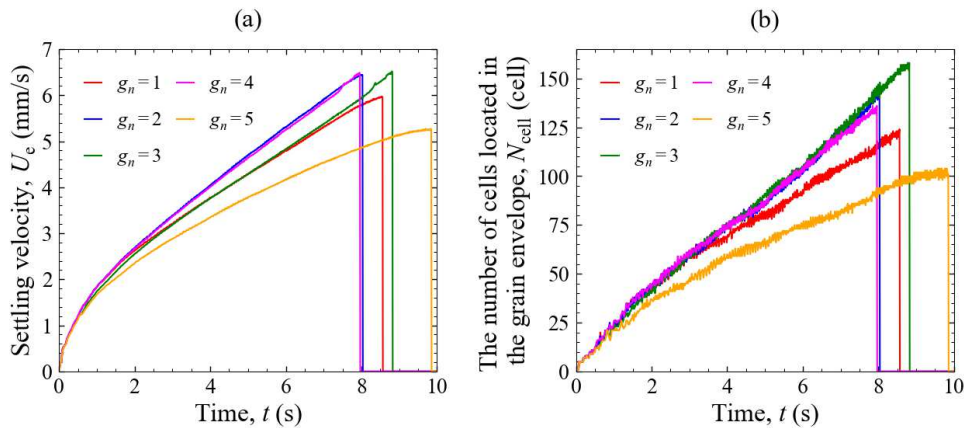


Fig. 5.16 5つの等軸晶の沈降速度とエンベロープを構成するセル数の時間変化.

(a)沈降速度時間変化. (b) エンベロープを構成するセル数の時間変化.

次に、多数の結晶粒を過冷溶湯内で核生成・沈降させるシミュレーションの結果を示す.

Fig. 5.17 は、核生成後に結晶粒を沈降させないマクロ偏析シミュレーションによる溶質濃度分布と凝固組織の時間変化である。鋳型からの抜熱により底面および側面で先行して核生成が生じ、凝固組織が形成していく。この凝固組織の形成過程において鋳型側面近傍では溶質の浮上によるチャンネル状の正偏析が形成し、下部では溶質が浮上したことで、負偏析帯が形成している。また、固相核は過冷度に応じた核生成確率に従って発生した後、液相中に留まった状態で成長する。したがって、偶然、過冷度の低い液相領域の中心辺りで核生成した結晶粒は、周囲に新たな核が生成しないまま比較的粗大になり、粒状の負偏析となっている。

Fig. 5.18 は、核生成後に結晶粒を沈降させるマクロ偏析シミュレーションによる溶質濃度分布と凝固組織の時間変化である。このシミュレーションでも、鋳型からの抜熱により底面および側面で先行して核生成が生じ、凝固組織が形成していく。凝固組織の形成過程において結晶粒の沈降を考慮しているが、先のシミュレーションと同様に、鋳型側面近傍でチャンネル状の正偏析が形成し、下部で負偏析帯が形成している。結晶粒の沈降を考慮することによる最も大きな違いは、液相中で発生した核が、その場に留まらず速やかに沈降することで核生成が促進され、比較的微細な結晶粒組織が形成することである。さらに、Fig. 5.17 で見られた中央部での粒状の負偏析も形成していない。

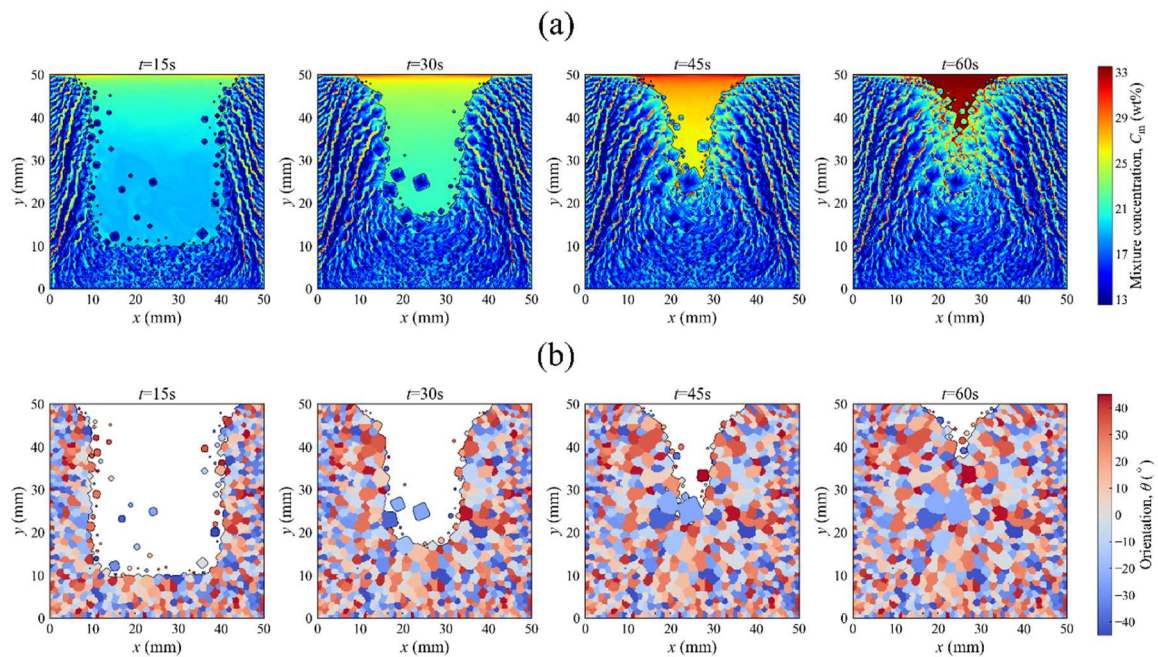


Fig. 5.17 結晶粒の位置を固定したシミュレーションの結果 ($t = 15\sim 60$ s) .

(a)溶質濃度分布. (b)マクロ凝固組織.

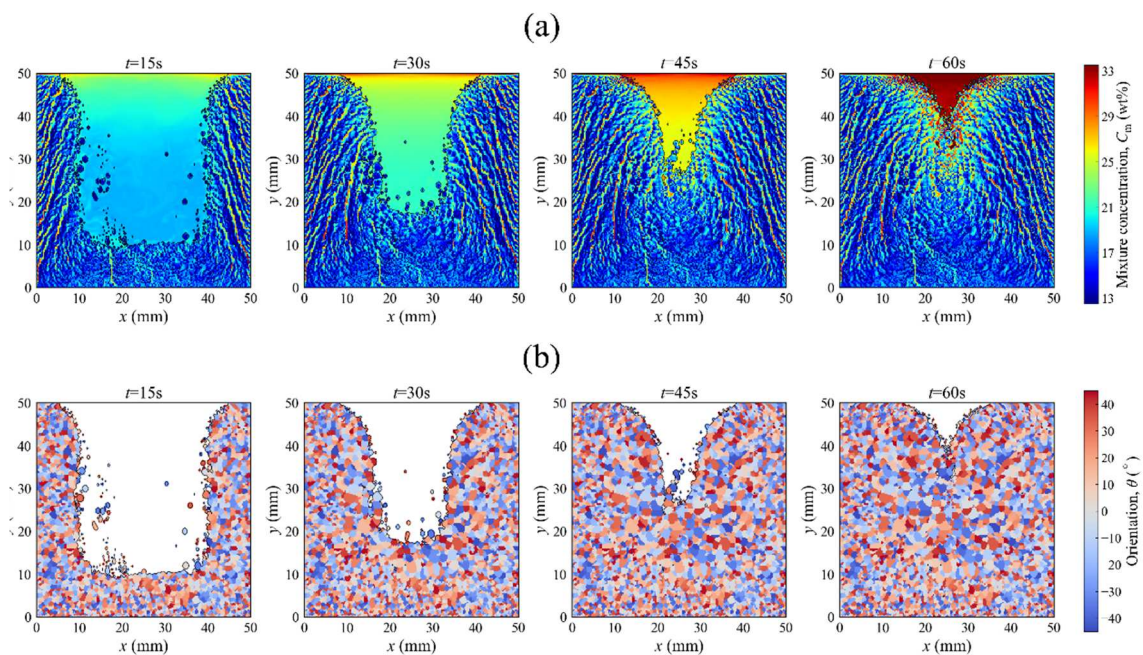


Fig. 5.18 結晶粒の沈降を考慮したシミュレーションの結果 ($t = 15\sim 60$ s) .

(a)溶質濃度分布. (b)マクロ凝固組織.

Fig. 5.19 は、結晶粒の沈降を考慮したシミュレーションと考慮しないシミュレーションによる凝固終了後 ($t = 600$ s) の溶質濃度分布と凝固組織である。前述したように、結晶粒の沈降を考慮することでマクロ凝固組織が微細になったことがわかる。どちらのシミュレー

シオン条件でもマクロ偏析は、上部に正偏析帯、下部に負偏析帯が形成し、その両側にはチャンネル状の正偏析が形成している。しかしながら、上部の正偏析帯や下部の負偏析帯では、結晶粒サイズの違いが反映された溶質濃度分布になっており、マクロ偏析シミュレーションにおいて凝固組織形成を直接考慮することが、より高精度なマクロ偏析予測に繋がることが確認できた。また、結晶粒が移動しないことで形成したスポット状の負偏析は、本来、形成しない可能性があるマクロ偏析であるため、結晶粒移動を考慮することも高精度予測には重要であることも確認できた。これらの結果から、本モデルは、マクロ偏析予測を高精度化するために大きく前進したモデルであると言える。今後、本モデルに衝突後の回転や並進運動などを考慮した発展モデルが構築され、マクロ偏析の定量予測が実現することを期待する。

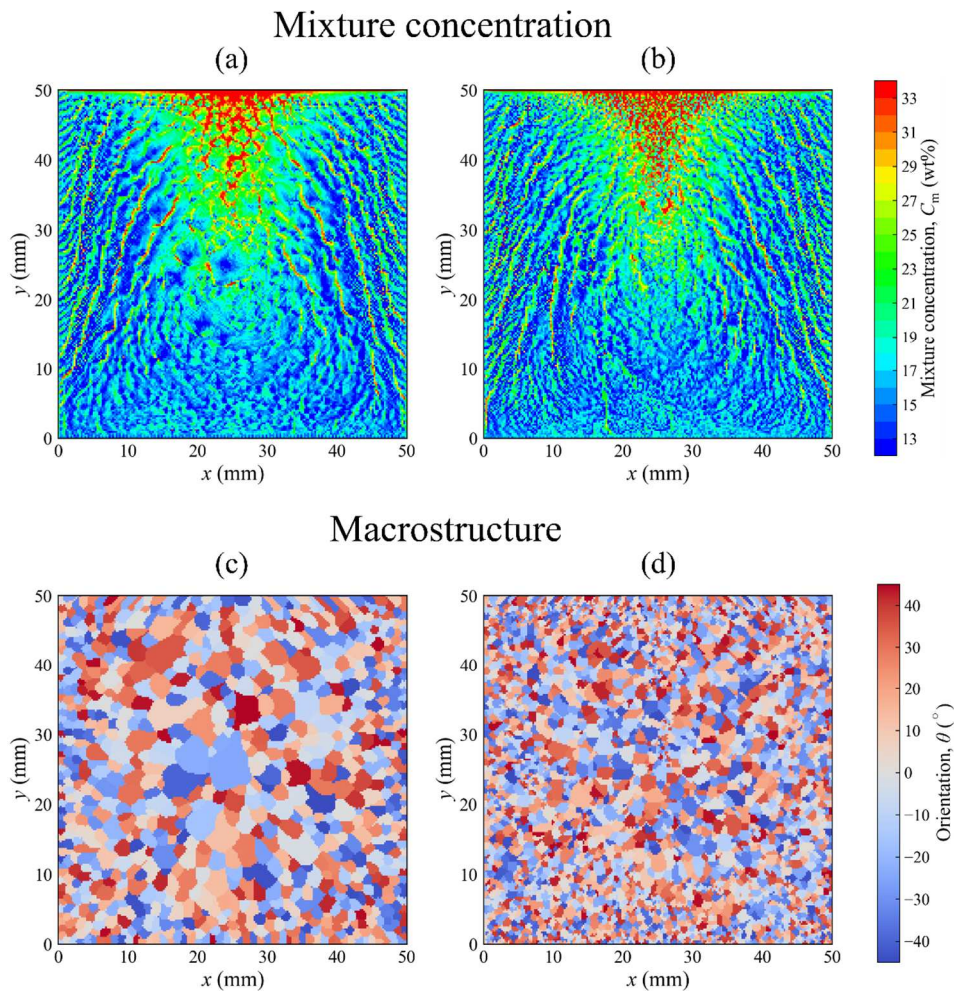


Fig. 5.19 結晶粒の沈降を考慮した場合と考慮しない場合のシミュレーションによる凝固終了後 ($t=600$ s) の溶質濃度分布と凝固組織の比較. (a)および(c)結晶粒の沈降を考慮しないシミュレーションにおける溶質濃度分布と凝固組織. (b) および(d) 結晶粒の沈降を考慮したシミュレーションにおける溶質濃度分布と凝固組織.

5.4 結論

本章では、結晶粒の沈降を考慮したマクロ偏析シミュレーションを行うため、LSEモデルと、マクロ偏析モデルを連成したLSE-FVMを開発した。LSEモデルには、結晶粒間の溶質的相互作用および液相流動による溶質の濃化を考慮したメソスケールとマクロスケールの成長モデルを導入し、マクロ偏析モデルには、固相輸送を考慮したTwo-phaseモデル(Mixtureモデル)を使用した。本モデルの妥当性を検証するため、Pb-18wt.%Sn合金を対象とした種々のシミュレーションを実施し、以下の結論を得た。

- (1) 本モデルにおける結晶粒の輸送スキームの妥当性を評価するため、メソスケールの成長モデルを用いて、沈降しながら成長する等軸晶の形態を調査した。沈降させた等軸晶に見られる形態の特徴は、PF法やCA法によるメソスケールのシミュレーションと定性的に一致した。
- (2) マクロスケールの成長モデルを用いて、単一結晶の成長によって凝固組織形成を考慮したLSE-FVMによるマクロ偏析シミュレーションを行い、凝固組織を考慮しないマクロ偏析シミュレーションと比較した。凝固組織形成を考慮することでチャンネル状偏析の形成領域が広がり、マクロ偏析分布が大きく変化した。これは、LSE-FVMにおいて凝固前面位置を明確に追跡したことで、エンベロープ近傍の濃度揺らぎがチャンネル状偏析の形成に影響したためである。
- (3) マクロスケールの成長モデルを用いて、多結晶粒組織の形成を考慮したLSE-FVMによるマクロ偏析シミュレーションを行い、単一の結晶粒の成長を考慮したマクロ偏析シミュレーションと比較した。複数の結晶粒の成長を考慮することで個々の結晶粒の形状および成長に関連した濃度揺らぎが発生し、チャンネル状偏析の数が増加した。
- (4) マクロスケールの成長モデルを用いて、結晶粒の沈降を考慮したマクロ偏析シミュレーションを行い、結晶粒の沈降がマクロ偏析および凝固組織に与える影響を調査した。結晶粒が沈降することで、過冷液相内での核生成が促進され、凝固組織がより微細になることを確認した。全体的なマクロ偏析分布の傾向には、大きな差が見られなかったが、局所的に結晶粒サイズを反映したマクロ偏析分布となっており、マクロ偏析シミュレーションにおいて凝固組織形成を直接考慮することの重要性を確認できた。また、結晶粒が核生成位置で留まることで生成する不自然なスポット状負偏析も結晶粒の沈降を考慮することで改善されたことから、結晶粒移動がマクロ偏析予測の高精度化に重要な因子であることが確認できた。

第5章の参考文献

- [1] C. Beckermann, *Int. Mater. Rev.* 47 (2002) 243–261.
- [2] E. J. Pickering, *ISIJ Int.* 53 (2013) 935–949.
- [3] A. Ludwig, M. Wu, A. Kharicha, *Metall. Mater. Trans. A* 46 (2015) 4854–4867.
- [4] C. Beckermann, R. Viskanta, *PhysicoChem. Hydrodyn.*, 10 (1988) 195–213.
- [5] S. Ganesan, D. R. Poirier, *Metall. Trans. B* 21 (1990) 173–181.
- [6] J. Ni, C. Beckermann, *Metall. Trans. B* 22 (1991) 349–361.
- [7] M. Založnik, H. Combeau, *Comput. Mater. Sci.* 48 (2010) 1–10.
- [8] M. Založnik, H. Combeau, *Comput. Mater. Sci.* 48 (2010) 11–21.
- [9] C. Y. Wang, C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* 24 (1993) 2787–2802.
- [10] C. Y. Wang, C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 2754–2764.
- [11] C. Y. Wang, C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 2765–2783.
- [12] C. Y. Wang, C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 2784–2795.
- [13] H. Combeau, M. Založnik, S. Hans, P. E. Richy, *Metall. Mater. Trans. B* 40.3 (2009) 289–304.
- [14] W. D. Bennon, F. P. Incropera, *Int. J. Heat Mass Trans.* 30 (1987) 2161–2170.
- [15] W. D. Bennon, F. P. Incropera, *Int. J. Heat Mass Trans.* 30 (1987) 2171–2187.
- [16] J. Ni, F. P. Incropera, *Int. J. Heat Mass Trans.* 38 (1995) 1271–1284.
- [17] J. Ni, F. P. Incropera, *Int. J. Heat Mass Trans.* 38 (1995) 1285–1296.
- [18] G. Guillemot Ch.-A. Gandin, H. Combeau, *ISIJ Int.* 46 (2006) 880–895.
- [19] G. Guillemot Ch.-A. Gandin, M. Bellet, *J. Cryst. Growth* 303 (2007) 58–68.
- [20] T. Carozzani, Ch.-A. Gandin, H. Dignonnet, M. Bellet, K. Zaidat, Y. Fautrelle, *Metall. Mater. Trans. A* 44 (2013) 873–887.
- [21] N. Ahmad, J. Rappaz, J. -L. Desbiolles, T. Jalanti, M. Rappaz, H. Combeau, G. Lesoult, C. Stomp, *Metall. Mater. Trans. A* 29 (1998) 617–630.
- [22] V. R. Voller, A. Mouchmov, M. Cross, *Appl. Math. Modell.* 28 (2004) 79–94.
- [23] R. Pardeshi, V. R. Voller, A. K. Singh, P. Dutta, *Int. J. Heat Mass Trans.* 51 (2008) 3399–3409.
- [24] I Vušanović, V. R. Voller, *Mater. Sci. Forum.* 790–791 (2014) 73–78.
- [25] H. Combeau, M. Bellet, Y. Fautrelle, D. Gobin, E. Arquis, O. Budenkova, B. Dussoubs, Y. Du Terrail, A. Kumar, Ch. -A. Gandin, *Mater. Sci. Eng.* 33 (2012) 012086.
- [26] A. Badillo, D. Ceynar, C. Beckermann, *J. Cryst. Growth* 309 (2007) 216–224.
- [27] W. U. Mirihanage, D. J. Browne, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2010) 260–267.
- [28] N. S. Cheng, *Powder Technol.* 189 (2009) 395–398.
- [29] P. P. Brown, D. F. Lawler, *J. Environ. Eng.* 129 (2003) 222–231.
- [30] H. C. de Groh, P. D. Weidman, R. Zakhem, S. Ahuja, C. Beckermann, *Metall. Trans. B* 24 (1993) 749–753.

- [31] H. Combeau, J. M. Drezet, A. Mo, M. Rappaz, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 2314–2327.
- [32] H. K. Versteeg, and W. Malalasekera, *Computational fluid dynamics*, 2th ed., Longman Scientific and Technical, USA, 1995, p. 164.
- [33] S. V. Patankar SV. *Numerical heat transfer and fluid flow*, Hemisphere Publishing Corporation 1980, USA, p.126.
- [34] R. I. Issa, *J. Comput. Phys.* 62 (1986) 40–65.
- [35] R. Trivedi, W. Kurz. *Int. Mater. Rev.* 39 (1994) 49–74.
- [36] I. Steinbach, C. Beckermann, B. Kauerauf, Q. Li, J. Guo, *Acta Mater.* 47 (1999) 971–982.
- [37] I. Steinbach, H. J. Diepers, C. Beckermann, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 624–638.
- [38] P. Delaleau, C. Beckermann, R. H. Mathiesen, L. Arnberg, *ISIJ Int.* 50 (2010) 1886–1894.
- [39] Y. Souhar, V. F. De Felice, C. Beckermann, H. Combeau, M. Založnik, *Comput. Mater. Sci.* 112 (2016) 304–317.
- [40] B. Cantor, A. Vogel, *J. Cryst. Growth* 41 (1977) 109–123.
- [41] J. Lipton, M. E. Glicksman, W. Kurz. *Metall. Mater. Trans. A* 18 (1987) 341–345.
- [42] M. A. Martorano, C. Beckermann, Ch. -A. Gandin, *Metall. Mater. Trans. A* 34 (2003) 1657–1674.
- [43] Ch.-A. Gandin, M. Rappaz, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 2233–2246.
- [44] X. B. Qi, Y. Chen, X. H. Kang, D. Z. Li, T. Z. Gong, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–16.
- [45] L. Liu, S. Pian, Z. Zhang, Y. Bao, R. Li, H. Chen, *Comput. Mater. Sci.* 146 (2018) 9–17.
- [46] M. Bellet, H. Combeau, Y. Fautrelle, D. Gobin, M. Rady, E. Arquis, O. Budenkova, B. Dussoubs, Y. Duterrail, A. Kumar, Ch. -A. Gandin, B. Goyeau, S. Mosbah, M. Založnik, *Int. J. Th. Sci.* 48 (2009) 2013–2016.
- [47] M. T. Rad, C. Beckermann, *Materialia* 7 (2019) 100364.
- [48] M. Seredyński, J. Banaszek, *Int. J. Heat Mass Trans.* 173 (2021) 121221.

第6章

総括

本研究では、デンドライトスケールの凝固組織・偏析を予測するマイクロ凝固組織モデルと鑄造製品スケールの凝固組織・偏析を予測するマクロ凝固組織モデルの更なる高精度予測シミュレーションを実現するために、新たな数値モデルの開発を行った。マイクロ凝固組織モデルに関しては、CA法に基づく多相系合金モデルへの拡張と多成分系合金モデルの高度化を行い、各種シミュレーションを実施してモデルの妥当性を検証した。マクロ凝固組織モデルに関しては、LS法に基づく新たなマクロ凝固組織モデルとしてLSEモデルを開発し、VA法に基づくマクロ偏析モデルと連成することで、凝固組織形成を考慮したマクロ偏析シミュレーションを実施してモデルの妥当性を検証した。これらのモデル開発により得られた結論を以下に述べる。

6.1 ミクロ凝固組織モデル

6.1.1 共晶モデル

2つの異なる固相の協調成長を考慮した共晶モデルを開発した。SCN-camphor合金を対象に共晶組織の一方向凝固シミュレーションを実施して、J-H理論および実験、PFシミュレーションと比較し、以下の結論を得た。

- (1) ボロノイ図を使用して測定された一方向凝固組織（ロッド共晶組織）におけるロッド間隔は、実験結果およびJ-H理論と良く一致した。シミュレーション結果の方が、ややロッド間隔が大きくなったが、これは溶質の濃化領域における核生成が考慮されていないためであると考えられる。また、すべての引き抜き速度において、六角形のボロノイ領域の比率が最も高くなり、実験およびPFシミュレーションと一致することを確認した。
- (2) 種々の初期ロッド間隔と配列角度を設定し、一方向凝固のシミュレーションを実行することで、ロッド間隔の選択原理を調査した。すべてのロッド配列において、正規化されたロッド間隔と過冷度の関係は、J-H理論と同様の傾向を示した。また、初期条件に応じて、3種類のロッドの分岐過程が観察された。いずれの場合においても、ロッドの分岐により、凝固界面の過冷度が最安定な過冷度（最小過冷度）へと減少する

ことを確認した。

- (3) 体積割合が異なるモデル合金を用いて、ロッド共晶組織が安定して成長する条件を調査した。体積割合の減少に伴って、共晶組織は迷路状からロッド状へと移行した。迷路状からロッド状へと変化する体積割合は、J-H 理論と良く一致することを確認した。

以上の結果より、固相間の界面エネルギーの異方性や、三重点における3相の界面エネルギーの考慮などの課題は残されているが、PF法と同等の定量的予測を可能とするモデルであることを確認した。

6.1.2 包晶モデル

包晶反応、包晶変態および粒成長を考慮した包晶モデルを開発し、Fe-C 合金を対象に 1次元および3次元シミュレーションを実施して、実験およびPFシミュレーションと比較した。結論は以下の通りである。

- (1) 1次元シミュレーションによって包晶変態 (δ - γ 変態および γ 凝固) に関する妥当性を調査し、等温条件下における δ/γ 界面および γ/L 界面の進展挙動が、実験報告と良く一致することを確認した。
- (2) γ 粒成長に関する妥当性を評価するため、理想粒成長の大規模な3次元シミュレーションを実施し、結果が超大規模PFシミュレーションや理論モデルと良好に一致することを確認した。
- (3) 亜包晶合金および過包晶合金を対象に3次元シミュレーションを行い、本モデルが平衡状態図と一致する凝固過程を再現することを確認した。
- (4) 確率論的な核生成機構によって疑似的にマッシュプ的変態をモデル化し、微細な γ 粒の形成と、その粗大化についてのシミュレーションを行った。シミュレーション結果より、 γ 粒界の移動速度が、 γ 相単相領域の進展速度に対して速いほど、柱状に近い γ 粒が形成することを確認した。

以上の結果より、本モデルが合金組成に対応した包晶反応、包晶変態および、その後の γ 粒成長による凝固組織形成過程を予測可能であることを確認した。今後、微細な γ 粒の形成機構に加え、凝固過程を考慮した複合的なシミュレーションを行うことで、より実態に近いマッシュプ的変態と粗大な柱状 γ 粒の形成に関する解析ができる可能性がある。

6.1.3 多元系マイクロ凝固組織モデル

多元系合金における凝固組織シミュレーションの計算高速化を目的に、熱力学計算による平衡濃度計算をDLで代替したマイクロ凝固組織モデルを開発した。Al-Si-Cu 3元系合金を対象として、計算精度および計算速度への影響を調査した。結論は以下の通りである。

- (1) 任意温度、組成に対する平衡濃度計算の推定精度を検証し、DLによって平衡濃度を

高精度に推定可能であることを確認した。

- (2) デンドライト成長シミュレーションにおいても、熱力学計算を行う従来型のモデルとほぼ同等の結果が得られ、計算ステップあたりの時間が、数十倍から百倍程度高速化可能であることを確認した。
- (3) CPU および GPU 環境でシミュレーションを実行し、本研究で使用した CPU と GPU では、GPU が CPU に比べて 40 倍程度高速に計算可能であることを確認した。

以上の結果より、熱力学計算のDLによる代替が、凝固組織シミュレーションの高速化にとって非常に有効であることを確認した。本モデルに用いたDLによる平衡濃度計算の代替手法は、3元系合金だけではなく、4元系以上の多元系合金や多相凝固にも適用することが可能である。本研究で用いた数値解法は、いずれもGPU実装が容易であり、今後、大規模計算への応用が期待できる。

6.2 マクロ凝固組織モデル

6.2.1 LSE モデル

エンベロープをLS法によって追跡するLSEモデルを開発した。モデルの妥当性を検証するため、等軸晶のシミュレーションおよび一方向凝固シミュレーションを実施し、以下の結論を得た。

- (1) 成長速度一定の条件下で、等軸晶の自由成長シミュレーションを実行し、シミュレーション結果における格子異方性の影響を調査した。計算格子に対して、特定の角度 ($\theta = 45 \pm 1^\circ$) の成長方向をもつ場合にのみ、等軸晶の形態に僅かな格子異方性が見られたが、全体的な格子異方性の影響は非常に小さく、成長方向に対応した等軸晶が成長することを確認した。
- (2) 2つ結晶粒間に形成する結晶粒界の角度を一方向凝固シミュレーションによって調査し、本モデルが Geometrical limit に近い粒界形成挙動を示すことを確認した。
- (3) Al-7wt.%Si 合金を対象に一方向凝固シミュレーションを実施し、シミュレーション結果と実験で得られた凝固組織が良く一致しており、自然な結晶粒の淘汰や CET 位置の再現が可能であることを確認した。

以上の結果より、本モデルは、LS法を用いることで柔軟なエンベロープの取扱いと簡易な成長アルゴリズムの両立を可能とし、従来の CAFE モデルと同スケールの凝固組織シミュレーションを実行できることを確認した。

6.2.2 LSE 連成マクロ偏モデル

LSE モデルと VA 法に基づくマクロ偏析モデルを連成した LSE-FVM を開発した。LSE モデルには、結晶粒間の溶質的相互作用および液相流動による溶質の濃化を考慮したメソスケールとマクロスケールの成長モデルを導入し、マクロ偏析モデルには、固相輸送を考慮した Two-phase モデルを使用した。モデルの妥当性を検証するため、Pb-18wt.%Sn 合金を対象とした種々のシミュレーションを実施し、以下の結論を得た。

- (1) 結晶粒の輸送スキームの妥当性を評価するため、メソスケールの成長モデルを用いて、沈降しながら成長する等軸晶の形態を調査した。沈降させた等軸晶に見られる形態の特徴は、PF 法や CA 法によるメソスケールのシミュレーションと定性的に一致した。
- (2) マクロスケールの成長モデルを用いて、単一結晶の成長によって凝固組織形成を考慮した LSE-FVM によるマクロ偏析シミュレーションを行い、従来の凝固組織を考慮しないマクロ偏析シミュレーションと比較した。凝固組織形成を考慮することでチャンネル状偏析の形成領域が広がり、マクロ偏析分布が大きく変化した。これは、LSE-FVM において凝固前面位置を明確に追跡したことで、エンベロープ近傍の濃度揺らぎがチャンネル状偏析の形成に影響したためである。
- (3) マクロスケールの成長モデルを用いて、多結晶粒組織の形成を考慮した LSE-FVM によるマクロ偏析シミュレーションを行い、単一の結晶粒の成長を考慮したマクロ偏析シミュレーションと比較した。複数の結晶粒の成長を考慮することで個々の結晶粒の形状および成長に関連した濃度揺らぎが発生し、チャンネル状偏析の数が増加した。
- (4) マクロスケールの成長モデルを用いて、結晶粒の沈降を考慮したマクロ偏析シミュレーションを行い、結晶粒の沈降がマクロ偏析および凝固組織に与える影響を調査した。結晶粒が沈降することで、過冷液相内での核生成が促進され、凝固組織がより微細になることを確認した。一方、全体的なマクロ偏析分布の傾向には、大きな差が見られなかったが、結晶粒サイズが反映するマクロ偏析分布となり、マクロ偏析シミュレーションにおいて凝固組織形成を直接考慮することの重要性を確認できた。また、結晶粒が核生成位置で留まることで生成する不自然なスポット状負偏析も結晶粒の沈降を考慮することで改善され、結晶粒移動がマクロ偏析予測の高精度化に重要な因子であることを確認した。

以上の結果から、本モデルはマクロ偏析予測を高精度化するために大きく前進したモデルであると言える。今後、衝突後の回転や並進運動などを考慮した発展モデルが構築され、マクロ偏析の定量予測が実現することを期待する。

謝辞

本学位論文を査読していただいた、秋田大学大学院理工学研究科教授 林滋生先生、齊藤嘉一先生、大口健一先生に厚く感謝します。

公私ともに大変お世話になりました、秋田大学大学院理工学研究科准教授 棗千修先生に深く感謝します。先生には非常に多くのことを教えていただきました。あらゆる面において丁寧な、そして辛抱強くご指導いただけたことは、大変な幸運でした。

材料組織制御学研究室の方々のおかげで、学生生活を楽しく送ることができました。特に、共にモデル開発に取り組んだ後輩の永瀬萌君、松永竹仁君、金子紘太君、内野瞭君、黒田悠斗君に感謝します。

最後に、どんなときも寄り添い、支えてくれた家族に心から感謝します。

2023 年 3 月 小川丈太