



# Development of a CALPHAD-coupled Phase-field Model for Predicting Microstructure Evolution in Fe–C Steels

Takumi MORINO<sup>1)\*</sup> , Machiko ODE<sup>2)</sup> , Yusuke MATSUOKA<sup>2)</sup> and Shoichi HIROSAWA<sup>3)</sup>

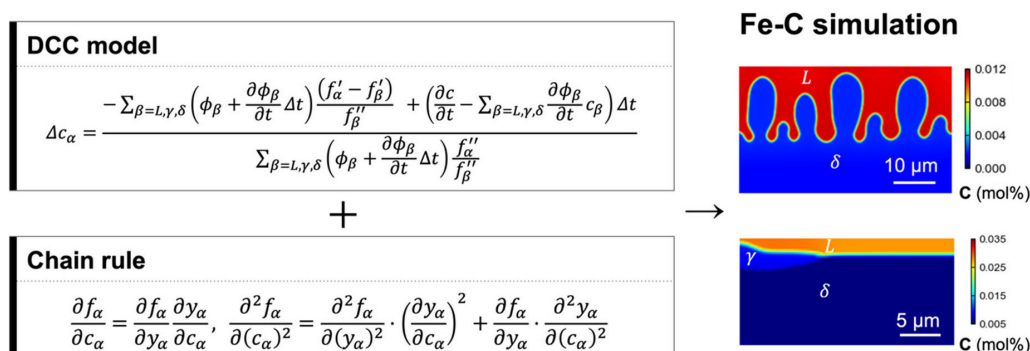
1) Department of Mechanical Engineering, Materials Science, and Ocean Engineering, Yokohama National University

2) Structural Thermodynamics Group, Materials Evaluation Field, Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science

3) Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Yokohama National University

**Abstract:** To predict the microstructures of steels, direct coupling of phase-field method and Calculation of Phase Diagrams (CALPHAD) databases is desirable. However, such direct coupling is challenging even for the binary Fe–C system. The first difficulty is that the local equilibrium condition becomes an implicit function, resulting in extremely high computational costs. The second difficulty is that the relationship between phase composition used in phase-field method and site fraction employed in CALPHAD method is nonlinear. In this study, a phase-field model for the Fe–C system is developed by combining Direct CALPHAD Coupling (DCC) model, which explicitly solves the local equilibrium condition, with a chain-rule formulation that links phase composition to site fractions. Numerical tests for  $\delta$  phase solidification and  $\gamma$  phase peritectic transformation demonstrated that the proposed model satisfies the local equilibrium condition with errors small enough to have no impact on the simulation results and accurately reproduces phase diagram at equilibrium condition. The developed approach provides a framework for simulating microstructure evolution directly coupled with CALPHAD databases for steels containing interstitial elements such as carbon and nitrogen.

**Keywords:** phase field; CALPHAD; Fe–C; interstitial elements.



Received November 4, 2025; Accepted January 20, 2026; Advance online published January 27, 2026; Published April 15, 2026

\* Corresponding author. E-mail: morino-takumi-rb@ynu.jp, Address: Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama 240-8501



© 2026 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



特集号 凝固における偏析および欠陥のサイエンス

# 鉄鋼材料の組織予測に向けた Fe-C系 CALPHAD 連携フェーズフィールドモデルの構築

森野 琢水<sup>1)\*</sup>・大出 真知子<sup>2)</sup>・松岡 佑亮<sup>2)</sup>・廣澤 渉一<sup>3)</sup>

Development of a CALPHAD-coupled Phase-field Model for Predicting Microstructure Evolution in Fe-C Steels

Takumi MORINO, Machiko ODE, Yusuke MATSUOKA and Shoichi HIROSAWA

## 1. 緒言

鉄鋼材料は、安定した原料供給、優れた経済性およびリサイクル性を有することに加え、機械的特性を広範に制御できるため、構造材料として最も広く利用されている。強度多様性の発現は、炭素添加量の調整と熱処理によるミクロ組織制御に基づいているため、鉄-炭素系状態図の研究は19世紀末から現在に至るまで精力的に行われてきた。1970年代以降では、実験データと熱力学モデルを組み合わせて自由エネルギーを定式化する Calculation of Phase Diagrams (CALPHAD) 法が進展し、膨大な熱力学データベースに基づいた、計算状態図の構築が可能となった<sup>1,2)</sup>。しかし、状態図が示すのはあくまで平衡状態における相分率および相の組成であり、熱処理に伴う組織の時間発展を予測することはできない。

材料組織の時間発展を予測するためにフェーズフィールド法では、界面や粒界の移動を、Gibbs-Thomson 効果、バルク中の拡散、界面移動に伴う保存則、界面における局所平衡条件を満たしながら解く<sup>3-7)</sup>。フェーズフィールド法の支配方程式は、組織の自由エネルギーが減少する条件から導出されている。そのため、自由エネルギーを計算するために CALPHAD 法のデータベースを活用することで実用材料の組織予測が可能となる。

しかし、CALPHAD 法とフェーズフィールド法を直接連携させることは、Fe-C の二元系であっても困難である。第一の理由は、フェーズフィールド法における界面濃度の取り扱いに起因する。フェーズフィールド法では、 $\alpha/\beta$  界面領域は、濃度の異なる  $\alpha$  相と  $\beta$  相の混合領域であると定義さ

れる。そして、それぞれの相濃度を求めるため、以下に示す局所平衡条件 (等拡散ポテンシャル条件) が広く適用されている。

$$\frac{\partial f_{\alpha}}{\partial c_{\alpha}} = \frac{\partial f_{\beta}}{\partial c_{\beta}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $f_{\alpha}$  ( $f_{\beta}$ ) は  $\alpha$  ( $\beta$ ) 相の化学自由エネルギー、 $c_{\alpha}$  ( $c_{\beta}$ ) は  $\alpha$  ( $\beta$ ) 相の濃度である。 $f_{\alpha}$ ,  $f_{\beta}$  に対して CALPHAD 法で評価された Gibbs 自由エネルギー関数を適用することで、界面溶質分配に計算状態図が反映される。ここで、CALPHAD 法により与えられる Gibbs 自由エネルギー関数には、合金成分に対して Redlich-Kister 級数を用いて表される相互作用項が含まれるため、式 (1) を相濃度に関して解析的に解くことができない。そのため、相濃度の計算には収束計算が不可欠となるが、この条件式を各計算ピクセルおよび各タイムステップで解くことは膨大な回数の平衡計算を繰り返すことに相当するため、シミュレーションのボトルネックとなる。例外として、積層造形やレーザー溶接のような急速凝固過程では、局所平衡条件が破綻する<sup>8)</sup>ため等拡散ポテンシャル条件を課す必要はなく<sup>9-12)</sup>、収束計算無しにシミュレーションが可能である。しかし、多くの実用的な凝固条件では等拡散ポテンシャル条件が必要となり、この問題は避けられない。

CALPHAD 法とフェーズフィールド法の直接連携が困難である第二の理由は、侵入型原子の濃度の取り扱いの違いに起因する。CALPHAD 法の副格子モデルでは、侵入型原子の濃度は相全体の平均濃度ではなく、その元素が占有可能な特定の格子における占有率 (副格子濃度) として

2025 年 11 月 4 日受付 2026 年 1 月 20 日受理 2026 年 1 月 27 日早期公開 2026 年 4 月 15 日発行 (Received November 4, 2025; Accepted January 20, 2026; Advance online published January 27, 2026; Published April 15, 2026)

1) 横浜国立大学理工学府機械・材料・海洋系工学専攻 (Department of Mechanical Engineering, Materials Science, and Ocean Engineering, Yokohama National University)

2) 物質・材料研究機構構造材料研究センター材料評価分野組織熱力学グループ (Structural Thermodynamics Group, Materials Evaluation Field, Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science)

3) 横浜国立大学大学院工学研究院システムの創生部門 (Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Yokohama National University)

\* Corresponding author. E-mail: morino-takumi-rb@ynu.jp, Address: Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama 240-8501



© 2026 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja).

定義される。一方、詳細は本文中で説明するが、フェーズフィールド法では相濃度が主変数として用いられ、副格子濃度は陽には現れない。したがって、両手法を連携させるには、副格子濃度と相濃度を適切に対応付ける必要がある。例えば、フェーズフィールド法の発展方程式では、自由エネルギーの濃度微分  $\frac{\partial f_a}{\partial c_a}$  が必要であるのに対して、CALPHAD法の副格子モデルで直接計算可能なのは副格子濃度  $y$  に関する微分  $\frac{\partial f_a}{\partial y}$  である。これら二つの問題を回避するために、従来のフェーズフィールド法では、状態図の線形化<sup>13,14)</sup> や自由エネルギーの放物線近似<sup>15,16)</sup> などが行われてきた。しかし、近似を導入するために追加の計算条件を設定する必要が生じ、モデルに任意性が生じてしまう。CALPHAD連携フェーズフィールド法で定量的に組織を予測するには、近似手法に頼らずに局所平衡条件を解きつつ、副格子濃度と相濃度の関係を厳密に組み込む必要がある。

局所平衡条件を高精度かつ高速に解くためには、著者らが提案したDirect CALPHAD Coupling (DCC) モデル<sup>17,18)</sup> が有効である。DCCモデルでは、局所平衡条件の近似手法<sup>13-16,19-22)</sup> や収束計算を用いることなく局所平衡条件を解くことができる。その結果、フェーズフィールド法史上最多の20元系での組織予測を実現している。しかし、既報のDCCモデルでは相濃度と副格子濃度の関係が線形であると仮定している。侵入型原子を含むFe-C系では、副格子濃度と相濃度の関係は非線形となるため、 $\frac{\partial f_a}{\partial c_a}$  と  $\frac{\partial f_a}{\partial y}$  を対応付けるためには以下のように連鎖律に基づく定式化を行い、 $\frac{\partial y}{\partial c_a}$  部分を導出する必要がある。

$$\frac{\partial f_a}{\partial c_a} = \frac{\partial f_a}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial c_a} \quad \text{..... (2)}$$

本研究では、DCCモデルと連鎖律を用いた、Fe-C系におけるCALPHAD連携フェーズフィールドモデルを構築することを目的とする。これにより、相濃度を主変数とするフェーズフィールドモデルに、副格子濃度を主変数とするCALPHAD法の自由エネルギー関数を直接適用できる。構築したFe-C系DCCモデルの妥当性はFe-C合金における液相、 $\gamma$ 相、 $\delta$ 相の相変態を対象とした数値テストで検証する。平衡状態において計算状態図通りの結果が得られるか、シミュレーション中に局所平衡条件が満足されているかを確認する。従来法では、計算状態図と一致した結果が得られるかどうかは、分配係数や外挿間隔といった近似手法に伴う追加パラメータの設定に左右される。一方DCCモデルでは、CALPHAD連携に際し任意パラメータを導入する必要がないため、計算状態図と一致する結果が自ずと

得られる。本研究により、鋼材中の炭素や窒素のような侵入型原子を含むCALPHADデータベースと連携した材料組織解析が可能となる。

## 2. 理論

### 2・1 Fe-C系の熱力学モデル

Fe-C系のCALPHADデータベースでは液相のギブスエネルギーは準正則溶体モデルで構築され、FCC相とBCC相には副格子モデルが用いられる。FCC相とBCC相には侵入型原子である炭素Cが含まれるためである。Fig. 1にFe-C系におけるFCC相とBCC相の結晶構造を示す。白丸はFe原子が存在する格子点、黒丸はC原子または空孔が存在する格子点である。Fe原子と、C原子または空孔は位相が  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  だけ異なる2つの格子、すなわち置換格子と侵入格子をそれぞれ占有する。CALPHAD法では、このような格子の区別を副格子と呼び、FCC相の場合は  $(\text{Fe})_1(\text{C}, \text{Va})_1$  のように括弧で囲んで表記される。ここで、Vaは空孔である。BCC相の場合は、Feの置換格子とCの侵入格子の存在比率は1:3であるため、 $(\text{Fe})_1(\text{C}, \text{Va})_3$  と表される。副格子モデルでは、副格子ごとに副格子濃度が定義される。各相のCの副格子濃度を  $y_a (a = \gamma, \delta)$  と定義すると、相全体のC濃度  $c_a$  は副格子濃度から次式で求められる。

$$c_\gamma = \frac{y_\gamma}{1 + y_\gamma} \quad \text{..... (3)}$$

$$c_\delta = \frac{3y_\delta}{1 + 3y_\delta} \quad \text{..... (4)}$$

逆に、副格子濃度は相濃度から次式で求められる。

$$y_\gamma = \frac{c_\gamma}{1 - c_\gamma} \quad \text{..... (5)}$$

$$y_\delta = \frac{c_\delta}{3(1 - c_\delta)} \quad \text{..... (6)}$$

液相ならびに置換原子のみを含む固溶体合金相に適用され

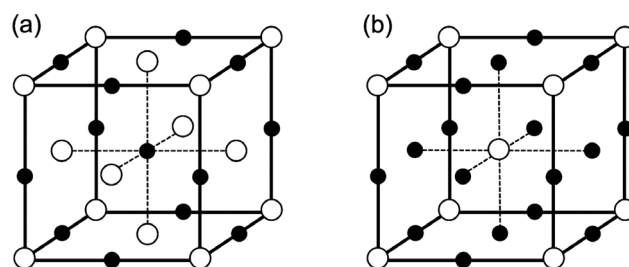


Fig. 1. Schematic illustration of (a) FCC and (b) BCC structure of the Fe-C system. White circles indicate Fe atoms, and black circles indicate C atoms or vacancies.

準正則溶体モデルは、相の濃度を変数として自由エネルギーを構築するため、同じく相濃度を変数とするフェーズフィールド法との連携が比較的容易である。一方で、 $\gamma$ 相と $\delta$ 相のCALPHADデータベースをフェーズフィールド法に直接連携させるためには、式(3)～(6)で示した副格子濃度と相濃度の関係を正確に反映させることが不可欠である。その詳細は次節で述べる。

## 2・2 局所平衡条件を陽に解く式

多相の材料組織を予測するために、マルチフェーズフィールドモデル<sup>23,24)</sup>を用いる。マルチフェーズフィールドモデルでは、 $\alpha$ ( $\alpha=L, \gamma, \delta$ )相の局所的な相分率を位置と時間の関数 $\phi_\alpha$ で表現する。例えば、 $\phi_\alpha=1$ は $\alpha$ 相、 $0<\phi_\alpha<1$ は界面を意味し、界面では $\phi_L+\phi_\gamma+\phi_\delta=1$ を満たす。界面における溶質Cの濃度 $c$ は、相のC濃度 $c_\alpha$ を用いて以下のように計算する。

$$c = \phi_L c_L + \phi_\gamma c_\gamma + \phi_\delta c_\delta \quad \text{..... (7)}$$

溶媒Feの濃度は $1-c$ で計算する。相濃度はKKSモデル<sup>25)</sup>に基づき、以下の等拡散ポテンシャル条件を満たすように決定する。

$$\frac{\partial f_L}{\partial c_L} = \frac{\partial f_\gamma}{\partial c_\gamma} = \frac{\partial f_\delta}{\partial c_\delta} \quad \text{..... (8)}$$

$f_\alpha$ は化学自由エネルギーである。この等拡散ポテンシャル条件は局所平衡条件より導かれる<sup>19)</sup>ため、等拡散ポテンシャル条件を精度よく解くことは、局所平衡条件を含む自由境界問題を定量的に解く上で重要な要素である。なお、式(8)の各辺の拡散ポテンシャルは溶媒Feの濃度を従属変数として計算するため、FeおよびCの化学ポテンシャル $\mu_\alpha^{\text{Fe}}$ 、 $\mu_\alpha^{\text{C}}$ と以下の関係がある。

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial c_\alpha} = \mu_\alpha^{\text{C}} - \mu_\alpha^{\text{Fe}} \quad \text{..... (9)}$$

式(8)の等拡散ポテンシャル条件を陽に解く式を導出する。DCCモデルにおける陰関数の陽関数化方法には、Finite interface dissipation (FID) モデル<sup>10-12)</sup>を基盤とした方法<sup>17)</sup>と、FIDモデルを基盤としない方法<sup>18)</sup>がある。今回は、導出が比較的容易で多元系における数値安定性に優れる後者の方法を採用する。ただし、後者の理論では副格子濃度を主変数としているのに対し、本研究では相濃度を主変数としたうえで相濃度と副格子濃度の関係式を連鎖律に基づいて導出する。まずは、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の微小時間 $\Delta t$ 秒あたりの相濃度変化量を $\Delta c_\alpha$ 、 $\Delta c_\beta$ と定義し、その比率を $k_{\beta\alpha}$ とする。

$$\Delta c_\beta = k_{\beta\alpha} \Delta c_\alpha \quad \text{..... (10)}$$

$k_{\beta\alpha}$ は式(10)で定義される値であり、状態図における平衡分配係数や実効分配係数などとは異なる。ここで、 $\Delta t$ 秒後の $\alpha$ 相と $\beta$ 相の $i$ 成分の拡散ポテンシャルの差を表す、拡散

ポテンシャル差関数 $H$ を定義する。

$$H(\Delta c_\alpha) = \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_\alpha}(c_\alpha + \Delta c_\alpha) - \frac{\partial f_\beta}{\partial c_\beta}(c_\beta + k_{\beta\alpha} \Delta c_\alpha) \quad \text{..... (11)}$$

$\Delta t$ 秒後の等拡散ポテンシャル条件は $H=0$ と表現できる。式(11)をマクローリン展開することで次式を得る<sup>18)</sup>。

$$H(\Delta c_\alpha) = f'_\alpha - f'_\beta + \Delta c_\alpha f''_\alpha + \Delta c_\alpha k_{\beta\alpha} f''_\beta \quad \text{..... (12)}$$

ここで、 $f'_\alpha$ と $f''_\alpha$ は以下のように定義した。

$$f'_\alpha = \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_\alpha}(c_\alpha) \quad \text{..... (13)}$$

$$f''_\alpha = \frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial (c_\alpha)^2}(c_\alpha) \quad \text{..... (14)}$$

$H=0$ より、 $k_{\beta\alpha}$ に関して以下のように解ける。

$$k_{\beta\alpha} = \frac{f'_\alpha - f'_\beta + \Delta c_\alpha f''_\alpha}{\Delta c_\alpha f''_\beta} \quad \text{..... (15)}$$

式(15)の分子に含まれる $f'_\alpha - f'_\beta$ は、式(8)で示した等拡散ポテンシャル条件が常に成立する場合には0となる項である。この項は、0とせずに残しておくことで等拡散ポテンシャル条件からのわずかな逸脱を補正する役割を持つ。ここで、 $\Delta t$ 秒前後の濃度保存条件式は以下のように表現できる。

$$\sum_{\beta=L, \gamma, \delta} \phi_\beta c_\beta + \frac{\partial c}{\partial t} \Delta t = \sum_{\beta=L, \gamma, \delta} \left( \phi_\beta + \frac{\partial \phi_\beta}{\partial t} \Delta t \right) (c_\beta + k_{\beta\alpha} \Delta c_\alpha) \quad \text{..... (16)}$$

式(16)に式(15)を代入すると、 $\Delta c_\alpha$ に関して以下のように解ける。

$$\Delta c_\alpha = \frac{-\sum_{\beta=L, \gamma, \delta} \left( \phi_\beta + \frac{\partial \phi_\beta}{\partial t} \Delta t \right) \left( \frac{f'_\alpha - f'_\beta}{f''_\beta} \right) + \left( \frac{\partial c}{\partial t} - \sum_{\beta=L, \gamma, \delta} \frac{\partial \phi_\beta}{\partial t} c_\beta \right) \Delta t}{\sum_{\beta=L, \gamma, \delta} \left( \phi_\beta + \frac{\partial \phi_\beta}{\partial t} \Delta t \right) \frac{f''_\alpha}{f''_\beta}} \quad \text{..... (17)}$$

これが等拡散ポテンシャル条件、すなわち局所平衡条件を陽に解く式である。式(17)の分子第一項と第二項はそれぞれ、等拡散ポテンシャル条件からの逸脱を補正する項と濃度保存条件を保証する項である。式(17)を計算するためには $f'_\alpha$ と $f''_\alpha$ 、つまり $\frac{\partial f_\alpha}{\partial c_\alpha}$ 、 $\frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial (c_\alpha)^2}$ が必要である。しかし、

CALPHAD法における副格子モデルでは、化学自由エネルギーは相濃度ではなく副格子濃度の関数として定義されるため、 $\frac{\partial f_\alpha}{\partial c_\alpha}$ 、 $\frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial (c_\alpha)^2}$ と $\frac{\partial f_\alpha}{\partial y_\alpha}$ 、 $\frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial (y_\alpha)^2}$ の関係式を導出する必要がある。 $\frac{\partial f_\alpha}{\partial c_\alpha}$ は、連鎖律により次のように展開できる。



$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial c_\alpha} = \frac{\partial f_\alpha}{\partial y_\alpha} \frac{\partial y_\alpha}{\partial c_\alpha} \dots\dots\dots (18)$$

これを  $c_\alpha$  で微分すると,

$$\frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial (c_\alpha)^2} = \frac{\partial}{\partial c_\alpha} \left( \frac{\partial f_\alpha}{\partial y_\alpha} \frac{\partial y_\alpha}{\partial c_\alpha} \right) = \frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial (y_\alpha)^2} \cdot \left( \frac{\partial y_\alpha}{\partial c_\alpha} \right)^2 + \frac{\partial f_\alpha}{\partial y_\alpha} \cdot \frac{\partial^2 y_\alpha}{\partial (c_\alpha)^2} \dots\dots\dots (19)$$

式 (5), 式 (6) より, 以下の関係式が得られる。

$$\frac{\partial y_\gamma}{\partial c_\gamma} = \frac{1}{(1-c_\gamma)^2} \dots\dots\dots (20)$$

$$\frac{\partial^2 y_\gamma}{\partial (c_\gamma)^2} = \frac{2}{(1-c_\gamma)^3} \dots\dots\dots (21)$$

$$\frac{\partial y_\delta}{\partial c_\delta} = \frac{1}{3(1-c_\delta)^2} \dots\dots\dots (22)$$

$$\frac{\partial^2 y_\delta}{\partial (c_\delta)^2} = \frac{2}{3(1-c_\delta)^3} \dots\dots\dots (23)$$

式 (17)～(23) を用いることで, Fe-C 系フェーズフィールドシミュレーションにおいて, 局所平衡条件を陽に解くことが可能となる。

### 2・3 支配方程式: Gibbs–Thomson 効果, バルク中の拡散, 界面移動に伴う保存則を解く式

マルチフェーズフィールドモデル<sup>17,23,24)</sup>に基づき,  $\phi_\alpha$  と  $c$  の時間発展を次式にて計算する。

$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = -\frac{2}{N} \sum_{\beta=1}^N M_{\alpha\beta} \left\{ \sum_{\gamma=1}^N \left[ (W_{\alpha\gamma} - W_{\beta\gamma}) \phi_\gamma + \frac{1}{2} (a_{\alpha\gamma}^2 - a_{\beta\gamma}^2) \nabla^2 \phi_\gamma \right] + \frac{8}{\pi} \sqrt{\phi_\alpha \phi_\beta} \left[ f_\alpha - f_\beta - \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_\alpha} (c_\alpha - c_\beta) \right] \right\} \dots\dots\dots (24)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \sum_{\alpha=1}^N \phi_\alpha D_\alpha \nabla c_\alpha + \nabla \cdot \sum_{\alpha>\beta} \sum_{\beta=1}^N J_{\alpha\beta} \dots\dots\dots (25)$$

$$J_{\alpha\beta} = \frac{a_{\alpha\beta}}{\sqrt{2W_{\alpha\beta}}} (c_\alpha - c_\beta) \sqrt{\phi_\alpha \phi_\beta} \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} \frac{\nabla (\phi_\alpha - \phi_\beta)}{|\nabla (\phi_\alpha - \phi_\beta)|} \dots\dots (26)$$

$M_{\alpha\beta}$  はフェーズフィールド易動度,  $W_{\alpha\beta}$  は放物線型二重井戸ポテンシャルの高さ,  $a_{\alpha\beta}$  は勾配エネルギー係数である。 $M_{\alpha\beta}$ ,  $W_{\alpha\beta}$ ,  $a_{\alpha\beta}$  は, 界面易動度  $m_{\alpha\beta}$ , 界面エネルギー  $\sigma_{\alpha\beta}$ , 数値計算上の界面幅  $\xi_{\alpha\beta}$  と以下の関係がある。

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}} = \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{M_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta}^2} - \frac{\pi}{8} \frac{a_{\alpha\beta}}{\sqrt{2W_{\alpha\beta}}} \frac{(c_\alpha - c_\beta)^2}{D_\alpha} \frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial (c_\alpha)^2} \dots\dots (27)$$

$$W_{\alpha\beta} = 4 \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\xi_{\alpha\beta}} \dots\dots\dots (28)$$

$$a_{\alpha\beta} = \frac{2}{\pi} \sqrt{2\xi_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}} \dots\dots\dots (29)$$

式 (27) は Thin-interface limit<sup>26,27)</sup> を適用して導出されており, 式 (25) の第2項は Anti-trapping term<sup>28–31)</sup> に対応する。これらの項は, 数値計算上の界面幅を物理的な界面幅よりも大きく設定した場合においても, 計算結果が自由境界問題を定量的に満たすことを目的として導入されている。式 (24) と式 (25) を同時に解くことで, Gibbs–Thomson 効果, バルク中の拡散, 界面移動に伴う保存則を満たす界面の移動を計算できる。

### 3. 数値的検証

開発したモデルが等拡散ポテンシャル条件を満たしているか確認するために, Fe-C 系における, 液相,  $\delta$  相,  $\gamma$  相の相変態を対象に数値テストを行った。式 (24) と式 (25) は有限差分法で解き, 相濃度の時間変化量は式 (17) で計算した。等拡散ポテンシャル条件を満たす初期界面濃度は, 式 (17) に対して  $\frac{\partial \phi_\beta}{\partial t} = 0$  および  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$  を代入して得られる以下の式を, 繰り返し解くことで求めた。

$$\Delta c_\alpha = \frac{-\sum_{\beta=L,\gamma,\delta} \phi_\beta \frac{(f'_\alpha - f'_\beta)}{f''_\beta}}{\sum_{\beta=L,\gamma,\delta} \phi_\beta \frac{f''_\alpha}{f''_\beta}} \dots\dots\dots (30)$$

Table 1. Numerical parameters.

Properties	Value
Diffusivity in liquid $D_L$ (m <sup>2</sup> /s)	$1.0 \times 10^{-9}$
Diffusivity of C in solid $D_S$ (m <sup>2</sup> /s)	$1.0 \times 10^{-10}$
Interface energy $\sigma$ (J/m <sup>2</sup> )	0.2
Molar volume $V_m$ (m <sup>3</sup> /mol)	$1.0 \times 10^{-5}$
Interface mobility $m$ (s mol/J)	$\infty$
Strength of anisotropy in dendritic solidification simulation $\varepsilon$ (-)	0.03
Grid resolution $\Delta x$ (m) in 1D simulation	$1 \times 10^{-7}$
Grid resolution $\Delta x$ (m) in 2D simulation	$2 \times 10^{-7}$
Interface thickness $\xi$ (m)	$5 \times 10^{-7}$
Discrete time width in 1D simulation $\Delta t$ (s)	$3.3 \times 10^{-6}$
Discrete time width in 2D simulation $\Delta t$ (s)	$8.0 \times 10^{-6}$
Boundary condition (-)	Zero Neumann
Floating-point precision	Double precision

計算条件を Table 1 に示す。化学自由エネルギーは、物質・材料研究機構の計算状態図データベース (CPDDB) の Fe-C 系のデータベース<sup>32)</sup> を用いて計算した。

### 3・1 液相と $\delta$ 相における凝固の計算

まずは、一次元計算において系全体が平衡状態にあるときに、DCC モデルによる計算結果が熱力学計算ソフトウェア PyCalphad<sup>33)</sup> の平衡計算結果と一致するかを確認した。12.8  $\mu\text{m}$  の計算領域において、Fe-0.5 mol% C の液相中に  $\delta$  相の核を配置して、1800 K にて 100000 ステップ ( $3.3 \times 10^{-1}$  秒) の計算を行った。なお、系全体が平衡状態に早く到達するように、固相内の拡散係数には液相内のものと同じ値を用いた。Table 2 に、PyCalphad による平衡計算結果と DCC モデルによる計算結果、および PyCalphad の結果に対する DCC モデルの結果の相対誤差を示す。各相の相分率および濃度の相対誤差は  $10^{-3}$  から  $10^{-4}$  オーダーと十分に小さく、CALPHAD データベースを適切に連携した状態図通りの計算ができていたことが確認された。

続いて、二次元計算を行い局所平衡条件が満たされているか確認した。30  $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  の計算領域において、Fe-0.5 mol% C の液相の底部にデンドライト 1 次枝を仮定した平滑界面の  $\delta$  相を配置して、初期温度 1800 K、冷却速度  $-20 \text{ K/s}$  にて 50000 ステップ ( $4.0 \times 10^{-1}$  秒) の計算を行った。Fig. 2 に (a) 計算開始時 (1800 K)、(b) 0.06 s 経過時 (1798.8 K)、(c) 0.2 s 経過時 (1796 K)、(d) 0.4 s 経過時 (1792 K) における C 濃度場を示す。計算初期では過冷度が

Table 2. Comparison of equilibrium phase fractions and compositions between PyCalphad and DCC model during solidification from liquid to  $\delta$  phase.

	Fraction of liquid, $N_L$	Phase composition of C in liquid, $c_L$	Phase composition of C in $\delta$ , $c_\delta$
PyCalphad	0.71221	0.65516 mol%	0.11602 mol%
DCC model	0.71309	0.65454 mol%	0.11591 mol%
Relative error	$1.23 \times 10^{-3}$	$-9.42 \times 10^{-4}$	$-9.34 \times 10^{-4}$

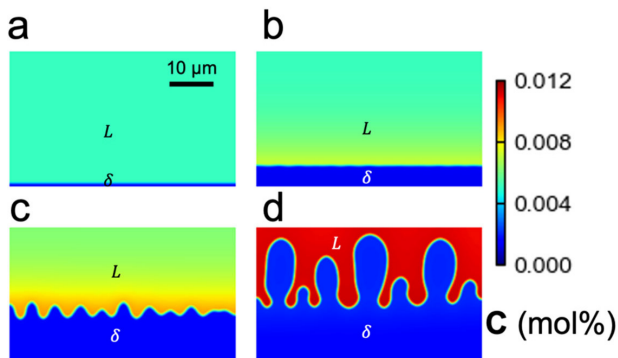


Fig. 2. Compositional distribution of C (a) at the beginning of the simulation (1800 K), (b) after 0.06 s (1798.8 K), (c) after 0.2 s (1796 K), and (d) after 0.4 s (1792 K) in the calculation of dendrite growth of  $\delta$  phase in Fe-C system. (Online version in color.)

が小さいため界面は平滑に成長するが、時間の経過とともに過冷度が増大すると平滑界面が不安定化し、最終的にはセル状組織が形成された。Fig. 2 の (b)–(d) に示す各組織について、界面領域 (2 つ以上のフェーズフィールド変数が  $1.0 \times 10^{-10}$  よりも大きな値を持つピクセル) において、等拡散ポテンシャル条件の絶対誤差  $|f'_\alpha - f'_\beta|$  を計算し、その分布を Fig. 3 に示した。なお、Fig. 2(a) に示す初期組織の  $|f'_\alpha - f'_\beta|$  は、式 (30) を繰り返し計算したことによって限りなくゼロに近い ( $< 10^{-10}$ ) ため、Fig. 3 に含めていない。Fig. 3 の箱ひげ図は各データの分布を第 1 四分位点 (Q1) から第 3 四分位点 (Q3) までの範囲で示し、箱内の線は中央値を表す。また、ひげは最小値および最大値である。Fig. 3 より、等拡散ポテンシャル条件の絶対誤差は  $10^{-2} \text{ J/mol}$  オーダーであり、この値は、文献<sup>34)</sup> で計算される、曲率効果による拡散ポテンシャルの変化量である  $10^2 \text{ J/mol}$  オーダーと比べて無視できるほど小さかった。さらに、このシミュレーション中の 100 ステップに一回、全ての界面領域で等拡散ポテンシャル条件の絶対誤差  $|f'_\alpha - f'_\beta|$  を計算し、その平均値を計算すると  $8.61 \times 10^{-3} \text{ J/mol}$  であった。同様に絶対相対誤差  $\left| \frac{f'_\alpha - f'_\beta}{f'_\alpha} \right|$  の平均値を計算するとは  $3.02 \times 10^{-6}$  であり、この値は数値計算における単精度浮動小数点の計算精度の  $10^{-6}$  オーダーであった。なお、本研究の計算は全て倍精度浮動小数点で行っている。

### 3・2 液相, $\delta$ 相, $\gamma$ 相における包晶反応の計算

液相,  $\delta$  相,  $\gamma$  相を含めた計算においても、DCC モデルによる計算結果が PyCalphad<sup>33)</sup> の平衡計算結果と一致するかを確認した。12.8  $\mu\text{m}$  の一次元の計算領域において、Fe-2.45 mol% C の液相と Fe-0.416 mol% C の  $\delta$  相の界面に

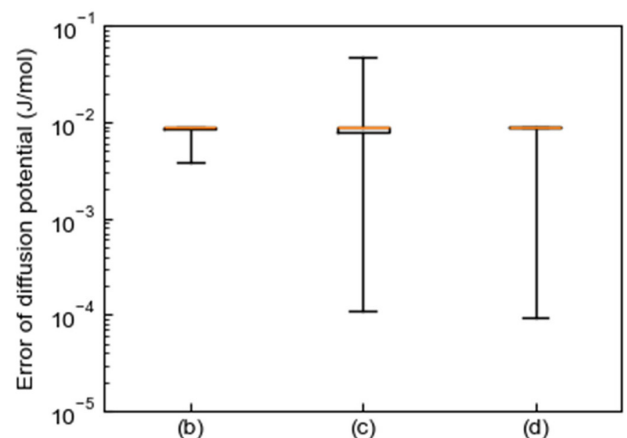
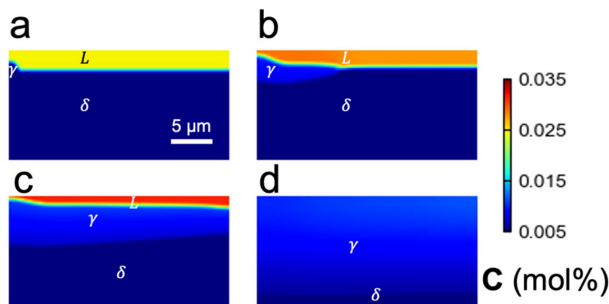


Fig. 3. Distribution of the absolute error in the equal diffusion potential condition,  $|f'_\alpha - f'_\beta|$ , evaluated in the interfacial regions (pixels where two or more phase-field variables exceed  $1.0 \times 10^{-10}$ ) for the microstructures shown in Fig. 2(b)–(d). The boxplots represent the distribution of the data: the box spans the interquartile range (Q1–Q3), the orange line inside the box indicates the median, and the whiskers denote the minimum and maximum values. (Online version in color.)

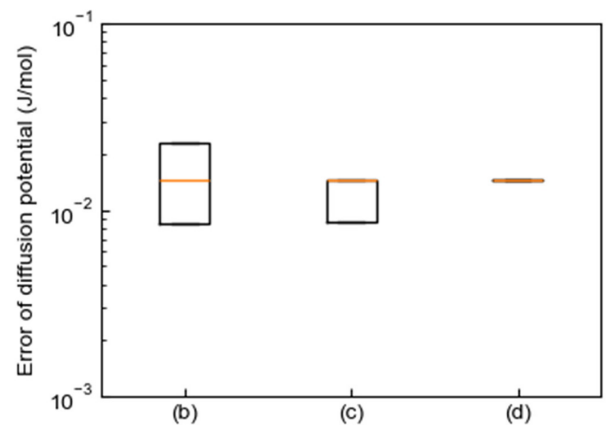
Table 3. Comparison of equilibrium phase fractions and compositions between the PyCalphad and DCC model during phase transformation from liquid +  $\delta$  to  $\gamma$ .

	Fraction of liquid, $N_L$	Phase composition of C in liquid, $c_L$	Phase composition of C in $\gamma$ , $c_\gamma$
PyCalphad	0.29155	2.7262 mol%	0.91076 mol%
DCC model	0.29181	2.7254 mol%	0.91042 mol%
Relative error	$9.02 \times 10^{-4}$	$-2.97 \times 10^{-4}$	$-3.73 \times 10^{-4}$

Fig. 4. Compositional distribution of C (a) at the beginning of the simulation (1763 K), (b) after 0.04 s (1761 K), (c) after 0.112 s (1757 K), and (d) after 0.4 s (1743 K) in the calculation of peritectic reaction from liquid +  $\delta$  to  $\gamma$  phase in Fe-C system. (Online version in color.)

$\gamma$ 相の核を配置して、1763Kにて100000ステップ ( $3.3 \times 10^{-1}$  秒) の計算を行った。系全体の平均組成は過包晶の Fe-1.44 mol% Cであり、1763 Kにおいては状態図上の液相と $\gamma$ 相の二相平衡領域に位置する。系全体が平衡状態に早く到達するように、固相内の拡散係数には液相内のものと同じ値を用いた。Table 3に、PyCalphadによる平衡計算結果とDCCモデルによる計算結果を示す。各相の相分率および濃度におけるPyCalphadに対するDCCモデルの相対誤差は $10^{-4}$ オーダーと十分に小さく、CALPHADデータベースを適切に連携した状態図通りの計算ができていたことが確認された。

続いて、二次元計算を行い局所平衡条件が満たされているか確認した。12.8  $\mu\text{m} \times 25.6 \mu\text{m}$  の計算領域において、Fe-2.45 mol% Cの液相とFe-0.416 mol% Cの $\delta$ 相の界面に $\gamma$ 相の核を配置して、初期温度1763 K、冷却速度-50 K/sにて50000ステップ ( $4.0 \times 10^{-1}$  秒) の計算を行った。系全体の平均組成はFe-0.8 mol% Cであり、これは状態図上の包晶点に対応する組成である。Fig. 4に(a) 計算開始時 (1763 K), (b) 0.04 s経過時 (1761 K), (c) 0.112 s経過時 (1757 K), (d) 0.4 s経過時 (1743 K) におけるC濃度場を示す。計算初期は、 $\gamma$ 相が液相と $\delta$ 相の界面に沿って成長した。 $\gamma$ 相が液相と $\delta$ 相の界面を覆うと、 $\gamma$ /液相界面が液相側に、 $\gamma$ / $\delta$ 相界面が $\delta$ 相側に進行することで $\gamma$ 相分率が増加した。Fig. 4の(b)-(d)に示す各組織について、Fig. 3と同様の方法により等拡散ポテンシャル条件の絶対誤差 $|f'_\alpha - f'_\beta|$ を計算し、その結果を箱ひげ図としてFig. 5に示した。Fig. 5

Fig. 5. Distribution of the absolute error in the equal diffusion potential condition,  $|f'_\alpha - f'_\beta|$ , evaluated in the interfacial regions (pixels where two or more phase-field variables exceed  $1.0 \times 10^{-10}$ ) for the microstructures shown in Fig. 4(b)-(d). The boxplots represent the distribution of the data: the box spans the interquartile range (Q1-Q3), the orange line inside the box indicates the median, and the whiskers denote the minimum and maximum values. (Online version in color.)

より、等拡散ポテンシャル条件の絶対誤差は $10^{-2}$  J/molオーダーと十分に小さかった。さらに、このシミュレーション中の100ステップに一回、全ての界面領域で等拡散ポテンシャル条件の絶対誤差 $|f'_\alpha - f'_\beta|$ および絶対相対誤差 $\left| \frac{f'_\alpha - f'_\beta}{f'_\alpha} \right|$ を計算し、その平均値を計算すると、それぞれ $1.32 \times 10^{-2}$  J/mol,  $1.29 \times 10^{-6}$ と計算結果に影響しないほど十分に小さかった。

#### 4. 結言

本研究では、Fe-C系における侵入型固溶体相を含む相変態のフェーズフィールドシミュレーションモデルを構築した。本モデルは局所平衡条件から導かれる等拡散ポテンシャル条件を陽に解くことが可能である。凝固 ( $L \rightarrow \gamma$ ) と、包晶 ( $L + \delta \rightarrow \gamma$ ) の数値テストによって得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 一次元で平衡状態まで計算した場合の、本モデルによる平衡組成および相分率の計算結果は、熱力学ソフトウェアによる平衡計算結果と一致し、CALPHADデータベースを適切に連携した状態図通りの計算ができていたことが確認された。
- (2) 二次元の計算において、各タイムステップおよび各ピクセルで算出した等拡散ポテンシャル条件の誤差は、組織形成挙動に影響を及ぼさないほど十分に小さいことが示された。

本モデルは、追加の計算パラメータを設定することなくCALPHADデータベースを直接利用できるため、合金組成やプロセス条件を広範に振った計算を容易に実行できる。

また、収束計算を必要としないため、計算時間も短い。これらの利点により、鉄鋼材料における組織形成メカニズムの理解のみならず、実験条件の探索や補完にも有効である。今後は、本モデルの多元系合金への一般化と、規則相の計算が可能なモデル<sup>18)</sup>との統合を進める予定である。

## 利益相反に関する宣言

本研究の遂行に関する利益相反が無いことを宣言する。

## 謝辞

本研究は、JST創発的研究支援事業 ACT-X「多元系実用材料における組織発展予測手法の確立」(JPMJAX25DK)、日本学術振興会 科学研究費助成事業「フェーズフィールド法「エコ」ソフトウェアの開発と公開研究課題」(22K04794)および株式会社 Niterra Materials (旧東芝マテリアル株式会社) の助成を受けて行われた。記して謝意を表する。

## 文 献

- 1) M. Enoki, S. Minamoto, I. Ohnuma, T. Abe and H. Ohtani: *ISIJ Int.*, **63** (2023), 407. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-408>
- 2) K. Oikawa and N. Ueshima: *Tetsu-to-Hagane*, **112** (2026), 336 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2025-072>
- 3) A. Karma and W.-J. Rappel: *Phys. Rev. E*, **57** (1998), 4323. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.4323>
- 4) M. Ohno and K. Matsuura: *Phys. Rev. E*, **79** (2009), 031603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.031603>
- 5) G. Caginalp: *Arch. Ration. Mech. Anal.*, **92** (1986), 205. <https://doi.org/10.1007/BF00254827>
- 6) W.J. Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann and A. Karma: *Annu. Rev. Mater. Res.*, **32** (2002), 163. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.101901.155803>
- 7) I. Steinbach: *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **17** (2009), 073001. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/17/7/073001>
- 8) M.J. Aziz: *Metall. Mater. Trans. A*, **27** (1996), 671. <https://doi.org/10.1007/BF02648954>
- 9) A. Mukherjee, J.A. Warren and P.W. Voorhees: *Acta Mater.*, **251** (2023), 118897. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118897>
- 10) I. Steinbach, L. Zhang, M. Plapp: *Acta Mater.*, **60** (2012), 2689. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.035>
- 11) L. Zhang, I. Steinbach: *Acta Mater.*, **60** (2012), 2702. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.02.032>
- 12) L. Zhang, M. Stratmann, Y. Du, B. Sundman and I. Steinbach: *Acta Mater.*, **88** (2015), 156. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.037>
- 13) M. Ode and T. Suzuki: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 368. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.368>
- 14) S. Pan, M. Zhu and M. Rettenmayr: *Acta Mater.*, **132** (2017), 565. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.053>
- 15) C. Yang, X. Wang, J. Wang and H. Huang: *Comput. Mater. Sci.*, **172** (2020), 109322. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109322>
- 16) C. Yang, J. Wang, H. Xing and H. Huang: *Mater. Today Commun.*, **28** (2021), 102712. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102712>
- 17) T. Morino, M. Ode and S. Hirose: *Phys. Rev. E*, **109** (2024), 065303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.109.065303>
- 18) T. Morino, M. Ode and S. Hirose: *Nat. Commun.*, **16** (2025), 6504. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-61246-7>
- 19) J. Eiken, B. Böttger and I. Steinbach: *Phys. Rev. E*, **73** (2006), 066122. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.73.066122>
- 20) B. Böttger, J. Eiken and M. Apel: *Comput. Mater. Sci.*, **108** (2015), 283. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.03.003>
- 21) X. Jiang, R. Zhang, C. Zhang, H. Yin and X. Qu: *Calphad*, **66** (2019), 101644. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101644>
- 22) L. Ren, S. Geng, P. Jiang, S. Gao and C. Han: *Calphad*, **78** (2022), 102450. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102450>
- 23) I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G.J. Schmitz and J.L.L. Rezende: *Phys. D*, **94** (1996), 135. [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(95\)00298-7](https://doi.org/10.1016/0167-2789(95)00298-7)
- 24) J. Tiaden, B. Nestler, H.J. Diepers and I. Steinbach: *Phys. D*, **115** (1998), 73. [https://doi.org/10.1016/S0167-2789\(97\)00226-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2789(97)00226-1)
- 25) S.G. Kim, W.T. Kim and T. Suzuki: *Phys. Rev. E*, **60** (1999), 7186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.7186>
- 26) A. Karma and W.-J. Rappel: *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 4050. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.4050>
- 27) A. Karma and W.-J. Rappel: *Phys. Rev. E*, **53** (1996), R3017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.53.R3017>
- 28) B. Echebarria, R. Folch, A. Karma and M. Plapp: *Phys. Rev. E*, **70** (2004), 061604. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.061604>
- 29) S.G. Kim: *Acta Mater.*, **55** (2007), 4391. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.04.004>
- 30) M. Ohno and K. Matsuura: *Phys. Rev. E*, **79** (2009), 031603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.031603>
- 31) A. Karma: *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001), 115701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.115701>
- 32) P. Gustafson: *Scand. J. Metall.*, **14** (1985), 259.
- 33) R. Otis and Z.-K. Liu: *J. Open Res. Softw.*, **5** (2017), 1. <https://doi.org/10.5334/jors.140>
- 34) S.G. Kim, W.T. Kim, P.-R. Cha, B.-J. Lee, J.S. Lee, J. Park and C.-S. Oh: *Comput. Mater. Sci.*, **188** (2021), 110184. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110184>