

過冷却を伴う凝固過程の数値シミュレーション

京大・工 阪井 一繁 (Kazushige Sakai)

1 はじめに

自由境界問題の代表的なものとして知られる Stefan 問題は、物質の凝固過程を扱った数学的モデルの一例を与えている。標準的な Stefan 問題においては、物質の凝固温度は一定で、凝固温度より温度の高いときには物質は液体状態にあり、凝固温度より温度の低いときには物質は固体状態にあるものとして定式化が行われている。すなわち、相の状態は温度によって一意的に決定されるという設定がなされている。[2] しかし、実際の物理現象では種々の要因により過冷・過熱といった現象が見られ、見かけの凝固温度と物質固有の凝固点温度とは一般に異なっている。このような現象をとらえるには標準的な Stefan 問題で扱われているモデルでは不十分であり、なんらかの拡張を行う必要がある。

上述の Stefan 問題をはじめとし、凝固過程の数学的取り扱いに際しては、過冷・過熱の現象は無視されることも多いが、金属の鋳造を行うにあたり、良質の金属製品を得るため人為的に過冷度を高める工夫がなされるなど [5], [6]、これらの現象をモデルに取り入れることは工学的にも重要なことと考えられる。

過冷却現象を取り入れたモデルとしては、空間 1 次元の場合を対象としたものが [3] に見られるほか、最近では空間多次元の場合について Landau-Ginzburg 理論にもとづき、界面張力の効果による過冷・過熱の現象をとらえようという試みも行われている。本報告では空間多次元の場合を対象にし、[1] をもとに、過冷・過熱の現象を取り入れたひとつのモデルを提唱し、それに対する数値実験を中心とした考察を試みる。

2 数学的モデル

2.1 熱伝導と潜熱発生のモデル化

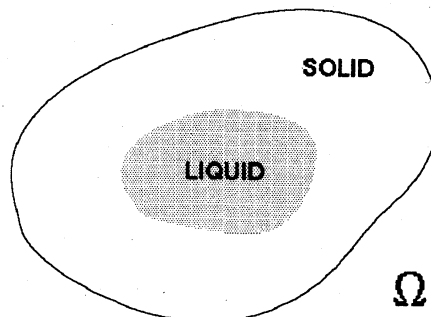


図 1

$\Omega \subset R^N$ を適当に滑らかな境界を持つ有界領域とする。その内部に物質が存在するものとし、各点での温度分布と、相の状態を未知量として考える。

Ω における熱伝導と潜熱発生ダイナミクスは Stefan 問題で扱われているものと同じタイプの方程式で記述されるものとする。すなわち、超関数の意味で、

$$\frac{\partial}{\partial t}(Cu + \frac{L}{2}w) - k\Delta u = 0 \quad \text{in } \mathcal{D}'(Q) \quad (1)$$

が成立するものとする。ただし、 Q は $Q := \Omega \times (0, T)$ なる柱状領域を表す。また、各変数、物理定数は以下の通りである。

$u(x, t)$:	温度
$w(x, t)$:	相の状態を示す関数 (phase function)
C	:	単位体積当りの熱容量 (定数)
k	:	熱伝導率 (定数)
L	:	単位体積当りに発生する潜熱 (定数)

$w(x, t)$ は、

$$\begin{aligned} w(x, t) = 1 & \quad \dots \quad \text{液体状態} \\ -1 < w(x, t) < 1 & \quad \dots \quad \text{中間状態} \\ w(x, t) = -1 & \quad \dots \quad \text{固体状態} \end{aligned}$$

となることを想定している。Stefan 問題では中間状態を考えず、凝固点温度を $u(x, t) = 0$ とすると、温度 $u(x, t)$ と相の状態 $w(x, t)$ の対応は、

$$\begin{aligned} u(x, t) > 0 & \quad \longleftrightarrow \quad w(x, t) = 1 \\ u(x, t) < 0 & \quad \longleftrightarrow \quad w(x, t) = -1 \end{aligned}$$

と設定される。

2.2 準静過程の理論から

前節で述べたように、過冷・過熱の現象を取り入れた場合には、この対応は適当ではない。そこで $w(x, t)$ の決定を「自由エネルギーの最小化」の立場からとらえることを考える。

各時点で平衡状態を考えたとき (準静的)、標準的な Stefan 問題の設定のもと (界面張力、過冷・過熱は考えない) では、各時点で $u(x, t)$ に対する $w(x, t)$ は自由エネルギー (熱力学的ポテンシャル) $\Phi_*(w)$ を最小にする関数として与えられるとする。(c は正定数)

$$\Phi_*(w) := \begin{cases} -c \int_{\Omega} u w dx & \text{if } |w| \leq 1 \quad \text{a.e. in } \Omega \\ +\infty & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

実際、先に示した対応 $w(x, t) = \text{sgn}(u(x, t))$ は最小値を実現する。A. Visintin は [1] で、この考え方を過冷・過熱を考慮した場合に応用した。

過冷・過熱の現象をモデルに取り入れる方法として、過冷度および過熱度の上限としてそれぞれ $a_1, a_2 \geq 0$ をとり、過冷状態および過熱状態が準安定解 (自由エネルギーの極小値に対応) となるように $\Phi_*(w)$ を修正する。

$\phi(v) : R \rightarrow R \cup \{+\infty\}$ を、

$$\begin{cases} \phi(-1) = \phi(1) = 1 \\ \phi'(-1) = a_2, \quad \phi'(1) = -a_1 \\ \phi(v) \text{ は } [-1, 1] \text{ で凹} \\ \phi(v) = +\infty \text{ in } (-\infty, -1) \cup (1, \infty) \end{cases} \quad (3)$$

なる関数とし、 $\Phi_*(w)$ を新たに次式で定義すればこの要請が満たされる。

$$\Phi_*(w) := \begin{cases} c \int_{\Omega} (\phi(w) - uw) dx & \text{if } |w| \leq 1 \text{ a.e. in } \Omega \\ +\infty & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

例として

$$a_1 = a_2 =: a > 0, \quad \phi(v) = \frac{a}{2}(1 - v^2)$$

としたとき、一様な温度分布、すなわち $u(x, t) = \text{constant}$ のもとの $w(x, t) \mapsto \Phi_*(w)$ の対応を図2に示す。これによると、 $-a < u(x, t) < 0$ では $w(x, t) = 1$ で、 $\Phi_*(w)$ に極小が現れている。この状態（準安定状態）が過冷状態に対応すると見て、大域的に自由エネルギーを最小にするわけではないが、この状態をとることも許すものとする。つまり、 $-a < u(x, t) < 0$ では $w(x, t) = -1$ （固体状態）と $w(x, t) = 1$ （過冷状態）のいずれかの状態をとるとするのである。 $0 < u(x, t) < a$ における過熱状態についても同様である。

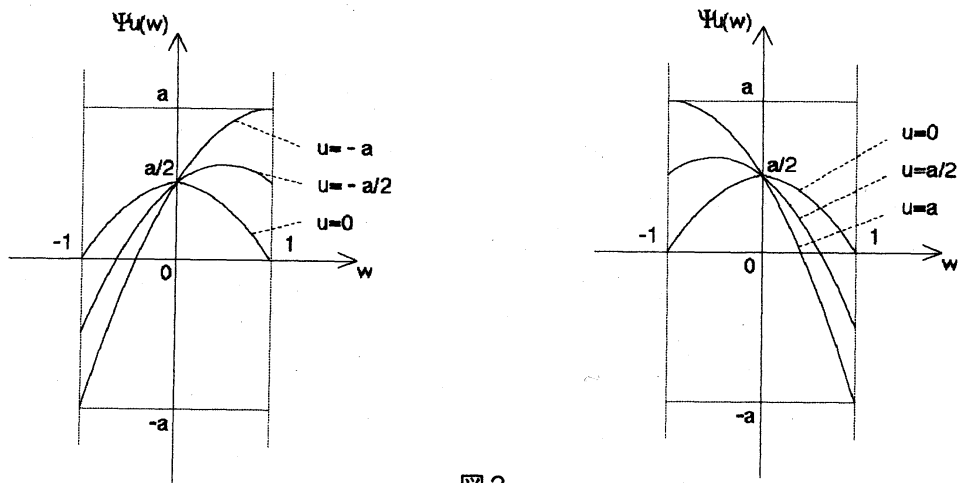


図2

A. Visintin は [1] で、界面張力に起因する自由エネルギーも考慮した上で、上述の系の解 $(u(x, t), w(x, t))$ の存在を証明している。

2.3 エンタルピー法の応用

しかし以上のモデルにおいては、 $(x, t) \in Q$ における $u(x, t)$ に対する $w(x, t)$ は一般に一価ではなく、図3のような対応となる。このため、このままではダイナミカルな状況をとらえるには不都合である。

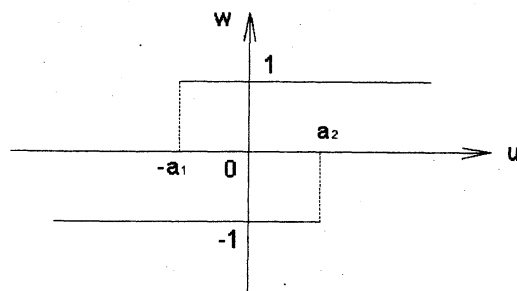


図3

そこで、次式で定義されるエンタルピー密度 $z(x, t)$ を新たに未知変数とみなし、 $z(x, t)$ について多価性を持たないモデルを考える。

$$z := Cu + \frac{L}{2}w \quad (5)$$

過冷・過熱を考慮した上述のモデルにおいて、各点で $u(x, t), w(x, t)$ が与えられているとき $z(x, t)$ は (5) に従って一意に決定されるが、逆に $z(x, t)$ を与えたとき、過冷度・過熱度の上限について、

$$a_1 + a_2 \leq \frac{L}{C} \quad (6)$$

なる条件が満たされれば、 $z(x, t) < z_2$ または $z(x, t) > z_1$ の範囲の $z(x, t)$ に対して、 $z(x, t)$ の値から $u(x, t), w(x, t)$ が一意的に決定できる。 $(z_1 := -Ca_1 + L/2, z_2 := Ca_2 - L/2)$ $z_2 \leq z(x, t) \leq z_1$ の範囲の $z(x, t)$ に対する $u(x, t)$ は定義されていないが、図4に示される対応を与え、全ての $z(x, t)$ の値に対し $u(x, t)$ を一意的に決定できるようにする。

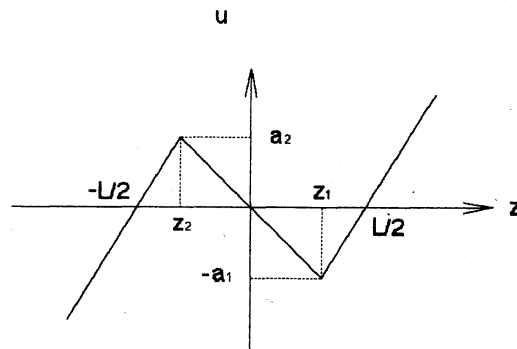


図4

例えば、過冷却を伴う凝固過程 ($u(x, t)$ を減少させる) において、 $z(x, t)$ の変化と相の状態との対応関係は次のような状況となる。(矢印の様に $z(x, t)$ が変化する。)

1. $z(x, t) > L/2 \rightarrow z(x, t) = L/2 \dots$ 液体
2. $z(x, t) = L/2 \rightarrow z(x, t) = z_1 \dots$ 過冷液体
3. $z(x, t) = z_1 \rightarrow z(x, t) = z_2 \dots$ 中間状態 (潜熱の発生)
4. $z(x, t) = z_2 \rightarrow z(x, t) = -L/2 \dots$ 過熱固体
5. $z(x, t) = -L/2 \rightarrow z(x, t) < -L/2 \dots$ 固体

こうして、 $B(\cdot)$ を図4に従う $B: z \mapsto u$ なる対応とすれば、エンタルピー $z(x, t)$ を未知変数とした方程式

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k\Delta(B(z)) \text{ in } D'(Q) \quad (7)$$

を得る。

3 数値実験を中心とした考察

3.1 数値計算とその結果

前節で過冷・過熱を伴う凝固過程のモデルに対する基礎方程式 (7) を得た。これが物理的にみて妥当なものかどうかを確認することは重要であるが、ここでは数学的にみたとときのモデルの妥当性に話を限定して議論を進めることにする。

方程式 (7) の右辺において $z_2 \leq z(x, t) \leq z_1$ の範囲の $z(x, t)$ に対しては $B(z)$ は z の減少関数であり、この範囲の $z(x, t)$ に限れば、方程式 (7) は、いわば負の拡散係数をもつ拡散方程式を考えていること相当する。このため、中間状態 $z_2 \leq z(x, t) \leq z_1$ に対応する領域の変化の具合によっては (7) は本質的に不適切な方程式となり、モデル自体の正当性が怪しくなる。

現時点では、こういった不適切性の状況を詳しく見るための数学的に厳密な解析は十分にはなされていないため、数値実験を中心とした考察を述べる。すなわち、方程式 (7) を数値計算によって形式的に解き、得られた解の様子を観察する。

形式的に数値解を求めるため、方程式 (7) を差分法を用い、時間方向に対して離散化する。作用素 B の非線形性のため、陰的差分スキームを用いるのは困難なので、陽的に差分幅 τ で離散化を行う。(空間方向に対しても考えている次元に応じて適当に離散化しておく。)

$$\frac{z^{n+1} - z^n}{\tau} = k\Delta(B(z^n)) \quad (8)$$

この差分方程式を適当な初期・境界条件のもとで解く。(実際の計算は「並列計算機 ADENA」を用いて行った。)

数値計算の結果、適当な差分幅で離散化した方程式を解くと、懸念されていた方程式 (7) の不適切性に起因する数値的不安定も見られず、凝固過程が正しくシミュレートされているようである。また、中間状態 $z_2 \leq z(x, t) \leq z_1$ に対応する領域が増大することもない。参考のため行った空間 1 次元の場合の計算結果を図 5 に示す。(過冷のみで過熱は考慮していない。縦方向は各計算点での相の状態のマーク、時間経過と共に、右方の状態に変化していく。マークは S が固体状態、L が液体状態、-L が過冷却液体状態、-* が中間状態を表す。これを見る限り、固体と液体の境界すなわち界面が形成されているようである。)

3.2 陽的差分法による正則化の効果

しかしながら、このように望ましい結果が得られたように見えるのは、方程式 (7) の特性というよりもむしろ、今回用いた数値解法の特徴によると思われる。

次式のような不適切な方程式を考える。

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -K\Delta z \quad \text{in } D'(Q) \quad (9)$$

ただし $K > 0$ は正定数である。空間 1 次元を例にとり、方程式 (9) を陽的差分法を用いて離散化すると次式の様な差分方程式を得る。(h は空間方向の差分幅、 z_i^n は $z(ih, n\tau)$ に対応。)

$$\frac{z_i^{n+1} - z_i^n}{\tau} = -K \frac{z_{i+1}^n - 2z_i^n + z_{i-1}^n}{h^2} \quad (10)$$

これは方程式 (9) を近似していると同時に、

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -K\Delta z - \left(\frac{Kh^2}{12} + \frac{\tau K^2}{2} \right) \Delta^2 z \quad \text{in } D'(Q) \quad (11)$$

なる 4 階の偏微分方程式を離散化し、近似したものと見なすことができる。(さらに高階微分を含む方程式の近似とも考えられるが、 h , τ を適当に小さくとり、4 階より大きい階数の微分を含む項は無視する。) 方程式 (11) においては、4 階微分を含む項が解の高周波成分の成長を抑制するため、2 階微分を含む項に起因する不適切性は回避される。したがって、陽的差分スキームには潜在的にこの正則化効果があり、差分方程式 (10) に関して数値的不安定は自然と抑えられる。

以上の議論を方程式 (7) とその離散化方程式 (8) に適応すれば、方程式 (7) が持つと思われる不適切性による数値的不安定の危険が、陽的差分スキームの正則化作用によって回避されたため、見かけ上凝固過程が正しくシミュレートされたと考えられる。実際、数値計算の際に方程式 (11) の 4 階微分を含む項の効果を排除するような工夫を行うと、明らかに数値的不安定が生じていると考えられる現象が見られた。

数値計算例

一様な温度の液体を両端から冷却する。(Dirichlet 境界条件)
 各数値データは以下の通り。(時間方向4ステップ毎のデータを出力)

$\tau = 0.01$ $h = 0.2$
 $a_1 = 1.0$ $a_2 = 0.0$ $C = 1.0$ $k = 0.14$ $L = 79.7$

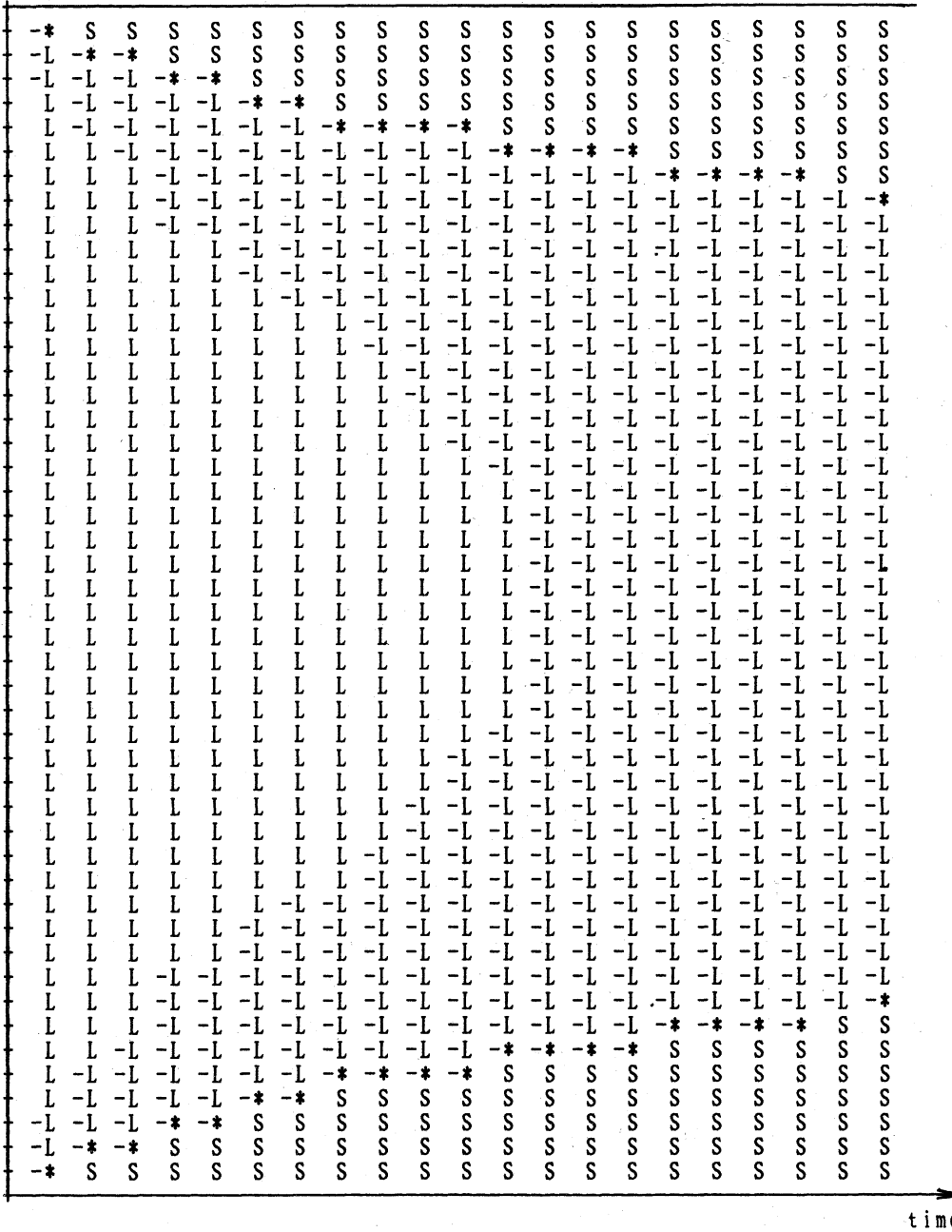


図5

3.3 数値計算の結果から

方程式 (7) は未知変数 $z(x, t)$ の値に依存した不適切性を持つ方程式と考えられるが、不適切性を生む領域 $\{(x, t) \in Q ; z_2 \leq z(x, t) \leq z_1\}$ の挙動などについては未だ解析がなされていないので、不適切性について数学的に厳密に議論はできない。ただ、数値計算の結果からは、方程式 (7) をそのままの形で扱うことは危険であるという認識を持つことが必要であると思われる。したがって、モデルの妥当性を高めるには、方程式 (7) に対しなんらかの正則化を行う必要がある。これに対する指針の一つとして先述の陽的差分スキームの議論で扱った4階微分を含む項の導入を挙げることができる。次節では方程式 (7) に対するこうした正則化の可能性及びモデル自体の見直しについての話題を述べる。

4 正則化、モデルの見直し

4.1 特異摂動による正則化

前節では陽的差分スキームにより数値解を求めたところ、正則化効果と考えられる現象が見られたが、これをさらに積極的に活用することで方程式 (7) に対する正則化を図り、モデル自体の妥当性を高める工夫を考える。すなわち、方程式 (7) に4階微分を含む項を特異摂動の形で加え、不適切性を回避しようと試みる。

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k\Delta(B(z)) - \epsilon\Delta^2 z \quad \text{in } \mathcal{D}'(Q) \quad \epsilon > 0 \quad (12)$$

このような高階微分を含む項による正則化の試みは、数学的な解析の手法の一つというばかりでなく、J. C. Maxwell による熱方程式の理論により、物理的にも妥当であることが知られている。ただ、ここでも単調性を持たない非線形作用素 B の扱いの困難さから、数学的に厳密な解析は不十分な状況にある。

最近、[7] で、

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla(q(\nabla u)) \quad \text{in } \mathcal{D}'(Q) \quad (13)$$

(ただし、 $q: R^N \rightarrow R^N$ は適当な条件を満たす非線形写像で、単調性は仮定されていない。) に対する初期値、境界値問題が取り扱われ、特異摂動系

$$\frac{\partial u^\epsilon}{\partial t} = \nabla(q(\nabla u^\epsilon)) - \epsilon\Delta^2 u^\epsilon \quad \text{in } \mathcal{D}'(Q) \quad \epsilon > 0 \quad (14)$$

の解の特異極限に関する解析が行われている。この理論を方程式 (7) の初期値、境界値問題に適用することができれば、本モデルに対する数学的な裏付けが得られると期待される。

4.2 界面張力の効果の考慮

本モデルにおいては、過冷・過熱の状態を自由エネルギーの極小値に対応する準安定状態としてとらえることで、これらの現象を導入したが、過冷・過熱を引き起こす物理的な要因については追求していない。特に、界面張力の影響による過冷・過熱は無視している。実際の物理現象では凝固が起こり、液体領域と固体領域の境界、つまり界面が生じたときには、界面張力の形で発生する自由エネルギーは凝固をさまたげる方向に作用する。言い換えれば、界面の生成による自由エネルギーの増加が、凝固による自由エネルギーの減少よりも大きい場合には、凝固点以下であっても凝固は起こらない。すなわち、過冷状態が実現される。

A. Visintin は [1] で、この事実を考慮し、界面張力を考慮した場合の自由エネルギーとして、(2) に対応して、

$$\Phi_*(w) := \begin{cases} -\frac{L}{2\tau_E} \int_{\Omega} u w dx + \frac{\sigma}{2} \int_{\Omega} |\nabla w| dx & \text{if } |w| \leq 1 \quad \text{a.e. in } \Omega \\ +\infty & \text{otherwise} \end{cases} \quad (15)$$

を与えている。ただし、 T_E は絶対温度としての凝固点温度、 σ は表面張力係数（各定数）を表す。上式の第2項の積分は、いわば $w(x, t)$ の Ω での変動量の総計で、界面の面積の2倍に相当し、係数を掛けることで、界面張力の形での自由エネルギーを表している。実際、過冷却液体中に生じた球状の核の安定性の問題などに適用すると、(15) で与えられる自由エネルギーの最小化としての相の決定が、古典熱力学の理論と整合していることが確認できる。

以上の様な界面張力の効果を、微分方程式の形でモデルに導入することは未解決の問題であるが、将来導入された際の期待として、物理的に一層妥当なモデルが得られるとともに、方程式(7)に対する一種の正則化となることが考えられる。

4.3 ヒステリシスを伴う相転移モデル

本モデルでは、基礎となる方程式(7)において、作用素 B が単調性を持たない非線形作用素であることが不適切性を生む原因と考えられ、また数学的な解析を困難なものとしている。そこで、モデル自体は異なるが、形状記憶合金の相転移のシミュレーションなどに用いられるヒステリシスを伴う相転移モデルを、過冷・過熱を考慮した凝固過程のモデルに適用する。この場合の基礎方程式としては、エンタルピー密度 $z(x, t)$ を未知量とした

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k\Delta(H(z)) \quad \text{in } D'(Q) \quad (16)$$

を用いる。ここで H は、図6で表される様に、状態の履歴を考慮した対応とする。

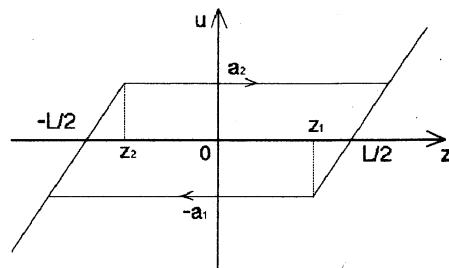


図6

方程式(16)に関しては、作用素 H は矢印で表された各経路において単調性を持つため、上記のような不適切性の問題はなく、[4]等で、解の存在、一意性、滑らかさについて既に解析がなされている。

5 おわりに

過冷・過熱の現象を伴う凝固過程の数学的な取り扱いについての話題を述べてきたが、古典的な凝固過程のモデルである Stefan 問題を越えたものとなっているため、数学的な解析はほとんどなされていない状態である。一方、モデルに対して物理的な正当性も求められるため、今後は、物質の凝固に関する物理学の理論の進展に注目することも重要となると思われる。

稿末になりましたが、研究集会での講演のための準備に際して、ご指導頂きました京大工学部、野木達夫助教授に感謝致します。

参考文献

- [1] Visintin, A., *Stefan problem with surface tension* in ISNM88, *Mathematical models for phase change problems*, Edited by Rodrigues, J. F., pp.191-213, Birkhäuser Verlag Basel, 1989.
- [2] 山口 昌哉; 野木 達夫, ステファン問題 (数理解析とその周辺 17), 産業図書, 1977.
- [3] Nogi, T., *A mathematical one-dimensional model of supercooling solidification*, Publ. R.I.M.S., Kyoto Univ., Vol.21, pp.1121-1203, 1985.
- [4] Hilpert, M., *On uniqueness for evolution problems with hysteresis* in ISNM88, *Mathematical models for phase change problems*, Edited by Rodrigues, J. F., pp.377-388, Birkhäuser Verlag Basel, 1989.
- [5] 高橋 忠義; 大笹 憲一; 田中 順一, 凝固時の過冷度を高める溶鋼処理, 鉄と鋼, 第 8 号, pp.1601-1608, 1988.
- [6] 高橋 忠義; 田中 順一; 工藤 昌行; 大笹 憲一, 低炭素鋼における大過冷却現出のための溶湯処理法の開発, 鉄と鋼, 第 5 号, pp.707-713, 1990.
- [7] Slemrod, M., *Measure valued solutions to a backward-forward heat equation : A conference report* in IMA, Vol.27, *Nonlinear evolution equations that change type*, Edited by Keyfitz, B. L. & Shearer, M., pp.232-242, Springer Verlag, 1990.