

結晶方位依存の界面異方性を有する固相焼結の 3次元フェーズフィールドモデリング

Phase-field Modeling of Solid-state Sintering with
Crystal Grain Orientation-dependent Interface Anisotropy

石井秋光¹⁾, 近藤恭悠²⁾, 山中晃徳³⁾, 山本明保⁴⁾

Akimitsu Ishii, Kyoyu Kondo, Akinori Yamanaka, Akiyasu Yamamoto

1) 博(工) 物質・材料研究機構 ICYS研究員 (〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1, E-mail: ISHII.Akimitsu@nims.go.jp)

2) 東京農工大学大学院 工学府 (〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16)

3) 博(工) 東京農工大学大学院 工学研究院 教授 (〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16)

4) 博(工) 東京農工大学大学院 工学研究院 准教授 (〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16)

Interface anisotropy is one of the most important factors to predict microstructural evolutions during sintering. In this study, we developed a new phase-field (PF) model that can consider the crystal grain orientation-dependent surface and misorientation-dependent grain boundary anisotropies. By using the developed PF model, a three-dimensional PF simulation of solid-state sintering using 200 particles with cubic crystal structure is performed. The result of the PF simulation demonstrates that the PF model can predict the sintered structures with faceted particles observed in experiments.

Key Words : Phase-field modeling, Sintering, Anisotropy

1. 緒言

焼結は、粉末材料を融点以下の温度で熱処理することで、単一の多結晶体を作製する手法である。構造材料のみならず、多結晶型超伝導材料、永久磁石、全固体電池などの様々な材料が焼結によって作製される。また近年では、焼結は付加製造の基盤技術としても注目を集めている。焼結によって作製される材料の機械的・磁氣的・電氣的特性は、焼結体内部のミクロ組織に強く依存する。そのため、焼結中に材料内部で生じるミクロ組織形成を予測し制御することが、材料の高特性化を導く鍵となる。

材料の種類や焼結の条件によっては、焼結体を構成する結晶粒がファセット面を持つことがある。Figure 1には例として、900 °C-18時間の常圧焼結により作製した多結晶型高温超伝導体(Ba,K)Fe₂As₂ [1] の内部の結晶粒を、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した二次電子像を示す。また、焼結で作製されるタングステンカーバイド合金や、リチウムイオン電池の正極材料などでも、ファセット面を持つ結晶粒が表れることが知られている[2,3]。このような結晶粒の形状変化は、結晶方位に依存した表面エネルギーの強い異方性が寄与していると考えられる[4]。そのため、焼結によるミクロ組織形成を予測するためには、表面エネルギーの異方性を考慮する必要がある。

近年、焼結過程のミクロ組織形成を予測するために、フェーズフィールド (PF) 法を用いた数値シミュレーション技術の開発が進んでいる[5,6]。先行研究[6]によって、焼結粒子間の結晶方位差に依存した粒界特性の異方性を考慮可能なPFモデルが提案されている。しかしながら、表面エネルギーの異方性を考慮可能なPFモデルは未だ提案

されていない。

そこで本研究では、焼結粒子それぞれの結晶方位を解析し、結晶方位に依存した表面エネルギーの異方性と、隣接粒子間の結晶方位差に依存した粒界エネルギーの異方性を同時に考慮可能な新しい固相焼結PFモデルを開発する。本稿では、開発したPFモデルを用いた3次元シミュレーションを行うことで、ファセット粒子を持つ焼結体の構造を予測可能であることを示す。

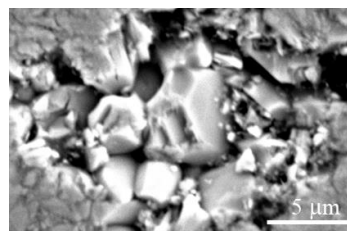


Fig. 1 SEM image of (Ba,K)Fe₂As₂ crystal grains obtained by sintering at 900 °C for 18 h under ambient pressure.

2. フェーズフィールドモデル

秩序変数として、焼結粒子の存在確率を表す密度場 ρ と、それぞれの粒子を区別する方位場 η_i ($i = 1, 2, \dots, N$, N は系に含まれる粒子数)を定義する。 ρ と η_i は界面でそれぞれ0から1に滑らかに変化する。系の全自由エネルギー汎関数 F を次式で定義する。

$$F = \int_V \left\{ f_{\text{bulk}}(\rho, \eta_i) + \frac{\kappa_\rho^2}{2} |\nabla \rho|^2 + \sum_i \frac{\kappa_\eta^2}{2} |\nabla \eta_i|^2 + \frac{\lambda^2}{2} (\nabla^2 \rho)^2 \right\} dV \quad (1)$$

ここで、 f_{bulk} はバルクの化学的自由エネルギー密度である。右辺被積分項の第2,3項は、それぞれ ρ と η_i についての勾配エネルギー密度であり、 κ_ρ と κ_η は勾配エネルギー係数である。第4項はコーナーエネルギー密度であり、表面形状が局所的に変化して過剰にエッジが発生することを防ぐために導入する[7]。 λ はコーナーエネルギー係数である。 κ_ρ と κ_η は次式で定義する。

$$\kappa_\rho = \sqrt{\frac{3}{4} (2\hat{\gamma}_{\text{surf}} - \hat{\gamma}_{\text{gb}})} \delta \quad (2)$$

$$\kappa_\eta = \sqrt{\frac{3}{4} \gamma_{\text{gb}} (\Delta \phi_{ij})} \delta \quad (3)$$

ここで、 δ は拡散界面の幅である。 $\hat{\gamma}_{\text{surf}}$ は異方性をもつ表面エネルギーであり、次式で定義する。

$$\hat{\gamma}_{\text{surf}} = \frac{\sum_i \eta_i \gamma_{\text{surf},i}(\theta_i, \phi_i)}{\sum_i \eta_i} \quad (4)$$

ここで、 $\gamma_{\text{surf},i}(\theta, \phi)$ は*i*番目の粒子の結晶方位に依存した表面エネルギーである。 θ と ϕ は、*i*番目粒子の局所座標系において、粒子表面の法線方向を表す角度である。異方性をもつ粒界エネルギー $\hat{\gamma}_{\text{gb}}$ は次式で定義する。

$$\hat{\gamma}_{\text{gb}} = \frac{\sum_i \sum_{j>i} \gamma_{ij} \eta_i^2 \eta_j^2}{\sum_i \sum_{j>i} \eta_i^2 \eta_j^2} \quad (5)$$

ここで、 γ_{ij} は*i*番目粒子と*j*番目粒子間の粒界エネルギーである。

系の内部では質量保存則が成り立つことを仮定すると、 ρ は保存量である。したがって ρ の時間発展方程式は、Cahn-Hilliard方程式[8]に粒子の剛体運動を表現するための移流項を追加した次式で与えられる[5]。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_\rho \nabla \frac{\delta F}{\delta \rho} - \rho \sum_i \mathbf{v}_i \right) \quad (6)$$

ここで M_ρ は ρ のモビリティであり、 \mathbf{v}_i は*i*番目の粒子の移流速度である。 M_ρ は次式で定義する。

$$M_\rho = M_{\text{vol}} h(\rho) + M_{\text{vap}} \{1 - h(\rho)\} + \hat{M}_{\text{surf}} \rho^2 (1 - \rho)^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} M_{ij} \eta_i \eta_j \quad (7)$$

ここで、 M_{vol} , M_{vap} , \hat{M}_{surf} , M_{ij} はそれぞれ、体積拡散、気相拡散、表面拡散および粒界拡散のモビリティであり、 $h(\rho)$ は内挿関数である。本研究では、 \hat{M}_{surf} は $\hat{\gamma}_{\text{surf}}$ と比例関係に

あることを仮定する。

固相焼結過程ではそれぞれの粒子の大きさは粒成長により変化するため、 η_i は非保存量として扱う。 η_i の時間発展方程式はAllen-Cahn方程式[9]に、粒子の移流項を追加した次式で表される[5]。

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -M_\eta \frac{\delta F}{\delta \eta_i} - \nabla \cdot (\eta_i \mathbf{v}_i) \quad (8)$$

ここで、 M_η は粒界の易動度を決定する η_i のモビリティである。

3. シミュレーション条件

2章に示したPFモデルを用いて、多粒子焼結の3次元シミュレーションを行う。本研究では、PFシミュレーションの対象とする材料は仮想的な立方晶材料とし、物性値やパラメータは差分格子間隔とエネルギー障壁高さで無次元化した仮定値を使用する[5]。Figure 2に初期状態の粒子分布を、 $\rho = 0.5$ の等値面で示す。計算領域は、一辺の長さが256の立方体領域とし、領域内には粒子を200個配置する。粒子の初期半径は15-25でランダムとする。境界条件は、全ての面でゼロノイマン境界条件とする。時間増分は $\Delta t = 1 \times 10^{-4}$ とし、計算は 10^6 stepまで行う。界面幅は $\delta = 6$ とする。その他の M_ρ や M_η を決定するパラメータは文献[5]を参考に決定する。

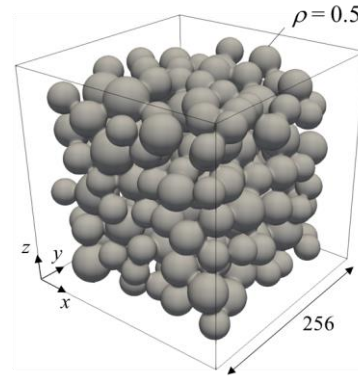


Fig. 2 Initial distribution of particles.

立方晶の表面エネルギーの異方性は、次式の異方性関数を用いて定義した [10]。

$$\gamma_{\text{surf},i}(\theta_i, \phi_i) = k_0 + k_1 (n_x^2 n_y^2 + n_y^2 n_z^2 + n_z^2 n_x^2) + k_2 (n_x^2 n_y^2 n_z^2) + k_3 (n_x^2 n_y^2 + n_y^2 n_z^2 + n_z^2 n_x^2)^2 \quad (9)$$

ただし、 n_x , n_y , n_z はそれぞれ次式で定義される。

$$n_x = \sin \theta_i \cos \phi_i \quad (10)$$

$$n_y = \sin \theta_i \sin \phi_i \quad (11)$$

$$n_z = \cos \theta_i \quad (12)$$

k_0-k_3 は異方性の強度を決定する係数である．本研究では焼結粒子にファセット面が表れるように， $k_0=1.0$ ， $k_1=2.0$ ， $k_2=0.4$ ， $k_3=0.1$ とした．**Figure 3**には，このときのWulffプロットを示す．粒子の平衡形状はWulffプロットに内接する形状となる[4]ため，本研究のシミュレーションでは，粒子は立方体に近づくように変形する．

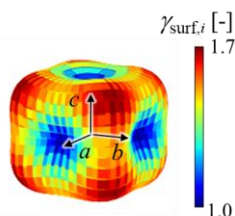


Fig. 3 Wulff plot expressed by Eq. (9). The anisotropic coefficients are $k_0 = 1.0$, $k_1 = 2.0$, $k_2 = 0.4$ and $k_3 = 0.1$.

隣接する粒子の結晶方位差に基づき，粒界エネルギー γ_{ij} と粒界モビリティ M_{ij} の異方性を設定する．本研究のシミュレーションでは，対応粒界は $\langle 001 \rangle$ 軸周りの $\Sigma 5$ 粒界のみを考慮する． γ_{ij} と M_{ij} はそれぞれ，Read-Shockleyの式[11]およびHumphreysの式[12]で定義する．**Fig. 4**には，結晶方位差が 15° までの粒界を低角粒界であると仮定した際の，結晶方位差 $\Delta\phi_{ij}$ に対する γ_{ij} と M_{ij} を示す．

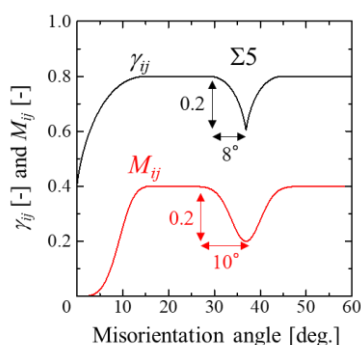


Fig. 4 Variations in grain boundary energy, γ_{ij} , and grain boundary mobility, M_{ij} , with misorientation angle.

4. シミュレーション結果

Figure 5に，0 stepと 10^6 stepにおける焼結体の形状と， $x = 150$ の断面における粒界分布を示す．粒界は， η_i の二乗和によって示され， $\sum_i (\eta_i)^2 = 0.5$ が粒界を表す．初期状態では粒子は球形状であるが，時間経過とともに粒子が表面エネルギーの異方性に従い平衡形状に近づくため， 10^6 stepでは各粒子はファセット面を持つ形状に変化した．その結果，シミュレーションで得られた焼結体は，実験で観察されているようなファセット面を持つ結晶を多数含む構造となった．また粒界分布に着目すると，図中黄色の矢印で示しているように，粒界形成，空隙の消失および緻密化が発生した．さらに，粒成長が生じたことで， 10^6 step

では0 stepと比較して粒子数は減少し，粒径は増加した．一方で，今回のシミュレーションでは，焼結体の充填率が低く焼結体内部では比較的粒界が少ないため，マイクロ組織の形成に対する粒界エネルギーの異方性の効果は明確には表れなかった．

以上の結果から，本研究で構築したPFモデルを用いて表面エネルギーの異方性を考慮した3次元固相焼結シミュレーションを行うことで，ファセット面を持つ結晶粒を含んだ焼結体を再現可能であり，その際に材料内部で生じる焼結による粒界形成・空隙消失・緻密化・粒成長を同時に予測可能であることを示した．

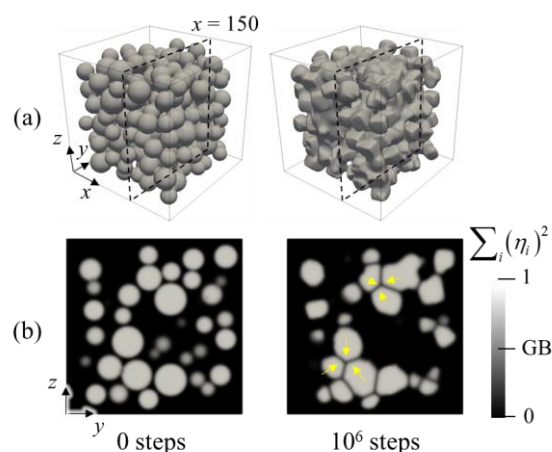


Fig. 5 Initial and final distributions of (a) sintered particles and (b) grain boundaries on the cross-section at $x = 150$.

5. 結言

本研究では，焼結粒子の結晶方位に依存した表面エネルギーの異方性と，隣接する粒子の結晶方位差に依存した粒界エネルギーの異方性を同時に考慮可能な，新しいPFモデルを開発した．開発したPFモデルを用いて多粒子の3次元固相焼結シミュレーションを行うことで，実験で観察されるような，ファセット面を持つ結晶粒で構成される焼結体構造の形成過程を予測可能であることを実証した．

謝辞

本研究は，JST CREST「超伝導インフォマティクスに基づく多結晶型超伝導材料・磁石の開発」（JPMJCR18J4）の助成のもと実施した．ここに記して謝意を表する．

参考文献

- [1] Tokuta, S. et al.: Enhanced critical current density in K-doped Ba122 polycrystalline bulk superconductors via fast densification, *iScience*, Vol. 25, 103992, 2022.
- [2] Delanoë, A. and Lay, S.: Evolution of the WC grain shape in WC-Co alloys during sintering: Effect of C content, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, Vol. 27, pp. 140-148. 2009.

- [3] Lin, H.B. et al.: Crystallographic facet- and size-controllable synthesis of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with excellent cyclic stability as cathode of high voltage lithium ion battery, *J. Mater. Chem. A.*, Vol. 2, pp. 11987-11995, 2014.
- [4] Einstein, T.L.: Equilibrium shape of crystals, in: Nishinaga, T. (Ed.), *Handbook of Crystal Growth*, second ed, Elsevier, pp. 215-264, 2015.
- [5] Wang, Y.U.: Computer modeling and simulation of solid-state sintering: A phase field approach, *Acta Mater.*, Vol. 54, pp. 953-961, 2006.
- [6] Biswas, S. et al.: Phase field modeling of sintering: Role of grain orientation and anisotropic properties, *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 148, pp. 307-319, 2018.
- [7] Wise, S. et al.: Solving the regularized, strongly anisotropic Cahn-Hilliard equation by an adaptive nonlinear multigrid method, *J. Comput. Phys.*, Vol. 226, pp. 414-446, 2007.
- [8] Cahn, J.W. and Hilliard, J.E.: Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy, *J. Chem. Phys.*, Vol. 28, p. 258, 1958.
- [9] Allen, S.M. and Cahn, J.W.: A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening, *Acta Metallurgica*, Vol. 27, pp. 1085-1095, 1979.
- [10] Qin, R.S. et al.: Phase-field model study of the effect of interface anisotropy on the crystal morphological evolution of cubic metals, *Acta Mater.* Vol. 57, pp. 2210-2216, 2009.
- [11] Read, W.T. and Shockley, W.: Dislocation models of crystal grain boundaries. *Phys. Rev.*, Vol. 78, pp. 275-289, 1950.
- [12] Humphreys, F.J.: A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures-I. The basic model. *Acta Mater.*, Vol. 45, pp. 4231-4240, 1997.