

# 固相焼結の大規模フェーズフィールドシミュレーション による鉄系超伝導材料BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>のミクロ組織形成予測

Large-scale Phase-field Simulation of Solid-state Sintering for Predicting Microstructural Evolution of  
Iron-based Superconductor BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

石井秋光<sup>1)</sup>, 近藤恭悠<sup>2)</sup>, 山中晃徳<sup>3)</sup>, 山本明保<sup>4)</sup>

Akimitsu Ishii, Kyoyu Kondo, Akinori Yamanaka and 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)

Superconducting properties of iron-based superconductor BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (Ba122) depend on the polycrystalline microstructure and material density determined by sintering process. To predict microstructural evolution of Ba122 during solid-state sintering, a large-scale phase-field simulation is performed with 80,917 Ba122 particles that have anisotropic interface energy dependent on crystal grain orientation. The simulation result demonstrates that the morphological change and microstructural evolution, including the complex interactions of many particles and the effect of the interfacial anisotropy during sintering of Ba122, can be analyzed.

**Key Words** : Phase-field simulation, Sintering, Superconductor, Large-scale

## 1. 緒言

鉄系高温超伝導材料であるBaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (Ba122) は、比較的高い臨界温度、大きな臨界磁場、小さな電磁異方性という優れた特性を持つため、特に強磁場下での応用が可能で、次世代の超伝導材料として実用化が期待されている。工業的に作製が容易な多結晶型バルクのBa122は、焼結によって作製される。一方で、多結晶型の高温超伝導材料は結晶粒界において臨界電流密度が著しく制限される粒界逆結合が問題となる[1]。また、超伝導特性は材料の密度とも密接に関係することも報告されている[2]。そのため、実用可能なBa122の実現のためには、Ba122の焼結中に生じるミクロ組織形成過程や材料の緻密化挙動を予測・制御することが必要となる。

本研究では、Ba122の焼結中のミクロ組織変化を予測するために、フェーズフィールド (PF) 法を用いた固相焼結シミュレーションを実施する。焼結後のBa122のミクロ組織には、高アスペクト比の結晶粒が含まれることが知られている[3,4]。この要因の一つが、Ba122の界面エネルギーが結晶方位に依存した異方性を有するためであることが、先行研究で行われた第一原理計算の結果から示唆された [5]。そこで本研究では、界面エネルギーの異方性を考慮した固相焼結シミュレーションを実施する。多数の粒子の相互作用を含んだミクロ組織形成や、焼結体の巨視的な収縮を予測・評価するためには、大規模な系でシミュレーションを実施する必要がある。本稿では、約8万個のBa122粒子を用いた大規模3次元シミュレーションを行った結果について示す。

## 2. フェーズフィールドモデル

本研究で使用するPFモデル[6]では、2種類の秩序変数 $\rho$ と $\eta_i$ を定義する。 $\rho$ は焼結粒子の存在確率を表す保存量であり、 $\eta_i$ はそれぞれの粒子を区別する非保存量である。 $i$ は粒子番号である。界面は有限の幅を持ち、 $\rho$ と $\eta_i$ は界面内で0から1に滑らかに変化する。系の全自由エネルギー $F$ は、 $\rho$ と $\eta_i$ を用いて次式で表される。

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

ここで、 $f_{\text{bulk}}$ 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 $\rho$ と $\eta_i$ についての勾配エネルギー密度である。 $\kappa_\rho$ と $\kappa_{\eta_i}$ 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、界面エネルギーの異方性により粒子表面や粒界に局部的に凹凸が生じることを防ぐために導入する。 $\lambda$ はコーナーエネルギー係数である。 $f_{\text{bulk}}$ および $\kappa_\rho$ と $\kappa_{\eta_i}$ は表面エネルギー $\gamma_s$ と粒界エネルギー $\gamma_{gb}$ に基づいて計算される。本モデルでは、 $\gamma_s$ と $\gamma_{gb}$ は結晶方位に依存した異方性を持つことを仮定する。

$\rho$ の時間発展方程式は次式で表される。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \left( M_\rho \nabla \frac{\delta F}{\delta \rho} - \rho \sum_i \mathbf{v}_i \right) \quad (2)$$

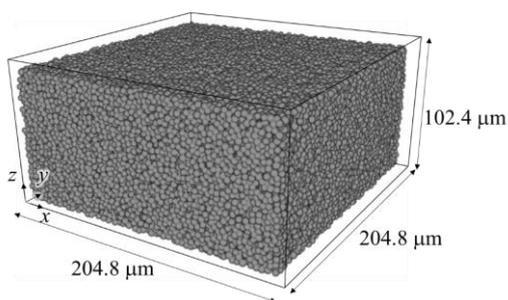
ここで、 $M_\rho$ は焼結体の形状の変化速度を制御するモビリティであり、粒子内部、粒子表面、粒界、および気相でのそれぞれの原子拡散係数を考慮して決定される。 $v_i$ は*i*番目の粒子に働く移流速度であり、焼結中に生じる粒子の剛体運動を記述するために導入される。また、 $\eta$ の時間発展方程式は次式で表される。

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -M_\eta \frac{\delta F}{\delta \eta_i} - \nabla \cdot (\eta_i v_i) \quad (3)$$

ここで、 $M_\eta$ は $\eta$ のモビリティであり、粒界の易動度を決定する。

### 3. シミュレーション条件

**Figure 1**に焼結シミュレーションのために使用した系の初期状態を示す。計算領域の大きさは、 $204.8 \times 204.8 \times 102.4 \mu\text{m}^3$ であり、規則差分格子間隔は $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.2 \mu\text{m}$ である。界面幅は $\delta = 4\Delta x$ とした。計算領域内部には、初期半径が $1.6 - 2.0 \mu\text{m}$ の球形状のBa122粒子を、一様乱数を用いてランダムに80,917個配置した。各粒子の結晶方位もランダムである。焼結温度は $600^\circ\text{C}$ で一定とした。境界条件にはゼロノイマン境界条件を用いた。時間増分は $\Delta t = 1 \text{ms}$ とし、200 sまで計算を行った。



**Fig. 1** Initial distribution of 80,917 Ba122 particles.

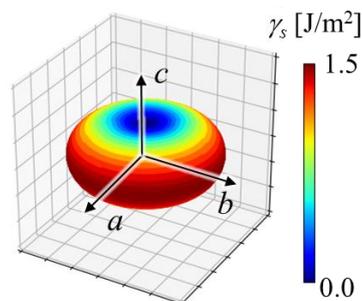
Ba122の*i*番目粒子の表面エネルギー $\gamma_{s,i}$ は、正方晶の異方性関数を用いて次式で定義する[5]。

$$\gamma_{s,i}(\theta_i, \varphi_i) = k_0 - k_1 \cos^2 \theta_i + k_2 \sin^4 \theta_i + k_3 \sin^4 \theta_i \sin^2 \varphi_i \cos^2 \varphi_i \quad (4)$$

ここで $\theta_i$ と $\varphi_i$ は、*i*番目粒子の結晶座標系から見た表面の法線方向を表す角度である。 $k_0 - k_3$ は異方性の強度を決定する係数である。本研究では、これらの係数は第一原理計算に基づき同定した値を用いた。**Figure 2**は、同定した $k_0 - k_3$ を用いて得られる異方性関数のWulffプロットである。Wulffプロットの形状から、Ba122粒子の平衡形状は偏平であることがわかる。

粒界エネルギー $\gamma_{gb}$ は、次式で定義した。

$$\gamma_{gb} = \frac{\sum_i \sum_{j>i} \left( \frac{\gamma_{gb,i} + \gamma_{gb,j}}{2} c_{ij} \right) \eta_i^2 \eta_j^2}{\sum_i \sum_{j>i} \eta_i^2 \eta_j^2} \quad (5)$$



**Fig. 2** Wulff plot of anisotropic surface energy of Ba122.

ここで、 $\gamma_{ij}$ は*i*番目と*j*番目の結晶粒間の粒界エネルギーであり、それぞれの結晶粒の結晶方位に基づく粒界エネルギー $\gamma_{gb,i}$ 、 $\gamma_{gb,j}$ の平均値と、結晶方位差に基づいて決定される係数を用いて計算される[7,8]。本研究では、 $\gamma_{gb,i}$ は $\gamma_{s,i}$ に比例することを仮定した[9]。その他のパラメータは、Ba122については未知であるため、仮定値を用いた。

計算には、東京工業大学が運用するスーパーコンピュータTSUBAME3.0を利用した。Message Processing Interface (MPI) と Compute Unified Device Architecture (CUDA) を併用し、256個のCPU (Intel Xeon E5-2680 V4) とGPU (NVIDIA Tesla P100) を用いた並列計算を行った。200 sまでのシミュレーションに要した計算時間は約50時間であった。

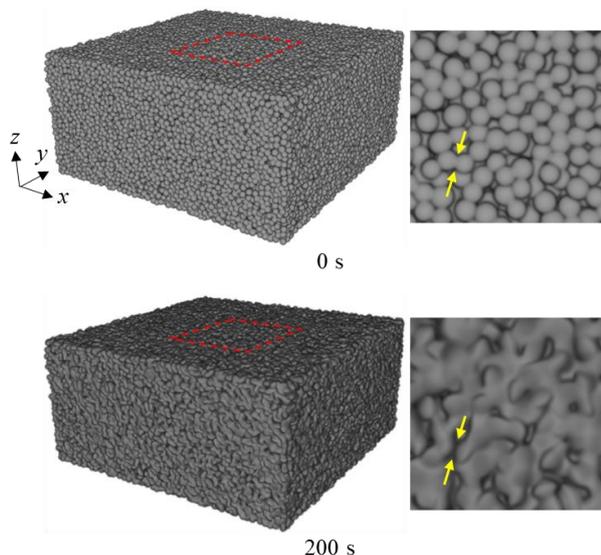
### 4. シミュレーション結果

**Figure 3**に、0 sおよび200 sでの焼結体の形状を示す。左図の赤い破線で囲まれた領域が右図に示されている。時間経過に伴い、粒子同士が接合して焼結構造を形成した。このとき、初期状態で粒子間に存在する細かな空隙は消失することがわかる。粒子の表面エネルギーの異方性を考慮しているため、焼結体表面の形状も局所的に大きな凹凸を有する。また、**Fig. 3**右図中で黄色の矢印で示すように、焼結中で多数の粒子が相互作用することにより、接触した焼結粒子が分離するDesintering[10]と呼ばれる現象も生じた。ただし、200 sまでのシミュレーションの範囲内では、焼結体の巨視的な収縮が明確には表れなかった。これは、シミュレーションで計算した焼結時間が短かったことや、本稿のPFシミュレーションで使用した、Ba122の状態変化速度を制御するパラメータの仮定値が小さかったことが原因だと考えられる。

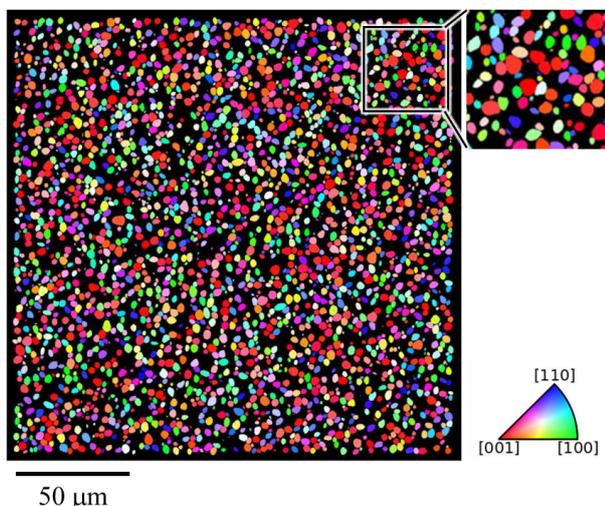
**Figure 4**は、*z*軸方向中心断面における、結晶方位分布を表す。**Fig. 2**に示した異方性を導入したことで、(100)面や(110)面など*ab*面に垂直な向きの面が表れている粒子は比較的高アスペクト比の形状を呈している。対して、*ab*面に平行な(001)面が表れている粒子は、アスペクト比は低い。この傾向は、実験のマイクロ組織でも観察されている[4]。以上の結果から、Ba122を対象とした多粒子の大規模シミュレーションを行うことにより、焼結体の形状変化とミ

クロ組織形成を解析可能であることを示した。

データ同化などの技術を用いて未知パラメータを明らかにし、より長時間のPFシミュレーションを実施することで、巨視的収縮の効果を含んだBa122のマイクロ組織変化を高精度に予測可能となることが期待できる。



**Fig. 3** Morphological changes of sintered compact during 200 s. The right-hand side figures show an enlarged view of the area surrounded by the red dashed line.



**Fig. 4** Distribution of crystal grain orientation on the cross-section at  $z = 102.4 \mu\text{m}$ ,  $t = 200 \text{ s}$ .

## 5. 結論

本研究では、Ba122を対象として、約8万粒子を用いた大規模3次元固相焼結シミュレーションを実施した。Ba122の界面エネルギーの異方性を考慮することで、実験で観察される高アスペクト比の結晶粒を含んだマイクロ組織を再現可能であることを示した。

### 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] Katase, T. et al.: Advantageous grain boundaries in iron nictide superconductors, *Nat. Commun.*, Vol.2, pp.406-409, 2011.
- [2] Yao, C. et al.: Microstructure and transport critical current in  $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  superconducting tapes prepared by cold pressing, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 26, 075003, 2013.
- [3] Shimada, Y. et al.: The formation of defects and their influence on inter-and intra-granular current in sintered polycrystalline 122 phase Fe-based superconductors, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 32, 084003, 2019.
- [4] Hosono, H. et al.: Recent advances in iron-based superconductors toward applications, *Mater. Today*, Vol.21, pp.278-302, 2018.
- [5] 近藤恭悠, 石井秋光, 山中晃徳, 山本明保: 第一原理計算とフェーズフィールド法による鉄系超伝導材料  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の多結晶組織形成予測, 計算工学講演会論文集, Vol.28, B-03-06, 2023.
- [6] Ishii, A. et al.: Phase-field modeling of solid-state sintering with interfacial anisotropy, *Mater. Today Commun.*, Vol.35, 106061, 2023.
- [7] Kundin, J. et al.: Phase-field simulation of abnormal anisotropic grain growth in polycrystalline ceramic fibers, *Comput. Mater. Sci.*, Vol.185, 109926, 2020.
- [8] Staublin, P. et al.: Phase-field model for anisotropic grain growth, *Acta Mater.*, Vol.237, 118169, 2022.
- [9] Rohrer, G.S.: Grain boundary energy anisotropy: a review, *J. Mater. Sci.*, Vol.46, pp.5881-5895, 2011.
- [10] Sudre, O. and Lange, F.F.: The effect of inclusions on densification; III, The desintering phenomenon, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.75, pp.3241-3251, 1992.