

セラミック材料開発における モンテカルロ焼結シミュレーションを用いた 効率的なHIP焼結予測技術

Method Using Monte Carlo Simulation to Efficiently Predict HIP Sintering Profiles of Ceramic Materials

長谷川 浩司 HASEGAWA Koji 平松 亮介 HIRAMATSU Ryosuke 碓井 大地 USUI Daichi

熱間等方圧加圧（HIP）焼結は、焼結品の内部欠陥の除去と緻密度の向上を目的とした高温・高圧な加工法で、セラミック材料の性能・品質に影響する重要なプロセスである。しかし、HIP焼結プロファイル（焼結条件依存性）をあらかじめ実験で確認しておく必要があり、実験回数を減らして開発期間を短縮することが課題である。

東芝マテリアル(株)は、セラミック材料のHIP焼結プロファイルをシミュレーションによって効率的に予測するHIP焼結予測技術の開発に取り組んでいる。今回、モンテカルロ焼結シミュレーションを使って、必要な焼結制御因子を比較的容易な実験合わせ込みから導出し、シミュレーションによるHIP焼結プロファイルの予測に適用できることを確認した。

In order to produce ceramic materials offering high performance and high quality, hot isostatic press (HIP) sintering is a key process that effectively removes defects and optimizes the density and grain size of ceramic materials under high-temperature and high-pressure conditions. However, repeated experiments are necessary to determine the HIP sintering profile in advance. It is therefore desirable to reduce the number of such experiments so as to shorten the development period.

Toshiba Materials Co., Ltd. has responded to this situation by making efforts to develop a simulation technology that can efficiently predict the HIP sintering profiles of ceramic materials. We have now developed a method using Monte Carlo simulation, one of the promising candidates for investigating the growth of microstructures in a sintered body, and succeeded in facilitating the determination of optimal simulation parameters to control the HIP sintering process with a minimal amount of experimental data. This method is expected to contribute to improved efficiency of the HIP sintering process for ceramic materials.

1. まえがき

東芝マテリアル(株)は、ファインセラミックスや、蛍光体、シンチレーターなどのセラミック材料を生産・製品化している。セラミック材料生産の重要なプロセスに、“焼結”がある。焼結は、炉の中で原材料粉末を焼き固め、粒成長させるプロセスで、材料の性能・品質に大きく影響する。焼結体の密度や粒径は、焼結条件によって変わり、材料性能に直結する。そのため、セラミック材料開発においては、材料組成とともに、焼結条件の最適化も重要な開発項目である。

HIP焼結は、高温・高圧の相乗効果により材料の焼結反応を加速させ、焼結体の内部欠陥を除去し、緻密度を向上させる優れた手法である⁽¹⁾が、常圧焼結と比べて、実験を行う上での制約が多い。したがって、HIP焼結を必要とするセラミック材料開発では、開発期間短縮のため、HIP焼結実験回数をできるだけ減らすことが望ましい。このため、当社は、数値シミュレーションを用いた、セラミック材料のHIP焼結予測技術の開発に取り組んでいる。

現在、焼結シミュレーション手法は、大きく分けて二つあ

る。有限要素法による焼結体の反り・変形の解明などを目的としたマクロスケールアプローチ⁽²⁾と、モンテカルロ（MC：Monte Carlo）法⁽³⁾や、分子動力学法⁽⁴⁾、離散要素法⁽⁵⁾、フェーズフィールド法⁽⁶⁾などによる焼結機構・組織の解明を目的としたミクロスケールアプローチである。セラミック材料の粒径は μm オーダーであることから、MC焼結シミュレーションが予測手法として適切であると考えている。

しかし、現在、MC焼結シミュレーションをHIP焼結に適用する手法は確立されていない。そこで今回、セラミック材料のHIP焼結に、MC焼結シミュレーションを適用する手法を開発し、その評価を行った。ここでは、この開発した手法について述べる。

2. HIP焼結予測技術概要

今回、評価するHIP焼結は、単一成分から成るセラミック材料の固相焼結^(注1)とした。MC焼結シミュレーションには、

(注1) 材料が、固体内部の拡散現象によって移動して焼結するもの。ほかに、微量の液体に溶解して移動した後に析出する液相焼結、気体となって移動した後に凝固する気相焼結がある。

“SinterPro”⁽⁷⁾を用いた。これは、結晶粒や気孔を1セルで定義し、粒界・表面の過剰エネルギーが安定に向かう方向に焼結を進行させる手法である。今回の場合、必要なセル定義は、セラミック材料の結晶粒と気孔の2種類である。MC焼結シミュレーションで焼結成長をコントロールするのは、焼結制御因子(シミュレーションパラメーター) F である。セラミック材料の F は、①体積拡散因子 F_{sink} (気孔の消滅頻度に影響)、②粒界・表面拡散因子 F_{hd} (気孔の移動頻度に影響)、③固相粒成長因子 F_{gg} (結晶粒の成長に影響)、④温度因子 K_T の四つである。 F は、第一原理的に求めることは困難なため、実験データとの合わせ込みによって求めるが、材料固有であるため、一度算出すれば、焼結プロファイル(焼結温度・焼結時間を変えたときの材料相対密度 D や粒径 d などの依存性)をシミュレーションで予測できる。この手法は、常圧下では実用化されているが、高圧下での適用事例はほとんどない。そこで、HIP焼結プロファイルを予測するMC焼結シミュレーションの F を求める実験合わせ込み手法の開発が必要である。

2.1 MC焼結シミュレーションの適用手法

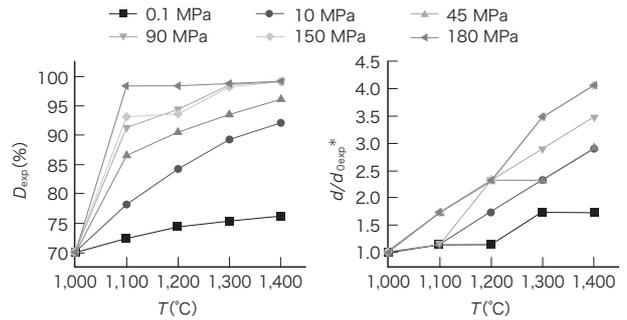
HIP焼結における F は、焼結温度 T だけでなく焼結圧力 p にも依存する。そのため、実験データの合わせ込みは、格段に難しくなるとともに、実験データも数多く必要となる。そこで、できるだけ実験データを少なく、かつ合わせ込み作業を簡易化できるような適用手法について、次のように考えた。

- (1) HIP焼結実験データの準備 p を常圧から最大圧まで変化させてHIP焼結実験を行い、焼結体の D と d を測定する。このとき、 T の条件は各圧力で同じにすることが望ましい。
- (2) 常圧下での焼結データの合わせ込み 常圧下の焼結材料の D と d が焼結実験データに合うようにMC焼結シミュレーションを実施し、常圧下での F の合わせ込みを行う。
- (3) F の p 依存性の仮定 四つの F のうち、 F_{sink} と F_{gg} だけが p に影響すると仮定する。更に、 p 及び T での $F_{\text{sink}}(p, T)$ と $F_{\text{gg}}(p, T)$ は、常圧下での対応する因子 $F_{\text{sink}}(\text{常圧}, T)$ 、 $F_{\text{gg}}(\text{常圧}, T)$ に比例すると仮定する。

$$F_{\text{sink}}(p, T) = \alpha_{\text{sink}} \times F_{\text{sink}}(\text{常圧}, T) \quad (1)$$

$$F_{\text{gg}}(p, T) = \alpha_{\text{gg}} \times F_{\text{gg}}(\text{常圧}, T) \quad (2)$$

ここで、 α_{sink} 及び α_{gg} は、 F を p によって加速する役割があるので、それぞれ体積拡散圧力加速係数及び固



*粒径比は焼結温度1,000 °Cを1として規格化

図1. D_{exp} 及び $d/d_{0\text{exp}}$ のHIP焼結データモデル

各 p における実験で測定された、 T に対するセラミック材料の D_{exp} 及び $d/d_{0\text{exp}}$ である。

Experimental HIP sintering profile models of relative density and grain size ratio

相粒成長圧力加速係数と呼ぶことにする。圧力加速係数 α は、全ての T で同じ値をとる。

- (4) D と d の実験合わせ込み F を調整して計算した全ての p において、実験値の合わせ込みができない場合に対応するため、計算した相対密度 D_{calc} や粒径 d_{calc} に対し、新たな係数 k_D 及び k_d を導入し、補正した相対密度 D_{corr} 及び粒径計算値 d_{corr} として実験値に合わせ込む。

$$D_{\text{corr}} = k_D \times D_{\text{calc}} \quad (3)$$

$$d_{\text{corr}} = k_d \times d_{\text{calc}} \quad (4)$$

ここで、係数 k_D 及び k_d は、それぞれ相対密度圧力補正係数及び粒径圧力補正係数(粒径比 d/d_0 (基準粒度： T が1,000 °Cのときの d)で表す場合は粒径比圧力補正係数 k_{d/d_0})と呼ぶことにする。実験合わせ込みの簡易化のため、圧力補正係数 k は、粒成長が発生しない温度領域では1とし、粒成長が発生する温度領域では、その温度領域での各 T における k の平均値を用いる。 F だけの調整で、 D_{calc} 又は d_{calc} が実験値に十分合うと判断できれば、 k は1とする。

2.2 セラミック材料のHIP焼結データモデル

図1は、2.1節で述べた実験合わせ込み手法を適用するセラミック材料の、 T に対する相対密度及び粒径の測定モデル値 D_{exp} 及び $d/d_{0\text{exp}}$ の依存性を示すHIP焼結データモデルである。データ範囲は、 T が1,000 ~ 1,400 °C、 p が常圧(0.1 MPa)と10 ~ 180 MPaである。

2.3 解析条件

MC焼結シミュレーションモデルは、3次元格子、固相1種、結晶方位数64、初期粒径3セル(9 μm相当)、格子サイズ120セル(360 μm相当)とした。

3. 解析結果と考察

3.1 常圧条件でのMC焼結シミュレーション

MC焼結シミュレーション解析を用いて、常圧条件でのセラミック材料の焼結プロファイル(図1)に対する F の合わせ込みを行った。図2は、MC焼結シミュレーションで得られた焼結マイクロ組織である。 d_{calc} は、計算で得られたモデルのセル中心断面上に存在する各結晶粒径の平均値である。図3は、常圧下におけるセラミック材料焼結実験モデルと計算値の、 D と d/d_0 である。 T が1,000 °Cから1,400 °Cの範囲で、 D_{calc} は69.93 %から77.36 %と7.43 %増加し、 D_{exp} での70.12 %から76.23 %とよく一致した結果が得られた。また、 d/d_0 は、 T が1,000 °Cから1,400 °Cの範囲で、 $d/d_{0\text{calc}}$

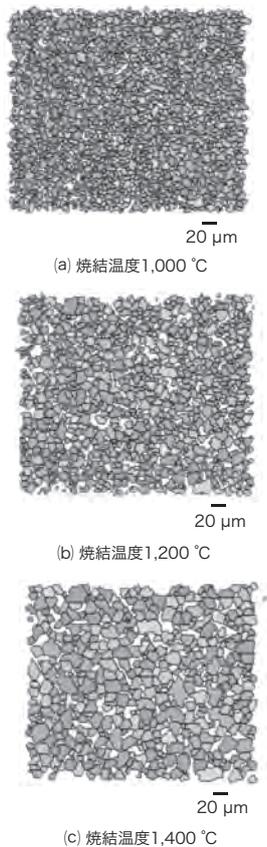


図2. MC焼結シミュレーションで得られた焼結マイクロ組織の例

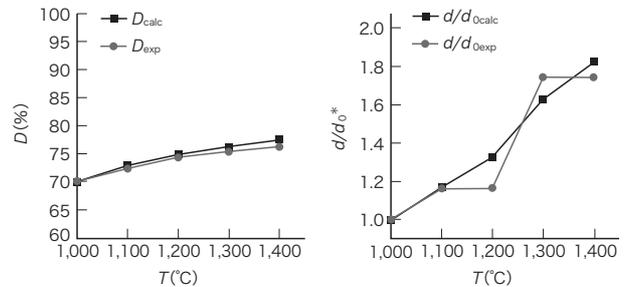
MC焼結シミュレーションでの3次元立方体モデルの断面で、グレーの粒がセラミック材料の結晶粒、その間の白色の部分が気孔である。

Examples of microstructures of sintered ceramic materials calculated by Monte Carlo sintering simulation

の1から1.83に対し、 $d/d_{0\text{exp}}$ は1から1.74と、良好な一致を示した。合わせ込みで得られた F は、 T が1,000 °Cから1,400 °Cで、 F_{sink} が0.003から0.006、 F_{hd} が0.03から0.06、 F_{gg} が0.025から0.150、 K_T が0.3から0.4であった。

3.2 p が90 MPaでのMC焼結シミュレーション

図4は、 p が90 MPaでのMC焼結シミュレーション解析で得られた D_{calc} と d/d_0 である。解析では、 α_{sink} を20.0、 α_{gg} を6.7とした。 D_{calc} は、 T が1,000 ~ 1,400 °Cの範囲で、おおむね D_{exp} と一致した。計算で得られた $d/d_{0\text{calc}}$ は、 T が1,100 °Cまでは $d/d_{0\text{exp}}$ と一致したが、 T が1,100 ~ 1,400 °Cでは乖離(かいり)が生じ、 $d/d_{0\text{exp}}$ の2.33から3.49に対し、 $d/d_{0\text{calc}}$ は1.48から2.22となった。このときの k_{d/d_0} は1.40となり、補正した $d/d_{0\text{corr}}$ はおおむね $d/d_{0\text{exp}}$ と一致した。

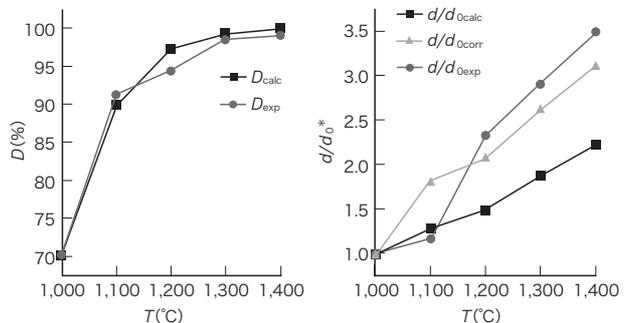


*粒径比は焼結温度1,000 °Cを1として規格化

図3. 常圧下での焼結実験モデルとMC焼結シミュレーションで得られた D 及び d/d_0

各 T における D と d/d_0 の計算値は、実験モデルとおおむね一致しており、良好な実験合わせ込みが確認できた。

Results of experimentally modeled and calculated relative density and grain size ratio under ordinary pressure



*粒径比は焼結温度1,000 °Cを1として規格化

図4. 90 MPa下での焼結実験モデルとMC焼結シミュレーションで得られた D 及び d/d_0

MC焼結シミュレーションで得られた D と d/d_0 は、各 T において実験モデルとおおむね一致した。

Results of experimentally modeled and calculated relative density and grain size ratio at HIP sintering pressure of 90 MPa

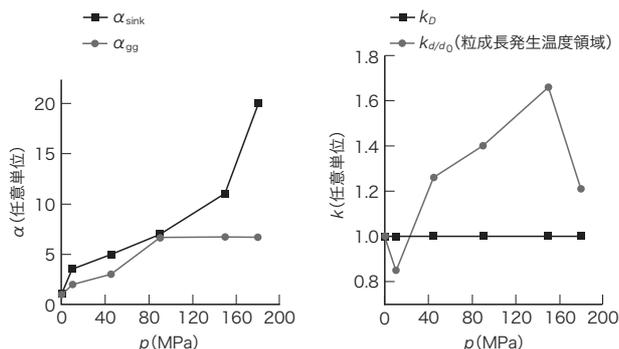


図5. p と α, k の関係

HIP焼結シミュレーションでは、常圧での F と、得られた α 及び k を用いて、HIP焼結での材料の D や d を予測する。

Dependence of sintering control sub-parameter and correlation parameter for Monte Carlo sintering simulation on HIP sintering pressure

3.3 α と k の p 依存性

3.2節と同様のMC焼結シミュレーションを、10～180 MPaの p に対して適用し、常圧の F_{sink} と F_{gg} に対する α 、 D_{calc} と d/d_0 に対する k を求めた結果を図5に示す。セラミック材料での α_{sink} は、 p に対して増加する傾向、 α_{gg} は、 p が90 MPa以降、一定値で飽和する傾向となった。 k_D は、 p が180 MPaまで1と一定値であったが、粒成長発生温度領域での k_{d/d_0} は、 p に対しておおむね増加する傾向となった。

これらの解析評価より、セラミック材料のHIP焼結実験プロファイルモデルを再現できる、 p に依存する係数 α 、 k と、常圧の F が導出された。これにより、今回開発した手法を用いれば、MC焼結シミュレーションをHIP焼結にも適用できることが確認できた。

4. あとがき

セラミック材料開発におけるHIP焼結実験効率化のため、MC焼結シミュレーションのHIP焼結への適用手法を開発した。 α と k を導入することで、少ない実験データからの比較的簡単な合わせ込み作業により、HIP焼結シミュレーションに必要な、 F の p 依存性を導出できた。今後、更なる精度向上のため、焼結シミュレーションの技術開発を進めていく。

謝辞

この研究開発の成果は、一般財団法人 ファインセラミックスセンターが主催する焼結シミュレーションフォーラム⁽⁷⁾での研究活動に基づくものである。解析に際して助言・指導をいただいた一般財団法人 ファインセラミックスセンターの野村浩氏及び焼結シミュレーションフォーラム関係各位に深く感謝の意を表します。

文献

- (1) 小泉光恵, 西原正夫. 等方加圧技術: HIP・CIP技術と素材開発への応用, 日刊工業新聞社, 1988, 343p.
- (2) Shinagawa, K.; Hirashima, Y. A constitutive model for sintering of ceramic powder compacts with internal structure due to granules, JSME Int. J. Ser. A, Solid Mech. Mater. Eng. 1999, **42**, 1, p.17-24.
- (3) 松原秀彰. 焼結・粒成長シミュレーションの研究と技術開発. 粉体および粉末冶金. 2004, **51**, 12, p.833-838.
- (4) Alarifi, H.A. et al. Molecular Dynamics Simulation of Sintering and Surface Premelting of Silver Nanoparticles. Mater. Trans. 2013, **54**, 6, p.884-889.
- (5) Martin, C. L. et al. Sintered ceramics with controlled microstructures: numerical investigations with the Discrete Element Method. J. Ceram. Soc. Jpn. 2016, **124**, 4, p.340-345.
- (6) Deng, J. A Phase Field Model of Sintering with Direction-Dependent Diffusion. Mater. Trans. 2012, **53**, 2, p.385-389.
- (7) 先進構造材料グループ. “セラミックス製造技術の高度化のためのプロセスイノベーション”. ファインセラミックスセンター. <<https://www.jfcc.or.jp/develop/matl-gr4.html>>, (参照 2020-09-04).



長谷川 浩司 HASEGAWA Koji, Ph.D.
東芝マテリアル (株)
開発・技術部
博士 (学術)
Toshiba Materials Co., Ltd.



平松 亮介 HIRAMATSU Ryosuke
東芝マテリアル (株)
開発・技術部
応用物理学会・電気化学会蛍光体研究懇談会会員
Toshiba Materials Co., Ltd.



碓井 大地 USUI Daichi
東芝マテリアル (株)
開発・技術部
Toshiba Materials Co., Ltd.