

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360319

研究課題名(和文) 直接計測による単一粒界の焼結動力学の探究

研究課題名(英文) Direct observation of sintering mechanics of a single grain boundary

研究代表者

若井 史博 (WAKAI, Fumihiro)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授

研究者番号：30293062

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,500,000円、(間接経費) 3,150,000円

研究成果の概要(和文)：焼結は膨大な数の粒子が高温で周囲と相互作用して運動する結果として起こる。本研究では単一粒界の焼結における収縮と粒子回転の結晶粒相互の方位依存性を、収束イオンビーム(FIB)加工した微小試験片を用いて、直接計測する技術を開発した。この技術により、結晶方位に依存する粒界拡散係数、粒界エネルギーをひとつひとつの粒界に対して測定し、粒界ごとに異なる焼結挙動と2つの粒子間に作用する「焼結力」を解明した。微視的な焼結力をもとに、巨視的な焼結挙動を記述する連続体力学の「焼結応力テンソル」と結晶粒配向等によるその異方性を解析するとともに、多粒子凝集体の形状変化を記述するテンソル・ビリアル方程式を提案した。

研究成果の概要(英文)：Shrinkage in sintering is the result of the motion of many particles, which interact with their neighbors. A method to analyze the mechanics of sintering of a single grain boundary was developed by using specimens fabricated by focused ion beam micro-machining (FIB). This method determined the grain boundary energy and the grain boundary energy which are dependent on crystallographic orientation. The microscopic sintering force acting between two particles was used to develop the concept of sintering stress tensor in macroscopic continuum mechanics of sintering. This model predicted the effect of the local microstructure on anisotropic shrinkage, and the tensor virial equation of evolving surfaces in sintering of aggregates of particles was proposed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：焼結 セラミックス 粒界拡散 粒界エネルギー 異方性 表面拡散 連続体力学

### 1. 研究開始当初の背景

焼結で製造されるセラミック部品や素子は、結晶配向やミクロ組織制御によりその特性を向上できる。ミクロスケールの組織形成及びマクロスケールでの収縮を予測、制御するには、結晶粒の方位関係や粒界構造、粒界の化学組成が焼結にどのように影響するかを知る必要がある。しかし、焼結は膨大な粒子の関与する複雑な現象であり、一つ一つの粒界の焼結特性に着目した系統的な研究はなかった。

一見複雑で混沌としている焼結現象も、その本質は粒子間結合の形成であり、背後には明快な力学原理がある。当時、我々は微視的な構造をもとに異方的な収縮における焼結応力テンソルや巨視的粘性テンソルを決定する理論を構築し、焼結の微視的な力学原理と巨視的な力学原理を結びつける可能性があると展望を得ていた。しかし、このような理論的な展開は始まったばかりで、膨大な数の粒子が関わる焼結現象をミクロスケールの本質から理解し、制御するには実験的な検証も含めて不明な点が多かった。

### 2. 研究の目的

古典的な実験研究の限界を突き破るには、理論的な研究やシミュレーションとともに、新しい実験手法の開発が重要な役割を果たす。本研究では、収束イオンビーム(FIB)により加工したマイクロ試験片を用いた直接計測により単一粒界の焼結の動力学を探求することを目的とする。焼結現象を支配する原理・原則をより深いところからとらえることにより、先進的なセラミックス製造技術の革新につながる基盤を築くことを目指した。

### 3. 研究の方法

焼結現象を結晶粒の相対運動と駆動力の関係として捉え、結晶方位の影響を明らかにした。結晶粒の運動は並進運動と回転運動に分解される。並進運動の駆動力は焼結力、また、粒子回転は粒界エネルギーの方位依存性に起因するトルクに駆動される。本研究では、選択した粒界に収束イオンビームでミクロスケールのパターン加工を行い、高温熱処理によるマイクロ試験片の形状変化を走査型電子顕微鏡で観察した。粒界拡散と表面拡散とを考慮したコンピュータシミュレーションと実験結果とを比較することによって、単一粒界に対する相対速度と駆動力との関係を計測した。さらに、2粒子間焼結の相互作用の解析をもとに多粒子凝集体の焼結、また、膨大な粒子の焼結を連続体力学として扱う手法へと展開を図った。

### 4. 研究成果

(1) 面心立方格子をもつ金(Au)をモデル材料として用い、単一粒界に作用する焼結力と粒子運動の計測技術の開発を行った。

試料には金箔リボン(Au, 純度99.99%,

厚さ10 $\mu$ m)を用いた。900 $^{\circ}$ で熱処理し、平均粒径25 $\mu$ mまで粒成長させた後、集束イオンビーム加工(FIB)により単一粒界をもつ微小試験片を製作した。表面にカーボンナノロッドを蒸着し、位置測定の基準とした。試験片に真空中、750 $^{\circ}$ で熱処理を繰り返し、結晶粒の回転・収縮量の時間変化を測定した。結晶粒の方位関係は後方散乱電子線回折像(EBSD法)で決定した。

焼結中の粒子間距離の収縮量につれて、回転角も増加した。いくつかの試験片では特定の方位で回転が停止した。粒界エネルギーは方位に依存し、粒子回転は粒界エネルギーを減少する方向に起こるため、回転の停止は特定方位で粒界エネルギーが最小となることを示した。3次元コンピュータシミュレーションにより、収縮と回転をそれぞれ焼結力とトルクに対する応答として解析した。Auに対するモデル実験結果とシミュレーション結果とを比較することにより、表面エネルギーと方位角との関係を表す曲線を決定するとともに、粒界拡散係数を推定した。さらに、マイクロ試験片の形状変化をもとに表面拡散係数を測定する手法を新たに提案した。Auの表面拡散係数はカーボン蒸着に影響され、抑制されることが示唆された。(雑誌論文 9)

(2) 面心立方金属に対して開発した計測技術をチタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )に対して適用することを試みた。チタン酸ストロンチウムの双晶粒界に対してFIB加工によりマイクロ試験片を作成した。しかしながら、異方性の強い本材料においてはチャネリング現象によって加工性が異方的となり所望の形状の試験片作成はできなかった。

(3) 焼結における2粒子間相互作用を焼結力に駆動された粒子運動の視点から解析した。粒界拡散と表面拡散による焼結シミュレーションにはBrakkeのSurface Evolverプログラムを用いた。粒界拡散によって起こる粒子の相対運動 $u$ と、粒子の重心位置の移動量 $\Delta R$ を時間の関数として求めた。緻密化は $u$ によってもたらされた。 $u$ と $\Delta R$ の差は、表面運動による球状化による粒子の重心位置変化にほぼ対応する。表面運動による重心運動に対しても駆動力と移動度を定義できた。これは焼結後期で重要となる。球状化も含む最終的な重心移動 $\Delta R$ に対する $u$ の割合は粒界拡散と表面拡散の比 $\delta D_{gb}/\delta D_s$ 、及び、粒界エネルギーと表面エネルギーの比 $\gamma_{gb}/\gamma_s$ の増加とともに上昇した。焼結力は焼結初期に最大値に到達後、しだいに減少し、平衡状態でゼロとなった。(雑誌論文 10)

(4) ミクロスケールの焼結力をもとに、巨視

的収縮の構成方程式、焼結応力、粘性テンソルを求め、拘束焼結と焼結鍛造における異方的収縮と組織形成を予測する手法を提案した。中期焼結における開気孔構造を平衡形状にある局所的粒子配列で近似した。薄膜の収縮挙動を、面心正方構造モデルを用いて粘性テンソルの6個の独立成分の異方性にもとづき解析した。基板上の薄膜の面内方向の収縮は拘束されているため、厚み方向にのみ収縮する。この際、薄膜の面内には引張応力が働くため、拘束を受けない自由焼結の緻密化曲線に比べて、収縮が抑制された。拘束焼結の収縮が異方的であるため、微構造自体も時間とともに異方的になった。異方的組織の形成のため、収縮速度が等方モデルよりさらに低下することはアルミナ薄膜の拘束焼結実験結果とよく一致した。(雑誌論文 6)

(5) ガラスの焼結は高温で表面張力に駆動された粘性流動によって起こり、Stokes 方程式を数値的に解けば粘性焼結による微構造変化を予測できる。流体力学の基本原理に基づき、微構造と巨視的な構成方程式との関係を直接導出する方法を提案した。任意形状の気孔の局所的焼結応力は表面エネルギーテンソルで表せた。気孔収縮は局所的焼結応力テンソルの静水圧成分に駆動され、偏差成分が球状化の駆動力となった。焼結の終期過程では様々な形と大きさのポアが多数分散している。巨視的な焼結応力は個々の気孔の局所的焼結応力の体積平均で定義でき、巨視的焼結応力の静水圧成分は気孔の全表面積  $A_{pore}$  と全気孔体積  $V_{pore}$  から求めることができた。これにより、任意の気孔寸法分布関数に対して焼結応力を予測することが可能となった。(雑誌論文 4)

(6) 粘性流動により2つの球粒子が焼結すると最終的には平衡形状である一つの球に到達する。焼結の初期過程はネック成長、あるいは、収縮 = 粒子の相互運動として理解されるが、焼結の後期過程の球状化(spheroidization)の熱力学的駆動力を焼結力学の視点から解析し、形状変化を記述するテンソル・ビリアル方程式を導出した。これに基づいて計算した回転楕円体粒子の長軸と短軸の長さの時間変化は有限要素法シミュレーション結果とよく一致した。焼結応力は表面エネルギーテンソルで表すことができ、静水圧成分が収縮の熱力学的駆動力であることはすでに知られていたが、焼結応力の偏差成分が焼結の後期過程の球状化の駆動力であることを証明した。(雑誌論文 5)

(7) 慣性モーメントテンソルは微粒子凝集

体の形態を特徴付ける量であって、偏差成分は形状異方性を表し、等方成分は慣性2次モーメントや回転半径に関係し、形状のコンパクトさを表す。結晶粒子の焼結は粒界拡散により起こり、その熱力学的駆動力である焼結力や焼結応力は表面エネルギーテンソルと関係している。同時に体拡散、表面拡散、蒸発 - 凝縮によって粒子形状は変化する。バルクな材料の緻密化は密度で表現できる。体拡散と表面拡散による焼結のテンソル・ビリアル方程式を提案した。この方程式は微粒子凝集体だけでなく、母材中の気孔、キャビティ、析出物、介在物の組織形成の解析にも応用できた。(雑誌論文 2)

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

若井史博、赤津隆、篠田豊、セラミックスの焼結力学 - 安全・安心のセキュアマテリアルに向けて -、セラミックス、査読なし、Vol. 49, 2014, 82-88.

F. Wakai and K.A. Brakke, Tensor virial equation of evolving surfaces in sintering of aggregates of particles by diffusion, Acta Materialia, 査読有, Vol. 61, 2013, 4103-4112.

DOI:10.1016/j.actamat.2013.03.035

若井史博、焼結力学のマルチスケールモデル、粉体および粉末冶金、査読有、Vol. 59, 2012, 721-727.

F. Wakai, Mechanics of viscous sintering on the micro- and macro-scale, Acta Materialia, 査読有, Vol. 61, 2013, 239-247.

DOI:10.1016/j.actamat.2012.09.054

F. Wakai, Y. Shinoda, and T. Akatsu, Tensor-Virial equation for deformation of a particle in viscous sintering, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, Vol. 95, 2012, 2785-2787.

DOI:10.1111/j.1551-2916.2012.05357.x

F. Wakai and R.K. Bordia, Microstructural evolution and anisotropic shrinkage in constrained sintering and sinter forging, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, Vol. 95, 2012, 2389-2397.

DOI:10.1111/j.1551-2916.2012.05211.x

Z.S. Nikolic and F. Wakai, Three dimensional computer study of rearrangement during liquid phase sintering, Mathematical and Computer Modelling, 査読有, Vol. 55, 2012, 1251-1262.

DOI:10.1016/j.mcm.2011.10.005

R.L. Gonzalez-Romero, J.J. Melendez, D. Gomez-Garcia, F.L. Cumbra, A. Dominguez-Rodriguez, and F. Wakai, Cation diffusion in yttria-zirconia by molecular dynamics, Solid State Ionics, 査読有, Vol. 204-205, 1-6.  
DOI:10.1016/j.ssi.2011.10.006  
F. Wakai, H. Fukutome, N. Kobayashi, T. Misaki, Y. Shinoda, T. Akatsu, M. Sone and Y. Higo, Direct observations of sintering mechanics of a single grain boundary, Acta Materialia, 査読有, Vol.60, 2012, 507-516  
DOI: 10.1016/j.actamat.2011.10.003  
F. Wakai and K.A. Brakke, Mechanics of sintering for coupled grain boundary and surface diffusion, Acta Materialia, 査読有, Vol. 59, 2011, 5379-5387.  
DOI: 10.1016/j.actamat.2011.05.006  
F. Wakai and Z. Nikolic, Effect of grain boundary sliding on shear viscosity and viscous Poisson 's ratio in macroscopic shrinkage of sintering, Acta Materialia, 査読有, Vol. 59, 2011, 774-784.  
DOI:10.1016/j.actamat.2010.10.021

〔学会発表〕(計 17 件)

若井史博、粒界・表面・界面現象としての焼結プロセス、第 153 回超塑性研究会 (招待講演)、2013 年 12 月 27 日、東京大学伊藤国際学術研究センター、東京  
F. Wakai, T. Akatsu and Y. Shinoda, Sintering mechanics for secure materials, 5<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Ceramics (ISAC-5)(招待講演)、2013 年 12 月 9 日 ~ 12 日、Wuhan, China  
若井史博、セラミックスの焼結力学、第 45 回エンジニアリングセラミックスセミナー (招待講演)、2013 年 7 月 25 日、キャンパスイノベーションセンター、東京工業大学田町キャンパス、東京工業大学  
若井史博、K.A. Brakke, 拡散による微粒子凝集体の焼結のテンソル・ビリアル方程式、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4 日 ~ 6 日、信州大学、長野  
F. Wakai, Mechanics of viscous sintering in micro- and macro scales, 13<sup>th</sup> International Conference of the European Ceramic Society, 2013 年 6 月 23 日 ~ 27 日、Ester Technopole, Limoge, France.  
若井史博、粘性焼結の連続体力学と微視的力学挙動、平成 25 年粉体粉末冶金協会春季大会、2013 年 5 月 27 日、早稲田大学、東京  
F. Wakai and K.A. Brakke, Mechanics

of sintering for coupled grain boundary and surface diffusion, PM2012 Powder Metallurgy World Congress, 2012 年 10 月 16 日、みなとみらい、横浜  
F. Wakai, Y. Shinoda, and T. Akatsu, Direct observation of sintering mechanics of a single grain boundary, Materials Science & Technology 2012, 2012 年 10 月 9 日、Pittsburg, USA  
若井史博、篠田豊、赤津隆、粘性焼結による粒子形状変化のテンソルビリアル方程式、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 21 日、名古屋大学  
若井史博、福留寛隆、小林範浩、御崎智之、篠田豊、赤津隆、曾根正人、肥後矢吉、単一粒界の焼結機構の直接観察、日本金属学会 2012 秋期講演大会、2012 年 9 月 17 日、愛媛大学  
F. Wakai, Mechanics of sintering, The fourth international conference on the characterization and control of interfaces for high quality advanced materials (ICCCI2012) (招待講演)、2012 年 9 月 4 日、倉敷、岡山  
若井史博、焼結力学のマルチスケールモデル、粉体粉末冶金協会、2012 年 5 月 23 日、京都工芸繊維大学  
Fumihiko Wakai and Rajendra K. Bordia, Microstructural evolution and anisotropic shrinkage in constrained sintering, International Conference on Energy Efficient Materials, Manufacturing Method & Machineries for For Ceramic Industries(招待講演)、2011 年 12 月 19 日、Agra, India.  
Fumihiko Wakai and Rajendra K. Bordia, Prediction of macroscopic shrinkage in sintering microstructure, International Conference on Sintering 2011 (招待講演)、2011 年 8 月 29 日、Jeju, Korea  
若井史博、Zoran S. Nikolic, 拘束焼結と今日焼結に及ぼす粒界すべりの影響、日本セラミックス協会秋季シンポジウム (招待講演) 2011 年 9 月 7 日、北海道大学  
若井史博、Ken Brakke, 粒界 / 表面拡散の焼結力学、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2011 年 9 月 7 日、北海道大学  
御崎智之、福留寛隆、篠田豊、赤津隆、若井史博、単一粒界の直接計測試験片の設計、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2011 年 9 月 7 日、北海道大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

取得状況(計0件)

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

若井 史博 (WAKAI, Fumihiro)  
東京工業大学・応用セラミックス研究所・  
教授  
研究者番号：30293062

### (2) 研究分担者

赤津 隆 (AKATSU, Takashi)  
東京工業大学・応用セラミックス研究所・  
准教授  
研究者番号：40231807

篠田 豊 (SHINODA, Yutaka)  
東京工業大学・応用セラミックス研究所・  
助教  
研究者番号：30323843