

金属・セラミックス粉末混合体の 焼結変形制御法の開発

阿南工業高等専門学校 機械工学科
 助教授 品川一成
 (平成9年度研究開発助成AF-97007)

キーワード: 傾斜機能材料, 焼結, 構成式, 有限要素法

1. 緒言

傾斜機能材料の作製方法の一つとして粉末成形・焼結プロセスがあるが, 金属とセラミックスのように種類の異なる粉末の傾斜組成体を焼結する際には混同組成等に伴う焼結収縮速度の変動が問題となる。これが大きい場合にはそり, ゆがみあるいははく離といった欠陥を生じる場合がある。これを回避するため, 原料粉の粒径や混合条件, 添加物の調整などが行われるが, これらは試行錯誤により行われている。

筆者は焼結解析により, 傾斜粉末成形体の焼結変形を予測することを提案し¹⁾, 金属・セラミックス粉末混合体の焼結構成式を構築し²⁾, 有限要素法により焼結中の傾斜機能材料の変形挙動を解析する基本的な手法を示した³⁾。本研究ではまず, 実際に傾斜粉末成形体の焼結実験を行い, 焼結欠陥の発生を観察した。次に提案した解析法を基に, 焼結欠陥制御を試みた。

2. 単独成形体の焼結挙動と構成式

まず, 傾斜積層材の構成層単独の焼結挙動を調べ, 有限要素解析のためにそれを構成式で表した

2-1 焼結挙動

モデル材料としてステンレス鋼粉末 SFR-SUS304L (日本アトマイズ加工 (株), 粒度 $6 \mu\text{m}$), アルミナ粉末 AKP53 (住友化学工業 (株), 中心粒径 $0.25 \mu\text{m}$) を用いて6種類の混合粉末を作成した。バインダーとしてセルナ WE-518 (中京油脂 (株), 鑄込み成型用, 水系), 分散剤としてセルナ D305 (中京油脂 (株)), 水を加え, ボールミルにて1時間の混合を行い, 半乾燥状態にした混合粉末を $425 \mu\text{m}$ のふるいを通した。配合比を表1に示す。

表1 各層の配合量

試料	F1(n)	F2	F3	F4	F5	F6(n)
アルミナ体積率	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
セルナ518(vol%)	56.0	46.4	36.8	27.2	17.6	8.0
セルナD305(vol%)	0.2	0.56	0.92	1.28	1.64	2.0

用いた両押し法により約39MPaで円盤状 ($\phi 40 \times 4$) にプレスし, その後196 MPaでCIPを行った。焼成は, 800°C から $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 1350°C まで昇温した。

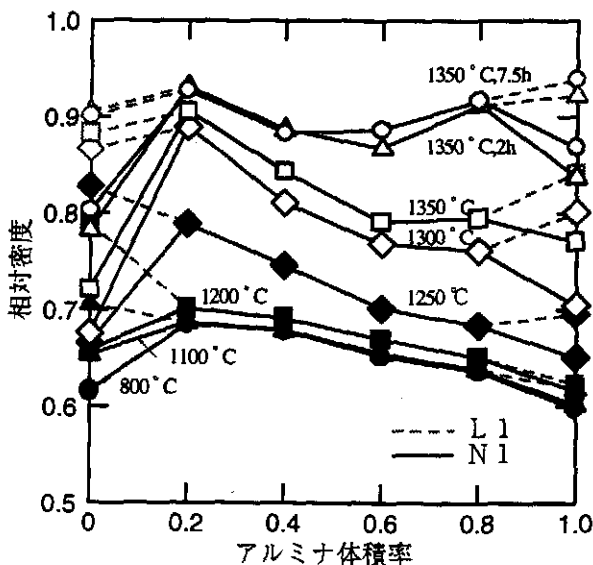


図1 混合による相対密度の変化

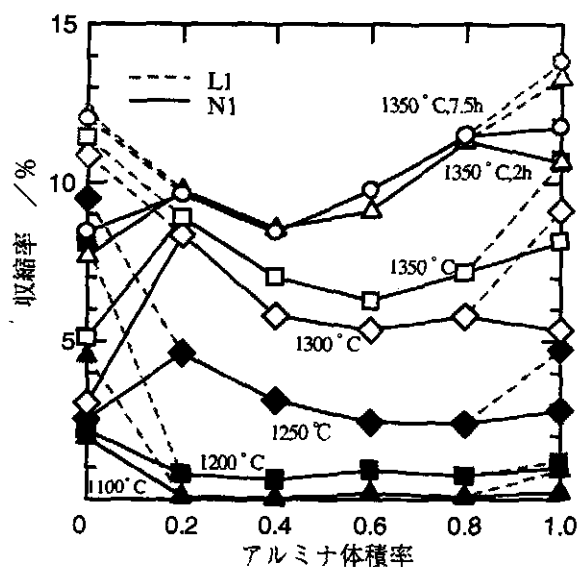


図2 混合による収縮率の変化

図 1, 2 に単独成形体の相対密度, 収縮率のアルミナ体積率による変化を示す. 特徴は次にまとめる.

- 1) ステンレ鋼 100% の F1 の焼結温度が低く, F2 ~ F6 より収縮が早く始まる.
- 2) 混合粉末の F2 ~ F5 の収縮率が F1, F6 と比べ低い.
- 3) アルミナ 100% の F6 の収縮率が最も大きい.

2.2 焼結構成式

既報で提案した焼結構成式は以下のようである.

$$\dot{\varepsilon}_y = \frac{1}{2\eta_{MC}} \frac{1}{\rho^{2n-1}} \left[\sigma'_y + \delta_y \frac{2}{9f^2} (\sigma_m + \sigma_{MC}) \right] \quad (1)$$

$$f = 1 / (2.5 \sqrt{1 - \rho}), \quad n = 2.5$$

$$\eta_{MC} = \frac{6.25}{3} \frac{1 - \rho}{\rho^4} \frac{V_M F_C + V_C F_M}{F_M F_C} \quad (2)$$

$$\sigma_{MC} = V_M \sigma_{SM} + V_C \sigma_{SC}$$

$$= \frac{V_M F_{M1}}{F_M} \sigma_{SM1} + \frac{V_M F_{M2}}{F_M} \sigma_{SM2}$$

$$+ \frac{V_C F_{C1}}{F_C} \sigma_{SC1} + \frac{V_C F_{C2}}{F_C} \sigma_{SC2} \quad (3)$$

$$F_M = \frac{V_M F_{M1} + V_M F_{M2}}{V_M}, \quad F_C = \frac{V_C F_{C1} + V_C F_{C2}}{V_C}$$

ここで, $\dot{\varepsilon}$ は体積ひずみ速度 ($i, j = x, y, z$), ρ は相対密度, V は体積率であり, 添え字 $I = M, M1, M2, C, C1, C2$ はそれぞれ金属領域, その内の第 1, 第 2 領域およびセラミックス領域, その内の第 1, 第 2 領域を表している ($V_M + V_C = 1, V_{C1} + V_{C2} = 1, V_{M1} + V_{M2} = 1$). 領域 I の体積ひずみ速度は次式で与えられる.

$$\dot{\varepsilon}_I = F_I \sigma_I = F_I (\sigma_s + \sigma_m + \delta \sigma_I) \quad (4)$$

$$F_I = \frac{6.25}{3} \frac{1 - \rho}{\eta \rho^4} \quad (5)$$

$$\eta = c_1 T \cdot \exp \frac{c_2}{T} \cdot d^3$$

$$d^3 = d_0^3 + \int_0^t c_3 \cdot \exp \left(\frac{c_4}{T} \right) dt$$

$$\sigma_s = \frac{2\gamma}{KR} \rho^N \left[\frac{\rho}{\rho_0} \frac{(1 - \rho_0)}{(1 - \rho)} \right]^{1/3}, \quad N = 6 \quad (6)$$

$$\bar{\rho}_I = \{(1 - a)V + a\} \cdot \rho \quad (7)$$

$$\delta \sigma_{MC} = \delta \sigma_{MC}$$

$$= [V_M \{V_C F_{C1} (\sigma_{SC1} + \sigma_m) + V_C F_{C2} (\sigma_{SC2} + \sigma_m)\} - V_C \{V_M F_{M1} (\sigma_{SM1} + \sigma_m) + V_M F_{M2} (\sigma_{SM2} + \sigma_m)\}] / (V_C F_M + V_M F_C) \quad (8)$$

$$\delta \sigma_{C1} = \delta \sigma_{C2} = - \frac{V_M}{V_C} \delta \sigma_{M1} \quad (9)$$

ここで, η は各領域の粘性係数, 同様に γ は表面張力, R は粉末粒子半径, K は気孔の大きさを表すパラメータ (R に対する比), ρ_0 は初期相対密度, d は結晶粒径, $c_1 \sim c_4$ は定数, d_0 は初期結晶粒径, a は混合による相対密度低下の程度を表すパラメータである. T は温度 (K), t は時間 (sec) である.

2.3 焼結挙動の計算

計算に用いた粉末成形体に関するパラメータ, 材料定数の値を表 2, 3 に示す. ただし, F5 のステンレス鋼領域では粉末粒子の孤立のため結晶粒の成長は起こらないとした. また, ステンレス鋼粉末における気孔分離の影響を, $\rho_M = 0.93$ 以上で計算上粘性係数 η を 100 倍することで便宜上処理した. アルミナ領域の初期相対密度は, すべての混合粉末で 0.59 一定とした. a はステンレス鋼領域では 0.4, アルミナ領域では 1 とした. 図 1, 2 には構成モデルにより計算した計算した相対密度, 収縮率の変化を示してある.

表 2 計算に用いたパラメータ

試料	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F1n	F6n
V_0	-	0.95	0.5	0.5	0.5	0.85	-	0.65
K_{C1}	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5
K_{C2}	-	1.5	3	4	6	12	-	12
V_M	0.93	1.0	1.0	1.0	1.0	-	0.93	-
K_{M1}	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	0.12	-
K_{M2}	15	-	-	-	-	-	2.0	-

表 3 計算に用いた材料定数

	ステンレス鋼		アルミナ	
	F1~F5 SF-SUS304L	F1n DAP304L	F2~F6 AKP53	F6n AKP30
η	2.6238×10^{15}		8.4420×10^{14}	
(Pa·s) c_2	19725		44689	
d_0	6.24	12	0.105	0.135
d (μm) c_3	1.0933×10^9		1.4181×10^9	
c_4	-30096		-29113	
$2R$ (μm)	6.24	75	0.105	0.135
γ (mN/m)	2.2		0.9	

表 4 積層成形体の構成

試料	構成層	層数
L1	F1, F2, F3, F4, F5, F6	6
L2	F2, F3, F4, F5, F6	5
L3	F1, F3, F4, F5, F6	5
N1	F1n, F2, F3, F4, F5, F6n	6

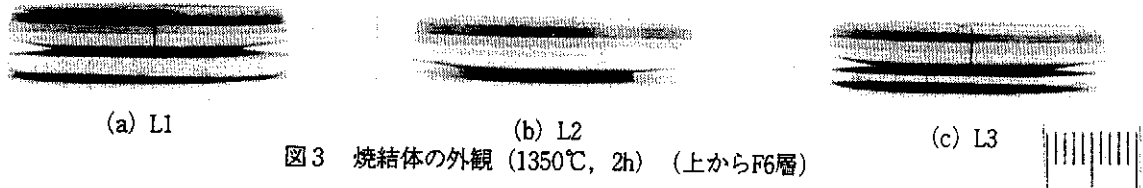


図3 焼結体の外観 (1350°C, 2h) (上からF6層)

3. 積層材の焼結実験

3-1 方法

単層材と同じ粉末を用いて表4に示す積層成形体 L1, L2, L3 を作製した。厚さは各層約1mmとした。積層成形体の場合、CIPにおける各層の緻密化の程度が異なり、ステンレス鋼側にそることになる。このそりを抑えるため、試料を2枚張り合わせてCIPを行った。焼成プロセスは単独成形体と同様である。

3-2 結果及び考察

図3にL1, L2, L3の焼結体の様子を示す。焼結挙動が特に他と異なるF1層を含むL1, L3は、800°Cの時点ですでにそれぞれF2-F3間, F1-F3間ではく離が起きた。また、はく離した上部は焼結が進行するとともにF6側に反った。一方、F1層を省いたL2では、はく離することはなかったが、他と同様に1350°CではF6側に反った。また、どの焼結体にも図4に示すようにF6層に多数のクラックが発生した。はく離の原因はF1の焼結挙動が低温で他層と極端に異なるためと考えられる。そり、クラックの発生原因は次の解析により検討する。

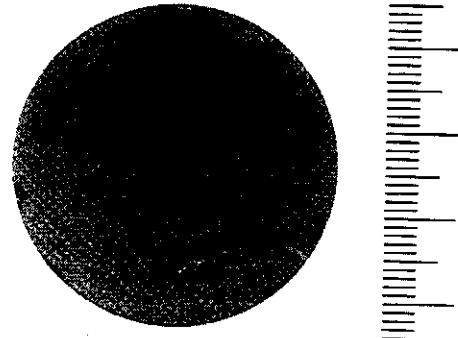


図4 1200°C, L2上面 (F6層) クラック

4. 傾斜組成体の焼結応力解析

4-1 解析方法

既報の手法を用いて、焼結中の積層成形体 L2 の変形、応力解析を行った。節点力は次式で与えられる。

$$\{P\} = \int_V [B]^T [D] [B] dV \{u\} + \int_V [B]^T \{S\} dV \quad (10)$$

$$[D] = 3\eta_{MC} \rho^{2n-1} \begin{bmatrix} a & b & b & 0 & 0 & 0 \\ b & a & b & 0 & 0 & 0 \\ b & b & a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c \end{bmatrix}$$

$$a = f + \frac{4}{9}, \quad b = f - \frac{2}{9}, \quad c = \frac{1}{3}$$

$$\{S\} = \{\sigma_{MC} \quad \sigma_{MC} \quad \sigma_{MC} \quad 0 \quad 0 \quad 0\}^T$$

ここで、[B] はBマトリックス、{u} は節点速度である。焼結中に発生する応力は次式で与えられる。

$$\{\sigma\} = [D] \{\epsilon\} + \{S\} = [D] [B] \{u\} + \{S\} \quad (11)$$

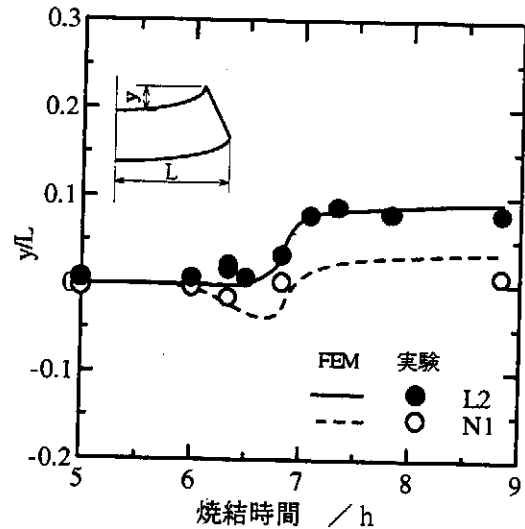
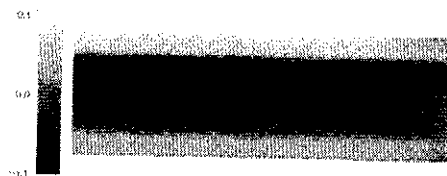
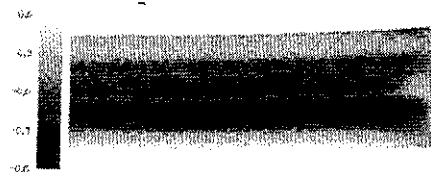


図5 そりの変化



(a) 1200°C



(b) 1350°C

図6 L2における静水圧応力分布 (MPa)

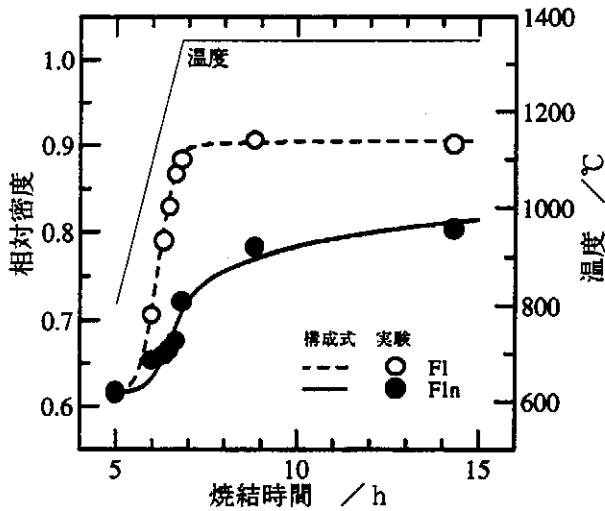


図7 ステンレス鋼粉末の焼結曲線

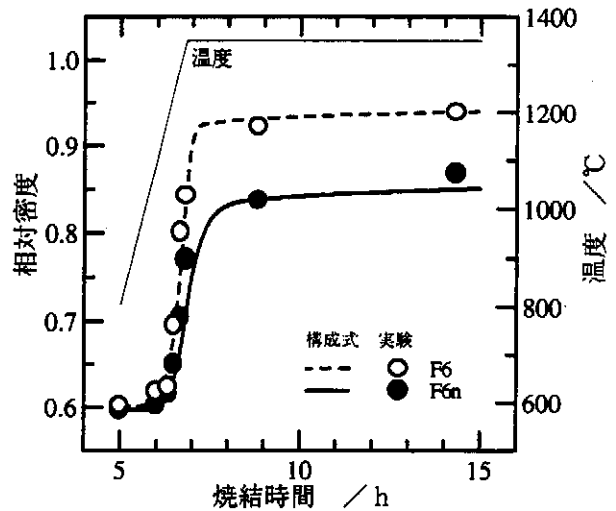


図8 アルミナ粉末の焼結曲線

4.2 解析結果

図5に実験、解析で得られた反りの挙動、図6に静水圧応力分布を示す。焼結体は各層が収縮している間はほぼ平坦を保つが、1350℃辺りから急に反り始める。これはF2～F4層の焼結収縮が停止し、焼結バランスが崩れる辺りであり、誘起される応力が高くなると同時にそり始めたと考えられる。1200℃で多数のクラックが入ったF6層は収縮速度差よりその時点ですでに引張応力が発生していることがわかる。

5. 焼結欠陥制御

5.1 制御方針

L1では、F1の焼結開始温度が他層より著しく低いためにはく離が起き、また、F6の収縮率が非常に大きいため、そり、クラックが発生すると考えられた。そこでまず、これらのそれぞれに粒度の大きい粉末を用い、焼結挙動を他の混合粉末成形体のものに近づける。次にこれらを新たな層F1n、F6nとして、L1のF1、F6層と入れ替えた積層成形体N1を作製する。

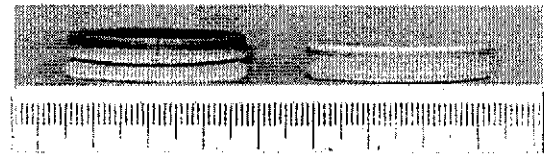
5.2 実験方法

新たな積層成形体N1のステンレス鋼100%層(F1n)には一般焼結用粉末DAP304L(大同特殊鋼(株))、中心粒径70～80μm)、アルミナ100%層(F6n)にはAKP30(住友化学工業(株))、中心粒径0.37μm)を用いた。その他の混合粉末層(F2～F5)は、L1と同様である。プレス後のCIP処理、焼結も同条件で行った。

5.3 実験結果及び考察

図7、8にF1、F6層と新たに作製したF1n、F6n層の単独の焼結曲線の比較を示す。F1n、F6nともに粒径が大きいため、焼結後の相対密度、収縮率が低下した。一方、F1nは焼結開始時期も遅くなったが、F6nについては初期焼結速度にあまり差異はなかった。

図1、2にはそれぞれ相対密度、収縮率のアルミナ体



(a) L1 (b) N1
図9 焼結体N1の外観 (1350℃, 2h)

積率による変化を示してある。N1ではF1n、F6nの収縮が低下することで著しく収縮挙動の異なる層はなくなり、焼結バランスは適度に改善されている。

図9にL1と、新たに作製したN1の焼結体の比較を示す。図5にその変化を示す。N1ではそりが抑えられ、平らに焼成された。また、L1で見られたF1、F2層のはく離もなくなった。ただし、F6層に見られたクラックはなくなり、新しい積層材のF6n層においても同様に発生した。

5.4 焼結解析による予測

積層材L1及びN1の焼結変形解析を行った。図5には解析で得られた反りの挙動も示してある。計算においてもN1のそりが抑えられることが示された。各層の焼結挙動を考慮した焼結解析により、そりの制御に関しては予測が可能であることが確認できた。

6. 結言

ステンレス鋼/アルミナ傾斜機能材料を作成し、焼結挙動を調査した。提案している解析手法より、そり、クラック等の焼結欠陥の発生原因を検討した。焼結バランスを改善した傾斜機能材料を作製し、そりを抑えた。これを提案している焼結解析手法より予測可能であることを確認した。

焼結変形制御は成功したが、はく離、クラックの予測制御は今後の課題である。

本研究は天田金属加工機械技術振興財団の研究助成によるもので、ここに付記し謝意を表します。

また、共同研究者であります徳島県立工業技術センター材料技術課 平島 康博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Shinagawa: Functionally Graded Materials 1996, (1997), 69, Elsevier.
- 2) K. Shinagawa and Y. Hirashima: Mater. Sci. Forum, **308-311**(1999), 1041-1046.
- 3) 品川一成, 平島 康: 機論A, **65-635**(1999), 1445-1450.