

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02480

研究課題名（和文）異種金属混合粉末の焼結挙動モデル化と焼結変形 - 組織形成ハイブリッド解析法の拡張

研究課題名（英文）Modelling of sintering behavior of different metal powder mixtures and extension of hybrid analytical method for sintering deformation and microstructural evolution

研究代表者

品川 一成 (Shinagawa, Kazunari)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30215983

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：2元系共晶合金の素粉末混合法による焼結過程における、異種金属元素の相互拡散と液相発生をシミュレートする方法が開発された。マルチフェーズフィールド法(MPFM)により、元素拡散と相変化が計算され、個別要素法(DEM)により焼結収縮挙動が計算される。気相率が一定となるような保存則を考慮し、焼結微細構造の形成を計算するMPFMの定式化を行った。MPFMモデルでは、粒子の接触部において液相を生じた場合でもネックサイズを算出する方法を構築し、これにより得られる焼結力をDEMに組み入れた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粉末冶金で合金部品を製作する方法として、低コスト、低成形荷重を達成するために、元素粉末を混合して焼結する方法が開発されてきた。これにより強度、靱性をもたらすヘテロ構造を作製することもできる。しかし、ヘテロ構造の形成は、プロセス条件の他、元素粉末のサイズ、量、分布に影響され、最適な機械的性質を得るためにはそれらを制御しなければならない。本解析手法は粉末冶金法におけるプロセス設計、材料設計に貢献すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：A method for simulating the interdiffusion between different elements and the liquid formation during sintering is proposed for blended elemental powder processing of a binary eutectic alloy. The diffusion of elements and the phase transformation is computed by a multi-phase-field method (MPFM), and the sintering shrinkage is calculated by the discrete-element method (DEM). MPFM for microstructural evolution in sintering is formulated with taking account of the conservation law of gas phase fraction. In the model of MPFM, the way of evaluating the neck size is established even if the liquid phase is formed in the contact area between particles, and the sintering force obtained from the neck size is incorporated in DEM calculation.

研究分野：工学

キーワード：焼結 フェーズフィールド法 個別要素法

### 1. 研究開始当初の背景

粉末冶金あるいはセラミックスのプロセス(粉末成形・焼結法)は、高融点材料の部品製造や、多孔質体の作製、複雑形状部品のネットシェイプ成形等に用いられている。焼結による粉末成形体の緻密化のほか、高精度な成形を行うには焼結収縮変形を予測、制御する必要があり、空孔拡散による物質移動メカニズムを基礎とした焼結理論が発展してきた。近年は様々な数値解析手法を応用した焼結解析モデルが提案され、焼結体のゆがみだけでなく、クラック発生の解析も行われている。

一方、粉末成形・焼結法は、複合材料の作製にも利用され、異種粉末材料を添加する場合も多い。特に各元素粉末を混合、焼結する“素粉末混合法”は、コストが抑えられるだけでなく、圧粉挙動、焼結挙動、焼結組織を積極的に制御する方法として従来から用いられてきている。近年は、部分的な合金化により不均一構造(ヘテロ構造)を形成することで、焼結材料の高強度化が試みられている。素粉末混合法による焼結過程では、構成元素の相互拡散と焼結が同時に起きており、また、元素濃度が高い部分で過渡的に液相が生じる場合も考えられる。しかしながら、相互拡散による合金化あるいは化合物の析出や液相の生成消滅などの相変化を伴う焼結挙動は未解明の部分が多い。

### 2. 研究の目的

筆者はこれまでメソスケールで粉体の焼結収縮変形と結晶粒成長挙動を、個別要素法(DEM)とフェーズフィールド法(PFM)を用いて解析する手法(PFM/DEM 連成法)を開発してきたが、対象は単一相の固相焼結に限られていた。本研究では、これまで開発してきた焼結解析法を、相互拡散、相変化を扱えるように拡張し、素粉末混合法に適用可能な手法を新たに構築することを目的とする。これにより、異種混合粉末の焼結機構、合金化過程を解明するとともに、合金焼結部品の寸法形状、微細構造予測を計算機援用で行う手法を確立する。

### 3. 研究の方法

(1) 単一相を対象に開発してきた焼結解析法を、2元系合金の相互拡散、相変化を扱えるように拡張する。2元系合金の自由エネルギーを設定し、拡散過程は熱力学に基づき、化学ポテンシャル勾配を用いて計算する。相変化は状態図と連動させ、マルチフェーズフィールド法(MPFM)により、気相(気孔)を考慮して計算する。2粒子間のネック部を通じた相互拡散を計算し、得られた元素濃度分布に応じ、液相生成も計算する。液相を生じた場合の焼結モデルをDEMに適用し、焼結収縮を計算できるようにする。これにより、少量の液相の出現による焼結促進を再現する。

(2) 一方、素粉末混合法による焼結過程を実際に確認するために、焼結実験も行う。特に、液相焼結過程に対しては、合金元素の拡散、液相生成と焼結収縮との関係を把握することが重要となる。そこで、工業製品でしばしば用いられるFe-P系合金をモデル材として取り上げ、Fe-P系合金の液相焼結において、添加するFe<sub>3</sub>P粉末の粒度分布が、粉末成形体の緻密化挙動に与える影響を調査する。

### 4. 研究成果

#### (1) 解析

共晶型状態図の自由エネルギー汎関数を設定し、2次元モデルにおいて、ポテンシャル勾配による相互拡散および温度上昇による相変化の過程を対象とする。例として、100%A元素からなる粒子と100%B元素からなる粒子を接触させ、濃度変化と接触部における液相の生成を計算する。各相の化学的自由エネルギー $G_k$ を設定し、添え字 $k$ は気相( $k=1$ )、液相( $k=2$ )および固相粒子( $k=3$ )を区別するフェーズフィールド変数 $\phi_k$ の添え字に対応させる。

全自由エネルギー汎関数は次式で与えた。

$$F = \sum_i^n \phi_i G_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \omega_{ij} \phi_i^2 \phi_j^2 - \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{K_{ij}}{2} \nabla \phi_i \nabla \phi_j \quad (1)$$

ここで、第1項は化学的自由エネルギー、第2項は自由エネルギー障壁、第3項は勾配エネルギーである。A、B原子の相互拡散を次の拡散方程式に基づき計算した。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \tilde{M} \nabla \frac{\delta F}{\delta c} - \bar{J}_c \right) \quad (2)$$

ここで、 $\tilde{M}$ は易動度である。 $\bar{J}_c$ は焼結収縮(剛体運動)による移流フラックスであり、個別要素法により計算される。MPFMにおける相変化の計算では、気相に関しては、気相率 $\phi_1$ の合計を一定に保つために、保存場の時間発展方程式を以下のように定式化した。

$$\dot{\phi}_1 = \dot{\phi}'_1 + \nabla \cdot \bar{J}_s \quad (3)$$

$$\dot{\phi}'_1 = -\frac{1}{n} \sum_{j=2}^n \nabla \cdot L_j \nabla \left( \frac{\delta F}{\delta \phi_1} - \frac{\delta F}{\delta \phi_j} \right)$$

を用い、液相および固相粒子については非保存場の時間発展方程式

$$\dot{\phi}_i = -\frac{1}{n-1} \sum_{j=2, j \neq i}^n B_{ij} \left( \frac{\delta F}{\delta \phi_i} - \frac{\delta F}{\delta \phi_j} \right) - \frac{1}{n-1} \dot{\phi}'_1 - \nabla \cdot \bar{J}_s \quad (i \neq 1) \quad (4)$$

を用いて計算した  $L_j, B_{ij}$  はそれぞれ表面、界面の移動度である。 $\bar{J}_s$  は焼結収縮による移流フラックスであり、DEM により計算される。

DEM における焼結モデルでは、粒子境界での粒界拡散を取り扱っている。そのため焼結収縮の駆動力となる焼結力の計算では、ネックサイズが必要となる。既報<sup>(1)</sup>では粒界幅からネックサイズを換算する方法を用いていたが、液相が生じた場合、粒界が消失するため、この方法は採用することができない。そのため、粒子表面の曲率からネック先端 2 点を探索するアルゴリズムにより、ネックサイズを算出する方法を取った。

図 1 に計算例を示す。A 元素（黄緑）と B 元素（黄色）からなる大きさの異なる粒子をランダムに配置した。(a) は B 原子（黒）の濃度分布、(b) に相変化（液相発生）の状況を示す。加熱中に A 元素と B 元素が相互拡散していき、共晶温度を超えると粒子の接合面付近、すなわち、2 相領域で液相が発生し始める。

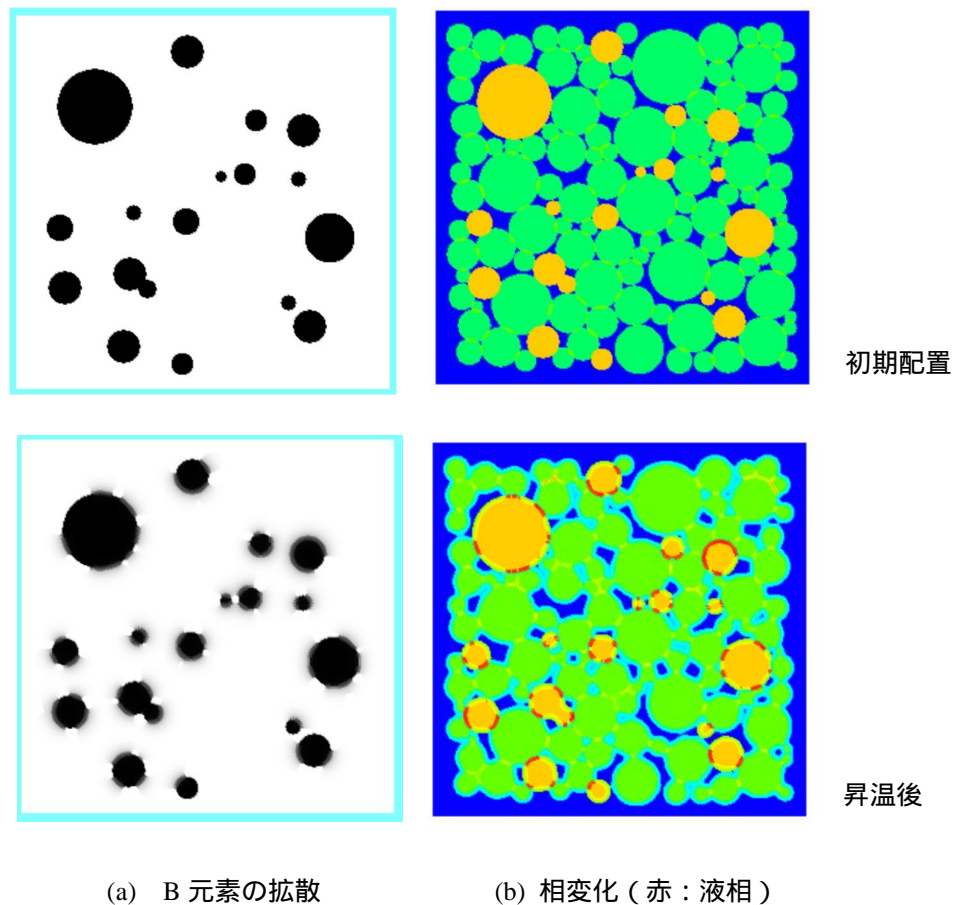


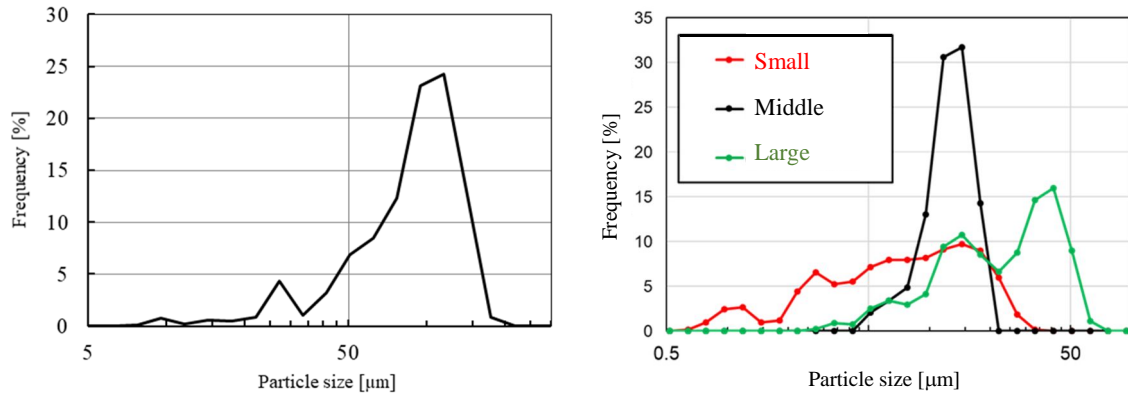
図 1 A 元素粒子（黄緑）と B 元素粒子（黄色）の焼結挙動の計算例

以上、MPFM と DEM の連成により、メソスコピックな領域で、素粉末混合系における液相焼結過程のシミュレーションが可能になった。ただし、多量の液相の出現を再現するものではなく、粒子間に生成する液相を通しての拡散を考慮したモデルである。これにより、液相フィルムによる粒子間のすべりを介した再配列挙動を計算できるようになった。また、自由エネルギー汎関数として、Fe-P 系、Bi-Sn 系等の合金系における実際の化学的自由エネルギー関数を導入した解析も可能にした。

## (2) 実験

焼結実験で使用した Fe 粉末は軟磁性部品用ベース粉末 ABC100.30 である。アトマイズ粉であり、組成は炭素量 0.003%、酸素量 0.04% の純鉄粉である。粒度分布を図 2(a) に示す。粒子径の測定にはレーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-7000, 島津製作所) を用いた。メジアン径は 84.6  $\mu\text{m}$  であった。Fe<sub>3</sub>P 粉末は図 2(b) に示すように粒度分布の異なる 3 種類 (Small, Middle, Large) を用意した。Small はメジアン径が 6.7  $\mu\text{m}$  で最も小さく、幅の広い粒度分布を持つ。Middle は粒度分布の幅は小さく、メジアン径は 11.4  $\mu\text{m}$  である。なお、Middle の粒子径の最大値 21.9  $\mu\text{m}$  は Small の最大値 41.1  $\mu\text{m}$  よりも小さくなっている。Large は大きい粒子径を持つ粒子が含まれており、メジアン径が 21.8  $\mu\text{m}$  で最大径は 76.7  $\mu\text{m}$  である。

P 濃度が 2.38 at% および 5.49 at% になるように Fe 粉末に Fe<sub>3</sub>P 粉末を添加し、計 6 種類の混合粉末を作製した。なお、2.38 at% は遷移的液相焼結となる濃度である。それぞれの混合粉末を 277 MPa の圧力でプレス成形し、アルゴン雰囲気中 1100 °C で 0.2 ks および 3.6 ks で焼結を行い、水冷した。得られた焼結体の密度測定を行い、その後試料を切断し、断面観察を行った。

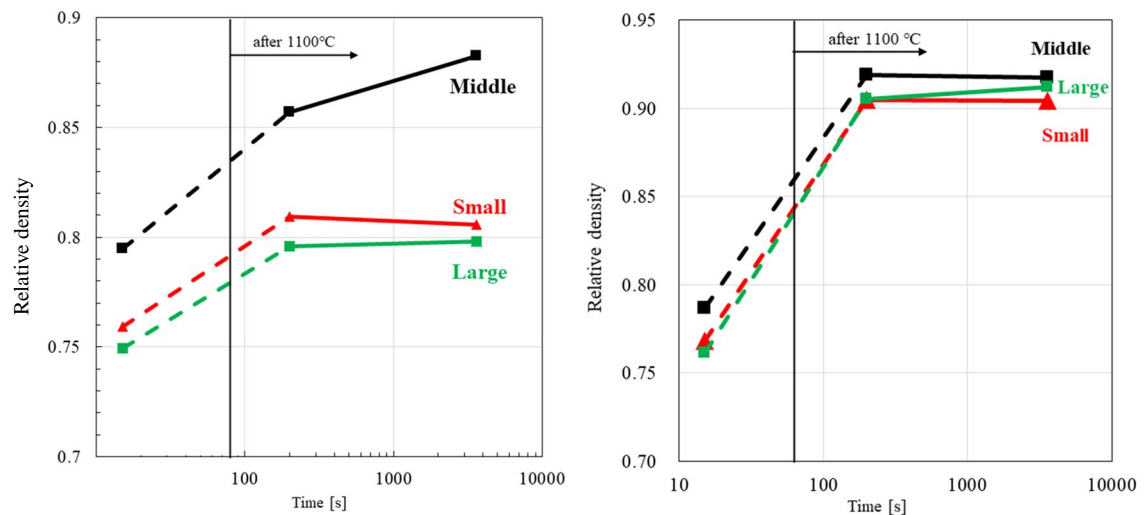


(a) Fe 粉末

(b) Fe<sub>3</sub>P 粉末

図 2 Fe 粉末および Fe<sub>3</sub>P 粉末 3 種類の粒度分布

図 3 に実験で得られた相対密度と保持時間の関係を示す。図 3 (a) のように P 濃度が 2.38 at% の場合、Small と Large を用いた試料は、焼結温度 1100°C に達した後の保持時間中は相対密度がほぼ変化しなかった。一方で Middle を用いた試料では、昇温中の相対密度上昇に加えて、温度保持中も相対密度が 2.5% 程度上昇した。すなわち、添加 Fe<sub>3</sub>P 粉末の粒度分布によって緻密化挙動が異なった。図 3 (b) は持続的液相焼結となる、P 濃度が 5.49 at% の場合の結果を示してある。P 2.38 at% の試料とは異なり、どの粒度分布の Fe<sub>3</sub>P 粉末を添加した試料においても、昇温中に急速に緻密化し、1100°C 到達後の相対密度はほとんど変化しなかった。これは、持続的液相焼結では多量の液相が発生し、粉末粒子の再配列により緻密化するためであり、添加する Fe<sub>3</sub>P の粒度分布によって緻密化挙動に差異はなかったと考えられる。



(a) P 2.38 at%

(b) P 5.49 at%

図 3 Fe<sub>3</sub>P 粉末の粒度分布と添加量が緻密化に与える影響

P 2.38 at% の場合は、Small, Large を添加した試料では焼結体の相対密度が低くなり、Middle を添加した試料では比較的高くなった。その理由を考察するために、断面の気孔径とその個数から断面の気孔径分布を算出し、グラフ化したものを図 4 に示す。Small と Large を用いた試料は 100  $\mu\text{m}$  程度の粗大な気孔が多く含まれている。Middle を用いた試料の気孔のメジアン径は 50  $\mu\text{m}$  程度である。従って、Small, Large を添加した試料において、焼結体の相対密度が小さくなるのは、大きな粒子径の  $\text{Fe}_3\text{P}$  粉末に由来する粗大気孔が原因と考えられる。粗大気孔は、 $\text{Fe}_3\text{P}$  粒子の位置で液相が発生し、液相が周囲の気孔に流出することによってできた気孔であると考えられる。一方、粒子径の小さな  $\text{Fe}_3\text{P}$  粉末では、共晶温度に達するまでに P 元素が周囲の Fe 粒子内に拡散し、P 濃度が低下し、液相の生成が少なくなると考えられる。Middle の  $\text{Fe}_3\text{P}$  粉末を用いた試料の熱分析では、融解熱がわずかであることを確認した。すなわち、Middle を添加した試料では、液相の発生はわずかであることを示唆している。実際、Small と Large を用いた試料の断面観察では液相の跡が見られたが、Middle を用いた試料断面においては確認できなかった。

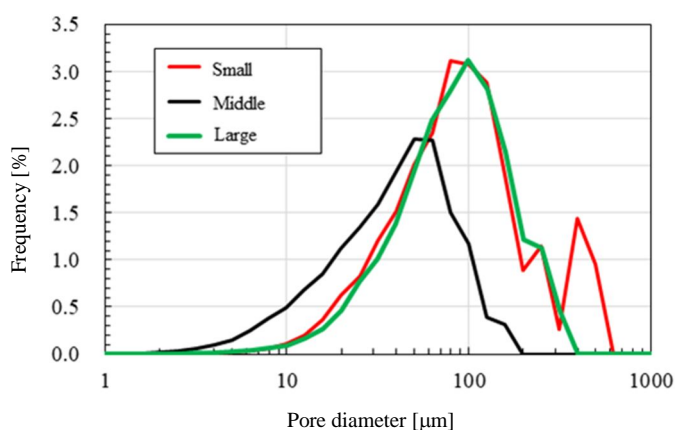


図 4 P 2.38 at% の焼結体断面における気孔サイズ分布

### (3) まとめ

Fe-P 系合金の素粉末混合法による焼結実験において、 $\text{Fe}_3\text{P}$  粉末の混合量および粒度分布が液相発生に影響し、さらに緻密化に影響することが確認できた。本研究で開発した MPFM/DEM 連成法では元素拡散、液相発生を計算できるため、このような合金系の液相焼結過程の解析に適用可能である。ただし、大量の液相が発生する持続的液相焼結ではなく、粉末粒子間に液相がわずかに発生するような遷移的液相焼結を対象としている。遷移的液相焼結においては、粒度分布の他、加熱速度によっても元素拡散の程度が変わり、発生する液相の量、持続時間が異なってくる。これは粒子の再配列、緻密化にも影響するため、最適なプロセス条件を理論的に予測するために、本解析法が有効であると考えられる。ただし、Fe-P 系合金の焼結実験で観察された粗大気孔の発生は、現解析モデルには考慮しておらず、今後の課題となる。

### < 引用文献 >

- (1) 品川：第 27 回機械材料・材料加工技術講演会論文集(2019)，424.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kazunari Shinagawa	4. 巻 1
2. 論文標題 A Combined Multi-Phase-Field/Discrete-Element Method for Sintering of Blended Elemental Powders	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials	6. 最初と最後の頁 15-21
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 品川 一成
2. 発表標題 素粉末混合法における液相焼結のMPFM/DEM連成シミュレーション
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2020年秋季大会講演概要集
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池田俊輝, 工藤健太郎, 品川 一成
2. 発表標題 PFM/DEM連成による異種粉末成形体の焼結解析
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2020年秋季大会講演概要集
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Shinagawa
2. 発表標題 Mesoscopic Simulation of Sintering Process by PFM/DEM Combined Method
3. 学会等名 International Symposium on Innovation in Materials Processing (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 品川 一成
2. 発表標題 素粉末混合による焼結過程のフェーズフィールドシミュレーション
3. 学会等名 日本機械学会第27回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 二田水 宏至, 工藤 健太郎, 品川 一成, 三富 将敬, 濱松 宏武
2. 発表標題 Fe-P系合金の液相焼結における緻密化挙動に及ぼす粉末混合条件の影響
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2019年度秋春季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田 俊輝, 工藤 健太郎, 品川 一成
2. 発表標題 PFM/DEM連成による楕円粒子成形体の異方性焼結収縮のシミュレーション
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2019年度春季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	工藤 健太郎	九州大学・工学研究院・助教	
	(Kudo Kentaro)		
	(60757235)	(17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------