

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560733

研究課題名（和文）

積層複合粉末成形体の焼結力学解析のための材料データベースプロトタイプの構築

研究課題名（英文）

Construction of prototype materials database for mechanical analysis of sintering of layered mixed powder compacts

研究代表者

品川 一成 (SHINAGAWA KAZUNARI)

香川大学・工学部・教授・

研究者番号：30215983

研究成果の概要（和文）：積層複合材料の粉末成形・焼結プロセスにおける計算機援用材料設計の実現に向けて、解析に必要な材料定数の計測、微細構造の評価を行い、力学的な観点からの焼結特性の整理法を確立した。また、混合粉末の焼結特性のモデル化の方法を提案した。これを基にモデル材の焼結過程を解析し、欠陥の発生を抑制する方法を検討した。検討結果を元に設計したいくつかの積層材を実際に焼成し、表面割れの抑制を検証した。

研究成果の概要（英文）：Aiming the realization of computer aided design for sintering of layered mixed powder compacts, the measurement of material properties for analysis as well as characterization of microstructure were conducted, and the treatment of the sintering properties from mechanical point of view was proposed. Based on this research, the sintering process of model materials was analyzed, and the methodology of suppressing defects was discussed. By considering the analytical results, some layered specimens were sintered, and the suppression of surface cracking was verified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料加工

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，粉末冶金，複合材料，傾斜機能材料，材料特性，セラミックス

1. 研究開始当初の背景

近年の電気、電子機器産業の成長は目覚ましく、コンデンサー、抵抗器、センサーなど、電子部品の高性能化、軽薄短小化が進んでいる。これには金属やセラミックスなどの

積層構造における薄膜化や多層化の技術が重要な役割を果たしている。積層構造の作製では粉末とバインダーを混合したペーストを成膜あるいは積層させ、乾燥後、脱バインダー、焼成する方法が主に用いられている。

一方、金属とセラミックスの混合率を変えながら積層させる傾斜機能材料（熱応力緩和型）が、遮熱性耐熱構造材料として、宇宙往還機用の機体およびエンジン材料として発案された。その後、傾斜構造によるエネルギー変換材料の効率化が注目され、最近ではさらに時期的、光電的、生化学的等の機能発現へと、その応用範囲を広げている。このような傾斜機能材料のバルク材の作製でも、粉末成形・焼結法が用いられている。

粉末成形体の焼成は一般に緻密化による収縮を伴う。通常の単一粉末の焼成では成形体は自由に収縮できるが、積層体の場合は基盤あるいは焼結収縮速度の異なる他層によって互いの焼結収縮が拘束されることになり、このような条件下では、しばしばゆがみ、クラックの発生が観察される。各層の熱膨張率が異なる場合は焼成後の冷却過程で熱応力によるクラックが生じる場合もあるが、それと同等あるいはそれ以上に、焼結欠陥が積層複合材料製造上の課題となっている。

2. 研究の目的

積層複合材料の粉末成形・焼結プロセスにおける計算機援用材料設計の実現に向けて、力学的な観点からの焼結データベースの構築を念頭に材料特性の計測、微細構造の評価を行い、焼結挙動のモデル化及び材料定数の整理の手法を確立する。これを基に焼結力学解析用材料データベースプロトタイプを開発し、積層複合材料の焼結欠陥予測・制御法の確立を目指す。

まず、複合焼結材料の設計に必要な焼結特性として、焼結応力及び粘性係数を計測し、データ処理の手法を確立する。また、測定した焼結特性は微細構造を考慮して数式表示し、パラメーターを整理する。これを基に焼結特性データベースのプロトタイプを作成する。実際にこれを用いた焼結解析を行い、複合材料の設計を試みる。焼成実験との比較により、モデル化、定式化の手法の妥当性、有効性を検証する。

3. 研究の方法

(1) 焼結特性の計測、データ処理

基本試料としてアルミナ/ニッケル混合粉末を用い、焼結特性、微細構造のデータ収集を行う。

①基本試料の作製

アルミナ粉末とニッケル粉末にバインダー、分散剤を加え、ミリングし、ニッケル/アルミナ混合粉末を作製する。また、分散状態が異なる混合粉末を得るために、アルミナ単体の造粒粉とニッケル単体の造粒粉を混合した試料も作製する。混合割合は0~100%の範囲で20%ずつ変える。各混合粉末は粉末プレス、冷間静水圧成形機により圧粉し、熱

機械分析装置用の円柱状試験片を作製する。

②焼結特性の測定（焼結—圧縮試験）

熱機械分析装置を用い、還元雰囲気中で脱バインダーを兼ねて、作製した試料を1100~1300℃の温度まで加熱する。その後、10~500gfの荷重を負荷し、気孔構造が大きく変化しない時間範囲で試料の高さ変化を測定する。

③微細構造のキャラクタリゼーション

粉末成形体についての基本データを測定する。金属粉末とセラミックス粉末では粒径に差があるため、混合率、均一度により混合粉末の充填密度が変化する。このことを利用し、混合粉末の焼結挙動を表す重要な指標のひとつとして、基本試料における均一度を算出する。

(2) モデル化

①微細構造

混合粒子の充填率から算出した均一度と混合組織を調査し、均一度が混合粉末成形体の微細構造の指標のひとつとして有効であることを確認する。

②焼結特性

焼結—圧縮試験により各試料について各温度で得られたひずみ速度のデータを解析し、焼結特性の定式化を行う。定式化においてはマイクロメカニクスを用い、混合粉末の焼結特性を表す複合則モデルを構築する。

(3) 材料設計の試行と検証実験

①材料設計

作成したデータベースを用いて、積層材の焼結過程のシミュレーションを実行し、欠陥予測および抑制手法の検討を行う。焼結欠陥の予測・制御は申請者のこれまでの研究においてステンレス/アルミナ系で行った方法を基礎に、本研究で得られた成果をさらに加える。すなわち、焼結中の粉末成形体に発生する内部応力を計算し、アルミナ側に大きな引張応力が発生する場合は、それが低減するような条件を見いだす。パラメーターとして、粉末サイズ、積層構造に加え、混合粉末の均一性を加える。

②焼成実験による検証

上記の計算を元に設計したいくつかの積層材を実際に作製し、焼成実験により、欠陥の発生および抑制を観察する。これにより構築した焼結モデルおよびデータベースの有用性を確認する。

4. 研究成果

(1) 焼結特性の測定、データ処理

ひずみ速度と外部応力との関係より、縦粘性係数および見かけの焼結応力を算出した。ただし、縦粘性係数は時間変化を考慮し、近似した。パラメーターは加熱履歴の同じ試料については一定の値を取ると仮定した。また、

焼結-圧縮試験中の焼結応力は一定として処理した。ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_z$ と $\dot{\sigma}_z$ との関係より、縦粘性係数 E および見かけの焼結応力 S を算出する。

$$\dot{\epsilon}_z = (\sigma_z + S)/E \quad (1)$$

$$E = \cdot (t+b)^{1-c}, \quad S = (1-2 \cdot \cdot) \cdot \cdot^s$$

ここで $\cdot \cdot$ は粘性ポアソン比, $\cdot \cdot^s$ は焼結応力, b, c は定数である。得られた結果は以下のようなものである。

① 温度の影響

ニッケルの焼結応力, 粘性係数は共にアルミナより小さく, アルミナの配合により増加する。この傾向は温度が変わっても同じであった。

② 均一性の影響

混合法を変えた試料の焼結応力はほとんど変わらなかったが, 粘性係数は低下した。試料の均一度はそれぞれ 0.82, 0.36 であった。均一度の低い試料の相対密度は小さい。従って, 異径粒子の混合粉末成形体においては, 相対密度を緻密化だけでなく, 均一性の影響因子としても取り扱う必要があることがわかった (図 1)。

(2) モデル化

混合比に対する焼結特性の変動について, マイクロメカニクスモデルを導出した。

① 混合焼結のマイクロメカニクスモデル

粉末成形体中にマトリックスとは異なる粉末からなる領域があると, Mori-Tanaka の平均場理論と Eshelby の等価介在物法を適用した。マトリックスと異種粉末成形体の粘性係数テンソル, 焼結応力, 混合粉末の焼結速度, マトリックスと異種粉末成形体の焼結ひずみ速度とその差を設定した。

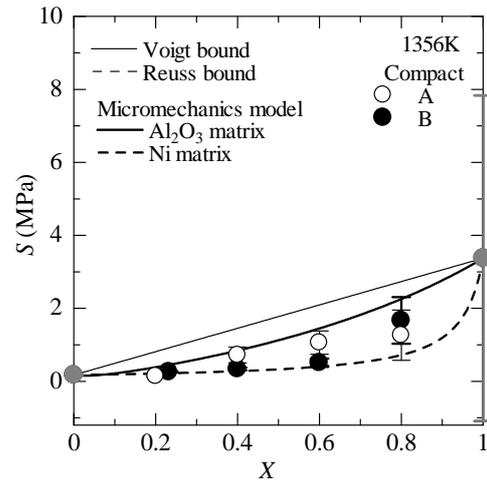
ここで, 無限粉末成形体中に 1 つだけ異種粉末領域があるとき, その領域に生じる応力, ひずみ速度, また, 異種粉末領域が多数の場合に, 相互干渉により生じる応力, ひずみ速度の平均をそれぞれ導出する。ここで, 粘性係数がマトリックスと同じである等価な粉末成形体介在物を想定し, 等価となるための固有ひずみ速度を考える。混合粉末成形体のひずみ速度は混合率を用いて表される。マトリックスと異種粉末成形体の粘性係数テンソルをそれぞれ E_m, E_i , 焼結応力をそれぞれ σ_m^s, σ_i^s とする。混合粉末の焼結速度は以下のように与えられる。

$$\dot{\epsilon} = E^{-1}(\sigma + \sigma^s) \quad (2)$$

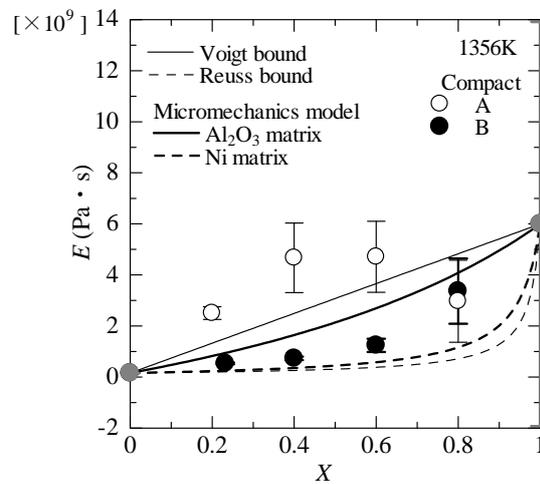
$$E = E_m \{ I - f D^{-1} (E_i - E_m) \}^{-1} \quad (3)$$

$$\sigma^s = \sigma_m^s + f E D^{-1} (\sigma_i^s - \sigma_m^s) \quad (4)$$

$$D = (1-f) \{ (E_i - E_m) C + E_m \} + f E_i \quad (5)$$



(a) 見かけの焼結応力 S



(b) 見かけの粘性係数 E

図 1 アルミナ混合比 X に対する焼結特性の変化 (A: 不均質成形体, B: 均質成形体)

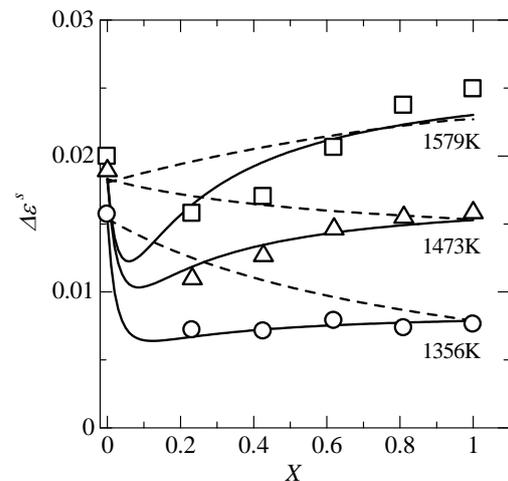


図 2 $t = 0.9$ ks における焼結ひずみ増分の比較 (記号: 実験値, 線: 計算)

ここで f は異種粉末の混合率, C は Eshelby のテンソルである. 異種粉末領域の形状は球形とし, C として以下の式を用いる.

$$\begin{aligned}
 C_{1111} &= C_{2222} = C_{3333} = (7-5 \cdot) / \{15(1-\cdot)\}, \\
 C_{1122} &= C_{1133} = C_{2211} = C_{2233} = C_{3311} = C_{3322} \\
 &= (5 \cdot - 1) / \{15(1-\cdot)\}, \\
 C_{2323} &= C_{3131} = C_{1212} = (4-5 \cdot) / \{15(1-\cdot)\}
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

\cdot はすべて 0.3 とした.

② 実験結果との比較

不均一な混合粉末成形体に関しては何れの温度におけるデータもマイクロメカニクスモデルによる予測範囲内にあることが確認できた (図 1). また, マイクロメカニクスモデルでは計算条件に応じて混合粉末の焼結ひずみ速度が小さくなり, 焼結性の低下が現れた (図 2). これより実験結果と計算結果は同様な傾向を示すことが確認できた. 本モデルにより異種粉末の混合による焼結性の低下を表現可能であることがわかった.

(3) 材料設計の試行と検証実験

① モデル材料の焼成

ニッケルに対するアルミナ混合比 X を 0~1.0 の範囲で 0.2 ずつ変えた混合粉末を 6 種類作製した. ニッケルとアルミナの粉末粒径はそれぞれ $9.3 \cdot \mu\text{m}$, $0.25 \cdot \mu\text{m}$ であり, ニッケル 100%層およびアルミナ 100%層用に別途それぞれ $150 \cdot \mu\text{m}$ および 0.37 , $0.57 \cdot \mu\text{m}$ の粉末も用いた. 積層材は円盤状 ($\phi 40$) に単軸加圧し, その後 CIP 成形した. CIP 後の各層の厚さは約 1.2mm であるが, アルミナ 100%層のみ 1/4 とした試料も作製した. 積層材は 100K/h で加熱し, 1323~1623K で 10 分間焼成した. 焼成後のそりの度合いを算出した.

② 実験結果・考察

不均質化により混合粉末の収縮は均等化した, ニッケル 100%層の収縮は大きかった. これに対し大きな粉末粒子を用いることで, バランスがさらに改善された (図 3).

図 4 に円盤状焼結体のそりの変化の例を示す. 試料 N1A1, N1A1H はニッケル, アルミナの粉末粒径がそれぞれ $9.3 \cdot \mu\text{m}$, $0.25 \cdot \mu\text{m}$ の試料であり, この内 N1A1H は傾斜層に不均質化した混合粉末を用いている. N1A3HT はニッケル 100%層およびアルミナ 100%層用にそれぞれ $150 \cdot \mu\text{m}$, $0.57 \cdot \mu\text{m}$ の粉末も用いた試料で, アルミナ 100%層のみ他層の 1/4 の厚さとしてある. 各試料とも 1423K より低温でニッケル側にそり, これがアルミナ 100%層で引張の曲げ応力が発生する原因となっていると考えられるが, N1A3HT ではそりの程度が小さくなった.

図 5 に 1423K での試料表面の様子を示す.

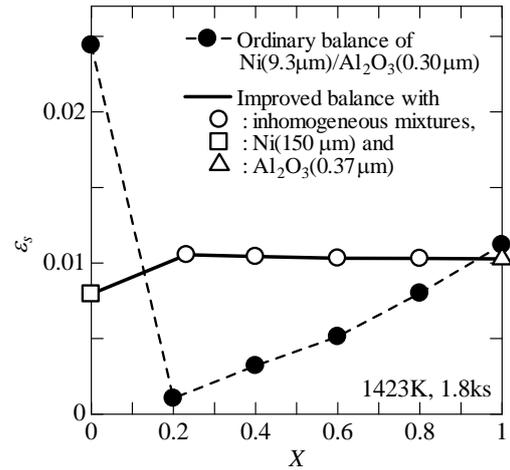


図 3 焼結バランスの改善

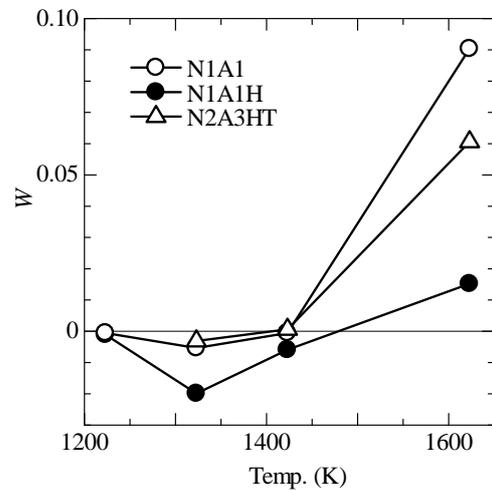


図 4 円盤状 (直径 39mm) 試料を焼成した際のそり: $W=(\text{そり高さ}-\text{厚さ})/\text{半径}$ (アルミナ 100%層側へのそりが正)

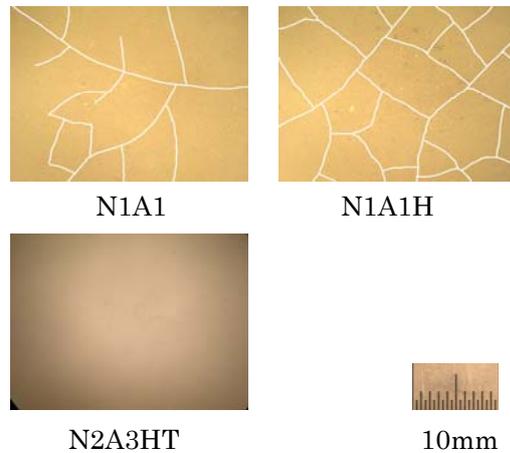


図 5 1423K で焼成した試料表面 (クラックを白線で強調)

N1A1, N1A1H では表面クラックが発生しているのに対し、粒度と層厚を調整した N1A3HT ではクラックを抑制できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① K. Shinagawa: Variations in Sintering Stress and Viscosity with Mixing Ratio of Metal/Ceramic Powders, Ceramic Transactions, 209(2010), 161-170. 査読有
- ② K. Shinagawa: Effects of Inhomogenization on Sintering Behavior of Ni/Al₂O₃ Powder Mixtures, Materials Science Forum, 631-632(2010), 245-250. 査読有
- ③ 品川一成: 焼結中の粉末成形体の応力解析と材料データベース, 粉体および粉末冶金, 56-10(2009), 592-597. 査読有
- ④ 品川一成: 粉末成形の基礎と素材製造プロセス, 6. 新しい粒子配列と焼結形状・構造制御, 材料, 58-4(2009), 353-358. 査読有

〔学会発表〕(計8件)

- ① 品川一成: 焼結のモデリング&シミュレーション技術の発展, 第16回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国要旨(2009), 2009.12.12, 高松市(香川大学)
- ② 坂根悠太, 品川一成: 混合粉末の不均質化による金属/セラミックス傾斜積層材焼結欠陥の改善, 粉体粉末冶金協会平成21年度秋季大会, 2009.10.29, 名古屋市(名古屋国際会議場)
- ③ 品川一成: 異種粉末混合による焼結特性変動のマクロメカニクスモデル, 第22回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2009.9.18, 松山市(愛媛大学)
- ④ 品川一成, 焼結中の粉末成形体の応力解析と材料データベース, 粉体粉末冶金協会平成21年度春季大会, 2009.6.3, 京都市(京都工芸繊維大学)
- ⑤ 品川一成: ニッケル/アルミナ混合粉末成形体の焼結応力と粘性係数(第3報 マイクロメカニクスモデル), 第59回塑性加工連合講演会, 2008.11.9, 東広島市(広島大学)
- ⑥ 品川一成: マイクロメカニクスによる金属/セラミックス混合粉末焼結特性の解析, 日本機械学会2008年度年次大会, 2008.8.4, 横浜市(横浜国立大学)
- ⑦ 品川一成: 金属/セラミックス混合粉末成形体の焼結応力と粘性係数に及ぼす均質性の影響, 粉体粉末冶金協会平成20年度春季大会, 2008.5.28, 東京都(早稲田大学)
- ⑧ 品川一成: ニッケル/アルミナ混合粉末

成形体の焼結応力と粘性係数(第2報 影響因子の検討), 第58回塑性加工連合講演会 2007.10.26, 札幌市(札幌市教育文化会館)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

品川 一成 (SHINAGAWA KAZUNARI)

香川大学・工学部・教授

研究者番号: 30215983