

焼結の基礎—理論的背景から実際まで—

Ⅲ．多粒子系の焼結緻密化挙動

吉田 英弘*

前回概観したような、焼結緻密化の基本的な(二粒子系など単純な幾何学モデルに基づき構築された)速度式は、1960年代までに一通りの完成を見た。このアプローチで焼結挙動を解析する場合、焼結過程の三段階(初期・中期・後期焼結)のうちの一つに注目し、実験的に得られる緻密化挙動と、その焼結段階で考え得る緻密化機構の速度式とを比較して、主体となる(すなわち律速過程となる)緻密化機構が決定される。また律速過程を既知とした上で、焼結挙動を支配する各種焼結パラメータ—拡散係数や界面エネルギー—が見積もられてきた。実際、原料粉末の粒子径や粒度分布といった幾何学的条件が理想的なものであれば、焼結実験から各種焼結パラメータを評価することが可能である。だが実際にはほとんどの場合、粒子サイズや粒子形状、その充填などに無視できない分布が存在する。原料粉末の粒子径や粒成長挙動、原料粉末の充填密度、成形体の形状、さらに焼結温度や昇温速度といった各種焼結条件によって焼結挙動は大きく影響を受ける。さまざまな因子の下で、その材料がどのような焼結緻密化挙動を示すのか、またどのような条件であれば緻密化が完了するのかといった知見を得ることは実用上重要な課題となる。さらに製品の形状や組織が複雑になると、焼結後に発生する不均一なひずみや割れなどの欠陥を生じさせないような、焼結条件の最適化が必要になる。こうした問題に取り組むには、基本的な緻密化速度式による解析では自ずと限界があるため、二粒子間での物質輸送ではなく、多粒子系全体の緻密化挙動を近似的に取り扱う試みが多数なされてきた。本稿では、こうした立場から俯瞰的に焼結挙動を理解するためのアプローチについて概観する。

3・1 焼結ダイアグラム

3・1・1 常圧焼結

焼結緻密化速度式を用いれば、さまざまな粉末粒子径、焼

結温度等の条件に対して緻密化速度の理論値が得られる。Ashby⁽¹⁾は古典的な二粒子モデルに基づき、焼結初期・中期・後期段階のそれぞれで起こりうる各焼結機構に基づいた焼結速度式から緻密化速度を求め、与えられた温度、粒子径およびネック径に対するネックの成長速度を律速する最も支配的な焼結機構を示した。これを焼結ダイアグラムと呼ぶ。図3.1に、粒子径2 μm の UO_2 について描かれた焼結ダイアグラムを示す⁽¹⁾。図中、焼結初期・中期・後期段階をそれぞれステージ1・2・3とし、加えて原料粉末粒子同士が接触した瞬間に原子間力によってネック形成される段階(粒子の凝着)をステージ0としている。

図3.1の横軸は材料の融点(T_m)で規格化した温度、縦軸は規格化されたネック半径(粒子半径に対するネック半径の比)をプロットしている。太線で区切られた領域内には、与えられた温度・ネック径条件で最も速い焼結緻密化をもたらす焼結機構が記載されている。図3.1に示すような、微細結晶粒のセラミックスでは粒界拡散が支配的な焼結機構となる領域が大きい。なお図中の細線は、等温保持で記載された時間が経過した後のネックサイズを示しており、(当然ながら)温度が高いほどより短時間でより大きなネック半径に到達することが分かる。焼結ダイアグラムに記載されたこれらの情報をもとに、所望の微構造を有する焼結体を製造する方法を検討することができる⁽¹⁾。同様の整理は、金属から酸化物まで様々な材料に対してなされている。

緻密化と同時に起こる粒成長も取り入れた焼結ダイアグラムも描かれている。例えばKangとJungは、粉末成形体における粒成長の影響を勘案して、焼結後期過程における粒界拡散機構および体拡散機構の緻密化速度の理論曲線を与えた⁽²⁾。

焼結体の相対密度 ρ に対し、緻密化速度 $d\rho/dt$ はそれぞれの緻密化機構に対して以下の式で与えられる。

* 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻；教授(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1) Fundamentals of Sintering: Theory and Practice —Ⅲ. Densification Behavior of Multi-particle Systems; Hidehiro Yoshida (School of Engineering, Department of Materials Science, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: sintering, powder, ceramics, high temperature, diffusion, densification, polycrystal, grain boundary
2019年5月7日受理[doi:10.2320/materia.58.782]

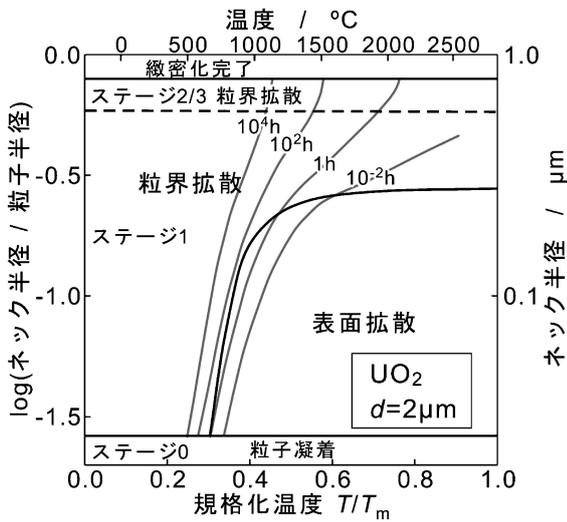


図3.1 粒子径 2 μm の UO₂ の焼結ダイアグラム(1). 図中, 原料粉末粒子同士が接触した瞬間に原子間力によってネック形成される段階(粒子の凝着)をステージ0とし, 焼結初期・中期・後期段階をそれぞれステージ1・2・3としている.

(1) 体拡散機構

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{441D_l\gamma_s\Omega}{RTG^3}(1-\rho)^{1/3} \quad (1)$$

ただし D_l は体拡散係数, γ_s は表面エネルギー, Ω は原子(分子)体積, RT は気体定数と絶対温度の積, G は粒径である.

(2) 粒界拡散機構

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{733\delta_{gb}D_{gb}\gamma_s\Omega}{RTG^4} \quad (2)$$

ただし δ_{gb} は粒界幅, D_{gb} は体拡散係数である.

一方, 粒成長メカニズムとして表面拡散機構を仮定し, 粒成長速度を表面拡散係数と粒径および相対密度を用いて次のように記述されるとした.

$$\frac{dG}{dt} = \frac{110D_s\delta_s\gamma_{gb}\Omega}{RTG^3}(1-\rho)^{-4/3} \quad (3)$$

ただし D_s は表面拡散係数, δ_s は表面拡散の起こる表面厚さ, γ_{gb} は粒界エネルギーである.

図3.2(a)に, 初期粒径の異なる Al₂O₃ における, 粒界拡散および体拡散機構による緻密化曲線の計算値を示す. 温度は 1650°C で一定としている. 初期粒径 0.7 μm の場合, 粒界拡散機構による緻密化(図3.2(a)の黒い実線)は体拡散機構のそれ(図3.2(a)の灰色の実線)よりも非常に速やかに起こる. 初期粒径が 2.4 μm (破線), 6 μm (一点破線) と粗大化すると共に, 焼結緻密化が著しく遅くなるのが分かる. また, 図の焼結温度(1650°C)では, 初期粒径 0.7 μm および 2.4 μm では体拡散機構よりも粒界拡散機構がより速い緻密化をもたらしているが, 6 μm では体拡散機構が粒界拡散機構よりも優勢になるのが分かる. この粒径依存性は, 材料の単位体積当たりの粒界面積が粒径の微細化と共に増加することから, 定性的にも妥当である. つまり焼結緻密化の律速機構は, 同一材料であっても原料粉末の粒径や焼結温度に依存して変化する.

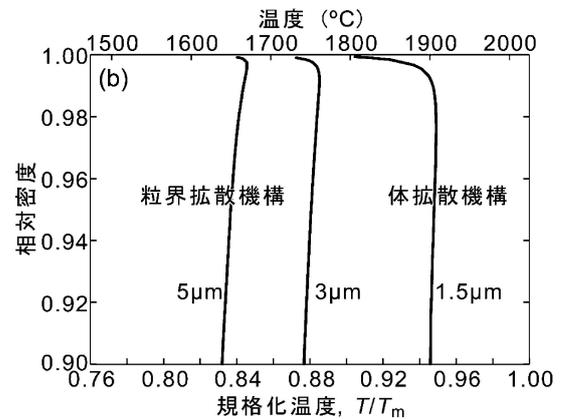
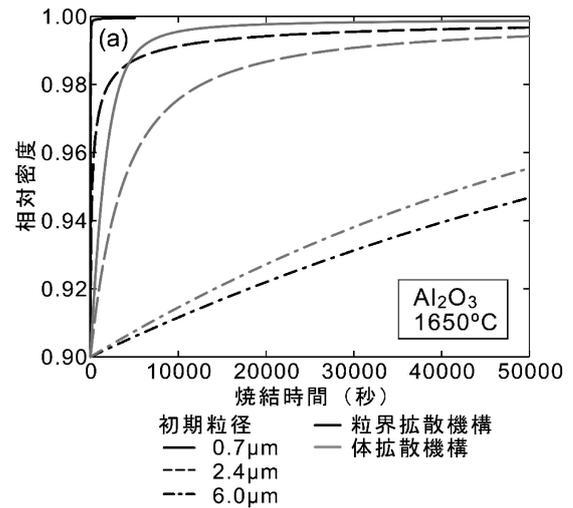


図3.2 (a) Al₂O₃ における緻密化曲線の理論値. 焼結温度は 1650°C. (b) 融点で規格化した規格化温度に対する相対密度をプロットした, 異なる初期粒径での焼結ダイアグラム. 文献(2)の計算式に基づき, 計算は筆者による. 初期粒径が微細であるほど, 粒界拡散機構が律速する領域が拡大することが分かる.

る. 図3.2(b)には, 融点で規格化した規格化温度に対する相対密度をプロットした焼結ダイアグラムを示す. 初期粒径が微細であるほど, 粒界拡散機構が律速する領域が拡大する.

3・1・2 HIP

同様の解析が HIP 焼結についても行われている. HIP 焼結において与えられた温度, 圧力等の条件下で最も早い緻密化速度を与える緻密化機構を図示したものが HIP ダイアグラムと呼ばれるものである. Arzt らはランダムに充填された同一寸法を有する複数の球形粒子の緻密化挙動についての解析を試みた⁽³⁾⁻⁽⁵⁾. 焼結過程を相対密度 ρ が 0.9 未満 (initial stage) と 0.9 以上 (final stage) とに分け, 各粒子に接触する隣接粒子の数と接触面積の近似解から, 外部からのガス圧に起因する粒子間に働く焼結の駆動力(有効圧力, 2.4 節参照)を求め, 各緻密化機構における緻密化速度が下記のように導かれた⁽⁵⁾. そして一定温度における相対密度と圧力の関係図, あるいは一定圧力下での相対密度と温度の関係図において, 最も早い緻密化速度を与える焼結機構とその条件を示した.

(1) 塑性変形

粉末成形体が塑性変形を起こすのに十分な応力が印加されれば、緻密化は即座に起こり、時間依存性のある緻密化はその後に起こる。塑性変形によって生じる相対密度 ρ_{yield} は

$$\rho_{\text{yield}} = \left(\frac{(1-\rho_0)P}{1.3\sigma_y} + \rho_0^3 \right)^{1/3} \quad (\rho < 0.9) \quad (4)$$

ただし ρ_0 は粉末成形体の初期密度、 P は外部からの印加応力、 σ_y は降伏応力である。さらに十分大きな応力が印加された場合、塑性変形のみで相対密度が0.9を超える。この場合は

$$\rho_{\text{yield}} = 1 - \exp\left(\frac{-3P}{2\sigma_y}\right) \quad (\rho \geq 0.9) \quad (5)$$

と与えられる。

(2) 拡散機構

粒界および粒内拡散による物質輸送で起こる緻密化速度は以下の式で近似的に与えられる。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{43(1-\rho_0)^2}{(\rho-\rho_0)^2} \frac{(\delta D_{\text{gb}} + \rho D_v)}{kTG^3} \Omega P \quad (\rho < 0.9) \quad (6)$$

ただし δD_{gb} は粒界幅と粒界拡散係数の積、 D_v は体拡散係数、 G は粒子径、 Ω は原子体積である。また後期過程では

$$\frac{d\rho}{dt} = 54 \frac{\Omega(\delta D_{\text{gb}} + rD_v)}{kTG^3} 5\sqrt{1-\rho} P \quad (\rho \geq 0.9) \quad (7)$$

ここで r は残留ポアの半径である。

(3) べき乗則クリープ

高温高圧下では、クリープ変形(時間と共に進行する塑性変形)の緻密化への寄与も考慮する必要がある。材料内部の応力勾配を駆動力とした原子拡散により塑性変形が進行する拡散クリープ、また転位の活動に関わるべき乗則クリープ(転位クリープ)が起こる場合の緻密化速度式が構築されている(3)-(5)。

初期過程

$$\frac{d\rho}{dt} = 5.3(\rho^2\rho_0)^{1/3} \frac{x}{G} \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \left(\frac{P_{\text{eff}}}{3} \right)^n \quad (\rho < 0.9) \quad (8)$$

ただし x は粒子間ネック径、 P_{eff} は粒子間ネック部に働く有効圧縮応力(= $P(1-\rho_0)/(\rho^2(\rho-\rho_0))$)、またべき乗則クリープにおけるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と応力 σ の関係(構成方程式)は $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0(\sigma/\sigma_0)^n$ ($\dot{\epsilon}_0$, σ_0 は材料定数、 n は応力指数)で与えられる。

後期過程

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3}{2} \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \frac{\rho(1-\rho)}{1-(1-\rho)^{1/n}} \left(\frac{3P}{2n} \right)^n \quad (\rho \geq 0.9) \quad (9)$$

(4) 拡散クリープ

初期過程

$$\frac{d\rho}{dt} = 24.9 \frac{\Omega}{kTG^2} (\rho^2\rho_0)^{1/3} \frac{x}{G} \left(D_v + \frac{\pi\delta D_{\text{gb}}}{G} \right) P_{\text{eff}} \quad (\rho < 0.9) \quad (10)$$

後期過程

$$\frac{d\rho}{dt} = 31.5 \frac{\Omega}{kTG^2} (1-\rho) \left(D_v + \frac{\pi\delta D_{\text{gb}}}{G} \right) P \quad (\rho \geq 0.9) \quad (11)$$

こうして描かれた Al_2O_3 の HIP ダイアグラムの一例⁽⁵⁾ を図 3.3 に示す。図 3.3(a) では Al_2O_3 の融点 T_m によって規格化された規格化温度を横軸に、相対密度を縦軸に示して到達相対密度と緻密化の律速機構を示している。ここで原料粉末の平均粒径は $2.5 \mu\text{m}$ 、HIP 圧力は 100 MPa を仮定している。

図中には Al_2O_3 粉末(純度99.5%以上)における実験データが併せてプロットされている。 Al_2O_3 においては広い HIP 条件で粒界拡散機構が支配的な緻密化機構になっている。図中の灰色の曲線は保持時間一定で与えた温度に対する到達相対密度を示している。高温もしくは高密度領域において、緻密化に要する温度が急激に上昇しているのは、粒成長ならびに残留ポアが粒界から分離して粒内に取り残される影響によるものである。実験データと計算結果との差は無視できるものではないが、それでも比較的良好な近似値を与えると見て良いだろう。炉内温度が $0.65 T_m$ を超えると緻密化に要する時間が急激に短縮され、炉内温度を 30°C 上昇させると所与の密度に達するのに要する時間を半分にすることができる。この急峻な変化はセラミックスにおける拡散係数の温度依存性(活性化エネルギー)が一般的な金属材料と比べて大きいことに起因している。一方、粒成長の効果が無視できない高密度領域では、緻密化は顕著に遅くなり、温度上昇による緻密化促進効果は減少する。図 3.3(a) は、完全緻密化を達成するた

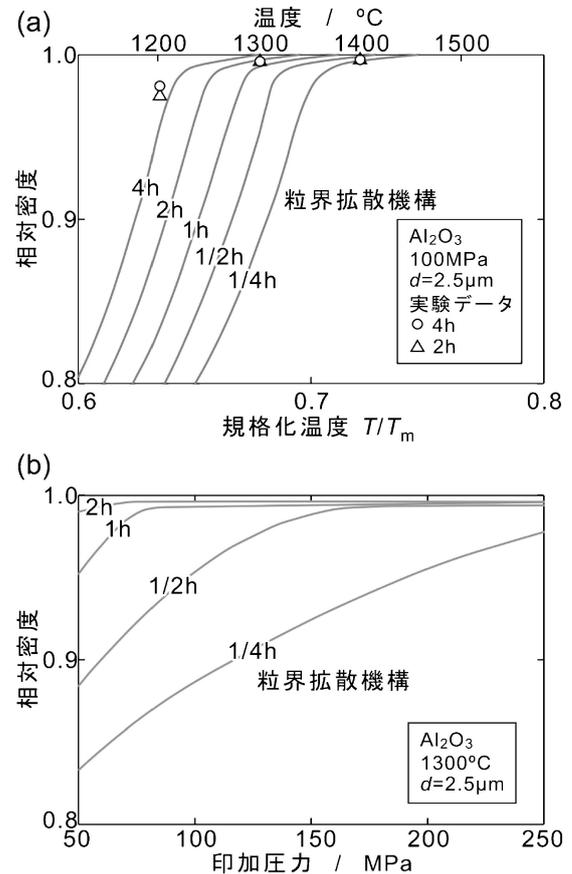


図 3.3 初期粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 における HIP ダイアグラムの例(5)。(a) 加圧応力 100 MPa 下で、融点 T_m によって規格化された規格化温度に対する、到達相対密度とその律速機構。図中の灰色の曲線は、炉温を記載された時間だけ保持した場合の到達相対密度を示す。 Al_2O_3 においては広い条件範囲で緻密化の律速機構は粒界拡散機構である。(b) 温度 1300°C において、印加圧力に対して到達する相対密度と律速機構を示す。図中の灰色の曲線は、記載された時間だけ圧力を保持した場合に到達する相対密度を示す。

めには1500°Cの温度が必要であることを示しているが、もし粒成長が抑制されれば、温度1300°Cでも短時間で完全緻密化するはずである。

図3.3(b)は、1300°Cの一定温度におけるAl₂O₃(初期粒径2.5 μm)のHIPダイアグラム(与えられた印加圧力に対する到達相対密度と律速機構)を示す⁽⁵⁾。図中の灰色の曲線は記載された時間だけHIP圧力を印加した場合の到達相対密度を示している。緻密化速度に対する圧力上昇の効果は比較的小さく、特定の相対密度に達するのに必要な時間を半分にするには、圧力を2倍にする必要がある。また、ここでも高密度領域での粒成長に伴う緻密化速度の急激な減少が顕著であり、現実的な圧力でHIP処理するときには得られる最大密度を抑制することが分かる。支配的なメカニズムは拡散であるため、緻密化速度は粒子径の微細化によって増加させ得るが、現実的に到達できる最大相対密度は粒成長挙動に強く依存することが予想される。

3・2 統一速度式

実際の焼結緻密化プロセスにおいては多くの場合、材料は室温から焼結温度までの昇温を経るものであり、昇温過程においても緻密化なり粒成長は進行する。一方で、焼結に伴う収縮は早ければ良いというものではなく、焼結後に不均一なひずみや亀裂を生じさせないために収縮を制御することが望ましい。そこで、実際の焼結プロセスにおける緻密化挙動を議論するとき、焼結の各段階を個々に解析するのではなく、焼結プロセス全体を記述しようとするモデルが多数提案されてきた。

焼結の初期から後期に亘る全体的な速度式の構築例としては、例えばWangとRajによる一般焼結式が知られる⁽⁶⁾。彼らによれば、焼結速度は粒径と拡散係数に依存し、次のように記述される。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{Af(\rho)}{TG^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (12)$$

ここで ρ は材料の相対密度、 A は材料定数、 $f(\rho)$ は相対密度の任意の関数、 G は粒径、 p は粒径指数(体拡散律速なら $p=3$ 、粒界拡散律速なら $p=4$)、 Q は見かけ上の活性化エネルギーである。ただし実際に焼結挙動を記述するためには、 $f(\rho)$ と焼結中の粒成長の影響を決定すること必要がある。その緻密化速度は見掛け上の活性化エネルギーによって特徴づけられるが、その活性化エネルギーの解釈は容易ではない。Chuら⁽⁷⁾は、粒成長と緻密化の両方を勘案して、焼結の駆動力、応力増大係数、および平均ポア間隔を用いて一定の昇温速度の下での焼結速度式を導いた。この記述では、微細構造の幾何学的形状についてはモデルを特定せず、速度式中にパラメータとして含め、その値は実験的に決定するものとした。

さらに、より一般的な焼結挙動を記述する試みとして、焼結中の微細組織変化を近似的に取り扱うことで、昇温履歴に依らない統一的な緻密化曲線、すなわちマスターシンタリングカーブの記述が提唱された⁽⁸⁾。マスターシンタリングカーブによる統一的な緻密化曲線の記述は、等温熱処理もしくは

一定昇温速度下でのさまざまな系(Ni, Al₂O₃, ZnOなどの単相材料およびAl₂O₃-TiO₂, Al₂O₃-ZrO₂などのコンポジット)において試みられ、与えられた昇温条件下での焼結緻密化過程の予測に成功している⁽⁸⁾。マスターシンタリングカーブについては例えば文献(9)などに詳しく解説されているが、以下その概略を述べる。

焼結機構を粒界および体拡散のみであると仮定した場合、焼結途上の各瞬間における粉末成形体の収縮率 dL/dt は次のように書ける。

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{kT} \left(\frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_{gb} \delta D_{gb}}{G^4} \right) \quad (13)$$

ここで γ は表面エネルギー、 Ω は原子体積、 k はボルツマン係数、 T は絶対温度、 G は平均粒径、 D_v と D_{gb} はそれぞれ体拡散および粒界拡散の拡散係数、 δ は粒界幅である。また Γ は各焼結機構(体拡散： v 、粒界拡散： gb)の駆動力、拡散距離、その他幾何学的条件で決まる定数である。経験的にこの値は、表面拡散機構や顕著な粒成長が認められない限り相対密度に依存し、昇温過程(熱履歴)に依存しないという点に着目し、下記の如く相対密度・粒径項と温度・時間項とを分離できるものとした。収縮率を相対密度 ρ に変換し、 G と Γ が ρ のみの関数であると仮定すると次のように書き直せて、

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega(\Gamma(\rho))D_0}{kT(G(\rho))^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (14)$$

ここで Q は見掛け上の活性化エネルギー、体拡散では D_0 は D_v の前指数項で $p=3$ 、粒界拡散では D_0 は δ と D_{gb} の前指数項との積で $p=4$ となる。これを積分すれば

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^p}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{\gamma\Omega D_0}{kT} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (15)$$

これをさらに整理すると、相対密度、微細組織と材料定数のみからなる項

$$\Phi(\rho) \equiv \frac{k}{\gamma\Omega D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho \quad (16)$$

および見掛け上の活性化エネルギーと温度の時間変化のみに依存する項

$$\Theta(t, T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (17)$$

とに分離することができ、

$$\Phi(\rho) = \Theta(t, T(t)) \quad (18)$$

と書ける。式(18)の左辺をマスターシンタリングカーブと呼ぶ。

実際にマスターシンタリングカーブを描くためには、実験的に幾つかの昇温速度での焼結緻密化曲線を取得し、相対密度を $\Theta(t, T(t))$ に対してプロットする⁽⁸⁾⁽⁹⁾。見かけ上の活性化エネルギー Q の値を変化させて各昇温速度での実験データから同じ相対密度での $\Theta(t, T(t))$ の平均二乗誤差を計算し、平均二乗誤差が極小を取る Q の値を見つける(図3.4(a))。このとき、異なる昇温速度で得られた緻密化曲線は、単一のマスターシンタリングカーブに収束することになる。一旦マスターシンタリングカーブが得られれば、任意の焼結曲線を得ることができる。SuとJohnsonが示した例を図3.4(b)に示す⁽⁸⁾。試料をAl₂O₃とし、昇温速度を8, 15, 30, 45°C/minとして1500°Cまで昇温した場合の緻密化曲線(温

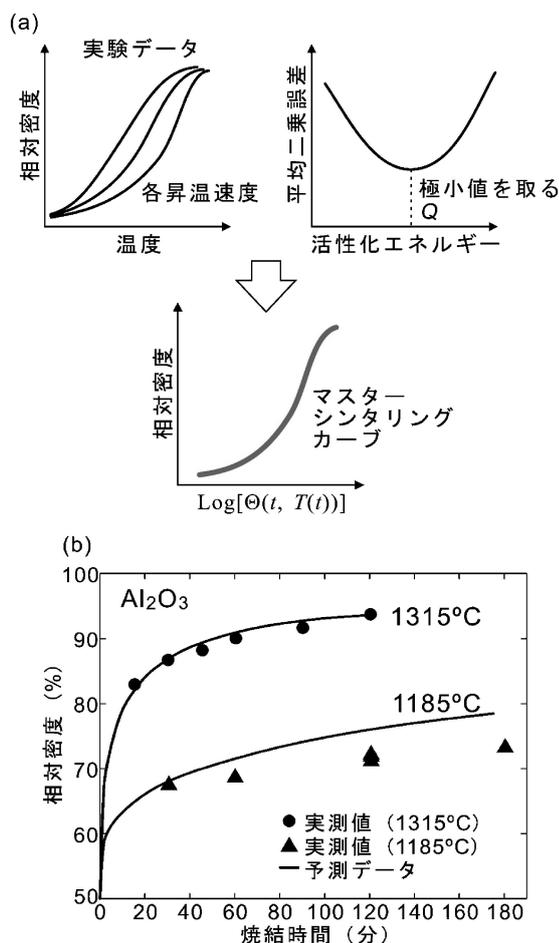


図3.4 (a)マスターシンタリングカーブの導出の流れと、(b)実際に Al_2O_3 においてマスターシンタリングカーブに基づいて得られた焼結収縮曲線の予測と実験結果⁽⁸⁾。

度に対する相対密度)を実験的に得た。このデータを基に、見かけの活性化エネルギーを 440 kJ/mol として $\log \Theta(t, T(t))$ に対する相対密度を描くと、いずれの焼結緻密化曲線も単一の曲線、すなわちマスターシンタリングカーブに収束した。図3.4(b)に、マスターシンタリングカーブによって予測された、昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、焼結温度 1185°C および 1315°C における緻密化曲線の予測値(図中の実線)と、実験値との比較を示す。特に焼結温度 1315°C において実験と予測値が良く一致していることが分かる。マスターシンタリングカーブに基づいた解析は、見掛け上の活性化エネルギーなど物理的意味が必ずしも明確でない部分も存在するが、工業的に適切な昇温スケジュールを得る上では有益な情報が得られると期待される。すなわち、製品の焼結緻密化過程において、焼結体の不均一なひずみや割れによる歩留まり低下・特性劣化を避けるための適切な昇温過程を経験則に依らず定量的に導出することが可能になる⁽⁹⁾。

3・3 焼結現象のシミュレーション

3・3・1 複雑な粉末成形体における焼結

ここまで、同じ化学組成や表面・粒界エネルギーを有する

粒子からなる粉末成形体における焼結を扱ってきた。しかし、この単純な系でも粒子の形状やサイズの分布は焼結挙動に大きな影響を及ぼす。さらに圧粉成形体の形状や粉末充填の不均一性なども、実際の焼結緻密化挙動を支配する重要な要因となる。1980年代以降、焼結体の機械特性を向上させる目的で、第二相粒子やウィスカー、繊維を添加したセラミックス複合材が製造されるようになった。また、コンデンサー等の電子部品を構成する機能性セラミックスは、多くの場合薄膜状あるいは層状の成形体を焼結することになる。こうした場合、粉末成形体内部の充填密度や緻密化速度は得てして不均一であり、さらに緻密化に伴う収縮が異相界面で拘束されることから、実用に供する製品の焼結において焼結技術の向上が要求された。原料粉末の充填の不均一性や、複数の相から成形体が構成される場合の焼結緻密化について、具体的な事例⁽¹⁰⁾を幾つか挙げてみよう。プレス成形で得られる成形体には、一般的に金型と粉末との摩擦や、金型形状由来して粉末の充填密度に不均一が生じる。粉末の充填に不均一があると、緻密化が完了するまでに要する緻密化量が成形体内部で異なるため、初期充填密度が高い箇所は圧縮応力下に置かれ、充填密度の低い箇所は逆に引張り応力下に置かれることになる(図3.5(a))。こうした内部応力が生じる場合、焼結後の製品全体が均一に収縮せず、不均一なひずみや亀裂が発生する可能性がある。粉末成形体の内部に粉末粒子の凝集体が含まれたり、第二相粒子が混合されている場合には、粉末成形体のマトリックスは凝集体や第二相粒子の周囲で緻密化する必要がある(図3.5(b))。凝集体や第二相粒子に比べてマトリックスの方が緻密化速度が速い場合、第二相は圧縮応力下に置かれ、マトリックス内部は逆に引張り応力を受けることになる。このことも、焼結後のひずみや割れにつながる可能性がある。また、薄膜状の粉末成形体を緻密な基板上で焼結する場合にも、同様の状況が発生する(図3.5(c))。複数の結晶相から成る層状構造の粉末成形体において、各層の緻密化速度が異なる場合には、各層は互いに拘束され、やはり内部応力が発生する(図3.5(d))。こうしたことから、例えば図3.5(e)に示すような積層材料においては、焼結緻密化挙動だけでなく、熱膨張係数差に由来する昇温・降温時の熱応力に起因して内部応力が発生し、部材のゆがみや層間剥離や層間・層内亀裂が起こる⁽¹¹⁾。

次に粉末成形体の形状要因について考えてみよう。図3.6(a)のように、単純な円板状の粉末成形体を焼結する場合、もし粉末の粒度や充填が十分均一であれば、緻密化と共に成形体全体は円板の中央(重心)に向かって収縮する。これに対し、円板を二つ繋げたダンベル状の粉末成形体を焼結する場合、均一に緻密化するならば図3.6(b)のように、やはり重心に向かって収縮するはずである。だが粉末成形体と炉床との間に摩擦が働けば、左右の円板部が中央の接続部を引張る形になるため、円板の接続部に引張り応力が働く可能性がある。こうした形状の粉末成形体は焼結緻密化後に中央の接続部に亀裂が入りそうに思われる。このように、粉末成形体のわずかな形状変化で、均一な焼結緻密化が困難になり得ることが予想される。

以上のように、原料粉末の粒径分布や、粉末の充填の不均

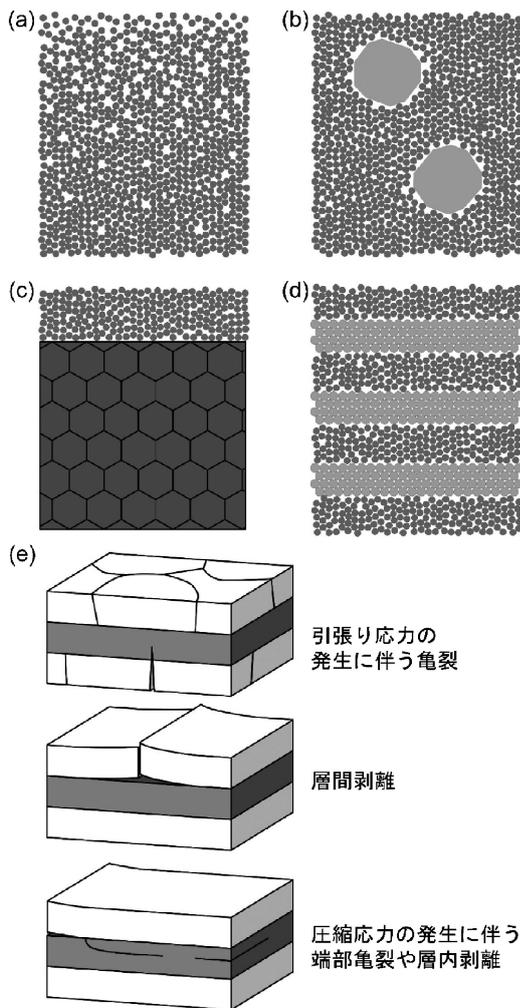


図3.5 粉末成形体における不均一性の例。(a)粉末の充填が不均一である場合。(b)第二相粒子や粒子の凝集体が存在する場合。(c)薄膜状の粉末成形体を緻密な基板上で焼結する場合。(d)複数の結晶相からなる層状構造の粉末成形体の場合⁽¹⁰⁾。(e)積層材料において生じ得る部材のゆがみや層間剥離や層間・層内亀裂の様子⁽¹¹⁾。

一さ、また粉末成形体の形状に起因する局所的な収縮量の違いは製品の焼結緻密化に大きな影響を与えるものであり、こうした不均一さが生み出す粉末成形体内部の応力分布が焼結後のひずみや割れの原因と考えられている⁽¹²⁾。

3・3・2 焼結応力

こうした経緯から、焼結体内部での緻密化速度の不均一分布に由来する焼結中の内部応力の発生に関心が寄せられるようになった。3・1節でみたような、実際的な系の緻密化挙動を定式化するために、80年代後半から多孔体の変形やひずみ不整合に起因する応力・ひずみを予測するための連続体力学モデルの導入が図られた。焼結の駆動力は前回(2・3節)述べたように応力として捉えることができる。粉末成形体は高温下で次第に収縮していくことから、全体としては粉末間に自ずと圧縮応力が働いていると考えることができる。焼結の駆動力を仮想的な外部応力、いわゆる焼結応力として捉えれば、巨視的な焼結収縮は連続体力学に基づく高温変形

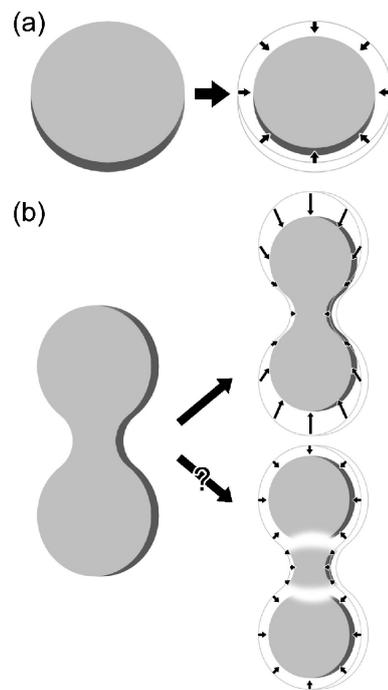


図3.6 (a)単純な円板状の粉末成形体を焼結する場合。もし粉末の粒度や充填が十分均一であれば、緻密化と共に成形体全体は円板の中央(重心)に向かって収縮することが予想される。(b)円板を二つ繋げたダンベル状の粉末成形体を焼結する場合の焼結緻密化の予想。

として扱うことができ、ひずみ速度は外部から加えられた機械的応力と緻密化の駆動力に対する線形応答として表される⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ことから、収縮速度を与える有効粘性係数を定義できる⁽¹⁵⁾。また3・3・1節で見たような、成形体内部の不均一性に起因する内部応力の発生を考慮し、連続体理論に基づく有限要素法シミュレーションを行えば、焼結中の内部応力や製品の変形を予測できる⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。

焼結応力は、粉末成形体なり焼結途上の多孔体の収縮を生じさせない、内部の表面張力と釣り合う静水圧応力として定義される。それゆえ次式が成り立てば、多孔体は平衡状態にあることになる⁽¹⁶⁾。

$$\sigma_s \Delta V = \gamma_{gb} \Delta A_{gb} + \gamma_s \Delta A_s \quad (19)$$

ただし σ_s は焼結応力、 ΔV はポア(空隙)の体積変化、他は第2回式(1)と同様である。これを書き直して、

$$\sigma_s = \gamma_{gb} \frac{\partial A_{gb}}{\partial V} + \gamma_s \frac{\partial A_s}{\partial V} \quad (20)$$

となる。または、個々の粒子表面 i に働く力 F_i 、体積変化 dV に対応する粒子表面 i の垂直方向の変位を du_i として

$$\sigma_s dV = \sum F_i du_i \quad (21)$$

とも書ける。

粉末成形体の焼結特性は、連続体解析を用いてひずみ速度と応力の関係(構成モデル)で例えば次式で与えられる⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾。

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma'_{ij} + \delta_{ij} \frac{1-2\nu}{E} (\sigma_m + \sigma_s) \quad (22)$$

ここで $(\dot{\epsilon}_{ij})$ はひずみ速度 ($i, j = x, y, z$)、 ν は粘性ポアソン比、

