Al₂O₃ の焼結過程のシミュレーション・モデルの作成†

宮田 昇・塩貝達也・山岸千丈・松尾陽太郎*

日本セメント(株)中央研究所, 135-8410 東京都江東区清澄 1-2-23

*東京工業大学工学部無機材料工学科, 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Development of Simulation Model for Normal Sintering of Al₂O₃ by Finite Element Method

Noboru MIYATA, Tatsuya SHIOGAI, Chitake YAMAGISHI and Yohtaro MATSUO

Central Research Laboratory, Nihon Cement Co., Ltd., 1-2-23, Kiyosumi, Koto-ku, Tokyo 135-8410

*Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

A simulation model was developed to predict the shrinkage of ceramic compacts during sintering by finite element method. For different heating rates or compact sizes, the sintering shrinkage of compacts in the process of raising and holding temperature was calculated using the developed model and compared with the experimental data to examine the validity of the model. Results of simulation agreed well with the experimental phenomenon in which densification proceeds slowly for high rates of heating or large sizes of compacts. Thus, it became clear that the size change of a compact during sintering could be predicted for the unknown sintering conditions or compact size using this simulation model.

[Received August 28, 1997; Accepted February 20, 1998]

Key-words : Sintering, Shrinkage, Finite element method, Simulation, Sintering rate, Al₂O₃

1. 緒 言

セラミックス製品を工業的に製造する際に、焼結時に何らかの原因により変形、又は割れを起こすことがある。セラミックスの成形、焼結過程がシミュレーションできれば、形状や焼結条件を未然に変更できるので、以上の問題を解決する有効な手段となる。

セラミックスの焼結時の緻密化過程の解析は、任意の状態における収縮速度が求められれば、理論上可能である。従来の焼結理論を用いて温度や密度、粒径等をパラメーターとして収縮速度の時間変化を計算すれば、密度変化、つまり、緻密化過程を解析することが可能である。しかし、実製品では形状が複雑で肉厚が一定でなかったり、昇温条件が一定でないために、従来の焼結理論をそのままの形で、製品の焼結過程の解析には利用できない。

これらの問題に対応し、任意の形状や焼結条件における実製品の焼結時の収縮を予測するために、近年、有限要素法を用いてガラスや金属粉末の焼結過程をシミュレーションする技術の研究が行われている^{1)~3)}。例えば品川^{1),2)}は、焼結の駆動力として焼結応力という仮想的な圧縮応力を表面張力と気孔径より算出し、この応力が作用する状態でのガラスビーズの焼結時の変形挙動を解析している。この方法では従来の焼結理論に基づいた焼結速度式を用いているために、解析には表面張力や粘性係数といった物性値が必要である。しかし、セラミックスのように高温で焼結する材料に対してこれらの物性値を正確に測定することは簡単ではない。

Bordia と Scherer^{4),5)}の提案する粘弾性体近似モデルによる焼結時の収縮速度式は、収縮速度を、一軸負荷焼結実験で決定した焼結応力と体積粘性係数より算出できる。著者らは前報⁶⁾にて、このモデルを用いて2種類のAl₂O₃の収縮速度式を温

度と密度をパラメーターとして作成し、その式を用いることで、焼結初期の顕著な粒成長を伴わない領域における成形体の焼結速度や収縮曲線を十分に予測できることを確認した。

本論文では、実製品の焼結時の形状変化を予測するために、粘弾性体近似モデルによる焼結速度式を有限要素法に組み込んだシミュレーションモデルを作成した。作成したモデルを用いて、単純形状のAl₂O₃試料について異なる昇温条件で焼結したり形状の異なる成形体を焼結した場合の、昇温、及び温度保持過程での焼結収縮を予測して実験結果と比較することで、モデルの妥当性を評価した。

2. シミュレーション・モデルの概要

焼結時の収縮変形を有限要素法を用いてシミュレーションするために作成したモデルの概要を、図1に示す。モデルは、以下の三つのステップからなる。

(1) ステップ1: 成形体内の各部の熱伝導解析

焼結中の成形体内の各部の温度分布を求めるために、寸法変化を考慮した熱伝導解析を行う。

(2) ステップ2: 体積ひずみ速度の計算

各部の温度 T と密度 ρ より、焼結応力 $\Sigma(\rho)$ ⁶⁾、体積粘性係数 $K_p(\rho, T)$ ⁶⁾、ならびに、体積ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_a(\rho, T)$ ⁶⁾を計算し、任意の状態における x, y, z 各方向のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_x, \dot{\epsilon}_y, \dot{\epsilon}_z$ を計算する。体積ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_a$ は(1)式で、相対密度 ρ_k は(2)式より、各要素ごとに計算した。

$$\dot{\epsilon}_a = \frac{\Sigma}{K_p} \quad (1)$$

$$\rho_k = \rho_{ini} + \sum_k \left(\sum_{j=1}^3 \epsilon_{kj} \right) \quad (2)$$

ρ_{ini} は初期相対密度、 ρ_k は k ステップ目の相対密度で、 ϵ_{kj} は k ステップ目の三つの主ひずみ ($\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$) である。

(3) ステップ3: 焼結収縮による形状変化の計算

時間増分による各方向のひずみ量を熱ひずみとみなした熱弾性解析を行い、焼結途中の収縮による形状変化を計算する。

† この報文を“有限要素法を用いたセラミックスの常圧焼結過程のシミュレーション (第2報)”とする
Simulation for Normal Sintering of Ceramics by Finite Element Analysis (Part 2)

Fig. 1. Simulation model for predicting the shape deformation of powder compacts during sintering.

以上のステップ1～3を、焼結開始から温度保持終了まで繰り返した。

セラミックスを焼結する際には、昇温と温度保持の二つのプロセスが含まれる。昇温過程は、図1中に示すように段階的に雰囲気温度を上昇させた。ある雰囲気温度 T_i でステップ1からステップ3までを計算した後、次の雰囲気温度に移るために、そのときの雰囲気温度に温度増分 ΔT を与えて ($T_{i+1} = T_i + \Delta T$)、同様にステップ1～3を計算する、という過程を出発温度から保持温度まで繰り返した。温度保持過程では、温度一定条件で時間経過による緻密化の進行を計算した。つまり、雰囲気温度は一定、もしくはそれに近い状態で、主として密度変化によるひずみ速度の変化を考慮したステップ1～3の計算を、保持終了時間まで繰り返した。

なお実際の焼結では、重力や摩擦の影響で各方向のひずみ速度 ($\dot{\epsilon}_x, \dot{\epsilon}_y, \dot{\epsilon}_z$) は等しくないことが予測されるが、今回のモデルでは簡便のために、(3)式のようにすべて等しいとした。

$$\dot{\epsilon}_x = \dot{\epsilon}_y = \dot{\epsilon}_z = \dot{\epsilon}_t = \frac{\dot{\epsilon}_a}{3} \quad (3)$$

3. 焼結過程の収縮曲線の解析

3.1 解析条件

モデルの妥当性を評価するために、シミュレーション・モデルを用いて Al₂O₃ (大明化学工業製) を以下の三つのケースで、試料の大きさが違う条件、及び焼結条件の違う条件で焼結したときの収縮曲線を解析し、実測した結果と比較した。

- (a) ケース1: $\phi 15 \times 30 \text{ mm}^H$ で相対密度58%の成形体を、200 K/h で1523 K まで昇温し、3h 保持
- (b) ケース2: $\phi 15 \times 30 \text{ mm}^H$ で相対密度58%の成形体を、900 K/h で1523 K まで昇温し、3h 保持
- (c) ケース3: $\phi 50 \times 40 \text{ mm}^H$ で相対密度58%の成形体を、

300 K/h で1523 K まで昇温し、3h 保持

ケース1とケース2は、同じ形状の試料を異なる昇温速度で焼結させたときの収縮曲線の違いを比較したもので、ケース1とケース3は、異なる大きさの試料をほぼ同じ昇温速度で焼結させたときの収縮曲線の違いを比較したものである。

図2に、ケース1～3の各条件で焼結したときの収縮曲線の測定結果を示す。ケース1とケース2を比較することで昇温速度が速くなった場合に雰囲気温度に対して焼結による収縮が遅れる傾向が、ケース1とケース3を比較することで試料が大きくなると雰囲気温度に対して焼結による収縮が遅れる傾向が見られた。

ケース1～3を有限要素法で解析するための解析形状を図3に示す。要素には、軸対称要素を用いた。

解析に用いた物性値のうち熱伝導率は、密度、ならびに温度依存性を考慮して、図4に示す測定結果を用いた。測定は、相対密度が63%から99%の Al₂O₃ 焼結体を作製し、細線加熱法⁷⁾により室温から1473 K の範囲で行った。各焼結体は、相対密度が63%のものは焼結温度1398 K, 73%のものは1473 K, 81%のものは1498 K, 90%のものは1523 K, 99%のものは1573 K で作製し、それぞれの焼結体について焼結温度以下の温度で熱伝導率を測定した。

多孔質 Al₂O₃ の定圧比熱は、緻密質 Al₂O₃ の比熱の実測値

Fig. 2. Shrinkage curves observed in sintering experiments.

Fig. 3. Analytical model for predicting the densification curves of Al₂O₃ compacts using simulation model in Fig. 1.

Fig. 4. Thermal conductivity of Al_2O_3 as a function of temperature as selected density.

Fig. 5. Calculated specific heat of Al_2O_3 as a function of temperature as selected density.

Fig. 6. Computed shapes and relative density of compact during sintering.

(室温、及び、773, 1073 K) と、(4)式で表される Debye の理論式⁸⁾、及び(5)式の定圧比熱と定積比熱の関係を用いて求めた。

$$C_v = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4)$$

$$C_p = C_v + \frac{VT\alpha_v^2}{K} \quad (5)$$

ここで、 R は気体定数、 θ_D は Debye 温度、 C_v は定積比熱、 C_p は定圧比熱、 V は温度 T におけるモル体積、 α_v は定圧下での体積膨張率 ($\approx 3\alpha$; α は線膨張係数)、 K は圧縮率 ($=1/B_T$; B_T は体積弾性率) である。Al₂O₃ の Debye 温度は 1316 K とした⁹⁾。(2), (3)式を用いて、相対密度が 0.6, 0.8, 1.0 の Al₂O₃ の比熱を計算により求めた結果を図 5 に示す。図 5 より、Al₂O₃ の比熱は密度に対して大きな差がなかったため解析では密度依存性は考慮せず、緻密質 Al₂O₃ の値を用い、温度のみの関数として扱った。

昇温方法は、初期温度を 273 K とし、例えばケース 1 の場合には雰囲気温度を 25 K 上昇させて 450 s 保持するという段階的な昇温を繰り返した。試料の外表面の温度が雰囲気温度に等しくなるように、熱伝達係数を 42 W/m²·K と設定した。解析の時間間隔は、ケース 1, 3 については 150 s、ケース 2 については 33 s として、図 3 の A 点の軸方向の変位量を初期高さで割った値を、その時刻における軸方向の収縮率とした。

有限要素法解析には汎用有限要素法解析プログラム MARC (日本マーク製) を用いた。Al₂O₃ の収縮速度式には、前報⁶⁾で求めた(6)式を用い、これをサブルーティン・プログラムの中で追加した。

$$\dot{\epsilon}_t = \frac{8.3 \times 10^{25} \cdot (1-\rho)^{1.5} \cdot \rho^{-14} \cdot \exp(-Q/RT)}{T} \quad (6)$$

活性化エネルギー Q には 790 kJ/mol (188 kcal/mol) を用いた⁶⁾。前報でも述べたように、(6)式は、顕著な粒成長がない領域における成形体の密度変化を計算するのに有効である。粒径が大きく変化する場合には粒径の影響に関する項を追加する必要がある。焼結温度が 1523 K における焼結体の粒径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果より、0.5~0.6 μm と 1373, 1473 K の場合に比べてわずかに成長していたが、(6)式の適用範囲と考えて用いた。計算には、エンジニアリングワークステーション C180 (日本 Hewlett-Packard 製) を使用した。

3.2 解析結果

図 1 のシミュレーションモデルを用いて、ケース 1 からケース 3 までの三つの条件で焼結した場合の収縮曲線を解析した。

図 6 に解析結果の一例として、ケース 1 とケース 2 について設定温度が 1323, 1423, 1523, 1523 K で 1h 保持時、1523 K で 3h 保持時の形状、ならびに密度変化の解析例を図 6 (a), (b) に、ケース 1 の設定温度が 1523 K のときの成形体中の温度分布と密度分布を詳細に表した結果を図 6 (c) に示す。図 6 (a), (b) より、設定温度が 1423, 1523 K のときに、ケース 2 の場合の方が収縮が遅れて密度が低くなっている様子が見られる。しかし焼結終了 (1523 K で 3h 保持後) の段階では、両者の相対密度は約 96% ではほぼ等しくなっている。図 6 (c) より、成形体中の温度分布と密度分布はともに、成形体表面の方が内部に比べて高くなっている。図 6 (c) の密度分布は、成形体表面と内部の温度差で収縮速度に差ができるための密度差である。

図 7 に、各時刻における A 点の軸方向収縮率の解析結果を、

Fig. 7. Prediction of shrinkage curves for CASEs-1, 2 and 3.

測定結果と併せて示す。図 7 の(a), (b)を比較すると、実測値では昇温速度が速くなった場合に雰囲気温度に対して収縮が遅れる傾向が見られるが、シミュレーションモデルを用いて計算した結果でも同様の傾向が表れている。こうした挙動は、ケース 2 の場合に昇温速度が速いため、設定温度 (これは外部の雰囲気温度に等しいとしている) の上昇に対して試料内部の温度上昇が追いつかずに収縮が遅れているためと考えられる。また(b)の場合では、温度保持後に急激に収縮が進んでいるが、シミュレーションの結果でもその傾向が良く再現できている。また図 7 の(a), (c)を比較すると、測定結果では形状が大きくなった場合にも、雰囲気温度に対して収縮が遅れる傾向が見られるが、計算結果でも同様の傾向を示している。これは、ケース 3 では試料形状が大きいため、設定温度に対して試料表面と内部の温度差が大きくなり、温度の低い試料内部の収縮の遅れが試料全体としての収縮の遅れになったためと考えられる。

このようにケース 1, 2, 3 のいずれの場合とも、計算結果は測定結果と良く一致していることから、作成したシミュレーション・モデルを用いることで、異なる昇温条件で焼結したり異なる大きさの成形体を焼結する場合の昇温過程、ならびに温

度保持過程での焼結収縮による形状変化を予測できることが明らかになった。

今回は成形体の初期密度を一定として、更に、収縮速度も $\dot{\epsilon}_x = \dot{\epsilon}_y = \dot{\epsilon}_z$ と仮定した。しかし本モデルを密度分布のある成形体に対して適用する場合などには、粉末成形解析^{10),11)}の結果と組み合わせて、成形体中の密度分布を初期密度として(2)式中の ρ_{ini} に取り込めば、成形体中の密度分布を考慮したうえで焼結収縮による形状変化を予測することが可能である。更に、成形体と底面台板等との摩擦の影響等で収縮速度が不均一になる場合などについても、(1)式に外部応力により新たに生じる収縮速度の項を加えることで対応できる。したがって今回作成したシミュレーション・モデルはさまざまなケースに対する拡張性があり、今後、これらの点についても検討していくつもりである。

4. 結 言

セラミックスの常圧焼結過程の収縮変形を有限要素法でシミュレーションするモデルを作成した。作成したモデルを用いて、異なる昇温条件で焼結したり異なる大きさの成形体を焼結する場合の、昇温、及び温度保持過程での焼結収縮を予測し、実験結果と比較することで、モデルの妥当性を評価した。昇温速度が速くなった場合、ならびに、試料形状が大きくなった場合に、雰囲気温度に対して収縮が遅れるという実験結果をシミュレーションの結果は良く再現していた。今回作成したモデ

ルにより、さまざまな昇温条件や大きさ・形状の成形体を焼結する場合の、昇温、温度保持時の焼結収縮を予測することが可能になった。

謝 辞 本研究を進めるに当たり、サブルーティンプログラムの作成に対して有用な御助言を頂いた日本マーク株式会社の佐々木彰司氏、石川 勇氏、他の日本マーク株式会社の方々に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 品川一成, 日本機械学会論文集(A 編), 62, 240-45 (1996).
- 2) 品川一成, 日本機械学会論文集(A 編), 62, 246-52 (1996).
- 3) 水野幸隆, 川崎 亮, 渡辺龍三, 粉体および粉末冶金, 43, 1171-76 (1996).
- 4) R. K. Bordia and G. W. Scherer, *Acta Metall.*, 36, 2393-97 (1988).
- 5) R. K. Bordia and G. W. Scherer, *Acta Metall.*, 36, 2399-409 (1988).
- 6) 宮田 昇, 塩貝達也, 山岸千丈, 松尾陽太郎, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 494-99 (1998).
- 7) 林 國郎, 笠井淳一, 福井雅男, 西川友三, 窯協, 86, 115-19 (1978).
- 8) P. Debye, *Annalen der Physik*, 39, 789-839 (1912).
- 9) 山口 喬, 柳田博明, 中村哲朗, “セラミックスと熱”, 技報堂出版 (1985).
- 10) 島 進, 中西利介, 材料, 37, 70-76 (1988).
- 11) 宮田 昇, 石田陽一, 塩貝達也, 松尾陽太郎, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 752-55 (1996).