研 究

ステンレス鋼圧粉体の焼結収縮挙動の数値解析

水野 幸隆^{☆1}, 川崎 亮^{☆2}, 渡辺 龍三^{☆2}

^{☆1} 日本高周波鋼業㈱, 〒934 新湊市八幡町3-10-15. ^{☆2} 東北大学工学部材料加工学科, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉.

Numerical Simulation of Sintering Shrinkage Behavior
of Stainless-Steel-Powder CompactYukitaka Mizuno^{☆1}, Akira Kawasaki^{☆2} and Ryuzo Watanabe^{☆2}

^{☆1} Nippon Koshuha Steel Co., Ltd., 3-10-15 Hachiman-machi, Shinminato 934. ^{☆2} Dept. Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-77.

Received July 11, 1996

SYNOPSIS

Sintering shrinkage behavior is numerically simulated on stainless steel powder compacts prepared by metal powder injection molding (MIM). The MIM process is now highlighted because of its near-net-shape productivity of small mechanical parts having complex shape along with high relative density. In general, however, the initial packing density of the compacts is rather low to be around 55vol.% in relative density. This should cause large volume change during sintering, resulting in the possible nonuniform shrinkage in the compacts. Thus, in the MIM process, the prediction of geometric change of a compact is of extreme importance.

The numerical simulation involves finite difference analysis to determine temperature distribution in a compact set in a vacuum furnace, densification analysis by use of sintering rate equations, and finite element analysis to convert the shrinkage into the geometric change of the compact. Six rate equations for sintering mechanisms summarized by M.F.Ashby are used for the calculation. We have assumed that the six mechanisms are distinguishable and sintering rate is the sum of the six rate equations. It has been demonstrated that the density inhomogeneities due to local temperature differences contribute to the nonuniform shrinkage in the early stage of sintering; however, it attenuates reversely in the final stage.

KEY WORDS

numerical simulation, sintering shrinkage, finite difference method, sintering mechanism, rate equation, finite element method, nonuniform shrinkage, metal injection molding

1. 緒言

金属粉末射出成形法(MIM)は、高密度で複雑形状の小型部品をニアネットシェイプで大量に生産できるため、近年注目を集めている技術である。しかし、一般に粒子充填率で55vol%前後のいわゆる緩い成形体が生産されるため、焼結工程における体積収縮率が大きく不均一変形が生じやすい。従って、MIMプロセスにおいてコンピュータシミュレーション等の手段を用いて焼結収縮挙動を解析し、形状変化を予測することは非常に重要である。また、焼結モデルに基づいたコンピュータシミュレーションによって焼結収縮量、相対密度等の変化を求めること

は、個々の粉末粒子サイズでの物質輸送機構とマクロな焼結収縮現象を結びつけて理解するうえで役立つと考える。Ashby¹⁾⁴⁾は、粉体粒子レベルでの物質輸送論的な考察に基づいて焼結を3段階に分け、焼結機構を7種類に分類して、粒子間ネックの幾何学的形状や密度変化を記述するための焼結速度式を導いている。本研究では、この焼結速度式に加えて熱伝導方程式、寸法変化式から構成される支配方程式を組み立て、差分法および有限要素法を用いて焼結挙動の解析を行った。

2. プログラム概要

開発した焼結収縮のシミュレーションプログラムは、4つの基本的な部分から成る。具体的には、(1)焼結中の成形体内の温度分布を明らかにするための寸法変化を考慮した熱伝導解析³⁾、(2)成形体各部の密度変化を計算するための焼結モデルに基づいた緻密化速度の解析、(3)密度変化と質量保存則による寸法変化の解析、(4)得られた焼結収縮量を熱ひずみとみなした熱弾性解析である。このうち、(2)の焼結モデルはAshbyらの理論に基づいている。数値計算は差分法により、(1)寸法変化を考慮した熱伝導方程式 (2)焼結速度式 (3)寸法変化式を時間増分毎に繰り返して解いた。すなわち、(1)により計算した各要素の温度を用いて緻密化速度を(2)より求め、これを(3)に適用することにより寸法変化を計算した。次の時間ステップでは、前ステップの結果を代入して同様の手順を繰り返した。最後に得られた成形体内の焼結収縮量をこれと等価な熱ひずみとみなして、成形体内各要素に与えて(4)の有限要素解析を行うことにより、焼結時の不均一変形挙動を評価した。

3. 焼結モデル

Ashbyらは等サイズ球粒子の充填体について、焼結過程を3段階に分け、組織を幾何学的にモデル化し、焼結速度式を導いている。Fig.1(a),(b)に第1段階と第3段階のモデルおよび働く物質輸送機構とその経路を示す。第1段階は、粒子間にネックが形成され、焼結が開始してから空孔の最小断面形状が円形となるまでの段階である。粒子間ネックサイズは比較的小さく、個々の粒子がまだそれと識別できる。第2段階は中間の遷移段階で、空孔形状は

円筒状と仮定される場合もあるが、正確には空孔は円筒形状となることはない。したがって、この場合は具体的な幾何モデルと焼結速度式は用いず、第1段階の最終状態と第3段階の開始状態の間で相対密度により線形補間を行い焼結速度を算出する。第3段階は空孔が孤立、球形化して以降の段階である。粒子形状はテトラカイデカヘドロン⁴⁾となっており、孤立球形化した等サイズのボアが14面体の24のコーナーに位置し、拡散により消滅してゆく。第1段階では7つの物質輸送機構と粒子の再配列を、第3段階では3つの物質輸送機構とボアの結晶粒界からの分離⁵⁾を考慮している。

4. 均熱条件におけるステンレス鋼粉末射出成形体の焼結収縮曲線の解析

4-1 解析条件

成形体が均一に加熱されて等方的に焼結収縮する場合の焼結収縮曲線の計算を行う。等方的焼結収縮を取り扱うので、熱伝導解析、熱弾性解析は省略する。ヒートパターンは1173Kまで10K/min、それ以上の温度を5K/minの昇温速度とし、1543Kで10min保持している。このヒートパターンに従ってSUS304粉末射出成形体に加熱温度を与え、焼結中の相対密度の変化、線収縮挙動を計算した。

4-2 解析結果と考察

Fig.2に、初期相対密度を0.56で一定とし、粉末粒子径を変化させた場合のステンレス鋼粉末の相対密度および線収縮挙動を示す。図中の実線は線収縮の計算値であり、破線はステンレス鋼水アトマイズ粉末(メーカーのカatalog値で平均粒子径約10 μ m)の射出成形体についての実測値⁷⁾である。計算値と実

Fig. 1 Schematic drawing of sintering models with six different transport mechanisms. For the final stage model, pores are located on the corners of the space-filling grain polyhedron.

験値の間に焼結収縮開始温度で相違が見られるが、これは粉末表面を覆う酸化皮膜の影響と考えられる。これについては後述する。 相対密度の上昇に注目すると、計算による焼結の開始温度は粉末粒子径に因らず約700Kではほぼ一定であるが、線収縮量に注目すると、粉末粒子径が大きい場合は焼結初期の線収縮速度が小さいために熱膨張量の方が大きく、焼結開始がかなり遅れるように見える。 その後の温度の上昇に伴う緻密化速度の増加も粉末粒子径が小さくなるほど大きく、焼結が進むにつれて粉末粒子径の違いによる相対密度、収縮量の差は拡大する。

大橋と菅⁹⁾のSUS304ステンレス鋼の表面酸化皮膜のその場観察と拡散接合の研究によると、加熱前のステンレス鋼の表面は多量の酸素(酸化物)と炭素(黒鉛)からなる酸化皮膜で覆われており、1073K以下の加熱では表面組成は余り変化せず、この状態で表面同士が接触しても接合部は形成されない。 また、加熱温度が1073Kになると酸化皮膜が減少し始め、1073Kで60minの加熱、または1273Kまで昇温すると酸化皮膜は消失する。 大橋らの実験は機械加工肌の鋼材で行ったものであるが、表面がより活性なMIM用の微粉末でも、同様に酸化皮膜が表面を覆っているものと考えられる。 これらのことを考慮して、式(1)～式(3)に示すような焼結速度式の修正を行った。

$$\dot{V}_i = 0 \quad (RT \leq T \leq T_s) \quad \cdots (1)$$

$$\dot{V}_i = \left(\frac{T - T_s}{T_r} \right)^n f(T, K, \dots) \quad (T_s \leq T \leq T_r) \quad \cdots (2)$$

$$\dot{V}_i = f(T, K, \dots) \quad (T_r \leq T \leq T_{\max}) \quad \cdots (3)$$

ただし、 i : 定数(1, 2, ..., 6)

$\dot{V}_i$: 各焼結機構による粒子間ネック成長速度

$f_i(T, K, \dots)$: 酸化皮膜を考慮しない従来の各焼結機構による粒子間ネック成長速度

T_s : 表面酸化皮膜の消失開始温度

T_r : 酸化皮膜が完全に消失する温度

T_r : T_s と T_r の温度差

$T_{\max}$: 最高加熱温度

RT: 室温

n : 指数

まず、室温から T_s までの温度区間では焼結は起こらない。 すなわち全ての焼結機構による粒子間ネック成長速度をゼロとする。 次に、 T_s と T_r の間の温度区間では、その時の温度を T として従来の各焼結機構によるネック成長速度に係数 $((T - T_s)/T_r)^n$ を乗じる。 T_r 以上の温度では、酸化皮膜を考慮しない従来の各焼結機構によるネック成長速度式でそのまま計算する。 ここで、 T_s , T_r , n は表面酸化皮膜の消失とそれに伴う物質輸送機構の活動を表すパラメータであるが、ヒートパターンや粉末表面酸化皮膜の状態、粒子の充填状態等によって変化する値と考えられる。これらは、実際の焼結収縮曲線と計算値が一致するように経験的に値を決定した。 粉末粒子径 $12 \mu\text{m}$ 、粒子表面の酸化皮膜の存在と消失を考慮して $T_s=1173\text{K}$, $T_r=150\text{K}$, $n=3$ とした場合のSUS304ステンレス鋼粉末の焼結収縮曲線をFig.3に示す。 このように、粉末粒子の表面酸化皮膜の影響を考慮することにより、焼結収縮曲線の計算値と実験値を一致

Fig.2 Effect of particle size on densification behavior of stainless steel powder compacts.

Fig.3 Densification behavior of stainless steel powder compact in which the influence of oxide layer is taken into account.

させることができる。

5. ステンレス鋼粉末射出成体の内部温度の不均一による焼結収縮の2次元解析

5-1 解析条件

Fig.4に示す矩形断面の平板モデルにより成形体内温度の不均一による焼結収縮の2次元解析を行った。解析対象は、平板の上半分で高さを8mm厚さを1mmとしている。粉末粒子径は $12\mu\text{m}$ 、初期相対密度は0.56、前節で述べたように粒子表面の酸化皮膜の存在と消失を考慮して、 $T_s=1173\text{K}$ 、 $T_r=150\text{K}$ 、 $n=3$ とした。ヒートパターンは4-1と同じである。熱伝導方程式の境界条件は、このパターンに従って壁の右側(AB面)と上側(BC面)の表面温度を規定し、また壁の左側(CD面)は同じ温度の壁と対向している断熱条件とした。DA面は対称面である。成形体

Fig.4 rectangular model used for calculation.

Fig.5 Temperature distribution calculated in a compact during sintering ($m=10$)

の熱伝導率 λ は、密度に依存すると考えて次式のよう
に仮定した^{3,4)}。

$$\lambda = \lambda_s D^m \quad \dots\dots(4)$$

ただし、 λ_s は完全に緻密な状態($D=1.0$)における熱伝
導率、 m は定数である。 $m=1$ のとき式(4)は、熱伝導
率が相対密度に比例するいわゆる線形複合則を表す。
吉村⁹⁾らは、高速度工具鋼粉末について行った粉末
充填カプセルの加熱測温実験により、 $m=6.8\sim 8.8$ を
得ている。

5-2 解析結果

m の値を4~10に変化させて計算を行った。焼結
中の成形体の熱伝導率は試料の温度差、密度差、不
均一変形挙動に大きく影響する。 m の値が大きい
ほど焼結中の試料内部の温度差、密度差、焼結収縮
量を熱ひずみとみなしたひずみ量の差は大きくなり、
逆に m の値が4以下では、それらの差はほとんど発生
しなかった。 $m=10$ の場合の平板の焼結中の温度分

布をFig.5に、密度分布をFig.6に示す。焼結の進行
に伴う温度分布の変化の傾向は、 m の値に因らず同
じで、試料内温度差は焼結直前の1173Kで最大で、
焼結開始直後より焼結の進行とともに速やかに減少
し、焼結後半は試料内温度差がほとんど生じない。
試料内の密度差は、温度差によって焼結開始直後よ
り発生して拡大し、途中最大値となった後減少する。
焼結収縮量を熱ひずみとみなした場合のひずみ分布
は、焼結開始前は熱膨張差で平板が左側(CD面側)に
反る分布となっているが、焼結開始後は密度差によ
り、右側(AB面側)に反る分布に変化する。ひずみ
の差が最大となるのは、 m の値に因らず1323Kであ
る。

得られたひずみ分布から有限要素法を用いて変位
を求めた結果をFig.7に示す。図中の赤で表示した
形状が焼結前で、緑が焼結中の成形体形状である。
ここで、有限要素解析は8節点の4角形2次要素を

Fig.6 Density distribution determined by the analysis during sintering. ($m=10$)

Fig.7 Deformation behavior of the rectangular model with the increase of sintering temperature.

用いており、要素と節点数は差分法による焼結収縮の解析に用いたもの（赤で表示した初期形状）より少なくなっている。また、成形体断面は上半分だけでなく全体を表示しおり、変位はx方向のみ3倍に強調している。有限要素解析の結果による平板の反りは、焼結初期の1323Kで最大となり、その後焼結の進行に伴って反りが戻る。これは、反りの大きさや反りが最大となる温度に多少の違いはあるものの、成形体内温度の不均一による焼結収縮を良く再現している。mが6から8、8から10に変化すると、平板の反りの大きさはそれぞれ約3倍になる。しかし、m=10の場合でも実験結果より反りの量は小さめであり、これについては解析条件等の検討をさらに進める予定である。

6. 結 論

Ashbyらの焼結モデルに、熱伝導解析と変形解析を加えることによりステンレス鋼粉末射出成形体の焼結収縮挙動のシミュレーションを試みた。粉末粒子表面の酸化皮膜の存在と消失を考慮することにより、焼結収縮曲線の計算値と実験値を一致させることができた。これを用いて焼結時の平板の反りを解析した結果、反りの大きさや反りが最大となる

温度に多少の違いはあるものの、成形体内温度の不均一による焼結収縮挙動を良く再現していた。射出成形体の焼結時における不均一収縮は、焼結中の試料内部の温度の不均一によるもの以外に、重力などの外力によるもの、グリーン内の密度など組織分布によるものなどが考えられる。今後、これらのシミュレーションについても検討したい。

文 献

- 1) M.F.Ashby: Acta Metall., 22 (1974), 276.
- 2) F.B.Swinkels and M.F.Ashby: Acta Metall., 29 (1981), 259.
- 3) W-B. Li, M.F.Ashby, and K.E.Eastering: Acta Metall. 35 (1987), 2831.
- 4) 吉村洋, 野本敏治: 粉体および粉末冶金, 40 (1993), 488.
- 5) R.L.Coble: J. Appl. Phys., 32 (1961), 787.
- 6) A.S.Helle, K.E.Eastering, and M.F.Ashby: Acta Metall. 33 (1985), 2163.
- 7) 水野幸隆, 川崎亮, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, 58 (1994), 1184.
- 8) 大橋 修, 菅誠一郎: 日本金属学会誌, 56 (1992), 579.