

## 解説

## パルス通電焼結技術 (SPS/ECAS) の進歩

† 鴫田正雄\*

## Progress of Pulse Electric Current Sintering (SPS/ECAS) Technology

by

† Masao TOKITA\*

(Received Nov. 30, 2015; Accepted Jul. 15, 2016)

## 要 約

放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) 法はパルス通電焼結 (ECAS: Electric Current Activated/Assisted Sintering) 法とも呼ばれ、「SPS」を最も代表的な呼称とし日本で生まれ育った純国産技術である。今日では日本国内に限らず世界各国でナノ材料、ファインセラミックス材料、傾斜機能材料、熱電変換材料など各種先進新材料の研究開発に応用されている。本稿は SPS 技術進歩の歴史と現状を紹介する。

キーワード: SPS, パルス通電, 迅速焼結, ナノ材料, 傾斜機能材料

## 1. はじめに

SPS (パルス通電焼結) 法は金属, セラミックス, ポリマー, コンポジット系など粉体・固体を含む様々な材種の急速加熱, 低温短時間で焼結・接合・合成加工を可能とする電磁エネルギー支援環境低負荷型材料プロセスとして注目されている。およそ 50 年前に日本で発明された“第一世代”の瞬間大電流による大気中焼結から今日の“第五世代型”の真空チャンバー中デジタルサーボ制御式焼結ハードウェア主流の技術へと進化変遷してきた。「新素材」「メカトロニクス」という言葉が登場して久しいが, SPS 技術の進歩・普及はハード・ソフトウェア (プロセス技術)・粉体材料の技術開発が三位一体となって実現される。特に, 新プロセスの SPS ではパルス電源と機械制御系のハードシステムに依存するところが大きいと考えられている。第三世代システム登場以降この 27 年の間産学官の材料科学者, 研究者, 技術者の研鑽によってソフトである材料加工データベースが蓄積され大電流 DC パルスベースの通電焼結法は大きく成長してきた。図 1 は新旧 SPS 装置の外観例である。

図 2 に SPS 技術発展過程の概略を示した。現在『第五世代の SPS 時代』に当たる。迅速焼結, 微細組織制御焼結, 反応性焼結を特徴とした新しい『モノづくり』技術として

学術界のみならず産業界へ幅広く広がり始めている。現在パルス通電焼結装置メーカーは日本・欧米・中国・韓国など全世界に 16 社以上あり, 卓上小型 SPS を含めると 700~750 台が稼働し約 60% の 450 台以上が日本国内に設置と推定されている。近年の革新的な開発で実用事例が増えつつある。

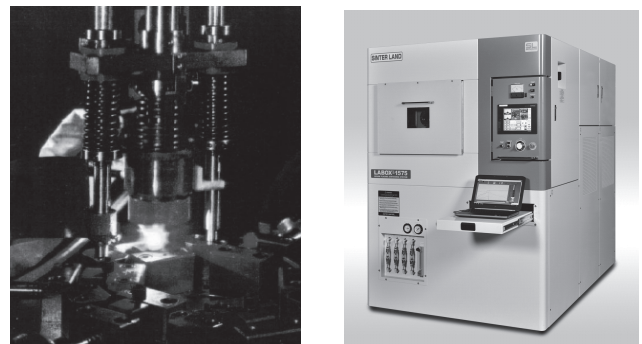


図 1 第一世代の SPS (左) と第五世代の SPS 装置 (右)

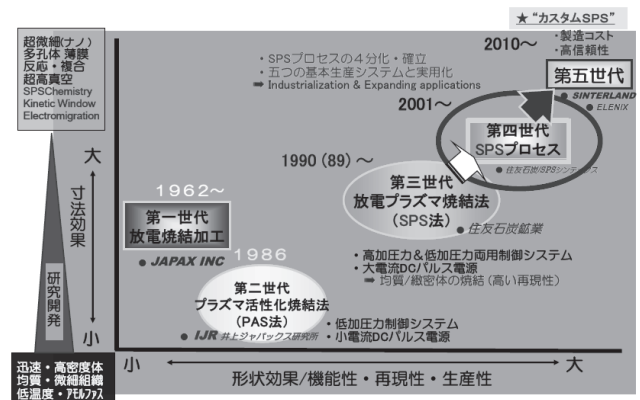


図 2 SPS 技術発展過程の概念図

平成 27 年 11 月 30 日受付

\* 株式会社エヌジェーエス: 神奈川県横浜市港北区新横浜  
2-14-8 TEL 045-475-1611 FAX 045-470-3638  
tokita@njs-japan.co.jp  
SPS R&D Center, NJS Co., Ltd. 2-14-8 ShinYokohama,  
Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa, 222-0033, Japan

†: 連絡先/Corresponding author

## 2. SPS技術の発展経緯と生産システム技術

SPS技術は発明者ジャパックス (株) 井上潔博士を源流とする第一世代「放電焼結法: (SS) Spark Sintering」<sup>1)</sup>, 第二世代「プラズマ活性化焼結法: (PAS法) Plasma Activated Sintering」, 第三世代「放電プラズマ焼結法: (SPS法) Spark Plasma Sintering」<sup>2)</sup>, 第四世代「SPSプロセス」を経て, 「第五世代のSPS」としてSINTERLAND社, ELENIX社へと継承されてきている. 図2は1962年に米国出願特許がfiled (patent issued 1966年) されたためその起源としている. 縦軸の寸法効果, 横軸の形状効果/機能性・再現性・生産性を指標とするパルス通電焼結 (SPS) 技術変遷の主な歴史的流れである. また, 本図はSPS工業化・実用化への展開ロードマップであり実用化のため多機能・高応答性「カスタムSPS」の必要性を示している. 学術研究の場合においても第五世代方式は更なる新分野研究のため必須要素で, 図中左に示したように1989年以前から提唱されてきた迅速焼結, 低温焼結や微細組織・アモルファス焼結などSPS特徴に加え, 応用研究対象が反応性焼結, 超微細組織 (ナノ) 制御焼結, SPS Chemistry, kinetic Window, Electro-migrationなど焼結メカニズム研究を含めより高度な研究領域へと広がってきている<sup>3-6)</sup>.

第一世代方式では金属系材料を主対象とした大気中焼結法であった. 高密度焼結が短時間・高レベルで達成可能となり注目を集めた. その後均質性, 再現性に難があることが分かり1970年代後半~80年代始めには衰退した. 80年代半ば新素材産業が注目され, SPS法が放電発生時の放電プラズマと放電衝撃圧力効果で粒子表面が浄化・活性化される特徴から複合系, セラミックス系をも視野に入れ新素材研究開発用装置が開発された. 即ち, 1987年『プラズマ活性化焼結 (PAS) 法』が(株) 井上ジャパックス研究所から発表された. 第二世代方式として真空容器中, 低加圧力・800アンペア以下程度の小電流 DC パルス通電と AC/DC 大電流を小面積試片片に重畳通電する方式であった. しかしながらパルス電流を制御性良くかつ有効に粉末粒子界面に投入すること, 大面積・複雑形状適応性に欠けた再現性・出力安定性有する自動化した焼結加工を行うには難があり, 産業界に根付くほどの大きな発展には至らなかった. 第一世代および第二世代方式を進化させた形で1989年に住友石炭鉱業株式会社から第三世代方式の『放電プラズマ焼結 (SPS) 法』が発表され新しい焼結分野を切り拓いた. これは連続的 DC パルス大電流を用いること, および低加圧力のみならず100MPa乃至2GPaという高加圧力を用いることが特徴(特許第2986480号)<sup>7)</sup>であった. ON-OFF 直流パルス大電流通電により誘起される電磁場エネルギーの焼結駆動力支援が積極的な拡散促進材料合成により効果的である点

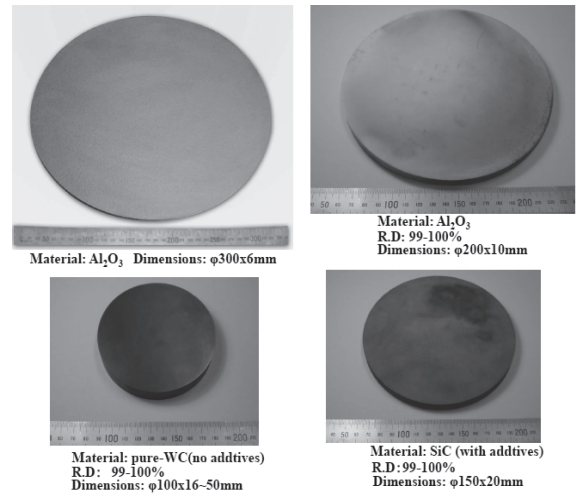


図3 SPS法により作製された大形セラミックス焼結

に着目している. パルス通電エネルギーを精度良く正確に制御し大面積・複雑形状の粒子界面に投入すること, 焼結途上で結晶構造変化と生成物質組成変化を制御性良く取り扱うことなどを考慮しこれら知見に基づき新



図4 3MN大型SPS生産装置

しくハードウェア各装置が設計構成され開発は行われた. 第一世代の約25年前と異なり新しいDCパルス発信電源素子・コンピューター制御機器・真空装置・温調機器・油圧機器・測定周辺機器・SEM/EDX分析装置等々の登場によりSPS法の急速加熱迅速焼結特性を活かせる高精度な新方式ハードウェアとシステムが初めて完成された. 大学・国公立研究機関, 民間企業開発部門での先進新材料研究開発支援ツールとして本格的にSPS装置の普及が始まり, 追従するように民間企業の製造現場でも新しい生産設備として検討されるようになった (第1次発展期). その後, SPS法は更なる進化を遂げ2001年に『第四世代のSPSプロセス (或いはパルス通電場プロセス)』が提唱され, 自動化した5つ

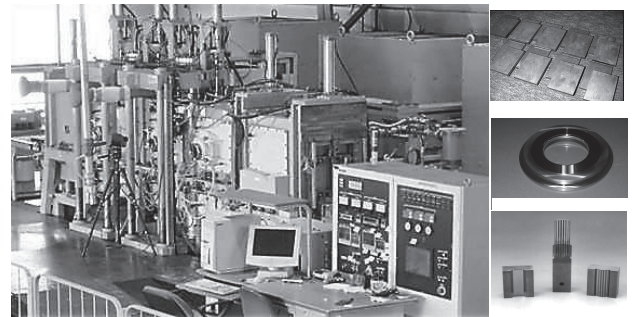


図5 トンネル型SPS生産システム(連続炉)生産現場と製品

の基本形 SPS 生産システム装置の開発実現と大電流パルス通電による放電・ジュール熱および/または電磁エネルギー場を応用した「焼結」「接合」「表面処理(改質)」「合成」の4分野に跨る新しい材料加工技術(パルス通電場プロセス)の基盤技術確立により国内外の学術・産業界から実用技術として注目を浴びるようになった(第2次発展期)。その結果、図3 代表例の大形セラミックス焼結体の如く、SPS 法により各種大形状被加工体が均質・高密度に、かつ再現性良く焼結できること、および生産用 SPS 装置の耐久性・連続操業メンテナンス性・安全性などが実証された。図4 は使用したシングルヘッド式生産用大型 SPS 装置(最大加圧力 3MN/最大パルス電流 30,000A 仕様)の装置外観である。また、図5 は生産実働中の5チャンバー式トンネル型 SPS 生産システム(連続炉)の生産現場である。これら知見を踏まえ 2010 年以降ハードシステムは目的対象物の「製造コスト」「高信頼性」を重視する「第五世代のカスタム SPS」時代へ移行してきている。

### 3. SPS 技術の進歩

ハード・ソフト・粉体技術の視点から進歩要点を述べる。

#### 3.1 ハードシステム

SPS 装置はホットプレス、抵抗焼結など通常の通電焼結法と原理的に異なる性能と効果を持っているため、過酷な通電状態に耐え得る堅牢性・耐久性と安全性を兼ね備えた独特なシステム構成と装置構造の設計製作が必要となる。SPS 技術における大きな革新的な進歩のひとつは、大量生産を目的とした多様な実用型 SPS 生産システム装置が開発され実働実績を積み重ねてきたことである。最大加圧力は 1MN~6MN, 最大パルス出力電流 10,000~40,000 アンペアで、パレット搬送式トンネル炉機構や多関節型ロボットとベルトコンベアを組み合わせた自動材料搬送システムなどを装備している。パルス電源はサイリスタ型とインバータ型が用途目的に合せ採用されている。原料粉末の自動秤量、焼結型への自動粉体充填、焼結体離型など周辺装置の開発に加え、粉末予熱、焼結型予熱、型清掃、離型剤塗布など各々の装置を自動サイクルに組み込んだ SPS 生産システムも開発された。SPS 生産システムには、①マルチヘッド型②パッチ型③トンネル型④ロータリ型および⑤シャトル型の5つの基本型が提唱されており、実用検討段階でその対象製品の大きさ、形状、要求特性、タクトタイム、製造コストなどによりその目的に合致した方式が適宜選択されている。

#### 3.2 ソフトプロセス(加工技術)

SPS 焼結メカニズム解明のため様々なアプローチによるプロセス研究、粒子表面性状、界面での電気伝導度依存性、

反応合成、パルス通電効果、クリープ変形依存性、ホットプレス法/HIP 法/常圧焼結法との比較や各種材料系の粉体材料研究などが産学官連携の中で行われてきた。その過程においてセラミックス系材料は高加圧力条件下で短時間緻密化に極めて有効であることが実証され、また生産実用化の場合グラファイト焼結型アッセンブリー構造設計や粉体処理・充填技術が極めて重要要素であることなど次々明らかとなった。大森らの SiC, 他の CoSb, MgB<sub>2</sub> 単結晶合成可能、巻野らは TiO<sub>2</sub> で SPS 時に優先的結晶配向性が発現すること<sup>8)</sup>, Munir らからは原料粉末粒径 7nm の CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 酸化物系セラミックスを 1GPa 加圧下で結晶粒径 12~16nm, RD98%以上の高密度焼結体を得た等々報告されている。また、相変態を利用し  $\alpha$ - $\beta$  混在型傾斜構造 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> やバインダレス Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の創製も近年の研究成果である。SPS 法はナノ・ナノコンポジット材料などナノサイズの原料粉末をナノサイズのまま固化する超微細組織構造バルク材料創製や金属-セラミックス系傾斜機能材料の温度傾斜場合成、硬質材料・熱電材料・バイオ材料・複合系材料等へ放電の有無に拘わらず SPS 効果が極めて高いことが分かった。

絶縁体間隙において 3~10 ボルトの低電圧でも約 500nm 以下の微小間隙で或る電位傾度 ( $10^5$ ~ $10^6$  V/cm) に至ると火花放電が発生(絶縁破壊)することを放電加工法の現象研究から知られている。しかしながら除去加工の放電加工法と異なり合成加工の SPS 法では粉末内部でのプラズマ発生現象を直接的計測法による明らかな実捕捉は未だ達成できていない。現象解明が未だ不明瞭であるということから絶縁粉末材料中では放電プラズマの発生は無いとする説、低温プラズマの発生があるという説、金属材料系で放電発生があった説、高速昇温ホットプレスと焼結結果は変わらないという説他など諸説様々である。海外 SPS 研究者の報告では“SPS はローカル・メルトが在りこの分野の精査研究が必要”, “ナノ粒子においては数ボルトの低電圧で放電が起きる”や『Electro-migration』などの現象研究報告が数多く見受けられるようになった。また, “SPS には『Kinetic Window』が存在し, 10~30nm サイズなど 50nm 以下のナノ粒子と 100~200nm 以上の粒子とでは全く別次元の突発的粒成長現象が出現する”, 『SPS-Chemistry』として新しい反応合成プロセスと捉え易拡散促進効果を化学者がもっと活用すべき技術である”等々の興味深い提言がなされている。

#### 3.3 粉体技術

粉末処理技術に関しては MA 法やメカノフュージョン複合粒子などにより SPS に適応した原料粉末の作製法がある。例えば、大柳らは MA で 20~30nm 助剤無し SiC 粉末を作製し約 100nm 程度の結晶粒径で RD99%以上の健全な高密度



焼結体を低温・短時間で得ている。

### 3.4 その他の関連技術

近年、超急速加熱・高エネルギー密度加工法の「フラッシュ SPS 法: Flash SPS」の研究がロシア、英国、米国、イタリア、インド、ポーランドなど海外各国で活発化している。方式には単発パルス大電流を用いた伝統的フラッシュ・シンターリングと従来の SPS 装置を利用した連続パルス式 Flash SPS とがあり、後者の研究が広がりつつある。Grasso らは導電性  $\beta$ -SiC(10wt%B<sub>4</sub>C), ZrB<sub>2</sub> を加圧力 5KN~16MPa 以下の低下圧力, 昇温速度 5,000~10,000°C/min, 通電時間 35 秒程度で  $\phi$ 20mm 試料を RD 95~98% の均質緻密体を得たと報告している。更に SiC  $\phi$ 60mm へのスケールアップも成功し大形状まで均質焼結が可能と発表している。また、Olevsky らの Flash SPS は Cu の捨て板を用いる方法で Thermal Runaway に注目し興味深い。いずれも今後の更なる研究成果が期待されている。

有限要素法による焼結中の温度分布・変化状態のシミュレーション解析など、学術的研究の場では国内・海外 SPS 研究者により材料、プロセス、ハードシステム分野それぞれの研究に関し裾野拡大と深化発展の様相を見せている。

## 4. SPS による実用材料

産業界への応用分野は自動車, 家電, エレクトロニクス, バイオ, 金型・工具, 航空宇宙分野その他多岐に亘っている。将来の新産業創生に向け新クリーンエネルギーの熱電発電用半導体材料, カーボンナノチューブ (CNT) 応用の超放熱ナノ複合材料, 高性能レアアース磁性材料の生産などへの利用が期待されている。ここではいくつかの実用化事例と開発事例を紹介する。

(1) スパッタリングターゲット材料: 高純度・高密度・微細組織構造を要求され SPS 法に好適な分野である。既に複数の企業が SPS 装置導入し生産を行っている(図 6 左)。

(2) 非球面ガラスレンズ金型材料: SPS は従来焼結法で困難な“固相焼結”を容易に行える大きな特徴がある。バインダを全く含まないナノ pure-WC 系超硬は高耐酸化性, 高温特性, Hv2600 の高硬度・耐摩耗性, 低熱膨張率に優れたデジタルカメラや携帯電話用非球面ガラスレンズ成形金型として実用されている。ナノ構造微細組織は Ra4~8nm の超鏡面仕上げが可能でレンズ面転写性に極めて有効である。多くの光学レンズ・カメラメカへ現在納入している(図 6 右)。

(3) 熱電発電システム:

最近 SPS 法により  $\phi$ 200mmx3.8mmCoSb<sub>3</sub> スクッテルダイト系熱電変換材料の均質緻密な大形 SPS 焼結体製造に成功

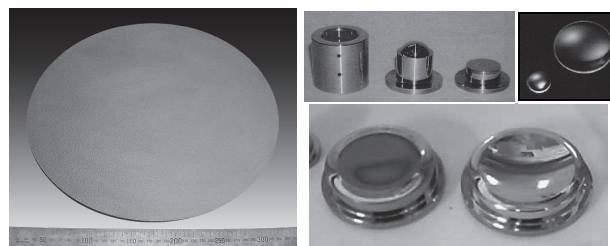


図 6 SPS 焼結製品例大形ターゲット材と非球面レンズ金型

した発表および Bi-Te 系材料で「チューブ型熱電発電システム」実証試験結果などが報道された。Mg<sub>2</sub>Si 系, 酸化物系, ハーフホイスラー系など SPS 法による様々な材料系で熱電変換半導体の実用化へ向け研究開発が進んでいる。

その他, 薄刃切断ブレードの量産例や溶接可能 FGM 超硬の押出成形機用スクリー, SPS 接合法によるプラスチック金型技術への応用等々実用例はあるが本稿では割愛する。

## 5. まとめ —今後の展望—

今日 SPS は大型化「バリエーション時代」へ入ったと言える。第五世代型カスタム SPS 装置の需要は年々増えつつある。産業界向け SPS システム装置は, 汎用工作機械の自動化レベルを目標に引き上げていくことが“第六世代の SPS”へ発展させる大きな指標になると考えている<sup>9-10)</sup>。

SPS 技術の進歩・普及は SPS 装置ハードウェアの発展に大きく依存し, ハード・ソフト・材料三位一体となった研究開発が重要である。とくに産業用 SPS 技術の場合, SPS 加工条件のみならず, 安定生産・操業, ランニングコスト, メンテナンス, 既存保有技術・設備などその適用対象物に関する総合的な「生産技術の確立」が極めて重要であろう。更に一次側電源設備や冷却水循環管理システム, 粉体処理, 材料搬送技術など付帯する周辺設備への十分な配慮検討も重要課題のひとつである。

## 参考文献

- 1) K. Inoue, “Electric Discharge Sintering”, U.S. Patent No.3,250,892/No 3,241,956(1966/filed 1962).
- 2) 鶴田正雄: 粉体工学会誌, 30 [11], 790-804 (1993)
- 3) 鶴田正雄: 高温学会誌, Vol.31, No.4. 215-224 (2005)
- 4) Z.Shen, M.Johnsson, Z.Zhao and M.Nyrgren, J. Am. Ceram. Soc. 85 [8],1921-27 (2002)
- 5) Z.A. Munir, U.Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, J. Material Science, 41, 763-777 (2006)
- 6) M.Tokita, Ceramic Transaction Vol.194, Am. Ceram. Soc., Wiley-Interscience, 51-60 (2006)
- 7) 井上潔: 日本国特許第 2986480 号 (出願 1989/登録 1999)
- 8) 巻野勇喜雄他: 日本国特許第 4081357 号(登録 2008)
- 9) S. Grasso, Y. Sakka and G. Maizza, Science and Technology of Advanced Materials, Vol.10, 053001 (2009)
- 10) M.Tokita: Advanced Ceramics Handbook 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press Elsevier Inc., 1149-77 (2013)