

放電プラズマ焼結 (SPS) 法によるセラミックス焼結の現状と将来性

Recent and Future Progress on Advanced Ceramics Sintering by Spark Plasma Sintering (SPS) Method

Key-words : Spark plasma sintering, SPS, FGMs, Ceramics, Composite

鴫田 正雄

Masao TOKITA (SPS R&D Center, NJS Co., Ltd)

1. はじめに

放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) 法の原型は 1960 年代初頭に登場したパルス電流を粉末固化に応用するという思想に基づき日本のジャパックス社より発表された純国産技術の放電焼結加工法である¹⁾。当時は「金属材料を瞬時に高密度に焼結する」金属加工の革命と言える画期的な新手法であると紹介された。1968 年には米国ロッキードミサイル社へ特許技術輸出し産業界で大きく取り上げられベリリウムやチタン合金などの迅速焼結技術として注目を浴びた。しかしながら、その再現性・量産性に問題があり 1980 年代初め頃にはほとんど研究開発成果の発表は目にする事がなくなった。この間、セラミックス焼結に関しての応用も行われてきたが、金属系構造材料や磁性材料などの材料研究が主体であったためセラ

ミックス系材料の研究開発は深化するに至らなかった。現在の SPS 法は 1989 年に住友石炭鉱業(株)から発表されたものでパルス大電流と高加圧力を用いる新しいコンセプトに加えハードウェア・ソフトウェアが改良され粉体技術の研究と相まって大きく進化するに至った。SPS 法は型焼結法が基本であり、焼結型へ粉末原料を充填し、圧縮成形と同時に DC パルス大電流を印加して成形工程、緻密化と焼結工程をワンストロークの迅速短時間で行う。近年、再注目されている省エネ・環境低負荷型・迅速・反応性焼結・電磁エネルギー支援などを特徴とする新しい材料合成技術である。セラミックス系/金属系ナノ材料、複合材料系の傾斜機能材料や CNT/CNF-金属系複合材料、また硬質材料、電子材料、熱電変換材料、バイオ材料他さまざまな分野でその有用性が実証されてきている^{2)~7)}。

図 1 に示すごとく、1990 年以降セラミックス学会等材料関連の学術界で、SPS 法を用いた研究発表が登場し始め 2000~2010 年の間に急増し、今日では粉体粉末冶金学会、日本金属学会等に置いても頻繁に論文発表が見られるようになった。海外学会での論文発表や特許出願件数の増加も顕著である。SPS 法はナノ材料、各種複合系材料への適応性が極めて高く^{8)~12)}、例えば 6~7nm の CeO_2 等セラミックス原料粉に 1GPa の高加圧力をかけ粒成長抑制し 10~15nm の高密度ナノバルク体へ固化でき注目されている¹³⁾。1960 年代に研究された瞬間大電流焼結法 (Flash Sintering) 技術も最近は見直され、日本では目立っていないが、ロシア、米国、ポーランド、インド、イタリアなどで活発に基礎研究が進んできていて興味深い。本稿では SPS 法の概要およびセラミックス焼結の現状と将来性について紹介する。

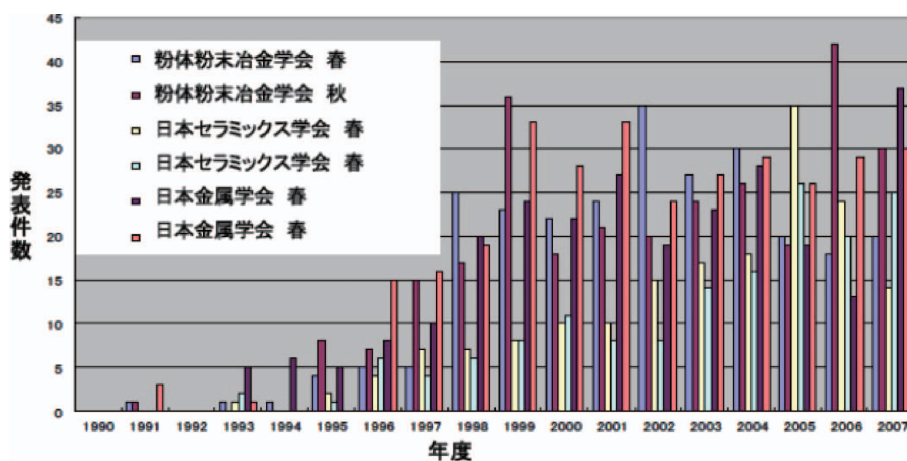


図 1 主要材料学会における SPS を用いた研究発表件数の推移

2. 放電プラズマ焼結法の特徴と加工原理

従来焼結法に比べSPS法の大きな特徴を列記すると以下の通りである。これらの効果により新たなセラミックス焼結分野を開拓することができると考えられている。

- (1) 迅速焼結が可能である。
…従来法に比べ焼結時間が1/20～1/100。
- (2) 微細組織構造制御焼結が可能である。
…粒成長抑制が容易でナノ粉末をナノ結晶構造で固化。
- (3) 温度傾斜焼結が可能である。
…セラミックス-金属系など傾斜機能材料の焼結に好適。
- (4) 固相焼結が容易である。
…焼結助剤なしでSiC、WCなど高温セラミックスの高密度焼結が可能。
- (5) 低温焼結が可能である。
…アモルファス材やキュリー点以下での磁性材料の焼結が容易。
- (6) 反応焼結・電磁場支援プロセスで熱・圧力・時間以外の焼結駆動力を有し独特な焼結が可能。
- (7) その他、擬HIP-SPS焼結、SPS-磁場焼結、SPS-マイクロ波焼結など組み合わせ焼結が可能。

SPS装置の基本構成を図2に示す。標準タイプのSPS装置は①焼結機本体②パルス電源ユニット③操作制御ユニット④真空ユニット⑤冷却水制御監視ユニットの5つの部分で構成されている。

SPS法は通常円筒状グラファイト（黒鉛）製焼結型に粉末を充填し、およそ20～100MPa程度の縦1軸加圧下で直接その圧粉体粒子間隙に4～20ボルト程度（通常10V前後）の低電圧、平均出力電流500～40,000アンペアのパルス状ON-OFF直流大電流を連続的に印加する。熱的、機械的、電磁的エネルギーを焼結駆動力とし焼結加工を行う自己発熱方式を基本としている。図3は第五世代型のワンボックス・ACサーボモータ式中型標準SPS焼結装置の外観写真である。この他縦1軸加圧構造以外に上下・左右多軸通電加圧型やグローブボックス付ナノ精密焼結装置型、全自動生産システム型などがある。焼結型材種はダイス鋼型、超硬型、セラミックス型を使う場合もある。加圧力は無加圧あるいは100MPa以上～1GPa程度まで高圧力を負荷する場合もある。一般的には毎分20～200K程度の昇温速度で利用され、500～1000K/分の超急速昇温も可能である。試料片が小さいφ20～30mmでは数分～20分程度の昇温・保持時間で、φ100mmを超える大

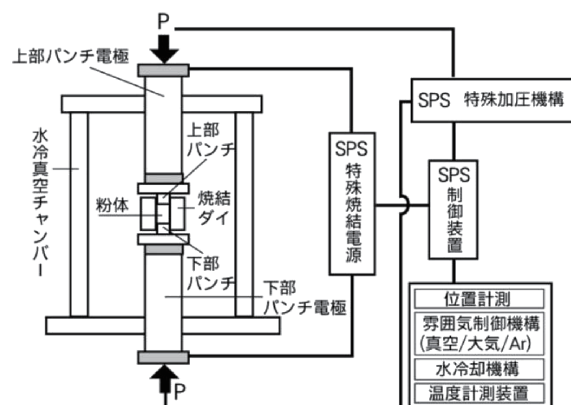


図2 放電プラズマ焼結装置の基本構成図



図3 研究用中型SPS装置（日本/シンターランド社製）
（最大加圧力150KN/最大パルス電流出力7500A仕様）

きなものでも1時間乃至2時間以内程度の短サイクルで高品位な高密度焼結体を得られる。SPS焼結温度はおよそ100～200K程度内部より低い温度となる。SPS法は物質粒子間の表面拡散現象が支配のプロセスで、この反応性急速昇温効果や電界拡散効果（Electromigration）が寄与し、最近の研究では非平衡MA粉末のナノSiC焼結⁵⁾やTiO₂では優先的結晶配向性が変わる効果¹⁴⁾などが判明している。

3. SPSによるセラミックスへの応用例

SPS高温短時間焼結はセラミックス材料のホットプレス焼結法（HP）、熱間等方加圧焼結法（HIP）と異なる新しい焼結特性と効果が期待できる。Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、SiO₂、MgO、CeOなどの氧化物系、WC、SiC、B₄C、TaC、TiCの炭化物系、TiB₂、HfB₂など硼化物系、Si₃N₄、TiN、AlNの窒化物系セラミックスなど総じて微細組織構造・高密度焼結が可能である。図4に代表的な各種セラミックス焼結体とSPS焼結条件例でSPS加圧力、昇温時間、SPS焼結温度および保持時間を示す。SPS法では焼結助剤を一切含まない固相焼結が容易なことは大きな特徴であり、従来法

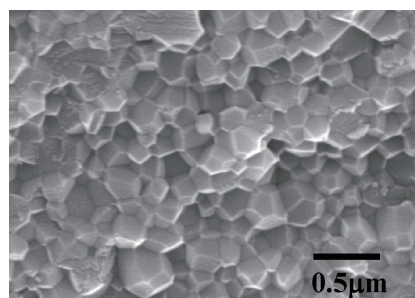


図4 各種セラミックスのSPS焼結体

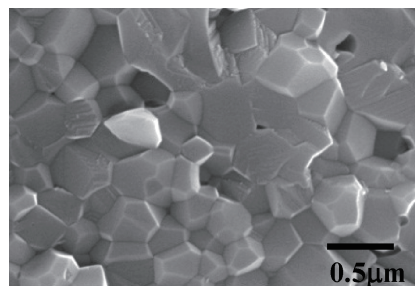
に比べ極めて微量の助剤添加でも良好な緻密体が得られる。従来法と比べ機械的性質に優れた構造セラミックスの作製ができる。電子材料系機能性セラミックスでは、微細組織で焼結固化することにより隣接する結晶粒界が増え電子特性の向上が図れる。また、粒子相互の表面層のみで拡散結合させ粉末粒子内部の変質を最小限に留め、かつ界面に不適切な生成物や不純物が存在しないように焼結すれば、出発原料粉末自体の持つ特性を最大限引き出すことが可能となる。透光性アルミナや誘電体・熱電半導体など電子セラミックスへの応用が期待されている。以下 Al_2O_3 、SiC セラミックス焼結での特徴および応用例等を紹介する。

3.1 酸化物系セラミックス Al_2O_3 の微構造

SPS 法を用い Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 MgO 、 CeO など酸化物系セラミックスおよびそのコンポジット材料で多くの研究が行われてきている。副成分は Y_2O_3 、c-BN、TiN、SiC、 ZrB_2 、 TiO_2 、 CaSiO_3 、CNT、HAP 他など多種多様である。SPS 法は粒成長を最小限に抑制しナノ粉末材料をナノサイズのまま固化可能である。例えば、一次粒子径 37nm の超微粒 γ -ナノ Al_2O_3 粉末および平均粒径 0.2 と 0.5 μm の α - Al_2O_3 を用い昇温速度 60~1500K/min、SPS 焼結温度 873K~1773K、加圧力 49MPa と 690MPa で焼結体作製し、その緻密化状況・微細組織変化・相変態と各焼結パラメータとの関係調査および原料粒径 100nm の市販高純度ナノ α - Al_2O_3 粉末での比較評価を行った。図5に結晶粒径 200~300nm、99.18% TD の微細組織・高密度ナノ α - Al_2O_3 バルク体を SPS 焼結温度 1423K、加圧力 100MPa で得た例を示す。同粉末を 1473K、30MPa、50~100K/min 処理で若干粒成長は進むが 98.3% TD 高密度体を得た。すなわち、SPS 法は所望の物性・微構造に合わせた諸焼結条件選択が重要であり、適正な選択によって粒成長抑制と高密度化を同時に実現できる。



100MPa, 1423K, 99.18%TD



30MPa, 1473K, 98.3%TD

図5 1423K, 100MPa/1473K, 30MPa の Al_2O_3 破面の SEM 写真

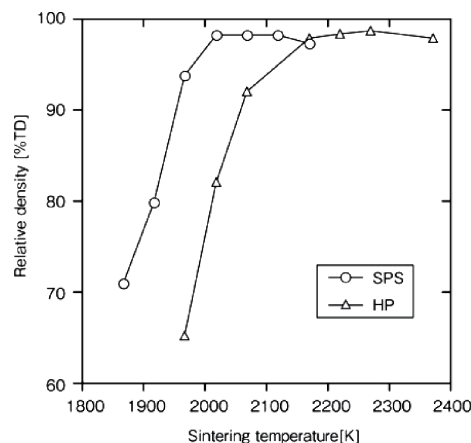


図6 SPS と HP-SiC 焼結体の相対密度と焼結温度の関係

3.2 炭化物系セラミックス SiC の SPS 焼結と機械的性質

0.28 μm β -SiC + 3mass% Yb_2O_3 -5mass% Al_2O_3 粉末を用い SPS 焼結体の緻密化状態と機械的性質についてホットプレス焼結体との比較を行った。加圧力 30MPa、SPS 昇温速度 100K/min、HP 昇温速度 70K/min である。図6に SPS 処理 2023K で 98% 以上の高密度 SPS 焼結体 が得られ HP 焼結体では 2173K にて同等密度の関係を示す。図7から 2073K SPS 焼結体の最大室温曲げ強度、ビッカース硬さ／破壊靱性（図示せず）は 720MPa、25GPa および 4.0MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ で、SPS 焼結体は 2273K HP 焼結体最良の 640MPa、23.5GPa および 3.5MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ と比べ良好であった。一方、図8の SEM

写真で 2073K SPS 焼結体は 2273K HP 体より粒成長しているにもかかわらず HP 焼結体より高強度を示し界面の結合強度が高い。この SPS 焼結メカニズムを明らかにするため XRD (図 9) およびラマン分光分析

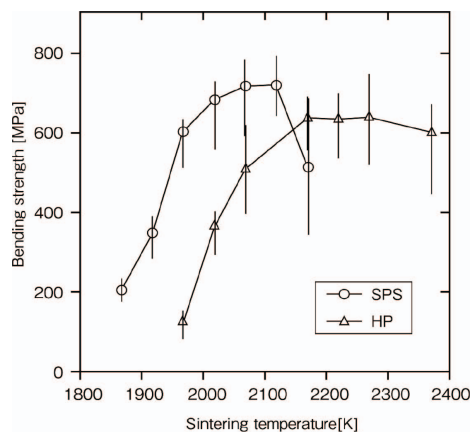


図 7 SPS と HP-SiC 焼結体の室温曲げ強度と焼結温度の関係

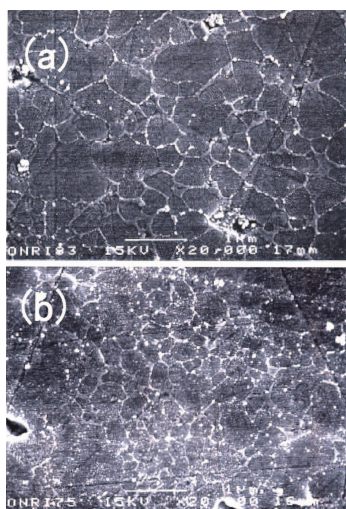


図 8 SEM 像 (エッチング面)
(a)SPS 焼結体 SiC (2073K, 30MPa)
(b)HP 焼結体 SiC (2273K, 30MPa)

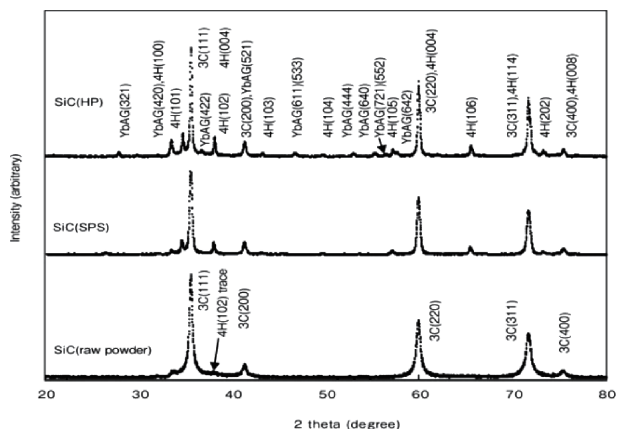


図 9 SiC 原料粉末, SPS 焼結体, HP 焼結体の X 線回折

(図示せず) を行いアモルファス状不規則構造 3C 型の存在を見いだした。この不規則構造が SPS 処理後の SPS 焼結体では SiC 焼結体結晶粒径が大きくなっても高い結合強度を有する結果をもたらしたことを示唆している¹⁰⁾。SPS 法では相変態制御することで新しい機能性材料の創製が可能となる。

3.3 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系複合材料の耐摩耗焼結部品

図 10 は SPS 法により商品化された $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系複合材料ファインセラミックス焼結部品の代表的事例である。ホモジナイザ耐摩耗部品として利用されている。SPS 法の特徴のハイスピード焼結で出発原料の粒成長がほとんどなく、またマイクロポアや焼きムラもなく相対密度 99~100% に緻密かつ硬さ 20GPa 以上という高硬度な焼結体が得られている。型設計によりリング状、円筒状、凸形状等のニヤネットシェープ成形がグリーン体成形の中間工程なしで直接焼結ができる。およそ 0.2~0.3mm 程度の研削仕上シロを残し、精度よく高密度に SPS 焼結される。SPS 加工条件は、加圧力 30~50MPa, SPS 焼結温度 1673~1873K, 昇温・保持焼結時間 15~20 分である。高硬度ファインセラミックスの後加工工程が簡略化でき製造コストの大幅削減を達成した例である。

3.4 ブラスト装置用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_4\text{C}$ 系セラミックスノズルへの応用

図 11 は直径 $\phi 30/15\text{mm}$ (I.D $\phi 6$) $\times 60\text{mm}$ (長さ) 上下異形テーパ状サンドブラスト装置用 Al_2O_3 ノズル

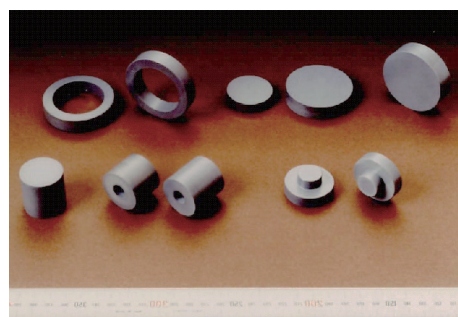


図 10 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合系ファインセラミックス・ホモジナイザ部品

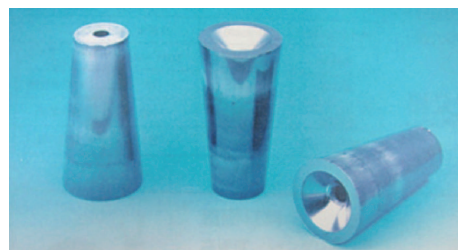


図 11 上下異形テーパ状サンドブラスト装置用 Al_2O_3 ノズル製品例

例である。ウォーターブラスト装置は、流体にアルミナ (Al_2O_3) 粒子等の硬質粉末セラミックス材料を研磨剤として混入し、所定の圧力を加えて噴射ノズルより吹き付け、洗浄やバリ取りなどを行う。研磨剤による損耗と破損を最小限に防ぐためノズル材料には高い耐磨耗性と強度が要求される。 Al_2O_3 系、 B_4C 系材料についてノズル形状をSPS法の三次元ネットシェープ成形で相対密度はほぼ100%の焼結体作製が可能となり、後加工の研削・研磨仕上げ工程の削減に成功した。ノズル製品の内・外径許容寸法公差 $\pm 0.1 \sim \pm 0.2\text{mm}$ に対し得られたSPS焼結体は十分許容公差内の精度である。表面粗さは $\text{Ra}0.34 \sim 0.36\mu\text{m}$ の鏡面を有し、ビッカース硬さは B_4C で約29GPa、 Al_2O_3 約20GPaと極めて良好な結果であった。従来市販焼結品に比べおよそ10倍以上の長寿命が得られている。

3.5 バインダレス超硬 pure-WC 非球面レンズ金型への応用

図12にWC焼結体素材および研削・研磨仕上げしたスリーブ／上下パンチ3点セットのガラスレンズ金型外観写真例を示す。近年、結合剤（バインダ）のCoやNiを全く含まないバインダレスWC超硬（炭化タングステン）は、高温特性、耐磨耗性、熱膨張率に優れ、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使用されている。200nm以下の超微粒WC粉末を出発原料とし Cr_3C_2 、VC、TiCなどの粒成長抑制添加剤等はなく、フリーカーボンとの反応焼結を利用したWC単相SPS焼結体は、市販バインダレス超硬と比べ高い耐酸化性、Hv2600の高硬度、低熱膨張率を特長に多くの光学レンズメーカー、カメラメーカーへ現在納入されている¹⁵⁾。10nm以下のナノ面粗さを必要とするレンズ面の仕上性・転写性にナノ結晶構造の微細組織焼結体は高い評価を得ている。SPS法は固相焼結が容易という代表例のひとつでもある。

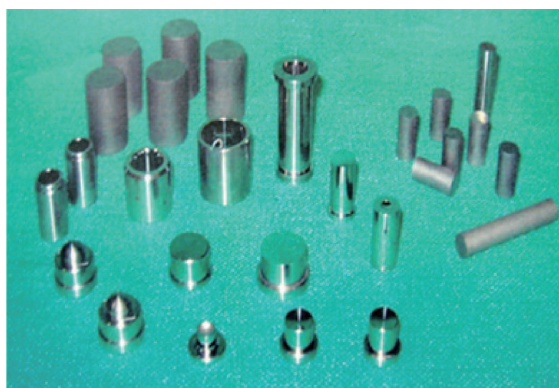


図12 pure-WC 非球面ガラスレンズ金型材料と成形レンズ例

3.6 傾斜機能材料 (FGMs: Functionally Graded Materials) への応用

SPS法は温度傾斜焼結が可能のため傾斜機能材料を合成する上で極めて有効な手段である^{7), 12)}。図13は ZrO_2 (3Y)/SUS410Lのセラミックス-金属系熱応力緩和型FGMsで、表面はセラミックス100%、裏面金属100%で中間層にセラミックスと金属の混合組成濃度が段階的に変化した超耐熱材料である。 ZrO_2 -SUS系、 ZrO_2 /TiAl系、 ZrO_2 /Ni系、 Al_2O_3 /SUS系、 Al_2O_3 /Ti系、 TiB_2 /Ti系、 Al_2O_3 /Ti-6Al-4V、WC/Co系、WC/SUS系、WC/Ni系、Cu/SUS系、 SiO_2 ガラス/SUS、W系、アバタイト/Ti系、ポリイミド樹脂/Al系、ポリイミド樹脂/Cu、フェノール樹脂/Cu系他、 Si_3N_4 複合材の相変態無段階傾斜などさまざまなバルク状FGMs創製に成功している。

3.7 大形セラミックス材料の均質SPS焼結技術

SPS法では急速加熱・迅速焼結を特徴とするため「大形化・均質焼結」は加工技術・ノウハウ開発の代表的課題である。 $\phi 15 \sim 50\text{mm}$ 以下程度の小片試料作製では比較的容易に均熱化が得られるためこの種の問題は顕在化しない。しかしながら $\phi 100 \sim 350\text{mm}$ の大形材料ではバラツキが生じる。材料の熱伝導率、粒子の再配列、均等プレス加圧力負荷、接触面積周長などに起因し偏荷重と偏熱現象が発生しやすく迅速・均質焼結に困難さが伴う。とくにセラミックス系1400～2700K領域での大形高温焼結に関するSPS焼結検証データは未だ少ない。実用化のため適正なSPS加工ノウハウと機械メンテナンス技術の蓄積が重要である。対象材料厚さ（長さ）と均熱・均質焼結への影響問題も縦単軸加圧機構上の課題であり、多軸・多段押し構造など各種カスタムSPS装置の開発も望まれている。現在のところ、図14に示す直径300mmまで均質・高密度 Al_2O_3 焼結体 (R.D.98%以上)の作製が可能となっている。

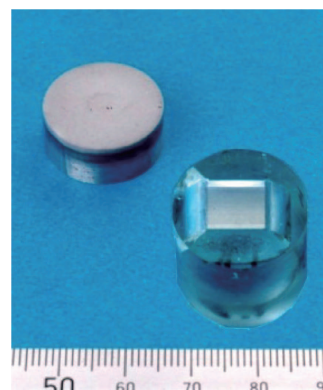


図13 ZrO_2 (3Y)/SUSFGM (左／6層, 右／21層構造)

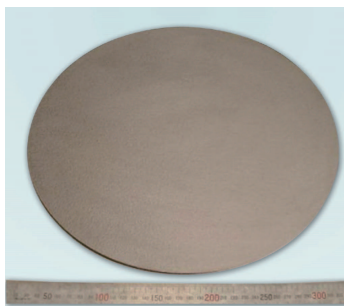


図 14 $\phi 300\text{mm}$ 大形 Al_2O_3 焼結体 (相対密度 : 98~99%)

4. まとめと今後の展望

SPS 技術の概要およびセラミックス材料を中心に SPS 応用例を紹介した。

SPS を“モノづくり”の生産・開発支援ツールとして活用するには①システム技術 (ハードウェア) ②プロセス技術 (ソフトウェア) ③粉体技術を「三位一体」のコンセプトで同時並行的に最適化を図る研究開発を行うことがキーである。また SPS はアイデアひとつで特許性の高い新しい製品を生み出すことができるので着想が重要と言える。大量生産に原材料コストは大きなファクタであり如何にローコストパウダで所望の性能の焼結体を得るかを追求する。今後 SPS プロセスが幅広くセラミックス産業界の生産手段とし発展するためには、生産タクトタイム、ランニングコスト、メンテナンスコストを含め最終製品コストに見合った生産設備、連続・安定/安全操業可能で、かつ大型化・自動化・量産化・NC (数値制御) 化などより一層の「ハードシステム技術の開発と確立」が必要であろう。

文 献

- 1) K. Inoue, U.S. Patent No.3241956 (1966 registered/1962 filed).
- 2) 鴫田正雄, 粉体工学会誌, **30**, 790-804 (1993).
- 3) 鴫田正雄, 高温学会誌, **31**, 215-224 (2005).
- 4) M. Tokita, *Ceramic Transaction*, **194**, 51-60 (2006).
- 5) Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini and M. Ohyanagi, *Journal of Materials Science*, **41**, 763-777 (2006).
- 6) S. Grasso, Y. Sakka and G. Maizza, *Science and Technology of Advanced Materials*, **10**, 053001 (2009).
- 7) M. Tokita, *Advances in Science and Technology*, **63**, 322-331 (2010).
- 8) T. Takeuchi, M. Tabuchi, Y. Suyama and H. Kageyama, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 939-943 (1999).
- 9) Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao and M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1921-1927 (2002).
- 10) M. Tokita, N. Tamari, T. Takeuchi and Y. Makino, *J. Jpn. Soc. Pow. Powder Metallur.*, **56**, 788-795 (2009).
- 11) Y. Makino, K. Mizuuchi, M. Tokita, Y. Agari et al., *Materials Science Forum*, **6**, 38-642, 2091-2096 (2010).
- 12) 鴫田正雄, 金属, 「傾斜機能材料特集」, **83**, 529-536 (2013).
- 13) U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay and Z. A. Munir, *Scripta Materialia*, **54**, 823-828 (2006).
- 14) 鴫田正雄, 巻野勇喜男, 三宅庄司, 川原正和, 姜文圭, 斎藤英純ほか, 日本国特許第 4081357 号 (2008).
- 15) 鴫田正雄, 工藤治彦, 日本国特許第 3935029 号 (2007).

筆者紹介



鴫田 正雄 (ときた まさお)

1968年～ジャパックス(株)／住友炭鉱業(株)にて放電・電解現象を利用した材料合成法の研究およびSPS装置開発・各種新素材開発と事業化に従事, NEDO 日米国際共同研究「SPS 法による傾斜機能材料開発」プロジェクトリーダー, 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学後期博士課程修了。現在(株)NJS 専務取締役 SPS センター長, 工学博士。専門は SPS 焼結, 傾斜機能材料。

〔連絡先〕 〒222-0033 横浜市港北区新横浜 2-14-8 オフィス新横浜ビル 3F (株)エヌジェーエス 専務取締役 SPS センター長
E-mail : tokita@njs-japan.co.jp