SHS/HIP の展開

Development of SHS/HIP Processing

宮本 欽生

Yoshinari Miyamoto

A variety of new material processing techniques have been developed by combining Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) with HIP technology. SHS/HIP nitriding makes it possible to produce unique complex powders, such as Si_3N_4 -SiC and $\text{NbN}_{1-x}\text{C}_x$, or nitrided Ti and Nb components. SHS/HIP sintering can be used to fabricate new composites such as functionally gradient materials. SHS/HIP casting completes the synthesis and simultaneously forms the NiAl intermetallic. Accompanied by chemical heats of 2000 K or more, these processes can be completed within instants.

This paper reviews recent developments in the SHS/HIP process and the resulting materials.

1. はじめに

合金、セラミックス、複合材料の等方加圧熱処理法として発展してきたHIPも、80年代後半より成熟期を迎えるようになり、従来のHot Isostatic Pressing的な処理だけでない新たな方向が模索されている。我々は、1985年頃より、燃焼合成(Self-Propagating High Temperature Synthesis, 略してSHS, もしくはCombustion Synthesis)[1]と高圧ガスを組み合わせることによって、ガスを単に圧力媒体に使うのではなく、リアクタントとしても活用し、Hot Isostatic Processingとしての新たな展開をはかってきた。本稿ではSHS/HIPによる、金属の窒化処理、複合粉末の合成、傾斜機能材料の焼結、金属間化合物の合成・鍛造などのプロセス開発について報告する。これらSHS/HIPプロセスは、いずれも高温外部加熱を必要とせず、しかも瞬時に遂行されるもので、次世代の材料プロセスとして、新しい可能性を秘めている。

2. 燃焼合成

燃焼合成は、高い生成熱を有する化合物が化合する際に放出する反応熱によって、燃焼過程と合成過程が同時に進行する、いわば物質創造の火といえる。生成する化合物は、炭化物、ホウ化物、窒化物、珪化物、金属間化合物等、300種を越えるが、Table 1に代表的な化合物の生成熱、融点、断熱燃焼温度を示す。断熱下での燃焼温度は2000℃以上になるものが多く、生成物の融点や分解温度に達するものも少なくない。燃焼の伝播速度は毎秒0.1～200

Table 1. Thermodynamic data of SHS compounds.

Products	$-\Delta_{293\text{K}}^\circ$ (kJ/mol)	T_m (K)	T_{ad} (K)	Calorific heat (kcal/kg)
TiB ₂	293	3193	3193	1007
TiC	185	3343	3343	738
SiC	69	2973	1775	411
NbC	138	3753	2920	314
Si ₃ N ₄	748	2100 *	4670	2120
AlN	320	2600 *	2900	2832
TiN	336	3220	5100	1676
NbN	235	2480	3480	604
MoSi ₂	117	2300	1779	184
TiAl	75	1733	1557	239
TiNi	67	1513	1420	150

* 昇華分解

大阪大学産業科学研究所 附属高機能極限材料研究センター Processing Research Center for High Performance Materials, the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
 〒567 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1 Mihogaoka, Ibraki, Osaka 567

mmと速く、燃焼合成は、高温高速の材料合成プロセスともみなせる。

3. SHS/HIP窒化

NbNやTiNのような遷移金属窒化物は、原料金属の粉末を3 MPa以上の窒素圧下で燃焼させることによって容易に合成できる[2]。これらはいずれも侵入型化合物で、格子体積も金属と窒化物で差が少なく、粒子形態も反応によって殆ど変わらない[3]。この結果を利用すると、例えば、Fig.1に示すように、Ti金属板上に、Ti粉末を燃焼剤として適量コーティングし、数MPaの窒素圧中で電氣的に着火すると、瞬時に数 μm のTiN層が形成され、燃焼剤はTiNとなって容易に除去できる[4]。図にはその時の、燃焼剤とTi裏面の温度履歴を示している。燃焼剤は瞬時に2200 K近くまで上昇するが、Ti裏面は750 Kにとどまっているのがわかる。通常、Ti窒化は、窒素雰囲気中、1123 K、20~40時間かけて行われるが、SHS/HIPによれば、外部加熱なしに瞬時に窒化することができ、任意の場所の窒化も可能である。Fig.2にSHS/HIPと従来法で窒化したTiの硬度分布を示す。いずれも表面部はよく硬化されているが、内部ではSHS/HIPによるものの方が硬度がTi金属のそれに近く、熱履歴が必要ない表面部にとどまっているのがわかる。

熱エネルギーを放出する燃焼剤を入れた容器を化学レンジと言っている。瞬時に大量の熱量を処理物全体に供給し得るからで、電子レンジのむこうを張ってのことである。例えば100 μm 径のNb線を化

Fig.1. Temperature profiles at the combustion agent of Ti coated on Ti plate with 1 mm thick and at the back surface of Ti.

Fig.2. Hardness profile across Ti plate nitrided.

学レンジの中に入れ、数MPaの窒素中で着火すると、内部まで窒化したNbNの超電導線が瞬時にできる。生成したNbNは1573 K以上で安定な高温相のB1型で、SHSの急冷効果により凍結されたときみなされる。このNbN線材は脆いが、 T_c : 16.4 K、臨界電流密度 $5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 以上、臨界磁場7.5 Tの特性を示している[5]。

4. SHS/HIP合成

シリコンと炭素粉末を種々の組成で混合し、数MPa以上の窒素圧中で燃焼させると、 Si_3N_4 -SiCの複合粉末が瞬時に合成される[6]。SiCは生成熱が低く、1273 K程度に加熱しないと燃焼合成しないが、解析の結果、SiとCを原料とした場合、Siの窒化燃焼熱によって、高温で窒化ケイ素より安定なSiCが合成されることがわかっている。

固溶体の粉末も合成できる。今、NbとCの粉末を種々混合し、先と同様に窒化燃焼させると $\text{Nb}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 0.8$)となる[7]。10 MPaで燃焼させた時の燃焼温度の最高値をプロットしたのが、Fig.3である。NbCは高融点の割には生成熱が低く、燃焼合成しにくい。図の点線は、NbN、NbC両者の断熱燃焼温度から推定した固溶体合成時の温度である。実際の燃焼温度はそれよりもかなり低く、炭素量が多くなるに従いより低くなっている。この事実は、燃焼前面での反応が完結しないまま燃焼波が進行していることを示唆している。実際、X線回折の結果、燃焼前面の組成は、NbN、 Nb_2N と未反応のNb、Cからなっていた。

今、燃焼前面が常に次のような組成になっているとして、その断熱燃焼温度を熱力学データから計算したのが図の実線である。

Fig.3. Maximum combustion temperatures of $\text{NbN}_{1-x}\text{C}_x$

実際の燃焼温度と驚くほどよく一致し、Nb, Nb_2N , NbNの融解の潜熱による影響まで再現できているのがわかる。この解析からいくつかの重要な結果が導き出せる。すなわち、燃焼波はけっこう断熱状態で進行しているのである。また炭素は燃焼波の通過時には殆ど反応していない。炭素量によって、燃焼前面の窒化の度合いが異なるが、その様子を示したのが、Fig.4のモデル図である。炭素量が多くなると、反応熱が希釈されるため、窒化層が薄くなる。結局、燃焼波の通過時にはNbの窒化反応だけが起こるのである。

では一体、 $\text{NbN}_{1-x}\text{C}_x$ 固溶体はどのようにして合成されるのであろうか。そこで次式に示す、窒素圧下におけるNbNとNbCの相平衡関係を表したのが、Fig.5である。

Fig.4. Structure model of Nb particle partially nitrided in the combustion front.

Fig.5. Equilibrium relation of reaction between NbN and NbC.

燃焼合成をおこなった10 MPaでは、1450 K以上でNbCが安定であるのがわかる。すなわち、燃焼波が通過した後の高温状態で、炭素との反応が起こり、最終的に $\text{NbN}_{1-x}\text{C}_x$ 固溶体が形成されたものと思われる。この時、(1)式によれば、 $0.3x$ 分だけ余分の窒素が吐き出されることになる。結局、 Si_3N_4 -SiCと $\text{NbN}_{1-x}\text{C}_x$ は、SiやNbの窒化燃焼熱によって複合化が形成されることになる。ちなみに $\text{NbN}_{1-x}\text{C}_x$ は超電導体で、転移温度は $x=0.4$ で従来報告値よりも0.9 K高い18.8 Kのピーク値を示した。

5. SHS/HIP 焼結

Fig.6に、高圧容器内に化学レンジを組み込んだSHS/HIPの装置概略図を示す[8]。原料となる粉末成形体は、ガスの侵入を防ぐため、パイレックスガラス容器に封入される。従来のガラスカプセルHIPでは、封入が面倒であったが、我々は自動封入する

Fig.6. Schematic of equipment for SHS/HIP sintering.

簡便な方法を開発し用いている。方法は原料成形体をBN粉末などの反応防止剤を介在させて、蓋付きのパイレックス容器に入れた後、上に重石を乗せて真空封入炉により820℃で自動封入するもので、至って簡単である。Fig.7に封入前後の様子を示す。

Fig.7. Glass encapsulation and sintered materials.

大きいものでは、 $\phi 8 \times 20$ cmのものを封入しており、異形状の封入も可能である。

封入した処理品は化学レンジに入れ、950 Kに予備加熱してガラスを軟化させた後、アルゴンや窒素圧を導入する。所定の圧力に達した時に、着火ヒータに60 A, 3秒程通電し、化学レンジを発熱させる。原料が、燃焼合成する場合は、合成反応と同時にガス圧縮により緻密化される。原料が燃焼合成しない通常のセラミックスや金属粉末であっても、成形体があり大きくなければ供給される熱エネルギーだけで焼結することができる。

特にSiは、化学レンジの燃料として有望である[9]。通常、Siは3 MPa以上の窒素圧下で窒化燃焼し、 β - Si_3N_4 になる。 Si_3N_4 の断熱燃焼温度は4400 Kにもなるが、実際の燃焼温度は分解温度に規制されそれ以上には上がらない。Fig.8に窒素圧に依存した燃焼温度を示す。Si燃料は1350 K以下では発

Fig.8. Pressure dependence of combustion temperature of Si nitriding.

火しない。 Si_3N_4 の生成熱から、Siの熱量を計算すると、2120 kcal/kgになる。この値は石炭や石油の1/3ぐらいであるが、熱エネルギーが瞬時に解放され、しかも気体となって逃散せず燃焼生成物の Si_3N_4 に蓄熱されるため、熱効率に優れているといえる。この場合の窒素は、Si燃料の酸化剤の役割と、圧力媒体の二役を兼ねている。また先の金属の窒化処理と同様、Si燃料の配置によって局部的な加熱や、傾斜温度加熱も可能である。

燃料に使っているSiは、亜鉛の精錬時に出る残渣で、東邦亜鉛では、月250トン生産している。価格は150円/kg程度で安価である。Si、窒素とも安全で、地球上に豊富に存在し、燃焼生成物の Si_3N_4 は、耐熱、耐摩耗、耐食用セラミックスとして活用できる上、 CO_2 のような環境汚染の心配もない。燃焼熱は高機能材料製造の熱処理に利用し、燃焼後はセラミックス原料として利用できる循環が成り立てば、省エネルギープロセスとして期待できよう。Si燃料を用いたSHS/HIPプロセスのサイクルをFig.9に示す。

現在、Fig.10に示すように化学レンジの着火には、1200 K付近で発熱する着火パレットを用いている。こうすることによって、通電着火の設備がなくても、普通のHIP装置で間に合い、しかも大型処理品には複数箇所から着火することができ、またいくつかの化学レンジを入れ、材料や条件の異なる

Fig.9. Cycle of SHS/HIP process.

Fig.10. Method of SHS/HIP sintering using ignition pellets.

処理を一度に果たすことが可能になる。

高温高速のSHS/HIPは、金属やセラミックスを溶融し、融合するプロセスとして期待できる。その一例として、傾斜機能材料が上げられる。傾斜機能材料は、材料要素を傾斜的に複合化することにより、複数の機能を一体の材料に組み込んだり、相反する機能を組み込むことによって、より高次あるいは階層的な機能を発現したり、一つの機能から他の機能に効率的に機能変換するような新しい複合材料である。SHS/HIPは、高速性によって、原子の拡散がある程度抑制でき、焼結温度の違うものでも一気に緻密化できるため、傾斜構造を有する材料の製造に向いている。

一例として、Fig.11にセラミックスと金属相を対称的に傾斜させた $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}/\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系傾斜機能材料の、Ni組成と硬度分布、曲げ強度を示す[9]。製法は簡単で、Niを高濃度に混合した Cr_3C_2 -Niと Cr_3C_2 粉末を上下対称に重ね、SHS/HIPしたものである。 Cr_3C_2 は、1573 Kまでの耐酸化性を有する

Fig.11. Ni distribution, microhardness profile and flexural strength of symmetric $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}/\text{Cr}_3\text{C}_2$ FGMS.

高融点高硬度のセラミックスであり、Niは、耐熱合金の主要成分となるものである。表面は、耐摩耗性や耐熱性、耐酸化性の諸機能を有し、内部に靱性をもたせた設計であるが、組成傾斜度によって、強度が変化しているのがわかる。この場合の強度は組成傾斜方向に応力をかけた場合で、垂直にかけたものより数%から20%高い強度を示した。X線応力解析の結果、 Cr_3C_2 層表面には組成傾斜に応じて数十MPaの圧縮応力が残留しているのがわかっている。製造時に金属相が多い中心層がより大きく収縮し、表面に圧縮応力が誘起されたものとみなされる。このように焼結収縮率や熱膨張率など、従来調整が難しかった性質を持つ異なる材料要素を、効果的に傾斜設計することによって、単に機能を組み合わせるだけでなく、材料を強化するような新たな機能も付与することが期待できる。

6. SHS/HIP 鑄造

燃焼合成では、次式のように金属酸化物を一部原料に用いることにより、生成物を全て溶融してしまうことが可能である。

このときの断熱燃焼温度は2507 Kに達し、NiAl、 Al_2O_3 の融点を越える。大阪産業大学の山田氏は、このテルミット型燃焼合成反応をアルゴンや窒素圧中で励起し、金属間化合物や窒化物セラミックスとの複合体を鑄造するSHS/HIPを開発している[10]。金属間化合物は、耐熱性と靱性に優れた次代の材料として研究開発が盛んにおこなわれているが、加工しにくいのが難点になっている。

例えば、(3)式の原料を用い、ポラスカーボン坩堝の底に穴を開け、その下に黒鉛型をおいた状態で、数MPaのAr圧をかけて反応を開始すると、比重が低く粘性の高い溶融 Al_2O_3 は坩堝の側壁で固化し、溶融NiAlのみが黒鉛に流れ込み鑄造される。Arガス圧は、材料の飛散や蒸発を防ぎ、溶融体を緻密化するのに威力がある。NiAlには第2相は認められず、ポーアやクラックのない緻密で均質な成形体になっている。ちなみにビッカス硬度は 2500 ± 50 MPaと場所に依らずほぼ一定値を示している。Fig.12は上面を研磨したNiAlの外観写真である。窒素圧中でSHSキャストを行うことにより、 TiB_2 -TiN等の複合体も得られている[11]。

Fig.12. Photograph of the NiAl disk obtained by SHS/HIP casting. The top surface is polished.

7. おわりに

HIPに燃焼合成などの化学反応を導入することによって、従来の緻密化や接合処理だけでなく、セラミックスの粉末合成から、金属の窒化表面処理、セラミックス、金属、金属間化合物の高速焼結、さらには合成同時焼結や castingまで、非常に広範な材料プロセスに活かせることがわかってきた。特に窒素は、安全、安価、かつ豊富で、その有効利用が望まれるところであろう。またSi燃料についても、金属Si粉末への還元が安価で安定して実現できれば、新しいエネルギー源として興味深い。

参考文献

- [1] A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya: Dokl. Chem. (Engl. Transl.) **204**(2), 429-32(1972), "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds."
- [2] K.Hirao, Y.Miyamoto, M.Koizumi: Adv. in Ceram., **21**, 289-300(1987), "Combustion Synthesis of Nitride Powders under High Nitrogen Pressure."
- [3] 高橋章, 谷畑公昭, 宮本欽生, 大柳満之, 小泉光恵, 山田修: 粉体粉末冶金協会誌 **37**, 263-266 (1990), "Nb-N傾斜機能材料の燃焼合成"
- [4] 久米道也, 田辺靖雄, 谷畑公昭, 宮本欽生: 材料 **41**, 552-556(1992), "自己燃焼反応によるチタン表面の窒化"
- [5] M.Ohyanagi, M.Koizumi, K.Tanihata, Y.Miyamoto, O.Yamada, I.Matsubara H.Yamashita: J. Mat. Sci. Lett., to be published., "Production of Superconducting NbN Thin Plate and Wire by SHS Method."
- [6] Z.Zeng, Y.Miyamoto, O.Yamada: J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2197-2200(1991), "Combustion Synthesis of Si_3N_4 -SiC Composite Powders."
- [7] Y.Miyamoto, A.Takahashi, K.Tanihata, O.Yamada: J. Mat. Synth. Process. to be published., "Combustion Synthesis of Superconducting $\text{NbN}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 0.8$)."
- [8] Y.Miyamoto: Int. J. SHS, **1**, 147-154(1992), "HIP in SHS Technology."
- [9] Y.Miyamoto: Int. J. SHS., to be published., "SHS/HIP Compaction Using Inorganic Fuels."
- [10] 山田修, 宮本欽生: 金属学会誌 **56**, 938-42 (1992), "新しいテルミット型燃焼合成法による金属間化合物の作成"
- [11] 山田修, 宮本欽生: セラミックス基礎科学討論会予稿, 231(1992) "燃焼合成法による高融点非酸化物セラミックスの合成同時キャストイング"

[1993年1月20日]