(1) 材料創成への放電プラズマ 焼結の適用*

杉山重彰^{**}、泰松 斉^{***}

杉山 重彰

泰松 斉

Application of Spark Plasma Sintering to the Preparation of Advanced Materials*

by SUGIYAMA Shigeaki^{**} and TAIMATSU Hitoshi^{***}

キーワード

放電プラズマ焼結, パルス通電加圧焼結, プラズマ活性化焼結, パルス大電流通電焼結, 加圧焼結

1. はじめに

セラミックス、金属およびそれらの複合材料のバルク材製造法として、焼結技術は重要な地位を占めており、易焼結性材料には無加圧（普通）焼結が、難焼結性材料あるいは高度な緻密性を要するものには加圧焼結が行われる。これまで、加圧焼結といえば、ホットプレスおよび静水圧焼結（HIP）であった。いずれも電気炉内に設置した焼結型を加圧するものであるため、一度に単品しか生産できない、焼結のための試料の出し入れが簡単ではない、昇降温に時間を要するなどの問題を有している。これらの問題が普通焼結法に比べて生産性を非常に低くさせており、結果的に、非常に緻密な焼結体を作ることができるという優れた面を持つ加圧焼結法の普及の妨げの一因となっている。

放電プラズマ焼結は、パルス通電加圧焼結、プラズマ活性化焼結、パルス大電流通電焼結などとも呼ばれている、近年急速に普及してきたシステム化された加圧焼結技術である。この方法は、前述した従来の加圧焼結の持つ欠点がかなり克服されており、これまでの加圧焼結のイメージそのものを塗り替える、利用しやすい焼結技術で、種々の材料製造分野で今後一層普及するものと思われる。その特長は次の3点に集約できる。

①省エネルギー型で誰にでも簡単に操作できる。

ホットプレスやHIPに比較して非常に扱いやすく、焼結技術に熟練していない人でも簡単に扱うことができ、容易に2000℃以上の高温が得られる。

②短時間焼結が可能である。

ホットプレスやHIPでは昇温に長時間必要であるため、材料が変性したり、粒成長してしまうなどの問題を引き起こす。放電プラズマ焼結では、焼結時間を短くできるため、長時間高温にさらされると変性してしまうアモルファスなどの非平衡材料や生体材料の焼結が可能である。

③焼結型に温度分布を付けられる。

型に電流を流して加熱するので、型の厚みを場所場所によって変えて抵抗を変えると発生するジュール熱が変化し、結果的に温度分布を付けることができる。

これらの特長は、焼結装置全体の設計そのものに起因するもので、本質的には加熱方式を型への通電による形式にしたことによる。現在、放電プラズマ焼結は、極めて短時間での難焼結材料の緻密化、低温焼結が必要な材料の固化、焼結接合、傾斜機能材料の作製などに広く応用されつつある。本解説では、この焼結法の概略を説明し、その特長と特長を利用した材料開発の事例を紹介する。なお、本稿以外にも優れた解説が出されているので、併せて参考にされたい^⑤。

2. 放電プラズマ焼結装置の概略

放電プラズマ焼結装置は、国内の3社、住友石炭鉱業（放電プラズマ焼結機）、ソディックメカテック（プラズマ放電焼結装置）、エス・エス・アロイ（プラズマン）で製造されており、それぞれ特長のある製品となっている。ここでは、一例として住友石炭鉱業製の装置の概略を図1に示す。装置は、真空チャンパーと電極を兼ねたプレス、パルス電源、コントローラーで構成されている。従来の焼結法との大きな違いは、試料を加熱するための発熱体がないことである。従来の無加圧焼結法、ホットプレス、HIPは、いずれも炉内に発熱体があり、その中に試料を置き、発熱体が炉内全体を加熱することで試料を焼結する、いわゆる外熱式の焼結方法である。それに対

*原稿受付 平成13年12月13日

** 秋田県工業技術センター Akita Prefectural Industrial Technology Center

*** 秋田大学工学資源学部 Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University

図1 放電プラズマ焼結装置の概略図

図2 グラファイト型の概略図

して、放電プラズマ焼結法は、試料の入った型を直接通電することにより抵抗加熱し、焼結する内熱式の焼結法である。このため、試料の出し入れと設置が容易である。

図2に一般的に使用されるグラファイト型の概略図を示す。焼結時の温度は、グラファイト型の試料が充填されている部分の側面に穴を空けて熱電対を挿入するか、あるいはその穴を光放射温度計で測定して型の温度を制御するのが一般的である。放電プラズマ焼結法では、型の中に充填した粉末に加圧しながらパルス状の電流を流して、試料（導電性の場合）と型を加熱する方式をとる。このため、炉内全体を加熱する外熱式の焼結法よりも省エネルギーで、急速昇降温が可能である。

3. 材料開発事例

放電プラズマ焼結法の特長を前述した3点に集約し、それらの特長を利用した材料開発事例の一部を取り上げ、簡単に説明する。

3.1 取り扱いやすい加圧焼結としての応用

放電プラズマ焼結機は、型と試料に直接通電して昇温するため、急速昇温が可能で、容易に2000℃以上の高温での焼結を行うことができる。また、ホットプレスやHIPの従来法に比較して非常に扱いやすく、熟練していない人でも簡単に焼結できる。

(1) 高密度 Al_2O_3 の焼結

Al_2O_3 は、最も代表的なセラミックスである。通常は、大気炉を使用した無加圧焼結法で10時間以上要して焼結する。斎藤ら⁶⁾は、易焼結性 Al_2O_3 粉末に対して放電プラ

図3 TiN_x の格子定数¹¹⁾

ズマ焼結法と無加圧焼結法、ホットプレス法、HIP法との比較を行った。放電プラズマ焼結法では、昇温から焼結体の取り出しまでが1時間以内という極めて短時間で焼結できた。得られた焼結体の組織は結晶粒の成長がほとんどなく、機械的性質は他の焼結法で得られたものと同等以上であった。

(2) TiN の焼結

各種工具鋼やセラミックス製の切削工具あるいは金型は、表面にTiNをコーティングして、長寿命化、高性能化を果たしている場合が多い。TiNは、高硬度で化学的安定性に優れ、比較的軽量である。また、電気伝導性の良い材料であるため、放電加工が可能である。このため、TiNバルク体の機械部品や切削工具等への実用化が期待されている。桑原ら⁷⁾は、この難焼結材料であるTiN粉末に焼結助剤を一切添加せずに、放電プラズマ焼結法により緻密化を試み、相対密度96%のTiN単相の焼結体を得た。

(3) 金属間化合物の焼結

Ti-Al系金属間化合物は、軽量の高温構造材料としての応用が期待されている。なかでも、 TiAl_3 は最も軽量で、耐酸化性に優れる。しかし、 TiAl_3 は熔融状態での高い反応性のため、鋳造による成形が難しい。小林ら⁸⁾はTi粉末とAl粉末を出発原料に使用し、メカニカルアロイング(MA)法により TiAl_3 粉末を合成した後、放電プラズマ焼結法により固化成形し、 TiAl_3 を主成分とする焼結体を得た。また、MAで化学量論組成よりAlの少ない粉末を合成し、その粉末にさらにAl粉末を添加して TiAl_3 組成に正確に調整し、放電プラズマ焼結することにより、緻密で TiAl_3 単相からなる焼結体を得た。

(4) 反応性焼結

燃焼合成法は、高融点無機化合物や金属間化合物を構成する元素間の反応が発熱反応であることを積極的に利用して、短時間に材料を合成するプロセスである。巖ら⁹⁾は、燃焼合成法と放電プラズマ焼結法を組み合わせ、TiとAlの混合粉末を使用して、Ti-Al金属間化合物の合成と緻密化を行った。

燃焼合成法と同様に、置換反応と放電プラズマ焼結法を組み合わせることもできる。置換反応は、燃焼合成反応より反応速度が遅く、反応を制御しやすい。筆者らは、

この方法を用い、 B_4C あるいはBNとTiの混合粉を原料にして、 $TiB_2-TiC^{10)}$ 、 $TiB_2-TiN^{11)}$ 、 $TiB_2-Ti(CN)^{12)}$ 、 $B_4C-TiB_2-C^{13)}$ セラミックスを作製した。図3に作製した TiB_2-TiN のTiNの非化学量論性と格子定数の関係を示す。本研究の焼結体のTiNの格子定数はこれまでの研究結果と良く一致しており、想定した反応 $xBN + (1+x/2)Ti = TiN_x + x/2TiB_2$ が混合比通り完全に進行していた。このことは、 TiN_x の x を原料粉末の混合比のみで精密に制御できることを示している。

3.2 短時間焼結能力の応用

放電プラズマ焼結法の第2の特長は、その短時間焼結能力である。例えば、焼結温度が2000℃以上での焼結でも、粉体の充填から焼結体の取り出しまでの工程が1時間程度で完了できる。焼結時間を短くできるため、長時間高温にさらされると変性してしまうアモルファスなどの非平衡材料や生体材料の焼結が可能である。

(1) 微細結晶粒材料の作製

従来の方法では鍛造が困難である難加工性の材料でも、超塑性加工（成形加工のひずみ速度は $10^{-2}/s$ 以上）できるほどの微細な結晶粒組織にできれば、プレス成形が可能になる。黒石ら¹⁴⁾は、 $1\mu m$ 以下の粒径のAl-Si系急冷凝固合金粉末を使用し、放電プラズマ焼結法によりプリフォームを作製した。このプリフォームは原料粉末のままの $1\mu m$ 以下の結晶粒組織を有し、 $10^{-1}/s$ 以上のひずみ速度で超塑性を発現した。このプリフォームを用いると、従来の鍛造加工では3打の成形を必要としていたAl-12Si系や鍛造加工そのものができなかったAl-17Si系アルミニウム合金が1打の成形で精度良く加工できるようになった。

チタン酸バリウム($BaTiO_3$)をはじめとする誘電性セラミックスは、その特性が焼結体の結晶粒径に強く依存し、一般に、結晶粒が細くなるほど特性が向上する。しかし、通常の焼結法では焼結に長時間必要とするため、結局細かい原料粉末を使用しても焼結中に粒成長してしまい、期待した特性が得られない。原料粉末の粒径を保ったまま焼結させることができれば、更なる特性の向上が期待できる。竹内ら¹⁵⁾は、有機金属結晶の分解により、高誘電率を有するナノサイズの $BaTiO_3$ 微粒子を作製し、放電プラズマ焼結法により焼結した。得られた焼結体は、平均結晶粒径 $0.5\mu m$ 以下、相対密度95%以上であり、非常に高い誘電率を発現した。

(2) アモルファスの作製

アモルファス合金は優れた機械特性、化学的耐久性、磁気特性を有し、種々の分野で応用が検討されている。材料をアモルファス化するためには高い急冷速度を必要とするので、その形状は薄膜、薄帯、粉末、細線に限られていた。アモルファス合金を広く実用材料として使用するためには、材料のバルク化が必要となる。吉田ら¹⁶⁾は、従来よりもアモルファス形成能が非常に大きな金属ガラスとよばれる合金系の中で、室温で強磁性を示すFe基金属ガラスの固化成形に放電プラズマ焼結法を適用した。その結果、アモルファス構造を保ったまま相対密度約99%の優れた軟磁気特性を示すバルク体が得られた。

(3) アパタイト系生体材料の作製

図4 鑄鉄-ダイヤモンド複合焼結体の焼結温度と相対密度の関係

アパタイトは $A_{10}(MO_4)_6X_2$ の組成をもつ鉱物の総称である。その中で、 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ で表されるハイドロキシアパタイト (HAP) は、脊椎動物の骨や歯の主成分であることから、本質的に生体親和性に優れ、人工骨用のバイオセラミックスの中で最も注目されている。このHAPは、1000℃前後から少しずつ水酸基が脱離し始め、1300℃付近から分解反応が起こり、さらに1500℃以上の高温になるとリン酸の脱離が起こり、CaOになる。宮尾ら¹⁷⁾は、放電プラズマ焼結法により、ハイドロキシアパタイトの分解しにくい950℃での短時間焼結でTi/HAP系傾斜材料を作製した。

(4) 鑄鉄ボンドダイヤモンドの作製

多孔質鑄鉄ボンドダイヤモンド砥石は構造用セラミックスの研削加工において、既存の砥石に比べ優れた研削特性を示す。しかし、焼結する際にダイヤモンドは鉄と反応してしまい、砥石の性能が劣化するという問題が発生する。富野ら¹⁸⁾は、アトマイズ鑄鉄粉末とダイヤモンド砥粒の混合粉末を使用し、短時間で放電プラズマ焼結することにより、ダイヤモンドの劣化が非常に少ない多孔質鑄鉄ボンドダイヤモンド砥石を作製した。図4に示すように、砥石の気孔率は、温度と加圧力を変化させることにより制御できた。

3.3 温度傾斜焼結機能の応用

放電プラズマ焼結法の第3の特長は温度傾斜焼結機能である。ホットプレスは間接加熱型であるので、試料に温度傾斜をつけることは困難である。この方法では、黒鉛型の抵抗で発熱するため、型の上下方向で直径を変えると抵抗変化により発熱量が変化し、型内に温度差を付けることができる。焼結部の温度分布は黒鉛型の形状を変えることによって制御でき、従来は困難であった焼結温度の異なる材料の複合体の同時焼結が可能となる。

(1) ジルコニア/ステンレス合金傾斜機能材料の作製

大森ら^{19, 20)}は、ジルコニア ($ZrO_2-3\text{ mol \% } Y_2O_3$) とステンレス合金 (SUS410) を原料に使用し、焼結時に純ジルコニアの部分の温度が1200℃、金属のみの部分の層が1000℃となるように温度傾斜をつけてジルコニア/ステ

ンレス合金傾斜機能材料を合成した。得られた材料は、どの傾斜層にも気孔やクラックがない緻密な物であった。

4. 将来展望

放電プラズマ焼結法の特長は、本稿で述べた以外にもあるが、何と言っても、加圧焼結法でありながら、取り扱いやすく、焼結時間が非常に短いことである。この特長は、加圧焼結を非常に簡単で身近なものにさせる。本焼結法の利用が進めば、従来法では作りにくい材料、難焼結性のために入手しにくい材料、高度な緻密性が要求される材料などの作製がより容易になるものと思われる。

参考文献

- 1) 錫田正雄: SPS 放電プラズマ焼結法の最新の技術動向－傾斜機能材料の開発にユニークな次世代型粉体加工技術－, 粉体工学会誌, 30-11 (1993) 790-804.
- 2) 柳沢 平, 畑山東明, 松木一弘: 放電焼結法に関する最近の研究, までりあ, 33-12 (1994) 1489-1496.
- 3) 村山宣光: パルス通電焼結で何ができるか, セラミックス, 32-6 (1997) 445-449.
- 4) 川原正和, 錫田正雄: 放電プラズマ焼結 (SPS) 技術の新しい展開－放電プラズマ表面処理法の実施例－, 材料と環境, 50-2 (2001), 45-48.
- 5) 錫田正雄: 放電プラズマ焼結 (SPS) 法の電子材料分野への応用, 粉体粉末冶金協会主催第10回粉末成形セミナー, (2001), 49-58.
- 6) 斎藤雅弘, 鈴木康夫, 佐藤忠行, 穴戸郁郎: 放電プラズマ焼結法の大型製品への応用, ニューセラミックス, 1994-7 (1994), 51-60.
- 7) 桑原秀行, 間崎直子, 池内健二, 相澤龍彦: パルク窒化チタンの作製条件と組織, 粉末粉末冶金協会平成10年度春季大会講演概要集, (1998) 63.
- 8) 小林慶三, 杉山 明, 尾崎公洋, 文 翠娥: TiAl_3 の放電焼結による固化成形, 粉体および粉末冶金, 44-6 (1997) 554-559.
- 9) 嚴 泰永, 朴 容浩, 橋本 等, 鷺見新一, 渡辺龍三: 放電プラズマ－燃焼合成法により作製した Ti-Al 金属間化合物系複合材料の形成過程とその組織, 粉体および粉末冶金, 43-4 (1996) 438-443.
- 10) 杉山重彰, 木村光彦, 浅利孝一, 吉田 徹, 渥美太郎, 泰松 斉: B_4C と Ti の反応性放電プラズマ焼結法による $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ 複合体の合成, 粉体および粉末冶金, 45-11 (1998) 1065-1070.
- 11) 杉山重彰, 浅利孝一, 泰松 斉: BN と Ti の反応性放電プラズマ焼結による $\text{TiB}_2\text{-TiN}$ 複合体の合成, 粉体および粉末冶金, 46-4 (1999) 383-389.
- 12) 杉山重彰, 浅利孝一, 泰松 斉: 反応性放電プラズマ焼結による $\text{TiB}_2\text{-Ti(CN)}$ 複合体の合成, 粉体および粉末冶金, 47-3 (2000) 308-314.
- 13) 杉山重彰, 浅利孝一, 泰松 斉: B_4C と Ti の反応性放電プラズマ焼結による Ti-B-C 系複合体の合成, J. Ceram. Soc. Japan, 108-8 (2000) 744-752.
- 14) 黒石農士: アルミニウム合金の高速超塑性加工, 素形材, 1999-9 (1999) 1-5.
- 15) T. Takeuchi, Y. Suyama, D. C. Sinclair, H. Kagayama: Spark-plasma-sintering of fine BaTiO_3 powder prepared by a sol-crystal method, J. Mater. Sci., 2001-36 (2001) 2329-2334.
- 16) 吉田昌二, 水嶋隆夫, 牧野彰宏, 井上明久: パルス通電焼結法により作製した Fe 基金属ガラスバルク材の構造と軟磁気特性, 日本金属学会誌, 63-9 (1999) 1097-1100.
- 17) 宮尾理香, 大森 守, 亘理文夫, 横山敦郎, 松野浩宜, 平井敏雄, 川崎貴生: 放電プラズマ法による傾斜機能型インプラントの試作と特性, 粉体および粉末冶金, 47-11 (2000) 1239-1242.
- 18) 富野寿和, 近藤祥人, 東城哲朗: アトマイズ鋳鉄－ダイヤモンド複合粉末のパルス通電焼結特性, 材料, 48-6 (1999) 585-591.
- 19) 大森 守, 川原正和, 酒井広隆, 大久保 昭, 平井敏雄: 温度差プラズマ焼結法による $\text{ZrO}_2(3\text{Y})/\text{SUS}(410)$ 傾斜機能材料の合成, 粉体および粉末冶金, 41-6 (1994) 649-652.
- 20) 大森 守, 平井敏雄: 放電プラズマ焼結法による傾斜機能材料の作製, ニューセラミックス, 1994-7 (1994) 27-31.