

## 第20回 SPS 研究会の歩みと最近の SPS 技術

鴫田 正雄

株式会社エヌジェーエス

The 20<sup>th</sup> SPS FORUM-Japan and Recent SPS Technology

Masao TOKITA, NJS Company Limited, Japan

### 1. はじめに

半世紀という長い時間を経て、今日 SPS 技術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へ応用されている。第20回通電焼結研究会（旧称：SPS研究会）開催に当たり、本研究会の歴史をレビューし最近の SPS 技術動向トピックスを紹介する。

### 2. SPS 研究会（現・通電焼結研究会）開催の歴史

平成8年(1996)9月12~13日「放電プラズマ焼結ワークショップ(第1回 SPS研究会)」が東北大学金属材料研究所にて開催された。SPS研究会会長平井敏雄教授（現・名誉教授）・事務局長大森守博士とし、住友石炭鉱業（株）が表面に出ない形で裏方役を担う布陣にて金研共同利用の名目で始まった。産学官の研究者、技術者、SPS装置メーカーおよびSPSに興味を持つ経営者などがSPS技術の普及のため手弁当で一堂に会し交流を行う主旨であった。第1回研究会は学生参加を含め100名を超える参加者があり活発な討論が行われた。懇親会・宿泊先は秋保温泉蘭亭であった。当時、第2回以降の開催については未定で、参加者の要望があれば第2回を行おうという緩いスタンスであった。結果は、かなり好評で次回開催要望も多く、幸い秋田県工業技術センター吉田徹工業材料部長から開催地立候補があり、東北秋田新幹線開通“こまち”人気もあり、第2回は平成9年9月秋田県工業技術センター諸氏が実行委員となり、同センターの尽力で県職員組合施設/田沢湖ハイツ大会議室にて開催された。深夜2時3時過ぎまで時を忘れ熱心な楽しいSPS談義に花が咲いた。翌年も強い要望が多く第3回が開催されることとなった。全国各地にSPS技術を広めるといふ目的から第3回は西日本地区ということで広島県立西部工業技術センター/ビューポートくれホテル大会議室を会場に開催された。第4回は北海道立工業試験所/定山溪グランドホテル、第5回開催は東北大学金研へ戻り国内SPS研究会と金研ワークショップ「放電プラズマ焼結(SPS)の基礎」と銘打ち国際会議併催で述べ3日間行った。第6回沖縄県、第7回長野県と各県工業技術センターのご協力をいただき地場企業参加型で産業振興に寄与すべく努力し、以降同様に15回開催まで実施してきた。平成21年に第2代SPS研究会会長に後藤教授が就任し、平成23年第16回から20回までは、研究会名称を「通電焼結研究会（英文は：SPS FORUM-Japan）」へ改称し適用技術分野、参加企業を幅広く募り易くし、また東北大学の大学予算が主軸となったため金研共同利用ワークショップとして行われるようになった。今日まで20冊の講演要旨集と毎回24~25件の発表があるので約480件の講演要旨論文が蓄積されたこととなり、本研究会はSPS技術の普及と進歩発展に大いに役立ち貢献してきたと言える。表1は全20回開催の年月日・開催地・会場を一覧表にまとめたものである。



図1 集合記念写真例：第13回 SPS 研究会（会場：新潟県県央地域地場産業振興センター大会議室）

**表 1. SPS研究会/通電焼結研究会の開催歴史年表**

(No.回)	(開催地)	(開催年月日)	(会場)	実行委員会(備考)
<b>第1回</b>	<b>宮城県仙台市</b>	<b>H8(1996)9/12-13</b>	<b>東北大学金属材料研究所 講堂</b>	<b>東北大学金研(宿:秋保温泉)</b>
2.	秋田県田沢湖町	H9.9/11-12	田沢湖ハイツ 大会議室	秋田県工業技術センター
3.	広島県呉市	H10.11/26-27	ビューポート呉ホテル大会議室	広島県立西部工業技術センター
4.	北海道定山溪	H11.11/25-26	定山溪グランドホテル大会議室	北海道立工業試験場
<b>5.</b>	<b>宮城県仙台市</b>	<b>H12.11/30-12/1</b>	<b>東北大学金属材料研究所/作並温泉・岩松旅館 大会議室</b>	<b>東北大金研</b> 【併催】H12.11/29 <b>国際会議・金研ワークショップ「放電プラズマ焼結(SPS)の基礎」</b>
6.	沖縄県国頭郡恩納村	H13.10/25-26	ホテル・ルネッサンスリゾート沖縄大会議室	琉球大学・沖縄県工業技術センター 【併催】H13.10/25 <b>“第2回日韓 SPSフォーラム The 2nd Japan-Korea SPS Forum”</b>
7.	長野県千曲市	H14.11/28-29	戸倉上山田温泉・ホテル清風園大会議室	長野県工業技術センター 【共催】長野県テクノ財団
8.	富山県富山市	H15.11/27-28	富山県工業技術センター/雨晴温泉・磯はなび大会議室	富山県工技センター
9.	愛媛県松山市	H16.11/25-26	テクノプラザ愛媛/道後温泉道後館会議室	愛媛県工業技術センター
<b>10.</b>	<b>愛知県犬山市</b>	<b>H17.12/1-2</b>	<b>ファイナミックセンター/名鉄犬山ホテル大会議室</b>	<b>財団法人ファイナミックセンター</b>
11.	島根県松江市	H18.11/30-12/1	島根県産業技術センター/玉造温泉・長生閣大会議場	島根県産業技術センター
12.	佐賀県佐賀市	H19.11/29-30	佐賀県窯業技術センター/嬉野温泉・嬉野館 大会議場	佐賀県工業技術センター
13.	新潟県三条市	H20.11/27-28	新潟県県央地域地場産業振興センター/弥彦温泉・みのや 大会議室	(実行委員会) 新潟大学、長岡技術科学大学、長岡高専、新潟県県央地域地場産業振興センター
<b>14.</b>	<b>宮城県仙台市</b>	<b>H21.11/20-21</b>	<b>東北大学金属材料研究所・講堂/松島温泉・ホテル一の坊 大会議室</b>	(実行委員会) 東北大学金属材料研究所
15.	大阪府大阪市	H22.12/2-3	大阪市立工業研究所/有馬温泉・兵衛向陽閣大会議場	大阪市立工業研究所
<b>16.</b>	<b>宮城県仙台市</b>	<b>H23.11/21-22</b>	<b>東北大学金属材料研究所・講堂 (懇親会場:秋保温泉・ホテル華乃湯)</b>	(実行委員会) 東北大学金属材料研究所 (共催) 日本学術振興会先進セラミクス124委員会
<b>17.</b>	<b>宮城県仙台市</b>	<b>H24.12/3-4</b>	<b>東北大学金属材料研究所・講堂 (懇親会場:秋保温泉・ホテル華乃湯)</b>	(実行委員会) 東北大学金属材料研究所「外部場励起粉体粉末冶金プロセスによる材料開発と応用」 【協賛】国際セラミクス連盟 (ICF : International Ceramics Federation) , 粉体粉末冶金協会傾斜機能材料委員会、日本学術振興会先進セラミクス124委員会
<b>18.</b>	<b>宮城県仙台市</b>	<b>H25.12/5-6</b>	<b>東北大学金属材料研究所・講堂 (懇親会場:秋保温泉・ホテル華乃湯)</b>	(実行委員会) 東北大学金属材料研究所「外部場励起粉体粉末冶金プロセスによる材料開発と応用」 【協賛】国際セラミクス連盟 (ICF : International Ceramics Federation) , 粉体粉末冶金協会傾斜機能材料委員会、日本学術振興会先進セラミクス124委員会
<b>19.</b>	<b>宮城県仙台市</b>	<b>H26.12/4-5</b>	<b>東北大学金属材料研究所・講堂 (懇親会場:秋保温泉・ホテル華乃湯)</b>	【併催】 <b>日露国際会議・金研共同研究ワークショップ「通電焼結技術による新材料開発と実用化」</b> <b>“Japan-Russia Workshop on Advanced Materials, Synthesis, Process and Nanostructure”</b> (実行委員会) 東北大学金属材料研究所 【協賛】国際セラミクス連盟 (ICF : International Ceramics Federation) , 粉体粉末冶金協会傾斜機能材料委員会、日本学術振興会先進セラミクス124委員会
<b>第20回</b>	<b>宮城県仙台市</b>	<b>H27.12/3-4</b>	<b>会場 : 秋保温泉・ホテル華乃湯 大会議室</b>	<b>東北大学金属材料研究所</b>

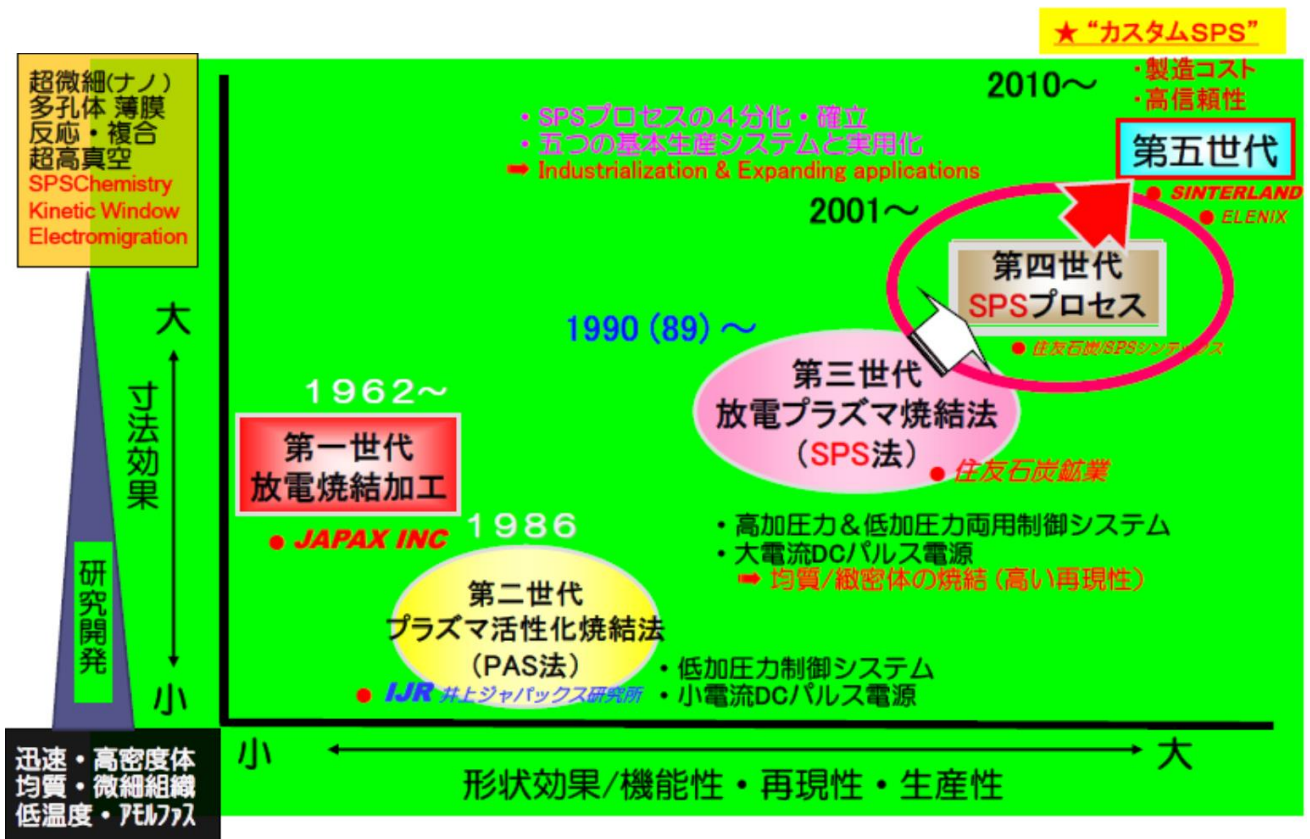


図 2 「第五世代の SPS へ」SPS 技術の発展過程の概念図

### 3 SPS技術の発展経緯と生産システム技術

図 2 は SPS 技術発展過程の概略を示したものである。現在『第五世代の SPS 時代』に当たる。

およそ半世紀前に発明されたジャパックス (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> は、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」、第四世代「SPS プロセス」を経て、今日 SPS 技術は「第五世代の SPS」の SINTERLAND 社、ELENIX 社へと継承されてきている。1962 年に米国出願特許 filed (patent issued 1966 年) されたため図中の起源としている。図は縦軸の寸法効果、横軸の形状効果、機能性・再現性・生産性を指標とする主なパルス通電焼結 (SPS) 技術変遷の歴史的流れである。これは SPS 工業化・実用化への展開ロードマップであり多機能・高応答性「カスタム SPS」の必要性を示している。また、学術研究の場においても第五世代方式登場は更なる新研究のための必須要素で、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、低温度焼結や微細組織・アモルファスなどの 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たより高度な研究領域へと広がってきている<sup>2)9)</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法 (PAS 法：Plasma Activated Sintering)』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) 大電流を小面積試料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・複雑形状対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、いずれも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>10)</sup>で、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、焼結途上での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しくハードウェア各装置が設計構成され開発が行われた。第一世代の約30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装置普及が始まり、追従するように民間企業の製造現場で生産設備としても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、自動化した各種基本形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ッシング)の基盤技術確立により幅広く国内外の学術・産業界から注目を浴びるようになった(第2次発展期)。

この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、また生産実用化目的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。SiC,CoSb,MgB<sub>2</sub>の単結晶合成、TiO<sub>2</sub>でSPS時の優先的結晶配向性付与可能などの新事実が示された。特に、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傾斜機能材料の温度傾斜場材料合成、硬質材料・熱電材料・バイオ材料・複合系材料等に極めて高い優位性のあることが周知のこととなった。

SPS技術の進歩・普及はSPS装置ハードウェアの発展に依存している。用途開発、プロセス開発がSPS装置への新しい機能要求を生じさせ新装置開発となり、新しい組成・性質・形状・大きさの粉末材料が新しい装置とプロセスを生み出していく。従って、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」が極めて重要である。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な課題のひとつである<sup>11-12)</sup>。



図3 NJS 北海道 SPSセンターの生産現場

## 4. 最近のSPS 技術トピックス

2015年の技術トピックスのいくつかを以下簡単に紹介する。

### 4.1 PACRIM-11

8月30日~9月4日韓国済州島にて「PACRIM-11(the 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies)」材料国際会議が開催された。参加者総数は1,000名を超え、SPSセッションではオーラル24件、ポスター6件が発表登録され modeling、process、各種材料研究について活発な議論が行われた。欧米の研究者から”Flash SPS”や”コンタクトレス Flash SPS”、大阪大学井藤准教授の“ダイレクト SPS”など多彩で新しい研究アプローチの提案があった。欧州での SPS 研究は非常に活況で EU プロジェクト以外、フランスでは2011年・2014年に”第2回・第3回 SPS ワークショップ “が開催されている。

### 4.2 Flash SPS

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。英国/ロンドン大学 Queen Mary の Prof.Reese, Dr.Grasso らは  $\beta$ -SiC(10wt%B4C)、ZrB<sub>2</sub> を加圧力 5KN~16MPa 以下の低下圧力、昇温速度 5,000-1,0000°C/min、通電時間 35 秒程度で  $\phi$  20mm 試料を R.D 96-98%の均質緻密体を得たと報告している。SiC  $\phi$  60mm へのスケールアップへ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、米国サンディエゴ大学 Prof.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。

### 4.3 熱電発電システム

本年9月、日本熱電学会にて古河機械金属(株)から 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 焼結体製造に成功したことが発表された。昨年4月、NEDO/パナソニック社から共同プレスリリースにて Bi-Te 系材料「チューブ型熱電発電システム」が紹介されたが、日本国内で SPS 法による様々な材料系での熱電変換材料の実用化へ向けて研究開発が進んでいる。

### 4.4 金型技術への応用

SPS 法の金型分野への応用は多岐に亘る。金型素材に新しい機能性を付与すると従来の問題点が解決でき、新しい構造の金型設計を行うことが可能となる。短納期、コスト、独自特性(品質)で優位性が高い金型製造ができる。また、金型関連用途ではダイヤモンド砥石工具などの製造も可能である。その応用例は①ナノ構造バインダレス超硬による非球面ガラスレンズ金型、②超微粒超硬や傾斜機能材料によるプレス打ち抜き型、絞り型、③SPS 接合法による冷却構造内蔵プラスチック金型およびスプルー等関連部品、④多孔質材料による有気孔プラスチック金型材料⑤モリブデン分散の離型性を向上した金型材料、⑥摩耗・欠損超硬金型、量産アルミ金型の補修焼結、⑦三次元ニアネットシェープ成形によるダイカスト金型、鍛造型の作製、⑧ニッケル電鍍型の代替技術(SPS 焼結による簡易型製造)などがある。

NJS は日刊工業新聞社発行「型技術」誌 2015 年 10 月号にてプラ型、ガラス型、プレス打抜き型、SPS 接合など SPS 応用技術紹介を行った。同誌に(株)ノトアロイ社はエスエスアロイ社製 SPS 装置を用い開発された WC-FeAl 系硬質材料を紹介している。

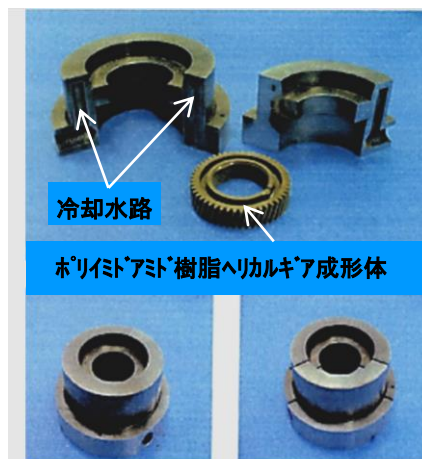


図4 冷却構造付プラスチック金型例 (下段左：一体接合型 右：分割状態)



図5  $\phi$  55mm 大形ガラスレンズ金型例 (プロジェクター/デジタル一眼レフカメラ用)

## Hardware, Software and Powder Materials

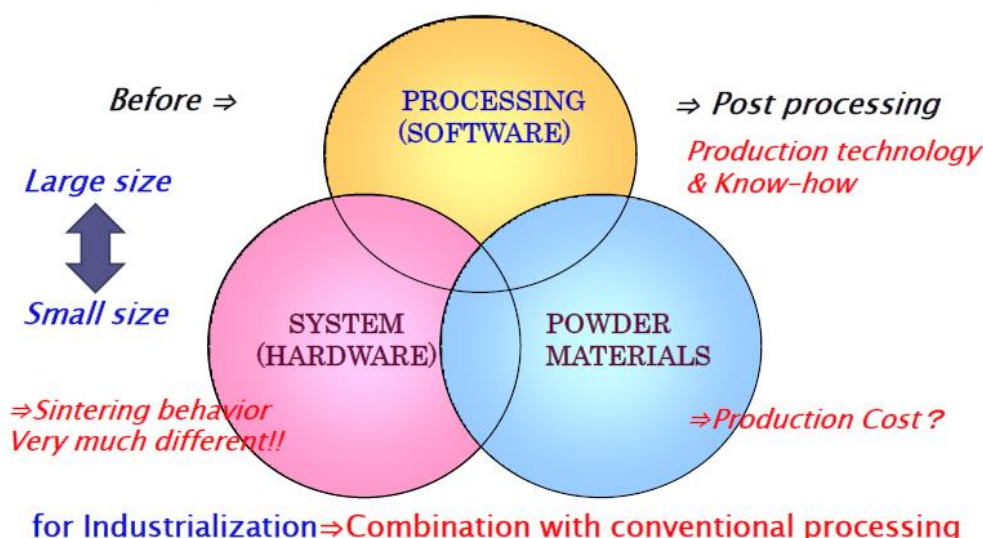


図 6. SPS 技術の三位一体開発コンセプトと現状

### 5. 今後の展望 – 今なぜ SPS が有効か？ –

図 6 に SPS 技術開発に関する開発コンセプトと現状を示す。

前述したように、SPS 技術は SPS 装置システム（ハードウェア）と加工技術（ソフトウェア）および粉体技術を三位一体に捉え、夫々最適化を図るべく研究開発を進め初めて実用的技術となり得る。前後工程に既存技術や SPS を含む生産技術・ノウハウなどを併せ理解し融合させることで真の製造技術へ発展することが期待されている。SPS 装置の大型化は、最大Φ550mm 迄焼結可能な世界最大の SPS 生産システム（最大加圧力 600 トン(6MN)/最大パルス電流出力 40,000A トンネル型連続炉仕様）を稼働させ、その耐久性・実用性の装置検証が進んでいる。今日 SPS 大型化「バリエーション時代」へ入ったと言える。

SPS 技術は「大は小を兼ねない」材料プロセスである。大形状と小形状とでは SPS 焼結条件が異なり、それぞれの段階で最適化を図る必要がある。ここで大形試料の実製作経験値が重要となり、生産機械の安定稼働の実証も必須となり、実際の長期稼働を通じ加工・生産ノウハウが蓄積されていく。学术界向けシングルヘッド型 SPS 装置とは装置設計思想が大きく違ってくる由縁である。このことは第三代方式、第四世代型 SPS が第五世代型 SPS 装置と比べ本質的に劣るということでは無い。世代毎に装置開発背景の用途・目的が異なるのである。何を、どのレベルまでの材料研究や製品開発を行いたいのか？ 目的次第で必ずしも将来研究技術を見込んだ最高位の装置で無くとも様々な新研究が行える。サイリスタ型パルス電源とインバータ型パルス電源の違いも用途・目的に沿って適宜適正な選択をすべきである。

第五世代型カスタム SPS 装置の需要は年々増えつつあるが、産業界向け SPS システム装置は、汎用工作機械的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である。世界的規模の“SPS コミュニティー”ができ、今後 21 世紀の新産業創出に貢献するものと大きな期待が寄せられている。

#### 【参考文献】

- 1). K. Inoue, “Electric Discharge Sintering”, U.S.Patent No.3,250,892/No 3,241,956(1966) ( Ser.No.247,387 filed 1962).
- 2). M. Tokita, Ceramic Transaction Vol.194, Am. Ceram. Soc., Wiley-Interscience, (2006)51-60
- 3). 鴫田正雄：粉体工学会誌、30 [11](1993)790–804
- 4). Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao and M. Nygren, J.Am.Ceram.Soc.85[8](2002)1921-27
- 5). J. Schmidt, W. Schnell, Y. Grin. R. Kniep, Solid State Sciences, 5(2003)535-539
- 6). 鴫田正雄：高温学会誌、Vol.31, No.4. (2005) 215-224
- 7). Z.A. Munir, U.Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, J. Material Science, 41 (2006)763-777
- 8). Y. Makino, CeramicTransaction Vol. 194, Am. Ceram. Soc., Wiley-Interscience, (2006) 301-312
- 9). X. Song, X. Liu and J. Zhang, J. Am. Ceram. Soc., 89 [2](2006) 494-500
- 10). 井上 潔：日本国特許第 2986480 号 (出願 1989/登録 1999)
- 11). S. Grasso, Y. Sakka and G. Maizza, , Science and Technology of Advanced Materials, Vol.10 (2009)1-24
- 12). M.Tokita: Advanced Ceramics Handbook 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press Elsevier Inc., (2013) 1149-77