

放電プラズマ焼結(SPS)法による接合・表面改質技術

株式会社 エヌジェーエス

鴫田 正雄

1. はじめに

放電プラズマ焼結 (SPS : Spark Plasma Sintering) 法に代表される「SPS プロセス」は、SPS 接合法 (Spark Plasma Bonding & Joining)、SPS 表面処理(改質)法 (Spark Plasma Surface treatment)、SPS 合成法 (Spark Plasma Synthesis) の4プロセス分野に亘り大電流パルス通電を応用した日本で生まれ育った新しい材料プロセス技術である。SPS 法はパルス通電加圧焼結法(PECS: Pulse Electric Current Sintering)、ECAS 法 (Electric Current Activated/Assisted Sintering) などとも呼ばれており現在は「第五世代」に当たる¹⁻⁶⁾。産・学・官の集まりである SPS 研究会 (現・通電焼結研究会へ改称) は、1996年東北大学金属材料研究所を中心に発足し、昨年2015年12月には第20回記念講演会が仙台で盛況裡に開催された。今日 SPS プロセスは日本国内に限らず欧米・BRICs 等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数多く利用されている。図1は SPS 技術の歴史と発展経緯を示したものである。

本稿では SPS 法の原理、SPS 接合法および SPS 表面改質法について応用例を交え紹介する。

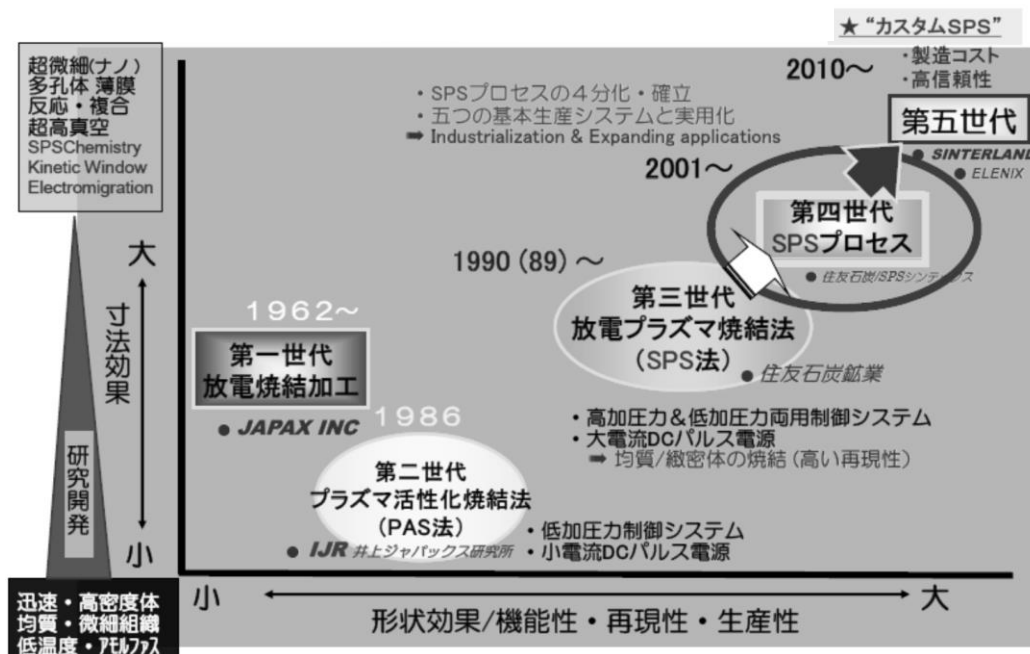


図1 「第五世代の SPS へ」 SPS 技術発展過程の概念図

2. SPS 法の加工原理と装置

“SPS 焼結”では被加工原料は粉末であり、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軸加圧下で焼結加工を行う。自己発熱方式「型焼結技術」を基本としている。

図2にSPS焼結加工装置の基本構成図を示す。図3は最新の「第五世代型」ワンボックス・ACサーボモータ駆動式新材料研究開発用中型SPS焼結装置の外観写真である。生産用に最大推力6MN(600ト)の大型装置なども実用されている。縦1軸加圧以外に特殊仕様のものでは上下・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、トンネル式連続炉型SPS全自動生産システム型などがある。用途・加工目的により焼結型材種はダイス鋼型、WC/Co系超硬型、セラミックス型を使う場合もある。また、加圧力は無加圧、あるいは100MPa以上～10GPa程度まで高圧力を負荷する場合もある。SPS法は直接その圧粉体粒子間隙に4～20ボルト程度の低電圧で平均出力電流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し熱的、機械的、電磁的エネルギーを焼結駆動力として利用している点に大きな特徴がある。一般的には毎分20℃～100℃程度の昇温速度で利用されているが500～1000℃/分の超急速昇温が可能であることも特徴のひとつである。この急速昇温により新材料開発（試料片が小さいφ20mm以下）では数分～20分程度の昇温・保持時間で材料合成加工が行える。直径100mmを超える大きなものでも1時間乃至2時間以内程度の短いサイクルで高品位な焼結体が得られる。SPS法はON-OFFパルス通電効果による物質粒子間の表面拡散現象が支配的なプロセスであり、この反応性急速昇温焼結効果や電界拡散効果（Electro-migration）により緻密化速度が促進され粒成長を抑制しながらナノ材料をナノサイズのままバルク化できる卓越した利点がある。最近の研究では非平衡材料の合成効果、電磁的作用により結晶配向性が変わる効果が判明し、またSiC,CoSb,MgB₂系材料で粉末から単結晶合成も可能なことなどが報告されている。対象材種は金属、セラミックス、ポリマー、複合系材料と種類を問わず各種新素材の合成に優れ、工業用途は極めて幅広く、家電・自動車・電子・金型・切削工具・バイオ・エネルギー・航空宇宙産業などへの応用展開が進められている。

“SPS接合”では粉体を一切使用せず固体と固体を直接接合する「固相拡散接合」が代表的である。粉体を使った「焼結接合」や薄体を使った「薄体接合」、傾斜組成構造を利用した「傾斜接合」などSPSを用いた各種接合法が考案されている⁷⁻¹⁰⁾。

“SPS表面処理（改質）”ではプラズマ溶射皮膜をSPS処理することにより緻密化促進、ポア潰し、膜表面の平滑化など改質処理が行える。“SPS合成”では反応合成や粉末から熔融すること無しに単結晶合成や共晶合成が可能である。ポリマー粉末の固化成形、ポリマーの可溶化など特異な材料合成が行える。

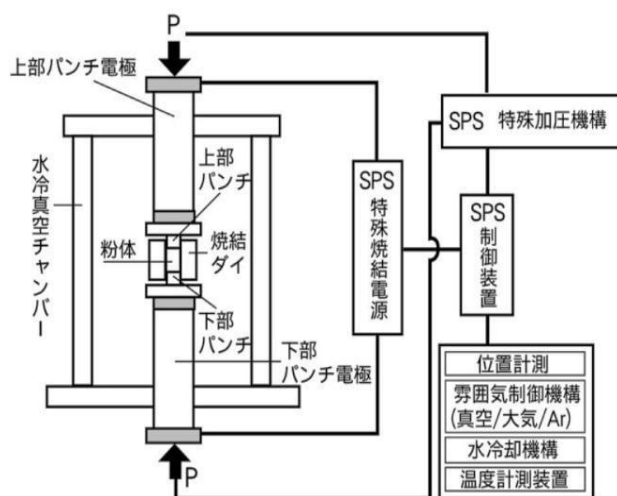


図2 放電プラズマ焼結装置の基本構成図



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

前述のようにSPSパルス通電場プロセッシングの加工プロセスは『焼結』、『接合』、『表面処理(改質)』、『合成』の4分野に拘わる加工技術である。図4にパルス通電場プロセス (SPS プロセス) の分類を示す。

SPS法は基本的にはON-OFF大電流パルス通電法を用いた固体圧縮焼結技術であり、既存の類似焼結技術に直熱式通電ホットプレス(HP)法がある。SPS法は加圧焼結法のホットプレス、HIP法等の従来法と比べ電力消費量は約1/3~1/5という省エネ・環境低負荷型材料プロセスの新しい焼結法である。表1にSPS法の適用材種一覧表を示す。図5はナノSiC焼結体サンプルおよび各種従来焼結法によるAl₂O₃セラミックス焼結体の硬さ分布比較例である。図5からSPS法の代表的特徴である粒成長抑制効果や同一原料での機械的性質に優れ、焼結体バラツキが少ないことが分かる。

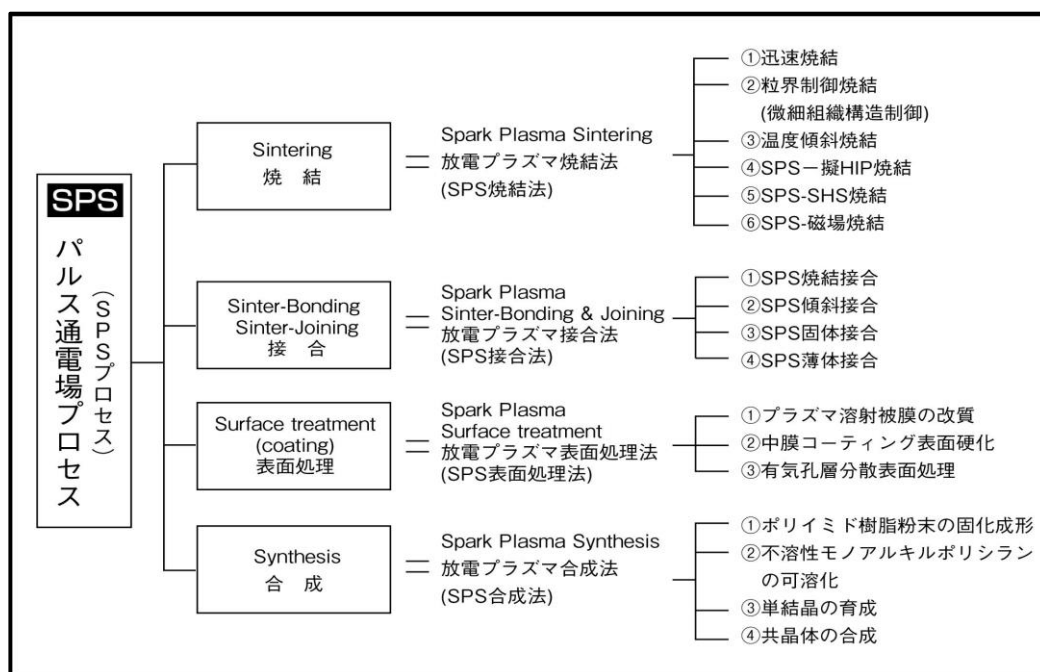
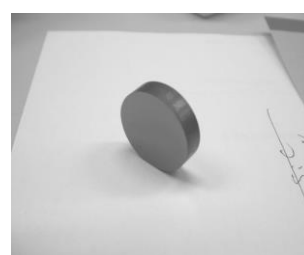


図4 パルス通電場プロセス (SPS プロセス) の加工プロセス分類

表1 SPS法対象材料の代表例

分類	対象材料の代表例
金属系	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Ni } ほとんどの Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be } 金属が可能
セラミックス系	酸化物: Al ₂ O ₃ , ムライト, ZrO ₂ , MgO, SiO ₂ , TiO ₂ , HfO ₂
	炭化物: SiC, B ₄ C, TaC, TiC, WC, ZrC, VC
	窒化物: Si ₃ N ₄ , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN
	硼化物: TiB ₂ , HfB ₂ , LaB ₆ , ZrB ₂ , VB ₂
	ふっ化物: LiF, CaF ₂ , MgF ₂
サーメット系	Si ₃ N ₄ +Ni, Al ₂ O ₃ +Ni, ZrO ₂ +Ni Al ₂ O ₃ +TiC, SUS+ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ +SUS SUS+WC/Co, BN+Fe, WC+Co+Fe
金属間化合物系	TiAl, MoSi ₂ , Si ₃ Zr ₅ , NiAl, NbCo, NbAl, LaBaCuO ₄ , Sm ₂ Co ₁₇
その他	有機系材料(ポリイミド等), CNT/CNF, 複合材



Pure nano-SiC:原料粉末粒径 30nm
SPS 焼結体: R.D.99.4% φ20mm

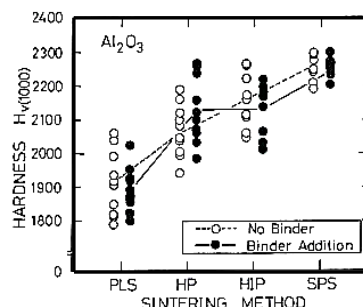


図5 SPS法によるnano-SiC焼結体(上)と各種焼結法によるAl₂O₃硬さ分布比較

3. SPS 接合法

3.1 概要

SPS 接合法は固相拡散接合が容易にでき同材種接合では母材同等の接合強度を得られる特徴がある。図 6 に SPS 接合法通電基本形のクローズド方式とオープン方式を示す。従来の接合法に属さない新しい接合法で①粉体と粉体、②粉体と固体、③固体と固体、④薄体と薄体、⑤薄体と固体、⑥薄体と粉体などの組み合わせ自由に同時焼結接合、傾斜接合および固体接合が可能である。表 2 にその種類と特徴をまとめた。従来接合法である[I]機械接合法、[II]接着剤法および[III]化学的接合法では、異種材料接合問題の要因に材料物性差(熱膨張係数、弾性係数、材料強度、原子結合様式、高温物性)および接合面現象(濡れ、拡散、生成物強度、界面構造)などが挙げられてきた。良質の接合材を作製するには、強固な接合界面をいかに形成するか、熱膨張差、弾性差に起因する残留応力をいかに緩和するかが重要である。パルス通電の SPS 接合法は異種材料接合・傾斜接合が容易なのでこれら諸問題の解決策を見出すことができる。以下 SPS 固体接合について紹介する。ここでは拡散用インサート材の有無 (SPS では使用しない) に拘わらず固体と固体の直接固体接合(ダイレクトボンディング)を固相拡散接合法として述べる。

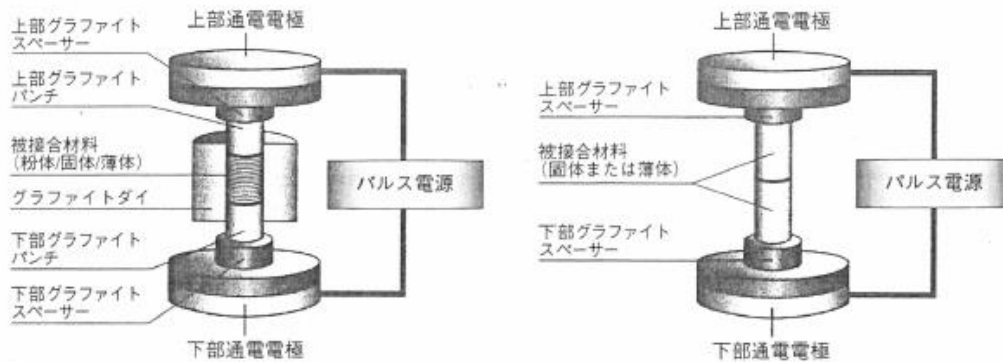


図 6 SPS 接合法の基本通電経路 (左:クローズド方式 右:オープン方式)

表 2 SPS 接合法の種類と特徴

SPS 接合法の種類	被接合材料		接合または傾斜層の内容と特徴
	材質	接合組合せ	
SPS 焼結接合	金属・セラミックス・サーメット・ポリマー	粉体-粉体 粉体-固体 固体/粉体/固体	<ul style="list-style-type: none"> ●焼結温度、融点の異なる 2 種類以上の単一組成材料をその粉体粒子の中で、それぞれの材料に適した焼結温度条件(温度傾斜場)を発生させ同時に粉体から焼結で接合する方法。 ●異種金属の同時焼結接合、金属-セラミックス、金属-サーメット、セラミックス-セラミックスなどの同時焼結接合が可能。
SPS 傾斜接合		粉体-粉体 粉体-固体 粉体-薄体 (固体-固体)	<ul style="list-style-type: none"> ●両端の材料が、異なる材質・熱膨張係数を持ち、中間層に両端と同一材質の混合組成を 1 層以上挟み熱応力緩和型などの傾斜接合をする方法。 ●全体が同一材質で中間層に両端と異なる粒度配合した傾斜組成を 1 層以上挟み傾斜接合する。 ●全体が同一材質または異なる材質で表から裏まで傾斜構造の気孔率を持つ多孔質体を作製する。 ●耐摩耗性、耐食性、電気特性などの傾斜をつくる焼結接合方法。
SPS 固体接合		固体-固体	<ul style="list-style-type: none"> ●固体と固体を重ね合せ、直接固相接合する方法。仮接合後、雰囲気炉中にて短時間の相互拡散処理を行うことで容易に母材強度と同等の機械的性質を得ることができる。(2 段階処理法 特許 No.3548509)。 ●接合加工時に温度傾斜を持たせない場合が多い。 ●多段ブロック接合や大面積の場合も可能。
SPS 薄体接合		薄体-薄体 薄体-固体 固体/薄体/固体	<ul style="list-style-type: none"> ●数十～数百ミクロン程度の薄体を複数積層重合し一体化する接合方法。 ●中間層に薄体を挟んで固体と固体を接合する場合を含める。

3.2 SPS 接合法の応用例

図7はSPS 固体接合（固相拡散接合）法の特徴的な応用例である。炭素鋼、ステンレス鋼、ダイス鋼など鉄系同士、アルミニウム、銅などの非鉄系同士の接合のみならず、アルミ/銅、アルミ/鉄、鉄/銅、超硬/鉄、炭化タングステン/タングステンなど様々な異種材料接合ができる。インサート材は一切用いない。近年の重要な技術進歩は健全な大形状接合体が確実に得られるようになったことである。以下いくつかの代表事例を紹介する。

3.2.1 Al-Al の固体接合

図8の大形アルミブロック接合体は外形寸法 300×300mm 厚さ 25mm 上中下3枚の大形アルミ材料が SPS 接合法により一体化された例である。通常 Al_2O_3 の酸化被膜を持つアルミ材料同士の直接接合は困難と言われている。SPS 法ではパルス通電効果により接合過程で酸化膜を破壊・除去するため短時間で容易に一体化ができる。写真上面のラインはフライス加工によって生じた機械切削痕跡で接合時のパーティング合せ面では無い。接合界面の全面積がムラなく健全に拡散接合されている。

3.2.2 ステンレス鋼の固体接合

図9は曲がり穴流路構造を内蔵した $\phi 230 \times 45$ mm t 大形水冷盤(SUS ステンレス鋼)の例である。接合体ブロック上面の白色線蛇行形状部分に、予め SUS 本体内面部の上下半割面を機械切削で加工した曲がり溝部があり、この溝を SPS 接合により連続曲がり孔の密閉流路が形成できる。黒色チューブは IN/OUT 配管口取り付け部で接合後 He ガスによる漏れ検査でリークは皆無であった。

3.2.3 長尺パイプ状純銅接合体の作製

接合体寸法は外径 $\phi 60 \sim 100$ mm 内径 20~30mm×600mmL の純銅である。図10は厚さ 10mm のリング状 Cu 板材を 60 枚積層接合法により長尺一体化したものである。切断し光学顕微鏡にて接合界面の境界ラインを観察したが見分けられない。本用途は加速管のため接合時の変形防止策を施しミクロンオーダの真円度を得た。

3.2.4 その他の実用接合体例

図11は実用化された冷却水路付プラスチック金型の例である。プラ型用冷却構造付スプルーも実用に供している。また金型補修技術としても応用が進められている。アルミ-アルミ接合構造体は電気自動車搭載用パワーデバイス冷却盤、その他各種モータや電子機器の高効率冷却ユニットとして実用が期待されている。



図7 代表的な各種 SPS 接合体例



図8 大形アルミブロックの固相拡散接合体

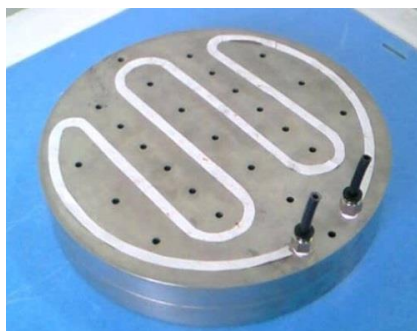


図9 大形ステンレス鋼の固相拡散接合体



図10 長尺純銅パイプの固相拡散接合体

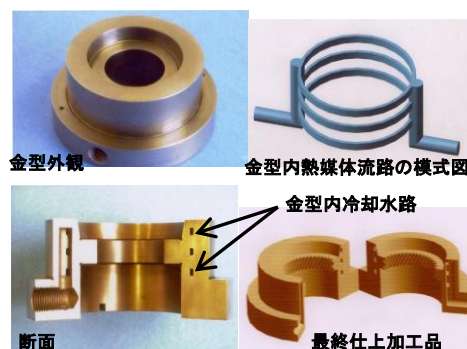


図11 冷却水路内蔵精密ギヤ用プラスチック金型

4. SPS 表面処理（改質）法

4.1 概要

SPS 法によれば溶射法、PVD/CVD 法などのコーティング法あるいはショットピーニングや焼き入れ法による硬化法と異なる方法で表面層の耐食性・耐熱性・耐摩耗性・電気伝導性などを向上させることが可能である。例えば、鋼材料を基材(母材)とし表面層に WC-Co 系超硬粉末で 50~500 μ m 程度の中膜層を焼結接合することで表面層に基材とは機械的性質の異なる高硬度・高耐摩耗性を付与することができる。2 層間に熱膨張率差がある場合には中間混合層を挟み熱応力緩和させた表面層の形成が可能で傾斜接合の応用と言える。セラミックス-金属のように熱膨張係数が大きく異なる材料組み合わせではより効果的である。また、ロー付け法とは異なり拡散層を有する薄体接合の応用で表面改質が行える。その他パルス通電加圧の熱的効果・イオン電界拡散効果によりプラズマ溶射被膜の緻密化改質などが行える。

SPS 表面改質法には下記のような応用がある。

- (1) 表面を硬化する。
- (2) 表面に電気伝導率を付与する。
- (3) 表面の熱伝導率を変える。
- (4) 表面に多孔質層（表面積を変える）を付与する。
- (5) ポリマーと金属母材との傾斜一体化を図る。
- (6) 溶射被膜の改質を行う。

4.2 SPS 法による溶射皮膜の改質

溶射法は、加熱によって分解・蒸発する物質以外の殆どの物質に対し、目的とする母材表面に、その形状、面積を問わず、短時間で自由な厚さの皮膜形成(主として中膜)し表面改質ができるという特長を持っている。しかしながらその反面、溶射によって形成された皮膜には溶射積層粒子間に未結合部や残留気孔、微小亀裂が存在するため、形成膜内粒子間の結合力が弱く構成材料の機械的性質を十分に発揮できない場合があり、溶射皮膜の用途・目的により良否や適用が左右されている。また、通常の溶射表面は粗く平滑面を得ることは困難である。SPS 法を用いて WC-Co 系の溶射材料 2 種類を高速フレーム溶射した材料と、ZrO₂ 系溶射材料をプラズマ溶射した材料について SPS 処理を行った。溶射基材は厚さ 5mm 直径 30mm の炭素鋼材で ZrO₂ 系は溶射材料 ZrO₂-8%Y₂O₃、下地溶射材料に Ni-20%Cr を用いプラズマ溶射を行い、WC-Co 系は WC-12%Co, WC-17%Co 原料を高速フレーム溶射装置で酸素-アセチレンを燃料として行った。図 9 に ZrO₂ 被膜に SPS 処理条件を変え耐摩耗試験を行った結果を示す。■-Z・ZS は溶射のみの試料である。ZrO₂ 系、WC-Co 系のいずれも噴射摩耗試験、往復運動摩耗試験、微小硬さ試験、X線耐摩耗性等の機械的性質が明らかに向上していることが分かった¹¹⁾。表面は固体圧縮により平滑面となっている。

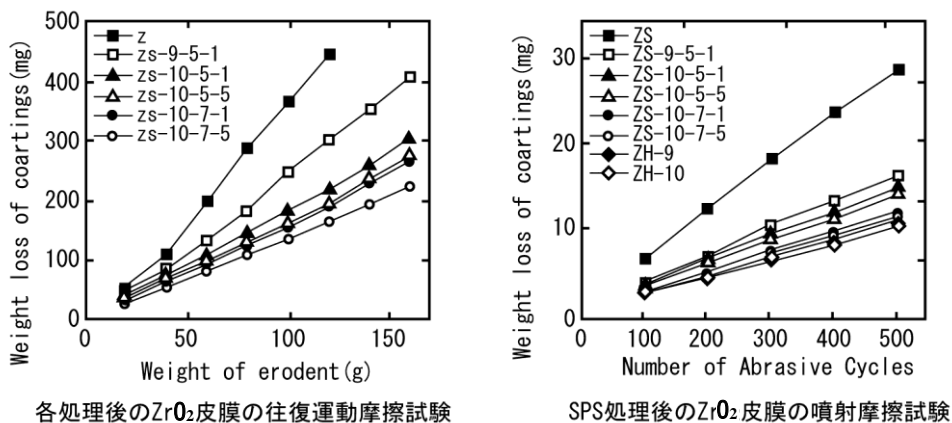


図 9 SPS 表面改質 (ZrO₂ プラズマ溶射被膜の緻密化)

4.3 SPS傾斜構造による表面層の改質

SPS法は傾斜機能材料(FGMs : Functionally Graded Materials)を合成する上で極めて有効な手段であることが広くFGMs研究者の間で認知されている¹²⁻¹⁴⁾。今日までにSPS法を用い多様・多彩な材種組み合わせのFGMs作製報告がなされている。文部省・科学技術庁支援によるFGMs研究の国プロジェクトが実施された¹⁵⁾。また経産省(NEDO)プロジェクトでセラミックス-金属系熱応力緩和型FGMsが推進され、SPS法によるZrO₂/SUS系FGMsの実用化開発が行われた¹⁶⁾。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・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。SPS法ではZrO₂/TiAl系、ZrO₂/Ni系、Al₂O₃/SUS系、Al₂O₃/Ti系、TiB₂/Ti系、Al₂O₃/Ti-6Al-4V、WC/Co系、WC/SUS系、WC/Ni系、Cu/SUS系、SiO₂ガラス/SUS、W系、アパタイト/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、Si₃N₄複合材の相変態無段階傾斜など各種バルク状傾斜機能材料の創製に成功している。図10にSPS法で作製した小片(φ20mm以下)FGMsサンプル例を示す。基材部の表面層に100~800μm程度所望物性の中膜層を設けると様々な表面物性の異なる材料を作製し表面改質することができる。

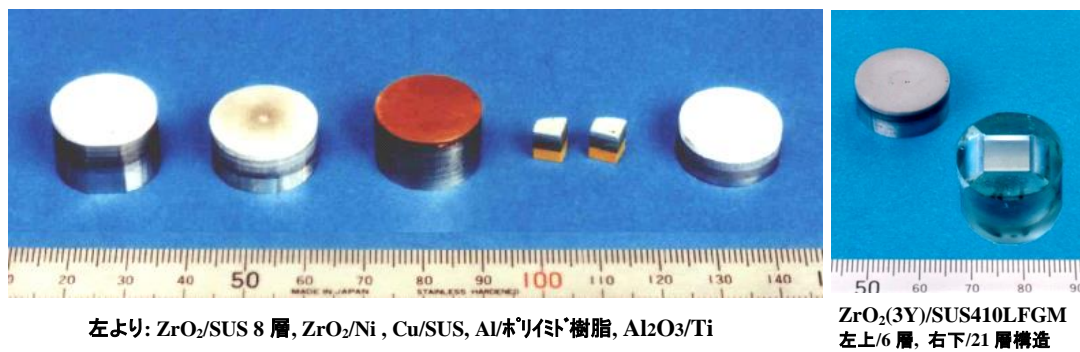


図10 SPS法で作製された代表的なバルク状傾斜機能材料

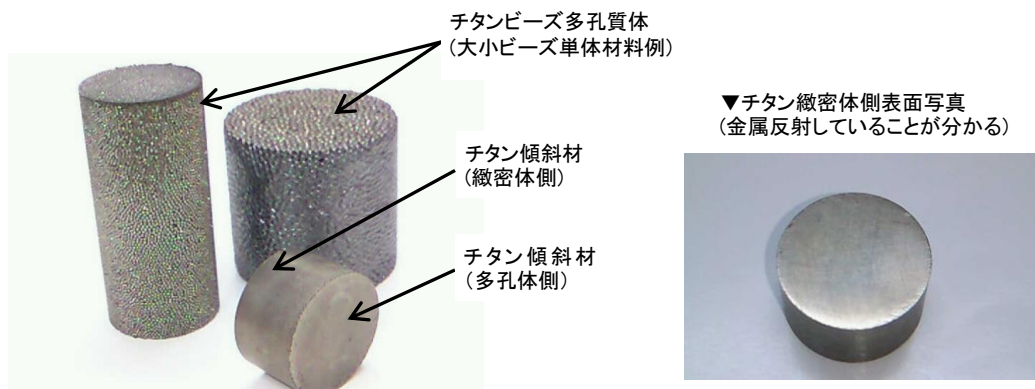


図11 SPS法でチタン気孔率傾斜機能材料

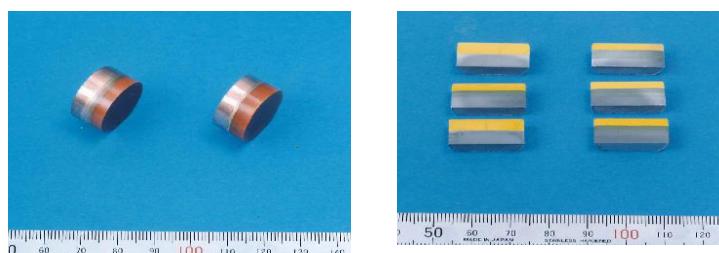


図12 φ20mm Cu銅/熱硬化性ポリイミド樹脂系とAlアルミ/熱硬化性ポリイミド樹脂系 FGMs

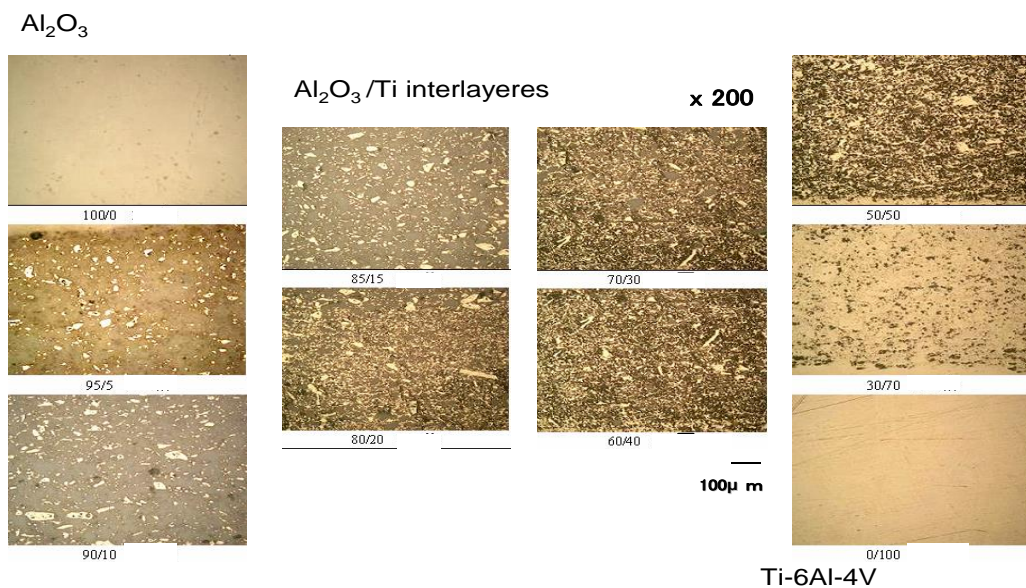


図 13 $\phi 20\text{mm}$ 10 層構造 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Ti-6Al-4V}$ 系 FGMs 各層の光学顕微鏡組織

図 12 は $\phi 20\text{mm}$ Cu 銅/熱硬化性ポリイミド樹脂系と Al アルミ/熱硬化性ポリイミド樹脂系 FGMs であるが基材の銅あるいはアルミニウムの高電気伝導度材料に樹脂の絶縁性を付与している。図 13 にセラミック/金属系 FGMs の例として 10 層構造 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Ti-6Al-4V}$ 系 FGMs 各層の光学顕微鏡組織を示す。表面層は 100% Al_2O_3 、中間層に Al_2O_3 セラミック/Ti 系金属を体積分率 95/5,90/10,85/15,80/20,70/30,60/40,50/50,40/60,30/70vol%にて配合し、裏面は Ti-6Al-4V 系チタン合金 100%層である。残留ポアやマイクロクラック・層間剥離も無く健全緻密体に傾斜焼結されている。焼結体の全厚さは 10.5mm, Al_2O_3 100%層 1.5mm,中間各層 0.5mm,Ti 合金 100%層 5mm の厚さで作製した。表面はアルミナセラミックの高硬度・耐摩耗性、裏面はチタン合金の高耐食性・人体親和性の両機能を併せ持つ材料で人工骨や人工関節などへの応用が検討されている。また、用途目的により複合層のいずれの部分でも利用でき異なる表面物性の機能性を利用できる。

5. まとめ

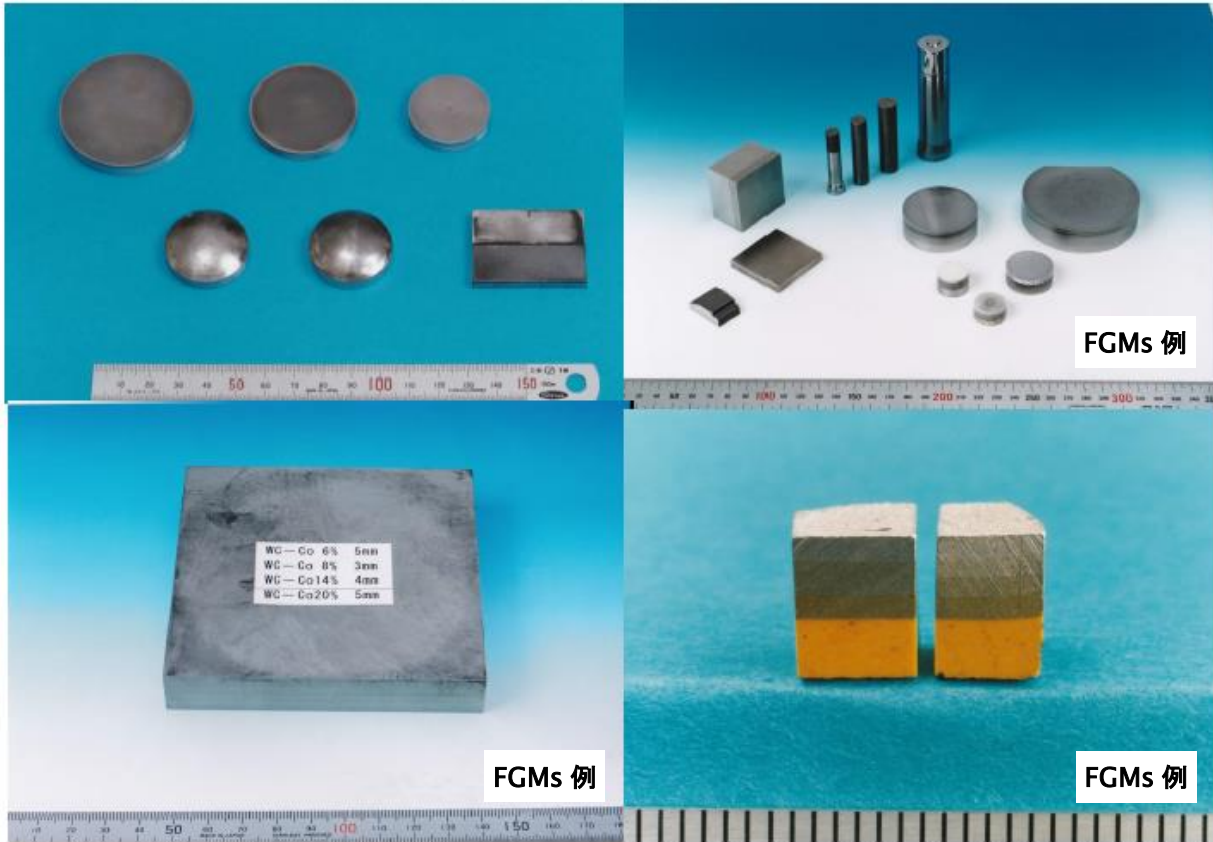
SPS 技術の「焼結」を概説し「接合」「表面改質」について新しい材料プロセスとして紹介した。

“第三世代の SPS”の登場により学术界で各プロセス分野における有効な新しい加工手段であることが実証され、次に“第四世代の SPS”では、産業界向けに有効レベルで生産手段・基盤技術になり得ることが実証された。この技術を汎用レベルへ引き上げることが“第五世代の SPS”以降の展開方向である^{17,18)}。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）と粉体技術を三位一体に考え夫々最適化を図るべく研究開発を進める技術である。今後は用途開発が重要であり、既存技術や前後処理・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していくであろう。SPS 接合法、SPS 表面処理（改質）法についても今日の市場デマンドと量産コストに見合った新システムが近い将来登場してくることが期待されている。

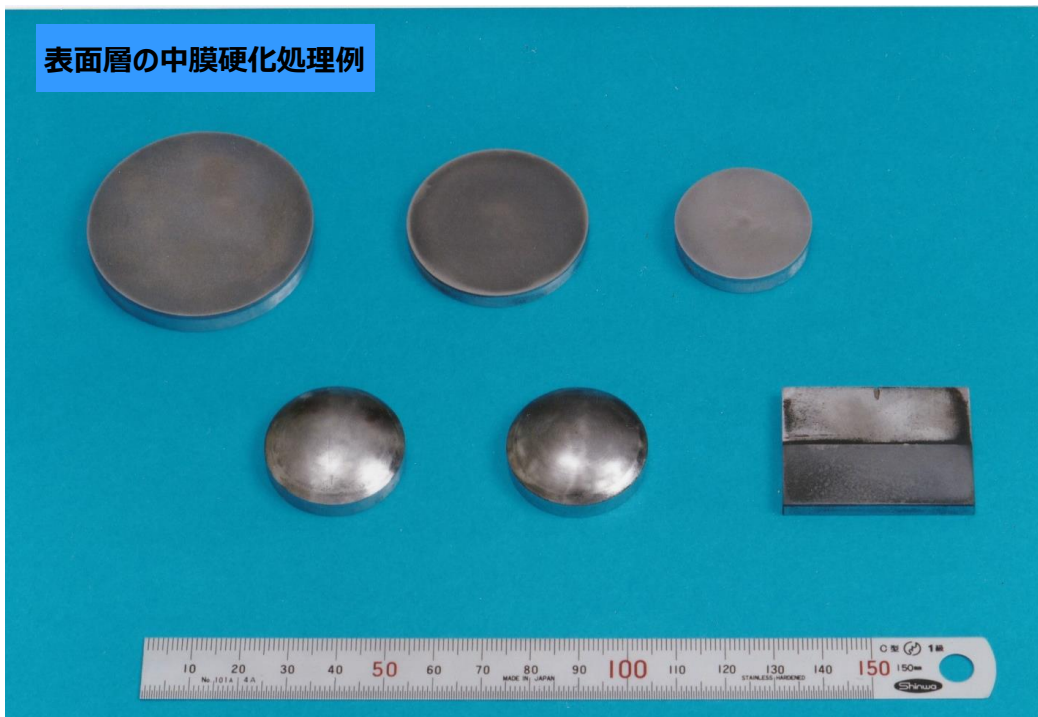
【参考文献】

- 1) K. Inoue: U.S. Patent No.3241956 (1966 registered /1962 filed)
- 2) 鵜田正雄: 粉体工学会誌 Vol.30 [11] 790-804(1993)
- 3) 鵜田正雄: 高温学会誌Vol.31 No.4, 215-224(2005)
- 4) M. Tokita: Am. Ceram. Soc., Ceramic Transaction Vol.194, Wiley-Interscience, 51-60 (2006)
- 5) Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi: Journal of Materials Science, 41,763-777(2006)
- 6) M.Tokita: Advanced Ceramics Handbook 2nd Edition, Academic Press Elsevier Inc., 1149-77(2013)
- 7) Y.Miyasaka, M.Tokita, H.Karasawa, F.Nishiyama: U.S.Patent No.US6,515,250B2 (2003)
- 8) 宮坂好人, 鵜田正雄, 唐沢均, 西山文毅, 日本国特許第3548509号 (2004)
- 9) 大橋 修: 第7回SPS研究会講演要旨集 40-43(2002)
- 10) 鵜田正雄: 溶接学会誌 第73巻 第4号, 40-47(2004)
- 11) 大森 明, 長谷川雅人, 鵜田正雄, 園田雅之, 松田福久: 溶射 Vol.33 [1], 1-8 (1996)
- 12) M. Tokita: Advances in Science and Technology, Vol.63, 322-331(2010)
- 13) 鵜田正雄: アグネ技術センター, 金属「傾斜機能材料特集」 Vol.83 No.6,529-536(2013)
- 14) 鵜田正雄: コロナ社, 「図解・傾斜機能材料の基礎と応用」 36-75(2014)
- 15) 平井敏雄: 「傾斜機能材料の物理・化学」平成8・9・10年度文部省科学研究費補助金重点領域研究成果報告書 (1996/97/98)
- 16) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO): 「産業基盤技術共同研究開発/傾斜機能材料の開発」平成8・9・10・11年度国際研究協力事業成果報告書 (1997/98/99/2000)
- 17) S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza: Science and Technology of Advanced Materials, 10(2009) 053001
- 18) 鵜田正雄: 第19回通電焼結研究会(SPS研究会)講演要旨集 1-4(2014)

SPS接合・表面改質応用例



表面層の中膜硬化処理例



上段:円盤状 SK 材上面に WC-Co 超硬粉末を200~800 μ m 直接焼結接合サンプル
下段:半球曲面状鉄系基材上面に WC-Co 超硬粉末を200~800 μ m 直接焼結接合
下段(右):段付き SK 基材上面 1/2 に WC-Co 超硬粉末を200~800 μ m 直接焼結接合