

HIP技術——開発の歴史、現状、将来

龍谷大学理工学研究所

小泉 光恵

R & D of HIP Technology, — The Past, Today, and Tomorrow

by Mitsue Koizumi

1. 内外の情勢

HIPとCIPを含む等方加圧(IP)技術は新素材開発の有力な担い手として重要な地位を占めつつある。近年世界におけるHIPとCIPの装置台数が増加の方向を辿り、とくに日本においては、Fig. 1に示すように、1980年代はじめに僅か20台であったHIPが、本年度には120台を越え、CIPも数百台に達したことがこのことを如実に示している。

このような情勢に呼応して、英国では1978年来、IPに関する国際会議が4年毎に開催され、その第3回がISO3として昨年11月ロンドンでもたれ、世界各国から約120名の参加者があり、同時に10余社の装置メーカーによる展示会も併催された。また、昨年6月にはスウェーデン北部のLureåにおいて『HIPの理論と応用に関する国際会議』が開催され、約200名の専門家が参集した。前者が実用技術を主体とした会議であるのに比べて後者は学術的性格が強く、しかもHIPのみに限定されたものにも拘らず、相当数の参加者を得たことは注目すべきことであろう。

一方、国内においては産業界の要望に応じて去る1983年、等方加圧加工研究会が発足し、学識経験会員の他に約90社法人会員が参加してすでに13回の研究会・見学会を実施するとともに、年数回のニューズレターを発行している。また神戸製鋼所主催のHIPセミナーが1981年以降内外の講師を迎えて毎秋開催されて、数百名の参加者を集めており、今秋で第8回を迎えようとしている。

このたび本フォーラムの開催にあたり、その序論としてとくに接合にこだわらずに、HIP技術の全体像をのべてみたい。ただ、世界最初ともいえるべきHIPのみの専門書が近く演者らの編集により発行されることになっているので、専門的な技術の詳細な紹介はなるべく避け、むしろHIP技術、とくに素材開発への利用技術の今までの流れと今後の動向について大まかな考察を記すことでお許し願いたい。

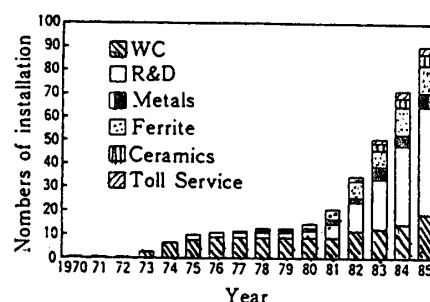


Fig. 1 Total number of HIP installations at year end in Japan (quoted from the text book of HIP Seminar 5 (1985))

2. HIPの誕生と材料製造技術としての発展

1955年米国オハイオ州コロンバスにあるBattele Memorial Institute でユニークな製造技術が生まれた。それは核燃料要素集合体の固相拡散接合による製造を目的として開発されたHIP（熱間静水圧圧縮）技術であった。

この技術は1960年代の終わりにスウェーデンA.S.E.A.により利用の新しい道が拓かれた。同社は同国のSandwick社と共同で、超硬合金WCの焼結体の欠陥除去に応用した。この成功は世界の超硬材料メーカーに強烈なインパクトを与え、各社はこぞってHIP装置を整備した。このことは前掲Fig. 1の1970年代におけるわが国での台数増からみても明らかである。

装置技術の進歩と相まって、利用技術も発展し、大別下記6種類の応用分野が確立されるに至った。

- (1) 粉体の加圧焼結
- (2) 仮焼結体の高密度化
- (3) 鑄造欠陥の除去
- (4) 疲労・クリープ損傷部品の再生
- (5) 固相拡散接合
- (6) 高压含浸炭素化法

装置技術や利用技術の進歩とともに、この技術の利用対象は高速度工具鋼、超合金・チタン合金・アルミニウム合金などの精密鑄造品、炭素複合材、切削工具用セラミックス、電磁気材料、エンジニアリングセラミックスへと拡大した。

これら材料のうち、HIP技術を利用した切削工具用および電磁気材料用セラミックスの研究開発と工業生産が世界に先がけてわが国でなされたことは注目すべきことであろう。

1968年高温での静水圧実験を目的として、ガスオートクレーブを購入した筆者らは、酸化物セラミックスの高密度化へHIPを利用することを思い付き、等方加圧の特長として、高密度化が粒成長を伴わずにおこなうことを確認した。

この体験と技術は、1974年新材料開発事業団の委託開発課題として採択され、日本タングステンK.K.とともに開発研究を行い、同社によるアルミナ・サーメット切削工具量産へと発展した。

その後間もなく、住友特殊金属K.K.はソフトフェライトおよびピエゾ電子材料製造プロセスへのHIP技術導入を試み、ともに量産化に成功した。前者はビデオのヘッド用材料であるが、粒子が細かくて高密度の焼結体を簡易プロセスで作製し、しかも気孔率と粒径とを各々独立に制御し得ることにおいてHIPの特色が生かされている。

上記の成果は当然のことながらエンジニアリングセラミックスへのHIPの利用を誘発した。そのはしりは Si_3N_4 焼結体作製時の助剤添加量をなるべく減少させ、その分をHIPの圧力効果で補って高密度化を達成する一方、焼結体の曲げ強度の高温劣化を防止するというねらいから始まった。Fig. 2から明らかなように助剤添加量をへらしてもHIPの圧力効果によりほぼ理論密度の Si_3N_4 焼結体を得ることができると。

Si_3N_4 焼結体は、酸化物セラミックスで成功をおさめたように、開気孔のない

仮焼結体のHIP処理によって高密度化することが可能である。ここで重要なことは圧縮ガスにアルゴンの代わりに N_2 を使用することで、これは高圧 N_2 ガスが Si_3N_4 の熱分解抑止に有効なためと考えられる³⁾。この際、 N_2 ガスは単なる圧力媒体ではなく、圧縮される Si_3N_4 との間で反応がおこるから、この種のHIPは一種の高圧反応焼結とみるべきであろう。この技術はターボ過給器のセラミックス ホイールの製造に活用され、日産自動車 K.K.フェアレディに搭載された。

HIPの利用は材料製造のみでなく、固相拡散接合の利用により放射性廃棄物をHIP処理した焼結アルミナコンテナに入れ、同じ材質の蓋を接合して完全に閉じ込め、安定な地下構造をもつ地球内部に貯蔵するという技術も開発されており、今後実用に供される可能性がある。この技術はHIPによる接合技術を推進するきっかけとなった。

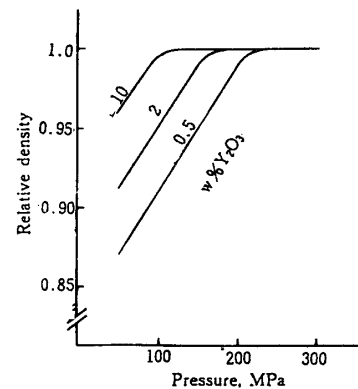


Fig. 2 Relative density vs. pressure of $\alpha - Si_3N_4$ doped with Y_2O_3 HIPed at 1,750°C (after Laker²⁾)

3. 装置技術上の問題点

Fig. 3 にHIP装置の系統図を示す。HIP技術は装置技術と利用技術とが相互に刺激を与えながら成長してきた。モリブデン発熱体を黒鉛発熱体で置き換えることにより、対象材料が SiC や Si_3N_4 などの耐熱性構造セラミックスにまで及びことになったことはその最も顕著な例であろう。また、現在HIPの応用は次第に多様化しつつある。それに伴って装置に対する要求も対象材料や目的、あるいは他の製造プロセスの併用などにより多様化してきている。以下ユーザーとしての筆者の体験に基づく問題点をのべる。

- (1) 大容量化
- (2) 高温化

高温化に最も重要な問題点として残されているのは測温技術である。ライフの長い新しい熱電対の開発が必要である。2200°Cまで使用できる熱電対として B_4C/C が報告されているが、その実用テストを急ぐ必要がある。

神戸製鋼所では、新たに放射測温法を開発した⁵⁾。すでに、100MPaの試験運転を行っているとのことで、今後の発展が期待される。

- (3) 雰囲気制御

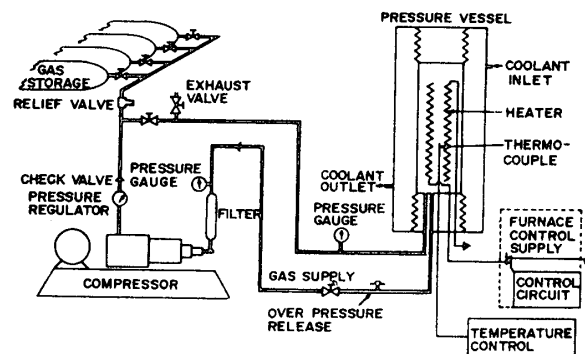


Fig. 3 Simplified schematic for a hot-isostatic-pressure system.⁴⁾

鑄造品の欠陥除去や仮焼成品の高密度化といった方法は、カプセルを使用しないという長所があるが、被処理体が圧縮ガスと直接接するために、被処理体の表面汚染という問題があり、このために使用する圧縮ガスの純度を制御する必要がある。

在来H I P技術は、粉末冶金の技術思想の延長として、例えば内部欠陥を押しつぶす力として固体圧の代わりに不活性ガスの圧力を用いてきた。ところがH I Pの新しい利用方法として加圧ガスが反応性で、処理される固体との反応により、固体の化学組成が変化し、ひいては生成物の性質が変化することを期待するという動向が増えてきた。

この発想は酸化物にも適用することができるが、在来H I P装置の性格から考えて、酸化雰囲気を用いることには消極的であった。装置メーカーは最近これに積極的取り組み、酸素濃度最高20%の混合ガス使用可能で使用温度・圧力最高1600℃・200MPaの酸素雰囲気H I P装置を開発した。この結果、酸素欠損や酸化物の分解を抑制しながら、焼結体の内部欠陥を除去することが可能となるものと期待される。最近注目を集めている高温酸化物超伝導材料の基礎物質であるペロブスカイト型化合物、例えば $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-x}$ は酸素の不定比性をもつもので、その合成には酸素分圧の制御が必要な因子となる。酸素雰囲気H I P技術が応用される新分野となる可能性がある。

その他、今後プラスチック成形への応用としてW I P (Warm isostatic pressing)の普及が予測される。等方加圧を80-450℃くらいの温度でおこなうもので、温間等方加圧とよんでおり、1980年頃からこの傾向が出始めた。

4. H I P利用の新しい動向

前々章に記述されたH I Pの利用状況は今日までにほぼ工業プロセスとして消化され、実際に産業材料を生産している段階にあるものに関してであった。近年H I Pを利用した材料開発は多様化の傾向にあり、他の製造プロセスとの複合化も含めて在来の単一な粉末粉末冶金的発想から発展的に逸脱してゆくやみえるものもある。まだ工業化の手前にはあるが、最近の数年間に急速に進歩してきた利用技術として、金属とセラミックスとの接合、プラズマ溶射による金属基板上へのセラミックコーティング、および自己燃焼プロセスとの併用などがあげられる。

(1) 固相拡散接合

接合技術にはいろいろあるが、第2章においても触れたように、H I Pは液相を生ずることなしに高温まで安定な界面組織を生み出し得る固相拡散接合法の一つとして評価され、アルミナ同士などの接合に実用化されてきた。

金属とセラミックスは異なる熱膨張係数をもつために、接合温度から冷却すると接合界面を横切って接合体内に高い応力が発生して破壊してしまう。この内部応力を緩和するために菅沼ら¹⁾は Al_2O_3 -鋼の接合において、熱膨張係数の異なる数種の金属中間層を用いた時の内部応力を計算した。

最終的には、 Al_2O_3 /0.5mm Nb/0.5mm Mo/ステンレス鋼の構成で、まず Al_2O_3 /Nb/Moを1400℃、100MPa、30分で、ついでMo/ステンレス鋼の部分を

1000°C, 100MPa, 15分でそれぞれHIP処理により接合し、500MPaの曲げ強度を得た。室温と500°Cの間で1°C/秒の速さで行った熱疲労試験の結果は、100サイクルまでは接合体に強度変化がほとんどおこらないことを示している。この金属中間層方式は他の系にも拡張された⁹⁾。セラミックスを機械部品として使用するにはその信頼性向上が切実な課題であるが、金属との接合が信頼性付与の第一歩となるという観点から、この種の研究は今後実用化に向かって進められることになる。詳細は菅沼講師によって紹介される。

(2) プラズマ溶射によるコーティング

プラズマ溶射コーティングの被覆強度と基板金属の耐酸化性改善のため、ステンレス鋼上に Al_2O_3 や ZrO_2 をコーティングしたものをHIP処理して、その効果が検討された⁹⁾。Fig. 4にHIP処理カプセルを示す。金属基板の直径は7mmである。 Al_2O_3 や ZrO_2 とともに、HIP処理により、そのビッカース硬度と引張り強度が顕著に増大した。Fig. 5は種々の金属基板上の ZrO_2 コーティングを1200°C又は1300°CでHIP処理したものの熱サイクルテストの結果を示す。SUS405の1200°C処理が最高の接合強度を示した。この試料は100サイクルのテストのあとでもなお60MPaより高い引張り強度を保持していた⁹⁾。

(3) 自己燃焼法とHIPとの複合プロセス

1984年以降、加圧自己燃焼法(High pressure self combustion sintering, HPCS)と称するセラミックスの新しい製造プロセスが登場してきた。ホウ化物などの主として非酸化物系高融点セラミックスに適用できるこのプロセスは、元素原料粉体からの化合物粉体の作成と焼結を加圧下で同時に、しかも瞬時に行うものである。その際、化合物粉体の生成と焼結に要する反応熱は、化合物生成時の反応熱によって供給されるという特色をもっている⁹⁾。

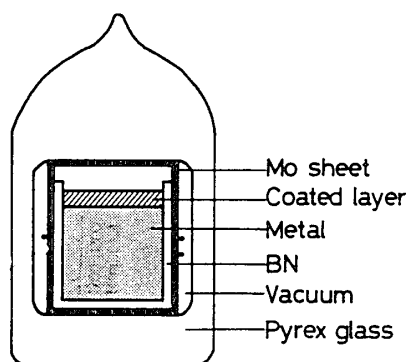


Fig.4 Glass capsule assemblage
for HIP treatment.

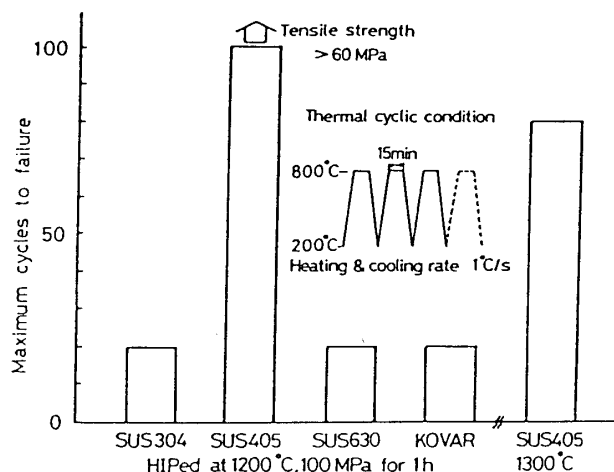


Fig.5 Thermal cyclic test of ZrO_2 (3.4 and 4.5mol% Y_2O_3)
coatings on various kinds of metals.

加圧の手法としては固体圧縮、在来ホットプレス、HIPなどいろいろあるが、HIPを使用すると *near net shape* の焼結体を原料から一段のプロセスで作製し得る利点がある。阪大産研で宮本助教授らが中心となってすすめてきたHIPとHPCSとの組合わせによる複合プロセスの応用例に下記のものがあるが、紙数の制約により文献のみ掲げるに止める。

成形および合成同時焼結^{11) 12)}

窒化物粉体の合成^{13) 14)}

後者では、窒素の圧縮ガスと被処理固相との間での化学反応をとり入れることにより、新物質探索あるいは材料開発にHIPを活用しようという動向が色濃く出てきていることに着目願いたい。そしてこの動向がHIP技術における先進諸国に比してわが国が顕著であることは注目すべきことであり、近い将来世界をリードする成果がわが国科学技術者の手によって得られることを期待したい。

主な参考文献

- 1) 小泉・西原編, "等方加圧技術—HIP・CIP技術と素材開発への応用", 日刊工業新聞社(1988年1月刊行予定)
- 2) Larker, High Pressure Science and Technology, 2 (1979)651.
- 3) 本間ら, 材料 30, (1981)1005.
- 4) Boyer et al., Industrial Heating, Jan. (1970)1.
- 5) 成川ら, 神戸製鋼所第6回HIPセミナー資料(1977)57.
- 6) Suganuma et al., Jour. Amer. Cer. Soc., 67 (1984)c256.
- 7) 速水諒三監修, "セラミックス接着・接合技術" シーエムシー. (1985)139.
- 8) Kuribayashi et al., Amer. Cer. Soc. Bull., 65 (1986)1306.
- 9) Kuribayashi et al., Proc. 3rd Int. Conf. on Isostatic Pressing, MPR Publishing Services Ltd. London 1 (1986)30-1.
- 10) 宮本ら, 日経ニューマテリアルズ. 3月17日号(1986).
- 11) Takano et al., Proc. 3rd Int. Conf. on Isostatic Pressing, MPR Publishing Services Ltd. London 1 (1986) 21-1.
- 12) 宮本, 第1回燃焼合成研究会講演要旨集(1987)4.
- 13) Hirao et al., Jour. Amer. Cer. Soc., 69 (1986)c60.
- 14) Hirao et al., Jour. Soc. Mat. Sci. Jpn. 36 (1987)12.