

(解説)

HIP装置技術の多様化と応用

Diversification of Hot Isostatic Pressing Technology and Applications



宮下泰秀*

Yasuhide MIYASHITA



渡邊克充*

Katsumi WATANABE

Typical Hot Isostatic Pressing (HIP) equipment uses argon gas for its pressure-medium. However, new demands are emerging for HIPs which can use other high-pressure mediums, such as oxygen, nitrogen and hydrogen, as the materials being processed and their applications diversify. To meet such needs, Kobe Steel has developed new high-pressure equipment, including HIP for oxygen-containing atmosphere, HIP for nitrogen atmosphere, HIP with an insulation chamber and testing equipment for high-pressure hydrogen atmosphere.

ま え が き = 高圧ガスを利用するHIP (Hot Isostatic Pressing) 装置は、焼結体の緻密化、鋳造品の巣や気孔の除去、金属粉末の高密度焼結および拡散接合部材の製造目的のほか、近年は含浸による複合材、超電導材料、カーボン材料、あるいはセラミックス部材製造に不可欠な技術として利用されている。これまで当社は350台以上のHIP装置の納入実績があり、現在では国内唯一の高圧HIP装置メーカーとして、その地位を確立している。

当社におけるHIP装置技術のルーツは高圧技術の基礎研究開発にあり、1950年代前半の14,000気圧の増圧機を活用した液体を対象とする高圧容器の強度研究に端を発している。その後、高圧シール機構、圧力測定技術などの高圧要素技術をベースに、総合的高圧技術集団として先導的地位を占めるに至っており¹⁾、HIP装置、CIP装置、熱間静水圧押出装置、圧力晶析装置、固体圧合成装置など多様な装置を開発・商品化してきた。

近年、HIP装置に対する利用技術分野は、対象材料・用途が多様化し、通常はアルゴンガスを用いるHIP処理以外に、酸素・窒素といったガスを使用する利用方法の普及も進むなど大きく広がる傾向にある。とくに、セラミックスを主体とする新素材処理用の窒素ガス雰囲気での高温HIP装置は当社が世界をリードしてきた。

本稿では、前述のようなプロセスの複合化、雰囲気ガスの多様化に対応した装置例として、「酸素分圧制御HIP」「窒素HIP」「隔壁HIP」を紹介する。また最近、HIP技術を応用し、高圧水素雰囲気にて疲労試験などの各種材料試験が可能な装置も開発されているが⁴⁾、本稿では、それら応用技術も紹介する。

1. 酸素分圧制御HIP

酸化物セラミックスの中には、高温域で酸素分圧に非常に敏感となるものがある。例えば、HIPの用途として

は古い例であるが、スピネル型結晶構造を持つマンガン亜鉛フェライトは、高温で酸素分圧が低い環境下では相当量が酸化鉄(Ⅱ) (FeO)の形態へ分解するが、一方で、酸素分圧が高すぎる環境下では、酸化鉄(Ⅲ) (Fe₂O₃)となる。また、Y-Ba-Cu-O系などのイットリウム系超電導体のような超電導セラミックスの場合、超電導への転位状態の安定性が焼結時の酸素分圧に大きく影響されることが分かっている²⁾。

このような酸化物セラミックスへのHIP処理を実現するために、とくに分解反応を抑制するために、かつては図1に示すような密閉あるいは密閉に近い容器中に被処理物および雰囲気形成成分を発生する粉末、ダミー部材をセットし、粉末もしくはダミー部材から先に雰囲気ガスを放出させて雰囲気形成するカプセル法や詰め粉法と呼ばれる方法で処理が行われてきた。

この方法は、カプセルやコンテナ、粉体を使用するために生産性が悪く扱いにくいという欠点がある。このため当社では、酸素分圧を制御可能な酸素分圧制御HIP装置をすでに実用化し、多くの販売実績を有している。研

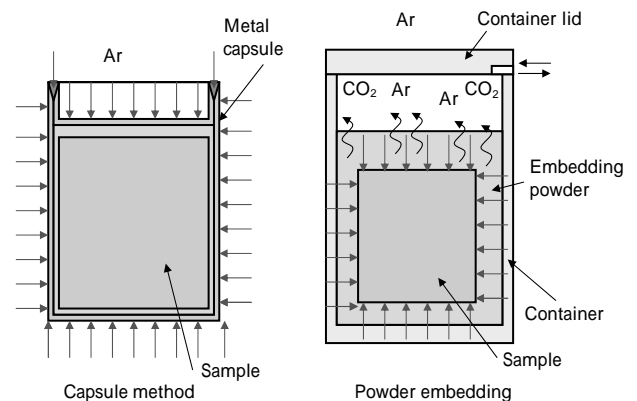


図1 HIPでの分解反応抑制手法

Fig. 1 Method for controlling decomposition in HIP

*機械エンジニアリングカンパニー 産業機械事業部 重機械部

究開発用途では、図2に示すO₂-Dr.HIP装置が広く活用されている。酸素分圧制御HIP装置では、酸素分圧のためにヒータ材料に耐酸化性が求められる。1,200程度までであればFe-Al-Cr系のヒータ材料で対応することが可能であるが、1,200以上1,500程度までは白金もしくは白金ロジウム合金をヒータ材料として使用する。1,500以上の高温での酸素分圧制御HIPのためには、過去にジルコニアをヒータ材料として使用したヒータを開発したが、1,100以上の温度にならないと電気抵抗が十分低くない特性のために、白金ヒータと併用した例がある。ただし、高温での酸素分圧制御HIP処理の商用ニーズとしては、上記に代わる新たな材料を用いたヒータが望まれている。

酸素分圧制御HIP装置の最近の実用例としては、2003年に超電導線メーカーへ納入した大型商用HIP装置がある。これは、新しい加圧焼結法であるCT-OP(Controlled Over Pressure)法がビスマス系の酸化物超電導線の製造プロセスとして実用化されたことを受けて製作したものである。処理室の直径は1,200mm、高さ1,200mmで、最高30MPa、950の処理を行うことができる。本装置の場合、圧力容器内の酸素は処理品や炉体などに消費されるために徐々に減少していくが、定常時には常に炉内酸素濃度を計測しており、炉内に供給するガスの酸素濃度を段階的に変化させることにより、酸素濃度が規定値 ± 50 ppm以内になるように酸素供給量を制御している。また、本装置では、炉内にかく拌ファンを設置し、炉内ガスを循環させることで処理室内ガス温度および酸素濃度の均一化を図っている。これらにより、定常状態(30MPa、825)における酸素分圧を処理室内全域一様に 0.008 ± 0.001 MPa内に制御することが可能となり、また、定常状態における炉内温度の一様性(± 2 以内)を実現した。

本装置により超電導線の密度を従来の85%程度から100%へ向上させることができ、臨界電流や機械強度などの性能向上とともに、商用には不可欠となる歩留向上にも成功している。



図2 O₂-Dr. HIP装置
Fig. 2 O₂-Dr. HIP

2. 窒素HIP

窒化ケイ素のような窒化物セラミックスは高温で分解するため、例えば窒化ケイ素の場合は0.1~0.2MPaの窒素環境下において約1,750で焼結する。焼結後の成形体を高圧の窒素雰囲気化でHIP処理することによって高密度の焼結体を得られることが分り²⁾、1980年代前半に商業化され始め、現在では軸受用の窒化珪素ボールなどの製造に用いられている。

窒素HIP装置においては通常グラファイトヒータが使われるが、当社では高圧処理に最適化された材料や独自の構造を採用している。測温技術では、1,700以上の温度域では、制御熱電対として米国ホスキンス社の市販品である0.5mmのW・Re5/26の熱電対を使用するのが一般的であるが、2,000の処理では1~3回程度しか使用できず、寿命が非常に短いという欠点があった。これに対して当社HIP装置では、寿命が長く高温域でも安定して使用できる独自のW・Re5/26熱電対を採用している。この熱電対には絶縁材および保護管に窒化ホウ素(BN)を採用しており、窒素雰囲気下でも安定して使用することができる。

本熱電対を利用した最近の装置例として、2008年に2,000で商用運転可能な高圧HIP装置としては世界最大級となるHIP装置を納入している。処理室の直径700mm、高さ2,000mmで、最高181MPa、2,000の処理を行うことができる。

また、セラミックス用途としては、超高温測定技術として光測温技術や間接測温技術を開発し、3,000級HIP装置の実績を有している。超高温HIP装置は外販機を含め3台を製作し、2,500以上の処理実績は多数に上る。

3. 隔壁HIP

炭素繊維強化炭素複合材料(以下、C/Cコンポジットという)は、軽量、高強度、高弾性で2,000以上の高温に耐えるなどの優れた性能を有しているが、製造法が非常に複雑で長い時間を要する。一般的な製造法では、カーボンファイバの微細孔に溶融したタールやピッチを含浸させ、大気圧下で加熱して炭化させるが、この方法では1サイクルで十分な密度を得ることができないため、通常はこのサイクルを8~10回繰返すことで必要な密度を得ている。高圧ガス環境下で含浸と炭化を同時に行うことによって1サイクルで得られる密度を増加させることができ、全体のサイクルタイムを短縮することが可能である²⁾。しかし、従来のHIP装置で含浸処理を行う場合、処理物から発生する炭化水素(C_mH_n)や水素(H₂)がヒータ材料や炉壁を損傷させるという問題がある。このような問題を解決するために当社では、隔壁チャンバと呼ばれる保護壁を持った装置をメニュー化している。図3に隔壁HIP装置の概念図を示す。図に示すように、圧力容器内に設置された気密チャンバにより、気密チャンバよりも外側のヒータや断熱層は、処理室で発生した炭化水素(C_mH_n)や水素(H₂)から保護される。発生し

た炭化水素 (C_mH_n) や水素 (H_2) は、配管により系外へ排出される。気密チャンバには外側から内側へのガスの流れのみを許すチェック弁が取付けられており、気密チャンバ外部の圧力がチェック弁のクラッキング圧以内の範囲で内部圧力よりも高く保持される。これにより隔壁チャンバ内のガスがチャンバ外に放出されない構造となっている。

図4に示す装置は、処理室の直径が1,200mm、高さ2,000mmで、100MPa、650~850 の処理を行うことができる大型隔壁HIP装置である。この装置においては、耐熱合金材料で気密に製作された隔壁チャンバがヒータ支持枠を兼ねることにより、炉内の大幅な省スペース化を実現した。また、隔壁チャンバは高温雰囲気中で外圧を受ける一つの圧力容器であるが、構造および溶接部位配置の最適化により大型化を可能にした。

隔壁チャンバHIPは、C/Cコンポジット含浸処理のほかに、鉱石からの希土類化合物の抽出を行う水熱処理

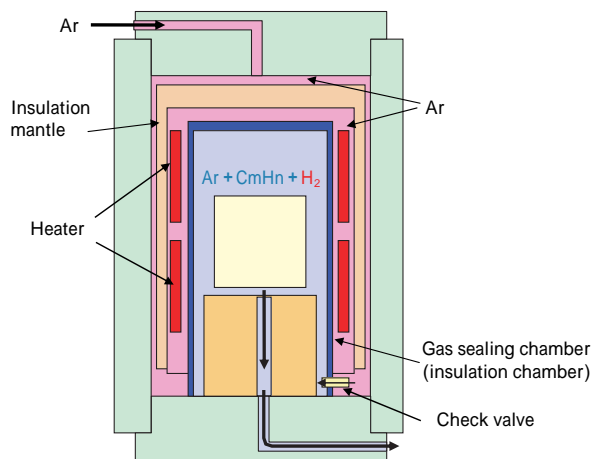


図3 隔壁HIP装置の概念図
Fig. 3 Basic concept of insulation chamber HIP



図4 隔壁HIP装置
Fig. 4 Insulation chamber HIP

や、高蒸気圧成分の蒸気圧の制御が必要な化合物半導体単結晶製造装置に応用されており、今後の適用分野の広がりが期待されている。

4. 材料特性試験装置への応用

当社HIP技術の応用として、燃料電池・水素技術分野におけるNEDO(独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)からの要求にこたえる形で、2003年に初めて高圧水素雰囲気機械特性試験装置を開発した⁴⁾。さらに2006年には100MPa級高圧水素雰囲気機械特性試験装置を3台製作・納入し、すでに燃料電池自動車関連の水素材料例示基準策定などに活用されている。

表1に当社高圧水素雰囲気機械特性試験装置の仕様ラインナップを示す。なお図5は、NEDOプロジェクト「水素社会構築共通基盤整備事業」の一環として新日本製鐵株式会社、株式会社日本製鋼所、および国立大学法人九州大学に納入した装置である。

表1に示すように当社高圧水素雰囲気機械特性試験装置は、試験片周囲温度となる圧力容器内温度が-45~90まで制御可能とした。この要求仕様達成のため、高圧シール部においてはHIP装置の技術が応用されている。また、上下蓋(ふた)をロッドが貫通している部分の高圧シール部に対しては、低温雰囲気で疲労試験など長時間に及ぶ試験時に耐久性を必要とすることから、最適なシール部品材質を新たに選定することによって耐久実績を得ている。圧力容器・上下蓋などの高圧部には、低温特性とともに耐水素脆化性に優れているとされているSUH66Q(A286)もしくはSUS316Lを採用している。また試験温度については、圧力容器全体を恒温槽内に装着し、恒温槽内を加熱もしくは冷却することで圧力容器内の温度コントロールを行えるようにした。さらに、試験機運転中は恒温槽内部を窒素雰囲気として、万一、圧力容器から水素ガス漏れが発生しても窒素ガスで希釈して屋外に排気するなど、安全に対する万全の配慮を施している。

また、当社の高圧水素雰囲気機械特性試験装置は、HIP技術に基づく高圧装置と材料試験機との組合せでは

表1 高圧水素試験機の主仕様
Table 1 Specification of high pressure hydrogen testing equipment

Model	HFTM45-135	HFTM100-150	HFTM120-145
Maximum pressure	0~45MPa	0~99MPa	0~120MPa
Inside vessel size	135 x 400mm	150 x 460mm	145 x 460mm
Temperature range	-45~90		
Gas	H ₂ , He, N ₂ , Ar		
Vessel structure	Double plate press frame type Bottom-closure-penetrating pull rod		
Maximum load	-100 to 100kN		
Loading velocity	0.001 to 60mm/min		
Evaluation items	Fatigue strength, Fatigue crack growth, Tensile strength, Fracture Toughness (K _{IC} , J _{IC})		

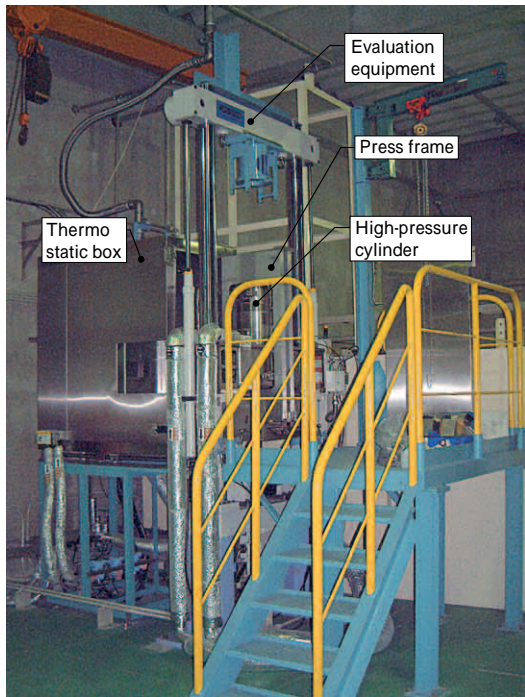


図5 高圧水素試験機本体外観

Fig. 5 General view of high pressure hydrogen testing equipment

あるが、その構造は当社独自の考案技術である。図6に示すように、上下蓋に作用するガス圧による軸方向荷重は、圧力容器とは別の構造物である一対のプレスフレームが支える構造とした。プレスフレームはHIP装置と同じく枠型の軸力支持構造であり、ねじ構造のような応力集中部を持たないことを特徴とする。内圧キャンセル機構として、プルロッドと同径のバランスロッドを上蓋側に配置し、内部の荷重伝達リンクで結合したバランスロッド方式を採用した⁵⁾。この方式では、プルロッドに作用するガス圧に基づく軸力は、荷重伝達リンクを通じてバランスロッドに作用するガス圧に基づく同じ大きさの軸力で打消されるため、急な圧力変動や電源停止などのトラブル時においても安定した試験が可能となる。また、荷重制御は容器内ロードセル方式を採用している。これは、引張試験や疲労試験等々を実施した場合、通常用いられる試験機側の外部ロードセル値は、試験荷重と容器内圧力に応じて圧力容器シール部の摩擦抵抗が加わった値となり、正確な試験荷重が測定できないためである。ロードセルの荷重検出には複数のひずみゲージを使用したホイートストンブリッジ方式を採用し、容器内ロードセル信号を圧力容器外に取出して正味の荷重もしくは変位での制御に供している。また市販のひずみゲージは、高圧水素雰囲気中においては、荷重変動がないにもかかわらず時間経過と共にひずみ値が変化する場合があることが確認されている。この原因については、水素がひずみゲージの金属抵抗筋に侵入することによって金属抵抗筋の抵抗値が変化していると推定している。このため、ひずみゲージメーカーと協力して高圧水素中での暴露試験を行い、ひずみ値変化の少ない材質を選定した⁶⁾。すでにこのひずみゲージを用いてロードセルも製作し、実機での試験において実績を積んでいる⁷⁾。

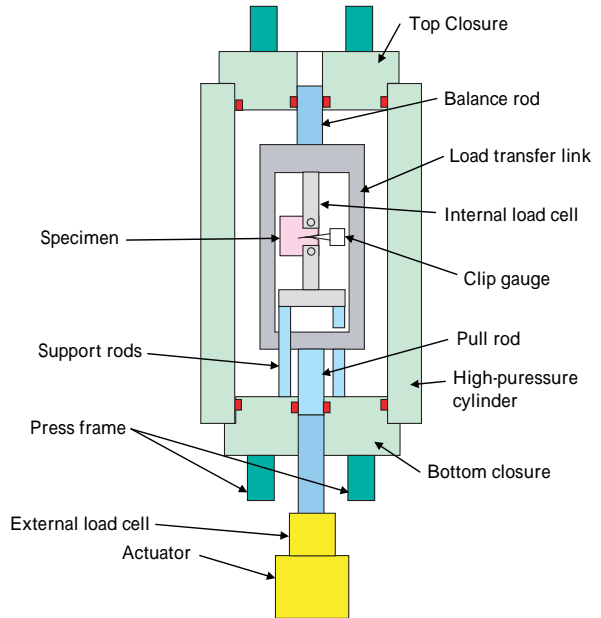


図6 当社高圧水素試験機の構造

Fig. 6 Schematic view of developed high pressure hydrogen testing equipment

むすび = 21世紀に入り、環境・エネルギー問題に起因して急激な変化が起こりつつある。そうしたなか、電気自動車の実用化や燃料電池自動車の開発など、我々の日常生活にも深く関わる領域での技術革新の進展も期待されており、これらを支える素材技術の開発は非常に重要なテーマであると考えている。

HIP装置は、紹介したような使用ガスの多様化に伴い、今後の工業製品技術の多様な開発・発展に呼応する形で用途拡大が進むと思われる。例えば前述の高圧水素雰囲気機械特性試験装置において、水素の持つ拡散しやすく特性を変化させるという特徴は、プロセス的な利用の観点からも関心が持たれており、今後利用分野が広がることも期待されている。また、HIP装置が従来分野での素材や部品の製造に適用されていくには、生産性や処理コストなどの現状の問題点をいかに克服するかが最大の課題であり、この課題の解決こそがHIP装置がさらに普及していくためのキーと考える。

21世紀は「技術革新」に不可欠な新素材の時代が再来するという予想もあり、HIP装置が当社の掲げる「高度プロセス装置」メーカーの製品として今後さらに応用分野が広がっていくことを期待し、これからも装置技術の向上に尽力する所存である。

参考文献

- 1) 永井親久：R&D 神戸製鋼技報，Vol.40, No.4 (1990) p.1.
- 2) 渡辺克充ほか：International Journal of Powder Metallurgy，Vol.44, No.5 (2008) pp.33-40.
- 3) 小泉光恵・西原正夫編著：等方加圧技術，日刊工業新聞社，1988.
- 4) 真鍋康夫ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.58, No.2 (2008) pp.19-23.
- 5) 公開特許：2004-340920.
- 6) 公開特許：2008-64569.
- 7) 大宮慎一ほか：日本機械学会 2006 年度年次講演論文集(1) (2006) p.617.