

# 高熱伝導率を有する金属基焼結材料の作製

## Sintering of Metal Matrix Composites with High Thermal Conductivity

松原 敏夫\*  
MATSUBARA Toshio

### 抄 録

放電プラズマ焼結 (SPS) 法による高熱伝導率を有する金属基複合材料 (MMC) の作製を試みた。加工性に優れる金属 (Al 及び Cu) を母相とし、熱伝導率の高い AlN 及びダイヤモンド粒子を添加した。まず Al/AlN 系 MMC では焼結温度差が大きく、Al の融点以下での緻密化が困難であり焼結体はボイドを多く含む構造となった。そのため熱伝導率は 30vol.%AlN を添加したもので 59.8W/m・K と Al 単体よりも低くなった。次に Cu/ダイヤモンド系 MMC では緻密化は可能であったが、得られた熱伝導率は 477.2W/m・K と Maxwell-Eucken の関係式と比較して 64.8%であった。そこで Cu/ダイヤモンド界面における反応性向上を目的として、Cu 及び C に対して反応性を有する Cr を添加したところ、ボイド量は増えたものの市販材並みの熱伝導率 580W/m・K を示した。

### 1 緒言

機械部品や電子部品は温度上昇による熱膨張や化学反応などにより寸法や特性に変化が生じるため、製品の信頼性向上には冷却など放熱に関する技術開発が積極的に行われている。熱の伝わりやすさは熱伝導率 (熱拡散率) が指標であり、放熱部品には高い熱伝導率が要求される。熱伝導率は物質固有の値であり、熱伝導メカニズム (電子伝導、フォノン振動) に基づいて電気抵抗の低い金属材料や、分子構造が強固な炭素系材料やセラミックス材料に高い値をとるものが多い。特にダイヤモンドは最も熱伝導率の高い材料であるが、加工が困難であることからバルク材としての使用は限定されている。

そこで本研究では加工性の良い金属 (Al 及び Cu) 粉末と、熱伝導率に優れるセラミックス (AlN 及びダイヤモンド) 粒子を粉末冶金法により複合化させ、高熱伝導率を有する金属基複合材料 (MMC: Metal Matrix Composite) の作製を試みた。また同一物質であっても、多孔質材料では内部に断熱層を有するため、熱伝導率は低くなることから、放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) 法による緻密化を試みた。

### 2 実験方法

供試材料として母相となる金属には Al 粉末 (粒径 75 $\mu$ m, 純度 99.99%, (株)高純度化学研究所) 及び Cu 粉末 (粒径 45 $\mu$ m 以下, 純度 99.9%, (株)高純度化学研究所) を用いた。また添加元素として Cr 粉末 (粒径 74 $\mu$ m 以下, 純度 99.9%, (株)高純度化学研究所) を用いた。高熱伝導率粒子としては AlN 粉末 ((株) トクヤマ製 E グレード) 及びダイヤモンド (Dia) 粒 (平均粒径 310 $\mu$ m, トーメイダイヤ (株) IMS-15) を用いた。図 1 に供試材料の SEM 観察結果を示す。

金属と高熱伝導率粒子を所定の組成に秤量し、乳鉢で混合した。混合粉末約 1.0g を中空黒鉛ダイス ( $\phi$ 20/10 $\times$ 30mm) とパンチ ( $\phi$ 10 $\times$ 20mm) 内に充填した。なおパンチと粉末の間には離型のためのカーボンペーパー (0.2mm 厚) を用いた。粉末を充填した黒鉛型を SPS 装置 (富士電波工機 (株) 製 SPS-1050) 電極間に配置し、50MPa を負荷した。その後、チャンバー内を 10Pa 以下の真空に排気し、加熱速度 100 $^{\circ}$ C/min で所定の温度まで加熱、保持した後、炉冷した。なお温度測定は黒鉛型にステンレス鋼シース K 型熱電対を挿入した。測定穴は内壁から 1mm 位置とした。

作製した焼結体は熱伝導率測定装置 (NETSCH ジャパン (株) 製 LFA467HyperFlash) により 25 $^{\circ}$ C における熱拡散率を測定した。なお比熱については各材料の質量分率から算出した。また研磨後、SEM (日

\* 機械技術担当

本電子(株)製 JSM-6010LA) 組織観察を実施した。硬さ測定は Al/AIN 系 MMC ではビッカース硬度(松沢精機(株)製 MXT70), Cu/Dia 系 MMC ではロックウェル硬度 F スケール(HRF, 60kg-φ1.5875mm 球)測定(松沢精機(株)製)を実施した。

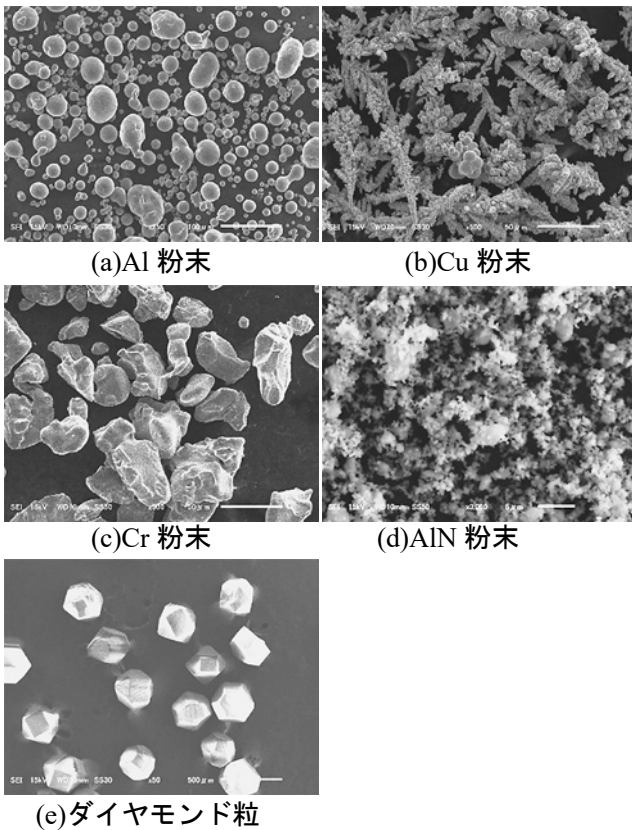


図1 供試材料の SEM 観察結果

### 3 実験結果及び考察

#### 3.1 Al/AIN 系 MMC の作製

Al/AIN 系 MMC は Al-0, 10, 20, 30vol.%AIN について作製した。

まず Al 単体の焼結温度について、粉末粒径、プロセスパラメータにより異なるものの、これまでの研究から融点(絶対温度)の 85%程度で緻密体が得られている<sup>1)</sup>。Al の場合、融点が 660°Cであることから焼結温度 520°Cに対応するため、焼結温度を 500°C及び 550°Cとした。図2にこれらの焼結温度で 10分保持した試料の SEM 観察結果を示す。500°Cではボイドが見られるものの、550°Cではほぼ真密度の焼結体が得られた。

次に AlN を添加し作製した MMC の SEM 観察結果を図3に示す。添加量を増加させることによってボイド量が多くなり、Al の融点(660°C)以下での

緻密体作製は困難であった。これは Al と AlN の焼結温度が大きく異なるため、これまでの研究から AlN の焼結には 1700°C程度が必要である<sup>2)</sup>。SPS においては試料温度が測温している黒鉛型での温度より高温になることが知られており<sup>3)</sup>、焼結温度の上昇は Al 液相を生じる可能性がある。

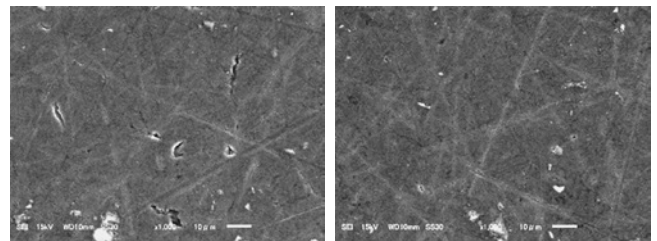
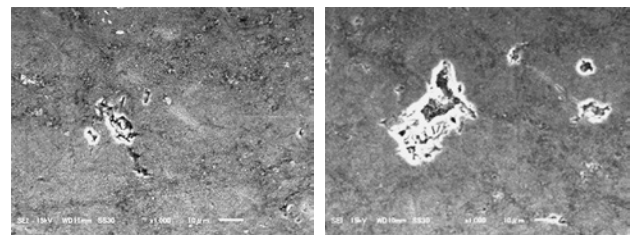
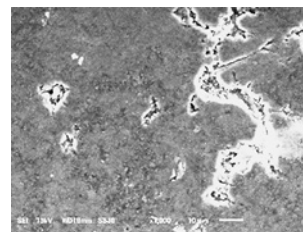


図2 Al 焼結体の SEM 観察結果



(a)+10vol.%AlN

(b)+20vol.%AlN



(c)+20vol.%AlN

図3 Al/AIN 系 MMC の SEM 観察結果

表1にビッカース硬さ及び熱伝導率測定結果を示す。Al 単体では焼結温度が高く密度が上昇すると硬度と熱伝導率も上昇した。Al の焼結体においては原料粉末表面に強固な酸化物が存在するため、熱伝導率低下の懸念があったが緻密体においては溶製材と同等の値が得られた。一方、AlN の添加量によって硬度はやや上昇するものの、ボイドを含む構造により熱拡散率は低下した。Al/AIN 複合材料の熱伝導率は相対密度に大きく影響を受けることから、HIP 処理等の緻密化プロセスが求められる。

表1 Al/AlN系MMCのビッカース硬さ  
及び熱伝導率測定結果

	HV (0.98N)	熱伝導率 (W/m・K)
Al(500)	21.0	207.0
Al(550)	21.8	233.2
10AlN	27.4	157.0
20AlN	28.2	112.2
30AlN	28.9	59.8

### 3. 2 Cu/ダイヤモンド (Dia) 系 MMC

Cu/Dia系MMCはCu-0, 40vol.%Diaについて作製した。

Alと同様に, Cuの融点は1080°Cであることから, 焼結温度は877°C付近となる。そこで焼結温度を900°Cとして作製した焼結体の相対密度と熱伝導率を表2に示す。これよりCu単体では真密度の焼結体が得られたが, Cu/Diaについてはややボイドを含む状態となった。また熱伝導率はCu単体は溶製材並みとなり, ダイヤモンド(熱伝導率2200 W/m・K)を添加することによって約20%向上した。

表2 Cu/Dia系MMCの相対密度  
及び熱伝導率測定結果

	相対密度 (%)	熱伝導率 (W/m・K)
Cu	100.0	398.7
40Dia	97.4	477.2

ここで複合材料の熱伝導率妥当性について考える。2成分混合系の熱伝導率を表す式については, すでに多くの提案がなされている。特に実際の混合系に近いモデルとして球形粒子が均一に分散し, 分散粒子は相互作用を及ぼさないと仮定してEuckenはMaxwellの電気抵抗に関する混合式から熱伝導率に応用した関係式をMaxwell-Euckenの式として(1)式で示している<sup>4)</sup>。

$$\lambda = \lambda_m \frac{\{2\lambda_m + \lambda_p + 2V(\lambda_p - \lambda_m)\}}{\{2\lambda_m + \lambda_p - V(\lambda_p - \lambda_m)\}} \quad (1)$$

ここで,  $\lambda$ :熱伝導率,  $V$ :体積率,  $m$ :母相,  $p$ :添加粒子である。

これにより得られる理想的な複合則と表2の測定結果を比較したところ, Cu/Diaでは理論式比較比が

64.8%となり, ボイド2.6%の影響よりも大きいと思われる。そこでCu-C系の平行状態図を見ると室温におけるCuへのCの固溶度は0.001wt%以下となっている。ダイヤモンド中の熱伝導メカニズムがフォノン振動であることから, Cuとダイヤモンドの反応性の悪さが熱伝導率低下の原因と考えられるため<sup>5)</sup>, 炭化物生成元素であるCrを5vol.%添加した焼結体(Cu/Cr)を作製した。融点の高いCrを添加することにより, マトリックスの焼結性はやや劣り相対密度は99.3%となった。またCu/Cr/Diaでは相対密度93.6%となった。表3にCr添加したCu/Dia系MMCの熱伝導率, 及びロックウェル硬度測定の結果を示す。Cu/Crでは345.6W/m・KとCu単体よりも低い値となったが, Cu/Cr/Diaでは580.0W/m・Kとなり, ボイドを多く含むにも関わらず理論式比の81.6%となり, マトリックスと分散粒子の密着性が改善したことによる効果と考えられる。つまり複合材料の高熱伝導率を目指す場合, 界面での熱損失を低減することが重要であると言える。

最後に機械的特性としてロックウェル硬度試験を実施したところ, 熱伝導率と同様Cu/Cr/Diaにおいて界面密着性が良好になったため, 硬度の上昇が確認できた。

表3 Cr添加したCu/Dia系MMCの熱伝導率  
及びロックウェル硬度測定結果

焼結体	熱伝導率 (W/m・K)	理論式比	HRF
Cu/Cr	345.6	94.4%	32.8
Cu/Cr/Dia	580.0	81.6%	75.3

## 4 結言

粉末冶金法により, 加工性と高熱伝導率に優れる金属基複合材料の作成に取り組み, 以下の結論を得た。

1. Al/AlN系MMCにおいては十分な緻密化が行えず熱伝導率は低くなった。このことから焼結温度差が大きい場合には分散粒子径が小さいと焼結が困難になることが示唆された。

2. Cu/ダイヤモンド系MMCでは, Crを添加しCuとダイヤモンドの反応性を改善させることで高い熱伝導率を得た。このことからボイドよりも金属と分散粒子の界面密着性の影響が大きいことが示唆された。

## 参考文献

- 1) 松原敏夫. ステンレス鋼粉末の焼結技術. 徳島県立工業技術センター研究報告. 2022, 31, p.1-4.
- 2) 松原敏夫. 難焼結性セラミックスの焼結技術. 徳島県立工業技術センター研究報告. 2020, 29, p.1-4.
- 3) T. Matsubara, T. Shibutani, K. Uenishi & K. F. Kobayashi. Fabrication of a thick surface layer of  $Al_3Ti$  on Ti substrate by reactive – pulsed electric current sintering. *Intermetallics*. 2000, 8, p.815-8.
- 4) A. Eucken. Heat Transfer in Ceramic Refractory Materials : Calculation from Thermal Conductivities of Constituents. *Fortschr. Gebiete Ingenieur. B3. Forschungheft*. 1932. 16, p.353-360.
- 5) 水内潔. 通電焼結を応用した金属基複合材料の高機能化. *粉体及び粉末冶金*. 2022, 69, p.441-454.