B₄C 及び C を添加した無加圧焼結 SiC の熱伝導性

中條博史・内海良和

(三菱電機(株) 材料研究所)

(1985年8月21日受付)

Thermal Conductivity of Pressureless-Sintered SiC with B₄C and C

Hiroshi NAKAJO and Yoshikazu UTSUMI

(Materials & Electronic Device Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation)
1-1-57, Miyashimo, Sagamihara-shi 229

The effects of amount of additives B₄C and C on the thermal conductivity and bulk density, and the relation between the thermal conductivity and bulk density were described. SiC containing B₄C and C was sintered at 2000° to 2150°C for 60 minutes by pressureless sintering. The thermal conductivity of dense SiC with a relative density of 98% reached 160 to 180 W/m·K by 1.5 wt% C and 2.0 wt% B₄C addition. Moreover, it was found that the additives in compact SiC were localized at grain boundaries and within grains. The non-uniform distribution of additives enhanced the thermal conductivity effectively.

[Received August 21, 1985]

Key-words : Silicon carbide, Thermal conductivity, Pressureless-sintering

1. はじめに

炭化ケイ素は、高い強度を有し、耐熱性・耐摩耗性・耐食性に優れており、主に高温高強度構造材料としての応用開発が盛んに行われている。従来、炭化ケイ素は難焼結材料であり高い密度を得るためにホットプレスを用いた加圧焼結や、反応焼結の方法が用いられてきた。無加圧焼成は、ホウ素と炭素に代表される適当な焼結助剤が見いだされて以来、高密度焼結体が得られるようになった¹⁾。近年、ベリリヤを添加し、ホットプレスで焼結することによりアルミニウムに相当する高熱伝導を有する焼結体が得られ、エレクトロニクスの分野での用途が開発されている²⁾。

著者らは代表的な焼結助剤、炭化ホウ素と炭素を用い、真空中で焼成することにより 160~180 W/m·K の高熱伝導率を有する炭化ケイ素焼結体を得た。一般に得られている炭化ホウ素と炭素を焼結助剤としたもの、及び無加圧焼結したもの^{3),4)}の中では最も高い熱伝導を与えている。本報において、密度、熱伝導率に対する最適助剤量を求め、抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) と微細組織から、焼結進行に伴う、助剤分布変化と熱伝導との相関を考察した。

2. 実験方法

炭化ケイ素粉末は、西独 Harmann C. Starck 社製

A-10 (α -SiC) を用いた。焼結助剤は、平均粒径が 1 μm 程度の炭化ホウ素、そして比表面積が 220 m^2/g の非晶質炭素を用いた。炭化ホウ素を 0 から 2.5 wt%，そして非晶質炭素を 0 から 2.0 wt%，各々同時に添加した。原料粉末の混合はナイロン製容器内で結合剤として加えられたオレイン酸、そして炭化ケイ素球とともにアルコール中で 15 時間から 24 時間のボールミル混合で行った。乾燥・造粒・金型成形後、ラバープレスで 1.5 t/cm^2 の等方加圧を行い、かさ密度 2.1 g/cm^3 を有する外径 12 mm ϕ 、厚み 5 mm t の円板状の試料を作製した。焼成は、高周波誘導炉を用い黒鉛台上で炭化ケイ素粉末と炭素粉末を混合して作られた敷材のうえに試料を載せ、 10^{-4} Torr の真空中で 2000°C から 2150°C の温度で 60 分行った。得られた焼結体について、かさ密度、熱伝導率(レーザー・フラッシュ法)、電気抵抗率を測定し、また、微細組織構造の観察を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 焼結助剤の量的効果

焼結体のかさ密度及び熱伝導率への焼結助剤としての炭化ホウ素及び炭素の効果を図 1 及び図 2 に示す。図 1 には、1.5 wt% の炭素、図 2 には 2.0 wt% の炭化ホウ素が一律に添加されている。焼成条件はいずれも

Fig. 1 Effect of B_4C content on the thermal conductivity and bulk density of SiC pressureless-sintered at $2150^\circ C$ for 60 minutes. 1.5 wt% C was added simultaneously.

Fig. 2 Effect of C content on the thermal conductivity and bulk density of SiC pressureless-sintered at $2150^\circ C$ for 60 minutes. 2.0 wt% B_4C was added simultaneously.

$2150^\circ C$, 60 分である。炭化ホウ素は、0.5 wt% でち密化が得られており、相対密度で 96% を超え 2.5 wt% まで変化は小さい。熱伝導率は 2.0 wt% まで増加を示し、2.5 wt% で低下する。得られた最高熱伝導率は 180 W/m·K に達する (図 1)。必要以上の添加量は熱伝導を妨げることが認められた。炭素についても同様に添加

量の依存性が認められた (図 2)。炭素の場合、ち密化に対して大きな効果が認められている。1.5 wt% で最も高い熱伝導率とかさ密度を示した。ち密化及び熱伝導率に対する助剤の最適値があり、その量は炭化ホウ素が 2.0 wt%、炭素が 1.5 wt% である。

3.2 かさ密度と熱伝導率の相関

焼成温度を変えて異なるかさ密度を有する焼結体を得た。かさ密度と熱伝導率の相関を求めた結果を図 3 に示す。焼結助剤は炭化ホウ素 2.0 wt%、炭素 1.5 wt% とした。ち密化の進行した焼結体ほど、高い熱伝導率を示しており焼結体内の気孔の量が熱伝導に影響を与えることが確認された。これは電気的非導体セラミックスの熱伝導を担うフォノン伝導が気孔により散乱し熱伝導を損うことを示すものと考えられる。

3.3 電気抵抗率と助剤の分布

一般に、セラミックスの熱伝導はフォノン伝導によるものとされ、気孔・粒界・格子内不純物等の欠陥の影響を受け、散乱し熱伝導が妨げられる。気孔による熱伝導に与える効果は図 3 の結果により明らかにされた。更に、助剤の熱伝導に対する量的検討結果より、最適値の存在も確認された (図 1 及び 2)。すなわち、必要以上の添加量は熱伝導の妨げとなる。また、著者らは、図 4 に示すように、ち密化が進行するに伴い炭化ケイ素の抵抗率が增加することに注目した。低密度 2.7 g/cm^3 で約 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、そして、高密度 3.15 g/cm^3 で $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えている (助剤量は炭化ホウ素 2.0 wt%、炭素 1.5 wt% である)。これら助剤、炭化ホウ素及び炭素の電気抵抗率は 10^{-1} から $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ と極めて低く、一方、炭化ケイ素は単結晶で 10^4 から $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ である。すなわち、低密度側は助剤の抵抗率に近く高密度側は炭化ケイ素単結

Fig. 3 Relation between the thermal conductivity and the bulk density of SiC with 1.5 wt% C and 2.0 wt% B_4C .

晶の抵抗率に近い値を示した。また、抵抗率と炭化ケイ素添加量との相関を求めてみると、図5に示すように添加量の依存性は認められなかった。これらの結果より抵抗率のかき密度に対する変化は焼結の進行過程における助剤の分布形態の変化によるものと考えられる。ここで焼結体が助剤相と炭化ケイ素相の2相からなるコンポジットと仮定し、HashinとShtrikman⁵⁾の扱いから抵抗率の算出を試みる。各相の専有容積率は変わらないものとし、低密度と高密度における母相や分散相を形成するのが、助剤か炭化ケイ素かの二通りの分布形態につい

て算出した。彼らの式は、コンダクタンスで与えられる。 $\sigma^* = \sigma_2 + V_1 / (1/(\sigma_1 - \sigma_2) + V_2/3\sigma_2)$ となり、式中において σ^* は、物質1と2の複合化によるコンダクタンス、 σ_1 は球状の分散相(物質1)のコンダクタンス、 σ_2 は母相(物質2)のコンダクタンス V_1 は物質1の容積率、そして V_2 は物質2の容積率である。なお、母相は連続相として扱う。算出において、低密度(2.7 g/cm³)側で、母相は助剤、分散相は炭化ケイ素、そして、高密度(3.15 g/cm³)側で、母相は炭化ケイ素、分散相は助剤とした。得られた値は低密度側で、抵抗率が約 $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 、高密度側で約 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。これらの値はほぼ実験値に近いものである。このことより焼結体内の助剤の分布形態は、低密度側では連続相、そして高密度側では球状分散相に類したものと考えられる。

3.4 微細構造観察

高密度(3.15 g/cm³)にち密化した焼結体内のホウ素元素分布をXMAで観察した結果を図6に示す。ホウ素元素が焼結体内で凝集して局在化する現象が観察される。低密度焼結体ではこのような局在した分布は観察さ

Fig. 4 Relation between the resistivity and the bulk density of SiC with 1.5 wt% C and 2.0 wt% B₄C.

Fig. 5 Relation between the resistivity and the B₄C content of SiC sintered at 2150°C for 60 minutes. 1.5 wt% C was added simultaneously.

Fig. 6 XMA micrograph showing the distribution of B element in dense SiC.

Fig. 7 Optic photograph of dense SiC etched at 1600°C for 30 minutes.

れなかった。サーマルエッチにより得られた焼結体内部の顕微鏡写真を図7に示す。粒界・粒内に小さな介在物が認められこれは上述の炭化ホウ素等助剤が局在していることを示すものと考えられる。

4. ま と め

助剤は、密度の低い中期焼結段階までは炭化ケイ素粒表面及び粒界上にあり、連続相を形成しており、焼結が進行していくと粒界の移動とともに粒界上から粒界の三交点等に局在し、不連続的に分布するものと考えられる。ち密化が得られた高密度焼結体において、焼結助剤が粒界上に介在し連続相を形成することなく、分散することにより、粒界におけるフォノン伝導の散乱が少なくなり、かつ、熱流が通りやすくなり、高い熱伝導率が得られたものと考えられる。また、焼結助剤の添加量が多すぎると、分散・局在する量も多くなりフォノン伝導の散乱を大きくする。高い熱伝導率を得るには、最適助剤添加量

を得て微細組織構造の制御をなし得ることが必要である。更に真空中焼成により助剤による不純物酸素の除去がより効果的になし得たことが考えられるが今後の検討課題としたい。

付 記 著者らはこの内容について窯業協会昭和60年年会で発表を行った。

文 献

- 1) S. Prochazka, "Special Ceramics 6", Ed. by P. Popper, Brit. Ceramic Res. Assoc. Stoke-on-Trent (1975) p.172-82.
- 2) 前田邦裕, 竹田幸男, 中村浩介, 浦 満, セラミックス, 18, 217 (1983).
- 3) 加藤泰三, プラントエンジニア, 8, 8 (1984).
- 4) 落合俊彦, 西田勝利, 工業レアメタル, No.73, 7 (1980).
- 5) Z. Hashin and S. Shtrikman, *J. Appl. Phys.*, 33, 3125 (1962).