研 究

固-液共存状態を利用して SPS 成形したダイヤモンド粒子分散型 Al 基複合材料の熱伝導率

水内 潔^{☆1*}, 井上 漢龍^{☆2}, 上利 泰幸^{☆1}, 森貞 好昭^{☆1}, 杉岡 正美^{☆1},
伊丹 正郎^{☆1}, 川舟 功朗^{☆1}, 川原 正和^{☆3}, 巻野勇喜雄^{☆4}

^{☆1}大阪市立工業研究所, 〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50.

^{☆2}ワシントン大学材料科学工学科, [(現)株]マイクロブライト, 〒440-0081 愛知県豊橋市大村町オドロ 38-1].

^{☆3}SPS シンテックス(株), 〒213-0012 川崎市高津区坂戸 3-2-1 かながわサイエンスパーク KSP 西棟 502.

^{☆4}大阪大学接合科学研究所加工システム部門エネルギー変換機構学分野, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.

Thermal Conductivity of Diamond Particle Dispersed Aluminum Matrix Composites Produced in Solid-Liquid Co-Existent State by SPS

Kiyoshi Mizuuchi^{☆1}, Kanryu Inoue^{☆2}, Yasuyuki Agari^{☆1}, Yoshiaki Morisada^{☆1}, Masami Sugioka^{☆1},
Masao Itami^{☆1}, Isao Kawafune^{☆1}, Masakazu Kawahara^{☆3} and Yukio Makino^{☆4}

^{☆1}Osaka Municipal Technical Research Institute, 1-6-50 Morinomiya Joto-ku, Osaka, 536-8553 Japan.

^{☆2}Materials Science & Engineering, University of Washington, USA,

[Present Address: Microbright Co. Ltd., 38-1 Odoro Ohmura, Toyohashi 440-0081, Japan].

^{☆3}SPS SYNTEX INC., KSP West 502, Kanagawa Science Park, 3-2-1 Sakato Takatsu-ku, Kawasaki 213-0012, Japan.

^{☆4}Energy Transfer Dynamics, Materials Processing System, Joining and Welding Research Institute Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

Received October 31, 2007

SYNOPSIS

Diamond-particle-dispersed-aluminum (Al) matrix composites were fabricated in solid-liquid coexistent state by Spark Plasma Sintering (SPS) process from the mixture of diamond and pure Al powders and that of diamond and 5056-type Al-Mg alloy powders. The microstructures and thermal conductivities of the composites fabricated were examined. These composites were all well consolidated at 813 K for 2.1 ks in SPS process. No reaction at the interface between the diamond particle and the Al matrix was observed by scanning electron microscopy for the composites fabricated under the sintering conditions employed in the present study. The relative packing density of the diamond-Al composite fabricated was 97% or higher in a volume fraction range of diamond between 25 and 45.5%. Thermal conductivity of the diamond-Al composite containing 45.5 vol.% diamond reached 403 W/mK, approximately 76% the theoretical thermal conductivity estimated using Maxwell-Eucken's equation.

KEY WORDS

thermal conductivity, spark plasma sintering, pulsed current, aluminum, diamond, composite

1 緒 言

超 LSI の高集積化・高速化に伴い, 小型電子機器の内部発熱による超 LSI チップ自体の誤動作が, 近年深刻な問題となりつつある. 電子機器の温度上昇を抑えるには, 消費電力を小さくすることが根本的解決策であるが, 実際には, 機器の小型化と高機能化が同時に要求されるため, 結果的に機器の発熱密度が増し, 各部の温度上昇を招いている. したがって, 高熱伝導性を有する放熱材料の開発は極めて重要な課題とな

りつつある.

我々は最近, 高熱伝導性を有する材料として, 現存する材料中最も高い熱伝導率($\lambda = 2000 \text{ W/mK}$)¹⁾を有するダイヤモンド粒子を, 銅($\lambda = 385 \text{ W} \cdot \text{mK}^{-1}$)中に分散した, ダイヤモンド粒子分散型銅基複合材料を放電プラズマ焼結法 (SPS)²⁻⁵⁾を用いて成形することにより, ダイヤモンド粒子体積分率 43.2% で, 654 W/mK の高熱伝導率を得ることに成功した⁶⁾. 今回, 熱伝導率は銅より劣るものの, 密度がその 1/3 以下である Al ($\lambda = 210 \text{ W/mK}$, $\rho = 2.7 \text{ Mg/m}^3$)¹⁾中にダイヤモンド粒子を分散させた複合材料を, 固-液共存状態で SPS 成形し, 軽量の放熱材料の作製を試みた.

* Corresponding author. Tel: +81-6-6963-8153; fax: +81-6-6963-8145.
E-mail address: mizuuchi@omtri.city.osaka.jp (K. Mizuuchi).

2 実験方法

出発材料としては、ダイヤモンド粉末(平均粒子径 $165\text{ }\mu\text{m}$. Federal Technology Gr. 製), 純Al粉末(99.9%, 150 Mmesh, 三津和化学薬品(株)製), 及び, 5056系Al-Mg合金粉末(平均粒子径 $70\text{ }\mu\text{m}$. 東洋アルミニウム(株)製)を用いた。用いた粉末の粒度分布, 及び, Al-Mg合金粉末の組成をTable 1~3にそれぞれ示した。なお, 5056系Al-Mg合金粉末の熱伝導率は 117 W/mK と低いため, 多量の使用は複合材料そのものの熱伝導率を低下させる可能性がある。そこでまず, 純Al粉末とAl-Mg合金粉末を体積比で9:1の割合で混合し, さらに, この混合粉末とダイヤモンド粉末を, ダイヤモンド体積分率が全体の25~55 Vol.%の範囲となるよう種々の配合比で混合した。この混合体を, 2 Pa の真空中で, 加圧力 50 MPa , 昇温速度 1.5 K/s , 焼結温度 813 K , 恒温保持時間 2.1 ks の条件でSPS成形し, グラファイトダイ中で直径 10 mm ×厚さ 2 mm のディスク状に成形した。測温は, ダイ内壁より 5 mm の位置のダイ温度をK型熱電対で測定することにより行なった。SPSによる成形工程をFig.1に示す。作製されたディスクについて, アルキメデス法によるかさ密度の測定, SEM (JSM-5800LV)による組織観察, 及び, レーザーフラッシュ法(ULVAC-RICO Laser PIT)による熱伝導率の測定を行った。

3 結果および考察

3.1 ダイヤモンド粒子体積分率とかさ密度との関係

Fig.2に, 作製したダイヤモンド粒子分散型Al基複合材料のダイヤモンド粒子体積分率とかさ密度との関係を示す。ダイヤモンド粒子体積分率36.1%以下では99%を超えるかさ密度が得られる。ダイヤモンド粒子体積分率の増大と共にかさ密度は低下する傾向が見られ, 体積分率45.5%ではかさ密度97.62%, 体積分率55%では, かさ密度92.38%であった。ダ

Fig.1 Processing of diamond particle dispersed Al matrix composite by spark plasma sintering (SPS). ○: Diamond particle, ◐: Al particle, ●: Al alloy particle.

Table 1 Particle size distribution of diamond powder used.

Size μm	<39	39-101	101-116	116-133	133-152	152-175	175-200	200-229	229-262	262-301	301<
Mass%	4.47	2.42	2.70	5.42	17.11	24.10	21.27	11.56	4.91	1.87	1.26

Table 2 Particle size distribution of pure Al powder used.

Size μm	<63	63<75	75<90	90<106	106<125	125<150	150<
Mass%	Trace	0.8	11.7	13.0	16.7	57.8	Trace

Table 3 Chemical composition and particle size distribution of Al 5056 alloy powder used.

Element	Al	Fe	Cu	Si	Zn	Mn	Mg	Cr
Mass%	94.05	0.01	Trace	0.57	Trace	0.12	5.14	0.11

Size μm	<45	45<63	63<5	75<106	106<150	150<355	355<
Mass%	49.1	12.7	7.2	10.7	10.3	10.0	Trace

Fig.2 Change in relative packing density of diamond particle dispersed Al matrix composite fabricated by spark plasma sintering (SPS) as a function of the volume fraction of diamond particles in the composite.

ダイヤモンド粒子体積分率50%付近でこのようなかさ密度の低下が始まるのは, Table 1に示すように, 比較的狭い粒度分布のダイヤモンド粉末を用いたことと, 50 MPaというやや低い成形圧力によるものと思われる。

3.2 組織観察

焼結温度813 K, 恒温保持時間2.1 ksの条件で放電プラズマ

焼結したダイヤモンド粒子分散型Al基複合材料のSEMによる組織観察結果をFig.3 (a)~(d)に示す。ダイヤモンド粒子体積分率が36.1%以下の場合, 複合材料中のポアの残存はほとんど認められない。一方, 体積分率45.5%以上では, 体積分率の増大と共に, ダイヤモンド粒子同士の直接接触やポアの残存が顕著に認められるようになる。このようにダイヤモンド体積分率の増加と共にポアが増加するのは, 813Kでの成形中には, ダイヤモンド粒子自身の塑性変形がほとんど期待できないことが一因と思われる。

なお, Khalid⁷⁾らは, ダイヤモンド/Al 複合材料をスクイズキャスト法で作製した場合, ダイヤモンド/Al界面に Al_4C_3 が形成されることを報告しているが, 今回のSPS成形材をSEM観察した結果からは, Al_4C_3 の形成は認められなかった。これは, SPS成形が純Alの融点以下での成形であることと, 後述するように, 混合粉末中のAl-Mg合金粉末の溶融が一時的なものであり, 液相状態のAl-Mg合金とダイヤモンド粒子の接触時間が短いことが主要因と考えられる。

Fig.4 (a), (b)には, ダイヤモンド体積分率55.0%の複合材料のダイヤモンド/Al界面近傍の拡大写真を示した。矢印で示すように, Alマトリックスが部分的に溶融した痕跡が認められる。これは, 出発材料である, ダイヤモンド, 純Al, 及び, Al-Mg合金の混合粉末中で, 最も融点の低いAl-Mg合金粉末の溶融によるものと思われる。すなわち, 今回用いた5056Al-Mg合金粉末の固相線温度と液相線温度はそれぞれ841 K, 及び, 911 Kである²⁾。一方, 試料表面から5 mmの位置のグラファイトダイ温度が813 Kの場合, 試料表面温度は, それより約60 K高い873 Kである⁸⁾。したがって, ダイ温度813 KでSPS

Fig.3 SEM micrographs of diamond particle dispersed Al matrix composites, fabricated by spark plasma sintering (SPS) at 813 K for 2.1 ks.

Fig.4 SEM micrographs in the vicinity of the interface between the diamond particle and the Al matrix in the composite containing 55.0 Vol.% diamond particles, showing the partial melting of Al matrix during SPS.

成形する場合、Al-Mg合金粉末のおよそ50%がSPS成形中に一時的に液相となり、この液相が、Fig.4に示したように純Al粉末同士の界面、及び、ダイヤモンド粒子/Alマトリックス界面のポア中に回りこんだものと考えられる。但し、Al-Mg合金粉末は、一旦熔融するものの、ポア中へ回りこんでいく過程で周囲の純Al粉末と再び合金化すると思われるので、この固液共存状態は、SPS成形過程で生ずる一時的な現象と考えられる。

3.2 熱伝導率

ダイヤモンド粒子分散型Al基複合材料の熱伝導率とダイヤモンド粒子体積分率との関係をFig.5に示す。ダイヤモンド粒子体積分率25.5%においても、280 W/mKの熱伝導率が得られる。体積分率の増大と共に熱伝導率は上昇し、体積分率45.5%において、純銅を上回る403 W/mKの熱伝導率が得られた。ダイヤモンド粒子体積分率25.5～45.5%の範囲では、熱伝導率の実測値はMaxwell-Eucken⁹⁾の理論式による計算値の76～81%を満足した。一方、ダイヤモンド粒子体積分率が55.0%にまで増加した場合、熱伝導率は379 W/mKに低下した。これは、Fig.2に示すように、体積分率55.0%の複合材

Fig.5 Change in thermal conductivity of diamond particle dispersed Al matrix composite fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) as a function of the volume fraction of diamond particles in the composite.

料のポア含有量が7.62 Vol.%とやや多いためと考えられる。

今回のAl/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率を、前報⁶⁾の銅/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率と比較してみた。固相状態でSPS成形された、ダイヤモンド体積分率43.2%の銅基複合材料の熱伝導率は、かさ密度97.8%で333 W/mKであり、Maxwell-Euckenの理論値の42.3%を満足するに過ぎない。一方、今回のダイヤモンド体積分率45.5%のAl基複合材料の熱伝導率は、かさ密度97.6%で403 W/mKであり理論値の76%を満足する。このように、今回のAl/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率が、かさ密度の低下により急激に低下しないのは、前述の如く、SPS成形中に液相状態のAl-Mg合金がポア中に回りこみ、純Al粉末同士の界面、及び、ダイヤモンド/Al界面の密着性が改善されるためと考えられる。さらに、この固液共存状態は一時的な現象であり、成形中の熔融Alとの直接接触によるダイヤモンド粒子表面の劣化が極めて少ないと考えられることも、高熱伝導率が得られた要因と思われる。

4 結 論

放電プラズマ焼結法 (SPS) によりダイヤモンド粒子分散型Al基複合材料を作製し、以下のことを明らかにした。

- (1) ダイヤモンド粉末、純Al粉末、及び、5056Al-Mg合金粉末の混合粉末は、SPSにより、成形温度813K、恒温保持温度2.1 ksの条件で固化できる。この条件で成形した場合、Al/ダイヤモンド界面反応層は形成されない。
- (2) 複合材料のかさ密度は、ダイヤモンド粉末の体積分率が36.1%以内の範囲では99%を越えるが、体積分率45.5%を越えると、体積分率の増加と共にやや低下する。

- (3) 組織観察結果から, SPS 成形中に Al-Mg 合金粉末が溶融した痕跡が認められた.
- (4) 複合材料の熱伝導率は, ダイヤモンドの体積分率の増大と共に上昇し, 体積分率 45.5Vol.% において, 403 W/mK の熱伝導率が得られた. この値は, Maxwell-Eucken の式による理論値の 76% に達した.

文 献

- 1) Metals Handbook, Vol. 2 -Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Mater., ASM Inter. 10th Ed., (1990).
- 2) ASM Engineered Mater. Reference Book, 2nd Edition, M.Bauccio, Ed. ASM Inter., Mater. Park, OH, (1994).
- 3) N.Tamari, T.Tanaka, K.Tanaka, I.Kondo, M.Kawahara and M.Tokita: "Effect of spark plasma sintering on densification and mechanical properties of silicon carbide", J. Ceram. Soc. Jpn., 103(1995)12-17.
- 4) K.Mizuuchi, K.Inoue, K.Hamada, M.Sugioka, M.Itami, M.Fukusumi and M.Kawahara: "Processing of TiNi SMA Fiber Reinforced AZ31 Mg Alloy Matrix Composite by Pulsed Current Hot Pressing", Mater. Sci. Eng. A, 367(2004)343-349.
- 5) K.Mizuuchi, K.Inoue, M.Sugioka, M.Itami, M.Kawahara and I.Yamauchi: "Microstructure and Mechanical Properties of Boron Fiber reinforced Ti matrix Composites Produced by Pulsed Current Hot Pressing (PCHP)", J. Japan Inst. Metals, 68 (2004)1083-1085.
- 6) K.Mizuuchi, K.Inoue, Y.Agari, S.Yamada, M.Sugioka, M.Itami, M.Kawahara and Y.Makino: "Consolidation and Thermal Conductivity of Diamond Particle Dispersed Copper Matrix Composites Produced by Spark Plasma Sintering (SPS)", J. Japan Inst. Metals, 71(2007) in press.
- 7) E.Khalid, O.Beffort, U.Klotz, B.Keller and P.Gasser: "Site-Specific Specimen Preparation by Focused Ion Beam Milling for Transmission Electron Microscopy of Metal Matrix Composites", Diamond and Related Mater., 13(2004)393-400.
- 8) K.Mizuuchi, K.Inoue, K.Hamada, M.Sugioka, M.Itami and M.Kawahara: "Processing and Properties of TiNi Shape Memory Fiber Reinforced 6061 Aluminum Matrix Composites Made by Spark Plasma Sintering", Proc. EUROPTO Vol. 4073, "Smart Structures and Materials", ed by P.Gobin and C.Friend, (SPIE, Bellingham, WA, USA, 2000) pp.78-87.
- 9) A.Eucken: "Heat Transfer in Ceramic Refractory Materials: Calculation from Thermal Conductivities of Constituents", Fortsch. Gebiete Ingenieurw., B3, Forschungsheft, 16(1932) 353-360.