

# 熱間押し加工による高性能ミルフィューユ構造の Al/黒鉛複合材料の創製

鳥取大学 工学部 機械物理系学科  
助教 衣 立夫

(2020 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2020030-C2)

キーワード：熱間押し、アルミニウム、黒鉛、複合材料

## 1. 研究の目的と背景

近年、電子デバイスの性能向上や小型化に伴い、半導体高集積回路のより高速化・高集積化が進んでいる。しかしながら、電力密度の増大により発熱量が著しく増加し、電子デバイスの効率や寿命などに悪影響を与えていた。このため、熱対策が重要な課題となっており、高熱伝導性を有する軽量な放熱材料が求められている。放熱材料に必要な特性として、高い熱伝導率の他に、Si 等の半導体素子に近い低熱膨張係数や取り付けの際に適切な機械的性質を有することが挙げられる<sup>1-3)</sup>。

現在、放熱材料の開発は、高熱伝導率と低熱膨張係数を併せ持つ炭素系素材、例えばダイヤモンド、炭素繊維、黒鉛などを添加材として、母材のアルミニウム (Al) や銅 (Cu) に添加することによって行われている。母材としての Al は、Cu よりも比重が小さく、加工性が良く、安価というメリットを有し、軽量への要求が強いノートパソコンや自動車などの放熱材への応用に適当だと考えられている。一方、添加材としての黒鉛はダイヤモンドや炭素繊維に比べ、低コストや優れた加工性、母材中に分散しやすいという利点を持ち、多くの研究グループに注目されている。黒鉛は六方晶系の層状結晶構造を有するため、熱的・機械的性質などに大きな異方性が存在する。例えば、基底面に平行する層状方向の熱伝導率が高く、*c* 軸方向の値が極めて小さい。そこで黒鉛を母材中に一方向に配向させることによって、Al の熱伝導率や熱膨張係数、機械的性質をさらに向上することが期待できる<sup>4-12)</sup>。

近年、Al/黒鉛複合材料の作製に関する研究が多く進められている。その製造方法には、ホットプレスや鋳造等の技術が主に用いられており、成形された複合材料の加圧面に沿う熱伝導率は純 Al の約二倍程度に向上している。しかしながら、ホットプレス法では、大量生産が困難であり、また、黒鉛の配向性や黒鉛と Al の界面の欠陥によって、試料の熱膨張係数は純 Al とあまり変わらない。一方、鋳造法では、様々な鋳造欠陥や偏析、界面に炭化物が形成されることによって、試料の機械的性質は大きく低下しており、実用上問題になると思われる<sup>13-14)</sup>。

そこで、本研究では大量生産と一方向配向を同時に実現させるため、天然黒鉛と Al 粉末を出発原料として用い、熱間押し加工により Al/黒鉛混合粉末の緻密化と成形を同時に実現する。押し加工によって、黒鉛を押し方向

に配向させるとともに、高密度のキंकを導入し、高熱伝導率・低熱膨張係数を兼ね備えたミルフィューユ構造の Al/黒鉛複合材料の創製を目指す。本研究では、Al/黒鉛複合材料の熱伝導率・熱膨張係数に及ぼす原料粉末の粒径、黒鉛の添加量、Al-Si 合金粉末の添加量および Si の含有量、押し条件等の影響を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法および条件

本研究では、異なる粒径の鱗片状黒鉛粉末、Al および Al-Si 合金 (Al-5Si, Al-12Si) 粉末を出発原料として用いた。ボールミルで混合した後、Al と黒鉛との界面の改善及び密度を向上させるため、放電プラズマ焼結装置 (SPS) で Al の融点 (660°C) と Al-Si 合金の融点 (580-605°C) の間の温度で焼結した。得られた SPS 焼結体を Al シースに真空封入し、押し温度 400–500°C、押し速度 1mm/min、押し比 14 の条件で熱間押しを行った。

押し試料の密度をアルキメデス法により測定した。また、押し試料に対して、XRD による相同定、ラマン分光装置による黒鉛の結晶性、SEM、EPMA、EBSD、TEM による組織観察や解析を行った。さらに、レーザフラッシュ法および TMA 装置により押し試料の熱伝導率と熱膨張係数を測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 押し成形した Al/黒鉛複合材料の外観及び相対密度

図 1 に 20vol%、40vol%、60vol% の黒鉛を添加した押し試料の外観を示す。試料外観から、黒鉛を 20vol%、40vol% 添加した試料は凹凸やクラックなどがない健全な試料と言える。しかし、黒鉛を 60vol% 添加した試料はシースが破け、複合材料部分にもクラックが確認されたため、不健全な試料と言える。

図 2 に押し試料の相対密度測定の結果を示す。黒鉛添加量が増加すると、相対密度が低下する傾向が見られる。これは黒鉛添加量が増加したことにより、黒鉛が Al の緻密化を妨げたこと、黒鉛同士や黒鉛と Al の界面積が大きくなり、空隙率が増加したことが原因だと考えられる。また、添加した黒鉛粒径が小さいほど、相対密度が小さくなる傾向が見られる。これは粒径が小さいほど、黒鉛同士や黒鉛と Al の界面積が大きくなり、空隙率が増加したため

だと考えられる。



図 1 (a) 20vol%、(b) 40vol%、(c) 60vol%の黒鉛を添加した押し出し試料の外観。

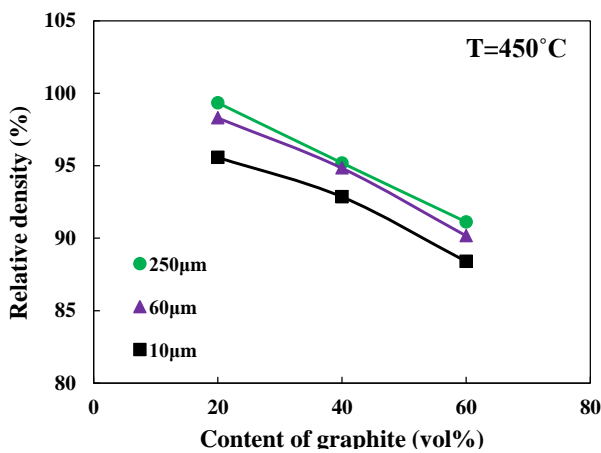


図 2 異なる黒鉛粒径と添加量の押し出し試料の相対密度

### 3・2 押し出し成形した Al/黒鉛複合材料の組織

図 3 に押し出し試料の縦断面の SEM 観察結果を示す。図の明部が Al、暗部が黒鉛であり、すべて反射電子像である。図 3 (a)-(c) はすべて 250µm の黒鉛を添加した試料であり、(a)は 20vol%、(b)は 40vol%、(c)は 60vol%黒鉛を添加した。黒鉛が伸びていることから、黒鉛が変形していることが分かる。また、これらの比較により、黒鉛添加量を増加させると、黒鉛の厚さが厚くなっていることが分かる。これは黒鉛添加量を増加させたことにより、黒鉛同士が重なっていることや、Al の量が減り黒鉛が変形しにくくなったことに起因すると考えられる。

図 3(b)、(e)、(h)はすべて黒鉛を 40vol%添加した試料であり、(b)は粒径 250µm、(e)は 60µm、(h)は 10µm の黒鉛を添加した。これらの比較により、黒鉛粒径が大きい方が、黒鉛が押し出し方向に伸びていることが分かる。これは、黒鉛粒径が大きい方が変形しやすいためだと考えられる。また、粒径が小さい方が黒鉛と Al の不均一性が改善されているのが分かる。これは黒鉛粒径が小さい方が、ボールミルで均一に Al と混合しやすいことに起因すると考えられる。

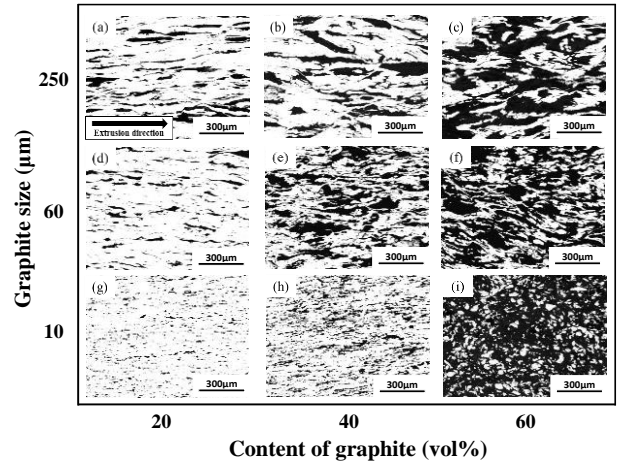


図 3 異なる黒鉛粒径と添加量の押し出し試料の組織。

### 3・3 押し出し成形した Al/黒鉛複合材料の熱伝導率

図 4 に異なる黒鉛粒径と添加量の押し出し試料の熱伝導率測定結果を示す。ED は押し出し方向の熱伝導率、RD は押し出し方向に直交方向の熱伝導率を表している。粒径 250µm の黒鉛を 20、40vol%添加した試料は黒鉛無添加試料よりも高い熱伝導率を示した。これは底面方向に高い熱伝導率を有する黒鉛を Al に添加し、押し出し方向に配向させたためだと考えられる。一方で、添加した黒鉛の粒径が小さいほど低い熱伝導率を示した。また、黒鉛添加量を増加させると熱伝導率が低下する傾向が見られた。これは黒鉛粒径の減少や黒鉛添加量の増加に伴い、黒鉛と Al の界面積が大きくなり界面熱抵抗が大きくなったことや、黒鉛の押し出し方向の配向性の低下に加え、密度の低下も原因の一つだと考えられる。また、粒径 60µm の黒鉛を 40vol%添加した試料では、押し出し方向の熱伝導率が直交方向よりも約 2.6 倍高く、熱伝導率の異方性が生じていることが分かった。

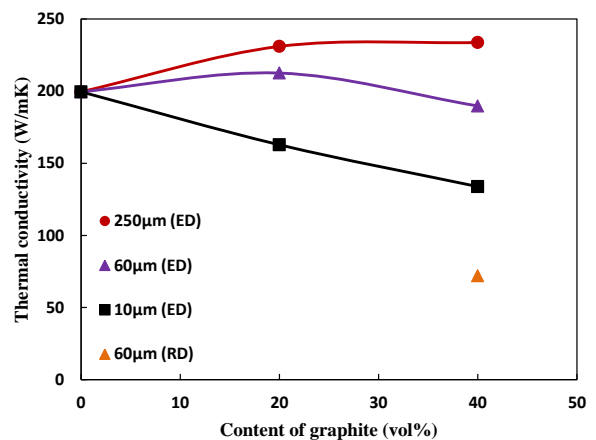


図 4 異なる黒鉛粒径と添加量の押し出し試料の熱伝導率。

### 3・4 Al-Si 合金粉末添加の影響

図5にAl-12Si合金を6vol%と9vol%添加した押し出し試料の元素マッピングの結果を示す。まず、SiがAl母相中に分散していることが確認できた。これより、Al-12Si合金の添加が複合材料の緻密化に寄与していると考えられる。また、Alと黒鉛の界面に存在するSiも確認できることから、Al-12Si合金の添加はAlと黒鉛の界面接合の改善に寄与していると考えられる。Al-12Si合金の添加量の増加に伴いAlと黒鉛の界面に存在するSiの量が増加していることから、Al-12Si合金の添加量の増加に伴い、Alと黒鉛の界面接合が改善されたと考えられる。

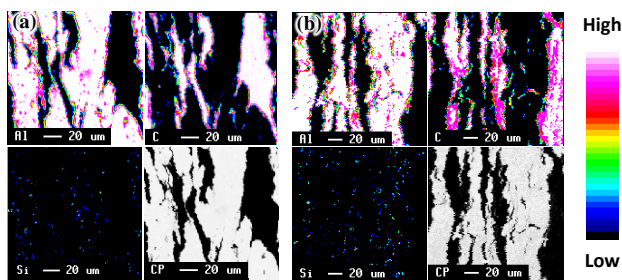


図5 (a) 6vol% と (b) 9vol% Al-12Si合金を添加した試料の元素マッピングの結果。

図6に異なるAl-Si合金添加量とSi含有量の押し出し試料の熱伝導率測定結果を示す。これより、Al-Si合金を添加することで、熱伝導率が改善されることがわかった。そして、さらにAl-Si合金の添加量を増加させることで熱伝導率が向上している。これはAl-Si合金を添加することで複合材料の緻密化の促進、およびAl/黒鉛界面の接合が改善されたためだと考えられる。また、Al-Si合金の添加量を12vol%まで増加させるとAl-12Si合金、Al-5Si合金添加試料ともに熱伝導率が低下した。この理由としては、複合材料が緻密になりAl/黒鉛界面の接合が改善されたが、熱伝導率の低いAl-Si合金の過剰な添加のため、結果として熱伝導率が低下したと考えられる。全体的にAl-5Si合金を添加した試料の方が高い熱伝導率を示している。これはAl-Si合金内のSi含有量が少なくなることによって、フォノンの散乱が抑えられたためだと考えられる。Al-12Si合金、Al-5Si合金を添加した試料はともに9vol%の添加量が最も熱伝導率が高く、今回のAl-Si合金添加量の範囲だと最適な添加量であるという結果となった。

図7に異なる黒鉛添加量のAl-12Si合金添加した試料の熱伝導率測定結果を示す。黒鉛を20、40vol%添加したAl/黒鉛/Al-Si合金試料の熱伝導率は247W/mKと283W/mKになり、それぞれAl-Si合金無添加試料の107%と121%を示した。黒鉛の添加量が60vol%の場合、試料の熱伝導率は297W/mKに向上した。このわずかな増加は60vol%黒鉛添加した試料の低い相対密度や多くのAl/黒鉛界面と関係があると考えられる。

図8に異なる黒鉛添加量のAl-12Si合金添加した試料の熱膨張係数測定結果を示す。Al-Si合金添加した試料の熱膨張係数は無添加試料より低い値を示した。これは黒鉛とAlの界面接合状態がAl-12Si合金の埋め込み効果により良くなったためだと考えられる。特に、黒鉛の添加量が60vol%の場合、試料の熱膨張係数は7.95ppm/Kに減少した。これらの値は実用化できる範囲になったと思われる。

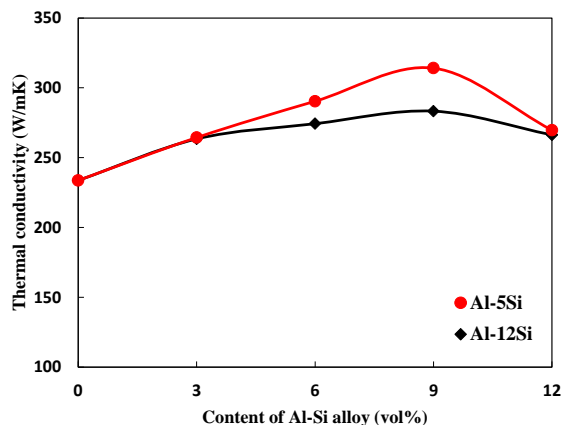


図6 異なるAl-Si合金添加量とSi含有量の押し出し試料の熱伝導率測定結果。

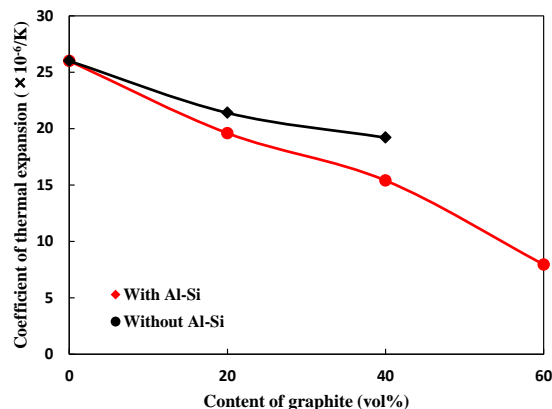


図7 異なる黒鉛添加量のAl-12Si合金添加と無添加試料の熱伝導率。

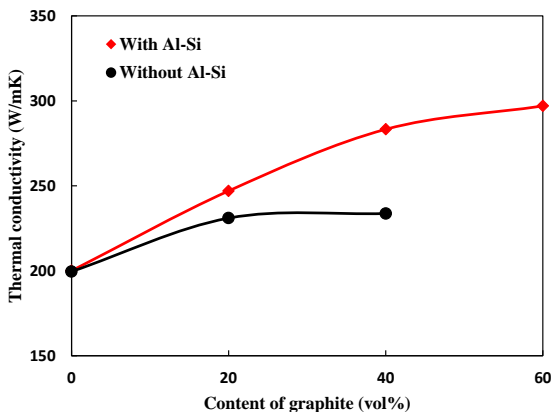


図8 異なる黒鉛添加量のAl-12Si合金添加と無添加試料の熱膨張係数。

### 3・5 押し出しにより黒鉛の変形挙動

図9に押し出し試料の界面近傍のTEM組織を示す。図9(a)に左から、Alマトリクス、界面、黒鉛、三つの領域が観察された。図9(b)から、押し出し試料の界面が複雑で、ポアや欠陥が界面の近傍に確認できた。リングパターンにより界面近傍の黒鉛がアモルファスになったことがわかった。図9(c)から、細長いクラックが変形した黒鉛に見られた。これはすべりと破断が同時に黒鉛の底面に沿って起こったためだと考えられる。図9(d)から、黒鉛の内部にもアモルファス相が確認できた。これは押し出し際の大きなせん断変形によるものだと考えられる。

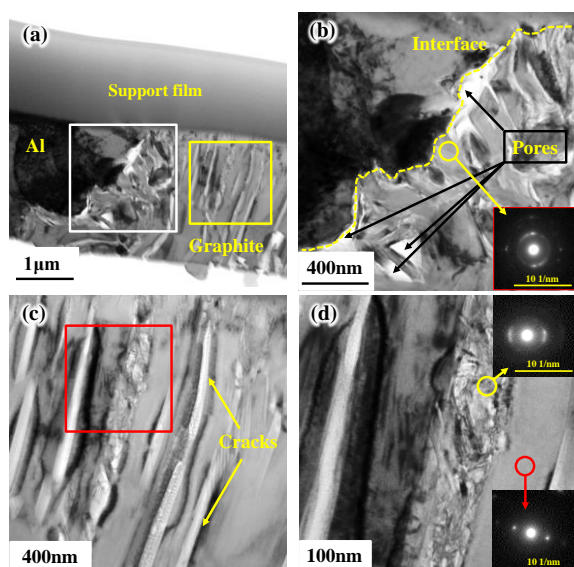


図9 (a) Al-Si合金添加したAl/黒鉛押し出し試料の界面近傍のTEM組織、(b) aの白い領域の拡大図、(c) aの黄色い領域の拡大図、(d) cの赤い領域の拡大図。

### 4. まとめ

- (1) 熱間押し出し加工により Al/黒鉛複合材料の作製は成功した。Al-Si合金無添加の場合、黒鉛を40vol%まで添加した試料は健全であったが、Al-Si合金添加の場合、黒鉛を60vol%まで添加しても成形できた。
- (2) 熱間押し出し際のせん断変形により、黒鉛が基底面に沿って変形し押し出し方向に配向していることがわかった。また、変形した黒鉛の中に、微細なクラックやアモルファス相が確認できた。
- (3) 少量なAl-Si合金の添加により、押し出し試料の密度、界面の接合、熱伝導率と熱膨張係数が全て向上した。
- (4) 押し出し温度450°C、黒鉛粒径250μm、黒鉛添加量60vol%、Al-12Si合金9vol%の条件で成形した試料の熱伝導率と熱膨張係数はそれぞれ297W/mKと7.95ppm/Kを示した。これらの値は実用化できる範囲になった。
- (5) Al-12Si合金の添加により、Al-5Si合金の添加が押し出し試料の熱伝導率の向上にもっと有効であることが確認できた。

### 謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団の研究開発助成により遂行された。ここに記して深甚な謝意を表します。また、研究の遂行にあたり実験で多大な協力を頂いた陳中春教授、音田哲彦准教授、大学院生の高野雅司さん、吉田典央さん、山本貴士さん、前田将暉さん、野口健太さんに感謝いたします。

### 参考文献

- 1) C. Zweben, *JOM*. 50 (1998) 47-51.
- 2) A. Luedtke, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 142-144.
- 3) X.H. Qu, L. Zhang, M. Wu, S.B. Ren, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 21 (2011) 189-197.
- 4) K. Mizuuchi et al, *Compos. Part. B: Eng.* 42 (2011) 825-831.
- 5) T.T. Liu et al, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 6705-6715.
- 6) H. Kurita, T. Miyazaki, A. Kawasaki, Y.F. Lu, J.F. Silvain, *Compos. Part. A: Appl. Sci. Manuf.* 73 (2015) 125-131.
- 7) N. Chamroune et al, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 8180-8192.
- 8) L.F. Yi, N. Yoshida, T. Onda, Z.C. Chen, *Mater. Trans.* 60 (2019) 136-143.
- 9) L.F. Yi, N. Yoshida, T. Yamamoto, T. Onda, Z.C. Chen, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 9933-9944.
- 10) L.F. Yi, T. Yamamoto, T. Onda, Z.C. Chen, *J. Compos. Mater.* 54 (2020) 2539-2548.
- 11) L.F. Yi, T. Yamamoto, T. Onda, Z.C. Chen, *Diam. Relat. mater.* 116 (2021) 108432.
- 12) L.F. Yi et al, *J. Alloy. Compd.* 933 (2023) 167752.
- 13) W.J. Li, Y. Liu, G.H. Wu, *Carbon*. 95 (2015) 545-551.
- 14) C. Zhou et al, *Compos. Part. B: Eng.* 70 (2015) 256-262.