粒子分散エポキシ樹脂の強度とブラスト・

エロージョン特性[†]

伊 藤 義 康* 柏 谷 英 夫**
奥 野 山 輝*** 新 美 哲 永***

Strength and Blast Erosion Behaviors of Particulate-filled Epoxide Resins

by

Yoshiyasu ITOH*, Hideo KASHIWAYA**, Hikaru OKUNOYAMA***
and Tetsunori NIIMI***

Tension test data and blast erosion test data are presented for the epoxy composite systems in which the volume fractions of dispersion were changed. The dispersed materials were SUS304, Al and Al_2O_3 powders and their average particle sizes were 44~68 μm . The results showed that the tensile strength of epoxy composites could be slightly increased by choosing a proper volume fraction of SUS304 or Al powders. However, the tensile strength decreased with increasing the volume fraction of sintered Al_2O_3 powder. Also a profound effect was found on the resistance to blast erosion of the composites, depending on the volume fraction of the dispersion used. These experimental results indicated a good correlation between the resistance to blast erosion of the composites and the tensile strength.

Key words : Epoxy resin, SUS304 powder, Al powder, Al_2O_3 powder, Strength, Blast erosion, Elastic modulus

1 緒 言

エポキシ樹脂は、その優れた特性により塗料、接着剤、注型品をはじめ工業分野において広く使用されている。金属粉、セラミックス粉は充てん剤として

- (1) 未硬化樹脂の粘度を増し、作業性を良くする。
- (2) 硬化樹脂の熱膨張係数を下げ、硬化収縮量を低減する。
- (3) 熱伝導、導電性を調整する。
- (4) 硬化樹脂の硬さ、剛性を増し、機械加工性を改善する。

などの特性を得るため、このエポキシ樹脂に混入されている。エポキシ樹脂への金属、セラミック粉の添加は、その強度特性に著しい影響を及ぼす。すなわち、エポキシ樹脂に剛体粒子を添加することで、引張強さ^(1),2)、伸びの低下することが報告されている。また、一方では適正な剛体粒子の添加により、破壊じん性^(3),4)、疲労き裂進展特性が改善された例も報告されている。これら粒子分散エポキシ樹脂は、耐食、耐摩耗コーティング

材としての適用も行われている。しかしながら、固体粒子によるエロージョン特性についての検討はあまりなされていないようである。

以上より、本報ではエポキシ樹脂への金属、セラミック粉末の充てん率が引張強さに及ぼす影響を明らかにする。またブラスト・エロージョン特性について実験的検討を加え、耐摩耗性を目的とした粒子分散エポキシ樹脂の開発の可能性について検討を加える。

2 実 験

2・1 供試材料

供試材料のマトリックスはビスフェノール A 型液状樹脂を脂肪族複素環状ジアミンで硬化したものであり、樹脂と充てん剤の親和性を良くするためシリコン系カップリング剤、配合時の発泡を防ぐためシリコン系消泡剤を添加した。主剤、硬化剤、カップリング剤、消泡剤の混合剤は、それぞれ 65.6 wt%, 33.0 wt%, 0.6 wt%, 0.8 wt% とした。

充てん剤は SUS304, Al のアトマイズ粉末と、

[†] 原稿受理 昭和64年1月5日 Received Jan. 5, 1989

* 正 会 員 (株)東芝重電技術研究所 横浜市鶴見区末広町, Heavy Apparatus Engineering Laboratory, Toshiba Corporation, Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama

** (株)東芝重電技術研究所 横浜市鶴見区末広町, Heavy Apparatus Engineering Laboratory, Toshiba Corporation, Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama

*** 東芝ケミカル(株)開発部 川崎市川崎区千鳥町, Research & Development Department, Toshiba Chemical Corporation, Chidori-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki

Table I. Properties of filler materials.

Materials	Chemical compositions (wt %)	Density (g/cm ³)	Average size (μm)
SUS304	Cr ; 19.2 Ni ; 10.5 Mn ; 0.95 Si ; 0.51	2.55	44
Al	Al ; 99.7 Si ; 0.16 Fe ; 0.13	0.38	68
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ ; 99.6 P ; 0.03 S ; 0.009	0.80	56

Fig. 1. Particle size distribution of filler materials.

Al₂O₃ の焼結造粒粉末を用いた。Table I にはこれら 3 種類の充てん剤の諸特性をまとめて示す。使用粉末は Fig. 1 に示す様に、平均粒径 50 μm 程度で、ほぼ同じ粒度分布を有するものとした。粉末粒形は Fig. 2 にその SEM 観察結果を示す様に不規則形状である。供試材はエポキシ樹脂中に、所定量の充てん剤、カップリング剤、消泡剤を分散混合させた後、硬化剤を混入し、常温で水冷しながら脱泡し硬化させた。

2・2 実験方法

実験には充てん剤の含有率の影響を明らかにするため、無添加の場合 $V_f=0\%$ と、SUS304 体積分率 $V_f=8, 18, 33\%$, Al 体積分率 $V_f=17, 33\%$, Al₂O₃ 体積分率 $V_f=7, 22\%$ の場合について試験片を作製した。また、金属粉末とセラミック粉末の添加相乗効果を明らかにするため、Al₂O₃ $V_f=6\%$ の場合について SUS304 $V_f=8, 20\%$, あるいは Al $V_f=21, 38\%$ と変えたもの、Al₂O₃ $V_f=12\%$ の場合について SUS304 $V_f=10, 16\%$, あるいは Al $V_f=7, 14\%$ と変えたものについても試験片を作製した。体積分率の計算には硬化樹脂の比重 1.18 g/cm³, SUS304 7.9 g/cm³, Al 2.7 g/cm³, Al₂O₃ 3.97 g/cm³ を用いた。いずれも、100×70×30 mm 程度の角片を注形により製作し、これより試験片を機械加工で切り出し実験に供した。

Fig. 2. SEM photographs of filler materials.

Fig. 3. Details of tension specimen.

Fig. 4. Schematic drawing of blast erosion test.

Fig. 3 には実験に供した引張試験片の形状を示す。引張試験には島津オートグラフ IS-10T を使い、クロスヘッド変位速度 0.25 mm/min. で常温 (23°C) において実施した。

Fig. 4 にはプラスト・エロージョン試験状況を示す。⁶⁾ 試験には吸引回収式プラスト装置を用い、# 30 (JIS

Table II. Properties of blast particles.

Chemical compositions, wt %				Density, g/cm ³	Vickers* hardness
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O		
99.7	0.02	0.02	0.12	1.76	1610

* Load; 50 g

R6111) の不規則形状 Al₂O₃ 粒子を, 100 mm の距離から試験片に対して 30° の角度で空気圧 490 kPa により吹きつけた。Al₂O₃ 粒子の特性を Table II に, 粒形を Fig. 5 に示す。実験では 10 秒ごとに試験片の重量減を測定し, 各試験片について水浸法で測定した比重でこの重量減を除し, 体積減量を求めた。

3 引張試験結果

3・1 充てん率の影響

Fig. 6 には (a) SUS304, (b) Al, (c) Al₂O₃ の充てん率が, 樹脂の引張試験結果に及ぼす影響をまとめて示す。SUS304 粉末の添加により引張強さは上昇し, 体積分率 $V_f=18\%$ を越えると低下する傾向を示す。一方, 0.2% 耐力は SUS304 粉末を $V_f=8\%$ 添加すると低下するが, それ以上添加すると上昇し, 33% では引張強さと 0.2% 耐力は, ほぼ一致した。破断伸びは SUS304 粉末の体積分率が増すと共に急激に低下した。Al 粉末の添加によっても, 引張強さ, 0.2% 耐力, 破断伸びには同様の傾向が認められ, 体積分率 $V_f=33\%$ で顕著な引張強さ, 破断伸びの低下が認められた。Al₂O₃ 粉末の添加の場合には, SUS304, Al の場合とは傾向が著しく異なり, 引張強さ, 0.2% 耐力, 破断伸び, いずれも体積分率が高くなると共に減少する傾向を示した。

Fig. 7 には (a) SUS304, (b) Al, (c) Al₂O₃ の引張試験片の代表的な破面 SEM 観察結果を示す。SUS304, Al 粉末を添加したエポキシ樹脂の場合には, その破

Fig. 5. SEM photograph of blast particles.

面に添加粒子, あるいは添加粒子の離脱跡が確認できる。また, 樹脂と添加粒子とのなじみは十分良好であることがわかる。すなわち, Fig. 6 (a), (b) に示す引張強さが充てん剤の添加により上昇する理由は, 樹脂と添加粒子の界面強度が良好な^{2),5)}ことと, 添加粒子のアンカー効果によると考えられる。一方, Al₂O₃ 粉末を添加したエポキシ樹脂の場合には, 破壊が個々の Al₂O₃ 粒子を起点として生じており, 造粒した粒子自体の破壊が認められる。このために, Al₂O₃ 粒子の添加はマトリックスへの欠陥導入の効果のみをもたらし, Fig. 6 (c) に示す様に, 充てん剤の添加により引張強さが低下したのと考えられる。

ところで, ヤング率については充てん剤の体積分率

Fig. 6. The variation in tension test properties with volume fraction of filler.

Fig. 7. SEM photographs of the fracture surface of tension specimens.

が増すほど高くなる^{2),4)}ことが、従来の研究により示されている。本研究においても、Fig. 8に示す様に充てん剤の種類に関係なく、体積分率の増加と共にヤング率は上昇する傾向にあることが明らかとなった。特に Al_2O_3 粒子を添加した場合には $V_f=22\%$ で、樹脂のヤング率の3倍程度まで高くなる⁷⁾ことが図よりわかる。ただし、ヤング率の測定はFig. 3に示した丸棒引張試験片の平滑部中央にひずみゲージを貼付し引張試験を実施することにより行った。

3・2 充てん剤の相乗効果

金属とセラミックの2種類の充てん剤を添加した場合の引張強さの実験結果をまとめてFig. 9に示す。(a)には Al_2O_3 の体積分率 $V_f=6\%$ として、SUS304, Alを8～38%添加した場合の結果、(b)には Al_2O_3 の体積分率 $V_f=12\%$ として、SUS304, Alを7～16%添加した場合の結果を示す。Fig. 6の結果からは、SUS304, Al粉末は適正量の添加により引張強さを向上させる効果があり、 Al_2O_3 粉末は逆に引張強さを低下させることが明らかになった。Fig. 9(a)からは

Fig. 8. The variation in Young's modulus with volume fraction of filler.

Fig. 9. The variation in tension test properties with volume fraction of secondary filler.

Al_2O_3 体積分率 $V_f=6\%$ の場合に SUS304 粉末の添加で引張強さは向上する傾向にあることが明らかである。しかし、Fig. 9(b)より、 Al_2O_3 体積分率 $V_f=12\%$ の場合には SUS304 粉末の添加によっても引張強さは改善されず、逆に低下する傾向にある。Al 粉末の添加効果については、既に Al_2O_3 体積分率 $V_f=6\%$ においても、引張強さの改善が認められないことが実験により明らかである。

4 ブラスト・エロージョン試験結果

4・1 エロージョン特性

エポキシ樹脂のサンド・エロージョン特性に関しては、衝突角度 $30^\circ \sim 50^\circ$ において損傷量が多くなる⁷⁾が、比較的角度依存性は小さいことが報告されている。本報告では、このような結果からブラスト粒子の衝突角度を 30° と一定にし、各種粒子分散エポキシ樹脂のエロージョン試験を実施した。Fig. 10には得られた損傷曲線(試験片の体積変化とブラスト照射時間の関

Fig. 10. Typical erosion damage curves.

係)の一例を示す。図から明らかな様に、試験開始の初期においてはエロージョン特性が、試験片の表面仕上げ加工状況等の影響を受ける。しかし、ブラスト照射時間 30 秒以後においては、損傷量は時間とともに直線的に増加する。この傾向は本実験で製作した全ての粒子分散エポキシ樹脂について認められた。この損傷曲線の勾配、すなわち試験片の単位時間あたりの体積損傷量を体積エロージョン係数 (V. E. F.) と定義して、各試験材料間の耐エロージョン性を比較検討した。

4・2 充てん率の影響

前章で引張試験を実施した各種粒子分散エポキシ樹脂のブラスト・エロージョン試験結果を Fig. 11 にまとめて示す。縦軸には体積エロージョン係数、横軸には充てん剤の体積分率を示す。ただし、2 種類の粉末が添加されている場合には、それらの体積分率の和を横軸に用いている。エポキシ樹脂に鋼粒子を添加した場合に、耐エロージョン性が向上するという報告もな

Fig. 11. The variation in volume erosion factor with volume fraction of filler.

されている。本試験結果では SUS304 粉末の添加によって体積分率 $V_f=8\%$ で、耐エロージョン性はわずかではあるが改善される。Al 粉末添加の場合については、 $V_f=17\%$ で耐エロージョン性はエポキシ樹脂のみの場合とほぼ同程度であった。その他の粒子分散エポキシ樹脂の場合については、粉末の添加量が増すほど耐エロージョン性は悪くなることが実験結果より明らかである。

マトリックスのエポキシ樹脂と充てん剤の界面強度が零で、エポキシ樹脂のエロージョンにより充てん粒子は容易に脱落する、すなわち充てん粒子は耐エロージョンに何の寄与もしないと仮定すると、体積エロージョン係数は次式で計算される。

$$V. E. F. = (V. E. F.)_{\text{resin}} / (100 - V_f) \quad (1)$$

ただし、 $(V. E. F.)_{\text{resin}}$ はエポキシ樹脂単体の体積エロージョン係数である。Fig. 11 に示す実線は式 (1) の結果を示したものである。図より、 Al_2O_3 粉末を添加した粒子分散エポキシ樹脂の試験結果は式 (1) の結果に近いことが明らかである。すなわち、 Al_2O_3 粉末の添加は、マトリックスとの親和性が不十分なために、耐エロージョン性の改善にほとんど寄与しないものと考えられる。

Fig. 12 には、エロージョンを受けた代表的試験片の表面 SEM 観察結果を示す。添加粉末の種類によら

Fig. 12. SEM photographs of surface after erosion.

ずエロージョンを受けた面には衝突粒子による切削傷がわずかに認められる。しかし、ぜい性材料のエロージョンにおいて良く観察される様に、本実験でもエロージョンを受けた面には明瞭な割れが確認でき、粒子衝突による割れ、はく離が体積損傷量を支配していると考えられる。

5 考 察

前章までの結果より、SUS304 粉末はマトリックスであるエポキシ樹脂との親和性に優れ、体積分率 $V_f=20\%$ 程度までは、強度、耐エロージョン性の改善に有効である。一方、 Al_2O_3 粉末添加の場合には、強度、耐エロージョン性共に劣る。Fig. 13 には実験に

Fig. 13. The relation between volume erosion factor and tensile strength.

供した粒子分散エポキシ樹脂の体積エロージョン係数と引張強さの関係を示すが、図より両者の間には比較的良好な対応関係が認められる。すなわち、引張強さが高いほど、耐エロージョン性は優れていることが実験結果より明らかである。この場合の引張強さは、充てん粒子とマトリックスの界面親和性に大きな影響を受け、材料のじん性とも密接な関係を有しているものと考えられる。これは耐エロージョン性改善の明確な方向を示している。すなわち、必ずしも硬い粒子の添加が耐エロージョン性向上につながるとは限らない。むしろ、マトリックスと充てん粒子との親和性が重要であると考えられる。また、Fig. 12 のエロージョン表面の SEM 観察結果から割れが確認された。このような割れによる体積損傷は著しい耐エロージョン特性の低下につながる⁹⁾ことから、割れが生じにくい、特に高延性化、高じん性化を計ることも、耐エロージョン特性改善に有効であると考えられる。

6 結 論

SUS304, Al, Al_2O_3 粉末を分散させたエポキシ樹脂の強度、プラスト・エロージョン特性について実験的検討を加え、以下の結論を得た。

(1) SUS304 $V_f=20\%$ 程度あるいは Al $V_f=15\%$ 程度を添加することで引張強さは向上する。しかし、破断伸びは、これら充てん剤の添加量が増加すると共に低下した。一方、 Al_2O_3 を添加した場合には、添加量の増加と共に引張強さ、破断伸びは低下する傾向を示した。

(2) SUS304, Al の粒子分散エポキシ樹脂では、引張試験片の破面に充てん粒子、あるいは粒子の離脱跡が認められた。また樹脂と充てん粒子との界面の親和性が良好であり粒子分散が補強効果を示すことを確認できた。一方、 Al_2O_3 粒子分散エポキシ樹脂では、破壊が個々の Al_2O_3 粒子を起点として発生しており、造粒した粒子自体が破壊し、この場合には粒子分散が欠陥導入効果を示すことを確認できた。

(3) 各種の粒子分散エポキシ樹脂の引張強さと体積エロージョン係数とは良い相関関係を示した。すなわち適正量の SUS304, Al を添加した粒子分散エポキシ樹脂では、耐エロージョン性が良好であった。しかし、 Al_2O_3 粒子分散エポキシ樹脂では、総添加量が増すほど耐エロージョン性は劣化することが明らかとなった。

(4) プラスト・エロージョン面の SEM 観察では、衝突粒子による切削傷も一部に認められるが、体積損傷は粒子衝突による割れ発生と、はく離によるものが支配的であると考えられた。

参 考 文 献

- 1) 垣内 弘, エポキシ樹脂, p. 156 (1979) 昭晃堂.
- 2) J. Spanoudakis and R. J. Young, J. Mater. Sci., **19**, 487 (1984).
- 3) F. F. Lange and K. C. Rodford, J. Mater. Sci., **6**, 1197 (1971).
- 4) A. C. Moloney and H. H. Kausch, J. Mater. Sci., **18**, 208 (1983).
- 5) 山崎利春, 千葉和夫, 材料, **35**, 629 (1986).
- 6) 高橋雅士, 伊藤義康, 浅井 知, 溶接学会全国大会講演概要, **40**, 198 (1987).
- 7) 北條英光, 津田 健, カオ・ミン・タイ, 小笠原強, 材料科学, **20**, 125 (1983).
- 8) G. P. Tilly and W. Sage, Wear, **16**, 447 (1970).
- 9) 腐食防食協会, p. 159 (1987) 裳華房.