遠心力を利用して成形した傾斜型金属粒子
充てんエポキシ樹脂複合材料*船 橋 正 弘^{*1}Gradient Composite of Metal-Particle-Filled Epoxy Resin Moulded
under Centrifugal Force Field

Masahiro FUNABASHI

New gradient polymer composites were fabricated from epoxy resin filled with metal particles by applying the centrifugal force. Density and electrical conductivity measurements were carried out on samples filled with nickel particles, copper particles and a mixture of both metals. Centrifugal force was applied to samples by a centrifuge machine. Volume distributions of particles were derived from density measurement of samples. The centrifugal force produced the gradient particle distributions in the samples. Particle size markedly affected particle distributions. The electrical conductivity of samples varied in the direction of centrifugal force applied to samples. An additivity law for the volume contents of particles was established for samples filled with particles of different sizes.

Key Words: Reinforced Plastics, Functionally Gradient Materials, Electromagnetic Measurement, Centrifugal Force, Volume Fraction, Volume Resistivity, Nickel Particles, Epoxy Resin

1. 緒 言

短繊維・微粒子を充てんした複合材料は、軽量、成形性のよさ等の利点があり広く用いられている。これらの材料では、充てん材の配向・分布がマクロな材料特性に大きな影響を及ぼすため、均質な材料を得るためには充てん材の材料内部での分布・配向を均一にする必要がある⁽¹⁻⁷⁾。充てん材の分布・配向を自由に制御できれば、さらに機能的な材料創製の可能性がある⁽⁸⁻⁹⁾。金属-セラミック複合材料で開発された傾斜型複合材料はこの考えに基づく例である。金属-セラミック系傾斜型複合材料は広く研究されているが⁽¹⁰⁻¹¹⁾、高分子系傾斜型複合材料の例はあまりない⁽¹²⁾。一方、導電性基材をプラスチック材料に分散し

た複合材料では、材料の導電性挙動を調べることににより、材料内部での導電性基材の分散状態を評価する方法が検討されている⁽¹²⁻²⁴⁾。

著者らは、遠心力を利用することにより高分子系複合材料で傾斜型材料を成型する方法について提案した⁽¹²⁾。この手法を用いて、炭素繊維充てんエポキシ樹脂傾斜型複合材料を成形し、繊維の配向・分布及び試料の導電性について調べた。この結果、繊維の配向・分布は試料の導電性と強い相関があることを見いだした。これらの試料では充てん材が繊維であるため、繊維の含有率分布だけでなく繊維配向についても考慮しなければならなかった。充てん材の含有率分布と体積抵抗分布の関係を明らかにするためには、配向の影響を排除した球形の充てん材が有効である。そこで本報では、球形で導電性を有する金属粒子を充てん材とした系に遠心力を作用させて成形した傾斜型複合材料

* 原稿受付 1996 年 7 月 18 日。

*¹ 正員、物質工学工業技術研究所 (〒305 つくば市東 1-1)。

試料を作製し、試料内部での充てん材の含有率分布及び体積抵抗分布を調べた結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料の調製 遠心力を利用した傾斜型複合材料試料を作製するために、金属微粒子充てんエポキシ樹脂を調製した。試料の導電性から充てん状態を評価するため導電性を有するニッケル微粒子を充てん材として用いた。また、粒径の異なる充てん材を用いた場合に、充てん状態を試料の導電性から評価する可能性について検討するため、密度がニッケルとほぼ同じで粒径が異なり、さらに、粒子単独では体積抵抗値が 10^{13} ohm-cm 以上の値を示した銅粒子を使用した。マトリクス樹脂にはエポキシ樹脂に高温硬化型の硬化剤を組合わせたものを用いた。この配合の樹脂は室温では硬化反応がほとんど起こらず、加熱後初めて架橋反応が始まるため、試料調製の作業中に硬化反応による粘度変化等の影響を考慮する必要がない。充てん材及び樹脂の特性を表1及び表2に示す。ニッケル粒子を単独で充てんした試料、銅粒子を単独で充てんした試料及びニッケル粒子及び銅粒子を同じ体積で充てんした試料の3種類の試料を調整した。各充てん材は、体積で試料の10%に相当する量を充てんした。2種類の粒子を充てんした試料では体積で5%ずつ充てんした。

Table 1 Properties of metal particles

metal	codigo	density g/cm ³	diameter μ m	volume resistivity ohm-cm
Ni	2030	8.91	0.40	$< 1 \times 10^{-5}$
Cu	1110	8.95	1.03	$> 1 \times 10^{13}$

Table 2 Characteristics of matrix resin

material	commercial name	density g/cm ³	mixing ratio volume %
epoxy resin	Epicote 807	1.20	53.88
curing agent	Epiclon B- 650 Imidasor 1B2MZ	1.17 1.07	45.80 0.32
mixture	(liquid state)	1.19	--
	(solid state)	1.22	--

試料に遠心力を作用させるため、遠心機 (CM-60 RN, トミー精工) を用いた。試料容器は、内径2.5 cm、内容量50 cm³ の円筒形のものを用いた。スイング式の遠心ロータを用いて、試料容器の軸方向と遠心力の作用方向を一致させた。回転中の、試料容器の底面と回転軸の距離は約13 cmである。試料に作用させた遠心力は、最大回転数で1000から5000 rpmとした。遠心力の作用条件は、回転数が最大になってから10分間その回転数で保持し、その後、電源を止めて自然に静止するまで放置した。

2.2 試料の作製 遠心力を利用した傾斜型複合材料の作製方法の概略を図1に示す。表2に示した配合で樹脂及び硬化剤を混合攪拌した。そこへ体積含有率で10%になるように金属粒子を充てんし、十分混合した。この後、混合物を減圧下で脱気し、図1 (I) に示すように遠心機用の試料容器に約30 cm³ ずつ注入した。図の (II) に示すように遠心機により試料容器に遠心力を加えた。ロータの静止後、試料容器を取り出し、電気がにより60°Cで16時間加熱し、その後温度を80°Cに上げてさらに24時間加熱して試料を硬化させた。硬化した試料は試料容器から取り出した後、(IV) に示すように樹脂単独の部分と切断除去した。さらに、(V) の様に、試料容器の軸方向と直角方向に試験片を5 mmごとにダイヤモンドカッターで切断した。試験片の位置は、(IV) に示すように試料容器の

Fig. 1 Diagram of sample preparation

底面からの距離 X で評価した。各試験片の代表値として、試験片の厚さ方向の中央での X の値を用いた。硬化した試料は図中の (Ⅲ) に示す様に、試料の上部に樹脂単独とみなせる透明な部分が認められた。樹脂単独部分を含む試験片は測定対象から除外した。ただし、樹脂単独部分を除いても、測定に十分な試験片が残る場合には、樹脂部分を切断除去して測定に供した。

2.3 体積含有率 切断した試験片の密度を水中置換法により求めた。すなわち、空気中及び水中での試験片の重量を測定し、この測定値及び水の密度から計算で試験片の密度を求めた。さらに、試験片の密度から、硬化後の樹脂単独の密度及び充てん材の密度を用いて、見かけの充てん材の体積含有率を求めた。

2.4 導電率測定 切断した試験片の抵抗率をエレクトロメータ (TR8652, アドバンテスト) を用いて測定した。接触抵抗の影響を軽減するため、試験片の上下の切断面を研磨し、銀ペーストを塗布してから測定に供した。試験片の上下面にステンレス製の電極を押し当て、エレクトロメータにより電気抵抗を測定した。抵抗の測定値と試験片の寸法から、試料の導電率を求めた。

3. 実験結果

試料の密度の測定値から求めた金属粒子の体積含有率分布を図2から図4に示す。図2はニッケル粒子を充てんした試料に対する結果で、試料容器の底面から試験片の中心までの距離 X (cm)、ニッケルの体積含有率 V_f (%), 遠心機の最大回転数 W (rpm) の関係を3次元グラフで表した。試験片の位置は、試験片の中央の点と試料容器の底面の距離で評価した。試料容器底面に接触した試験片で V_f が最大値をとり、 X の増加とともに V_f が減少する傾向を示している。 W が大きいほど試料容器底面に接触した試験片の V_f の最大値が大きく、 X の増加に対して減少する V_f の傾きも大きい。 W が最小の $W = 1000$ rpm の試料では V_f はほぼ一定の値を示している。各試料は約 6 cm の長さであるが、2.1で述べたように、樹脂単独層は測定から除外しているため、図中では $X = 4$ cm 程度までの測定値を表示している。図3は銅粒子充てん試料の結果である。座標軸は図2と同様であるが、 V_f のスケールを変えてある。この試料でもニッケル粒子充てん試料と同様の結果を示しているが、 V_f の傾きが大きい。ニッケル粒子と銅粒子を体積で5%ずつ充てんした試料に対する結果を図4に示す。座標は図3と全く同じである。この試料でも他の試料と同様の傾向を示している。

試料の体積抵抗値の測定結果を図5と図6に示す。試験片の底面からの距離 X (cm)、最大回転数 W (rpm)、及び試験片の導電率 S (S/cm) の関係を3次元グラフで表した。図5がニッケル粒子充てん試料の導電率の測

Fig. 2 Three-dimensional relationship between distance from bottom of sample tube to center of specimen X (cm), maximum rotation speed W (rpm) and volume fraction of particles V_f (%) for nickel particles filled samples.

Fig. 3 Three-dimensional relationship between distance from bottom of sample tube to center of specimen X (cm), maximum rotation speed W (rpm) and volume fraction of particles V_f (%) for copper particles filled samples.

Fig. 4 Three-dimensional relationship between distance from bottom of sample tube to center of specimen X (cm), maximum rotation speed W (rpm) and volume fraction of particles V_f (%) for nickel particles and copper particles filled samples.

Fig. 5 Three-dimensional relationship between distance from bottom of sample tube to center of specimen X (cm), maximum rotation speed W (rpm) and electrical conductivity of samples S (S/cm) for nickel particles filled samples.

定結果である。多少のばらつきは認められるが、全体的な傾向としては、 $X = 0$ cm 及び $W = 5000$ rpm 近傍

で S が最大値をとり、 X の増加あるいは W の減少にともなって S は減少する傾向を示している。試料 Cu+Ni の体積抵抗値の測定結果を図 5 に示す。座標軸は図 4 と同様である。試料 Ni の場合と同様の体積抵抗値の挙動を示している。すなわち、 $X = 0$ cm 近傍で S は最大値を示し、 X の増加とともに S は単調に減少する。また、 S の最大値は W が大きいほど大きな値を取る。

4. 考 察

著者らは、炭素繊維を充てんしたエポキシ樹脂試料に遠心力を作用させることにより傾斜型複合材料を成形することを試みた^(1,3)。これらの系では遠心力により繊維の体積含有率分布に傾斜を付与することができた。さらに、傾斜の傾きは遠心力の大きさに依存することも確かめた^(1,3)。本報での金属粒子充てんエポキシ樹脂でも図 2 から図 4 に示したように、遠心力を作用させることで粒子の含有率分布に傾斜を持たせることができた。また、作用させた遠心力の大きさにより含有率の傾斜分布は大きく影響を受けることも確認した。ニッケル粒子充てん試料では、最大回転数が 1000 rpm の場合にはほとんど含有率の分布が認められなかった。本報の条件では含有率に傾斜構造を付与するには 1000 rpm より大きな遠心力が必要である。ニッケルと銅では密度が表 2 に示したように密度がほとんど等しいため、ニッケル粒子充てん試料と銅粒子充てん試料での含有率分布の差は、充てんした粒子の粒径が異なることだけに起因している。

ここで、粘性流体中に球形粒子が 1 個だけあり、遠心力を受けるような単純なモデルを考える。粒子の受ける力は、遠心力及び流体の粘性抵抗であり、それぞれ次のように表される。

$$F = \frac{4}{3} \rho \pi r^3 \omega^2 X \quad \dots\dots (1)$$

$$F = 6 \pi \mu r X' \quad \dots\dots (2)$$

ここで、 r は粒子の半径、 ρ は粒子の密度、 X は回転中心から粒子の中心までの距離、 ω は角速度、 μ は流体の粘性係数、プライム (') は時間微分をそれぞれ表している。表 2 に示すように、本報で用いた銅粒子の粒径はニッケル粒子の粒径の 2.5 倍である。式 (1) と (2) を比較して分かるように、粒径が 2.5 倍の場合には、回転数を 2.5 分の 1 にすれば、遠心力と粘性抵抗が同じ大きさになる。

そこで、ニッケル粒子充てん試料に 5000 rpm の遠心力を作用させた試験片と銅粒子に 2000 rpm の遠心力を作用させた試験片の含有率分布を比較した結果を図 7 に示す。横軸は試験片の底面からの距離 X (cm)、

Fig. 6 Three-dimensional relationship between distance from bottom of sample tube to center of specimen X (cm), maximum rotation speed W (rpm) and electrical conductivity of samples S (S/cm) for nickel particles and copper particles filled samples.

Fig. 7 Distribution of volume fraction of particles V_f (%) ($\bigcirc$ Ni, $W=5000$ rpm, $\triangle$ Cu, $W=2000$ rpm).

縦軸は粒子の体積含有率 V_f (%) である。図中の $\bigcirc$ 印及び $\triangle$ 印がそれぞれニッケル粒子に 5000 rpm の遠心力を作用させた試料及び銅粒子に 2000 rpm の遠心力を作用させた試料の結果を表している。 $X = 0$ cm 近傍以外では、両者はよく一致している。すなわち、

Fig. 8 Distribution of volume fraction of particles V_f (%) for samples with maximum rotation speed $W=5000$ rpm ($\bigcirc$ Ni, $\triangle$ Cu, $\square$ Cu+Ni, $\blacklozenge$ average of Ni and Cu).

$X = 0$ cm から離れたところでは、粒子の充てん率分布は遠心力と樹脂の粘性抵抗で決定されていると考えてよい。式 (1) 及び式 (2) で表したのは球形粒子が 1 個だけのモデル系の場合である。しかし、実際の試料では、粒子の充てん量が増加すると粒子間の相互作用を考慮しなければならない。このため、充てん率の高い $X = 0$ cm、すなわち試料容器底面近傍ではモデルと合わなくなる。実際の試料では、同じ充てん率でも粒径が小さいほど粒子間の平均距離が小さくなるため相互作用が大きくなり、充てんが困難になると考えられる。このため、 $X = 0$ cm 近傍では粒径の大きい銅粒子充てん試料の方が高い充てん率を示している。

体積含有率の分布をより詳しく調べるため、ニッケル粒子と銅粒子を同じ体積分率で充てんした試料を作製した。ニッケル単独充てん試料 (Ni)、銅単独充てん試料 (Cu) 及びニッケル・銅混合充てん試料 (CN) の体積含有率分布を比較した結果を図 8 に示す。分布の傾斜が一番大きい回転数 5000 rpm の試料について示している。横軸、縦軸は図 7 と同じである。図中の記号 $\bigcirc$, $\triangle$, $\square$ がそれぞれ試料 Ni, Cu, CN の粒子含有率分布で図 2, 図 3, 図 4 の結果を用いている。また、図中の記号 $\blacklozenge$ は、試料 Ni の含有率と試料 Cu の含有率の分布の平均を計算で求めた結果である。図からも明らかなように、試料 CN の分布は単独充てん試料の平

均とよく一致している。粒径の異なる粒子を充てんした場合に加成性が成り立っていることから、体積含有率の傾斜分布に粒子間の相互作用の影響はほとんどないと考えられる。

ここで用いたエポキシ樹脂及び銅粒子は、 10^{13} ohm-cm以上の体積抵抗値を示したので、試料の導電性はニッケル粒子の形成する電気的回路のみで決定される。図2と図5を比較して分かるように、ニッケル粒子の含有率はわずかな傾きの傾斜分布であるが、同じ試料の導電率は大きな傾斜分布となっている。試料が高い導電性を示すためにはニッケル粒子同志が十分近づかなければならない。しかし、粒子間の距離が近づくと充てん量を上げるためには大きな力が必要となる。このため、通常の成型方法では大きな導電性を得るのが難しい試料でも、遠心力という大きな力を利用することにより、高い導電性を示す材料を得ることができる。また、図5及び図6から分かるとおり、ニッケル単独試料とニッケル・銅混合試料の導電性の分布にはほとんど差がない。体積含有率では、混合試料は単独試料の平均値を示し、導電性ではほぼ同じ値を示していることから、混合試料中でもニッケル粒子及び銅粒子が単独試料と同じ含有率分布を示していると考えられる。すなわち、単純な加成性が成り立つことが明らかになった。

5. 結 言

金属粒子充てんエポキシ樹脂に遠心力を作用させることにより粒子の充てん量及び導電率に傾斜分布を持たせることを試みた。以下の結論を得た。

- (1) 遠心力を作用させることにより粒子の充てん率分布に傾斜を持たせることができた。
- (2) 粒子の充てん率分布は、粒径及び遠心力の大きさに影響された。
- (3) 粒径の異なる2種類の粒子を混合充てんした系では、試料の底面近傍以外では体積含有率の加成性が成り立った。
- (4) 遠心力により試料の導電性分布に、大きな傾斜を付与することができた。
- (5) 導電性基材充てん複合材料に遠心力を作用させることで、含有率及び導電率に傾斜分布を有する材料を創製できる可能性を見いだした。

文 献

- (1) Doshi, S. R., ほか2名, Polym. Eng. Sci., 26-7 (1986), 468-478
- (2) Yamashita, S., ほか3名, J. Compos. Mater., 23 (1989), 32-41
- (3) 平井・ほか3名, 材料, 34-378(1985), 256-261
- (4) 平井・ほか3名, 材料, 38-427(1989), 341-346
- (5) 前川・ほか2名, 材料, 39-436(1990), 38-44
- (6) 竹田, 繊維学会誌, 47-1(1991), 52-57
- (7) 竹田, 繊維学会誌, 47-2(1991), P74-P78
- (8) 住田, 繊維学会誌, 45-12(1989), P556-P563
- (9) 三木, 繊維学会誌, 47-2(1991), P95-P99
- (10) 平野・若島, 日本複合材料学会誌, 17-2(1991), 45-52
- (11) 渡辺・ほか4名, 機論, 58-556, A(1992), 2472-2477
- (12) 船橋・北野, 繊維学会誌, 50-12(1994), 573-580
- (13) 金原, 日本複合材料学会誌, 10-3(1984), 97-101
- (14) 卜部, 日本複合材料学会誌, 10-3(1984), 107-110
- (15) Balta, F. J., ほか4名, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 20/21(1988), 597-600
- (16) Hmurecik, L. V., Kinsler, M. R., J. Compos. Mater., 22(1988), 360-372
- (17) 寺下・ほか3名, 材料, 38-435(1989), 1452-1457
- (18) Yang, L., Schruben, D. L., Polym. Eng. Sci., 34-14(1994), 1109-1113
- (19) 吉村・藤原, 材料, 31-348(1982), 868-872
- (20) 藤原・吉村, 材料, 32-360(1983), 971-976
- (21) 清水・ほか4名, 繊維学会誌, 42-5(1986), T261-T266
- (22) N. Ueda, N., Taya, M., J. Appl. Phys., 60-1 (1986), 459-461
- (23) 船橋・北野, 機論, 61-588, A(1995), 1825-1832
- (24) 船橋・北野, 機論, 62-595, A(1996), 878-883