導電性接着剤におけるフィラーの磁場による配向効果*

井町 正樹**

The Effect of Orientation of Filler by Magnetic Field on the Resistivity and Adhesiveness of Electrically Conductive Adhesive*

by Masaki Imachi**

If the magnetic field acts on the electrically conductive adhesive containing a ferromagnetic metal filler in the process of curing, the filler is oriented and the conductivity of the adhesive is expected to be increased. In this paper, the effects of the orientation of filler on the electrical conductivity of the adhesive and the adhesive bond strength are investigated. Iron powder and silver-plated iron powder were used as a filler and epoxy adhesive was used as matrix resin.

The resistivity change with time in the curing process of the electrically conductive adhesive under magnetic field revealed some characteristic features. This is due to not only the orientation of the filler but also the change of the electrical resistance or other physical properties of epoxy matrix with the progress of curing. It was made clear that the alternating magnetic field was more effective than direct magnetic field on the increase of electrical conductivity of the electrically conductive adhesive.

The filler particles were hardly observed on the interface between adherend and adhesive. Hence the existence of the filler in the adhesive did not influence upon the bond strength of the adhesive to adherend.

Key Words: Electrically conductive adhesive, Filler, Orientation, Iron powder, Magnetic field, Epoxy resin

1. 緒 言

導電性のフィラーを含有する導電性接着剤においては、フィラーの導電率とその導電特性を左右するが、フィラーの分布状態もこれに影響を及ぼすものと考えられる。特に、フィラーが特定の方向に配向すると、配向方向の導電性が高くなると予測される。本研究では、フィラーを配向させることが、導電性の形成過程とその向上にどのような効果をもたらすかを中心に検討しようとするものである。

フィラーとしては、従来から各種粉末が使用されているが、中でも銀粉が最も多く使用されている¹⁾。銅、アルミニウムなど銀以外の大部分の金属はその表面酸化膜のためフィラーとして使用できない²⁾。その点、銀メッキした銅粉などは価格の点で有利であるといわれている³⁾。

フィラーを配向させる方法としては、磁場を用いるのが有効な方法であるが、その場合フィラーは強磁性体でなければならない。しかし銀などはいずれも強磁性体ではないので、磁場によって配向させることは困難である。鉄粉は銀粉に比べると導電性が低く酸化し易いなど、フィラーとして適当とはいえないが、磁場による配向が可能であるという点から本研究ではこれを用い、また鉄粉に対する銀メッキの効果についても検討した。

また接着の観点より、フィラーの存在と配向が接着部の強度にどのような影響を与えるかという点についても併せて検討した。

2. 供試材料及び実験方法

導電性フィラーとして、大きさが0.2 mm以下の無定形鉄粉(純度99%以上、福田金属箔工業: Fe-S-100)を用いた。また、この鉄粉に対して、表面に銀メッキ処理(鉄に対して銀5wt-%)を施したのものを用いた。接着剤には、エポキシ樹脂(エポコート815, シェル化学)に硬化剤として2エチル-4メチル-イミダゾール4phrを加えて用いた。この接着剤は高温硬化型であって、60°C以上の温度で硬化する。また、エポコート815に硬化剤として9phrのトリエチレンテトラミン(TTA)を混合した常温硬化型接着剤も使用した。

導電性接着剤の抵抗を測定するための電極には表面をエメリー研摩紙1500番で研摩した軟鋼を用いた。これは接着性試験の被着体をかねている。以上の供試材料をまとめてTable 1に示す。

磁場発生装置をFig. 1に示す。珪素鋼板からなる鉄心に巻かれているコイルに、直流あるいは交流の電流を流

Table 1 Test materials.

Filler	Iron powder, Silver-plated iron powder
Adhesive	Epoxy resin(Epikote 815):Hardner (2-ethyl-4-methyl-imidazol) 4phr Curing temperature > 60°C Epoxy resin(Epikote 815):Hardner (Triethylene tetramine) 9phr Curing temperature : room temp.
Adherend	Mild steel (12.2x12.2 mm ² , 14.0 mm length)

*原稿受付 平成3年8月5日 昭和61年度秋季全国大会で発表

**正 員 福井大学工学部 Member, Faculty of engineering, Fukui University

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for applying magnetic field to electrically conductive adhesive.

すと、鉄心のギャップの部分に磁場が発生する。この部分にアルミ製の□形溝を持つ試料ホルダーが設けられ、その周囲はアクリル樹脂のチャンバーで囲まれている。

□形溝の内側及び鉄心との間に厚さ0.5 mm のテフロンフィルムを介して2個の電極（被着材）を向い合せに挿入する。

接着剤にフィラーを混合攪拌して得た導電性接着剤を被着体（電極）間に流し込み、磁場を作用させる。この状態においてチャンバー内に外部から加熱された空気を送入し、内部を所定の温度（100°C）に保持する。この状態で硬化に至るまでの導電性接着剤の抵抗の変化を抵抗計を用いて測定した。

直流磁場の強さは、ガウスメーターによって測定した。電極間に試料を挿入する前のコイルを流れる電流と磁場の強さとの関係求めておき、試料挿入中の磁場の強さは、その時の電流値から換算して得た磁場の強さを用いて表示することとした。

Fig. 2 Resistivity change of electrically conductive adhesive (epoxy-imidazol adhesive containing iron powder) in magnetic field.

交流磁場の強さの測定にはガウスメーターを用いることができないため、上の電流と磁場の強さの関係をコイルを流れる交流電流（実効値）に適用して換算した値を以て磁場の強さと定めた。

接着剤硬化後の試料に対しては23°Cにおいて、接着面に対して垂直方向の引張強度を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 導電性接着剤の硬化過程における導電性に及ぼす直流磁場の影響

直流磁場下での導電性接着剤の硬化にともなう抵抗変化を測定した。高温硬化型接着剤にフィラーとして60%（以下すべて重量分率）の鉄粉を混合し、これを磁場発生装置に対向して設定されている1組の被着材の間に流し込んだのち、直ちに直流磁場を作用させた。この状態で約75分経過した時点で、試料部を囲っているチャンバー内に熱風を送入して100°Cまで昇温させた。熱風の送入は樹脂の硬化反応がほぼ終了したと考えられる。磁場を作用させてから約100分の時点まで続けた。このときの比抵抗の時間的変化をFig. 2に示す。磁場を作用させないOGの曲線（G: gauss）は、最初極めて高い比抵抗を示し、途中からの加熱による硬化過程を経て最終段階に至るまではほぼ単調な低下を示している。それに対して、磁場を作用させた場合は、5分から10分以内に磁場の強さに応じて比抵抗が急速に低下している。これはフィラーが磁場の方向に配向したことに起因するものと考えられる。以後加熱を受けるまで比抵抗の低下は極めてゆるやかに移行する。これは接着剤の粘性に抗して鉄粉が配向するのに時間を要するためであろう。

約75分経過した時点で加熱を受けると、比抵抗が急激に低下したのち再び増加に転じてピークに達する。まず、この比抵抗が低下する理由の一つとしてつぎのことが考えられる。温度の上昇で接着剤の粘性が低下すると、鉄粉の運動に対する拘束が緩和されて鉄粉の配向がさらに進行する。このことによって、互いに接近・接触する確率が増したことがこの比抵抗低下に関係していると思われる。

比抵抗の低下に対するこのような理由に加えて、比抵抗の低下からピークに達する範囲に亘っては、つぎに述べるマトリックスであるエポキシ樹脂の抵抗変化も関与していると推察される。フィラーを含有しないエポキシ

Fig. 3 Resistivity change of epoxy-imidazol adhesive containing no filler in the process of cure.

接着剤(硬化剤:イミダゾール)をほぼ一定の速度で加熱したときの比抵抗を測定すれば、Fig. 3のごとくであって、加熱を開始すると比抵抗は温度の上昇につれて一旦低下するが、硬化反応の進行につれてまず一段階増加してからさらに著しい増加を続ける。したがって、これに鉄粉を加えた導電性接着剤の比抵抗が、加熱開始直後から低下したのち増加に転じてピークに至るまでの過程は、エポキシ樹脂における抵抗の低下とその後の増加過程の初期の部分に対応するものとみてよいであろう。しかし、それ以降の過程についてみれば、エポキシ樹脂の比抵抗は増加を続けるのに対して、導電性接着剤ではピークを過ぎると低下してゆく。これらのことから、導電性接着剤の加熱後の比抵抗変化過程に対しては、初期における鉄粉の配向とエポキシ樹脂の抵抗変化以外にも硬化反応の進行に伴う何らかの物性的変化が関与しているものと考えられる。

室温硬化型接着剤に鉄粉を加えた導電性接着剤についても、比抵抗の時間的変化を測定した。740Gの直流磁場中、23°Cにおいて求められた結果を示せばFig. 4のごとくである。比抵抗は時間の経過と共に低下するが、 4×10^2 分の付近で増加に転じたのち、ピークを過ぎると再び低下してゆく。このように高温硬化型の場合と比較的よく似た傾向が認められた。

Fig. 4 Resistivity change of electrically conductive adhesive (epoxy-TTA adhesive containing iron powder) in magnetic field.

3.2 導電性に及ぼす直流磁場の影響

60%の鉄粉を含有する高温硬化型の導電性接着剤を直流磁場内で加熱・硬化させたのちの、比抵抗と磁場の強さとの関係はFig. 5のごとくである。磁場の強さが増すにつれて比抵抗は急激に低下し約700G以上では定常値に達することが分かる。これはフィラーである鉄粉の配向に起因している。

Fig. 6及びFig. 7は磁場内で硬化した導電性接着剤の断面写真である。鉄粉が配向状態にあることが観察されるが、フィラー間にマトリックス樹脂が存在し、鉄粉は必ずしも連続した電氣的回路を形成していないことがわかる。すなわち、フィラー間の樹脂も導電性接着剤の導電性に関与することを示している。

フィラーが無配向の場合に比べて、フィラーが配向したときには、その方向の導電性が増すことが明らかになったが、配向方向と垂直方向の比抵抗について調べた結果によれば、配向方向の比抵抗に対して垂直方向では3

Fig. 5 Effect of magnetic field on the reduction of resistivity of electrically conductive adhesive.

Fig. 6 Photograph of iron powder in adhesive oriented by magnetic field (Iron powder: 40wt-%, Magnetic field: 930G).

Fig. 7 Photograph of iron powder in adhesive oriented by magnetic field (Iron powder: 60wt-%, Magnetic field: 1490G).

倍から7倍の値を示した。

3.3 交流磁場の効果及び鉄粉に対する銀メッキ処理の効果

フィラーに鉄粉あるいは銀メッキ鉄粉を用いた室温硬化型の導電性接着剤に、直流または交流の磁場を作用させながら硬化させたのちの比抵抗をTable 2に示す。

銀メッキ処理の効果についてみれば、未処理の鉄粉に対して銀メッキ処理された鉄粉では、およそ1桁の導電

Table 2 Effect of alternating magnetic field on resistivity of electrically conductive adhesive containing iron powder or silver-plated iron powder.

Filler	Iron powder (60 wt-%)			Silver plated iron powder (60 wt-%)	
	0 G	Direct (740G)	Alternating (370G)	0 G	Alternating (370G)
Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	400	8.6	2.7	64	0.3 - 0.04

Matrix resin : Epoxy resin (Epikote 815) : TTA 9 phr . cured for 5 days

性の増加が認められた。

交流磁場の導電性の向上に対する効果は著しい。フィラーが未処理鉄粉の場合についてみれば、交流磁場を作用させると、導電性は約150倍に増加しており、銀メッキ鉄粉では交流磁場の作用によって210倍以上にも増加することが示されている。交流磁場がこのような効果を示す理由としては、つぎのことが考えられる。交流磁場ではその磁力線の向きが周期的に反転するため鉄粉の磁化方向も周期的に反転する。このとき鉄粉は磁場による配向力を受けると同時に磁場方向の反転に起因するわずかな振動が生じると考えられる。配向に振動が伴えば、鉄粉間に存在する樹脂は、直流磁場の場合に比べてより容易に排除されることになる。このことが導電性の著しい増加をもたらしたと推察される。

3.4 接着強度並びに界面付近におけるフィラーの分布状態について

二つの被着材を接合したときの被着材間の抵抗は、接着剤自体の抵抗及び、被着材と接着剤層界面での抵抗によって定まるので、フィラーと被着材との接触点の数が多くかつ接触がより完全なほど抵抗は低下する。

他方、接着の観点からみれば、このような接触は、その部分での接着剤が排除されていわゆる欠陥部を形成し、これが接着としての欠陥となる可能性も考えられる。そこで接着剤に対するフィラーの添加や添加されたフィラーの配向が接着性に与える影響をみるために、これまでの実験で得られた接着試験片に対して引張試験を行って、接着強度を測定するとともに、破断後の界面観察を行った。

Fig. 8 は銀メッキ鉄粉をフィラーとする常温硬心型の導電性接着剤によって、310 G の交流磁場を作用させながら接着した場合の、接着部の強度とフィラー含有率との関係を示すものである。接着後の保持期間は5日とした。図にみるごとく接着部の強度はフィラーの添加が40%あたりまではあまり変化せず、それ以上の含有率において増加の傾向が認められる。

銀メッキ鉄粉の含有率が60%の場合について、接着強度と交流磁場強度との関係を求めた結果がFig. 9である。接着後の保持期間は5日である。接着強度に対する磁場は影響が小さいことがわかる。

引張試験による接着部の界面破断部を観察した結果、フィラーはその含有率や磁場の強度に関係なくほとんど界面に露出していないことが確認された。なお、この界

Fig. 8 Relation between bond strength and content of silver-plated iron powder. **Fig. 9** Relation between intensity of alternating magnetic field and bond strength of adhesive containing silver-plated iron powder.

面層を約0.1 mm 削除すると多数の銀メッキ鉄粉が現れた。このように被着材との界面付近にフィラーが接近して存在していても、界面で被着材に直接接触するフィラーは極めて少ないことが明かにされた。以上のことから、接着剤中にフィラーが存在しても、接着界面に対する影響はほとんど現れないとみてよい。

接着継手においては、その破壊が界面破壊であっても、硬化接着剤自体の引張弾性率や降伏強さなどの力学的性質の増加で継手強度の増加がもたらされることや^{4,5)}、また、フィラーを含有することで接着剤の硬化時の収縮が抑制されることも接着部の強度を増加させる⁶⁾。本実験において高含有率側に接着強度の増加が認められたが、これは界面接着性の増加によるものではなく、接着剤自体の力学的性質によるものと考えられる。

4. 結 言

フィラーとして鉄粉を用いた導電性接着剤に対し、その硬化過程において作用させた磁場が、導電性や接着性に及ぼす影響などについて検討した。得られた結果をまとめるとつぎのごとくである。

1. 導電性接着剤の硬化過程で磁場を作用させた場合、その比抵抗は特徴的な変化を示す。この現象にはフィラーのみならずマトリックス樹脂の特性も関与している。
2. 導電性接着剤の磁場方向の導電性は、磁場強度の増大とフィラーの配向にともなって増加する。また、こ

のとき磁場と直角方向の導電性は低下する。

3. 導電性増加に対する磁場の効果は、直流磁場よりも交流磁場の方が著しい。

4. 鉄粉に銀メッキを施すと、これをフィラーとする導電性接着剤の導電性は一桁程度の向上をみた。

5. 被着材との接着界面に露出するフィラーの数は極めて少なく、フィラーの含有率や磁場の作用によっても影響されない。接着強度もこれらによってほとんど影響を受けない。

参考文献

- 1) 小浜信行：導電性接着剤，工業材料，37-12(1989)，167-174。
- 2) 太田文夫，久木元豊：導電性接着，工業材料，31-4(1983)，45-50。
- 3) N.J. DeLollis：Theory and Technology, Industrial Press Inc., (1970), 206.
- 4) 増岡岑夫，中尾一宗：引張接着強度と接着剤の力学的性質，日本接着協会誌，15(1979)，83-90。
- 5) 増岡岑夫，中尾一宗：接着層の結晶状態と引張接着強度，日本接着協会誌，16(1980)，412-423。
- 6) 矢野彰一郎：エポキシ樹脂の硬化過程における接着強度変化，日本接着協会誌，7(1971)，281-287。

プラズマ溶射によりサブストレイトに 投与される熱量について*

寺崎 俊夫**，秋山 哲也**，福田 利勝***，金子 英樹****

Study on Quantity of Heat Transported into Substrate by Plasma Spraying*

by Toshio Terasaki**, Tetsuya Akiyama**, Katsutoshi Fukuda*** and Hideki Kaneko****

This paper deals with a quantity of heat to be transported into a substrate by plasma spraying. The quantity of heat was measured by means of a calorimeter. It is clear that a kinetic energy of powder particles is almost neglected when a velocity of the particles is less than 400 m per second. The quantity of heat transported by powder became a constant value which required for melting the powder. Total quantity of heat given by a plasma gas was extremely dependent of spray apparatus. Total quantity of heat by a plasma gas was estimated, but a distribution of heat quantity was not clear. When the distribution is assumed as Gaussian distribution, a heat input is estimated less than 25% errors.

Key Words: plasma spray coating, quantity of heat, powder, plasma gas, kinetic energy

1. 結 言

溶射は材料の耐食性、耐摩耗性などを向上させる目的で、材料の表面を被覆して複合材料を作る方法である。特に、最近では鋼の表面にセラミックスの皮膜を溶射する研究が多くなされている¹⁻⁵⁾。今までの溶射の研究では、耐摩耗性や耐食性を向上させる溶射材料に関する研究⁶⁾や溶射皮膜の緻密性や付着力を改善する溶射装置の開発に関する研究が多い⁷⁾。溶射されたサブストレイト(以後では溶射部材と呼ぶ)の接合強度や耐摩耗性などを検討する場合には、溶射部材の残留応力の情報や熱サイクルの情報が基礎資料となる。この立場から過去の研究を調査した結果、サブストレイトに投与される熱量についての基礎研究をほとんど見つけることができなかった。

た。アーク溶接では溶接入熱が簡単に計算でき、溶接継手の品質保証をするパラメータとして使用されている。溶射は溶接に比べてかなり複雑と思われるが、サブストレイトに投与される熱量を評価する方法を探索することは、溶射部材の品質を制御する上で必要なことと思われる。

本報告はプラズマ溶射を対象として、サブストレイトに投与される熱量を実験により検討したものである。

2. 実験方法

2.1 溶射方法

プラズマ溶射によって、サブストレイトは次の三つの因子により高温に加熱される¹⁾。

(a)プラズマ炎、(b)溶射粒子自身が持つ熱量、(c)溶射粒子の運動エネルギー

上記の因子によって、サブストレイトに投与される熱量を評価するために、Fig. 1に示す二つの溶射装置で実験を行った。最近のプラズマ溶射装置の急速な開発により、プラズマ溶射装置の能力は大きく異なっている。著者らの研究成果が使用した溶射装置にのみ有効な結論を出さないように、使用できる二つの溶射装置で、Table 1に示す推奨された溶射条件で実験を行った。一つの溶射

*原稿受付 平成3年11月25日 平成3年度秋季全国大会で発表

**正 員 九州工業大学 Member, Kyushu Institute of Technology

*** 九州工業大学大学院生 Graduate Student of Kyushu Institute of Technology

**** 九州工業大学学生 Student of Kyushu Institute of Technology