

クリストバライト充填エポキシ樹脂の力学特性

岐阜大学 ○内藤圭史, 足立善英, 河合克真, 屋代如月

Mechanical Properties of Cristobalite-filled Epoxy Resin

Keishi NAITO, Yoshihide ADACHI, Katsuma KAWAI and Kisaragi YASHIRO

1 緒 言

クリストバライト¹⁾はシリカの結晶多系の1つであるが、産業分野で幅広く活用されている非晶質シリカとは異なり、その応用例は限られている。近年になってようやく、クリストバライトを充填した複合材料の機能性に関する報告²⁾も見られるようになってきたが、材料利用上の基本特性ともいえる力学特性に関する報告はほとんど見られない。そこで、本研究では、エポキシ樹脂中にクリストバライトを充填した複合材料の力学特性を調査した。

2 実 験

2.1 クリストバライト球状粒子の焼成

クリストバライト球状粒子は、非晶質シリカ球状粒子(デンカ、溶融シリカFB-40 R, 平均粒子径: 51.6 μm)を急速昇温炉にて焼成することによって得た。焼成にはジルコニアるつぼを用い、焼成条件を昇温速度 5°C/min, 焼成温度 1350°C, 保持時間 60 分, 焼成後の冷却を自然冷却とした。なお、本研究では粒子同士が焼結しない様に、CaCO₃を添加することによって低温焼成を行っており、作製した粒子のクリストバライトへの転移は X 線回析装置(XRD)を用いた解析により確認済みである。

2.2 粒子充填エポキシ樹脂の作製

まず、常温減圧脱泡を行ったエポキシ樹脂主剤(三菱化学, jER828)および硬化剤(東京化成, T.E.T.A.)に球状粒子(非晶質シリカまたはクリストバライト)を加え、これを常温常圧において混合・攪拌した。次に、この混合溶液を型に流し込み、再び常温減圧脱泡を行った後、これを一次硬化(50°C, 80 分)させ、続いて、樹脂を型から取り外した後、二次硬化(100°C, 60 分)させた。硬化完了後、出来上がった樹脂の形状をリファインカッターにより整え、さらにその表面を研磨機および研磨剤により磨き上げることで、試験片(JIS K 7161-2 ダンベル状試験片の等倍縮小)を得た。なお、本論文では以降、粒子無充填のエポキシ樹脂を EP, 非晶質シリカ球状粒子充填エポキシ樹脂を A-SiO₂/EP, クリストバライト球状粒子充填エポキシ樹脂を C-SiO₂/EP と表記する。

2.3 加熱処理試験片および表面処理試験片の作製

2.3.1 加熱処理

非晶質シリカの応用例の1つに、これを充填した半導体用封止材がある。近年、この分野ではパワー半導体の登場により、素子温度が 200°C を超えることもある。一方、クリストバライトは 230°C 付近において熱膨張係数が急変する。よって、クリストバライトの封止材への応用を考えた場合、半導体駆動後に素子が常温まで戻った際の、熱応力による素子損傷の可能性が懸念される。そこで、これを調べるために加熱処理を行った。具体的には、前節において作製した試験片を常圧、大気、240°C の条件下において 60 分間加熱することにより、加熱処理試験片とした。

2.3.2 表面処理(シランカップリング剤処理)

前項の比較対象として、化学的に表面処理を施した粒子を作製し、これを充填した複合材料を作製した。まず、シランカップリング剤 KBM-403(信越シリコン製)のトルエン溶液に球状粒子を混合し攪拌した。次に、吸引濾過装置に上記のトルエン溶液を流し込んで4時間吸引濾過を行ない、濾過後、

得られた粒子を乾燥(70°C, 24 時間)させることにより、表面処理を施した粒子を得た。最終的に、これを 2.2 の方法により複合材料とした。

2.4 力学特性の評価(引張試験)

作製した各試料に対し、万能試験機(エー・アンド・デイ製, RTG-1310)により引張試験を実施し、それらの弾性率及び強度を調べた。

3 結果および考察

3.1 C-SiO₂/EP の引張特性

Fig. 1 は粒子充填複合材料の弾性率を調べたものであり、図中の破線は Mori-Tanaka の平均場の理論³⁾を適用した Eshelby の等価介在物法⁴⁾(Eshelby/Mori-Tanaka: 式(1))により求めた理論値である。

$$D_c = D_m \{ (1 - \phi_f) (D_f - D_m) S + D_m \}^{-1} [(1 - \phi_f) \{ (D_f - D_m) S + D_m \} + \phi_f D_f] \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 D_c , D_m , D_f はそれぞれ、複合材料(球状粒子充填エポキシ樹脂)、母材、充填材の弾性剛性マトリックス(弾性率)であり、 ϕ_f は充填材の体積分率、 S は Eshelby テンソルである。Fig. 1(a) より、粒子充填系の弾性率は、共に母材である EP よりも高くなり、実測値は理論値と同等であることが分かる。また、A-SiO₂/EP と C-SiO₂/EP の弾性率が、その標準偏差を考慮すると充填材の結晶多形の違いに拠らず同等であることも分かった。なお、理論式によると、複合材料の弾性率に対しては母材と充填材の弾性率および充填材の体積分率が支配的であり、ポアソン比の影響はそれらに比べて小さい。本系もこれに違わず、シリカとクリストバライトのポアソン比の違いが弾性率に与える影響は、例え $\phi_f = 50 \text{ vol\%}$ であっても 1% 未満であった。つまり、クリストバライトが負のポアソン比を有していることが、複合材料の弾性率に対して与える影響は小さい。

Fig. 2 は粒子充填 EP の強度を調べたものであり、図中の破線および点線は Pukanszky 式⁵⁾(式(2))により求めた予測値である。

$$\sigma_c = \left(\frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5\phi_f} \sigma_m \right) \exp(B\phi_f) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 σ_c [Pa] と σ_m [Pa] はそれぞれ、複合材料および母材の強度であり、 B は母材-粒子界面の接着状態に関わる係数である。界面は $B = 0$ において非接着状態であり、反対に B が大きいほど接着性良好であると言える。Fig. 2(a) より、粒子充填系の強度は、共に母材である EP よりも低くなるのが分かる。一般に、充填材が粒子の場合には、母材-粒子界面は材料の変形に従って徐々に線接触到に近い状態となるため粒子は応力をほとんど担えなくなる。また、粒子はその形状が球状であるが故に全体が末端であると言え、それ自体が応力集中源となるため破壊が起こりやすくなる。よって、粒子を充填した場合には強度低下を起すことが一般的であり、本系もこれに違わなかった。なお、本研究において用いた A-SiO₂/EP と C-SiO₂/EP の強度は弾性率の場合と同様に、その標準偏差を考慮すると充填材の結晶多形の違いに拠らず同等であった。

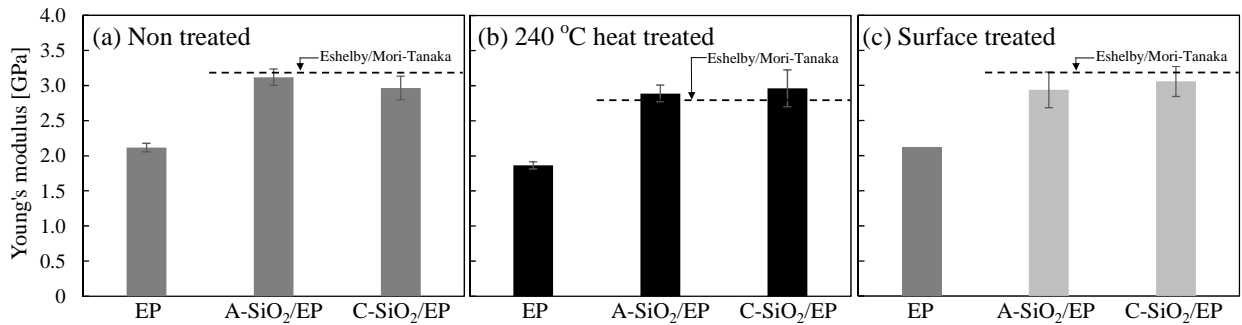


Fig. 1 Young's modulus of EP, A-SiO₂/EP and C-SiO₂/EP. (a) Non treated, (b) 240 °C treated and (c) Surface treated. Dashed line shows theoretically predicted value (Eshelby/Mori-Tanaka). EP, A-SiO₂/EP and C-SiO₂/EP mean epoxy resin, amorphous silica spherical particle-filled EP and cristobalite spherical particle-filled EP, respectively. Volume fraction of filler for A-SiO₂/EP and C-SiO₂/EP is 20 vol%.

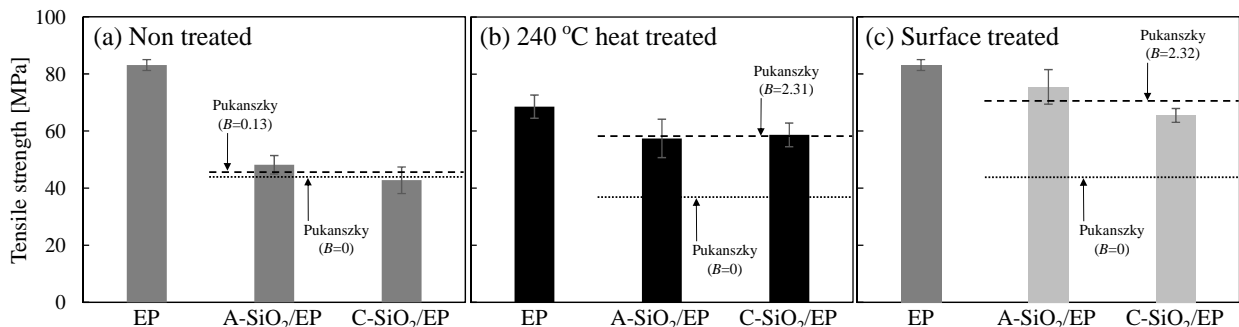


Fig. 2 Tensile strength of EP, A-SiO₂/EP and C-SiO₂/EP. (a) Non treated, (b) 240 °C treated and (c) Surface treated. Dashed line and dotted line show predicted value (Pukanszky: $B \neq 0$) and (Pukanszky: $B = 0$), respectively.

3.2 加熱処理試験片の引張特性

Fig.1(b)および Fig.2(b)はそれぞれ、240°C加熱処理を施した各試料の弾性率および強度であり、Fig.1(c)および Fig.2(c)はそれぞれ、表面処理を施した各試料の弾性率および強度である。まず、弾性率に関しては、処理方法の違いや充填材の違いによらず、その値および傾向は未処理の時と同等であった。一方、強度に関しては、処理方法の違いによらず、EPよりも粒子充填系の方が低下することには変わりはないが、低下割合は小さくなっている。これは、加熱処理の場合においてはEPの強度が未処理EPよりも低くなっていることも一因ではあるが、粒子充填系の強度が未処理のものに比べ上昇していることも大きく影響している。実験開始前には、加熱処理を行った場合には熱応力による損傷およびそれに起因する強度低下の可能性を懸念したが、結果は全く逆であり、強度向上が起こっている。これに関し、まず、熱応力による損傷が起こらなかった理由としては、母材の弾性率が充填材のそれに比べて大幅に低く、母材が充填材との熱膨張係数差に起因する変形に追従できずためと考えられる。また、複合材料の強度は母材と充填材の強度に加え、母材-充填材間の界面せん断強度にも大きく影響を受けるため、界面接着性の向上も一因として挙げられる。実際、加熱処理に用いた母材と充填材は未処理時と同一であり、むしろ母材に至っては劣化してしまっているにも関わらず、強度が上がっていることから、加熱処理により界面接着性の向上が起きた可能性は十分にある。つまり、加熱により母材が軟化し、未処理品成型時に母材-充填材界面に生じた接着不良（空隙等）を改善した可能性がある。この効果を間接的に検証するために、加熱処理と表面処理において、強度予測に用いた B 値を比較してみると、その値はほぼ一致していることが分かる。つまり、加熱処理により、強度低下を起こすどころか、

表面処理と同等の界面接着性改善効果を得られるということが分かった。

4 結 言

本研究により、クリストバライト充填系は非晶質シリカ充填系と同等の力学特性を示すということが明らかとなった。クリストバライトはその熱伝導率が非晶質シリカよりも高いため、非晶質シリカをクリストバライトに置き換えることにより、力学的に同等であるうえに、放熱性能の高い複合材料を作製できる様になると考えられる。つまり、本研究により、クリストバライトの応用可能性が広がったと考えられる。

参考文献

- 1) A. Yeganeh-Haeri, D. J. Weidner and J. B. Parise, *Science*, **257**, 650-652 (1992).
- 2) S. Ansari, J. M. Varghese and K. R. Dayas, *Polym. Adv. Technol.*, **20**(5), 459-465 (2009).
- 3) T. Mori and K. Tanaka, *Acta. Metall.*, **21**(5), 571-574(1973)
- 4) J. D. Eshelby, *Proc. Royal Soc. Lond. A*, **241**(1226), 376-396(1957)
- 5) B. Pukanszky, *Composites*, **21**(3), 255-262 (1990).

謝 辞

球状溶融シリカはデンカ株式会社より御提供頂いた。また、岐阜大学の櫻田修教授、吉田道之助教、仲井朝美教授、武野明義教授、金沢大学の國峯崇裕助教には装置をお貸し頂いた上、数々の有益な助言を戴いた。ここに深謝する。