

金属粉末／エポキシ樹脂複合材料の金型への応用*

佐々木 英幸**、大道 渉***、茨島 明****、森 邦夫*****

金属粉末をエポキシ樹脂に混練した複合材料の金型材料としての適性について検討した。複合材料はトリアジンチオールを用いることにより、エポキシ樹脂中での金属粉末の分散が良く、機械的強度も向上した。ニッケル粉末系の複合材料は機械加工性が良好で、金型材料としての十分な強度を有しており、それ自身でもプラスチック成形が可能であった。また熱伝導性が低いことから薄肉成形や精密成形に適した金型材料であることがわかった。

キーワード：トリアジンチオール、エポキシ樹脂、ニッケル粉末、射出成形、金型

Application of Composite of Metal Powder and Epoxy Resin to Mold

SASAKI Hideyuki, DAIDO Wataru, Barajima Akira and Mori Kunio

The aptitude as the mold material of the composite which mixed the metal powder with epoxy resin was investigated. The addition of the triazine thiol to the composite material improves the decentralization of the metal powder, and has improved mechanical strength of the composite material. As for the composite of the nickel powder system, machinability was excellent, enough strength as the mold was possessed, and the plastics molding was possible even by it. Moreover, it has been understood that it is a suitable mold material for the thin fabrication and the precision molding because the thermal conductivity of the composite is low.

key words : triazine thiols, epoxy resin, nickel, injection mold, mold

1 緒 言

電鍍金型は、マスターモデル上に形成された電鍍ニッケルをキャビティ及びコアとして用いることから、複雑なデザインや鏡面の要求される樹脂成形に適しており、特に外観デザイン性を重視する自動車部品や電子部品の成形金型として最適である。また、機械加工に比べ低コスト、短納期化、製品の形状の多様性に優れることから、今後益々その需要が高まると予想される。

この金型に用いられる電鍍ニッケルは、厚さ 1～5mm 程度でそれ自体強度が無く、金型自体の強度を確保するため何らかのバックアップ材が必要となる(図 1)。自動車バンパーなどの大型部品を成形する金型ではバックアップ材としてコンクリートを用いることがある。この場合、コンクリートと電鍍ニッケルを接合するために一般にエポキシ接着剤が用いられる。しかし、エポキシ接着剤と電鍍ニッケルの接着強度が低い事が、その界面での剥離を起こし金型の破損原因となっている。

昨年度は、この電鍍金型の長寿命化を目的に、電鍍ニッケルをトリアジンチオール化合物で電解重合処理し、エポキシ接着剤との接着強度の向上について検討した。その結果、1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール-6-ナトリウムメルカプチド (TTN) 水溶液で電解重合処理した電鍍ニッケルにエポキシ樹脂 (主剤のみ) を塗布し 100～140℃で 1～2 時間加熱処理した後、通常の処方エポキシ

シ接着剤を塗布硬化させることにより従来の 5 倍以上の接着強度が得られることを報告した。この手法を用い、コンクリートをバックアップ材とする成形用金型の試作を行いその耐久性等の評価を行っている。しかし、コンクリートをバックアップ材として用いる金型は、コンクリートの養生に時間がかかるばかりでなく、低熱伝導性や突き出しピンの摩耗の問題があり、電子部品などの精密成形用の金型としては好ましくない。

そこで、トリアジン処理で電鍍ニッケルと強固な接着が可能で取り扱いが容易なエポキシ樹脂にニッケルやアルミニウム粉末を混練した複合材料を用い、金型用バックアップ材料としての適性について検討した。

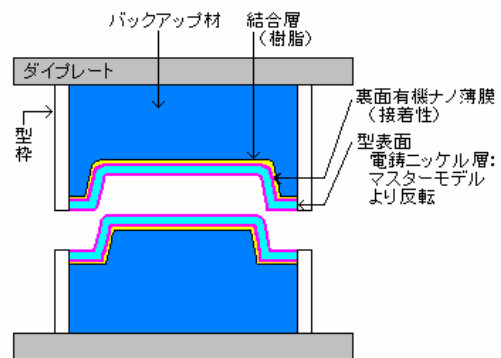


図 1 電鍍金型の構成図

* 都市エリア産学官連携促進事業

** 材料技術部

*** 財団法人 いわて産業振興センター

**** 企画情報部 (現 企画デザイン部)

***** 岩手大学工学部

2 実験方法

2-1 試薬及び材料

エポキシ樹脂は、ジャパンエポキシレジン（株）製エポコート 630 を、架橋剤は同じくジャパンエポキシレジン（株）製のエピキュア 113（4,4'-メチレンビス（2-メチルシクロヘキサミン））、エピキュア W（変性芳香族ポリアミン）、エピキュア Z（4,4'-メチレンジアニリン 20%、m-フェニレンジアニリン 30%、その他 50%）を用いた。

金属粉末はインコ社製カーボニルニッケル粉末 #123（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）及び鱗片状アルミニウム粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）、昭和電工（株）製ガスアトマイズアルミニウム粉末（粒径 $36\sim 106\mu\text{m}$ ）、大和金属粉工業（株）製光輝性アルミニウム粉末（粒径 $40\sim 60\mu\text{m}$ ）を用いた。

金属粉末の表面処理剤は、信越化学（株）製シランカップリング剤 KBM-403（3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、KBM-903（アミノプロピルトリメトキシシラン）及び三協化成（株）製ジスネット F（s-トリアジントリチオール）を用いた。

2-2 金属粉末の表面処理

乾式処理として、所定量の金属粉末をポリエチレン容器にとり、この金属粉末に対して 1wt% のシランカップリング剤を加え、5 分間手で振とう攪拌したのち 40°C の雰囲気下に 48 時間放置した。

また、湿式処理として金属粉末に対して 1wt% のシランカップリング剤をメタノールに溶解し、この溶液に金属粉末を入れて攪拌後室温で 1 時間放置した。金属粉末はメンブランフィルターで吸引濾過して回収し、 120°C オープン中で 3 時間乾燥した。

また、トリアジントリチオール (F) を表面処理剤として用いる場合は、エポキシ樹脂と F を所定量プラスチックビーカーにとり 5 分間プロペラで攪拌後、所定量の金属粉末を加え 1 時間同様に攪拌した。

2-3 複合材料材（エポキシ樹脂）の硬化

金属粉末と樹脂・硬化剤の配合比率は、日下石¹⁾により型材としての熱伝導率や機械的強度のバランスにおいて、金属粉末の体積分率 $\phi = 0.245$ が最も良いとの報告があることから、この比率を基本とした。

シランカップリング剤で表面処理した金属粉末を用いる場合は、その粉末とエポキシ樹脂及び架橋剤を所定量プラスチックビーカーにとり、プロペラを用いて 5 分間攪拌した。表面処理剤として F を用いた場合は、スラリー状の樹脂・金属粉末混合物に所定量の硬化剤を加え 5 分間攪拌した。

これらのスラリー混合物は、減圧デシケータで脱気を行ったのち型枠に流し込み図 2 に示すプログラムで加熱し硬化した。

硬化した材料は所定の大きさに切りだし、曲げ試験、硬さ測定及び熱伝導率測定を行った。

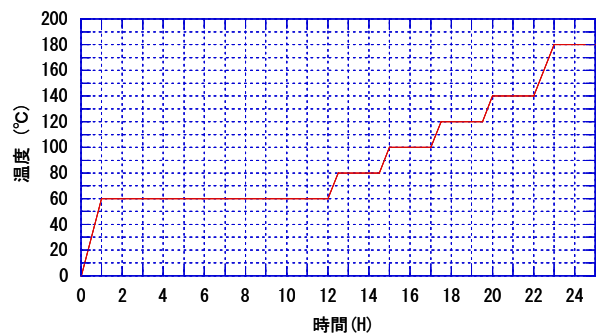


図 2 エポキシ樹脂の昇温加熱プログラム

3 実験結果及び考察

3-1 バックアップ用複合材料の物性

複合材料の機械的強度は金属粉末と樹脂の結合力や配合比、マトリックス樹脂自身の強度に支配される。そこで、金属粉末と樹脂の結合力を強化するための金属粉末表面処理及び樹脂の強度に影響を及ぼす硬化剤の種類や硬化条件などについて検討した。

表 1 には金属粉末の表面処理方法や硬化剤の種類、硬化条件などを変えて作成したバックアップ用複合材料の配合量と物性値を示す。表面処理した金属粉末を用いて作成した複合材料は処理していない粉末を用いたものよりも高い曲げ強度を示した。

また、表面処理剤のうちシランカップリング剤では KBM-403（グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）の方が KBM-903（アミノプロピルトリメトキシシラン）よりも高い曲げ強度を示すが、樹脂中に F を 0.1wt% 混練した複合材料において最も高い曲げ強度であり、トリアジントリチオールが金属粉体と樹脂を結合させる効果の大きいことを示している。

図 3 には複合材料の破断面の電子顕微鏡写真を示す。表面処理していない複合材料の破断面では、金属粒子の分散が悪く、また剥離した粒子の形状がマトリックス樹脂に残っているのに対し、F（トリアジントリチオール）を用いた複合材料では分散が良好で、粒子の剥離が樹脂層で起こっており、また粒子表面に樹脂が残っている様子が伺われる。しかし、F は添加量が増えるに従い強度の低下が見られる。これは、F が硬化剤のアミンとも反応することにより、硬化を妨げるためと考えられる。

硬化剤では、エピキュア W よりもエピキュア Z の方が高い曲げ強度を示した。また、エピキュア W とエピキュア Z を混合して用いた場合には、W と Z をそれぞれ用いた場合の中間的な強度を示した。

硬さがマトリックス樹脂で最も高かったのは、樹脂と複合材料の粘弾特性の違いによると考えられる。すなわち、金属粉末の入った複合材料は樹脂だけの場合よりも圧子押し込み時に塑性変形が大きく、樹脂だけの場合は弾性変形が複合材料よりも大きいため、押し込み変形が元に戻るためと考えられる。

表 1 ニッケル粉末系複合材料の組成と物性値

No	エポキシ樹脂 (エポコート630)	硬化剤 (エピキュア)	金属粉末 (Ni)	金属表面 処理剤	曲げ強度 (kgf/mm ²)	曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	ロックウェル 硬さ (HRM)	備考
1	32.6g	12.4g (Z)	—	—	12.1	410.2	115.6	
2	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	—	13.9	810.2	109.4	
3	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	KBM-403	15.4	832.2	108.7	湿式表面処理
4	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	KBM-403	15.5	847.4	109.1	乾式表面処理
5	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	KBM-903	14.7	849.4	109.3	アミノ系シランカップリング剤 乾式処理
6	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	F 0.108g	16.2	878.7	109.9	F配合量 0.1wt/wt(Ni)%
7	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	F 0.540g	14.7	845.6	108.4	F配合量 0.5wt/wt(Ni)%
8	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	F 1.08g	10.2	869.1	109.5	F配合量 1.0wt/wt(Ni)%
9	33.5g	11.5g (Z)	108.4g	F 0.108g	15.0	906.0	109.9	F配合量 0.1 wt/wt(Ni)% 硬化剤配合量1割減
10	34.5g	10.5g (Z)	108.4g	F 0.108g	14.1	811.1	110.1	トリアジン配合量 0.1wt% 硬 化剤配合量2割減
11	30.5g	14.5g (W)	—	F 0.108g	11.1	291.5	120.1	
12	30.5g	14.5g (W)	108.4g	KBM-403	11.3	698.9	107.8	乾式表面処理
13	30.5g	14.5g (W)	108.4g	F 0.108g	11.3	749.2	108.1	F配合量 0.1wt/wt(Ni)%
14	31.7g	7.2g (Z) 6.0g (W)	108.4g	—	10.6	365.3	116.6	
15	32.7g	6.7g (Z) 5.6g (W)	108.4g	F 0.108g	13.1	701.4	109.8	F配合量 0.1wt/wt(Ni)% 硬化剤配合量1割減
16	32.6g	12.4g	Ni 130.1g	F 0.108g	15.2	954.7	109.3	Ni粉の体積分率Φ=0.28 (2割増)
17	32.6g	12.4g	Ni 108.4g	F 0.108g	14.5	926.4	109.8	180→(30分)→210℃(2h hold) を追加
18	32.6g	12.4g	Ni 108.4g	F 0.108g	15.2	930.2	109.5	硬化時間2倍

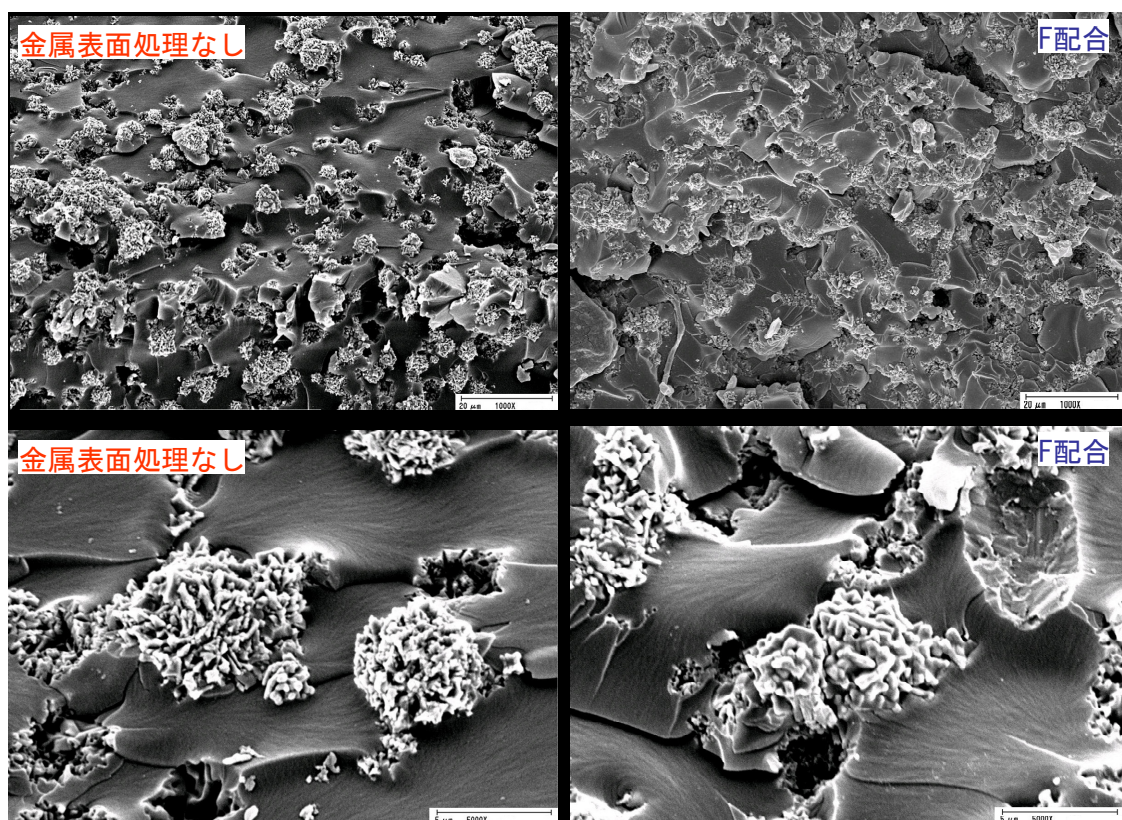


図 3 表面処理していない金属粉末を用いた複合材料と F を配合した複合材料断面の電子顕微鏡画像

表2 アルミニウム系複合材料の組成と物性値

No	エポキシ樹脂 (エピコート630)	硬化剤 (エピキュアZ)	金属粉末	金属表面処理剤	曲げ強度 (kgf/mm ²)	曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	ロックウェル 硬さ (HRM)	備考
1	32.6g	12.4g	Al 33.1g	KBM-403	—	—	—	Al粒径 36~106 μ m 金属粉末沈降
2	32.6g	12.4g	Al 33.1g	KBM-403	—	—	—	Al粒径>20 μ m 粘度増大成形不可
3	32.6g	12.4g	Al 33.1g	KBM-403	5.3	732.0	91.3	Al粒径 40~60 μ
4	32.6g	12.4g	Al 16.5g Ni 54.2g	F 0.077g	11.0	942.4	95.9	(配合比) Al:Ni=50:50 金属粉末の体積分率 $\Phi=0.245$
5	32.6g	12.4g	Al 33.1g Ni 54.2g	F 0.087g	12.9	933.8	86.8	Φ Al=0.245+ Φ Ni=0.1225
6	32.6g	12.4g	Al 16.5g Ni 54.2g	KBM-403	11.8	969.7	95.9	Al:Ni=50:50 $\Phi=0.245$
7	32.6g	12.4g	Al 8.3g Ni 81.3g	KBM-403	12.7	856.5	104.8	Al:Ni=25:75 $\Phi=0.245$

表3 複合材料の組成と熱伝導率

No	エポキシ樹脂 (エピコート630)	硬化剤 (エピキュアZ)	金属粉末	金属表面処理	熱伝導率 (W/m $\cdot$ K)	備考
1	32.6g	12.4g	Ni 108.4g	F 0.108g	1.240	Ni平均粒径:5 μ m
2	32.6g	12.4g	Al 33.1g	KBM-403	1.655	平均粒径40~60?
3	32.6g	12.4g	Ni 130.1g	F 0.108g	1.294	Ni:2割増
4	32.6g	12.4g	-	-	0.250	
5	参考値:アルミニウム				236	0 $^{\circ}$ C
6	参考値:ニッケル				94	0 $^{\circ}$ C
7	参考値:ニッケル粒子				29.4	
8	参考値:金型用鋼材				38.9	20 $^{\circ}$ C

金属粉末の配合比を2割多くした複合材料は基本配合のものよりも弾性率は高くなるものの低い曲げ強度であった。この結果は日下石の報告¹⁾にあるように金属粉末が多くなるに従い硬く脆くなる傾向にあることを示唆する。また、金属粉末を増量するとスラリー状混合物の粘度が高くなり流し込みや脱気などの作業性を悪化させた。

硬化温度の上昇及び加熱時間の増加は、弾性率は高くなるものの曲げ強度が低下し硬く脆くなる傾向にあった。No. 17は図2の加熱プログラムの最後に30分で210 $^{\circ}$ Cまで昇温しそのまま2時間保持の条件で、またNo. 18は図2の加熱プログラムの時間軸を2倍の条件で加熱硬化した。

一般に、プラスチックの射出成形ではキャビティ内の圧力は高くても10kgf/mm²前後と考えられることから、今回作成したニッケル粉末系複合材料は曲げ強度の点からは十分に満足できると考える。

表2には金属粉末としてアルミニウムを用いて作成した複合材料の組成比と物性値を示す。

粒径36~106 μ mのアルミニウム粉末では表面処理剤を用いても、粒子が沈降して分散せず均質な複合材料を作成できなかった。また、20 μ m以下のアルミニウム粉

末ではスラリー状混合物の粘度が極端に高くなり流動性が得られず複合材料を作成できなかった。唯一粒径40~60 μ mのアルミニウム粉末で作成することができた。

しかし、曲げ強度は5kgf/mm²と低い値であった。No. 4~7は分散性と強度の向上を目的に粒径36~106 μ mのアルミニウム粉末にニッケル粉末を混合した複合材料である。ニッケル粉末を加えることにより分散性がよくなるとともに曲げ強度も向上した。

複合材料の熱伝導率を表3に示す。熱伝導率測定は非導電性材料測定用プローブを用い、プローブとサンプルの間にラップを敷き簡易的に測定した。複合材料の熱伝導率は一般の金型用鋼材に比べて約1/30程度であった。アルミニウム粉末を用いることによりニッケル粉末よりも1.3倍程度熱伝導率が向上したが、ニッケル粉末を2割増やした複合材料では熱伝導率は向上しなかった。

3-2 複合材料の機械加工特性

複合材料をバックアップ材として金型に組み込む場合、エジェクタピンのための穴開け加工やサイジングのためのフライス加工、平面研削などの機械加工が必要となってくる。

表1のNo. 6(表3のNo. 1)の条件で作成した複合材料

をフライスや平面研削加工機、ドリル、リーマなどを用い機械加工したものを図4に示す。金属材料と同様に切削、研削、穴開け、ねじ切り加工ができた。

しかし、フライスではエンドミルの旋回速度や方向によっては傷や欠けが生じる場合があった。傷の発生は削り粉による擦過であると考えられる。欠けは刃先が複合材料のエッジに当たるときの衝撃破壊と考えられる。切削粉のブロー除去やボールエンドミルなどの工具選択、加工条件について検討する必要がある。

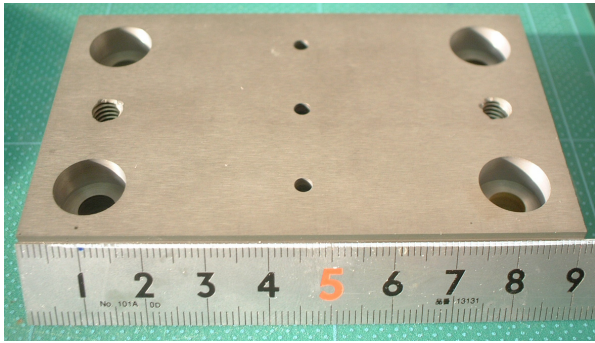


図4 機械加工した複合材料

3-3 複合材料型のプラスチック射出成形特性

バックアップ材として複合材料を用いる場合には、複合材料そのものが射出成形時の樹脂温度、圧力等に充分耐える性能を有していなければならない。そこでキャビティを機械加工した複合材料を用いてプラスチックの射出成形を行った。図5にはキャビティ加工した複合材料型をモールドベースに嵌め込んだ様子を示した。プラスチックの射出成形はABS樹脂を用い、樹脂温度 210℃、金型温度 40℃、射出圧力 49MPa、射出速度 42cm³/sec.、保持圧力 0MPa、冷却時間 20sec. の条件で行った。

図6には、複合材料型で成形した製品と同様の形状にキャビティを彫り込んだ鋼材型で成形した製品を示した。製品形状は45×50mmで厚さ0.5mmの平板である。複合材料型では、完全に充填した製品を成形することができ、保持圧力が 0MPa ではあるものの前述の射出圧力や樹脂温度条件に充分耐えることがわかる。このとき、鋼材型では樹脂が完全充填しなかった。この違いは型材の熱伝導率の違いによるものである。

すなわち、鋼材型では熱伝導率が高いために図6のような薄肉の製品ではキャビティ内に流入してきた熔融樹脂温度の低下が速く完全充填する前に冷却固化するが、複合材料型では熱伝導率が低いために完全充填するまで固化しない。ただし、鋼材型でも射出圧力、速度、保持圧力あるいは金型温度を上げると完全充填は可能である。

ここで重要なことは、複合材料型の場合このような薄肉製品に対して熔融樹脂に高い圧力や速度、金型温度を与えなくても成形可能ということである。すなわち、鋼材型に比べ熱伝導率が低いため高温、高圧を付与しなくても熔融樹脂の流動時間が長く保たれるということであ

り、このことは複合材料型が薄肉や微細構造の製品製造に適していると言える。

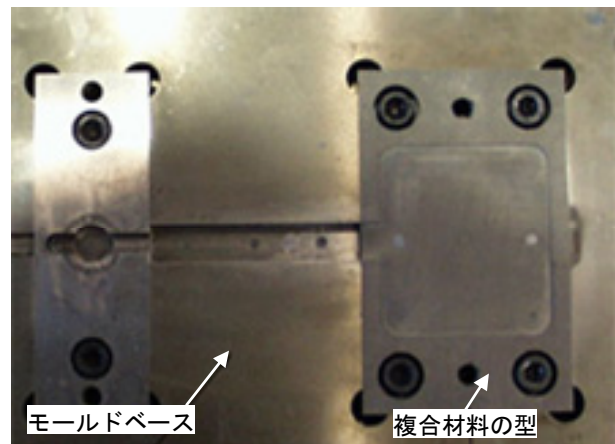


図5 モールドベースに嵌め込んだ複合材料型

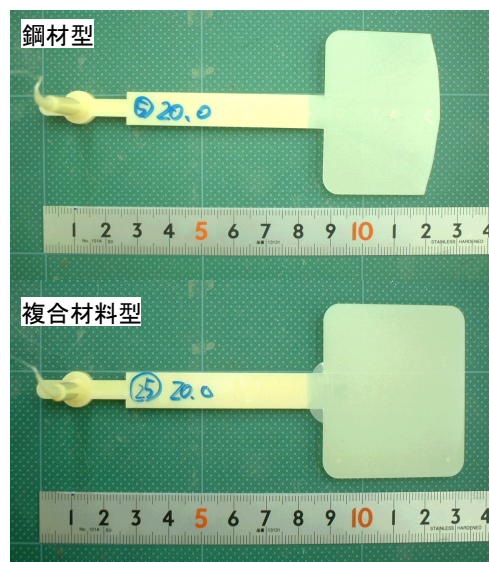


図6 モールドベースに嵌め込んだ複合材料型

4 結 言

金属粉末をエポキシ樹脂に混練した複合材料を用いて金型材料としての適性について検討した。複合材料はトリアジンチオールなどの金属とのカップリング作用のある試薬を用いることにより、エポキシ樹脂中での金属粉末の分散が良くなるとともに機械的強度が向上することがわかった。ニッケル粉末系の複合材料は金型キャビティとしての十分な強度を有しており、また機械加工性も良好であった。この複合材料は、それ自身でもプラスチック成形が可能であり、また熱伝導性が低いことから薄肉成形や精密成形に適した金型を開発できる可能性のあることがわかった。

文 献

- 1) 日下石 進：博士論文，55，470（1997）