研究報告

溶湯直接混合法（プレミックス法）により製造された
シラス発泡体／アルミニウム複合材の性質について*長田 純夫**・上野 英俊**・今川 耕治**
北原 晃**・秋山 茂**On the properties of the shirasu (a kind of volcanic ash) balloons/aluminum
composite prepared by mechanical mixing method (the pre-mix method)*

UDC:669.71+549.514.5:621.74.04

NAGATA Sumio**, UENO Hidetoshi**, IMAGAWA Koji**,
KITAHA Akira** and AKIYAMA Shigeru**

Two processes "pre-pack method" and "pre-mix method" are applicable to produce fine hollow grains of volcano glass-aluminum composites (SBAC in short). The former includes packing the glassy grains in a die cavity and squeeze-casting molten aluminum. The latter includes mechanically pre-mixing the grains and molten aluminum and press-forming the slurry mixture in a die cavity. Properties of this composite having low density produced in the latter process were determined comparing with those produced in the former process. Test items were metallurgical structure, specific gravity, volumetric fraction of the grains, tensile, compressive, and impact strengths, thermal and electrical resistances, and thermal expansion.

(Received April 15, 1976)

1. 緒 言

火山ガラス微細中空球のシラス発泡体¹⁾（以下その英文の頭文字を取り S B と略記する）とアルミニウムとの複合材（以下その英文 Shirausu Balloons-Aluminum Composite の頭文字を取り SBAC と略記する）は、主として、プレパック法²⁾、すなわち型内に充填された S B 集合体間隙を熔融金属で満たし SBAC を得る方法、およびプレミックス法³⁾、すなわち S B と熔融アルミニウムの混合相を型内に流し込み SBAC を得る方法、により製造することができる。しかし、S B と熔融アルミニウムとの混合相の流動性はほぼ無に等しく、各種試験片を作製することが困難であつたため、プレミックス法で得られた SBAC の諸性質はこれまで検討されなかつた。そこで今回は、機械攪拌機装置により得られた S B とアルミニウムの混合相をプレス利用の成形装置により棒状に成形し、この棒試料から種々の試験片を切り出し、プレミックス SBAC の機械的、物理的性質を調べた。得られた結果はプレパック SBAC のそれらと比較検討された。

2. 実験方法

2.1 複合素状

金属素材には市販の鋳造用 12% Si-Al 合金を、S B には粒径範囲 105 μm ~ 590 μm 、比重 0.46 のものを用いた。

2.2 混合

比重が極めて小さい S B と溶解アルミニウム合金を混合してもその比重差のために上下に分離すると予想されるが、ある種の条件下では混合が可能となる（この分離、混合表象については別の機会に報告する）。

Fig. 1 は混合装置の概略図である。電気炉(A)で所定温度に保持された黒鉛製円筒状のつぼ(B)内に、他の電気炉で溶解された Al-12% Si 合金(C)約 700 g を移す。溶湯温度が安定した後、三枚四段羽根ミキサー(D)を 1,000 r.p.m. で回転し、同時に SB(E) 用ホッパー(F)の弁(G)を開くと、SB と熔融アルミニウムが混合し、熔融 SBAC が得られる。S B 投入速度は弁により調節され、平均投入速度は 50 cc/min であつた。また、S B の全投入量は金属量に対し体積比で 4 対 6 であつた。攪拌を停止すると、余

* 軽金属学会第50回春期大会(51-2)にて発表した。

** 九州工業技術試験所(鳥栖市)。National Industrial Research Institute of Kyushu (Tosu)。

A: Furnace, B: Graphite crucible, C: Molten metal, D: Mixer, E: Shirasu Balloons, F: Hopper, G: Valve, H: Thermo couple

Fig. 1 Schematic drawing of the apparatus used for mixing molten Al-12%Si alloy with Shirasu Balloons.

剰の金属分がるつぼの底に沈降するので、この投入量比は得られる SBAC の SB 対金属の割合には直接関係はない。熱電対(H)で混合前後の温度を試料ごとに測ったが、温度変化はほとんど見られなかつたので電気炉の温度調節により混合温度を管理することができた。

2.3 溶解 SBAC のるつぼからの流出

溶解 SBAC の流動性はほとんど無に等しく、るつぼを傾けても余剰の金属分が流出するだけで SBAC は中に留まっている。これを流出させるためにるつぼの構造を Fig. 1 に示すように、円筒部および底部から成るようにした。底板にはテープがつけてあるので、下方へ抜け落ちない。るつぼを傾け、底板を出口の方へ押し出すと、るつぼ内の溶解 SBAC は強制的に流出される。

2.4 成形

2 個の独立した油圧ユニットを有するプレスを利用して棒試料成形装置を製作した。Fig. 2 はその概略図である。シース型埋入ヒータ(A)で 300°C に予熱された加圧室(B)内に、2.3 に記述された方法で熔融 SBAC (C)を注入し、上方ラムに取り付けられた成型金型(D)を押し下げると SBAC は金型内のキャビティを満たす。キャビティ内の空気は型先端に設けられた空気抜き(F)を通じて外部へ逃げる。凝固後に下方ラムを下げて型抜きを行なうと、20mm ϕ $\times$ 190 mm の棒試料が得られる。

A: Heater, B: Pressure chamber, C: Molten SBAC, D: Mold, E: Graphite die, F: Air vent, G: Lower ram

Fig. 2 Schematic drawing of the apparatus used for shaping the pre-mixed SBAC into a rod.

2.5 試料作製条件

SBAC 材質に及ぼす要因は種々考えられるが、予備実験により成形圧以外は顕著な効果を示さなかつたので、S B と金属の投入量比を体積比で 4 対 6、混合温度を 670°C、攪拌時間を 5 分、ラム降下速度を 5 cm/sec、にそれぞれ固定し、成形圧を 6.4, 2.7, 19.1, および 25.5 kg/cm² の 4 種類とした。成型圧が低過ぎると金型キャビティを完全に満たす再現性が悪くなり、一方、高過ぎると S B の静水圧破壊が増大するので、上記のような範囲を採用した。

なお、比較のためのプレパック板材 (100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 10 mm) の製造条件は、S B 予熱温度 200°C、Al-12% Si 合金の注入温度 800°C、成型圧 30 kg/cm² であった。

3. 結果および考察

3.1 組織

Photo 1 は作製試料の外観である。加圧室に注入後の温度降下を緩和するために必要量以上の熔融 SBAC を用いたので、試料棒にはかなりの押し残り部分が付いている。

Photo 2 は棒状部のマクロ組織である。外皮の白い部

Photo 1 Appearance of the SBAC formed into a rod.

Photo 2 Macrostructures in the longitudinal cross section of the rod sample. ($(\times 3/4) \times 4/7$)

分は金属相で、型壁に沿う流体は金属分に富んでいることを示している。これは、溶融金属とS Bでは壁との摩擦係数に明らかな差異があるので、当然の結果であろう。この外皮部を除けば組織はマクロ的にほぼ均一であり、均一性においてプレパック法に劣るものではないことがわかる。

Photo 3(a)はPhoto 2に示される試料から任意に選ばれた固体のミクロ組織である。写真が示すように破壊したS Bは棒状部にほとんどみられず、S B破壊率はプレパック法より低い。ただし、押し残り部の隅角部や底辺には、**Photo 3(b), (c)**のような静水圧破壊²⁾や一軸圧縮破壊¹⁾が一部観察された。

3.2 比重

Fig. 3は試料棒先端から根元へかけての比重分布の一例である。比重は初め徐々に増加し、根元部で急増している。S Bの破壊は比重の高い部分でも観察されなかったのでS B体積分率と関係しているものと思われる。このことについては次節で詳しく述べる。

試料棒中心から半径方向へ外側に向かう比重分布の一例が**Fig. 4**に示される。各データ点は試料を約0.5 mmずつ旋盤で削り、そのつど重量を測定することにより算出された。中心から約8 mmまではほぼ均質とみなすこ

Fig. 3 Variation of specific gravity along the rod axis.

Fig. 4 Variation of specific gravity along the radial direction.

とができるが、円周部に近づくにつれ比重は急増している。これはPhoto 2に示されたように、試料外皮部がほとんど金属相から成っているからである。

外皮部を除いたプレミックス材の比重は1.48~1.50で、同じ素材から得られたプレパック材のそれ(1.40)と比較してやや高い。これもS B体積分率に關係している。

3.3 S B体積分率

点分析により試料先端から根元へかけてのS B体積分率

(a) Normal

(b) Fractured hydrostatically

(c) Fractured uniaxially

Photo 3 Microstructures of the SBAC prepared by the pre-mix method ($(\times 100) \times 6/7$)₂

を測定して **Fig. 5** が得られた。比重分布と対比させるために縦軸には金属の体積分率を採っている。Fig. 3 の比重分布と Fig. 5 の金属分率分布はよく似た傾向を示しているの、どちらか一方で他を推測することが可能である。S B および素地金属の比重を 0.46 および 2.61 として、SBAC の比重 d と金属体積分率 $V\%$ の関係を複合則から求めると (1) 式が得られ、実測値とよく一致した。

$$d = 2.15 V\% + 0.46 \quad (1)$$

棒試料根元部で、比重、したがって金属分率が急増している理由を明らかにするために、試料全体の中心軸に沿う金属分率を測定すると **Fig. 6** のような分布曲線が得られた。S B と熔融金属の混合相では金属分率の高いほど流動度は高いと考えられるので、Fig. 6 から判断すれば棒根元部が最も流動度は高いことになる。このことは金型形状を考慮すると次のように説明することができる。

熔融 SBAC は Fig. 2 に示された金型のダイスで絞られる結果、棒試料根元部で最大の加速度をもって流れる。押出しの場合ダイス部における流速の変化は物質の

Fig. 5 Variation of metal fraction along the rod axis.

Fig. 6 Distribution curve of metal fraction along the rod axis.

相対移動によつてなされるので、加速度最大部が相対移動度も最大とみなすことができる。また、ダイス壁に接した熔融 SBAC の流れは、棒状キャビティ壁に沿う流れと同様に金属相に富むので、これらの集中する棒根元部は金属分率が高くなることを助長されている。

3.4 引張り強さ

棒試料を 2 本に切断し、そのまま引張り試片に供した。**Fig. 7** は引張り強さ、およびそれを比重で除した比引張り強さと成形圧との関係である。いずれの試料もプレパック材の強さ (約 4.0 kg/mm²) より高い値を示し、これはプレミックス材がプレパック材より金属分率が高いこと、成形試料をそのまま試片にしたため外皮金属相の影響を受けていること、などの理由によるものと思われる。

3.5 圧縮強さ

10 mmφ × 10 mm の円柱状試片を試料から削り出し圧縮試験を行なった結果、**Fig. 8** が得られた。図には比

Fig. 7 Tensile strength of SBAC prepared by the pre-mix method vs. forming pressure.

Fig. 8 Compressive strength of SBAC prepared by the pre-mix method vs. forming pressure.

重で除した比圧縮強さも併記してある。両者とも成形圧と共に増大するのは引張り強さの場合と同様である。

圧縮強さもプレミックス材がプレパック材 (11.3 kg/mm²) よりわずかながら優れていると言える。

3.6 衝撃値

JIS で指定されているノッチなしシャルピー試片を棒試料から削り出し微撃試験を行なった結果はFig. 9に示される。データの分散度も大きく、成型圧の効果も明確に現われず、プレパック材 (12.3 kg·cm) とプレミック材との差異もほとんどない。

3.7 電気抵抗

直径 5 mm の棒状試片を棒試料から削り出し、電位差法により電気抵抗を測定した。Table 1 にプレミックス材、プレパック材、およびデータブックから取られた素地金属の電気比抵抗 ρ の各値を掲げる。表には比抵抗の他に、電気伝導度 (比抵抗の逆数) $1/\rho$ および (2) 式を用いて計算される電気伝導度 $(1/\rho)_c$ を掲げた。

$$(1/\rho)_c = \frac{1}{2} V_V^M (1/\rho)^M \quad (2)$$

ここで V_V^M は複合材の金属体積分率、 $(1/\rho)^M$ は金属自身の電気伝導度である。SBAC の電気伝導度は金属分率と共に増加するのは当然であるが、(2) 式の計算ともよく一致している。(2) 式の誘導はステレオロジーの基礎式⁵⁾、および結晶ネットワークモデルを用いてなされたが、詳細は別の機会に報告する。

Fig. 9 Impact value of SBAC prepared by the pre-mix method vs. forming pressure.

Table 1 Specific electric resistance, ρ , electric conductivity, $1/\rho$, and calculated electric conductivity, $(1/\rho)_c$.

Specimen	ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	$1/\rho$ ($1/\mu\Omega/\text{cm}$)	$(1/\rho)_c$ ($1/\mu\Omega/\text{cm}$)
Pre-mixed SBAC	1.80	0.557	0.555
Pre-packed SBAC	2.10	0.476	0.492
Al-12%Si alloy	0.44	2.26	—

Table 2 Comparison of the properties of the SBAC's prepared by the pre mix and the pre-pack method.

Properties	Pre-mixed SBAC	Pre-packed SBAC
Specific gravity	1.50	1.40
Volume fraction of Shirasu Balloons	0.52	0.60
Tensile strength (kg/mm ²)	5.5	4.0
Specific tensile strength (kg/mm ²)	3.7	2.9
Compressive strength (kg/mm ²)	11.9	11.3
Specific compressive strength (kg/mm ²)	7.9	7.4
Impact value (kg·cm)	12.9	12.3
Specific electric resistance ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	1.8	2.1
Thermal conductivity (cal/cm/sec/°C)	9.0×10^{-2}	6.8×10^{-2}
Coefficient of linear expansion (1/°C)	1.89×10^{-5}	1.80×10^{-5}

3.8 熱伝導度

10 mm × 10 mm × 1.5 mm の板状試片にレーザーを照射し、その間の温度上昇から熱定数を求める、いわゆるレーザーフラッシュ法により熱伝導度を測定した。その結果、プレミックス材に対して 0.090 cal/cm/sec/°C、プレパック材に対して、0.068 cal/cm/sec/°C という値が得られた。(2) 式と同様な計算式を当てはめると、これそれぞれに対して 0.087 cal/cm/sec/°C および 0.080 cal/cm/sec/°C という数値が得られ、実測値とほぼ一致した。

3.9 熱膨張係数

3 mmφ × 5 mm の円柱状試片を温度制御方式高周波加熱装置により加熱冷却し、300°C までの平均線膨張係数を求めると、プレミックス材に対して $1.89 \times 10^{-5}/\text{°C}$ 、プレパック材に対しては $1.80 \times 10^{-5}/\text{°C}$ という値が得られた。プレミックス材の方が少し高い値を示すのは金属分率の差に基づくものと思われる。

以上、プレミックス材の諸性質を調べた。プレパック材との比較を容易にするために表にまとめると Table 2 のようになる。

4. 結 言

プレミックス法により得られた SBAC の諸性質を測定し、プレパック法により得られた SBAC の材質と比較検討した結果、次のような知見を得た。

(1) プレミックス材もプレパック材に劣らぬ均一な SB 分布を示す。

(2) SBAC 中の SB 破壊率はプレミックス法による方

がプレパック法によるよりむしろ低い。

(3) S B 体積分率はプレミックス材がプレパック材より数パーセント低い。

(4) プレミックス材とプレパック材との性質の差異はほとんどなく数値に数パーセントの差があるだけである。この差は SBAC 中の SB または金属分率の差異に起因している。

(5) SBAC の電気伝導率 $1/\rho$ は理論的に

$$1/\rho = \frac{1}{2} V_v^M (1/\rho)^M$$

で表わされ、実測値とよく一致した。ここで V_v^M は SBAC の金属体積分率、 $(1/\rho)^M$ は金属の電気伝導率を

示す。

参 考 文 献

- 1) 木村, 陣内, 諫山: 窯業協会誌, **80** (1972), 84.
- 2) 長田, 今川, 北原, 秋山, 上野, 徳広: 軽金属, **23** (1973), 303.
- 3) 今川, 長田, 北原, 秋山, 上野, 徳広: 軽金属, **23** (1973), 282.
- 4) 秋山, 今川, 長田, 北原, 上野, 徳広: 軽金属 **26** (1976), 219.
- 5) R. T. De-Hoff and F. N. Rhines: Quantitative Microscopy, McGraw-Hill, (1968), 78.