研究論文

微細中空ガラス球/Al-12%Si 合金複合材料の
特性に及ぼす体積分率の影響

北原 晃*・秋山 茂*・上野 英俊*

Effect of volume fraction on properties of a
glass microballoon/Al-12%Si alloy compositeAkira KITAHARA*, Shigeru AKIYAMA*
and Hidetoshi UENO*

A low density composite (Shirasu Balloons Aluminum Composite: SBAC) of volcano glass microballoons (Shirasu Balloons: SB) and aluminum alloy (Al-12%Si) was investigated in terms of the effect of volume fraction (V_{SB}) of SB on tensile strength (σ_T), compressive strength (σ_C), shear modulus (G), internal friction coefficient (Q^{-1}) and specific conductivity (C) of SBAC. The value of G decreased exponentially and monotonously with the increase in V_{SB} and showed good agreement with logarithmic mixture rule. The values of σ_T , σ_C and C also decreased exponentially with the increase in V_{SB} , but their curves inflected sharply toward low values at about 50 vol% of SB. On the other hand, Q^{-1} value increased linearly with the increase in V_{SB} and the curve inflected sharply toward high value at about 50 vol% of SB. The V_{SB} of their knee points (about 50 vol%) seemed to be the volume fraction above which contact points of SB in SBAC markedly increased.

Keywords: Al-12%Si alloy, glass microballoon, composite, volume fraction, physical property

(Received May 7, 1990)

1. 緒 言

軽量の微細中空ガラス球を複合化させてアルミニウムを軽量化する試みが種々なされている^{1)~5)}。複合材料の特性を決める要因には、素材の物性の単純な加性効果だけでなく、構造効果や複合体効果などの複合効果⁶⁾がある。この複合効果を明らかにすることが複合材料の特性改善や材料設計に不可欠で、各種の複合材料の特性に関する複合効果が実験的あるいは理論的に検討されている。特に、複合素材の体積分率の影響は顕著であり、複合材料の研究では不可欠の要素である。しかしながら、アルミニウム-微細中空ガラス球複合材料のほとんどは微細中空ガラス球を充填した鋳型に熔融アルミニウムを圧入して造られるため、体積分率一定のものしかえられないので、諸特性に及ぼす体積分率の影響の研究はなされていない^{1),2),4)}。なお、浅沼ら⁵⁾は微細中空球の体積

分率を変えた研究を行い、引張強さに及ぼす体積分率の影響について検討している。しかし、微細中空球と金属粉末との混合体を押出加工して試料がつけられているため、脆弱な微細中空球が70%も破壊しているので、本研究で取扱う複合材料とは異質であると考えられる。

筆者らは、前報⁷⁾で体積分率を変えたアルミニウム-微細中空ガラス球複合材料を作成し、その熱膨張係数に及ぼす微細中空ガラス球の体積分率の影響を明らかにした。本報告ではさらに、引張強さ、圧縮強さ、剛性率、電気伝導率に及ぼす微細中空ガラス球の体積分率の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試料

実験に用いた複合材料は、前報⁷⁾と同じ鹿児島県古江産のシラスを加熱発泡して造られた比重0.563、粒径

* 九州工業技術試験所（鳥栖市）。Governmental Industrial Research Institute, Kyushu (Tosu-shi, Saga).

149~210 μm の微細中空ガラス球 (Shirasu Balloons⁸⁾ ; 以下 SB と略記) と Al-12%Si 系鋳造用アルミニウム合金 (AC3A) との複合材料 (Shirasu Balloons-Aluminum Composites³⁾ ; 以下 SBAC と略記) で, SB の体積分率を 0~60% の範囲で変化させたものである。

2.2 特性評価

25×30×84 mm の SBAC 鋳造材から, 有効断面 5×15 mm, 平行部 15 mm の引張試験片, 10 ϕ ×20 mm の圧縮試験片, 1×4×80 mm の剛性率試験片および電気伝導度試験片を切出した。

引張試験と圧縮試験にはインストロン型の万能試験機を用い, 試験時のクロスヘッド速度は共に 8.33 $\mu\text{m/s}$ とした。

剛性率と内部摩擦係数の測定はねじり振動法⁹⁾ によった。ねじり振動時の付加慣性体の慣性能率は, 7.11 kg $\cdot\text{cm}^2$ で測定は 1.3 Pa の真空槽内で行った。電気伝導度の測定は定電流・電位差法¹⁰⁾ によった。測定条件は電流値を 0.6 A, 電位差測定間距離を 50 mm で行った。

3. 実験結果および考察

SBAC 中の SB の体積分率 V_{SB} を変化させる方法として, あらかじめ SB に 149~490 μm の Al-12%Si 合金粉末を混ぜて金型に充填し, その間に溶解 Al-12%Si 合金を圧入する方法をとった⁷⁾。したがって, SBAC の基地金属は, 合金粉末と圧入した合金との複合体である。この基地金属, すなわち合金粉末のみを充填して造った SB を含まない試料の特性は, 引張強さ $\sigma_T=145\text{ MPa}$, 圧縮強さ^{*1} $\sigma_C=209\text{ MPa}$, 剛性率 $G=27.4\text{ Pa}$, 内部摩擦係数 $Q^{-1}=0.0040$, 電気伝導度 $C=8.40\text{ MS/m}$ であった。Fig. 1 は SBAC の σ_T と σ_C , Fig. 2 は G と Q^{-1} , そして Fig. 3 は C をそれぞれ V_{SB} に対してプロットした図である。

SBAC の強さはすべての V_{SB} で σ_C の方が σ_T よりかなり高い値を示すが, これは SB のような中空球は外圧に強く, ガラスなどのセラミックスは引張りより圧縮に強く, さらに, 圧縮では空隙などの欠陥が埋められ応力集中が減るなどの理由によると考えられている²⁾。 σ_T と σ_C は共に V_{SB} が増すにつれて低下する。それらの低下の割合は最初は急で, しだいに緩くなる指数関数的な低下を示すが, 約 50 vol% でさらに低下の割合が急となる。SBAC と類似の金属基複合材料^{2), 4)} では体積分率を変化させた研究は行われていないが, 浅沼ら⁵⁾ の微細中空球-Al-78Zn 合金複合材の結果は, 中空球が 70% も破壊しているにもかかわらず, 引張強さに及ぼす体積分率

Fig. 1 Variation of tensile strength and compressive strength of SBAC with volume fraction of SB.

Fig. 2 Variation of shear modulus and internal friction coefficient of SBAC with volume fraction of SB.

の影響が 50 vol% までは本研究の結果とほぼ類似している。一方, 高分子基複合材料では体積分率の影響が種々検討されている^{11)~13)}。ガラスマイクロバルーンとエポキシ樹脂複合材料を用いた大西ら¹²⁾ とガラスマイクロバルーンとポリエステル樹脂複合材料を用いた前田ら¹³⁾ の結果は本研究とは逆で, 体積分率が増すに従って強さの低下の割合がだんだん急になっている。一方, ガラスマイクロバルーンまたは SB とポリスチレン樹脂複合材料

*1 V_{SB} が 10 vol% までは明瞭な荷重極大点が見えないので, 0.2% 耐力を測定した。

Fig. 3 Variation of specific conductivity with volume fraction of SB.

Fig. 4 SEM micrograph of fractured surface of SBAC.

を用いた小野岡ら¹¹⁾の結果は本研究と同じ傾向が得られている。これらの結果の差は、微細中空球と基材の組合わせの違いによるものと考えられるが、その要因は不明である。しかし、約50 vol%での強さの低下の割合の急激な変化は、いずれの報告でも明らかにされていない。

粒子分散系複合材料の破壊力学に適用できる良い理論は今のところ見当たらず、無論SBACの強さに適用できるような複合則は提案されていない。浅沼ら⁹⁾は微細中空球と基地金属が接着していない。すなわち中空球部分は空洞であると見なして実験式を提案している。しかし、SBACでは、Fig. 4にみられるようにSBが基地金属とよく接着し、はく離することなく基地金属と同一破断面で破断していることから、SBの強さを無視した複合則は適用できない。そこで、経験的に粒子分散複合材料の力学的特性によく応用することが知られている対数混合則を適用して、縦軸を強さ σ_T , σ_C の対数、横軸を V_{SB} ととり実験値をプロットしたが良い直接関係は得られなかった。むしろ、試みに両対数軸でプロットするとFig. 5に示すように良い直接関係が得られた。この図か

Fig. 5 Log-log plot of tensile strength and compressive strength vs volume fraction of SB.

ら、強さの低下の割合が約50 vol%で明瞭に変化していることが確認できる。

Fig. 2で、SBACの G は強さと同様に V_{SB} の増加に伴って、指数関数的に低下するが、低下の割合が急激に変化することはない。

粒子分散系複合材料の剛性率の複合則としてよく用いられるKernerの式¹⁴⁾でSBACの剛性率を書き表すと、

$$\frac{G}{G_m} = \frac{\frac{G_{SB} V_{SB}}{(7-5\nu_m) G_m + (8-10\nu_m) G_{SB}} + \frac{V_m}{15(1-\nu_m)}}{\frac{G_m V_{SB}}{(7-5\nu_m) G_m + (8-10\nu_m) G_{SB}} + \frac{V_m}{15(1-\nu_m)}} \quad (1)$$

となる。ここで、 G_m , ν_m は基地金属の剛性率とポアソン比で、 G_{SB} , V_{SB} はSBの剛性率と体積分率である。SBACの剛性率に(1)式が適合するかどうかを検討するのに、 G_m には実測値27.4 GPa、 ν_m には文献値のアルミニウムのポアソン比0.34¹⁵⁾を用いた。一方、SBは中空球であるから、 G_{SB} は実体で定義される剛性率ではないが、ここでは巨視的なずれ変形に対する平均変形抵抗係数(見掛けの剛性率)と定義して、実体と同様に取扱った。もちろん、この G_{SB} は実測できないので、SBの見掛けの体積弾性率 K_{SB} で行ったと同様の方法⁷⁾で推定する。SBの壁を形成するシラスガラス(SG)のヤング率とポアソン比を E_{SG} と ν_{SG} 、そして、SBの粒子半径と壁厚を R と h とすれば、 $K_{SG} = 2E_{SG}h/3(1-\nu_{SG})R^2$ となる。この E_{SG} と ν_{SG} もまた未測定で未知であるので、ガラスの構成酸化物の組成より算出する慣用の方法(付記)による推定値、 $E_{SG} = 69.9$ GPaと $\nu_{SG} = 0.22$ を用いた。一方、 R は粒径の平均値89.8 μm を、 h には実測値5.19 μm を用いた。これらの値から、 $K_{SB} = 3.45$ GPaの値が算出される。次いで、SBの見掛けの弾性率の間にも実体の弾

性率の間での関係式が成立つとすれば、 $G_{SB}=3K_{SB}(1-2v_{SB})/2(1+v_{SB})$ となるので、 $v_{SB}=0.22$ と仮定すれば $G_{SB}=2.38$ GPa ということになる。以上の値を用いて Kerner の複合則を描くと Fig. 3 の破線になり、実験値にあまりよく合致していない。また、この方法とは逆に実験値とよく合致するように最小 2 乗法の方法で Kerner の複合則の回帰曲線を求めると、 G_{SB} が負という非現実的な結果となる。この結果は、SBAC の剛性率には Kerner の複合則が適用できないことを示している。

Takano ら¹⁰⁾ が球殻が充分薄い中空球分散系の剛性率に関して導いた複合則を SBAC について書き換えると、

$$\frac{G}{G_m} = \frac{3G_m + 15\delta(G_{SG} - G_m) - [3G_m + 3\delta(2G_{SG} - 5G_m)]V_{SB}}{3G_m + 15\delta(G_{SG} - G_m) + [2G_m + 2\delta(2G_{SG} - 5G_m)]V_{SB}} \quad (2)$$

となる。ここで、 G_{SG} は SB の殻壁 (SG) の剛性率、 $\delta=h/r$ である。 G_{SG} に E_{SG} と同様の手法 (付記) で求めた値 28.6 GPa を用いると、Takano の式は Fig. 2 に示す一点鎖線となるが、これもまた実験値と合致しない。(2) 式で、 $V_{SB}=1$ としたときの G の値、すなわち G_{SB} は 3.15 GPa となる。この値は、先に計算により求めた $G_{SB}=2.38$ GPa と近似しており、先の見掛けの剛性率の仮定がそれほど非現実でないことを示している。

力学的なモデルから導かれた複合則が SBAC の剛性率に適合しないことが判明したので、次に経験的な対数複合則の適合性を検討した。対数複合則を SBAC について書くと、

$$\log G = (1 - V_{SB}) \log G_m + V_{SB} \log G_{SB} \quad (3)$$

となる。

Fig. 2 の実線は最小 2 乗法で求めた対数複合則の回帰曲線で、実験値に非常によく合致している。この回帰曲線を (3) 式の形で書くと、

$$\log G = (1 - V_{SB}) \log 27.2 + V_{SB} \log 3.44 \quad (4)$$

となり、 $G_{SB}=3.44$ GPa ということになる。この G_{SB} の値は、先に計算により推定した値 2.36 GPa、あるいは Takano の式による値 3.15 GPa とも近似した値で、SB の見掛けの剛性率として現実的な値であると考えられる。

SBAC の Q^{-1} の上昇は SB と基地金属の界面の増加によると考えられる。したがって、Fig. 2 で最初 V_{SB} に伴って直線的に Q^{-1} が上昇するのは当然の結果である。一方、 V_{SB} が 50 vol% を超えると急激に Q^{-1} が上昇している。

Fig. 3 において G も σ_T や σ_C とほぼ同様に V_{SB} に伴い低下の傾向を示し、約 50 vol% でやはり急激に低下の割合が増している。

本研究で測定した SBAC の特性のうち、 G を除く特性はすべて V_{SB} が約 50 vol% でその変化率が急激に変わ

Table 1 Glass compositions (P_i) of Shirasu glass (SG) and the factors (e_i and g_i) for calculating the Young's modulus (E_{SG}) and the shear modulus (G_{SG}) of SG by eq. (5)

Glass composition	P_i (mol%)	$e_i \times 10^3$	$g_i \times 10^3$
SiO ₂	72.35	6.58	2.74
Al ₂ O ₃	14.99	11.4	4.95
Fe ₂ O ₃	0.96	—	—
TiO ₂	0.11	17.1	6.95
MnO ₂	0.06	—	—
CaO	0.79	11.15	4.95
MgO	0.17	9.2	3.8
Na ₂ O ₃	6.71	5.95	1.75
K ₂ O	4.68	4.1	1.1

っている。この原因としては、SB 同士の接触による特性の急変が第一に考えられる。すなわち、SB が接触するとその個所は必然的に基地金属相が不連続となる。その結果、破壊力学的には接触点は応力集中源となり強さを急激に低下させる。電気的にも不連続点が生じると、電気伝導度が急激に低下するのは当然である。一方、内部摩擦に関しては、SB と金属界面に代わって生じる SB 同士の接触界面の方がエネルギーの吸収が大きいため Q^{-1} が急激に増加すると考えられる。ところで、均一球粒子の充填で最疎充填率は立方体充填で、その充填率は 52.4 vol%¹⁷⁾ であり、この充填率を境に球粒子の接触点は急激に増加すると考えられる。また、著者らが試みている 2 次元断面上の球粒子の切断面円の半径と中心座標から、粒子間の接触の確率を推定する方法でもって SBAC 中の SB の接触点数を測定した結果でも、SBAC の特性が急変する約 50 vol% の V_{SB} で SB の接触点数も急激に増加する傾向が認められている¹⁸⁾。これらのことから、SBAC の特性が SB の接触により急変するという考えが支持される。一方、 G が V_{SB} に対して単調にしか減少しないのは、剛性率が基地金属の連続性に敏感でないためであると考えられる。

4. 結 言

微細中空ガラス球 (SB) とアルミニウム合金 (Al-12%Si) との複合材料 (SBAC) の引張強さ σ_T 、圧縮強さ σ_C 、剛性率 G 、内部摩擦係数 Q^{-1} 、電気伝導率 C に及ぼす SB の体積分率 V_{SB} の影響を検討し、次のような結果を得た。

(1) G_m は V_{SB} の増加に伴って単調に、指数関数的に低下し、次の対数複合則が適用される。

$$\log G = (1 - V_{SB}) \log G_m + V_{SB} \log G_{SB}$$

ここで、 G_m は基底金属の剛性率27.4 GPaおよび G_{SB} はSBの剛性率2.63 GPaである。

(2) σ_T , σ_C および C は V_{SB} の増加に伴ってやはり指数関数的に低下するが、 V_{SB} が約50 vol%に屈曲点があり、それ以上では再び低下の割合が急となる。

(3) Q^{-1} は V_{SB} の増加に伴って直線的に増加するが、やはり V_{SB} が約50 vol%で増加の割合が急変し、急激に上昇する。

(4) σ_T , σ_C , C および Q^{-1} の変化の割合が V_{SB} =約50 vol%で急変するのは、SB同士の接触がこの V_{SB} を境に急激に増加するためである。

付 記

酸化物ガラスの弾性率には、近似的には(5)式の加成性が成立する¹⁴⁾。

$$E_G = \sum e_i P_i, G_G = \sum g_i P_i \quad (5)$$

ここで、 P_i は組成酸化物のモル百分率で、 e_i と g_i はそれぞれヤング率 E_G と剛性率 G_G における加成因子である。

Table 1に示すシラスガラス(SG)の組成と加成因子から、SGの弾性率を計算すると、 E_{SG} =69.9 GPa、 G_{SG} =28.6 GPaとなる。また、弾性率における $E=2G(1+\nu)$ の関係から、SGのポアソン比は ν_{SG} =0.22となる。

参 考 文 献

- 1) アメリカ特許 3, 055, 763 (1962).
- 2) R. R. Palmisano and J. Prager: Am. Ceram. Soc. Bull., **45** (1966), 702.
- 3) 今川耕治, 長田純夫, 北原 晃, 秋山 茂, 上野 英俊, 徳広祐之輔: 軽金属, **23** (1973), 282.
- 4) E. Nakata, Y. Kagawa and H. Terao: Proc. 25 th Japan Congress on Mat. Res., (1982), 334.
- 5) 浅沼 博, 広橋光治, 阮 芳邦, 青木忠昭: 塑性と加工, **29** (1988), 294.
- 6) たとえば, 日本化学会編: 化学総説 8 複合材料, 東京大学出版会, (1975), 11.
- 7) 北原 晃, 秋山 茂, 上野英俊, 長田純夫, 今川耕治: 軽金属, **33** (1983), 596.
- 8) 木村邦雄, 陣内和彦, 諫山幸男: 窯業協会誌, **80** (1972), 84.
- 9) たとえば, 阿部秀夫, 井形直弘: 応用物理実験法, コロナ社, (1963), 102, 114.
- 10) 同上, 121.
- 11) 小野岡竜三, 渡辺 寧, 長谷川澄子, 小川成夫: 材料, **21** (1972), 981.
- 12) 大西 博, 藤井太一: 日本機械学関西支部第48回定期総会講演会講演論文集, (1973), 81.
- 13) 前田松夫, 日比貞雄, 藤本浩一, 位田信子, 新海章弘: 高分子論文集, **40** (1983), 249.
- 14) E. H. Kerner: Proc. Phys. Soc. London, Ser. B, **69** (1956), 808.
- 15) たとえば, 幸島誠一: 金属工学シリーズ 4 金属・合金の強度, 日本金属学会, (1972), 6.
- 16) Y. Takano and A. Sakanashi: J. Phy. Soc. Japan, **32** (1972), 582.
- 17) たとえば, 井伊谷鋼一: 粉体工学ハンドブック, 朝倉書店, (1965), 94.
- 18) 平井寿敏, 北原 晃, 長田純夫: 第13回複合材料シンポジウム講演概要集, (1988), 135.
- 19) A. A. Appen, E. I. Kozlovskaya and G. Fu-Si: J. Appl. Chem. USSR., Consultant Bur., Transl., **34** (1961), 942.