中空粒子強化複合材料の各種力学的性質の評価 およびその向上のための検討[†]

戸田 裕之* 加賀城 央* 細井 一良* 小林 俊郎*
伊藤 洋輔** 東原 隆** 合田 孝志*

Evaluation of Mechanical Properties of Hollow Particle Reinforced Composites and Analyses Aimed at Their Improvement

by

Hiroyuki TODA*, Hisashi KAGAJO*, Kazuo HOSOI*, Toshiro KOBAYASHI*, Yosuke ITO**,
Takashi HIGASHIHARA** and Takashi GOHDA*

Hollow particle filled epoxy composites are fabricated by an ordinary molding technique. Young's modulus, tensile strength, fracture toughness and dielectric constant are measured as a function of density of the composites (i.e. wall thickness of the hollow particles). Specific strength is almost flat irrespective of the density, while specific modulus and the dielectric constant increase, and the fracture toughness simultaneously decreases with the decrease in the density. Fracture path varies from fractured particles in the case of particles with thinner shell to interfacial debonding in the case of thicker shell in the fracture toughness tests, while particle fracture is predominant in the tensile tests. In-situ observation of the material tests and finite element analyses are utilized to interpret the deformation and fracture behaviors and also to estimate the in-situ strength of silica. It is clarified by the observation that particles larger than 30 μm in diameter are predominantly damaged and smaller particles less than 15 μm are never fractured. Premature fracture of such coarse particles in early stage of loading is attributable to the strength properties. The in-situ strength of silica increases with the decrease in the particle diameter. According to the result of the finite element analysis, stress concentrates near inner surface along an equator under uni-axial loading, and this tendency becomes remarkable with the decrease in the wall thickness. On the other hand, interfacial stress decreases rapidly with the decrease in the wall thickness. The stress concentration along the equator is relaxed under multi-axial loading which is possible in the fracture toughness tests. All of these results indicate that elimination of the coarse particles is essential to improve the tensile properties, and that interfacial modification is effective only for toughness enhancement. SiCp reinforced Al_2O_3 and SiCp reinforced aluminum composites are also analyzed numerically to evaluate the efficiency of introducing hollow particles into ceramics and polymer materials.

Key words : Composite, Hollow particle, Silica, Epoxy, Strength, Modulus, Dielectric constant, Fracture toughness, Finite element analysis, In-situ observation

1 緒 言

近年、多孔質材料の軽量化、断熱性、切削加工性、衝撃吸収能などの有用性が注目されている。ポリマーだけでなく、金属、セラミックス、ガラスなども発泡する事が可能である。¹⁾ただし、例えばフォームの場合、密度の低下と共に崩壊応力や弾性係数は低下するので、¹⁾構造用材料としての飛躍的な軽量化が容易に達成できるという訳ではない。一方、中空粒子を複合化することは、球状の気泡を独立して分散させることができる点で優れている。しかしながら、金属基、ポリマー基いずれの場合でも、比強度、比弾性率がポアの導入と共に低下するという傾向がある点では、フォームの場合と同じである。^{2), 3)}複合材料の場合、基材単体ではなく、むしろ慣用の中実粒子分散複合材料を比較対象とし、これより比強度・比弾性率を向上させることができれば、中空粒子分散材の

実用化の駆動力は大いに高まると予測される。

また、筆者等の破壊力学に基づく解析⁴⁾によれば、粒子分散複合材料の強化材の強度には最適値が存在する。すなわち、強度が高過ぎず適度である場合、き裂先端の直近で粒子が割れて微小き裂が後方に残ることで、弾性係数の高い粒子が主き裂前方にある時および微小き裂が主き裂後方にある時の応力遮へい効果が利用でき、それらがそれぞれ反対側に位置する時の反遮へい効果を抑制できる。したがって、界面の適合性が良好で粒子を構成する材料の強度が十分に高い場合、粒子を中空化してその強度を低下させることは、材料の靱化にも寄与することになる。

これらのことを踏まえ、本研究では中実および中空シリカ粒子充填エポキシ樹脂をモデル材料として作製し、中空化が弾性率、強度、破壊じん性に及ぼす影響を評価

[†] 原稿受理 平成 12 年 8 月 9 日 Received Aug. 9, 2000

* 正 会 員 豊橋技術科学大学生産システム工学系 〒441-8580 豊橋市天伯町, Dept. of Production Systems Eng., Toyohashi Univ. of Tech., Tempaku-cho, Toyohashi, 441-8580

** 正 会 員 タカオカ化成工業(株) 〒490-1111 愛知県海部郡菰田町, Takaoka Chemical Co., Ltd., Jimokuji-cho, Ama-gun, 490-1111

する。また、この材料は高電圧電力機器の主絶縁、半導体の封止剤、プリント配線板に用いられるなど絶縁用としても重要なので、その比誘電率を測定して評価する。これらの各種試験、走査型電子顕微鏡 (SEM) 内の材料試験による損傷挙動の定量評価、および有限要素法解析により、各種力学的特性を最適化するための材料設計指針について検討する。また、ポリマー以外にも、セラミックスおよび金属基の代表的な粒子強化複合材料をモデル材料として取り上げ、粒子を中空化する長所、問題点を議論する。

2 実験解析方法

2・1 モデル材料の試作方法

中空シリカ粒子としては、旭硝子(株)製 PZ-6000 を用いた。中空粒子は、63 μm 以下に分級後、蒸留水中でかく拌 3 時間、自然放置 6 時間の順で処理し、浮上粒子と沈殿粒子を別々に回収した。また、これらとは別に、中実粒子 (電気化学工業(株)製 FB35) を用意した。いずれも非晶性であった。以後、中空粒子材を H で、中実粒子材を S で表し、 H 材は内部ポアの直径 d_p と粒子の直径 d_t の比: d_p/d_t で区別する。この様に準備した 3 種類の粒子の模式図を、Fig. 1 に示す。 H ($d_p/d_t = 0.92$) 材は、平均直径 29.5 μm 、平均殻厚 1.11 μm 、 H ($d_p/d_t = 0.80$) 材は同じく 13.3、1.33 μm である。また、 S ($d_p/d_t = 0$) 材は平均直径 13.3 μm である。実測した各粒子の殻厚から判断すると、大粒子ほど密度が低い傾向にあった。

基材は、分子量 320、エポキシ当量 160g/eq の環状脂肪族系ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、硬化剤は酸無水物系フタル酸である。エポキシと硬化剤を 353K で予熱し、充填率 55vol.% となるように粒子を配合した後、343K、66Pa でかく拌しながら硬化剤を添加し、注型した。その後、393K で硬化処理を施した。なお、シリカ粒子の表面処理は行っていない。

アルキメデス法による密度は、 H ($d_p/d_t = 0.92$)、 H ($d_p/d_t = 0.80$)、 S ($d_p/d_t = 0$) 材で、それぞれ 0.82、1.26、1.80 となった。 H ($d_p/d_t = 0.80$) 材ではエポキシ単体の比重である 1.30 近くまで、 H ($d_p/d_t = 0.92$) 材では水以下まで、それぞれ軽量化されている。

2・2 材料試験方法

作製した材料の引張試験および破壊じん性試験を行った。引張試験には、JIS K 7113 の 3 号試験片を用いた。また、破壊靱性試験には、10 $\times$ 10 $\times$ 55mm で $a/W = 0.5$ (a : 予き裂、 W : 試験片幅) となるようにポップイン予き裂を導入した三点曲げ試験片を用いた。いずれの試験も各 5 本行い、その平均、最大、最小値をプロットした。比誘電率は、JIS K 6911 の試験片に厚さ 0.3mm のアル

ミ箔をシリコングリスで貼り付け、上下方向に 80N の力で密着させた後、周波数 50Hz で測定した。その他、予め鏡面研磨した厚さ 1mm の板状試験片を用い、粒子の損傷挙動を SEM 内の材料試験機でその場観察した。この場合、試験片表面には予め白金蒸着を施した。観察範囲は、標点間中央の 0.22mm² の領域である。各荷重レベルでクロスヘッドの移動を中断し、荷重を保持したまま試験片表面を観察した。ただし、研磨により削られた粒子は除外し、表面直下で球形を保持しているもののみを観察した。

2・3 有限要素法解析方法

解析は、汎用コードプログラム ANSYS5.5 を用いて行った。作製した SiO₂ 粒子充填エポキシ樹脂に加え、SiC 粒子強化 Al₂O₃ 基複合材料、SiC 粒子強化 Al 基複合材料をモデル材料とした (以下、PMC、CMC、MMC)。前二者は弾性解析、MMC は弾塑性解析とした。解析では、材料の製作時等に、プロセス温度から室温への冷却に伴い粒子とマトリックスの熱膨張係数のミスマッチにより生じる熱残留応力を考慮した。また、各構成物質の物性値の温度依存性を考慮した。常温での特性を Table I に、ヤング率および熱膨張係数の温度依存性を Fig. 2 に示す。^{5)~9)} アルミニウムは純アルミニウムと仮定し、常温での降伏応力は 55MPa とした。¹⁰⁾ 製造後の熱残留応力を規定するプロセス温度は、PMC ではガラス転移温度の 382K、⁸⁾ CMC では焼結温度の 1573K、¹¹⁾ MMC では 823K ¹²⁾ とした。これらの温度では、いずれも応力 0 と仮定した。

一軸負荷の解析には 2 次元モデルを、また多軸応力の解析には 3 次元モデルを用いた。Fig. 3 に示す 2 次元モデルでは、上下左右に整列する六角柱のユニットセルを仮定し、これを円柱に近似してその軸対称性を利用することにより、2 次元問題とした。セルの対称条件、周期対称条件、弾塑性解析手法などは既報¹³⁾ と同じであり省略する。解析モデルでは、試作した二種類の H 材以外に、さらに殻の厚いモデル ($d_p/d_t = 0.71$) も作成した。体積率などの他の条件は、試作材料と同じである。モデルは、2 次元八節点四角形要素を用い、960 (H 材: $d_p/d_t = 0.087$) $\sim$ 1830 (S 材) 分割し、総節点数 3033 (H 材: $d_p/d_t = 0.087$) $\sim$ 5627 (S 材) となった。負荷応力は一軸で、PMC では 100MPa、CMC では 1000MPa、MMC では 300MPa を上限とした。

Fig. 4 に示す 3 次元モデルは、セルの対称性を利用して 1/8 モデルとしている。モデルは、3 次元八節点六面体要素を用いて 8250 分割し、総節点数 9581 となった。この場合、破壊じん性試験片で、負荷応力に直交するき裂面の延長線上において、き裂先端から距離 100 μm の

Fig. 1. Schematic illustration of three SiO₂ particles.

Table I. Characteristics of each constituent of composites.

Constituents	E(GPa)	ν	$\alpha(\times 10^{-6} \text{K}^{-1})$
SiO ₂	70.0	0.25	0.5
Epoxy	3.2	0.31	18.4
SiC	395.6	0.22	3.8
Al ₂ O ₃	380.0	0.22	5.0
Al(pure metal)	68.3	0.30	23.4

Fig. 2. Variations of Young's moduli and thermal expansion coefficients, CTE, as a function of temperature, which were used for numerical calculations.

Fig. 3. Two dimensional quarter models in which volume fraction of the reinforcing shell against particulate volume, f , is varied from 0.232 to 1.000 while keeping total volume fraction of the particle constant.

位置に一個の粒子が存在する場合を想定し, 平面応力状態の二軸応力 ($\sigma_x = \sigma_y$), 平面ひずみ状態の三軸応力 ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z/2\nu$) を解析した. また, 参照として引張りの一軸負荷も解析した. ここで, σ_x , σ_y , σ_z は Fig. 14 の直交軸で定義される軸応力, ν はポアソン比である. この場

Fig. 4. Three dimensional one-eighths model with volume fraction of the shell against particulate volume, f , of 0.645.

合, PMC を想定し, $H (d_p/d_t = 0.80)$ 材の実測の破壊じん性値: $1.45 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に相当するモード I の応力を負荷した. 具体的には, $\sigma_x = \sigma_y \approx 57.85 \text{ MPa}$, $\sigma_z \approx 35.87 \text{ MPa}$ である.

3 実験・解析結果

3.1 材料試験結果

Fig. 5 は, 比強度, 比弾性率, 破壊じん性値と複合材料の密度の関係である. 比強度は, 三種類の材料でほぼ同じである. また, 比弾性率は, 密度の低下と共に加えて若干上昇する傾向が認められる. 一方, 破壊じん性値は, 最も軽い $H (d_p/d_t = 0.92)$ 材では中実粒子材より約 36%, $H (d_p/d_t = 0.80)$ 材では同じく約 12% 低下している. ただし, 破壊じん性値の低下は, 強度・弾性率の絶対値の低下よりは, かなり低く抑えられている.

Fig. 6 は, 比誘電率の測定結果である. 一般に, 電気絶縁性が必要とされる場合, 比誘電率は低いほど好ましい. したがって, Fig. 6 より, 電気絶縁性は中空化によって大きく改善されることがわかる. これは, 中空粒子内部に含まれる比誘電率 ≈ 1 と低い空気が, $H (d_p/d_t = 0.92)$ 材で複合材料全体の約 43%, $H (d_p/d_t = 0.80)$ 材でも同じく 28% 含まれているためである.

ところで, 中空粒子のヤング率のモデル化については, いくつかの報告がある.^{14)~16)} Mackenzie,¹⁴⁾ Kodama ら,¹⁵⁾ 北原ら¹⁶⁾ が導いた解のいずれを用いても, $H (d_p/d_t = 0.92)$ 材と $H (d_p/d_t = 0.80)$ 材のヤング率は, それぞれ 7.0 ~ 8.2, 18.7 ~ 22.6 GPa と予測される. そこで, 代表的な式 (1) の Mackenzie の式を用いて複合材料のヤング率の予測を行う.

$$\frac{1}{\kappa_f} = \frac{1}{\kappa_s(1-V_f^p)} + \frac{3V_f^p}{4G_s(1-V_f^p)} \quad (1)$$

ここで, κ は体積弾性率, G は剛性率である. これ以降, 添字の c , f , m , s は, それぞれ複合材料, 中空粒子, 基材, 粒子の構成素材を示す. κ_s , G_s はそれぞれ 46.7, 28.0 GPa とした. また, V_f^p は空洞率である. 式 (1) により, 粒子のヤング率は, $H (d_p/d_t = 0.92)$ 材と $H (d_p/d_t = 0.80)$ 材で, それぞれ 7.4, 20.8 GPa と予測される. 次に, 粒子分散材に対して最もよく用いられ, 比較的適合性のよい Bruggeman の複合則¹⁷⁾ (式 (2)) を用い, 複合材料のヤング率を予測する. この結果は, Fig. 5 に線分として描いた.

Fig. 5. Effects of density of the particles on specific strength, specific Young's modulus and static fracture toughness of the composites.

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 3V_f \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + 2} \quad (2)$$

ここで、 E はヤング率、 V_f は粒子体積率である。

また Fig. 6 には、次式で示す Liu と Wilcox により導かれた中空粒子分散複合材料の比誘電率を与える Bruggeman の複合則¹⁸⁾を線分で示した。

$$0 = V_f \frac{A + (1 - 1/a)^3 B}{C + 2(1 - 1/a)^3 D} + (1 - V_f) \frac{\epsilon_m - \epsilon_c}{\epsilon_m + 2\epsilon_c} \quad (3)$$

$$A = (\epsilon_s - \epsilon_c)(\epsilon_{air} + 2\epsilon_s), \quad B = (\epsilon_{air} - \epsilon_s)(\epsilon_c + 2\epsilon_s)$$

$$C = (\epsilon_s - \epsilon_c)(\epsilon_{air} + 2\epsilon_s), \quad D = (\epsilon_{air} - \epsilon_s)(\epsilon_s + 2\epsilon_c)$$

ここで、 ϵ は比誘電率、 a は $a = r_f/w$ (r_f : 粒子径、 w : 殻の厚み) なる定数、下付きの air は空気を意味する。 $\epsilon_{air} = 1.00$, $\epsilon_s = 3.78$, $\epsilon_m = 3.00$ とした。比誘電率の予測値は実験結果と比較的よく一致しているものの、ヤング率の予測結果は実測値より 30 ~ 35% も低くなっている。これには、モデルと供試材間の粒子の空間的充填様式の相違、各相の構成素材のヤング率など様々な要因が考えられ、今後の検討を要する。ただし、実験で得られた軽量化に伴う比弾性率の向上は、式 (2) によってもよく示されている。

3・2 き裂伝ば経路

Fig. 7 は、引張試験および破壊じん性試験後の破面をまとめて示したものである。また、Fig. 8 は、破壊じん

Fig. 6. Effect of density of the particles on dielectric constant of the composites.

性試験の SEM 内その場観察により、き裂伝ば経路を定量的に測定・整理したものである。中空粒子材の破面は全面基材に覆われており、粒子の破断が少数存在する以外、界面はく離は生じていない。一方、中空粒子材の引張試験では、破壊した粒子が多く観察される。また、破壊じん性試験では界面はく離が多く見られ、特に H ($d_p/d_t = 0.80$) 材では、専ら界面および粒子近傍のマトリックスがき裂伝ば経路となっており、粒子の破断はほとんど認められない。

3・3 引張試験における粒子の損傷について

Fig. 9 は、引張試験の SEM 内その場観察で見られた粒子の破断の様子である。粒子の破断は、ほぼ全てが負荷応力に垂直な方向に生じており、主として粗大な粒子が割れている。損傷した粒子数をカウントして負荷荷重に対してプロットすると、Fig. 10 のようになる。中空粒子材では、最大荷重の 50 ~ 60% 程度の負荷応力レベルより粒子の損傷が始まるのに対し、中空粒子材では 90% 前後でようやく損傷が観察され始める。

Fig. 11 は、 0.22mm^2 の観察領域内にある粒子のヒストグラムである。Fig. 11 には、引張試験の SEM 内その場観察で、ある荷重レベル時の損傷/未損傷の割合をも合わせて示している。 H 材では、いずれの場合も $30\mu\text{m}$ 以上の粗大な粒子が優先的に割れており、 $15\mu\text{m}$ 以下の粒子には損傷は認められない。Fig. 10 で低負荷応力レベルから損傷していたのは、量的には極少数の粗大な粒子であった。

Fig. 12 は、個々の粒子で損傷が観察された瞬間の負荷応力レベルから、中空粒子を構成するシリカ自体の in-situ 強度を推定したものである。ここでは、粒子内の主応力分布を有限要素法解析で求め、その局所的な最大値をもってき裂発生位置でのシリカの破断強度とした。いずれの場合も、粒径、すなわち殻の厚みの減少と共にシリカの強度は上昇する傾向にある。これは、高応力領域によってサンプリングされるローカルな領域の体積の変化により、局所的な強度が変化することを意味しており、セラミックスの強度の本質的なサイズ依存性が現れたものと考えられる。本研究で供試した中空シリカ粒子では、粒径の減少と共に粒子径と殻厚の比 (i.e. 粒子密度) が増加するので、粒子の破断強度が増加するものと予測される。しかしながら、Fig. 12 の結果は、たとえ粒径の変

Fig. 7. Typical SEM fractographs after the tensile and static fracture toughness tests.

Fig. 8. Comparison of crack propagation paths in the in-situ fracture toughness tests.

Fig. 9. SEM micrograph of specimen surface during the in-situ tensile test of composite $H(d_p/d_t = 0.92)$ with hollow particles.

Fig. 10. Number of the damaged particles as a function of the applied load.

化に伴い殻の厚みが相似的に変化して構造体としての強化がない場合でも、微小な粒子ほどその破断強度が高くなることを意味している。

3・4 有限要素法解析結果

Fig. 13 は粒子内の最大主応力 (σ_1) の最大値を、また Fig. 14 は界面上の垂直応力の最大値を、それぞれ PMC, CMC, MMC について計算した結果である。一軸負荷の場合、粒子内の最大応力は、いずれの場合も負荷応力方向を上下両極点を結ぶ方向とした時に、赤道にあたる円周の内面に現れた (Fig. 15 (a))。これは、中空粒子の伸長によりこの凹部に引張応力が集中するためである。一方、界面上の垂直応力の最大値は、両極点に現れた。PMC, CMC, MMC, いずれの場合も、中空化により粒子内の σ_1 の最大値は顕著に増加する傾向にあり、粒子の破断が生じ易くなることを示している。特に、マトリックスが塑性変形する MMC の場合、中空粒子化した時に負荷応力に対して粒子内の応力の増加が顕著である。

Fig. 11. Histograms of particle diameter representing portion of damaged and undamaged particles.

一方、界面はく離をもたらす界面上の垂直応力の最大値は、Fig. 14 (a) の PMC では、殻の厚みの減少と共に顕著に低下する。これを、Fig. 13 で粒子内の応力が逆に数倍に増加することと考え合わせると、粒子およびその近傍の破壊は界面はく離、粒子の破断、マトリックスの破壊の3事象の競合の結果として生じるので、シリカおよび界面の強度が同じと仮定しても、界面はく離が抑制されて粒子破断の傾向が顕著になると考えられる。したがって、中空粒子材では、界面の改質が強度向上に寄与するケースは極めて少ないことを示唆している。ところが、Fig. 14 (b) の CMC では、中空化によって界面の応力は低下するものの、殻の厚みの影響はほとんど現れていない。これは、SiC と Al_2O_3 の弾性係数の差が小さいのに加え、 $H(d_p/d_t = 0.92)$ 材で 100MPa 弱に達する極点付近の圧縮熱残留応力が重畳した結果である。Fig. 14 (c) の MMC では、この傾向がさらに顕著に出ている。MMC では、極点付近の圧縮残留応力は、 $H(d_p/d_t = 0.92)$ 材で 200 ~ 300MPa 程度にも達しており、これが粒子密度の増加と共に増加するので、結果的にはどのモデルの界面応力もほぼ同じレベルになったものと推察される。

Fig. 15 は、破壊じん性試験を想定した多軸応力下にある中空シリカ充填エポキシ樹脂で、粒子内の応力を比較したものである。一軸負荷下にある粒子の赤道付近内面で見られた応力集中 (Fig. 13 (a)) は、二軸、三軸負荷と負荷軸が増えるにつれて次第に緩和されている。これは、粒子の破断傾向が減少することを意味している。一方、界面上の垂直応力の最大値は、(a), (b), (c) のケースでそれぞれ 103.5, 92.0, 83.6MPa となっている。

4 考 察

4・1 中空シリカ充填エポキシ樹脂の力学的性質の向上

試作した中空シリカ粒子充填エポキシ樹脂の電気絶縁性は優秀であり、同様に内部の空洞の効果で断熱性、制振・防音特性などにも優れると予測されることから、比

Fig. 12. Calculated maximum principal stresses which correspond to in-situ strengths of the SiO_2 particle itself which were obtained by combining the results of the in-situ tensile tests and finite element analyses.

Fig. 13. The maximum values of the maximum principal stress, σ_1 , in the particle as a function of uniaxial applied stress, σ_a , in the (a) hollow SiO_2 particle filled epoxy, (b) hollow SiC particle filled Al_2O_3 , and (c) hollow SiC particle filled Al composites.

Fig. 14. The maximum normal stresses, σ_r , at the interface as a function of uniaxial applied stress, σ_a , in the (a) hollow SiO_2 particle filled epoxy, (b) hollow SiC particle filled Al_2O_3 , and (c) hollow SiC particle filled Al composites.

強度, 比弾性率がさらに改善されれば, 実用材料としてさらに有利になることは間違いない。

Fig. 14 (a) および Fig. 7 の破面形態から明らかなように, 中空シリカ粒子を一軸負荷下で使用する場合には界面はく離の心配は少なく, Fig. 14 (a) の説明でも述べたように, 界面の改質が強度向上に寄与するケースは少ないと考えられる。一方で, Fig. 10, 11 で明らかなように, 引張試験において低負荷応力で破断した粗大で密度の低い粒子の除去は, 強度向上に有効である。一般的には, Fig. 11 に示すように同じサイズであれば d_p/d_i が小さく密度の高い粒子の方が, そして Fig. 12 が示すように同じ d_p/d_i (i.e. 相似形) であれば直径が小さくなるほど, それぞれ粒子の強度が向上し, 破断しにくくなると考えられる。前者は, Fig. 13 (a) の解析結果ともよく符合している。

他方で, 破壊じん性試験時のような多軸応力下では, Fig. 15 で示されたように粒子の内部の応力集中は緩和され, Fig. 8 のように粒子の破断傾向が低くなる。これ

Fig. 15. Distributions of the maximum principal stress, σ_1 , in the particle under three modes of the applied stress in the hollow SiO_2 particle filled Epoxy composites. $\sigma_x = \sigma_y \approx 57.85 \text{ MPa}$ and $\sigma_z \approx 35.87 \text{ MPa}$ were assumed.

は, 一軸→三軸と負荷形態が変化すると, 粒子内部の応力は 37.2% 低下するのに比べ, 界面の応力は 19.2% 程度の低下にとどまるためである。この場合, 界面の改質による界面はく離強度の向上は, じん性の改善に効果があると考えられる。また, 不可避免的に発生する基材中の局所的な圧縮熱残留応力は, 強度を向上させるべく殻厚が増した時に Fig. 14 (a) のように生じる界面の応力上昇を相殺するので, 界面はく離を抑制するために有効である。強固な界面や大きな残留応力により粒子の損傷を抑制できれば, 緒言で触れた応力遮へい効果を有効に複合材料のじん化に利用することが可能になる。

一般に, 熱残留応力は熱膨張係数 (CTE) のミスマッチ分と温度差 (ΔT) の積に比例し, 基材の硬化収縮量も

関与する。シリカ自体の熱膨張率は他のセラミックスと比較しても低いことから、供試材以上の CTE ミスマッチを期待する事は難しい。また、エポキシの硬化収縮量は熱収縮に比して相対的に小さいことが知られている。⁸⁾ ただし、供試したエポキシ樹脂のガラス転移温度は 382K ($\Delta T = 84K$) に過ぎず、これを上昇させることは、熱残留応力の増加に効果的である。

4・2 中空粒子添加の応用の検討

$H(d_p/d_t = 0.92)$ 材で生じる圧縮の熱残留応力 (有効応力) の最大値は、PMC, CMC, MMC でそれぞれ 33, 687, 1449MPa である。特に、MMC では 1GPa をはるかに越えており、材料の製造中に中空粒子が破断することが懸念される。実際に、シラスパルーンに Al-12%Si 合金を加圧含浸させた複合材料では、最大で 11.3% の粒子が加圧ないし冷却中に破断するとの報告がある。²⁾ また、中空のフライアッシュ粒子を体積率 20% で Al-7Si-0.4Mg 合金に分散させた場合、25 $\leftrightarrow$ 220℃ の熱サイクルを 2000 サイクル負荷することで、引張強度が 217 $\rightarrow$ 120MPa に低下するとの報告もある。¹⁸⁾ これらの例からもわかるように、MMC の場合には強度の高い粒子を使用し、かつ製造時に加圧力や溶湯の流動などにより粒子の破断が生じないような手法で作製する必要がある。また、粒子の弾性率が基地と異なることによる inhomogeneity 効果の他、母材が降伏応力を越えても粒子は塑性変形しないために生じる back stress 効果が存在することが、他の二種の複合材料とは異なる点である。そのため、Fig. 13 (c) が示すように粒子内の応力が非常に高くなり、特に強固な種類、サイズ、形状の中空粒子を用いる必要性が生じる。

次に、CMC では基地と分散粒子の力学的性質に PMC や MMC ほどの相違はなく、ポーラス材料と類似の組織形態となる。一方で、Fig. 13 (b) が示すように空孔近傍の応力が負荷応力の数倍以上に上昇するため、中空粒子の添加は、粒子と比較して基地の強度・弾性率が相対的に十分に低い場合にのみ有効と言える。

5 結 言

中空シリカ充填エポキシ樹脂を作製し、その力学的性質などを測定した。また、材料試験の SEM 内その場観察や有限要素法解析により、力学的性質の向上法や、中空粒子の MMC, CMC への適用性を検討した。

1) 比強度は中空化に影響を受けず、比弾性率はかえって向上、破壊じん性値は最大で 36% 低下した。電気絶縁特性は、大幅な向上が認められた。

2) 中空粒子材の引張試験では、低応力段階から粗大粒子の破断が生じ、界面はく離は観察されなかった。これは、中空化により粒子内面に応力集中する一方で、界面応力が大きく低下するためである。また、微小粒子の破断は観察されなかった。これは、小粒子ほど相対的に

殻が厚いという供試粒子の性質と、小粒子ほど構成材料の in-situ 強度が高いというセラミックスの本質的なサイズ依存性による。したがって、強度上昇には粗大粒子の除去と粒径の減少が有効と予測される。

3) 破壊じん性試験の様な多軸応力下では、上記の粒子内面の応力集中は緩和されて粒子の破断が抑制され、相対的に界面はく離が生じ易くなる。したがって、その改善には界面の改質、圧縮残留応力の利用が有効である。

4) MMC では、製造温度からの冷却時に大きな熱残留応力が発生して粒子の破壊が懸念されること、および基地のみが塑性変形することで粒子の応力が非常に高くなることの二つの原因により、特に強固な粒子を使用する必要がある。CMC の場合も、基地が相対的に弱い場合のみ中空化の効果がある。

参 考 文 献

- 1) L. J. Gibson and M. F. Ashby, “セル構造体” (大塚正久訳) (1993) 内田老鶴圃。
- 2) 北原 晃, 秋山 茂, 上野英俊, 軽金属, **41**, 44 (1991)。
- 3) 相馬 勲, 工業材料, **42**, 102 (1994)。
- 4) H. Toda, T. Kobayashi and T. Goda, Proc. of 6th. Int. Conf. on Aluminum Alloys, Their Physical and Mechanical Properties, Toyohashi, 1873 (1998)。
- 5) R. Morell, “Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics”, Part1, 94 (1985) HMSO, London。
- 6) S. Sakaguchi, N. Murayama, Y. Komada and F. Wakai, Fracture Mechanics of Ceramics, **10**, 513 (1992)。
- 7) 佐多敏之, “ファインセラミックス工学”, p.88 (1990) 朝倉書店。
- 8) 東原 隆, 豊橋技術科学大学学位論文 (1997)。
- 9) 植田 毅, 豊橋技術科学大学卒業論文 (1997)。
- 10) L. F. Mondolfo, “Aluminum Alloys Structures & Properties”, p.72 (1976) Butter Worths。
- 11) 素木洋一, “ファインセラミックス”, p.334 (1976) 技報堂。
- 12) 軽金属学会編, “アルミニウムの組織と性質”, p.161 (1991) 軽金属学会。
- 13) 戸田裕之, 小林俊郎, 井上直也, 日本金属学会誌, **61**, 120 (1997)。
- 14) J. K. Mackenzie, Proc. Phys. Soc., **B63**, 2 (1950)。
- 15) M. Kodama, Kobunshi Kagaku (Eng. Ed.), **2**, 535 (1973)。
- 16) 北原 晃, 秋山 茂, 上野英俊, 長田純夫, 今川耕治, 軽金属, **33**, 596 (1983)。
- 17) D. A. G. Bruggeman, Ann., Phys., **29**, 166 (1937)。
- 18) J. G. Liu and D. L. Wilcox, J. Appl. Phys., **77**, 6456 (1995)。
- 19) C. Badini, P. Fino, L. Lorenzi and A. Zannoni, Metal Matrix Composites and Metallic Foams, Ed. by T. W. Clyne and F. Simancik., 308 (2000) Wiley-VCH。