アルミナ粒子分散エポキシ樹脂の X 線応力測定*

田中啓介^{*1}, 峰典明^{*2}
伊藤公一^{*2}, 山崎利春^{*3}X-Ray Stress Measurement of
Alumina Particulate-Filled EpoxyKeisuke TANAKA, Noriaki MINE,
Koichi ITO and Toshiharu YAMAZAKI

X-ray stress measurement was applied to epoxy resin containing several volume fractions of alumina particles ranging from 4.5 % to 37.2 %. The diffraction from the (2. 1. 10) plane of alumina particles by Fe-K α radiation was used for stress measurement. The diffraction intensity increased with the increasing alumina volume fraction. The stress in the alumina was proportional to the applied stress. The proportional constant was between 2.5 and 2.9, increasing with decreasing volume fraction. The self-consistent model estimated the phase stress of alumina to be about 70 to 80 % of the experimental value. The macroscopic stress of alumina filled epoxy can be obtained from the X-ray measurement of alumina strain by using X-ray elastic constants.

Key Words: Experimental Stress Analysis, X-Ray Stress Measurement, Phase Stress, Epoxy Resin, Alumina, Self-consistent Model

1. 緒 言

アルミナ粒子を分散したエポキシ樹脂は、現在ガス絶縁開閉装置の導体支持のための絶縁スペーサの材料として用いられている。この絶縁スペーサは高い電氣的絶縁特性とともに、機械的外力の繰返し、熱残留応力および熱応力などの負荷を受けるため十分な強度信頼性が必要である。このため、エポキシ樹脂の破壊や疲労の強度特性が検討されつつある⁽¹⁾が、残留応力の影響に関しては不明な点が多い。

アルミナ粒子分散樹脂の注形後の冷却過程において種々の残留応力が導入される。エポキシ樹脂とアルミナ粒子の熱膨張係数の相違による微視的な熱残留応力ばかりでなく、銅やアルミニウムなどの埋め込み金属電極とエポキシ樹脂と界面近傍の巨視的残留応力や注形残留応力を有している。そしてこれらの残留応力は材料の強度に大きな影響を持つものと考えられ、その実体の把握が重要である。現在、鉄鋼材料の残留応力の非破壊的測定法としては X 線応力測定法が定着し

ており⁽²⁾、セラミック材料にも積極的に応用されている。アルミナ粒子分散エポキシ樹脂では、エポキシ樹脂の応力測定ではないがアルミナ粒子が結晶質であるため X 線回折を生じ、これをもとにした X 線応力測定が可能であると考えられる。

本研究では、アルミナ粒子分散エポキシ樹脂の残留応力測定法の開発のために、負荷応力下で特性 X 線 Fe-K α 線による α -アルミナ (2. 1. 10) 面の X 線回折をもとにした応力測定を行った。実験材料としてアルミナ粒子の充てん量および粒径の異なるエポキシ樹脂を用い、まず機械的弾性定数を決定した。ついで X 線回折強度と充てん量の関係を求めるとともに、負荷応力を加えたときのアルミナの相応力と相ひずみを測定した。さらに、X 線の弾性定数に及ぼすアルミナ粒子充てん量の影響について検討した。

2. 多相材料の X 線測定

2.1 相応力の測定 アルミナ粒子 (α 相とする) が母相 (β 相とする) のエポキシ樹脂中に分散した状態を考える。分散粒子が多結晶でかつ十分多く存在するとき、その弾性変形の平均的挙動は等方弾性論で取扱えるであろう。図 1 に示すように α 相中の主応力を $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ とし対応するひずみを $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ とする。この

* 原稿受付 平成元年 11 月 16 日。

^{*1} 正員、京都大学工学部 (〒606 京都市左京区吉田本町)。^{*2} 京都大学大学院。^{*3} 正員、(株)東芝重電技術研究所 (〒210 川崎市川崎区浮島町 2 番 1 号)。

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ の方向は、粒子がランダムに分布するとすると、材料に加わる巨視的応力の方向と一致する。図において試料面法線から σ_1 方向に ψ 傾いた OP 方向の垂直ひずみ ϵ_ψ は次式で与えられる⁽³⁾。

$$\epsilon_\psi = (s_2/2)(\sigma_1 - \sigma_3)\sin^2 \psi + (s_2/2)\sigma_3 + s_1(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (1)$$

ただし $s_1, s_2/2$ は X 線のヤング率 E_x , ポアソン比 ν_x と $s_1 = -\nu_x/E_x, s_2 = 2(1+\nu_x)/E_x$ で関係する。

X 線応力測定ではひずみは回折角の変化より求める。ここで無ひずみ状態の回折角を θ_0 として、法線が OP 方向の回折角を θ_ψ とすると

$$\epsilon_\psi = -\cot \theta_0 (\theta_\psi - \theta_0) \quad (2)$$

で ϵ_ψ が求まる。式(2)を式(1)に代入し整理して次式を得る。

$$2\theta_\psi = 2\theta_0 - \tan \theta_0 s_2 (\sigma_1 - \sigma_2) \sin^2 \psi - \tan \theta_0 s_2 \sigma_3 - 2s_1 \tan \theta_0 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (3)$$

上式より、 $2\theta_\psi$ と $\sin^2 \psi$ との関係の傾きより次の主応力差が求まる。

$$\sigma_1 - \sigma_3 = SM \quad (4)$$

ただし

$$S = -\cot \theta_0 / s_2 \quad (5)$$

$$M = \partial(2\theta_\psi) / \partial(\sin^2 \psi) \quad (6)$$

である。一方 $\sin^2 \psi$ 線図の縦軸との交点 $2\theta_{\psi=0}$ は

$$2\theta_{\psi=0} = 2\theta_0 - s_2 \tan \theta_0 \sigma_3 - 2s_1 \tan \theta_0 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (7)$$

また α 相中の平均的な機械的ひずみ $(\epsilon_1 - \epsilon_3)^m$ は、上式で求めた相応力 $(\sigma_1 - \sigma_3)$ に α 相多結晶体の機械的弾性定数 $(1+\nu)/E$ を乗ずることによって求められる。

2.2 X 線の弾性定数 多相材における巨視的応力と、 α 相のひずみとの関係式中の定数を X 線の弾性定数と称する⁽²⁾。この X 線の弾性定数の実験的決定では、試験片に一軸応力 σ_A を負荷し、そのときの $\sin^2 \psi$ 線図の傾きおよび $\psi=0$ での回折角の σ_A に対する変

化率より求める。図1で OP 方向のひずみ ϵ_ψ と巨視的応力との関係は、平面応力を考慮し式(1)と同様にして

$$\epsilon_\psi = (s'_2/2)\sigma_A \sin^2 \psi + s'_1 \sigma_A \quad (8)$$

となる。ここで s'_2 および s'_1 は複合体としての α 相の X 線的コンプライアンスである。式(2)を代入して

$$2\theta_\psi = 2\theta_0 - \tan \theta_0 s'_2 \sigma_A \sin^2 \psi - 2s'_1 \tan \theta_0 \sigma_A \quad (9)$$

となる。よって

$$s'_2 = -\cot \theta_0 \frac{\partial}{\partial \sigma_A} \left(\frac{\partial 2\theta_\psi}{\partial \sin^2 \psi} \right) \quad (10)$$

$$s'_1 = -\frac{\cot \theta_0}{2} \frac{\partial(2\theta_{\psi=0})}{\partial \sigma_A} \quad (11)$$

となる。ただし $s'_1 = -\nu'_x/E'_x, s'_2 = 2(1+\nu'_x)/E'_x$ (ν'_x は複合体中のアルミナの X 線のヤング率, ポアソン比である)。上式の $2\theta_\psi$ として式(3), (7)を代入すると s'_1, s'_2 と s_1, s_2 の間に次の関係が得られる。

$$s'_2 = s_2 \cdot \partial(\sigma_1 - \sigma_3) / \partial \sigma_A \quad (12)$$

$$s'_1 = s_1 \cdot \partial(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) / \partial \sigma_A + (1/2)s_2 \partial \sigma_3 / \partial \sigma_A \quad (13)$$

以上において、 s_1, s_2 は α 相のひずみと α 相中の応力との間の関係を与える定数であるのに対して、 s'_1, s'_2 は α 相のひずみと巨視的応力との関係を与える定数である。よって巨視的応力 σ'_i は、式(4)と同様に次式で求まる。

$$\sigma'_i = S'M \quad (14)$$

ただし

$$S' = -\cot \theta_0 / s'_2 \quad (15)$$

で M は式(6)で与えられる $\sin^2 \psi$ 線図の傾きである。

3. 実験方法

3.1 材料および試験片 材料はエポキシ樹脂にアルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の粉末を充てんし、硬化剤として無水フタル酸を添加した上加熱して反応させ、115°C で 10 h の一次硬化、130°C で 14 h の二次硬化をさせた。実験ではアルミナ粒子の充てん、粒径分布の異なる 6 種類の材料を用いた。表 1 に配合比を樹脂を 100 とした重量比 phr (parts per hundred) で示す。すべての材料には 30 phr の硬化剤が入っている。また表中にはアルミナ粒子の体積分率 V_f 、さらに質量吸収係数およびかさ密度を示す。なお無充てんのエポキシ樹脂およびアルミナ単結晶のこれらの値も記した。

充てんしたアルミナ粒子は純度 99.7~99.8 % で、通常は粒径が 1~50 μm で分布し平均粒径は約 15 μm である。界面強度を制御するための特別な処理は行っ

図1 応力とひずみ

表 1 実験材料

Material		Epoxy	A	B	C	D	E (fine particles)	F	Al ₂ O ₃
Al ₂ O ₃									
Weight ratio	w (%)	0	13.3	31.6	49.0	65.8	31.6	53.6	100
	(phr)	0	20	60	125	250	60	150	---
Volume fraction	V _f (%)	0	4.5	12.5	22.9	37.2	12.5	26.2	100
Bulk density	ρ (g/cm ³)	1.23	1.33	1.56	1.85	2.25	1.56	1.94	3.99
Mass absorption coefficient	μ/ρ (cm ² /g)	11.3	17.9	26.8	35.3	43.5	26.8	37.5	60.2

(a) D 材

(b) F 材

図 2 光学顕微鏡組織写真

ていない。この通常粒で充てんした材料が表中 A~D 材である。またアルミナ粒子を再分級して、平均粒径が 2~3 μm に調整した細粒の充てん材として表中 E、F 材を作製した。図 2 には代表例として D 材と F 材の光学顕微鏡写真を示す。白い部分が粒子で、一般には粒子は不定形で D 材には大きな粒子も含まれている。

試験片の形状を図 3 に示す。中央部 10 mm の長さの平行部がある。試験片形状は中央部での応力が最大となるよう設計した。

3.2 機械的弾性定数の測定 機械的弾性定数の測定には島津オートグラフを用い、ロードセルは容量 4.9 kN のものを使用した。測定の際の引張りおよび

図 3 試験片の形状

除荷はクロスヘッド速度 0.5 mm/min で行った。ひずみゲージを試験片の最小断面部の 2 方向に貼付し、ひずみゲージ出力が $500 \sim 2000 \times 10^{-6}$ の範囲で引張りと除荷を 5 回繰返し行った。負荷時の荷重と軸ひずみの関係より機械的ヤング率、軸ひずみと横ひずみの関係より機械的ポアソン比を決定し、5 回の平均値を求めた。

3.3 X 線測定条件 X 線応力測定には、回折用ディフラクトメータ(島津 XD-3 A)に平行ビームスリットを装置した。X 線応力測定には特性 X 線として Fe-K α 線による Al₂O₃(2. 1. 10) 面回折を用いた^{(4)~(6)}。

回折角の決定は半価幅法で、光学系は ψ 一定法である。 $\sin^2 \psi$ は 0 から 0.7 まで 0.1 刻みに設定した 8 点を基本として 2θ - $\sin^2 \psi$ 線図を求めた。積分強度の測定には集中ビームスリットを使用した。このときの発散スリットおよび散乱スリットは 1.0 deg で、受光スリットは 0.3 deg であった。傾斜角 $\phi=0$ で走査速度は 1/2 deg/min とした。

X 線の侵入深さは充てん量によって異なる。各材料の質量吸収係数 μ/ρ の値を表 1 に示すが充てん量 V_f の増大とともに大きくなる。 μ/ρ の値に表中のかき密度 ρ の値を乗じて線吸収係数 μ が求まる。 ρ の値も V_f とともに上昇するため、X 線侵入深さは V_f の増

表 2 機械的弾性定数

Material	Epoxy	A	B	C	D	E	F	Al ₂ O ₃
Volume fraction V_f (%)	0	4.5	12.5	22.9	37.2	12.5	26.2	100
Mechanical Young's modulus E' (GPa)	3.79	4.24	5.14	6.81	10.79	5.00	8.08	404
Mechanical Poisson's ratio ν'	0.357	0.353	0.322	0.297	0.301	0.328	0.322	0.236

図 4 X 線観察用応力負荷治具

図 5 機械的ヤング率とアルミナ充てん量の関係

大とともに浅くなる。

X 線の弾性定数の測定に用いた引張負荷装置を図 4 に示す。試験片の中央の最小断面平行部の表面にひずみゲージを貼付し、表面に X 線を照射した。測定は負荷ひずみ ϵ_A は 0, 1 000, 2 000, 3 000, 4 000 $\times 10^{-6}$ の 5 段階で行い、 $\epsilon_A=0$ では 6 回、ほかでは 3 回繰返し測定し、各 X 線入射角での測定値の平均をその入射角の回折角とした。なおひずみ値は負荷後最大でも 2 % 程度の少しのリラクセーションを起こすが、X 線応力測定はひずみが十分一定となった 1 時間後に開始した。なお測定中ほとんどリラクセーションを生じなかった。

4. 実験結果および考察

4.1 機械的弾性定数 表 2 には求められた機械的弾性定数としてヤング率 E' およびポアソン比 ν' の値を示す。なお参考のためアルミナ多結晶体の理論

図 6 X 線回折プロフィール

図 7 X 線回折積分強度と体積率の関係

値⁽⁴⁾⁽⁶⁾も示す。表において E' は V_f とともに増大し、 ν' は V_f とともに減少する傾向がある。

複合材料の弾性定数を構成要素の値より求める方法として種々のモデルが提案されているが、ここでは付録 2 で述べた Reuss⁽⁷⁾, Hashin-Shtrikman の下限⁽⁸⁾, Eshelby⁽⁹⁾および self-consistent⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾モデルと実験値を比較した。図 5 がその結果でありヤング率 E' の V_f に対する変化を示した。弾性定数は粒子径に依存せず体積率のみの函数である。図において実験結果はほぼ self-consistent モデルに近いが、 $V_f=37.2\%$ の場合のみ少し低めの値となっている。なおその他の機械的弾性定数も self-consistent モデルが最も近い値を与えた。

4.2 X 線回折強度 X 線回折はアルミナ粒子によって生じるため、回折強度はアルミナ粒子の充てん

量と関係している。図 6 には集中ビーム法で得た A 材および D 材の回折プロファイルを示す。 V_f の大きいほうが強度が強くなっていることが明確である。これらの回折プロファイルのバックグラウンド以上の部分の総面積つまり積分強度を求め $V_f(\%)$ との関係を検討した。付録 1 に述べたように回折強度は $V_f/\mu = V_f/(14.0 + 2.26 V_f)(\text{cm})$ に比例することが予測されるので、積分強度をこのパラメータの関係として図 7 に示した。予測と実験結果はよく一致し、比例関係が認められる。したがって、逆に回折強度よりアルミナ充てん量を推定することが可能である。

4.3 相応力および相ひずみ 図 8 に例として F 材のアルミナ (2.1.10) 面の $\epsilon_A = 0, 2000, 4000 \times 10^{-6}$ での $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図を示す。実験点は最小二乗法により直線近似が可能で図中に回帰直線を示した。図 9 に、傾き M と $\psi = 0^\circ$ のときの回折角 $2\theta_{\psi=0}$ の ϵ_A に対する変化を示す。なお、図中の縦棒は各 ϵ_A における $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図での最小二乗近似による 68.3% の信頼限界である。

アルミナ単相多結晶体の (2.1.10) 面の X 線の弾性定数 $s_2/2$ を単結晶の弾性定数より Kröner モデルを使って求めた値は $3.21 \times 10^{-3}/\text{GPa}$ で、X 線応力定数

は $S = -670 \text{ MPa/deg}$ となる⁽⁶⁾。A~F 材について、この値を使って式 (4) で求めた相応力 ($\sigma_1 - \sigma_3$) の負荷応力 σ_A に対する変化を図 10 に示す。図中の直線は最小二乗法で求めたもので、無負荷状態でアルミナ粒子には熱残留圧縮応力が測定されるが、負荷による変化量を縦軸にとった。引張負荷に対してアルミナ粒子の相応力は巨視的負荷応力の 2.5~2.9 倍大きい(後述表 4 参照)。これはアルミナの弾性定数がエポキシに比べて大きいためである。 V_f の小さい A 材でのばらつきは大きい。同一負荷応力では、アルミナの充てん量が低いとアルミナ粒子の相応力は少し大きくなる傾向がある。粒子寸法の影響は明りょうでない。

ついでアルミナ相の機械的ひずみ ($\epsilon_1 - \epsilon_3$)^m と負荷ひずみの関係を図 11 に示す。ここで単相多結晶体の機械的弾性定数は表 1 の理論値 ($E = 404 \text{ GPa}$, $\nu = 0.236$) を使用した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。同一ひずみでは充てん量が

図 8 $\sin^2 \psi$ 線図 図 9 $\sin^2 \psi$ 線図の傾きおよび縦軸切片と負荷ひずみの関係

図 10 相応力と負荷応力の関係

図 11 相ひずみと負荷ひずみの関係

表 3 X 線の弾性定数

Material	X-ray compliance		X-ray elastic constant			Stress constant S' (MPa/deg)
	$s_2'/2$ ($10^{-3}/\text{GPa}$)	$-s_1'$ ($10^{-3}/\text{GPa}$)	$E_x'/(1+\nu_x')$ (GPa)	E_x' (GPa)	ν_x'	
A	9.22±5.34	3.49±3.18	108	175	0.610	-233
B	9.03±2.27	2.40±0.93	111	151	0.362	-238
C	9.67±0.91	2.06±0.32	103	131	0.271	-222
D	8.24±1.07	2.64±1.10	121	179	0.471	-261
E	10.29±2.20	1.61±0.74	97	115	0.186	-209
F	8.76±2.02	1.75±0.85	114	143	0.250	-245

表 4 アルミナ粒子の相応力および相ひずみと負荷応力の関係

Material	A	B	C	D	E	F	
Volume fraction V_f (%)	4.5	12.5	22.9	37.2	12.5	26.2	
Experiment	$\frac{\langle \sigma_1 - \sigma_3 \rangle}{\sigma_A}$	2.86	2.79	3.00	2.55	3.19	2.81
	$\frac{\langle \epsilon_1 - \epsilon_3 \rangle}{\epsilon_A}$	0.0371	0.0441	0.0624	0.0843	0.0488	0.0694
Theory	$\frac{\langle \sigma_1 - \sigma_3 \rangle}{\sigma_A}$	2.15	2.13	2.09	2.01	2.13	2.08
	$\frac{\langle \epsilon_1 - \epsilon_3 \rangle}{\epsilon_A}$	0.0274	0.0331	0.0450	0.0855	0.0331	0.0508

きくなるほどアルミナ粒子の機械的ひずみは大きくなる。

4.4 X 線の弾性定数 アルミナ粒子の複合体としての X 線の弾性定数は、例えば F 材については、図 9 の最小二乗回帰直線の傾きを式(10), (11)に代入することから定められる。なおこのとき負荷ひずみ ϵ_A に機械的ヤング率 E' を乗ずると負荷応力 σ_A が求まる。他の材料についても同様に、 $\epsilon_A=0$ から 4000×10^{-6} まで 5 段階のひずみを加え各ひずみで $\sin^2 \psi$ 線図を得ることから、 s_1' と s_2' を求めた。表 3 にその結果をまとめる。式(15)の応力定数 S' の決定に重要な $s_2'/2$ は V_f とともに減少するのに対して、 s_1' はややばらついている。図 12 は $-E_x'/(1+\nu_x')=2/s_2'$ の V_f に対する変化を示す。図より粒子径に依存せず V_f とともに単調に増大する傾向を持つが、変化量は大きくない。

4.5 self-consistent モデルとの比較 アルミナ粒子分散エポキシ樹脂の機械的弾性定数に関しては、先に示したように self-consistent モデルによって計算した値が実験値に最も近い値を与えた。同じモデルを使って、複合材中のアルミナの相応力および相ひずみが求まる(付録 3 参照)。一軸応力 σ_A (σ_1 方向)を負荷したときの $(\sigma_1 - \sigma_3)/\sigma_A$ および $(\epsilon_1 - \epsilon_3)/\epsilon_A$ を求めた結果を表 4 に示す。ここで ϵ_A は σ_A から複合材の弾性定数を使って求まる σ_1 方向の負荷ひずみである。応

図 12 X 線の弾性定数 $2/s_2'$ とアルミナ充てん量の関係

力 $(\sigma_1 - \sigma_3)/\sigma_A$ に関して、 V_f とともに減少する傾向は一致しているが、応力集中の程度はいずれの V_f に対しても理論値が実験値の 70~80 %程度となっている。一方、ひずみに関しては、 $(\epsilon_1 - \epsilon_3)/\epsilon_A$ が V_f とともに増大する傾向は一致するが、最小では理論値が実験値の 68 %近くになっている。

相応力および相ひずみとともに実験値のほうが理論値より大きくなるいくつかの原因が考えられる。理論解析では無限体中の介在物を取扱っているのに対して、X 線は表面近傍のアルミナ粒子の応力を測定している。この自由表面の存在はアルミナ粒子の応力を上昇させる⁽¹²⁾。ついで、複合材の構成要素としてエポキ

シ樹脂とアルミナのみを考えたが、実際のアルミナ粒子は 100% ではなく気孔等を含んでいる。アルミナ単体のときにはこの気孔の存在によって、特に相応力や X 線の弾性定数は大きく低下することが明らかになっている⁽⁶⁾。このとき相応力と相ひずみの実験値自体も小さくなる。さらに一般的な界面での気孔とかはく離も同様な寄与をする。第 3 の原因としては、アルミナ粒子の形状が必ずしも球形でないことが上げられる。球形からのずれは相応力の上昇に働く⁽¹¹⁾。

Self-consistent モデルで計算した相応力を式(12)に代入すると、単相多結晶体の X 線の弾性定数より複合体の X 線の弾性定数が求まる。このようにして求めた $E'_x/(1+\nu'_x)=2/s'_2$ の V_f に対する変化を図 12 に実線で示す。予想されたように理論値のほうが 1.3~1.4 倍近く大きい。が V_f に対する変化傾向はよく一致している。ここで理論値を α 倍し実験値との差が最小となるように α 値を決めると $\alpha=0.74$ となる。図中の破線は理論値を 0.74 倍した関係で実験値とよく一致する。今後、理論的予測のためには、上述の相違の原因についての定量的な解析が必要であろう。

5. 結 言

(1) X 線回折の積分強度はアルミナ粒子充てん量とともに上昇し、回折強度測定より充てん量を推定することが可能である。

(2) 複合材としての機械的弾性定数は、エポキシ樹脂およびアルミナ粒子のそれより self-consistent モデルを使った予測とほぼ一致した。

(3) X 線測定したアルミナ相の相応力は負荷応力とともに比例的に増大し、比例定数は約 2.5~2.9 倍で充てん量とともに減少する。また粒子径にはほとんど依存しない。

(4) アルミナ相の相ひずみは負荷ひずみの 4~8 % で、充てん量とともに増大する。粒子径の影響はない。

図 13 X 線侵入深さ

(5) 球形粒子を仮定した self-consistent モデルをもとにして理論計算した相応力および相ひずみは実験値より小さい。この相違の原因として第 3 相の存在、自由表面および粒子形状の効果が考えられる。

(6) アルミナ粒子の X 線測定したひずみをもとに、X 線の弾性定数を使って複合体に加わる巨視的応力を求めることが可能である。

付録 1 X 線侵入深さおよび回折強度

二相複合体の X 線質量吸収係数は、各成分の質量吸収係数の重量の比例配分で求められる。いま、 w_1 , w_2 を成分 1, 2 の重量比とし、 $(\mu/\rho)_1$, $(\mu/\rho)_2$ をそれぞれの質量吸収係数とすると、その複合体の質量吸収係数は次式で与えられる⁽¹³⁾。

$$\mu/\rho = w_1(\mu/\rho)_1 + w_2(\mu/\rho)_2 \quad \text{.....(16)}$$

上式を使って Fe-K α 線の Al_2O_3 の吸収係数は $\mu/\rho = 60.24 \text{ cm}^2/\text{g}$ となる。一方エポキシ樹脂のだいたいの C:O:H の原子の割合は 21:24:4 であり、硬化剤無水フタル酸のそれは 8:4:3 である。これよりエポキシ 100 と硬化剤 30 の重量比で混合した樹脂では $\mu/\rho = 11.35 \text{ cm}^2/\text{g}$ となる。ついで式(16)と各材料のアルミナの重量分率を w とすると次式で μ/ρ が求まる。

$$\mu/\rho = 60.24w + 11.35(1-w) \quad \text{.....(17)}$$

この値を本文中の表 1 に示した。ここでアルミナの密度を ρ_1 エポキシの密度を ρ_2 とすると複合体の密度はアルミナの体積分率を V_f として

$$\rho = \rho_1 V_f + \rho_2(1-V_f) \quad \text{.....(18)}$$

となる。表 1 中に示した各材料の ρ の値は上式で $\rho_1 = 3.99 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2 = 1.23 \text{ g/cm}^3$ とした値とよく一致する。一方 w と V_f の関係は

$$w = \rho_1 V_f / \rho \quad \text{.....(19)}$$

で与えられる。結局式(19)を(17)に代入して、両辺に ρ を掛けると線吸収係数 $\mu(\text{cm}^{-1})$ が求まる。

$$\mu = 60.24 \rho_1 V_f + 11.35 \rho_2(1-V_f) \quad \text{.....(20)}$$

$\rho_1 = 3.99 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2 = 1.23 \text{ g/cm}^3$ を使用すると、上式は

$$\mu = 14.0 + 2.26 V_f \quad \text{.....(21)}$$

となる。なお、上式の V_f は百分率である。

X 線の有効侵入深さは吸収により X 線強度が $1/e$ となる深さであり、回折面法線と面法線のなす角 ψ のときの並傾法の光学系では次式で与えられる⁽¹⁴⁾。

$$z_e = (1/2\mu)(\sin^2 \theta - \sin^2 \psi)(\sin \theta \cdot \cos \psi) \quad \text{.....(22)}$$

式(21)より求まる μ を使用して、各材料の z_e の $\sin^2 \psi$ に対する変化を図 13 に示す。X 線侵入深さはアルミナ粒子充てん量が小さいほど深く、 $V_f = 4.5\%$ の A

材では $\phi=0$ で $200\ \mu\text{m}$ で $V_f=37.2\%$ の D 材では $50\ \mu\text{m}$ 程度である。

X 線回折はアルミナ粒子によって生じるため回折強度はアルミナ粒子充てん量と関係している。傾斜角 $\phi=0$ の場合について、表面より垂直深さ z と $z+dz$ の領域からの回折を考える。X 線光路長が $2z/\sin\theta$ であり回折するアルミナの量は $A\Delta z V_f$ (A は X 線の照射面積) であるので、回折強度 dI は次式で与えられる。

$$dI = I_0 \exp(-2\mu z/\sin\theta) A \Delta z V_f \quad \dots\dots\dots (23)$$

ただし I_0 は回折強度に比例する定数である。このときは侵入深さは式 (22) で $\phi=0$ とおいて

$$z_e = \sin\theta/2\mu \quad \dots\dots\dots (24)$$

である。式 (23) を $z=0$ から z_e まで積分して次式を得る。

$$I = (1/2)(1-1/e) A I_0 \sin\theta V_f/\mu \quad \dots\dots\dots (25)$$

よって I は V_f/μ に比例する。

付録 2 二相複合材の機械的弾性定数

複合体の弾性定数の理論予測として種々提案されているがここでは次の 4 モデルの式を使用した。これらは複合体の体積弾性率 k' およびせん断弾性係数 G' を、母相のそれぞれ k_0, G_0 および体積分率 V_f の介在物のそれ k, G とを結び付けている。

Reuss のモデル⁽⁷⁾

$$1/k' = V_f/k + (1-V_f)/k_0 \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$1/G' = V_f/G + (1-V_f)/G_0 \quad \dots\dots\dots (27)$$

Hashin-Shtrikman (下限値) のモデル⁽⁸⁾

$$k' = k_0 + \frac{V_f}{\frac{1}{(k-k_0)} + \frac{3(1-V_f)}{3k_0+4G_0}} \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$G' = G_0 + \frac{V_f}{\frac{1}{(G-G_0)} + \frac{6(k_0+2G_0)(1-V_f)}{5G_0(3k_0+4G_0)}} \quad \dots\dots\dots (29)$$

Eshelby のモデル⁽⁹⁾⁽¹¹⁾

$$k' = \frac{k_0}{1 + V_f \frac{(k_0-k)(3k_0+4G_0)}{k_0(3k+4G_0)}} \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$G' = \frac{G_0}{1 + V_f \frac{5(G_0-G)(3k_0+4G_0)}{G_0(9k_0+32G_0)+6G(k_0+2G_0)}} \quad \dots\dots\dots (31)$$

Self-consistent モデル⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾

$$k' = k_0 + \frac{V_f(k-k_0)(3k'+4G')}{3k+4G} \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$G' = G_0 + \frac{5V_f G'(G-G_0)(3k'+4G')}{8G'^2 + G'(9k'+12G)+6k'G} \quad \dots\dots\dots (33)$$

ただし k, G とヤング率 E , ポアソン比 ν の関係は次

式で与えられる。

$$k = E/[3(1-2\nu)] \quad \dots\dots\dots (34)$$

$$G = E/[2(1+\nu)] \quad \dots\dots\dots (35)$$

付録 3 Self-consistent モデルによる 相応力の解析

母相中に多数の介在物が分布している場合、この複合体中の一つの介在物に注目し、それ以外の部分は母相と介在物を塗りつぶした (smeared-out) 均質体とみなす。負荷応力下でのだ円体介在物中の応力値は一定で Eshelby の等価介在物の手法を用いて求まる⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。球状介在物を含む無限体に遠方一軸応力 σ_A が加わるときの介在物中の応力は一定で最終的に次式で与えられる⁽¹⁵⁾。

$$\sigma_1 = [(A+2B)/3]\sigma_A \quad \dots\dots\dots (36)$$

$$\sigma_2 = \sigma_3 = [(A-B)/3]\sigma_A \quad \dots\dots\dots (37)$$

ここで A, B は

$$A = k(3k'+4G')/[k'(3k+4G')] \quad \dots\dots\dots (38)$$

$$B = 5G(3k'+4G')/[8G'^2+3(3k'+4G')G'+6k'G] \quad \dots\dots\dots (39)$$

ただし、 k', G' は複合体の体積弾性率とせん断弾性率であり、 k, G は介在物のそれらである。なお、 k', G' は式 (32), (33) を使って、 k, G および k_0, G_0 より V_f の関係として求まる。また相ひずみは上述のようにして計算された相応力を介在物の弾性定数で際して求まる。

文 献

- (1) 山崎, アルミナ粒子分散エポキシ樹脂の疲労および破壊に関する研究, 京都大学学位論文, (1987).
- (2) 日本材料学会編, X 線応力測定法, (1981), 54, 養賢堂.
- (3) 田中・山本・峰・鈴木・中田, 機論, **56**-523, A (1989), 402.
- (4) 田中・松井・栗村・秋庭, 材料, **36**-407 (1987), 792.
- (5) 鈴木・田中, 材料, **37**-417 (1988), 586.
- (6) Tanaka, K., Yamamoto, Y., and Suzuki, K., *Proc. 2nd ICRS, Nancy*, (1989).
- (7) Reuss, A., *Z. Angew. Math. Mech.*, **9** (1929), 49.
- (8) Hashin, Z. and Shtrikman, S., *J. Mech. Phys. Solids*, **11** (1963), 127.
- (9) Eshelby, J. D., *Proc. R. Soc., London, Ser. A*, **241** (1957), 376.
- (10) Wu, T. T., *Int. J. Solids Struct.*, **2** (1966), 1.
- (11) Mura, T., *Micromechanics of Defects in Solids*, (1987), 428, Martinus Nijhoff Publ.
- (12) Kouris, D. A., and Mura, T., *J. Mech. Phys. Solids*, **37**-3 (1989), 365.
- (13) B. D. カリティ著 (松村訳), X 線回折要論, (1980), 12, フグネ.
- (14) Wolfstieg, U., *Härterei Tech. Mitt.*, **31**-1 2, (1976), 19.
- (15) 遠藤・河田, 機論, **43**-369 (1977), 1620.