



O. Umezawa

金属基ガラスバルーン分散複合体の 加工熱処理組織と機械的特性

梅澤 修*

1. 緒言

超軽量・低強度特性を生かすべく、軽量金属や高分子を用いたポーラス材料の開発が活発に行われてきている¹⁾。その機械的性質を高めようとする場合、セルの微細化・均一分散がその有力手法であるが、多孔質あるいは発泡等を利用する方法では、セル構造体の大きさや幾何学的配置、またそれらの均一性をmmオーダー以下での制御に課題がある。他には、中空粒子を金属中に分散させる方法がある。例えば、廃ガラスバルーンと再生アルミニウム合金を鋳造により複合化した素材が建築内装用パネルとして開発されている^{2),3)}。超軽量や電磁シールドなどの特性をより高度に利用するには、このような鋳造パネルを任意の形状に塑性加工する、バルーンの大きさ・形状・分散を幾何学的に制御するなどが実現するとその有用性が高まる。しかし、バルーンは脆性的であり、加工熱処理を用いた可塑性またはニアネットシェイブ鋳造が不可欠である。

金属基ガラスバルーン分散複合体に塑性加工を施すには、微小塑性変形と熱処理を繰り返して変形不能な脆性的第二相を破碎・微細分散させるなどの方法により、基地の加工性を引き出すことが求められる⁴⁾。また、繰り返し塑性加工は、マグネシウム合金チップのバルク化によるリサイクル法としても提案がなされている^{5),6)}。焼結過程においてMgOによるSiO₂の還元によりMg₂Siが微細分散する結果、優れた機械的特性が得られる。

以上のように、金属基ガラスバルーン分散複合体は、リサイクル過程において不純物の混在により同一素材への循環が困難な合金やガラスなどの回生素材を複合内在化(融合)することによるアップグレードリサイクル手法の提案につながる。そこで、金属基ガラスバルーン分散複合体の性能をバランスして獲得するために、廃ガラスバルーンと再生アルミニウム合金の複合体に加工熱処理を施し、その引張および圧縮特性⁷⁾、そして、廃ガラスバルーンとマグネシウム合金チップの複合バルク化による組織制御⁸⁾について検討した。

2. ガラスバルーン分散アルミニウム合金基 複合体の引張・圧縮特性

2.1 供試材

廃ガラスバルーン(約1mm径の中空球状体、比重:約1.58 × 10⁴g/cm³)と再生アルミニウム合金AC3A(比重:約2.7 g/cm³)を基地とするバルク複合体を溶製した10mm厚の板材を供試材(AC材、比重:約1.5 g/cm³)とした(図1)。ガラスバルーンの主な組成は、68%SiO₂、6.3%Al₂O₃、0.6%Fe₂O₃、

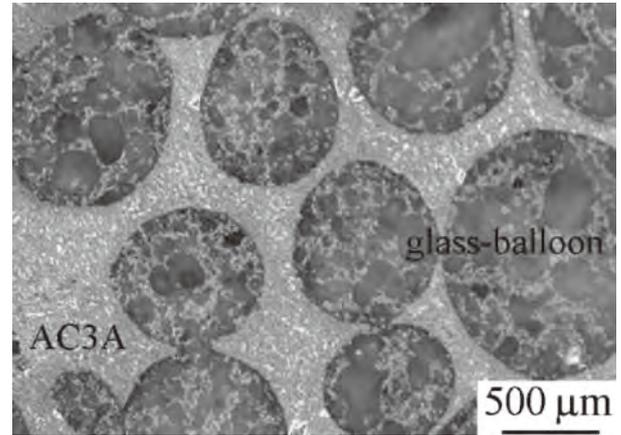
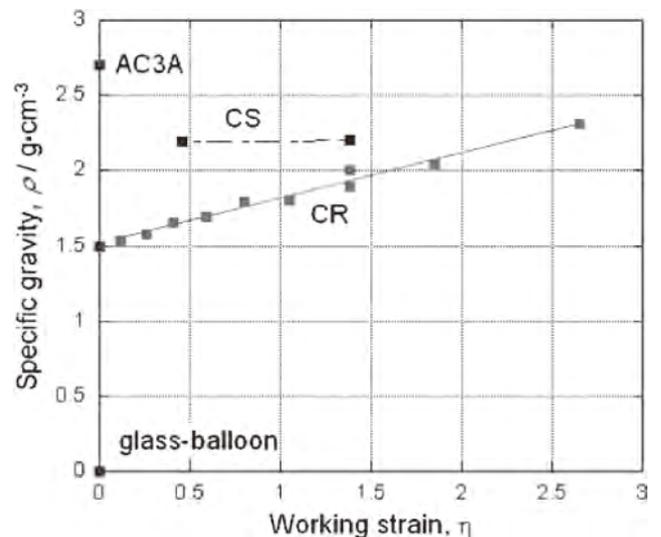


図1 AC材組織

0.6%MgO、9.5%CaO、11.7%Na₂O、1.3%K₂O (mass%)である。AC材を焼鈍(793 K-1.8 ks)し、AN材を得た。

2.2 繰り返し加工熱処理

AN材を丸棒(Φ10mm)または平板(10^l × 20^w × 200^tmm)に加工し、それぞれ冷間スエージ加工(CS材)または冷間圧延加工(CR材)に供した。加工減面率約10%毎に中間焼鈍(793K-1.8ks)を施してサイクルを繰り返した。その結果、図2に示すように比重の変化を生じた。図3および図4に総加工ひずみηの変化にともなうCS材およびCR材の断面組織を示す。CS材の縦断面を比べると、加工度が高まるにつれて加工方向にガラスバルーンが伸長し、円から楕円、そして棒状に細長くなっていることがわかる。横断面ではガラスバルーンの断面直径が1mmから0.25mmへと小さくなって

図2 繰り返し加工にともなう比重の変化⁷⁾

*横浜国立大学大学院工学研究院 教授

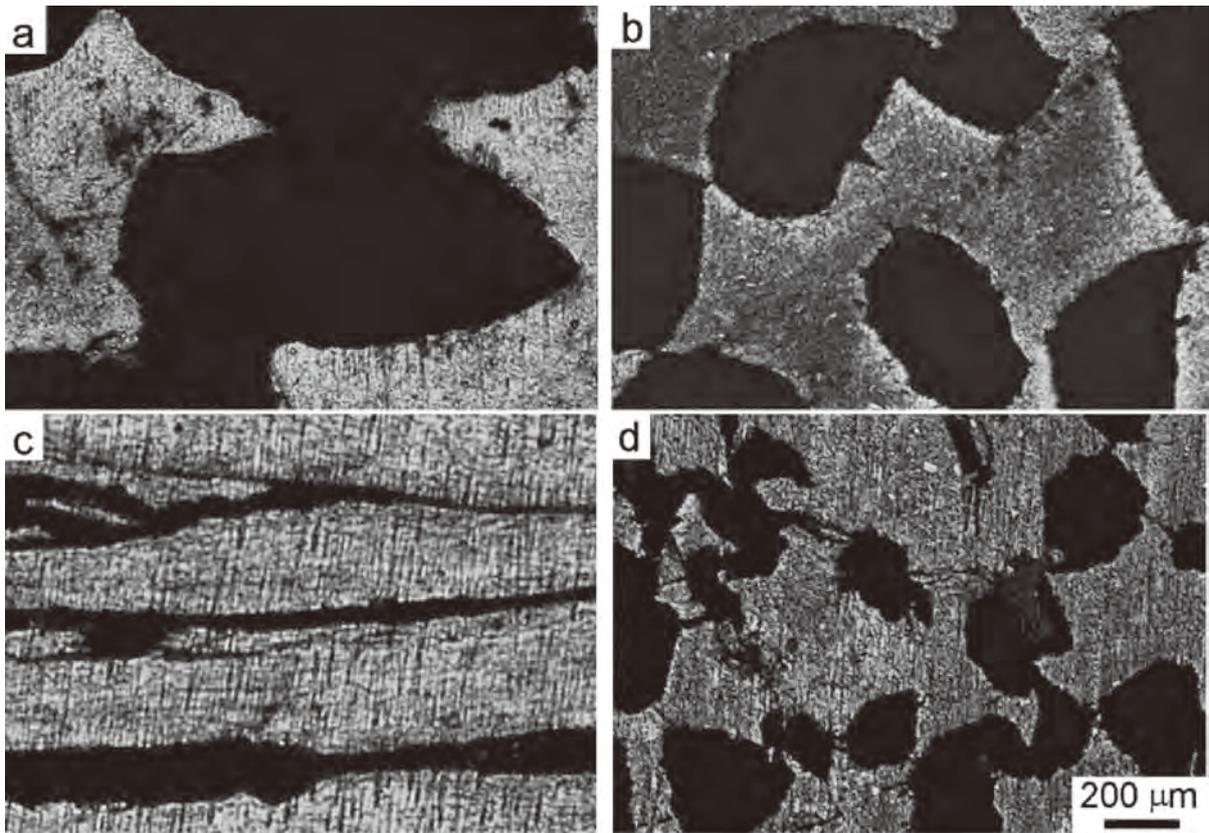


図3 CS材の縦断面組織 (a),(c) と横断面組織 (b),(d) : (a),(b) $\eta = 0.41$, (c),(d) $\eta = 1.387$

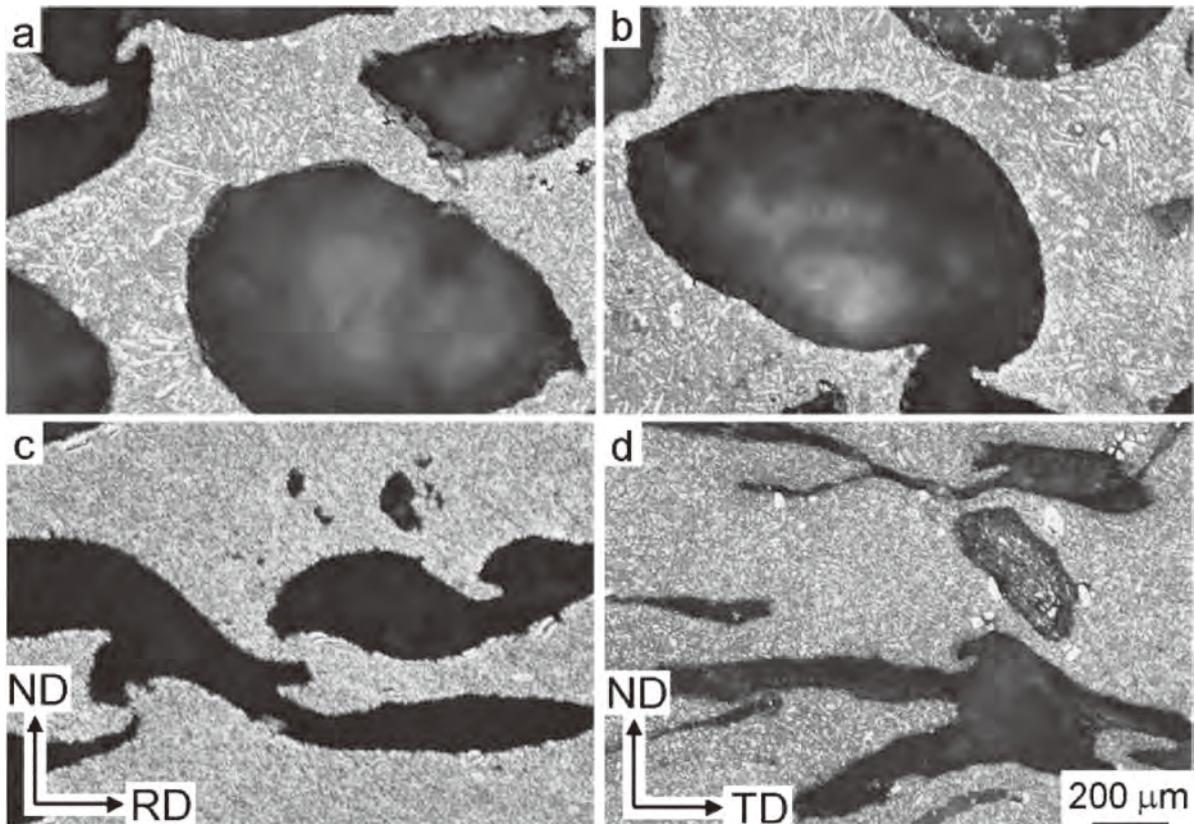


図4 CR材の縦断面組織 (a),(c) と横断面組織 (b),(d) : (a),(b) $\eta = 0.41$, (c),(d) $\eta = 1.387$

いる。一方、CR材ではパンケーキ状に空隙（セル）が、いずれにおいても、ガラスバルーンは破砕され、空隙率は低下している。

2.3 引張特性

AC材とCS加工まま材（CS-H, $\eta=1.38$ ）およびそれらの焼鈍し材（AN, CS-A）を引張試験に供した。引張速度は0.5mm/

min で、標点間距離 25mm である。図 5 に引張試験の結果を示す。比重が大きく、引張軸に平行にガラスバルーンが伸長している CS 材では、AC 材と比較して見かけのヤング率が高まり降伏強さと引張強さともに上昇している。強度は 3 倍程度となっている。さらに、加工硬化ともなう一様伸びが増大している。応力-ひずみ曲線において不連続な荷重降下が生じているが、これはガラスバルーンの剥離や破壊による断面減少の影響と考えられる。CS-A 材では延性の改善が顕著であり、伸びは約 19% にであった。図 6 は AC 材および CS-A 材の破面写真である。AC 材ではガラスバルーンの割れもしくは基地との界面剥離が破面上の多くを占めるのに対

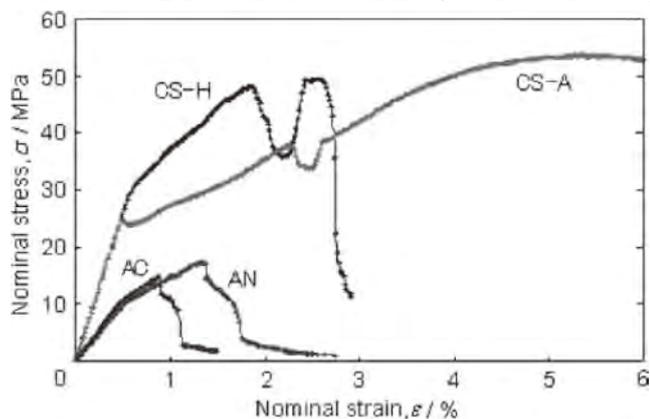
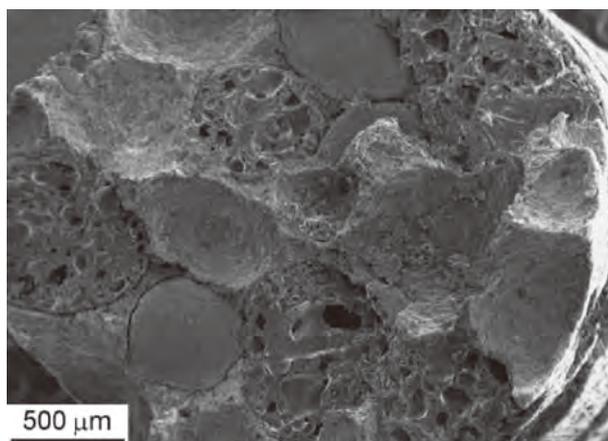
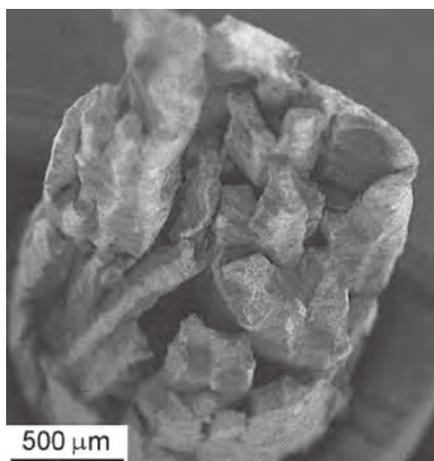


図 5 公称応力-公称ひずみ曲線⁷⁾



(a)



(b)

図 6 引張破面：(a) AC 材，(b) CS-A 材⁷⁾

し、CS-A 材では認められない。しかし、ディラミネーションが生じている。

空隙(ガラスバルーン)の形状や空隙同士の位置関係によって、空隙周りの応力分布への影響について均質化法による FEM 解析を行なった。AC 材におけるガラスバルーンの割れや界面剥離は応力集中の影響を強く受けていることが確認できた。

2.4 圧縮特性

AC, CS-H ($\eta=0.46$) とその焼鈍し材, AN, CS-A を圧縮試験に供した。試験片は $\phi 9\text{mm}$ (AC, AN) または $\phi 6\text{mm}$ (CS) の円柱であり、圧縮速度 0.5 mm/min で適宜試験片直径を測定した。

いずれの材料もその応力-ひずみ曲線に一定応力(プラトー)域が認められる(図 7)。図 8 にポーラス材料の圧縮応力-ひずみ曲線とエネルギー吸収能を模式的に示す⁷⁾。遷移ひずみ ε_1 までの単位堆積当たりのエネルギー吸収 W は

$$W = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma d\varepsilon \quad (1)$$

であり、エネルギー吸収能 E は

$$E = \frac{W}{\sigma_0 \cdot \varepsilon_1} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 σ_0 は ε_1 での応力である。ガラス(セル壁)が塑性的に曲がり、座屈し、あるいは破壊するにつれて、エネルギーは吸収されてプラトー域を生ずる。プラトー域が大きいほど多くのエネルギーを吸収可能である。各材料

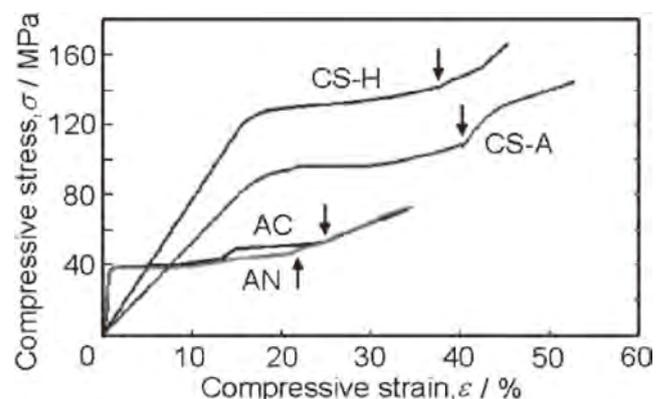


図 7 圧縮応力-ひずみ曲線⁷⁾

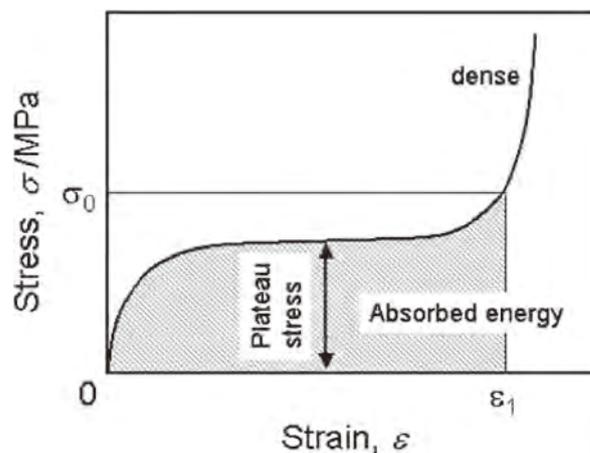


図 8 ポーラス材料の圧縮応力-ひずみ曲線の模式図

は $E=0.7 \sim 0.9$ のエネルギー吸収能を呈し、エネルギー吸収能に優れる。

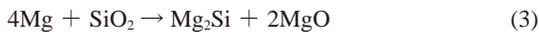
3. マグネシウム合金チップとガラスバルーンの複合バルク化組織制御

3.1 AZ31 合金チップとガラスバルーン混合体の押出し

ロックミルを用いて AZ31 マグネシウム合金チップと 50mol% 廃ガラスバルーンを混合した (60rpm, 600sec)。そして、混合物を $\Phi 20\text{mm}$ の金型に充填して 100ton 油圧プレスで押出した。試料加熱温度は 300K から 638K、プレス荷重は 4ton から 20ton の各条件で試料を作製した。成形には 400K 以上の加熱が、試料端の欠損がなくなるには 573K 以上の加熱を要した。図 9 は押出し後の成形体断面の一例である。ガラスバルーンは小片に破碎され、塑性流動に沿って分散している。加熱温度が低いほど表面付近に多く集まる傾向が見られる。図 10 に示すように、基地の粒径は成形体表面や界面およびガラス小片周りにおいて微細化する傾向を示した。破碎したガラスが基地内の粒界部にも分散している (図 10(b)) ことは、EPMA 分析により確認された。したがって、破碎したガラスと基地とが混練されたものと考えられる。

3.2 混合体の焼結と固相反応

AX31 合金粉末と SiO_2 粉末との混合体を加熱すると、示唆熱 (DSC) 測定により 923K (Mg の溶融潜熱) と 844K (SiO_2 のガラス遷移) で発熱ピークを生じることが予想されるが⁹⁾、発熱ピークは 730K から生じることが報告されている⁶⁾。つまり、式 (3) に従った Mg の SiO_2 還元反応によって Mg_2Si および MgO 形成の可能性がある。



そこで、混合体を真空封入し、酸素を遮断した簡易真空熱処理を行った。熱処理材の評価は、X線回折 (XRD:Cu-K α , 40kV-200mA) とマイクロビッカース硬さ試験 (荷重 1kg, 保持時間 15s) により行った。

固相反応は 873K 以上の加熱において得られ、それ以下の温度では AX31 合金チップの酸化が優先した。なお、873K

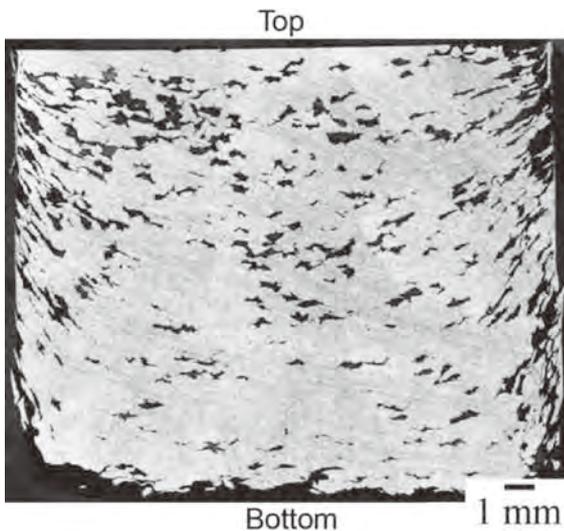
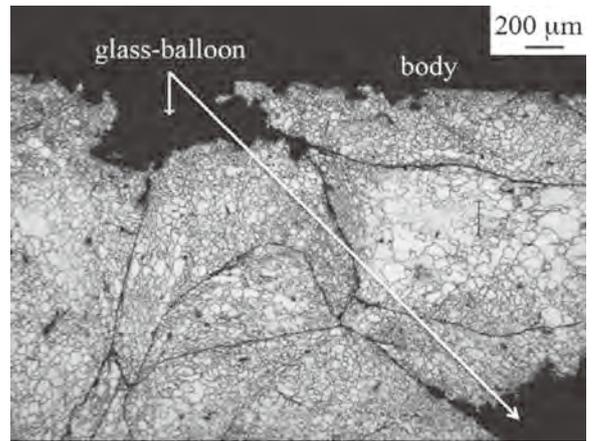
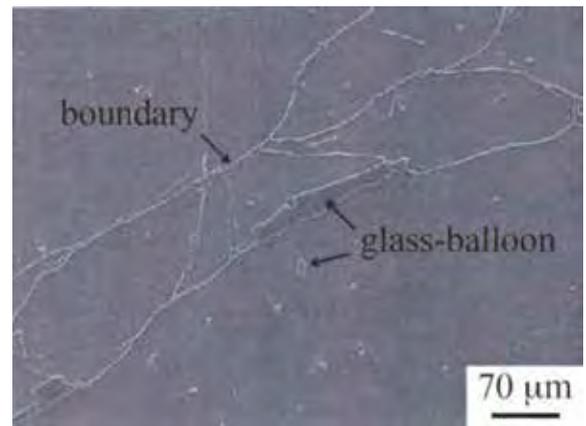


図 9 成形体断面のマクロ組織 (588 K 加熱, プレス荷重 20 ton)⁸⁾



(a)



(b)

図 10 成形体断面のマイクロ組織 : (a) 638 K 加熱, プレス荷重 20 ton, (b) 588 K 加熱, プレス荷重 20 ton⁸⁾

以上の加熱では α -Mg の部分溶融が生じていると考えられる。

図 11 は 418K 加熱でプレス (荷重 6ton) した成形体を 873K または 893K で長時間加熱した場合の熱処理材の結晶相の割合を示す。加熱時間が長いほど、 SiO_2 還元とともに Mg 酸化も促進されている。また、加熱温度が高いほど Mg 酸化が促進した。そこで、873K-1 時間加熱を選択した。

次に、573K 加熱でプレスした成形体に 873K-1 時間加熱の熱処理を施した。成形体のプレス荷重の違いにより図 12 および図 13 に示すように熱処理組織と硬さに違いが生じた。プレス荷重が小さいほど、 SiO_2 還元は生じない。プレス荷

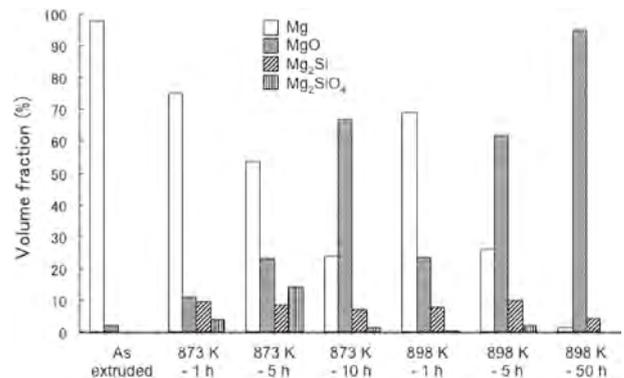


図 11 熱処理組織に及ぼす熱処理条件の影響 (418 K 加熱, プレス荷重 6ton)⁸⁾

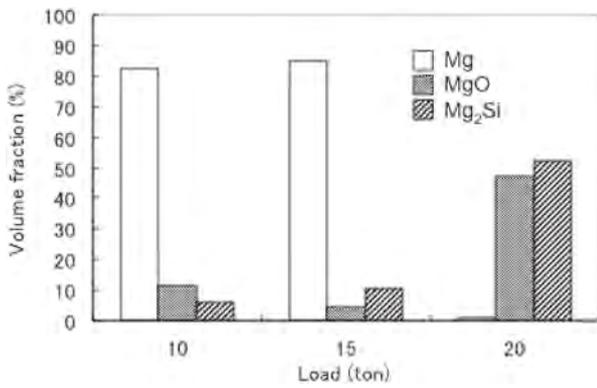


図12 573K加熱押し出し材の873K熱処理における熱処理組織に及ぼすプレス荷重の影響⁸⁾

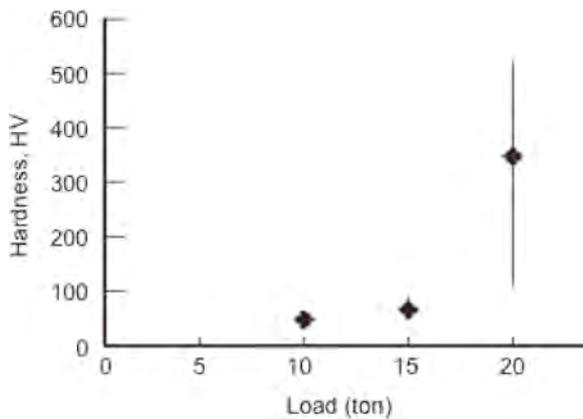


図13 573K加熱押し出し材の873K熱処理における硬さに及ぼすプレス荷重の影響

重20tonの条件では、Mg₂SiとMgOへの反応が進行した結果、約400HVの硬さを得られた。

4. 結論

金属基ガラスバルーン分散複合体の性能をバランスして獲得するために、廃ガラスバルーンと再生アルミニウム合金の複合体に加工熱処理を施し、その引張および圧縮特性、そして、廃ガラスバルーンとマグネシウム合金チップの複合バルク化による組織制御について検討した。

ガラスバルーンとAC3A合金の複合体の比重は約1.5～2.2とアルミニウムの2.7に対し小さい値であり、軽量材料として位置づけられる。スエージ加工および圧延加工による加工

熱処理によって、種々な形状のセル（空隙）構造体の創製とセルの微細化について可能を示した。ガラスバルーン（空隙）がフィラメント状となる場合、引張強度・延性が改善した。しかし、比重の増大や、試料形状の制約、組織および特性の異方性、デラミネーションなどの問題を有する。また、十分な圧縮変形吸収能を有することを示した。

ガラスバルーンとAZ31合金チップの混合体を熱間押し出してバルク体にし、873K以上の温度域で熱処理して焼結と固相反応によるMg₂Siの生成が得られ、硬さの増大を生じることを示した。なお、Mg₂Siの生成には、熱処理温度と時間に加え、プレス荷重の影響が大である。

謝辞

本研究は「平成16年度一般研究開発助成」により実施したものであり、財団法人天田金属加工機械技術振興財団（現公益財団法人天田財団）に感謝申し上げます。また、実験を行った諸岡聡、志賀聡、小菅勇太郎の各位に記して謝意を表します。

参考文献

- 1) L. J. Gibson and M. F. Ashby: Cellular Solids: Structure and Properties, (Cambridge Univ. Press, 1997).
- 2) 柏倉克至, 総谷則夫, 長尾覚博, 三谷一房: 日本建築学会学術講演梗概集, A-1, 材料施工, Vol. 1999 (1999), 545-546.
- 3) 内外テクノス HP: http://www.naigaitechnos.co.jp/kenzai/english/k_products.html
- 4) O. Umezawa, K. Nagai: Metall. Mater. Trans. A, Vol. 30A No. Aug (1999), 2221-2228.
- 5) M. Mabuchi, K. Kubota, K. Higashi: Materials Transactions JIM, Vol. 36 No. 10 (1995), 1249-1254.
- 6) K. Kondoh, T. Luagnvaranaunt: Materials Transactions, Vol. 44 No. 12 (2003), 2468-2474.
- 7) A. Shiga, O. Umezawa: Materials Transactions, Vol. 48 No. 12 (2007), 3088-3094.
- 8) Y. Kosuge, S. Morooka, O. Umezawa, Proceedings of ICEM10, 223-228, (2011)
- 9) B. Reynard, F. Takir, F. Guyot, G.D. Gawanmesia, R.C. Liebermann, P. Gillet: American Mineralogist, Vo. 81 No. 5-6 (1996), 585-594.