

ネットワーク構造複合材料の物性複合則

牧野 泰三*・山本 三幸*

The Rules of Mixture on Physical Properties of Composite Materials with Network Structure

Taizo MAKINO and Miyuki YAMAMOTO

Synopsis : Functionally Gradient Material (FGM) is, especially, focused as a new heat-resistant material because of its thermal stress relaxation ability. In the design of FGM, estimation methods of physical property distributions, i.e. rules of mixture on physical properties, are required, because FGM has different composition in each region.

In this paper, thermal conductivity, Young's modulus and thermal expansion coefficient of composite materials with dispersive and/or network structure are calculated by finite element method (FEM) analyses. The results of the analyses were formulated with the volume fraction and a newly proposed geometric parameter which is correlated with the connectivity between particles in the network structure. Thermal conductivity predicted by this formula had a good agreement with experimental value of SiO_2/Fe composite materials.

Key words : composite material ; physical property ; rule of mixture ; finite element method (FEM) ; particle dispersive structure ; network structure ; thermal conductivity ; Young's modulus ; thermal expansion coefficient ; functionally gradient material(FGM).

1. 緒言

材料に要求される機能の過酷化に対応すべく、機能の高度化を図った複合材料が開発されつつあり、その一例として傾斜機能材料(FGM)がある。これは、スペースプレーン外壁材のような過酷な内外表面温度差に耐え得る材料としてその概念が生まれたものであり、2種の材料を表面と裏面に配し、内部組成が連続的に傾斜する構造となっているため、内外表面温度差に起因した熱応力が大幅に緩和される、という特徴がある¹⁾。

FGMの設計では、熱応力緩和のための最適組成分布の決定が重要であるため^{2,3)}、複合化による物性の変化を正確に推定する手法、すなわち物性複合則を明らかにしなければならない。物性複合則に関するこれまでの研究として、巨視的に等方な任意の複合形態についてエネルギー量から上界と下界を与えるHashin and Shtrikmanの式⁴⁾、あるいはKerner^{5,6)}、若島⁷⁾によって提案された複合形態として粒子分散型を考慮したものがある。これら既存の複合則では、導出方法が異なるにもかかわらず、上界・下界が、球状粒子、およびランダム分布・配向した非球状粒子分散型の物性推定値と一致することが知られている。しかしながら、FGMで考えられるネットワーク構造の複合形態に対する複合則は確立されていない。

そこで本報告では、構造用部材の設計に必要な熱伝導率、

弾性率、線膨張係数の3種の物性に関して、FGMで考えられる粒子分散型、ネットワーク構造といった複数の複合形態を考慮した物性複合則を確立することを目的として、傾斜機能材料の板厚方向の各部を模擬した均一複合材料の有限要素法(FEM)による解析と試作試料の評価を行った。

2. FEMによる複合材料の物性解析

粉末焼結法で得られる複合材料の複合形態と上述の3種類の物性値との関係を把握するために、複合形態のモデル化を行い、本モデルをもとに三次元FEM解析により物性値を計算するとともに、既存の複合則と比較した。

2・1 複合形態のモデル化

粉末焼結法で得られるFGMの複合形態を模式的にFig. 1⁸⁾に示す。この図に示すように第2相の体積率 V_f の増加とともに、第1相の母相中に第2相の粒子が分散している形態、第1相、第2相ともに互いに三次元的に連結しているネットワーク構造と呼ばれる形態、さらに第2相の母相中に第1相の粒子が分散している形態へと構造が変化する。

Fig. 2に、本報告で取り扱った粒子分散型、ネットワーク構造の複合形態モデルを示す。すなわち、粒子分散型では立方体中に球状粒子が存在するモデル、ネットワーク構造では球状粒子が円柱状の連結部を介して相互に連結しているモデルを用いた。球状粒子分散型では粒子配列や寸法を

平成7年4月20日受付 平成7年9月25日受理 (Received on Apr. 20, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所(Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

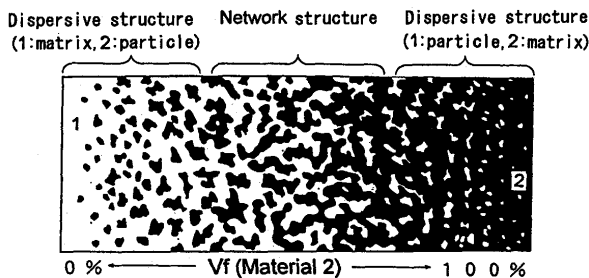


Fig. 1. Schematic illustration of composite structures on FGM⁽⁸⁾.

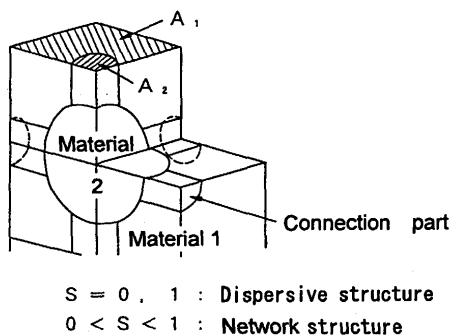


Fig. 2. The modelling of composite structures.

変えても弾性域の応力-ひずみ特性が変化しないとの報告があること⁹⁾から、本モデルではほぼ妥当な結果が得られるものと思われる。一方、ネットワーク構造のモデルでは、その妥当性については未確認であり、検討の余地があるものの、粒子分散型のモデルとの類似性を考慮し、Fig. 2の形態を採用した。

これまでネットワーク構造を表す形態パラメータとしては、連結確率に対応する0次Betti数、1次Betti数といったパラメータがあるものの¹⁰⁾、Fig. 2のモデルを統一的に表すには、連結部の面積に関係した新たなパラメータが必要である。そこで、本報では形態パラメータとして新たにSを、次のように定義した。

①第1相の物性値が第2相より小さい場合

$$S = A_1 / (A_1 + A_2) \dots\dots\dots (1)$$

②第1相の物性値が第2相より大きい場合

$$S = A_2 / (A_1 + A_2) \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 A_1 : 第1相の1ユニットあたりの連結部の断面積
 A_2 : 第2相の1ユニットあたりの連結部の断面積
 この形態パラメータSは、物理的にはFig. 2に示したように、1ユニット($A_1 + A_2$)あたりの連結部断面(A_1 または A_2)の面積率を表すものである。また、複合形態の変化とともにSが単調に変化するよう、Sの分子は物性値の小さい方の連結部の断面積(A_1 または A_2)を常に取ることにした。したがってS=0あるいは1の場合に粒子分散型を、 $0 < S < 1$ の場合にネットワーク構造を、それぞれ表すことになる。

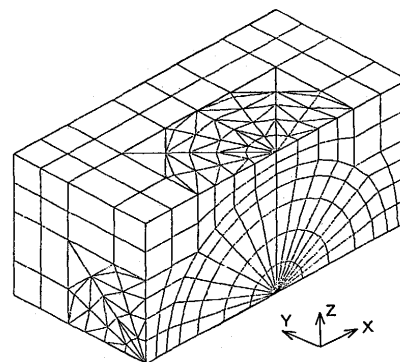


Fig. 3. The finite element mesh of composite.

2・2 解析要領

Fig. 3に、FEM解析に用いた有限要素分割の一例を示す。本分割では、特定寸法の粒子と4種の寸法の連結部からなるネットワーク構造の解析が可能である。また、本分割以外にも粒子寸法が異なる分割を作成し、解析に使用した。要素分割の寸法については、マクロな物性値に及ぼす影響が小さいことを事前に確認している。

解析には汎用解析ソフトABAQUSを使用した。熱伝導率は、入熱面と出熱面での温度を固定し、他の面を断熱として、解析で得られる熱流束より求めた。弾性率は、一面に一様変位を与え他面を一般化平面ひずみ境界条件とした解析で得られる反力より求めた。線膨張係数は全ての面を完全拘束し、ある温度差を与えた場合の解析で得られる熱応力より求めた。

2・3 解析結果

Fig. 4～6に、熱伝導率、弾性率、線膨張係数の解析結果をそれぞれ示す。ただし、Fig. 4, 5にはHashin and Shtrikmanの式⁴⁾による上界、下界、Fig. 6には若島⁷⁾による球状粒子分散型での推定値も比較のため示した。解析結果では形態パラメータSが0～1を取るバンド内で、体積率Vfの増加とともに、第1相の物性値から第2相の物性値へ単調に変化している。

Fig. 4, 6に示すように熱伝導率、線膨張係数の解析結果は全て既存複合則の上界、下界または球状粒子分散型の取り得る範囲内にある。Fig. 5に示すように弾性率の解析結果は、S=0～0.1で上界より若干高い値となっているものの、ほとんどが既存複合則で得られる上界、下界の範囲内にある。

Fig. 5の球状粒子分散型複合形態(S=0または1)のプロット点に注目すると、S=0のプロット点と上界との差異はVf=60%付近で最大となっており、S=1のプロット点と下界との差異はVfの増加とともに単調に増加している。またFig. 4, 6の球状粒子分散型複合形態(S=0または1)では、Vf=50%付近で上・下界から若干内側にあることがわかる。これは、粒子分散型複合形態(S=0または1)でも体積率Vfに依存して上界あるいは下界から遷移することを表しており、岡村ら¹¹⁾による熱伝導率の解析結果と同じ傾向で

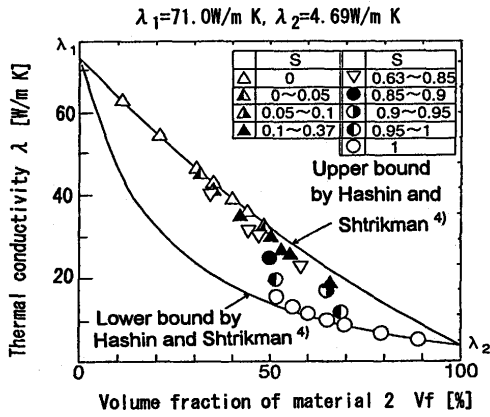


Fig. 4. Thermal conductivity calculated by FEM analysis.

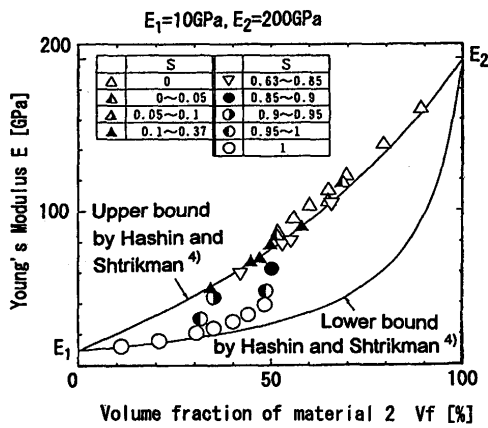


Fig. 5. Young's modulus calculated by FEM analysis.

ある。

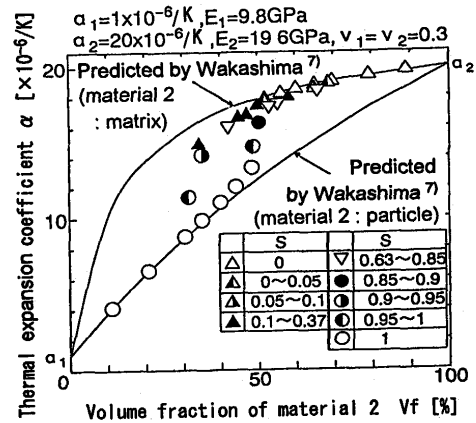
一方、ネットワーク構造 ($0 < S < 1$) のプロット点に注目すると、Sの増加にともなって上界付近から下界付近に遷移していることがわかる。Fig. 7は熱伝導率に及ぼす形態パラメータSの影響を体積率50%付近について示したものである。この図からネットワーク構造では、Sが0から0.3の間で熱伝導率が上界付近から緩やかに減少し、0.3から0.8の間でほぼ一定となり、0.8から1の間で急減し下界付近に達していることがわかる。このような形態パラメータの影響は弾性率、線膨張係数についても、ほぼ同様な傾向であった。

3. 複合則の定式化

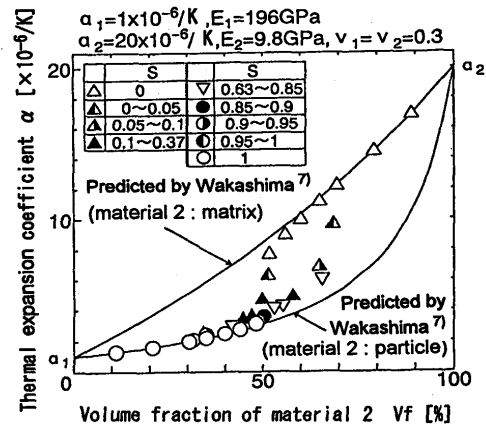
2. の解析結果を、既存の複合則⁴⁾をもとに体積率Vfと形態パラメータSを用いて定式化することによって、ネットワーク構造を考慮した複合則を提案した。

3.1 熱伝導率

熱伝導率に関するHashin and Shtrikmanの式⁴⁾について、その上界、下界を1つの式で表せるように一般化すると、次式で表される。



(a) $E_1 < E_2, \alpha_1 < \alpha_2$



(b) $E_1 > E_2, \alpha_1 < \alpha_2$

Fig. 6. Thermal expansion coefficient calculated by FEM analysis.

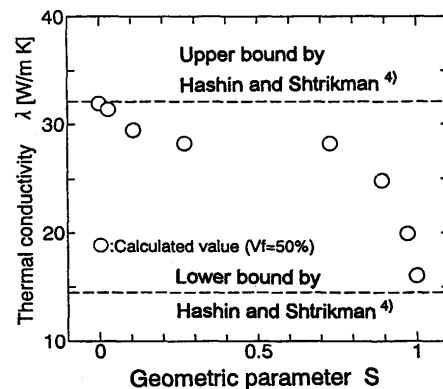


Fig. 7. Effect of the geometric parameter S to the thermal conductivity.

$$\lambda = \lambda_1 + \frac{Vf}{\frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} + b_c(1 - Vf)} \dots\dots\dots (3)$$

$$b_c = \frac{1}{\lambda_1 - 2\lambda'} \dots\dots\dots (4)$$

$$\lambda' = (1 - \beta_c)\lambda_1 + \beta_c\lambda_2 \dots\dots\dots (5)$$

ただし、 $\beta_c: 0 \leq \beta_c \leq 1$ で、体積率と複合形態に依存した定数

λ : 熱伝導率, Vf: 第2相の体積率
 添え字1: 第1相, 添え字2: 第2相

$\lambda_1 > \lambda_2$ の時、式(3)~式(5)によって得られる熱伝導率 λ は、以下に示すように $\beta_c = 0$ の時上界に一致し、 $\beta_c = 1$ の時下界に一致する。また $0 < \beta_c < 1$ の時、熱伝導率 λ は上界・下界の範囲内の値となる。このように β_c を用いて式を一般化した後、形態パラメータSと体積率Vfの関数としてFEM解析結果を最小二乗近似することにより β_c を次式のように定めた。

$$\beta_c = 4.570S^3 - 6.654S^2 + 2.935S - 0.3458Vf^3 + 0.3941Vf^2 + 0.1005Vf \quad \dots\dots\dots (6)$$

3・2 弾性率

弾性率について、3・1の熱伝導率と同じ手順でHashin and Shtrikmanの式⁴⁾をもとに定式化を行った結果、以下のようになる。

$E_1 < E_2$ の時

$$E = 9KG / (3K + G) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$K = K_1 + Vf / (1 / (K_2 - K_1) + b_k (1 - Vf)) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$G = G_1 + Vf / (1 / (G_2 - G_1) + b_g (1 - Vf)) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$b_k = 3 / (3K_1 + 4G') \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$b_g = \frac{6(K_2' + 2G_2')}{(3G_2' + 2G_1)(3K_2' + 4G_1) + 8(1 - \beta_g)(G_2'^2 - G_1'^2)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$G' = \beta_k G_1 + (1 - \beta_k) G_2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$K_2' = \beta_g K_1 + (1 - \beta_g) K_2 \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$G_2' = \beta_g G_1 + (1 - \beta_g) G_2 \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\beta_k = 1 - \text{EXP}(-25.02S^3 + 30.55S^2 - 9.211S + 22.17Vf^3 - 44.20Vf^2 + 28.27Vf - 5.795) \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\beta_g = 1 - \text{EXP}(-29.83S^3 + 36.86S^2 - 11.71S + 21.21Vf^3 - 41.80Vf^2 + 24.85Vf - 3.441) \quad \dots\dots\dots (16)$$

ただし、 $\beta_k, \beta_g: 0 \leq \beta_k \leq 1, 0 \leq \beta_g \leq 1$ で、体積率と複合形態に依存した定数

E: 弾性率(ヤング率), K: 体積弾性係数
 G: 横弾性係数, Vf: 第2相の体積率
 S: 形態パラメータ
 添え字1: 第1相, 添え字2: 第2相

3・3 線膨張係数

線膨張係数について、3・1の熱伝導率と同じ手順で若島の式⁷⁾をもとに定式化を行った結果、以下のようになる。

$\alpha_1 < \alpha_2$ の時

$$\alpha = (1 - Vf)\alpha_1 + Vf\alpha_2 + Vf(1 - Vf)(\alpha_2 - \alpha_1) \times \frac{K_2 - K_1}{(1 - Vf)K_1 + VfK_2 + (3K_1K_2 / 4G_a')} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$G_a' = \beta_a G_1 + (1 - \beta_a) G_2 \quad \dots\dots\dots (18)$$

① $E_1 < E_2$ の時

$$\beta_a = 4.712S^3 - 6.909S^2 + 3.033S + 0.4994Vf^3 - 0.8741Vf^2 + 0.2110Vf + 0.1637 \quad \dots\dots\dots (19)$$

② $E_1 > E_2$ の時

$$\beta_a = 4.259S^3 - 6.660S^2 + 3.182S + 0.5513Vf^3 - 0.6286Vf^2 - 0.1420Vf + 0.2193 \quad \dots\dots\dots (20)$$

ただし、 $\beta_a: 0 \leq \beta_a \leq 1$ で、体積率と複合形態に依存した定数

α : 線膨張係数, K: 体積弾性係数, G: 横弾性係数
 Vf: 第2相の体積率, S: 形態パラメータ
 添え字1: 第1相, 添え字2: 第2相

4. 複合則の検証

本報で提案した複合則の実際の複合材料への適用性を確認するため、試料を試作し、その熱伝導率を評価した。

4・1 試料作製と評価試験

SiO₂粉末(純度99.9%以上, 粒径63 μ m以下), Fe粉末(純度99.9%以上, 粒径149 μ m以下)をSiO₂の体積率0%~100%(Feの体積率100%~0%)まで約10%きざみで11種類の混合率となるように混合し、熱間等方圧加圧法(Hot Iso-static Pressing, 以下HIPと略す)による処理を行い試料を作成した。HIP処理条件は196MPa, 1573K, 1hr保持である。Fig. 8に試料の複合形態の写真を示す。(a)はVf(SiO₂)=16%でSiO₂粒子分散型, (b)はVf(SiO₂)=44%でネットワーク構造, (c)はVf(SiO₂)=88%でFe粒子分散型の複合形態となっている。

このようにして作製した試料を用いて、レーザフラッシュ

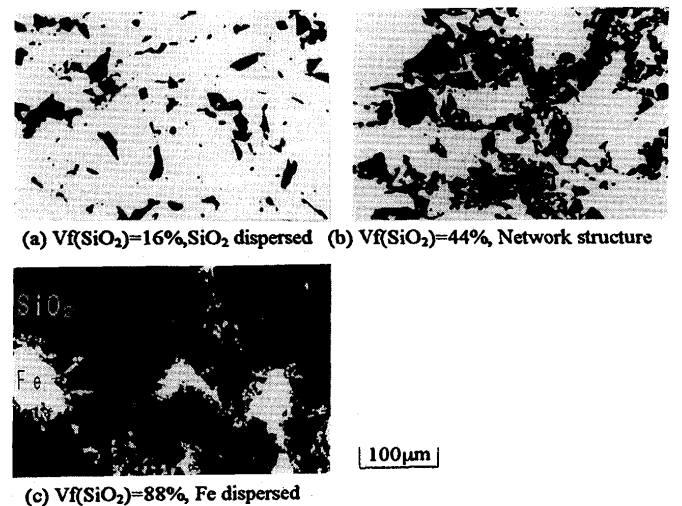


Fig. 8. Micrographs taken on SiO₂/Fe composites.

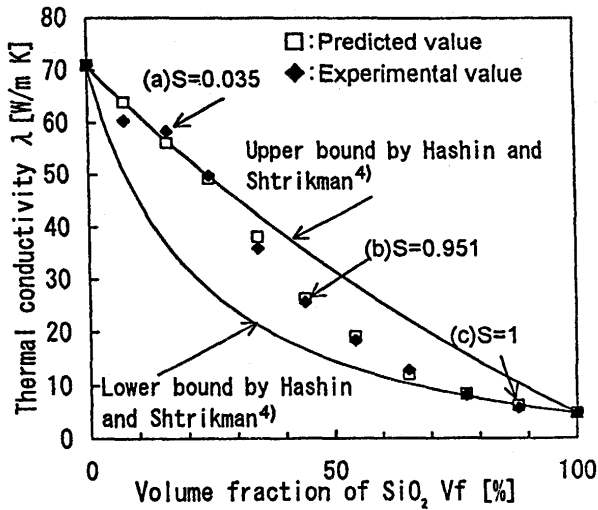


Fig. 9. Comparison between experimental value and predicted value of thermal conductivity on SiO₂/Fe composites. ((a)-(c) corresponds to the micrographs in Fig.8.)

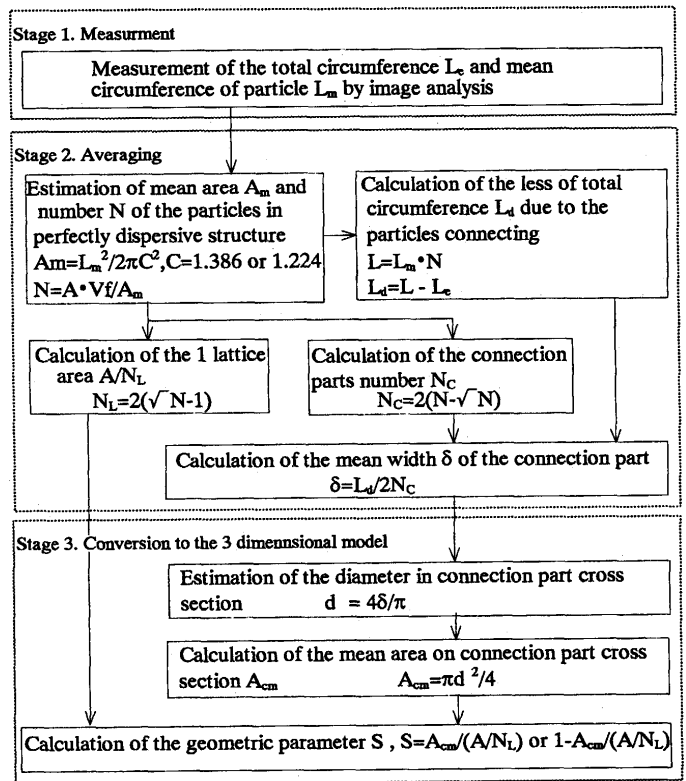
本法にて熱伝導率を測定した。Fig. 9 に各体積率における試料の熱伝導率測定結果を示す。測定値は全て Hashin and Shtrikman の式⁴⁾の上界と下界の範囲内となり、体積率の増加にしたがい上界付近から下界付近へ遷移している。Fig. 8 に示した試料の測定結果は、(a) SiO₂ 粒子分散型で上界付近、(b) ネットワーク構造で上界と下界の中間付近、(c) Fe 粒子分散型で下界付近となっている。

4・2 形態パラメータ S の導出

提案した複合則を用いて物性を推定するため、各試料について形態パラメータ S を求めた。Fig.10 に S の導出手順を示す。S は、Fig. 2 に示したように、同寸法の粒子が規則的に配列、連結した解析モデル上で定義したものであり、実際の試料の複合形態を解析モデルへあてはめるため、粒子寸法、連結の度合い等の分布、およびばらつきを考慮して、測定値を平均化処理するとともに、検査面からの二次元的な情報である測定値から、三次元での期待値を計算した。以下にその具体的手順を述べる。

まず測定では、画像処理により各試料の検査面積内の構成相の周囲長の和 L_e、および完全な粒子分散形態での SiO₂、Fe 粒子の平均周囲長 L_m (SiO₂)、L_m (Fe) をそれぞれ測定する。ここでは、SiO₂ の体積率 Vf が最も小さい 7.5% での SiO₂ 粒子の平均周囲長を L_m (SiO₂)、Vf が最も大きい 88% での Fe 粒子の平均周囲長 L_m (Fe) として、測定した。L_e と Vf の関係の測定結果は紙面の都合上省略する。また、L_m (SiO₂) は 50.7 μm、L_m (Fe) は 58.9 μm であった。

次に平均化では、上記測定で得た L_e と L_m より、連結部の幅 δ、連結部の総数 N_c、および格子面の総数 N_L を計算した。まず L_m より、平均粒子面積 A_m、粒子が完全に分散していると仮定した場合の粒子数 N、および周囲長の和 L を以下の手順で求める。ここで検査面上の粒子面積より、粒子形状を



A : Total inspection area
N_L : Number of lattice

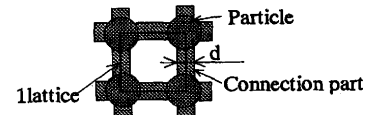


Fig. 10. Estimation procedures of the geometric parameter S.

円と仮定して得られる平均粒径 D_m と平均周囲長 L_m の関係は、実際の粒子が必ずしも球状でなく表面の凹凸があるために、単純に L_m = π D_m とは表せない。そこで次式のように補正係数 C を用いて、L_m を表す。

$$L_m = C \pi D_m \dots\dots\dots (21)$$

C は、画像処理で測定した結果、1 ~ 2.5 の範囲であったものの、その平均値は SiO₂ 粒子で 1.39、Fe 粒子で 1.22 であったため、それぞれこの値を採用した。(21) 式で得られる D_m を用いて平均粒子面積 A_m を次のようにして求めた。粒径 D の分布が指数分布となっていると仮定すると、その確率密度関数 f(D) は D_m を用いて次式で表される。

$$f(D) = \frac{1}{D_m} \text{EXP}\left(-\frac{D}{D_m}\right) \dots\dots\dots (22)$$

(22) 式より、平均粒子面積 A_m は、指数分布の定義より次式で表される。

$$A_m = \int_0^\infty \frac{\pi}{4} D^2 f(D) dD = \frac{\pi}{2} D_m^2 \dots\dots\dots (23)$$

(21) 式と (23) 式より A_m を L_m で表すと次式となる。

$$A_m = \frac{L_m^2}{2\pi C^2} \dots\dots\dots (24)$$

(24)式より、SiO₂の平均粒子面積A_m(SiO₂)は213μm²、Feの平均粒子面積A_m(Fe)は369μm²となった。

平均粒子面積A_mと体積率V_fから検査面積AでのSiO₂の粒子数N(SiO₂)、Feの粒子数N(Fe)は次式で表される。

$$N(\text{SiO}_2) = A \cdot V_f / A_m(\text{SiO}_2) \dots\dots\dots (25)$$

$$N(\text{Fe}) = A \cdot V_f / A_m(\text{Fe}) \dots\dots\dots (26)$$

この時の検査面積A内での周囲長の和Lは次式で表される。

$$L = L_m \cdot N \dots\dots\dots (27)$$

Lと実際に測定された周囲長の和L_eを比較すると、粒子同士の連結、すなわちネットワーク構造となるために、L_eの方がLよりも小さい値となる。そこでネットワーク構造となったことによる周囲長の和の減少量を次式で示すL_dとし、その値を求めた。

$$L_d = L - L_e \dots\dots\dots (28)$$

次にN(SiO₂)またはN(Fe)個の粒子がFig.10中に示したように格子状に並び上下左右同士で二次元的にネットワークを組んでいると仮定すると、粒子間の連結部の総数N_cと4個の粒子で構成される格子面(Fig. 2における4ユニット分)の総数N_Lは次式で表される。

$$N_c = 2(N - \sqrt{N}) \dots\dots\dots (29)$$

$$N_L = (\sqrt{N} - 1)^2 \dots\dots\dots (30)$$

L_dとN_cより一連結部あたりの幅δは次式で表される。

$$\delta = L_d / 2 N_c \dots\dots\dots (31)$$

最後の三次元化では、連結部の幅δより、三次元で期待される連結部断面の直径d'を求め、最終的に形態パラメータSを計算した。すなわち連結部断面形状を直径d'の円と仮定した場合、連結部を任意の面で切断して測定される連結部の幅の期待値はd'π/4となる。この期待値が(31)式で示したδに相当すると考えると、d'は次式で表される。

$$d' = 4 \delta / \pi \dots\dots\dots (32)$$

連結部断面積A_{cm}はd'を用いて次式で表される。

$$A_{cm} = \pi d'^2 / 4 \dots\dots\dots (33)$$

Sは1ユニットあたりの1/4連結部の面積率、すなわち格子面あたりの1連結部の面積率で定義したので、検査面積A、A_{cm}、およびN_Lを用いて次式で表される。

$$S = A_{cm} / (A / N_L) \dots\dots\dots (34)$$

ただし物性値の大きな構成相に対して上記計算を行った場

合、Sは(1)式、(2)式での定義に従い1-Sとなり、次式で表される。

$$S = 1 - A_{cm} / (A / N_L) \dots\dots\dots (35)$$

4・3 推定値と実測値の比較

このようにして得られた形態パラメータSと体積率V_f、およびSiO₂100%とFe100%の熱伝導率の測定値を、3・1で提案した複合則(式(3)~(6))に代入して熱伝導率を計算した。Fig. 9に熱伝導率の推定値と測定値の比較を示す。推定値は測定値に良く一致しており、提案した複合則がほぼ妥当であることを確認した。

5. 結言

複合形態を考慮した物性複合則を確立することを目的として、FEM解析、試作試料の評価試験を行い、以下の結果が得られた。

(1) FEM解析で求めた熱伝導率、弾性率、線膨張係数は、既存の複合則から得られる範囲内で、体積率V_fの増加とともに、第1相の物性値から第2相の物性値へ単調に変化する。

(2) FEM解析結果より熱伝導率、弾性率、線膨張係数に関する複合則を導いた。本複合則は新たに導入した形態パラメータSにより物性値に及ぼす複合形態の影響を考慮したものである。

(3) 粉末焼結法により作製したSiO₂/Fe系複合材料の熱伝導率の測定値は、複合形態が粒子分散型の時、既存複合則の上界または下界付近となり、ネットワーク構造の時、上界と下界の間となる。

(4) (2)の複合則と形態パラメータSより求めた熱伝導率の推定値と(3)の測定値は良く一致しており、複合則の妥当性を確認した。

文 献

- 1) 新野正之, 平井敏雄, 渡辺龍三: 日本複合材料学会誌, 13 (1987), 257.
- 2) 岡村一男, 森田喜保, 河嶋寿一: 日本応用数理学会平成6年度年会講演子稿集, (1994), 44.
- 3) 平野 徹, 山田智彦, 寺木潤一: 第4回傾斜機能材料シンポジウム講演集, (1991), 199.
- 4) Z.Hashin and S.Shtrikman: J.Mech. Phys. Solids, 11 (1963), 127.
- 5) E.H.Kerner: Proc. Phys. Soc. London, Ser. B, 69 (1956), 802.
- 6) E.H.Kerner: Proc. Phys. Soc. London, Ser. B, 69 (1956), 808.
- 7) 若島健司: 日本複合材料学会誌, 2 (1976), 161.
- 8) K.Muramatsu, A.Kawasaki, M.Taya and R.Watanabe: Proc. of the First Int. Sympo. on FGM, (1990), 53.
- 9) 中垣通彦, 萩原世也, 鞍成礼司, 柴田康成: 第72期機械学会講演論文集(II), (1995), 394.
- 10) R.T.DeHoff and F.N.Rhines, 牧島邦夫, 篠原靖忠, 小森尚志共訳: Quantitative Microscopy 計量形態学, McGraw-Hill, 内田老鶴圃, (1982), 325.
- 11) 岡村一男, 河嶋寿一: 材料とプロセス, 3 (1990), 358.