均質化法による粒子分散形複合材料の特性評価*

加賀 靖久^{*1}, 後藤 仁一郎^{*2}, 干 強^{*3}
小石 正隆^{*4}, 白鳥 正樹^{*3}Evaluation of Material Properties for Particle Dispersed Composite
Using Homogenization MethodYasuhisa KAGA, Jin'ichiro GOTOH^{*5}, Qiang YU,
Masataka KOISHI and Masaki SHIRATORI^{*5} Yokohama National University, Dept. of Mech. Eng.,
79-5 Tokiwadai, Hodogayaku, Yokohama, Kanagawa, 240-8501 Japan

The homogenization method has been developed to evaluate effectively both homogenized material properties and microscopic stress/strain of composite materials. On the other hand, a particle dispersed composite is often used in many industrial field, such as molding resins for electronic packaging. The authors attempted to evaluate equivalent material properties of an elastic modulus and a thermal conductivity of the particle dispersed composite made of an epoxy resin including a silica, in order to estimate the microscopic stress/strain in the next stage. Moreover the validity of the numerical method will be assured with experimental measurements and theoretical rule of mixtures. The equivalent modulus and thermal conductivity are successfully evaluated using the finite element analysis by a framework of the homogenization theory at any volume fractions of filler.

Key Words: Finite Element Method, Composite Material, Law of Mixture, Homogenization Method, Particle Dispersed Composite, Computational Mechanics

1. はじめに

均質化法(Homogenization Method)は, 1970年代半ばに応用数学者らにより構築された手法⁽¹⁾であり, 周期的に配置された微細構造を有する構造物の等価な材料特性を予測するだけでなく, 微細構造レベルでの構造応答を効率よく計算できる理論として注目されている. 均質化法は他の手法と異なり厳密な数学理論として導かれているため, 他の手法では上界・下界しか評価できないような複雑な微細構造や, 実験が困難な問題に対しても妥当な結果を導くことができる. さらに, 近年では汎用有限要素プログラムをベースにした解析システム^{(2)~(5)}も開発されており, 一般的な問題への適用が期待されている. 一方, 均質化法には一部の他の手法に比べて解析過程が複雑でかつ多くの時間が掛かるというデメリットがあることが知られている.

さて, 近年のコンピュータ機器の発達に伴い, 電子デバイスの信頼性向上が大きな問題となっているが, これらの問題を解決する一つ的手段として, そこに使用される複合材料の材料特性を効率よくかつ正確に評価する要求が高まっている.

以上のことを踏まえ, 本研究⁽⁶⁾⁽⁷⁾では均質化法の等価特性評価時の高い精度に着目した. ここではのちの巨視的・微視的な構造解析に先立ち, 電子デバイス用モールド樹脂として広く使われている, エポキシ樹脂に球状シリカ粉を封入した粒子分散形複合材料の等価弾性率および等価熱伝導率の評価を行う. その際に, いわゆる複合則理論⁽⁸⁾⁽⁹⁾および均質化法と実験結果との比較を行い, 均質化法の実問題への適応性および有効性を検討する.

2. 粒子分散形複合材料における複合則

粒子分散形複合材料の等価材料特性評価を行う際によく用いられる複合則に関して簡単に述べる.

2.1 弾性率⁽⁸⁾ 図1に粒子分散形複合材料のモデルを示す. 粒子は完全な球状であり, マトリックスとは完全に密着しているとする. 図1(a)のような粒子分散系は図1(b)および(c)のような同体積の立方体に近似される. このとき, 図1(b)の左右の量比を

* 原稿受付 2000年2月21日.

^{*1} 正員, 横浜国立大学大学院 (☎ 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5), 古河電気工業(株) (☎ 254-0016 平塚市東八幡5-1-9).^{*2} 正員, (株)日立製作所 (☎ 317-8511 日立市幸町3-1-1) (元: 横浜国立大学工学部).^{*3} 正員, 横浜国立大学工学部.^{*4} 正員, 横浜ゴム(株) (☎ 254-8601 平塚市追分2-1).

E-mail: kaga@hira.furukawa.co.jp

λ_1, λ_2 , 右側の縦の量比を ϕ_1, ϕ_2 とし, 材料 1, 2 の含有比を β_1, β_2 とすると, $\lambda_1 + \lambda_2 = 1, \phi_1 + \phi_2 = 1, \lambda_1 + \lambda_2 \phi_1 = \beta_1, \lambda_2 \phi_2 = \beta_2$ より, 等価弾性率 $E_{c-\text{Theo.1}}$ (図中 Theo. 1) は

$$E_{c-\text{Theo.1}} = \lambda_1 E_1 + \lambda_2 \left(\frac{\phi_1}{E_1} + \frac{\phi_2}{E_2} \right)^{-1} \dots\dots\dots (1)$$

で表される. また, 図 1(c) のときは f_1, f_2 を用いて同様に, $f_1 + f_2 = 1, \phi_1 + \phi_2 = 1, f_1 + f_2 \phi_1 = \beta_1, f_2 \phi_2 = \beta_2$ となり, 等価弾性率 $E_{c-\text{Theo.2}}$ (図中 Theo. 2) は

$$E_{c-\text{Theo.2}} = \left(\frac{f_1}{E_1} + \frac{f_2}{\phi_1 E_1 + \phi_2 E_2} \right)^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

となる.

2・2 熱伝導率⁽⁹⁾ 粒子分散形複合材料の等価熱伝導率に関する複合則について述べる. マトリックス, フィラーの熱伝導率をそれぞれ λ_m, λ_i , 体積含有率を V_d とすると, 粒子分散形複合材料の熱伝導率 λ_c は以下の式で表される.

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = \frac{(n\lambda_m + \lambda_i) - n(\lambda_c - \lambda_i)V_d}{(n\lambda_m + \lambda_i) - (\lambda_c - \lambda_i)V_d} \dots\dots\dots (3)$$

ここで, 球状介在物の場合 $n=2$ である. ここで示した等価熱伝導率評価に関する複合則は, 一般に分散粒子の体積が 40~50% 以上の場合や, 粒子が均一に分散していない場合などには適用できないと言われている.

3. 均質化法による有限要素モデル

均質化法では周期性のある構造物内のひとつひとつの微細構造を単位セルと呼ぶ. ここでは, 数値解析に

Fig. 1 Schematic diagram of law of mixture for particle dispersed composite material

Fig. 2 Unit cell finite element model for homogenization method

用いる有限要素モデルについて述べる. 図 2 に有限要素解析に用いる単位セルモデルを示す. これまでの研究⁽⁶⁾⁽⁷⁾によれば, 単位セルモデルの要素数が相対的に少ない場合, 複数粒径のフィラーのモデル化が困難であることがわかっている. 本研究では計算精度および計算時間を勘案し, 要素数 $16 \times 16 \times 16 = 4096$, 節点数 4913, 一辺の長さが 1 の立方体とした. フィラーは単位セル内部にある要素の材料定数を変化させることにより表現した.

3・1 単一フィラー形モデル 図 3(a) に示すように, 単一粒径のフィラーのみ封入される材料の場合, 単位セルの中心から同一半径内にある要素の材料定数を変化させた. 一例としてフィラー半径 $r=0.5$ の場合を図 4 に示す. 図 4(a)~(c) はそれぞれ, 全体モデル, マトリックス部のモデル, フィラー部のモデルである. この場合のように, 球状フィラーの中心が立方体の重心に位置する場合, フィラーの体積含有率が 52.4% 以上では幾何学的に隣接するフィラー同士が接触する. ここでは, フィラーの体積含有率が 52.4% 以上の場合でも, 隣接するフィラー同士が接触するものとして (この状態を一般に陸続き状態と呼ぶ) 計算を行った.

3・2 混合フィラー形モデル 数種類の径の球状フィラーが封入される材料の場合, 複数径の粒子のモデル化は煩雑であるので, ここでは図 3(b) に示すように 2 種類の径のフィラーが等間隔で 1:1 の割合で混合されている場合を想定してモデル化を行った. モデルの一例を図 5(a)~(c) に示す. この場合のフィラーの粒径は $r_1=0.5, r_2=0.2$ である. このモデルを

Fig. 3 Schematic diagram of particle dispersed composite material

Fig. 4 Example of the FE model, Single filler type model, (a) Full model, (b) Matrix and (c) Inclusion

用いることにより、単一粒径のフィラーの場合に比べてより高い体積含有率の場合まで連続き状態にならずにフィラーの含有を表現可能である。等価材料定数の解析システムには、著者らがすでに開発しているシステム^{(2)~(4)}を用いた。さらに有限要素解析には、汎用コードであるABAQUSを用いた。

4. 試験片および実験方法

実際の材料特性を計測するための試験片は、さまざまなフィラーの状況における均質化法の有効性を検討するため、大別して2種類を用意した。すなわち、単一粒径のフィラーのみを混合した試験片(以下、単一フィラー形試験片と呼ぶ)とさまざまな粒径のフィラーを混合した試験片(同、混合フィラー形試験片)である。

4.1 単一フィラー形試験片 本試験片は電子デバイス用封止樹脂として一般的に用いられているものとし、マトリックスをエポキシ樹脂、フィラーを単一

粒径の球状シリカ(SiO_2)粉とした粒子分散形複合材料とした。マトリックスであるエポキシ樹脂は硬さの異なる2種類を、フィラーは粒径の異なる2種類を用意した。さらにフィラーの含有率が零(マトリックス材のみ)、27、39%の試験片を用意した。以上のマトリックス、フィラー、含有率の組合せから、合計10種類の試験片を用意した。表1に試験片の諸元を示す。

4.2 混合フィラー形試験片 一般に広く用いられている粒子分散形複合材料では、フィラーの体積含有率を高くするために粒径の異なるフィラーを数種類用意し、それらのある割合で混合させて用いることが多い。ここでは4.1節の単一フィラー形の試験片に対して、さまざまな粒径のシリカ(SiO_2)粉をフィラーとし、エポキシ樹脂の母材に混ぜた試験片(体積含有率の異なる数種類)を用意した。マトリックスにはアラルダイト AER 250 [旭チバ(株)社製]と硬化剤変性脂肪族ポリアミン HY 956 [長瀬チバ(株)社製]とを重量比5:1で硬化させたものを用いた。表2に用意した試験片の一覧を示す。

4.3 実験方法(等価弾性率) 樹脂の粘弾性特性を考慮し、弾性率の計測には動的粘弾性試験を行い、計測された貯蔵弾性率 E' の短時間(低温)側の値を材料の等価弾性率 E_c とした。試験機には Rheometrics, Inc. 製の動的粘弾性アナライザ RSA II を用いた。試験片形状はフィルムタイプとした。計測条件を表3に示す。

Table 1 Specimen of composite material 1

Sample Code	Matrix	Diameter of Filler μm	Volume Fraction %	Specific Gravity g/cm^3
LF0	Epoxy A	-	-	1.17
LF27D2	↑	2.0	27	1.48
LF39D2	↑	2.0	39	1.69
LF27D05	↑	0.5	27	-
LF39D05	↑	0.5	39	-
HF0	Epoxy B	-	-	1.19
HF27D2	↑	2.0	27	1.50
HF39D2	↑	2.0	39	1.70
HF27D05	↑	0.5	27	-
HF39D05	↑	0.5	39	-

Table 2 Specimen of composite material 2

Sample Code	Volume Fraction %	Specific Gravity g/cm^3
EF0	0	1.10
EF50	50	1.65
EF55	55	1.71
EF60	60	1.76
EF65	65	1.82

Fig. 5 Example of the FE model, Mixed filler type model, (a) Full model, (b) Matrix and (c) Inclusion

Table 3 Experimental condition

Frequency Hz	0.3, 3.0, 30.0
Temperature Increase Rate K/min	2.0
Temperature Range K	333 – 453 (Sample: LF) 353 – 473 (Sample: HF) 333 – 393 (Sample: EF)

Fig. 6 Dynamic modulus E' depends on temperature

4・4 実験方法(等価熱伝導率) 熱伝導率の計測にはレーザフラッシュ法⁽¹⁰⁾を用いた。この方法では試料の熱拡散率 α および比熱容量 C_p を計測すれば、所望の熱伝導率 λ は、それらの計測値と材料の密度 ρ の積 $\alpha \times C_p \times \rho$ で表される。計測機には真空理工(株)の Thermal Constants Analyzer TC-7000 を用いた。

5. 等価弾性率の評価

5・1 実験による等価弾性率の評価 動的粘弾性試験により得られた貯蔵弾性率 E' の一例を図6に示す。図6は HF 39 D 2 の試験片の実験結果である。図6に示すとおり、本材料の温度 423 K を中心として ± 20 K の範囲で顕著な粘弾性挙動を示すことがわかる。さらに周波数の異なる3種類の実験結果とも定性的に同様な変化を示し、さらに短時間(低温)側、長時間(高温)側とも貯蔵弾性率の値がほとんど一致していることから、本材料が線形粘弾性理論における時間-温度換算側が適用可能な材料であることがわかる。なお、他の試験片に関しても同様の粘弾性特性が見られた。

今回の研究では材料の弾性率に着目すること、さらに短時間(低温)側の貯蔵弾性率 E' の値にほとんど変化が見られないことから、周波数の異なる(0.3, 3.0, 30 Hz)三つの短時間(低温)側の貯蔵弾性率 E' の平均値をとり、複合材料の等価弾性率 E_c として代表させた。

5・2 単一フィラー形試験片 2・1節で述べた複合則および均質化法の計算において、マトリックスの弾性率はそれぞれの試験片の実験計測値と同一とし、シリカの弾性率は 4.0 GPa とした。図7に実験(Exp.), 均質化法(H. M.)および複合則(Theo. 1 およ

び Theo. 2) により得られた等価弾性率 E_{cs} の一例を示す。図7の実験結果は HF 39 D 2 の試験片のものである。図中実線 Theo. 1 および Theo. 2 は、それぞれ複合則の式(1)および式(2)に対応する。フィラーの体積含有率が 0~30%程度までと 70%以上の場合では、均質化法により求めた等価弾性率と複合則により求めたそれらは比較的近い値となる。一方、体積含有率がおおよそ 40%~60%の間では両者の値に差を生ずる。実験による計測結果と比較すると、体積含有率 27%の場合では均質化法、複合則とも実験結果とよく一致するが、体積含有率 39%の場合実験結果は均質化法と良い一致を示し、複合則との差は約 20%となった。なお、以上のことは LF タイプの試験片を用いた場合でも同様の傾向が見られた。

5・3 混合フィラー形試験片 混合フィラー形の試験片に関しても単一フィラー形試験片と同様の実験(Exp.)を行い、均質化法(H. M.)および複合則(Theo. 1 および Theo. 2)と比較を行った。単一フィラー形試験片と同様に、マトリックスの弾性率は実験値と同様とし、シリカの弾性率は粒度分布を勘案し 5.0 GPa とした。図8に得られた等価弾性率 E_{cm} の結果を示す。これによれば、複合則と均質化法とが差を生ずる 50%以上の高い体積含有率の場合、均質化法による評価値は実験結果とよく一致することがわかる。一方、複合則は実験結果と 30%程度の差を生じていることがわかる。以上から、粒子分散形複合材料の等価弾性率評価に関して、均質化法は有効な手法の一つであるといえる。これらのモデルを用いれば、粒子分散強化形材料の巨視的な応力・ひずみばかりでなく、微視的な応力・ひずみも高い精度で解析できると考えられる。

Fig. 7 Equivalent modulus E_{cs} depends on volume fraction; Single filler model

Fig. 8 Equivalent modulus E_{cm} depends on volume fraction; Mixed filler model

6. 等価熱伝導率の評価

6・1 単一フィラー形試験片 熱伝導率も弾性率と同様に複合則、実験および均質化法の比較を行った。

実験(試験片タイプ HF)、複合則および均質化法により得られた等価熱伝導率 λ_{cs} を図 9 に示す。なお、このときのマトリックスの熱伝導率は実験計測値とし、シリカの熱伝導率は $1.30 \text{ W/(mK)}^{(11)}$ として計算を行った。5 章の等価弾性率の評価と同様、体積含有率が 40% 程度を越えると均質化法と複合則との差が生じる一方で、0% から 40% 程度までは、均質化法も複合則も大きな違いはない。

体積含有率が 39% の場合の実験結果は、均質化法や複合則の評価値よりも多少大きめの値となったが、これは計測誤差によるものと思われる。しかしながら、今回用意した単一粒径のフィラーのみ混合した試験片は、体積含有率が 27% と 39% の 2 種類であったため、実験による等価熱伝導率測定結果は均質化法とも複合則とも比較的良好に一致した。このような場合では精度の点で複合則でも十分であり均質化法の優位性が出てくるといえる。

6・2 混合フィラー形試験片 図 10 に混合フィラー形試験片を用いた計測値と、均質化法および複合則により計算された等価熱伝導率 λ_{cm} を示す。このときのマトリックスの熱伝導率は実験計測値とし、シリカの熱伝導率は 6.1 節と同様に 1.30 W/(mK) として計算を行った。フィラーの体積含有率が 50% 以上と高い場合、実験結果は複合則よりも均質化法の評価値とよく一致することがわかる。これらのことから均質化法は等価弾性率だけでなく等価熱伝導率の評価に対しても有効な手法であることがわかった。

7. 考 察

粒子分散形複合材料の等価材料特性、ここでは等価弾性率と等価熱伝導率に関して、実験、複合則および均質化法を用いて評価を行ったところ、以下のことがわかった。

フィラーの体積含有率が 0% から 40% 程度までは、均質化法も複合則も評価値に大きな違いはない。一方でフィラーの体積含有率が 40% を越えると、均質化法の評価値は実験のそれと非常に近くなる。これらのことは、複合則が一般にマトリックス/フィラー材料の体積比のみに依存し、フィラー同士の力学的な相互干渉の影響に関して考慮されていないのに対して、均質化法はそれらを正確に考慮した上で評価しているためであると考えられる。したがって、フィラーの相互干渉の影響がより顕著になる高体積含有率時に均質化法と複合則との値に差が生じるものと考えられる。

さらに、複合則と均質化法を比較したいくつかのシミュレーションの結果から、マトリックスとフィラーの物性比が高くなるにしたがって、両手法の評価の値に差が生ずることがわかった。

以上のことから、均質化法は粒子分散形複合材料の材料特性評価法として精度の高い手法であり、その解析結果は複合材料のマクロな応力・ひずみ解析に用いることができるものである。一方、等価材料特性の評価において、強化剤の体積含有率が低い場合には複合則を用いた評価でも工学的には十分な精度を有しているといえるので、材料特性の評価結果の使用目的にあわせて、複合則と均質化法とを使い分けることが重要であると考えられる。

Fig. 9 Equivalent thermal conductivity λ_{cs} depends on volume fraction; Single filler model

Fig. 10 Equivalent thermal conductivity λ_{cm} depends on volume fraction; Mixed filler model

8. ま と め

均質化法といわゆる複合則理論を用いて、代表的な電子デバイス用モールド樹脂である粒子分散形複合材料の等価弾性定数の評価を行った。フィラーの体積含有率が40～50%以上の場合に均質化法と複合則との差が生じた。さらに、均質化法により評価を行った等価弾性率および等価熱伝導率は実験による計測値と良い一致を示したことから、均質化法は精度の高い等価材料定数の評価手法のひとつであることが確認された。

動的粘弾性試験に際し青山学院大学工学部教授・隆雅久博士および同大学同学部助手・米山聡氏、熱伝導率計測にあたり古河電気工業(株)・木村直樹氏および川畑賢也氏に多大なご指導とご協力をいただいた。さらに一連の実験にあたり横浜国立大学工学部学生・中山尚武氏にご協力いただいた。ここに記して謝意を表

する。

文 献

- (1) Lions, J. L., *Some Methods in the Mathematical Analysis of Systems and Their Control*, (1981), Science Press.
- (2) 小石正隆, 加部和幸, 機論, **59**-561, A (1993), 1395-1400.
- (3) 小石正隆, 加部和幸, 機論, **61**-587, A (1995), 1467-1472.
- (4) 小石正隆・ほか2名, 材料システム, **15**, (1995), 57-64.
- (5) 小石正隆・ほか3名, 機論, **62**-602, A (1996), 2264-2269.
- (6) 後藤仁一郎・ほか4名, 機講論, No. 99-1, I (1999-7), 9-10.
- (7) 後藤仁一郎・ほか4名, 機講論, No. 99-5 (1999-11), 321-322.
- (8) 日本材料学会編, 機械材料学, (1991), 318-320, 日本材料学会.
- (9) 日本熱物性学会編, 熱物性ハンドブック, (1990), 285-289, 養賢堂.
- (10) 日本熱物性学会編, 熱物性ハンドブック, (1990), 545, 養賢堂.
- (11) 日本機械学会編, 機械工学便覧, (1987), A 6-177, 日本機械学会.