

出会い そして 複合材料 —感謝とわくわく研究の40年—

2012年2月27日

学部、修士課程、博士課程：金属材料学研究室(村上陽太郎先生)

昭和52年2月～昭和62年7月

工学部金属系教室助手(村上先生、長村先生、山本先生)

昭和62年8月～平成4年6月

工学部金属系教室助教授(長村先生、山本先生)

平成4年7月～平成14年3月

工学部(平成10年から工学研究科)附属メゾ材料研究センター教授
(北條先生、酒井先生、諸岡先生、黒川先生)

平成14年4月～平成19年9月

京都大学国際融合創造センター(平成19年7月から産学連携セン
ター)創造部門教授 (奥田先生)

平成19年10月～平成24年3月

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻教授(奥田先生)

複合材料との 出会い

* 国内外で、材料
工学、機械工学、
航空工学、化学、
電気工学、物理な
ど多彩な分野の研
究者と出会う。



ドイツ宇宙航空研究所・材料研 究所留学プロローグ・エピソード

* 複合材料を研究テーマにしたおかげでドイツ宇宙航空研究所に留学できた。

* Bunk教授にはメゾ材料研究センターの外部評価に委員長として来ていただいた。

* 後にハンブルグ・ハールブルグ工科大教授になったSchulte氏とはDFG-JSPSの日独科学協力事業を2回実施。

* 帰国後もDLR関係者と共同研究で19編の論文



研究テーマ

・複合系材料の組織形成、力学特性・機能特性に関する研究

- * 一方向繊維強化複合材料の損傷多体間相互作用・破壊プロセスのモデリング・シミュレーション
- * 一方向、積層型、織物型繊維強化複合材料の特性評価
- * 粒子強化合金、ウイスカ強化合金の熱膨張、耐摩耗性および変形破壊
- * 高強度・高機能複合材料の創製
- * 小径繊維(直径5-20μm)へのFIBによるき裂導入と破壊靱性評価
- * 表面被覆金属材料(自動車鋼板、陽極酸化アルミニウム等)の破壊はく離
- * 合金・アモルファス・半導体の組織形成過程
- * 強力X線による残留ひずみ測定および残留ひずみの集積過程
- * 発泡金属の弾性率・変形・破壊
- * 超伝導複合材料の応力環境下での超伝導特性評価およびモデリング・シミュレーション、超伝導臨界電流の統計解析、応力ひずみ曲線を使った超伝導特性の解析・予測

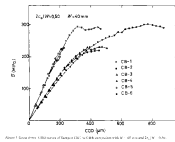
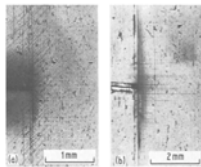
研究室スタッフ、研究室卒業生、学内外の共同研究者、学会や研究会での討論や交流を通じて情報や研究のヒントを与えていただいた同分野の皆様、に感謝

共著者(約280名、敬称略)

青木、青山、秋本、足立、浅野、安達、安部、雨宮、飴山、新井、荒池、綾井、安藤、Ahn、Andersons、Almajid、Aly、五十嵐、池田、石川、石田、井沢、磯部、伊藤、井上、入江、岩崎、岩下、岩本、Ilyin、上田、上原、宇佐美、碓井、畦崎、浦川、Ekin、呉、大高、奥田、沖、奥村、長村、越智、小野、Oh、Otto、加藤、梶井、片桐、勝村、川口、河口、川崎、河田、加茂、Gao、菊池、喜多、岸田、北井、北口、北島、北原、木村、日下、楠井、楠本、久野、久原、久保、窪島、久保田、黒川、黒崎、黒澤、黒田、熊倉、Clickner、Geng、Gu、Gustafson、神徳、小金谷、小村、近藤、Goldacker、才田、酒井、坂田、佐々木、佐藤、澤田、柴田、下川、下村、城山、進藤、Shi、Shonaike、Joffe、菅野、鈴木、Schulte、Seeber、Sha、Shi、S.Shin、J.K.Shin、Sosnowski、J.Sun、J.Q.Sun、Toplosky、関野、太期、高島、高田、高橋、高山、竹下、田中、田畑、田淵、田村、津崎、辻岡、津島、土屋、時兼、富井、土工、戸田、富田、Dudek、Thoener、中川、中嶋、中野、中村、中山、生田目、野崎、野田、能登、野中、濱田、Ha、Haessler、ten Haken、Hampshire、Harley、林、樋口、廣澤、深沢、藤田、藤本、Fiedler、Fluekiger、保上、本間、Hobbiebrunken、長井、永井、中尾、中岡、中谷、中西、永野、中村、西野、Ni、Nijhuis、Nylas、橋本、福本、藤井、藤倉、北條、本城、古坂、Peng、Peters、Predel、Promst、Prusseit、前川、牧野、増永、又野、町家、松井、松倉、松岡、松下、松田、松永、松本、松林、Malozemoff、水原、三村、宮下、宮崎、宮村、三谷、向井、武藤、村上、村瀬、森合、森下、森谷、龍治、J.Lee、H.Lee、Leucht、六角、和久、和田、渡辺、Walsh、Weiss、Weijers、Wu、Yin、八木橋、矢田、弥富、山尾、山下、山田、山島、山村、山本、横江、横田、横山、米永、W.Zhang、W.L.Zhang、.....



エアバスA320-200
垂直尾翼(1984年):炭素繊維強化エポキシ積層型複合材料



スペースシャトル

- * 梁はポロン繊維強化アルミニウム複合材料のパイプ
- * 耐熱煉瓦はSiを充填したC/C複合材

ドイツDLR時代の研究テーマ:炭素繊維強化エポキシ積層型複合材料の破壊

UD繊維強化複合材の 変形破壊モデリング・シミュレーション

一方複合材料の繊維・マトリックス破断や界面剥離などの損傷は、空間的にばらついて生じる。

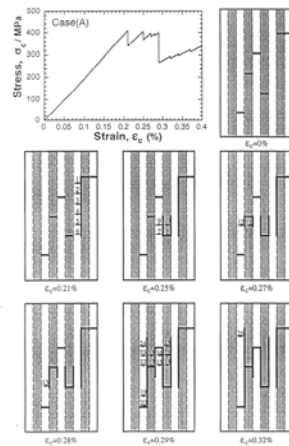
損傷はお互いに相互作用しながら進行し、材料全体の挙動・特性を決定する。

多体問題を解く

近似解をシェアラグアナリシス法とモンテカルシミュレーション法を組み合わせる

多体問題の例

損傷間相互作用
用例:界面はく離進行



繊維強化複合材料における多体問題の解法 繊維破壊時の応力計算法:シェアラグアナリシス法

従来の方法と問題点の修正

(A)均質系を取り扱っていた。

- * 繊維直径のばらつき、繊維配列の不均一性を組み入れられない。

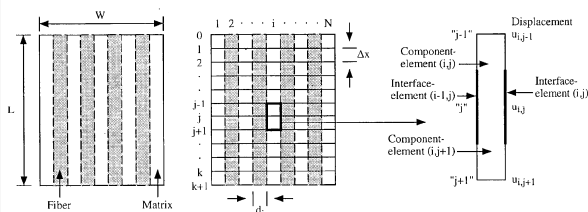
(B)マトリックスは応力伝達媒体としてのみ働くとし、繊維軸方向へのマトリックス応力は無視されていた。

- * ポリマーや極めて柔らかい金属がマトリックスの場合は適用できるが高強度金属やセラミックがマトリックスの場合は適用できない。
- * 残留応力が組み入れられない。

(C)線形挙動が対象になっていた。

- * 実際に生じて問題となる非線形挙動が記述できない。(例えば金属マトリックスの塑性変形が組み入れられていない、界面剥離後の界面摩擦が組み入れられていない、など)

シミュレーション法



- * 要素(i,j)の応力状態は修正シェアラグアナリシス法で解く。

- * 繊維やマトリックスの強度の空間分布はワイブル分布関数とモンテカルロ法で与える。

計算方法

(セラミック繊維強化セラミックマトリックス複合材料)

• 応力釣合い方程式

$$A_i \left[\left(\sigma_{ij} + \frac{d\sigma_{ij}}{dx} \right) - \sigma_{ij} \right] + h \left(\tau_{i/j+1,j} - \tau_{i-1/j,i} \right) dx = 0$$

• 界面せん断応力

界面要素(i,j): はく離

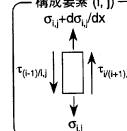
$$\tau_{i/j+1,j} = \frac{2G_{i,j+1}}{d_i G_{i,j+1} + d_{j+1} G_i} (U_{i,j+1} - U_{i,j})$$

界面要素(i,j): 未はく離

$$\tau_{i/j+1,j} = \tau_f \quad \tau_f: \text{界面摩擦応力}$$

• 応力釣合い方程式

$$A_i E_i \frac{d^2 U_{i,j}}{dx^2} + \left[\frac{2\alpha_{i,j} G_{i,j+1} (U_{i,j+1} - U_{i,j})}{d_i G_{i,j+1} + d_{j+1} G_i} + \beta_{i,j} (1 - \alpha_{i,j}) \tau_f \right] h = 0$$



パラメータ

界面はく離パラメータ $\alpha_{i,j}$

$\alpha_{i,j}=1$ (界面要素(i,j): はく離)

0 (界面要素(i,j): 未はく離)

界面摩擦パラメータ $\beta_{i,j}$

$\beta_{i,j}=1$ ($U_{i,j+1,j} - U_{i,j} > 0$)

-1 ($U_{i,j+1,j} - U_{i,j} < 0$)

要素破断パラメータ $\gamma_{i,j}$

$\gamma_{i,j}=1$ (構成要素(i,j): 破断)

0 (構成要素(i,j): 未破断)

変位に関する連立差分方程式 (セラミック繊維強化セラミックマトリックス複合材料)

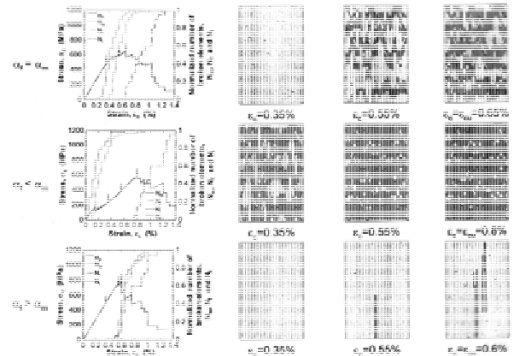
$$B1(i,j)u_{i,j-1} + B2(i,j)u_{i-1,j} + B3(i,j)u_{i,j+1} + B4(i,j)u_{i+1,j} + B5(i,j)u_{i+1,j+1} = B6(i,j)$$

$$\begin{aligned} B1(i,j) &= \eta_{ij} / ((2 + \gamma_{ij} + \gamma_{ij+1}) \Delta x^2) \\ B2(i,j) &= 2\alpha_{i+1,j} (G_{i+1,j} (d_{i+1,j} G_{i,j} + d_{i,j} G_{i+1,j})) / h(A_i E_i) \\ B3(i,j) &= -(\gamma_{ij} \gamma_{ij+1} / ((2 + \gamma_{ij} + \gamma_{ij+1}) \Delta x^2) - 2\alpha_{i,j} (G_{i,j} (d_{i,j} G_{i+1,j} + d_{i+1,j} G_{i,j})) / h(A_i E_i) \\ &\quad - 2\alpha_{i+1,j} (G_{i+1,j} (d_{i+1,j} G_{i,j} + d_{i,j} G_{i+1,j})) / h(A_i E_i)) \\ B4(i,j) &= \eta_{ij} / ((2 + \gamma_{ij} + \gamma_{ij+1}) \Delta x^2) \\ B5(i,j) &= 2\alpha_{i,j} (G_{i,j} (d_{i,j} G_{i+1,j} + d_{i+1,j} G_{i,j})) / h(A_i E_i) \\ B6(i,j) &= (\beta_{i,j} (1 - \alpha_{i,j}) + \beta_{i+1,j} (1 - \alpha_{i+1,j})) \gamma_{ij} / A_i E_i + 4\eta_{ij} / A_i E_i + \gamma_{ij} \gamma_{ij+1} / ((2 + \gamma_{ij} + \gamma_{ij+1}) \Delta x^2) \end{aligned}$$

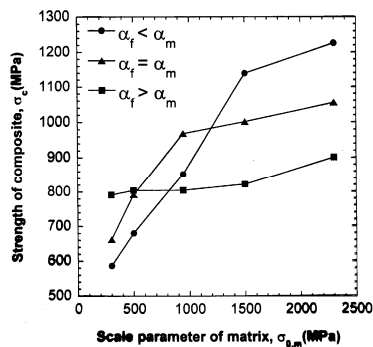
B1(i,j) ~ B6(i,j) は以下の情報を含む

- *構成材の弾性定数
- *各構成要素の断面積、繊維体積率
- *残留応力
- * (i,j) -界面が剥離しているか否か $(\alpha_{i,j})$
- * (i,j) -構成要素が破断しているか否か $(\beta_{i,j})$
- *剥離界面での摩擦せん断応力の方向 (γ_{ij})

残留応力の影響(シミュレーション例:マトリックスが繊維より弱い場合のセラミック基複合材料)

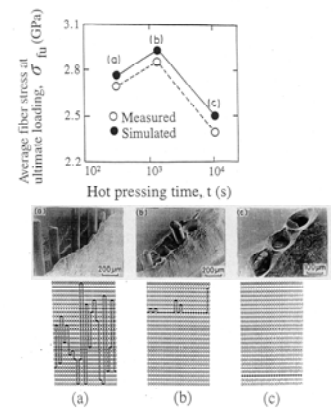


残留応力の影響
(シミュレーション結果)

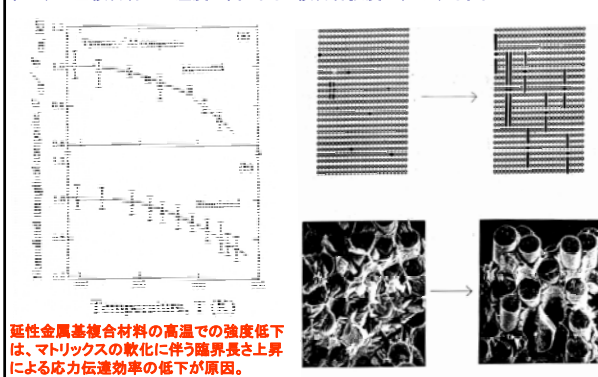


B/AI複合材
ホットプレス時間の増加に伴う界面状態変化が

* 複合材引張強度での繊維平均強度
* 破壊形態に及ぼす影響

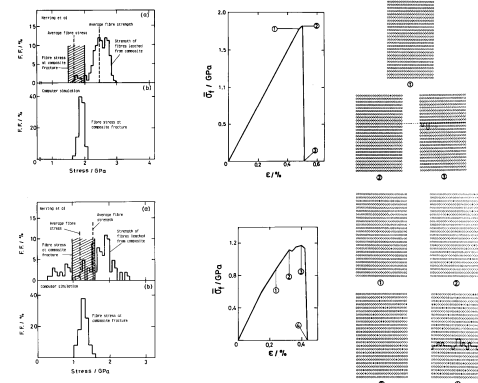


SiC/AI 複合材料の強度の温度依存性
1500Kまでは強度の温度依存性を持たないSiC繊維が強度を担っているにもかかわらずAI基複合材では温度が高くなると複合材強度は低下する。なぜか？



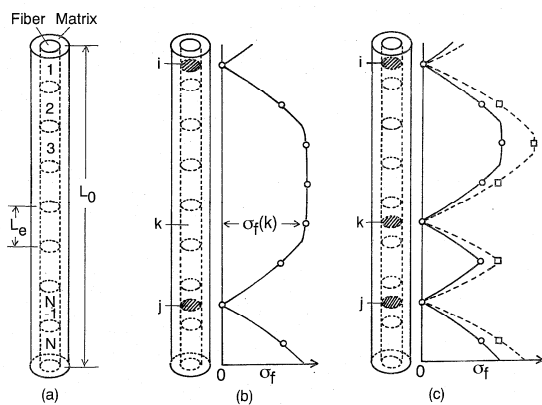
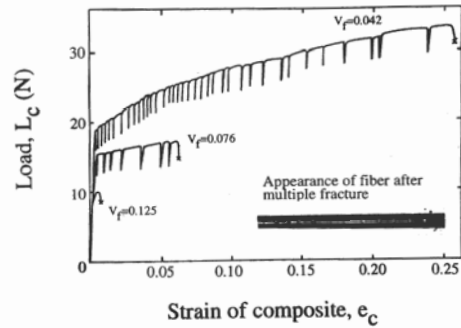
延性金属基複合材料の高温での強度低下は、マトリックスの軟化に伴う臨界長さ上昇による応力伝達効率の低下が原因。

繊維強度のばらつきと複合材の破壊強度
B/AI複合材料(NASAの実験結果とシミュレーション結果)

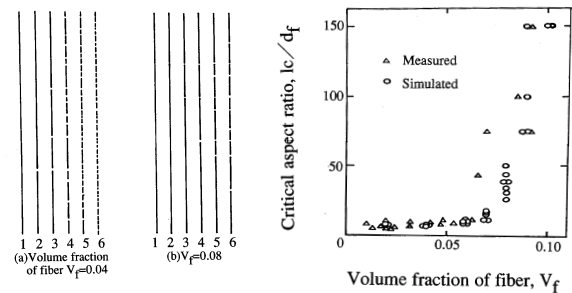


多重破断現象 (多重クラッキング現象)

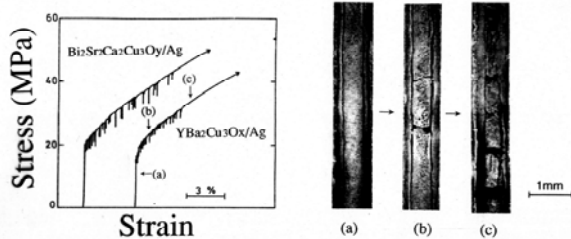
W繊維を銅に埋め込んだときの 荷重－ひずみ曲線と繊維の多重破断



臨界アスペクト比 実験およびミュレーション結果

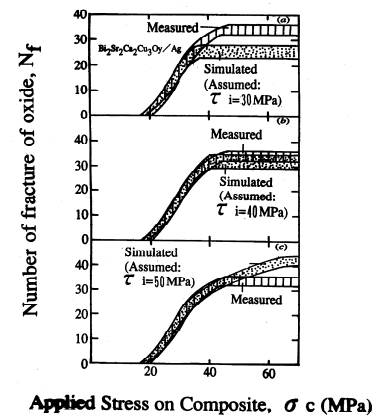


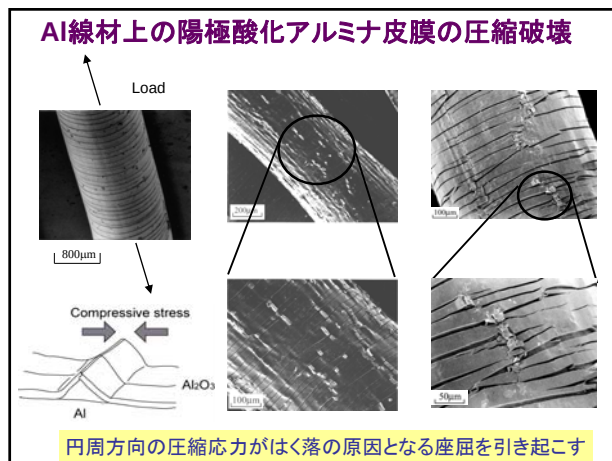
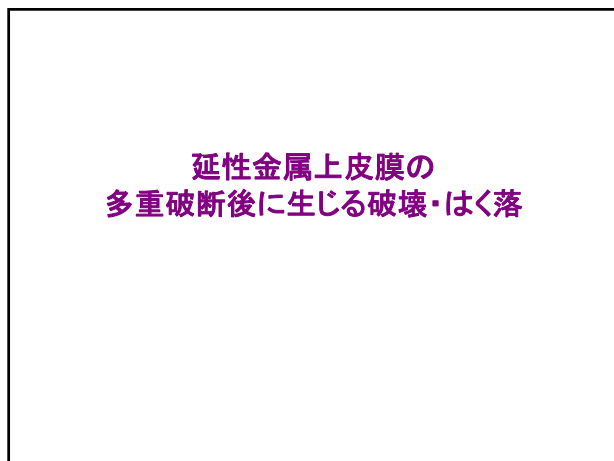
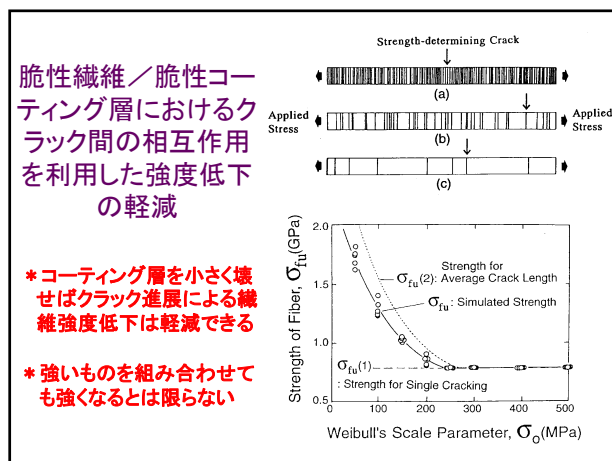
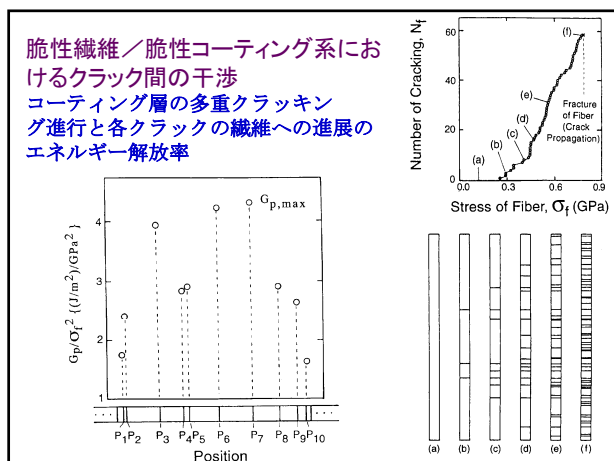
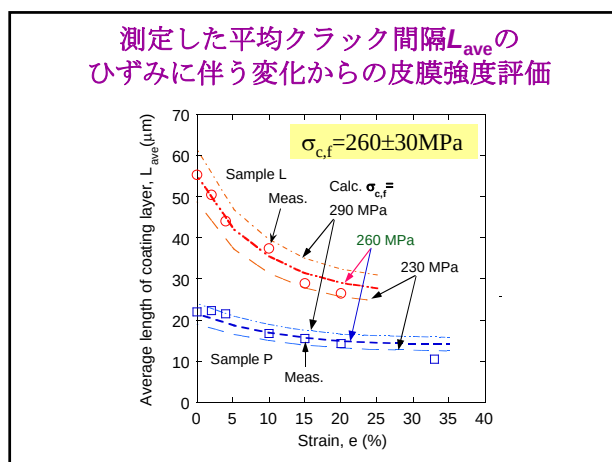
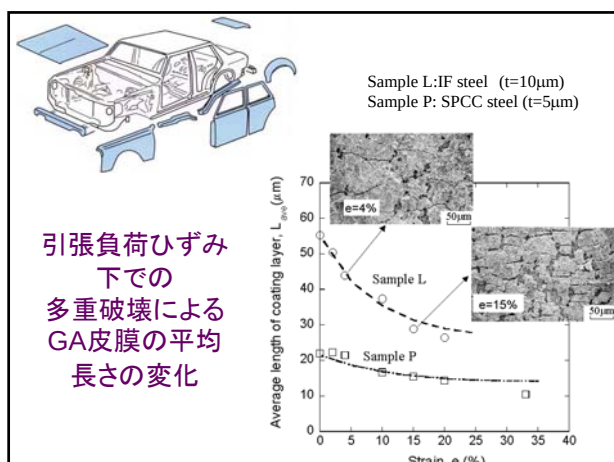
高温酸化物超伝導単芯線材における酸化物 フィラメントの多重破壊からの界面強度評価



多重破断からの 界面せん断 強度評価

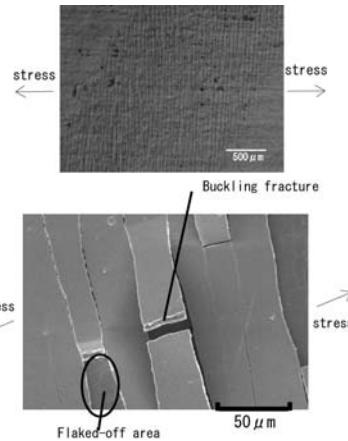
$$\tau_i = 40 \text{ MPa}$$



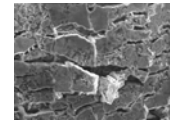
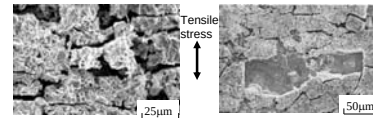
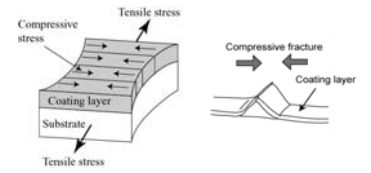


他材料における 皮膜のはく落例 (DyBCO 超伝導テー プ)

引張方向と垂直の
試料幅方向の圧縮
応力がはく落の原因
となる座屈を引き起
こす。



GA鋼板皮 膜の多重破 断・はく落例



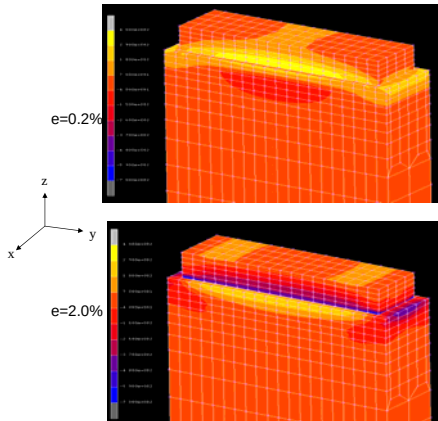
皮膜の破壊・はく落プロセス

- * 皮膜はまず多重破断する。
- * その後、試料幅方向の圧縮応力が、はく落の原因となる座屈を引き起こす。

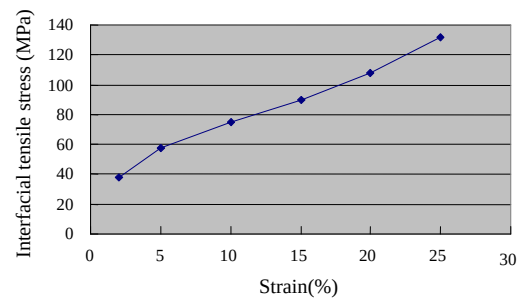
試料幅方向(y方 向)の応力分布 計算例

0.2%引張ひず
み負荷下では皮
膜は引張応力の
み、界面で近傍
で最大(残留ひ
ずみのため)

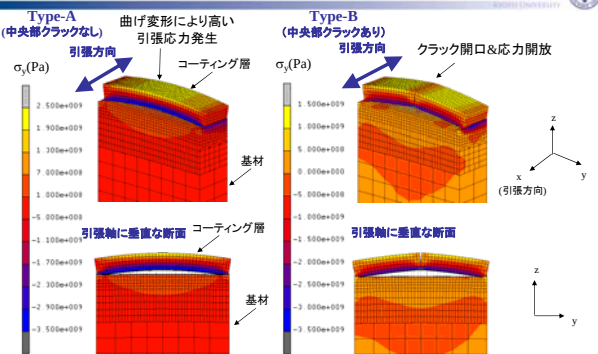
2%引張ひずみ
負荷下界面近傍
に圧縮応力が発
生する。(ポアソ
ン比の差のため)



皮膜－基材界面にかかる引張応力 計算結果例(軟鋼)

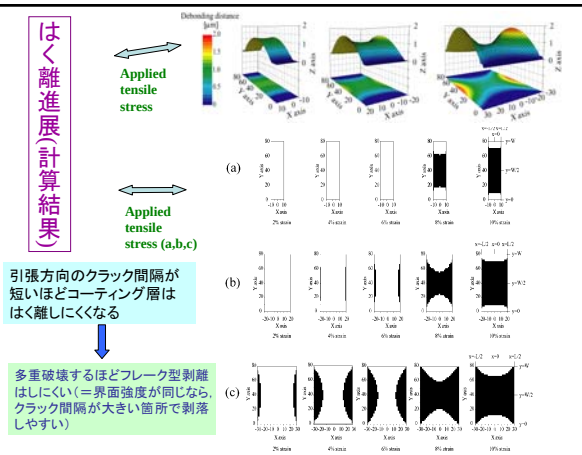


$e_x=15\%$ におけるはく離挙動およびy方向の応力分布



- $e_x=10\sim15\%$ においてクラックが発生しType-Aの状態からType-Bの状態に移行。
- Type-Bで導入されたクラックが開口し、はく離の進行が加速。また応力が開放される。

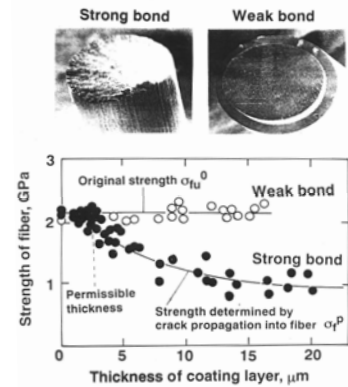
はく離進展(計算結果)



高強度・高機能複合材料の創製

界面強度制御の必要性

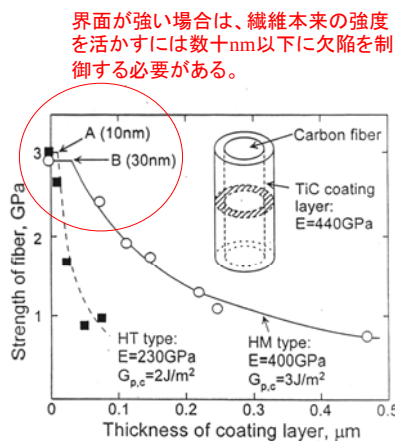
繊維強度に及ぼすコーティング層厚さと界面強度の影響
(金属タングステン合金繊維を用いたシミュレーション実験結果:セラミック繊維では該当コーティング層厚さは二桁小さくなる)



界面制御(この単繊維-コーティング層複合体の例では界面を弱くする)により繊維本来の強度が利用できる。

界面強度制御の必要性

TiC層をコーティングした炭素繊維
(HT:高強度タイプ, HM:高弾性タイプ)の強度とTiC層厚さの影響

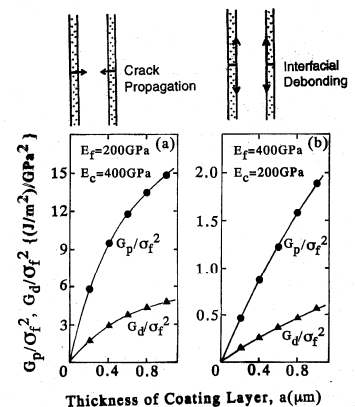


界面が強い場合は、繊維本来の強度を活かすには数十nm以下に欠陥を制御する必要がある。

界面はく離のエネルギー解放率 G_d と繊維へのモードI進展エネルギー解放率 G_p の比は約0.3。

クラックが繊維に進展する前に界面はく離が生じる条件

$$G_{d,c}/G_{p,c} < 0.3$$



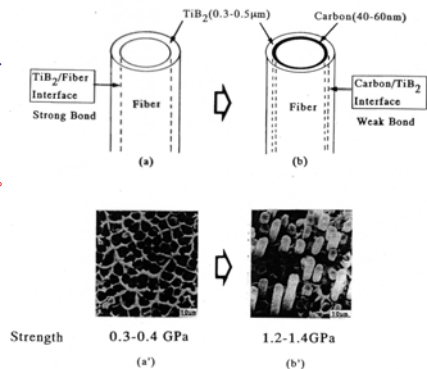
界面領域制御による4倍の高強度達成例(CF/Al)

(通産省大阪工業研究所(現産総研)、関西大学と共同)

目的:工業的に最も有用な鋳造法で複合材を作製するため、繊維表面TiB₂をコーティングしぬれ性を上げる。

一次試験結果:繊維とTiB₂の界面は強い。低強度しか得られない。

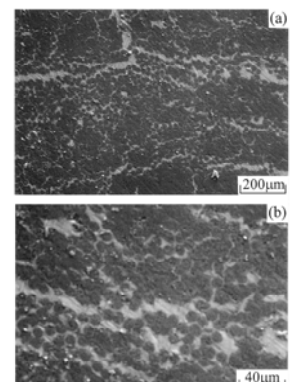
界面領域制御結果:繊維に熱分解炭素をコーティングし弱界面にすることで4倍弱の高強度を達成



高弾性率、高強度、高熱伝導複合材料の開発 (ATM社、FJコンポジット社と共同)

3000°Cで焼成した炭素繊維で強化したC/C複合材料のポアにMgを充填

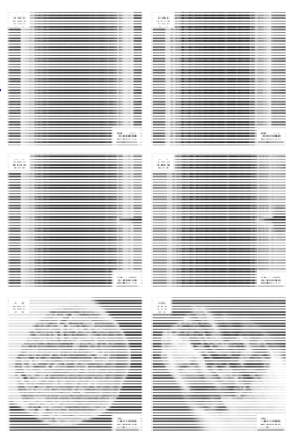
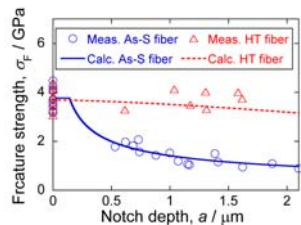
* ヤング率:520 GPa
* 強度:1.0 GPa
* 比重:2.0
* 繊維方向熱膨張:ほぼゼロ
* 繊維方向の熱伝導率:450 W/m・K
(銅(390 W/K・m)よりも高い)



繊維にFIBで人工ノッチを導入して破壊試験

熱処理しない繊維(ヤング率350GPa):ノッチ進展で破壊、破壊靱性 $K_{Ic}=1.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

3000°Cで熱処理した繊維(ヤング率約900GPa):ノッチにinsensitive, 正味応力基準で破壊



超伝導複合材料



(Central Japan Railway Company)
Linear motor car MLX01-01

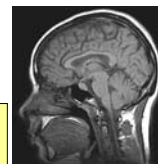


(Osaka University Hospital)

磁気浮上列車

これら以外にもエネルギー問題の緩和に向けた
* 電力貯蔵
* スマートグリッド
(高効率電力ネットワーク)などへの応用

超伝導複合材料により大規模かつ均一磁場を実現

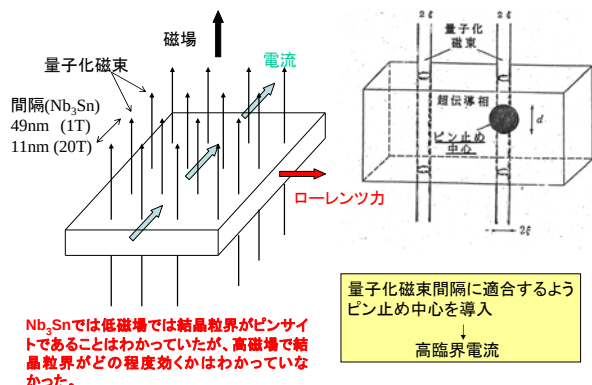


医療診断

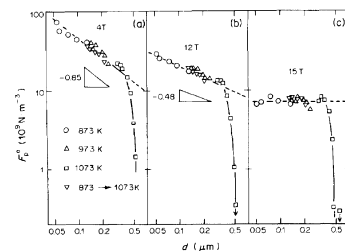
MRI
(Magnetic Resonance Imaging)

(NASA)

超伝導材料における量子化磁束とピン止め

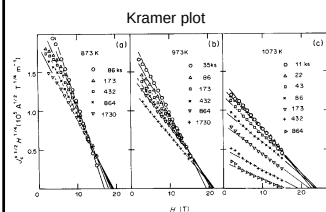


Nb₃Sn超伝導線材におけるピンカ F_p と結晶粒径 d の関係

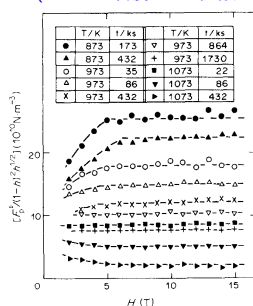


ピンカの上部臨界磁場依存性を取り除いて、ピンサイト密度に対応するようにした値:
磁場によらずほぼ一定

試料ごとに異なる H_{c2} の影響を取り除くため、Kramer plotから上部臨界磁場を求め、規格化磁場 $h=H/H_{c2}$ をつかってピンサイト密度依存量のみを算出。

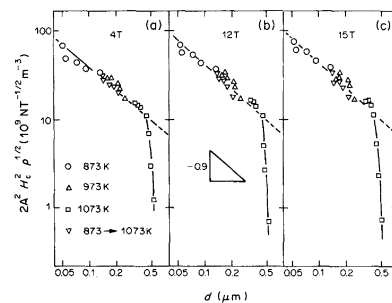


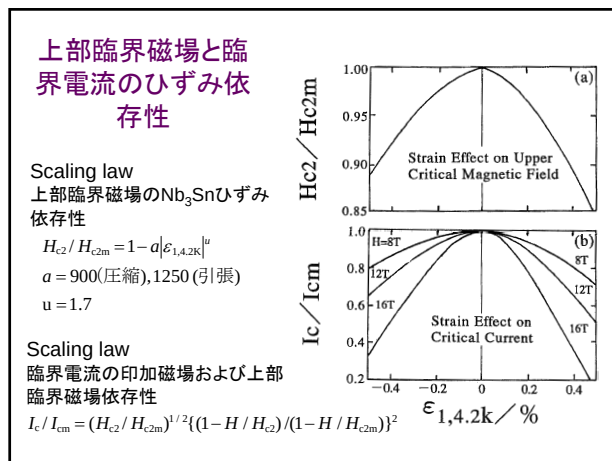
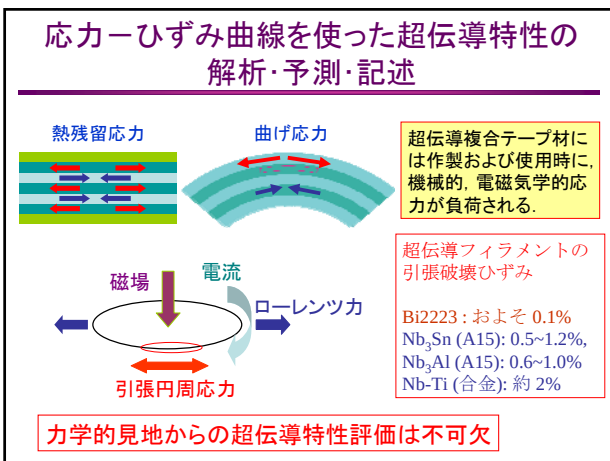
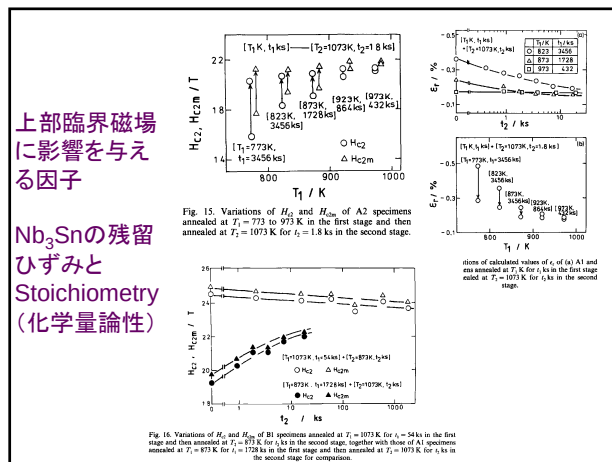
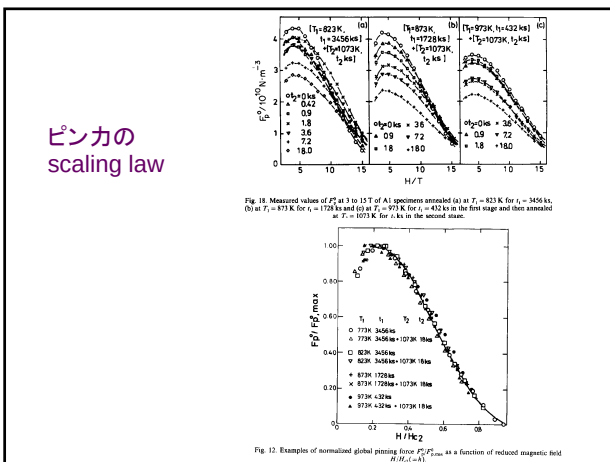
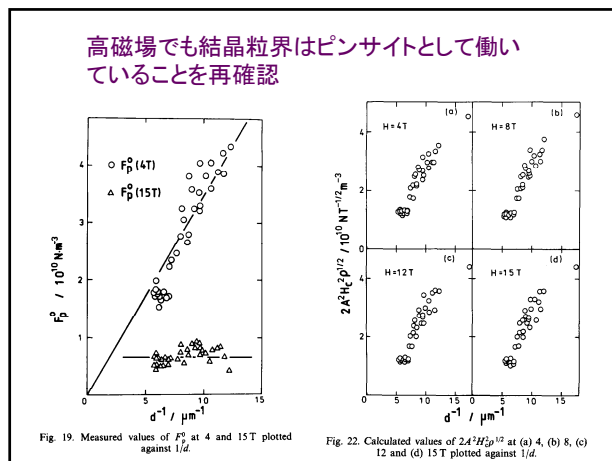
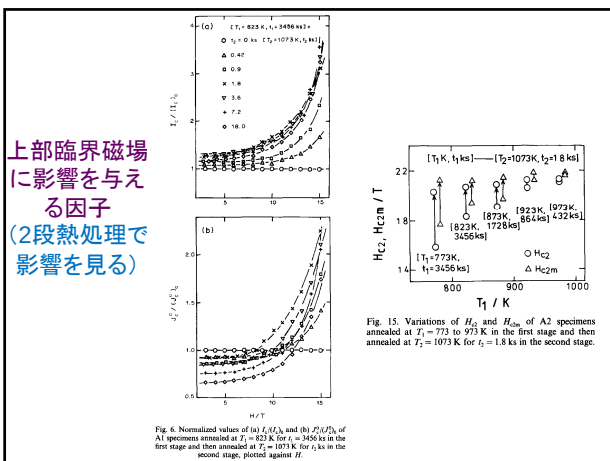
上部臨界磁場の影響を取り除いたピンカ: $F_p^0/(1-h)^2 h^{1/2}$ (ピンサイト密度にのみ依存)



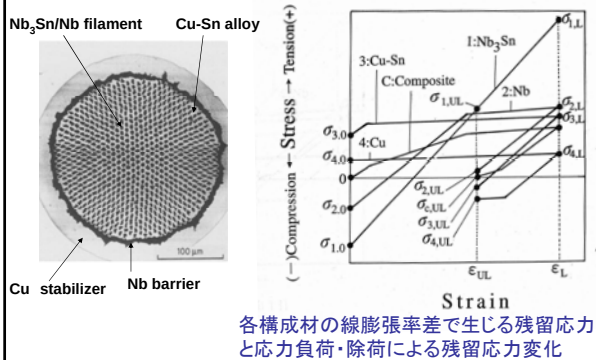
高磁場でも結晶粒界はピンサイトとして働いている。高磁場で働いていないように見えたのは上部臨界磁場の向上が結晶粒径増大の影響を隠していたため。

縦軸はピンサイト密度依存量 (Suenaga の式を応用)

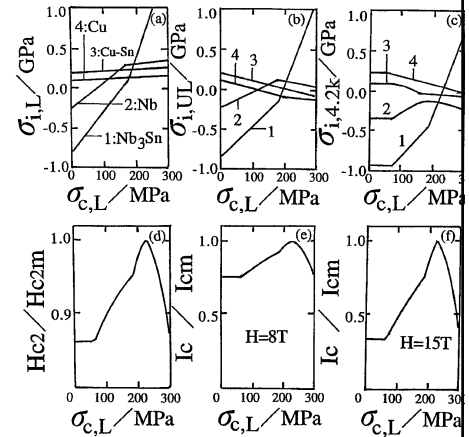




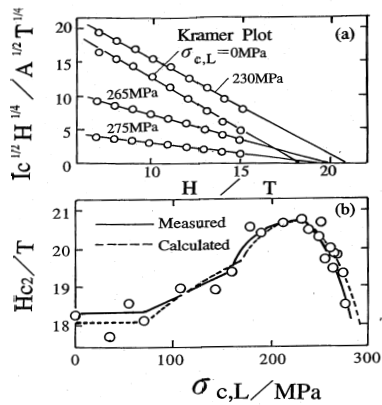
素材の力学的特性差を利用した 超伝導材料の高性能化



室温での荷重負荷一除荷が4.2Kでの上部臨界磁場、臨界電流に及ぼす影響(計算結果)



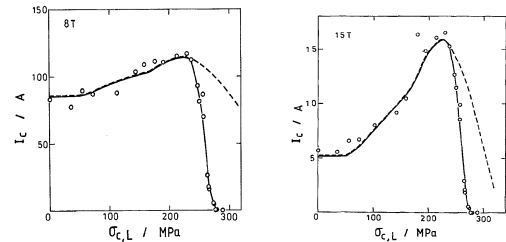
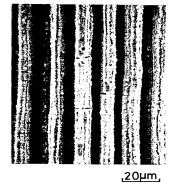
残留ひずみ制御によるNb₃Sn超伝導複合材の上部臨界磁場H_{c2}の向上



残留ひずみ制御による 臨界電流の向上

室温での荷重一除荷処理で特に高磁場での臨界電流は大幅に向上させることができる。

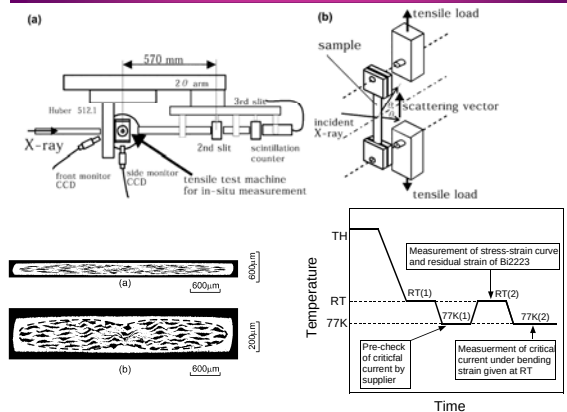
高応力側で実験値(実線)が計算値(点線)より低くなっているのは室温での応力負荷時にNb₃Snの破壊が生じているためである。⇒課題Nb₃Snの高強度化



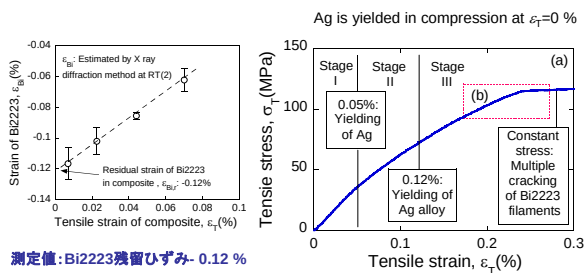
応力-ひずみ曲線を利用した超伝導特性の損傷依存性評価

(BSCCO超伝導テープの臨界電流の曲げひずみ依存性を例にとって、応力-ひずみ曲線から予測する。)

Bi2223フィラメントの残留ひずみ測定(SPring 8)



Bi2223の残留ひずみ測定結果 および応力-ひずみ曲線解析

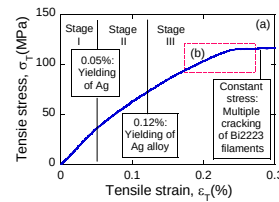


測定値: Bi2223残留ひずみ- 0.12 %

応力の約合いから無負荷時($\epsilon_t=0\%$)の
Agの残留ひずみ(弾性成分): -0.025 %
Ag合金の残留ひずみ: + 0.27 %

Stage III: Ag, Ag合金は降伏している。
Bi2223のみ弾性変形

多芯超伝導複合テープ中のBi2223フィラメントの破壊挙動 (Bi2223残留ひずみ-0.12%)



応力がほぼ一定になる多重クラッキング領域の前に
Bi2223フィラメントは破壊を始める。

赤線で囲った(b)の領域がフィラメント破壊が生じはじめる
候補域である。

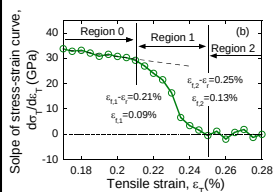
この領域ではAgとAg合金は塑性変形し、Bi2223だけが
弾性変形している。

複合テープ中でBi2223が破壊すると荷重負担応力が低
下し、複合材の応力-ひずみ曲線の傾きは低下する。



Multiple Cracking

曲げ負荷時の損傷進展

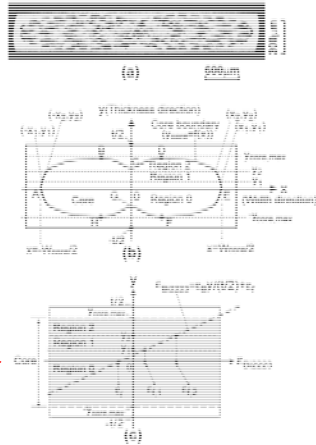


引張応力-ひずみ曲線の傾きから同定
される3領域が曲げ変形時に出現する。

Region 0(無損傷領域): $-y_{core,max} < y < y_1$

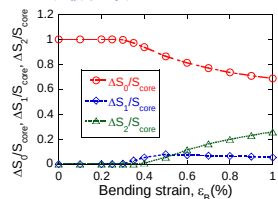
Region 1(半損傷領域: 損傷フィラメント
と無損傷フィラメントが共存): $y_1 < y < y_2$

Region 2(損傷領域): $y_2 < y < y_{core,max}$

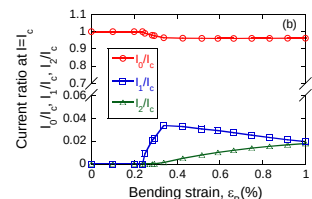


領域0, 1, 2の面積率 と輸送する電流が臨界 電流に占める割合

曲げひずみ増加に伴う領域0,1,2の
面積率の変化

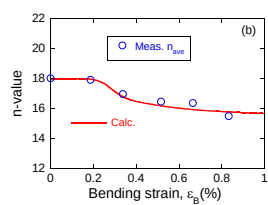
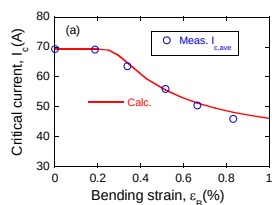


領域0, 1, 2が輸送する電流が臨
界電流に占める割合



電流の95%以上は領域0(無損傷領域)で輸送

測定値(各負荷曲げひずみでの平均値)とモデル解析結果 領域0, 1, 2は並列回路、V-Iカーブを計算して臨界電流とn値を算出

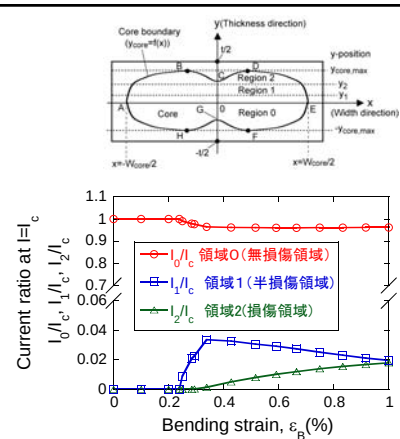


応力-ひずみ曲線を使って、
臨界電流およびn値(超伝導から
常伝導への遷移の鋭さを示す
値)の曲げひずみ依存性、お
よび臨界電流とn値の相関が記
述できる!

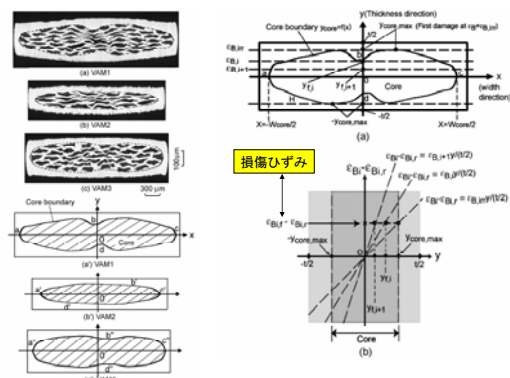
臨界電流の95%
以上は領域0(無
損傷領域)で輸送
される。

臨界電流は応力
-ひずみ曲線から
予測可能

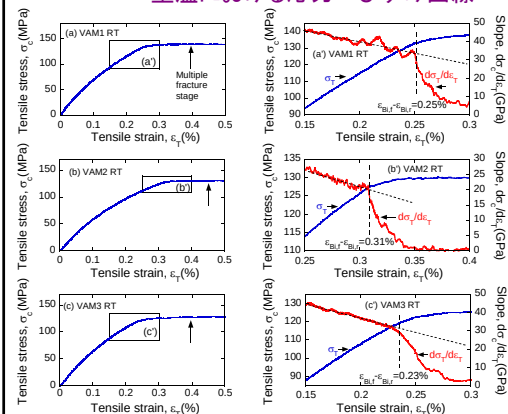
他社の仕様の異
なる試料で以下確
認する。



曲げ変形での損傷は試料長さ方向の引張ひずみで生じる。
損傷位置計算に基づく未損傷域の面積から、臨界電流が予測できる。

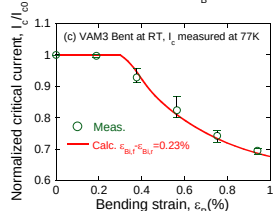
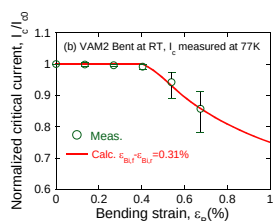
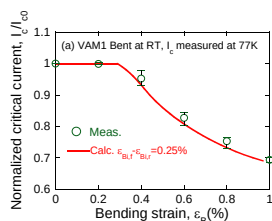


室温における応力-ひずみ曲線



曲げでは
損傷域、
半損傷域、
未損傷域
が存在する
ので、
損傷を引き
起こす
引張ひず
みは傾きが
10%
低下した
ひずみで
取る。

室温の引張応力-ひず
み曲線から77Kでの超伝
導特性の曲げひずみ依
存性が予測できる！



皆様に感謝

皆様のご支援で、研究・教育に励むことができました。

研究室スタッフ、研究室配属学生、先生方、事務室の皆様、内外の関連分野の研究者の皆様の
おかげです。ありがとうございました。