



特集記事・1

材料の明日を拓く表面・界面の制御・評価技術

複合材料の新力学機能特性

Recent Progress in Composites : A New Mechanical Properties

香川 豊

Yutaka kagawa

東京大学 先端科学技術研究センター 教授
(独) 物質・材料研究機構 フェロー

1 はじめに

一昔前に「複合材料」という言葉から想像する材料は数 μm オーダーの材料を複合化したものであり、複合化により得られる特性は加算効果に中心が置かれていた。一方、近年のナノ材料ブームにより、加算効果から材料自体の特性を変える従来の積算効果に類似する特性が注目されている。すなわち、材料のナノ構造を変化させることにより材料自体の特性を変化させることが可能になっている。このことは、巨視的な複合材料をイメージするならばマトリックスの特性自体を変化させることに相当する。

現在までに、あらゆる材料を対象としてnmオーダーの組織を変化させていろいろな特性を変えることに関して多くの研究が行われてきた。その結果、従来の材料からは予測できない特性のものも得られた。ここでは、ナノの領域の現象を利用して新しい機能を持つ複合材料が得られる可能性について、セラミックス系複合材料の場合を例にとって説明する。特に、セラミックス系複合材料の場合は従来からの概念を超える興味深い材料が得られている。

2 セラミックス系複合材料の歴史

セラミックス系複合材料の研究が盛んに行われた時代は、現在からおよそ20年ほど前にさかのぼる¹⁾。この時代には、セラミックス材料の強度と靱性の両立を目指して研究開発が行われた。その結果、大きな強度を得るためには、ウイスキーやセラミックス繊維のように組織を極限まで制御して破壊の起点を極力なくするという考え方、靱性の向上には複雑な組織にし、内部で生じる微視的なクラックや界面剥離を利用することが有効であることが確かめられた。この時期に、いろいろな種類のセラミックス系繊維が開発され直径が $10\mu\text{m}$ 前後で、数GPaの強度を持つ材料が得られている。一方、セ

ラミックスの中に粒子やフレークを分散させても破壊靱性が $10\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ を超えることは難しかった。この状態は、現在でも変わらない。20年前から変わったことは、セラミックス中への粒子やフレークの添加が極めて当たり前の時代になってきたことである。最近では、特に複合材料の範疇として考えないことが多い²⁾。

同じ時期に、大きな強度を持つセラミックス繊維をセラミックス中に複合化した繊維強化セラミックス (Continuous Fiber Ceramics Composites : CFCCとも呼ばれる) がセラミックス単体では得られない大きな破壊抵抗を持ったり、ノッチ非感性を持つことが証明された。図1はこの種の複合材料の代表例であるSiC繊維強化SiCの引張り破壊試験後の状態を示したものである。セラミックス単体の破壊状況とは異なり、木や竹が壊れるようにマイクロな破壊が累積されている。この状況がセラミックス単体の破壊状況とは大きく異なることが明らかである。繊維強化セラミックスは大きな破壊抵抗を持

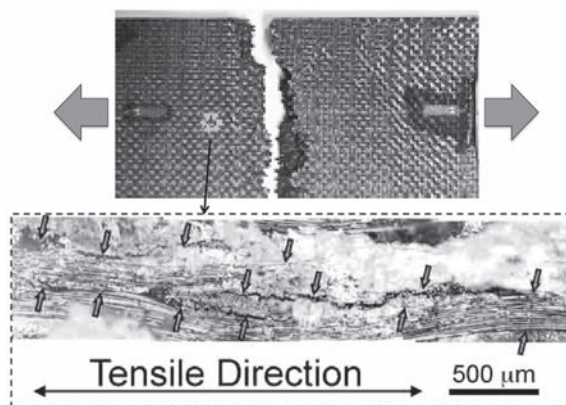


図1 ノッチ感性のないSiC繊維強化SiCマトリックス複合材料の引張り破壊試験後の状態。材料中では無数の繊維破断、マトリックス破壊、界面破壊等が生じているが複合材料はセラミックス単体のような破壊状況を示さない特徴がある。このような微小な破壊の累積により大きな損傷許容性を持つことができる

ち、破壊靱性が定義できないノッチ不感性を持つことが可能であった反面、この種の材料は強度は200~500MPa程度であり、セラミックス繊維の持つ数GPaのレベルを十分に利用できなかった³⁾。しかし、軽量耐熱材料であり、金属のような破壊抵抗を持つことから、セラミックスとは異なる耐熱材料という地位を築いている。現在では、次期航空機用エンジンやロケットノズルのように航空宇宙用にはなくてはならない材料であるとともに、図2のような自動車の軽量ディスクブレーキローターとして一部は民生用に実用化されている⁴⁾。

繊維強化セラミックスの強度と靱性の両立をブレークスルーするために考えだされたものが「ハイブリッドセラミックス」である⁵⁾。ハイブリッドセラミックスでは図3に示すように材料(素材)というよりは部材を想定し、力を受け持つ部分には大きな強度と剛性が得られるセラミックス単体、大きな破壊抵抗やノッチ非感性が必要なところには繊維強化セラミックスを配置し、一つの部材としての機能を追求したものである。この考え方の材料は現在のところ研究開発中である。基礎的な結果によると、図4のようにガラス板の上に一層の繊維強化セラミックスを設けるだけで、高速鉄球の衝撃



図2 炭素繊維強化SiCマトリックス複合材料を用いた自動車用ブレーキディスク。民生用自動車の軽量ブレーキディスクとして用いられている。炭素繊維は連続ではなく数mmの短いものを分散させている

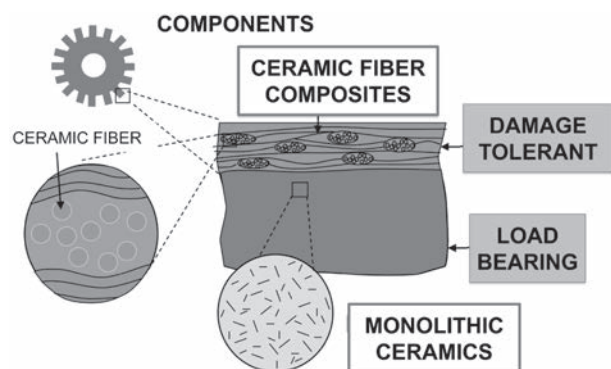


図3 ハイブリッドセラミックスのコンセプト
強度を受け持つ部分と損傷許容性を受け持つ部分に異なる性質を持つセラミックス材料を利用する

に対する損傷が著しく低下しガラスが割れなくなる(図4(b))ことや、繊維強化セラミックスとセラミックス板を積層することにより大きな歪み許容性の材料を得ることができることが確かめられている^{6,7)}。しかし、大きな強度のセラミックスと大きな破壊抵抗のセラミックスという正反対の特性を持つ材料の効果を組み合わせたハイブリッド材料の研究開発は始まったばかりであり、今後の発展が期待される。

3 新しいコンセプトを取り入れた複合材料

3.1 強度と靱性の両立を目指した結果

セラミックス系複合材料の研究開発の歴史は、前に述べてきたように「強度」と「靱性」の両立であった。現状では、繊維強化セラミックスでマイクロクラックのような微小な破壊を許容しない限り、セラミックス材料で金属材料が持っているような大きな塑性変形能力を付与することは難しかった。セラミックスでは共有結合性やイオン結合性が強いために、脆性的な破壊が生じることは避けられないと考えることが普通である。従って、強度の向上と靱性の向上は相反するものであり両立は難しいという結論になる。

近年のナノ材料科学の進歩により、破壊の単位がnmオーダーになった時の現象についての理解が進んだ。この結果より、「nm(ナノメートル)」というスケールを利用すると新しい機能展開が可能と考えられる。

3.2 ディメンジョンの変化を利用した機能化

セラミックスは高温になれば変形するが、室温付近では金属のように変形することは難しい。この問題を解決することが可能になったのはマイクロクラックからナノクラックという大きさの変化である。一般的に、セラミックス材料中にnmオーダーのクラックが存在しても、いわゆる破壊力学で述べられているような応力集中の作用は生じない。すなわち、nm

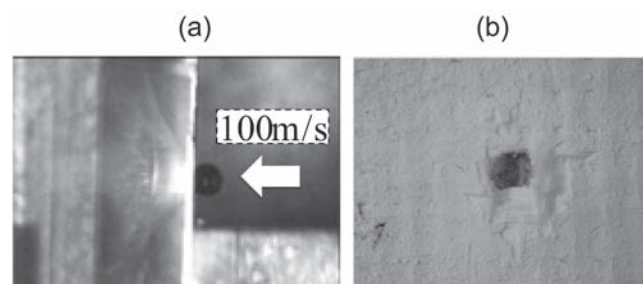


図4 織物状の Al_2O_3 繊維で強化した Al_2O_3 マトリックス複合材料をガラス表面に一層のみ接合したものに直径5mmの鉄球を高速衝突(100m/s)させた時の破壊の様子
ガラス単体では粉々になるが、一層の複合材料を接合させることで損傷が著しく低減する

オーダーのクラック自体が存在しても応力集中は少ない。いま、図5のように材料表面にaの長さのノッチが存在すると仮定する。この場合、ノッチ先端部での応力集中 (σ_{ip}) は $\sigma_{ip} = \sigma_{\infty} (1 + 2\sqrt{a/\rho})$ になる。ここで、 σ_{∞} は材料に外部から加わる応力 (この場合、正味の応力と見掛けの応力は同じと考えて支障ない)、 ρ はノッチ先端部の曲率半径である。この式で、クラックの長さaとクラックの曲率半径 ρ の値が同じくらいであれば、円弧の場合に良く知られている応力集中が ≈ 3 になる。クラックの大きさがnmオーダー、ノッチ長さもnmオーダーであれば応力集中は3程度であり、一般的に、 $a \gg \rho$ の場合を対象としている破壊力学とは異なったものになる。すなわち、この程度の大きさのクラックを材料中に導入しても材料の直接的な破壊にはつながりにくいことになる。なお、セラミックス中のナノノッチやナノクラックが安定に存在するか否かは状態に大きく依存する。 Al_2O_3 単結晶 (サファイア) の場合を分子動力学で計算した結果によると図6のようにクラックやノッチ長さが極めて短い場合には

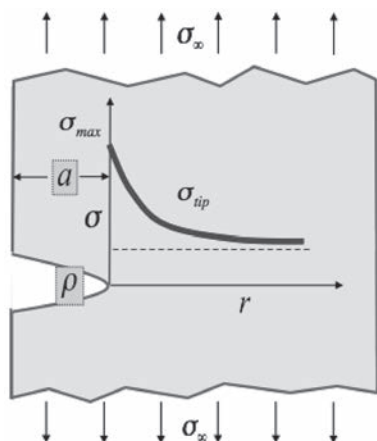


図5 ノッチ先端部の応力集中を考えるモデル

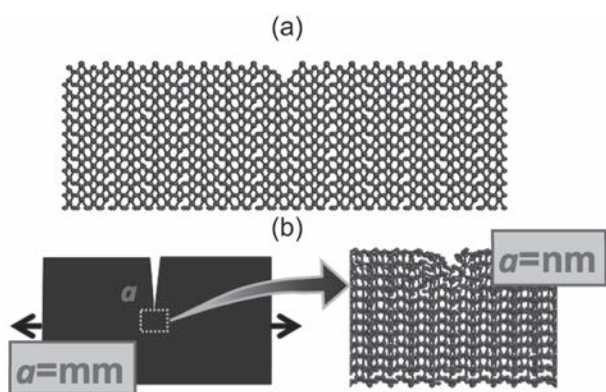


図6 Al_2O_3 単結晶 (サファイア) にnmオーダーのノッチを導入した場合を想定したAlとO原子の変形の様子 (分子動力学法による計算)
(a) はノッチを導入した状態
(b) は引張り負荷を加えた状態

シャープなクラックは存在しないようである⁸⁾。

このようなnmオーダーの現象の利用を考えてみる。図7 (a) は粒子を体積率に2vol%分散させた複合材料組織の模式図であり、 μm オーダーの粒子とnmオーダーの粒子を分散させた時の差異を示している。同じ量の体積率分散させた時に、粒子の大きさが小さければ粒子間の距離も小さくなり、マトリックス中にクラックが発生しても粒子に到達し、界面剥離によりクラックの先端部が鈍化することになる (図7 (b))。これによって、材料中に発生したnmオーダーのクラックは安定に存在することができる。この機構もナノ複合材料にすることにより発現する機構であるといえる⁹⁾。しかし、本質的には従来から考えられているマイクロクラックのトラップと同じ機構であり、対象とする寸法が小さくなっただけである。

3.3 ナノメートルオーダー特有の効果を利用した機能発現

セラミックスの高靱化機構として考えられていたマイクロクラックに相当するクラックあるいは結晶粒間の滑りをnmオーダーレベルにすることにより、いったん破壊したものも容易に再結合することになる。すなわち、金属材料で個々の原子間の滑りを考えていたものをセラミックスのクラスターに置き換えれば良い。この結果、セラミックスクラスター間では変形が簡単に生じ、その結果としてセラミックス材料が室温で変形したように振る舞うことになるものと考えられている。

図9は図8に組織を示した TiO_2 と Al_2O_3 のナノ積層複合材料に球状の圧子押し込んだ時の断面組織を示している¹⁰⁾。図8の表面写真から分かるように積層複合材料は数10nm単位のクラスターにより形成されているように見える。この積層複合材料に圧子を押し込むと、各層の材料を構成している

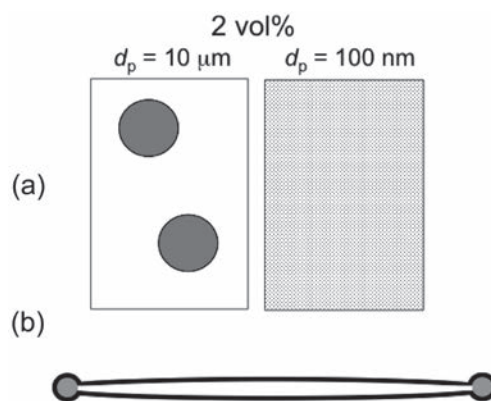


図7 材料中に μm オーダーの粒子とnmオーダーの粒子を同じ体積率分散させた場合の粒子間距離を示す模式図 (分散は均一と考えている)
(a) は粒子の大きさ (直径 d_p) による分散状況
(b) は粒子によるクラックトラッピングの例

クラスターは変形しないが、クラスター間で相対的な変位が生じる。材料全体がクラスターで構成されているのでクラスター間で相対的な変位が生じるだけであり、複合材料自体が破壊することはない。ナノ粒子は凝集し易く、凝集したクラスターの中では強固な結合をしている。一方、凝集したクラスター間は弱い結合をしていることが推測される。この弱い結合が切れて再びつながれば材料が巨視的な破壊をせずに変形することになる。図9はこの様子を示したTEM写真である。この状態は、延性のある金属材料で言うならば材料中で転位が発生して動くという現象と類似している(図9(a))。この結果は、従来からある連続体力学を用いた有限要素法解析(図9(c))でも確かめられている。

これらのことから、材料中に異なる力学的な応答性を持つ界面を存在させることにより強固な界面での変形と破壊をさ

せずに弱い界面での変形破壊を促進させれば材料は変形できることになる(図10(a))。金属材料の変形は転位の動きによって生じるが、セラミックスのように個々の原子結合が強固であっても、弱い界面を導入することにより金属のように変形することができるセラミックスを製造することができるのではないかと考えられる(図10(b))。

4 おわりに

複合材料の新しい展開として、ナノ効果を利用したセラミックス複合材料を紹介した。ここで述べた内容は、一つの力学的状況に対応するだけであり、引張りの状態で、かつ、室温で変形することが可能なのか？あるいは、どのくらいの強弱を持った界面が存在すれば良いのか？というような新しい問題を提起している。

近年の複合材料の成果は、ナノという領域が導入されたことによる、「加算効果」一辺倒の複合効果から「積算効果」を導入した複合効果への道筋が提案されたことであろう。今後は、新しく見つかった現象を材料技術としてどのように取り込んでいくかが重要であろう。

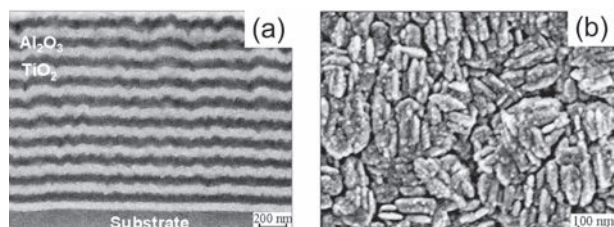


図8 TiO₂とAl₂O₃のナノ積層複合材料の断面組織(a)と表面状態(b)を示した走査型電子顕微鏡写真

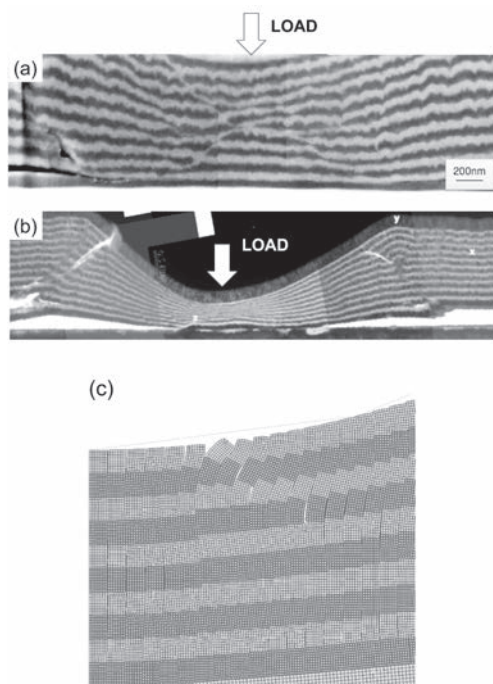


図9 TiO₂とAl₂O₃のナノ積層複合材料に球状圧子を押し込んだ時の積層複合材料の断面組織の走査型電子顕微鏡写真
(a)は変形の詳細な写真
(b)は全体の変形
(c)はクラスターモデルによる有限要素法計算

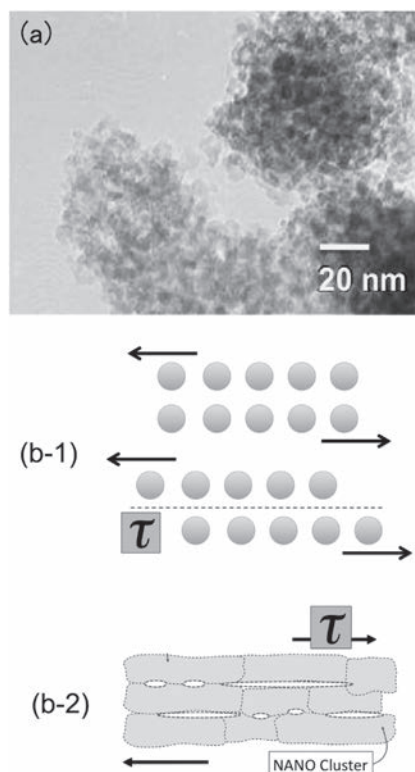


図10 ナノAl₂O₃粒子が凝集したAl₂O₃クラスター間の相対変位を透過型電子顕微鏡で観察した例(a)及び変形のモデル(b)

参考文献

- 1) 例えば, 香川豊, 八田博志: セラミックス基複合材料, アグネ承風社, (1990)
- 2) M.F.Ashby: Materials Selection in Mechanical Design, Butterworth Heinemann, Oxford, (1999)
- 3) 例えば, 香川豊: 日本金属学会誌, 38 (1999) , 408.
- 4) 香川豊: Professor W.Krenkel, Bayreuth Univ., 私信, HTCMC (High Temperature Ceramic Matrix Composites, Bayreuth, Germany 2010, Septemberでのデモンストレーションなど)
- 5) 後藤健, 香川豊: セラミックス, 45 (2010) , 617.
- 6) B.N.Kim, S.Zhu and Y.Kagawa: Eng.Mater., 6 (2004) 71.
- 7) B.N.Kim, S.Zhu and Y.Kagawa: J.Am.Ceram.Soc., 86 (2003) , 1612.
- 8) Y.F.Liu and Y.Kagawa: 未発表
- 9) M.Hasegawa and Y.Kagawa: 投稿予定
- 10) D.F.Arcan, Y.F.Liu and Y.Kagawa: J.Mater.Res., 24 (2009) 3387.

(2010年10月12日受付)