

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21663

研究課題名(和文)欠陥準位制御による微小ひずみ応答材料の創製

研究課題名(英文)Preparation of mechanoluminescence materials responded to small strain by adjusting defect levels

研究代表者

藤尾 侑輝 (Fujio, Yuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・製造技術研究部門・主任研究員

研究者番号：90635799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、2次元的にひずみを可視化できる応力発光センサについて、0.01%微小ひずみに対してカメラ等で検出できる感度を有する新規材料の開発を目指した。材料系としては、種々の欠陥を導入しても結晶構造を保持できるスタッフトリジマイト型構造のアルミン酸ストロンチウム(SrAl₂O₄:Eu)を選択した。その結果、微小ひずみに対する発光特性(センサ応答性)は、Sr/Al比、前駆体の粒子径に影響しることがわかった。また、開発した応力発光材料を用いて作製したセンサは、アルミ合金板の裏側き裂、炭素繊維複合材料板の繊維配向性を明瞭に可視化できることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to develop a new mechanoluminescence material responded to small strain of 0.01%. The feature of sensor using this mechanoluminescence material is to visualize two-dimensional strain distribution by using inexpensive industrial camera, leading to a construction of a safe and secure society. We selected strontium aluminate with stuffed tridymite structure as a host material because this host material can be easily introduced crystal defects. From the obtained results in this study, we found that the response toward small strain was influenced by the ratio of strontium and aluminium ions as well as a grain sized of precursor. Moreover, we challenged to fabricate a sheet-type sensor using the prepared material, and examined the sensing characteristics. As a result, the fabricated sensor could visualize the invisible crack on the back side of aluminum alloy plate and a orientation of fiber bundle in a carbon fiber reinforced plastic (CFRP) plate.

研究分野：機能性材料、センサ工学

キーワード：応力発光 ひずみセンサ 微小ひずみ 欠陥検出 材料力学 応力集中 機能性材料 非破壊検査

1. 研究開始当初の背景

現在、耐用年数を迎える社会インフラの安全管理のための定期検査技術（損傷診断）として、構造物の内部損傷（腐食、空洞化、き裂等）を診断する技術が切望されている。表面からは見えない内部損傷を診断するためには、一般コンクリートの強度が最も弱いとされる引張・曲げの弾性領域に相当する0.01%の表面微小ひずみを2次元的に評価する可視化技術が求められている。これまでに、画像相関法やレーザースペックル法を用いたひずみ分布計測が検討されているが、これらは非破壊計測で測定物の変形を妨げず、破壊に至る大きなひずみを可視化できるが、画像解析に時間的な制約を受けリアルタイム計測が困難なこと（1画像に数分～数十分）や微小ひずみを高感度に可視化できないことが課題である。

2. 研究の目的

本研究では、上述の社会的課題を解決できる可能性があり、2次元的にひずみを可視化できる応力発光センサについて、微小ひずみに対してカメラ等で検出できる感度を有する新規材料を開発する。特に、材料のエネルギーバンドとひずみに対する発光応答性との関連を評価した予備実験の知見に基づいて、材料中の欠陥を制御することで0.01%の微小ひずみに応答する新規材料を開発することを目的とした。

また、開発した微小ひずみ応答材料を用いて、異なる深さの欠陥を加工したアルミ合金板のき裂深さに対する応力発光分布及びその発光特性、及び、複雑な配向性を有する炭素繊維複合材料（CFRP）プリプレグの力学特性の解明への応用を試みた。これらの計測対象は、水素エネルギー社会の実現には必要不可欠な高压水素貯蔵用容器や自動車や航空機の構造材料として注目されているが、損傷検査法や力学分布解析が困難という課題がある。

3. 研究の方法

材料のエネルギーバンドとひずみに対する発光応答性との関連を評価した結果、微小ひずみに対する応答性は、Sr欠陥量、前駆体粒子状態、他元素添加による欠陥順位制御が友好的ではないかと予測された。そこで本研究では、ユウロピウム添加アルミン酸ストロンチウム（ $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu}$ ）について、Sr/Al比による制御、種々の合成法の適用（微小な前駆体粒子を合成可能な蒸発乾固法、有機酸法等）、ユウロピウム以外のランタノイド系元素の添加を試みた。

○アルミ合金板の裏面き裂に対する評価

内面疲労き裂を模擬した欠陥は、市販のアルミ合金板（A6061-T6, L:250×W:25×T:1.6 mm）に型彫放電加工により作製した。欠陥の幅は約0.5 mmとし、長さ（L）および深

さ（D）は $L/D = 3$ となるように設計した。応力発光センサは、応力発光材料（ $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu}$ ）と樹脂を用いて調製した応力発光ペーストをスクリーン印刷により厚膜化して作製した。材料試験機により引張荷重を負荷している時の応力発光分布は、欠陥を加工した面とは反対面に接着させた応力発光センサ（25×25 mm）の発光をカメラにより撮像した。

○炭素繊維複合材料（CFRP）プリプレグの力学特性の解明

CFRPの力学特性評価は、板状のCFRP（200×30×2^t mm）表面に応力発光センサを接着して、材料試験機により引張荷重を印加した際の応力発光画像をカメラにより撮像して評価した。

4. 研究成果

○微小ひずみ応答材料の創製

溶液中のイオン反応を利用した材料合成方法のうち、蒸発乾固法を選択し、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu}$ のSrとAlの組成比（Sr/Al = 0.46~0.485）について検討した。Eu添加濃度は3%と固定した。各応力発光材料のひずみに対する応力発光強度（ML intensity）を図1に示す。その結果、化学量論比（Sr/Al = 0.485）よりSr/Al比を小さくすることで、0.1%以上のひずみに対する応答性が增大することがわかった。一方、0.1%以下の微小ひずみに対する感度は、Sr/Al = 0.46とした場合に、0.01%の微小ひずみに対する応答性が発現することが分かった。

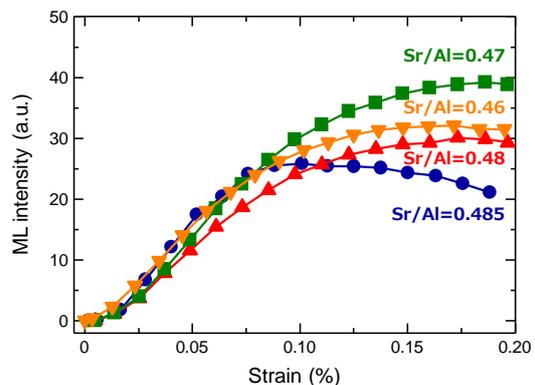


図1 種々の応力発光材料のひずみに対する応力発光強度の比較

次に、微小ひずみに対する応答性の発現因子について検討した。本研究開発で開発した応力発光材料の微小ひずみに対する感度は、従来材料と比べて、材料欠陥中にトラップされたキャリアが外部からの力学的刺激より早期に開放されるためと考えている。そこでこの仮説について検討するために、本材料と樹脂とを混合して作製した応力発光塗膜センサの励起後の待機時間依存性について検討したところ、待機時間（励起過程から荷重を負荷すまでの時間）の増加とともに微小ひ

ずみに対する感度が減少することがわかった。待機時間の増加は、キャリアの熱的開放時間の増加を意味する。すなわち、待機時間が短い場合は、浅い欠陥にトラップされたキャリアが熱的に解放されずに力学的刺激によって解放されるため、微小ひずみに対する応答性が発現される。一方、待機時間が長い場合には、浅い欠陥にトラップされたキャリアが熱的に解放され、深い欠陥にトラップされたキャリアが力学的刺激によって解放されるため、微小ひずみに対する応答性が消失したものと考えられる (図 2)。

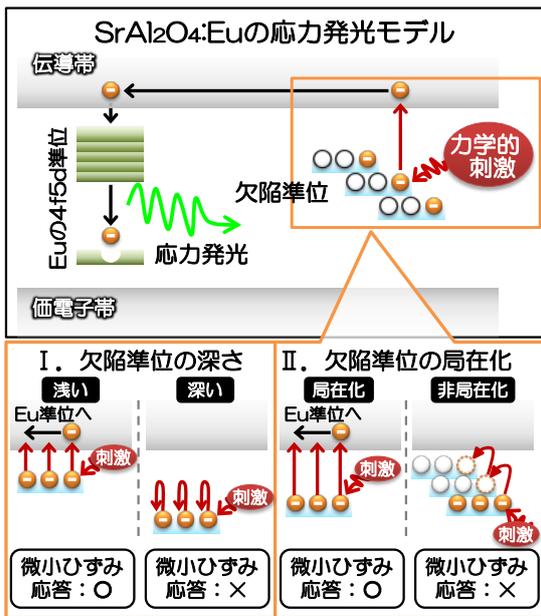


図 2 Eu をドーブしたアルミニウムストロンチウム (SrAl₂O₄:Eu) のキャリアトラップ準位と微小ひずみ応答性との関係

○アルミ合金板の裏面き裂に対する評価

欠陥を模擬したき裂加工を施したアルミ合金板に対して引張荷重を付した時の応力発光センサの発光分布について評価した。その結果を図 3 に示す。その結果、全ての応力発光画像において、裏面のき裂が位置する領域に特徴的な発光パターンを示すことがわかった。

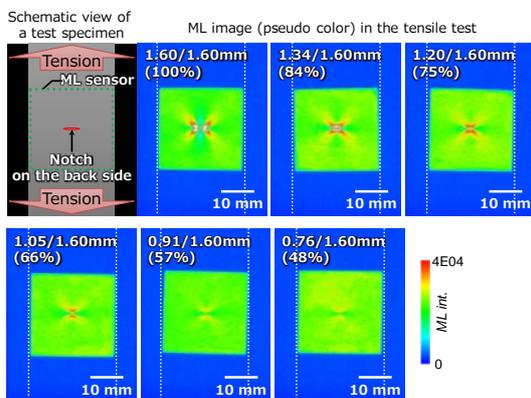


図 3 異なる深さのき裂を加工したアルミ合金表面に設置した応力発光センサの引張荷重負荷時の応力発光パターン

また、き裂周辺の特徴的な応力発光パターンの応力発光強度は、き裂深さの低下とともに減少することが分かった。これは、応力発光強度と相当ひずみ (または Mises 応力) が比例関係にあることから、き裂深さの低下により表面ひずみが低下していることを意味している。

得られた応力発光分布を詳細に解析するために、各応力発光画像中央の縦方向の応力発光強度を比較したところ (図 4)、き裂が貫通した試験体以外では、き裂位置 (0 mm) を中心としてほぼ対照的な発光強度分布を示した。これは、き裂先端の応力集中が試験体表面に伝播し、表面ひずみ分布に影響したため、き裂加工した面とは反対側に設置した応力発光センサの発光分布に特徴的な発光パターンが得られたと考えられる。また、その最大発光強度間の距離は、き裂の進展度に対して徐々に狭くなっていることがわかった。一方、き裂が貫通した試験体では、き裂位置の真上が最も高い発光強度を示した。本試験の結果は、有限要素法 (FEM) を用いた数値解析 (ANSYS software) によって計算されたき裂深さと表面ひずみ分布との関係と良好な一致を示した。すなわち、開発した応力発光センサは、金属基板に生じた未貫通の欠陥に由来する応力集中パターンを欠陥の裏側検出することができることを意味し、応力発光センサを用いた構造物診断技術が非破壊検査方法として有効な方法であることが実験的に証明された。

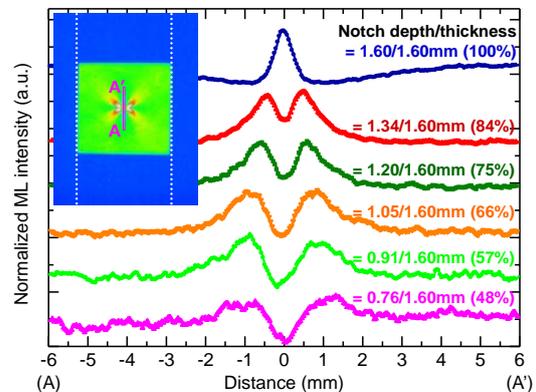


図 4 異なる深さのき裂を加工したアルミ合金 (A6061-T6) 表面の応力発光パターン (A-A') の応力発光強度プロファイル

○炭素繊維複合材料 (CFRP) プリプレグの力学特性の解明

炭素繊維複合材料 (CFRP) は、高い強度と軽さを併せ持つため、航空機や自動車、スポーツ製品など様々な用途に使用されている。しかし、CFRP は繊維の配向性・長さ、製造プロセスによって力学特性が大きく変化するため、強度解析の多くは特徴抽出や有限要素法などのモデリング手法に頼っており、推定精度の安定性に課題がある。そこで、開発した応力発光材料を用いた応力発光センサを作製し、配向性の異なる CFRP プリプレグ

レグの力学情報パターンを可視化することを試みた。図5には、本試験で使用したCFRPプリプレグ（単軸配向性のCFRPプリプレグ：uni-CFRP、異方性の綾織CFRPプリプレグ：twill-CFRP）と材料試験機に設置したときの写真を示す。応力発光センサ（ML sensor）はCFRP表面の凹凸に密着させるためスプレー塗装により製膜した。CFRP裏面には、引張荷重負荷時のひずみを測定するために市販のひずみゲージを設置した。

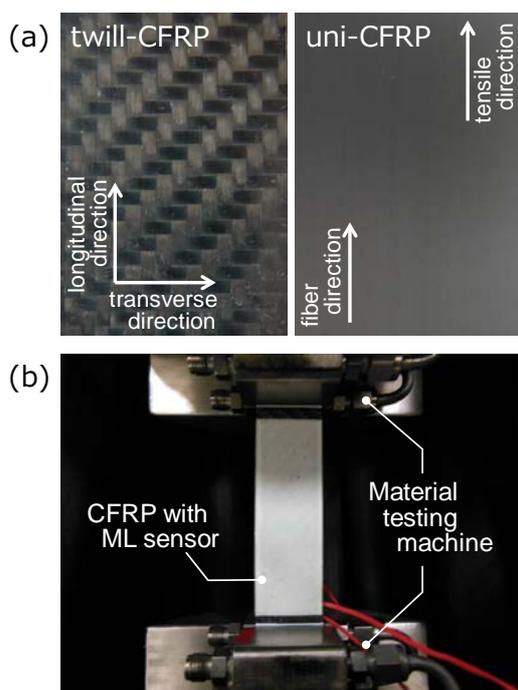


図5 (a)綾織CFRPプリプレグと単軸方向性のCFRPプリプレグの写真、(b)応力発光センサを接着したCFRP試験体を材料試験機に設置したときの外観写真

まず、図6上部には、単軸方向性のCFRPプリプレグに異なる引張荷重（0～20 kN）を負荷した時の応力発光パターンを示す。uni-CFRPは引っ張り荷重の増加とともに試験体全体が均一に発光していることが分かる。これは、試験片全体が均一に変形していることを示す。一方、図6下部には、綾織CFRPプリプレグに引張荷重（0～13 kN）を負荷した際の応力発光パターンを示す。twill-CFRPの応力発光パターンは、引張荷重が小さい場合（1.6 kN）にはuni-CFRPと同様に、ほとんど均一な発光パターンを示したが、引張荷重の増加に伴い、特定の繊維部分が強く発光することがわかった。また、最大荷重負荷時（13 kN）にはその発光パターンが目視でも確認できるほど強い発光強度を示した。これは、本試験で用いたtwill-CFRPプリプレグは引張方向に沿った繊維とその直行方向の繊維の2種類によって形成されており、繊維方向によって発光強度が異なることが示唆された。そこで、得られた応力発光パターンについて詳細に解析し

た。その結果、強く発光しているエリアは引張方向と同じ方向の繊維を示すことがわかった。すなわち、この特徴的な応力発光分布は異なる繊維方向によってもたらされたことを示唆しており、応力発光センサを用いた2次元的可視化により、特定方向の繊維の荷重分担を可視化できることが明らかになった。

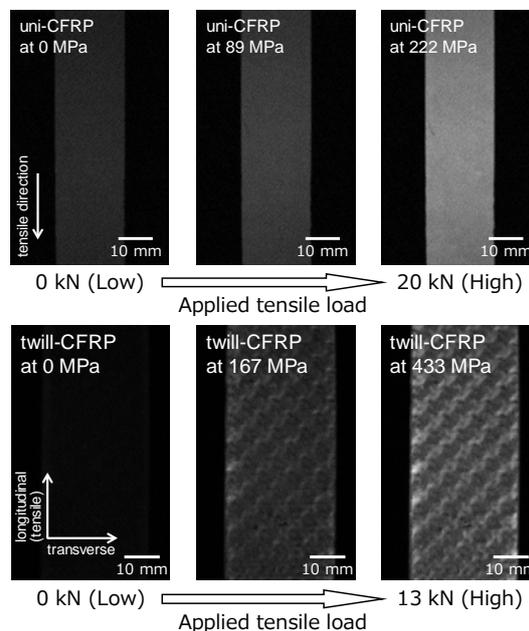


図6 単軸方向性のCFRPプリプレグと綾織CFRPプリプレグ表面に接着した応力発光センサの引張荷重負荷時の応力発光パターン

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計2件）

1. Yuki Fujio, Chao-Nan Xu, Yoshitaro Sakata, Akihito Yoshida, Naohiro Ueno, Nao Terasaki, Visualization of Relative Strain Distribution for Carbon Fiber Reinforced Plastic Plate By Mechanoluminescent Technique, ECS Transactions, 査読あり, vol. 75, No. 45, pp. 23-28 (2017).

<http://dx.doi.org/10.1149/07545.0023ecst>

2. 応力発光センサを用いた内面疲労き裂検出法の開発, 藤尾侑輝, 徐超男, 坂田義太郎, 上野直広, 寺崎正, 電気化学会第83回大会講演要旨集, 1G21 (2016).

〔学会発表〕（計8件）

1. 藤尾侑輝, 寺崎正, CFRP構造材料の力学情報パターンの可視化, 第二回構造接着研究シンポジウム, つくば国際会議場(茨城県つくば市), P-3, 2017年01月20日.

2. 藤尾侑輝, 高圧ガスボンベの非破壊検査の新技術, 産総研 中国センター シンポジウム レーザ協会 地方講演会, 依頼講演, ホテル広島ガーデンパレス (広島県広島市), 2016年12月2日.

3. Yuki Fujio, Chao-Nan Xu, Yoshitaro Sakata, Naohiro Ueno, Nao Terasaki, Visualization of Relative Strain Distribution for Carbon Fiber Reinforced Plastic Plate By Mechanoluminescent Technique, PACIFIC RIM MEETING ON ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE SCIENCE (PRiME2016), J01-3152, Hawaii, USA, 2016年10月4日.

4. 藤尾侑輝, 水素エネルギー社会を支援する応力発光を用いた力学分布の可視化技術, JIEP 官能検査システム化研究会 第7回公開研究会, 依頼講演, 回路会館 (東京都杉並区) 2016年7月5日.

5. 藤尾侑輝, 徐超男, 坂田義太郎, 上野直広, 寺崎正, 応力発光センサを用いた内面疲労き裂検出法の開発, 電気化学会第83回大会, 大阪大学 (大阪府吹田市), 1G21, 2016年3月29日.

6. 藤尾侑輝, 寺崎正, 応力発光センサの高感度化と内面欠陥検出法への応用, 第一回構造接着研究シンポジウム, 産業技術総合研究所 (茨城県つくば市), 4, 2016年2月29日.

7. 藤尾侑輝, 応力発光を用いた高圧容器の損傷診断技術, 日本鉄鋼協会計測制御システム工学会計測フォーラム, 産業技術総合研究所 (佐賀県鳥栖市), 依頼講演, 2015年10月30日.

8. 藤尾侑輝, 応力発光による水素ステーション用鋼製容器の損傷度診断, JASIS2015 コンファレンスセミナー「製造インフラ診断ネットワークでつなぐ分析システムー」, 幕張メッセ国際展示場 (千葉県千葉市), 依頼講演, 2015年9月3日.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: 損傷進展度測定方法および損傷進展度測定システム

発明者: 藤尾侑輝、徐超男

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2015-137760

出願年月日: 平成 27 年 7 月 9 日

国内外の別: 国内

名称: 損傷進展度測定方法および損傷進展度測定システム

発明者: 藤尾侑輝、徐超男

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: PCT/JP2016/69760

出願年月日: 平成 28 年 7 月 4 日

国内外の別: 国外

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤尾 侑輝 (FUJIO, Yuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・製造技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 90635799

(4) 研究協力者

徐 超男 (XU, Chao-Nan)

寺崎 正 (TERASAKI, Nao)

菊永 和也 (KIKUNAGA, Kazuya)