

材料システム

第34巻

小特集

複合材料の機能設計



金沢工業大学 材料システム研究所

材料システム (年刊)

Materials System (Annual)

編集委員長

中田 政之 (金沢工業大学材料システム研究所)

編集委員

宮野 靖, 廣瀬 康夫, 鵜澤 潔, 田中 基嗣,
吉田啓史郎, 斎藤 博嗣

(以上: 金沢工業大学材料システム研究所)

編集顧問

Stephen W. Tsai (スタンフォード大学)

Editor

Professor M. NAKADA, Dr. Eng.

Materials System Research Laboratory
Kanazawa Institute of Technology

Associate Editors

Professor Y. MIYANO, Dr. Eng.

Professor Y. HIROSE, Dr. Eng.

Professor K. UZAWA, Dr. Eng.

Professor M. TANAKA, Dr. Eng.

Dr. K. YOSHIDA

Dr. H. SAITO

Researchers of Materials System Research
Laboratory, Kanazawa Institute of Technology

Advisory Board

Professor S. W. TSAI, Ph. D.

Stanford University

COPYRIGHT 2016 © Materials System Research Laboratory

It is a condition of publication that manuscripts submitted to this journal have not been published and will not be simultaneously submitted or published elsewhere. By submitting manuscripts, the authors agree that the copyright for their article is transferred to the publisher if and when the article is accepted for publication. However, assignment of copyright is not required from authors who work for organizations which do not permit such assignment. The copyright covers the exclusive rights to reproduce and distribute the article, including reprints, photographic reproductions, microform or any other reproductions of similar nature and translations. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means, electronic, electrostatic, magnetic tape, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without permission in writing from the copyright holder.

金沢工業大学
材料システム研究所
〒924-0838 石川県白山市八束穂3-1
TEL 076-274-9263
FAX 076-274-9251

Materials System Research Laboratory
Kanazawa Institute of Technology
3-1 Yatsukaho Hakusan
Ishikawa 924-0838, Japan

目 次

巻頭言

材料システム第34巻の発行にあたって 中田 政之 1

特別寄稿

Composites Durability Workshop (CDW) について 宮野 靖 3

小特集 複合材料の機能設計

序文

小特集「複合材料の機能設計」の編集にあたって 田中 基嗣 5

論文

一方向強化CFRP複合材の斜め方向引張試験における

破断延性に関するマルチスケールモデリング 吉岡 健一 7
熊谷 裕太
樋口 謙
Dongyeon Lee
岡部 朋永

ばね要素モデルを用いた一方向炭素繊維/エポキシ

複合材料の引張強度予測 渡邊 潤 15
田中 文彦
松谷 浩明
奥田 治己
津田 皓正
樋口 謙
山本 剛
岡部 朋永平織CFRPの引張特性に及ぼす繊維束の積層ずれの影響 野田 淳二 21
関 真利

CF/PA6積層板内の熱融着による層間はく離修復部に

対する実験的強度評価手法の提案 金崎 真人 29
田中 基嗣
齊藤 博嗣
鵜澤 潔
北條 正樹
金原 勲

導電性高分子を用いた熱硬化型CFRPの開発と評価 横関 智弘 35

後藤 晃哉

高橋 辰宏

銭 丹娜

伊藤 昌次

平野 義鎮

石田 雄一

小笠原俊夫

石橋 勝

グラフェンのエポキシ樹脂中での分散シミュレーション 山崎 昌悟 39

小柳 潤

光解離性保護基を用いた反応制御による骨再生医療用

HAp/PLA複合材料における新しい界面制御法の提案 田中 基嗣 45

安田 涼平

津田 裕介

金原 勲

論文

光ファイバセンサによるCFRP複合材料の落雷衝撃計測の可能性調査 明松 圭昭 51

影山 和郎

村山 英晶

編集後記

卷頭言

材料システム第34巻の発行にあたって

金沢工業大学材料システム研究所
「材料システム」編集委員長

中田政之

金沢工業大学が拠点となって、多くの企業や大学、官公庁と共同で参画する「革新材料による次世代インフラシステムの構築～安全・安心で地球と共に存できる数世紀社会の実現～」が文部科学省の「革新的イノベーション創出プログラム（COI STREAM）」に採択されたことは32巻で紹介した通りです。金沢工大革新複合材料研究開発センター所長の鵜澤潔教授（材料システム研究所の所員を兼務）のリーダーシップのもと、活発な研究開発が行われており、内外の研究組織との連携も着実に進んでいます。

地元である北陸の地に目を向ければ、この地はもともと繊維産業の盛んな地域であり、繊維強化プラスチックの成形加工業の基盤もありました。昭和61年から30年に亘って、「北陸複合材料研究会」とそれを引き継いだ「ほくりく先端複合材研究会」が着実に产学研の情報交換の場となっています。隔月に開催されるセミナーには多くの参加者があり、熱心な情報交換が行われています。

一方、昨年1年間でも、9月17日から3日間に亘って金沢工大を会場に第40回複合材料シンポジウムと第14回日欧複合材料会議が同時開催され、12月6日から6日間に亘って金沢の中心部で第14回先端材料技術国際会議（JISSE-14）とそれに引き続いて東海北陸コンポジットハイウェイコンベンション2015が開催され、国内外から革新複合材料に関わる多くの方々が北陸の地を訪れ、活発な情報交換が行われました。

このように、北陸の地が革新複合材料に関する技術のセンターオブエクセレンスの役割を確実に担いつつあり、近い将来に革新複合材料の世界的な産業基地に発展することを願っている昨今です。

さて、本巻では特別寄稿1編と一般論文1編、小特集論文7編を掲載させていただきました。特別寄稿は「Composites Durability Workshop (CDW)について」と題し、材料システム研究所所長の宮野教授とスタンフォード大学のTsai教授が長年にわたって開催してきたワークショップの取り組みについて紹介いただきました。一般論文は「光ファイバセンサによる CFRP 複合材料の落雷衝撃計測の可能性調査」と題し、複合材料を高い信頼の下で実用化するための方法論の一つとして位置づけられる重要な研究であると言えます。小特集は「複合材料の機能設計」と題し、材料システム研究所の田中基嗣先生に企画・編集を担当していただきました。その詳細は小特集序文にて田中先生が説明しております。

本巻が材料システムの研究に何らかの寄与をすることを期待すると同時に、ご投稿を賜りました皆様に心から感謝申し上げます。この論文集の当初の姿勢である、国内外に開かれた論文集として形式にとらわれず、研究の新しい芽に対して敏感に光をあてるという姿勢を今後とも続けていく所存です。皆様からのご投稿を心よりお待ち申し上げております。

Composites Durability Workshop(CDW)について

金沢工業大学材料システム研究所 所長 宮野 靖*

昨年7月にスタンフォード大学の航空宇宙工学科の Timoshenko Roomにおいて The 20th Composites Durability Workshop(CDW-20)が開催された。このワークショップが開催されたことになった切っ掛けは、1998年にスタンフォード大学の Stephen W. Tsai 教授が主担当者、同大学の Richard M. Christensen 教授と金沢工大の宮野が分担者として National Science Foundation に応募した研究プロジェクトが採択されたことにあり、プロジェクトの課題である“Accelerated Testing of Durability of Composite Materials and Structures”の中で約束した研究活動の一環として実施したものである。1998年11月に金沢工大の酒井メモリアルホールにおいて第1回目が開催され、以来、17年間に亘って20回のワークショップが世界各地で開催してきた。

ワークショップは毎回 Tsai 教授と宮野が企画し、開催地の研究者が Chair として2日間の内容と運営を担当する形で開催された。20回のワークショップの様式は様々で、予め決めておいた発表者が話題を提供し、その話題について参加者が様々な角度から発言して議論を深めて新たな知を創造するごく一般的な形から、開発した新しい方法論について解説に主眼をおく言わばチュートリアルに近い形まで、複合材料およびその構造物の耐久性の評価と設計の範疇で、その時々の世の動きに機敏に反応しながら実施してきた。

なかでも印象に残るのは、第4回の Albuquerque, 第8回の Zaragoza, 第10回の Seattle, 第17回の Sao Jose dos Campos である。第4回は Air Force Research Laboratory (AFRL), 第8回は Airbus 社, 第10回は Boeing 社, 第17回は Embraer 社で航空機や宇宙構造物の開発の第一線で仕事に取り組んでいる研究者や技術者と複合材料およびその構造物の耐久性の評価と設計について議論を深めることができたことである。ワークショップの参加者の主体である耐久性評価の方法論の構築に取り組んでいる大学の研究者にとって、航空機や宇宙構造物の開発担当者と議論を深めることは何ものにも代えがたい貴重な経験であり、方法論の実用化に不可欠なことである。

「複合材料」という大きな括りにおける専門家が一堂に会して情報を交換することも大切であるが、このように、複合材料および構造物の耐久性の評価と設計という極めて限定された課題について、その道の専門家が集まって長期に亘って地道に議論を重ねることは、技術の発展には不可欠ではないかと考える次第であり、CDW はその役割を果たしてきたと考える。

このワークショップを踏み台として若い世代が新しい視点に立って新たなワークショップを組織されることを期待したい。

* 金沢工業大学産学連携室教授

CDW の 1 回から20回の開催期間・開催地・参加人数.

回	開催期間	開催地	人数	回	開催期間	開催地	人数
1	'98.11.3～5	Kanazawa	70	11	'06.6.21～24	Jeju Island	38
2	'99.10.14～15	Stanford	16	12	'07.3.27～31	Saint Maximin France	43
3	'00.8.22～23	Tokyo	28	13	'08.7.1～4	Singapore	41
4	'01.8.26～27	Albuquerque	16	14	'09.7.1～3	Los Angeles	23
5	'02.4.4～5	Paris	17	15	'10.10.17～20	Kanazawa	72
6	'02.11.14～15	Tokyo	41	16	'11.8.28～30	Seoul	30
7	'03.10.12～14	Maui Island	14	17	'12.7.22～24	Sao Jose dos Campos	30
8	'04.3.24～25	Zaragoza	16	18	'13.9.29～10.1	Sendai	30
9	'04.10.30～11.2	Shanghai	20	19	'14.7.27～29	Stanford	40
10	'05.9.21～24	Seattle	27	20	'15.7.7～7.9	Stanford	30



第1回ワークショップ (1998年11月3日～5日金沢工業大学にて).



第20回ワークショップ (2015年7月7日～9日スタンフォード大学にて).

小特集「複合材料の機能設計」の編集にあたって

金沢工業大学材料システム研究所
「材料システム」小特集編集委員

田 中 基 嗣

炭素繊維強化プラスチックをはじめとする先進複合材料は、最新航空機や宇宙機器の主要構造部材として多く使われるようになっただけではなく、最近では、自動車の一次構造への適用例が多くみられるようになってきました。加えて、金沢工業大学・革新複合材料研究開発センターを中心としたセンター・オブ・イノベーションプロジェクトにおいては、熱可塑性樹脂をマトリクスとする炭素繊維強化プラスチックをインフラストラクチャーに広く適用するための研究・開発が進められています。また、炭素繊維強化プラスチックの適用範囲をさらに大きく広げるためのボトルネックのひとつであった炭素繊維の生産性を飛躍的に高める取組みが、東京大学を中心として進められています。その次のステップとして、複合材料の性能をさらに高めることによって新しい適用分野を開拓することや、これまでに存在しなかった新しい機能の付与により従来は不可能であった製品の実現を可能とすることが期待されます。

本巻では、複合材料の高性能化・高機能化を「材料システム」の立場から議論・推進することに何らかの寄与をすることを目指して、論文7編からなる小特集「複合材料の機能設計」を企画いたしました。複合材料の高性能化の観点からは、その微視構造が破壊特性に及ぼす影響を詳細に解明・記述することが求められます。この観点からは、「一方向強化 CFRP 複合材の斜め方向引張試験における破断延性に関するマルチスケールモデリング」「ばね要素モデルを用いた一方向炭素繊維/エポキシ複合材料の引張強度予測」「平織 CFRP の引張特性に及ぼす繊維束の積層ずれの影響」の3編の論文を掲載しました。一方で、複合材料の新しい機能を創製する観点においても、化学的性質や電気的性質などに及ぼす構成要素や分子構造などの影響を予測したうえで、新しい微視構造を「作りこむ」必要があると考えられます。この観点からは、「導電性高分子を用いた熱硬化型 CFRP の開発と評価」「グラフェンのエポキシ樹脂中の分散シミュレーション」「光解離性保護基を用いた反応制御による骨再生医療用 HA/PLA 複合材料における新しい界面制御法の提案」の3編の論文を掲載しました。以上のような「複合材料の高性能化」と「複合材料の新機能創出」の中間に位置づけられるテーマのひとつとして、損傷修復性の付与による複合材料の信頼性の向上が挙げられます。そのため、「CF/PA 6 積層板内の熱融着による層間はく離修復部に対する実験的強度評価手法の提案」を掲載しました。いずれも大変興味深い論文ですので、多くの読者の参考になれば幸いです。

最後に、お忙しい中、貴重な時間を割いて本小特集にご投稿いただきました筆者の方々に厚く御礼申し上げます。

一方向強化CFRP複合材の斜め方向引張試験における 破断延性に関するマルチスケールモデリング*

吉岡 健一** 熊谷 裕太*** 樋口 諒***
Dongyeon Lee** 岡部 朋永***

Multiscale Modeling of Failure Strain in Off-Axis Tensile Testing of UD-CFRP
by

Kenichi YOSHIOKA,
(Toray Composites (America), Inc., USA)
Yuta KUMAGAI, Ryo HIGUCHI,
(Department of Aerospace Engineering, Tohoku University, Sendai)
Dongyeon LEE
(Toray Composites (America), Inc., USA)
and Tomonaga OKABE
(Department of Aerospace Engineering, Tohoku University, Sendai)

Fiber-reinforced polymer matrix composites are fractured by accumulation of microscopic damage in fiber length scale. Therefore, accurate prediction of microscopic crack initiation is extremely important to predict failure of composite structures. In this study, multiscale modeling approach that consists of a macroscopic scale analysis and a microscopic scale analysis is proposed, and is applied to tensile testing of unidirectional off-axis specimens of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) to predict their failure strain. On a macroscopic analysis, off-axis specimen is modeled as a homogeneous body, and 3D finite element analyses (FEA) are performed using an anisotropic elasto-plastic constitutive law to obtain accurate deformation field under off-axis loading. On a microscopic scale, 3D periodic unit cell (PUC) analyses are conducted by applying strain history obtained from macroscopic FEA to predict initial cracking strain. Two failure criteria are employed for matrix resin in PUC analysis. The first is the dilatational energy density criterion for brittle failure, and the second is the ductile damage growth law for ductile failure. In order to validate the accuracy of proposed multiscale approach, predicted results are compared with the experimental results.

(Received December 28, 2015)

キー・ワード：マルチスケールモデリング, CFRP, 破断延性, 周期セル解析, 斜め方向引張試験

Key Words : Multiscale Modeling, CFRP, Failure Strain, Periodic Unit Cell Simulation, Off-Axis Tensile Testing

1 緒 言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は優れた比強度・比剛性を有するため、航空宇宙分野における構造部材としての適用が急速に拡大している。CFRP構造においては、材料中に生じる初期き裂発生ひずみが設計基準の一つとして広く用いられている。しかしながら、構造用途で多く使用される積層板においては、積層構成、自由端等により複雑なひずみ場が生じることが知られており、このため、初期き裂発生の予測はそ

れほど容易ではない。よって積層板内のひずみ場も考慮に入れた精度のよい初期き裂予測手法の開発が求められている。

これまでにも、初期き裂発生の予測を目的としたマイクロスケール解析手法が開発されてきている。Aspら¹⁾は、ユニットセルを用いた三次元有限要素解析を行い、繊維周辺においては、樹脂は三軸応力状態となり、その結果として弾性変形下でも脆性破壊が生じることを示した。Okabeら²⁾は、Gurson-Tvergaard-Needlemanモデル^{3),4)}に基づく延性損傷進展則⁵⁾を樹脂に適用し、繊維配置が樹脂の損傷進展に与える影響について議論した。これらの研究より、樹脂部の破壊を正確に議論

* 原稿受付 2015年12月28日

** Toray Composites (America), Inc., WA, USA

*** 東北大学大学院工学研究科 仙台市青葉区荒巻

するためには、弾性域・塑性域の両方で破壊をモデル化する必要があることが明らかとなってきた。またこれらのマイクロスケール解析では横方向の一軸負荷、あるいは単純な組み合わせ負荷条件でのみ解析が行われており、一般的に用いられる積層板中の複雑なひずみ状態についての解析が行われていない。このため、Okabe ら⁶⁾は、均質材を仮定した巨視的解析と、繊維・樹脂を含む微視的解析を組み合わせたマルチスケール解析を行い、クロスプライ積層板中のひずみ場を反映し、90°層の初期き裂発生について議論した。さらに Sato ら⁷⁾は、微視的解析における破壊を弾性域と塑性域の両方についてモデル化し、一方向強化CFRP複合材の斜め方向引張試験（以降 off-axis 試験とする）の破断ひずみをマルチスケール解析により議論した。彼らの研究では、実験における off-axis 試験の各角度の破断ひずみが精度よく再現できているが、巨視的解析においてタブによる変位拘束の影響を無視している。

本研究では、off-axis 試験における破断ひずみを、巨視スケールと微視スケールの有限要素解析を組み合わせたマルチスケールモデリングにより議論する。巨視的解析では、試験片を均質の異方性弾塑性体としてモデル化し、単軸引張負荷におけるひずみ場の予測を行った。微視的解析では、繊維と樹脂から構成された周期セルモデルに対して巨視的解析から得られたひずみ場を境界条件として付与し、樹脂部に生じる初期き裂発生ひずみの予測を行った。さらに、初期き裂発生時には即時破壊するとして実験より得られた破断ひずみと比較を行った。また、Sato ら⁷⁾の研究において考慮されなかったタブによる変位拘束の影響について実験により検証した。

2 引張試験

off-axis 試験では、タブ付近において強い面内せん断変形を生じることが知られている。そこで本研究では、off-axis 試験を行い、負荷ひずみとタブ付近のひずみを比較することで、タブの拘束による特異性の影響を検討した。さらにタブの影響を実験的に明らかにすべく斜向タブでの試験を行った。

2・1 実験手法

本研究では、試験片に繊維軸方向が負荷方向に対して15°, 20°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°の角度を持つ一方向炭素繊維/エポキシ樹脂複合材料T700G/2511およびT800S/3900-2B（東レ、繊維体積含有率56%）を用いた。Fig. 1に引張試験に使用する試験片の形状を示す。T700G/2511においては、試験片に厚さ1mmのGFRP製長方形タブを室温硬化エポキシ系接着剤Araldite®により接着した。試験は、引張試験機（MTS 810）を用いて試験片に一軸引張負荷を与えることにより行い、試験中の負荷速度は0.01mm/sとした。試

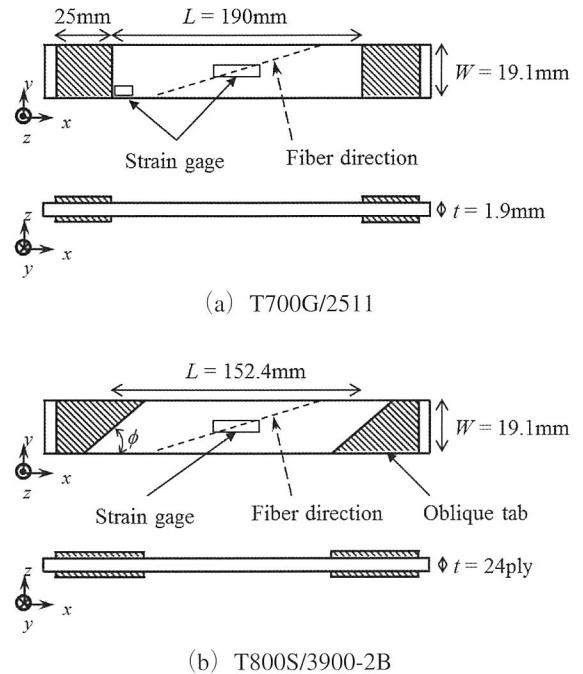


Fig.1 Dimensions of coupon specimen for uniaxial off-axis tensile testing.

験中の負荷ひずみは試験片中央部に貼り付けたひずみゲージで測定した。タブ近傍での特異性の影響を調査するため、タブ付近にもひずみゲージを貼り、測定されたひずみを負荷ひずみと比較した。T800S/3900-2Bにおいては、先ほども述べたように文献^{8),9)}に従いタブ近傍での特異性を出来る限り除くべく、次式にて与えられる斜向角度 ϕ を持つ斜向タブを用いた。

$$\cot \phi = -\frac{\bar{S}_{16}}{S_{11}} \quad (1)$$

ここで、 \bar{S}_{ij} は xy 座標系に対するコンプライアンス係数である。斜向タブは加熱硬化型エポキシフィルムにより接着し、T700G/2511と同様にして実験を行った。

2・2 実験結果および考察

Fig. 2にはT700G/2511を用いた場合のoff-axis試験で得られた繊維配向角度と破断ひずみの実験結果を示す。Sato ら⁷⁾によって報告されているように、いずれの角度においても破断部はタブ近傍であることもゲージ部内側であることもある。下記に示すように、タブ部ではひずみ集中があるにも関わらずこのような現象が起こることは、誤差棒に示されるように破断ひずみのばらつきが小さくないことに起因している。また、破断時の負荷ひずみ ϵ_{center} とタブ近傍におけるひずみ ϵ_{tab} の比 $\epsilon_{tab}/\epsilon_{center}$ をTable Iに示す。15°, 20° off-axis 試験ではひずみ比の値が1より大きく、タブ付近でのひずみが大きくなっていることが確認できる。これは繊維配向角度が小さい試験片ではタブ付近において強い面内せん断変形を生じ、特異なひずみ場が生じるためである。繊維配向角度が大きい試験片ではひずみ比は

Table I Comparison of strain ratios on the failure strain.

Off-axis angle	15°	20°	30°	45°	60°	75°	90°
Stain ratio $\epsilon_{\text{tab}}/\epsilon_{\text{center}}$	1.51	1.30	0.938	1.00	0.994	1.01	0.958

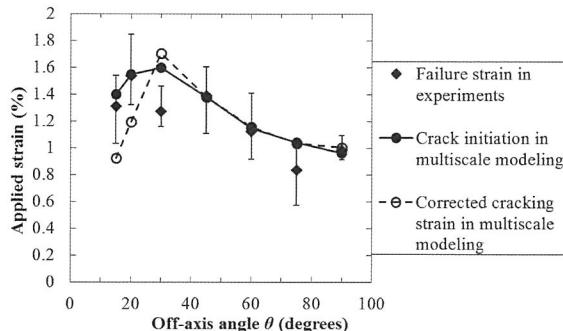


Fig.2 Comparison of the simulated initial cracking strains with the failure strains in the experiment (T700G/2511).

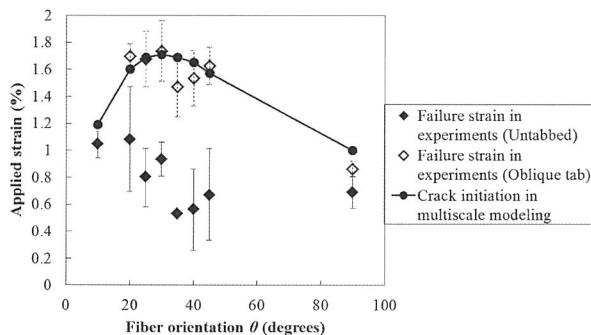


Fig.3 Comparison of the simulated initial cracking strains with the failure strains in the experiment (T800S/3900-2B).

1に近い値であり、タブ付近での特異性の影響は小さく、均一な変形をしている。

Fig. 3 にはT800S/3900-2B の場合の纖維配向角度と破断ひずみの実験結果を示す。斜向タブを用いることでタブを用いない場合に比べて明らかに破断ひずみが大きくなっている。これより負荷部位の変位拘束によって生じる特異性が破断ひずみに影響を与えていることがわかる。

3 マルチスケールモデリング

本研究では、微視的解析の境界条件を巨視的解析より得られたひずみ場に基づいて与えることで試験片内のひずみ場を反映した初期き裂発生予測を行う。そのため、初めに初期き裂が発生する点を決定し、巨視的解析においてこの点のひずみ履歴を得る必要がある。off-axis 試験では、タブ付近において強い面内せん断変形を生じることが知られており、これが初期き裂の発生を引き起こす可能性がある。しかしながら、タブにおいて接着剤層の塑性変形やはく離による拘束の緩和が生じるため、巨視的解析でタブによる拘束をモデル化することは難しい。そこで本研究では、拘束条件

の不確定を取り除くため、試験片中央部に破断経路および初期き裂発生位置を設定し、さらに負荷部位での変位拘束による効果を完全に取り除くため、解析モデルの長さを実際の試験片ゲージ長さに比べて大きな値（およそ10倍）を設定した。Fig. 4 に、巨視的解析モデルにおける破断経路と初期き裂発生位置を示す。T700G/2511の場合では、タブ近傍のひずみ場の影響は、2節の実験で得られた破断時の負荷ひずみとタブ近傍のひずみの比を用いて解析結果の補正を行うことで導入し、T800S/3900-2B の場合では斜向タブによってタブの特異性は除去されていると考え、そのまま利用した。

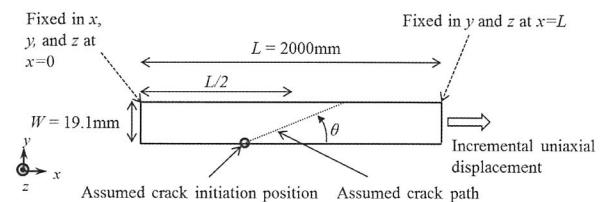


Fig.4 Schematic view of macroscopic analysis model.

3・1 巨視的有限要素解析

纖維軸方向と負荷方向が異なる off-axis 試験では、樹脂部に大きな塑性変形が生じ、巨視的な応力－ひずみ応答に非線形性が現れる。本研究ではこの非線形挙動を再現するため、Yokozekiらによって提案された流れ則に基づく異方性弾塑性構成則^{9,10)}を用いた。この構成則では、有効応力 $\bar{\sigma}_{\text{eff}}$ と降伏関数 f が材料主軸系の応力成分 σ_{ij} により以下のように定義される。

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{\text{eff}} = & \sqrt{\frac{3}{2} \{ (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + 2a_{44}\sigma_{23}^2 + 2a_{66}(\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2) \}} + a_1^2 \sigma_{11}^2 \\ & + a_1(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\bar{\sigma}_{\text{eff}} = \sqrt{3f} \quad (3)$$

ここで、1, 2, 3はそれぞれ纖維軸方向、面内直交方向、面外直交方向を表す。流れ則には式 (3) で与えられる f を塑性ポテンシャルとして用いる。また、 a_{44} , a_{66} および a_1 は塑性挙動を決定するパラメータであり、本研究では文献⁹⁾および実験結果に基づき $a_{44} = 2.0$, $a_{66} = 1.6$, $a_1 = 0.01$ を用いた。有効応力 $\bar{\sigma}_{\text{eff}}$ －有効塑性ひずみ $\bar{\epsilon}_{\text{eff}}^p$ 関係は、以下のように仮定した。

$$\bar{\epsilon}_{\text{eff}}^p = A_1 (\bar{\sigma}_{\text{eff}})^{n_1} \quad \text{for } \bar{\sigma}_{\text{eff}} < \bar{\sigma}_{\text{eff}}^{\text{threshold}} \quad (4)$$

$$\bar{\epsilon}_{\text{eff}}^p = A_2 (\bar{\sigma}_{\text{eff}})^{n_2} \quad \text{for } \bar{\sigma}_{\text{eff}} \geq \bar{\sigma}_{\text{eff}}^{\text{threshold}} \quad (5)$$

ここで、 A_1 , n_1 , A_2 , n_2 はフィッティングパラメータであり、より正確に非線形挙動を再現するため二組のパラメータを用いた。本研究では、実験結果に基づき $A_1 = 3.2 \times 10^{-11}$, $n_1 = 3.8$, $A_2 = 4.5 \times 10^{-18}$, $n_2 = 7.0$, $\bar{\sigma}_{\text{eff}}^{\text{threshold}} = 138 \text{ MPa}$ とした。用いた物性を Table II に示す。

す。本研究では、繊維軸方向が負荷方向に対して $15^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ の角度を持つ off-axis 試験について解析を行った。

Table II Elastic properties of unidirectional laminates used in macroscopic FEA.

T700G/2511	
Longitudinal Young's modulus E_1	130GPa
Transverse Young's modulus E_2, E_3	8.21GPa
Shear modulus G_{12}, G_{13}	4.00GPa
Shear modulus G_{23}	2.77GPa
Poisson's ratio ν_{12}, ν_{13}	0.260
Poisson's ratio ν_{23}	0.480
T800S/3900-2B	
Longitudinal Young's modulus E_1	150GPa
Transverse Young's modulus E_2, E_3	9.16GPa
Shear modulus G_{12}, G_{13}	4.62GPa
Shear modulus G_{23}	2.55GPa
Poisson's ratio ν_{12}, ν_{13}	0.302
Poisson's ratio ν_{23}	0.589

Fig. 5 および Fig. 6 に実験によって得られた非線形応力-ひずみ線図と異方性弾塑性構成則を用いた解析結果との比較を示す。解析結果は実験結果を十分に再現できていることがわかる。また繊維角度が大きな場合についても、解析結果が実験結果を再現できることを確認している。

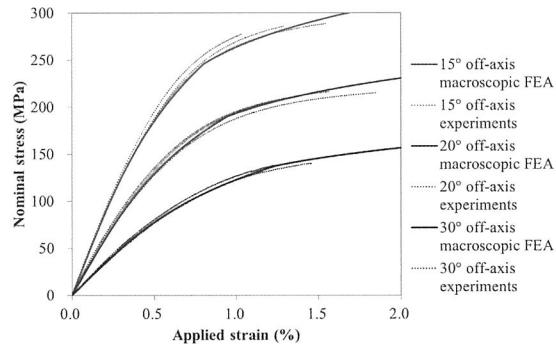


Fig.5 Comparison of tensile stress-strain curves between macroscopic FEA and experiments (T700G/2511)⁷⁾.

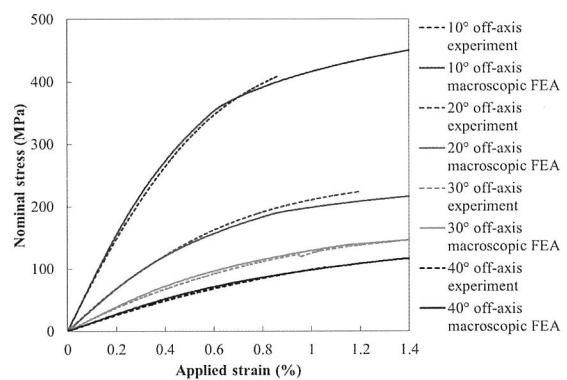


Fig.6 Comparison of tensile stress-strain curves between macroscopic FEA and experiments (T800S/3900-2B).

3・2 微視的有限要素解析

off-axis 試験での破断ひずみを予測するため、微視的有限要素解析では Fig. 7 に示すような 5 本の繊維とマトリクス樹脂からなる三次元周期セルモデルを用いた。用いた物性を Table III に示す。本研究では樹脂部のき裂のみに着目し、繊維と樹脂の界面は完全に接着していると仮定した。繊維は面内等方性を有する直交異方性弾性体、樹脂は損傷を考慮した等方性弾塑性体とした。繊維直径は $7 \mu\text{m}$ とし、繊維体積含有率が 56% となるようにユニットセルの各辺の長さを決定した。

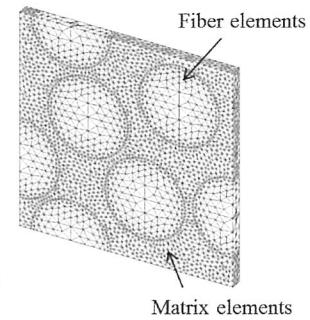


Fig.7 FE model for microscopic analysis.

Table III Elastic properties of carbon fiber and epoxy resin used in 3D PUC analysis.

T700G/2511

Fiber longitudinal Young's modulus E_L	230GPa
Fiber transverse Young's modulus E_T	17.5GPa
Fiber longitudinal Poisson's ratio ν_L	0.17
Fiber transverse Poisson's ratio ν_T	0.46
Fiber's coefficient of thermal expansion for the longitudinal direction α_L	$-1.1 \times 10^{-6}/\text{K}$
Fiber's coefficient of thermal expansion for the transverse direction α_T	$10 \times 10^{-6}/\text{K}$
Matrix Young's modulus E_m	3.2GPa
Matrix Poisson's ratio ν_m	0.38
Matrix's coefficient of thermal expansion α_m	$60 \times 10^{-6}/\text{K}$

T800S/3900-2B

Fiber longitudinal Young's modulus E_L	294GPa
Fiber transverse Young's modulus E_T	19.5GPa
Fiber longitudinal Poisson's ratio ν_L	0.17
Fiber transverse Poisson's ratio ν_T	0.46
Fiber's coefficient of thermal expansion for the longitudinal direction α_L	$-1.1 \times 10^{-6}/\text{K}$
Fiber's coefficient of thermal expansion for the transverse direction α_T	$10 \times 10^{-6}/\text{K}$
Matrix Young's modulus E_m	3.2GPa
Matrix Poisson's ratio ν_m	0.38
Matrix's coefficient of thermal expansion α_m	$60 \times 10^{-6}/\text{K}$

樹脂の弾粘塑性構成式は以下のように記述される¹¹⁾.

$$\dot{\sigma} = (1 - D^*) C_m^e : \dot{\epsilon} - (1 - D^*) \frac{3\mu\bar{\epsilon}^p}{\bar{\sigma}} \sigma' - \frac{\dot{D}^*}{1 - D^*} \sigma \quad (6)$$

ここで、 σ は応力テンソル、 C_m^e は弾性構成則テンソル、 ϵ はひずみテンソル、 μ はLame定数、 $\bar{\epsilon}^p$ は相当塑性ひずみ、 $\bar{\sigma}$ は相当応力、 σ' は偏差応力テンソル、 D^* は剛性低下の度合いを表すスカラーであり、上付きの \cdot は時間微分を表す。また相当塑性ひずみ速度 $\dot{\bar{\epsilon}}^p$ はMatsudaら¹²⁾が用いたエポキシ樹脂の硬化則に静水圧の効果を導入した式¹³⁾で与えた。

$$\dot{\bar{\epsilon}}^p = \dot{\epsilon}_r \left(\frac{\bar{\sigma} + \beta \sigma_m}{g(\bar{\epsilon}^p)} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (7)$$

$$g(\bar{\epsilon}^p) = g_1(\bar{\epsilon}^p)^{g_2} + g_3 \quad (8)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_r$ は基準ひずみ速度、 σ_m は静水圧応力、 m はひずみ速度感度指数、 β は静水圧応力の感度指数であり、 $m = 1/35$ 、 $\dot{\epsilon}_r = 1.0 \times 10^{-5}$ 、 $\beta = 0.2$ を用いた²⁾。 g_1 、 g_2 、 g_3 は材料定数であり、実験結果に基づき $g_1 = 90\text{MPa}$ 、 $g_2 = 0.08$ 、 $g_3 = 20\text{MPa}$ とした。

本研究では、樹脂に対して弾性変形下 $\bar{\sigma} \leq \sigma_Y$ と塑性変形下 $\bar{\sigma} \geq \sigma_Y$ で異なる二つの破壊基準を用いた。ここで、 σ_Y はエポキシ樹脂の比例限度であり、 $\sigma_Y = 75\text{MPa}$ とした。弾性変形下での破壊基準には、Aspらにより提案された体積膨張エネルギー密度基準¹⁾を用いる。線形弾性体の体積膨張エネルギー密度 U_v は次式で与えられる。

$$U_v = \frac{3(1-2\nu)}{2E} \sigma_m^2 \quad (9)$$

ここで、 ν はポアソン比、 E はヤング率である。マトリクスクラックは、弾性変形下において体積膨張エネルギー密度 U_v が臨界値 U_v^{crit} に達したときに生じると仮定した。体積膨張エネルギー密度の臨界値 U_v^{crit} は、90°off-axis試験の結果に基づき $U_v^{\text{crit}} = 0.9\text{MPa}$ とした。

塑性変形下では、Gurson-Tvergaard-Needlemanモデル^{3), 4)}に基づき西川⁵⁾によりエポキシ樹脂向けに修正された損傷度 D に対する以下の進展式を用いた。

$$\dot{D} = H(\bar{\sigma} - \sigma_Y)(1 - D) C \langle \dot{\epsilon}_m^p \rangle + (B_0 + B_1 D) \dot{\bar{\epsilon}}^p \quad (10)$$

ただし

$$C \langle \dot{\epsilon}_m^p \rangle = A \left[D \left(\frac{\langle \sigma_m \rangle}{\bar{\sigma}} \right)^2 \right]^\bullet \quad (11)$$

である。式(10)の右辺第一項は平均塑性垂直ひずみ

によるボイド成長を表し、第二項はせん断変形による損傷成長を表す。 H はヘビサイド関数、 $\dot{\sigma}$ は参照応力、 A 、 B_0 、 B_1 は無次元定数であり、実験結果に基づき $\dot{\sigma} = 73\text{MPa}$ 、 $A = 1.5$ 、 $B_0 = 0.6$ 、 $B_1 = 0.6$ を用いた。また上付きの \cdot は時間微分を表す。

また本解析では、ボイドの合体成長による損傷の急激な進展を表現するため、式(6)に述べた $D^*(D)$ を導入する¹⁴⁾。

$$D^* = \begin{cases} D & (D < D_c) \\ \frac{D}{D_c + \frac{D^* \text{crit} - D_c}{D^* \text{crit} - D_c} (D - D_c)} & (D \geq D_c) \end{cases} \quad (12)$$

$$\dot{D}^* = \begin{cases} \dot{D} & (D < D_c) \\ \frac{D^* \text{crit} - D_c}{D^* \text{crit} - D_c} \dot{D} & (D \geq D_c) \end{cases} \quad (13)$$

ここで、 D_c は損傷の急激な進展が開始するときの D の値を、 $D^* \text{crit}$ は要素が破壊するときの D の値を表す。本研究では、 $D_c = 0.08$ 、 $D^* \text{crit} = 0.25$ 、 $D^* \text{crit} = 1/1.5$ を用い¹⁴⁾、要素における損傷変数の平均値が $D^* \text{crit}$ に達したとき、その要素を完全に損傷したと見なす。さらに、樹脂の損傷のメッシュ依存性を避けるため、損傷変数 D の非局所化^{14), 15)}も行っている。

解析においては U_v が U_v^{crit} に達する、あるいは D が $D^* \text{crit}$ に達するといういずれかの条件に達した時、初期き裂が発生し、即時破壊となるとして、その際の荷重ひずみを破断延性とした。

最後に、有限要素解析の定式化について示す。纖維領域を V_f 、マトリクス領域を V_m 、力学的境界を S_t とすると、仮想仕事の式は次式にて与えられる。

$$\int_{V_f} \sigma : \delta \epsilon \, dV + \int_{V_m} \sigma : \delta \epsilon \, dV = \int_{S_t} f : \delta u \, dS \quad (14)$$

ここで、 f は外力ベクトル、 u は変位ベクトル、 δ は仮想量を表す。今、時刻 t における既知の物理量を用いて、時刻 $t' = t + \Delta t$ の未知状態を求めるを考える。 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限を考え、式(14)を線形化すると、

$$\begin{aligned} \Delta t \left(\int_{V_f} \dot{\sigma} : \delta \epsilon \, dV + \int_{V_m} \dot{\sigma} : \delta \epsilon \, dV \right) \\ = \int_{S_t} f \cdot \delta u \, dS - \left(\int_{V_f} \sigma : \delta \epsilon \, dV + \int_{V_m} \sigma : \delta \epsilon \, dV \right) \end{aligned} \quad (15)$$

となる。式(15)に、式(6)を代入すれば、

$$\begin{aligned} \int_{V_f} (C_f^e : \Delta \epsilon) : \delta \epsilon \, dV + \int_{V_m} ((1 - D^*) C_m^e : \Delta \epsilon) : \delta \epsilon \, dV \\ = \int_{S_t} f \cdot \delta u \, dS - \int_{V_f + V_m} \sigma : \delta \epsilon \, dV + \int_{V_m} \frac{\Delta D^*}{1 - D^*} (t \sigma : \delta \epsilon) \, dV \\ + \int_{V_m} (1 - D^*) \frac{3\mu \Delta \bar{\epsilon}^p}{\bar{\sigma}} (t \sigma' : \delta \epsilon) \, dV \end{aligned} \quad (16)$$

を得る。さらにこの微視的解析では、変位およびひずみ増分は以下のようにユニットセル全体に対する変位やひずみを表すグローバル成分（添字 G）とユニットセル内部で分布する変位やひずみを表すローカル成分（添字 L）に分解される。

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \mathbf{u}_G + \mathbf{u}_L \\ \Delta \boldsymbol{\varepsilon} &= \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G + \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_L \end{aligned} \quad (17)$$

このグローバル成分とローカル成分の分解を式 (16) に適用することにより次式を得る。

$$\begin{aligned} & \int_{V_f} (\mathbf{C}_f^e : \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_L) : \Delta \boldsymbol{\varepsilon} dV + \int_{V_m} ((1 - D^*) \mathbf{C}_m^e : \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_L) : \Delta \boldsymbol{\varepsilon} dV \\ &= - \int_{V_f + V_m} ' \boldsymbol{\sigma} : \Delta \boldsymbol{\varepsilon} dV + \int_{V_m} (1 - D^*) \frac{3\mu \Delta \bar{\varepsilon}^p}{\bar{\sigma}} (' \boldsymbol{\sigma} : \Delta \boldsymbol{\varepsilon}) dV \\ &+ \int_{V_m} \frac{\Delta D^*}{1 - D^*} (' \boldsymbol{\sigma} : \Delta \boldsymbol{\varepsilon}) dV - \int_{V_f} (\mathbf{C}_f^e : \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G) : \Delta \boldsymbol{\varepsilon} dV \\ &- \int_{V_m} ((1 - D^*) \mathbf{C}_m^e : \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G) : \Delta \boldsymbol{\varepsilon} dV \end{aligned} \quad (18)$$

ここで、式 (16) にある力学的境界 S_t は周期セルシミュレーションでは存在しないため、式 (18) に外力に関する項は存在しない。最終的に、式 (18) を離散化すると以下の連立一次方程式となる。

$$(\mathbf{K}_f + \mathbf{K}_m) \Delta \mathbf{U}_L = - (' \boldsymbol{Q}_f + ' \boldsymbol{Q}_m) + ' \boldsymbol{Q}_v + ' \boldsymbol{Q}_{dam} - (\Delta \boldsymbol{Q}_{f,G} + \Delta \boldsymbol{Q}_{m,G}) \quad (19)$$

ただし

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_f &= \sum_e \int_{V_f^e} \mathbf{B}^{e^T} \mathbf{D}_f^e \mathbf{B}^e dV, \\ \mathbf{K}_m &= \sum_e \int_{V_m^e} (1 - D^*) \mathbf{B}^{e^T} \mathbf{D}_m^e \mathbf{B}^e dV, \\ \boldsymbol{Q}_f &= \sum_e \int_{V_f^e} \mathbf{B}^{e^T} \hat{\boldsymbol{\sigma}} dV, \\ \boldsymbol{Q}_m &= \sum_e \int_{V_m^e} \mathbf{B}^{e^T} \hat{\boldsymbol{\sigma}} dV, \\ \boldsymbol{Q}_v &= \sum_e \int_{V_m^e} (1 - D^*) \frac{3\mu \Delta \bar{\varepsilon}^p}{\bar{\sigma}} \mathbf{B}^{e^T} \hat{\boldsymbol{\sigma}}' dV, \\ \boldsymbol{Q}_{dam} &= \sum_e \int_{V_m^e} \frac{\Delta D^*}{1 - D^*} \mathbf{B}^{e^T} \hat{\boldsymbol{\sigma}}' dV, \\ \Delta \boldsymbol{Q}_{f,G} &= \sum_e \int_{V_f^e} \mathbf{B}^{e^T} \mathbf{D}_f^e \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G dV, \\ \Delta \boldsymbol{Q}_{m,G} &= \sum_e \int_{V_m^e} \mathbf{B}^{e^T} \mathbf{D}_m^e \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G dV \end{aligned} \quad (20)$$

である。ここで、 \mathbf{U} は節点変位ベクトル、 \mathbf{K}_f 、 \mathbf{K}_m は繊維および樹脂の剛性行列、 \boldsymbol{Q}_f 、 \boldsymbol{Q}_m は繊維および樹脂の内力ベクトル、 \mathbf{B} はひずみ-節点変位関係行列、 \mathbf{D} は行列表記の構成則であり、 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ は応力ベクトルを表す。また、 \boldsymbol{Q}_v 、 \boldsymbol{Q}_{dam} は式 (6) の粘性および損傷の項により得られる内力ベクトルであり、 $\boldsymbol{Q}_{f,G}$ 、 $\boldsymbol{Q}_{m,G}$ はマクロひずみ増分 $\Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G$ により生じる内力ベクトルである。

これらの式において、周期セルモデルへの負荷を与えるグローバルひずみ増分 $\Delta \boldsymbol{\varepsilon}_G$ には、3・1節の巨視的有限要素解析で得られた初期き裂発生位置のひずみ履歴が与えられる。これにより、試験片全体の非線形挙動を反映した初期き裂発生予測が可能となる。

Fig. 2 に T700G/2511 の場合におけるマルチスケール解析より得られた破断ひずみと実験結果の比較を示す。図において丸印が解析結果を表し、黒塗りのプロットがマルチスケール解析より得られた初期き裂発生ひずみを、白抜きのプロットが実験値により補正した解析結果を表す。マルチスケール解析より得られた初期き裂発生ひずみは、実験結果とよく一致した。巨視的解析で排除したタブの効果を反映するため、実験で得られた破断時のひずみ比を用いて解析結果を補正した場合、ひずみ比が大きい 15° 、 20° off-axis 試験では予測が実験を下回った。タブ近傍のひずみは破壊が起きる以前のものであり、破壊時には接着剤層における塑性変形やはく離による変位拘束の緩和が生じていることが予想され、このため、実験値を下回ったと考えられる。また 30° off-axis 試験では予測が実験を上回った。しかしながら、T800S/3900-2B の斜向タブを用いた場合では 30° off-axis 試験が最大の破断ひずみを示し、予測と一致する。このタブ形状による結果の違いについては更なる検討が必要である。

Fig. 3 に T800S/3900-2B の場合におけるマルチスケール解析より得られた破断ひずみと実験結果の比較を示す。マルチスケール解析より得られた破断ひずみは、斜向タブを用いた場合の実験結果とよく一致した。この一致は斜向タブを利用することでタブ近傍での特異性を取り除くことが出来ることを示しており、解析との比較に適した試験法であるといえる。

4 結 言

本研究では、off-axis 試験における破断ひずみについて、均質材を仮定した巨視的解析と、繊維・樹脂スケールの微視的解析を組み合わせたマルチスケールモデリングにより議論した。またタブによる変位拘束の影響について実験的に検証を行った。斜向タブを利用した実験を行ったところ、タブ近傍での特異性が取り除かれることが明らかとなった。解析から得られた初期き裂発生ひずみを実験での破断ひずみと比較した結果、解析結果は実験値と良く一致した。

参 考 文 献

- Asp, L.E., Berglund, L.A. and Talreja, R., Composites Science and Technology, **56**, (1996), 1089.
- Okabe, T., Nishikawa, M. and Toyoshima, H., International Journal of Solids and Structures, **48**, (2011), 2948.

- 3) Gurson, A.L., *Journal of Engineering Materials and Technology*, **99**, (1977), 2.
- 4) Tvergaard, V. and Needleman, A., *Acta Metallurgica*, **32**, (1984), 157.
- 5) 西川雅章, 東京大学博士論文, (2008).
- 6) Okabe, T., Imamura, H., Sato, Y., Higuchi, R., Koyanagi, J. and Talreja, R., *Composites Part A*, **68**, (2015), 81.
- 7) Sato, Y., Okabe, T., Higuchi, R. and Yoshioka, K., *Advanced Composite Materials*, **23**, (2014), 461.
- 8) Sun, C.T. and Chung, I., *Composites*, **24**, (1993), 619.
- 9) Yokozeki, T., Ogihara, S., Yoshida, S. and Ogasawara, T., *Composites Science and Technology*, **67**, (2007), 111.
- 10) Sun, C.T. and Chen, J.L., *Journal of Composite Materials*, **23**, (1989), 1009.
- 11) 小林誠一, 富井大介, 志澤一之, 日本機械学会論文集A編, **70**, (2004), 810.
- 12) Matsuda, T., Ohno, N. and Tanaka, H., *JSME International Journal Series A*, **45**, (2002), 538.
- 13) Jeong, H.Y., *International Journal of Solids and Structures*, **39**, (2002), 1358.
- 14) Tvergaard, V. and Needleman, A., *International Journal of Solids and Structures*, **32**, (1995), 1063.
- 15) Pijaudier-Cabot, G. and Bažant, Z.P., *Journal of Engineering Mechanics*, **113**, (1987), 1512.

ばね要素モデルを用いた一方向炭素繊維/エポキシ複合材料の引張強度予測*

渡邊 潤** 田中文彦** 松谷浩明** 奥田治己**
津田皓正** 樋口諒*** 山本剛*** 岡部朋永***

Prediction of Tensile Strength of Unidirectional Carbon Fiber Reinforced Epoxy Matrix Composites with Spring Element Model

by

Jun WATANABE, Fumihiko TANAKA, Hiroaki MATSUTANI, Haruki OKUDA, Terumasa TSUDA
(Composite Material Research Laboratories, Toray Industries, Inc., Ehime)
Ryo HIGUCHI, Go YAMAMOTO and Tomonaga OKABE
(Department of Aerospace Engineering, Tohoku University, Sendai)

This paper describes a simulation method for predicting tensile strength of unidirectional fiber-reinforced epoxy matrix composites using a spring element model (SEM). The strengths predicted with SEM are compared with experimentally-obtained data to demonstrate the potential of the SEM. It is found that by utilizing the bimodal Weibull distribution for estimation of fiber strength distribution, the strengths predicted with the SEM are in a reasonable agreement with those acquired by resin-impregnated strand tensile tests. We then also showed that the improvement in the fiber strength distribution in the short gauge length is needed as well as the strength distribution in long gauge length to enhance the tensile strength of the composites.

(Received December 28, 2015)

キーワード：ばね要素モデル，炭素繊維強化プラスチック複合材，複合ワイブル分布，強度予測

Key Words : Spring Element Model, CFRP, Bimodal Weibull Distribution, Strength Prediction

1 緒言

炭素繊維が一方向に並べられた炭素繊維強化プラスチック複合材（以降一方向材と表記）の繊維配向方向における引張強度予測はこれまでにも多く報告されている^{1)~6)}。破断を生じた繊維が担っていた荷重は、同一平面内に存在する全ての健全な繊維に等しく分配されると仮定した Global Load Sharing (GLS) モデル¹⁾、ならびに破断を生じた繊維が担っていた荷重は、破断繊維近傍に存在する同一平面内の繊維ほど高いという局所的な応力集中による繊維破断集積部の形成を考慮した Local load sharing (LLS) モデル²⁾を用いた強度予測が提案されている。マトリックス樹脂の微視的損傷を考慮した 3 次元 Shear-lag モデル^{3),4)}ならびにマトリックスの構成則を考慮した 3 次元有限要素解析と繊維破断周りの応力分布が一致するように容易に調整可能なばね要素モデル^{5),6)}が提案されている。このように、一方向材の引張強度は複合材料内部の応力分布を

有限要素法解析により理論的に裏付けることにより、精度良くかつ簡便に予測することが可能となっている。

本研究では、一方向材の繊維を六角形配列した縦方向ばねとして、またマトリックスをせん断剛性のみを有する横方向ばねと仮定したばね要素モデル (Spring element model；以降 SEM と表記) を用いて一方向材の引張強度について実験との比較を行った。本モデルは、前述のとおり有限要素法解析と同程度の応力分布の精度を有しながら繊維破断部近傍の応力解析を簡便に行える手法である。加えて、炭素繊維の単繊維強度分布に複合ワイブル分布を適用することで、単一ワイブル分布を用いた場合と比較して、実験により得られた引張強度を精度良く予測できることがわかった。これらの知見は、一方向材の引張強度予測を対象とした数値シミュレーションの発展において有益な知見を提供するものと考えられるため、ここに報告する。

2 実験方法

本研究で使用した炭素繊維は、東レ製 PAN 系炭素繊維“トレカ”T800S および T700S である。それぞ

* 原稿受付 2015年12月28日

** 東レ(株)複合材料研究所 愛媛県伊予郡松前町

*** 東北大学大学院工学研究科 仙台市青葉区荒巻

れの纖維の材料特性を Table I に示す。炭素纖維の単纖維強度分布は、単纖維引張試験 (Single fiber tensile test; 以降 SFT test と表記) ならびに単纖維複合材料を用いたフラグメンテーション試験 (Single fiber composite test; 以降 SFC test と表記) により得られた実験結果をもとに、式 (1) に示す単一ワイブル分布および式 (2) に示す複合ワイブル分布を用いて求めた^{7,8)}。

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left\{ -\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{01}} \right)^{m_1} \right\} \quad (1)$$

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left\{ -\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{01}} \right)^{m_1} - \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{02}} \right)^{m_2} \right\} \quad (2)$$

ここで、 $F(\sigma)$ は累積破断確率、 L は纖維長さ、 L_0 は代表長さ、 σ_{01} と σ_{02} はワイブル尺度母数ならびに m_1 と m_2 はワイブル形状係数である。T800S および T700S のワイブルパラメータを Table II に示す。

一方向材の引張強度試験は、JIS R7608 (2007年) に準拠して樹脂含浸ストランド引張試験法 (Resin-impregnated strand tensile tests) を用いて行った。樹脂を含浸させた炭素纖維束を巻上装置に巻き付けた後に加熱硬化を行った。樹脂には、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシカルボキシレート (100重量部)/3 フッ化ホウ素モノエチルアミン (3重量部)/アセトン (4重量部) を用いた。加熱硬化温度は125°Cであり、保持時間は35分間である。樹脂の物性ならびに応力ひずみ線図をそれぞれ Table III と Fig. 1 に示す。

Table I Physical and mechanical properties of TORAYCA TM T800S and T700S fibers⁹⁾.

	T800S	T700S
Bundle strength (GPa)	5.9	4.9
Tensile modulus (GPa)	294	230
Density (g/cm ³)	1.8	1.8
Diameter (μm)	5.4	6.9

Table II Weibull parameters of T800S and T700S obtained by SFT and SFC tests^{7,8)}.

	σ_{01} (GPa)	m_1 (-)	σ_{02} (GPa)	m_2 (-)
T800S	6.9	4.1	8.3	13
T700S	5.2	4.8	6.1	12

Table III Material properties of the matrix used for the resin-impregnated strand tensile tests.

Matrix initial modulus (GPa)	2.7
Matrix modulus after yielding (MPa)	32
Matrix yield stress (MPa)	24
Matrix shear modulus (GPa)	1.0

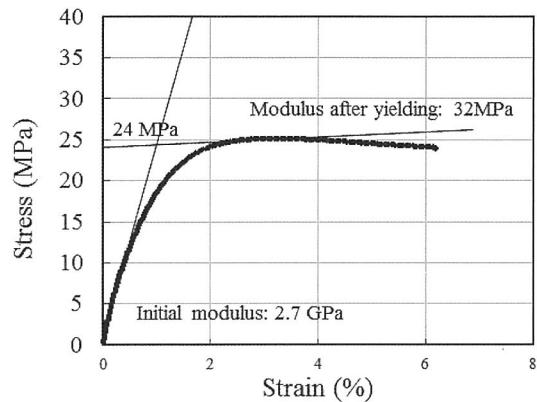


Fig.1 Stress-strain curve of the matrix used for the resin-impregnated strand tensile tests.

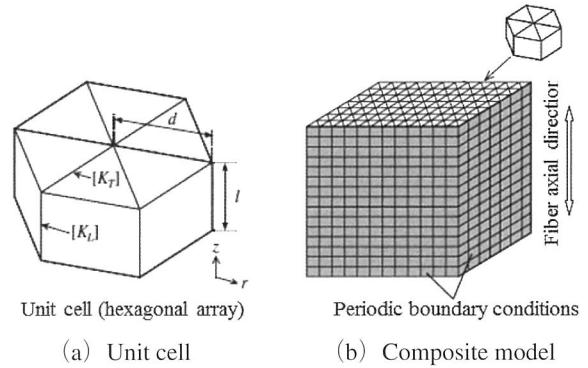


Fig.2 Schematic illustrations of the spring element model (SEM)⁵⁾.

本研究では、Fig. 2 に示すように、縦方向とそれに垂直な横方向の要素からなる SEM^{5,6)}を用いて、モンテカルロ法による数値シミュレーションを行った。本解析モデルでは、一方向材の纖維を六角形配列した縦方向のばねとして、またマトリックスをせん断剛性のみを有する横方向ばねとして扱う。纖維のばね要素剛性 $[K_L^e]$ ならびに母材のせん断ばね要素剛性 $[K_T^e]$ は式 (3) から式 (6) で与えられる。

$$[K_L^e] = \pi R^2 \int_0^l [B_L^e]^T E [B_L^e] dz \quad (3)$$

$$[K_T^e] = \frac{\pi R l}{3} \int_0^d [B_T^e]^T G [B_T^e] dr \quad (4)$$

$$[B_L^e] = \left[\frac{1}{l} - \frac{1}{l} \right] \quad (5)$$

$$[B_T^e] = \left[\frac{1}{d} - \frac{1}{d} \right] \quad (6)$$

ここで、L と T はそれぞれ縦方向および横方向要素、 E は纖維弾性率、 G は母材の等価せん断剛性、 R は纖維半径ならびに l と d はそれぞれの要素長さである。また、破断した纖維近傍のマトリックスに塑性変形が

生じた際に、塑性領域内に存在する破断繊維の応力 σ^s は破断部からの距離 D_s の関数として式(7)で与えられる。

$$\sigma^s = \frac{2\tau_s D_s}{R} \quad (7)$$

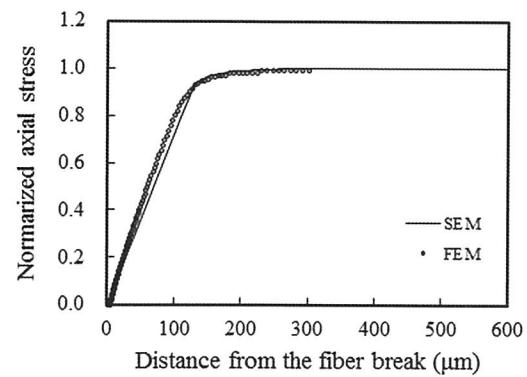
ここで、 τ_s は界面せん断応力である。塑性領域内に存在する破断繊維の応力分布は負荷ひずみ ϵ に依存せず、式(7)により決定され、平衡方程式は式(8)で与えられる。

$$\begin{aligned} & \left[N_L - N_b - N_p \left[K_L^e \right] + \sum_{e=1}^{N_T} \left[K_T^e \right] \right] \{u\} \\ & + \sum_{e=1}^{N_p} \pi R^2 \int_0^l [B_L^e]^T \sigma^s dz = \{f\} \end{aligned} \quad (8)$$

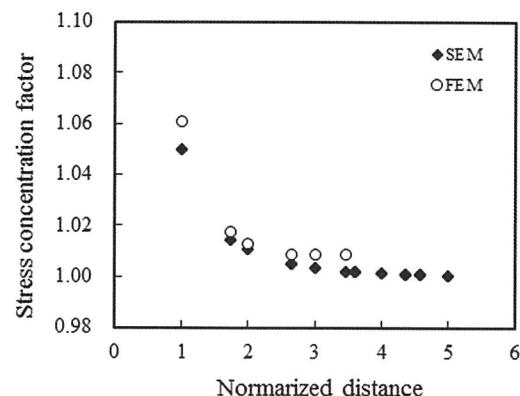
ここで、 u と f はそれぞれ節点の変位ベクトルと外力ベクトル、 N_L と N_T はそれぞれ繊維要素とマトリックス要素の総数、 N_b は破断した繊維要素の総数、 N_p は塑性領域内の繊維要素の総数である。本解析では、式(4)から式(7)を用いることで、マトリックスの塑性領域の大きさ(D_s または N_p)とその領域内での破断繊維応力をあらかじめ仮定している。これにより、非線形問題を線形問題へと変換していることから繰り返し計算を必要としない。また、本解析では、マトリックスの塑性領域の大きさとその領域内での破断繊維の応力の見積りには、岡部らによって提案された解析解³⁾を用いた。

上述した解析手法により得られた破断繊維の応力分布をFig.3 (a)に示す。なお、縦軸は健全時の応力(負荷ひずみと繊維の弾性率との積)を用いて無次元化したものである。また、Fig.3 (b)には破断繊維の近傍に存在する繊維の応力集中係数を示している。縦軸はFig.3 (a)と同様に健全時の応力で無次元化した値であり、横軸は繊維中心間距離を破断繊維の中心から最隣接した繊維中心との距離で無次元化した値である。なお、両図には、Fig.4に示す3次元有限要素モデルを用いた解析結果も示している。Fig.3 (a)およびFig.3 (b)から明らかなように、SEMによる解析結果は3次元有限要素解析の結果と良好な一致を示していることから、妥当な応力解析が行われていることがわかる。

本研究では、繊維を六角形配列したモデルを用いた一方向材の引張強度に関する数値シミュレーション結果と実験結果との比較に加えて、繊維配列が強度予測に及ぼす影響について解析を行った。解析モデル内の各繊維要素の強度は、各パラメータに基づいて式(1)の単一ワイブル分布と式(2)の複合ワイブル分布を用いて与えている。繊維体積含有率は約50%である。一方向材の引張強度は、引張強度を繊維体積含有率で



(a) Axial stress distribution of a broken fiber



(b) Axial stress concentration on nearby fibers around a broken fiber

Fig.3 Comparisons of stress distribution around a broken fiber: SEM and FEM in the figures denote the spring element model and finite element model, respectively.

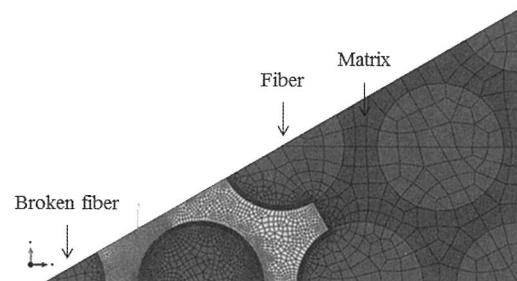


Fig.4 Finite element model having twelve fibers in unidirectional composite. The model is represented by a 30° wedge.

除することで算出した。繊維配列が強度予測に及ぼす影響評価では、繊維周りの隣接繊維の本数や距離の影響を評価するため、前述した繊維を六角形配列したモデルに加えて、正方形配列モデルおよび六角形配列モデルをもとにして繊維間距離と角度を乱数によって決定したランダム配列モデルを用いて解析を行った。正方形配列モデルでは、隣接繊維は辺上と対角線上の計8本とし、ランダム配列モデルでは、六角形配列モデルと同じく隣接繊維は6本とした。上述した2つのモ

モデルでは、母材のせん断ばね係数は異なる距離の隣接繊維が混在するために一定ではない。したがって、母材のせん断ばね係数は繊維間の距離に応じて配分することで与えた。これらのモデルに対して、変位制御条件にて数値シミュレーションを行い、繊維束の負荷応力がその最大値の90%まで減少したときを最終破断とした。加えて、実際の試験片寸法を考慮する目的で、式(9)に示すサイズスケーリング手法¹⁰⁾を適応した。

$$nL = -n_s L_s / \ln(1 - F_s(\sigma)) \quad (9)$$

ここで、 n は繊維本数、 L は試験片長さならびに $F_s(\sigma)$ は累積破断確率である。数値シミュレーションに用いた繊維本数(n_s)は1024本、繊維長さ(L_s)は3 mmならびに繊維の分割数は300である。

3 実験結果

T800SならびにT700Sを用いて作製した一方向材の引張強度に関する実験結果と数値シミュレーションによる予測との比較をそれぞれFig. 5とFig. 6に示す。なお、両図には、式(9)に示したサイズスケーリング手法¹⁰⁾を用いることで実際の試験片寸法を考慮

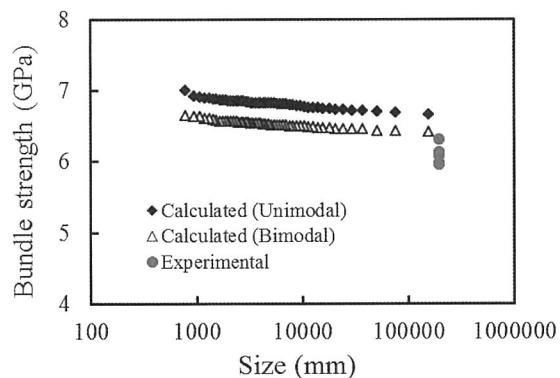


Fig.5 Comparison of the size-scaled values obtained from the SEM simulations and the experimental data for T800S/alicyclic epoxy resin composites.

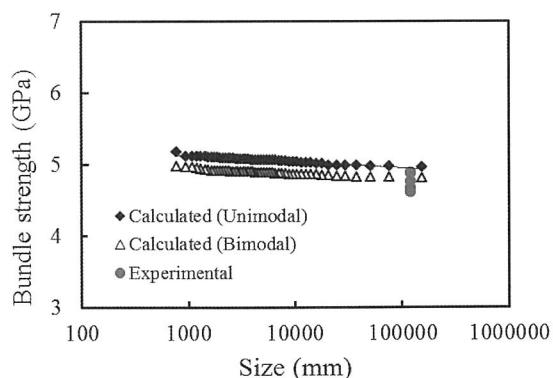


Fig.6 Comparison of the size-scaled values obtained from the SEM simulations and the experimental data for T700S/alicyclic epoxy resin composites.

した結果を示している。Fig. 5に示すT800Sを用いた比較では、実験により得られた引張強度の平均値は6.1 GPaであったのに対して、炭素繊維の単繊維強度分布に単一ワイブル分布を用いた数値シミュレーションでは6.6 GPaであり、実験値と比較して約8%の高い予測であった。一方、単繊維強度分布に複合ワイブル分布を用いた数値シミュレーションでは、引張強度の平均値は6.4 GPaであった。この値は、実験結果の最大値である6.3 GPaに対して約3%の差異であり、実験結果を精度良く予測できることを示している。良好な引張強度予測はT700Sを用いた条件においても確認されており、Fig. 6に示されるように、炭素繊維の単繊維強度分布に複合ワイブル分布を用いた予測結果は、単一ワイブル分布を用いた場合と比較して、実験結果をより精度良く表現できることがわかる。加えて、複合ワイブル分布を用いた場合の予測値は、単一ワイブル分布を用いた場合と比較して低いことから、炭素繊維の短試長領域における単繊維強度分布が一方向材の引張強度に大きく影響することがわかった。これらの結果は、一方向材の引張強度のさらなる向上のためにには、長試長領域の単繊維強度分布に加えて短試長領域の単繊維強度分布についても高める必要があることを示唆しており、短試長領域の単繊維強度分布に影響すると推察される小さいサイズの欠陥を制御することで炭素繊維の単繊維強度分布を設計する必要があることを示すものである。

次に、繊維配列が強度予測に及ぼす影響について、前述の六角形配列モデルに加えて正方形配列モデルおよびランダム配列モデルを用いて数値シミュレーションを行った結果について記述する。各繊維配列モデルを用いた場合の応力とひずみの関係をFig. 7に示す。なお、単繊維強度分布はT700Sの複合ワイブル分布を用いた。Fig. 7に示されるように、応力とひずみの関係はいずれの繊維配列モデルにおいても大きな差がないことがわかる。Fig. 8は破断繊維の近傍に存在す

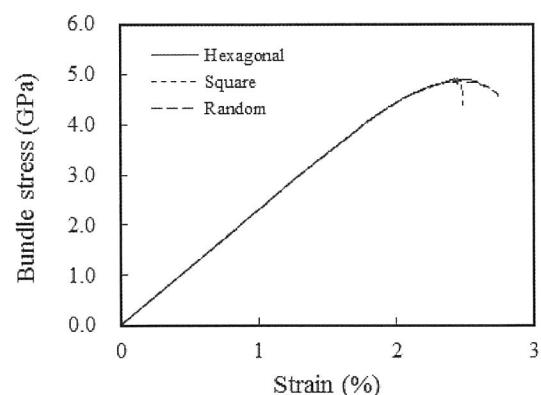


Fig.7 Comparison of bundle stress-strain curves obtained from the SEM simulations: hexagonal, square and random fiber packings.

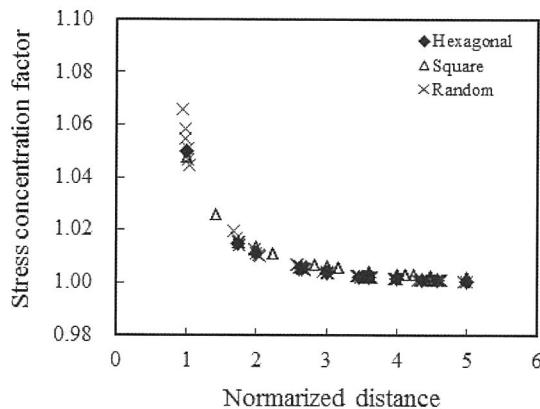


Fig.8 Comparisons of axial stress concentration on nearby fibers around a broken fiber: hexagonal, square and random fiber packings.

る繊維の応力集中係数を示しており、縦軸は健全時の応力で無次元化した値である。なお、六角形配列と四角形配列モデルについては、横軸は繊維中心間距離を破断繊維中心から最隣接した繊維中心との距離で無次元化した値を示しており、ランダム配列モデルについては六角形配列を基準に無次元化した値を示している。Fig. 8 に示されるように、破断繊維近傍に存在する繊維の応力集中係数においても繊維配列の違いが及ぼす影響は小さく、繊維配列が引張強度予測へ及ぼす影響は小さいことがわかる。Swolfsら¹¹⁾は、有限要素法を用いることで一方向材の引張強度に及ぼす繊維配列の影響を検討している。著者らは、繊維を正方形配列およびランダム配列したモデルにおいて破断繊維の近くに存在する繊維ほど応力集中係数は高くなることを示している。加えて、破断繊維近傍に存在する繊維に生じる最大の応力集中係数は約1.23であるものの、引張強度に及ぼす応力集中係数の影響は小さいことを報告している。同様に、本研究で使用したいずれの配列モデルにおいても、破断繊維の近くに存在する繊維ほど高い応力集中係数を有していることが認められる (Fig. 8)。加えて、本研究で使用した母材の引張降伏応力の低さに起因して、破断繊維近傍に存在する繊維に応力集中が発生しにくい条件であることから、その値は小さく、六角形配列モデルは1.050、四角形配列モデルは1.048およびランダム配列モデルは1.066であった。これらのことから、本研究で認められている繊維配列モデルの違いに起因する応力集中係数の差異は引張強度に大きな影響を及ぼさないと考えられる。

4 結 言

本研究では、炭素繊維が一方向に配向した炭素繊維強化プラスチック (一方向材) の繊維配向方向における引張強度予測を行う目的で、繊維を六角形配列した

縦方向ばねとして、またマトリックスをせん断剛性のみを有する横方向ばねと仮定したばね要素モデルを用いた数値シミュレーションを実施した。加えて、ばね要素モデルの引張強度予測手法としての可能性を検証する目的で、数値シミュレーションによる予測結果と実験結果との比較を行った。得られた知見は以下のとおりである。

1. 炭素繊維の単繊維強度分布に複合ワイブル分布を適用することで、単一ワイブル分布を用いた場合と比較して、実験により得られた引張強度を精度良く予測できることができた。
2. 一方向材のさらなる引張強度の向上のためには、長試長領域の単繊維強度分布に加えて短試長領域の単繊維強度分布についても高める必要があることを示した。
3. 本研究で用いた計算条件においては、繊維配列が破断部近傍の周辺に存在する繊維の応力集中係数に与える影響は小さく、これに起因して引張強度に与える影響も小さいことがわかった。

参 考 文 献

- 1) Curtin, W.A., J. Journal of the American Ceramic Society, **74**, (1991), 2837.
- 2) Curtin, W.A., Journal of Composite Materials, **34**, (2000), 1301.
- 3) Okabe, T. and Takeda, N., Composites Part A, **33**, (2002), 1327.
- 4) Okabe, T., Takeda, N., Kamoshida, Y., Shimizu, M. and Curtin, W.A., Composites Science and Technology, **61**, (2001), 1773.
- 5) Okabe, T., Sekine, H., Ishii, K., Nishikawa, M. and Takeda, N., Composites Science and Technology, **65**, (2005), 921.
- 6) Okabe, T., Ishii, K., Nishikawa, M. and Takeda, N., Advanced Composite Materials, **19**, (2010), 229.
- 7) Watanabe, J., Tanaka, F., Okuda, H. and Okabe, T., Advanced Composite Materials, **23**, (2014), 535.
- 8) Watanabe, J., Tanaka, F. and Okabe, T., In : 38th Conference of the Japan Society for Composite Materials ; (2013), 171.
- 9) T800S and T700S carbon fiber date sheet <www.torayca.com>.
- 10) Okabe, T. and Takeda, N., Composites Science and Technology, **62**, (2002), 20.
- 11) Swolfs, Y., Verpoest, I. and Gorbatikh, L., Composites Science and Technology, **114**, (2015), 42.

平織CFRPの引張特性に及ぼす纖維束の積層ずれの影響*

野田淳二** 関真利**

Effect of the Crimp Gap between Fiber Yarns on Tensile Properties of Plain Woven CFRP Laminates

by

Junji NODA and Masatoshi SEKI

(Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube)

The positive use of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) contributes to the low carbon society because the weight saving of their structures achieves the fuel-saving. Recently, the plain woven CFRP laminates are used for structure of ship and automobile. In the laminating process of the plain woven CFRP laminates, the relative gap of the crimp position between the periodical fiber undulations occurs. However, the relationship between this gap and the mechanical properties has not been clarified enough. In this study, therefore, the effect of the relative gap of the crimp position between the periodical fiber undulation on tensile strength and microscopic damages of plain woven CFRP laminates was investigated experimentally and numerically. As the result, the tensile strength of CFRP laminates with staggered sequence of the crimp gap was lower than that with symmetry sequence. These tensile strengths were also related with mode I type transverse crack density occurring. (Received November 11, 2015)

キー・ワード：高分子基複合材料，平織，トランスペースクラック密度，損傷メカニズム，有限要素法解析

Key Words : Polymer Composites, Plain Woven, Transverse Crack Density, Damage Mechanism, Finite Element Analysis

1 Introduction

Carbon fiber reinforced plastics (CFRP) laminates have often been used for aerospace structure because of their superior specific stiffness and strength. Furthermore, plain woven CFRP laminates are nowadays applied to many industrial products such as leisure items, components of cars and ships, reinforcement of bridge piers and others. Especially, for the transporters, the application of CFRP as some structures reduces their weight and cuts the amount of CO₂ exhausted from them due to the light weight and high stiffness of carbon fibers. Therefore, CFRP can achieve the low carbon society and save the progress of the global warming. Alongside these recent advances in CFRP the searches for high performance structures have requirements such as cost reduction and process omission. Woven fabric CFRP with better specific stiffness and strength, better dimensional stability, high toughness and efficient manufacturability could bridge the gap between performance and economy to a large extent. For the product of plain woven CFRP, it is rare to use plain woven CFRP as

laminae and almost used as laminates. Therefore, the necessity of the study about the mechanical properties of the plain woven CFRP laminates was demanded. Many studies have focused on experimental and analytical approaches to explore the mechanical properties of plain woven CFRP laminates^{1)~6)}. Early works drew attention to the elastic properties of the laminates with the undulation of yarn or the gap between adjacent yarns^{1),2)}. Ishikawa et al³⁾ have paid attention to the prediction of the strength of the laminates with the undulation. On the laminating process, the plain woven fabric is interwoven with equally textural pitch, whereas the gap of each lamina is not adjusted. Thus the crimp gap, that is the misalignment of the crimp position on each lamina, arises in plain woven laminates. Previous studies^{1)~3)} have evaluated the mechanical properties of plain woven CFRP without the crimp gap. Some researchers revealed the effect of crimp gap on Young's modulus of plain woven FRP laminates analytically^{4),5)}.

It is well known that CFRP laminates fail due to the accumulation of microscopic damages such as transverse cracks, delaminations and fiber breaks^{7)~10)}. It is expected that the occurrence of such damages are related to the

* 原稿受付 2015年11月11日

** 山口大学工学部機械工学科 宇部市常盤台

degree of crimp gap, and finally it might influence the strength of CFRP laminates. Although Ganesh et al⁶⁾ have investigated the strength of plain woven FRP laminates with misalignment under shear loading, the relation between the strength and the microscopic damages was not elucidated. Thus, the purpose of this study is to clarify the effect of crimp gap on microscopic damage and tensile strength of plain woven CFRP laminates experimentally and numerically.

2 Experimental Procedures

2・1 Materials and tensile tests

Plain woven CFRP laminates were prepared in this study. The laminates consist of TR50S carbon fibers (TRK101-12 K Mitsubishi Rayon Co., Ltd) and epoxy resin. The stacking sequence of the plain woven CFRP laminates was [0/90]₂. These CFRP laminates had different crimp gaps along the longitudinal direction, so that the crimp gaps were measured by the optical microscopic photograph on the side faces. It was confirmed in the present study that the crimp gap along the width direction of specimens was negligible amount. The gage length, width and thickness of the specimens were 137, 15 and 0.83mm, respectively. The tapered GFRP tabs were bonded at the end of specimens. The tensile tests were carried out at 1.5mm/min of the cross head speed by using an Instron-type testing machine (IS-5000, Shimadzu Co., Ltd), following JIS K 7083 (JIS : Japanese Industrial Standards).

2・2 Laminates classification of crimp gaps

The crimp gap was observed through an optical microscope on the side faces including warp yarns. Fig. 1 (a) and (b) show the crimp gap of symmetry and staggered sequences. From this crimp gap, we supposed that the shape of the in-plane warp yarns was a sine curve, and the relative phase lag α in the warp direction was defined as follows :

$$\alpha = \frac{180^\circ}{L_{uc}} \times L \quad (1)$$

Where, α : phase lag, L_{uc} : unit cell length and L : crimp

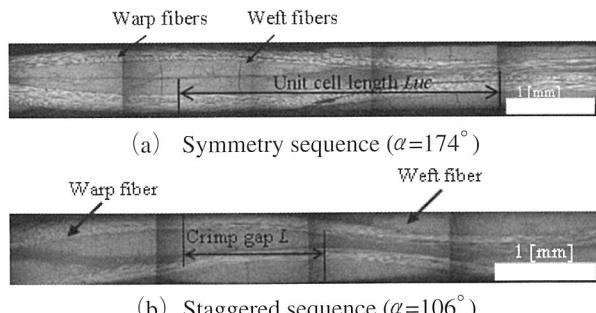
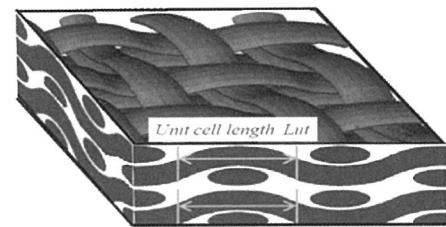
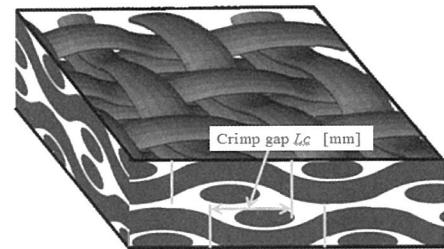


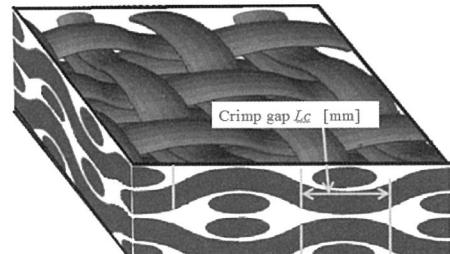
Fig.1 Side observation of plain woven CFRP laminates.



(a) Parallel sequence($\alpha=0^\circ$)



(b) Staggered sequence($0^\circ < \alpha < 180^\circ$)



(c) Symmetry sequence($\alpha=180^\circ$)

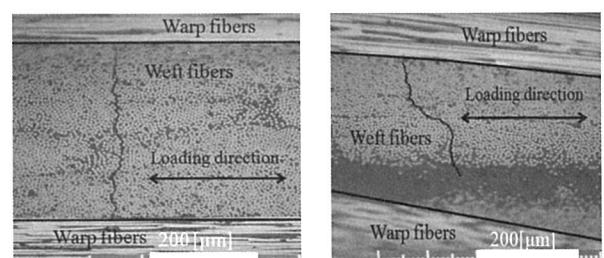
Fig.2 Schematic models of woven fabric lamination.

gap. Also, we defined $\alpha=0^\circ$ when the undulation of adjacent warp yarns are the parallel sequence and $\alpha=180^\circ$ when the undulation of adjacent warp yarns are the symmetry sequence. Furthermore, the staggered sequence was defined in the range of $0^\circ < \alpha < 180^\circ$. Fig. 2 (a), (b) and (c) show the schematic models of laminate configurations as parallel ($\alpha=0^\circ$), staggered ($0^\circ < \alpha < 180^\circ$) and symmetry ($\alpha=180^\circ$) sequences, respectively.

3 Experimental results

3・1 Transverse cracks

To investigate the relationship between the phase lag and the transverse crack occurrence in weft yarns, the side in plain woven CFRP laminates was observed after tensile tests. Fig. 3 (a) and (b) show the examples of the observed



(a) Mode I type crack

(b) Mode II type crack

Fig.3 Mode I and II type transverse cracks in weft yarns.

transverse cracks in weft yarns. The transverse crack in Fig. 3 (b) is inclined compared to the transverse crack in Fig. 3 (a). It is known that the vertical cracks, as shown in Fig. 3 (a), often appear in CFRP, especially cross-ply CFRP laminates. On the other hand, the inclined shear-type crack, as shown in Fig. 3 (b), is inherent in plain woven CFRP laminates. Thus the vertical cracks and the shear-type cracks can be classified into mode I and II type cracks, respectively.

3・2 Effect of the crimp gap on the transverse cracks occurrence

In order to explore the transverse crack occurrence

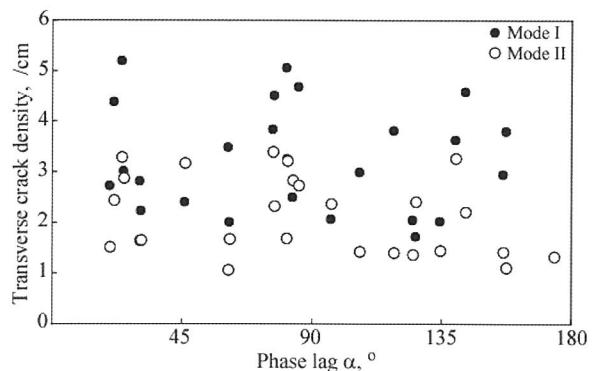
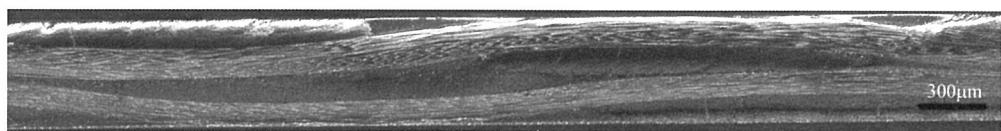
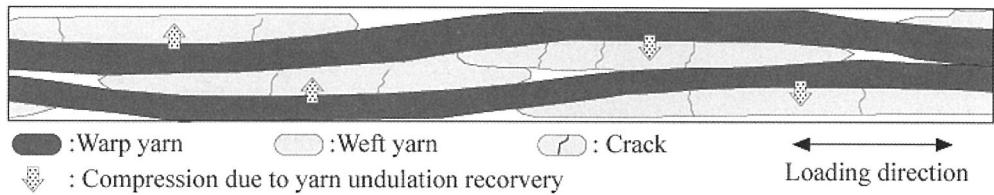


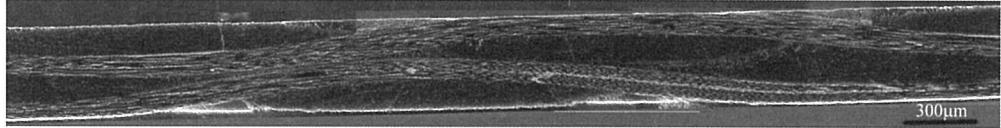
Fig.4 Relationship between transverse cracks density and phase lag.



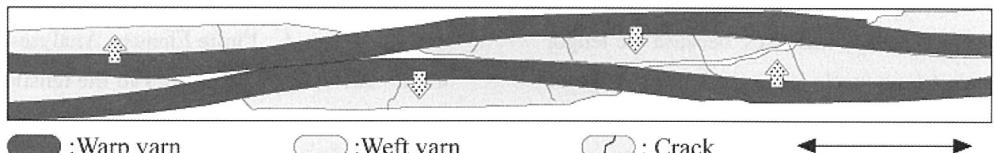
(a-1) Edge photograph for parallel sequence($\alpha=25^\circ$)



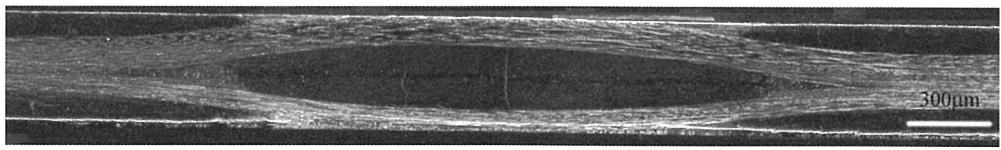
(a-2) Crack occurrence mechanism for parallel sequence ($\alpha=25^\circ$)



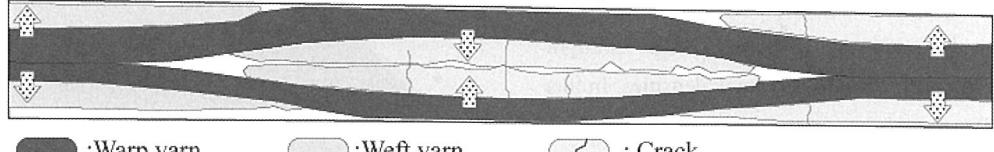
(b-1) Edge photograph for staggered sequence($\alpha=61^\circ$)



(b-2) Crack occurrence mechanism for staggered sequence ($\alpha=61^\circ$)



(c-1) Edge photograph for symmetry sequence($\alpha=174^\circ$)



(c-2) Crack occurrence mechanism for symmetry sequence ($\alpha=174^\circ$)

Fig.5 Internal force models of the parallel, staggered and symmetry sequence.

quantitatively, the relationship between the transverse crack density and the phase lag was investigated. In this study the transverse crack density means a number of mode I or II type cracks per one layer divided by the observation length. Fig. 4 shows the relationship between the transverse crack density and the phase lag. It was found from this figure that the mode II type crack density decreases when α is close to 180° , while mode I type crack density decreases when α is near 45° or 135° .

Fig. 5 (a-1)~(c-2) show the edge observation and schematics of crack occurrences for the parallel, staggered and symmetry sequences of plain woven CFRP laminates. As shown in Fig. 5 (a-2), in the parallel sequence, the compressive forces in weft yarns due to the undulation recovery of warp yarn occur along same direction. It is presumed that the force doesn't affect the occurrence of mode II type cracks but mode I type cracks. As shown in Fig. 5(c-2), in the symmetry sequence, the compressive forces in weft yarns are faced. These faced forces help the mode I type crack opening due to Poisson effects. Thus, the mode I type cracks become easier to arise in the weft yarns in the case of the symmetry sequence. On the other hands, for the staggered sequence as shown in Fig. 5 (b-2), the compressive force in weft yarns occurs to stagger directions by gap of restraint from phase lag in each lamina. Therefore, the shear force works to the inside weft yarns. Matsuda et al⁵⁾ also demonstrated the occurrence of shear force in the weft yarn owing to warp yarns analytically. Thus the mode II type cracks become easier to arise in the staggered sequence. In the case of $\alpha = 90^\circ$ at the staggered sequence, the mode I type crack density increases, because the length of which the mode I type cracks can occur in the range of arbitrary length (i.e. the unit cell length) increases, and the compressive forces owing to warp yarn affect the occurrence of mode I type crack uniformly along the longitudinal direction.

3.3 Effect of the crimp gap on the tensile strength

Fig. 6 shows the relationship between the tensile strength and the phase lag. It was found from this figure that the tensile strength distribution against the phase lag has a local minimum near $\alpha=45^\circ$ and 135° . In other words, the tensile strength was greatly affected by the phase lag.

Fig. 7 shows the relationship between tensile strength and the mode I and II type transverse crack densities. In this figure, the tensile strength increases with increase in mode I type transverse crack density. On the other hand, the tensile strength is not sensitive to mode II type transverse crack density. The correlation coefficients of tensile strength with mode I and II type transverse crack densities were 0.705

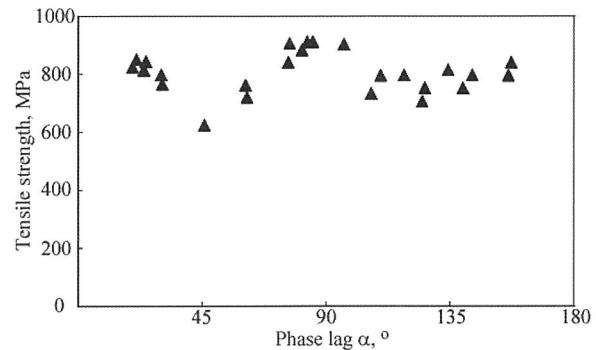


Fig.6 Relationship between the tensile strength and the phase lag.

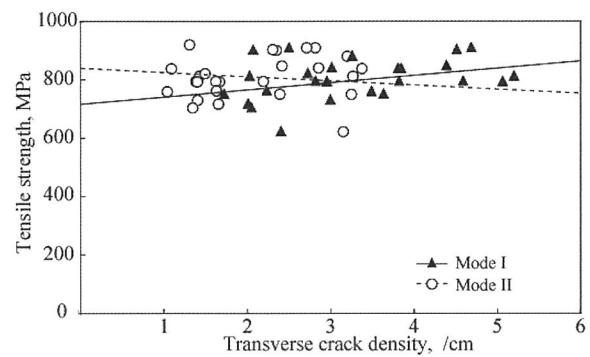


Fig.7 Relationship between tensile strength and mode I and II type crack densities.

and -0.276, respectively. From this result, it is suggested that higher tensile stress is brought by accumulation of the mode I type cracks, and occurrence of mode II type cracks are not related with change in tensile stress. From Fig. 6 and 7, it is implied that there is a range of phase lag which decreases the tensile strength.

4 Finite Element Analyses

4.1 Effect of the crimp gap on the tensile strength

The experimental results discussed in previous section indicated the importance of the phase lag to control the failure mode and tensile strength. However, the stress distribution change due to phase lag for plain woven laminates is always complicated and it is necessary to verify the experimental results by the numerical analysis. A three

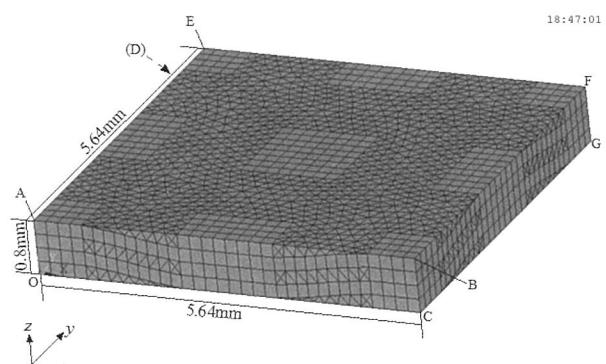


Fig.8 FEM mesh for PAR0.

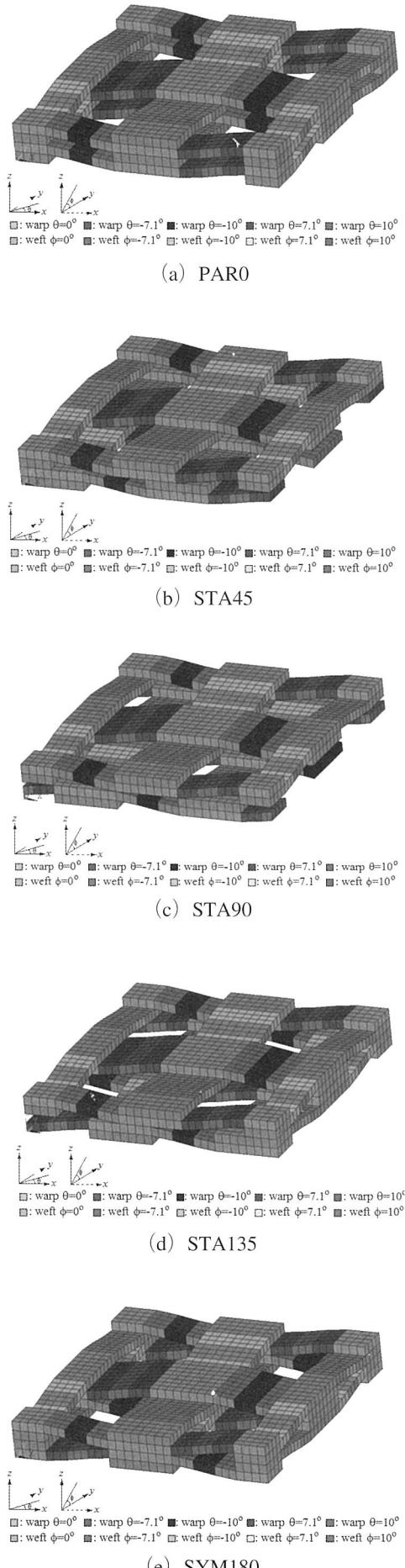


Fig.9 FEM mesh of warp and weft layer.

dimensional finite element model of the plain woven laminates with 5 kinds of phase lag for warp layers was developed using the ANSYS 15.0 finite element code. Finite element mesh and model size for example of PAR 0 ($\alpha=0^\circ$) was shown in Fig. 8. The warp and weft layers were modeled using 8-node hexahedron solid element and the resin region was modeled using 4-node tetrahedron solid element. The resin region elements shared the nodes with some warp and weft layer elements on the boundary between them. These warp and weft mesh in PAR 0 ($\alpha=0^\circ$), STA 45 ($\alpha=45^\circ$), STA 90 ($\alpha=90^\circ$), STA 135 ($\alpha=135^\circ$) and SYM 180 ($\alpha=180^\circ$) were shown in Fig. 9-(a)~(e), respectively. The warp and weft layers have an off-axis angle (θ or ϕ) along the x -direction and y -direction, respectively. These layers with arbitrary angles are also modeled as shown in Fig. 9. As the boundary condition, the nodal displacements of y at OABC and DEFG planes in Fig. 8 are set as zero and the displacements of x at OAED plane are also set as zero. The nodal displacements of x at CBFG plane are set to arbitrary values corresponding to 1% strain. The 3-dimensional off-axis stiffness matrix \tilde{Q}_{ij} based on these angles was shown in appendix A. The material constants of the warp, weft layers and resin elements are shown in Table I and Table II.

Table I Material constants of transversely isotropic materials for FE analysis.

	Warp	Weft
Young's modulus E_1 , GPa	118	8.96
Young's modulus E_2 , GPa	8.96	118
Young's modulus E_3 , GPa	8.96	8.96
Shear modulus G_{12} , GPa	4.38	4.38
Shear modulus G_{23} , GPa	3.01	4.38
Shear modulus G_{31} , GPa	4.38	3.01
Poisson's ratio ν_{12}	0.30	0.023
Poisson's ratio ν_{23}	0.49	0.30
Poisson's ratio ν_{31}	0.023	0.49

Table II Resin material constants of isotropic materials for FE analysis.

Young's modulus E_m , GPa	3.5
Poisson's ratio ν_m	0.39

4・2 Numerical analysis results

Fig.10 shows the calculated maximum values of σ_x components for weft layer and resin elements normalized by a mode I transverse crack occurrence stress (=75MPa) onto the relationship between the mode I type transverse crack density and phase lag as shown in Fig. 4. The element positions located the maximum stress for all models were at the resin region near the crimp warp or weft layers. It was

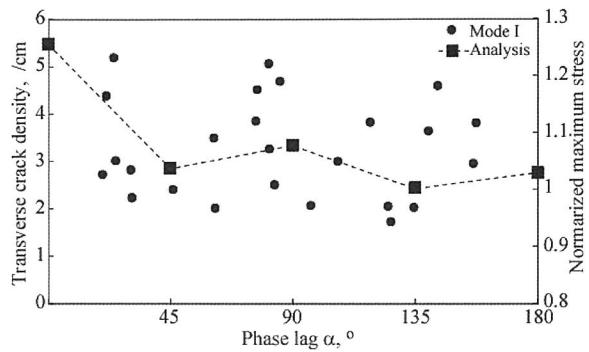


Fig.10 Relationship of mode I type crack density and normalized maximum stress against phase lag.

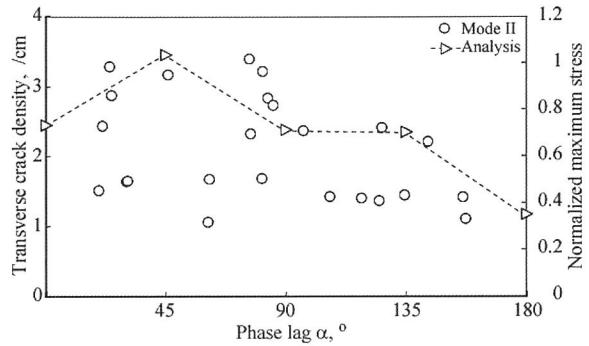


Fig.11 Relationship of mode II type crack density and normalized maximum stress against phase lag.

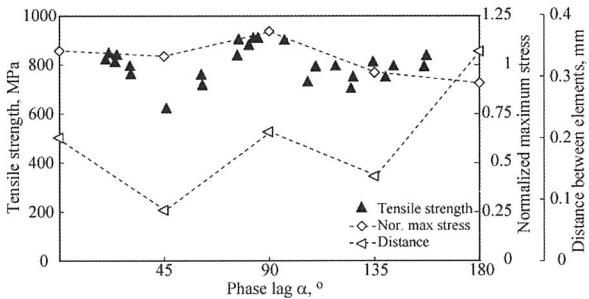


Fig.12 Relationship of tensile strength, normalized maximum stress and elements distance against phase lag.

found that the normalized maximum stress depends on the phase lag and the normalized maximum stress decreases when α is near 45° or 135° . This dependence of the phase lag on the mode I type transverse crack occurrence was similarly with experimental results. Fig.11 shows the calculated maximum values of τ_{xz} components for weft layer and resin elements normalized by a mode II transverse crack occurrence stress ($=92\text{MPa}$) onto the relationship between the mode II type transverse crack density and phase lag as shown in Fig.4. The element positions located the maximum stress for all models were at the resin region between the crimp warp layers. It was found that the normalized maximum stress decreases when α is close to 180° . This tendency of the phase lag on the mode II type transverse crack occurrence was also agreement with

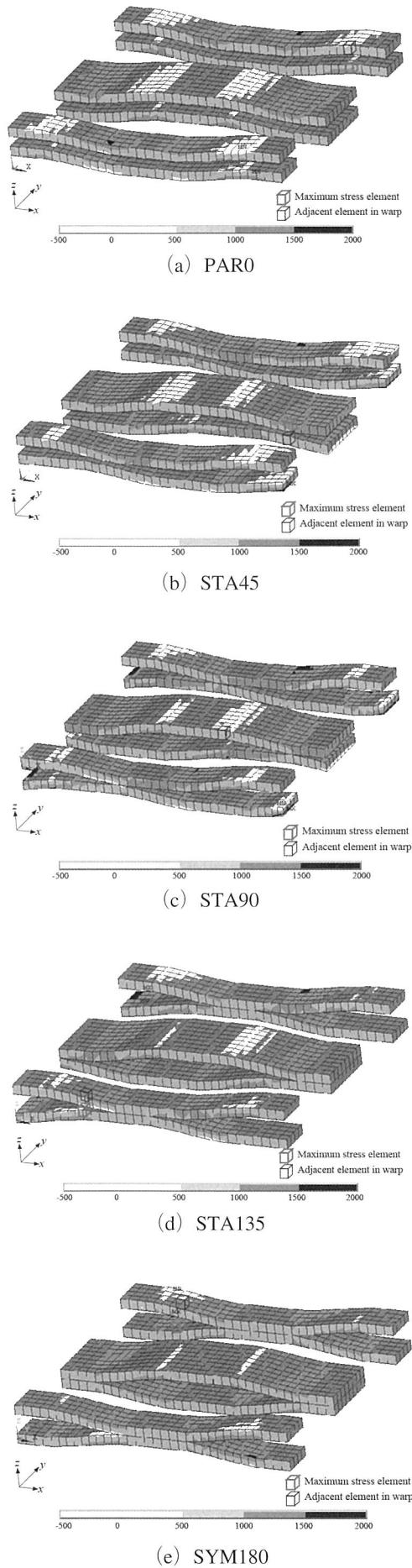


Fig.13 Warp yarn stress distribution.

experimental results. Finally, Fig.12 shows the calculated maximum values of σ_x components for warp layer elements normalized by tensile strength of unidirectional laminates (=2250MPa) onto the relationship between the tensile strength and phase lag as shown in Fig.6. The local maximum peaks of these normalized maximum stress didn't appear near $\alpha=45^\circ$ and 135° at which the tensile strength distribution against the phase lag has a local minimum as mentioned above. Thereby, the dependence of phase lag on the tensile strength could not be explained by the maximum σ_x components for warp layer elements. The arrangement of adjacent warp layers was then investigated since the accumulation of fiber breakages in warp layers brought the final failure of laminates. The σ_x distributions for warp layer in the case of all models are shown in Fig.13. The adjacent elements in the neighbor warp layer of the warp layer with maximum stress elements were denoted in these figures. The distance between the maximum stress element and the adjacent element was also shown in Fig.12. It was presumed that these distances at $\alpha=45^\circ$ and 135° has some local minimum values, in sum, these elements are close, so that the accumulation of fiber breakages easily occurs due to the stress concentration near the first warp layer breaks.

5 Conclusions

In the laminating process of the plain woven CFRP laminates, the relative gap of the crimp position between the periodical fiber undulations unavoidably occurs. In this study the effect of the relative gap of the crimp position between the periodical fiber undulation on tensile strength and microscopic damage occurrences of plain woven CFRP laminates was investigated experimentally and numerically. As the result, it was found that the mode I type transverse crack density decreases when the phase lag, i.e. misalignment of the crimp gap, is near 45° or 135° . It was cleared from the analyses that the stress distributions in weft yarns and resin regions were changed due to the structural crimp gap and the change induced the crack occurrence. Thus, the tensile strength was greatly affected by the crimp gap change. It was presumed from analyses that the change of distance between the warp layers due to the crimp gap induced the accumulation of fiber breakages which bring the final failure of the laminates.

Appendix A

Laminated composites are constructed from orthotropic plies (laminae) containing unidirectional fibers or woven fabric. Generally, in a macroscopic sense, the lamina is assumed to behave as a homogeneous orthotropic material.

The constitutive relation for a linear elastic orthotropic material in the fiber coordinate system is

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{23} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{13} & Q_{23} & Q_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (A-1)$$

where (σ_i, τ_{ij}) are the stress components and the engineering strain components $(\varepsilon_i, \gamma_{ij})$ are defined in a manner analogous to them. The Q_{ij} are elements of the reduced stiffness matrix using the engineering constants (E_i, G_{ij}, ν_{ij}) , as follows.

$$\begin{aligned} Q_{11} &= \frac{1-\nu_{32}\nu_{23}}{\Delta}E_1, \quad Q_{12} = \frac{\nu_{31}+\nu_{32}\nu_{21}}{\Delta}E_1 = \frac{\nu_{13}+\nu_{12}\nu_{23}}{\Delta}E_3 \\ Q_{22} &= \frac{1-\nu_{12}\nu_{21}}{\Delta}E_3, \quad Q_{13} = \frac{\nu_{21}+\nu_{31}\nu_{23}}{\Delta}E_1 = \frac{\nu_{12}+\nu_{32}\nu_{13}}{\Delta}E_2 \\ Q_{33} &= \frac{1-\nu_{13}\nu_{31}}{\Delta}E_2, \quad Q_{23} = \frac{\nu_{32}+\nu_{31}\nu_{12}}{\Delta}E_2 = \frac{\nu_{23}+\nu_{13}\nu_{21}}{\Delta}E_3 \\ Q_{44} &= G_{32}, \quad Q_{55} = G_{21}, \quad Q_{66} = G_{13} \end{aligned} \quad (A-2)$$

in which

$$\Delta = 1 - \nu_{13}\nu_{31} - \nu_{23}\nu_{32} - \nu_{12}\nu_{21} - 2\nu_{32}\nu_{21}\nu_{13} \quad (A-3)$$

The stress-strain relation for the transversely isotropic material property symmetry case is shown as follows.

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{11} & Q_{13} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{13} & Q_{13} & Q_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(Q_{11}-Q_{12}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = [Q_{ij}] \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (A-4)$$

In this study, the warp and weft layers have various off-axis angles (θ or ϕ) along the x -direction and y -direction, as shown in Fig. 9. Here, one case of them is explained as an example. For a lamina whose principal material axes are oriented at an angle with respect to the 2-3 coordinate system (see Fig. A), the stresses and strains need to be

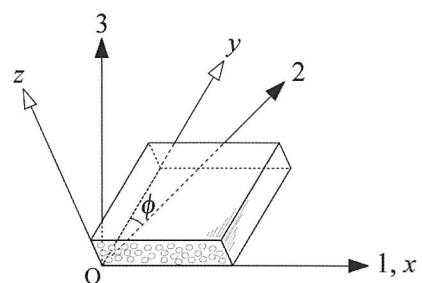


Fig.A Counterclockwise rotation of principal material axes (y - z) from arbitrary (off-axis) 2-3 axes.

transformed. It may be shown that both the stresses and strains transform according to

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & l^2 & m^2 & 2lm & 0 & 0 \\ 0 & m^2 & l^2 & -2lm & 0 & 0 \\ 0 & -lm & lm & l^2 - m^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & l & -m \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m & l \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = [T] \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} \quad (A-5)$$

and

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & l^2 & m^2 & lm & 0 & 0 \\ 0 & m^2 & l^2 & -lm & 0 & 0 \\ 0 & -2lm & 2lm & l^2 - m^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & l & -m \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m & l \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = [T'] \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (A-6)$$

where $[T]$ and $[T']$ are the transformation matrices, and

$$l = \cos \phi, \quad m = \sin \phi \quad (A-7)$$

From equations (A-4~6), it is possible to establish the stress-strain relation in the off-axis coordinate system. The stiffness relation becomes,

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = [T][Q_{ij}][T']^{-1} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{Q}_{11} & \tilde{Q}_{12} & \tilde{Q}_{13} & \tilde{Q}_{14} & 0 & 0 \\ \tilde{Q}_{12} & \tilde{Q}_{22} & \tilde{Q}_{23} & \tilde{Q}_{24} & 0 & 0 \\ \tilde{Q}_{13} & \tilde{Q}_{23} & \tilde{Q}_{33} & \tilde{Q}_{34} & 0 & 0 \\ \tilde{Q}_{14} & \tilde{Q}_{24} & \tilde{Q}_{34} & \tilde{Q}_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{Q}_{55} & \tilde{Q}_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{Q}_{56} & \tilde{Q}_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (A-8)$$

where the over-tilde denote transformed stiffness elements obtained from expression provided as follows,

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{11} &= Q_{11}, \quad \tilde{Q}_{12} = l^2 Q_{12} + m^2 Q_{13}, \\ \tilde{Q}_{13} &= m^2 Q_{12} + l^2 Q_{13}, \quad \tilde{Q}_{14} = -lm Q_{12} + lm Q_{13}, \\ \tilde{Q}_{22} &= l^4 Q_{11} + m^4 Q_{33} + 2l^2 m^2 (Q_{13} + 2Q_{44}), \\ \tilde{Q}_{23} &= l^2 m^2 (Q_{11} + Q_{33} - 4Q_{44}) + (l^4 + m^4) Q_{13}, \\ \tilde{Q}_{24} &= -l^3 m (Q_{11} - Q_{13} - 2Q_{44}) + lm^3 (Q_{33} - Q_{13} - 2Q_{44}), \\ \tilde{Q}_{33} &= m^4 Q_{11} + l^4 Q_{33} + 2l^2 m^2 (Q_{13} + 2Q_{44}), \\ \tilde{Q}_{34} &= -lm^3 (Q_{11} - Q_{13} - 2Q_{44}) + l^3 m (Q_{33} - Q_{13} - 2Q_{44}), \\ \tilde{Q}_{44} &= l^2 m^2 (Q_{11} - 2Q_{13} + Q_{33} - 2Q_{44}) + (l^4 + m^4) Q_{44}, \\ \tilde{Q}_{55} &= \frac{m^2}{2} (Q_{11} - Q_{12}) + l^2 Q_{44}, \\ \tilde{Q}_{56} &= -\frac{lm}{2} (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{44}), \quad \tilde{Q}_{66} = \frac{l^2}{2} (Q_{11} - Q_{12}) + m^2 Q_{44} \end{aligned} \quad (A-9)$$

References

- 1) Ishikawa, T. and Chou, T. W., AIAA Journal, **21**, (1983), 1714.
- 2) Naik, N. K. and Shembekar, P. S., Journal of Composite Materials, **26**, 15, (1992), 2196.
- 3) Ishikawa, T. and Chou, T. W., Journal of Material Science, **17**, (1982), 3211.
- 4) Ganesh, V. K., Ramakrishna, S., Teoh, S. H. and Naik, N. K., Materials & Design, **18**, 3, (1997), 175.
- 5) Matsuda, T., Nimiya, Y., Ohno, N. and Tokuda, M., Composite Structures, **79**, (2007), 493.
- 6) Ganesh, V. K. and Naik, N. K., Composite Structures, **30**, (1995), 179.
- 7) Fukunaga, H., Chou, T. W., Peters, P. W. M. and Schulte, K., Journal of Composite Materials, **18**, (1984), 339.
- 8) Takeda, N. and Ogihara, S., Composites Science and Technology, **52**, (1994), 183.
- 9) Okabe, T., Takeda, N., Kamoshida, Y., Shimizu, M. and Curtin, W. A., Composites Science and Technology, **61**, (2001), 1773.
- 10) Noda, J., Okabe, T., Takeda, N. and Shimizu, M., Advanced Composite Materials, **15**, 1, (2006), 81.

CF/PA6積層板内の熱融着による層間はく離修復部に 対する実験的強度評価手法の提案*

金崎真人** 田中基嗣*** 斎藤博嗣*** 鵜澤潔**
北條正樹**** 金原勲*****

Proposal of Experimental Procedure for Evaluation of Strength of
Repaired Delamination by Thermal Fusion Bonding in CF/PA6 Laminates
by

Manato KANESAKI,

(Innovative Composite Materials Research and Development Center, Kanazawa Institute of Technology, Hakusan)

Mototsugu TANAKA, Hiroshi SAITO,

(Department of Mechanical Engineering, Kanazawa Institute of Technology, Nonoichi)

Kiyoshi UZAWA,

(Innovative Composite Materials Research and Development Center, Kanazawa Institute of Technology, Hakusan)

Masaki HOJO

(Department of Mechanical Engineering and Science, Kyoto University, Kyoto)

and Isao KIMPARA

(Research Laboratory for Integrated Technological Systems, Kanazawa Institute of Technology, Hakusan)

Generally, the repair effectiveness of damages, such as delamination and transverse cracks, in fiber reinforced plastics has been evaluated based on the mechanical properties of specimens which include the repaired region. However, to discuss its effectiveness in detail, we should extract the repaired region from laminates. In this study, we tried to evaluate the effectiveness of repair using thermal fusion bonding (TFB) on the delamination generated by out-of-plane impact in carbon fiber reinforced polyamide 6 cross-ply laminate. Interlaminar shear test using double-notched specimen was also carried out to evaluate interlaminar shear strength at the region of repaired delamination, directly. As a result, the mechanical properties of region of repaired delamination was not recovered completely, while the delamination was closed geometrically by TFB in certain condition and the reflected wave from the crack in ultrasonic inspection was disappeared. In addition, it was possible to evaluate the shear strength in the region of repaired delamination by using interlaminar shear test using double-notched specimen.

(Received January 13, 2016)

キー・ワード：炭素繊維強化熱可塑性樹脂、修復、衝撃後圧縮、熱融着、層間せん断強度

Key Words : CFRTP, Repair, Compression After Impact, Thermal Fusion Bonding, Interlaminar Shear Strength

1 緒言

熱可塑性樹脂をもちいた炭素繊維強化プラスチック (Carbon fiber reinforced thermoplastics : CFRTPs) 積層板は、樹脂のじん性の高さによる耐衝撃性や二次加工が可能という点から、熱硬化性の炭素繊維強化プラスチック (Carbon fiber reinforced thermosets : CFRTSs) 積層板の代わりに一部の航空機構造や自動車構造に使用され、その適用分野の拡大が期待されている^{1)~3)}。一方、CFRTS と比較して優れてはいるものの、CFRTP 積層板もまた面内方向と比較して面外方向のじん性は低く、面外からの低速の衝撃によって層間にはく離が生じる⁴⁾。この衝撃損傷はたとえ目立たない外観 (Barely Visible Impact Damage : BVID) であっても、内部に層間はく離が進展していれば積層板の面内方向圧縮強度を低下させる。このため、CFRTP 積層板で

* 原稿受付 2016年1月13日

** 金沢工業大学革新複合材料研究開発センター 白山市八束穂

*** 金沢工業大学工学部機械工学科 野々市市市扇が丘

**** 京都大学大学院工学研究科 京都市西京区京都大学桂

***** 金沢工業大学ものづくり研究所 白山市八束穂

も衝撃後圧縮 (Compression after impact : CAI) 強度を向上させることが重要である。

積層板の CAI 強度の向上には、層間により高じん性の樹脂を導入するといった、層間高じん化によって衝撃時の層間はく離発生、進展を抑制する方法がある³⁾。その一方、発生した層間はく離などの損傷を修復する方法も検討されている。CFRTTP の場合は母材樹脂の熱可塑性から熱融着によって積層板内部の層間はく離を接合でき、修復部を含む板構造としての評価が行われた^{5), 6)}。また、石川ら⁷⁾は同一の試験片に対してモード I 層間破壊じん性試験と熱融着を繰り返しておこない、修復回数ごとのモード I 破壊じん性値を比較した。これらの試験によって、試験片内部の層間はく離が熱融着によって接合できていることが示されている。しかし前者は層間はく離を含む板としての評価であり、後者は材料物性そのものの評価である。また、両者で使用している材料が異なるため、修復条件もまた異なる。したがって、実構造に対して修復の信頼性を向上させていくには、統一した修復条件のもとで、修復前後の負荷方法を変えずに構造としての評価と材料物性としての評価とをおこなう必要がある。

そこで本報では、過去に著者らがおこなった、BVID を与えた試験片の層間はく離を熱融着によって修復することで板構造として修復の有効性を評価した検討⁶⁾をレビューとして紹介したのち、修復された層間はく離そのものの強度評価が可能かどうかを検討した結果を報告する。修復された層間はく離部の層間せん断強度は目違い切欠き圧縮試験で評価した。これは、融着部の接合強度評価を衝撃によって直接的に評価（例えば層間はく離の投影面積など）することが困難である一方、衝撃時の層間はく離発生にはせん断力が寄与しているため、層間はく離の修復の評価項目として適当であると考えたからである。そこで、まず BVID を与えた試験片の層間はく離を熱融着によって修復し、その箇所のみを評価部に抽出した目違い切欠き圧縮試験片を用意した。その上で、これを用いた層間せん断強度と破壊後の試験片観察から、修復された層間はく離部の力学的特性評価を試み、本手法が熱融着の評価試験として適用しうるかを判断した。

2 材 料

試験片の材料として、開織炭素繊維束と PA6 から成る一方向性セミプレグシート（開織 PA6-CF 一方向セミプレグシート、（株）ミツヤ）をもちいた。マトリクスは PA6 であり、炭素繊維は TR50S（三菱レイヨン（株））である。また、セミプレグの厚さおよび繊維体積含有率は、それぞれ 0.043mm および 54% である。

本報告内の試験片に用いる積層板は、上記セミプレグシートを層厚約 0.12mm の [0₃ / 90₃]_{6S} に積層した。

これは、積層板の 1 層の厚さが厚くなるほど内部に発生する層間はく離が拡大し⁸⁾、層間はく離の修復の影響を抽出しやすいと考えたからである。積層板はホットプレスにて成形した。成形時には圧力 1 MPa、温度 553K を 2 時間保持し、その後圧力を与えたまま空冷した。

3 修復部を含む積層板としての強度評価

3・1 試験片および評価方法

衝撃による層間はく離を含む積層板に対する熱融着による修復の有効性を検討するために、衝撃負荷後に熱融着をほどこした試験片の圧縮強度と、健全材および CAI 試験片の圧縮強度とを比較した結果を紹介する⁶⁾。本章の内容はすでに報告されたものではあるが、4 章の試験片の準備や修復条件の結果にきわめて密接に関係する。

衝撃試験は、JIS K7089 の参考に記載されている小形試験片による炭素繊維強化プラスチックの衝撃後圧縮試験方法⁹⁾に準拠しておこなった。ここでは、衝撃エネルギーを 1.0, 1.5, 2.0 J/mm とした。衝撃後、試験片に発生した損傷を観察するために、超音波探傷をおこなった。

熱融着による修復には、ホットプレスをもちいた。ここで、試験片に負荷する圧力は成形時の圧力と同じ 1 MPa とした。まず、熱融着時に均一に圧力を負荷するため、373K で加熱圧縮し、衝撃による面外変形を取り除いた。次に、PA6 の融点である 483K で 15 分間試験片を加熱圧縮することで樹脂破壊に起因する損傷を融着し、その後成形時と同様圧力を負荷したまま空冷した。なお、この熱融着条件では試験片からの繊維や樹脂の流出は生じなかったため、修復前後で繊維体積含有率に変化はない。熱融着後に再び超音波探傷をおこない、内部損傷の形態の変化を調べた。以降の議論では、熱融着をほどこした圧縮試験片を CAR_TFB と呼ぶ。

圧縮試験では、Kimpara ら¹⁰⁾の提案した治具をもちいた。ここで、健全材においてゲージ間での全体座屈による破壊をおこさない条件として、ゲージ間隔は 20 mm とした⁸⁾。試験には油圧式サーボ試験機（株式会社島津製作所製 EHF-EB100[kN]-20L）を使用し、変位制御下で試験中の荷重を測定した。試験速度は、JIS K7089⁹⁾に準拠し 1 mm/min とした。また、試験片の両側面から 10mm 内側、ゲージ間中央の荷重方向にひずみゲージを表裏 2 枚ずつ貼った。ここで、試験片寸法は長さ 120mm、幅 40mm、厚さ 3 mm であり、試験片本数は各条件で 3 本とした。

3・2 試験結果および考察

以降の議論においては、単位に J/mm と付く数値はその試験片に負荷された衝撃エネルギーの大きさを示

す。

熱融着試験結果の一例として、Fig. 1 b に Fig. 1 a の熱融着前後の超音波探傷結果を示す。図中の白色の部分が積層板内に発生している層間はく離である。層間はく離は板厚中央の90°層とそれに隣接する0°層の層間で特に大きく進展していたが、すべての熱融着後の試験片について、Fig. 1 b と同様に層間はく離からの反射波は測定されなかった⁶⁾。このことから、層間はく離の本数や面積といった内部損傷の形態の違いにかかわらず、幾何学的には層間はく離のき裂は接着されたといえる。

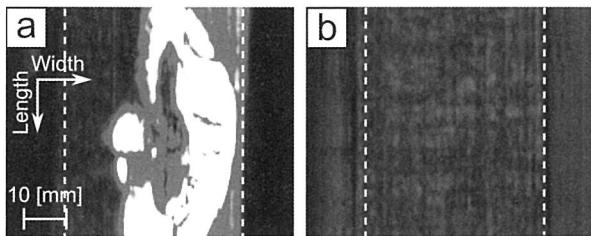


Fig.1 Typical images of ultrasonic inspection (a) before and (b) after repair test for specimen subjected to impact energy of 2.0J/mm; internal impact damage was shown as bright area.

CAI 強度および CAR_TFB 強度の平均値の対比を、Fig. 2 に示す⁶⁾。ここで、図中のエラーバーは各試験条件で得られた強度の最大値と最小値を示している。全体的な傾向として、CAR_TFB 強度は CAI 強度を上回り、少なくとも 1.5J/mm までは健全材の強度とほぼ同等まで回復している。CAR_TFB 試験片の代表として、Fig. 3 に 2.0J/mm の場合の試験片の応力-ひずみ線図を示す。すべての CAR_TFB 試験において、Fig. 3 と同様に最終破壊前に圧縮ひずみの低下が見られた⁶⁾。打痕側の層間はく離の融着部がはがれることによって座屈を生じ、応力を再分配しながら最終破壊に至っていると考えられる。

以上の実験結果から、本検討の条件での熱融着による衝撃損傷修復によって層間はく離のき裂は幾何学的には接着し、修復部を含む板全体としての圧縮強度は熱融着によって回復したといえる。一方、融着部の層間はく離の接着強度は完全には回復していない可能性

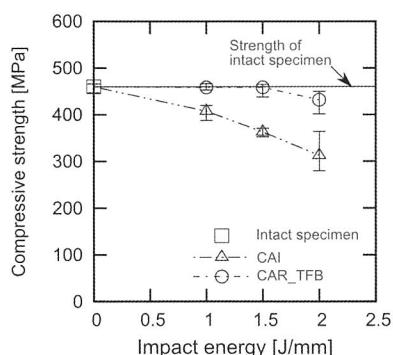


Fig.2 Comparison of compressive strength in each test⁶⁾.

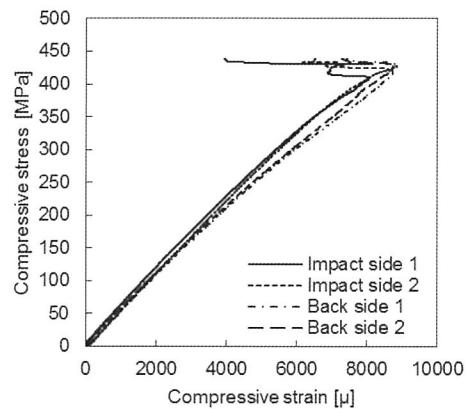


Fig.3 Typical stress-strain curve of CAR_TFB subjected to impact energy of 2.0J/mm.

があることが示唆された。また、層間はく離は板厚中央の90°層とそれに隣接する0°層の層間で特に大きく進展していたことから、次節で報告する目違い切欠き圧縮試験の試験片作製で、そこに発生した層間はく離の修復部を抽出することにした。

4 修復された層間はく離の強度評価

4・1 試験片および評価方法

まず、衝撃損傷の範囲を大きくして試験片を作製しやすいように 3・1 節と同じ手法で 2.0J/mm の衝撃を負荷した後、積層板に対し超音波探傷をおこない、層間はく離の発生した位置を把握した。次に、ホットプレスをもちいた加熱圧縮によって、積層板内に発生した層間はく離を熱融着し、修復した。ここで修復条件は、保持時間を 5 分と短縮した以外は 3・1 節で示した手法と同様である。すなわち、3 章の修復条件と比較し、本章の修復条件は層間はく離部の接着強度が低下するように条件を決めた。これは 3 章での修復条件で強度が完全に回復してしまった場合、試験片の破壊様相に変化がなく修復前後の比較としてこの試験の有用性が判断できなくなると考えたからである。その後、修復前の超音波探傷の結果をもとに、目違い切欠き圧縮試験の評価部が修復された層間はく離の発生した範囲に含まれるように、積層板から試験片を切り出した (Fig. 4)。このとき、本検討の試験片で最も大きな投影面積となる層間はく離は、板厚方向中央の90°層と0°層との間に発生したので、そこが評価部に含まれるようにした。

試験片寸法は長さ 80mm、幅約 6 mm、厚さ 3 mm とした。切欠きは刃厚約 1 mm のダイヤモンドカッターにて導入した。切欠き幅は約 3 mm とした。また、板厚中央に発生した層間はく離を評価部に含むように試験片を切り出したので、その層間はく離で破壊するように板厚中央の90°層を切るように切欠き深さを調整した。

目違い切欠き圧縮試験¹¹⁾では、JIS K7092に規定する

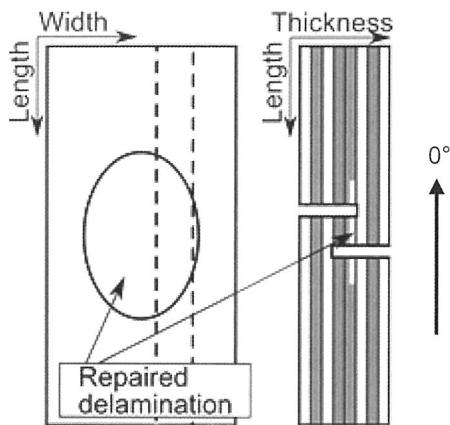


Fig.4 Schematic image of making specimens for interlaminar shear test with double-notch¹²⁾.

A法用のジグおよびL形台座をもちいた。負荷速度は1mm/min, 試験ジグのボルトの締付けトルクは0.1N·mとした。試験片本数は各条件で4本とした。

4・2 試験結果および考察

Fig. 5 aおよびFig. 5 bに、代表的な健全材と修復された層間はく離を持つ試験片との目違い切欠き圧縮試験後の試験片をそれぞれ示す。Fig. 5 aに示すように、すべての健全材でき裂が層内と層間とで連続的に繋がっていた。切欠き底で主応力面に発生したき裂が層内を進展し、層間に達した後層間はく離として進展したと考えられる。したがって、この試験結果から得られるせん断強度は厳密には層間のせん断強度と言えないが、本検討では見かけの層間せん断強度を得られたものとして取り扱う。

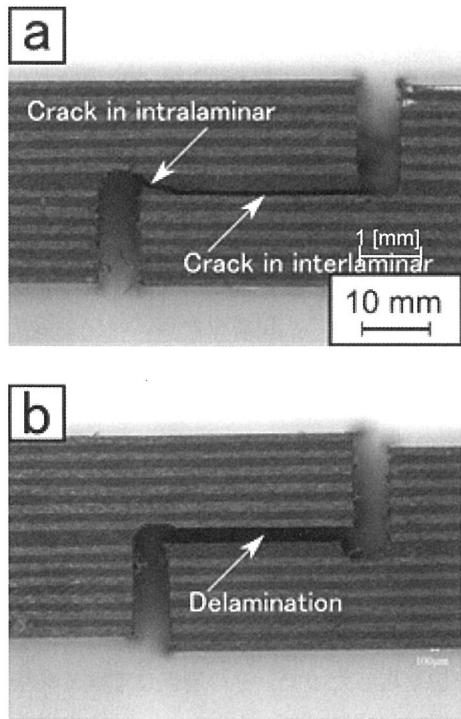


Fig.5 Typical crack shape in (a) intact specimen and (b) specimen with repaired delamination after interlaminar shear test¹²⁾.

一方、Fig. 5 bに示す修復後の試験結果では、層間はく離によって試験片が分断された。少なくとも本検討で観察した範囲では、この試験片と同様に、修復された層間はく離を持つ試験片には切欠き底から層内に進展するき裂は存在しなかった。き裂が修復された層間はく離部とは別の場所で発生、進展しているか、修復部がはく離発生前の力学的特性を取り戻しているなら、試験片の破壊形態は健全材と酷似するはずである。したがって、修復された層間はく離の層間せん断強度を測定できていると考えられる。

Fig. 6に、本研究と同じ衝撃試験を行った試験片内に生じた層間はく離の代表的な破面を示す。衝撃による層間はく離の破面の表面は、ほとんどが樹脂に覆われていることがわかる。また、表面に見られる凸部はFig. 6 aとFig. 6 bとで対になっており、延性的な破壊をしている。このような樹脂の延性的な破壊は断面観察でも見られ、面外衝撃によるせん断によって生じていると考えられる¹²⁾。

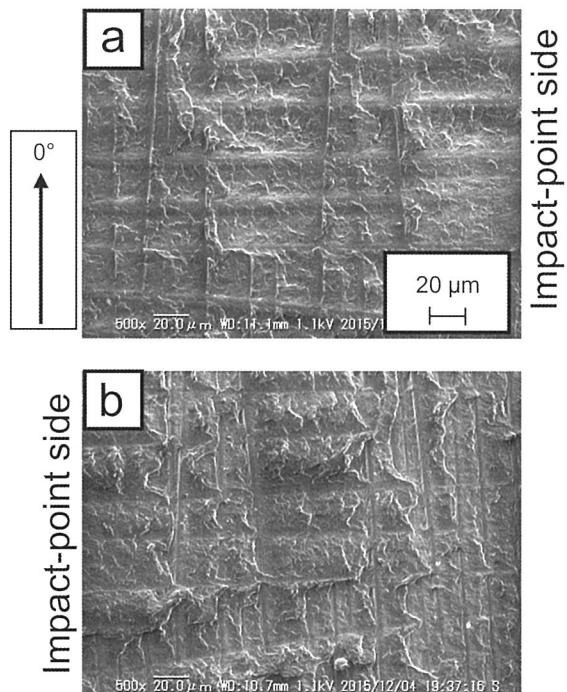


Fig.6 Fracture surface of (a) 90 degree layer (b) 0 degree layer of specimen with delamination after impact test.

一方Fig. 7に、層間はく離を修復した試験片における目違い切り欠き圧縮試験後の代表的な破面を示す。なお、Fig. 7 bはFig. 7 aと対になる破面である。まず、破面には繊維の露出が少なく、ほとんどが樹脂に覆われていることがわかる。さらに樹脂に着目すると、平滑な部分と、凹凸のある部分に分けることができる。後者に関してFig. 7 aとFig. 7 bを比較すると、前者は凹、後者は凸であることから、凹凸部は塑性変形ではなく引き抜けによって生じていることがわかる。

以上より、少なくとも本報の条件下で修復された層

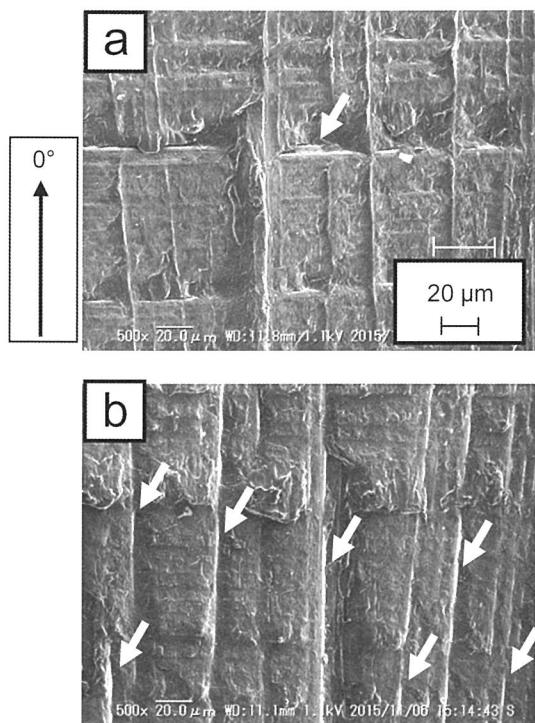


Fig.7 Fracture surface of (a) 90 degree layer (b) 0 degree layer of specimen with repaired delamination after interlaminar shear test: arrows indicate sticking of matrix resin on carbon fibers¹²⁾.

間はく離部の破壊は、樹脂の脆性的な破壊が支配的であることがわかった。以上の議論から、次のような破面の形成プロセスが想定される。まず、熱融着時の圧縮によりFig. 6に見られるような延性的に伸びた樹脂が押さえつけられ溶融し平滑になる。次に、熱融着時の条件が樹脂の融着強度が十分に発現されない条件を選んだため、せん断破壊時に脆性的な破面を生じた。破壊の大半は樹脂で起きていることから、このプロセスを検証するためには樹脂単体での熱融着による接合部の破壊試験が有効であると考えられる。

修復された層間はく離部の層間せん断強度(44.0 MPa)は、健全材の見かけの層間せん断強度(51.2 MPa)の約86%であった。力学的特性からも、健全材と修復後の層間はく離との差を確認することができた。

以上の観察と強度評価の結果から、目違い切欠き圧縮試験によって修復部の評価ができることが明らかとなった。今後は過去の研究⁶⁾と同様の修復条件で層間はく離を修復し、層間はく離部のせん断強度が板としての圧縮強度に与える影響を調査していく。一方、修復後の超音波探傷での層間はく離観察と、4・2節での議論の結果から、見かけ上層間はく離が接着していたとしても、修復部の力学的特性が回復しているわけではないことが明らかになった。これは、き裂両面が熱融着中に接してはいたものの、PA6の分子が双方に十分拡散していなかったことが原因と考えられる。同じ樹脂同士の融着面での拡散挙動を実験的に扱うことは困難が予想されるため、分子動力学の数値解析など

から融着面での高分子の挙動を把握し、段階的に高分子の挙動と力学的特性の発現を関連付けていく必要があると考えられる。

5 結 言

本報では、熱融着による層間はく離修復の有効性を検討するために、試験片内の層間はく離を熱融着によって修復した板全体の圧縮強度の評価を紹介した上で、層間はく離修復部所のみを抽出し、目違い切欠き圧縮試験の評価をおこなった。目違い切欠き圧縮試験から得られる層間せん断強度と破壊後の試験片観察を通して、本手法が熱融着の評価試験として適用しうるかを判断した。得られた知見を以下に列挙する。

1. 本検討の熱融着条件で、層間はく離部を熱融着することができた。また、この条件下の修復後の層間はく離部の破壊は、樹脂の脆性的な破壊が支配的であることがわかった。
2. 破面の観察ならびにせん断強度の観点から、健全材と修復後の層間はく離との差を確認することができた。よって、本手法は熱融着の評価試験として適用しうる。
3. 热融着によって見かけ上層間はく離が接着していたとしても、修復部の力学的特性が回復しているわけではない。

参 考 文 献

- 1) Offringa, A. , 12th Japan International SAMPE Symposium, Tokyo Japan, PL2, (2011).
- 2) Yang, F. and Pitchumani, R., Polym. Eng. Sci., **42**, (2002), 424.
- 3) Ageorges, C., Ye, L. and Hou, M., Compos. A, **32**, (2001), 839.
- 4) Prichard, J. C. and Hogg, P. J., Compos., **21**, (1990), 503.
- 5) Reyes, G. and Sharma, U., Compos. Struct., **92**, (2010), 523.
- 6) 金崎真人, 内城千翔, 田中基嗣, 斎藤博嗣, 北條正樹, 金原勲, 日本複合材料学会誌, **41**, (2015), 33.
- 7) 石川隆司, 野口義男, 松嶋正道, 日本複合材料学会誌, **13**, (1987), 63.
- 8) 金崎真人, 斎藤博嗣, 田中基嗣, 北條正樹, 金原勲, 日本複合材料学会誌, **39**, (2013), 89.
- 9) JIS K7089, 日本規格協会, (1996).
- 10) Kimpara, I., Kageyama, K., Suzuki, T. and Osawa, I., Key eng. Mater., **141-143**, (1998), 19.
- 11) JIS K7092, 日本規格協会, (2005).
- 12) Kanesaki, M., Tanaka, M., Saito, H., Uzawa, K., Hojo, M. and Kimpara, I., 14th Japan International SAMPE Symposium, Kanazawa Japan, 講演番号41, (2015).

導電性高分子を用いた熱硬化型CFRPの開発と評価*

横関智弘** 後藤晃哉*** 高橋辰宏***
 錢丹娜**** 伊藤昌次**** 平野義鎮****
 石田雄一***** 小笠原俊夫***** 石橋勝*****

Development and Characterization of Thermoset CFRP
 using Conductive Polymer Matrix
 by

Tomohiro YOKOZEKI,

(Department of Aeronautics and Astronautics, University of Tokyo, Tokyo)

Teruya GOTO, Tatsuhiro TAKAHASHI,

(Department of Organic Device Engineering, Yamagata University, Yonezawa)

Danna QIAN, Shouji ITOU,

(Central Research Institute, Mitsubishi Plastics Inc., Nagahama)

Yoshiyasu HIRANO, Yuichi ISHIDA,

(Aeronautical Technology Directorate, Japan Aerospace Exploration Agency, Mitaka)

Toshio OGASAWARA

(Department of Mechanical System Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei)

and Masaru ISHIBASHI

(GSI Creos Corporation, Tokyo)

In this work, we describe the development of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using a polyaniline (PANI)-based electrically conductive thermoset matrix to enhance its electrical properties. The conductive thermosetting resin uses dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) and p-toluenesulfonic acid (PTSA) as dopants and divinylbenzene (DVB) as the crosslinking polymer. The thermal and electrical properties of the PANI-based thermosetting resin are characterized as part of the work. The developed resin is utilized to fabricate CFRP by a prepreg-based hot press method. This paper reports on the electrical properties of the fabricated CFRPs, which exhibit excellent electrical conductivity in the thickness direction. Finally, the electromagnetic shielding properties of the developed CFRP are demonstrated and compared to traditional CFRP.

(Received November 25, 2015)

キー・ワード：導電性高分子，複合材料，導電性，熱硬化型樹脂，成形性

Key Words : Conductive Polymer, Composite Materials, Electrical Properties, Thermosetting Resin, Moldability

1 緒 言

近年、民間航空機等の構造部材として炭素繊維複合材料 (CFRP) の適用が急速に拡大している。CFRP は導電性を有する炭素繊維と絶縁性の樹脂により構成

されることから、従来のアルミ合金等と比較すると導電性は劣り、また、電流経路や導電性の予測は、著しく複雑・困難である。そのため、機体構造の電気特性を CFRP のみを用いてマネージメントすることは現在の技術では難しく、例えば航空機の機体では、落雷時の電気伝導マネージメントを目的とした導電性金属メッシュの適用¹⁾や、アルミ合金部品との複雑な組み合わせ構造が適用されている。

CFRP の電気特性は著しい異方性や不均質性を有しており、上述の電気特性マネージメントの困難さの主

* 原稿受付 2015年11月25日

** 東京大学大学院工学系研究科 東京都文京区本郷

*** 山形大学大学院理工学研究科 米沢市城南

**** 三菱樹脂株式会社 総合研究所 長浜市三ツ矢町

***** 宇宙航空研究開発機構航空技術部門 三鷹市大沢

***** 東京農工大学大学院先端機械システム部門 小金井市中町

***** GSIクリエオス 東京都千代田区九段南

要因ともなっている^{2),3)}。そこで本研究では、成形性を有する導電性高分子を CFRP のマトリックスに適用することで CFRP の電気的な均質化や等方性化を目指し、上述の課題を克服することを目指す。従来から、CNT 等の導電性フィラーを樹脂に混ぜることで樹脂の導電化を図ることが進められてきたが^{4)~8)}、導電性フィラーは樹脂の高粘度化や脆性化につながる等のデメリットも多い。一方、導電性高分子は一般には成形加工性を有さず、構造部材への適用は困難であるが、著者らのグループは、成形性を有する、導電性高分子を用いた導電性樹脂の開発に成功し^{9),10)}、本研究では複合材の樹脂としての利用を検討する。開発した導電性樹脂の特性と CFRP 試作・評価結果について報告する。

2 熱硬化型導電性樹脂

2・1 ポリアニリンを用いた導電性樹脂^{9),10)}

ポリアセチレン系、ポリチオフェン系など、様々な導電性高分子がある中で、本研究では、ポリアニリン (Polyaniline, PANI) を用いる。潜在的な導電性、物質安定性、加工性、コスト・入手性を考慮し、選定した。ポリアニリンは通常絶縁性であるが、ドーピング（酸性基添加）を施すことで導電性を示す。

本研究では、CFRP への適用を考え、高導電性と成形性が両立可能となるよう、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) をドーパントとして用い、擬似的な流動性を発現するように工夫した。また、CFRP のマトリックスへの適用も想定し、無溶媒型の加熱ドーピングを施す手法を採用している。

一方で、CFRP への適用のためには、樹脂にもある程度の剛性確保が必要であり、上述の導電性高分子と熱硬化型のポリマーとを複合することで、CFRP のマトリックスとして用いることが可能な熱硬化型導電性樹脂の開発を試みた。ここでは、成形プロセスの簡易化を目指し、導電性樹脂の低粘度化、及び加熱ドーピングと加熱硬化の同時性を実現するため、熱硬化型のポリマーとしてはジビニルベンゼン (DVB) を用いることとした。この際、ドーパントの機能を有する DBSA が DVB の硬化反応の開始剤の役割も担うこと

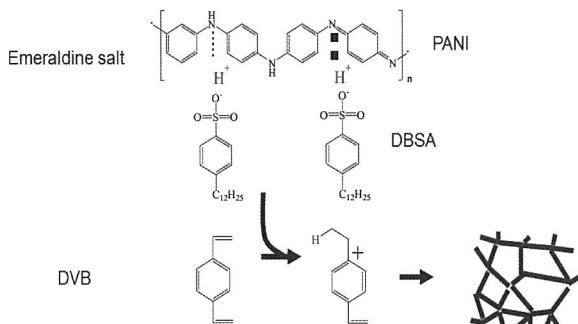


Fig.1 Doping and curing mechanism of conductive matrix.

にもなる（多機能ドーパント）。本研究で検討する導電性樹脂の構成及びドーピング・硬化反応の模式図を Fig. 1 に示す。この PANI/DBSA/DVB は PANI/DBSA を混練混合し、その後 DVB と混合し、それらを加熱することで、ドーピングと硬化反応が同時に進むこととなり、簡易な硬化プロセスが可能となったことが大きな特徴の 1 つである^{9),10)}。硬化前は、PANI/DBSA/DVB は低粘度であり、CFRP 成形にも適し、硬化後は DVB の架橋により、剛性を発現する樹脂となっている。

2・2 導電性樹脂の改良

前節で開発した導電性樹脂は DBSA が硬化開始剤の役割も担うが、硬化反応が常温でも少しづつ進んでしまい、可使時間が限られている。また、ドーパントである DBSA が硬化開始を促す際、脱ドープが誘発され、導電性が低下してしまう現象が確認された。そこで、成形プロセスの自由度を高めるため、DBSA の量を減らし、代わりに常温では固体で硬化開始剤とはならず、高温で液化してドープ及び硬化開始剤となる、p-トルエンスルホン酸 (PTSA) を併用することとした。

予備検討を実施し、本研究では、PANI/DBSA/PTSA /DVB=15/31/4 /50wt% の配合の導電性樹脂を用いることとした。

2・3 導電性樹脂の評価

上述の改良型導電性樹脂と比較として改良前の導電性樹脂 (PANI/DBSA/DVB=15/35/50wt%) について、ドーピング及び硬化挙動の評価のため、示差熱分析 (SDT-Q600, TA Instrument) を実施した。未硬化の樹脂を窒素雰囲気中で 6 °C/min にて 300°C まで昇温した。熱流量をプロットした図を Fig. 2 に示すが、PANI/DBSA/DVB 樹脂は約 80°C でピークを示し、DBSA による DVB の反応が生じていることを示している。一方で、PANI/DBSA/PTSA/DVB 樹脂では、約 80°C のピークの他に、110°C 以上で別のピークが存在し、DBSA の他に PTSO によるドーピング・硬化反応が生じてい

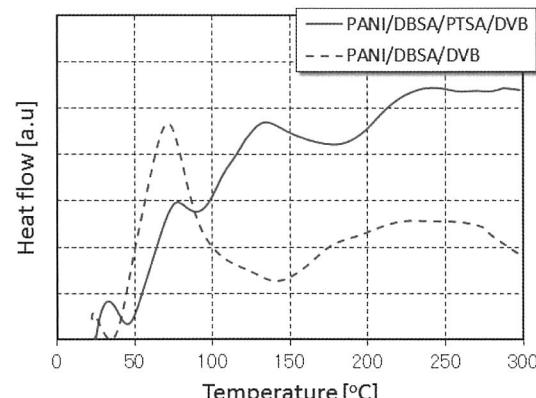


Fig.2 DTA results from the PANI-based conductive composites.

ると推察される。

各樹脂の導電性について、抵抗計 (MCP-T600, Mitsubishi Chemical Analytech Co. Ltd.) を用いて硬化時間を変えながら計測を行った。予備検討から、硬化温度は110°Cと設定した。縦軸に導電率を横軸に硬化時間をとてプロットしたものをFig. 3に示す。本研究で開発したPANI系樹脂は、1 S/cmオーダーの高い導電率を示すことがわかる。この値は、ナノフィラー系の導電性樹脂⁴⁾や従来のPANI系樹脂¹¹⁾と比較しても非常に高い導電率であり、複合材のマトリックスとして使用可能な導電性樹脂としては革新的な高導電性を示すものである。Fig. 3をみると、硬化時間の増大と共に、導電率が低下し、脱ドープが生じていることが示唆される。この脱ドープを完全に回避することは困難であるが、改良型導電性樹脂は2時間の硬化後に1 S/cmオーダーを保っており、改良前の導電性樹脂に比べ、1桁高い導電性を示していることがわかる。この結果から、導電性樹脂の改良が成功したことを見出された。

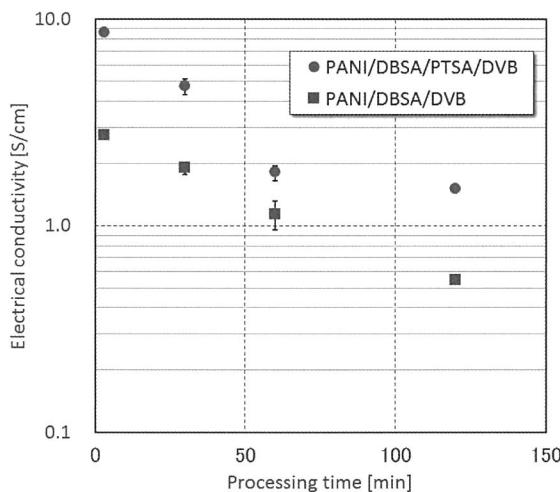


Fig.3 Electrical conductivity of the PANI-based conductive composites as a function of the processing time at 110°C.

3 CFRPの試作・評価

3・1 CFRPの試作

従来の代表的なCFRP成形手法の1つである、プリプレグを用いた積層・硬化法の検討を行った。上述の改良型導電性樹脂の混合物を炭素繊維基材 (TR3110 M、三菱レイヨン製TR30繊維、3K平織) に含浸させ、プリプレグを作成した。プリプレグを8層積層(0°/90°方向のみの積層)させ、ホットプレスにて110°Cで2時間硬化させ、Fig. 4のようなCFRPを作成した(サイズ: 240mm×240mm、厚さ約1.6mm)。このプロセスは従来のCFRPの成形プロセスとほぼ同等のプロセスである。プロセスの成立性及びCFRPの成形性について確認ができた¹²⁾。

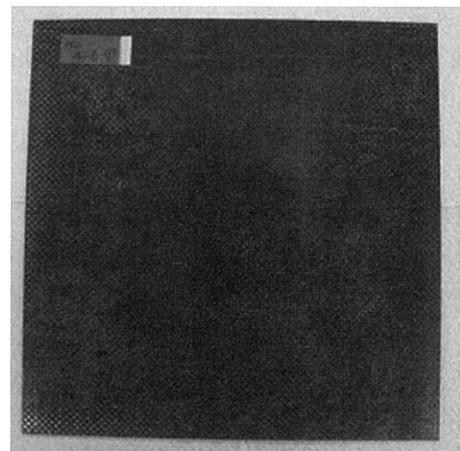


Fig.4 Fabricated CF/PANI panel(240mm×240mm, 8plies).

3・2 CFRPの評価

製作したCFRP(以下CF/PANIと呼ぶ)板の品質を評価するため、断面観察、繊維含有率・ボイド率評価、導電性評価を実施した。尚、繊維含有率・ボイド率評価は、JIS K7075に記載の燃焼法を採用しており、CFRP、繊維、樹脂の密度と燃焼前後の重量計測により算出している。顕微鏡による断面観察結果をFig. 5に示す。繊維束間や繊維間にわずかにボイドが観察されるものの、繊維間には概ね樹脂が含浸していることが確認できる。

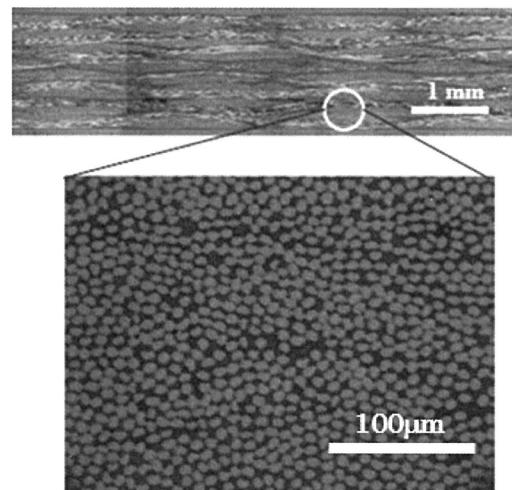


Fig.5 Cross-sectional image of fabricated CF/PANI.

このCF/PANIの繊維含有率及びボイド率をTable Iに示す。樹脂組成や成形プロセスを改善することにより、ボイド率の更なる低減が必要であるが、ある程度の品質のCFRPとなっていることが確認できた。

Table I Properties of CF/PANI.

Volume fraction of CF %	56.2
Void content %	2.8
In-plane conductivity S/cm	148
Out-of-plane conductivity S/cm	0.74

CFRP試験片の端面を研磨後、導電性ペーストを塗り電極を作成し、CFRPの導電率(直流)をLCRメー

ター（日置電機3522-50）にて計測を行った。一般に CFRP の場合は、面内方向と面外（厚み）方向で極端な電気的な異方性を有するため、面内方向と面外方向の導電率を計測した。Table I に計測した導電率を上述のボイド率等の結果と共にまとめたものを示す。面内導電率は 100S/cm オーダーであり、面外導電率は 1 S/cm オーダーであった。尚、同じ炭素繊維基材とエポキシ樹脂を用いた CFRP (CF/Epoxy, 0°/90° 方向のみの 8 層積層) を VaRTM 成形により製作したもののが導電率は、面内方向で 25S/cm、面外方向で 0.027S/cm であった。炭素繊維織物及び導電性樹脂が面内方向の導電経路に寄与しており、CF/Epoxy に比べ CF/PANI は高い導電性を示すことがわかった。また、面外方向は、CF/Epoxy については炭素繊維の接触による導電経路しかないように比べ、CF/PANI では導電性樹脂も導電経路として作用するため、約 30 倍の導電性の向上が達成されたと考えられる。

最後に、導電性樹脂を用いた CFRP の電磁シールド性能評価を行った。近傍界の電磁シールド性能評価手法の 1 つである KEC 法¹³⁾により、CF/PANI と CF/Epoxy の両者の比較評価を実施した。電界シールド用の治具の間に CFRP 板を挟み込み、1 MHz-1 GHz の周波数におけるシールド性能を評価した。Fig. 6 にシールド性能評価結果を示す。CF/PANI は CF/Epoxy に比べ最大で 40dB 程度のシールド性能向上を示しており、導電性樹脂による効能がはっきりと確認できる。導電性樹脂を用いることで、CFRP のシールド性能の大幅な向上を達成できることが示された。

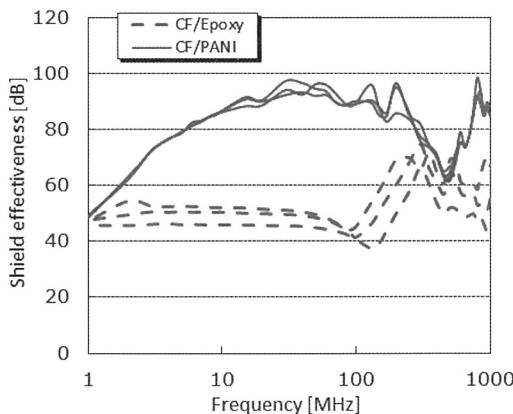


Fig.6 Comparison of the electromagnetic shielding effectiveness between CF/PANI and CF/Epoxy.

4 結 論

本研究では、CFRP の電気特性の均質化や等方性化を狙い、導電性高分子を用いた樹脂をマトリックスに使用した CFRP を開発した。今回開発した導電性樹脂では、通常の CFRP と同等の成形プロセスにて CFRP を製作することができ、試作 CFRP もある程度の品質を有することを示した。また、面外導電率の大幅な向上を達成していることを示した。電磁シールド性能評

価結果から、導電性樹脂を用いることで、導電性を有する炭素繊維との複合材である CFRP においてもシールド性能が大幅に向上することが示され、導電性樹脂を用いることによる複合材の機能性向上への寄与の可能性を示した。

本研究で開発した CFRP は航空機複合材構造の耐雷性の向上に資するものと考えられ、力学的特性、耐熱性、耐雷特性の取得を実施する必要がある。さらに構造部材適用のためには一層の成形性の改善が必要であり、樹脂改良なども求められ、適用先について議論を進めていきたい。

本研究は JAXA オープンラボ公募制度を活用した共同研究にて行われた。関係者に対し、ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) Gagné, M. and Therriault, L., Progress in Aerospace Sciences, **64**, (2014), 1.
- 2) Ogasawara, T., Hirano, Y. and Yoshimura, A., Composites Part A, **41**, (2010), 973.
- 3) 西孝裕樹, 津端裕之, 藤田博康, 第50回飛行機シンポジウム, (2011), 3A04.
- 4) Bauhofer, W. and Kovacs, J.Z., Composites Science and Technology, **69**, (2009), 1486.
- 5) Sandler, J., Shaffer, M.S.P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K. and Windle, A.H., Polymer, **40**, (1999), 5967.
- 6) Thostenson, E.T., Ren, Z. and Chou, T.W., Composites Science and Technology, **64**, (2001), 1899.
- 7) Bai, J.B. and Allaoui, A., Composites Part A, **34**, (2003), 689.
- 8) Pottsa, J.R., Dreyerb, D.R., Bielawskib, C.W. and Ruoffa, R.S., Polymer, **52**, (2011), 5.
- 9) 後藤晃哉, 高橋辰宏, 横関智弘, 錢丹娜, 伊藤昌次, 小笠原俊夫, 石田雄一, 平野義鎮, 石橋勝, 第39回複合材料シンポジウム, (2014), 13.
- 10) Kumar, V., Yokozeki, T., Goto, T. and Takahashi, T., Journal of Reinforced Plastics and Composites, **34**, (2015), 1298.
- 11) Jia, W., Tchoudakov, R., Segal, E., Joseph, R., Narkis, M. and Siegmann, A., Synthetic Metals, **132**, (2003), 269.
- 12) 横関智弘, 後藤晃哉, 高橋辰宏, 錢丹娜, 伊藤昌次, 小笠原俊夫, 石田雄一, 平野義鎮, 石橋勝, 第6回日本複合材料会議, (2015), 3D12.
- 13) Hariya, E. and Umano, M., Proceedings of IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility, (1984), 800.

グラフェンのエポキシ樹脂中の分散シミュレーション*

山崎 昌悟** 小柳 潤***

Dispersion Simulations of Graphene in Epoxy Resin

by

Shogo YAMAZAKI and Jun KOYANAGI

(Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science, Tokyo)

This paper simulates dispersion behavior of several types of graphene in epoxy resin. In general, mechanical properties of graphene composites are improved in range of low fraction of the graphene content; however, the mechanical properties with high fraction of the graphene content decrease due to aggregation of the nano-filler. It is an important issue how the graphene disperses in polymer matrix. The present study numerically simulates the dispersion of graphene, graphene oxide and aminated graphene in the epoxy resin by means of molecular dynamics (MD). Before that, molecular orbital (MO) method is employed to estimate the electrostatic potential of graphene and aminated graphene in order to give some information how the graphene themselves aggregate. MO results in that aminated graphene is expected to disperse by electrostatic repulsion between the functional groups. A dissipative particle dynamics (DPD) is then employed to demonstrate how each graphene disperse. For the result, aminated graphene disperses in epoxy resin, because the graphene-graphene interaction is much less significant. This study calculates a relationship between goodness of dispersion and amine-functionalize ratio.

(Received January 8, 2016)

キー・ワード：複合材料，散逸粒子動力学法，分子軌道法，グラフェン，分散挙動

Key Words : Composite Materials, Dissipative Particle Dynamics, Molecular Orbital Method, Graphene, Dispersion Behavior

1 緒言

グラフェンは炭素の一形態であり、原子1層からなる2次元薄膜物質である。きわめて薄い物質でありながら電気を非常に良く通す物質であり、また良質な熱伝導性、巨大な反磁性といった様々な特徴を持つ¹⁾。さらに電流密度耐性が約 $2.0 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Cuの約100倍)、熱伝導率は約 5000 W/mK 、弾性率は約 1100 GPa 、比表面積は約 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、極限機能を持ったナノ材料である²⁾。これらの特性から次世代半導体デバイス、通信デバイス、エネルギー材料、高分子複合材料、スピントロニクス材料への適用が期待されている。これまで高強度・軽量ポリマー材料の開発において樹脂の中で比較的に強度が高いエポキシ樹脂とCNT (carbon nanotube)の組み合わせが注目されてきた。CNTよりも比表面積が高く、低コストで生産性に優れるグラフェンとエポキシ樹脂の組み合わせはさらなる機械的特性の向上及びコスト削減が見込める。

グラフェンは表面にリンクルができるおり、このリ

ンクルはマトリックスのエポキシ樹脂との親和性を高め、複合界面の滑りを阻止し、密度を上昇させることができている³⁾。

Mohammad A. Rafiee⁴⁾らはグラフェンをナノフィラーとして用いた複合材料の引張強度と弾性係数はエポキシ樹脂のみ、また単層カーボンナノチューブ (SWNT: Single-walled carbon nanotube) 及び多層カーボンナノチューブ (MWNT: Multi-walled carbon nanotube) を添加した場合より機械特性が向上したことを示している。

しかし高含有率のナノコンポジットはナノフィラーの凝集により強度が低下する。これはエポキシ樹脂が親水性であり、グラフェンが疎水性であること、強いファンデルワールス力による再結合、 $\pi-\pi$ 相互作用によりグラフェン同士が作用して積層構造を形成するため各種溶媒中で凝集するためである³⁾。従って現状では高含有率のナノコンポジットにおいてグラフェンの力学特性が十分に生かされていない。グラフェンの凝集の打開策として分散剤によるコーティングやグラフェンに官能基を寄与させる方法がある。このように積層構造を壊してグラフェンを溶媒中に孤立溶解ある

* 原稿受付 2016年1月8日

** 東京理科大学大学院基礎工学研究科 東京都葛飾区新宿

*** 東京理科大学基礎工学部材料工学科 東京都葛飾区新宿

いは分散を可能にすることは複合ナノ材料, 化学, 生化学, 医学, 薬学分野のみならず, エレクトロニクス, エネルギー分野などにおいて重要な課題である. 本研究では, グラフェンのエポキシ樹脂中における分散性を予測した. まず分子軌道法 (Molecular Orbital: MO) を用いてグラフェン及びアミノ化グラフェンの静電ポテンシャルの解析を行うことでグラフェン同士の親和性の変化を評価した. 次に散逸粒子動力学法を用いてエポキシ樹脂中におけるグラフェンの分散シミュレーションを行った.

2 MO計算を用いた静電ポテンシャルの解析

2・1 分子軌道法 (MO)⁵⁾

シュレディンガーの波動方程式を数値的に解いて分子の電子状態を評価するものである. 原子や分子の電子状態は次の型の方程式を解くことによって決めることができる.

$$H^0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0 \quad (1)$$

上式は定常状態系のシュレディンガーの波動方程式である. ここで H はハミルトニアンと呼ばれる演算子で, 電子状態は波動関数 Ψ 及びエネルギー E として表されている. 添え字のゼロは真の値であることを示している. 分子の場合のシュレディンガーの波動方程式は以下のように表される.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi^0 = E^0 \Psi^0 \quad (2)$$

(2) 式の導出過程は本稿の補足に記す.

2・2 解析条件

本研究では汎用 MO 計算ソフト Winmostar を用いた. 始めにグラフェン, アミノ化グラフェンのモデリングを行った. Fig. 1 の六員環構造部分はすべて炭素であり, 六員環の周りは水素で, (b) の π 平面上に付与されているのはアミノ基である. 今回はハミルトニアンを PM 6⁶⁾, 最適化の手法は EF (Eigen Vector Following) 法, 構造最適化は MMOK, GNORM は 0.05 とした. これはエネルギー勾配が 0.05 になら計算を終了させるという値であり, 構造最適化計算終了の判断基準となる. 分子軌道法ではエネルギーの座標による微分を解析的に求めること (エネルギー勾配法) により分子のエネルギーが極小となる構造(安定構造)を求めることができる. その安定構造の目安がエネルギー勾配となっている. 今回上記の条件で計算を行った.

2・3 計算結果

Fig. 1 に静電ポテンシャルの解析結果を示す. グラフェンの静電ポテンシャルは大きな π 平面を持つことから表面は負電荷で覆われている. (Fig. 1 (a)). アミノ化グラフェンの静電ポテンシャルはグラフェンと比べるとアミノ基を寄与した部分が正電荷に変化している (Fig. 1 (b)). 以上の結果より官能基同士の静電反発によりグラフェン同士の距離が離れ, 相互作用が弱くなるため凝集エネルギーが低くなると考えられる. 従ってアミノ化グラフェンがエポキシ樹脂中で分散することが予想される.

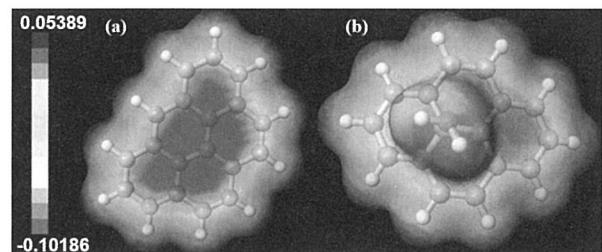


Fig.1 Electrostatic potential of graphene and aminated graphene.

3 分散シミュレーション

3・1 散逸粒子動力学 (DPD)⁷⁾

DPD ではいくつかの原子の集団を粗視化した粒子を基本単位とし, メゾスコピックな視点で捉え, 粒子 i, j 間の保存力, 散逸力, ランダム力を考慮して動力学計算を行う. 分子の集団を 1 つの粒子で表しているため計算量が少なく, 大きな系で長時間の計算が可能である. DPD において原子 i の運動は DPD 粒子の質量 m , 距離 r , 速度 v , 時間 t , 力 f を用いて Newton の運動方程式により記述される (式 (3)~(4)).

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i \quad (3)$$

DPD 法では粒子 i, j 間相互作用力は,

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j} (\mathbf{F}_{ij}^c + \mathbf{F}_{ij}^d + \mathbf{F}_{ij}^r) \quad (4)$$

として運動量保存性のある力が与えられる. ここで, \mathbf{F}_{ij}^c は粒子 i, j 間に導入されたポテンシャルより導かれる保存力であり, \mathbf{F}_{ij}^d はエネルギー散逸力, \mathbf{F}_{ij}^r はランダム力である. 座標系によらない定式化を行うためには, 散逸力 \mathbf{F}_{ij}^d 及びランダム力 \mathbf{F}_{ij}^r が 2 粒子間の相対位置ベクトル $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ 及び相対速度ベクトル $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$ の組み合わせによって定式化される. 散逸力及びランダム力は式 (5)

$$\mathbf{F}_{ij}^d = -\gamma \omega^D(\mathbf{r}_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad \mathbf{F}_{ij}^r = \sigma \omega^R(\mathbf{r}_{ij})\xi_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (5)$$

と定式化する. ただし, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$ は粒子 i から粒

子 j に向かう単位ベクトルである。また $\xi_{ij}(t)$ のアンサンブル平均は

$$\langle \xi_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (6)$$

$$\langle \xi_{ij}(t) \xi_{ij'}(t') \rangle = (\delta_{ii'} \delta_{jj'} + \delta_{ij'} \delta_{ji'}) \delta(t - t') \quad (7)$$

を満たす確率特性である。 $\xi_{ij} = \xi_{ji}$ であるための運動量の保存性がある。また、その他の変数の関係は以下のように決められる。 ω^D 及び ω^R は重み関数であり、散逸力及びランダム力の働く範囲を決める。 γ 及び σ はそれぞれの項の係数であり、系に対するエネルギー散逸の速さ及びランダム力によるエネルギー供給の速さをそれぞれ決めている。散逸力は粒子 i および粒子 j がお互いに近づこうとしている場合には斥力として働き、逆に粒子 i および粒子 j がお互いに離れようとしている場合には引力として働く。それゆえエネルギーを散逸する。一方、ランダム力は系の熱運動を維持するように粒子に力を与え続ける。式(4)に式(5)を代入したものを式(3)に代入することによって、ランジュバン方程式(8)～(9)

$$d\mathbf{r}_i = \frac{\mathbf{P}_i}{m_i} dt \quad (8)$$

$$d\mathbf{P}_i = \left[\sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^C + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^D \right] + \sum_{i \neq j} \sigma \omega^R(\mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} W_{ij} \quad (9)$$

が得られる。ただし、 $dW_{ij} = dW_{ji}$ は独立なウィーナー過程である。ウィーナー過程とはブラウン運動を確率で表現した確率過程のことであり、式(10)

$$dW_{ij} dW_{ji} = (\delta_{ii'} \delta_{jj'} + \delta_{ij'} \delta_{ji'}) dt \quad (10)$$

を満たすことが知られている。ここで δ_{ij} などはクロネッカーデルタであり、 $i = j$ のとき $\delta_{ij} = 1$ となり、それ以外の場合は $\delta_{ij} = 0$ となる。DPD 法ではランジュバン方程式を時間に関して式(11)～(12)

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) \\ &- \frac{\alpha}{m} \sum_{i \neq j} \omega^C(\mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \Delta t \\ &- \frac{\gamma}{m} \sum_{i \neq j} \omega^D(\mathbf{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \Delta t \\ &+ \frac{\sigma}{m} \sum_{i \neq j} \omega^R(\mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \theta_{ij}(t) \sqrt{\Delta t} \end{aligned} \quad (12)$$

と離散化して計算を行う。ただし、 θ_{ij} は確率変数

$$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (13)$$

$$\langle \theta_{ij}(t) \theta_{ij'}(t') \rangle = (\delta_{ii'} \delta_{jj'} + \delta_{ij'} \delta_{ji'}) \delta(t - t') \quad (14)$$

の確率特性を持つ。また熱平衡状態において適切な速度分布となるためには式(14)～(15)

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = \begin{cases} (1 - r/r_c) & (r < r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (15)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (16)$$

を満たす必要がある。 r_c はカットオフ距離である。

3・2 溶解度パラメータと χ パラメータ

溶解度パラメータはヒルデブラント (Hildebrand) によって導入された正則溶液論により定義された値であり、2成分系溶液の溶解度の目安である。正則溶液論では溶媒-溶質間に作用する力は分子間力のみと仮定されるので溶解度パラメータは分子間力を表す尺度として使用される。実際の溶液は正則溶液とは限らないが、2つの成分の溶解度パラメータの差が小さいほど溶解度が大となることが経験的に知られている。溶解度パラメータ δ は孤立状態のエネルギーと凝集状態のエネルギーの差 ΔE とモル体積 V の値を用いると以下の式によって表される。

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}} \quad (17)$$

χ パラメータは相互作用をあらわす無次元量のパラメータであり、この値が低いほど良溶解であることを示す。 χ パラメータは A 成分と B 成分の溶解度パラメータ δ 、セグメントモル体積 V_{seg} 、ボルツマン係数 K_B を用いることによって以下の式で表される。

$$\chi_{AB} = \frac{V_{\text{seg}}}{K_B} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (18)$$

また本解析では以下の異種間相互作用パラメータ a_{ij} を用いて DPD 計算を実行する。

$$a_{ij} = (16n - 1)/0.202/\rho + 3.268\chi_{ij} \quad (19)$$

ここで n は DPD 粒子中の水分子の数、また右辺第2項 $(+3.268\chi_{ij})$ は、粒子の数密度 $\rho = 3.0$ の場合にのみ成り立つ。

3・3 全原子 MD

株式会社 JSOL の J-OCTA を用いて MD 計算を行った。まず始めにモデリングを行った。モデリングとは

モノマーやポリマーなどの分子構造の決定付けるための情報などを取得する作業のことである。本シミュレーションではエポキシ樹脂は主剤を EPON828, 硬化剤には Ethylenediamine を用いた。J-OCTA を用いて, Graphene (粒子数: 90, 分子式: $C_{66}H_{24}$), EPON828 (分子式: $C_{21}H_{24}O_4$) Ethylenediamine (分子式: $C_2H_8N_2$) を結合させたもの (粒子数: 63) のモノマーを10個繰り返し結合させ直鎖上のポリマーにモデリングした。アミノ化グラフェン (粒子数: 116, 分子式: $C_{66}H_{24}$) はグラフェンにアミノ基をランダムに付加させたものをモデリングした。これより本研究では比較的実験により作製しやすく、他の官能基が付与されている酸化グラフェンを官能基の比較として対象に加える。酸化グラフェン (粒子数: 107, 分子式: $C_{66}H_{30}O_{11}$) もアミノ化グラフェンと同様の方法で作製した。またそれぞれのポテンシャルを以下の Table I に示す。

Table I Potential parameter.

	Bond potential	Angle potential	Pair potential
Graphene	Harmonic	Theta	Lennard_Jones
Aminated graphene	Harmonic	Theta	Lennard_Jones
Graphene oxide	Harmonic	Theta	Lennard_Jones
EPON828	Harmonic	Theta	Lennard_Jones

作成したモノマー及びポリマーをそれぞれ $10\text{nm} \times 10\text{nm} \times 10\text{nm}$ のセルの中に40個ランダムに配置したものを用意し、圧力 $1.0 \times 10^9\text{Pa}$ 、温度 300K 、NPT アンサンブルにて圧縮し、その後圧力を $1.0 \times 10^5\text{Pa}$ に変更して収束するまで緩和計算を行った。以上のシミュレーションをグラフェン、アミノ化グラフェン、酸化グラフェン、エポキシ樹脂に対して行い、孤立状態のエネルギーと凝集状態のエネルギーのエネルギー差を求めた。その後、孤立状態のエネルギーと凝集状態のエネルギーのエネルギー差とモル体積を用いて溶解度パラメータを求めた。次に算出した溶解度パラメータの値を用いて χ パラメータを算出し、それを用いて、異種間相互作用パラメータ a_{ij} を算出した。MD 計算により求めた溶解度パラメータの結果を以下の Table II に示す。グラフェンに関しては溶解度パラメータの実

Table II Solubility Parameter.

	calculated values [cal/cm ³] ^{0.5}	Literature values ⁸⁾ [cal/cm ³] ^{0.5}
Graphene	13.536	16.7841
EPON828	6.7045	—
Aminated graphene	7.693	—
Graphene oxide	9.256	—

験値⁸⁾に比較的近い値が得られている。次に Table II の値と式18を用いて χ パラメータを算出し、異種間相互作用パラメータを求めた。その結果を Table III に示した。

Table III χ Parameter and Interspecies interaction parameter.

	χ	a_{ij}
Graphene - EPON828	7.878	50.499
Aminated graphene - EPON828	0.156	25.264
Graphene oxide - EPON828	1.666	27.653

3・4 DPD シミュレーション

DPD シミュレーションは全原子 MD の時より大きなスケールであり、粒子数も多いので計算負荷の観点から、粗視化することが一般的である。グラフェン、アミノ化グラフェン、酸化グラフェン、エポキシ樹脂に関してはモノマーを1つの DPD 粒子と考えてこの DPD 粒子を10個つなげることによってポリマーとした (Fig. 2)。Bond_Potential は Harmonic⁹⁾、Angle_Potential は Cosine⁹⁾、Pair_Potential は Cosine とした。

算出した異種間相互作用の値を用いて、DPD シミュレーションを行った。計算条件はセルサイズ $13\text{nm} \times 13\text{nm} \times 13\text{nm}$, $\Delta t = 4.5\text{fs}$, トータルステップ 100000 , Dynamic_Algorithm は DPD, グラフェン、アミノ化グラフェン及び酸化グラフェンの数は40個とした。

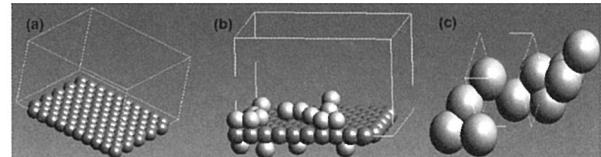


Fig.2 Coarse graining of (a) graphene, (b) aminated graphene, (c) epoxy resin.

4 結果及び考察

Fig. 3 に DPD シミュレーションの結果を以下に示す。なおすべての図はグラフェンが見えやすいうようにエポキシの描画を非表示としており、アミノ化グラフェン及び酸化グラフェンの官能基の割合は約2割程度付与させている。グラフェンとエポキシ樹脂に関して初期状態が解析後は (a) のようになり、グラフェンはエポキシ樹脂中では凝集することが確認された。アミノ化グラフェンについては初期状態が解析後 (b) となり、アミノ化グラフェンはエポキシ樹脂中で分散状態が続いた。酸化グラフェンに関してはグラフェンよりは凝集していないがシミュレーション前と後を比較すると凝集していることが確認された (c)。

結果からグラフェンはエポキシ樹脂中では時間経過とともに凝集し、酸化グラフェンも徐々に凝集する傾向であり、アミノ化グラフェンは MO の結果からも推察できるようにアミノ化グラフェン同士の静電反発により時間経過してもエポキシ樹脂中で分散している。

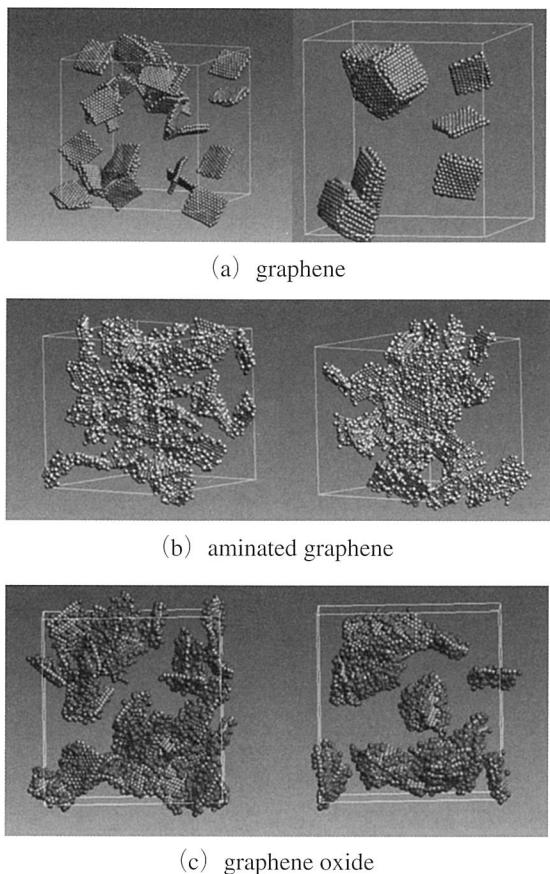


Fig.3 DPD simulation of (a) graphene (b) aminated graphene (c) graphene oxide in the epoxy resin.

アミノ化グラフェンの官能基の付与の割合を変化させることによりどのように異種間相互作用パラメータが影響するかを調査した。グラフェンの粒子数を C とし、官能基の粒子数 N とし、官能基の割合を $N/(N+C)$ とし Fig. 4 にアミノ化グラフェンの官能基の寄与の割合と異種間相互作用の関係を示す。

Fig. 4 より官能基をある程度寄与させると $a_{ij}=25$ に近づくがそれ以上は多く寄与させてもあまり変動は見られないということが明らかになった。これはアミノ基を寄与することによる分子構造の変形と表面電荷が正に変わることにより分散性が向上したと考えられる。さらに酸化グラフェンが $a_{ij}=27.653$ で凝集したことを考慮すると Fig. 4 より少なくとも $a_{ij}=27.653$ 以下でないと分散しない可能性があると考えられる。

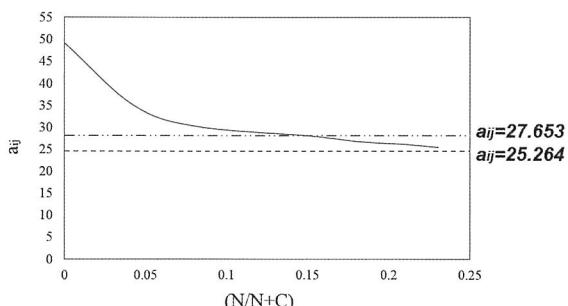


Fig.4 Ratio of functional contribution and the interaction between different kinds of molecules.

よってグラフェン表面のアミノ基の割合が2割以下では分散することが難しいと考えられる。また酸化グラフェンがエポキシ樹脂中に分散しない理由は酸化グラフェンに付与しているカルボニル基等とエポキシ樹脂が静電反発することによって凝集してしまうと考えられる。

5 結 論

分子軌道法を用いて求めた静電ポテンシャルよりグラフェンの広い π 平面部分は負電荷に覆われていたがアミノ化グラフェンはアミノ基を付けた部分が正電荷に変化していることがわかった。エポキシ樹脂中でグラフェンは凝集することがわかり、 NH_2 グラフェンがグラフェンと比べると分散していることがシミュレーションより明らかになった。またグラフェンにアミノ基を寄与させる数を増やしていくと異種間相互作用が $a_{ij}=25$ に近づくことがわかった。またグラフェン表面のアミノ基の割合が2割以下では分散が難しいことが示唆された。

参 考 文 献

- 1) 吉田隆, グラフェンが拓く材料の新領域—物性・作成方法から実用化まで, (2012), 9, 株式会社エヌ・ティー・エス.
- 2) 南條光賞, カーボンナノチューブ・グラフェン, (2012), 共立出版株式会社.
- 3) 吉田隆, グラフェンが拓く材料の新領域, (2012), 株式会社エヌ・ティー・エス.
- 4) Rafiee, M.A. et al., *Acnano*, **3**, (2009), 3884.
- 5) 時田澄男, 富永信秀, BASICによる分子軌道法計算入門, (1987), 1, 共立出版株式会社.
- 6) Stewart, J. J. P., *Journal of Mol Modeling*, **13**, (2007), 1173.
- 7) 佐藤明, How to 分子シミュレーション—分子動力学法, モンテカルロ法, ブラウン動力学法, 散逸粒子動力学法, (2004), 共立出版株式会社.
- 8) Ju. S. P., Wang, Y. C., Huang, G. J. and Chang, J. W., *Miscibility of graphene and poly methyl methacrylate (PMMA) : molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations*, (2013), Royal Society of Chemistry.
- 9) 青柳岳司, OCTA ソフトマテリアルのための統合シミュレータ, 汎用粗粒子化分子動力学シミュレータ, COGNAC ユーザーズマニュアル, J-SOL株式会社.

補 足

分子軌道法

シミュレーターの波動方程式を数値的に解いて分

子の電子状態を評価するものである。以下に詳しく記述する。原子や分子の電子状態は次の型の方程式を解くことによって決めることができる。

$$H^0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0 \quad (a-1)$$

ハミルトニアン H は運動エネルギー項 T とポテンシャルエネルギー項 V からなる。

$$H = T + V \quad (a-2)$$

古典力学によると、系の全エネルギー E は運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー項 V の和で次のように表される。

$$E = T + V \quad (a-3)$$

従ってシュレディンガー方程式は上式の T を演算子 T におきかえ、両辺に波動関数 Ψ を付けた形をしている。物理量 T から量子演算子 T を得るには、次のような変換を行う。

$$p_q \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q} \quad (a-4)$$

ただし、 p_q は座標 q に関する運動量、 h はプランク定数である。例として水素のシュレディンガー方程式を求める。

電子の質量 m 、座標を (x, y, z) とすると x 方向の運動エネルギー T_x は、速度 v_x 、運動量 p_x として次式で表される。

$$T_x = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2m} p_x^2 \quad (a-5)$$

従って 3 次元では

$$T_x = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (a-6)$$

となる。ただし、電子の質量は核の質量の数千分の 1 であるからそれぞれ独立して扱う Born-Oppenheimer の近似を採用している。上記の物理量 T から量子力学演算子 T を得るために式 (4) を適用すると

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (a-7)$$

と変換される。次にポテンシャルエネルギー V は電荷 e と原子核と電子間の距離 r とすると、

$$V = -\frac{e^2}{r} \quad (a-8)$$

となる。以上から水素原子の電子に対するハミルトニアンは

$$H^0 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \quad (a-9)$$

となる。波動方程式は波動関数を χ として

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \right] \chi = E \chi \quad (a-10)$$

と表されることになる。分子の場合のシュレディンガーの波動方程式も水素原子と同じ手順で得られる。一般に N 個の原子核および n 個の電子からなる系のハミルトニアンの運動エネルギー項は

$$T = \sum_{i=1}^n T_i = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (a-11)$$

と書ける。 T_i は i 番目の電子の運動エネルギー項である。またポテンシャルエネルギー V は次の 2 つの項からなる。第 1 項は電子 i と核 a の引力ポテンシャルで、相互作用の総和より、電子 (荷電- e) と核 (荷電 $z_{a\ell}$) の距離 r_{ia} とすると

$$\sum_{i=1}^n V(i) = \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N V(r_{ia}) = \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{z_{a\ell} e^2}{r_{ia}} \quad (a-12)$$

で表される。第 2 項は電子同士の反発ポテンシャルで、2 つの電子 i, j の相互作用 (i, j) の和として次式で表される。

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n V(i, j) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n V(r_{ij}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (a-13)$$

以上から、この系のハミルトニアンは、

$$H^0 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{z_{a\ell} e^2}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (a-14)$$

であることからシュレディンガーの波動方程式は以下のように表される。

$$\left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{z_{a\ell} e^2}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi^0 = E^0 \Psi^0 \quad (a-15)$$

光解離性保護基を用いた反応制御による骨再生医療用 HAp/PLA複合材料における新しい界面制御法の提案*

田 中 基 嗣** 安 田 涼 平*** 津 田 裕 介*** 金 原 勲***

Proposal of Novel Interface-control Method in HAp/PLA Composites for
Bone Regeneration by Reaction-control Utilizing Photodissociable Protective Groups
by

Mototsugu TANAKA,

(Department of Mechanical Engineering, Kanazawa Institute of Technology, Nonoichi)

Ryohei YASUDA, Yusuke TSUDA

(Undergraduate Student, Kanazawa Institute of Technology, Nonoichi)

and Isao KIMPARA

(Research Laboratory for Integrated Technological Systems, Kanazawa Institute of Technology, Hakusan)

The biocompatible materials composed of hydroxyapatite (HAp) particles and poly-lactic acid (PLA) are one of the most promising candidates as scaffold materials for bone regeneration, owing to the bone-conductivity of HAp and the biodegradability of PLA. However, the poor fracture properties, mainly caused by the weak interface, are one of the factors limiting their practical application. In this study, we tried the “hybrid” interface control in HAp/PLA composite materials using both pectin and chitosan as the surface treatment polymers in consideration with the biological affinity. Here, photo-dissociable protective groups, which can be eliminated from the protection site by the irradiation of ultraviolet rays, were applied into carboxyl groups of pectin, in order to avoid the direct chemical reaction between pectin and chitosan. In order to evaluate the effect of the hybrid interface control on fracture properties of HAp/PLA composite materials, tensile tests for un-modified and hybrid-interface-controlled HAp/PLA composite materials were carried out, followed by the observation of fracture morphologies and surfaces. Finally, the effect of the hybrid interface control on the fracture behavior of HAp/PLA composite materials was discussed from the viewpoint of the interfacial mesoscopic structures.

(Received December 29, 2015)

キー・ワード：HAp/PLA, 界面制御, 骨再生医療, 足場材料, 光解離性保護基

Key Words : HAp/PLA, Interface-Control, Bone Regeneration, Scaffold, Photodissociable Protective Groups

1 緒 言

現在, i-PS 細胞などを利用した生体組織の再生医療の研究が盛んにおこなわれており, 一部では臨床過程に研究が進められている。骨組織においても, チタン合金などを用いた従来の人工骨補填術では, 材料劣化による再手術の必要性や高い剛性にともなうストレスシールディング現象¹⁾による骨吸収の問題から, 骨組織と同等の剛性・強度, 骨形成を促進する最適な連結空洞構造, 骨形成速度と同等の生体吸収速度を持つ生体吸収性足場材料を利用した骨再生医療の実現が期待

されている^{2)~4)}。このような生体吸収性足場材料の有力候補として, ハイドロキシアパタイト (Hydroxyapatite : HAp) とポリ乳酸 (Poly-lactic Acid : PLA) からなる HAp/PLA 複合材料に関する研究^{5)~8)}が進められているが, 主に HAp/PLA 界面接着性の低さ^{6)~8)}のため, 骨欠損部への埋植直後に必要とされる骨機能代替に充分な力学特性を有していないことが問題となっている。PLA は, 一般的に結晶化度を向上させるとその力学特性も向上することが知られているが, 同時に生体吸収性が低下するため, 生体吸収性を維持したまま力学特性を向上させるためには, 生体内に埋植されても問題の無い方法で HAp/PLA 界面接着性を向上させることが望まれる。

そこで, 筆者らは, 天然由来の生体親和性ポリマー

* 原稿受付 2015年12月29日

** 金沢工業大学工学部機械工学科 野々市市扇が丘

*** 金沢工業大学工学部学生 野々市市扇が丘

**** 金沢工業大学ものづくり研究所 白山市八束穂

であるペクチンまたはキトサンを HAp 表面に修飾することで, HAp/PLA 界面接着性を改善させる試みをおこなってきた^{9,10)}. その結果, HAp/PLA 界面接着性は改善されたが, 生体親和性ポリマー (ペクチンまたはキトサン) の HAp 表面への修飾に静電相互作用を利用しているため, ペクチンまたはキトサンのみの表面修飾では, 限定的な界面接着性向上となるのが課題であった. したがって, ペクチンとキトサンの両方を用いた HAp 表面修飾が実現できれば, より効果的な界面制御法となると期待される.

本研究では, ペクチンとキトサンの両方を用いた「ハイブリッド界面制御」を HAp 表面に施すことで, HAp/PLA 複合材料の破壊特性の向上をはかる目的とした. ここで, 酸性ポリマーであるペクチンと塩基性ポリマーであるキトサンの直接的な化学反応が優先的に生じては, ペクチンとキトサンをそれぞれ正負に帯電した HAp 表面に静電吸着させる目的を達成できない可能性が高いため, 紫外線照射によって脱保護可能な光解離性保護基を利用した反応プロセスの制御をおこなった. 引張試験・破壊様相観察・破面観察によってハイブリッド界面制御の効果を調べ, 力学特性の変化機構について考察した.

2 実験方法

2・1 ハイブリッド界面制御 HAp の作製

本研究では, 酸性ポリマーであるペクチンを HAp 表面の正に帯電した領域に, 塩基性ポリマーであるキトサンを HAp 表面の負に帯電した領域に, それぞれ効率的に修飾することを目指した. したがって, カルボキシル基を有するペクチンとアミノ基を有するキトサンが直接化学反応することを避ける必要があった. そこで, まず HAp 表面にペクチンを修飾し, 余ったカルボキシル基に脱保護可能な保護基による分子キャップを施してペクチンのカルボキシル基が他の分子と反応できないようにした後に, HAp 表面にキトサンを修飾し, 最後に保護基を脱保護することによって, ペクチンとキトサンが同時に修飾された HAp 表面を実現することを考えた.

本研究で用いた HAp 粒子 (宇部マテリアルズ製) は平均直径約 $0.2\mu\text{m}$ かつアスペクト比 $10\sim20$ 程度の六方晶系のものであり, 修飾ポリマーとしてシトラス由来のペクチン (関東化学製) と甲殻類の殻由来のキトサン (関東化学製) を用いた. 光解離性保護基としては, *o*-ニトロベンジルアルコール (和光純薬製) を用いた.

まず, HAp 粒子をペクチン (HAp 粒子に対して 1 wt%) 溶液 (溶媒: 蒸留水) に投入して, 30°C に保ちながらよくかく拌した後, 沈殿物を室温で乾燥させてペクチン修飾 HAp を得た. 次に, 室温条件下で,

クチン修飾 HAp と *o*-ニトロベンジルアルコール (HAp 粒子に対して 3 wt%) をジクロロメタン (関東化学製, 純度 99.5%) に投入してかく拌し, 沈殿物を乾燥させて保護基導入ペクチン修飾 HAp を得た. 保護基導入ペクチン修飾 HAp をキトサン (HAp 粒子に対して 1 wt%) 溶液 (溶媒: 酢酸 (関東化学製)) に投入して 30°C 条件下でかく拌し, 沈殿物を室温で乾燥させて保護基導入ハイブリッド界面制御 HAp を得た. 最後に, ジクロロメタン中において保護基導入ハイブリッド界面制御 HAp から紫外線照射によって光解離性保護基を脱保護し, ハイブリッド界面制御 HAp を得た. なお, この際の紫外線照射条件は, 波長 $365\times10^{-9}\text{m}$ · 照射時間 1800s である.

2・2 HAp/PLA のフィルムの作製

本研究で用いた PLA (東レ製) は, 初期粘度平均分子量が 2×10^5 程度のものである. ここでは, ハイブリッド界面制御の影響を調べるために, 未制御 HAp とハイブリッド界面制御 HAp を用意した.

まず, PLA を HAp のジクロロメタン懸濁液に投入し, かく拌して再沈殿物を得た. HAp の PLA に対する割合は, 20wt% (9.1vol%) とした. 再沈殿物のろ過および乾燥の後, フットポンプ式ホットプレス (折原製作所製, G-12) を用いてシート状に成形するプロセスを 2 度繰り返した後, 保冷剤で挟んで急冷した. 成形温度は 180°C である. 一度目は, 0 MPa で 2 min 余熱した後に 0.5 MPa で 1 min ホットプレスした. 二度目は, 一度目で得たフィルムを約 10mm 四方に切り分けたものを 0 MPa で 15 min 余熱した後に 8 MPa で 3 min ホットプレスした. 成形のセッティングを Fig. 1 に模式的に示す. 得られたフィルムの公称厚さは 0.5 mm であり, 各フィルムの PLA 平均結晶化度は, 13.8% (未制御 HAp/PLA) および 11.3% (ハイブリッド界面制御 HAp/PLA) であった.

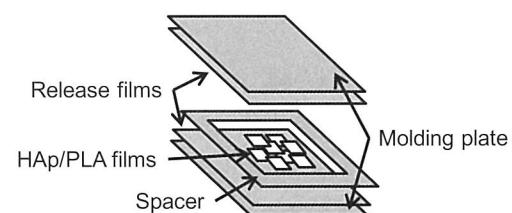


Fig.1 Hot-pressing set-up.

2・3 引張試験方法

2・2 節で用意した各フィルムから, 長さ 50 mm · 幅 5 mm の短冊状試験片を切り出した. 長手方向両端 10 mm の領域に自作のガラス繊維強化プラスチック製タブ (厚さ約 0.8 mm) を貼り付け, 引張試験用の試験片を作製した.

引張試験には, 小型卓上引張試験機 (島津製作所製,

EZ Test) を用いた。使用したロードセル容量は500N であり、クロスヘッド速度を1.0mm/min とした。試験は、室温において実施した。試験後、破面の様相を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) (日立製作所製, S-4500) を用いて観察した。

3 実験結果および考察

3・1 引張試験結果

引張試験の結果得られた未制御 HA/PLA およびハイブリッド界面制御 HA/PLA の代表的な応力-ひずみ関係を, Fig. 2 および Fig. 3 にそれぞれ示す。Fig. 2 より、未制御 HA/PLA は、同程度の分子量・結晶化度を持つ PLA 単体の引張破断ひずみ (0.1程度) を下回るひずみ域において、塑性変形的挙動をほとんど示さずに破断したことがわかる。これより、PLA との接着状態の良くない HA 粒子が破壊起点となって、母材である PLA の変形能を活かす前に破断に至ったことが考えられる。これに対して、Fig. 3 より、ハイブリッド界面制御 HA/PLA は、降伏挙動を示し、母材である PLA の変形能を活かすことができていることがわかる。特筆すべきは、PLA 単体の引張破断ひずみ (0.1程度) を大きく超える破断ひずみを示す試験片が存在することである。ただし、降伏後すぐに破断するものや大きく塑性変形できるものがあり、降伏後の挙動については試験片ごとに大きくばらつきが

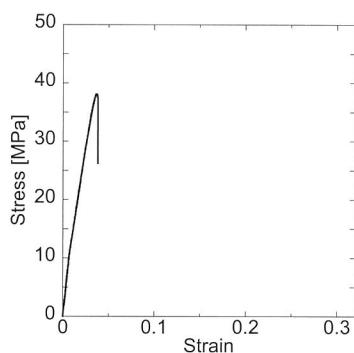


Fig.2 Stress-strain relation of un-modified HA/PLA.

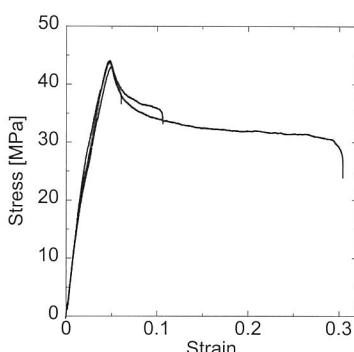


Fig.3 Stress-strain relation of hybrid-interface-controlled HA/PLA.

あった。

複数回の試行 (未制御 HA/PLA : 8 本, ハイブリッド界面制御 HA/PLA : 11本) について、変形開始から0.3%程度のひずみの領域の傾きにより計算した弾性率の平均値 (エラーバーは標準偏差) を, Fig. 4 に示す。これより、弾性率には大きな差は無いが、むしろハイブリッド界面制御 HA/PLA のほうが低くなっているようにも見て取れる。詳細なメカニズムは未解明であるが、界面接着性向上にともなう応力伝達能力の向上と、余剰・残存光解離性保護基が基点となって形成されると予想される長鎖化による弾性率低下の相反効果の結果であると推察される。次に、Fig. 5 に引張強度の平均値 (エラーバーは標準偏差) を示す。これより、未制御 HA/PLA に比べてハイブリッド界面制御 HA/PLA の引張強度は、約1.2倍に向上したことがわかる。また、Fig. 6 に破断ひずみの平均値 (エラーバーは標準偏差) を示す。これより、未制御 HA/PLA に比べてハイブリッド界面制御 HA/PLA の破断

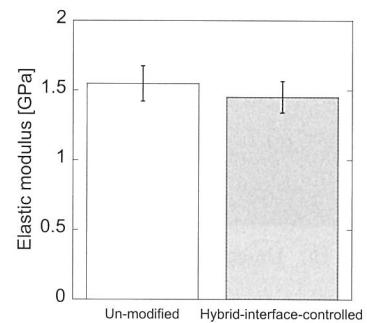


Fig.4 Average elastic modulus obtained from tensile tests.

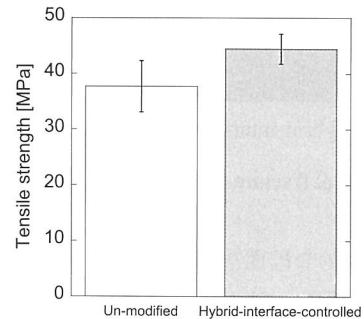


Fig.5 Average tensile strength obtained from tensile tests.

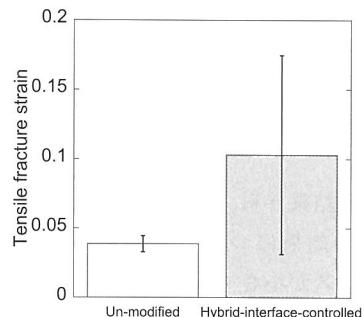
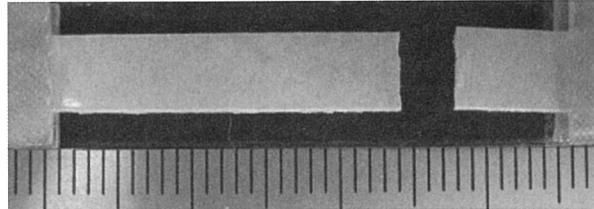


Fig.6 Average fracture strain obtained from tensile tests.

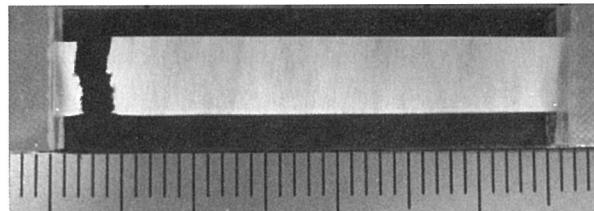
ひずみは、約2.7倍に向上了ることがわかる。

3・2 破壊様相および破面観察

3. 1節において、ハイブリッド界面制御によって、HAp/PLA の引張強度と破断ひずみが向上した原因について考察する。まず、Fig. 7 に、引張試験後の試験片の様相を示す。Fig. 7 (a) より、未制御 HAp/PLA では、ほとんどくびれずに荷重方向に垂直に破断したことがわかる。また、母材である PLA の白化は観察されなかった。これに対し、Fig. 7 (b) より、ハイブリッド界面制御 HAp/PLA では、主き裂が偏向しながら破壊した様相が見て取れる。また、試験片の色が白いために見にくいものの、母材である PLA の白化現象が試験片全体にわたって生じていることがわかる。通常、PLA は、もっとも弱い箇所において集中的に損傷し、この部分のみが大きなくびれを生じて破壊に至るが、その際に生じる白化現象が、ハイブリッド界面制御 HAp/PLA では試験片全体に生じたことは、特筆に値すると考えられる。



(a) Un-modified HAp/PLA

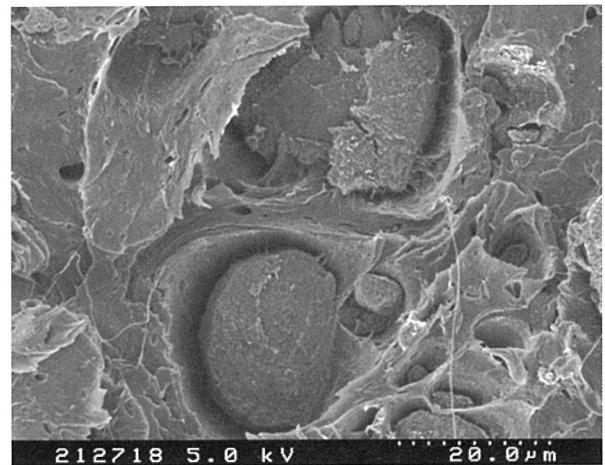


(b) Hybrid-interface-controlled HAp/PLA

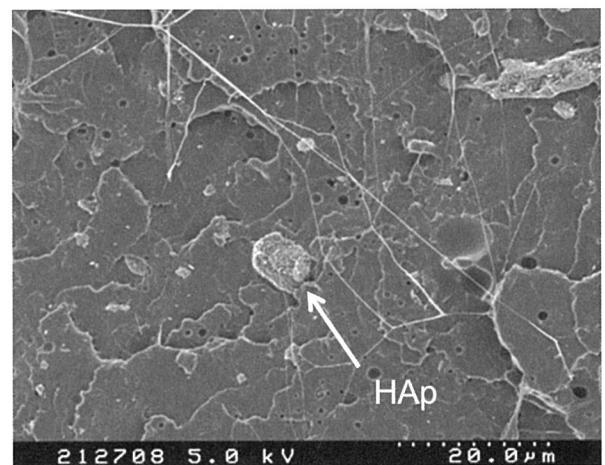
Fig.7 Typical fracture morphologies after tensile tests.

次に、代表的な破面写真を Fig. 8 に示す。Fig. 8 (a) より、未制御 HAp/PLA では、凝集した HAp 粒子が HAp/PLA 界面で大きくはく離している様子がわかる。これに対して、Fig. 8 (b) には、もっとも大きな破断ひずみを示したハイブリッド界面制御 HAp/PLA の破面を示した。これより、ハイブリッド界面制御 HAp/PLA においては、HAp 粒子の凝集サイズが小さくなり、HAp/PLA 界面においてはく離が観察されなかった。

以上の観察結果から、3. 1節で得られたハイブリッド界面制御の効果について考察する。まず、HAp 粒子の凝集サイズが小さくなっていたことから、ハイブリッド界面制御 HAp においては、ほぼ全面を修飾ポリマーでコーティングされた状態になっていると考え



(a) Un-modified HAp/PLA



(b) Hybrid-interface-controlled HAp/PLA

Fig.8 Typical fracture surfaces after tensile tests.

られる。このために、正負に帯電した HAp 粒子同士が凝集しにくくなつたと考えられる。この粒子凝集サイズの変化は、HAp/PLA の弾性率の変化にも寄与したものと推察される。次に、母材である PLA が試験片全体にわたって白化現象を示したことから、ハイブリッド界面制御によって PLA への接着状態が向上した HAp 粒子によって、微小な損傷の進展が阻止されている可能性が示唆される。その結果、もっとも弱い箇所での損傷・白化が停止した後に、2番目に弱い箇所での損傷・白化が発生・停止する、というプロセスを繰り返して破断に至ったと考えられる。そのため、母材である PLA の変形能を活かして大きく塑性変形するまで破壊しなかつたと考えられる。一方で、全面をうまく修飾ポリマーによってコーティングされなかった HAp 粒子も存在すると考えられる。このような HAp 粒子は破壊の基点となると考えられる。そのために、ハイブリッド界面制御 HAp/PLA では、破断ひずみに大きなばらつきを生じたと考えられる。以上から、HAp 全面に修飾ポリマーがうまくコーティングされた場合には、ハイブリッド界面制御 HAp/PLA

は、PLA 単体の変形能を大きく超えるポテンシャルを有していると言える。したがって、HAp 表面への生体親和性ポリマー修飾状態を最適かつ安定に制御できる方法の構築が期待される。

一方で、HAp/PLA 界面での完全な接着状態が実現されたと仮定すると、実際に体内で生体吸収性足場として使用する際に、母材内部を拡散してきた水分子がはく離界面に局在することによる母材の加水分解の加速現象を期待できなくなると予想される。この場合、HAp/PLA 界面の接着状態を改善することで HAp/PLA 複合材料の破壊特性を向上させつつ、未接着部を局在化することで、加水分解速度を維持することが可能となると期待される。したがって、今後は、ハイブリッド界面制御 HAp/PLA の加水分解挙動を調べるとともに、HAp 表面のハイブリッド界面制御割合（修飾ポリマーでコーティングされた面積／表面積）を最適に制御する方法を構築することが期待される。また、in-vitro および in-vivo における足場材料としての挙動を調査し、生体吸収性足場材料としての実用化を目指す必要があると考えられる。

4 結 言

本研究では、骨再生医療用足場材料の候補である HAp/PLA を対象として、ペクチンとキトサンの両方を用いた「ハイブリッド界面制御」によって破壊特性の向上をはかることを目的とした。紫外線照射によって脱保護可能な光解離性保護基を利用した反応プロセスの制御によりハイブリッド界面制御を HAp 粒子に施した結果、引張強度および破断ひずみが増加した。破壊様相および破面観察より、この原因が、PLA に対する接着状態が向上した HAp 粒子による微小損傷進展の阻止である可能性が示唆された。

謝 辞

本研究は、瀧谷学術文化スポーツ振興財団・大学の新技術研究活動および JSPS 科研費25420036の助成を受けて遂行した。また、破面観察には、京都大学技官であった木下定氏の助けを得た。心より謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) Ryan, G., Pandit, A. and Apatsidis, D.P., *Biomaterials*, **27**, (2006), 2651.
- 2) Langer, R. and Vacanti, J.P., *Science*, **260**, (1993), 920.
- 3) Kellomäki, M., Niiranen, H., Puumanen, K., Ashammakhi, N., Waris, T. and Törmälä, P., *Biomaterials*, **21**, (2000), 2495.
- 4) Adachi, T., Osako, Y., Tanaka, M., Hojo, M. and Hollister, S.J., *Biomaterials*, **27**, (2006), 3964.
- 5) Ignjatović, N., Tomić, S., Dakić, M., Miljković, M., Plavšić, M. and Uskoković, D., *Biomaterials*, **20**, (1999), 809.
- 6) Shikinami, Y. and Okuno, M., *Biomaterials*, **20**, (1999), 859.
- 7) Wei, G. and Ma, P.X., *Biomaterials*, **25**, (2004), 4749.
- 8) Todo, M., Park, S.D., Arakawa, K. and Takenoshita, Y., *Composites, A*, **37**, (2006), 2221.
- 9) 西野孝, 小寺賢, 杉原理規, 田中秀和, 田中基嗣, 安達泰治, 北條正樹, *Polymers Preprints, Japan*, **56**, (2007), 2216.
- 10) Tanaka, M., Tanaka, H., Hojo, M., Adachi, T., Sugihara, M., Kotera, M. and Nishino, T., *Proceeding of the 17th International Conference on Composite Materials*, (2009), USB.

光ファイバセンサによるCFRP複合材料の落雷衝撃計測の可能性調査*

明松 圭昭** 影山 和郎*** 村山 英晶***

Measurement of Impact Force from Lightning on Carbon Fiber Reinforced Plastic
by Using Optical Fiber Sensor
by

Yoshiaki AKEMATSU,

(Department of Industrial Information, Faculty of Industrial Technology, Tsukuba University of Technology, Tsukuba)

Kazuro KAGEYAMA

(Department of Technology Management for Innovation, The University of Tokyo, Tokyo)

and Hideaki MURAYAMA

(Department of Systems Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

Carbon fiber reinforced plastic (CFRP) is widely used for many structures because of its high strength and rigidity characteristics. However, impact damage such as in-flight lightning strike decreases the strength of the material. In the case of metallic materials, there is only a low possibility of serious damage resulting from lightning strike, but impact damage accumulation may occur in CFRP, and damage minimization measures are important. We have investigated possibility to measure the impact force during lightning by using optical fiber sensor. As the results, a gap voltage of several hundred volts results in lightning damage, and a crater forms along the current flow direction. We found that the lightning trace depended on the direction of the carbon fibers and not on the direction of current flow. The optical fiber sensor was able to measure the pressure from the lightning strike when the applied voltage was several hundred volts.

(Received July 21, 2015)

キー・ワード：光ファイバセンサ，炭素繊維強化プラスチック，落雷試験，損傷，変形挙動

Key Words : Optical Fiber Sensor, Carbon Fiber Reinforced Plastic, Lightning Test, Damage, Displacement Behavior

1 緒 言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は単一材料にはない優れた特徴（比強度、比剛性、耐摩耗性、電気・熱の伝導性に優れているなど）を有するため様々な構造物への適用が進んでいる。特に近年、民間航空機主要構造へ適用され人々の生活に身近な材料になりつつある。しかし、CFRP は衝撃を受けると、層間はく離など内部損傷をおこし強度を大きく低下させるため衝撃対策が重要な材料でもある。衝撃が生じる要因にはいくつかあるが、運用中に受ける衝撃のなかに落雷がある。

機体に落雷した際、従来の金属材料の場合には重大な損傷が発生する可能性は低かったが、CFRP の場合では衝撃および熱による損傷として材料に蓄積される可能性がある。落雷により発生した損傷の評価に関し

ては、雷撃損傷挙動、雷撃後の圧縮強度特性などが轟らにより調査^{1)~4)}されている。また雷撃損傷を防ぐ航空機用耐雷技術に関する研究^{5),6)}も行われている。落雷時に発生する損傷は衝撃および熱により生じると考えられるため、衝撃および熱対策は重要である。

しかし落雷中に CFRP に加わる衝撃力を直接計測した報告は見当たらない。これは雷が短時間の現象であり、高温かつ電磁波が発生することが大きな要因である。通常、短時間の撃力を計測するには圧電素子が用いられるが、300°C以上の高温または電磁波が発生する環境では使用が困難である。そこで本研究では、約 1000°Cまでの高温でも撃力（弾性波）が計測可能で、電磁ノイズの影響をほとんど受けない光ファイバセンサ^{7),8)}を用いれば落雷点近傍で撃力計測が可能であると考えた。本研究では、雷損傷に影響をおよぼすと考えられる落雷電圧、電流、持続時間、雰囲気等が損傷挙動におよぼす影響を光ファイバセンサで計測するための基礎実験を行った。さらに損傷に伴い発生する弾

* 原稿受付 2015年 7月 21日

** 筑波技術大学産業技術学部産業情報学科 つくば市天久保

*** 東京大学大学院工学系研究科 東京都文京区本郷

性波の周波数特性を調査した。

2 実験方法

Fig. 1 に実験装置概略を示す。電源には直流電源(菊水社製 PWR800H)を用い、供給電圧を200Vから500Vの範囲で変化させた。炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の雷損傷におよぼす落雷条件の影響を調査するため電圧、電流、持続時間、雰囲気等を制御できるコンデンサ放電回路を適用した。陽極は銅板($30 \times 20 \times 1$)を用い CFRP 試験片に貼り付けた。陰極は銅棒(直径1mm)を用い、CFRP 試験片に近づけることで落雷を発生させた。銅棒から銅板までの最短距離を10mmから50mmまで変化させた。落雷時に発生する銅棒と銅板間の電圧および電流は電圧プローブ(TEXAS 社製)およびカレントトランス(ピアソン社製 Model-110)を用いそれぞれ計測した。計測された信号は A/D 変換(サンプリングレート 10M, 分解能 12bit)し PC に取り込み解析した。試験片には一方向 CFRP ($100 \times 100 \times 1.4$)を用いた。落雷損傷の観察はデジタルマイクロスコープ(KEYENCE CO. Ltd, VHX-1000)で行った。

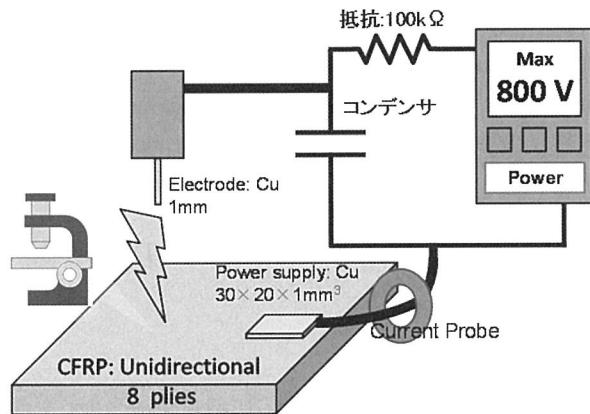


Fig.1 Experimental setup.

また発生する雷撃力を光ファイバセンサで計測した(Fig. 2)。光源から射出した光波(f_0 :周波数)はハーフミラーで信号光と参照光に分割される。弾性波がセンサ部を通過する際、信号光はドップラー効果により周波数が変化(f_M :ドップラーシフトした周波数)する。参照光は音響光学素子(AOM)により周波数変

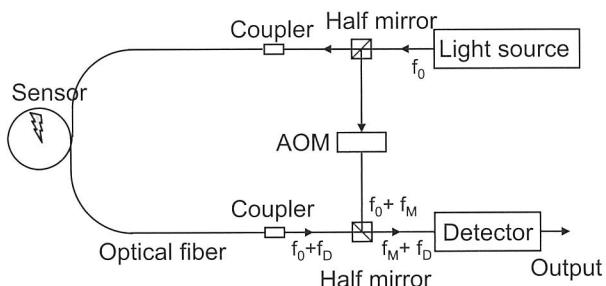


Fig.2 Optical fiber sensor system.

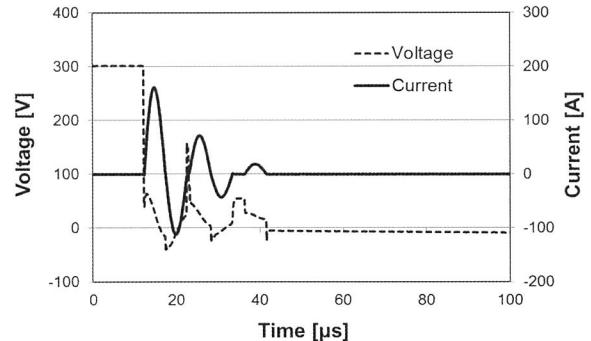
調(f_M :変調周波数)させる。受光器は信号光と参照光の周波数成分の差を取り出す。取り出した周波数成分の差を電気信号に変換することにより光ファイバセンサが変位する速度を計測する。光ファイバセンサは線径約150μmの光ファイバを2回巻いて直径約10mmの円を形成し試験片に固着した。落雷は光ファイバセンサの中心で発生させた。

3 実験結果および考察

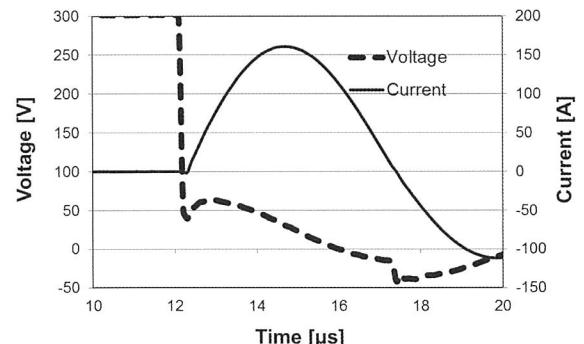
3・1 コンデンサ放電回路特性の評価

作製したコンデンサ回路の特性を評価するために、コンデンサ容量 $1\mu\text{F}$ 、試験片が亜鉛板($200 \times 200 \times 1$)、印加電圧300Vの条件で落雷実験を行った。落雷点から給電点までの距離が10mmの場合に計測された落雷電流および電圧挙動を示す(Fig. 3)。Fig. 3 より $12\mu\text{s}$ 付近で電圧は300Vから100V付近まで急激に減少している。一方、電流は約 $2\mu\text{s}$ の間に150A付近まで増加したあと、減衰振動し0に収束した。電流値が最大を迎える第一半波(持続時間)は約 $3\mu\text{s}$ であった。コンデンサ放電の電流は絶縁回復がおこると数回の振動で減衰振動が収まることが報告⁹⁾されており、計測された電圧および電流挙動は報告とよく一致している。また電流の第一半波の間で実際の落雷損傷がおこり、その際の電圧値は数10V程度を示すことが多い⁸⁾との報告ともよく一致している。

持続時間におよぼす給電点から落雷点までの距離の影響を調査するために落雷点から給電点までの距離が



(a) Electrode-Supply-Point Distance of 10mm



(b) Behavior of current and voltage after lightning

Fig.3 Typical current and voltage signal waveforms (Zn).

50mmの場合に計測された落雷電流および電圧挙動を示す (Fig. 4). Fig. 4より12μs付近で電圧は300Vから100V付近まで急激に減少している。電流は約2μsの間に150A付近まで増加したあと、減衰振動し0に収束した。電流値が最大を迎える時間 (持続時間) は約3μsであり、亜鉛板への落雷の場合には、落雷点から給電点までの距離が10mmから50mmに増加した際、落雷電圧および電流挙動に変化はほとんど観察されなかった。

一般にコンデンサ放電の持続時間は (1) 式で表すことができる⁹⁾.

$$\tau_p = \pi \sqrt{LC} \quad (1)$$

ここで、ここで τ_p : 持続時間 μs, L : インダクタンス μH, C : コンデンサ静電容量 μF である。亜鉛の場合、持続時間は給電点から落雷点までの距離の影響がなく、実験結果とよく一致している。

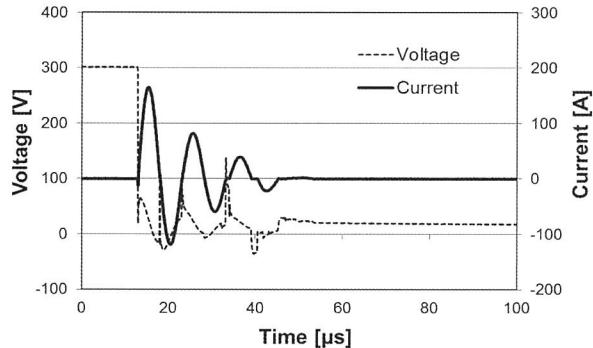
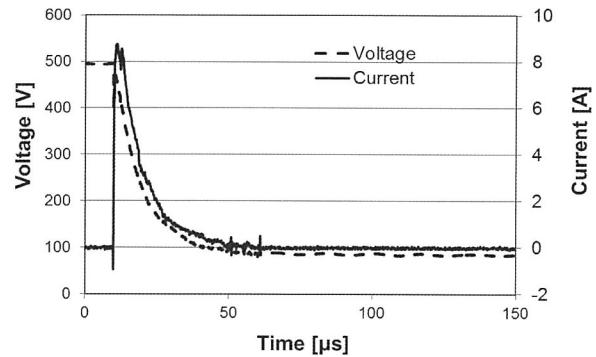


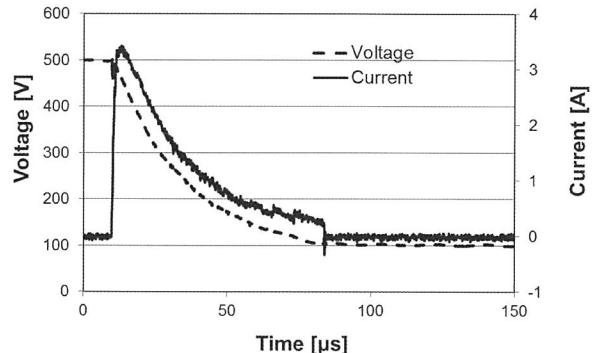
Fig.4 Typical current and voltage signal waveforms for an Electrode-Supply-Point Distance of 50 mm (Zn).

3・2 電極間距離の影響

作製したコンデンサ回路を用い CFRP へ落雷実験を行った。落雷点から給電点までの距離が10mm および 50mm の場合に計測された落雷電流を示す (Fig. 5). Fig. 5より落雷点から給電点までの距離が10mm の場合には、10μs付近で電圧は500V から減少し始め、40μs付近で約100V に収束している。電流は約2μs の間に8A付近まで増加したあと、40μs付近で0に収束している。コンデンサ放電回路特有の減衰振動は観察されなかった。落雷点から給電点までの距離が50mm の場合には、10μs付近で電圧は500V から減少し始め、80μs付近で約100V に収束している。電流は約2μs の間に3A付近まで増加したあと、80μs付近で0に収束している。落雷点から給電点までの距離が10mm の場合と同様にコンデンサ放電回路特有の減衰振動は観察されなかった。落雷が発生し電流値が最大になるまでの時間は亜鉛の場合とほとんど変化しなかった。しかし落雷点から給電点までの距離の増加に伴い、0に収束するまでの時間は増加した。持続時間は



(a) Electrode-Supply-Point Distance of 10mm



(b) Electrode-Supply-Point Distance of 50mm

Fig.5 Typical current and voltage signal waveforms (CFRP).

(1) 式で表されることが分かっている。持続時間が増加したのはインダクタンスもしくはコンデンサ容量が落雷中に変化したと考えられた。0に収束する電流挙動が充放電回路で計測される電流挙動に近いため、CFRP はコンデンサのような特性を持つことが推測された。また電圧が約100Vに収束したことおよび給電点までの距離の増加に伴い最大電流値が減少したことより、電極間の抵抗が亜鉛に比べて高いことが推測された。

3・3 落雷痕におよぼす纖維配向の影響

落雷点から給電点までの距離が10mm、印加電圧500V、纖維方向と平行に電流を流した時に観察される落雷痕を示す (Fig. 6). Fig. 6より電流が特定の領域の炭素纖維を流れ纖維方向に損傷が広がっていることがわかる。損傷部で樹脂が溶融し炭素纖維が試験片表面に現れている。落雷電流により熱損傷が生じたと考えられる。本実験では試験片裏面には落雷痕を観察できなかった。落雷のエネルギーは試験片表面付近で消費されていることがわかった。また落雷点と推測される中心付近では炭素纖維の束が破断し試験片表面に突出していることが観察された。落雷電流による熱だけではなく、衝撃力も同時に発生していることが推測された。

落雷点から給電点までの距離が10mm、印加電圧500V、纖維方向と垂直に電流を流した時に計測された電流および電圧挙動を示す (Fig. 7). Fig. 7より10μs

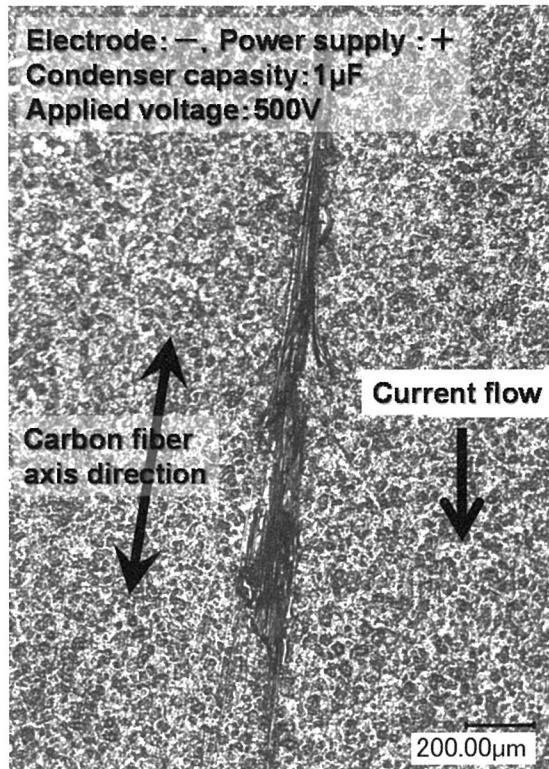


Fig.6 Digital micrograph of the lightning trace when the current flow is parallel to the longitudinal axis of the fiber.

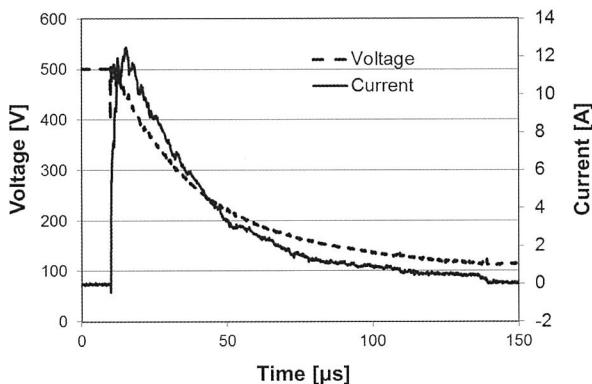


Fig.7 Typical current and voltage signal waveforms for an applied voltage of 500 V and an Electrode-Supply-Point distance of 10 mm (The current flow is perpendicular to the longitudinal axis of the fiber).

付近で電圧は500Vから減少し始め、140μs付近で約100Vに収束している。電流は約5μsの間に12A付近まで増加したあと、140μs付近で0に収束している。コンデンサ放電回路特有の減衰振動は纖維の配向に関係なく観察されなかった。電流が纖維の配向に対して平行な場合と比較して、電流の最大値に大きな差は計測されなかったが、立ち上り時間が約2倍増加し、収束までの時間も増加した。これは纖維配向に対する電流の向きが垂直になることで、充放電回路としてコンデンサとしての特性が現れたためであると推測された。

落雷点から給電点までの距離が10mm、印加電圧500V、纖維方向と垂直に電流を流した時に観察される落

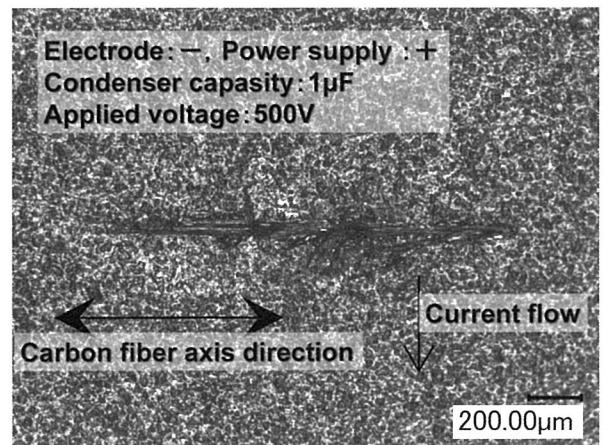


Fig.8 Digital micrograph of the lightning trace when the current flow is perpendicular to the longitudinal axis of the fiber.

雷痕を示す (Fig. 8). Fig. 8 より電流の向きに関係なく、纖維方向に損傷が広がっていることがわかる。損傷部で樹脂が溶融し炭素纖維が試験片表面に現れている。これは落雷電流は落雷が発生する絶縁破壊時のみ落雷点および給電点間で通電し、その後は纖維の配向に関係なく電子が導体である炭素纖維を流れ発熱し樹脂を溶融除去していくことが推測された。本実験では試験片裏面には落雷痕を観察できなかった。電極と給電点間で電流が流れることができる回路になった後、落雷のエネルギーは試験片表面付近で消費されていることがわかった。また落雷点と推測される中心付近では炭素纖維の束が破壊し試験片表面に突出していることが観察された。電流の向きが纖維と平行な場合と同様に落雷電流による熱だけではなく、衝撃力も同時に発生していることが推測された。

3・4 落雷衝撃計測の可能性

落雷により生じる撃力を計測するために光ファイバセンサを用いたAE計測の可能性を調査した。Fig. 9に光ファイバセンサの計測モデル図を示す。雷撃力計測の際には、電流の方向の影響を少なくするために、銅板を試験片裏面中央に貼り付けた。光ファイバセンサの中心で落雷を発生させた。その際、発生するAE波を光ファイバセンサで計測し、電流波形と同時に示す (Fig. 10)。Fig. 10より電流は約5μsの間に12A付

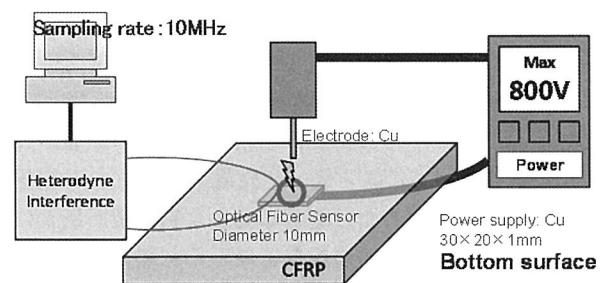


Fig.9 Model of measurement system.

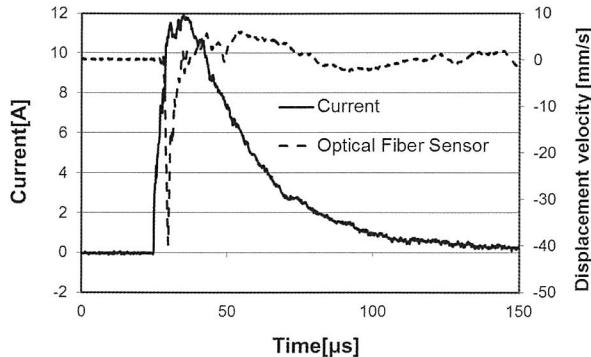


Fig.10 Current and optical fiber sensor signals for an applied voltage of 500 V.

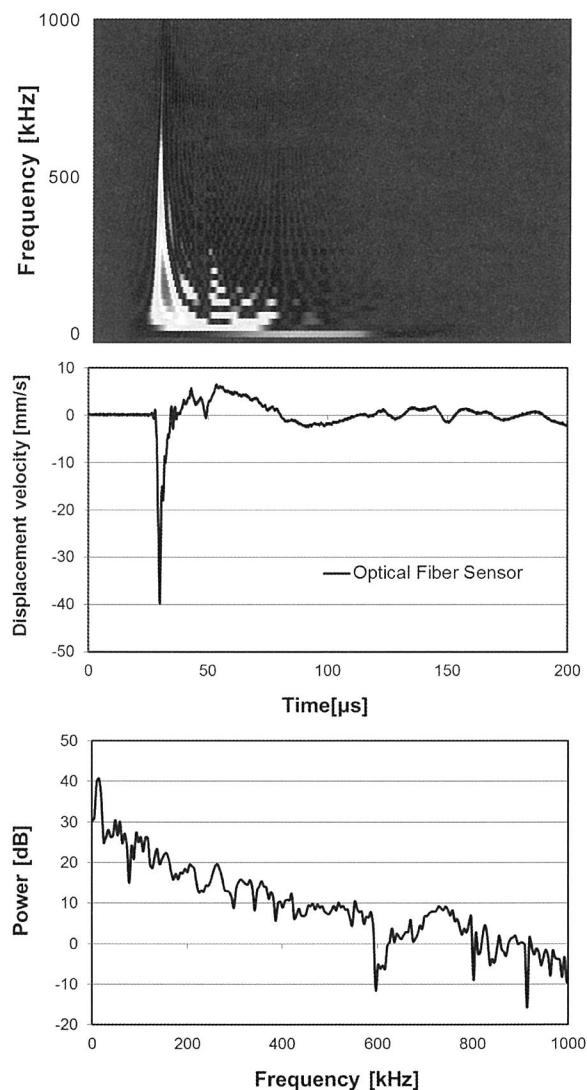


Fig.11 Comparison of time-frequency contourmap, waveform and FFT analysis.

近まで増加したあと、100μs付近で0に収束した。最大12A付近の電流が80μs程度流れていることがわかる。落雷点から給電点までの距離が約2mmであるにも関わらず電流の立ち上り時間は、繊維方向と平行に電流を流した時に計測される電流挙動と比較すると約2倍増加し、収束までの時間も増加した。これは繊維方向と垂直に電流を流した場合と同様に、繊維配向に

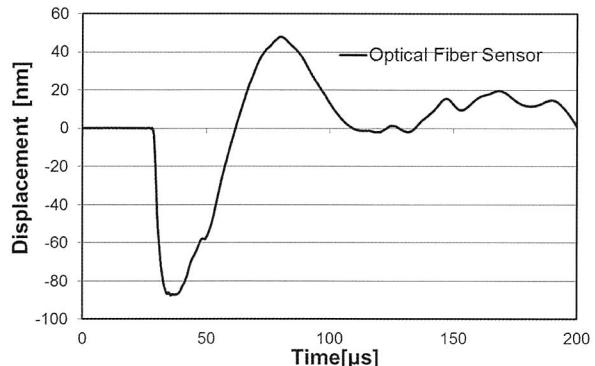


Fig.12 Displacement behavior of optical fiber sensor.

対する電流の向きが垂直になることで、充放電回路としてコンデンサとしての特性が現れたためであると推測された。光ファイバセンサ信号は落雷から約5μs後、-40mm/s程度の信号が計測された。材料を伝播するA₀モードの弾性波の速度は約1000m/sとなった。他の研究で報告^{10)~12)}されている速度と概ね一致していることより、光ファイバセンサにより落雷撃力計測の可能性が見いだせた。

発生した撃力の周波数特性を調査するために光ファイバセンサ信号に時間周波数解析およびFFT解析した結果を光ファイバセンサ信号と同時にFig.11に示す。時間周波数解析および光ファイバセンサ信号より雷撃に伴い数100kHzの広帯域の周波数成分をふくむ弾性波が発生していることが分かった。FFT解析結果より数100kHzの広帯域の周波数成分が計測されており時間周波数解析結果と一致している。

光ファイバセンサ出力は変位速度であるので積分することで変位信号に変換した結果をFig.12に示す。Fig.12より変位信号は落雷直後に-90nm程度の変位が計測されている。落雷後、50μs付近で50nm程度の変位が計測され、その後、0に収束していることがわかる。つまり落雷後、光ファイバセンサは100μs程度で圧縮・伸張していることがわかった。0Vに収束していることより光ファイバセンサは元の位置に戻っていることが推測された。よって、光ファイバセンサを用いれば数100V規模の落雷による衝撃を落雷点近傍で計測することが可能であることが分かった。

4 結 言

本研究では、約1000度までの高温でも撃力(弾性波)が計測可能で、電磁ノイズの影響をほとんど受けない光ファイバセンサを用い落雷点近傍で撃力計測の可能性を調査した。雷損傷に影響をおよぼすと考えられる落雷電圧、電流、持続時間、雰囲気等が損傷挙動におよぼす影響を光ファイバセンサで計測するための基礎実験を行った。

その結果、落雷点から給電点までの距離が短くなる

と落雷電流値は大きくなり, 落雷持続時間は短くなることが分かった. 電圧は起電圧より100V程度小さい電圧値になった. 損傷痕観察より, 放電・給電により流れる電子の流れる方向に関係なく, 炭素繊維の方向に電子が流れ発熱し損傷することが分かった. CFRP損傷は熱と威力により生じることが推測された. さらに光ファイバセンサを用いれば, 落雷中に発生する威力を落雷点近傍で計測できる可能性が見いだせた.

謝 辞

本研究の一部は科学研究費補助金(課題番号: 26820301)の助成を受けて遂行されました. ここに記して謝意を表明します.

参 考 文 献

- 1) Todoroki, A., Transactions of the Japan Society for Aeronautical Space Sciences, **55**, (4), (2012), 237.
- 2) 平野義鎮, 勝俣慎吾, 岩堀豊, 轟章, 日本複合材料学会誌, **35**, (4), (2009), 165.
- 3) 平野義鎮, 勝俣慎吾, 岩堀豊, 轟章, M&M2008 材料力学カンファレンス, **1**, (2008), OS0901-1.
- 4) 平野義鎮, 勝俣慎吾, 岩堀豊, 轟章, 日本機械学会2009年度年次大会講演論文集, (1), (2009), 303.
- 5) 第1回炭素繊維複合材関係技術開発事業評価検討会, 資料4-2.
- 6) Suzuki, Y., Todoroki, A. and Mizutani, Y., 12th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE2011), (2011), No. STU-4.
- 7) Kageyama, K., Murayama, H., Atsuta, S., Ohsawa, I. and Kanai, M., 16th International Conference on Composite Materials, (2007), 54.
- 8) Kageyama, K., Murayama, H., Uzawa, K., Ohsawa, I., Kanai, M., Akematsu, Y., Nagata, K. and Ogawa, T., Journal of Loghtwave Technology, **24**, (4), (2006), 1768.
- 9) 斎藤長男, 毛利尚武, 高鷲民生, 古谷政典, 日刊工業, (1997), 35.
- 10) 志波光晴, 武田展雄, 岸輝雄, 日本複合材料学会誌, **20**, (3), (1994), 108.
- 11) 渡辺由布, 琵琶志郎, 大野信忠, 材料, **50**, (11), (2001), 1249.
- 12) 渡辺由布, 琵琶志郎, 大野信忠, 材料, **51**, (4), (2002), 451.

編 集 後 記

材料システム研究所開設時からのメンバーである杉森 勝先生が昨年3月に金沢工業高等専門学校を定年退職されました。この30数年の間に、編集・出版の技術やツールがかなり様変わりしましたが、その時代に応じた方法で本誌の編集作業をご担当されました。杉森先生の長年のご尽力に対して、この場をお借りして厚く御礼申し上げる次第です。なお、第34巻につきましても先生に編集作業へのご協力をいただきました。

早速ですが、第35巻の発行に向けて準備を進めたく存じます。皆様の奮ってのご投稿をお待ちしております。よろしくお願い申し上げます。

(中田政之)

平成28年3月10日印刷
平成28年3月15日発行

編集者 中田政之
発行者 金沢工業大学
発行所 材料システム研究所
〒924-0838 石川県白山市八束穂3-1
TEL 076-274-9263
FAX 076-274-9251
印刷所 (株) 橋本確文堂
〒921-8025 金沢市増泉4-10-10
TEL 076-242-6121

材料システム投稿規定

1 原稿種別

材料システムに掲載される論文は、材料のシステム的解析および設計の方法論の確立に寄与するもので、その内容に応じて次のように分類される。

種 別		内 容
論文	論 文 (Paper)	工学的領域内で一つの学問体系の構築に寄与する問題提起を与えるもの、あるいは工学を実用化と結びつける上での問題点や工学的問題を解く上での技法上の問題点に対し、回答を与えるもの。
	資 料 (Technical Report)	既発表であっても、見方やとらえ方を再検討し、価値ある結論が導かれているもの。
	展 望 (Review)	工学的領域内で学問体系の構築あるいは先端技術開発に寄与する新しい概念あるいは主題についての将来の見通しを記述したもの。
	解 説 (Review)	先端的な研究分野における手法、概念、成果などに関する事項をその背景も含めて歴史的あるいは体系的に記述したもの。
	寄 稿 (Contribution)	編集委員会の依頼により、特定の主題について記述されたもの。
そ の 他 (Miscellaneous)		上記の分類以外の原稿。

2 投稿資格

投稿資格は、特にこれを問わない。

3 原稿の体裁

原稿は邦文を原則とするが、編集委員会が認めた場合はこの限りでない。論文・資料・展望・解説は表題、著者名、所属、英文タイトル、英文著者名、英文アブストラクト、邦文ならびに英文キー・ワード、本文からなる。本文は、原稿種別に即して以下の項目に関する記述が明確かつ簡潔に表わされているものが望ましい。

- i) はじめに、緒言、緒論
- ii) 理論、実験方法、実験結果、考察、検討
- iii) おわりに、結言、結論
- iv) 謝辞、付録
- v) 参考文献

なお、図表およびそれらの説明文は英文とする。

4 論文の採否

論文は編集委員会にて審査の上採否を決定する。その他の採否は編集委員会に任される。

5 原稿の締切

原稿締切は年1回その都度定める。

以 上

再生紙を使用しています

MATERIALS SYSTEM

Volume 34, 2016

CONTENTS

Foreword

MASAYUKI NAKADA 1

Special Contribution

YASUSHI MIYANO 3

----- Special Issue on Functional Design in Composites -----

Preface

MOTOTSUGU TANAKA 5

Papers

KENICHI YOSHIOKA, YUTA KUMAGAI,
RYO HIGUCHI, DONGYEON LEE

& TOMONAGA OKABE 7

Multiscale Modeling of Failure Strain in Off-Axis
Tensile Testing of UD-CFRP

JUN WATANABE, FUMIHIKO TANAKA,
HIROAKI MATSUTANI, HARUKI OKUDA,
TERUMASA TSUDA, RYO HIGUCHI, GO YAMAMOTO
& TOMONAGA OKABE 15

Prediction of Tensile Strength of Unidirectional Carbon
Fiber Reinforced Epoxy Matrix Composites with
Spring Element Model

JUNJI NODA & MASATOSHI SEKI 21

Effect of the Crimp Gap between Fiber Yarns on
Tensile Properties of Plain Woven CFRP Laminates

MANATO KANESAKI, MOTOTSUGU TANAKA,
HIROSHI SAITO, KIYOSHI UZAWA, MASAKI HOJO
& ISAO KIMPARA 29

Proposal of Experimental Procedure for Evaluation of
Strength of Repaired Delamination by Thermal Fusion
Bonding in CF/PA6 Laminates

TOMOHIRO YOKOZEKI, TERUYA GOTO,
TATSUHIRO TAKAHASHI, DANNA QIAN, SHOUJI ITOU,
YOSHIIASU HIRANO, YUICHI ISHIDA,
TOSHIO OGASAWARA & MASARU ISHIBASHI 35

Development and Characterization of Thermoset CFRP
using Conductive Polymer Matrix

SHOGO YAMAZAKI & JUN KOYANAGI 39

Dispersion Simulations of Graphene in Epoxy Resin

MOTOTSUGU TANAKA, RYOHEI YASUDA,
YUSUKE TSUDA & ISAO KIMPARA 45

Proposal of Novel Interface-control Method in HAp/PLA
Composites for Bone Regeneration by Reaction-control
Utilizing Photodissociable Protective Groups

Paper

YOSHIAKI AKEMATSU, KAZURO KAGEYAMA
& HIDEAKI MURAYAMA 51

Measurement of Impact Force from Lightning on Carbon
Fiber Reinforced Plastic by Using Optical Fiber Sensor

Commentary