

論文審査報告書

氏名	なつ しょ やす か 納 所 泰 華
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博機第45号
学位授与日	令和3年3月20日
論文題目	自己修復機能を付与した開繊炭素繊維/エポキシ樹脂積層材料の研究
論文審査委員	(主査) 富山県立大学 教授 真 田 和 昭 教授 坂 村 芳 孝 教授 堀 川 教 世 教授 鈴 木 真由美 金沢工業大学 教授 田 中 基 嗣

内容の要旨

優れた比強度・比剛性を有する炭素繊維強化高分子材料 (CFRP) は、航空宇宙分野をはじめとして、産業やスポーツ・レジャー等の幅広い分野で適用拡大しているが、使用時の熱的・力学的負荷の繰り返しにより微小な損傷が発生・蓄積し、突発的な破壊を引き起こすという重大な課題が残されている。一方、CFRP 廃棄物のリサイクル技術は確立されておらず、環境負荷増大が懸念されている。このような状況下で、生物と同様に自ら傷を治す自己修復機能が注目を集めている。CFRP に自己修復機能を付与し、優れた力学特性を長期間維持することで、複合材料の破壊が要因となる社会・交通インフラの事故を未然に防ぎ、安全・安心な社会の実現が期待される。

自己修復機能の付与手法は、2001年に White らが提案した「高分子材料中に修復剤を内包したマイクロカプセルを分散させる」手法が主流で、同年代から繊維強化高分子材料への適用研究が進められている。しかし、自己修復 CFRP は、自己修復高分子材料に比べて、複雑な微視構造を形成しているため、マイクロカプセルを凝集なく均一に配置することが困難で、マイクロカプセルの局所的な凝集が自己修復 CFRP の力学特性を著しく悪化させる要因となっているのが現状である。そこで、本論文は、炭素繊維ストランドを空気で広げて繊維間の隙間を大きくした開繊炭素繊維 (SCF) を用いてマイクロカプセルの凝集を抑制した自己修復 SCF/EP 積層材料を対象に、実験的理論的研究を行い、力学特性と修復効果の発現メカニズムを解明したもので、優れた力学特性と修復効果を有する自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造設計指針を確立することを目的としている。

本論文は7つの章から構成されており、第1章では研究背景と目的、第2章ではマイクロカプセル含有開繊炭素繊維/エポキシ樹脂積層材料の層間せん断強度および修復率、第3章ではマイクロカプセル含有開繊炭素繊維/エポキシ樹脂積層材料の損傷の可視化、第4章ではシリカ中空粒子含有開繊炭素繊維

維／エポキシ樹脂積層材料とシリカ中空粒子のマイクロカプセル化、第5章ではマイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料のモデル化および弾性特性予測、第6章ではマイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の損傷進展解析、第7章では結論が纏められている。

第2章では、マイクロカプセルと SCF を組み合わせて、自己修復 SCF/EP 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行って、力学特性と修復効果に及ぼすマイクロカプセル質量分率・粒径の影響を実験的に検討している。その結果、自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度・剛性は、マイクロカプセル質量分率・粒径の減少に伴い増大することを明らかにした。また、ひずみエネルギーを用いて評価した自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率は、マイクロカプセル質量分率・粒径の増大に伴い増大し、粒径 50 μm 以上のマイクロカプセルを用いた場合の修復率は、ほぼ一定値を示すことを明らかにした。さらに、マイクロカプセルが層間に凝集した自己修復 SCF/EP 積層材料の場合、優れた剛性と見掛けの層間せん断強度を示したが、修復率が低下した。これより、マイクロカプセルの分散状況は、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性と修復効果に大きな影響を与えることを見出した。一方、自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造最適化を定量的に評価するため、見掛けの層間せん断強度の低下率と修復率の比を計算すると、マイクロカプセル質量分率 16 wt%、マイクロカプセル粒径 120 μm の場合で、見掛けの層間せん断強度は 35 MPa、修復率は 50 % となり、見掛けの層間せん断強度と修復率のバランスが最も良い試験片の作製条件が明らかとなった。

第3章では、さらなる自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造最適化のため、修復剤とともに紫外線蛍光塗料を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルを用いて、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷領域観察を行い、き裂の進展挙動と力学特性・修復効果との関連性を明らかにしている。修復剤とともに紫外線蛍光塗料を内包したマイクロカプセルを用いることで、自己修復 SCF/EP 積層材料中に生じたき裂がマイクロカプセルを橋掛けする様に斜め 45 度に進展している様子を明瞭に観察することができた。また、マイクロカプセル粒径の増大に伴い、き裂長さが増大していることを見出した。これは、マトリックス内での応力集中の度合いがマイクロカプセル粒径の増大に伴い増大するため、マイクロカプセル粒径が増大すると自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度が低下する要因であることを明らかにした。さらに、大きなき裂が生じた場合、または、破壊したマイクロカプセルが少なかった場合、修復剤がき裂面に十分に浸透することが難しくなるため、自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率が低下することが明らかとなった。

第4章では、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有による自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性低下の問題を解決するため、マイクロカプセル膜の材質に着目し、ユリア樹脂膜マイクロカプセルに比べて、優れた強度・剛性を有するシリカ中空粒子を用いて、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料を作製している。シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験を行い、力学特性と損傷進展挙動について、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の結果と比較している。シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度・剛性は、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の場合に比べて、増大することを明らかにした。これより、シリカ中空粒子をマイクロカプセル化したシリカ膜マイクロカプセルを用いることで、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性が向上することを示唆する結果を得た。また、シリカ中空粒子のマイクロカプセル化を試みている。シリカ中空粒子にシランカップリング剤処理を行うことで、シリカ中空粒子表面に薄い膜の形成が確認できたが、シリカ中空粒子内に十分な修復剤を保持していないのが現状である。

第5章では、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造を表現した代表体積要素 (RVE) モ

デルを構築し、RVE モデルを対象に有限要素解析を行って、弾性特性に及ぼすマイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況の影響を理論的に検討している。また、RVE モデルから予測した弾性特性を用いてショートビーム試験に関する有限要素解析を行い、数値シミュレーション結果と実験結果を比較することで、RVE モデルの妥当性を検証している。弾性特性に及ぼすマイクロカプセル体積分率の影響を検討した結果、均質化したマイクロカプセルを含む RVE モデルの横弾性係数は、マイクロカプセル体積分率の減少に伴い増大した。また、均一分散モデルの横弾性係数は、凝集モデルの場合に比べて増大した。これより、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の弾性特性は、マイクロカプセルの体積分率・分散状況に影響を受けることが明らかとなり、自己修復 SCF/EP 積層材料の弾性特性を向上させるためには、マイクロカプセルを均一に分散させることが必須であることを示した。さらに、コアシェルマイクロカプセルを含む均一分散モデルを構築し、シェル体積分率を変化させることで、弾性特性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響を検討した結果、コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルの弾性特性は、マイクロカプセル粒径を 20~250 μm に変化させてもほとんど変わらず、マイクロカプセル粒径が 20 μm 未満になるとわずかに増大することが明らかとなった。一方、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルから予測した弾性特性を用いて、ショートビーム試験に関する有限要素解析を行なった結果、数値シミュレーション結果と実験結果は良く一致し、構築した RVE モデルの妥当性を確認することができた。

第6章では、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルを用いて、損傷進展解析を行い、強度に及ぼすマイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況の影響を検討している。また、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造と力学特性との関連性について考察を加えている。RVE モデルのせん断強度・剛性は、マイクロカプセル体積分率の減少に伴い、増大することが明らかとなった。これは、第2章で得られた実験結果と同様な傾向を示している。また、均一分散モデルの剛性は、凝集モデルの場合に比べて増大したが、均一分散モデルのせん断強度は、凝集（層間）モデルの場合に比べて減少することが明らかとなった。これより、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の強度・剛性は、マイクロカプセル体積分率・分散状況に依存することを示すことができた。また、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルの損傷は、マイクロカプセル/エポキシ樹脂界面で生じ、その後、マイクロカプセルを橋掛けする様に斜め 45 度に進展し、粒径の小さなコアシェルマイクロカプセルを含む RVE モデルの損傷は、マイクロカプセルを避ける様に進展することが明らかとなった。これも実験結果と同じ傾向を示している。従って、本論文で構築した RVE モデルは、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の力学特性を高精度に予測し、自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造設計指針確立に寄与できることを示している。

審査の結果の要旨

本論文は、自己修復開繊炭素繊維 (SCF) /エポキシ樹脂 (EP) 積層材料を対象に、層間せん断強度および修復率に及ぼす微視構造の影響、損傷の可視化、シリカ中空粒子の優位性とマイクロカプセル化、代表体積要素 (RVE) モデルを用いた有限要素法による弾性特性解析および損傷進展解析について論じたものであり、全7章で構成されている。

第1章では、研究背景と目的を述べている。航空機・自動車等の幅広い分野で利用されている炭素繊維強化高分子材料 (CFRP) の信頼性確保と廃棄物低減を実現するためには、マイクロカプセルを用いた自己修復機能の付与が有効であるが、CFRP は複雑な微視構造を形成しているため、マイクロカプセルを凝集なく均一に配置することが困難で、マイクロカプセルの局所的な凝集が CFRP の力学特性を著しく悪化させる要因となっているのが現状である。そこで、炭素繊維ストランドを空気で広げて繊維間の隙間を大きくした SCF を用いてマイクロカプセルの凝集を抑制する方策を提案し、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性・修復効果の発現メカニズムを解明し、優れた力学特性・修復効果を両立するための微視構造設計指針を確立することで、自己修復 CFRP の実用化に寄与できることを述べている。

第2章では、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験を行い、力学特性と修復効果に及ぼす開繊幅、マイクロカプセル重量分率・粒径の影響を検討しており、マイクロカプセル重量分率 16 wt%、マイクロカプセル粒径 120 μm の場合で、見掛けの層間せん断強度と修復率のバランスが最も良くなり、最適な微視構造を明らかにしている。

第3章では、修復剤とともに紫外線蛍光塗料を内包したマイクロカプセルを用いて、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷の可視化を試みており、マイクロカプセル粒径の増大に伴い、自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度が低下する要因が、マイクロカプセル粒径が大きくなるとき裂長さが増大することに関連していることを明らかにしている。

第4章では、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行っており、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度・剛性は、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の場合に比べて増大することを明らかにしている。また、修復剤を含浸したシリカ中空粒子の表面にシランカップリング剤処理を施し、マイクロカプセル化を試みており、表面に薄い膜の形成が確認できている。

第5章では、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造を表現した RVE モデルを用いて、有限要素解析を行い、弾性特性に及ぼすマイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況の影響を理論的に検討しており、マイクロカプセルが均一分散した SCF/EP 積層材料の横弾性係数は、マイクロカプセルが凝集した SCF/EP 積層材料の場合に比べて、増大することを明らかにしている。また、RVE モデルから予測した弾性特性を用いて、ショートビーム試験に関する有限要素解析を行っており、数値シミュレーション結果と実験結果は良好に一致し、構築した RVE モデルの妥当性を示している。

第6章では、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルを用いて有限要素法による損傷進展解析を行い、強度に及ぼすマイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況の影響を理論的に検討しており、損傷が、マイクロカプセル/エポキシ樹脂界面で生じた後、マイクロカプセルを橋掛けするように斜め 45 度に進展することを明らかにするとともに、マイクロカプセル粒径が小さくなると、損傷がマイクロカプセルを避けるようにマイクロカプセルとマトリックス間の界面を沿って進展する結果も得ている。これは、実験結果と同様な傾向を示しており、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性を高精度に予測し、微視構造設計指針確立に寄与できる解析手法を構築することに成功した。

第7章では、第6章までを統括し結論を述べるとともに今後の展望を述べている。

以上、本論文は、研究の方法論・研究手法、得られた結果とその解釈が適切であり、的確な文章表現が与えられている。その研究の手法・結果には独創性が認められ、その成果は機械工学の材料分野における工学的な価値が認められ、工業の発展に貢献できると評価される。本論文に関連する発表論文は3編であり、そのうち申請者が筆頭著者である発表論文は2編である。

令和3年1月28日に博士論文の審査及び最終試験を実施し、申請者は当該分野および周辺分野に関して博士としての十分な全般的知識を持ち、学術研究にふさわしい討論ができ、独立して研究を遂行する能力を有するものと判定し、博士（工学）の学位論文として合格であると認められた。