

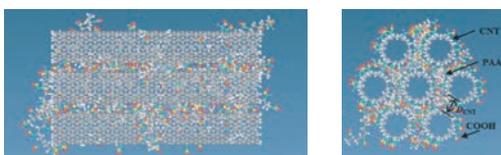
川田宏之研究室

1) 分子動力学計算による高密度化処理されたCNT系の強度発現メカニズムの解明

近年、材料の軽量化の要求により繊維強化プラスチック (FRP) の用途が拡大している。カーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) は低密度かつ高強度なナノサイズの先進材料である。CNTの macroscale での応用例として、数百万本のCNTを撚り集めて繊維状に成型したCNT系がある。CNT系は比強度・比剛性に優れ、炭素繊維を超える次世代のFRP強化繊維として期待されている。しかし系内部に含まれるCNT間の相互作用が弱く、CNT本来の特徴を十分に系に反映できていない課題がある。

相互作用の向上手法としてCNT系を高分子ポリマー溶液に浸漬させる高密度化処理が広く知られている。本研究室においてもポリアクリル酸/ジメチルスルホキシド溶液 (PAA/DMSO 溶液) を用いてCNT系の高密度化処理を行ってきた。その結果、分子量25,000、濃度5wt%、溶液温度20℃の場合に強度3.28GPaが得られている。このとき繊維径の小さい処理条件において高強度化が確認され、CNT/樹脂間に水素結合を形成しつつも、繊維径を過剰に増大させない樹脂の導入が重要であると示唆された。このように現状実験的な処理条件の最適化が行われているものの、炭素繊維に匹敵する強度は得られておらず強度向上が求められている。このとき実際のCNT間に形成される水素結合やCNT間距離が相互作用に及ぼす影響は十分に調査されておらず強度発現メカニズムが未解明となっている。

そこで本研究では分子動力学計算を用いてCNTバンドルモデルを作成しCNTの引抜き解析を行うことでCNT/樹脂間の相互作用を評価した。このとき樹脂の有無、CNT間距離をパラメータと設定した。またCNTモデルにおいて、空孔欠陥および官能基としてCOOH基を表面に付与することで実際のCNTに近いモデルを作成し、水素結合を考慮したCNT/樹脂間の相互作用を評価した。その結果、CNT間に樹脂を導入することで、樹脂を導入しない場合と比較して最大引抜き荷重がおよそ4倍増加し、引抜きエネルギーが15倍に増加した。よって樹脂の存在により相互作用が高まることが確認され、CNT間に樹脂を導入する有効性が示唆された。またCNT間距離を変更し相互作用に与える影響を評価したところ、CNT間距離が縮小することで相互作用が向上すると確認された。このとき相互作用はCNT間距離に対して2次関数的な傾向を示し、CNT間距離が相互作用に対して大きな影響を与えると示唆された。



(a) x軸方向 (b) z軸方向
図1-1. 引き抜き解析モデル

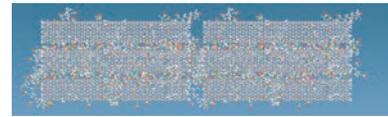


図2. CNTバンドル解析モデル

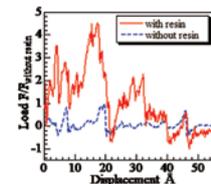
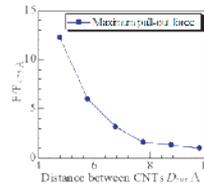


図1-2. CNT間距離と最大引抜き荷重の関係 図1-3. 荷重-ストローク線図 (CNTバンドル解析)

2) 超音波コーティング法で作製したCNT/CF複合繊維を用いたCFRPの圧縮強度特性

炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRP) は軽量かつ高強度という特徴から、航空宇宙分野等の様々な産業で利用されている。しかし、引張強度に対し、圧縮強度が低い性質を持つ。圧縮破壊の初期損傷として界面剥離を考えると、界面強度の向上により圧縮強度が向上する可能性がある。界面強度向上を目的に超音波分散によりカーボンナノチューブ (Carbon nanotubes: CNT) を単分散させ繊維表面に不織布状に絡みつける方法が開発され (図1)、工業的に大きく期待がされている。しかし、CNT/CF複合繊維を用いたCFRPの圧縮特性についての研究事例は極めて少ない。

そこで、本研究では繊維表面のCNTが圧縮特性に及ぼす影響の調査を目的とし、CNT/CF複合繊維を強化材とした積層板 (CNT/CFRP) とCNTを付着させていないCFを強化材とした積層板 (CFRP) の2種に対して静的試験を行った。また、CNT相が圧縮強度に及ぼす影響、および破壊メカニズム調査のためにin-situ試験、有限要素法による解析を行った。

その結果、静的試験では圧縮特性への影響は数%の影響であった一方、ばらつきが大きく抑制されることが確認された。in-situ試験では破壊メカニズムに差異は見られず (図2)、CNT相の圧縮強度への影響が少なかった原因として、初期損傷として剥離を伴うほど界面強度が弱くないことが示唆された。また、キンクバンド幅の計測により、繊維のばらつきが抑えられたことで圧縮特性のばらつきが抑制されたことが示唆された。3次元RVEモデルを作製した (図3)、有限要素法による解析ではCNT相により樹脂の塑性降伏が遅延され、圧縮強度が向上することが確認された (図4)。これに対し、パラメトリックスタディを実施した結果、CNT相の圧縮強度への影響が少なかった原因として、(1) CNTを付着させていないCFRPでも圧縮破壊の初期損傷としての界面剥離に影響をほとんど及ぼさないほど界面強度が十分高いため、(2) CNT相が薄く、

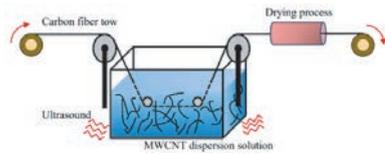


図 2-1. CNT/CF 複合繊維の製造法の概略図

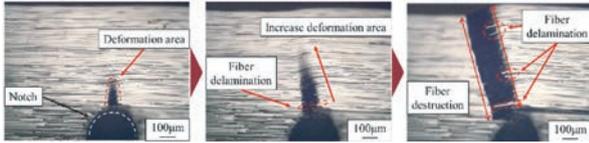


図 2-2. in-situ 試験での観察結果

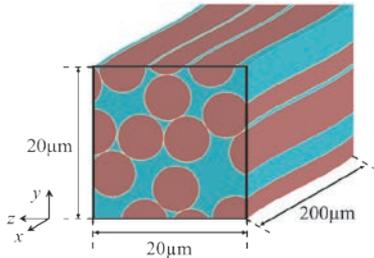


図 2-3. CNT/CFRP の 3 次元 RVE モデル

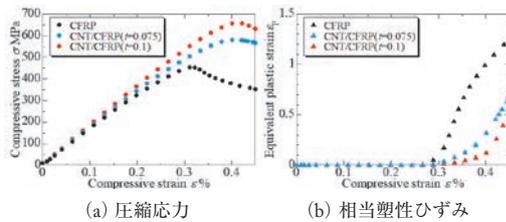


図 2-4. 各モデルにおける解析結果

かつ CNT 相に含まれる樹脂も塑性降伏を起こすため、の 2 点が考えられた。

3) 膜沸騰法に条件を付与して作製された SiC/SiC 複合材料の機械的特性及び内部組織

近年の日本では、物資輸送の拡大やグローバル化などにより航空機の需要が高まっているが、環境保護や燃費削減などの社会的制約の影響でエンジンの低燃費化や機体の軽量化が求められている。そこで、セラミックス基複合材料 (Ceramic Matrix Composite; CMC) の一種である SiC/SiC 複合材料は軽量かつ耐熱性、耐酸化性に優れていることから、エンジン高温部の構造部材への実用化が期待されている。これまで SiC/SiC 複合材料の作製方法として、化学気相浸透 (CVI) 法や液相含浸 (PIP) 法などが研究されてきたが、これらの方法では作製時間が長く、コストが高いなどの課題が存在する。そこで、新たな作製方法として、膜沸騰 (Film Boiling; FB) 法が期待されている。FB 法は、原料である処理液と繊維織物 (プリフォーム) に急激な温度勾配をつけて、界面に膜沸騰を生じさせ、マトリックスを緻密化する方法である。従来方法よりも、成形時間が非常に短く、効率が良いが、繊維/マトリックス界面で剥離が確認され、実用化には至っていない。そこで、本研究では、FB-SiC/SiC 複合材料 (FB 法により作製された SiC/SiC 複合

材料) を作製するにあたり、従来定温で行う FB 法に加熱温度の昇降温を繰り返す「昇降温サイクル処理」を付与した「昇降温 FB サイクル処理」を行う。この昇降温サイクル処理にて、マトリックスが充填する。また、昨年度では界面処理を施し、常圧下で 1 回目の FB 処理を行って粉末含浸させ、常圧下で 2 回目の FB 処理を行った供試体で、繊維の周囲に層構造を有するマトリックスが確認できた。また、繊維/マトリックス界面近傍にて、繊維を取り囲むような数 nm から数百 nm サイズの「微細複層マトリックス」の存在が確認された。(図 1) この構造形態が界面の役割を果たしている可能性があると考え、その可能性を探るべく本年度の研究対象の供試体には界面処理が施されていない。界面処理を無くすことで、機械的特性及び内部組織にどのような影響を及ぼすか評価する。各種試験結果から、加圧下 FB 処理に粉末含浸 + 2 回目 FB 処理によって作製した FB-SiC/SiC 複合材料では、引張強度 51MPa、曲げ強度 95MPa、常圧下 FB 処理に粉末含浸 + 2 回目 FB 処理によって作製した FB-SiC/SiC 複合材料では、引張強度 60MPa、曲げ強度 97MPa とどちらも低い値を示し、マトリックスの生成速度向上を目的とした加圧処理は、機械的特性に顕著な影響を及ぼさないことが分かった。(図 2) 破断面観察を行ったところ、繊維の引き抜けが少なかった。(図 3) この原因としては、繊維/マトリックスの界面強度が高いからであると考えた。界面の結びつきが強いことで、クラックが偏向せずに、繊維に伝播して破断してしまったと考えられる。この層構造マトリックスと微細複層マトリックスがき裂偏向に有効であると考えられているが、in-situ 試験ではき裂偏向が一部でしか確認できなかった。以上から、微細複層マトリックスは界面の役割を果たしていない可能性が示唆され、界面処理は強度を向上させるために導入するべきであると考えられる。

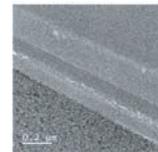


図 3-1. 微細複層マトリックス

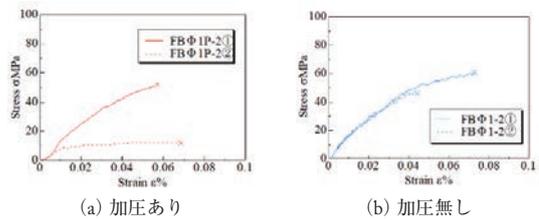


図 3-2. 界面処理無し引張試験

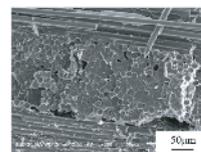


図 3-3. 引張試験破面の引き抜け性

受賞

賞名	授賞機関及び受賞理由
大隈記念学術褒賞, 2023年10月	

著書・論文

M. Tazuke, T. Miyakoshi, A. Hosoi, K. Michishio, N. Oshima, H. Kawada "Evaluation of very high-cycle fatigue properties and fatigue limit of 90° unidirectional CFRP laminates and free volume measurement by positron microscopy" Mechanical Engineering Journal, Mechanical Engineering Journal, 10 (2023), 23-00089
Y. Nishi, S. Itoh, A. Hosoi, H. Kawada "Stress and energy release rate analysis of cross-ply carbon fiber reinforced plastic laminate with transverse cracks subjected to ultrasonic vibration using a variational approach" Advanced Composites Materials, 2024, accepted.

講演・発表

Evaluation of fatigue properties of CFRP and experimental elucidation of damage growth mechanism 13th International Fatigue Congress 2023. 11. 6, 一般
Fatigue damage growth behavior of quasi-isotropic CFRP laminates by ultrasonic fatigue easting The Advanced Technology in Experimental Mechanics and International DIC Society Joint Conference 2023, 2023. 10. 9, 一般
Effect of surface pretreatment on Interlaminar fracture toughness of dissimilar bonding of CF/PEEK laminates and aluminum alloys The 2nd Japan-China-Korea Joint Symposium on Composite Materials, 2023. 10. 6, 一般
Effect of span/thickness ratio on fatigue properties of thick quasi-isotropic CFRP laminates subjected to three-point bending loading 43rd Risø International Symposium on Materials Science, 2023. 9. 4, 一般
Evaluations of SiC/SiC composites fabricated by film boiling method with temperature rise/fall cycles 11th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, 2023. 8. 27, 一般
Giga-cycle fatigue properties of transverse crack initiation in cross-ply CFRP laminates using ultrasonic fatigue testing the 38th Conference and 31st Symposium of the International Committee on Aeronautical Fatigue and Structural Integrity, 2023. 6. 26, 一般
Evaluation of transverse crack initiation in CFRP laminates under very-high cycle fatigue The 9th International Conference on Fatigue of Composites, 2023. 6. 23, 一般
Very high cycle axial fatigue property of CFRP laminates evaluated by using ultrasonic fatigue testing machine The 9th International Conference on Fatigue of Composites, 2023. 6. 23, 一般
Investigation of densification treatment method for strengthening dry-spun CNT yarns Leading Edge Manufacturing / Materials & Processing, 2023. 6. 12, 一般
Effect of CNTs deposited onto carbon fibers by new coating method on the mechanical properties of CNT/CF composites Leading Edge Manufacturing / Materials & Processing, 2023. 6. 12, 一般
Evaluation of the effect of silane coupling treatment on the bond strength of aluminum alloy and CF/PEEK laminates Leading Edge Manufacturing / Materials & Processing, 2023. 6. 12, 一般
CFRP 擬似等方積層板の超音波疲労試験における自己発熱の影響及び Shear-lag 解析を用いた損傷進展の定量評価 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般
新たな成形法による CNT/CF 複合繊維を用いた CFRP の疲労特性評価 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般
新たな成形法による CNT/CFRP の圧縮強度特性 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般
炭素繊維強化 PEEK 樹脂材を用いた蒸気タービン向け推力軸受パッド摺動材の改良 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般
膜沸騰法にて作製された層構造マトリックスを有する SiC/SiC 複合材料の破壊挙動 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般

<p>技術実証機により製造された乾式紡糸 SiC 繊維の機械的特性 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般</p>
<p>分子動力学計算による高密度CNT糸の強度発現メカニズム 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般</p>
<p>アルミニウム合金とCF/PEEK積層板の接合強度に及ぼすシランカップリング処理の影響評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般</p>
<p>近接電極を用いた高密度パルス電流印加による熱間金型用合金鋼の疲労き裂治癒 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般</p>
<p>畳み込みニューラルネットワークによるDICひずみ分布を用いたAFRPの疲労寿命予測 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般</p>
<p>3点曲げ疲労試験における厚肉擬似等方CFRP積層板の破壊機構及び損傷進展の評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般</p>
<p>エポキシ樹脂の疲労損傷発達及び自由体積空隙変化の評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般</p>
<p>ハイブリッド非破壊検査システムを用いたCFRPの疲労特性の実験的評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般</p>
<p>超音波及び油圧式疲労試験におけるCFRP擬似等方積層板の疲労寿命特性に及ぼす試験温度の影響 68th FRP CON-EX 2023, 2023. 10. 26, 一般</p>
<p>高密度電流印加による熱間金型用合金鋼の疲労き裂治癒 日本機械学会 機械材料・材料加工部門 第30回機械材料・材料加工技術講演会, 2023. 9. 27, 一般</p>
<p>川田宏之 「炭素繊維を超える材料は作れるのか」 先進技術研究会 (永楽倶楽部), 2023年10月, 招待講演</p>