

研究終了報告書

「ナノ界面の疲労損傷検出と抑制による複合材料の超長寿命化技術」

研究期間:2020年11月～2024年3月

研究者:高橋航圭

1. 研究のねらい

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は近年需要が増大しているが、さらなる適用範囲の拡大と長期信頼性を高めるために、疲労破壊のメカニズム解明が求められている。CFRPの疲労では、負荷と直交方向に繊維が配向する90°層内で母材樹脂に生じる貫通き裂(トランスバースクラック)が最初期の破壊過程と見なされている。繰返し負荷の増大とともにトランスバースクラックの個数が増えていくと剛性が低下し、隣接する層との間における層間はく離の発生、ならびに負荷方向に配向する炭素繊維の破断を経て破壊に至る。しかし、トランスバースクラックの発生はぜい性的であり、90°層内におけるき裂の起点や進展経路は解明されていない。

トランスバースクラックの前駆過程として有力視されているのは、炭素繊維とエポキシ樹脂の間に生じる界面き裂である。これを検証するには、無数に存在する炭素繊維の中から、その直径7 μm よりも小さいナノスケールのき裂開口を検出し、さらに繰返し負荷に伴う界面き裂進展を追跡する観察技術が求められる。CFRPの界面き裂を検出する非破壊検査手法としては、放射光X線CTが期待されている。従来のX線CTでは分解能が不十分であったが、位相コントラスト結像型X線顕微CT(ナノCT)の開発により、近年は炭素繊維の界面き裂を検出できることが示されている。したがって、この技術を活用すれば、炭素繊維の界面き裂長さの定量評価により、繰返し負荷に伴う界面き裂進展を追跡できる可能性がある。

以上より本研究のねらいは、放射光X線ナノCTによって炭素繊維と母材樹脂の間に生じる界面き裂を検出し、その長さを定量的に評価することで、繰返し負荷に伴うき裂進展挙動を明らかにすることである。さらに、炭素繊維の界面き裂からトランスバースクラックへの進展過程へと展開することで、トランスバースクラックを抑制する材料設計指針を見出し、CFRPの超長寿命化へと結び付けたいと考えている。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究ではまず、放射光X線CTその場観察を行うためのピエゾアクチュエータ駆動式卓上疲労試験機を開発した。この試験機を大型放射光施設 SPring-8 のビームライン上に設置して、炭素繊維と母材樹脂の界面き裂の可視化実験を行った(代表的な論文1)。観察視野を限定するため、炭素繊維を1本だけ樹脂埋めしたダンベル型エポキシ樹脂サンプルを作製して静的引張試験を行った結果、ナノCT観察によりサンプル表面から材料内部へと進展する界面き裂の検出に成功した(代表的な論文2)。

しかし、X線照射によってエポキシ樹脂の力学特性が劣化し、ナノCTを繰返し撮影するこ

とでき裂を生じやすくなるという課題に直面した。そこで X 線エネルギーを変更しながらエポキシ樹脂の力学特性の変化, ならびに炭素繊維の界面き裂進展挙動の比較を行った。この取り組みにより, 繰返しナノ CT 撮影にも耐えうる X 線照射条件を見出すことができた。

そこで, SPring-8 のビームライン上に開発した疲労試験機を設置し, 負荷繰返し数の増大に伴う炭素繊維の界面き裂進展の追跡実験を行った。引張荷重を弾性変形の範囲内とし, 負荷繰返し数を少しずつ増大させながらナノ CT を撮影した。結果, 最初の負荷で生じた界面き裂は, 負荷繰返し数の増大に伴って進展量が徐々に小さくなり, 最終的には一回あたり 0.1 nm 未満の進展速度になった。一般的に, 応力一定の繰返し負荷ではき裂進展が加速していくことから, 炭素繊維の界面き裂に見られる進展速度の低下は, 従来知見を覆す結果が得られたことになる。

観察された炭素繊維の界面き裂進展を説明するため, エポキシ母材の粘弾性を考慮した構成則の導出に取り組んだ。高分子ネットワークの架橋密度や絡み合い密度を変数とする構成則を適用することで, 力学特性と材料組織の関連性にも着目した。結果, 静的な負荷除荷試験, 応力緩和試験で得られた応力ひずみ関係を高精度に再現できるようになった。汎用の有限要素法ソフトウェアへの実装にも取り組み, 繰返し負荷における炭素繊維の界面き裂先端の応力解析を実行できるようになった。これにより, 炭素繊維の界面領域に留まる範囲のき裂の場合には, 応力特異性はき裂が短い方が顕著になる結果が得られ, き裂進展速度が低下する実験結果を裏付けることができた。

(2) 詳細

研究テーマ A「卓上小型高速軸荷重疲労試験機の開発」

大型放射光施設 SPring-8 の X 線ナノ CT を利用して, CFRP への繰返し負荷に伴う炭素繊維と母材樹脂の間の界面き裂を検出するため, ビームライン上に設置できる疲労試験機の開発に取り組んだ。ピエゾアクチュエータを駆動機構にすることで軽量かつ高速負荷を実現し, 試験片に曲げが加わらないよう精密に軸心を調整できる機構を設計した。これにより, サンプルの表裏での引張ひずみの差が $\pm 20 \mu\epsilon$ になり, SPring-8 のビームライン上で再現性の高い疲労試験データを得ることができるようになった。

研究テーマ B「放射光施設におけるその場疲労試験と X 線 μ CT によるナノ界面の損傷の発生・進展過程の可視化」

開発した試験機を使用して, SPring-8 で放射光 X 線 CT その場観察実験を行った。界面はく離を生じる箇所を限定するため, 炭素繊維を 1 本だけ樹脂埋めしたダンベル型エポキシ樹脂サンプルを作製し, 静的引張試験を行った。結果, ナノ CT 観察により, サンプル表面から材料内部へと進展する界面き裂の可視化に成功した(図 1(a))。

しかし, ナノ CT 撮像を引張負荷後に限った場合に観察された界面き裂に対して, 事前にナノ CT 撮像を行ってから負荷後に再度ナノ CT 撮像をすると界面き裂の開口量が著しく増大し, X 線照射によるエポキシ樹脂の力学特性劣化を示唆する結果が得られた(図 1(b))。そこで, X 線エネルギーを増大させて樹脂への吸収率を低減させることで, 劣化を最小限に抑

制しながら観察する方法を検討した。吸収率の低減によって X 線の影響を抑えることができる一方で、CT 像としては見えづらくなってしまいう可能性があったが、ナノ CT のイメージにはほとんど変化が無い範囲で X 線照射による樹脂劣化を十分に抑制できる X 線エネルギーを見出した。

この結果を踏まえ、炭素繊維 1 本を配置した試験片で、負荷繰返し数を増やしながらナノ CT 観察を行い、試験片表面から材料内部へ進展する界面き裂を観察した。繰返し負荷の最大応力を母材樹脂の弾性範囲である 10~50 MPa とした結果、繰返し負荷 1 回で炭素繊維の直径と同程度の長さの界面き裂が生じ、図 2(a) のように負荷繰返し数の増大に伴うき裂進展の可視化に成功した。き裂長さを計測したところ、図 2(b) に示すように、負荷繰返し数の増大に伴ってき裂進展速度が低下していくことが明らかになった。以上より、母材樹脂の弾性変形の範囲内では界面き裂の進展速度は低下することが明らかとなった。

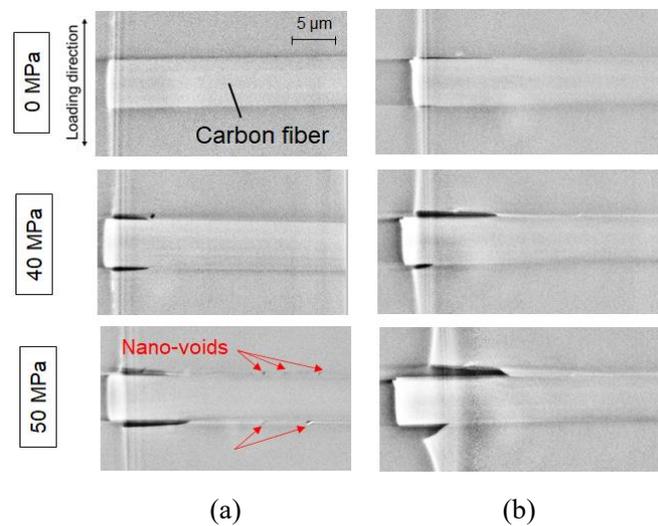


Fig. 1 Interfacial debondings observed from different samples (a) and the same sample (b) for before, 40 MPa, and 50 MPa loading conditions.

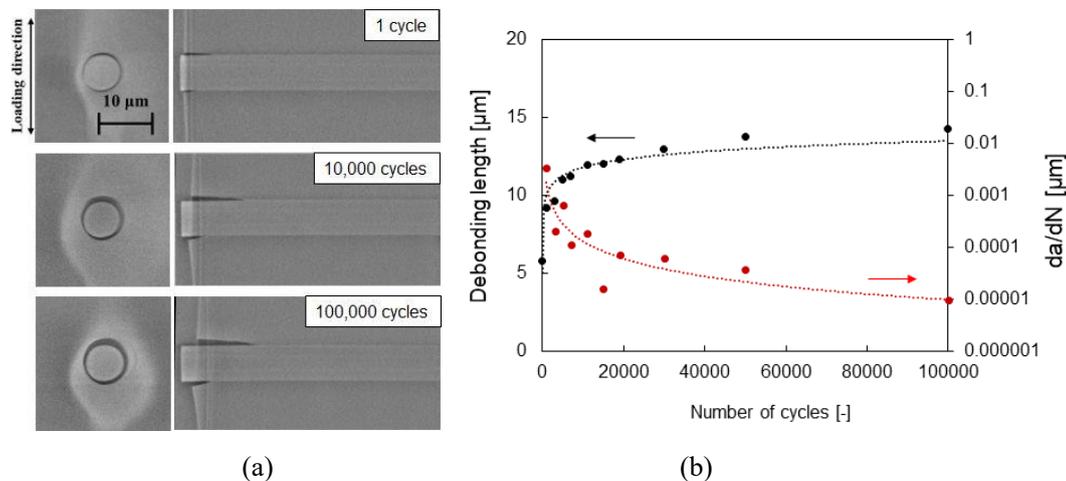


Fig. 2 Nano-CT imaging of interfacial crack propagation (a) and quantitative evaluation (b)

研究テーマ C「分子スケールにおける疲労起点の解明とそれを抑制する高分子ネットワーク構造形成への展開」

CFRP の疲労破壊の素過程を説明するため、エポキシ樹脂の粘弾性特性とき裂進展抵抗に着目して有限要素モデルを構築した。エポキシ樹脂の応力ひずみ関係、ならびに粘弾性特性を反映する有限要素モデルを構築するため、CEMEF at MINES ParisTech (Sophia Antipolis, France) に滞在し、VENU (ViscoElastic Netrowr Unit) モデルを習得した。VENU モデルでは、粘弾性モデルとして一般的なバネとダッシュポットの単なるパラメータフィッティングではなく、高分子材料の架橋密度や絡み合い密度を変数とするポテンシャルから応力とひずみの関係を導出できる。

弾性範囲である 50 MPa と破断直前の 100 MPa までの負荷除荷試験、ならびに応力緩和試験で、除荷過程におけるヒステリシスループ、ならびに緩和挙動を精度よく再現することができた。さらに、VENU モデルを汎用有限要素解析ソフトウェアに実装できる環境を構築し、炭素繊維の界面き裂先端近傍における応力解析ができるようになった。界面き裂長さの異なる解析モデルで応力場を計算した結果、き裂が短い方が応力の特異性が顕著になることが示され、実験で得られた界面き裂進展速度の低下を裏付ける成果が得られた。

3. 今後の展開

応力一定のもとで炭素繊維の界面き裂進展速度が低下していくことに基づいて、CFRP 積層板の長寿命化を目指す。炭素繊維一本の界面き裂進展が停留に向かうことが明らかになったので、隣接する炭素繊維の間における界面き裂の結合を防げば、CFRP 積層板の疲労破壊の起点である貫通き裂(トランスバースクラック)の発生を抑制できる可能性がある。そこで、負荷と直交する方向の繊維体積含有率を制御させることで界面き裂の結合を妨げる新しい設計指針を提案する。

これまで積み重ねてきた放射光 X 線ナノ CT の成果を実用の材料設計へと展開し、一年間の延長期間を活用して疲労強度が飛躍的に向上した繊維強化複合材料を開発する。夏頃までに CFRP 積層板の材料構成の検討を済ませ、まずは走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察でトランスバースクラックに至る負荷繰返し数を取得する。その後、年内を目標に SPring-8 で材料内部への界面き裂進展挙動の可視化を実施し、提案する材料設計指針の有効性を実証したい。

4. 自己評価

研究目的の達成状況

放射光 X 線 CT その場観察用疲労試験機を開発し、SPring-8 のナノ CT で繰返し負荷に伴う界面き裂進展を検出に成功したことに加え、き裂進展速度の低下という新しい知見を取得できたのは想定以上の成果であった。

研究の進め方

配分された研究費によって、汎用疲労試験機、走査型電子顕微鏡その場観察用試験機を購入し、また独自に疲労試験機を3台開発した。多くの新しい機器を立て続けに導入したが、研究室学生の多大な協力によって効果的に活用し、その結果として研究を大きく進展させることができた。ま

た、研究期間中は SPring-8 を毎年二回ずつ利用する機会が得られ、ビームライン担当技術者との連携強化によって X 線照射の影響等の想定外の課題にも対応できた。

研究成果の波及効果

放射光 X 線 CT その場観察による炭素繊維の界面疲労き裂進展の検出技術を有しているのは私の知る限り当研究室だけであり、世界にさきがけて革新的な技術を創出できたと考えている。この研究成果により、複合材料の疲労研究で世界をリードしている他国の研究グループとの強い繋がりを構築できた。

「一歩外へ」の実践

さきがけ研究者との交流によって、高分子材料に対する化学的な視点を得ることができた。さらに、フランス留学で高分子ネットワークに基づく構成則の数値計算手法を習得し、汎用有限要素ソフトへ実装によって独自の計算結果が得られるようになった。留学先の研究機関とは引き続き交流が続いており、共同研究に向けた予算獲得を画策中である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:2件

1.	勝谷亮介, 松尾拓磨, 高橋航圭, 藤村奈央, 中村孝, 放射光 X 線ナノ CT を用いたその場引張・疲労試験による炭素繊維-エポキシ樹脂の界面はく離検出, 日本複合材料学会誌 47 (5), 186-193, 2021
	SPring-8 で初めてナノ CT を取得した成果であり, 静的負荷では隣接する繊維間から界面はく離が生じる一方で, 繰返し負荷の場合には周囲に繊維が少ない部分で界面はく離が生じる傾向を捉えた論文である. マイクロ CT 測定とナノ CT 測定を併用することで界面き裂成長の初期過程を捉えることに成功し, CFRP の疲労損傷メカニズム解明に向けて大きく進展点することができた.
2.	Kosuke Takahashi, Ryosuke Shoya, Takuma Matsuo, Wataru Sato, Takashi Nakamura, Akihisa Takeuchi, Masayuki Uesugi, Kentaro Uesugi, X-ray nanoimaging of a transversely embedded carbon fiber in epoxy matrix under static and cyclic loads, Scientific reports 12 (1), 8843, 2022
	炭素繊維を一本だけ埋め込んだダンベル型エポキシ樹脂を作成し, SPring-8 のビームライン上で疲労試験を行った成果である. X 線照射によるエポキシ樹脂の劣化を抑制するため, X 線透過像の二値化処理によって界面き裂進展量の定量化に成功した. 繰返し負荷に伴う炭素繊維の界面き裂進展が計測可能であることを示し, その後の詳細観察の基礎となった.

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

1	発 明 者	
	発 明 の 名 称	
	出 願 人	

	出 願 日	
	出 願 番 号	
	概 要	
2	発 明 者	
	発 明 の 名 称	
	出 願 人	
	出 願 日	
	出 願 番 号	
	概 要	

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. 放射光 X 線ナノ CT を用いたその場引張・疲労試験による炭素繊維－エポキシ樹脂の界面はく離検出, 第 48 回複合材料シンポジウム, 東北大学青葉山新キャンパス, 2023.9.12-13 (招待講演)
2. 松尾拓磨, 若林活馬, 高橋航圭, 藤村奈央, 中村孝, 炭素単繊維/エポキシ樹脂界面はく離の放射光 X 線三次元ナノイメージング, 第 46 回複合材料シンポジウム, 2021.10.23-24 (林学生賞受賞)
3. Kosuke Takahashi, Ryosuke Shoya, Takuma Matsuo, Nao Fujimura and Takashi Nakamura, INITIATION OF INTERFACIAL DEBONDING BETWEEN CARBON FIBER AND EPOXY MATRIX UNDER STATIC AND FATIGUE LOADINGS, The Eighth International Conference on Fatigue of Composites (ICFC8), Vicenza (Italy), 2021.6.21-23

受賞

1. 日本複合材料学会論文賞「放射光 X線ナノ CT を用いたその場引張・疲労試験による炭素繊維－エポキシ樹脂の界面はく離検出」, 第 48 回複合材料シンポジウム, 東北大学青葉山新キャンパス, 2023.9.12-13
2. 日本複合材料学会林賞「強化繊維の表面・界面を介した変形・強度評価手法の構築」, 日本複合材料学会 2022 年度社員総会, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2022.6.10