

博士學位論文

論文題目

PAN系炭素繊維強化複合材料の引張強度評価
に関する研究

Doctoral Thesis Title

Evaluation of Tensile Strength of Unidirectional
PAN-Based Carbon Fiber Reinforced Composites

提出者

東北大学大学院工学研究科
航空宇宙工学 専攻

学籍番号 B3TD1609

氏名 渡邊 潤

Name Jun WATANABE

博士学位論文

PAN系炭素繊維強化複合材料の

引張強度評価に関する研究

Evaluation of Tensile Strength of Unidirectional
PAN-Based Carbon Fiber Reinforced Composites

平成27年度

(平成28年1月12日提出)

東北大学大学院工学研究科

航空宇宙工学専攻

渡邊 潤

Evaluation of Tensile Strength of Unidirectional PAN-Based Carbon Fiber Reinforced Composites

Jun WATANABE

Abstract

Carbon fiber reinforced plastic (CFRP) composites exhibit high tensile strength and high tensile modulus as well as lightweight property, compared with other materials. Accordingly, the application of the CFRP composites has expanded dramatically for sporting goods, aerospace and industrials so far. In recent years, as the worldwide interest of global environmental problems, the improvement of fuel efficiency for airplanes is greatly required because of the future expanding demand. Therefore, the application expansion of the CFRP composites is expected because of its large influence and economic efficiency which are given to the environment. In airplanes, the characteristic on the fiber axis direction of the CFRP composites is important because that is linking directly to a weight saving, and it is required to understand especially the tensile strength of unidirectional CFRP composites. The purpose of this thesis is to acquire the design criteria for fibers, matrix resins and their interface in order to enhance the tensile strength of the CFRP composites, due to make the proposal about the accurate prediction model of the tensile strength of the unidirectional CFRP composites.

The first chapter is the introduction of this thesis describing the background and purpose of this thesis through the review of previous researches about the tensile strength distribution of carbon fibers and the strength prediction of the CFRP composites.

The second chapter describes the tensile strength distribution of PAN-based carbon fibers, as knowing that is one of the factors controlling tensile strength of CFRP composites. First, we determined the tensile strength distribution of carbon fibers with different gauge lengths using both the single fiber tensile test (SFT test) and single fiber composite four point bending test (SFC test). Next, the strength distribution for long gauge lengths was determined by conducting the SFT test with gauge lengths of 10, 25 and 50mm. Then, we explored the strength distribution for short gauge lengths through the SFC test to determine the Weibull parameters by fitting of the experimental data using the elastoplastic shear-lag model. The bimodal Weibull distribution model was employed in order to describe the experimentally obtained data for fibers with a wide range of gauge lengths. It is found that the value of the bimodal Weibull shape parameter for short gauge lengths was higher than that for long gauge lengths. This indicates that the tensile strength of carbon fibers is governed by two different flaw populations and that strength-limiting small flaws are more prevalent at short gauge lengths. The tensile strength for shorter gauge lengths is revealed to be lower than predicted by the conventional unimodal Weibull distribution model. These results indicated that the tensile strength of carbon fibers, which are high strength PAN-based carbon fibers, could be improved by up to 14 GPa by reducing the flaws in the fibers.

The third chapter describes a simulation method for predicting tensile strength of the unidirectional PAN-based carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites which are prepared by impregnating the carbon fibers with alicyclic epoxy resin type. We simulated the tensile strengths of the composites using a spring element model (SEM) and size scaling technique. The SEM consists of longitudinal and transverse elements in a three-dimensional hexagonal arrangement. The longitudinal spring element represents the fibers, while the transverse shear element represents the matrix. The simulated model was composed 1024 fibers, and the simulation was performed under displacement control. The tensile strengths predicted with the SEM are compared with the experimentally-obtained data to demonstrate the potential of the

SEM. It is demonstrated that the tensile strengths predicted with the SEM on the basis of the bimodal Weibull distribution, which were determined at the second chapter, were reasonably consistent with those acquired by resin-impregnated strand tensile tests, compared with the prediction on the basis of the conventional unimodal Weibull distribution. We then also showed that the improvement in the tensile strength distribution of carbon fibers for the short gauge length is needed as well as the tensile strength distribution for the long gauge length to enhance the tensile strength of the composites.

The fourth chapter describes the fiber breakage behavior of the unidirectional PAN-based carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites which was estimated by taking into account the stress concentration in the adjacent fibers, which results from the matrix crack around fiber breakages. Analysis of the breakage behavior of the adjacent fiber in double-fibers fragmentation tests showed that simulation using the SEM, by taking into account the stress concentration on the fiber surface, corresponds well with the experimental results. In addition to introducing the stress concentration factor, it is essential to employ the bimodal Weibull distribution, which is narrow strength distribution in high strength region in order to explain the experimental behavior of the double-fibers fragmentation tests. Furthermore, the predicted tensile strength for the unidirectional PAN-based carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites using the SEM are in reasonably agreement with the experimental results after taking into account the stress concentration on the adjacent fibers. This suggests that there is considerable scope for improving the tensile strength of composites by suppressing the stress concentration on the fiber surface.

The fifth chapter summarizes the concluding remarks. This study provides important implications for understanding the tensile strength distribution of PAN-based carbon fibers and the tensile strength prediction of the CFRP composites. We believe that this study provides the design criteria for materials development in order to enhance the tensile strength of the CFRP composites. The results of this investigation will contribute to reduce energy consumption by the adoption of novel materials which we expect to develop in the future.

目次

第1章 序論	1
1.1 航空宇宙分野における炭素繊維複合材料の利用	1
1.2 炭素繊維の歴史	4
1.3 PAN系炭素繊維の市場	5
1.4 PAN系炭素繊維の製造方法	7
1.5 炭素繊維の単繊維強度分布	9
1.6 一方向CFRP複合材料の引張強度論	15
1.7 本博士論文の目的と概要	26
第1章における参考文献	29
第2章 炭素繊維の単繊維強度分布の同定	37
2.1 緒言	37
2.2 試験材料	38
2.3 実験方法	38
2.4 長試長領域における単繊維強度分布の同定	43
2.5 短試長領域における単繊維強度分布の同定	47
2.6 単繊維強度の試長依存性	50
2.7 GLSモデルによる一方向CF/エポキシ複合材料の引張強度予測	53
2.8 結言	55
第2章における参考文献	56
第3章 Spring Element Model (SEM)を用いた 一方向CF/エポキシ複合材料の引張強度予測	58
3.1 緒言	58
3.2 試験材料	59
3.3 実験方法	60
3.4 数値シミュレーション	61
3.5 Spring Element Model (SEM)による予測結果と実験結果の比較	67
3.6 結言	71
第3章における参考文献	72

第 4 章 繊維破断部近傍における応力集中係数を考慮した 一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度予測	73
4.1 緒言	73
4.2 試験材料	75
4.3 実験方法	76
4.4 数値シミュレーション	77
4.5 繊維破断部近傍における応力集中係数の同定	80
4.6 応力集中係数を考慮した一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度予測	94
4.7 結言	96
第 4 章における参考文献	97
第 5 章 結論	101
謝辞	104

第 1 章 序論

1.1 航空宇宙分野における炭素繊維複合材料の利用

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)複合材料は、Fig. 1-1 に示すとおり他の素材と比較して比強度(強度/比重)、比剛性(弾性率/比重)に優れるため、これまでスポーツ、航空機、産業用途とその利用分野を拡大してきた。近年では、環境問題の世界的な高まりを受けて、今後の需要拡大が予想されている航空機においても燃費改善が大きく求められるとともに、その環境に与える影響や経済性にも大きな関心が集まっている。ここで、航空機において、燃費改善による少エネルギー化と二酸化炭素排出量の削減は重要な課題となっている。製造から輸送、販売、使用、廃棄までの製品寿命全体をとおして、どれだけの環境負荷があるかを評価する LCA (Life Cycle Assessment)が重要視されているが、機体素材の製造から機体の廃棄にいたるまでの総二酸化炭素排出量のうち、そのほとんどが運用中に排出されるため、機体の軽量化が最も重要な課題と考えられている¹⁾。機体の軽量化を図るためには、比強度、比剛性が高い材料を適用することが必要であり、航空機メーカー各社は、アルミやチタンといった金属材料からガラス繊維や炭素繊維などを用いた複合材料の適用比率向上を図ってきた。航空機の構造重量に占める CFRP 比率の変化を Fig. 1-2 に示す¹⁾。航空機の部材は翼や胴体などの飛行に不可欠な主要構造である一次構造材とそれ以外の二次構造材に大別される。Fig. 1-2 より、1983 年にボーイング社の B767 やエアバス社の A310-200 において二次構造材へ CFRP が適用され、1980 年代後半にエアバス社の A320、1990 年代半ばにボーイング社の B777 において一次構造材へ CFRP が適用されてきた。

さらに、2009 年に初飛行し、2011 年 11 月に商用運行が開始したボーイング社の次世代中型旅客機「787」においては、CFRP の適用部位を Fig. 1-3 に示すが、B767 ではアルミニウムが使用されていた胴体、主翼、尾翼に CFRP が適用され、CFRP は構造部材重量の 50%に相当する 1 機あたり 35 トンが使用されており、従来のアルミニウム製航空機に比べて燃費が 20%改善された環境に優しい航空機であると言える²⁾。B787 は、60 以上の航空会社から 1000 機以上のオーダーがあり、2011 年の初号機引き渡し以降、これまでに 100 機あまりが引き渡されている³⁾。また、LCA 手法による解析結果では、1 機あたり 2700 トンの CO₂ 排出量削減効果があると試算されており、10 年間の飛行を前提とする従来機対比 7%の改善効果に相当する⁴⁾。環境や資源問題への関心が日増しに高まる昨今の状況にあっては、今後 CFRP は航空機の標準材料になると考えられる。さらに、CFRP には

金属よりも耐久性に優れ、かつ錆びないという特長があるため、機体の窓を従来の航空機に対して 30%大きくすることや上空での機内圧力を地上並みに設定することが可能であり、また、湿度も 4%以下から 15%へと高く設定することが可能となり、乗客に対しても疲労が少ない快適なフライトが実現可能である³⁾。今後、航空機の更なる軽量化に向けては、CFRP 物性においてより高い特性が要求されると考えられる。航空機用途では軽量化に対して有効である CFRP の繊維軸方向の特性が重要であり、特に、基礎的な特性である一方向 CFRP 複合材料の繊維方向引張強度の支配因子について理解することが必要である。実験的には、炭素繊維/マトリックス樹脂の界面強度を中間程度にすることで、一方向 CFRP 複合材料の繊維方向引張強度が高まるという報告^{5, 6)}があるが、界面はく離に起因してデラミネーション、スプリッティングならびに耐衝撃性などが課題となるため⁷⁾、航空機用途でははく離が発生しないように炭素繊維、マトリックス樹脂、これらの界面を設計することが前提となる⁸⁾。

このような背景にもとづき、本論文は、航空機用途における軽量化軽量化に対して有効である一方向 CFRP 複合材料の繊維方向引張強度を正確に予測するモデルを提案することで、さらなる CFRP 物性向上の設計指針を得ることを目的とする。

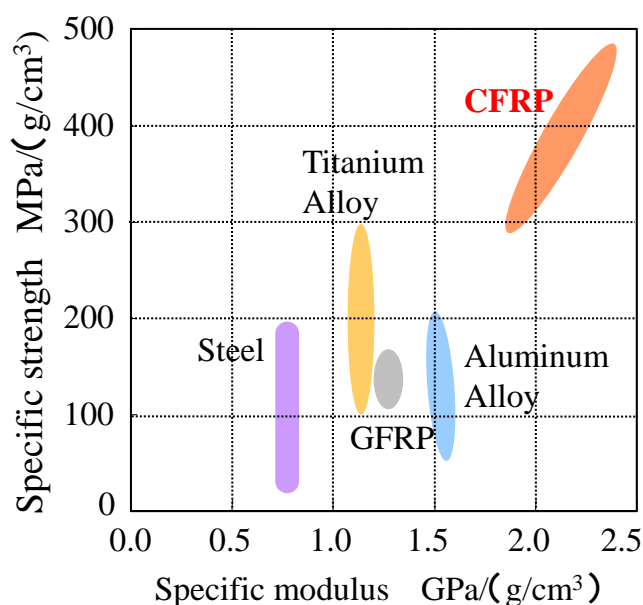


Fig. 1-1 Specific strengths and specific moduli of various materials¹⁾.

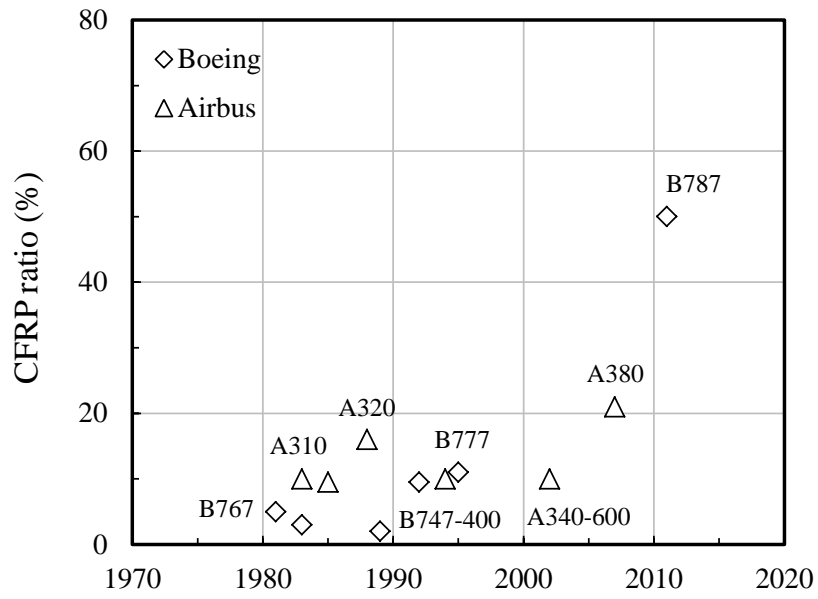


Fig. 1-2 CFRP development history for aircraft applications ¹⁾.



- CFRP (Prepreg / Autoclave)
- CFRP (Sandwich panel)
- GFRP
- Aluminum
- Metals

	Boeing 767	Boeing 787
Fuselage	Aluminum	CFRP
Main Wing	Aluminum	CFRP
Empennage	Aluminum	CFRP
Flap	CFRP	CFRP

Fig. 1-3 Material system in Boeing 787 ²⁾.

1.2 炭素繊維の歴史

炭素繊維の歴史は古く、19世紀後半に Thomas Edison と Joseph Swan が木綿や竹の繊維を焼いて作った白熱球のフィラメント材にまで遡るとされる。その後、宇宙開発競争が激化し始める 1950 年代後半になって米国で宇宙開発や軍事用途の耐熱材料としてレーヨン为原料とする炭素繊維が注目され始めた⁹⁾。1959年にフィラメント製造を行っていた UCC 社(アメリカユニオンカーバイド社)によってレーヨンを原料とする汎用炭素繊維の工業化が始まった^{10, 11)}。ついで、1959年にこの研究に着目した通産省工業技術院大阪工業試験所(現独立行政法人産業技術総合研究所)の進藤昭男博士が研究に着手し、Du Pont 社のポリアクリロニトリル(PAN)系繊維であるオーロンを用いると炭素化収率が高く、また、酸化させた繊維を用いるとさらに炭素化収率が高まることを見出し、同年に日本へ特許出願¹²⁾をし、1963年にアメリカ炭素材料学会(American Carbon Conference)で「On the Carbonization of Polyacrylonitrile Fiber」という題目で発表を行ったのが PAN 系炭素繊維の原点となっている。また、前記会議に参加して進藤の報告を聞いたイギリスの RAE (Royal Aircraft Establishment、王立航空研究所)が、PAN 系炭素繊維の研究を開始した¹³⁾。RAE の研究目標は、航空機部材に用いる複合材料の強化材の開発であり、Watt らは 1964 年 4 月に前処理工程での緊張処理により炭素繊維を高性能化させ^{14, 15)}、1966年には進藤らの炭素繊維や UCC 社が生産を開始したレーヨン系の高性能炭素繊維と比較して高強度・高弾性率の炭素繊維開発に成功した¹⁶⁾。

1963年には群馬大学の 大谷杉郎教授によって PVC(Polyvinyl chloride)ピッチを熔融紡糸し、不融化を経て炭化するというピッチ系炭素繊維の原点となる発明が発表された¹⁷⁾。これらの他にも、炭化水素ガスと水素の混合気体を用いた気相炭素化による炭素繊維やフェノール樹脂、リグニンなどの様々な物質を前駆体とした炭素繊維の研究開発が行われている。このように、炭素繊維は様々な前駆体をもとに製造することが可能であるが、現在工業的に製造されている炭素繊維はほとんどが PAN 系とピッチ系(石油・石炭ピッチ)の炭素繊維である。また、2012年の炭素繊維の製造量は PAN 系炭素繊維が約 100000 トン/年であり、ピッチ系炭素繊維が約 3000 トン/年である。生産能力は圧倒的に PAN 系炭素繊維のほうが多く、性能とコストのバランスに優れるためと考えられる。

1.3 PAN 系炭素繊維の市場

開発から半世紀以上を経た PAN 系炭素繊維は、その軽くて強い特徴が省エネルギー化や温暖化ガス削減等時代のニーズに合致し、航空機や自動車をはじめとする輸送用機器分野、風力発電等エネルギー産業分野をはじめ、さらなる市場拡大が大きく期待されている¹⁸⁾。ここで、PAN 系炭素繊維の需要動向と力学特性における各用途を Fig. 1-4 と Fig. 1-5 に示す²⁾。PAN 系炭素繊維の需要は 1980 年代から航空機やスポーツ用途の分野において拡大しており、さらに 1990 年代後半からは産業用途を中心に需要が急増していることがわかる。2011 年における需要量の内訳はスポーツ用途が 17%、航空分野が 17%、産業用途が 66%となっている。今後は、B787 など炭素繊維を大量に使用する航空機への拡大や、圧力容器や風力発電、自動車など産業用途でも大幅な伸張が見込まれている。近年では、CNG (Compressed Natural Gas) を自動車燃料として使用する際の貯蔵タンクやパイプラインを補完するインフラとしての CNG 輸送用タンク、燃料電池に必要な水素ガスの供給時に用いられる超高压水素ガス容器(CHG)の需要が大きく期待されているが¹⁹⁾、これらの用途では炭素繊維の引張特性が重要な要素であり、高性能炭素繊維の開発と CFRP における引張強度発現の理解が求められている。

2012 年の世界の PAN 系炭素繊維市場を Table 1-1 に示す。Table 1-1 より、PAN 系炭素繊維は東レ、東邦テナックスならびに三菱レイヨンの日系 3 社が 60% 近くのシェアを有している。一方で、炭素繊維への世界規模での注目度の高まりに伴い、中国、インド、トルコ、韓国などに代表される新興国の企業が相次いで参入していることに加え、ロシア、中東からの参入も予想され、さらなる競争の激化が生じる見通しである¹⁸⁾。

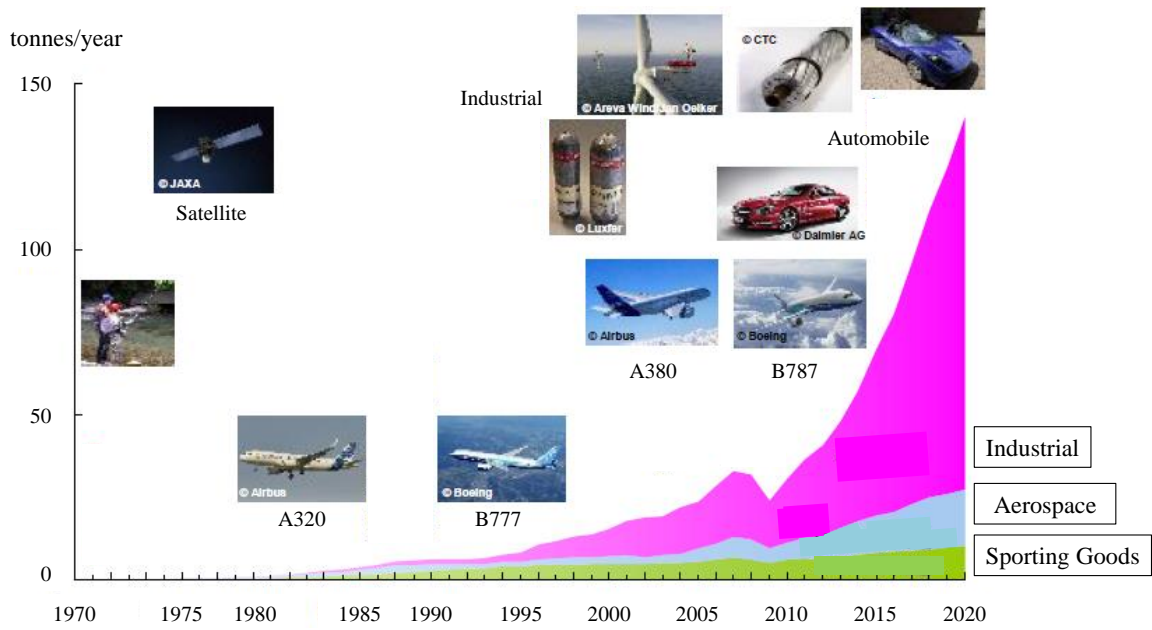


Fig. 1-4 Demand trends for carbon fibers ²⁾.

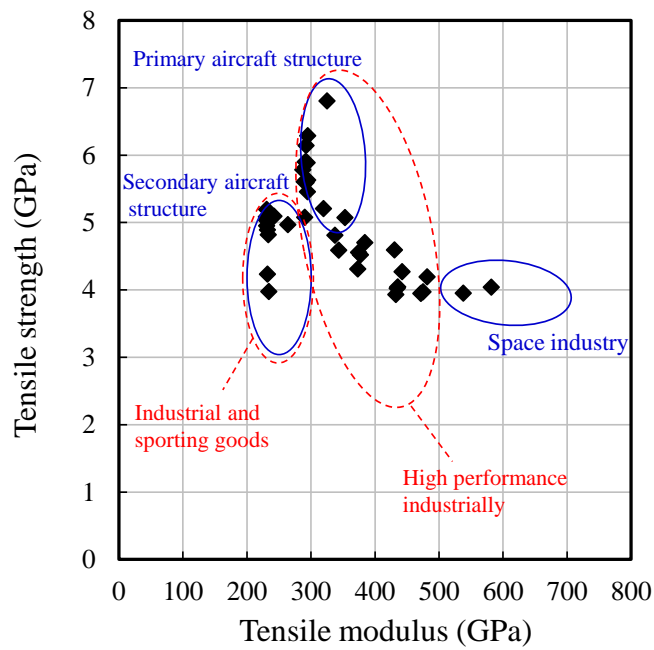


Fig. 1-5 Mechanical properties and applications of PAN-based carbon fibers ²⁾.

Table 1-1 Production capacity of carbon fiber.

	Production capacity ton/year	Share %
Toray	31,600	31.7
Toho Tenax	13,900	13.9
Mitsubishi Rayon	10,100	10.1
SGL	9,000	9.0
Formosa Plastics Group	8,750	8.8
Hexcel	7,200	7.2
Others	19,200	19.3
	99,750	100

1.4 PAN 系炭素繊維の製造方法

炭素繊維の最大の特徴は、軽くて強いことである。炭素繊維の比重は 1.8 程度であり競合する他素材の比重(鉄：7.8、アルミニウム：2.7、ガラス繊維：2.5)と比較して非常に低い。比強度(強度/比重)は鉄の約 10 倍、比弾性率(弾性率/比重)は鉄の約 7 倍と優れた機械的特性を有する。さらに、疲労特性、耐食性、熱膨張係数の小ささに起因する(0-0.1×10⁻⁶ /K)寸法安定性、化学的・熱的特性、電磁波シールド性、X 線透過性など、様々な優れた特性を併せ持つ。

PAN 系炭素繊維の合成に使用されている原料は、ポリアクリロニトリル(PAN)繊維である。炭素繊維の開発の黎明期である 19 世紀後半から現在に至るまで、炭素繊維の原料として様々な繊維が研究されているものの、炭素の含有量や不融化が容易であるという観点から PAN 系炭素繊維が工業化されて現在に至っている。PAN 系炭素繊維の製造工程を Fig. 1-6 に示す。PAN 系炭素繊維の製造工程は、モノマーであるアクリロニトリル(AN)を重合・紡糸してポリアクリロニトリル繊維を製造する工程とそれを焼成(炭化)して炭素繊維を製造する工程の 2 ステップからなる。重合工程では、溶媒に AN を溶かして重合開始剤を添加し、さらに加熱処理して高分子量のポリアクリロニトリル(PAN)を製造する。モノマーには、後述する耐炭化工程での反応が低温から開始するように耐炭化促進成分を含有させる。工業的にはイタコン酸やメタクリル酸を使用することが多い。重合方法については、衣料用アクリル繊維と同様に、一般的に溶液重合もしくは水系懸濁重合によりポリマーを得る。溶液重合では、主に DMSO (Dimethylsulfoxide)や DMF (Dimethylformamide)、DMAc (Dimethylacetamide)などの有機溶媒、塩化亜鉛や硝酸およびチオシアン酸ナトリウムなどの水溶液からなる無機溶媒が用いられる

20)。また、ポリマー設計については、衣料用と比較して分子量を高め設定し、極限粘度 $[\eta]$ が 1.5–2.0 程度であるものが工業的に使用されることが多い。紡糸工程ではポリアクロニトリルを多数の細孔を持つ口金から吐出して繊維状にする。紡糸方法としては、主に紡糸原液を熱雰囲気中で凝固させる乾式紡糸と液中で凝固させる湿式紡糸があるが、工業的な生産性の高さや設備的な容易さから考えて湿式紡糸のほうが工業的に優れた方法として広く利用されている。湿式紡糸の中には紡糸原液を一旦空気中に吐出させ、その後凝固浴液中に浸漬させる乾湿式紡糸もある。紡糸原液を凝固させた後に、溶媒を温水により取り除く洗浄工程、熱水中での延伸工程、乾燥緻密化工程を経て通常のアクリル繊維同様の白い PAN 繊維を製造する。紡糸工程中での延伸倍率は、衣料用アクリル繊維よりも高倍率に設定されており、延伸倍率としては 7–15 倍程度とすることが工業的に一般的である。

焼成工程では、PAN 繊維を酸化性雰囲気下において 200–300℃の温度条件で加熱処理(耐炭化処理)を行い、さらなる高温条件下においても融解しない環化構造を有した耐炭化繊維を製造する。酸化性雰囲気については、空気中での反応が主であるが、酸素や二酸化炭素などの他の酸化性ガスを用いることも可能である。次に、耐炭化繊維を不活性雰囲気(窒素雰囲気)下において 1000–2000℃の温度条件で加熱処理(炭化処理)を行う。不活性ガスとしては、窒素やアルゴンやヘリウムなどが用いられる。この工程の初期 300–400℃においては、PAN 分子の切断および架橋反応が生じる。また、400–900℃においては熱分解が生じ、炭化水素、 NH_3 および HCN を発生させて炭素構造が形成されていく。さらに 900℃以上においては残存していた窒素原子が脱離し、炭素構造が発達して炭素繊維を製造する。通常炭素繊維より弾性率の高い黒鉛化繊維を製造する場合には、炭化処理の後に不活性雰囲気下において 2000–3000℃の温度条件での高温処理を行う。焼成工程を経た炭素繊維は、硫酸、塩酸および硝酸などの電解質溶液中での電解酸化を行うことで、炭素繊維表面に酸素を含む官能基を導入する。さらに、炭素繊維の集束性向上とともに、複合材料として用いる際の樹脂との親和性向上や含浸性向上を目的としてサイジング処理を行う。サイジング剤には、マトリックス樹脂に応じてエポキシ系、ウレタン系およびビニルエステル系などが使用される。

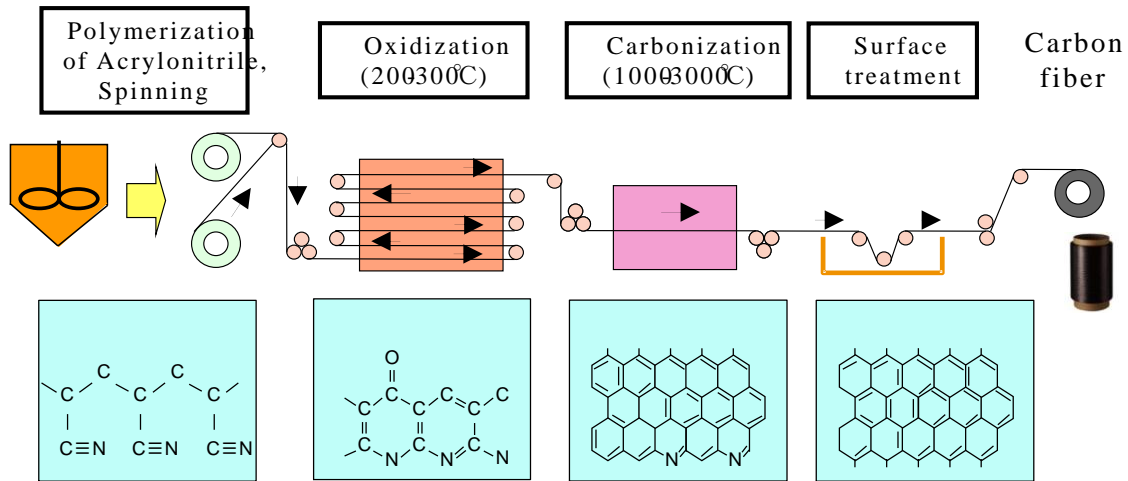


Fig. 1-6 Fabrication process for PAN-based carbon fibers.

1.5 炭素繊維の単繊維強度分布

航空機の軽量化に対して有効である一方向 CFRP 複合材料の繊維方向引張強度を正確に予測するモデルを提案するためには、炭素繊維の引張強度について精密に理解することが重要である。炭素繊維は脆性材料であり、炭素繊維内に含まれる欠陥の存在に起因して欠陥サイズに応じた応力集中が欠陥近傍に発生する。Tanaka らは、集束イオンビームを用いて炭素繊維に人工欠陥を導入することで炭素繊維の破壊靱性値を算出し、炭素繊維の引張強度は他の脆性材料と同様に欠陥と破壊靱性値で表される Griffith の式が成り立つことを示している²¹⁾。ここで、脆性材料の強度分布は、最弱リンクモデルに基づくワイブル分布に従うことが知られており²²⁻²⁴⁾、炭素繊維の単繊維強度もまたワイブル分布で整理されてきた。これは、ある試長 L の単繊維に応力 σ が作用しているときの単繊維の破壊確率 F を式(1-1)で与えるものである。 L_0 は代表試長、 σ_0 はワイブル尺度母数ならびに m はワイブル形状係数である。

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left\{ - \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (1-1)$$

式(1-1)について両辺整理をして対数を取ると式(1-2)のように表すことができる。

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-F} \right) - \ln \frac{L}{L_0} = m \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (1-2)$$

式(1-2)の左辺を y 軸、 $\ln(\sigma/\sigma_0)$ を x 軸にプロットすることで傾き m の直線で表すことができる。さらに、試長 L_1 、 L_2 のときの単繊維強度をそれぞれ σ_1 、 σ_2 とすると、式(1-2)より試長と単繊維強度の関係は式(1-3)で表され、試長の対数と単繊維

強度の対数の関係は傾き $-1/m$ の直線で表すことができる。

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \left(\frac{L_2}{L_1} \right)^{-\frac{1}{m}} \quad (1-3)$$

式(1-3)より、試長が短くなるほど単繊維強度は向上するものの、これは炭素繊維内に含まれる欠陥数が少なくなるとともに最大の欠陥サイズが小さくなるためと考えられる。炭素繊維の欠陥分布が試長に依存せず一定である単一ワイブル分布であれば、式(1-3)はいずれの領域においても成り立つ。この炭素繊維単繊維強度分布の試長依存性については古くから研究がなされてきた。Asloun²⁵⁾らは、PAN系高強度炭素繊維について試長 3–100 mm の範囲で単繊維引張試験を行い、Naito^{26, 27)}らは様々な PAN 系炭素繊維(T1000GB、IM600、T300、M60JB)とピッチ系炭素繊維(K13D、XN-05)について試長 1~250 mm の範囲で単繊維引張試験を行い、式(1-3)が成り立つと述べている。また、各単繊維の直径を考慮した単一ワイブル分布を考えるほうがより正確であるという報告もある^{28, 29)}。一方で、多くの場合、長試長(L_1)の単繊維強度(σ_1)から式(1-3)を用いて計算した短試長(L_2)の単繊維強度(σ_2)と実測した短試長の単繊維強度はしばしば乖離が見られてきた。Moreton³⁰⁾は炭化温度の異なる炭素繊維について試長 5–10 mm の範囲で単繊維引張試験を行い、試長 5 mm の単繊維強度は予測されるよりも低い実験値となっていることから単繊維引張試験における直線性の欠如を指摘している。Hitchon³¹⁾らは PAN 系炭素繊維について試長 0.5–50 mm の範囲で、Pickering³²⁾らは PAN 系炭素繊維について試長 1–500 mm の範囲で単繊維引張試験を行い、Fig. 1-7 に示すように短試長領域の単繊維強度は予測されるよりも低い実験値となっており、根拠はないものの短試長領域では長試長領域とは異なる欠陥分布が存在することを示している。また、強度が 3 GPa と低いレベルではあるものの、単繊維引張試験後の破断面を観察することで表面欠陥と内部欠陥のように強度によって支配的な欠陥が異なることを示唆する報告もある³³⁾。

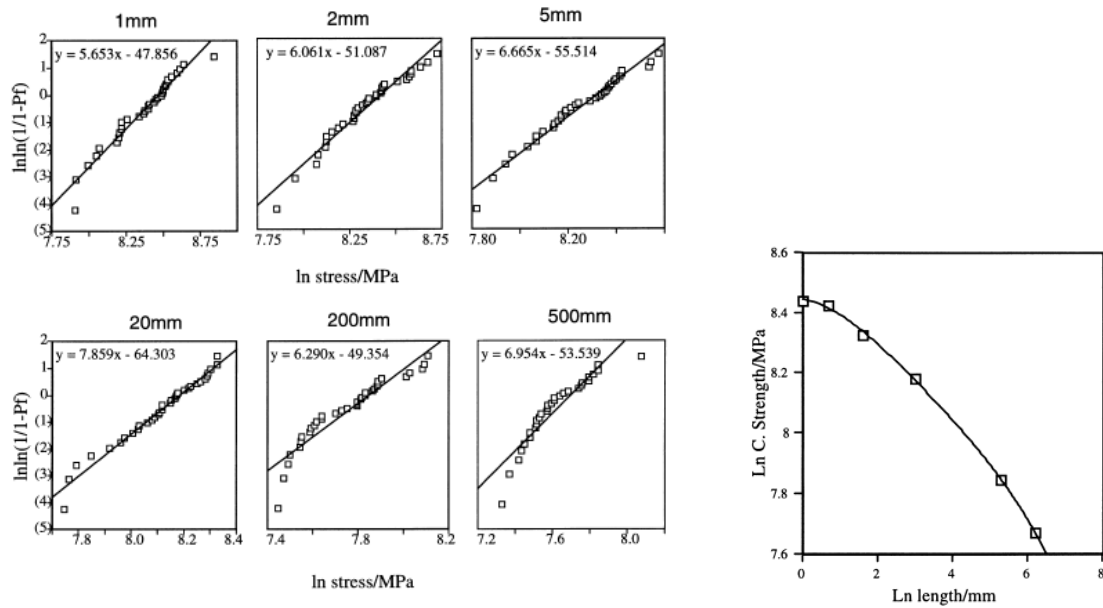


Fig. 1-7 Weibull plots at different gauge lengths and Ln characteristic strength versus Ln length showing parabolic fit to data ³²⁾.

破断要因が複数存在すると仮定して、それらが競合して存在するときのモデルとして、競合リスクモデルに基づく多重モードワイブル分布が提案されている ³⁴⁾。複数の破断要因が存在するときのそれぞれの破断に起因する分布関数は式(1-4)で表されるので、全体の分布関数 F は式(1-5)で表される。

$$F_i(\sigma) = 1 - \exp \left\{ - \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{0i}} \right)^{m_i} \right\} \quad (1-4)$$

$$1 - F(\sigma) = \sum_{i=1}^n \{ 1 - F_i(\sigma) \} \quad (1-5)$$

ここで、破断要因は複数存在すると考えられるが破断要因をいくつも仮定すると解析が困難となるため、破断要因が2種類のことを考えると式(1-5)は式(1-6)で表される。

$$1 - F(\sigma) = \{ 1 - F_1(\sigma) \} \{ 1 - F_2(\sigma) \} \quad (1-6)$$

さらに、 $F_1(\sigma)$ と $F_2(\sigma)$ のワイブル尺度母数をそれぞれ σ_{01} と σ_{02} 、ワイブル形状係数を m_1 と m_2 とすると、式(1-6)は式(1-4)より式(1-7)に示す複合ワイブル分布 (Bimodal Weibull distribution) で表される。

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left\{ - \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{01}} \right)^{m_1} - \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{02}} \right)^{m_2} \right\} \quad (1-7)$$

前述した単一ワイブル分布では説明できない炭素繊維単繊維強度分布の試長依

存性について、複合ワイブル分布を仮定して単繊維強度分布を推定した研究例は多くある^{35~42)}が、いずれも実験結果を説明するために複合ワイブルパラメータをフィッティングパラメータとして解析しており、実際に短試長領域において複数の破断要因を明確にした例はない。

また、単繊維ごとに欠陥の分布状態が大きく異なると仮定し、単繊維長手方向の強度分布と単繊維間の強度分布を別々に考えた合成ワイブルモデル(Weibull of Weibulls)も提案されており、2000年に Curtin ら⁴³⁾によって提唱され、岡部や Andersons ら⁴⁴⁾によって応用されている。まず、単繊維ごとに試長 L からなる繊維集合において、任意の繊維 i の破断確率 P_f^i が式(1-8)に従うと仮定する。

$$P_f^i = 1 - \exp \left\{ - \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0^i} \right)^{\rho'} \right\} \quad (1-8)$$

ここで、 ρ' はワイブル形状係数、 σ_0^i は長さ L_0 における単繊維 i のワイブル尺度母数である。さらに、各繊維のワイブル尺度母数 σ_0^i もまたワイブル分布に従うとすると、ワイブル尺度母数 σ_0^i は式(1-9)で表される。

$$F(\sigma_0^i) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\sigma_0^i}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (1-9)$$

ここで、 $F(\sigma_0^i)$ は各繊維のワイブル尺度母数に対する破断確率、 m はこの分布におけるワイブル形状係数ならびに σ_0 はワイブル尺度母数である。つまり、単繊維長手方向の強度分布の広がり(= ρ)は一定であるが、各単繊維のワイブル尺度母数のばらつきを考慮して累積破断確率を合成関数の形で与えたものである。このように、炭素繊維単繊維強度分布の試長依存性を説明するためにいくつかのワイブル分布が提案されているものの結論は得られていない。

炭素繊維の単繊維強度は、Fig. 1-8 に示すように、通常紙タブに単繊維を接着剤で固定を行い、紙タブごと試験機に固定することで単繊維に引張荷重を負荷することで求める。すなわち、固定領域にも樹脂(接着剤)の物性に依存した応力が加わることになり、試長に対してクランプ部分の影響が大きくなる短試長領域の評価においては考慮する必要がある。Phoenix ら⁴⁵⁾は、Kelly-Tyson 型の応力回復を仮定して固定領域の単繊維強度への影響(クランプ効果)を見積もり、試長 1 mm においては単繊維強度が 10~20%低下すると報告している。また、Stoner ら⁴⁶⁾や Padgett⁴⁷⁾らは、試長に依存しない固定領域の影響をワイブル分布に考慮して解析を行っている。さらに、Pavia ら⁴⁸⁾はピッチ系炭素繊維や PAN 系炭素繊維など

様々な炭素繊維に対して固定領域の影響を考慮した解析を行い、Moran⁴⁹⁾らはクランプ部分の影響を炭素繊維の表面処理を変えることで検討を行っている。これらの解析から、試長 5~10 mm 程度までは固定領域の単繊維強度への影響は小さく、それよりも短試長となるとクランプ部分の影響を考慮すべきであるとしている。これらの考察に基づいて、近年 Tanaka らは、PAN 系炭素繊維について試長 5~50 mm の範囲において単繊維引張試験を行うと試長補正を行ったワイブル分布は一本の直線で整理できることを示しており、試長 5~50 mm の領域においては炭素繊維の単繊維強度分布は欠陥分布に差異のない単一ワイブル分布で表せることを明らかにし、様々な PAN 系炭素繊維のワイブルパラメータを Table 1-2 に示すように結論付けている²¹⁾。一方、一方向 CFRP 複合材料の繊維方向引張強度に重要な試長 5 mm よりもさらに短い領域については、単繊維引張試験では試験が困難であることから十分な検討は行われていない。

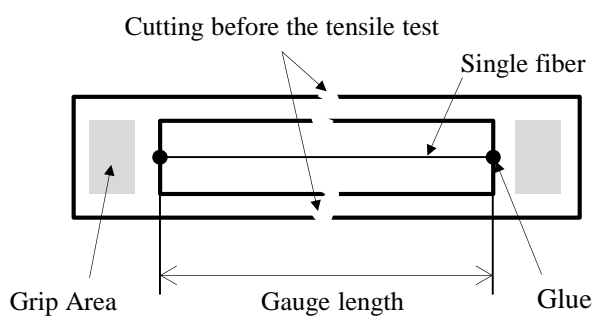


Fig. 1-8 Single fiber testing tab.

Table 1-2 Weibull parameters of the carbon fibres¹⁸⁾.

	700 °C	1000 °C	T800G	M30S	M40S	M50S
$\sigma_0 (L_0 = 10 \text{ mm})$ (GPa)	1.4	4.5	6.8	6.4	4.9	4.6
$\sigma_0 (L_0 = 100 \text{ mm})$ (GPa)	1.1	2.2	3.9	3.5	3.3	3.5
m	11	4.5	4.8	4.6	5.2	9.0
σ_c^* (GPa) (GLS of curtain)	1.4	4.5	6.3	6.0	4.8	4.3
0° UD composite strength (GPa)	1.5	4.4	5.9	5.6	4.5	3.9
Tensile fibre modulus (GPa)	55	240	295	295	380	480

炭素繊維の単繊維強度分布について、単繊維引張試験に加えて、Fig. 1-9 に例示する、樹脂に単繊維を埋め込んだ単繊維コンポジット(Single fiber composite)による試験も広く用いられている。単繊維コンポジット試験は、実際の CFRP 複合材料内部において発生する多重破断を直接観察することができる。加えて、単繊維コンポジットに引張荷重を負荷することで繊維を破断させて負荷応力と繊維破断数の関係から繊維軸方向に存在する強度分布を評価することが可能である。Hui ら⁵⁰⁾は、繊維破断部近傍における繊維の応力分布を表現する上で破断繊維の応力が破断部から線形に回復するとした完全降伏モデルを用いて解析を行っている。さらに、Okabe ら⁵¹⁾は負荷ひずみが大きくなったときのマトリックス樹脂のひずみ硬化を考慮した解析を行っている。

本論文の第 2 章では、単繊維引張試験により長試長領域の単繊維強度分布の調査に加えて、単繊維複合材料を用いた引張試験(フラグメンテーション試験)により一方向 CFRP 複合材料の繊維方向引張強度に重要と考えられる短試長領域の単繊維強度分布の評価を行った。短試長領域における単繊維強度分布を調査するために、高い応力を負荷させた条件においても繊維・樹脂の界面はく離が生じないように繊維表面処理と樹脂を適切に選択して試験を行った。また、得られた単繊維強度分布については、これまで検討されてきた試長依存性の考え方との整合性についても検証も行った。

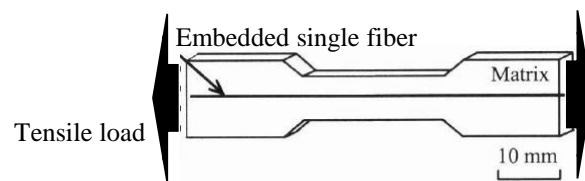


Fig. 1-9 Typical single-fiber composite specimen.

1.6 一方向 CFRP 複合材料の引張強度論

一方向材は複合材料における繊維強化機構が最も発現する形態であり、一方向 CFRP 複合材料の繊維軸方向引張強度に関しては多くの研究がなされてきた。破断繊維の荷重負担分を同一平面内に存在する全ての健全な繊維によって均等に分配されると仮定したモデルを **Global Load Sharing (GLS)**モデルという。GLS 条件下の複合材料では、マトリックスクラックや繊維とマトリックスとの界面におけるはく離の発生に起因して、断面方向に対して繊維間の応力を伝達するマトリックスが損傷し、その役割を果たさない。そのため、繊維破断部近傍の繊維に対して局所的な応力集中は存在せず、繊維破断部が新たな繊維破断を誘起することはない。GLS 条件下の複合材料において発生する繊維破断は、繊維損傷部の位置に依存せず、複合材料に対する負荷応力と繊維の持つ欠陥分布のみに支配される。ここで、Curtin は、GLS に基づく極めて簡便なモデルを提案している⁵²⁾。Fig. 1-10 に示すようにマトリックス樹脂中に繊維が一行に配置されているモデルにおいて、繊維と比較して母材であるマトリックス樹脂の剛性は極めて低いためその荷重負担は考慮しない。繊維の強度分布は式(1-10)のワイブル分布に従うとする。

$$P_f(\sigma_f, L) = 1 - \exp\left\{-\frac{L}{L_0}\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0}\right)^m\right\} \quad (1-10)$$

$P_f(\sigma_f, L)$ は試長 L の単繊維に応力 σ_f が作用しているときの単繊維の破壊確率、 L_0 は代表試長、 σ_0 はワイブル尺度母数、 m はワイブル形状係数である。

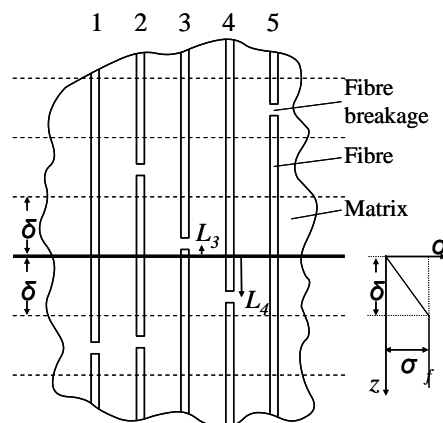


Fig.1-10 Fiber reinforced composite: failure model⁵³⁾.

次に破断繊維の応力分布を考えると、繊維軸方向の荷重変化は界面に生じるせん断応力 τ によって生じるため、力のつり合いから式(1-11)のシアラグ方程式⁵⁴⁾が得られる。

$$\frac{d\sigma_f}{dz} = \frac{2\tau}{r} \quad (1-11)$$

ここで、 r は繊維半径である。 τ が繊維側面の位置 z に依存せず一定と考える場合、式(1-11)は式(1-12)のように表される。

$$\sigma_f = \frac{2\tau z}{r} \quad (1-12)$$

式(1-12)より、Fig. 1-11 に示すように繊維応力は線形に回復することになる。すなわち、破断部から距離 $r\sigma_f/2\tau$ 離れると健全な繊維と同じ応力分布となり、この長さは応力回復長さ(= δ)と呼ばれる。

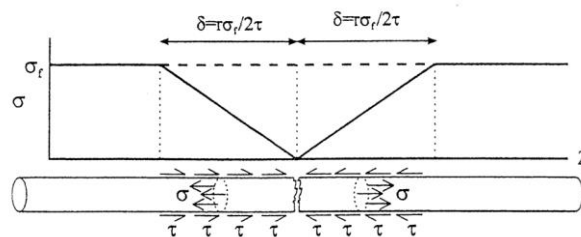


Fig.1-11 Schematic of stresses around a broken fiber and axial fiber stress σ_f vs position z around a break⁵⁵⁾.

次に、Fig. 1-10 の太線で示す断面部分に生じている平均応力を考える。太線で示す断面部分から δ 以上離れた位置での繊維破断は無視できると考え、平均応力の算出には上下 δ の破断のみを考える。この区間に存在する破断繊維および健全な繊維の割合は式(1-11)より、 $P_f(\sigma_f, 2\delta)$ および $1-P_f(\sigma_f, 2\delta)$ となる。健全な繊維の応力は破断前と同様に σ_f であり、破断繊維の応力は太線で示した断面から破断している点までの距離を l とすると式(1-13)のようになる。

$$\sigma = \frac{2\tau l}{r} \quad (1-13)$$

繊維破断は 2δ の区間で一様に起こりうるので、破断繊維に生じる平均応力は、

$$\sigma_{mean} = \frac{\sigma_f}{2} \quad (1-14)$$

となる。したがって、各断面での平均応力は、

$$\begin{aligned}\sigma &= V_f \left[\sigma_f \left\{ 1 - P_f(\sigma_f, 2\delta) + \sigma_{mean} P_f(\sigma_f, 2\delta) \right\} \right] \\ &= \sigma_f V_f \left\{ 1 - \frac{1}{2} P_f(\sigma_f, 2\delta) \right\}\end{aligned}\quad (1-15)$$

となる。2 δ で繊維が破断する確率 $P_f(\sigma_f, 2\delta)$ をテイラー展開の第1項までとるとすると式(1-17)に示すように近似できる。

$$P_f(\sigma_f, 2\delta) \cong \frac{2\delta}{L_0} \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m \ll 1 \quad (1-16)$$

さらに、式(1-16)を式(1-15)に代入すると、式(1-17)となる。

$$\sigma = V_f \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_c} \right)^{m+1} \right\} \sigma_f \quad (1-17)$$

ここで、 σ_c は、

$$\sigma_c = \left(\frac{\sigma_0 L_0}{r} \right)^{\frac{1}{m+1}} \quad (1-18)$$

である。一方向材の最終強度は、 σ_f を変えた場合に応力 σ がそれ以上大きくならないときと考えることができるので、

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_f} = 1 - \frac{m+2}{2} \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_c} \right)^{m+1} = 0 \quad (1-19)$$

であり、式(1-19)は以下のように表される。

$$\sigma_f = \left(\frac{2}{m+2} \right)^{\frac{1}{m+1}} \sigma_c \quad (1-20)$$

式(1-20)を式(1-17)に代入すると一方向 CFRP 複合材料の繊維軸方向引張強度 σ_{UTS} は式(1-21)のようになる。

$$\sigma_{UTS} = V_f \left(\frac{\sigma_0^m L_0 \tau}{r} \right)^{\frac{1}{m+1}} \left(\frac{2}{m+2} \right)^{\frac{1}{m+1}} \left(\frac{m+1}{m+2} \right) \quad (1-21)$$

以上のように、Curtin は式(1-21)で示されるように繊維軸方向の引張強度 σ_{UTS} に対して、 V_f : 繊維の体積分率、 L_0 : 代表試長、 σ_0 : ワイブル尺度母数、 m : ワイブル形状係数、 r : 繊維半径、 τ : 界面せん断強度のみで決まる簡便な式を提案し、実験結果を説明しうることを示している。また、Numeister は Curtin と同様に解析的に引張強度を与え⁵⁶⁾、Hui らは CMC について同様に引張強度を示している⁵⁰⁾。

さらに、Zhou らは、3次元複合材料を繊維軸方向に離散化してそれぞれにおける変位場をグリーン関数により算出し、ZCモデルとして提案している⁵⁷⁾。Okabe らは、マトリックス樹脂の弾塑性挙動を考慮した3次元シアラグ解析を利用することで、一方向CFRP複合材料の引張強度についてより精密に議論を行っている⁵⁸⁾。

一方で、実際の一方向CFRP複合材料の繊維軸方向の破壊過程を考えると、破断繊維の応力はマトリックス樹脂に分配されるので、繊維破断箇所近傍のマトリックス樹脂には応力集中が生じていると考えられる。すなわち、破断繊維の荷重負担分を同一平面内の破断繊維部近傍に位置する繊維ほど大きいという局所的な応力集中が存在することを考慮したモデルをLocal Load Sharing (LLS)モデルという。LLS条件下の複合材料において、破断繊維の応力負担分が同一平面内の健全な繊維によって負担されることはGLS条件下の複合材料と同様であるが、その負担分は繊維ごとに異なり、繊維破断部近傍に位置する繊維ほど応力負担が大きく、破断部から断面方向へ離れるにしたがってその負担分は減少する。このような応力分配条件であるために、同一平面内において局所的な応力集中が存在し、Fig. 1-12に示すように損傷が集積しやすい状態となっている。この損傷集積部はクラスターと呼ばれ、応力伝達は繊維間に存在するマトリックス樹脂を介して行われる。

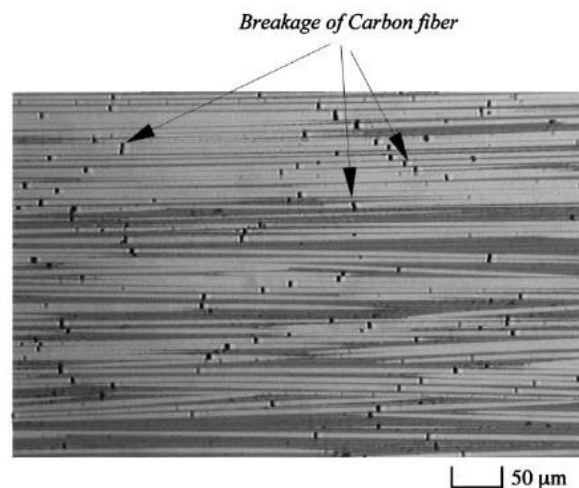


Fig. 1-12 Microscopic appearance of T700S CFRP⁵⁹⁾.

LLS に関しては Zweben が先導的な研究を行い⁶⁰⁾、Hedgepeth と Van Dyke はせん断のみを負担するマトリックス樹脂と等間隔に配置された繊維要素で構成された二次元弾性モデルである HVD 理論を提案し、Fig. 1-13 に示すように 1 本の繊維が破断したときに周囲の繊維への応力集中値を繊維配置の違いにより与えている⁶¹⁾。

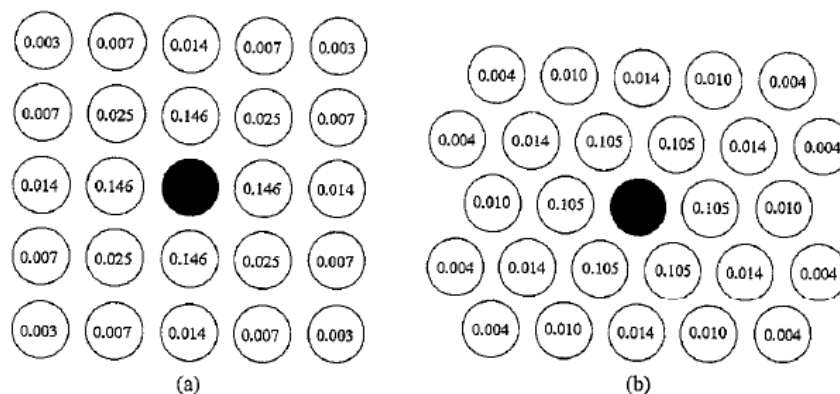


Fig. 1-13 In-plane load transfer for a single broken under unit applied load, as calculated the Hedgepeth and Van Dyke method: (a) square lattice, (b): hexagonal lattice⁶¹⁾.

Wada らは HVD 理論を用いて繊維本数やワイブル係数が応力集中係数に与える影響を算出している⁶²⁾。Landis らは繊維破断周りの応力集中を計算するため有限要素法を用いた正確な二次元シアラグ解析モデルと三次元シアラグ解析モデルを提案^{63, 64)}し、マトリックス樹脂が完全弾性体の場合ではあるものの、マトリックス樹脂の軸方向の応力負担を考慮できることを示している。一方、HVD 理論では破断繊維の隣接繊維への応力集中係数を約 1.1 と結論付けているものの、Nedele と Wisnom は 3 次元有限要素法により解析を行い、隣接繊維への応力集中係数を 1.06–1.07 とやや低めに算出し、隣接繊維への応力集中の一方向 CFRP 複合材料への寄与は小さいと結論付けている例もある⁶⁵⁻⁶⁷⁾。また、Okabe らはマトリックス樹脂の微視的損傷を考慮した三次元シアラグモデルを提案し⁶⁸⁾、マトリックス樹脂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しているばね要素モデルを用いて破断繊維部近傍に位置する繊維への応力集中を考慮した Spring Element Model を提案している⁶⁹⁻⁷¹⁾。詳細については第 3 章で述べるが、Spring Element Model は反復計算を必要とする繊維破断による無

効長さ内の応力を直接与えることから、比較的現実に近い大スケールでの計算が可能であり、FEM と同等の応力場の精度を持ち、かつ三次元シアラグモデルと同等の破断シミュレーションを高速に行うことが可能である。繊維破断部の隣接繊維への応力集中を考慮したこれらのモデルでは、隣接繊維の影響を考慮しない GLS モデルに対して低い強度値を予測し、これは実験結果とも整合する傾向である。このように、一方向 CFRP 複合材料の引張強度予測は複合材料内部の応力分布を FEM 解析により理論的に裏付け、精度良くかつ簡便に予測可能となっている。本論文の第 3 章では、第 2 章で同定した炭素繊維の精密な単繊維強度分布と Okabe らによって提案された 3 次元ばね要素モデルを用いて、より正確に一方向 CFRP 複合材料の引張強度について予測・議論を行った。

一方向 CFRP 複合材料の繊維軸引張強度について、繊維と樹脂の界面状態の引張強度への影響を検討した報告もある。Goda は、一方向ボロン繊維強化エポキシ複合材料について、界面せん断強度を変化させたときの一方向材引張強度を有限要素法での数値シミュレーションにより検討し、Fig. 1-14 に示すように界面せん断強度が低く界面剥離が大きい系に加えて界面せん断強度が非常に高くマトリックスクラックを形成する系では引張強度が低下することを示している⁷²⁾。また、Li らは、Fig. 1-15 に示すように一方向繊維強化エポキシ樹脂複合材料と一方向繊維強化ポリプロピレン樹脂複合材料について、Goda らと同様に界面せん断強度を変化させたときの一方向材引張強度を有限要素法での数値シミュレーションにより検討し、Goda と同様の結論を導いている⁷³⁾。Zhao と Takeda は、ガラス繊維とエポキシ樹脂複合材料における界面状態が引張強度に与える影響について実験的に検討を行い、界面せん断強度の向上に伴い引張強度は高くなるものの、過度な界面せん断強度の向上は引張強度の低下を誘起することを示し、Fig. 1-16 に示すように繊維破断周りの界面剥離やマトリックスクラックなどの樹脂破壊が大きく影響することを示唆しているが⁷⁴⁾、LLS に基づく計算結果は界面せん断強度が高いほど引張強度は高まるので、実験結果とは合致しない⁷⁵⁾。Ochiai らは、シアラグ解析にモンテカルロシミュレーションを組合せた数値モデルを提案し、界面はく離に伴う一方向材の破壊過程を検討している^{76, 77)}。Johnson らは、 α -アルミナ繊維やガラス繊維とエポキシ樹脂において、フラグメンテーション試験による実験と有限要素法を用いた解析により、樹脂弾性率やせん断降伏応力の違いにより繊維破断部に形成するマトリックスクラックの形状⁷⁸⁾への影響や繊維の応力状態⁷⁹⁾について検討を行っている。

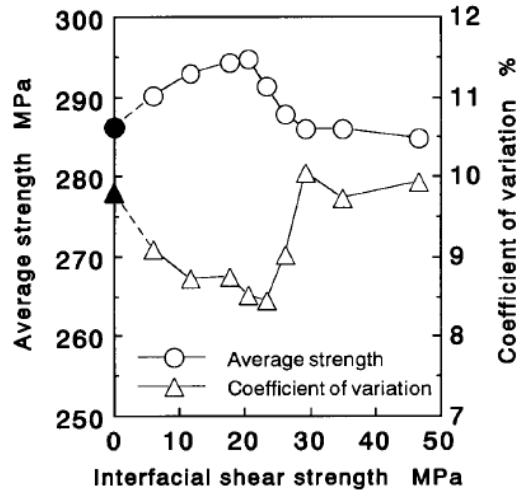


Fig. 1-14 Effect of interfacial shear strength on the strength and reliability of boron/epoxy composites ⁷²⁾.

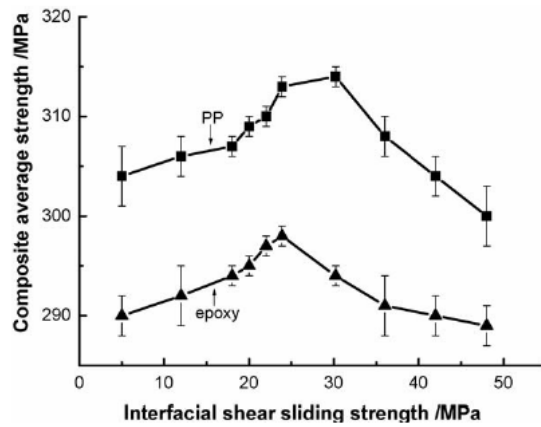


Fig. 1-15 The strength of the epoxy-matrix and PP-matrix composites is affected by different interfacial shear sliding strength ⁷³⁾.

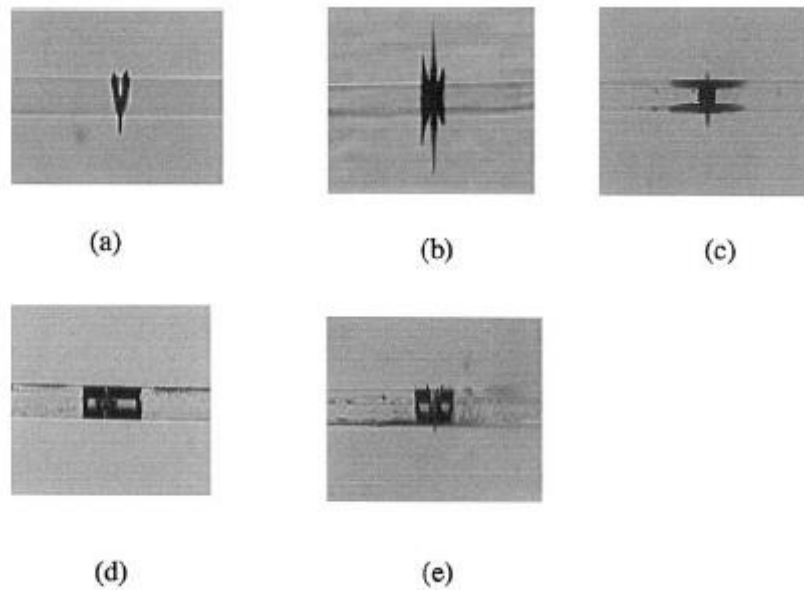


Fig. 1-16 Typical micro-damage modes in SFC with different interfacial adhesion strengths. (a) Water-sized; (b) γ -GPS-treated; (c) γ -MPS-treated; (d) γ -APS/urethane/paraffin-treated and (e) urethane-sized ⁷⁴⁾.

CFRP 複合材料中の繊維破断挙動を顕微鏡 ^{53, 80)}やアコースティックエミッション ⁸¹⁾ならびに Synchrotron Radiation Computed Tomography ⁸²⁾により可視化することで、破断繊維部近傍に位置する隣接繊維への応力集中を実験的に評価する試みもある。これら実験結果からは比較的低い応力で Fig. 1-17 に示すような繊維破断の集積であるクラスターが形成しており、応力集中に起因するクラスター形成が最終破断に重要であるとしている。さらに、実験的に得られたクラスター形成挙動を引張強度予測に導入する試みも見られる ⁸³⁾。

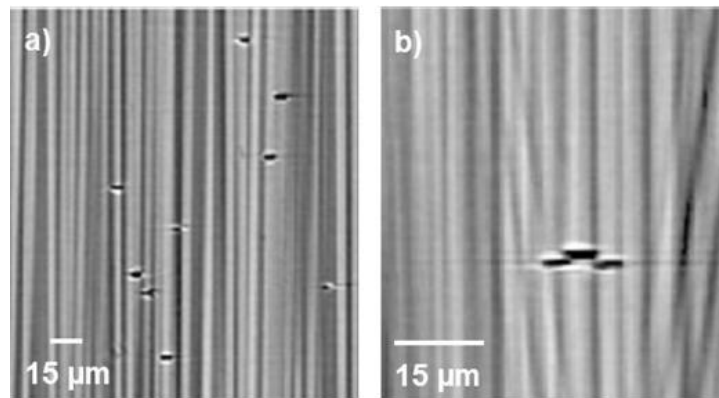


Fig. 1-17 SRCT image of (a) diffuse, (b) co-planar clusters⁸⁰⁾.

破断繊維部近傍に位置する繊維への応力集中を理解するため、モデル的に単繊維を5本並行に配置したマルチファイバーコンポジットを用いて破断繊維の隣接部分への応力集中を Fig. 1-18 に示すように Raman 分光法により直接測定した研究も報告されている⁸⁴⁻⁸⁹⁾。

接着が十分な系では、応力集中係数は樹脂と繊維の弾性率の比が大きくなるほど、また、樹脂のせん断降伏応力が大きくなるほど、あるいは、繊維間距離が小さくなるほど高まることを Raman 分光法による測定⁸⁴⁻⁸⁸⁾と2次元有限要素法⁸⁸⁾により明らかにしている。2次元有限要素法では応力集中係数が1.20-1.25とし、さらに3次元有限要素法では破断した繊維の周囲の繊維が応力を負担することで破断繊維部近傍に位置する繊維のバルクとしての応力集中係数は1.1-1.2であると結論付けている⁸⁹⁾。しかしながら、これらの Raman 分光法による測定結果は低応力でもクラスターが形成する実験結果を説明できるものではない。

低応力でもクラスターが形成するような実験結果については、マトリックスクラックが生じることにより応力集中係数が高まるためと考えられている。Galiotisらはマトリックスクラックを考慮した FEM 解析を行うことで、繊維間距離が小さい場合の隣接繊維への応力集中係数は1.16-1.23であると明らかにした⁹⁰⁻⁹²⁾。これらの解析から、マトリックスクラックが形成することにより隣接繊維の応力集中が高まることを結論付けているが、マトリックスクラックによる応力集中の理解は十分ではない。以上より、繊維破断部近傍においてマトリックスクラックが形成する場合には、隣接繊維に生じる応力集中を考慮して一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度を考える必要がある。本論文の第4章では、繊維破断が生じたときにマトリックスクラックが形成するような系において、マトリッ

クスクラックの影響を考慮した一方向 CFRP 複合材料の引張強度について予測・議論を行った。

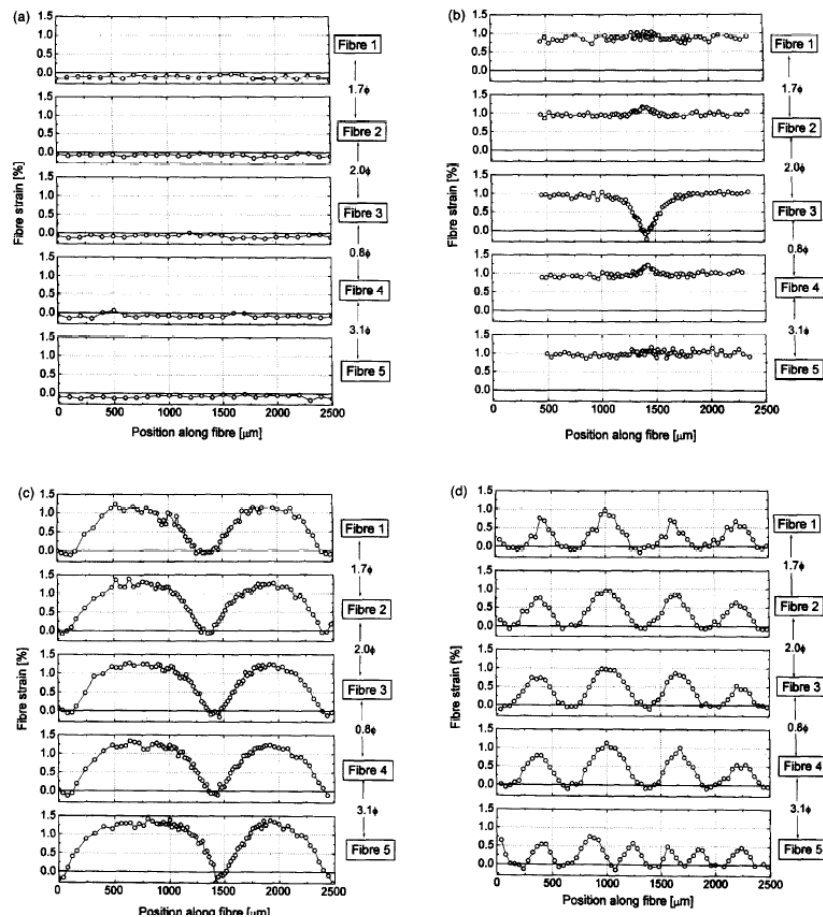


Fig. 1-18 Strain profiles determined from stress-induced Raman band shifts for a Tenax HMS-40/epoxy microcomposite containing a 2-D array of five fibres with a relatively small inter-fibre spacing. The inter-fibre spacing is indicated in each plot in terms of the fibre diameter, ϕ . The applied strain is (a) 0%, (b) 0.9%, (c) 1.1%, (d) 1.7%

84)

実際に使用される構造部材は概して大きく、強度などの材料特性を同一の寸法で直接測定することは困難であるため、多くの場合は寸法の小さな材料を用いて実験を行うことで強度を予測する。また、材料寸法が大きくなるほど材料中に存在する欠陥数が増加し、材料の破壊は欠陥分布により支配されると考えられる。このように、欠陥分布が強度に影響を与え、材料の破壊が確率論的な取り扱いをする場合についても最弱リンク説が用いられ、CFRP 複合材料におけるサイズスケールについても研究がなされている⁹³⁻⁹⁷⁾。Phoenix らは、GLS 条件下での

サイズスケーリングについて検討を行い、破断部が存在する断面内全てに均等に応力分配されることから繊維強度分布のみに支配され、サイズ効果は CFRP 複合材料の長手方向のみに存在することを示している⁹³⁾。また、Ibnabdeljalil と Curtin は、LLS 条件下での一方向材の引張強度について Green 関数を用いたサイズの異なる解析モデルを提案し、モンテカルロシミュレーションを行うことで断面積、長さ方向の両方にサイズ効果が存在することを示している⁹⁴⁾。Okabe ら^{71, 96)}は、繊維本数を n_s 、繊維長さを L_s としたばね要素モデル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ている。数値シミュレーションによって得られる繊維強度分布が合成ワイブル分布に従う場合、任意寸法(繊維本数 n 、繊維長さ L)の試験片における累積破壊確率 $P(b)$ はシミュレーションによって得られた強度分布に式(1-22)と式(1-23)の最弱リンク説に適用することで与えられる。

$$P(\sigma_b) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{n}{n_s} \right) \left(\frac{L}{L_s} \right)^\alpha \left(\frac{\sigma_b}{\sigma_0^s} \right)^{m_s} \right] \quad (1-22)$$

$$\alpha = \frac{m}{(m^2 + \rho^2)^{0.5}} \quad (1-23)$$

ここで、 σ_0^s と m_s はそれぞれシミュレーション結果より得られるワイブル尺度母数とワイブル形状係数であり、 α は長さに対する補正係数である。このとき、任意寸法(繊維本数 n 、繊維長さ L)における CFRP 複合材料強度の尺度母数 $\tilde{\sigma}$ は式(1-24)で表される。

$$\tilde{\sigma} = \sigma \left(\frac{n_s}{n} \right)^{\frac{1}{m_s}} \left(\frac{L_s}{L} \right)^{\frac{\alpha}{m_s}} \quad (1-24)$$

このサイズスケーリング手法により予測した結果と実験結果との比較を Fig. 1-19 に示すが、予測結果は実験強度の最大値よりも 10% 程度高い値となっているだけであり、おおよそ予測できていると言える。本論文の第 3 章と第 4 章で議論する一方向 CFRP 複合材料の引張強度については、実験の試験片寸法を考慮するためサイズスケーリング手法⁹⁶⁾を用い、数値シミュレーション結果と実験結果について精密な比較を行った。

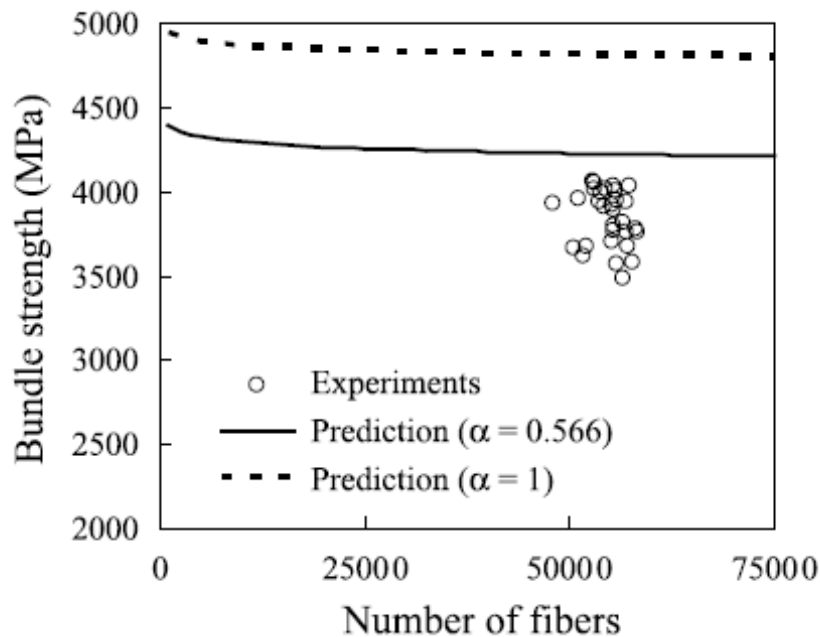


Fig. 1-19 Predicted tensile strength versus number of fibers ⁷¹⁾.

1.7 本博士論文の目的と概要

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)複合材料は、他の素材と比較して比強度、比剛性に優れるため、これまでスポーツ、航空機、産業用途とその利用分野を拡大してきた。近年では、環境問題の世界的な高まりを受けて、今後の需要拡大が予想されている航空機においても燃費改善が大きく求められるとともに、その環境に与える影響や経済性にも大きな関心が集まっており、CFRP 複合材料の適用拡大が期待されている。航空機においては、軽量化の有効な手段の一つである CFRP 複合材料の繊維軸方向の特性は重要であり、特に、基本的な特性である一方向 CFRP 複合材料の繊維方向引張強度について理解することが必要である。そこで、本研究では、一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度を正確に予測するモデルを提案することで、CFRP 複合材料物性の更なる向上と繊維・樹脂・界面の設計指針を得ることを目的とする。

本論文は全編 5 章からなる。第 1 章は序論であり、現状の航空宇宙分野における炭素繊維複合材料の利用と航空宇宙分野で主に用いられる PAN 系炭素繊維の概略について示した。続いて、一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度を正確に予測する上で重要な炭素繊維の単繊維強度分布について述べ、短試長領域の単繊維強度分布を明らかにするために重要な単繊維強度分布の試長依存性に関する

既往の研究報告にて提案されている単繊維強度分布モデルについてまとめた。さらに、一方向 CFRP 複合材料の引張強度に関して、これまでに提案されている強度予測モデルと実験結果に関するこれまでの研究内容を網羅的に述べ、本研究の目的と背景を明らかにした。

第 2 章では、一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度の支配因子の一つである炭素繊維の単繊維強度分布の同定を行った。特に、これまでの研究では明確にされてこなかった短試長領域の単繊維強度分布について厳密に議論するために、単繊維引張試験と単繊維複合材料を用いた引張試験(フラグメンテーション試験)により評価を行い、精密な単繊維強度分布の同定を行った。単繊維引張試験を用いて長試長領域の単繊維強度分布を同定し、さらには新規に開発したフラグメンテーション試験を用いて短試長領域の単繊維強度分布の同定を行い、長試長領域から短試長領域まで矛盾なく説明できる単繊維強度分布について提案した。また、同定した単繊維強度分布について、これまでの単繊維強度分布の試長依存性に関する研究例との比較を行うことで、得られた単繊維強度分布の妥当性に関する考察を行った。また、単繊維強度分布の妥当性を示すために、物性の異なる 2 種類の PAN 系炭素繊維を用いて検討を行った。さらに、炭素繊維の単繊維強度分布の更なる向上に向けて、炭素繊維の単繊維強度を支配している欠陥について述べるとともに、現状の炭素繊維の限界強度について示した。

第 3 章では、第 2 章で得られた精密な単繊維強度分布を用いて一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度の予測を行った。本章では、マトリックス破壊の影響が小さい繊維/マトリックス樹脂系を用いて検討を行った。引張強度予測には、一方向繊維複合材料中の繊維を六角形配列された縦方向のばねとして、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ばね要素モデル(Spring Element Model)を用いて数値シミュレーションを行った。さらに実際の試験片寸法を考慮するためにサイズスケーリングを行い、実験結果と予測結果の比較・考察を行った。また、引張強度予測の妥当性を示すために、物性の異なる 2 種類の PAN 系炭素繊維を用いて検討を行った。

第 4 章では、実際の航空機用途に近い CF/エポキシ樹脂物性を示す系を用いて評価・解析を行った。すなわち、繊維破断部近傍においてマトリックスクラックが形成する系であり、マトリックスクラックによる隣接繊維表面への応力集中を考慮した一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維破断プロセスと繊維方向引張強度の予測について検討を行った。繊維破断部の隣接繊維への応力集中係数については、

2本の繊維を繊維径以下の距離で並行に配置したダブルファイバーフラグメンテーション試験を用いて2本の繊維破断挙動を定量的に取得した。得られた繊維破断挙動に対して、繊維表面近傍の応力集中係数を導入したばね要素モデルを用いて繊維破断挙動を数値シミュレーションして実験結果との比較・考察を行った。また、マトリックスクラック先端近傍の樹脂が弾性的な特性を持つとするSSVモデルを導入したFEM解析から繊維表面近傍に局所的に生じる応力集中について考察を行った。さらに、第2章で取得した短試長領域を含む精密な単繊維強度分布と前述した解析により同定した繊維破断部近傍に隣接した繊維への局所的な応力集中を考慮したばね要素モデルによる一方向CF/エポキシ複合材料の引張強度を予測して実験結果との比較・考察を行い、一方向CF/エポキシ複合材料物性の更なる向上における設計指針を示した。

第5章は本論分の結論であり、得られた知見を包括的に述べた。

第 1 章における参考文献

- 1) 北野彰彦, 航空機の軽量化を支える炭素繊維複合材料, 化学と教育, 59, 4 (2011), 226-229.
- 2) 東レの炭素繊維複合材料事業の事業戦略, (2012).
- 3) 第 60 回大河内記念生産特賞, 受賞業績報告書, (2014).
- 4) 高橋淳, 炭素繊維による地球環境への貢献, 第 22 回複合材料セミナー, 炭素繊維協会, (2009).
- 5) M. S. Madhukar and L. T. Drzal, Fiber-matrix adhesion and its effect on composite mechanical properties: Longitudinal (0°) and tranverse (90°) tensile and flexure behavior of graphite/epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, 25 (1991), 958-991.
- 6) J. Ivens, M. Wevers and I. Verpoest, Influence of carbon fibre surface treatment on composite UD strength, *Composites*, 25 (1994), 722-728.
- 7) M. R. Wisnom and S. R. Hallett, The role of delamination in strength, failure mechanism and hole size effect in open hole tensile tests on quasi-isotropic laminates, *Composites Part A*, 40 (2009), 335-342.
- 8) M. R. Wisnom, Modelling discrete failures in composites with interface elements, *Composite Part A*, 41 (2010), 795-805.
- 9) W. F. Abbott, Carbonization fibres, U. S. Patent, 3053775 (1962).
- 10) W. T. Soltes, Conductive fibrous carbon material, U. S. Patent 3011981 (1961).
- 11) G. E. Cranch, Proceeding of 5th Conference on Carbon, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 589-594 (1962).
- 12) 進藤昭男, アクリロニトリル合成高分子物より炭素製品を製造する方法, 特公昭 37-4405 (1962).
- 13) A. H. Cottrell, Introductory Remarks, *Proceedings of the Royal Society of London*, A319 (1970), 3-4.
- 14) W. Watt, L. N. Philips and W. Johnson, High strength, high modulus, carbon fibers, British Patent, 1110791 (1968).
- 15) W. Johnson and W. Watt, Production of carbon fibres and compositions containing said fibres, U.S. Patent, 3412062 (1968).
- 16) R. Moreton, W. Watt and W. Johnson, Carbon fibres of high strength and high breaking strain, *Nature*, 213, (1967), 690-691.

- 17) 大谷杉郎, 特公昭 41-15728.
- 18) 種市伸彦, 25th Composite Material Seminar
- 19) 日本機械工業連合会, 新素材の現状とその工業化に関する調査研究, (2007).
- 20) 麻生宏美, 真鍋徹, PAN系炭素繊維, 炭素, 227 (2007), 115-121.
- 21) F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, I. A. Kinloch and R. J. Young, Factors controlling tensile strength of carbon fibres, *Composite Part A*, 57 (2014), 88-94.
- 22) W. Weibull, A statistiskaK0818sk03011 distribution function of wide applicability, *Journal of Applied Mechanics*, 18 (1951), 293-297.
- 23) B. Bergman, On the estimation of the Weibull modulus, *Journal of Materials Science*, 3 (1984), 689-692.
- 24) A. Khalili and K. Kromp, Statistical properties of Weibull estimators, *Journal of Materials Science*, 26, 24 (1991), 6741-6752.
- 25) EL. M. Asloun, J. B. Donnet, G. Guilpain, M. Nardin and J. Schultz, On the estimation of the tensile strength of carbon fibres at short lengths, *Journal of Materials Science*, 24, 10 (1989), 3504-3510.
- 26) K. Naito, Y. Tanaka, J. M. Yang and Y. Kagawa, Tensile properties of ultrahigh strength PAN-based, ultrahigh modulus pitch-based and high ductility pitch-based carbon fibers, *Carbon*, 46 (2008), 189-195.
- 27) K. Naito, J. M. Yang, Y. Tanaka and Y. Kagawa, The effect of gauge length on tensile strength and Weibull modulus of polyacrylonitrile (PAN)- and pitch-based carbon fibers, *Journal of Materials Science*, 24 (1989), 3504-3510.
- 28) T. Tagawa and T. Miyata, Size effect on tensile strength of carbon fibers, *Materials Science and Engineering*, 238 (1997), 336-342.
- 29) P. Zinck, J. F. Gerard and H. D. Wagner, On the significance and description of the size effect in multimodal fracture behavior. Experimental assessment on E-glass fibers, *Engineering Fracture Mechanics*, 69 (2002), 1049-1055.
- 30) R. Moreton, The effect of gauge length on the tensile strength of R.A.E. carbon fibres, *Fibre science and Technology*, 1, 4 (1969), 273-284.
- 31) J. W. Hitchon and D. C. Phillips, The dependence of the strength of carbon fibres on length, *Fibre Science and Technology*, 12, 3 (1979), 217-233.
- 32) K.L. Pickering and T.L. Murray, Weak link scaling analysis of high-strength carbon fibre, *Composite Part A*, 30, 8 (1999), 1017-1021.

- 33) J. W. Johnson and D. J. Thorne, Effect of internal polymer flaws on strength of carbon fibres prepared from an acrylic precursor, *Carbon*, 7 (1969), 659-661.
- 34) 村田, 松尾, 宮川, 北上, 多重モードワイブル分布のパラメータ推定に及ぼす破壊原因データの役割, 日本機械学会論文集 A 編, 52, 473 (1986), 27-34.
- 35) C. P. Beetz Jr, The analysis of carbon fibre strength distributions exhibiting multiple modes of failure, *Fibre science and Technology*, 16 (1982), 45-49.
- 36) K. Goda and H. Fukunaga, The evaluation of the strength distribution of silicon carbide and alumina fibres by a multi-modal Weibull distribution, *Journal of Materials Science*, 21 (1986), 4475-4480.
- 37) P. Zinck, M. F. Pays, R. Rezakhanlou and J. F. Gerard, Extrapolation techniques at short gauge lengths based on the weakest link concept for fibres exhibiting multiple failure modes, *Philosophical Magazine A*, 79, 9 (1999), 2103-2122.
- 38) H. Peterlik and D. Loidl, Bimodal strength distributions and flaw populations of ceramics and fibres, *Engineering Fracture Mechanics*, 68 (2001), 253-261.
- 39) M. G. Sung, K. Sassa, T. Tagawa and T. Miyata, Application of a high magnetic field in the carbonization process to increase the strength of carbon fibers, *Carbon*, 40 (2002), 2013-2020.
- 40) D. Loidl, O. Paris, H. Renhofer, M. Muller and H. Peterlik, Skin-core structure and bimodal Weibull distribution of the strength of carbon fibers, *Carbon*, 45 (2007), 2801-2805.
- 41) P. Zinck, Sample size dependence of flaw distributions for the prediction of brittle solids strength using additive Weibull bimodal distributions, *Engineering Fracture Mechanics*, 78 (2011), 1323-1327.
- 42) D. G. Harlow, Statistical characterization of bimodal behavior, *Acta Materialia*, 59 (2011), 5048-5053.
- 43) W. A. Curtin, Tensile strength of fiber-reinforced composites: 3. Beyond the traditional Weibull Model for fiber strengths, *Journal of Composite Materials*, 34 (2000), 1301-1332.
- 44) J. Andersons, R. Joffe, M. Hojo and S. Ochiai, Glass fibre strength distribution determined by common experimental methods, *Composites Science and Technology*, 62 (2002), 131-145.
- 45) S. L. Phoenix and R. G. Sexsmith, Clamp Effects in fiber testing, *Journal of*

- Composite Materials*, 6 (1972), 322-337.
- 46) E. G. Stoner, D. D. Edie and S. D. Durham, An end-effect model for the single-filament tensile test, *Journal of Materials Science*, 29 (1994), 6561-6574.
- 47) W. L. Padgett, S. D. Durham and A. M. Mason, Weibull Analysis of the Strength of Carbon Fibers Using Linear and Power Law Models for the Length Effect, *Journal of Composite Materials*, 29 (1995), 1873-1884.
- 48) M. C. Pavia, C. A. Bernardo and D. D. Edie, A comparative analysis of alternative models to predict the tensile strength of untreated and surface oxidised carbon fibers, *Carbon*, 39 (2001), 1091-1101.
- 49) M. A. M. Moran, W. Gauthier, A. M. Alonso and J. M. D. Tascon, Mechanical properties of high-strength carbon fibers. Validation of an end-effect model for describing experimental data, *Carbon*, 42 (2004), 1275-1278.
- 50) C. Y. Hui, S. L. Phoenix, M. Ibnabdeljalil and R. L. Smith, An exact closed form solution for fragmentation of Weibull fibers in a single filament composite with applications to fiber reinforced ceramics, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 43, 10 (1995), 1551-1585.
- 51) T. Okabe and N. Takeda, Estimation of strength distribution for a fiber embedded in a single-fiber composite: experiments and statistical simulation based on the elasto-plastic shear-lag approach, *Composites Science and Technology*, 61 (2001), 1789-1800.
- 52) W. A. Curtin, Theory of mechanical properties of ceramic-matrix composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991), 2837-2845.
- 53) B. W. Rosen, Tensile failure of fibrous composites, *AIAA* 2 (1964), 1985-1991.
- 54) H. L. Cox, The elasticity and strength of paper and other fibrous materials, *British Journal of Applied Physics*, 3 (1952), 72-79.
- 55) W. A. Curtin, Stochastic damage evolution and failure in fiber-reinforced composites, *Advances in Applied Mechanics*, 36 (1999), 163-253
- 56) J. M. Neumeister, A constitutive law for continuous fiber reinforced brittle matrix composites with fiber fragmentation and stress recovery, *J. Mech. Phys. Solids*, 41, 8 (1993), 1383-1404.
- 57) S. J. Zhou and W. A. Curtin, Failure of fiber composites: A lattice Green function model, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, 8 (1995) 3093-3104.

- 58) T. Okabe and N. Takeda, Elastoplastic shear-lag analysis of single-fiber composites and strength prediction of unidirectional multi-fiber composites, *Composites Part A*, 33 (2002), 1327-1335.
- 59) J. B. Park and Okabe, Electromechanical modeling of unidirectional CFRP composites under tensile loading condition, *Composite Part A*, 33 (2002), 267-275.
- 60) C. Zweben, Tensile failure of fiber composites, *AIAA* 6 (1968), 2325-2331.
- 61) J. M. Hedgepeth and P. V. Dyke, Stress concentrations from single-filament failures in composite materials, *Journal of Composite Materials*, 8 (1967), 29-35.
- 62) A. Wada and H. Fukuda, Stress concentrations from single-filament failures in composite materials, *Composites Science and Technology*, 59 (2002), 89-95.
- 63) I. J. Beyerlein and C. M. Landis, Approximate upper and lower bounds for the strength of unidirectional composites, *Mechanics of Materials*, 31 (1999) 331-350.
- 64) C. M. Landis, I. J. Beyerlein and R. M. McMeeking, Shear-lag model for failure simulations of unidirectional fiber composites including matrix stiffness, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 48 (2000), 621-648.
- 65) M. R. Nedele and M. R. Wisnom, Stress concentration factors around a broken fibre in a unidirectional carbon fibre-reinforced epoxy, *Composites*, 25 (1994), 549-557.
- 66) M. R. Nedele and M. R. Wisnom, Three-dimensional finite element analysis of the stress concentration at a single fibre break, *Composites Science and Technology*, 51 (1994), 517-524.
- 67) M. R. Wisnom and D. Green, Tensile failure due to interaction between fibre breaks, *Composites*, 26 (1995), 499-508.
- 68) T. Okabe, N. Takeda, Y. Kamoshida, M. Shimizu and W. A. Curtin, A 3D shear-lag model considering micro-damage and statistical strength prediction of unidirectional fiber-reinforced composites, *Composites Science and Technology*, 61, 12 (2001), 1773-1787.
- 69) T. Okabe, H. Sekine, K. Ishii, M. Nishikawa and N. Takeda, A 3D shear-lag model considering micro-damage and statistical strength prediction of unidirectional fiber-reinforced composites, *Composites Science and Technology*, 65 (2005), 921-933.
- 70) T. Okabe, M. Nishikawa, N. Takeda and H. Sekine, Numerical method for failure simulation of unidirectional fiber-reinforced composites with spring element model,

- Acta Materials*, 54 (2006), 2557-2566.
- 71) T. Okabe, K. Ishii, M. Nishikawa and N. Takeda, Effect of matrix hardening on the tensile strength of alumina fiber-reinforced aluminum matrix composites, *Advanced Composite Materials*, 19 (2010), 229-241.
- 72) K. Goda, Prediction of tensile strength of unidirectional CFRP composites, *Composites Science and Technology*, 59 (1999), 1871-1879.
- 73) H. Li, Y. Jia, G. Mamitimin, W. Jiang and L. An, The role of interfacial debonding in increasing the strength and reliability of unidirectional fibrous composites, *Materials Science and Engineering A*, 425 (2006), 178–184.
- 74) F. M. Zhao and N. Takeda, Stress transfer and damage evolution simulations of fiber-reinforced polymer–matrix composites, *Composites Part A*, 31 (2000), 1203-1214.
- 75) F. M. Zhao and N. Takeda, Effect of interfacial adhesion and statistical fiber strength on tensile strength of unidirectional glass/epoxy composites. Part1: experiment results, *Composites Part A*, 31 (2000), 1215-1224.
- 76) S. Ochiai, M. Hojo and T. Inoue, Effect of interfacial adhesion and statistical fiber strength on tensile strength of unidirectional glass/epoxy composites. Part2: comparison with prediction, *Composites Science and Technology*, 59 (1999), 77-88.
- 77) S. Ochiai, M. Hojo, K. Sculte and B. Fiedler, Shear-lag simulation of the progress of interfacial debonding in unidirectional composites, *Composites Part A*, 32 (2001), 749-761.
- 78) A. C. Johnson, S. A. Hayes and F. R. Jones, The role of matrix cracks and fibre/matrix debonding on the stress transfer between fibre and matrix in a single fibre fragmentation test, *Composites Part A*, 43 (2012), 65-72.
- 79) A. C. Johnson, F. M. Zhao, S. A. Hayes and F. R. Jones, Influence of a matrix crack on stress transfer to an α -alumina fibre in epoxy resin using FEA and photoelasticity, *Composites Science and Technology*, 66 (2006), 2023-2029.
- 80) M. G. Bader, K. L. Pickering, A. Buxton, A. Rezaifard and P. A. Smith, Failure micromechanisms in continuous carbon fibre/epoxy-resin composites, *Composites Science and Technology*, 48 (1993), 135-142.
- 81) K.L. Pickering, M. G. Bader and A. C. Kimber, Damage accumulation during the failure of uniaxial carbon fibre composites, *Composites Part A*, 29, (1998), 435-441.

- 82) A. E. Scott, M. Mavrogordato, P. Wright, I. Sinclair and S. M. Spearing, In situ fibre fracture measurement in carbon-epoxy laminates using high resolution computed tomography, *Composites Science and Technology*, 71 (2011), 1471-1477.
- 83) Y. Swolfs, H. Morton, A. E. Scott, L. Gorbatikh, P. A. S. Reed, I. Sinclair, S. M. Spearing and I. Verpoest, Synchrotron radiation computed tomography for experimental validation of a tensile strength model for unidirectional fibre-reinforced composites, *Composites Part A*, 77 (2015), 106-113.
- 84) P. W. J. van den Heuvel, Y. J. W. van der Bruggen and T. Peijs, Failure phenomena in multi-fibre model composites: Part 1. An experimental investigation into the influence of fibre spacing and fibre-matrix adhesion, *Composites Part A*, 27 (1996), 855-859.
- 85) P. W. J. van den Heuvel, T. Peijs and R. J. Young, Failure phenomena in two-dimensional multi-fibre microcomposites: 2. A Raman spectroscopic study of the influence of inter-fibre spacing on stress concentrations, *Composites Science and Technology*, 57 (1997), 899-911.
- 86) P. W. J. van den Heuvel, T. Peijs and R. J. Young, Failure phenomena in two-dimensional multi-fibre microcomposites-3. A Raman spectroscopy study of the influence of interfacial debonding on stress concentrations, *Composites Science and Technology*, 58 (1998), 933-944.
- 87) P. W. J. van den Heuvel, T. Peijs and R. J. Young, Failure phenomena in two-dimensional multi-fibre microcomposites. Part 4: a Raman spectroscopic study on the influence of the matrix yield stress on stress concentrations *Composites Part A*, 31 (2000), 165-171.
- 88) P. W. J. van den Heuvel, M. K. Wubbolts, R. J. Young and T. Peijs, Failure phenomena in two-dimensional multi-fibre model composites: 5. A finite element study *Composites Part A*, 29, (1998), 1121-1135.
- 89) P. W. J. van den Heuvel, S. Goutianos, R. J. Young and T. Peijs, Failure phenomena in fibre-reinforced composites. Part 6: a finite element study of stress concentrations in unidirectional carbon fibre-reinforced epoxy composites *Composites Part A*, 64 (2004), 645-656.
- 90) S. Sirivedin, D. N. Fenner, R. B. Nath and C. Galiotis, Effects of inter-fibre spacing and matrix cracks on stress amplification factors in carbon-fibre/epoxy matrix composites. Part 1: planar array of fibres, *Composites Part A*, 34 (2003), 1227-1234.

- 91) S. Sirivedin, D. N. Fenner, R. B. Nath and C. Galiotis, Effects of inter-fibre spacing and matrix cracks on stress amplification factors in carbon-fibre/epoxy matrix composites, Part 2: Hexagonal array of fibres, *Composites Part A*, 37 (2006), 1936-1943.
- 92) S. Sirivedin, D. N. Fenner, R. B. Nath and C. Galiotis, Viscoplastic finite element analysis of matrix crack propagation in model continuous-carbon fibre/epoxy composites, *Composites Part A*, 37 (2006), 1922-1935.
- 93) S. L. Phoenix, M. Ibnabdeljalil and C. Y. Hui, Size effects in the distribution for strength of brittle matrix fibrous composites, *International Journal of Solids and Structures*, 34, 5 (1997), 545-568.
- 94) M. Ibnabdeljalil and W. A. Curtin, Size effects in the distribution for strength of brittle matrix fibrous composites, *International Journal of Solids and Structures*, 34, 21 (1997), 2649-2668.
- 95) Z. Xia, W. A. Curtin and P. W. M. Peters, Multiscale modeling of failure in metal matrix composites, Localized load-sharing and associated size effects, *Acta Materialia*, 49 (2001), 273-287.
- 96) T. Okabe and N. Takeda, Multiscale modeling of failure in metal matrix composites, *Composites Science and Technology*, 62 (2002), 2053-2064.
- 97) M. R. Wisnom, Size effects in the testing of fibre-composite materials, *Composites Science and Technology*, 59 (1999), 1937-1957.

第2章 炭素繊維の単繊維強度分布の同定

2.1 緒言

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)複合材料は、他の材料と比較して優れた比強度および比剛性を有していることから、航空宇宙分野を中心に用途が拡大している。航空機用途では軽量化の有効な手段である CFRP 複合材料の繊維軸方向の特性が重要であり、基本的な特性である一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度の支配因子について理解することが不可欠である。一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度の支配因子の一つとしては、炭素繊維の単繊維強度分布自体が重要であり、特に短試長領域における単繊維強度分布が重要であるが、これまで十分な研究はなされていない^{1~6)}。

炭素繊維の単繊維強度分布に関する研究は古くから行われており、 n 個の環が直列に連結した最弱リンクモデルに基づくワイブル分布で整理されてきた。このモデルによると、単繊維強度分布はワイブル形状係数とワイブル尺度母数の二つのパラメータで表される。通常、炭素繊維の単繊維強度分布は単繊維引張り試験により実験的に得られる。しかし、短試長領域の単繊維強度分布の実験値は、試長 50 mm や 25 mm の単繊維引張り試験から外挿されるよりも低い値^{7~10)}となり、欠陥分布の影響や末端効果¹¹⁾の影響が指摘されている。後者については、チャック部においてシアネート系やエポキシ系接着剤を用いて単繊維を包埋してチャッキングしていることから、接着剤内の繊維に荷重が負荷されることで実試長が不正確であるという問題である。応力の増加に伴い接着剤内部の繊維が伸びることから、特に、チャック間距離が短いほど実試長とチャック間距離の乖離が顕著となる。一方、樹脂中に単繊維を埋め込んだ単繊維複合材料のフラグメンテーション試験から単繊維強度分布を評価する手法がある^{12~14)}。この手法は破断数と破断ひずみの関係が理論的に示されているために、短試長領域においてはより正確に単繊維強度分布を測定することができる⁸⁾。

本章では、これまでの研究では明確にされてこなかった短試長領域の単繊維強度分布について厳密に議論するため、単繊維引張り試験と単繊維複合材料を用いた引張り試験(フラグメンテーション試験)を用いることで、精密な単繊維強度分布の同定を行った。単繊維引張り試験を用いて長試長領域の単繊維強度分布の同定を行い、さらには新規開発したフラグメンテーション試験を用いて短試長領域の単繊維強度分布の同定を行うことで、長試長領域から短試長領域まで矛盾なく説明できる単繊維強度分布について提案した。また、同定した単繊維強度分布について、

これまでの単繊維強度分布の試長依存性に関する研究例との比較を行い、得られた単繊維強度分布の妥当性に関して考察を行った。

2.2 試験材料

炭素繊維には、東レ製 PAN 系高強度・中弾性率炭素繊維“トレカ” T800S と高強度・標準弾性率炭素繊維“トレカ” T700S を用いた。T800S、T700S の物性を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 Physical and mechanical properties of TORAYCATM T800S and T700S fibers¹⁵⁾.

		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
Crystallite thickness	nm	2.0	1.9
Orientation parameter	-	0.82	0.81

2.3 実験方法

2.3.1 単繊維引張り試験

長試長領域における単繊維強度分布を単繊維引張り試験を用いることで評価した。炭素繊維束からランダムにサンプリングした単繊維を接着剤 (Three Bond 1782)により紙タブに貼り付け、テンシロン万能材料試験機 (Tensilon TRC-1210A; A&D Ltd, Japan)により単繊維引張り試験の評価を行った。試長は 10、25 および 50 mm であり、引張り速度はいずれも 0.04 min⁻¹とした。いずれの試長においても 50 本の単繊維について評価を行い、T800S の試長 25 mm と 50 mm については同一の単繊維を用いて評価を行った。

2.3.2 フラグメンテーション試験

エポキシ樹脂をマトリックスとして使用した単繊維複合材料の単繊維強度分布は、4点曲げ試験法を用いたフラグメンテーション試験により求めた。エポキシマトリックスにはビスフェノール A 型エポキシ樹脂化合物を用い、繊維間隔が 1 mm と十分に離れている 5 本の単繊維を 50–80 μm の深さに埋め込んだ単繊維複合材料の試験片を作製した。樹脂の成形には、主剤 DGEBA (Diglycidyl ether of Bisphenol A) に対して質量比 10% の割合で硬化剤 DTA (Diethylenetriamine) を使用し、主剤・硬化剤を良く混合した後に、50°C の温度条件で 5 時間の加熱成形を行った。フラグメンテーション試験に用いた DGEBA 樹脂の物性と応力-ひずみ線図をそれぞれ Table 2-2 と Fig. 2-1 に示す。さらに、作製した試験片と評価に用いた 4 点曲げ治具を Fig. 2-2 に示す。作製した試験片に対し、室温環境下において 0.1% 間隔でひずみを与え、偏光顕微鏡により試験片の中心部 10 mm について観察を行うことで繊維破断数を評価した。実験に供した試験片は 55 本である。ここで、各繊維に負荷されるひずみ ε_f は式(2-1)のとおりである。

$$\varepsilon_f = \varepsilon_c \times \frac{2.0}{\kappa} \times \left(\frac{D-2d}{D} \right) - \varepsilon_r \quad (2-1)$$

ここで、 ε_c はコンポジットひずみ(%)、 κ はゲージファクター (=2.03)、 D は試験片厚み (mm)、 d は単繊維埋め込み深さ (mm)、 ε_r は残留ひずみ (%) である。残留ひずみ (ε_r) は TMA による熱膨張係数測定から 0.14% とした。次に、各ひずみ(1.7、2.7 および 3.6%) における繊維破断部の偏光顕微鏡写真と Cox のシアラグモデルを用いた応力回復挙動との比較をそれぞれ Fig. 2-3 と Fig. 2-4 に示す。高ひずみ領域においても単繊維と樹脂との間にはく離は発生せずに接着していることを確認している。また、本検討では、マトリックス樹脂が弾塑性変形していることで界面せん断応力が飽和しない弾塑性シアラグモデルを用いた Okabe-Takeda モデル⁷⁾によりワイブルパラメータの算出を行った。ひずみを応力に変換するときは Table 2-1 に示したストランド弾性率を用いて、弾性率はひずみ依存性なく一定として解析を行った。

Table 2-2 Material properties of matrix utilized for SFC.

Matrix initial modulus	GPa	3.9
Matrix modulus after yielding	MPa	57
Matrix yield stress	MPa	77
Matrix shear modulus	GPa	1.4

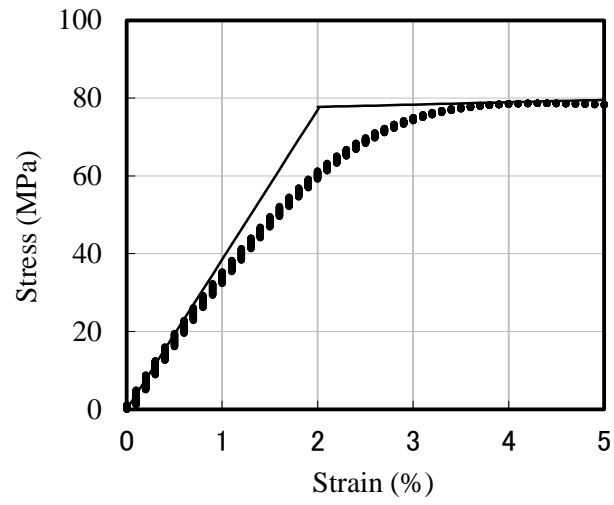


Fig. 2-1 Stress-strain curve of the matrix used for SFC.

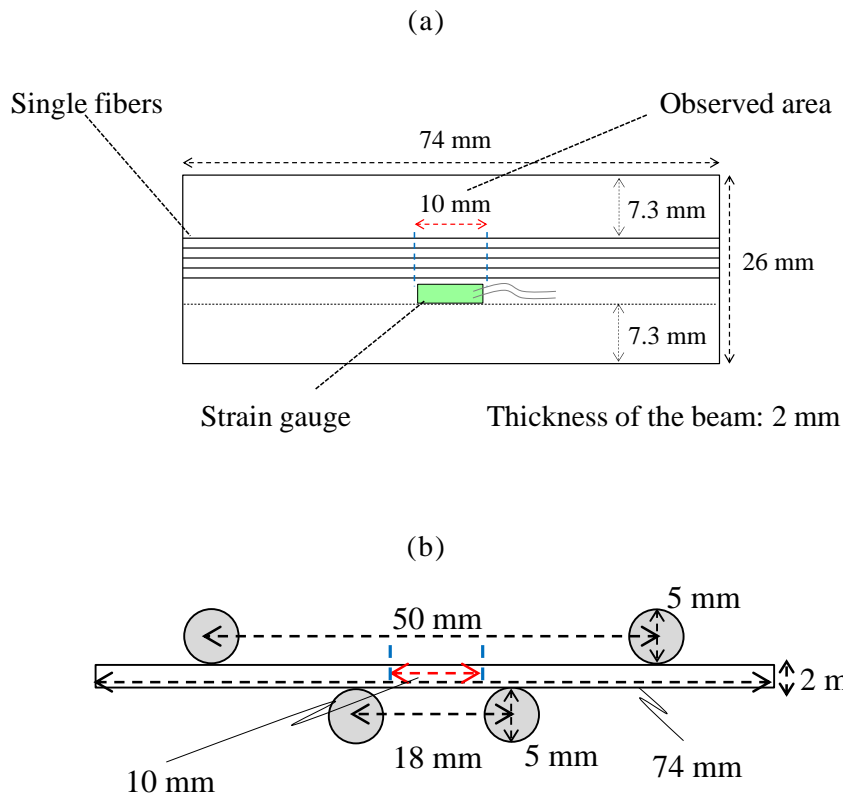


Fig. 2-2 Schematic illustrations of (a) the specimen and (b) four-point bending rigs.

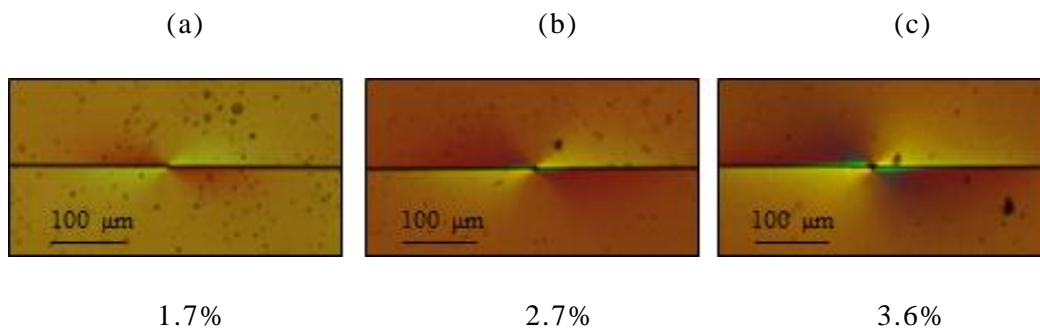


Fig. 2-3 Birefringence patterns around a fiber break at (a) 1.7%, (b) 2.7% and (c) 3.6% single-fibers strain.

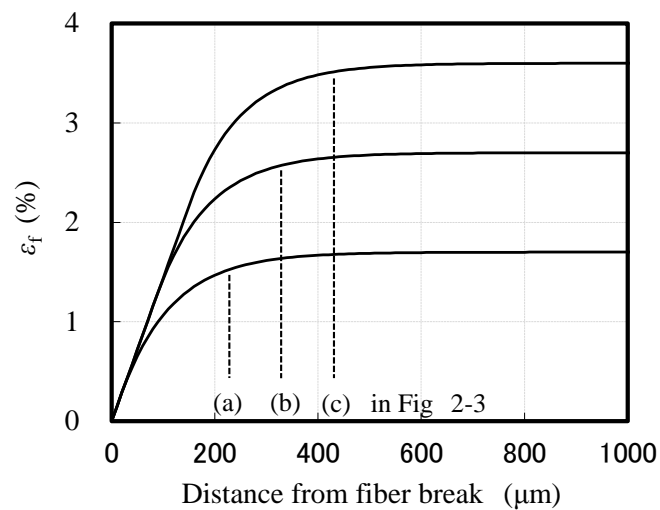


Fig. 2-4 Predicted behavior (elastoplastic shear-lag model ⁶⁾) and experimentally determined stress-recovery length values. The images (a), (b) and (c) in Fig. 2-3 were converted to grayscale images. The brightness distributions of the fiber-break point in the images were measured to determine the lengths corresponding to (a), (b) and (c).

2.4 長試長領域における単繊維強度分布の同定

短試長領域の単繊維強度分布は長試長領域の単繊維強度分布に強く影響を受けるために、まずは単繊維引張り試験とフラグメンテーション試験により長試長領域(10–50 mm)の単繊維強度分布の同定を行った。

単繊維引張り試験を試長 10、25 および 50 mm についてそれぞれ試料数 50 の条件において、式(2-2)に基づいてワイブルプロットした。

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-F} \right) - \ln \frac{L}{L_0} = m \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (2-2)$$

ここで、 L_0 は代表試長 (=10 mm)、 σ_0 はワイブル尺度母数、 m はワイブル形状係数である。各試長におけるワイブルプロットとワイブルパラメータをそれぞれ Fig. 2-5 と Table 2-3 に示す。Fig. 2-5 より、試長 10–50 mm において試長補正したワイブル分布は 1 本の直線で整理できることがわかる。また、 $L_0=10$ mm のときのワイブル形状係数 m は 4.1 であり、ワイブル尺度母数 σ_0 は 6.9 GPa であった。これらの結果は Tanaka らの結果¹⁶⁾とも非常によく一致しており、単繊維引張り試験の評価精度が十分に高いことが示された。低強度側のプロットは単一ワイブル分布の直線よりも下に位置している。これは試験時に弱糸除去したためと考えられる。以上より、試長 10–50 mm では単繊維強度分布は単一ワイブル分布で表せることがわかった。

次に、フラグメンテーション試験により得られた結果を用いて長試長領域の単繊維強度分布について解析を行った。単繊維 55 本のフラグメンテーション試験結果を Fig. 2-6 に示す。繊維破断数が 1 個/10 mm のときの各単繊維のひずみは 1.3–3.2% (3.9–9.6 GPa) と非常に広い領域に分布しているのに対して、繊維破断数が 15 個/10 mm のときのひずみは 3.5–4.0% の狭い領域に 85% の単繊維が分布していることがわかる。ここで、繊維破断数が 1 個/10 mm のときは繊維破断部が繊維端部から十分に離れているので、繊維破断数が 1 個/10 mm のときの各単繊維のひずみを応力に変換してワイブルプロットしたものを Fig. 2-7 に示す。ひずみから応力に変換する際には Table 2-1 のストランド弾性率を用いて弾性率はひずみ依存性がなく一定として解析を行った。Fig. 2-7 より、繊維破断数が 1 個/10 mm のときの各ひずみのワイブル分布は単繊維引張り試験の結果と同様に単一ワイブル分布に従い、繊維長手方向にも一定のバラツキを持つとするワイブルオブワイブルで単繊維強度分布を表すことは妥当ではないことがわかった。

次に、ワイブル尺度母数の試長依存性を Fig. 2-8 に示す。式(2-3)に基づいた各

ワイブル尺度母数の試長依存性から求めたワイブル形状係数 m は 3.9 であり、Fig. 2-5 で示した式(2-2)に基づいて試長補正したワイブル分布から求めた値 ($m=4.1$) とほぼ一致することがわかった。つまり、試長 10–50 mm の条件では単繊維間と単繊維長手の強度分布は一致しており、単繊維間と長手の欠陥分布は同等であることがわかった。さらに、固定領域において繊維と接着剤の滑りが発生する現象であるクランプ効果を考慮したワイブル尺度母数の試長依存性についても合わせて Fig. 2-8 に示す。試長が 5 mm よりも短いときは単一ワイブル分布で予測される強度よりも低く見積もられる。すなわち、試長 10 mm までは大きなクランプ効果の影響は見られないが、試長 5 mm よりも短い試長で単繊維引張試験を行う場合はクランプ効果の影響を考慮する必要がある。

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \left(\frac{L_2}{L_1} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (2-3)$$

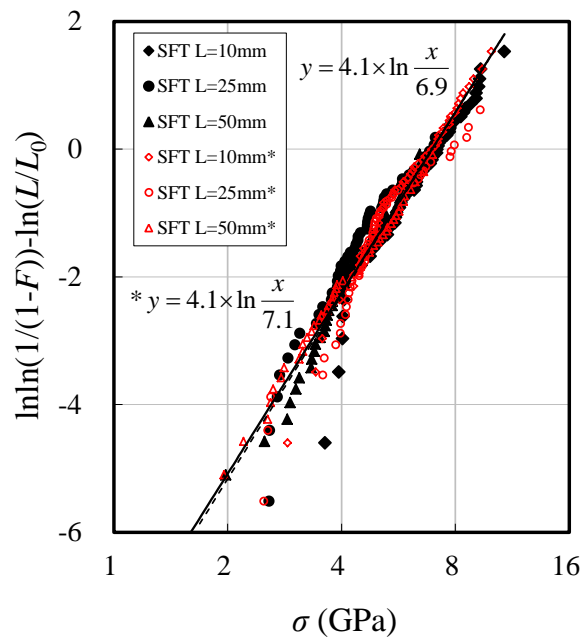


Fig. 2-5 Weibull plots ($L_0 = 10$ mm) of T800S (filled symbols) and T800G (*, unfilled symbols) ¹⁶⁾ determined using Equation (2-2).

Table 2-3 Weibull parameters of T800S and T800G fibers ¹⁶⁾.

		$L = 10, 25 \text{ and } 50 \text{ mm}$				$L_0 = 10 \text{ mm}$		$L = 10 \text{ mm}^{**}$	
		N	L	σ_0	m	σ_0	m	σ_0	m
		-	mm	GPa	-	GPa	-	GPa	-
SFT	T800S	50	10	7.2	4.5	6.9	4.1		
		50	25	5.2	4.2				
		50	50	4.6	4.5				
		T800G*	50	5	8.4	4.7	7.1	4.1	7.0
		50	10	6.8	4.3				
		50	25	5.7	4.2				
		50	50	4.7	3.9				
SFC	T800S	55	10	7.3	5.1	7.3	5.1		

*: Previous study ¹⁶⁾

** : Slope from the curve in Fig. 2-8, which was plotted using Equation (2-3).

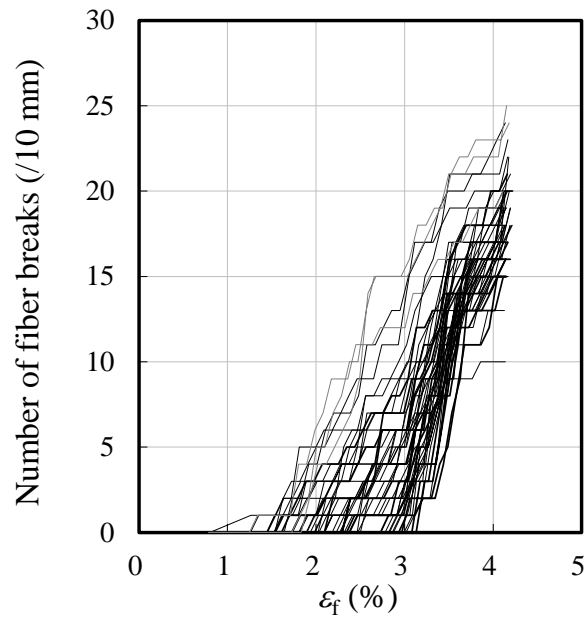


Fig. 2-6 Number of fiber breaks versus strain measured in SFC test for 55 fibers.

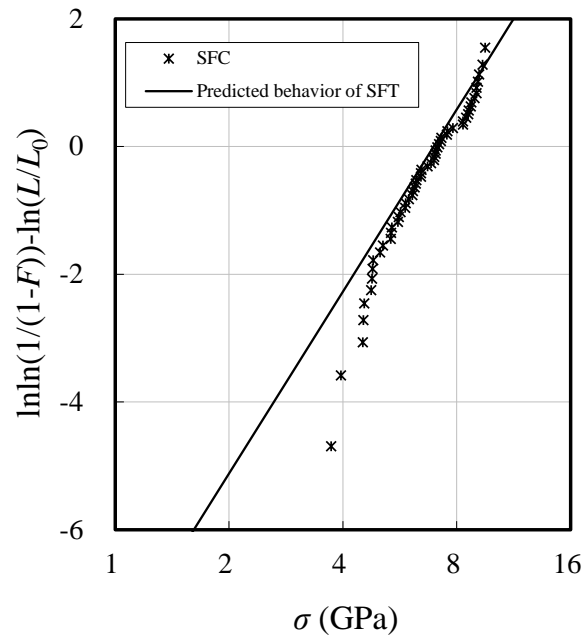


Fig. 2-7 Weibull distribution of the single-fiber strength estimated from the elongation at the first breaks for each single-fiber composite and those obtained by the SFT test.

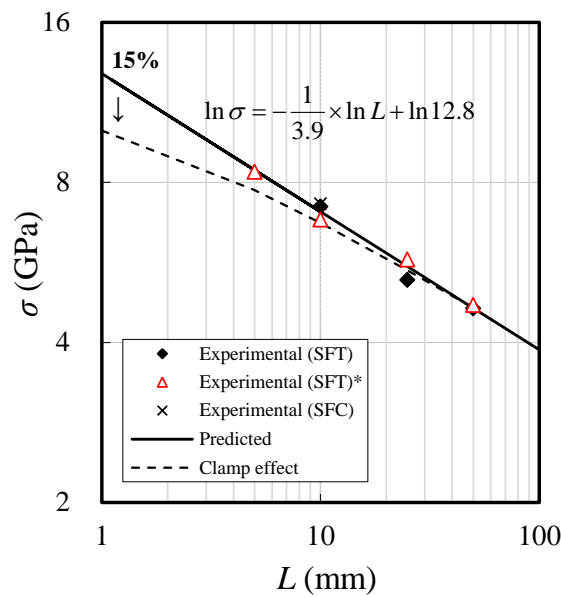


Fig. 2-8 Characteristic strength measured by both the SFT and the SFC test as a function of gauge length. The solid line is the line predicted by the simple Weibull model and the dotted line is the line predicted by taking into account the Clamp effect by Phoenix and Sexsmith¹¹⁾.

2.5 短試長領域における単繊維強度分布の同定

2.4 節では、長試長領域の単繊維強度分布の同定を行った。本節ではフラグメンテーション試験により短試長領域の単繊維強度分布の同定を行った。単繊維 55 本について評価を行い、その平均繊維破断数の挙動を Fig. 2-9 に示す。短試長領域の単繊維強度分布を同定するために、Gulino らのモデル¹⁷⁾である式(2-4)、(2-5)および(2-6)を用いて繊維破断数 5-10 個/10 mm の領域でフィッティングを行った結果を Fig. 2-9 のラインで示す。

$$E(N_b) = \left(\frac{L}{b^*}\right) \left(\frac{m+1}{m}\right) \left(\frac{\sigma^*}{\sigma}\right) \times \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{m}{m+1} \left(\frac{\sigma}{\sigma^*}\right)^{m+1}\right) \right\} \quad (2-4)$$

$$b^* = \left(\frac{2\tau L_0}{d\sigma_0}\right)^{\frac{m}{m+1}} L_0 \quad (2-5)$$

$$\sigma^* = \left(\frac{2\tau L_0}{d\sigma_0}\right)^{\frac{1}{m+1}} \sigma_0 \quad (2-6)$$

ここで、 $E(N_b)$ は予測繊維破断数、 τ は界面せん断強度(=57 MPa)、 d は繊維直径(=5.4 × 10⁻³ mm)、 L_0 は代表試長(=10 mm)ならびに L は試長(=10 mm)である。Gulino らのモデル¹⁷⁾から算出したワイブル尺度母数 σ_0 は 8.0 GPa であり、ワイブル形状係数 m は 15 であった。短試長領域の単繊維強度分布は長試長領域の単繊維強度分布とは大きく異なることが示唆されたため、次に式(2-7)で示す複合ワイブル分布を用いて解析を行った。

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left\{-\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{01}}\right)^{m_1} - \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{02}}\right)^{m_2}\right\} \quad (2-7)$$

ここで、 σ_{01} と σ_{02} はワイブル尺度母数であり、 m_1 と m_2 はワイブル形状係数である。また、詳細は 2.6 節で述べるが、繊維破断に至った欠陥は繊維表面近傍に存在すると仮定し、最弱リンク仮説は有効体積ではなく有効表面積に対して考えた。これらのパラメータの決定方法について、まず、2.4 節で同定した単繊維引張試験による長試長領域の σ_0 と m を複合ワイブルパラメータの 1 項目である σ_{01} と m_1 とした。さらに、複合ワイブルパラメータの 2 項目である σ_{02} と m_2 の同定については、岡部・武田による弾塑性シアラグモデルによる強度解析⁵⁾を用いた。実験結果と単繊維強度分布を単一ワイブル分布と複合ワイブル分布を用いて解析した結果を Fig. 2-10 に示す。繊維破断数とひずみについては対数表示をしていることから、傾きはワイブル形状係数に対応する¹⁸⁾。Fig. 2-10 より、実験結果の繊維

破断挙動はひずみ 3.0%で屈曲しており、2つの異なるワイブル形状係数が存在することがわかった。すなわち、試長 1-10 mm における短試長領域の単繊維強度分布は、単一ワイブル分布ではなく複合ワイブル分布で表せることがわかった。さらに、高強度・標準弾性率炭素繊維である T700S を用いたときの実験結果と単繊維強度分布を単一ワイブル分布と複合ワイブル分布を用いて解析した結果を Fig. 2-11 に示す。T800S と同様に実験結果の繊維破断挙動はひずみ 3.0%で屈曲しており、炭素繊維の種類によらず試長 1-10 mm の短試長領域の単繊維強度分布は、単一ワイブル分布ではなく複合ワイブル分布で表せることがわかった。ここで、T800S および T700S の複合ワイブルパラメータをそれぞれ Table 2-4 と Table 2-5 に示す。いずれの繊維種においても 2 項目のワイブル形状係数 m_2 は 1 項目のワイブル形状係数 m_1 よりも大きいことがわかった。すなわち、炭素繊維の単繊維強度分布において、短試長領域(高強度領域)は長試長領域(低強度領域)よりも強度分布が狭く、さらには短試長領域と長試長領域では異なる 2 つの欠陥分布が存在することが示唆された。

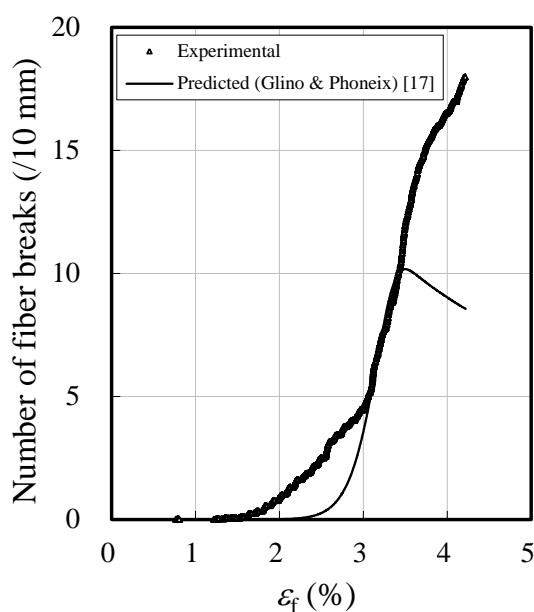


Fig. 2-9 Number of fiber breaks versus strain measured in SFC tests on the averaged fragmentation behavior of 55 single-fiber composites.

Plots: Experimental results, Lines: Predicted behaviour using Okabe-Takeda method.

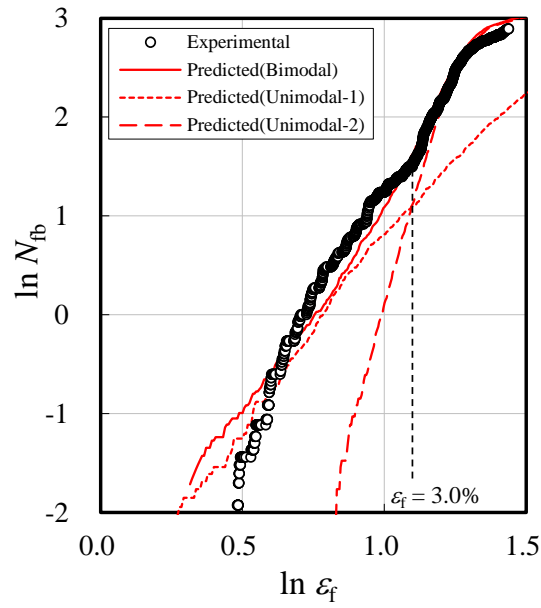


Fig. 2-10 Number of fiber breaks versus strain measured in SFC tests on the averaged fragmentation behavior of T800S on the log-log scale.

Plots: Experimental results, Lines: Predicted behaviour using Okabe-Takeda method.

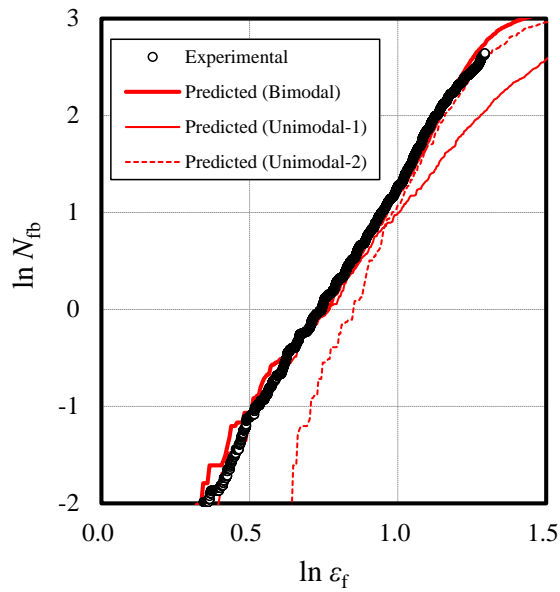


Fig. 2-11 Number of fiber breaks versus strain measured in SFC tests on the averaged fragmentation behavior of T700S on the log-log scale.

Plots: Experimental results, Lines: Predicted behaviour using Okabe-Takeda method.

Table 2-4 Weibull parameters of T800S obtained by SFC tests.

	σ_{01}	m_1	σ_{02}	m_2
	GPa	-	GPa	-
Bimodal	6.9	4.1	8.3	13
Unimodal-1	6.9	4.1	-	-
Unimodal-2	8.3	13	-	-

Table 2-5 Weibull parameters of T700S obtained by SFC tests.

	σ_{01}	m_1	σ_{02}	m_2
	GPa	-	GPa	-
Bimodal	5.2	4.8	6.1	12
Unimodal-1	5.2	4.8	-	-
Unimodal-2	6.1	12	-	-

2.6 単繊維強度の試長依存性

2.5 節で得られた T800S の複合ワイブルパラメータを用いて単繊維強度分布の試長依存性について考察を行った。単繊維引張試験により得られた試長 10、25 および 50 mm における単繊維強度をプロットで Fig. 2-12 に示す。同図には、単一ワイブル分布による試長と繊維強度の関係に加えて複合ワイブル分布による試長と繊維強度の関係をラインで示している。フラグメンテーション試験により得られた複合ワイブル分布を用いて予測した試長と繊維強度の関係は単繊維引張試験の結果とも精度よく一致していることが確認できる。すなわち、フラグメンテーション試験で得られた複合ワイブル分布を用いることで長試長領域(試長 10–50 mm)の単繊維強度分布についても表すことができることがわかった。ここで、単一ワイブル分布と複合材ワイブル分布の試長と繊維強度の関係を比較すると、試長 5 mm における差異は 6%程度であり、これは試長 5–50 mm の領域では単繊維強度分布は単一ワイブル分布で表せることを示した Tanaka らの研究¹⁵⁾とほぼ一致している。一方で、試長 5 mm よりも短試長領域になると単一ワイブル分布と複合ワイブル分布で大きな差異が認められ、複合ワイブル分布は単一ワイブル分布よりも、試長 1 mm の場合は約 28%、試長 0.1 mm の場合は約 82%繊維

強度が低いことから、短試長領域になるほど単繊維強度が飽和傾向であることがわかった。次に、複合ワイブル分布における繊維強度と試長の関係を式(2-8)に示す PLAW モデルに適用した。

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{L_0}{L} \right)^{\frac{1}{\rho'}} ; \rho' = \frac{m}{\alpha} \quad (2-8)$$

ここで、ワイブル形状係数 m を 4.1 として試長と繊維強度の関係から算出した ρ' は 6.6 であり、式(2-6)から算出した α は 0.6 であった。これらの値は PLAW を用いた過去の研究例¹⁹⁾とほぼ一致する結果であり、複合ワイブル分布を用いることで物理的根拠のなかった PLAW モデルを表すことができることを確認した。また、Fig. 2-12 で示される複合ワイブル分布の試長と繊維強度の関係は、物理的な根拠はないものの、Fig. 2-8 のクランプ効果を考慮した試長と繊維強度の関係と一致することが確認できる。

短試長領域の単繊維強度分布は、長試長領域よりも狭い分布であることが明らかになったが、これは異なる二つの欠陥分布が存在することを示唆しており、短試長領域の強度は高頻度の欠陥により支配されていると考えられる。ここで、試長 5 mm における強度 11 GPa の T800S 単糸引張破断面の SEM 像を Fig. 2-13 に示す。単繊維の破断開始点のほぼ全てが繊維表面近傍に存在していることがわかった。つまり、式(2-7)で示した単繊維強度の複合ワイブル分布において、最弱リンク仮説は有効体積ではなく有効表面積に対して考えて問題ないことが示された。また、単繊維の破断を誘起するき裂進展の起点に特異な欠陥は確認できないことから、SEM の分解能では観察することが困難である極めて小さなサイズの欠陥が強度の支配因子となることが示唆される。さらに、複合ワイブル分布を用いて計算される試長 0.1 mm および 0.01 mm の繊維強度はそれぞれ 12 GPa と 14 GPa であることがわかった。すなわち、PAN 系炭素繊維は欠陥を減少させることで強度 14 GPa まで向上できることを示すものである。さらに、欠陥数の減少に加えて、炭素繊維の破壊靱性値の向上によっても繊維強度が向上できると考えられる¹⁶⁾。

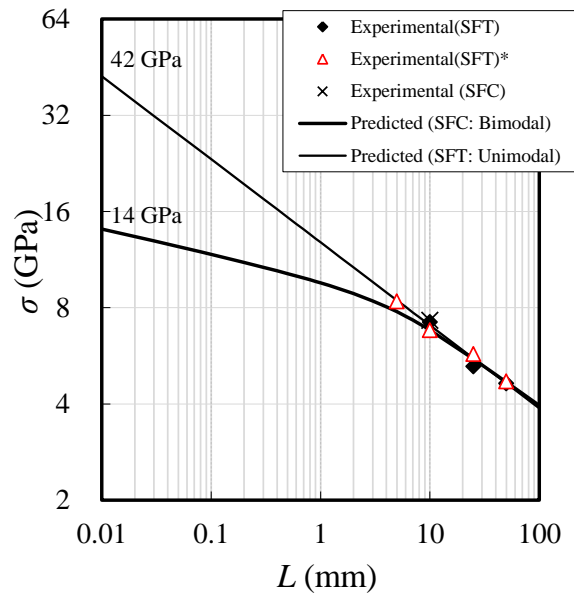


Fig. 2-12 Values of the characteristic strength of T800S fibers for gauge lengths up to 0.01 mm, predicted using both the unimodal and the bimodal Weibull models.

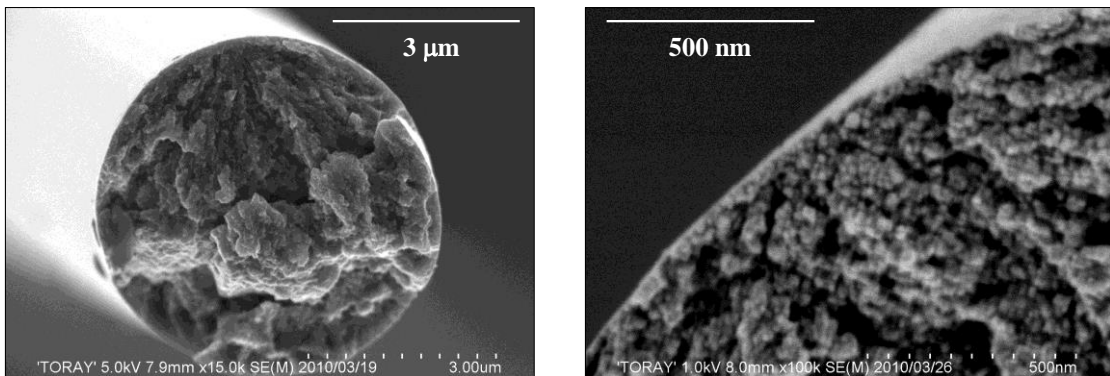


Fig. 2-13 Scanning electron microscope images of T800S (11 GPa); the fibers were not with carbon, Pt-Pd or gold to increase conductivity.

2.7 GLS モデルによる一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度予測

2.6 節までに同定を行った単繊維強度分布を用いて、一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度の予測を行った。Curtin は一方向 CF/エポキシ複合材料の応力ひずみ線図を式(2-9)と(2-10)を用いることで算出した⁴⁾。

$$\sigma = V_f E_f \varepsilon \left(1 - \frac{\omega}{2}\right) \quad (2-9)$$

$$\omega = \frac{E_f \varepsilon r}{L_0 \tau} \left(\frac{E_f \varepsilon}{\sigma_0}\right)^m \quad (2-10)$$

ここで、 V_f は繊維体積含有率、 E_f は繊維のヤング率、 L_0 は代表試長(=10 mm)、 r は繊維直径、 τ は界面せん断強度(=10 MPa)、 ε はステップワイズに増加させた複合材料のひずみならびに σ は複合材料の応力である。単繊維強度分布が単一ワイブル分布であるとき、一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度 σ_{UTS} は、式(2-11)で表される。

$$\sigma_{UTS} = V_f \left(\frac{\sigma_0^m L_0 \tau}{r}\right)^{\frac{1}{m+1}} \left(\frac{2}{m+2}\right)^{\frac{1}{m+1}} \left(\frac{m+1}{m+2}\right) \quad (2-11)$$

一方、単繊維強度分布が複合ワイブル分布であるときの一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度は、式(2-9)と式(2-12)で表される。

$$\omega = \frac{E_f \varepsilon r}{L_0 \tau} \left[\left(\frac{E_f \varepsilon}{\sigma_{01}}\right)^{m_1} + \left(\frac{E_f \varepsilon}{\sigma_{02}}\right)^{m_2} \right] \quad (2-12)$$

式(2-12)に示したワイブル尺度母数(σ_{01} と σ_{02})およびワイブル形状係数(m_1 と m_2)は Table 2-4 の値を用いた。複合ワイブル分布により算出した $\sigma/V_f \varepsilon$ 線図を Fig. 2-14 に示す。一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度は、Fig. 2-14 に示した最大値である。一方向 CF/エポキシ複合材料の実験結果と計算結果との比較を Table 2-6 に示す。複合ワイブル分布を用いた計算結果(6.3 GPa)は単一ワイブル分布を用いた計算結果(6.5 GPa)よりも実験結果(5.9 GPa)を精度良く予測できることが分かった。

以上より、炭素繊維の単繊維強度分布は短試長領域の強度分布が狭い複合ワイブル分布で表せ、一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度を精密に予測するためには短試長領域の単繊維強度分布を正確に取得することが重要であることを示した。

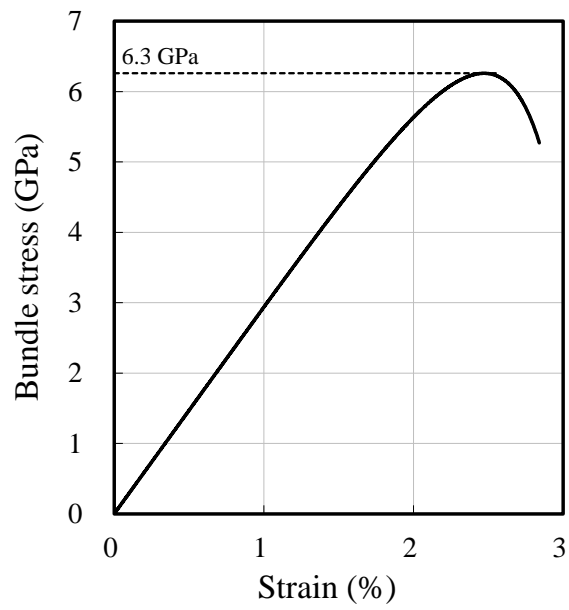


Fig. 2-14 Calculated bundle stress-strain curves for bimodal Weibull distributions.

Table 2-6 Experimentally determined and calculated data of bundle strength ($V_f = 50\%$).

Experimental	GPa	5.9
Using the Bimodal Weibull distribution	GPa	6.3
Using the Unimodal Weibull distribution ⁶⁾	GPa	6.5

2.8 結言

第 2 章では、一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度の支配因子の一つである炭素繊維の単繊維強度分布の同定を行った。特に、これまでの研究では明確にされてこなかった短試長領域の単繊維強度分布について厳密に議論するため、単繊維引張試験と単繊維複合材料を用いた引張試験(フラグメンテーション試験)により評価を行い、精密な単繊維強度分布の評価を行い、以下の結論を得た。

1. 単繊維引張試験と単繊維複合材料を用いたフラグメンテーション試験により炭素繊維単繊維強度分布について評価を行ったところ、短試長領域を含めた単繊維強度分布には高強度領域の分布が狭い複合ワイブル分布 (Bimodal Weibull distribution)の適用が妥当であることが分かった。物性の異なる 2 種類の PAN 系炭素繊維 (T800S、T700S)いずれにおいても複合ワイブル分布の適用が妥当であることがわかった。
2. 単繊維強度分布について、長試長領域のワイブル形状係数 m_1 が 4-5 であるのに対して、短試長領域のワイブル形状係数 m_2 は 12-13 と大きく単繊維強度分布が狭いことがわかった。これは長試長領域と短試長領域で異なる強度支配因子が存在することを示すものである。
3. SEM による炭素繊維単繊維の破断面観察において、破断開始点のほとんどが繊維表面近傍であり、いずれの欠陥も繊維表面近傍に存在することが分かった。
4. 短試長領域の単繊維強度は飽和傾向であり、T800S では約 14 GPa まで引張強度を向上させることができる。これらの結果を考慮してコンポジット強度発現について理解する必要がある。

第 2 章における参考文献

- 1) B. W. Rosen, Tensile failure of fibrous composites, *AIAA*, 2 (1964), 1985-1991.
- 2) C. Zweben, Tensile failure of fiber composites, *AIAA*, 6 (1968), 2325-2331.
- 3) C. Zweben and B. W. Rosen, A statistical theory of material strength with application to composite materials, *J. Mech. Phys. Solids*, 18 (1970), 189-206.
- 4) W. A. Curtin, Theory of Mechanical properties of ceramic-matrix composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991), 2837-2845.
- 5) T. Okabe and N. Takeda, Estimation of strength distribution for a fiber embedded in a single-fiber composite: Experiments and statistical simulation based on the elasto-plastic shear-lag approach, *Composites Science and Technology*, 61 (2001), 1789-1800.
- 6) T. Okabe and N. Takeda, Elastoplastic shear-lag analysis of single-fiber composites and strength prediction of unidirectional multi-fiber composites, *Composites Part A*, 33 (2002), 1327-1335.
- 7) S. Chwastiak, B. Barr and R. Didchenko, High strength carbon fibers from mesophase pitch, *Carbon*, 17 (1979), 49-53.
- 8) J. W. Hitchon and D. C. Phillips, The dependence of the strength of carbon fibres on length, *Fibre Science and Technology*, 12, 3 (1979), 217-233.
- 9) C. P. Beetz Jr., The analysis of carbon fibre strength distributions exhibiting multiple modes of failure, *Fibre Science and Technology*, 16 (1982), 45-49.
- 10) E. G. Stoner, D. D. Edie and S. D. Durham, An end-effect model for the single-filament tensile test, *Journal of Materials Science*, 29 (1994), 6561-6574.
- 11) S. L. Phoenix and R. G. Sexsmith, Clamp effects in fiber testing, *Journal of Composite Materials*, 6 (1972), 322-337.
- 12) H. D. Wagner and A. Eitan, Stress concentration factors in two-dimensional composite: Effects of material and geometrical parameters, *Composites Science and Technology*, 46 (1993), 353-362.
- 13) M. Shioya and A. Takaku, Estimation of fibre and interfacial shear strength by using a single-fibre composite, *Composites Science and Technology*, 55 (1995), 33-39.
- 14) J. Andersons, R. Joffe, M. Hojo and S. Ochiai, Glass fibre strength distribution determined by common experimental methods, *Composites Science and Technology*,

- 62 (2002), 131-145.
- 15) T800S and T700S carbon fiber data sheet <www.torayca.com>
- 16) F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, I. A. Kinloch and R. J. Young, Factors controlling tensile strength of carbon fibres, *Composites Part A*, 57 (2014), 88-94.
- 17) R. Gulino and S. L. Phoenix, Weibull strength statistics for graphite fibres measured from the break progression in a model graphite/ glass/ epoxy microcomposite, *Journal of Materials Science*, 26 (1991), 3107-3118.
- 18) M. Shioya and A. Takaku, Estimation of fibre and interfacial shear strength by using a single-fibre composite, *Composites Science and Technology*, 55 (1995), 33-39.
- 19) W. A. Curtin, Tensile strength of fiber-reinforced composites: III. Beyond the traditional Weibull model for fiber strengths, *Journal of Composite Materials*, 34 (2000), 1301-1332.

第3章 Spring Element Model (SEM)を用いた一方向CF/エポキシ

複合材料の引張強度予測

3.1 緒言

一方向CFRP複合材料の繊維方向引張強度の予測(以後、繊維方向は省略する)についてはこれまでも数多く報告されている¹⁻⁶⁾。破断繊維の荷重負担分を同一平面内に存在する全ての健全な繊維によって均等に分配されると仮定したGlobal load sharing (GLS)モデル¹⁾や破断繊維の荷重負担分を同一平面内の破断繊維部近傍に位置する繊維ほど大きいという局所的な応力集中が存在することで繊維破断集積部(クラスター)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。さらに、これらの理論を発展させた、マトリックス樹脂の微視的な損傷を考慮した3次元shear-lagモデル^{3, 4)}やマトリックス樹脂の構成則を考慮した3次元有限要素法解析と繊維破断部周辺の応力分布が一致するように容易に調整することが可能なばね要素モデル(Spring element model)^{5, 6)}がOkabeらによって提案されている。このように、一方向CFRP複合材料の引張強度予測は、有限要素法解析用いた理論的な裏付けの側面からも、複合材料内部の応力分布を精度良くかつ簡便に予測することが可能となっている。

そこで本章では、一方向CFRP複合材料中の繊維を六角形配列された縦方向のばねとして、マトリックス樹脂をせん断剛性のみを有する横方向のばねとして扱うばね要素モデル^{5, 6)}を用いて一方向CFRP複合材料の引張強度解析と実験との比較を行った。なお、本章ではマトリックス破壊が破断繊維近傍に存在する繊維への応力集中に及ぼす影響が小さい繊維/マトリックス樹脂系を用いて検討を行った。本解析モデルは、前述したとおり有限要素法解析により複合材料内部の応力分布を理論的に裏付けているため、有限要素法解析と同等の応力場を有するとともに繊維破断部近傍の応力解析を簡便に行える手法である。また、反復計算を必要とする繊維破断による無効長さ領域内の応力を直接与えることから、比較的スケールの大きい系での計算が可能である。炭素繊維の単繊維強度分布には、第2章で得られた複合ワイブル分布と単一ワイブル分布を用いて解析を行った。さらに、実際の試験片寸法を考慮するためにサイズスケーリングを行い、実験結果と予測結果の比較と考察を行った。なお、一方向CFRP複合材料の引張強度予測の妥当性を示すために、物性の異なる2種類のPAN系炭素繊維を用いて検討を行った。

3.2 試験材料

炭素繊維には、東レ製 PAN 系高強度・高弾性率炭素繊維“トレカ” T800S と高強度・標準弾性率炭素繊維“トレカ” T700S を用いた。T800S と T700S の物性を Table 3-1 に示す⁷⁾。また、炭素繊維の単繊維強度分布には単繊維引張試験と単繊維複合材料を用いた引張試験(フラグメンテーション試験)により短試長領域を含めて取得した高強度領域の分布が狭い複合ワイブル分布と従来の単一ワイブル分布を用いて検討を行った。複合ワイブル分布を用いた累積破断確率 $F(\sigma)$ は式 (3-1) で与えられる。

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left\{ -\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{01}} \right)^{m_1} - \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{02}} \right)^{m_2} \right\} \quad (3-1)$$

ここで、 L は繊維長さ、 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。なお、第 2 章で取得した T800S と T700S の複合ワイブルパラメータを Table 3-2 に示す。

Table 3-1 Physical and mechanical properties of TORAYCATM T800S and T700S fibers⁷⁾.

		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
Crystallite thickness	nm	2.0	1.9
Orientation parameter	-	0.82	0.81

Table 3-2 Weibull parameters of T800S and T700S obtained by SFC tests.

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

3.3 実験方法 (一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度試験)

一方向 CFRP 複合材料の引張強度試験は、JISR7608 (2007 年)に準拠して樹脂含浸ストランド引張試験法を用いた。樹脂含浸ストランド試験片は、Fig. 3-1 に示す巻取装置を用いて作製した。樹脂を含浸させた炭素繊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ルカルボキシレート(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。加熱硬化はオーブンにて 125°C の温度条件で 35 分間保持することで行った。試験に用いた樹脂の物性ならびに応力ひずみ線図をそれぞれ Table 3-3 と Fig. 3-2 に示す。作製した樹脂含浸ストランド試験片について、試長 200 mm ならびに引張速度 50 mm/min の条件で Fig. 3-3 に示す引張試験装置を用いて試験を行った。また、繊維体積含有率は約 50%として、一方向 CFRP 複合材料の引張強度は試験片の引張強度に繊維体積含有率を除して算出した。

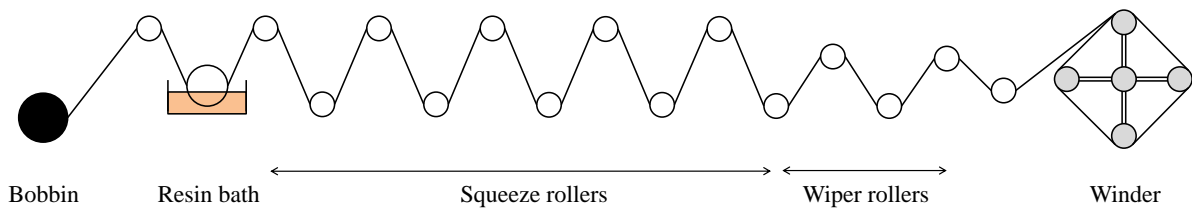


Fig. 3-1 Resin impregnated strand specimen.

Table 3-3 Material properties of the matrix used for the bundle test.

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

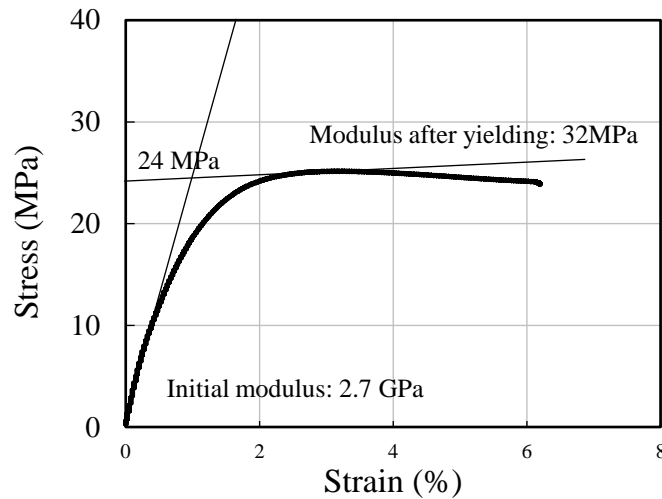


Fig. 3-2 Stress-strain curve of the matrix used for the bundle test.

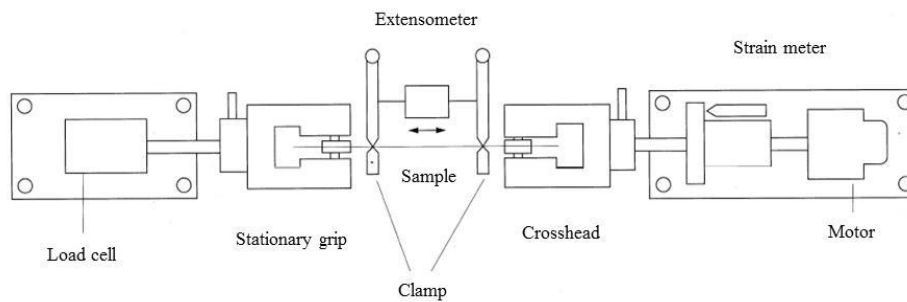


Fig. 3-3 Schematic of the tensile testing machine.

(gauge length: 200 mm, tensile speed: 50 mm/min)

3.4 数値シミュレーション

本研究では、Fig. 3-4 に示す縦方向とそれに垂直な横方向の要素からなるばね要素モデル(Spring element model)^{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 CF/エポキシ複合材料中の繊維を六角形配列された縦方向のばねとして、マトリクス樹脂をせん断剛性のみを有する横方向ばねとして扱う。繊維ばね要素剛性 $[K_L^e]$ およびマトリクス樹脂のせん断ばね要素剛性 $[K_T^e]$ は式(3-2)から式(3-5)によって与えられる。

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

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

$$[B_L^e] = \left[\frac{1}{l} - \frac{1}{l} \right] \quad (3-4)$$

$$[B_T^e] = \left[\frac{1}{d} - \frac{1}{d} \right] \quad (3-5)$$

ここで、 L と T は縦方向および横方向要素、 E は繊維弾性率、 G はマトリックス樹脂の等価せん断剛性、 R は繊維半径ならびに l と d はそれぞれの要素長さを表す。また、本解析では、繊維破断部周辺のマトリックス樹脂に塑性変形が生じた際に、塑性領域内の破断した繊維の応力 σ_s は破断部からの距離 D_s の関数として式(3-6)で与えられる。

$$\sigma_s = \frac{2\tau_s D_s}{R} \quad (3-6)$$

ここで、 τ_s は界面せん断応力である。さらに、塑性領域内での破断繊維応力分布は負荷ひずみ ε に依存せず式(2-6)を用いることで決定され、平衡方程式は式(3-7)で与えられる。

$$\left[\sum_{e=1}^{N_f - N_b - N_p} [K_L^e] + \sum_{e=1}^{N_T} [K_T^e] \right] \{u\} + \sum_{e=1}^{N_p} \pi R^2 \int_0^l [B_L^e]^T \sigma_s dz = \{f\} \quad (3-7)$$

ここで、 N_f と N_T はそれぞれ繊維要素およびマトリックス樹脂要素の総数、 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。ばね要素モデルでは、マトリックス樹脂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式(3-6)によってあらかじめ仮定することで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。そのため、短時間での計算が可能である。また、本解析では、マトリックス樹脂の塑性領域の大きさとその領域内での破断した繊維の応力に Okabe らによって提案された解析解³⁾を用いた。

前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. 3-5 (a)に示す。なお、Fig. 3-5(a)の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

無次元化した値で示している。また、Fig. 3-5(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。Fig. 3-5(b)の縦軸はFig. 3-5(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も隣接した繊維の中心との距離で無次元化した値で示している。なお、Fig. 3-5(a)およびFig. 3-5(b)には、Fig. 3-6に示す3次元有限要素モデルを用いた解析結果も合わせて示している。Fig. 3-5(a)およびFig. 3-5(b)から明らかのように、ばね要素モデルによる解析結果は3次元有限要素法解析の結果と概ね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と言える。

本章では、繊維を六角形配列したモデルを用いた一方向CFRP複合材料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、繊維配列が引張強度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従来の単一ワイブル分布と第2章で取得した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CFRP複合材料の引張強度は、引張強度を繊維体積含有率で除することにより算出した。ばね要素モデルの解析フローチャートをFig. 3-7に示す。繊維配列が引張強度予測に及ぼす影響に関する評価では、繊維周辺の隣接繊維の本数や距離の引張強度への影響を評価するため、前述したような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本であり、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。正方形配列モデルとランダム配列モデルでは、隣接する繊維の距離は異なっていることからマトリックス樹脂のせん断ばね係数は一定ではない。したがって、マトリックス樹脂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、変位制御条件によって数値シミュレーション(繊維本数(= n_s): 1024本、繊維長さ(= L_s): 3mm、繊維の分割数: 300)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ために、式(3-8)に示すサイズスケーリング手法⁸⁾を適応した。

$$nL = -n_s L_s / \ln(1 - F_s(\sigma)) \quad (3-8)$$

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。

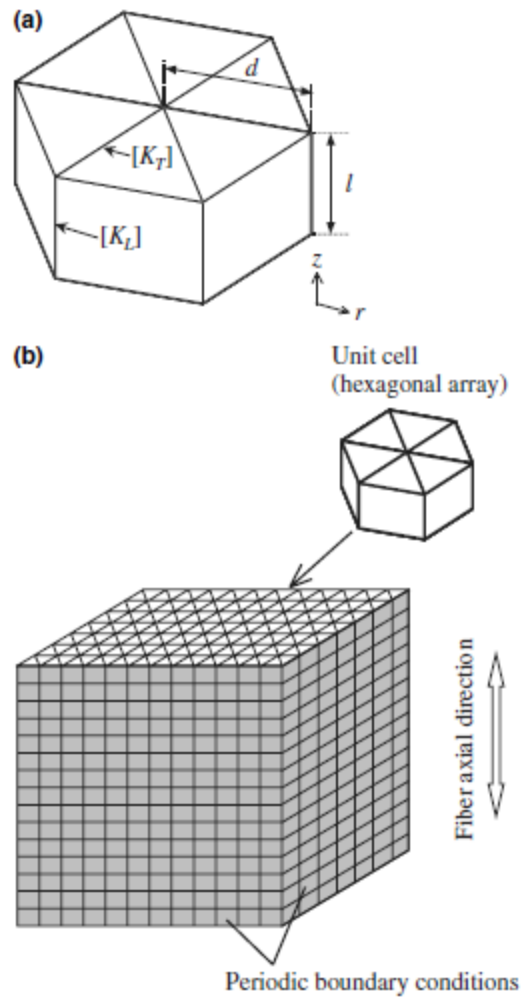
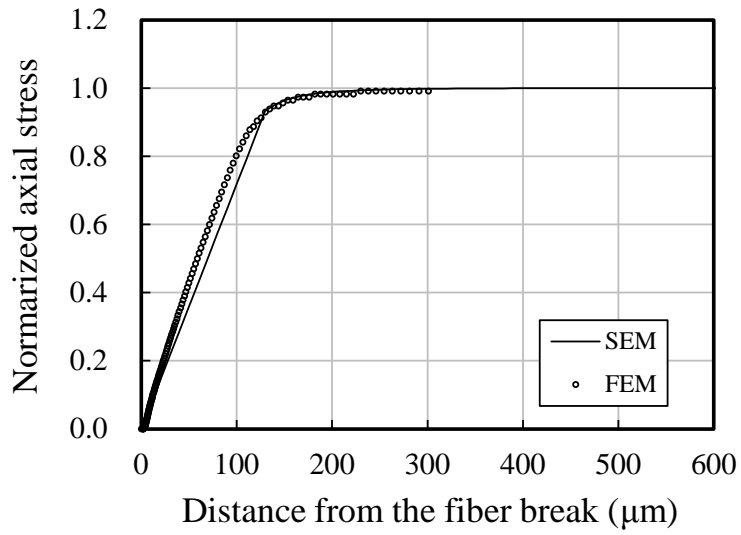
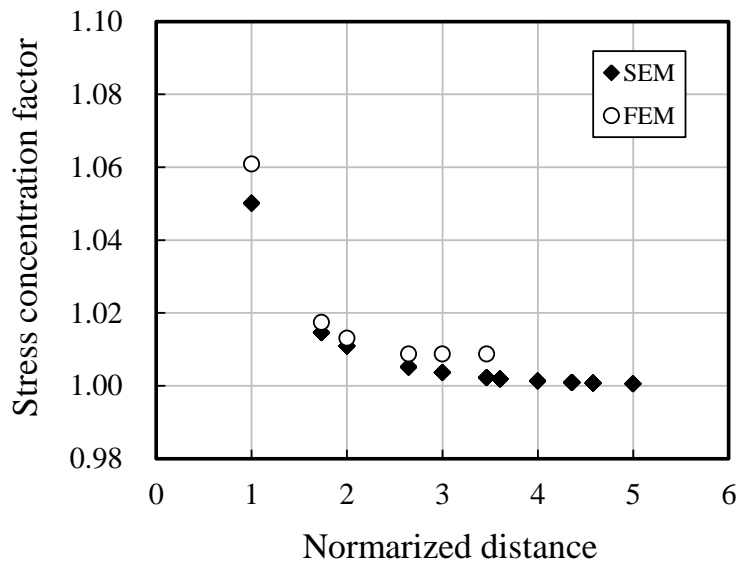


Fig. 3-4 Schematic of the spring-element model (SEM).
 (a) Unit cell, (b) Composite model⁵⁾.



(a)



(b)

Fig. 3-5 Comparisons of stress distribution around a fiber break: SEM and FEM denote the spring element model and the finite element model, respectively⁶⁾.

(a) Axial stress distribution of a broken fiber

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

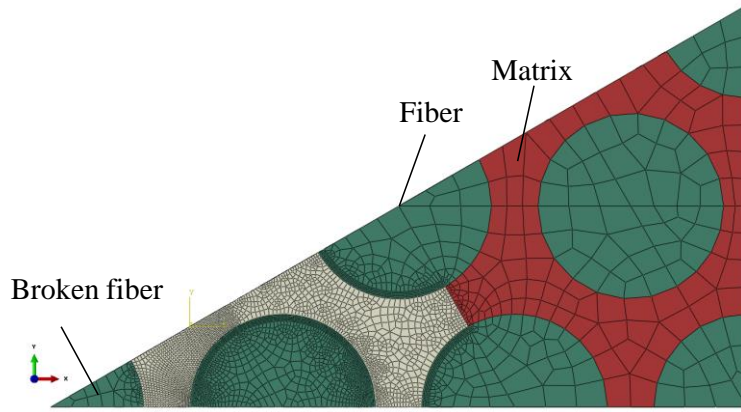


Fig. 3-6 Finite element model having twelve fibers in unidirectional composite. The model is represented by a 30° wedge.

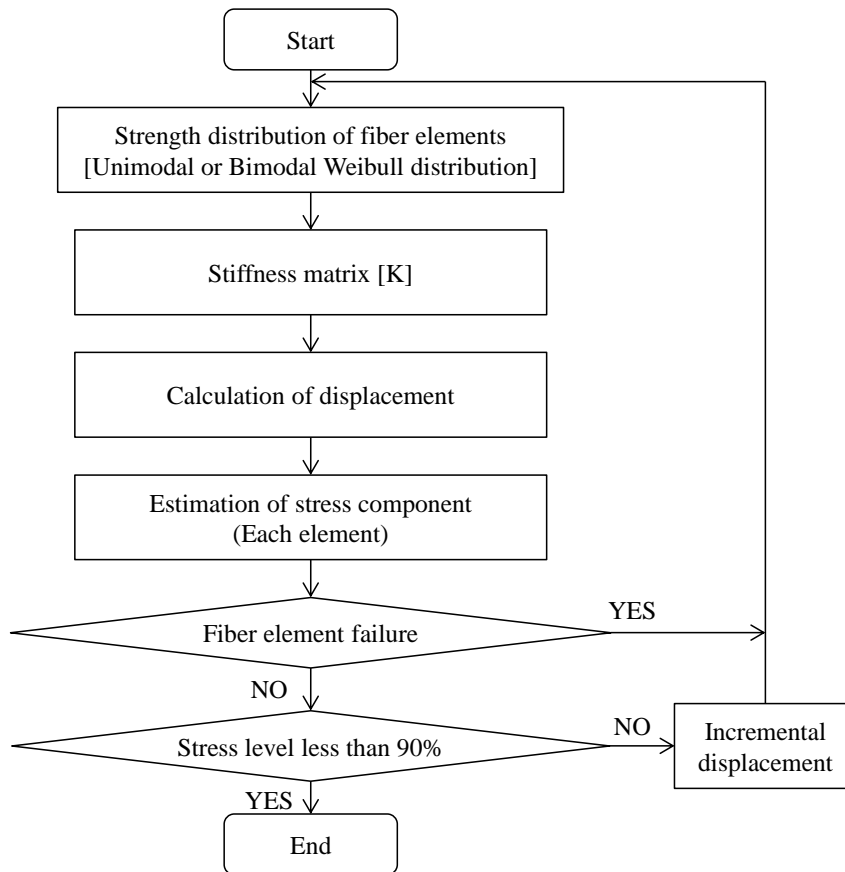


Fig. 3-7 Flowchart of Spring Element model.

3.5 Spring Element Model (SEM)による予測結果と実験結果の比較

T800S および T700S を用いて作製した一方向 CFRP 複合材料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強度予測との比較をそれぞれ Fig. 3-8 と Fig. 3-9 に示す。なお、Fig. 3-8 および Fig. 3-9 では実際の試験片寸法を考慮する目的で、式(3-8)に示すサイズスケーリング手法⁸⁾を用いることで数値シミュレーション結果と実験結果との比較を行った。Fig. 3-8 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 であるのに対して、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 であった。この値は、実験値と比較して約 8% の高い予測である。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% のみ高めに予測する結果であり、実験結果を精度良く予測できることがわかった。同様に、Fig. 3-9 に示されるように、T700S を用いた一方向 CFRP 複合材料においても、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数値シミュレーションは、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予測できることがわかった。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 CFRP 複合材料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 CFRP 複合材料の引張強度のさらなる向上のためには、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、繊維配列が引張強度予測に及ぼす影響について、前述した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考察する。六角形配列モデル、正方形配列モデルおよびランダム配列モデルを用いた場合の応力とひずみの関係を Fig. 3-10 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. 3-10 に示すように、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概ね一致しており、大きな差異がないことがわかった。Fig. 3-11 に破断繊維の近傍に存在する繊維の応力集中係数を示す。なお、同図の縦軸は健全時の応力で無次元化した値で示している。六角形配列モデルと四角形配列モデルについては、横軸は織

維中心間距離を破断繊維中心から最も隣接した繊維の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. 3-11 に示すように、繊維配列の違いが破断繊維近傍に存在する繊維の応力集中係数に及ぼす影響は小さいことから、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。

ここで、Swolfs ら⁹⁾は、有限要素法を用いることで一方向 CFRP 複合材料の引張強度に及ぼす繊維配列の影響を報告している。Swolfs 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が高いことを示している。さらに、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、引張強度予測への影響は小さいことから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、Fig. 3-11 より本章で用いた各繊維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応力集中係数が高いことが観察されている。加えて、本研究で用いたマトリックス樹脂の引張降伏応力が低いことに起因して、破断繊維近傍に存在する繊維への応力集中が発生しにくい条件であることから、応力集中係数は小さく、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、Fig. 3-11 に示す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推察される。

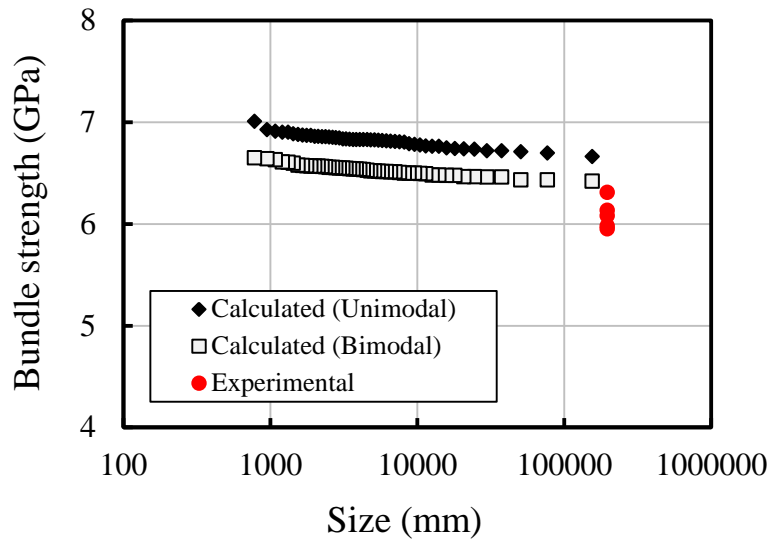


Fig. 3-8 Comparison of the size-scaled values obtained from the SEM simulations and the experimental data for T800S/alicyclic epoxy resin composites.

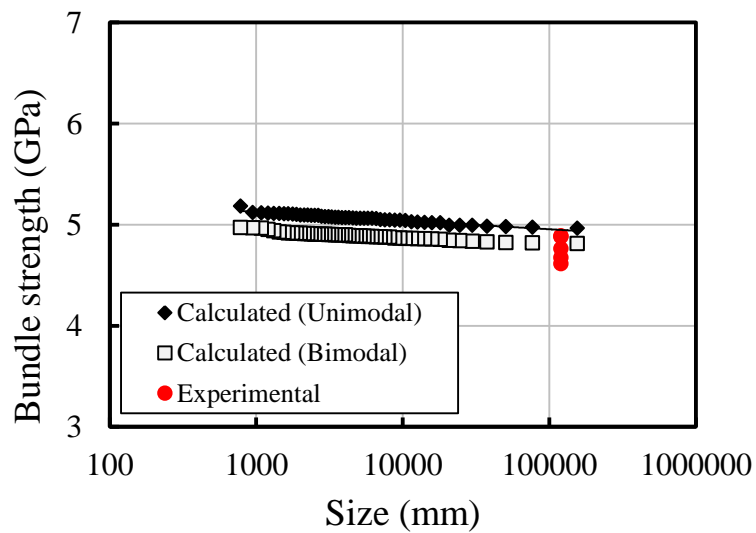


Fig. 3-9 Comparison of the size-scaled values obtained from the SEM simulations and the experimental data for T700S/alicyclic epoxy resin composites.

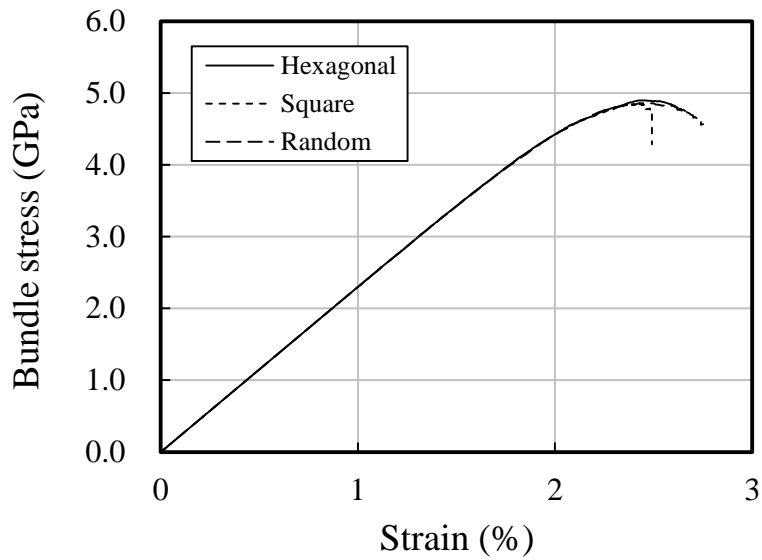


Fig. 3-10 Comparison of bundle stress-strain curves obtained from the SEM simulations: hexagonal, square and random fiber packings.

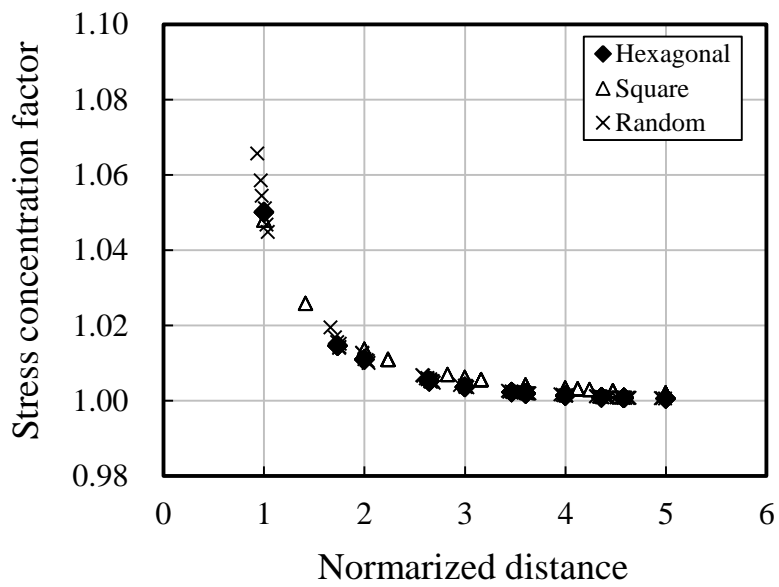


Fig. 3-11 Comparisons of axial stress concentration on nearby fibers around a broken fiber: hexagonal, square and random fiber packings.

3.6 結言

第3章では、第2章で得られた精密な単繊維強度分布を用いて一方向CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度の予測を行った。本章では、マトリックス破壊が破断繊維近傍に存在する繊維への応力集中に及ぼす影響が小さい繊維/マトリックス樹脂系を用いて検討を行った。引張強度予測には、一方向繊維複合材料中の繊維を六角形配列された縦方向のばねとして、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ばね要素モデル(Spring element model)を用いて数値シミュレーションを行った。さらに、実際の試験片寸法を考慮するためにサイズスケールリングを行い、実験結果と予測結果の比較と考察を行った。さらに、引張強度予測の妥当性を示すために、物性の異なる2種類のPAN系炭素繊維を用いて検討を行った。得られた知見を以下に示す。

1. 第2章で得られた高強度領域の分布が狭い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適用した場合と比較して、一方向CFRP複合材料の繊維方向引張強度を正確に予測できることを示した。
2. 一方向CFRP複合材料の引張強度を高めるためには、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が示唆された。
3. 本章で用いた計算条件(マトリックス樹脂系)においては、繊維配列(六角形配列、正方形配列、ランダム配列)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。

第 3 章における参考文献

- 1) W. A. Curtin, Theory of mechanical properties of ceramic-matrix composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991), 2837-2845.
- 2) W. A. Curtin, Tensile strength of fiber-reinforced composites: 3. Beyond the traditional Weibull model for fiber strengths, *Journal of Composite Materials*, 34, 15 (2000), 1301-1332.
- 3) T. Okabe and N. Takeda, Elastoplastic shear-lag analysis of single-fiber composites and strength prediction of unidirectional multi-fiber composites, *Composites Part A*, 33 (2002), 1327-1335.
- 4) T. Okabe, N. Takeda, Y. Kamoshida, M. Shimizu and W. A. Curtin, A 3D shear-lag model considering micro-damage and statistical strength prediction of unidirectional fiber-reinforced composites, *Composites Science and Technology*, 61, 12 (2001), 1773-1787.
- 5) T. Okabe, H. Sekine, K. Ishii, M. Nishikawa and N. Takeda, A 3D shear-lag model considering micro-damage and statistical strength prediction of unidirectional fiber-reinforced composites, *Composites Science and Technology*, 65 (2005), 921-933.
- 6) T. Okabe, K. Ishii, M. Nishikawa and N. Takeda, Effect of matrix hardening on the tensile strength of alumina fiber-reinforced aluminum matrix composites, *Advanced Composite Materials*, 19 (2010), 229-241.
- 7) T800S and T700S carbon fiber data sheet <www.torayca.com>
- 8) T. Okabe and N. Takeda, Size effect on tensile strength of unidirectional CFRP composites-experiment and simulation, *Composites Science and Technology*, 62 (2002), 2053-2064.
- 9) Y. Swolfs, I. Verpoest and L. Gorbatikh, Issues in strength models for unidirectional fibre-reinforced composites related to Weibull distributions, fibre packings and boundary effects, *Composites Science and Technology*, 114 (2015), 42-49.

第4章 繊維破断部近傍における応力集中係数を考慮した

一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度予測

4.1 緒言

炭素繊維強化複合材料(CFRP)は、他の素材と比較して比強度・比剛性に優れていることから、航空宇宙分野を中心に近年需要が拡大している。航空機用途では軽量化の有効な手段である CFRP の繊維軸方向の特性が重要であり、特に、基本的な特性である一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度の支配因子について理解することが必要である。実験的には、炭素繊維とマトリックス樹脂の界面強度を適切な強度に調整にすることによって一方向 CFRP 複合材料の繊維方向引張強度が向上するという報告^{1,2)}があるものの、界面はく離に起因してデラミネーション、スプリッティングならびに耐衝撃性などが航空機用途においては課題となるため³⁾、はく離が生じないように炭素繊維やマトリックス樹脂、あるいはこれらの界面を設計することが前提とされている⁴⁾。

一方向 CFRP 複合材料の繊維方向引張強度の予測(以後、繊維方向は省略)についてはこれまでも多く報告されており、破断繊維の荷重負担分を同一平面内に存在する全ての健全な繊維によって均等に分配されるとした Global load sharing (GLS)モデル⁵⁾や、破断繊維の荷重負担分を同一平面内の破断繊維部近傍に位置する繊維ほど大きいという局所的な応力集中が存在することで繊維破断集積部(クラスター)の形成を考慮した Local load sharing (LLS)モデル⁶⁾を用いたモデルが提案されている。さらに、これらの理論を発展させ、マトリックス樹脂の弾塑性挙動を考慮した GLSモデル⁷⁾やマトリックス樹脂の微視的損傷を考慮した三次元 Shear-lagモデル⁸⁾、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しているばね要素モデルが Okabeらによって提案されている^{9, 10)}。このように、一方向 CFRP 複合材料の引張強度予測は、有限要素法解析用いた理論的な裏付けの側面からも、複合材料内部の応力分布を精度良くかつ簡便に予測することが可能となっている。

一方向 CFRP 複合材料中の繊維破断挙動については、偏光顕微鏡¹¹⁾、アコースティックエミッション¹²⁾ならびに Synchrotron radiation computed tomography¹³⁾を用いて可視化することで、破断繊維部近傍に位置する隣接繊維への応力集中を実験的に評価する試みもある。これらの実験結果からは比較的低い応力で繊維破断の集積であるクラスターが形成しており、隣接する繊維への応力集中に起因するクラスター形成が最終強度に重要であると考えられている。さらに、実験的に得

られたクラスター形成挙動を引張強度予測に導入するモデルも提案されている¹⁴⁻¹⁹⁾。すなわち、クラスターの形成や成長を前提として、経験的に応力集中係数を2とするモデル^{14,15)}や繊維の破断は同一平面内でのみ生じるなど破断条件を限定してクラスターを成長させるモデル¹⁶⁾が提案されている。さらに、一方向 CFRP 複合材料中の繊維配列(六角形配列、正方形配列、ランダム配列)や繊維弾性率、繊維体積含有率が応力集中係数やクラスター形成に与える影響を解析した研究がある¹⁷⁻¹⁹⁾。

破断を生じた繊維の近傍に位置する繊維への応力集中について理解するために、モデル的に単繊維を並行に配置したマルチファイバーコンポジットを用いて応力集中を直接測定した研究も報告されている²⁰⁻²⁵⁾。マルチファイバーコンポジットを用いた評価では、繊維と樹脂の接着が十分かつ繊維間隔が短い場合は、破断した繊維に隣接する繊維で相互作用が生じて隣接繊維の破断が誘発することを見出し²⁰⁾、Raman 分光法を用いることで繊維の応力状態を定量的に示している²¹⁾。また、繊維/樹脂の接着が十分な系においては、繊維間距離が小さくなるほど、また、樹脂弾性率と繊維弾性率の比が大きくなるほど、あるいは樹脂のせん断降伏応力が大きくなるほど応力集中係数が高くなることが Raman 分光法による測定²²⁻²⁴⁾と2次元有限要素法解析²⁴⁾を用いて評価されている。2次元有限要素法解析では応力集中係数は1.20-1.25であり、さらに3次元有限要素法解析では破断した繊維の周囲の繊維が応力を負担することで破断繊維部近傍に位置する繊維のバルクとしての応力集中係数は1.1-1.2であると報告されている²⁵⁾。しかしながら、上述した Raman 分光法による測定結果は従来の解析における応力集中とほぼ同程度であり、比較的低い応力でクラスターが形成する挙動を説明できるものではない。一方で、マトリックスクラックの発生に伴い応力集中係数は向上するという報告もある。落合らはマトリックスクラックが発生することにより応力集中係数が高まることを Shear-lag 理論を用いることで示している²⁶⁾。Galiotis らは、マトリックスクラック形成を考慮した FEM 解析を行うことにより繊維間隔が短い場合の隣接繊維への応力集中係数を1.16-1.23であることを示している²⁷⁻²⁹⁾。これらの解析結果から、マトリックスクラックの形成により隣接繊維の応力集中が高まることを結論付けている。

マトリックス樹脂の構成則が一方向 CFRP 複合材料の引張強度に与える影響は Okabe らによって明らかにされている⁷⁻¹⁰⁾ものの、マトリックスクラックの発生による生じる応力集中に関する理解は十分ではない。

一方向 CFRP 複合材料の引張強度を正確に予測するためには、引張強度の支配因子の一つである炭素繊維の単繊維強度分布について精密に理解することも重要である。脆性材料の強度分布は、最弱リンク説に基づくワイブル分布に従うことから³⁰⁻³²⁾、同じ脆性材料である炭素繊維の強度もワイブル分布に従うものと認識されてきた^{33, 34)}。特に、試長 5-50 mm の領域においては炭素繊維の単繊維強度分布は単一ワイブル分布で示せることが Tanaka らによって明らかにされている³⁵⁾。さらに短い試長における強度分布では、実験結果を単一ワイブル分布に基づく解析を用いて表現できないことが報告されている^{36, 37)}。単繊維引張試験と単繊維複合材料を用いたフラグメンテーション試験により単繊維強度分布は高強度領域の分布が狭い複合ワイブル分布で表されることが明らかになっている³⁸⁾。加えて、その際の欠陥の大部分は繊維表面近傍に存在しており、マトリックスクラックによる繊維表面での応力集中を考慮した解析が重要である。

そこで、本章では、マトリックスクラックによる隣接繊維表面への応力集中を考慮した一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度予測を行った。まず、破断繊維近傍の隣接繊維表面への応力集中について議論するため、2本の繊維を並行に配置したダブルファイバーフラグメンテーション試験を用いて応力集中係数について定量的に検討を行った。さらに、ダブルファイバーフラグメンテーション試験により得られた繊維破断挙動から推定した破断繊維に隣接した繊維への応力集中係数をもとに、一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度予測を行い、実験との比較と考察を行った。

4.2 試験材料

炭素繊維には、東レ製 PAN 系高強度炭素繊維“トレカ”T800S を用いた。また、単繊維引張試験と単繊維複合材料を用いた引張試験(フラグメンテーション試験)により得られた炭素繊維の単繊維強度分布は、式(4-1)で示す複合ワイブル分布を用いて求めた。なお、複合ワイブルパラメータは 2 章で同定したものをを用いた。ここで、 $F(\sigma)$ は累積破断確率、 L は繊維長さ、 L_0 は代表長さ、 σ_{01} と σ_{02} はワイブル尺度母数、 m_1 と m_2 はワイブル形状係数である。なお、第 2 章で述べたように、繊維破断を誘起する欠陥は繊維表面近傍に存在していることから最弱リンク仮説は有効体積ではなく有効表面積に対して考えている。

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left\{ -\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{01}} \right)^{m_1} - \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{02}} \right)^{m_2} \right\} \quad (4-1)$$

4.3 実験方法

4.3.1 ダブルファイバーフラグメンテーション試験

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂化合物に単繊維を 2 本埋め込むことでダブルファイバーコンポジットの試験片を作製した。樹脂の成形には、主剤 DGEBA (Diglycidyl Ether of Bisphenol A) に対して硬化剤 DTA (Diethylenetriamine) を質量比 10% の割合で使用した。主剤と硬化剤を良く混合した後に、50°C の温度条件で 5 時間の加熱成形を行った。樹脂の物性および応力ひずみ線図はそれぞれ第 2 章の Table 2-2 と Fig. 2-1 に示したとおりである。なお、マトリックス樹脂中の単繊維については、単繊維の間隔が 2–5 μm かつ試験片表面からの距離が 50–80 μm となるように 2 本の単繊維を平行に埋め込んだ。ダブルファイバーフラグメンテーション試験は 4 点曲げ試験法を用いて行い、外側支点間距離は 50 mm であり、内側支点間距離は 20 mm である。0.1% 毎にひずみを与え、偏光顕微鏡により試験片を観察することで、試験片の中心から左右 5 mm の範囲について繊維破断数を測定した。測定数は $N=20$ である。2 本の単繊維の配置例を Fig. 4-1 に示す。ダブルファイバーコンポジットに負荷されるひずみ ε_c は、試験片側面に貼り付けたひずみゲージを用いて得た。繊維に負荷されるひずみ ε_f は、式(4-2)を用いて算出した。

$$\varepsilon_f = \varepsilon_c \times \frac{2.0}{\kappa} \times \left(\frac{D-2d}{D} \right) - \varepsilon_r \quad (4-2)$$

ここで、 κ はゲージファクター、 d は繊維の試験片表面からの埋め込み深さ、 D は試験片厚みならびに ε_r は残留ひずみである。また、4 点曲げ試験後の試験片に存在するマトリックスクラックの観察は、高分解能走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) S-4800 (日立ハイテクフィールドイニング(株)製) を用いた。加速電圧は 5.0 kV である。

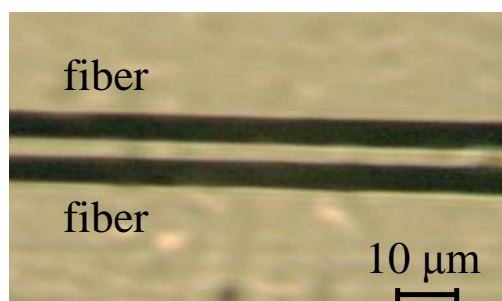


Fig. 4-1 Schematics of the position of double fibers.

4.3.2 一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度試験

一方向 CFRP 複合材料の引張強度試験は、JISR7608 (2007 年)に従い樹脂含浸ストランド引張試験法を用いた。樹脂を含浸させた炭素繊維束を巻上装置に巻き付けた後に、加熱硬化を行った。樹脂にはビスフェノール A 型エポキシ樹脂化合物を用いた。主剤 DGEBA (Diglycidyl Ether of Bisphenol A)に対して質量比で 10%の割合で硬化剤 DTA (Diethylenetriamine)を使用した。加熱硬化は 50°C の温度条件にて 5 時間保持することで行った。試験に用いた樹脂は第 2 章と同様であり、試験片の作製方法と試験方法の詳細は第 3 章と同様である。繊維体積含有率は約 50%であり、一方向 CFRP 複合材料の引張強度は試験片の引張強度に繊維体積含有率を除いて算出した。

4.4 数値シミュレーション

4.4.1 ダブルファイバーフラグメンテーション試験における

繊維破断挙動予測

本章では、水平面内には正六角形の頂点と中心に、垂直方向には直線上に節点を配置し、各節点間をばねで連結したばね要素モデルを用いて、モンテカルロ法による数値シミュレーションを行った。ばね要素モデルの模式図を Fig. 4-2 に示す。本解析モデルでは、一方向繊維複合材料中の繊維を六角形配列された縦方向ばねとして、マトリックス樹脂をせん断剛性のみを有する横方向ばねとする。繊維強度分布には前述の複合ワイブル分布³⁸⁾を適用し、各パラメータと乱数に基づいて解析モデル内の各繊維要素に対して強度に分布を与えた。このモデルに対して、変位制御による数値シミュレーション(繊維本数：2 本、繊維長さ：3 mm、繊維の分割数：500)を行った。節点は水平面内 50×50 とし、その中心の隣接する 2 点のみが繊維であり、残りの節点は全てマトリックス樹脂としている。さらに、後述する有限要素法解析により示される繊維破断部近傍に発生するマトリックスクラックに起因する隣接繊維表面への局所的な応力集中を考慮するために、繊維が破断した場合には、隣接する繊維表面へ応力の集中が生じるとした。その際に、当該繊維の平均応力に対して、その繊維表面では α 倍の応力が生じるとする。また、応力集中係数 α は破断位置からの縦(繊維軸)方向の距離 x と応力回復長さ l の比を用いて、式(4-3)のように線形に低下するとした。

$$\alpha = 1 + \alpha_0 \times \left(1 - \frac{x}{l}\right) \quad (4-3)$$

つまり、当該繊維にかかる応力の平均値は変わらないものの、繊維表面のみに高い応力が集中していると仮定している。ただし、本節のモデルでは、隣接する繊維は1本のみであり、他の樹脂要素への応力集中の影響は考慮していない。なお、本モデルにおいて、応力集中係数 $\alpha=1$ の場合には、Fig. 4-3 と Fig. 4-4 に示すとおり、同じ繊維長ならびに繊維強度分布を与えた1本のみからなる Shear-lag モデル⁷⁾と繊維破断周りの応力分布および破断プロセスが完全一致していることを確認している。

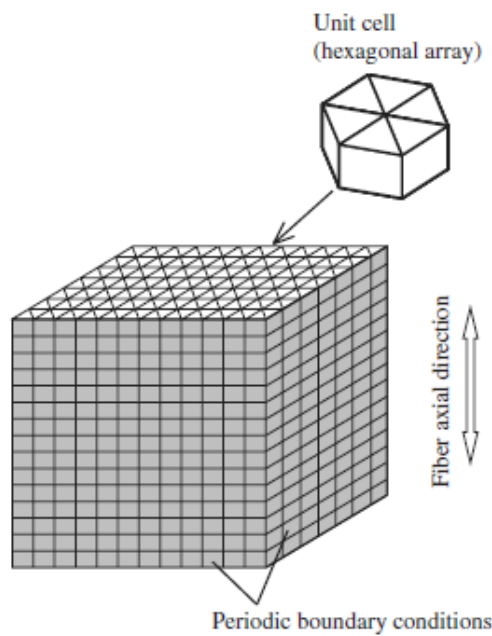


Fig. 4-2 Schematic of the spring-element model (SEM) ⁹⁾.

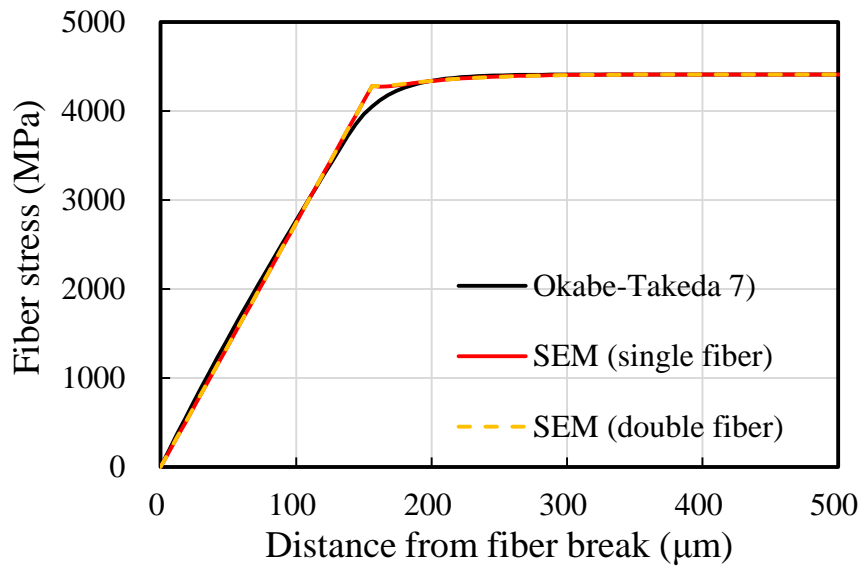


Fig. 4-3 Axial stress distribution of a broken fiber using the shear-lag model and the spring element model.

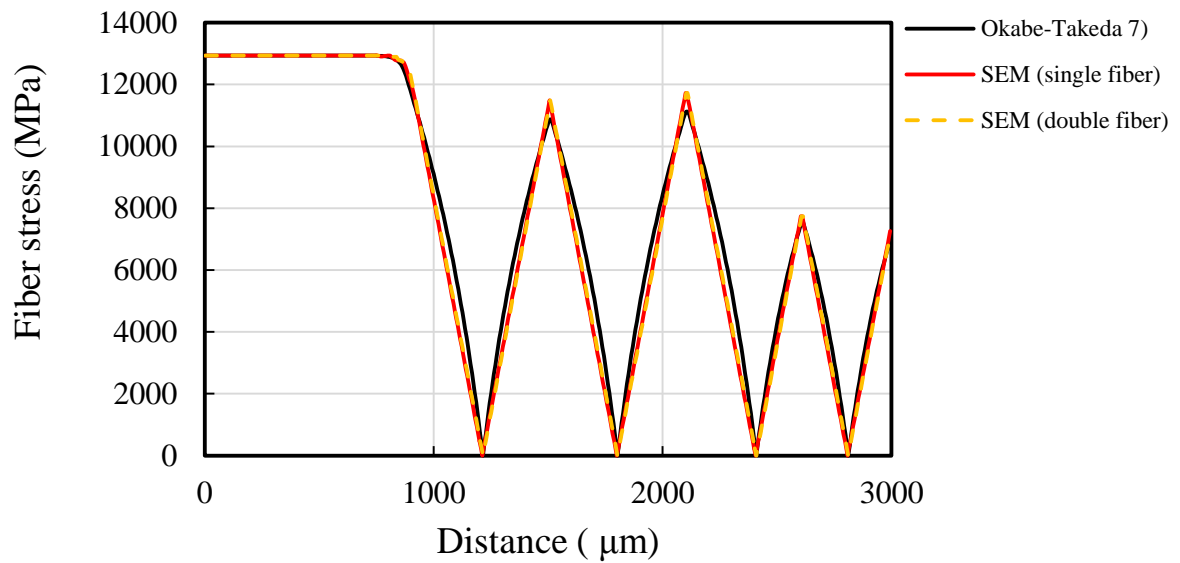


Fig. 4-4 Fiber breaks behavior at 3.5% predicted using the shear-lag model and the spring element model.

4.4.2. 一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度解析

本章では、4.4.1 と同様のばね要素モデルを用い、モンテカルロ法による一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度解析を行った。繊維強度分布には前述の複合ワイブル分布³⁸⁾を適用し、各パラメータに基づいて解析モデル内の各繊維要素に対して強度を与えた。このモデルに対して、変位制御による数値シミュレーション(繊維本数(= n_s): 1024 本、繊維長さ(= L_s): 3 mm、繊維の分割数: 300)を行い、繊維束の負担応力が最大値に達した後に、応力値がその最大値の 90%まで減少したときを最終破壊とした。さらに、破断繊維の隣接繊維への局所的な応力集中は式(4-3)を用いて与えた。また、実際の試験片寸法を考慮するため式(4-4)によるサイズスケールリング手法³⁹⁾を用い、数値シミュレーション結果と実験結果の比較と考察を行った。

$$nL = -n_s L_s / \ln(1 - F_s(\sigma)) \quad (4-4)$$

ここで、 n は繊維本数、 L は試験片長さ、 $F_s(\sigma)$ は累積破断確率である。

4.5 繊維破断部近傍における応力集中係数の同定

繊維破断部近傍に隣接する繊維の応力集中係数を同定するため、モデル的な一方向 CFRP 複合材料としてマトリックス樹脂に 2 本の繊維を並行に配置したダブルファイバーフラグメンテーション試験を用いて検討を行った。ダブルファイバーフラグメンテーション試験により得られた 2 本の繊維破断の偏光顕微鏡像を Fig. 4-5 に示す。2 本の繊維のほとんど(10/11 個)が破断繊維近傍の隣接部分で破断しており、隣接繊維の破断確率が大きく増加していることが分かる。次に、繊維破断部におけるマトリックスクラックの偏光顕微鏡像を Fig. 4-6 に示す。また、ひずみを 4.2% 負荷したダブルファイバーフラグメンテーション試験後にひずみを除荷し、試験片表面を研磨して繊維破断部を SEM により観察した結果を Fig. 4-7 に示す。繊維破断部で生じたマトリックスクラックはひずみの増加に伴い開口するものの、マトリックスクラックは繊維には届いておらず、マトリックスクラックが隣接繊維まで到達することにより隣接繊維が破断しているわけではないことがわかる。さらに、繊維軸に対して 45 度方向に繊維破断部分からマトリックスクラックが形成していることがわかる。すなわち、マトリックスクラック形成により、繊維破断部近傍の隣接繊維表面には非常に局所的な応力集中が生じていると推察される。ここで、表面処理とサイジング剤処理を実施していない T800S における繊維破断部の SEM 像を Fig. 4-8 に示す。通常の表面処理とサイジ

ング剤処理を行った場合(Fig. 4-7)と比較して、マトリックスクラックがほとんど形成しておらず、繊維と樹脂の界面状態がマトリックスクラック形成に大きく影響していることが示唆される。

次に、ダブルファイバーフラグメンテーション試験から得られた2本の繊維破断挙動の平均値を Fig. 4-9 に示す。ダブルファイバーフラグメンテーション試験の繊維破断挙動は、シングルファイバーフラグメンテーション試験における繊維破断挙動と比較して、2.5%の低ひずみ領域から繊維破断数が増加している。これは、繊維破断部近傍の隣接繊維破断に起因すると考えられる。すなわち、ダブルファイバーフラグメンテーション試験における繊維破断部近傍に隣接した繊維の破断数増加は、マトリックスクラック形成による隣接繊維表面における応力集中に起因すると推察される。

繊維破断部近傍に隣接した繊維の応力集中係数を同定する目的で、ダブルファイバーフラグメンテーション試験の破断挙動をばね要素モデルにより数値シミュレーションを行った。応力集中係数を 1.0、1.5 および 2.0 と変化させた際の数値シミュレーションの結果を Fig. 4-10 に示す。ひずみ 2.6% 以降の領域において、応力集中係数を 1.0 や 1.5 を用いた場合は、ダブルファイバーフラグメンテーション試験の破断挙動とは一致しない。一方、応力集中係数に 2.0 を用いることでダブルファイバーフラグメンテーション試験の繊維破断挙動を良好に再現できることがわかった。また、3.5%のひずみを負荷した際の2本の繊維破断位置の数値シミュレーション結果を Fig. 4-11 に示す。応力集中係数を 1.0 や 1.5 とした条件では、2本の繊維はランダムな破断もしくは隣接繊維の破断は一部のみであり、Fig. 4-5 の実験結果を再現しない。一方で、応力集中係数に 2.0 を用いた場合にはほぼ全ての繊維で隣接する繊維に破断が生じる Fig. 4-5 に示した実験結果を再現することがわかった。加えて、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際に、隣接繊維への応力集中係数を 2.0 としたときの2本の繊維破断位置の数値シミュレーション結果を Fig. 4-12 に示す。単繊維強度分布に単一ワイブル分布を用いた際には、応力集中係数を 2.0 とした条件においても隣接する繊維の破断は一部に認められるのみであり、ほぼ全ての隣接する繊維が破断を生じる実験結果を再現しないことがわかる。すなわち、ダブルファイバーフラグメンテーション試験の繊維破断挙動を解析手法にて再現するためには、単繊維強度分布に高強度領域の分布が狭い複合ワイブル分布を導入することが必要不可欠であることが示された。

ここで、繊維破断部近傍に隣接する繊維表面の応力集中が増加する現象について、汎用有限要素解析ソフトである ABAQUS を用いて繊維破断部近傍の隣接繊維の応力状態に関する解析と考察を行った。ここでは、4.6 節での利用のため、Fig. 4-13 に示すモデルを用いた。隣接繊維表面の局所的な応力集中について解析を行う目的で、マトリックスクラックに近い隣接繊維表面のメッシュサイズを 50、10 および 2 nm に設定した。また、樹脂特性は弾塑性体とし、ひずみ 2.0% 以降は樹脂の再硬化を考え、樹脂弾性率を初期勾配の 1/10 である 0.39 GPa とした。さらに、たとえ弾塑性体であってもマトリックスクラック先端近傍の樹脂においては弾性的層がクラックを取り囲むように存在すると考える SSV モデル⁴⁰⁾を導入する目的で、マトリックスクラックの周囲 50 nm の樹脂を弾性率 3.9 GPa である弾性体として解析を行った。また、マトリックスクラックは繊維に到達していないものと仮定して、マトリックスクラックと繊維との間は 10 nm の弾性的層が存在するとした。なお、応力集中係数は、各メッシュの応力を破断部分から十分に応力回復した部分での応力との比とした。樹脂特性ならびにメッシュサイズの設定を変更したときの各応力集中係数を Fig. 4-14 に示す。なお、同図には、樹脂特性を弾性率 3.9 GPa の弾性体とした場合の応力集中係数を左端に示している。樹脂特性を弾塑性体としてメッシュサイズを 50nm から 10 nm に細かく設定しても応力集中係数は 1.3 から 1.4 と大きな差異は認められない。一方で、マトリックスクラック先端近傍の樹脂は弾性的な特性を持つとする SSV モデルを導入し、かつメッシュサイズを 50 nm から 10 nm に細かく設定することで応力集中係数は 1.4 から 1.8 と大きく高まり、メッシュサイズを 2 nm とさらに細かく設定することで応力集中係数は 2.0 まで高まる結果となった。すなわち、メッシュサイズを細かくするとともに SSV モデルを導入することで応力集中係数が大きく高まることがわかった。ここで、SSV モデルを導入してメッシュサイズを 2 nm と設定した場合の FEM 解析結果を Fig. 4-13 に示す。また、破断繊維の隣接繊維において、繊維径方向と繊維周方向における応力集中係数の位置依存性を Fig. 4-15 に示す。Fig. 4-13 および Fig. 4-15 より、マトリックスクラック先端近傍の隣接繊維表面には非常に高い応力が集中しており、繊維表面の局所的な領域において約 2 倍の応力集中が生じていることがわかる。マトリックスクラック先端近傍の樹脂が弾性的な特性を有する SSV モデルを導入したことにより、繊維破断部近傍に隣接する繊維表面の応力集中係数は 2.0 と非常に高い値を示した。ここで、本モデルにおける繊維中心部の応力集中係数は 1.09 であり、空間分解能は 1-2 μm であ

る。これは、繊維全体のひずみを捉えていると考えられる Raman 測定の結果^{22~24)}と合致しておりモデルの妥当性を示している。これまでに、破断繊維に隣接する繊維に発生する応力集中を FEM により解析を行った報告はあるものの^{25~29)}、それらの多くは樹脂を弾塑性体として取り扱っており、マトリックスクラックの発生に起因する応力集中を考慮に加えた解析においても応力集中係数は 1.16–1.23^{27~29)}と低い値が報告されている。

以上より、繊維破断部近傍の繊維表面の局所的な領域において高い応力が集中しうるとともに、繊維強度分布に高強度領域の分布が狭い複合ワイブル分布を導入することで繊維破断部近傍の隣接繊維のほとんどが破断するというダブルファイバーフラグメンテーション試験の挙動を再現することがわかった。

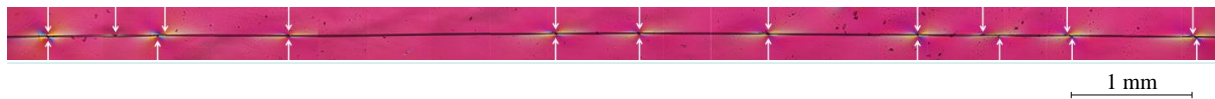


Fig. 4-5 Birefringence patterns around a double fibers breaks at a strain of 3.4%.

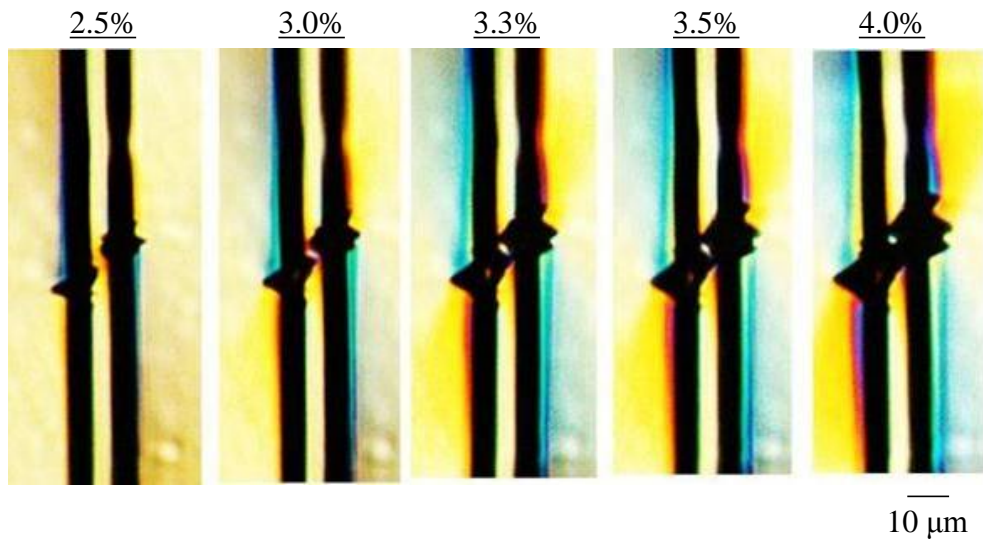


Fig. 4-6 Polarizing microscope images of matrix cracks.

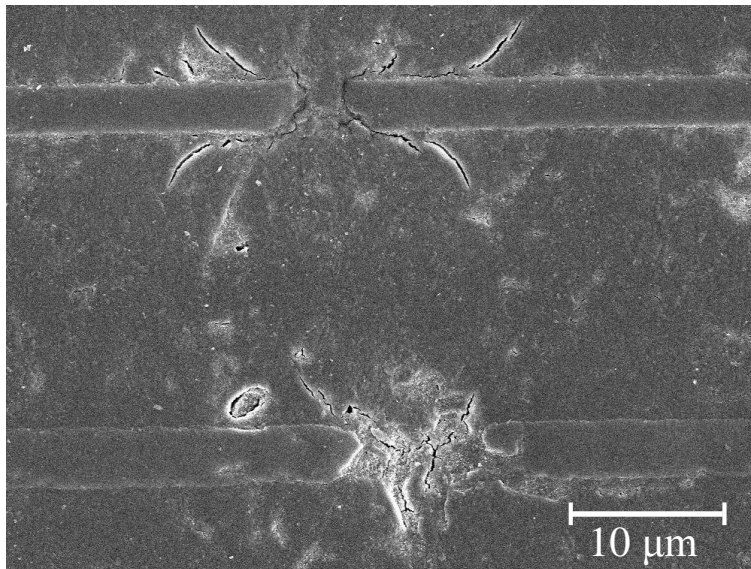
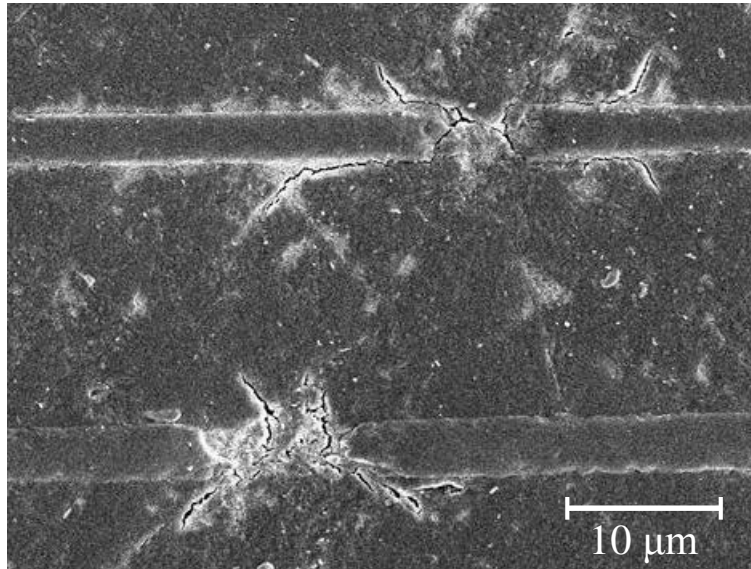


Fig. 4-7 Scanning electron microscope images of double fibers and matrix cracks.

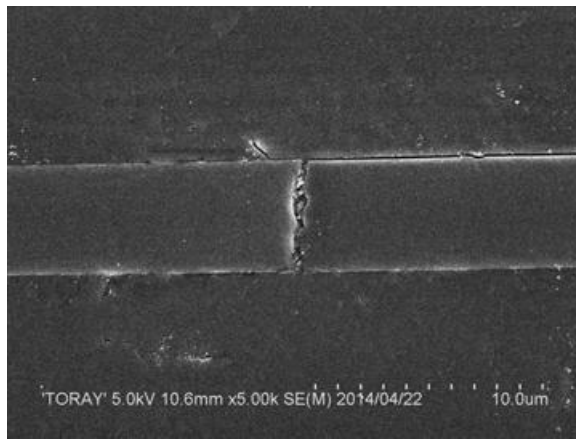
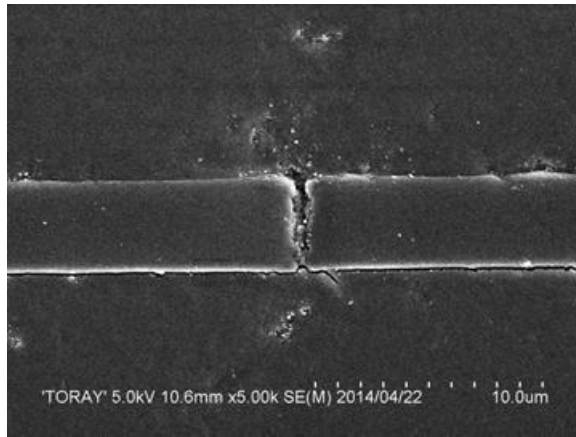
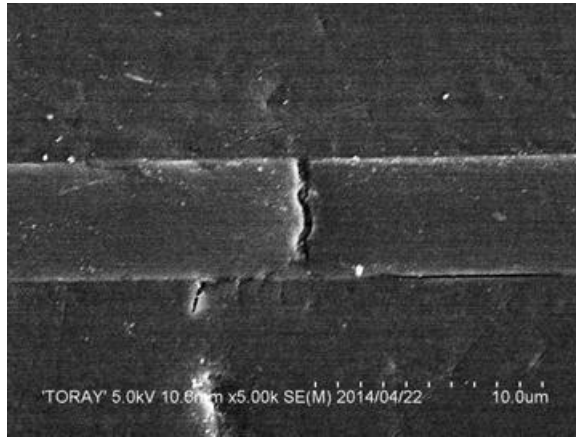


Fig. 4-8 Scanning electron microscope images of fibers and matrix cracks.
(fibers: no treatment and no sizing agent)

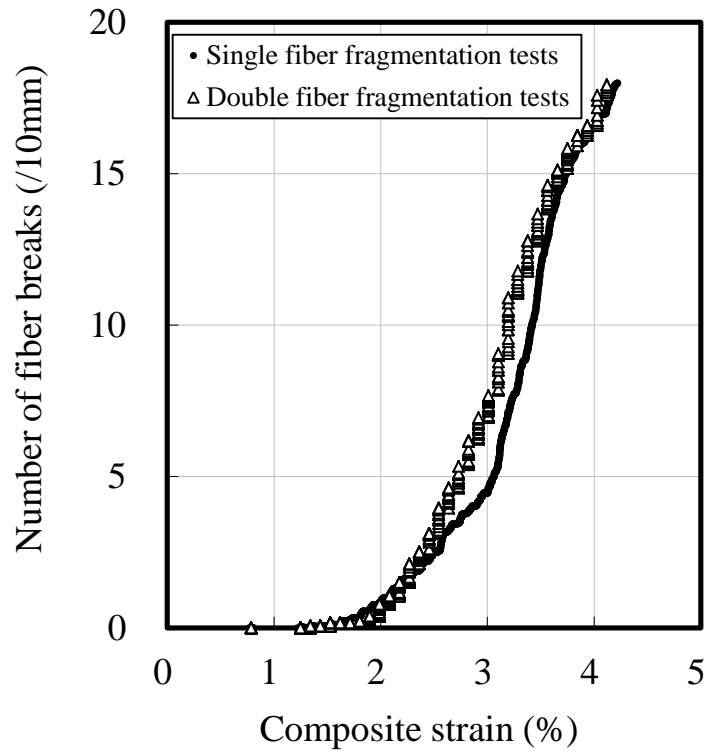


Fig. 4-9 Number of fiber breaks versus the strain measured during the SFC tests.

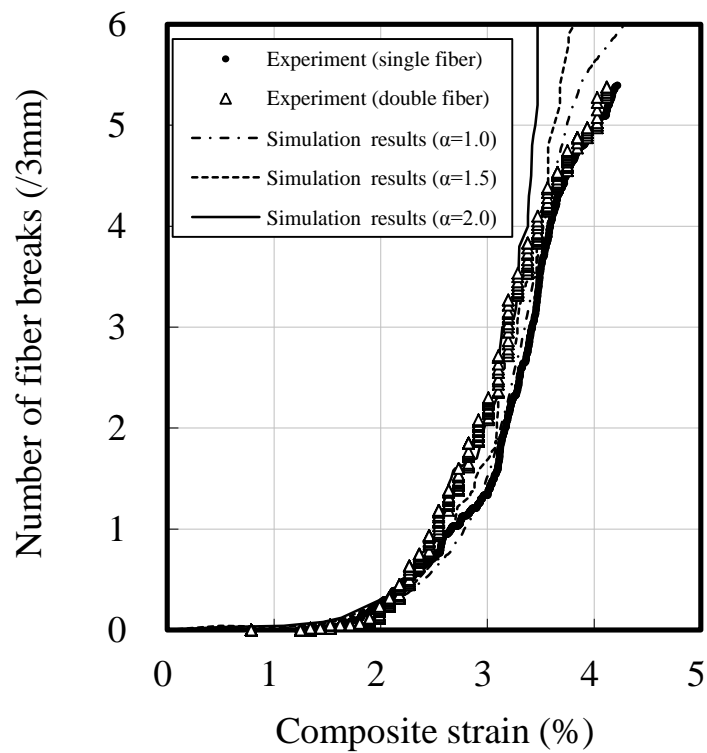
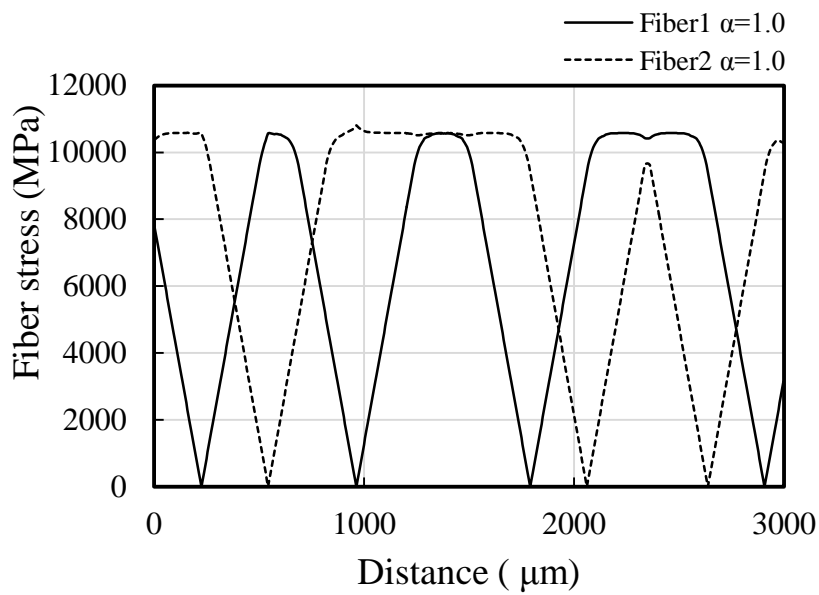
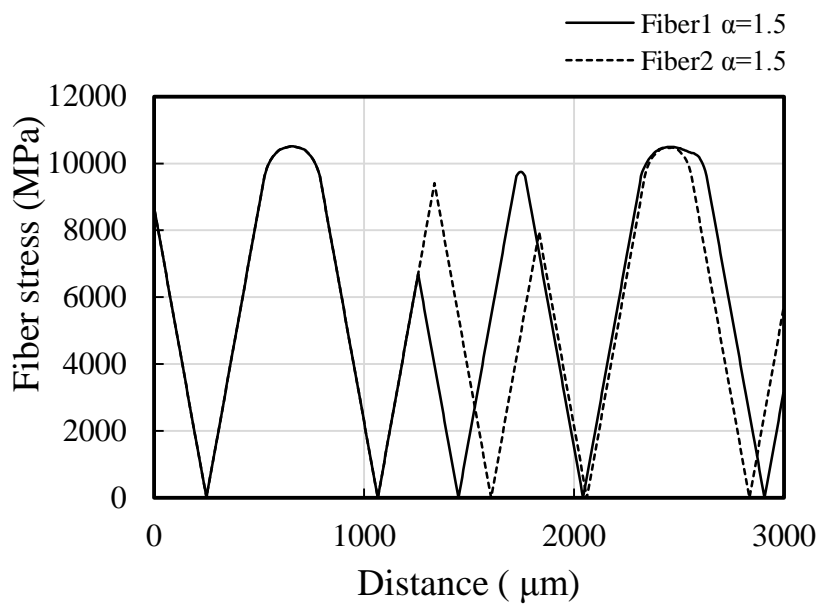


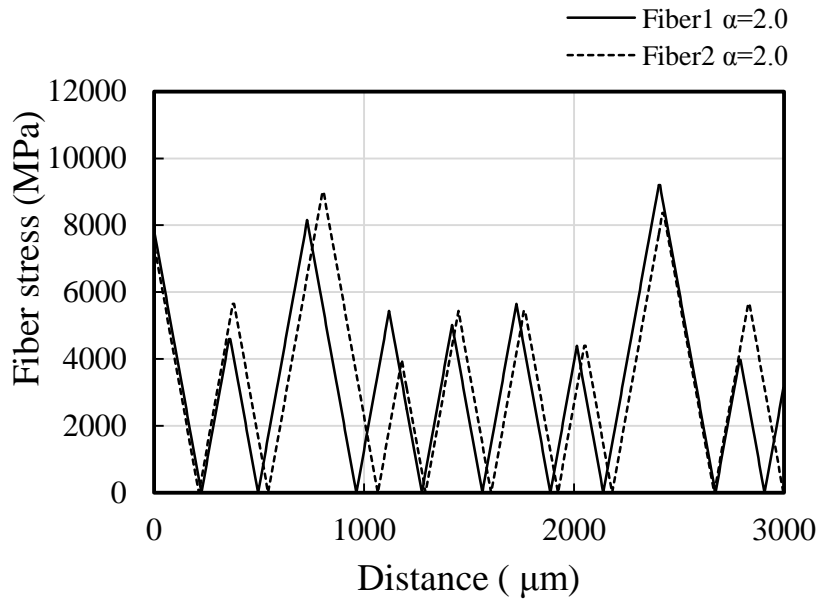
Fig. 4-10 Number of fiber breaks versus the strain measured during the SFC tests.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4-11 Fiber breaks behaviors at 3.5% predicted using the Spring Element Model with Bimodal Weibull distribution.

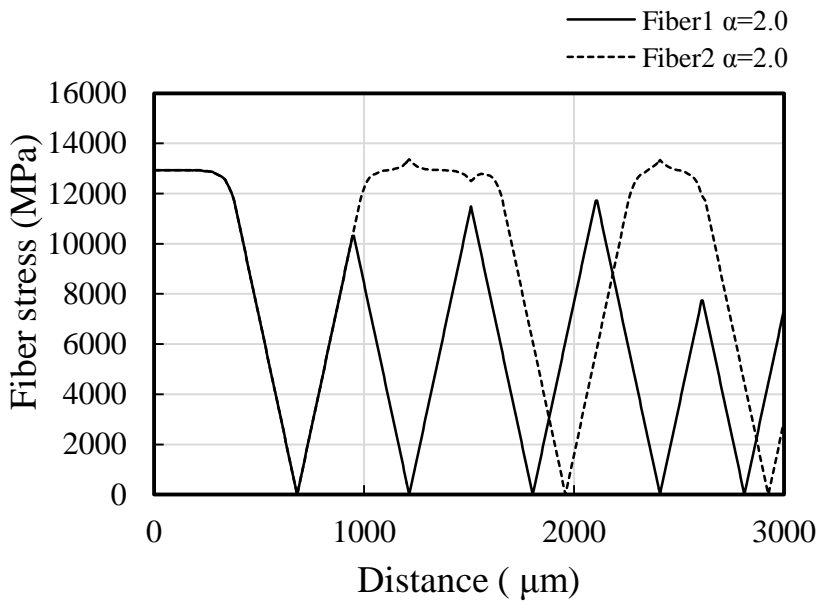
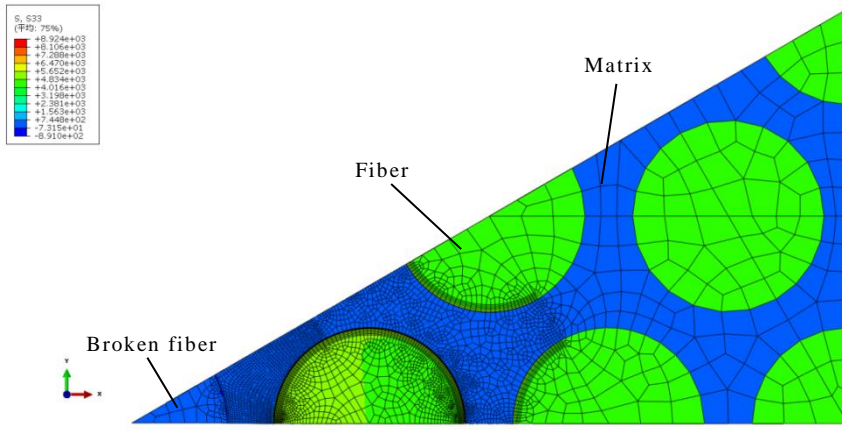
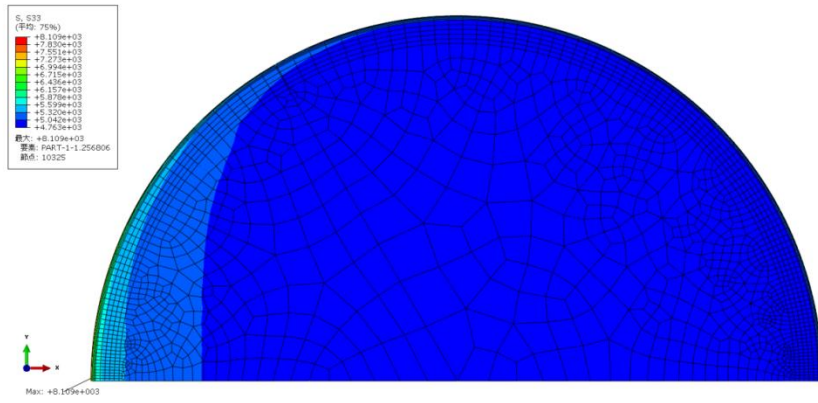


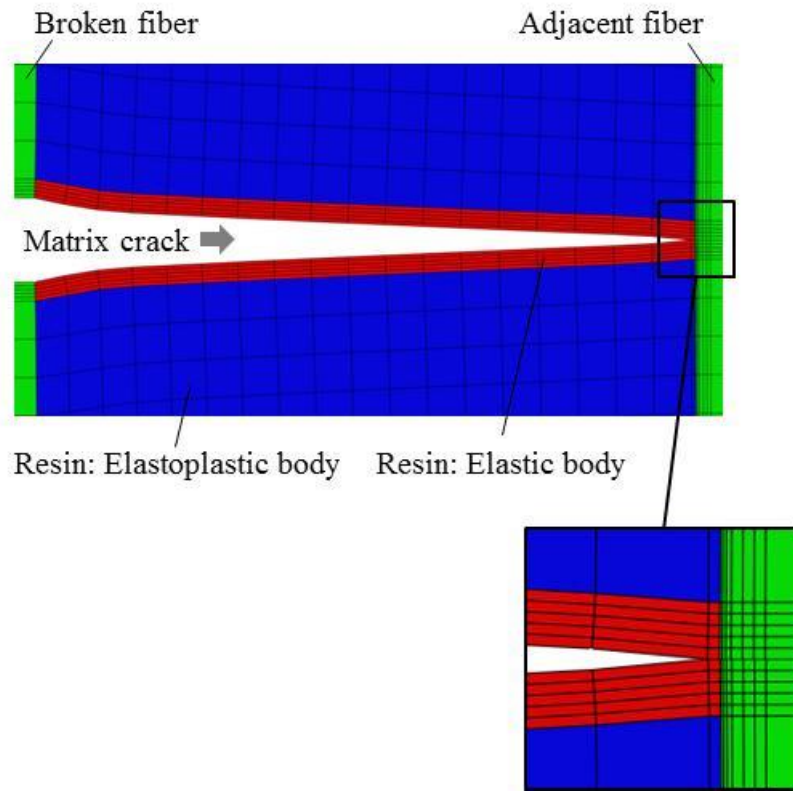
Fig. 4-12 Fiber breaks behaviors at 3.5% predicted using the Spring Element Model with Unimodal Weibull distribution.



(a)

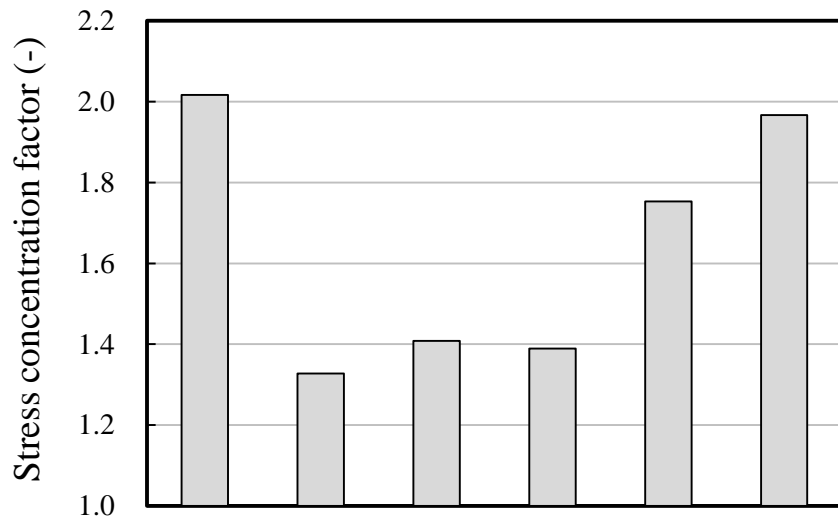


(b)



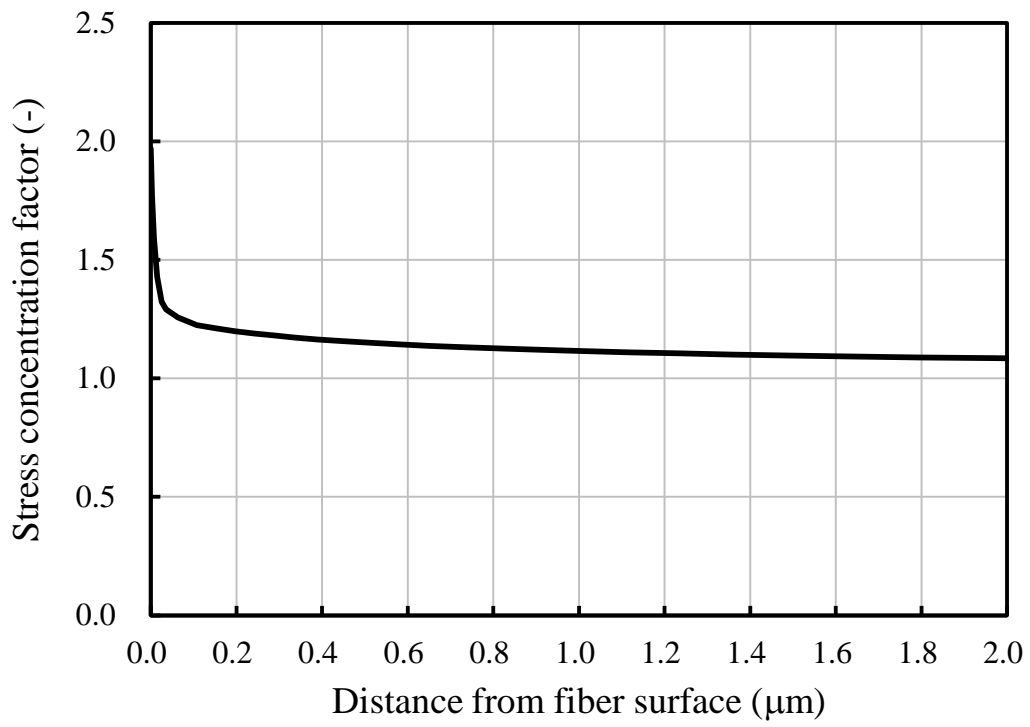
(c)

Fig. 4-13 Finite element model having seven fibers in unidirectional composite.

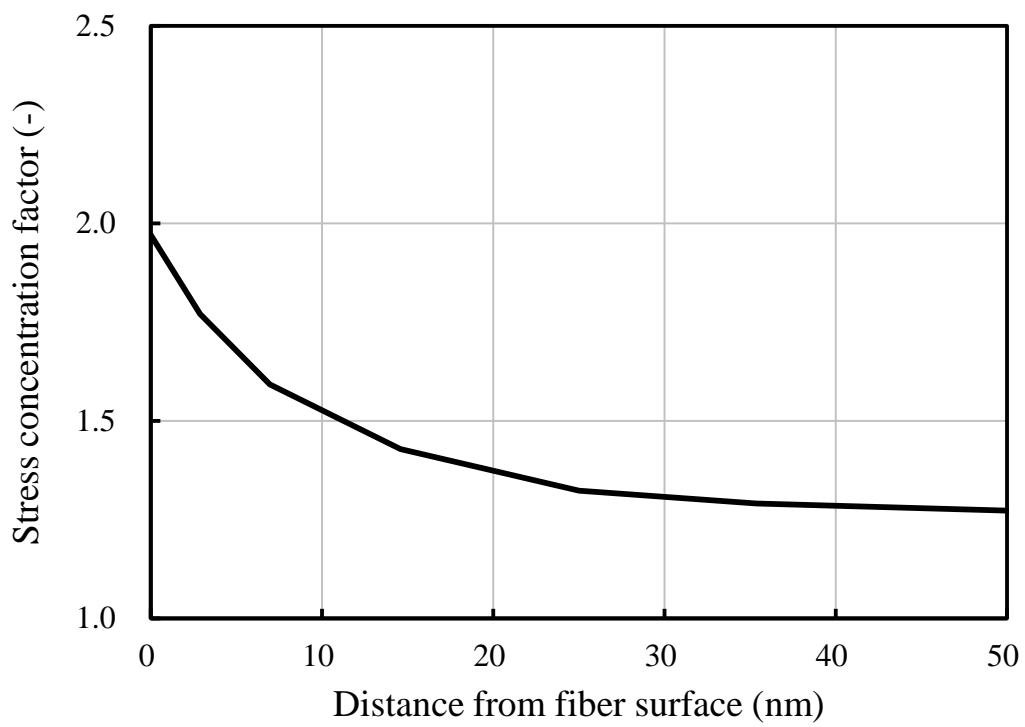


Mesh	50 nm	50 nm	10 nm	50 nm	10 nm	2 nm
Resin	A	B	B	B	B	B
SSV	NO	NO	NO	YES	YES	YES

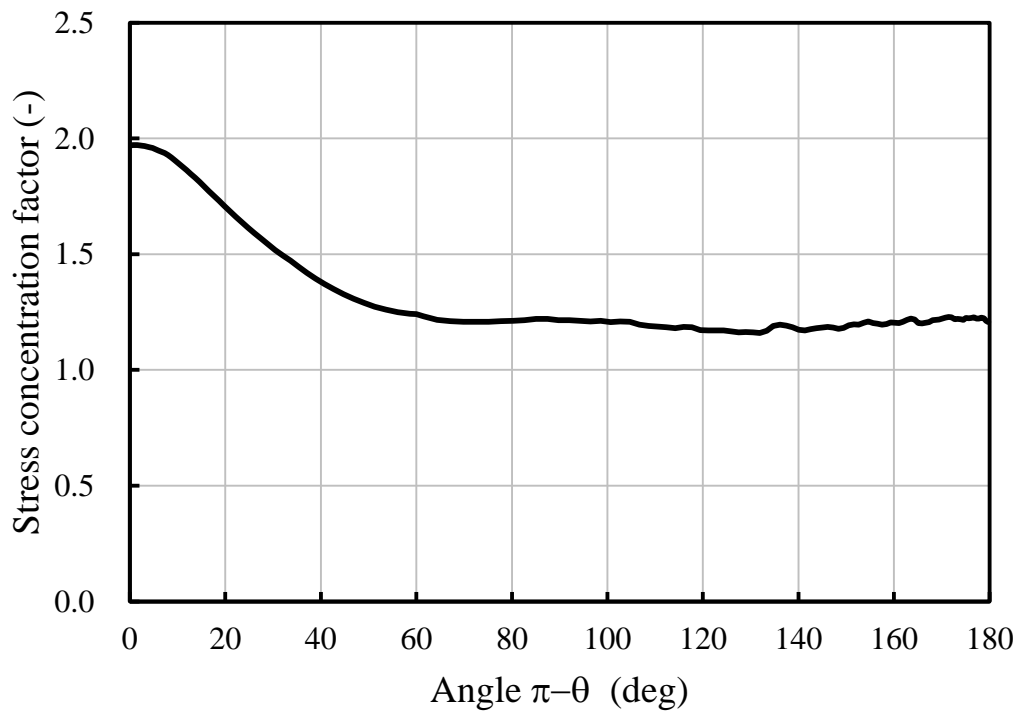
Fig. 4-14 Stress concentration factor analyzed by FEM
(Resin A: Elastic, Resin B: Elastoplastic to be re-curing).



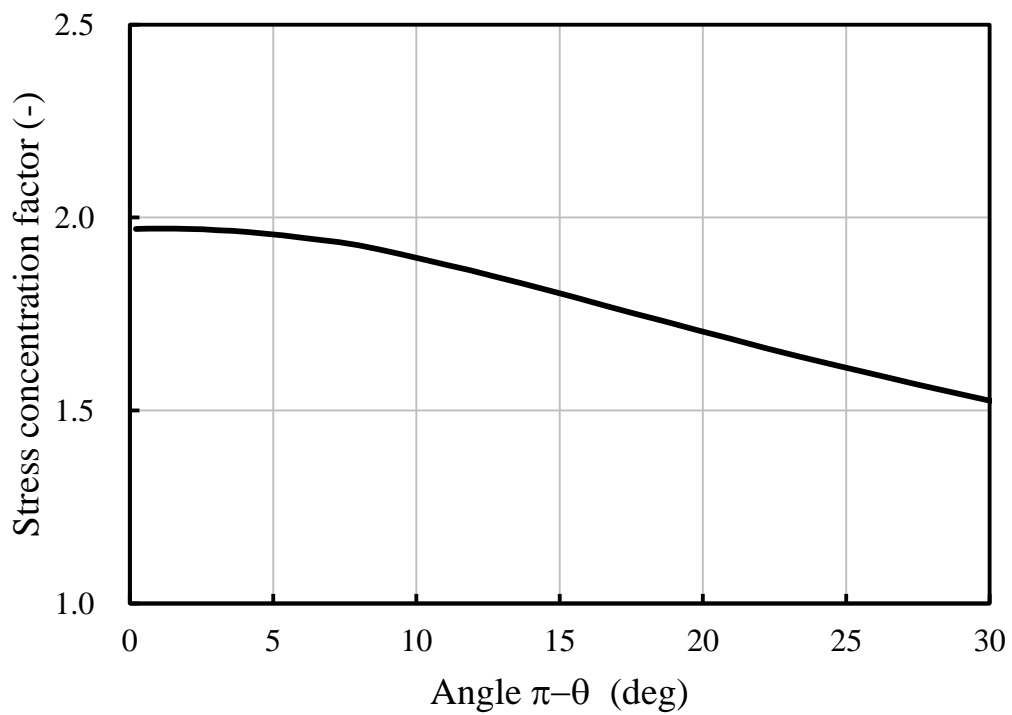
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4-15 Stress concentration factor analyzed by FEM.

4.6 応力集中係数を考慮した一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度予測

ダブルファイバーフラグメンテーション試験で使用した樹脂を用いて一方向 CFRP 複合材料の引張試験を行うとともに、4.5 項で得られた繊維破断部近傍のマトリックスクラックによる隣接繊維表面への応力集中を導入した数値シミュレーションを行った。実験結果と数値シミュレーションの結果を Fig. 4-16 に示す。なお、実際の試験片寸法を考慮するため式(4-4)によるサイズスケーリング手法³⁹⁾を用いて、数値シミュレーション結果と実験結果の比較を行った。実験結果の平均値 4.9 GPa に対して、数値シミュレーションにおいて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場合、過去の研究と同様に単一ワイブル分布を用いた場合と比べて解析値は実験値に近い結果を示すがそれでも依然として実験値に対して 50% 高めに予測しており、大きな乖離が見られる。一方、ダブルファイバーフラグメンテーション試験により同定した隣接繊維表面への応力集中係数 2.0 を導入することに加えて、実験値同等のサイズまでサイズスケーリングをした結果、引張強度は 5.5 GPa であった。実験結果の最大値 5.2 GPa に対して 6% のみ高めに予測する結果であり、実験結果を精度良く予測できることがわかった。すなわち、モデル的なコンポジットであるダブルファイバーフラグメンテーション試験の繊維破断挙動解析から取得した繊維破断部近傍のマトリックスクラックによる隣接繊維表面への応力集中係数 2.0 を数値シミュレーションに導入することで、実験結果を精度良く予測できることを示した。

さらに、表面処理とサイジング剤処理を行っていない T800S を用いた場合の一方向 CFRP 複合材料の引張強度の実験値は 6.0 GPa であった。これは前述した通常の T800S を用いた場合の 5.0 GPa と比較して高い値であり、マトリックスクラックの形成が一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度に大きく影響していると推察できる。また、一方向 CF/エポキシ複合材料の引張試験後の試験片の写真を Fig. 4-17 に示す。フラグメンテーション試験においてマトリックスクラックの形成がほとんど認められていない表面処理とサイジング剤処理を行っていない T800S を用いた場合は破断面において全体に渡って破断が集積しており、一方で通常の T800S を用いた場合は同一断面で平坦に破断している傾向が認められ、マトリックスクラック形成により破断繊維近傍に局所的な応力集中が生じ、隣接繊維の破断が誘発しているためと推定できる。

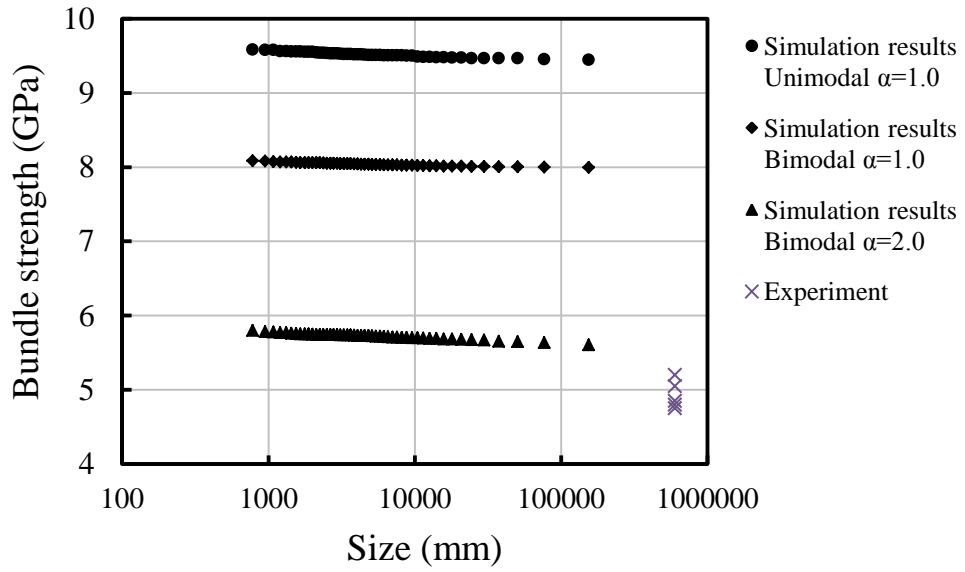


Fig. 4-16 Comparison of the size-scaled values obtained from the SEM simulations and the experimental data for T800S/DGEBA composites.



(a)



(b)

Fig. 4-17 Schematic of unidirectional CF/epoxy composites specimen after tensile test. (a) T800S, (b) T800S (no treatment and sizing agent)

4.7 結言

本章では、実際の航空機用途に近い CF/エポキシ樹脂物性を示す系を用いて評価と解析を行った。具体的には、繊維破断部近傍においてマトリックスクラックが形成する系であり、マトリックスクラックによる隣接繊維表面への応力集中を考慮した一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維破断プロセスと繊維方向引張強度の予測について検討を行った。

1. 繊維破断部近傍に隣接した繊維への応力集中係数について精密に議論を行うことを目的として、2本の繊維を繊維径以下の距離で並行に配置したダブルファイバーフラグメンテーション試験を行ったところ、繊維破断部近傍の隣接した繊維の破断確率増加を確認した。
2. 繊維破断部に隣接した繊維表面近傍の応力集中係数を導入したばね要素モデルを用いてダブルファイバーフラグメンテーション試験の繊維破断挙動の解析を行った結果、隣接繊維表面の応力集中係数を 2.0 とすることで実験結果を再現することがわかった。また、繊維強度分布に高強度領域の分布が狭い複合ワイブル分布を導入することが、繊維破断部近傍の隣接繊維の大半が破断するというダブルファイバーフラグメンテーション試験の繊維破断挙動を再現する上で必要不可欠であることがわかった。
3. 繊維破断部近傍に隣接した繊維の応力集中に対して FEM 解析を行った。マトリックスクラック先端近傍の樹脂は弾性的な特性を持つとする SSV モデルを導入するとともに、メッシュサイズを 2 nm と細かく設定することで、繊維破断部近傍の隣接繊維表面の局所的な領域において応力が高まる可能性があることがわかった。
4. 炭素繊維の単繊維強度分布に複合ワイブル分布を用いるとともに、繊維破断部近傍の隣接繊維表面の局所的な領域における応力集中係数 2.0 を導入したばね要素モデルにより一方向 CF/エポキシ複合材料の強度予測を行ったところ、実験結果を精度良く再現できることを示した。

第 4 章における参考文献

- 1) M. S. Madhukar and L. T. Drzal, Fiber-matrix adhesion and its effect on composites mechanical properties. 2. Longitudinal (0°) and transverse (90°) tensile and behavior of graphite/epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, 25 (1991), 958-991.
- 2) J. Ivens, M. Wevers and I. Verpoest, Influence of carbon fibre surface treatment on composite UD strength, *Composites*, 25 (1994), 722-728.
- 3) M. R. Wisnom and S. R. Hallett, The role of delamination in strength, failure mechanism and hole size effect in open hole tensile tests on quasi-isotropic laminates, *Composites Part A*, 40 (2009), 335-342.
- 4) M. R. Wisnom, Modelling discrete failures in composites with interface elements, *Composite Part A*, 41 (2010), 795-805.
- 5) W. A. Curtin, Theory of mechanical properties of ceramic-matrix composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991), 2837-2845.
- 6) W. A. Curtin, Tensile strength of fiber-reinforced composites: 3. Beyond the traditional Weibull model for fiber strengths, *Journal of Composite Materials*, 34, 15 (2000), 1301-1332.
- 7) T. Okabe and N. Takeda, Elastoplastic shear-lag analysis of single-fiber composites and strength prediction of unidirectional multi-fiber composites, *Composites Part A*, 33 (2002), 1327-1335.
- 8) T. Okabe, N. Takeda, Y. Kamoshida, M. Shimizu and W. A. Curtin, A 3D shear-lag model considering micro-damage and statistical strength prediction of unidirectional fiber-reinforced composites, *Composites Science and Technology*, 61, 12 (2001), 1773-1787.
- 9) T. Okabe, H. Sekine, K. Ishii, M. Nishikawa and N. Takeda, A 3D shear-lag model considering micro-damage and statistical strength prediction of unidirectional fiber-reinforced composites, *Composites Science and Technology*, 65 (2005), 921-933.
- 10) T. Okabe, K. Ishii, M. Nishikawa and N. Takeda, Effect of matrix hardening on the tensile strength of alumina fiber-reinforced aluminum matrix composites, *Advanced Composite Materials*, 19 (2010), 229-241.
- 11) B. W. Rosen, Tensile failure of fibrous composites, *AIAA* 2 (1964), 1985-1991.
- 12) K.L. Pickering, M. G. Bader and A. C. Kimber, Damage accumulation during the

- failure of uniaxial carbon fibre composites, *Composite Part A*, 29, (1998), 435-441.
- 13) A. E. Scott, M. Mavrogordato, P. Wright, I. Sinclair and S. M. Spearing, In situ fibre fracture measurement in carbon-epoxy laminates using high resolution computed tomography, *Composites Science and Technology*, 71 (2011), 1471-1477.
 - 14) S. Blassiau, A. Thionnet, and A. Bunsell, Micromechanisms of load transfer in a unidirectional carbon fibre-reinforced epoxy composite due to fibre failure: Part 3. Multiscale reconstruction of composite behavior, *Composite Structures*, 83 (2008), 312–323.
 - 15) A. Thionnet, H. Y. Chou and A. Bunsell, Fibre break processes in unidirectional composites, *Composites Part A*, 65 (2014), 148-160.
 - 16) S. Pimenta and S. T. Pinho, Hierarchical scaling law for the strength of composite fibre bundles, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61 (2013), 1337-1356.
 - 17) Y. Swolfs, L. Gorbatikh, V. Romov, S. Orlova, S. V. Lomov and I. Verpoest, Stress concentrations in an impregnated fibre bundle with random fibre packing, *Composites Science and Technology*, 74 (2013), 113-120.
 - 18) Y. Swolfs, I. Verpoest, Larrisa Gorbatikh, Issues in strength models for unidirectional fibre-reinforced composites related to Weibull distributions, fibre packings and boundary effects, *Composites Science and Technology*, 114 (2015), 42-49.
 - 19) Y. Swolfs, H. Morton, A. E. Scott, L. Gorbatikh, P. A. S. Reed, I. Sinclair, S. M. Spearing and I. Verpoest, Synchrotron radiation computed tomography for experimental validation of a tensile strength model for unidirectional fibre-reinforced composites, *Composites Part A*, 77 (2015), 106-113.
 - 20) P. W. J. van den Heuvel, Y. J. W. van der Bruggen and T. Peijs, Failure phenomena in multi-fibre model composites: Part 1. An experimental investigation into the influence of fibre spacing and fibre-matrix adhesion, *Composites Part A*, 27 (1996), 855-859.
 - 21) P. W. J. van den Heuvel, T. Peijs and R. J. Young, Failure phenomena in two-dimensional multi-fibre microcomposites: 2. A raman spectroscopic study of the influence of inter-fibre spacing on stress concentrations, *Composites Science and Technology*, 57 (1997), 899-911.
 - 22) P. W. J. van den Heuvel, T. Peijs and R. J. Young, Failure phenomena in

- two-dimensional multi-fibre microcomposites-3. A Raman spectroscopy study of the influence of interfacial debonding on stress concentrations, *Composites Science and Technology*, 58 (1998), 933-944.
- 23) P. W. J. van den Heuvel, T. Peijs and R. J. Young, Failure phenomena in two-dimensional multi-fibre microcomposites. Part 4: a Raman spectroscopic study on the influence of the matrix yield stress on stress concentrations *Composites Part A*, 31 (2000), 165-171.
- 24) P. W. J. van den Heuvel, M. K. Wubbolts, R. J. Young and T. Peijs, Failure phenomena in two-dimensional multi-fibre model composites: 5. A finite element study, *Composites Part A*, 29 (1998), 1121-1135.
- 25) P. W. J. van den Heuvel, S. Goutianos, R. J. Young and T. Peijs, Failure phenomena in fibre-reinforced composites. Part 6: a finite element study of stress concentrations in unidirectional carbon fibre-reinforced epoxy composites, *Composites Part A*, 64 (2004), 645-656.
- 26) S. Ochiai and M. Hojo, Stress disturbances arising from cut fibre and matrix in unidirectional metal matrix composites calculated by means of modified shear lag analysis, *Journal of Materials Science*, 31 (1996), 3861-3869.
- 27) S. Sirivedin, D. N. Fenner, R. B. Nath and C. Galiotis, Effects of inter-fibre spacing and matrix cracks on stress amplification factors in carbon-fibre/epoxy matrix composites. Part 1: planar array of fibres, *Composites Part A*, 34 (2003), 1227-1234.
- 28) S. Sirivedin, D. N. Fenner, R. B. Nath and C. Galiotis, Effects of inter-fibre spacing and matrix cracks on stress amplification factors in carbon-fibre/epoxy matrix composites, Part 2: Hexagonal array of fibres, *Composites Part A*, 37 (2006), 1936-1943.
- 29) S. Sirivedin, D. N. Fenner, R. B. Nath and C. Galiotis, Viscoplastic finite element analysis of matrix crack propagation in model continuous-carbon fibre/epoxy composites, *Composites Part A*, 37 (2006), 1922-1935.
- 30) W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, *Journal of Applied Mechanics*, 18 (1951), 293-297.
- 31) B. Bergman, On the estimation of the Weibull modulus, *Journal of Materials Science Letters*, 3 (1984), 689-692.
- 32) A. Khalili and K. Kromp, Statistical properties of Weibull estimators, *Journal of*

- Materials Science*, 26, 24 (1991), 6741-6752.
- 33) J. W. Hitchon and D. C. Phillips, The dependence of the strength of carbon fibres on length, *Fibre Science and Technology*, 12, 3 (1979), 217-233.
- 34) EL. M. Asloun, J. B. Donnet, G. Guilpain, M. Nardin and J. Schultz, On the estimation of the tensile strength of carbon fibres at short lengths, *Journal of Materials Science*, 24, 10 (1989), 3504-3510.
- 35) F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, I. A. Kinloch and R. J. Young, Factors controlling tensile strength of carbon fibres, *Composite Part A*, 57 (2014), 88-94.
- 36) T. Tagawa and T. Miyata, Size effect on the tensile strength of carbon fibers, T. Miyata, *Materials Science and Engineering*, 238, 2 (1997), 336-342.
- 37) K.L. Pickering and T.L. Murray, Weak link scaling analysis of high-strength carbon fibre, *Composite Part A*, 30, 8 (1999), 1017-1021.
- 38) J. Watanabe, F. Tanaka, H. Okuda and T. Okabe, Tensile strength distribution of carbon fibers at short gauge lengths, *Advanced Composite Materials*, 23, 5-6 (2014), 535-550.
- 39) T. Okabe and N. Takeda, Size effect on tensile strength of unidirectional CFRP composites-experiment and simulation, *Composites Science and Technology*, 62 (2002), 2053-2064.
- 40) Z. Suo, C. F. Shih and A. G. Varias, A theory for cleavage cracking in the presence of plastic flow, *Acta Metallurgica et Materialia*, 41, 5 (1993), 1551-1557.

第 5 章 結論

環境問題の世界的な高まりを受けて、今後の需要拡大が予想されている航空機においても燃費改善が大きく求められている。さらに、航空機の需要拡大が環境に与える影響や経済性にも大きな関心が集まっており、CFRP 複合材料の適用拡大が期待されている。航空機においては、軽量化の有効な手段の一つである CFRP 複合材料の繊維軸方向の特性が重要であり、特に、基本的な特性である一方向 CFRP 複合材料の繊維方向引張強度について理解することが必要である。そこで、本研究では、一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度を正確に予測するモデルを提案することで、CFRP 複合材料物性の更なる向上と繊維・樹脂・界面の設計指針を得ることを目的とした。以下に本研究で得られた結論を示す。

第 2 章では、一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度の支配因子の一つである炭素繊維の単繊維強度分布の同定を行った。特に、これまでの研究では明確にされてこなかった短試長領域の単繊維強度分布について厳密に議論することを目的として、単繊維引張試験と単繊維複合材料を用いた引張試験(フラグメンテーション試験)を用いることで精密な単繊維強度分布の評価を行った。得られた知見を以下に示す。

1. 単繊維引張試験と単繊維複合材料を用いたフラグメンテーション試験により炭素繊維単繊維強度分布について評価を行ったところ、短試長領域を含めた単繊維強度分布には高強度領域の分布が狭い複合ワイブル分布 (Bimodal Weibull distribution)の適用が妥当であることがわかった。物性の異なる 2 種類の PAN 系炭素繊維 (T800S および T700S)いずれにおいても複合ワイブル分布の適用が妥当であることを示した。
2. 単繊維強度分布について、長試長領域のワイブル形状係数 m_1 が 4-5 であるのに対して、短試長領域のワイブル形状係数 m_2 は 12-13 と大きく単繊維強度分布が狭いことがわかった。これは、長試長領域と短試長領域で異なる強度支配因子が存在することに起因するものと考えられる。
3. 炭素繊維単繊維の破断面観察において、破断開始点のほとんどが繊維表面近傍であり、いずれの欠陥も繊維表面近傍に存在することがわかった。
4. 短試長領域の単繊維強度は飽和傾向であり、T800S では約 14 GPa まで引張強度を向上させることができる。これらの結果を考慮してコンポジット強度発現について理解する必要がある。

第 3 章では、第 2 章で得られた単繊維強度分布を用いて一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度の予測を行った。得られた結論を以下に示す。

1. 第 2 章で得られた高強度領域の分布が狭い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適用した場合と比較して、一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維方向引張強度を正確に予測できることを示した。
2. 一方向 CFRP 複合材料の引張強度を高めるためには、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が示唆された。
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。

第 4 章では、実際の航空機用途に近い CF/エポキシ樹脂物性を示す系を用いて評価と解析を行った。具体的には、繊維破断部近傍においてマトリックスクラックが形成する系であり、マトリックスクラックによる隣接繊維表面への応力集中を考慮した一方向 CF/エポキシ複合材料の繊維破断プロセスと繊維方向引張強度の予測について検討を行った。得られた結論を以下に示す。

1. 繊維破断部近傍に隣接する繊維への応力集中係数を検討する目的で、2 本の繊維を繊維径以下の距離で並行に配置したダブルファイバーフラグメンテーション試験を行ったところ、繊維破断部近傍の隣接した繊維の破断数増加を確認した。
2. 繊維破断部に隣接した繊維表面近傍の応力集中係数を導入したばね要素モデルを用いてダブルファイバーフラグメンテーション試験の繊維破断挙動の解析を行ったところ、隣接繊維表面の応力集中係数 2.0 を用いることで実験結果を再現することがわかった。また、繊維強度分布に高強度領域の分布が狭い複合ワイブル分布を導入することが、繊維破断部近傍の隣接繊維の大半が破断するというダブルファイバーフラグメンテーション試験の繊維破断挙動を再現する上で必要不可欠であることが明らかとなった。
3. 繊維破断部近傍に隣接した繊維の応力集中係数が高まることに対して FEM 解析を行った。マトリックスクラック先端近傍の樹脂は弾性的な特性を持つとする SSV モデルを導入し、メッシュサイズに 2 nm を用いることで、繊維破断部近傍の隣接繊維表面の局所的な領域において応力が高まる可能性があ

ることがわかった。

4. 炭素繊維の単繊維強度分布に複合ワイブル分布を用いるとともに、繊維破断部近傍に隣接した繊維の極表面の応力集中係数 2.0 を導入したばね要素モデルにより一方向 CF/エポキシ複合材料の強度予測を行ったところ、実験結果を精度良く再現できることを示した。

以上のように、一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度を正確に予測して、繊維・樹脂・界面の設計指針を得るために炭素繊維の単繊維強度分布から精密に検証した。その結果、炭素繊維の単繊維強度分布に高強度領域の分布が狭い複合ワイブル分布を用いるとともに、繊維破断部近傍に隣接した繊維の極表面の応力集中係数を導入することで、一方向 CF/エポキシ複合材料の引張強度を精度良く予測できることを示した。本論文より、マトリックスクラック形成を抑制する樹脂開発と繊維表面への応力集中を軽減する繊維設計がコンポジット引張強度向上に重要であることが示唆された。今後の材料設計の一助とする。

謝辞

本研究を遂行するに当たり、多くの方々からご協力・ご助言を頂きました。

指導教官である岡部朋永教授には、博士課程における研究の意義や方向性・進め方についてご助言頂きました。加えて今後の会社人生についても熱心にご指導ご厚情頂きました。研究を進めていく上で大きな励みとなりましたことをここに記すとともに、温かい激励に感謝申し上げます。

福永久雄教授と橋田俊之教授には学位論文審査にあたり、研究の考察に関して多くの適切なお助言とご指導を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

山本剛准教授には、論文作成にあたり多くの貴重なご助言とご指導を賜りました。また、樋口諒氏には、有限要素解析技術についてご指導・ご協力を賜りました。改めて御礼申し上げます。

東レ 複合材料研究所の遠藤真所長には、本研究に対して貴重なご指導頂くとともに、材料開発への道筋についても適切なお助言頂きました。研究を進めるための環境を整備して頂き、心より感謝申し上げます。

田中文彦博士には、炭素繊維研究における議論の場を通じて数多くの貴重なご助言と熱心なご指導を頂きました。博士課程の研究に対してご理解・ご配慮頂くとともに、研究にとどまらず様々な激励を頂きました。心より感謝申し上げます。

奥田治己氏には、日ごろから研究に関する貴重なご助言を頂きました。松谷浩明博士には、数値解析のご指導・ご協力を賜るとともに、数多くのご助言頂きました。大原慶子氏には、実験面において全面的なご協力を賜りました。改めて感謝の意を表します。

最後に、あたたかく応援してくれた父と母、そしてどのような状況でも私を支えてくれた妻と子に心から感謝いたします。

本当にありがとうございました。

2016年2月

渡邊潤