

| | |
|----------|---|
| 氏名（本籍） | SHI MINGJUN（中華人民共和国） |
| 学位の種類 | 博士（工学） |
| 学位授与番号 | 甲第612号 |
| 学位授与日付 | 令和4年3月25日 |
| 専攻 | 生産開発システム工学専攻 |
| 学位論文題目 | Application and mechanism characterization of nanofibers for interlaminar toughening of composite materials (層間強化におけるナノファイバーの応用とメカニズム解明) |
| 学位論文審査委員 | (主査) 教授 植松 美彦 (副査) 教授 武野 明義 教授 仲井 朝美 |

論文内容の要旨

炭素繊維強化複合材料は、高強度と高剛性を有するため、重要な構造部品に最適な材料として使われている。しかし、複合材料積層板は、層間に樹脂リッチ領域が存在するため、様々な静的、動的荷重に対して損傷抵抗性が弱いことを示している。これにより、層間破壊または層間はく離が積層板の主な破壊挙動になる。この課題に対して、過去の研究では様々な補強方法を検討されてきた。例えばステッチング、層間フィルム、粒子による強化などが挙げられる。これらの補強方法については、引張強度や、層間はく離抵抗性の向上が確認できたが、ステッチされた積層板の場合は面内弾性率の低下、層間フィルム補強された場合は樹脂/フィルムの界面での接着性が低下、粒子強化された場合は粒子分布不均一などの欠点も示されている。エレクトロスピンニング法で製造されたナノファイバーベールは、薄膜特性、高分子配向、ナノ多孔質構造の特徴を持ち、上述の補強方法と比較して炭素繊維の配向へ影響が少なく、含浸性と機械特性に優れることから、インターリーフとして積層板の層間耐損傷性を改善することが期待されている。先行研究では、ナノファイバーベール層間靱性補強に対して、熱硬化性樹脂積層材を中心に、Mode-I、Mode-IIの層間破壊靱性の改善および耐衝撃性の改善において優れた性能を示すことが報告されている。一方、自動車および航空宇宙業界にとって、複合材料の疲労性能は最も重要な要素の一つである。しかし、これまでナノファイバーベール強化熱硬化性樹脂積層材の疲労特性に関する検討はおこなわれていない。また、熱可塑性複合材料は、熱硬化性複合材料より高生産性と経済性のメリットがあるため、近年、熱可塑性複合材料で製造された部品の生産が倍増している。ただし、熱可塑性樹脂積層材におけるナノファイバーの応用とメカニズム解明に関する検討はおこなわれていない。そこで、本研究ではナノファイバー補強した熱硬化性樹脂積層材の曲げ疲労挙動に対して、静的挙動および動的挙動を明らかにすること、熱可塑性樹脂積層材におけるナノファイバーの応用とメカニズム解明に対して、静的挙動および層間破壊挙動を明らかにすること、この二つの課題に着目して検討をおこなった。

まず、ナノファイバー強化熱硬化性樹脂積層材の静的および動的挙動を明らかにするため、VATRM成形によって作製されたクロスプライ積層板で実験を行った。第2章では、ナノファイバー強化熱硬化性樹脂積層材の静的挙動を層間強度試験および3点曲げ試験により評価した。実験結果より、ナノファイバー強化試験片は非強化試験片よりも約37%高い層間せん断強度を示した。ナノファイバー強化試験片の曲げ強度は25.5%増加したが、弾性率は非強化構造と変化がなかった。よってエネルギー吸収と荷重伝達において、ナノファイバーで補強したインターリーフは、応力集中を低減する上で重要な役割を果たすことがわかった。第3章では、第2章の3点曲げ試験結果に対して途中止め試験を実施し、き裂進展挙動を明らかにした。その結果、ナノファイバー強化試験片と非強化試験片の剛性は静的荷重で破壊する前に低下せず、マイクロクラックも層内に発生しないことが明らかとなった。第4章では、ナノファイバー強化熱硬化性樹脂積層材の動的挙動を負荷制御モードの疲労試験で評価した。試験条件は周波数2 Hz、R値0.25、応力範囲を曲げ強度の40%から90%として疲労試験をおこなった。実験結果より、ナノファイバー強化試験片は非強化試験片と比較して、より高い曲げ強度かつ同じ弾性率を持つため、非強化試験片と同じ応力レベルにおいて高負荷と高たわみの疲労挙動を示した。さらに、複合材料の損傷進展特性を、疲労曲げたわみのデータに基づいて、相対曲げ剛性（RFS）というパラメーターで表されるたわみの増分を測定することによって評価した。ナノファイバー強化試験片は長い初期剛性保持性能を示し、最大剛性低下率は21%から10%に減少した。これはナノファイバー強化層がより多くの応力を分散し、炭素繊維に荷重を伝達することで、多くのエネルギーを吸収できるためと考えられる。最後に、疲労強度はナノファイバー強化試験片の疲労強度が非強化試験片の疲労強度の1.7倍であることがわかった。

次に、熱可塑性樹脂積層材の靱性改善にナノファイバーを応用するため、PAナノファイバーをPMMAプリプレグ積層層間に挿入し、適切なプレス条件にてナノファイバー補強した熱可塑性樹脂積層材を作製した。第5章ではナノファイバー強化熱可塑性樹脂積層材の静的挙動を3点曲げ試験で評価

した。その結果、ナノファイバー強化試験片は非強化試験片より曲げ強度と曲げ弾性率が増加し、ナノファイバーインターリーブは、CFRTPシステムにおいても靱性強化に効果があることがわかった。第6章および第7章では、ナノファイバー強化熱可塑性樹脂積層材の層間破壊挙動をDCB試験とENF試験で検討した。Mode-IおよびMode-II破壊靱性試験より、熱可塑性樹脂積層材の層間破壊靱性がナノファイバーのブリッジ効果で改善したことが確認できた。また、先行研究よりPMMA樹脂はPAナノファイバーおよび炭素繊維との適合性が低いことが知られており、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド(HEAA)とメタクリル酸メチル(MMA)のモノマーで重合した変性樹脂を利用することで界面接着性を制御し、界面接着性がナノファイバー層間靱性強化へ及ぼす影響も検討した。その結果、HEAA濃度が0mol% から5mol%に増加すると、Mode-I靱性値が減少ののち増加していく特徴を示した。これは、ブリッジングメカニズムの変化に伴うき裂先端経路の変化が要因であると考えられる。Mode-IIの場合は、靱性値が増加ののち減少していく特徴を示した。これはナノファイバー強化層において多層マイクロクラックが発生し、ナノファイバーブリッジ量が増加することが要因であると考えられる。界面接着性の改善が破壊メカニズムに及ぼす影響を明らかにするため、繊維層およびナノファイバー強化層の破壊断面を観察した。Mode-Iの場合、樹脂の接着性が向上すると、ナノファイバー強化層と炭素繊維層の界面強度が向上したが、炭素繊維とナノファイバーの樹脂からの引き抜けが抑制されたため、ブリッジ効果が減少することが明らかとなった。Mode-IIの場合、ナノファイバーとマトリックス間のせん断応力伝達が効果的に強化され、ナノファイバーが剥離することなく効果的な破壊を伴ったことで、ナノファイバーのブリッジ効果を向上させたことが明らかとなった。

論文審査結果の要旨

本論文では、層間に樹脂リッチ領域が存在するため、様々な静的、動的荷重に対して損傷抵抗性が低い炭素繊維強化積層板の層間強化に対して、エレクトロスピンニング法で製造されたナノファイバーベールを導入し、その有効性を確認している。まず第2章において、熱硬化性樹脂積層材の静的挙動に対して、層間強度および曲げ特性の観点からナノファイバー強化の有効性を確認している。第3章では、き裂進展挙動を解明し、ナノファイバー強化のメカニズムを明らかにした。第4章では、熱硬化性樹脂積層材の動的疲労挙動に対して、ナノファイバー強化の有効性を確認している。さらに、複合材料の損傷進展特性を、疲労曲げたわみのデータに基づく相対曲げ剛性(RFS)というパラメーターで評価可能であることも明らかとしている。第5章では、これまで検討されてこなかった熱可塑性樹脂積層材に対して、層間強度および曲げ特性の観点からナノファイバー強化の有効性を確認している。第6章および第7章では、Mode-IおよびMode-II層間破壊靱性の観点からナノファイバー強化の有効性を明らかにしている。熱可塑性樹脂複合材料においては、繊維/樹脂界面の特性が表面処理や成形条件によって異なる。変性樹脂を利用することで界面接着性を制御し、繊維/樹脂界面の特性がナノファイバー層間靱性強化へ及ぼす影響についても明らかにしている。特に、Mode-IおよびMode-II層間破壊靱性に対して異なる強化メカニズムを呈する興味深い結果を示した。第8章では総括として、ナノファイバーベールで補強した熱硬化性樹脂積層材および熱可塑性樹脂積層材の損傷メカニズムについてまとめており、様々な応力に対してナノファイバーが積層板の層間靱性の改善に有効であることを示している。

以上のように、本論文は新たに独創的な知見を見出すとともに、炭素繊維強化複合材料の利用拡大を促進するような結果を示し、工業的に優れた有用性を持つ点でも評価できることから、学位審査委員会は、この論文を学位論文に値するものと判断した。

最終試験結果の要旨

第2章と第4章および第6章と第7章をまとめて、それぞれ査読付き学術論文に投稿し、掲載が決まっている(オンラインでは掲載済)。また、令和4年1月27日に公聴会を開催し、活発な質疑応答が行われた。審査委員会は、上記のように本論文が学位論文として十分な内容と価値ある知見を含むこと、申請者が専門の分野で学位授与にふさわしい専門知識と語学力を有することを確認し、最終試験に合格と判定した。

発表論文(論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ)

- [1]. **Mingjun Shi**, Asami Nakai, Fatigue and Static characterization on the behavior of electrospun nano-fiber veil toughened composites, Advanced Composite Materials (Accepted 07 Jul 2021, Published online: 08 Sep 2021)
- [2]. **Mingjun Shi**, Shinya Takahashi, Akiyoshi Takeno, Asami Nakai, Nanofiber veil applied in the toughness enhancement of thermoplastic carbon fiber composites, Journal of Thermoplastic Composite materials (First Published February 14, 2022)