

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14415

研究課題名（和文）母材樹脂のメゾ構造を考慮したCFRPの変形・破壊マルチスケールモデリング

研究課題名（英文）Multiscale modeling of deformation and failure of CFRP considering mesostructure of matrix resin

研究代表者

川越 吉晃（Kawagoe, Yoshiaki）

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：00884199

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では量子化学計算、分子動力学法、散逸粒子動力学法、有限要素法といった様々なスケールにわたる解析手法を連携し、エポキシ樹脂を母材樹脂とする炭素繊維強化複合材料の成型時残留変形や強度を予測するマルチスケールモデリング手法を構築した。これにより複合材料がもつ原子・分子スケールから積層板スケールまでの階層的特性を考慮しながら、樹脂分子構造を出発点とし複合材料積層板の各種挙動の予測が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素繊維強化複合材料はその高い比剛性、比強度から軽量化が求められる航空機などの構造部材としての利用が拡大している。一方で、その変形・破壊のメカニズムは従来の金属材料に比べてはるかに複雑なものになっている。本研究ではさまざまなスケールの解析手法を連携することで、複合材料開発の出発点である樹脂の分子設計から複合材料のマクロな変形・破壊までをモデリング可能な手法を構築した。これによって分子設計の段階から複合材料の多くの特性が予測可能となり、材料開発のスクリーニングやコスト・時間削減に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a multi-scale modeling to predict the residual deformation and strength of carbon fiber-reinforced plastic with thermoset resin by linking various numerical approaches such as quantum chemical calculations, molecular dynamics simulations, dissipative particle dynamics, and finite element methods. This method allows the prediction of various behaviors of composite laminates starting from the molecular structure of the resin, while taking into account the hierarchical properties of composite materials from the atomic/molecular scale to the laminate scale.

研究分野：複合材料

キーワード：マルチスケールモデリング CFRP 分子動力学法 散逸粒子動力学法 有限要素法 量子化学計算

## 1. 研究開始当初の背景

近年、低環境負荷を目的として航空宇宙・自動車用構造部材の軽量化が図られており、炭素繊維強化複合材料 (CFRP) の利用が進んでいる。例えば最新航空機では機体重量の 50% 以上で CFRP が用いられており、CFRP の靱性や長期耐久性は航空機の信頼性に直結している。CFRP の靱性や耐久性は母材樹脂に強く依存し、母材樹脂の主成分である熱硬化性樹脂の正確な物性・特性予測が材料開発において強く求められている。無数にある熱硬化性樹脂の主剤・硬化剤の組合せを実験的に評価することは多くの時間と労力を要するため、数値シミュレーションを用いた物性予測と材料の選定が進められている。近年、分子動力学法 (MD) によって熱硬化性樹脂の架橋反応をモデル化し、得られた硬化樹脂モデルから樹脂物性を予測することが可能となっている。一方で、全原子 MD による架橋構造形成のモデリングは時間的・空間的な制約から架橋の疎密や相分離構造のような 1 段階大きなスケール (いわゆるメゾスケール) の再現が困難であり、そのスケールで起きている物理現象を捉えることができない。また、熱硬化性樹脂と炭素繊維を複合化した CFRP のマクロな応答 (変形や破壊) の予測するためには、得られた樹脂物性をさらに上のスケールの解析へと接続する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では CFRP の母材樹脂である熱硬化性樹脂の架橋構造形成過程における時間的・空間的にメゾスケールな物理現象を散逸粒子動力学法 (DPD) によって再現する。さらに全原子 MD もしくは DPD で得られた樹脂特性をさらに上のスケールである有限要素法 (FEM) へ接続し、変形・破壊解析を行う。これによってミクロスケールの分子構造やメゾスケール構造が CFRP のマクロ物性・特性に与える影響を評価し、今後の材料開発における新たな知見を提供することを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では主に 4 つのスケールに注目し、それらを連携させた解析を行う。1 つ目が量子化学計算 (電子スケール) であり、熱硬化性樹脂の架橋反応を精緻に解析し、反応特性として活性化エネルギーと生成熱を取得することを目的としている。本研究では Global Reaction Route Mapping (GRRM)<sup>1,2</sup> を用いることでより効率的かつ高精度な解析を可能としている。2 つ目として全原子 MD (原子・分子スケール) であり、反応モデルと全原子 MD を連携することで、熱硬化性樹脂の架橋構造形成の再現と、剛性・強度・熱特性を取得する。反応モデルは Okabe ら提案した Arrhenius 型の反応確率<sup>3</sup>を GRRM から得られた活性化エネルギーと全原子 MD の局所温度から決定し、樹脂種ごとの反応特性違いと局所温度を反映した形で求めている。反応に伴う結合情報の更新を行なった後に、古典 MD ベースの緩和計算を行うことで、比較的高い計算効率で反応に伴う MD 計算を可能としている。3 つ目として DPD (メゾスケール) であり、粗視化手法を用いることで全原子スケールでは再現困難な時空間スケールでの計算や、高速モデリングを可能とする。その粗視化パラメータは一部全原子 MD の結果から同定している。最後に FEM (連続体スケール) を用いることで、分子スケールから得られた各種物性値を連続体スケールに接続し、CFRP の変形・破壊解析を行う。

## 4. 研究成果

本研究における主要成果を 3 つ報告する。

### (1) 反応 DPD によるメゾスケール解析

全原子 MD にて構築されてきた反応硬化スキームを DPD に拡張し、反応硬化 DPD ツールの構築を行なった (図 1)。これにより全原子 MD に比べて約 1/1480 の計算時間で、硬化樹脂モデルの構築が可能となり、これを全原子系にリバースマッピングすることで高精度な物性値予測が可能であることが示された<sup>4</sup>。高速化に伴い大規模化が可能となったため、熱硬化/熱可塑ブレンドの反応誘起相分離によって生じるメゾスケールの相分離モルフォロジー予測にも本ツールを適用した。これにより熱可塑樹脂の分子量や添加量、昇温条件などで変化するモルフォロジーを予測可能となり、実験と対応可能な結果が得られた (図 2)<sup>5</sup>。これら成果はメゾスケールの構造特性の再現と、力学特性への寄与を明らかにする一助となる。

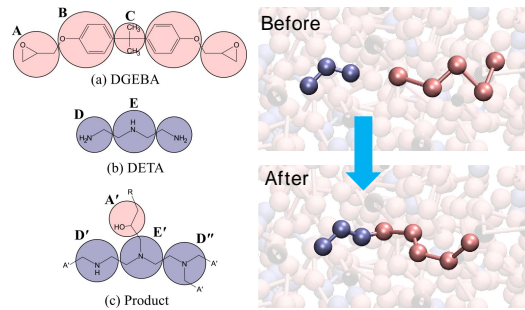


図 1 反応 DPD の模式図

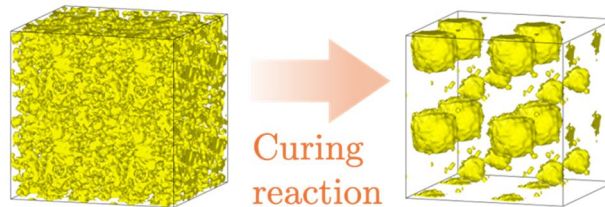


図 2 反応 DPD による反応誘起相分離のモデリング

### (2) マルチスケール変形解析

CFRP はそのマルチスケール性および異種材料特性から、成型時に残留変形が発生し、結果として強度低下や試作コストの増加を引き起こす。樹脂選択の段階からこの残留変形を予測・評価することは材料開発において重要な知見となる。本研究では量子化学計算/全原子 MD/マイクロ FEM/マクロ FEM を連携し、この残留変形予測を可能とする手法を構築した<sup>6,7</sup>。量子化学計算では樹脂の架橋反応の活性化エネルギーと生成熱を取得し、それを反応 MD へ渡す。反応 MD で得られた分子構造から樹脂の剛性や線膨張係数、硬化収縮量を取得する。次に繊維と樹脂の不均一構造を模擬したマイクロ FEM に繊維物性と MD で得られた樹脂物性を渡すことで、一方向複合材料の異方的な剛性や収縮特性が得られる。最後に積層板を模擬したマクロ FEM にマイクロ FEM の物性値を渡し、硬化収縮および熱収縮によって駆動される残留変形を求める。図 3 は予測された残留変形と実験の比較であり、成形後の試験片の 3D スキャンと FEM は良好な一致を示した。さらに試験片のサイズ依存性及び樹脂種依存性も確認できた。

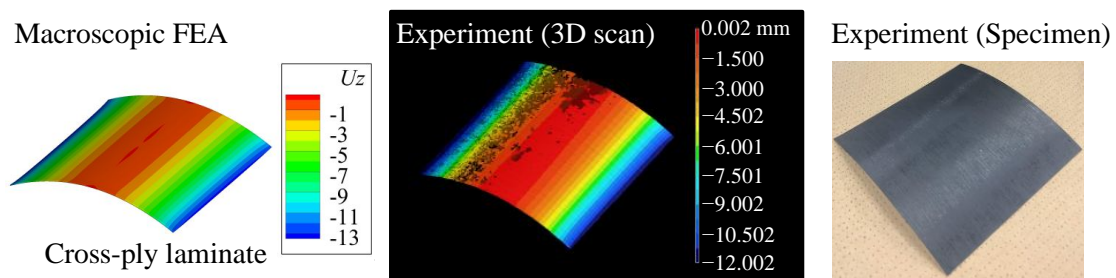


図 3 マルチスケールモデリングによって予測された残留変形と実験の比較

### (3) マルチスケール破壊解析

複合材料の非繊維方向の破壊は樹脂物性によって決定される。そこで上記(2)と同様に 4 スケールの解析を連携することで、マルチスケール破壊解析手法を構築した。一般に MD では計算時間の制限から、変形に対する樹脂応答を取得する際に実験に比べてはるかに大きなひずみ速度が加わっている。多くの樹脂は粘弾性的な特性を持つため、ひずみ速度依存性を有しており、MD における高速変形は特に強度の過大評価を引き起こす。本研究では 1 軸圧縮シミュレーション、3 軸引張シミュレーション、準静的 1 軸引張シミュレーションと Argon の理論式、Christensen の破壊則を連携することで、ひずみ速度依存性を除いた樹脂強度推定手法を構築した(詳細は文献<sup>8</sup>を参照)。得られた樹脂強度を FEM に接続し、複合材料の off-axis 強度を推定し、樹脂の脆性/延性特性と強度-角度関係を詳細に解析した。

<引用文献>

1. Ohno K, Maeda S. A scaled hypersphere search method for the topography of reaction pathways on the potential energy surface. *Chem Phys Lett.* 2004;384(4-6):277-282. doi:10.1016/j.cplett.2003.12.030
2. Maeda S, Ohno K. Global mapping of equilibrium and transition structures on potential energy surfaces by the scaled hypersphere search method: Applications to ab initio surfaces of formaldehyde and propyne molecules. *J Phys Chem A.* 2005;109(25):5742-5753. doi:10.1021/jp0513162
3. Okabe T, Takehara T, Inose K, Hirano N, Nishikawa M, Uehara T. Curing reaction of epoxy resin composed of mixed base resin and curing agent: Experiments and molecular simulation. *Polymer.* 2013;54(17):4660-4668. doi:10.1016/j.polymer.2013.06.026
4. Kawagoe Y, Kikugawa G, Shirasu K, Okabe T. Thermoset resin curing simulation using quantum-chemical reaction path calculation and dissipative particle dynamics. *Soft Matter.* 2021;17(28):6707-6717. doi:10.1039/d1sm00600b
5. Kawagoe Y, Kikugawa G, Shirasu K, Kinugawa Y, Okabe T. Dissipative Particle Dynamics Simulation for Reaction-Induced Phase Separation of Thermoset/Thermoplastic Blends. *J Phys Chem B.* 2024;128(8):2018-2027. doi:10.1021/acs.jpcc.3c07756
6. Kawagoe Y, Kawai K, Kumagai Y, Shirasu K, Kikugawa G, Okabe T. Multiscale modeling of process-induced residual deformation on carbon-fiber-reinforced plastic laminate from quantum calculation to laminate scale finite-element analysis. *Mech Mater.* 2022;170:104332. doi:10.1016/j.mechmat.2022.104332
7. Kinugawa Y, Kawagoe Y, Oine K, Ryuzono K, Hoshikawa Y, Okabe T. Experiment-free multiscale simulation of residual deformation in non-crimp fabric composites. *Adv Compos Mater.* 2024;00(00):1-13. doi:10.1080/09243046.2024.2348861
8. Watanabe T, Kawagoe Y, Shirasu K, Okabe T. Multiscale model for failure prediction of carbon-fiber-reinforced composites under off-axis load. *Int J Solids Struct.* 2023;283(September):112489. doi:10.1016/j.ijsolstr.2023.112489

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Kawagoe Yoshiaki, Kawai Kenji, Kumagai Yuta, Shirasu Keiichi, Kikugawa Gota, Okabe Tomonaga   | 4. 巻<br>170                   |
| 2. 論文標題<br>Multiscale modeling of process-induced residual deformation on carbon-fiber-reinforced plastic laminate from quantum calculation to laminate scale finite-element analysis | 5. 発行年<br>2022年               |
| 3. 雑誌名<br>Mechanics of Materials  | 6. 最初と最後の頁<br>104332 ~ 104332 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.mechmat.2022.104332   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Kawagoe Yoshiaki, Kikugawa Gota, Shirasu Keiichi, Okabe Tomonaga  | 4. 巻<br>17                    |
| 2. 論文標題<br>Thermoset resin curing simulation using quantum-chemical reaction path calculation and dissipative particle dynamics   | 5. 発行年<br>2021年               |
| 3. 雑誌名<br>Soft Matter   | 6. 最初と最後の頁<br>6707 ~ 6717     |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/D1SM00600B  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Kawagoe Yoshiaki, Okabe Tomonaga  | 4. 巻<br>228                   |
| 2. 論文標題<br>Evaluations of atomic-resolution strain fields using molecular dynamics simulations combined with corrected smoothed particle hydrodynamics                                | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>Computational Materials Science   | 6. 最初と最後の頁<br>112333 ~ 112333 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.commat.2023.112333  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Watanabe Tadashi, Kawagoe Yoshiaki, Shirasu Keiichi, Okabe Tomonaga   | 4. 巻<br>283                   |
| 2. 論文標題<br>Multiscale model for failure prediction of carbon-fiber-reinforced composites under off-axis load  | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>International Journal of Solids and Structures  | 6. 最初と最後の頁<br>112489 ~ 112489 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.ijstr.2023.112489   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                     |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Kawagoe Yoshiaki, Kikugawa Gota, Shirasu Keiichi, Kinugawa Yuuki, Okabe Tomonaga                                  | 4. 巻<br>128               |
| 2. 論文標題<br>Dissipative Particle Dynamics Simulation for Reaction-Induced Phase Separation of Thermoset/Thermoplastic Blends | 5. 発行年<br>2024年           |
| 3. 雑誌名<br>The Journal of Physical Chemistry B   | 6. 最初と最後の頁<br>2018 ~ 2027 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.jpccb.3c07756   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                 |

|   |                      |
|---|----------------------|
| 1. 著者名<br>Kinugawa Yuuki, Kawagoe Yoshiaki, Oine Kota, Ryuzono Kazuki, Hoshikawa Yamato, Okabe Tomonaga | 4. 巻<br>0            |
| 2. 論文標題<br>Experiment-free multiscale simulation of residual deformation in non-crimp fabric composites | 5. 発行年<br>2024年      |
| 3. 雑誌名<br>Advanced Composite Materials  | 6. 最初と最後の頁<br>1 ~ 13 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1080/09243046.2024.2348861   | 査読の有無<br>有           |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-            |

[学会発表] 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yoshiaki Kawagoe, Kenji Kawai, Yuta Kumagai, Keiichi Shirasu, Gota Kikugawa, Tomonaga Okabe                   |
| 2. 発表標題<br>Multiscale analysis for prediction of process-induced warpage on asymmetric CFRP laminate                     |
| 3. 学会等名<br>15th World Congress on Computational Mechanics & 8th Asian Pacific Congress on Computational Mechanics (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>河合健志, 川越吉晃, 白須圭一, 岡部朋永           |
| 2. 発表標題<br>幾何学的非線形を考慮したCFRP構造部材のマルチスケールそり解析 |
| 3. 学会等名<br>第29回機械材料・材料加工技術講演会               |
| 4. 発表年<br>2021年                             |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>川越吉晃, 河合健志, 熊谷裕太, 白須圭一, 菊川豪太, 岡部朋永      |
| 2. 発表標題<br>CFRP積層板の成型時残留変形のマルチスケールモデリングと母材樹脂種の影響評価 |
| 3. 学会等名<br>第13回 日本複合材料会議                           |
| 4. 発表年<br>2022年                                    |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yoshiaki Kawagoe, Gota Kikugawa, Tomonaga Okabe  |
| 2. 発表標題<br>Mesoscopic modeling of crosslinked thermoset resin using dissipative particle dynamics |
| 3. 学会等名<br>Twenty-Third International Conference On Composite Materials (国際学会)                    |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>川越吉晃, 岡部朋永                                |
| 2. 発表標題<br>分子動力学法とCorrected SPH法を用いたエポキシ/固体系の局所変形場評価 |
| 3. 学会等名<br>第48回複合材料シンポジウム                            |
| 4. 発表年<br>2023年                                      |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|