

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K04077

研究課題名（和文）データ同化を用いた複合材料の分子シミュレーションと現実系の乖離の解消

研究課題名（英文）Resolving the discrepancy between molecular simulations and real system of composite materials using data assimilation

研究代表者

松崎 亮介（Matsuzaki, Ryosuke）

東京理科大学・理工学部機械工学科・教授

研究者番号：20452013

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：複合材料の成形過程に着目し、実験とMDの両面から検証を行い、その乖離の低減について研究を行った。熱硬化性樹脂複合材料では、異材を隣に置くと熱硬化性樹脂の硬化反応率が低下することがMDからわかった。熱可塑性樹脂の固化過程では、結晶性樹脂において炭素繊維に垂直方向に結晶が発生することが確認され、降温速度によって厚さが異なることが実験的に分かった。さらに熱硬化性樹脂のMDにおける反応パラメータが硬化反応に影響し、データ同化により実験値に近いデータが生成される可能性も示されたが、まだ乖離が残ることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的には、熱硬化性樹脂複合材料における異材配置と硬化反応率の関係や、熱可塑性樹脂の固化過程における結晶成長の特性など、材料科学とプロセス工学の知見を拡充した。また、熱硬化性樹脂のMDにおけるデータ同化によるモデル精度向上の可能性を示した。社会的には、これらの研究成果は複合材料の製造や応用分野において、材料設計や工程最適化に役立つ情報を提供すると考える。これにより、より効率的な製品開発や高性能材料の実現、持続可能な産業の促進に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：We conducted research focusing on the molding process of composite materials and verified it from both experimental and MD perspectives, aiming to reduce the discrepancies. In the case of thermosetting resin composites, MD revealed that placing a different material next to the resin lowers the resin's curing reaction rate. In the solidification process of thermoplastic resins, it was experimentally confirmed that crystals develop vertically to carbon fibers in crystalline resins, and the thickness varies with cooling rate. Furthermore, it was shown that the reaction parameters in MD of thermosetting resins influence the curing reaction, and data assimilation has the potential to generate data closer to experimental values, although remaining discrepancies were identified.

研究分野：複合材料

キーワード：複合材料 分子シミュレーション データ同化

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素排出量規制が強まる自動車産業にとって、車体の軽量化は極めて重要な課題であり、軽くて強い炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の活用期待が高まっている。CFRP は樹脂を繊維で強化した形態をしており、繊維直交方向は、樹脂や繊維樹脂界面の特性に強く影響を受け、複合材料全体の破壊の起点になりやすく、樹脂や界面にも高い力学的特性が求められる。さらに樹脂には耐熱性や吸湿性など機能要求も多く、使用される環境に応じた樹脂開発が必要になる。

樹脂開発において、様々な分子の組み合わせを全て実験的に調べるには多大な労力を要するため、近年は計算機による分子シミュレーション (MD) を援用することで、開発時間を短縮する取り組みがなされている。しかしながら、MD により探索された分子に基づき材料を創製しても、期待された特性を発揮しないことが頻繁に見られる。これは MD が正しく実験を再現出来ていないため、実験的に真に最適な材料組成を得られていないことが原因である。さらに、MD による材料探索と、その後の実験的な材料創製と特性評価が一方のプロセスであるため、実験で得られた結果を MD にフィードバックさせることも難しく、真に最適な材料の創製が出来ていない課題がある。

2. 研究の目的

上記の研究背景から、MD の現実系からの乖離と、材料探索と材料創製プロセスの分離が、MD を実際の材料開発に活用できない要因と捉えている。現実系からの乖離については、MD での空間と時間のスケール (MD では極めて大きいひずみ速度) の問題、理想化された分子モデル、単純化された反応モデルなどが要因候補として挙げられる。より現実に近い樹脂の特性を予測するためには、スケール拡大や複雑なモデルの導入が必要となるが、用いる計算機の性能により限界がある。したがって、MD を利用した材料開発実現のためには、従来の MD による材料探索プロセスを見直し、現実系からの乖離の把握と乖離を低減させる手法の構築が必須である。

本研究では、複合材料の熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の硬化過程に重点を置き、実験による現象の理解および MD による再現を目指した。さらに、複合材料の分子シミュレーションと現実系との乖離を縮小することを目指し、データ同化の有効性の検証を行う。

3. 研究の方法

(1) 熱硬化性樹脂の硬化過程の検証

CFRP 積層板の繊維樹脂間の界面剥離メカニズムを理解するため、炭素繊維の存在が樹脂の硬化反応や引張強度に与える影響を分子レベルで評価した。分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて界面剥離現象をモデリングし、硬化反応・引張シミュレーションを実施した。解析の方法としては、炭素繊維としてグラファイトを用い、樹脂の隣に置くことで炭素繊維/樹脂界面モデルを作成した。樹脂単体モデルと界面モデルに対して硬化反応計算を行い、比べることで硬化反応におけるグラファイトの影響を調査した。また硬化反応計算後に引張計算を行うことで引張強度に関するグラファイトの影響を調査した。

(2) 熱可塑性樹脂の固化過程の検証

熱可塑性の結晶性樹脂を使用した CFRTP の界面には、炭素繊維表面に結晶核が発生し、垂直方向に発達するトランスクリスタル (TC) と呼ばれる結晶が発生する。この TC はせん断強度や界面接着性などに影響を与えることが知られている。一方で、熱可塑性樹脂複合材料における TC の発生条件は未解明であり現象の把握が必要である。具体的には、ホットプレートを使用して、先行研究の成形条件を元に TC を発生させ、保持時間と TC 厚さの関係を検証した。試験片は、薄膜状の樹脂に数本の炭素繊維を含ませたものを観察した。融点より十分に高い温度で融解させ、結晶化温度で保持し、結晶化を行う方法で TC を発生させた。TC の厚さと保持時間の関係性を検証するために、保持時間ごとに常温へ急冷した状態で観察した。

さらに、分子動力学シミュレーションを用いて、炭素繊維表面を模擬したグラフェンと iPP 樹脂からなる界面モデルを作成し、炭素繊維樹脂界面の特性を評価した。まず、積層グラフェンと未反応の iPP 樹脂モデルを用意し、これらを重ねたモデルを作成した。積層グラフェン/iPP 樹脂界面において溶融固化を再現し、結晶化の間接的な評価として、界面近傍での樹脂密度分布を評価した。

(3) データ同化による実験と解析の乖離の低減

熱硬化性樹脂の硬化反応過程のシミュレーション (MD) と実験 (DSC) の乖離を埋めることを目指し、データ同化手法の一つである粒子フィルター (PF: Particle Filter) の適用を検討した (図 1)。データ同化の検証において、MD シミュレーションで状態データを作成し、実際の示差走査熱量計 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) のデータを観測データとして使用した。

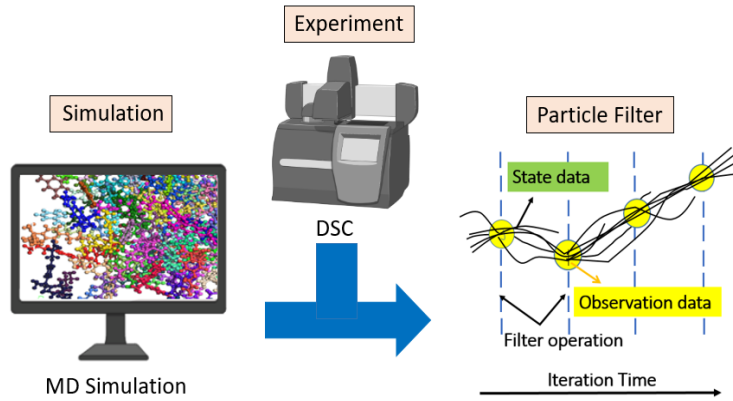


図1 粒子フィルターによる硬化反応曲線のデータ同化

4. 研究成果

(1) 熱硬化性樹脂の硬化過程の検証

MDによる硬化反応計算の結果を図2に示すように、樹脂の隣に異材を置くと樹脂の硬化反応率が樹脂単体の場合と比べて低くなるが、樹脂内の分子を引きつける力が強い材料を樹脂の隣に置いた場合、樹脂の硬化反応率が回復することが示された。また図3に示すように引張計算の結果、相手材料の分子間での引力の強さによらず、樹脂の硬化反応率が高い順に最大応力が大きくなることを示された。さらに、破壊挙動の検証として、引張計算前の硬化反応率分布と引張計算後の自由体積率分布を図4に示す。引張前に硬化反応率が最も低い位置と引張後に樹脂の自由体積率が最も高い位置は一致することが示された。以上より複合材の界面剥離において初期の硬化反応率分布が破壊の発生に与える影響が大きいことが示された。

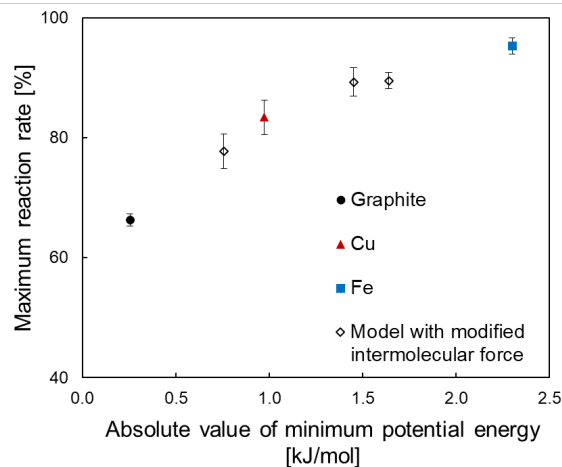


図2 分子のポテンシャルエネルギーと最大硬化反応率の関係

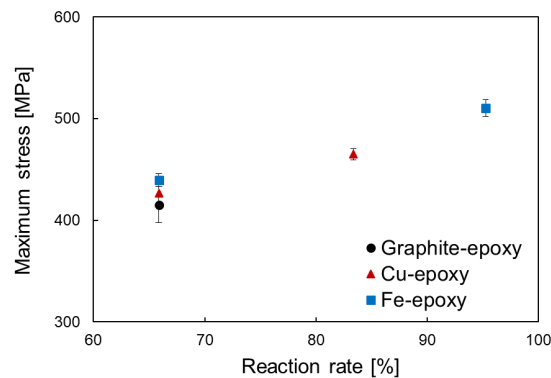


図3 最大応力と硬化反応率の関係

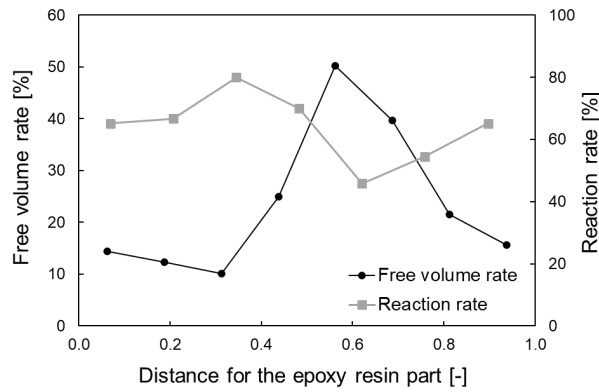


図4 硬化反応率分布と自由体積率分布

(2) 熱可塑性樹脂の固化過程の検証

図5に示すように複数の結晶性樹脂 PEEK, PP, PPS, PET について, 炭素繊維に対して垂直方向に発生している結晶が見られ, TC の発生を確認することができた. 保持時間ゼロでも TC は発生しており, TC 厚さは線形的には増加しなかった (図6). 融解状態から結晶化温度への降温過程で, 結晶が発生したことで, 保持時間を変化させても影響が無く, 降温速度により CF/PP は平均 38.5 μm , CF/PPS は 19.3 μm , CF/PET は 5.2 μm の TC が発生することがわかった. また, TC 厚さのばらつきが大きく, 炭素繊維表面に発生する結晶核のタイミング, TC の成長の際に非晶部が少なく, 十分な結晶成長が起きていないことが考えられる. 模擬実験の降温速度の違いから, 融解状態からの降温速度に変化を与えることで, 界面に発生する TC 厚さに変化を与える可能性がわかった.

さらに, 熔融固化シミュレーションにおける結晶化の間接的な評価として, 樹脂界面近傍での樹脂密度分布を評価した (図7). 積層グラフェン/iPP モデルにおける熔融固化前後の比較より, 熔融固化後の分子密度が熔融固化前の分子密度より増加していることが確認できる. これは結晶化度が高くなっていることを表す.

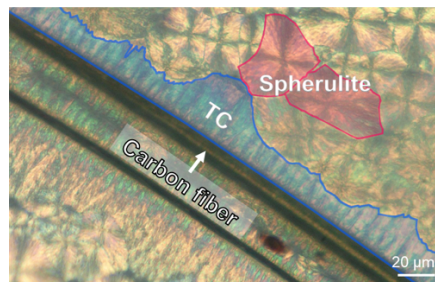


図5 CF/PPS 複合材料で発生したトランスクリスタル

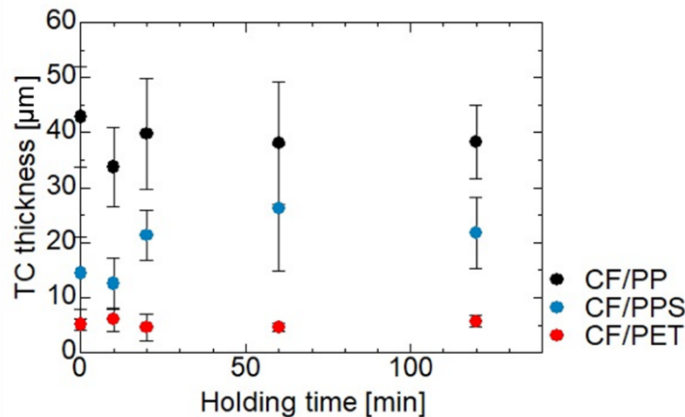
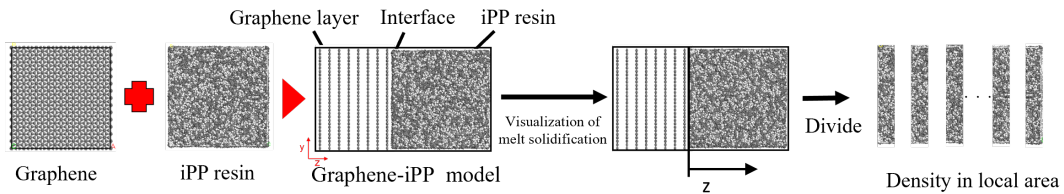
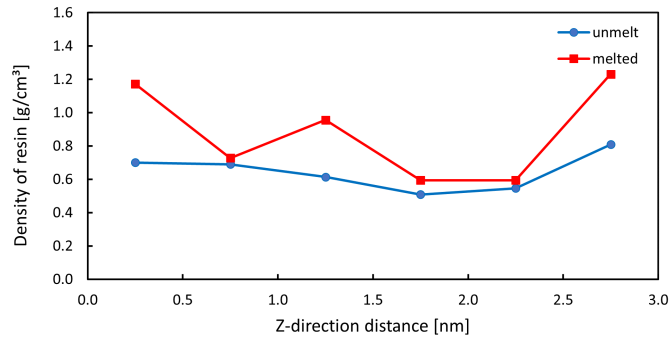


図6 保持時間とトランスクリスタル厚さの関係



(a)



(b)

図7 MDによる熱可塑性樹脂複合材料の結晶化評価: (a) 評価方法, (b) 密度分布.

(3) データ同化による実験と解析の乖離の低減

まず、熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂）のMDにおける反応パラメータが、硬化反応速度曲線に与える影響を検証した（図8）。結果、MDで用いる反応率や反応距離が硬化反応に影響しており、データ同化により適切にモデルパラメータを選択することで、実験に近いデータが生成できる可能性を示した。実際に、粒子フィルタを用いたデータ同化の初期検討の結果、同化したデータはMDよりも実験値（DSCデータ）に近づいた（図9）。一方で、まだ乖離が残ることが明らかになった。実験で用いた樹脂のモデルがシミュレーションで完全に再現できていないことなど、今後解決すべき課題を明らかにした。

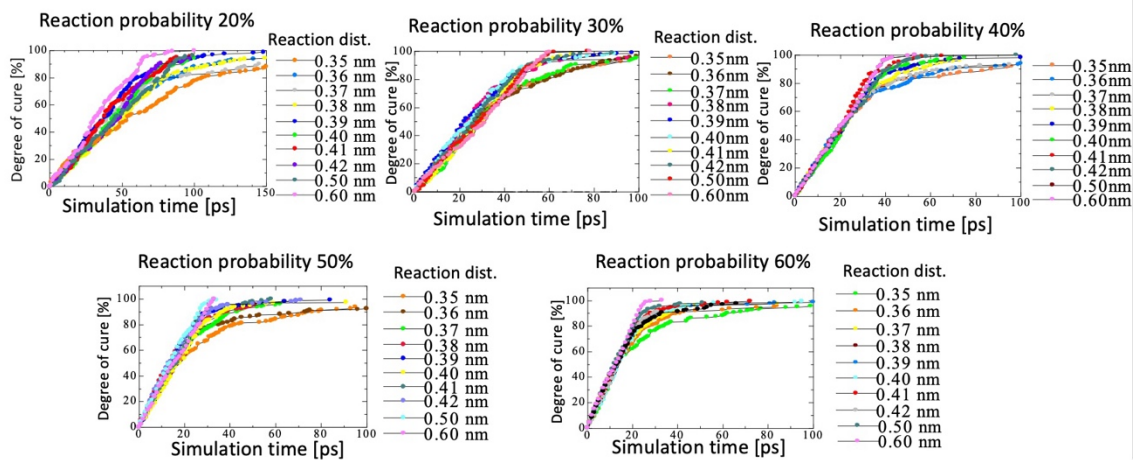


図8 分子シミュレーションにおける硬化反応パラメータが硬化反応速度に与える影響

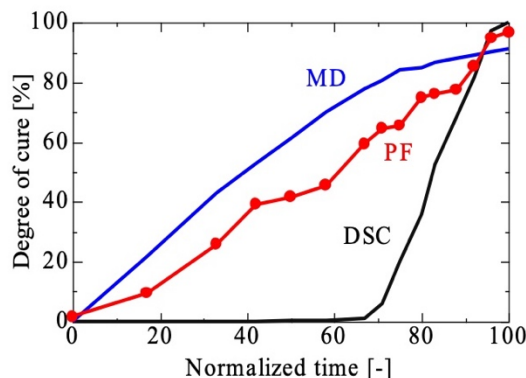


図9 実験（DSC）とMDの硬化反応曲線とデータ同化（PF）結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yasuhiro Tasaka, Ryosuke Matsuzaki	4. 巻 23
2. 論文標題 Effect of temperature conditions of a heated plate on the crystallization of CFRTP	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 23-00049
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1299/mej.23-00049	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yasuhiro Tasaka, Ryosuke Matsuzaki
2. 発表標題 Effect of molding conditions on crystallization during CFRTP 3D printing
3. 学会等名 The Japan Society of Mechanical Engineers, ICM&P 2022 International Conference on Materials & Processing 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 桜井裕基, 松崎亮介
2. 発表標題 分子シミュレーションによる積層グラフェン樹脂界面の解析
3. 学会等名 第11回 日本複合材料会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yasuhiro Tasaka, Ryosuke Matsuzaki
2. 発表標題 Effect of molding conditions on crystallization during CFRTP 3D printing
3. 学会等名 ICM&P 2022 International Conference on Materials & Processing 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田坂康弘
2. 発表標題 複合材3Dプリント時の成形条件が結晶化に与える影響
3. 学会等名 日本複合材料学会 分子シミュレーション研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masanori Yasuoka, Ryosuke Matsuzaki, Yuki Sakurai
2. 発表標題 Analysis of resin adhesion state by molecular dynamics simulation
3. 学会等名 Joint Symposium 32nd ISTS & 9th NSAT (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (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