

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360048

研究課題名（和文）粗視化分子動力学とナノ工学の融合による複合材料樹脂含浸解析と高性能化

研究課題名（英文）Investigation of resin impregnation in composite materials using coarse-grained molecular dynamics and experimental nano-engineering

研究代表者

北條 正樹 (HOJO MASAKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70252492

研究成果の概要（和文）：複合材料の微視的な繊維束内樹脂含浸を対象として、表面張力卓越流れとしての樹脂含浸の解析を Immersed Boundary-Phase Field 法を用いて実施した。界面近傍の高分子ダイナミクスの把握にはプリミティブチェーンネットワークモデルを用いた。また、マイクロ流路を用いた実験と微視的その場観察によって、ボイド発生メカニズムを検討した。特に繊維微視配置の乱れと流速の影響について検討した。

研究成果の概要（英文）：Microscale resin impregnation was investigated for capillary flow inside tows of composite materials. We first developed a novel numerical method by combining Immersed Boundary Method and Phase-Field Method (IB - PFM). Primitive Chain Network (PCN) simulation was also used in solid-liquid interface. Then, flow visualization experiments were carried out using a microfluidic-device. Columnar pillars were placed in microchannels to represent fibers. The influences of irregularity of fiber arrangement and flow velocity were investigated from the view point of void formation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2011年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2012年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学，機械工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：複合材料，材料プロセス，成形，高分子，フェイズフィールド法，マイクロ流路，ボイド

## 1. 研究開始当初の背景

複合材料の学術的な検討は進化し、力学特性については統計的に損傷が蓄積する繊維一本からバルクの破壊までのマルチスケールメカニクスも見通しがつく段階になってきた。一方、民間航空機の主翼・胴体への利

用、差迫った地球温暖化の対策としての自動車への利用など、大形の構造物において信頼性の高い製造法を確立することが急務となってきた。特に、複合材料構造物の製造は通常材料とは概念が異なり、素材、材料設計から最終構造までが単一のプロセスで

完成することが特色である。しかし、根本となる繊維への樹脂の含浸過程に関しては、種々の繊維束構造体にマクロに均一な透水係数を設定するアプローチに留まっている。近年、Advani らによって、マクロな繊維束間の流れとマイクロな繊維束内の流れを区別して扱うことの重要性が指摘された(図1)。

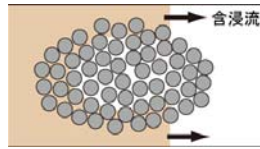


図1. 繊維束内の樹脂の含浸とポイド発生

ただし、現在の解析は、繊維束内の繊維配置に規則性を持たせた多孔質体での流体圧による浸透解析のみである。実際には流体圧と表面張力が拮抗する領域であるため、表面張力が卓越する微視流れの解析手法を開発することによって、はじめてその物理的な挙動やポイド発生の機構を解明できる。

炭素繊維表面は界面接着の改善のために酸化処理される。酸化により、表面の繊維軸に平行に配列する炭素基底面からなる厚さ10nmの緻密層が除去され、数nmの凹凸により表面積が増大するとともに、多様な官能基が形成される。この複雑な界面領域での樹脂のレオロジー挙動を解明するためには、分子動力学のなかでも粗視化スケールが飛躍的大きいプリミティブチェーンネットワーク(PCN)モデルを基本とする解析が必要である。

近年、 $\mu$ TAS分野等のマイクロエンジニアリングの発達により、人工的に微視的な構造や流路を作製することが容易になった。この分野の技術を複合材料の製造プロセスに応用することにより、繊維束への微視的な樹脂の含浸過程の可視化や気液界面の含浸中の挙動を観察することが可能になってきたほか、粘性や流体の速度を変えた実験によるメカニズム解析も実現可能になってきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、図2に模式的に2段階で示すように、樹脂含浸のナノからマイクロレベルのマルチスケールの検討を行う。まず、繊維表面近傍の界面レオロジーについて、プリミティブチェーンネットワークモデルを用い

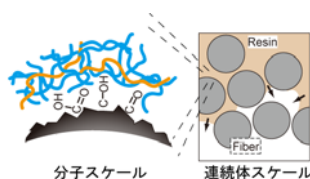


図2. 繊維/界面のマルチスケールによる検討

た高分子からみ合い構造のダイナミクスモデルの構築により解析する。次に、単繊維および周期的な配列の繊維を対象として、微視的な因子を考慮した解析が可能なPhase-Field (PF)法による高密度比気液混相流モデルに任意の滑らかな形状を矩形格子系で表現できるImmersed Boundary (IB)法を組み込んだImmersed Boundary - Phase Field (IB - PF)法を開発し、樹脂含浸の数値解析を行った。さらに、マイクロ流路を用いた実験と微視的その場観察によって、ポイド発生のメカニズムを検討した。ここでは、流速や粘性を変化させてポイド発生の条件を検討するとともに、繊維を規則的に配列モデルから繊維を数本取り除いたモデルを作製し、繊維配置乱れが樹脂含浸およびポイド発生に及ぼす影響を詳細に検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 固液界面の高分子ダイナミクスの解析

高分子のダイナミクスを分子レベルで記述する粗視化分子モデルとしてプリミティブチェーンネットワーク(PCN)モデルを用い、シミュレーションによる検討を行った。PCNモデルは、分子鎖間のからみあいによる束縛効果を“からみあい点”で表現し、分子鎖の形態に基づいてダイナミクスを解析できるのが特徴である。このPCNモデルに対して、壁面境界モデルを新たに導入し、平行壁面間の分子鎖ダイナミクスを検討した。

### (2) 樹脂含浸の微視解析

本研究では樹脂-空気界面を捉えるための手法としてPF法を用い、高田らの高密度比混相流モデルを参考にCFD (Computer Fluid Dynamics)による離散化を行った。本モデルでは、界面張力を考慮したNavier - Stokes方程式と、Cahn-Hilliard式に移流項を加えた式を支配方程式を用いて解析を行った。解析では、一部の繊維表面の界面張力を親水性から疎水性に変化させた場合の影響も調べ、特にポイド発生の観点から検討した。

### (3) マイクロ流路を用いた実験と微視的その場観察

本研究では、マイクロ流路デバイスの材料としてMEMS分野で実績のあるPDMS (Polydimethylsiloxane)を用いた。電子線(EB)露光で作製したマスクと光感光性レジストを用いて製作した鋳型に、液状のPDMSプレポリマーを流し込み硬化させることで、マイクロ流路上に微小な構造を作製した。ここでは、複合材料の繊維への樹脂含浸過程を再現するため、流路上に繊維を模した円柱を成形した。予備検討の結果、寸法誤差が少ないモデルを製作可能な寸法として、円柱径 $200\mu\text{m}$ 、最小円柱間距離 $20\mu\text{m}$ を選択した。なお、これは実際の複合材料の微視構造約20

倍の寸法に相当するモデルである。

作製したマイクロ流路デバイスを流体で満たしたシリンジと接続し、シリンジポンプを用いてマイクロ流れを発生させ、その様子を光学顕微鏡で観察した。流体には PDMS と親和性の高いシリコンオイルを用いた。動粘度は 100cs, 1000cs, 10000cs の 3 種類とした。また、本実験では円柱配列部前方区間における流入の気液界面進展速度を流速として計測した。

まず、流路に平行に円柱（繊維）を 2 本のみ配置したモデルを作製し、基礎的な粘性と流速がボイド発生に及ぼす影響の実験を行った。次に、円柱（繊維）を六方に規則配置したモデルを作製した。円柱の数は基本モデル

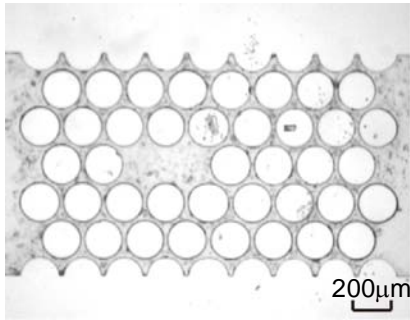
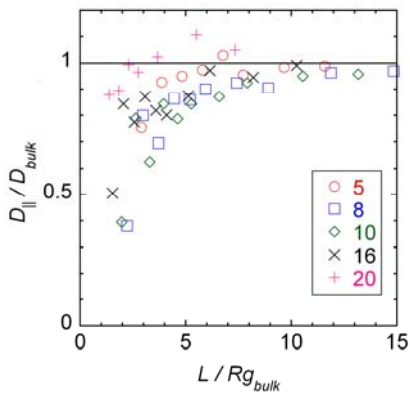
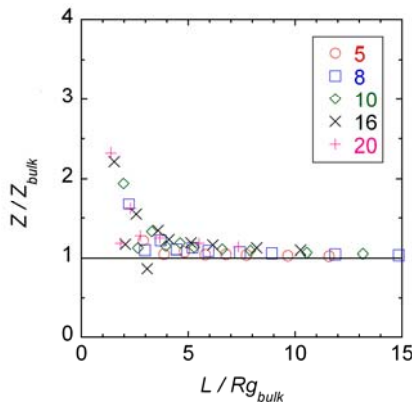


図 3. 繊維を 2 本抜いたマイクロチャンネルモデル



(a)



(b)

図 4. 拡散係数とからみあい数の変化

ルでは 13 とし、幅方向に 3 列、長手方向に 4 ~ 5 個配置した。さらに、繊維配置の乱れの影響を検討するため、六方配置モデルにおいて、流路方向に繊維を 1 本および 2 本抜いたモデルを作製した。図 3 に繊維を 2 本抜いたモデルを示す。

#### 4. 研究成果

##### (1) 固液界面の高分子ダイナミクスの解析

平板幅の変化が、からみあい高分子中の分子鎖ダイナミクスに及ぼす影響を調べるため、平板平行方向における一分子鎖の重心の拡散係数を解析した。その結果、壁面間隔  $L$  が狭まるほど、分子鎖重心の拡散係数  $D_{||}$  が減少し(図. 4(a))、それと同時に分子鎖のからみあい数  $Z$  が増加した(図. 4(b))。ここで、図中のパラメータはバルクの平均からみあい数である。この二つの結果から、からみあい数の増加によって摩擦が増加し、拡散係数が減少したと考えられる。

##### (2) 樹脂含浸の微視解析

繊維表面の濡れ性につき、一様に樹脂親和性が良い場合の結果について述べる。このとき、繊維の両側から気液界面が周り込んだ後、二方向からの界面が合一すると、界面が次の繊維に到達するのといずれが早いかによって気泡の発生の有無が決定された。図 5 は界面張力（単位面積当たりの自由エネルギーの増分） $\sigma = 6.03 \times 10^{-2}$  の場合について時刻  $t = 30000$  での密度分布を図示しており、繊維部分は黒抜きで表現している。六方規則配置において流れの方向を変えた比較であるが、case 1 では繊維間に完全に樹脂が充填されたのに対し、case 2 では繊維の  $x$  方向正側にボイドが残存した。case 2 で発生した気泡には、系の対称性からボイドが離脱する方向に力が働かない。それに対し、case 1 の場

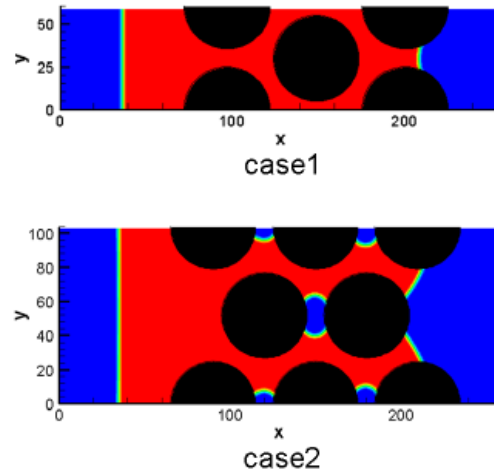


図 5. シミュレーションによる繊維配置がボイド発生に及ぼす影響

合では、繊維間の全ての領域で流れが停滞することがないため、ボイドが発生してもボイドが離脱する向きに力が発生すると考えられる。そのため、**case 2** における流動のほうが、ボイドが発生・残存しやすいといえる。

次に、濡れ性が不均一な繊維が含まれている場合について述べる。図 6 に示すように、

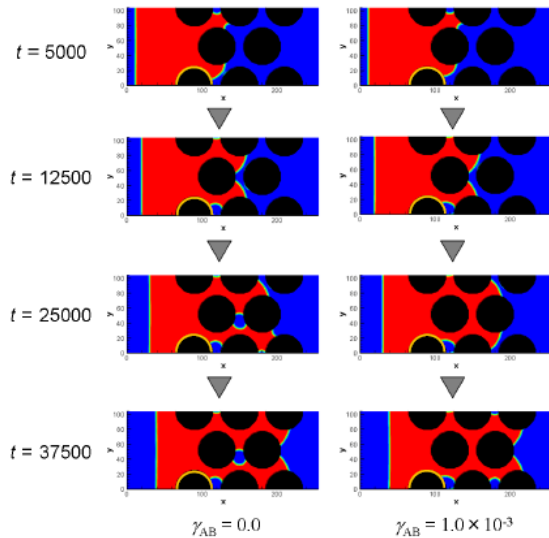


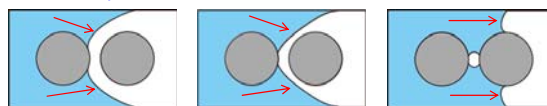
図 6. 一部の繊維表面を疎水性にした場合の樹脂流れの挙動

図中の左下の繊維の表面のみ、濡れ性（固体表面の **wetting potential**,  $\gamma$ ）を通常の親水性を表現する設定値 ( $-1.0 \times 10^{-3}$ ) から変化させた。ここで、繊維-樹脂間の親和性を下げた部分を黄線で表した。 $\gamma_{AB} = 0.0$  が接触角が  $90^\circ$  の場合、 $\gamma_{AB} = 1.0 \times 10^{-3}$  が疎水性の場合を示す。**case 1** では、この場合も完全に樹脂が充填され気泡が発生しなかった。図 6 は **case 2** について気液界面の時間変化を示したものである。これに示されるように、空間の局所において濡れ性が変化するだけで、その部分以後の流動に影響を与え、気泡発生の有無に大きく関わるということがわかった。また、**case 2** の  $\gamma_{AB} = 0.0$  では最も下流にある 2 つの繊維に樹脂流れ先端が到達する時間に差が生じた。これにより誘起された流れによって、2 つ目に発生した気泡が遥動した。今回発生した遥動では最終的に離脱へと至らなかったものの、今後、樹脂流れ先端部付近に発生した気泡の離脱挙動に対する影響をより詳細に検討する必要があるものと考えられる。

(3) マイクロ流路を用いた実験と微視的その場観察

まず、2 円柱モデルにおいて、流速や粘性を変化させ、ボイド発生メカニズムを検討した (図 7)。気液界面が円柱を回りこむ際

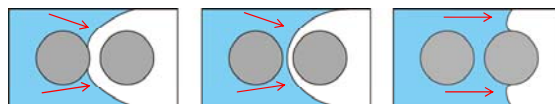
• High flow velocity



Two flow fronts touch the second pillar before coalescing between pillars, and interfiber air is trapped.

⇒ Void formation

• Low flow velocity

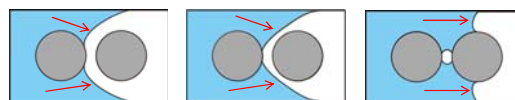


Two flow fronts meet between pillars and push out the interfiber air before touching the second pillar

⇒ No void

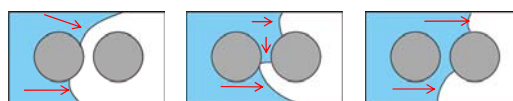
図 7. 2 円柱マイクロ流路実験のボイド発生に及ぼす流速の影響

Flow with void formation



Symmetric flow fronts trap interfiber air and micro-void forms

Flow with no void



Asymmetric flow fronts fill up interfiber area and no air is trapped

図 8. 2 円柱マイクロ流路実験のボイド発生に及ぼす非対称流れの影響

に、流速が低いとボイドが発生しないが、高くなるとボイドが発生した。その閾値の流速は、粘性が低いほうが高かった。繊維を回り込む流れが、二つ目の繊維に接すること、繊維間で合流することのどちらが先かにより前者が先に起こるためボイドが発生することが明らかになった。これらの観察結果は、(2)の解析結果と一致した。

次に、六角配置モデルでの微視的な観察により、ボイド発生箇所近傍での流れの気液界面の挙動とボイド発生との関係を詳細に検討した。結果をモデル化して図8に示す。円柱の後方での気液界面の非対称性が大きい場合はボイドが発生しにくいことが明らかになった。これは、流れや繊維配置の乱れなどの要因によって、気液界面が繊維に対して非対称になると、ボイドが発生しにくくなることを意味する。

最後に、六方配置モデルにおいて、円柱を1～2本抜いたモデル(図3参照)によって、流れの乱れがボイド発生に及ぼす影響を検討した。繊維を1本抜いたモデルでは、抜けた箇所から後方ですぐに気液界面が幅方向で流れに直角に近くなった。これに対し、2本抜いたモデルでは、中央の流れが後方まで比較的加速された状態が続いた。後者は、繊維に対する非対称流れがある領域が広いことを意味する。非対称流れの領域が広い2本抜いたモデルのほうが、ボイド発生率が低い領域が広くなり、図8で検討したメカニズムと一致した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (総計 31 件)

- ① S. Okuda, T. Uneyama, Y. Inoue, Y. Masubuchi and M. Hojo, Soft-core Interaction Between Entanglement Segments for Primitive Chain Network Simulation, Journal of the Society of Rheology, Japan, 査読有, Vol.40, 2012, 21-30
- ② Y. Hirose, H. Matsuda, G. Matsubara, M. Hojo and F. Inamura, Proposal of the concept of splice-type arrester for foam core sandwich panels, Composites: Part A, 査読有, Vol.43, 2012, 1318-1325, 10.1016/j.compositesa.2012.03.022
- ③ T. Kusaka, K. Watanabe, M. Hojo, T. Fukuoka and M. Ishibashi, Fracture behaviour and toughening mechanism in Zanchor reinforced composites under mode I loading, Engineering Fracture Mechanics, 査読有, Vol.96, 2012, 433-446, 10.1016/j.engfracmech.2011.10.015
- ④ M. Hojo, Y. Tanie, M. Sugano, Y. Inoue, M. Nishikawa, K. Shikimachi, T. Watanabe, N. Hirano and S. Nagaya, Mode I type interlaminar fracture toughness of Cu plated Gd-YBCO coated conductor, Physics Procedia, 査読有, Vol.27, 2012, 252-255
- ⑤ S. Ochiai, H. Okuda, M. Fujimoto, J-K Shin, M. Sugano, M. Hojo, K. Osamura, S S Oh and D W Ha, Analysis of the correlation between n-value and critical in bent multifilamentary Bi2223 composite tape based on a damage evolution model, Superconductor Science and Technology, 査読有, Vol.25, 2012, 054016 (pp10), 10.1088/0953-2048/25/5/054016
- ⑥ M. Hojo, Y. Matsushita, M. Tanaka, T. Adachi, Interfacial fatigue crack propagation in microscopic model composite using bifiber shear specimens, Composites: Part A, 査読有, Vol.43, 2012, 239-246
- ⑦ T. Miyazato, M. Hojo, M. Sugano, T. Adachi, Y. Inoue, K. Shikimachi, N. Hirano, S. Nagaya, Mode I type delamination fracture toughness of YBCO coated conductor with additional Cu layer, Physica C, 査読有, Vol.471, 2011, 1071-107
- ⑧ K. O. Okeyo, M. Nagasaki, J. Sunaga, M. Hojo, H. Kotera, T. Adachi, Effect of Actomyosin Contractility on Lamellipodial Protrusion Dynamics on a Micropatterned Substrate, Cellular and Molecular Bioengineering, 査読有, Vol. 4, 2011, 389-398
- ⑨ Y. Kameo, T. Adachi, M. Hojo, Effects of loading frequency on the functional adaptation of trabeculae predicted by bone remodeling simulation, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 査読有, Vol.4, 2011, 900-908
- ⑩ Y. Inoue, S. Tsuda, K. Nakagawa, M. Hojo, T. Adachi, Modeling myosin-dependent rearrangement and force generation in an actomyosin network, Journal of Theoretical Biology, 査読有, Vol.281, 2011, 65-73
- ⑪ S. Matsushita, Y. Inoue, M. Hojo, M. Sokabe, T. Adachi, Effect of tensile force on the mechanical behavior of actin filaments, Journal of Biomechanics, 査読有, Vol.44, 2011, 1776-1781
- ⑫ M. Hojo, K. Nakashima, T. Kusaka, M. Tanaka, T. Adachi, T. Fukuoka, M. Ishibashi, Mode I fatigue delamination of Zanchor-reinforced CF/epoxy laminates, International Journal of Fatigue, 査読有, Vol.32, 2010, 37-45
- ⑬ M. Hojo, M. Mizuno, T. Hobbiebrunken, T. Adachi, M. Tanaka and S. K. Ha, Geometrical range of microscopic stress distribution change due to fibre array irregularities for thermally and transversely loaded CF/epoxy composites,

Plastics, Rubber and Composites, 査読有, Vol.39, 2010, 99-106

- ⑭井上康博、松本迪斉、北條正樹、高田尚樹、安達泰治、石田和希、Phase-Field Navier-Stokes モデルによる繊維間隙スケール樹脂流れにおける気液界面ダイナミクスの検討、日本複合材料学会誌、査読有、第36巻、2010、94-103

[学会発表] (計 9 件)

- ①M. Hojo, Y. Mitsuyama, Y. Inoue and M. Nishikawa, Mechanism of micro-void formation inside fiber tow in model composite using microfluidic device, 8<sup>th</sup> Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-8), Kuala Lumpur, Malaysia, 2012.11.6-2012.11.8.
- ②北條正樹、マイクロモデルを用いた界面強度と成形時のボイド発生メカニズムの検討、招待講演、プラスチック成形加工学会関西支部第17回講演会、大津市、2012年9月24日
- ③上田桂、西川雅章、北條正樹、武田一朗、繊維未含浸部を有する複合材料の圧縮強度に関する有限要素解析、第54回構造強度に関する講演会、熊本、2012年08月01日～2012年08月03日
- ④M. Hojo, Fracture Mechanism of Delamination Fatigue Loading –Effect of Micromechanism-, 招待講演, 15th European Conference on Composite Materials (ECCM15 Composites at Venice), Venezia Italy, 2012.6.24-2012.6.28
- ⑤北條正樹、炭素繊維強化プラスチックの最新研究—航空機から自動車へ—、招待講演、第17回計算工学講演会、京都教育文化センター、2012年5月29日～2012年5月31日
- ⑥M. Hojo, T. Kusaka, T. Fukuoka, M. Ishibashi, Fatigue delamination of Zanchor-reinforced CF/epoxy laminates, 招待講演, 12th Japan International SAMPE Symposium, 東京フアッションタウンビル, 2011.11.9-2011.11.11
- ⑦Y. Hirose, H. Matsuda, G. Matsubara and M. Hojo, Interfacial Crack Propagation in Microscopic Model Composites under Static and Fatigue Loadings, 18th International Conference on Composite Materials, Jeju, Korea, 2011.8.21-2011.8.26
- ⑧M. Hojo, Y. Hirose, CRACK ARRESTER FOR FOAM CORE SANDWICH PANEL, 招待講演, 第12回日欧複合材料会議, Jeju, Korea, 2011. 8.19-2011.8.21
- ⑨M. Hojo, Recent advances of interfacial fracture in fiber reinforced composites, 招待講演, The 1st International Conference on Advanced Polymer Matrix Composites (Compo 2010), Harbin, China, 2010.7.11-2010.7.14

[図書] (計 1 件)

- ①北條正樹 (分担執筆), 産業技術サービスセンター, 新版 複合材料・技術総覧, 福田博, 邊吾一, 末益博志監修, 第6章第3節 3.1.6 破壊じん性試験法(1)モード I の試験方法, pp641-644(2011)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

名称: サンドイッチパネルの剥離進展防止構造

発明者: 廣瀬康夫、北條正樹

権利者: 川崎重工工業株式会社、国立大学法人 京都大学

種類: 特許

番号: 4746340

取得年月日: 2011年5月20日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://ams.me.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

北條 正樹 (HOJO MASAKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70252492

### (2) 研究分担者

西川 雅章 (NISHIKAWA MASAOKI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60512085

井上 康博 (INOUE YASUHIRO)

京都大学・再生医科学研究所・准教授

研究者番号: 80442929

安達 泰治 (ADACHI TAIJI)

京都大学・再生医科学研究所・教授

研究者番号: 40243323

### (3) 連携研究者

なし