有限要素解析によるポリマー系複合材料の 微視構造設計と特性評価

真田 和昭*

Microstructural Design and Characterization of Polymer Composites Using Finite Element Analysis

Kazuaki SANADA*

* 富山県立大学工学部機械システム工学科 (〒 939-0398 富山県射水市黒河 5180)

*Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University (5180 Kurokawa, Imizu-shi, Toyama 939-0398)

1. はじめに

高強度・高機能化を目指したポリマー系複合材料の開発研究では、材料の内部構造は複雑細密化し、材料特性に影響を与える設計パラメータも多くなるため、材料特性の予測が困難となり多くの実験による検討が必須となる。そこで、数値シミュレーションを活用し、実験の補完をすることで、研究開発のコストと時間を削減しようとする取り組みが活発に行われている。複合材料は、組み合わせられる材料の詳細な構造・構成が極めて重要で、マルチスケールな微視構造に注目した材料設計が必要である。また、複合材料のマクロスケールにおける力学特性・機能性の発現メカニズムを解明するためには、強化材の構造、ポリマー・強化材特性、ポリマー・強化材の界面特性などのナノ・ミクロ・メゾスケールにおける材料の構造・特性を関連付けることが重要である。現在、ポリマー系複合材料の力学特性・機能性を評価する数値シミュレーション手法としては、有限要素法をはじめとした数多くの手法が提案されている。ここでは、有限要素解析を活用したポリマー系複合材料の開発事例について解説する。

2. 損傷の自己修復性を有するポリマー系複合材料の開発

近年、航空機、自動車などの省エネルギー化を推進するた

めに、軽量で高強度な繊維強化ポリマー (FRP) が金属代替材料として注目され、FRP の安全性・信頼性向上が期待されている。一方、廃棄される FRP は年々増加する傾向にあるが、再利用・再資源化されているのはごく少量であり、大部分は焼却・埋め立て処分されているのが現状である。FRP の廃棄物処理問題を解決するためには、優れた性能を長期間維持できる FRP を開発して廃棄物を低減することが最善の方策である。

FRP の性能低下は、局所的な微小破壊の累積である損傷により引き起こされるが、損傷を検出して外部から修復することは非常に困難である。そこで、生命体のように、FRP 自体に損傷を自己修復させる機能を持たせようとする研究が国内外で活発に行われている。Fig. 1 に著者らが提案した界面剥離自己修復性付与の手法を示す¹⁾。これは、White ら²⁾が提案した修復剤入りマイクロカプセルを用いた熱硬化性樹脂に対する自己修復性付与の手法を応用したもので、繊維束表面に修復剤を内包したマイクロカプセルと硬化触媒を混合した樹脂をコーティングすることで界面剥離自己修復機能を付与した。

自己修復 FRP の微視構造と強度回復効果の関係を明らかにするために、マイクロカプセル粒径などを变化させた繊維と垂直方向の引張試験を行った³⁾。Fig. 2 に自己修復 FRP の初期・修復後の引張強度に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響を示す。初期の引張強度はマイクロカプセル粒径の

Fig. 1 Self-healing system of interfacial debonding in FRPs

減少に伴い低下した。これは、初期負荷時にコーティング層内のマイクロカプセルが樹脂と剥離することにより形成される欠陥に起因すると考えられ、小さい粒径のマイクロカプセルほど容易に剥離していると予想される。これに対し、修復後の引張強度は、非常にばらつきが大きく、マイクロカプセル粒径との関連性を明らかにできなかった。

引張負荷を受けるコーティング層内のマイクロカプセル・ポリマー間の剥離挙動を解明するため、Fig. 3 に示す

Fig. 2 Tensile strengths for virgin and healed self-healing FRP specimens vs. microcapsule mean diameter

Fig. 3 Schematic diagram of a unit cell model for predicting the microcapsule-polymer debonding behavior

Fig. 4 Effect of microcapsule mean diameter on debonding behavior

ユニットセルモデルを用いた有限要素解析を有限要素解析ソフト ANSYS® により行った。ユニットセルモデルは、マイクロカプセルが規則正しく配列した状態を仮定し、1 辺の長さ $2L$ の樹脂の立方体の中心に、粒径 $2R$ 、膜厚 t 、内圧 p のマイクロカプセルが 1 つ存在した状態を考慮している。マイクロカプセルの体積分率は次式で与えられる。

$$V_f = \frac{\pi}{6} \left(\frac{R^3}{L^3} \right) \quad (1)$$

また、剥離の発生・進展は、cohesive zone モデル[†]により数値解析し、モード I 剥離[†]のみ生じると仮定した。

Fig. 4 はマイクロカプセル・ポリマー間の剥離挙動に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響を示したもので、縦軸はマイクロカプセルの接着面積 A とマイクロカプセル表面積 A_0 の比、横軸はユニットセルに負荷した変位 u^* をユニットセル寸法 L で無次元化した量を示している。マイクロカプセル粒径の減少に伴い小さな変位でマイクロカプセル・ポリマー間の剥離が発生しており、粒径の小さなマイクロカプセルほど容易に剥離する傾向を示した。また、この傾向は、Fig. 2 に示すマイクロカプセル粒径の減少に伴い初期の引張強度が低下する原因がマイクロカプセル・ポリマー間の剥離に関係していることを明確にした。

Fig. 5 に解析で得られたマイクロカプセル・ポリマー間

Fig. 5 Illustration of the predicted debonding damage growth pattern

の剥離進展パターンを示す。マイクロカプセル・ポリマー間の剥離は、A点から発生し、負荷した変位の増大に伴いB点に向かって進展した。ポリマー中を進展するき裂は、A点付近に到達すると考えられるため、剥離の初期段階でもマイクロカプセルの破壊が生じにくくなり、自己修復に寄与しなくなると予想される。

3. ポリマー系複合材料の高熱伝導化

近年、電気・電子機器は小型・高性能化が一層加速し、機器内部の発熱密度は上昇傾向にある。このため、機器の信頼性確保には、放熱対策が重要な技術課題となり、高熱伝導性のポリマー系複合材料の適用が期待されている。そこで、著者らはマイクロサイズの従来フィラー（マイクロフィラー）とナノフィラーをハイブリッド化した高熱伝導性ポリマー系複合材料の開発に関する理論的実験的研究を行った⁴⁾。本研究では、最密充填構造を有するマイクロフィラーの間にカーボンナノチューブ (CNT) などのナノフィラーを分散させ、マルチスケールに伝熱経路を形成することで、高熱伝導性ポリマー系複合材料の実現を目指している。まず、マイクロフィラーの最密充填構造は粒子充填解析ソフト MacroPac[®] を用いて見出した。次に、マイクロフィラーとナノフィラーをハイブリッド化したポリマー系複合材料の熱伝導率を評価した。そして、解析に対応した実験を行い、解析モデルの妥当性とマルチスケールの伝熱経路形成の有効性を検証した。

Fig. 6 に粒径の異なる2種類の球状マイクロフィラーを有する複合材料のユニットセルモデルを示す。このユニットセルモデルに適切な境界条件を与え、熱伝導特性に関する有限要素解析を有限要素解析ソフト ANSYS[®] により行った。

Fig. 7 に解析で得られた球状マイクロフィラーとCNTをハイブリッド化したポリマー系複合材料（粒径比3）の熱伝導率とCNTが分散したマトリックスの熱伝導率の関係を示す。なお、球状マイクロフィラーは、最密充填構造を形成するように粒子径の異なる2種類の球状マイクロフィラー（アルミナを想定）を配合している。複合材料の熱伝導率は、CNTが分散したマトリックス（CNT複合マトリックス）の熱伝導率の増大に伴い増大し、最密充填構造を有する球状マイクロフィラーの体積分率の増大に伴い、その傾向が強くなっている。

Fig. 8 は実験で得られた球状マイクロフィラー（アルミナ）体積分率が異なるポリマー系複合材料（粒径比2）の熱伝導率に及ぼすCNT添加の影響を示したもので、CNTを添加しない場合とCNTをマトリックス（エポキシ樹脂）に対して3 vol% 添加した場合を比較している。最密充填構造を有する球状マイクロフィラー中にCNTを少量添加することで、熱伝導率が著しく増大し、その傾向は球状マイクロフィラー体積分率の増大に伴い強くなった。また、この実験結

果の傾向は、定性的に解析結果と良く一致し、マルチスケールの伝熱経路形成の有効性が示されている。

Fig. 6 A unit cell model for predicting the thermal conductivity of the composites with nano and micro fillers

Fig. 7 Predicted thermal conductivity of the composites with nano and micro fillers vs. thermal conductivity of the matrix containing CNTs

Fig. 8 Effect of addition of CNTs to the matrix on the measured thermal conductivity of the composites

4. ポリマー系ナノ複合材料の特性予測

近年, CNTを用いたポリマー系ナノ複合材料の開発が進められているが, CNTとポリマーの複合化プロセスに多くの課題が残されており, CNTの性能が十分に発揮されていないのが現状である。したがって, ポリマー系ナノ複合材料の特性を数値シミュレーションで予測し, 適切に評価することは非常に重要である。そこで, 著者らは, カーボンナノコイル (CNC) 強化ポリマーの弾性特性に関する有限要素解析をユニットセルモデルを用いて行った⁵⁾。

Fig. 9にCNC強化ポリマーのユニットセルモデルを示す。このモデルは, コイル巻き数 $N=5$ の直線状CNCが一方方向に規則正しく配向した状態を仮定している。また, CNCの形状は, 電子顕微鏡観察結果より, コイル半径 $R=325\text{ nm}$, チューブ半径 $r=240\text{ nm}$, コイルピッチ $H=1,080\text{ nm}$ とした。CNC体積分率は次式より求まる。

$$V_f = \frac{2\pi^2 N R r^2}{W^2 L} \quad (2)$$

ここに, W , L はそれぞれユニットセルモデルの幅および長さである。

Fig. 10に解析で得られた複合材料のヤング率に及ぼす

Fig. 9 A unit cell model for predicting the mechanical properties of the composites with CNCs

Fig. 10 Predicted Young's modulus of the composites with aligned CNCs vs. CNC volume fraction

CNC体積分率の影響を示す。全ての方向のヤング率はCNC体積分率の増大に伴い増大した。また, x_1 , x_2 方向ヤング率 E_1 , E_2 は, コイルの伸びる方向である x_3 方向ヤング率 E_3 に比べて大きくなり, 複合材料は強い異方性を示した。したがって, 本解析よりCNCが強化材として有効であることが明らかとなった。Fig. 11はFig. 10と同様なグラフで, コイル半径の影響を示したものである。コイル半径の増大に伴い x_1 , x_2 方向ヤング率 E_1 , E_2 は増大する傾向を示した。

ユニットセルモデルから得られた複合材料の弾性特性を方向平均することで, 直線状CNCがランダム配向した複合材料の弾性特性を求めた。Fig. 12は解析で得られた直線状CNCがランダム配向した複合材料のヤング率に及ぼすCNC体積分率の影響を示したもので, 複合材料の動的粘弾性試験で得られた室温における貯蔵弾性率と比較している。解析結果は実験結果に比べて高い値を示した。これは, 作製した複合材料内部で十分にCNCが分散せず, 凝集体を形成しているためであると考えられる。

一方, 著者らは, CNC強化ポリマーの損傷特性に関する

Fig. 11 Predicted Young's modulus of the composites with aligned CNCs vs. coil radius

Fig. 12 Predicted and experimental results for Young's modulus of the composites as a function of CNC volume fraction

Fig. 13 Predicted damage growth in the unit cell model of the CNC/epoxy composites

有限要素解析をユニットセルモデルを用いて行い、損傷の発生・進展挙動と微視構造との関連性を解明した⁶⁾。損傷の発生・進展は、マトリックス（エポキシ樹脂）の微視破壊を考慮し、ミーゼスの条件[†]を用いて数値解析した。また、これらの結果をCNT強化ポリマーの結果と比較し、検討・考察を加えた。Fig. 13に解析で得られたCNC強化ポリマーの損傷状況を示す。CNC強化ポリマー中のマトリックスの微視破壊は、CNCの端部で発生し、CNC・マトリックスの界面に沿って進展した。

5. まとめ

有限要素法を活用したポリマー系複合材料の開発事例について紹介した。複合材料の設計・開発において、材料特性と微視構造との関連性を把握することは非常に重要であり、有限要素法を活用した数値シミュレーションの適用は有効であると考えられる。特に、ユニットセルモデルを用いた手法は、さまざまなスケールでの複合材料の微視構造を適切にモデリングして解析が行えるため、実際に観察することの困難な現象を捉えることが可能となる。しかし、数値シミュレーションは、全ての影響因子を取り入れて実施することは困難であり、多くの仮定を考慮した解析モデルで実施することが多い。そのため、得られた解析結果だけで全てのメカニズムを解明することはできない。実験を

通して影響因子を見極め、適切に解析モデルに反映することが重要であり、実験結果との比較により解析結果を検証することが不可欠である。

(2013.6.6-受理)

文 献

- 1) K. Sanada, et al.: "Transverse tensile strength of unidirectional fibre-reinforced polymers and self-healing of interfacial debonding," *Plast. Rubber Compos.*, Vol. **35**, No. 2, pp. 67–72, 2008
- 2) S. R. White, et al.: "Autonomic healing of polymer composites," *Nature*, Vol. **409**, pp. 794–797, 2001
- 3) K. Sanada, et al.: "Self-healing of interfacial debonding in fiber-reinforced polymers and effect of microstructure on strength recovery," *Open Mech. Eng. J.*, Vol. **2**, pp. 97–103, 2008
- 4) K. Sanada, et al.: "Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers," *Composites: Part A*, Vol. **40**, pp. 724–730, 2009
- 5) K. Sanada, et al.: "Analytical and experimental characterization of stiffness and damping in carbon nanocoil reinforced polymer composites," *JSME J. Solid Mech. Mater. Eng.*, Vol. **2**, No. 12, pp. 1517–1527, 2008
- 6) 真田和昭, 他2名: 日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス CD-ROM 論文集, 2010

† 用語解説

cohesive zone モデル: 剥離などの不連続領域が徐々に形成される挙動を解析するためのモデルのこと。

モードⅠ剥離: 剥離面に対して垂直な引張応力により生じる剥離のこと。

ミーゼスの条件: von Mises が提案した金属などの等方性材料の降伏を予測する条件のこと。複合材料などの脆性的な破壊挙動を示す異方性材料の破壊条件として拡張されている。また、エポキシ樹脂の破壊条件としての適用例もある。

著者紹介

真田和昭 (さなだ かずあき)

富山県立大学工学部機械システム工学科 准教授
 [経歴] 1999年東北大学大学院工学研究科材料加工学専攻博士課程修了。(株)日立製作所日立研究所入社。2003年富山県立大学工学部講師を経て、2009年から現職。[専門] 複合材料工学。
 [連絡先] 939-0398 富山県射水市黒河 5180 (勤務先)
 E-mail: sanada@pu-toyama.ac.jp