硬化プロセスを考慮した繊維強化プラスチックのマクロ構成則における
粘弾性特性および熱変形・硬化収縮特性の同定方法齋藤 理沙^{*1}, 山口 裕矢^{*2}, 森口 周二^{*2}, 三原 康子^{*3}, 小林 卓哉^{*3}, 寺田 賢二郎^{*4}**Determination of macroscopic viscoelastic properties as well as
macroscopic thermal deformation and cure-shrinkage properties of fiber reinforced plastics
in consideration of cure process**Risa SAITO^{*1}, Yuya YAMAGUCHI^{*2}, Shuji MORIGUCHI^{*2},
Yasuko MIHARA^{*3}, Takaya KOBAYASHI^{*3} and Kenjiro TERADA^{*4}^{*1} Department of Civil Engineering, Tohoku University

468-1 Aramaki, Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8572, Japan

^{*2,*4} International Research Institute of Disaster Science, Tohoku University

468-1 Aramaki, Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8572, Japan

^{*3} Mechanical Design & Analysis Corporation

1-40-2 Huda, Chouhu-shi, Tokyo 182-0024, Japan

Received: 11 October 2018; Revised: 3 December 2018; Accepted: 14 January 2019**Abstract**

This study presents a method of determining the macroscopic viscoelastic properties as well as the macroscopic coefficients of thermal expansion and cure-shrinkage of fiber-reinforced plastics (FRP) in consideration of the dependence of the viscoelastic properties of the resin used in the matrix phase on the degree of cure (DOC). The DOC-dependent viscoelastic material behavior of the resin is represented by the generalized Maxwell model and is accompanied with non-mechanical strains such as thermal strain and cure shrinkage. Within the framework of computational homogenization, a series of numerical material tests (NMTs) are conducted on a representative volume element (microstructure) with different DOCs to discretely evaluate the macroscopic viscoelastic properties. On the assumption that the macroscopic material behavior can be represented by the anisotropic version of the generalized Maxwell model, we originally propose a method to determine the macroscopic viscoelastic properties and the macroscopic coefficients of thermal expansion and cure-induced shrinkage, both of which are functions of DOC. After numerical examples to determine these properties for a specific unit cell of FRP are presented, a simple numerical verification is carried out to demonstrate that the proposed method is capable of determining the DOC-dependent macroscopic viscoelastic properties associated with mechanical and non-mechanical strains.

Keywords : FRP, Cure shrinkage, Viscoelasticity, Homogenization, Multiscale analysis, FEM**1. は じ め に**

繊維強化樹脂（以下、FRP）はエポキシ樹脂などの高分子材料を母材として炭素繊維やガラス繊維を強化材として加えた複合材料であり、軽量かつ強度や耐久性が高く高性能な材料であることから航空機や自動車、建設材料

No.18-00396 [DOI:10.1299/transjsme.18-00396], J-STAGE Advance Publication date : 22 January, 2019

^{*1} 東北大学大学院工学研究科土木工学専攻（〒980-8572 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 468-1）^{*2} 東北大学災害科学国際研究所^{*3} 正員, (株) メカニカルデザイン（〒182-0024 東京都調布市布田 1-40-2）^{*4} 正員, フェロー, 東北大学災害科学国際研究所

E-mail of corresponding author: risa.saitou.r2@dc.tohoku.ac.jp

など幅広い適用が進められている。しかし、FRP 成形時に熱を加えることで樹脂を硬化させるため、その化学反応に伴う硬化収縮や熱ひずみが微視的（以下、ミクロ）構造内で繊維の変形能とのミスマッチを生じ、成形時不良につながる内部応力や残留変形の発生が問題視されている。硬化度依存性を考慮した樹脂の材料構成則や線膨張係数、硬化収縮ひずみの発展則については、多くの知見が得られているのに対して、FRP の巨視的（以下、マクロ）な材料挙動を実験だけから特徴付けることは困難であるため、数値シミュレーションにより精度良く予測することが求められている。

樹脂の硬化は共有結合により架橋構造が成立することによって発生し、その内部機構が変化することによって材料挙動が変動する（友井, 2001; 満島, 宮川, 1976）。成形過程の樹脂のシミュレーションにはこれらの機構を反映させる必要があるため、硬化度に依存した材料特性に関する理論および実験的研究が数多く行われてきた。Pascault と Williams (1990) はガラス転移温度の硬化度依存性を定式化し、Adolf と Martin (1990, 1996) は動的粘弾性試験結果について横軸だけでなく縦軸シフトも導入することで硬化度-時間換算則と粘弾性構成則を提案している。そして、Adolf et al. (1998) はこれを有限要素解析（以下、FEA）に導入するために硬化度依存型の 3 次元粘弾性構成則を提案している。また、O'brien et al. (2001) は複数の硬化段階の試験片を用意し、動的粘弾性試験を行うことにより硬化度と粘弾性特性との関係を見いだしており、Saseendran et al. (2016, 2017) も同様の考え方で時間-温度換算則に対応する時間-温度換算だけでなく硬化時間にも対応したマスターカーブの描画を試みている。さらに、それらの硬化度依存パラメータを利用した樹脂の数値解析に関する研究も行われている（Meuwissen et al., 2004; Mahnken, 2013）。

樹脂のこのような材料挙動を考慮した FRP マクロ構造の数値シミュレーションには、ミクロ構造の力学挙動をマクロな材料挙動に反映させるにはマルチスケール解析が有効である。樹脂の硬化中の物性変化を考慮した FRP に対するマルチスケールシミュレーションに関する研究はいくつか行われているが（例えば、Kravchenko et al., 2016, 2017; Mahnken and Dammann, 2016; Yuan et al., 2018）、均質化法に基づく分離型マルチスケール解析に関する研究は非常に少ない（例えば、Agius et al., 2016; Hirsekorn et al., 2018）。また、硬化状態である繊維強化樹脂の均質化法によるマルチスケール解析の手法は寺田他 (2009) より分離型マルチスケール解析手法が提唱されているものの、硬化収縮過程やこれを反映した非機械ひずみの時間変化まで考慮したマクロ変形特性の評価手法は未だ確立されていない。ここで、分離型マルチスケール解析手法（Terada et al., 2013; Terada et al., 2014）とは、理論的にはミクロ問題から分離できないマクロ問題に対してマクロ構成則を仮定することで非線形（あるいは非弾性）材料から構成される複合材料のミクロ・マクロ連成解析を実施するための手法である。具体的には、その複合材料の周期ミクロ構造（以下、ユニットセル）に対して数値材料試験と称するミクロ解析を行ってマクロ応力-ひずみ関係などのマクロ応答を予め複数算出しておき、その挙動を表現しうるものとして仮定されたマクロ構成則の材料パラメータを決定し、マクロ解析および局所化解析を実現する方法である。

本研究では、FRP の成型時の変形挙動を分離型マルチスケール解析により精緻に予測することを意図して、硬化プロセス中の樹脂の物性変化を考慮したマクロ粘弾性構成則における機械特性および熱変形・硬化収縮などの非機械特性に関する材料パラメータの決定方法を提案する。具体的には、熱硬化性樹脂のゲル化点から完全固化するまでの硬化度を数水準選び、硬化度に依存する樹脂の粘弾性構成則を用いたマクロ応力緩和の数値材料試験（均質化解析）を行い、硬化度ごとに得られたマクロ緩和挙動からマクロ粘弾性構成則における材料パラメータを硬化度の関数として同定する。このとき FRP のマクロ粘弾性構成則は、弾性にのみ異方性を考慮し、緩和挙動については等方的な一般化 Maxwell モデルを採用した。この仮定は、FRP の緩和挙動が、母材である樹脂の粘弾性特性をそのまま引き継ぐという、経験的な事実を踏まえている。そして、樹脂の粘弾性を考慮したマクロ線膨張係数とマクロ硬化収縮係数の算出方法を提案し、硬化度ごとに算出したこれらの係数値から硬化度依存の係数の関数を決定する。以上により、樹脂の硬化度に依存した FRP のマクロ構成則が数値材料試験から定められたことになり、マクロ解析とミクロ解析（均質化解析と局所化解析）が完全に分離できたことになる。本論文はこれらの理論を述べながら計算過程を具体的な数値を用いて例示するものである。

Fig. 1 Generalized Maxwell model.

2. 硬化度依存性を有するマクロ粘弾性特性

本節では、FRPの周期マイクロ構造に対して数値材料試験を行い、その結果からマクロ粘弾性特性を同定する手法を提示する。まず、熱硬化性樹脂の硬化度に依存する粘弾性構成則を文献から引用して示し、FRPのマクロ粘弾性パラメータを数値材料試験から同定する方法を述べる。そして、文献から得た樹脂の物性値を用いてゲル化点から完全固化するまでの硬化度を数水準を選んでマクロ応力緩和の数値材料試験を行い、マクロ粘弾性パラメータを硬化度ごとに決定した後、それらを元に硬化度を変数とする関数を近似的に定める方法を示す。

2・1 樹脂の粘弾性構成則

樹脂は偏差応力成分のみが緩和挙動を発現し、その粘弾性挙動は図1に示すような一般化Maxwellモデルにより表現されるものと仮定する。機械ひずみを ϵ^m とすると、平衡部で発生する応力 σ_∞ と非平衡部の要素 i で発生する応力 σ_i はそれぞれ次のようになる。

$$\sigma_\infty = K_\infty \text{tr}(\epsilon^m) \mathbf{I} + 2G_\infty \text{dev}(\epsilon^m) \quad (1)$$

$$\sigma_i = 2G_i \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_i}\right) \frac{d}{ds} \text{dev}(\epsilon^m) ds \quad (2)$$

$$\tau_i = \alpha_T \tau_{i0} \quad (3)$$

ここで、 G_∞ 、 G_i は、それぞれ平衡部と非平衡部のせん断弾性率、 K_∞ は体積弾性率である。また、緩和時間を対応する粘性係数 η_{i0} を用いて $\tau_{i0} = \frac{\eta_{i0}}{G_i}$ とする。このとき、全応力 σ は次式のように各要素の応力の和で表される。

$$\sigma = \sigma_\infty + \sum_{i=1}^{n_{\text{Maxwell}}} \sigma_i \quad (4)$$

ここで、 n_{Maxwell} は一般化Maxwellモデルにおける非平衡要素の総数である。また、本研究ではガラス転移温度を基準温度として設定するため、 τ_{i0} は基準温度における緩和時間となり、シフトファクターは温度とガラス転移温度を変数とした値となる。

本研究では、これらの粘弾性材料パラメータの幾つかが硬化度 z に依存するものとする。ここで、硬化度は樹脂硬化の化学反応率として定義される値であり、一般に温度履歴に依存して時間発展すると言われている。本研究では、この発展方程式としてNCAMP(2009)の式を採用する。なお、実際には熱や硬化度は非均質に分布するが、本研究ではユニットセルが微小であることを考慮して熱や硬化度はモデル全体で一様であると仮定する。また、本研究で硬化度に依存するものと想定するパラメータは、平衡部のせん断弾性率 G_∞ 、ガラス転移温度 T_g 、シフトファクター α_T の3つのみとする。平衡部のせん断弾性率は硬化過程においてゲル化点付近で生じ、完全硬化状態のせん断弾性率まで上昇する現象をモデル化したAdolf et al. (1998)の式を採用する。また、ガラス転移温度についてはPascaultとWilliams(1990)が提唱したDiBenedettoの式を採用する。シフトファクターはガラス転移温度以上においてはWLF式を適用し、ガラス転移温度以下についてはThorpe(2010)によって提唱された経験式を採用する。以上の3つの材料パラメータの関数は以下に示す通りである。

$$\begin{cases} G_{\infty} = 0 & z < z_{\text{gel}} \\ G_{\infty} = G_{\infty}^{\text{sol}} \left(\frac{z^2 - z_{\text{gel}}^2}{1 - z_{\text{gel}}^2} \right)^{8/3} & z \geq z_{\text{gel}} \end{cases} \quad (5)$$

$$T_g = \frac{\lambda z (T_{g\infty} - T_{g0})}{1 - (1 - \lambda)z} + T_{g0} \quad (6)$$

$$\alpha_T = \begin{cases} -\frac{C_1}{f_g} (T - T_g) & (T - T_g) \geq 0 \\ \frac{C_2 f_g + (T - T_g)}{f_p \left\{ p_1 (T - T_g) + p_2 (T - T_g)^2 \right\}} & 0 > (T - T_g) \geq -50 \\ L_1 + L_2 (T - T_g) & -50 \geq (T - T_g) \end{cases} \quad (7)$$

$$f_g = a + bz \quad (8)$$

$$f_p = c + dz \quad (9)$$

ここで、 G_{∞}^{sol} は完全硬化状態のせん断弾性率、 z_{gel} はゲル化点での硬化度、 T_{g0} 、 $T_{g\infty}$ はそれぞれ硬化前と完全硬化状態でのガラス転移温度である。また、 A 、 B 、 λ 、 C_1 、 C_2 、 p_1 、 p_2 、 a 、 b は、すべて実験から決定される材料パラメータである。

繊維には等方的な線形弾性体を仮定して、次の構成式を用いる。

$$\boldsymbol{\sigma} = K \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{vol}}^m + 2G \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{dev}}^m \quad (10)$$

ここで、 $\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{vol}}^m$ 、 $\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{dev}}^m$ はそれぞれ機械ひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}^m$ の体積成分と偏差成分を表し、 K と G はそれぞれ体積弾性率とせん断弾性率である。

2・2 マクロ粘弾性構成則

マクロ材料構成則には弾性特性のみに直交異方性を導入した一般化 Maxwell モデルを採用する。なお、マクロ粘性（緩和特性）に異方性がないとして経験的に扱われてきており（宮野他, 1979; 岩本, 宗宮, 1995; 金光他, 1984; 平山, 三木, 2001）、本研究でもこれを仮定して緩和時間をスカラー量とする。また、繊維を弾性材料とみなした場合その応力緩和現象は母材のみの粘弾性挙動に支配されるため、FRP の緩和時間は樹脂の緩和時間と一致するとされている（寺田ら, 2009）。したがって、本研究でもマクロ粘弾性構成則における緩和時間には樹脂と同様の値 τ_i を採用する。

ここで、樹脂に生じるひずみ・応力をミクロ構成則に用いる変数として小文字で表記したのに対して、マクロ構成則におけるひずみ・応力はマクロ変数として大文字で表すことにする。マクロ応力 $\boldsymbol{\Sigma}_{\infty}$ 、 $\boldsymbol{\Sigma}_i$ 、マクロひずみ $\boldsymbol{E}^m$ などのテンソル量をフォークト表記で表すと採用するマクロ粘弾性則は次式で与えられる。

$$\boldsymbol{\Sigma}_{\infty} = \boldsymbol{C}_{\infty} \boldsymbol{E}^m \quad (11)$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_i = \boldsymbol{C}_i \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_i}\right) \frac{d}{ds} \boldsymbol{E}^m ds \quad (12)$$

$$\boldsymbol{\Sigma} = \boldsymbol{\Sigma}_{\infty} + \sum_{i=1}^{n_{\text{Maxwell}}} \boldsymbol{\Sigma}_i \quad (13)$$

ここで、 $\boldsymbol{C}_{\infty}$ 、 $\boldsymbol{C}_i$ は直交異方性を示す各要素の弾性係数行列であり、数値材料試験の結果から同定すべき対象となるマクロ材料パラメータである。また、前述のように緩和時間 τ_i はスカラー値であり、樹脂と同一の値を取るものとする。

2・3 パラメータ導出方法

マクロ構成則 (11), (12) における材料パラメータ C_∞ , C_i を同定するための数値材料試験として, 時刻 $t=0$ に一定ひずみ $\mathbf{E}^m = \bar{\mathbf{E}}$ を与える応力緩和試験を考える. このとき, 式 (11), (12) はそれぞれ次式ようになる.

$$\Sigma_\infty = C_\infty \bar{\mathbf{E}} \quad (14)$$

$$\Sigma_i = C_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \bar{\mathbf{E}} \quad (15)$$

したがって, 式 (13) は次式のように表される.

$$\Sigma = C_r(t) \bar{\mathbf{E}} \quad (16)$$

ここで, マクロ緩和弾性係数 $C_r(t)$ を次式で定義した.

$$C_r(t) = C_\infty + \sum_{i=1}^{n_{\text{Maxwell}}} C_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (17)$$

これにより時間 t が進むにつれて徐々に減少する緩和曲線を描くことができる.

実際の数値材料試験における計算過程では, $t=0$ に一定ひずみ $\bar{\mathbf{E}}$ を入力値として与えることで, 各時間ステップ $t(j)$ ($j=1, \dots, n_{\text{step}}$) でマクロ応力 $\Sigma^{(j)}$ が応答値として得られ, これをテンソル表記にしたものを対応するマクロひずみテンソルの逆を乗ずることでマクロ緩和弾性係数の行列が算出される. こうして得られる各時刻における緩和弾性係数を $\hat{C}_r^{(j)}$ とし, 式 (14) と (15) に $\bar{\mathbf{E}}$ を入力して各時刻 $t^{(j)}$ で算出される $C_r(t^{(j)})$ とすると, 次式のようにこれらの成分の差の二乗和が最小値をとるようにマクロ材料パラメータ C_∞ , C_i を成分ごとに同定する.

$$\min \sum_{j=1}^{n_{\text{step}}} \left(\hat{C}_{r,kl}^{(j)} - C_{r,kl}(t^{(j)}) \right)^2 \quad (18)$$

ここで, 本研究ではこれまで述べた数値材料試験を利用して硬化段階における粘弾性特性を求め, 硬化度依存のマクロ材料特性を決定する手法を提案する. 具体的には, 複数の硬化度を選定し, これらを個々に固定したうえでこの数値材料試験を実行し, 硬化度ごとのマクロ材料パラメータを離散的に求め, 最終的にこれらを硬化度の関数として多項式で近似する.

3. マクロ線膨張係数および硬化収縮係数

本節では, ユニットセル内の非機械特性として熱膨張と硬化収縮について説明した後, 本研究にて新たに提案するマクロ非機械ひずみの表現方法を提案する. そして, それらの係数を数値材料試験により算出する方法を説明する.

3・1 樹脂の熱膨張・収縮ひずみと硬化収縮ひずみ

ユニットセル内の個々の材料に生じる全ひずみは, 機械ひずみと非機械ひずみの和として表される. すなわち, 発生する全ひずみ, 機械ひずみ, 非機械ひずみをそれぞれ $\boldsymbol{\varepsilon}$, $\boldsymbol{\varepsilon}^m$, $\boldsymbol{\varepsilon}^{nm}$ と表すと, これらには次式の関係がある.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^m + \boldsymbol{\varepsilon}^{nm} \quad (19)$$

前節で述べた熱硬化性樹脂の粘弾性構成則における駆動データが機械ひずみであり, 熱膨張・収縮および硬化収縮ひずみが非機械ひずみである. 一方, 繊維の非機械ひずみには, 熱膨張ひずみのみを考慮する.

実験事実 (Kravchenko et al., 2015) によれば, 樹脂の熱膨張・収縮ひずみおよび硬化収縮ひずみは, それぞれ温度と硬化度の増分に対して線形に変化するものと仮定できるため, 全非機械ひずみは次式のように与えられる.

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{nm} = \alpha \Delta T \mathbf{I} + \beta \Delta z \mathbf{I} \quad (20)$$

ここで, α は線膨張係数, β は硬化収縮係数であり, ΔT , Δz はそれぞれ温度と硬化度の増分である. なお, Kravchenko et al. (2015) より, 線膨張係数は硬化度に対して線形に変化することが実験的に確認されているため, 本研究では樹脂の線膨張係数 α を次のように設定する.

$$\alpha = Az + B \quad (21)$$

Fig. 2 Homogenization process for viscoelastic composite with non-mechanical strains. (a) Generalized Maxwell model is assumed for epoxy resin, where as carbon fiber is assumed to be elastic. For each of the material, single non-mechanical strain is introduced. (b) Homogenized Generalized Maxwell model for macroscopic viscoelasticity. While non-mechanical strains are introduced for both equilibrium and non-equilibrium parts in Type 2, while single non-mechanical strain is assumed in Type 1, which is inappropriate for homogenized model of viscoelastic composite with non-mechanical strains.

ここで、 A 、 B は定数である。

3・2 マクロ線膨張および硬化収縮係数の算出方法

図 2 に粘弾性を発現する樹脂と弾性のみ発現する繊維からなるユニットセルにおける非機械ひずみのレオロジーモデル (a) ととともに、マクロ線膨張および硬化収縮係数などのマクロ非機械ひずみの効果として考え得る 2 種類レオロジーモデル (b) を模式的に示す。ここで、図 2(b) の Type 1 と Type 2 は、それぞれ非機械ひずみがすべての Maxwell 要素に導入されるモデルと全体に一つのみ導入されるモデルである。付録で説明しているように、弾性体のように非平衡応力が発生しない材料を用いた均質化法では、非機械ひずみは均質化された材料に対して一つでよく、図 2(b) の Type 2 のようなモデルを用いばよい。しかし、粘弾性体のように非平衡応力が発生する材料を用いる場合には、マクロ非平衡応力の時間発展に伴ってマクロな非機械ひずみも時間変化するため、この Type 2 のモデルではマクロ線膨張係数や硬化収縮係数を一意に定めることができない。したがって本研究では、平衡部と非平衡部の双方に非機械ひずみを導入しなければならないことを指摘し、マクロ粘弾性構成則の駆動データと対になる非機械ひずみの発生機構として、図 2(b) の Type 1 のようなモデルを提案する。すなわち、2・2 節で示した弾性に異方性を導入した一般化 Maxwell モデルにおける平衡部と非平衡部の両方に非機械ひずみが発生するものとし、それぞれにマクロ線膨張および硬化収縮係数を設定する。図中、 α_∞^h 、 α_i^h はそれぞれ平衡部と非平衡部の均質化 (マクロ) 線膨張係数、 β_∞^h 、 β_i^h はそれぞれ平衡部と非平衡部のマクロ硬化収縮係数である。したがって、全マクロひずみを E 、平衡部と非平衡部における機械ひずみをそれぞれ E_∞^m 、 E_i^m と表すと、次式が成り立つ。

$$E_\infty^m = E - \alpha_\infty^h \Delta T - \beta_\infty^h \Delta z \quad (22)$$

$$E_i^m = E - \alpha_i^h \Delta T - \beta_i^h \Delta z \quad (23)$$

以下では、数値材料試験の結果から非機械ひずみを抽出し、マクロ材料パラメータであるマクロ線膨張係数 α_∞^h 、 α_i^h と硬化収縮係数 β_∞^h 、 β_i^h の算定方法を提案する。

まず、マクロ線膨張係数 $\alpha_\infty^h, \alpha_i^h$ を算出するために、硬化収縮ひずみを無視する。式 (22), 式 (23) において、マクロ全ひずみ $\mathbf{E} = \mathbf{0}$ を与え、硬化収縮を無視するため $\beta_\infty^h = \mathbf{0}, \beta_i^h = \mathbf{0}$ としたうえで $\mathbf{E}_\infty^m$ と $\mathbf{E}_i^m$ を、それぞれ式 (11), 式 (12) における $\mathbf{E}^m$ と代替すると次式を得る。

$$\boldsymbol{\Sigma}_\infty = -\mathbf{C}_\infty \alpha_\infty^h \Delta T \quad (24)$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_i = -\mathbf{C}_i \int_{s=-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_i}\right) \frac{d}{ds} \alpha_i^h \Delta T ds \quad (25)$$

そして、 $t = 0$ に一定の温度増分 $\Delta T = \Delta \bar{T}$ が与えることにすると、

$$\boldsymbol{\Sigma}_\infty = -\mathbf{C}_\infty \alpha_\infty^h \Delta \bar{T} \quad (26)$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_i = -\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \mathbf{C}_i \alpha_i^h \Delta \bar{T} \quad (27)$$

となる。したがって、式 (13) より、全マクロ応力 $\boldsymbol{\Sigma}$ は次式のようにになる。

$$\boldsymbol{\Sigma} = -\left[\mathbf{S}_\infty + \sum_{i=1}^{n_{\text{Maxwell}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \mathbf{S}_i \right] \Delta T \quad (28)$$

ここで、

$$\mathbf{S}_\infty = \mathbf{C}_\infty \alpha_\infty^h \quad (29)$$

$$\mathbf{S}_i = \mathbf{C}_i \alpha_i^h \quad (30)$$

とおいた。

数値材料試験からマクロ線膨張係数 $\alpha_\infty^h, \alpha_i^h$ を算定するには、2章で示したマクロ粘弾性特性の同定方法と同様でよい。すなわち、初期に一定温度増分 ΔT を与え、解析を通してマクロ全ひずみ $\mathbf{E} = \mathbf{0}$ を与える数値材料試験を行い、得られるマクロ応力 $\hat{\boldsymbol{\Sigma}}^{(j)}$ ($j = 1, \dots, n_{\text{step}}$) と式 (28) より得られる応力値を用いて、次式のように成分ごとの誤差を最小化することによって、 $\mathbf{S}_\infty, \mathbf{S}_i$ の各成分を算定する。

$$\min \sum_{j=1}^{n_{\text{step}}} \|\hat{\boldsymbol{\Sigma}}^{(j)} - \boldsymbol{\Sigma}(t^{(j)})\| \quad (31)$$

最終的にマクロ線膨張係数 $\alpha_\infty^h, \alpha_i^h$ は次式のように算定される。

$$\alpha_\infty^h = \mathbf{C}_\infty^{-1} \mathbf{S}_\infty \quad (32)$$

$$\alpha_i^h = \mathbf{C}_i^{-1} \mathbf{S}_i \quad (i = 1, \dots, n_{\text{Maxwell}}) \quad (33)$$

なお、言うまでもなく、マクロ粘弾性パラメータ $\mathbf{C}_\infty$ と $\mathbf{C}_i$ は、2章の方法で同定済みであることが前提である。また、硬化度に応じてマクロ粘弾性パラメータは異なるため、幾つかの硬化度を選んでそれぞれについて数値材料試験を行い、マクロ線膨張係数を離散的に同定する必要がある。

一方、マクロ硬化収縮係数を算定するには、式 (22), 式 (23) において $\alpha_\infty^h = \mathbf{0}, \alpha_i^h = \mathbf{0}$ として熱膨張ひずみを無視し、上述のマクロ線膨張係数と同様の手法を適用すればよい。

なお、実際には温度や硬化度はユニットセル内で時間発展する経過では非均質に分布するはずであるが、ユニットセルが全体構造に対して微小であると仮定しており、その場合には変形の時間スケールに対して非常に短い時間で定常状態、すなわちモデル全体で一様になると仮定してよい。これは漸近展開形の解を仮定してその1次オーダーのみを考慮する均質化法で導かれる理論的帰結でもある (Terada and Kikuchi, 2003)。したがってここでの ΔT と Δz はユニットセル内に一定値を与えればよいことになる。

4. マクロ材料パラメータ算出例

本節では、2章および3章で提示したマクロ粘弾性パラメータ、マクロ線膨張係数ならびにマクロ硬化収縮係数の算定方法による計算例を示し、簡単な検証解析を行う。

Table 1 Material parameters of resin (Kravchenko et al. (2015); Thorpe (2010))

modulus of equilibrium part	G_{∞} [Pa]	K_{∞} [Pa]				
	4.0E+7	1.3E+8				
modulus of non-equilibrium part	i	G_i [Pa]	τ_i [t]	i	G_i [Pa]	τ_i [t]
	1	1.9122E+7	1.0E-15	13	1.1472E+8	1.0E-03
	2	1.9122E+7	1.0E-14	14	1.5297E+8	1.0E-02
	3	1.9122E+7	1.0E-13	15	2.2946E+8	1.0E-01
	4	1.9122E+7	1.0E-12	16	2.6770E+8	1.0E+00
	5	3.8242E+7	1.0E-11	17	3.0594E+8	1.0E+01
	6	3.8242E+7	1.0E-10	18	2.6770E+8	1.0E+02
	7	3.8242E+7	1.0E-09	19	1.9121E+8	1.0E+03
	8	3.8242E+7	1.0E-08	20	3.8242E+7	1.0E+04
	9	3.8242E+7	1.0E-07	21	7.6480E+6	1.0E+05
	10	3.8242E+7	1.0E-06	22	2.6760E+6	1.0E+06
	11	3.8242E+7	1.0E-05	23	7.6400E+5	1.0E+07
	12	7.6486E+7	1.0E-04			
glass transition temperature	λ	$T_{g\infty}$ [°C]	T_{g0} [°C]			
	0.7	3	220			
shift factor	C_1	C_2	a	b		
	12.5	45	0.691	0.309		
	p_1	p_2	c	d		
	-0.299	-0.003	1.0	0		
	L_1	L_2				
	7.448	0				
gel point	z_{gel}					
	0.577					
non-mechanical strain	A	B	β			
	-133.56E-6	174.27E-6	-0.022			

Table 2 Material parameters of fiber (Kravchenko et al. (2017))

elastic modulus	E_x, E_y [GPa]	E_z [GPa]	G_{xy} [GPa]	G_{zy}, G_{zx} [GPa]	ν_{zy}	ν_{zy}, ν_{zx}
	15	275	6.25	26	0.2	0.26
CTE	α_x, α_y [10 ⁻⁶ /°C]	α_z [10 ⁻⁶ /°C]				
	15	-1

Fig. 3 Unit cell's finite element model. Full-integration twenty-node hexahedron elements (2664) with 12921 nodes.

4・1 ユニットセルとその構成材料の物性

数値材料試験のミクロ解析例に用いるユニットセルの有限要素モデルを図3に示す。完全積分20節点六面体要素を2664個用いており、全節点数は12921個である。繊維の体積分率は60%とし、樹脂との界面は弾性的に結合されているものとする。樹脂には熱硬化性樹脂を仮定し、Kravchenko et al. (2015)とThorpe (2010)より引用して表1に与えた材料パラメータを用いることにする。一方、繊維は炭素繊維として弾性変形のみを許容し、その材料係数はKravchenkoら(2017)より引用して表2の通りとする。

なお、ゲル化点までは樹脂は液体挙動を示し、残留応力は主にゲル化点以降の過程で発生することが知られているため(Kravchenko et al., 2016; Meuwissen et al., 2004)、本研究でも解析対象をゲル化点以降とする。

4・2 マクロ粘弾性パラメータ

本研究では、樹脂の物性に関するデータは既知であることを前提としており、ゲル化点における硬化度もThorpe(2010)が提示した値 $z = 0.577$ を採用する。また、この点から完全硬化時($z = 1$)に至るまでの硬化度差

Fig. 4 Relaxation moduli of each of degree of cure (DOC). With increasing DOC, curves are shifted to the right and shear moduli slightly increase.

Fig. 5 Relationships between degree of cure (DOC) and macroscopic viscoelastic modulus of the equilibrated element. Macroscopic viscoelastic moduli increase as DOC increases, as the shear moduli of the equilibrated element increase as DOC increases. numerical material test (NMT) results are approximated by cubic polynomials. The identified curves are in good agreement with NMT results.

(0.423) を 9 等分して、次の 10 個の硬化度をサンプリング点として選定する.

$$z = 0.577, 0.624, 0.671, 0.718, 0.765, 0.812, 0.859, 0.906, 0.953, 1.000 \quad (34)$$

Fig. 6 Relationships between degree of cure (DOC) and macroscopic viscoelastic moduli of the non-equilibrium elements. Twenty-three points of numerical material test (NMT) results are plotted for the selected DOCs because twenty-three Maxwell elements are used in the non-equilibrium elements. Almost of all the identified curves are in good agreement with NMT results, but the non-diagonal components of element $i=21, 22$ and 23 slightly deviate from of NMT results. However, all the non-diagonal components are relatively smaller than the normal and shear components. Also, each of these deviated non-diagonal components is much smaller than the normal and shear components of the corresponding non-equilibrium element.

設定温度は $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で一定とし、これらの各硬化度を定数として与えて応力緩和試験を模擬したマイクロ解析（すなわち数値材料試験）を行う。また、解析対象とする緩和時間の範囲は緩和弾性係数が変化する領域が完全に包括されるように最大と最小の時間を決定して $10^{-30} \leq t \leq 10^{10}$ と設定する。

数値材料試験の結果から得られた緩和弾性係数の時間変化を図4に示す。マクロ物性が横等方性を示すようにユニットセルにおける繊維配置を選んでいるため、成分 $[xxxx]$ と成分 $[yyyy]$ ，成分 $[yyzz]$ と成分 $[zzxx]$ ，成分 $[yzyz]$ と成分 $[zxzx]$ でほぼ同じ値が得られ、図中でも同一の曲線で描かれている。これらの緩和弾性係数の数値材料試験結果から2章で説明した方法で同定したマクロ粘弾性パラメータ $\mathbf{C}_{\infty}$ ， $\mathbf{C}_i$ の各成分の値と、それらを硬化度を変数として近似した曲線を、成分ごとに併せて図5，図6に示す。ここで、平衡部の係数 $\mathbf{C}_{\infty}$ は3次の多項式によって近似し、非平衡部の係数 $\mathbf{C}_i$ は式(5)を参照して次の関数形で近似した。

$$\mathbf{C}_i = (\mathbf{C}_{\text{sol}} - \mathbf{C}_{\text{gel}}) \left(\frac{z^2 - z_{\text{gel}}^2}{1 - z_{\text{gel}}^2} \right)^{8/3} + \mathbf{C}_{\text{gel}} \quad (35)$$

ここで、 $\mathbf{C}_{\text{gel}}$ はゲル化点 ($z = 0.577$) における同定結果、 $\mathbf{C}_{\text{sol}}$ は完全硬化状態 ($z = 1$) における同定結果の値である。平衡部の特性 $\mathbf{C}_{\infty}$ については、どの成分も精度良く同定できていることが分かる。一方、非平衡部については、対角成分 ($[xxxx]$ ， $[yyyy]$ ， $[zzzz]$) とせん断成分 ($[xyxy]$ ， $[yzyz]$ ， $[zxzx]$) は式(35)によって精度よくフィッティングできているものの、非対角成分 ($[xxyy]$ ， $[yyzz]$ ， $[zzxx]$) については成分によっては少々ずれが生じており（特に、 $i = 1 \sim 5$ ），関数近似の精度がやや悪い。しかし、非対角成分は全体的に対角・せん断成分に対してオーダーが小さいこと、およびずれの生じている Maxwell 要素の対角成分自体は他の要素のそれと比べて相対的に小さいことから、マクロ挙動に対する影響は大きくないものと考えられる。より近似精度を上げるには関数形を再考する必要があるが、本研究では手法の構築に主眼を置き、実験データを用いた検証を含め更なる検討は次報に譲ることとする。

ここで得られたマクロ粘弾性パラメータの妥当性を検証するために、マクロ粘弾性構成則にこれらのパラメー

Fig. 7 Comparison between constitutive responses of macroscopic generalized Maxwell model with identified material parameters and numerical material test (NMT) results shown in Fig.4 obtained for the unit cell in Fig.3. They are in good agreement.

Fig. 8 Macroscopic stress in response to rapid temperature change at $t = 0$ for each selected degree of cure (DOC).

タを導入して応力緩和のひずみ履歴を与えた際の応答を、図3のユニットセルに対する数値材料試験の結果と比較する。比較結果を図7に示す。同定したマクロ粘弾性パラメータが適切に硬化度に依存したマクロ粘弾性特性を再現していることが分かる。

4・3 マクロ線膨張および硬化収縮係数の算定例

図3に示したユニットセルについて、マクロ線膨張係数とマクロ硬化収縮係数を算出する。樹脂と繊維の材料パラメータ、設定温度ならびに選定する硬化度は前節の機械特性に対する数値材料試験の場合と同一とする。

はじめに、マクロ線膨張係数の算出結果を示す。数値材料試験の結果から得られたマクロ応力の時刻歴を図8に示す。機械特性同様、ユニットセルの横等方性により、 x 成分、 y 成分における値はほぼ同じ値が算出され、同一の曲線で描かれている。また、これらの数値材料試験の結果を用いて同定されたマクロ線膨張係数を硬化度の関数として図9に示す。まず、平衡部のマクロ線膨張係数 α_{∞}^h の z 成分と $x(=y)$ 成分の硬化度に対する依存性は正負は異なるが共に減少傾向を示し、実線で描かれている3次多項式により精度良く近似できていることが分か

Fig. 9 Relationships between degree of cure (DOC) and macroscopic coefficients of thermal expansion (CTE). The solid lines are the approximate curves by cubic polynomials. The macroscopic CTEs of the equilibrium element in the x and y directions are almost linear with respect to DOC reflecting the linear dependence of CTE of resin on the DOC (see equation (21)). In contrast, the macroscopic CTE of the equilibrium element in the z direction is nonlinear, but its variation is small. The macroscopic CTEs of the non-equilibrium elements are almost the same except for the 21st, 22nd and 23rd elements. To obtain solid approximate curves for non-equilibrium elements, only one CTE is assumed in each of the directions.

Fig. 10 Macroscopic stress in response to rapid change of cure shrinkage at $t = 0$ for each selected degree of cure (DOC).

る。一方、式 (33) の関数形からわかる通り、非平衡部のマクロ線膨張係数 α_i^h は対応する Maxwell 要素の数だけ得られているが、要素 $i = 21, 22, 23$ 以外はほぼ同一の値であり、硬化度に対する依存性は非常に小さい。ここで、Maxwell 要素 $i = 21, 22, 23$ のマクロ線膨張係数 $\alpha_{21}^h, \alpha_{22}^h, \alpha_{23}^h$ は、他と比べて値が大きく異なるだけでなく硬化度に対する変動も大きい。しかし、図 6 を参照すればわかる通り、これらの要素のマクロ弾性率は他の要素と比較して非常に小さいため、熱膨張の全体のマクロ応力値に対する影響度も小さいと考えられる。以上の理由から、ここでは Maxwell 要素 $i = 21, 22, 23$ 以外の要素の非平衡部のマクロ線膨張係数は同値と仮定し、これら 3 要素の係数を除外して多項式近似した。得られた非平衡部に共通のマクロ線膨張係数と硬化度の関係は図 9 中の実線で示されている。もちろん、材料によって各 Maxwell 要素の寄与度は異なるため、汎用性を高めるには非平衡部のマクロ線膨張係数はすべて Maxwell 要素ごとに定めるべきであるが、手法の枠組みを提案する本研究においては、煩雑さを避けるためにこのような近似による算定例を示すに止めておく。

次に、マクロ硬化収縮係数の算出結果について述べる。数値材料試験の結果から得られたマクロ応力の時刻歴を図 10 に示す。また、マクロ応力の結果より同定されたマクロ硬化収縮係数と関数近似結果を図 11 に示す。まず、平衡部のマクロ硬化収縮係数 β_{∞}^h の硬化度に対する依存性は、上述のマクロ線膨張係数と逆の傾向を示すが、実線で示した 3 次多項式により適切に近似されていることが分かる。一方、非平衡部のマクロ硬化収縮係数 β_i^h は、マクロ線膨張係数と同様に、全体のマクロ応力値に対する影響度の小さい $i = 21, 22, 23$ についての値、すな

Fig. 11 Relationships between degree of cure (DOC) and macroscopic coefficients of cure-induced shrinkage (CCS). The solid lines are the approximate curves by cubic polynomials. The macroscopic CCSs of the equilibrium element in the x and y directions and that in the z -directions show opposite trends. The macroscopic CCSs of the non-equilibrium elements are almost the same except for the 21st, 22nd and 23rd elements. To obtain solid approximate curves for non-equilibrium elements, only one CCS is assumed in each of the directions.

わち $\beta_{21}^h, \beta_{22}^h, \beta_{23}^h$ 以外は、Maxwell 要素にわたってほぼ同一の値が得られている。したがって、マクロ線膨張係数の場合と同様に、非平衡部のマクロ硬化収縮係数の硬化度に関する関数形はすべての要素について同一と仮定し、Maxwell 要素 $i = 21, 22, 23$ についての値を除いたデータのみを用いて 3 次多項式により近似した。

4・4 検証例

最後に、本研究で提案した樹脂の硬化の影響を考慮した FRP のマルチスケール解析手法におけるマクロ粘弾性パラメータおよびマクロ線膨張および硬化収縮係数の同定性能について検証する。具体的には、マクロ応力のすべての成分がゼロになるような境界条件を設定した図 3 のユニットセルに対して、単純増加を示す温度の時刻歴を入力データとして数値材料試験を行い、4・2 節、4・3 節で決定した硬化度に依存したマクロ粘弾性パラメータおよびマクロ線膨張および硬化収縮係数を用いた構成則の応答として得られるマクロ非機械ひずみ（熱膨張ひずみと硬化収縮ひずみの和）を比較する。ここで、昇温速度や硬化速度に対する依存することなく非機械ひずみが算出できること示すために、異なる昇温速度条件を 2 ケース（Case 1 と Case 2）設定する。なお、樹脂のゲル化点の硬化度を $z = 0.577$ と仮定し、この点を開始点として解析を行う。また、入力した温度と硬化度の時刻歴を図 12 に示す。得られた結果を図 13 に示す。双方のマクロ非機械ひずみの時間変化はほぼ一致しており、これらの解析結果は、本研究で考案したレオロジーモデル（図 2）と、対応するマクロ線膨張および硬化収縮係数の算定方法の妥当性を示すものである。

5. 結 言

本研究では、樹脂の硬化の影響を考慮した FRP のマクロ粘弾性構成則における機械特性および熱変形・硬化収縮などの非機械特性に関する材料パラメータの決定方法を提案した。具体的には、樹脂の粘弾性特性に硬化度依存性を導入した材料構成則を導入し、均質化法に基づく数値材料試験（均質化解析）の結果から FRP のマクロ粘弾性特性を決定する方法を示すとともに、熱膨張・収縮、硬化収縮特性を算定する方法を新たに考案することで、樹脂の硬化プロセスにおける粘弾性特性の変化を考慮した分離型マルチスケール解析手法を可能とした。

熱硬化性樹脂の材料挙動に一般化 Maxwell モデルを採用し、ゲル化点から完全固化するまでの硬化度を 10 水準選んで硬化度ごとにマクロ応力緩和の数値材料試験を行い、得られたマクロ緩和挙動からマクロ粘弾性構成則に

Fig. 12 Time histories of temperature and degree of cure (DOC) with different rates of temperature increase. Analyses are conducted at gel point.

Fig. 13 Histories of normal components of non-mechanical strain in response to Cases 1 and 2 of the time histories of temperature and degree of cure (DOC) with different rates of temperature increase provided in Fig. 12. The numerical material test (NMT) results on the unit cell and responses of the macroscopic constitutive law are in good agreement.

おける材料パラメータを同定した。そして、これらの硬化度ごとに得られた値から、硬化度を変数とする粘弾性パラメータの関数形を近似した。FRPのマクロ粘弾性構成則には、マクロ緩和特性は樹脂の緩和特性をそのまま引き継ぐという経験的知見を踏まえて弾性のみ異方性を考慮した一般化 Maxwell モデルを採用した。また、マクロ粘弾性構成則における平衡部と非平衡部の両方に非機械ひずみを導入した新たなレオロジー要素を設定することで、樹脂の粘弾性を考慮したマクロ線膨張係数とマクロ硬化収縮係数を算出する方法を提案した。計算例と

して、一方向炭素繊維強化プラスチックを取り上げ、マクロ粘弾性パラメータの同定精度を確認するとともに、提案手法によりマクロ線膨張およびマクロ硬化収縮係数を同定してその精度を検証した。また、マクロ粘弾性特性だけでなく、マクロ熱膨張ならびに硬化収縮ひずみなどの非機械ひずみの硬化度依存性が適切に評価できることを例証した。

本研究の新規性は、ミクロ構造内の材料に粘弾性体を採用した場合の分離型マルチスケール解析に際しては、マクロ粘弾性構成則の平衡部と非平衡部の双方に非機械ひずみを導入しなければならないことをはじめて明らかにし、対応するレオロジーモデルを考案してマクロ材料パラメータの算定方法を確立したことである。本モデルによればFRPのマクロ粘弾性特性、マクロ熱膨張および硬化収縮特性を適切に表現することができ、樹脂の硬化プロセスにおける粘弾性特性の変化を考慮した分離型マルチスケールがはじめて可能になったといえる。

ただし、短繊維がランダム配向する場合や繊維束を編み合わせるなどして作られる複雑なミクロ構造を有するFRPについては、そのFEMモデルの生成が煩雑化することや規模が大きくなることから計算コストは増大する。実験と比較すればはるかに費用は低く抑えられるが、計算の効率化のための何らかの工夫が必要であることを付記しておく。

文 献

- Adolf, D. B. and Martin, J. E., Time-cure superposition during cross-linking, *Macromolecules*, Vol.23 (1990), pp.3700-3704.
- Adolf, D. and Martin, J. E., Calculation of stresses in crosslinking polymers, *Journal of Composite Materials*, Vol.30, No.1 (1996), pp.13-34.
- Adolf, D. B., Martin, J. E., Chambers, R. S. and Burchett, S. N., Stresses during thermoset cure, *Journal of Materials Research*, Vol.13, No.3 (1998), pp.530-550.
- Agius, S. L., Joosten, M., Trippit, B., Wang, C.H. and Hilditch, T., Rapidly cured epoxy/anhydride composites: Effect of residual stress on laminate shear strength, *Composites Part A*, Vol.90 (2016), pp.125-136.
- Hirsekorn, M., Marcin, L. and Godon, T., Multi-scale modeling of the viscoelastic behavior of 3D woven composites, *Composites Part A*, Vol.112 (2018), pp.539-548.
- 平山紀夫, 三木恭輔, ビニエステル樹脂をマトリックスとするガラス短繊維強化プラスチックの動的粘弾性および曲げクリープ挙動, *日本複合材料学会誌*, Vol.27 (2001), pp.146-154.
- Hossian, M., Possart, G. and Steinmann, P., A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part I: elasticity, *Computational Mechanics*, Vol.44 (2009), pp.621-630.
- 岩本典之, 宗宮詮, 熱可塑性ポリイミド系CFRTPのクリープコンプライアンスに及ぼす繊維含有率の影響, *日本機械学会論文集 A 編*, Vol.61 (1995), pp.1951-1956.
- 金光学, 宮野靖, 国尾武, CFRP 繊維方向の曲げ強度の時間-温度依存性, *材料*, Vol. 33, No. 370 (1984), pp.869-875.
- Kravchenko, O. G., Kravchenko, S. G. and Casares, A., Digital image correlation measurement of resin chemical and thermal shrinkage after gelation, *Journal of Materials Science* (2015), pp.1-9.
- Kravchenko, O. G., Kravchenko, S. G. and Pipes, R. B., Chemical and thermal shrinkage in thermosetting prepreg, *Composites Part A*, Vol.80 (2016), pp.72-81.
- Kravchenko, O. G., Kravchenko, S. G. and Pipes, R. B., Cure history dependence of residual deformation in a thermosetting laminate, *Composites Part A*, Vol.99 (2017), pp.186-197.
- Mahnken, R., Thermodynamic consistent modeling of polymer curing coupled to visco-elasticity at large strains, *International Journal of Solids and Structures*, Vol.50 (2013), pp.2003-2021.
- Mahnken, R. and Dammann, C., A three-scale framework for fibre-reinforced-polymer curing part I: Mesoscopic modeling and macroscopic effective properties, *International Journal of Solids and Structures*, Vol.100-101 (2016), pp.341-355.
- Mahnken, R. and Dammann, C., A three-scale framework for fibre-reinforced-polymer curing part II: Mesoscopic modeling and macroscopic effective properties, *International Journal of Solids and Structures*, Vol.100-101 (2016), pp.356-375.

- Meuwissen, M. H. H., De Boer, H. A., Steijvers, H. L. A. H., Schreurs, P. J.G. and Geers, M. G. D., Residual stresses in microelectronics induced by thermoset packaging materials during cure, *Microelectronics Reliability*, Vol.44 (2004), pp.1985-1994.
- 満島英行, 宮川博司, エポキシ樹脂の硬化過程で起こる異常現象, *高分子論文集*, Vol.33, No.5 (1976), pp.287-292.
- 宮野靖, 金光学, 国尾武, CFRP 繊維直角方向の力学的挙動の時間-温度依存性, *日本複合材料学会誌*, Vol.28, No.314 (1979), pp.1098-1103.
- NCAMP ACG MTM45-1 Material model. Vancovuer, Convergent manufacturing technologies Inc (2009).
- O'Brien, D. J., Mather, P. T. and White, S. R., Viscoelastic properties of an epoxy resin during cure, *Journal of Composite Materials*, Vol.35, No.10 (2001), pp.883-904.
- Pascault, J. P. and Williams, R. J. J., Glass-transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol.28 (1990), pp.85-95.
- Saseendran, S., Wysocki, M. and Varna, J., Evolution of viscoelastic behavior of a curing LY5052 epoxy resin in the glassy state, *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, Vol.2 (2016), pp.74-82.
- Saseendran, S., Wysocki, M. and Varna, J., Evolution of viscoelastic behaviour of a curing LY5052 epoxy resin in the rubbery state, *Advanced Composite Materials*, Vol.26 (2017), pp.553-567.
- Thorpe, R. J., Experimental characterization of the viscoelastic behavior of a curing epoxy matrix composite from pre-gelation to full cure, University of British Columbia (2010).
- 寺田賢二郎, 濱名康彰, 平山紀夫, 繊維強化プラスチックの粘弾性マルチスケール解析手法, *日本機械学会論文集 A 編*, Vol.75, No.760 (2009).
- Terada, K., Kato, J., Hirayama, N., Inugai, T. and Yamamoto, K., A method of two-scale analysis with micro-macro decoupling scheme: application to hyperelastic composite materials, *Computational Mechanics*, Vol.52 (2013), pp.1199-1219.
- Terada, K., Hirayama, N., Yamamoto, K., Kato, J., Kyoya, T., Matsubara, S., Arakawa, Y., Ueno, Y. and Miyanaga, N., Applicability of micro-macro decoupling scheme to two-scale analysis of fiber-reinforced plastics, *Advanced Composite Materials*, Vol.23 (2014), pp.421-450.
- 友井正男, 熱硬化性樹脂の基礎, *エレクトロニクス実装学会誌*, Vol.4, No.6 (2001).
- Yuan, Z., Wang, Y., Yang, G., Tang, A., Yang, Z., Li, S., Li, Y. and Song, D., Evolution of curing residual stresses in composite using multi-scale method, *Composites Part B*, Vol.155 (2018), pp.49-61.

References

- Adolf, D. B. and Martin, J. E., Time-cure superposition during cross-linking, *Macromolecules*, Vol.23 (1990), pp.3700-3704.
- Adolf, D. and Martin, J. E., Calculation of stresses in crosslinking polymers, *Journal of Composite Materials*, Vol.30, No.1 (1996), pp.13-34.
- Adolf, D. B., Martin, J. E., Chambers, R. S. and Burchett, S. N., Stresses during thermoset cure, *Journal of Materials Research*, Vol.13, No.3 (1998), pp.530-550.
- Agius, S. L., Joosten, M., Trippit, B., Wang, C.H. and Hilditch, T., Rapidly cured epoxy/anhydride composites: Effect of residual stress on laminate shear strength, *Composites Part A*, Vol.90 (2016), pp.125-136.
- Hirsekorn, M., Marcin, L. and Godon, T., Multi-scale modeling of the viscoelastic behavior of 3D woven composites, *Composites Part A*, Vol.112 (2018), pp.539-548.
- Hirayama, N. and Miki, K., Dynamic viscoelastic and flexural creep behavior of GFRP consisting of short fiberglass and vinyl ester resin, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.27 (2001), pp.146-154 (in Japanese).
- Hossian, M., Possart, G. and Steinmann, P., A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part I: elasticity, *Computational Mechanics*, Vol.44 (2009), pp.621-630.
- Iwamoto, N. and Somiya, S., Effects of fiber volume fraction on creep compliance of carbon fiber reinforced thermoplastic polyimide, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.61 (1995), pp.1951-1956 (in Japanese).

- Kanemitsu, M., Miyano, Y. and Kunio, T., Time and temperature dependences of longitudinal flexural strength in CFRP - three-point bending test -, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 33, No. 370 (1984), pp.869-875 (in Japanese).
- Kravchenko, O. G., Kravchenko, S. G. and Casares, A., Digital image correlation measurement of resin chemical and thermal shrinkage after gelation, Journal of Materials Science (2015), pp.1-9.
- Kravchenko, O. G., Kravchenko, S. G. and Pipes, R. B., Chemical and thermal shrinkage in thermosetting prepreg, Composites Part A, Vol.80 (2016), pp.72-81.
- Kravchenko, O. G., Kravchenko, S. G. and Pipes, R. B., Cure history dependence of residual deformation in a thermosetting laminate, Composites Part A, Vol.99 (2017), pp.186-197.
- Mahnken, R., Thermodynamic consistent modeling of polymer curing coupled to visco-elasticity at large strains, International Journal of Solids and Structures, Vol.50 (2013), pp.2003-2021.
- Mahnken, R. and Dammann, C., A three-scale framework for fibre-reinforced-polymer curing part I: Mesoscopic modeling and macroscopic effective properties, International Journal of Solids and Structures, Vol.100-101 (2016), pp.341-355.
- Mahnken, R. and Dammann, C., A three-scale framework for fibre-reinforced-polymer curing part II: Mesoscopic modeling and macroscopic effective properties, International Journal of Solids and Structures, Vol.100-101 (2016), pp.356-375.
- Meuwissen, M. H. H., De Boer, H. A., Steijvers, H. L. A. H., Schreurs, P. J.G. and Geers, M. G. D., Residual stresses in microelectronics induced by thermoset packaging materials during cure, Microelectronics Reliability, Vol.44 (2004), pp.1985-1994.
- Mitsushima, H. and Miyagawa, H., Abnormal phenomena during the cure of epoxy resin, Japanese Journal of Polymer Science and Technology, Vol.33, No.5 (1976), pp.287-292 (in Japanese).
- Miyano, Y., Kanemitsu, M. and Kunio, T., Time and temperature dependence of mechanical behaviours in transversal direction of fibers in CFRP, Journal of the Japan Society for Composite Materials, Vol.28, No.314 (1979), pp.1098-1103 (in Japanese).
- NCAMP ACG MTM45-1 Material model. Vancouver, Convergent manufacturing technologies Inc (2009).
- O'Brien, D. J., Mather, P. T. and White, S. R., Viscoelastic properties of an epoxy resin during cure, Journal of Composite Materials, Vol.35, No.10 (2001), pp.883-904.
- Pascault, J. P. and Williams, R. J. J., Glass-transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol.28 (1990), pp.85-95.
- Saseendran, S., Wysocki, M. and Varna, J., Evolution of viscoelastic behavior of a curing LY5052 epoxy resin in the glassy state, Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science, Vol.2 (2016), pp.74-82.
- Saseendran, S., Wysocki, M. and Varna, J., Evolution of viscoelastic behaviour of a curing LY5052 epoxy resin in the rubbery state, Advanced Composite Materials, Vol.26 (2017), pp.553-567.
- Thorpe, R. J., Experimental characterization of the viscoelastic behavior of a curing epoxy matrix composite from pre-gelation to full cure, University of British Columbia (2010).
- Terada, K., Hamana, Y. and Hirayama, N., A method of viscoelastic two-scale analysis for FRP, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol.75, No.760 (2009) (in Japanese).
- Terada, K., Kato, J., Hirayama, N., Inugai, T. and Yamamoto, K., A method of two-scale analysis with micro-macro decoupling scheme: application to hyperelastic composite materials, Computational Mechanics, Vol.52 (2013), pp.1199-1219.
- Terada, K., Hirayama, N., Yamamoto, K., Kato, J., Kyoya, T., Matsubara, S., Arakawa, Y., Ueno, Y. and Miyanaga, N., Applicability of micro-macro decoupling scheme to two-scale analysis of fiber-reinforced plastics, Advanced Composite Materials, Vol.23 (2014), pp.421-450.
- Tomoi, M., Fundamentals of thermosetting resins, Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging, Vol.4, No.6 (2001) (in Japanese).
- Yuan, Z., Wang, Y., Yang, G., Tang, A., Yang, Z., Li, S., Li, Y. and Song, D., Evolution of curing residual stresses in

composite using multi-scale method, Composites Part B, Vol.155 (2018), pp.49-61.

A. 付 録

Fig. A1 Homogenization for macroscopic coefficient of thermal expansion with unit cell composed of two elastic materials.

粘弾性材料を構成材料とする FRP の分離型マルチスケール解析に際しては、一般に樹脂の緩和特性を継承するマクロ構成則が採用される (寺田他, 2009). しかし、樹脂の熱膨張や硬化収縮による非機械ひずみを考慮する場合、一般化 Maxwell モデルにおける全ひずみに単一の非機械ひずみを加えるだけではマクロ挙動を表現できないことを本研究では指摘し、新たなレオロジーモデルを提案した. ここでは、全ひずみに単一の非機械ひずみを加えるだけではマクロ挙動が表現できない理由について、図 A1(a) で示すような 2 要素のモデルを用いて説明する. なお、簡単のために以下では硬化収縮については考慮しない.

周期境界条件によって要素 A、要素 B における x 方向の全ひずみは同一であり、またモデル全体として x 方向に生じる応力は 2 つの要素でそれぞれ生じる応力の和となる. したがって、モデル全体で生じる応力は図 A1(b) のように各要素のモデルを並列に繋いだもととして表すことができ、作用するひずみ E 、応力 Σ はそれぞれマクロひずみ、マクロ応力となる. ここで 2 つの要素の線膨張係数が異なる場合、任意の温度増分が与えられたときの非機械ひずみも各要素で異なり、マクロひずみ E が等しくなるようにミクロ応力を分担してマクロ応力の値が定まる. このとき、要素 A、要素 B がともに弾性体の場合は温度増分が与えられた瞬間に平衡状態となるため、マクロひずみ E 、マクロ応力 Σ が一意に求められる. したがってマクロ非機械ひずみ E^{nm} も以下のように一意に算出することができる.

$$E_A(E - \alpha^A \Delta T) + E_B(E - \alpha^B \Delta T) = \Sigma - E^h E^{nm} \iff E^{nm} = \frac{\Sigma}{E^h} - \frac{E^A}{E^h}(E - \alpha^A \Delta T) - \frac{E^B}{E^h}(E - \alpha^B \Delta T) \quad (A1)$$

ここで、 E^A , E^B , α^A , α^B は、それぞれ要素 A、要素 B の x 方向の弾性係数と線膨張係数であり、 E^h はマクロ弾性係数である. したがって、マクロ線膨張係数 α^h を以下に示すとおり算定することができる.

$$\alpha^h = \frac{E^{nm}}{\Delta T} \quad (A2)$$

しかし、要素 A が粘弾性の場合、応力が非平衡部の緩和挙動によって時時刻々と変化するため、平衡状態におけるマクロ応力とマクロひずみは時間によって変化し、マクロ機械・非機械ひずみの分担も時間変化する. このため、温度履歴に応じてマクロ非機械ひずみの時間変化も異なることになり、上述のような方法ではマクロ線膨張係数を一意に定めることはできない. したがって、粘弾性体を構成要素とする複合材料のマクロ粘弾性構成則においては、図 2 の Type 1 のように全マクロひずみに対して一つの非機械ひずみを定義できないことになり、結果として単一のマクロ線膨張係数あるいは硬化収縮係数は定められない.

以上で考察したことを、本研究で対象としたユニットセル (図 3) に対する数値材料試験により例証してみる. 具体的には、周期境界条件の下で一定昇温速度の温度増分を与えたうえで、マクロ応力の成分がすべてゼロになるような数値材料試験を行う. 樹脂が弾性の場合と粘弾性の場合について、発生したマクロ非機械ひずみをそれぞれ図 A2 に示す. 見かけ上、マクロ機械ひずみが発生しないと想定しているため、得られたマクロひずみをマク

Fig. A2 Macroscopic thermal strain with linear increase of temperature. When the material is assumed to be elastic at a micro-scale, the macroscopic thermal strains linearly increase with increasing temperature and do not depend on the rates of temperature increase. On the other hand, the material is assumed to be viscoelastic at a micro-scale, the macroscopic thermal strains exhibit nonlinearity with increasing temperature and depend on the rates of temperature increase.

ロ非機械ひずみとして出力している。樹脂が弾性の場合は昇温速度によって非機械ひずみが異ならず温度の増分に対して線形となり、マクロ線膨張係数はその傾きとして定まる。これに対して、樹脂が粘弾性の場合には昇温速度によって非機械ひずみが異なり、一意に定まらないことが分かる。これは、全マクロひずみに対して一つの非機械ひずみを定義すると、各 Maxwell 要素に非機械ひずみとして算出した値に機械ひずみの影響が含まれることを意味する。