

博士論文

厚板熱可塑複合材のその場ひずみ計測に基づく
成形時残留応力分布の同定と力学特性に及ぼす効果

東田 拓平

東京大学大学院新領域創成科学研究科
先端エネルギー工学専攻
平成 28 年度 博士論文

論文題目

**厚板熱可塑複合材のその場ひずみ計測に基づく
成形時残留応力分布の同定と力学特性に及ぼす効果**

氏名 東田 拓平

(学籍番号 47-147020)

指導教員 武田 展雄 教授

目次

第 1 章	序論	1
1.1	本研究の背景	1
1.2	本研究に関連する先行研究	6
1.3	本研究の目的	12
第 2 章	CF/PPS の結晶化挙動に及ぼす冷却速度の影響	20
2.1	緒言	20
2.2	DSC を用いた CF/PPS の結晶化挙動の評価	21
2.3	偏光顕微鏡を用いた PPS 樹脂の結晶成長観察	25
2.4	結言	27
第 3 章	薄板 CF/PPS 成形中のその場ひずみ計測	28
3.1	緒言	28
3.2	FBG センサ	29
3.3	FBG センサを用いた薄板成形中のその場ひずみ計測	32
3.4	結言	38
第 4 章	薄板材のその場ひずみ計測に基づく成形解析	40
4.1	緒言	40
4.2	物性値推定手法の紹介	42
4.3	物性値推定用の薄板材のその場ひずみ計測実験	47
4.4	推定物性値を用いた成形解析ならびに妥当性検証実験	56
4.5	結言	59

第 5 章	厚板材成形時の残留応力/残留ひずみ分布同定	61
5.1	緒言	61
5.2	Skin-Core 効果	62
5.3	厚板材成形時のその場ひずみ分布同定	63
5.4	成形解析に基づく厚板内部応力発生メカニズムの解明と残留応力分布同定	73
5.5	3 点曲げ試験による残留応力分布の評価	78
5.6	結言	85
第 6 章	直交積層及び擬似等方積層厚板成形時に発生する残留応力分布	87
6.1	緒言	87
6.2	直交積層厚板成形時に発生する残留応力分布	88
6.3	擬似等方積層厚板成形時に発生する残留応力分布	94
6.4	結言	98
第 7 章	アニール処理中のその場ひずみ計測による残留応力分布同定	99
7.1	緒言	99
7.2	アニール処理条件の選定	101
7.3	厚板材アニール処理中のその場ひずみ計測実験	103
7.4	アニール処理中の残留応力分布変化の同定	107
7.5	結言	116
第 8 章	結論	117
8.1	各章の結論 (第 2 章 ~ 第 7 章)	118
付録 A	Self consistent field model の詳細内容	122
付録 B	CF/PPS の破壊靱性値	124
本研究に関する発表論文及び学会発表		126
謝辞		128

目次

1-1	History of structural weight ratio consisting of composites in aircraft	1
1-2	Schematic of press molding process applied to CFRTP	2
1-3	Example of complex shaped CFRTP products applied to A340-600	3
1-4	Image of thermoplastic polymer structure	3
1-5(a)	Relationship between damage area and impact energy in many types of composites	4
1-5(b)	Relationship between CAI strength and impact energy in many types of composites	4
1-6	Manufacturing process examples of CFRTP (Pressure and Temperature)	5
1-7	Process monitoring results regarding CF/PPS uni-directional laminates using embedded FBG sensor	7
1-8(a)	Stress-strain model assumed in path dependent constitutive model	9
1-8(b)	Stress-strain model assumed in ILE model	9
1-9	Demonstration example of primary structure such as fuselage panels developed by TAPAS project	11
1-10	Non-uniform and parabolic shaped distribution of material properties through thickness direction generated in thick CF/PPS woven laminates due to temperature distribution	12
1-11	Chemical structure of PPS resin	13
2-1	DSC measurement setup	21
2-2	Heat flow histories for the temperature range from 30°C to 330°C during three thermal cycles: preheat (step 1), cool (step 2) and heat (step 3) measured by DSC	23
2-3	Observation setup of PPS crystallization using polarizing microscope and heat stage	26
2-4	Photo expressing crystal development of PPS resin under two cooling conditions	26
3-1	Cross-section view of optical fiber	29
3-2	Schematic and principle of FBG sensor	30

3-3	Schematic of thin specimen for process monitoring	32
3-4	Deformation in the transverse direction due to too much resin flow	33
3-5	Photo of molding equipment setup using heater & cooler plate and hydraulic universal tester	34
3-6	Temperature histories highlighting three cooling rates: fast (- 300 K/min), middle (- 116 K/min) and slow (- 9 K/min)	34
3-7	Strain histories in the in-plane transverse direction during heating and isothermal processes for the three manufacturing conditions: fast, middle and slow	35
3-8	Schematic view of strain transfer from CF/PPS to FBG sensors below and above T_m . Slippage of the embedded optical fiber due to the molten PPS (region of high fluidity) was shown to transfer less strain to the FBG sensor	36
3-9	Strain histories in the in-plane transverse direction for the three cooling rates: fast (- 300 K/min), middle (- 116 K/min) and slow (- 9 K/min)	37
4-1	Difference of strain value measured by FBG sensors due to shear-lag depending on elastic modulus of resin and tail length	43
4-2	Schematic of strain histories of CF/PPS laminates during molding process obtained by Long-tail and Short-tail sensor	43
4-3	Overall and enlarged views of finite element analysis model for determining material properties	45
4-4	Simulated Short / Long rate and Composite / Long rate depending on E_{PPS}	46
4-5	Schematic of specimen for material properties estimation using two FBG sensors: long-tail sensor and short-tail sensor	48
4-6	In-plane transverse strain histories during SC condition	50
4-7	In-plane transverse strain histories during MC condition	50
4-8	Estimated PPS resin Young's modulus E_{PPS} development under SC and MC conditions	52
4-9	Estimated transverse CTE of uni-directional CF/PPS $CTE_{CF/PPS,22}$ development under SC and MC conditions	52
4-10	DMA measurement setup	53

4-11	Storage modulus in transverse direction of uni-directional CF/PPS laminates $E_{22_CF/PPS}$ with SC condition measured by DMA	54
4-12	Storage modulus in transverse direction of uni-directional CF/PPS laminates $E_{22_CF/PPS}$ with MC condition measured by DMA	54
4-13	Elastic modulus in transverse direction of uni-directional CF/PPS laminates $E_{22_CF/PPS}$ with SC condition obtained by the combination of FBG and DMA methods	55
4-14	Elastic modulus in transverse direction of uni-directional CF/PPS laminates $E_{22_CF/PPS}$ with MC condition obtained by the combination of FBG and DMA methods	55
4-15	Cross-section view of X-Y plane in simulation model divided into three regions through thickness direction: Region 1, Region 2 and Region 3	57
4-16	In-plane transverse strain histories during SC condition obtained by experiment and finite element analysis based on estimated material properties	58
4-17	In-plane transverse strain histories during MC condition obtained by experiment and finite element analysis based on estimated material properties	58
5-1	Schematic of residual stress distribution mechanism due to thermal skin-core effect based on non-uniform temperature distribution	62
5-2	Schematic of specimen for process monitoring using three long-tail FBG sensors: surface, near surface and inside	63
5-3	Photo of specimen after manufacturing with embedded three FBG sensors at different locations in the through thickness direction	64
5-4	Temperature histories measured at each location during SC condition w/o thermal skin-core effect	65
5-5	In-plane transverse strain histories measured at each location during SC condition w/o thermal skin-core effect	65
5-6	Temperature histories measured at each location during MC condition with thermal skin-core effect	66
5-7	In-plane transverse strain histories measured at each location during MC condition with thermal skin-core effect	66

5-8	In-plane transverse strain development at each measuring location at specific state during cooling process	68
5-9	Temperature histories measured at each location during FC condition with thermal skin-core effect	72
5-10	In-plane transverse strain histories measured at each location during FC condition with thermal skin-core effect	72
5-11	Overall and enlarged Y-Z cross-section views of finite element analysis model	74
5-12	In-plane transverse strain histories as each FBG point during SC condition obtained by experiment and simulation	75
5-13	In-plane transverse strain histories as each FBG point during MC condition obtained by experiment and simulation	75
5-14	Simulated results of in-plane transverse stress development at each point of the uni-directional CF/PPS laminates during SC condition w/o thermal skin-core effect	77
5-15	Simulated results of in-plane transverse stress development at each point of the uni-directional CF/PPS laminates during MC condition with thermal skin-core effect	77
5-16	Simulated residual stress distribution through thickness direction after SC condition	79
5-17	Simulated residual stress distribution through thickness direction after MC condition	79
5-18	Relationship between measured Max. ΔT , simulated ΔS and thickness	80
5-19	3-point bending test setup and photo of crack after bending test	81
5-20	Load-displacement curve obtained by 3-point bending test using 48ply laminate	82
5-21	σ_B values in each thickness laminate manufactured by SC and MC conditions	82
5-22	Distribution of residual stress, bending stress and internal stress in the through thickness direction of 64ply laminate manufactured by MC condition	84
5-23	5-21 Distribution of residual stress, bending stress and internal stress in the through thickness direction of 48ply laminate manufactured by MC condition	84
6-1	Schematic of thermal residual stress due to thermal anisotropy	87
6-2	X-Y plane cross-section views of finite element analysis model expressing cross-ply laminates; CP_1 and CP_2	89
6-3	In-plane stress development generated in 0° and 90° layers of CP_1 with SC condition	90

6-4	In-plane stress development generated in 0° and 90° layers of CP_1 with MC condition	90
6-5	In-plane stress development generated in 90° layers at each focused point of CP_1 with SC condition	91
6-6	In-plane stress development generated in 90° layers at each focused point of CP_1 with MC condition	91
6-7	In-plane stress development generated in 90° layers at each focused point of CP_2 with SC condition	93
6-8	In-plane stress development generated in 90° layers at each focused point of CP_2 with MC condition	93
6-9	In-plane stress development in quasi-isotropic laminates at various location	95
6-10	Impact test setup	96
6-11	Image of impact damage area in specimens with three cooling conditions obtained by ultrasonic flaw detection.	97
7-1	Transverse crack due to annealing	100
7-2	Heat flow history for the temperature range from 30°C to 330°C during four different annealing conditions measured by DSC	102
7-3	In-plane transverse strain histories during annealing process after each cooling condition: (a) Slow Cooling, (b) Middle Cooling and (c) Fast Cooling	105
7-4	Schematic of residual stress re-distribution mechanism due to morphological skin-core effect based on non-uniform cooling rate and DOC distribution	107
7-5	Conceptual figure expressing the separation way of measured strain due to thermal expansion and crystalline shrinkage during annealing process	108
7-6	In-plane transverse strain with crystalline shrinkage and thermal expansion strain histories during annealing process after MC condition	110
7-7	In-plane transverse strain with crystalline shrinkage and thermal expansion strain histories during annealing process after FC condition	110
7-8	Estimated PPS resin Young's modulus E_{PPS} development during annealing process after MC and FC conditions	111
7-9	Cross-section view divided into 7 regions in the through thickness direction (Region1~7)	112

7-10	Simulated results of in-plane residual transverse stress histories at each point of the uni-directional CF/PPS laminates during annealing process after FC condition with Morphological Skin-Core effect . . .	113
7-11	Load-displacement curve obtained by 3-point bending test using 48ply laminate before and after annealing process	115
7-12	The effect of annealing process on σ_B values of laminate manufactured by MC and FC conditions	115
B-1	Photo of DCB and ENF tests	125
B-2	Load- displacement curves of DCB and ENF tests	125

表目次

2-1	T_c and DOC values measured by DSC	24
3-1	Residual strain of specimens manufactured with three cooling rate conditions (fast, middle and slow)	38
4-1	Material properties used in finite element analysis	46
5-1	Shrinkage strain per unit temperature from 1.20min to 1.35min.	68
5-2	Shrinkage strain per unit temperature from 1.35min to 2.50min	70
5-3	Measured maximum temperature distribution and simulated residual stress distribution in each thickness laminate with MC condition: 16, 32, 48, 64ply	78
5-4	Comparison of σ_B obtained by experiment with RCS obtained by FEA	83
7-1	Exothermal heat flow per unit weight in each annealing condition	103
7-2	Cooling rate distribution in the through thickness direction	112
A-1	Assumed fiber and resin properties for self consistent field model	123
B-1	Calculated fracture toughness of mode I and mode II	125

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

炭素繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastics, CFRP)や鉄筋コンクリートをはじめとする複合材料は、2つ以上の互いに異なる材料要素を組み合わせ、個々の要素にかなった特性を生みだした人工の材料である[1]。CFRP の場合、繊維方向の引張強度・剛性に優れる炭素繊維と圧縮特性に優れる熱硬化/熱可塑樹脂から構成される。比強度・比剛性に優れる CFRP は、航空宇宙分野の構造部材として適しており、F-15 戦闘機(McDonnell Douglas)のスピードブレーキが航空機への最初の適用である[2]。Fig. 1-1 に示したように、F-15 への適用以降、航空機構造重量に占める複合材の割合は徐々に増加し、近年商業就航した B-787(The Boeing Company)や、A350 XWB(Airbus S.A.S.)では、機体重量の約 50%が CFRP や GFRP といった複合材で占められている。

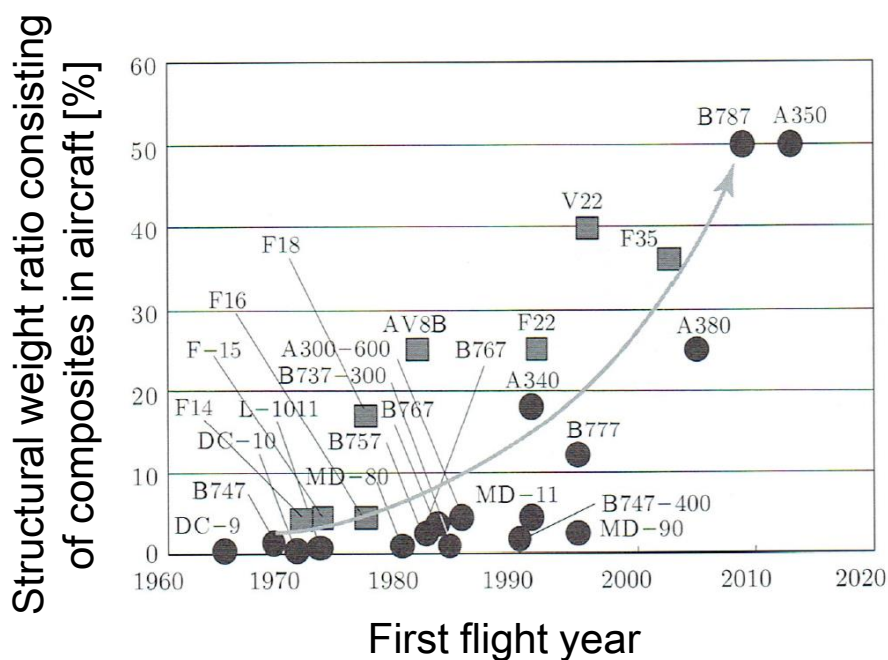


Fig. 1-1 History of structural weight ratio consisting of composites in aircraft [1].

航空及び宇宙輸送機器に適用されている CFRP には、マトリックスにエポキシ(Epoxy, EP)のような熱硬化性樹脂が多く用いられてきた。この理由は、繊維と樹脂の接着性に優れる事、樹脂単体が高弾性な事、成形に際して適切な樹脂粘度である事が挙げられる[3]。これに対して、1980 年代に熱可塑樹脂の代表例であるポリエーテルエーテルケトン(PolyEther Ether Ketone, PEEK)の研究開発が大きく進んだ事により[4]、1990 年代から航空機構造への適用を目指した、熱可塑樹脂をマトリックスに用いた熱可塑 CFRP(Carbon Fiber ThermoPlastics, CFRTP)の研究開発が続けられてきた。とりわけ欧州では、ALCAS(Advanced Low Cost Aircraft Structures)や TAPAS1,2 (Thermoplastic Affordable Primary Aircraft Structure)プロジェクトを通して、盛んに研究されている。CFRTP を従来の熱硬化性 CFRP と比較した場合、以下のような長所が存在する[4]。

1. 成形時間が短く生産性に優れる事
2. 破壊靱性に優れ、耐衝撃性能が高い事
3. 超音波融着や電磁誘導加熱を用いた 2 次成形技術に優れる事
4. リサイクルや保管等のライフサイクルを通じた取り扱いに優れる事

このうち上記 2 項目について簡単に説明する。

1. CFRTP は、Epoxy のように硬化反応を示さないため、硬化反応促進に通常数時間かかる熱硬化 CFRP の成形サイクルを大幅に短縮できる。それだけでなく、熱硬化性 CFRP では比較的困難である複雑形状構造も、Fig. 1-2 に示す板金加工のようなプレス成形が実施可能である。このため、Fig. 1-3[5]に示すような複雑な折り曲げ部材を簡単に成形加工する事が出来る。このようなプレス成形加工に関する先行研究も、実験・解析両面から多く実施されている[5-10]。Airbus 社では、800 点の熱可塑複合材がプレス成形される[4]。

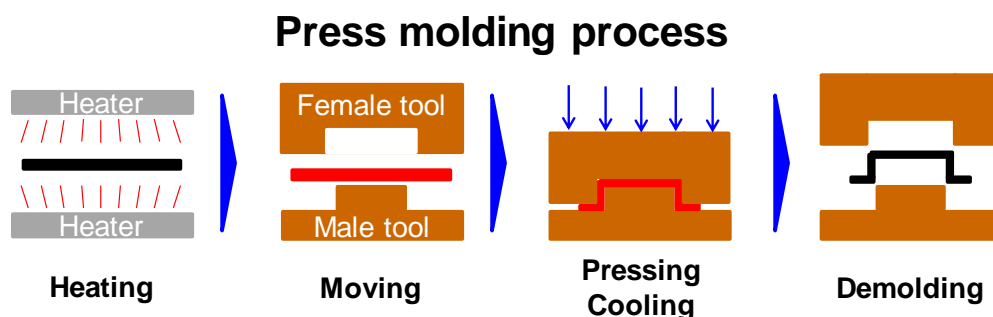


Fig.1-2 Schematic of press molding process applied to CFRTP.

2. 破壊靱性や耐衝撃性能は、樹脂の分子構造の違いに起因している。Epoxy では3次元架橋構造となる一方、熱可塑樹脂は Fig. 1-4[11]に示す鎖状の高分子構造である、よりミクロな視点に立つと、高分子構造内に局所的に規則配列する結晶部や、ランダム配向する非晶部が存在する。特に非晶部の存在が延性的な変形を生み出し、モードI、モードIIの破壊靱性の向上に大きく寄与している[12]。これら破壊モードにおける破壊靱性値についても、後述する成形条件の影響と合わせて数多く評価されている[9,13,14]。一般的に層間破壊靱性が低いとされる CFRP 積層板は、面外方向荷重である衝撃に弱く、衝撃損傷によって圧縮強度が大幅に低下する[15-19]。このため、航空機設計において衝撃後残留圧縮強度(Compression After Impact, CAI 強度)が重要なパラメータとなる。Fig. 1-5(a)に材料別の衝撃エネルギーと損傷面積の関係、Fig. 1-5(b)に材料別の衝撃エネルギーと CAI 強度の関係をそれぞれ示す[14]。CF/PEEK では、衝撃損傷(≒衝撃エネルギー)増加に伴う CAI 強度の低下率が、CF/EP と比較して低く、耐衝撃性能に優れている事が分かる。

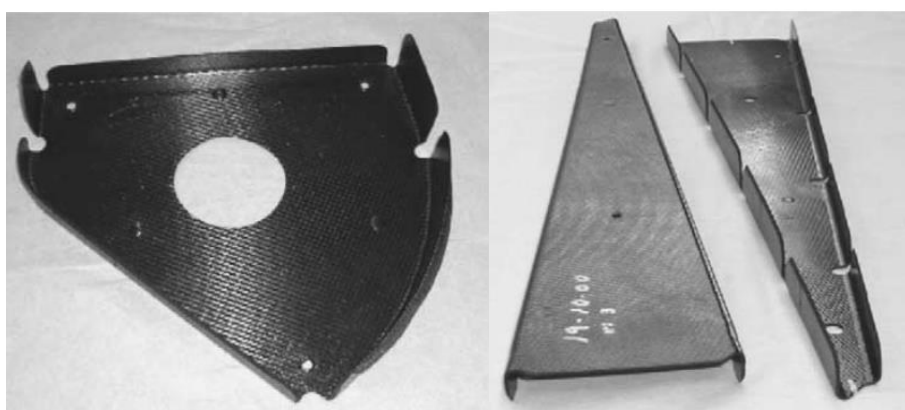


Fig. 1-3 Example of complex shaped CFRTTP products applied to A340-600 [5].

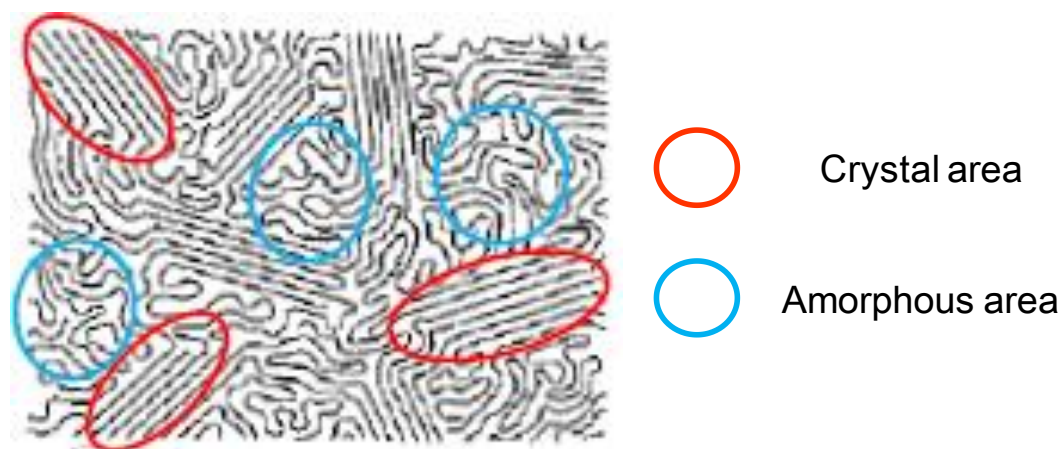


Fig. 1-4 Image of thermoplastic polymer structure[11].

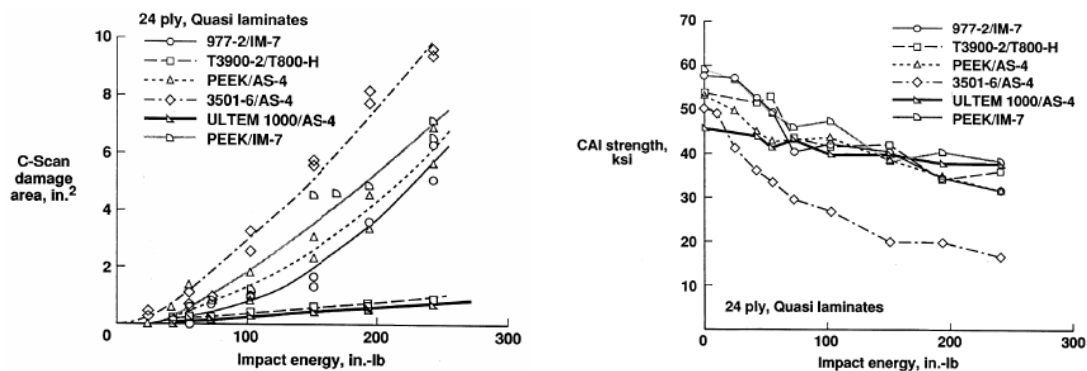


Fig. 1-5(a) Relationship between damage area and impact energy in many types of composites[15].

Fig. 1-5(b) Relationship between CAI strength and impact energy in many types of composites[15].

上述した熱硬化性CFRPに対する長所に対して、以下に示すCFRTP特有の短所も存在する。

1. 成形条件の最適化が困難である事
2. 成形温度が高く熱残留応力/熱残留ひずみが大きくなる事
3. ドレープ性やタック性が低く、プリプレグ自体の加工性が悪い事

このうち、上記2項目について簡単に説明する。

1. 熱硬化CFRPの場合、硬化反応を促進させる必要があるため、加熱中に決められた温度サイクルを実施する事が求められる。これに対して、CFRTPの場合は、Fig. 1-6のように成形プロセスのウィンドウが広く、適度な圧力・樹脂融点以上の成形温度を与える事で、文字通り製品を「成形」する事が可能である。しかしながら、成形後の力学特性や欠陥量を表すVoid率といった成形品質はこれら成形条件に大きく依存する、という事がこれまでの研究から明らかとなっている[20-25]。本研究でも特に注目した冷却速度は、生産性に直結するだけでなく、第2節で述べる結晶化挙動を支配する事から、弾性係数だけでなく上述の破壊靱性[9, 13, 14]や界面強度[20,23,25]に関する研究も精力的に実施されてきた。このように、品質と生産性を両立する成形条件の最適化には、経験則への依存や多くのTrial & Errorを必要とする事から、工業的には経済・時間両面でのコスト増に繋がる。

2. 航空機構造に適用可能な CFRTP は樹脂によってバラつきがあるものの、成形温度が 300 °C を超える場合が多い。熱硬化 CFRP の成形温度は 130 °C や 180 °C である事から、CFRTP ではより大きな熱残留応力が発生する可能性がある。特に、CFRP の初期損傷モードである Transverse Crack が発生し、材料強度の低下につながる事が報告されている[26-29]。このほかにも、Warping[27,28,30]や Spring-in[27, 31-34]といった残留変形の発生原因にもなりうる。しかしながら、残留応力の発生メカニズムに関しては、熱可塑樹脂の比体積変化[26, 35]や自由体積理論に基づく考察・一般論の展開がされる一方で、未だに本質的な議論は出来ておらず、CFRTP の航空機構造適用拡大に際しての足枷となっている。

以上の問題点に対して、成形中の内部状態をリアルタイムに監視し、成形条件が成形品質に与える影響を明らかにする事は、品質保証や成形中の材料挙動解明の観点から有益であり、このモニタリング技術は注目を集めている[36]。一方で、実験的な計測技術だけでなく、適切に現象をモデル化したシミュレーションは、前述の経験則や Trial & Error の代替となる強力なツールである[37,38]。成形中に発生する現象を実験・解析両面から多角的に解明していく事は、CFRTP 成形プロセスの最適化を実施する上での基礎となり、CFRTP の航空機構造への適用拡大に繋がると考えられる。

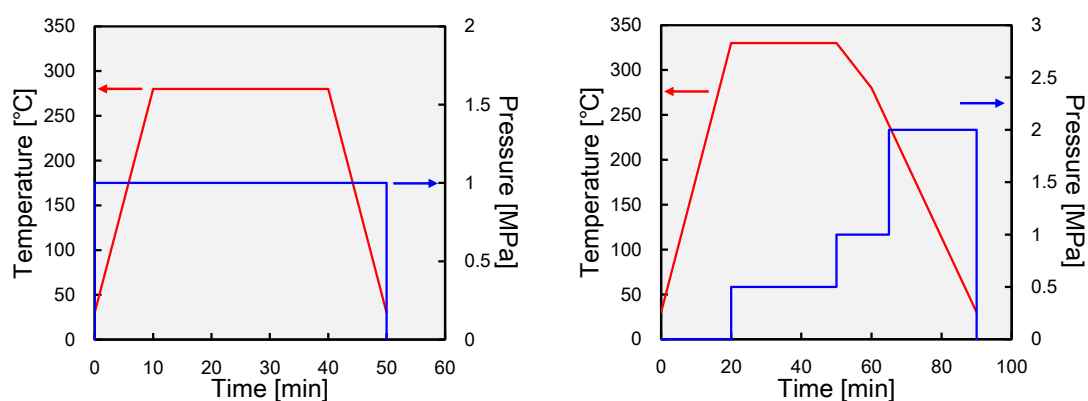


Fig. 1-6 Manufacturing process examples of CFRTP (Pressure and Temperature).

1.2 本研究に関連する先行研究

本節では、成形モニタリングや成形解析に関する先行研究や現状を述べた上で、CFRTPの現状を踏まえ、本研究題目にも登場する「厚板構造」への適用に向けた先行研究を紹介する。

1.2.1 成形モニタリングに関する現状並びに先行研究

複合材成形中の内部状態や物理量をリアルタイムにその場計測する事は、成形モニタリングと称され、成形品質管理や成形プロセス中の材料挙動のメカニズム解明に役立てることが出来る。モニタリング対象となる物理量として、温度、硬化度(CFRTPでは結晶化度)、ひずみ等がある。温度計測は熱電対やレーザ温度計を用いて実施され、成形中の温度分布の有無を評価する。過加熱に伴う材料特性の低下も想定されるため、主翼に代表される航空機大型構造成形時には温度管理が重要となる。また、材料特性に直結する硬化度 α や結晶化度(Degree of Crystallinity, DOC)については、第2章で実施した示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)[39-41]や、光ファイバセンサの一種である屈折率センサ[42-43]、誘電率センサ[44]を用いた計測技術がある。DSCの場合、硬化反応や樹脂の相変化によって発生する反応熱を計測することで、反応の進行度を表す硬化度や結晶状態を表すDOCを評価できる。しかしながら、試料サイズが小さい事や、オートクレーブ等の実成形環境下での計測が実施できない。一方、屈折率センサや誘電率センサは、センサデバイスが小型であることから、材料内部に埋め込んだり、または成形型と一体化させることが可能なため、より自由度の高い計測技術といえる。

ひずみ計測に関する成形モニタリングでは、光ファイバセンサの一種である Fiber Bragg Grating (FBG)センサ[37-38, 45-48]や、分布型光ファイバセンサ[50]等が多く用いられ、成形時に発生する内部ひずみを計測する研究が数多くなされている。FBGセンサについては本研究でも使用しており、後述第3.2節でセンサ概要ならびに計測原理の説明を行う。熱硬化CFRPでは、硬化収縮ひずみや冷却中の熱収縮ひずみに主眼が置かれた上で、成形型の材料の違い[48]が内部ひずみ変化に与える影響等も調査されている。先行研究[50-51]では、計測されたひずみ履歴をもとに、複合材の残留ひずみについても言及している。

熱可塑複合材でも、FBGセンサを用いた内部ひずみ計測がこれまでに数例実施されている[41,45,46,52]。この中で、Sorensenら[45]は、結晶性熱可塑複合材の代表例であるCF/PolyPhenyleneSulfide(CF/PPS)を対象に、一方向強化材の繊維方向と並行にFBGセンサを埋め込むことで、Fig. 1-7に示すような繊維方向に発生する成形中内部ひずみ(Fig. 1-7内の

縦軸は、FBG センサの波長変化)をリアルタイムで計測した。樹脂のガラス転移や熔融といった昇温過程での変化と、冷却過程の熱収縮、冷却後脱型時のひずみ変化を FBG センサで計測できることを明らかにした。一方で、成形条件による内部ひずみ履歴の違いについては、議論されていない。次に、Muller ら[41]は、同じく結晶性熱可塑樹脂であるポリプロピレン (PP)とガラス繊維(GF)から成る GF/PP を対象に、冷却速度が異なる 2 種類の冷却条件下(冷却速度 <22 K/min)での繊維直交方向に発生する成形中内部ひずみを、FBG センサを用いて計測した。加えて、結晶化度と冷却速度との関連性についても熱分析装置を用いて評価している。この結果、冷却速度によって結晶化挙動が変化し、内部ひずみ履歴にも影響を及ぼすことを明らかにした。

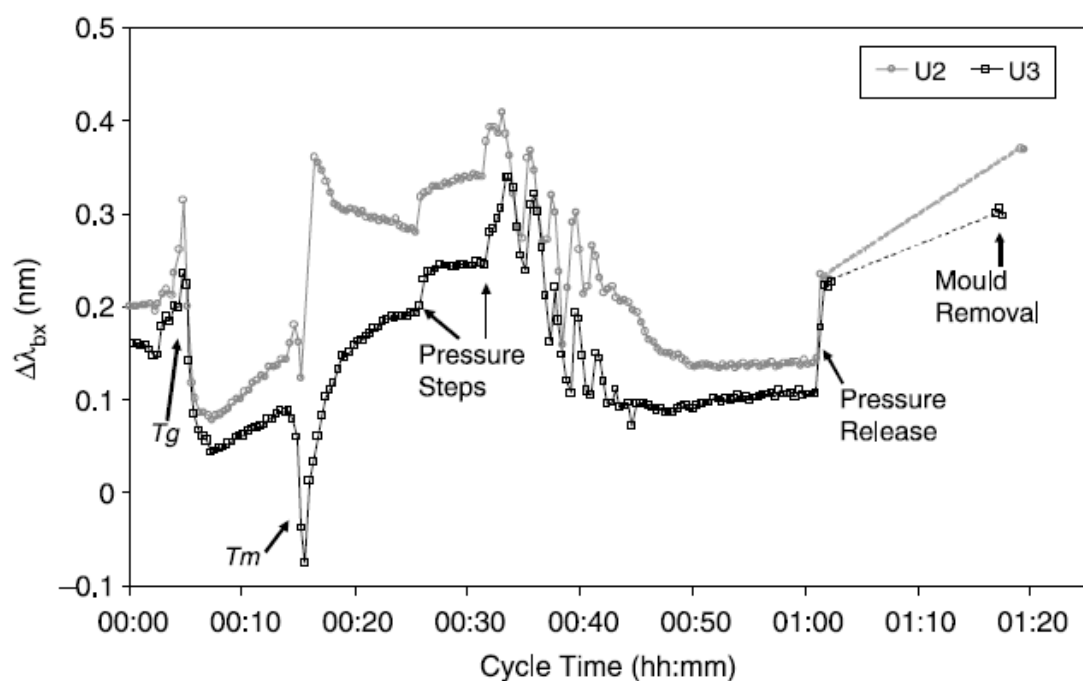


Fig. 1-7 Process monitoring results regarding CF/PPS uni-directional laminates using embedded FBG sensor [45].

1.2.2 成形解析に関する現状及び先行研究

前述した通り、成形サイクルの最適化に際して、試行実験や Trial & Error の繰り返しは、経済的・時間的にも負担となり、開発リスクの要因として考えられている。このため、実験的な製品製造の試行錯誤によるリスクを低減させるために、コンピュータシミュレーショ

ンを用いる最適な成形手法の検討が有用であるといえる[38]。熱硬化/熱可塑樹脂に関わらず、シミュレーションの実施には成形中に発生する現象の正確な理解とモデル化が必要となる。熱硬化 CFRP では硬化反応を、CFRTP では結晶化挙動を、DSC 等の計測結果から実験的にモデル化する事が多い[39-41]。結晶性の CFRTP では、DSC の結果を用いて結晶化挙動を、下式(1.1~1.3)の Nakamura model[53]で表す事が出来る。

$$\theta_{rel}(t) = 1 - e^{-\left(\int_0^t K(T)dt\right)^n} \quad (1.1)$$

$$K(T) = k(T)\frac{1}{n} \quad (1.2)$$

$$k(T)\frac{1}{n} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n} 1 - e^{-\left(\int_0^t K(T)dt\right)^n} \quad (1.3)$$

ここで、 $\theta_{rel}(t)$ ($0 < \theta_{rel}(t) < 1$)は、時刻 t における相対的な DOC、 $K(T)$ は温度 T での結晶速度に依存する結晶化定数、 $k(T)$ は温度 T での等温結晶化定数、 $t_{1/2}$ は、 $\theta_{rel} = 0$ から $\theta_{rel} = 0.5$ となるまでに要した時間、 n は、Avrami 指数である。このような硬化/結晶化モデルと実計測や熱伝導解析により別途定められる温度履歴を組み合わせることで、成形中の任意の状態における物性値を一意に定める事が可能となる。勿論、この決定には、硬化度と物性値との関係性を事前に定める必要がある。

解析における[入力条件]である物性値と、発生する応力やひずみといった[出力変数]を結び付けるのが、応力モデルである。これまでに数多くの応力モデル[54-59]が提唱されてきており、各研究内で解析精度と解析時間の Trade-off から適宜選択されてきた。大別すると、下記の3種類の応力モデルが存在する。モデル1から順に、計算精度が悪く、計算コストが低い。この理由は、仮定されているモデルの複雑さに由来する。

モデル1. Path Dependent Constitutive (PDC) model

このモデルで仮定される応力-ひずみ履歴を Fig. 1-8(a)に示す。PDC では、線形粘弾性の成立を前提条件として、物性値が逐次変化する状態を特定の代表物性値で簡易的に表す。熱硬

化 CFRP の成形時には、硬化反応の促進に伴い、樹脂が rubbery 状態から glassy 状態へと変化する。この状態変化時に、弾性率をはじめとして物性値が大きく変化し、具体的には弾性率が上昇する。PDC モデルを成形解析に適用する場合、rubbery/glassy 両状態の代表物性値を定義する事で、硬化過程と冷却・脱型過程の2ステップのみを検討すればよい。しかしながら、ステップ毎の物性値はあくまで代表値であり、計算精度が低いと言える。PDC モデルを利用した先行研究[54]では、C型構造に発生する Sprin-in 等の成形後残留変形を成形解析から予測している。

モデル2. Incrementally Linear Elasticity (ILE) model

このモデルで仮定される応力-ひずみ履歴を Fig. 1-8(b)に示す。ILE モデルでは、物性値が逐次変化するステップを、区分的に複数の代表物性値を用いて表現する。このため、PDC モデルの延長であると言える。ILE モデルを利用した先行研究[37,38,40,57]では、成形時に発生する残留変形、残留応力、硬化収縮ひずみをより高精度に求めている。

ILE モデルは、PDC モデルよりも計算精度が高く、粘弾性を考慮しないため計算コストに優れる事から、複合材料の成形解析において幅広く使用されてきた。本研究においても、後述第4章以降で ILE モデルに基づく成形解析を実施している。

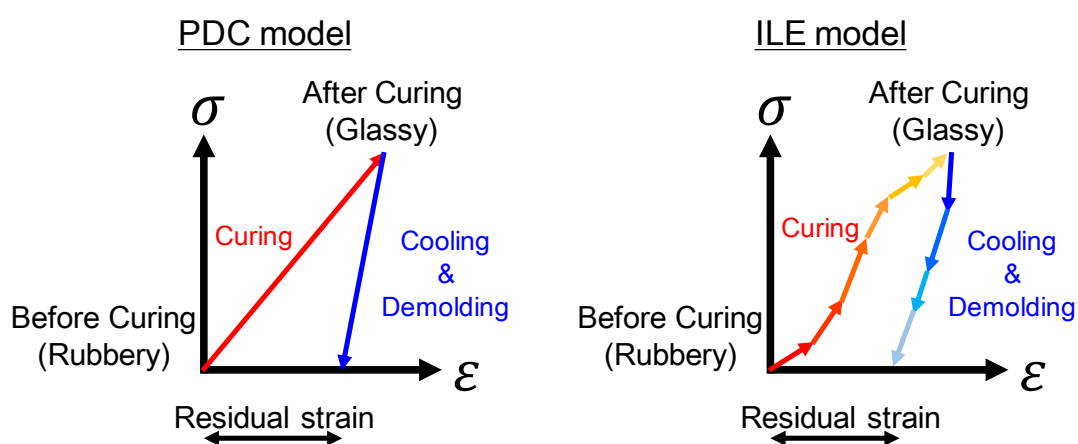


Fig.1-8(a) Stress-strain model assumed in path dependent constitutive model. (left)

Fig.1-8(b) Stress-strain model assumed in ILE model. (right)

モデル 3. ViscoElasticity (VE) model

一般的に高分子材料や CFRP は、粘弾性挙動を示す。粘弾性が存在する場合、応力緩和やクリープ変形が発生する。粘弾性は、弾性挙動を表す「バネ」と粘性挙動を表す「ダッシュポッド」から表現される Maxwell や Voigt モデル等により定義される。粘弾性の度合いを表す緩和時間は硬化度や温度にも依存するため、粘弾性挙動のモデル化には熱分析装置を用いた膨大な実験が必要となる。このため、1992年に White[58]らによって調査・提唱された粘弾性モデルが現在も継続して幅広く使用されている。VE モデルによって、高精度に成形中の内部状態ならびに残留変形/残留応力等が求められるが、VE モデルを構築している実験ベースの粘弾性特性は、実成形環境下での測定でない事を忘れてはいけない。

ここまで述べてきた成形現象のモデル化や応力モデルに基づいた成形解析結果の妥当性検証については、主に成形後部材の形状比較[40,54]や、層除去法を利用したひずみ変化から部材内部の応力状態を推定する方法[60,61]を通して、評価されてきた。しかしながら、形状比較では計測精度が十分でない場合も多く、層除去法では非破壊検査でなくなる事から、妥当性検証についても改善の余地がある。

これらの背景に対して、Minakuchi ら[37,38]は、光ファイバセンサを用いた複合材成形中の内部ひずみ計測に基づく成形中の物性値推定及び解析手法を提唱している。妥当性についても、新たにひずみの観点から検証できる事から、成形解析手法として非常に強力といえる。特に、CFRTP の物性値は冷却速度に依存するが、解析に必要となる物性値を従来の熱分析装置からでは高精度に計測できない事から、Minakuchi らの手法は有用であると考えられる。この手法については、本研究でも参照しており、第4章で詳しく述べる。

1.2.3 熱可塑厚板構造に関する現状及び先行研究

熱可塑複合材が構造材料に採用された当初、適用範囲は小型で重要性の低い Clip や Bracket といった部分に限られていた。しかしながら、PPS 樹脂だけでなく、近年では PEEK 樹脂を改良した PolyEther Ketone Ketone (PEKK)樹脂の高性能化に伴い、より大型で厚肉な 1 次構造に相当する部分への熱可塑複合材の適用が、Airbus 社や Fokker 社などを中心に進められつつある。前述した TAPAS プロジェクト[62]では、Fig. 1-9 に示す Ø4m 程度の航空機胴体構造の熱可塑複合材化が進められており、試作並びに強度試験も実施されている。日本

においても、IHI が製造担当している A350XWB(Airbus S.A.S.)に採用された PW1100G-JM エンジンに含まれる構造案内翼(Structural Guide Vane,SGV)は、熱可塑複合材で構成される。SGV は、整流機能と構造機能を両立させる役割となっている。構造機能に着目すると、巨大なファンケースを支持している事から、強度保証のために厚肉構造となっており、最厚部で約 12mm となる。「厚板」という定義は相対的なものであるが、Partiria[63]はその定義を 10mm 以上の板厚としている。

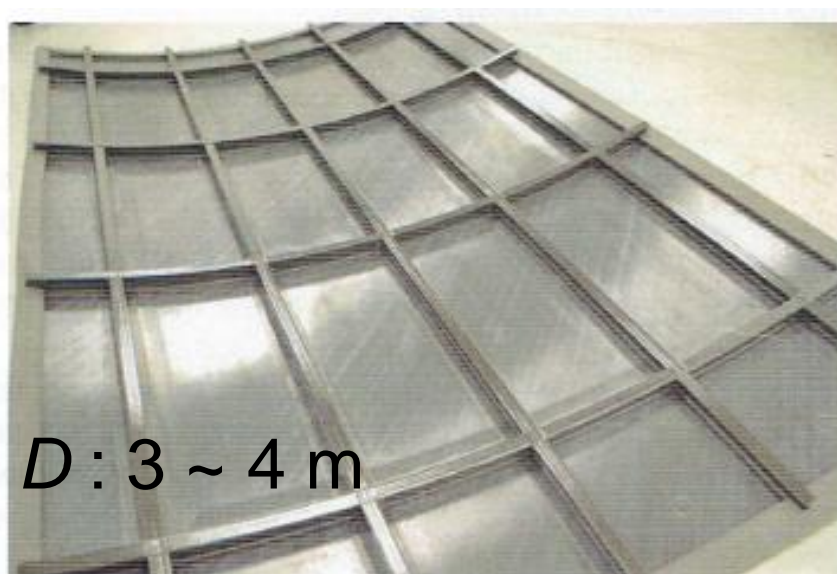


Fig. 1-9 Demonstration example of primary structure such as fuselage panels developed by TAPAS project [62].

このような背景から、高靱性かつ生産性に優れる熱可塑複合材の大型化・厚肉化に伴う基礎研究の重要性は高まる一方である。大型厚肉部材成形時には、成形中特に冷却過程において、部材内に不均一な温度分布や冷却速度分布が発生する。Clip や Bracket といった小型部材同様にプレス成形が比較的大型厚肉構造に適用される場合、プレス金型の温度設定により製品は極めて急速に冷却される。これにより、成形後品質が部材内に不均一分布する事が推測される。Patricia[64]らは、CF/PPS 織物材を用いて成形された厚板(10,20mm)を対象に、DOC や Micro Vickers 硬さ(HV 0.01)の板厚方向分布を調査した。Lawrence[65]らは、CF/PEEK の一方向強化材を対象に、Process Simulated Laminates(PSL)法を用いて DOC や貯蔵弾性率の板厚方向分布を調査した。どちらの研究も、板厚方向に発生する Parabola 形状の DOC 分布に基づき、力学特性も分布する事を示した。Fig. 1-10 には、[64]の結果例を示す。このよう

に、結晶性の熱可塑厚板材の成形後品質分布については、DOC と力学特性の関係性に着目した上で、実験的に計測・評価されてきたといえる。また、不均一温度分布は第 5.1 節で後述する Skin-Core 効果によって残留応力分布を発生させる事が明らかとなっており[26, 59, 65]、本研究における最重要テーマの 1 つである。

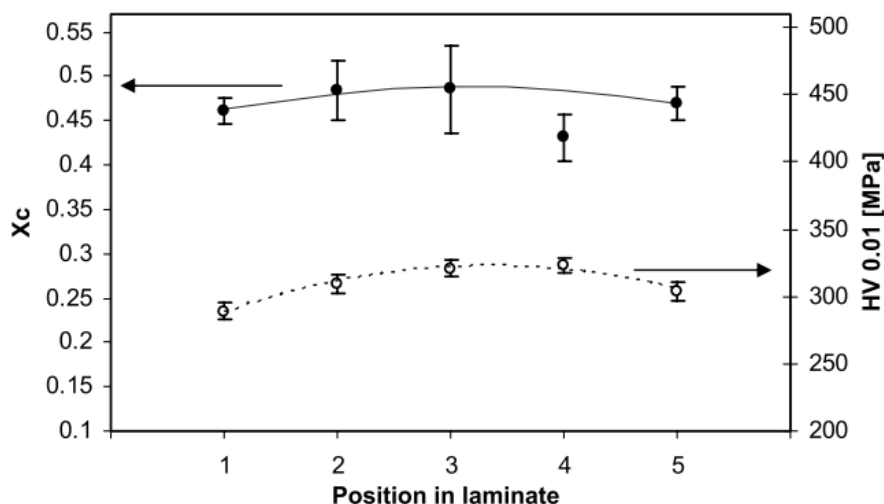


Fig. 1-10 Non-uniform and parabolic shaped distribution of material properties through thickness direction generated in thick CF/PPS woven laminates due to temperature distribution [64].

1.3 本研究の目的

前節最後に述べた通り、熱可塑厚板に関する先行研究の多くが成形品質に着目したものであり、CFRTP 等の熱可塑複合材厚板成形時に発生する温度・冷却速度分布が成形中の内部状態に与える影響を明らかにする事は重要である。その際に、第 1.2.2 節で述べた成形モニタリング技術と、第 1.2.3 節で述べた成形解析手法を組み合わせる事で、CFRTP 成形時に発生する Skin-Core 効果由来の残留応力/残留ひずみ分布の発生メカニズムの解明につながられる。実用上重要となる残留応力分布の同定は、冷却条件の選定更には成形条件の最適化に役立つと考えられる。

そこで本研究では、PEEK 樹脂同様に熱可塑樹脂の代表例である PPS 樹脂 (Fig. 1-11 に化学式を示す)を用いた CF/PPS 複合材を研究対象とし、成形中のその場内部ひずみ計測と、その結果を用いた成形解析を実施する事で、様々な冷却速度における CF/PPS の残留ひずみ発生

過程を明らかにする事とした。その知見を元に、CF/PPS 厚板成形時に発生する残留応力/残留ひずみ分布を同定する事を目的とした。また、積層構成が残留応力/残留ひずみに与える影響についても3種類の条件で調査する事とした。また、成形時に発生した残留応力分布の緩和を目的としたアニール処理の影響についても調査する事とした。

本論文は、序論である第1章を含んだ合計8章と付録から構成される。序論以降の章構成は以下の通りである。まず、第2章ではCFRTPの力学特性に大きな影響を及ぼす冷却速度と結晶化挙動の関係について調査する。第3章では、FBG センサの概略を述べた後、前章での結果を元に3種類の冷却条件で内部ひずみを計測した。そこから、成形中内部ひずみ変化に及ぼす冷却速度の影響を明らかにする。第4章では、Minakuchiらが提唱したせん断遅れを利用した内部ひずみ計測に基づく物性値推定手法を用いて、成形解析に必要なCF/PPSの物性値を推定する。その後、成形解析を実施し、CFRTPにおいても提案手法が有用である事を示す。第5章では、対象を厚板材に拡張し、内部ひずみ計測及び成形解析を実施する。同時に、Skin-Core 効果についても述べる。温度の不均一分布によって発生するThermal Skin-Core 効果由来の残留応力/残留ひずみ分布を同定した上で、3点曲げ試験を通してこれらの分布が力学特性に与える影響を明らかにする。第6章では、積層構成の影響を評価するべく、第5章まで取り扱ってきた一方向強化材以外に、実用上重要となる直交積層や擬似等方積層の厚板に発生する残留応力分布を解析により同定する。擬似等方積層厚板では、衝撃試験を通して残留応力分布が衝撃特性に及ぼす効果を評価する。第7章では、成形後熱処理としてアニール処理を実施し、その際の残留ひずみ分布変化を計測し、Morphological Skin-Core 効果で発生した残留応力分布の緩和に関して、解析を通して考察する。第8章では、各章での結論を再度まとめた後に、CFRTP 厚肉構造成形時の冷却条件選定に関する私見を述べる。

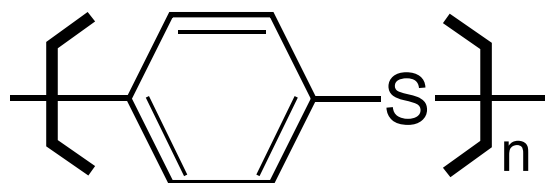


Fig. 1-11 Chemical structure of PPS resin.

第1章に関する参考文献

- [1] 末益 博志, 入門複合材料の力学, 培風館, 2009.
- [2] 邊 吾一, 石川 隆司, 先進複合材料工学, 培風館, 2005.
- [3] 岸 肇, FRP 構成素材入門 第2章 構成素材と種類 – エポキシ樹脂 – : 日本複合材料学会誌, 33, 6, 2007, 232-237.
- [4] 社団法人 日本機械工業連合会, 財団法人 次世代金属・複合材料研究開発協会, 平成20年度 熱可塑性樹脂複合材料の航空機分野への適用に関する調査報告書, 2009.
- [5] J. Diaz and L. Rubio, “Developments to manufacture structural aeronautical parts in carbon fibre reinforced thermoplastic materials,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143–144, no. 1, pp. 342–346, 2003.
- [6] P. Harrison, R. Gomes, and N. Curado-Correia, “Press forming a 0/90 cross-ply advanced thermoplastic composite using the double-dome benchmark geometry,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 54, pp. 56–69, 2013.
- [7] M. Hou, K. Friedrich, and R. Scherer, “Optimization of stamp forming of thermoplastic composite bends,” *Compos. Struct.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 157–167, 1994.
- [8] H. Karbasian and A. E. Tekkaya, “A review on hot stamping,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 210, no. 15, pp. 2103–2118, 2010.
- [9] P.-Y. B. Jar, R. Mulone, P. Davies, and H.-H. Kausch, “A study of the effect of forming temperature on the mechanical behaviour of carbon-fibre/peek composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 1, pp. 7–19, 1993.
- [10] B. Vieille, W. Albouy, L. Chevalier, and L. Taleb, “About the influence of stamping on thermoplastic-based composites for aeronautical applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 821–834, 2013.
- [11] 野口 徹, 中村 孝, “機械材料工学”, 工学図書, 2008.
- [12] 尹 昊圭, “博士論文 炭素繊維/PEEK 複合材料の破壊靱性と熱膨張係数”, 1993.
- [13] S. Gao and J. Kim, “Cooling rate influences in carbon fibre / PEEK composites. Part II : interlaminar fracture toughness,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, pp. 763–774, 2001.
- [14] T. a Bullions, R. H. Mehta, B. Tan, J. E. McGrath, D. Kranbuehl, and a C. Loos, “Mode I and mode II fracture toughness of high-performance 3000 g.mol⁻¹ reactive poly(etherimide)/carbon fiber composites,” *Compos. Part A*, vol. 30, pp. 153–162, 1999.

- [15] 社団法人 日本機械工業連合会, 財団法人 次世代金属・複合材料研究開発協会, 平成 19 年度 熱可塑性樹脂複合材料の機械工業分野への適用に関する調査報告書, 2008.
- [16] S. L. Gao and J. K. Kim, "Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part III: Impact damage performance," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 6, pp. 775–785, 2001.
- [17] C.L.Ong and Y. Y. Llou, "CHARACTERIZATION OF MECHANICAL BEHAVIORS OF ADVANCED THERMOPLASTIC COMPOSITE AFTER IMPACT," vol. 29, no. 2, pp. 99–108, 1993.
- [18] M. N. Ghaseminejhad and a. Parvizi-Majidi, "Impact behaviour and damage tolerance of woven carbon fibre-reinforced thermoplastic composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 194–207, 1990.
- [19] W. J. Cantwell and J. Morton, "The impact resistance of composite materials - a review," *Composites*, vol. 22, no. 5, pp. 347–362, 1991.
- [20] S. L. Gao and J. K. Kim, "Correlation among crystalline morphology of PEEK, interface bond strength, and in-plane mechanical properties of carbon/PEEK composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, no. 6, pp. 1155–1167, 2002.
- [21] M. Hou, L. Ye, H. J. Lee, and Y. W. Mai, "Manufacture of a carbon-fabric-reinforced polyetherimide (CF/PEI) composite material," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 58, no. 2, pp. 181–190, 1998.
- [22] W. J. Cantwell, P. Davies, and H. H. Kausch, "The effect of cooling rate on deformation and fracture in IM6/PEEK composites," *Compos. Struct.*, vol. 14, no. 2, pp. 151–171, 1990.
- [23] S.-L. Gao and J.-K. Kim, "Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, pp. 517–530, 2000.
- [24] P. Jar, W. J. Cantwell, and H. H. Kausch, "Study of the crystal morphology and the deformation behaviour of carbon fibre reinforced PEEK (APC-2)," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 299–306, 1992.
- [25] M.A. Keane, M. B. Mulhern, and P. J. Mallon, "Investigation of the effects of varying the processing parameters in diaphragm forming of advanced thermoplastic composite laminates," *Compos. Manuf.*, vol. 6, no. 3–4, pp. 145–152, 1995.
- [26] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, and A. Beukers, "Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part I: Formation of residual stresses," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 6, pp. 1847–1857, 2006.
- [27] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, and A. Beukers, "Residual stresses in thermoplastic composites - a study of the literature. Part III: Effects of thermal residual stresses," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 6, pp. 1581–1596, 2007.

- [28] K.S. Kin, H. T. Hahn, and R. B. Croman, “The effect of cooling rate on residual stress in a thermoplastic composite”, *J. Compos. Tech.*, vol. 11. no. 2, pp. 47-52, 1989.
- [29] L. Warnet, “On the effect of residual stresses on the transverse cracking in cross-ply carbon-polyetherimide laminates,” Enschede: Mechanical Engineering, University of Twente; 2000.
- [30] M.W. Hyer, “Some observations on the cured shape of thin unsymmetric laminates”, *J. Compos. Mater.*, 15, pp. 175-194, 1981.
- [31] A. J. M. Spencer, P. Watson, and T. G. Rogers, “Mathematical analysis of the springback effect in laminated thermoplastic channel sections,” *Compos. Manuf.*, vol. 2, no. 3–4, pp. 253–258, 1991.
- [32] A. Salomi, T. Garstka, K. Potter, A. Greco, and A. Maffezzoli, “Spring-in angle as molding distortion for thermoplastic matrix composite,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 14, pp. 3047–3054, 2008.
- [33] L. K. Jain, M. Hou, L. Ye, and Y. W. Mai, “Spring-in study of the aileron rib manufactured from advanced thermoplastic composite,” *Compos. Part a-Applied Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 8, pp. 973–979, 1998.
- [34] A. Trende, B. T. Åström, and G. Nilsson, “Modelling of residual stresses in compression moulded glass-mat reinforced thermoplastics,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, no. 11, pp. 1241–1254, 2000.
- [35] J.A. Nairn, P. Zoller, “The development of residual thermal stresses in amorphous and semicrystalline thermoplastic matrix composites,” *Proceedings of toughened composites conference*, Houston (TX), USA, pp. 328-341, 1985.
- [36] 武田 展雄, 水口 周, 伊藤 悠策, “先端複合材料構造の成形モデリングおよびモニタリングの最近の動向”, 日本機械学会論文集 (A 編), 78 巻 795, pp. 1495-1505, 2012.
- [37] S. Minakuchi, S. Niwa, K. Takagaki, and N. Takeda, “Composite cure simulation scheme fully integrating internal strain measurement,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 84, pp. 53–63, 2016.
- [38] 丹羽 翔麻, 高垣 和規, 水口 周, 武田 展雄, “層間樹脂層を有する CFRP 積層板の成形時硬化収縮モニタリングおよび成形解析” 日本複合材料学会誌, 41, 5, pp. 168-175, 2015.
- [39] W. I. Lee, A. C. Loos, and G. S. Springer. “Heat of reaction. Degree of cure. And viscosity of Hercules 3501-6 Resin,” *J. Compos. Mater.*, vol. 16, 6, pp. 510-520, 1982.
- [40] C. Brauner, C. Peters, F. Brandwein, and a. S. Herrmann, “Analysis of process-induced deformations in thermoplastic composite materials,” *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 22, pp. 2779–2791, 2014.
- [41] M. Mülle, H. Wafai, A. Yudhato, G. Lubineau, R. Yaldiz, and W. Schijve, “Process monitoring of glass reinforced polypropylene laminates using fiber Bragg gratings,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 123, pp. 143–150, 2016.

- [42] C. Doyle, A. Martin, T. Liu, M. Wu, S. Hayes, P.A. Crosby, G. R. Powell, D. Brooks, and G. F. Fernando, "In-situ process and condition monitoring of advanced fibre-reinforced composite materials using optical fibre sensors," *Smart Mater. Struct.* 7, pp.145-158, 1998.
- [43] 轟 章, 葉名 紀彦, "反射光強度変化による GFRP の成形モニタリング" 日本機械学会年次大会講演論文集, vol. 6, pp. 147-148, 2005.
- [44] 山岸 謙二郎, 北出 真太郎, 近藤 操, 盛田 英夫, 元木 信弥, 福田 武人, "誘電率センサによる熱可塑性FRP静翼モデルのプレス成形の制御" 日本複合材料学会誌, 28, 5, pp. 189-195, 2002.
- [45] L. Sorensen, J. Botsis, T. Gmür, and J. Cugnoni, "Delamination detection and characterisation of bridging tractions using long FBG optical sensors," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 10, pp. 2087–2096, 2007.
- [46] T. Tsukada, S. Takeda, S. Minakuchi, Y. Iwahori, and N. Takeda, "Evaluation of the influence of cooling rate on residual strain development in unidirectional carbon fibre/polyphenylenesulfide laminates using embedded fibre Bragg grating sensors," *J. Compos. Mater.*, 2016.
- [47] Y. Okabe, S. Yashiro, R. Tsuji, T. Mizutani, and N. Takeda, "Effect of thermal residual stress on the reflection spectrum from fiber Bragg grating sensors embedded in CFRP laminates," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. 7, pp. 991–999, 2002.
- [48] R. de Oliveira *et al.*, "Experimental investigation of the effect of the mould thermal expansion on the development of internal stresses during carbon fibre composite processing," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 7, pp. 1083–1090, 2008.
- [49] Y. Ito, S. Minakuchi, T. Mizutani, and N. Takeda, "Cure monitoring of carbon–epoxy composites by optical fiber-based distributed strain–temperature sensing system," *Adv. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 3, pp. 259–271, 2012.
- [50] M. Mulle, F. Collombet, P. Olivier, and Y. H. Grunevald, "Assessment of cure residual strains through the thickness of carbon-epoxy laminates using FBGs, Part I: Elementary specimen," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 1, pp. 94–104, 2009.
- [51] M. Mulle *et al.*, "Assessment of cure-residual strains through the thickness of carbon-epoxy laminates using FBGs Part II: Technological specimen," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 10, pp. 1534–1544, 2009.

- [52] K. S. C. Kuang, L. Zhang, W. J. Cantwell, and I. Bennion, "Process monitoring of aluminum-foam sandwich structures based on thermoplastic fibre-metal laminates using fibre Bragg gratings," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 3–4, pp. 669–676, 2005.
- [53] K. Nakamura, T. Amano, and K. Katayama, "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers II," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, pp. 1031–1041, 1973.
- [54] N. Ersoy, T. Garstka, K. Potter, M. R. Wisnom, D. Porter, and G. Stringer, "Modelling of the spring-in phenomenon in curved parts made of a thermosetting composite," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 3, pp. 410–418, 2010.
- [55] J. M. Svanberg and J. A. Holmberg, "Prediction of shape distortions Part I. FE-implementation of a path dependent constitutive model," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 6, pp. 711–721, 2004.
- [56] A. JOHNSTON, R. VAZIRI, and A. POURSARTIP, "A Plane Strain Model for Process-Induced Deformation of Laminated Composite Structures," *J. Compos. Mater.*, vol. 35, no. 16, pp. 1435–1469, 2001.
- [57] A. Plepys, M. S. Vratsanos, and R. J. Farris, "Determination of residual stresses using incremental linear elasticity," *Compos. Struct.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 51–56, 1994.
- [58] S. R. White and Y. K. Kim, "Process-Induced Residual Stress Analysis of AS4/3501-6 Composite Material," *Mech. Adv. Mater. Struct.*, vol. 5, no. 2, pp. 153–186, 1998.
- [59] T. J. Chapman, J. W. Gillespie, R. B. Pipes, J. -a. E. Manson, and J. C. Seferis, "Prediction of Process-Induced Residual Stresses in Thermoplastic Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 24, no. 6, pp. 616–643, 1990.
- [60] J.A.E. Manson, J.C. Seferis, "Process simulated laminate (Psl) – A methodology to internal-stress characterization in advanced composite-materials," *J. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 405–431, 1992.
- [61] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, and A. Beukers, "Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part II: Experimental techniques," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 651–665, 2007.
- [62] J.W. van Ingen, "Thermoplastic Orthogrid Fuselage Shell" *SAMPE JOURNAL*, vol. 52, no. 5, pp. 7-15, 2016
- [63] P.P. Parlevliet, Dr thesis; Residual strains in thick thermoplastic composites – an experimental approach –, 2010.

- [64] P. P. Parlevliet, W. a W. van der Werf, H. E. N. Bersee, and A. Beukers, “Thermal effects on microstructural matrix variations in thick-walled composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 896–907, 2008.
- [65] W. E. Lawrence, J. A. E. Manson, and J. C. Seferis, “Thermal and morphological skin-core effects in processing of thermoplastic composites,” *Composites*, vol. 21, no. 6, pp. 475–480, 1990.

第2章

CF/PPS の結晶化挙動に及ぼす冷却速度の影響

2.1 緒言

CFRTP に用いられる熱可塑樹脂は、「結晶性熱可塑樹脂」と「非晶性熱可塑樹脂」に分けられる。両者の分子構造は、Fig. 1-4 で示したように結晶構造の有無において異なる。航空機構造にも適用可能な熱可塑樹脂の中で、前者の代表例は、PPS, PEEK, PEKK 等であり、後者の代表例は、Poly Ether Imide (PEI)である。本研究で用いる CF/PPS は、結晶性の CFRTP であり、熱硬化 CFRP の硬化反応に似た結晶化挙動が主に冷却中で確認される。一般的に、結晶化挙動の進展は冷却速度に依存するだけでなく、結晶状態の度合いを表す結晶化度 (Degree of Crystallinity, DOC)も冷却速度で変化する[1-4]。概して、冷却速度が上昇するにつれて DOC は低下する。熱硬化 CFRP の硬化度と同様に、DOC によって樹脂の材料特性が変化する事から、様々な結晶性樹脂単体そして結晶性 CFRTP で、冷却速度と成形品質の関係性、特に破壊靱性値との関係性を調査した研究[5-6]がある。結晶性 CFRTP の成形挙動を把握する上で、結晶化挙動を調査する事は最も重要かつ基礎となる。

そこで本章では CF/PPS を対象に DSC 測定を実施し、CF/PPS の結晶化挙動と冷却速度の関係性を幅広く調査する。本章の構成は以下の通りである。第 2.2 節において、本材料の熱特性を明らかにするため DSC 測定を実施し、設定した冷却速度における結晶化挙動や DOC 並びに、熱転移の特性を明らかとする。続いて、第 2.3 節では、PPS 樹脂単体を用いて結晶成長の様子を偏光顕微鏡観察し、結晶構造と冷却速度の関係性についても明らかにする。

2.2 DSC を用いた CF/PPS の結晶化挙動の評価

2.2.1 実験手法

本研究では、CF/PPS(炭素繊維 : AS4A, PPS : CETEX TC1100, TenCate)のプリプレグシートを対象に、成形条件を模擬した昇温・冷却条件下での DSC 測定を実施する。DSC 計測器には、「熱流束型」と「入力補償型」の2種類が存在する。どちらの計測手法も、試料(サンプル側)と基準物質(リファレンス側)、それぞれで構成される封入パンを特定の温度サイクルに基づき、温度変化させている。「熱流束型」では、1つのファーンネス内に設置されたヒートシンク上で、試料部分と基準物質部分が加熱・冷却されており、試料の熔融・結晶化に伴う発熱・吸熱反応発生時に生じる温度差を測定する。ヒートシンクは熱容量が大きいため、試料側の温度変化に対応して、試料と基準物質の温度を等温制御する役割を担う。このため、等温制御時に発生する熱量変化を、計測される温度差から求める事が可能である。一方、「入力補償型」では、試料と基準物質两部分が別々のファーンネス内に設置されて加熱されている。この際、两部分の温度が等しくなるようにそれぞれに加えられた熱エネルギーの入力差を測定している。このため、樹脂の熔融・結晶化に伴う発熱・吸熱量を直接的に測定できるのは「入力補償型」といえる。加えて、熱容量の大きなヒートシンクを利用しないため、本研究で対象とするような高速冷却条件下での測定にも適しているといえる。本研究では、「入力補償型」の DSC 計測器 (DSC 8500, Perkin Elmer Co., Ltd.)を用いて、実験を実施した。

使用した CF/PPS プリプレグシートの厚みは約 180 μm であり、アルミニウム製 $\text{\O}4\text{ mm}$ の封入パン内に、隙間が生まれないように重量約 5.5mg から成るプリプレグ 1 層を封入した。このとき封入したプリプレグは未加熱のものであり、これを試料側とした。一方、基準物質には内部に何も封入していないパンを用いた。計測器及び設置の様子を Fig.2-1 に示す。

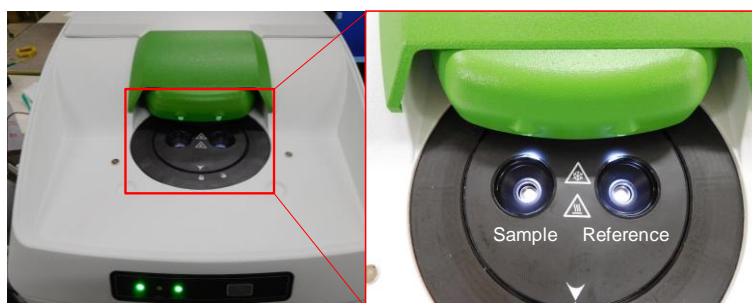


Fig. 2-1 DSC measurement setup.

実成形プロセスで発生する CF/PPS の反応熱量を計測するため、下記に示す通り、3 過程から構成される温度サイクルを定義した。

1. 昇温過程

本過程では、室温から -50 °C まで冷却後、350 °C まで 100 K/min で試料を加熱した。本過程からは、未加熱シートの昇温中のガラス転移温度 : T_g , 冷結晶化温度 : T_{cc} , 融点 : T_m 並びに DOC が定まる。

2. 冷却過程

本過程では、350 °C から -50 °C まで、-500 K/min, -300 K/min, -100 K/min, -10 K/min の 4 条件で試料を冷却した。本過程からは、特定の冷却速度での結晶化温度 : T_c が定まる。

3. 再昇温過程

本過程では、過程 2 において各速度で冷却された試料を、-50 °C から 350 °C まで 100 K/min で加熱した。本過程からは、特定の冷却過程を付与した試料の DOC が明らかとなる。

よって、冷却過程以外の昇温・再昇温過程の条件は一致している。実験回数は各冷却速度で 3 回実施しており、全て異なる未加熱プリプレグシートを使用した。

2.2.2 実験結果

Fig.2-2 に、冷却速度を -300 K/min に設定した試料の、各過程で得られた 30 °C から 330 °C までの熱流履歴を示す。一つの図で全過程の履歴を表示するため、昇温・再昇温過程の履歴は左縦軸を、冷却過程の履歴は右縦軸を参照するものとした。さらに、計測された熱流履歴を、縦軸方向(軸上向きが吸熱方向)へ任意に平行移動している。

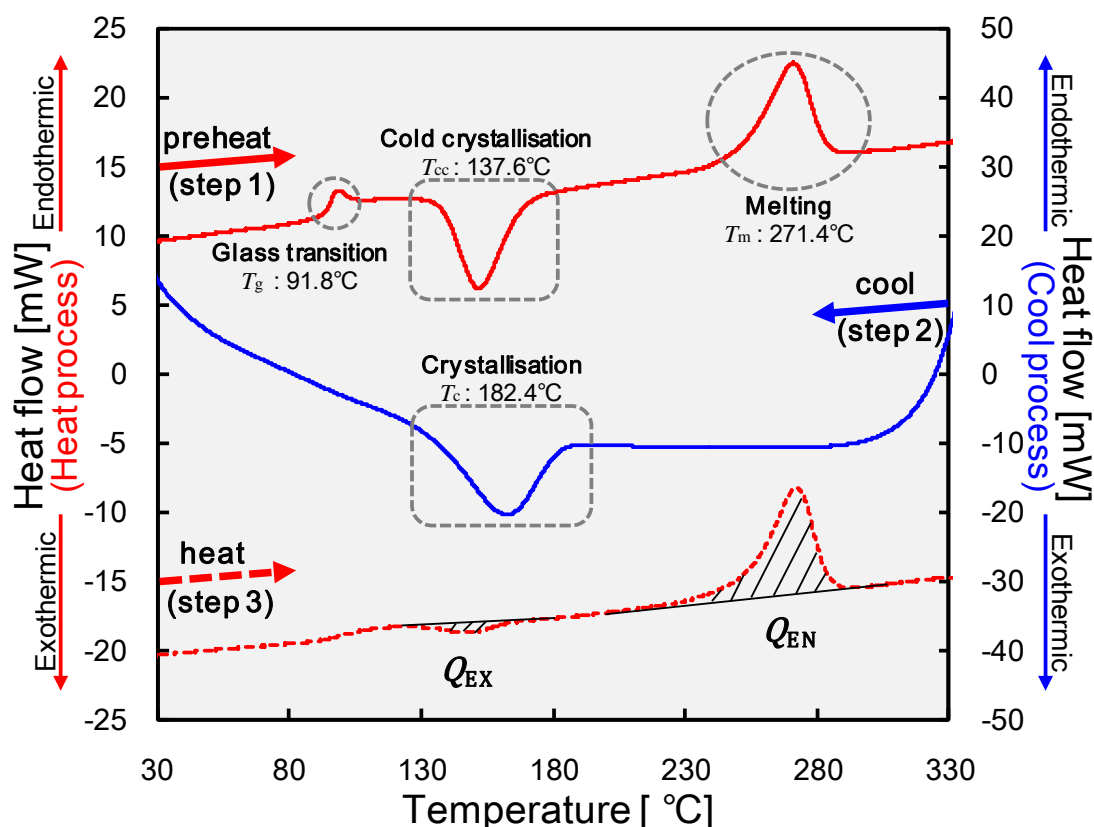


Fig.2-2 Heat flow histories for the temperature range from 30 °C to 330 °C during three thermal cycles: preheat (step 1), cool (step 2) and heat (step 3) measured by DSC.

結果から、昇温過程では吸熱反応で表されるガラス転移と熔融、発熱反応で表される冷結晶化が確認された。オフセット温度やピーク温度から導出したガラス転移温度 (T_g)、冷結晶化温度(T_{cc})、融点(T_m)はそれぞれ、約 91.8 °C、約 137.6 °C、約 271.4 °C である。冷結晶化が昇温過程で発生していることから、未加熱シートはプリプレグシート製造時に十分に結晶化していない事が示唆された。

冷却過程では、結晶化挙動に伴う発熱反応が確認された。オフセット温度から導出した結晶化温度 (T_c)を冷却速度別に Table 2-1 に示す。冷却速度の上昇とともに T_c が低下しており、最大約 64 °C もの差異が発生することが明らかとなった。第 1 章で述べた自由体積理論や比体積変化に基づいて提唱されている、結晶性熱可塑複合材の残留応力/残留ひずみ開始温度が T_c であることを踏まえると、本結果が残留応力/残留ひずみへ及ぼす影響は大きいといえる。

再昇温過程では、昇温過程とは異なり、ガラス転移による吸熱反応並びに、冷結晶化に伴う発熱反応が不明瞭であった。特に、冷却速度を-10 K/min, -100 K/min に設定した試料の場合、後述の結晶化度計算で重要となる冷結晶化時の発熱反応が確認されなかった。これは、冷却過程中に十分に PPS 樹脂の結晶化が進んだ事、再昇温過程の昇温速度が速く冷結晶化が促進されなかった事が複合的に寄与した結果だと考えられる。

次に各冷却速度を付与した試料の結晶化度(DOC)を導出した。DOC の導出には、以下の式(2.1)を用いた。

$$\text{DOC} [\%] = \frac{(Q_{\text{EN}} - Q_{\text{EX}})}{Q'_{\text{EN}} \times (1 - W_f)} \times 100 \quad (2.1)$$

式中及び Fig. 2-2 に示された Q_{EX} と Q_{EN} は、それぞれ再昇温過程で計測された冷結晶化と溶融に伴う単位重量当たりの反応熱量の絶対値を表している。 Q'_{EN} は、100%完全結晶状態にある PPS 樹脂単体の単位重量当たりの溶融時反応熱量を表し、文献値[7]より 150.4 J/g と定義した。 W_f は、CF/PPS プリプレグシートに含まれる重量繊維含有率を表し、66%である。計算結果を Table 2-1 に T_c と合わせて示す。冷却速度の上昇とともに、DOC が低下することが確認され、最大 15.8%の差異となった。この事から、結晶性熱可塑樹脂/複合材で従来確認されてきた通り、CF/PPS においても、冷却速度が T_c や DOC に代表される結晶化挙動の主要な支配要因であることが示された。また、昇温過程の反応熱量を用いて未加熱プリプレグシートの結晶化度を算出すると約 4.2%となる事から、プリプレグシート製造時の冷却速度は -500K/min 以上の極めて速い条件であることが推察される。

Table 2-1 T_c and DOC values measured by DSC.

Cooling rate	T_c	DOC	
		Post-step2	Pre-step1
[K/min]	[°C]	[%]	[%]
-500	173.1	21.0	
-300	182.4	29.1	4.2
-100	204.5	31.6	
-10	237.1	36.8	

2.3 偏光顕微鏡を用いた PPS 樹脂の結晶成長観察

2.3.1 実験手法

本研究では、PPS(トレリナ 3030, TORAY INDUSTRIES, INC.)の樹脂フィルムシート(膜厚 12 μm)を対象に、顕微鏡用加熱ステージ(10033L, LINKAM SCIENTIFIC INSTRUMENTS)と偏光顕微鏡を用いて、熔融状態の試料に発生する結晶化挙動を異なる 2 種類の冷却速度を有する冷却過程で調査した。ここでは、加熱ステージ内に設置された試料の結晶成長を、顕微鏡観察を通して高速撮影し、結晶化挙動を評価する。設定した冷却条件は、-30 K/min(徐冷)と-130 K/min(急冷)である。Fig.2-3 に観察機器の様子を示す。樹脂単体を試料に用いた理由は、炭素繊維が含まれる場合に偏光画像が取得できないためである。

2.3.2 実験結果

Fig.2-4 に各冷却条件中で撮影された PPS 樹脂の結晶画像を示す。 $T > 230^\circ\text{C}$ の領域では、明確な差異は確認されず、両冷却条件 230 $^\circ\text{C}$ の状態で、その後の球晶に成長していく「結晶核」が発生していた。高分子の結晶成長様式には、繊維状の 1 次元成長、円盤状の 2 次元成長、球状の 3 次元成長がある。 $T < 230^\circ\text{C}$ の結果から、PPS 樹脂では結晶核が球晶(3 次元成長)に成長することが分かった。球晶の場合、高分子鎖が規則的に折り畳まれるラメラ構造(結晶部)が放射状に形成される。ラメラ構造は複屈折の性質を示すことから、球晶存在領域は、偏光顕微鏡を用いると白黒の十字で確認できる。

$T < 230^\circ\text{C}$ での球晶成長は、冷却条件で異なった。徐冷の場合、220 $^\circ\text{C}$ で約 10 μm の球晶が観察範囲内で十分多く確認された一方、急冷では同サイズの球晶へ成長したのは 210 $^\circ\text{C}$ の状態であった。観察領域に存在する球晶密度も急冷では低かった。その後、温度低下に伴い球晶密度/サイズが変化した。徐冷では、球晶発生後すぐの 210 $^\circ\text{C}$ で観察領域が球晶で埋め尽くされた一方、急冷では 170 $^\circ\text{C}$ であった。急冷時には、各球晶が緻密化しないまま成長することで約 15 μm の比較的大きい球晶となった一方、徐冷では結晶粒界が不明瞭であった。このことから、第 2.3.1 節で得られた反応熱量同様に、PPS 樹脂の結晶化、特に結晶の成長に関して冷却速度が大きな影響を与えていることが分かった。また、結晶成長が確認された温度領域は、DSC 測定で発熱反応が確認された領域と概ね一致していた。

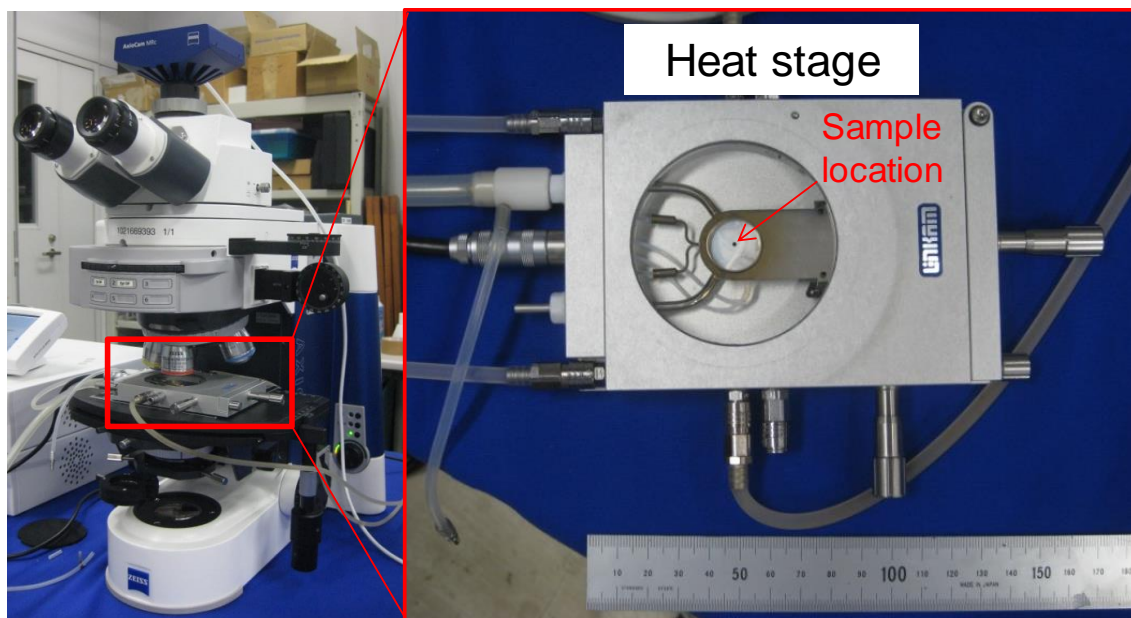


Fig. 2-3 Observation setup of PPS crystallization using polarizing microscope and heat stage.

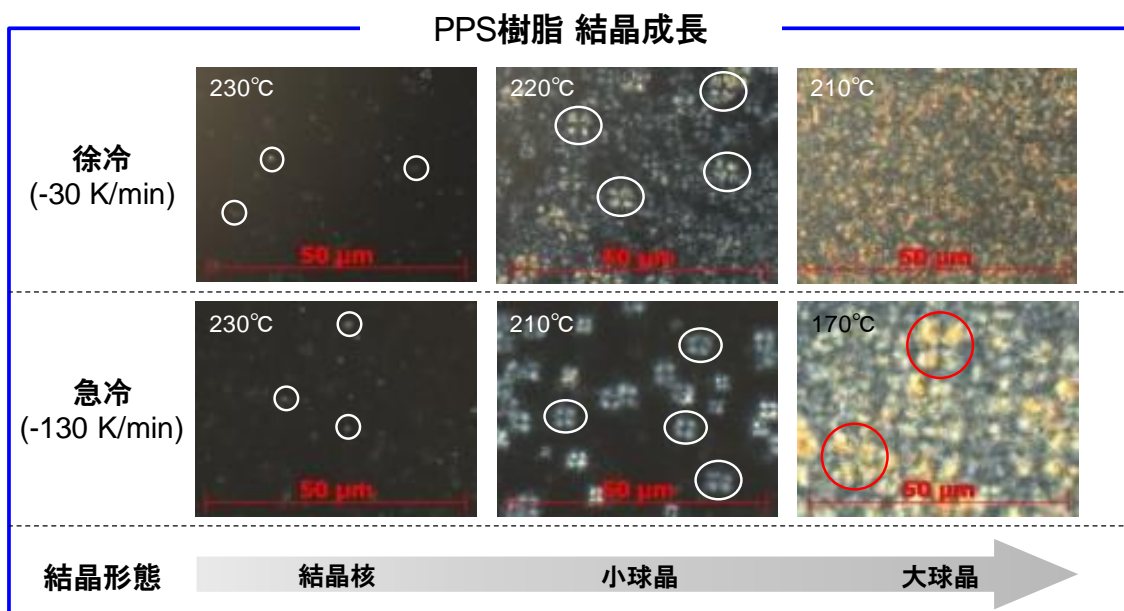


Fig. 2-4 Photo expressing crystal development of PPS resin under two cooling conditions.

2.4 結言

本研究では、結晶性 CFRTP の代表例である CF/PPS を対象に、結晶化挙動と冷却速度の関係性を DSC 測定に基づく反応熱評価や、偏光顕微鏡を用いた結晶成長観察を実施し、以下の結論を得た。

1. DSC で得られた結晶化温度(T_c)と冷却後試料が有する結晶化度(DOC)は、冷却速度の上昇に伴い低下した。- 500 K/min と - 10 K/min の条件間では、 T_c で約 64 °C, DOC では約 15.8%の差異が発生したことから、CF/PPS の結晶化挙動は冷却速度に大きく依存している事が確認された。
2. 偏光顕微鏡観察結果から、PPS 樹脂の結晶形態は球晶であることが分かった。また、冷却速度が速いと結晶成長が遅れ、球晶サイズが大きくなることが確認された。結晶成長が観察された温度領域は DSC の発熱反応発生領域と概ね一致しており、結晶化挙動の様子が、熱的・形態的に明らかとなった。

第2章に関する参考文献

- [1] S.L. Gao and J.-K. Kim, "Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part I. Crystallinity and interface adhesion," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, pp. 517–530, 2000.
- [2] M. Ijaz, M. Robinson, and A. G. Gibson, "Cooling and crystallisation behaviour during vacuum-consolidation of commingled thermoplastic composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 828–842, 2007.
- [3] S. L. Gao and J. K. Kim, "Correlation among crystalline morphology of PEEK, interface bond strength, and in-plane mechanical properties of carbon/PEEK composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, no. 6, pp. 1155–1167, 2002.
- [4] L. C. Lopez and G. L. Wilkes, "Non-isothermal crystallization kinetics of poly(p-phenylene sulphide)," *Polymer (Guildf)*, 1989.
- [5] S. Gao and J. Kim, "Cooling rate influences in carbon fibre / PEEK composites. Part II : interlaminar fracture toughness," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, pp. 763–774, 2001.
- [6] T. a Bullions, R. H. Mehta, B. Tan, J. E. McGrath, D. Kranbuehl, and a C. Loos, "Mode I and mode II fracture toughness of high-performance 3000 g.mol⁻¹ reactive poly(etherimide)/carbon fiber composites," *Compos. Part A*, vol. 30, pp. 153–162, 1999.
- [7] TenCate DataSheet TC1100

第3章

薄板 CF/PPS 成形中のその場ひずみ計測

3.1 緒言

熱可塑複合材の成形条件において、冷却速度や圧力条件が成形後品質に影響を与える事は、これまでに多くの先行研究から実験的に評価・考察され、明らかとなっている[1-3]。特に、第2章でも明らかとなったように、結晶性熱可塑樹脂の場合は、樹脂の結晶化挙動が冷却速度に大きく依存する。各種物性値だけでなく、冷却速度が成形中の内部状態そのものにも与える影響を明らかにすることは、実用上重要となる残留応力/残留ひずみを評価する際に有用である。第1.2節で紹介した熱可塑複合材を対象とした成形モニタリングの研究[4,5]では、熱可塑複合材の利点である「短時間成形」を念頭に置いておらず、冷却速度と内部状態及び残留ひずみの関係性について、十分に調査できていない。このため、工業的にメリットの大きい、急速冷却を伴うプレス成形時の内部ひずみ計測やその際の残留ひずみ発生メカニズムの解明は必要不可欠である。これらの調査は、熱可塑複合材の構造部材適用にあたり、材料の信頼性を構築する上でも重要となる。

そこで本章では、第2章でも用いた航空機構造にも適用済みの CF/PPS を対象に、冷却速度が異なる3種類の冷却条件下での成形モニタリングを実施する事とした。具体的には、成形時の温度分布の影響が少ない薄板(板厚約 3.6 mm)の一方向強化材繊維直交方向の成形中内部ひずみを、光ファイバセンサの一例である FBG(Fiber Bragg Grating)センサを用いて計測し、冷却速度の影響を調査した。本章の構成は以下の通りである。まず、第3.2節において、その場内部ひずみ計測に用いた FBG センサについて述べる。続いて、第3.3節において、FBG センサを用いた成形モニタリングによる内部ひずみ計測結果を示す。第2.2節で明らかになった CF/PPS の結晶化挙動と合わせて考察し、冷却速度が内部状態や残留ひずみの発生に与える影響を明らかにする。

3.2 FBG センサ

3.2.1 センサ概要

FBG センサは、光ファイバを用いている。光ファイバはデータ通信技術向上の一環として、研究開発が続けられてきた。現在、インターネットを含めた情報伝送にも多く貢献している。光ファイバはガラスや高分子材料で作成される。Fig. 3-1 に光ファイバの軸方向断面概略図を示す。ファイバ自体は、それぞれ屈折率が異なる Core 部分(内部)と Clad 部分から構成される。これに加えて、被覆処理として PolyImide (PI) をコーティングする場合がある。光ファイバに光を入射させた場合、屈折率の小さい Core 部分内を全反射しながら光が透過するため、伝送中の光量損失を抑えることが可能である。特に、1550 nm の波長帯域では伝送損失が最低となるため、情報通信にはこの帯域が用いられる。FBG センサは、この光ファイバに紫外線照射加工を施すことで、作成可能である。作成方法として、位相格子法と二光束干渉法がある。紫外線照射部は光誘起屈折率変化が発生し、局所的に屈折率が増加する。この照射加工を周期的に施すことで、光ファイバ内の任意の場所に、周期的な屈折率変化を発生させる事ができる。FBG センサの特徴を以下に示す。これらの特徴は既存のひずみゲージなどと比較して優位であるといえる。

1. 小型で軽量なため、材料内部への埋め込みが容易である事
2. 電磁波による発生するノイズの影響を無視出来る事
3. 1本の光ファイバに沿って、多数のセンサ部を設けての同時計測が可能な事
4. CFRTP 成形のような高温環境下でも高精度な測定が可能な事[6]

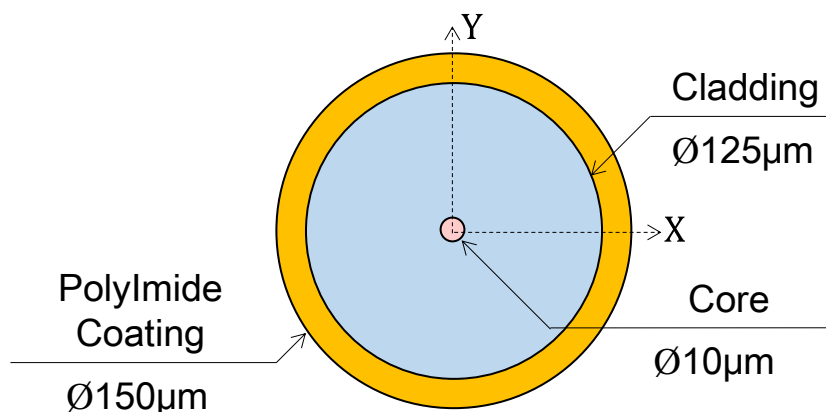


Fig. 3-1 Cross-section view of optical fiber.

3.2.2 センサ原理

光ファイバに加工された周期的な屈折率変化部(Grating)は、「回折格子」の役割を果たす。その結果、広帯域の入射光に対して、回折現象による反射光が発生する。これが、FBG センサの基本原理である。反射光は、センサ部の有効屈折率 n_0 及び格子幅 Λ に応じた特定の波長のみを有する狭帯域スペクトラムであり、その中心波長 λ_B は下式(3.1)で記述できる。

$$\lambda_B = 2n_0\Lambda \quad (3.1)$$

ここで、 λ_B は一般的にブラッグ波長と呼ばれる。また、 λ_B 以外の波長帯域は反射されずに、透過光としてCore内を伝播していく。入射光・反射光・透過光のスペクトルに関して、FBG センサも交えて Fig. 3-2 に示す。

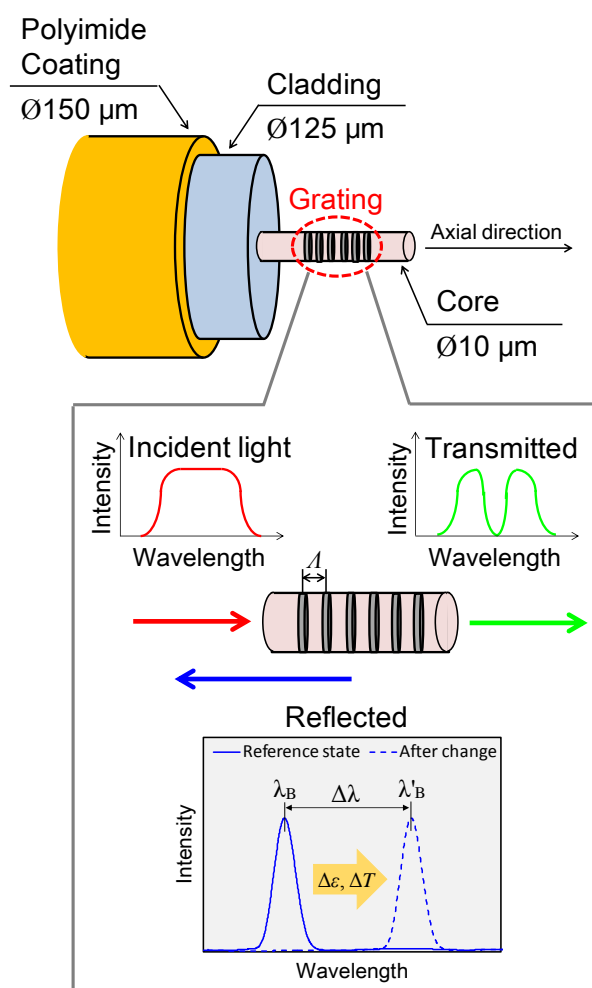


Fig. 3-2 Schematic and principle of FBG sensor.

次に、FBG センサがセンサとして機能する要因は、外的な要因によってひずみ変化 $\Delta\varepsilon$ や温度変化 ΔT が発生した時に、有効屈折率 n_0 及び格子幅 Λ が変化することにある。これによって、式(3.1)及び Fig.3-2 内に示した反射光スペクトラムの中心波長 λ_B が $\Delta\lambda$ だけ変化する。この時の中心波長変化 $\Delta\lambda$ は、Sirkis ら[7]によって下式(3.2)で記述出来ることが示されている。ただし、センサ断面軸である X,Y 方向のひずみが $\varepsilon_X = \varepsilon_Y$ となる必要がある。

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_B} = \varepsilon_Z - \frac{n_0^2}{2} \{P_{11}\varepsilon_X + P_{12}(\varepsilon_Z + \varepsilon_Y)\} + \xi\Delta T \quad (\varepsilon_X = \varepsilon_Y) \quad (3.2)$$

ここで、 P_{11} と P_{12} はそれぞれ光弾性率、 ξ は熱光学係数、 ΔT は温度変化量を表す。これらの変数を導出することで、波長変化 $\Delta\lambda$ を、センサ軸方向のひずみ変化 $\Delta\varepsilon$ と温度変化 ΔT の線形和で下式(3.3)のように記述することが出来る。

$$\Delta\lambda = \alpha \times \Delta\varepsilon + \beta \times \Delta T \quad (3.3)$$

ここで、 α は波長とひずみの変換係数、 β は波長と温度の変換係数である。これらの値は、用いられる光ファイバの種類によって若干異なる。このように、 $\Delta\lambda$ を計測評価し ΔT を補償することで、 $\Delta\varepsilon$ を評価することが可能となる。一方で、 $\varepsilon_X \neq \varepsilon_Y$ となる場合、複屈折現象によって反射光スペクトラム形状がスプリットし、2つの独立な偏波面 p,q に基づく2つのピーク波長 λ_p と λ_q が存在する。また、センサ部に沿って不均一なひずみ分布が派生する場合、反射光スペクトラム形状が乱れる。これを利用して、センサ周辺部に発生する損傷を検知する事が可能である。第 1.2.1 節で前述した FBG センサによる成形モニタリング以外にも、Okabe ら[8]は熱硬化 CFRP の Transverse crack を、Takeda ら[9]は層間剥離を、FBG センサからリアルタイムに検出出来ることを明らかにした。

3.3 FBG センサを用いた薄板成形中のその場ひずみ計測

本節では第3.2節で説明したFBGセンサを用いて実施したCFRTPの成形モニタリング実験について述べる。ここでは、冷却速度を変数として内部状態をリアルタイムに評価した。

3.3.1 実験手法

本研究では、第2.2節同様、CF/PPS(炭素繊維 : AS4A, PPS : CETEX TC1100, TenCate)のプリプレグシートを対象とした。Fig. 3-3 に成形モニタリングに用いた試験片の概略図を示す。積層構成は一方向強化材 20ply([0₂₀])とし、母材樹脂である PPS の特性が支配的な繊維直交方向の成形中内部ひずみを計測するため、FBG センサを繊維方向と面内垂直になるように 10-11ply 間に配置した。本節で使用した FBG センサ(Fujikura Ltd.)は、曲げによる光伝達損失が少ないシングルモード光ファイバ(Heattop 200, TOTOKU ELECTRIC CO., LTD.)を用いており、FBG センサ部が 15 mm である。反射光スペクトラムを計測する光計測器として、FBG センサモニタ(SF311A, Anritsu Corporation)を用いた。反射光応答からセンサ軸方向(繊維直交方向)のひずみを算出する際、式(3.3)中に用いられる、 α と β をそれぞれ 1.2 pm/ $\mu\epsilon$ と 12.26 pm/K とした[10]。成形中の内部温度を計測し、温度変化が FBG のセンサ応答に与える影響を補償するために、 $\varnothing 200 \mu\text{m}$ の K 型熱電対をセンサと同じ 10-11ply 間に配置した。成形中の PPS 樹脂溶融に伴い、樹脂流動が起こると、Fig. 3-4 に示すような繊維直交方向への大変形が発生し、FBG センサの破断を引き起こすことから、厚さ 25 μm のポリイミドフィルム(UPILEX-25S, UBE INDUSTRIES, LTD.)を試験片に巻き付けることで変形を拘束した。

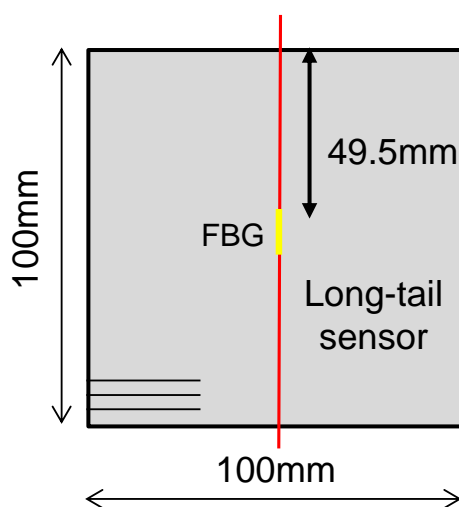


Fig. 3-3 Schematic of thin specimen for process monitoring.

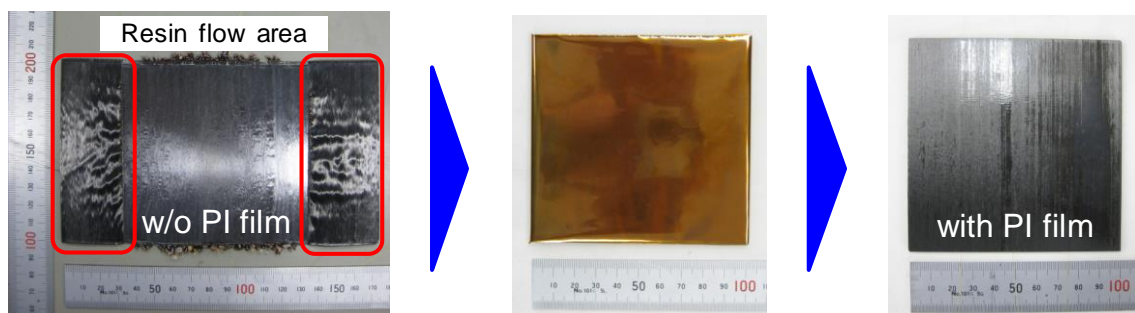


Fig. 3-4 The deformation in the transverse direction due to too much resin flow.

Fig. 3-5 に試験片成形に用いた実験機器類を示す。実験機器は、加熱冷却兼用の銅板(HK-600C, TAKAGI MFG. CO. LTD.)と油圧制御式万能試験機(INSTRON LTD.)を組み合わせ使用している。試験片は、銅板に内蔵されたカートリッジヒータを通して加熱、内蔵された冷却水用流路へ流水させることで高速冷却させることが可能である。一方、油圧試験機を荷重制御させることで圧力一定に保持する事が可能である。

成形中の温度サイクルは、1. 昇温過程, 2. 等温過程, 3. 冷却過程の 3 過程から構成される。20 °C から 325 °C まで試験片を加熱し、最高温度にて 30 min 等温保持後、室温まで冷却する事とした。冷却過程中、3 種類の冷却条件[fast], [middle], [slow]を設定した。各冷却条件における冷却速度は、第 2.2 節における - 300 K/min, - 100 K/min, - 10 K/min に概ね対応している。これらの冷却速度を冷却中の全温度領域にわたって一定に保つことは不可能であり、本研究で定義される冷却速度は第 2.2 節で得られた PPS 樹脂の結晶化挙動に関する結果を踏まえて、250 °C から 200 °C の温度領域の平均値とした。成形モニタリング中に実計測された各条件の温度履歴及び冷却速度を Fig. 3-6 に示す。油圧試験機を用いて行う圧力制御は、成形中を通して 0.1 MPa 一定とした。熱可塑複合材の場合、1 MPa 程度の加圧を行うことが一般的ではあるが、高压条件下では複屈折現象により FBG センサの応答(反射光強度・反射光形状)が悪化する。本研究では、より広範囲の冷却速度を有する成形条件で成形中の内部ひずみ計測を高精度に実施し、冷却速度と内部ひずみ履歴や残留ひずみとの関係性を明らかにすることが目的であるため、圧力を上記の値に設定した。反射光スペクトラムの測定は、冷却条件に応じて 0.01 Hz から 10 Hz まで測定周波数を変化させて計測を実施した。K 型熱電対による温度計測は、10 Hz 一定とした。

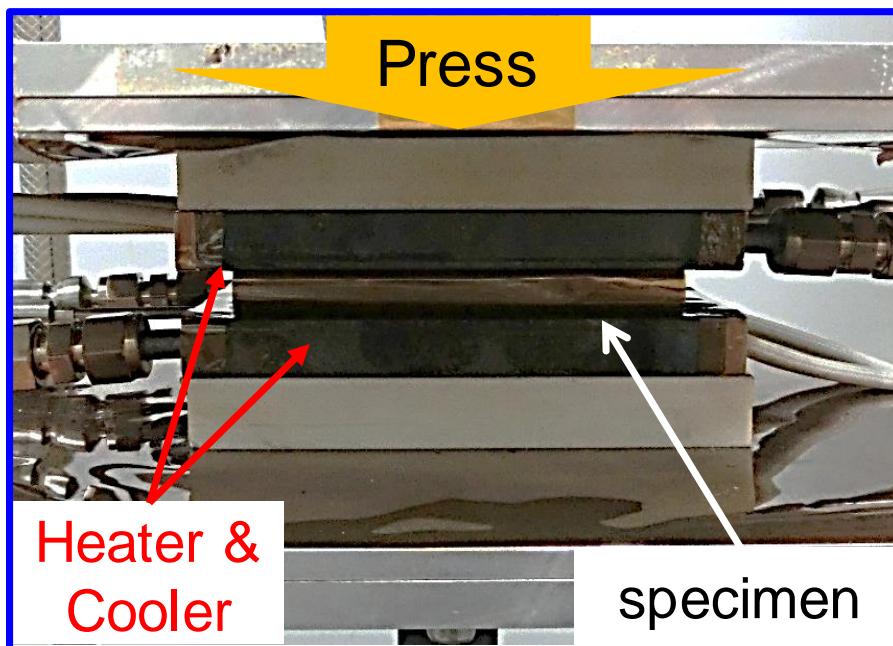


Fig. 3-5 Photo of molding equipment setup using heater & cooler plate and hydraulic universal tester.

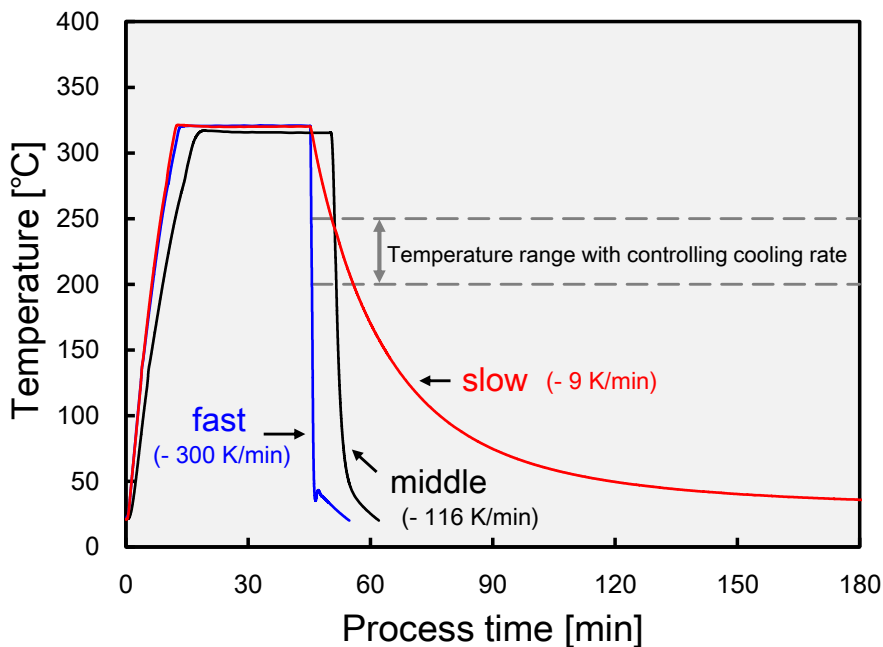


Fig. 3-6 Temperature histories highlighting three cooling rates: fast (- 300 K/min), middle (- 116 K/min) and slow (- 9 K/min).

3.3.2 実験結果

Fig. 3-7 に、各冷却条件での昇温、等温過程中のひずみ履歴と、Fig. 2-2 で表した CF/PPS の各熱転移温度を示す。縦軸は繊維直交方向に埋め込まれた FBG センサの軸方向ひずみ、横軸は熱電対で測定された内部温度を表す。図中のひずみは熱電対による温度補償の処理を実施した値であり、試験片成形前の未加熱・無負荷状態を $0 \mu\epsilon$ と定義した。昇温中、各ひずみ履歴は概ね同じ傾向を示し、CF/PPS 一方向材の熱膨張によって、基本的に融点 T_m 付近までひずみが増加した。PPS 樹脂の溶融前は、埋め込まれた FBG センサが複合材と完全に一体となっていないが、先行研究[4]同様に、PPS 樹脂の熱転移挙動によるひずみ変化を計測する事が出来た。これは、センサと複合材間の摩擦力を通して、複合材に発生したひずみがセンサへ伝達されたためだと考えられる。特に、Table 2-1 で示した通り、未加熱の CF/PPS プリプレグは DOC(約 4.5%)が低いため、冷結晶化温度 T_{cc} 付近で冷結晶化による収縮ひずみが確認された。試験片の温度が T_m に達すると、PPS 樹脂の流動性が高くなる。Fig. 3-8 に示す様に、溶融した PPS 樹脂が光ファイバ表面を滑ってしまうため、複合材に発生したひずみが FBG センサに伝達されにくくなる。これによって、ひずみが急激に減少する。30 min 間の温度保持後、各試験片でひずみがほぼ等しくなった。

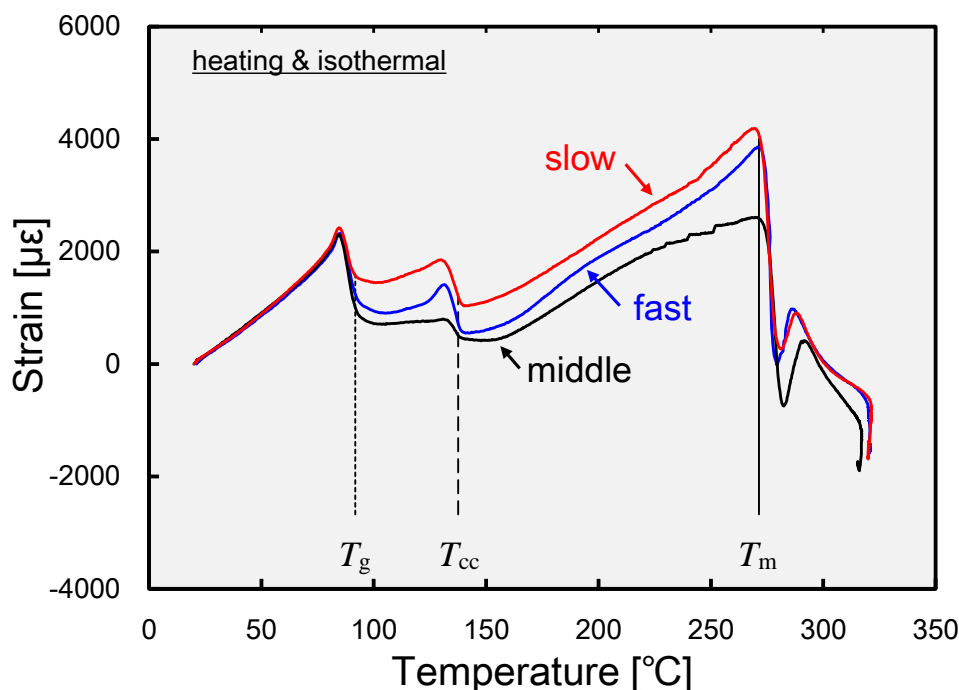


Fig. 3-7 Strain histories in the in-plane transverse direction during heating and isothermal processes for the three manufacturing conditions: fast, middle and slow.

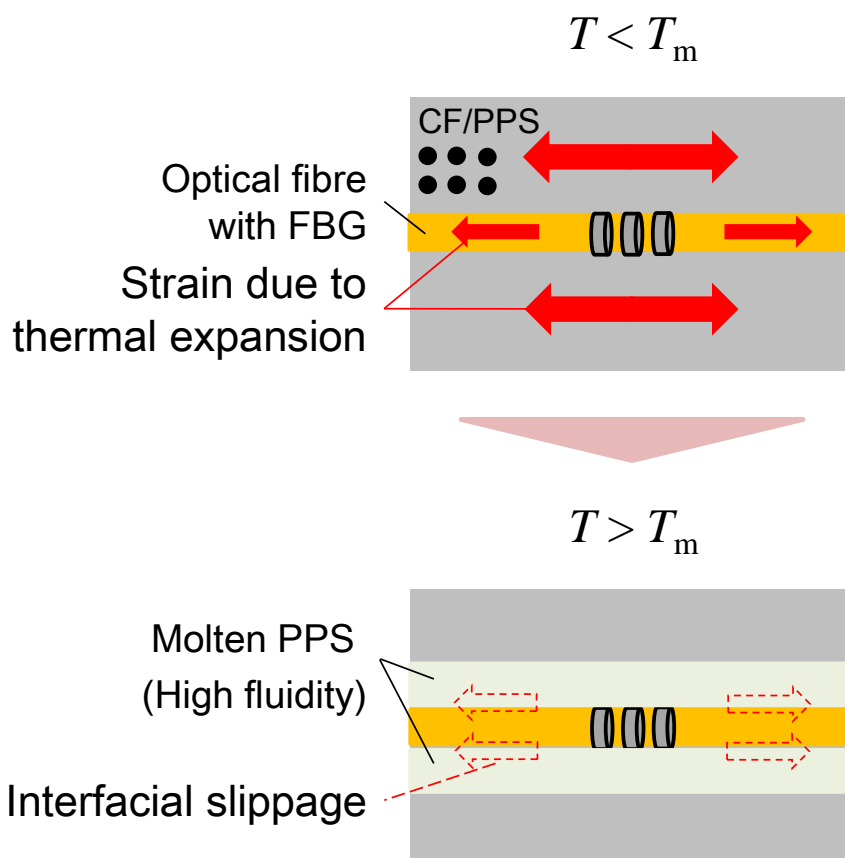


Fig. 3-8 Schematic view of strain transfer from CF/PPS to FBG sensors below and above T_m . Slippage of the embedded optical fiber due to the molten PPS (region of high fluidity) was shown to transfer less strain to the FBG sensor.

Fig. 3-9 に、各冷却速度での冷却過程中のひずみ履歴を示す。冷却過程開始時のひずみを図中の基準点($0 \mu\epsilon$)と再設定した。これは、冷却開始時の材料は PPS 樹脂が十分に熔融していることから、Stress-free な状態であると考えられるためである。昇温過程とは異なり、冷却中の T_m とガラス転移温度 T_g 付近では特徴的なひずみ変化が確認されなかったが、温度低下にしたがい、繊維直交方向の熱収縮や結晶収縮によってひずみが減少した。温度変化に対するひずみの減少は一定ではなく、ひずみが急激に減少を開始する変曲点が見られた。この変曲点は冷却速度の増加と共に低温側へシフトし、DSC で測定された結晶化温度 T_c と概ね一致する事が確認された。このため、変曲点の発生は結晶化挙動によって引き起こされたと推測される。結晶化挙動によって弾性率が増加し、センサと複合材との層間接着が増す事で、複合材に発生したひずみの多くが FBG センサに伝達されるようになったと考えられる。こ

これらのひずみ履歴の結果は、結晶性 CFRTP の残留応力形成が冷却中の T_c から開始するという先行研究結果[11]と対応している。fast 条件の場合、ひずみの変曲点が T_m 付近で確認できるが、変曲点温度と DSC で得られた T_c が大きく異なった理由として、冷却時に発生する試験片板厚方向の温度分布が考えられる。試験片の冷却過程では表層が先に冷却されるため、厚さ方向に不均一な温度分布が発生し、Skin-Core 効果を誘発する。Skin-Core 効果とは、先に固化する表層が、遅れて固化する中心層の収縮を抑制する現象であり、第5章で詳しく述べる。fast 条件の場合は温度分布が無視出来ず、Skin-Core 効果の影響が発生したと考えられる。このため表層部の収縮に伴って溶融中の中心層も収縮した結果、冷却早期段階 ($T > T_c$) からひずみが減少したと考えられる。一方、slow 条件の場合は均一な温度分布となるため、収縮量も板厚方向でほぼ一定である。 $T < 150^\circ\text{C}$ では、各条件のひずみ変化に差異が確認された。熱膨張率(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)や Table 2-1 に示した DOC に対応した結晶収縮量が冷却条件で異なることが原因である。冷却後、全ての条件で油圧サーボ材料試験機によるプレスを停止すると、ひずみが僅かに減少した。

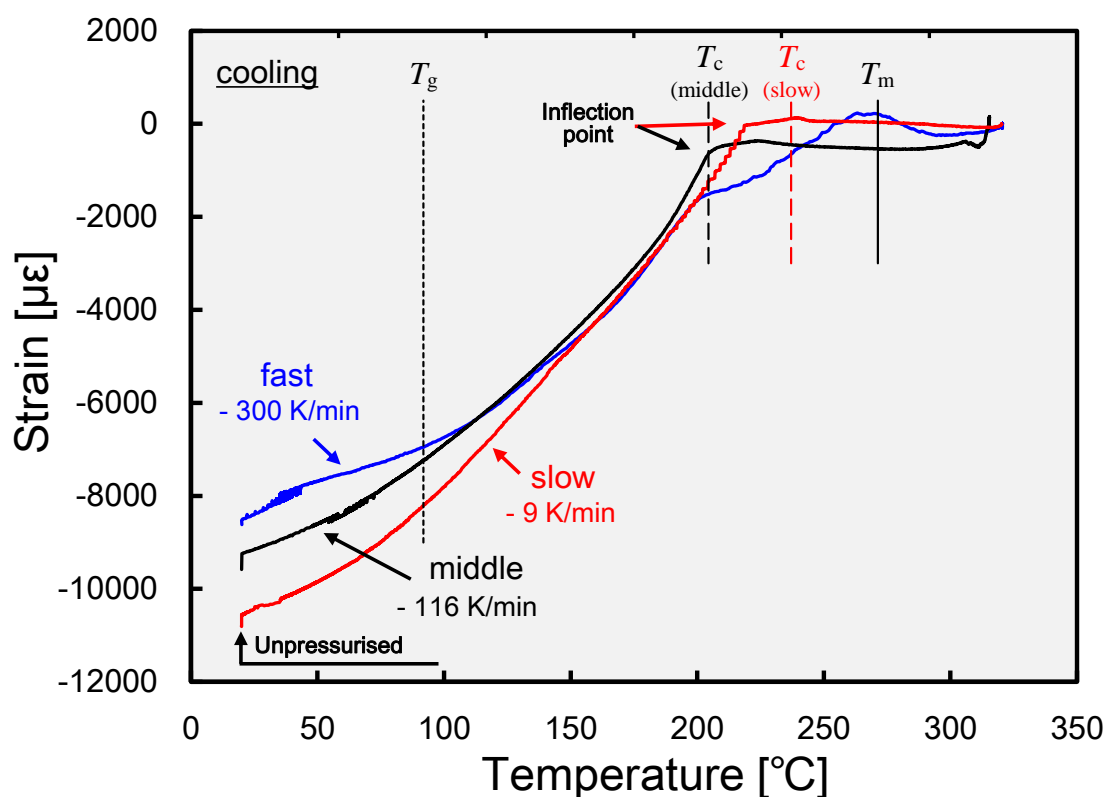


Fig. 3-9 Strain histories in the in-plane transverse direction for the three cooling rates: fast (- 300 K/min), middle (- 116 K/min) and slow (- 9 K/min).

本章では、冷却開始時のひずみ値を基準点とし、除荷後の成形後ひずみを残留ひずみと定義した。各成形条件における残留ひずみを Table 3-1 に示す。冷却速度の上昇と共に残留圧縮ひずみが低下し、冷却速度差が最大となる fast 条件と slow 条件間では、残留ひずみ差は約 2200 $\mu\epsilon$ であった。よって、残留圧縮ひずみは冷却速度に依存する T_c や DOC と強い相関関係にあるといえる。結晶化挙動がより高温状態で開始する場合、より多くの熱収縮や結晶収縮が発生する事が、残留ひずみの差異を生み出している。

Table 3-1 Residual strain of specimens manufactured with three cooling rate conditions (fast, middle and slow).

Condition	Cooling rate	Residual strain
	[K/min]	[$\mu\epsilon$]
fast	-300	-8617
middle	-116	-9580
slow	-9	-10802

3.4 結言

本研究では、結晶性 CFRTP の代表例である CF/PPS を対象に、異なる冷却速度を有する成形条件下で FBG センサを用いた成形モニタリングを実施し、以下の結論を得た。

1. FBG センサを用いた成形モニタリングによる内部ひずみ計測の結果から、示差走査熱量測定で確認された熱転移温度付近で特有のひずみ変化が発生する事が確認された。特に、冷却中の T_c 付近からひずみが急激に減少する事から、熱残留ひずみの発生が推測された。
2. 冷却速度の上昇に伴い、残留圧縮ひずみが低下しており、3 条件間で最大約 2200 $\mu\epsilon$ の差異であった。このため、冷却速度に依存する T_c や DOC が、残留圧縮ひずみの発生時期と発生量に大きな影響を与えていることが分かった。

第3章に関する参考文献

- [1] M. Hou, L. Ye, H. J. Lee, and Y. W. Mai, "Manufacture of a carbon-fabric-reinforced polyetherimide (CF/PEI) composite material," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 58, no. 2, pp. 181–190, 1998.
- [2] S. Gao and J. Kim, "Cooling rate influences in carbon fibre / PEEK composites. Part II : interlaminar fracture toughness," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, pp. 763–774, 2001.
- [3] S. L. Gao and J. K. Kim, "Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part III: Impact damage performance," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 6, pp. 775–785, 2001.
- [4] L. Sorensen, T. Gmür, and J. Botsis, "Residual strain development in an AS4/PPS thermoplastic composite measured using fibre Bragg grating sensors," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 2, pp. 270–281, 2006.
- [5] M. Mülle, H. Wafai, A. Yudhato, G. Lubineau, R. Yaldiz, and W. Schijve, "Process monitoring of glass reinforced polypropylene laminates using fiber Bragg gratings," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 123, pp. 143–150, 2016.
- [6] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, and A. Beukers, "Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part II: Experimental techniques," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 651–665, 2007.
- [7] J. S. Sirkis "Unified approach to phase-strain-temperature models for smart structure interferometric optical fiber sensors: part I, development" *Optical Engineering*, vol. 32, pp. 752-7761, 1993.
- [8] Y. Okabe, S. Yashiro, T. Kosaka, and N. Takeda, "Detection of transverse cracks in CFRP composites using embedded fiber Bragg grating sensors," *Smart Materials and Structures*, 9, 6, pp.832-838, 2000.
- [9] S. Takeda, Y. Okabe, and N. Takeda, "Delamination detection in CFRP laminates with embedded small-diameter fiber Bragg grating sensors," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. 7, pp. 971–980, 2002.
- [10] S. Takeda, T. Tsukada, S. Sugimoto, and Y. Iwahori, "Monitoring of water absorption in CFRP laminates using embedded fiber Bragg grating sensors," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 61, pp. 163–171, 2014.
- [11] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, and A. Beukers, "Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part I: Formation of residual stresses," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 6, pp. 1847–1857, 2006.

第4章

薄板材のその場ひずみ計測に基づく成形解析

4.1 緒言

熱可塑複合材は、硬化反応を示さない事から温度や圧力から成る成形プロセスを一意に定めることが困難である。このため、求められる成形品質と成形時間の効率化には、多くの試行錯誤を必要とする。実験室レベルのクーポンサイズではなく、航空機や自動車に適用される構造部材の場合、このような試行錯誤は経済的にも負担となり、開発リスクの要因として考えられている。このため、実験的な製品製造の試行錯誤によるリスクを低減させるために、コンピュータシミュレーションを用いる最適な成形手法の検討が有用であるといえる。更には、成形後の残留応力/残留ひずみが材料の早期破壊の原因ともなる事[1]を踏まえると、シミュレーションを用いた品質予測も重要といえる。

熱可塑複合材の残留応力/残留ひずみは、熱硬化複合材と異なり、硬化収縮(結晶収縮)と熱収縮それぞれに起因する部分本質的に切り分けることが出来ない。先行研究[2-4]や第2,3章で示した冷却速度と結晶化温度 T_c や残留ひずみの関係性からも推測されるように、熱可塑複合材の残留応力/残留ひずみを評価する上で、冷却速度の影響は無視できない。

一方、母材樹脂の大別によらず、シミュレーションに基づく成形後残留変形や残留応力の予測を目的とした先行研究[4-6]では、下記に挙げられる解析に必要な物性値を熱分析から取得している。

1. 硬化収縮ひずみ/熱収縮ひずみ $\epsilon_{\text{cure}} / \epsilon_{\text{thermal}}$
2. 硬化中/冷却中の弾性定数 $E_{\text{cure}} / E_{\text{cool}}$

1.の収縮ひずみについては、Thermo Mechanical Analysis(TMA)を用いる計測手法が一般的である[6,7]。微小荷重下で試験片を温度変化させることで、ひずみ計測が可能となる。

2.の弾性定数については、Dynamic Mechanical Analysis(DMA)を用いる計測手法が一般的である[5-8]。

第2.2節で実施したDSCを用いることで、上述したどちらのパラメータも、母材樹脂の硬化度 α 及び計測温度 T を変数とした、 $\epsilon_{\text{cure}}(\alpha, T)$ と $E_{\text{cure}}(\alpha, T)$ のような関数モデルで表記することができる。これが、第1.2.2節で述べた現象のモデル化に相当する。このDSC計測に基づく硬化反応のモデル化を利用した成形シミュレーションも一般的である。

熱可塑複合材の場合、硬化度 α を結晶化度DOCに置き換えた上で、結晶収縮/熱収縮ひずみや冷却中の弾性率を関数モデル定義し、シミュレーションに応用している[4,9]。Braunerら[9]は、CF/PPSの平織材を用いたL型アングル材のプレス成形時に発生するSpring-in残留変形を有限要素解析により予測している。解析で用いられる弾性定数成分は、バイリニアで仮定されるDOCと樹脂弾性率 E_m の関係性と、Hashin-Hill則を利用する事で導出している。収縮ひずみについては、各主軸方向の熱膨張率CTEをDOCと T の関数でモデル化している。このため、解析には第1.2.2節で述べたILEモデルが用いられている。

Chapmanら[4]は、CF/PEEKの一方材に発生する板厚方向残留応力分布を数値解析している。この研究でも同様に、母材樹脂のDOCと温度 T を変数として樹脂弾性率をマルチリニアにモデル化している。加えて、 T_g 以上の温度領域で応力緩和を引き起こす粘弾性挙動についても、DMAを用いてArrhenius則及びWilliams Landel Ferry(WLF)則に従い、モデル化している。このため、[9]よりも解析モデルが複雑であり、第1.2.2節で述べたVEモデルを利用して解析を実施している。

前述した熱可塑複合材の成形解析は、物性値の計測を熱分析に依存している一方、TMA、DMA、DSC全ての測定で、圧力や使用治具といった実際の成形環境下でのその場計測が出来ない。このため、その場計測していない物性値に基づく成形解析の実施は、解析結果精度の低下を招く可能性がある。また、解析結果の妥当性検証手段は、残留変形量の比較にとどまっている。このような成形解析の問題点に対して、Minakuchiら[7,10]は、埋め込み光ファイバセンサによる実成形環境下でのその場ひずみ計測に基づく成形解析手法を提案している。本提案手法では、センサ端部長さの異なる2本のFBGセンサ間に発生するせん断遅れ現象を利用する事で、硬化反応中の樹脂弾性率 E_m 及び硬化収縮ひずみ ϵ_{cure} を推定している。一般的な熱硬化性プリプレグであるT700S/2592並びに層間樹脂層を有するT800S/3900-2Bを対象に、提案手法の妥当性を検証し、推定物性値を利用した有限要素解析を用いて高精度に硬化収縮ひずみを予測できることが示されている。つまり、形状だけでなく内部ひずみ状態

による妥当性検証が可能となっている。

熱可塑性複合材の場合、高速冷却条件下での収縮ひずみや弾性率の計測は、装置性能の制約から、事実上不可能であるといえる。これは、第2,3章で対象としていた幅広い冷却速度条件での成形解析を実施する上で、根源的な問題となる。そこで、本研究では、熱硬化 CFRP で実証された埋込光ファイバセンサを用いた実成形環境下でのその場内部ひずみ計測に基づく成形解析手法を、熱可塑性複合材に応用させることを試みた。本章の構成は、以下の通りである。まず、第4.2節では、FBG センサで計測される内部ひずみのせん断遅れ現象を利用した物性値推定手法について紹介する。次に、第4.3節では、薄板材を対象に成形モニタリングを実施し、成形解析に必要となる収縮ひずみと弾性率の推定結果を述べる。第4.4節では、第4.3節で推定した物性値に基づく成形解析を実施し、妥当性検証実験と比較する事で、熱可塑性複合材への本手法の適用可能性について論じる。

4.2 物性値推定手法の紹介

FBG センサを通して計測される内部ひずみ(Strain_FBG)は、複合材自体のひずみ(Strain_Composite)とは異なる。Fig. 4-1 に示す様に、特に、母材樹脂弾性率 E_m が低いケースや、光ファイバ端部と FBG 存在部との距離(Tail length)が短いケースでは、両部分のひずみに大きな違いが発生する。これらの結果は、有限要素解析(Abaqus 6.14)を利用した弾性解析に基づいている。母材樹脂弾性率 E_m やせん断弾性率 G_m が低下するにつれて、また Tail length が短くなるにつれて、FBG センサ部に発生するひずみは減少する事が分かる。これらは、せん断遅れに起因している。せん断遅れは、繊維状部材の端部において母材と繊維界面に生じるせん断応力が繊維内の垂直応力に変換されるまでに、ある程度の距離が必要となる現象である。この現象を Tail length の異なる2本の FBG センサで再現し、計測ひずみの差異から母材樹脂弾性率 E_m を推定できる。

本研究では、冷却過程での成形解析を実施するために、Tail length が異なる2本の FBG センサを埋め込んだ状態で、内部ひずみを計測する。Fig. 4-2 に、Tail length の長い Long-tail sensor と、短い Short tail length から計測される冷却過程での CF/PPS 一方向材の繊維直交方向ひずみ履歴の模式図を示す。

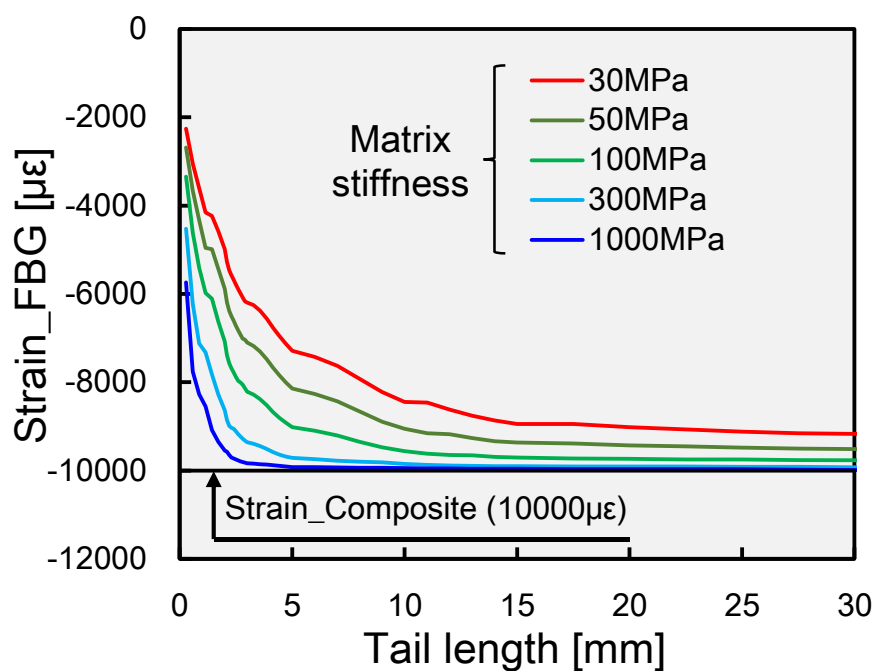


Fig. 4-1 Difference of strain value measured by FBG sensors due to shear-lag depending on elastic modulus of resin and tail length.

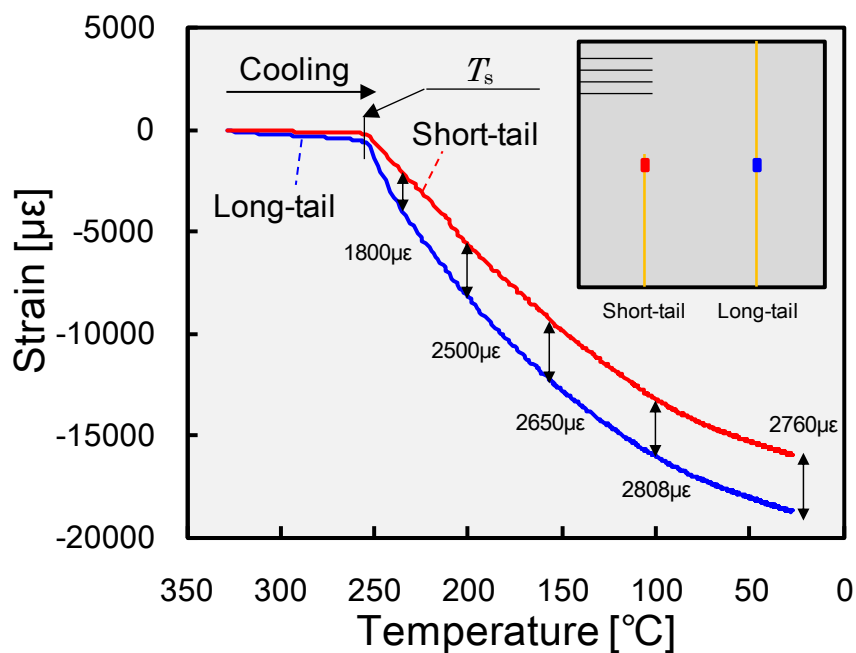


Fig. 4-2 Schematic of strain histories of CF/PPS laminates during molding process obtained by Long-tail and Short-tail sensor.

第3.3節で示した通り、収縮ひずみが急激に増加する地点が存在する。これを固化開始温度 (T_s) と定義し、 $T < T_s$ で残留ひずみが主に形成されると仮定した。この理由は、 $T > T_s$ では、 E_m が極端に低いために FBG センサで計測されるひずみが少なく、残留応力の発生に大きく寄与しないと考えられるためである。以下から、物性値推定の流れを述べる。

本研究では、Long-tail sensor、Short-tail sensor とともに計測されたひずみ履歴を、 $30\text{ }^\circ\text{C} < T < T_s$ の温度領域で $5\text{ }^\circ\text{C}$ 毎に分割する。この温度領域において FBG センサで計測されるひずみ ε_{FBG} は、式(4.1)で表すことができる。

$$\varepsilon_{\text{FBG}} = \sum_{i=1}^k (\Delta\varepsilon_{\text{FBG}})_i \quad (4.1)$$

式中に用いられている k は温度領域の分割数、 $(\Delta\varepsilon_{\text{FBG}})_i$ は任意の分割区分 i におけるひずみ増分値である。Fig. 4-1 に示した通り、Tail length が応力伝達長さよりも短い場合、埋め込まれた FBG 部分に発生するひずみ ε_{FBG} は、十分遠方で複合材(CF/PPS)に発生するひずみ $\varepsilon_{\text{CF/PPS}}$ と分割区間 i におけるせん断遅れ度合いを表現するひずみ伝達係数 e_{FBG} ($0 < e_{\text{FBG}} < 1$) を用いて、下式(4.2)で表すことができる。

$$\varepsilon_{\text{FBG}} = e_{\text{FBG}} \times \varepsilon_{\text{CF/PPS}} \quad (4.2)$$

式(4.1)と式(4.2)を組み合わせると、Long-tail sensor と Short-tail sensor で計測されるひずみを式(4.3a),(4.3b)で表せる。

$$\varepsilon_{\text{Long-tail}} = \sum_{i=1}^k (\Delta\varepsilon_{\text{Long-tail}})_i = \sum_{i=1}^k \{(e_{\text{Long-tail}})_i (\Delta\varepsilon_{\text{CF/PPS}})_i\} \quad (4.3a)$$

$$\varepsilon_{\text{Short-tail}} = \sum_{i=1}^k (\Delta\varepsilon_{\text{Short-tail}})_i = \sum_{i=1}^k \{(e_{\text{Short-tail}})_i (\Delta\varepsilon_{\text{CF/PPS}})_i\} \quad (4.3b)$$

分割区間 i において発生する CF/PPS 部分のひずみ $(\Delta\varepsilon_{\text{CF/PPS}})_i$ はセンサ間で一定となる一方、伝達係数 e_{FBG} は、 $e_{\text{Long-tail}} > e_{\text{Short-tail}}$ となる。よって、式(4.3b)を式(4.3a)で除する事により式(4.4)が得られ、分割区間 i における Long-tail と Short-tail センサ間の相対的なひずみ伝達係数 Short / Long rate が実験的に求まる。

$$(\text{Short/Long rate})_i = \frac{(e_{\text{Short-tail}})_i}{(e_{\text{Long-tail}})_i} = \frac{(\Delta\varepsilon_{\text{Short-tail}})_i}{(\Delta\varepsilon_{\text{Long-tail}})_i} \quad (4.4)$$

次に、各分割区間 i における Short / Long rate を有限要素法に基づく弾性解析により逆推定する。Fig. 4-3 に示した解析に用いた有限要素モデルは、計算コスト削減のため、X-Y, Y-Z 面対称とした 1/4 サイズとした。解析モデルでは、FBG センサとして Long-tail sensor と Short-tail sensor それぞれ別に、試験片内部に埋め込まれている状態を実寸法で再現している。弾性解析内では、特定のひずみを複合材部にのみ付与させ、その時に FBG センサ部に発生するひずみ $\varepsilon_{\text{Long-tail}}$ と $\varepsilon_{\text{Short-tail}}$ を計算する。ここでは、CF/PPS に単位ひずみとして $10000 \mu\varepsilon$ を付与する事とした。弾性解析に用いた CF/PPS の弾性定数 9 成分は、任意の樹脂弾性率 E_m に基づいて self consistent field model[11]から求めた。Self consistent field model とは、母材樹脂の特性と炭素繊維の特性から複合材の弾性定数を算出する材料複合則である。本研究では、母材樹脂の体積弾性率 K_m を温度 T や結晶化度 DOC に依らず 4.5 GPa 一定と仮定した。なお、self-consistent field model の詳細については、付録 A で述べる。また、FBG センサの弾性定数は、Table 4-1 に示す。

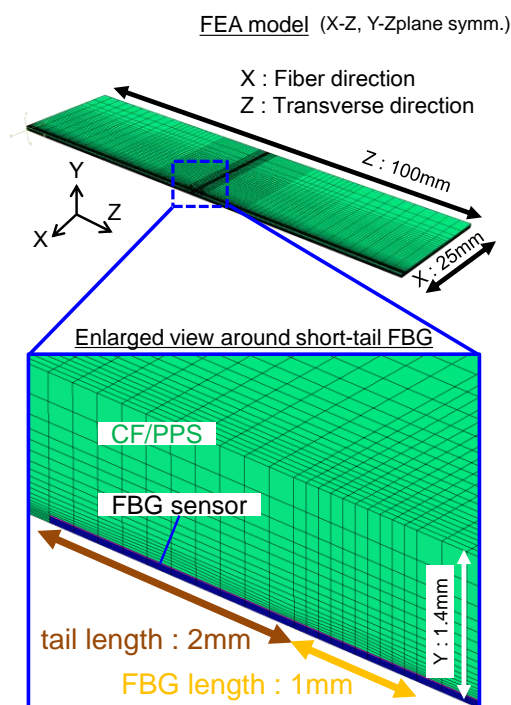


Fig. 4-3 Overall and enlarged views of finite element analysis model for determining material properties.

Table 4-1 Material properties used in finite element analysis.

Material in FBG sensor	Elastic moduli [GPa]	Poisson's ratio
Glass (Cladding and core)	73.1	0.16
PolyImide (coating)	1.5	0.25

解析結果より、任意の PPS 樹脂弾性率 $E_{PPS}(0.005 \text{ GPa} < E_{PPS} < 5 \text{ GPa})$ における Short / Long rate 及び、式(4.5)で定義される Composite / Long rate を導出し、Fig. 4-4 に示す。 E_m の増加にあたり、せん断遅れの影響が減少し、Short / Long rate が増加、Composite / Long rate は低下する。実験より導出された分割区間 i における $(\text{Short/Long rate})_i$ を再現する E_{PPS} を Fig. 4-4 より決定し、 $(E_{PPS})_i$ と定義する。 $(E_{PPS})_i$ における Composite / Long rate を Fig. 4-4 より決定し、 $(\text{Composite/Long rate})_i$ と定義する。第 4.1 節で述べた通り、成形解析を行う上で必要となるパラメータのうち、CF/PPS の弾性定数は $(E_{PPS})_i$ と self-consistent field model から決定できるが、収縮ひずみの決定について下記で述べる。

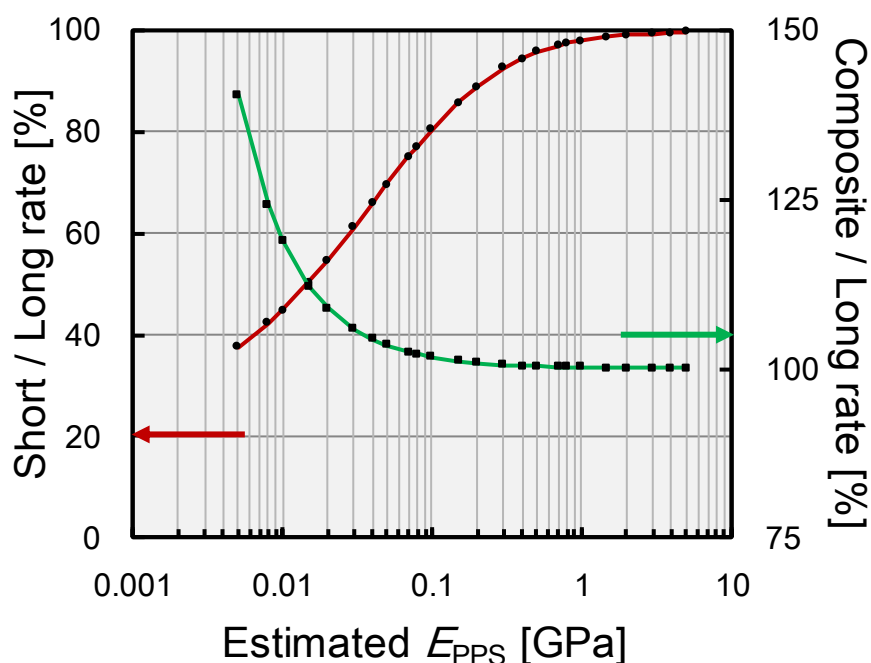


Fig. 4-4 Simulated Short / Long rate and Composite / Long rate depending on E_{PPS} .

結晶性の CFRTP である CF/PPS は、冷却過程に発生する結晶収縮ひずみと熱収縮ひずみを明確に切り分けて評価する事が困難である。そのため、両者混合の収縮ひずみを $\epsilon_{CF/PPS}$ と定義し、各分割区間 i での収縮ひずみ $(\Delta\epsilon_{CF/PPS})_i$ を下式(4.5)より求める。

$$(\Delta\epsilon_{CF/PPS})_i = (\text{Composite/Long rate})_i \times (\Delta\epsilon_{\text{Long-tail}})_i \quad (4.5)$$

さらに、有限要素解析への入力条件として、単位温度あたりに発生する CF/PPS の収縮ひずみ $(CTE_{CF/PPS_{22}})_i$ を式(4.6)より導出する。これは、繊維直交方向の熱膨張率に相当するが、先に述べた通り結晶収縮の効果も含まれている。各分割区間 i での温度変化分 $(\Delta T)_i$ は、前述の通り 5 °C 一定である。このようにして、成形解析で必要となる物性値を推定する。

$$(CTE_{CF/PPS_{22}})_i = \frac{(\Delta\epsilon_{CF/PPS})_i}{(\Delta T)_i} \quad (4.6)$$

4.3 物性値推定用の薄板材のその場ひずみ計測実験

本節では、物性値推定に用いるひずみ計測実験を行い、その結果を述べる。

4.3.1 実験手法

本研究では、第 3.3 節同様、CF/PPS(炭素繊維 : AS4A, PPS : CETEX TC1100, TenCate)のプリプレグシートを対象とした。Fig. 4-5 に成形モニタリングに用いた試験片の概略図を示す。積層構成は一方向材 16ply([0₁₆])とし、母材樹脂である PPS の特性が支配的な繊維直交方向の成形中内部ひずみを計測するため、FBG センサ(Technica, センサ長さ : 1 mm)を繊維方向と面内垂直になるように 8-9ply 間に 2 本配置した。一本は、Tail length が 49.5 mm である Long tail sensor と、2 mm である Short tail sensor である。Short tail sensor の作成にあたり、可視光レーザを FBG が存在する光ファイバ内に透過させ、FBG 部分を同定した上で、FBG 端部から 2 mm の部分で光ファイバを切断した。式(3.3)中に用いられる α 並びに β は、3.3 節同様に、それぞれ 1.2 pm/ $\mu\epsilon$ と 12.26 pm/K とした。成形中の内部温度を計測するために、8-9ply 間に $\varnothing 200 \mu\text{m}$ の K 型熱電対を配置した。加えて、樹脂流動防止用のポリイミドフィルム拘束を実施した。

試験片成形にあたり用いた試験機器類は第3.3.1節と同様である。成形中の温度サイクルは、1. 昇温過程, 2. 等温過程, 3. 冷却過程の3過程から構成される。30°Cから330°Cまで試験片を加熱し、最高温度にて30 min 等温保持後、室温まで冷却する事とした。冷却過程中、2種類の冷却条件[Slow Cooling: SC], [Middle Cooling: MC]を設定した。各冷却条件における冷却速度は約-200 K/min, 約-10K/minである。圧力条件は成形中0.1 MPa一定とした。詳細な物性値推定を実施するため、内部ひずみ計測にあたり、光計測器(EFOX-1000A-4, MICRON OPTICS)を用いて冷却条件に限らず10 HzでFig. 3-2で示した反射光スペクトラムの中心波長 λ_B を計測した。また、K型熱電対を用いた温度計測も10Hzとした。

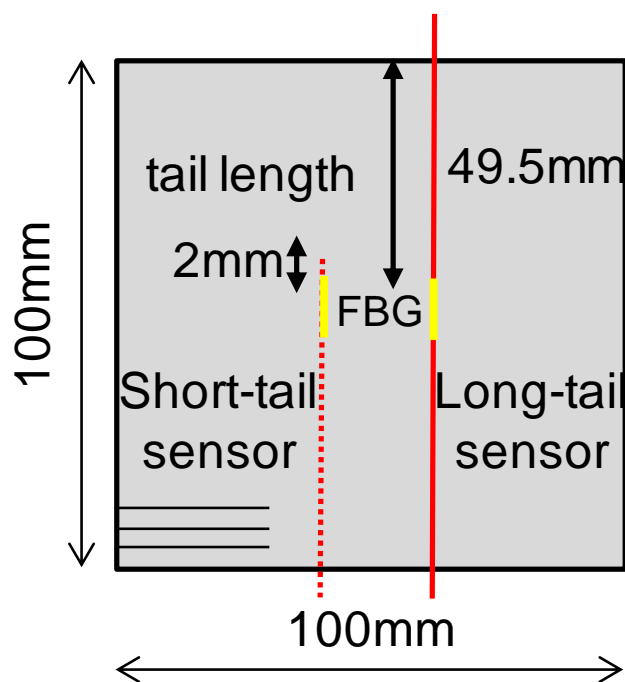


Fig. 4-5 Schematic of specimen for material properties estimation using two FBG sensors: long-tail sensor and short-tail sensor.

4.3.2 実験結果

物性値推定を正しく実施するために、同一条件で成形される2つの試験片に対し合計5回の成形モニタリングを行った。Fig. 4-6とFig. 4-7にそれぞれSCとMC条件における代表的な繊維直交方向内部ひずみ履歴を示す。実線がLong-tail sensor、破線がShort-tail sensorの結果を表す。両結果ともに、第4.1節で記述した急激な収縮ひずみが開始する固化開始温度 T_s が確認された。SC条件では250℃、MC条件では240℃であった。冷却速度による T_s の差異は、第2.2節で記述したようにPPS樹脂の結晶化挙動が冷却速度に依存するためである。両図ともに、 T_s をひずみのゼロ点とした場合のひずみ履歴である。 $T < T_s$ の温度領域では、せん断遅れの影響により計測ひずみの絶対値が $\epsilon_{\text{Long-tail}} > \epsilon_{\text{Short-tail}}$ となる事が示された。両センサ間のひずみ差履歴もFig. 4-6, 4-7に示す。温度低下に伴い、両ひずみの差分は増加していき、ガラス転移温度 T_g 付近で、差分量は約2000 $\mu\epsilon$ に収束した。この理由として、 $T < T_g$ の領域では樹脂弾性率 E_m が十分に高くなるため、せん断遅れの影響が無視できるまでになったと考えられる。

Fig. 4-6, 4-7の結果を元に、物性値推定を実施した。ひずみ計測の生データのみを利用する場合、特に冷却速度が速いMC条件では、第4.2節で記述した5℃毎のデータ分割を正確に行うことができない。そのため、5回実施したひずみ計測結果それぞれをフリーソフトウェアのImage J(Ver1.6)のCurve fitting機能を利用して、8次曲線に近似後5℃毎の分割を実施した。近似に際する決定係数R-2乗値は極めて1に近く、本操作に伴う物性値推定への影響は小さいと考えられる。SC条件でも同様のデータ処理を実施した。

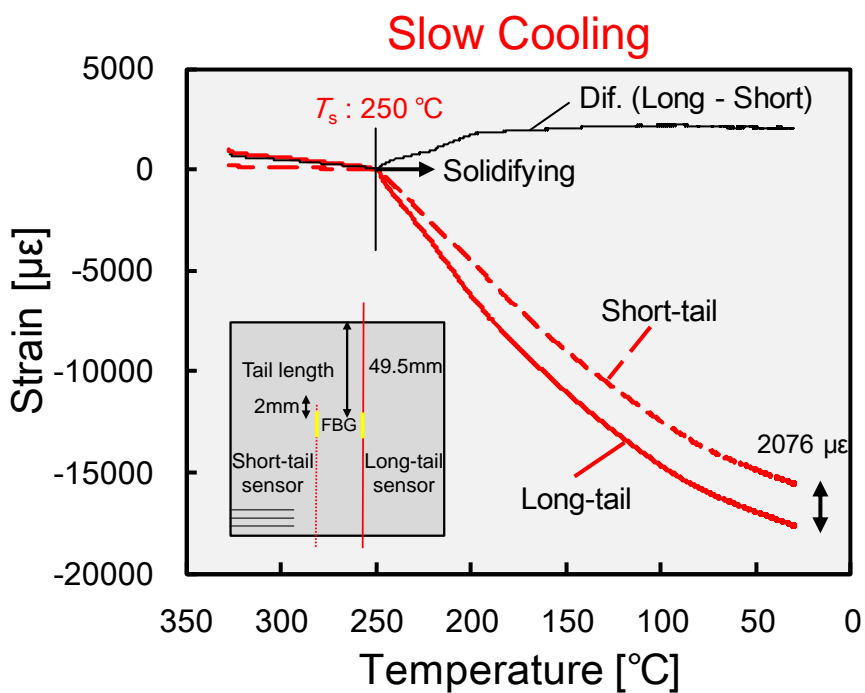


Fig. 4-6 In-plane transverse strain histories during SC condition.

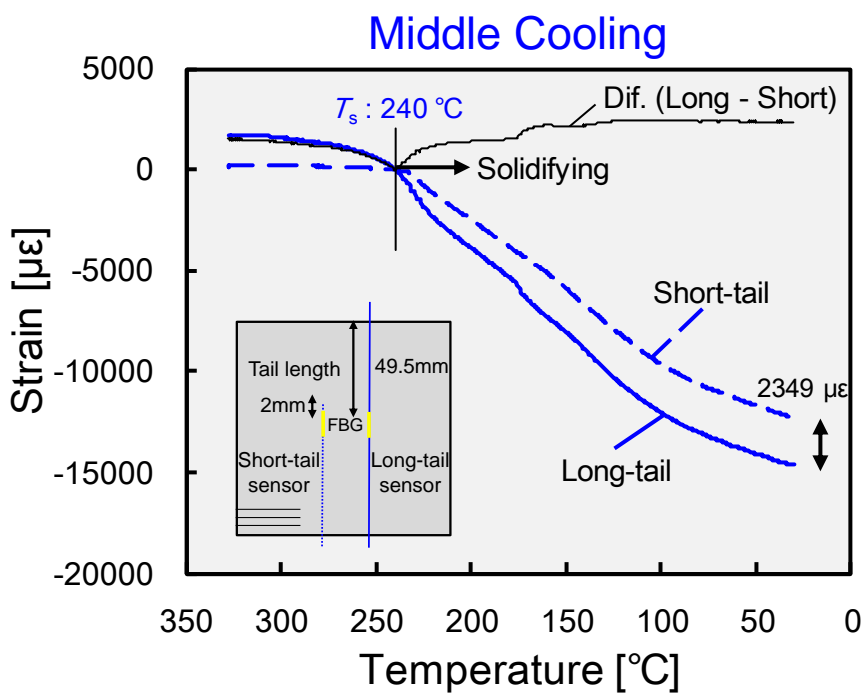


Fig. 4-7 In-plane transverse strain histories during MC condition.

第4.2節に基づき導出した、CF/PPSの母材樹脂であるPPSの弾性率 E_{PPS} と、CF/PPS複合材としての繊維直交方向熱膨張率 $CTE_{CF/PPS,22}$ をFig. 4-8, 4-9に示す。どちらの結果も、 $T_s > T > 130^\circ\text{C}$ の範囲における結果のみを示している。 $T < 130^\circ\text{C}$ の温度領域では、せん断遅れの影響が小さくなったために、物性値推定に必要となるShort / Long rateを導出する事が出来なかったためである。Fig. 4-8より、温度低下に伴い E_{PPS} が冷却条件に依らず増加する事が確認された。また、同一温度における E_{PPS} を冷却条件間で比較した場合、SC条件の方が高くなることが示された。これは、第2.2節で明らかとなった冷却速度によるDOCの違いが影響していると考えられる。更には、Fig. 4-9の熱膨張率の結果から、 T_s 直後には大きな値を示す事が明らかとなった。この理由として、 $CTE_{CF/PPS,22}$ に含まれる結晶収縮ひずみの影響が顕著であったことが挙げられる。DOCが高くなるSC条件では、より大きな $CTE_{CF/PPS,22}$ を示す一方、 $T = 155^\circ\text{C}$ を境に冷却条件間で値の大小関係が逆転する結果となった。先行研究[12]より、DOCが高いほど熱膨張率が低下する事が分かっている。 $T_s > T > 155^\circ\text{C}$ におけるSC, MC条件間の差分と比較して、 $T < 155^\circ\text{C}$ における差分は僅かであり、結晶収縮が与える影響並びにDOCが $CTE_{CF/PPS,22}$ に与える影響について示す結果となった。

FBGセンサを利用したその場ひずみ計測に基づく物性値推定手法のみでは、 $T < 130^\circ\text{C}$ の温度領域で物性値を推定できなかったが、残留応力の形成上重要となる高弾性領域(≒せん断遅れ度が小さい)の物性値推定も重要となる。そこで、本研究では先行研究[5-8]でも用いられてきた動的粘弾性試験DMA(DMA 1, Mettler – Toledo International Inc.)を用いて、FBGセンサによる物性値推定が困難な T_g 付近以下の繊維直交方向弾性率を計測する事とした。Fig. 4-10に計測器機及び試験図を示す。本研究では、Double cantileverを計測モードに採用した上で、0.01~1 Hzまで加振周波数を変化させ、試験片を $30^\circ\text{C} < T < 130^\circ\text{C}$ の範囲で加熱しながら繊維直交方向貯蔵弾性率を 10°C 毎に計測した。複数の加振周波数で計測している理由は、計測される弾性率が周波数依存性を示すためであり、FBGセンサを用いた物性値推定結果と整合性が取れるような周波数を定める必要があるためである。粘弾性特性を示す樹脂材料の複素弾性率 E^* は、式(4.7)のように弾性項を表す貯蔵弾性率 E' と粘性項を表す損失弾性率 E'' を複素表示して表記される。

$$E^* = E' + i \times E'' \quad (4.7)$$

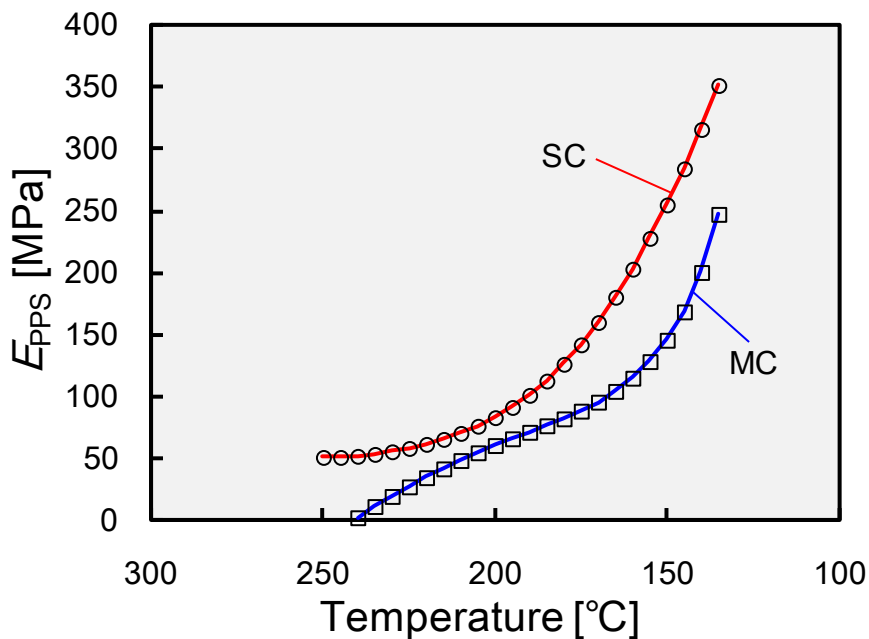


Fig. 4-8 Estimated PPS resin Young's modulus E_{PPS} development under SC and MC conditions.

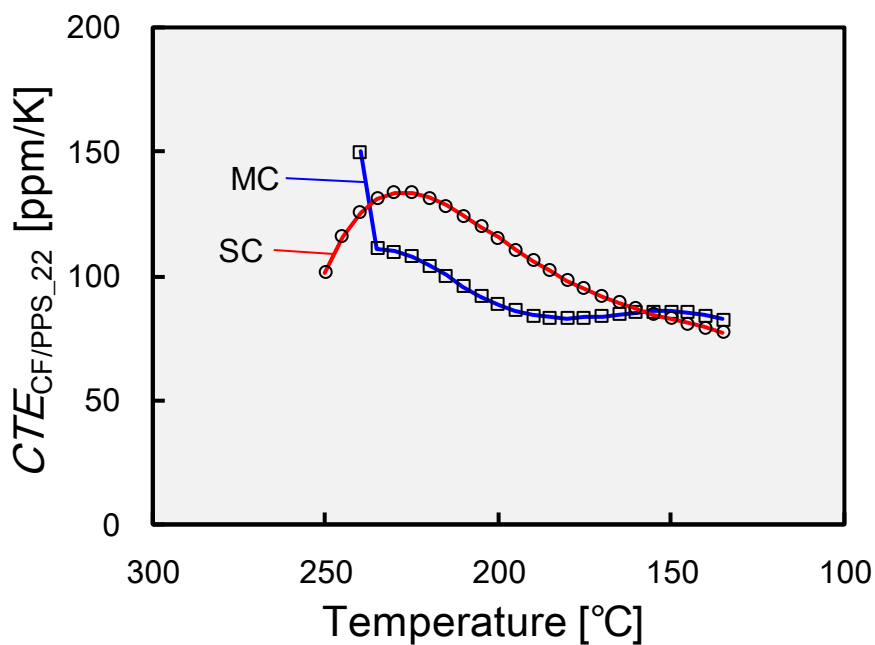


Fig. 4-9 Estimated transverse CTE of uni-directional CF/PPS $CTE_{CF/PPS_{22}}$ development under SC and MC conditions.

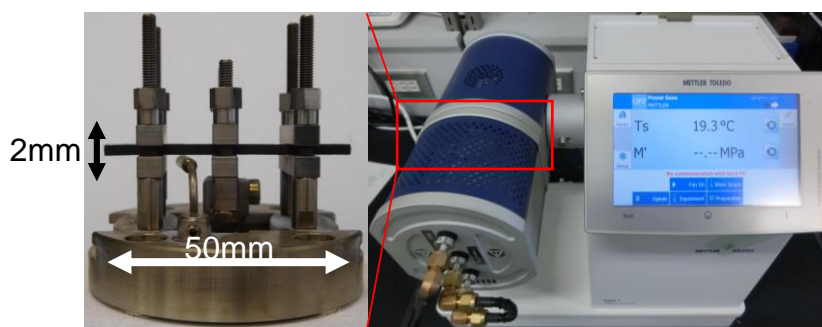


Fig. 4-10 DMA measurement setup.

計測に用いた試験片は、それぞれ SC,MC 条件で成形された 12ply の CF/PPS 一方向強化材である。試験片寸法は、 $1 \times w \times t: 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ である。試験片長手方向が繊維直交方向である。Fig. 4-11 と Fig. 4-12 にそれぞれ SC,MC 条件で成形された複合材 CF/PPS の繊維直交方向貯蔵弾性率 $E_{22_CF/PPS}$ の結果を示す。両結果から、PPS 樹脂のガラス転移温度である 90°C 付近以上で、貯蔵弾性率の周波数依存性が確認された。周波数が高いほど、 $E_{22_CF/PPS}$ は高い値を示した。Fig. 4-8 の FBG センサの結果同様に、DMA で計測される貯蔵弾性率も、SC 条件の方が高い値を示した。DMA で計測された $T = 130^\circ\text{C}$ の貯蔵弾性率と、Fig. 4-8 に示した $T = 130^\circ\text{C}$ における E_{PPS} と self-consistent field model より導出される複合材繊維直交方向の弾性率を比較した結果、 0.1 Hz で計測された $E_{22_CF/PPS}$ が最も合致した。このため、 $T < 130^\circ\text{C}$ の領域における物性値推定には、 0.1 Hz における結果を利用し、 E_{PPS} と CTE_{CF/PPS_22} を推定した。FBG と DMA の2手法を併用して求められた $E_{22_CF/PPS}$ を Fig. 4-13, 4-14 にそれぞれ示す。図中に示された通り、手法の切り分けは以下の通りとした。

$135^\circ\text{C} < T < 250^\circ\text{C}$: FBG を用いる推定手法

$30^\circ\text{C} < T < 130^\circ\text{C}$: DMA を用いる推定手法

Zobeiry ら[13]は、成形解析を実施する上で DMA を用いた弾性率測定は 0.0001 Hz 程度の周波数が必要であるとの見解を示しているが、このような低周波数帯域での測定は困難である。加えて、長時間ガラス転移温度以上に試験片を加熱する事は、冷結晶化による DOC の変化を招くことから避ける必要があるといえる。このため、本研究では、 0.1 Hz の測定結果を利用する事への妥当性検証として、後述の第 4.4 節で 0.01 Hz 並びに 1 Hz での測定結果を利用した成形解析を実施することとした。

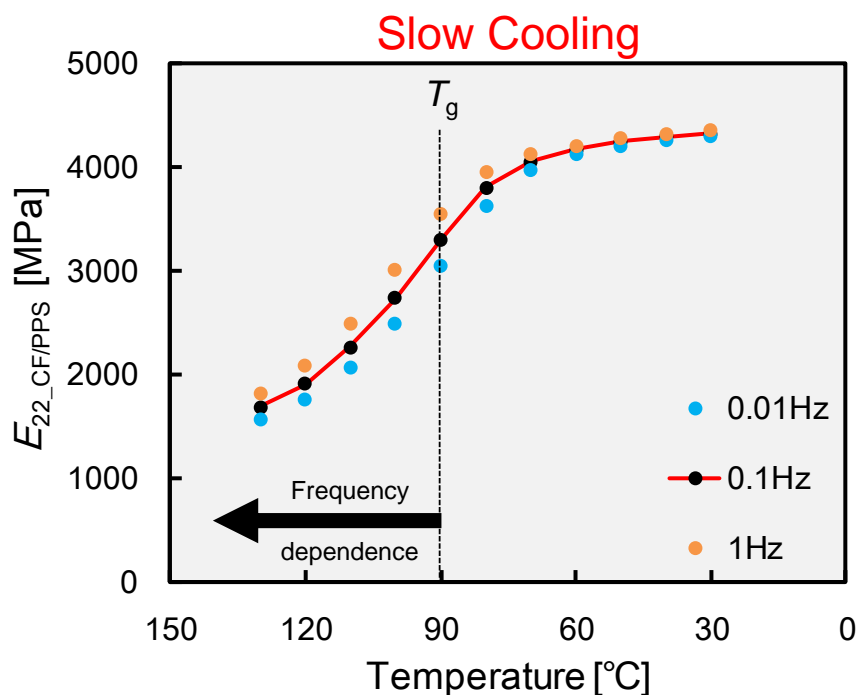


Fig. 4-11 Storage modulus in transverse direction of uni-directional CF/PPS laminates $E_{22_CF/PPS}$ with SC condition measured by DMA.

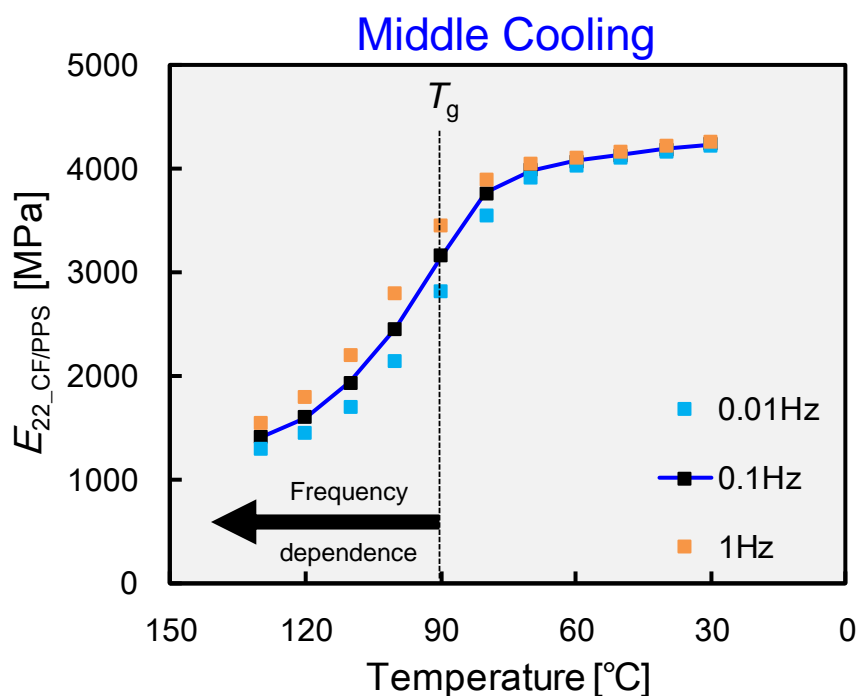


Fig. 4-12 Storage modulus in transverse direction of uni-directional CF/PPS laminates $E_{22_CF/PPS}$ with MC condition measured by DMA.

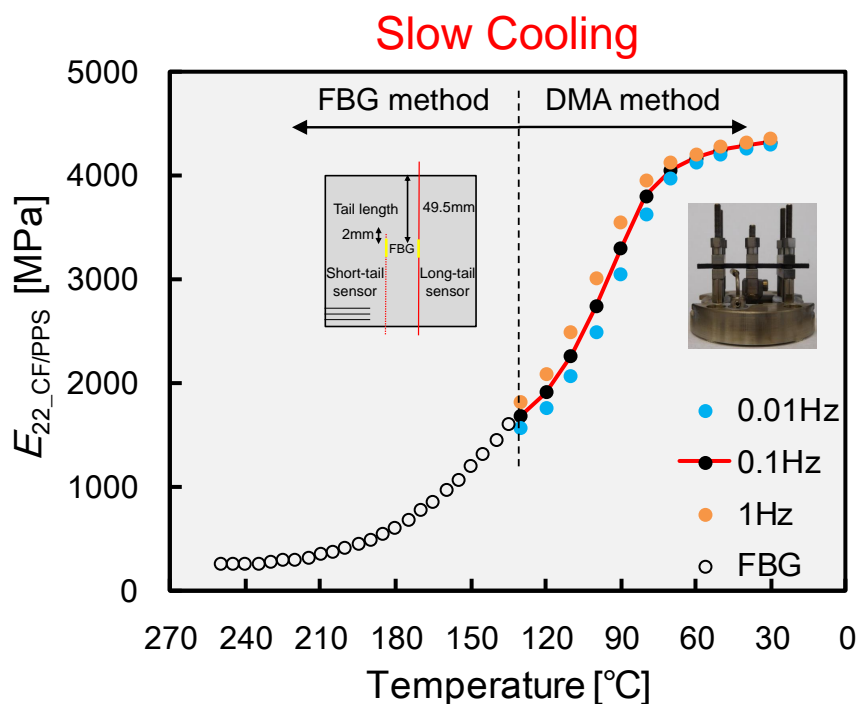


Fig. 4-13 Elastic modulus in transverse direction of uni-directional CF/PPS laminates $E_{22_CF/PPS}$ with SC condition obtained by the combination of FBG and DMA methods.

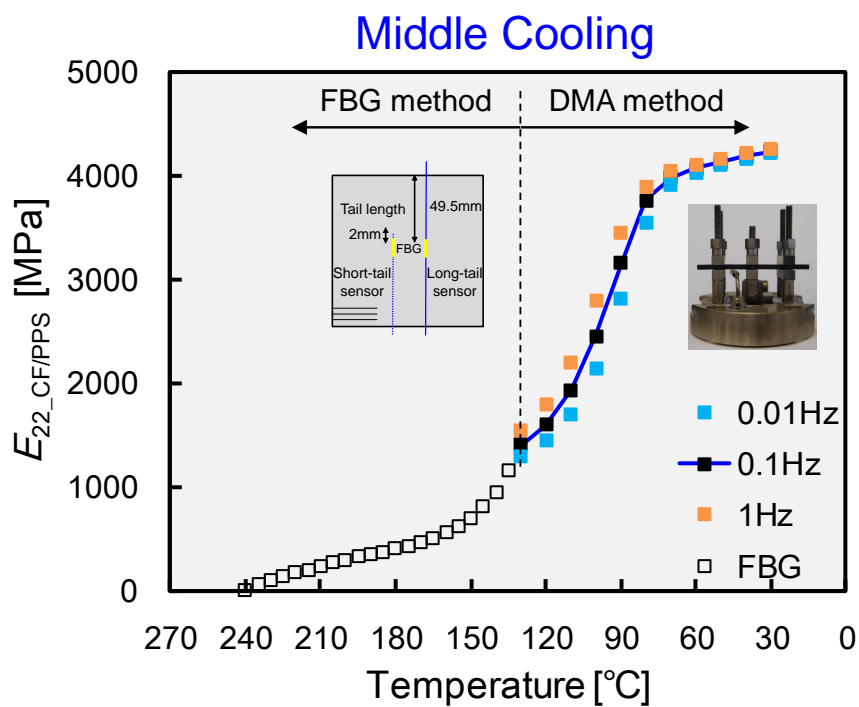


Fig. 4-14 Elastic modulus in transverse direction of uni-directional CF/PPS laminates $E_{22_CF/PPS}$ with MC condition obtained by the combination of FBG and DMA methods.

4.4 推定物性値を用いた成形解析並びに妥当性検証実験

本節では、第4.3.2節で推定した物性値並びにそれに基づく成形解析を実施する。成形解析には、Fig. 4-3の導出に使用した有限要素法ソフト Abaqus 6.14 を用いた。解析モデルは、Fig. 4-3 とほぼ同様であるが、後述の妥当性検証実験では Middle-tail sensor (Tail length : 12 mm)を用いることから、それを再現している。解析モデルの X-Y 断面図を Fig. 4-15 に示す。薄板材においても、冷却速度が速い MC 条件では板厚方向に温度分布が発生する事が予想されるため、モデルを板厚方向に下記の通り、3分割した。

Region 1 : 1-2ply

Region 2 : 3-6ply

Region 3 : 7-8ply

温度分布による影響を考慮するため、K 型熱電対を用いた予備実験により実計測された 1ply(試験片最表層)、4-5ply 間、8-9ply 間の温度履歴をそれぞれの Region の代表温度として定義する事とした。応力やひずみの発生・形成に際して、先行研究[4]で用いられているような粘弾性は考慮せず、式(4.1)で示されるような各分割毎の線形解析和を用いる ILE モデルを仮定した。これにより、第4.3.2節で定義した分割毎の線形弾性解析を実施し、応力やひずみを評価した。解析の流れを以下で述べる。

SC,MC 条件共に、解析開始点は Region1 の温度($T_{\text{Region 1}}$)が T_s に到達した地点とした。解析初期の低弾性領域では分割温度(5 °C 一定)毎に物性値を更新させていくと解析結果が発散してしまうため、解析 1 ステップ中の温度変化を小さく、ステップ数を増加させて解析結果の収束安定性を図った。Region 1~Region 3 のうち、どれか一つの Region が分割温度に到達した場合、材料物性値の更新を実施し、弾性解析を実施した。Region 3 の温度である $T_{\text{Region 3}}$ が 30 °C 以下になるまで繰り返し計算を実施した。また、解析初期では、Region 2,3 の温度が T_s 以上であったため、 $T > T_s$ の温度領域では $E_{\text{PPS}} = 0.0001 \text{ GPa}$, $CTE_{\text{CFPPS}_22} = 0 \text{ ppm/K}$ と仮定した。加えて、温度・冷却条件にかかわらず、繊維方向の熱膨張率 $CTE_{\text{CFPPS}_11} = 0 \text{ ppm/K}$ とした。

妥当性検証用のその場ひずみ計測実験では、第4.3.1節で述べた成形条件で試験片を成形し、内部ひずみを計測した。ただし、用いた FBG センサは前述した通り Middle-tail sensor1 本のみとし、Tail length は 12 mm である。

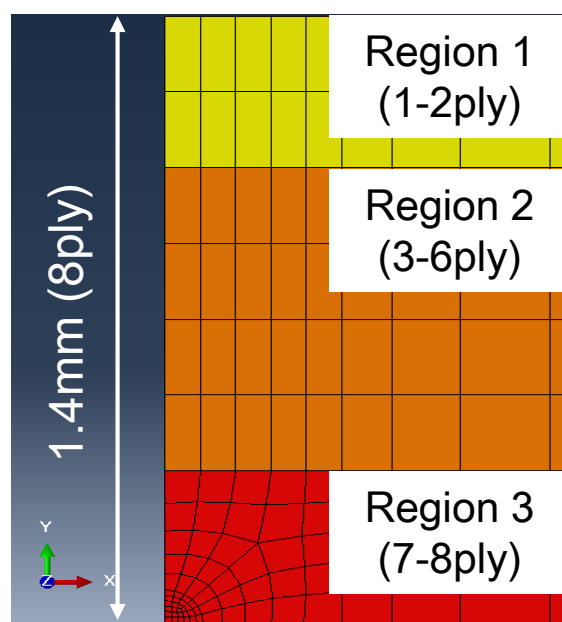


Fig. 4-15 Cross-section view of X-Y plane in simulation model divided into three regions through thickness direction: Region 1, Region 2 and Region 3.

Fig. 4-16, 4-17 に SC, MC 両冷却過程中的繊維直交方向ひずみ履歴を示す。実線が実験結果、破線が解析結果である。解析結果は、8-9ply 間にモデル化された FBG 部のひずみである。両結果ともに、解析結果は実験結果と良く一致しており、冷却中に発生するひずみ挙動を再現できているといえる。加えて、解析と実験の誤差は、約 5%以下であり、第 4.3.2 節で推定された物性値並びに解析手法の妥当性が示されたといえる。前節での物性値推定にあたり、0.1 Hz 下での DMA 結果を利用していたが、0.01 Hz と 1 Hz での測定結果に基づく成形解析を実施した結果、誤差は $\pm 10 \mu\epsilon$ 以内となる事が確認された。この理由として、解析で求まるひずみの値は推定された CTE_{CFPPS_22} に依存する一方で、DMA 計測が適用される $T < 130 \text{ }^\circ\text{C}$ では、Fig. 4-4 に示される Composite / Long rate が極めて 100%に等しく、温度低下に伴う Composite / Long rate の変動が少ない。このため、式(4.5,4.6)を通して推定される各周波数の CTE_{CFPPS_22} が概ね等しく、加振周波数の大小が解析結果に与えた影響は限定的であったといえる。結果、Minkuchi らの提唱した物性値推定手法並びに成形解析手法が結晶性 CFRTP においても応用可能である事が実証出来た。

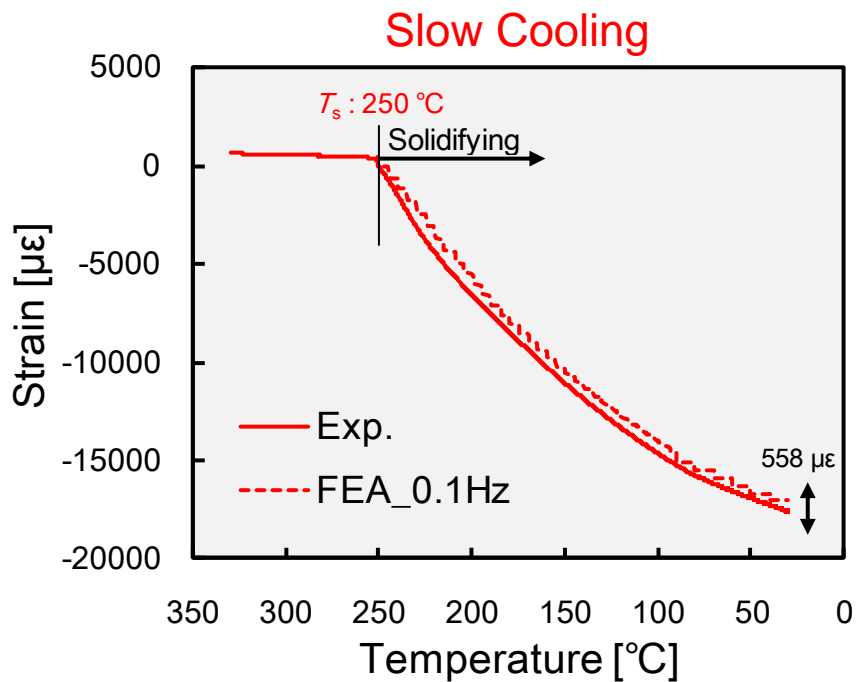


Fig. 4-16 In-plane transverse strain histories during SC condition obtained by experiment and finite element analysis based on estimated material properties.

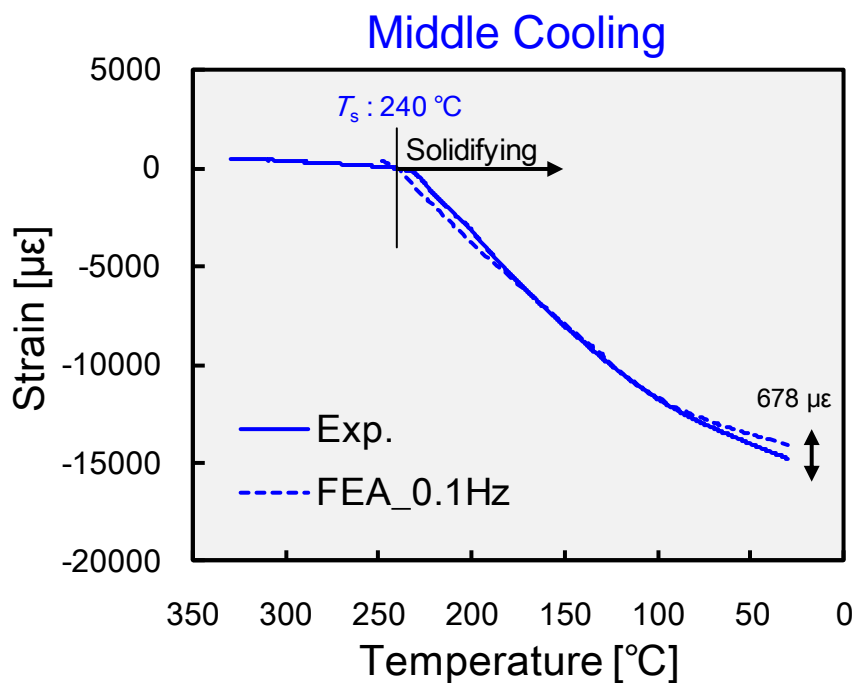


Fig. 4-17 In-plane transverse strain histories during MC condition obtained by experiment and finite element analysis based on estimated material properties.

4.5 結言

本研究では、引き続き結晶性 CFRTP である CF/PPS を対象に、異なる冷却速度を有する成形条件下で成形解析に必要な[樹脂弾性率]と[収縮ひずみ]といった物性値を推定し、成形解析及び妥当性検証用のひずみ計測実験を実施し、以下の結論を得た。

- 異なる Tail length を有する FBG センサ間のせん断遅れに伴うひずみ応答差を利用する事で、ガラス転移温度付近までの温度領域で PPS 樹脂弾性率 E_{PPS} と、CF/PPS 複合材としての繊維直交方向熱膨張率 CTE_{CFPPS_22} が推定できることを示した。推定された物性値は、冷却速度の影響を受ける DOC と関係性がある事が分かった。
- ガラス転移温度付近の高弾性領域では、FBG センサを用いた物性値推定手法が適用できず、DMA 計測に基づく物性値計測・推定結果と併用した上で、粘弾性を考慮しない ILE モデルに基づく成形解析を実施した。妥当性検証用実験で得られたひずみ履歴と解析から得られたひずみ履歴を比較した結果、両結果が良く一致し、誤差も 5%以内に収まる事が分かり、推定物性値と解析手法の妥当性が示された。
- DMA の計測条件である加振周波数の大小が、解析結果に与える影響について検討した結果、0.01~1 Hz の領域では誤差が $\pm 10 \mu\epsilon$ に収まる事が示され、高弾性領域における DMA 計測の加振周波数が解析精度に与える影響が限定的であることが明らかとなった。

第4章に関する参考文献

- [1] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, and A. Beukers, "Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part I: Formation of residual stresses," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 6, pp. 1847–1857, 2006.
- [2] S.L. Gao and J.-K. Kim, "Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, pp. 517–530, 2000.
- [3] M. Mulle, H. Wafai, A. Yudhato, G. Lubineau, R. Yaldiz, and W. Schijve, "Process monitoring of glass reinforced polypropylene laminates using fiber Bragg gratings," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 123, pp. 143–150, 2016.

- [4] T. J. Chapman, J. W. Gillespie, R. B. Pipes, J. -a. E. Manson, and J. C. Seferis, “Prediction of Process-Induced Residual Stresses in Thermoplastic Composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 24, no. 6, pp. 616–643, 1990.
- [5] S. R. White and Y. K. Kim, “Process-Induced Residual Stress Analysis of AS4/3501-6 Composite Material,” *Mech. Adv. Mater. Struct.*, vol. 5, no. 2, pp. 153–186, 1998.
- [6] E. Ruiz and F. Trochu, “Numerical analysis of cure temperature and internal stresses in thin and thick RTM parts,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 6, pp. 806–826, 2005.
- [7] 丹羽 翔麻, 高垣 和規, 水口 周, 武田 展雄, “層間樹脂層を有する CFRP 積層板の成形時硬化収縮モニタリングおよび成形解析” 日本複合材料学会誌, 41, 5, pp. 168-175, 2015.
- [8] J. A. Barnes and G. E. Byerly, “The formation of residual stresses in laminated thermoplastic composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 4, pp. 479–494, 1994.
- [9] C. Brauner, C. Peters, F. Brandwein, and a. S. Herrmann, “Analysis of process-induced deformations in thermoplastic composite materials,” *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 22, pp. 2779–2791, 2014.
- [10] S. Minakuchi, S. Niwa, K. Takagaki, and N. Takeda, “Composite cure simulation scheme fully integrating internal strain measurement,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 84, pp. 53–63, 2016.
- [11] T.A. Bogetti and J.W. Gillespie, “Process-induced stress and deformation in thick-section thermoset composite laminates,” *J. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 626–660, 1992.
- [12] 尹 昊圭, “博士論文 炭素繊維/PEEK 複合材料の破壊靱性と熱膨張係数”, 1993.
- [13] N. Zobeiry, R. Vaziri, and A. Poursartip, “Computationally efficient pseudo-viscoelastic models for evaluation of residual stresses in thermoset polymer composites during cure,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 2, pp. 247–256, 2010.

第 5 章

厚板材成形時の残留応力/残留ひずみ分布同定

5.1 緒言

熱可塑複合材が本格的に航空機構造への適用を検討され始めてから、20 年以上が経過する[1]。構造材料に採用された当初、適用範囲は小型で重要性の低い Clip や Bracket といった部分に限られていたが、翼構造や胴体部にも適用もしくは適用に向けたプロジェクトが進んでいる。このような主構造には、品質面で高い信頼性が求められるだけでなく、その特徴上、大型・厚肉構造となる。第 1.2.3 節で述べたとおり、熱可塑複合材の厚肉構造に関する研究が、品質分布評価の観点から実施されてきた[2,3]。しかしながら、これら先行研究のほとんどが力学特性に着目したものであり、厚肉材成形中の材料挙動にフォーカスしたものは僅かである[4,5]。特に、厚板成形時に発生する温度・冷却速度分布は品質分布を招く事から、成形中内部状態に与える影響についても調査する事は有益であるといえる。これらの調査に当たって、成形モニタリングや成形解析の実施は、実用上重要となる残留応力/残留ひずみ分布の発生メカニズム解明につながると考えられる。

そこで本章では、引き続き CF/PPS を対象に、板厚方向に温度の不均一分布が発生するような冷却条件下で内部ひずみ計測、前章で確立した成形解析の実施、さらには残留応力分布評価用の 3 点曲げ試験を実施する事とした。本章の構成は以下の通りである。まず、第 5.2 節において、板厚方向の温度分布並びに冷却速度分布によって発生する Skin-Core 効果について説明する。続いて第 5.3 節では、厚板材を対象に、FBG センサを用いたその場ひずみ計測を実施し、Skin-Core 効果に伴う内部ひずみ分布の形成過程を明らかとする。第 5.4 節では、第 4.3,4.4 節で述べた推定物性値と成形解析手法を厚板材に応用し、不均一温度分布による Thermal Skin-Core 効果由来の内部応力/ひずみ分布の発生メカニズムと残留応力/残留ひずみ分布量を明らかとする。第 5.5 節では、厚板一方向強化材の 3 点曲げ試験を実施し、解析により導出された残留応力分布量の妥当性を検証する。

5.2 Skin-Core 効果

前述した通り、熱可塑複合材を用いて大型・厚肉構造部材を成形する場合、部材内部に不均一な温度・冷却速度分布が発生する。冷却過程に注目すると、熱可塑複合材は冷却中に熔融状態から固体状態へと遷移するため、板厚方向に存在する不均一温度分布は、熱可塑樹脂の固化・結晶化開始時期をも不均一に分布させる要因となる。具体的には、冷却過程初期に固体状態となる材料表層部に対して、熔融状態にある中心部が固化挙動を阻害する事、冷却過程中・後期に高弾性となった材料表層部が比較的低弾性である中心部の熱収縮を阻害する事で、残留応力/残留ひずみの不均一分布が発生する。この現象は **Skin-Core 効果** と呼ばれており[6,7]、不均一温度分布に伴うものを **Thermal Skin-Core 効果** という。Fig. 5-1 に Thermal Skin-Core 効果によって残留応力分布が発生する過程を示す。材料表層部では圧縮、中心部では引張方向の残留応力が発生する。通常、熱残留応力は、熱膨張率の異方性から直交積層板等の非一方向強化材で発生する。しかしながら、Thermal Skin-Core 効果では一方向強化材においても残留応力が顕著となる可能性がある。Chapman ら[4]は、40ply の CF/PEEK 一方向材において、約 100 MPa の残留応力分布が発生する事を、成形解析を通して示し、Skin-Core 効果による残留応力分布が材料の早期破壊につながる可能性を示唆している。一方、冷却速度に関しても不均一な温度分布が発生する場合、結晶化度 DOC が板厚方向で異なり、第7章で後述するアニール処理時の Morphological Skin-Core 効果発生原因となる。

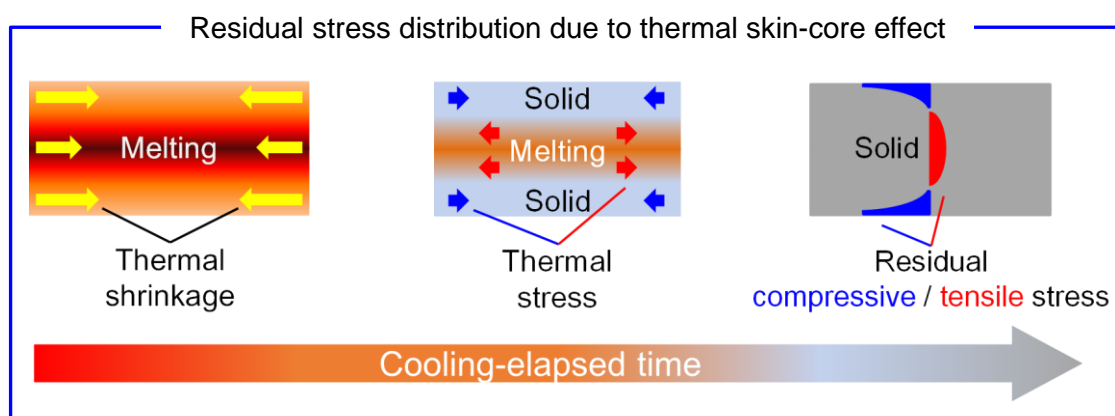


Fig. 5-1 Schematic of residual stress distribution mechanism due to thermal skin-core effect based on non-uniform temperature distribution.

5.3 厚板材成形時のその場ひずみ計測実験

本節では、Thermal Skin-Core 効果による厚板材の内部ひずみ分布の発生を調査するべく、FBG センサを用いたその場ひずみ計測実験を行い、その結果を述べる。

5.3.1 実験手法

本研究では、第3.2節同様、CF/PPS(炭素繊維 : AS4A, PPS : CETEX TC1100, TenCate)のプリプレグシートを対象とした。Fig. 5-2 に実験に用いた試験片の概略図を、Fig. 5-3 に成形後試験片写真を示す。積層構成は一方向強化材 48ply ($[0_{48}]$)とし、母材樹脂である PPS の特性が支配的な繊維直交方向の成形中内部ひずみを計測するため、FBG センサ(Technica, センサ長さ : 1 mm)を繊維方向と面内垂直になるように 4-5,12-13,24-25ply 間に 3 本配置した。使用された FBG センサ全ての Tail length が 49.5 mm である Long-tail sensor とした。成形中の内部温度を計測するために、FBG センサとそれぞれ同じ層間に $\varnothing 200 \mu\text{m}$ の K 型熱電対を配置した。加えて、樹脂流動防止用のポリイミドフィルム拘束を実施した。FBG 及び熱電対の結果を評価する際、4-5ply 間を[surface]、12-13ply 間を[near surface]、24-25ply 間を[inside]と定義して今後表現する。

試験片成形にあたり用いた試験機器類は第3.3.1節と同様であり、成形中の温度サイクル並びに圧力条件は、第4.3.1節と同様である。Thermal Skin-Core 効果の影響を評価するため、冷却過程では3種類の冷却条件 [Slow Cooling: SC], [Middle Cooling: MC], [Fast Cooling: FC]を設定した。FC 条件では、330 °C に加熱された試験片を、室温の金属板でプレス(0.1 MPa)させた。SC,MC 条件は、第4.3.1節と同様である。FBG センサ及び K 型熱電対の計測周波数は 10 Hz である。

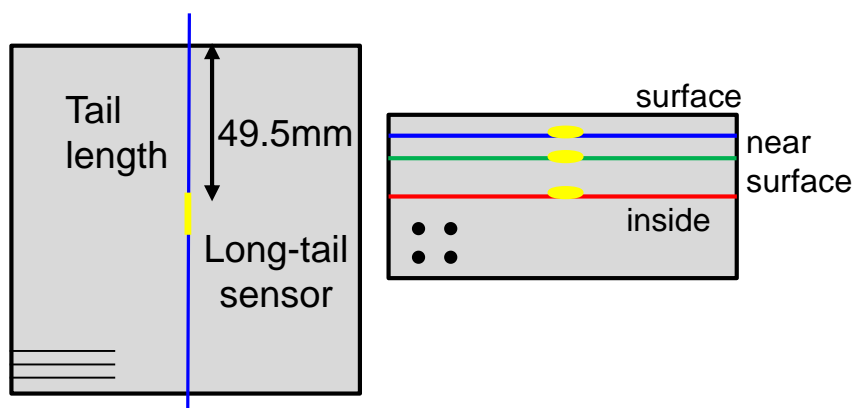


Fig. 5-2 Schematic of specimen for process monitoring using three long-tail FBG sensors: surface, near surface and inside.

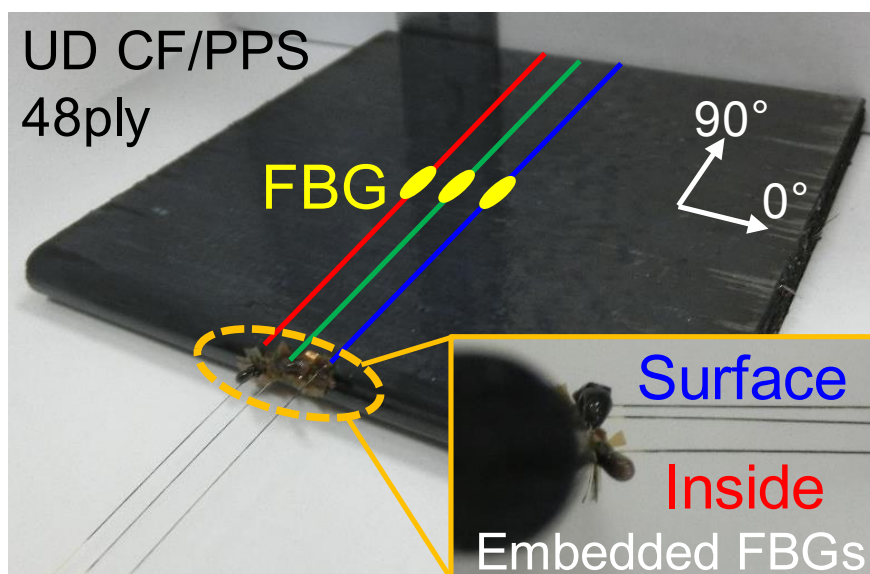


Fig. 5-3 Photo of specimen after manufacturing with embedded three FBG sensors at different locations in the through thickness direction.

5.3.2 実験結果

Fig. 5-4 と Fig. 5-5 にそれぞれ SC 冷却過程中各計測位置の温度履歴及び繊維直交方向内部ひずみ履歴を示す。Fig. 5-4 より、冷却中 SC 条件では試験片が、板厚方向に沿ってほぼ均一に冷却されていることが分かる。ただし、[surface]と[inside]の位置において、冷却中の同一時点において最大約 6.75 °C の温度分布が発生していた。また、第 3.3.1 節と同様の定義で冷却速度を導出すると、約 7.9 K/min 一定であった。Fig. 5-5 より、内部ひずみも計測位置に依らず、冷却過程中概ね均一に収縮ひずみが増加していく事が分かった。また、第 4.3.2 節で定義された固化開始温度 $T_s = 250$ °C から[surface]では収縮ひずみが急激に増加している。一方、[near surface]と[inside]では、260 °C 付近から収縮ひずみが増加していた。この理由として、板厚方向の温度分布が小さい SC 条件においても、Thermal Skin-Core 効果の影響から、より早期に固化開始する[surface]の拘束が存在していたと推測される。

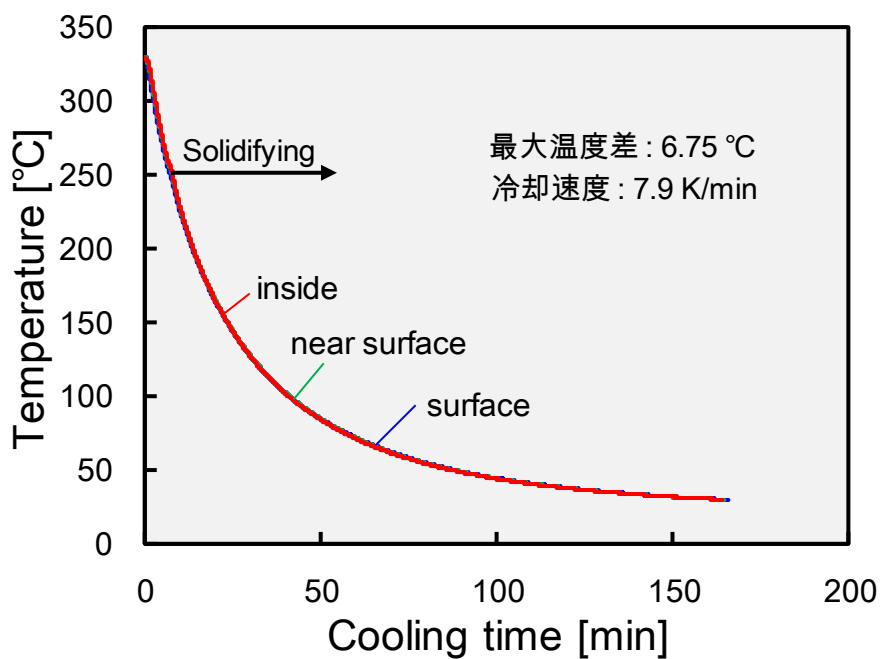


Fig. 5-4 Temperature histories measured at each location during SC condition w/o thermal skin-core effect.

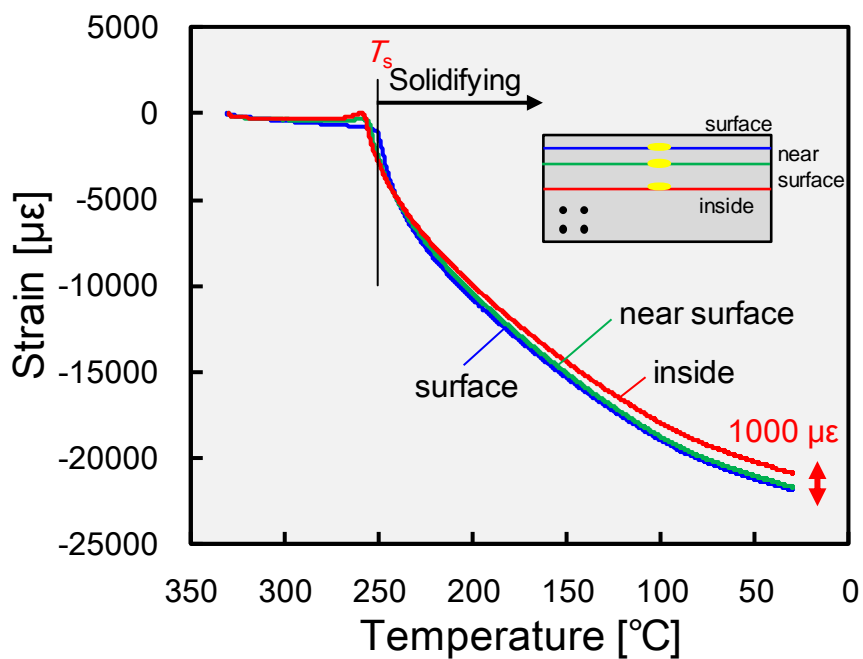


Fig. 5-5 In-plane transverse strain histories measured at each location during SC condition w/o thermal skin-core effect.

Fig. 5-6 と Fig. 5-7 にそれぞれ MC 冷却過程中の各計測位置の温度履歴及び繊維直交方向内部ひずみ履歴を示す。Fig. 5-6 より、MC 条件では [surface]と[inside]で最大約 107°C の温度分布が発生した。また、冷却速度に関しても若干の分布が確認され、surface では 200 K/min を超えるのに対し、それ以外では 150 K/min であった。これらの分布が Thermal Skin-Core 効果を生み出した結果、Fig. 5-7 に示す通り内部ひずみ履歴は計測位置において大きく異なった。

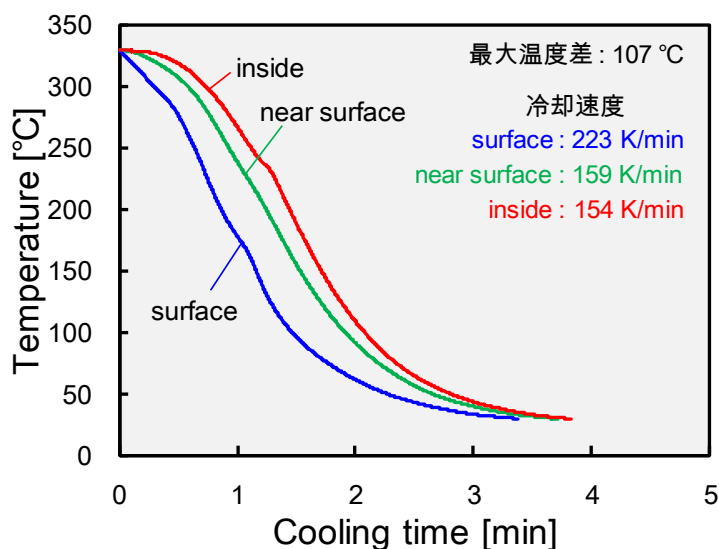


Fig. 5-6 Temperature histories measured at each location during MC condition with thermal skin-core effect.

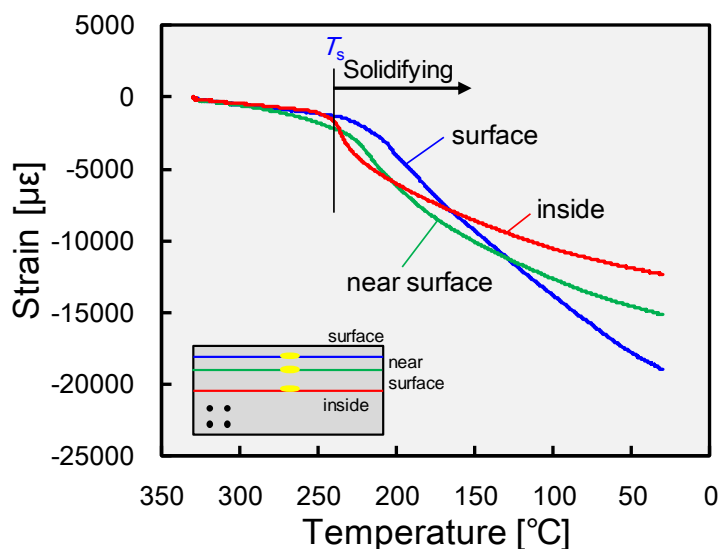


Fig. 5-7 In-plane transverse strain histories measured at each location during MC condition with thermal skin-core effect.

冷却過程中の代表時点(冷却開始後 : 0.69 min, 1.00 min, 1.20 min, 1.35 min, 1.50 min, 2.00 min, 2.50 min, 3.80 min 経過時点)における内部ひずみ履歴を Fig. 5-8 にまとめて示す。冷却過程中的の時系列に従って、ひずみ分布の形成過程を述べる。

状態 1. 冷却開始後 0.69 min 経過時点

本状態は、[surface]の温度 T_{surface} が T_s に到達した時点を示す。このため、これ以降[surface]では固化開始に伴う収縮挙動が発生する。一方、[near surface]及び[inside]では $T > T_s$ の熔融状態であることが推測される。

状態 2. 冷却開始後 1.00 min 経過時点

本状態は、[near surface]の温度 $T_{\text{near surface}}$ が T_s に到達した時点を示す。このため、これ以降[near surface]では固化開始に伴う収縮挙動が発生する。[surface]では熱収縮/結晶収縮によって、すでに $7000 \mu\epsilon$ の圧縮ひずみが発生している。一方、[inside]のみ熔融状態が続いている。

状態 3. 冷却開始後 1.20 min 経過時点

本状態は、[inside]の温度 T_{inside} が T_s に到達した時点を示す。これ以降、試験片全体で固化による収縮挙動が継続する。また、 $T > T_s$ の領域におけるひずみ履歴に着目すると、計測位置によってほぼ変化しない事が明らかとなった。このため、Thermal Skin-Core 効果の発生要因として考えられてきた冷却初期の材料表層部に発生する収縮ひずみ拘束は、後述する冷却後期に発生する中心部の収縮ひずみ拘束と比較して僅かであることが示された。

状態 4. 冷却開始後 1.35 min 経過時点

本状態は、試験片全体が収縮している状態を示す。状態 3 から状態 4 にかけて発生した収縮ひずみ量と温度変化量並びに、それらを除いた単位温度あたりの収縮ひずみ量を Table 5-1 にまとめる。加えて、状態 3 における各計測位置の温度に対応する Fig. 4-9 で示された CF/PPS 複合材としての繊維直交方向熱膨張率 $CTE_{\text{CF/PPS}_{22}}$ を Table 5-1 に合わせて示す。厚板材の結果から求めた単位温度あたりの収縮ひずみ量と、 $CTE_{\text{CF/PPS}_{22}}$ を比較すると、概ね一致することが示された。物性値推定に用いた 16ply 積層板の板厚方向に発生する温度分布並びにそれに起因する Thermal Skin-Core 効果の影響は本章で取り扱う厚板よりも小さいと考えられることから、状態 3 から状態 4 に至る際に発生した各計測位置の収縮ひずみは Thermal Skin-Core 効果による拘束を受けないと推測される。

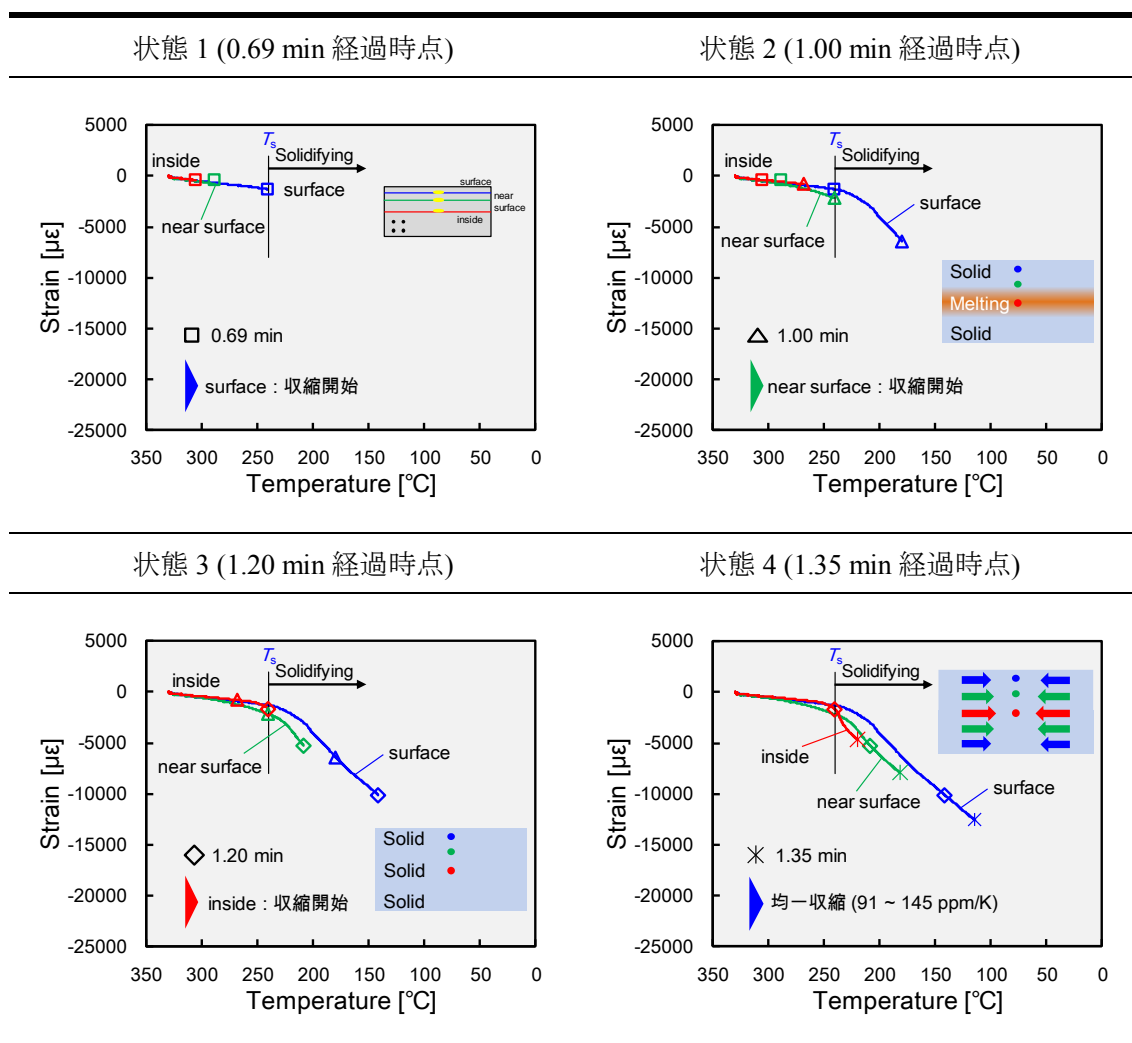


Fig. 5-8 In-plane transverse strain development at each measuring location at specific state during cooling process.

Table 5-1 Shrinkage strain per unit temperature from 1.20 min to 1.35 min.

Measuring location	Shrinkage strain per unit temp.	CTE_{CF/PPS_22}
	[ppm/K]	[ppm/K]
surface	91.7	84
near surface	98.9	96
inside	144.6	150.3

状態 5. 冷却開始後 1.50 min 経過時点

本状態は、収縮ひずみが継続して確認されている状態を示す。状態 4 から状態 5 への変化においても、単位温度あたりの収縮ひずみ量を導出した。後述の状態 5 から状態 6、状態 6 と状態 7 間の結果と合わせて、Table 5-2 にまとめる。結果より、単位温度あたりの収縮ひずみ量は、[surface]において一番大きくなることが分かった。Table 5-2 で示した様に、より高温状態にある中心部領域において高い熱膨張率を示すべきはさすが、逆転する結果となった。この理由として、Thermal Skin-Core 効果による中心部([near surface]や[inside])の収縮ひずみ拘束が発生したことが挙げられる。そのため、[surface]では逆に通常より大きな収縮ひずみが発生したといえる。これによって、材料内部で応力分布が発生したと推測される。

状態 6,7 冷却開始後 2.00 min, 2.50 min 経過時点

状態 6,7 とともに、Skin-Core 効果による材料中心部の収縮ひずみ拘束が継続している。Table 5-2 に示した各計測位置における単位温度あたりの収縮ひずみ量からもその傾向が確認出来る。より冷却が進むにつれて[surface]は高弾性となっていくため、Skin-Core 効果によるひずみ拘束の影響は拡大しているといえる。状態 7 では、[surface]の単位温度あたりの収縮ひずみ量が[inside]の約 2.4 倍となった。

状態 8 冷却開始後 3.80 min 経過時点

本状態は冷却終了後の状態を表す。状態 4 以降で発生した Thermal Skin-Core 効果による収縮ひずみ拘束の影響によって、冷却後の圧縮ひずみ値も計測位置で大きく分布している事が確認出来る。成形後分布量は SC 条件と比較して大きく、Thermal Skin-Core 効果の影響が顕著に表れていると結論付けられる。冷却条件間での残留ひずみ分布の差異については、後述の成形解析結果と合わせて述べることとする。

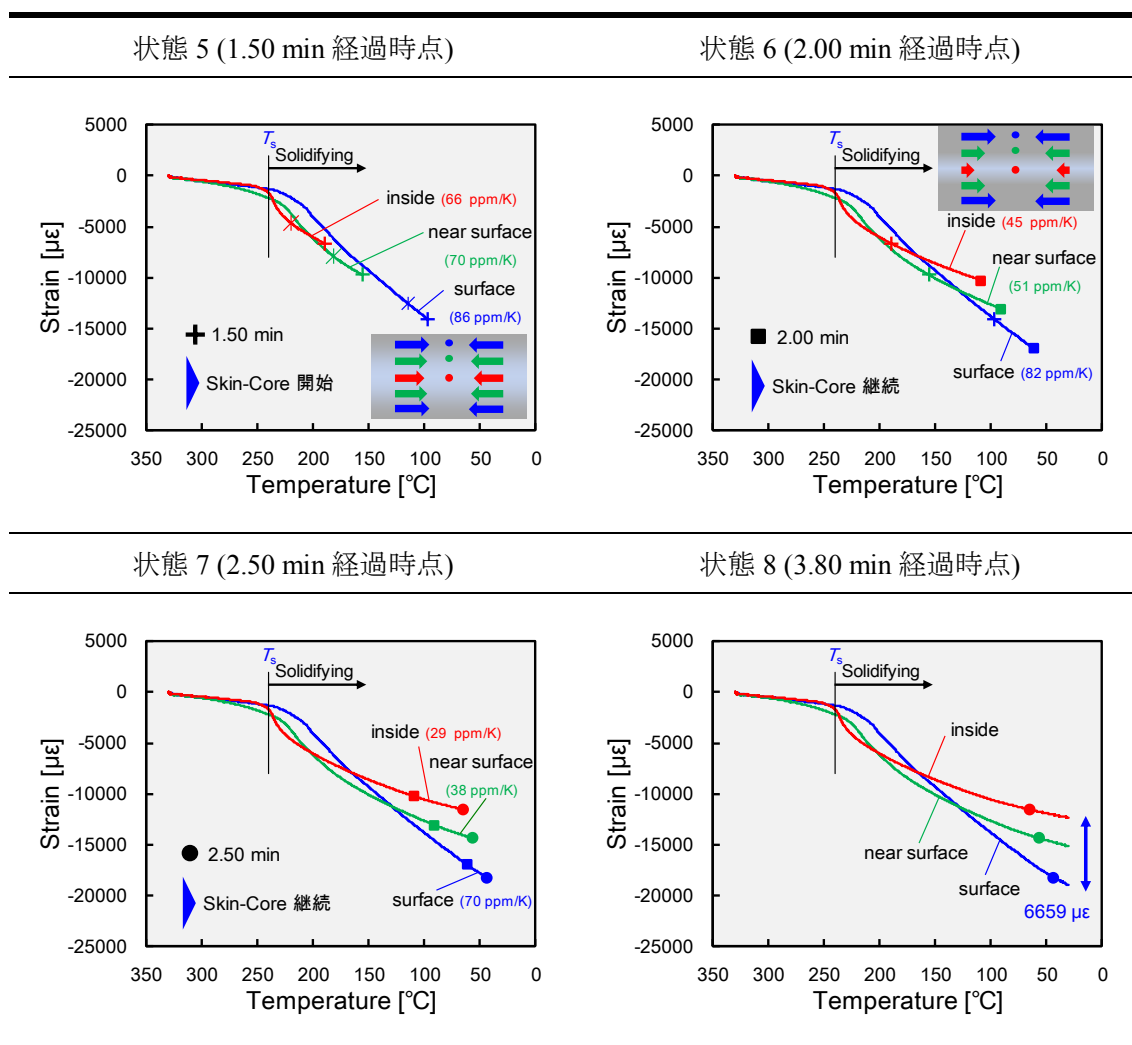


Fig. 5-8 In-plane transverse strain development at each measuring location at specific state during cooling process. (Continued)

Table 5-2 Shrinkage strain per unit temperature from 1.35min to 2.50min.

Measuring location	Shrinkage strain per unit temp.		
	1.35 min~1.50 min	1.50 min~2.00 min	2.00 min~2.50 min
	[ppm/K]	[ppm/K]	[ppm/K]
surface	85.7	81.9	69.9
near surface	70.2	51.5	37.9
inside	66.0	44.6	29.5

Fig. 5-9 と Fig. 5-10 にそれぞれ FC 冷却過程中的各計測位置の温度履歴及び繊維直交方向内部ひずみ履歴を示す。Fig. 5-9 より、FC 条件では [surface] と [inside] で最大約 161 °C の温度分布が発生した。また、冷却速度に関しても明確な分布が確認され、surface では 700 K/min を超えるのに対し、それ以外では約 160~180 K/min であった。よって、DOC 分布が顕著であるため、Morphological Skin-Core 効果が発生すると考えられる。後述第 7 章で Morphological Skin-Core 効果の影響について述べる。

MC 条件同様、不均一温度分布が Thermal Skin-Core 効果を生み出した結果、Fig. 5-10 に示す通り内部ひずみ履歴は計測位置において大きく異なった。内部ひずみ分布は、Fig. 5-8 に示したメカニズムで形成された。Fig. 5-10 内には、冷却開始後 0.4, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 min 経過時点における各計測位置でのひずみをプロットしている。特に、1.0 min から 1.5 min にかけて発生した単位温度あたりの収縮ひずみ量は、[surface] で 106 ppm/K, [near surface] で 65 ppm/K, [inside] で 59 ppm/K であり、[surface] において一番大きくなることが分かった。この事から、MC 条件同様に収縮ひずみの拘束が発生していると考えられる。FC 条件では板厚方向での最大温度差が増加する一方で、冷却後のひずみ分布量(4863 $\mu\epsilon$)は、MC 条件の分布量(6659 $\mu\epsilon$)よりも減少した。特に、低 DOC となる[surface]で計測された収縮ひずみに含まれる結晶収縮ひずみ量が少なくなった事が原因であると考えられる。

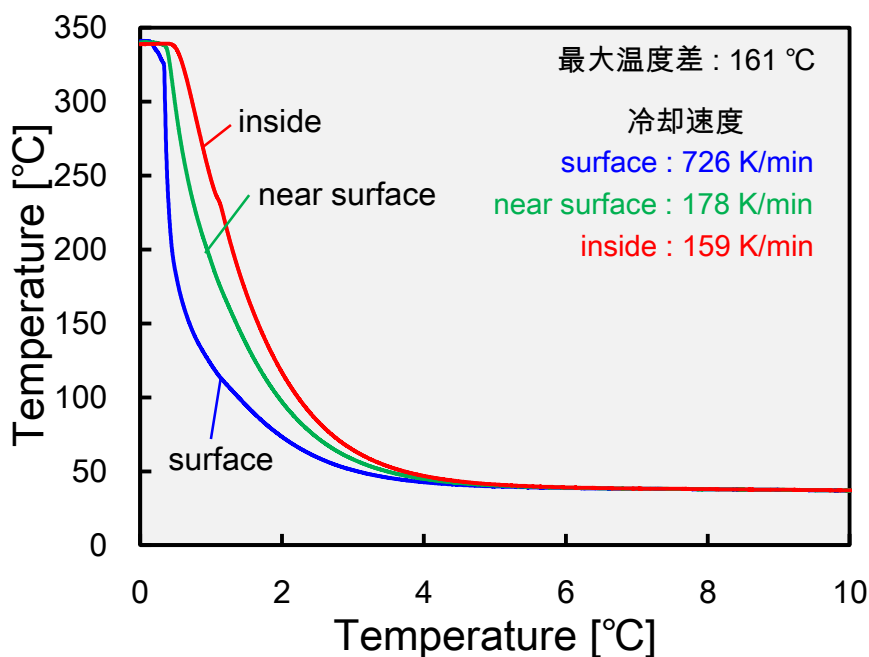


Fig. 5-9 Temperature histories measured at each location during FC condition with thermal skin-core effect.

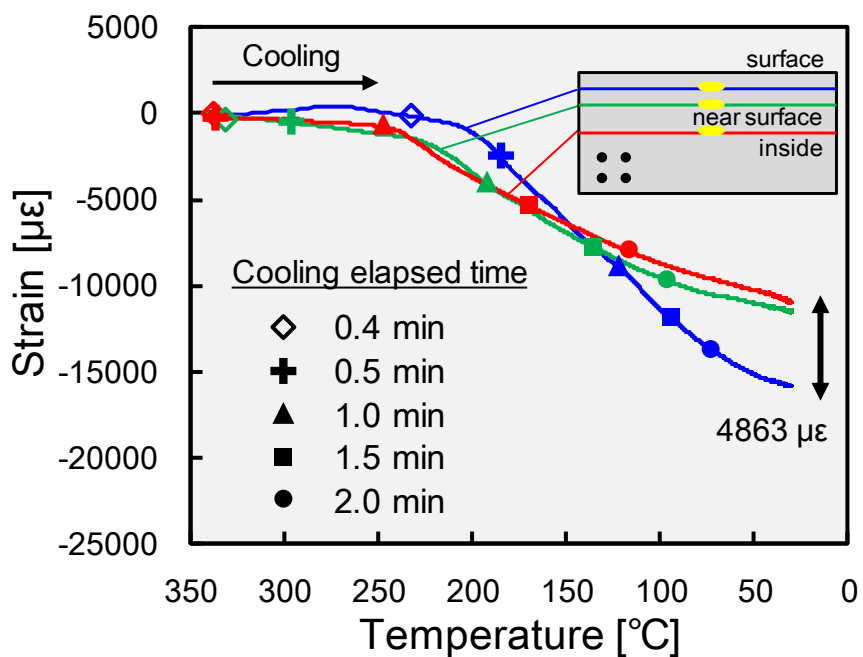


Fig. 5-10 In-plane transverse strain histories measured at each location during FC condition with thermal skin-core effect.

5.4 成形解析に基づく厚板内部応力発生メカニズムの 解明と残留応力分布同定

本節では、第 5.3 節で実験的に確認された Thermal Skin-Core 効果による内部ひずみ分布に関して、第 4.3, 4.4 節で示した成形解析手法を用いることで内部応力発生メカニズムと合わせて調査する。

5.4.1 厚板材を対象とした成形解析手法

第 4.3.2 節で推定した物性値並びに第 4.4 節で記した成形解析手法を用いて、第 5.3 節でその場ひずみ計測を実施した、SC 条件, MC 条件の厚板材を対象とした成形解析を実施する。成形解析には、引き続き有限要素法ソフト Abaqus 6.14 を用いた。解析モデルは、計算コストを抑えるために、X-Y, Y-Z, X-Z 面对称の 1/8 サイズとした。解析モデルの全体図と Y-Z 断面拡大図を Fig. 5-11 に示す。これらの図では、第 5.3 節で実施した内部ひずみ計測実験と同様に、Long tail sensor を 3 本再現している。

MC 条件において、板厚方向の不均一な温度分布が発生する事は明らかとなったが、この分布を解析においても再現するため、より詳細な温度履歴の計測を目的とした予備実験を実施した。予備実験の試験片は Fig. 5-2 と同様であるが、9 本の K 型熱電対を埋め込んでい。任意の冷却時点での板厚方向温度分布をフリーソフトウェアの Image J(Ver1.6)の curve fitting 機能を用いて 8 次関数近似した。このデータ処理から、任意の Y 座標(板厚方向位置)における冷却中温度履歴を導出した。これより、各層(解析モデルでは、1-24ply)の Y 座標に相当する位置での温度履歴を解析時の入力温度条件として各層に与えた。データ処理については、MC 条件だけでなく SC 条件でも実施した。

解析にあたり、引き続き粘弾性を考慮しない ILE モデルに基づく線形弾性を仮定して、SC 条件と MC 条件それぞれで応力やひずみを評価した。解析開始は、1ply の温度 T_{1ply} が T_s に到達した時点とし、24ply の温度 T_{24ply} が 30 °C 以下になるまで解析を実施した。

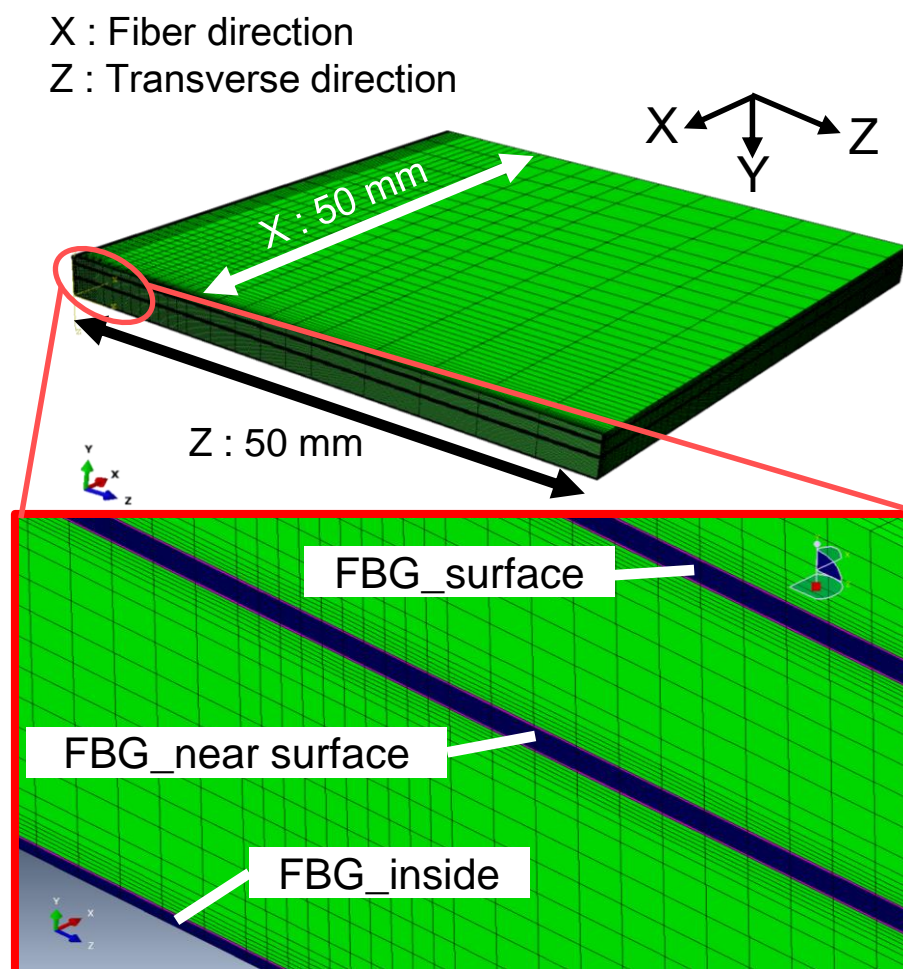


Fig. 5-11 Overall and enlarged Y-Z plane cross-section views of finite element analysis model.

5.4.2 解析結果

Fig. 5-12, 5-13 に SC, MC 両冷却過程での繊維直交方向ひずみ履歴を示す。各図の右側に解析結果を、左側に第 5.3 節で計測された実験結果を表している。図内横軸中心部が、各冷却条件の固化開始温度 T_s であり、 T_s をひずみのゼロ点として結果を表示した。[surface]、[near surface]、[inside]の各計測位置における解析結果が、実験結果と良く一致していることが確認された。SC 条件では、均一冷却によって Thermal Skin-Core 効果の影響が小さく、冷却後のひずみ分布も僅か(解析：約 $500 \mu\epsilon$ 、実験：約 $2500 \mu\epsilon$)となる事が示された。一方、MC 条件の結果からは、Thermal Skin-Core 効果に伴う内部ひずみ分布の形成過程が実験同様、解析においても示された。特に第 5.3 節の Fig. 5-8 で示した状態 4 以降の領域で各計測位置間でのひずみ差が増大している様子が再現されている。冷却後の残留ひずみ分布に注

目すると、冷却条件に依らず Fig. 4-16,4-17 で示した薄板の場合と比較して、実験と解析間の誤差が増えている。この要因として、物性値推定時の誤差と、粘弾性効果を考慮していない事、温度分布の再現性などが挙げられる。しかしながら、複雑かつより多くの仮定に基づく粘弾性モデルを取り入れた解析よりも、その場ひずみ計測に基づいた上で、弾性解析という簡易的なモデルを用いてもこの誤差レベルで内部ひずみ分布の発生を評価できる事は、本結果及び本解析手法等の有用性を示しているといえる。

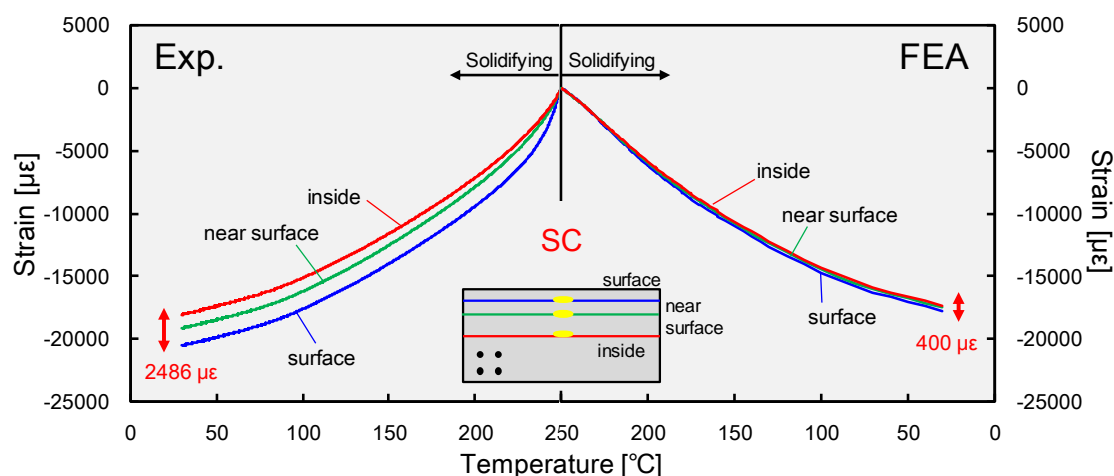


Fig. 5-12 In-plane transverse strain histories as each FBG point during SC condition obtained by experiment and simulation.

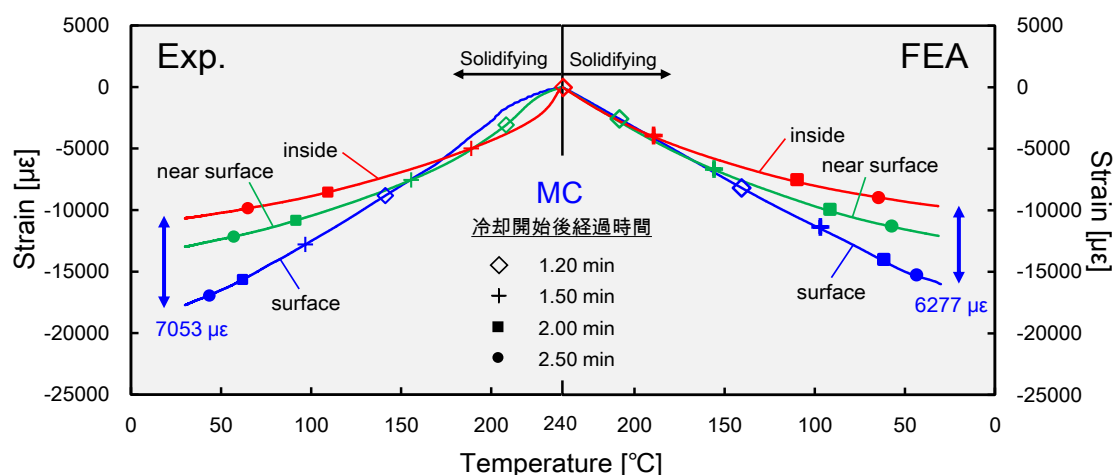


Fig. 5-13 In-plane transverse strain histories as each FBG point during MC condition obtained by experiment and simulation.

Fig. 5-14, 5-15 にそれぞれ解析により導出された各計測位置の複合材部に発生した繊維直交方向内部応力の履歴を示す。 T_s 時点を応力のゼロ点としている。SC 条件では、冷却が進むにつれて応力が増加する傾向は確認されず、応力分布も冷却中を通してほぼ均一であった。Thermal Skin-Core 効果による影響が僅かであり、収縮ひずみの拘束が発生しづらかったため、内部応力も分布が形成されなかったといえる。冷却後の残留応力分布量は、約 0.3 MPa であった。一方、Fig. 5-15 に示した MC 条件の結果では、冷却に従って、内部応力分布が形成される様子が明らかとなった。定性的には、Fig. 5-1 に示した Thermal Skin-Core 効果の概略図の通り、[surface] で圧縮応力、[near surface] と [inside] では引張応力が発生した。図中には MC 条件の $T_s(240^\circ\text{C})$ 以降の結果のみを示しているが、[inside] で $T > T_s$ で発生した応力は僅か 0.1 MPa と極めて小さく、内部ひずみ計測結果同様、 $T > T_s$ において Thermal Skin-Core 効果の影響が限定的であるといえる。Fig. 5-15 中には、第 5.3.2 節と Fig. 5-8 で示した状態 3,5,6,7 における応力をプロットしている。[inside] の温度 $T_{\text{inside}} = T_s$ となる状態 3 から状態 4 では、収縮ひずみが未拘束のため、内部応力が形成されていない。一方、状態 5 以降では、Table 5-2 にまとめた単位温度あたりの収縮ひずみ量が計測位置により大きく異なり、ひずみ拘束が発生していることから、内部応力並びに応力分布の形成が開始した。ひずみ計測結果同様、冷却過程の中・後期に高弾性となった材料表層部が比較的低弾性である中心部の熱収縮を阻害する事が、Thermal Skin-Core 効果における内部応力の発生主要因であることが示された。物性値推定の際に、 $T < 130^\circ\text{C}$ の温度領域は DMA 測定に基づく結果を使用していたが、Thermal Skin-Core 効果の応力形成において $T > 130^\circ\text{C}$ の温度領域も寄与している事から、FBG センサを用いたその場ひずみ計測に基づく物性値推定手法の重要性が改めて確認された。

最終的に、約 14.7 MPa の残留応力分布が形成された。SC 条件と比較して極めて大きい分布であり、室温での CF/PPS 繊維直交方向貯蔵弾性率 $E_{22_CF/PPS} = 4.2 \text{ GPa}$ を用いると、約 3500 $\mu\epsilon$ のひずみ分布に相当する。この事から、Thermal Skin-Core 効果によって発生した残留応力の板厚方向分布は、材料強度に影響を与えて早期の破壊要因となる可能性が示唆された。

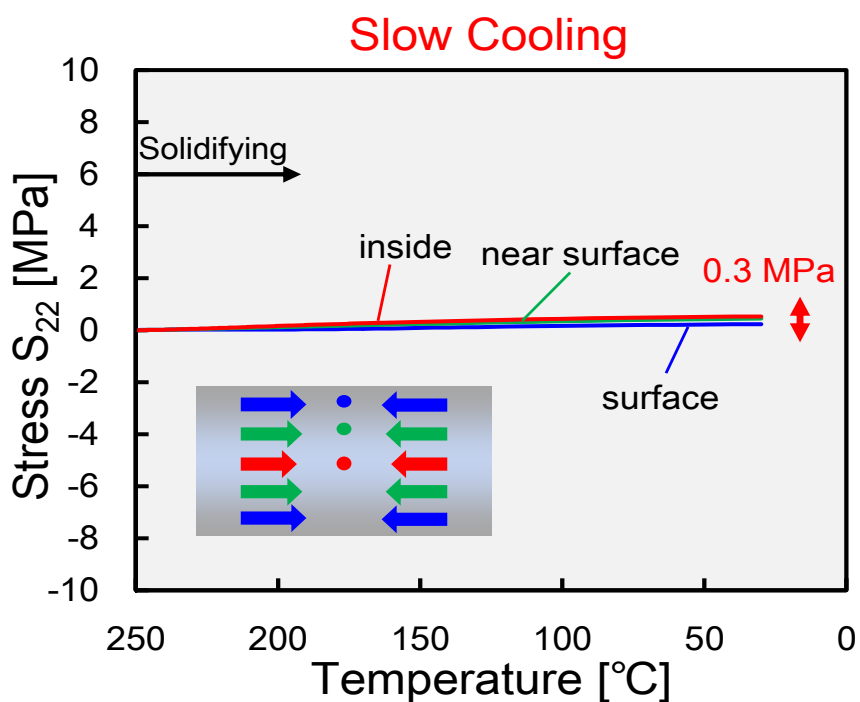


Fig. 5-14 Simulated results of in-plane transverse stress development at each point of the uni-directional CF/PPS laminates during SC condition w/o thermal skin-core effect.

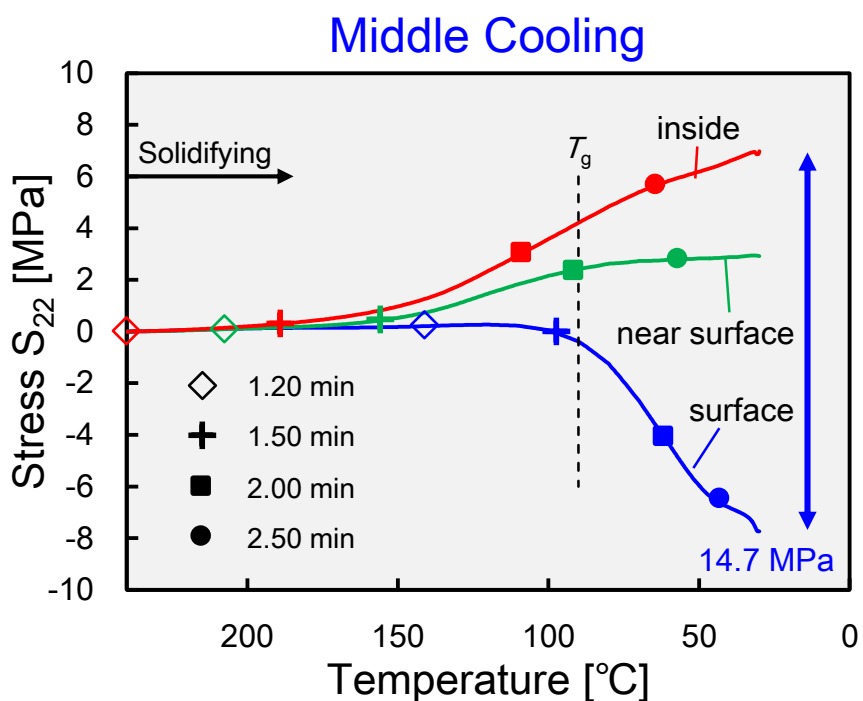


Fig. 5-15 Simulated results of in-plane transverse stress development at each point of the uni-directional CF/PPS laminates during MC condition with thermal skin-core effect.

5.5 3点曲げ試験による残留応力分布の評価

前節より、解析上では Thermal Skin-Core 効果によって、成形後に不均一な残留応力分布が発生する事が示された。内部ひずみ履歴や残留ひずみ分布に関しては、解析と実験結果が良く一致する事が示された一方で、内部応力分布の形成や残留応力分布量をリアルタイムにその場ひずみ計測する事は困難であるため、成形後試験片を用いた3点曲げ試験を通して、Thermal Skin-Core 効果に伴う残留応力分布を実験的に評価しようと考えた。

5.5.1 板厚が残留応力分布に与える影響

本節で実施する3点曲げ試験を行う上で、これまで厚板材として用いてきた48ply以外の板厚を有する試験片を用いて評価する事は重要である。本節では、16,32,64plyを対象に、SC,MC条件下で発生する残留応力分布量を、第5.4節で記した解析手法を用いて導出した。DMA利用領域の物性値は、0.1 Hzの結果を用いた。各冷却条件での板厚方向残留応力分布をFig. 5-16, 5-17に示す。SC条件の結果を表したFig. 5-16では、板厚に限らず応力分布が僅かであることが明らかとなった。一方、MC条件では全板厚で明確なParabola形状の残留応力分布が発生する事が分かった。Table 5-3に、実測された各板厚の最大温度分布(Max. ΔT)と解析結果である応力分布量(ΔS)を示す。板厚増加に伴い、板厚方向温度分布量も増加した。この結果、Thermal Skin-Core 効果の影響が顕著となり、残留応力分布量も増加する事が分かった。増加傾向について検討すると、Table 5-3にまとめた板厚とMax. ΔT の関係並びに板厚と ΔS の関係をFig. 5-18に示す。結果より、16~64plyまでの4条件においては、板厚増加に伴いMax. ΔT と ΔS がほぼ線形増加する事が分かった。これより、MC条件においては板厚 t を変数として、発生する ΔS が式(5.1)を用いて1次式で近似推定出来るといえる。

Table 5-3 Measured maximum temperature distribution and simulated residual stress distribution in each thickness laminate with MC condition: 16, 32, 48, 64ply.

	16ply	32ply	48ply	64ply
Max. ΔT [°C]	14	56	113	159
ΔS [MPa]	2.8	13.3	22.1	31.8

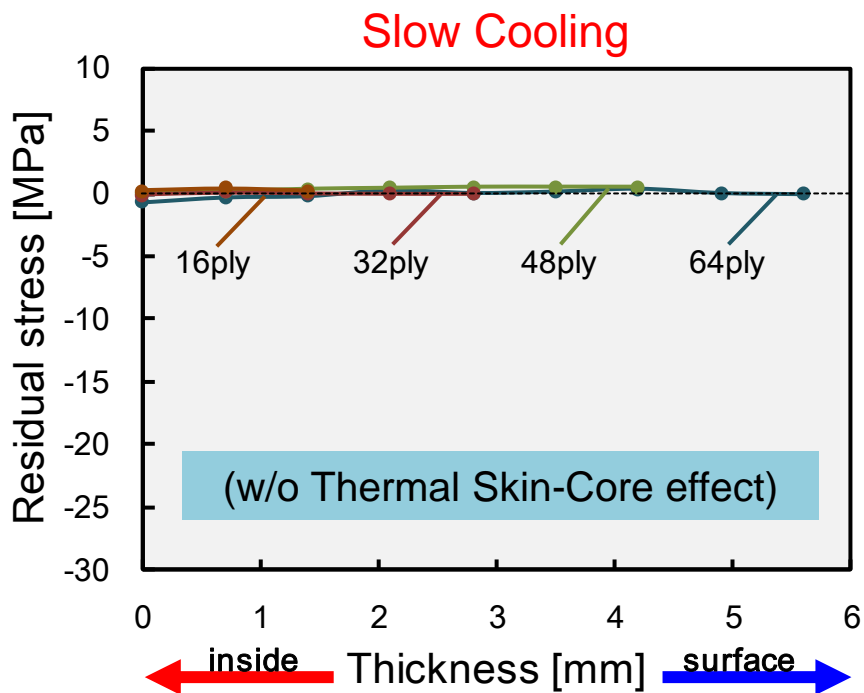


Fig. 5-16 Simulated residual stress distribution through thickness direction after SC condition.

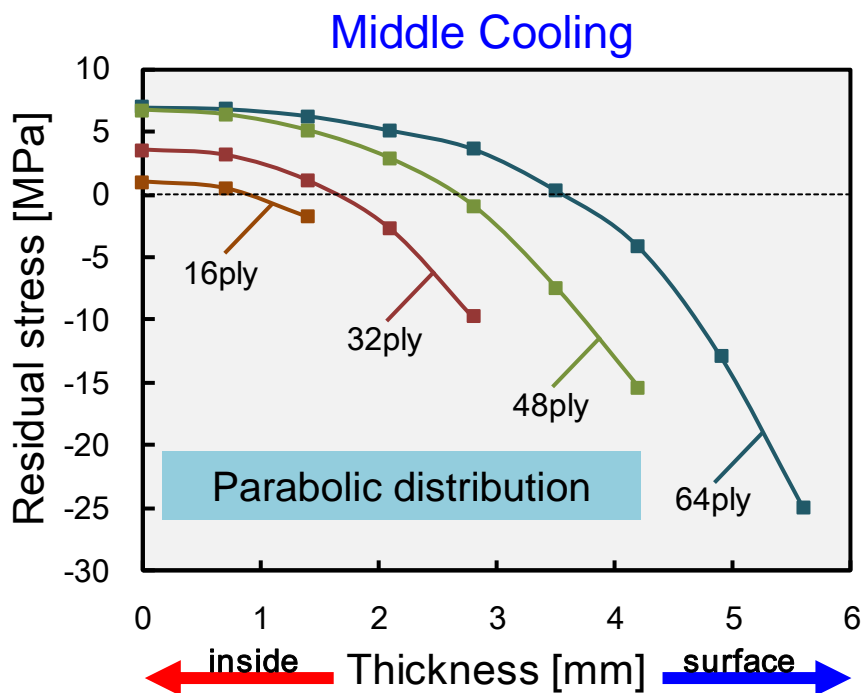


Fig. 5-17 Simulated residual stress distribution through thickness direction after MC condition.

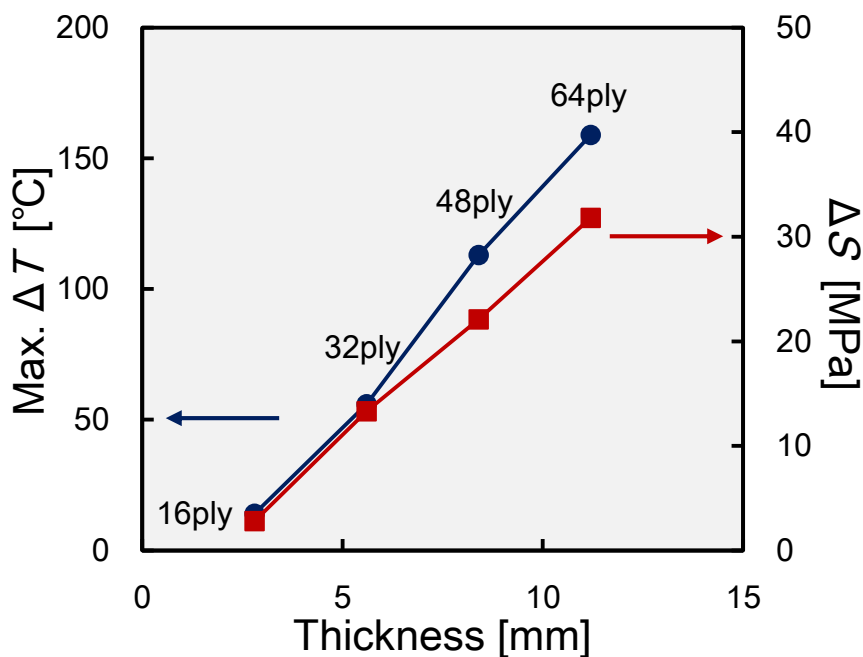


Fig. 5-18 Relationship between measured Max. ΔT , simulated ΔS and thickness.

$$\Delta S = 3.42 \times t - 6.45 \quad (5.1)$$

5.5.2 3点曲げ試験概要

残留応力分布の評価に際して、3点曲げ試験を採用したのは、荷重負荷側である試験片表面側には圧縮応力、試験片裏面側には引張応力といった試験片板厚方向に応力分布を形成する事が出来るためである。本試験では樹脂特性が支配的な 90° 材の使用を考えており、試験片裏面の引張応力が破壊要因となる事が推測される。3点曲げ試験由来の応力分布と Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布を組み合わせる場合、試験片裏面側に発生する内部応力は残留応力状態によって変化し、後述で評価する曲げ強度 σ_B に影響を与える可能性がある。

試験片は、SC,MC 両条件で 0.1 MPa の圧力を付与しながら成形した。試験片面内寸法は、 $100 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ であり、第 5.5.1 節で記した通り 16,32,48,64ply の 4 つの板厚条件を設けた。試験は、JIS K7074 に概ね準拠して実施した。支点間距離 L は 80 mm 、試験速度は 2 mm/min とした。試験片本数は、各条件で 5 本以上とした。3点曲げ試験の様子を Fig. 5-19 に示す。

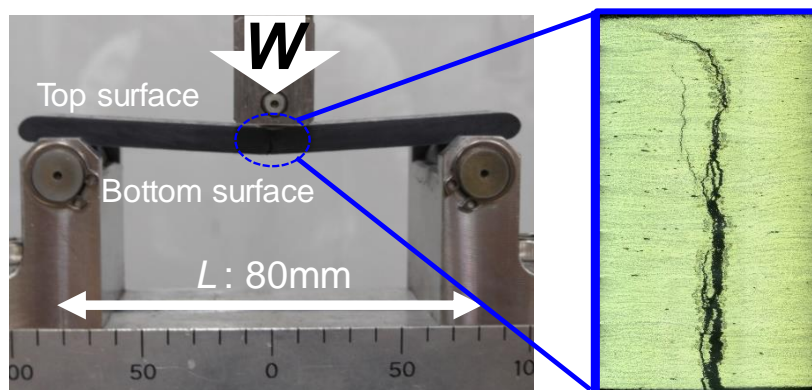


Fig. 5-19 3-point bending test setup and photo of crack after bending test.

5.5.3 3点曲げ試験結果

Fig. 5-20 に 48ply 試験片の 3 点曲げ試験荷重-変位線図を示す。冷却条件に依らず、試験開始から最大荷重まで線形的に荷重が増加した後、主に試験片裏面側近傍でクラックが発生し荷重が低下した。最大荷重までの弾性領域の結果を用いて、曲げ弾性率 E_{Bending} を導出すると、SC 条件で 7.1 GPa、MC 条件で 6.1 GPa であった。第 4 節で実施した DMA を用いた貯蔵弾性率の結果同様、DOC の高い SC 条件で高い値となった。

Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布が力学的特性に与える影響を調査するため、曲げ強度 σ_B を下式(5.2)より算出した。

$$\sigma_B = \frac{3WL}{2BH^2} \quad (5.2)$$

W は、Fig. 5-20 に示した試験中の最大荷重、 B と H はそれぞれ試験片の幅と板厚を表す。Fig. 5-21 に板厚/冷却速度別の σ_B 平均値を示す。結果より、Thermal Skin-Core 効果による残留応力分布が発生しない SC 条件で、板厚に依らず σ_B が約 38 MPa 一定であった。これに対し、MC 条件の試験片では板厚増加に伴い σ_B が増加したが、16ply では残留応力分布の寄与が低く、SC 条件と概ね等しい値となった。これより、0.1 MPa で成形された CF/PPS の繊維直交方向曲げ強度は、約 38 MPa となる事が推測される。

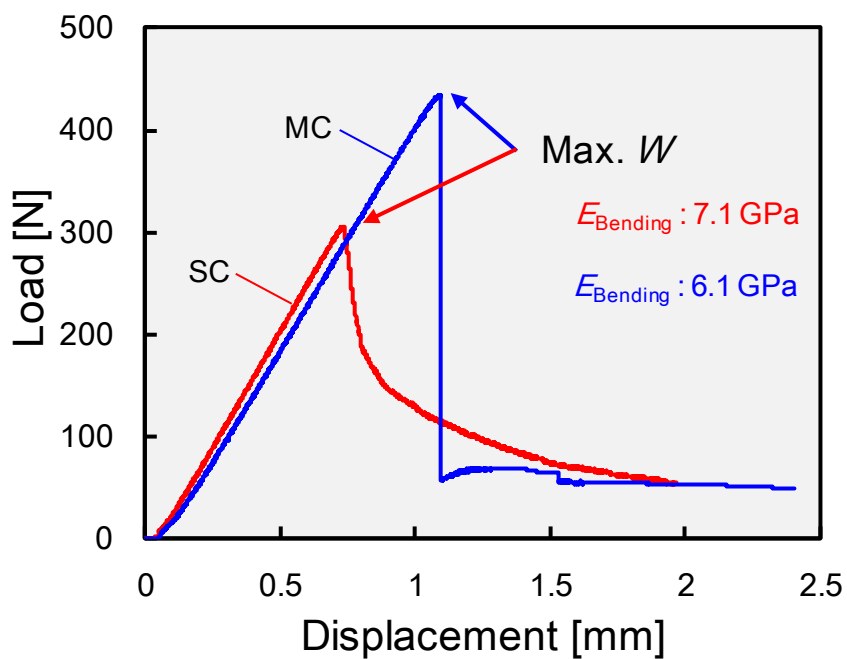


Fig. 5-20 Load-displacement curve obtained by 3-point bending test using 48ply laminate.

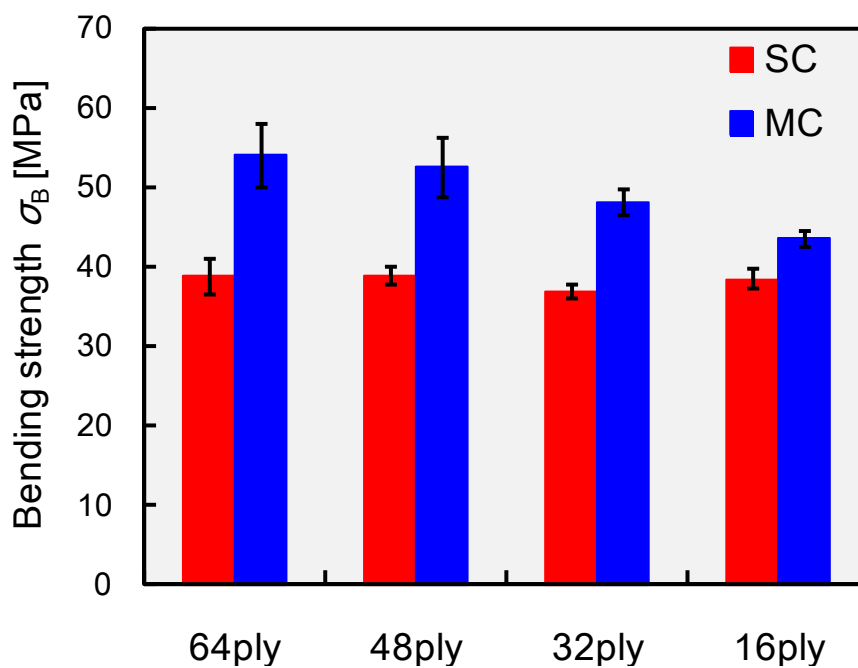


Fig. 5-21 σ_B values in each thickness laminate manufactured by SC and MC conditions.

Table 5-4 に、 σ_B の平均値、冷却条件間の σ_B の差分値 ($\Delta\sigma_B$)、第 5.5.2 節で解析より導出された MC 条件の試験片裏面に発生する残留圧縮応力 (Residual Compressive Stress, RCS) をまとめて示す。16ply では、 $\Delta\sigma_B = 5 \text{ MPa}$ と Thermal Skin-Core 効果の影響が比較的小さい一方で、64ply では、16ply の約 3 倍となる 15.2 MPa であることから、Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布が σ_B に影響を与える事が明らかとなった。Thermal Skin-Core 効果による RCS の増加に伴い $\Delta\sigma_B$ が増加するだけでなく、64ply を除いて概ね RCS が $\Delta\sigma_B$ と一致した。SC 条件では残留応力がほぼ 0 MPa であることから、MC 条件における RCS が $\Delta\sigma_B$ に相当するためだと考えられる。一方、64ply では両者に約 10 MPa の差異が発生している。これについて考察する。Fig. 5-22, 5-23 にそれぞれ MC 条件の 64ply と 48ply における繊維直交方向の残留応力、曲げ応力、内部応力板厚方向分布を示す。残留応力分布は解析結果、曲げ応力分布は 3 点曲げ試験時の最大荷重に基づく実験結果、内部応力分布は前者 2 項目の合計値を表す。加えて、図中に 48, 64ply それぞれの SC 条件における σ_B ($\approx 39 \text{ MPa}$) を示している。48ply の結果から、残留応力分布が存在する状況において、試験片裏面の最表層に発生する内部応力 σ_{surface} と、SC 条件の σ_B が良く一致していることが分かる。一方、64ply では $\sigma_{\text{surface}} < \sigma_B$ となるだけでなく、48ply 同様に板厚中心から 4.2 mm の位置で、内部応力が最大かつ SC 条件の σ_B と一致した。このため、クラックが裏面の最表層ではなく試験片内部で発生し、早期破壊につながったといえる。48ply までの 3 条件では、Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布によって σ_B が向上するメリットを最大限に活用できる一方、残留応力分布が大きすぎる 64ply 条件の場合、内層部破壊が早期に発生する可能性がある事が示唆された。また、ここまでの 3 点曲げ試験並びに異なる板厚での成形解析結果を踏まえると、ひずみ履歴だけでなく残留応力分布量に関する解析結果の妥当性が検証されたといえる。

Table 5-4 Comparison of σ_B obtained by experiment with RCS obtained by FEA.

ply	Experiment			FEA
	SC	MC	$\Delta\sigma_B$	RCS [MPa]
64	38.8	54.0	15.2	24.9
48	38.9	52.5	13.6	15.3
32	36.8	48.2	11.4	9.7
16	38.5	43.5	5.0	1.8

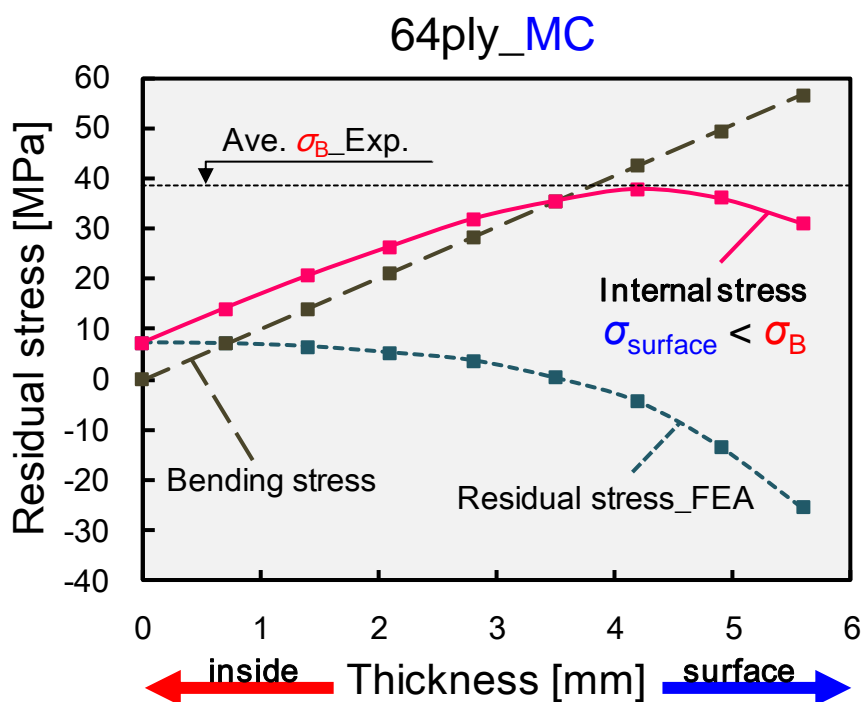


Fig. 5-22 Distribution of residual stress, bending stress and internal stress in the through thickness direction of 64ply laminate manufactured by MC condition.

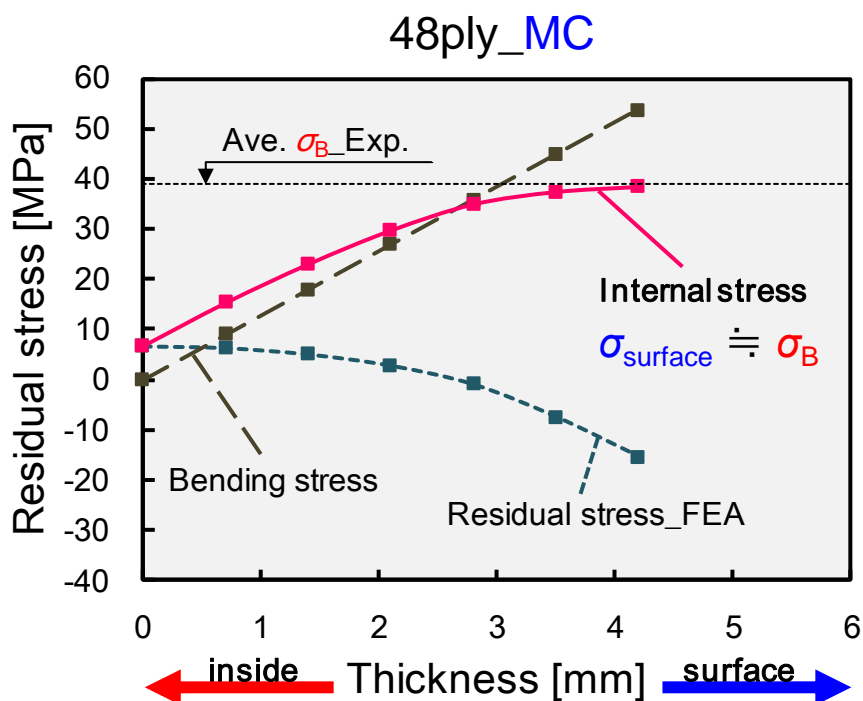


Fig. 5-23 Distribution of residual stress, bending stress and internal stress in the through thickness direction of 48ply laminate manufactured by MC condition.

5.6 結言

本研究では、厚板材を対象に、冷却過程時に発生する不均一温度分布に起因する Thermal Skin-Core 効果をもたらす残留応力/残留ひずみ分布について、FBG センサを用いたひずみ計測実験と前章で用いた成形解析を通して調査した。加えて、4種類の板厚の試験片で3点曲げ試験を実施した上で、以下の結論を得た。

1. 顕著な不均一温度分布が発生する MC,FC 条件では、Thermal Skin-Core 効果によって、冷却中の内部ひずみ履歴が板厚方向で異なる事を示した。材料表層部が比較的高弾性となった際に、比較的低弾性である中心部の収縮ひずみを拘束する事が主要因であることが明らかとなった。
2. 第4章で示した物性値並びに成形解析手法を厚板材にも応用した結果、MC 条件で確認された内部ひずみ分布を高精度に同定できる事を示した。内部応力分布についても同様に形成過程と分布が明らかとなった。
3. Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布について3点曲げ試験を通して評価した結果、SC 条件では曲げ強度が板厚で概ね一定である一方、MC 条件では板厚増加(Thermal Skin-Core 効果の影響増加)に従って、曲げ強度が増加する事が明らかとなった。また、残留応力分布が大きすぎる場合、材料裏面の最表層部で破壊が発生せず、中心部において材料の早期破壊が発生する事を示した。
4. 3点曲げ試験の試験結果と、解析により導出された MC 条件の残留応力を比較する事で、ひずみだけでなく応力に関しても解析結果の妥当性が示された。

第5章に関する参考文献

- [1] 社団法人 日本機械工業連合会, 財団法人 次世代金属・複合材料研究開発協会, 平成 20 年度 熱可塑性樹脂複合材料の航空機分野への適用に関する調査報告書, 2009.
- [2] J.A.E. Manson, J.C. Seferis, “Process simulated laminate (Psl) – A methodology to internal-stress characterization in advanced composite-materials,” *J. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 405–431, 1992.
- [3] P. P. Parlevliet, W. a W. van der Werf, H. E. N. Bersee, and A. Beukers, “Thermal effects on microstructural matrix variations in thick-walled composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 896–907, 2008.
- [4] T. J. Chapman, J. W. Gillespie, R. B. Pipes, J. -a. E. Manson, and J. C. Seferis, “Prediction of Process-Induced Residual Stresses in Thermoplastic Composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 24, no. 6, pp. 616–643, 1990.
- [5] P.P. Parlevliet, Dr thesis; Residual strains in thick thermoplastic composites – an experimental approach –, 2010.
- [6] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, and A. Beukers, “Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part I: Formation of residual stresses,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 6, pp. 1847–1857, 2006.
- [7] W. E. Lawrence, J. A. E. Manson, and J. C. Seferis, “Thermal and morphological skin-core effects in processing of thermoplastic composites,” *Composites*, vol. 21, no. 6, pp. 475–480, 1990.

第6章

直交積層及び擬似等方積層厚板成形時に発生する残留応力分布

6.1 緒言

航空機構造部材には、多方向から引張・圧縮・せん断・曲げ・捩りといった複雑な荷重モードが加えられるケースが多い。複合材、特に CFRP は繊維方向に強い異方性を示すため、繊維方向には優れた特性となる一方で、繊維直交方向の特性は樹脂に依存しており、強度や剛性に対して寄与しないといえる。そのため、第3,4,5章までに述べてきた一方向強化材よりも、強化繊維が直交二軸に配置される直交積層板や、強化繊維が $0,90,\pm 45^\circ$ 方向に配置され、面内剛性が等方性となる擬似等方積層板の方がより現実的な積層構成である。特に、擬似等方積層は、航空機構造に多く用いられている。

一方向強化材の場合、熱の異方性に伴う熱残留応力は存在しない一方で、上述した直交積層や擬似等方積層においては熱残留応力が必ず発生する。樹脂特性が支配的な 90° 層は大きな熱収縮が発生する中で、繊維特性が支配的な 0° 層によって熱収縮が拘束される。この結果、Fig. 6-1 に示すような 0° 層には圧縮、 90° 層には引張の熱残留応力が発生する。 90° 層中の引張方向の熱残留応力は、transverse crack のような複合材に特有の初期損傷発生原因となる。このため、熱残留応力に対して、Skin-Core 効果由来の残留応力が寄与する影響について調査する事は、一方向強化材のケースより実用上重要である。

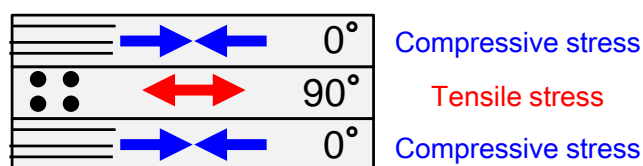


Fig. 6-1 Schematic of thermal residual stress due to thermal anisotropy.

これまでに、Patricia らによって、直交積層材の場合には、一方向強化材よりも残留応力分布が拡大する事が報告されている[1]。また、SUNDERLAND によって、GF/PEI の非対称直交積層板を対象に、成形解析及び層除去法を用いた残留応力分布評価が実施されている[2]。この結果から、板厚方向の温度分布の有無に限らず、 90° 層と 0° 層にそれぞれ異なる応力分布が発生している事が明らかとなった。しかしながら、非対称積層に加えて、極端な不均一温度分布を生み出すために非対称冷却を実施しており、応力発生メカニズムが複雑である。加えて、Thermal Skin-Core 効果が直交積層板の残留応力分布形成に与える影響や、熱の異方性に由来する熱残留応力に対する Thermal Skin-Core 効果の影響については調査が不十分である。

そこで、本章では対称積層/対称冷却である直交積層板や擬似等方積層板に発生する冷却中内部応力履歴並びに残留応力分布を、成形解析から明らかにする。同時に、Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布と熱の異方性に起因する熱残留応力分布の割合から、その影響度を明らかにすることを目的とした。本章の構成は以下の通りである。まず初めに、第 6.2 節で 0° 層と 90° 層の割合が異なる 2 種類の直交積層板を対象に成形解析を実施し、 0° 層の拘束量の違いや熱残留応力分布に対する Skin-Core 効果の影響について述べる。第 6.3 節では、擬似等方積層板を対象とした成形解析結果を述べた上で、擬似等方積層厚板の衝撃試験結果から、残留応力分布が力学特性(ここでは衝撃特性)に与える効果を検証する。最後にこれらの結果をもって、非一方向強化材成形時の急速冷却手法の有用性について述べる。

6.2 直交積層厚板成形時に発生する残留応力分布

6.2.1 解析概要

解析モデルとして、第 5.4 節と同様に 48ply 試験片の X-Y 面, Y-Z 面, Z-X 面对称となる 1/8 モデルを用いた。 0° 層と 90° 層の割合が異なる $[0_2/90_{22}]_s$ と $[0_2/90_2]_{6s}$ の 2 種類の積層構成を仮定し、前者を CP_1、後者を CP_2 と定義する。各積層構成を表した解析モデル X-Y 断面を Fig. 6-2 に示す。本章では応力のみを評価するため、FBG センサをモデル内に再現していない。解析に用いる物性値や温度条件は、第 5.4 節と等しく、SC, MC 両条件で成形解析を実施した。一方向強化材での結果と対応させるために、[surface]、[near surface]、[inside]に対応する Y 座標での応力履歴を評価する事が好ましいが、仮定した積層構成の都合上、3-4ply, 11-12ply, 24-25ply 間の解析結果を、[surface]、[near surface]、[inside]とした。成形解析の流れ

についても、第5.4節同様である。

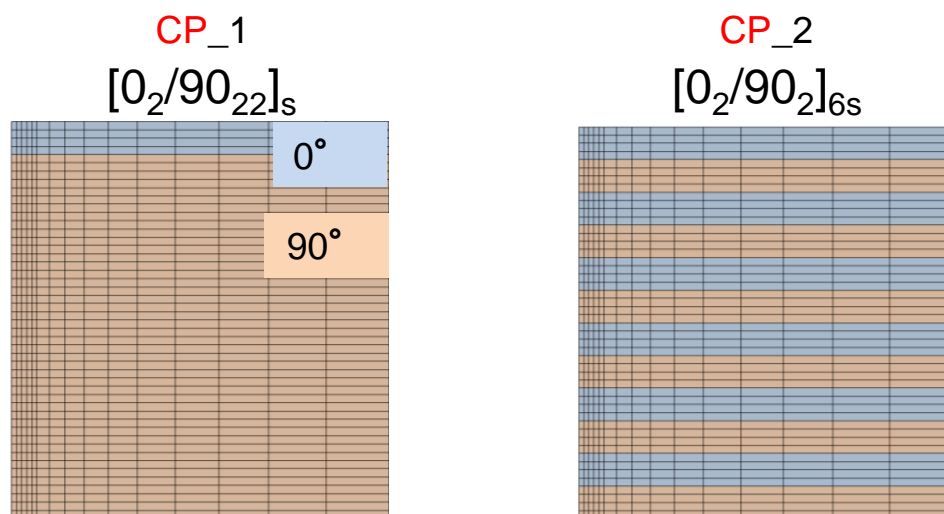


Fig. 6-2 X-Y plane cross-section views of finite element analysis model expressing cross-ply laminates; CP_1 and CP_2.

6.2.2 解析結果

まずはじめに、SC,MC条件のCP_1における 0° 層(最表層部)と、 90° 層である[inside]の内部応力履歴をFig. 6-3, 6-4に示す。固化開始温度 T_s 以降、熱の異方性に起因して、 0° 層では圧縮、 90° 層では引張の内部応力が形成されていく。 0° 層と 90° 層それぞれに発生する熱残留応力分布は、SC条件で約210MPa、MC条件で約150MPaとなった。第5章で取り扱った一方向強化材に発生したThermal Skin-Core効果由来の残留応力分布と比較すると、一桁大きい値であることが分かる。冷却条件間での分布量の差異は、それぞれの弾性率発現モデルに起因していると考えられる。

続いて、CP_1の 90° 層内に発生する内部応力に着目し、[surface], [near surface], [inside]における応力履歴をFig. 6-5,6-6にそれぞれ示す。SC条件では、板厚方向で内部応力履歴に差異はなく、引張応力が単調増加していき、冷却中も冷却後も応力分布が発生していない事が確認された。つまり、不均一温度分布が存在しない場合、熱残留応力は板厚方向 90° 層内で一定となる。一方、MC条件ではガラス転移温度 T_g 以降で、板厚方向で応力履歴に差異が発生し、残留応力分布も僅かに確認された。これは、Thermal Skin-Core効果による影響だと考えられ、早期に冷却され高弾性となった[surface]に発生する熱応力(引張方向)を、比較的弾性である[near surface]や[inside]が拘束していることが原因であると考えられる。このため[surface]では、[inside]よりも低い残留引張応力となった。最終的に 90° 層に発生した応

力分布を、Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布として仮定すると、約 1.4 MPa であった。このように、MC 条件では 90° 層に発生する熱の異方性のみ起因する熱残留応力を真に同定する事が出来ないため、[inside]の残留応力(13.9 MPa)を用いて 90° 層の熱残留応力を仮定した。この熱残留応力に対する Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布量の割合及び、Fig. 5-15 に示した 48ply 一方向強化材の[surface]と[inside]間に発生する残留応力分布量(14.7MPa)に対する割合を算出すると、それぞれ約 10%となった。

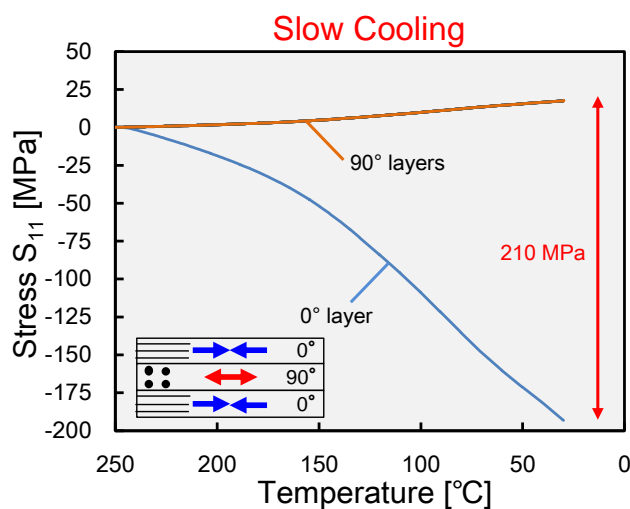


Fig. 6-3 In-plane stress development generated in 0° and 90° layers of CP_1 with SC condition.

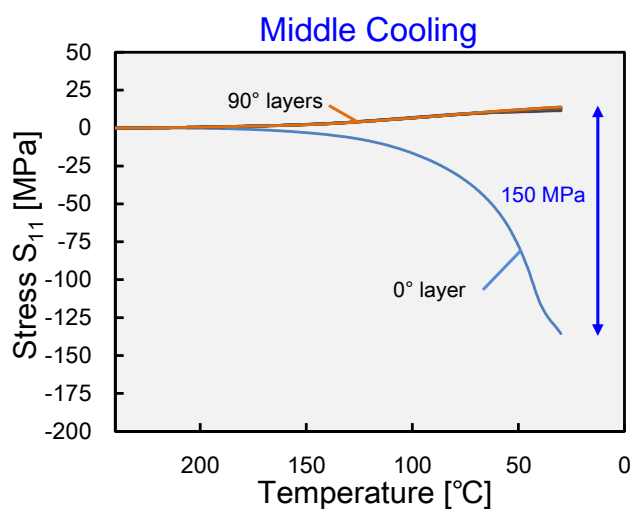


Fig. 6-4 In-plane stress development generated in 0° and 90° layers of CP_1 with MC condition.

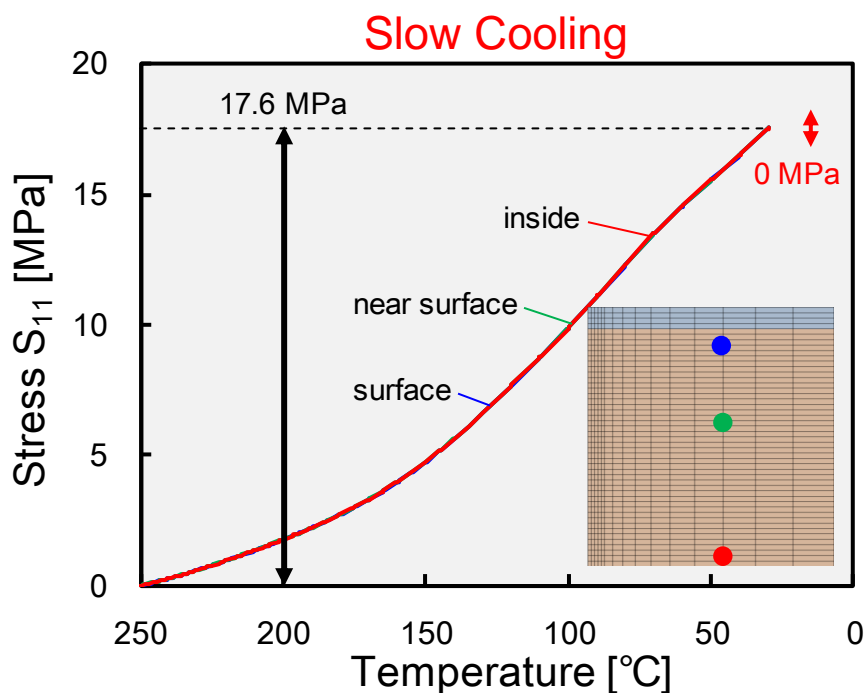


Fig. 6-5 In-plane stress development generated in 90° layers at each focused point of CP_1 with SC condition.

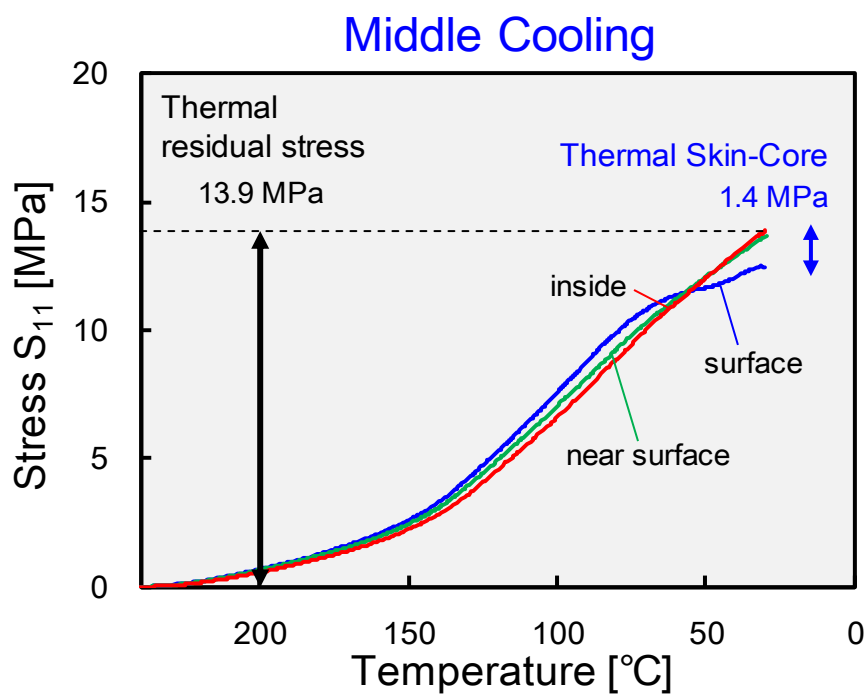


Fig. 6-6 In-plane stress development generated in 90° layers at each focused point of CP_1 with MC condition.

CP_2においても冷却中0°層には圧縮、90°層には引張応力が形成されていった。CP_2における90°層内に発生する内部応力の履歴をFig. 6-7, 6-8にそれぞれ示す。CP_1と同様に、SC条件では内部応力の履歴が板厚方向で一定であった。0°層の割合がCP_1よりも増加したことから、熱残留応力が大きくなった。一方、MC条件では僅かに応力履歴に差異が発生しているが、CP_1と比較して残留応力分布量が0.6Mpaと減少した。分布量の減少は、90°層が連続しておらず、90°層内で発生するひずみや応力の拘束が減少したためだと考えられる。このため、CP_2ではThermal Skin-Core効果そのものを無視出来るといえる。CP_1と同様に、[inside]の残留応力で仮定される熱残留応力(16.9 MPa)や一方向強化材での残留応力分布量に対するCP_2の90°層内残留応力分布量(0.6 MPa)の割合を算出すると、それぞれ約4%となる事が分かった。このため、0°層割合の増加に伴って、直交積層板に発生するThermal Skin-Core効果の残留応力分布に及ぼす影響が、極めて限定的になる事が確認された。また、Fig. 6-6, 6-8で確認された内部応力分布の発生温度が、一方向強化材と比較して低温側になっていることも、Thermal Skin-Core効果より熱の異方性の影響が大きい事を表しているといえる。また、先行研究[1]で述べられてきた、直交積層板における残留応力分布が一方向強化材よりも顕著となるという報告は、熱の異方性による熱残留応力が支配的であり、Thermal Skin-Core効果が原因でない事が明らかとなった。

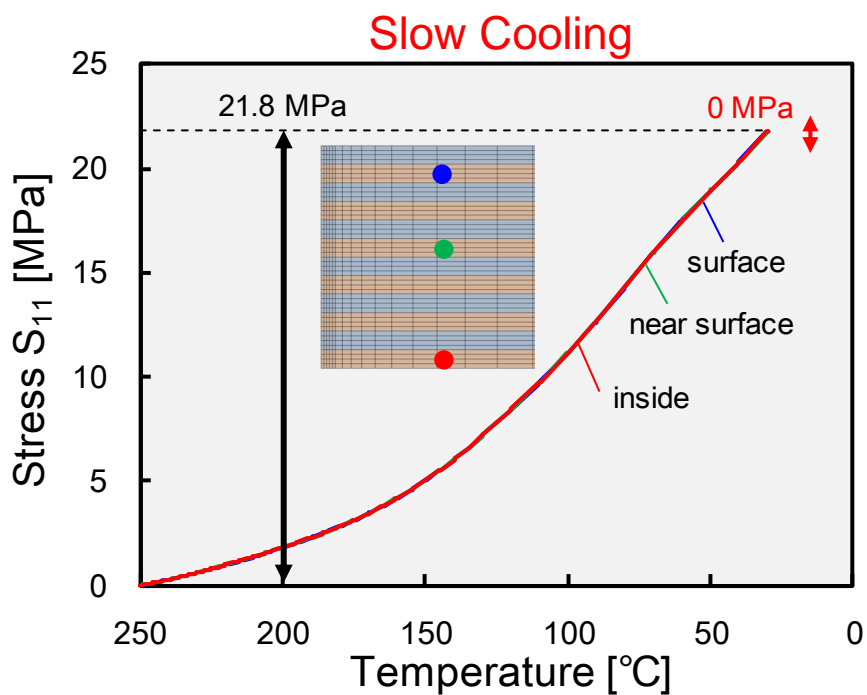


Fig. 6-7 In-plane stress development generated in 90° layers at each focused point of CP_2 with SC condition.

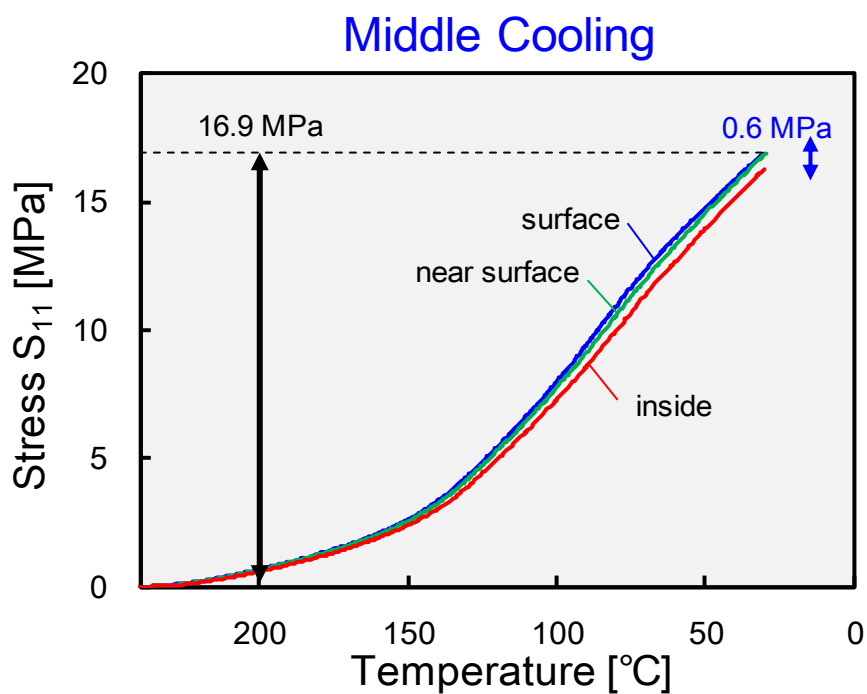


Fig. 6-8 In-plane stress development generated in 90° layers at each focused point of CP_2 with MC condition.

6.3 擬似等方積層厚板成形時に発生する残留応力分布

第 6.2 節では、直交積層厚板を対象に成形解析を実施し、Thermal Skin-Core 効果が残留応力分布に及ぼす影響について調査した結果、その影響は一方向強化材と比較して限定的であることが明らかとなった。本節では、より実用的で航空機構造に用いられている擬似等方積層板における Thermal Skin-Core 効果の影響を明らかにする。

6.3.1 解析概要及び解析結果

用いた解析モデルは、第 5.4 節と同様である。設定した積層構成は、面内剛性が擬似等方となる[45/0/-45/90]6s の 48ply である。用いる物性値や温度条件は、第 5.4 節と等しく、SC,MC 両条件で成形解析を実施した。設定した積層構成の都合上、解析結果を、[surface], [near surface], [inside]のように評価できないため、合計 6 層存在する 90° 層の結果を比較・評価する事とした。

まず初めに両冷却条件で導出された、表層から 1~4ply 目の[45/0/-45/90]と、21~24ply 目の[45/0/-45/90]における内部応力履歴を Fig. 6-9 にまとめて示す。熱の異方性によって、0° 層を除く 3 つの積層方向で引張応力が形成され、0° 層では直交積層板と同様に圧縮応力が形成された。この定性的な傾向は、冷却条件や Y 座標位置に依らず、一定であった。1~4ply 間と 21~24ply 間の結果を比較すると、応力履歴に差異はなく、MC 条件においても Thermal Skin-Core 効果が残留応力分布に及ぼす影響が確認されなかった。Fig. 6-9 に合わせて示した 90° 層のみの内部応力履歴を比較した場合においても、板厚方向に分布が発生しておらず、擬似等方積層板においては、Skin-Core 効果が無視できることが示された。

6.3.2 衝撃試験による衝撃特性の評価

擬似等方積層における残留応力分布が板厚方向 90° 層内で一様となる事を示したが、力学特性に与える影響について実験的に検証することも重要である。先に述べた通り、航空機構造では第 6.3 節で取り扱っている擬似等方積層が広く採用されている。また、第 1.1 節で紹介した通り、複合材における衝撃特性は非常に重要なパラメータである。このため、各種冷却条件で成形された擬似等方積層厚板の衝撃試験を実施する事とした。

衝撃試験に用いる試験片は、解析モデル同様[45/0/-45/90]6s の 48ply、100 mm 角とした。設定した冷却条件は、[Slow Cooling: SC], [Middle Cooling: MC], [Fast Cooling: FC]の 3 種類である。尚、温度条件はこれまでと同様であるが、圧力条件のみ 1.5 MPa としている。

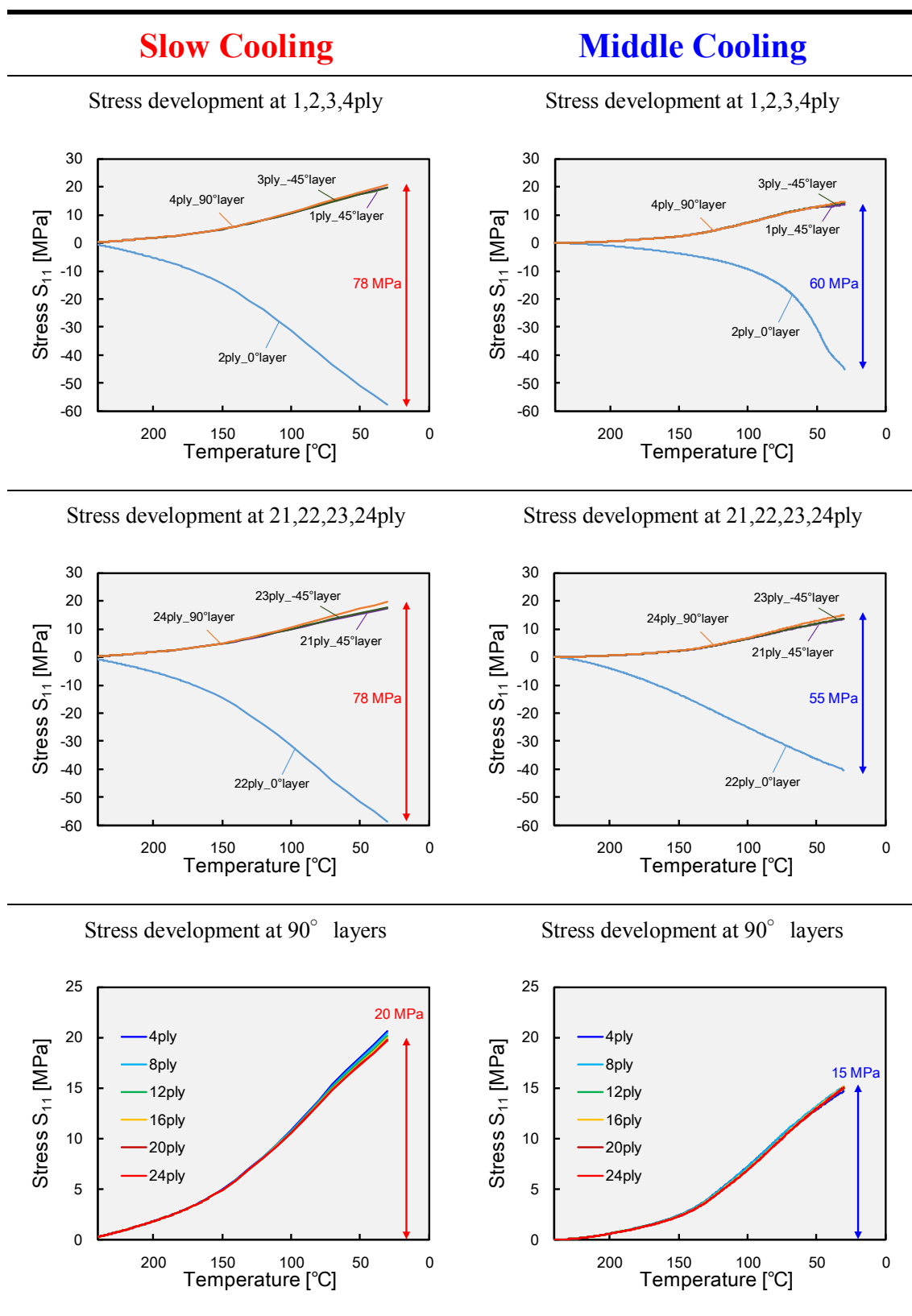


Fig. 6-9 In-plane stress development in quasi-isotropic laminates at various location.

試験実施にあたって、落錘式衝撃試験装置(IITM-18S-KW, YONEKURA MFG Co.,LTD.)を用いた。Fig. 6-10 に試験装置を示す。JIS K-7089 を参照し、試験片コーナー端部の4点をクランプ固定した。衝撃エネルギーの設定には、JIS K-7089 内に記載されている「試験片の厚さ1mm 当たり 6.67J」を用いた。各試験片で板厚にバラつきがあるが、総じて約 45J の衝撃エネルギーを付与する事とした。なお、Impactor(重量 5.6 kg)落下後の2度打ち防止機構が存在しており、試験片と Impactor とのコンタクトは一度である。衝撃試験後、超音波探傷装置(Matrixeye NX, TOSHIBA POWER SYSTEMS INSPECTION SERVICES CO., LTD.)による衝撃損傷面積の評価を実施した。

各試験片の超音波探傷図(上面図と側面図)を、Fig. 6-11 にまとめて示す。また、画像処理を通して上面から投影された衝撃損傷面積を導出し、Fig. 6-11 に合わせて示す。結果から、全ての試験片で、層間剥離を含む損傷が衝撃表面側から裏面側に向かって螺旋状に進展・拡大している事が確認された。また、冷却速度の上昇に伴い、損傷面積が低下することが明らかとなった。この結果は、先行研究[3]でも示された通り、冷却速度が速いほど衝撃損傷面積が減少した。この理由は、モード I やモード II の破壊靱性値に起因している。付録 B に、各モードの試験である Double Countilever Beam (DCB)と End Notched Flexure (ENF)の結果を示すが、CF/PPS でも冷却速度の上昇によって各破壊靱性値も上昇することが分かっている。衝撃試験の結果と成形解析の結果を踏まえると、90° 層内の残留応力分布、特に Thermal Skin-Core 効果の影響よりも破壊靱性値の大小が衝撃特性にクリティカルな効果を及ぼしていることが判明した。この事から、実用上重要となる多方向積層板においては、残留応力や衝撃特性といった品質だけでなく生産性の観点からも急速冷却手法が有用であると、いえる。

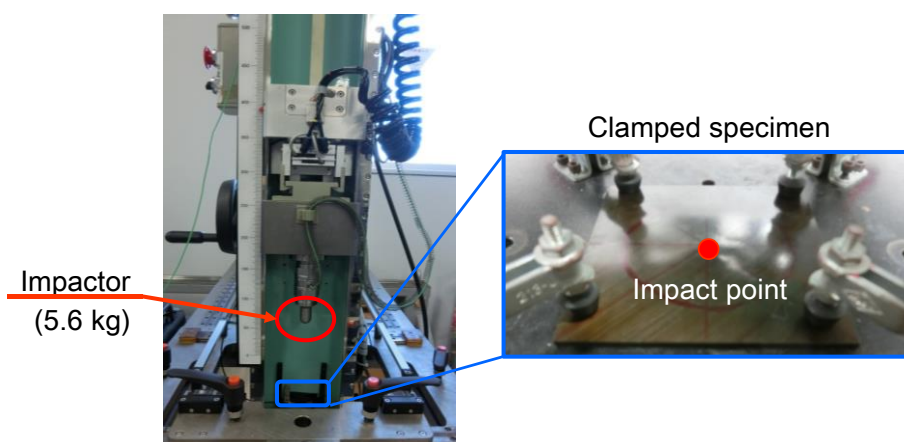
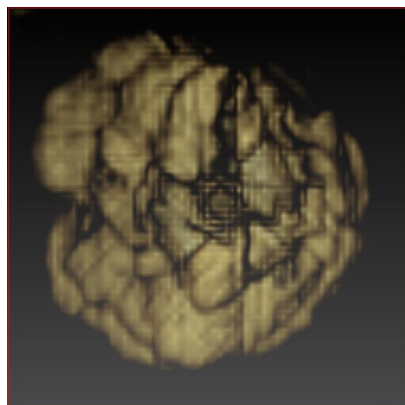


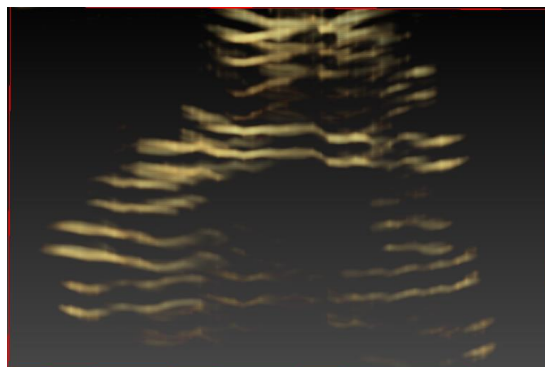
Fig. 6-10 Impact test setup.

Slow Cooling Damage area : 2208 mm²

Top view



Side view

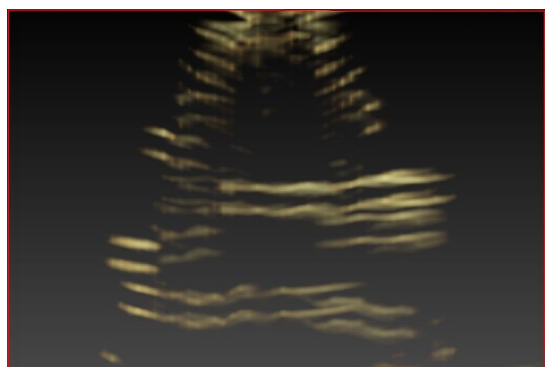


Middle Cooling Damage area : 1569 mm²

Top view

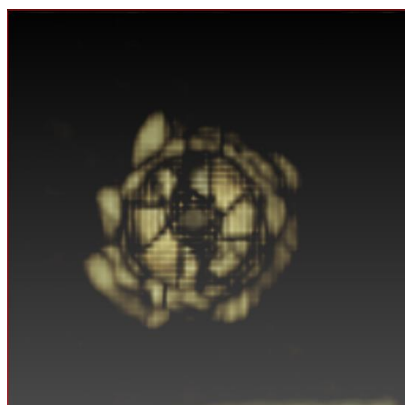


Side view



Fast Cooling Damage area : 819 mm²

Top view



Side view

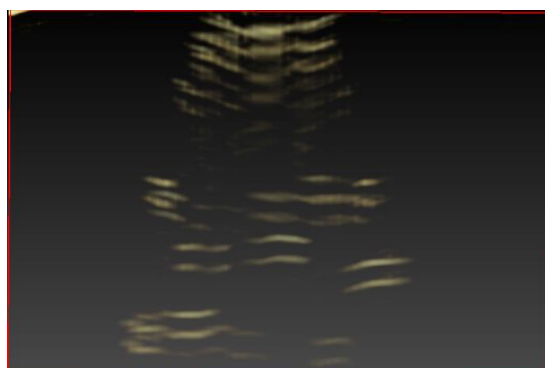


Fig. 6-11 Image of impact damage area in specimens with three cooling conditions obtained by ultrasonic flaw detection.

6.4 結言

本研究では、実用上重要となる直交積層並びに擬似等方積層といった多軸方向に積層された厚板材を対象に、Thermal Skin-Core 効果が残留応力分布に及ぼす影響について、成形解析を通して評価し、以下の結論を得た。

1. 0° 層が含まれる場合、熱の異方性によって熱残留応力が発生するが、 $[0_2/90_{22}]$ や $[0_2/90_2]_{6s}$ といった直交積層板の 90° 層内に発生する Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布量は熱残留応力と比較してそれぞれ約 18%, 約 4%と非常に小さいことを示した。
2. 擬似等方積層板では、Thermal Skin-Core 効果の影響が無視可能である事を示した。擬似等方積層厚板の衝撃試験を通して、成形時冷却速度の上昇とともに衝撃損傷面積が減少することが確認された。
3. 直交積層板で 0° 層の割合が増えた場合や擬似等方積層板では、品質と生産性の向上が見込まれる急速冷却手法が有用である事が示唆された。

第6章に関する参考文献

- [1] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, and A. Beukers, “Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part I: Formation of residual stresses,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 6, pp. 1847–1857, 2006.
- [2] P. Sunderland, W. Yu, and J. A. Mnson, “A thermoviscoelastic analysis of process-induced internal stresses in thermoplastic matrix composites,” *Polym. Compos.*, vol. 22, no. 5, pp. 579–592, 2001.
- [3] S. L. Gao and J. K. Kim, “Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part III: Impact damage performance,” *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 6, pp. 775–785, 2001.

第7章

アニール処理中のその場ひずみ計測による 残留応力分布同定

7.1 緒言

成形中の内部状態特に、応力やひずみの形成に冷却速度が重要な役割を果たしている事はこれまでに述べてきた通りである。結晶性 CFRTP では、冷却速度が結晶化挙動の支配因子である事から、残留応力/残留ひずみも結晶化温度 T_c や結晶化度 DOC に依存している事は、成形モニタリングや成形解析を通して明らかである。これに加えて、第5章で述べた通り、一方向強化材においては Thermal Skin-Core 効果によって、板厚方向に残留応力/残留ひずみ分布が発生する。しかしながら、Thermal Skin-Core 効果が発生するような急速冷却過程を伴う成形条件の場合には、結晶化挙動が十分進展せず、製品設計上求められる DOC や材料特性に到達しない可能性がある[1]。そのため、成形後に製品を加熱する事で、冷結晶化を引き起こして DOC を上昇させる、アニール処理と呼ばれる熱処理が実施される場合がある[1]。

これまでに、アニール処理による材料特性の変化や残留ひずみの変化に関して調査した先行研究[2-4]がある。Hsieh ら[2]は、PEI 樹脂をベースとした結晶性熱可塑樹脂を対象に、アニール処理時の加熱温度並びに加熱時間が結晶状態や DOC に与える影響を、示差走査熱量測定や X 線回折装置を用いて評価した。この結果、加熱時間や加熱温度の上昇・増加に伴い、結晶状態が改善されて T_m が上昇する事が示された。Unger ら[4]によって、急冷された CF/PEEK の一方向強化材を対象に、試験片表面に埋め込まれた耐熱ひずみゲージを用いて、アニール処理中に発生する残留ひずみ変化の計測が行われている。これらの結果から、 $T < T_g$ の温度領域において加熱・冷却の温度サイクルを試験片に付与した場合、残留ひずみがほとんど変化しない一方で、 $T > T_g$ の温度領域で温度サイクルを付与すると、残留ひずみ

が不可逆的に変化し、圧縮ひずみが増加する。特に、冷結晶化温度(T_c)付近では、大きな圧縮ひずみの増加が確認されている。この結果、アニール処理に伴う DOC の上昇に従って、圧縮の残留ひずみが増加する事が明らかとなった。

本研究内においても、Fig. 7-1 に示すように、直交積層板のアニール処理に伴う Transverse Crack の発生を予備実験から明らかにしており、アニール処理と残留応力/残留ひずみの関係性は、調査対象としての意義が高いといえる。しかしながら、第 5 章で取り扱ったような厚板材の残留応力/残留ひずみ分布に与えるアニール処理の影響については、先行研究[1]において、その実施目的を材料特性や残留応力分布の低減及び均質化として述べられているものの、実験並びに解析が実施されておらず調査の余地があると言える。

そこで、本章では第 5 章で用いた 48ply の一方向強化厚板を対象にアニール処理を実施し、FBG センサを用いたその場ひずみ計測から残留ひずみ分布変化を同定する事を主目的とする。本章の構成は以下の通りである。まず、第 7.2 節において、アニール処理時の加熱温度/加熱速度の選定結果について述べる。次に、第 7.3 節において、3 種類の冷却過程後の厚板にアニール処理を実施し、残留ひずみ分布の変化に関する実験結果を述べる。最後に第 7.4 節で DOC の板厚方向分布に起因する Morphological Skin-Core 効果について解析を用いて考察し、残留応力分布低減のメカニズムを検証する。加えて、第 5.5.2 節同様に 3 点曲げ試験を実施し、アニール処理前後での曲げ強度変化を通して応力低減量の妥当性を検証する。

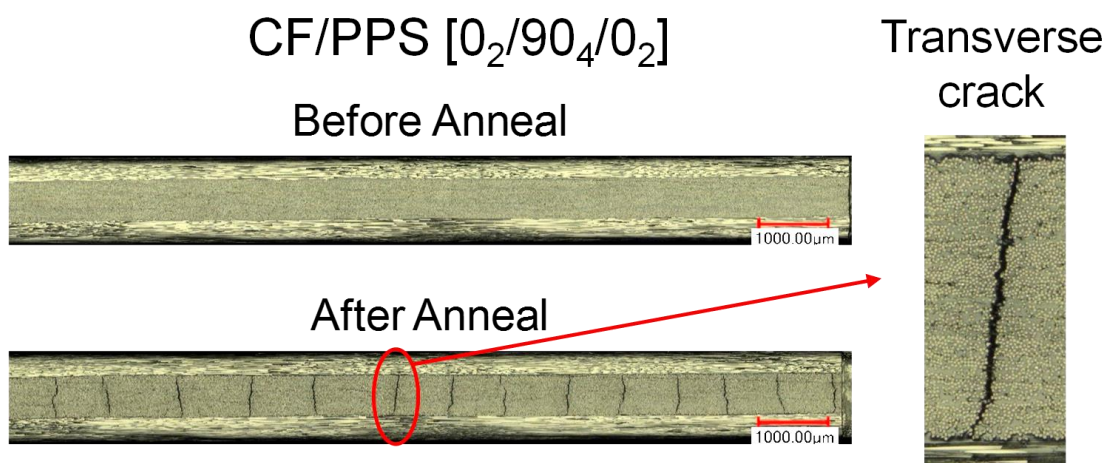


Fig. 7-1 Transverse crack due to annealing.

7.2 アニール処理条件の選定

本節では、CF/PPS のアニール処理で重要となる加熱温度と加熱速度の選定を、DSC を通して実施する。これらのパラメータの設定は、冷結晶化の促進を左右すると考えられる。本研究では、第 2.2 節と同様に(DSC 8500, Perkin Elmer Co., Ltd.)を使用して、CF/PPS(炭素繊維 : AS4A, PPS : CETEX TC1100, TenCate)のプリプレグシートを対象に、下記の温度サイクルを通して反応熱流を計測した。

1. 昇温過程

本過程では、室温から- 50 °C まで冷却後、350 °C まで 100 K/min で試料を加熱した。

2. 冷却過程

本過程では、350 °C から- 50 °C まで、- 500 K/min, - 200 K/min の 2 条件で試料を冷却した。この冷却速度は、それぞれ後述の第 7.3 節における FC,MC 条件に相当する。

3. アニール処理過程

本過程では、2.において各速度で冷却された試料を- 50 °C から 350 °C まで 2 K/min, 30 K/min の 2 条件で加熱した。本過程からは、加熱速度別のアニール処理に伴う冷結晶化挙動が明らかとなる。発生する反応熱流履歴より、加熱温度と加熱速度を設定する。

測定に用いた CF/PPS シート材の厚みは約 180 μm であり、アルミニウム製 $\text{\O}4\text{ mm}$ の封入パン内に、隙間が生まれないように、重量約 5.5 mg から成る 1 層分のシートを封入した。冷却条件(-500 K/min, - 200 K/min)と加熱条件(2 K/min, 30 K/min)の組み合わせが 4 通り存在する。それぞれを Condition A,B,C,D で定義し下記に記す。同一試料に対して、Condition A~D まで合計 4 回付与した。試料数は 3 点とした。

Condition A : 冷却条件 (-500 K/min) \times 加熱条件 (2 K/min)

Condition B : 冷却条件 (-500 K/min) \times 加熱条件 (30 K/min)

Condition C : 冷却条件 (-200 K/min) \times 加熱条件 (2 K/min)

Condition D : 冷却条件 (-200 K/min) \times 加熱条件 (30 K/min)

Fig. 7-2 に全ての Condition における過程 3 の熱流履歴を、30 °C から 330 °C の温度範囲のみ抽出して示す。Fig. 2-2 に示したように、冷結晶化による発熱反応が全結果で確認された。確認された発生発熱量 Q_{EX} を Table 7-1 に示す。過程 2 における冷却条件別に結果を比較すると、加熱速度に関わらず FC 条件を実施した試料で発熱量 Q_{EX} が大きかった。これは、過程 3 前の DOC に起因しており、第 3.2 節で得られた結果と合致するものである。また、過程 3 における加熱速度別に結果を比較すると、加熱速度の上昇に伴い Q_{EX} が低下した。つまり、加熱速度が速い場合、冷結晶化挙動が完全に進展されないといえる。

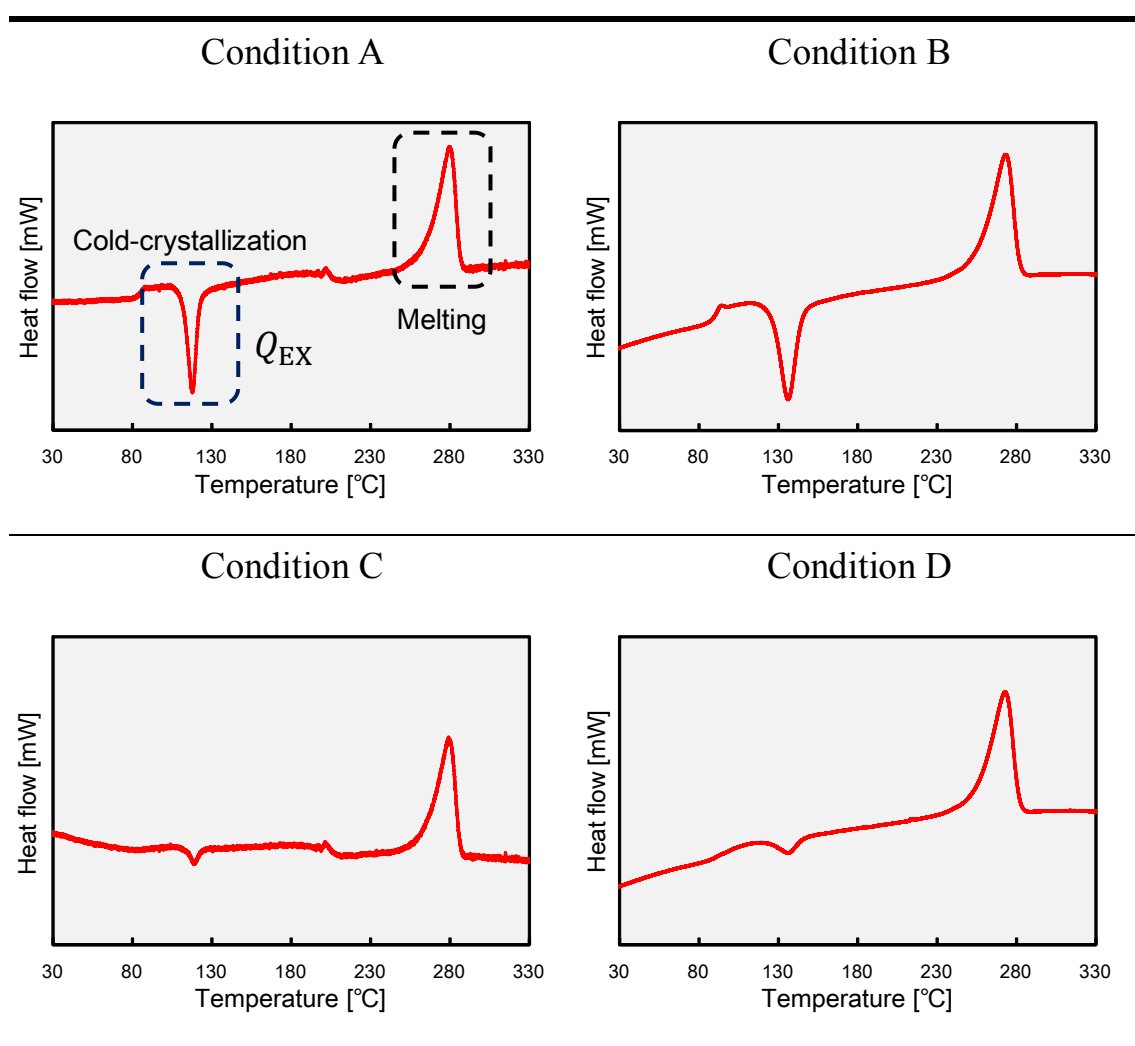


Fig. 7-2 Heat flow history for the temperature range from 30 °C to 330 °C during four different annealing conditions measured by DSC.

Table 7-1 Exothermal heat flow per unit weight in each annealing condition.

Annealing condition	Q_{EX} due to cold-crystallization [J/g]
Condition A	10.71
Condition B	8.55
Condition C	4.60
Condition D	3.42

4条件共通して $115^{\circ}\text{C} < T < 175^{\circ}\text{C}$ の温度領域において発熱反応が発生しており、この間冷結晶化が継続している。しかし、Table 7-1 で最も Q_{EX} が大きかった Condition A では、約 90°C から発熱反応が開始していた。DOC が低いために、 T_g 以上ですぐに冷結晶化が開始したと考えられる。さらに、発熱反応のピーク温度に着目すると、冷却条件によらず加熱条件間で差異が確認された。加熱速度の遅い Condition A,C では発熱反応のピーク温度が約 121°C となった一方、Condition B,D では約 142°C であった。また、全条件共通して $T > 250^{\circ}\text{C}$ の温度領域で溶融に伴う吸熱反応が開始している。つまり、 $T > 250^{\circ}\text{C}$ では既存の結晶が徐々に消失していく。このため、CF/PPS のアニール処理条件について、DSC の測定結果から下記の事が結論付けられた。本研究では、アニール処理時の加熱条件として、加熱温度を 200°C 、加熱速度を 2 K/min に設定した。

加熱温度 : $175^{\circ}\text{C} < T < 250^{\circ}\text{C}$ の範囲で選択する事

加熱速度 : 2 K/min のように加熱速度が遅い方が好ましい事

7.3 厚板材アニール処理中のその場ひずみ計測実験

前節で DSC 計測から設定したアニール条件に基づき、成形時に発生した板厚方向の残留ひずみ分布に対して、アニール処理が与える影響をその場ひずみ計測実験から明らかにする。特に、これまでに述べてきた不均一温度分布による Thermal Skin-Core 効果だけでなく、冷却速度分布がもたらす DOC 分布による Morphological Skin-Core 効果のメカニズムや影響についても言及する。

7.3.1 実験概要

本研究では、第5.3節で用いた48plyのCF/PPS一方向強化材からなる成形後試験片を対象にアニール処理を実施し、残留ひずみの変化を計測した。Long-tail sensorとK型熱電対がそれぞれ4-5ply [surface], 12-13ply [near surface], 24-25ply [inside]間に1本ずつ配置されている。アニール処理前の状態は、SC, MC, FC条件の3状態とした。FC条件については、第5章でもひずみ計測のみで成形解析を実施していないが、急速冷却可能な手法として工業的にも採用されている [5]。冷却速度が最も速くなるFC条件では、板厚方向で温度だけでなく冷却速度も分布することが想定され、Fig. 1-10に示した様にparabola形状のDOC分布が発生する。

前節の結果を基に、アニール処理として30℃から250℃まで試験片を2 K/minで加熱した。処理中を通して、試験片と加熱に用いる銅板を接触させたまま、圧力は付与しなかった。200℃到達直後、加熱を停止し、第5.3.1節で述べたSC条件で試験片を冷却した。その他の試験・計測環境は、第5.3節と同様である。

7.3.2 実験結果

Fig. 7-3(a)~(c)にそれぞれSC, MC, FCのアニール全過程でのひずみ履歴を示す。成形時の冷却条件によって、既に残留ひずみ分布が形成されている場合もあるが、アニール処理中のひずみ履歴のみを評価するため、アニール処理前30℃の状態を新たにひずみのゼロ点とした。図中の左半分が加熱、右半分が冷却中履歴である。

SC条件試験片では、成形時の冷却過程で温度分布・冷却速度分布ともにほぼ均一であり、Thermal Skin-Core効果による残留ひずみ分布が僅かであった。第2.2節の結果から、10 K/minで冷却されたプリプレグは冷結晶化時の発熱量 Q_{EX} がほぼ0であることから、アニール処理によるDOCの増加も0であると言える。この結果に対応して、Fig. 7-3(a)に示したひずみ履歴も、加熱・冷却共に板厚方向でひずみ分布が発生していないだけでなく、アニール処理前後で確認されたひずみ変化は約230 $\mu\epsilon$ と極めて小さい。よって、SC条件後のアニール処理が、残留ひずみを分布だけでなくその量も変化させない事が示された。

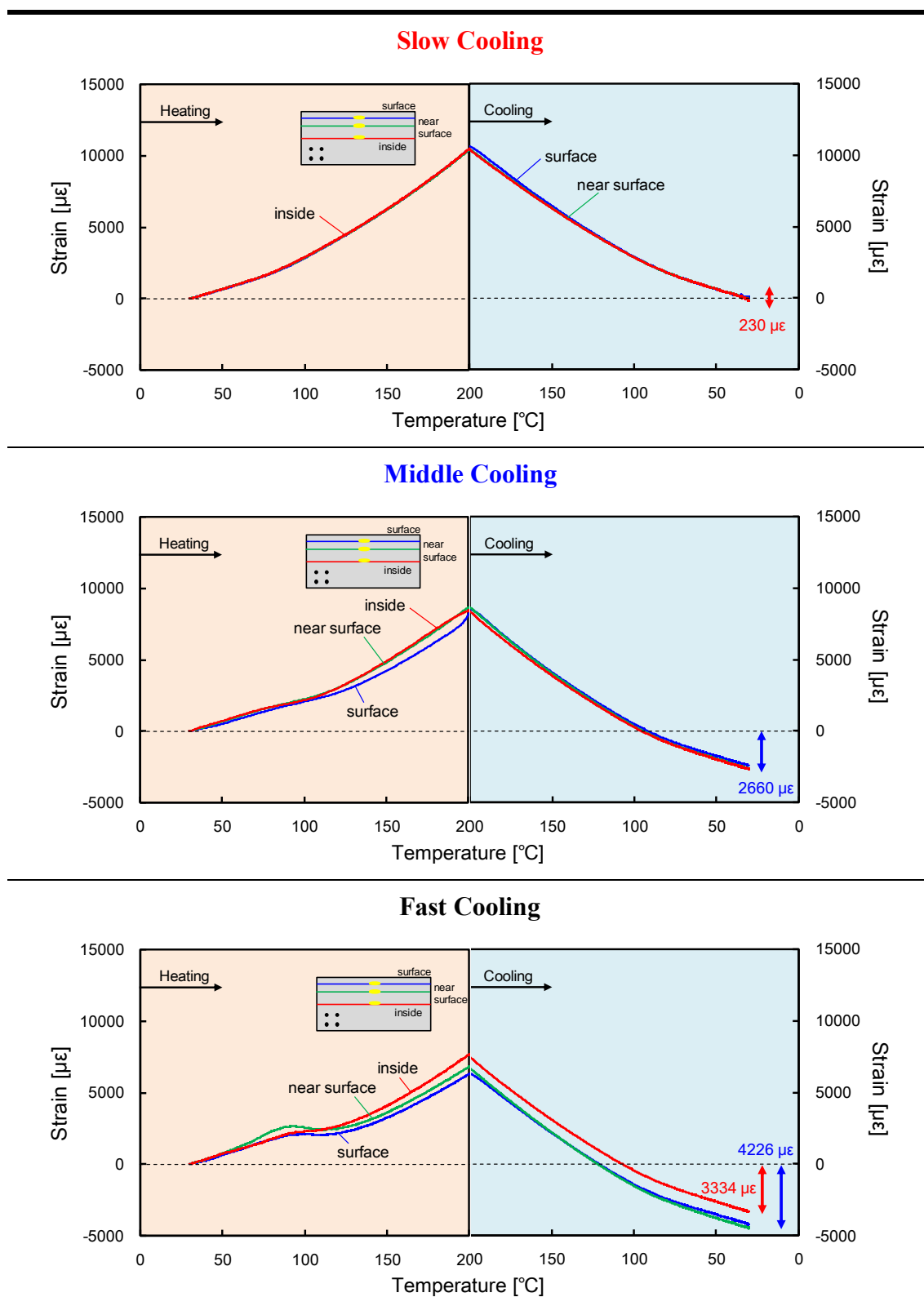


Fig. 7-3 In-plane transverse strain histories during annealing process after each cooling condition: (a) Slow Cooling, (b) Middle Cooling and (c) Fast Cooling.

次に、Fig. 7-3(b)に示した MC 条件では、加熱中に残留ひずみ分布が変化した。[surface]のみ、計測されたひずみが小さく、冷結晶化に伴う収縮ひずみの発生が他の計測位置と比較してより顕著であったといえる。ひずみ分布の変化開始温度は約 110 °C であり、第 7.2 節の DSC 計測結果で示された発熱反応履歴と矛盾していない。200 °C の時点におけるひずみを SC 条件の結果と比較すると、約 2500 $\mu\epsilon$ であり、冷結晶化による収縮ひずみが試験片全体で発生している事を示している。[surface]のみにより大きな収縮ひずみが発生した理由として、冷却速度の分布が挙げられる。[surface]以外の 2 計測地点の冷却速度は、159 K/min, 154 K/min とほぼ等しい一方で、[surface]では 223 K/min と、約 70 K/min の差異がある。これが、DOC 分布を発生させ、より低い DOC の[surface]では収縮ひずみ量が他よりも大きくなったと考えられる。一方、冷却中のひずみ分布は一定であり、加熱終了時点で発生していた収縮ひずみ量だけ、アニール処理開始時よりも残留圧縮ひずみが増加した。冷結晶化が加熱中に十分に進展した事で、冷却過程前に DOC が板厚方向で一定となっている事が推測される。冷却中に発生した熱収縮ひずみ量は、SC 条件と比較してほぼ等しかった。MC 条件の結果の中で最も重要な事として、Thermal Skin-Core 効果の残留ひずみ分布はアニール処理によって緩和せず、ひずみ量だけが増加し残存する事が明らかとなった。よって、残留応力分布も変化しないと推測される。

最後に、Fig. 7-3(c)に示した FC 条件の結果について述べる。FC 条件では成形時に板厚方向で最大温度差が 161 °C となった事から、MC 条件以上の Thermal Skin-Core 効果が発生していると予想される。これに加えて、冷却速度が板厚方向で大きく異なり、[surface]では 700 K/min、[near surface]では 178 K/min、[inside]では 159 K/min と、試験片表層部では瞬間的に固化及び冷却が完了する。このような状態では、試験片板厚方向に DOC の不均一分布が発生し、アニール処理時に Morphological Skin-Core 効果を引き起こす。Fig. 7-4 に Morphological Skin-Core 効果の概略図を示す。DOC の違いによって、アニール処理時の冷結晶化に伴う収縮ひずみ量が異なるため、これによって Thermal Skin-Core 効果とは逆の拘束状態が材料板厚方向に生み出される。つまり、材料表層部に引張応力、中心部に圧縮応力が発生する。この応力が [1]で述べられている残留応力分布の低減や均質化の駆動力となっていると考えられる。

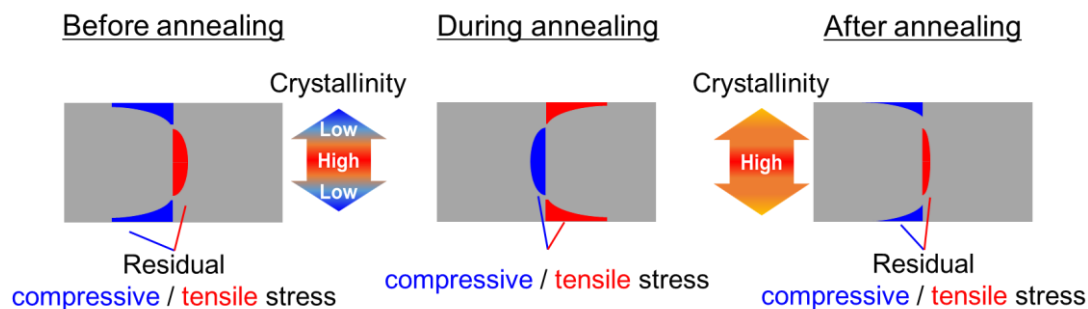


Fig. 7-4 Schematic of residual stress re-distribution mechanism due to morphological skin-core effect based on non-uniform cooling rate and DOC distribution.

本研究の結果においても、Fig. 7-3 内の左半分で示した加熱時に、板厚方向で MC 条件よりも明確に残留ひずみ分布が変化した。DOC 分布に従い、[surface]で最も収縮ひずみが顕著であった。200 °C 到達時点におけるひずみ分布量は、約 1000 $\mu\epsilon$ である。一方、冷却中にはひずみ分布が変化せず、アニール処理終了時点で、[surface]には 4226 $\mu\epsilon$ 、[inside]には 3334 $\mu\epsilon$ の圧縮残留ひずみが発生した。成形時に発生した残留ひずみ分布と合わせて評価すると、分布量はより拡大する事が分かった。よって、FC 条件の場合、DOC の不均一分布によって、新たに残留ひずみ分布が形成される。また、MC 条件と FC 条件の[inside]に着目すると、成形時の冷却速度が一致している事から、本来アニール処理によって、同じ収縮ひずみ量が発生すると考えられる。しかしながら、それぞれ 2660 $\mu\epsilon$ と 3334 $\mu\epsilon$ の収縮ひずみ量であり、約 670 $\mu\epsilon$ の差異が発生している。この理由が、Morphological Skin-Core 効果であり、より収縮量が多い[surface]に中心部は拘束されている事が示唆される。このひずみ拘束が残留応力状態ならびに分布量を変化させると予想されるが、有限要素解析による Morphological Skin-Core 効果のメカニズム解明と残留応力分布の同定については、アニール処理中の物性値が必要となる。そこで、第4章で示したその場ひずみ計測に基づく物性値推定手法を用いて、推定する事とした。

7.4 アニール処理中の残留応力分布変化の同定

Morphological Skin-Core 効果による残留応力の変化を、解析的に検証・考察するため、物性値推定を実施した上で応力解析を実施し、アニール処理後の残留応力分布を再同定する事とする。

7.4.1 アニール処理中の物性値推定

まずはじめに、第7.3節でも示したようにアニール処理によって冷結晶化が引き起こされる。この現象が加熱中にもかかわらず収縮ひずみを発生させる要因である。第4章で取り扱った冷却中の物性値推定では、FBG センサを通して計測されるひずみには、[結晶収縮]と[熱収縮]の2つの要素が含まれた。このどちらもが収縮ひずみであった事から、切り分けせずに物性値推定を実施することが出来た。一方、本節で取り扱うアニール処理では、加熱に伴う膨張ひずみと、冷結晶化による収縮ひずみが混在する事から、せん断遅れを利用した物性値推定が困難になる場合がある。そこで本研究では、加熱と冷結晶化それぞれの要素を切り分けた上で、冷結晶化による収縮ひずみに生じるせん断遅れの影響を利用して、物性値推定を実施することを試みた。Fig. 7-5 にその概念図を示す。

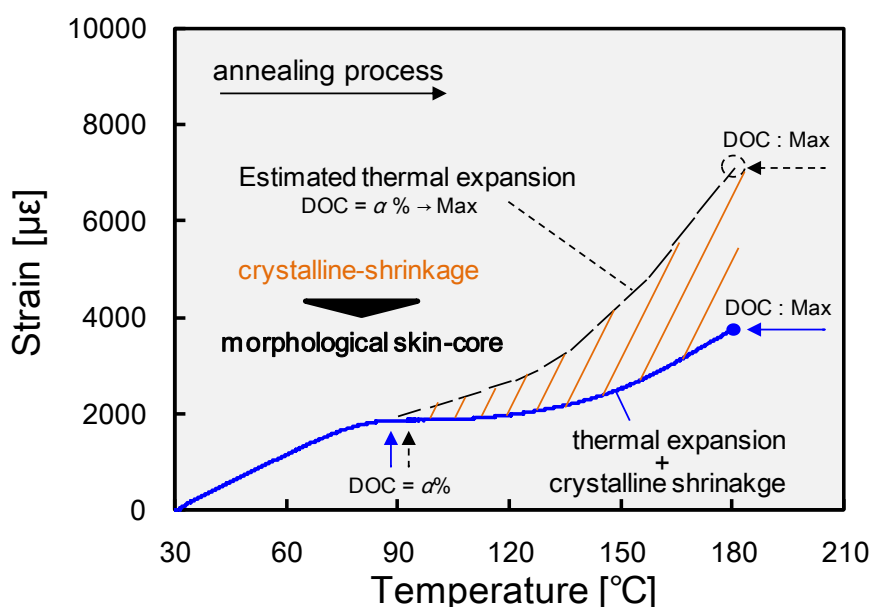


Fig. 7-5 Conceptual figure expressing the separation way of measured strain due to thermal expansion and crystalline shrinkage during annealing process.

Fig. 7-5 に青色で示した曲線は、アニール処理中に発生した繊維直交方向の内部ひずみの代表的な履歴である。このひずみ履歴には、熱膨張と結晶収縮の要素が混在している。一方、黒色破線は結晶収縮を含まない熱膨張のみが発生する場合の、想像上のひずみ履歴である。どちらの曲線も、90°Cの状態では結晶化度DOCが $\alpha\%$ であり、アニール処理によって180°Cの状態ではDOCが最大値(Max)となるとする。熱膨張率はDOCや温度 T によって変化する

が、Fig. 7-5 内に示された2つのひずみ履歴を差し引くことで、図内の斜線部で囲まれた領域にて示される、任意の $\text{DOC}(\alpha)$ や温度 T における結晶収縮ひずみ $\epsilon_{\text{crystalline shrinkage}}(\alpha, T)$ を導出することが出来る。代表的な温度における $\epsilon_{\text{crystalline shrinkage}}(\alpha, T)$ を、Long-tail sensor と Short-tail sensor それぞれを用いて計測・評価する事で、解析に必要となるアニール処理中の樹脂弾性率 E_{PPS} を推定出来る。また、解析に必要となる収縮ひずみについては、熱膨張の影響も考慮する必要があると考え、Fig. 7-5 で示された青色曲線のひずみ変化を任意の温度変化で除した値(単位 : ppm/K)で定義することとした。以下より、物性値推定のためのひずみ計測実験について具体的に述べる。

物性値推定には、成形時同様に薄板材を利用した。FC 条件を調査対象に入れることから、温度分布がより均一になるように、積層構成を一方向材 12ply([0₁₂])とした。FBG センサの埋め込み位置は母材樹脂である PPS の特性が支配的な繊維直交方向の成形中内部ひずみを計測するため、FBG センサ(Technica)を繊維方向と面内垂直になるように 6-7ply 間に2本配置した。一本は、Tail length が 49.5 mm である Long tail sensor と、2 mm である Short tail sensor である。第 7.3 節の結果から、Morphological Skin-Core 効果は、厚板材成形時の FC 条件の場合に発生することが分かっているが、冷却速度が分布していることから、MC, FC 両条件で冷却後の試験片を対象にアニール処理を実施し、物性値を推定した。 $\epsilon_{\text{crystalline shrinkage}}(\alpha, T)$ を導出する上で、任意の $\text{DOC}(\alpha)$ や温度 T における熱膨張ひずみ $\epsilon_{\text{thermal expansion}}(\alpha, T)$ を求める必要がある。そのため、100 °C, 115 °C, 130 °C, 150 °C, 165 °C, 180 °C, 200 °C の合計7点をアニール処理温度 T とし、同一試験片に対して 2K/min で T まで加熱した直後の $\text{DOC}(\alpha)$ 状態における冷却中のひずみ履歴を用いて、区分的に $\epsilon_{\text{thermal expansion}}(\alpha, T)$ を求めた。

Fig. 7-6, 7-7 に、 $T = 200$ °C における MC, FC 両条件の Long-tail sensor で計測されたアニール処理中の内部ひずみ履歴を実線で、合計7回の測定を通じて得られた $\epsilon_{\text{thermal expansion}}(\alpha, T)$ の履歴(Long-tail sensor の結果)を一点鎖線で示す。後者の結果は、 $T = 90$ °C でオフセットしている。冷却条件によらず、冷結晶化による結晶収縮ひずみの要素を含む実線の履歴が低い値となっており、温度上昇に伴い実線と一点鎖線の差分 ($\epsilon_{\text{crystalline shrinkage}}(\alpha, T)$ に相当)が増加した。200 °C における差分は、MC 条件で 1491 $\mu\epsilon$ 、FC 条件で 4672 $\mu\epsilon$ となった。Short-tail sensor についても $\epsilon_{\text{crystalline shrinkage}}(\alpha, T)$ を求めた上で、第 4.2 節に倣って 90 °C, 100 °C, 115 °C, 130 °C, 150 °C, 165 °C, 180 °C における E_{PPS} を推定した。その結果を、Fig. 7-8 に示す。温度上昇に伴い E_{PPS} が低下していく一方、アニール処理の進展による DOC の上昇が E_{PPS} に及ぼす影響については明らかになっていない。

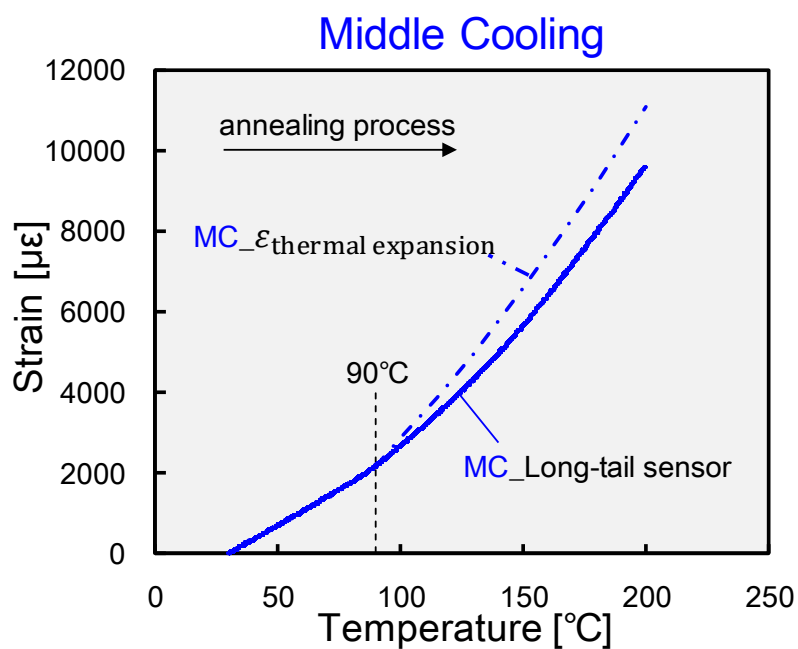


Fig. 7-6 In-plane transverse strain with crystalline shrinkage and thermal expansion strain histories during annealing process after MC condition.

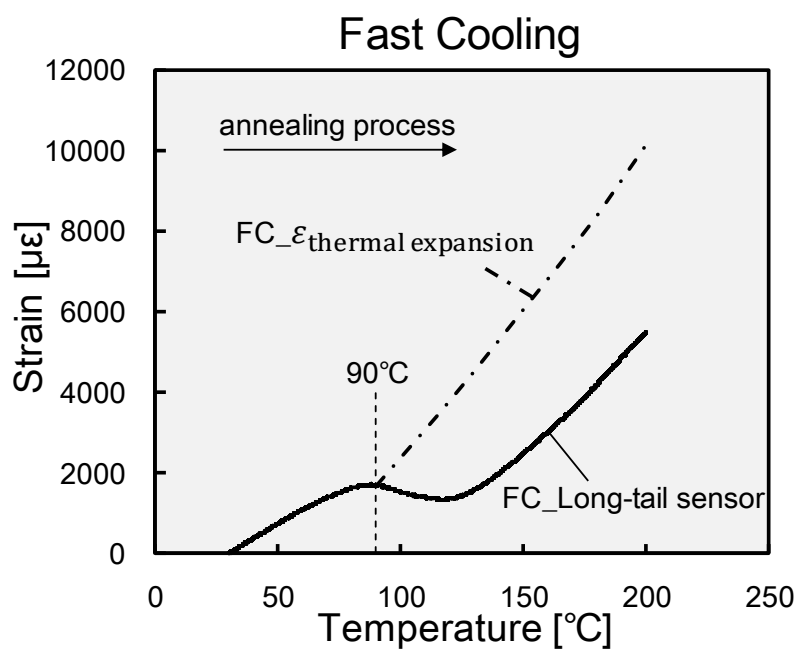


Fig. 7-7 In-plane transverse strain with crystalline shrinkage and thermal expansion strain histories during annealing process after FC condition.

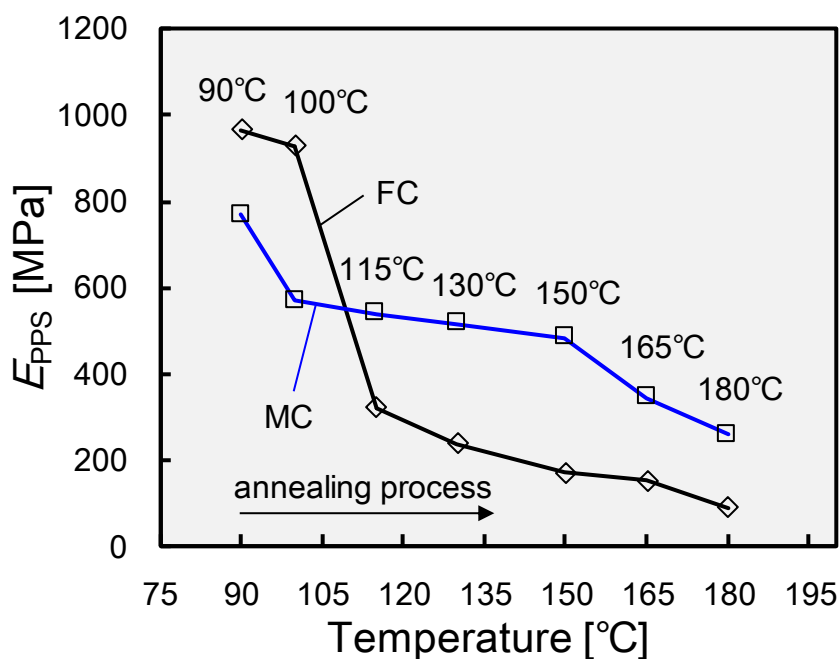


Fig. 7-8 Estimated PPS resin Young's modulus E_{PPS} development during annealing process after MC and FC conditions.

7.4.2 アニール処理中の残留応力解析

第 7.4.1 節で求めた物性値を用いて、アニール処理中に発生する残留応力変化を解析により同定する。解析概要は第 5.4.1 節と概ね一致している。有限要素法ソフト Abaqus 6.14 を用いており、解析モデルは Fig. 5-11 と等しい。アニール処理中の解析で重要となるのが、板厚方向への物性値の振り分けである。予備実験により得られた、冷却速度の板厚方向分布を Table 7-2 に示す。結果から、4-5ply と 8-9ply の間で冷却速度が大きく変わっており、中心部に近づくにつれて約 200 K/min に収束している事が分かった。このため、解析モデル断面を Fig. 7-9 のように分割し、Region 1~2 のみを第 7.4.1 節で求めた FC 条件の結果を適用する事とし、Region 3~7 は MC 条件の結果を適用する事とした。

解析にあたり、引き続き粘弾性を考慮しない ILE モデルに基づく線形弾性を仮定した。解析の入力温度条件は、2 K/min という加熱速度を踏まえて、板厚方向で一定とした。90 °C を解析開始温度とし、1 ステップで温度を 2.5 °C ずつ変化させ、Fig. 7-8 に示した各温度に到達した時点で物性値を更新しながら、200 °C まで解析を実施した。

Table 7-2 Cooling rate distribution in the through thickness direction.

Thermocouple Location	Cooling rate [K/min]
0-1ply	2804
2-3ply	1869
4-5ply	745
8-9ply	385
12-13ply	229
16-17ply	208
20-21ply	188
24-25ply	182

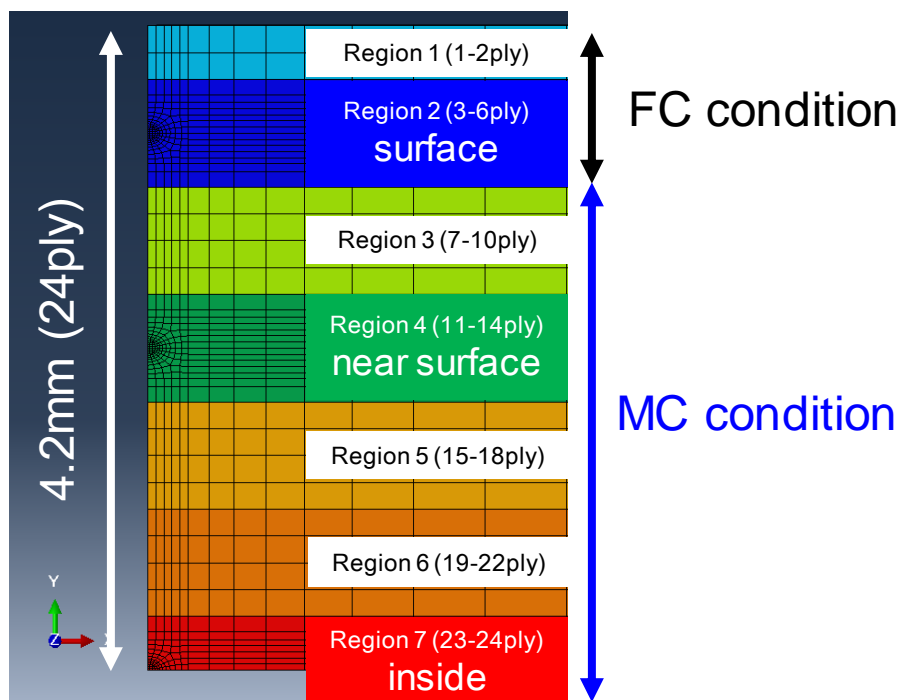


Fig. 7-9 Enlarged cross-section view divided into 7 regions in the through thickness direction (Region 1 ~ 7).

解析結果として、複合材繊維直交方向に発生する[surface], [near surface], [inside]における残留応力の変化を Fig. 7-9 に示す。解析開始である 90 °C の状態を応力のゼロ点とした。結果より、アニール処理が進展するにつれて[surface]では残留引張応力が増大し、[near surface]と[inside]では残留圧縮応力が増加した。この結果は、Fig. 7-4 に示した Morphological Skin-Core 効果の概略図に合致する。解析時の物性値割当条件によっても得られる結果は異なることが予測されるが、成形時に発生した表層部周辺の残留圧縮応力がアニール処理によって緩和/減少すること、アニール処理のみに起因する残留応力分布量は、8.2 MPa であることが示された。応力履歴に着目すると、高弾性領域かつ冷結晶化による収縮ひずみが大きい $T < 130$ °C の領域で残留応力の大部分が形成されることが示された。このため、残留応力緩和の観点において、より高弾性領域で多くの収縮ひずみ拘束を発生させる事が重要かつ有益であるといえる。FC 条件下における成形解析を実施することが出来ていないため、成形時の残留応力分布がどの程度低減されているかが不明である一方、Fig. 5-15 に示した MC 条件の応力分布結果と Fig. 7-4 の結果を組み合わせると、[surface]と[inside]の応力差分が 14.7 MPa から 6.5 MPa へ MC 条件成形後の約 44%まで低下することが明らかとなった。

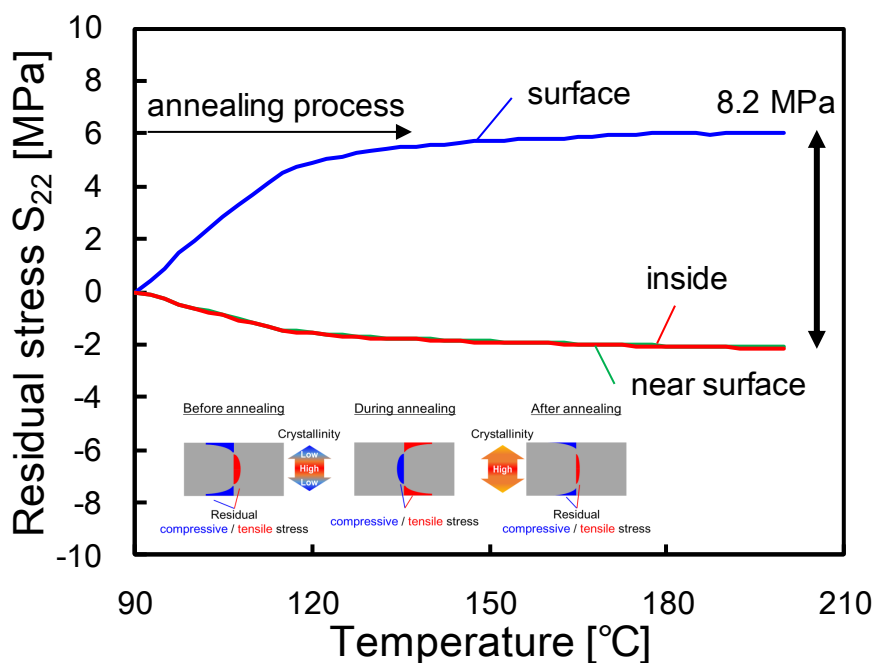


Fig. 7-10 Simulated results of in-plane residual transverse stress histories at each point of the uni-directional CF/PPS laminates during annealing process after FC condition with Morphological Skin-Core effect.

7.4.3 3点曲げ試験によるアニール処理後残留応力分布の検証

第7.4.2節で示したアニール処理による残留応力分布の変化量について、第5.5.2-3節で実施した3点曲げ試験に基づき実験的に検証する。具体的には、Thermal Skin-Core効果が存在した場合に上昇した曲げ強度 σ_B に着目し、アニール処理による σ_B の変化を調査した。

試験片は、MC, FC 両条件で0.1 MPaの圧力を付与しながら成形した。アニール処理として第7.3.1節のひずみ計測同様に、2 K/minで200 °Cまで成形後試験片を加熱した。3点曲げ用の試験片面内寸法は100 mm×15 mmとし、積層構成は一方向強化材の[90₄₈]とした。試験概要は第5.5.2節と同様である。FC条件については、アニール処理未実施の成形後試験片の σ_B も求めた。試験片本数は、各条件で5本とした。

Fig. 7-11に、FC条件で成形された試験片(アニール処理実施前)と、アニール処理を実施後のFC条件試験片の荷重-変位線図を示す。図より、アニール処理実施前の試験片(FC_before annealing)がより高い最大荷重を示すことが確認された。第5.5.3節同様に式(5.2)に基づき σ_B を算出した。Fig. 7-12に、MC, FC両条件におけるアニール処理前後の σ_B 平均値を示す。アニール処理実施前の σ_B をMC, FC条件で比較すると、FC条件はMC条件より約4MPa低下した。成形時の温度分布がより大きいFC条件ではThermal Skin-Core効果の影響がMC条件よりも顕著になる可能性がある一方で、樹脂/繊維直交方向の弾性率発現モデルや固化開始温度 T_s も異なる事から、成形後の残留応力状態がMC条件と異なる事が原因であると考えられる。よって、[surface]に発生するFC条件成形後の残留圧縮応力は、MC条件より小さいと推定される。アニール処理実施前後で結果を比較すると、Morphological Skin-Core効果によって残留応力分布の変化が発生するFC条件では σ_B が約5.2 MPa低下した。 σ_B の低下量は、解析で確認された[surface]部分の残留応力変化量(約6.1 MPa)に相当すると考えられ、実験に基づく σ_B の低下量は解析に基づく[surface]の残留応力変化量と概ね一致した。解析手法や精度に改善の余地がある一方で、成形時と同様にその場ひずみ計測に基づく物性値推定を利用する事で、アニール処理時の残留応力分布の変化並びに低減量を同定可能である事が分かった。一方、僅かに冷却速度や結晶化度の不均一分布が発生するMC条件においても、アニール処理によって σ_B が約1.1 MPa低下した。この結果は、第7.3.2節で記した[MC条件厚板に発生したThermal Skin-Core効果由来の残留応力がアニール処理によって緩和されない]という推測を裏付けているといえる。

7章で述べてきた結果を総合すると、より広範囲に様々な冷却速度で成形された試験片のアニール処理中ひずみを計測する事で、任意の冷却条件で成形された材料に対するアニール

ル処理の必要性の有無についても論じることができると考えられる。

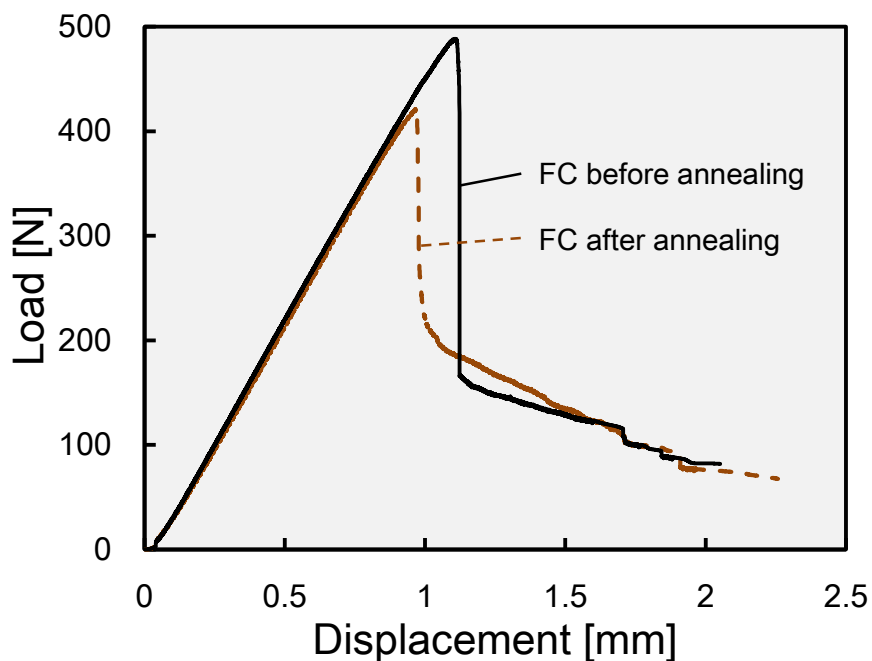


Fig. 7-11 Load-displacement curve obtained by 3-point bending test using 48ply laminate before and after annealing process.

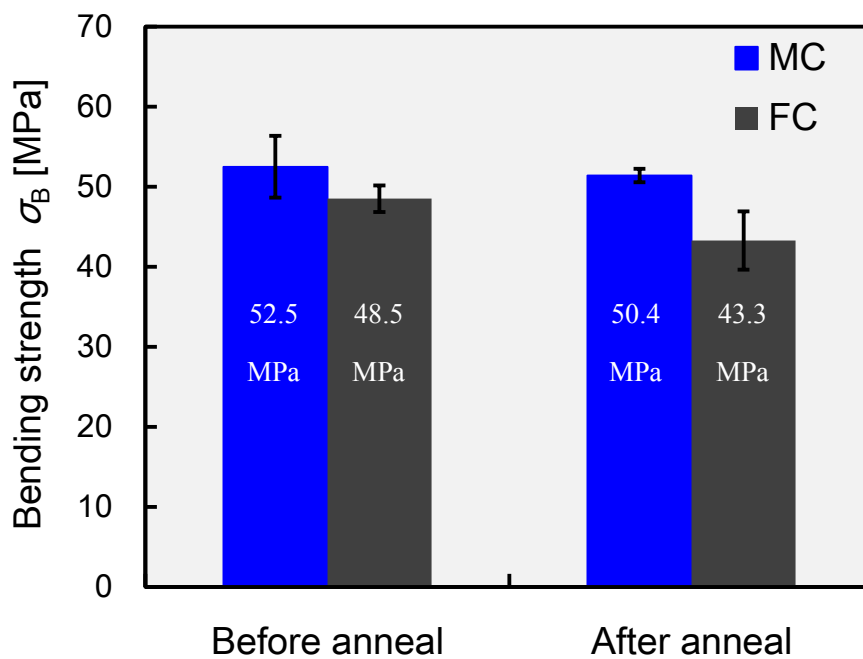


Fig. 7-12 The effect of annealing process on σ_B values of laminate manufactured by MC and FC conditions.

7.5 結言

本研究では、成形品質や残留応力分布の均質化などを目的に実施されるアニール処理について、その場ひずみ計測実験や3点曲げ試験を通して厚板材の残留応力/残留ひずみ分布に与える影響を調査した結果、以下の結論を得た。

1. CF/PPSの冷結晶化は、アニール処理前のDOCやアニール処理中の加熱速度に依存することがDSC計測から明らかとなった。
2. 成形時の冷却条件によって、アニール処理中に発生する残留ひずみ変化が異なった。Thermal Skin-Core効果のみが発生する場合(MC条件)には、残留ひずみ分布量が変化せず、残留応力が緩和されないと考えられる一方、Morphological Skin-Core効果が発生する場合(FC条件)、冷結晶化による収縮ひずみ量が板厚方向で異なるため、収縮ひずみの拘束による残留応力緩和が発生する事が解析結果からも確認された。
3. アニール処理前後で3点曲げ試験を実施した結果、Morphological Skin-Core効果に伴う残留応力分布の変化によって曲げ強度 σ_B が低下する事が明らかとなった。低下量は解析より求めた残留応力変化に概ね相当する事から、応力低減量の妥当性が示された。

第7章に関する参考文献

- [1] P. P. Parlevliet, H. E. N. Bersee, and A. Beukers, "Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part I: Formation of residual stresses," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 6, pp. 1847–1857, 2006.
- [2] A. J. Hsieh, C. R. Desper, and N. S. Schneider, "Transient crystallization of an aromatic polyetherimide: effect of annealing," *Polymer (Guildf)*, vol. 33, no. 2, pp. 306–313, 1992.
- [3] G. Lebrun and J. Denault, "Effect of annealing on the thermal expansion and residual stresses of bidirectional thermoplastic composite laminates," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 1, pp. 101–107, 2010.
- [4] W.J. Unger, J.S. Hansen, "The effect of thermal-processing on residual strain development in unidirectional graphite fiber reinforced PEEK" *J. Compos. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 59–82, 1993.
- [5] S. Baeten and I. Verpoest, "Optimisation of a GMT-based cold pressing technique for low cost textile reinforced thermoplastic composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 5, pp. 667–682, 1999.

第8章

結論

従来航空機構造に適用されてきた炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の多くは、母材樹脂に Epoxy 等の熱硬化樹脂が用いられてきた。これに対し、硬化反応が存在しないため生産性が高く、破壊靱性並びに衝撃特性に優れる熱可塑樹脂を母材に用いた熱可塑CFRP(CFRTP)が注目を集めており、熱硬化 CFRP の代替材料として欧州を中心に盛んな研究開発が続けられている。これまで CFRTP の航空機構造への適用は小型かつ重要性の低い部分に限られてきたが、1次構造に代表される大型・厚肉部材への適用も徐々に進んでおり、将来を見据えた研究開発も進んでいる。CFRTP の厚肉構造を成形する場合、冷却条件によっては、板厚方向に不均一な温度/冷却速度分布が発生する。これにより、力学特性をはじめとする品質分布が発生するだけでなく、実用上重要な残留応力/残留ひずみ分布も発生する可能性があり、その発生メカニズムや発生量を高精度に同定することが求められている。そこで本研究では、主に CFRTP 厚板を研究対象とし、厚板に特有な残留応力/残留ひずみ分布の発生メカニズムや発生量を実験・解析両面から明らかにしようと試みた。以下に、本論文第2章から第7章までの各章の概要と得られた結言をまとめる。

8.1 各章の結論 (第2章 ~ 第7章)

第2章ではCF/PPSを対象にDSC測定を実施し、残留応力/残留ひずみとも密接な関係にあるCF/PPSの結晶化挙動と冷却速度の関係性を幅広く調査した。まずはじめに、本材料の熱特性を明らかにするため、DSC測定を実施し、設定した冷却速度における結晶化挙動や結晶化度(DOC)並びに、熱転移の特性を明らかとする。更に、PPS樹脂単体を用いて結晶成長の様子を偏光顕微鏡観察し、結晶構造と冷却速度の関係性についても明らかにする。その結果、以下の結論を得た。

1. DSCで得られた結晶化温度(T_c)と冷却後試料が有する結晶化度DOCは、冷却速度の上昇に伴い低下した。-500 K/minと-10 K/minの条件間では、 T_c で約64 °C,DOCでは約15.8%の差異が発生したことから、CF/PPSの結晶化挙動は冷却速度に大きく依存している事が確認された。
2. 偏光顕微鏡観察結果から、PPS樹脂の結晶形態は球晶であることが分かった。また、冷却速度が速いと結晶成長が遅れ、球晶サイズが大きくなる事が確認された。結晶成長が観察された温度領域はDSCの発熱反応発生領域と概ね一致しており、結晶化挙動の様子が、熱的・形態的に明らかとなった。

第3章では、CF/PPSを対象に冷却速度が異なる3種類の冷却条件下で、光ファイバセンサの代表例であるFiber Bragg Grating(FBG)センサを用いて成形モニタリングを実施した。成形時の温度分布の影響が少ない薄板(板厚約3.6 mm)を用いて、一方向強化材繊維直交方向の成形中内部ひずみ変化に与える冷却速度の影響を調査し、以下の結論を得た。

1. FBGセンサを用いた成形モニタリングによる内部ひずみ計測の結果から、DSCで確認された熱転移温度付近で特有のひずみ変化が発生する事が確認された。特に、冷却中の T_c 付近からひずみが急激に減少する事から、熱残留ひずみの発生が推測された。
2. 冷却速度の上昇に伴い、残留圧縮ひずみが低下しており、3条件間で最大約2200 $\mu\epsilon$ の差異であった。このため、冷却速度に依存する T_c やDOCが、CF/PPSの残留圧縮ひずみの発生時期と発生量に大きな影響を与えていることが分かった。

第4章では、Minakuchiらが提案した埋込光ファイバセンサを用いた実成形環境下でのその場内部ひずみ計測に基づく成形解析手法を熱可塑複合材に応用させることを試みた。

異なる冷却速度を有する成形条件下で成形解析に必要となる[樹脂弾性率]と[収縮ひずみ]といった物性値を推定し、成形解析及び妥当性検証用のひずみ計測実験を実施し、以下の結論を得た。

1. 異なる Tail length を有する FBG センサ間のせん断遅れに伴うひずみ応答差を利用する事で、ガラス転移温度付近までの温度領域で PPS 樹脂弾性率 E_{PPS} と、CF/PPS 複合材としての繊維直交方向熱膨張率 CTE_{CFPPS_22} が推定できることを示した。推定された物性値は、冷却速度の影響を受ける DOC と関係性がある事が分かった。
2. ガラス転移温度付近の高弾性領域では、FBG センサを用いた物性値推定手法が適用できず、DMA 計測に基づく物性値計測・推定結果と併用した上で、粘弾性を考慮しない ILE モデルに基づく成形解析を実施した。妥当性検証用実験で得られたひずみ履歴と解析から得られたひずみ履歴を比較した結果、両結果が良く一致し、誤差も 5%以内に収まる事が分かり、推定物性値と解析手法の妥当性が示された。
3. DMA の計測条件である加振周波数の大小が、解析結果に与える影響について検討した結果、0.01~1 Hz の領域では誤差が $\pm 10 \mu\epsilon$ に収まる事が示され、高弾性領域における DMA 計測の加振周波数が解析精度に与える影響が限定的であることが明らかとなった。

第5章では、板厚方向に温度の不均一分布が発生するような冷却条件下で内部ひずみ計測、前章で確立した成形解析、さらには残留応力分布評価用の3点曲げ試験を実施する事とした。冷却過程時に発生する不均一温度分布に起因する Thermal Skin-Core 効果をもたらす残留応力/残留ひずみ分布について調査した結果、以下の結論を得た。

1. 顕著な不均一温度分布が発生する MC,FC 条件では、Thermal Skin-Core 効果によって、冷却中の内部ひずみ履歴が板厚方向で異なる事を示した。材料表層部が比較的高弾性となった際に、比較的低弾性である中心部の収縮ひずみを拘束する事が主要因であることが明らかとなった。
2. 第4章で示した物性値並びに成形解析手法を厚板材にも応用した結果、MC 条件で確認された内部ひずみ分布を高精度に同定できる事を示した。内部応力分布についても同様に形成過程と分布が明らかとなった。

3. Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布について 3 点曲げ試験を通して評価した結果、SC 条件では曲げ強度が板厚で概ね一定である一方、MC 条件では板厚増加(Thermal Skin-Core 効果の影響増加)に従って、曲げ強度が増加する事が明らかとなった。また、残留応力分布が大きすぎる場合、材料裏面の最表層部で破壊が発生せず、中心部において材料の早期破壊が発生する事を示した。
4. 3 点曲げ試験の試験結果と、解析により導出された MC 条件の残留応力を比較する事で、ひずみだけでなく応力に関しても解析結果の妥当性が示された。

第 6 章では実用上重要となる直交積層や擬似等方積層といった多軸方向に積層された厚板材成形時に発生する内部応力履歴並びに残留応力分布を、成形解析から明らかにした。同時に、Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布と熱の異方性に起因する熱残留応力分布の割合についても評価し、成形解析を通して評価し、以下の結論を得た。

1. 0° 層が含まれる場合、熱の異方性によって熱残留応力が発生するが、 $[0_2/90_{22}]$ や $[0_2/90_2]_{6s}$ といった直交積層板の 90° 層内に発生する Thermal Skin-Core 効果由来の残留応力分布量は熱残留応力と比較してそれぞれ約 18%、約 4%と非常に小さいことを示した。
2. 擬似等方積層板では、Thermal Skin-Core 効果の影響が無視可能である事を示した。擬似等方積層厚板の衝撃試験を通して、成形時冷却速度の上昇とともに衝撃損傷面積が減少することが確認された。
3. 直交積層板で 0° 層の割合が増えた場合や擬似等方積層板では、品質と生産性の向上が見込まれる急速冷却手法が有用である事が示唆された。

第 7 章では、第 5 章で用いた 48ply の一方向強化厚板を対象に、成形後の熱処理であるアニール処理を実施し、FBG センサを用いたその場ひずみ計測から残留ひずみ分布変化を、またアニール処理中の残留応力変化を解析から評価した。残留応力変化の影響について、第 5 章同様に 3 点曲げ試験及び曲げ強度から調査した。その結果以下の結論を得た。

1. CF/PPS の冷結晶化は、アニール処理前の DOC やアニール処理中の加熱速度に依存することが DSC 計測から明らかとなった。
2. 成形時の冷却条件によって、アニール処理中に発生する残留ひずみ変化が異なった。Thermal Skin-Core 効果のみが発生する場合(MC 条件)には、残留ひずみ分布量が変化せ

ず、残留応力が緩和されないと考えられる一方、Morphological Skin-Core 効果が発生する場合(FC 条件)、冷結晶化による収縮ひずみ量が板厚方向で異なるため、収縮ひずみの拘束による残留応力緩和が発生する事が解析結果からも確認された。

3. アニール処理前後で 3 点曲げ試験を実施した結果、Morphological Skin-Core 効果に伴う残留応力分布の変化によって曲げ強度 σ_B が低下する事が明らかとなった。低下量は解析より求めた残留応力変化に概ね相当する事から、応力低減量の妥当性が示された。

これら第 2 章から第 7 章までの実施内容と結論から、本研究では結晶性 CFRTP である CF/PPS の厚板成形時に発生する残留応力/残留ひずみ分布を、FBG センサを用いたその場ひずみ計測に基づく成形解析を通して高精度に同定することが可能である事を示した。成形条件の自由度が高い CFRTP の場合、成形解析やモニタリング技術を応用していく事で、生産性と品質を両立可能な成形条件の最適化にもつなげられるといえる。積層構成に応じて Skin-Core 効果に基づく残留応力分布の影響は異なるが、実用上重要となる多軸方向積層では急冷成形(本研究における MC 条件に相当：温度分布のみの発生)の適用によって品質と生産性の両立が可能である事から、これに類する冷却条件が厚板構造製造時には有用であると、私見として結論付ける。

付録 A

Self consistent field model の詳細内容

第 4.2 節で説明した物性値推定に用いた材料複合則である「self consistent field model」について、その詳細を本付録 1 にまとめる。繊維と母材樹脂それぞれの弾性定数や体積繊維含有率 V_f 等をもとに複合材としての弾性定数 9 成分 ($E_{11}, E_{22}, E_{33}, G_{12}, G_{13}, G_{23}, \nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{23}$) を決定する。9 成分の内、独立な定数は 5 成分である。以下に各成分の導出式を示すが、任意の PPS 樹脂弾性率 E_m を仮定した上で、式(A.1) ~ (A.11)の順にパラメータを導出する必要がある。導出に用いた炭素繊維や PPS 樹脂の物性値は Table A-1 に示す。 E はヤング率、 G はせん断弾性率、 ν はポアソン比、 k は体積弾性率を表しており、式や表内にて [f] の添え字がつく場合は繊維の物性を、[m] の添え字がつく場合は樹脂の物性を、[T] の添え字がつく場合は複合材の物性を表す。

$$G_{23f} = \frac{E_{33f}}{2(1 + \nu_{23f})} \quad (\text{A.1})$$

$$k_f = \frac{E_{33f}}{2(1 - \nu_{23f} - \nu_{23f}^2)} \quad (\text{A.2})$$

$$\nu_m = \frac{3k_m - E_m}{6k_m} \quad (\text{A.3})$$

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)} \quad (\text{A.4})$$

$$k_T = \frac{k_m(k_f + G_m) + G_m(k_f - k_m)V_f}{(k_f + G_m) - (k_f - k_m)V_f} \quad (\text{A.5})$$

$$E_{11} = E_{11f}V_f + E_{11m}(1 - V_f) + \frac{4(v_m - v_{12f}^2)k_f k_m G_m (1 - V_f)V_f}{(k_f + G_m)k_m + (k_f + k_m)G_m V_f} \quad (\text{A.6})$$

$$G_{12} = G_{13} = G_m \left[\frac{(G_{12f} + G_m) + (G_{12f} - G_m)V_f}{(G_{12f} + G_m) + (G_{12f} - G_m)V_f} \right] \quad (\text{A.7})$$

$$G_{23} = \frac{G_m[k_m(G_m + G_{23f}) + G_{23f}G_m + k_m(G_{23f} - G_m)V_f]}{(G_{23f} + G_m)k_m + 2G_{23f}G_m - (k_f + 2G_m)(G_{23f} - G_m)V_f} \quad (\text{A.8})$$

$$\nu_{12} = \nu_{13} = \nu_{12f}V_f + \nu_m(1 - V_f) + \frac{(v_m - \nu_{12f})(k_m - k_f)G_m(1 - V_f)V_f}{(k_f + G_m)k_m + (k_f - k_m)G_m V_f} \quad (\text{A.9})$$

$$E_{22} = E_{33} = \frac{1}{(1/4k_T) + (1/4G_{23}) + (\nu_{12}^2/E_{11})} \quad (\text{A.10})$$

$$\nu_{23} = \frac{2E_{11}k_T - E_{11}E_{22} - 4\nu_{12}^2 k_T E_{22}}{2E_{11}k_T} \quad (\text{A.11})$$

Table A-1 Assumed fiber and resin properties for self consistent field model.

Fiber property					Resin property	
E_{11f}	E_{22f}	G_{12f}	ν_{12f}	ν_{23f}	k_m	V_f
[GPa]	[GPa]	[GPa]	[-]	[-]	[GPa]	[-]
152	30	9.4	0.313	0.313	4.5	0.58

付録 B

CF/PPS の破壊靱性値

第 6.3.2 節で述べた衝撃特性には、モード I とモード II の破壊靱性値が大きく関わっている。衝撃試験結果より、冷却速度の上昇に伴い損傷面積が減少することが確認されたが、この結果の裏付けとして Double Countilever Beam (DCB) と End Notched Flexure (ENF) の試験を実施し、破壊靱性値を導出した。

試験片の積層構成は両試験で同様であり、一方向強化材 18ply([0₁₈])とした。冷却速度の影響を評価するため、これまでに述べてきた SC, MC, FC 条件で試験片を成形した。また、圧力条件は衝撃試験用の試験片同様に 1.5 MPa とした。DCB 試験用の試験片片寸法は、1 × w × t: 110 mm × 20 mm × 3 mm であり、長手方向端部から 40 mm の領域まで、初期欠陥としてポリイミドフィルム(膜厚: 12.5 μm)を 9-10ply 間に成形前に挿入した。また、試験治具の蝶番を長手方向端部から 20 mm の位置に接着剤を用いて固定した。ENF 試験用の試験片片寸法は、1 × w × t: 110 mm × 15 mm × 3 mm であり、長手方向端部から 40 mm の領域まで初期欠陥としてポリイミドフィルム(膜厚: 12.5 μm)を 9-10ply 間に成形前に挿入した。

両試験ともに、JIS K-7086 を参照した。DCB 試験では材料試験機(5582, INSTRON LTD.)を用いて、試験速度 2 mm/min で蝶番部を引張る事により、亀裂開口させた。その際、試験片側面にフィルム先端を基準(0 mm)として 5 mm 間隔にスリット線を設けた。試験中、各スリット線到達時の荷重値と開口変位を計測・評価することで、モード I の破壊靱性値 G_{IC} を導出した。ENF 試験では材料試験機(AG-X PLUS, Shimadzu Corporation)を用いて、試験速度 2 mm/min で圧縮方向に荷重を付与した。支点間距離は 98 mm とし、荷重変位履歴よりモード II の破壊靱性値 G_{IIC} を導出した。両試験の試験風景を Fig. B-1 に示す。

試験は各冷却条件で 3 本実施した。代表的な荷重変位線図を Fig. B-2 にそれぞれ示す。DCB/ENF 試験ともに、最大荷重 P_{max} まで荷重が単調増加し、亀裂進展に伴って荷重値が低下した。また、冷却速度の上昇に伴い、 P_{max} も上昇することが確認された。これらの結果を利用して導出した、 G_{IC} 及び G_{IIC} の平均値を Table B-1 に示す。 G_{IC} 及び G_{IIC} の計算には、Fig. B-2 内に示した荷重値 P_c を用いた。結果より、冷却速度の上昇に伴って、どちらの破壊靱性値も上昇することが確認された。SC 条件と比較して FC 条件は約 2 倍となったことから、

CF/PPS の破壊靱性は冷却速度に依存しており、この差異が衝撃損傷面積の大小につながったといえる。

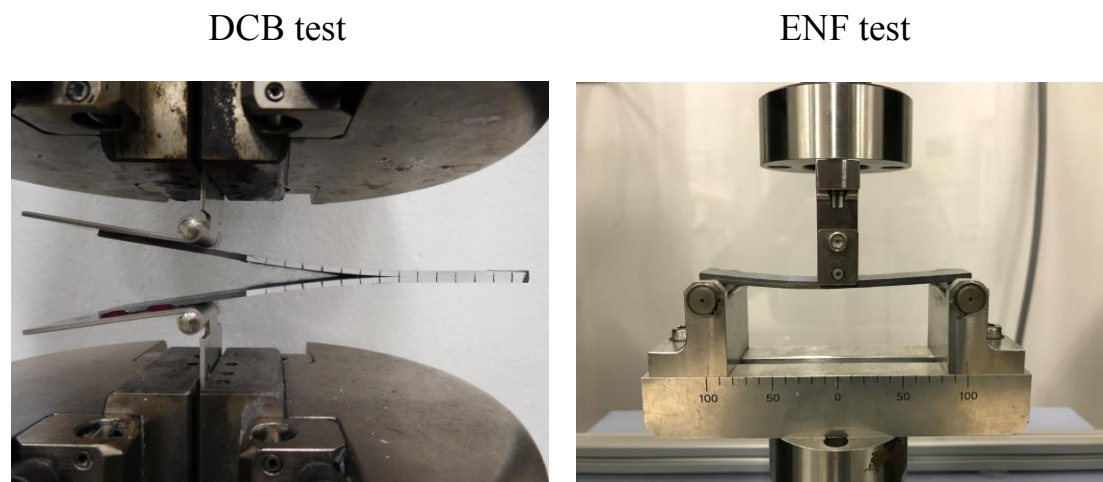


Fig. B-1 Photo of DCB and ENF tests.

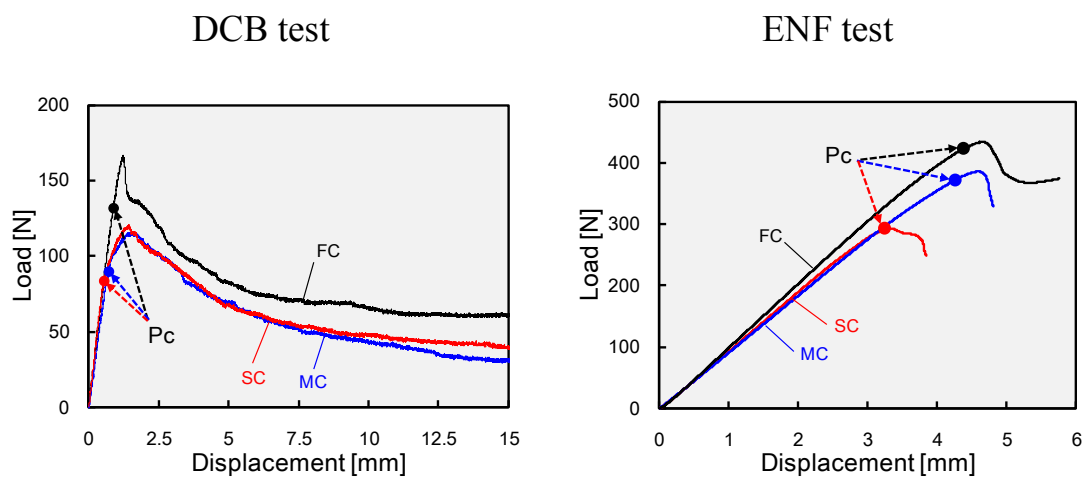


Fig. B-2 Load- displacement curves of DCB and ENF tests.

Table B-1 Calculated fracture toughness of mode I and mode II .

Cooling condition	G_{Ic} [J/m^2]	G_{IIc} [J/m^2]
Slow Cooling [SC]	219	1014
Middle Cooling [MC]	283	1705
Fast Cooling [FC]	456	2206

本研究に関する発表論文及び学会発表

発表論文

1. Takuhei Tsukada, Shin-ichi Takeda, Shu Minakuchi, Yutaka Iwahori, Nobuo Takeda
“Evaluation of the influence of cooling rate on residual strain development in unidirectional carbon fibre/polyphenylenesulfide laminates using embedded fibre Bragg grating sensors”
Journal of Composite Materials, doi: 10.1177/0021998316662327 2016.

国際学会発表

1. Takuhei Tsukada, Shin-ichi Takeda, Shu Minakuchi, Yutaka Iwahori, Nobuo Takeda
“Evaluation of residual strain in press molding of CF/PPS laminates using FBG sensors”
16th US-JAPAN, San-Diego, 722 (2014).
2. Takuhei Tsukada, Kentaro Iwanaga, Shu Minakuchi, Nobuo Takeda
“Evaluation of skin-core effects in thick CFRTP laminates by embedded optical fiber sensors and mechanical tests”
ICCM 20, Copenhagen, P101-3 (2015).
3. Takuhei Tsukada, Kentaro Iwanaga, Shu Minakuchi, Nobuo Takeda
“Influence of skin-core effects on residual stress/strain distribution in thick CFRTP laminates”
30th ASC, Michigan, 1818 (2015).
4. Takuhei Tsukada, Shu Minakuchi, Nobuo Takeda
“In-situ strain monitoring-based residual stress/strain simulation of thick CF/PPS laminates”
US-JAPAN 2016, Sapporo, 56 (2016).
5. Takuhei Tsukada, Shu Minakuchi, Nobuo Takeda
“In-situ strain monitoring-based simulation of residual stress/strain due to skin-core effect in thick CF/PPS laminates”
ITHEC 2016, Bremen, (2016).

国内学会発表

1. 岩永 健太郎, 東田 拓平, 水口 周, 武田 展雄
“厚板 CFRTP 成形時の面外方向温度分布が品質に与える影響の評価”
JCCM-6, 東京, IC-01 (2015).
2. 東田 拓平, 丹羽 翔麻, 水口 周, 武田 展雄
“厚板熱可塑性 CFRP の成形モニタリングに基づく成形時残留応力解析”
JCCM-7, 京都, (2016). 優秀講演賞受賞
3. 清水 俊行, 東田 拓平, 水口 周, 武田 展雄
“冷却速度および母材樹脂が熱可塑性 CFRP の材料特性に及ぼす影響”
第 58 回構造強度に関する講演会, 札幌, 1A-11, (2016).
4. 東田 拓平, 水口 周, 武田 展雄
“結晶化度分布を有する厚板 CF/PPS の熱処理時残留応力解析”
JCCM-8, 東京, (2017) 発表予定.
5. 清水 俊行, 東田 拓平, 水口 周, 武田 展雄
“冷却速度および母材樹脂が熱可塑性 CFRP の衝撃損傷特性に及ぼす影響”
JCCM-8, 東京, (2017) 発表予定.
6. Stuart McCallum, 東田 拓平, 武田 展雄
“冷却速度及び残留応力分布が CF/PPS 積層板の衝撃損傷に及ぼす影響”
JCCM-8, 東京, (2017) 発表予定.

謝辞

指導教官である武田 展雄教授には、博士課程入学前からを含めて研究のみに限らず、様々な御指導・御助言・御協力いただきました事、改めて感謝申し上げますと共に大変お世話になりました。国内外数多くの学会参加や他大学との研究交流の機会を頂けたました事、必ず自身のこれからの役立つと思います。厚く御礼申し上げます。

浜本 章特任教授には、輪講や研究活動の中で、その幅広い知見を元に様々な御指導・御助言頂きました事、誠にありがとうございました。

水口 周特任准教授には、博士課程を通して研究方針や論文作成といった御指導・御助言以外にも様々な御配慮頂きました事、誠にありがとうございました。厚く御礼申し上げます。

Stuart Mccallum 特任准教授には、研究を進めていく上で様々な御指導・御協力頂きました事、誠にありがとうございました。特に、投稿論文添削時には、非常に丁寧な御指導ありがとうございました。

本博士論文の副査である、鈴木 宏二郎教授、岡本 光司准教授、岡部 洋二准教授、横関 智弘准教授におかれましては、審査過程において多くの御助言・御指摘を頂きました事、誠にありがとうございました。厚く御礼申し上げます。

宇宙航空研究開発機構 武田 真一主任研究員には、本研究で使用した材料提供をして頂きました事、論文作成時様々な御指導・御助言頂きました事、厚く御礼申し上げます。

武田研究室の皆様には、私の博士課程の研究生活をたくさん支えて頂き、大変お世話になりました。高垣 和規君(東大・博士課程)には同期として様々な場面で助けて頂きありがとうございました。また、共に研究を実施できた Jujo siivola 特任研究員、清水 俊行君(東大・修士課程)、岩永 健太郎君(東大・修士課程)には日頃より大変お世話になりました。丹羽 翔麻君(東大・博士課程)、久田 深作君(東大・修士課程)、澤口 慶一郎君(東大・修士課程)、田之上 航祐君(東大・修士課程)、木村 佳樹君(東理大・学部生)には日々の中で研究のサポートを頂きました事、誠にありがとうございました。柄沢 研治学術支援職員、平野 滝子学術支援特別職員には、研究活動ならびに学生生活を円滑に進めていく上で、日頃より大変お世話になりました。誠にありがとうございました。本論文の作成には、多くの方の御協力がありましたが、特に私の考えを尊重して下さった両親やそばで支えてくれた方に心からの感謝の気持ちを述べてさせていただきます。

2016. 12.14 東田 拓平