

未来社会創造事業 探索加速型
「持続可能な社会の実現」領域
終了報告書(探索研究期間)

令和3年度
研究開発終了報告書

令和2年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：丸本 一弘]

[筑波大学 数理物質系・准教授]

[研究開発課題名：CFRP 複合材劣化のオペランドミクロ計測分析法と
余寿命推定モデル]

実施期間：令和2年11月1日～令和4年3月31日

§ 1. 研究実施体制

(1)「丸本」グループ(筑波大学)

① 研究代表者:丸本 一弘 (筑波大学数理物質系、准教授)

② 研究項目

- ・CFRP 複合材の ESR を用いたマイクロ解析とマクロ特性との相関
- ・CFRP 複合材計測用の ESR 装置開発
- ・CFRP 複合材の試験片作製
- ・CFRP 複合材の ESR 理論解析

§ 2. 研究実施の概要

本研究開発の探索研究では、初めに、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)複合材等の疲労破壊など、これまで未解明の劣化機構を分子レベルの微視的な観点から解明することを目的としている。負荷疲労材の電子スピン共鳴(ESR)分光測定による劣化箇所の特定制および定量的評価を行い、並行して理論計算による解析も進め、局所的な劣化状態について解明する。そして、この分子レベルの微視的な劣化機構解明に基づいて CFRP 複合材の余寿命推定モデルを確立することを最終的な達成目標とする。

共同研究・採択グループから提供された CFRP 複合材、CFRTP 複合材、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂の共通サンプル等の ESR 測定を行い、マイクロ解析とマクロ特性との相関の解明及び試験片作製の研究開発を実施した。初めに、高感度・高精度な ESR 測定可能な CFRP 複合材の形状を見出し、試験片加工の影響が無視できることを明らかにし、ESR 法が CFRP 複合材の評価に適用できることを確立した。従来手法では余り劣化が観測されない弱い負荷領域であるにもかかわらず、負荷回数増加と共に ESR スペクトルが明瞭に変化することを観測し、ESR パラメータの g 因子、ESR 線幅、スピン数を評価し、それらの負荷回数依存性を明らかにした。

複合材構造パラメータを用いて単位体積当たりのスピン濃度を定量的に評価した。弱い荷重レベルで試験が実施されているので炭素繊維の切断は生じないと仮定し、変化するスピン濃度の典型値を用い、炭素繊維/樹脂界面および樹脂のみにスピンが存在すると考えて、スピン間距離を概算した。その結果、界面のみにはスピンは存在せず、樹脂に分布していることを見出した。樹脂のスピン濃度変化と ESR 線幅変化より概算したスピン間距離のオーダーが一致し、ナノスケール(1-2 nm)の変化を ESR 測定では観察していることを明らかにした。

マイクロスケールのスピン間距離が有ってもスピン数は計測可能である。そして、ESR 線幅変化に寄与するのはナノスケールのスピン間距離の変化である。マイクロスケールの現象であるき裂(トランスバースクラック等)や層間剥離の進展、およびそれ以前のナノボイド、フィブリル、クレーズの生成では、局所的にはナノスケールの現象(分子鎖・架橋の破壊等の進展)が生じると考え、分子鎖・架橋の破壊に伴うスピン数の変化を用いて、複合材劣化に伴うマイクロスケールの現象とナノスケールの現象をモニターすることを考案した。CFRP 複合材と CFRTP 複合材のスピン数は荷重サイクル数に対して対数的に増加する傾向を示しており、スピン数の荷重サイクル数の対数依存モデルを仮構築し、複合材の余寿命を推定した。

全てのサンプルで負荷回数が増加と共に ESR 線幅は減少し、疲労劣化と共にスピン間距離の増加が観測された。一方、スピン数に関してはサンプル依存性が観測され、熱硬化性樹脂では負荷回数増加と共にスピン数が増加する傾向を示し、複合材と同様な振る舞いが観測された。対照的に、熱可塑性樹脂では、ひずみ増加と共にスピン数が減少する傾向を示した。また、炭素繊維や樹脂では g 因子の負荷回数依存性は観測されず、複合材の疲労劣化には、残留応力による樹脂破壊等を考察する必要性がマイクロな観点からも立証された。

オペランド ESR 装置開発では、複合材の導電性による空洞共振器の Q 値の低下問題を確認し、オープン空洞共振器を開発することにした。また、複合材の高いスピン濃度から、オープン ESR 空洞共振器を用いても十分に測定可能であることの見込みが立った。理論解析では、複合材中の残留応力のため不対電子状態が変化し、スピン密度分布や g 因子などの ESR パラメータが残留応力フリーな状態とは異なることを見出した。

CFRP 複合材、炭素繊維、樹脂の ESR 研究成果について、電子スピンスイエンズ学会、応用物理学会、高分子討論会で発表を行った 1-3)。応用物理学会の発表は【注目講演】に選出され 2)、高分子討論会では【招待講演】の依頼を受けた 3)。

- 1) 中村友映、稲井聡志、金子侑樹、秋山陽久、三浦俊明、下位幸弘、今井祐介、島本太介、杉本慶喜、丸本一弘、「炭素繊維強化プラスチック(CFRP)複合材料の劣化状態の ESR 分光研究」、第 59 回電子スピンスイエンズ学会年会、東北大学(オンライン)、2020 年 11 月 14 日
- 2) 【注目講演】 薛冬、中村友映、稲井聡志、金子侑樹、秋山陽久、三浦俊明、下位幸弘、今井祐介、島本太介、杉本慶喜、丸本一弘、「電子スピン共鳴分光を用いた CFRP 複合材料の劣化状態のスピン状態観測と劣化機構研究」、第 68 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2021 年 3 月 19 日
- 3) 【招待講演】 丸本一弘、「電子スピン共鳴観測による炭素繊維強化プラスチック複合材の劣化機構研究」、第 70 回高分子討論会、1Q03、オンライン、2021 年 9 月 6 日