

# 博士学位論文審査要旨

2015年 2月17日

論文題目： Study on the Effects of Matrix Properties on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastic Composites  
(炭素繊維強化複合材料の機械特性に及ぼす母材特性の影響に関する研究)

学位申請者： 邵 永正

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 藤井 透  
副査： 理工学研究科 教授 松岡 敬  
副査： 理工学研究科 教授 大窪 和也

要 旨：

樹脂を母材とする繊維強化複合材料 (PMC : Polymer Matrix Composites) は、柔軟であるが、強度および剛性の優れた繊維を、繊維と比べて強度および剛性が格段に劣る樹脂で固めて作られる。PMC 内の繊維に作用する応力は、繊維から母材へ、母材から繊維へと伝達され、大きな外力を支える。そのため、PMC の機械的性能は、繊維の性能のみならず、樹脂の性能にも大きく影響される。同じ種類の樹脂でも、その機械的特性、例えば破断ひずみや接着性が異なれば PMC の性能も違ってくる。使用する繊維が決まっても、どのような樹脂と組み合わせれば所望の性能が得られるのか、これまで系統立てた研究はなされてこなかった。樹脂の場合、配合、あるいは充填材によってその特性を大きく変えることができる。しかし、樹脂設計の面から、PMC の性能と樹脂の特性との関係を詳細に検討した研究は見当たらない。

そこで、本論文では、炭素繊維強化複合材料 (CFRP : Carbon Fiber Reinforced Plastics) を取り上げ、同 CFRP 母材のビニルエステル樹脂 (VE) を最適に樹脂設計するため、機械的特性の異なる VE を数種類得て、それらの特性と CFRP の耐久性を含む各種機械的特性の関係を明らかにした。本研究では、VE の三大特性：①破壊じん性、②破断ひずみ、③繊維との接着強度、を変え、CFRP の静的引張り・曲げ特性、層間剥離強度、衝撃強度および（引張り－引張り荷重下における）疲労強度に及ぼすそれらの影響を明らかにした。その結果、適切に樹脂設計された VE では静的引張りおよび曲げ強度が顕著に高まることを見出した。一方、引張りおよび曲げ強度を高める VE 仕様では、衝撃強度など、CFRP の他の特性はむしろ低下することを明らかにした。VE の高じん化により疲労寿命が数倍以上向上することも示した。荷重の繰り返しにより、CFRP 中では疲労損傷が発生、蓄積され、最終破断に至る。そこで、本論文ではアコースティックエミッション (AE) 法や熱弾性解析法を用い、疲労損傷蓄積に及ぼす樹脂特性の違いを詳細に明らかにし、PMC の耐久性向上には樹脂母材の高じん化が鍵であることを示した。

上述のように、PMC では母材を適切に設計、特に高じん化すれば、その耐久性も増すことが示された。一方、高性能な CFRP に用いられるエポキシ樹脂 (EP) についても、これらをナノ繊維により物理的に変性し、(見かけ状) 高じん化すれば、その耐久性の高まることが知られている。しかし、そのメカニズムについては良くわかっていなかった。PMC の機械的性能と母材樹脂の機械的特性との相互関係を明らかにした成果を基に、本論文では PVA ナノ繊維を VE 母材に混入、分散させ、これを物理的に変性し、そのじん性を増すことにより、VE-CFRP の機械的特性がどのように向上するかを調べた。その結果、EP と同様、VE についてもナノ繊維による物理的変性により、その見かけのじん性を高めることができれば VE-CFRP の疲労特性も顕著に向上させられることを示した。次に、EP にセルロースナノ繊維、サブミクロンガラス繊維、同 PET 繊維等を混入、分散させ、同 CFRP の耐久性向上のメカニズムの解明を試みた。その結果、いずれのナノ、サブミクロン繊維を用いて母材樹脂を物理的に変性しても CFRP の疲労寿命が顕著に増すことを示した。単繊維のフラグメンテーション試験、2 本平行単繊維を横切るき裂進展試験などの方法により、ナノ繊維による CFRP の疲労寿命向上は、ナノ繊維がもたらす最適な樹脂/繊維界面強度によることがわかった。「樹脂/繊維界面の強度が適切であれば、繊維界面に達した樹脂中の疲労き裂は繊維を直ちに切断することなく、適切な範囲で界面剥離を引き起こす。これにより樹脂き裂と繊維との会合位置での応力集中が低減される。その結果、繊維の頻繁な切断は減少し、疲労き裂の停留=疲労損傷蓄積を緩和し、耐久性が向上する」とのメカニズムを示した。

本研究により、VE-CFRP の静的強度を最大化する VE の樹脂設計ができるようになった。樹脂設計が適切に行えれば VE でも高価な EP-CFRP と同等以上の性能が発揮できる。このことを実証するため、静的強度を対象に、最適樹脂設計された VE を母材とした CFRP により水素ガス充填用の高圧ガス容器を試作、その有効性を調べた。VE-CFRP 高圧ガス容器は、コントロールとして用いた Epicote828 ベースの EP-CFRP 製高圧ガス容器と同じく FW (Filament Winding) 法により製造した。その結果、VE でも、最適に樹脂設計すれば、EP-CFRP と同等以上の耐圧性能を有する圧力容器が製造できることを明らかにした。

このように、本論文では、高性能 PMC について、その性能を樹脂設計の面から捉えた。すなわち、同 PMC の個別の性能を最適化する樹脂設計の有り方を明らかにした。これにより、PMC に必要とされる性能に応じ、幅広い視野から母材樹脂が設計できるようになった。その成果を圧力容器に適用し、樹脂設計の有効性も確認した。また、母材樹脂の化学的変性のみならず、ナノ繊維を用いた物理的変性により、PMC の性能、特に耐久性を顕著に高められることを示すとともに、そのメカニズムを物理的変性による繊維/樹脂間の界面強度の最適化として説明できることを示すなど、工学的のみならず、工業的にも価値ある成果を得ている。よって、本論文は博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 総合試験結果の要旨

2015年 2月17日

論文題目: Study on the Effects of Matrix Properties on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastic Composites  
(炭素繊維強化複合材料の機械特性に及ぼす母材特性の影響に関する研究)

学位申請者: 邵 永正

審査委員:

主査: 理工学研究科 教授 藤井 透  
副査: 理工学研究科 教授 松岡 敬  
副査: 理工学研究科 教授 大窪 和也

要 旨:

本論文提出者は、2009年6月、中国科学院上海珪酸塩研究所材料物理・化学専攻（修士課程）を修了し、中国において上海広電富士光電材料有限公司に材料科学エンジニアとして勤めた。上海珪酸塩研究所では無機材料の特性解明に従事し、その成果をJ. Phys. Chem. Cにも発表している。2012年4月に本学博士課程に進学した。進学後は、これまでの研究とは少し異なるが、材料科学をキーワードに関連のある高分子系複合材料の樹脂設計と樹脂のナノ繊維による物理的変性とその効果の仕組みの解明、活用に研究領域を広げた。

本論文の主たる内容は、①Composites Science and Technology, Vol.104, No.19 (2014) pp.125-135, ②Applied Mechanics and Materials, Vols.541-542 (2014) pp.243-249, ③Advanced Materials Research, Vol.646 (2013) pp.38-43に掲載され十分な評価を受けている。

提出者は、各年度において優れた成績を挙げている。英語による論文も多数発表しており十分な英語能力を有すると認められる。また、高い日本語能力も有している。2015年1月31日に学術講演会が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。講演会終了後、審査委員により学位論文に関連した諸問題につき口頭試問を実施した結果、十分な学力を有することが確認された。よって、総合試験の結果は合格であると認める。

# 博士学位論文要旨

論文題目 : Study on the Effects of Matrix Properties on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastic Composites

(炭素繊維強化複合材料の機械特性に及ぼす母材特性の影響に関する研究)

氏名 : 邵 永正

要旨 :

The thesis is divided into three parts to deal with the effects of the matrix properties on the mechanical properties of carbon fiber reinforced plastic composites (CFRPs). The part 1 describes the influence of matrix properties including the fracture toughness and carbon fiber (CF)/vinylester (VE) adhesion on the static tensile or flexural, interlaminar and fatigue properties of CF/VE composites. An appropriate chemical modification of VE resin was conducted to alter the matrix properties. An improvement by up to 37.3% of tensile strength and up to 37.1% of flexural strength of CFRP was achieved. CF/VE composites performed different failure mode and strain at failure due to the effect of matrix properties under the static tensile or flexural loading. On the contrary, the interlaminar fracture toughness of CF/VE as well as impact resistance capability decreased compared to CF/A composite. The different fracture mode dominated the energy absorption during fracture of specimens. Tension fatigue life of CF/VE composites was improved by several ten times compared to CF/control resin composite. Based on TSA method and further SEM observation, the fracture toughness of resin affected the initiation and growth of matrix cracks especially transverse cracks dominantly because cracks tended to initiate at matrix and propagate along matrix due to high IFSS. At middle stage of fatigue test, delamination tended to initiate early in composites made by matrix resin with lower fracture toughness due to earlier initiation of transverse crack. High CF/VE adhesive strength performed a positive effect on the resistance to delamination growth to extend fatigue life of composites finally. A simple model has been used to characterize the relationship between matrix properties and fatigue life of CF/VE composites. The positive hybrid effect of matrix toughness and CF/VE adhesion on the static tensile strength and fatigue life of CF/VE composites was found.

The part 2 deals with the effect of physical modification of nano fiber with different size or stiffness on the mechanical properties of matrix and CFRP composites. The fracture toughness of modified resin can be improved by addition of nano fillers such as nano PVA or MFC, and increased with increasing their content. The addition of nano PVA showed almost no influence on CF/VE interfacial properties while MFC displayed obvious effect on improvement of CF/EP adhesion. Although nano filler performed just a slight effect on improvement of static tensile properties of

CFRP, the fatigue performance can be improved significantly by only incorporating a small amount of nano filler. With addition of MFC or nano PVA, a resistance to initiation and propagation of matrix crack including transverse crack, subsequent meta- and interlaminar- delamination was found according to corresponding mechanical test, and contributed to improvement of fatigue life. The reinforcing mechanism at micro scale was discussed as well. However, there exists an appropriate incorporation content for nano filler which makes the fatigue life longest. For nano PVA, the aggregation of nano-filler becomes obvious when the volume fraction was high. When MFC content increased to 0.8 wt%, the CF/matrix adhesion became much stronger, which caused CFs in warp easier to break due to ineffective stress reduction and subsequently reduced the fatigue life of CF/EP composites. It is necessary to adjust the CF/matrix adhesion to obtain a suitable value by a suitable content of nano-filler for achieving optimum mechanical of CFRP.

The part 3 deals with the effect of different matrix on mechanical properties of carbon fiber reinforced composite pressure vessels. The CF/VE composite vessel has performed a little higher burst pressure by ~5% than CF/EP vessel except CF/AC vessel due to its uncured matrix. According to the DIC method, the delayed initiation and propagation of cracks in CF/AF vessels was found which can provide a positive effect on preventing the fluid leakage during their application. CF/AF vessel performed more homogeneous strain distribution in the form of less and shorter transverse cracks than CF/EP were observed at hoop or longitudinal layer which might due to less toughness of EP than VE. The results of deformation obtained by DIC and strain gauges were almost same indicated that DIC method is a useful and convenient non-destructive evaluation method to investigate the damage initiation and propagation of composite vessel.