

# 3次元形状 FRP の硬化度分布測定

システム工学群

機能性材料工学研究室 1180115 中平 啄矢

## 1. 緒言

FRPは軽く、強度に優れた材料であるがその製造するために必要な設備を揃えるのに高いコストがかかってしまう。また製造コストを下げるために安価な加熱設備で製造を行うと温度が不均一になることで樹脂の硬化ムラを引き起こしてしまう。そこで、成形中の硬化進展分布を確認することができれば低コスト加熱成形でもFRPの品質の保証が可能であると考えた。本研究では光ファイバセンサを用いて樹脂の硬化度の多点測定を行い、硬化度分布が発生する実際の製品成形においても品質が保証される測定システムの開発を目的としている。そこで本研究では多点での硬化度測定を行い平面方向における硬化度分布を明らかにし、実験から得られた温度パターンを用いて Kamal モデルを用いた硬化進展の予測と比較した。

## 2. フレネル反射型光ファイバセンサ屈折率測定方法

図1 に光ファイバ屈折率測定手法の概略を示す。光源から出た光はサーキュレーターを介して樹脂に入射する。光ファイバ端部において、ガラスと樹脂の屈折率の違いによりフレネル反射を起こす。反射光は受光器に送られ、光量を計測する。計測された光量より、式(1)を用いて樹脂の屈折率変化 $\Delta n$ を、式(2)を用いて硬化度 $\alpha$ を算出する。

$$\frac{\Delta n}{n_{eff} + n_s} = \frac{\eta_s(1 + \eta_s) + \eta_{air}^2 v \pm (1 + \eta_s) \sqrt{\eta_s^2 + \eta_{air}^2 v}}{1 - (\eta_s^2 + \eta_{air}^2 v)} \quad (1)$$

$$\eta_{air} = \sqrt{R_{air}} = \frac{n_{eff} - 1}{n_{eff} + 1}, \quad \eta_s = \sqrt{R_s} = \frac{n_{eff} - n_s}{n_{eff} + n_s}$$

$$v = \frac{\Delta I}{I_{air} - I_b} \approx \frac{\Delta I}{I_{air}}$$

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \frac{dn}{dT}(0)(T - T_s)}{\Delta n(1, T_0) + \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T - T_0)} \quad (2)$$

ここで $n_{eff}$ は光ファイバの有効屈折率、 $n_s$ は基準条件での樹脂屈折率、 $\Delta I$ は反射光量変化、 $I_{air}$ は空気からの反射光量を示す。 $\Delta n(\alpha, T)$ は硬化度 $\alpha$ 、温度 $T$ における屈折率変化、 $dn/dT(\alpha)$ は屈折率の温度依存性、 $T_0$ は参照温度である。計算に使用する樹脂の物性値を表1に示す

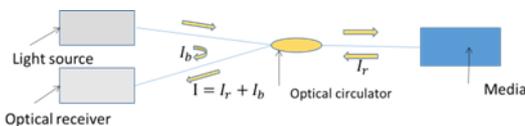


Fig1 Refractive index measurement using optical fibers

Table1 Constants at epoxy resin for calculation of degree-of-cure

$dn/dT(0)$	$3.85 \times 10^{-4}$
$dn/dT(1)(T < T_0)$	$1.59 \times 10^{-4}$
$dn/dT(1)(T \geq T_0)$	$2.89 \times 10^{-4}$
$\Delta \tilde{n}(1, T_0)$	$4.94 \times 10^{-2}$
$T_0$	101

## 3. 光ファイバによる多点硬化度測定

### 3.1 実験方法

本研究では 60mm×160mm のガラスクロス を 30 枚積層し、VaRTM (Vacuum assisted Resin Transfer Molding) 成形によって GFRP の成形を行った。強化プリフォーム型に真空パックし、樹脂はエポキシ樹脂の主剤 (ALALDITE LY5052) と硬化剤 (ARADUR 5052CH) を 100:38 の割合で混合して真空容器で脱泡処理を行ったものを含浸し、繊維の上からヒーターを図 2 のように部分的に当て、室温約 17°C から 80°C まで昇温速度 2°C で昇温し、80°C 維持を 12 時間行った。また光ファイバと熱電対をガラスクロス の 15 枚目と 16 枚目の間に図 3 のように両端から 25mm の位置に 2 点、中心に 1 点の計 3 点埋め込み、平面方向における温度分布と硬化度分布の測定を行った。

FRP 内部の最大温度はそれぞれ図 4 より 1 は 60°C, 2 は 35°C, 3 は 24°C まで上昇した。FRP 内部の温度はヒーターから遠ざかるにつれて低くなっているが、一番ヒーターから遠い測定点でも室温よりも高い値を示している。これはヒーターから発せられた熱が FRP を通して型に伝わり、型を通して熱が FRP 内部に再度流入したためと考えられる。測定点 1 での硬化度は昇温開始から約 3 時間で硬化完了しているがその他の 2 点に関しては 12 時間後も硬化が完了しきっていないことがわかる。この理由は、測定点 1 の温度に比べて他の 2 点の温度がずっと小さいためである。

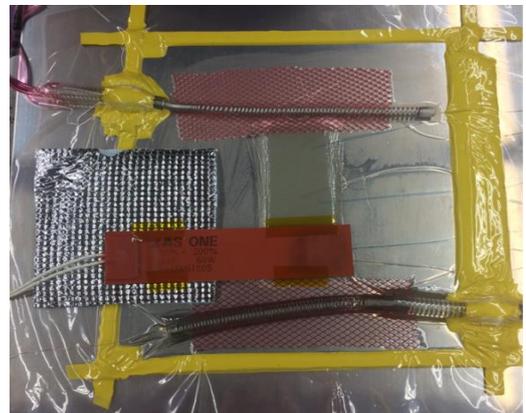


Fig2 Experimented set-up for measuring degree-of-cure of GFRP at various positions after VaRTM process

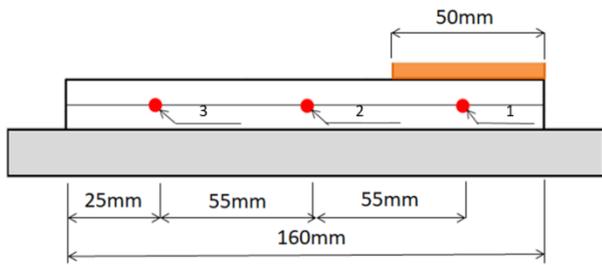


Fig3 Schematic side view of specimen with embedding positions of sensors

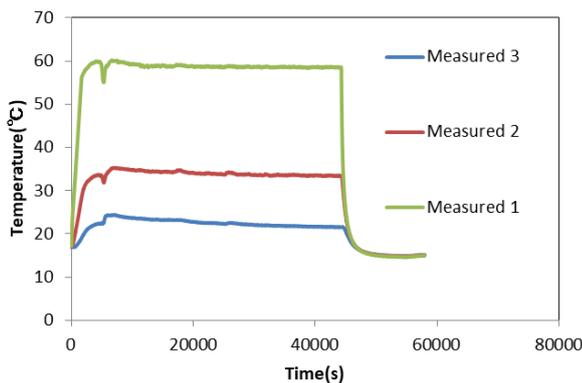


Fig4 Relationship between temperature and process time at various positions

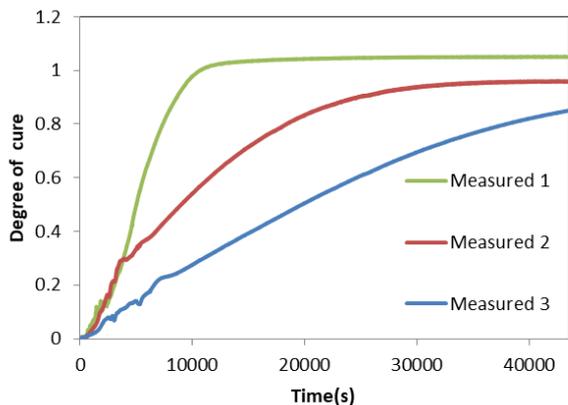


Fig5 Relationship between degree-of-cure and temperature at various positions

### 3.2 Kamal モデルでの硬化進展シミュレーションとの比較

硬化度、硬化速度、および時間の関係を表す式として Kamal モデルがあり、本研究では Kamal モデルを使用したシミュレーションを行った。Kamal モデルは以下の式(3)で表される。

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 a^m)(1 - \alpha)^n \quad (3)$$

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

ここで R は気体定数 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> は活性化エネルギー m, n は反

応次数 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> は係数である。今回使用する樹脂の物性値を表 2 に示す。

Table2 Constants of Kamal model of epoxy resin

R	8.314JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
E <sub>2</sub>	50.78kJ/mol
m	0.34885
n	1.7610
A <sub>2</sub>	73310

実験で測定された温度を与えて、式 (3) より各位置での硬化度の計算を行った。Kamal モデルによるシミュレーションで得られた硬化度と測定した硬化度の比較を図 6 に示す。測定点 1 では昇温初期の傾きが少しずれているが最終的な硬化時間はほぼ一致していることがわかる。その他 2 つの測定点も初期の傾きにずれが生じているが硬化度が大きくなるにつれてほぼ一致していることが分かる。実測による硬化度とシミュレーションによる硬化度がずれている理由としては平面方向での温度勾配が激しい場合、熱電対での温度測定の感度が光ファイバセンサより低いために実際に測定される位置が平面方向においてずれているためだと考えられる。

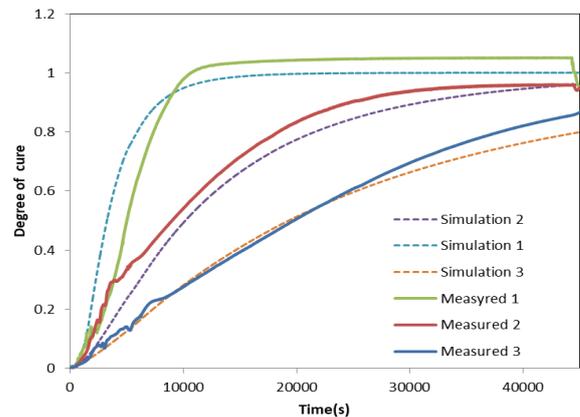


Fig 6 Comparison between simulated and measured degree-of-cures at various positions

### 4. 結言

本研究では 3 次元温度硬化度分布をもつ FRP での温度と硬化度の測定を行い、解析で予測される硬化度との比較を行った。その結果 FRP の面内に温度分布が生じる場合でも硬化度分布を正確にとることができることが分かった。ただし、低温では実測とシミュレーションの差が見られる。それは平面方向での温度勾配が激しい場合では熱電対と光ファイバセンサの感度の差により実際の測定点がずれてしまうからであると考えられる。しかし、硬化度が大きくなると誤差が小さくなるので最終的な硬化完了時間はほぼ一致すると考えられる。

今後は温度分布だけでなく 3 次元形状の実用的な FRP の測定システムの開発を行っていく。

### 参考文献

- (1) 植山剛, “その場モニタリングおよびプロセスシミュレーションによる FRP 成形温度条件の最適化に関する研究”. 平成 28 年度. 高知工科大学大学院修士論文
- (2) 塩田湧己, “FRP 硬化度測定システムの測定精度の改良”. 平成 27 年度. 高知工科大学卒業論文