

FRP プリプレグのその場硬化度測定手法の改良

Improvement of in-situ measurement method of degree-of-cure of FRP prepregs

知能機械システム工学コース

先端機械・航空材料工学研究室 1225029 須賀 絃貴

1. 緒言

FRP 製品は軽量、高強度、高剛性といった長所を持つため、様々な分野で活用が期待されている。しかし、複雑な形状の FRP の製造には物体内部の温度分布によって、硬化度にムラが生じる。この硬化度のムラは FRP 製品の品質低下に繋がるため、現在では試行錯誤的に最適な成形条件の探索が行われている。しかし、この探索手法は非常に効率が悪く、コスト増加の要因となっている。そこで、FRP の効率的な最適成形条件の探索手法が必要とされている。¹⁾

本研究では、成形後の品質補償が必要の無いその場測定に着目し、物体内部の状態を埋め込み可能な光ファイバセンサを用いることで FRP のその場硬化度測定手法の構築を行ってきた。しかし、本手法を FRP プリプレグの硬化度測定に用いた場合、大きな測定誤差が生じる場合があることが確認されている。そこで、FRP プリプレグの硬化度測定精度の向上を目的として、誤差発生の原因を明らかにするためにいくつかの実験を行った。

2. CFRP プリプレグのその場硬化度測定

2.1 埋め込み光ファイバセンサによる硬化度算出

図 1 に物体に埋め込み可能なフレネル反射型光ファイバセンサによる屈折率測定の概略を示す。光源から照射された光はサーキュレータを介して FRP 内部に入り、端部で光ファイバの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。反射された光は再度サーキュレータを介し、受光器でその光量を測定する。測定された光量から式(1)を用いることで成形中の樹脂の屈折率変化 Δn を算出する。

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

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

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

ここで、 n_s は基準条件（本研究では測定開始温度 T_s 、硬化度 0）での樹脂の屈折率、 n_{eff} は光ファイバの有効屈折率、 ΔI は反射光量の変化、 I_{air} は空気からの反射光量を示す。

図 2 に CFRP プリプレグの成形温度と屈折率変化の関係を示す。図 2 より、樹脂の屈折率は温度に依存し、硬化開始前と硬化完了後は互いに線形であることがわかる。また、硬化開始前にはノイズが見られる。このノイズは光ファイバ先端に付着したエアボイドによって生じると考えられる。また、散乱体による散乱光はスペクトル形状に大きく影響を与えるため、スペクトルから散乱の度合いを知ることが可能となる。

測定開始温度 T_s での屈折率 n_s は、参照温度 T_0 での屈折率 n_0 を用いて、式(2)より求められる。ここで T_0 は実験結果から得られた参照温度を示す。

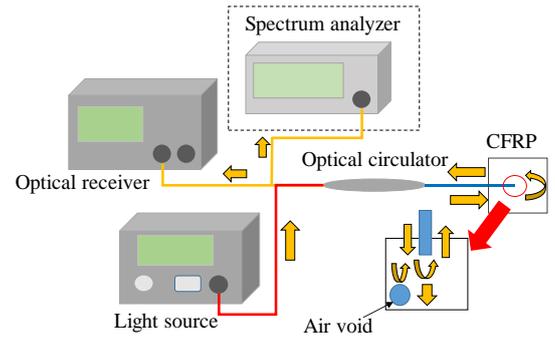


Fig1. Schematic view of refractive index measurement by Fresnel-based optical fiber sensor.

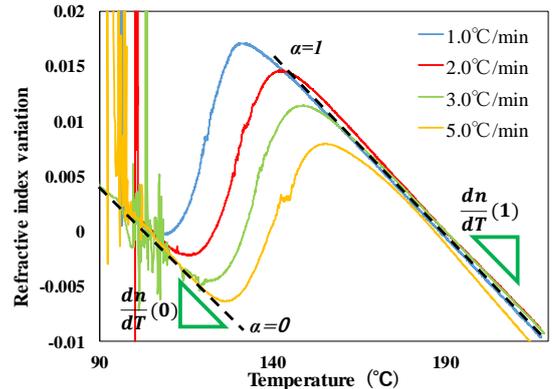


Fig2. Relationship between refractive index variation of CFRP prepreg and molding temperature.

$$n_s = \frac{dn}{dT}(0)(T_s - T_0) + n_0 \quad (2)$$

樹脂の硬化度は式(3)より求められる。

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \frac{dn}{dT}(0)(T - T_s)}{\Delta \tilde{n}(1, T_0) + \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T - T_0)} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta n(\alpha, T)$ は硬化度 α 、温度 T の場合での屈折率変化、 $dn/dT(\alpha)$ は図 2 の屈折率の温度依存を示す。²⁾

2.2 CFRP プリプレグのその場硬化度測定

本研究では、CFRP プリプレグ 10 枚を 1 方向に積層し、繊維方向に熱電対と光ファイバを埋め込み、ホットプレス機で試験片の成形を行った。温度パターンは 5.0°C/min、3.0°C/min、2.0°C/min、1.0°C/min で 220°C まで昇温させた。表 1 に実験より得られた硬化度算出用パラメータを示す。表 1 の各パラメータを用いて硬化度算出を行った。また、硬化開始前に生じるノイズを除去するために本研究では、閾値法と LPF を用いてフィルタリング処理を施した。閾値法では大きいノイズの除去を行い、LPF で残った小さ

いノイズの除去を行う。

図 3 に本研究で構築したシステムを用いて算出した CFRP プリプレグの硬化度を成形温度に対して示す。図 3 より、本研究で構築した CFRP プリプレグのその場硬化度測定システムを用いることで、図 2 の硬化開始前に生じたノイズの除去が行えていることがわかった。1, 2, 3°C/min の温度パターンでは硬化度がほぼ 1 を示しているため、本システムを用いることで硬化度の算出が可能であることがわかった。しかし、昇温速度 5.0°C/min の場合では最終的な硬化度の値が 0.91 を示しており、誤差が生じた。本研究は、このエラーの要因が硬化度 0.6~0.7 付近で生じる乱れによるものではないかと考えた。その発生要因を明らかにする実験を行った。

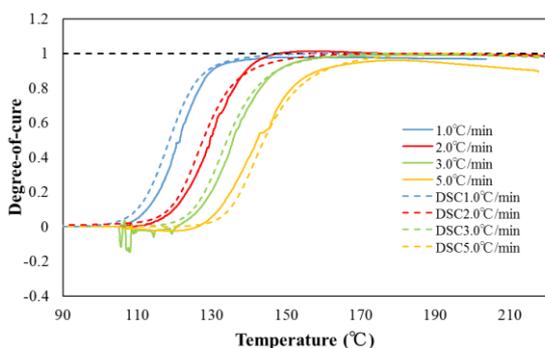


Fig3. Filtered degree-of-cure curves of CFRP prepregs.

Table1. Material constants for calculating degree-of-cure.

dn/dT (0)	dn/dT (1)	$D\tilde{n}(1, T_o)$	T_o (deg)	T_s (deg)
-3.12E-4	-3.29E-4	0.0283	105	105

3. 硬化度曲線に生じる乱れの原因の調査

3.1 成形圧が光量に与える影響の調査

成形中の CFRP プリプレグに光ファイバを埋め込む場合、試験片を加圧すると、光ファイバの断面は変形し、それによって光損失が生じる。本研究では成形圧による損失量を調べるための実験を行った。

図 4 に実験方法の概略を示す。光ファイバ端部を試験片外部に出すように設置した。図 5 に光量の損失量を百分率で表記したものと成形温度の関係を示す。case1 では樹脂が溶融し始める 107°C 付近で加圧し、樹脂の硬化が開始する 125°C 付近で圧を抜き光量の損失量を調べた。また、case2 では硬化度測定と同様に、105°C 付近で加圧した後 220°C まで成形圧を保持した。図 5 から成形圧による測定光量への影響は最も高い数値でも 0.4% と非常に小さいことがわかった。よって、成形圧が硬化度曲線に与える影響は無視できるほど小さいと言える。空気との反射光量から埋め込まれた部分で生じる光量損失を調べることができる。

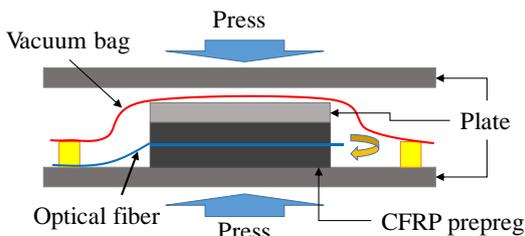


Fig4. Experimental set-up for measuring optical loss of embedded optical fiber in CFRP during hot-press molding.

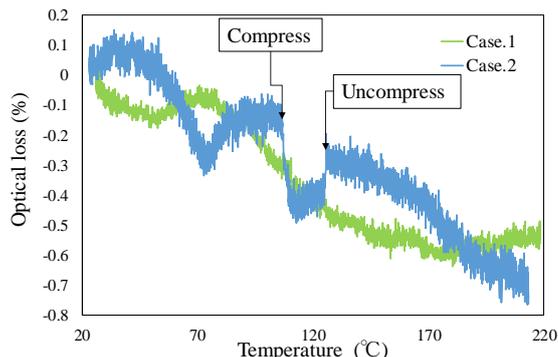


Fig5. Relationship between optical loss and temperature during molding.

3.2 光ファイバ端部における散乱光との干渉度合い

樹脂の硬化による測定光量のスペクトルを測定することで散乱光と干渉の度合いを調査した。測定波長範囲は SLD 光源の帯域に合わせて 1310±50 nm とした。

図 6 に昇温速度 3.0°C/min で成形した場合の硬化度曲線を成形時間に対して示す。硬化完了後の硬化度がおよそ 1.2 の数値を示すことからわかるように、正確に硬化度の算出が行えなかった。図 7 に光スペクトルを示す。なお図には昇温開始時(a)、樹脂溶融時(b)、硬化度 0.6 (c)、樹脂硬化完了時(d)、のスペクトルを示した。図 7 より、初期スペクトル(a)はガウス関数形状であり、干渉が見られることがわかる。光ファイバ端部が樹脂と接触したおよそ 900 秒から溶融する 1600 秒までは大きなノイズが生じるのは第 2 章で述べた通りである。樹脂溶融後スペ

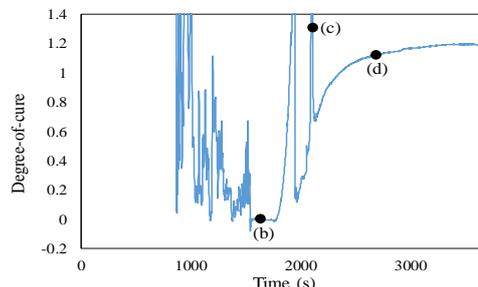
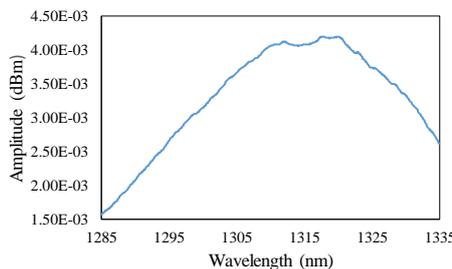
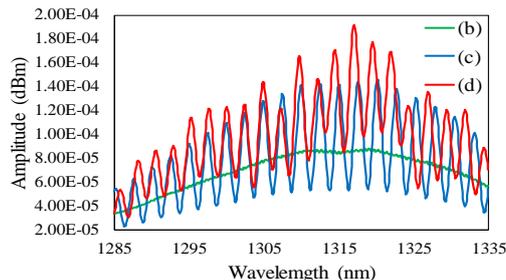


Fig6. Degree-of-cure curves against time.



(a) Initial spectrum



(b)

Fig7. Reflected spectra from sensor, embedded in CFRP.

クトル(b)では、小さな干渉が生じていることがわかる。この干渉は成形中に生成したり消滅したりを繰り返すことがわかった。これは散乱体であるエアボイドが成形中に移動しているためだと思われる。スペクトル(c)を見ると、この結果で生じている干渉は極端に大きく、端面反射光とほぼ同程度の散乱がファイバに入射していることがわかった。スペクトル(d)を見ると干渉の大きさは変わっておらず、ファイバ先端付近にボイドが残留してしまっただけを示している。

ボイドの動きをより詳細に調べるために、光のスペクトル $S(\lambda)$ からFFT(Fast Fourier Transform)を用いて空間周波数スペクトルを求めた。光源スペクトルをとすると、 $S_0(\lambda)$ 散乱体からの干渉の影響を受けたスペクトルは以下の式で表される。

$$S(\lambda) = S_0(\lambda) \left(1 + A \cos \left[2\pi n \frac{x}{\lambda_0} \right] \right) \quad (4)$$

ここで n は樹脂の屈折率、 x は往復光路長であり、図8に示すように $x=2d$ である。FFTから求めた空間スペクトルのピーク位置は x であるので、これより散乱体とファイバの距離 d を求めた。

ピーク位置は照射した光の信号との差が25dB以下の信号を検出した。図9に光ファイバ端部と散乱体の距離を時間に対して示す。図9より、樹脂熔融前およそ1000秒から1600秒にかけてファイバ端部付近 $0.02 \mu\text{m}$ から $0.15 \mu\text{m}$ に流動していることがわかる。これは樹脂立地と考えられる。また樹脂が熔融した1600秒付近では一度散乱体が検出されず、樹脂硬化途中の1800秒から2100秒で再び生成され、 $0.1 \mu\text{m}$ から $0.33 \mu\text{m}$ 付近を流動する動きが見られた。この硬化途中に生成される散乱体が硬化度測定に大きく影響を与えていると考えられる。硬化完了後は一定の位置に留まることが明らかになった。

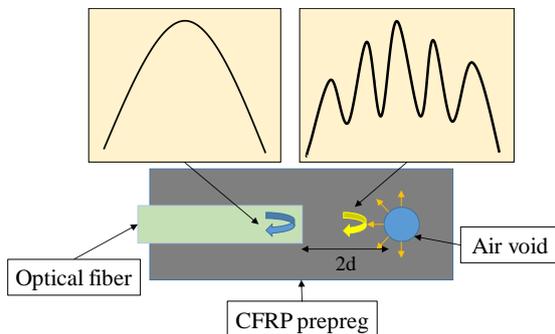


Fig8. Overview of frequency measurement using FFT.

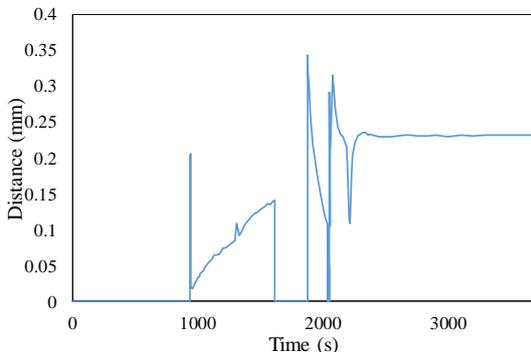


Fig9. Distance between optical fiber and reflector.

3.3 散乱体と干渉の大きさが硬化度算出に及ぼす影響

本研究では以下の条件で試験片を作成し、散乱体の供給を抑制した。光の干渉の度合いと硬化度算出精度の比較を行い、干渉の大きさが硬化度算出に及ぼす影響を調べた。パターン1、散乱体の供給源は光ファイバ埋め込み部分からできる空洞の可能性があるので、従来埋め込む光ファイバの被覆を端部のみ剥がしていたが、埋め込み部分全体を剥がすことで光ファイバの径を小さくし、埋

め込み部分からの流入を抑制する。パターン2、樹脂が流動しやすい温度で温度保持(110°Cで1時間)を設け、樹脂硬化途中に試験片内部で流動する散乱体を外部へ流出させる。パターン3、パターン1と2を混合させることで散乱体の挙動を明らかにする。

図10に、第3章で示した干渉が大きく生じたスペクトル(以下エラーパターン)と、各パターンのスペクトルを横軸に波長、縦軸に光量として示す。十分に硬化が進んだ硬化度0.9の領域を測定した。図10よりエラーパターンと比較すると、どの条件下でも光の干渉振幅が明らかに小さいことがわかる。また、図11にそれらの硬化度曲線を成形時間に対して示す。図より、オリジナルと各パターンの比較を行うと全ての条件において硬化度測定に与える影響は小さくなっていることがわかる。これは、スペクトルを積分したものが光量となるので、小さな干渉であれば積分されることで除去されるためである。パターン2,3のスペクトル振幅はそれほど変わらなかった。

これらのことから、干渉振幅の大きさがおよそ5%程度であれば、硬化度のエラーは同程度に収まることが分かった。

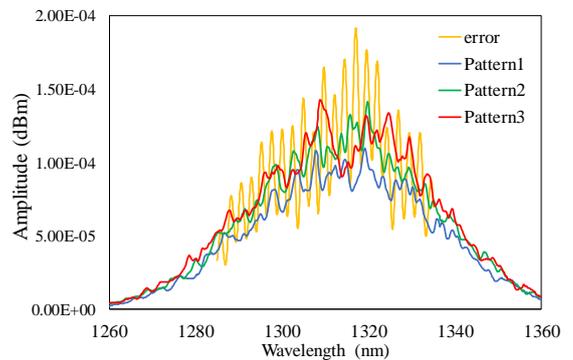


Fig10. Comparison of light spectrum for each pattern.

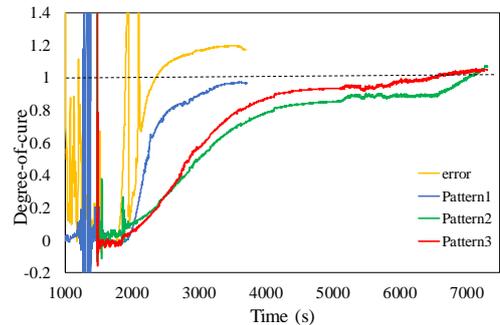


Fig11. Comparison of degree-of-cure for each pattern.

4. 結言

本研究では、CFRP プリプレグに適応可能なその場硬化度測定手法の改良と、硬化度曲線に生じるズレの原因について調査を行った。その場測定では硬化度算出パラメータを再取得したことで硬化度算出精度の向上が見込めた。硬化度曲線に生じるズレの要因は樹脂熔融時に生成される微小なボイドが散乱体となっていることがわかった。また、この散乱体による干渉の度合いが小さいと硬化度測定精度に与える影響が小さくなることがわかった。

成形温度に温度保持を設けて樹脂熔融によって生成されるボイドを外部へ流動させることで硬化度測定精度の向上が見込めることがわかった。また、光ファイバの径を小さくすることで、散乱体の流入を抑制できる可能性を示すことができた。

参考文献

- (1) T.Kosaka, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.67, No.8, pp.819-825(2018)
- (2) T.Kosaka, K.Osaka, and Y.Sawada, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.59, No.5, pp.391-397(2010)