

卒業論文要旨

光ファイバセンサを用いたポストキュア過程の硬化度評価

Evaluation of Curing degree during post-curing process using optical fiber sensors

システム工学群

先端機械・航空材料工学研究室 1230078 塩田 貫晴

1. 緒言

FRP とは樹脂を繊維で強化させた複合材料であり、その最大の特徴は軽量かつ高強度ということである。そのため、近年では航空機や自動車などへの適用も進んでいる。FRP の製作時に、母材となる樹脂の硬化度は重要な情報であり、これを詳細にモニタリングすることで、製品品質の向上やコスト低減につながる。筆者らは、単純な光学系を持ち、応答速度が速く、硬化度を精度よく推定することが出来る、フレネル反射型光ファイバセンサに着目した⁽¹⁾⁽²⁾。現在までに、このフレネル反射型光ファイバセンサによって、単純な形状だけでなく、3D 複雑形状の FRP でも高精度な硬化度測定が可能であることが分かっている⁽³⁾。

FRP の製造過程では、ある一定の温度で硬化させてから、より高温な条件で完全硬化させるという手法を用いることがある。この完全硬化させる工程をポストキュアという。これまで、筆者らの提唱する硬化度測定システム⁽³⁾で、ポストキュア工程を含む硬化度モニタリングは行われていない。そこで本研究では、ポストキュア工程を含む硬化条件においても、精確な硬化度測定を行えるかを明らかにした。

2. フレネル反射型光ファイバセンサによる硬化度測定法

フレネル反射型光ファイバセンサで測定された屈折率の変化から、硬化度を算出することが出来る。図 1 に本センサによる屈折率測定の概略図を示す。光源から照射された光は光ファイバの端部まで到達し、端部ではガラスと樹脂の屈折率の違いによってフレネル反射が生じる。反射された光はサーキュレーターを介して受光器へと到達する。

フレネル反射型光ファイバセンサによって測定された光量から、式(1)を用いることで屈折率変化を算出することが出来る。

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

$$\eta_{air} = \frac{n_{eff} - 1}{n_{eff} + 1}, \quad \eta_s = \frac{n_{eff} - n_r}{n_{eff} + n_r}, \quad v \approx \frac{\Delta I}{I_{air}} \quad (2)$$

ここで ΔI は反射光量の変化、 I_{air} は空気からの反射光量、 n_{eff} は光ファイバの屈折率、 n_s は基準条件(基準温度 T_s 、硬化度 0)での樹脂の屈折率を表している。式(1)及び式(2)で求められた屈折率変化曲線から、以下の式(3)を用いることで硬化度を算出することが出来る。

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

ここでの $\Delta n(\alpha, T)$ は温度 T 、硬化度 α での屈折率変化であり、 $dn/dT(\alpha)$ は屈折率の温度依存を示す。

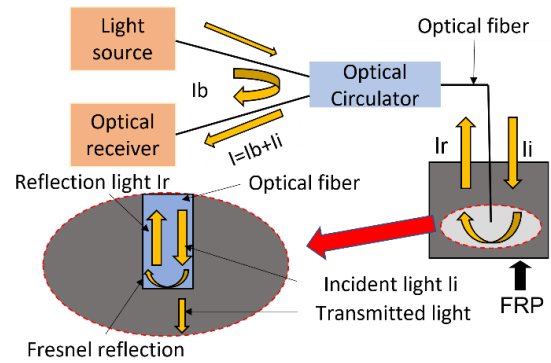


Fig.1 Schematic view of refractive index measurement by Fresnel-based optical fiber sensor

3. 実験方法

主剤(ARALDITE® LY5052)と硬化剤(ARADUR® 5052CH)を混合比 100:38 で混ぜ、脱泡処理を行った。台形状に切り抜いたシリコン型に樹脂を充填し、熱電対と光ファイバセンサを用いて硬化度の測定を行った。加熱条件は、プレキュア工程として 40℃、50℃、60℃一定でそれぞれ 150 分、84 分、30 分保持し、70%硬化させた。その後ポストキュア工程として、それぞれの温度から昇温時間を 1℃/1min とし、昇温を行い完全硬化させた。

図 2 および図 3、図 4 に一段階目の昇温が 40℃、50℃、60℃の、冷却工程を含む温度条件と含まない温度条件をそれぞれ示す。ここで Pattern 1 は冷却工程を含まない温度条件であり、Pattern 2 は冷却工程を含む温度条件とする。温度条件として、プレキュア工程では、室温から 10 分でそれぞれの温度まで昇温させ、一定時間保持する。保持する時間は、硬化度が 70%に到達するまでとした。その後、ポストキュア工程として、Pattern 1 では二段階目の昇温として、そこから 90℃まで 50 分で上昇させ、180 分保持した。また、Pattern 2 ではプレキュア工程は同じで、ポストキュア工程として、それぞれの温度から室温(25℃)まで 5 分で冷却させ、室温で 120 分保持した。その後、室温から 50 分で 90℃まで昇温し、180 分保持した。70%硬化させ、一度室温まで下げ

た後 2 時間室温一定で保持した。なお、冷却時は扉を開放し、空冷を行った。

硬化度測定結果の妥当性を検証するために、エポキシ樹脂の硬化反応とよく一致する、Kamal model のシミュレーションと比較を行った。使用した Kamal model のモデル式を以下の式(4)、(5)に示す。また、各物性値は表 1 に示す⁽³⁾。

$$\frac{d\alpha_{DSC}}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha_{DSC}^m)(1 - \alpha_{DSC})^n \quad (4)$$

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (5)$$

ここで R は気体定数、 E_1 及び E_2 は活性化エネルギー、 m 及び n は反応次数、 A_1 及び A_2 は係数、 α_{DSC} は硬化度を表している。本研究で使用しているエポキシ樹脂にはピークが一つしか現れない。そこで、 k_1 は限りなく 0 に近い値で、硬化度曲線の立ち上がりが測定結果と一致するように決定している。

Table.1 Calculation parameters of degree of cure of ARALDITE® LY5052 ARADUR® 5052CH⁽³⁾

m	0.34885
n	1.7610
E_2	50.78×10^3
A_2	73310
k_1	10^{-6}
R	8.315

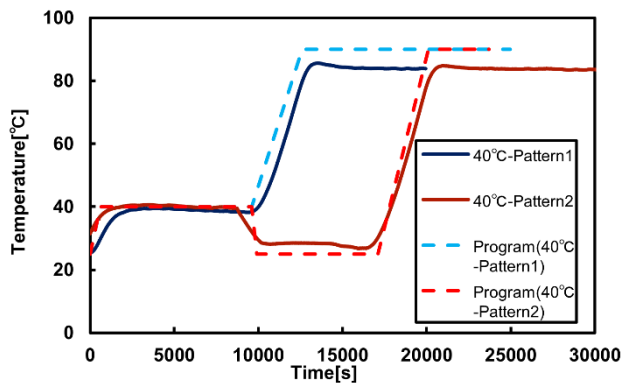


Fig.2 Relationship between temperature and time (40°C)

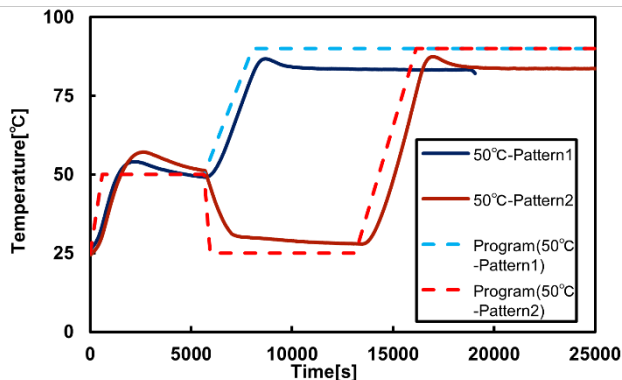


Fig.3 Relationship between temperature and time (50°C)

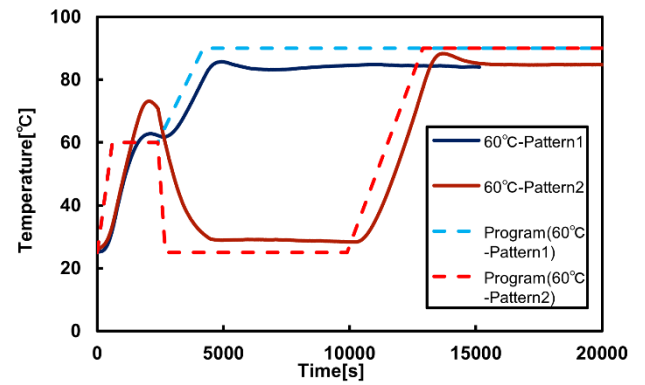


Fig.4 Relationship between temperature and time (60°C)

4. 実験結果と考察

4.1 二段階昇温の硬化度測定

図 2 および図 3、図 4 に示した温度条件で、光ファイバセンサによって測定された硬化度を、シミュレーション結果と共に図 5 および図 6、図 7 にそれぞれ示す。測定された温度条件では、硬化熱により設定した温度条件よりも高い温度が出ており、その熱によりさらに硬化が進んでいる。そのため、設定した時間では、硬化度 70%としたが、実際には 40°Cでは 65%、50°Cでは 80%、60°Cでは 80%の硬化度となった。図より、光ファイバセンサによって測定された硬化度曲線と Kamal model によるシミュレーションの結果は非常によく一致した。硬化途中で温度を変化させた場合でも、硬化度を高精度で測定できることが明らかとなった。

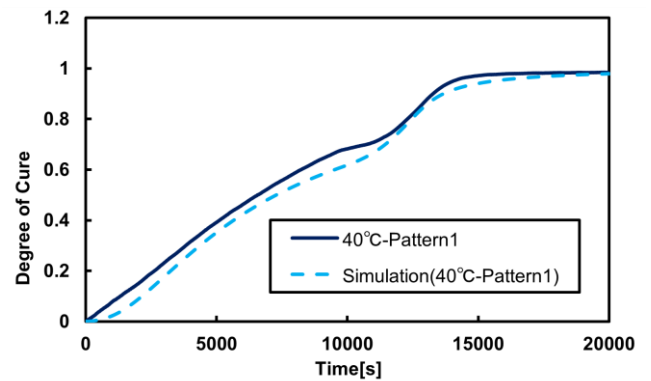


Fig.5 Relationship between Degree of cure and time (40°C)

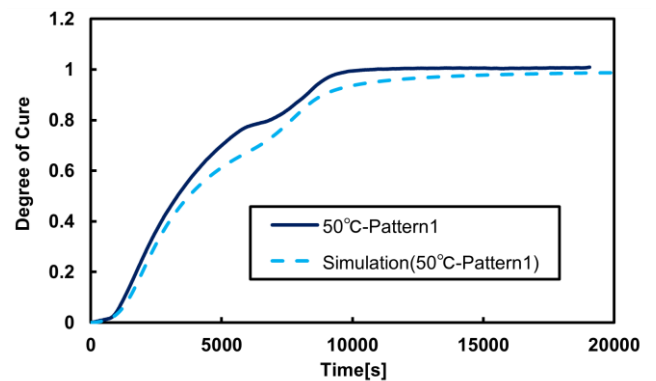


Fig.6 Relationship between Degree of cure and time (50°C)

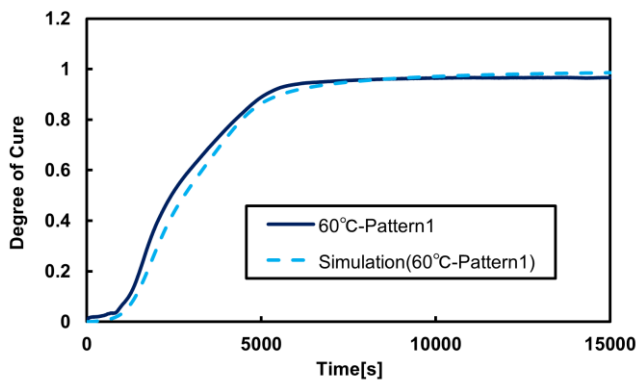


Fig.7 Relationship between Degree of cure and time (60°C)

4.2 冷却工程を含んだ温度条件での硬化度測定

図 8 および図 9, 図 10 に Pattern 2 での昇温条件で測定された硬化度曲線を, シミュレーション結果と共に示す. 図より硬化途中の冷却工程部分を除いて, 測定された硬化度はシミュレーション結果と非常によく一致した. 冷却工程においては冷却時に硬化度が上昇し, 再加熱時に硬化度が減少するという現象が見られた. 硬化度が減少するということは考えられず, この原因は冷却時の温度依存性が加熱時と異なるためであると考えられる. よって, 冷却時の屈折率変化の温度依存性を明らかにすれば, 冷却時もシミュレーションと一致する結果が得られると考えられる.

光ファイバセンサによって取得された硬化度曲線の冷却部でシミュレーション結果と差異が生じる原因を考察するために, 我々は屈折率変化に着目した. 図 11 に一度目の昇温が 40°C で測定された, Pattern 1 と Pattern 2 の温度条件での屈折率変化を示す. 青の点線は加熱硬化時の温度依存性である. 我々は式(3)に示されている, 硬化度計算式の屈折率の温度依存性は, 昇温硬化実験の結果から硬化度に対して線形に変化すると仮定している. しかし, 冷却時での屈折率変化の測定を行うと, 加熱硬化時と冷却時で温度依存性が大きく異なることが分かった. この温度依存性の違いにより, 冷却時の硬化度測定結果とシミュレーション結果との間に大きな差異が生じたと考えた.

また, 加熱硬化時と冷却時の温度依存性が異なった原因として, 冷却時に生じる熱残留応力の影響が考えられる. 加熱時には熱残留応力の影響は緩和されるため小さい. しかし, 硬化が進展した樹脂の冷却時の熱残留応力の影響は大きく, 光ファイバセンサ端部での屈折率の変化が考えられる. そのため, 冷却時の正確な硬化度測定を行うためには, 熱残留応力を考慮した新たな計算手法を開発する必要があると考えられる.

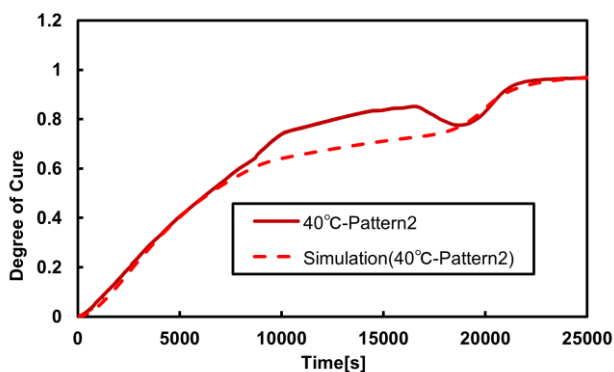


Fig.8 Relationship between Degree of cure and time (40°C)

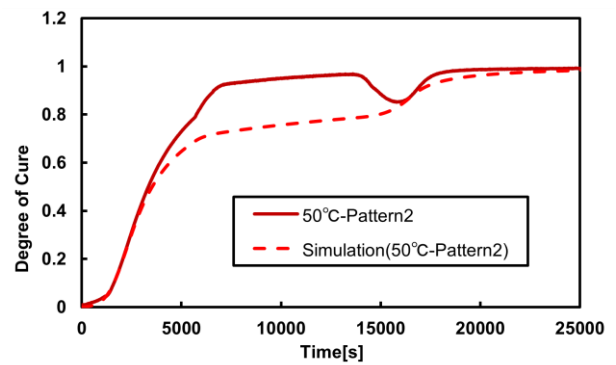


Fig.9 Relationship between Degree of cure and time (40°C)

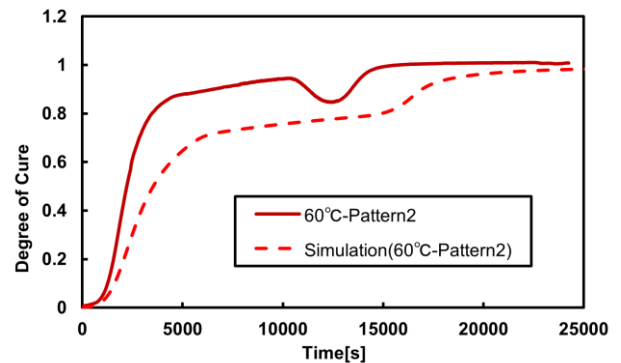


Fig.10 Relationship between Degree of cure and time (40°C)

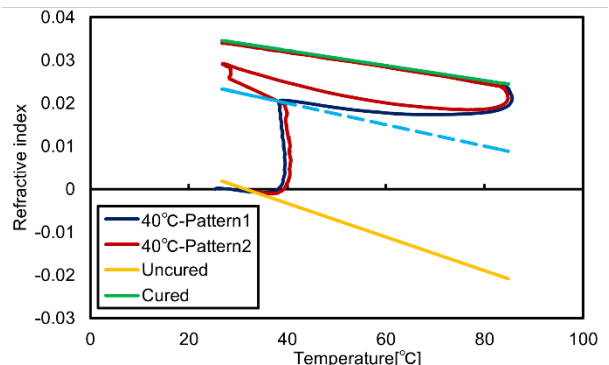


Fig.11 Relationship Refractive index and temperature

5. 結言

本研究では, ポストキュア工程を含む昇温条件での硬化度測定を, フレネル反射型光ファイバセンサを用いて行った. その結果, ポストキュア工程で冷却を含まない条件の場合, Kamal model によるシミュレーション結果と非常によく一致する測定結果が得られた. 一方, ポストキュア工程で冷却を含む場合, 冷却時の屈折率の温度依存性や, 熱残留応力の影響が考えられ, 冷却時の硬化度曲線はシミュレーション結果と差異を生じることが明らかとなった. しかし, 再加熱を行った後の最終硬化度は, シミュレーション結果と非常によく一致しており, ポストキュアでの硬化終了判定に本測定手法を適用できることが明らかとなった.

6. 参考文献

- (1)M.R. Wisnom, M. Gigliotti, N. Ersoy, M. Campbell, and K.D. Potter, Composites Part A, 37, pp.522-529, (2006).
- (2)L. Mezeix, A. Seman, M.N.M. Nasir, Y. Aminanda, A. Rivai, B. Castanié, P. Olivier, and K.M. Ali, Composite Structures, 124, pp.196-205, (2015).
- (3)藤岡玄紘, 高坂達郎, 日本複合材料学会誌, 47, pp.116-125, (2021)