

# フレネル反射型硬化度測定のプロトキユアを含む CFRP の全硬化工程への適用

## Application of a Fresnel Reflective-Based Degree of Cure Measurement System to the Full-Curing Process of CFRP Including Post-Cure

航空宇宙工学コース

先端機械・航空材料工学研究室 山崎 貴生

### 1 緒言

樹脂と繊維を組み合わせで作られた FRP (Fiber Reinforced Plastics) は、軽量でありながら高い強度や剛性を備えている。その特性から、航空機の胴体や翼、宇宙機器、船舶などの様々な分野へ活用されている。しかし、成形のコストや難易度の高さが、FRP の普及を妨げている。また、熱硬化性樹脂を用いた FRP の場合、大型で複雑な形状の製品では、温度の勾配により樹脂の硬化度が不均一となり、製品の品質や耐久性に影響する恐れがある。簡単な解決法としては、樹脂が完全硬化するまで余分な時間炉内で加熱すればよいが、製造効率が低下してしまう<sup>(1)</sup>。そこで、リアルタイムで硬化度を測定し、最適な成形時間を決定する手法が注目されている。

本研究では光ファイバセンサを使用した硬化度測定手法の構築を行ってきた<sup>1-3)</sup>。樹脂と光ファイバの屈折率が違いから生じる反射率の変化を利用したこの手法は、センサが埋め込みやすく、また高い精度での硬化度測定が可能である。更に、応答が高速かつコストが安いという利点も存在する。<sup>(2)</sup>しかしながら、ガラス転移点 ( $T_g$ ) 以下の温度や冷却過程では精度の悪化が現れることが分かった。そして、冷却時にも対応した硬化進展モデルを提案することで、冷却時の正しい硬化度測定の可能性を見出した<sup>4)</sup>。本研究では、先行研究から改良して、光ファイバセンサとして高屈曲ファイバを用いた。そしてポストキュアのような冷却過程を含む場合でも精度の悪化しない測定手法の開発及び CFRP への適用を目指し、実験を行った。

### 2 フレネル反射型光ファイバセンサによる硬化度測定

図 1 にフレネル反射型光ファイバセンサによる硬化度測定の概略を示す。光源から発した光がファイバ端部に達すると、ファイバと樹脂の屈折率の不一致によってフレネル反射が発生する。反射光はサーキュレータを経由して受光器で光量を測定し屈折率変化 $\Delta n$ を算出する。この $\Delta n$ から以下の式(1)を用いて硬化度を算出する。

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \beta_0(T - T_s)}{\Delta \tilde{n}(1, T_g) + \{\beta_1 - \beta_0\}(T - T_g)} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta n(\alpha, T)$ は測定された屈折率変化、 $\beta_\alpha = dn/dT(\alpha)$ は硬化度 $\alpha$ での屈折率の温度依存性、 $T_g$ はガラス転移温度、 $T_s$ は測定開始温度を表す。

図 2 に示すように、光ファイバはと樹脂の熱膨張が異なるため、剛性が大きく向上する $T_g$ を境にセンサ端部に生じた熱応力が樹脂の屈折率に影響を与える。そこで、 $T_g$ 前後で屈折率の温度依存性が変化するバイリニアモデルを用いた。

$$\beta_1 = \begin{cases} \beta_{1L} & T \leq T_g \\ \beta_{1H} & T > T_g \end{cases} \quad (2)$$

$\beta_\alpha$ は硬化度の影響を受けて変化するが、これまでは以下に示す線形モデルを用いていた。

$$\beta_\alpha = \beta_0 + (\beta_1 - \beta_0)\alpha \quad (3)$$

このモデルはガラス転移温度以上では DSC (示差走査熱量測定) による硬化度推定結果と非常に良い一致を示す。しかしながら硬化度が高い場合は、ガラス転移温度以下では熱応力が硬化度の影響を強く受ける。そこで本研究では、熱応力の影響を受ける硬化度を $\alpha_{Tg}$ 以上と考え、それ以降は熱応力の影響を加味した温度依存性のモデルを導入した。

$$\beta(\alpha) = \beta_{Tg} + \Delta\beta(\alpha - \alpha_{Tg}) \quad (4)$$

$$\beta_{Tg} = \beta_0 + (\beta_H - \beta_0)\alpha_{Tg} \quad (5)$$

$$\Delta\beta = \frac{\beta_L - \beta_{Tg}}{1 - \alpha_{Tg}}, \quad 0 < \alpha_{Tg} < 1 \quad (6)$$

以上のモデルから以下のような硬化度測定式の導いた。

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \beta_0(T_g - T_s) - (\beta_{Tg} - \Delta\beta\alpha_{Tg})(T - T_g)}{h_{Tg} + \Delta\beta(T - T_g)} \quad (7)$$

$$T < T_g \text{ and } \alpha > \alpha_{Tg}$$

このモデルを用いて冷却過程を含む樹脂を硬化させた際のデータで硬化度を算出したところ、冷却時の不自然な硬化度の変化が無くなったことから、このモデルは妥当であると考えた<sup>4)</sup>。

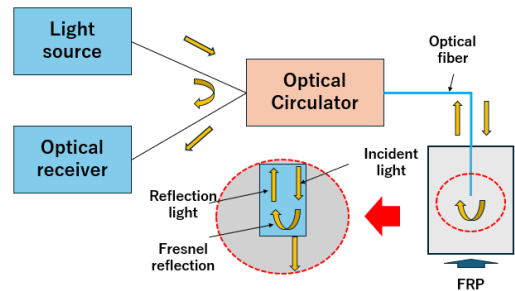


Fig. 1 Schematic view of reflective index measurement by Fresnel-Based optical fiber sensor

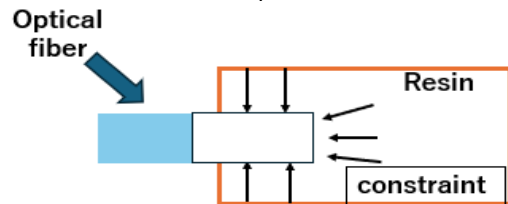


Fig. 2 Resins adjacent to an optical fiber subject to stress during molding

### 3 実験方法

60mm×60mmのCFRPプリプレグを20枚用意し、気泡が入らないようにヘラで伸ばしながら10枚を繊維方向が1方向になるように重ねた。その後光ファイバと熱電対を繊維方向に沿ってプリプレグ中央に置き、その上に10枚を積層した。この試験片を真空ポンプで真空処理を行いながらホットプレスで加熱及び加圧することで成形を行った。温度条件は図3に示す通り120°Cまで1°C/minで加熱後30°Cまで急冷、その後130°Cまで加熱し、130°Cで1時間30分保持して完全硬化させたのち急冷を行った。また最初に80°Cに達した時点で、200kgf(0.5MPa)で加圧を行った。曲げ損失の影響を低減するため、高屈曲ファイバを用いた。

### 4 実験結果と考察

図4に実験から得られた屈折率変化と温度の関係の図を示す。図中の赤色は硬化前の屈折率変化の温度依存性を、緑色は硬化後の温度依存性を示す。

80°C付近で光出力が大きく減少したため、この温度を測定開始温度とした。

$\Delta n$ が0まで急激に減少しているが、これは約80°Cでプリプレグの樹脂が溶け始め、光ファイバを覆ったからである。その後110°C付近まで未硬化時の屈折率変化と温度の関係を示す赤い線に沿って推移し、110°Cから120°Cの間で $\Delta n$ の値が大きく変化している。このことから約110°Cから樹脂の硬化が始まっていることが分かる。

一度目の急冷時について見ると、 $\Delta n$ は温度に対して非線形となっていることから、急冷中に硬化進展が生じていると考えられる。再加熱時の $\Delta n$ の温度依存性は完全硬化に近くなっているため、再加熱時には硬化度は1近くまで上昇していることが分かった。

次に二度目の冷却について考察する。 $\Delta n$ の温度依存性は完全硬化後には小さくなっており、光ファイバ周りの熱残留応力の影響が大きいことが分かる。80°C以下の屈折率の温度依存性に非線形性が見られるが、これは積層板の熱変形に温度依存性があるためでないかと思われる。

硬化度の推移を図5に示す。図より、硬化度0.6で一度目の急冷が始まり、硬化の進展が非常に遅くなっている。その後再加熱時に1まで硬化度は上昇、完全硬化に達した。また二度目の急冷時に硬化度が変化している。これは、温度依存性がバイリニアとなることを想定したモデルに対し、実際の屈折率変化曲線は弧を描いており、温度が下がるとモデルとの差が大きくなるため硬化度が下がり、モデルの傾きが大きくなる。そしてまた硬化度が下がるという悪循環が起きているからと考えられる。

### 5 結言

本研究では、フレネル反射型光ファイバセンサにより冷却時も含めてより正確な硬化度測定を行うためのモデルをCFRPに適用するためにCFRPプリプレグ(一方向材)の屈折率変化を測定し、硬化度算出モデルを作成した。用いたモデルで硬化度を算出したところ、急冷時に硬化進展が止まり、再加熱時に1.0に達する挙動を得た。このことから、新たなモデルによりCFRPの完全硬化までの硬化度は正確に測定可能であることが判明した。しかしながら、完全硬化後の冷却時には硬化度が下がっていた。屈折率変化曲線と合わせて見ると、このような硬化度の推移が表れる理由は、硬化度算出用のモデルは完全硬化時の温度依存性を直線的に表しているのに対して、実際の完全硬化時の屈折率変化曲線は直線的でないこと、硬化度の低下に合わせて温

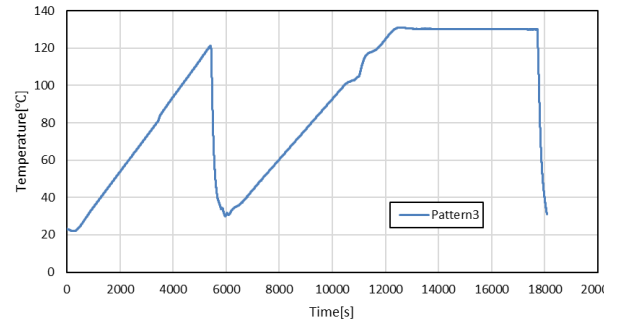


Fig.3 Relationship between time and temperature

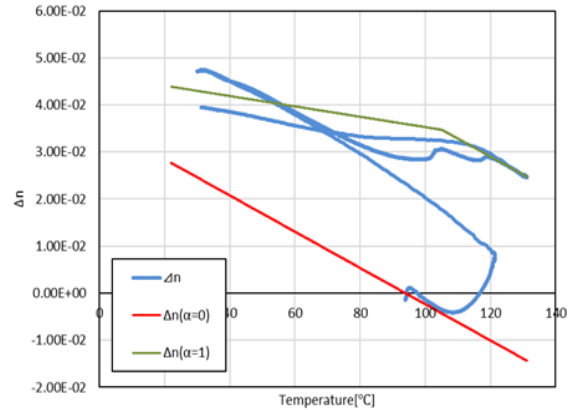


Fig.4 Relationship between slope of the refractive index and temperature

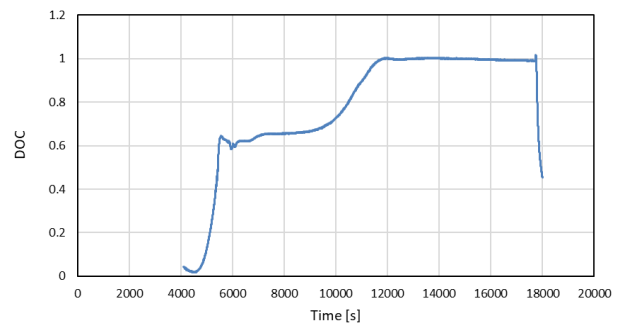


Fig.5 Relationship between Degree of Cure and time

度依存性が変化してしまうプログラムが原因である。また、本研究では光ファイバの挿入方向と繊維方向が一致した一方向材のみで試験を行ったが、積層方向ごとに異なるように違いがあるかどうかを調べる必要があると考える。

### 文献

- (1) 藤岡玄紘, 高坂達郎, 日本複合材料学会誌, Vol. 47, No.3 (2021), pp. 19-25.
- (2) 高坂達郎, "複合材料成形技術の最前線 3. 近年のFRP成形モニタリング技術とその応用", 材料, Vol.67, No.8, pp.819-825(2018)
- (3) 逢坂勝彦, 澤田吉裕, 高坂達郎, 材料, Vol.59, No.5, pp.391-397(2010)
- (4) 山崎貴生, 高坂達郎, "フレネル反射型光ファイバセンサを用いた樹脂の硬化度測定システムの改良", 第50回複合材料シンポジウム要旨集, A101(2025)