

電気容量変化の交流周波数依存を用いた CFRP の成形モニタリング

稲田貴臣* 轟章**

Cure Monitoring of CFRP using Electric Capacitance Change with Applied AC Frequency

by

Takaomi INADA* and Akira TODOROKI**

Authors have developed an electric resistance change method for monitoring delaminations of CFRP laminates. The method employs reinforcement fibers as sensors, and the electrodes are co-cured. In the present study, the co-cured electrodes are adopted as sensors for monitoring of degree of cure. The present study proposes a new method for monitoring of the degree of cure without embedding or attaching sensors on the basis of the electrical capacitance change. Applying alternating current during curing process between the electrodes provides dielectric properties of CFRP composites. As same as the conventional dielectric sensors for cure monitoring, the degree of cure of composites is monitored by means of measuring the dielectric constant of the composites here. The dielectric constant of the epoxy resin changes as the change of the frequency of the applied alternating current. Using the dependency of the applied alternating current of the dielectric constants, the degree of cure is directly measured without curve fitting and without cumbersome measurements with DSC. The proposed method is applied to a single ply CFRP and a multi-ply CFRP laminate here. As a result, the method shows excellent estimations of the degree of cure without additional sensors.

Key words: CFRP, Degree of cure, Cure monitoring, Permittivity, Co-cured electrode, Alternating current frequency

1 緒 言

CFRP 積層構造は優れた比強度、比剛性を有するため、航空宇宙機器構造を中心に広く用いられている。しかし、製品成形条件の策定時に数多くの試行錯誤を行うため、多大なコストを必要とする。この成形条件の試行錯誤時のコストを削減するため、樹脂硬化度を成形時に測定する要求がある。RTM 成形や FW 成形では、型内の温度管理の困難なこと、樹脂流動時や FW 時にも硬化が開始していることから、製品成形条件の策定だけでなく製品の品質保証にも硬化度測定は要望されている。

硬化度測定の成形モニタリング手法として、既に誘電率センサーを用いた手法が実用化されている⁽¹⁾⁽²⁾。また、光ファイバーセンサー⁽³⁾や圧電素子を利用する方法が提案されている⁽⁴⁾。しかし、これらはいずれもセンサーを使用するため、成形品の特性を変化させる可能性がある。著者らは強化材である炭素繊維をそのままセンサーとして利用する、電気抵抗変化法による離モニタリングを提案してきた。この方法では、CFRP 積層板の成形時に電極を一体成形している。そこで本研究では、この一体成形電極を利用して、試料に成形前に設置した電極間に交流電流を流し、LCR メーターで電気容量を測定して樹脂硬化度を測定する簡便な手法を提案した⁽⁵⁾。この手法は炭素繊維をそのままセンサーとして用いており、特別なセンサーを必要としないため簡便である。またセン

サーを埋め込まないため、複合材料製品の品質変化の心配もない。成形モニタリング後には離モニタリングにそのまま使用できるという利点を有している。

文献(5)では、DSC 測定で求めた硬化度の理論式の結果に電気容量変化の測定結果を最小二乗近似し、電気容量変化と硬化度の対応式を実験的に求めた。しかし、この方法では電気容量変化の規格化に問題点があり、また実験式作成時に DSC 測定データが必要であるため、プリプレグ製品の成形モニタリングの場合には手間がかかるという問題点を有していた。

そこで本研究では、樹脂誘電率の印加交流周波数依存性に着目し、複数の周波数で測定した樹脂の誘電率の周波数依存性から直接樹脂硬化度を測定する方法を提案する。この方法は DSC 測定を必要としないばかりでなく、成形時の電極や繊維の移動などに起因する電気容量変化の影響も受けない極めて安定な測定手法であることを示し、CFRP 積層板の硬化度測定に適用した。

2 成形モニタリング手法

2.1 樹脂硬化理論

エポキシ樹脂の硬化度は、樹脂の硬化過程における発熱量で定義される。一般的には示差走査熱量計(DSC)を用いた熱分析により樹脂の発熱量を測定し、硬化度を求める⁽¹⁾。定温硬化させた際の樹脂の硬化度を β とすると、硬

+ 原稿受理 平成 年 月 日 Received

* 東京工業大学大学院 (現在 石川島播磨重工業 (株)) Graduate student of Tokyo Institute of Technology

** 正 会 員 東京工業大学大学院理工学研究科 〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1, Dept. of Mechanical Sciences and Engineering, Tokyo Institute of Technology, O-okayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

化速度 $d\beta/dt$ は次式で表される .

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{1}{H_T} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_T \quad (1)$$

ここで, H_T は定温測定時の全発熱量であり, dQ/dt は定温測定時の単位時間あたりの発熱量である . これらを DSC 熱分析で測定して硬化速度を求め, それを時間積分することで硬化度 β が求まる .

$$\beta = \int_0^t \left(\frac{d\beta}{dt} \right) dt \quad (2)$$

一方, DSC 熱分析において定温硬化させた際の硬化速度と硬化度の間には, 次に示す予測式が成り立つことが確認されている⁽¹⁾ .

$$d\beta/dt = (k_1 + k_2\beta^m)(1-\beta)^n \quad (3)$$

ここで, 各係数 k_1, k_2, m, n は絶対温度 T の関数であり, DSC の熱分析結果から実験的に求められる . 本研究の手法では式(3)は必要ないが, 本手法の有効性を確認する際の比較対象として式(3)で硬化度を測定している .

2.2 周波数依存性利用の硬化モニタリング原理

文献(5)や他研究者の報告⁽⁶⁾にもあるように, 樹脂の誘電率 ε は測定する交流電流周波数に依存して変化することが既に知られている . エポキシ樹脂などの有極性高分子では, 配向分極は分子の双極子の回転に対する粘性的抵抗のために時間的な遅れを伴い, 誘電緩和現象に起因する誘電率の周波数依存性を示す . 一般に複素誘電率 ε^* は次式で与えられる .

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon / (1 + i\omega\tau) \quad (4)$$

ここで, ε_∞ は高周波数極限での誘電率, $\Delta\varepsilon$ は緩和強度, τ は緩和時間, ω は交流周波数である . 複素誘電率の実部 ε' は次式で表される .

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon / (1 + \omega^2\tau^2) \quad (5)$$

高周波の場合 $\omega^2\tau^2 \gg 1$ であるから, ω の微小な範囲 $\Delta\omega$ に対して式(5)は以下のように表すことができる .

$$\varepsilon' = b_0 + b_1\Delta\omega \quad (6)$$

周波数 ω は通常数 Hz から数 GHz の範囲を取り扱うため, $\Delta\omega$ が数 kHz 程度までの範囲であれば, 式(6)は良い近似となる .

エポキシ樹脂の複素誘電率の実部 ε' は Levita らによって DSC 測定と誘電率測定から等温硬化度 β とほぼ線形関係にあることが実験的に確認されている⁽⁶⁾ .

$$\varepsilon' = a_0 + a_1\beta \quad (7)$$

したがって, 式(6), (7)を時間微分し, それらを等値することにより硬化度 β の時間微分 $d\beta/dt$ を求めることが可能である . 式(6)の右辺で b_0, b_1 はともに $1/\tau^2$ の関数であり, 時間に依存している . b_0, b_1 には $\varepsilon_\infty, \Delta\varepsilon$ 等も含まれるが, これらは時間に依存しないと仮定すると次式が成り立つ .

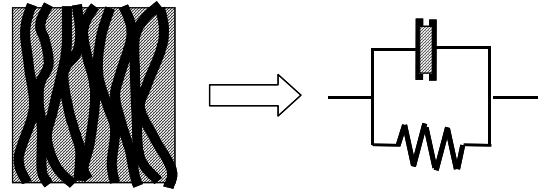


Fig.1 Modeling of CFRP to an equivalent circuit

$$d\beta/dt \propto d(\tau^{-2})/dt \propto db_0/dt \propto db_1/dt \quad (8)$$

式(8)より, b_0 または b_1 から硬化度 β を求めることが可能である . しかし, b_0 には定数項として ε_∞ が含まれるために積分しても β と比例関係にはならず, $\Delta\omega$ を数 kHz までの範囲で取る場合の b_0 は $\omega=0$ での値に相当し, 外挿となるために測定誤差が大きい . そこで, b_1 から次式を用いて硬化度 β を求める .

$$\beta = \int d\beta/dt dt = \int (db_1/dt) dt / A = \int b_1 dt / TA \quad (9)$$

ここで, A は係数 b_1 を硬化終了時まで積分した値, T は硬化開始から終了までの時間である . なお, 式(6)は $\Delta\omega$ に関する一次式であり, $\Delta\omega = \omega$ と置き換えても傾き b_1 は変化しないことから, 本研究では β の推定には電気容量と印加交流周波数を線形近似した場合の傾き b_1 を用いる .

以上より, 交流周波数 ω の微小な範囲で複数の周波数で電気容量を測定し, その値を印加交流周波数を変数として線形近似した際の係数の値を時間積分すると硬化度になる . ただし, 緩和時間 τ が高分子のセグメントの自由運動に起因するため, b_1 は温度の関数でもある . このため, 実際の測定には, 硬化温度 T_{cure} に達した時の b_1 の値を基準としてその値からの変化を積分する必要がある .

一方, CFRP 積層板は炭素繊維が電気抵抗となり, かつコンデンサの平板となって, エポキシ樹脂は繊維電極間の誘電体となる . このため, 方位にかかわらず, 図 1 に示すように, コンデンサと電気抵抗の並列回路と等価となる . このとき, 電気容量 C は次式で表される .

$$C = \varepsilon S / d \quad (10)$$

ここで, ε は誘電率, S はコンデンサの平板電極の面積, d は平板電極間の距離である . ただし, CFRP 積層板に交流電流を流す場合, コンデンサの形状依存係数 S/d は未知であり, かつ, 成形中は繊維や樹脂の流動で変化する . したがって, 電気容量の絶対値を利用した硬化度測定は繊維や樹脂の流動の影響を受けるため, 適切ではない . しかし, 本研究で提案する方法は, 印加交流周波数特性の傾きを利用するため, 流動する速度に比較して複数の交流周波数で測定する測定時間が十分短ければ, これらの流動による S/d の変化の影響を受けない特徴を有する .

3 エポキシ樹脂の硬化度測定

3.1 DSC による測定

本研究では試料として日本合成化工製ニッカトール VX-1315 (120 硬化エポキシ樹脂) を用い、セイコー電子工業製 DSC22 システムを用いて DSC 測定を実施した。DSC には約 6mg のエポキシ樹脂を専用容器に入れ、定温測定と昇温測定を実施した。定温測定では温度を 110, 120, 130 とした。昇温測定では 5 /min で昇温し、発熱量を測定した。

測定した単位時間あたりの発熱量をもとに、式(3)の係数を求めた。各係数は次式となった。

$$k_1 = 4.07 \times 10^6 \exp(-8.47 \times 10^4 / RT) \text{ (sec}^{-1}\text{)} \quad (11)$$

$$k_2 = 5.29 \times 10^7 \exp(-7.57 \times 10^4 / RT) \text{ (sec}^{-1}\text{)} \quad (12)$$

$$m = 6.12 \exp(-5.52 \times 10^{-3} T) \quad (13)$$

$$n = 2.3 - m \quad (14)$$

前述のとおり本研究では式(3)を必要としないが、比較のために DSC 測定を実施し、式(3)から硬化度を推定した。

3.2 平行平板コンデンサによる測定

DSC 測定の場合と同様に、試料として日本合成化工製ニッカトール VX-1315 を使用した。電気容量の測定には日置電機製 LCR ハイテスタ 3522 を用いた。測定に用いた交流周波数は 800Hz, 1000Hz, 1200Hz, 1400Hz, 1600Hz の 5 種類である。図 2 に示す、GFRP 板と銅板を利用し

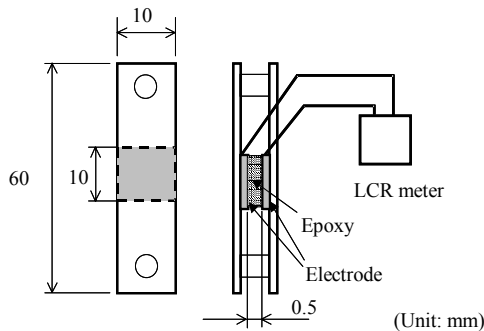


Fig.2 Experimental set up for epoxy curing

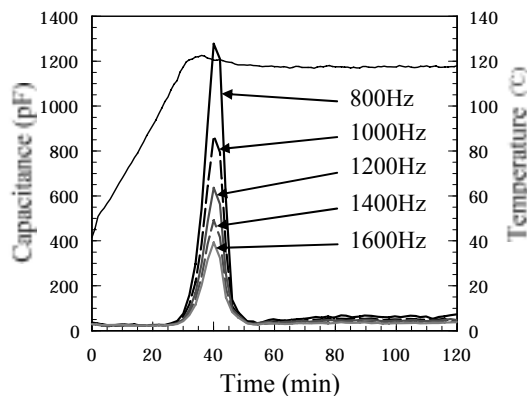


Fig.3 Measured capacitance change of epoxy resin

て作成した平行平板コンデンサ試験片の電極間にエポキシ樹脂を注入後、試験片を電気炉に入れ、硬化過程の電気容量変化を実測した。試験片に取り付けた銅板電極(厚さ 0.3mm)の大きさは 10mm × 10mm、電極間距離は 0.5mm である。

測定した電気容量変化を図 3 に示す。図 3 から、エポキシ樹脂の電気容量は測定する交流周波数に依存していることが確認できる。

120 の硬化温度に到達後の 32 分 ~ 48 分までの各周波数における電気容量変化を図 4 に示す。図 4 において、横軸は交流周波数であり、縦軸は実測した電気容量である。初期には傾きの絶対値が非常に小さいが、40 分で負の傾き(傾きの絶対値最大)となり、44 分以降はほぼ平坦(傾きの絶対値最小)になっていることがわかる。直線の近似の自由度決定係数はすべて 0.9 以上であり、直線性は良好であると判断できる。

傾き b_1 の 120 一定保持中の時間変化を図 5 に示す。傾き b_1 は電気容量変化(図 3)と同じ傾向を示していることがわかる。この実験の場合、平行平板コンデンサの S/d の実験中の変化は無視できるため、電気容量変化はそのまま誘電率の変化と対応している。図 5 と図 3 を比較することにより、誘電率の周波数特性である傾き b_1 が誘電率変化と同じ傾向を示すことが実験的に示された。

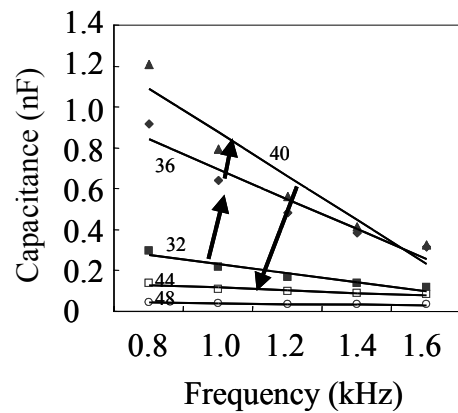


Fig.4 Capacitance change of epoxy during cure

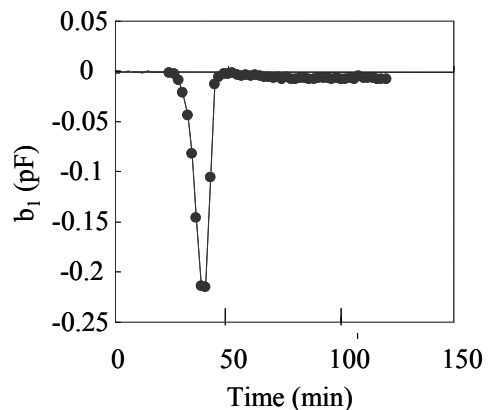


Fig.5 Coefficient change during cure

試験開始から 50 分以降は、傾き b_1 はゼロではないほぼ一定の値を示している。これは、硬化後のエポキシ樹脂の 120 における周波数依存性に起因している。そこで、100 分から 120 分までの平均値を硬化後の値として、その値に達した 74 分を硬化終了点と定めた。

前述のように、120 での初期値を差し引いた傾き b_1 を時間で積分し、硬化終了点である 74 分までの積分値で除したものが硬化度 β となる。このようにして求めた硬化度 β を図 6 に示す。図中の印が測定値であり、比較のため、式(3)から計算した実験式の結果を実線で示している。ただし、式(3)の実験式は硬化開始点については明確でない。ここでは 120 に到達した時点と硬化開始点とした。図より、本手法で測定した硬化度 β は DSC から求めた値を使用した実験式(3)とほぼ一致していることがわかる。若干の差異が認められるが、これは DSC 測定を実施した時期と平行平板コンデンサによる測定を実施した時期が異なるために、エポキシ樹脂の状態が DSC 実験の場合と完全に同一ではないこと、式(3)側も係数は実験的に求める実験式であることなどに起因すると推察される。また、本研究では式(8)を導出する際に kHz オーダーまでの周波数であれば ϵ_∞ は時間（すなわち、硬化度）に依存しないと仮定しているため、これが誤差の原因となっている可能性もある。

以上より、本研究の手法によって DSC 測定が不要で非常に簡便にエポキシ樹脂の硬化度 β を測定可能であることが明らかになった。

4 CFRP の硬化度測定

4.1 0°単層

常温硬化エポキシ樹脂を利用して厚さ 0.03mm の銅箔電極をあらかじめ貼り付けた 50mm × 50mm の大きさの GFRP 板を用意し、その上に炭素繊維 (T300) を並べて飛散しないように固定した後、エポキシ単体の硬化度測定と同じエポキシ樹脂 (ニッカトール VX-1315) を炭素繊維に含浸させて模擬的なプリプレグ試験片を作成した。この試験片を電気炉に入れ、銅箔電極に交流電流を流しながら炉内温度を昇温させて、硬化過程における電気容量変化を測定した。実験装置を図 7 に示す。

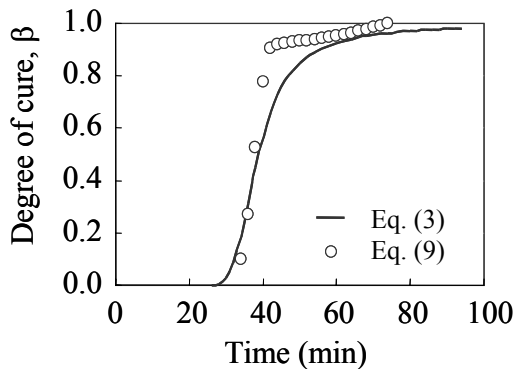


Fig.6 Measured degree of cure of epoxy resin

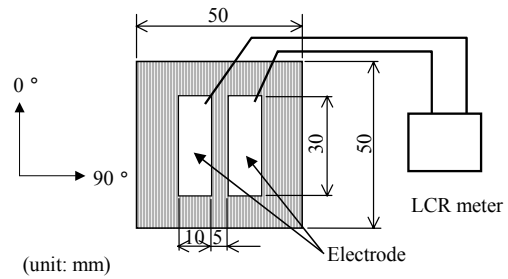


Fig.7 Cure monitoring system

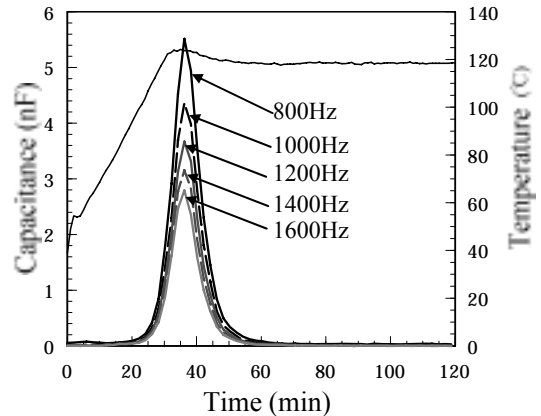


Fig.8 Measured capacitance change of CFRP [0]_T

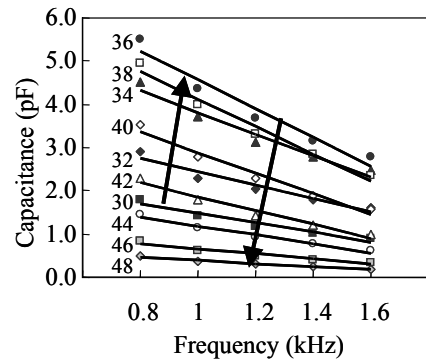


Fig.9 Capacitance change of CFRP [0]_T during cure

電気炉で昇温および 120 での保持を実施し、硬化過程に日置電機製 LCR ハイスタ 3522 を用いて先に示した 5 種類の交流周波数で電気容量を測定した。測定結果を図 8 に示す。CFRP の 0°単層の場合には、交流電流を繊維直交方向に印加している。この場合、図から明らかのように、電気容量変化が測定されている。また、エポキシ単体の場合と同じように交流周波数によって測定される電気容量が異なっていることがわかる。

硬化温度 120 一定における各周波数の電気容量変化を図 9 に示す。エポキシ樹脂の場合と全く同じように周波数によって電気容量は変化し、その関係は直線で近似できる。直線の近似度は決定係数で 0.95 以上であり、良い近似である。

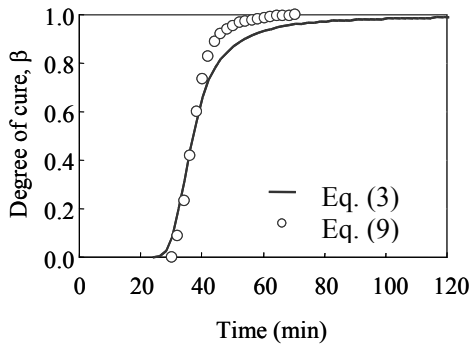


Fig.10 Measured degree of cure of CFRP [0]_T

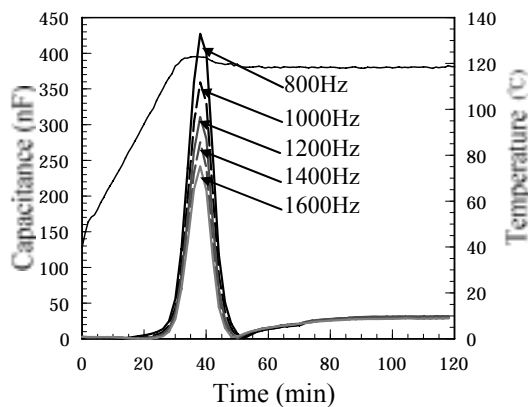


Fig.11 Measured capacitance change of CFRP [0/90]_T

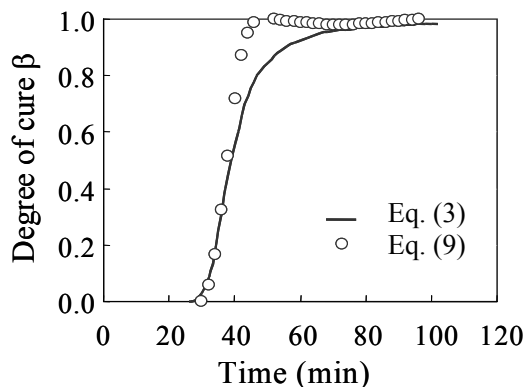


Fig.12 Measured degree of cure of CFRP [0/90]_T

同様に、120 の初期状態からの傾きの変化を積分して硬化度 β を求めた。硬化終了の判定もエポキシ樹脂の場合と同じである。得られた硬化度 β を図 10 に示す。比較のために実験式(3)で得られた硬化度 β の計算結果を実線で示す。印の本研究の手法の結果とほぼ一致している。

以上から、繊維の流動などでコンデンサの形状依存係数 S/d が変化する CFRP においても、流動する速度に比較して複数の交流周波数で測定する測定時間が十分短ければ、周波数依存性に基づく本手法で硬化度を測定可能であることが示された。

4.2 積層 CFRP

CFRP 積層板を模擬して、[0/90]_T に積層したプリフォームにエポキシ樹脂を含浸させて硬化度を測定した。こ

の場合も、表面層の繊維 (0°層) と直交方向に交流電流を印加している。このため、第 2 層の 90°層は交流印加方向に炭素繊維が配置されており、炭素繊維は電気抵抗が非常に小さいため、多くの電流が第 2 層を流れ、電気容量の測定に影響があることが予想される。母材エポキシ樹脂は先のエポキシ樹脂硬化度測定時と同じ樹脂を用いた。昇温条件などは全てエポキシ樹脂と同じである。

得られた電気容量変化と温度変化を図 11 に示す。0°単層の場合 (図 8) と比べて、電気容量の絶対値が大きい。これは、CFRP の等価回路は図 1 のようにコンデンサと抵抗の並列回路となるが、電流印加方向と繊維方向の関係から炭素繊維とエポキシ樹脂とで構成されるコンデンサを考えた場合、0°単層の場合と比べて 0/90 では並列接続の比率が高くなり、合成電気容量が大きくなるためである。これまでと同様に、測定した硬化度と式(3)の実験式との比較結果を図 12 に示す。両者はほぼ一致しており、繊維方向が多方向に強化されている CFRP においても、繊維を流れる電流の影響を受けずに、周波数依存性を用いた本研究の手法で硬化度が測定可能であることがわかる。

5 結言

電気抵抗変化法による CFRP の層間はく離モニタリングに使用する一体成形電極をそのまま用いて、成形時に複数の周波数の交流電流を印加することで、炭素繊維を直接センサーとしてエポキシ樹脂の硬化度を測定する新手法について理論的考察と実験的検討を実施した。本手法は繊維や樹脂の流動の影響も受けず、また DSC 測定などのわずらわしい測定も必要ないという特徴を有している。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 提案した一体成形電極での複数周波数での電気容量測定によって、簡便に CFRP の硬化度測定が可能であることが明らかになった。
- (2) 単層板だけでなく、多方向強化 CFRP においても、表面層繊維に垂直な方向に交流電流を印加することでエポキシ樹脂の硬化度の測定が可能である。

参考文献

- (1) Jin Soo Kim, Dai GilLee, J.Comp.Mater., 30,13, (1996),1436-1457
- (2) 山岸,北出,盛田,逢坂,元木,福田,第 24 回複合材料シンポジウム講演要旨集,日本複合材料学会(1999),113-114
- (3) 逢坂,高坂,結城,福田,第 24 回複合材料シンポジウム講演要旨集,日本複合材料学会(1999),119-120
- (4) 大島,青木,梅本,元木,福田,日本複合材料学会誌, 27,5(2001), 237-242
- (5) 轟,島村,稲田,第 30 回記念 FRP シンポジウム講演論文集,日本材料学会,(2001), 147-151
- (6) G.Levita, A.Livi, P.A.Rolla and C.Culicchi, J.of Polymer Sci. Part B, 34, (1996), 2731-2737