研究論文

超高压水素蓄圧器の硬化プロセス過昇温評価

吉川 暢宏^{*1}, 小笠原朋隆^{*2}, 李 浩 源^{*3}, 中川幸次郎^{*4}, 岡崎 順二^{*4}, 東條 千太^{*5}

(2013年3月11日受付)

Evaluation of Thermal Spike due to Exothermic Reaction in Cure Process of CFRP Pressure Accumulators for Hydrogen Stations

Nobuhiro YOSHIKAWA,^{*1} Tomotaka OGASAWARA,^{*2} Howon LEE,^{*3}
Kojirou NAKAGAWA,^{*4} Junji OKAZAKI^{*4} and Senta TOJYOU^{*5}

(Received March 11, 2013)

Abstract: In the cure process of fiber reinforced plastics accumulators, thermal spike due to exothermic reaction of the resin appears. It is necessary to accurately evaluate thermal spike for avoiding trial and error approach of temperature control for quality guarantee. We have developed a cure process simulator that is able to accurately evaluate the thermal spike of the thermosetting resin. Simplified meso-scale finite element model with definite separation of fiber and resin is used in the simulation. In this study, newly developed simulation system is examined through comparing with the experiment of cure process of fiber reinforced plastics accumulators.

Key words: FRP, Thermal spike, Finite element method, Cure process, Meso-scale model

1. 緒 言

来たるべき燃料電池自動車の一般ユーザー普及開始に向けて、水素供給インフラとして水素ステーションの普及が急がれている。水素ステーションにおける主要部品の一つである蓄圧器においては、軽量、高強度である点から炭素繊維強化プラスチック (CFRP) 製水素蓄圧器の開発が進められている。CFRP 製水素蓄圧器は、燃料電池自動車車載用容器よりも高圧化、大型化する為、製造コスト低減と強度信頼性確保はトレードオフの関係にあるという問題点が認識されている。硬化プロセスにおい

ては、コスト低減の為に硬化時間を短縮する場合、高温で保持すると、樹脂の自己発熱による過剰な温度上昇により、樹脂およびアルミライナーの高温劣化を招くという問題が認識されている。そこで、できるだけ製造コストを抑えつつ強度信頼性を確保した硬化プロセスの最適な探索が必要となる。この様な最適化探索に対しては、実験に比較すればシミュレーションがコスト低減において有効な手段である。

最適化探索においてはよりの確かなシミュレーションが必要とされる。そのためには、炭素繊維束と樹脂の複合システムとしての材料を複合則等により連続体化して解析するのではなく、直接的に炭素繊維束と樹脂を個別に扱うミクロスケールモデルでの評価が有効であると考えられる¹⁾。繊維束と樹脂を個別に分離したミクロスケールモデルを用いた場合、繊維束および樹脂単体の材料特性を直接的に評価へ反映可能となる。硬化プロセスシミュレーションは、差分法、有限要素法、有限体積法等に基づいてこれまでも数多く開発されてきている²⁻⁷⁾。これらのシミュレーションのほとんどは複合則等による連続体モデルに基づいており、板厚方向の物理量の進展を評価する等、一次元あるいは二次元モデルが主流である。三次元モデルにおいても複合則を適用する限りは主軸以

^{*1,*2} 東京大学生産技術研究所 (153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

^{*1} 教授 Professor, ^{*2} 特任研究員 Project Researcher

^{*3} 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻大学院生 Graduate Student, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

^{*4} JX 日鉱日石エネルギー株式会社

JX Nippon Oil & Energy Corporation

^{*5} サムテック株式会社

SAMTECH Corp.

外の方向の評価には疑問が残る。一方、炭素繊維束と樹脂を個別に扱うミクロスケールモデルに基づいたシミュレーションは数少なく、積層材板厚方向の評価を主にした一次元的モデル⁸⁾も見られるが、三次元モデルへ適用した例は著者らが知る限り見当たらない。

硬化する際に自己発熱する熱硬化性樹脂の発熱量は硬化速度と関連付けられる。硬化速度のモデル化に関しては、autocatalytic model あるいは Kamal model⁹⁾がよく用いられ、実験結果と比較的よく合うとされている^{3,10)}。Kamal model は、等温硬化および非等温硬化の両方に対して適用されているが、このモデルは等温硬化の式であり、非等温硬化に対しては別の式を適用すべきであると主張する文献もある^{11,12)}。現状では、硬化速度のモデルは材料、試験条件に応じて様々なモデルが提案されており、Kamal model をベースとして拡張されたモデル⁴⁻⁶⁾をはじめ、容易な追従が難しい複雑なモデル²⁾も提案されている。

以上の背景の下で、本研究では、炭素繊維束と樹脂を個別に扱う三次元ミクロスケールモデルを基軸とした硬化プロセスシミュレーションソフトウェアを開発した。また、硬化反応速度モデルとして、Kamal model をベースとした新たなモデルを適用し、極厚物の炭素繊維強化複合材料を硬化させる際に発生する過昇温現象を的確に評価可能としている。DSC 測定 (示差走査熱量測定) による硬化時発熱データを用いた硬化特性材料の同定および CFRP 製水素蓄圧器の硬化プロセス時の容器表面温度履歴との照合を通して、シミュレーション手法の妥当性を示す。

2. 樹脂硬化プロセスシミュレーション

本研究では、熱硬化性樹脂を対象として、樹脂の自己発熱を考慮した熱伝導解析および硬化度解析を実施する。以下に基礎式を示す。標準的な変位法ベースの有限要素法を適用しており、10 節点四面体アイソパラメトリック要素を使用している。

2.1 樹脂の発熱を含む熱伝導解析および硬化度解析

樹脂の発熱を含む熱伝導方程式は式(1)となる。

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k_{xx} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k_{yy} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + k_{zz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \rho \dot{Q} \quad (1)$$

ここで、 T は温度、 ρ は密度、 c は比熱、 $\dot{Q}$ は発熱量、 k_{xx} , k_{yy} , k_{zz} は各方向の熱伝導率である。式(1)中の物性値を Table 1 に示す。

硬化度については、次項に示す発熱量と硬化度の関係式(2)から導出される質量保存則を表す式を離散化して算出される。

2.2 樹脂発熱量-硬化度関係式

発熱量 Q と硬化度 a の関係式は、Kamal model⁹⁾ と同形式の式(2)を適用する。 H_r は反応熱、 K_i ($i=1, 2$) は反応速度定数である。

$$\dot{Q} = H_r \frac{da}{dt} = H_r (K_1 + K_2 a^m) (1-a)^n \quad (2)$$

反応速度定数 K_i は、頻度因子 A_i 、活性化エネルギー E_i ($i=1, 2$) により、式(3)で与えられる。

$$K_i = A_i e^{-(E_i/RT)} \quad (3)$$

ここで、 R は気体定数、 m, n は反応次数である。反応速度定数 K_i ($i=1, 2$) に関しては、反応初期では硬化反応速度 $(da/dt)_{t=0}$ はほとんど零であるため、 K_1 を省いても影響はないとする見解^{9,13)}があるため、本解析でも省くこととし、 K_2 のみを評価している。

また、本研究では、式(3)中の頻度因子 A_2 を温度 T の関数としており、次章に詳細を示す。

3. 樹脂硬化特性材料パラメータの同定

3.1 Kamal model による同定と過昇温評価時の問題点

樹脂の硬化特性は、DSC 測定 (示差走査熱量測定) による硬化時発熱データから算出した。DSC 測定は、昇温速度が 2~40 [K/min] までの範囲にわたる 5 ケースについて実施し、硬化時発熱データから算出した硬化速度 da/dt と温度 T との関係を Fig. 1 に示す。硬化速度は昇温速度 40 [K/min] の最大硬化速度で、温度はその硬化速度最大時の温度でそれぞれ無次元化した。硬化時発熱データに対して、Kamal model 式(2)および式(3)中の硬

Table 1 Thermal properties.

Material property	Resin	Fiber	Aluminum
Thermal conductivity k [W/(m·K)]	2.60×10^{-1} ^{a)}	8.9 ¹⁵⁾	238 ¹⁶⁾
Density ρ [kg/m ³]	1.22×10^3 ^{a)}	1.76×10^3 ¹⁴⁾	2.70×10^3 ¹⁶⁾
Specific heat c [J/(K·kg)]	1.20×10^3 ^{a)}	7.10×10^2 ¹⁵⁾	9.17×10^2 ¹⁶⁾

^{a)} JX Nippon Oil & Energy Corporation

化特性材料パラメータの同定を昇温速度ごとに行った。特定の昇温速度のフィッティングデータを用いて過昇温現象の硬化プロセスシミュレーションを実施したところ、問題が生じた。昇温速度が遅い場合のデータを用いた場合、昇温速度の速い領域で発散し、逆に、昇温速度の速いデータを用いた場合、収束はするものの、昇温速度の遅い領域で硬化がほとんど進まないという問題である。これらの問題はいずれも、昇温速度に関わらず固定したパラメータを用いたことが原因であると推測される。仮に、昇温速度の異なる上記5ケース全て同時に満たすフィッティングデータを用いた場合でも、昇温速度が100, 200 [K/min]等より速い過昇温現象に対しては発散することが予測される。

3.2 Kamal model を拡張した硬化反応速度モデル

前節に示した問題を解決するために、Kamal model 式(2)に代わる新たなモデルを構築する必要があるが、昇温速度範囲が、2~40 [K/min]程度よりも小さいあるいは大きい領域では実験が困難であるため実験式を得ること

Fig. 1 Normalized da/dt - T relationship measured by DSC: T_m is temperature at da/dt peak of 40 K/min. $(da/dt)_m$ is da/dt peak of 40 K/min.

(a) a - t relationship

ができない。式(2)をベースとして拡張されたモデルとしては、反応次数 m あるいは n に温度依存性を持たせたモデル^{4,5)}、温度依存性を持たせた最終硬化度を導入したモデル^{4,6)}等が提案されている。

本研究で対象とした樹脂に対して、頻度因子 A_2 、活性化エネルギー E_2 、反応次数 m, n のうち、硬化特性に大きく影響する材料特性を前節の同定および問題点、ならびに試行錯誤的検討を通して調査した。その結果、硬化特性に大きく影響する材料特性は、頻度因子 A_2 であり、昇温速度あるいは温度の減少関数であることが判明した。従って、本研究では式(2)を拡張したモデルとして、頻度因子 A_2 に温度依存性を持たせることとし、次式に示すように温度の減少関数として定義した。

$$A_2 = \begin{cases} c_3 e^{(-d_3 T)} & (T < 393.15 [\text{K}]) \\ c_4 e^{(-d_4 T)} & (T \geq 393.15 [\text{K}]) \end{cases} \quad (4)$$

ここで、 c_3, d_3, c_4, d_4 は材料定数である。

式(4)第2式中の材料定数 c_4, d_4 は、硬化時発熱データから算出した硬化度 a -時間 t 関係に対して、最小二乗法を用いて同定した。目的値は硬化度 a の重み付き二乗誤差の総和 5 以下と設定した。最適解の探索には準ニュートン法を使用し、収束判定値は 1.0×10^{-7} 、反復計算 5 回と設定した。硬化度 a の重み付き二乗誤差の総和は 4.05、平均誤差は 0.016 であった。

式(4)第1式中の材料定数 c_3, d_3 に対しては、上記式(4)第2式を適用した上で、次章に示す CFRP 容器表面温度測定結果と解析結果との比較を通して決定した。

式(4)を用いたパラメータフィッティング結果を昇温速度 2 [K/min] について Fig. 2(a) に、昇温速度 40 [K/min] について Fig. 3(a) に示す。また、Fig. 2(b) および Fig. 3(b) に、各昇温速度ごとの硬化速度 da/dt に対するフィッティング結果を示す。硬化速度は昇温速度 40 [K/

(b) Normalized da/dt - t relationship

Fig. 2 Parameter fitting, 2 K/min: t_m is time at da/dt peak of 40 K/min. $(da/dt)_m$ is da/dt peak of 40 K/min.

Fig. 3 Parameter fitting, 40 K/min: t_m is time at da/dt peak of 40 K/min. $(da/dt)_m$ is da/dt peak of 40 K/min.

Fig. 4 Finite element discretization achieved with mesoscopic separation of resin and fiber.

min]の最大硬化速度で、時刻はその硬化速度最大時の時刻でそれぞれ無次元化した。硬化速度 da/dt の重み付き二乗誤差の総和は約 2.1×10^{-1} 、平均誤差は約 8.9×10^{-3} であった。

4. 過昇温現象の評価

4.1 メゾスケールモデルおよび解析条件

CFRP 製水素蓄圧器の胴部から軸方向および円周方向の対称性を考慮して一部分を抜き出した三次元メゾスケールモデルを Fig. 4 に示す。図中の寸法はアルミニウムライナー層厚 h で無次元化してある。ヘリカル層とフープ層の積層を模擬した構成としたが、炭素繊維束の形状は、炭素繊維体積含有率がモデル全体の 0.6 となるように円柱状で代表させた簡易モデルとした。炭素繊維束と樹脂を区別して四面体二次要素で分割され、節点数は約 15 万、要素数は約 10 万である。境界条件は、モデル上面および下面を熱伝達境界とし、熱伝達率 20.0 [W/

Fig. 5 Normalized temperature profile for center-point on top surface.

($m^2 \cdot K$)]を付与した。硬化炉内温度は、Fig. 5 に示すように、約 $0.6t_{ref}$ まで $0.91T_{ref}$ 保持した後、約 $1.06T_{ref}$ まで昇温し、約 $0.78t_{ref}$ 後から約 $0.21t_{ref}$ かけて常温へ降温させている。ここで、 t_{ref} は硬化炉運転最終時間、 T_{ref} は次節の CFRP 層表面温度測定値の第 1 ピーク温度とした。樹脂、炭素繊維およびアルミニウムともに等方性を仮定した。物性値を Table 1 に示す。時間増分は $8.3 \times 10^{-6}t_{ref}$ とし解析を実施した。

尚、解析モデルの妥当性については次節の CFRP 層表面温度測定値を参照値として検証済みである。基本的には計算時間を出来る限り短縮することを目的に、計算結果に影響のでない空間サイズおよび時間増分を決定した。妥当性の検証項目は、解析領域（軸方向および周方向のサイズ）、メッシュサイズ、炭素繊維束直径および時間増分であり、それぞれ 2~3 ケースずつ設定し、現在の解析モデルを決定した。

4.2 CFRP 容器表面温度測定結果と解析結果の比較

Fig. 5 に、CFRP 製水素蓄圧器の CFRP 層表面温度実測値の時刻歴と硬化プロセスシミュレーションによる温度時刻歴を示す。また、Fig. 6 に、硬化プロセスシミュ

レーションによる CFRP 層表面の硬化度時刻歴を示す。Fig. 5 に示すように、CFRP 層表面温度実測値では、約 $0.29t_{\text{ref}}$ で最初の保持温度 $0.91T_{\text{ref}}$ を超過して $1.0T_{\text{ref}}$ まで到達した。2 回目の昇温後の $1.06T_{\text{ref}}$ 保持では保持温度を超過する温度までは達しなかった。硬化プロセスシミュレーションによる温度時刻歴では、最初の $0.91T_{\text{ref}}$ 保持に対しては、約 $0.29t_{\text{ref}}$ で $1.0T_{\text{ref}}$ まで到達した。実測結果とシミュレーション結果を比較すると、最高超過温度とその到達時刻は概ね良好な一致を示しているものと考えられる。また、実測結果とシミュレーション結果の平均誤差は約 $0.71T_{\text{ref}}$ であった。平均誤差は表面温度

Fig. 6 Normalized temperature and degree of cure profile for center-point on top surface.

の差の絶対値を平均して求めた。Fig. 6 に示すシミュレーションによる CFRP 層表面の硬化度時刻歴からは、最初の $0.91T_{\text{ref}}$ 保持に対する過昇温が現れる付近で一気に硬化が進み、約 $0.6t_{\text{ref}}$ には硬化度は 0.88 まで到達するものの完全に硬化はしていない。2 回目の $1.06T_{\text{ref}}$ までの昇温後に完全に硬化していることがわかる。次に、Fig. 7 および Fig. 8 に温度分布および硬化度分布の進展状況を示す。最初の昇温から時刻 $0.25t_{\text{ref}}$ 付近までは、モデル上下面から板厚中央部へ熱が伝導し、樹脂の自己発熱に伴い温度および硬化度ともに徐々に上昇していく。その後、自己発熱に対して放熱が追いつかず過昇温状態となり、既に $0.28t_{\text{ref}}$ 付近で、硬化度は中央部から高いレベルへ急激に上昇している。最終的には、2 回目の昇温後に全域で完全に硬化していく様子がわかる。以上から、開発した硬化プロセスシミュレーションにより、極厚物の CFRP を硬化させる際に発生する過昇温現象を的確に評価可能であると考えられる。

5. 結 言

本論文の結論を以下にまとめる。

- (1) 炭素繊維束と樹脂を個別に扱う三次元ミクロスケールモデルを基軸とした硬化プロセスシミュレーションソフトウェアを開発した。また、硬化反応速度モデルとして、Kamal model をベースとし、頻度因子 A_2 を

Fig. 7 Thermal spike due to exothermic reaction: T_{ref} is first temperature peak of experiment. t_{ref} is end time of autoclave operation.

Fig. 8 Rapid evolution of the degree of cure by thermal spike: t_{ref} is end time of autoclave operation.

温度 T の関数とすることにより、極厚物の炭素繊維強化複合材料を硬化させる際に発生する過昇温現象を的確に評価可能とした。

- (2) DSC 測定 (示差走査熱量測定) による硬化時発熱データを用いた硬化特性材料のパラメータフィッティングおよび CFRP 製水素蓄圧器の硬化プロセス時の容器表面温度履歴との照合を通して、開発した硬化プロセスシミュレーション手法の妥当性を示した。
- (3) 今後、過昇温現象を示す実験結果とシミュレーション結果との照合を積み重ねること、および理論的検討を実施し、開発したシミュレーション手法の精度向上を実施する予定である。

本研究は、文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクトにおいて実施された。関連各位に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 吉川暢宏, 小笠原朋隆, 中川幸次郎, 岡崎順二, 松本隆之: 日本複合材料学会誌, **39**, 3 (2013), 99-105.
- 2) E. Ruiz & F. Trochu: *Composites Part A*, **36** (2005), 806-826.
- 3) A. Cheung, Y. Yu & K. Pochiraju: *Finite Elements Anal. Des.*, **40** (2004), 895-912.
- 4) D. Rouison, M. Sain & M. Couturier: *Compos. Sci. Technol.*, **64** (2004), 629-644.
- 5) Z.-S. Guo, S. Du & B. Zhang: *Compos. Sci. Technol.*, **65** (2005), 517-523.
- 6) D.J. Michaud, A.N. Beris & P.S. Dhurjati: *J. Compos. Mater.*, **32**, 14 (1998), 1273-1296.
- 7) Q. Zhu, P.H. Geubelle, M. Li & C.L. Tucker III: *J. Compos. Mater.*, **35**, 24 (2001), 2171-2205.
- 8) D.C. Blest, B.R. Duffy, S. McKee & A.K. Zulkifle: *Composites Part A*, **30** (1999), 1289-1309.
- 9) M.R. Kamal & S. Sourour: *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 1 (1973), 59-64.
- 10) 高坂達郎, 逢坂勝彦, 澤田吉裕: 材料, **59**, 5 (2010), 391-397.
- 11) A. Dutta & M.E. Ryan: *Thermochimica Acta*, **33** (1979), 87-92.
- 12) A. Atarsia & R. Boukhili: *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 3 (2000), 607-620.
- 13) M.R. Keenan: *J. Appl. Polym. Sci.*, **33** (1987), 1725-1734.
- 14) 日本複合材料学会: 複合材料活用事典, 産業調査会, 東京 (2001), p. 575.
- 15) 日本複合材料学会: 複合材料活用事典, 産業調査会, 東京 (2001), pp. 648-649.
- 16) 日本アルミニウム協会 HP: アルミニウムハンドブック, 日本アルミニウム協会 (第 6 版), p. 26.