研究論文

樹脂注入成形におけるボイド含有率のその場計測

松崎 亮介^{*1}, 瀬戸 大悟^{*2}, 轟 章^{*3}, 水谷 義弘^{*4}

(2013 年 7 月 26 日受付)

In-Situ Void Content Measurements during Resin Transfer MoldingRyosuke MATSUZAKI,^{*1} Daigo SETO,^{*2} Akira TODOROKI^{*3} and Yoshihiro MIZUTANI^{*4}

(Received July 26, 2013)

Abstract: In resin transfer molding (RTM), the void content measured after resin curing does not represent the amount of voids at the point of air-trapping. To properly verify a prediction model for the void content based on the occurrence of voids due to the air-trapping mechanism, the void content must be measured immediately at the point of air-trapping. In the present study, we created an *in-situ* method for measuring the void content during resin impregnation by combining image analysis with a technique that visualizes the resin flow and void formation during one-dimensional RTM. Using this proposed method, we measured changes in the distribution of the void content at the air-trapping site and following resin curing. As a result, an inversion phenomenon was observed, in which the void content decreased a short distance from the resin inlet due to the time that elapsed, whereas it increased at a longer distance. This phenomenon can be explained by the ease with which the void moved and by the effect of molecular diffusion. In addition, by measuring the change in void content during the time that elapsed from air-trapping until resin curing, we clarified the behavior of the void change and the factors that affect the void content following void formation.

Key words: Resin transfer molding, Void, Impregnation, Resin cure, Glass fiber

1. 緒 言

RTM (resin transfer molding) 法はプリプレグを用いないために原材料コストを抑えることができ、またオートクレープのような専用の圧力容器を必要とせず成形設備のコストも比較的安く抑えることができる。さらに、繊維のみを成形型上に設置するためドレープ性が良く複雑形状の成形が容易であり、加えて成形技能への依存度が小さく再現性にも優れているため大量生産に適し

ている¹⁾。

しかし、RTM 法では大型部材成形時の樹脂含浸過程において温度・圧力などの工程条件が部材内で不均一となりやすく、樹脂充填プロセスにばらつきが生じること未含浸領域 (ボイド) が発生し、成形品へ残留することで品質が低下するという大きな問題があり¹⁾、このことにより信頼性が要求される部位への RTM 成形品の適用を妨げている。したがって、FRP の製造コスト削減および更なる普及のためには、RTM におけるボイド抑制²⁾の検討が不可欠である。

RTM の樹脂含浸過程に発生するボイドは、そのスケールによりマクロボイドとマイクロボイドの 2 つに大別される。マクロボイドはドライスポットとも呼ばれ、不完全な樹脂充填により繊維材の一部に樹脂が到達せず、未含浸のまま樹脂が硬化することで形成される大きなボイドである³⁾。一方、マイクロボイドは主に繊維材の微視的な構造に起因して、樹脂流動先端で空気がトラップされることで発生する微小な気泡である⁴⁻⁷⁾。なお、マイクロボイドの成形品への残留は、微量であっても、成形

^{*1} 東京理科大学理工学部機械工学科 講師 (278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Junior Associate Professor, Department of Mechanical Engineering, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

^{*2-*}4 東京工業大学機械物理工学専攻

Department Mechanical Sciences and Engineering, Tokyo Institute of Technology

^{*2} 大学院生 Graduate Student, ^{*3} 教授 Professor,

^{*4} 准教授 Associate Professor

品の樹脂依存の力学的特性を著しく低下させる^{8~10)}。このように、マイクロボイドは微小でありながら成形品の著しい品質低下を引き起こすため、本研究ではこのマイクロボイドの発生について検討を行うものとし、以後文中のボイドという単語は全てマイクロボイドを意味するものとする。

ボイド発生量の定量的評価手法としては、樹脂含浸および樹脂硬化工程終了後の成形品を用いたボイド含有率の測定が一般的である。具体的には、成形品から切り出した小さな試験片を用いて、顕微鏡による断面観察、燃焼法、水中での浮力測定、および超音波を用いたCスキャン検査などの非破壊検査が挙げられる。顕微鏡による断面観察は画像解析と組み合わせることでボイドの面積含有率を測定するものであり、またボイドの形状、位置などの特定も可能である。燃焼法は試験片から樹脂を除去しその前後での質量を測定することで、理論値との差からボイド含有率を求める手法である。浮力測定は空気中および水中での重量を比較するものであるが、ボイド含有率の算出には別の手法による繊維含有率の値の取得が必要となる^{1,11)}。ボイドの発生と樹脂含浸過程のプロセスパラメータとの関係を扱った過去の多くの論文がこれらいずれかの手法によって測定された含浸・硬化終了後のボイド含有率を、フローフロントにおけるボイド発生の評価に直接用いている^{4,6,7,12~14)}。例えば Schell ら¹⁴⁾は、繊維織物構造に起因してトラップされるメカニズムにもとづいて、ボイドの含有率を予測するモデルを構築しているが、硬化後のボイド含有率をマイクロCTスキャンにより計測し、モデルの有効性について検討している。

しかしながら、樹脂含浸過程にフローフロントで形成されたボイドは、そのままの状態で成形品中に残留するとは限らず、樹脂流動を引き起こす巨視的動水圧によるボイドの下流への移動や、周囲の樹脂の圧力変化によるボイドの収縮などの体積変化などが起きることが想定される。実際に、形成後のボイドが樹脂流動に伴い移動する事実が報告されている^{4,15~17)}。したがって、樹脂含浸・硬化が完了した成形品において測定されるボイド含有率は、フローフロントが通過する際に形成されたボイドの量を表すものではないと考えられる。空気トラップによるボイド発生メカニズムに基づくボイド含有率予測モデルを適切に検証するためには、トラップ直後のボイド含有率を計測することが必要である。

そこで本研究では、樹脂含浸過程における樹脂流動とボイド形成過程の可視化と画像解析とを組み合わせるこ

とで、フローフロントにおいて発生するボイド含有率を直接その場で高精度に測定する手法を構築する。さらに、本手法によって測定されるフローフロント通過時のトラップによるボイド含有率と樹脂硬化後に測定されるボイド含有率の変化とその要因を明らかにする。また、ボイドの発生から硬化完了までの経時変化の観測結果から、ボイド含有率分布変化に及ぼす要因について考察する。

2. ボイド含有率のその場計測

2.1 フローフロント可視化

本研究では樹脂流速とボイド含有率の関係を測定するため、樹脂流速の同定が容易な1次元フローRTM実験を行い、その樹脂含浸過程のフローフロントおよびボイド形成過程を可視化する。ポリマー樹脂とガラス繊維では光の屈折率がほぼ等しいため、樹脂により含浸された繊維束は透過性を持つ。そのため、樹脂により含浸された繊維束は拡散光下であたかも消えたかのように見え、樹脂・繊維と空気との界面、すなわちフローフロントおよびボイドの輪郭が明瞭に観察される。

実験装置をFig. 1に示す。無色透明なガラス製の平板治具2枚の間に、短冊状に切り出した平織りガラス繊維材一層を挟み込む。繊維材長手方向の両脇はシーラントテープで密封し、ガラス板治具同士を万力で固定する。真空ポンプの負圧はパイロット式真空レギュレータ(Koganei, NVR200-01-G-B)によって制御する。Fig. 1 (b)に示すように樹脂含浸工程中に治具下面から拡散光を照射し、上面治具上にはPCに接続されたデジタルマイクロスコープ(Scholar M3)を設置し、周囲の光源による映り込みを低減するために上面側を薄い布で覆う。実際にこの実験装置で観察されたフローフロントの様子をFig. 2に示す。またデジタルマイクロスコープにより観察された樹脂流動および発生後のボイドをFig. 3に示す。

2.2 画像解析によるボイド含有率計測

含浸工程中のボイドの可視化手法により取得されたボイドの画像から、ボイド含有率を定量的に評価するため、画像解析によりボイド面積含有率の測定を行う。画像解析には画像解析・処理ソフトウェアNational Instruments Vision Assistant 8.5 (National Instruments)を用いた。

Fig. 4に画像解析によるボイド含有率測定のフローチャートを示す。樹脂含浸過程の可視化実験によって得られた画像(Fig. 4 (a))をバイナリ化し、HSLカラーブレーンを抽出(Fig. 4 (b))、そのうちLプレーン(輝度)

Fig. 1 Experimental setup for flow front and void visualization during one-dimensional RTM.

に閾値を設定することで2値化する。撮影されたボイドの画像において、光を透過するボイド内部(空気)、樹脂部、そして含浸済みのガラス繊維部は明るく写り、気液界面であるボイド輪郭は暗く写る。Fig. 5に撮影されたボイド画像から得られた輝度のヒストグラムの一例を示す。ヒストグラム値 h は輝度 $i=0$ 付近および $i=80\sim 170$ 付近で大きく上がっているが、 $i=0$ 付近が気液界面であるボイドの輪郭、 $i=80\sim 170$ 付近がそれ以外の領域を示している。そのため、これら2つの i の値の範囲を分けるように閾値 k を設定することで、画像中のボイド輪郭を定義することができる (Fig. 4 (c))。定義されたボイドの輪郭から、その内部を埋める操作を行うことで更にボイドの領域を定義することができる。最後に、樹脂に含まれるゴミや繊維束内に形成される微小なボイドなど、画像中の小さな粒子をフィルタリング処理によって除去することで、最終的にボイドの占める領域を定義し、そのピクセル数からボイドの面積含有率を算出する。

2.3 樹脂流速の同定

本手法の樹脂含浸過程におけるフローフロント進展は

Fig. 2 Image of flow front during one-dimensional RTM.

Fig. 3 Microscopic image of flow front and voids observed by the proposed visualization method during RTM.

1次元流れであるため、その樹脂流速の同定が容易である。繊維材を均質な多孔性媒質と仮定すると、樹脂注入口からの距離 x における樹脂流速 U はDarcy則により式(1)で表される。

$$U = -\frac{K}{\mu} \frac{dP}{dx} \quad (1)$$

K は繊維材長手方向すなわち樹脂流動方向の浸透率、 μ は樹脂粘性係数、 dP/dx は流動方向の圧力勾配である。また、フローフロント進展を非圧縮性流体の準静的過程と考えると式(2)の連続の式が成り立つ。

$$\frac{dU}{dx} = 0 \quad (2)$$

P_f をフローフロントの圧力、 P_0 は樹脂注入口における圧力、 x_f をフローフロントの位置とし、 $x=0$ において $P=P_0$ 、および $x=x_f$ において $P=P_f$ の境界条件のもとで式

Fig. 4 Flow chart of image analysis for measurement of void content.

Fig. 5 Histogram of the luminance extracted from the void distribution image. i is the gray-scale value (luminance), h is the histogram value, and k is the threshold value.

(1), (2)を解くことにより,各時刻 t におけるフローフロントの位置 x_t は次式で表される.

$$t = \frac{\mu}{2K(P_0 - P_t)} x_t^2 \quad (3)$$

すなわち, 実験により各時刻におけるフローフロント位置を記録することで, 未知であるパラメータ K を求めることができ, 同時に各位置をフローフロントが通過する際の樹脂流速を同定できる.

3. RTM におけるボイド含有率のその場計測

3.1 実験方法

提案手法によって繊維材の各位置をフローフロントが通過した直後のボイド含有率を測定することが可能とな

Table 1 Material property of glass fiber fabric.

Variable	M100K104 #110
Thickness of fiber mat H [m]	1.4×10^{-4}
Superficial porosity of fiber mat ϕ	0.18
Number of fiber bundles [/25 mm]	19
Distance between bundles in warp direction L_{warp} [m]	4.1×10^{-4}
Distance between bundles in weft direction L_{weft} [m]	7.1×10^{-4}
Height of fiber bundle in warp direction h_{warp} [m]	8.4×10^{-5}
Height of fiber bundle in weft direction h_{weft} [m]	5.6×10^{-5}
Width of fiber bundle in warp direction w_{warp} [m]	5.9×10^{-4}
Width of fiber bundle in weft direction w_{weft} [m]	8.9×10^{-4}
Number of fiber inside bundles n	400
Porosity inside bundle ϕ	0.37
Fiber radius r [m]	4.2×10^{-6}

るが, この測定結果を, 既往の手法と同じく樹脂硬化後に測定されるボイド含有率と比較し, ボイドの形成後の分布変化について調査した.

繊維材には平織りガラスクロス (M100K104 #110, ユニチカグラスファイバー) を用い, 大きさは $200 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ とした. なお, 繊維材の物性値を Table 1 に示す. 繊維材は一層のみとし, 樹脂には不飽和ポリエステル (サンドーマ PC184-C, DH マテリアル) に硬化剤 (エ

Fig. 6 Flow front positions versus saturated time at injection pressures of 20 kPa and 40 kPa. The plots were obtained from the experiments, and the curve fit was based on approximation using Darcy's law.

ボック PN) を 1PHR (per hundred resin) 混入したものを用いた。このとき、真空ポンプの負圧は樹脂注入開始から樹脂硬化が完了するまで一定に保持し、その値は 20, 40 kPa の 2 パターンとしてそれぞれ実験を行った。樹脂流動方向、すなわち繊維材長手方向は繊維材の縦糸方向とした。

上面側の平板治具上にデジタルマイクロ스코プ (Scholar M3) を設置し、樹脂注入口から排出口までフローが進展すると共にマイクロ스코プを移動させながら、繊維材の各位置が含浸されるごとに撮影を行った。撮影の倍率は 10 倍とし、撮影を行う測定位置は、樹脂注入口からの距離 $x=50, 75, 100, 125, 150, 175$ mm とした。また測定領域は、各測定位置における、長手方向が樹脂流動直交方向と一致する 5×15 mm の長方形領域とした。これは、1 次元流れにおいては樹脂流動直交方向には流速などの条件が等しいと考えられるためである。

繊維材全域の樹脂含浸および樹脂の硬化完了後、同じ測定領域を再びマイクロ스코プによって撮影した。樹脂硬化が完了するまでの時間は、フローフロント通過から 24 時間とした。

フローフロント通過後および樹脂硬化後それぞれの撮影によって得られた各測定領域の画像を、画像解析ソフト NI Vision Assistant 8.5 を用いて 2.2 節に述べたプロセスにより処理・解析し、各測定領域におけるボイド面積含有率を算出した。

3.2 実験結果と考察

実験によって得られた、樹脂注入圧が 20, 40 kPa それぞれの場合における、樹脂注入口からの距離 x とその位

Fig. 7 Resin flow velocity at each location derived from Darcy's law approximation of curve fit of the experimental data at injection pressures of 20 kPa and 40 kPa.

置へのフローフロントの到達時間 t との関係を示す。横軸が樹脂注入口からの距離、縦軸がフローフロント到達までの時間である。注入圧が 20 kPa である場合に比べ、40 kPa の場合では、各位置への樹脂の到達時間が短いことが分かる。また、これらの関係は 2 次関数の曲線で近似されるが、これは繊維材の樹脂含浸過程が Darcy 則に従い、式 (3) で表されることを示している。Fig. 6 における実験結果の近似曲線の微分値から求める、各位置をフローフロントが通過する際の樹脂流速を Fig. 7 に示す。横軸が樹脂注入口からの距離、縦軸がフローフロント通過時の樹脂流速である。注入圧が 20 kPa である場合に比べ、40 kPa の場合では、各位置における樹脂流速が大きいことが分かる。これは注入圧がより大きい場合には、一定の樹脂注入口からの距離に対する圧力勾配がより大きくなるためである。

樹脂硬化後に測定されるボイドは、フローフロント進展に伴う周囲の樹脂の圧力変化によって形成後に収縮したものであると考えられるため、硬化後のボイド含有率と式 (4) の状態方程式を用いて収縮前すなわち形成時の体積を推定する。

$$V_{v0} = \frac{P_v}{P_{v0}} V_v \quad (4)$$

P_{v0} , V_{v0} はそれぞれ収縮前すなわち形成時のボイドの内圧および体積、 P_v , V_v は収縮後すなわち測定時のボイドの内圧および体積である。ここで温度は実験中一定であると仮定している。

ボイドの内圧は周囲の樹脂の圧力と釣り合うため、式 (5) が成り立つ。

$$P_v = P_r \quad (5)$$

Fig. 8 Void content at each location measured at the point of air-trapping and after curing at injection pressures of 20 kPa and 40 kPa.

P_r は周囲の樹脂の圧力である。各位置 x における、含浸完了時の周囲の樹脂の圧力は、Darcy 則と連続の式の連立により式 (6) で求まる。

$$P_r = P_0 + \frac{x}{x_{\max}} (P_f - P_0) \quad (6)$$

P_0 は樹脂注入口の圧力、 P_f は樹脂排出口の圧力、 $x_{\max}$ は最終的なフローフロント到達距離であり、繊維材全域が樹脂含浸した場合には繊維材の長さである。なお、本実験では繊維材は一層のみであり、その厚さは発生するボイドの直径よりも比較的小さいため、ここではボイドの形状は円柱であると仮定し、測定されたボイドの面積含有率を体積含有率であるとして扱う。

測定領域の樹脂注入口からの距離と、フローフロント通過後および樹脂硬化後それぞれにおいて測定されたボイド含有率の関係を Fig. 8 に示す。横軸は樹脂注入口からの距離、縦軸は式 (4) より求めた形成直後のボイド含有率である。図中の白抜きのシンボルは各測定領域におけるフローフロント通過後の測定結果、黒塗りのシンボルは樹脂硬化後の測定結果を表す。Fig. 8 において、フローフロント通過後および樹脂硬化後の測定結果共に、樹脂注入口からの距離が大きくなるほどボイド含有率が増加する傾向がみられる。これは樹脂注入口からの距離が大きくなるほど樹脂流速が低下し、毛管圧が支配的となることで、Fig. 3 に示したように繊維束間流速が先行し繊維束間により大きなボイドが形成されるためである。また、同じ測定位置で比べた場合も、注入圧が小さいほど樹脂流速が小さいため、ボイド含有率はより大きな値となる。

フローフロント通過後と樹脂硬化後の結果を比較する

(a) Architecture of plain woven fabric

(b) A cross-section

Fig. 9 Inter-bundle porosity.

と、値には大きな差がみられ、その関係は樹脂注入圧の大きさに関わらず定性的に一致している。すなわち、樹脂注入口からの距離が比較的近い場合には、フローフロント通過後の測定結果に比べ樹脂含浸後の測定結果の値がより小さいが、樹脂注入口からの距離が遠くなるにつれ樹脂硬化後の測定結果の値がより大きくなり、フローフロント通過後の測定結果の値との大小関係が逆転する。

このフローフロント通過後と樹脂含浸後の測定結果の値の差について考察する。Fig. 7 で示したように、樹脂注入口からの距離が比較的近い領域では、フローフロント通過時の樹脂流速は比較的大きく、粘性力が支配的となるため繊維束間空間に形成されるボイドは比較的小さなものとなる。Fig. 9 に平織り繊維材の断面形状のモデルを示す。断面内には繊維束同士がうねることで形成される隙間が存在するが、形成されたボイドがこの隙間よりも小さい場合、樹脂流動と共に下流へ移動することができる。隙間よりもボイドが大きい場合には、ボイドの移動は繊維束に遮られ、形成時の位置に停留すると考えられるが、式 (7) が成り立つ場合には、ボイドは収縮することで繊維束の隙間を通過できる¹⁶⁾。

$$\Delta p > \frac{\gamma_v}{r} \left(1 - \frac{r}{r_v} \right) \quad (7)$$

Δp は繊維束隙間の前後に働く圧力差、 r は流路の代表径、 r_v はボイドの半径、 γ_v は気液表面張力である。すなわち、この場合もボイドの径が小さいほど通過しやすい

Fig. 10 Relationship between flow velocity and void content measured at point of air-trapping and after curing.

ことになる。そのため、樹脂注入口からの距離が比較的近い領域では、形成されるボイドが比較的小さく、フローフロント通過後から樹脂硬化後までの間に、このボイドの下流への移動により、測定値の減少が起きたと考えられる。

一方で、樹脂注入口からの距離が比較的遠い領域では、フローフロント通過時の樹脂流速は比較的小さく、繊維束間空間に形成されるボイドは比較的大きくなる。そのため、形成されたボイドは移動しにくく、そのまま留まりやすい。加えて、より上流の領域からボイドが流入してくることも考えられ、硬化後に測定されるボイド含有率は含浸中に測定された値より大きくなると考えられる。

各測定位置において、フローフロント通過後および樹脂硬化後それぞれに測定されたボイド含有率の値を、Fig. 7 で示したフローフロント通過時の樹脂流速で整理した結果を Fig. 10 に示す。横軸はフローフロント通過時の樹脂流速、縦軸はボイド含有率である。フローフロント通過後の測定結果を示す白いシンボルは、注入圧力が 20 kPa か 40 kPa であるかに関わらずほぼ同じ曲線上に乗っている一方で、樹脂硬化後の測定結果は、フローフロント通過後の測定値とはずれが生じており、この差は注入圧力が 20 kPa から 40 kPa へ大きくなるに従って大きくなっていることが分かる。これより、硬化後のボイド含有率は樹脂流速（つまり圧力勾配）だけでなく、圧力の絶対値にも影響を受けることが分かる。この現象は式(7)からは説明できないため、次節でメカニズムについて詳細に検討する。

4. ボイド含有率の経時変化

4.1 実験方法

3.2 節の実験結果で示された、フローフロント通過後お

Fig. 11 Change in void content from point of air-trapping until resin curing at an injection pressure of 40 kPa at (a) $x=100$ mm, and (b) $x=150$ mm.

よ樹脂硬化後に測定されるボイド含有率に差が生じる原因についてより詳細に検討するため、樹脂注入開始から樹脂硬化後まで、マイクروسコープの位置を固定してある測定領域の撮影を行い、ボイド含有率の経時変化の測定を行った。測定は、3.1 節の実験においてそれぞれボイド含有率の減少および増加が測定された、樹脂注入口からの距離 $x=100, 150$ mm, 注入圧 40 kPa の条件で行った。実験装置・繊維材および樹脂・測定領域の定義・そして画像解析によるボイド含有率の測定方法は 3 節の実験と同様である。

4.2 実験結果と考察

実験によって測定された、樹脂注入口からの距離 $x=100, 150$ mm におけるフローフロント通過後から樹脂硬化後までの、各時刻におけるボイド含有率を Fig. 11 に示す。横軸は測定領域のフローフロント通過時を基準 $t=0$ とした時刻であり、 ∞ は樹脂硬化後、ここでは実験開始からおよそ 24 時間後を表す。縦軸は $t=0$ におけるボイド含有率の値を用いて標準化したボイド含有率の値である。また t_{fill} はフローフロントが繊維材の末端であ

Fig. 12 Void transportation through a fiber bundle downstream with resin flow.

Fig. 13 Transportation of intra-bundle void to outside of a bundle.

る $x=200$ mm に達した、すなわち繊維材全域の樹脂含浸が完了しフローフロントの進展が終了した時刻、 t_{gel} は樹脂容器内の樹脂の観察からゲル化が開始したと推測される時刻である。また、Fig. 11 における曲線は、 $t=0 \sim t_{\text{fin}}$ の時間帯におけるフローフロント進展に伴う測定領域の樹脂圧力変化によるボイドの収縮を、式(4)を用いて予測したものである。

$x=100, 150$ mm の実験結果はともにボイド含有率は $t=t_{\text{fin}}$ 前後まで減少し、その後は増加に転じるが、 $t > t_{\text{gel}}$ では増加率が減少しほぼ一定となる。最終的に $t=\infty$ におけるボイド含有率は、 $x=100$ mm では初期値よりやや小さくなるが、 $x=150$ mm ではより大きくなる。フローフロント通過後から樹脂硬化後にかけて、注入口からの距離 x が小さい領域ではボイド含有率は減少し、 x が大きい領域ではボイド含有率は増加するという傾向は前節における実験結果と定性的に一致している。

以下に実験結果を (i) $t=0 \sim t_{\text{fin}}$, (ii) $t=t_{\text{fin}} \sim t_{\text{gel}}$, (iii) $t=t_{\text{gel}} \sim \infty$ の時間帯に分け、それぞれの段階におけるマイクロ스코プによる観察結果と合わせて考察する。

(i) $t=0 \sim t_{\text{fin}}$

ボイド含有率は減少を続けるが、その変化率は徐々に小さくなり、 $t=t_{\text{fin}}$ において減少が止まる。これは周囲圧変化によるボイド収縮の予測と一致するが、値の減少量はボイド収縮の予測を上回る。これはボイドが形成後、収縮するだけでなく、樹脂流動に伴い下流へ移動・またはフローフロントに達して消滅したことによる影響と考えられる。観察においても、Fig. 12 に示すようにフ

Fig. 14 Void growth as time elapses during RTM; (a) 5 min after void formation, and (b) 25 min after void formation.

ローフロント通過後、比較的早い段階でボイドの移動がみられ、その後ボイドは主に停留し収縮の様子が観察された。また Fig. 13 に示すように、繊維束内に発生したボイドが繊維束の外へ流出する様子が観察された。この現象は $t=0 \sim t_{\text{gel}}$ の範囲で断続的に発生しており、さらにこのボイドが下流へ移動、あるいは停留しているボイドと一体化する様子も観察された。

なお、 $x=150$ mm の結果に比べ $x=100$ mm ではボイド含有率の減少が大きいが、これは前節で述べたように、樹脂注入口に近い領域では形成されるボイドは比較的小さく、またフローフロント通過直後の圧力勾配も大きいことから、ボイドの移動がより起こりやすいためと考えられる。

(ii) $t=t_{\text{fin}} \sim t_{\text{gel}}$

状態方程式によるボイド収縮モデルではフローフロント進展終了により周囲圧力変化およびボイドの収縮が止まり、ボイド含有率は変化しないと考えられるが、実験結果では樹脂含浸終了 ($t=t_{\text{fin}}$) 後にボイド含有率は増加に転じている。

Fig. 14 にマイクロ스코プ観察結果を示すように、他のボイドとの一体化を伴わずにボイドが膨張したためであった。これはボイドと樹脂の界面における分子拡散によるものと考えられる。すなわち、樹脂中に形成されたボイドは、内部の気体分子が樹脂中に拡散することにより収縮・溶解、または樹脂に溶解している気体がボイド内部へ拡散することで膨張しうる。ボイドを球形であると仮定すると、この分子拡散によるボイドの体積変化は式(8)で表される^{18,19)}。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D(C_s - C_\infty)}{\rho R} \left[1 + \frac{R}{(\pi D t)^{1/2}} \right] \quad (8)$$

ここで R はボイド半径、 t は時間、 D は拡散係数、 C_s は気体の樹脂への飽和溶解度、 C_∞ は気体の樹脂への溶解度の初期値、 ρ はボイド内の気体密度である。式(8)より、

分子拡散によってボイドの収縮・膨張のいずれが起るかは ($C_s - C_\infty$) の正負, すなわち樹脂が気体によって未飽和であるか, 過飽和であるかによって決まることが分かる. また気体の樹脂への飽和溶解度 C_s は式 (9) の Henry の法則に従う^{18,19)}.

$$C_s = H \cdot P \quad (9)$$

ここで H は定数, P は圧力である. 通常, RTM においては樹脂注入側に高圧をかけることで繊維材を含浸するため, 含浸中, 樹脂の圧力は大気圧以上となる. しかし本研究では実験装置の簡便化のために, 排出側に真空ポンプによる負圧をかけることで樹脂注入を行っているため, 含浸中の樹脂の圧力は大気圧以下となる. 従って, 気体の樹脂への飽和溶解度は, 大気圧中で保存されている状態に比べ, 含浸中では小さくなるため, 樹脂が過飽和となり樹脂中に溶解している気体分子がボイド内部へ拡散しボイドが膨張したと考えられる.

3.2 節で述べた樹脂注入圧が大きいほどボイド含有率が大きくなった現象についても, 分子拡散により説明できる. すなわち, 圧力 P の低下 (VaRTM の場合, 注入差圧の増加) は, 式 (9) により飽和溶解度 C_s の低下を引き起こすため, 式 (8) よりボイド膨張を引き起こす. 一定の注入圧条件下では, 含浸終了時 ($t = t_{fin}$) に注入点からの距離が遠いほど圧力は低下するため, 分子拡散によるボイド膨張の影響が強くなる. 従って, この分子拡散もまた 3.2 節で述べたフローフロント通過後と樹脂含浸後のボイド率の逆転現象を引き起こす要因の一つとなることが分かる.

樹脂中の気体分子のボイド内部への拡散は, (i) $t = 0 \sim t_{fin}$ の段階でも起きていたと考えられるが, 拡散速度に比べボイドの移動による影響および周囲圧力変化によるボイドの収縮速度が大きかったため, ボイド含有率が増加しなかったと考えられる.

(iii) $t = t_{gel} \sim \infty$

樹脂硬化開始すなわちゲル化の後では, ボイド含有率の値はほとんど変化していないが, これはボイドの移動が起らなくなったためと考えられる. またこの結果は, 樹脂の硬化収縮がボイド含有率の変化に及ぼす影響は非常に小さいことを表している. また液体から気体への拡散に比べ, 固体から気体への拡散は極めて遅いため, この段階では分子拡散によるボイド含有率変化がほとんど起こらないと考えられる.

以上より, フローフロント通過後から樹脂硬化までの間に測定領域のボイド含有率は減少, 増加し, 最終的に

測定されるボイド含有率は, 樹脂流動に伴うボイドの移動, 繊維束内の微小なボイドの繊維束間への流出, 周囲圧力変化に伴うボイドの収縮, 気液界面における分子拡散によるボイドの膨張の影響を受けることを明らかにした. それぞれの要因の影響の大きさは, 樹脂注入圧と測定位置つまり圧力勾配に依存する.

なお本研究では, 織構造に起因するボイド形成に焦点を絞り, 一層の繊維材で実験を行った. 織構造以外の要因, 例えば樹脂とモールド間の濡れ性やモールドと繊維材隙間における毛管圧などもボイド形成に影響を与えるため, 今後複数層の繊維材を用いてこれらの影響を評価する予定である.

5. 結 言

1 次元 RTM 樹脂含浸中の樹脂流動およびボイド形成過程を可視化し, 画像解析と組み合わせることで, フローフロント通過直後のボイド含有率のその場測定法を構築した. 構築した手法によりフローフロント通過後および樹脂硬化後のボイド含有率の分布の変化を計測した結果, 注入口から距離が近い領域ではボイド形成後ボイド含有率は減少し, 遠い領域ではボイド含有率は増加することを示した. これは, 距離が近くなるにつれボイドの移動が容易であることと, 分子拡散の効果より説明できることを明らかにした.

さらにボイドのトラップから樹脂硬化後までのボイド含有率の経時変化の計測により, 以下の結果を得た.

(1) ボイドトラップから含浸終了時までには, 周囲圧力上昇に伴うボイド収縮に加え, 樹脂流動に伴うボイドの下流への移動によりボイド含有率は減少する. 圧力勾配が大きい (樹脂流速が速い) 領域ほど, このボイド含有率の減少量は大きい.

(2) 樹脂含浸終了からゲル化までは, 分子拡散によるボイド膨張により, ボイド含有率は増加する. 分子拡散によるボイド含有率の増加量は, VaRTM の場合, 注入圧が高いほど大きい.

(3) ゲル化から硬化までは, 硬化収縮や固体から気体への分子拡散の影響は小さく, ボイド含有率の値はほとんど変化しない.

参 考 文 献

- 1) T.M. Kruckenberg & R. Paton : *Resin Transfer Moulding for Aerospace Structures*, Springer, Dordrecht, The Netherlands (1998).
- 2) R. Matsuzaki, S. Kobayashi, A. Todoroki & Y. Mizutani : *Composites Part A*, **42**, 7 (2011), 782-

- 793.
- 3) R. Matsuzaki, S. Kobayashi, A. Todoroki & Y. Mizutani : *Composites Part A*, **42**, 5 (2011), 550-559.
 - 4) N. Patel & L.J. Lee : *Polym. Compos.*, **16**, 5 (1995), 386-399.
 - 5) V. Rohatgi, N. Patel & L.J. Lee : *Polym. Compos.*, **17**, 2 (1996), 161-170.
 - 6) M.K. Kang, W.I. Lee & H.T. Hahn : *Compos. Sci. Technol.*, **60** (2000), 2427-2434.
 - 7) T.S. Lundstrom & B.R. Gebart : *Polym. Compos.*, **15**, 1, (1994), 25-33.
 - 8) H. Huang & R. Talreja : *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 13, (2005), 1964-1981.
 - 9) J. Varna, R. Joffe, L.A. Berglund & T.S. Lundström : *Compos. Sci. Technol.*, **53** (1995), 241-249.
 - 10) S.R. Ghiorse : *SAMPE Quarterly*, **24**, 2 (1993), 54-59.
 - 11) Testing methods for carbon fiber content and void content of carbon fiber reinforced plastics, JIS K 7075.
 - 12) N. Patel, V. Rohatgi & L.J. Lee : *Polymer Engineering and Science*, **35**, 10 (1995), 837-851.
 - 13) J.S. Leclerc & E. Ruiz : *Composites Part A*, **39**, 12 (2008), 1859-1868.
 - 14) J.S.U. Schell, M. Deleglise, C. Binetruy, P. Krawczak & P. Ermanni : *Composites Part A*, **38**, 12 (2007), 2460-2470.
 - 15) V. Frishfelds, T.S. Lundström & A. Jakovics : *Composites Part A*, **39**, 2 (2008), 243-251.
 - 16) T.S. Lundström : *Polym. Compos.*, **17**, 6 (1996), 770-779.
 - 17) T.S. Lundström : *Composites Part A*, **28** (1996), 201-214.
 - 18) J.R. Wood & M.G. Bader : *Composites Manufacturing*, **5**, 3 (1994), 139-147.
 - 19) J.R. Wood & M.G. Bader : *Composites Manufacturing*, **5**, 3 (1994), 149-158.