

2018（平成 30）年度 修士学位論文

フレネル型光ファイバセンサによる 3 次元形状 FRP の硬化
度測定システムの開発

Development of measurement system of Degree-of-cure of three
dimensional shaped FRP with Fresnel type optical fiber sensor

2019 年 3 月 11 日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
知能機械システム工学コース

1215028 藤岡 玄紘

指導教員 高坂 達郎

目次

1. 緒言	
1.1 研究背景	1
1.2 これまでの研究	2
1.3 研究目的	3
2. FRP 成形	
2.1 FRP	4
2.2 FRP 成形	5
3. 光ファイバセンサによる硬化度測定方法	
3.1 光ファイバとは	10
3.2 フレネル型光ファイバセンサ	12
3.3 硬化度測定	14
3.4 DSC 測定	16
4. 局所曲げによる標準および高屈曲光ファイバの光損失特性	
4.1 目的	18
4.2 光損失特性の測定方法	18
4.3 光損失特性の測定結果および考察	22
5. 局所曲げによる光損失が硬化度測定に与える影響	
5.1 目的	25
5.2 局所曲げによる光損失を与えた状態でのエポキシ樹脂の硬化度測定方法	25
5.3 局所曲げによる光損失を与えた状態でのエポキシ樹脂の硬化度測定結果および考察	28
6. VaRTM による湾曲形状 GFRP プレーットの硬化度測定	
6.1 目的	33
6.2 VaRTM によって成形される湾曲した形状の GFRP プレーットの硬化度測定方法	33
6.3 湾曲した形状の GFRP プレーットの硬化度測定結果	34
6.4 硬化度測定の精度を低下させる要因	38
6.5 VaRTM における測定光量の推移	38
6.6 補正方法の検討	41
7. 結言	48

謝辞

参考文献

1. 緒言

1.1 研究背景

複合材料は、二種類以上の異なる材料を組み合わせることにより単一材料では得られない特性を生み出した材料である。複合材料では、母材(マトリックス)を強化材によって強化する。身近なもので例えるならば鉄筋コンクリートなどが挙げられこの場合、母材がコンクリートであり強化材は鉄筋となる。複合材料が航空分野で使用され始めたのは第二次世界大戦時であり、木材にフェノール樹脂を含浸させたものや、ガラス繊維にエポキシ樹脂を含浸させたものが主流であった。戦後にはその優れた特性が評価され、繊維や樹脂に関する研究が精力的に進められた。繊維としては強度・剛性の高いアラミド繊維や炭素繊維、樹脂としてはエポキシやポリイミドなど様々な繊維や樹脂が開発されてきた。

複合材料の中でも、FRP(Fiber Reinforced Plastics)は金属材料より比強度が大きく軽量化が可能で高い耐食性などの特徴を持つ。炭素繊維で強化されたCFRPは、鉄と比較して比重が1/4、比強度が7倍あると言われ、耐熱性、耐摩耗性、耐伸縮性、電気伝導性にも優れており、航空宇宙分野や自動車分野など先進のFRP製品に適用されている。航空機では、主翼や胴体といった大型の主要構造部位に適用されておりB787やA350では機体構造の内、重量比で約50%がCFRPによって作成されている。このように、近年ではこれまで金属材料によって作られてきたものがFRPに移り変わっていくなど様々な分野においてその活用が進んでいる。しかしその一方で、近年様々な分野で活用されるようになったことでFRP製品のサイズおよび複雑さが増加しており、これにより温度および圧力分布が生じ硬化度が不均一になる。また、この硬化度の不均一さによって残留応力が不均一に分布する結果となり、成形後に残留変形が生じるなどの問題も起こっている。このような、大型・複雑形状のFRP製品の高品質化を達成するためには、温度や圧力などの最適な成形条件を探求することが必要である。従来のFRP成形手法の開発では、成形された部材の観察や力学試験を行うことによって、製品に合わせた最適な成形条件を試行錯誤的に求めるものであった。しかし、この試行錯誤がFRP製品の製造過程における開発コストを増加させていた。このように、FRP製造のコスト削減は重要な課題であり、FRPの内部状態をリアルタイムでモニタリングすることができれば、FRPの成形手法の開発を効率化することが可能である。

FRPの成形で注目すべき物性(硬化反応、ゲル化、熱・冷却による変形および硬化収縮)は、従来少量のサンプルまたは単純形状の試験体を用いて、硬化度はDSC(Differential Scanning Calorimeter)を用いた熱分析、粘度や剛性の変化はレオメータやDMA(Dynamic Mechanical Analyzer)によって求められてきた。しかし、近年のセンサ技術の発展によって成形時におけるFRPの物性をその場モニタリングすることが可能となり、製造プロセスを監視するため多くのその場モニタリング手法が開発されている¹⁾。従来の成形モニタリング手法では、少量のサンプルを用いることで成形中の粘性、剛性、体積変化や硬化度といった特性が測定されていた。一方でその場成形モニタリングでは、FRPや型に埋め込んだセンサを用いて実際の成形に近い形でモニタリングを行うことができる。このように、成形

パラメータを最適化する最適成形システムに関する研究は世界各国で盛んにおこなわれている。

1.2 これまでの研究

現在までに様々な FRP のプロセスモニタリング手法が開発されており、そのプロセスモニタリングにおいてモニタリング対象となるプロセスは、RTM(Resin Transfer Molding)などの液状の樹脂を強化繊維に含浸させ FRP を成形する液状複合材成形(LCM : Liquid Composite Molding)における樹脂含浸などの樹脂流動プロセスおよび、加熱成形における冷却プロセスである。流動樹脂のフローフロントの検出は、樹脂の存在によってさまざまな特性が大きく変化するため、多くのセンサで行うことができる。硬化度プロセスでは、硬化進展に従って変化する硬化度、誘電特性、剛性、抵抗、音速、硬化収縮ひずみなどが、それぞれに対応した手法で測定される¹⁾。

その場成形モニタリング手法は世界中で研究されており数多く開発されている。例えば、誘電分析(EDA)はガラス転移点の推定および硬化進展のモニタリングによく用いられている^{2),3)}。また、熱硬化性樹脂の硬化モニタリングへの応用として硬化度の推定も試みられている⁴⁾⁻⁷⁾。これに加え、誘電分析はフローフロントの検出にも応用がなされている^{8),9)}。フローフロントの検出に関しては、ETDR(Electrical Time Domain Reflectometry)によるモニタリングが、反射波の伝播時間を求めることで連続的にフローフロント位置のモニタリングが可能であり、VaRTM(Vacuum assisted Resin Transfer Molding)成形でのフローフロントモニタリングも行われている¹⁰⁾。熱硬化性樹脂の硬化度モニタリングに関しては、超音波測定で FRP 成形時の加熱や硬化反応に伴い変化する音速と減衰を取得することや、FRP 板面内方向に伝播するラム波によって FRP の硬化度モニタリングが行われている^{11),12)}。光ファイバセンサによるプロセスモニタリング手法では、光ファイバセンサの構成を変えることで樹脂の分子構成、屈折率、温度、ひずみなど多様な物性を測定することが可能である。ひずみ測定や損傷測定に関して、EFPI(Extrinsic Fabry-Perot Interferometer)や FBG(Fiber Bragg Grating)センサは高いひずみ精度を有している。

数多く開発されているプロセスモニタリング手法の中でも筆者らは、フレネル型光ファイバセンサを用いて硬化過程における FRP の内部情報を得る方法に注目している。フレネル型光ファイバセンサは屈折率センサであり、光ファイバと樹脂の屈折率が異なることによって生じる反射率の変化を利用している。フレネル型光ファイバセンサの詳細に関しては第 2 章に硬化度の計算方法とともに示す。この手法では、切断した光ファイバの端面を樹脂に埋め込むことで樹脂の屈折率を取得する。樹脂の屈折率は密度と温度に依存するため硬化によって屈折率が変化する。屈折率は硬化進展によって単調的に増加していくため、屈折率の変化から硬化度の推定を行うことができる。このように、光ファイバと樹脂との界面における反射光の強度から硬化度を推定することができる^{13),14)}。このフレネル型光ファイバセンサによる硬化度測定は、良好な測定精度を有することが知られている¹⁵⁾。また、

フレネル型光ファイバセンサは単純な光学系を持ち、センサの製造が端面を切断するだけのため運用コストも低い。しかしながら、本センサの適用範囲は単純形状の製品に限られている。そのため、実用化に向けては3次元形状の製品に適用する必要がある。

1.3 研究目的

本研究の目的はフレネル型光ファイバセンサによる3次元形状FRPの硬化度測定システムの開発と改良である。この目標を達成するために、以下に示す3つのアプローチで研究を進めた。

- 1) 標準および高屈曲光ファイバの詳細な光損失特性を明らかにするため、両光ファイバの光損失特性の測定。
- 2) 局所曲げによる光損失が硬化度の測定精度に与える影響を明らかにするため、局所曲げが与えられた状態の光ファイバで硬化度測定。
- 3) 光損失の安定性とそれが硬化度測定に与える影響を明らかにするため、VaRTMによる湾曲形状GFRPプレートの硬化度測定。

2. FRP 成形

2.1 FRP

第一章の緒言でも触れているが、FRP は母材(エポキシなどの樹脂)を様々な繊維(ガラス, 炭素, ボロンなど)で強化することに高比強度, 高比剛性, 高耐食性, 軽量など様々な有益な特性を獲得した画期的な材料である。強化する繊維によってそれぞれ, ガラス繊維で強化されたものは GFRP(Glass Fiber Reinforced Plastics), 炭素繊維で強化されたものは CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics), ボロン繊維で強化されたものは BFRP(Boron Fiber Reinforced Plastics)と呼ばれる。強化される母材は, 熱硬化性 (Thermosets)と熱可塑性 (Thermoplastics)の樹脂, 金属, セラミックスなどがある。熱硬化性樹脂としては, 不飽和ポリエステルが多く用いられ, その他にもフェノール樹脂, ジアリルフタレート樹脂, ポリウレタン樹脂, エポキシ樹脂などが用いられる。熱可塑性樹脂としては, ポリプロピレン樹脂, ポリエチレン樹脂, ポリアミド樹脂, ポリカーボネート樹脂, ポリブチレンテレフタレート樹脂などが用いられる。このように多種にわたる母材および強化材を組み合わせることにより, それぞれの用途に応じた特性を持たせることが可能である。FRP の中でも比較的一般的な GFRP と CFRP について追加の説明を加えておく。

・ GFRP

GFRP は FRP の中では最も安価であり一般的なものであり, 幅広い分野で使用されている。GFRP は, 様々な形状に馴染みやすく製造できる形状の自由度が高く, 金属に比べて軽量であり, 断熱性, 耐食性, 伝播透過性, 対候性, 電気絶縁性, 耐水性に優れている。そのためこれらの特性を生かして, バスタブなどの住宅設備機器, スキー板やサーフボードなどのレジャー用品, 通信用アンテナ, 架橋および地下埋設水槽, 保冷コンテナ, MRI・CT カバー, プリント基板など多種多様な分野で使用されている。GFRP が普及し始めた頃では, 船舶・舟艇などに多く使用されていた。

・ CFRP

CFRP は鉄やアルミなどの金属材料と比べて同じ強度・剛性でより軽量化できるという特徴を持つため, スポーツやレジャー, 航空宇宙分野までの幅広い分野で利用されている。ただし, GFRP に比較して値段が高価である。CFRP は軽量(鉄の 1/5), 高剛性(鉄の約 2 倍), 高強度(鉄と同等以上), 高熱伝導性(鉄の 1/2~1/3), 低熱膨張性(鉄の 1/10), X 線透過性, 振動減衰性などの特徴を有している。そのため, 産業機械として搬送装置のハンド, フレーム, ロボット部品などに, 航空分野では航空機の機体やヘリコプターの回転翼に, 宇宙分野ではロケットや人工衛星の部品に, 医療機器として X 線撮影装置用天板や X 線フィルムカセットに, スポーツやレジャー用品としてテニスラケットや釣り竿などに使用されている。このように, CFRP は強度を必要としかつ, 重量を軽量化したい場合に適している。

2.2 FRP 成形

FRP には様々な成形手法があり，中間基材の性状によって湿式成形と乾式成形に分類される．成形方法の決定は，製品の必要量の多少，強度の特別な要求(周方向に強い，長さ方向に強い，特別な高強度など)，形状(複雑・3次元，両表面がきれい，長尺形状，格子形状)，その他の特別な機能(最高の耐食性，コア入り製品，超軽量高強度，高精度の寸法)など様々な要素によって選択される．これらの数多くある成形法の中でも比較的代表的なものについての説明を以下に記す．

2.2.1 湿式成形

2.2.1.1 ハンドレイアップ法(Hand Lay-up/HLU)

FRP 成形法の中で最もポピュラーな成形方法．成型型に離型剤を塗りゲルコートを塗布したあと，ガラスマットやガラス繊維織物などを必要な強度と板厚に合わせて，樹脂を刷毛やローラーなどで含浸させながら脱泡し積層していく．所定枚数を積層したら，樹脂を硬化させ型から取り外し，トリミングすることにより FRP 製品が成形される．成形品は表面に塗装同様のゲルコートが形成されるため光沢のあるものとなる．

長所： ・設備投資が小さく，複雑かつ大型成型品の製造が可能

- ・多品種少量生産に適している
- ・大型成型品が常温・無圧で成形できる

短所： ・人的作業がメインであるため，製品品質が作業者の熟練度に左右される

- ・作業環境が悪い
- ・無圧成形であるため繊維体積含有率(Vf: Fiber volume content)が低い

用途例： 船舶，タンク，モニュメント，耐食機器など

複雑な形状のものや大きなものを作るのに適している

2.2.1.2 フィラメントワインディング法(Filament Winding/FW)

数十本のロービング(100~200本のガラスフィラメント(単繊維)を収束させたストランドを数十本合わせ円筒状に巻き取ったもの，連続した繊維の束)を引き，樹脂を含浸させながら回転しているマンドレル(金型)に対してテンションをかけて所定の角度で巻き付けていく．計画した厚さまで一定のパターンで巻き付けた後，硬化させマンドレルから成形品を抜き取るとパイプ状の成形品ができる．巻き方も，ヘリカル巻・パラレル巻(フープ巻)・レーベル巻とガラス繊維の強度を十分に利用したものである．

長所： ・大量生産が可能

- ・繊維含有率が高く，機械的特性が高い
- ・機械的成形のため品質が安定

短所： ・設備投資が大きい

- ・円筒や球体と成形品の形状に制約がある

用途例： 圧力容器，パイプ，ゴルフシャフト，液体輸送パイプなど

2.2.1.3 スプレーアップ法(Spray-up/SP)

スプレーアップ機を使用し，ロービングを細かくカットしながら繊維と樹脂を同時に型へ吹き付けて，ローラーや刷毛で含浸させながら脱泡し積層して，硬化した後に型から取り外して製造する方法．機材を使用することにより作業時間を短縮することができる．

長所： ・設備投資が比較的小さい
・ハンドレイアップ(HLU)より生産性がよい
・中～大型成型品に適している

短所： ・作業環境が悪い
・人的作業がメインであるため，繊維含有率の管理や品質管理が難しい
・無圧成形であるため繊維含有率が低い

用途例： 浄化槽，タンク，浴槽，ドレンパンなど

2.2.1.4 コールドプレス法(Cold Press/CP)

キャビコア型でプリフォーム(補強材のみで形成された予備成形体)したチョップドストランド(ストランドまたはロービングを所定の長さに切断したもの)とマトリックスを冷プレス加圧する成形方法．

長所： ・設備投資費用がホットプレス(HP)法に比較して小さい
・製品の表裏ともに型面粗度で決定され比較的きれいにできる
・肉厚管理ができる
・成型型の改修が比較的容易

短所： ・常温成形のため成形サイクルが長い
・成型型費が大きい

用途例： コンソールパネルなど

2.2.1.5 RTM 法(Resin Transfer Molding)

あらかじめガラス繊維などのプリフォームやコア材を成型型に配置し，キャビコア型を閉じて密閉しマトリックスを圧力により注入・含浸させて硬化させる成形法．多点注入，立体賦形技術などの技術開発が進んでいる．FRP の成形法は様々あり，代表的な手法であるハンドレイアップ法では作業環境の悪さと作業差の熟練度による品質のばらつきが，オートクレーブ法ではコストの高さが問題となっている．それらの問題を解決するためにRTM 法が開発された．

長所： ・複雑形状を一体成型できる
・立体賦形技術など技術発展が望める
・中量生産に適している

- ・クローズ成形であるため、成形品の両表面が非常にきれい

短所： ・プレス機，金型などの設備投資費が非常に大きい

用途例： 浴槽ユニット，ヘルメット，船艇，自動車，車両構造部品など

2.2.1.6 VaRTM 法(Vacuum assisted Resin Transfer Molding)

VaRTM 成形 RTM の派生した成形法で，成形型(片型のみ)の上に強化繊維基材を積層し，プラスチックフィルムなどで封入し真空引きをした後，液状樹脂を注入・含浸して硬化させる FRP の成形法である。

長所： ・大型，複雑形状の製品を一体成形できる
・有機溶剤の揮発が少なく作業環境が良い
・大掛かりな設備が不要であり，設備投資費用が比較的小さい

短所： ・温度を均一にすることが難しい
・厚みや強化構造が一樣でないため硬化度の不均一を引き起こしやすい
・樹脂を注入するためボイドが製品内に入りやすい

用途例： 風力発電設備ブレード，汎用的な産業用途の FRP など

2.2.2 乾式成形

2.2.2.1 オートクレーブ法(Vacuum bag Autoclave/AC)

プリプレグ(繊維に樹脂を含浸して半硬化状態にしたもの)を型に積層してプラスチックフィルムなどで積層面全体を覆い，気密シールしてバギングを行い減圧・脱気したままオートクレーブ(加熱加圧成形釜)に入れ加熱・加圧して成型する方法である。加圧状態でなおかつ同時に減圧することで，樹脂内の気泡を減らして繊維への樹脂含浸性を良くすることで高強度の成形品を得ることができる。現在の航空機の 1 次構造はほとんどがオートクレーブ成形である。

長所： ・機械的成形のため品質が安定し製品の再現性が高い
・安定した品質と特性が得られる
・4M(機械加工における生産の 4 要素 Man, Machine, Material, Method)管理，トレーサビリティ(その製品がいつ，どこで，だれによって作られたのかを明らかにするべく，原材料の調達から生産，消費または廃棄まで追跡可能な状態にすること)の信頼度が高い。

短所： ・設備投資費用が大きい
・設備維持費用が大きい
・成形副資材の廃材が発生する

用途例： 衛星構造体などの宇宙関連機材，航空機構造体など

2.2.2.2 シートワインディング法(Sheet Winding/SW)

回転しているマンドレルの外側にプリプレグを巻き付け、加熱硬化後にマンドレルを引き抜いてパイプ状のものを成形する方法。類似の成形方法としてテープワインディングがある。

長所： ・繊維含有率が高いため物性が得やすい
・筒状成形品に適している
・フィラメントワインディングに比較して、小型製品の成形に適している

短所： ・シュリンクテープ加圧においては、0.02mmほど加圧跡が生じる

用途例： ゴルフシャフト、釣り竿、ロール、ロボットハンドなど

2.2.2.3 SMC 法(Sheet Molding Compound)

50mm程度に切断したガラス繊維に樹脂液を浸みこませ、両面をフィルムで挟んだ状態で巻物にした成形材料(シートモールディングコンパウンド)を準備し、これを所定の形と枚数にカットし、金型に載せて油圧プレス装置によって加熱・加圧を行い、短時間で成形品を得ることができる成形法である。

長所： ・材料歩留まりが高い
・成形サイクルが短い
・リブやボスが同時成形できる
・品質のばらつきが小さい
・作業性、作業環境ともに良好

短所： ・プレス機、金型などの設備投資が非常に大きい
・短繊維のため、やや性能が劣る

用途例： 浴槽、パネルタンク、自動車構造部品など

2.2.2.4 BMC 法(Bulk Molding Compound)

短く切断したガラス繊維やカーボン繊維、樹脂、充填剤を練り合わせて作った BMC を金型のポットに投入し、プランジャーで押し込んで加熱・加圧成形する方法。SMC 成形と同様の圧縮成形法である。ATM 機器部品など金属部品とガラス板との一体成形が可能。

長所： ・材料歩留まりが高い
・成形サイクルが短い
・複雑な形状の製品に適している
・作業性、作業環境ともに良好
・品質のばらつきが小さい

短所： ・プレス機、金型などの設備投資が非常に大きい
・短繊維のため、やや性能が劣る

用途例： 光学機器シャーシ、複写機部品、事務機器部品

2.2.2.5 ホットプレス法(Hot Press/HP)

プリプレグを所定の枚数積み重ねてキャビコア型で熱プレスし、加熱・加圧することにより硬化させて成形する方法。

長所： ・成形サイクルが比較的短い
・材料歩留まりが比較的高い
・品質のばらつきが小さい

短所： ・設備投資費用が大きい
・成形型費が大きい

用途例： パソコン筐体，自動車部品など

3. 光ファイバセンサによる硬化度測定方法

3.1 光ファイバとは

光ファイバは、石英ガラスやプラスチックで形成される細い繊維状の物質で、コアという中心部とその外側のクラッドという部分、およびそれらを覆う被覆の 3 重構造になっている。コアはクラッドと比較して反射率が高く設計されており、光は全反射という現象によってコア内部に閉じ込められた状態で伝播される。Fig.3.1.1 に屈折率の違いにより全反射が生じる様子の模式図を示す。図の(A)のように、光が屈折率の高い物質から屈折率の低い物質に到達すると、角度を変えて進入していく。次に(B)のように光の入射角が浅くなると、透過する角度も小さくなり境界面に対して平行に近くなる。このように、光の入射角を小さくしていくと、(C)のようにある入射角度(臨界角)で光は屈折率の高い物質を透過することができなくなり、すべての光が境界面で反射されることになる。このすべての光が反射されることを全反射と呼ぶ。

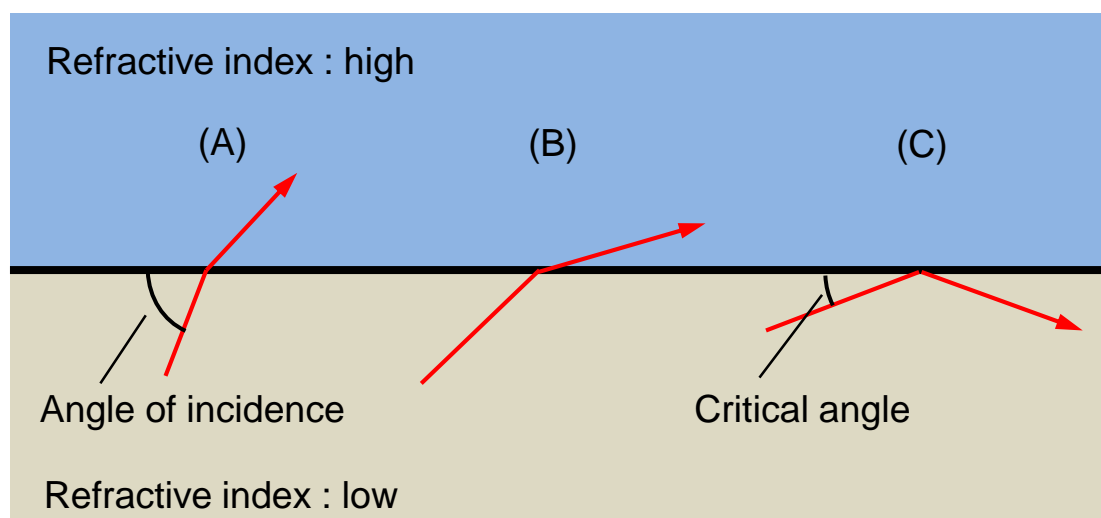


Fig.3.1.1 Total reflection of light caused by difference in refractive index.

現在、情報通信用途に最も使用されている光ファイバはコア・クラッドともに石英ガラスでできているものである。主要な光ファイバは 5 種類あり、光の伝搬するモード(光の通り道)の数によって「マルチモード(MM)」と「シングルモード(SM)」の 2 種類に分類される。さらに、マルチモード光ファイバは、コアの屈折率分布によって、「ステップインデックス(SI)」と「グレーデッドインデックス(GI)」の 2 種類に分類される。シングルモード光ファイバは、「汎用シングルモード(SM)」、「分散シフト・シングルモード(DSF)」と「非零分散シフト・シングルモード(NZ-DSF)」の 3 種類に分類される。これらのうちで一般的に良く用いられているのは、主に、GI と SM である。以下に簡単にではあるがこれら主要な 5 種類の光ファイバについての説明を記述する。

1) ステップインデックス・マルチモード光ファイバ(SI)

コアの屈折率は一定であり，光はコア内を多くのモードに分かれて伝搬．伝搬信号が大きく歪み，狭帯域となるため現在ではほとんど使用されていない．

2) グレーデッドインデックス・マルチモード光ファイバ(GI)

コアの屈折率を滑らかに分布させており，標準的には 50[μm]または 62.5[μm]のコア径を有する．コアの屈折率を滑らかに分布させたことにより，SIに見られた伝搬信号の歪みが大きく改善されている．相対的にどのモードの光も同じ速度で伝搬されるようになっていく．シングルモードに比較すると伝送損失が大きいですが，接続が簡単で非常に安価なため，LAN などの近距離情報通信用途として広く使用されている．

3) 汎用シングルモード光ファイバ(SM)

コア径を小さくすることでモードを 1 つにした光ファイバである．そのため，MM で見られたモードの違いによる伝搬信号の歪みは発生せず，極めて広帯域な特性を有する．汎用のシングルモード光ファイバは，1310[nm]帯に零分散波長(材料分散と構造分散の和により、ある特定の波長の分散が零になる波長)があるため，伝送損失が低く優れた特性を有するため，高品質で安定した通信が求められる幹線網に用いられている．

4) 分散シフト・シングルモード光ファイバ(DSF)

伝送損失が 1310[nm]帯よりも低い 1550[nm]帯を零分散波長としたシングルモード光ファイバである．長距離伝送に適している．

5) 非零分散シフト・シングルモード光ファイバ(NZ-DSF)

零分散波長を 1550[nm]帯から少しずらすことにより，1550[nm]帯での非線形現象を抑制した光ファイバである．波長分割多重(WDM)伝送に向き，超高速の長距離伝送に適する．

近年，これらの通信用の標準的な光ファイバに比較して光学的に曲げ損失に対して高い耐性を有する高屈曲光ファイバが開発された．その仕組みには，様々なアイディアがあるが，コア内の光エネルギーをコア中心部に集めることにより曲げられた際の漏れ光を少なくしているものなどがある．

3.2 フレネル型光ファイバセンサ

本研究には、FRP の成形過程における樹脂の硬化度をモニタリングするためにフレネル型光ファイバセンサを用いている。Fig.2 に光学系を含めた測定装置と光ファイバ端面におけるフレネル反射の概略図を示す。

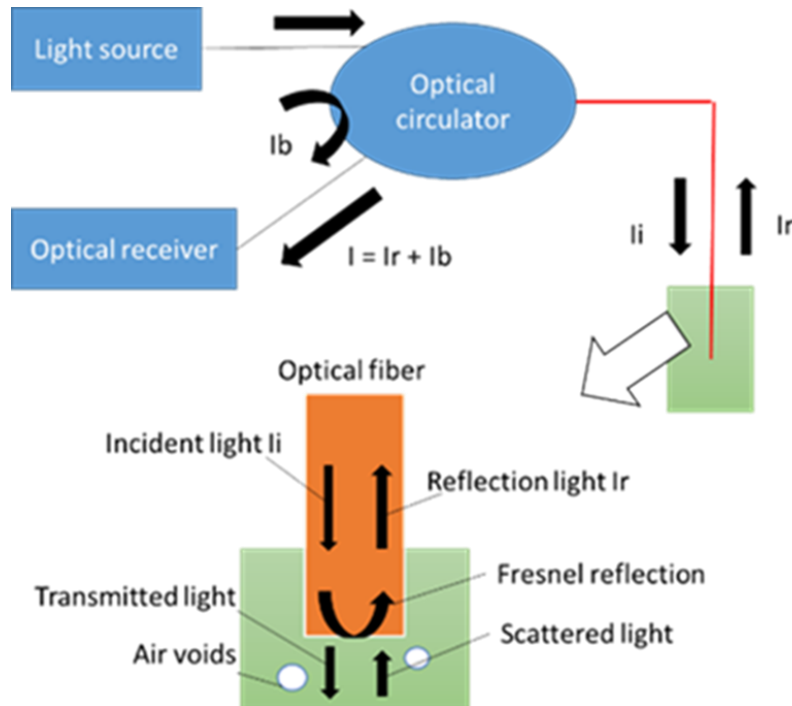


Fig.3.2.1 Optical system and Fresnel's reflection at the end of the optical fiber sensor in resin.

光源から照射された光はファイバ内を進行してファイバの端部に到達する。光ファイバの端部では、光ファイバと樹脂の間の屈折率の不一致によってフレネル反射が生じる。光ファイバの端面は、光学平面となるように平面切断されている。反射光は再び光ファイバ内を進行し、サーキュレータを介して受光器に伝送され、その光量が測定される。反射光量は式(3.2.1)に示すような平面光波の垂直入射の式で表すことができる。

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{I - I_b}{I_i} = \frac{(n_{eff} - n)^2}{(n_{eff} + n)^2} \quad (3.2.1)$$

ここで、 R は端面での反射率、 I_r は端面からの反射光量、 I_i は端面への入射光量、 I は測定される光量、 I_b は途中経路からの反射および戻り光、 n_{eff} は光ファイバの有効屈折率、 n は樹脂の屈折率を表す。

本測定手法では、光ファイバの接続部および光ファイバが曲げられている部分からの戻り光、サーキュレータにおける漏れ光が樹脂に到達せずに途中で受光器側に戻る後方散乱光が生じる。この後方散乱光が、光ファイバ端部で発生するフレネル反射に加わる。そのため、屈折率を求めるためには後方散乱光 I_b を除去する必要がある。端面への入射光量 I_i は

接続損失に再現性が無いため、求めることが困難である。そこで、あらかじめ屈折率が既知であるメディアにおける反射率を参照用として測定する。測定された参照光量を I_{ref} 、参照メディアの屈折率を n_{ref} とすると、光量と屈折率の関係は以下の式(3.2.2)で表すことができる。

$$\frac{I_{ref} - I_b}{I_i} = \frac{(n_{eff} - n_{ref})^2}{(n_{eff} + n_{ref})^2} \quad (3.2.2)$$

式(3.1.1)および(3.2.2)より、以下の式(3.2.3)示す関係式を求めることができる。

$$R = \frac{I - I_b}{I_{ref} - I_b} = \frac{(n_{eff} - n)^2(n_{eff} + n_{ref})^2}{(n_{eff} + n)^2(n_{eff} - n_{ref})^2} \quad (3.2.3)$$

式(3.2.3)において、 I_b 以外の値は既知であるが、 I_b を正確に測定することは困難である。そのため、安定した屈折率測定を行うためには I_b が I_{ref} に影響することを防ぐ必要があり、 I_b を除去する必要がある。ここで、測定した光量の変化 ΔI に着目し、基準条件でのエポキシ樹脂の屈折率 n_r をあらかじめ取得しておく。測定光量の変化にともなう樹脂の屈折率変化 Δn との関係は、以下の式(3.2.4)で表すことができる。

$$I = \Delta I + I_s \text{ when } n = \Delta n + n_r \quad (3.2.4)$$

式(3.2.3)および(3.2.4)から、以下の式(3.2.5)および(3.2.6)が得られる。

$$\frac{I_s - I_b}{I_{ref} - I_b} = \frac{(n_{eff} - n_r)^2(n_{eff} + n_{ref})^2}{(n_{eff} + n_r)^2(n_{eff} - n_{ref})^2} \quad (3.2.5)$$

$$\frac{I_s + \Delta I - I_b}{I_{ref} - I_b} = \frac{(n_{eff} - n_r - \Delta n)^2(n_{eff} + n_{ref})^2}{(n_{eff} + n_r + \Delta n)^2(n_{eff} - n_{ref})^2} \quad (3.2.6)$$

ここで、参照メディアには空気を用いるため、参照光量 $I_{ref} = I_{air}$ 、参照メディアの屈折率 $n_{ref} = n_{air} = 1$ となり、樹脂の屈折率変化 Δn について解くことにより以下の式(3.2.7)および(3.2.8)が得られる。

$$\frac{\Delta n}{n_{eff} + n_r} = \frac{\eta_s(1 + \eta_s) + \eta_{air}^2 v \pm (1 + \eta_s)\sqrt{\eta_s^2 + \eta_{air}^2 v}}{1 - (\eta_s^2 + \eta_{air}^2 v)} \quad (3.2.7)$$

$$\eta_{air} = \frac{n_{eff} - 1}{n_{eff} + 1}, \eta_s = \frac{n_{eff} - n_r}{n_{eff} + n_r}, v \approx \frac{\Delta I}{I_{air}} \quad (3.2.8)$$

以上から、式(3.2.7)および(3.2.8)を使用することで、測定された光量の変化 ΔI から樹脂の屈折率変化 Δn を求めることができる。

3.3 硬化度計算法

硬化度の計算は、式(3.2.7)および(3.2.8)によって求められた屈折率変化曲線を用いることによって行われる。一般的に、屈折率は温度や波長によって異なる。そのため、硬化過程において温度変化が存在する場合、温度の影響を排除しなければ硬化度を決定できない。温度による影響は、光ファイバの有効屈折率 n_{eff} と樹脂の屈折率 n のどちらにも現れる。しかし、樹脂の屈折率と比べると光ファイバの屈折率への温度の影響は十分に小さく、無視できる。よって、式(3.2.4)および式(3.2.7)から得られるある時間における屈折率変化 Δn は、樹脂の屈折率の温度依存性のみを含むと考えられる。ここで、基準温度 T_s での基準屈折率を硬化前の樹脂の屈折率とし、屈折率変化を硬化度 α と温度 T の関数として $\Delta n(\alpha, T)$ とすると、樹脂の屈折率変化の温度依存性は以下の式(3.3.1)および(3.3.2)で表すことができる。

$$\Delta n(0, T) = \frac{dn}{dT}(0) \times (T - T_s) \quad (3.3.1)$$

$$\Delta n(1, T) = \Delta n(1, T_s) + \frac{dn}{dT}(1)(T - T_s) \quad (3.3.2)$$

ここで、 $dn/dT(\alpha)$ は硬化度 α における樹脂の屈折率変化の温度依存性を表す。硬化度 α を式(3.3.3)に示す、未硬化時の曲線から完全硬化時の曲線への線形的な遷移パラメータとして定義すると、任意の硬化度および温度において測定される屈折率変化 $\Delta n(\alpha, T)$ は以下の式で表される。

$$\Delta n(\alpha, T) = \Delta n(0, T)(1 - \alpha) + \Delta n(1, T)\alpha \quad (3.3.3)$$

式(3.3.1)および(3.3.2)を式(3.3.3)に代入し、 α について解くと以下の式(3.3.4)が得られる。

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \frac{dn}{dT}(0)(T - T_s)}{\Delta \tilde{n}(1, T_0) + \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T - T_0)} \quad (3.3.4)$$

ここで、 $\Delta n(\alpha, T)$ は計測開始温度 T_s での屈折率変化を表し、 $dn/dT(\alpha)$ は硬化度 α における屈折率の温度依存性を表し $\alpha = 1$ の時硬化領域、 $\alpha = 0$ の時未硬化領域である。Fig.3.3.1に示すように、 $\Delta \tilde{n}(1, T_0)$ は参照温度 T_0 における硬化曲線と未硬化曲線との間の屈折率の差を表している。硬化度の計算に使用される $dn/dT(0)$ 、 $dn/dT(1)$ および、 $\Delta \tilde{n}(1, T_0)$ の3つのパラメータは樹脂に固有のものである。この式(3.3.4)により、屈折率変化と温度を測定することによって、任意の時間における硬化度を取得することが可能である。

本研究で使用されているエポキシ樹脂は主剤が ARALDITELY5052Y で硬化剤が ARADUR5052CH である。そのため、硬化度の計算に使用するエポキシ樹脂の物性値を取得した。樹脂の物性値は様々な温度条件を与えて測定された屈折率変化曲線を基準として求めた。この時与えられた温度条件は、80°C一定、0.5°C/min 昇温、1°C/min 昇温、2°C/min 昇温、3°C/min 昇温、5°C/min 昇温であった。Fig.3.3.2 に測定された屈折率変化曲線と物性値の決定のために使用した近似曲線を示す。また、Table.3.3.1 に求めたアラルダイト樹脂の物性値を示す。

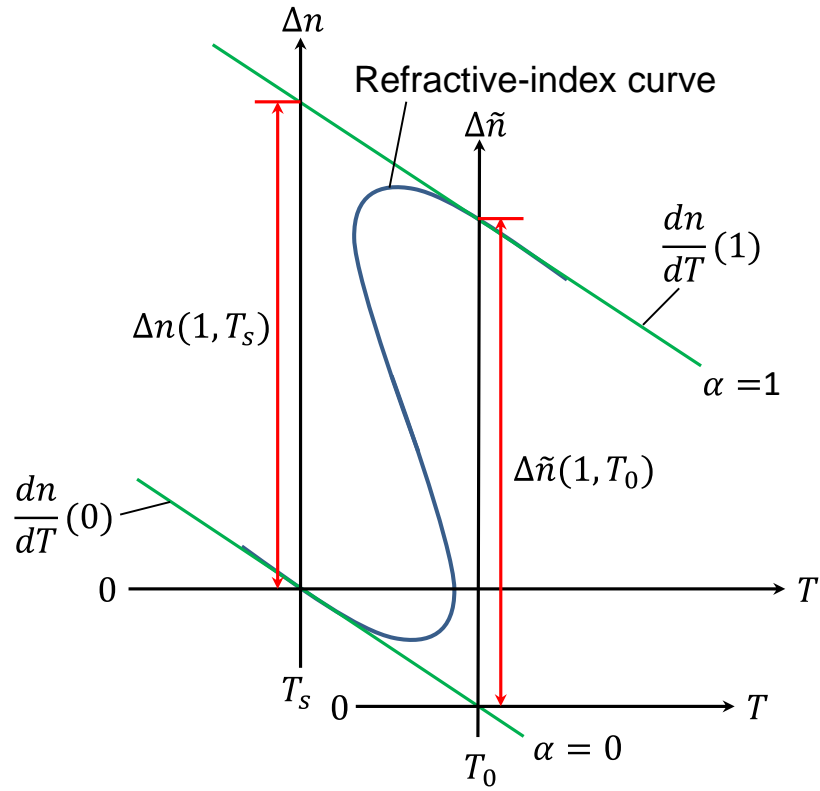


Fig.3.3.1 Curve of refractive index variation as a function of temperature during cure reaction and calculation parameters of degree-of-cure.

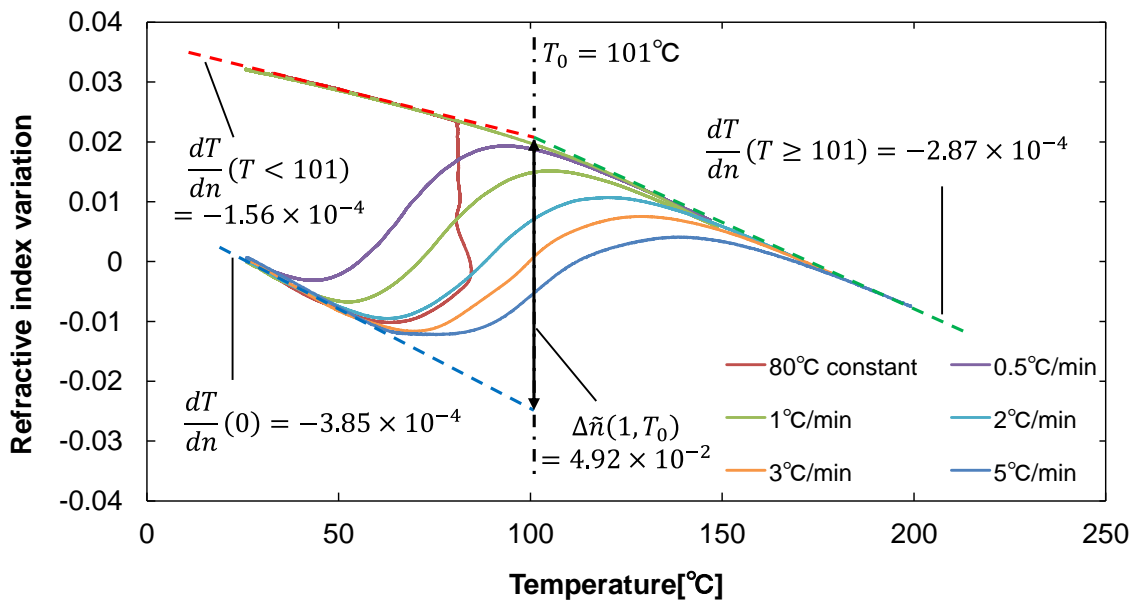


Fig.3.3.2 Relationship between Refractive index variation and temperature used to refer to physical property values.

Table.3.3.1 Calculation parameters of degree-of-cure of ARALDITE LY5052.

$dn/dT(0)$	-3.85×10^{-4}
$dn/dT(1)(T < T_0)$	-1.56×10^{-4}
$dn/dT(1)(T \geq T_0)$	-2.87×10^{-4}
$\Delta\tilde{n}(1, T_0)$	4.92×10^{-2}
T_0	101°

3.4 DSC 測定

DSC(Differential Scanning Calorimeter : 示差走査熱量計)は、一定の熱を与えながら基準物質と試料の温度を測定して、試料の熱物性を温度差として捉え試料の状態変化による吸熱反応や発熱に伴う熱流の変化を検知、測定する装置である。DSC による熱物性測定は、単純な熱による状態変化の反応だけでなく高分子材料のガラス転移、結晶化、融解といった相転移現象をはじめ、熱硬化樹脂の硬反応や、たんぱく質の熱変性、澱粉の糊化などを観測できる。このように高分子材料、有機材料、金属、セラミックなどの物性評価に幅広く応用されている。

3.4.1 DSC による硬化度測定

本研究では、フレネル型光ファイバセンサによって測定された屈折率変化による硬化度の比較対象として、DSC 測定を行い熱化学モデルを用いて求めた硬化度を使用している。測定される熱量を \dot{q} とすると、硬化度は以下の式(3.4.1.1)で求めることができる。

$$\alpha_{DSC}(t) = \frac{\int_0^t \dot{q} dt}{\int_0^{t_e} \dot{q} dt} = \frac{\int_{T_0}^T \dot{q} dT}{\int_{T_0}^{T_e} \dot{q} dT} \quad (3.4.1.1)$$

ここで、 T_0 は初期温度、 T は時間 t における温度、 T_e は硬化終了時間 t_e における温度である。式(3.4.1.1)を硬化速度の式に変形すると以下の式(3.4.1.2)となる。

$$\frac{d\alpha_{DSC}}{dt} = \frac{\dot{q}}{\int_0^{t_e} \dot{q} dt} = \frac{dT}{dt} \frac{\dot{q}}{\int_{T_0}^{T_e} \dot{q} dT} \quad (3.4.1.2)$$

DSC 測定によって得られる熱量 \dot{q} 、時間および温度の関係から式(3.4.1.1)、(3.4.1.2)を用いることで硬化度、硬化速度および時間の関係を得ることができる。

3.4.2 DSC による熱化学モデル

硬化度、硬化速度および時間の関係を表す熱化学モデルとして Kamal モデルがあり、エポキシ樹脂の振る舞いとよく一致することが知られている。そこで本研究では、熱化学モデルに Kamal モデルを用いた。Kamal モデルは以下に示す式で表される。

$$\frac{d\alpha_{DSC}}{dt} = (k_1 + k_2\alpha_{DSC}^m)(1 - \alpha_{DSC})^n \quad (3.4.2.1)$$

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

ここで、 R は気体定数、 E_1 および E_2 は活性化エネルギー、 m および n は反応次数、 A_1 および A_2 は係数である。式(3.4.2.1)を時間積分することで任意の温度パターンにおける硬化度を計算することが可能である。

4. 局所曲げによる標準および高屈曲光ファイバの光損失特性

4.1 目的

我々は FRP の硬化度測定に近年開発された、光学的に曲げに対して高い損失耐性を持つ高屈曲光ファイバの使用を利便性の向上といった観点から検討した。現在、高屈曲光ファイバの詳細な曲げによる光損失特性は明らかにされていない。そのため、標準光ファイバとともに高屈曲光ファイバの詳細な光損失特性を明らかにすることを目的とした。また、光損失特性を明らかにすることにより 3 次元複雑形状の FRP 製品に光ファイバを埋め込んだ際に生じる光損失が予測可能になると考えられる。

4.2 光損失特性の測定方法

3 次元形状の FRP 製品に光ファイバを埋め込んだ際に生じる光損失を予測することができれば、光ファイバを埋め込む際に生じる損失をできるだけ小さく抑える埋め込み条件の最適化や、光ファイバの埋め込み位置を決定するための目安などに使用することができる。そこで、標準および高屈曲光ファイバについて局所曲げによる光損失特性を明らかにし、高屈曲光ファイバの曲げ損失耐性の高さを評価するとともに、損失予測について検討を行った。

光ファイバがまっすぐな状態では、入射された光はコアとクラッドの境界面に対して一定の角度でぶつかり、一定の角度で反射を繰り返し伝搬されていく。しかし、光ファイバに厳しい曲げが加えられると境界面の角度が変わり、光がぶつかる角度が異なってしまう。そのため、光が境界面で反射せずクラッドに漏洩してしまうことがある。また、曲げの角度が大きくなるほど光の漏洩量が増えるため、厳しい曲げが与えられる条件下では光ファイバをセンサとして使用することが困難になる可能性があると考えられる。そこで、曲げによってどの程度光量損失が生じるかを調べ、標準および高屈曲光ファイバの光損失特性を評価する必要がある。光損失特性を評価するため、実際に光ファイバに局所曲げを与えて発生する光損失量を調査した。

Fig.4.2.1 に光ファイバに曲げを与えて、発生する光量損失を測定するための実験方法の概略図を示す。

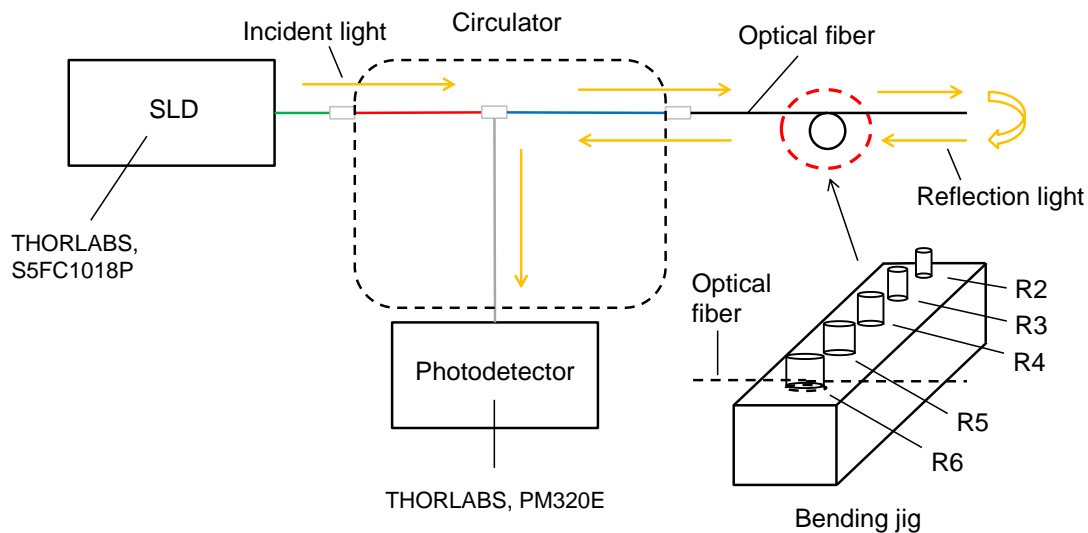


Fig.4.2.1 Schematic view of experimental method for measuring optical loss by bending.

本研究では、光源として Fig.4.2.2 に示す THORLABS の PM Benchtop SLD(Super Luminescence Diode) source(S5FC1018P, 1310 nm, 30 mW, and 45 nm)を、受光器として Fig.4.2.3 に示す THORLABS の Dual-channel Benchtop power and Energy Meter Console (PM320E)を使用した。Fig.4.2.4 に実際に使用した実験装置の全体図を示す。サーキュレータと受光器の接続は Fig.4.2.5 に示すアダプタ(THORLABS Fiber Photodiode Power Sensors S154C)を介して行った。SLD から照射された光はファイバ内を飛行し、ファイバの端面に到達する。そして、光は空気とガラスの境界でフレネル反射を起こし、反射光はサーキュレータを介して受光器に伝えられる。光ファイバを半径 2, 3, 4, 5, 6 mm の棒状治具に巻きつけることで、局所曲げによる光量損失が与えられている。また、光は往復経路であるためファイバの巻き線長さは 2 倍になる。測定された光強度を曲げが与えられていないときの反射光量と比較することによって損失を得た。このとき、標準および高屈曲光ファイバセンサは 45° から 360° まで 45° 毎に巻き付け角度を増加させていった。測定は各角度について 3 回行い、平均をとっている。なお、用いている [dB] の値はパワーレベルであるため、損失 [dB] = $10 \log(\text{出力比})$ である。



Fig. 4.2.2 THORLABS PM Benchtop SLD source used for experiments.



Fig. 4.2.3 THORLABS Dual-channel Benchtop power and Energy Meter Console used for experiments.

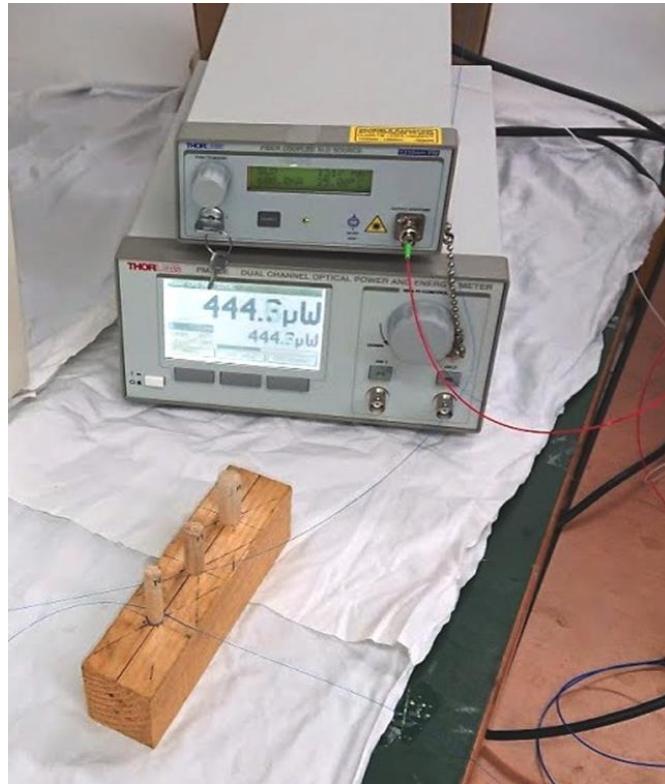


Fig. 4.2.4 Experimental setup for measuring optical loss by bending.

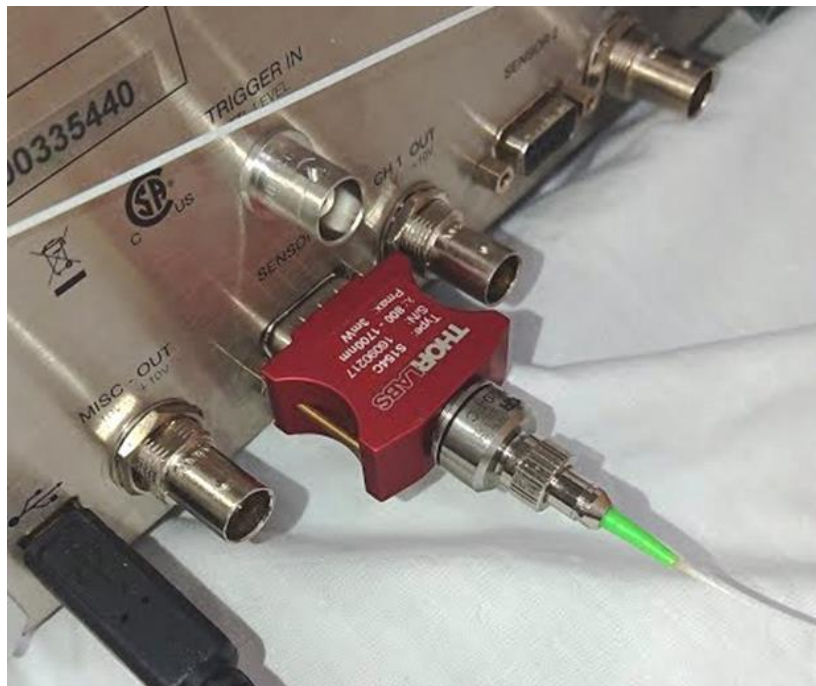


Fig.4.2.5 Connection part of circulator and photodetector.

4.3 光損失特性の測定結果および考察

標準および高屈曲光ファイバの光損失特性を検討するために、両光ファイバをそれぞれ2, 3, 4, 5, 6mmの半径の棒状治具に巻き付けることによって測定された光ファイバの巻き線長さと光損失の関係を Fig.4.3.1 および Fig.4.3.2 に示す。

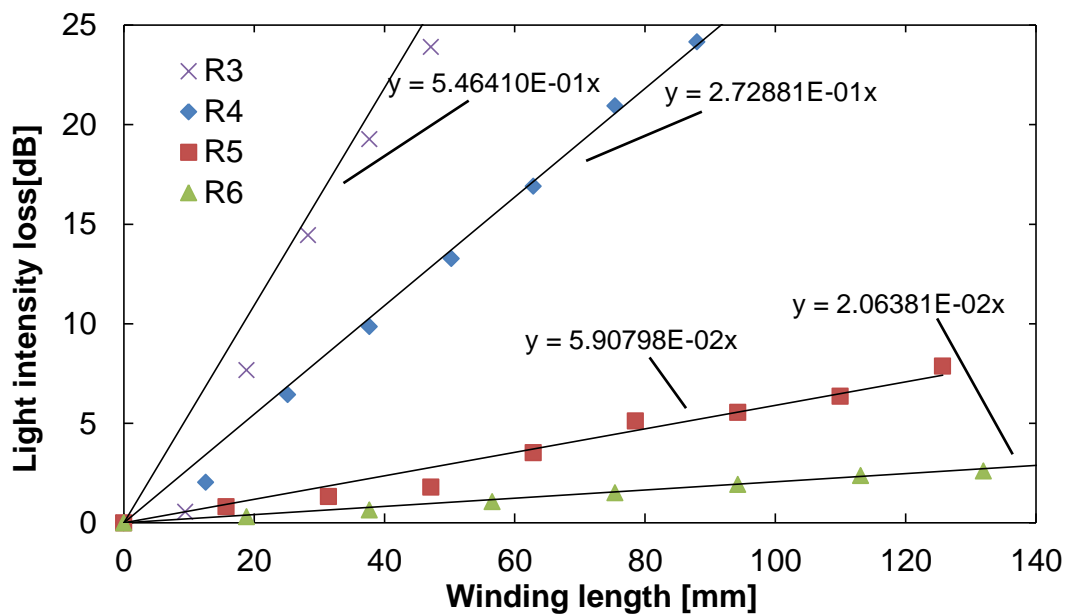


Fig.4.3.1 Relationship between optical bending loss of standard optical fiber and winding length.

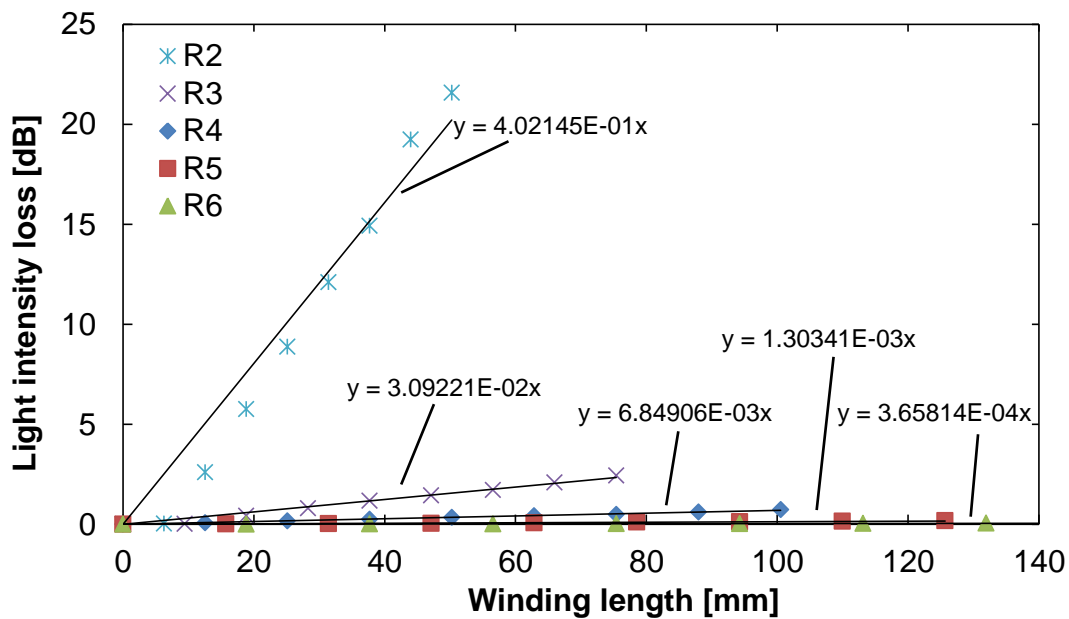


Fig.4.3.2 Relationship between optical bending loss of highly-flexible optical fiber and winding length.

これらの図より，標準および高屈曲光ファイバの光損失は巻き線長さに比例することが分かる．また，曲げ半径が小さくなると曲げ損失曲線の傾きが大きくなることが分かった．一方で，高屈曲光ファイバの損失は，同じ曲げ半径を有する標準光ファイバの損失に比較して非常に小さいことが分かる．

光損失率 dL/dx は，光ファイバを複雑な形状の FRP に埋め込むことによって発生する光損失を予測するための重要なパラメータである．局所曲げによる全光損失は以下の式(4.3.1)で表すことができる．

$$L = \int \frac{dL}{dx}(R(x))dx \quad (4.3.1)$$

ここで， R は曲げ半径を表している．光の曲げ損失率の曲げ半径に対する依存性を定量評価するために，標準光ファイバと高屈曲光ファイバの曲げ半径に対する mm 単位当たりの光損失率をそれぞれ Fig.4.3.3 に示すようにプロットした．

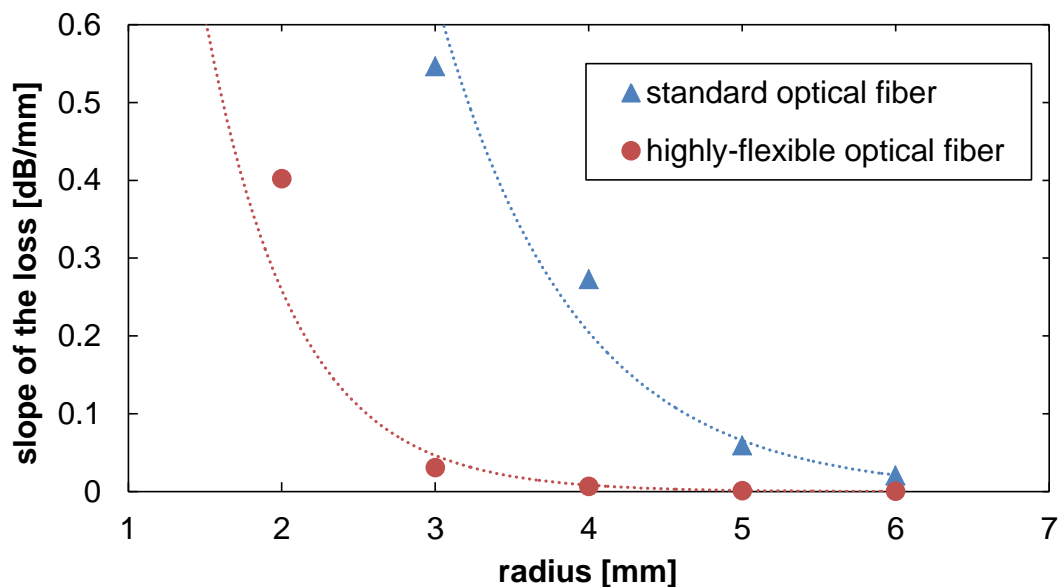


Fig.4.3.3 Relationship between the radius and the slope of the loss generated.

図から，光損失率は曲げ半径と非線形の関係にあり，標準光ファイバの光損失率は高屈曲光ファイバの光損失率よりはるかに大きいことが分かった．例を挙げると， $R=4\text{mm}$ における標準光ファイバの損失率は， 2.73×10^{-1} [dB/mm]であるのに対して，高屈曲光ファイバの光損失率は 6.85×10^{-3} [dB/mm]であった． Fig.4.3.3 に示すように，標準および高屈曲光ファイバの光損失率の近似曲線は以下の式(4.3.2)および(4.3.3)により求められた．

$$\frac{dL}{dx} = (1.44 \times 10^2)R^{-4.84} \quad (\text{standard optical fiber}) \quad (4.3.2)$$

$$\frac{dL}{dx} = (3.35 \times 10^1)R^{-6.30} \quad (\text{highly-flexible optical fiber}) \quad (4.3.3)$$

式(4.3.1)および、特性(4.3.2)または(4.3.3)を使用することによって、標準または高屈曲光ファイバが任意形状の FRP 製品表面に埋め込まれた際の、光損失を予測することができる。

5. 局所曲げによる光損失が硬化度測定に与える影響

5.1 目的

フレネル型光ファイバセンサによる硬化度測定は光強度測定に基づくため、大きな損失を伴う埋め込みが硬化度の測定精度を低下させる可能性があるという欠点を有する。そのため、局所曲げによる光損失が標準および高屈曲光ファイバの硬化度測定の精度に与える影響を明らかにすることを目的とした。

5.2 局所曲げによる光損失を与えた状態でのエポキシ樹脂の硬化度測定方法

光ファイバに局所曲げによる光量損失が与えられた場合に硬化度の測定にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするため、光ファイバを棒状冶具に巻き付けて曲げ損失を生じさせた状態で硬化度測定を行った。光ファイバに局所曲げを与えるシステムは第4章のFig.4.2.1に示すシステムと同様である。硬化度測定は、Fig.5.2.1に示すシリコン製の小さな型にエポキシ樹脂を流し込み、光ファイバと熱電対を埋め込むことにより行われた。シリコン製の型がこのような形状をとっているのは、台形の型を使用することで型の内壁に光ファイバからの光が反射し干渉を起こすことを軽減するためであり、厚さが2mmと薄くしているのは硬化反応熱による過熱を防止するためである。

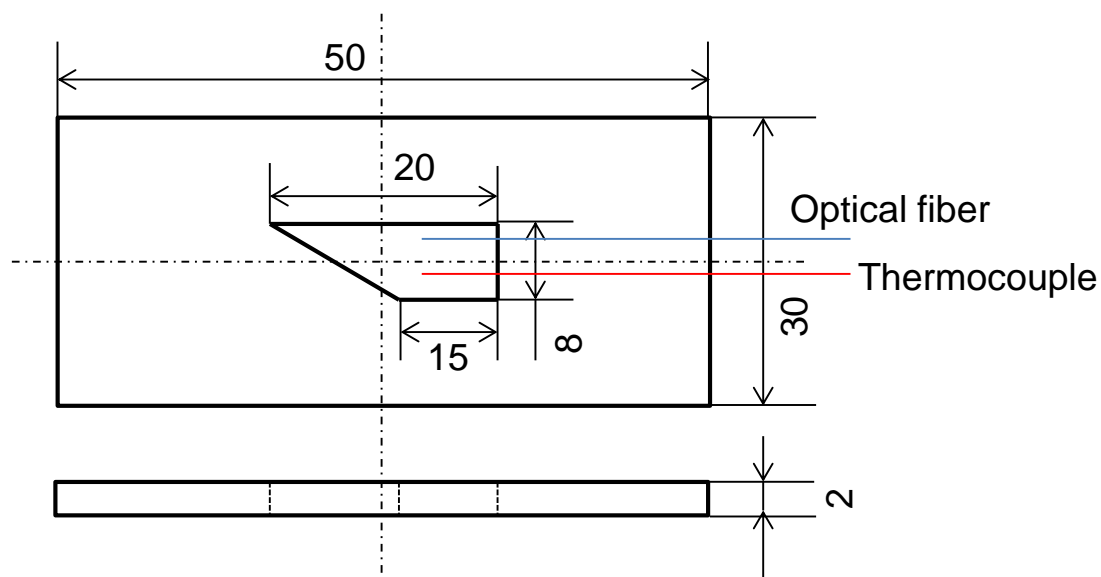


Fig.5.2.1 Silicon mold for cure monitoring of epoxy resin.

Fig.5.2.2に、曲げによる光量損失を与えた光ファイバセンサによる硬化度測定の概要図を示す。本研究で使用されているエポキシ樹脂は主剤が ARALDITELY5052Y で硬化剤が ARADUR5052CH であり、これを混合比 100 : 38 で混合し使用した。また、樹脂混合時に生じる気泡を除去するため真空引きによる脱泡処理を行っている。

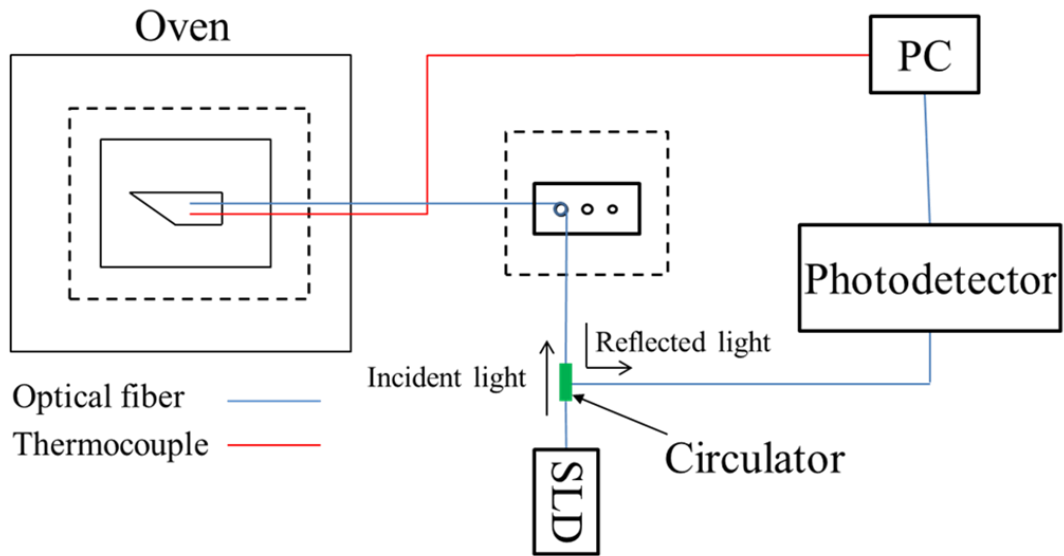


Fig.5.2.2 Schematic view of measurement of degree of cure.

樹脂の硬化度測定では, Fig.5.2.1 に示すシリコン型に樹脂を流し込み熱電対と光ファイバセンサを埋め込んだ後, 炉の中に型を入れ加熱し, エポキシ樹脂を加熱硬化させ硬化度測定を行っている. その際の加熱条件は室温(25°C)から 140°Cまでを 1 時間で昇温し, その後 140°Cを 1 時間保持している. 加熱および保温にはアズワンのマルチオープン MOV-300S を用いた. Fig.5.2.3 に炉内での硬化度測定の様子を示す. 光ファイバおよび熱電対は図内の赤丸で示される位置にある排気口より炉内に引き込んでいる. 排気口外部には金属製の小窓が付いており, これを加熱および保温中は光ファイバおよび熱電対を損傷または屈曲させない程度に閉扉している.

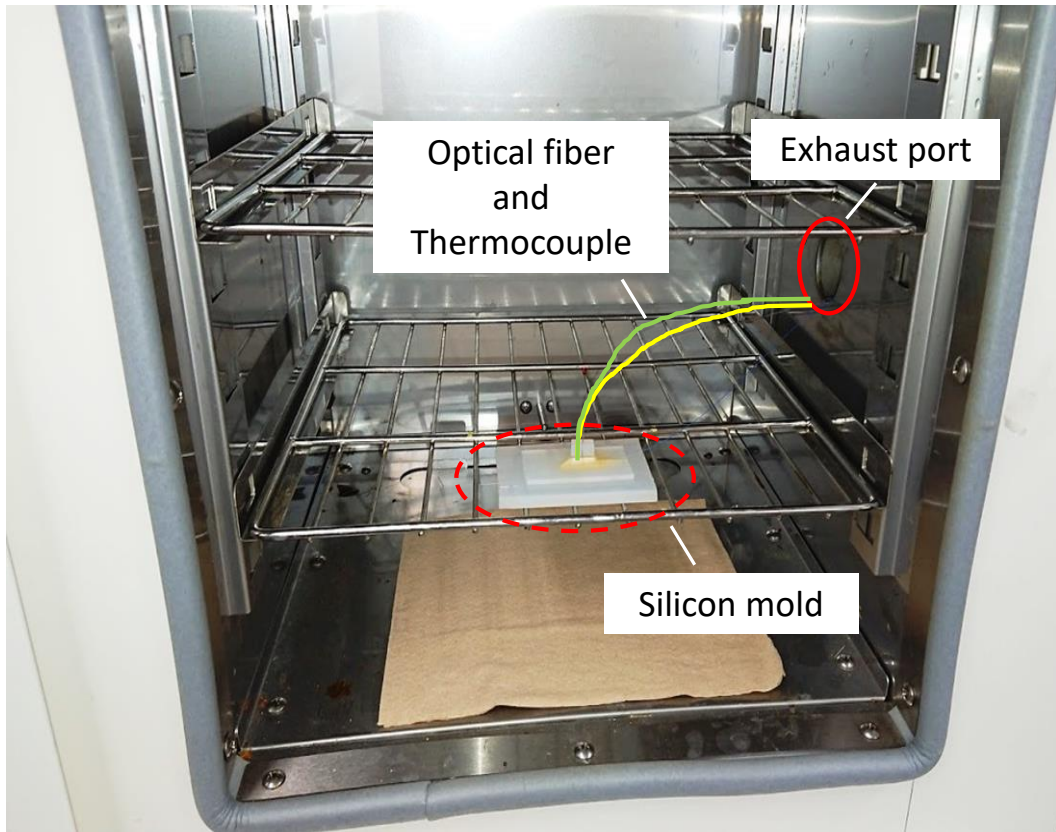


Fig.5.2.3 Measurement of degree of cure in the oven (MOV-300S).

樹脂の硬化度測定時に標準および高屈曲光ファイバそれぞれに与えられた曲げ条件を Table.5.2.1 に示す。

Tabel.5.2.1 Bending condition of standard and highly-flexible optical fiber.

Optical fiber	Light intensity loss (%)	Bending radius (mm)	Winding angle (°)
Standard	20	5	90
	50	5	360
	80	5	720
	99	5	1620
Highly-flexible	20	4	450
	50	4	1260
	80	4	3060
	99	4	23760
	99	2	720

5.3 局所曲げによる光損失を与えた状態でのエポキシ樹脂の硬化度測定結果および考察

Fig.5.3.1 に曲げ半径が 5mm で、光損失が 0, 20, 50, 80, 99% の標準光ファイバを用いて測定されたエポキシ樹脂の硬化度測定結果を示す。また、曲げ半径が 4mm で、光損失が 0, 20, 50, 80, 99% の高屈曲光ファイバによる硬化度の測定結果を Fig.5.3.2 に示す。

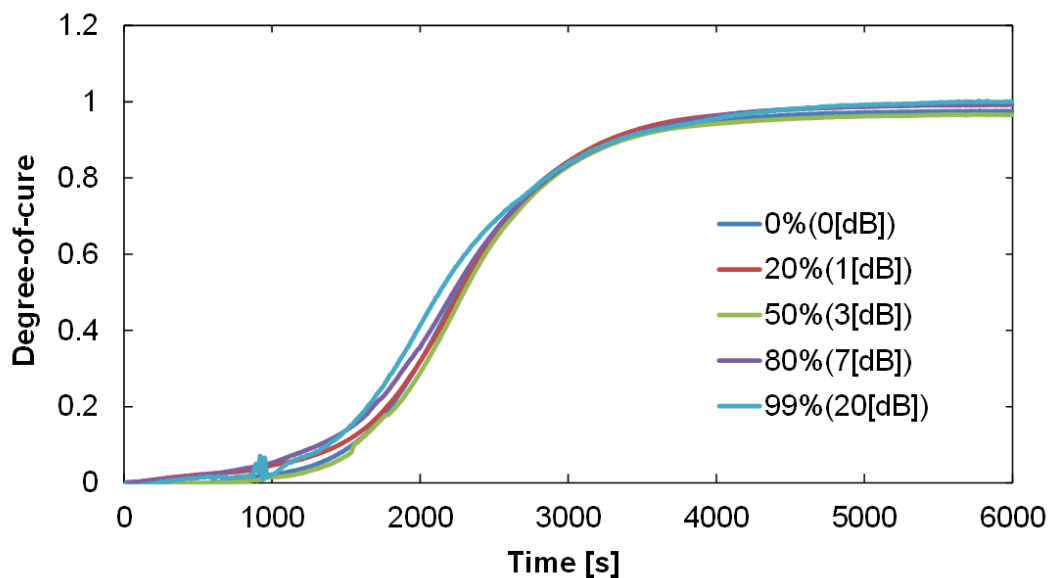


Fig.5.3.1 Degree-of-cure curves of epoxy resin measured by standard optical fibers with bending loss (Bending radius: 5 [mm]).

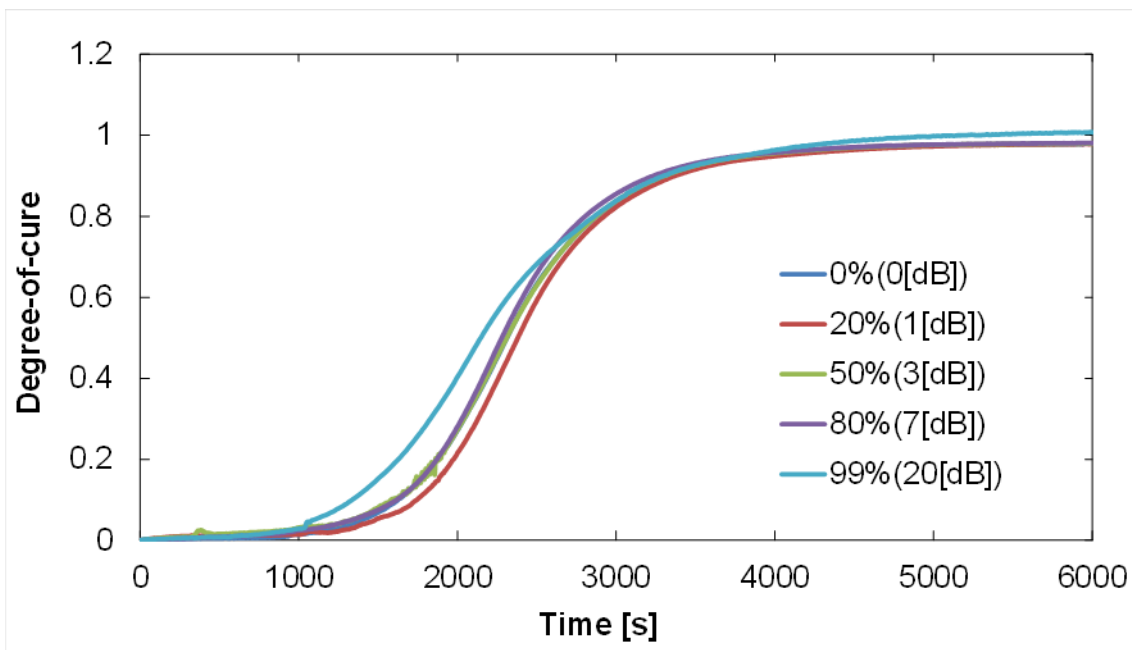


Fig.5.3.2 Degree-of-cure curves of epoxy resin measured by highly-flexible optical fibers with bending loss (Bending radius: 4 [mm]).

これらの図から、標準および高屈曲光ファイバで測定されたすべての硬化度曲線が 1.0 に収束しており、硬化度測定の精度は両ファイバともに曲げによる光損失の影響を受けないことが分かった。高屈曲光ファイバに 99% の損失を与えて測定された硬化度曲線が 1000 秒付近で他の曲線と誤差を生じている。これは、高屈曲光ファイバに曲げ半径 4mm で 99% の損失を与えるためには 23760° 巻き付ける必要があり、この巻き付けが実験の過程において緩み光量が回復したため生じたものと考えられる。

補足用として、標準および高屈曲光ファイバの硬化度曲線を温度と硬化度の関係としてプロットしたものを Fig.5.3.3 および Fig.5.3.4 に示す。

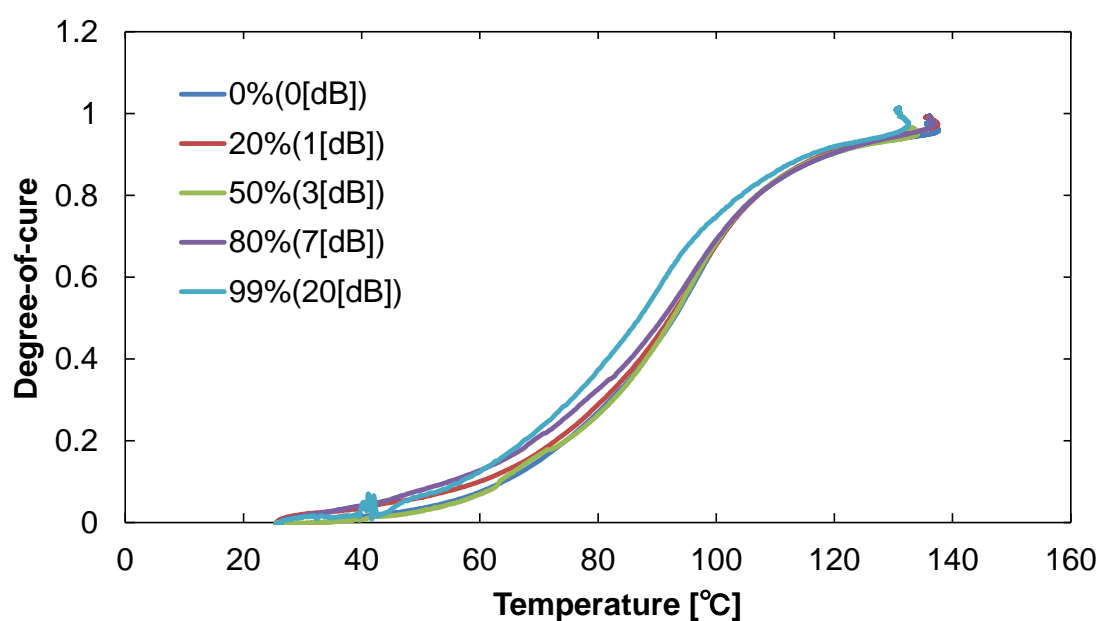


Fig.5.3.3 Relationship between time degree-of-cure and time measured by standard optical fibers with bending loss (Bending radius: 5 [mm]).

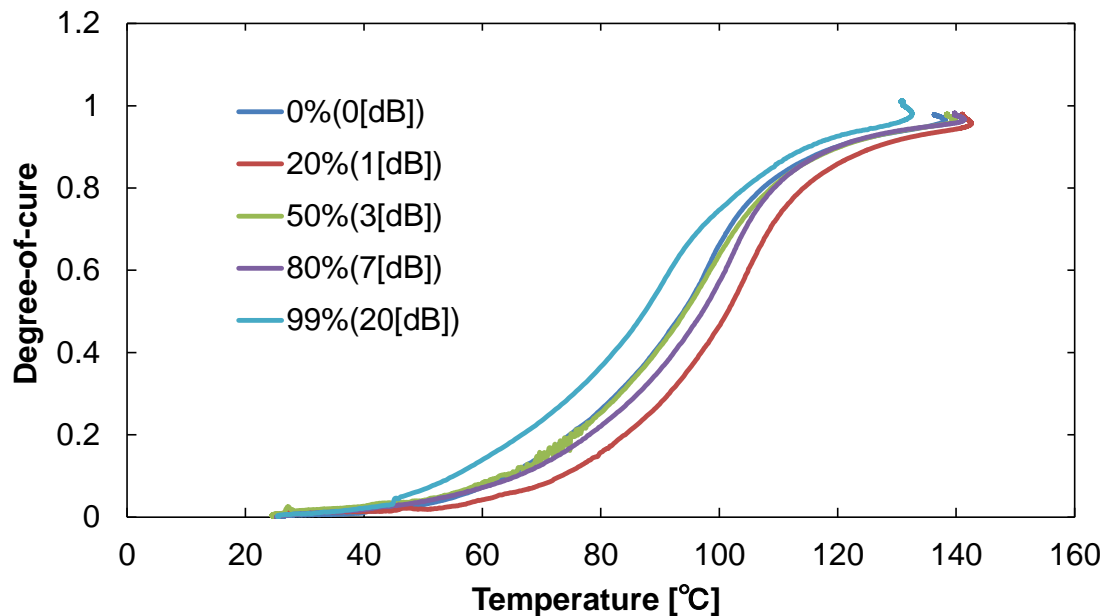


Fig.5.3.4 Relationship between degree-of-cure and time measured by highly-flexible optical fibers with bending loss (Bending radius: 4 [mm]).

これらの図から標準光ファイバにおいてはすべての硬化度曲線がよく近似したものとなっている。一方高屈曲光ファイバで測定された硬化度曲線では、損失20%と損失99%の硬化度曲線が他の曲線から誤差を生じている。99%損失の硬化度曲線に関しては、前述しているように、巻き付けが実験の過程において緩み光量が回復したため誤差を生じていると考えられる。

Fig.5.3.5 に標準光ファイバの、Fig.5.3.6 に高屈曲光ファイバの硬化度測定時の温度と時間の関係をプロットしたものを示す。標準光ファイバの加熱および保温温度条件は全損失でよく近似しており、実験的要因および損失による硬化度測定への影響が双方ともなかったことが確認された。一方、高屈曲光ファイバの硬化度測定時の加熱および保温温度条件は、損失が20%の2500秒から4000秒および損失が99%のときに他の曲線と誤差を生じていることが分かる。高屈曲光ファイバの硬化度曲線に誤差が生じているのは、この温度条件にずれが生じていたことおよび、光ファイバの巻き付けが緩んだことによる光量の回復など実験的要因によるものが大きいことが分かる。このことから、温度条件および巻き付けが緩まない状態で硬化度測定を行えば高屈曲光ファイバの硬化度曲線も損失量に関係なくよく一致すると考えられる。

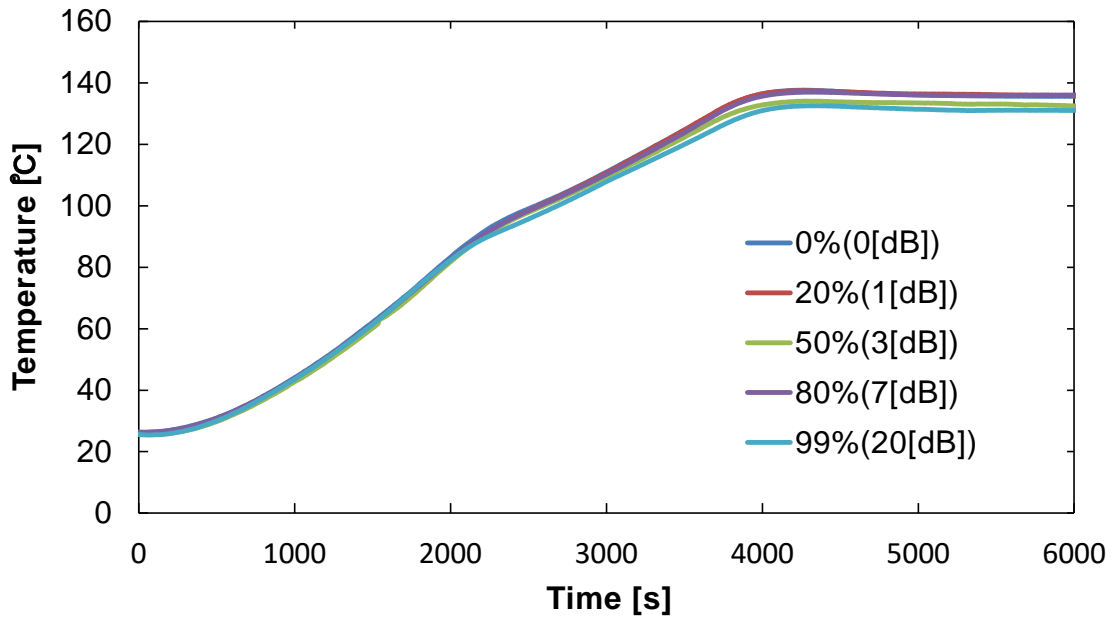


Fig.5.3.5 Relationship between temperature and time (standard optical fiber sensors).

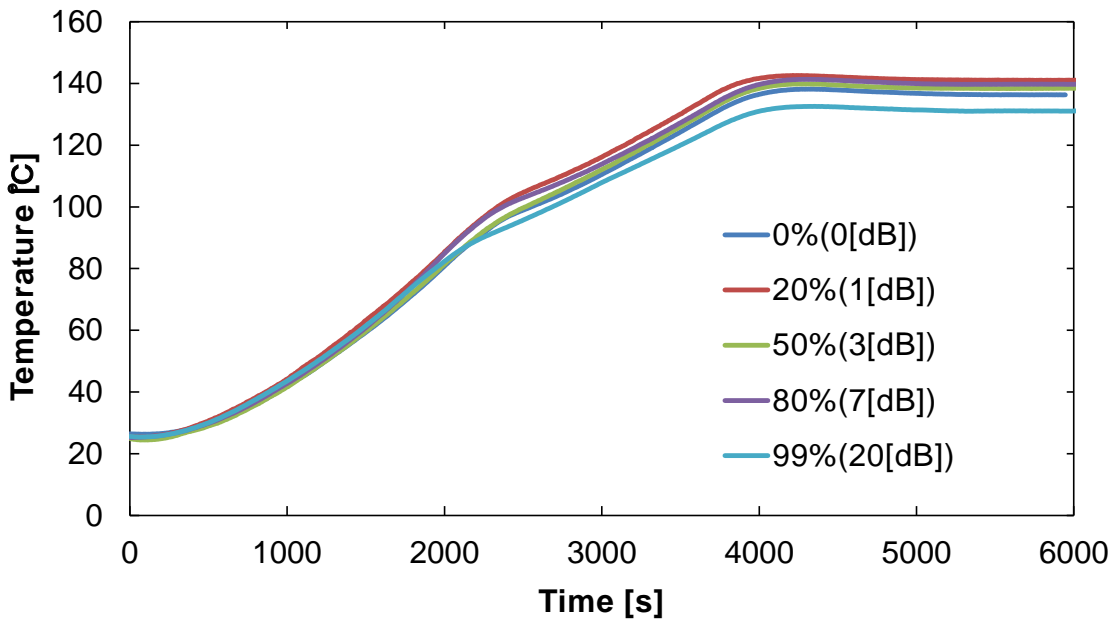


Fig.5.3.6 Relationship between temperature and time (highly-flexible optical fiber sensors).

Fig.5.3.7 に曲げ損失が 99%で、曲げ半径が 2 または 4mm の高屈曲光ファイバで測定されたエポキシ樹脂の硬化度曲線を示す。図より、曲げ半径が R2 の曲線の飽和値は、R4 と無損失の硬化度曲線とで若干の誤差を生じていることが分かった。これは、測定中に治具上でファイバの巻き付けが緩むことによる曲げ半径の変化が光量の変化を生み、曲げ半径

2mm に対する光損失率の感度が曲げ半径 4mm よりはるかに大きいことに起因している。したがって、測定時に光損失が安定するためには曲げ半径が重要であると考えられる。実際に FRP 製品に光ファイバを埋め込み硬化度測定を行う際は、極力曲げ半径が小さくなるような部位を避けて埋め込む必要があると考えられる。また、高屈曲光ファイバも標準光ファイバと同じように硬化度測定を行うことが実験結果から確認された。よって、実際に光ファイバを埋め込み硬化度測定を行う際には、特別な理由がない限り高屈曲ファイバの使用が推奨される。

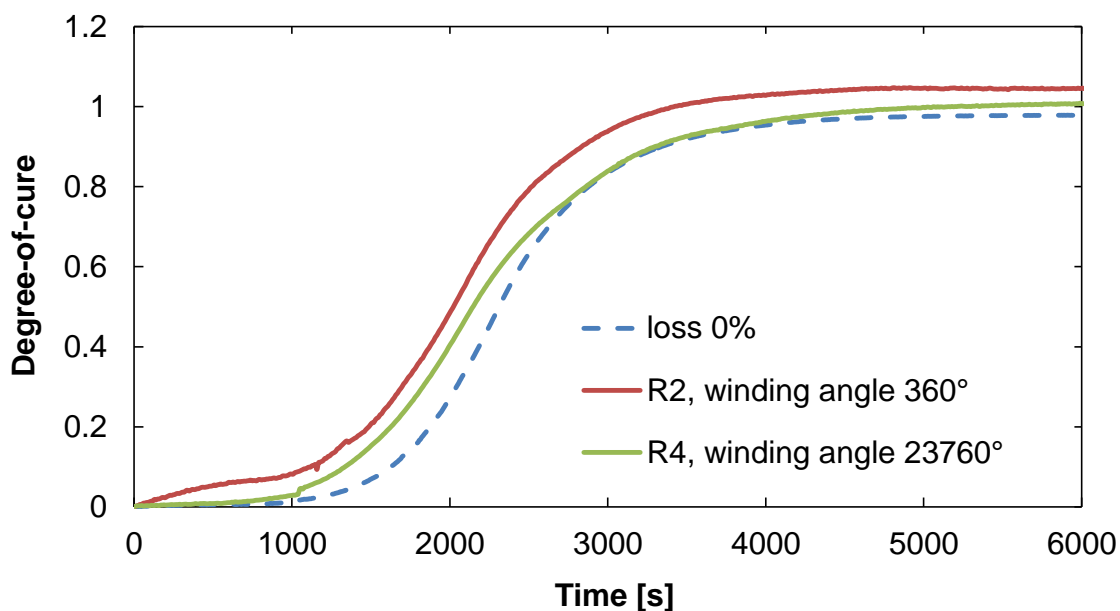


Fig.5.3.7 Degree-of-cure curves measured by highly-flexible optical fibers with bending loss 99% (Bending radiuses were 2 and 4 mm).

6. VaRTMによる湾曲形状 GFRP プレーットの硬化度測定

6.1 目的

これまでの研究結果から、標準および高屈曲光ファイバの硬化度測定の精度に光損失の量は影響を与えないことが実験的に確認された。しかし、実際に3次元形状FRPに埋め込んでVaRTM成形中の硬化度測定を行った際、標準光ファイバによって測定された硬化度が不正確になることがあった。損失の量が測定精度に影響を与えていないなら、損失の安定性が硬化度の測定精度に大きく影響を与えていると考えられる。そこで、光損失の安定性とそれが硬化度測定に与える影響を明らかにすることを目的とした。

6.2 VaRTMによって成形される湾曲した形状のGFRP プレーットの硬化度測定方法

これまでの結果から、光損失の量が硬化度測定に影響を与えないことが実験的に確認された。そこで、実際に光ファイバをVaRTMで作成される湾曲した形状のGFRP プレーットに埋め込み硬化度の測定を行うことで、厳しい曲げを伴う埋め込みが硬化度測定に与える影響の明らかにし、影響が生じる場合補正方法の提案し検討する必要がある。そこで、湾曲形状GFRP プレーットの硬化度測定を行いその結果と補正方法を検討した。

硬化度測定は、埋め込まれた標準および高屈曲光ファイバと熱電対を使用することにより行われた。Fig.6.2.1に実験装置の概略図を示す。湾曲した形状のGFRP プレーットは目付が $100[\text{g}/\text{m}^2]$ で1枚当たりの厚さが $120[\mu\text{m}]$ のガラスクロスを幅 $40[\text{mm}]$ 、長さ $190[\text{mm}]$ に切断したものを10枚積層し、VaRTMによって作成された。硬化度の測定に使用する光ファイバと熱電対は、ガラスクロス5枚目と6枚目の間に埋め込まれた。実験に用いられている型は、すべてのコーナーが $R5\text{mm}$ のものと、 $R3$ および 4mm のコーナーを有するものの2種類であった。成形温度はFig.6.2.2に示されるように加熱されたか常温であった。

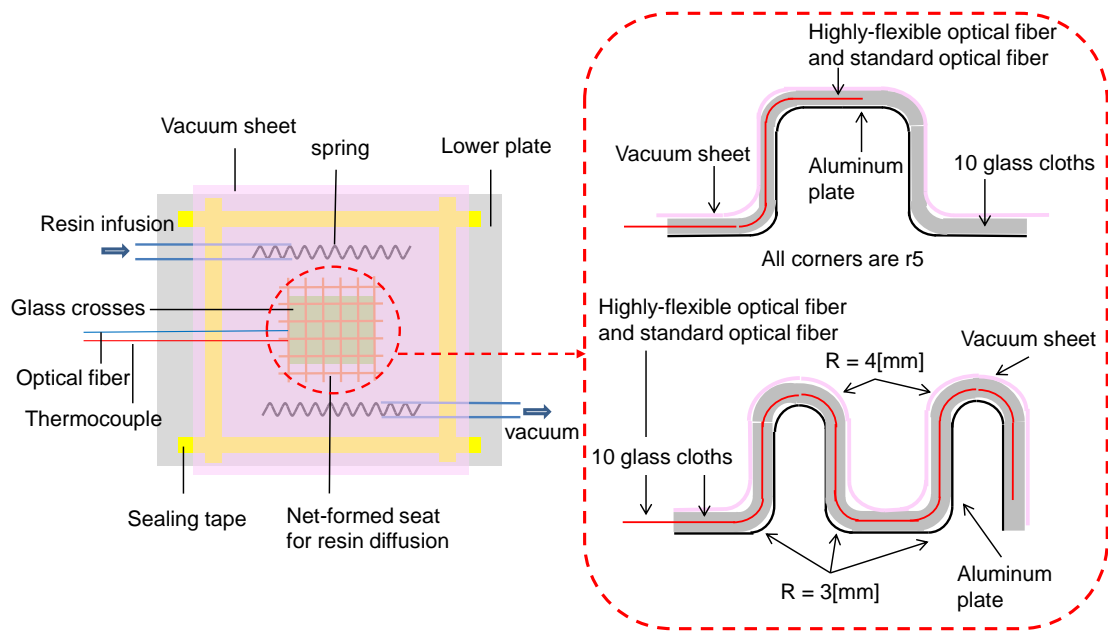


Fig.6.2.1 Experimental set-ups for cure monitoring on curved GFRP plates during VaRTM.

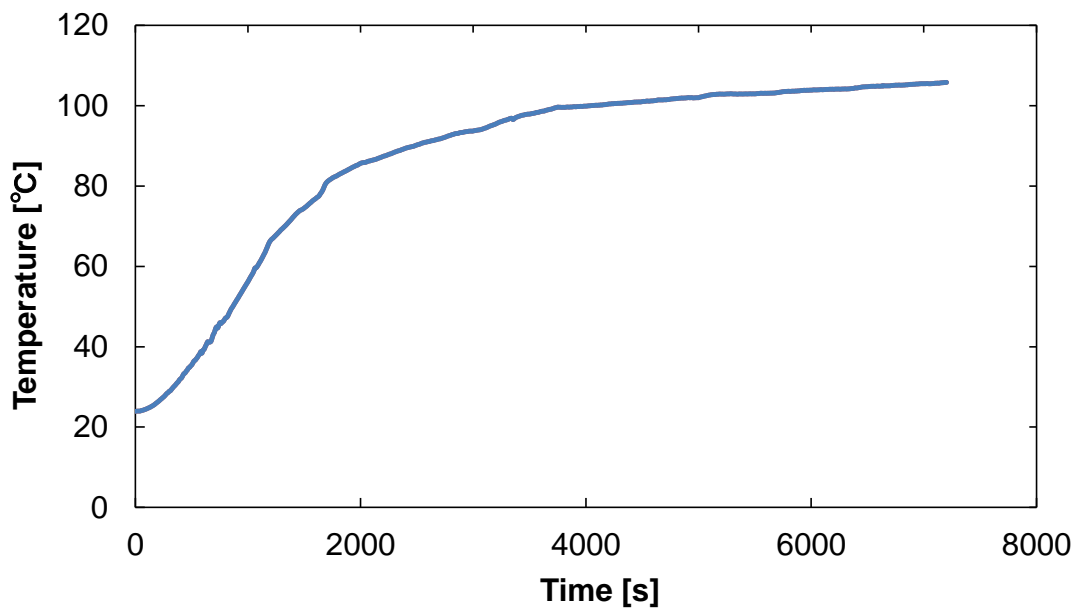


Fig.6.2.2 The temperature of GFRP for the R5 mold measured during cure process.

6.3 湾曲した形状の GFRP プレーットの硬化度測定結果

Fig.6.3.1に湾曲した GFRP プレーットに埋め込まれた標準光ファイバによって測定された硬化度と時間との関係を示す。この際に使用された型は、半径が 5mm のコーナーを有しており、埋め込みにより生じる予測最大損失は 3.71[dB]であった。実際に光ファイバの埋め込みが完了し、真空引き後の光損失量は 1.82[dB]であった。予測損失と実際の損失の間に差が生

じているのは、埋め込み作業および真空引きを行っている際に光ファイバが初期位置から曲げ半径を解消するように動いて、曲率半径が小さくなることに伴い損失も減少しているためである。

図には標準光ファイバで測定された硬化度曲線を評価するため、DSC 測定から得られた硬化反応速度式によりシミュレーションで求めた硬化度曲線もプロットした。図から、標準光ファイバによって測定された硬化度曲線は、シミュレーション結果とよく一致していることが分かった。この結果から、損失量も少なく曲げ半径に対する損失変化の感度も低い高屈曲光ファイバでは当然この条件下において硬化度を測定することができ、標準光ファイバでもこの埋め込み条件においては硬化度測定に与える影響がほとんどないことが確認された。

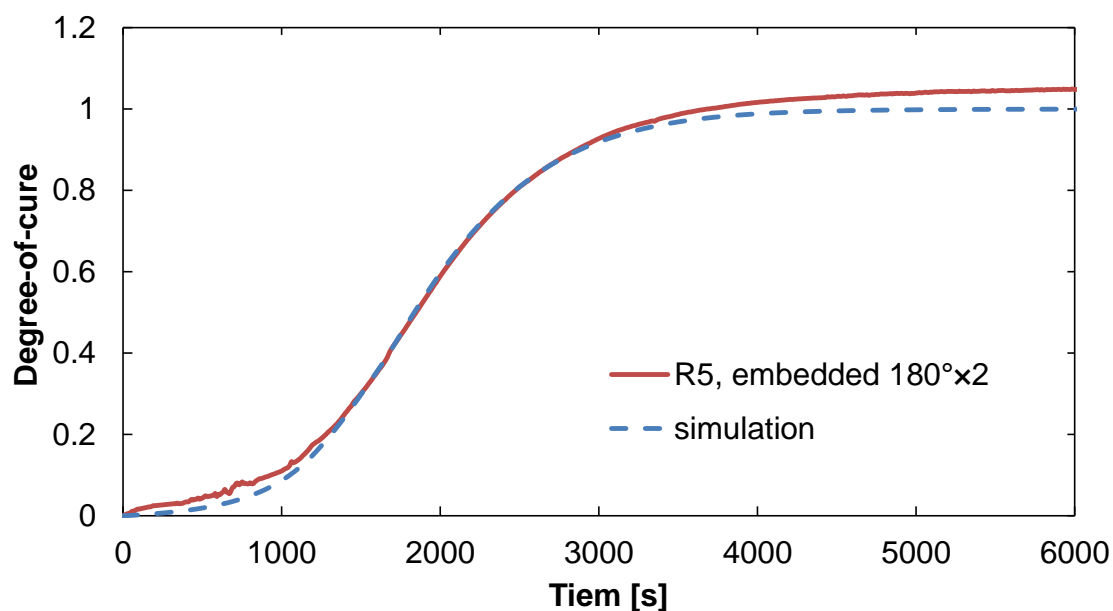


Fig.6.3.1 Relationship between degree-of-cure and temperature measured by standard optical fiber embedded in curved GFRP plate with the mold R5.

次に、損失変化の感度が非常に高くなる 3mm および 4mm といった厳しい曲げ半径を有する型に埋め込んで硬化度測定を行った場合の影響を調査するため、3 および 4mm の曲げ半径を有する湾曲した形状の GFRP プレーットの硬化度測定を標準および高屈曲光ファイバを埋め込むことにより行った。標準光ファイバを埋め込むことによる予測最大損失は 58.3[dB]、高屈曲光ファイバは 2.44[dB]であった。測定された実際の損失は、標準光ファイバが 16.2[dB]、高屈曲光ファイバは 0.0987[dB]であった。この実験でも、R5 の型に埋め込んだ時と同じように光ファイバの埋設位置は、埋め込み作業および真空引きを行っている際に変化していることが分かる。また、今回は曲げ半径が 3 および 4mm と厳しいため光フ

ファイバが曲げ半径を解消しようとする力が大きくなり、光ファイバの埋設位置の変化量も大きくなったと考えられる。曲げ半径が小さくなると損失変化に対する感度が高くなることも相まって、予測最大損失と実際の損失の間に大きな差が生じている。

Fig.6.3.2 に両光ファイバを埋め込むことによって測定された硬化度と時間の関係を示す。図より、標準光ファイバで測定された硬化度曲線は 2.9 に収束しており明らかに正しくないことが分かる。これは、今回硬化度計算に用いた空気からの反射光量は真空引き直後の値であり、樹脂含浸過程に光ファイバが移動することによって空気からの反射光量が大きく変化し、本来使用されるべき空気からの反射光量から大きく誤差を生じたためと考えられる。一方で、高屈曲光ファイバで測定された硬化度曲線は徐々に増加し 1.0 に収束しており、シミュレーション結果とも類似していることが分かる。これは、高屈曲光ファイバでは生じている元々の損失が小さく、樹脂含浸過程における変化が硬化度に影響を与えるほど大きくないためである。最終的な硬化度がシミュレーション結果では 0.9 程度にとどまっているのは、今回の実験における硬化温度が常温であり、温度が低いときはシミュレーションの精度が低いことに起因していると考えられる。

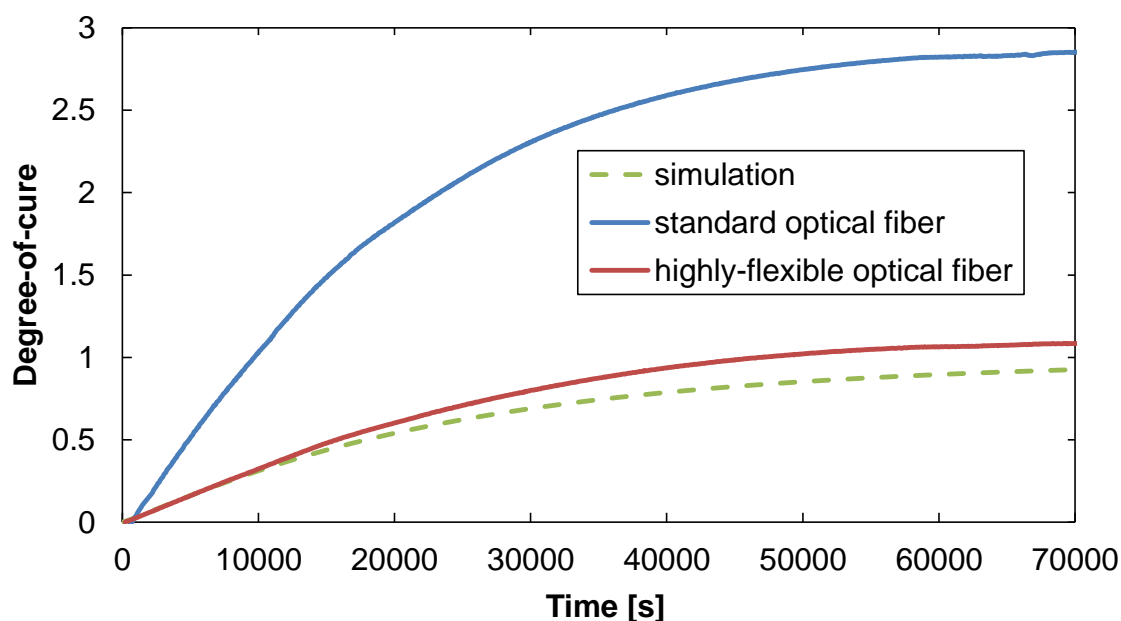


Fig.6.3.2 Relationship between degree-of-cure and time measured by standard and highly-flexible optical fibers embedded in curved GFRP plate.

標準光ファイバの光損失が硬化過程で変化する量を推定するため、標準および高屈曲光ファイバの屈折率変化曲線が一致するよう、標準光ファイバの空気からの反射光量を決定した。適切な空気からの反射光量は 2.70×10^{-5} [W] であり、含浸中に生じた損失は 5.55 [dB] であることが分かった。Fig.6.3.3 に標準光ファイバの屈折率曲線が高屈曲光ファイバと一致す

るように空気からの反射光量を修正した温度と屈折率変化曲線の関係を示す。また、Fig.6.3.4 に修正した空気からの反射光量を用いて再計算された標準光ファイバの硬化度曲線を示す。これらの図から分かるように、両光ファイバの屈折率変化および硬化度曲線がお互いに良く一致していることが分かる。よって、樹脂含浸過程における光ファイバの移動による光量の変化を除けば、標準光ファイバの損失は安定していると考えられる。そのため、含浸開始時から測定を行い、含浸工程における損失変化を求めることで、損失が大きい場合でも硬化度の正確な測定が可能と思われる。

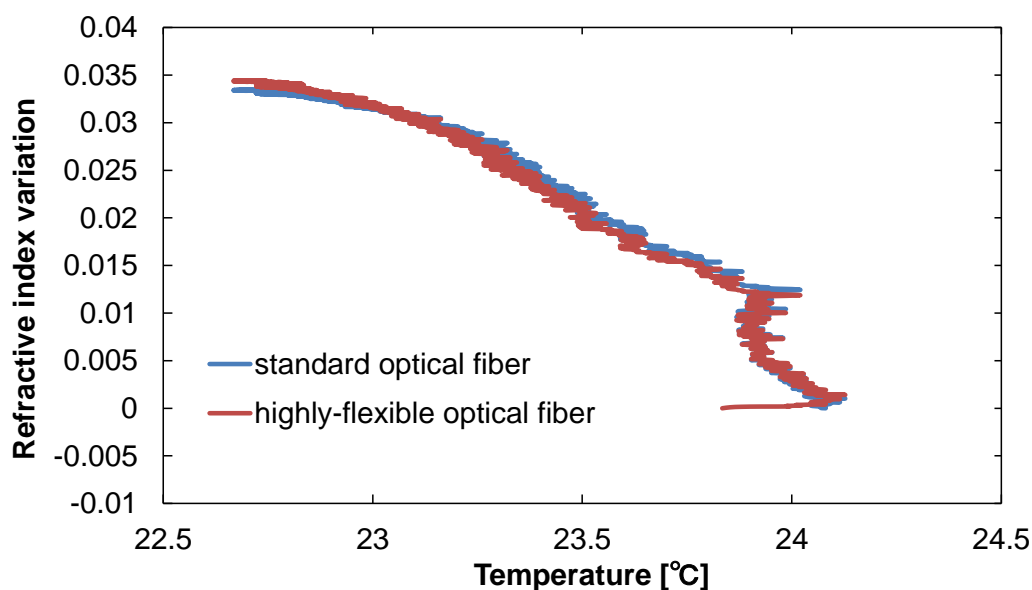


Fig.6.3.3 Relationship between refractive index variation and temperature measured by standard and highly-flexible optical fibers embedded in curved GFRP plate with the mold R3.

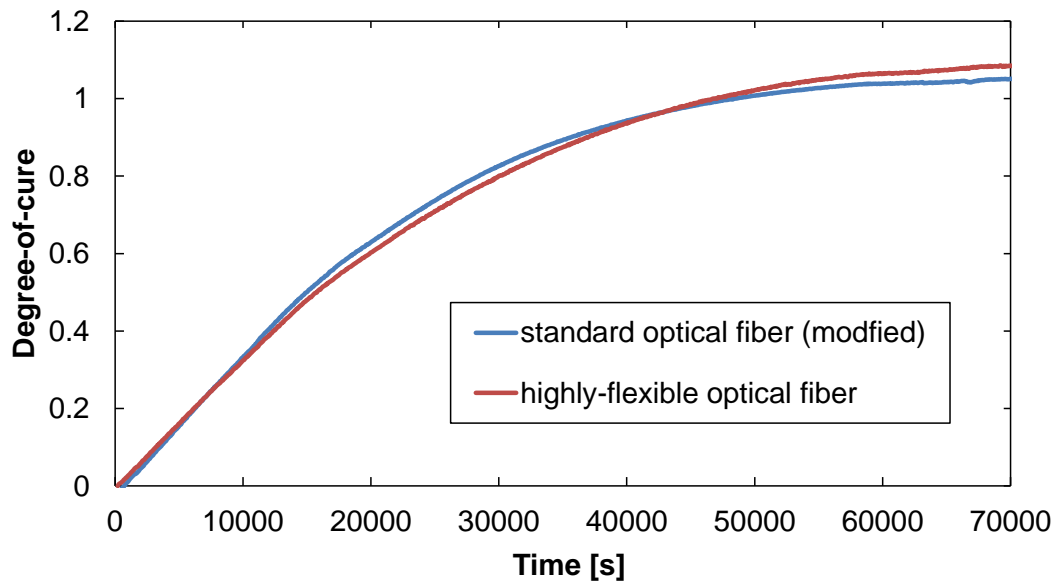


Fig.6.3.4 Degree-of-cure curve recalculated using the correction value.

6.4 硬化度測定の精度を低下させる要因

これまでの研究結果から、光損失の量は測定精度に影響を与えないことが実験的に確認された。しかし、厳しい曲げ半径を有する型に標準および高屈曲光ファイバを埋め込み硬化度測定を行った結果、Fig.6.3.2 に示されるように大きな光損失が生じている標準光ファイバの硬化度曲線は明らかに正しくない。硬化度の計算に用いる、屈折率変化に関する式(3.2.7)および(3.2.8)に着目すると、屈折率変化の計算において、 ν のみが光量の影響を受けることが分かる。損失が発生した場合 ν は ν_{loss} となり式(6.4.1)に示すようになる。

$$\nu_{loss} = \frac{L(t)\Delta I}{L(0)I_{air}} \quad (6.4.1)$$

ここで、損失 L は時間 t の関数である。損失量の変化が生じていない場合 $L(t)$ は $L(0)$ と等しくなり、損失の量は屈折率変化に影響を与えない。そのため、硬化度測定に影響を与えるのは生じている損失の安定性と考えられる。よって、硬化過程に光量の変化が起きていないのであれば、樹脂含浸の開始から継続的に光量を測定することによって、誤差の補正は可能であると考えられる。

6.5 VaRTM における測定光量の推移

VaRTM で Fig.6.2.1 に示されている、R3 および 4mm の厳しい曲げ半径を有する型を用いて、GFRP プレートの作製を行った際に生じる光損失量の成形過程における安定性を調べるために、先端に樹脂が付着しないようにして湾曲したガラスクロスに光ファイバを埋め込み、樹脂含浸開始から硬化完了までの空気からの反射光量測定を行った。

まず、樹脂含浸を開始して樹脂が型の部分に到達してから型の終端に到達するまでの間にどのように光ファイバで測定される光量に変化があるのかを確認した。Fig.6.5.1 に型に樹脂が到達してから終端までの標準および高屈曲光ファイバによって測定された光量を示す。図から、標準光ファイバでは光量の回復がすべてのコーナーで起きているのではなく、曲げの厳しいコーナー部分に樹脂が差し掛かったところで起きていることが分かる。また、高屈曲光ファイバでは型に樹脂が差し掛かった時に光量が回復し、その後はほぼ安定している。実験に使用している型は厚さが 1mm のアルミプレート(A5052)を曲げることによって作られているため、型の初めの部分にスロープを付け埋め込み部分だけで損失が生じるようにしている。しかし、この結果からスロープを付けているものの型に差し掛かった時に両光ファイバで光量の回復が生じており、意図している個所と違うところで曲げ損失が起きてしまっていたことが分かる。

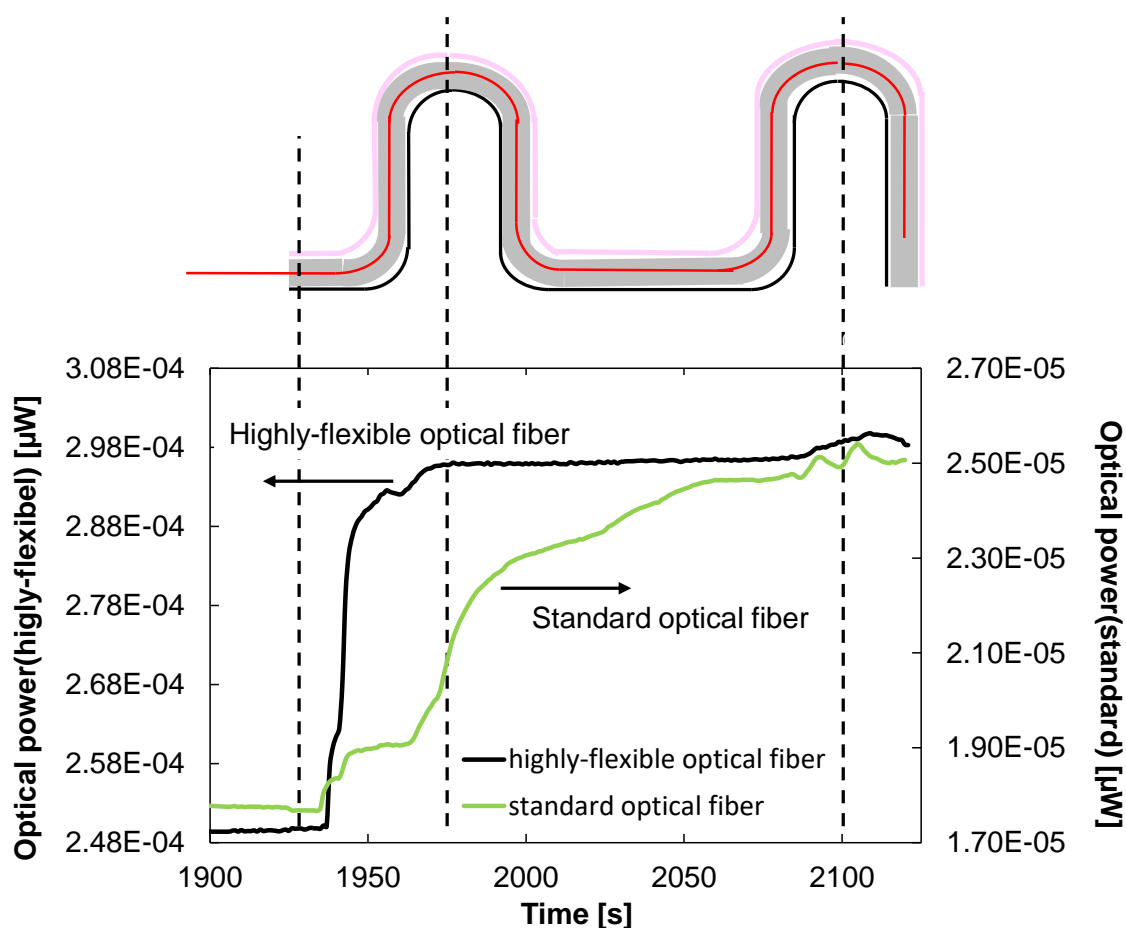


Fig.6.5.1 Optical power measured by standard and highly-flexible optical fiber between resin impregnation from mold start to end.

次に、樹脂含浸開始から測定される光量が安定するまでの標準および高屈曲光ファイバで測定された空気からの反射光量の変化を Fig.6.5.2 に示す。図から標準および高屈曲光ファイバ双方ともに、樹脂を流し始めると光量が回復していることが確認された。また、ポンプを停止する約 500 秒前に光ファイバの先端位置まで樹脂が到達しているため、光ファイバの先端に樹脂が到達してから 1500 秒程度光量が安定するまでに時間を要することが分かった。高屈曲光ファイバについてはこの間の光量変化はせいぜい2%程度であり、損失の影響はほとんどないと言える。しかし標準光ファイバでは4[μ W]から9[μ W]以上と2倍以上変化することが分かった。これは、樹脂含浸工程において、埋め込まれた光ファイバが曲げ変形を解消するように動いて曲率が小さくなり、その結果損失が小さくなるためである。

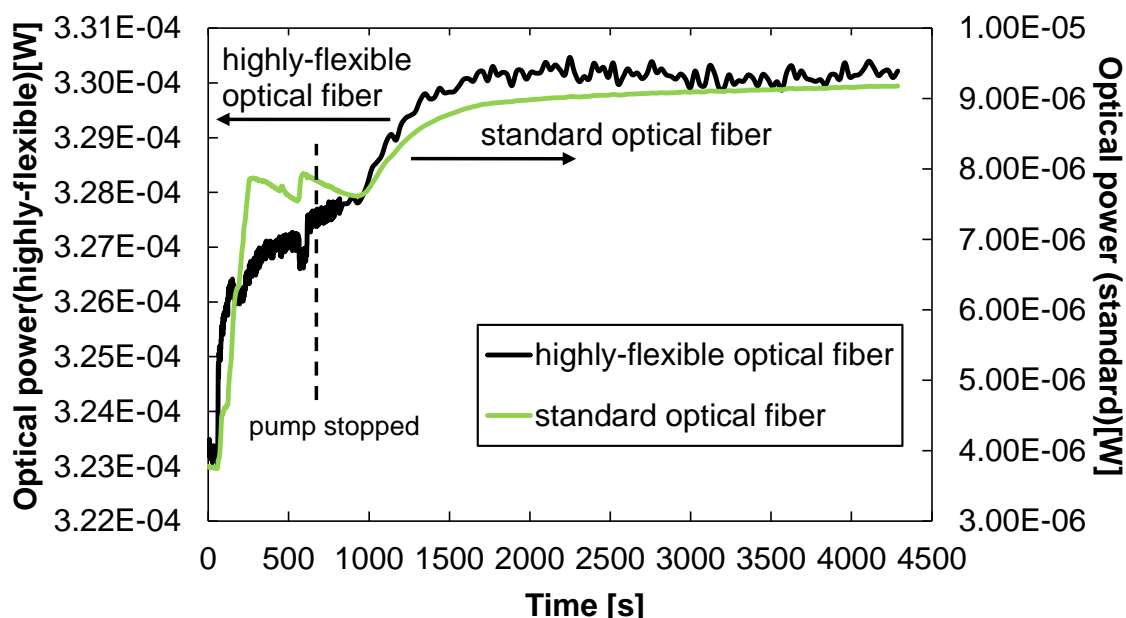


Fig.6.5.2 Changes in the amount of optical power from the end of resin impregnation until the amount of optical power stabilizes.

次に樹脂含浸開始から硬化完了までの全体の光量変化を Fig.6.5.3 に示す。図から、高屈曲光ファイバの硬化過程に測定される光量は非常に安定していることが分かる。一方、標準光ファイバによって測定された光量は $\pm 5\%$ ほど変動していたが、硬化が進んでファイバが樹脂に拘束された後は光量があまり変動しないと予想できるので、埋め込み部以外で損失が生じている可能性がある。

すなわち、曲げ損失が大きい場合は、含浸過程において曲げ損失はある時間までかなり不安定であることが分かった。よって、無次元光量 ν を計算するために式(3.2.8)で用いる I_{air} の値には、損失が安定した時の値を用いる必要がある。なお、硬化が始まってから硬化度

を測定している間に起きる損失の安定性については補正することは難しく、埋め込まれていない部分で生じる損失は極力避ける必要がある。

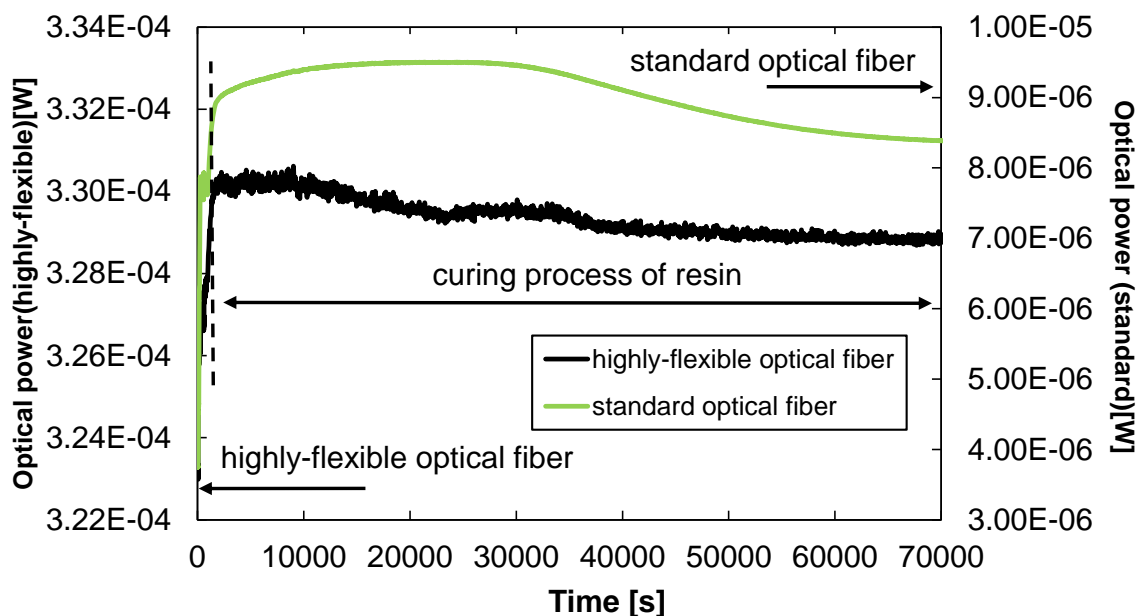


Fig.6.5.3 Relationship between time and optical power measured by standard and highly-flexible optical fibers embedded in curved GFRP plate.

6.6 補正方法の検討

6.6.1 樹脂含浸開始前から光量を継続的に取得しての硬化度測定

硬化度の補正を行うには、樹脂含浸開始前から継続的に光量を取得し続ける必要がある。これまでの硬化度測定では、樹脂含浸開始前の光量を取得しておらず補正が行えないため、樹脂含浸開始前から光量を取得し続けて硬化度測定を行った。使用されている型は R3 と 4mm のコーナーを有するものであり、その硬化度測定結果を Fig.6.6.1.1 に示す。図から分かるように、これまでの方法で得られる I_{air} を使用しているため、標準光ファイバで測定された硬化度曲線は 2.4 に収束し明らかに正しくない。一方、高屈曲光ファイバによる硬化度曲線は 1.0 に収束し、これまでと同じように硬化度の測定が行えている。以後、このデータをもとに補正を行い、補正方法の検討を行っていく。

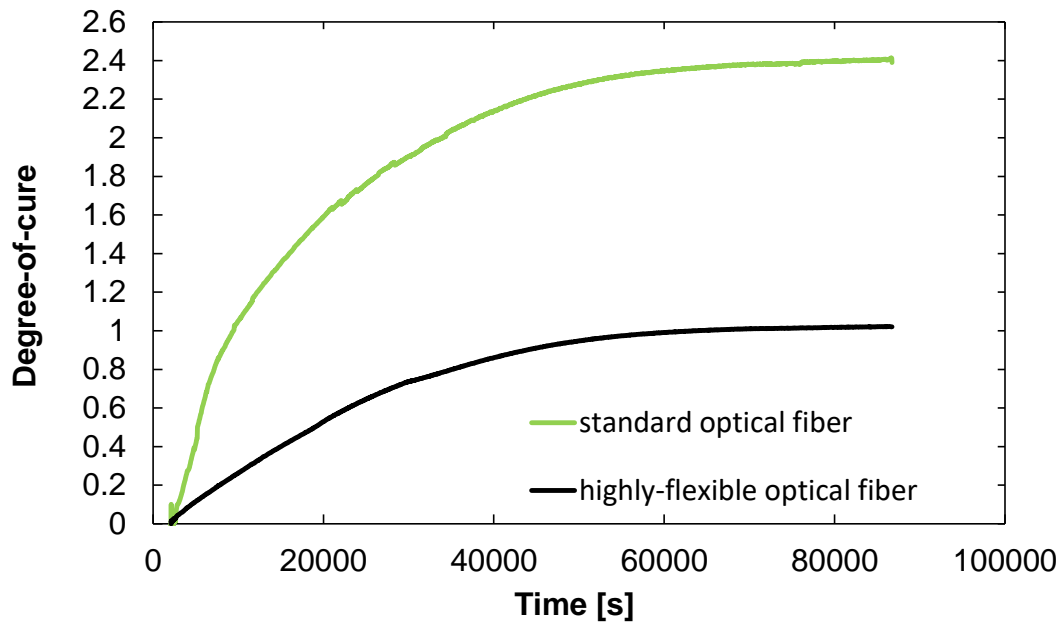


Fig.6.6.1.1 Degree-of-cure curve measured by standard and highly-flexible optical fiber using I_{air} measured by conventional method.

6.6.2 補正方法-1

まず補正方法1として、光ファイバの先端に樹脂が着く直前の光量を I_{air} として硬化度の計算を行った。その結果を Fig.6.6.2.1 に示す。また、図には比較として従来と同じ方法で、樹脂含浸開始前の光量を I_{air} として計算した標準光ファイバの硬化度曲線も点線で示す。図より、従来の方法で得られた硬化度曲線が2.4に収束しているのに対して、補正を行うことにより1.8となった。これより、いくらか補正の効果はあったものの、誤差はまだかなり大きいことが分かった。この理由は、樹脂がセンサに達した後も光損失が不安定であり、光量の回復が起こっているためである。

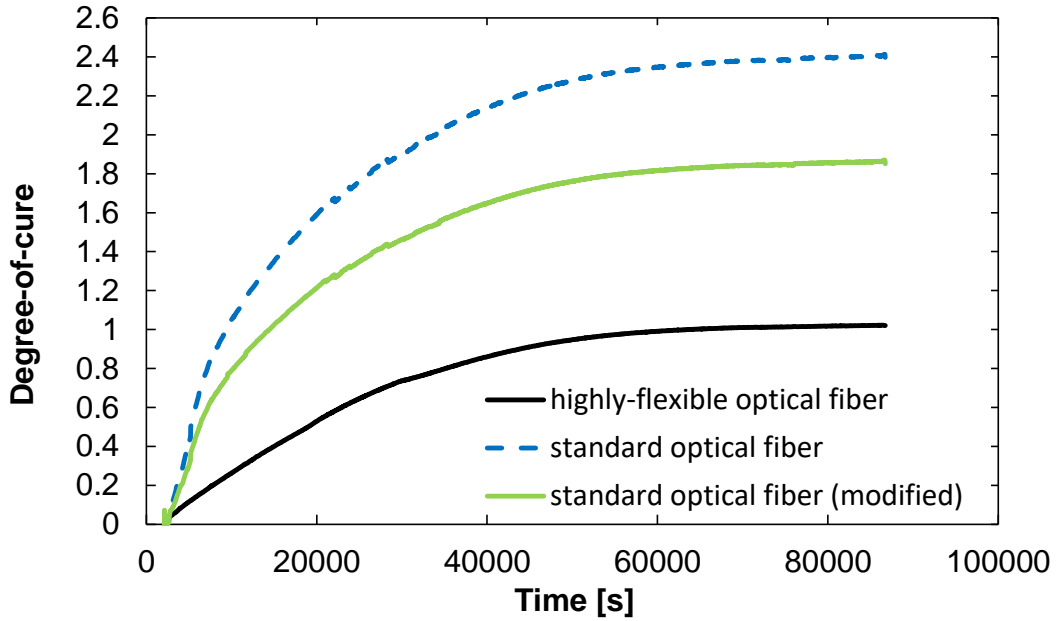


Fig.6.6.2.1 Relationship between Degree-of-cure and time by calculated with modified I_{air} .

6.6.3 補正方法-2

樹脂がセンサに達した後は，空気からの反射光量を測定できないため，測定光量から推定する必要がある．光量と屈折率の関係は以下の式(6.6.3.1)で表すことができる．

$$\frac{I_m - I_b}{I_{air} - I_b} = \frac{(n_{eff} - n_r)^2 (n_{eff} + 1)^2}{(n_{eff} + n_r)^2 (n_{eff} - 1)^2} = \beta \quad (6.6.3.1)$$

ここで， I_m は測定光量， I_b は途中経路からの反射および戻り光， I_{air} は空気からの反射光量， n_{eff} は光ファイバの有効屈折率， n_r は常温 25°Cにおける樹脂の屈折率(1.5075 を使用)を表している．

Fig.6.6.3.1 に示されるように，光ファイバの先端に樹脂が付着し光量が落ちる直前の空気からの反射光量を I_{air}^{drop} ，光量が落ちた時の樹脂からの反射光量を I_m^{drop} とし，それらを基準とした光量の変化量 ΔI_{air} ， ΔI_m について式(6.6.3.1)を用いると，硬化度と I_b は樹脂が着く前後でほぼ同じと仮定することで以下の式(6.6.3.2)が得られる．

$$\Delta I_{air} = \frac{\Delta I_m}{\beta} \quad (6.6.3.2)$$

よって， I_{air} は以下に示す式(6.6.3.3)を用いて，樹脂からの反射光量 I_m より求めることができる．

$$I_{air}^{mod} = I_{air}^{drop} + \Delta I_{air} \quad (6.6.3.3)$$

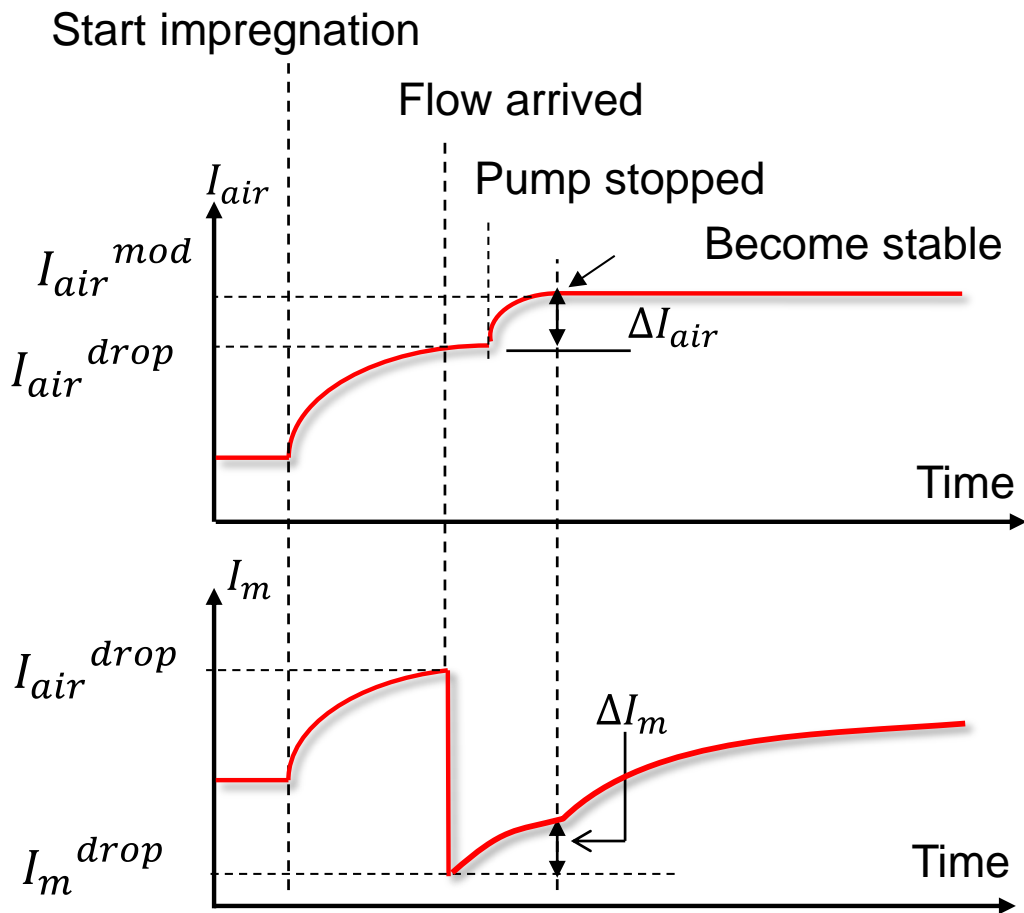


Fig.6.6.3.1 Schematic diagram of optical power change from resin impregnation process until optical power become stable.

Fig.6.5.2 に示される実験結果では、光ファイバの先端に樹脂が到達してから 1500 秒程度で光量が安定しているが、今回の測定結果では Fig.6.6.3.2 に示すように標準光ファイバの損失が安定する時間は光量の傾きが変化する 6500 秒付近であることが分かった。このよう、光ファイバが移動することによる光量の変化は、光ファイバをガラスクロスに埋め込んだ際の光ファイバの拘束は、光ファイバとガラスクロスとの間の摩擦力による拘束であるためランダム現象であり、硬化度測定を行う毎に安定するポイントは変化する。このことから、補正することを考えても樹脂含浸前から光量の測定を行い硬化度の測定を行う必要がある。今回は図に示されるように 6500 秒付近で安定していたため、これを基準として標準光ファイバの I_{air} を求めた。また、硬化度の計算は 6500 秒を基準としているため、高屈曲光ファイバによって測定された硬化度曲線をもとにすると、6500 秒付近では硬化度 0.161 となっており少し硬化が進んでいることが分かる。このことから、標準光ファイバの補正した硬化度計算は硬化度 0.161 から計算を行っている。

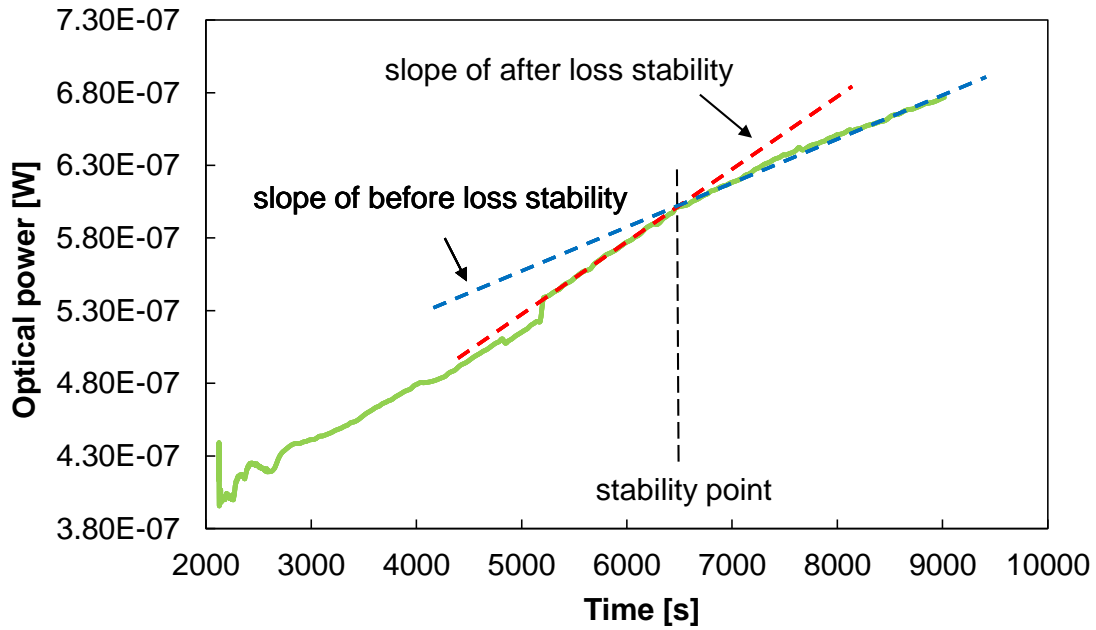


Fig.6.6.3.2 Stability point of optical power measured by the standard optical fiber sensor.

以下に、標準光ファイバによって測定された光量から推定される損失変化がなくなり安定した状態での空気からの反射光量 I_{air}^{mod} および硬化度の計算方法を示す。今回の実験結果では、Fig.6.6.3.3 に示されるように I_m^{drop} が 3.96×10^{-7} [W]で、光量が安定した6500秒での光量が 6.02×10^{-7} [W]であったため、 ΔI_m は 2.06×10^{-6} [W]であった。 β の計算に使用される樹脂の屈折率 n_r は常温25°Cにおける樹脂の屈折率1.5075ではなく、1.5126を使用している。これは、1.5075は常温かつ未硬化状態での樹脂の屈折率であるため、今回計算を始める6500秒付近では少しではあるが硬化が進んでおり、そのときの硬化度0.161での樹脂の屈折率を使用する必要がある。硬化度が0.161のときの樹脂の屈折率は以下の式(6.6.3.4)および(6.6.3.5)より求めることができる。

$$\Delta n(1, T_s) = \Delta \tilde{n}(1, T_0) - \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T_0 - T_s) \quad (6.6.3.4)$$

$$n_r(\alpha) = \alpha \Delta n(1, T_s) + n_r \quad (6.6.3.5)$$

ここで、 $\Delta n(1, T_s)$ は基準温度 T_s における硬化曲線と未硬化曲線との間の屈折率の差、 $n_r(\alpha)$ はある硬化度のときの樹脂の屈折率を表している。この式(6.6.3.4)および(6.6.3.5)に今回の実験で測定された数値および物性値を代入して計算することにより、硬化度0.161のときの樹脂の屈折率を1.5126と求めることができる。計算に使用した値をTable. 6.6.3.1にまとめて示す。

Table. 6.6.3.1 Calculation parameters of $n_r(\alpha)$.

T_s	23.8°
α	0.161
$\Delta n(1, T_s)$	3.15×10^{-2}

式(6.6.3.4)および(6.6.3.5)によって求められた $n_r(\alpha) = 1.5126$ を使用して、 β を計算した結果0.0132となった。したがって、 ΔI_{air} は式(6.6.3.2)より 1.56×10^{-5} [W]となる。 I_{air}^{mod} は測定された I_{air}^{drop} が 2.51×10^{-5} [W]であったため、 $\Delta I_{air}(1.56 \times 10^{-5}$ [W])を加えた 4.06×10^{-5} [W]と求めることができる。硬化度の計算には、光ファイバによって測定されている硬化度 0 からの屈折率変化 Δn を使用するのではなく、進んでいた硬化分 0.161 からの屈折率変化 Δn^{shift} を用いる必要がある。式(6.6.3.6)に示すように、硬化進展によって Δn が変化する量 $\alpha \Delta n(1, T_s)$ を測定された硬化度 0 からの屈折率変化 Δn に加え、硬化度 0.161 となる点を計算の開始位置に設定することで、計算開始点までの情報を切り捨てずに硬化度を算出することができる。

$$\Delta n^{shift} = \Delta n + \alpha \Delta n(1, T_s) \quad (6.6.3.6)$$

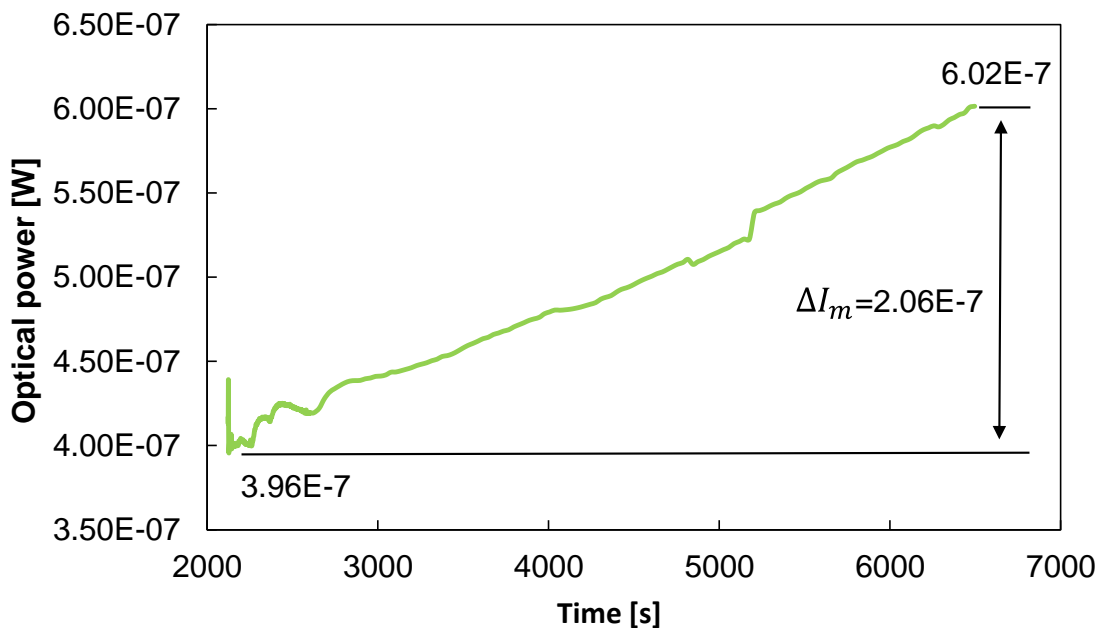


Fig. 6.6.3.3 Changes in the amount of optical power measured by the standard optical fiber until the amount of optical power stabilizes.

Fig.6.6.3.4 に標準光ファイバで得た補正された硬化度曲線を示す。図より、高屈曲ファイバで測定された硬化度曲線と比較してやや誤差を生じているものの、従来の手法と比較し

て誤差はかなり小さくなっていることが分かる。以上から、曲げ損失が安定したところから補正を行うことで、大きな曲げ損失が生じる場合でも補正が可能であることが分かった。

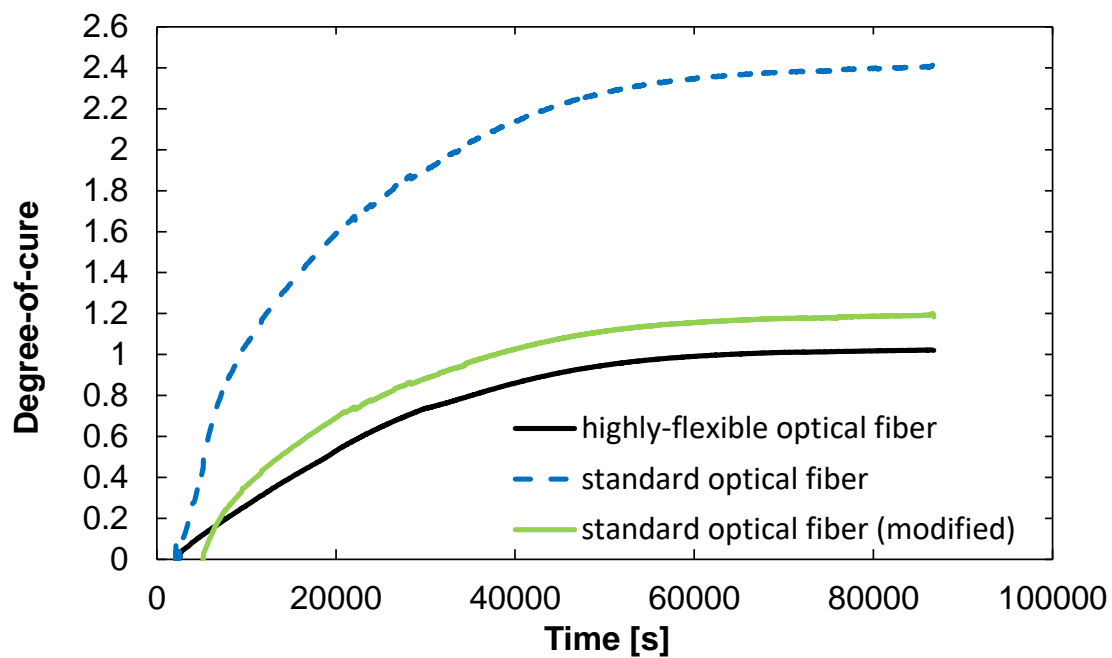


Fig. 6.6.3.4 Relationship between Degree-of-cure and time by calculated with using I_{air}^{mod} .

7. 結言

本研究では、局所曲げや埋め込みによる大きな光量損失が硬化度測定の精度に与える影響を調査し、その影響の補正が可能であるならば補正を行い硬化度測定方法の改良を行った。

まず、標準光ファイバに加えて高屈曲光ファイバの 2 種類を実験に使用し、局所曲げを与えてそれぞれの光ファイバの光損失特性を測定した。この実験結果から、それぞれの光ファイバの損失特性を取得することができ、この特性を使用することにより光ファイバが任意形状の FRP 表面に埋め込まれた際に生じる、最大損失を予測することが可能となった。また、標準光ファイバに比べて高屈曲光ファイバがはるかに曲げに強いことが確認された。

次に、標準および高屈曲光ファイバを使用して、それぞれの光ファイバに局所曲げが与えられた状態での硬化度測定を行った。この実験結果から、高屈曲光ファイバが標準光ファイバと同じように硬化度測定に使用できることが確認された。また、両光ファイバの硬化度測定において生じている光損失の量は硬化度測定の精度に影響を与えないことが分かった。光損失特性の測定結果と合わせて、3 次元複雑形状の FRP に光ファイバを埋め込み硬化度測定を行う際には、特別な理由がない限り高屈曲ファイバの使用が推奨され、高屈曲光ファイバを用いている場合でも、曲げ半径が小さくなるほど光損失率の感度が高くなるため、曲げ半径が極端に小さくなるような部位を避けて埋め込む必要があると考えられる。

次に、湾曲した形状の GFRP プレートに光ファイバを埋め込み硬化度測定を行い、局所曲げを伴う埋め込みが硬化度測定に及ぼす影響の調査を行った。この結果より、コーナーの曲率が大きい型を使用した VaRTM で GFRP の硬化度測定を行った場合、光損失の大きい標準光ファイバの場合大きく精度が低下することが確認された。また、硬化度測定の精度に影響を与えているのは損失量の変化であると推定することができ、損失量の変化は硬化度測定全体を通して起こっているのではなく、樹脂含浸時に光ファイバが移動することによって起こっている推定することができた。

最後に、3 次元形状のコーナー曲率の大きい部分に光ファイバセンサを埋め込んだ場合の硬化度測定において、測定精度が低下する場合の要因を調査するとともに、補正方法の検討を行った。この結果より、VaRTM 成形では曲げ損失がある時間まで不安定となり、それが測定精度に大きな影響を与えていると確認された。そこで、曲げ損失量を測定値から推定し、補正を行う方法を提案した。それを用いることで、曲げ損失の不安定性によって大きく低下した測定精度を大幅に改善することが出来ると分かった。

謝辞

本研究の一部は、総合科学技術・イノベーション会議(CSTI)、内閣府・戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」(資金提供期間:JST)の助成を受けたものである。

本研究を行うにあたり、ご指導・御鞭撻をいただいた高坂達郎准教授および楠川量啓教授に心より感謝致します。また、機能性材料工学研究室の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) T. Kosaka, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.67, No.8, pp. 819-825 (2018).
- 2) J. Mijovic, J.M. Kenny, A. Maffezzoli, A. Trivisano, F. Bellucci and L. Nicolais, Composites Science and Technology, Vol.49, No.3, pp. 277-290 (1993).
- 3) D.E. Kranbuehl, P. Kingsley, S. Hart, G. Hasko, B. Dexter and A.C. Loos, Polymer Composites, Vol.15, No.4, pp. 299-305 (1994)
- 4) J.S. Kim and D.G. Lee, Journal of Composite Materials, Vol.30, No.13, pp. 1436-1457 (1996).
- 5) D.G Lee and H.G. Kim, Journal of Composite Materials, Vol.38, No.12, pp. 977-993 (2004).
- 6) T. Inada and A. Todoroki, Journal of the Society of Materials Scienc, Japan, Vol.67, No.8, pp. 819-825 (2018).
- 7) G.M. Maistors and I.K. Partridge, Composites Part B, Vol.29, No.3, pp. 245-250 (1998).
- 8) M.C. Hegg, A. Ogale, A. Mescher, A.V. Mamishev and B. Minaie, Journal of Composite Materials, Vol.39, No.17, pp. 1519-1539 (2005).
- 9) B. Yenilmez and E. Murat Sozer, Composites Part A, Vol.40, No.4, pp. 476-489 (2009).
- 10) A. Dominauskas, D. Heider and J.W. Gillespie Jr., Composites Part A, Vol.34, No.1, pp. 67-74 (2003).
- 11) S. Pavlopoulou, C. Soutis and W.J. Staszewski, Plastics, Rubber and Composites, Vol.41, No.4-5, pp. 180-186 (2012).
- 12) A. Wada, C.H. Pak, E. Kitagawa, H. Ito and Y. Sasaki, Advanced Materials Research, Vol.1110, pp. 82-87 (2015).
- 13) M. A. Afromowitz and K. Y. Lam, Sensors and Actuators, Vol.21-23, pp. 1107-1110 (1990).
- 14) Y. M. Liu, C. Ganesh, J. P. H. Steele and J. E. Jones, Journal of Composite Materials, Vol-31,

No.1, pp. 87-102 (1997).

15) T. Kosaka., K. Osaka. and Y. Sawada. , Journal of the Society of Materials Scienc, Japan,
Vol.59, No.5, pp.391-397