# 2022(令和4)年度 修士学位論文

# フレネル型センサによる複雑形状 FRP の 硬化度測定法の改良 Improvement of hardening measurement method of

# complex-shaped FRP by Fresnel type sensor

2023年3月3日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻 航空宇宙工学コース

1255030 大西智樹

指導教員 高坂達郎

内容

第1章 緒言	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	5
第2章 フレネル反射型光ファイバセンサを用いた硬化度算出	6
2.1 埋め込み型光ファイバセンサを用いた反射光量測定法	6
2.2 反射光量から屈折率変化と硬化度の算出方法	
2.3 DSC を用いた硬化度測定	
第3章 3D 複雑形状 FRP の硬化度測定法	
3.1 3D 複雑形状 FRP の硬化度測定	
3.1.1 実験方法	
3.1.2 実験結果	
3.2 樹脂含侵中に光ファイバの光損失が変化する原因	
第4章 3D 複雑形状 FRP の硬化度測精度の向上(初期光損失の低減)	
4.1 埋め込み経路設計法	
4.1.1 埋め込み時の光損失予測式	
4.1.2 光損失予測式を用いた光損失予測方法	
4.1.3 実験による光損失測定方法	
4.1.4 光損失予測式から得た光損失と曲げ光損失の測定実験の結果	
4.2 設計された埋め込み経路による VaRTM での硬化度測定	
4.2.1 実験方法	
4.2.2 実験結果および考察	
第5章 樹脂含侵時における損失光量の安定化による硬化度測精度の向上	
5.1 樹脂含侵時の光損失変化量と初期損失の関係	
5.1.1 樹脂含侵時の光損失変化量の測定実験方法	
5.1.2 実験結果と考察	
5.2 センサの編み込みによる樹脂含浸工程の光強度変化への影響	
5.2.1 センサの編み込みによる樹脂含浸工程の光強度変化の測定実験方法	
5.2.2 センサの編み込みによる樹脂含浸工程の光強度変化の測定結果と考察	
5.3 センサの編み込みを行った時の硬化度測定	
5.3.1 センサ編み込みを行った硬化度測定の実験方法	
5.3.2 センサ編み込みを行った硬化度測定の実験結果と考察	
5.4 VaRTM 成形での樹脂含侵時に生じる硬化度の誤差補正方法	
第6章 ポストキュア工程における樹脂の硬化度測定	
6.1 ポストキュア工程の硬化度測定方法	
<ul><li>6.2 ポストキュア工程の硬化度測定結果と考察</li></ul>	
6.2.1 一段階目の昇温が 40℃の硬化度測定結果と考察	
6.2.2 一段階目の昇温が 50℃の硬化度測定結果と考察	
6.2.3 一段階目の昇温が 60℃の硬化度測定結果と考察	

6.3	冷却過程における硬化度に誤差が発生する理由の考察	. 44
第7章	結言	. 48
文献		. 49
謝辞		. 51

第1章 緒言

1.1 研究背景

複合材料とは2つ以上の互いに異なる性質を持った材料を組み合わせることで、個々では 実現しなかった性質を生み出し、新たな1つの材料として利用する材料である.中でも近年 注目を集めている複合材料のひとつが FRP(Fiber Reinforced Plastics: 繊維強化プラスチック) である.複合材料が工業分野において注目を集める最大の要因となったのは、この誕生にあ る<sup>1,2</sup>). FRP はその名の通り、プラスチックを強化繊維によって強化した複合材料である. FRP は母材(マトリックス)となる樹脂と、強化繊維を組み合わせることによって成り立つ材 料であるため、それらの組み合わせ方によって様々な種類が存在する.一般的な FRP とし ては、強化繊維としてガラス繊維を用いた GFRP(Glass Fiber Reinforced Plastics)と、強化繊維 として炭素繊維を用いた CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics)が挙げられる. GFRP は最も 安価で一般的に使用されている FRP であり、CFRP は GFRP に比較して高価ではあるがよ り優れた機械的特性を有しており、航空・宇宙分野などの先進的な分野で多く採用されてい る. この FRP の最大の特徴は軽量かつ高強度ということであり、この特徴を活かして、航 空機や自動車、モーターサイクルなどの先進的な製品だけでなく、釣り竿などのレジャー用 品や、ゴルフのシャフトなどのスポーツ用品まで、幅広い分野での適用が進められている<sup>3</sup>.

優れた特性を有する FRP は、更なる高品質化や製造コストの低減などを目指して、その 成形法の研究も盛んに行われており、様々な種類の成形法が存在する 4. 成形法に関して大 別すると中間基材の性状によって二種類に分けることができ、乾式成形と湿式成形に分類 することが出来る. 乾式成形としては, プリプレグを用いるオートクレーブ法が有名である. ここで、プリプレグとは繊維状補強材に熱硬化性樹脂を均等に含侵させ、加熱または乾燥さ せ半硬化状態にしたシート状の成形中間材料のことである.オートクレーブ成形では、オー トクレーブという加熱・加圧成形ができる特殊な炉を使用して成形を行う. 加圧状態かつ同 時に減圧することによって、樹脂内の気泡を減らして繊維への樹脂含浸性を高めることが でき、高強度かつ高品質の成形品を高い再現性で作成することが出来る.このことから、現 在では航空機の一次構造はほとんどがオートクレーブ成形によって作られている. しかし ながら、オートクレーブという大型の特殊な設備が必要であること、 プリプレグの保管に冷 凍設備が必要であることなどから, 設備投資・維持費長が非常に高い. そのため, FRP の高 コスト化を助長する原因の一部となっている. そこで,近年では脱オートクレーブ(Out-of-Autoclave: OoA)を目指した, RTM(Resin Transfer Molding)などの LCM(Liquid Composite Molding)に注目が集められている. RTM 法では予め, 強化繊維を成形型に賦形し, キャビコ ア型を閉じて密閉した状態で液状樹脂を注入,含浸させる成形法である.この派生形として, VaRTM(Vacuum assisted Resin Transfer Molding)という成形法も開発されており、片型のみの 成形型の上に強化繊維を賦形し、プラスチックフィルムなどを用いて封入して真空引きを 行い,液状樹脂を注入,含浸させることによって成形を行う. LCM 成形は,オートクレー ブ法と比較して製造コストが低く,成形時の形状自由度は高く,複雑形状の一体成形も可能

である.しかしながら、オートクレーブ成形と比較すると、FRP の強度に大きく影響する重要なパラメータである繊維体積含有率(Volume fraction of fiber:  $V_f$ )が低いために、機械的な特性は劣る.

FRP を成形する際、樹脂を硬化させるプロセスにおいて、樹脂は硬化に伴って収縮すると いう特性があるため、不均一な硬化が生じると材料内部に残留応力が発生してしまう.近年 では, FRP が優れた特性を有すること, 大型・複雑形状の一体成形が容易であることから, 大型で複雑な形状の製品(例として, 航空機の胴体や翼, 自動車のボディ)に適用されている. こういった,大型で複雑な形状の FRP 製品では温度勾配や,硬化度の不均一化や樹脂特性 のばらつきが生じやすいことが知られている <sup>の</sup>. 一方, 大型・複雑形状の FRP だけに限ら ず、単純な板材などの形状においても樹脂の硬化プロセスや応力によって生じる残留変形 は問題となっており,研究がおこなわれている. Wisnom ら<sup>っ</sup>は, CFRP プリプレグによっ て作られた非対称積層板(AS4/8552)に生じるスプリングインに関して,これには冷却中の熱 応力が大きく影響するが、熱応力だけではなく硬化収縮もまた影響を与えるということを 示している. Mezeix ら<sup>8</sup>は,一方向性の CFRP 積層平板のスプリングバックシミュレーシ ョンを行い、硬化プロセス中に生じる樹脂の形態変化による体積の変化は残留応力を与え ることがあり、これがスプリングバックに寄与することを示している. このように、単純な 形状でも熱応力だけでなく応力や硬化収縮によっても残留変形が生じることがあり、これ らの変形には樹脂の硬化プロセスも寄与しており、硬化度のモニタリングにおいては最終 的な硬化度のみだけでなく、そのプロセスをモニタリングすることも重要であることを示 している.このように,熱応力だけでなく硬化の過程で生じる応力や硬化収縮によっても残 留変形が生じる. さらに, 硬化のプロセスもこれらの変形に寄与していることから, 最終的 な硬化度だけでなく,硬化のプロセスをモニタリングすることも重要である.

これらの問題を解決するための効果的な方法は、最適な成形条件を求めることである.従 来から、FRP製品の開発では、成形された部材に対する力学試験や観察によってボイド率や 強度を求めることから成形条件を決定している.しかしながら、この手法では製品の形状な どによって、樹脂の含浸に要する時間や温度、圧力なども異なるため、製品ごとに毎度最適 な成形条件を試行錯誤的に求めなければならない.試行錯誤法はコストが掛かり、大型の製 品になるとそれがより顕著になる.よって、大型の製品に対して最適成形条件を試行錯誤的 に求めるのは実質的に困難である.この問題の解決には、センサなどを用いて FRP の成形 プロセスにおける、各種重要な情報をその場モニタリングすることが非常に効果的である.

近年のセンサ技術の発展に伴い FRP の製造工程を、様々なセンサを用いてその場モニタ リングする手法が数多く開発されている<sup>5)</sup>. 誘電分析(EDA)では電極間に誘電体である樹脂 が存在するとコンデンサを形成し、ここに交流電解を印加することで複素誘電率を測定で き、硬化進展のモニタリングによく用いられる<sup>9,10)</sup>. FRP のモニタリングでは、平行平板電 極ではなく、フレキシブル基板上に櫛形や渦巻状などの電極パターンを印刷した薄膜セン サがよく用いられる.また、近年では、電極面をコーティングした薄膜センサが、導電性の

ある CFRP に埋め込み可能なセンサとして開発されている. 有限要素解析による電極パタ ーンのセンサの感度の推定手法が Kim ら <sup>11</sup>)によって提案されている. EDTR による LCM 成形の樹脂流動モニタリング法は、信号線とグラウンド線の間の誘電体に電磁波が閉じ込 められると、導波路が構成され、この導波路を FRP に埋め込んだ場合、導波路を伝ばする 電磁波のモードは樹脂の誘電率および透磁率によって決まる. すなわち導波路中の樹脂の 存在によってインピーダンスが大きく変わるため,樹脂と空気の界面で電磁波が反射する. これを利用する計測方法であり, 反射波の伝ぱ時間を求めることにより, フローフロント位 置の連続的なモニタリングが可能である. Dominauskas ら<sup>12)</sup>によって VaRTM 成形のフロ ーフロントモニタリングが行われている.また,硬化度の推定にも応用されている.Urabe ら<sup>13)</sup>は, CF を信号線, CF クロスをグラウンドとする導波路によって, CFRP の樹脂含浸 と硬化度のモニタリングが可能であることを示した. Pandey ら<sup>14)</sup>や Butchmann ら<sup>15)</sup>は, プリフォームへの樹脂含浸と硬化のモニタリング手法を提案した. 最近では, ETDR ではな いが, SIW (Substrate Integrated Waveguide)電磁波共振器を用いた埋め込みワイアレスセンサ が Groh ら <sup>16</sup>によって開発され,樹脂の硬化度と温度の同時測定が可能であることが明ら かにされている. 超音波を用いた測定では, 成形時の加熱や硬化反応によって, 樹脂の動的 粘弾性特性と密度は大きく変化し、それに伴い FRP の音速と減衰は成形中に変化する. よ って、超音波測定によって音速および減衰を得ることで、FRP の複素弾性率の測定や硬化 度の推定が可能になる.測定法としては,透過法,反射法,そしてラム波測定が用いられて いる. 熱硬化性樹脂の硬化過程においては, 硬化進展に従って音速が上昇する. 一方でゲル 化点を超えると減衰は硬化完了まで単調的に減少する. さらに超音波測定によって樹脂の 有無を判別するのは容易であり, LCM 成形における樹脂流動のモニタリングにも適してい る. また、反射または透過法による測定だけでなく、FRP 板面内方向に伝ばするラム波に よる FRP の硬化モニタリングも, Wada ら<sup>17)</sup>や, Pavlopoulou ら<sup>18)</sup>によって行われている. 光ファイバセンサは光ファイバを用いて構成された測定システムである. 光ファイバはコ ア部とそれを包むクラッド部から成り, 光はコア部を主として伝ばする. 代表的な光ファイ バである通信用シングルモードファイバの直径は 125μm と細く, またセンサ用には 80μm の光ファイバが市販されており,さらにより細い 40µm の光ファイバが開発されている<sup>19</sup>. 光ファイバセンサの構成を変えることにより,樹脂の分子構成や屈折率,温度,ひずみなど 多様な物性を測定することができる.

このように数々のリアルタイムモニタリング手法が開発されているが、その中でも我々は 光ファイバセンサを用いるモニタリング手法に注目した. 光ファイバセンサは細径かつ繊 維状であることから、埋め込みにも適しており、様々な物性をモニタリングすることも出来 る. 光ファイバセンサにも多くの種類があるが、我々はこれまでに、フレネル反射型光ファ イバセンサと呼ばれる、フレネル反射を利用した光ファイバセンサに注目した. このセンサ は応答速度が速く、センサの製造・運用コストが低いという特徴を有している. そこで現在 まで、本センサを用いた大型・複雑形状の FRP 製品に適用可能な硬化度のリアルタイム測 定システムの開発を目指して研究を進めてきた 4%.

過去の研究から,単純な板材や樹脂のみの硬化度測定であれば非常に高精度な硬化度測定 が可能であると明らかにされていたが、VaRTM 成形で 3D 形状 FRP の硬化度測定に適用し た際,硬化度の測定精度が低下することがあった<sup>4)</sup>.この原因は,VaRTM 成形における樹 脂の含浸工程で、硬化度測定のためにプリフォームに埋め込まれた光ファイバセンサの曲 げ部の曲率半径が変化し、硬化度の測定中に光損失量の変化が生じるためである.曲げ部や コーナー部に埋め込まれた光ファイバセンサには曲げひずみエネルギーが生じる. プリフ ォームに埋め込まれた光ファイバセンサは摩擦力によって保持されているが、樹脂の含浸 工程では真空圧から解放され、その曲げひずみエネルギーを解放するように光ファイバセ ンサが移動することは容易である. これによって, 光ファイバセンサの埋め込み状態が変化 し、これに伴って光損失量にも変化が生じる.そして、これらの不安定な光損失が硬化度の 測定精度に大きな影響を及ぼしていることが明らかにされている. 一方, 光ファイバセンサ に生じている元々の光損失が小さければ、この光損失の変化が硬化度の測定精度に与える 影響も小さくなることも明らかにされている. そこで, プリフォームに埋め込まれた光ファ イバセンサに生じる初期損失を小さく抑えるため、光ファイバセンサをプリフォームに埋 め込んだ際に生じる光損失を予測する計算式を提案した.この光損失予測法を用いること で、初期損失が小さくなる適切な光ファイバセンサの埋め込み経路を決定することが可能 になると考えられる.本研究では、この予測手法の妥当性を評価するために、予測値と実測 値の比較を行った.また,この損失予測手法を用いて光ファイバセンサに生じる初期光損失 を抑えられる埋め込み経路を設計し、VaRTM 法による 3D 形状の FRP 製品の硬化度測定を 行い,硬化度測定精度の向上を試みた.加えて,樹脂含侵工程における光損失の変化量の低 減も測定精度の向上には不可欠である. そこで別のアプローチとして, 初期光損失と樹脂含 侵工程における光損失の変化量との関係を調査し、樹脂含侵工程における光損失の変化量 を低減できる埋め込み手法を提案した.

現在まで我々は、様々な条件、製造法の硬化度測定にフレネル反射型光ファイバセンサを 用いた硬化度測定法を適用してきた.しかしながら、本測定手法をポストキュア工程が含ま れる硬化条件の硬化度測定に適用したことは無い.熱硬化性樹脂の硬化方法には、常温硬化、 常温硬化させてから加熱硬化(ポストキュア)する方法、二段階で加熱硬化させる方法があ る.近年では、大型・複雑形状のFRP製品における成形にVaRTM法が適用されることもあ り、形状が維持できる程度の硬化度まで常温またはヒーターを用いて加熱硬化させ、その後、 炉に移しポストキュアを行うことで完全硬化させる.この際、硬化プロセスをリアルタイム でモニタリングすることが出来れば、ポストキュアに移行する最適なタイミングを知るこ とができ、製造サイクルの向上が期待される.そこで、ポストキュア工程を含む硬化度のモ ニタリング手法の開発を目指した.本研究では、ポストキュア工程を含む硬化温度条件を想 定した,二段階加熱硬化の温度条件での硬化度測定を行った.また,二段階加熱硬化において,一段階目と二段階目の加熱の間に冷却工程を含む温度条件での硬化度測定を行った.

1.2 研究目的

本研究の目的は、フレネル反射型光ファイバセンサを用いた硬化度測定手法の測定精度の 向上および適用範囲の拡大である.

まず, VaRTM 成形による 3D 複雑形状の FRP 製品の,硬化度測定精度を向上させるために,以下に示すことを行った.

- 1) プリフォームに埋め込まれた光ファイバセンサに生じる初期損失予測法の提案
- 2) 損失予測法を用いた光ファイバセンサの埋め込み経路設計
- 3) 樹脂含浸工程において光損失の変化量を低減できる光ファイバセンサの埋め込み方 法の提案

次に、本センサによる硬化度測定の適用範囲拡大を目指して、ポストキュア工程を含む温 度条件での硬化度測定が可能であるかを明らかにするため、以下に示すことを行った.

- 1) 二段階加熱硬化の温度条件での硬化度測定
- 2) 二段階加熱硬化において、一段階目の加熱と二段階目の加熱の間に冷却工程を含む温 度条件での硬化度測定

第2章 フレネル反射型光ファイバセンサを用いた硬化度算出

2.1 埋め込み型光ファイバセンサを用いた反射光量測定法

Fig 2.1.1 にフレネル反射型光ファイバセンサ <sup>4)</sup>を用いた反射光量測定の概略を示す.ここで、フレネル反射とは、異なる屈折率を持つ物質が接触する境界面に光が入射したとき、その光の一部は透過し、一部に反射が生じる現象である.この反射率はそれぞれの物体の屈折率に依存することが知られている.本研究では、外部から光ファイバに入射する光によるノイズを抑制するために、可干渉性の低い SLD(Super Luminescent Diode)光源(Fig2.1.2)を用いた.光源から出た光は、光サーキュレータを介して測定用光ファイバに入射する.光ファイバの先端は平面になるように光ファイバ専用の切断器(Fig2.1.3)を用い平たんに切断されている.この光ファイバ端面と物質の界面に光がファイバ射したとき、光ファイバ端面のガラスと物質の屈折率の違いによりフレネル反射を起こす.反射した反射光は光ファイバ端面から再度光サーキュレータを介し受光器(Fig2.1.4)に戻って、その反射光量が測定される.



Fig.2.1.1 Schematic view of refractive index measurement by Fresnel-based optical fiber sensor.



Fig.2.1.2 Super Luminescent Diode



Fig.2.1.3 Optical fiber cutter



Fig..2.1.4 Optical receiver

2.2 反射光量から屈折率変化と硬化度の算出方法

光ファイバ端面での反射率を R とおくと光ファイバ端部での反射光量は以下の関係式で 表すことができる.

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{I - I_b}{I_i} = \frac{(n_{eff} - n)^2}{(n_{eff} + n)^2}$$
(2.1)

ここで, R は光ファイバ端面での反射率, I<sub>r</sub>は光ファイバ端面からの反射光量, I<sub>i</sub>は光ファイ バ端面への入射光量, I は受光機で測定される光量, I<sub>b</sub>は光ファイバに入射することなく受光 器に戻る光の光量, n<sub>eff</sub>は光ファイバの有効屈折率, nは試験メディアの屈折率を示す.

本研究での測定法において、光ファイバの接続部や光ファイバに曲げが生じている部分からの反射光や光サーキュレータにおいて試験メディアに到達することなく途中で光が受光機に戻り、光ファイバ端部からフレネル反射に加わる.したがって、屈折率を算出するためには、この後方散乱光Ibを除去するための補正を行う必要がある.しかし、光ファイバ端面への入射光量Iiは接続部での損失に再現性がないため求めることが困難である.そこで、先立って屈折率が既知であるメディアにおける光の反射率を参照用として測定する.測定された参照光量Iref、参照メディアの屈折率をnrefとおくと、光量と屈折率の関係は以下の式(2.2)で示すことができる.

$$\frac{I_{ref} - I_b}{I_i} = \frac{(n_{eff} - n_{ref})^2}{(n_{eff} + n_{ref})^2}$$
(2.2)

以上の式(2.1), (2.2)より以下の関係式(2.3)が成り立つ.

$$\frac{I - I_b}{I_{ref} - I_b} = \frac{(n_{eff} - n)^2 (n_{eff} + n_{ref})^2}{(n_{eff} + n)^2 (n_{eff} - n_{ref})^2}$$
(2.3)

式(2.3)では $I_b$ 以外の値は既知であるが、 $I_b$ を正確に測定するのは困難である.参照メディアと光ファイバ端面のガラスの屈折率は非常に近く、 $I \ll I_{ref}$ となる.一方で $I \ge I_b$ は同じオーダーであり、 $I_b$ の再現性の低さが $I_{ref}$ に影響を与えることを防ぐために $I_b$ を除去する必要がある.そこで、測定した光量の変化量 $\Delta I$ に着目する.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き、測定光量の変化量 $\Delta I$ と樹脂の屈折率変化 $\Delta n$ との関係は、以下の式(2.4)で示すことが出来る.

$$I = \Delta I + I_s \text{ when } n = \Delta n + n_s \tag{2.4}$$

以上の式(2.3), (2.4)より以下の式(2.5), (2.6)が得られる.

$$\frac{I_{s} - I_{b}}{I_{ref} - I_{b}} = \frac{(n_{eff} - n_{s})^{2} (n_{eff} + n_{ref})^{2}}{(n_{eff} + n_{s})^{2} (n_{eff} - n_{ref})^{2}}$$
(2.5)

$$\frac{I_{s} + \Delta I - I_{b}}{I_{ref} - I_{b}} = \frac{(n_{eff} - n_{s} - \Delta n)^{2} (n_{eff} + n_{ref})^{2}}{(n_{eff} + n_{s} + \Delta n)^{2} (n_{eff} - n_{ref})^{2}}$$
(2.6)

ここで、以下のように項を置き換える.

$$\eta_{air} = \sqrt{R_{air}} = \frac{n_{eff} - 1}{n_{ref} + 1}, \quad \eta_s = \sqrt{R_s} = \frac{n_{eff} - n_s}{n_{eff} + n_s}, \quad \nu = \frac{\Delta I}{I_{air} - I_b} \approx \frac{\Delta I}{I_{air}}$$
(2.7)

ここで $\eta$ は振幅反射率、 $\nu$ は正規化光強度変化である. 空気からの反射を参照光とすると、  $I_{air} \gg I_b$ であるから、式(2.7)で示されているように $I_b$ の影響を無視することが出来る. よって、参照光量 $I_{ref} = I_{air}$ 、参照メディアの屈折率 $n_{ref} = n_{air} = 1$ となるため、これらを置き換え $\Delta n$ について解くことで $I_b$ の影響を除去し、以下に示す式(2.8)が得られる.

$$\frac{I_s + \Delta I - I_b}{I_{ref} - I_b} = \frac{\left(n_{eff} - n_s - \Delta n\right)^2 \left(n_{eff} + n_{ref}\right)^2}{\left(n_{eff} + n_s + \Delta n\right)^2 \left(n_{eff} - n_{ref}\right)^2}$$
(2.8)

以上より光強度変化ΔIから屈折率変化Δnを測定することが可能となる.

試験メディア内部の屈折率変化の算出手法を上記で示したが、一般的に光の屈折率の変化 量は温度や光の波長に依存する.光の波長による屈折率変化は温度からの影響と比較する と十分に小さいが、樹脂の温度が屈折率に与える影響は大きい.そこで、樹脂の硬化過程で 温度が変化する場合には、硬化度を算出するために温度の影響を除去する必要がある.温度 による影響は光ファイバの屈折率n<sub>eff</sub>と樹脂の屈折率n<sub>s</sub>のいずれにも生じるが、光ファイバ の屈折率が温度から受ける影響は樹脂の屈折率に比べると非常に小さいため無視できる. よって式(2.7)、(2.8)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ることができる.ここで測定開始温度を $T_s$ とし,任意の時間の硬化 度 $\alpha$ ,温度 Tにおける屈折率変化を $\Delta n(\alpha, T)$ と定義する. Fig 2.2.1 に樹脂硬化による屈折率の 変化と温度の関係を示す.



Fig.2.2.1 Relationship between refractive index change due to resin curing and temperature

Fig 2.2.1 中にある未硬化時の樹脂の温度依存性Δ*n*(0,*T*)と完全硬化した時の樹脂の温度依存性Δ*n*(1,*T*)は以下の式(2.9)および(2.10)で表される.

$$\Delta n(0,T) = \frac{dn}{dT}(0)(T-T_s)$$
(2.9)

$$\Delta n(1,T) = \Delta n(1,T_s) + \frac{dn}{dT}(1)(T-T_s)$$
 (2.10)

ここで,  $dn/dT(\alpha)$ は硬化度  $\alpha$  における樹脂の屈折率の温度依存性を示す.式(2.8),(2.9)に示 す未硬化時の曲線から硬化完了時の曲線への線形的な遷移パラメータとして硬化度  $\alpha$  を定 義する. なお,  $\alpha = 1$ の時は硬化領域,  $\alpha = 0$ の時は未硬化領域とする. すなわち,任意の時間の硬化度  $\alpha$ ,温度 Tにおける屈折率変化 $\Delta n(\alpha, T)$ は以下の式(2.11)で示すことができる.

$$\Delta n(\alpha, T) = \Delta n(0, T)(1 - \alpha) + \Delta n(1, T)\alpha \qquad (2.11)$$

よって,式(2.11)を置き換えると,

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \Delta n(0, T)}{\Delta n(1, T) - \Delta n(0, T)}$$
(2.12)

となる. ここで得た式 (2.12) に式 (2.9) および (2.10) を代入すると,以下の式 (2.13) が 得られる.

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \frac{dn}{dT}(\mathbf{0})(T - T_s)}{\Delta n(\mathbf{1}, T_s) + \left\{\frac{dn}{dT}(\mathbf{1}) - \frac{dn}{dT}(\mathbf{0})\right\}(T - T_s)}$$
(2.13)

しかし、 $\Delta n(1,T)$ は測定開始温度 $T_s$ に温度依存するため、使用しやすい指標とは言えない. そこで使いやすくするため、指標を参照温度 $T_0$ とおき、 $T_0$ における $\alpha = 0$ および1のときの 屈折率の変化量として、以下に示す変数を新たな指標として定義する.

$$\Delta \tilde{n}(1,T) = \Delta n(1,T_0) - \Delta n(0,T_0) = \Delta n(1,T_s) + \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T_0 - T_s)$$
(2.14)

よって,

$$\alpha = \Delta \tilde{n}(1, T_0) - \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T - T_0) + \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T - T_s)$$
  
=  $\Delta \tilde{n}(1, T_0) + \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T - T_0)$  (2.15)

となるので,式(2.13)および(2.15)より

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \frac{dn}{dT}(0)(T - T_s)}{\Delta \tilde{n}(1, T_o) + \left\{\frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0)\right\}(T - T_o)}$$
(2.16)

が成り立つ.

硬化度の算出に用いられる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 樹脂の固有の値であり、屈折率の変化と温度を測定し,式(2.16)を用いることで任意の時間 における樹脂の硬化度をリアルタイムで算出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 ARALDUTE<sup>®</sup> LY5052 であり,硬化剤が ARADUR<sup>®</sup> 5052CH である.よって,硬化度の算出のために使用するアラルダイト樹脂の物性値を Table 2.2.1 に示す.また,測定開始温度 $T_s$ での屈折率 $n_s$ は、参照温度 $T_0$ での屈折率変化 $n_0$ から、以下の 式(2.17)より求められる.

$$n_{s} = \frac{dn}{dT}(0) \times (T_{s} - T_{0}) + n_{0}$$
(2.17)

光強度から屈折率を算出する際にこの $n_s$ が必要となり,測定開始温度 $T_s$ に温度依存することに注意する必要がある.式(2.16)中の変数は、実測値 $\Delta n(\alpha, T)$ と温度 T以外は樹脂の硬化パターンに依存せず、波長とシングルモード光ファイバの屈折率 $n_{eff}$ にのみ依存する樹脂に固有な物性となる.すなわち、これらの値を事前に取得しておくことで、光量と温度のみを測定すれば任意の時間における樹脂の硬化度をリアルタイムで算出することができる.

dn/dT(0)	$-3.85 \times 10^{-4}$
$dn/dT(1)(T < T_0)$	$-1.56 \times 10^{-4}$
$dn/dT(1)(T \ge T_0)$	$-2.87 \times 10^{-4}$
$\Delta \tilde{n}(1,T_0)$	$4.92 \times 10^{-2}$
<i>T</i> _0	101°C

Table.2.2.1 Calculation parameters of degree-of-cure ARALDITE<sup>4)</sup>

### 2.3 DSC を用いた硬化度測定

DSC(Differential Scanning Calorimeter:示差走査熱量計)は、ある一定の加熱を行いながら 基準物質と試料の温度を測定し、試料の熱物性値を温度差として捉え、試料の状態変化によ る吸熱反応や発熱反応に伴う熱流の変化を検知し、測定する装置である.DSC による熱物 性測定は高分子材料、有機材料、金属、セラミックなど物性評価など幅広く応用され、熱に よる状態変化の反応だけではなく熱硬化樹脂の硬化反応や,タンパク質の熱変性,でんぷんの糊化などの観測も可能である.

本研究では、フレネル反射型光ファイバセンサを用い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たシミュレーションによって 算出した硬化度を使用している.

測定された熱量をqとおくと、硬化度は以下の式(2.3.1)で示すことが出来る.

$$\alpha_{DSC}(t) = \frac{\int_0^t \dot{q} dt}{\int_0^{t_e} \dot{q} dt} = \frac{\int_{T_0}^T \dot{q} dT}{\int_{T_0}^{T_e} \dot{q} dT}$$
(2.3.1)

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(2.3.1)を硬化速度の式に変形したものを式(2.3.2)に示す.

$$\frac{d\alpha_{DSC}}{dt} = \frac{\dot{q}}{\int_0^{t_e} \dot{q} dt} = \frac{dT}{dt} \frac{\dot{q}}{\int_{T_0}^{T_e} \dot{q} dt}$$
(2.3.2)

DSC 測定により得られる熱量*q*,時間,温度の関係から式(2.3.1)および式(2.3.2)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可能である.

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 model があり,この Kamal model はエポキシ樹脂の硬化反応とよく一致することが知られている.よって本研究では,硬化度測定結果の妥当性を検証するために,Kamal model を用いたシミュレーション結果と測定した硬化度との比較を行った.使用したKamal model のモデル式を以下の式(2.3.3)および式(2.3.4)に示す.また,各物性値はTable 2.3.1 に示す.

$$\frac{d\alpha_{DSC}}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha_{DSC}^m) (1 - \alpha_{DSC})^n$$
 (2.3.3)

$$k_1 = A_1 exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = A_2 exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$
(2.3.4)

ここで、*R*は気体定数、*E*<sub>1</sub>および*E*<sub>2</sub>は活性化エネルギー、*m*および*n*は反応次数、*A*<sub>1</sub>および *A*<sub>2</sub>は係数、*a*<sub>DSC</sub>は硬化度を表している.また本研究で使用しているエポキシ樹脂には、ピー クが一つしか現れない.そこで、*k*<sub>1</sub>は限りなく0に近い値で、硬化度曲線の立ち上がりが測 定結果と一致するよう決定している.よって、任意の温度条件での硬化度は測定式(2.3.3)お よび式(2.3.4)を時間積分することで、算出することが出来る.

5052CH <sup>4</sup>	
m	0.34885
n	1.7610
E <sub>2</sub>	$50.78 \times 10^{3}$
$A_2$	73310
k <sub>1</sub>	10 <sup>-6</sup>
R	8.315

Table.2.3.1 Calculation parameters of degree of cure of ARALDITE<sup>®</sup> LY5052 ARADUR<sup>®</sup> 5052CH<sup>4)</sup>

#### 第3章 3D 複雑形状 FRP の硬化度測定法

#### 3.1 3D 複雑形状 FRP の硬化度測定

これまで、光ファイバセンサを成形途中の材料内に埋め込み、FRP のその場硬化モニタリ ング法に関する研究が行われている. 高坂ら 4%によって、樹脂の屈折率から硬化度を算出 するフレネル反射型センサによる光ファイバ屈折率測定法では、低コストかつ高精度での 硬化度測定が可能であることが示されている.また、藤岡らによって、高屈曲ファイバを用 いて曲率の大きい複雑形状の VaRTM 成形 FRP の高精度な硬化度測定が可能であるという ことも示されている<sup>2</sup>).しかし、標準光ファイバを用いて 3D 形状を有する複雑形状のプリ フォームを用いた VaRTM 成形に本手法を適用したところ、硬化度測定精度が大きく低下す る問題が生じた.この実験方法と結果を以下に示す.

3.1.1 実験方法

Fig 3.1.1, Fig 3.1.2 に 3D 複雑形状の硬化度測定の概略図を示す. フレネル反射型光ファ イバセンサに用いた光ファイバは標準光ファイバと高屈曲光ファイバを用いた. なお,高屈 曲光ファイバとは,標準光ファイバと比較して,高価ではあるが光損失が 1/10 程度の高い 耐久性を有する光ファイバである.硬化度測定は VaRTM 法で行い,ガラスクロス(幅 80 mm, 長さ 300 mm,目付 100 g/m2)10 枚を Fig 3.1.2 に示す型の上に積層し,5 枚目と6 枚目の間 に硬化度測定のために光ファイバセンサと熱電対を埋め込んだ.そして,シーラント真空パ ック用いて真空引きを行い,その後エポキシ樹脂を流し込みガラス繊維に含侵させ,成形を 行った.硬化の温度条件としては室温で硬化を行った.硬化度測定に使用しているエポキシ 樹脂は,主剤の ARALDITE LY5052Y と硬化剤の ARADUR 5052CH を混合比 100:38 で混合 したものである.また,樹脂は,繊維に含侵させる前に樹脂混合時に生じる気泡を除去する ために真空引きによる脱泡処理を行っている.



Fig.3.1.1 Schematic view of measurement of degree of cure



Fig.3.1.2 Schematic view of measurement of degree of cure

## 3.1.2 実験結果

Fig 3.1.3 に標準光ファイバと高屈曲光ファイバを用いた 3D 複雑形状の硬化度測定の概略 図を示す.

硬化度は未硬化時が0,完全硬化時が1と定義しているので高屈曲光ファイバの結果は正確に硬化度が測定できているが,標準光ファイバでは硬化度が正確に測定できていない事が分かる.

この標準光ファイバセンサにおける測定精度を低下させている原因は樹脂含侵中に FRP 中に埋め込んだ光ファイバが動いてしまい,元々は曲げ損失が起きていた部分で曲げ状態 が変化し,光損失が変化した事の影響である事が分かっている.



Fig.3.1.3 Degree-of-cure curves measured by standard and highly-flexible fibers woven into preform

3.2 樹脂含侵中に光ファイバの光損失が変化する原因

樹脂含侵中に埋め込んだ光ファイバの光損失が変化する大きな原因は 2 つあると考えられる.

1 つ目は、Fig3.2.1 に示すように、ガラス繊維に樹脂を含侵させるとガラス繊維が吸い込んだ樹脂の影響で膨張し、埋め込んだ光ファイバの曲げ部で曲率が変化し、光損失が変化してしまう事である。2 つ目は、Fig3.2.2 に示すように、樹脂を含侵させるとガラス繊維と光ファイバの摩擦が小さくなり、光ファイバの曲げ部で光ファイバの曲げ弾性エネルギーを解消するように光ファイバがずれてしまい、曲げ状態が変化し光損失も変化する。このように、樹脂含侵中に光損失が変化することで硬化度測定が不安定となり、硬化度の測定精度が低下している。よって、硬化度測定精度を向上させる為には初期光損失を抑える、または光損失の変化量を抑える必要があると考えられた。



Fig.3.2.1 Curvature change due to resin impregnation



Fig.3.2.2 Misalignment of optical fiber due to resin impregnation

第4章 3D 複雑形状 FRP の硬化度測精度の向上(初期光損失の低減)

第3章3.2 で述べた通り,硬化度測定精度を向上させるには,光ファイバを埋め込んだ際の初期光損失を抑える必要がある.よって,本研究では初期光損失の低減法としてプリフォームに光ファイバセンサを埋め込んだ際の初期光損失量を予測する計算式を提案し検証した後,その予測式を用いて初期損失の少ない埋め込み経路を設計し,設計した埋め込み経路 に光ファイバを埋め込み,硬化度を測定し,測定精度の向上が可能か検証した.

4.1 埋め込み経路設計法

4.1.1 埋め込み時の光損失予測式

埋め込み経路を設計するにあたってシミュレーションによってプリフォームに光ファイ バセンサを埋め込んだ際の初期光損失を求める.

まず,光ファイバセンサに生じる光損失を求める式を提案する.

光ファイバセンサに生じる全光損失は式(4.1)で示すように,局所損失の積分によって得ら れることはよく知られている.

$$L = \int \frac{dL}{dx} (R_{(x)}) dx \qquad (4.1)$$

光損失率*dL/dx*は,曲げ部における曲率半径の関数として表すことができ,光損失の予測には重要なパラメータである.我々は,この光損失率*dL/dx*を光損失特性と定義して,過去の研究<sup>2)</sup>で曲げ実験によって以下の式(4.2)に示すように取得している.また,本光ファイバセンサに関して求められたパラメータを Table.4.1 に示す.

$$\frac{dL}{dx} = AR^{-m} \tag{4.2}$$

	標準光ファイバ
A	$1.31 \times 10^{2}$
m	4.29

#### Table.4.1 Misalignment of optical fiber due to resin impregnation

3D 複雑形状のプリフォームに光ファイバを埋め込んだ際に、コーナー部で生じる局所損失は、Table.4.1 に示した光損失特性を用いて次の式(4.3)のように表すことができる.

$$dL = A\phi r^{1-m} \cos^{m-1}\theta, \quad R = \frac{r}{\cos\theta}$$
(4.3)

ここで、 $A \ge m$ は光損失特性であり、 $\phi$ はコーナーの角度、rはコーナー表面の曲率半径、  $\theta$ はコーナーへの進入角を表している、本研究では Fig 4.1.1 に示すように、曲げ部に対して 垂直に埋め込む角度を 0° とし、そこを基準とした角度を進入角 $\theta$ として定義している.

光ファイバセンサに生じる局所曲げ損失が,コーナー部でのみ発生すると仮定した場合, 任意形状の FRP 製品に光ファイバセンサを埋め込むことによって生じる総光損失 L は,式 (4.2)および式(4.3)から以下の式(4.4)を用いることによって得られる.

$$L = \sum_{i=1}^{N} dL_{i} = A\pi \sum_{i=1}^{N} \varphi_{i} \cos^{m-1} \theta_{i} r_{i}^{1-m}$$
(4.4)

ここで、Nは光ファイバが埋め込まれたコーナーの数であり、iはコーナーの ID 番号を表 している.以上から、光ファイバに生じる総光損失は光損失特性の表(4.1)および式(4.4)を用 いることで予測できる.



Fig.4.1.1 Definition of angle in this study

4.1.2 光損失予測式を用いた光損失予測方法

光損失予測シミュレーションをする為に、まず Rhinoceros 3D を用いてプリフォームと 光ファイバセンサを描写した. Rhinoceros 3D に用いたプリフォームと光ファイバセンサの 描写は Fig 4.1.2 に示し、本研究で用いた描写したプリフォーム形状は、Fig 4.1.3 に示す.



Fig.4.1.2 Misalignment of optical fiber due to resin impregnation



Fig.4.1.3 Preform geometry used in this experiment

Fig 4.1.2 で描写した光ファイバセンサの曲げ状態から,Grasshopper 3D を用いて光ファ イバセンサの曲げ光損失を計算した.Grasshopper 3D に用いた曲げ損失の計算方法は,式 (4.3)の変数を曲率半径 $\rho$ と区間長さ $\Delta l$ になるように変形し,

$$L = \sum_{i=1}^{N} L_i(\rho) \Delta l$$
(4.4)

を用いた.ここで定義する曲率半径ρと区間長さΔlは、Fig 4.1.4 に示す通りである.



Fig.4.1.4 Curvature radius  $\rho$  and section length l

4.1.3 実験による光損失測定方法

光損失予測法の妥当性を検証するため、実験によって実際に光損失を測定した.実験によって測定した埋め込み角度は、0°,30°,45°,60°であり、使用したプリフォームはFig 4.1.3 に示したものと同じである.

光損失の測定方法は、式(4.5)に表す通り、まずプリフォームに沿って貼り付けた状態での光量P<sub>1</sub>の測定をし、光ファイバを曲げていない状態(空気からの反射光量) P<sub>2</sub>で割り、log 値で表すことで光損失の算出を行う.

$$L = -10 \log_{10} \frac{P_1}{P_2} \tag{4.5}$$

プリフォームに沿って貼り付けた状態での光量P<sub>1</sub>の測定方法は Fig 4.1.5 に表すように, 4 種類の埋め込み角度でプリフォームに沿って瞬間接着剤(アロンアルファ)を用いて貼り付 けた,



Fig.4.1.5 Affix optical fiber to perform

4.1.4 光損失予測式から得た光損失と曲げ光損失の測定実験の結果

図 4.1.6 に標準光ファイバによって測定された光損失と,予測された光損失曲線をプロットしたグラフを示す.損失予測の曲線は式(4.4)より,以下の式(4.6)を用いる事で求められた.

$$L = A\cos^{m-1}\theta \left(\frac{\pi}{2}r_{A}^{1-m} + \pi r_{B}^{1-m}\right)$$
(4.6)



Fig.4.1.6 Measured and predicted bending loss curve of the standard optical fiber

図 4.1.6 から,提案した光損失予測式を用いて算出した予測損失は実験によって測定され た光損失とよく一致していることが分かる.このことから我々の提案した損失予測式を用 いた光損失予測手法は妥当であることが明らかになった.緒言でも述べたが,我々が提案し ている硬化度測定法では,光損失の安定性が測定精度に大きく影響を与えるため,光損失の 安定性は重要である.この Fig 4.1.6 に表す予測損失曲線の埋め込み角度に対する光損失の 勾配が小さいほど光損失の値は安定する.そして,進入角が0°付近と60°を超える場合, 光損失曲線の勾配が小さくなる.しかし,0°は一番曲率が大きくなり厳しい埋め込み条件 であるため,光ファイバに生じる損失量が最も大きく,光ファイバセンサに生じている曲げ ひずみエネルギーも最も大きい.そのため,光ファイバをコーナー部に埋め込む際には,60° 以上の進入角度を持たせて埋め込むことが適切であると考えた.

4.2 設計された埋め込み経路による VaRTM での硬化度測定

4.2.1 実験方法

光ファイバセンサの埋め込み経路を設計することが、VaRTM 成形での硬化度測定の精度 向上に有効であるかを明らかするため、4 章 4.1 の結果を踏まえ、Fig 4.2.1 に示すように進 入角 60°の条件で光ファイバセンサをプリフォームに埋め込み硬化度の測定を行った.ま た比較用として、最も厳しい埋め込みである進入角 0°の条件でも硬化度の測定を行った. VaRTM では、ガラスクロス(幅 80 mm、長さ 300 mm、目付 100 g/m<sup>2</sup>)10 枚を Fig 4.1.3 に示 す型の上に積層し、5 枚目と 6 枚目の間に硬化度測定のために光ファイバセンサと熱電対を 埋め込んだ.そして、シーラント真空パック用いて真空引きを行い、その後エポキシ樹脂を 流し込み成形を行った.硬化の温度条件としては室温で硬化を行った.また、本硬化度測定 結果の妥当性を明らかにするために, Kamal model を用いたシミュレーション結果も示している.

4.2.2 実験結果および考察

Fig4.1.7に,標準光ファイバセンサを進入角0°と60°で埋め込み測定された硬化度曲線を, Kamal model のシミュレーション結果とともに示す.進入角が0°の場合,樹脂の硬化による 反射光量の増加だけでなく光ファイバセンサの曲げ部での曲率半径や,埋め込み状態が変 化したことによる光損失の変化量が測定反射光量に含まれるため,これまでに確認されて きた結果と同じように硬化度曲線に大きな誤差が生じている.一方,適切であると考えたコ ーナーへの進入角が60°の場合,測定された硬化曲線はKamal model によるシミュレーショ ン結果とよく一致している.このことから,光ファイバセンサの埋め込み経路を適切に決定 し,硬化度の測定を行うことは硬化度の測定精度の向上に有効であることが明らかにされ た.



Fig .4.1.7 Curve with Simulation and insertion angle measured at  $60^\circ$  and  $0^\circ$ 

第5章 樹脂含侵時における損失光量の安定化による硬化度測精度の向上

第3章3.2で述べた通り,硬化度測定精度を向上させるには樹脂含侵時の光損失の変化を 抑制する必要がある.よって,本研究では樹脂含侵時における光損失の変化を抑制する手法 を提案し,検証した.本章ではその結果を示す.

5.1 樹脂含侵時の光損失変化量と初期損失の関係

5.1.1 樹脂含侵時の光損失変化量の測定実験方法

まず,樹脂含侵時における初期光損失と光損失変化率変化の関係を調査するための実験を 行った.

初期光損失の測定方法は、式(5.1)に表す通り、プリフォームに沿って埋め込んだ状態での 光量P<sub>1</sub>の測定をし、光ファイバを曲げていない状態(空気からの反射光量)P<sub>2</sub>で割り、log 値 で表すことで光損失の算出を行う.

$$L = -10 \log_{10} \frac{P_1}{P_2} \tag{5.1}$$

樹脂含侵時の光損失の変化量の測定方法は Fig.5.1.1 に示す型と方法で,真空引きによる 含侵を行い含浸工程中に生じる損失量の変化率を取得した.

長さ 250mm,幅 60mm の平織りガラスクロス (KS2750,日東紡(株),目付 100g/m2)を 10 枚積層し,光ファイバを0°の埋め込み角度で 5 枚目と 6 枚目の間に埋め込んだ.センサ 部となる光ファイバの先端は含浸液が付着しないように真空パックの外に出されており, 樹脂含浸プロセスが終了するまで継続して空気からの反射光量を測定した.含浸液は,エポ キシ樹脂の代替としてシリコンオイル(信越シリコーン,KF-96-1000CS,粘度 1000mm2/s, 信越化学工業(株))を使用した.

なお,4章で述べた通り0度の埋め込み角度は一番曲げ条件が厳しく,Fig.5.1.3 に示すように真空引きした時に角度が変化してしまう事や,Fig.5.1.4 に示すように真空引き時の曲げ 部でのプリフォームとの密着度合いが違う事で初期光損失の大きさにばらつきが生じる.

本実験では埋め込みの条件を決定するパラメータは初期光損失の大きさで統一している.



Fig .5.1.1 Schematic view of measurement of optical loss



Fig .5.1.2 Schematic view of measurement of optical loss



Fig .5.1.3 Schematic view of measurement of optical loss



Fig .5.1.4 Schematic view of measurement of optical loss

5.1.2 実験結果と考察

Fig.5.1.5 に初期光損失と樹脂含侵時の光損失の変化量*Δlloss/PA*を示す. なお,図中のエラ ーバーは最大値,最小値を示している.



Fig .5.1.5 Schematic view of measurement of optical loss

図から、初期損失が大きくなると含浸工程での光量変化も大きくなり,安定性が減少する 傾向があることが分かった.初期の損失が 1dB であれば光依存変化率は 10%,2dB であれ ば 12%程度となった.また,初期損失3dB 以上では,光強度変化率は非常に大きくなり,初期 損失5dB 以上では最大の変化率が50%に達することがあった. 光強度変化率は第2章の硬化度測定における式(2.7)に示す*I*airの変化率であり、硬化度と は非線形な関係があるものの、硬化度の誤差と同程度になる.よって、初期損失が大きくな るほど硬化度測定の安定性が低下することが明らかになった.この結果から実用の際には初 期損失が2dB以下、精度が求められている際は1dB以下で埋め込むことが推奨される.

5.2 センサの編み込みによる樹脂含浸工程の光強度変化への影響

緒言で述べた通り,硬化度測定の安定性が低下する原因のひとつは,プリフォームに埋め 込んだ光ファイバセンサの埋め込み状態が変化し,光損失が変化することである.そこで, 光ファイバセンサの埋め込みを行う際に光ファイバセンサをガラス繊維に編み込むことで, 光ファイバの埋め込み状態の変化が抑えられ,初期損失が大きい場合でも光強度変化の抑 制が可能になると考えた.ここでは光ファイバをプリフォームに編み込んだ場合,光損失の 変化が抑制されるか検証した.

5.2.1 センサの編み込みによる樹脂含浸工程の光強度変化の測定実験方法

ガラスクロス(幅 80 mm, 長さ 300 mm, 目付 100 g/m<sup>2</sup>)を 10 枚積層し, Fig 5.2.1 に示す ように光ファイバをプリフォーム 5 枚目に編み込んだ(編み込み間隔は 1 cm). 本実験では二 回実験を行い,初期光損失はそれぞれ 7.04dB と 2.66dB であった.

なお,含浸工程の光測定方法は,第5章5.1の実験で示した Fig.5.1.1 と同様の型で,真空 引きによる含侵を行い,含浸工程中に生じる損失量を継続して取得した.

本実験では光ファイバの埋め込み経路に生じる損失のみを測定するため、センサ部となる 光ファイバの先端は含浸液が付着しないように真空パックの外に出されており、樹脂含浸 プロセスが終了するまで継続して空気からの反射光量を測定した.含浸液は、エポキシ樹脂 の代替としてシリコンオイル(信越シリコーン、KF-96-1000CS、粘度 1000mm2/s、信越化学 工業(株))を使用した.



Fig .5.2.1 Schematic view of measurement of optical loss

5.2.2 センサの編み込みによる樹脂含浸工程の光強度変化の測定結果と考察

Fig.5.2.2 に, 測定された含浸工程における光強度の時系列変化を示す. 比較用として光ファイバの編み込みを行わなかった結果も Fig 5.2.3 に示す. Fig.5.2.2 より, 含浸工程の光強度変化率は初期光損失が 7.04dB ではPA/PB=5.07%, 初期光損失が 2.66dB ではPA/PB=3.26% となった.



Fig .5.2.2 Changes in optical power during the resin impregnation process in VaRTM



Fig .5.2.3 Schematic view of measurement of optical loss

Fig 5.2.3 に示した編み込みを行わなかった結果では、初期損失が 7dB の埋め込みでは誤差 が 50%, 3dB の埋め込みでは誤差が 20%近くあったが、それに比べると変化率が非常に小 さくなることが分かった.これは、光ファイバを編み込んだことで、光ファイバの動きが拘 束されたためであると考えられる.

また, Fig 5.2.2 の 500s 付近からポンプ停止まで光量が低下していることが分かった.こ れは,樹脂含浸によって一度損失が小さくなるものの,真空引きによってプリフォームが型 に押さえつけられて,結果として再び損失が大きくなるように変形したものと思われる.

以上から,光ファイバをプリフォームに編み込むことで 2次元上の動きを制限することで,含浸工程の光量の変化量は安定することが分かった.

5.3 センサの編み込みを行った時の硬化度測定

5.3.1 センサ編み込みを行った硬化度測定の実験方法

図 5.3.1, 図 5.3.2 に標準光ファイバをガラス繊維に編み込んだ場合の 3D 複雑形状の硬化 度測定の概略図を示す.硬化度測定は VaRTM 法で,硬化度測定に使用しているエポキシ樹 脂は,主剤の ARALDITE LY5052Y と硬化剤の ARADUR 5052CH を混合比 100:38 で混合し たものである.また,樹脂混合時に生じる気泡を除去するために真空引きによる脱泡処理を 行っている.

ガラス繊維の積層は、ガラスクロス(幅 80 mm,長さ 300 mm,目付 100 g/m<sup>2</sup>)を 10 枚積層 し標準光ファイバを編み込んだガラス繊維を 5 枚目に挟んだ.標準光ファイバのガラス繊 維への編み込み方法は本章 5.2.1 の Fig 5.2.2 に示した方法と同様に光ファイバをガラス繊維 に編み込んだ(編み込み間隔は 1 cm).

なお、今回の実験における初期光損失は 3.34dB であった.



Fig 5.3.1 Schematic view of measurement of degree of cure



Fig 5.3.2 Schematic view of measurement of degree of cure



Fig 5.3.3 State of experiment

5.3.2 センサ編み込みを行った硬化度測定の実験結果と考察

Fig5.3.4 に、ガラス繊維に編み込んだ標準光ファイバセンサを用いて計測した硬化度曲線の樹脂含侵工程の部分を, Kamal model のシミュレーション結果とともに示す.

Kamal model のシミュレーションは, 4 章 4.2.1 に示した方法と同様の計算方法で各パラ メータも同様である.



Fig 5.3.4 Degree-of-cure curves measured by standard optical fiber and simulation

図 5.3.4 に示した通り,樹脂含侵工程が終了し,硬化曲線が安定した地点で Kamal model のシミュレーションとの誤差が 8.97%であった.本実験での初期光損失は 3.34dB であり,本章 5.1.2 の Fig5.1.3 で示した編み込みを行っていない埋め込み時では 15%程度の光量変化がある結果に比べると編み込む事で樹脂含侵時の光量変化は低減できていることが分かった.

また, Fig5.3.5 に, ガラス繊維に編み込んだ標準光ファイバセンサを用いて計測した硬化 度曲線の計測終了時までを, Kamal model のシミュレーション結果とともに示す.



Fig 5.3.5 Degree-of-cure curves measured by standard optical fiber and simulation

Fig5.3.5 に示したように計測終了時である 80000 秒時点での硬化曲線の Kamal model のシ ミュレーション結果との誤差は 8.62%であった.これは樹脂含侵時で発生した硬化度の誤 差と非常によく一致している.

この結果からも硬化度測定精度を低下させている原因は樹脂含侵時に発生する誤差だということが分かる.よって,光ファイバをガラス繊維に編み込む事でこの誤差を低減できたことは硬化度測定精度の向上に有効であると言える.

5.4 VaRTM 成形での樹脂含侵時に生じる硬化度の誤差補正方法

本章では初期光損失が大きい場合での樹脂含侵時における光損失の変化量を抑える手法 を提案し、硬化度測定の安定化を実現してきた.しかし、樹脂含侵時には真空パック内で 真空状態が変化するため、光ファイバの曲げ部での曲率が変化してしまい、樹脂含侵時で の硬化度測定の誤差をゼロにはできない.

そこで、VaRTM 成形の樹脂含侵時に生じる誤差の補正方法 4を示す.

フレネル反射型光ファイバセンサを用いて VaRTM 成形時の硬化度測定を行う場合,光 ファイバ端部に樹脂が付着した後,樹脂含侵工程が終了するまでは光損失が不安定であ る,しかし,空気からの反射光量の測定は不可能である.よって,光ファイバ端部に樹脂 が付着した後の樹脂からの反射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(5.2)で表される.

$$\frac{I_m - I_b}{I_{air} - I_b} = \frac{(n_{eff} - n_r)^2 (n_{eff} + 1)^2}{(n_{eff} + n_r)^2 (n_{eff} - 1)^2} = \beta$$
(5.2)

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℃における樹脂の屈折率(1.5075)を表している.

Fig.5.4.1 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 $\Delta I_{air}$ 、 $\Delta I_m$ について式(5.2)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(5.3)が得られる.

$$\Delta I_{air} = \frac{\Delta I_m}{\beta} \tag{5.3}$$

よって、 $I_{air}$ は以下に示す式(5.4)を用いて、樹脂からの反射光量 $I_m$ より求めることが出来る.

$$I_{air}^{mod} = I_{air}^{drop} + \Delta I_{air}$$
(5.4)

このように、硬化度算出を行う際に使用する*I<sub>air</sub>*を補正することで、精確な硬化度の測定が期待できる.



Fig 5.4.1 Schematic diagram of optical power change from resin impregnation process until optical power become stable.

第6章 ポストキュア工程における樹脂の硬化度測定

6.1 ポストキュア工程の硬化度測定方法

本実験ではポストキュア工程の温度条件で樹脂の硬化試験を行った.ポストキュアの硬 化法での温度条件は,Fig.6.1.1 に示すように一段階目の昇温では残留応力の発生しないよう に低温で概ね硬化させ、二段階目の再加熱で高温にして完全硬化させる.また、一段階目の 昇温で概ね硬化させた後に一度炉から材料を取り出し、型から材料を外してから再加熱し て完全硬化させる方法もある.そこで、本実験での温度条件は、Fig.6.1.2 に示すように一度 目の昇温は T℃まで加熱し、T℃の定温で 70%まで硬化させ、その後 90℃まで再加熱して完 全硬化させる条件(パターン 1)と、一度目の昇温は T℃まで加熱し、T℃の定温で 70%まで 硬化させ、一度 T℃から室温(25℃)まで冷却し 120 分室温で保持した後、90℃まで再加熱し て完全硬化させる条件(パターン 2)を用いた.T℃の値は、40℃,50℃,60℃の3条件で実験を 行った.Fig.6.1.3 に硬化度測定法の光学系概要を示す.本実験では炉(Fig 6.1.4)に入れて加 熱硬化を行い、樹脂のみの硬化度を測定した.なお、一度室温まで冷却する温度条件では冷 却時と室温保持の時では炉の扉を開け、大気開放を行った.



Fig 6.1.1 temperature conditions







Fig 6.1.3 Schematic view of measurement of degree of cure.



Fig 6.1.4 Multi oven (ASONE:MOV-300S)



Fig 6.1.5 Measurement of degree of cure in the oven

6.2 ポストキュア工程の硬化度測定結果と考察

6.2.1 一段階目の昇温が40℃の硬化度測定結果と考察

Fig 6.2.1 に T=40℃の時のパターン1とパターン2の温度条件の測定値を示す. なお,破線で示したのは炉の設定温度である. Fig 6.2.1 を見て分かるように 90℃まで昇温した再加熱時では,炉内温度は 90℃まで昇温されているが,樹脂内温度は 90℃まで達しておらず,約 85℃までの昇温になっている. しかし,本研究の目的である二段階昇温の条件にはなっており,本実験ではこの二段階目の昇温時での温度差は問題ないと考えた.



Fig 6.2.1 temperature conditions( $T=40^{\circ}$ C)

Fig 6.2.2 に *T*=40℃の昇温条件で測定した硬化度と比較対象として DSC を用いたシミュレ ーション結果を示す.



Fig 6.2.2 Degree-of-cure curves measured by standard optical fiber and simulation( $T=40^{\circ}$ C)

Fig6.2.2 で示したように、冷却過程のないパターン1 では計測した硬化度とシミュレーション結果はよく一致しており、硬化途中で昇温条件を変化させても DSC の結果とよく一致しており、高精度での硬化測定ができた.

一方で,冷却過程を含むパターン2の温度条件における硬化度曲線では,冷却時に硬化度 が上昇し,再加熱時に硬化度が減少するという現象が見られた.硬化度が減少することはな いので,これは冷却時の硬化度変化を正しく計算できていないことを示している.しかし, 二段階目の加熱で温度 60℃を超えたあたりからは,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することが分かった.これより,ポストキュア過程での硬化度測定は, 高温時には正しく行うことができており,ポストキュア工程の硬化終了判定に利用できる と考えられる.

6.2.2 一段階目の昇温が 50℃の硬化度測定結果と考察

次に Fig 6.2.3 に T=50℃の時のパターン 1 とパターン 2 の温度条件の測定値を示す. な お,破線で示したのは炉の設定温度である. Fig 6.2.3 を見て分かるように, 50℃まで昇温し た時に約 55℃まで加熱されるオーバーシュートがみられた. この原因は樹脂が硬化すると きに発する硬化熱の影響が考えられる. また,二段階目の再加熱で 90℃まで昇温した際, T =40℃の結果と同様に炉内温度は 90℃まで昇温されているが,樹脂内の温度は 90℃まで達 しておらず,約 85℃までの昇温になっている. しかし,本研究の目的である二段階昇温の 条件にはなっており,本実験ではこの二段階目の昇温時での温度差は問題ないと考えた.



**Fig 6.2.4** に *T*=50℃の昇温条件で測定した硬化度と比較対象として DSC を用いたシミュレ ーション結果を示す.



Fig 6.2.4 Degree-of-cure curves measured by standard optical fiber and simulation( $T=50^{\circ}$ C)

Fig6.2.4 で示したように、1 段階目の昇温後、シミュレーションよりも実測した硬化度の 算出結果が大きく出た. これは 50℃までの昇温を行った時にオーバーシュートが起き、そ の後に緩やかな冷却が起きており、使用した Kamal model は定温時や昇温時の硬化度測定 には高精度で計測できることが知られているが、冷却時の硬化度を測定した時の結果は信 憑性に欠ける.よって、この緩やかな冷却時の硬化度は光ファイバセンサによって測定され た硬化度の方が信用できると考えられる. また、冷却過程を含むパターン2の温度条件における硬化度曲線では、*T*=40℃の結果と 同様に冷却時に硬化度が上昇し、再加熱時に硬化度が減少するという現象が見られた.硬化 度が減少することはないので、これは冷却時の硬化度変化を正しく計算できていないこと を示している.しかし、ポストキュア時に温度 60℃を超えたあたりからは、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することが分かった.これより、ポストキュア 過程での硬化度測定は、高温時には正しく行うことができており、ポストキュア工程の硬化 終了判定に利用できると考えられる.

6.2.3 一段階目の昇温が 60℃の硬化度測定結果と考察

Fig 6.2.5 に T=60<sup>°</sup>Cの時のパターン1とパターン2の温度条件の測定値を示す. なお,破線で示したのは炉の設定温度である. Fig 6.2.5 を見て分かるように,  $T=50^{°}$ Cの結果と同様に一段階目の昇温で 60<sup>°</sup>Cまで加熱した時に 60<sup>°</sup>Cを大きく超えるオーバーシュートがみられた. この原因は樹脂が硬化時に発する硬化熱の影響が考えられる. 90<sup>°</sup>Cまで昇温した再加熱時に, T=40, 50<sup>°</sup>Cの結果と同様に炉内温度は 90<sup>°</sup>Cまで昇温されているが,樹脂内の温度は90<sup>°</sup>Cまで達しておらず,約 85<sup>°</sup>Cまでの昇温になっている. しかし,本研究の目的である二段階昇温の条件にはなっており,本実験ではこの二段階目の昇温時での温度差は問題ないと考えた.



Fig 6.2.5 temperature conditions ( $T=60^{\circ}$ C)

Fig 6.2.6 に *T*=60℃の昇温条件で測定した硬化度と比較対象として DSC を用いたシミュレ ーション結果を示す.



Fig 6.2.6 Degree-of-cure curves measured by standard optical fiber and simulation(T=60°C)

Fig6.2.6 に示す結果では *T*=50℃の結果と同様に1段階目の昇温後からシミュレーション よりも実測した硬化度の算出結果が大きく出た.これは,60℃までの昇温を行った時にオー バーシュートが起き,その後に緩やかな冷却が起き,使用した Kamal model は定温時や昇温 時の硬化度測定には高精度で計測できることが知られているが,冷却時の硬化度を測定し た時の結果は信憑性に欠ける.よって,この緩やかな冷却時の硬化度は光ファイバセンサに よって測定された硬化度の方が信用できると考えられる.

また,冷却過程を含むパターン2の温度条件における硬化度曲線では,冷却時に硬化度が 上昇し,再加熱時に硬化度が減少するという現象が見られた.硬化度が減少することはない ので,これは冷却時の硬化度変化を正しく計算できていないことを示している.しかし,二 段階目の再加熱時の温度 60℃を超えたあたりからは,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することが分かった.これより,ポストキュア過程での硬化度測定は, 高温時には正しく行うことができており,ポストキュア工程の硬化終了判定に利用できる と考えられる.

6.3 冷却過程における硬化度に誤差が発生する理由の考察

ポストキュア条件で硬化度の値が正しく計算できない理由を考察するため, T=40℃の条件における屈折率変化と温度の関係を Fig 6.3.1 に示す.本硬化度測定システムでは,完全 硬化時の樹脂の屈折率と未硬化時の樹脂の屈折率を参照し,硬化と共に温度依存性も線形 で変化すると仮定して硬化度を算出している. Fig 6.3.1 を見て分かるように,一段階目での 昇温後,40℃定温での硬化はパターン1,パターン2のどちらの条件でもほぼ同じ屈折率変 化を示す,つまりほぼ同じ硬化度に達することが分かる.その後,パターン1の加熱時と, パターン2の冷却時での曲線の傾きが大きく異なっていることが分かる. これが, 冷却時に 硬化度が大きく増加した原因であると考えられる. また, この結果から, 冷却時と加熱時で は屈折率の温度依存性が異なっていると考えられる. 図中の赤点線は Kamal model を用い たシミュレーション結果の硬化度に合わせた時の温度依存性であり, 青点線は従来の手法 (つまり加熱時)の温度依存性である.

この違いを生じさせる原因として、埋め込まれた光ファイバセンサ端に生じる熱残留応 力の影響があげられる. Fig 6.3.2 に示すように硬化が進展した樹脂を冷却すると、ガラスと 樹脂の熱膨張差によってフレネル反射端の樹脂に熱残留応力が生じ、屈折率が変化する. 一 方で加熱時には熱残留応力が生じても緩和するため、その影響が小さい. 硬化度算出に用い た屈折率の温度依存性は、等速昇温硬化試験の結果から、屈折率の温度依存性が硬化度に対 して線形となることを仮定している. よって、冷却時に正しく硬化度を計算するためには、 残留応力の影響を考慮した計算手法を構築する必要がある.



Fig 6.3.1 Relationship between Degree of Cure and time Relationship between refractive index and temperature for heating pattern 1 and  $2(T=40^{\circ}C)$ 



Fig 6.3.2 Residual stress due to difference in thermal expansion coefficient

*T*=50℃の条件についても同様に屈折率変化と温度の関係を Fig 6.3.3 に示す. Fig 6.3.3 を 見て分かるように,一段階目での昇温後,50℃での硬化はパターン1,パターン2のどちら の条件でもほぼ同じ屈折率変化を示す,しかし,今回は 50℃定温での硬化ではなく緩やか な冷却が起こる温度条件での硬化であった.未硬化樹脂においてこのような緩やかな冷却 時では熱残留応力が発生するとは考え難い.よって,ここまでの硬化度は高精度で測定でき ていると考えられる.その後,パターン1の加熱時と,パターン2の冷却時ではやはり曲線 の傾きが大きく異なっていることが分かる.



Fig 6.3.3 Relationship between Degree of Cure and time Relationship between refractive index and temperature for heating pattern 1 and  $2(T=50^{\circ}C)$ 

 $T=60^{\circ}$ Cの条件についても同様に屈折率変化と温度の関係を Fig 6.3.4 に示す. Fig 6.3.4 で は一段階目の昇温後, パターン 2 において硬化熱の影響で  $60^{\circ}$ Cを大きく超えた. しかし, その後の緩やかな冷却での硬化はパターン1,パターン2のどちらの条件でもほぼ同じ屈折 率変化を示す,未硬化樹脂においてこのような緩やかな冷却時では熱残留応力が発生する とは考え難い.よって,ここまでの硬化度は高精度で測定できていると考えられる.その後, パターン1の再加熱時とパターン2の冷却時では,やはり曲線の傾きが大きく異なってい ることが分かる.



Fig 6.3.4 Relationship between Degree of Cure and time Relationship between refractive index and temperature for heating pattern 1 and  $2(T=60^{\circ}C)$ 

このような結果から、冷却時と加熱時では屈折率の温度依存性は異なることが分かるが、 冷却時の温度依存性は冷却速度や冷却時における樹脂の硬化度によって変化するため、硬 化度測定を行う前に冷却時の温度依存性を考慮した硬化度測定システムの構築は厳しい.

#### 第7章 結言

本研究では、フレネル反射型光ファイバセンサを用いた硬化度測定手法の測定精度の向 上および適用範囲の拡大を目指した.その目的の達成を目指して、プリフォームに埋め込ま れる光ファイバセンサの損失を予測する手法を提案した.また、樹脂含侵工程で光ファイバ センサに生じる損失が安定する、光ファイバセンサの埋め込み方法を提案した.加えて、ポ ストキュア工程を含む温度条件での硬化度測定を行った.

まず,硬化度測定の精度向上に関して以下の知見が得られた.

- 1) 提案した損失予測式を用いることで埋め込み経路での損失予測が可能である.
- 2) プリフォームに埋め込む経路を設計することで初期光損失を低減でき, VaRTM 成形 における硬化度測定精度の向上につながる.
- 3) 光ファイバを編み込むことで、初期損失量によらず、VaRTM 成形における光損失変 化を抑制することができる.

次に,適用範囲の拡大を目指した,ポストキュア工程を含む温度条件での硬化度測定で 以下の知見が得られた.

- 冷却過程を含まないポストキュア工程では従来通り高精度での硬化度測定が可能で ある.
- 冷却過程を含むポストキュア工程では、冷却過程で硬化度を正しく計算できないことが分かった.これはフレネル反射端の樹脂に生じる熱残留応力の影響と考えられる.しかし、再加熱工程での高温での硬化度は正しく、ポストキュア工程での硬化終了判定は可能である.

文献

- (1)福田博, 邉吾一, "複合材料の力学序説", 古今書院, 1989, ISBN978-4-7722-1373-8 C3050.
- (2)福田博, "複合材料力学入門 第一章 複合材料力学のための弾性学, 材料力学の基礎", 日本複合材料学会誌, 22, 1, (1996), 19-25.
- (3)末益 博志ほか, 日本複合材料学会 (監修), "入門 複合材料の力学", 培風館 (2009)
- (4)藤岡玄紘, "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",高知工科大学大学院修士論文, (2018)
- (5)高坂達郎, "複合材料虚実の最前線, 3.近年の FRP 成形モニタリング技術とその応用", 材料,pp819-825 (2018)
- (6)藤岡玄紘, 高坂達郎, 日本複合材料学会誌, 47, pp.116-125, (2021)
- (7)M.R. Wisnom, M. Gigliotti, N. Ersoy, M. Campbell, and K.D. Potter, Composites Part A, 37, pp.522-529, (2006).
- (8)L. Mezeix, A. Seman, M. N. M. Nasir, Y. Aminanda, A. Rivai, B. Castanié, P. Olivier, and K. M. Ali, "Spring-back simulation of unidirectional carbon-epoxy flat laminate composite manufactured through autoclave process", Composite Structures, 124, (2015), 196-205
- (9)J. Mijovic, J.M. Kenny, A. Maffezzoli, A. Trivisano, F.Bellucci and L. Nicolais, "The principles of dielectric measurements for in situ monitoring of composite processing", Composites Science and Technology, Vol.49,No.3, pp.277-290 (1993).
- (10)D.E. Kranbuehl, P. Kingsley and S. Hart, G. Hasko, B.Dexter and A. C. Loos, "In situ sensor monitoring and intelligent control of the resin transfer molding process", Polymer Composites, Vol.15, No.4, 299-305 (1994).
- (11)J.S. Kim and D.G. Lee, "Analysis of dielectric sensors for the cure monitoring of resin matrix composite materials", Sensors and Actuators B, Vol.30, No.2, pp.159-164 (1996).
- (12)A. Dominauskas, D. Heider and J.W. Gillespie Jr "Electric time-domain reflectometry sensor for online flow sensing in liquid composite molding processing." Composites Part A, Vol.34, No. 1, pp. 67-74 (2003).
- (13)K. Urabe, T. Okabe and H. Tsuda, "Monitoring of resinflow and cure with an electromagnetic wave transmission line using carbon fiber as conductive elements", Composites Science and Technology, Vol.62.No.6, pp.791-797 (2002).
- (14) G.Pandey, H.Deffor, E. T. Thostenson and D. Heider, "Smart tooling with integrated time domain reflectometry sensing line for non-invasive flow and cure monitoring during composites manufacturing", Composites Part A, Vol.47, pp.102-108 (2013).

- (15)C. Buchmann, J. Filsinger and E. Ladstatter, "Investigation of electrical time domain reflectometry for infusion and cure monitoring in combination with electrically conductive fibers and tooling materials", Composites Part B, Vol.94, pp.389-398 (2016).
- (16)J. Groh, M. Lipka, J. Schür and M. Vossiek, "Wireless chipless cure monitoring sensor for fiberreinforced plastics", 2017 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium, Honolulu, USA (2017).
- (17) A.Wada, C.H. Pak, E. Kitagawa, H. Ito and Y. Sasaki, "Ultrasonic cure monitoring of GFRP laminates", Advanced Materials Research, Vol.1110, pp.82-87(2015).
- (18)S. Pavlopoulou, C.Soutis and W.J. Staszewski, "Cure monitoring through time-frequency analysis of guided ultrasonic waves", Plastics, Rubber and Composites, Vol.41, No.4-5, pp.180-186 (2012).
- (19)N. Takeda, Y. Okabe, J. Kuwahara, S. Kojima, T. Ogisu "Development of smart composite structures with small-diameter fiber Bragg grating sensors for damage detection: Quantitative evaluation of delamination length in CFRP laminates using Lamb wave sensing", Composites Science and Technology, Vol.65, No.15–16,pp.2575-2587 (2005)

# 謝辞

本研究を行うにあたり,親切,丁寧にご指導,御鞭撻をしていただいた高坂達郎教授に心 より感謝致します.また,藤岡玄紘氏をはじめとする多大な助言やご指導をしてくださった 先端機械・航空材料工学研究室の皆様に心より感謝いたします.

ありがとうございました.