

2024（令和6）年度 修士学位論文

残留応力軽減のための CFRP 積層板のスマート成形技術
に関する研究

Study on Smart Molding of CFRP Laminates for Reduction
of Residual Stress

2025 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

知能機械工学コース

1275015 塩田 貫晴

指導教員 高坂達郎

目次

第 1 章 緒言	1
1.1 研究背景	1
1.2 先行研究	3
1.3 本研究の目的	3
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の算出方法	4
2.1 光ファイバを用いた埋め込み型の屈折率測定方法	4
2.2 屈折率変化算出方法	6
2.3 硬化度算出方法	7
2.4 DSC 測定	9
2.5 高屈曲光ファイバを使用した際の物性値	10
2.5.1 樹脂の物性値	10
2.5.2 CFRP 積層板の物性値	11
2.6 T _g を考慮した新しい解析モデルの提案	13
第 3 章 FBG ひずみセンサによる CFRP 積層板のひずみ測定	14
3.1 FBG センサ ⁽¹³⁾	14
3.2 FBG センサを用いたひずみの算出方法 ⁽¹³⁾	15
第 4 章 加熱冷却繰り返し試験による屈折率変化測定	17
4.1 実験方法	17
4.2 加熱冷却繰り返し試験による屈折率変化	22
4.2.1 規定温度 50℃, 60℃および 70℃での屈折率測定	22
4.2.2 規定温度 80℃, 90℃および 100℃での屈折率測定	28
4.3 考察および新しい解析モデルの提案	34
第 5 章 ポストキュア過程における CFRP 積層板のひずみの評価	37
5.1 実験方法	37
5.2 CFRP 積層板の硬化度およびスペクトル値の測定	41
5.2.1 温度条件 1 での硬化度およびスペクトル値測定	41
5.2.2 温度条件 2 での硬化度およびスペクトル値測定	43
5.3 温度条件 1 および温度条件 2 のひずみ測定	47
5.4 冷却過程での CFRP クロスプライ積層板の FEM 解析	49
第 6 章 結言	52
謝辞	53
参考文献	54

第1章 緒言

1.1 研究背景

近年では、互いに異なる性質を持っている2つ以上の材料を組み合わせ、個々になかった性質を生み出す複合材料が注目を集めており、航空機や電子機器材料、スポーツ用品など様々なものに用いられている。工業分野において注目を集めた最大の要因は、繊維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastics: FRP)の誕生である^{1,2)}。FRPは、母材マトリックスの樹脂を強化材となる極細径の繊維を用いて強化された樹脂である。FRPの母材に使われている樹脂は、一般的に金属と比較すると軽量ではあるが、強度が低い。それを補強するために、優れた強度を持っている極細径の強化繊維を組み合わせることにより、FRPは軽量かつ高強度という双方の材料の優れた特徴を獲得した。FRPで用いられる樹脂と極細径の繊維は様々な種類があるため、組み合わせ方により個々の性質も変化する。一般的によく用いられているFRPとしては、CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics)とGFRP(Glass Fiber Reinforced Plastics)が挙げられる。CFRPは炭素繊維を強化繊維として用いたものであり、鉄の1/5の軽さでありながら鉄と同等以上の強度、振動減衰性、鉄の約2倍の高剛性など非常に優れた特徴を有している。そのため、強度が必要でありかつ、軽量化を目標としている製品の使用に適している。しかしながら、成形が困難かつ手間がかかるため、他のFRPと比べて非常に高価である。また、GFRPはガラス繊維を強化繊維として用いたものであり、電気絶縁性、耐水性、断熱性、耐食性、対候性などに優れている。またFRPの中では最も安価のため様々なものに使用され、工業材料としても多く使用されている。

FRPは組み合わせ方によって様々な種類があり、用途や形状、個数などによって変化するため、成形する方法も様々な種類がある。大まかな分類としては、中間期材の状態によって乾式成形と湿式成形が挙げられる³⁾。その中でも、航空機などの高い品質が求められる製品では、成形時に加熱や加圧処理を行う、オートクレーブ成形(Vacuum bag Autoclave: AC)という手法が用いられている。オートクレーブ成形は乾式成形であり、繊維に樹脂を浸透させ半硬化状態にしたプリプレグというものを型にはめ込み積層させる。その後、真空処理を行い、減圧、脱気したままオートクレーブと呼ばれる、加熱・加圧成型釜に入れて、加熱処理、加圧処理をしながら成形していく方法である。加圧状態かつ同時に減圧を行うことにより、樹脂内の気泡を減らすことができる。そのため、繊維への樹脂浸透性を向上させることができ、複雑な形状でも高強度かつ高品質の製品を成形することが可能となる。例えば、航空機では主翼や胴体のような大型の主要構造部位にCFRPが適用されているが、それらの部位のほとんどがオートクレーブ成形によるものである。しかしながら、大型のオートクレーブは特殊な炉が必要なため、設備投資費や設備維持費が高いという問題点もある。このことから高コストなオートクレーブ成形からの脱却を目指し、非オートクレーブ成形法(Out-of-Autoclave: OoA)が注目を集めている。また、RTM(Resin Transfer Molding)などの液状複合材成形(Liquid Composite Molding: LCM)の開発も進められている³⁾。RTM成形は湿式成形の一つであり、予め強化繊維を成型型に配置して、キャピコア型に密閉した状態で液状の母材である樹脂を注入・含浸させる成形法である。RTM成形では、オートクレーブ成形のような高コストを抑えることができ、複雑形状の一体成形が可能となる。また、クローズ成形のため、成形品の両表面が綺麗であり品質のばらつきが低いというメリットもある。しかしながら、RTM成形でもプレス機や金型を使用するため、安くない設備投資費は必要となる。このRTM成形をさらに安価にするために開発された成形法が、VaRTM成形(Vacuum-assisted Resin Transfer Molding)である。VaRTM成形では、片型のみ成型型に強化繊維を積層し、プラスチックフィルムなどで覆って真空処理を施した後、液状の樹脂を含浸させる。この成形

法では、大型・複雑形状の製品を一体成形することが可能であり、大掛かりな設備を不要であるため、設備投資費も安価である。一方でデメリットとして、温度の均一化が難しいことや、厚みや強化構造が一樣ではないため、樹脂が硬化する速度にムラが生じて、不均一化による残留応力の発生などの問題も有している。

大型や複雑な形状の FRP 製品を成形する際に、温度勾配によって硬化度の不均一化やばらつきが生じやすいことが知られている⁴⁾。そのため、FRP の母材となる樹脂の硬化度というのは、成形過程において非常に重要な情報である。樹脂の硬化不良を無くして、完全に硬化させるための最も単純な方法として、樹脂が完全に硬化しきったと言えるまで余分に時間を設けて、炉の中で加熱することである。しかしながら、この単純な方法では製造サイクルが低下し、炉の稼働時間も増加する。その結果、コストの増加や生産効率の悪さが問題となってくる。そこで、センサーを用いてリアルタイムで硬化度を測定し、製品ごとに最適な成形時間、適切温度を決定することは、生産性の効率向上およびコスト低減、品質保証の観点からも非常に重要な情報となってくる。これまでも最適な成形条件を求めるために、成形条件の異なる複数の試験片を成形して強度試験を行われてきた。これにより、成形条件が製品の品質に与える影響を評価することが一般的に行われてきた。しかしながら、このような試行錯誤のような成形条件の探索方法は非常に効率が悪く、人員や手間、コストや時間効率も悪い。これらのことから我々もセンサーを用いて、硬化過程をリアルモニタリングする方法に着目した^{5,6)}。硬化度のモニタリングには、伝統的に誘電分析 (DEA)^{7,8)} が用いられているが、DEA ではセンサー自身が大きいいため FRP に埋め込んだ際にその部分が欠陥となってしまう。よって、FRP の運用中에서도継続してモニタリングするには、本センサーを使用することは困難である。また、非接触での測定が可能であることから超音波を用いた硬化度のモニタリングも研究が行われている^{9,10)}。しかし超音波測定では、FRP 内部の局所的な情報を取得することは困難である。そこで、筆者らはこれらの手法と比較を行い、FRP 内部への埋め込みが容易である、細径・繊維状の光ファイバセンサに着目した。

我々が開発したフレネル反射型光ファイバセンサによる硬化度測定手法は、これまでの様々な硬化度測定に適用してきた。しかしながら、これまで本測定手法がポストキュア過程を含んだ硬化条件の硬化度測定に使用された事例は少なかった。本研究でも使用しているエポキシ樹脂の硬化方法には、常温硬化、常温硬化をさせた後に加熱硬化(ポストキュア)をする方法、オートクレーブで一次硬化させ、型から外して一般的な炉で再加熱して硬化(ポストキュア)する方法などがある。また、プリプレグを用いた熱硬化性 FRP 積層板の製造過程において、ある一定の温度で完全硬化させた場合、冷却時に層内に熱残留応力が生じる。残留応力が引張の場合はトランスバースクラック発生応力を低下させる。この熱残留応力が FRP の積層板の強度を低下させる原因の一つとなっており、残留応力は成形中の温度と使用温度との差が影響している。よって残留応力低減のために、より低い温度で硬化させるとよい。しかし、低温硬化では長時間の加熱が必要であり、完全硬化しない可能性もある。そのために、硬化度約 80% から安価な炉でポストキュアを行い、完全硬化させていくことが可能である。そのため、実用性の観点からみても、熱硬化性 FRP 製品はポストキュアを含んだ硬化条件で成形することが多く、このポストキュア過程のモニタリングに関する研究も行われている¹¹⁾。しかし、最適な成形条件を求めスマート成形制御を実現するには、成形中の硬化度に加えて、冷却時に層内に発生する熱残留応力の測定も重要なパラメータとなってくる。また、ポストキュアを行うことにより、成形中の温度変化、型から外した際の成形誘起変形も起こりうるため、残留応力も変化することが考えられる。そこで、我々は成形中の層内残留応力を測定する方法として、FBG センサ (Fiber Bragg Grating) に着目した。FBG センサは一般には材料に組み込んで、光ファイバ方向のひずみを測定するために利用される。しかし断面方向に現在、様々な成形条件での強化繊維に生じた残留応

力の測定が可能となっており、成形過程において、FBG センサを埋め込むことにより、成形中の硬化による収縮ひずみおよび熱残留ひずみの測定が可能であることが分かっている¹²⁾。しかし、硬化度と成形誘起ひずみを同時にリアルタイムモニタリングした事例は少なく、また、ポストキュアなど成形条件とひずみの関係も明らかとなっていない。

1.2 先行研究

先行研究として、これまでに我々は FRP 成形時に、光ファイバセンサを用いた硬化度測定手法の開発に関する研究を行ってきた。単純な光学系を持ち、光ファイバの端部を垂直に切断するだけでセンサを製造できるため、運用コストも非常に低く、高速でありかつ高精度という特徴を持っているフレネル反射型光ファイバセンサに着目して、硬化度測定システムの開発を行ってきた。また、フレネル反射型光ファイバセンサに生じる後方散乱光の影響を除去し、樹脂の屈折率をリアルタイムで測定可能とする手法が開発されてきた。本センサにより測定された屈折率変化から、高精度での硬化度の推定が可能であることが明らかとされており、単純な板材などの形状のみでなく実用的な 3D 複雑形状の製品に適用し、高精度での硬化度測定が可能であることも明らかとされている。よって我々は、フレネル反射型光ファイバセンサを用いて、二段階の加熱硬化の温度条件および再加熱前に冷却過程を含めた、ポストキュア過程を想定した温度条件でエポキシ樹脂の硬化度モニタリングを行った。また、Kamal model というエポキシ樹脂の硬化反応とよく一致する、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比較を行い、正当性を評価してきた。その結果、再加熱を行った後の最終硬化度は、Kamal model とのシミュレーション結果と非常によく一致しているため、ポストキュア過程を含んだ温度条件での硬化終了判定に適用できることが明らかとなった。しかし硬化前に冷却した場合、冷却過程では、冷却開始時から再加熱時に測定された硬化度と Kamal model によるシミュレーションに差異が生じた。そこで我々は、差異が生じた原因として測定された屈折率に着目した。その結果、冷却時の屈折率の温度依存性は加熱硬化時の温度依存性とは異なっているが、冷却過程でも加熱硬化時の温度依存性を使用していたことが、差異が生じた原因の一つだと明らかとなった。また、温度依存性が加熱時と冷却時で異なった原因として、熱膨張による残留応力が影響していると考えられた。

1.3 本研究の目的

本研究の目的はポストキュア過程を含んだ温度条件において、硬化前でも精確な硬化度を得るために、冷却時の温度依存性を測定し、新たなパラメータとして硬化度算出式に組み込むことである。また CFRP クロスプライ積層板において、成形中の硬化度のリアルタイムモニタリングを行い、FBG センサを用いてポストキュア過程後のひずみの測定を行うことで成形コストの削減および残留応力の低減が可能となる、スマート成形技術の実現を目指した。

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の算出方法

2.1 光ファイバを用いた埋め込み型の屈折率測定方法

光ファイバとは、石英ガラスやプラスチックで形成された細い繊維状の物質である。図 2.1.1 に光ファイバの構造図を示す。光ファイバは中心となるコアとその外側のクラッド、さらに外側にある被覆の3重の構造になっている。コアとクラッドを比較すると、コアはクラッドと比べて反射率が高く設計されている。また全反射という現象により、反射光はコア内部に閉じ込められた状態で、伝搬されていく。屈折率の違いによる、境界面ですべての光が反射する様子(全反射)を図 2.1.2 に示す。屈折率の高い物質 1 から屈折率の低い物質 2 に到達した時、入射する光は角度を変えて侵入していく。また、光の入射角度が小さくなるにつれ、透過する角度も比例して小さくなっていき、境界面に対して平行に近づいていく。しかし、光が入射する角度が更に小さくなりある一定の角度(臨界角)以下になると、光は物質 2 に侵入することができなくなり、全反射が起こる。

我々がセンサーとして着目し採用した光ファイバは、光が光ファイバの端部に到達した際に端面で生じる、フレネル反射を利用している。そのため、我々はこの光ファイバセンサをフレネル反射型光ファイバセンサと呼んでおり、本センサーによって、取得された手法を提案している^{5,6)}。フレネル反射かた光ファイバを用いた屈折率測定の概略図を図 2.1.3 に示す。

本研究で硬化度を測定する際に使用した光源について、説明する。外部から光ファイバセンサに入射する光によるノイズを抑制するために、過干渉性が低い SLD(Super Luminescent Diode)光源を採用している。SLD 光源は、中心波長が 1320nm である、Thorlabs の S5FC1021S を使用している。また受光器としては、Thorlabs の PM320E を使用しており、2ch での光量測定が可能である。硬化度測定用のプログラムについては Labview2016 を用いて作成しており、反射光量と熱伝対により測定された温度を、リアルタイムでモニタリングすることが可能である。図 2.1.3 では、SLD 光源から入射された光が光ファイバ内部を伝搬していく。接続損失によって幾分かのエネルギーを失っていき、光ファイバの端部へと到達する。その際、光ファイバ端部では入射光が樹脂とガラスの境界面で、屈折率の不一致によりフレネル反射が生じる。その後、フレネル反射光はサーキュレータを介して受光器へと伝わっていく。また本研究では、長期安定性に優れる SLD 光源を使用していることから、光源の光強度のモニタリングは行っていない。

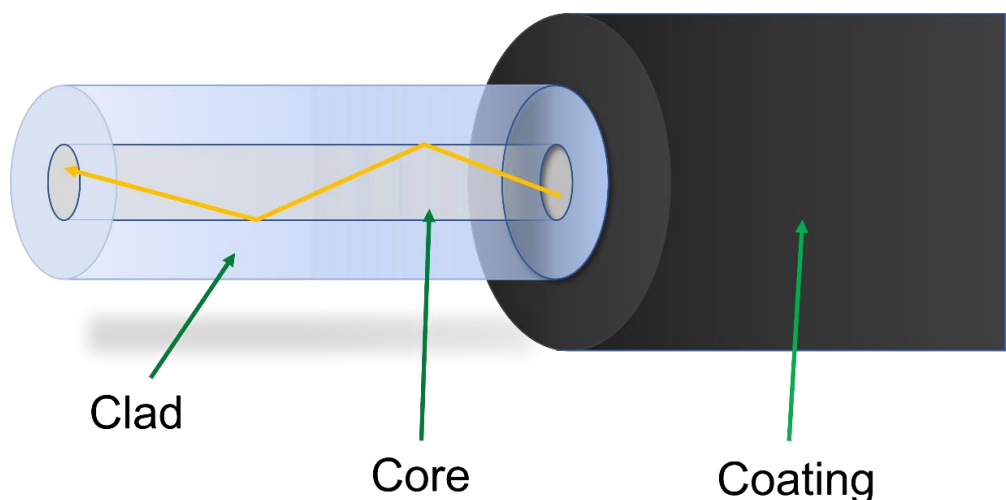


Fig.2.1.1 Schematic view of optical fiber sensor.

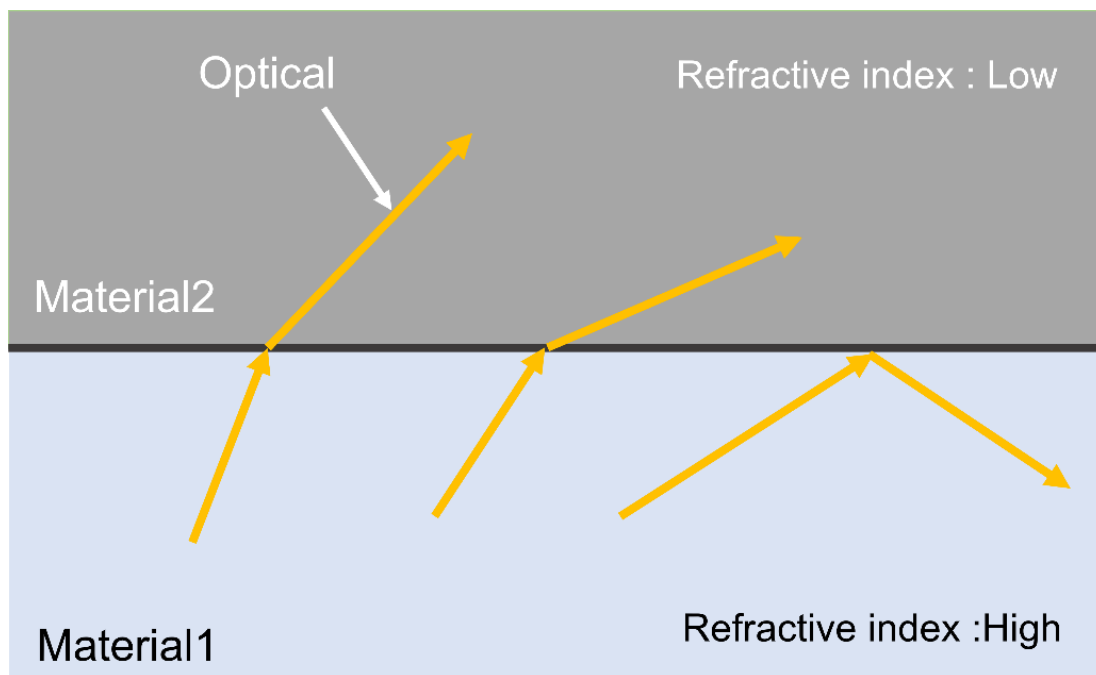


Fig. 2.1.2 Total reflection of caused by difference in refractive index.

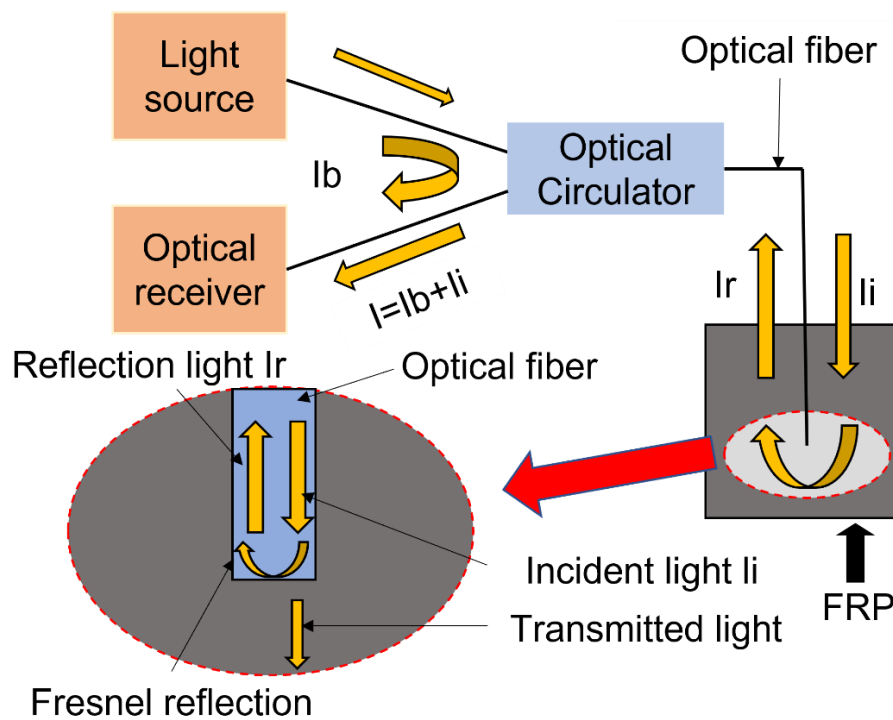


Fig.2.1.3 Schematic view of refractive index measurement by Fresnel-based optical fiber sensor.

2.2 屈折率変化算出方法

光ファイバ端面での反射光量は平面光波の垂直入射の式で表すことができ、式(2.1.1)に示す。

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{I - I_b}{I_i} = \frac{(n_{eff} - n)^2}{(n_{eff} + n)^2} \quad (2.2.1)$$

ここで、 R は光ファイバ端面での反射率、 I_r は光ファイバ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 は光ファイバに入射することなく受光器へと戻る光量、 n は樹脂の屈折率、 n_{eff} は光ファイバの有効屈折率を示す。

本測定手法では、光ファイバの接続部や光ファイバが曲げられている部分からの反射光、サーキュレーターにおいての樹脂に到達する前に途中で受光器側に光が戻るなどの後方散乱光が生じる。この後方散乱光が光ファイバの端面で発生するフレネル反射に加わる。そのため、屈折率を算出するためには後方散乱光 I_b を除去するための補正が必要がある。しかし、端面への入射光量 I_i は接続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、あらかじめ屈折率が既知である樹脂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 (2.2.2) で示すことが出来る。

$$\frac{I_{ref} - I_b}{I_i} = \frac{(n_{eff} - n_{ref})^2}{(n_{eff} + n_{ref})^2} \quad (2.2.2)$$

以上の式 (2.2.1), (2.2.2) より以下の関係式 (2.2.3) が成り立つ。

$$R = \frac{I - I_b}{I_{ref} - I_b} = \frac{(n_{eff} - n)^2 (n_{eff} + n_{ref})^2}{(n_{eff} + n)^2 (n_{eff} - n_{ref})^2} \quad (2.2.3)$$

式 (2.2.3) では、 I_b 以外の値は既知であるが、 I_b を精確に測定するのは困難である。よって、安定した屈折率測定を行うために、 I_b が I_{ref} へ及ぼす影響を防ぐ必要がある。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。測定光量の変化による樹脂の屈折率変化 Δn との関係は、以下の式 (2.2.4) で示すことが出来る。

$$I = \Delta I + I_s \text{ when } n = \Delta n + n_s \quad (2.2.4)$$

以上の式 (2.2.3), (2.2.4) より以下の式 (2.2.5), (2.2.6) が得られる。

$$\frac{I_s - I_b}{I_{ref} - I_b} = \frac{(n_{ref} - n_r)^2 (n_{eff} + n_{ref})^2}{(n_{eff} + n_r)^2 (n_{eff} - n_{ref})^2} \quad (2.2.5)$$

$$\frac{I_s + \Delta I - I_b}{I_{ref} - I_b} = \frac{(n_{eff} - n_r - \Delta n)^2 (n_{eff} + n_{ref})^2}{(n_{eff} + n_r + \Delta n)^2 (n_{eff} - n_{ref})^2} \quad (2.2.6)$$

ここで、以下のように項を置き換える。

$$\eta_{air} = \sqrt{R_{air}} = \frac{n_{eff} - 1}{n_{ref} + 1}, \quad \eta_s = \sqrt{R_s} = \frac{n_{eff} - n_r}{n_{ref} + n_r}, \quad v = \frac{\Delta I}{I_{air} - I_b} \approx \frac{\Delta I}{I_{air}} \quad (2.2.7)$$

ここで、 η は振幅反射率、 v 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、 $I \gg I_b$ であるから、式 (2.2.7) で示されているように I_b 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、樹脂の屈折率変化 Δn について解くことにより以下の式 (2.2.8) が得られる。

$$\frac{\Delta n}{n_{eff} + n_r} = \frac{\eta_s(1 + \eta_s) + \eta_{air}^2 v \pm (a + \eta_s)\sqrt{\eta_s^2 + \eta_{air}^2 v}}{1 - (\eta_s^2 + \eta_{air}^2 v)} \quad (2.2.8)$$

以上から式 (2.2.8) 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 を求めることが出来る。

2.3 硬化度算出方法

硬化度の算出は、式 (2.2.7), (2.2.8) によって算出された屈折率変化曲線を用いることにより行われる。一般的に、光の屈折率は変化量が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の影響との比較を行うと十分に小さいが、樹脂の温度が屈折率に与える影響は大きい。そのため、硬化過程において温度変化が存在する場合、温度による影響を排除しなければならない。式 (2.2.4) および (2.2.7) から求め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出来る。ここで、測定開始温度 T_s での基準屈折率を硬化前の樹脂の屈折率とし、任意の時間の硬化度 α 、温度 T における屈折率変化を $\Delta n(\alpha, T)$ と定義すると、樹脂の屈折率変化の温度依存性は以下の式 (2.3.1) および (2.3.2) で示すことが出来る。

$$\Delta n(0, T) = \frac{dn}{dT}(0) \times (T - T_s) \quad (2.3.1)$$

$$\Delta n(1, T) = \Delta n(0, T_s) + \frac{dn}{dT}(1)(T - T_s) \quad (2.3.2)$$

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示し $\alpha = 1$ の時硬化領域、 $\alpha = 0$ の時未硬化領域とする。式 (2.3.1) および (2.3.2) で示した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。よって、任意の時間の硬化度 α 、温度 T における屈折率変化 $\Delta n(\alpha, T)$ は以下の式(2.3.4)で示すことが出来る。

$$\Delta n(\alpha, T) = \Delta n(0, T)(1 - \alpha) + \Delta n(1, T)\alpha \quad (2.3.4)$$

式 (2.3.4) を置き換えると,

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \Delta n(0, T)}{\Delta n(1, T) - \Delta n(0, T)} \quad (2.3.5)$$

式 (2.3.5) に式 (2.3.1) および (2.3.2) を代入すると, 以下の式 (2.3.6) が得られる.

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \frac{dn}{dT}(0)(T - T_s)}{\Delta n(1, T_s) + \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T - T_s)} \quad (2.3.6)$$

しかし, $\Delta n(1, T)$ は測定開始温度 T_s に依存するため, 使用しやすい指標ではない. そこで, 指標を参照温度 T_0 とおき, 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として, 以下に示す変数 (2.3.7) を指標として定義し, 図 2.3.1 に樹脂硬化による屈折率の変化と温度の関係を示す.

$$\Delta \tilde{n}(1, T) = \Delta n(1, T_0) - \Delta n(0, T_0) = \Delta n(1, T_s) + \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T_0 - T_s) \quad (2.3.7)$$

よって,

$$\alpha = \Delta \tilde{n}(1, T_0) - \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T - T_0) + \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T - T_s) \quad (2.3.8)$$

となるため, 式 (2.3.6) および (2.3.8) より

$$\alpha = \frac{\Delta n(\alpha, T) - \frac{dn}{dT}(0)(T - T_s)}{\Delta \tilde{n}(1, T_0) + \left\{ \frac{dn}{dT}(1) - \frac{dn}{dT}(0) \right\} (T - T_0)} \quad (2.3.9)$$

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 (2.3.9) 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 ARALDITE® LY5052 であり, 硬化剤が ARADUR® 5052CH である.

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 より, 以下の式 (2.3.10) で求められる. 光強度から屈折率を算出するには測定開始温度での屈折率 n_s が必要であり, 測定開始温度 T_s に依存することに注意する必要がある.

$$n_s = \frac{dn}{dT}(0) \times (T_s - T_0) + n_0 \quad (2.3.10)$$

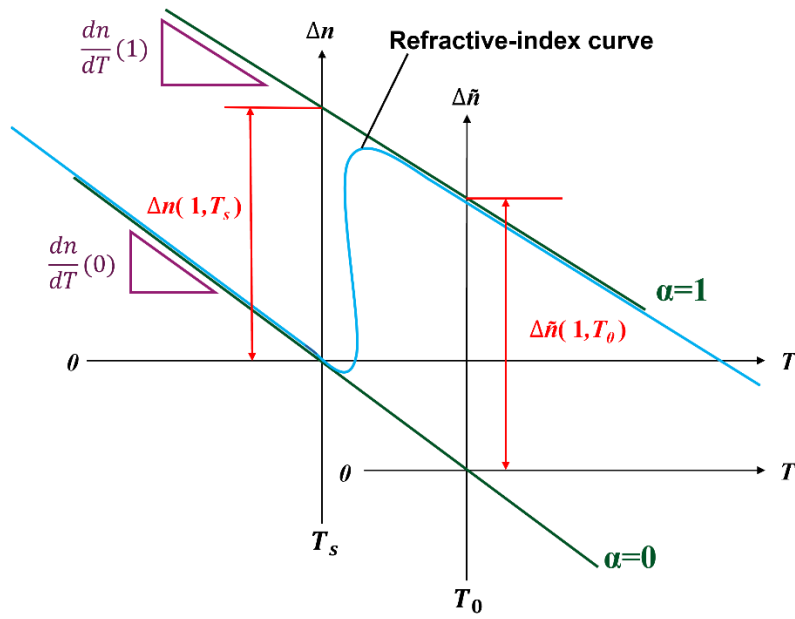


Fig.2.3.1 Relationship between refractive index change due to resin curing and temperature.

2.4 DSC 測定

DSC (Differential Scanning Calorimeter : 示差走査熱量計) は、ある一定の熱を与えながら基準物質と試料の温度を測定し、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反応や、タンパク質の熱変性、でんぷんの糊化などの観測が可能である。

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、熱化学モデルを使用して求めた硬化度を使用している。

測定された熱量を $\dot{q}$ とすると、硬化度は以下の式 (2.4.1) で示すことが出来る。

$$\alpha_{DSC}(t) = \frac{\int_0^t \dot{q} dt}{\int_0^{t_e} \dot{q} dt} = \frac{\int_{T_0}^T \dot{q} dT}{\int_{T_0}^{T_e} \dot{q} dT} \quad (2.4.1)$$

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 (2.4.1) を硬化速度の式に変形したものを式 (2.4.2) に示す。

$$\frac{d\alpha_{DSC}}{dt} = \frac{\dot{q}}{\int_0^{t_e} \dot{q} dt} = \frac{dT}{dt} \frac{\dot{q}}{\int_{T_0}^{T_e} \dot{q} dT} \quad (2.4.2)$$

DSC 測定により得られる熱量 $\dot{q}$ 、時間、温度の関係から式 (2.4.1) および (2.4.2) を用いることにより硬化度、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 がある。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 を用いて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 (2.4.3) および (2.4.4) に示す。また、各物性値は表 2.4.1 に示す。

$$\frac{d\alpha_{DSC}}{dt} = (k_1 + k_2\alpha_{DSC}^m)(1 - \alpha_{DSC})^n \quad (2.4.3)$$

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (2.4.4)$$

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、 α_{DSC} 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_1 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。式 (2.4.3) および (2.4.4) を時間積分することで、任意の温度条件での硬化度を測定することが出来る。

Table.2.4.1 Calculation parameters of degree of cure of ARALDITE[®] LY5052 ARADUR[®] 5052CH⁵⁾

m	0.34885
n	1.7610
E_2	50.78×10^3
A_2	73310
k_1	10^{-6}
R	8.315

2.5 高屈曲光ファイバを使用した際の物性値

2.5.1 樹脂の物性値

本研究室では、以前から研究で使用していた標準光ファイバから高屈曲光ファイバへと変更した。高屈曲ファイバとは、標準光ファイバと比較して、曲げ損失への高い耐性を持っている光ファイバである。図 2.1.1 で示したようなコア内の光エネルギーをコアの中心に集めることによって、曲げた際の損失を少なくしている。よって、本研究で高屈曲光ファイバを用いるために、参照硬化温度で硬化度算出のためのパラメータ取得を行った。

図 2.5.1 に物性値を求めた際の屈折率変化曲線を示す。温度条件は、使用しているプリプレグの参照温度 130℃は固定とし、130℃までの昇温速度を 0.5℃/min, 1℃/min, 2℃/min, 5℃/min で実験を行った。130℃まで昇温後、0.5℃/min, 1℃/min では 30 分保持、2℃/min では 50 分保持、5℃/min では 1 時間保持させ、完全硬化させた。完全硬化させた後、室温まで戻した。

図 2.5.1 に示した屈折率変化曲線から、表 2.5.1 に本実験で取得した物性値を示す。

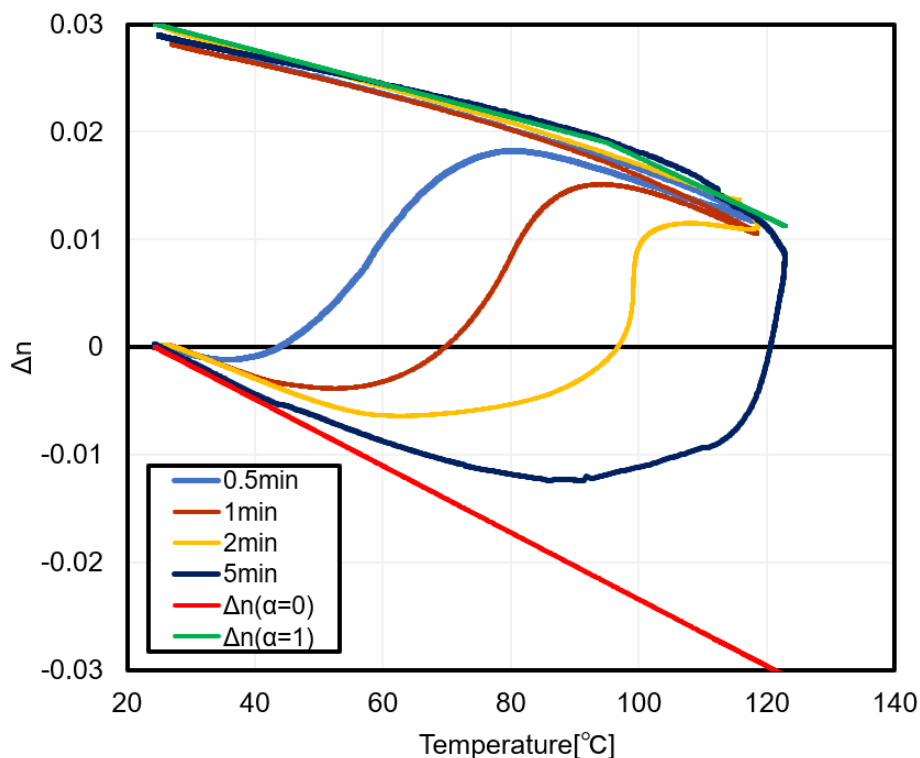


Fig.2.5.1 Relationship between refractive index change and temperature. (resin)

Table.2.5.1 Calculation parameters of degree-of-cure ARALDITE

$dn/dT(0)$	-3.10×10^{-4}
$dn/dT(1)(T < T_0)$	-1.56×10^{-4}
$dn/dT(1)(T \geq T_0)$	-2.78×10^{-4}
$\Delta n(1, T_0)$	4.09×10^{-2}
T_0	103°C

2.5.2 CFRP 積層板の物性値

本研究では、CFRP 積層板においても高屈曲光ファイバを使用するため CFRP 積層板の物性値を測定した。物性値の取得について、本研究の実験方法でも詳細を示すが、 0° 層 5 枚、 90° 層 5 枚を重ねた計 10 枚の積層板を 2 つ用意する。それらを 90° を向かい合わせて重ねていく。その際、その間に高屈曲光ファイバと熱電対を埋め込み、完全硬化させた。温度条件について、本実験で使用しているプリプレグの参照硬化温度である 130°C は固定した。昇温速度は $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の 3 パターンで完全硬化させた。

図 2.5.2 に高屈曲光ファイバを用いた際の CFRP 積層板の屈折率変化曲線を示す。図 2.5.2 に示した屈折率変化曲線から、表 2.5.2 に CFRP 積層板の物性値を示す。

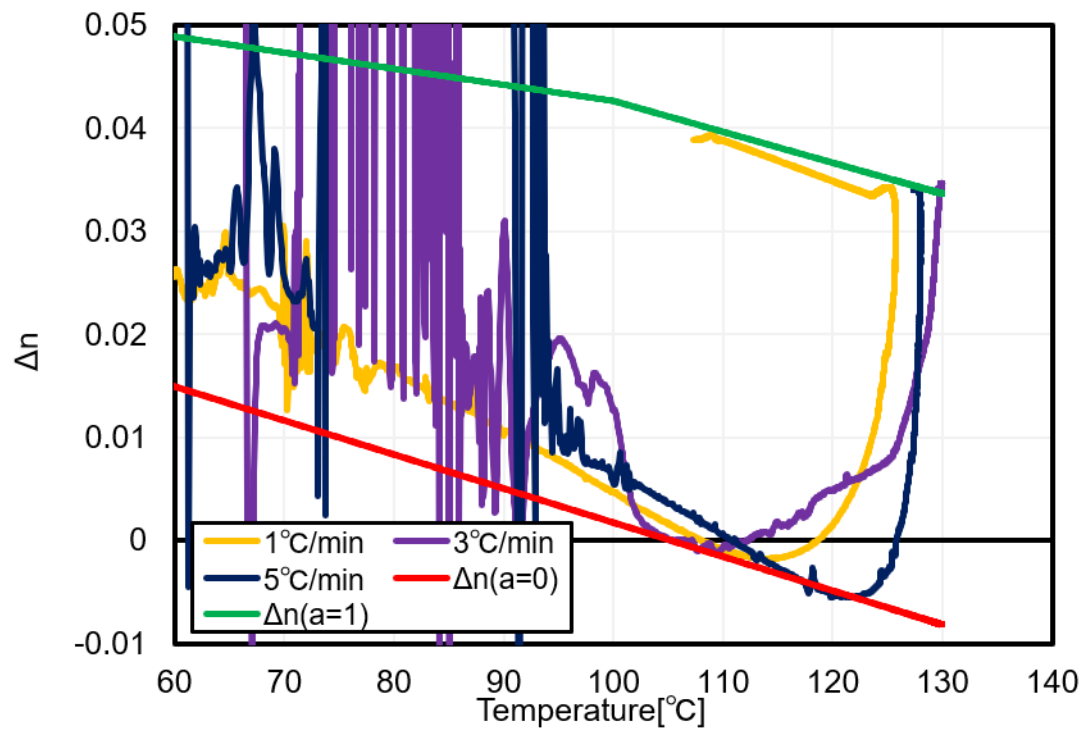


Fig.2.5.2 Relationship between refractive index change and temperature (CFRP laminates)

Table.2.5.2 Calculation parameters of degree-of-cure of CFRP laminates

$dn/dT(0)$	-3.85×10^{-4}
$dn/dT(1)(T < T_0)$	-1.56×10^{-4}
$dn/dT(1)(T \geq T_0)$	-2.78×10^{-4}
$\Delta \tilde{n}(1, T_0)$	4.75×10^{-2}
T_0	103°C

2.6 T_g を考慮した新しい解析モデルの提案

我々はフレネル反射型光ファイバセンサによって、測定された光量から屈折率変化を算出し、得られた屈折率変化から硬化度を推定する方法を提案してきた。図 2.6.1 に屈折率が硬化度に比例して変化するモデルと本研究で提案する新しい解析モデルを示す。これまでの研究では、硬化度は屈折率に比例して変化すると想定していた。しかし、実際には完全硬化時の屈折率は、完全硬化時のガラス転移点 T_g(Glass Transition Temperature)によって変化するが、硬化度が低い場合にはガラス転移点は現れない。また、図 2.6.2 に示すように硬化度が 60%を超えるとセンサ先端には熱および硬化応力が発生して屈折率に影響を与えてしまう。一方で、従来の想定していた完全硬化時の屈折率曲線は、これらの応力が影響したものになるが、硬化度が低い場合にはこの影響は現れない。そして硬化度が低い場合、図 2.6.1 の点線のように、センサ先端に生じる応力の影響を受けない屈折率曲線に到達し、硬化度に比例して屈折率が変化する。しかし、硬化度が 60%を上回るとセンサ先端に生じる応力の影響を受けた曲線に到達するように変化していくと考えられる。よって本研究では、この屈折率変化曲線および T_g 変化曲線を求めるために、加熱冷却を繰り返し行い、樹脂の屈折率測定試験を行った。

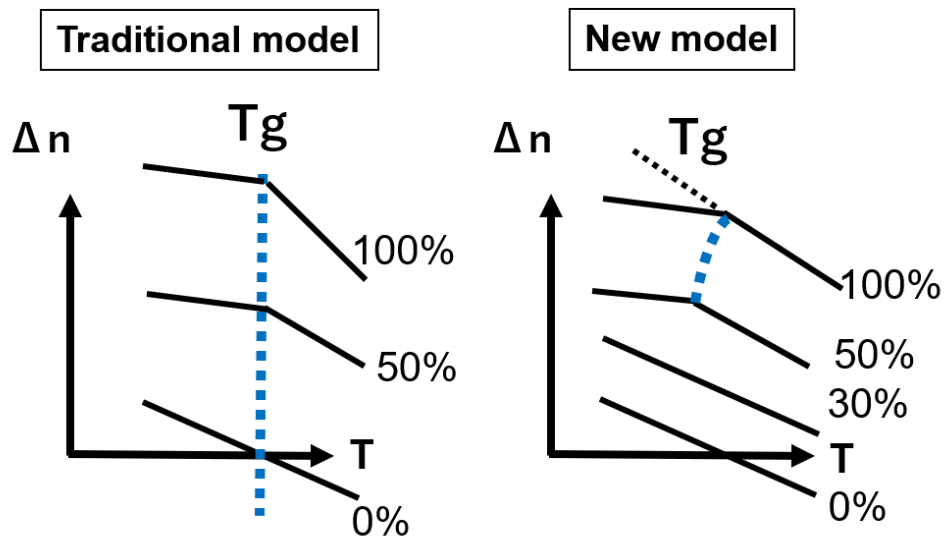


Fig.2.6.1 Analysis model of calculation of degree of cure from relationship between temperature and refractive index variation.

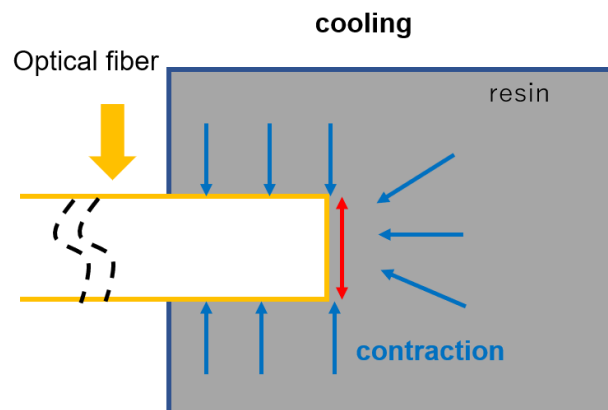


Fig.2.6.2 Resins adjacent to an optical fiber subject to stress during molding.

第3章 FBG ひずみセンサによる CFRP 積層板のひずみ測定

3.1 FBG センサ⁽¹³⁾

FBG (Fiber Bragg Grating) センサとは、温度、ひずみが増変したときに加工されたコアが伸縮または膨張して、光波長が増変して検出されるセンサである。以下に FBG センサの特徴を示す。

- (1) 温度、加速度、ひずみ、圧力、振動の測定など応用範囲が広い
- (2) 耐熱性、耐久性が高い
- (3) 電磁ノイズに強く、既設のセンサへ影響を及ぼさない
- (4) 高精度で長距離での測定が可能

また、図 3.1 に FBG センサの構造を示す。FBG センサは屈折率の高い透明なコアと屈折率が低いクラッドの二重構造になっており、その外側を被膜で覆っている。また、FBG センサはグレーティングを介して高出力ビームをコアに照射することで、周期的な屈折率分布(ブラッグ格子)を生じさせたものである。光源から照射された光は第 2 章 2.1 の図 2.1.2 のように全反射しながら Bragg Grating に侵入していく。広帯域光がブラッグ格子に到達すると、ブラッグ波長をもつ狭帯域光が反射する。このピーク波長を調べることで、ひずみを得ることができる。一方で、FBG センサの断面に非軸対称応力が加わった場合、光ファイバの有効屈折率に方向性が生じる。それにより、2 種類のブラッグ波長をもつ狭帯域反射光が生じる。ブラッグ波長が互いに近い値であるならば、その影響はスペクトル幅の増加として現れる。ブラッグ波長が互いに十分異なるならば、2 つのピークを持つ反射スペクトルが得られる。

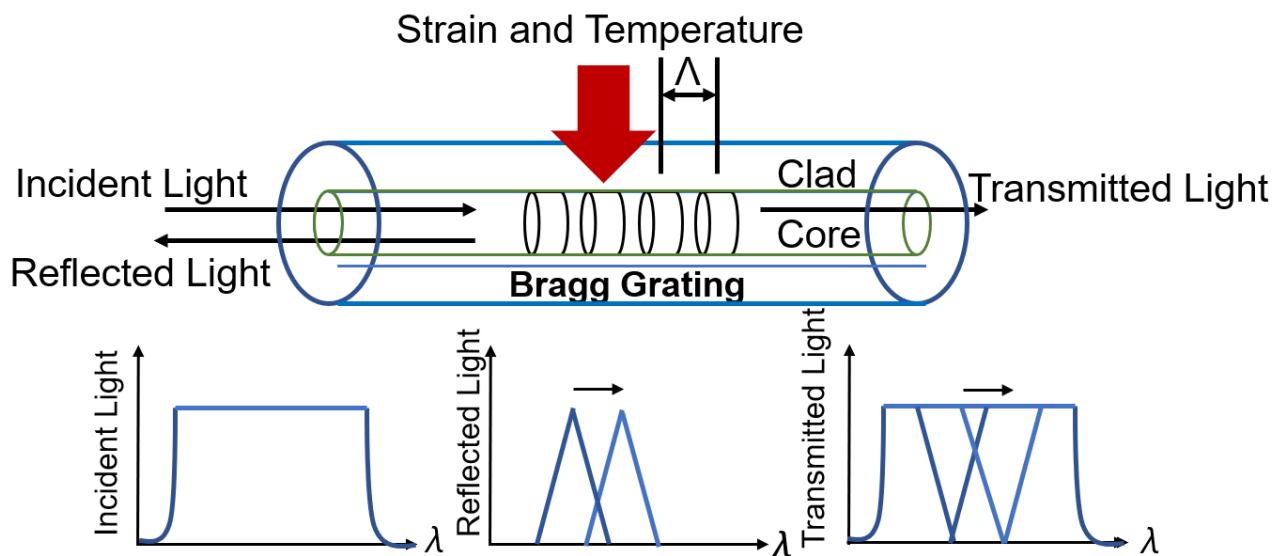


Fig.3.1 Schematic of FBG sensor optics

3.2 FBG センサを用いたひずみの算出方法⁽¹³⁾

次に FBG センサによる対象のひずみの算出方法を以下に記載する。広帯域のスペクトルを持った光線がグレーティング加工されたコアに入射すると、屈折率が周期的に変化している部分の反射は式(3.2)に示したように、ブラッグ波長と呼ばれる特定の波長に対してのみ、互いに強めあう方向に干渉する。これによって、FBG センサは光線の特定の波長成分のみを反射し、それ以外の波長をすべて透過させることができる。

$$\lambda_B = 2nd \quad (3.2.1)$$

ここで、 λ_B はブラッグ波長、 n はFBGの屈折率、 d はブラッグ格子間隔である。

光ファイバのコア屈折率を一般的な値である 1.46 とすると、FBG センサとして一般的なシングルモード光ファイバを使って製作されたブラッグ波長 1550nm の場合には、格子間隔はおよそ 0.53 μ m であり FBG の全長が 10mm では格子数 18,800 となる。

また、ブラッグ格子間隔と屈折率はともにひずみや温度が負荷されると変化する。そのため、ブラッグ波長も変化し、ブラッグ波長のシフト量 $\Delta\lambda$ とひずみ・温度が線形的に変化することが知られている。よって本研究では、波長シフト量とひずみ、温度の関係として次式を用いた。

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \left[1 - \frac{n_0^2}{2} \{p_{12} - \nu_s(p_{11} + p_{12})\} \right] (\varepsilon_3 - \alpha_s \Delta T) + \left(\alpha_s + \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dT} \right) \Delta T \quad (3.2.2)$$

ここで、 n_0 はそれぞれひずみと温度変化がない状態におけるコアの屈折率、 λ_0 はブラッグ波長である。

また、 ν_s は光ファイバのポアソン比であり、 p_{11} 、 p_{12} はポッケルス定数、 α_s は光ファイバの熱膨張係数である。T と ΔT は室温と室温からの温度変化であり、 $(\varepsilon_3 - \alpha_s \Delta T)$ は温度変化によるひずみを考慮した場合の軸方向ひずみ ε_3^s であり、温度変化が 0 のときのひずみを示す。よって式(3.2.2)を用いると、波長シフトからひずみや温度変化を求めることが可能となる。

本研究で使用した FBG センサのひずみ依存性、温度依存性を式(3.2.3)および式(3.2.4)にそれぞれ示す。

$$\left[1 - \frac{n_0^2}{2} \{p_{12} - \nu_s(p_{11} + p_{12})\} \right] = 0.7368 \quad (3.2.3)$$

$$\left(\alpha_s + \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dT} \right) = 6.207 \times 10^{-9} \Delta T^2 + 5.672 \times 10^{-6} \quad (3.2.4)$$

式(3.2.3)と式(3.2.4)を式(3.2.2)に代入することで、ひずみについて解くことができ式(3.2.5)が得られる。

$$E = \frac{\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} - 6.207 \times 10^{-9} \Delta T^2 - 5.672 \times 10^{-6} \Delta T}{7.368 \times 10^{-7}} + \alpha_s \Delta T \quad (3.2.5)$$

図 3.2.1 に FBG センサを用いて測定した，樹脂の硬化中に生じるひずみと温度の関係を示す．この結果から，硬化中の微小なひずみの測定が可能だということが分かっている．

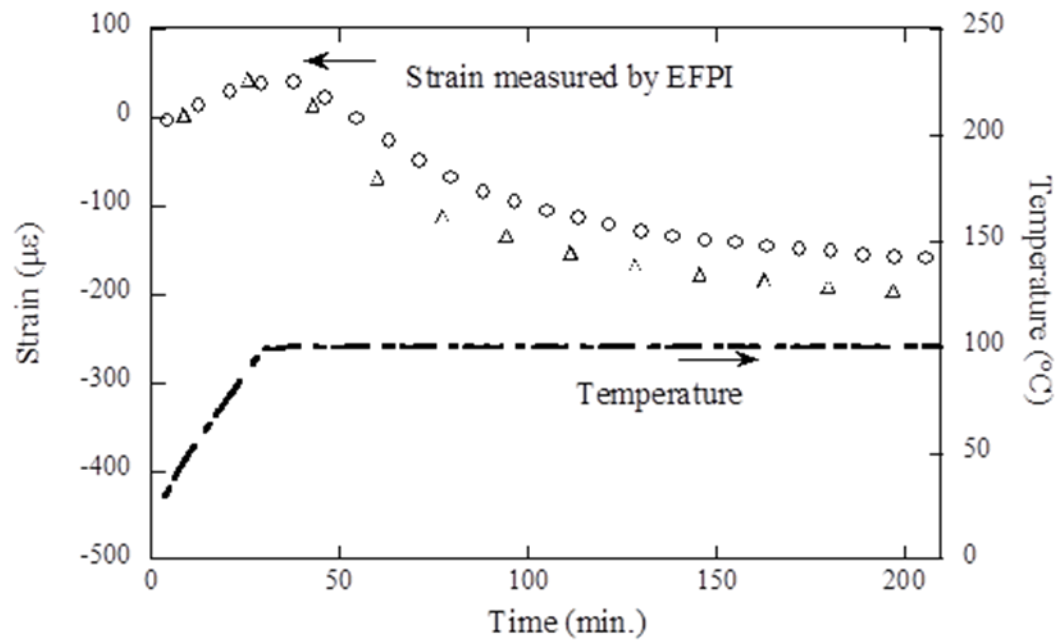


Fig.3.2.1 Relationship between Strain of curing and Temperature ⁽¹⁴⁾

第4章 加熱冷却繰り返し試験による屈折率変化測定

4.1 実験方法

図 4.1.1 に本研究で使用した光ファイバセンサの屈折率測定の概略図を示す。

本研究で屈折率測定に使用しているエポキシ樹脂は、主剤が ARALDITE® LY5052 であり、硬化剤が ARADUR® 5052CH である。これらを混合比 100:38 で混合させる。混合する際に、棒でかき混ぜ気泡が入るため、真空ポンプによって脱泡処理を行う。図 4.1.2 に ARALDITE® LY5052、図 4.1.3 に ARADUR® 5052CH を示す。図 4.1.4 のように切り抜かれた台形状のシリコン型に樹脂を充填し、熱電対と高屈曲光ファイバセンサを埋め込んで屈折率測定を行った。図 4.1.5 に SLD 光源、図 4.1.6 に Optical power Meter を示す。また、光ファイバは被膜を剥ぎ変性エタノールで綺麗に拭き、端部はファイバカッターで垂直にカットする。図 4.1.7 に光ファイバを平面切断するためのカッターを示す。

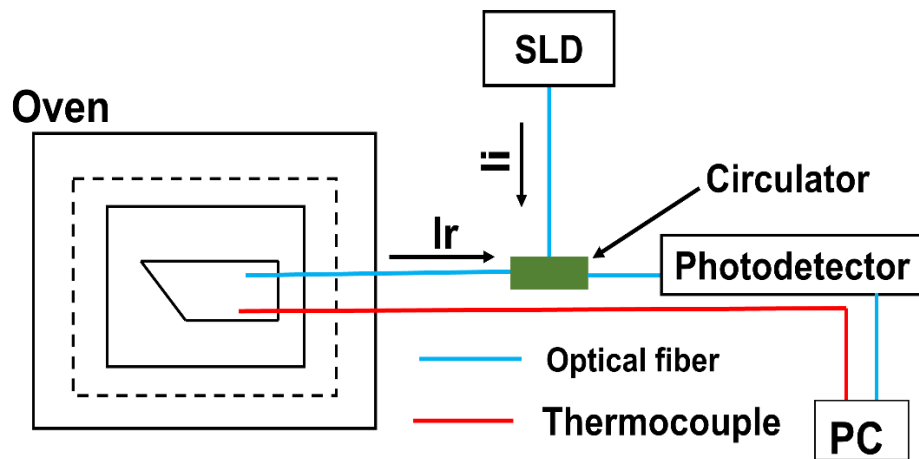


Fig.4.1.1 Schematic view of measurement of refractive index change of epoxy resin.



Fig.4.1.2 ARALDITE® LY5052

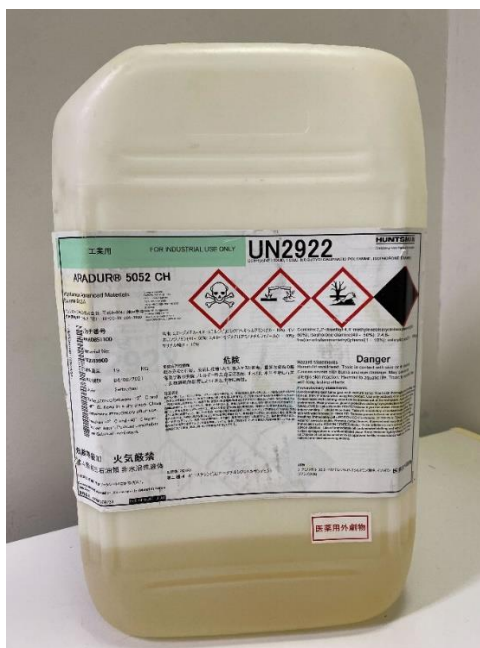


Fig.4.1.3 ARADUR® 5052CH

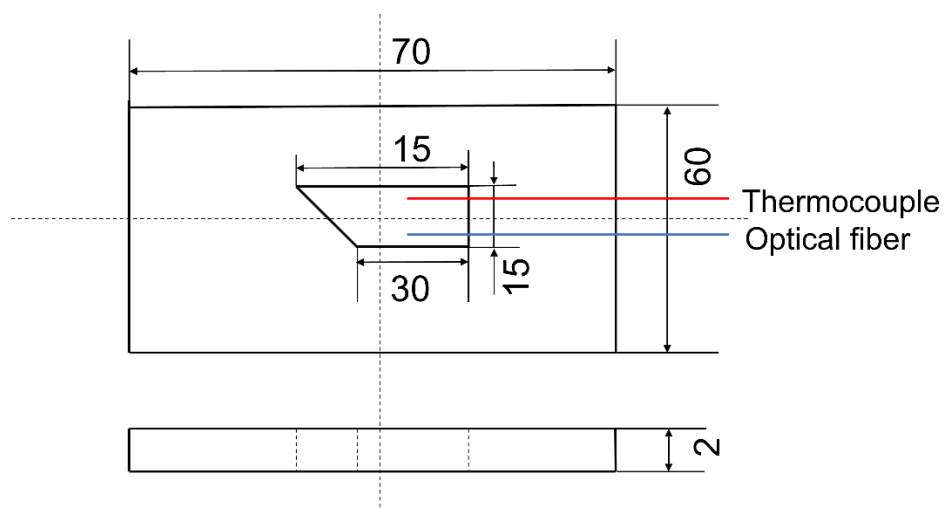


Fig.4.1.4 Silicon mold for cure monitoring of epoxy resin



Fig.4.1.5 SLD light source (S5FC1021S,1310nm, Thorlabs)



Fig.4.1.6 Optical power meter (PM320E, Thorlabs)

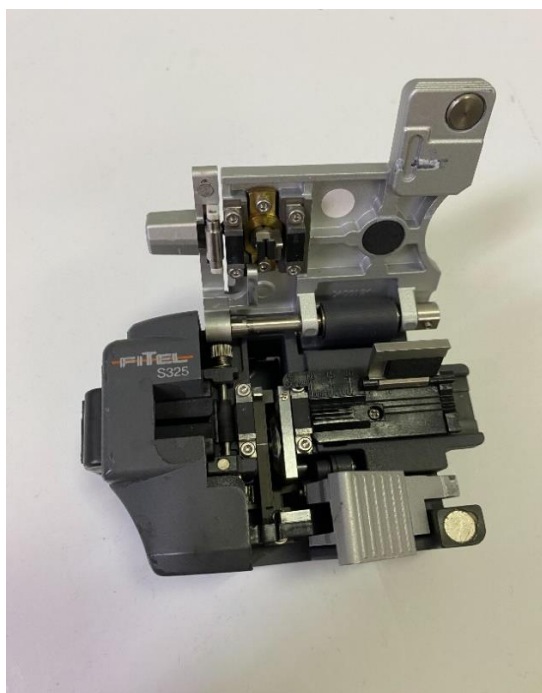


Fig.4.1.7 Cutter for exclusive use of the 125 μ m optical fiber

図 4.1.8 および図 4.1.9 に屈折率測定に用いた炉および炉内での様子を示す。熱電対および光ファイバは、図 4.1.9 で示された位置にある排気口から炉内に引き込み、シリコン型に挟んで樹脂内に端部を入れている。なお、外部からの入射光の防止や正確な昇温条件を行うため、加熱および保温、冷却中は熱電対および光ファイバを損傷または屈曲させない程度に、排気口外部に付いている金属製の小窓を閉扉した。



Fig.4.1.8 Multi oven (ASONE:MOV-300S)



Fig.4.1.9 Experimental set-up measurement of refractive index change in the oven

本研究では冷却時の温度依存性を得るために、加熱冷却試験を繰り返し行い屈折率測定を行った。その際に、 50°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C および 100°C を規定温度として、6つの温度条件を用意した。まず規定温度まで昇温させる、加熱中にパソコンでモニタリングを行い、規定温度まで到達したのを確認後、炉を開放し炉内の下側にある空間に保冷剤を置く。これにより樹脂の温度が 5°C 急冷したのをパソコンによるモニタリングで確認後、再び規定温度まで昇温させる。この加熱冷却を樹脂が完全硬化するまで繰り返し行った。なお炉を開閉する際に、炉内に風を吹き込まないように注意しなければならない。

4.2 加熱冷却繰り返し試験による屈折率変化

4.2.1 規定温度 50℃、60℃および 70℃での屈折率測定

屈折率を測定した際の温度条件で、規定温度が 50℃、60℃および 70℃を図 4.2.1.1 に示す。

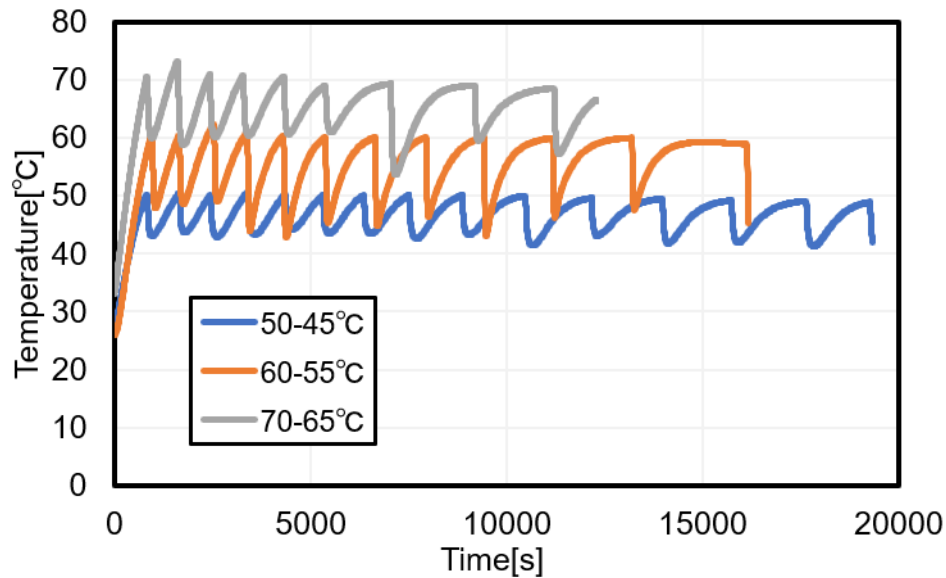


Fig.4.2.1.1 Relationship between temperature and time (50,60,70)

図 4.2.1.2 に規定温度 50℃の温度条件での屈折率変化曲線を示す。図 4.2.1.2 に示すように、加熱中は樹脂の屈折率は減少しつつ傾きは減少した。樹脂内の温度が規定温度まで到達後、炉を開放して約 45 秒かけ 5℃急冷した。冷却中は樹脂の屈折率は増加したが傾きは減少した。これらを完全硬化まで繰り返した結果、完全硬化に近づくにつれて屈折率の傾きは減少していった。

次に、冷却部分の屈折率変化曲線を図 4.2.1.3 に示す。硬化は冷却中には進まないため、屈折率は温度に対して線形になる。そして急冷開始時は熱電対が測定された温度が追いついていない。そのため、屈折率が線形になる冷却部分だけ抽出した。

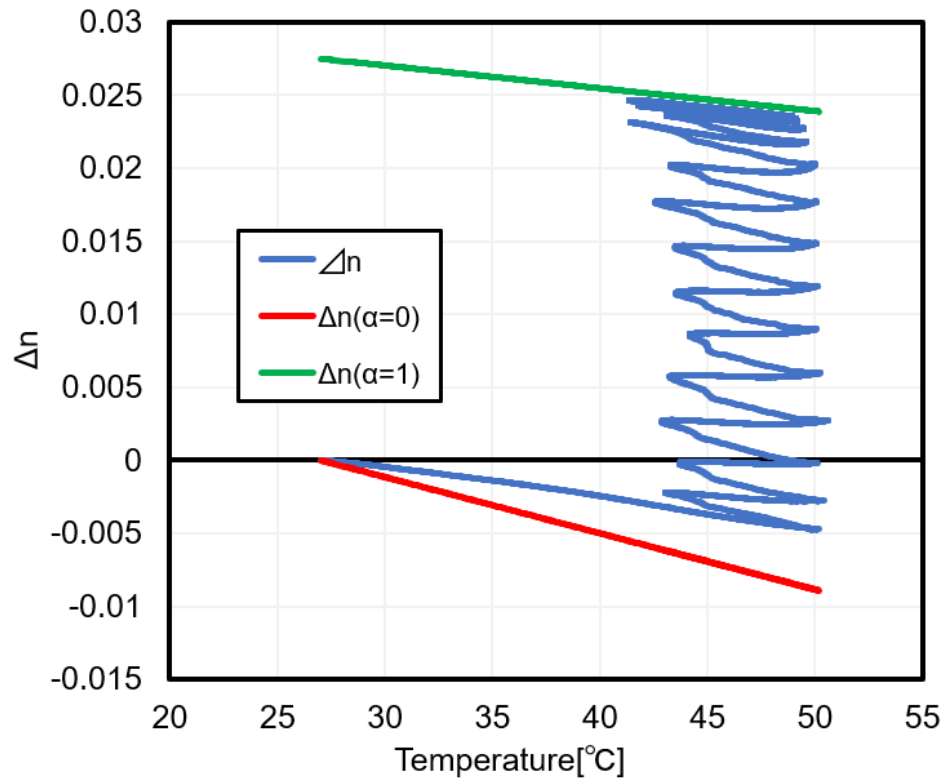


Fig.4.2.1.2 Relationship between refractive index change and temperature (heating and cooling between 50-45 $^{\circ}\text{C}$)

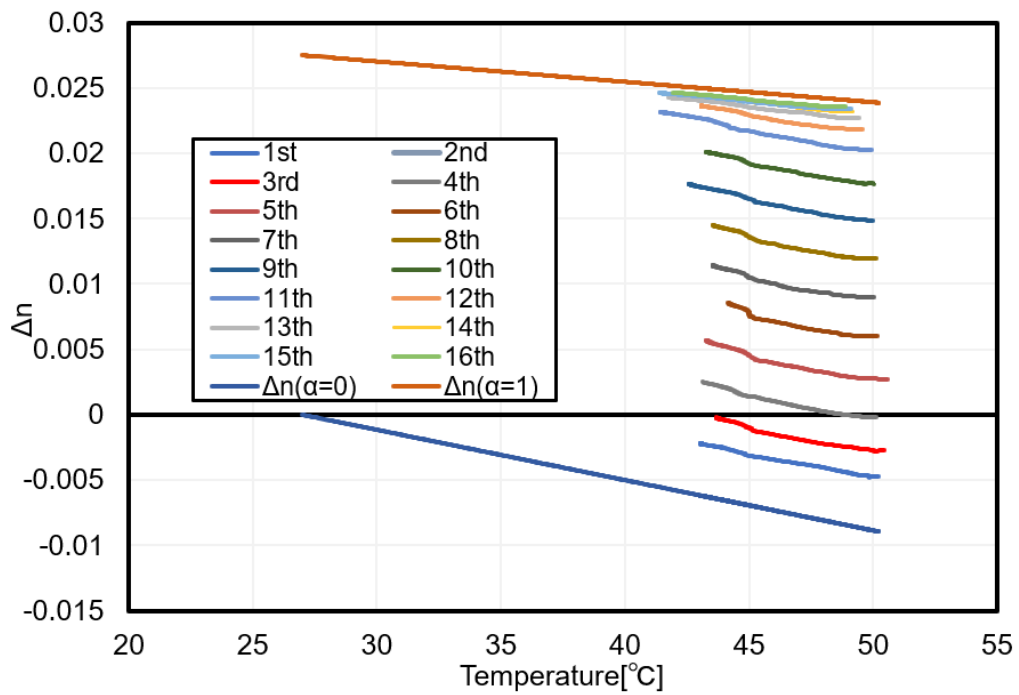


Fig.4.2.1.3 Relationship between refractive index change and cooling temperature(50-45 $^{\circ}\text{C}$)

50-45°Cでの屈折率と温度の曲線の傾きと硬化度の関係を図 4.2.1.4 に示す。なお、冷却部分の硬化度は測定結果では精確ではないため、Kamal model によるシミュレーションで計測されたものを使用した。50-45°Cの温度条件では、屈折率の傾きは硬化度が 70%付近まで一定の傾きであることが分かった。また、硬化度が約 70%を超えると、傾きは急激に上昇し、硬化度に比例して完全硬化時の傾きに近づくことが明らかとなった。

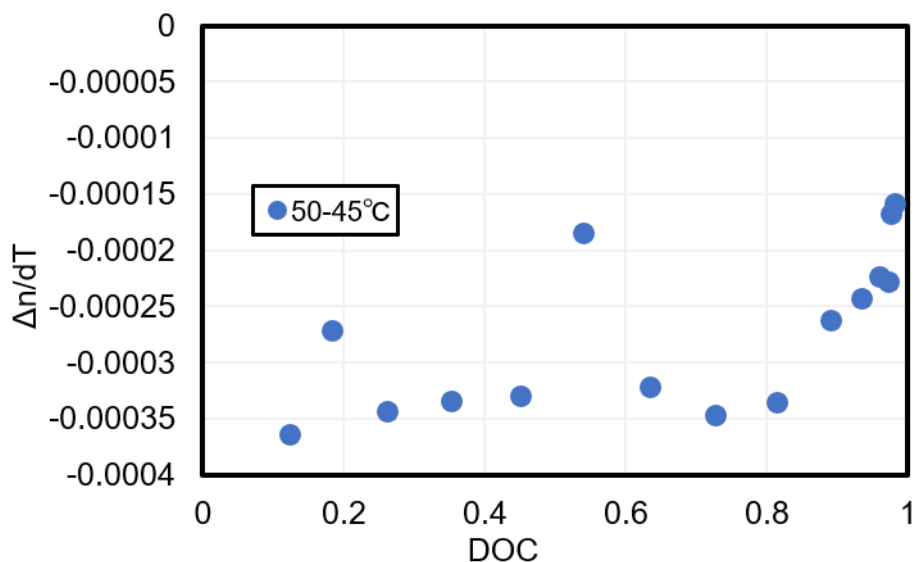


Fig.4.2.1.4 Relationship between slope of refractive index and DOC (50-45)

また、図 4.2.1.5 に規定温度 60°Cの温度条件での屈折率変化曲線を示す。規定温度が 60°Cの場合でも同様に、加熱中の樹脂の屈折率は減少し傾きも減少した。規定温度 60°Cに到達後は、約 35 秒かけて 5°C急冷した。一方で、冷却中は屈折率が増加し、傾きは減少した。これらを完全硬化まで繰り返した結果、完全硬化に近づくにつれて、屈折率の傾きは減少していった。

次に、冷却部分の屈折率変化曲線を図 4.2.1.7 に示す。規定温度が 50°Cの温度条件と同様に、屈折率が線形となる冷却部分だけ抽出した。

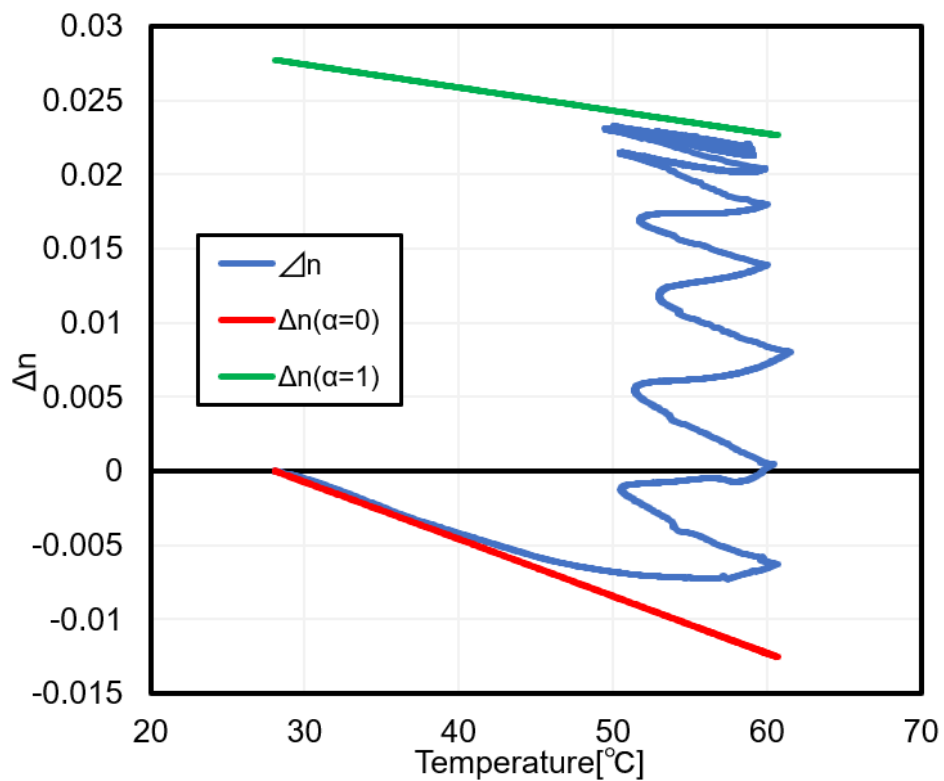


Fig.4.2.1.6 Relationship between refractive index change and temperature (heating and cooling between 60-55°C)

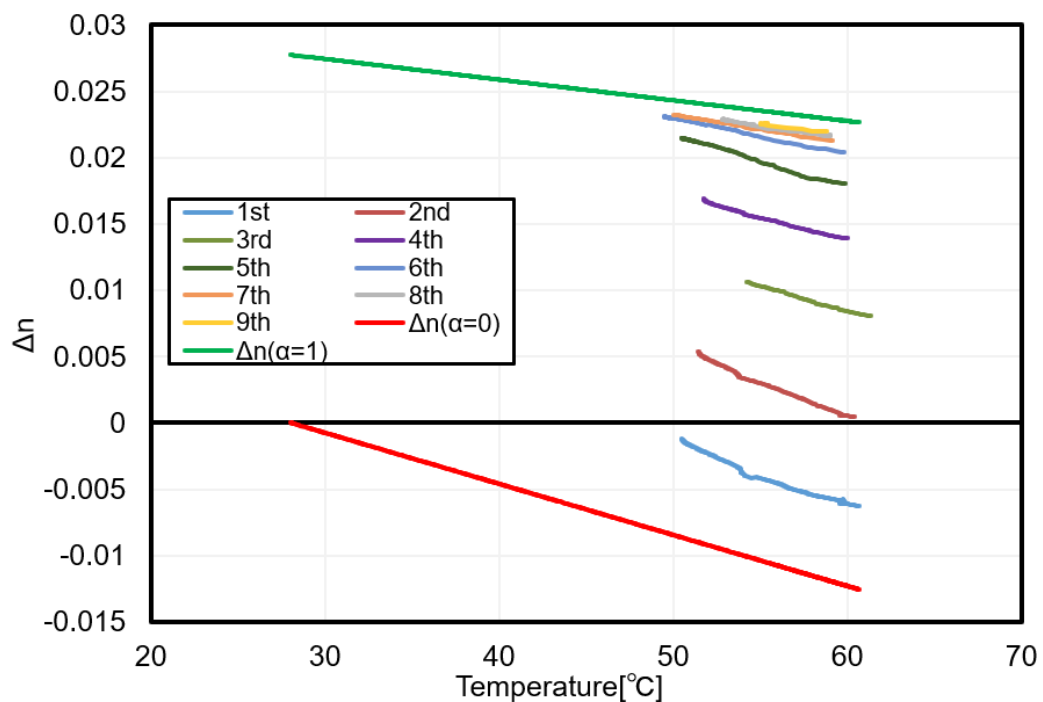


Fig.4.2.1.7 Relationship between refractive index change and cooling temperature(60-55°C)

次に、60-55°Cでの屈折率と温度の曲線の傾きと硬化度の関係を図 4.3.2.1.8 に示す。60-55°Cの温度条件でも規定温度 50°Cの温度条件と同様に、屈折率の傾きは硬化度が 70%付近まで一定の傾きであることが分かった。また、硬化度が約 80%を超えると、傾きは急激に上昇し、硬化度に比例して完全硬化時の傾きに近づくことが明らかとなった。

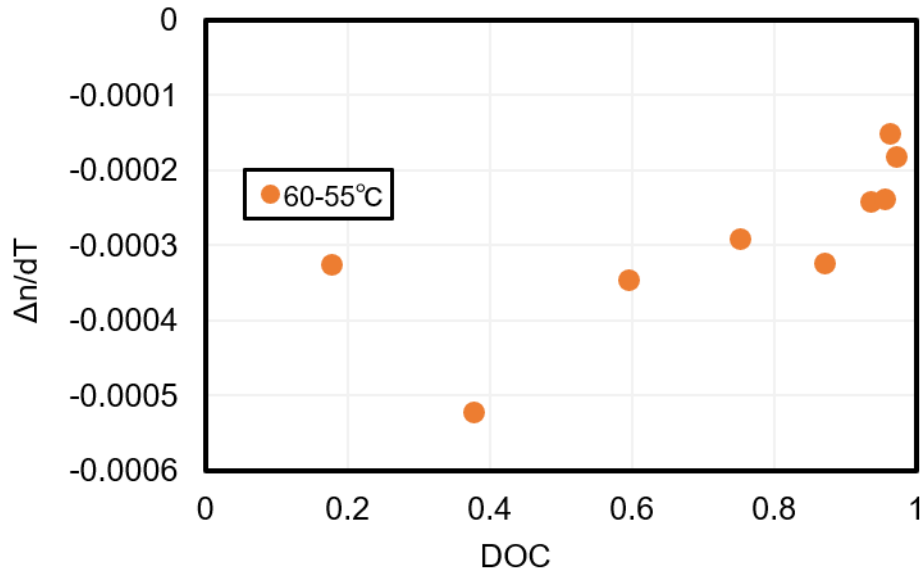


Fig.4.2.1.8 Relationship between slope of refractive index and DOC (60-55)

次に，規定温度が 70℃の温度条件での屈折率変化曲線を図 4.2.1.9 に示す．規定温度 70℃に到達後は，約 30 秒かけて 5℃急冷した．規定温度が 70℃の場合でも 50℃，60℃の温度条件と同様な形となった．

次に，冷却部分の屈折率変化曲線を図 4.2.1.9 に示す．屈折率が線形となる冷却部分だけ抽出した．

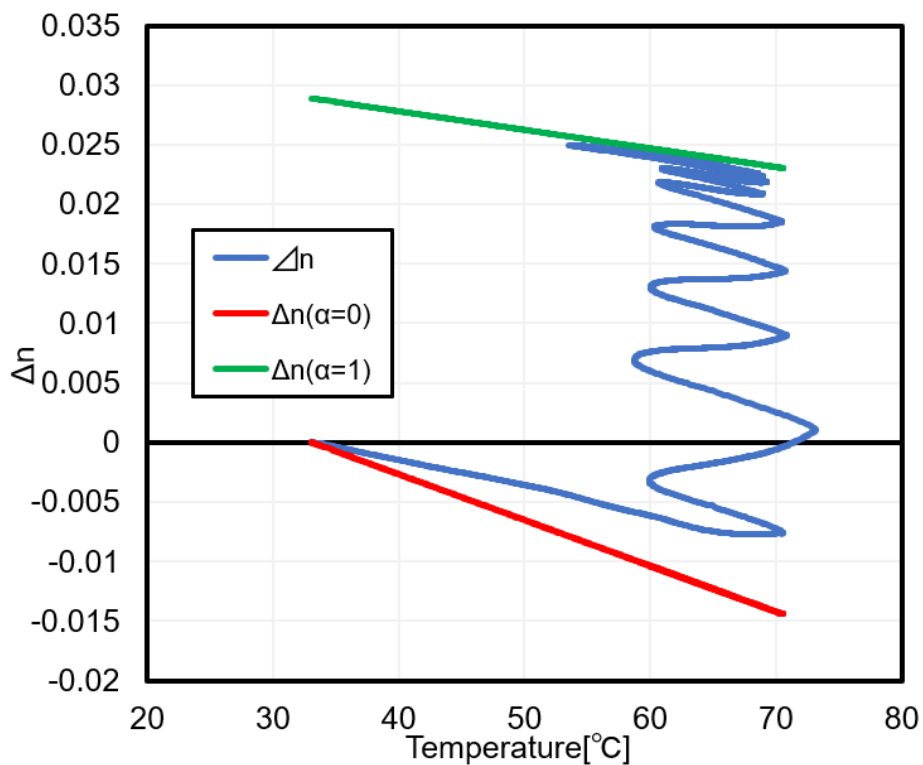


Fig.4.2.1.9 Relationship between refractive index change and temperature (heating and cooling between 70-65℃)

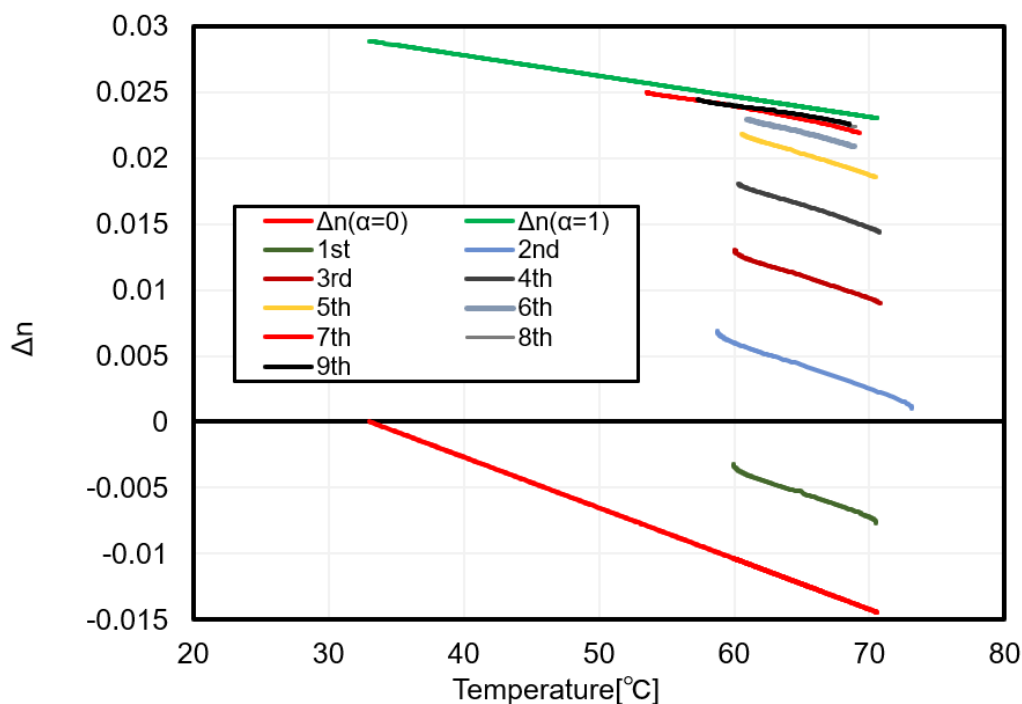


Fig.4.2.1.10 Relationship between refractive index change and cooling temperature(70-65°C)

次に、70-65°Cでの屈折率と温度の曲線の傾きと硬化度の関係を図 4.2.1.11 に示す。70-65°Cの温度条件でも規定温度 50°Cの温度条件と同様に、屈折率の傾きは硬化度が 76%付近まで一定の傾きであることが分かった。また、硬化度が約 76%を超えると、傾きは急激に上昇し、硬化度に比例して完全硬化時の傾きに近づくことが明らかとなった。

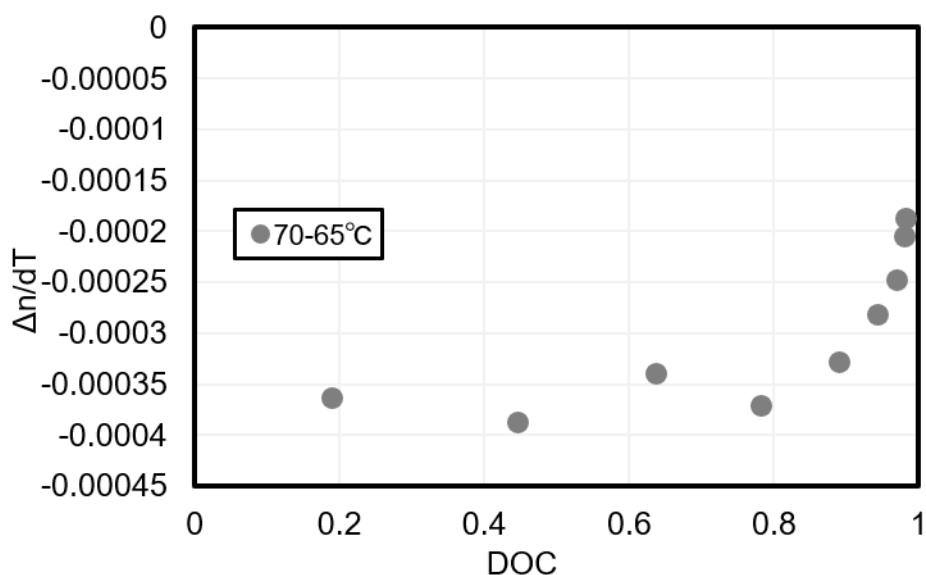


Fig.4.2.1.11 Relationship between slope of refractive index and DOC (70-65)

これらの結果から、規定温度 50°C、60°Cおよび 70°Cでの屈折率変化曲線では、 T_g が顕著に現れたのは硬化度が約 78%だった。また、従来の解析モデルではすべての硬化度において、傾きが硬化度に比例すると仮定していた。しかし、屈折率変化の傾きはこれら 3つの温度条件で硬化度 70%付近まで一定となったことから、従来のモデルが誤りだということが明らかとなった。

4.2.2 規定温度 80℃, 90℃および 100℃での屈折率測定

屈折率を測定した温度条件について、規定温度が 80℃, 90℃および 100℃を図 4.2.2.1 に示す。冷却を行う際、熱電対で測定された温度のリアルモニタリングで規定温度や 5℃を目視で確認している。そのため、熱電対では温度の反映にズレが生じている点や高温からの急冷は時間が短い点により、規定温度が 80℃以上での温度条件では約 10℃の急冷となっている。しかし、冷却時の温度依存性の測定には問題ないため続行した。

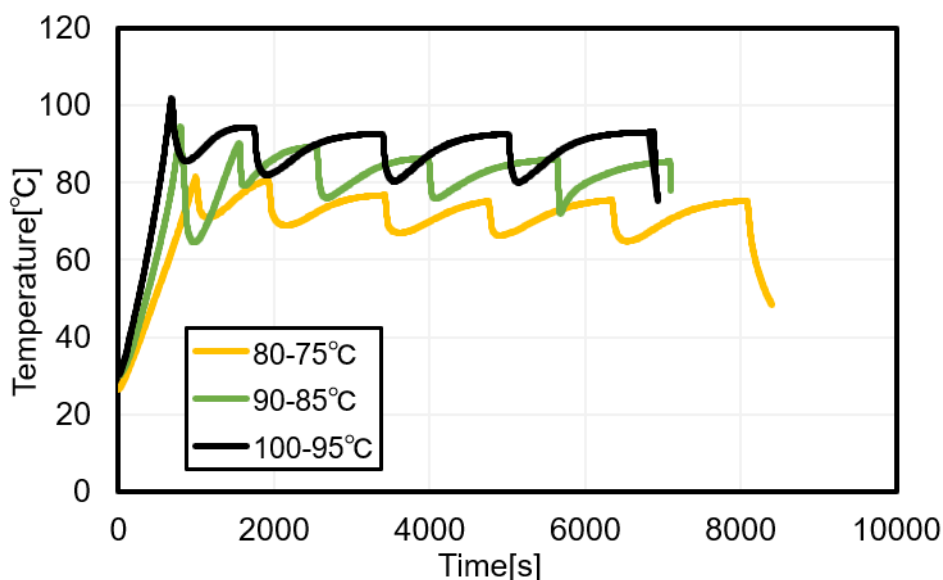


Fig.4.2.2.1 Relationship between temperature and time (80,90,100)

図 4.2.2.2 に規定温度 80℃の温度条件での屈折率変化曲線を示す。図 4.2.2.2 に示すように、加熱中は樹脂の屈折率は減少しつつ傾きは減少した。樹脂内の温度が規定温度まで到達後、炉を開放して約 20 秒かけ 5℃急冷した。冷却中は樹脂の屈折率は増加したが、傾きは減少した。これらを完全硬化まで繰り返した結果、完全硬化に近づくにつれて屈折率の傾きは減少していった。

次に、冷却部分の屈折率変化曲線を図 4.2.2.3 に示す。硬化は冷却中には進まないため、屈折率は温度に対して線形になる。そして急冷開始時は熱電対が測定された温度が追いついていない。そのため、屈折率が線形になる冷却部分だけ抽出した。また、規定温度が 80℃の温度条件では冷却時の温度も 70℃と高温のため、硬化が速く進んでしまう。よって、硬化中に冷却を行う回数が減少した。

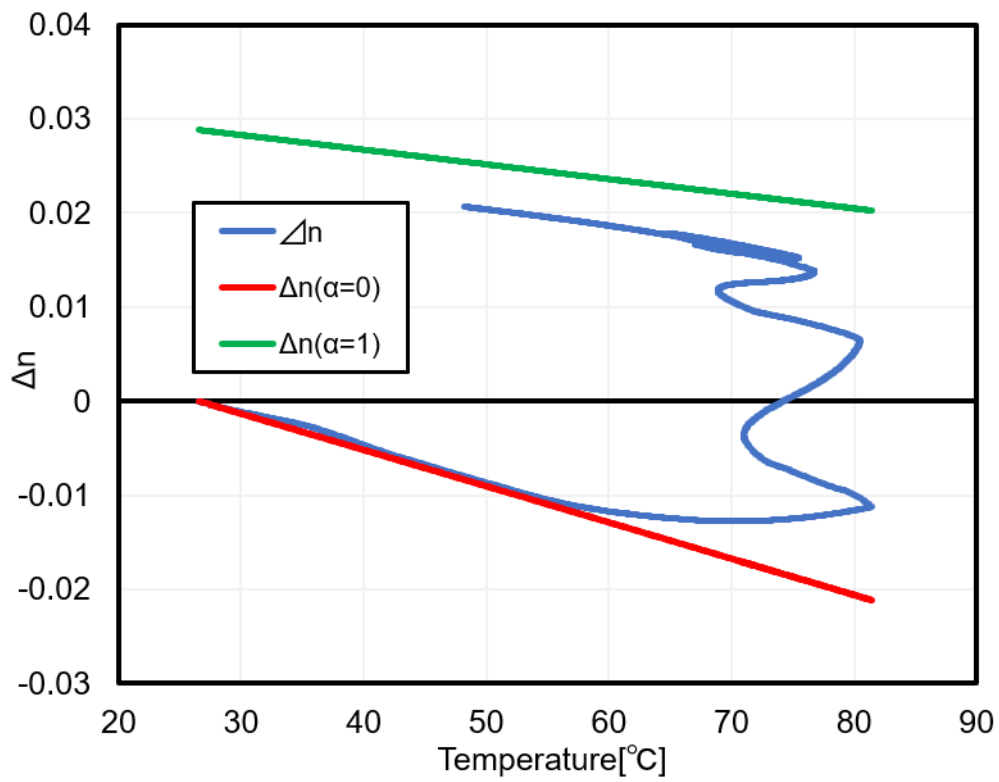


Fig.4.2.2.2 Relationship between refractive index change and temperature (heating and cooling between 80-75°C)

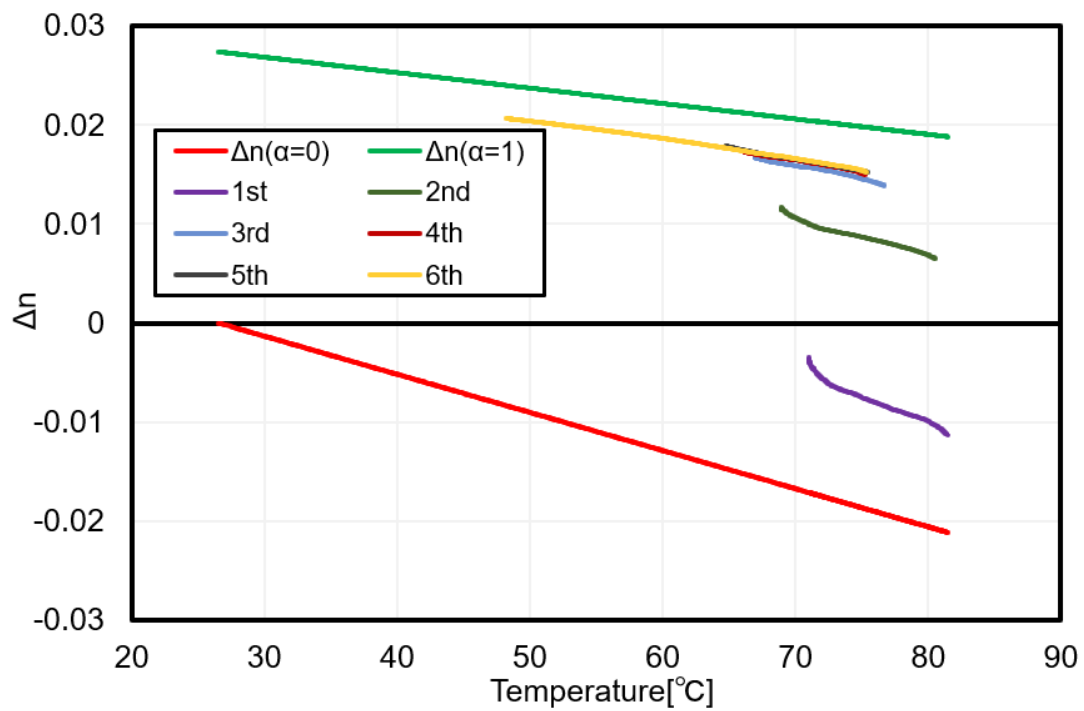


Fig.4.2.2.3 Relationship between refractive index change and cooling temperature(80-75°C)

80-75°Cでの屈折率と温度の曲線の傾きと硬化度の関係を図 4.2.2.4 に示す。なお、冷却部分の硬化度は測定結果では精確ではないため、Kamal model によるシミュレーションで計測されたものを使用した。80-75°Cの温度条件では、屈折率の傾きは硬化度に比例して減少し、Tg 温度以上での完全硬化時の傾きに近づくことが明らかとなった。しかし、硬化度が上がっていくにつれて Tg が発現すると、Tg 温度以下での傾きに近づくように、急激に上昇した。

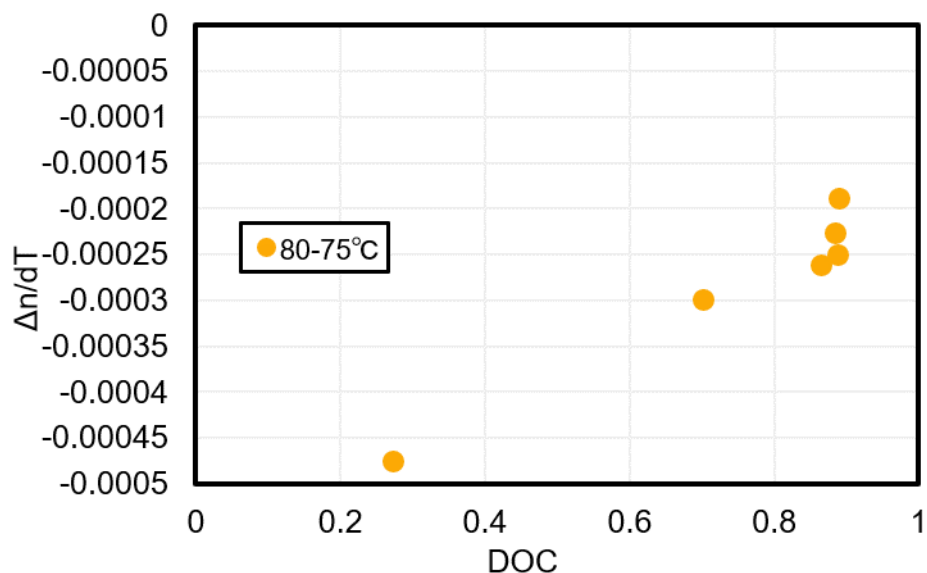


Fig.4.2.2.4 Relationship between slope of refractive index and DOC (80-75)

また、図 4.2.2.5 に規定温度 90°Cの温度条件での屈折率変化曲線を示す。規定温度が 90°Cの場合でも同様に、加熱中の樹脂の屈折率は減少し傾きも減少した。規定温度 90°Cに到達後は、約 17 秒かけて 5°C急冷した。一方で、冷却中は屈折率が増加し、傾きは減少した。これらを完全硬化まで繰り返した結果、完全硬化に近づくにつれて、屈折率の傾きは減少していった。

次に、冷却部分の屈折率変化曲線を図 4.2.2.6 に示す。規定温度が 80°Cの温度条件と同様に、屈折率が線形となる冷却部分だけ抽出した。なお、規定温度が 90°Cの温度条件でも 80°Cの温度条件と同様に、冷却時の温度も 80°Cと高温のため、硬化が速く進んでしまう。そのため、硬化中に冷却を行う回数が減少した。

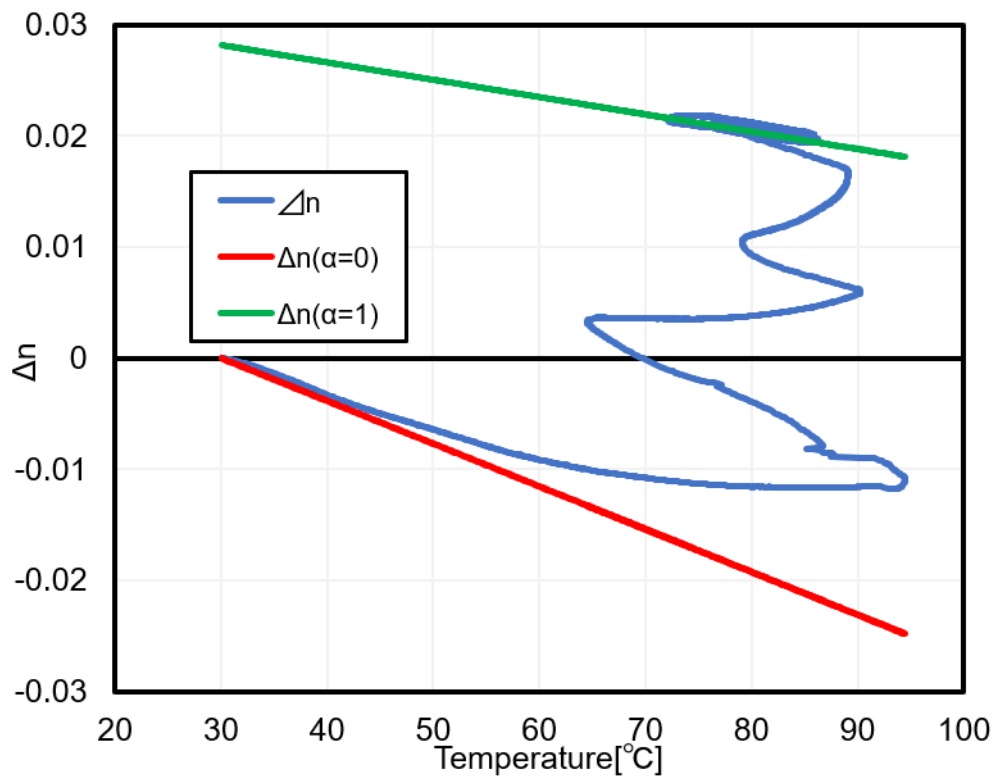


Fig.4.2.2.5 Relationship between refractive index change and temperature (heating and cooling between 90-85°C)

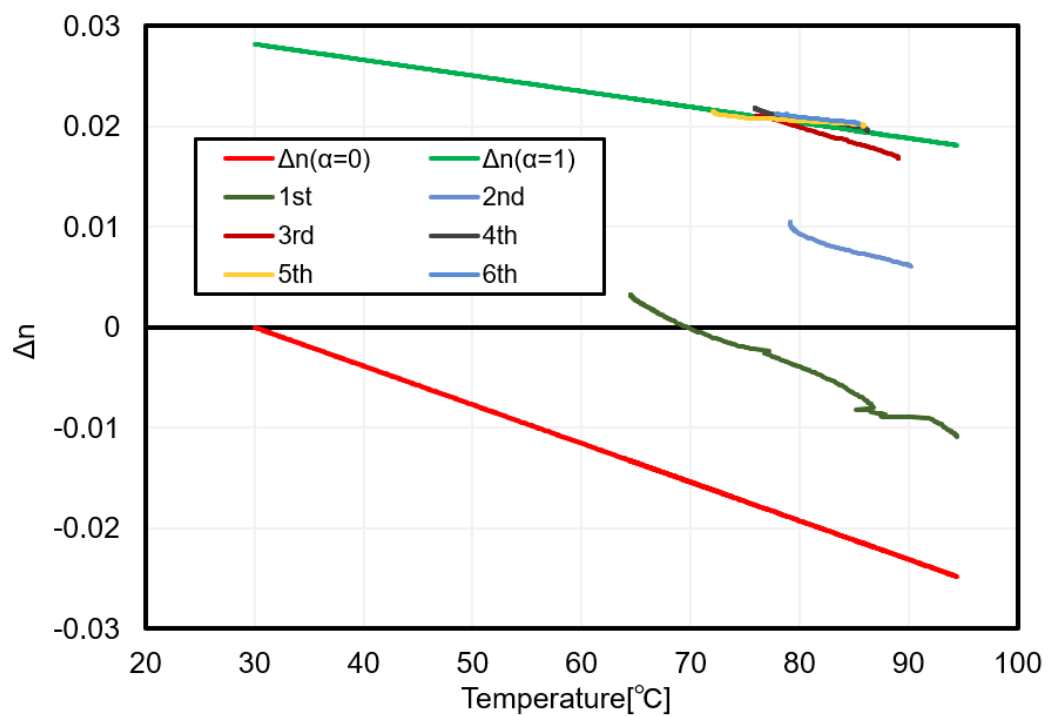


Fig.4.2.2.6 Relationship between refractive index change and cooling temperature(90-85°C)

次に、90-85℃での屈折率と温度の曲線の傾きと硬化度の関係を図 4.2.2.8 に示す。90-85℃の温度条件でも規定温度 80℃の温度条件と同様に、屈折率の傾きは硬化度に比例して減少し、T_g 温度以上での完全硬化時の傾きに近づくことが明らかとなった。しかし、硬化度が上がっていくにつれて T_g が発現すると、T_g 温度以下での傾きに近づくように急激に上昇した。

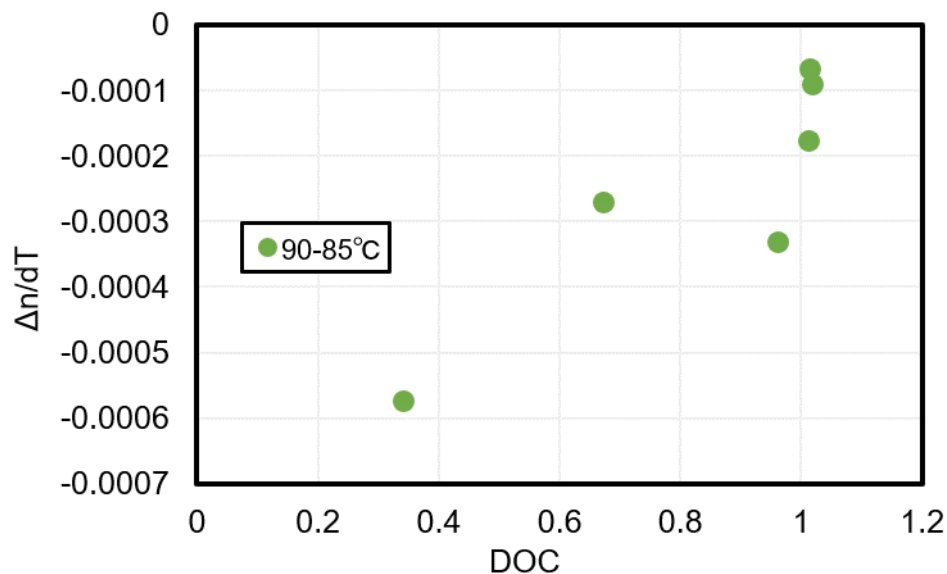


Fig.4.2.2.8 Relationship between slope of refractive index and DOC (90-85)

次に、規定温度が 100℃の温度条件での屈折率変化曲線を図 4.2.2.9 に示す。規定温度 100℃に到達後は、約 12 秒かけて 5℃急冷した。規定温度が 100℃の場合でも 80℃、90℃の温度条件と同様な形となった。

次に、冷却部分の屈折率変化曲線を図 4.2.2.9 に示す。屈折率が線形となる冷却部分だけ抽出した。なお、規定温度が 90℃の温度条件でも 80℃の温度条件と同様に、冷却時の温度も 90℃と高温のため、硬化が速く進んでしまう。よって、硬化中に冷却を行う回数が減少した。

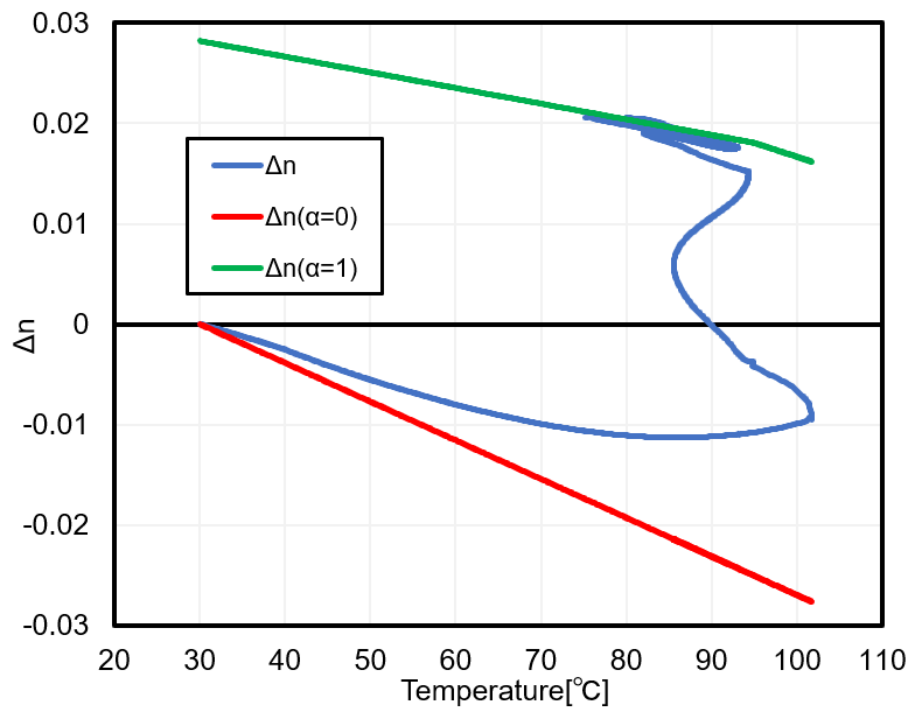


Fig.4.2.2.9 Relationship between refractive index change and temperature (heating and cooling between 100-95 $^{\circ}\text{C}$)

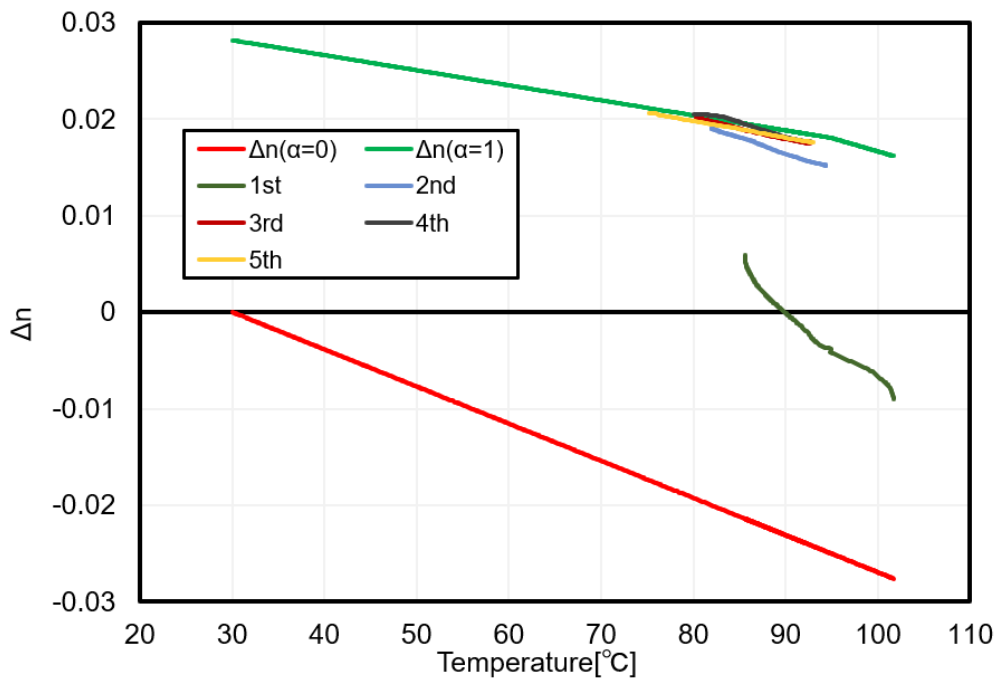


Fig.4.2.2.10 Relationship between refractive index change and cooling temperature(100-95 $^{\circ}\text{C}$)

次に、100-95°Cでの屈折率と温度の曲線の傾きと硬化度の関係を図 4.2.2.11 に示す。100-95°Cの温度条件でも規定温度 80°Cの温度条件と同様に、屈折率の傾きは硬化度に比例して減少し、T_g 温度以上での完全硬化時の傾きに近づくことが明らかとなった。しかし、硬化度が上がっていくにつれて T_g が発現すると、T_g 温度以下での傾きに近づくように、急激に上昇した。

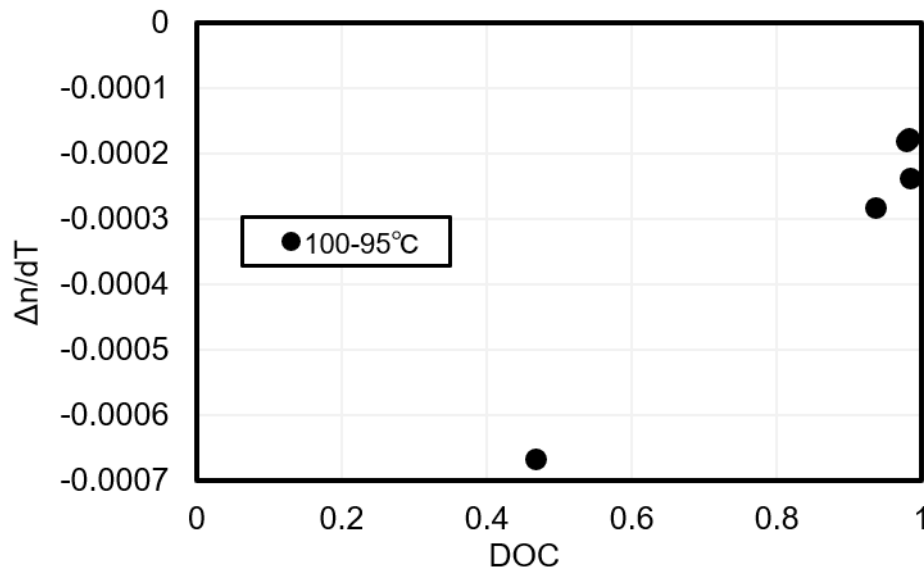


Fig.4.2.2.11 Relationship between slope of refractive index and DOC (100-95)

4.3 考察および新しい解析モデルの提案

図 4.3.1 に規定温度が 50°C、60°Cおよび 70°Cの温度条件での屈折率変化の傾きと硬化度の関係を示す。図 4.3.1 に示したように、赤の点線は温度が T_g 以上での完全硬化時(硬化度 100%)の傾きであり、橙色の点線は温度が T_g 以下での完全硬化時の傾き、青の点線は未硬化時(硬化度 0%)の傾きである。測定された屈折率変化の傾きについて、硬化度約 70%まで T_g 以下の完全硬化時の傾きに近づくことから、T_g が発現していない硬化度においては、ファイバ先端の影響のない未硬化時の屈折率変化の傾きとほぼ同じであることが明らかとなった。また、硬化度 70%を超えると傾きは急激に上昇し、T_g 以上の完全硬化時の傾きに近づいたことから、T_g が発現している硬化度では、応力の影響により傾きが上昇すると考えられた。このことから以前から使用していた従来のモデル(緑の点線)が誤りだということが明らかとなった。

次に、図 4.3.2 に規定温度が 80°C、90°Cおよび 100°Cの温度条件での屈折率変化の傾きと硬化度の関係を示す。こちらの温度条件では T_g が発現する硬化度を超えているため、T_g が顕著に現れなかった。また冷却中も硬化が進みやすいため、完全硬化までに冷却回数を十分に得られなかったが、50°C、60°Cおよび 70°Cの温度条件と同様な振る舞いを観測することができ、新しい解析モデルの証明となった。

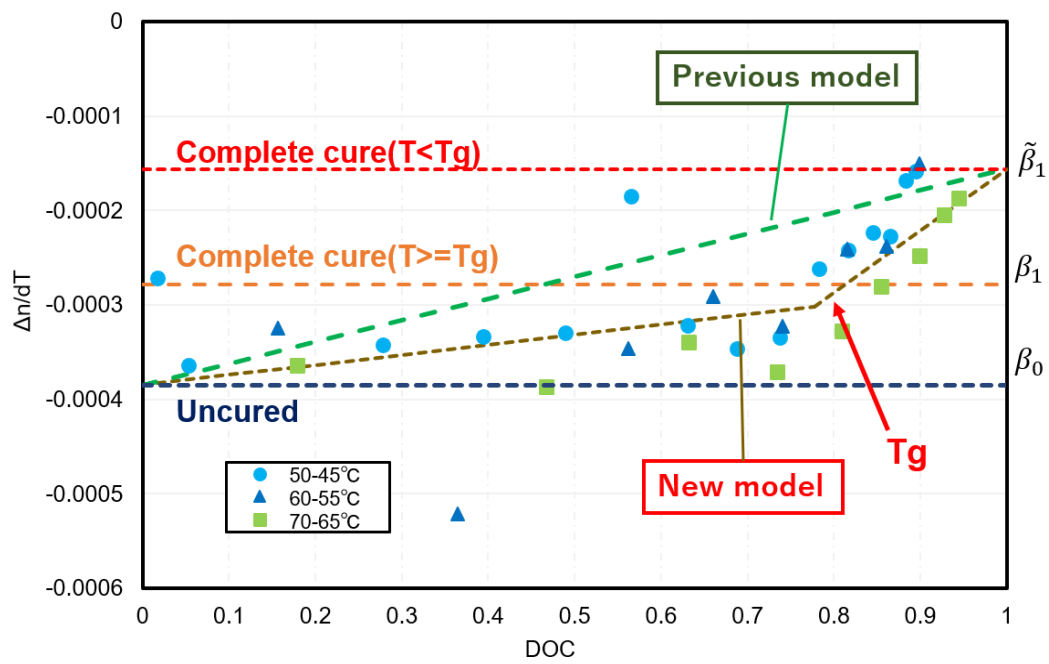


Fig.4.3.1 Relationship between slope of refractive index and DOC (50,60,70)

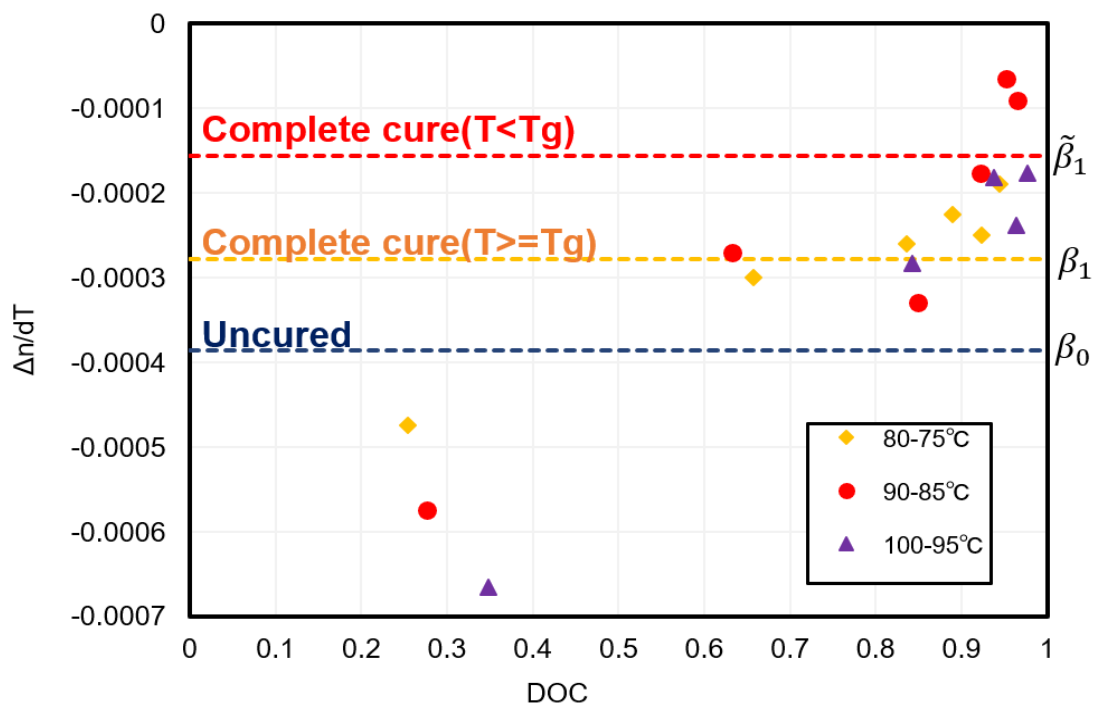


Fig.4.3.2 Relationship between slope of refractive index and DOC (80,90,100)

図 4.3.1 と図 4.3.2 の屈折率変化の傾きと硬化度の関係から，屈折率変化の傾きを式(4.3.1),式(4.3.2),および式(4.3.3)で表すことができた．以下に，式(4.3.1),式(4.3.2),および式(4.3.3)を示す．

$$\frac{dn}{dT} = \beta_0 + (\tilde{\beta}_1 - \beta_0)\alpha \quad (T > T_g \text{ or } \alpha < \alpha_{Tg}) \quad (4.3.1)$$

$$\frac{dn}{dT} = \left\{ \beta_1 - \beta_0 + \frac{\beta_1 - \tilde{\beta}_1}{1 - \alpha_{Tg}} \right\} (\alpha - 1) + \tilde{\beta}_1 \quad (T < T_g \text{ and } \alpha > \alpha_{Tg}) \quad (4.3.2)$$

$$\frac{dn}{dT} = \beta_0 + (\beta_1 - \beta_0)\alpha \quad (\text{Previous model}) \quad (4.3.3)$$

これらの式から，Tg 温度での硬化度を算出し，新たなパラメータとして硬化度算出式に組み込めば，Tg 温度以下での硬化度を精確に測定できると考えた．

第5章 ポストキュア過程における CFRP 積層板のひずみの評価

5.1 実験方法

図 5.1.1 に本実験で用いた光学系の概略図を示す。本実験では、CFRP 積層板の成形中の硬化度とひずみを同時に測定するために、フレネル反射型光ファイバセンサ、FBG センサおよび熱電対を埋め込んだ。第 4 章 4.1 の実験方法と同様に、高屈曲光ファイバは中心波長 1310nm の SLD 光源と受光器を用いた。FBG センサは中心波長 1550nm の SLD 光源を用いて、Optical Spectrum Analyzer で測定を行った。図 5.1.2 および図 5.1.3 に中心波長 1550nm の SLD 光源と Optical Spectrum Analyzer をそれぞれ示す。

図 5.1.4 に埋め込む際かつ積層する際の CFRP プリプレグの模式図を示す。CFRP プリプレグは三菱ケミカルの一方向プリプレグ TR350C100SB4ZLWS を使用した。CFRP プリプレグを 0° 方向と 90° 方向で縦 20mm, 横 100mm に切り分け 10 枚ずつ用意する。その後、気泡が入らないよう丁寧にヘラで伸ばしながら、 0° 層 5 枚を 2 セット、 90° 層 4 枚と 5 枚を 1 セットずつ積層した。 0° 層 1 セットと 90° 層 5 枚の計 10 枚をヘラで伸ばしながら重ね、 0° 層 1 セットと 90° 層 4 枚も同様に重ねた。その後図 5.1.4 に示すように、計 10 枚の 90° 層の上に、高屈曲光ファイバ、熱電対および FBG センサをプリプレグの中央に置き、 90° 層 1 枚をファイバに傷がつかないように重ねた。その上に計 9 枚を積層した。図 5.1.5 にホットプレス機、図 5.1.4 にホットプレス機での実験模式図を示す。図 5.1.6 に示すように CFRP を設置し、その上にテフロンシート、鉄板およびブリーザーを重ね、真空ポンプで真空処理を行った。

次に、実験を行った 2 つの温度条件を図 5.1.7 に示す。温度条件 1 は 25°C (室温) から 130°C まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱を行い、 130°C で 1 時間保持して完全硬化させた。温度条件 2 は 25°C から 130°C まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 130°C (硬化度 80%) で加熱を止めホットプレス機に水を流して水冷を行った。 25°C まで冷却後炉に入れて、 130°C まで加熱、保持して完全硬化させた。なお、温度条件での硬化度 80% は温度条件 1 での完全硬化時の温度で判断した。

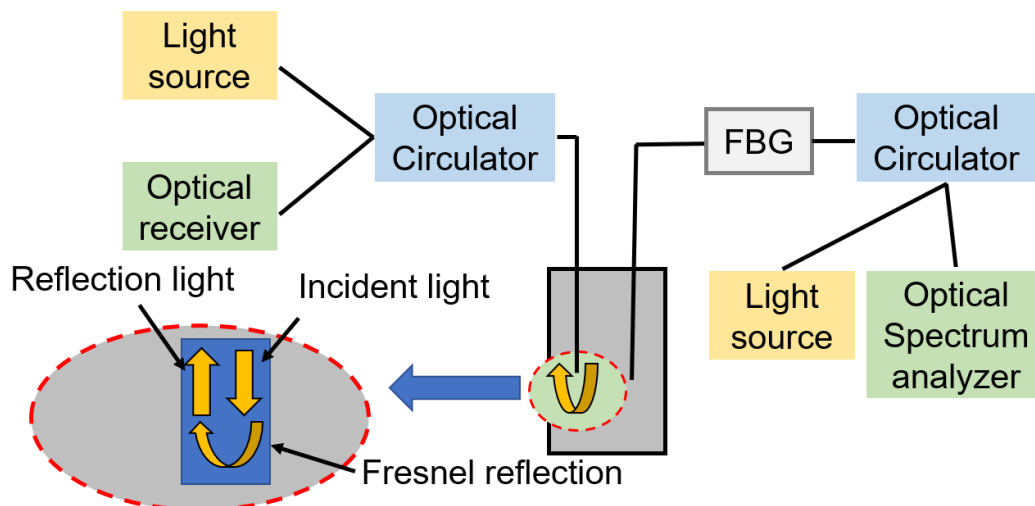


Fig.5.1.1 Schematic view of measurement of Residual Stress of CFRP laminates.



Fig. 5.1.2 SLD light source (1550nm, Thorlabs)



Fig.5.1.3 Optical Spectrum Analyzer

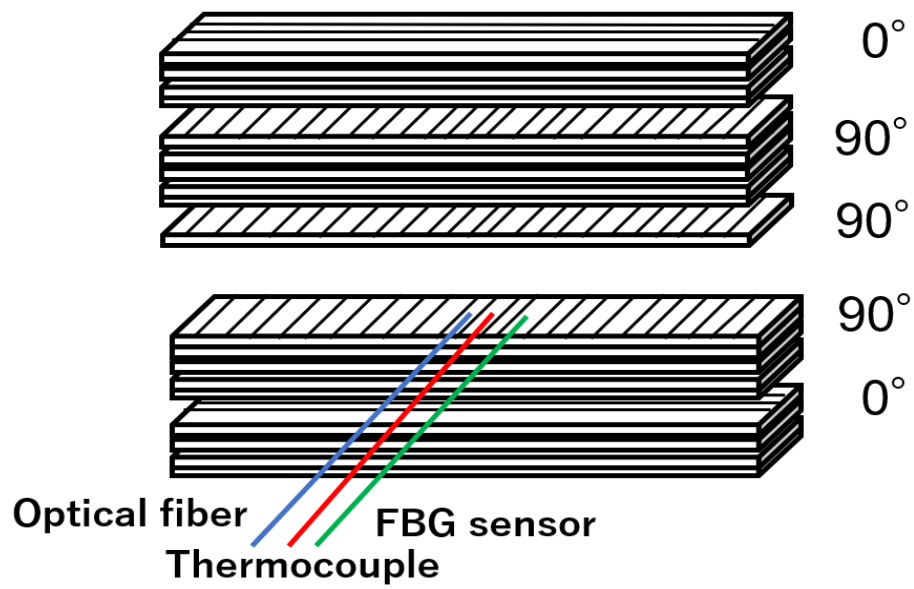


Fig.5.1.4 Schematic view of laminating and embedding of CFRP



Fig. 5.1.5 Tabletop test press (SA-302)

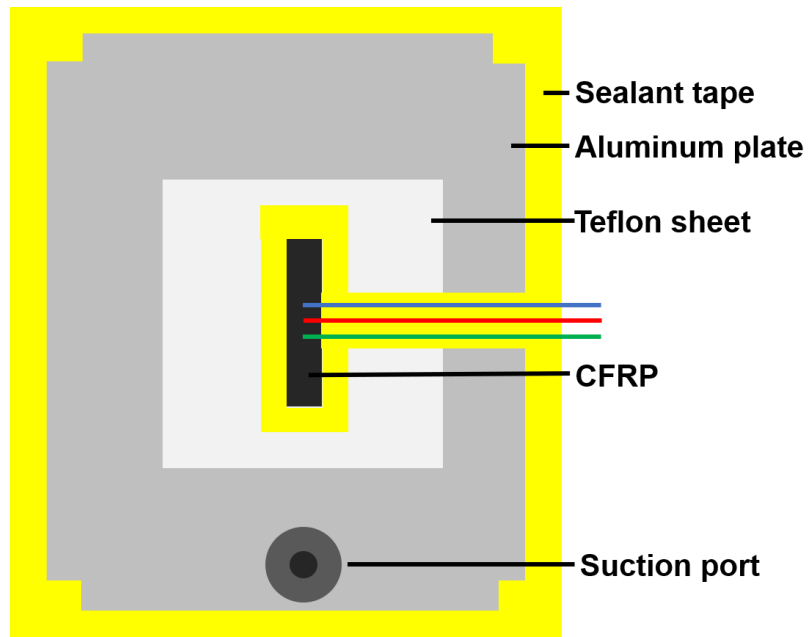


Fig.5.1.6 Setting CFRP specimen on molding plate with vacuum bagging

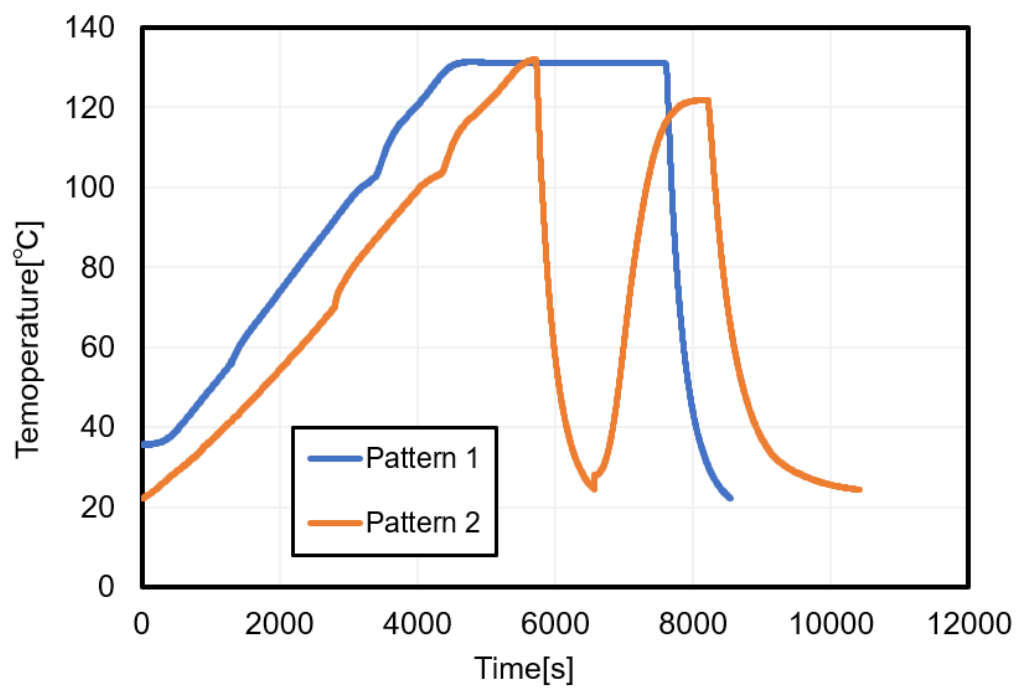


Fig.5.1.7 Relationship between Temperature and Time

5.2 CFRP 積層板の硬化度およびスペクトル値の測定

5.2.1 温度条件 1 での硬化度およびスペクトル値測定

図 5.2.1.1 に温度条件 1 での CFRP 積層板の硬化度を示す。図 5.2.1.1 より、温度条件 1 での高屈曲光ファイバセンサで測定された屈折率は、開始から約 3200 秒の約 80°C でプリプレグが溶け始め、約 100°C から硬化を開始していることが分かる。その後、温度が 130°C になって約 15 分で硬化度が 1 に到達しており、完全硬化していることが分かる。

次に、図 5.2.1.2 に温度条件 1 での加熱前から加熱後のスペクトル値を示す。また、図 5.2.1.3 に加熱後から冷却後までのスペクトル値を示す。図 5.2.1.2 では赤の矢印が加熱であり、図 5.2.1.3 では青の矢印が冷却である。図 5.2.1.2 および図 5.2.1.3 より、波長は温度で変化するため、加熱前から加熱後にかけ波長は大きくなり、加熱後から冷却後にかけ小さくなった。また、振幅は加熱前から加熱後で大きくなり、冷却後は加熱後と比べて小さくなった。本来、振幅は加熱ではここまで大きくならないため、実験過程による局所曲げが原因だと考えた。一方で加熱後から冷却後の振幅は振幅が減少しており、残留応力の影響によりスペクトル値幅が広がったと考えた。これは 2 つのスペクトルの重なりにより幅が広がっているため、我々はそれぞれの温度でピーク波長の 25% 地点でのスペクトル値幅を抜き取り、初期波長の 25% 地点のスペクトル値幅との差を算出した。これらを温度ごとにプロットし、冷却による残留応力の影響を比較した。

図 5.2.1.4 に温度条件 1 で測定した 25% 地点のスペクトル値幅と温度の関係を示す。図 5.2.1.4 より加熱前から加熱後にかけては、スペクトル値幅はほとんど変化せず 90°C 付近で 0.01nm 広がった。本研究で使用するプリプレグは約 90°C 硬化し始めるため硬化による影響だと考えた。また加熱後から冷却にかけては約 80°C まで加熱時と同様に値幅は一定となったが、80°C 以下になると値幅は急激に広がり、冷却後には初期波長の値幅から約 0.09nm 広がった。冷却時、温度に伴って上昇していることから熱残留応力の影響だと考えた。

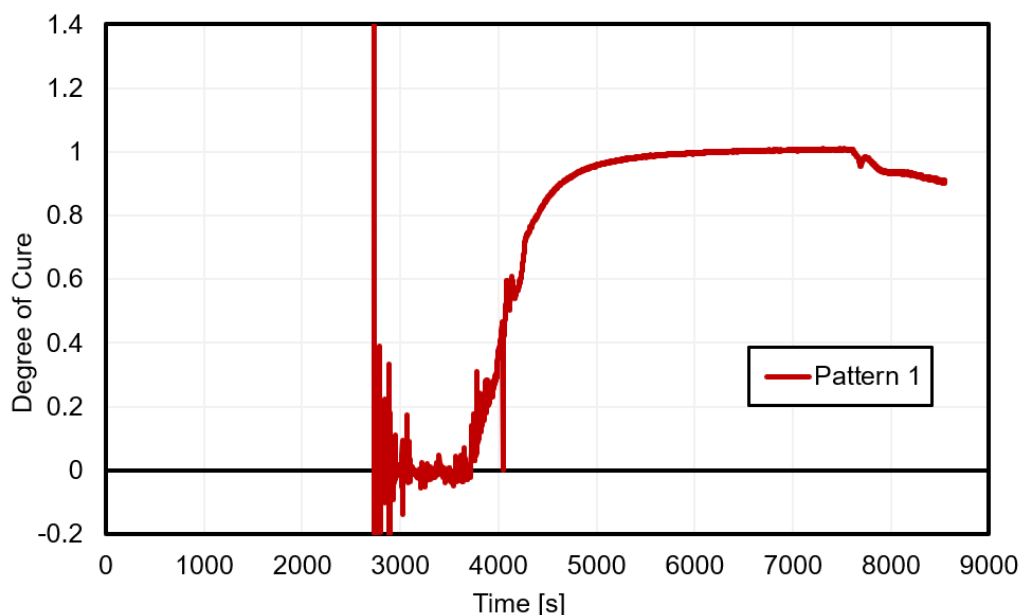


Fig.5.2.1.1 Relationship between Degree of cure and Time (Pattern 1)

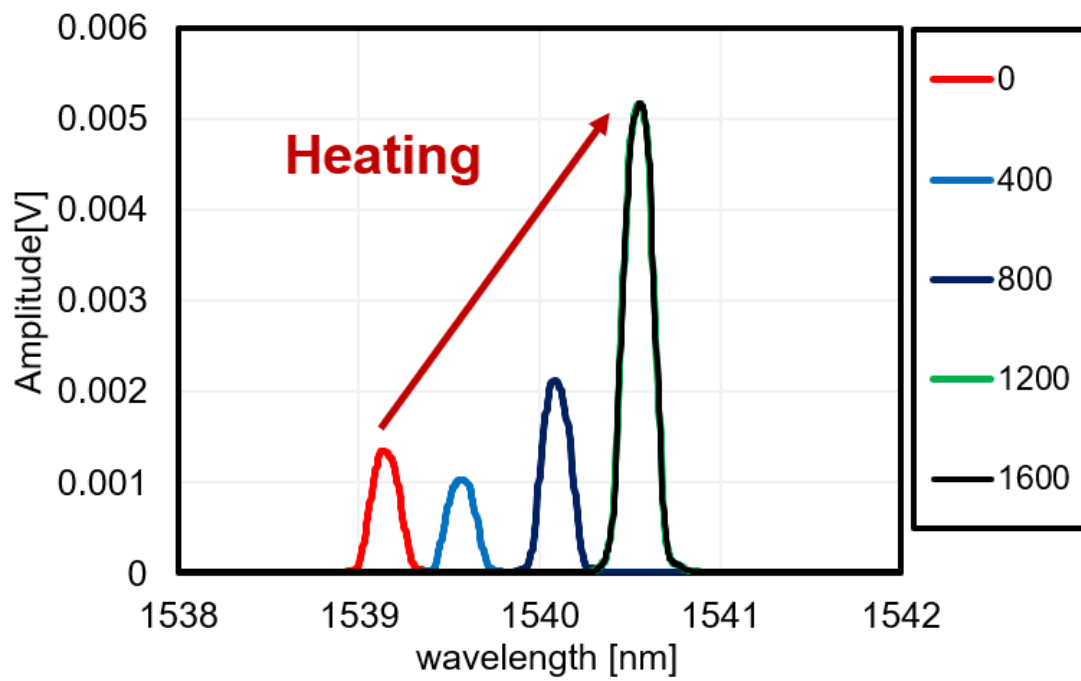


Fig.5.2.1.2 Relationship between Amplitude and wavelength (Heating)

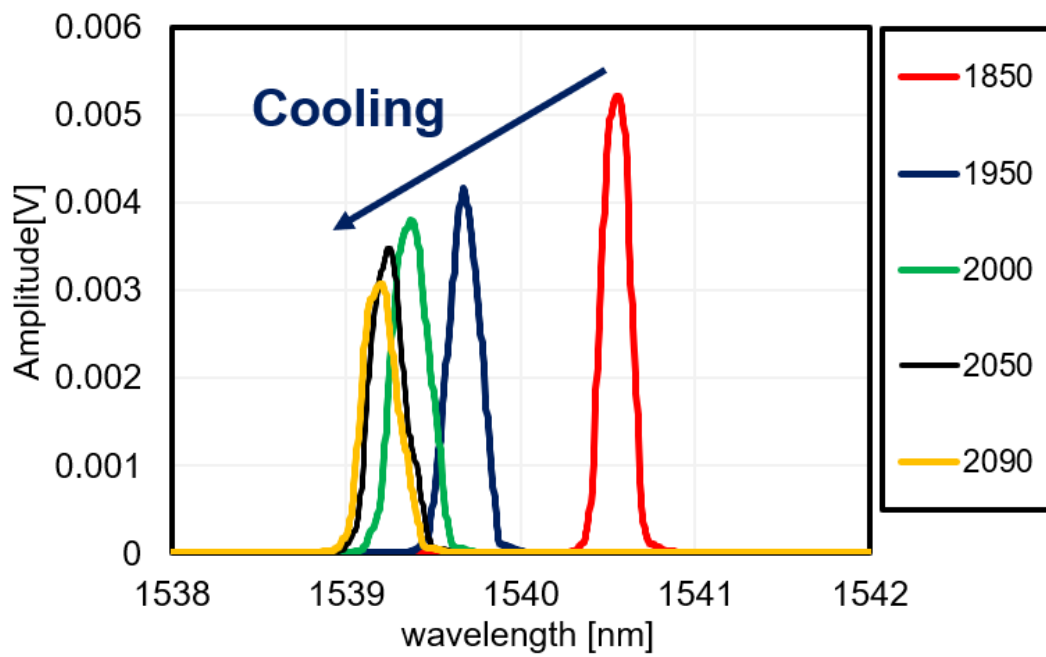


Fig.5.2.1.3 Relationship between Amplitude and wavelength (Cooling)

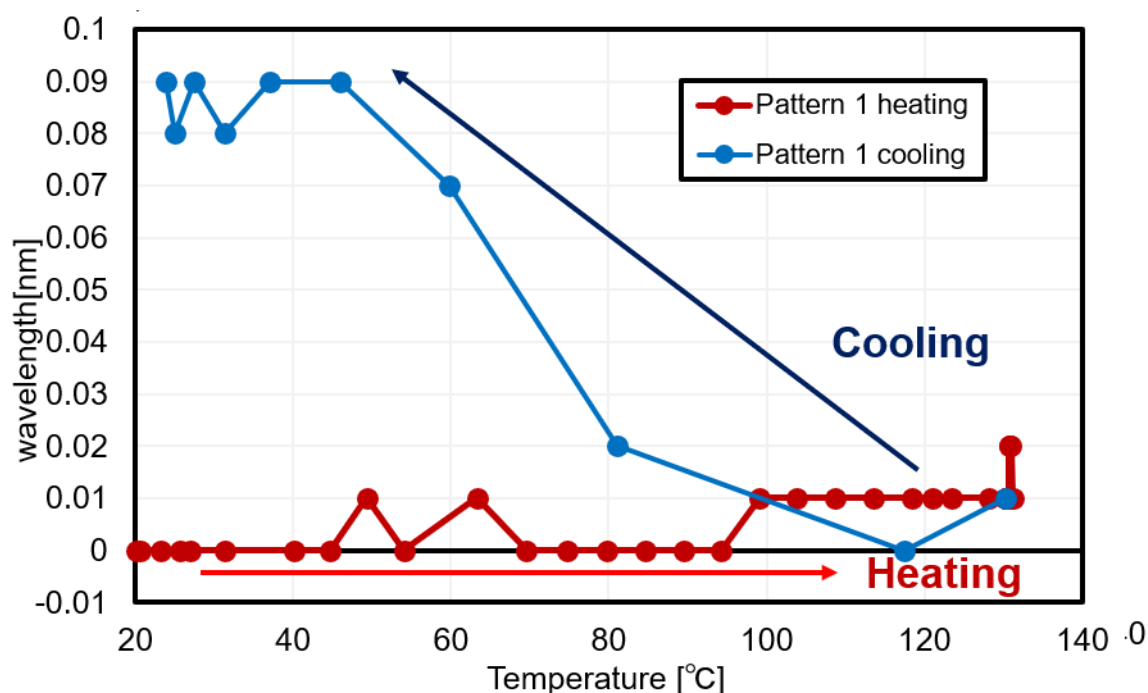


Fig.5.2.1.4 Relationship between Variation of spectral width and Temperature (Pattern 1)

5.2.2 温度条件 2 での硬化度およびスペクトル値測定

図 5.2.2.1 に温度条件 2 での CFRP 積層板の硬化度を示す。なお、1 次硬化の加熱までの結果とする。図 5.2.2.1 より、温度条件 2 での高屈曲光ファイバセンサで測定された屈折率は、約 3500 秒の約 80°C でプリプレグが溶け始め、約 100°C から硬化を開始していることが分かる。その後、加熱を止めた際の硬化度は 75% となった。

次に、図 5.2.2.2 に温度条件 2 の一次硬化での加熱前から加熱後のスペクトル値を示す。また図 5.2.2.3 に一次硬化の加熱後から冷却後のスペクトル値、図 5.2.2.4 にポストキュア過程での加熱前から加熱後のスペクトル値、図 5.2.2.5 にポストキュア過程での加熱後から冷却後までのスペクトル値を示す。温度条件 1 の結果と同様に、温度によって波長は変化していることが分かる。また、温度条件 2 でも局所曲げによる影響が起きており、初期スペクトルが小さいことが分かる。1 次硬化時の冷却後とポストキュア時の冷却において、スペクトル値幅が大きく広がり、25%地点ではさらに大きくなっていることが分かった。そのため、温度条件 1 と同様に、25%地点でのスペクトル値幅と初期波長との差を温度ごとに比較した。

図 5.2.2.6 に 25%地点のスペクトル値幅と温度の関係を示す。図 5.2.2.6 より、一次硬化での加熱時のスペクトル値幅は温度に関係なくほぼ一定となった。この後冷却時は温度条件 1 と同様に、約 80°C から上昇し始め、約 0.18nm 広がった。このことから温度条件 1 の完全硬化の場合と硬化度 75%での冷却時はほとんど変わらないことが明らかとなった。また、ポストキュア過程での加熱時も同様に、温度に関係なく一定となった。しかし、冷却時には約 80°C 以下になると値幅は急激に上昇し約 45°C 付近で約 0.9nm 広がった。その後、値幅は 0 付近まで急激に減少した。値幅が急激に減少した点や一次硬化の終了点とポストキュア過程の開始点がずれていることから、FBG センサが CFRP 積層板内で剥離したと考えた。

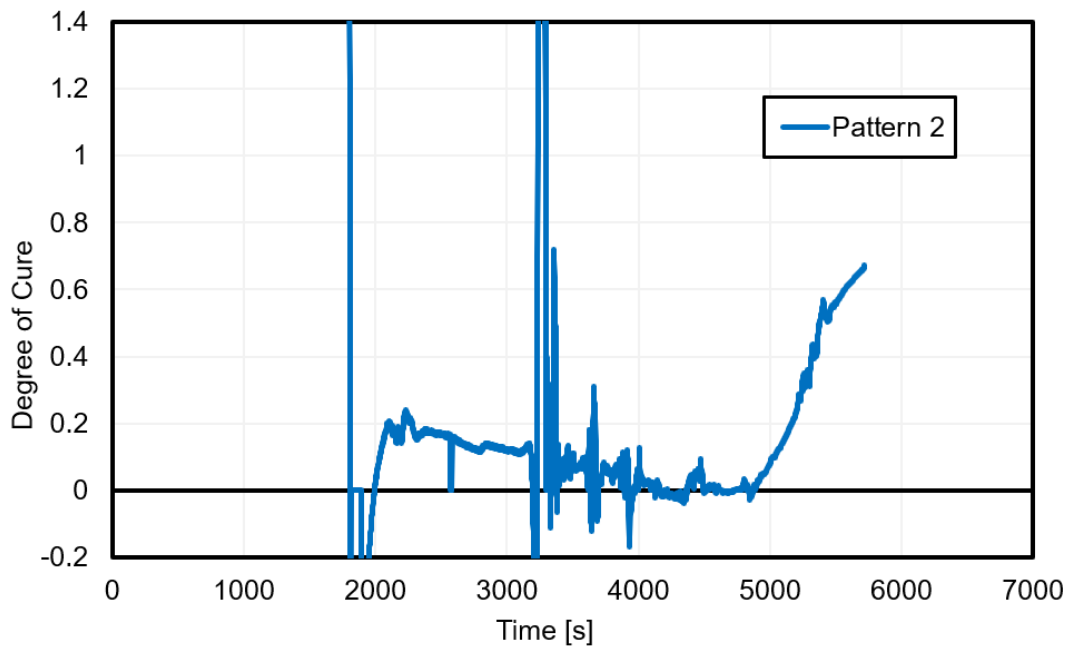


Fig.5.2.2.1 Relationship between Degree of cure and Time (Pattern 2)

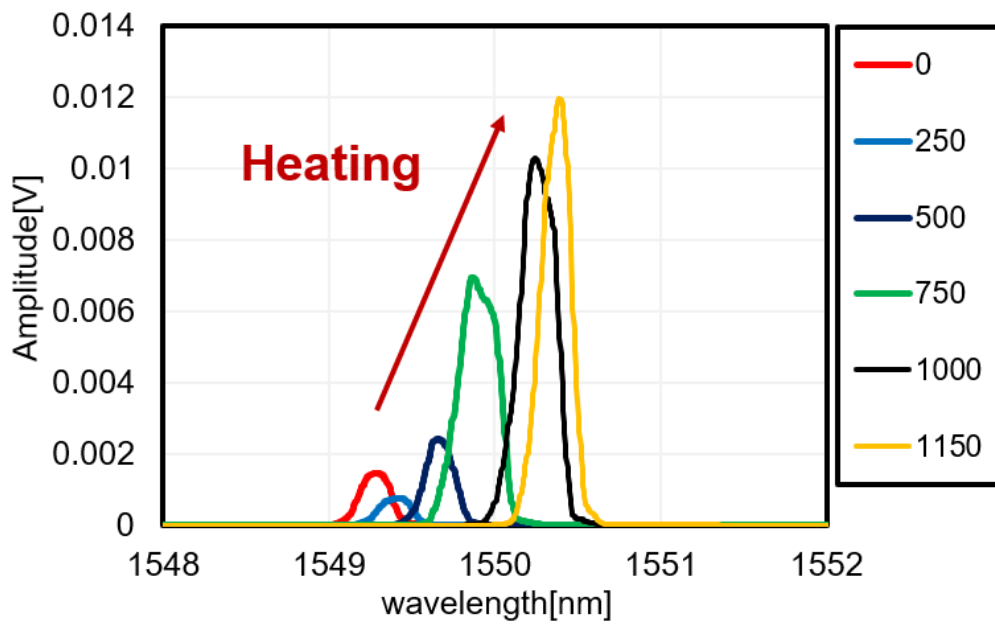


Fig.5.2.2.2 Relationship between Amplitude and wavelength (precure Heating)

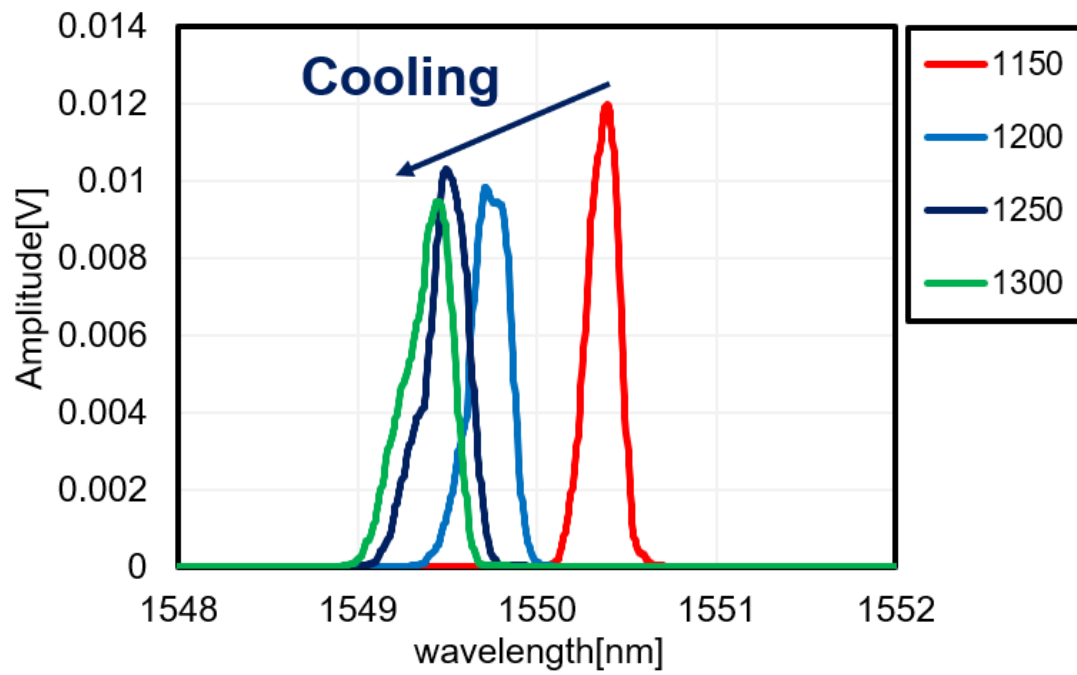


Fig.5.2.2.3 Relationship between Amplitude and wavelength (precure Cooling)

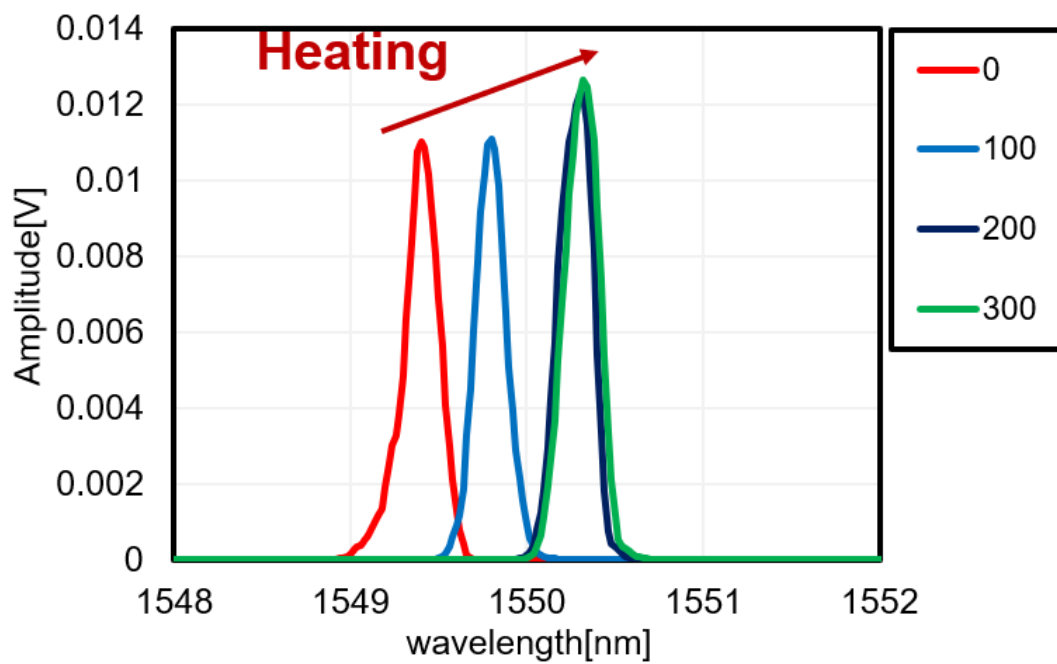


Fig.5.2.2.4 Relationship between Amplitude and wavelength (postcure Heating)

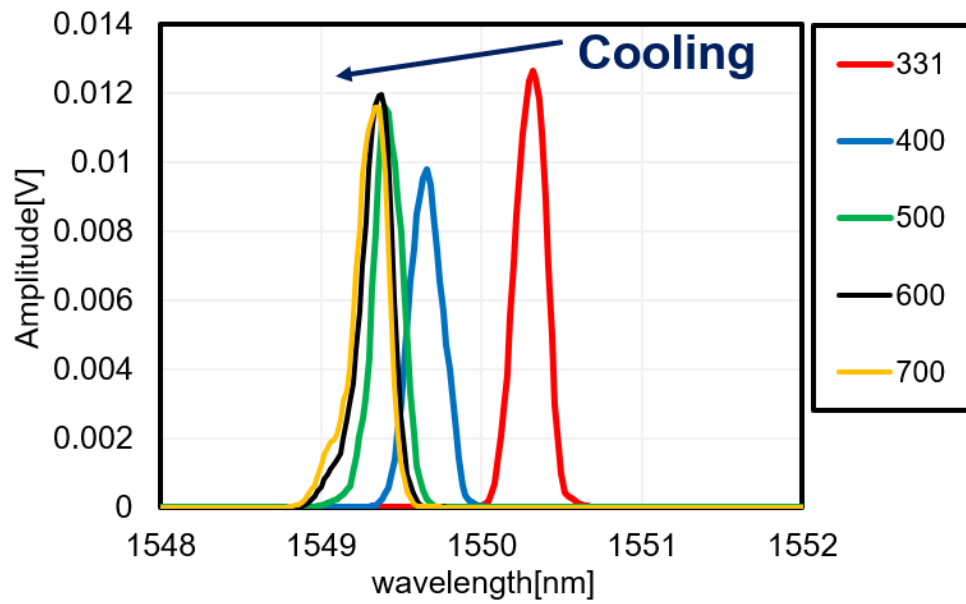


Fig.5.2.2.5 Relationship between Amplitude and wavelength (postcure Cooling)

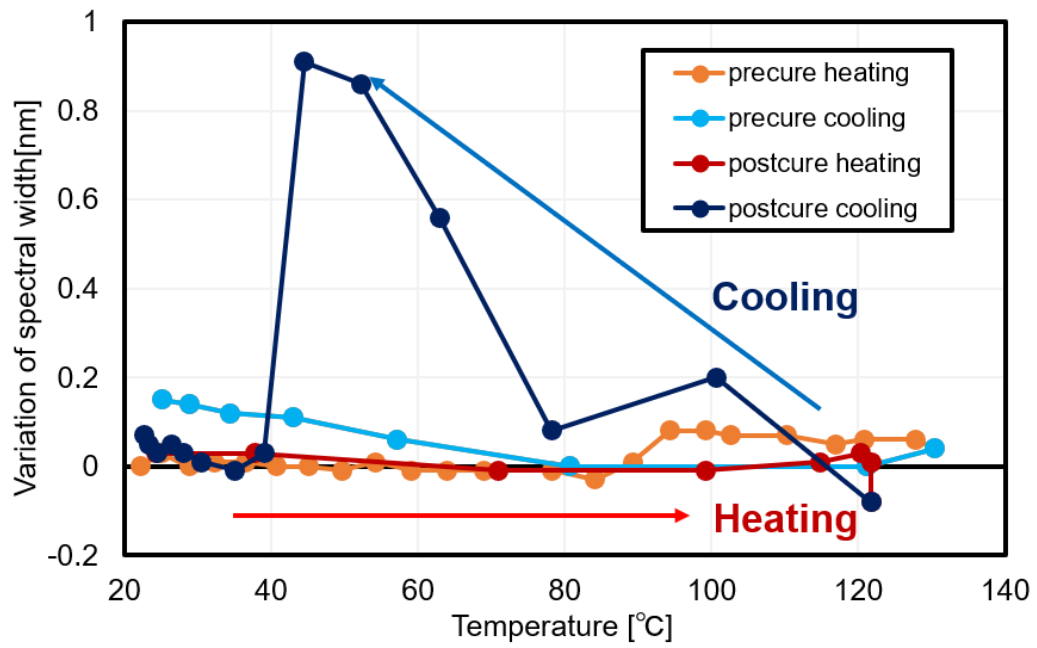


Fig.5.2.2.6 Relationship between Variation of spectral width and Temperature (Pattern 2)

5.3 温度条件 1 および温度条件 2 のひずみ測定

本実験で測定された温度およびピーク波長から第 3 章 3.2 の式(3.2.5)を用いることで、ひずみの算出を行った。

図 5.3.1 にひずみと温度の関係を示す。図 5.3.1 より、加熱時のひずみは温度に伴って一定で増加しており、成形温度の 130°C に到達後、ひずみは約 500 $\mu\epsilon$ となったことが分かった。なお、温度が約 60°C 付近でひずみが増加したのはホットプレス機による加圧が原因だと考えられた。その後、冷却時は約 45°C まで温度が下がるほど緩やかに減少し、ひずみが -600 $\mu\epsilon$ となったことが分かる。このことから、CFRP 積層板は加熱時に硬化進展および樹脂が熱膨張するためにひずみが増加したと考えられ、また、冷却時には完全硬化した CFRP 積層板は収縮するため、熱収縮によりひずみが減少したと考えた。

次に、図 5.3.2 に一次硬化でのひずみと温度の関係、また図 5.3.3 にポストキュア過程におけるひずみと温度の関係を示す。図 5.3.2 より、一次硬化でのひずみは CFRP プリプレグが溶け始めた約 80°C から温度に伴って増加し、成形開始から成形温度の 130°C までで約 500 $\mu\epsilon$ 増加したことが分かった。また 130°C からの冷却時には、ひずみは温度に伴って緩やかに減少していき -200 $\mu\epsilon$ となったことがわかる。温度条件 1 と比べると硬化度 75% では、冷却時のひずみは約 1/3 となることが分かった。また、図 5.3.3 のポストキュア過程では、加熱時は温度に伴い緩やかに上昇し、120°C でのひずみは約 200 $\mu\epsilon$ 増加して一次硬化の加熱後と同様の値となった。また冷却工程に入ると、ひずみは約 62°C まで急激に減少していき、約 -700 $\mu\epsilon$ となり、その後ひずみは 0 付近まで増加した。これらのことから、硬化度 75% でのひずみは完全硬化時のひずみと比べて、まだ樹脂が流動性を持っているためひずみが約 1/3 小さくなっていると考えられた。しかし、温度に伴って減少しているため、熱残留応力だと考えられた。またポストキュア過程での加熱時は、硬化度約 80% からのひずみとなるため、熱膨張により増加したと考えられた。また、冷却時は約 60°C まで熱収縮によるひずみの減少だと考えられ、温度条件 1 のひずみの変化量と同等となった。しかし、約 60°C 以下からひずみ量は急上昇しており FBG センサが剥離していることが分かるため、正当な測定が出来ていないことが明らかとなった。

温度条件 1 と温度条件 2 のスペクトル値幅およびひずみ測定より、ポストキュア過程を含んだ成形過程での残留応力を正當に評価するには、測定された値幅は想定されていたものより小さく、また硬化度 75% でのポストキュアでは完全硬化時とほとんど変化しなかった。そのため実験方法の改善として、硬化度を 80% 以上でのポストキュアを行うことや成形温度が 180°C での CFRP プリプレグの使用、またセンサの埋め込み方法の改良をして測定を行うなどの検討が必要だと考えた。

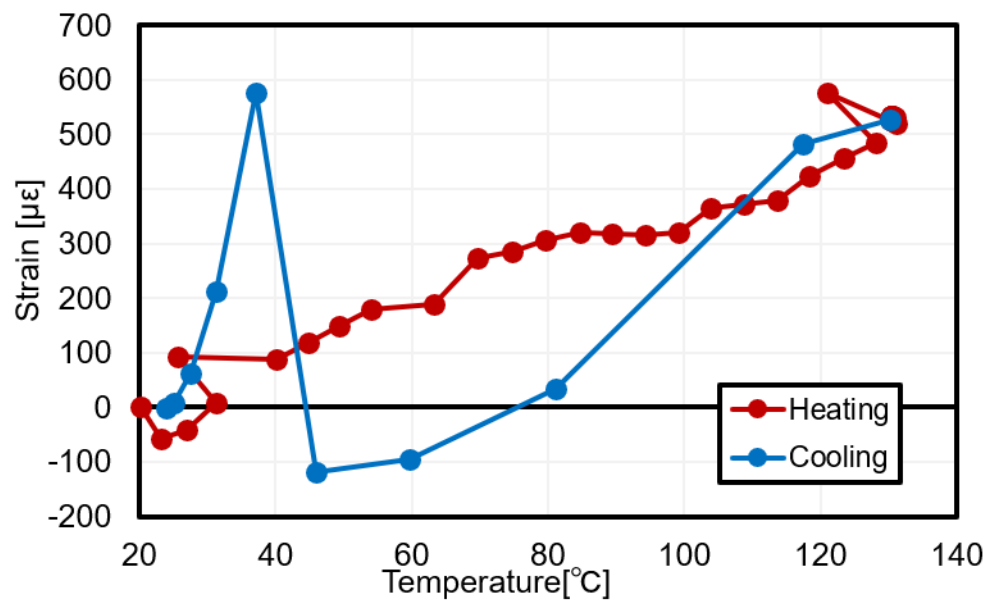


Fig.5.3.1 Relationship between Strain and Temperature (Pattern 1)

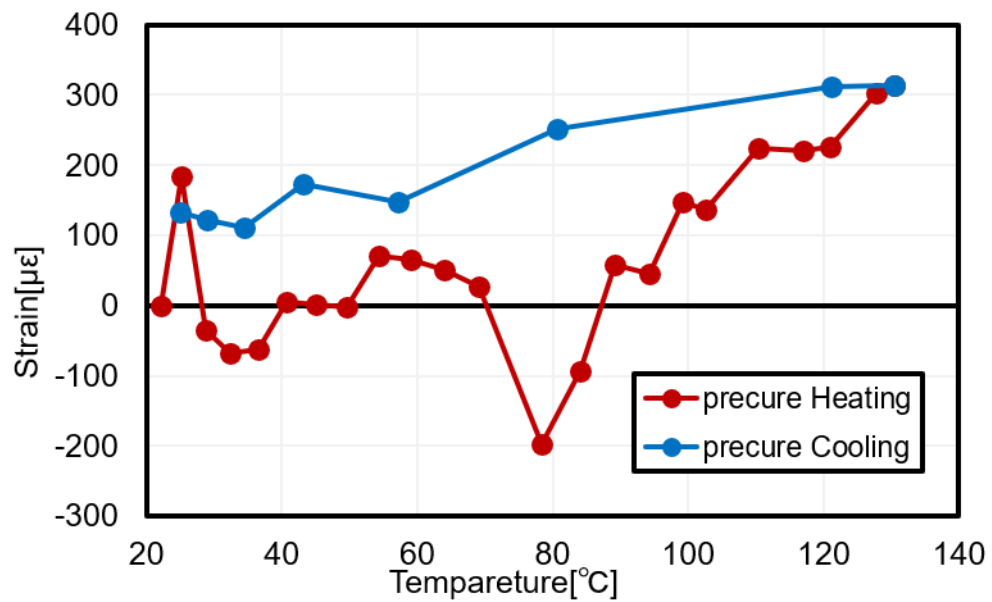


Fig. 5.3.2 Relationship between Strain and Temperature (Pattern 2 precure)

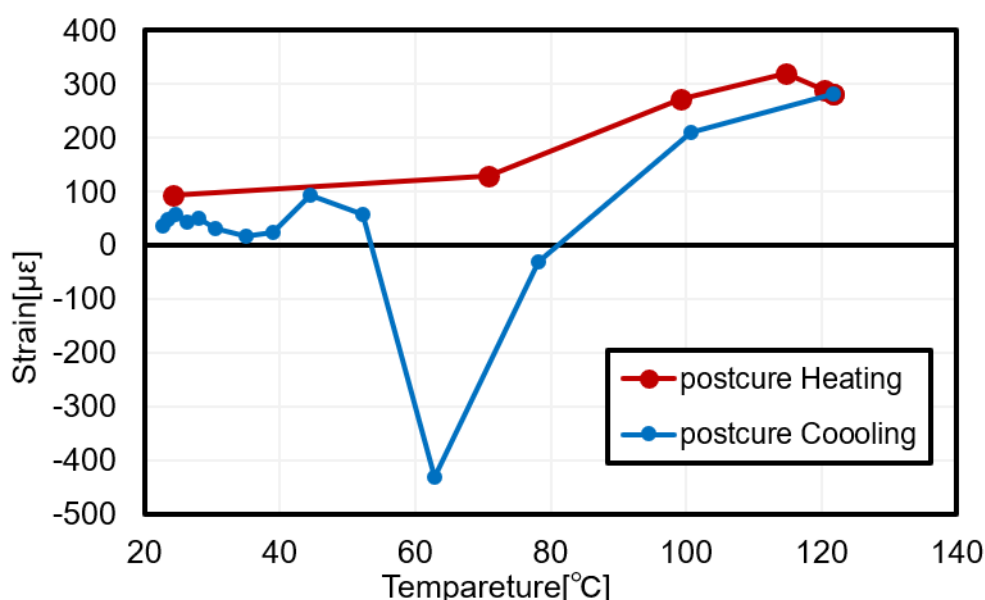


Fig.5.3.3 Relationship between Strain and Temperature (Pattern 2 postcure)

5.4 冷却過程での CFRP クロスプライ積層板の FEM 解析

冷却過程を想定した CFRP クロスプライ積層板のひずみを比較するために、汎用ソフト ABQUS CAE を使用して FEM 解析を行った。また解析を行うために、CFRP プリプレグを 45° 層に切り分け 20 枚重ねた後成形を行い、成形後、引張試験を行った。図 5.4.1 および図 5.4.2 に上記の実験で取得したパラメータを示す。

図 5.4.1 に CFRP クロスプライ積層板を想定した計算領域の図を示す。また、図 5.4.2 および図 5.4.3 に図 5.4.1 で計算した CFRP クロスプライ積層板のひずみ分布の様子とその拡大図を示す。図 5.4.1 より、CFRP 積層板は成形前から冷却後で、FBG センサ周辺に 160 $\mu\epsilon$ のひずみが加わっていることが分かった。よって、温度条件 1 および温度条件 2 のひずみ測定において、シミュレーションとの誤差が大きいことがあきらかとなったため、正当に評価することはできないと考えた。この原因として、本実験では FBG センサ、光ファイバおよび熱電対を積層板に埋め込んでおり、同じ条件で測定を行うために、他のセンサに影響を及ぼさない範囲まで近づけている。よって、気泡などのボイドや樹脂だまりにより、FBG センサの剥離やひずみの測定に大きな誤差が生じたと考えた。

Table.5.4.1 Calculation parameters of Strain of CFRP laminates

E_1	E_2	E_3
137GPa	9.76GPa	9.76GPa
Nu_{12}	Nu_{13}	Nu_{23}
0.324	0.324	0.324
G_{12}	G_{13}	G_{23}
5.92GPa	5.92GPa	3.06GPa
α_{11}	α_{22}	α_{33}
5×10^{-7}	2.2×10^{-5}	2.2×10^{-5}

Table.5.4.2 Calculation parameters of Fiber

Young's modulus	Poisson ratio	α
72GPa	0.3	5×10^{-7}

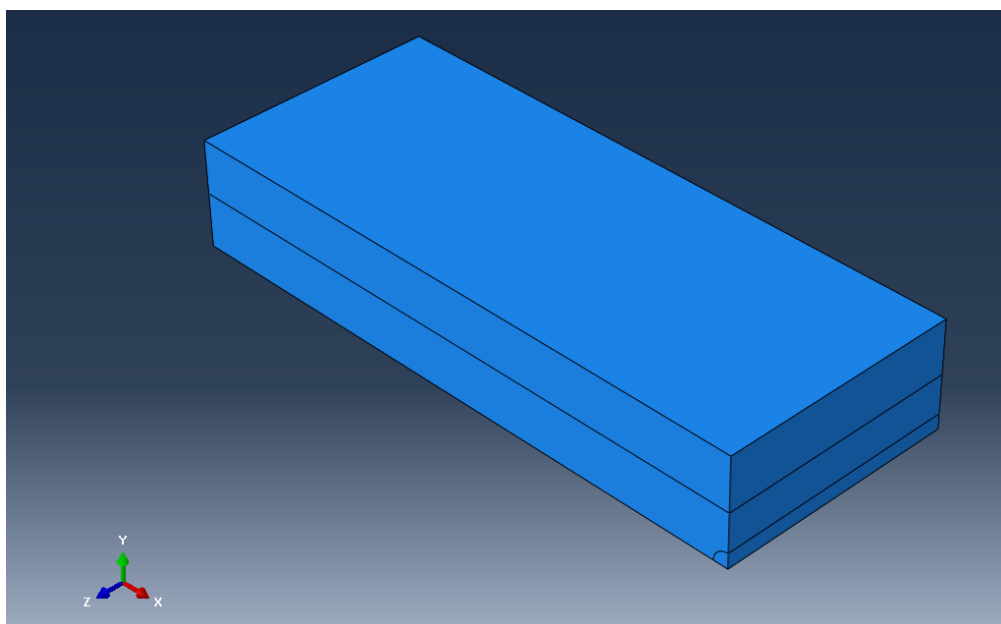


Fig.5.4.1 Calculation area of CFRP laminates

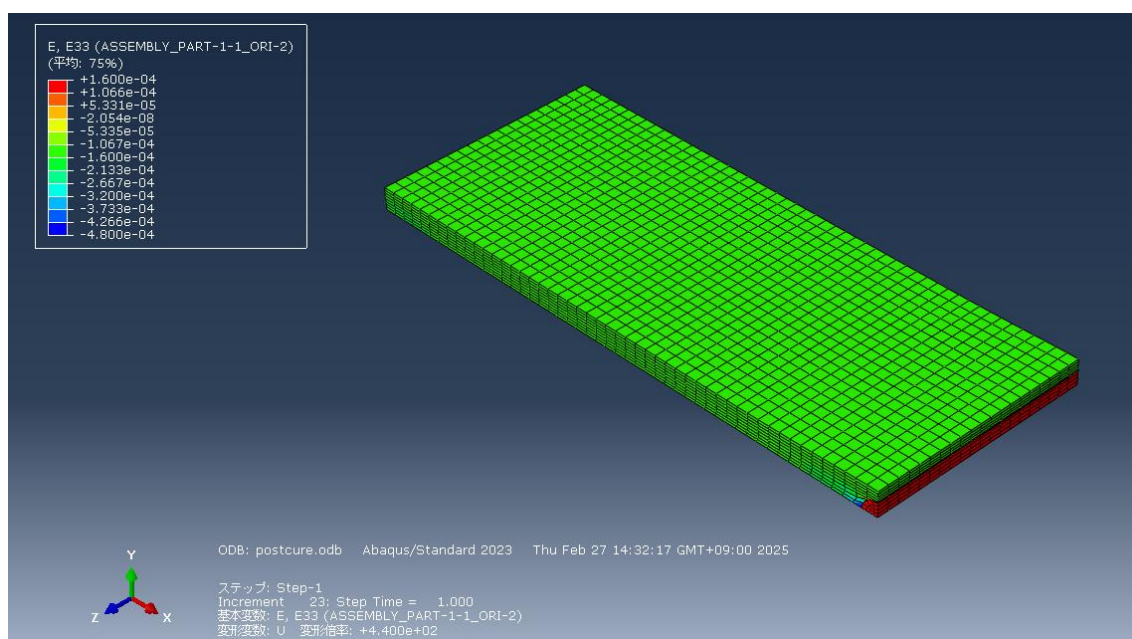


Fig.5.4.2 Strain distribution of CFRP Laminates

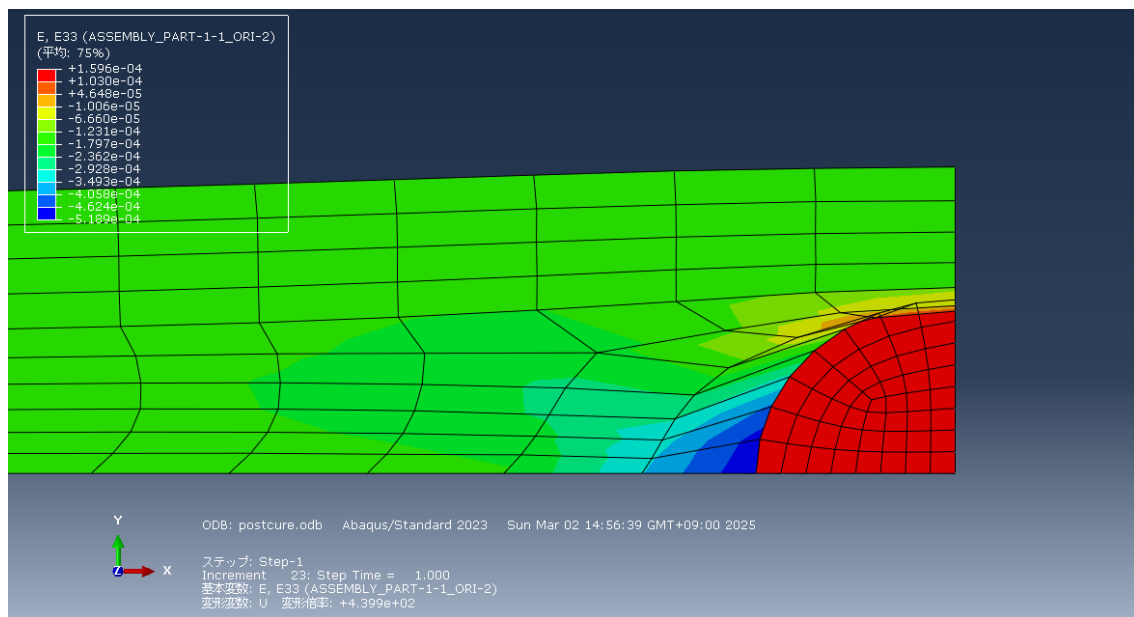


Fig.5.4.3 Strain distribution of CFRP Laminates

第6章 結言

本研究では、フレネル光ファイバセンサを用いて屈折率変化測定を行い、樹脂の硬化度を精確に測定できる新たなモデルを提案した。そのために、加熱冷却試験を温度条件ごとに行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 樹脂の硬化過程において、規定温度が 70°C 以下の場合硬化度 70% まで T_g 以下の完全硬化時の傾きに近づいたため、 T_g を含まない範囲ではファイバ先端に応力の影響のない未硬化時の屈折率変化の傾きとほぼ同じであることが明らかとなった。
- (2) 硬化度 70% を超えると T_g が発現し、ファイバセンサへの応力の影響によって、屈折率変化の傾きが上昇した。
- (3) 規定温度 80°C、90°C および 100°C の温度条件では、冷却中にも硬化が進み、低硬化度の測定が出来なかったため実験方法の改良が必要である。
- (4) 本実験での屈折率変化測定から硬化度算出のためのパラメータを導出し、新たなモデルを開発することができた。

また、FBG センサとフレネル光ファイバセンサを併用し、ポストキュア過程による残留応力の制御を検討した。そのために、0° 層と 90° 層を重ねたクロスプライ CFRP 積層板に FBG センサとフレネル光ファイバセンサを埋め込んで、ポストキュア過程による残留応力の変化を比較した。

- (1) CFRP 積層板のひずみ測定において、ポストキュアを含まない条件では加熱時は変化せず、冷却後は初期波長とピーク波長のスペクトル値幅は約 0.1nm 広がった。
- (2) 硬化度 75% でポストキュアを行った条件では、1 次硬化の冷却後に値幅が約 0.17nm 広がったことから定性的な測定はできたと考えられた。
- (3) ポストキュア過程においてセンサに剥離が生じていたことから、埋め込み方法の改良や一次硬化後の脱型方法などを見直す必要があると考えた。
- (4) 今回使用した CFRP プリプレグは成形温度が 130°C のプリプレグを使用したため、FBG センサによって測定されたひずみが小さかったため、残留応力の低減を明確にするには、130°C より更に高温で硬化するプリプレグの使用や、硬化度 80% 以上でのポストキュアが必要だと考えた。

謝辞

本研究を行うにあたり，多くの助言やご指導をして下さった高坂達郎教授に深く感謝いたします。
また先端機械航空材料工学研究室の皆様に深く感謝いたします。本当にありがとうございました。

参考文献

- (1) 福田博, 邊吾一, “複合材料の力学序説”, 古今書院, 1989, ISBN978-4-7722-1373-8 C3050.
- (2) 塩田貫晴, 高坂達郎, 光ファイバセンサを用いたポストキュア過程の硬化度評価(2023)
- (3) 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.
- (4) P. Olivier, and M. Cavarero, “Comparison between longitudinal tensile characteristics of thin and thick thermoset composite laminates: influence of curing conditions”, Computers & Structures, 76, 1-3, (2000), 125-137.
- (5) 須賀絃貴“修士論文「FRP プリプレグのその場硬化度測定手法の改良」”高知工科大学大学院, 2019
- (6) 藤岡玄紘, 高坂達郎「フレネル型光ファイバセンサを用いた 3 次元複雑形状 FRP の硬化度測定システムの開発」, 日本複合材料学会誌, Vol.47, No.3, (2021), 116-125
- (7) 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”, Composite Science and Technology, 49, 3, (1993), 227-290.
- (8) D.E. Kranbuehl, P. Kingsley, 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, 15, 4, (1994), 299-305.
- (9) P. A. Fomitchov, Y. K. Kim, A. K. Kromine, and S. Krishnaswamy, “Laser ultrasonic array system for real-time cure monitoring of polymer-matrix composites”, Journal of Composite Materials, 36, 15, (2002), 1889-1901.
- (10) A. Wada, C. H. Pak, E. Kitagawa, H. Ito, and Y. Sasaki, “Ultrasonic cure monitoring of GFRP lminates”, Advanced Materials Research, 1110, (2015), 82-87.
- (11) T.Kosaka, K.Osaka, and Y.Sawada, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.59, No.5, pp.391-397(2010)
- (12) 高坂達郎, 逢坂勝彦, 澤田吉裕, 光ファイバひずみセンサによる樹脂の硬化収縮ひずみ測定, 日本材料学会誌, 60(5), 432-438(2011)

- (13) 梶川拓矢“修士論文「FRP 積層板の成形中プロセスにおける硬化度・ひずみ同時測定手法の開発」”高知工科大学大学院, 平成 25 年度
- (14) 高坂達郎, 逢坂勝彦, 澤田吉裕「FBG センサを用いた樹脂のポストキュア過程のモニタリング」材料, Vol.61, No.7,(2012),pp.648-653