(昭和50年3月28日受理)

マイクロ波による繊維含有率の測定

工業技術院製品科学研究所 四方田重昭・小野昌孝
牧 広

THE MEASUREMENT OF FIBER CONTENT IN FRP BY MICROWAVE METHOD

By Shigeaki Yomoda, Masataka Ono and Hiroshi Maki

(Industrial Products Research Institute, AIST, MITI,
4-21-2 Shimomaruko Ota-ku Tokyo Japan)

A method was devised to determine the fiber content in Fiber Reinforced Plastics (FRP) by the microwave technique and the result was as follows:

The fiber content in Carbon FRP (CFRP) and Glass FRP (GFRP) could be determined from the transmission loss of microwave with a high accuracy. The relation between the fiber content and the transmission loss of microwave in the case of GFRP differed from that of CFRP. The fiber content of CFRP having more than 10 plies of carbon cloth could not be measured by this technique due to the larger transmission loss of CFRP.

The fiber content could be measured by this method when the resin in FRP was not only solid, but also in liquid.

(Received, March 28, 1975)

1. 序 論

繊維強化プラスチック (FRP) の強度、力学特性は、その中に含まれる繊維量に密接に関係している。このFRP中の繊維含有率を測定する方法は、破壊検査法と非破壊検査法にわけられる。

従来、主として行なわれてきたのは破壊検査法¹⁾である。この方法は、FRP中の樹脂を分解または燃焼することにより繊維成分だけとし、この重量を測定することにより、繊維含有率を求めるものである。繊維としてガラス繊維を用いたFRPは、加熱炉内の樹脂の分解燃焼によって比較的精度よく、簡単に測定できる。

しかし、カーボン繊維を用いたFRPでは、加熱により、カーボン繊維の酸化分解および樹脂が残査として繊維間に残る可能性がある。

大形成形物であるクーリングタワー、船、自動車のボデー、浴槽等の成形加工においては、加工による繊維含有率のむら、繊維の方向性、さらに最近広く用いられているSMC (Sheet Molding Composite) では成形加工中における繊維の流れ等が問題となっているが、破壊検査法では樹脂を破壊するために測定が難しく、成形

加工中における連続測定および完成品についての製品検査等の測定はできない。したがって非破壊検査法の確立が望まれている。

非破壊検査法として著者等²⁾は、超音波による測定方法を検討してきた。超音波による測定法は、FRP中を伝わる超音波の音速を測定することにより、繊維含有率および樹脂の状態を求めるものである。しかし、使用する超音波の波長と繊維直径との関係、繊維含有率が低い場合、音速の変化が少ないことおよび繊維含有率を算出する近似式³⁾が幾種類もあり、確立されていない等の問題点を持っている。そこで、非破壊測定法としてマイクロ波を用いて測定する方法について検討を行なった。

2. 実 験

実験に用いたFRPの樹脂はエポキシ樹脂 (エビコート828、三菱油化製)、硬化剤はジエチレントリアミン (DETA、分子量103) を使用した。

繊維としてガラスクロス (ECR860、日東紡KK) およびカーボンクロス (トレカ2002、東レKK) を用いた。このカーボンクロスは、横糸としてガラス繊維が、4本/cm使用されている。

Fig. 1 4GHz Microwave Apparatus for measuring transmission loss of specimen

S.G: signal generator ANT: antenna
FM: frequency measurement
ATT.R.+P.: rough attenuator+precise attenuator
VSWR: voltage standing wave ratio measurement
EH: EH tuner for matching S: specimens holder
T: thermo couple I: isolator
TRM: thermister power meter

These microwave elements (ANT, I, FM, TPM, etc) were coupled with a wave guide. 4GHz microwave were radiated in the wave guide by an antenna of klystron tube, passed the wave guide, the elements and specimen, and its receiving power were measured by a thermister power meter and a digital volt meter. Its receiving power and standing wave were changed by specimens.

温度測定は、熱電対アルメル・クロメル (Ar-Cr) を用いた。

樹脂の硬化測定は TBA⁴⁾ (Torsional braid Analysis 応用電気 KK) を使用した。

実験に用いたマイクロ波測定装置は図 1 に示した。周波数は 4GHz (4×10^9 Hz) である。その発振は、クライストロン管および同軸導波管変換器により、導波管内にマイクロ波を発射させ行なった。そして発射されたマイクロ波は、周波数測定装置、定在波測定装置、減衰器 (普通級および直読型精密級) 等を経て、試料へ入射する。試料を透過した波の電力は、サーモエレクトリック電力計とデジタル電圧計により測定する。

発射電力は減衰器により、60 db 迄可変することができる。試料表面からのマイクロ波の反射および反射波による定在波は、定在波測定装置により測定を行なった。周波数測定の確度は ± 1 MHz である。発振部および電力測定部は、単向管を接続し他の影響を受けないようにした (いずれも島田理化 KK)。

3. 考 察

実験に用いたマイクロ波⁵⁾の周波数は 3.961 GHz である。マイクロ波は、低周波数の電磁波であるラジオ電波と高周波数の赤外線、可視光線の間位置している。

FRP のような複合材料の測定に使用する場合、ラジオ電波は材料中を透過する。しかし、波長が長く、透過電力、反射波、波の位相の測定が困難である。また、赤外線および可視光線は、透明な材料を用いる場合測定できるが、一般に不透明な複合材料では透過せず測定でき

Fig. 2 Gr, λ and Mw vs curing time of epoxy resin

Gr: relative modulus λ : logarithmic decrement

Mw: transmission power of microwave

Gr and λ of epoxy resin were measured by torsional braid analysis (TBA). Gr and Mw were increased by cross linking, while λ had peak at the gel point of epoxy resin, because λ corresponded to energy loss in the resin.

ない。したがって、金属以外は、材料中を透過するマイクロ波を用いて実験を行なった。マイクロ波は、ラジオ電波に比べ、波長が短いため、伝達する時の方向性が良く、電力測定が容易である。さらに、材料中を透過した波の位相、振幅の変化が測定できる。ただし、金属および伝導性物質を含む材料では、その量にもよるが、表面でマイクロ波が反射するため測定することが困難となる。

FRP 試料に用いたエポキシ樹脂の硬化の測定およびマイクロ波による測定と TBA 法による測定との対応関係を調べた。その結果を図 2 に示した。マイクロ波の樹脂の硬化に伴う透過量の変化は、硬化測定に広く用いられている TBA 法による相対剛性率 (Gr) の変化に対応している。赤外線を利用した測定は、森本等⁶⁾により行なわれている。低周波数領域では、誘電率による測定が行なわれており、いずれも、マイクロ波による測定と良い対応を示している。

試料に入射するマイクロ波は、一方向に進む進行波であり、その電力は変化しない。しかし、試料表面において入射波の一部分が反射され、反射波が生じる。そしてこの反射波が入射波と干渉して定在波を形成する。反射波は、試料の状態により変化する。したがって定在波も変化する。樹脂の硬化に伴う定在波の変化を測定し図 3 に示した。図中の波長は約 10 cm である。導波管内の波長は、自由空間における波長、4GHz の場合 7.5 cm と異なり、計算値では 9.8 cm になる。周波数は一定であるが、

Fig. 3 Standing wave and Mw transmission power vs curing time of epoxy resin

- standing wave at a time of curing
- : 0 min
 - : 1h + 10 min
 - × : 2h + 30 min
 - ⊖ : 21h + 31 min

Mw transmission power and standing wave were changed by curing of epoxy resin.

The amplitude and phase of standing wave were changed by curing, but frequency was not changed.

The wave length of micro wave in wave guide and resin was longer than that in air. It was 9.8 cm in wave guide and 7.5 cm in air.

樹脂の状態の変化に伴い、反射波が変化するため、定在波の位相および振幅値が変化している。このことから、マイクロ波を用いて測定する場合、透過量、位相、振幅値⁷⁾の変化を使用することができる。しかし、反射波によって生ずる定在波の位相、振幅値は、試料表面または表面に近い部分に影響されるので、FRPのような複合材料の測定には適さない。

ガラスクロスを用いてFRPを製作し、透過電力を測定した結果を図4に示した。

ガラスクロスを入れたFRP試料においても図3と同様に樹脂の状態変化を透過量の変化として測定することができる。しかし、ガラスクロスの含有量が変化してもその差は非常に小さい。定在波の変化も図3のそれと同じである。これは、マイクロ波の透過⁸⁾は、材料の誘電率に影響され、ガラスの誘電率が4.0~5.0(1MHz)、エポキシ樹脂の誘電率が3.3~4.0(1MHz)と差が小さいためと思われる。試料の厚さが20mmと厚く、図3の定在波測定図では20mmは数dbの変化に相当している。そのために樹脂の変化による透過量の差が、繊維含有量による差より大きく測定された。

Fig. 4 Microwave transmission power vs curing time of GFRP

- : glass cloth 140 plies; fiber weight content 21%
- : 60 9%
- × : 30 3%

The thickness of GFRP specimen is 20 mm.

The Mw transmission power was increased by curing of epoxy resin in GFRP. The discrepancy of Mw transmission power of FRP having different glass fiber weight content was very small.

Fig. 5 Microwave transmission power vs curing time of CFRP

- : carbon cloth 1 ply fiber weight content 0.6%
- × : " 2 plies 1.2%
- △ : " 3 " 1.5%
- ⊕ : " 4 " 2.2%
- : " 5 " 2.6%
- + : " 6 " 2.9%
- : " 7 " 3.3%
- : " 8 " 3.9%
- ⊖ : " 10 " 4.7%

The transmission power was increased by curing of epoxy resin in CFRP. The difference of transmission power by curing of epoxy resin depended on carbon fiber content in CFRP.

The transmission power of CFRP having above 10 plies was not changed.

次にカーボクロスを用いてFRPを製作した。そしてその中の樹脂が、硬化に伴い液状から固体まで変化した。それによるマイクロ波の透過量の変化を連続的に測定した。その結果を図5に示した。カーボクロスの量による透過量の差が、樹脂の液状および固体の状態においても測定できる。特にカーボクロスの多い試料(カーボクロス10枚入り、繊維重量含有率は4.7%である。)では、樹脂の状態の違いによる透過量の差は非常に小さい。したがって、FRPの成形加工の度合を知るための樹脂のゲル化の測定ができない。

すなわち、ガラスクロスと異なり、カーボクロスは、その量を増加すると、マイクロ波の透過量が減少する。これは、カーボン繊維は導体に近く、その抵抗は繊維方向で、 $0.005 \Omega/\text{m}$ 、繊維に直角方向で、 $5.7 \Omega/\text{m}$ であるため、マイクロ波は、カーボクロスにより反射されるためと思われる。

図5において樹脂の硬化時間30分の液状と架橋反応がほぼ終了し、硬化した5時間の時点における、カーボン繊維重量含有率とカーボクロスにおける透過損失の関係を図6に示した。樹脂が硬化した時点では、カーボ

Fig. 6 The microwave transmission loss vs carbon fiber weight content in CFRP

○	: carbon cloth 1 ply	fiber weight content 0.6 %
×	: " 2 plies	" 1.15%
△	: " 3 "	" 1.50%
⊙	: " 4 "	" 2.20%
■	: " 5 "	" 2.63%
+	: " 6 "	" 2.92%
•	: " 7 "	" 3.31%
□	: " 8 "	" 3.92%
⊖	: " 10 "	" 4.70%

The full line and dotted line are relations between microwave transmission loss of CFRP and carbon fiber weight content at 5h and 30min after curing was started, respectively.

The transmission loss of CFRP was increased as the carbon fiber weight content was increased.

The thickness of CFRP was 20mm.

クロス7枚入りCFRP、繊維重量含有率3.3%以下では、繊維重量含有率と透過損失は直線関係が成立している。それ以上の繊維含有率では、カーボクロスによるマイクロ波の反射のため、直線よりはずれる。

硬化開始より30分経過した時点での関係も、繊維重量含有率が低い試料では直線関係が成立する。しかし、直線の傾きは、5時間のそれとは異なる。これは、樹脂が液状の場合、その透過損失が硬化した試料のそれに比べて大きいと思われるが明らかでない。

カーボクロスを用いたCFRPの透過損失は、主としてクロスによるマイクロ波の反射によるため、繊維含有率の測定は、CFRPに入っているクロスの枚数により制限を受ける。

繊維重量含有率を上げるため、試料の厚さを1/10の2mmにしたFRPを製作し、その透過損失と繊維重量含有率の関係を測定した。その結果を図7に示した。図7に示した各試料の密度 ρ と密度より求めた繊維重量含有率およびガラス、カーボクロスのそれぞれの枚数を表1に示した。

繊維重量含有率が増加するとGFRPの透過損失は減少するが、CFRPの透過損失は増加する。そしてその変化の度合は、CFRPの変化が、GFRPのそれに比較して約40倍大きい。特にGFRPは変化が小さいのでサーミスタ電力計にデジタル電圧計を接続し、精度を1ケタ

Fig. 7 The microwave transmission loss vs carbon and glass fiber weight content in FRP

The lines (CFRP, GFRP) are relation between microwave transmission loss of FRP and the fiber weight content in FRP.

The higher the fiber weight content, the more the transmission loss of CFRP, but on the contrary in case of GFRP, the higher the fiber weight content, the less the transmission loss, because the microwave was reflected by carbon cloth which had low electric resistivity and the dielectricity of glass was higher than epoxy resin.

Table 1 The density ρ , the quantity of carbon cloth and glass cloth, and the fiber weight content of FRP

The fiber weight content of CFRP and GFRP was determined from the density of FRP.
The thickness of FRP was 2mm.

	$\rho(\text{g/cm}^3)$	carbon plies	fiber content		(g/cm^3)	glass plies	fiber content
CARBON F.	1.83			GLASS F.	2.50		
EPOXY R.	1.18			G FRP No.1	1.23	2	7.5%
C FRP No.1	1.20	1	3.7%	2	1.25	4	8.1%
2	1.21	2	6.7%	3	1.31	8	17.5%
3	1.22	4	8.0%	4	1.43	16	31.8%
4	1.28	8	21.3%	5	1.51	32	40.4%

あげて測定した。GFRPでは、ガラスクロスの数によらずに測定できるが、カーボンクロスは、図5、7から10枚以内に制限される。

カーボンクロスを用いた試料において、繊維重量含有率の低く、むらのある場合、クロスの試料内の位置により、マイクロ波の透過量が異なってくる。実験に用いた装置では、クロスの位置が1cmずれると、試料の透過損失は約10dBの違いを生ずる。しかし、位置と透過損失の関係は直線関係にならず、図3に示した定在波と相似の波形になる。すなわち、クロスの位置の違いにより、マイクロ波の反射波の振幅と位相が違ってくるためである。FRPの製作における脱泡の影響については、カーボンクロスでは、クロス1枚の透過損失が大きいため影響は小さい、ガラスクロスでは、クロス1枚の透過損失が非常に小さいので影響は大きく、枚数の多い試料では逆に透過損失が大きくなる。

4. 結 論

ガラスクロス、カーボンクロスを用いてFRPを製作し、その繊維含有率について、マイクロ波を用いての非破壊測定法について検討し、次の結論を得た。

1) GFRPでは、そのマイクロ波の透過損失は繊維重量含有率の増加に従い減少する。そしてその減少の度合はCFRPの約1/40と小さい。

2) CFRPでは、マイクロ波の透過損失は、繊維重量含有率の増加に従い増加する。そしてその増加の度合が大きく、カーボンクロス10枚以上では測定できない。

3) 繊維重量含有率は、FRP中の樹脂が液状および固体の両方において測定することができた。さらにFRP中の樹脂の硬化過程も同時に測定することができた。ただし、カーボンクロスが多く入った試料では、樹脂の状態変化による透過量の変化は小さい。

本研究は昭和49年5月、日本材料学会春季大会において発表した。

文 献

- 植村益次、阿部慎蔵；第5回複合材料シンポジウム要旨集，p.199(1972)
- 四方田重昭，小野昌孝，牧 広；材料，23，1080(1974)
- 小林繁夫；第5回複合材料シンポジウム要旨集，p.161(1972)
山脇弘一，植村益次；東大宇宙航空研究所報告，7，No.2，1(1971)
Hashin, Z. and B.W. Rosen ; *J. Appl. Mech.*, 31, No. 2, p.223 (1964)
- J.K.Gilham and A.F.Lewis ; *J. Polym. Sci.*, C6, 125 (1964)
- 小口文一，太田正光；「マイクロ波，ミリ波測定」，コロナ社，p.68，p.300(1969)
- 森本和久，中野明彦，井波 章；工業化学，67，848(1970)
C.F.Feazel ; *J. Polym. Sci.*, 15, 351(1957)
- R.Botsco ; *Plastic World*, No.5, 1(1969)
- 飯口真一，井上 昭，堤坂秀樹；第2回FRPシンポジウム要旨集，p.31(1967)