共焦点顕微ラマン分光法を用いた炭素繊維強化複合材料中の 残留応力ならびに内部応力マッピング†

来海博央* 與語勇一**
池田竜也*** 水野良政****

Mapping Measurement of Residual and Internal Stresses in Carbon Fiber Reinforced Plastics by Confocal Raman Microspectroscopy

by

Hirohisa KIMACHI*, Yuichi YOGO**, Tatsuya IKEDA*** and Yoshimasa MIZUNO****

In this study, residual and internal stresses of PAN-based carbon fiber in CFRP were measured by confocal Raman microspectroscopy with sub-micro scale spatial resolution. For single carbon fiber, the relationships between the change of Raman band shift and applied stress were obtained by single fiber tensile test. The relationship for Raman band peak at 2691cm^{-1} indicated high linearity and high stress resolution. Residual stresses of carbon fiber in CFRP were determined by using the relationship for 2691cm^{-1} Raman line. Residual stresses of several carbon fibers in $4\sim 7\mu\text{m}$ depth from the specimen surface were measured. Then, residual stresses were compressive and the mean stress was about -625MPa . The mapping measurement of residual stress of carbon fiber in CFRP was conducted. The fibers on the specimen surface had low compressive stress, and fibers in matrix had high compressive stress. Last, the mapping measurement of residual and internal stresses near the crack tip in CFRP under mode I loading was conducted. Change of stress field around the crack tip was observed from differences between residual and internal stress distributions. Therefore, the availability of confocal Raman microspectroscopy to stress evaluations of CFRP was confirmed.

Key words: CFRP, Confocal Raman microspectroscopy, Carbon fiber, Residual stress, Internal stress, Mapping measurement

1 緒 言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics) は、比強度、比剛性に優れているため、航空機の一次構造部材から、近年では、自動車への応用も試みられ、CFRP 構造物の高信頼性化が求められている。

CFRP の材料特性、破壊じん性や疲労特性等は、CFRP が有するマトリックス、繊維、さらに繊維/マトリックス界面などのメゾ構造に大きく支配されている。¹⁾ さらにメゾ構造に起因して、製造過程に CFRP を構成する各相の熱膨張係数差によって生じる残留応力も破壊じん性や疲労特性等に影響を与える。^{2)~6)} 接合材⁷⁾や CFRP⁸⁾中の内部応力はき裂進展経路を支配し、破壊じん性やき裂進展特性を左右する要因となるため、CFRP 中の残留応力や内部応力を評価することは大変重要である。

CFRP の残留応力や内部応力の評価例としては、X 線回折法^{9), 10)}を用いた例が報告されている。測定領域が大きい場合平均的な残留応力や内部応力を評価する上では大変有効な手法であるが、直径 $5\mu\text{m}$ 前後の繊維とそれに相当するマトリックスで構成されている CFRP のメゾ

スケールでの応力場を精度よく測定することは困難である。これらに対し、CFRP と同じメゾスケールの応力評価法として顕微ラマン分光法を用いた例が報告されている。^{11)~19)}顕微ラマン分光法はレーザーを用いることで大気中での非破壊・非接触の応力測定が可能であり、 $1\mu\text{m}$ 程度の高空間分解能を有している。これまでにも、顕微ラマン分光法を用いた CFRP 中の応力評価は行われているが、¹⁵⁾そのほとんどがモデルコンポジットを対象とした研究^{16)~18)}や CFRP にラマン活性剤で被膜処理を行い、被膜のひずみを測定した研究¹⁹⁾に限られている。また実 CFRP の場合、繊維含有率が $40\sim 60\%$ となると隣接する繊維が近くなるため、通常の顕微ラマン分光法ではレーザーが通過する領域の散乱光を検出するため、繊維毎の応力を評価することは困難となる。さらに、CFRP 中の残留応力や内部応力のマッピング測定をメゾスケールで行った例はほとんど無い。

そこで本研究では、サブミクロン空間分解能を有する共焦点型光学顕微鏡をベースに構築した顕微ラマン分光法を用いて、CFRP 中の炭素繊維に働く内部応力ならびに残留応力マッピングを行った。さらに CFRP 中のき

† 原稿受理 平成 22 年 8 月 9 日 Received Aug. 9, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 名城大学理工学部機械システム工学科 〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口, Dept. of Mech. Eng., Meijo Univ., Tempaku-ku, Nagoya, 468-8502

** ホンザキ電機(株) 〒470-1194 豊明市栄町, HOSHIZAKI ELECTRIC CO., LTD, Sakae-Machi, Toyoake, 470-1194

*** アイシン精機(株) 〒448-8650 刈谷市朝日町, AISHIN SEIKI CO., LTD, Asahi-machi, Kariya, 448-8650

**** 京セラ(株) 〒612-8501 京都市伏見区竹田鳥羽殿町, KYOCERA Co., Fushimi-ku, Kyoto, 612-8501

裂先端の残留応力ならびにモード I 荷重下におけるき裂先端近傍の作用応力のマッピング測定を行い、CFRP 中の内部応力の変化を明らかにした。

2 実験方法

2・1 供試材および試験片

本研究では、PAN 系高弾性タイプ炭素繊維（東邦テナックス（株）製 UM55-12K）を用いた。一方 CFRP は、同炭素繊維をエポキシ樹脂（#118）で固めたプリプレグシート（東邦テナックス（株）製 QT-118）を一方向に積層したものをを用いた。各材料特性を Table 1, 2 に示す。

Fig. 1 (a) に内部応力測定ならびに残留応力測定に用いた CFRP 平滑試験片の形状を示す。内部応力測定では、銅板試験片の表面に同形状のプリプレグシート 1 枚を貼り、第一昇温度の 80℃ まで加熱して 30 分保持した後、第二昇温度の 130℃ まで加熱して 0.3MPa の圧力下で 2 時間保持して硬化させた。その後、大気中で自然冷却させた。裏面にはひずみゲージを貼り付けた。以後本試験片を、CFRP-Cu 平滑試験片と呼ぶ。

残留応力測定には、内部応力測定と同じ Fig. 1 (a) の

Table 1 Mechanical properties of carbon fiber.

Carbon fiber	UM55-12K
Young's modulus, E GPa	540
Tensile strength, σ_B MPa	3820
Elongation, $\delta\%$	0.7
Diameter, d μm	4.4
Density, ρ g/cm ³	1.92

Table 2 Material properties of prepreg sheet.

Prepreg sheet	QT-118
Carbon fiber	UM55
Epoxy resin	#118
Volume fraction, $V_f\%$	60.5
Sheet thickness, t_s mm	0.091

(a) Smooth specimen

(b) DCB specimen

Fig. 1 Dimensions of FRP smooth specimen and DCB specimen.

試験片形状を用いた。試験片は、プリプレグシートを 6 枚積層させ、同一形状で同一成型条件のもとで作製した。このとき、試験片厚さは 0.5mm であった。以後本試験片を、CFRP 平滑試験片と呼ぶ。

Fig. 1 (b) に、DCB 試験片を示す。試験片には、同一のプリプレグシートを用いて積層し、積層中央部にカプトンフィルムを挿入することで、人工的なはく離き裂を導入した。試験には負荷用アルミブロックを試験片に貼付けて使用した。

2・2 実験装置

共焦点顕微ラマン分光装置の構成を Fig. 2 に示す。装置は、共焦点型光学顕微鏡、冷却 CCD 検出器、イメージング分光器、レーザー出力装置、制御用コンピュータ、ピエゾステージで構成され、分光計はシングルモノクロメーターである。レーザーは固体レーザー（DPSS レーザー）で中心波長 488nm、対物レンズに 100 倍レンズ（オリンパス（株）製 NA 比 = 0.95）を用いることで照射領域は約 700nm となっている。また共焦点ピンホールにより 250nm の空間分解能を有しており、深さ方向にもサブミクロン空間分解能が確保されている。測定値は深さ方向を含めた 3 次元領域の平均値となる。本装置でのレーザー入射、検出では、入射側に偏光板と回転制御が可能な $\lambda/2$ 板、検出側に回転制御が可能な偏光板を有している。測定では、 $\lambda/2$ 板を回転させ、繊維方向とレーザーの振動方向を合わせることで、短時間で高強度のラマンスペクトルを測定した。ステージは粗動ステージと精密ピエゾステージを備え、精密ステージは xy 方向に 100 μm $\times$ 100 μm で、最小移動分解能は 1.0nm である。また対物レンズ用ピエゾステージを備え、最大移動範囲は 30 μm 、最小移動分解能が 1.0nm で、焦点位置をナノオーダーで調整して測定した。

2・3 炭素繊維単体の引張試験

2・3・1 単繊維引張試験機 使用した炭素繊維単体の引張試験機を Fig. 3 に示す。試験機は、炭素繊維の配置の微調整が可能なように、 y 方向の位置調整用電動ステージ（中央精機（株）製 ALS-602-HOM）、 z 方向の位置調整用ステージ（中央精機（株）製 LV-931-2）で構成され、荷重はクロスヘッド用電動ステージ（中央精機（株）製 ALS-602-HOM）を x 方向に微小変位させることで付与した。荷重の検出には微小荷重用ロードセル（（株）共和電業製 LTS-50GA、荷重分解能 0.1 μN ）を用いた。

Fig. 2 System of confocal Raman microspectroscopy.

Fig. 3 Single carbon fiber testing machine.

2・3・2 試験方法 Fig. 4に示すような炭素繊維1本の両端をプラスチック片に接着剤で固定した炭素繊維試験片を、水平配置された単繊維引張試験機のチャッキング治具に固定した後、炭素繊維が対物レンズ直下となる様に位置調整をした。レーザーの焦点を炭素繊維に合わせ、レーザーを照射した状態で、クロスヘッド(xステージ)をステップさせることで荷重を付与した。各荷重でラマンスペクトルを測定し、炭素繊維単体の負荷応力とラマンスペクトルのシフト量の関係を算出した。クロスヘッドの送りは $5\mu\text{m}$ とし、測定条件はレーザー強度 1.2mW で照射時間 20s とした。

2・4 CFRP の内部応力評価

銅板にプリプレグシートを1枚接着したCFRP-Cu平滑試験片を自作の小型引張試験機(Fig. 5)に取り付けた後、引張荷重を段階的に付与し、顕微ラマン分光法を用いて内部応力の測定を行った。本試験により、ラマンスペクトルから得られるCFRP中の炭素繊維の応力を検証した。測定条件は、レーザー強度 1.2mW 、1回の測定における照射時間 20s とした。

2・5 CFRP の残留応力評価

CFRPは、加熱・加圧して成型するため、炭素繊維と

Fig. 4 Single carbon fiber specimen.

Fig. 5 Small tensile test machine.

エポキシ樹脂の熱膨張係数の違いにより残留応力が発生する。そこで、炭素繊維のラマンピークシフトの変化量から、CFRP中の炭素繊維に働く残留応力を測定した。測定にはCFRP平滑材を用い、試験片中の炭素繊維のうち、表面から $4\sim 7\mu\text{m}$ 程度埋没している繊維について測定を行った。

さらに同試験片の $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ の正方形領域における残留応力のマッピング測定を行った。試験片表面は、#2000の耐水研磨紙を用いて研磨後、 $0.3\mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液を用いてバフ研磨で仕上げた。測定条件は、レーザー強度 1.2mW 、1回の測定における照射時間 20s とし、マッピング測定は測定間隔を $4\mu\text{m}$ とした。

2・6 CFRP 中のき裂先端近傍の内部応力評価

DCB試験によりモードI荷重を負荷し、CFRP中のき裂先端近傍の炭素繊維の応力評価を行った。荷重は変位制御により付与した。試験は、ラマン分光装置のステージ上に設置できる小型のDCB試験装置を製作して行った。荷重検出には、 500N のロードセル(ユニパルス(株)製 UNCDW-500N)を用いた。マッピング測定領域は、き裂を挟んだ上下の $20\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ 領域とした。測定条件は、レーザー強度 2mW 、1回の測定における照射時間 20s とした。

3 実験結果

3・1 炭素繊維単体の負荷応力とラマンシフトの関係

本研究で使用した炭素繊維の無負荷状態におけるラマンスペクトルをFig. 6に示す。ラマンスペクトルは材料固有の波形を示し、 1335cm^{-1} 、 1557cm^{-1} 、 2424cm^{-1} 、 2691cm^{-1} 、 2927cm^{-1} 、 3218cm^{-1} において明確なピークが現れた。始めの2つのピークは炭素繊維の一次振動モードで、残り4つのピークは二次振動モードである。²⁰⁾特に 1335cm^{-1} は非結晶性炭素に起因するDバンド(A_{1g} 振動モード)、 1557cm^{-1} はグラファイトの面内振動に起因するGバンド(E_{2g} 振動モード)が強く現れた。²¹⁾このGバンドに対するDバンドピークの強度比 I_D/I_G は炭素繊維の結晶性評価に用いられるが、本材料の場合、Gバンドピークである 1557cm^{-1} のピーク強度が高く、その比も 0.408 と結晶性の高い繊維であった。さらに A_{1g} 振動モード(1337cm^{-1})の二次振動モードである 2691cm^{-1} 付

Fig. 6 Raman spectrum of single carbon fiber.

近にも強いピークが現れた。²⁰⁾そこで炭素繊維単体の引張試験を行い、3つのピークについて負荷応力に対するラマンスペクトルの変化を測定した。Fig. 7に、繊維単体における負荷応力とラマンピークシフトの変化量の関係を示す。横軸は負荷応力 σ_a GPa、縦軸はラマンピークシフトの変化量 $\Delta\omega$ cm^{-1} である。1335 cm^{-1} 、1557 cm^{-1} 、2691 cm^{-1} の各ピークにおける負荷応力とラマンピークシフトの変化量の関係には高い線形性が得られた。各ピークに対する関係は次式となった。

$$\Delta\omega_{1335} = -1.7099\sigma_a \quad (1)$$

$$\Delta\omega_{1557} = -2.2621\sigma_a \quad (2)$$

$$\Delta\omega_{2691} = -4.8328\sigma_a \quad (3)$$

二次振動モードである 2691 cm^{-1} が最も応力分解能が高く、線形性も高くなった。これは Gliotis らによる報告²²⁾と同じ傾向が得られた。そこで本研究では、2691 cm^{-1} 付近のピークを用いて炭素繊維に作用する応力を算出した。また CFRP 中の応力評価には、引張側だけではなく圧縮側に対してもラマンシフトの変化量を表す式が必要となるが、結晶性が高い場合、両者はほぼ等しいことが報告されている。²³⁾本研究で用いた炭素繊維の場合、報告例²³⁾よりも結晶性が高い ($I_D/I_G = 0.408$) ことから、圧縮側の関係式は引張側と同じとした。

3・2 CFRP の引張試験による内部応力の評価

成型した CFRP-Cu 平滑試験片の炭素繊維のラマンスペクトルのうち、2691 cm^{-1} 付近の波形を Fig. 8 に示す。エポキシ樹脂に埋没している炭素繊維のラマンスペクトルには、2800 ~ 3200 cm^{-1} 付近にエポキシ樹脂のラマンスペクトルが重複して現れる。そこで、スペクトルの波形フィッティングを行い、各ピークを分離することで、炭素繊維のラマンスペクトルのピークシフトを精度よく求め、CFRP 中の炭素繊維に働く応力を算出した。

次に CFRP-Cu 平滑試験片に引張負荷を与え、炭素繊維のラマンスペクトルから CFRP 中の炭素繊維の内部応力を評価した。その結果を Fig. 9 に示す。縦軸には、ラマンスペクトルから得られた応力の変化量 $\Delta\sigma_{a,R}$ とした。横軸には銅試験片側に張付けられたひずみゲージから試験片に作用しているひずみを求め、このひずみ量と炭素繊維のヤング率から算出した応力の変化量 $\Delta\sigma_{a,S}$ を

Fig. 7 Relationship between Raman shift and applied stress for single carbon fiber.

Fig. 8 Raman spectrum of carbon fiber in CFRP.

Fig. 9 Comparison of stress between by Raman Shift and by strain gage.

とった。銅試験片に接着されたプリプレグシートは約 90 μm と銅試験片に対して非常に薄いため、プリプレグシート内のひずみは銅試験片とほぼ同一と考えられる。

顕微ラマン分光法による応力 $\Delta\sigma_{a,R}$ とひずみゲージによる応力 $\Delta\sigma_{a,S}$ の間に傾き 1 の関係が得られている。以上により、CFRP 中の炭素繊維の応力の変化を精度よく測定できることが分かる。

3・3 CFRP 中の局所残留応力測定

CFRP 内部の残留応力を測定するため、3・2 節と同様な波形分離を行い、2691 cm^{-1} 付近における炭素繊維のラマンピークシフトの変化量を精度よく求めた。測定した CFRP 表面の顕微鏡写真を Fig. 10 に示す。図中の A ~ F の測定点は、すべてエポキシ樹脂に 4 ~ 7 μm 埋没している炭素繊維である。残留応力と繊維の埋没深さの測定結果をまとめて Table 3 に示す。各測定点において圧縮の残留応力を示し、その平均値は約 -625 MPa となった。

Fig. 10 Measurement points of residual stress in CFRP.

Table 3 Residual stresses of carbon fiber in CFRP.

Point	Depth from the surface, h_f μm	Residual stress, σ_R MPa
A	7	-720.2
B	5	-826.2
C	4	-722.7
D	4	-458.6
E	7	-414.0
F	7	-606.8

本研究では共焦点型光学顕微鏡を使用しているため、従来とは異なり、焦点領域の情報のみを抽出することができ、表面に無い、埋没深さが異なる繊維を区別して応力を測定することができる。

次に、CFRP中の $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ 領域における残留応力のマッピング測定の結果を Fig. 11 に示す。測定した試験片表面の顕微鏡画像を (a) に示す。表面に現れている炭素繊維では低い圧縮残留応力となり応力が解放されていた。一方、エポキシ内部の炭素繊維（深さ $4 \sim 7\mu\text{m}$ ）では高い圧縮残留応力が測定された。従って、共焦点型光学顕微鏡を用いることで、埋没深さが異なり繊維が密に存在する領域についても、残留応力のマッピング測定ができることが分かる。

3・4 CFRP 中のき裂先端近傍の炭素繊維の応力測定

Fig. 12 に CFRP 中のき裂先端近傍の上下の $20\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ 領域の炭素繊維の応力のマッピング測定の結果を示す。(a)がき裂先端周辺の測定領域の顕微鏡画像である。測定領域は、カプトンフィルムからある程度き裂進展させた位置とした。無負荷状態で測定した (b) の残留応力分布では、表面に出ている繊維の内、上側の繊維番号 $1 \sim 6$ で $100 \sim 200\text{MPa}$ 程度、下側の繊維 $1 \sim 3$ で $0 \sim 100\text{MPa}$ 程度の引張残留応力が測定された。一方、下側の領域にある埋没した炭素繊維（#4 $\sim$ 6）については $0 \sim$

(a) Optical micrograph of mapping area on CFRP surface

(b) Distribution of residual stress in fiber direction

Fig. 11 Mapping measurement of residual stress of fiber in CFRP.

100MPa 程度の圧縮残留応力が測定された。これは、き裂進展後に除荷して応力を測定したため、き裂先端周辺の樹脂が塑性変形し、3・3節で測定されたレベルの表面と内部の繊維の圧縮応力がそれぞれ引張側にシフトしたものと考えられる。これに対して、破壊じん性値の60% ($K_{Ia} = 0.6672\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, 破壊じん性値 $K_{Ic} = 1.112\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) まで負荷した (c) の場合、測定領域の上側では完全に引張応力に変化し、下側のすべての繊維についても、き裂前方の領域では圧縮側から引張側へと変化している様子が伺える。一方、き裂先端内側の繊維（下側の#5）では一部圧縮応力が観察された。(d)は、無負荷状態の応力分布 (b) から荷重負荷後の応力分布 (c) までの応力の変

Fig. 12 Stress mapping of fiber around crack tip in CFRP.

化量を示している。き裂先端付近の炭素繊維（上側の繊維 #1, #3）の応力の増加量が大きく、遠方では小さくなった。一方き裂面下方の樹脂に埋没した繊維（下側の繊維 #4 ~ 6）の応力の増加は大きい結果となった。以上より、顕微ラマン分光法によってモード I 荷重下でのき裂先端近傍の応力場の広がり捉えることができおり、共焦点型光学顕微鏡で構築された顕微ラマン分光法を用いることで、CFRP 中のき裂近傍の応力を測定できることが分かる。また、CFRP の信頼性評価においては有用な測定法であることが分かる。しかしながら、今後より内部の応力を高精度に捉えるためには、本研究で利用した波長 488nm 以上に波長を長くして進入深さを大きくするなど、今後さらなる検討が必要である。

4 結 言

本研究では、顕微ラマン分光法による実 CFRP 中の局所応力測定を行うため、応力測定に必要な負荷応力とラマンシフトの変化量の関係を算出し、残留応力測定、き裂先端近傍の応力場のマッピング測定を行った。得られた主な結果を以下に示す。

(1) 応力への換算に必要な炭素繊維単体の負荷応力とラマンシフトの関係は、 1335cm^{-1} , 1557cm^{-1} , 2691cm^{-1} 付近のピークにおいて線形性が得られ、中でも 2691cm^{-1} のラマンシフトは特に高い線形性と高い応力分解能が得られた。

(2) CFRP 中の局所残留応力測定を、試験片表面に無い、深さの異なる複数の繊維について行った。共焦点型光学顕微鏡を用いることで、従来困難であった深さの異なる繊維の残留応力を評価することができた。測定された点での平均値は、およそ 625MPa の圧縮応力となった。

(3) CFRP の残留応力のマッピング測定では、試験片表面に現れている炭素繊維では低い圧縮残留応力が、CFRP 中の炭素繊維では高い圧縮残留応力が測定された。共焦点型光学顕微鏡を用いることで、深さの異なる繊維だけではなく、レーザー光路に近い隣接した繊維の残留応力を区別して評価することができた。

(4) DCB 試験片のき裂先端近傍の応力場を評価し、負荷前の残留応力、負荷後の作用応力を評価し、き裂先端からの応力場の変化を捉えることができた。

最後に、本研究で利用した炭素繊維ならびにプリプレグシートは東邦テナックス(株)より拝受した。また本研究を遂行するにあたり、当時大学院生の森 洋介君（現、ヤマザキマザック(株)）、山本真司君（現、デンソー(株)）にご協力いただいた。関係各位に、ここに記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) K. Friedrich, "Fractographic analysis of polymer composites", Composite Material Series 6, Application of Fracture Mechanics to Composite Materials, pp.425-487 (1989) Elsevier Science.
- 2) J. A. Nairn, "Fracture mechanics of composites with residual thermal stresses", Journal of Applied Mechanics, Vol.64, pp.804-815 (1997).
- 3) J. A. Nairn, "Fracture mechanics of composites with residual stresses, imperfect interfaces, and tractionloaded cracks", Composites Science and Technology, Vol.61, Issue 15, pp.2159-2167 (2001).
- 4) B. Fiedler, M. Hojo and S. Ochiai, "The influence of thermal residual stresses on the transverse strength of CFRP using FEM", Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, Vol.33, Issue 10, pp.1323-1326 (2002).
- 5) M. de Freitas and R. de Carvalho, "Residual strength of a damaged laminated CFRP under compressive fatigue stresses", Composites Science And Technology, Vol.66, pp.373-378 (2006).
- 6) M. Arai, T. Sumida and M. Shimizu, "Effect of residual stress on interlaminar fracture toughness of CFRP laminates", Journal of Thermal Stresses, Vol.30, Issue 11, pp.1099-1116 (2007).
- 7) N. A. Fleck, J. W. Hutchinson and Z. Suo, "Crack path selection in a brittle adhesive layer", International Journal of Solids and Structures, Vol.27, No.13, pp.1683-1703 (1991).
- 8) H. Kimachi, H. Tanaka, K. Tanaka and K. Yoshida, "Propagation path of interlaminar cracks in continuous fiber-reinforced plastics under remote mode I loading", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers. Series A, Vol.66, No.646, pp.1143-1150 (2000).
- 9) C. Balasingh and V. Singh, "Measurement of residual stresses in CFRP laminates by X-ray diffraction method", Bulletin of Materials Science, Vol.20, No.3, pp.325-332 (1997).
- 10) B. Benedikt and M. Kumosa, "An analysis of residual thermal stresses in a unidirectional graphite/PMR-15 composite based on X-ray diffraction measurements", Composites Science and Technology, Vol.61, Issue 14, pp.1995-2006 (2001).
- 11) V. T. Srikar, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg and S. M. Spearing, "Micro-Raman measurement of bending stresses in micromachined silicon flexures", Journal of Microelectromechanical System, Vol.12, Issue 6, pp.779-787 (2003).
- 12) S. J. Harris, A. E. O'Neill, W. Yang, P. Gustafson, J. Boileau, W. H. Weber, B. Majumdar and S. Ghosh, "Measurement of the state of stress in silicon with micro-Raman spectroscopy", Journal of Applied Physics, Vol.96, Issue 12, pp.7195-7201 (2004).
- 13) H. Kimachi, S. Yamamoto, W. Ota, K. Shirakihara and Y. Fujita, "Measurement of local stress components in single crystal alumina by using Raman microspectroscopy with sub-micro spatial resolution", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.58, No.7, pp.603-609 (2009).
- 14) H. Kimachi, W. Ota, K. Fujiyama, S. Yamamoto, K. Niwa and D. Kaneko, "Evaluation of thermal damage of thermal barrier coatings by using Raman microspectroscopy", Journal of The Society of Materials Science, Japan, Vol.59, No.6, pp.455-461 (2010).

- 15) Ph. Colomban, G. Gouadec, J. Mathez, J. Tschember and P. Pérès, "Raman stress measurement in opaque industrial Cf/epoxy composites submitted to tensile strain", *Composites : Part A*, Vol.37, Issue 4, pp.646-651 (2006).
- 16) L. S. Schadler and C. Galiotis, "Fundamentals and applications of micro Raman spectroscopy to strain measurements in fibre reinforced composites", *International Materials Reviews*, Vol.40, No.3, pp.116-134 (1995).
- 17) D. Lévêque and M.-H. Auvray, "Study of carbon-fibre strain in model composites by Raman spectroscopy", *Composites Science and Technology*, Vol.56, Issue 7, pp.749-754 (1996).
- 18) T. Miyake, N. Ohno, M. Mizuno and Y. Yamakawa, "Evaluation of stress relaxation in a broken fiber for a single carbon fiber/epoxy composite by Raman spectroscopy", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers. Series A*, Vol.64, No.620, pp.981-987 (1998).
- 19) H. Miyagawa, C. Sato and K. Ikegami, "Evaluation of mesoscopic fracture toughness based on strain measurement in epoxy resin phase near crack tip of CFRP using Raman spectroscopy", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers. Series A*, Vol.68, No.672, pp.1206-1211 (2002).
- 20) R. J. Nemanich and S. A. Solin, "First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite", *Physical Review B*, Vol.20, No.2, pp.392-401 (1979).
- 21) F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman spectrum of graphite", *Journal of Chemical Physics*, Vol.53, Issue 3, pp.1126-1130 (1970).
- 22) C. Galiotis and D. N. Batchelder, "Strain dependences of the first- and second-order Raman spectra of carbon fibres", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.7, pp.545-547 (1988).
- 23) N. Melanitis and C. Galiotis, "Compressional behaviour of carbon fibres, Part 1 A Raman spectroscopic study", *Journal of Materials Science*, Vol.25, pp.5081-5090 (1990).