

超音波デジタル波形解析システムと物質評価への 応用に関する研究

岡部, 弘高

<https://doi.org/10.11501/3070060>

出版情報 : 九州大学, 1993, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

本稿では、

従来のように、従来のCFRP補修工法は、CFRPを貼付するだけで済むが、CFRPの劣化や剥離を防ぐために、CFRPの両面に保護層を貼付する必要がある。保護層の劣化や剥離を防ぐためには、保護層の両面にCFRPを貼付する必要がある。保護層の劣化や剥離を防ぐためには、保護層の両面にCFRPを貼付する必要がある。

第4章

ケフレンシー解析によるCFRPの構造評価

本章では、CFRP補修工法を用いたコンクリート梁のCFRPの劣化や剥離を防ぐためのケフレンシー解析によるCFRPの構造評価を行う。ケフレンシー解析は、CFRPの劣化や剥離を防ぐための有効な手段である。ケフレンシー解析は、CFRPの劣化や剥離を防ぐための有効な手段である。

4.1 緒言

前章では、広帯域特性を持つ高分子材料によってつくられた超音波トランスデューサを用いて単パルスを発生し、FFT（ファーストフーリエ変換）を用いた周波数解析を行なう超音波スペクトロスコピー法を発展させた走査型システム²¹⁾を CFRP（炭素繊維強化プラスチック carbon fiber reinforced plastics）の構造評価²²⁾に応用した。その結果、超音波単パルスの応答解析によって得た周波数領域におけるイメージでは、固定された単一周波数を用いる従来の超音波測定法によるイメージに比べてより高いコントラストを実現できることを示した。

しかし、周波数領域におけるイメージに関する知識が乏しい現状では、周波数領域におけるイメージは、時間領域におけるイメージとの比較によって解釈せざるを得ない場合が多いと考えられる。すなわち、時間領域におけるイメージングは当分必要不可欠であろう。また、時間領域のイメージには直感的に理解し易いという長所が有る。このように、時間領域のイメージングにおいても高分解能化、高コントラスト化が必要とされている。

本章では、2.4. 節で述べた時間領域と同じ次元であるケフレンシー領域での解析法を用いて、ケフレンシー領域における分解能を上げ、より高いコントラストのイメージが得られることを示した。即ち、パワースペクトルに周期性を際立たせるよう演算を施し、ケフレンシー領域でイメージングすることでさらに高い分解能とコントラストを得ることが可能になった。

4.2 実験方法

実験装置の概略を図4-1に示した。装置は第3章で説明した走査型超音波スペクトロスコープシステムと基本的には同一であり、コンピュータにおける解析手法に2.4.節で述べたケフレンシー領域での手法を用いた。実験に用いたCFRP試料も第3章で説明したもの(図3-1)である。

4.3 結果と考察

4.3.1 測定系の特性

式(2-30)に示したように、エコー解析を行って $(1+\gamma^2+2\gamma\cos 2\pi f\tau)$ 項の"rag time" τ を求めるためには、まず測定系の特性関数 $|X(f)|$ を求め、測定した時系列のデータ $a(t)$ のパワースペクトル $|A(f)|^2$ を $|X(f)|^2$ で除算してケフレンシー領域へフーリエ変換する必要がある。しかしながら、通常 $|X(f)|^2$ に対応する伝達関数 $x(t)$ や特性関数 $X(f)$ 自体、またはその絶対値の自乗 $|X(f)|^2$ を求めることはできない。そこで、 $|X(f)|^2$ の代わりに式(2-28)中に示した $|G(f)|^4|P(f)|^2$ ($G(f)$ はトランスデューサの特性関数、 $P(f)$ は電気パルスの周波数成分を表す関数)で周波数領域での除算を行なう。

$$\begin{aligned} |A(f)|^2 &= |X(f)|^2 (1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos 2\pi f\tau) \\ &= |G(f)|^4 |P(f)|^2 \{ |H_1(f)|^2 |K(f)|^2 |H_2(f)|^2 (1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos 2\pi f\tau) \} \quad (4-1) \end{aligned}$$

$G(f)$ と $P(f)$ を別々に測定することも可能であろうが、データは8ビット長しかなく十分な精度が得られないので、ここで必要な $|G(f)|^4|P(f)|^2$ を実験的に求めることにした。即ち、図4-1の左下に示したようにCFRP試料の代わりに真鍮の板を置いて測定を行なった。真鍮を置いて測定した場合の時系列データ $b(t)$ のパワースペクトル $B(f)$ は、

$$|B(f)|^2 = |G(f)|^4 |P(f)|^2 \{ |H_w(f)|^2 |K_{wb}(f)|^2 |H_w(f)|^2 \} \quad (4-2)$$

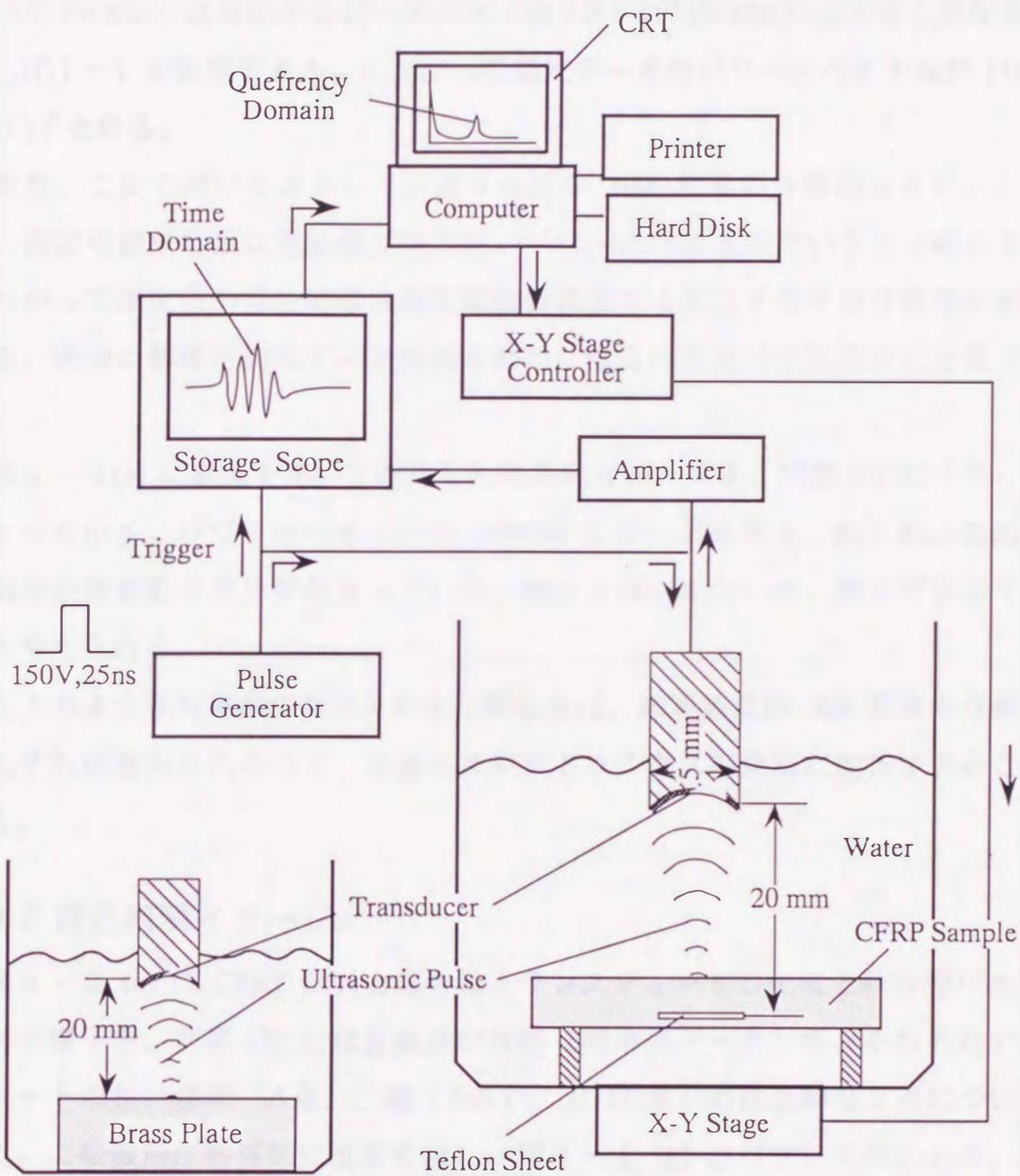


図 4 - 1 走査型単パルス超音波測定システムと測定の概略

ここで $H_w(f)$ は水の特性関数、 $K_{wb}(f)$ は水と真鍮の境界での反射率。水の超音波吸収は非常に小さいので、 $|H_w(f)| \approx 1$ が、そして真鍮の音響インピーダンス（約 $4 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s/m}$ ）は水のインピーダンス（約 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s/m}$ ）と大きく異なるので $|K_{wb}(f)| \approx 1$ が仮定できる。したがって測定データのパワースペクトルが $|G(f)|^4 |P(f)|^2$ となる。

また、ここで用いたストレージスコープの AD 変換の分解能は 8 ビットなので、測定可能な桁数は電圧値で約 2 桁、パワースペクトルでいうと 4 桁となる。したがって測定系の特性関数は測定周波数範囲で 4 桁以下の平坦な特性が要求される。十分に解析可能なデータを得るためには 2 ~ 3 桁の平坦特性が必要である。

図 4 - 2 (a) に真鍮を用いて測定した時系列のデータを、同図 (b) にパワースペクトルを示す。パワースペクトルは 18MHz にピークを持ち、約 3 桁の範囲内に大部分の周波数の成分が収まっている。充分とはいえないが、解析可能な平坦特性と考えられる。

以上のような測定系に要求される平坦特性は、測定装置の AD 変換の分解能が向上すれば緩和されるので、今後のエレクトロニクスの発展に期待するところである。

4.3.2 自己相関イメージ

図 4 - 3 (a) に CFRP 試料と超音波トランスデューサの配置と超音波パルスの反射の様子を、同図 (b) には反射波の波形（時系列データ）を、それぞれテフロンシートの無い場所（A点）、端（B点）、上（C点）の代表的な 3 点について示した。この波形に数値的に演算を施し、図 4 - 4 (a) のパワースペクトル、同図 (b) の自己相関を得た。ここでは第 2 章で述べたケフレンシー解析の特徴である周波数領域における演算を行っていない。まずは単純な自己相関について取り扱い、ケフレンシー解析については次節で議論することとする。

まず、テフロンシートの無い A 点では、時系列のデータは CFRP 試料の底面からの反射のみを示しており、そのパワースペクトルは図 4 - 4 (a) のように 20MHz 以上の成分において急激な減少を示している。20MHz 以上が減衰する原因は CFRP 中の炭素繊維による超音波の散乱と考えられる。20MHz における超音

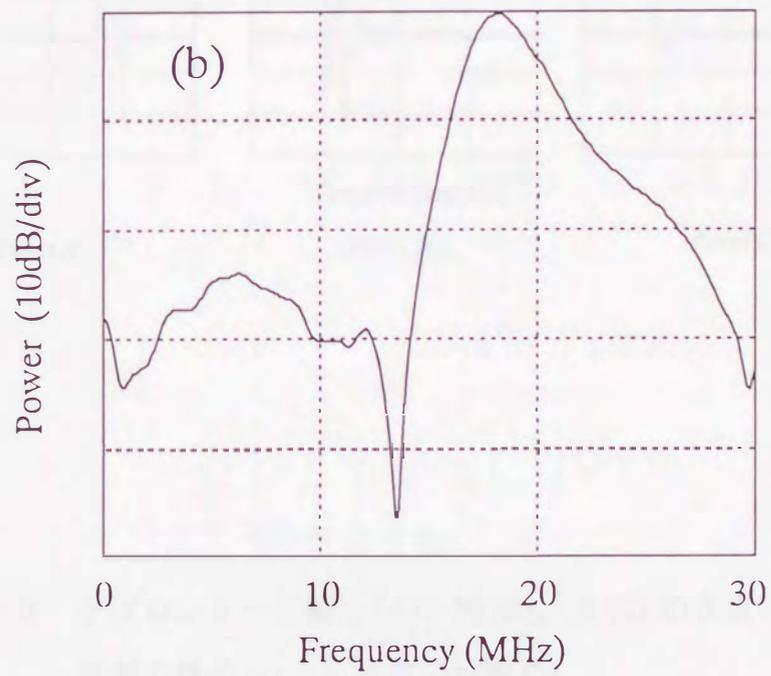
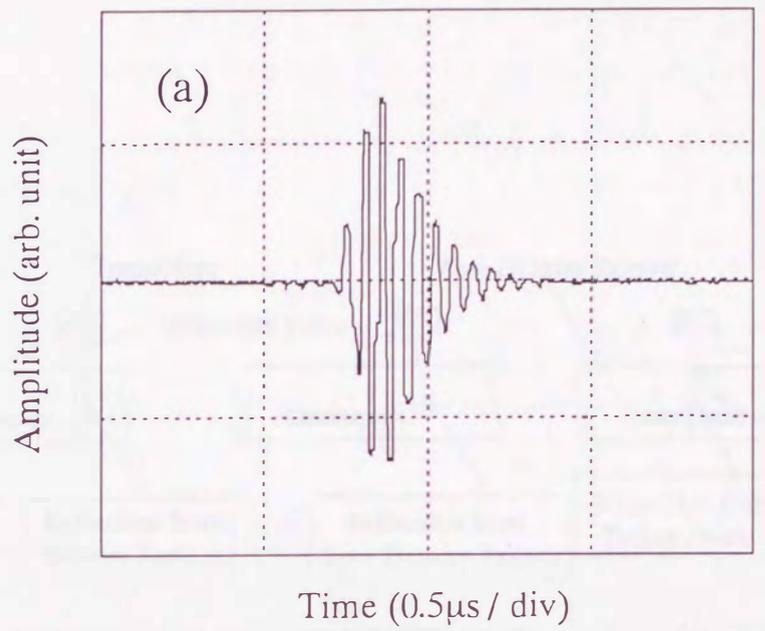


図4-2 真鍮板からの反射波形 (a) とそのパワースペクトル (b)

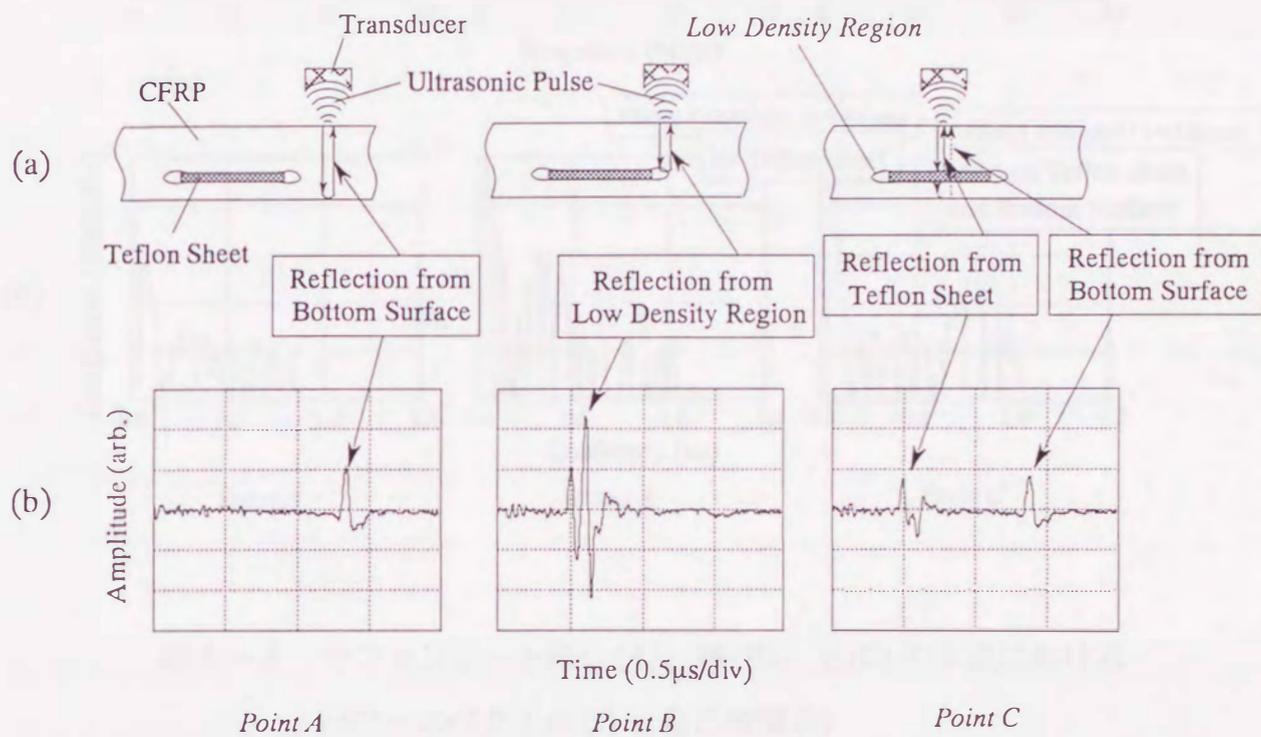


図4-3 テフロンシート無し(A)、端(B)、上(C)の3点における
反射の様子(a)と反射波の波形(b)

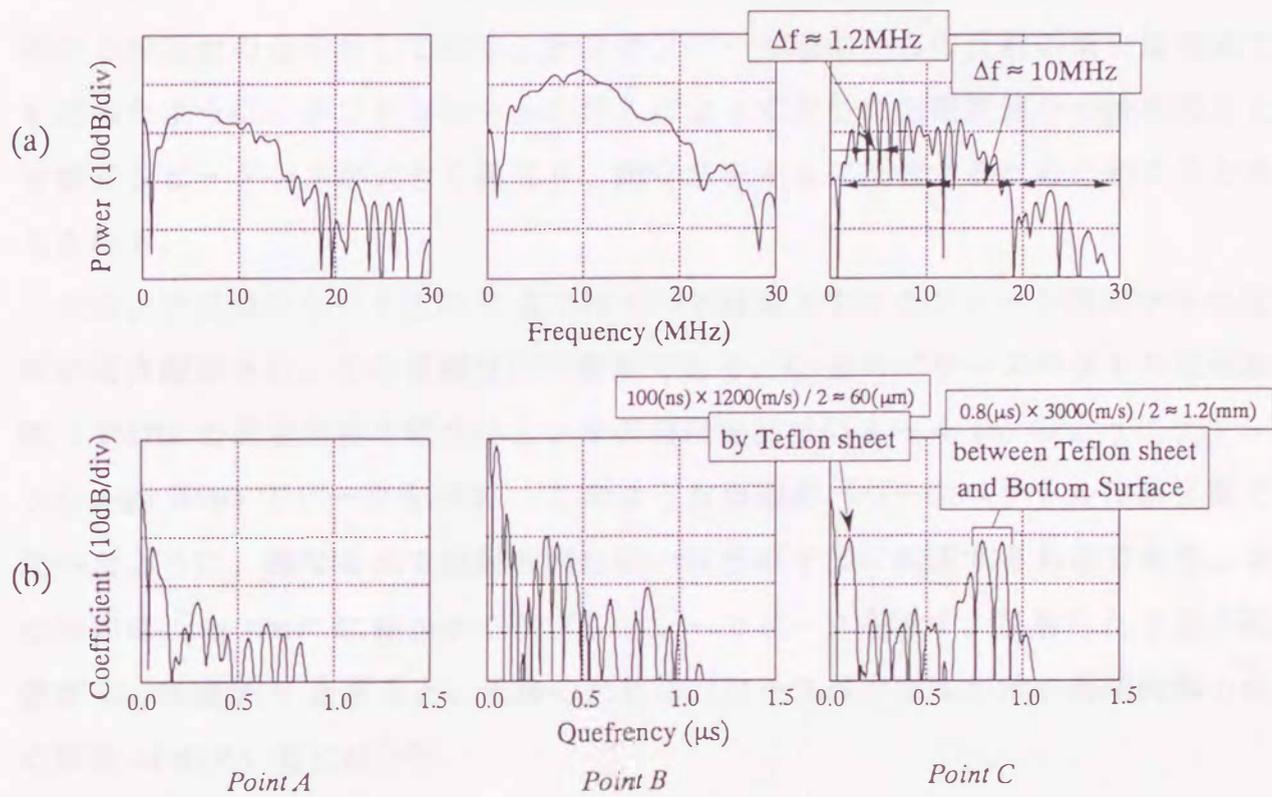


図4-4 テフロンシート無し(A)、端(B)、上(C)の3点におけるパワースペクトル(a)と自己相関(b)

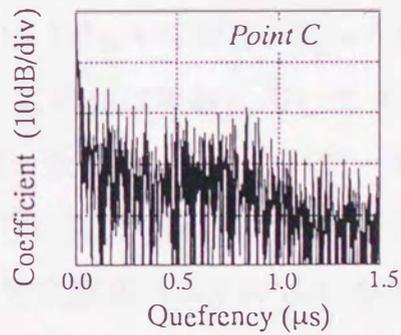


図4-5 テフロンシート上のC点におけるセプストラム

波の半波長の大きさがほぼ一方向材の厚さ（約70 μm ）に等しいからである。

次に、テフロンシートの端である B 点では時系列データはテフロンシートの付近からの反射のみを示している。テフロンシート底面からの反射の消失は前章でも述べたように、テフロンシートの挿入によって生じた低密度部分が他の部分と音響インピーダンスが大きく異なり、超音波を完全に反射するために起こると考えられる。

一方、テフロンシート上の C 点では CFRP 底面とテフロンシート表面からの反射が両方観測され、その振幅は同じ程度である。C 点のパワースペクトルは周波数 1.2MHz の周期的極小値を示し、その自己相関は図 4-4 (b) のようにケフレンシー約 0.8 μs でピークを示す。このような周期的パワースペクトルは第 2 章で述べたように、異なる点で反射された同一波形の干渉に起因するものであり、自己相関は "rag time" に相当するケフレンシーでピークを示す。反射した 2 点の距離が L、音速が V とすると、干渉のためにパワースペクトルが示す周期的極小値の間隔 Δf のあいだには^{21,25)}、

$$L = \frac{V}{2\Delta f} \quad (4-3)$$

の関係がある。さらに、自己相関中のピークの位置（ケフレンシー $T_p = 1/\Delta f$ ）によって式 (4-3) を書き改めて式 (4-4) を得る。

$$L = \frac{VT_p}{2} \quad (4-4)$$

CFRP 試料中では音速は約 $3 \times 10^3 \text{m/s}$ なので、 $T_p = 0.8 \mu\text{s}$ を式 (4-4) に代入すると L として 1.25mm を得る。この値は実験に用いた CFRP 試料の底面とテフロンシートの距離 1.2mm にほぼ一致する。C 点のパワースペクトルは 1.2MHz 以外にも 10MHz 周期を示しており、自己相関では 100ns のピークに対応している。テフロンシート中の音速として文献値 $1.2 \times 10^3 \text{m/s}$ を用いると、テフロンシートの厚さは 60 μm と計算できる。この値は挿入前のテフロンシートの厚さ 80 μm に近い値である。ここで生じた 20 μm の違いは CFRP 試料作製時の圧縮成形によってテフロンシート中の音速が増加したか、テフロンシートが薄くなったか、またはその両方が起こったためと考えられる。

図 4-4 (b) の C 点の自己相関において 0.8 μs 近傍には二つのピークがある。

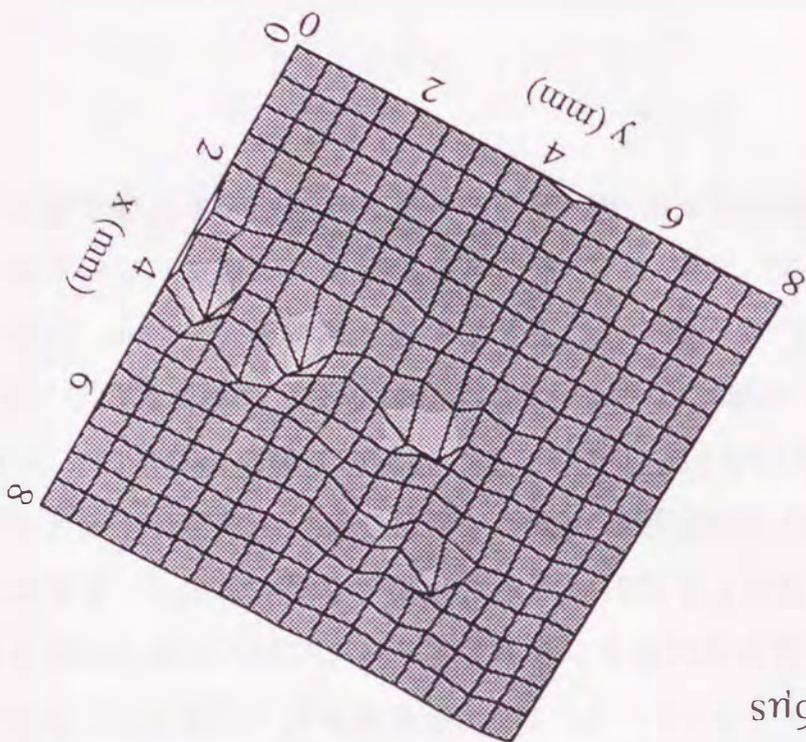
これはテフロンシートの上の表面と下の表面に対応している。即ち、「CFRP 試料の底面とテフロンシートの上の表面」と「CFRP 試料の底面とテフロンシートの下の表面」の間の干渉が自己相関を計算することによってはっきりと分離できたものと考えられる。このことは二つのピークの位置が約 100 ns 離れており、テフロンシートの厚さに対応するピークの位置 100 ns の値に等しいことからわかる。

図 4-5 には C 点のセプストラムを示した。セプストラムはスパイク的な形状で注目すべき特性は示していない。その理由は、"echo ratio" $\gamma \ll 1$ が成り立たないためと考えられる。ここで取り扱うような場合には反射がおこる点の距離は非常に近いので、 $\gamma \approx 1$ であろう。

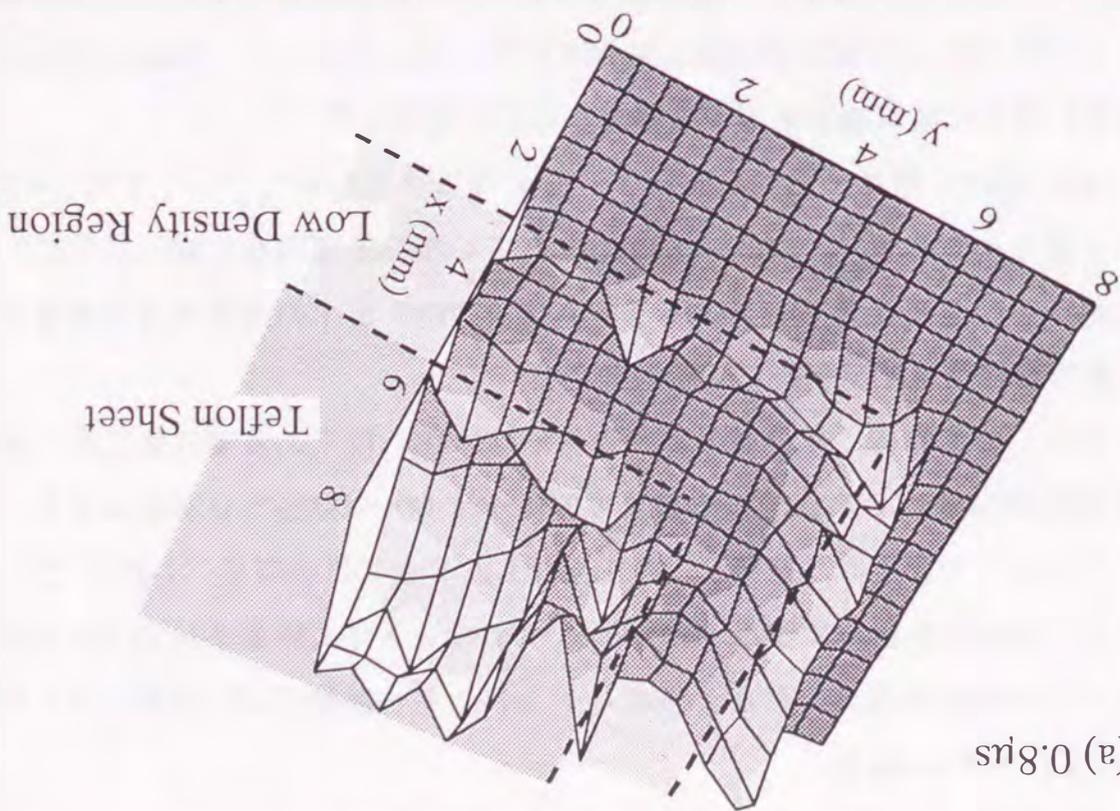
以上述べたように、自己相関は挿入されたテフロンシートの厚さや位置など CFRP 試料の内部の構造の詳細をよく表している。そこで、ある大きさや欠陥の位置などの構造を評価したい場合、その値に対応するケフレンシーを選べばよいことになる。また、ケフレンシー領域でピークを示している成分に注目することによって、内部の構造の大きさを知ることが可能である。例えば、テフロンシートはケフレンシー領域の $0.8 \mu\text{s}$ 近傍にピークを生じさせるのであるから、テフロンシートの位置に注目したい場合にはケフレンシー $0.8 \mu\text{s}$ を選択しなければならない。図 4-6 (a) に自己相関のケフレンシー $0.8 \mu\text{s}$ 成分による 2 次元分布 ($8 \times 8 \text{mm}$ の範囲を 0.5mm 刻で測定) を示した。テフロンシートや低密度部分が非常によく表現されている。一方、自己相関でピークを示していない成分では図 4-6 (b) のように平坦なイメージが得られるだけであり、この大きさの構造が存在しないことがわかる。

自己相関によるイメージはピークによって大きさの判別ができるという点で周波数イメージより優れており、ケフレンシーの選択もピークによって容易に判断できるなど実用に適した特徴を持っている。

図4-6 フロロシートを挿入したCFRP試料の2次元自己相関イメージ
(a) はケフロシ-0.8 μ s、(b) はケフロシ-0.6 μ sによる



(b) 0.6 μ s



(a) 0.8 μ s

4.3.3 ケフレンシー解析

この節では周波数領域での処理を行なうケフレンシー解析について述べる。図 4-7 (a) に真鍮板を用いた測定で得たパワースペクトルで除算を行なった相対的パワースペクトルを示す。周波数 14MHz 以下での平坦な特性と、15MHz 以上の急峻な減衰が現れており、この減衰は図 4-4 (a) の減衰より急激である。このことから、炭素繊維による超音波の散乱が 15MHz 以上で急激に起こり、吸収の周波数分散はほとんど無いこと等がわかる。

ここで用いている超音波トランスデューサは 15MHz 以上の高周波成分を発生させ易く（図 4-2 参照）、CFRP が 15MHz 以上の成分を透過させ難いために、測定データは CFRP 自体の周波数特性より平坦になっている。このことは、AD 分解能が低い場合に測定精度を向上させるためには都合がよい。

図 4-7 (b) のように周波数領域での補正によってケフレンシー領域でのピークの形はシャープになっており、構造評価における分解能が向上することが確認できた。さらに、"rag time" の項を分離して式 (2-30) に相当する除算を実行するために、B点におけるパワースペクトルを基準とした A 点と C 点の相対的パワースペクトルを図 4-8 (a) に示した。B点を基準にした理由は、超音波の経路を考えると、B 点で超音波は最もトランスデューサに近い位置で反射されており、その経路と同等の減衰や散乱が A 点や C 点でも含まれており、B 点における低密度部分による反射は周波数分散が無く、反射係数が 1 に近いと考えられることによる。図 4-8 (a) から明らかなように、周期的周波数特性が図 4-4 (a) や 4-7 (a) に比べてより明確になっていることがわかる。しかしながら、図 4-8 (b) ではピークは判別し難くなっている。この原因はおそらく AD 変換の分解能が 8 ビットと充分でないために、除算によって桁落ちが起きたためと考えられ、近い将来により高分解能な高速 AD 変換器が開発され、この問題も解消されるものと考えられる。

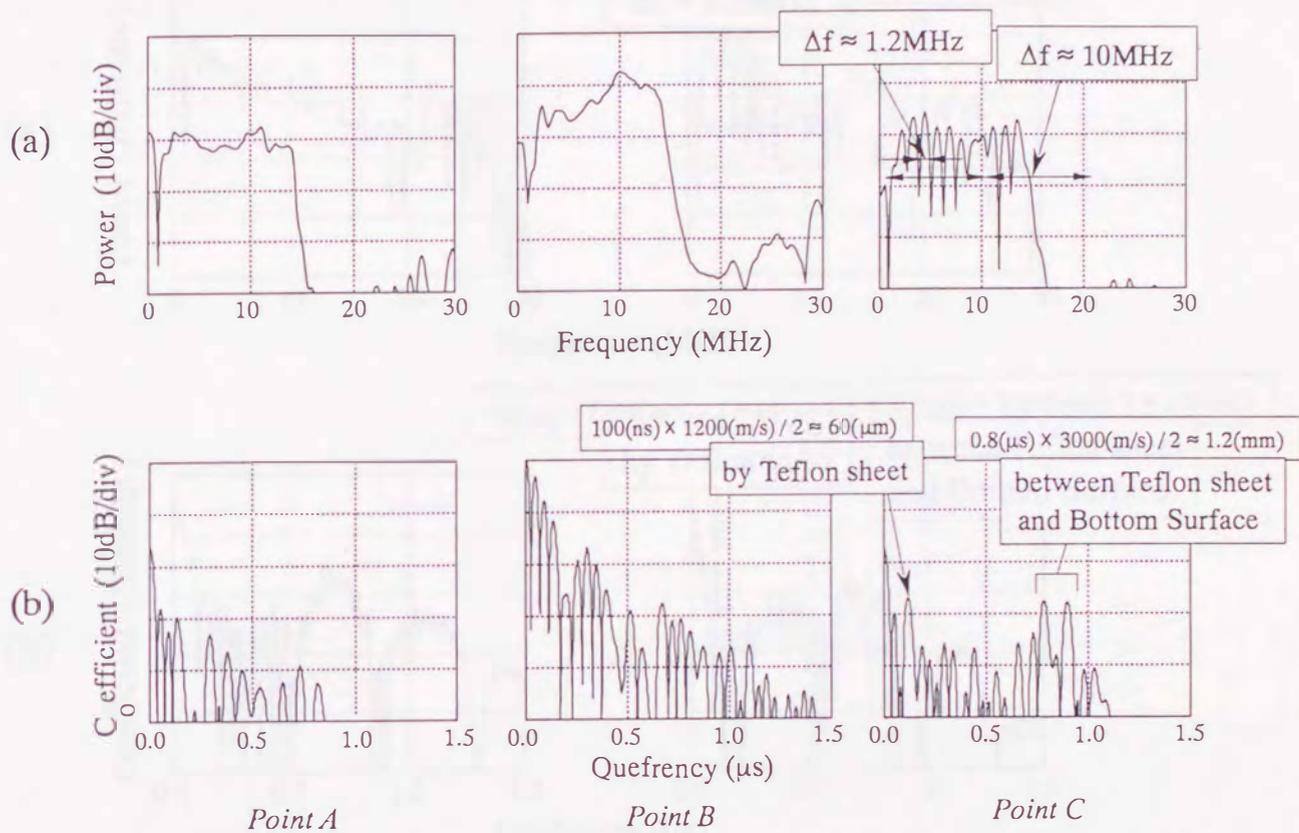


図4-7 真鍮を用いた測定で得たパワースペクトルで除算した相対的パワースペクトル(a)とそのフーリエ変換後の絶対値の自乗(b)

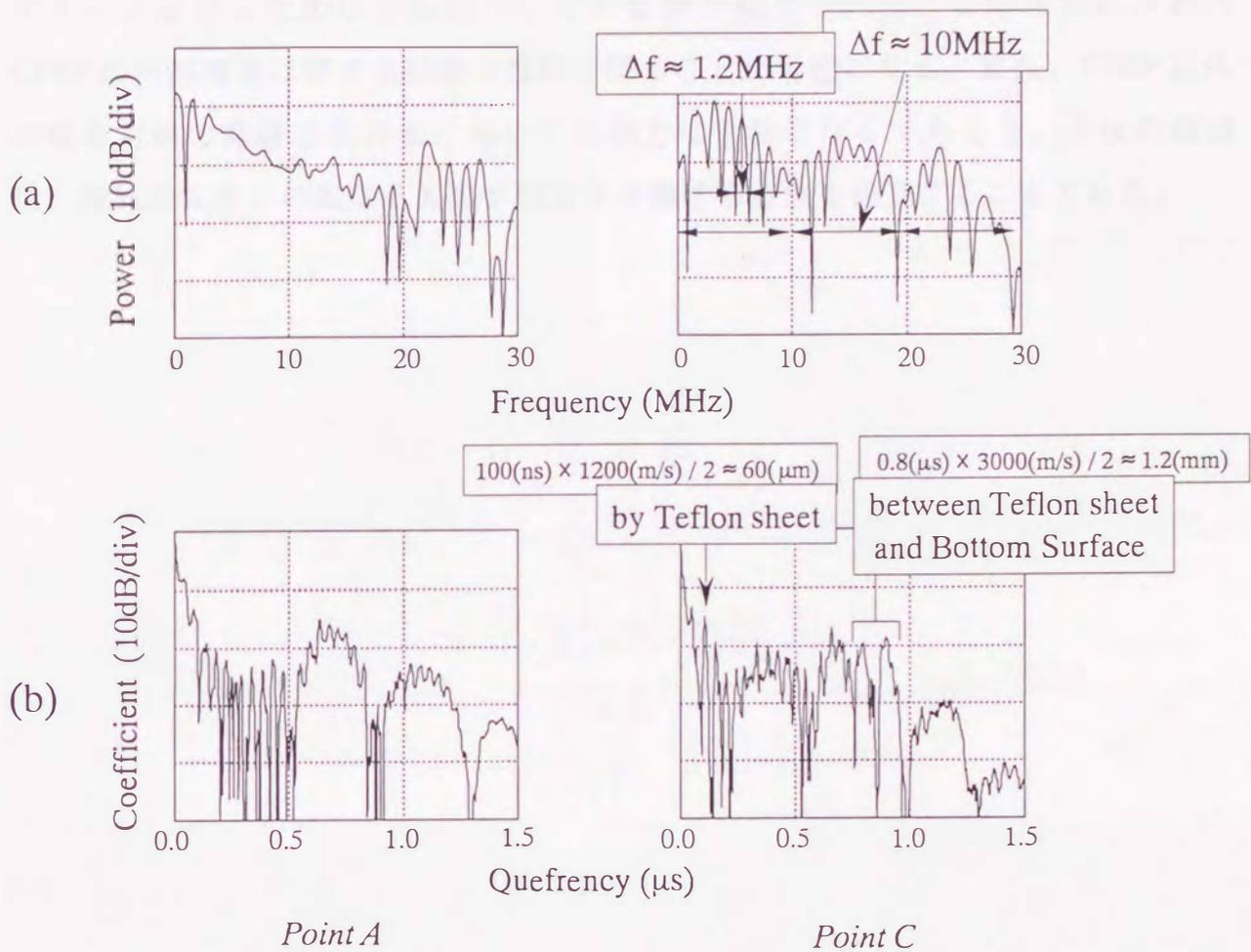


図4-8 B点のパワースペクトルで除算した
 相対的パワースペクトル(a)と
 そのフーリエ変換後の絶対値の自乗(b)

4.4 結論

超音波単パルス応答をケフレンシー領域で解析するケフレンシー解析の手法を炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の欠陥のイメージングに応用し、高解像度のイメージを得るための方法についての基礎が確立された。この手法によれば CFRP の内部構造に関する有効な情報を得ることが可能になる。また、CFRP 以外の複合材料の非破壊的評価においても強力な手法となるであろう。今後の課題は、複数の大きさの異なる欠陥や構造を分離する方法を確立することである。

5.1 緒言

超音波スペクトロスコピー装置による液晶相転移の観測に関する研究は、液晶の分子配向や相転移のメカニズムを明らかにする上で重要な役割を果たしている。本論文では、超音波スペクトロスコピー装置を用いて、液晶相転移の観測を行った。観測結果から、液晶相転移のメカニズムを明らかにし、液晶の分子配向や相転移のメカニズムを明らかにする上で重要な役割を果たしている。

超音波スペクトロスコピー装置は、超音波の透過率や反射率を測定することで、液晶の分子配向や相転移のメカニズムを明らかにする。本論文では、超音波スペクトロスコピー装置を用いて、液晶相転移の観測を行った。観測結果から、液晶相転移のメカニズムを明らかにし、液晶の分子配向や相転移のメカニズムを明らかにする上で重要な役割を果たしている。

第 5 章

超音波スペクトロスコピー装置による

液晶相転移の観測

5.1 緒言

5.2 装置

本論文では、超音波スペクトロスコピー装置を用いて、液晶相転移の観測を行った。観測結果から、液晶相転移のメカニズムを明らかにし、液晶の分子配向や相転移のメカニズムを明らかにする上で重要な役割を果たしている。

超音波スペクトロスコピー装置は、超音波の透過率や反射率を測定することで、液晶の分子配向や相転移のメカニズムを明らかにする。本論文では、超音波スペクトロスコピー装置を用いて、液晶相転移の観測を行った。観測結果から、液晶相転移のメカニズムを明らかにし、液晶の分子配向や相転移のメカニズムを明らかにする上で重要な役割を果たしている。

5.1 緒言

超音波スペクトロスコピーの特徴は多周波の測定を同時に行うことができることである。よって周波数分散が大きな物質の測定や、反復測定が行えない系では大きな威力を発揮する。本章における超音波スペクトロスコピー測定の試料は液晶の MBBA (p-methoxybenzylidene-p-n-butylaniline) である。この試料は従来の単一周波数による測定によるデータ²⁶⁾があり、超音波スペクトロスコピー装置が物性計測に耐え得るものかを確認する意味も含めて選ばれた。

MBBAは47℃付近に nematic-isotropic 相転移点を持つ液晶で、転移点では低周波数ほど明確なクリティカル・スローイングダウンを示す。また、超音波吸収は低周波ほど転移点付近で急激に増大する傾向をもつなど、周波数分散がはっきりしており、多周波での変化が追えるかを調べるには最適である。また、湿気によって劣化し、転移温度が変化するので、従来の多周波測定では各周波数用に試料を分けて測定し、各周波数での転移点を温度の基準としてその温度との差で音速や吸収を論ずる方法が取られていた。しかし、この方法では二次転移に見られるような吸収極大を示す温度や、音速が最低になる温度が周波数によって変わる現象を調べることができなかつた。従って、転移温度の分散を調べることも、この測定の目的の一つであった。

5.2 実験方法

5.2.1 試料

実験に使った試料は市販のもので、東京化成工業（株）社製造の



である。特に処理することもなく市販の状態のまま使用したが、吸湿すると構造が変化するので、購入後、直ちに実験を行った。

5.2.2 測定セル

図5-1に液晶試料用の測定セルを示した。PVDFフィルムは30 μ mの厚さで、両面にアルミ電極を蒸着してある。それを直径10mmの円形に切り取って使用しており、トランスデューサ部の作製は次のようにして行った。

- (1) PVDFフィルムの裏面と表面のアルミ電極が短絡しないように片面の縁のアルミ電極を1mm程削り落とす。それを導電性塗料 (Silver Composition ; 大宮化成) で真鍮の電極に貼りつける。
- (2) 導電性塗料の溶媒が完全に乾くまで待って、24時間硬化型エポキシ接着剤を使ってフィルムの縁を固定、同時に裏面と表面を絶縁する。
- (3) エポキシ接着剤の硬化後、その上から導電性塗料を塗って外側の電極に接続する。

こうして作製したトランスデューサ部は電氣的に遮蔽されており、余計な雑音を拾うことはない。内側の電極のトランスデューサ部の反対側には傾斜をつけ、更に表面を粗くすることによって超音波を乱反射してトランスデューサ部への反射を防いでいる。内側と外側の電極はPMMA (polymethylmethacrylate) で絶縁されており、外側へはBNCコネクタで信号を取り出した。

以上のようにして作製したトランスデューサ部と温度コントロール用のヒーターを巻いた測定用のホルダーには、確実に固定して安定した測定が行なえるネジ込み式を採用した。また、試料部の近くまでのびた穴にクロメル-アルメル (K) 熱電対 (ホルダーとの熱伝導媒体としてシリコングリースを塗布してある) を入れ、温度の測定を行なった。液晶試料はトランスデューサ間の空間を満たすように入れられる。試料の注入は横にした状態で気泡が入らないようにして行った。また、万一気泡が残っても測定邪魔にならないようにトランスデューサ部の外側には「逃げ」が作ってある。測定時には、セル全体をガラスウールで覆って温度の一様性を保った。

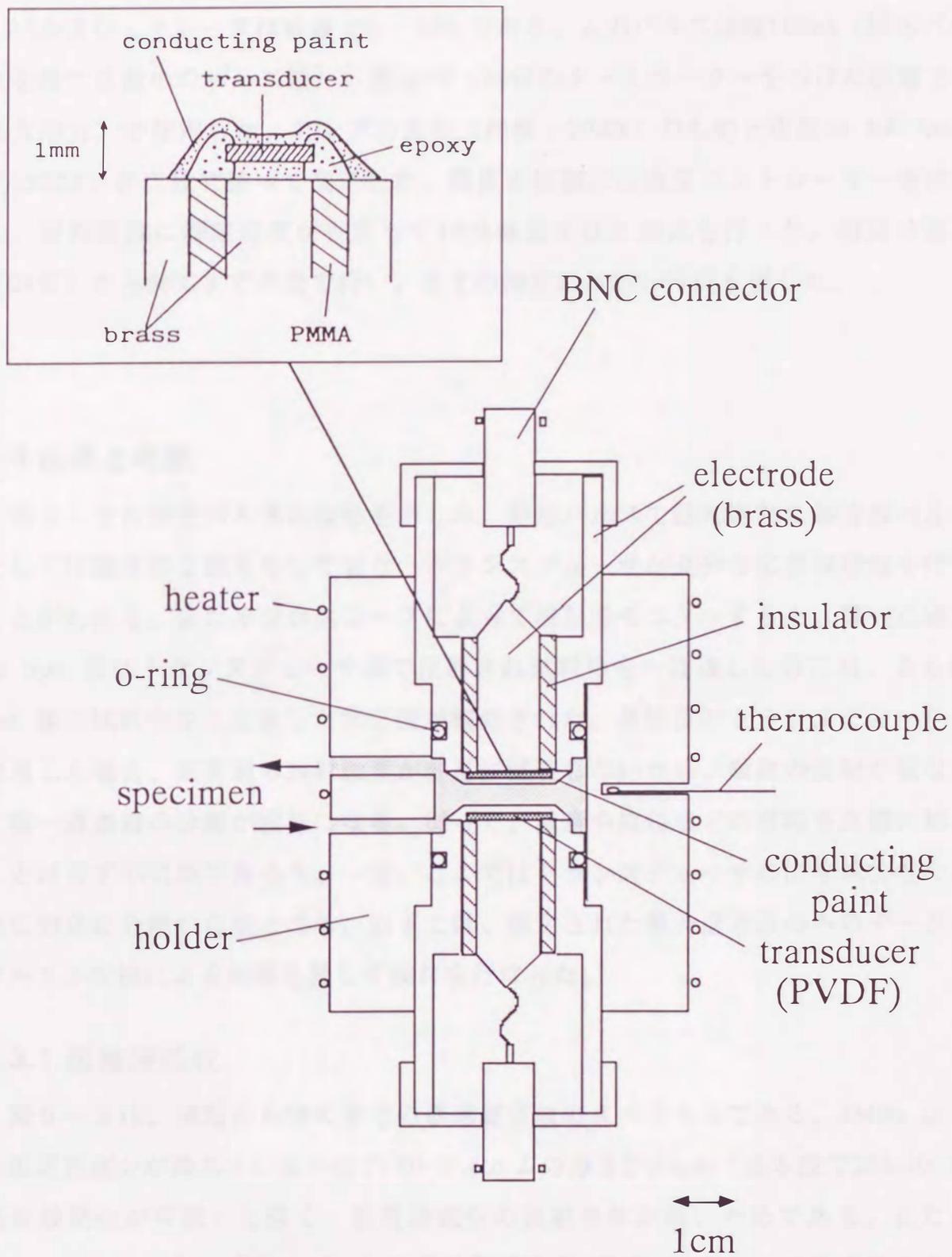


図 5 - 1 液晶 (MBBA) 試料用測定セルの構成

5.2.3 測定条件

パルスジェネレータは岩通 PG - 230 であり、入力パルスは幅100ns (矩形パルスを保てる最小のパルス幅)、波高5V (50Ωのターミネーターをつけた状態での最大出力) で使用した。アンプは自作 (利得; 20dB) のものと市販の RF Amp. (132dB) を二段で使って測定した。温度の制御には温度コントローラーを使用し、目的温度に測定温度が安定して10分経過の後に測定を行った。測定は室温 (24°C) から58°Cまで昇温で行い、全ての測定には約10時間を要した。

5.3 結果と考察

図5-2に測定パルスの波形を示した。矩形パルスで励起された超音波パルスとしては理想的な波形をしており、トランスデューサが十分な広帯域特性を持つことがわかる。またオシロスコープによって波形をモニターすると、第一透過波の6μs後にトランスデューサ部で反射され試料中を一往復した第二波、さらに6μs後に試料中を二往復した第三波が観測された。共振型のトランスデューサを使用した場合、超音波の放射強度が容易に減衰しないため、数次の反射が重なって第一透過波の分離が困難になる。従って、減衰や位相などの情報を正確に知ることはまず不可能であろう。一方、ここではトランスデューサの広帯域特性のために容易に分離が可能となる。以下では、測定された第一透過波のみのデータにフーリエ変換による処理を施して検討を行なった。

5.3.1 超音波吸収

図5-3は、室温から58°Cまでの透過超音波のスペクトルである。3MHz以下の低周波成分が落ちているのはPVDFフィルムの厚さが30μm (基本波で25MHzの超音波発生が可能) と薄く、低周波成分の放射自体が弱いためである。また、5MHz以上の高周波成分はパルスの周波数成分が10MHzに向かって低下することから、同じような傾向を示している。透過超音波の強度は nematic - isotropic 転移点に近づくと徐々に小さくなり、転移点で最小になった後、急速に回復している。

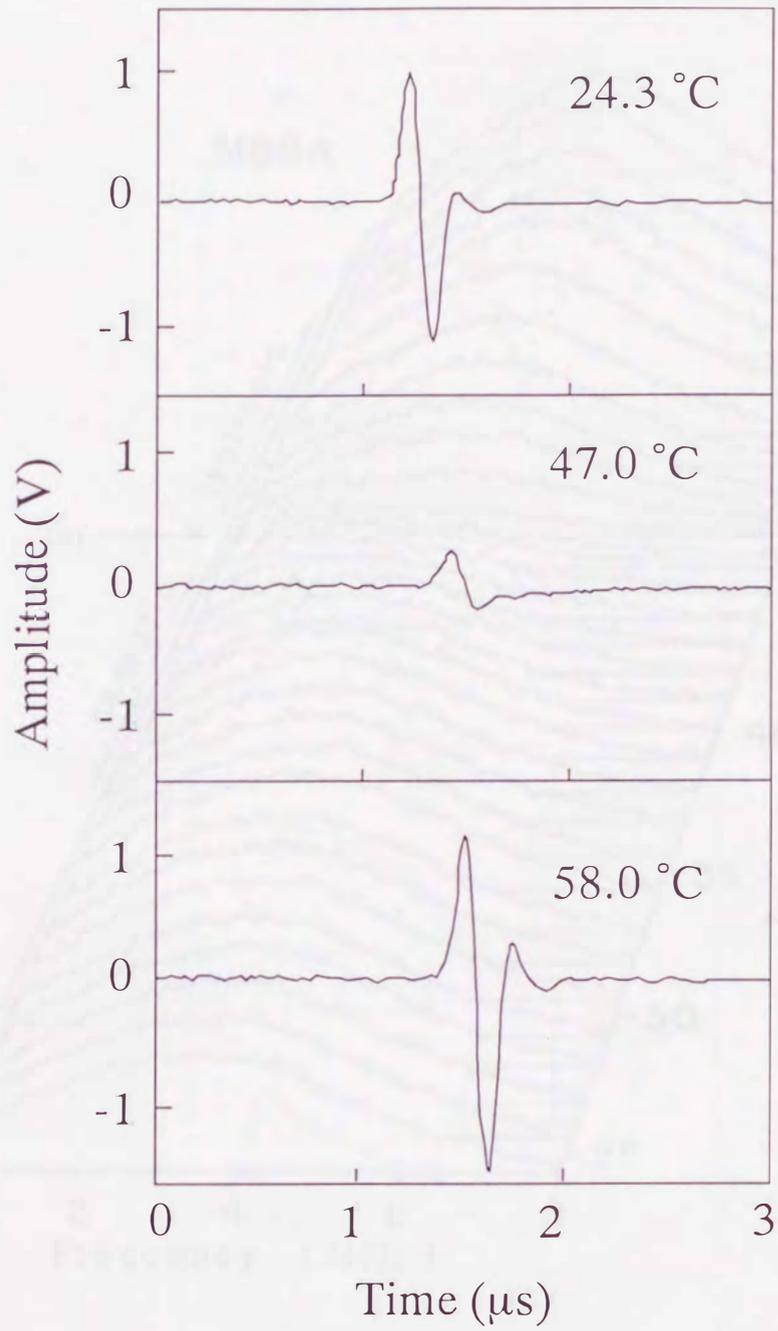


図5-2 超音波パルス波形の温度変化(MBBA)

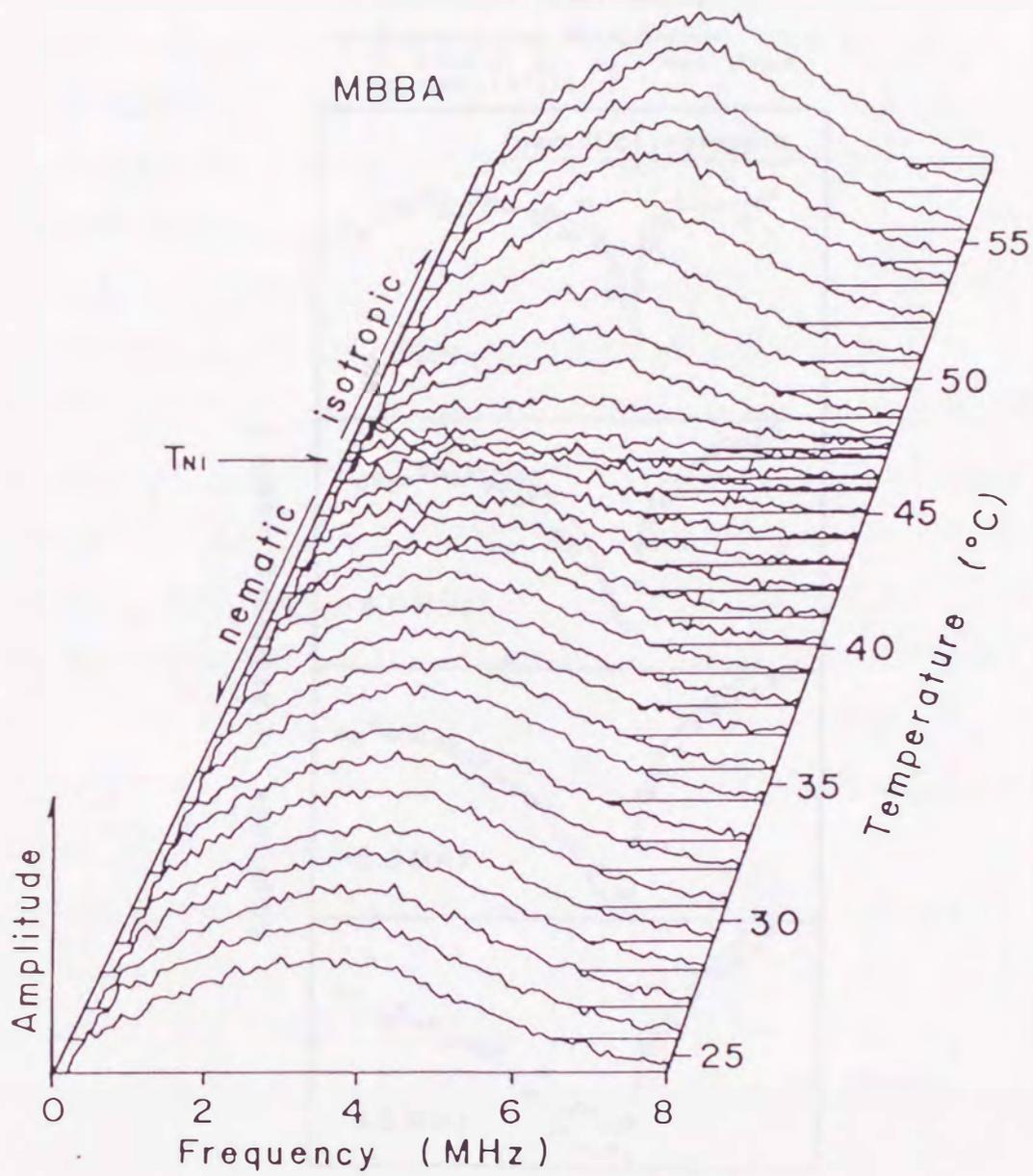


図5-3 透過超音波スペクトルの温度変化(MBBA)

MBBA

○ Ultrasonic Spectroscopy

— Conventional Method from
D. Eden et al. (J. Chem. Phys.
58,1861(1973))

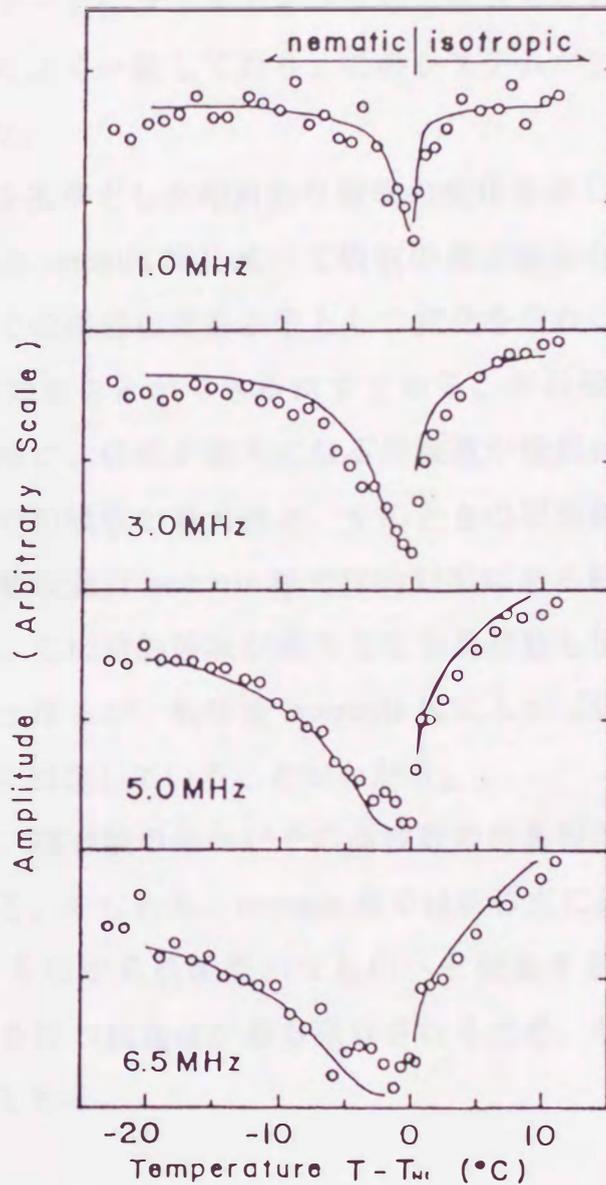


図5-4 超音波スペクトロスコピー法と従来の方法の比較(MBBA)

図5-3から1, 3, 5, 6.5MHzの値を抽出したのが図5-4の丸印で示したデータである。各周波数でのデータは強度が異なるので、58°Cのisotropic相の値で規格化した。この測定セルでは吸収の絶対値を求めることはできないので、このままでは文献のデータと比較することができない。そこで従来の方法で測定された文献の吸収係数から同じ試料を透過したときの超音波の強度を計算した。こうして計算した値を測定データにフィッティングして図5-4に実線で示した。ふたつのデータは定性的によく一致しており、このシステムが多周波同時測定に耐えることが証明された。

図5-5には58°Cを基準とした相対的な吸収の変化を示した。58°CでMBBAは等方的なので、低温のnematic相に比べて吸収の周波数依存は少ないことが期待される。そこで58°Cでの透過強度を基準として変化を取れば、周波数に対する吸収の相対的依存性を知ることができるはずである。相対吸収強度は転移点に向かって増大すると同時に、吸収が最大になる周波数が低周波へ移って行くのがわかる。さらに各温度での吸収の最大値と、そのときの周波数を示したのが、図5-6である。超音波吸収量はnematic相では約47°Cにある転移点に近づくとつれて増加し、それに伴って相対的吸収が最大となる周波数も低周波へ移ってゆき転移点付近で最も顕著となるが、転移後isotropic相に入れば吸収は急激に減少し吸収最大の周波数も元に回復していることがわかる。

このような現象は、超音波の吸収がその周波数の波長程度のゆらぎによって生ずるためと考えられる。すなわち、nematic相では転移点に近づくとつれて密度のゆらぎが短距離的なものから長距離的なものへと発展する。そして、ゆらぎのオーダー程度の波長を持つ超音波が最も吸収されるため、吸収極大周波数は長波長側へ移って行くのである。

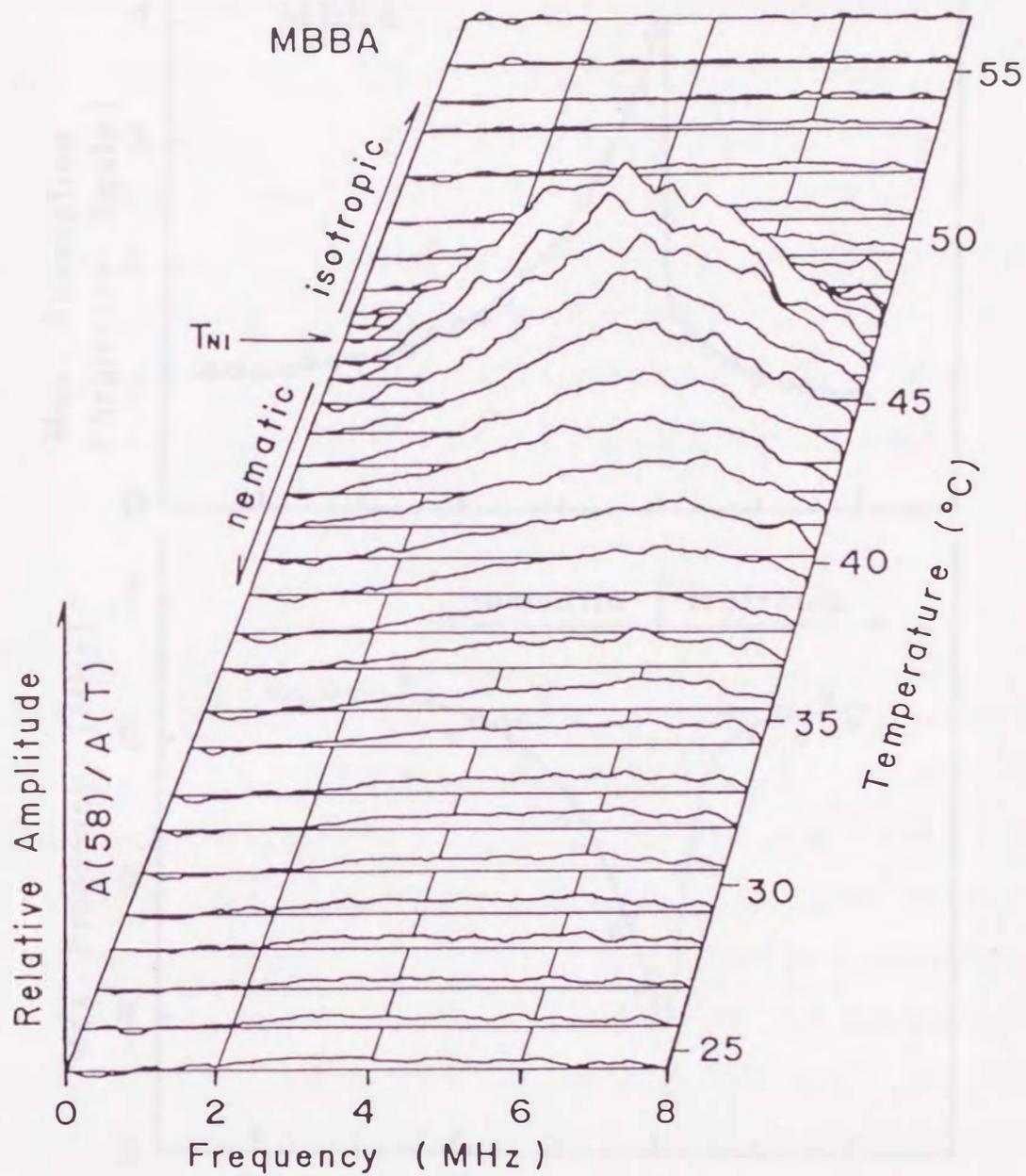


図 5 - 5 超音波の相対的吸収スペクトルの温度変化
(58°Cのデータを基準) (MBBA)

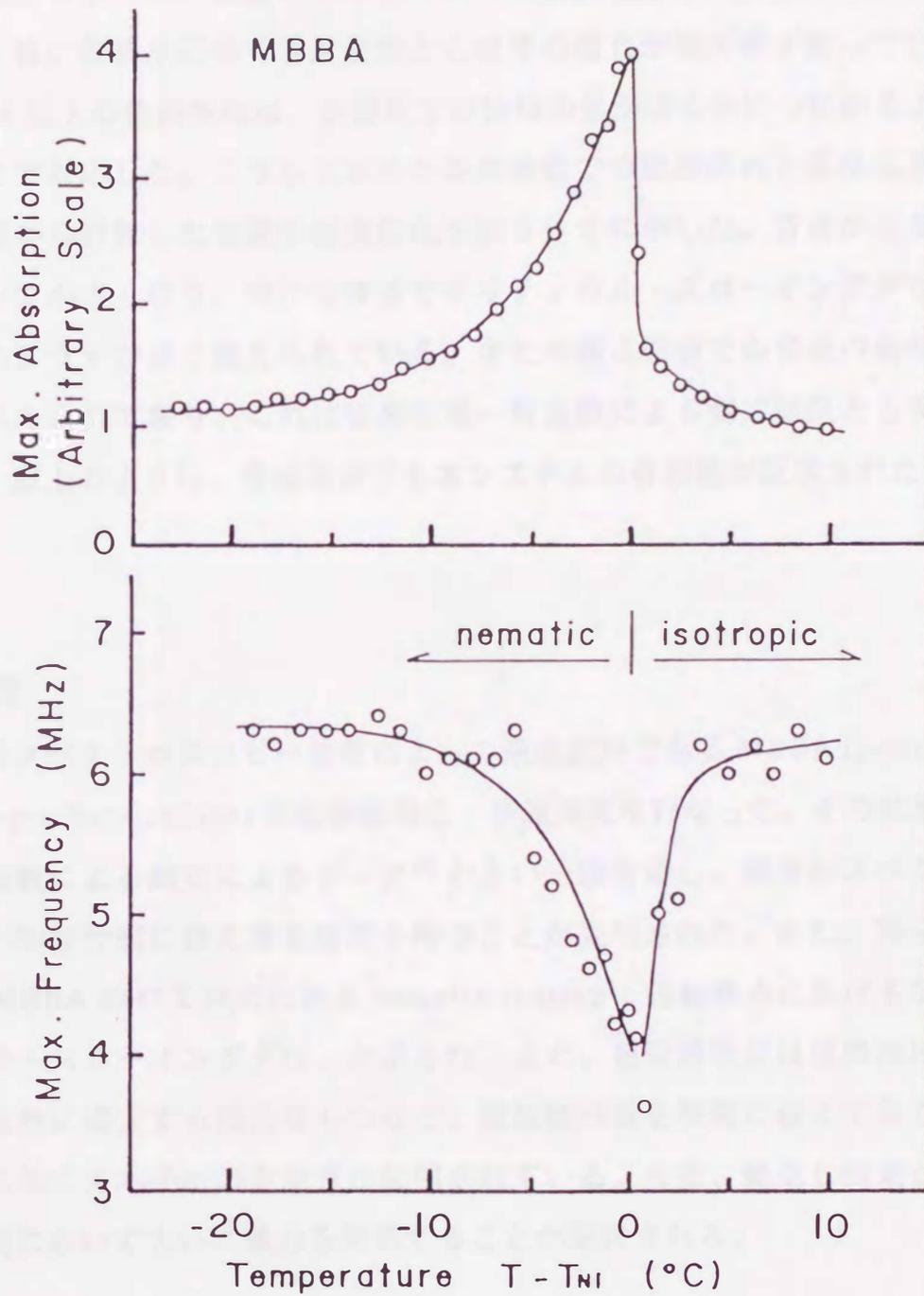


図5-6 超音波相対吸収スペクトルにおける最大値
およびその周波数の温度依存性 (MBBA)

5.3.2 音速

図5-7に周波数1, 3, 5, 6.5MHzで24.3°Cを基準として位相がどのように温度変化したかを示した。温度が上がるに伴って各周波数とも位相が遅れて行くのがわかる。特に転移点近傍で各周波数とも位相の遅れが極大値を取っているのがわかる。 2π 以上の位相変化は、各温度での位相の値が滑らかにつながるように処理することで対応した。こうして求めた各周波数での位相遅れと基準温度での音速の文献値から計算した音速の温度変化を図5-8に示した。音速が温度の上昇とともに小さくなり、特に転移点でクリティカル・スローイングダウンを起こしているようすが良く捉えられている。また転移点近傍での音速の周波数分散がよくとらえられており、これは従来の単一周波数による測定結果とも良く一致している。以上のように、音速測定でも本システムの有効性が証明された。

5.4 結論

超音波スペクトロスコープ装置によって液晶試料であるMBBA (p-methoxybenzylidene-p-n-butylaniline) の超音波吸収・音速測定を行なった。その結果、従来の単一周波数による測定によるデータ²⁶⁾とよい一致を示し、超音波スペクトロスコープ法が物性計測に耐え得る精度を持つことが証明された。また、得られたデータにはMBBAの47°C付近にあるnematic-isotropic相転移点における明確なクリティカル・スローイングダウンが示され、また、超音波吸収は低周波ほど転移点付近で急激に増大する傾向をもつなど、周波数分散を明確に捉えており、測定の簡便さに加えて本手法の有効性が証明されている。今後、繰返し測定が困難な現象の解明において大いに威力を発揮することが期待される。

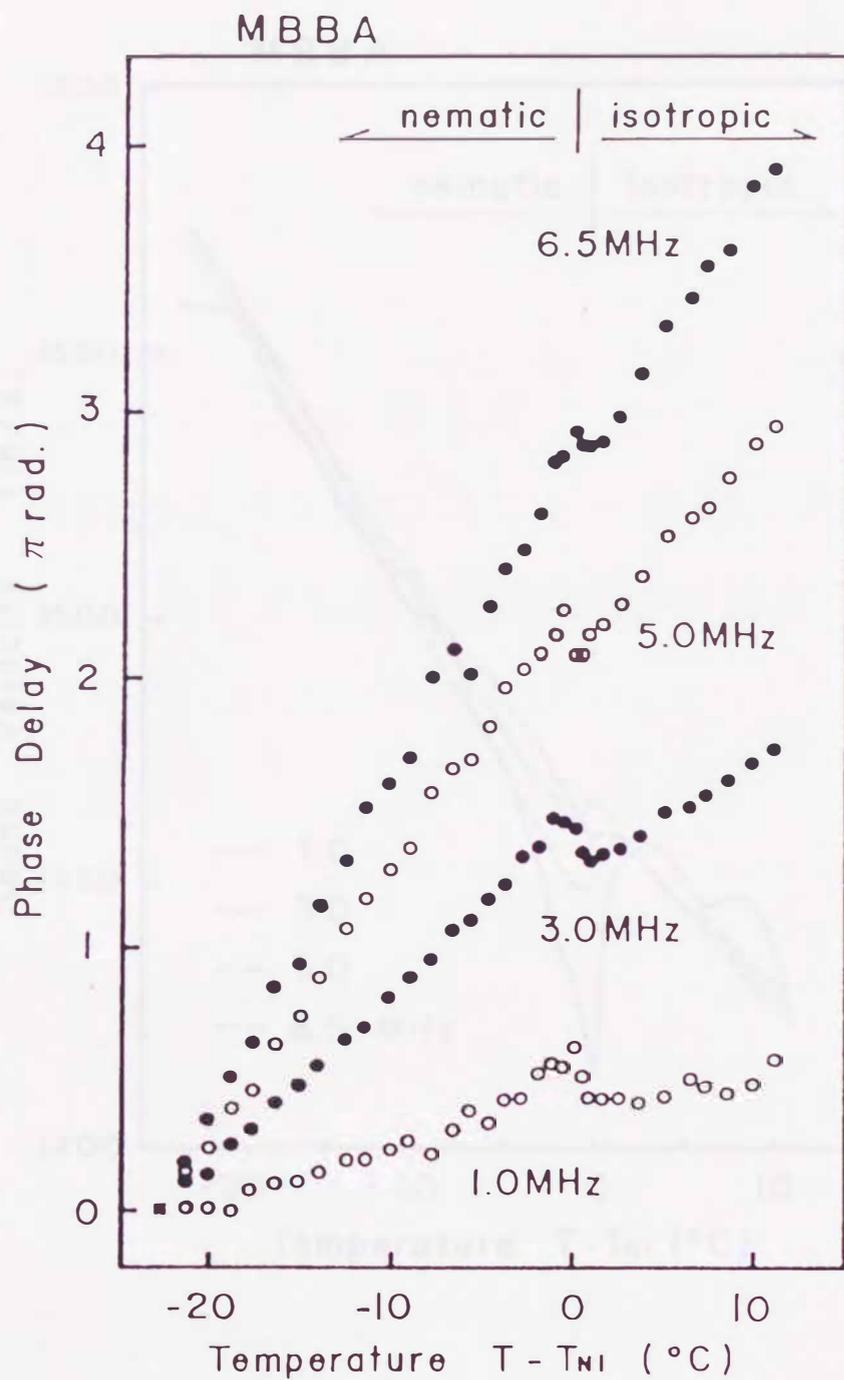


図5-7 各周波数における位相の温度変化(MBBA)

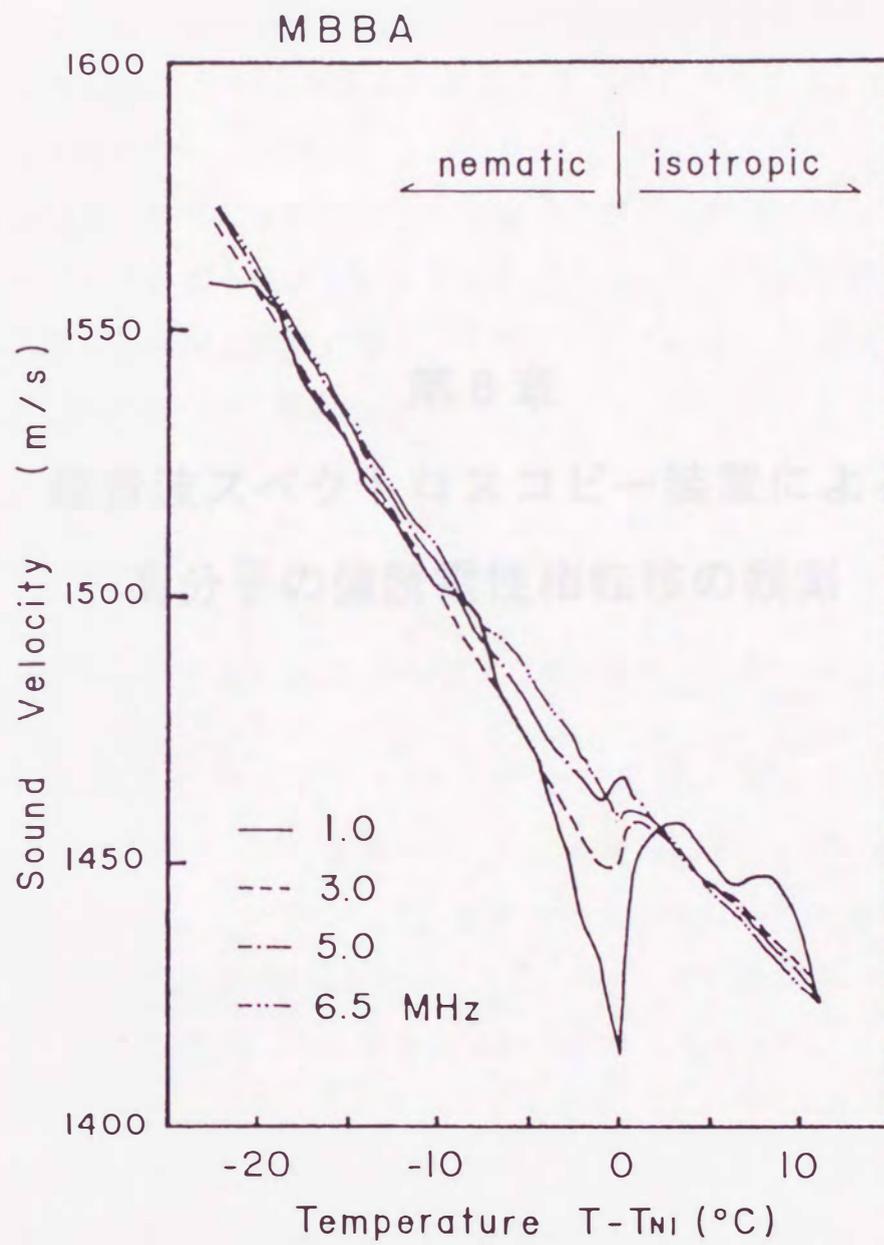


図5-8 各周波数における超音波音速の温度変化(MBBA)

第6章 超音波スペクトロスコピー装置による

高分子の強誘電性相転移の観測

6.1 緒言

6.1.1 強誘電性相転移の超音波測定について

強誘電体では音響型格子振動と電気分極の運動が結合するので、外部からの応力によって歪が生ずると、分極系に電場や温度の波が印加されて分極やエネルギーの増加が生ずると同様の応答を生ずる。この応答は再び音波に影響し、音速の変化や音波の減衰の主要部分として観測される。結晶中の音波はあまり強くない範囲ではその音速と減衰が結晶中に熱的に励起される同じ周波数の音響型格子振動の伝播する速度と減衰に等しいと考えられ、音速 v と減衰 α は複素弾性 stiffness c^* 、結晶密度 P 、角周波数 ω から

$$\frac{1}{v} - \frac{\alpha}{\omega} i = \sqrt{\frac{\rho}{c^*}} \quad (6-1)$$

と表され、 v と α はそれぞれ c^* の実部と虚部に対応する²⁷⁾。

6.1.2 フッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体について

P-E 履歴曲線が観測され、高分子として初めて強誘電性が明らかにされたのは PVDF (ポリフッ化ビニリデン) で、その分極反転は結晶内の分子双極子鎖の回転に由来²⁸⁾することが確かめられた。しかし PVDF には強誘電・常誘電相転移を示すキュリー点の存在や、分域構造などが不明のままだった。ところが、十年前にフッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体 (VDF/TrFE copolymer) が合成され、融点下に転移点が発見され、それがキュリー点であることが示された。

その諸物性は共重合体試料中の VDF 濃度に依存する。例えば 65/35 の分率の共重合体は 1 次転移に特有の熱履歴を示すが、VDF 分率が 50% 以下のものは転移点に熱履歴がみられない。VDF 分率が 50% 以上になると昇温時の転移点が高温へ移り、78% を超えると転移が終了する前に融解が始まるようになる。フッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体のキュリー点はある温度域に広がっており、転移領域では両相が共存する。これは共重合体試料がラメラ状微結晶の集合体である影響と考えられている。フッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体は多くの研究者²⁸⁻³⁰⁾の注目を集め、さまざまな条件下で誘電率の測定や X 線解析などが

行われているが、構造の決定や分域に関する研究はまだ進行中である。また、超音波に関する測定は行われていなかった（後にいくつか報告された³¹⁾）が、強誘電的相転移に関する音速や吸収の測定を行うことは転移に関して有意義な知見を与えてくれるものと期待される。そこで本研究では超音波スペクトロスコピー装置を使ってその測定を行った。ここで使用したのは VDF 濃度 54 mol % のものでキュリー点は 67°C 付近にある。転移の次数は 1 次と報告されている。

6.2 実験方法

6.2.1 試料

実験に使った試料はダイキン工業（株）社提供のフッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体で、VDF 分率は 54 mol% のものである。提供時の試料は直径約 10cm、厚さ約 2mm で、そりがあり、表面には凹凸があった。そこで、測定前に以下のような成型を行った。数ミリ程の試料片をプレス用のセルに入れ、上下からアンビルで押さえる。それをオープンに入れ、上から 1 kg 程度のおもりをのせて試料に適度な圧力をかける。そのままオープンの温度を 170 °C まで上げて一時間程その状態を維持する。セルに巻いてあるヒーターを使わずにオープン中で加熱した理由は、成型する試料が厚いために温度が不均一になるのを避けるためである。また、温度が 180 °C 以上に上がると発泡するので、温度の調整には充分注意した。ゆっくりと温度を下げて 120 °C 付近で 2 時間程保ってアニールした後、温度を下げて試料を取り出した。

このようにして成型された試料は、直径 2 cm、厚さは約 2.6 mm 程の円盤型で、両表面の平面性および平行性は良好であった。

6.2.2 測定セル

図6-1にフッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体試料用の測定セルを示した。転移点は67°C付近にあるので、液晶での測定のように試料とPVDFフィルムが同じ温度にさらされるとPVDFフィルムが劣化を起こす。従って、この測定セルではポリイミド製のバッファーを採用し、PVDFフィルムが劣化を起こすような60°C以上の温度の測定でも試料部だけを加熱し、PVDFフィルム部を比較的低温に保つようにした。

PVDFフィルムは100 μ m（基本波の周波数は10MHz）の厚さのものを使用した。液晶セルに比べて厚いPVDFフィルムを用いたのは、バッファーによる吸収は高周波成分の方が大きいので、バッファーを透過可能な低周波数成分を強く発生する厚いフィルムの方が、超音波のエネルギーを効率良く利用できると考えたからである。トランスデューサ部は次のようにして作製した。

- (1) PVDFフィルムをバッファーの底面より直径が2mm程大きく切り抜いて導電性塗料（Silver Composition；大宮化成）でバッファーに貼りつける。
- (2) 導電性塗料をバッファーの側面から真鍮まで塗って電極にする。
- (3) 導電性塗料の溶媒が完全に乾くのを待って、24時間硬化型エポキシ接着剤を使ってフィルムの縁を固定する。また、両面は絶縁される。
- (4) 内側の電極に接続する導線をエポキシ接着剤で反対の電極と絶縁して固定する。
- (5) エポキシ接着剤の硬化後、その上から導電性塗料を塗って外側の電極に接続する。

この貼り方によってトランスデューサは電氣的に遮蔽されているので、余計な雑音を拾うことはない。

バッファーとして採用したポリイミドは耐熱樹脂であり、そのロッドは宇部興産（株）社から提供されたものである。高分子でありながら600°Cまで分解せず、測定温度範囲では熱による収縮や特性変化は殆ど無視できる。また高分子なので固有音響インピーダンスがPVDFフィルムや試料に非常に近く、効率よく超音波を放射、透過出来るという特性がある。試料やバッファーの境界での反射が殆どないので、試料がある場合とない場合が単純に比較でき、吸収の絶対値の計算が可能になる。

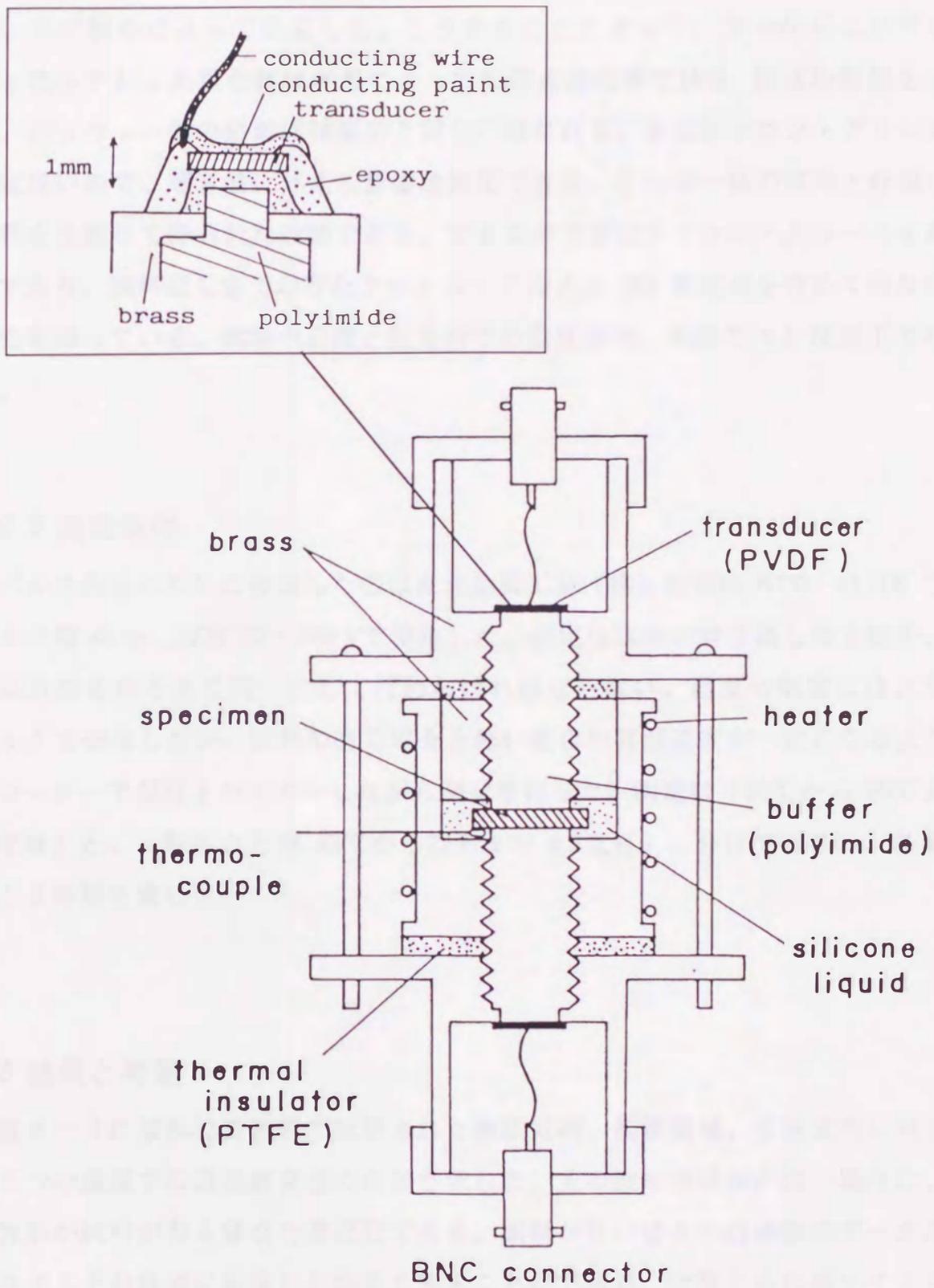


図 6 - 1 VDF/TrFE共重合体試料用測定セルの構成

試料には超音波媒体としてシリコン・グリースを塗布してバッファ間に挟み、ネジ締めによって固定した。こうすることによって、フッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体は昇温によって転移点の近傍で10%程度の膨張を示すが、バッファ間の距離は昇温前と同じに保たれる。またシリコン・グリースの層は薄いので、超音波に与える影響は無視できる。これは一体の試料と分割した試料を比較して得られた結論である。すきまの空間はシリコン・グリースを満たしてあり、試料近くまでのびたクロメル-アルメル (K) 熱電対を含めて温度の同一性を保っている。試料中心部と熱電対での温度差は、実測で 0.1 度以下であった。

6.2.3 測定条件

パルス発生のために使用したのは東北金属工業(株)社製の HTG - 2111K で、パルス幅 40 ns、波高 50~200 V で使用した。測定は試料の有り無しの 2 回を、試料以外の条件を全て同一にして行わなければならない。温度の制御にはスライダックを使用した。試料の有る場合と無い場合の昇温速度が一定になるようにレコーダーで温度をモニターしながら測定を行った。測定は「30℃から 90℃まで 1 度毎」と、「転移点近傍 62℃から 72℃まで 0.2 度毎」に分けて行ない、各 5 時間と 3 時間を要した。

6.3 結果と考察

図 6 - 2 に波形記憶装置で記録された強誘電相、転移領域、常誘電相に対応する三つの温度での透過超音波の波形を示した。上の波形が試料が無い場合の、下の波形が試料が有る場合の透過波である。試料がない場合の透過波のデータからポリイミドの非常に安定した特性を知ることができる。計算されたポリイミドの音速は約 2550 m/s で 60 度の温度変化による音速の変化は 1% 以下であった。さらにポリイミドと試料の音響インピーダンスを計算して透過率を求めると、最低でも 95% 以上であることがわかった。試料の無い場合に温度の上昇に伴って振幅が小さくなっているが、これは PVDF フィルムの感度が温度によって変化したた

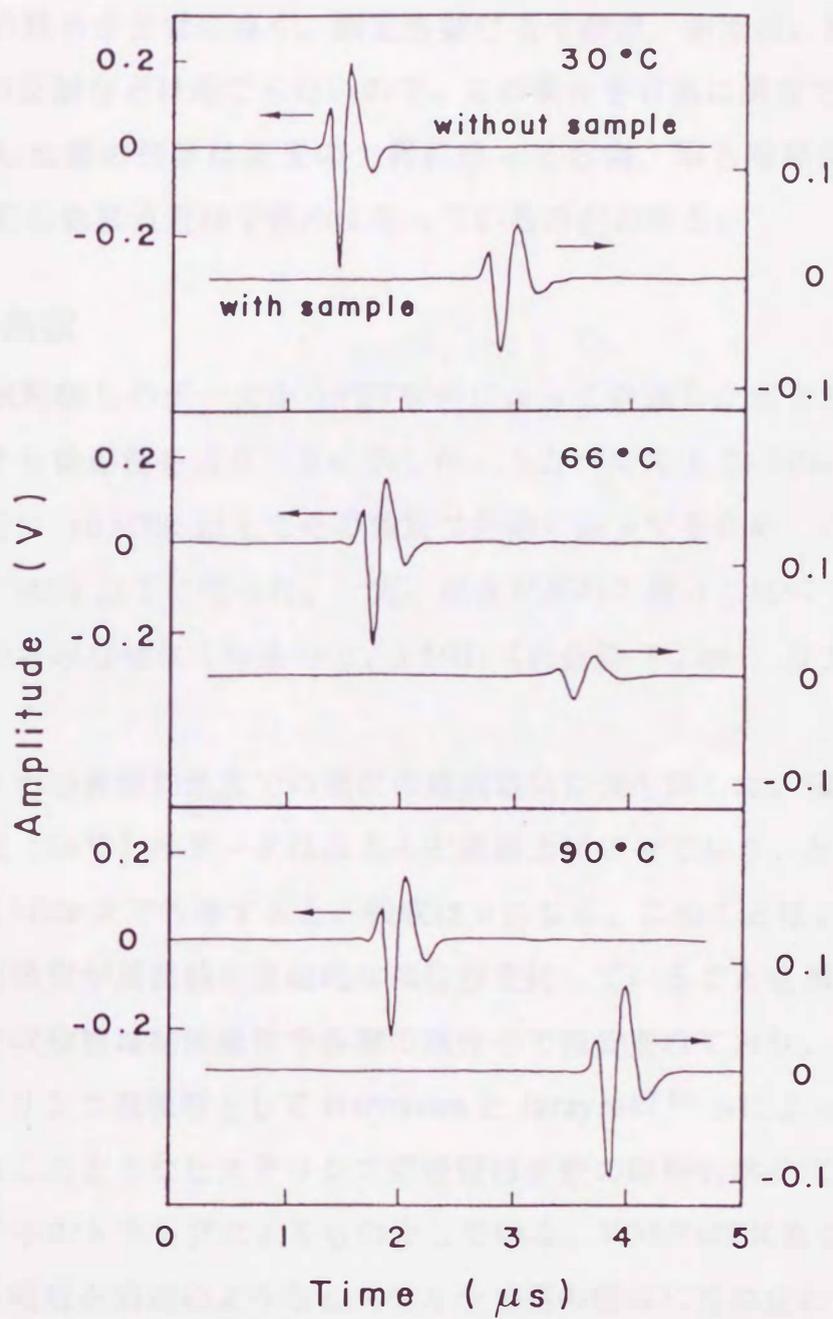


図6-2 試料の有りと無しの超音波パルス波形の温度変化
(VDF/TrFE共重合体)

めと思われる。

FFT 解析は試料内で多重反射を起していない直接透過波に対して行わなければならない。この装置ではポリイミドと試料、さらにはトランスデューサの音響インピーダシスの整合が非常に良く、測定を妨げる干渉波、例えば、試料とポリイミドの境界での反射などは起こらないので、この条件を容易に満足できる。

試料を透過した波の位置は温度の上昇に伴って右側、即ち時間的に遅れ、一方、振幅は 66°C の転移点近傍で最小になっているのがわかる。

6.3.1 超音波吸収

試料有り と 試料無し のデータからFFT解析によって計算した超音波吸収の温度と周波数に対する依存性を図6-3に示した。入力パルスは 25 MHz の周期性を持っており、特に 10 MHz 以上でその強度は急激に減少するため、ここでは解析対象周波数は 7 MHz 以下に絞った。一方、波長が試料の厚さに比べて小さくなると、無限媒質中とみなせなくなるので、 1 MHz (波長約 1.5 mm) 以上を解析対象とした。

図6-4に3つの典型的温度での吸収の周波数依存性を示した。強誘電相 (30°C) と転移領域 (66°C) のデータはほとんど直線上にのっており、どちらの場合もその直線を 0 MHz まで外挿すると、吸収は0になる。このことは、強誘電相やその近くでは吸収が周波数に直線的な依存性を持っていることを示している。同様な超音波吸収特性は粘性液体や各種の高分子で報告されており、このタイプの吸収はヒステリシス型吸収として Hartmann と Jarzynski³²⁾ らによって言及されている。彼らはこのようなヒステリシス型吸収は多数の局所的準安定状態のひとつである高分子中のトラップによるものとしている。VDF/TrFE共重合体の場合には相転移による吸収を前述のようなヒステリシス型の吸収に重ね合わせて考慮する必要がある。常誘電相である 90°C での吸収データは非直線的周波数依存性を示しており、高次の成分は高周波程顕著で、特に 3 MHz 以上で明確に現れている。一般的に二次の強誘電相転移では転移点のすぐ上で吸収が周波数の二乗に比例することが知られている。そこで、このような吸収への寄与がここで測定されたデータにも現れたと考えることも可能であろう。

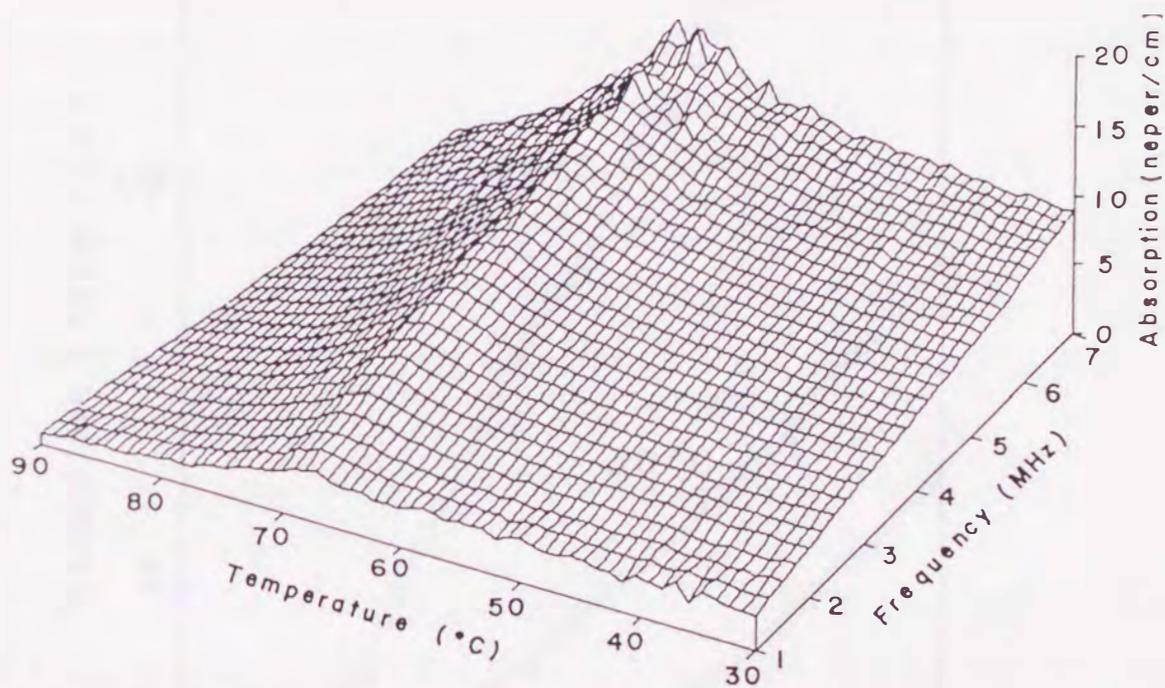


図 6 - 3 超音波吸収の温度と周波数に対する依存性
(VDF/TrFE共重合体)

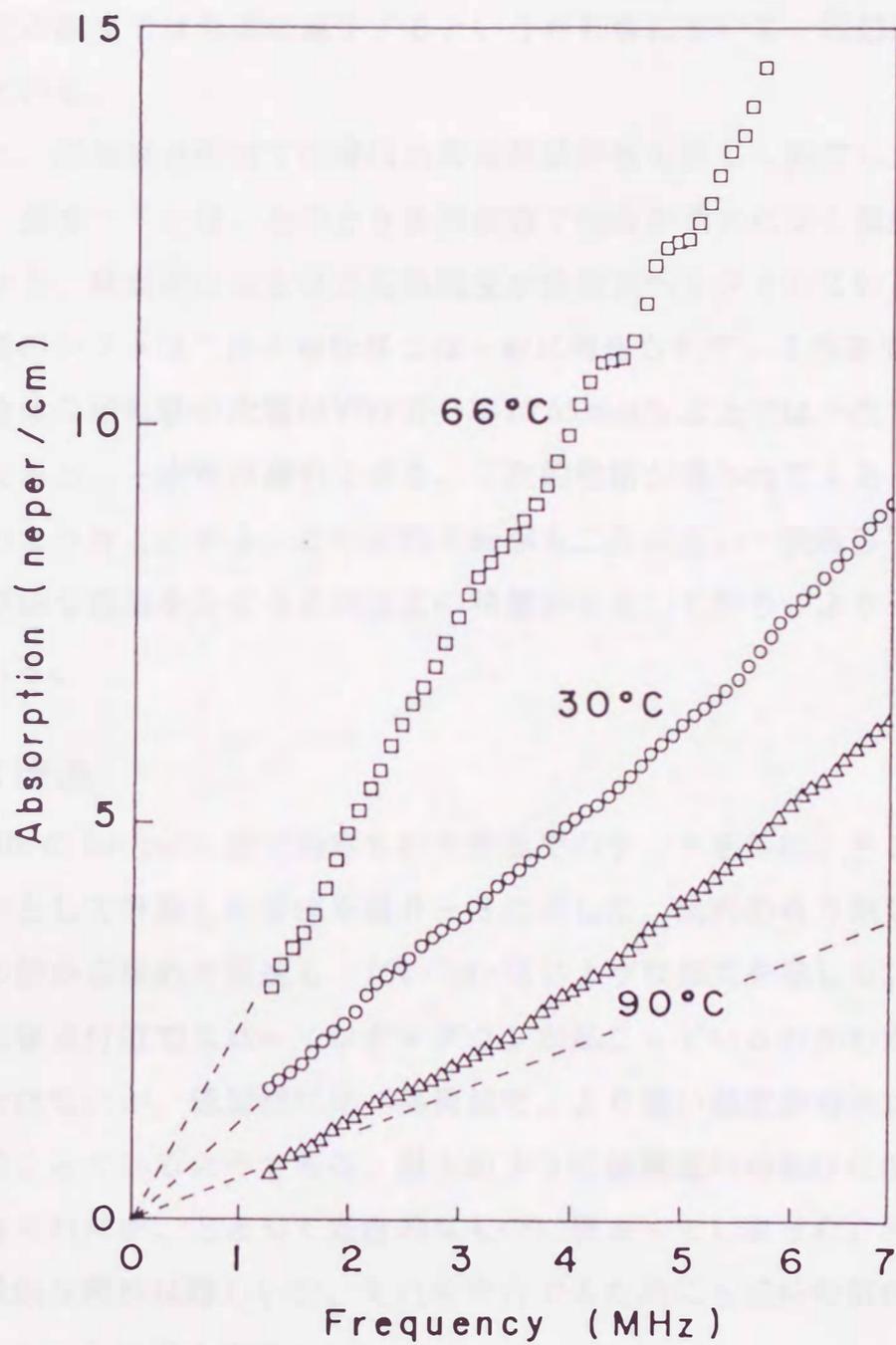


図6-4 各温度における吸収スペクトル (VDF/TrFE共重合体)

次に、吸収の温度依存性に注目し、図6-5に1, 3, 5, 7 MHzでの吸収の温度依存性を示した。透過波の吸収は周波数とともに増加し、各周波数では温度の上昇とともに徐々に増加してゆき、66°C近傍のキュリ一点で最大になった後、転移点以上の温度では急速に減少するという相転移において一般的にみられる変化を示している。

更に、相転移点近傍での吸収の周波数依存性を詳しく測定したのが図6-6である。図6-7には、そのとき各周波数で吸収が最大になる温度を示した。この結果から、高周波になるほど転移温度が低温側へシフトしていることがわかる。転移点のシフトは二次の相転移では一般に報告されている現象である。VDF/TrFE共重合体の相転移の次数はVDFの分率が65 mol%以上では一次であるが、分率が低くなると、一次性は薄れてゆき、二次的性格が現われてくるといわれている。以上のようなことから、この試料の転移も二次に近い一次転移であろうと思われる。詳細な議論を行なうには装置の精度が不足しており、より一層の精度向上が望まれる。

6.3.2 音速

5MHzのRF pulse法で測定された室温でのデータを基に、そこでは周波数分散が無いとして計算した音速を図6-8に示した。試料の有り無しのパルスの到達時刻の差から求めた音速も、だいたい同じような傾向を示した。図示した周波数では転移点付近でスローイング・ダウンが起こっているのがわかる。大きな周波数分散はないが、低周波に比べ高周波で、より低い温度からスローイング・ダウンが起こっているようである。以上のように強誘電的相転移に関する有用なデータは得られたが、主として定性的なものに留まってしまった。元来、高分子試料で定量的な解析は難しいが、それを実行するためにも試料の調整と装置の改良が望まれることは言うまでもない。

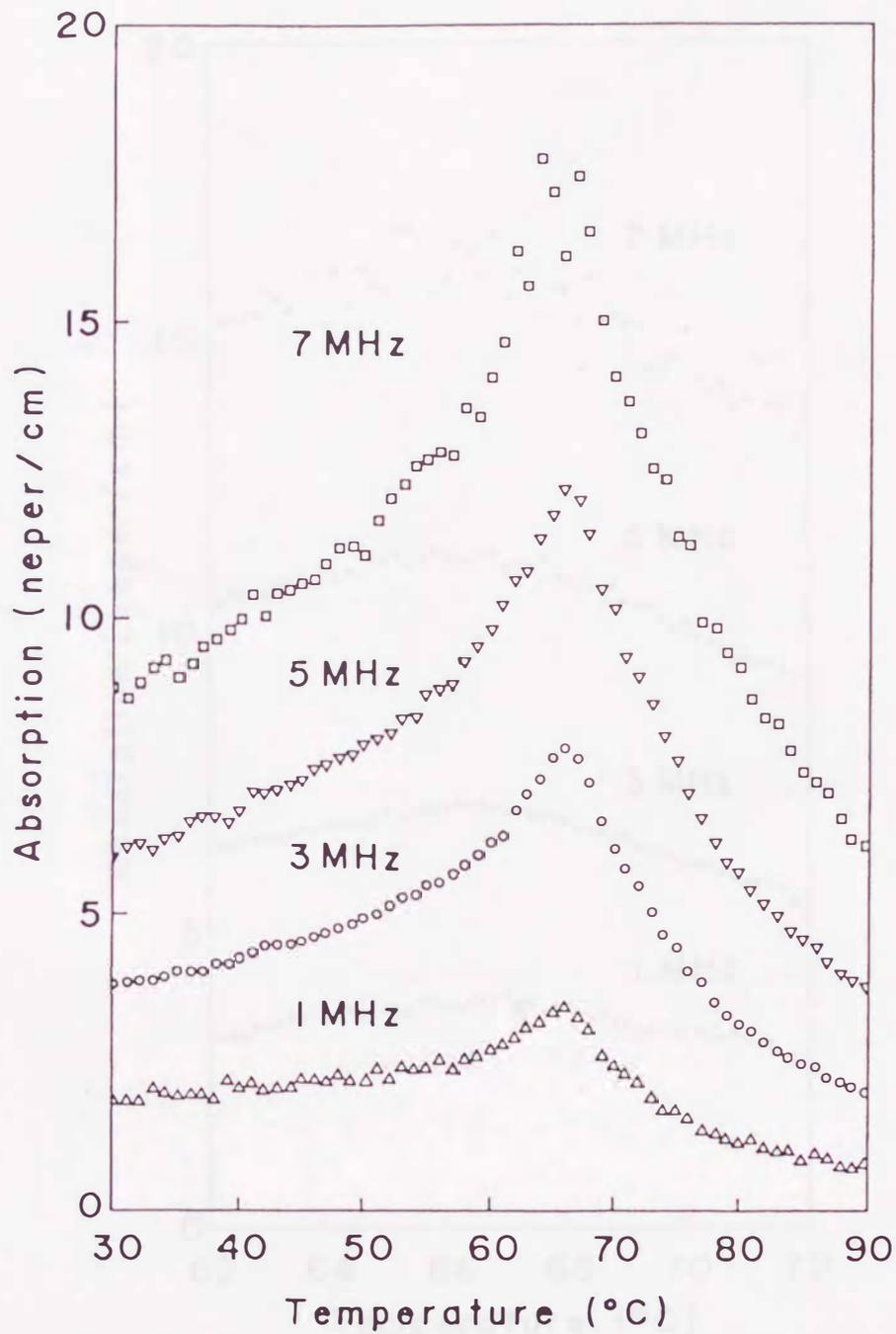


図6-5 各周波数における超音波吸収の温度変化
(VDF/TrFE共重合体)

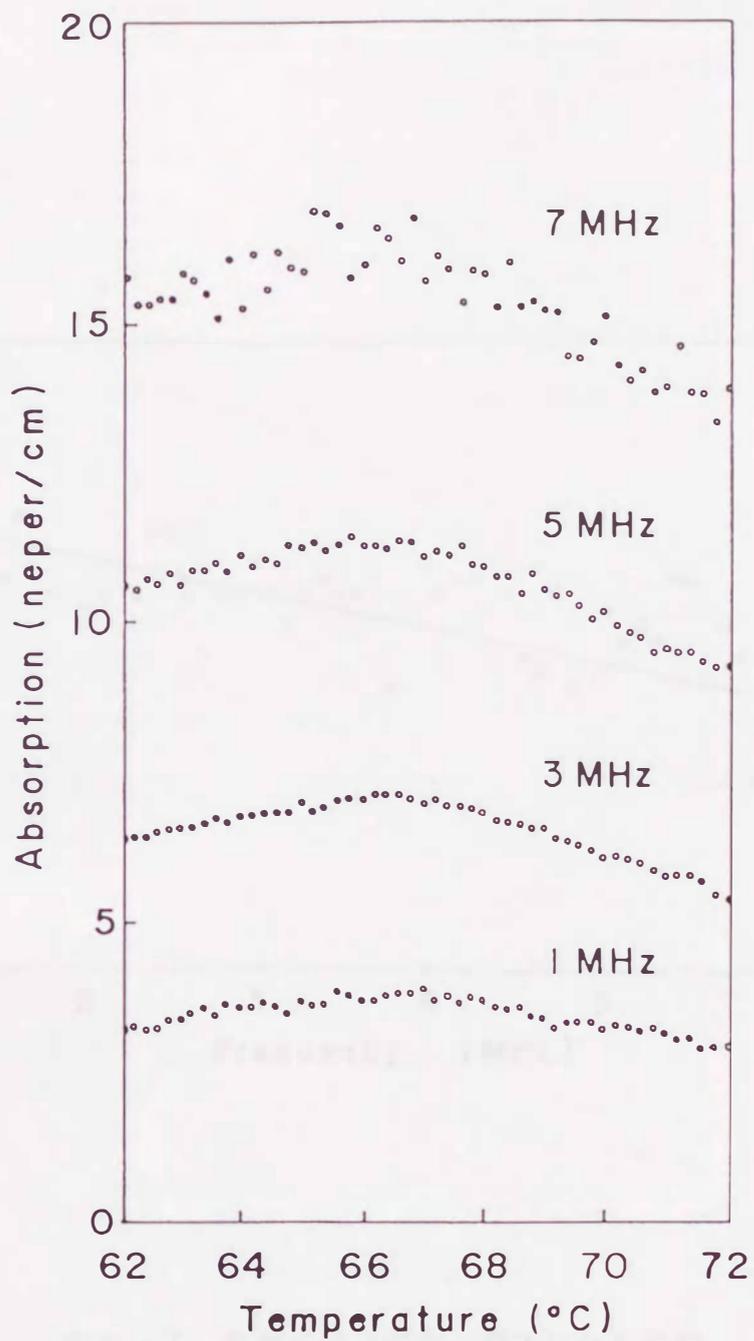


図6-6 転移点付近での各周波数の超音波吸収の温度変化
(VDF/TrFE共重合体)

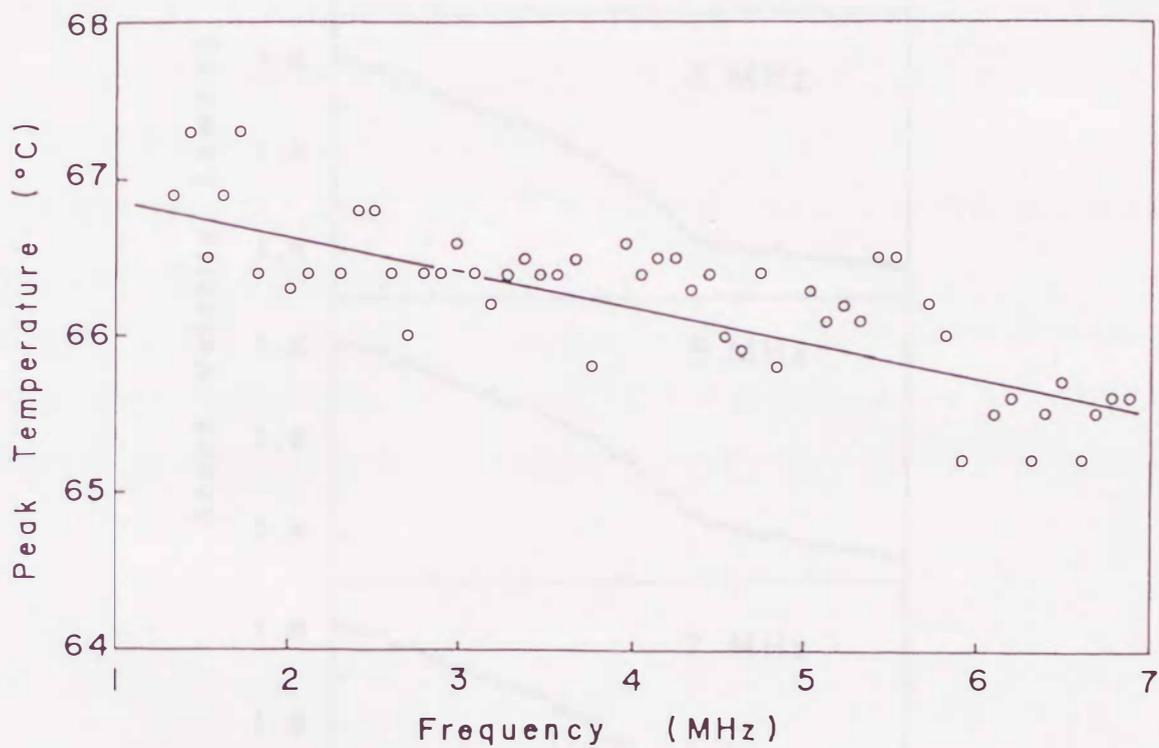


図6-7 各周波数で吸収が最大になる温度
(VDF/TrFE共重合体)

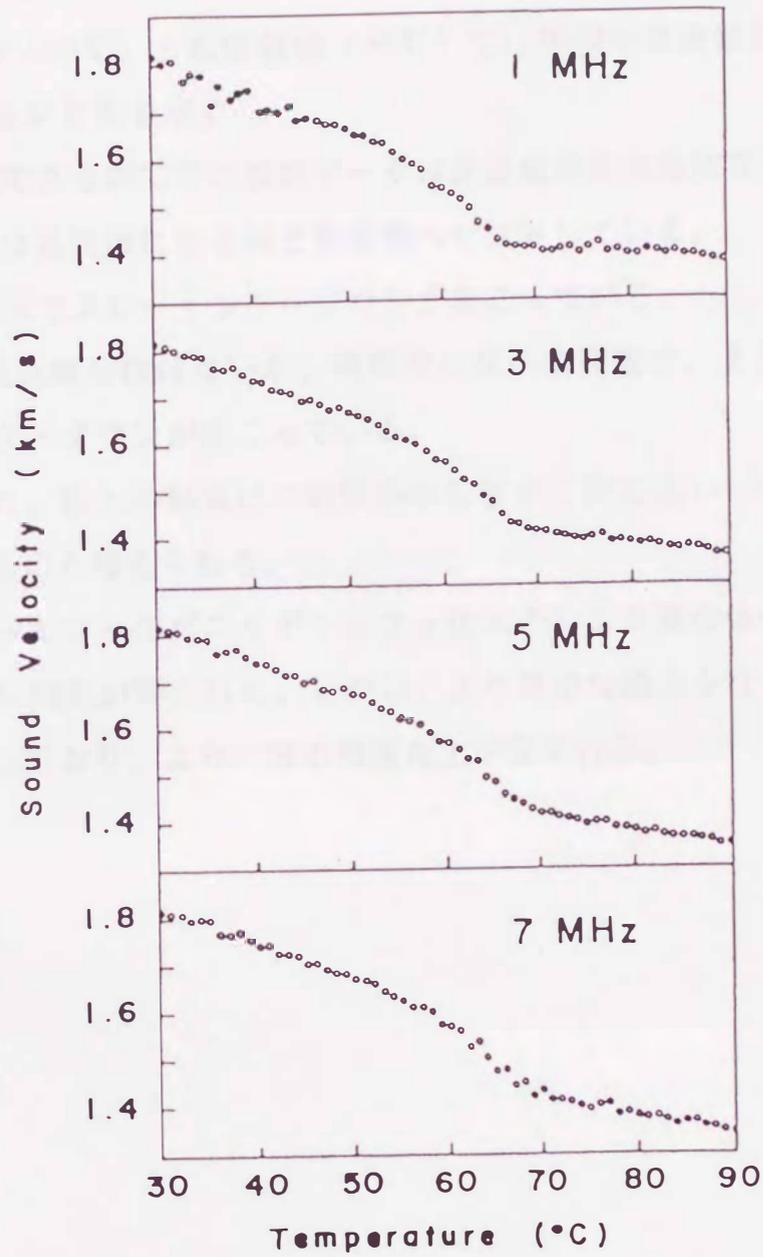


図6-8 各周波数における超音波音速の温度変化
(VDF/TrFE共重合体)

6.4 結論

高分子として初めてキュリー点の存在が確認されたフッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体 (VDF/TrFE copolymer) において広帯域超音波測定を行い、

(a) 強誘電相 (30°C) と転移領域 (66°C) では吸収の周波数依存性はほぼ直線でヒステリシス型を示す

(b) 常誘電相である90°Cでの吸収データは非直線的周波数依存性を示す。

(c) 転移温度は高周波になるほど低温側へシフトしている。

(d) 転移点付近でスローイング・ダウンが起こっている。

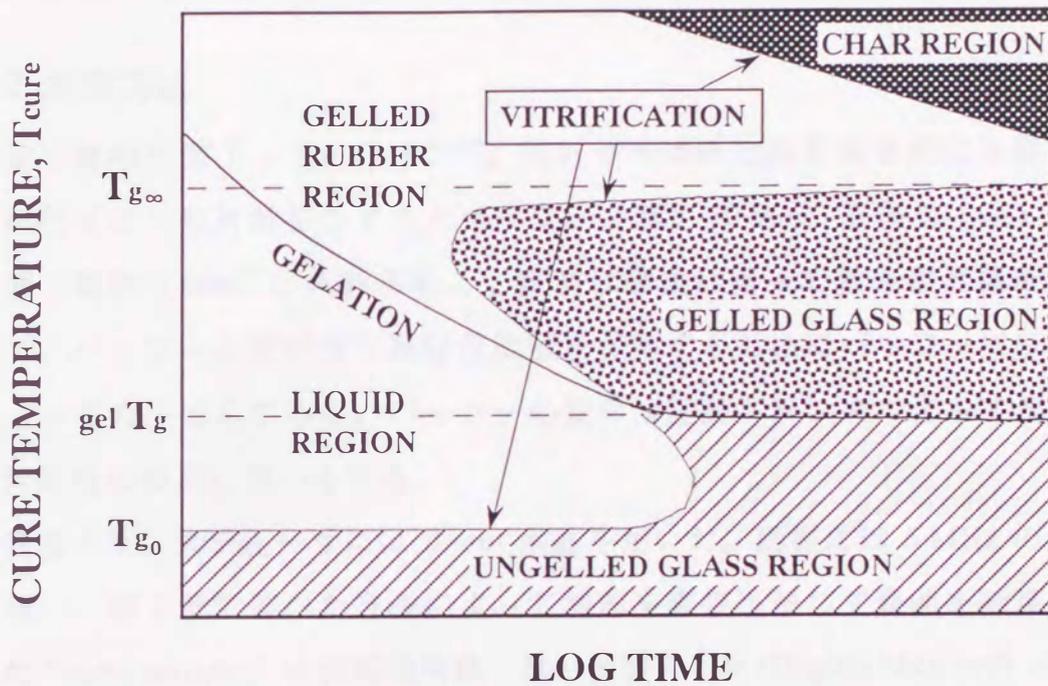
(e) 大きな周波数分散はないが、低周波に比べ高周波で、より低い温度からスローイング・ダウンが起こっている。

などがわかった。以上の結果はこの試料の転移が二次に近い一次転移であることを示しているものと考えられる。

本装置によってフッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体の強誘電的相転移に関する有用な知見が得られた。しかし、より詳細な議論を行なうためには装置の精度が不足しており、より一層の精度向上が望まれる。

7.1 緒言

アリルエステル樹脂は、アリルオリゴマーに有機過酸化物を重合開始剤として加え、加熱硬化させる新しいタイプの熱硬化性樹脂である。熱硬化性樹脂における反応³³⁾は、液体状態から架橋反応によって無限網目が形成されてゲル化しゴム状態に、さらに分子量が増加してガラス状態へと進行し、生成物はほとんどの溶媒に溶けない難溶性を示す。こうした液体から固体への連続的変化を'in-situ'に観測することは、物性的に大変興味深く、また、高性能樹脂の開発等の実用面でも重要であり、代表的熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂の硬化過程に関しては、その工業的重要性から既にいくつかの研究³³⁻⁴⁰⁾がなされている。Enns と Gillham はこのような熱硬化性樹脂の硬化過程に関してTime-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram³³⁾ (図7-1)を提案している。このDiagramは、ゲル化やガラス化までの時間を硬化温度の関数として表わしており、その作成にはTorsional Braid Analysis (TBA)、Rheometrics Dynamic Spectrometer (RDS)、gel fraction、FT-IR等による測定データが用いられた。しかし、いずれの方法も一長一短があって相互に補完しあう必要があり、熱硬化性樹脂の硬化過程の観測法としては、いまだ充分とはいえない。そこでアリル・エステル樹脂を試料として、超音波音速の動的測定によって熱硬化過程の観測を行い、エポキシ樹脂の硬化過程との比較を行った。



T_{g_∞} : the glass transition temperature(T_g) of the fully cured resin
 gel T_g : T_g of the gel
 T_{g_0} : T_g of the uncured resin

图 7 - 1 Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram

7.2 実験方法

7.2.1 試料

試料はアリルオリゴマー（非晶性、図7-2参照）に重合開始剤として有機過酸化物1, 1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンを入れたもの（1%重量濃度）で、攪拌、60℃で予熱、脱気の後、注射器によって予め所定の硬化温度に保持した測定セルに投入した。

7.2.2 測定方法

測定の概略を図7-3に示す⁴¹⁻⁴⁴⁾。試料セルは硬化過程測定用に作製したもので、試料は2つの可動型のアルミバッファ（厚さ30mm、直径50mm）に挟まれた空間（幅約3mm）に入れられる。試料は硬化に伴って数%程度体積が収縮するので、バッファと試料間で良好な接触を保持するためにバッファにはスプリングによって力を加えてある。バッファの変移は差動トランスによって測定され、音速計算時の補正に用いられる。

超音波トランスデューサにはX-cut水晶を用いた。励振には5MHzのRFパルスを用い、第2章で述べた方法によって波形を直接処理して音速を計算した。使用した"wave memory"は岩崎通信機（株）社製のDM (Digital Memory) - 901で、AD変換の分解能は8ビット、サンプリングレートは10ns/wordである。このレートによる時間分解能は、典型的透過時間である数 μ 秒に対して1%程度であるが、2.2節で述べた最小自乗法を用いる方法によって0.1%まで改善している。

測定セルは温度コントローラによって温度制御されており、試料投入前に予め硬化温度に保持されている。試料投入と同時に透過超音波を検出して、その直後から音速の時間変化の自動測定が開始される。試料の温度は投入後1分程でセルの温度に到達する。試料の熱容量に比較して充分熱容量の大きなアルミバッファを用いることによって温度は0.5度以内の精度で制御される。

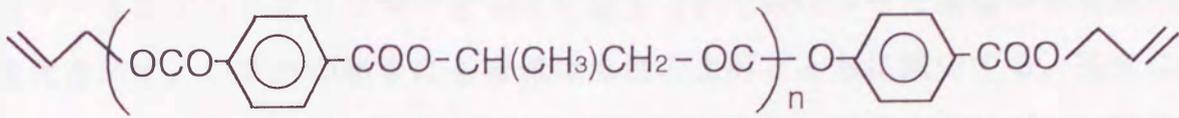


図7-2 アリルオリゴマーの構造式

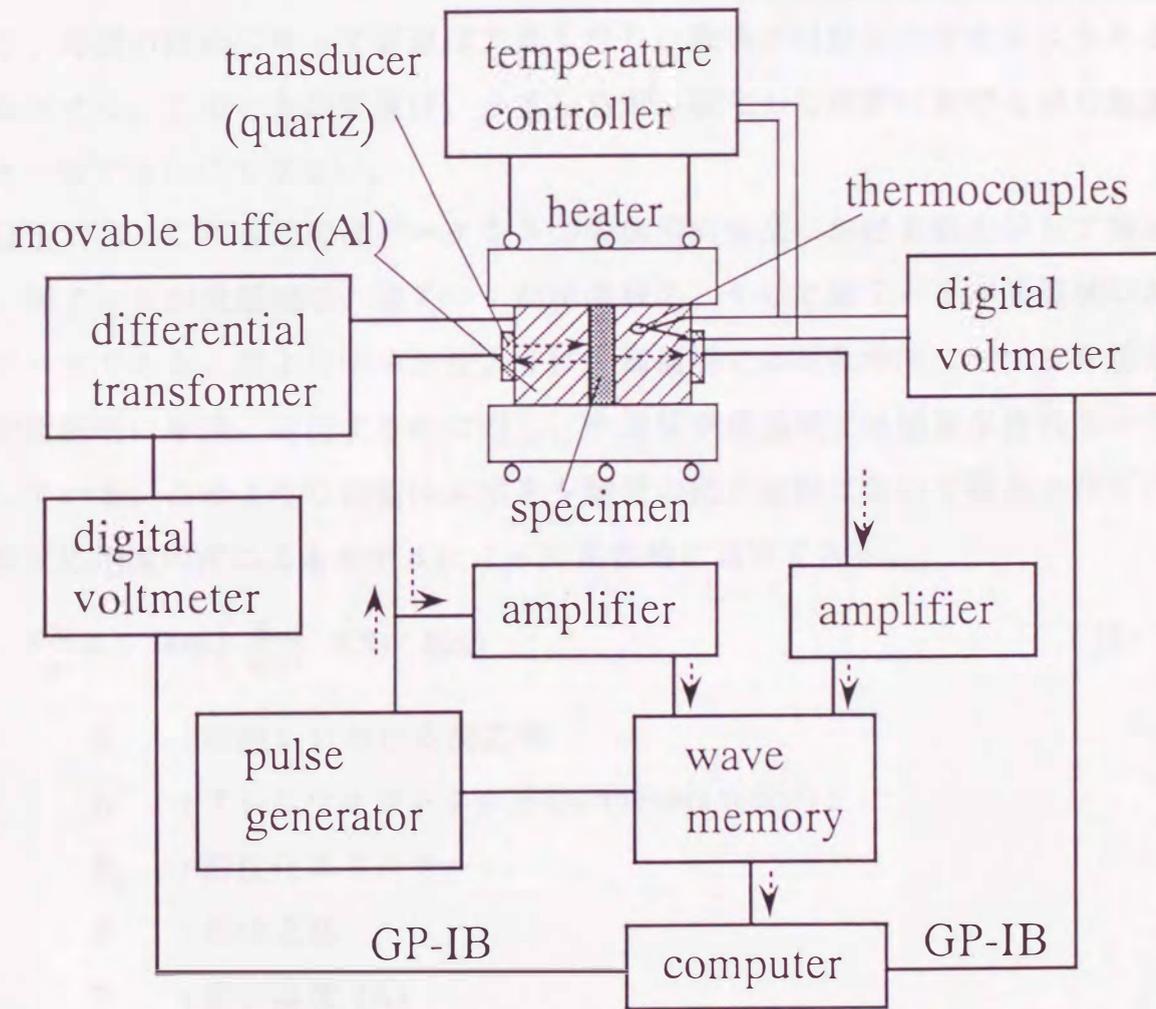


図7-3 超音波音速測定装置の概略

7.3 結果と考察

図7-4にアリルオリゴマーと160℃以上で完全硬化させた樹脂中の音速の温度変化を示す。いずれの場合にも音速は温度の上昇とともに減少する。完全に硬化した樹脂の音速は室温で 2.5×10^3 m/sを超えており、アリルオリゴマーに比べて約700 m/s大きく、エポキシ樹脂なみの高い弾性率を示している。また、硬化樹脂の音速は、137℃付近で折れ曲がりを示しており、この温度がガラス転移点ではないかと推測される。この事は後の実験結果によっても妥当であることが示唆されている。

幾つかの硬化温度で観測した音速の時間変化を図7-5に示す。いずれの温度においても測定開始直後の音速は同じ温度のアリルオリゴマー中の音速と同じであり、時間の経過に伴って音速は大きくなり、最後には反応の停止によりある値に収束する。このときの音速は、必ずしも完全硬化した樹脂における同じ温度の値と一致するわけではない。

以下では、これらの音速データを3つの典型的温度における例を示して議論する。図7-6が低温域の、図7-7が中温域の、そして図7-8が高温域の典型的データである。図より明らかのように、高温域では対数時間に対する音速の変化が直線的に単調に増加するのに対し、中温域や低温域では明確な折れ曲がりを示している。このような特性はエポキシ樹脂の硬化過程において提案されている次の反応速度の式によるモデルによって定性的に説明できる。

$$\frac{dX}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot f(X) \cdot f(\eta_L) \quad (7-1)$$

X : 時刻 t における反応率

A : アレニウスファクター (Arrhenius factor)

E_A : 活性化エネルギー

R : 気体定数

T : 絶対温度 (K)

$f(X)$: 反応機構に依存する関数

$f(\mu_L)$: 局所的粘性の関数。

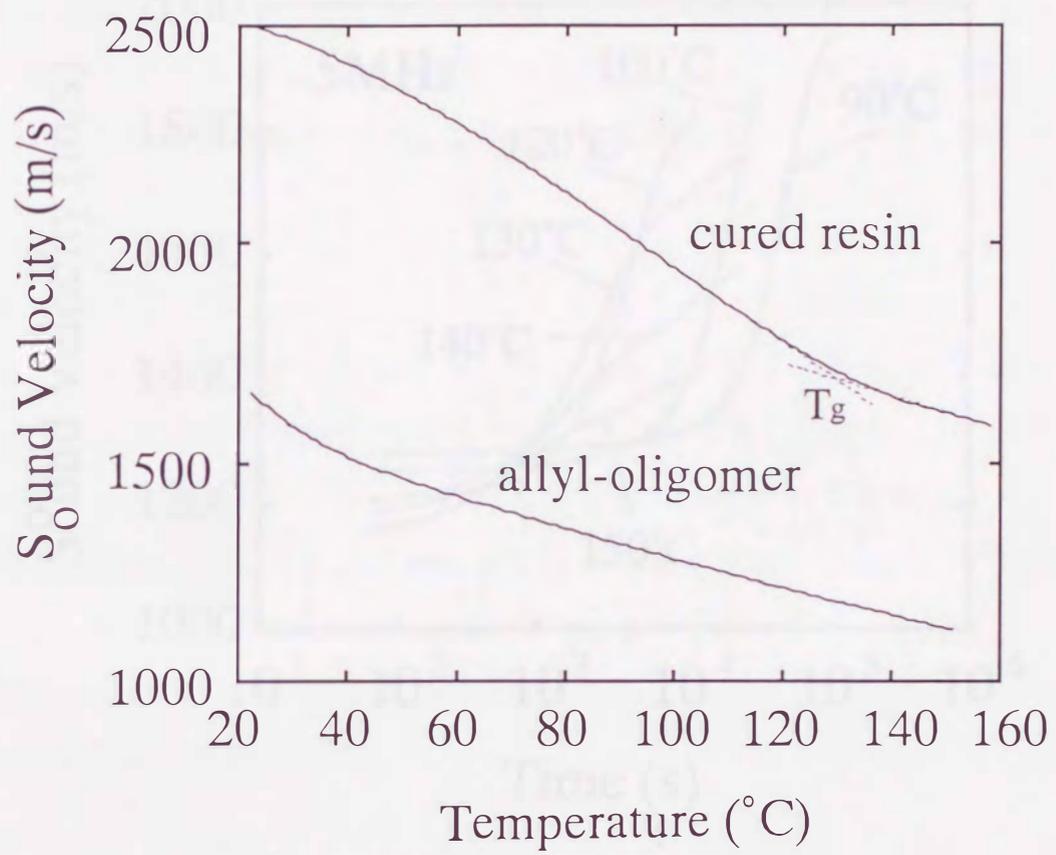


図7-4 アリルオリゴマーと硬化樹脂中の音速 (5MHz) の温度依存性

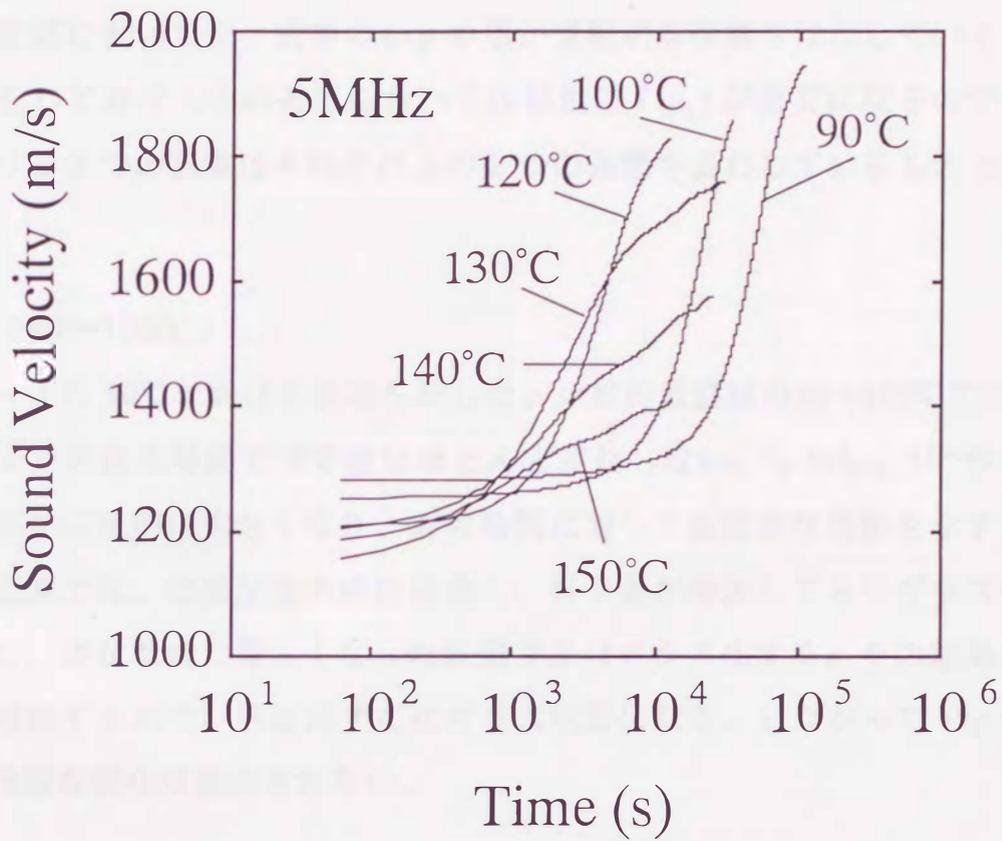


図7-5 いくつかの硬化温度における音速の時間変化

中温域 (120~130°C)

図7-6に120°Cにおける音速を示した。120~130°Cでは、初めの段階から音速は対数時間に対して傾きの小さな直線的増加を示し、 10^3 秒を越える頃から音速の増加は著しくなり、より傾きの大きい直線的増加を示すようになる。即ち、この温度域では音速の変化は2本の直線で近似的に表される。このような2段階の変化は式(7-1)をもとにすれば次のように解釈できる。

架橋反応においては、式中の \exp の項が支配的な役割をはたしていると考えられる。そしてガラス化の過程においては粘性項 $f(\mu_L)$ が重要になるので、図7-6における2つの直線はそれぞれこの2つの過程を表わしているものと考えられる。

低温域 (90~100°C)

図7-7に90°Cにおける音速を示した。比較的低温域の90~100°Cでは、 10^3 秒あたりまでの硬化時間では音速はほとんど変化しない。しかし、 10^4 秒を越える頃から音速は次第に大きくなり、対数時間に対して直線的な増加を示す。このような低温度では、架橋反応の速度は遅く、分子量が増加して系のガラス転移温度が上昇し、硬化温度に等しくなった段階で系はガラス化する。その結果、音速は急激に増加するので、系は非ゲル化ガラス状態になる。したがって \exp の項に相当する明確な変化は観測されない。

高温域 (140~150°C)

図7-8に150°Cにおける音速を示した。より高温域の140~150°Cでは硬化の初めの段階から音速は直線的増加を続け、反応が飽和するまでを一つの直線で表すことができる。硬化温度が硬化後の樹脂のガラス転移温度以上に高くなると、反応は凍結されることなくほぼ100%進行する。この場合、 \exp の項のみが支配的なので、音速は架橋反応による直線的変化のみを示す。

以上の解析から、図7-6、7における音速の対数時間に対する曲線の折れ曲がりにはガラス化によるものであり、140°C以上の硬化温度では架橋反応のみが支配的になると考えることができる。この結果は図7-4における完全硬化後の樹脂の音速の温度依存性におけるガラス転移点と考えられる折れ曲がりと同様な温

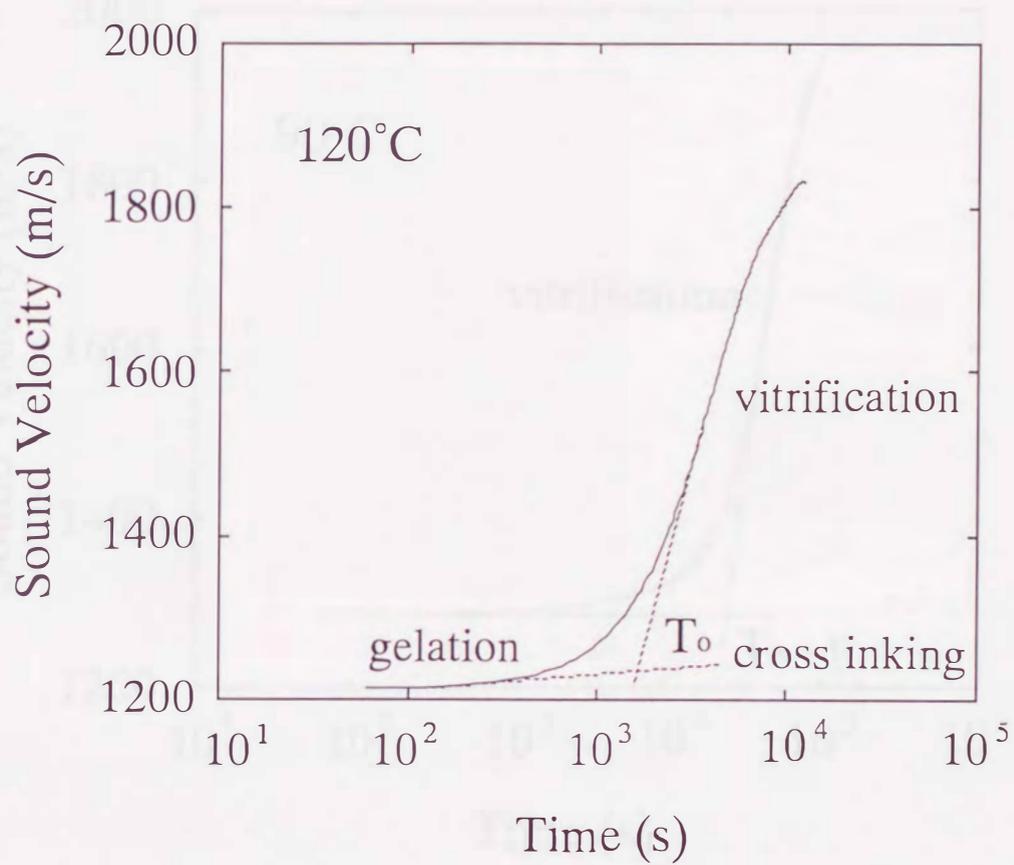


図 7-6 中程度の硬化温度における音速の時間変化の典型例
この温度範囲ではゲル化に続いてガラス化が起こる

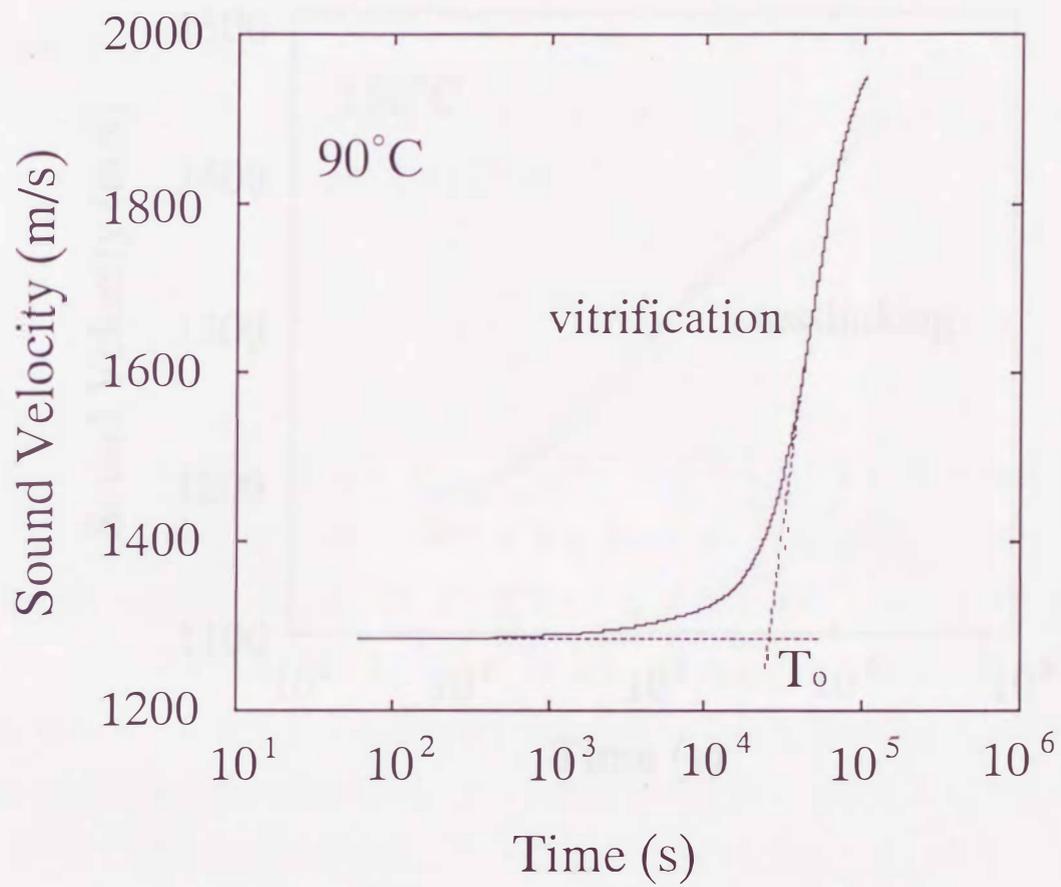


図7-7 比較的低温における音速の時間変化の典型例
この温度ではゲル化に相当する変化は観測されない

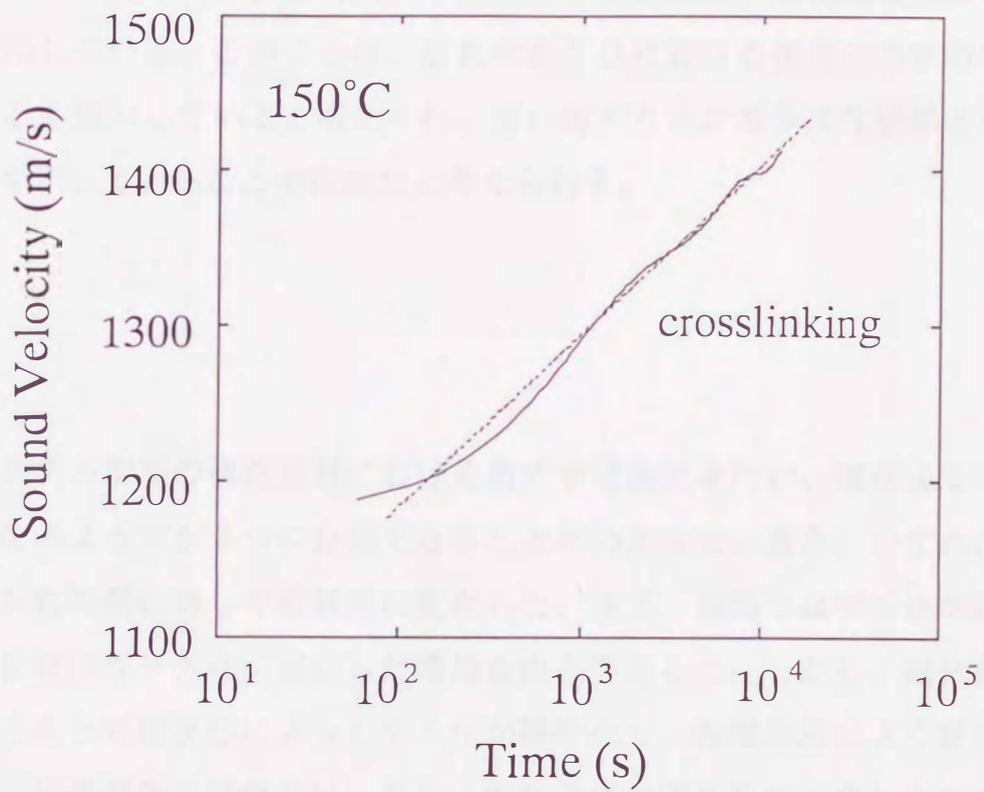


図7-8 比較的高い硬化温度における音速の時間変化の典型例
 この温度範囲ではガラス化が起こらず反応は最後まで進行する

度であることともよく一致する。折れ曲がり点の特徴を明らかにするために、図7-9に折れ曲がり点の時間の硬化温度依存性を、図7-10に折れ曲がり点での音速の硬化温度依存性を示した。図7-9から明らかなように折れ曲がり点までの時間は、硬化温度の低下によって指数関数的に増加する。このことは、この折れ曲がり点に関する活性化エネルギーの値が一つに定まることを示している。また、図7-10をみると、折れ曲がり点における音速は、硬化温度によらず同程度の値を示している。このことは、折れ曲がり点における樹脂の力学的特性が似ていることを表わしていると考えられ、折れ曲がり点がガラス化領域という同一の変化点を示していることの証拠だと考えられる。

7.4 結論

アリルエステル樹脂の硬化過程における動的音速測定を行い、硬化温度によって音速の変化のようすが3つに分類できることがわかった。また、いずれの場合にも音速は対数時間に対して直線的に変化した。まず、低温ではゲル化が起こらないので、音速はガラス化に対応した増加をのみを示した。しかし、硬化温度がある値を越えると架橋反応によってゲル化が顕在化し、架橋反応による音速の変化が現れた。音速変化の屈曲点は、ガラス転移温度が硬化温度と等しくなる時点と考えられる。更に硬化温度が硬化後の樹脂のガラス転移温度を越えるくらい高くなると、反応は凍結されることなくほぼ100%進行する。この場合、音速は架橋反応による変化のみを示した。このような音速の変化はエポキシ樹脂の硬化過程のモデルを用いて定性的に説明することができた。以上のように、デジタル化によって体積収縮の補正が可能になった自動測定システムを用いた硬化過程の観測において、音速測定の有効性を証明することができた。

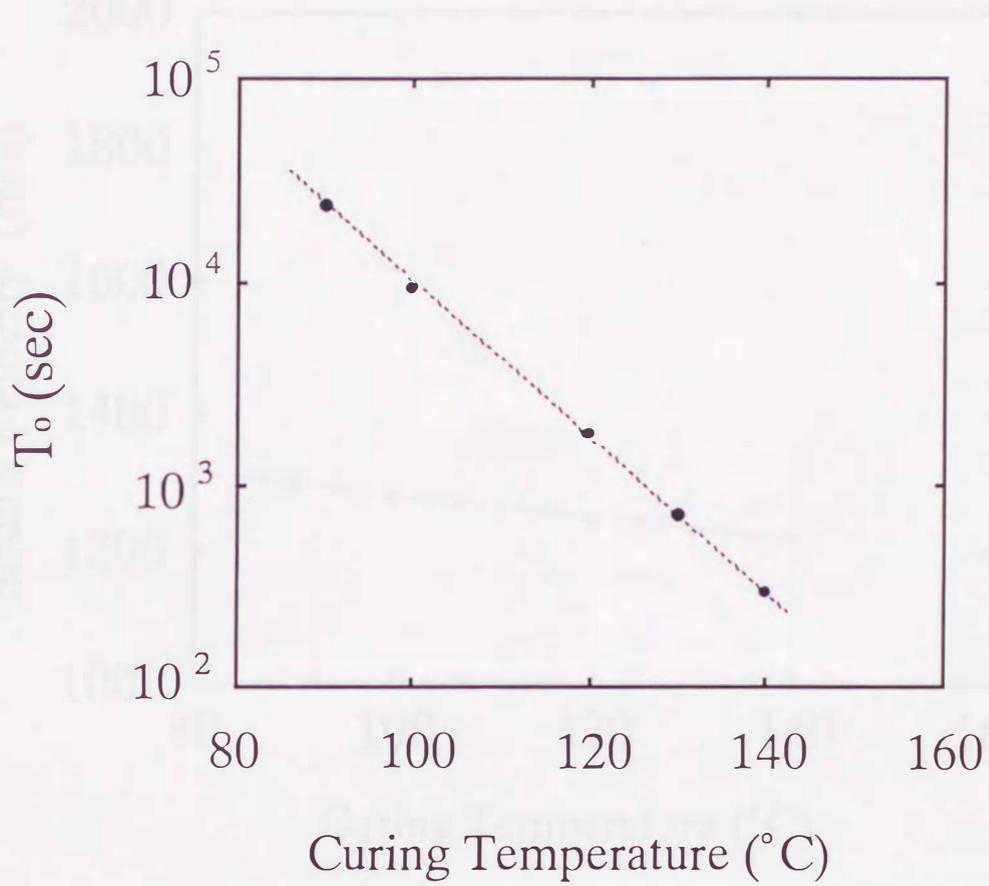


図 7 - 9 対数時間対音速の関数が折れ曲がりを示す時間の硬化温度依存性

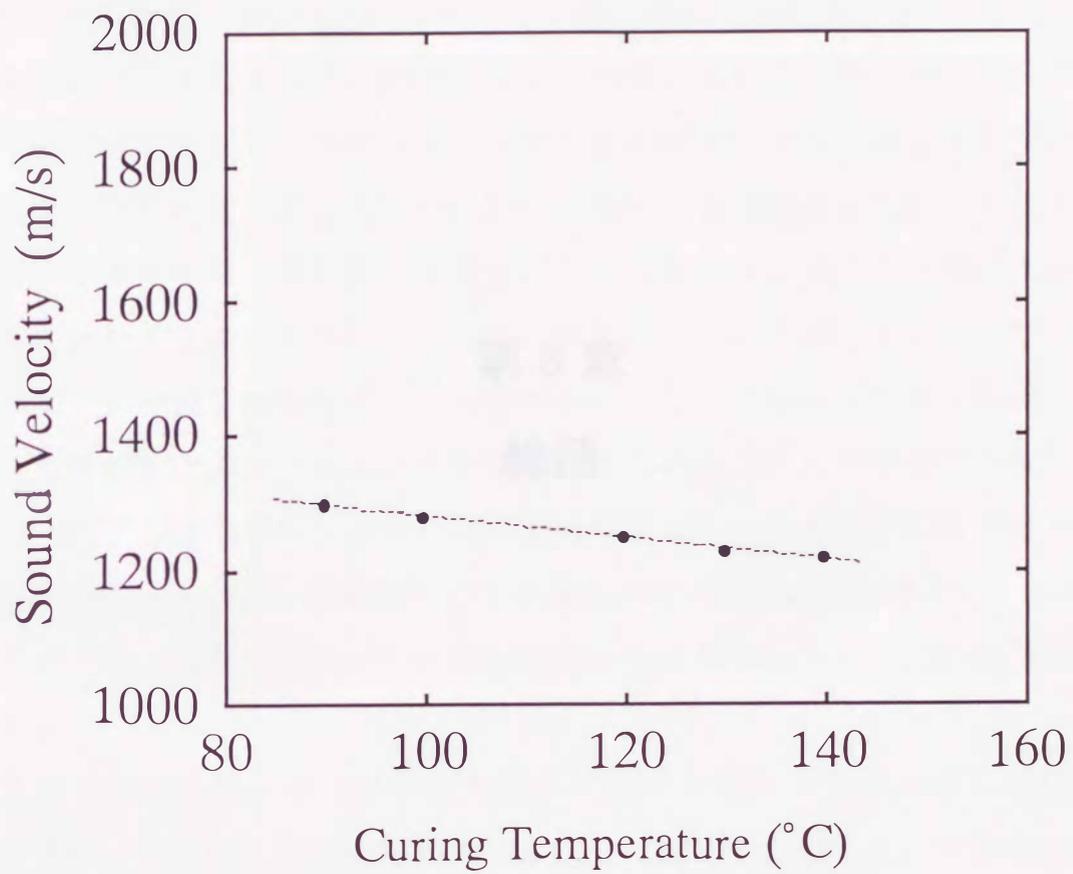


図7-10 対数時間対音速の関数が折れ曲がりを示す時間における音速の硬化温度依存性

この報告の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、

第8章

総括

この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、

この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、

この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、
この研究の目的は、質的研究の手法を用いて、

本研究の目的は、電氣的測定や光學的測定に比べて繁雜かつ多大な労力を要しながら少ない情報しか得ることができなかった超音波測定を、最新のデジタル技術による波形解析を用いることによって装置を簡素化しながらより高度な情報を測定データから得られるものにするものであり、高速の波形記憶装置を用いて波形をデジタル化してコンピュータでデータ解析を行なうシステムの構成方法、装置の諸特性、解析理論、データの処理方法等の検討を行なった。

具体的には、高分子トランスデューサの出現によって可能になった広帯域同時測定装置を試作し、その装置とデジタル波形解析の手法によって炭素繊維強化プラスチックの構造評価を行なった。その結果、周波数領域におけるイメージングによって従来の単一周波数によるものに比べ高いコントラストのイメージを実現することができた。さらに、ケフレンシー領域でのイメージングを行なうことによって、分解能を改善することが出来た。また、液晶の相転移を観測することによって物性計測における能力を確認し、さらに高分子強誘電体であるフッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体の相転移機構や、熱硬化性樹脂の硬化過程の観測などに応用し、ここで検討したシステムの有効性を証明した。

第1章では、超音波計測の現状と問題点、および本論分の目的と概要について述べた。

第2章では超音波デジタル波形解析に関する理論や測定装置の概略を、時間、周波数、ケフレンシー領域の全てに関して総括して述べた。時間領域では従来のRFパルス法のデジタル化に関して述べた。周波数領域では、超音波測定とスペクトロスコピーに関するいくつかの手法を紹介し、さらにその中で本研究での実験に採用したPulse Excitation法についてその詳細を述べた。Pulse Excitation法は広帯域での超音波吸収と音速の同時測定をフーリエ変換による解析で可能にする手法で、吸収と音速の計算方法について述べた。また、その実際面で問題となる超音波変換素子やデジタル処理を採用した測定装置の概略と今後の展望についてもこの章で説明した。ケフレンシー領域での解析は地震波のエコー解析や干渉を利用した厚さ測定に用いられている方法を発展させたもので、その理論を中心に述べた。

第3章では、強靱性・軽量性を生かして航空機、宇宙機器などの先端技術産業を始め、非常に多くの分野で用いられているCFRP（炭素繊維強化プラスチック

ク) の構造評価に走査型の単パルス超音波スペクトロスコピーシステムを応用し、CFRP 試料表面と内部構造の間で起こる干渉作用を周波数領域で解析することによって、内部構造の評価や欠陥の識別が可能であることを示した。

第4章では、地震波理論において発展したエコー解析や薄膜の厚さ測定において用いられている方法を応用したケフレンシー領域での解析によってさらに高い分解能が得られた。また、パワースペクトルを測定系の特性関数で規格化することによって高いS/N比および高精度のデータを得ることが出来た。

第5章では、スペクトロスコピーシステムを代表的液晶物質 MBBA (p-methoxybenzylidene - p - n - butylaniline) の nematic - isotropic 転移の観測に適用した結果について述べた。この試料に関しては従来の測定手法によって多くの研究がなされており、実験により得られた結果とこれらの文献値との比較から、本超音波スペクトロスコピーシステムが物性計測に耐え得る精度を持っていることが証明された。また本システムによる広帯域同時測定が従来の周波数別測定に対して持つ利点について述べた。

第6章では、融点下にキュリー点が見出された初めての高分子であるフッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体の強誘電的相転移における吸収・音速の周波数・温度特性について述べた。測定の結果、相転移点近傍では音速に周波数分散が存在すること、吸収の周波数特性が温度によって変化することが判明し、スペクトロスコピー法による測定の有効性が証明された。

第7章では、広範囲の音速変化に追従可能なデジタル化音速測定システムを製作し、新しいタイプの熱硬化性樹脂であるアリルエステル樹脂を試料として、熱硬化過程の動的音速測定を行ない、熱硬化過程における力学特性の経時変化と温度に依存した硬化機構が明らかになった。

以上述べたように本研究では、従来は繁雑かつ多大な労力を要しながら電氣的測定や光学的測定に比べて多くの情報をえることができなかった超音波測定を、最新のデジタル技術による波形解析を用いることによって装置を簡素化しながらより高度な情報を測定データから得られるものにするを目的とし、高速波形記憶装置を用いて波形をデジタル化してコンピュータでデータ解析を行なうシステムの構成方法、装置の諸特性、解析理論、データの処理方法等の確立を行なった。

今後の課題は、周波数領域やケフレンシー領域と時間領域との相関性についてより深い認識を得ることである。即ち、周波数領域やケフレンシー領域におけるスペクトルや波形に関してのデータの蓄積が少ない現段階では、最終的には時間領域との相関で理解を進めることになるからである。しかし、ここで開発された手法が普及しデータの蓄積が進めば、このような必要もなくなり、周波数領域やケフレンシー領域のみでの認識が容易になるものと考えられる。

また、本研究で用いた波形記憶装置は、当時としては最高速クラスのものであったが、超音波の波形解析のためには最低限の能力しかもっていなかった。さらに解析理論を発展させ、それを実行に移すためには、より高速で高分解能な波形記憶装置が必要であり、そのような装置の登場を待って更に研究を進める必要がある。

参考文献

- 1) 和田八三久, 生嶋明: 超音波スペクトロスコープ [応用編], 培風館 (1990).
- 2) 実吉純一, 菊池喜充, 能本乙彦: 超音波技術便覧 改訂新版, 日刊工業新聞社 (1966).
- 3) 和田八三久, 生嶋明: 超音波スペクトロスコープ [基礎編], 培風館 (1990).
- 4) 根岸勝雄, 高木堅志郎: 超音波技術, 東京大学出版会 (1984).
- 5) 日本材料科学会: 超音波と材料, 掌華房 (1992).
- 6) 藤森聰雄: やさしい超音波の応用 (新版), 産報出版(株) (1982).
- 7) S. Taki, Y. Furuta, T. Takemura: *Rev. Sci. Instrum.* **52(9)** (1981) 1388.
- 8) 和田八三久他: 超音波スペクトロスコープとその物質工学への応用, 文部省科学研究費補助金研究成果報告書
- 9) J. Kräutkramer: *Arch. Eisenheutten W.*, **30** (1959) 693.
- 10) O. R. Gericke: *J. Acoust. Soc. Amer.*, **35** (1963) 364.
- 11) O. R. Gericke: *Mater. Res. Stand.*, **5** (1965) 23.
- 12) H. L. Whalley, K. V. Cook: *Mat. Eval.*, **28** (1970) 61.
- 13) A. F. Brown: *Ultrasonic Testing* (John Wiley & Sons, N. Y., 1982) Chap. 5.
- 14) K. Matsushige, S. Shirouzu, S. Taki, T. Takemura: *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **27** (1984) 337.
- 15) R. A. Kline: *J. Acoust. Soc. Amer.*, **76** (2) (1984) 498.
- 16) K. Matsushige, H. Okabe, S. Shichijyo, T. Takemura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, Suppl. 24-1, (1985) 34.
- 17) H. Okabe, S. Taki, S. Shichijyo, K. Matsushige, T. Takemura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, Suppl. 25-1 (1986) 64.
- 18) N. Hiramatsu, S. Taki, K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, Suppl. 26(1987) 76.
- 19) N. Hiramatsu, S. Taki, K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, Suppl. 27(1988) 26.
- 20) N. Hiramatsu, S. Taki, K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, Suppl. 28-1 (1989) 33.
- 21) S. Takeshita, S. Taki, K. Matsushige: *Mater. Eval.*, **48** (1990) 1473.

- 22) H. Okabe, S. Taki, K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys., **31** Suppl. 31-1 (1992) 96.
- 23) 日野幹雄: スペクトル解析, 朝倉書店 (1990)
- 24) C. Delebarre, J. M. Rouvacn, C. Bruneel, J. Frohly: J. Appl. Phys., **63** (1988) 1846.
- 25) M. Houze, B. Nongaillard, M. Gazalet, J. M. Rouvaen, C. Bruneel: J. Appl. Phys., **55** (1984) 194.
- 26) D. Eden, C. W. Garland, R. C. Williamson: J. Chem. Phys., **58** (1973) 1861.
- 27) I. Tatsuzaki, M. Tokunaga: 応用物理, **44** (1975) 918.
- 28) A. Odajima, K. Tashiro: 日本結晶学会誌 (Jpn. J. Crystallog.), **26** (1984) 103.
- 29) K. Tashiro, K. Takano, M. Kohayashi, Y. Chatani, H. Tadokoro: Polymer, **25** (1984) 195; Ferroelectrics, **57** (1984) 297; Macromolecules, **L5** (1982) 323.
- 30) A. J. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa, M. G. Broadhurst: Polymer, **24** (1983) 1225; Polymer, **24** (1983) 1233; Ferroelectrics, **57** (1984) 327.
- 31) H. Tanaka, H. Yukawa, T. Nishi: Proc. 30th Sympo. on Physical and Chemical Aspects of Ultrasound (Nov. 1985 Tokyo) [in Japanese]
- 32) B. Hartmann, J. Jarzynski: J. Appl. Phys., **43** (1972) 4304.
- 33) J. B. Enns and J. K. Gillham : J. Appl. Polym. Sci. **28**(1983) 2568.
- 34) A. M. Lindrose : Experimental Mechanics **18** (1978) No.6, 227.
- 35) L. G. Bunton, J. H. Daly, I. D. Maxwell and R. A. Pethrick : J. Appl. Polym. Sci., **27** (1982) 4283.
- 36) S. I. Rokhlin, D. K. Lewis, K. F. Graff and L. Adler : J. Acoust. Soc. Am., **79** (1986) 1786
- 37) J. Delmonte : J. Appl. Polym. Sci., **2** (1959) 108
- 38) E. N. Haran, H. Gringras, D. Katz : J. Appl. Polym. Sci., **9** (1965) 3505
- 39) V. Adamec : J. Polym. Sci. Part A-1, **10** (1972) 1277
- 40) S. Wu, S. Gedeon, R. A. Fouracre : IEEE Trans. Electrical Insulation, **23** (1988) 409
- 41) W. Takashima, S. Taki, T. Horiuchi, N. Hiramatsu, K. Matsushige : Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., **32** (1989) 281

- 42) H. Okabe, W. Takashima, S. Taki, K. Matsushige : Polymer Preprints, Japan, **39**, No.11, 4286(1990)
- 43) H. Okabe, W. Takashima, S. Taki, K. Matsushige : Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) Suppl. 30-1, 31
- 44) H. Okabe, H. Kanaya, K. Hara, S. Taki, K. Matsushige : Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., **34** (1991) 319.

謝辞

本論文を作成するにあたってご指導を頂きました九州大学工学部松重和美教授、永山邦仁教授、平川一美教授、久能和夫教授に感謝致します。特に松重和美教授には、本論文の作成に関してのみならず、本研究遂行時全般にわたって懇切丁寧なご指導を頂きました。心から感謝致します。また、九州大学工学部応用理学教室応用物理学講座の原一広助教授、堀内俊寿助手、瀧正二技官には研究遂行時に多くの助言、議論を頂きました。厚く御礼申し上げます。

熱硬化性樹脂の硬化過程における音速測定の研究を遂行するにあたり、試料であるアリルオリゴマーを提供して頂いた昭和電工株式会社に感謝いたします。



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
[Patch 1]	[Patch 2]	[Patch 3]	[Patch 4]	[Patch 5]	[Patch 6]	[Patch 7]	[Patch 8]	[Patch 9]
[Patch 10]	[Patch 11]	[Patch 12]	[Patch 13]	[Patch 14]	[Patch 15]	[Patch 16]	[Patch 17]	[Patch 18]

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

