

X線マイクロビームによる炭素繊維の単繊維の局所構造解析 Local Structure Analysis of Carbon Fiber Monofilament by X-ray Microbeam Technique

小林 貴幸^a, 角谷 和宣^a, 藤井 泰行^a, 藤江 正樹^a, 田代 孝二^b
Takayuki Kobayashi^a, Kazunori Sumiya^a, Yasuyuki Fujii^a, Masaki Fujie^a, Kohji Tashiro^b

^a三菱レイヨン(株), ^b豊田工業大学
^aMitsubishi Rayon Co.,Ltd., ^bToyota Technological Institute

X線マイクロビームを用いてFIB(Focused Ion Beam)で作製した炭素繊維の薄片の繊維表層/内部の結晶サイズの違いを詳細に解析した。その結果、表層から約0.5 μm の領域で結晶サイズが大きかった。次に単繊維に張力を付与して繊維表層/内部での結晶の変形を捉えるとともに、見かけの結晶弾性率を求めた。その結果、結晶の変形は繊維表層/内部で同等であった。見かけの結晶弾性率も繊維表層/内部で同等であったが、黒鉛の弾性率に比べて低く、応力分布の不均一性を示唆された。

キーワード： 炭素繊維、X線マイクロビーム、結晶サイズ

背景と研究目的：

炭素繊維複合材料は軽量かつ物性に優れる材料として、航空宇宙用途や産業用途で需要が拡大しつつある。炭素繊維の高性能化のためには炭素繊維の構造と物性の関係を解明する必要があり、特に直径4~7 μm の炭素繊維の内部構造を解明することが課題である。2009年に行った我々の検討(課題番号2009A1802、BL47XU)では弾性率の異なる炭素繊維にX線マイクロビームを繊維軸に垂直方向に照射して、繊維表層から中心部にかけて局所構造解析を実施した。その結果、弾性率の高い炭素繊維は繊維表層付近の結晶配向度が高い傾向であり、Loidlらの結果[1]と一致した。しかしこの方法では、X線マイクロビームは必ず繊維表面を透過するため「繊維内部のみの情報」を得ることは難しかった。そこで本検討では、FIBを用いて炭素繊維の薄片を作製して、より精度の高い炭素繊維の断面方向の構造差を確認することとした(実験1)。さらに、張力下における単繊維の表層/内部の結晶の変形を捉えて、見かけの結晶弾性率を求めた(実験2)。

実験：

試料には弾性率445GPaの炭素繊維を用いた。直径はSEM観察より求めた。X線マイクロビームはフレネルゾーンで作製した(波長1.0 \AA)。検出器はX線I.I.+CCDカメラを用いた。Fig.1に実験の概要を示す。

実験1)炭素繊維の薄片をFIB(日立ハイテクノロジーズ製FB-2100)で加工した。この薄片に対して直径約0.3 μm のX線マイクロビームを繊維表層から中心部に向かって照射して2次元回折図形を得た。得られた2次元像から $d(002)$ の結晶サイズ L_c をシェラーの式から求めた。

実験2)荷重計に取り付けた単繊維に一定荷重を付与して、直径約0.6 μm のX線マイクロビームを照射して2次元回折図形を得た。Fig.2に張力印加前の繊維中央部付近の2次元回折図形を示す。得られた2次元像から $d(10)$ の変化を求めた。なお、 $d(10)$ は $d(100)$ と $d(101)$ の重ね合わせである。

結果および考察：

実験1)Fig.3に繊維断面方向の回折のピーク強度と結晶サイズ L_c を示す。回折が現れた位置を原点として相対距離で表してある。Fig.3より、繊維表層部分の結晶サイズ L_c は繊維中心部に比べて大きいことがわかる。結晶が発達した領域は繊維表層から

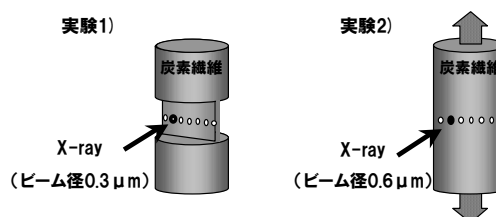


Fig.1. 炭素繊維にX線マイクロビームを照射する概念図

0.5 μm と見積もることができた。繊維表層の結晶構造が中心部に比べて発達していることは、張力下において繊維の表層と中心部で応力状態が異なる可能性がある。

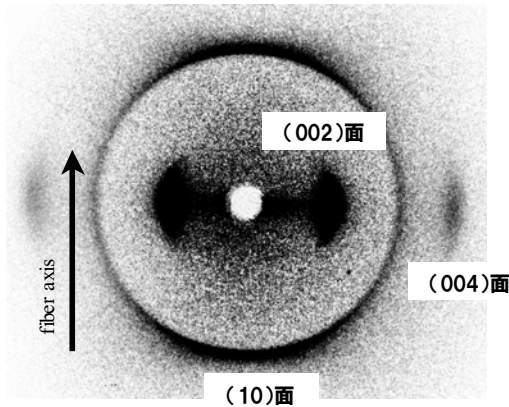


Fig.2. 張力印加前の炭素繊維中央部付近の2次元回折図形

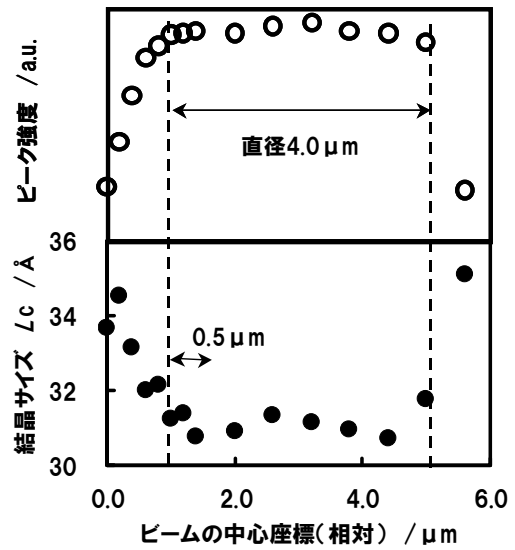


Fig.3. 炭素繊維断面方向の回折のピーク強度と結晶サイズ L_c

実験 2) Fig.4a に繊維表層と内部の 10 回折の応力依存性を示す。張力印加に伴って 10 回折が低角側にシフトしていることが分かる。これは、張力の印加に伴って $d(10)$ が広がっていることを示している。Fig.4b にはバルクの応力に対する $d(10)$ の歪をプロットした。バルクの応力に対して、結晶の歪は表層/内部ともに線形な挙動を示すと同時に、表層/内部で大きな差は無かった。バルク応力が繊維表層(または内部)にかかるとして、Fig.4b の傾きから見かけの結晶弾性率($E_c^{X\text{-ray}}$)を計算したところ、繊維表層では 676 ± 88 GPa、繊維内部では 749 ± 12 GPa であった。表層/内部の見かけの結晶弾性率は誤差範囲内であった。

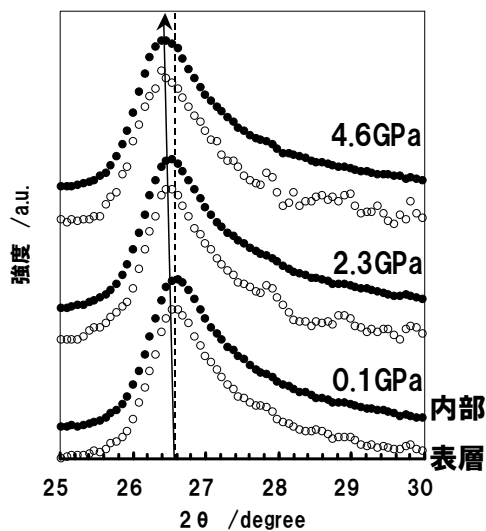


Fig.4a. 炭素繊維表層/内部の10回折プロファイルの応力依存性

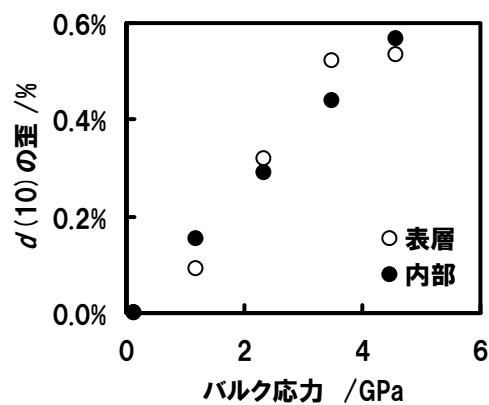


Fig.4b. 炭素繊維に与えたバルク応力に対する結晶の歪

一方、黒鉛結晶の弾性率は 1020 GPa[2]であり、見かけの結晶弾性率はこれより低いことは、バルクの応力が結晶に均一にかかっておらず、応力分布の不均一性を示唆している[3]。応力分布の不均一性は応力集中へとつながるため、炭素繊維の性能向上のためには応力分布の不均一性を詳細に調べる必要がある。

今後の課題：

複合力学モデル[4]を用いて応力分布の不均一性を定量的に議論して、炭素繊維の構造と物性の関係解明につなげる予定である。

参考文献：

[1] D. Loidl et al., *Carbon*, **45**, 2801, (2007).

[2] O. L. Blakslee et al., *Journal of applied physics*, **41**, 3373, (1970).

[3] T. Kobayashi, K. Sumiya, Y. Fukuba, M. Fujie, T. Takahagi, K. Tashiro, *Carbon*, **49**, 1646, (2011).

[4] K. Tashiro, G. Wu, M. Kobayashi, *Polymer*, **29**, 1768, (1988).