

## 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<sup>a</sup>, 角谷 和宣<sup>a</sup>, 田代 孝二<sup>b</sup>  
Takayuki Kobayashi<sup>a</sup>, Kazunori Sumiya<sup>a</sup>, Kohji Tashiro<sup>b</sup>

<sup>a</sup>三菱レイヨン(株), <sup>b</sup>豊田工業大学  
<sup>a</sup>MITSUBISHI RAYON CO.,LTD., <sup>b</sup>Toyota Technological Institute

弾性率の異なる炭素繊維の単繊維(直径約 5 $\mu$ m)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にあった。炭素繊維は一般に結晶が配向するほど弾性率が高くなるため、単繊維の表層付近は繊維中心部に比べて弾性率が高くなると考えられ、引張力下において単繊維の表層付近に応力が集中することが推定された。

**キーワード：** 炭素繊維、X線マイクロビーム、結晶配向度

### 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り、更なる高性能化が求められている。炭素繊維複合材料の高性能化の一つの方針として、基材である炭素繊維の高性能化がある。

炭素繊維の単繊維は直径約 5 $\mu$ m であり、その内部の構造は黒鉛結晶と非晶部、ナノボイドが複雑に混在した微細構造を形成しており、この微細構造と物性との関係解明が課題となっている。この微細構造は炭素繊維の繊維中心部と表層付近で結晶の発達度が異なることが TEM やラマン分光法を用いた単繊維の局所構造解析から検証されている。一方、炭素繊維(束)の構造解析において XRD は有用な手段であるが、単繊維の評価は輝度や指向性に問題があり実験室レベルでは実施できなかった。

近年、オーストリアのグループが放射光(ESRF)を用いて単繊維の局所構造解析を実施した報告がなされ、繊維表層付近は繊維中心部に比べて結晶構造が発達していることが示された[1]。しかし、繊維表層/中心部の構造差は製造方法によって大きく変わると考えられ、本質的な解明がなされたとは言い切れない。また、ポリアクリロニトリル(PAN)繊維を焼成して得られる PAN 系炭素繊維は国内メーカーが世界シェアの 7 割を占めるため、国内による同種の評価が産業発展の観点からも重要であると考えている。

そこで本検討では SPring-8 における炭素繊維の単繊維の局所構造解析の可能性について探索すると共に、材料開発につなげるためのデータの取得を行った。

### 実験：

図 1 に実験装置の概観を示す。まず炭素繊維の単繊維を中央部をくり抜いた台紙に貼り付け、繊維軸方向が水平になるように試料ホルダーに取り付けた(図 2)。次に X 線マイクロビームを繊維軸に垂直方向に 600nm 間隔で照射して回折像を得た(図 3)。得られた回折像から、 $\beta$  方向に 002 回折の 1 次元プロファイルを得て、この半価幅から結晶配向度を評価した。

□炭素繊維：弾性率の異なる単繊維(PAN 系、直径約 5 $\mu$ m)  
(※弾性率は SACMA 法より求まる炭素繊維束の弾性率である。)

□波長：1.55 Å(8keV)

□ビームサイズ：水平方向 0.5  $\mu$ m、垂直方向 0.3 $\mu$ m

□集光系：フレネルゾーンプレート(最外線幅 250nm、焦点距離 100mm@8keV)

□検出器：X 線 LI+CCD カメラ、実効ピクセルサイズ 79.4 $\mu$ m

□結晶配向度[%]の算出式： 結晶配向度[%]=(180-半価幅)/180×100

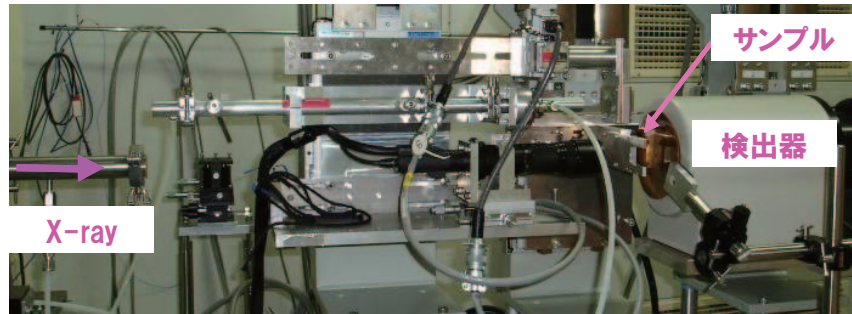


図1. 実験装置の概観

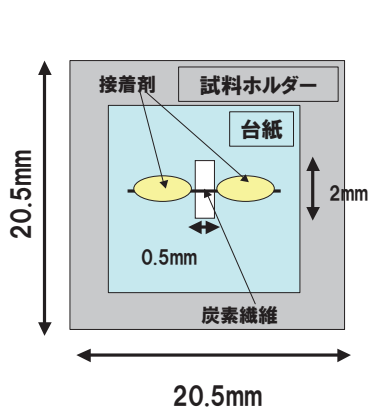


図2. 試料ホルダー周りの模式図

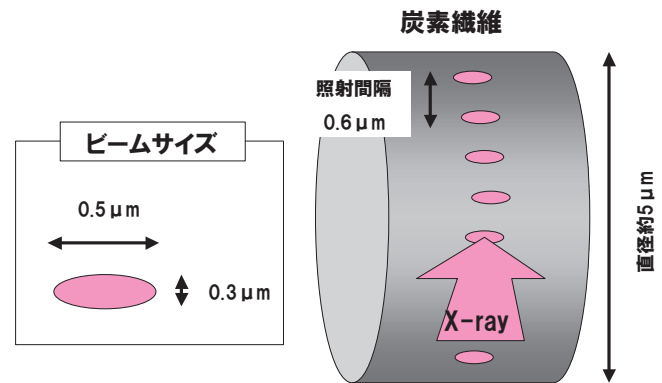


図3. ビームサイズと照射間隔の模式図

### 結果および考察：

図4に弾性率346GPaの繊維表層/中心部の002回折の $\beta$ 方向の1次元プロファイルを示す。繊維表層付近は繊維中央部に比べて分布が狭いことが分かる。つまり半価幅が小さく配向が高いことを示している。尚、「繊維中心部の測定」ではビームが繊維表面から中心部、再度表面を透過するので、繊維全体(表層+中心)の構造情報が得られる。一方、「繊維表層部の測定」ではビームが繊維表層のみをかすめるので、繊維表層(表層のみ)の構造情報が得られる。

図5には弾性率346GPaと252GPaの炭素繊維の繊維表層/中心部の配向度を示す。横軸は繊維中心からの距離を繊維直径で規格化した値である。直径は測定終了後のSEM観察から求めた。その結果、弾性率346GPaの炭素繊維の表層付近の配向度は中心部に比べて高いことが分かった。一方弾性率252GPaの炭素繊維は表層付近と中心部で配向度に差が無いことが分かった。

ESRFの検討[1]で用いられた炭素繊維の詳細な構造情報や物性情報の記載が無いので、今回の結果とは単純に比較できないが、炭素繊維の表層付近と中心部の構造差は製造過程で温度や張力などの環境が異なることによる構造形成過程の違いを表していると考えられる。どの過程が構造形成に影響したかについては今後の課題としたい。

炭素繊維は一般に結晶が配向するほど弾性率が高くなるため、弾性率346GPaの単繊維の表層付近は繊維中心部(繊維全体平均)に比べて弾性率が高くなると考えられる。弾性率の高い炭素繊維ほど、引張力下において単繊維の表層付近に応力が集中することが推定され、今後の材料設計にとって有意義なデータとなった。

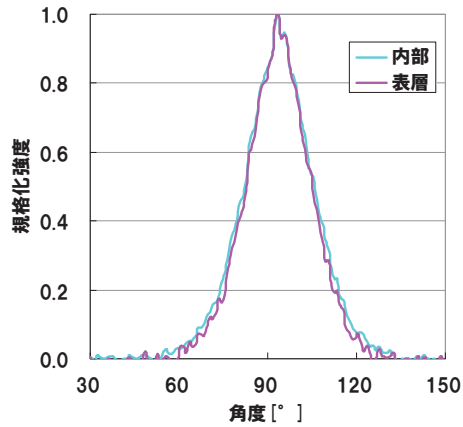


図 4. 弾性率 346GPa の繊維表層/中心部の 002 回折の  $\beta$  方向の 1 次元プロファイル(規格化済み)

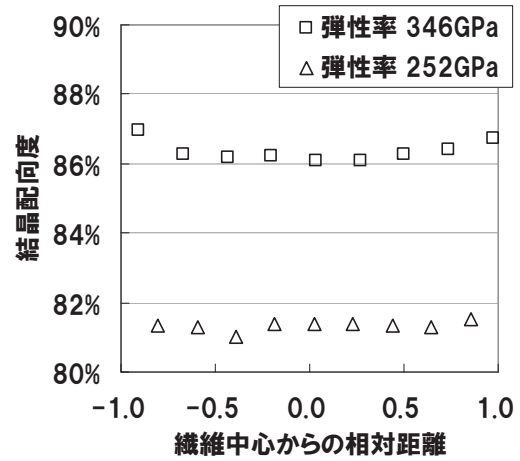


図 5. 繊維表層/中央部の結晶配向度

**今後の課題：**

今回は 002 面の面間隔や結晶サイズについても求めたが、実験室でもとめた炭素繊維束のデータと整合しない傾向にあった。放射光を集束させたことにより高フラックスとなったため、これに伴う構造変化が推定された。今後は露光時間の調整など行い実験精度を高めてゆく予定である。

**参考文献：**

[1] Dieter Loidl ら、Carbon 45(2007)2801-2805