



炭素繊維の構造解析

杉本慶喜 圖子博昭
東京大学 大学院工学系研究科

1. 測定実施日

2014年10月31日 10時 – 14時 (1シフト) , BL8S3
2014年1月23日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL8S3
2014年1月27日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL8S3
2014年3月20日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL8S3
2014年3月24日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL8S3

2. 概要

炭素繊維の高強度化のための指針を得るための、基礎的検討の一環として、繊維束の広角および小角 X 線散乱測定を行った。その結果、精度よく回折および散乱強度分布を測定することができ、炭素繊維の弾性率が高くなるほど、結晶サイズが大きく、ナノボイドの体積分率が小さくなることを確認できた。

3. 背景と研究目的

炭素繊維は高強度・高弾性率の材料であり、宇宙・航空分野からスポーツ用品にいたるまで幅広い分野で使用されている。炭素繊維は現在、市販品で 7 GPa、研究室レベルで 10 GPa の引張強度を有しており[1]、複合材料の更なる高強度・軽量化のために繊維自体の高強度化が望まれている。また、新規前駆体から炭素繊維を製造する試み[2]も活発になってきており、研究競争が激しくなっている。このような情勢の中、現在生産されている炭素繊維や開発中の繊維が製造プロセスの向上によって、どこまで高強度化できるポテンシャルを有しているのかというのは非常に興味のもたれるところである。そのため、われわれは炭素繊維のポテンシャルを評価する手法として、到達可能強度の評価手法を開発した[3, 4]。しかしながら、どのような構造を有する炭素繊維が高い到達可能強度を有するのかは明らかになっていない。そこで、本実験では、基礎検討として炭素繊維の小角 X 線散乱および広角 X 線回折による構

造の評価を行った。

4. 実験内容

試料には市販の 3 種類の炭素繊維を使用した。使用した炭素繊維の物性を Table 1 に示す。繊維束を矩形に成型して台紙に貼り付けることによってサンプルを作製した。広角 X 線回折(WAXD)は波長 0.092 nm , カメラ長 110 cm の条件で , 小角 X 線散乱(SAXS)は波長 0.15 nm , カメラ長 20 cm の条件で実験した。検出器はイメージングプレート(R-AXIS IV++, リガク)を用いた。露光時間は WAXD 測定は 30 秒および SAXS 測定は 10 秒とした。得られたデータは空気散乱と透過率の補正を行って解析した。

Table1 Mechanical properties of carbon fibers

Sample	Tensile strength / GPa	Tensile modulus / GPa
HT PAN-based CF	5.9	290
HM PAN-based CF	4.1	540
Pitch-based CF	3.3	690

5. 結果および考察

炭素繊維の SAXS パターンを Fig. 1 に示す。炭素繊維は繊維軸方向に伸びたナノボイドを有しており ,それを反映して赤道方向にストリークがあることが分かる。このパターンより ,次式を用いてインバリアント Q を計算した[5]。

$$Q = \int_v I(\mathbf{s}) dv_s$$

ここで , $I(\mathbf{s})$ は散乱ベクトル $|\mathbf{s}| = 2\sin\theta/\lambda$ における散乱強度である。インバリアントを炭素繊維の弾性率に対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。炭素繊維の散乱はボイドによるものであることが知られており[5] , インバリアントが大きいとボイドの体積分率が大きいことを示している。今回測定した炭素繊維についても PAN 系 , Pitch 系の炭素繊維に関わらず , 弾性率が高いほど , インバリアントが小さくボイドの体積分率が小さいことが分かった。

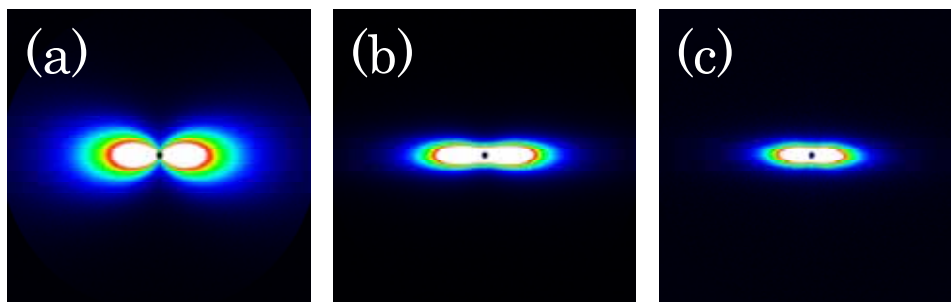


Fig.1 SAXS patterns of (a) HT PAN-based, (b) HM PAN-based and (c) Pitch based carbon fiber. Fiber axis is vertical direction.

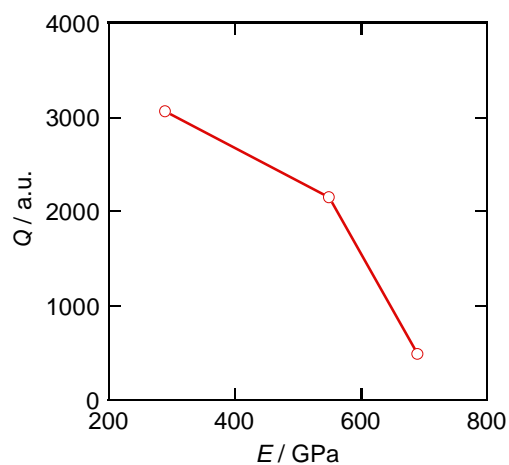


Fig.2 Plots of invariant versus tensile modulus.

炭素繊維の WAXD パターンを Fig. 3 に示す . 炭素繊維は繊維軸方向に高度に配向している炭素網面の積層体から構成されている . この積層体の(002)反射が赤道方向に , 炭素網面の(10)反射が環状に観察され , 弾性率が高いほど明瞭に観察された .

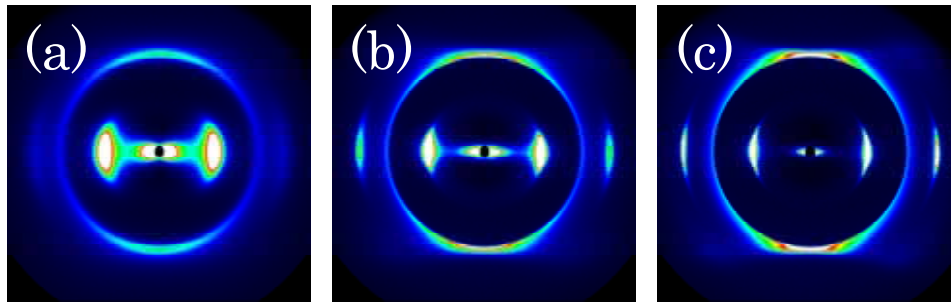


Fig.3 WAXD patterns of (a) HT PAN-based, (b) HM PAN-based and (c) Pitch based carbon fiber. Fiber axis is vertical direction.

シェラーの式から繊維軸方向の炭素網面の広がり $L_{a//}$, 繊維軸に垂直な方向の炭素網面の広がり L_a , 炭素網面積層厚 L_c を計算した結果を Fig. 4 に示す . L_a については , 非対称ピークになることが知られており [6] , 低角度側のピークより結晶サイズを算出した . 弾性率が高いほど , 結晶サイズが大きくなることが確認された . $L_{a//}$ のほうが L_a よりも大きくなっており , これは製造時に繊維が延伸されるため 繊維軸方向に結晶が大きく成長したためと考えられる .

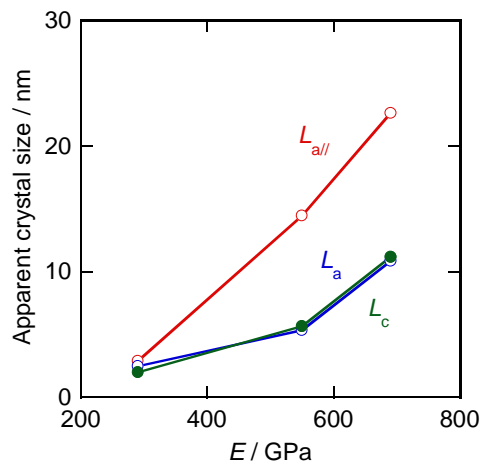


Fig.4 Plots of apparent crystal size versus tensile modulus.

6. 今後の課題

今回の測定を通じて , あいちシンクロトロン光センターにおいても炭素繊維の構造解析を充分行うことが可能であることを確認できた . また短時間で測定できるため、測定点数が多いサンプルの解析に有用である .

今後は , 結晶の乱れの定量的評価や入射 X 線の絶対強度の評価などを行っ

て、炭素繊維の結晶、アモルファス、ポイドの体積分率の評価なども行っていききたいと考えている。

また、今回の得られた結果を基に、炭素繊維の到達可能強度と構造の関係について検討を行っていききたい。

7.参考文献

- [1] 最新 工業化学 革新技术の創出と製品化，東京電機大学出版局(2012).
- [2] "On the Characterization and Spinning of an Organic-Purified Lignin Toward the Manufacture of Low-Cost Carbon Fiber" A. B. Darren, C. G. Nidia, S. B. Frederick, Journal of Applied Polymer Science, 124, pp.227-234 (2012).
- [3] "Reduction in tensile strength of polyacrylonitrile-based carbon fibers in liquids and its application to defect analysis", M. Shioya, H. Inoue, Y. Sugimoto, Carbon 65, pp. 67-70 (2013).
- [4] "炭素繊維の単繊維による特性評価試験（その11） - 炭素繊維の到達可能強度の評価 -"，杉本慶喜，岩下哲雄，藤田和弘，塩谷正俊，影山和郎，日本複合材料会議, 2D-02.
- [5] "Characterization of Microvoids in Polyacrylonitrile-based Carbon Fibres" A. Takaku and M. Shioya, Journal of Materials Science, 21, pp.4443-4450 (1986).
- [6] "炭素化したアクリル繊維の構造" 塩谷正俊，高久明，繊維学会誌，50, pp.433-442 (1994).