



外力下における広角・小角 X 線散乱測定に基づく 炭素繊維複合材料の力学変形挙動解明

Study of Mechanical Deformation Behavior of Carbon Fiber Composites
on the Basis of Wide- and Small-angle X-ray Scattering Measurements
under an External Force

田代孝二¹、山元博子¹、吉岡太陽¹、田原大輔¹、王海¹、小林 貴幸²、
加藤一徳³、酒井久資³

Kohji Tashiro¹, Hiroko Yamamoto¹, Taiyo Yoshioka¹, Daisuke Tahara¹,
Wang Hai¹, Takayuki Kobayashi², Kazunori Kato³, and Hisashi Sakai³

¹豊田工業大学極限材料専攻、²三菱レイヨン(株)大竹研究所基礎解析センター、
³あいちシンクロトロン光センター

¹Department of Future Industry-oriented Basic Science and Materials,
Toyota Technological Institute, ²Corporate Research Laboratories, Mitsubishi
Rayon Co. Ltd., and Aichi Synchrotron Light Center

1. 測定実施日

2013年11月27日10時 – 11月29日18時 (6シフト) , BL8S3
2014年3月5日10時 – 3月7日18時 (6シフト) , BL8S3

2. 概要

これまでに我々は、炭素繊維の引っ張りに伴う試料各場所のグラファイト結晶の変形を、放射光マイクロビームを用いた広角・小角 X 線散乱測定法および顕微ラマン散乱測定によって追跡し、試料の場所ごとに実際に働く応力には極めて大きな不均一性が存在すること、特に極表面部には過大な応力が働き、それが繊維の破壊の重要な引き金になっていることを論じた[1-4]。その成果を踏まえた上で、本研究では、炭素繊維コンポジットに外部から力を加えた場合に生じる内部構造の変化を広角および小角 X 線散乱パターンの変化として捉え、コンポジット内部における構造不均一性と応力不均一分布との関わりを詳しく調べることにした。その実験データに基づき、炭素繊維コンポジットの破壊に及ぼす構造要因を明らかにするとともに、より優れた炭素繊維コンポジット開発の指針とすることを目指した。しかしながら、文献調査の結果、炭素繊維コンポジットの力学変形挙動を X 線散乱データに基づいて微視的観点から捉えた

研究はこれまでにほとんど報告がない。そこで今回は、予備的実験として、特別仕様の炭素繊維コンポジットに曲げ変形を与えた場合に生じる各場所でのグラファイト結晶域の変形を追跡し、応力不均一分布を調べることにした。今回の測定では放射光からの X 線のビームサイズが目的とする大きさより大きかったため、試料の各場所での変形を位置の関数として明らかにすることはできなかった。しかしコンポジット試料の曲げに伴う内側と外側の変形の違いは明瞭に見出すことができ、今後の実験に対する大きなヒントを与えてくれた。

3. 背景と研究目的

愛知県を中心とした自動車産業、航空機産業さらにはスポーツ産業と幅広い分野で利用されている炭素繊維であるが、その応用範囲ならびに使用量は今後さらに急速に拡大されていくと予想されている。炭素繊維は主に、炭素繊維束を接着剤で固めたシート状のコンポジット材料として利用されている。炭素繊維そのものの研究および開発は日本が世界を大きくリードしているが、しかし、このような複合材料となると必ずしもそうではなく、基礎研究も含めて、その展開が強く要望されている。複合材料としての炭素繊維複合材料に関わる重大な検討課題は、炭素繊維と硬化した接着剤の界面での剥離など様々にあるが、界面でこれら 2 種類の高分子がどのような相互作用をし、どのような応力分布をしているのかなど、基礎的な部分が十分には理解されていない。

最近、我々は、放射光 X 線マイクロビームを用いた広角・小角 X 線散乱測定法やラマン分光法を利用し、張力下での炭素繊維そのものの力学変形挙動を追跡してきた[1-4]。そして単繊維中での応力の不均一分布について詳細な検討を加えた。図 1 に示すよう

に、単繊維の中心部分(コア)、表層部(スキン)そしてナノメートル厚さの極表層部に、相当に異なる応力が働くことを明らかにした。例えば、仮に極表層部分に欠陥があれば、張力印加に伴って、この部分から容易に破断が起こり始める可能性が

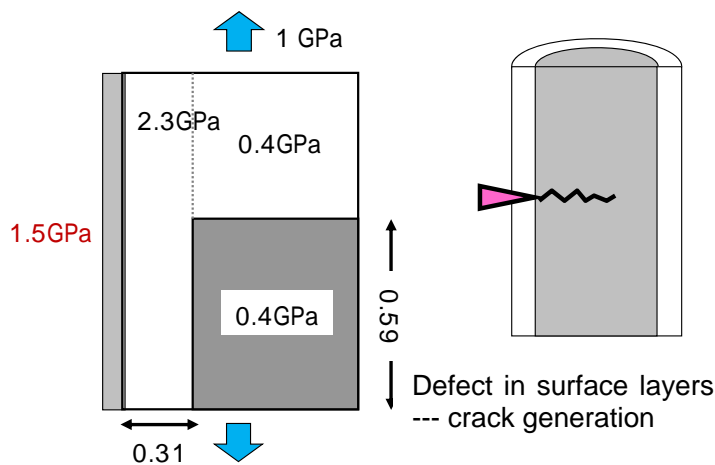


Fig. 1 Heterogeneous stress distribution in a single carbon fiber subjected to a tensile stress of 1 GPa [1-4].

ある。この、炭素繊維内部における応力不均一分布に関する研究は SPring-8 の Research Frontiers にも取り上げられ、大いに注目された。このように、我々は、炭素繊維そのものについて力学変形挙動を調べてはきたが、これらの知見と経験を生かして、上記の複合材料中での炭素繊維の変形挙動を「応力不均一分布」、「接着剤との相互作用」など様々の観点から詳しく検討していくこと、これが本研究における目的である。

そのためには、(i) 炭素繊維複合材料を変形させた時の、各部分における広角、小角 X 線散乱パターンの変化を詳細かつ高い定量性でもって調べるとともに、(ii) (出来れば) ラマン散乱測定も同時に行い、(iii) それらのデータ解析から応力不均一分布を調べるとともに、炭素繊維だけの場合の応力不均一分布と比較することによってグラファイト表面と接着剤との界面における相互作用について解明することが必要となる。この種の研究は文献では殆ど見つかることのできない新しい実験である。産業利用を重視しているあいちシンクロトロン光センターにおける一つの重要な研究課題として挑戦することにした。

具体的には、複合材料に引っ張り、曲げなどの変形操作を加え、その変形時の広角、小角 X 線散乱パターンを測定する訳であるが、サブミクロンサイズの X 線ビームをコンポジットの様々な場所に照射し、変形の様子を位置の関数として明らかにすることが望まれる。あいちシンクロトロン光センターのビームライン 8S3 においては、現在、利用できる X 線ビームのサイズは $1.5 \times 0.6 \text{ mm}^2$ である。我々が目的とするサイズからすると大きい。そこで、今回の実験は予備実験として位置づけ、変形させたコンポジット試料板の外側と内側でのグラファイト結晶の変形の様子について広角および小角 X 線散乱パターンを測定し、どの程度の精度で変形の追跡が可能であるのかを探ることにした。またレーザー光を照射し、ラマンピークのシフトやプロファイル変化を調べることも必要であるが、今回は行っていない。

4. 実験内容

実験は、小角 X 線散乱測定専用ビームライン 8S3 にておこなった。変形させた炭素繊維コンポジットにおけるグラファイト結晶ならびに結晶と非晶の組み合わせさせた高次構造の両方の変化を眺めるために、広角 X 線回折 (WAXD) と小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を同時に行うことにした。そのために、図 2 に示すように、WAXD 測定用に Pilatus100k を試料位置近くにセットした。また約 2.5m 下流側

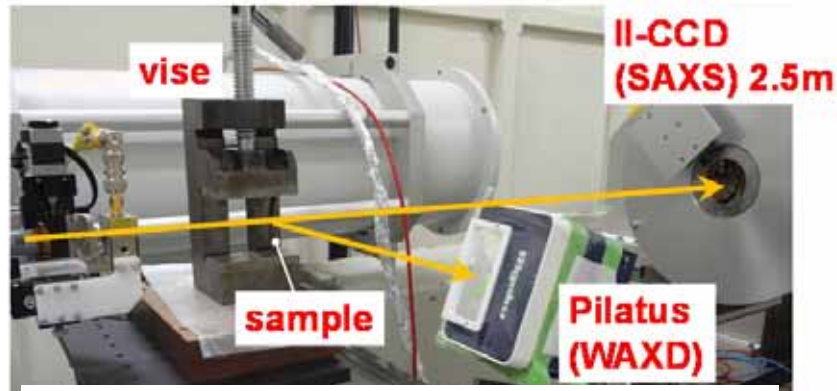


Fig. 2 Setting up of experimental system. The sample was compressed by using a vise along the vertical direction.

に真空パスを經由して SAXS 用の検出器(イメージンテンシファイアー付き CCD カメラ)をセットした。X 線波長は 0.92 Å である。試料は本実験のために特別に作成したもので、炭素繊維を一方向にのみ並べエポキシ樹脂で固めた厚さ約 0.7mm のコンポジット板である。この試料を繊維軸方向およびそれに垂直な方向に短冊状に切り出し、図 2 のように万力で上下方向から圧縮させた。入射 X 線ビームのサイズが水平方向に 1.5mm、鉛直方向に 0.6mm であるため、試料の各部分で細かく測定していくことはできなかつたため、X 線ビームを試料板の中心部分だけではなく、試料板の外側および内側のエッジに近いところに入射させることで、圧縮変形によって湾曲した試料断面の外側における伸びと内側の縮みに応じた X 線散乱パターンを測定することにした。X 線露光時間は、WAXD で 180 秒、SAXS で 1 秒(100m 秒露光を 10 回積算)とした。

5. 結果および考察

図 3 に一例として、炭素繊維軸方向に圧縮、湾曲させた試料の 3 箇所における SAXS および WAXD パターンを示す。WAXD パターン中のデバイ・シェラーリングはカメラ距離補正用の Si 粉末の X 線回折ピークである。各 WAXD パターン中心を通る子午線に沿って一次元プロファイルを求め、散乱角に対してプロットした結果を図 4 に示す。この図には、グラファイト結晶の 100+101 反射から求めた結晶歪、つまり炭素繊維軸方向のグラファイト面に沿った変形(図 5)を、試料の歪と比較した結果も示してある。試料を圧縮させるにつれて、試料内側ではグラファイト結晶の網面に沿った圧縮が、そして外側では結晶の伸びが生じていることが明らかに見えている。中心ではほとんど変化がないことも確認できた。これ以外にも、炭素繊維軸に沿った圧縮に伴う 002 反射の変

化（図5参照）炭素繊維軸に垂直な方向での圧縮に伴う002反射の変化も測定し、やはり試料の中心、内外での結晶域の変形の違いを検出することができた。これらの変化に伴ってSAXSパターンの変化も見られているが、現在解析中である。

試料を連続体とみなした場合、圧縮に伴って湾曲した試料の外側での伸び、内側での縮みが生じるが、今回は、試料内部における結晶部分の変形についても、対応した圧縮と伸びが起きていることが明瞭に検出できた。数メートルに及ぶ長い炭素繊維を含む

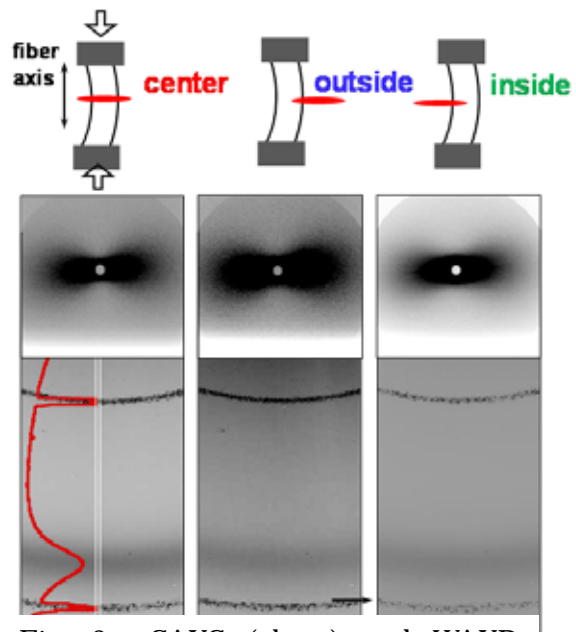


Fig. 3 SAXS (above) and WAXD patterns measured for a carbon fiber composite sample compressed along the vertical direction or in parallel direction to the fiber axis.

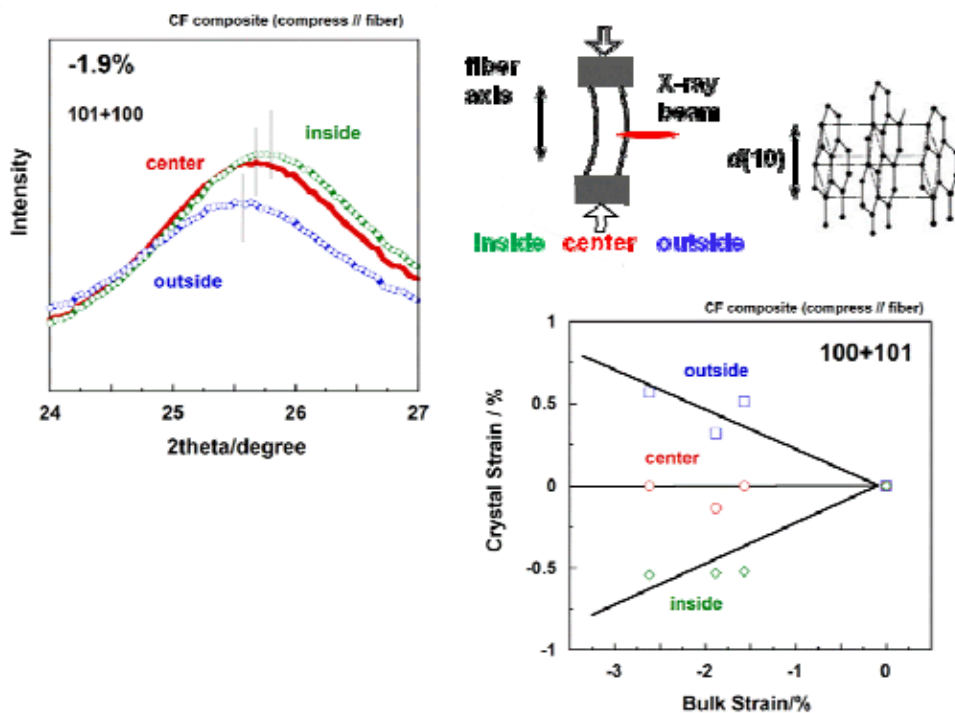


Fig. 4 WAXD peak shifts detected for the 10 (100+101) reflection of graphite crystal in the various parts of the composite sample, which was caused by compressing the bulk sample along the fiber direction. The right-side plot shows the relation between the crystalline strain and bulk sample strain.

コンポジットを用いており、実験試料片の全体を繊維は貫通しているが、バルクな試料の圧縮に伴って、その方向に大きな繊維の滑りと湾曲が起こる。バルクな試料の圧縮、伸縮の大きさに比べると結晶内部での圧縮、伸縮の程度は一桁小さい。炭素繊維の内部においては、結晶に比べて非晶の変形が大きく生じている。

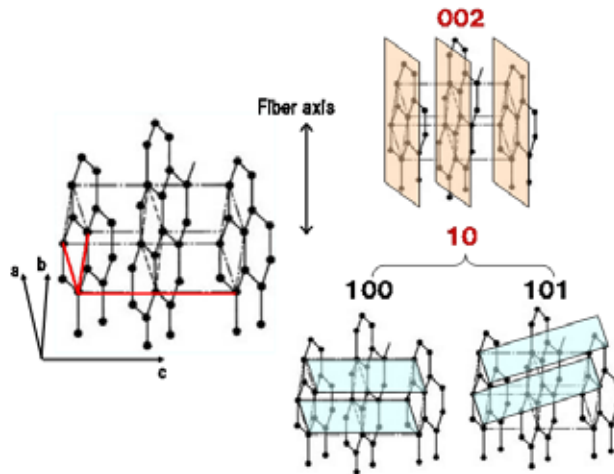


Fig. 5 Illustration of graphite crystal structure and the corresponding crystal planes.

6. 今後の課題

従来、このような、コンポジット試料の変形と試料内部の結晶の変形を比較した試みは皆無で、今回初めて両者の比較が可能であることが判明した。炭素繊維およびその複合材料については、その性能を如何に高く引き上げていけるかが産業界にとって極めて重要な課題であるが、本研究がそのための基本情報として貢献できることを期待している。

今後はマイクロビームを用いた詳細な測定を行い、コンポジット試料の各部分における結晶変形の不均一性を調べるとともに、炭素繊維単独の場合の変形に関するこれまでの我々の知見を取り入れることで、接着界面における炭素繊維の滑りや繊維内部での結晶変形の様子を定量的に解析していく必要がある。

7. 参考文献

- [1] T. Kobayashi, K. Sumiya, Y. Fukuba, M. Fujie, T. Takahagi, and K. Tashiro, *Carbon*, **49**, 1646 (2011).
- [2] T. Kobayashi, K. Sumiya, Y. Fujii, M. Fujie, T. Takahagi, and K. Tashiro, *Carbon*, **50**, 1163 (2012).
- [3] T. Kobayashi, K. Sumiya, Y. Fujii, M. Fujie, T. Takahagi, and K. Tashiro, *Carbon*, **53**, 29 (2013).
- [4] T. Kobayashi and K. Tashiro, *SPRING-8 Research Frontiers 2012*, **1**, 120 (2013).