T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	炭素繊維の構造と力学物性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	塩谷正俊
Author(English)	MASATOSHI SHIOYA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1806号, 授与年月日:1987年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第1806号, Conferred date:1987/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

炭素繊維の構造と力学物性に関する研究

指導教官　高久　明　教授

東京工業大学
理工学研究科　有機材料工学専攻

塩谷　正俊

第１章　緒論　1

１－１　炭素繊維の製造方法　2
１－２　炭素繊維の構造および力学物性の評価　5
１－３　本研究の目的と論文の概要　7

第２章　繊維状物質の平面格子結晶による広角Ｘ線回折　12

２－１　緒言　13
２－２　広角Ｘ線回折強度分布　15
２－２－１　結晶子による広角Ｘ線回折強度分布　15
２－２－２　結晶子の集合体による（hk）回折強度分布　21
２－２－３　炭素繊維の（hk）回折強度分布のシミュレーション　28
２－３　結晶構造の推定方法　36
２－３－１　（hk）回折線　36
２－３－１－１　（hk）回折強度分布　36
２－３－１－２　格子間隔　37
２－３－１－３　格子平面間の乱れ　37
２－３－１－４　格子平面のサイズ　40
２－３－２　（00ℓ）回折線　42
２－３－２－１　（00ℓ）回折強度分布　42
２－３－２－２　積層の面間隔　46
２－３－２－３　積層の乱れおよび積層厚　46
２－３－２－４　結晶配向度　47
２－３－２－５　結晶体積分率　47
２－３－３　結晶構造を推定するための手順　48
２－４　測定と結果　52
２－４－１　測定　52
２－４－２　結果　52
２－５　結言　59

第３章　繊維状物質のミクロボイドによる小角Ｘ線散乱　61

３－１　緒言　62
３－２　小角Ｘ線散乱強度分布　63
３－３　ボイド構造の推定方法　67
３－３－１　ボイドの体積分率　67
３－３－２　ボイドの平均長さ　68
３－３－３　ボイドの平均断面積および平均慣性半径　69
３－３－４　ボイドの平均厚さ　73
３－３－５　単位断面積あたりのボイド数　77
３－３－６　ボイド断面サイズの分布　77
３－３－７　その他の光学系を用いて得られる情報　80
３－４　絶対強度の測定方法　82
３－５　測定と結果　86
３－５－１　測定　86
３－５－２　結果　86
３－６　結言　95
３－Ａ　付録　96

第４章　繊維強化一方向複合材料の引張強度　99

４－１　緒言　100
４－２　単繊維および繊維束の引張強度の理論的考察　102
４－３　ストランドの引張強度の理論的考察　104
４－３－１　破断モデル　104
４－３－２　無効繊維長　106
４－３－３　ストランドの引張強度　111

４－４　試料および測定　113
４－４－１　試料　113
４－４－１－１　炭素繊維　113
４－４－１－２　マトリックス樹脂　113
４－４－１－３　複合材料の作製　113
４－４－２　測定　114
４－４－２－１　単繊維引張試験　114
４－４－２－２　マトリックス樹脂の引張試験　114
４－４－２－３　層間せん断試験　115
４－４－２－４　ストランドの引張試験　115
４－５　測定結果　117
４－５－１　単繊維引張強度　117
４－５－２　層間せん断強度　117
４－５－３　ストランドの引張弾性率および引張強度　121
４－６　理論と測定の対応　124
４－７　結言　130

第５章　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の構造と力学物性　132

５－１　緒言　133
５－２　試料および測定　135
５－２－１　試料　135
５－２－２　測定　135
５－２－２－１　広角Ｘ線回折　135
５－２－２－２　小角Ｘ線散乱　135
５－２－２－３　密度　135
５－２－２－４　力学物性　136

５－３　ボイドの構造　137
５－３－１　小角Ｘ線散乱パラメータから推定される量　137
５－３－２　ボイドの断面形状および断面サイズ　137
５－３－２－１　楕円断面モデル　137
５－３－２－２　断面サイズ分布モデル　139
５－３－３　ボイド断面の電子密度分布　146
５－３－４　ボイドのサイズ　150
５－４　炭素繊維の構造　152
５－４－１　結晶　152
５－４－２　ボイド　157
５－４－３　構造要素の体積分率および密度　168
５－４－４　力学物性　173
５－５　結論　176
５－Ａ　付録　178
５－Ａ－１　サイズパラメータの定義　178
５－Ａ－２　楕円断面モデル　179
５－Ａ－３　断面サイズ分布モデル　180
５－Ａ－４　ボイド断面の電子密度分布　180

第６章　PAN 系炭素繊維製造工程における構造および力学物性の発現　183

６－１　緒言　184
６－２　試料および測定　186
６－２－１　試料　186
６－２－１－１　繊維　186
６－２－１－２　熱安定化処理　186
６－２－１－３　炭素化処理　186
６－２－１－４　熱安定化処理条件および炭素化処理条件　189

6－2－2　測定　189
6－2－2－1　元素分析　189
6－2－2－2　広角X線回折　192
6－2－2－3　小角X線散乱　192
6－2－2－4　密度および線密度　192
6－2－2－5　引張試験　193
6－3　熱安定化処理による PAN 繊維の構造変化　194
6－3－1　密度　194
6－3－2　結晶および長周期構造　194
6－3－3　ボイド　201
6－4　炭素繊維の構造と力学物性に及ぼす炭素化温度の影響　206
6－4－1　構成元素　206
6－4－2　結晶　206
6－4－3　ボイド　208
6－4－4　無秩序領域　221
6－4－5　密度および断面積　224
6－4－6　力学物性　224
6－5　炭素繊維の構造と力学物性に及ぼす炭素化時間の影響　229
6－5－1　結晶　229
6－5－2　ボイド　229
6－5－3　構造要素の分率および密度　240
6－5－4　断面積および力学物性　240
6－6　炭素繊維の構造と力学物性に及ぼす熱安定化条件の影響　250
6－6－1　熱安定化処理条件の異なる炭素繊維の構造　250
6－6－1－1　結晶　250
6－6－1－2　ボイド　250
6－6－1－3　構造要素の分率および密度　250
6－6－1－4　引張弾性率　264
6－6－2　最適熱安定化条件　264
6－7　結言　273

第７章　総括　276

第１章　緒論

1-1　　炭素繊維の製造方法

炭素繊維は比強度、比弾性率が著しく高く耐疲労性に優れているために、先進繊維複合材料として広範囲に利用されている。補強繊維複合材料に利用される繊維には複合材料の用途によって種々の特性が要求され、これに応じて炭素繊維にも高強度型および高弾性型などの高性能グレード品や汎用グレード品といった様々なタイプの繊維が開発されている。また、炭素繊維は耐熱性、耐蝕性、電気伝導性、熱伝導性などの点で他の有機繊維にはみられない特徴ある性能を有しているので、その利用分野は多岐に渡っている。

炭素材料は、約 2000 ℃ 以上の高温でなければ塑性変形が起こらず、また化学的に最も安定な材料の一つであって適当な溶剤が存在しない。このため炭素繊維は従来の合成繊維と同様な方法で炭素材料を紡糸して製造することが困難であり、有機繊維の炭素化や揮発性物質からの気相成長によって製造される。炭素繊維の出発原料としてはポリアクリロニトリル (PAN)、レーヨン、ポリビニルアルコール、ポリアセチレン、リグニン、アラミド、ポリアミド、ポリイミド、などの高分子物質、ピッチ、フルフリールアルコールなどの溶融性低分子物質、ベンゼン－水素混合気体のような揮発性低分子物質などが挙げられるが、現実に市販されている製品の原料として用いられているものは PAN 繊維、レーヨンならびにピッチである。これらの原料からの炭素繊維を製造する工程の概略を図1-1 に示す。

この中で特に PAN 繊維は軟化点以下の温度で容易に閉環して耐炎化構造を形成し、また最終的に得られる炭素の収率が高く、さらに三大合成繊維の一つとして紡糸技術の蓄積があることから、炭素繊維の出発原料として主な位置を占めている。PAN 繊維そのものは熱可塑性が顕著であるが、200～300 ℃ 程度の比較的低温の空気中で熱処理することにより分子鎖の環化および分子間の架橋が生じ[1],[2]さらに高温の処理に耐え得るような不融性が付与される。この熱安定化処理は炭素繊維製造過程の中で最も長い処理時間を必要とし、また最終的に得られる炭素繊維の力学的性質は熱安定化処理に於ける温度－時間条件や延伸操作によって非常に大きな影響を受ける[2],[3]。熱安定化された繊維はさらに不活性ガス中に於いて 1000 ℃ 以上の高温で熱処理される。この炭素化過程によって炭素以外の元素が除去されるとともに平面的に広がった分子構造が形成され、力学物性をはじめとする種

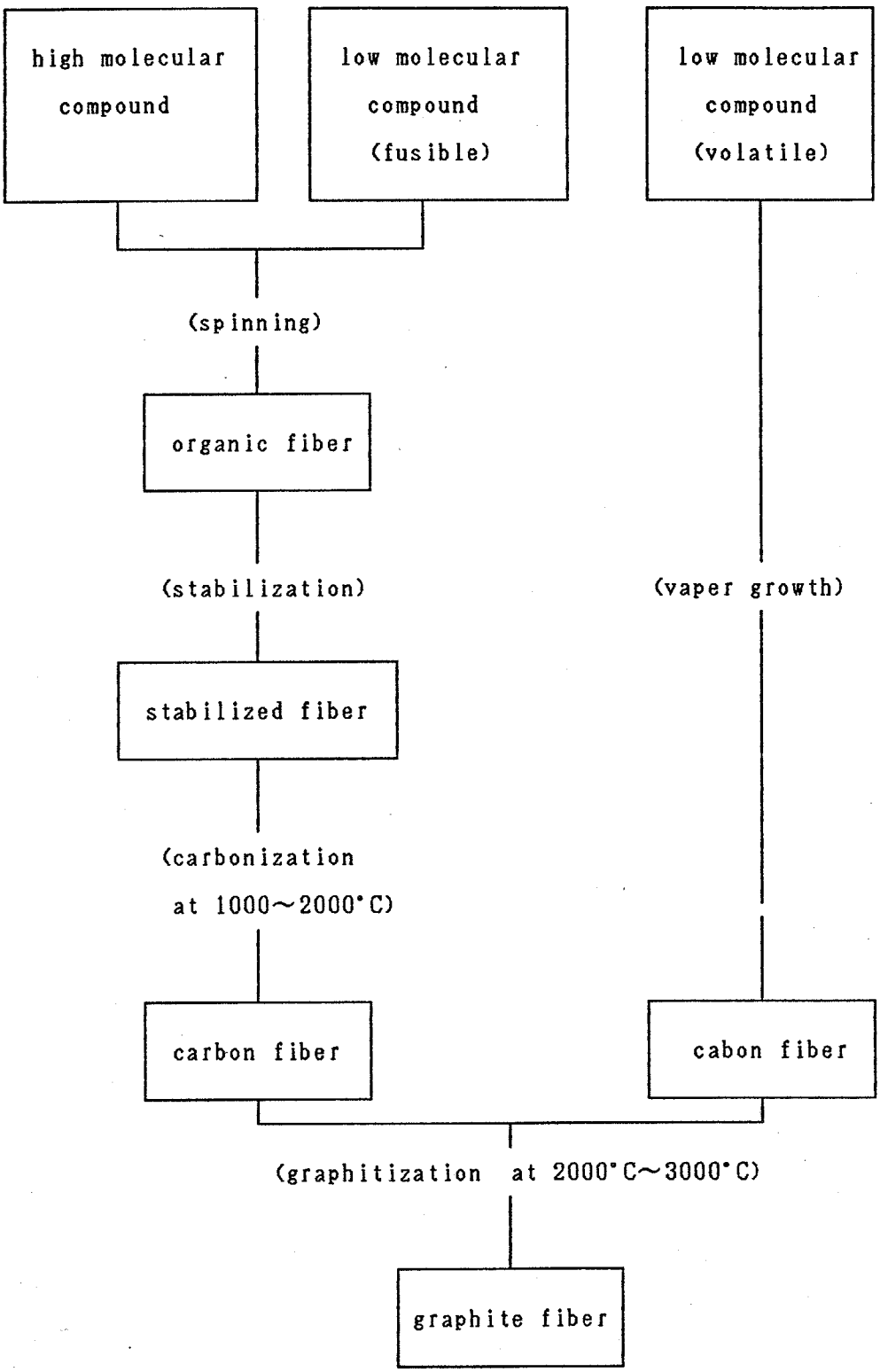


図1-1　炭素繊維製造プロセスの概略

々の性能が付与される。

PAN 系炭素繊維製造工程に於ける構造および力学物性の発現機構を明らかにすることは、使用目的に応じて必要とされる特性を有効に発現する上でも、また製造工程の短縮化および効率化を図る上でも重要である。これに加えて、他の物質を出発原料として炭素材料を得ようとする場合や従来とは別のルートを経由して炭素材料を製造しようとする場合の基礎的知見として、代表的な炭素繊維である PAN 系およびピッチ系炭素繊維の製造工程での炭素化機構を把握することは重要である。PAN 繊維の熱安定化処理に於ける構造変化の速度過程に関しては既に詳細な検討がなされている[4],[5]。

1-2　炭素繊維の構造および力学物性の評価

炭素繊維特有の性質の多くは、繊維が平面状の巨大な分子によって構成されていることに起因している。それぞれの分子は炭素原子の正六角環が平面内で多数連なった網目構造をとっており、これらの炭素網面が互いに平行に積層して微結晶を構成する。微結晶はさらに繊維軸の周りに選択配向を持って集合して繊維構造を形成している[6]-[8]。炭素に繊維状の形態を付与することは、炭素網面が繊維軸と平行になるような微結晶の選択配向を促し、これによって炭素固有の特性に加えて新たな性質が発現する。炭素繊維の主要な性質である引張弾性率を例にとると、炭素繊維を構成する微結晶を炭素網面と平行に引っ張った場合の弾性率は 1060 GPa と極めて大きいが、網面と網面を平行にずらすときのせん断弾性率はおおよそ数 GPa 程度である[9],[10]。炭素を繊維状として炭素網面が繊維軸と平行になるように配向させることにより、炭素網面の引張弾性率が繊維の引張弾性率に有効に利用され高弾性率が発現される[9]。

炭素繊維の構造ならびに力学物性に関しては、いくつかのきわだった特徴がある。まず、炭素繊維の結晶は炭素網面が互いに平行に積層している点では黒鉛結晶と類似した構造であるが、網面間の積層の乱れが著しく大きい点で異なっている[6]。炭素網面間の乱れが炭素繊維の力学物性に顕著な影響を及ぼすことが実験的に示されている[12]。また、炭素繊維の内部には顕微鏡で観察することのできるようなサイズの大きなボイド[13]-[16]や小角X線散乱で捕らえられるようなミクロボイド[12],[13]、さらに格子の欠陥[19]などが存在している。このような多数のボイドや欠陥の存在は炭素繊維の高次構造の特徴であり、繊維の引張強度を支配する一つの要因である[13],[19]-[21]。さらに他の有機繊維と比較して脆性が顕著であり、引張強度の試長依存性が強く、引張強度の分布が広いことも炭素繊維の特徴である[22]-[24]。

炭素の構造を解析する手段としてX線回折、制限視野電子線回折、高分解能電子顕微鏡、ラマン分光法などが挙げられるが[25]-[37]、中でもX線回折は最も古くから用いられている方法であって、炭素の平均的な構造を定量的に評価するためには有効な手段である。広角X線回折からは結晶に関する情報が得られ、炭素網面内の格子定数、網面の面間隔、網面間の積層の乱れ、網面の広さ、積層の厚さ、配

向度、黒鉛化度などを推定するための方法が数多く提案されている[38]-[50]。一方小角X線回折からはミクロボイドに関する知見が得られ、ボイドのサイズやその分布、体積分率などを評価する方法が検討されている[51]-[54]。しかし、これらの解析方法の多くはカーボンブラックや粉末試料のような等方的散乱体を対象としている。そこで炭素繊維内の結晶やミクロボイドを解析する場合には、繊維を粉砕して得た粉末試料を測定に用いる場合が多い。しかしながら炭素繊維は脆性が顕著であるために、繊維を粉砕する際に構造が破壊される可能性が高い。また、等方化することによって繊維軸に対する構造の異方性に関する情報が失われてしまう。異方性を保持したままの配向試料からのX線回折を解析する方法はいくつか提案されているが[54]-[58]、先に示した炭素繊維構造の特異性が充分には考慮し尽くされてはいないのが現状である。

炭素繊維の引張強度は通常、単繊維試験ないしは樹脂含浸繊維束試験によって評価される。測定が容易であることおよび繊維が実際に使用される状態に近いことを考慮すると、樹脂含浸繊維束試験によって引張強度を評価することが好ましい。しかし、樹脂含浸繊維束試験では、樹脂特性や樹脂と繊維の接着性ならびに繊維含有率によって測定される強度が異なる。また、単繊維試験でも、測定強度が試長に依存して大きく変化する。従って、樹脂含浸繊維束試験によって繊維の引張強度を評価するためには、樹脂含浸繊維束の引張強度が繊維および樹脂単体のどのような特性に依存して決まるかを充分に把握する必要がある。

1-3　本研究の目的と論文の概要

炭素繊維は当初から、航空機の性能を向上させるための、軽くて高弾性な材料を目標に開発が進められてきた。現在では、航空宇宙分野はもとより、海洋開発、原子力、陸上輸送、建材、各種機械部材などの分野や、スポーツ、レジャー用品、アスベスト代替材料などの分野で需要が一段と伸びつつある。このような動向は、新素材開発に対する社会の要求の高さが物語っているように、今後ますます顕著になると思われる。これにともなって、より優れた性能の炭素繊維が要望され、また製造プロセスの合理化が計られていくであろう。さらに、経済性を求めて現在利用されている以外の原料も模索されるであろう。これらの開発をより短期間に効率的に行うためには、複雑な製造プロセスにおける繊維形成機構を明らかにしていく必要があるが、これにはまず構造、物性の適切な解析手法を持つことが必要である。しかしながら現状では、すでに述べたごとく、構造、物性の解析方法は充分であるというには程遠い状態である。そこで本論文では、炭素繊維の構造および力学物性の合理的な解析方法を与え、これらの方法を応用して基本的な炭素繊維製造プロセスに関し、種々のプロセス要因と、製造される繊維の構造および力学物性の関係を明らかにすることを目的とした。すなわち本論文では、まず炭素繊維繊維束からの広角および小角X線散乱によって得られる構造パラメータについて理論的に検討した。また樹脂含浸繊維束の引張強度と単繊維の引張強度の対応関係を理論的に明らかにした。これらの解析結果を用いて種々の炭素繊維の構造と力学物性を評価し、出発原料による構造の相違について考察した。さらに、 PAN 系炭素繊維の製造過程に於ける構造および力学物性の変化を測定し、製造過程に於ける構造形成について検討した。これらの結果は所要の物性を有する炭素繊維を製造する上で有用であるのみならず、有機物の炭素化機構を解明する上で重要である。

本論文の構成は以下のごとくである。

第２章では、炭素繊維内の結晶子による広角Ｘ線回折強度を検討する。炭素繊維繊維束からの広角Ｘ線回折強度分布は、炭素網面間の乱れの程度、結晶サイズ、配向度、測定方向によって顕著に変化する。そこで、広角Ｘ線回折強度分布をこれらの結晶パラメータの関数として表現する。さらに、広角Ｘ線回折強度分布から結晶パラメータを決定する方法を示す。

第３章では、炭素繊維に含まれるミクロボイドによる小角Ｘ線散乱強度を検討する。炭素繊維繊維束の小角Ｘ線散乱強度分布から繊維軸に垂直なボイド断面のサイズおよびその分布、ボイドの体積分率、ボイド内部の電子密度の状態を推定する方法を示す。

第４章では、炭素繊維強化一方向複合材料の引張強度を検討する。繊維強化一方向複合材料の引張強度を、複合材料を構成する繊維、マトリックス樹脂ならびに両者の界面の力学的パラメータの関数として記述し、樹脂含浸繊維束試験によって得られる引張強度と単繊維試験によって得られる引張強度の対応関係を明らかにする。

第５章では、第１章から第３章で得られた解析方法を種々の PAN 系およびピッチ系炭素繊維に適用し、これらの繊維の構造および力学物性を評価する。また、炭素繊維の構造と物性の関連ならびに出発原料と繊維構造の関連について考察する。

第６章では、第１章から第３章で得られた解析方法に基づいて、 PAN 系炭素繊維製造過程における構造ならびに力学物性の発現機構について検討する。 PAN 繊維を種々の温度－時間条件で熱安定化して PAN 繊維の構造変化を調べる。また、種々の温度および時間で炭素化して得た炭素繊維の構造および力学物性から、炭素化過程に於ける繊維構造の形成を調べる。炭素繊維に及ぼす熱安定化処理の影響を調べるために、種々の処理条件で熱安定化した PAN 繊維から炭素繊維を試作して、その構造ならびに力学物性を評価する。

第７章は総括であり、各章で得られた結果を各章ごとに順を追って要約する。

引用文献

(1) P. J. Goodhew, A. J. Clarke and J. E. Bailey, Mat. Sci. Eng., 17, 3 (1975).

(2) W. Watt and W. Johnson, Appl. Polym. Simp., No.9, 215 (1969).

(3) A. Takaku, T. Hasimoto and T. Miyosi, J. Appl. Polym. Sci., 30, 1565 (1985).

(4) A. Takaku, T. Kobayashi, S.Terui, N. Okui and J. Shimizu, Fibre Sci. Tech., 15, 87 (1981).

(5) A. Takaku, S. Terui, C. Suzuki and J. Shimizu, Fibre Sci. Tech., 16, 237 (1982).

(6) R. Perret and W. Ruland, J. Appl. Cryst., 3, 525 (1970).

(7) A. Fourdeux, R. Perret and W. Ruland, Int. Conf. Carbon Fibres, Their Composites and Applications, The Plastics Institute, Lond., No.9, (1971).

(8) D. J. Johnson, Chemistry and Industry, 18, 692 (1982).

(9) W. Ruland, Appl. Polym. Symp., No.9, 293-301 (1969).

(10) O. L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence and T. Weng, J. Appl. Phys., 41, 3373 (1970).

(11) R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc., Lond., A209, 196 (1951).

(12) L. Fischer and W. Ruland, Colloid and Polymer Sci., 258, 917-922 (1980).

(13) J. W. Johnson, Appl. Polym. Symposia, No.9, 229 (1969).

(14) J. V. Sharp and S. G. Burnay, Int. Conf. Carbon Fibers, Their Composite and Applications, The Plastics Institute,Lond., No.10 (1971).

(15) S. Chwastiak, J. B. Barr and R. Didchenko, Carbon, 17, 49 (1979).

(16) S. C. Bennett, D. J. Johnson and W. Johnson, J. Mat. Sci., 18, 3337 (1983).

(17) D. J. Johnson and C. N. Tyson, J. Phys. D, 2, 787 (1969).

(18) D. J. Johnson and C. N. Tyson, J. Phys. D, 3, 526 (1970).

(19) W. N. Reynolds and J. V. Sharp, Carbon, 12, 103 (1974).

(20) C. N. Tyson, J. Phys. D; Appl. Phys., 8, 749 (1975).

(21) W. N. Reynolds and R. Moreton, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A294, 451 (1980).

(22) J. W. Hitchon and D. C. Phillips, Fiber Sci. and Tech. 12, 217 (1979).

(23) Z. Chi, T. Chou and G. Shen, J. Mat. Sci., 19, 3319 (1984).

(24) P. F. McMahon, ASTM STP 521, 367 (1973).

(25) B. J. Wicks and R. A. Coyle, J. Mat. Sci., 11, 376 (1976).

(26) W. Ruland, Chemistry and Physics of Carbon, Vol.4, (New York, Marcel Dekker, Inc., 1968).

(27) W. Ruland, J. Polym. Sci. C, 28, 143 (1969).

(28) R. Perret and W. Ruland, J. Appl. Cryst., 2, 209 (1969).

(29) C. N. Tyson and J. R. Marjoram, J. Appl. Cryst., 4, 488 (1971).

(30) R. Perret and W. Ruland, J. Appl. Cryst., 3, 525 (1970).

(31) D. J. Johnson, Phil. Trans. R. Soc. Lond., A294, 443 (1980).

(32) S. C. Bennett, D. J. Johnson and R. Murray, Carbon, 14, 117 (1976).

(33) D. Crawford and H. Marsh, J. Microscopy, 109, 145 (1977).

(34) M. Guigon, A. Oberlin and G. Desarmot, Fiber Sci. and Tech., 20, 55 (1984).

(35) M. Guigon, A. Oberlin and G. Desarmot, Fiber Sci. and Tech., 20, 177 (1984).

(36) F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Chem. Phys., 53, 1126 (1970).

(37) F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Comp. Mat., 4, 492 (1970).

(38) B. E. Warren, Phys. Rev., 59, 693 (1941).

(39) S. Hendricks, Chem. Phys., 10, 147 (1942).

(40) R. E. Franklin, Acta Cryst., 3, 107 (1950).

(41) R. E. Franklin, Acta Cryst., 4, 253 (1951).

(42) C. R. Houska and B. E. Warren, J. Appl. Phys., 25, 1503 (1954).

(43) L. E. Alexander and E. C. Sommer, J. Phys. Chem., 60, 1646 (1956).

(44) R. Diamond, Acta Cryst., 10, 359 (1957).

(45) R. Diamond, Acta Cryst., 11, 129 (1958).

(46) J. R. Townsend, Acta Cryst., 12, 806 (1959).

(47) M. A. Short, Acta Cryst., 14, 486 (1961).

(48) M. A. Short and P. L. Walker, Jr., Carbon, 1, 3 (1963).

(49) W. Ruland, Acta Cryst., 18, 992 (1965).

(50) B. E. Warren and P. Bodenstein, Acta Cryst., 20, 602 (1966).

(51) G. Porod, Kolloid Z., 124, 83 (1951).

(52) A. Guinier and G. Fournet, Small-Angle Scattering of X rays, (Wiley, New York, 1955).

(53) W. S. Rothwell, J. Appl. Phys., 39, 1840 (1968).

(54) R. Perret and W. Ruland, J. Appl. Cryst., 1, 308 (1968).

(55) O. J. Guentert and S. Cvikevich, Carbon, 1, 309 (1964).

(56) W. Ruland, J. Appl. Phys., 38, 3585 (1967).

(57) W. Ruland and H. Tompa, Acta Cryst., A24, 93 (1968).

(58) W. Ruland and H. Tompa, J. Appl. Cryst., 5, 225 (1972).

第２章　　炭素繊維の広角Ｘ線回折

2-1　　緒言

難黒鉛化性炭素と呼ばれるカーボンブラック、熱分解炭素、炭素繊維などの結晶は、炭素網面が互いに平行ではあるが、炭素網面間のずれがランダムである状態で積層した構造を取る[1]。しかしながら炭素材料の中には隣接する炭素網面間の面内方向の変位に規則性がみられるものもあり、これらを易黒鉛化性炭素と呼ぶ[2]-[4]。有機物を炭素化ないしは黒鉛化して得た炭素材料に於ける網面の変位に規則性が生ずるか否かは、熱処理過程での熱履歴のみならず出発原料の構造に依存して決まる[2]。

網面がランダムにずれた結晶の広角X線回折像には（00ℓ）および（hk）回折線のみが生じ、一般の（hkℓ）回折線は見られない。（hk）回折線の特徴は、強度分布が著しく非対称な点にある[1]。面内方向の網面間の規則性が増すにつれて、非対称な（hk）回折線が対称性のより高い（hk0）回折線へと変化していくと共に、それまでは見られなかった（hkℓ）回折線が生ずるようになる[5]。

網面間のずれがランダムである結晶が空間内でランダムに分布した試料からの回折強度分布は Warren によって最初に解析された[1]。それによると網面の広さ L_a は、（hk）回折線の半価幅 $\Delta 2\theta_f$ から次式によって与えられる。

$$L_a = \frac{k_f \lambda}{\cos\theta_p \cdot \Delta 2\theta_f}$$

但し θ_p および λ はそれぞれ（hk）回折線ピークの Bragg 角、およびX線の波長であり、定数 $K_f = 1.84$ である。

炭素繊維に於いては、結晶子の配向に選択性がみられる。すなわち、炭素網面が繊維軸と平行に配列しようとする傾向がある。また、炭素繊維の網面の広さ L_a は、繊維軸に対して異方性を示す。一般に繊維軸方向の網面の長さ $L_{a\parallel}$ は繊維半径方向の網面の幅 $L_{a\perp}$ よりも大きい。選択配向を持つ試料の（hk）回折線の広がりは、網面の広さだけではなく配向度や測定方向によっても変化する。Ruland および Tompa は（hk）回折線についての K_f の値を配向パラメータおよび測定方向の関数として数値計算した[6],[7]。この結果に基づいて、PAN 系ならびにレーヨ

ン系炭素繊維の $L_{a\parallel}$ と $L_{a\perp}$ の値が評価されている[8]-[10]。

(hk) 回折線の強度分布はさらに炭素網面間の位置の相関によっても変化する。網面相互の面内方向の規則性の向上に伴なって、(hk) 回折線が鋭くなり、従って K_f の値は減少する。炭素網面の積層に乱れがない場合には、結晶サイズは Scherrer の式に基づいて計算され、このとき $K_f = 0.94$ である。従って、非対称な (hk) 回折線と弱い (hkℓ) 回折線が同時に生ずるような試料では、網面間のずれが全くないとみなすか、あるいはランダムにずれているとみなすかによって、L_a の値に最大 96 % の誤差が生ずる可能性がある。

以上述べた理由から、炭素繊維の結晶構造を適切に推定するためには、結晶パラメータの各値によってX線回折強度がどのように変化するかを評価する必要がある。そこで本章ではまず、平面状分子によって構成されている物質の広角X線回折強度分布を、網面間の 3 次元的な乱れの程度、結晶サイズ、配向度および測定方向の関数として評価する。次にこの結果を用いて実験的に得られる回折強度分布から結晶パラメータを決定する方法を検討する。以上の解析方法を示す一例として PAN 系およびピッチ系の炭素繊維の広角X線回折像から、結晶パラメータを決定した。

2-2　広角X線回折強度分布

2-2-1　結晶子による広角X線回折強度分布

本章では平面格子が積層してできた結晶子が、ある配向分布に従って集合した物質を考える。一つの結晶子の中では平面格子は互いに平行である。平面格子の原点は、3 次元的な第二種の乱れ[11]を伴いながら平面の法線方向に直線的に配列する。隣接平面相互の乱れとして平面の平行移動に基づく成分のみを考えて、面法線のまわりの平面の回転による成分は無視する。

平面格子内部の構造を表わす格子ベクトルを $\vec{a}$ および $\vec{b}$ とし、平面相互の間隔を表す格子ベクトルを $\vec{c}$ とする。ベクトル $\vec{b}$ と $\vec{c}$、$\vec{c}$ と $\vec{a}$、$\vec{a}$ と $\vec{b}$ で作られる角をそれぞれ α、β および γ とする。同様にして、逆格子ベクトルおよびそれらのなす角を $\vec{a}^*$、$\vec{b}^*$、$\vec{c}^*$、α^*、β^*、γ^* と定義する。ベクトル $\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$、$\vec{a}^*$、$\vec{b}^*$ および $\vec{c}^*$ の絶対値はそれぞれ a、b、c、a*、b*およびc*のように記す。逆空間ベクトル $\vec{s}$ は

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \qquad (2\text{-}1)$$

と表わされ、$\vec{s}$ の絶対値は Bragg 角 θ から

$$s = \frac{2}{\lambda}\sin\theta \qquad (2\text{-}2)$$

で与えられる。一つの結晶子は 3 辺が $(N_a-1)\vec{a}$、$(N_b-1)\vec{b}$ および $(N_c-1)\vec{c}$ で規定される平行六面体であるとする。結晶内に定めた原点から同じ結晶内の m 番目の平面格子の原点に向かうベクトルを $\vec{X}_m$ とする。平面格子の原点からその平面格子内の n 番目の単位格子の原点に向かうベクトルを $\vec{Y}_n$ とする。単位格子の原点から単位格子を構成する j 番目の原子へ向かうベクトルを $\vec{Z}_j$ とする。このように定義すると結晶子の原点からその結晶内の各原子へ向かうベクトルは $\vec{X}_m+\vec{Y}_n+\vec{Z}_j$ と表すことができる。

すべての単位格子ならびにすべての平面格子がそれぞれ同一の構造をとると仮定すると、一つの結晶子による広角X線回折強度 $I_c(\vec{s})$ は次式で与えられる。

$$I_c(\vec{s}) = \left| \sum_m \exp\left[-2\pi i \vec{s}\cdot\vec{X}_m\right] \right|^2 \left| \sum_n \exp\left[-2\pi i \vec{s}\cdot\vec{Y}_n\right] \right|^2 |F(\vec{s})|^2 I_e(s) \tag{2-3}$$

但し、

$$F(\vec{s}) = \sum_j \exp\left[-2\pi i \vec{s}\cdot\vec{Z}_j\right] f_j(s) \tag{2-4}$$

$$I_e(s) = \frac{e^4}{m^2c^4} \quad \frac{I_0}{D^2} \quad \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \tag{2-5}$$

であり、 $f_j(s)$ は、j 番目の原子の原子散乱因子、e は電気素量、m は電子の質量、 c は光速、 D は試料～検出器間の距離、そして I_0 は入射線の強度である。

式(2-3) の最初の項は、次のように表わされる。

$$\left| \sum_m \exp\left[-2\pi i \vec{s}\cdot\vec{X}_m\right] \right|^2 = \sum_m \sum_n \exp\left[-2\pi i \vec{s}\cdot(\vec{X}_m-\vec{X}_n)\right] \tag{2-6}$$

式(2-6) の $\vec{X}_m-\vec{X}_n$ は、2 つの平面格子の原点を結ぶベクトルであって

$$\vec{X}_m - \vec{X}_n = U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c} \tag{2-7}$$

と表現出来る。平面格子の積み重なりに乱れがない場合には、 U、 V、 W は整数値であるが、乱れを含んだ結晶に対しては、これらの値は実数値をとる。ある平面格子の原点を始点として $\vec{X}_m-\vec{X}_n$ の位置に於ける微小体積 dUdVdW の中に、その平面格子から数えて t 番目の平面格子の原点が含まれる確率を $H_{At}(U)H_{Bt}(V)H_{Ct}(W)dUdVdW$ と定義する。このとき、結晶内に含まれるすべての平面格子原点の中でこの微小体積 dUdVdW に含まれているものの数は

$$\sum_t H_{At}(U)H_{Bt}(V)H_{Ct}(W)dUdVdW$$

で与えられる。結晶の積層の厚さを表わす形状関数 S(W) は次式のように与えられる。

$$S(W) = \begin{cases} 1 & (0 \leqq W \leqq N_c-1) \\ 0 & (W < 0 \quad \text{または} \quad W > N_c-1) \end{cases} \tag{2-8}$$

結晶子の厚さは有限であるから $\vec{X}_m-\vec{X}_n$ の絶対値が大きくなると、ある平面格子の原点から $\vec{X}_m-\vec{X}_n$ だけ離れた地点が結晶子の外側に位置する場合がある。
$\vec{X}_m-\vec{X}_n$ を一定にして考えると、すべての平面格子の中で、その原点から $\vec{X}_m-\vec{X}_n$ だけ離れた地点が結晶子の内部に位置するものの数は S(W)*S(-W) で与えられる。但し、* は畳み込み積分を意味していて、次式で定義される。

$$f(x)*g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(x-\tau)d\tau \tag{2-9}$$

従って、結晶子に含まれるすべての平面格子の中の二つに注目した場合に、それらの原点を結ぶベクトルが $\vec{X}_m-\vec{X}_n$ に等しくなるような平面格子の組み合わせの数は $S(W)*S(-W)\,\Sigma H_{At}(U)H_{Bt}(V)H_{ct}(W)\,dUdVdW$ となる。ここで、t の値が非常に大きい場合には、$H_{ct}(W)$ は W が大きな範囲でのみ 0 以外の値をとるが、この範囲では同時に S(W)*S(-W) が 0 になる。そこで、t に関する総和は $-\infty < t < \infty$ の範囲まで拡大することができる。従って、次式が成り立つ。

$$\left| \Sigma \exp\left[-2\pi i\, \vec{s} \cdot \vec{X}_m\right] \right|^2$$

$$= \int\int\int_{-\infty}^{\infty} S(W)*S(-W) \sum_{t=-\infty}^{\infty} H_{At}(U)H_{Bt}(V)H_{ct}(W)\exp\left[-2\pi i(hU+kV+\ell W)\right] dUdVdW$$

$$= \mathcal{F}_{W\ell}\left(S(W)*S(-W)\right)* \sum_{t=-\infty}^{\infty} \mathcal{F}_{Uh}(H_{At}(U))\,\mathcal{F}_{Vk}(H_{Bt}(V))\,\mathcal{F}_{W\ell}(H_{ct}(W)) \tag{2-10}$$

但し、

$$\mathcal{F}_{xs}(f(x)) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\exp\left[-2\pi isx\right] dx \tag{2-11}$$

である。ところで、 $H_{At}(U)$ は $H_{A1}(U)$ どうしを t 回畳み込み積分して得られるので、

$$\mathcal{F}_{Uh}(H_{At}(U)) = \begin{cases} [\ \mathcal{F}_{Uh}(H_{A1}(U))\ ]^{t} & (\ t \geqq 0\ ) \\ [\ \overline{\mathcal{F}_{Uh}(H_{A1}(U))}\ ]^{t} & (\ t \leqq 0\ ) \end{cases} \qquad (2\text{-}12)$$

となる。ここで、 ― は共役複素数を示す。式 (2-12) と同様の関係は $H_{Bt}(V)$ および $H_{Ct}(W)$ に関しても成立する。関数 $H_{A1}(U)$、$H_{B1}(V)$ および $H_{C1}(W)$ に Gauss 分布を適用した場合、

$$|\mathcal{F}_{Uh}(H_{A1}(U))\mathcal{F}_{Vk}(H_{B1}(V))\mathcal{F}_{Wl}(H_{C1}(W))| < 1 \quad ((h,k,l) \neq (0,0,0)) \qquad (2\text{-}13)$$

であるので、

$$|\ \Sigma_{m}\ \exp[-2\pi i\ \vec{s}\cdot\vec{X}_{m}]\ |^{2}$$

$$= \mathcal{F}_{Wl}(S(W)*S(-W))*\mathrm{Re}\left[\frac{1+\mathcal{F}_{Uh}(H_{A1}(U))\mathcal{F}_{Vk}(H_{B1}(V))\mathcal{F}_{Wl}(H_{C1}(W))}{1-\mathcal{F}_{Uh}(H_{A1}(U))\mathcal{F}_{Vk}(H_{B1}(V))\mathcal{F}_{Wl}(H_{C1}(W))}\right]$$

(2-14)

となる。Re(x) は x の実数部分を意味する。

いま、関数 $H_{A1}(U)$、 $H_{B1}(V)$ および $H_{C1}(W)$ を次式のように与える。

$$H_{A1}(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ \sigma_{A}}\ \exp\left[-\frac{U^{2}}{2\sigma_{A}^{2}}\right] \qquad (2\text{-}15)$$

$$H_{B1}(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ \sigma_{B}}\ \exp\left[-\frac{V^{2}}{2\sigma_{B}^{2}}\right] \qquad (2\text{-}16)$$

$$H_{c1}(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ \sigma_C} \exp\left[-\frac{(W-1)^2}{2\sigma_C^2}\right] \qquad (2\text{-}17)$$

但し、σ_A、 σ_B、 σ_C は結晶における積層の乱れの程度を示すパラメータであり、$\vec{a}$、 $\vec{b}$、 および $\vec{c}$ 軸方向の乱れの標準偏差はそれぞれ $\sigma_A a$、 $\sigma_B b$、ならびに $\sigma_C c$ で与えられる。ここで乱れの尺度を示す乱れ因子 δ_{ABC} を次のように定義する。

$$\delta_{ABC} = 1-\exp\left[-2\pi^2(\sigma_A^2 h^2 + \sigma_B^2 k^2 + \sigma_C^2 l^2)\right] \qquad (2\text{-}18)$$

完全な 3 次元結晶に対しては δ_{ABC} は 0 であり、乱れが増すにつれて δ_{ABC} は 1 に漸近する。式(2-15)～式(2-18) を用いると式(2-14) は次のようになる。

$$\left|\Sigma_m \exp\left[-2\pi i\, \vec{s}\cdot\vec{X}_m\right]\right|^2$$

$$= \mathcal{F}_{wl}\,(S(w)*S(-w)) * \frac{2\delta_{ABC} - \delta_{ABC}^2}{2 - 2\delta_{ABC} + \delta_{ABC}^2 - 2(1-\delta_{ABC})\cos(2\pi l)} \qquad (2\text{-}19)$$

ここで、以下に示す近似

$$\frac{2\delta_{ABC} - \delta_{ABC}^2}{2 - 2\delta_{ABC} + \delta_{ABC}^2 - 2(1-\delta_{ABC})\cos(2\pi l)}$$

$$\fallingdotseq \frac{4(1-\delta_{ABC})}{\delta_{ABC}(2-\delta_{ABC})} \exp\left[-\frac{4\pi}{\delta_{ABC}^2}(l-l_0)^2\right] + \frac{\delta_{ABC}}{2-\delta_{ABC}}$$

$$(l_0 - 1/2 \leqq l \leqq l_0 + 1/2 \quad \text{但し、} l_0 \text{ は整数}) \qquad (2\text{-}20)$$

および

$$\mathcal{F}_{w\ell}\ (S(w)*S(-w)) \doteqdot N_c^2 \exp\left[-\pi N_c^2 \ell^2\right] \tag{2-21}$$

を用いて、次式を得る。

$$\left|\sum_m \exp\left[-2\pi i \vec{s}\cdot\vec{X}_m\right]\right|^2 = \frac{\delta_{ABC}}{2-\delta_{ABC}} N_c$$

$$+ \frac{4(1-\delta_{ABC})N_c^2}{(2-\delta_{ABC})\sqrt{\delta_{ABC}^2 N_c^2 + 4}} \exp\left\{\frac{-4\pi N_c^2}{\delta_{ABC}^2 N_c^2 + 4}(\ell - \ell_0)^2\right\}$$

$$\left(\ell_0 - \frac{1}{2} \leqq \ell \leqq \ell_0 + \frac{1}{2}\right) \tag{2-22}$$

式(2-3) の右辺第 2 項は

$$\left|\sum_n \exp\left[-2\pi i \vec{s}\cdot\vec{Y}_n\right]\right|^2 = N_a^2 N_b^2 \exp\left[-\pi\left\{N_a^2(h-h_0)^2 + N_b^2(k-k_0)^2\right\}\right]$$

$$\left(h_0 - \frac{1}{2} \leqq h \leqq h_0 + \frac{1}{2},\ k_0 - \frac{1}{2} \leqq k \leqq k_0 + \frac{1}{2}\quad \text{但し、} h_0, k_0 \text{ は整数}\right) \tag{2-23}$$

となる。

(2-22)式ならびに (2-23)式を (2-3)式に代入して次の結論を得る。

$$I_c(\vec{s}) = I_e(s)\left|F(\vec{s})\right|^2 N_a^2 N_b^2 \exp\left[-\pi\left\{N_a^2(h-h_0)^2 + N_b^2(k-k_0)^2\right\}\right]$$

$$\times \left[\frac{\delta_{ABC}}{2-\delta_{ABC}} N_c\right.$$

$$\left. + \frac{4(1-\delta_{ABC})N_c^2}{(2-\delta_{ABC})\sqrt{\delta_{ABC}^2 N_c^2 + 4}} \exp\left\{\frac{-4\pi N_c^2}{\delta_{ABC}^2 N_c^2 + 4}(\ell - \ell_0)^2\right\}\right].$$

$$(h_0 - \frac{1}{2} \leqq h \leqq h_0 + \frac{1}{2},\ k_0 - \frac{1}{2} \leqq k \leqq k_0 + \frac{1}{2},\ \ell_0 - \frac{1}{2} \leqq \ell \leqq \ell_0 + \frac{1}{2}) \tag{2-24}$$

(h_0, k_0, ℓ_0) 近傍に於ける (h, k, ℓ) の変化に対する δ_{ABC} の変化は小さいので、δ_{ABC} は近似的に次式のように表される。

$$\delta_{ABC} \fallingdotseq 1 - \exp\left[-2\pi^2(\sigma_A^2 h_0^2 + \sigma_B^2 k_0^2 + \sigma_C^2 \ell_0^2)\right] \tag{2-25}$$

2-2-2　結晶子の集合体による (hk) 回折強度分布

本節では結晶子の集合体による (hk) 回折線の強度分布を考える。

角度 ξ、ϕ、τ、ε および η を主軸、平面格子の面法線およびベクトル $\vec{s}$ に対して図2-1 に示すように定義する。ここで主軸は繊維状物質に於いては繊維軸をさし、熱分解炭素では処理過程での自由平面の面法線に等しい。ベクトル $\vec{s}$ は、二つの成分 $\vec{s}_{ab}$ および $\vec{s}_c$ の和として表わされる。但し

$$\vec{s}_{ab} = h\,\vec{a}^* + k\,\vec{b}^* \tag{2-26}$$

$$\vec{s}_c = \ell\,\vec{c}^* \tag{2-27}$$

である。ベクトル $\vec{s}_{ab}$ がベクトル $h\vec{a}^*$ と作る角を μ とする。
$(h,k) = (h_0,k_0)$ となるときの $\vec{s}_{ab}$ および μ の値をそれぞれ $\vec{s}_{ab0}$ および μ_0 とする。

結晶構造ならびに材料の組織に関して二つの仮定を設ける。

(仮定１)　　$\alpha = \beta = \pi/2$ 　　(2-28)

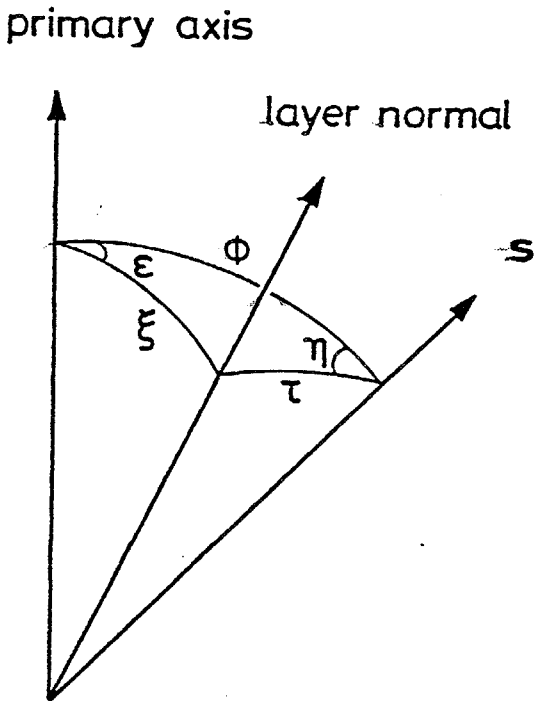


図2-1　　主軸、炭素網面の面法線およびベクトル $\vec{s}$ の間の関係

とする。このとき

$$\alpha^{\cdot} = \beta^{\cdot} = \pi/2 \tag{2-29}$$

$$\vec{c} \parallel \vec{c}^{*} \tag{2-30}$$

となる。

(仮定２) $\vec{c}$ 軸が特定の方向を向いている結晶子の $\vec{a}$ および $\vec{b}$ 軸は格子平面内でランダムに分布するとする。

(2-24)式に於ける関数 $\exp[-\pi\{N_a^2(h-h_0)^2 + N_b^2(k-k_0)^2\}]$ は (h, k) が (h_0, k_0) 近傍の値をとったときにのみ大きな値になるので、$F(\vec{s})$ における $\vec{s}_{ab}$ を長さが $|\vec{s}_{ab}|$ で、$h_0\vec{a}^{*}$ と角度 μ_0 をなすベクトルで近似する。すなわち、

$$\vec{s} = \frac{|\vec{s}_{ab}|}{|\vec{s}_{ab0}|}\vec{s}_{ab0} + \vec{s}_c \tag{2-31}$$

従って、$\vec{z}_j$ を

$$\vec{z}_j = p_j\vec{a} + q_j\vec{b} + r_j\vec{c} \tag{2-32}$$

のように表わすと

$$F(\vec{s}) \doteqdot F(s, \tau)$$

$$= \sum \exp\left[-2\pi i\left\{\frac{s\,|\sin\tau|}{|h_0\vec{a}^{*} + k_0\vec{b}^{*}|}(h_0p_j + k_0q_j) + \frac{s\cos\tau}{c^{\cdot}}r_j\right\}\right] f_j(s)$$

$$(h_0 \neq 0 \quad \text{または} \quad k_0 \neq 0) \tag{2-33}$$

を得る。

（仮定１） および （仮定２） に基づくと、c 軸が主軸と角度ξをなす結晶子からの回折強度 $I_\xi(\vec{s})$ は次式で与えられる。

$$I_\xi(\vec{s}) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} I_c(\vec{s})\, d\mu \tag{2-34}$$

h, k は $|\vec{s}_{ab}|$, μ によって

$$h = \frac{|\vec{s}_{ab}|\ \sin(\gamma^* - \mu)}{a^*\ \sin\gamma^*} \tag{2-35}$$

$$k = \frac{|\vec{s}_{ab}|\ \sin\mu}{b^*\ \sin\gamma^*} \tag{2-36}$$

のように表現される。 $\mu \neq \mu_0$ の場合、 sin μ を μ_0 のまわりに Taylor展開して次式を得る。

$$h-h_0 = -\frac{|\vec{s}_{ab}|\cos(\gamma^*-\mu_0)(\mu-\mu_0)}{a^*\ \sin\gamma^*} + \frac{(|\vec{s}_{ab}|-|\vec{s}_{ab0}|)\sin(\gamma^*-\mu_0)}{a^*\ \sin\gamma^*} \tag{2-37}$$

$$k-k_0 = \frac{|\vec{s}_{ab}|\cos\mu_0(\mu-\mu_0)}{b^*\ \sin\gamma^*} + \frac{(|\vec{s}_{ab}|-|\vec{s}_{ab0}|)\sin\mu_0}{b^*\ \sin\gamma^*} \tag{2-38}$$

さらに (2-37) および (2-38)式から、 (2-39)式を得る。

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\exp\left[-\pi\left\{N_a^2(h-h_0)+N_b^2(k-k_0)^2\right\}\right]d\mu$$

$$\fallingdotseq \frac{L_a\, a^*\, b^*\sin\mu^*}{2\pi N_a N_b\,|\vec{s}_{ab}|}\exp\left[-\pi L_a^2\left(|\vec{s}_{ab}|-|\vec{s}_{ab0}|\right)^2\right] \qquad (2\text{-}39)$$

但し、 μ に関する積分は、 $-\infty$ から ∞ の範囲で行なった。また L_a は 格子平面の広さで、以下のように定義される。

$$\frac{1}{L_a^2} = \frac{1}{|N_a\vec{a}|^2}\frac{\cos^2\mu_0}{\sin^2\gamma}+\frac{1}{|N_b\vec{b}|^2}\frac{\cos^2(\gamma+\mu_0)}{\sin^2\gamma} \qquad (2\text{-}40)$$

格子平面の積層の厚さ L_c は

$$L_c = N_c\, c \qquad (2\text{-}41)$$

で与えられる。従って $I_\xi(\vec{s})$ は、

$$I_\xi(\vec{s}) = \frac{I_e(s)\,|F(s,\tau)|^2\; c\, L_a\, V_0}{2\pi v_0^2\, s\,|\sin\tau|}$$

$$\times\exp\left[-\pi L_a^2\left(s|\sin\tau|-|h_0\vec{a}^*+k_0\vec{b}^*|\right)^2\right]\times\left[\frac{\delta_{ABC}}{2-\delta_{ABC}}\right.$$

$$\left.+\frac{4(1-\delta_{ABC})L_c}{(2-\delta_{ABC})\sqrt{\delta_{ABC}^2L_c^2+\dfrac{4}{c^{*2}}}}\exp\left\{\frac{-4\pi L_c^2(s\cos\tau-l_0\,c^*)^2}{\delta_{ABC}^2L_c^2\;c^{*2}+4}\right\}\right]$$

$$(h_0\neq 0 \text{ または } k_0\neq 0) \qquad (2\text{-}42)$$

となる。ここで、 v_0 は $\vec{a}\times\vec{b}\cdot\vec{c}$ で与えられる単位格子の体積、 V_0 は

$N_a N_b N_c v_0$ で与えられる 1 つの結晶子の体積である。

物質内での結晶子の分布は、次のように規格化された配向関数 $g(\varepsilon, \xi)$ で表現される。

$$\int_{\varepsilon=0}^{2\pi} \int_{\xi=0}^{\pi} g(\varepsilon, \xi) \sin\xi \, d\xi \, d\varepsilon = 1 \tag{2-43}$$

N_0 を X 線照射体積内に含まれる結晶子の数とすると、物質からの X 線回折強度は次式で与えられる。

$$I(\vec{s}) = N_0 \int_{\varepsilon=0}^{2\pi} \int_{\xi=0}^{\pi} I_\xi(\vec{s}) \, g(\varepsilon, \xi) \sin\xi \, d\xi \, d\varepsilon \tag{2-44}$$

球面三角法より

$$\cos\tau = \cos\phi \cos\xi + \sin\phi \sin\xi \cos\varepsilon \tag{2-45}$$

$$\cos\xi = \cos\phi \cos\tau + \sin\phi \sin\tau \cos\eta \tag{2-46}$$

積分変数を ε, ξ から τ, η に変換するための Jacobian [6] は、

$$d\varepsilon \, d\xi = \left| \frac{\sin\tau}{\sin\xi} \right| d\tau \, d\eta \tag{2-47}$$

であるから

$$I(\vec{s}) = \frac{M \, I_e(s) \, c \, L_a \, V_0 \, N_0}{2\pi \, v_0^2 \, s}$$

$$\times \int_{\eta=0}^{2\pi} \int_{\tau=0}^{\pi} |F(s,\tau)|^2 \exp\left[-\pi L_a^2 (s|\sin\tau| - |h_0\vec{a}^* + k_0\vec{b}^*|)^2\right]$$

$$\times \left[\frac{\delta_{ABC}}{2-\delta_{ABC}} \right.$$

$$\left. + \frac{4(1-\delta_{ABC})L_c}{(2-\delta_{ABC})\sqrt{\delta_{ABC}^2 L_c^2 + \frac{4}{c^{*2}}}} \exp\left\{ \frac{-4\pi L_c^2 (s\cos\tau - l_0 c^*)^2}{\delta_{ABC}^2 L_c^2 c^{*2} + 4} \right\} \right]$$

$$\times g(\varepsilon, \xi)\, d\tau\, d\eta$$

$$\left(h_0 - \frac{1}{2} \leqq h \leqq h_0 + \frac{1}{2},\ k_0 - \frac{1}{2} \leqq k \leqq k_0 + \frac{1}{2},\ l_0 - \frac{1}{2} \leqq l \leqq l_0 + \frac{1}{2}\right.$$

但し、 $h_0 \neq 0$ または $k_0 \neq 0$) (2-48)

上式に於て ε, ξ は τ, η から (2-45)式ならびに (2-46)式によって計算される。また M は回折線の多重度である。

六方晶系黒鉛のように格子平面が ABAB 型の繰り返し周期をもって積層している場合には、隣接する A 層および B 層の格子平面を一組にして単位格子平面とする。 A 層および B 層の格子平面の間の乱れが大きい場合には (2-33)式の $F(\vec{s})$ を層間の乱れを考慮して計算される構造因子で置き換える必要がある。

原子の第一種の乱れおよび熱振動が比較的大きい場合には、原子散乱因子を次式で置き換える必要がある。

$$f(s)\exp\left[-2\pi^2(\overline{u_s^2}+\overline{u_v^2})s^2\right]$$

但し、 $\overline{u_s^2}$ および $\overline{u_v^2}$ はそれぞれ原子の統計的乱れの平均 2 乗変位、ならびに熱振動の平均 2 乗変位である。

格子平面のサイズが主軸に対する方向によって異なっている場合にはこのような異方性を (2-48)式にとり入れる必要がある。例えば、繊維状物質の赤道および子午線反射の強度分布を計算する場合には、 L_a の値として繊維軸に平行な方向の格子平面の長さ $L_{a\parallel}$ および垂直な方向の格子平面の長さ $L_{a\perp}$ をそれぞれ用いるべきである。

2-2-3 炭素繊維の (hk) 回折強度分布のシミュレーション

本節では、炭素繊維に於ける結晶パラメータの変化に伴う (hk) 回折強度分布の変化を (2-48)式に基づいて強度分布をシミュレーションすることにより調べた。

炭素繊維の結晶を構成する単位格子には 4 個の炭素原子が (p_j, q_j, r_j) = (0,0,0) , (2/3,1/3,0) , (x,y,1/2) および (1/3+x,2/3+y,1/2) の位置に配置されている。

六方晶系黒鉛では、 x, y は 0 であるが、炭素繊維の結晶では一般に隣接する炭素網面がずれているために、 x , y はそれぞれ 0 を中心として分布する。この分布を以下の Gauss 関数で表現する。

$$h_a(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\ \sigma_A} \exp\left[- \frac{x^2}{\sigma_A{}^2} \right] \qquad (2\text{-}49)$$

$$h_b(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\ \sigma_B} \exp\left[- \frac{Y^2}{\sigma_B{}^2} \right] \qquad (2\text{-}50)$$

このとき、平均構造因子 $F(s,\tau)$ は次式のようになる。

$$F(s,\tau) =$$

$$\iint \sum_j \exp\left[-2\pi i\left\{\frac{s\,|\sin\tau|}{|h\,\vec{a}^*_0 + k\,\vec{b}^*_0|}(h_0 p_j + k_0 q_j) + \frac{s\cos\tau}{c^*} r_j\right\}\right]$$

$$\times\ f_j(s)\ h_a(x)\ h_b(y)\ dx\,dy \qquad (h_0 \neq 0 \text{ または } k_0 \neq 0) \qquad (2\text{-}51)$$

ここで $\sigma_A = \sigma_B$ とすると、$F(s,\tau)$ は

$$F(s,\tau) = \{1 + \exp[-\frac{2}{3} i A - \frac{1}{3} i B] + \exp(-\frac{A^2 + B^2}{4G} - \frac{1}{2} i E)$$

$$+ \exp[-\frac{A^2 + B^2}{4G} - \frac{1}{3} i A - \frac{2}{3} i B - \frac{1}{2} i E]\} f(s)$$

$$(h_0 \neq 0 \text{ または } k_0 \neq 0) \qquad (2\text{-}52)$$

となる。但し、

$$A = \frac{2\pi s\,|\sin\tau|\,h_0}{|h_0\vec{a}^* + k_0\vec{b}^*|} \qquad (2\text{-}53)$$

$$B = \frac{2\pi s\,|\sin\tau|\,k_0}{|h_0\vec{a}^* + k_0\vec{b}^*|} \qquad (2\text{-}54)$$

$$E = \frac{2\pi s\cos\tau}{c^*} \qquad (2\text{-}55)$$

$$G = \frac{2\pi^2(h_0^2 + k_0^2)}{-\ln(1 - \delta_{ABC})} \qquad (2\text{-}56)$$

であり、 f(s) は炭素の原子散乱因子である。

配向分布関数を g(ξ) として次の関数を仮定する。

$$g(\xi) = \frac{\Gamma\left(\{m+3\}/2\right)}{2\pi\sqrt{\pi}\;\Gamma\left(\{m+2\}/2\right)} \left|\sin\xi\right|^{m} \qquad (2\text{-}57)$$

但し、 Γ は gamma 関数である。パラメータ m は g(ξ) の半価幅 Δξ から

$$m = \frac{-\ln 2}{\ln\left(\cos\left(\Delta\xi/2\right)\right)} \qquad (2\text{-}58)$$

によって求めることができる。いくつかの炭素繊維の配向分布をX線回折により測定したところ、炭素繊維の配向関数は式(2-57) で近似し得ることが確認された。

実際に (2-48)式の数値計算を行うにあったては ℓ_0 に依存する項を

$$\sum_{\ell_0=-6}^{6} \exp\left[\frac{-4\pi L_c^2\left(s\cos\tau - \ell_0\left|\vec{c}^*\right|\right)^2}{\delta_{ABC}^2 L_c^2 c^{*2}} + 4\right]$$

で置き換えて、 I(s)/N₀V₀ の計算を行った。(2-48)式の η および τ に関する重積分を直接計算するためには多くの時間を要するので、 ∫g(ξ)dη を τ の関数として予め計算し、得られた結果を配列に取り込むようなプログラムによって計算を行った。

計算に用いたパラメータの基準値は、a = b = 0.2461 nm , c = 0.6707 nm [12], γ = 2/3π , δ_{ABC} = 0.5, L_a = 5 nm, L_c = 5 nm, Δξ = 30°, φ = 0° (子午線回折) , h_0 = k_0 = 1 および λ = 0.1542 nm (CuKα線) である。パラメータ δ_{ABC}, L_a, Δξ および φ の値を基準値から変化させることにより、これらのパラメータの値が (110) および (112) 回折強度分布に及ぼす影響を検討した。回折強度分布は NEC マイクロコンピュータにより計算した。一つの回折強度分布をシミュレートするために要する計算の実行時間は数分であった。シミュレーションの結果を図2-2 ～ 2-5 に示した。

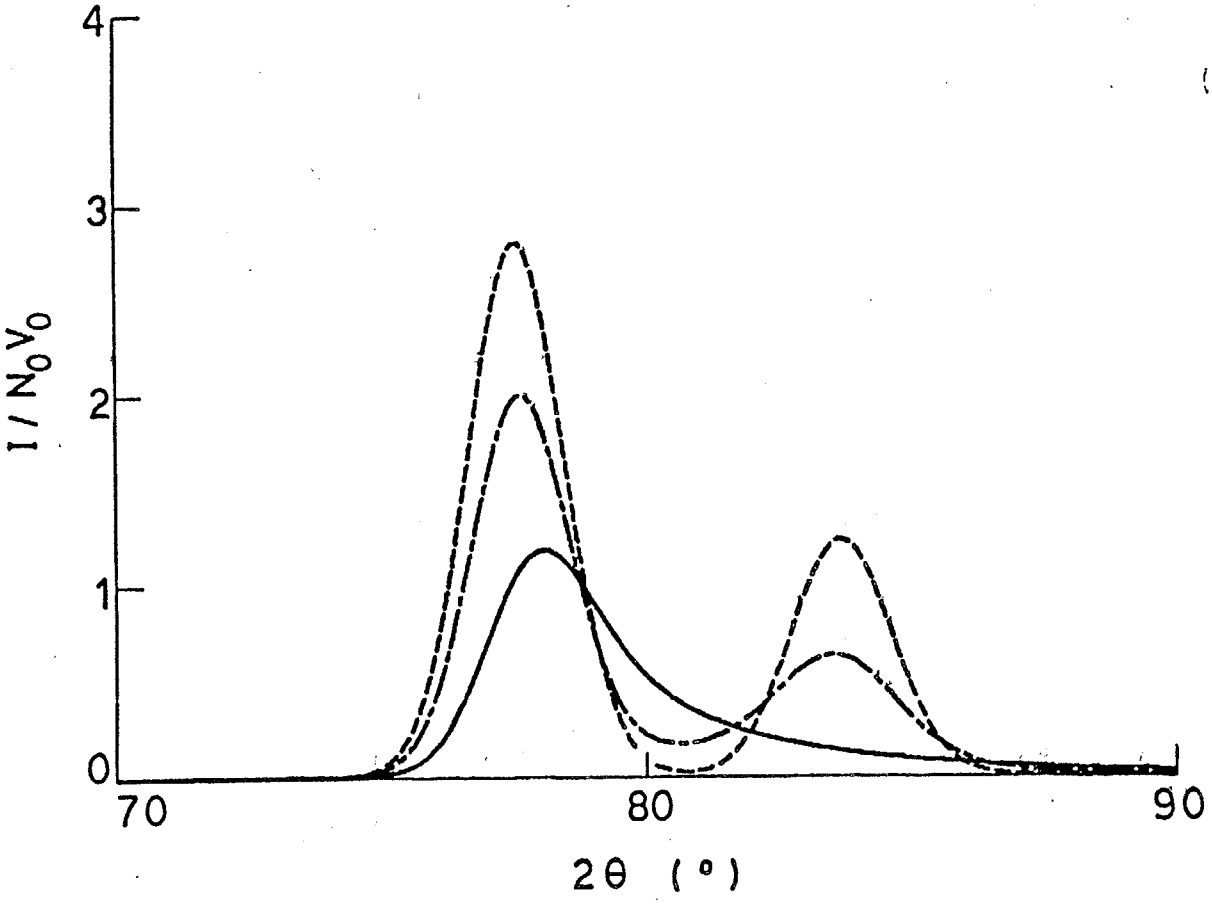


図2-2　(110) および (112) 子午線回折強度分布に及ぼす積層の乱れの影響;
----------、 $\delta_{ABC} = 0$
-·-·-·-·-·-、 $\delta_{ABC} = 0.5$
——————、 $\delta_{ABC} = 1$

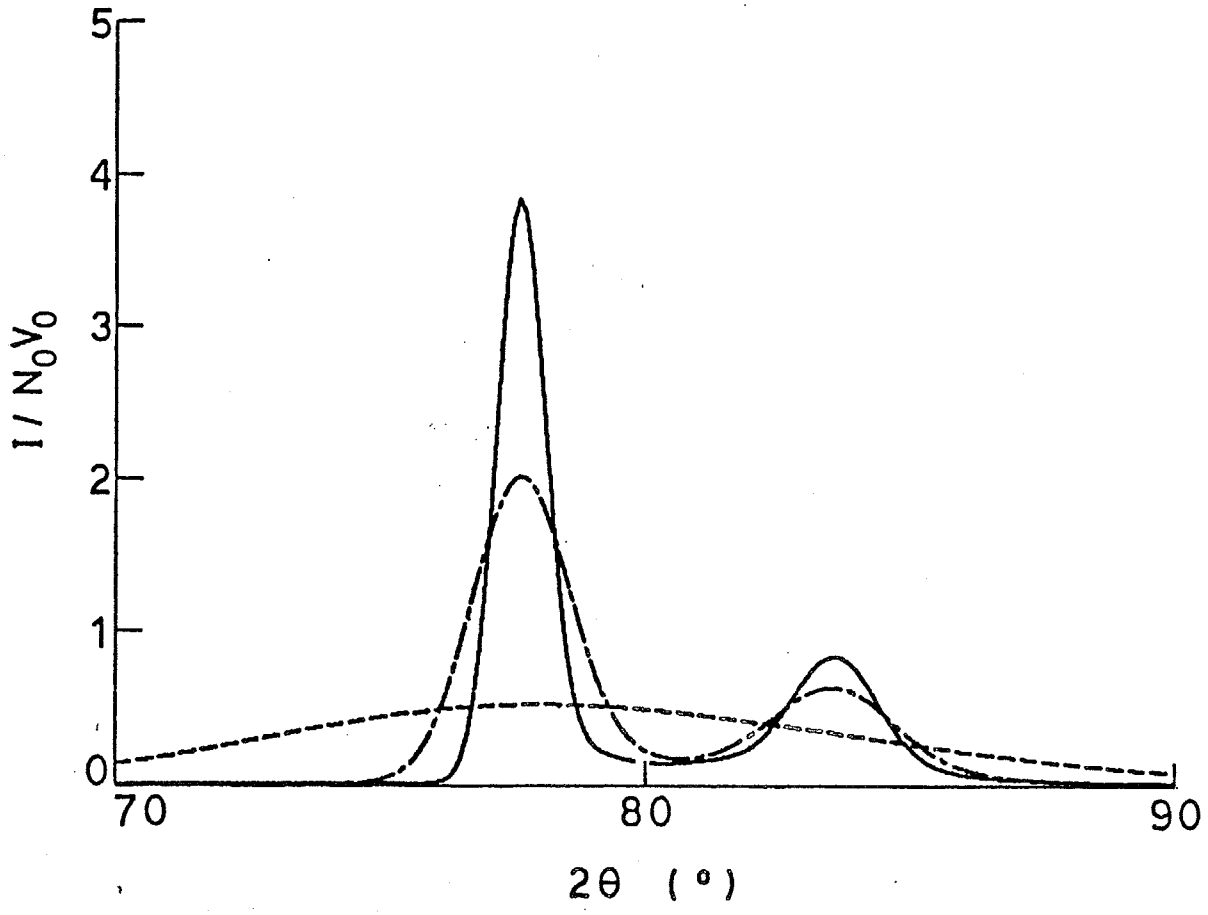


図2-3　(110) および (112) 子午線回折強度分布に及ぼす網面サイズの影響;
----------、 L_a = 1 nm
-·-·-·

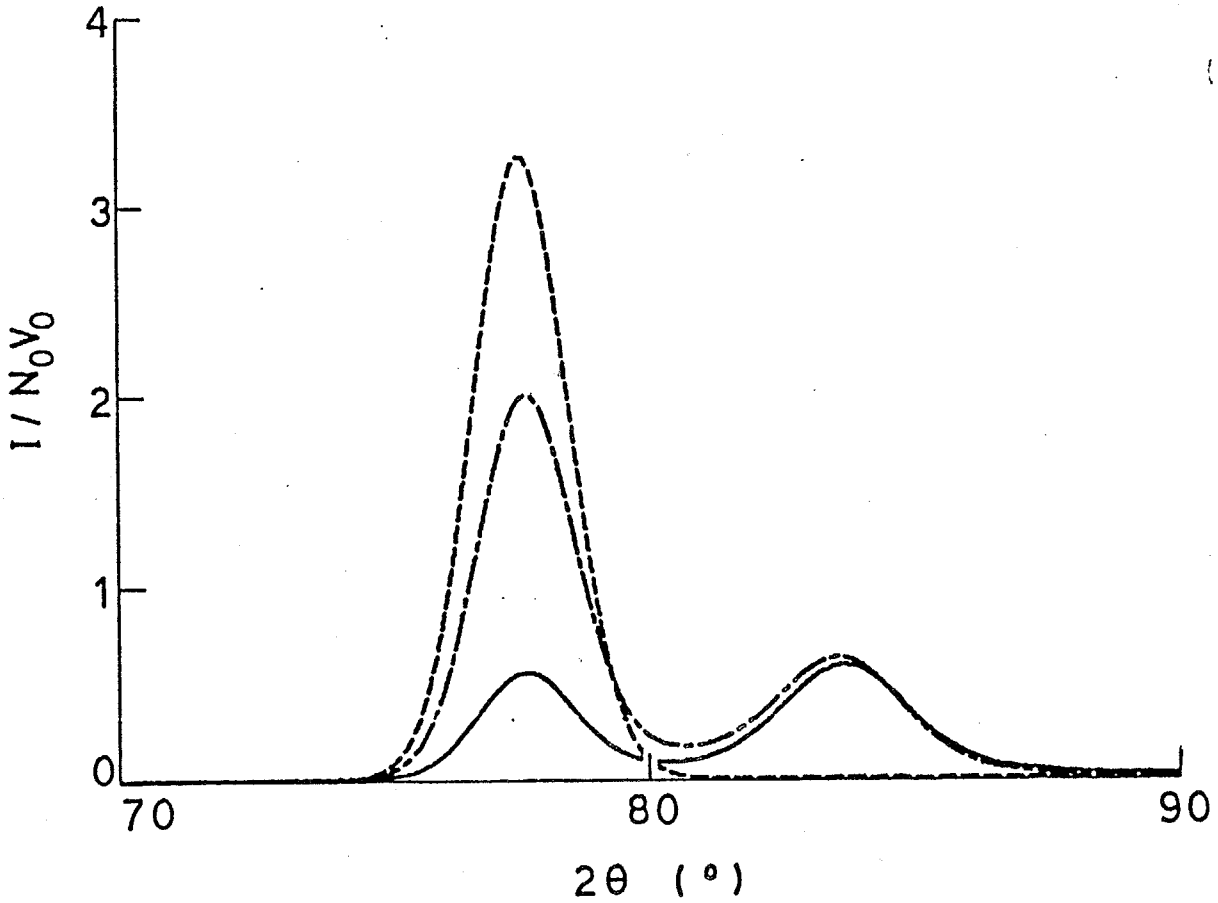


図2-4　(110) および (112) 子午線回折強度分布に及ぼす配向度の影響;
----------、 Δξ = 0°
-·-·-·-·-·-·-、 Δξ = 30°
——————、 ランダム配向
但し、Δξ = 0° の回折強度は計算値を 1/5 倍した値

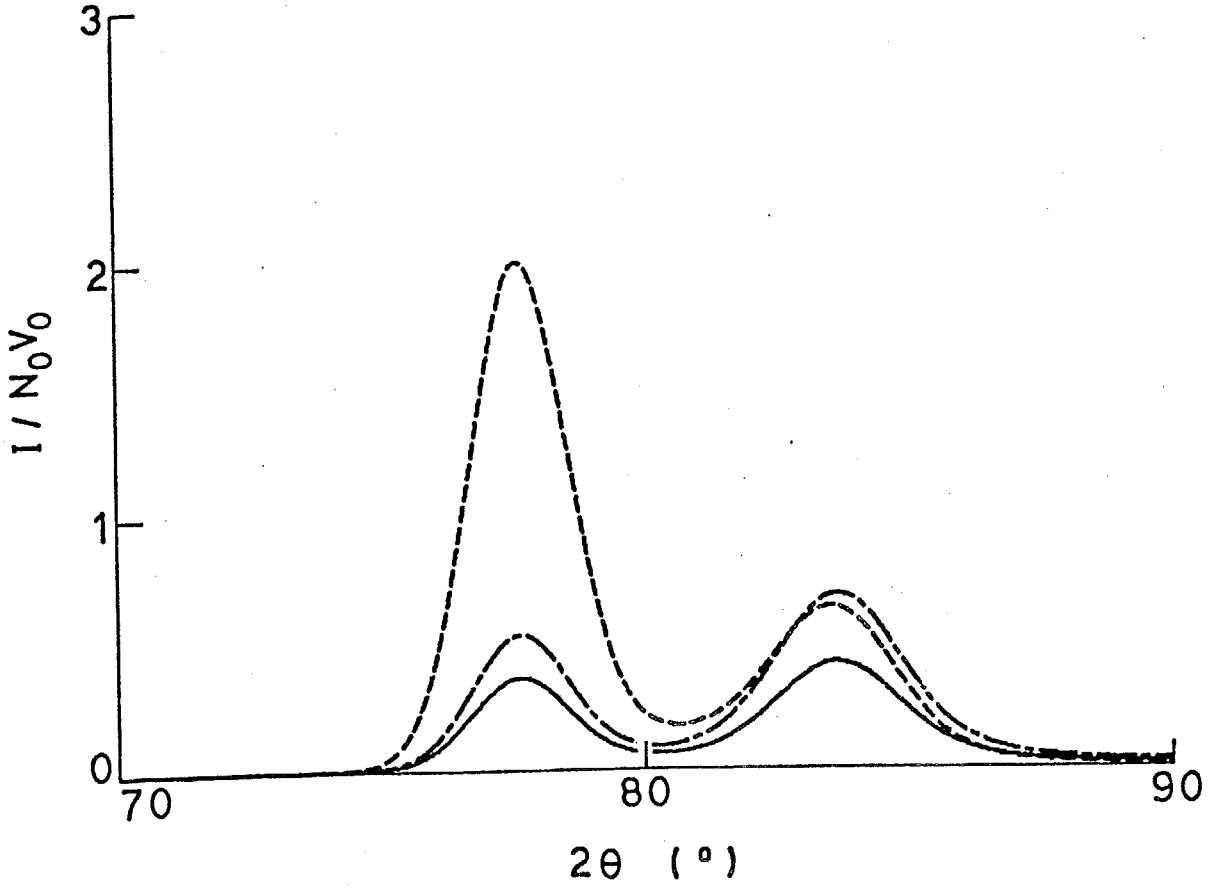


図2-5　測定方向による（110）および（112）子午線回折強度分布の相違；
----------、　$\phi = 0°$
-·-·-·-·-·-·-、　$\phi = 45°$
——————、　$\phi = 90°$

$\delta_{ABC} = 0$ の場合には、$2\theta = 78°$ および $84°$ 付近にそれぞれ (110) 回折線ならびに (112) 回折線が生じる(図2-2)。 δ_{ABC} の増加に伴い (110) 回折線ピーク強度に対する (112) 回折線ピークの相対強度は減少し、δ_{ABC} が 1 になると (112) 回折線は消失する。この変化に加えて、 (110) 回折線が高角度側にシフトし、回折線の形も非対称になる。

炭素網面の大きさは回折線の鋭さに対して影響を及ぼす(図2-3)。網面が小さくなると回折線がブロードになり、$L_a = 1$ nm では散漫散乱だけが生じる。

配向度と測定方向の影響は、(110) および (112) 回折ピークの相対強度に顕著に現れる (図2-4, 図2-5) 。$\Delta\xi = 0$ すなわち結晶子が完全配向した炭素繊維では、(110) 回折線のみが生じている (図2-4) 。図2-5 に示した三つの強度分布の中では (110) ピーク強度に対する (112) 回折ピーク強度の比が最大になるのは $\phi = 45°$ の場合である。

2-3　　結晶構造の推定方法

2-3-1　　(hk) 回折線

2-3-1-1　　(hk) 回折強度分布

2－2－2 の結果より、平面格子から構成される物質の (hk) 回折強度分布は次式で表される。

$$I_{hk}(\vec{s}) = \frac{M\, I_e(s)\, c\, L_a\, V_0\, N_0}{2\pi\, v_0^2\, s}$$

$$\times \int_{\eta=0}^{2\pi} \int_{\tau=0}^{\pi} |F(s,\tau)|^2 \exp\left[-\pi L_a^2 (s|\sin\tau| - |h_0\vec{a}^* + k_0\vec{b}^*|)^2\right]$$

$$\times \left[\frac{\delta_{ABC}}{2-\delta_{ABC}} + \frac{4(1-\delta_{ABC})L_c}{(2-\delta_{ABC})\sqrt{\delta_{ABC}^2 L_c^2 + \dfrac{4}{c^{*2}}}} \exp\left\{ \frac{-4\pi L_c^2 (s\cos\tau - l_0 c^*)^2}{\delta_{ABC}^2 L_c^2 c^{*2} + 4} \right\} \right]$$

$$\times g(\varepsilon,\xi)\, d\tau\, d\eta$$

$$\left(h_0 - \frac{1}{2} \leqq h \leqq h_0 + \frac{1}{2},\ k_0 - \frac{1}{2} \leqq k \leqq k_0 + \frac{1}{2},\ l_0 - \frac{1}{2} \leqq l \leqq l_0 + \frac{1}{2}\right.$$

但し、 $h_0 \neq 0$ または $k_0 \neq 0$) (2-48)

ここで、$F_{hk}(s,\tau)$ は平均構造因子であって、

$$F_{hk}(s,\tau) = \left[1 + \exp\left(-\frac{2}{3} iA - \frac{1}{3} iB\right) + \exp\left(\frac{A^2+B^2}{4G} - \frac{1}{2} iE\right) \right.$$

$$\left. + \exp\left(-\frac{A^2+B^2}{4G} - \frac{1}{3} iA - \frac{2}{3} iB - \frac{1}{2} iE\right) \right] f(s) \qquad (2\text{-}60)$$

A , B , E , G は式 (2-5)～(2-56) と同じものである。

以下の議論では特にことわらない限り、六方晶黒鉛の逆格子定数 $a^* = b^* = 4.691\ nm^{-1}$, $c^* = 1.491\ nm^{-1}$ および $\gamma^* = \pi/3$ を用いる[12]。また、X線の波長はCuKα に対する $\lambda = 0.1542\ nm$ を仮定する。

2-3-1-2 格子間隔

X線回折により測定されるピーク回折角 $2\theta_p$ は一般に格子間隔 d_{hk} から Bragg の関係によって計算されるピーク回折角よりも大きい。この回折角の差を $\Delta 2\theta_p$ とすると、d_{hk} は次式で与えられる。

$$d_{hk} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_p - \Delta\theta_p)} \qquad (2\text{-}61)$$

$\Delta 2\theta_p$ の値は δ_{ABC} , L_a , L_c , $\Delta\xi$ および ϕ の値によって顕著に変化する。(2-59)式に基づくシミュレーションから求めた赤道方向および子午線方向の (11) 回折に対する $\Delta 2\theta_p$ の値を L_a および $\Delta\xi$ の関数として図2-6 および図2-7 に示す。但し、$\delta_{ABC} = 1$ とした。式(2-59) から示されるように、この場合には回折強度分布は L_c には依存しない。

2-3-1-3 格子平面間の乱れ

(hk) 回折像の形は著しく非対称であって、ピーク回折角とピークの高角度側

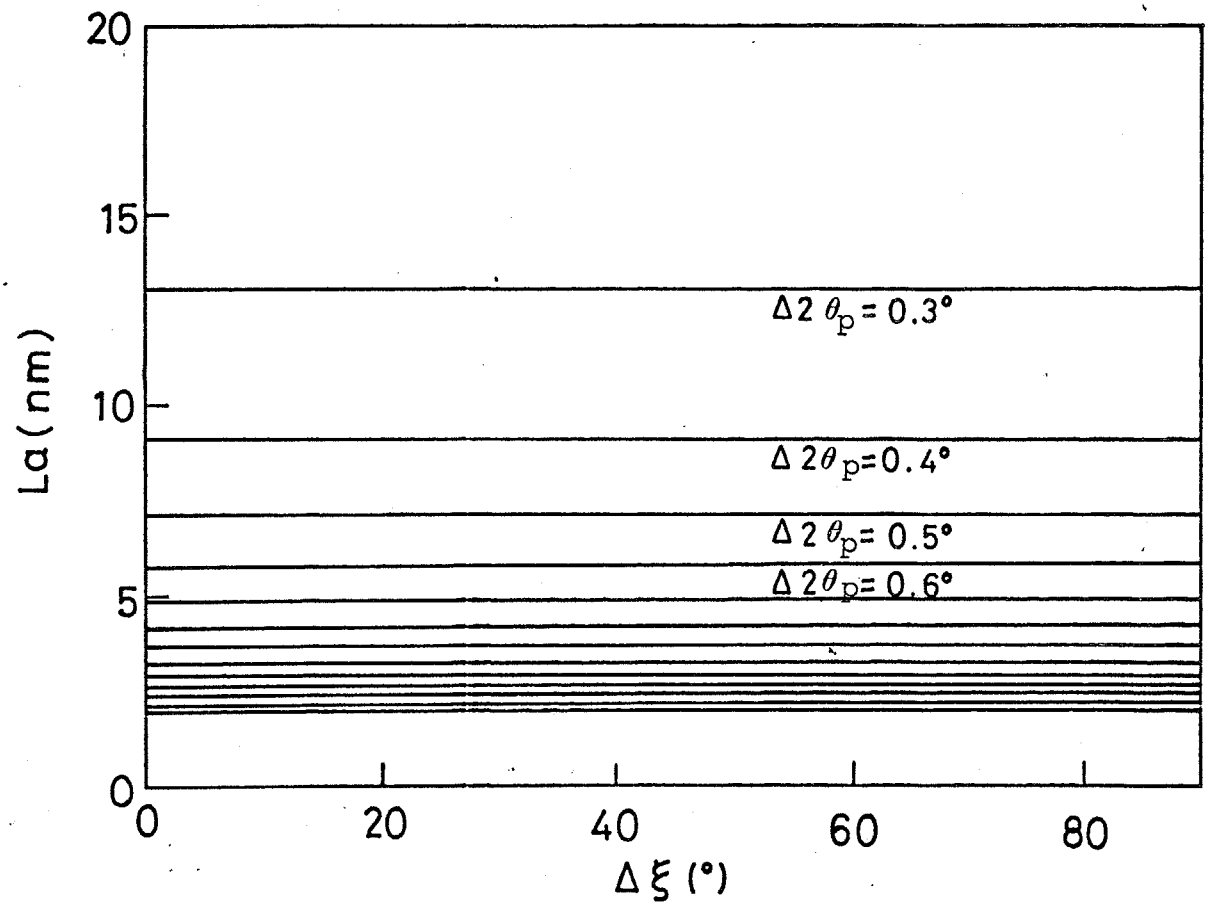


図2-6　網面サイズ L_a および配向度 $\Delta\xi$ に対する（11）赤道回折ピークのシフト量 $\Delta 2\theta_p$
但し、$\delta_{ABC} = 1$

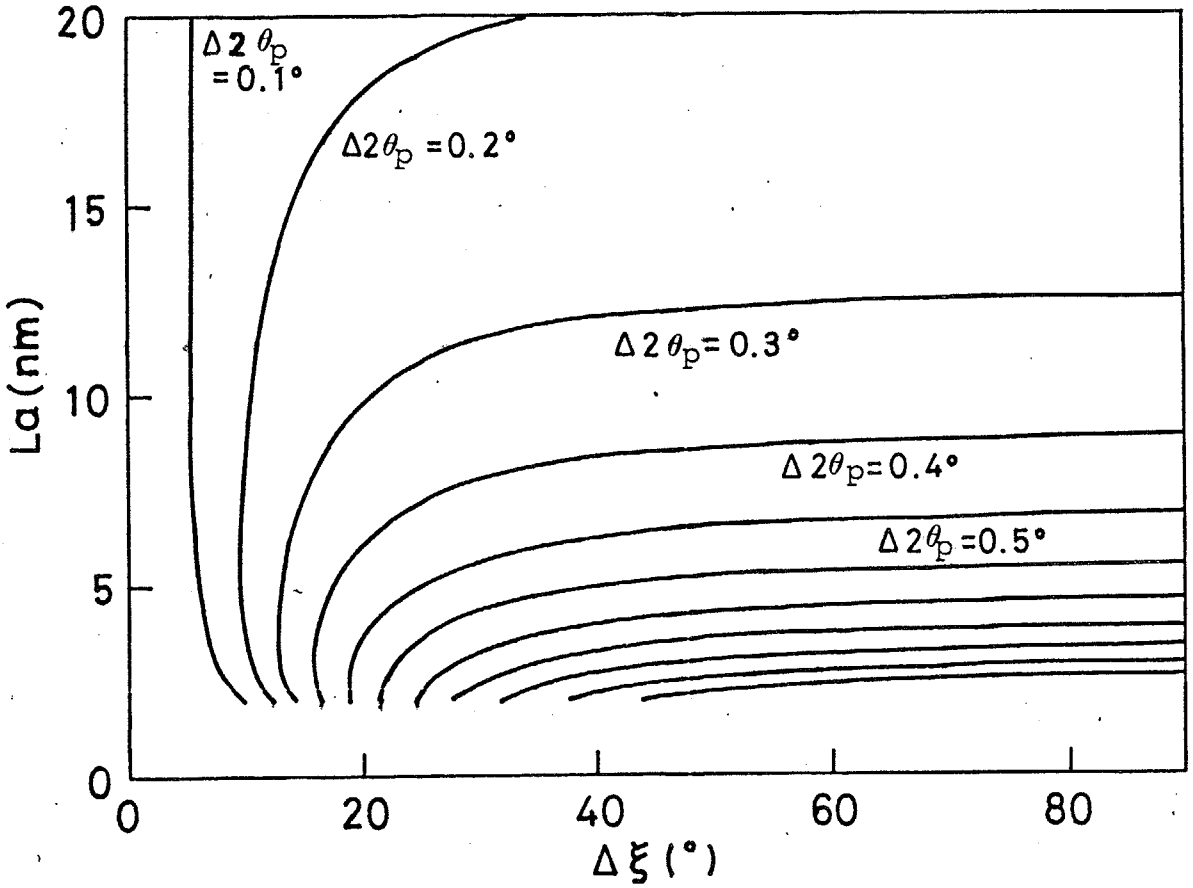


図2-7　網面サイズ La および配向度 Δξ に対する (11) 子午線回折ピークのシフト量 Δ2θp
但し、δABC = 1

で回折強度がピーク強度の半分になる角度の差は、ピーク回折角とピークの低角度側で回折強度がピーク強度の半分になる角度の差に比べて一般に大きい。格子平面の面内方向のずれの程度によって（hk）回折線の非対称度が変化する。従って測定した回折線の非対称の程度から格子平面の面内方向の乱れが推定できる。

格子平面のずれはまた（hkℓ）ピーク回折強度と（hk0）ピーク回折強度の比率にも影響を与える。従って実験的に求めた（hkℓ）および（hk0）回折ピークの相対強度から格子平面の面内方向の乱れが推定できる。

$\sigma_A = \sigma_B$ と仮定することによって、δ_{ABC} の値から σ_A，σ_B が計算できる。炭素繊維の結晶に於いて、A 層 B 層それぞれの格子平面の間の乱れの標準偏差は $\sigma_A a / \sqrt{2}$，$\sigma_B b / \sqrt{2}$ で与えられる。

(2-59) 式に基づく回折強度分布のシミレーションによって求めた赤道方向の(110) ピーク強度 I_{110} に対する(112) ピーク強度 I_{112} の比を δ_{ABC} および $\Delta\xi$ の関数として 図2-8 に示した。但し、L_a = 5 nm，L_c = 5 nm とした。また、それぞれのピーク強度は回折強度分布を (112) 成分と (110) 成分に分離することなしに、それぞれの回折線のピーク位置における回折強度そのものとした。

2-3-1-4　格子平面のサイズ

δ_{ABC}の変化による（hk）回折線の形の変化は、ピーク回折角の低角度側よりも広角度側で顕著である。従って、ピーク回折角よりも低角度側に於ける回折像の広がりから L_a を推定することによって、格子平面のずれに起因する L_a の誤差を減少させることができる。そこで、ピーク回折角と、ピーク回折角の低角度側で回折強度がピーク強度の 1/2 になる角度の差を $\Delta 2\theta_\ell$ とすると、L_a は次式によって求まる。

$$L_a = \frac{K_\ell \lambda}{\cos\theta_p \ \Delta 2\theta_\ell} \qquad (2\text{-}62)$$

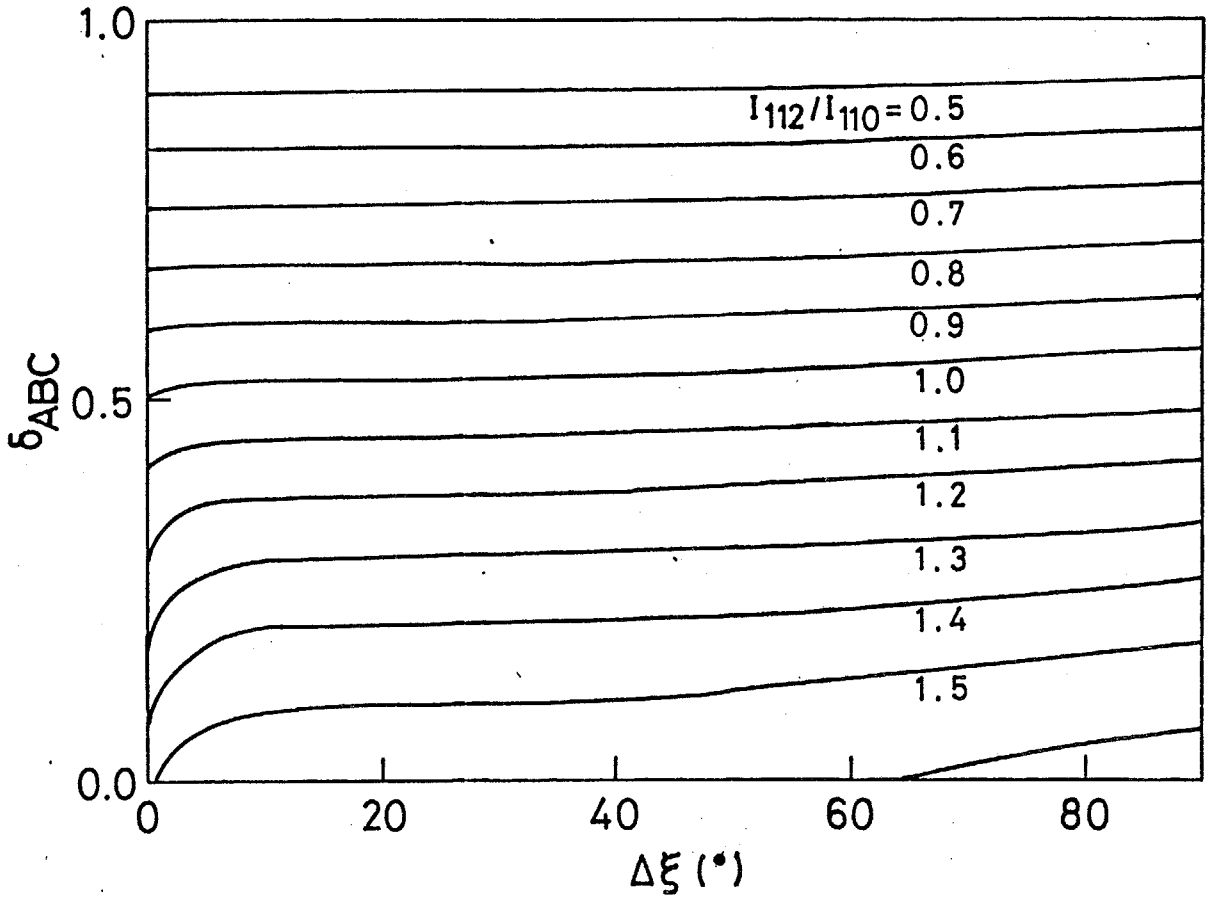


図2-8　積層の乱れ δ_{ABC} および配向度に対する赤道回折ピークの強度比 I_{112} / I_{110} の関係
但し、L_c = 5 nm, L_a = 5 nm

(2-59) 式に基づく回折強度分布のシミュレーション結果から求めた赤道および子午線方向の (11) 回折に対する k_ℓ の値を $\Delta\xi$ の関数としてそれぞれ図2-9，図2-10 に示す。但し L_e = 1 nm，5 nm，10 nm とし、δ_{ABC} = 1 とした。(11) 回折に対する k_ℓ の値は、積層の乱れ、結晶サイズ、配向ならびに測定方向によらずほぼ k_ℓ = 0.56 と表わされることがわかる。

2-3-2　　(00ℓ) 回折線

2-3-2-1　　(00ℓ) 回折強度分布

平面格子からなる 1 つの結晶子による広角X線回折強度 $I_c(\vec{s})$ は2－2－1の結果により

$$I_c(\vec{s}) = I_e(s)\ |F(\vec{s})|^2\ N_a^2N_b^2\exp\left(-\pi\{N_a^2(h-h_0)^2+N_b^2(k-k_0)^2\}\right)$$

$$\times\left[\frac{\delta_{ABC}}{2-\delta_{ABC}}N_c + \frac{4(1-\delta_{ABC})N_c^2}{(2-\delta_{ABC})\sqrt{\delta_{ABC}^2N_c^2+4}}\exp\left\{\frac{-4\pi N_c^2}{\delta_{ABC}^2N_c^2+4}(\ell-\ell_0)^2\right\}\right]$$

$$\left(h_0-\frac{1}{2}\leqq h\leqq h_0+\frac{1}{2},\ k_0-\frac{1}{2}\leqq k\leqq k_0+\frac{1}{2},\ \ell_0-\frac{1}{2}\leqq \ell\leqq \ell_0+\frac{1}{2}\right) \qquad (2\text{-}63)$$

と記述される。ここで $F(\vec{s})$ は

$$F(\vec{s}) = \sum_j \exp\left(-2\pi i\vec{s}\cdot\vec{Z}_j\right) f_j(s) \qquad (2\text{-}64)$$

である。

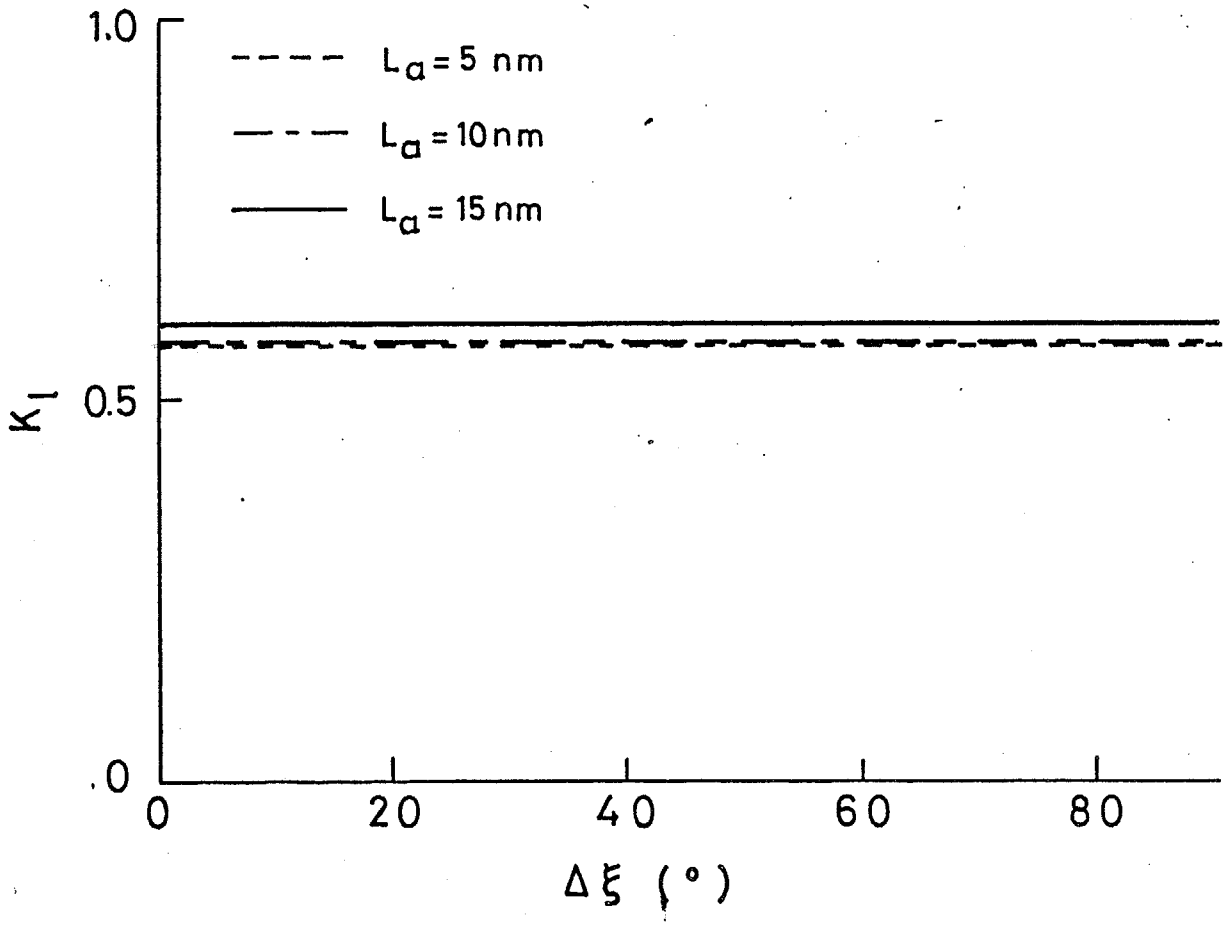


図2-9　(11) 赤道回折の配向度 Δξ と K_1 の関係
但し、$\delta_{ABC} = 1$

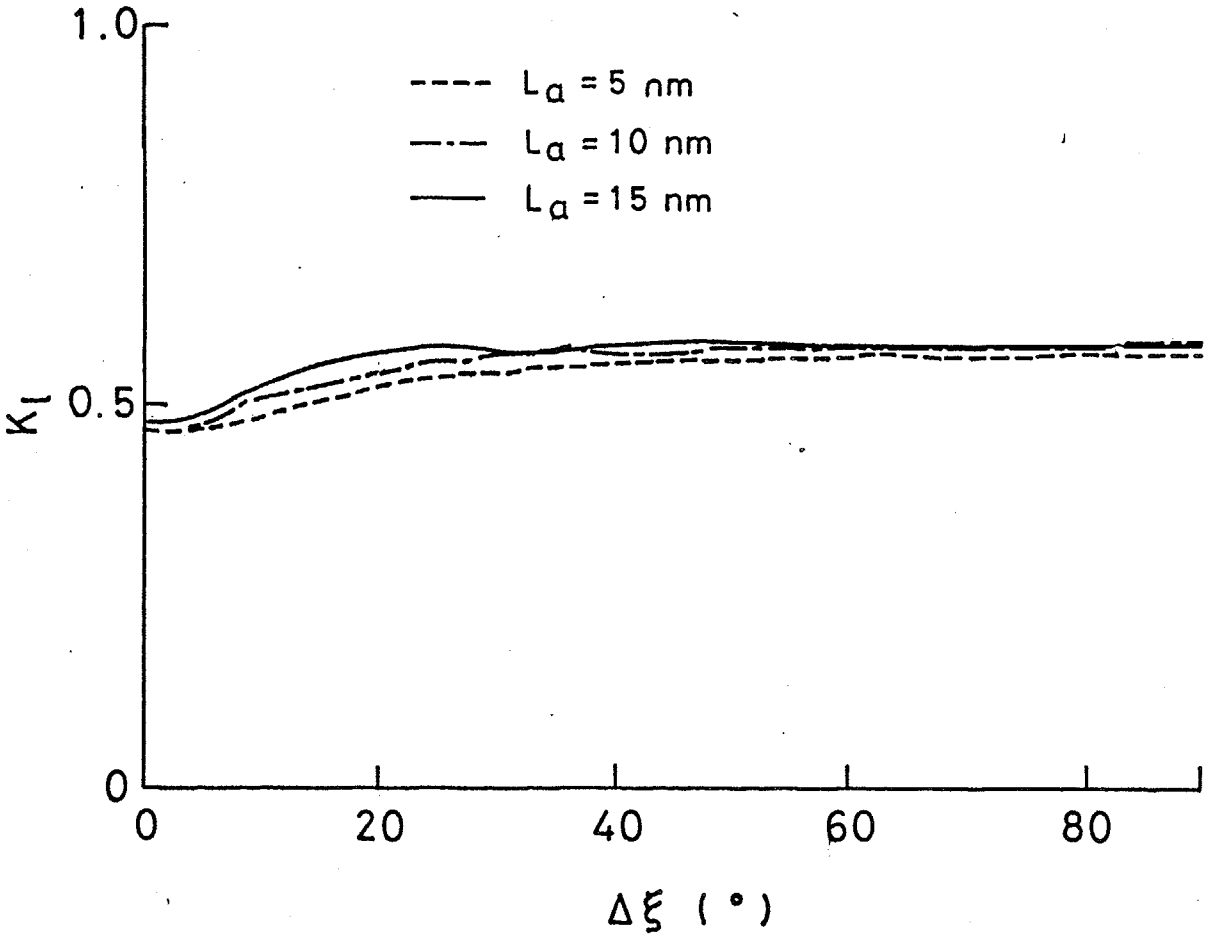


図2-10　(11) 子午線回折の配向度 Δξ と K_l の関係
但し、$\delta_{ABC} = 1$

いま、（00ℓ）回折線の強度分布を $I_{00\ell}(2\theta,\phi)$ と表わす。L_a が充分大きいときには ϕ を定数 ϕ_0 とした場合の強度分布 $I_{00\ell}(2\theta,\phi_0)$ は $I_c(\vec{s})$ で近似される。すなわち、

$$I_{00\ell}(2\theta,\phi_0) \propto I_e(s)\,|F_{00\ell}(s)|^2 \left[\frac{\delta_{ABC}}{2-\delta_{ABC}} + \frac{4(1-\delta_{ABC})\,L_c}{(2-\delta_{ABC})\sqrt{\delta_{ABC}^2 L_c^2 + \frac{4}{c^{*2}}}} \exp\left[\frac{-4\pi L_c^2}{\delta_{ABC}^2 L_c^2 + \frac{4}{c^{*2}}} \left(\frac{s}{c^*} - \ell_0\right)^2 \right] \right]$$

$$\left(\ell_0 - \frac{1}{2} \leqq \ell \leqq \ell_0 + \frac{1}{2} \right) \qquad (2\text{-}65)$$

ここで、

$$F_{00\ell}(s) = [2 + 2\exp\{-\pi i(s/c^*)\}]\, f(s) \qquad (2\text{-}66)$$

である。

結晶子の配向角と格子平面の広さの間に相関がない場合には 2θ を定数 $2\theta_0$ としたときの強度分布 $I_{00\ell}(2\theta_0,\phi)$ は次のように近似される[13]。

$$I_{00\ell}(2\theta_0,\phi) = \exp(-\pi L_{a\parallel}{}^2 s^2 \phi^2) * g(\phi) \qquad (2\text{-}67)$$

結晶子の配向角と結晶構造の間に相関がないときには、

$$I_{00\ell}(2\theta,\phi) = I_{00\ell}(2\theta,\phi_0)\; I_{00\ell}(2\theta_0,\phi) \qquad (2\text{-}68)$$

と表わされる。ここで $I_{00\ell}(2\theta_0,\phi)$ は、次のように規格化されている。

$$\mathrm{Max}\; I_{00\ell}(2\theta_0,\phi) = 1 \qquad (2\text{-}69)$$

2-3-2-2　　積層の面間隔

(00ℓ) 回折強度分布、$I_{00\ell}(2\theta,\phi_0)$ に偏光因子と構造因子の補正をして得られる強度分布、すなわち $I_{00\ell}(2\theta,\phi_0)/[\,I_e(s)\,|F_{00\ell}(s)|^2\,]$ のピーク回折角を $2\theta_p$ とする。(2-26)式より、2θ が $2\theta_p$ になったときに $s=\ell_0 c^*$ が成立する。従って (2-2)式より c は次の Bragg の式で決定されることがわかる。

$$c = \frac{\ell_0 \lambda}{2 \sin\theta_p} \tag{2-70}$$

2-3-2-3　　積層の乱れおよび積層厚

(19) 式によると $I_{00\ell}(2\theta,\phi)/[\,I_e(s)\,|F_{00\ell}(s)|^2\,]$ から一定のバックグラウンド $\delta_{ABC}/(2-\delta_{ABC})$ を除去して得た強度分布の s を変数とする半価幅 Δs は、σ_c が小さいときには

$$(\Delta s)^2 \fallingdotseq \frac{\ln 2}{\pi}\left[\frac{4}{L_c^2} + \frac{4\pi^4 \ell_0^4 \sigma_c^4}{c^2}\right] \tag{2-71}$$

と表わされる。一方 Δs に対応する回折角の半価幅 $\Delta 2\theta_f$ は

$$\Delta s \fallingdotseq \frac{1}{\lambda}\cos\theta \quad \Delta 2\theta_f \tag{2-72}$$

である。従って

$$\frac{\pi}{4\ln 2}\left[\frac{1}{\lambda^2} - \frac{\ell_0^2}{4c^2}\right](\Delta 2\theta_f)^2 = \frac{1}{L_c^2} + \frac{\pi^4 \sigma_c^4 \ell_0^4}{c^2} \tag{2-73}$$

すなわち、いくつかの (00ℓ) 回折線について (2-73) 式の左辺を ℓ_0^4 に対してプロットして得た直線の傾きと切片により σ_c と L_c をそれぞれ決定することが

できる。炭素繊維の結晶における A 層、B 層の間の積層方向の乱れは $\sigma_c\ c/\sqrt{2}$ で与えられる。

2-3-2-4　結晶配向度

$I_{00\ell}(2\theta,\phi)$ の半価幅を $\Delta\phi$ とすると、$g(\xi)$ を Gauss 分布で近似して次式を得る。

$$(\Delta\xi)^2 = (\Delta\phi)^2 - \frac{(\ln 2)\lambda^2}{\pi L_{a\,\parallel}{}^2 \sin^2\theta_0} \tag{2-74}$$

2-3-2-5　結晶体積分率

$I_{00\ell}(2\theta,\phi) / [\, I_e(s)\,|\,F_{00\ell}(s)\,|^2\,]$ の積分を考える。積分変数を逆空間の体積素片 $d\upsilon_s$ から $dhdkd\ell$ に変換するために Jacobian は $1/\upsilon_0$ である。従って

$$\int \frac{I_{00\ell}(2\theta,\phi)\,d\upsilon_s}{I_e(s)\,|\,F_{00\ell}(s)\,|^2} = \frac{MN_0}{\upsilon_0}\iiint \frac{I_c(\vec{s})\,dh\,dk\,d\ell}{I_e(s)\,|\,F_{00\ell}(s)\,|^2} = \frac{MN_0V_0}{\upsilon_0{}^2} \tag{2-75}$$

一方、$d\upsilon_s$ を $d(2\theta)d\phi$ に変換するための Jacobian は
$8\pi\lambda^{-3}\sin^2\theta\cos\theta\sin\phi\,d(2\theta)d\phi$ である。よって結晶の体積分率 υ は

$$\upsilon = \frac{8\pi\upsilon_0{}^2}{M\lambda^3 A t_\theta}\int \frac{I_{00\ell}(2\theta,\phi_0)\sin^2\theta\cos\theta}{I_e(s)\,|\,F_{00\ell}(s)\,|^2}\,d(2\theta)\int I_{00\ell}(2\theta_0,\phi)\sin\phi\,d\phi \tag{2-76}$$

によって計算される。但し A はX線に照射される試料表面積、t_0 は試料厚である。

2-3-3　結晶構造を推定するための手順

測定される広角X線散乱強度は結晶からの干渉性散乱による成分と、アモルファスな物質による干渉性散乱、Compton 散乱、空気散乱および自然計数から成る。結晶からの回折以外の成分は、測定される強度分布のバックグラウンドとして、測定値から取り除かなくてはならない。(00ℓ) および (hkℓ) 回折像についてはピークの両側の強度が極小点になる点を結ぶ直線をバックグラウンド強度とし、(hk) 回折線についてはピークよりも低角度側の点での回折強度の極小値をバックグラウンド強度とする。

(00ℓ) 回折線に対しては解析を進める前に回折強度を $I_e(s)\,|F_{00\ell}(s)|^2$ で割算する必要がある。(hk) および (hkℓ) 回折線に対しては、偏光因子、原子散乱因子、および構造因子の補正は不用である。

(112) 回折線は (006) および (105) 回折線と重なることがあるので、このような場合には I_{112}/I_{100} の測定に先立って実験的に得られた回折強度分布から計算によって求めた (006) および (105) 回折強度分布を差し引く必要がある。

結晶の体積分率を求める場合には、(00ℓ) 回折線の積分強度を試料のX線透過率 r_θ および、光路に存在する空気のX線透過率 r_a で除算しなくてはならない。一般に透過率 r は

$$r = \exp(-\mu \rho x) \qquad (2\text{-}77)$$

で与えられる。但し、μ は質量吸収係数、ρ は密度、x はX線の光路の長さである。CuKα線に対する炭素原子の質量吸収係数は 4.60 cm^2/g である。試料表面に垂直な方向の試料の透過率 r_0 はある結晶からの CuKα 回折線に試料を置いたときと置かないときの強度比から求められる。試料表面に垂直な方向の試料厚 t_0 は r_0 の値から (2-77)式を用いて計算される。対称透過法に対しては (2-76)式における試料厚 t_θ は

$$t_\theta = \frac{t_0}{\cos\theta_0} \qquad (2\text{-}78)$$

で計算され、この場合の r_θ は (2-77)式の x に t_θ を代入して計算される。

結晶構造パラメータは実験結果からそれぞれ独立に計算されるのではなくて、実験結果を組み合わせて逐次計算される。解析の手順を図2-11 および 2-12 に示す。図中で矢印の先端のパラメータは矢印の末端のパラメータから円の中に番号で示した本章中の式を用いて計算される。"E" および "M" はそれぞれ赤道および子午線反射を意味する。$\delta_{ABC} < 1$ の場合には (hk) 回折線は (hk0) 回折線をさす。同図中には結晶パラメーターを決定するために最小限必要な数の実験パラメータを示した。実験によってさらに多くの実験パラメータが得られる場合には解析の精度が向上し、結晶構造に対するより多くの知見が得られるであろう。

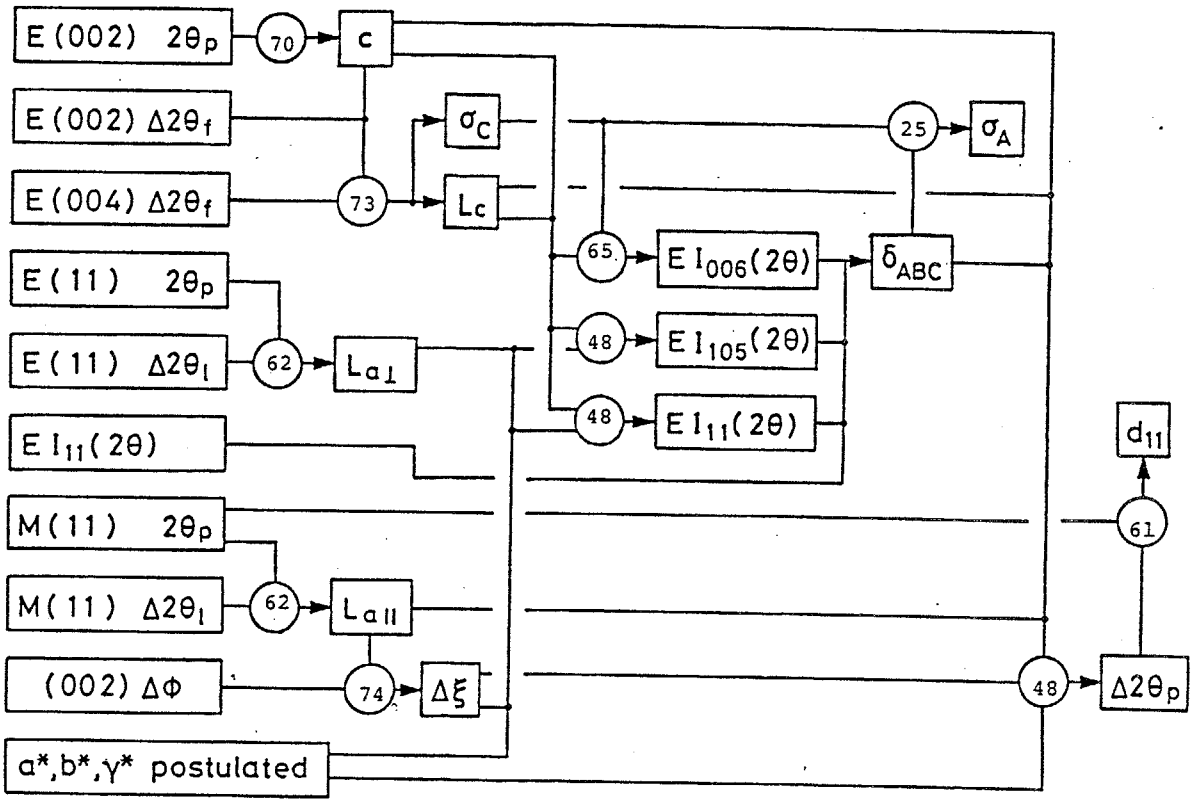


図2-11　結晶構造の推定手順（その 1）

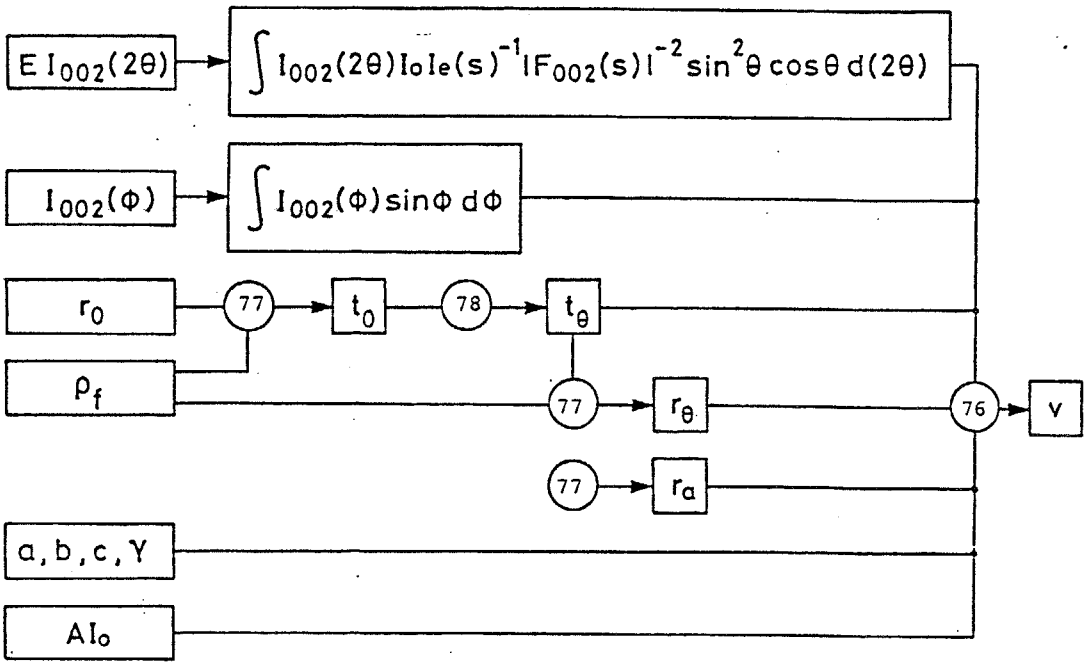


図2-12　結晶構造の推定手順（その 2）

2-4　　測定と結果

2-4-1　　測定

高強度タイプの PAN 系炭素繊維（fiber A）および 2600 ℃ で焼成して得たピッチ系炭素繊維（fiber B）にたいして広角X線回折を行った。

繊維は平行に引き揃えた状態で台紙に固定し、これを繊維試料台に取り付けた。X線回折は Ni フィルタ でろ過した CuKα を利用して理学電機社製X線回折装置によって行なった。

回折線の強度分布は対称透過法の幾何学配置で測定した。配向分布は (002) 回折強度分布から求めた。この際、入射X線に対して、(002) 回折ピークの Bragg 角 θ_p だけ傾いた軸のまわりに試料を回転させながら、その回転角 ϕ の関数として強度分布を測定した。

繊維密度は四塩化炭素と二臭化エチレンを用いた浮沈法により測定した。

2-4-2　　結果

fiber A および fiber B について得た赤道方向の回析強度分布を図2-13 に示す。2 つの繊維の間にみられる最も大きな相違は、fiber B の回折像には $2\theta = 77°$、83° および 86° 付近に (110),(112),(006) 回折がそれぞれ生ずるが、一方 fiber A の回折像には (11) 回折のみが生ずる点である。従って、fiber A に対する δ_{ABC} の値は 1 とみなせることがわかる。実験値から計算した結晶パラメータを使って (2-65)式に基づいて計算した (006) 回折強度分布を図2-13 に破線で示す。fiber B の回折曲線から (006) 回折強度の計算曲線を差し引いて得た強度分布を図2-14 にしめす。同図には δ_{ABC} を 0, 0.61 および 1 として実験的に求めた結晶パラメータを使って (2-59)式から計算した $I_{11}(2\theta, \pi/2)$ も同時に示した。但し、すべての計算曲線は (110) ピーク強度が実測値と等しくなるように規格化してある。計算した回折強度分布は $\delta_{ABC} = 0.61$ とした場合に、実測した強度分布と最もよい一致を示す。

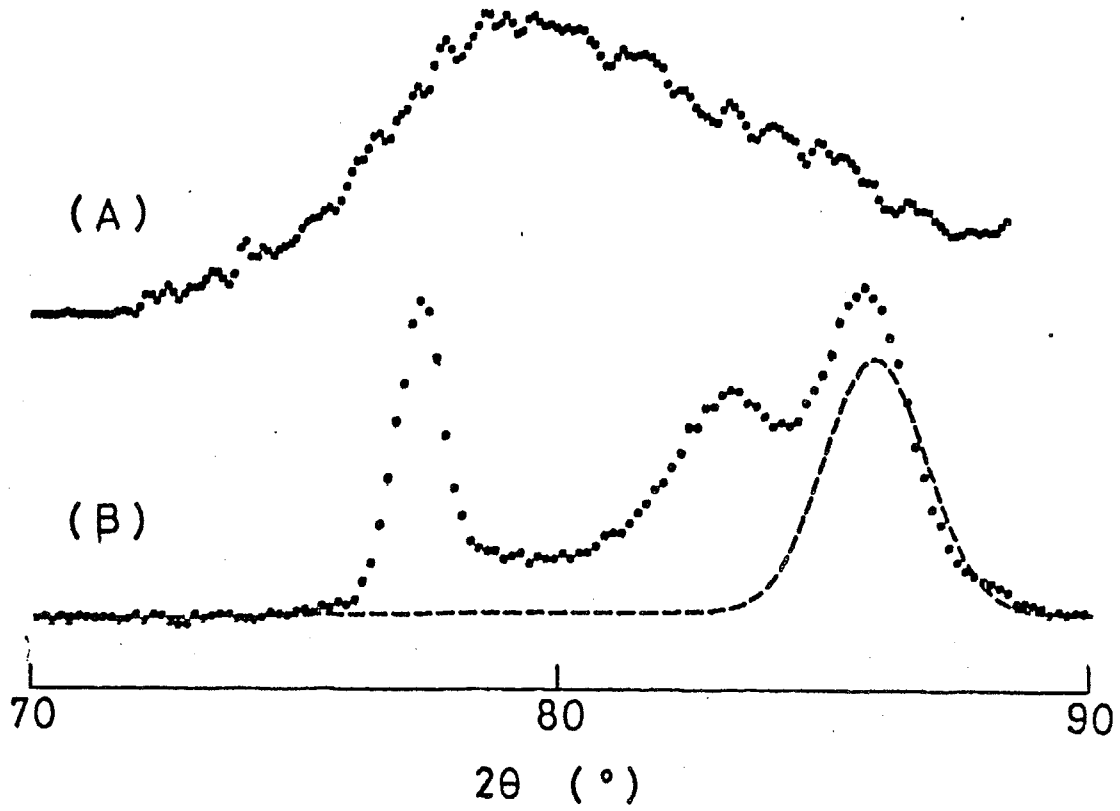


図2-13　炭素繊維 A (A) および炭素繊維 B (B) の赤道方向の広角X線回折強度分布;
・・・・　実測値
----------　(006) 回折強度の計算値

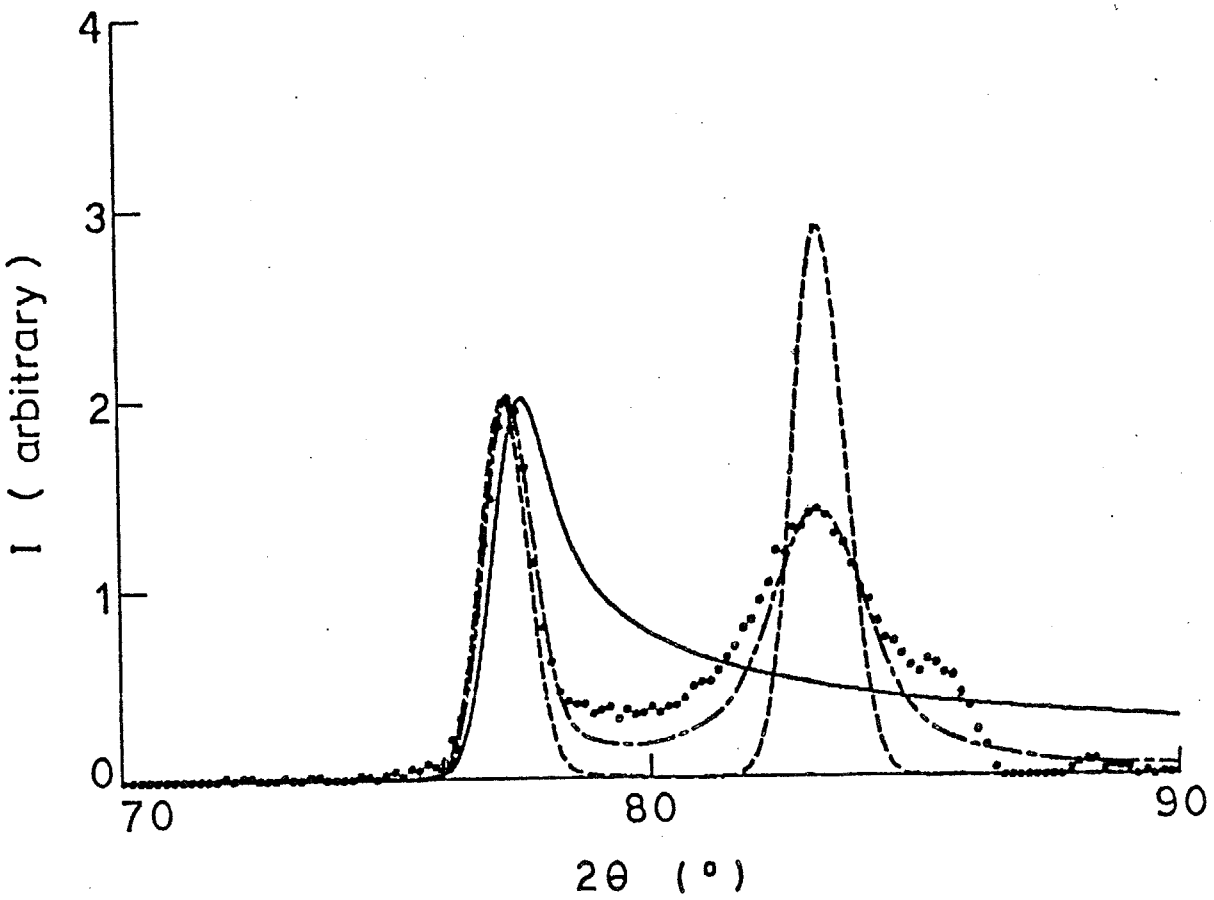


図2-14　炭素繊維 B（ピッチ系）の広角X線回折強度分布と理論曲線の比較

・・・・　実測値

----------　理論 $\delta_{ABC} = 0$

-·-·-·-·-·-　$\delta_{ABC} = 0.63$

————————　$\delta_{ABC} = 1$

本節の実験では入射X線の絶対強度測定は行なわずに、以下に示す方法によって結晶の体積分率を求めた。まず、X線測定により決定した格子定数から fiber B の結晶密度を計算すると 2.227 g/cm^3 を得た。一方浮沈法によって求めたこの繊維の密度は 2.147g/cm^3 であった。そこでこの繊維が密度 2.227 g/cm^3 の結晶と密度 0 のボイドの 2 相から成るとして結晶の体積分率を計算すると 96.4 % となった。fiber B に対する fiber A の (002) 回折線積分強度の比と、この値を使って fiber A に含まれる結晶の体積分率が計算される。

実験から直接求まるパラメータの値を表2-1 に、また図2-11 および 2-12 に示した手順に従って求めた解析の過程で必要となるパラメータの値を表2-2 に、そして最終的に得た結晶パラメータを表2-3 にまとめた。

表 2-1　広角X線回折強度分布から直接得られるパラメータの値

Fiber	Fiber A	Fiber B
E(002) diffraction		
$2\theta_p$	25.45°	26.26°
$\Delta 2\theta_f$	4.43°	0.68°
E(004) diffraction		
$\Delta 2\theta_f$	6.25°	1.14°
E(11) diffraction		
$2\theta_p$	78.63°	77.32°
$\Delta 2\theta_l$	3.23°	0.56°
M(11) diffraction		
$2\theta_p$	78.32°	77.37°
$\Delta 2\theta_l$	1.95°	0.40°
(002) intensity distribution		
$\Delta\phi$	31.48°	17.64°
$\int I_{00l}(2\theta_p, \phi) \sin\phi \, d\phi$	0.5656	0.3242
$\int \frac{I_{00l}(2\theta, \pi/2) \sin^2\theta \cos\theta}{I_e(s) \lvert F_{00l}(s) \rvert^2} d(2\theta)$ (relative)	0.7193	1
Transmittance		
r_0	0.767	0.875
Density		
ρ_f	1.794 g/cm^3	2.147 g/cm^3

表 2-2　結晶構造の推定に必要なパラメータの値

Fiber		Fiber A	Fiber B
E(11) diffraction			
	$\Delta 2\theta_p$	1.42°	0.08°
M(11) diffraction			
	$\Delta 2\theta_p$	0.70°	0.05°
E(110) and E(112) diffraction			
	I_{112} / I_{110} measured	———	0.697
	I_{112} / I_{110} calculated for $\delta_{ABC} = 0.60$	———	0.711
	$\delta_{ABC} = 0.61$	———	0.699
	$\delta_{ABC} = 0.62$	———	0.687
	δ_{ABC} determined	———	0.612
Transmittance			
	r_θ for E(002)	0.762	0.872
Sample thickness			
	t_0	0.0322 cm	0.0135 cm
	t_θ for E(002)	0.0330 cm	0.0139 cm

表 2-3　炭素繊維の結晶構造

Fiber	Fiber A	Fiber B
d_{11} from E(11)	0.1236 nm	0.1235 nm
d_{11} from M(11)	0.1230 nm	0.1234 nm
c	0.6999 nm	0.6787 nm
σ_A	———	15.22 %
σ_C	4.44 %	2.03 %
$L_{a\parallel}$	3.27 nm	15.85 nm
$L_{a\perp}$	1.98 nm	11.31 nm
L_c	1.97 nm	13.14 nm
$\Delta\xi$	30.95 °	17.60 °
v	62.9 %	98.2 %

2-5　　結言

平面格子が積層してできる結晶子が選択配向をもって集合した物質からの広角X線回折強度分布の一般式を導いた。このような物質からの（hk）回折線の形状ならびにピーク位置は格子定数、積層の乱れ、結晶サイズ、配向度、測定方向によって著しく変化することがわかった。実験的に得られる広角X線回折強度分布からこれらの結晶パラメータを決定する方法を示した。解析の一例として PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶構造を推定した。

引用文献

(1) B. E. Warren, Phys. Rev., 59, 693 (1941).

(2) R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc. Lond., A209, 196 (1951).

(3) W. Ruland, Acta. Cryst., 18, 992 (1965).

(4) L. Fisher and W. Ruland, Colloid and Polymer Sci., 258, 917 (1980).

(5) C. R. Houska amd B. E. Warren, J. Appl. Phys., 25, 1503 (1954).

(6) W. Ruland and H. Tompa, Acta Cryst., A24, 93 (1968).

(7) W. Ruland and H. Tompa, J. Appl. Cryst., 5, 225 (1972).

(8) R. Perret and W. Ruland, J. Appl. Cryst., A24, 93 (1968).

(9) A. Fourdeux, R. Perret and W. Ruland, Proc. First Int. Conf. Carbon Fibers, No.9, 57, Lond., Plastics Institute (1971).

(10) D. J. Johnson, Phill. Trans. Roy. Soc. Lond., A294, 443 (1980).

(11) R. Bonart, R. Hosemann and R. L. McCullough, Polmer, 4, 199 (1963).

(12) W. Ruland, Chemistry and Physics of Carbon, Vol.4, (New York, Marcel Dekker, Inc., 1968).

(13) W. Ruland, J. Apll. Phys., 38, 3585 (1967).

第３章　　繊維状物質のミクロボイドによる小角Ｘ線散乱

3-1　　緒言

炭素繊維の小角X線散乱は赤道方向に伸びたダイヤモンド型のストリークであってこのことから、繊維方向に長い針状のミクロボイドが存在することがわかる。ミクロボイドは繊維強度の低下やバラツキの有力な要因となり得る。

等方的散乱体に対しては小角X線散乱から慣性半径、比内部表面積、相関長など物質の不均一構造を表現するパラメータが求められる[1]。従って炭素繊維の小角X線散乱測定には繊維を粉砕して得た粉末試料が往々にして用いられている。しかしながら炭素繊維は脆性が顕著であって、繊維を粉砕する過程で微細構造が容易に破壊される[2]。また、繊維を粉砕することによって、ボイドの形状の異方性に関する情報が失われてしまう。さらに小角X線散乱理論の多くは光学系として入射X線がピンホール・コリメーションされていることを仮定しておりスリット・コリメーションでの測定結果には適用できない。入射X線をスリットでコリメーション測定した散乱曲線をピンホール・コリメーションに対応する散乱曲線に変換するためには、デスメアリングと呼ばれる操作が必要であるが、この変換は大変手間のかかる操作であり、また大きな誤差をもたらす。

本検討では、高さ制限スリットを用いない状態で、位置敏感型比例計数管(PSPC)によって測定された繊維状物質の小角X線散乱曲線から、ミクロボイドの構造を推定する方法を示す。この方法は入射X線が充分小さなピンホールないしは充分狭いスリットのいずれによってコリメーションされていても適用することが可能である。解析の一例として、市販されている炭素繊維のボイド構造を推定した。

3-2　　小角X線散乱強度分布

X線散乱は物質内の電子密度の空間的なゆらぎによってひき起こされる。電子密度のゆらぎには原子やイオンの配置による周期の短い成分と、物質の不均一性に基づく周期の長い成分がある。このうち小角X線散乱として捕えられる構造は後者によるものである。物質内に長周期構造が存在する場合には、小角X線散乱曲線に極大が生じる。このような散乱は本検討の対象外であり、ここではセンタービームのまわりになだらかに減少するような散漫散乱を考える。このような散乱曲線は空間内に分散した粒子や物体内の空孔によって生じる。

本検討では多重散乱は無視する。入射線の断面の寸法は試料－検出器間の距離と比較して充分小さいとして、試料の各部分から同一方向に散乱されるX線を 1 本の直線で近似する。小角X線散乱の散乱角は数度以内であるので Compton 散乱は無視できる。 Thomson 散乱に関しては、偏向因子 $(1+\cos^2 2\theta)/2$ を 1 と近似できるので、一つの電子による散乱強度 I_e は 2θ に依存しない。すなわち

$$I_e = \frac{e^4}{m^2 c^4 L^2} I_0, \tag{3-1}$$

但し、e は電子素量、m は電子の質量、c は光速、I_0 は入射X線強度、L は試料～検出器の距離である。試料によるX線の吸収率は散乱角によらずに一定である。

本章では逆空間ベクトルを **h**、実空間ベクトルを **x** および **z** とする。**x**, **z** の位置にある体積素片を $d\upsilon_x$ 及 $d\upsilon_z$ とする。散乱強度をスキャンする方向を添字 1 を用いて h_1, x_1, z_1 のように表す。入射X線と平行な方向を添字 2 で表す。繊維軸と平行な方向を添字 3 で表す。これらのX軸が互いに直交して交わるように光学系を定める。スリットでコリメーションされた入射線を測定に用いる場合には、スリットが繊維軸と垂直になるように配置する。散乱角が充分小さいときには、Ewald の回折球は $h_2 = 0$ 平面で近似できる。

地点 h_1 で測定される強度は、$-\infty < h_3 < \infty$ の範囲のすべての強度の総和である。この条件は、例えば散乱強度を、高さ制限スリットを用いずに PSPC で測定する場合などに成立する。そして、このような光学系に対しては以下の議論は入射

線のコリメーションを充分小さいピンホールまたは充分狭いスリットのいずれで行う場合にも適用し得る。

Babinet の可逆定理によると、互いに補系になるような二つの系は、散乱角が極めて小さな範囲を除いては全く等価な散乱を与える。従って、物質内の空孔は空間中に分散した粒子と等価である。しかしながら $\mathbf{h} = \mathbf{0}$ の近傍ではすべての散乱波の位相がほぼそろうため、干渉の領域がX線で照射された試料の全体積に及んでしまう。従って、このような領域では繊維の形状や繊維間の干渉の影響が現れるために Babinet の可逆定理は成立しない[2]。

ここで、散乱体のサイズを D とし、X線の波長を λ とおく。
$\sin\theta \gg \lambda/2D$ を満足する領域では、散乱体のサイズや形状によらずに可逆定理が適用できる。炭素繊維の直径は数 μm であるので、繊維間の間隙を考慮して $D = 0.1\ \mu$m とする。このとき、Babinet の定理は散乱角 0.1° 以上の領域で成立すると計算される。$\mathbf{h} = \mathbf{0}$ の近傍ではセンタービームの影響により散乱強度を測定することが困難である。そこで、Babinet の可逆定理が成立する領域内の散乱曲線分布を外挿することにより、極めて散乱角が小さな領域の散乱曲線を推定するものとする。

X線散乱の古典理論によると、X線散乱強度は電子密度分布 $\rho(\mathbf{x})$ の畳み込み積分の Fourier 変換によって次のように与えられる

$$I(\mathbf{h}) = I_e \int\int \rho(\mathbf{z})\rho(\mathbf{z}-\mathbf{x})dv_z \exp(-i\mathbf{h}\cdot\mathbf{x})dv_x. \qquad (3\text{-}2)$$

$\mathbf{h}$ の絶対値は

$$|\mathbf{h}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta. \qquad (3\text{-}3)$$

k 番目のボイドの電子密度分布を $\rho_k(\mathbf{x})$、ボイドと固体の電子密度差を ρ とする。また、$\mathbf{x}$ が k 番目のボイドの内部に位置する場合に $\rho_k(\mathbf{x}) = \rho$ = 定

数、$\mathbf{x}$ が k 番目のボイドの外部に位置する場合に $\rho_k(\mathbf{x}) = 0$ とする。このとき

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_k \rho_k(\mathbf{x}), \tag{3-4}$$

であり、(3-2)式と (3-4)式から

$$I(\mathbf{h}) = I_e \sum_k \int\int \rho_k(\mathbf{z})\,\rho_k(\mathbf{z}-\mathbf{x})dv_z \exp(-i\mathbf{h}\cdot\mathbf{x})dv_x$$
$$+ I_e \sum_{k\neq l}\sum \int\int \rho_k(\mathbf{z})\,\rho_l(\mathbf{z}-\mathbf{x})dv_z \exp(-i\mathbf{h}\cdot\mathbf{x})dv_x. \tag{3-5}$$

を得る。上式で、右辺第一項はそれぞれのボイドの干渉効果の和を表す。また、右辺第二項はボイド間の干渉効果を示す。ボイドが希薄に存在している系や、ボイドのサイズが不均一な系では、ボイド間の干渉は互いに隣接するボイドに関しても著しく小さい。そこで、右辺第二項を無視して次式を得る。

$$I(\mathbf{h}) = I_e \sum_k \int\int \rho_k(\mathbf{z})\,\rho_k(\mathbf{z}-\mathbf{x})dv_z \exp(-i\mathbf{h}\cdot\mathbf{x})dv_x. \tag{3-6}$$

本検討における光学系で測定される散乱強度は、次の $\tilde{I}(h_1)$ に比例する。

$$\tilde{I}(h_1) = \int I(\mathbf{h})dh_3 \quad (h_2 = 0). \tag{3-7}$$

センタービームの位置から y_1 の地点で測定される、単位長当りの散乱強度は

$$i(y_1) = \frac{\lambda L}{2\pi} \tilde{I}(h_1). \tag{3-8}$$

である。(3-6) および (3-7)式より次式を得る。

$$\tilde{I}(h_1) = 2\pi I_e \sum \int\int\int \rho_k(\mathbf{z})\, \rho_k(\mathbf{z}-\mathbf{x}) dv_z \times \exp(-ih_1 x_1) dx_1\, dx_2 \quad (x_3 = 0). \tag{3-9}$$

3-3　　ボイド構造の推定方法

3-3-1　　ボイドの体積分率

(3-6)式の h_1, h_2, h_3 に関する Fourier 変換に $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ を代入して

$$\sum \int [\rho_k(\mathbf{z})]^2 dv_z = \frac{1}{8\pi^3 I_e} \int\int\int I(\mathbf{h}) dh_1\, dh_2\, dh_3. \tag{3-10}$$

ここで、極座標系 h － θ を導入して $h_1 = h\cos\theta$, $h_2 = h\sin\theta$ と置き換える。ボイドは繊維軸の回りに円筒対称に分散していると考えられるので、 $\tilde{I}(\mathbf{h})$ は h のみに依存し θ には依存しない。従って、

$$\begin{aligned}\sum \int [\rho_k(\mathbf{z})]^2 dv_z &= \frac{1}{8\pi^3 I_e} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty}\int I(\mathbf{h}) dh_3\, h\, dh\, d\theta \\ &= \frac{1}{4\pi^2 I_e} \int_0^{\infty} \int I(\mathbf{h}) dh_3\, h\, dh \\ &= \frac{1}{4\pi^2 I_e} \int_0^{\infty} \tilde{I}(h_1) h_1\, dh_1.\end{aligned} \tag{3-11}$$

となる。ボイドの体積分率は

$$v = \frac{\sum V_k}{A\,t} = \frac{\sum \int [\rho_k(\mathbf{z})]^2 dv_z}{\rho^2 A\,t}, \tag{3-12}$$

である。ただし、A および t はそれぞれX線に照射される試料の表面積ならびに

試料の厚さである。また、V_k は k 番目のボイドの体積である。以上より次の結論を得る。

$$v = \frac{1}{4\pi^2 I_e \rho^2 A t} \int_0^\infty \tilde{I}(h_1) h_1 \, dh_1. \tag{3-13}$$

A は入射線の強度 I_0 の導出に際しても必要であるが、(3-13)式に於いてはそれらが相殺するために A の値を直接測定する必要はない。t の値は、質量吸収係数、試料のX線吸収率、試料密度から計算される。v が小さい場合には ρ は試料の平均密度によって近似される。

3-3-2　　ボイドの平均長さ

(3-9)式の h_1 に関する Fourier 変換は $x_1 = 0$ のとき

$$\sum \int \int \rho_k(\mathbf{z}) \rho_k(z_1, z_2 - x_2, z_3) dx_2 dv_z = \frac{1}{2\pi^2 I_e} \int_0^\infty \tilde{I}(h_1) dh_1. \tag{3-14}$$

となる。ここで、k 番目のボイド内の任意の点 $\mathbf{z}$ を通り、X線に平行な直線が、ボイドの輪郭によって切り取られる線分の長さを l_2' と定義する。l_2' は

$$l_2' = \frac{1}{\rho} \int \rho_k(z_1, z_2 - x_2, z_3) dx_2 . \tag{3-15}$$

のように与えられる。l_2' をボイドの内部のすべての点 $\mathbf{z}$ に関して平均した値 l_2' は

$$l_2 = \frac{\sum \int l_2' dv_z}{\sum V_k}. \tag{3-16}$$

となる。(3-12)～(3-16)式を用いて、次式を得る。

$$l_2 = 2\frac{\int_0^\infty \tilde{I}(h_1)dh_1}{\int_0^\infty \tilde{I}(h_1)h_1\, dh_1}. \tag{3-17}$$

3-3-3　　ボイドの平均断面積および平均慣性半径

小角X線散乱曲線の低角度部分の強度分布を考える。(3-9)式の $\exp(-ih_1x_1)$ を $\cos(h_1x_1) - i\sin(h_1x_1)$ で置き換えて得られる式を積分すると、$\tilde{I}(h_1)$ が実数であるために $\sin(h_1x_1)$ に関する積分が 0 となるので次式を得る。

$$\tilde{I}(h_1) = 2\pi I_e \sum \int\int\int \rho_k(\mathbf{z})\rho_k(\mathbf{z}-\mathbf{x})dv_z \times \cos(h_1x_1)dx_1dx_2 \quad (x_3 = 0). \tag{3-18}$$

h_1 が小さいときには

$$\cos(h_1x_1) = 1 - \tfrac{1}{2}(h_1x_1)^2 + \tfrac{1}{24}(h_1x_1)^4 - \cdots. \tag{3-19}$$

であるので、$\tilde{I}(h_1)$ は結局次のように表される。

$$\tilde{I}(h_1) = 2\pi I_e(A + Bh_1^2 + Ch_1^4 + \cdots), \tag{3-20}$$

但し、

$$A = \sum \int\int\int \rho_k(\mathbf{z})\rho_k(\mathbf{z}-\mathbf{x})dv_z dx_1 dx_2 \quad (x_3 = 0), \tag{3-21}$$

$$B = -\frac{1}{2}\sum \int\int\int \rho_k(\mathbf{z})\rho_k(\mathbf{z}-\mathbf{x})dv_z x_1^2 dx_1 dx_2 \quad (x_3 = 0). \tag{3-22}$$

である。

繊維内の任意の点 z を通り繊維軸と垂直な平面が k 番目のボイドの輪郭によって切り取られる部分の面積を S_3' とする。 S_3' は次式で与えられる。

$$S_3' = \frac{1}{\rho}\int\int \rho_k(\mathbf{z}-\mathbf{x})dx_1 dx_2 \quad (x_3 = 0). \tag{3-23}$$

S_3' をボイドに含まれるすべての点に関して平均した値 S_3 は、

$$S_3 = \frac{\sum \int S_3' dv_z}{\sum V_k}. \tag{3-24}$$

で与えられる。(3-21), (3-23) および (3-24)式より、

$$A = \rho^2 \sum V_k S_3. \tag{3-25}$$

となる。

ボイドは繊維内で円筒対称に分散しているので、(3-22)式の x_1^2 を

$x_1^2 = |\mathbf{x}|^2/2$ $(x_3=0)$ と置き換えることができる。ここで、繊維軸に平行で点 $\mathbf{z}$ を含む平面が、このボイドの輪郭によって切り取られる部分の重心を $\mathbf{g}$ と記すと、

$$B = -\frac{1}{4}\sum\int\int\int \rho_k(\mathbf{z})\,\rho_k(\mathbf{z}-\mathbf{x})|\mathbf{x}|^2 dv_z\ dx_1\,dx_2 \qquad (3\text{-}26)$$
$$(x_3 = 0).$$

となる。$\mathbf{z} = \mathbf{g} + \vec{a}$, $\mathbf{x} = \vec{a} - \vec{b}$, $dv_z = da_1 da_2 da_3$ および、$dx_1 da_2 = db_1 b_2$ のように置き換えて次式を得る。

$$B = -\frac{1}{4}\sum\int\int\int\int\int \rho_k(\mathbf{g}+\mathbf{a})\,\rho_k(\mathbf{g}+\mathbf{b}) \qquad (3\text{-}27)$$
$$\times|\mathbf{a}-\mathbf{b}|^2 da_1 da_2 db_1 db_2 dz_3.$$

また、

$$|\mathbf{a}-\mathbf{b}|^2 = |\mathbf{a}|^2 + |\mathbf{b}|^2 - 2\mathbf{a}\cdot\mathbf{b},$$
$$\int\int \rho_k(\mathbf{g}+\mathbf{a})\mathbf{a}\,da_1 da_2 = 0,$$

であるから、B は次のようになる。

$$B = -\frac{1}{2}\sum\int\int\int \rho_k(\mathbf{g}+\mathbf{a})|\mathbf{a}|^2 da_1 da_2 \qquad (3\text{-}28)$$
$$\times\int\int \rho_k(\mathbf{g}+\mathbf{b})db_1 db_2 dz_3\,.$$

K 番目のボイド内の点 $\mathbf{z}$ を含み繊維軸に垂直なボイド断面の慣性半径を R_3' とすると、R_3' は次式のように表される。

$$R_3'^2 = \frac{1}{\rho S_3'} \int\int \rho_k(\mathbf{g}+\mathbf{a})|\mathbf{a}|^2 da_1 da_2 . \tag{3-29}$$

$R_3'^2$ を S_3' の重みをつけてすべての点 $\mathbf{z}$ に関して平均した値を R_3^2 とすると

$$R_3^2 = \frac{\sum \int R_3'^2 S_3' dv_z}{\sum \int S_3' dv_z} . \tag{3-30}$$

となる。ここで dv_z を

$$\frac{1}{\rho} \int\int \rho_k(\mathbf{g}+\mathbf{b}) db_1 db_2 dz_3,$$

で置き換えると

$$B = -\frac{1}{2}\rho^2 \sum V_k S_3 R_3^2 . \tag{3-31}$$

となる。

従って、(3-20),(3-25) および (3-31)式より $\tilde{I}(h_1)$ は、

$$\tilde{I}(h_1) = 2\pi I_e \rho^2 \sum V_k S_3 \left(1 - \tfrac{1}{2} R_3^2 h_1^2 + \cdots\right). \tag{3-32}$$

となる。(3-12) および (3-13)式を使うと、 $\rho^2 \Sigma V_k$ は $\tilde{I}(h_1)$ によって置き換えられる。従って、h_1 の小さな範囲で $\tilde{I}(h_1)$ は

$$\tilde{I}(h_1) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty} \tilde{I}(h_1) h_1 dh_1 S_3 \exp\left(-\tfrac{1}{2} R_3^2 h_1^2\right). \tag{3-33}$$

となる、結局、次の関係を得る。

$$S_3 = \lim_{h_1 \to 0} 2\pi \tilde{I}(h_1) \Big/ \int_0^{\infty} \tilde{I}(h_1) h_1 \, dh_1 , \tag{3-34}$$

$$R_3^2 = -2 \lim_{h_1 \to 0} \frac{d\left[\ln \tilde{I}(h_1)\right]}{dh_1^2}. \tag{3-35}$$

3-3-4　ボイドの平均厚さ

小角X線散乱曲線の高角度部分の強度分布を考える。自己相関関数 $\gamma(\mathbf{x})$ は次のように定義される。

$$\gamma(\mathbf{x}) = \frac{\sum \int \rho_k(\mathbf{z}) \rho_k(\mathbf{z} - \mathbf{x}) dv_z}{\rho^2 \sum V_k}. \tag{3-36}$$

繊維中のボイドが円筒対称に分散していることを考えると、 $x_3 = 0$ としたときの $\gamma(\mathbf{x})$ は $|\mathbf{x}|$ のみの関数である。 $\Sigma v_k \gamma(\mathbf{x})$ の値は、k 番目のボイドと、これをベクトル $\mathbf{x}$ だけ移動したボイドが重複する部分の体積に等しい。従って $\Sigma v_k \gamma(\mathbf{x})$ は以下のようになる。

$$\sum V_k \gamma(\mathbf{x}) = \sum (V_k - V_k'), \tag{3-37}$$

ここで、 v_k' は k 番目のボイドには含まれているが、これを x だけ移動したボイドには含まれない部分の体積である。この部分の形状を繊維軸と平行なある平面上に投影した図形の面積の総和を S_k' とする。ボイドの形状によっては投影した図形がいくつかの部分に分かれ、それらが重複することも考えられる。このような場合には、重複する部分の面積は重複して総計するものとする。$|\mathbf{x}|$ $(x_3=0)$ が充分に小さいときには v_k' は $S_k'|\mathbf{x}|$ と近似される。従って

$$\sum V_k \gamma(\mathbf{x}) = \sum (V_k - S_k'|\mathbf{x}|) \quad (x_3 = 0). \tag{3-38}$$

ここで、l_3 を次のように定義する。

$$l_3 = \frac{\sum V_k}{\sum S_k'}. \tag{3-39}$$

すなわち、l_3 は繊維軸と垂直に測ったボイドの平均厚さである。 $\tilde{I}(h_1)$ と $\gamma(\mathbf{x})$ は Fourier 変換で関係付けられているために、高角度部分の $\tilde{I}(h_1)$ は $|\mathbf{x}|$ が小さい領域の $\gamma(\mathbf{x})$ に対応する。このため自己相関関数は l_3 を使って次のように近似される。

$$\gamma(\mathbf{x}) = 1 - \frac{|\mathbf{x}|}{l_3} = \exp\left(-\frac{|\mathbf{x}|}{l_3}\right) \quad (x_3 = 0). \tag{3-40}$$

(3-40)式を (3-9)式に代入すると

$$\tilde{I}(h_1) = 2\pi I_e \rho^2 \sum V_k \int\int \exp\left(-\frac{|\mathbf{x}|}{l_3}\right) \times \cos(h_1 x_1) dx_1 dx_2 \quad (x_3 = 0). \tag{3-41}$$

となる。 $|\mathbf{x}| = x$, $x_1 = x\cos\theta$ および $x_2 = x\sin\theta$ と置き換えると $\tilde{I}(h_1)$ は

$$\begin{aligned}\tilde{I}(h_1) &= 2\pi I_e \rho^2 \sum V_k \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{x}{l_3}\right)\cos(h_1 x\cos\theta) x\, dx\, d\theta \\ &= 4\pi^2 I_e \rho^2 \sum V_k \int \exp\left(-\frac{x}{l_3}\right) J_0(h_1 x) x\, dx \\ &= 4\pi^2 I_e \rho^2 \sum V_k l_3^2 (1 + l_3^2 h_1^2)^{-3/2},\end{aligned} \tag{3-42}$$

となる。但し、 J_0 は第一種の Bessel 関数である。(3-42)式より、次式を得る。

$$[\tilde{I}(h_1)]^{-2/3} = \left(\int_0^{\infty} \tilde{I}(h_1) h_1\, dh_1\, l_3^2\right)^{-2/3} (1 + l_3^2 h_1^2). \tag{3-43}$$

高角度側の散乱曲線は非常に弱いので、 $[\tilde{I}(h_1)]^{-2/3}$ の測定値には誤差を含むと考えられる。そこで、 l_3 は $(h_1^2, [\tilde{I}(h_1)]^{-2/3})$ プロットの切片からではなくて傾きから求めることが好ましい。結局、次の結論を得る。

$$l_3 = \lim_{h_1 \to \infty} \left(\frac{d[\tilde{I}(h_1)]^{-2/3}}{dh_1^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \tilde{I}(h_1) h_1 dh_1. \tag{3-44}$$

l_3 は $\gamma(x)$ の初期勾配に関する量であるためにボイドと固体の境界領域の電子密度分布が敏感に反映する。これに対して l_2, R_3 および S_3 はボイドの内

部の広さによって決まり、ボイドと固体の境界領域の電子密度分布には不敏感である。

(3-13) および (3-17)式に於いて、散乱曲線の積分を有限の範囲で打ち切ることによって誤差を減少させるために、$(h_1^2, \ln \tilde{I}(h_1))$ および
$(h_1^2, [\tilde{I}(h_1)]^{-2/3})$ のプロットの直線部分をそれぞれ $h_1 \to 0$ および
$h_1 \to \infty$ まで拡張して得た補正散乱曲線に対して、これらの積分を行う。

3-3-5　　単位断面積当りのボイド数

繊維軸に垂直な任意の平面と交わるボイドの、単位断面積当りの数は次式で与えられる。

$$n_3 = \frac{v}{S_3}. \tag{3-45}$$

上式に於いて、厳密には、ボイドの輪郭によって繊維軸に垂直な平面から切り取られる図形の面積の数平均によって、 v を除算しなくてはならない。(3-34)式で与えられる S_3 の値は、ボイドに含まれるすべての点に関してその点を含むボイド断面の面積を平均して得たものである。つまり厳密な数平均断面積と比較して、 S_3 の値では、ボイドのより大きな断面の面積が強調されていることになる。しかしながら、測定された散乱曲線からボイドの形状やサイズの分布に仮定を設けずに数平均断面積を求めることは不可能である。

繊維軸に垂直な平面内でのボイド間の平均距離 d_3 は次式で与えられる。

$$d_3 = n_3^{-1/2}. \tag{3-46}$$

3-3-6　　ボイド断面サイズの分布

本章の光学系に於いては、測定される散乱強度分布 $\tilde{I}(h_1)$ は $x_3 = 0$ とおいた自己相関関数 $\gamma(x)$ のみに依存して決まる。このことは、散乱強度が電子密度分布の繊維軸方向の相関には依存しないことを示している。従って、ボイドを繊維軸に垂直な厚さが非常に薄い多数の薄片に切断したとしても、これらの薄片の集合体は元のボイドと全く等しい小角散乱を与える。つまり、ℓ_2, S_3, R_3 および ℓ_3 のパラメータは繊維軸に垂直なボイドの形状を反映していると言える。

ボイドの断面形状、サイズおよび電子密度はある種の分布関数に従って分布し

ていると考えられる。これらの分布の形態が異なる二つの物質に対する l_2, S_3, R_3 および l_3 の値は、ボイドの平均断面積が二つの物質の間で等しい場合でも、それぞれ異なった値をとる。ここでボイドの断面が長軸 μr 短軸 r の楕円形をしているとする。ボイドと固体の平均密度差を ρ' として、固体と注目するボイド断面の電子密度差を $\varepsilon\rho'$ とする。すべてのボイド断面についての平均操作を $\langle\ \rangle$ で表す。このように定義すると l_2, S_3, R_3 および l_3 は次のように与えられる(付録)。

$$l_2=\frac{32}{3\pi^2}\frac{\langle\mu F(\sqrt{1-\mu^{-2}})\epsilon^2r^3\rangle}{\langle\mu\epsilon^2r^2\rangle}, \tag{3-47}$$

$$S_3=\pi\frac{\langle\mu^2\epsilon^2r^4\rangle}{\langle\mu\epsilon^2r^2\rangle}, \tag{3-48}$$

$$R_3^2=\frac{1}{4}\frac{\langle(\mu^2+1)\mu^2\epsilon^2r^6\rangle}{\langle\mu^2\epsilon^2r^4\rangle}, \tag{3-49}$$

$$l_3=\frac{\pi^2}{4}\frac{\langle\mu\epsilon^2r^2\rangle}{\langle\mu E(\sqrt{1-\mu^{-2}})\epsilon^2r\rangle}, \tag{3-50}$$

ここで F(x) および E(x) はそれぞれ第一種ならびに第二種の楕円積分である。r 分布は、通常 0 以外の値に極大を持つ Maxwell 分布に従うことが知られている。しかしある種の炭素繊維に含まれるボイドに対しては、 r が増大するにつれて r = 0のときの値を最大値として連続的に減少するような分布関数によって、 r の分布が表現される。そこで、 r の分布を一般的に表現する関数として、次のような関数を導入する。

$$f(r)=\frac{\alpha}{\Gamma((\beta+1)/\alpha)r_0}\left(\frac{r}{r_0}\right)^{\beta}\exp\left[-\left(\frac{r}{r_0}\right)^{\alpha}\right] \tag{3-51}$$
$$(\alpha>0,\ \beta>-1),$$

ここで、 α、β および r_0 は実験的に決定される定数である。Maxwell 分布は(3-51)式に $\alpha = 2$ を代入して得られる分布関数である。

繊維軸に垂直なボイド断面が円であり $\varepsilon = 1$ のときには l_2, S_3, R_3 およ

び ℓ_3 は以下のように与えられる。

$$l_2 = \frac{16}{3\pi} r_0 \frac{\Gamma((\beta+4)/\alpha)}{\Gamma((\beta+3)/\alpha)}, \tag{3-52}$$

$$S_3 = \pi r_0^2 \frac{\Gamma((\beta+5)/\alpha)}{\Gamma((\beta+3)/\alpha)}, \tag{3-53}$$

$$R_3^2 = \frac{1}{2} r_0^2 \frac{\Gamma((\beta+7)/\alpha)}{\Gamma((\beta+5)/\alpha)}, \tag{3-54}$$

$$l_3 = \frac{\pi}{2} r_0 \frac{\Gamma((\beta+3)/\alpha)}{\Gamma((\beta+2)/\alpha)}. \tag{3-51}$$

これらの関係式から、 α, β および r_0 が決定される。

ボイドの断面が Maxwell 分布に従う場合には R_3 および S_3 はさらに簡単な式で表される。すなわち、

$$R_3^2 = \frac{1}{4} r_0^2 (\beta+5), \tag{3-56}$$

$$S_3 = \frac{\pi}{2} r_0^2 (\beta+3). \tag{3-57}$$

ボイドの形状が点対称でかつ繊維軸の回りに円筒対称であり、さらにすべてのボイドが同一形状、同一サイズである系を考える。ボイドの繊維軸方向の長さを ℓ_0 で表す。ボイドの繊維軸と垂直なある断面の半径 r は、ボイドの先端からその断面までの距離 d の関数で与えられる。 r が d の増加に伴い単純に増大すると仮定すると、距離 d と半径 r は次式によって関係づけられる。

$$d(r) = \frac{l_0}{2} \int_0^r f(r) dr. \tag{3-58}$$

半径 r は上式の逆関数として、d の関数で与えられる。

3-3-7　　その他の光学系を用いて得られる情報

ここで、試料の円筒対称性の仮定を取り除き、異方性試料一般について考察する。

測定される小角X線散乱強度分布を $\tilde{I}_a(h_1)$ とする。ボイド内の任意の点を通り x_2 軸と平行な直線がボイドの輪郭によって切断される長さの平均値を l_{2a} とすると、

$$l_{2a} = \frac{1}{2\pi^2 I_e \rho^2 \sum V_k} \int_0^\infty \tilde{I}_a(h_1) dh_1. \qquad (3\text{-}59)$$

となる。

低角度側の散乱強度分布は、次式で近似される。

$$\tilde{I}_a(h_1) = 2\pi I_e \rho^2 \sum V_k S_{3a} \exp(-D_{3a}^2 h_1^2). \qquad (3\text{-}60)$$

(3-60)式に於いて、D_{3a} は次式で定義される慣性距離である。

$$D_{3a}^2 = \frac{\sum \int D_{3a}'^2 S_{3a}' dv_z}{\sum \int S_{3a}' dv_z}, \qquad (3\text{-}61)$$

但し S_{3a}' はボイド内の任意の点を通り x_3 軸と垂直な断面の面積であり、D_{3a}' はこの断面の x_1 軸方向の慣性距離である。(3-60)式の S_{3a} は S_{3a}' の平均値である。

(3-58)式の l_0 は繊維軸を x_2 軸と平行にして測定した散乱強度分布から計算した l_{2a} の値で近似される。

ピンホールでコリメーションされたX線を x_2 軸と平行に照射し、さらに非常

に狭い高さ制限スリットを検出器（PSPC）に取り付けて、$x_3 = 0$ における散乱強度 $I_s(h_1)$ を x_1 軸に沿って測定する場合を考える。ボイド内の任意の点を通り x_1 軸と垂直な断面の平均面積を S_{1s} とすると、S_{1s} は次式のように与えられる。

$$S_{1s} = \frac{\int_0^\infty I_s(h_1)dh_1}{\pi I_e \rho^2 \sum V_k}. \qquad (3\text{-}62)$$

本節における ΣV_k として (3-12) および (3-13)式によって得られた値を用いることができる。

3-4　　絶対強度の測定

(3-13)式によって v を計算するためには、入射X線の総エネルギーの値を評価する必要がある。一般に入射X線の強度は、試料による散漫散乱の強度と比較して数桁以上大きな値である。従って、入射X線の強度を、試料からの散乱を測定するような通常の方法で評価することはできない。入射X線強度を測定する方法として、回転円板によって入射線を減衰させる方法、薄い物質によって入射線を減衰させる方法、ポリエチレン[3]、ガラス状炭素[4]、コロイド状の珪素、金のゾル[6]、C_4F_8ガスおよび液体[7]を標準試料として用いる方法などが試みられている。回転円板を用いる方法では誤差数 % の精度で絶対強度を測定することができるが、精度の良い特殊な装置が必要である。薄い物体で入射線を減衰させる方法は、簡単な方法ではあるが、結晶モノクロメータを用いて厳密に単色化した入射線にしか応用できない。標準物質を用いる場合には、その標準物質の調製が容易でない上に、実験に先立って標準物質の散乱強度を絶対強度単位で厳密に測定しておかなくてはならない。

ここでは、空気散乱の理論値と測定値を比較することによって簡便に入射X線強度を評価する方法を示す。この方法には特殊な装置や試料の調製、そして試料の散乱能の絶対測定はいっさい不要である。入射線の単色化にはバランスフィルタや波高分析などの手段を用いることができる。

光学系および直交座標系 (p,q) を以下のように定める。入射X線は充分小さなピンホールによるコリメーションを施し、p 軸と平行に直交座標系の原点に向かって照射する。入射X線の進行方向に垂直な断面内には強度の分布がなく、その断面積は全光路に渡って一定値 A であるとする。光路内にある空気の散乱強度を、q 軸の方向にスキャンして測定する。検出器、ビームストップおよびコリメータの最終ピンホールは、それぞれ $p = 0$, $p = P_s$ および $p = P_D$ の位置にあるとする。空気による散乱は非常に弱いので、多重散乱は無視する。従って、入射線によって照射されている $P_s < p < P_D$ の範囲に存在する空気の散乱のみを、検討の対象とする。

空気による散乱強度 $I_{air}(h)$ は干渉性散乱 $I_c(h)$ と非干渉性散乱 $I_i(h)$ の和で与えられる。すなわち

$$I_{\mathrm{air}}(h) = I_c(h) + I_i(h). \tag{3-63}$$

常圧、常温の空気はX線的に希薄であるので、X線の分子間干渉は無視される。従って、 $I_c(h)$ および $I_i(h)$ は次式のように与えられる

$$I_c(h) = t_r I_e \sum_n \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin(hr_{ij})}{hr_{ij}}, \tag{3-64}$$

$$I_i(h) = t_r I_e \sum_n \sum_i \left(1 + \frac{h_p \lambda}{8\pi^2 mc} h^2\right)^{-2} \left(Z_i - \frac{f_i^2}{Z_i}\right), \tag{3-65}$$

ここで t_r は空気の透過率、 Z_i および f_i はそれぞれ n 分子を構成する i 原子の原子番号ならびに原子散乱因子、 r_{ij} は n 分子内の i 原子と j 原子の原子間距離 h_p はプランク定数である。h は (3-3)式の $|\mathbf{h}|$ である。

μ_a および ρ_a をそれぞれ空気の質量吸収係数ならびに密度と定義すると、t_r は次のように書き表すことができる

$$t_r = \exp\left[-\mu_a \rho_a (\sqrt{p^2 + q^2} + P_p - p)\right]. \tag{3-66}$$

ここで、μ_a および ρ_a は

$$\mu_a = \sum w_m \mu_m, \tag{3-67}$$

$$\rho_a = \frac{P}{RT} \sum v_m M_m, \tag{3-68}$$

で与えられる。ただし、w_m, v_m, μ_m および M_m はそれぞれ空気を構成する m 原子種の重量分率、体積分率、質量吸収係数および分子量である。 T および P はそれぞれ空気の温度ならびに圧力であり R は気体定数である。 I_0 は次のように書

き表される。

$$I_e = \frac{e^4}{m^2c^4}\frac{1+\cos^2(2\theta)}{2}\frac{I_0}{p^2+q^2}. \tag{3-69}$$

理想気体の状態方程式が空気に適用し得る場合には、空気の散乱強度は結局次のようになる。

$$I_{\mathrm{air}}(h) = AI_0[J_c(h)+J_i(h)], \tag{3-70}$$

但し、

$$J_c(h) = \int_{P_s}^{P_p}\frac{I_e t_r P}{I_0 kT}\sum_m V_m \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin(hr_{ij})}{hr_{ij}}dp, \tag{3-71}$$

$$J_i(h) = \int_{P_s}^{P_p}\frac{I_e t_r P}{I_0 kT}\sum_m V_m \sum_i \times\left(1+\frac{h_P\lambda}{8\pi^2 mc}h^2\right)^{-2}\left(Z_i - \frac{f_i^2}{Z_i}\right)dp, \tag{3-72}$$

であり、k は Boltzmann 定数である。

空気の主な構成元素として N, O, Ar を考えて、これらを添え字 N, O, Ar で示す。 (3-71) および (3-72)式に含まれるパラメータはそれぞれ次のようになる。

$f_N = 5.327\ \exp(-9.101h^2) + 1.673,$

$f_O = 6.128\ \exp(-7.504h^2) + 1.872,$

$f_{Ar} = 11.196\ \exp(-8.937h^2) + 6.804$

$r_{NN} = 0.110$ nm,

$r_{OO} = 0.121$ nm,

$\mu_N = 7.52$ cm^2/g,

$\mu_O = 11.5$ cm^2/g,

μ_{Ar} = 123 cm^2/g,

w_N = 0.7551,

w_O = 0.2301,

w_{Ar} = 0.01286,

υ_N = 0.7810,

υ_O = 0.2093,

υ_{Ar} = 0.009325,

但し、μ_N, μ_O および μ_{Ar} は CuKα 線に対する値である。

$J_c(h)$ および $J_i(h)$ はマイクロコンピュータを使って容易に計算される。$J_c(h) + J_i(h)$ の計算値に対する $I_{air}(h)$ の測定値のプロットは原点を通る直線となり、この傾きが AI_0 に等しい。入射X線のコリメーションがスリット系によってなされている場合には $J_c(h) + J_i(h)$ の計算値をさらにスメアリングする必要がある。

3-5　　測定と結果

3-5-1　　測定

解析の一例として Grafil-EHMS 繊維のミクロボイド構造を小角X線散乱によって推定した。約 20000 本の炭素繊維を互いに平行に引き揃えて、揮発性の溶剤で充分希釈した接着剤ならびに金型を用いて、断面形状が矩形である繊維束に成型した。繊維束はX線照射のための円孔を開けた金属板に固定して、試料台に取り付けた。X線測定は理学電機社製X線回折装置を使用して CuKα 線によって行った。X線管球は 40 kV, 30 mA で作動させた。

入射X線には、直径 0.3 および 0.5 mm のピンホールによるコリメーションを施した。試料 ～ 検出器の距離は 360 mm とした。散乱強度は PSPC ならびに波高分析器を用いて測定した。高さ制限スリットは用いなかった。PSPC の分解能は 0.043° であった。測定時間は 1000 s とした。

入射X線の総エネルギーを求めるための空気散乱の測定には、幅 3 mm の高さ制限スリットを使用した。検出器とビームストップの距離 P_s は 17.5 mm, 検出器とコリメータの最終ピンホールの距離 P_p は 164.5 mm, 264.5 mm および 374.5 mm とした。

炭素繊維の散乱強度分布は以下のようにして得た。まず、直接実験的に得られる炭素繊維の散乱強度に対して、繊維ならびに空気によるX線吸収率の補正を行った。次にこの強度から、空気による吸収率の補正を行った空気の散乱強度を差し引いた。このようにして得られた強度分布を、純粋に炭素繊維による散乱強度分布とみなした。

3-5-2　　結果

カメラ長 374.5 mm で測定した空気散乱強度分布を図3-1 に示す。同図の破線は $J_c(h) + J_i(h)$ の計算曲線に AI_0 に対応する定数を掛けて得た曲線である。計算曲線は高角度部分では実験結果をよく表現しているが、低角度部分では両者の間

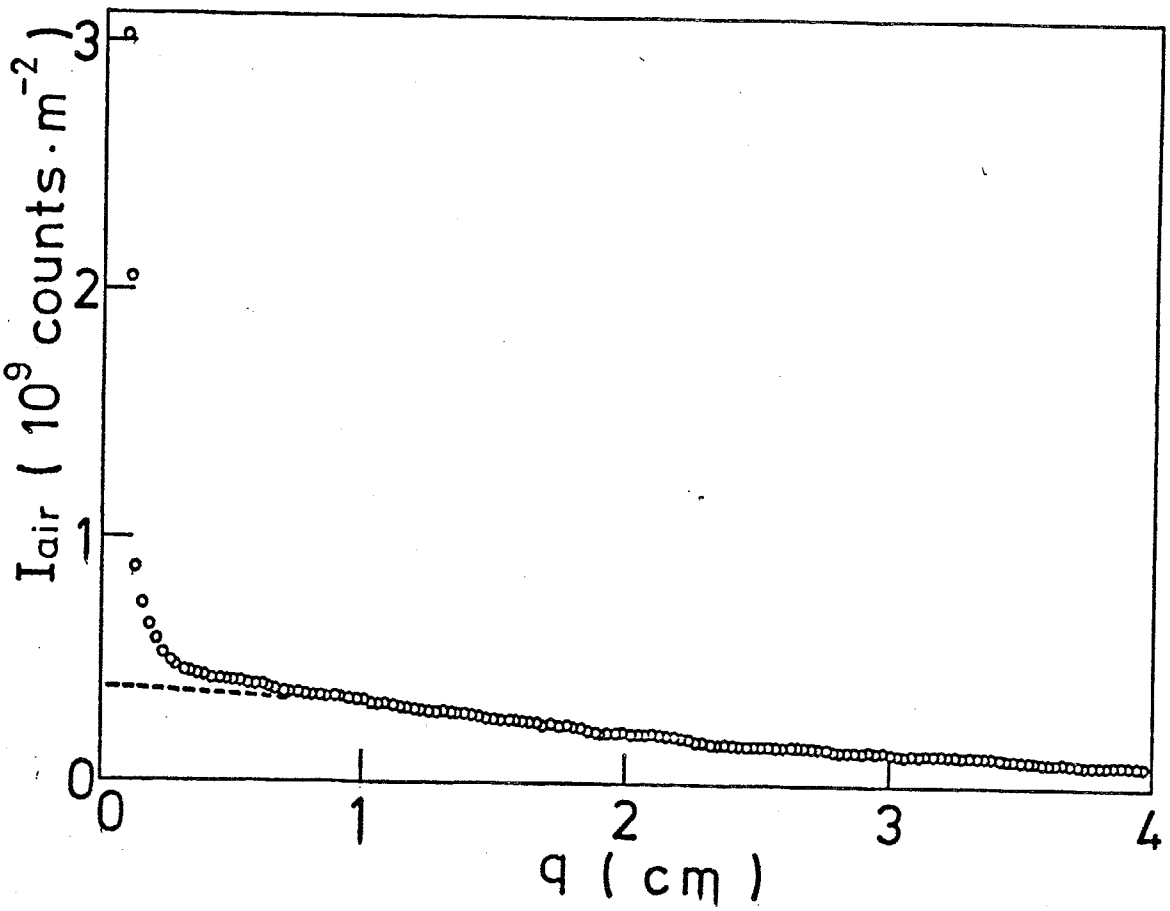


図3-1　　空気散乱強度の理論値(------)と測定値(○)

にかなり大きな相違が生じている。この低角度部分の相違は入射X線の断面内に強度の分布が存在しているが、入射X線の断面積が光路に沿って一定でないことによると考えられる。図3-1 より比較的高角度部分での強度分布から AI_0 を決定することが適当であることがわかる。

カメラ長を 164.5, 264.5 および 374.5 mm として 2.5 cm $<$ q $<$ 4.1 cm の範囲で測定される散乱強度分布を、 $J_c(h) + J_i(h)$ の計算値に対してプロットした結果を図3-2 に示す。これらのプロットが、原点を通る同一の直線上にあることがわかる。直線の傾きより、 AI_0 は 4.40×10^8 counts であると推定される。

炭素繊維による赤道および子午線方向の小角X線散乱曲線を図3-3 に示す。炭素繊維の散乱が、赤道方向に伸びた鋭いストリーク状であることが見て取れる。このことは、繊維内部では針状のボイドが繊維軸と平行に並んでいることを示している。赤道方向の強度分布 $\tilde{I}(h_1)$ の積分値から、(3-13) および (3-17)式に基づいて v および ℓ_2 をそれぞれ計算した。

図3-4 は h_1^2 に対する $\ln\tilde{I}(h_1)$ のプロットである。h_1^2 が小さな値を取る範囲では $\tilde{I}(h_1)$ の変化は直線で近似される。この直線の切辺と傾きから (3-34) および (3-35)式に従って S_3 および R_3 をそれぞれ決定した。

図3-5 には $[\tilde{I}(h_1)]^{-2/3}$ を h_1^2 に対してプロットした。h_1^2 が大きな値をとる範囲に於いては $[\tilde{I}(h_1)]^{-2/3}$ の変化は、(3-43)式に示されるような直線で近似される。ℓ_3 の値は (3-44)式に基づいて決定した。

このようにして求めた ℓ_2, S_3, R_3, ℓ_3, v, n_3 および d_3 を表3-1 にまとめた。

繊維軸と垂直なボイド断面を円とみなし、これらの半径が Maxwell 分布に従うとすると、表3-1 の S_3 および R_3 の値と (3-56) および (3-57)式から分布パラメータ β および r_0, 分布の平均値ならびに標準偏差が求まる。得られた結果を表3-2 に示す。図3-6 は分布関数を図示したものである。表3-2 の β r_0 の値を(3-52)および(3-55)式に代入して ℓ_2 および ℓ_3 の値がそれぞれ計算される。これらの計算値と表3-1 に示した実測値の比較を表3-3 に示す。同表からわかるように、分布関数から計算した値は実測値とよい一致を示す。

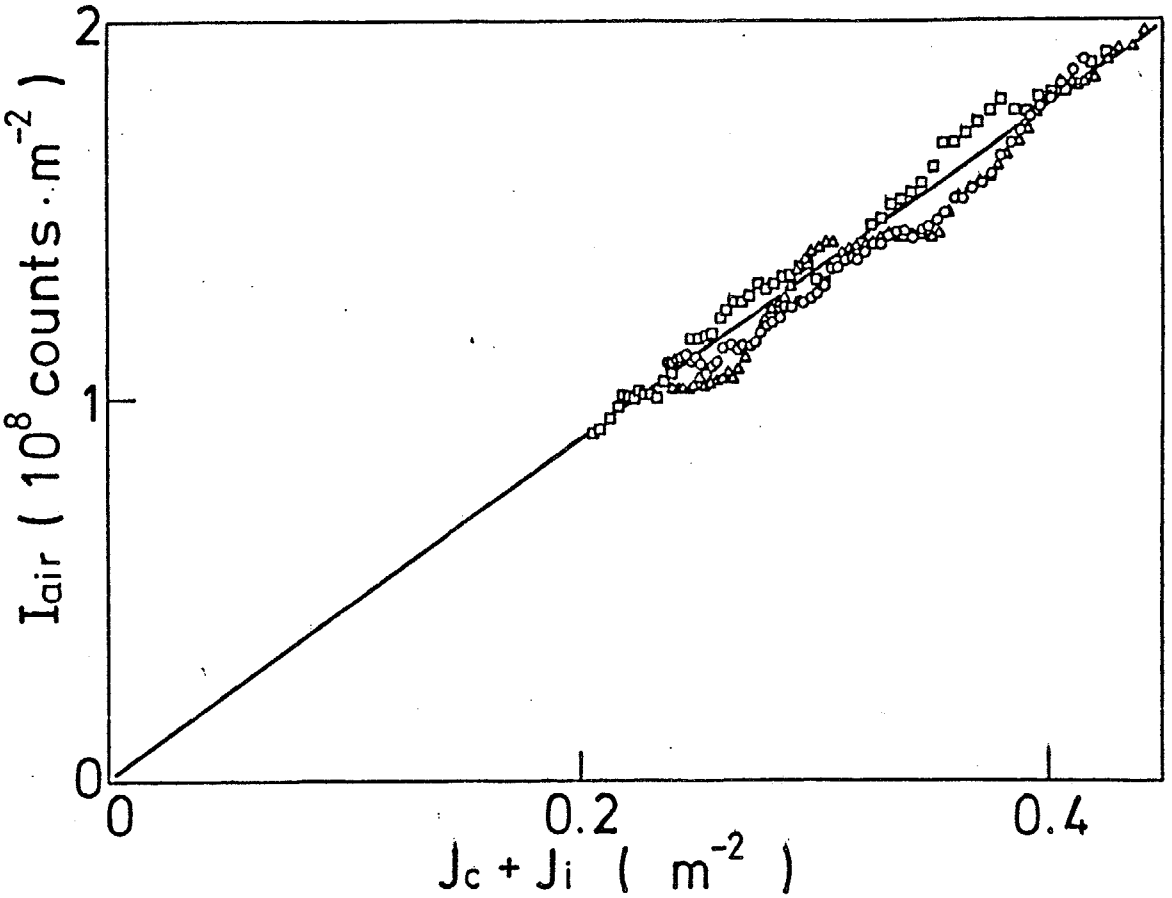


図3-2　種々のカメラ長で計算した空気散乱強度の計算値 $J_c + J_i$ に対する測定値;

○ 、 カメラ長 164.5 mm

△ 、 カメラ長 264.5 mm

□ 、 カメラ長 374.5 mm

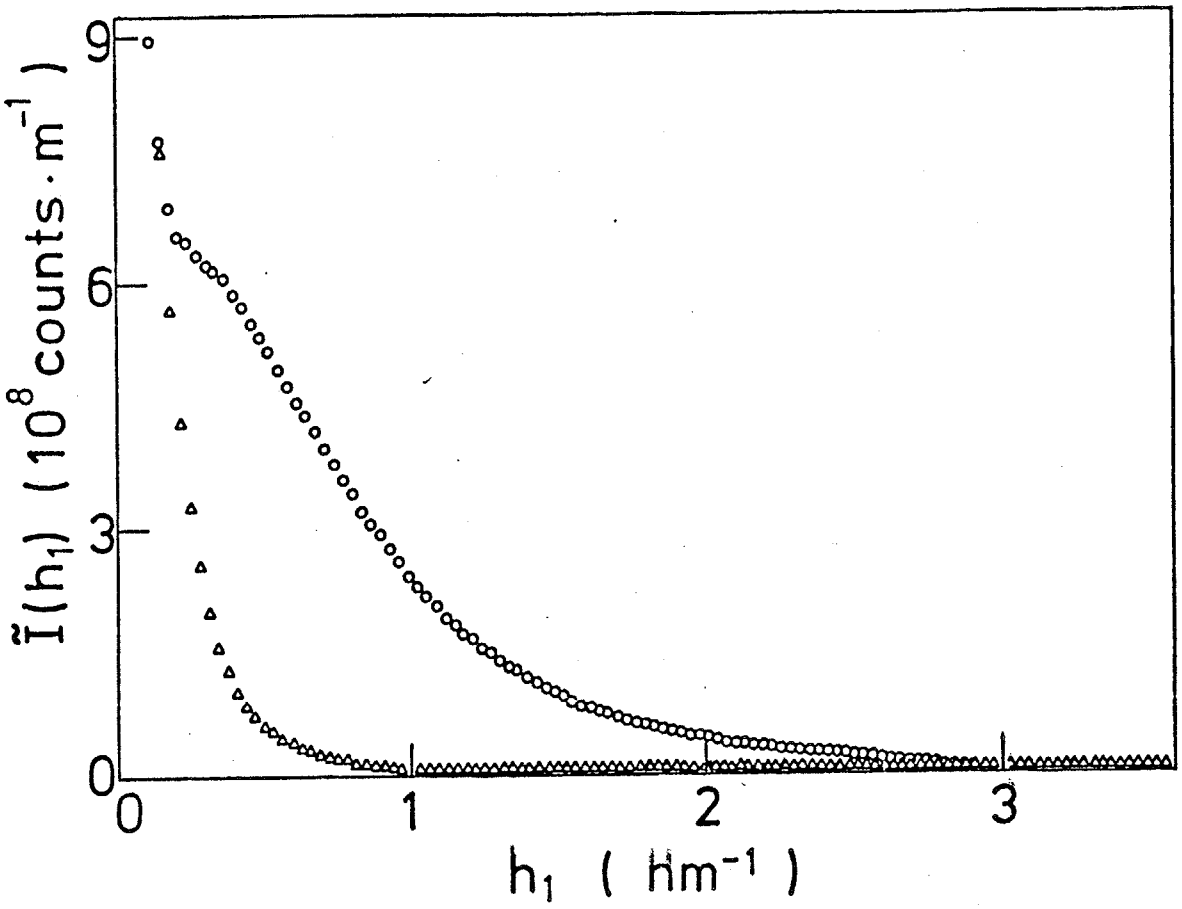


図3-3　　炭素繊維の赤道(○)および子午線(△)小角X線散乱強度分布

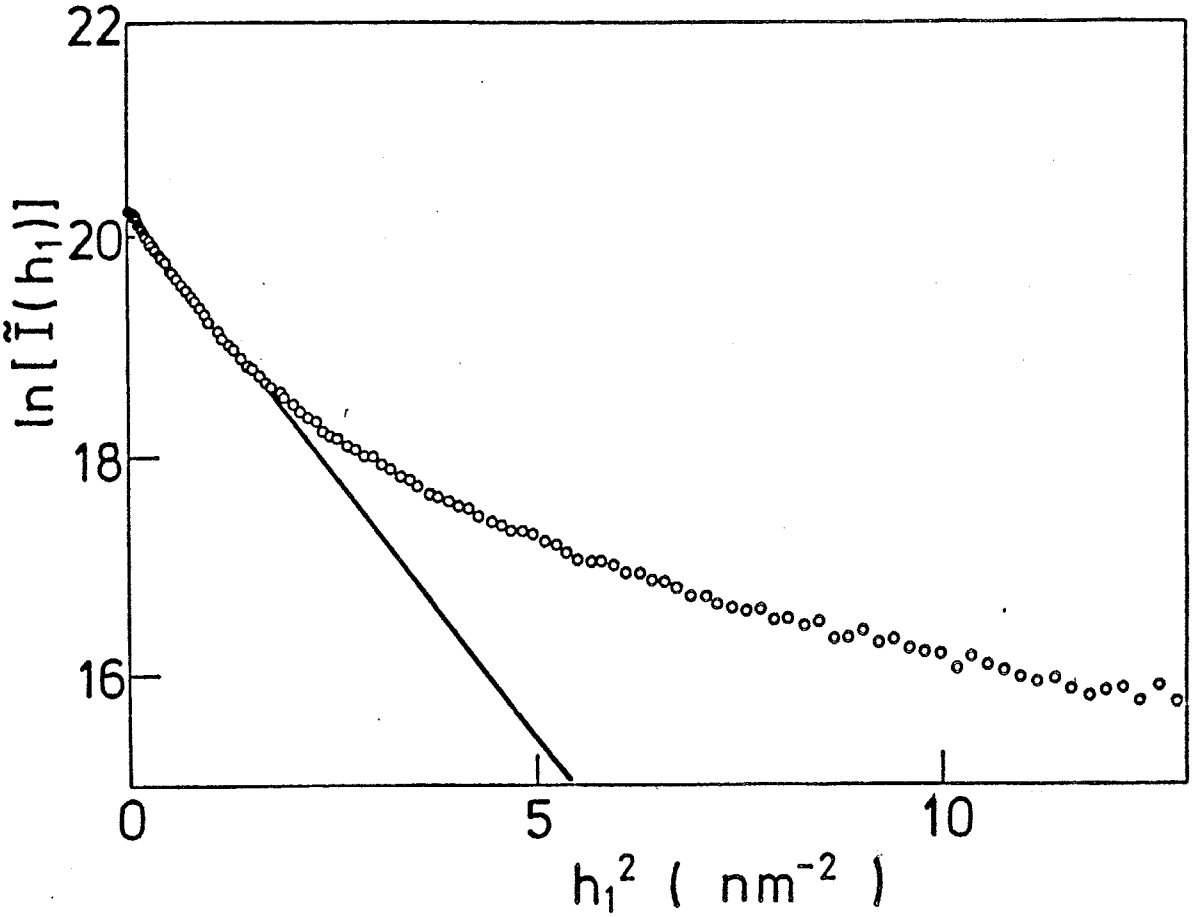


図3-4　　h_1^2 対 $\ln \tilde{I}(h_1)$ の関係

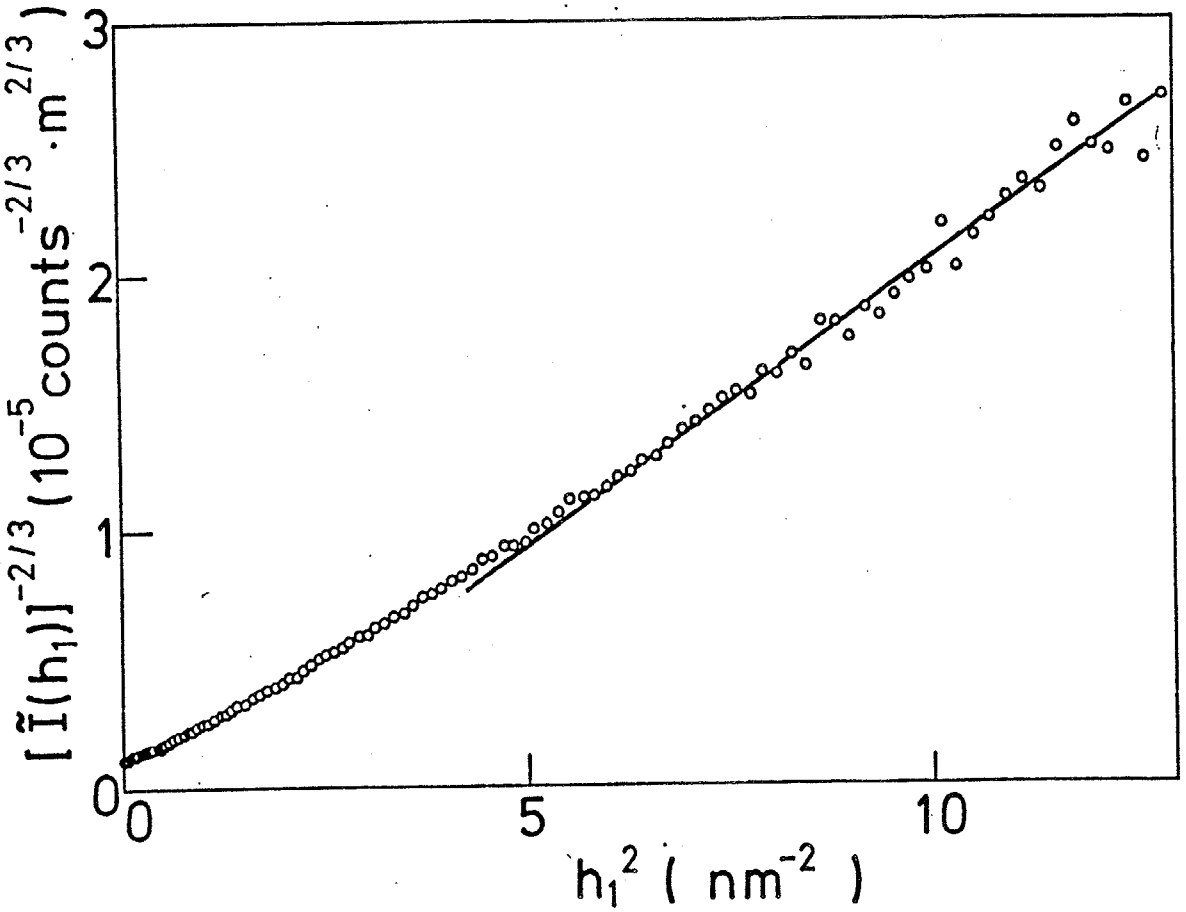


図3-5　　h_1^2 対 $[\tilde{I}(h_1)]^{-2/3}$ の関係

表 3-1　小角X線散乱から得られたボイドに関するパラメータの値

ℓ_2 (nm)	S_3 (nm^2)	R_3 (nm)	ℓ_3 (nm)	v (%)	n_3 (nm^{-2})	d_3 (nm)
2.52	7.82	1.38	1.70	8.72	1.12×10^{-2}	9.45

表 3-2　繊維軸と垂直なボイド断面の半径の分布を表すパラメータの値

β	0.75
r_0 (nm)	1.15
r の平均値 (nm)	0.940
r の標準偏差 (nm)	0.527

表 3-3　ℓ_2 および ℓ_3 の実測値と計算値の比較

	計算値	実測値
ℓ_2 (nm)	2.51	2.52
ℓ_3 (nm)	1.94	1.70

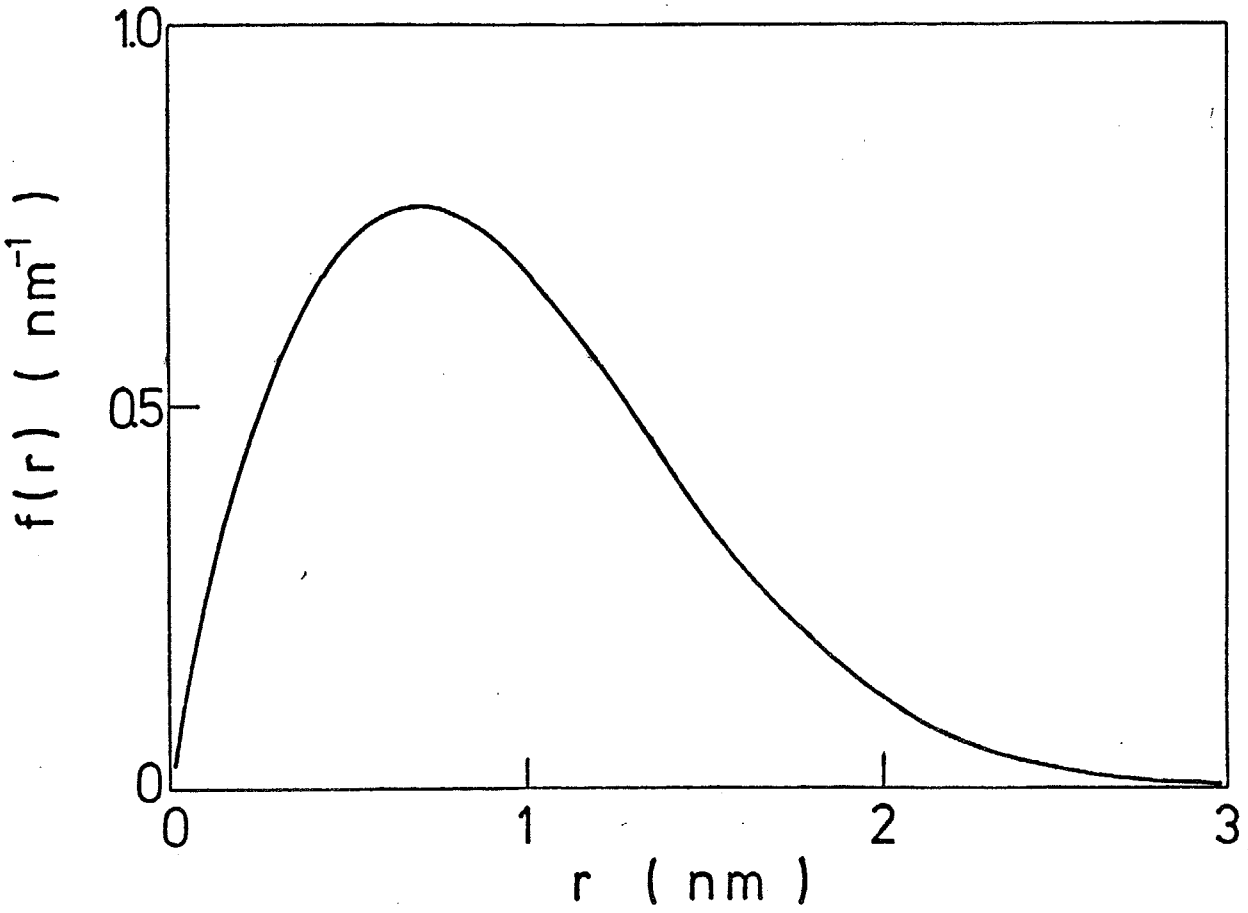


図3-6　　繊維軸と垂直なボイド断面の半径分布

3-6　　結言

繊維状試料の小角X線散乱から、繊維内に存在するボイドのサイズおよび量に関するパラメータを推定する方法を示した。散乱曲線の積分値からボイドの体積分率 v および平均長さ ℓ_2 が、低角度部分の散乱曲線の形から平均断面積 S_3 および平均慣性半径 R_3 が、そして高角度部分の散乱曲線の形から平均厚さ ℓ_3 がそれぞれ求まることがわかった。これらのパラメータは繊維軸に垂直なボイド断面の性状を表現する量であって、これらを組み合わせることによってボイド断面のサイズの分布を推定することができる。解析の一例として市販されている炭素繊維のボイド構造を評価した。ボイド断面が Maxwell 分布に従うとして計算したパラメータの値は実験的に得た値と非常に良い一致を示した。空気散乱強度を利用して簡便に入射X線の強度を推定する方法を示した。

3-A　　付録

ボイドを繊維軸と垂直な方向に充分薄い薄片に分割し、k 番目の薄片の電子密度を $\rho_k(\mathbf{x})$ とする。このとき l_2, S_3, R_3 および l_3 は次のようになる。

$$l_2 = \frac{\sum \int \left(\int \rho_k(\mathbf{z}) dz_2 \right) \rho_k(\mathbf{z}) dv_z}{\sum \int [\rho_k(\mathbf{z})]^2 dv_z}, \tag{3-A1}$$

$$S_3 = \frac{\sum \int \left(\int \int \rho_k(\mathbf{z}) dz_1 dz_2 \right) \rho_k(\mathbf{z}) dv_z}{\sum \int [\rho_k(\mathbf{z})]^2 dv_z}, \tag{3-A2}$$

$$R_3^2 = \frac{\sum \int \left(\int \int \rho_k(\mathbf{g}+\mathbf{a}) |\mathbf{a}|^2 da_1 da_2 \right) \rho_k(\mathbf{z}) dv_z}{\sum \int \left(\int \int \rho_k(\mathbf{z}) dz_1 dz_2 \right) \rho_k(\mathbf{z}) dv_z}, \tag{3-A3}$$

$$l_3 = \left(- \lim_{x_1 \to 0} \frac{d}{dx_1} \frac{\sum \int \rho_k(\mathbf{z}) \rho_k(z_1 - x_1, z_2, z_3) dv_z}{\sum \int [\rho_k(\mathbf{z})]^2 dv_z} \right)^{-1}. \tag{3-A4}$$

これらの関係式に於いて Σ は N< > によって置き換えられる。但し N は薄板の枚数である。ボイドの断面が楕円形の場合には以下の関係式が成立する。

$$l_2 = \frac{N \left\langle \frac{32}{3\pi} \mu F(\sqrt{1-\mu^{-2}}) \epsilon^2 \rho'^2 r^3 \Delta z_3 \right\rangle}{N \langle \pi \mu \epsilon^2 \rho'^2 r^2 \Delta z_3 \rangle}, \tag{3-A5}$$

$$S_3 = \frac{N\langle \pi^2\mu^2\epsilon^2\rho'^2 r^4 \Delta z_3\rangle}{N\langle \pi\mu\epsilon^2\rho'^2 r^2 \Delta z_3\rangle}, \tag{3-A6}$$

$$R_3^2 = \frac{N\langle \frac{1}{4}\pi^2\mu^2(\mu^2+1)\epsilon^2\rho'^2 r^6 \Delta z_3\rangle}{N\langle \pi^2\mu^2\epsilon^2\rho'^2 r^4 \Delta z_3\rangle}, \tag{3-A7}$$

$$l_3 = \frac{N\langle \pi\mu\epsilon^2\rho'^2 r^2 \Delta z_3\rangle}{N\left\langle \frac{4}{\pi}\mu E(\sqrt{1-\mu^{-2}})\epsilon^2\rho'^2 r \Delta z_3\right\rangle}, \tag{3-A8}$$

Δz_3 は薄板の厚さである、(3-A5),(3-A6),(3-A7) および (3-A8)式より (3-47),(3-48),(3-49) および (3-50)式をそれぞれ得る。

引用文献

(1) A. Guinier and G. Fournet, Small-Angle Scattering of X-rays (Wiley, New York, 1955).

(2) R. Perret and W. Ruland, J. Appl. Crystallogr. 2, 209 (1969).

(3) O. Kratky, I. Pilz, and P. J. Schmitz, J. Colloid Interface Sci. 21, 24 (1966).

(4) R. Perret and W. Ruland, J. Appl. Crystallogr. 5, 116 (1972).

(5) I. S. Patel and P. W. Schmidt, J. Appl. Crystallogr. 4, 50 (1971)

(6) P. H. Hermans, D. Heikens, and A. Weidinger, J. Polym. Sci. 35, 145 (1959).

(7) L. B. Schaffer and W. W. Beeman, J. Appl. Crystallogr. 3, 379 (1970).

第４章　　繊維強化一方向複合材料の引張強度

4-1　　緒言

引張強度が統計的分布を有する繊維からなる束の引張強度は単繊維強度の変動係数に依存して変化し[1]、炭素繊維のように変動係数の大きい繊維では、繊維束の平均強度は単繊維の平均強度よりもかなり低い値となる。一方、炭素繊維の連続繊維からなる束と比較的剛性の高い樹脂とを組み合わせた複合繊維束の繊維束当りの引張強度は、一般に繊維束単独について測定された引張強度よりも高い値を示す。炭素繊維～樹脂複合繊維束の引張強度は、およそ 10 mm 以下の試長で測定された単繊維の引張強度に相当する場合が多いようである。

剛直な連続繊維とこれより延性の高い樹脂をマトリックスとした一方向複合材料を繊維配列方向に伸張すると、例えばガラス単繊維を樹脂に包埋した大沢らの実験[2]、単層に配列したガラス繊維を樹脂に包埋した Rosen の実験[3]および炭素繊維～複合材料の伸張過程での acoustic emission に関する Fuwa らの実験[4]などに明らかなように、伸張過程に於いて繊維は逐次的に破断することが認められている。炭素繊維複合材料の引張強度には短い試長で測定された単繊維の引張強度が反映される原因は、基本的にはマトリックス内で繊維がある程度まで逐次的に破断しても、複合材料全体としては破断するに至らないことに基づいていると言える。

繊維の逐次破断と複合材料の引張強度との関連の基本的な様相は Parratt[5]の考察に示されている。すなわち複合材料を伸張すると繊維は欠陥部で破断するが、破断点近傍でマトリックスに発生するせん断応力を介して荷重は破断繊維間で有効に伝達される。従ってマトリックスのせん断応力が繊維～マトリックス界面のせん断強度に達するまで繊維は逐次的に破断し、界面がせん断破壊したときに複合材料が破断する。 Rosen[3] は Parrat の考えにさらに繊維引張強度の分布を考慮して複合材料の破断を考察し、同様の概念に基づいて Lifshitz ら[6]はより複雑なモードで複合材料が破断する場合について説明を試みている。 Rosen の理論では繊維の破断点近傍で引張応力を有効に負担しなくなる繊維部分の長さ、すなわち無効繊維長に相当する長さの繊維の引張強度を考察することによって、複合材料の引張強度に及ぼすマトリックスの効果が説明される。

高久、塩谷らは先に剛性の異なる樹脂をマトリックスとする一連の炭素繊維一方向複合材料の層間せん断強度および引張強度について検討した[7]。その結果、

主に破面の観察に基づいて、複合材料の引張強度を支配するマトリックス樹脂特性上の主な因子は、樹脂の剛性が高い場合には繊維～樹脂界面のせん断強度であり、樹脂の剛性が低い場合には樹脂のせん断剛性率であると結論した。このことから複合材料の引張強度に及ぼすマトリックス樹脂の影響を検討するには、樹脂の剛性と繊維～樹脂界面のせん断強度の影響をそれぞれ分けて考えなければならないことが知られる。

本章ではマトリックスの弾性率、繊維～マトリックス界面のせん断強度および複合材料内の繊維破断端近傍における応力集中を考慮した破断モデルに基づいて一方向繊維複合材料（以下、単にストランド）の引張強度と単繊維の引張強度との関係を検討する。そしてゴム状からガラス状まで広範囲な樹脂をマトリックスとした炭素繊維一方向複合材料を調製し、これらの複合材料に於いて発現される繊維の引張強度とマトリックス樹脂の剛性および繊維～樹脂界面せん断強度の関連について検討する。また、一方向複合材料の引張試験によって評価した炭素繊維の引張強度と単繊維試験によって評価した引張強度の間の対応関係を明らかにする。

4-2　　単繊維および繊維束の引張強度の理論的考察

炭素繊維の引張強度の試長依存性ならびに強度の分布はワイブル分布によって表現される。すなわち、長さ L の繊維が応力 σ_f 以下で破断する確立 F は二つのパラメータ α, σ_0 を用いて次式のように表される。

$$F = 1 - \exp\left\{ -L \left| \frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right|^{\alpha} \right\} \qquad (4\text{-}1)$$

F は破断頻度の累積分布であり、破断の確立密度関数は $dF/d\sigma_f$ で与えられる。従って単繊維試験によって得られる繊維の平均引張強度 $\sigma_{s,b}$ は

$$\sigma_{s,b} = \int_0^{\infty} \sigma_f \frac{dF}{d\sigma_f} d\sigma_f \qquad (4\text{-}2)$$

となる。(4-2)式の積分を行って次式を得る。

$$\sigma_{s,b} = \sigma_0 \Gamma\left(\frac{1}{\alpha} + 1 \right) L^{-1/\alpha} \qquad (4\text{-}3)$$

但し $\Gamma(x)$ は gamma 関数である。

次に多数の繊維が完全に平行に引き揃ってできた繊維束に引張応力が作用した場合について考える。繊維束を構成する繊維は引張強度の低い繊維から逐次破断する。このため繊維束の平均応力 σ_t は破断していない繊維に作用する応力 σ_s よりも低くなる。すなわち

$$\sigma_t = (1-F)\sigma_s \qquad (4\text{-}4)$$

となる。引張過程に於いて σ_s が増加すると (1-F) は減少するので (4-4)式の σ_t はある応力 σ_s に対して極大値を示す、このときの σ_t が繊維束の引張強度 $\sigma_{t,b}$ である。従って $\sigma_{t,b}$ は

$$\frac{d\sigma_t}{d\sigma_s} = 0 \qquad (4\text{-}5)$$

として得た σ_s の値を (4-4)式に代入することによって次式のように求まる。

$$\sigma_{t,b} = \sigma_0 (e\alpha L)^{-1/\alpha} \qquad (4\text{-}6)$$

(4-3)式と (4-6)式を比較すると、単繊維の平均引張強度および繊維束の引張強度に対する試長依存性は等しく 、$L^{-1/\alpha}$ と表されることがわかる。また、単繊維の平均引張強度は同じ試長の繊維束の引張強度の $\Gamma(1+1/\alpha)(e\alpha)^{1/\alpha}$ となることがわかる。

4-3　　ストランドの引張強度の理論的考察

4-3-1　　破断モデル

マトリックスが存在しない繊維束を伸張すると、繊維束を構成する繊維は引張強度の低い繊維から逐次破断していく。この際、一旦破断した繊維は以降の伸長過程では繊維束の引張荷重を全く分担し得ない。これに対し、マトリックス樹脂と複合したストランドでは、破断繊維端近傍のマトリックスに生じるせん断応力を介して破断繊維間に応力が伝達されるために、既に破断した繊維でも破断点から充分離れた部分は繊維束の引張荷重を有効に分担する。

ストランドに於いて破断繊維が図4-1A に示すように破断端近傍で引張荷重を負担しなくなる長さ、すなわち無効繊維長を δ で表す。いま、複合繊維束の繊維軸に垂直な任意の横断面 ab に注目すると，ab 面を中心とし長さ δ の区間内に破断点を持つ繊維は、 ab 面内では引張荷重を分担していない。しかし、この区間内に破断点を持たない繊維は、たとえ他の部分で破断していたとしても ab 面内では有効に荷重を分担する。従って、ストランドの任意の横断面内で繊維が引張荷重を分担している確率は、ストランドの長さ δ の区間内で繊維が破断していない確率に等しくなる。

ストランド内で 1 本の繊維が破断すると、破断点近傍の繊維は急激な応力集中を受ける。このために 1 本の繊維が破断すると、その破断点を取り囲む (k-1) 本の繊維が同時に破断するものとする。すなわち、繊維の破断が連鎖的に進行することはないとし、1 本の繊維が破断するに伴い合計 k 本の繊維だけが破断すると仮定する。図4-1B はストランド内の繊維配合をモデル的に示した図であって、黒丸は破断した繊維を表す。この図は $k = 7$ である場合に対応する。

ここで任意の 1 本の繊維に注目し、この繊維が長さ δ の区間で破断しない場合を考える。このような場合は、注目する繊維自身がその区間内で破断せず、この繊維を取り囲む (k-1) 本の繊維もその区間内で自ら破断しない場合である。従って、1 本の繊維が長さ δ の区間で破断しない確率は、 k 本の繊維が長さ δ の区間で自ら破断しない確率に等しくなる。つまり、ストランドの任意の横断面内で繊維が有効に引張荷重を分担する確率は、 k 本の繊維が長さ δ の区間で自ら

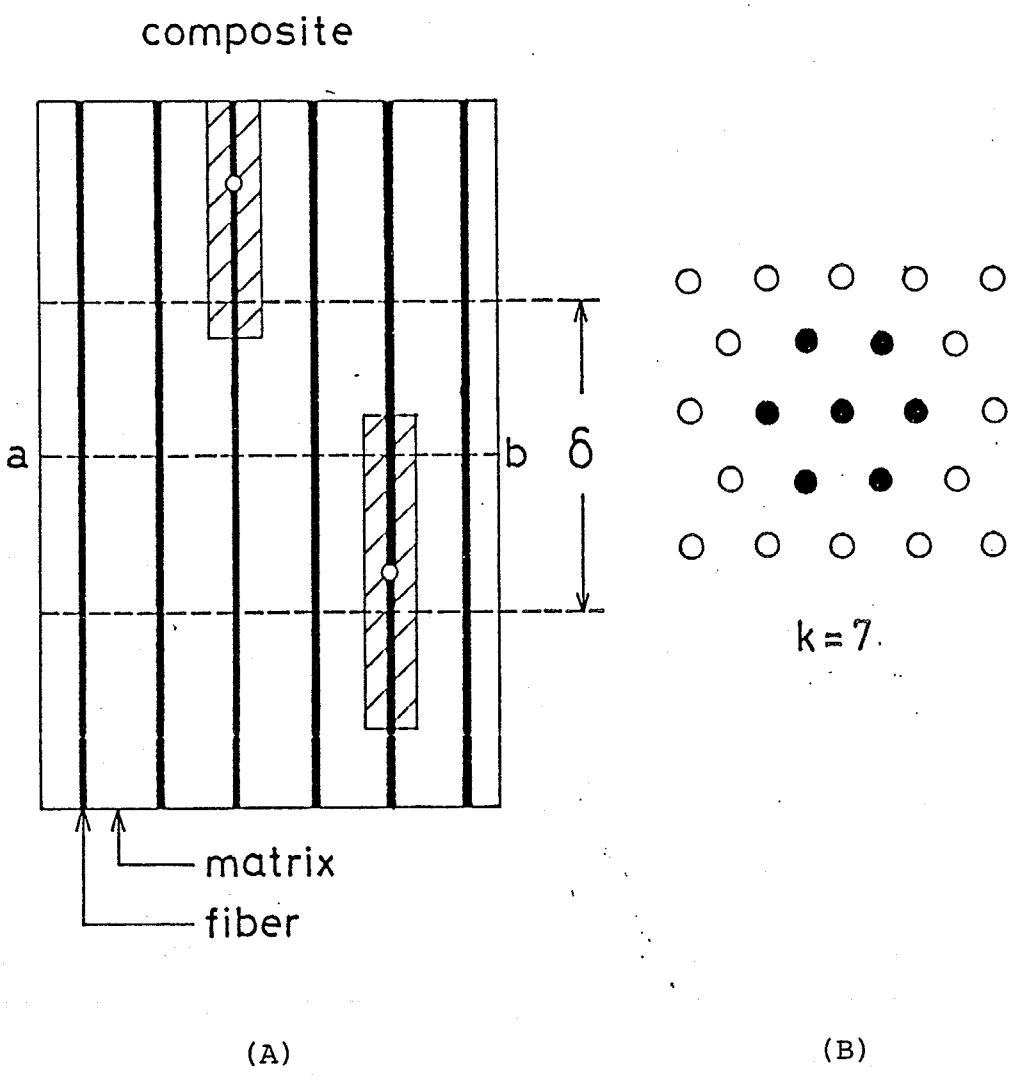


図4-1　ストランドの破断モデル
(A) 繊維破断端近傍で、繊維が応力を伝達しない部分
(B) 中央の繊維が破断したときに、束切れする繊維(●)と破断しない繊維(○)

破断しない確率に等しい。

さて、ストランドを伸長していくと、ストランド内の繊維の引張荷重は増加するが、任意の横断面内で有効に引張荷重を支えている繊維数の全繊維数に対する割合は減少していく。このためにストランドの引張荷重は、ある引張荷重で最大値に達する。この最大値がストランドの引張荷重に相当する。

以上の基本的な考え方に従い、まず無効繊維長 δ を決定し、次にストランド内の任意の横断面で繊維が有効に引張荷重を分担する確率を求め、ついでストランドの引張強度を導出する。なお以下の議論ではストランドの引張荷重に対するマトリックス相の引張荷重の寄与を無視し、ストランド内の繊維束の引張強度をもってストランドの引張強度とする。

4-3-2　　無効繊維長

無効繊維長 δ は破断端近傍での繊維の応力分布に基づいて決定される。ストランド内の 1 本の繊維に注目すると次のような応力状態が考えられる。充分に長い繊維がある 1 ケ所で破断したとき、破断点における繊維の引張応力 σ_f' は 0 である。破断点から繊維軸に沿って遠ざかるに従って繊維の引張応力は増大していき、破断点から充分離れたた点では破断する直前の繊維の引張応力 σ_f に達する。一方、繊維～マトリックス界面のせん断応力 τ' は破断点から充分離れた箇所では 0 であるが、破断点に近付くに従って増大し、破断端で最大となる。このとき、繊維～マトリックス界面のせん断応力 τ' がせん断強度 τ_b を越える部分では、繊維～マトリックスの剥離が生ずる。剥離した部分の繊維～マトリックス界面のせん断応力 τ' はせん断強度 τ_b と等しい値を維持するものとする。

問題を単純化するために図4-2 に示すモデルに基づいて繊維の応力分布を解析する。すなわち注目する半径 R_f の繊維を取り囲むマトリックスを外径が $2R_m$、内径が $2R_f$ の円筒と見なし、この円筒の外周は繊維軸方向に一様な歪 σ_f/E_f で変形しているとする。繊維が六方配列をとり、 R_m を繊維間距離とした場合には、R_m は繊維の体積含有率 v_f を用いて $R_m^2/R_f^2 = 2\pi/(\sqrt{3}v_f)$ と表される。また破断点を原点とし繊維軸に沿って X 軸を定め、 $0 \leqq X \leqq X_0$ の範囲で繊維～マ

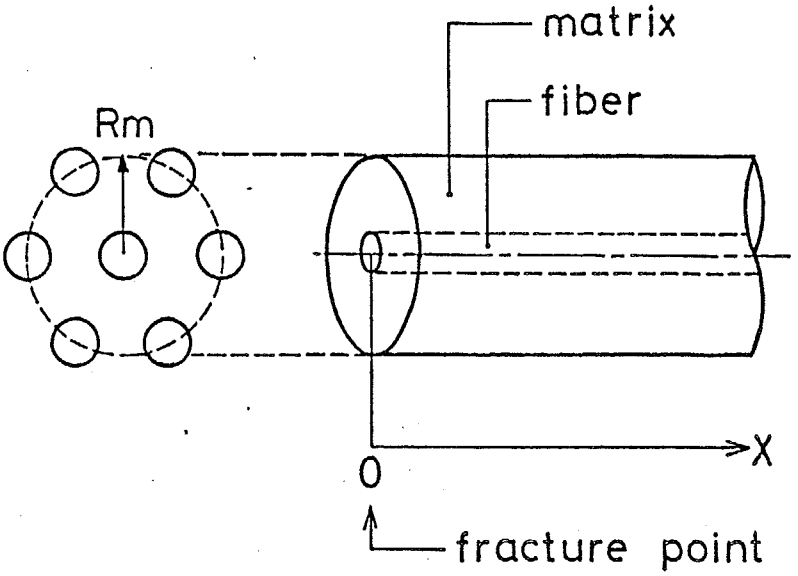


図4-2　　繊維破断端近傍のモデル

トリックス界面の剥離が生じているとする。

繊維～マトリックス界面のせん断応力 τ' と繊維の変位 u_f' の関係は以下のように求められる。マトリックス内部の応力状態は軸対称である。マトリックスは繊維軸と垂直な方向には変形しないとする。また、マトリックスはせん断応力のみを伝達するとして、マトリックスの繊維軸方向の引張応力を無視する。これらの仮定に基づいてマトリックス内部の変位を求めた解には二つの積分定数が含まれる。そこで、円筒の外周の歪が σ_f/E_f であるというという条件および繊維～マトリックス界面が剥離していない部分では円筒の内周の変位が u_f' であるという条件を満足するようにこれらの積分定数を決定する。このようにして繊維～マトリックス界面のせん断応力 τ' と繊維の変位 u_f' の関係を求めると次式が得られる。

$$\tau'=\begin{cases}\tau_b & \cdots\cdots[0,\ x_0] \\ \dfrac{E_m\left(u_f'-\dfrac{\sigma_f}{E_f}x\right)}{(1+\nu_m)R_f\ln\left(\dfrac{2\pi}{\sqrt{3}\,V_f}\right)} & \cdots\cdots[x_0,\ \infty]\end{cases} \tag{4-7}$$

但し、E_f および E_m は繊維ならびにマトリックスの引張断性率であり、ν_m はマトリックスのポアソン比である。

繊維の引張応力 σ_f' と繊維の変位 u_f' の間には次式のフック則が成立する。

$$\sigma_f'=E_f\frac{du_f'}{dx} \tag{4-8}$$

また、繊維内部の力の釣合から次式を得る。

$$\pi R_f^2\,d\sigma_f'-2\pi R_f\tau'dx=0 \tag{4-9}$$

さて (4-7)、(4-8) および (4-9)式から σ_f' および τ' を消去して (4-10)式を得る。

$$\frac{d^2 u_f'}{dx^2}=\begin{cases}\dfrac{2\tau_b}{R_f E_f} & \cdots\cdots[0,\ x_0] \\ \beta^2\left(u_f'-\dfrac{\sigma_f}{E_f}x\right) & \cdots\cdots[x_0,\ \infty]\end{cases} \tag{4-10}$$

ただし、

$$\beta=\sqrt{\frac{2E_m}{E_f(1+\nu_m)R_f^2\ln\left(\dfrac{2\pi}{\sqrt{3}\,V_f}\right)}} \tag{4-11}$$

境界条件は以下の通りである。

$$\begin{cases}x=0 \text{ において} \sigma_f'=0 \\ x=\infty \text{ において} \sigma_f'=\sigma_f \\ x=x_0 \text{ において} \sigma_f',\ \tau',\ u_f' \text{は連続}\end{cases} \tag{4-12}$$

これらの境界条件に基づいて (4-10)式を解き、ついで (4-8)式によって繊維の引張応力 σ_f' を求めると次式が得られる。

$$\sigma_f'=\begin{cases}\dfrac{2\tau_b}{R_f}x & \cdots\cdots[0,\ x_0] \\ -\dfrac{2\tau_b}{R_f\beta}\exp\{-\beta(x-x_0)\}+\sigma_f & \cdots\cdots[x_0,\ \infty]\end{cases} \tag{4-13}$$

ただし、

$$x_0 = \frac{R_f \sigma_f}{2\tau_b} - \frac{1}{\beta} \tag{4-14}$$

ここで、 $X_0 \geqq 0$ の場合に限って剥離が生ずるので (4-14)式より次の条件を得る。

$$\sigma_f \geqq \frac{2\tau_b}{R_f \beta} \tag{4-15}$$

繊維軸に沿った全区間で繊維～マトリックス界面のせん断応力がせん断強度 τb を越えない場合には、界面の剥離は起こらず、(4-13) および (4-14)式に $X_0 = 0$ を代入して (4-16)式を得る。

$$\sigma_f' = \sigma_f \{1 - \exp(-\beta x)\} \tag{4-16}$$

ここで、剥離が生じない条件は次のようである。

$$\sigma_f \leqq \frac{2\tau_b}{R_f \beta} \tag{4-17}$$

ところで、σ_f' は X 軸に沿って連続的に変化するが、これを次のように近似する。すなわち、$\sigma_f' \leqq \sigma_f/2$ の部分で $\sigma_f' = 0$、 $\sigma_f' > \sigma_f/2$ の部分で $\sigma_f' = \sigma_f$ と見なす。無効繊維長 δ は、 $\sigma_f' = 0$ と見なす区間の 2 倍の長さで与えられる。(4-13) および (4-16)式に $\sigma_f' = \sigma_f/2$ を代入し、このときの X が $\delta/2$ に等しいとして δ を求めると以下のようになる。

$$\begin{cases} 0 \leqq \sigma_f \leqq \dfrac{2\tau_b}{R_f\beta} \text{ の時 } \delta = \dfrac{2\ln 2}{\beta} & (4\text{-}18) \\ \dfrac{2\tau_b}{R_f\beta} \leqq \sigma_f \leqq \dfrac{4\tau_b}{R_f\beta} \text{ の時 } \delta = -\dfrac{2}{\beta}\ln\left\{\dfrac{eR_f\beta\sigma_f}{4\tau_b}\right\} + \dfrac{R_f\sigma_f}{\tau_b} & (4\text{-}19) \\ \dfrac{4\tau_b}{R_f\beta} \leqq \sigma_f \text{ の時 } \delta = \dfrac{R_f\sigma_f}{2\tau_b} & (4\text{-}20) \end{cases}$$

ここで簡単のために (4-19)式を (4-18) あるいは (4-20)式で近似すると、次の結論を得る。

$$\delta = \mathrm{Max}\left[\frac{2\ln 2}{\beta},\ \frac{R_f\sigma_f}{2\tau_b}\right] \tag{4-21}$$

なお、(4-19)式を (4-18) あるいは (4-20)式で近似することによる誤差は 9 % 未満である。

4-3-3　　ストランドの引張強度

繊維の引張強度がワイブル分布に従うものとすると、長さ δ の繊維が応力 σ_f で破断しない確率 P は、次式のように表される。

$$P = \exp\left\{-\delta\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0}\right)^{\alpha}\right\} \tag{4-22}$$

ストランドの任意の横断面内で繊維が引張荷重を分担している確率 P' は、k 本の繊維が長さ δ の区間で自ら破断しない確率に等しい。従って、

$$P' = P^k = \exp\left\{-k\delta\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0}\right)^{\alpha}\right\} \tag{4-23}$$

が成り立つ。

ストランドの引張応力 σ_0 は P' と σ_f の積で与えられるから、

$$\sigma_c = \sigma_f \exp\left\{-k\delta\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0}\right)^{\alpha}\right\} \tag{4-24}$$

と表される。この σ_c の最大値がストランドの引張強度 $\sigma_{c,b}$ であるから (4-24)式に (4-21)式を代入して次式を得る。

$$\begin{cases} \sigma_0\left\{\dfrac{\beta}{2(\ln 2)e\alpha k}\right\}^{\frac{1}{\alpha}} A \leqq \sigma_0^{\frac{\alpha}{\alpha+1}}\left\{\dfrac{2\tau_b}{e(\alpha+1)kR_f}\right\}^{\frac{1}{\alpha+1}} \\ \quad \text{の時} \quad \sigma_{c,b} = \sigma_0\left\{\dfrac{\beta}{2(\ln 2)e\alpha k}\right\}^{\frac{1}{\alpha}} \\ \sigma_0\left\{\dfrac{\beta}{2(\ln 2)e\alpha k}\right\}^{\frac{1}{\alpha}} B \geqq \sigma_0^{\frac{\alpha}{\alpha+1}}\left\{\dfrac{2\tau_b}{e(\alpha+1)kR_f}\right\}^{\frac{1}{\alpha+1}} \\ \quad \text{の時} \quad \sigma_{c,b} = \sigma_0^{\frac{\alpha}{\alpha+1}}\left\{\dfrac{2\tau_b}{e(\alpha+1)kR_f}\right\}^{\frac{1}{\alpha+1}} \end{cases} \tag{4-25}$$

ここで、

$$A = \left(\frac{\alpha}{\alpha+1}\right)^{\frac{1}{\alpha+1}} \exp\left\{\frac{1}{\alpha(\alpha+1)}\right\}$$

$$B = \left(\frac{\alpha}{\alpha+1}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \exp\left\{\frac{1}{\alpha(\alpha+1)}\right\}$$

であるが、 $\alpha \geqq 5$ の場合 1 % 未満の誤差で $A \simeq 1$, $B \simeq 1$ と近似できる。従って、結論としてストランドの引張強度は次のように表される。

$$\sigma_{c,b} = \mathrm{Min}\left[\sigma_0\left\{\frac{\beta}{2(\ln 2)e\alpha k}\right\}^{\frac{1}{\alpha}},\ \sigma_0^{\frac{\alpha}{\alpha+1}}\left\{\frac{2\tau_b}{e(\alpha+1)kR_f}\right\}^{\frac{1}{\alpha+1}}\right] \tag{4-26}$$

4-4　　試料および測定

4-4-1　　試料

4-4-1-1　　炭素繊維

炭素繊維には Grafil EAS(Courtaulds) を用いた。この Grafil 繊維には表面処理ならびに小量のサイズ剤が付与されている。入手した試料は 10000 本の連続繊維から成る撚りのないトウ状であって、単繊維の平均直径は 8.13 μm、密度は 1.82 g/cm^3 であった。

4-4-1-2　　マトリックス樹脂

比較的剛性の高い樹脂成分に剛性の低い樹脂成分を混合硬化させることにより、マトリックス剛性を広範囲に変化させた。試料の作製に用いたマトリックス樹脂は成分の種類により 2 系統に分けられる。一つは比較的剛直な特性を有するビスフェノール A 型エポキシ樹脂 Epikote 828 と柔軟な特性を発現する反応性希釈剤 YED-205(いずれも油化シェル) とを適宜混合比を変化させたものである。他方は YED-205 と、単独では室温でゴム状の硬化物となるポリサルファイドポリマ Thiokol LP(東レチオコール)とを種々の混合比に調合した。それぞれの樹脂系の硬化剤には 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(リカシッド MH-700,新日本理化) を樹脂成分に対し当重量用いた。

4-4-1-3　　複合試料の作製

Grafil トウ 1 本を所定の樹脂と複合して、複合材料の引張特性を測定するためのストランド試験片を作製した。まずトウを樹脂液に含浸させ、ついで逐次口径の太いダイスから細い口径のダイスを通過させることによって樹脂液を絞った。ご

の樹脂含浸トウをフレームに巻きとり、そのまま硬化炉で硬化させて、炭素繊維～樹脂複合ストランドを得た。ストランドの炭素繊維体積含有率は約 50 % であった。なお体積含有率はストランド、炭素繊維および硬化樹脂の密度を測定して算出した。

層間せん断強度を測定するための一方向複合材料は、樹脂液を含浸させた所定の本数のトウを金型に入れて硬化させることにより作製した。得られた複合材料は厚さ 2 mm, 幅 8 mm 炭素繊維体積含有率約 78 % であった。

樹脂の硬化はすべて 160 ℃ で 4 時間加熱することにより行った。

4-4-2　　測定

4-4-2-1　　単繊維引張試験

単繊維の引張試験は JIS に記載されている方法[8]とほぼ同様の方法によって行った。長さ約 10 cm に切り取ったトウから任意に採取した単繊維について、ゲージ間隔 10 mm、引張速度 5 %/min として定速伸張型引張試験機（テンシロン、東洋ボールドウイン）を用いて引張試験を行った。繊維の断面積はヘリウムーネオンレーザの回折を応用して、引張試験に用いた各単繊維の残りの長さ部分の最大および最小径を測定し、繊維断面を楕円近似して算出した。

4-4-2-2　　マトリックス樹脂の引張試験

樹脂板から短ざく型の試験片を切り出して、引張試験機により引張弾性率を測定した。試験片の幅は 5 mm, 厚さは 1.5 mm とし、ゲージ間隔は 20 mm, 引張速度は 0.4 mm/min とした。応力～歪曲線の初期勾配から引張弾性率を算出した。それぞれの樹脂につき 3 ケ の試験片について測定し、結果を平均値で示した。

4-4-2-3　層間せん断試験

一方向複合材料を図4-3 のようにダイヤモンド・カッタで加工して試験片とした。試験片をテンシロン引張試験機により長さ方向に伸張し、図4-3 に示す長さ ℓ の部分でせん断破壊を起こさせた。この試験によるせん断強度 τ_b は次式で表される[3]。

$$\tau_b = \tau \, [\ell/t] \, K \coth \{ [\ell/t] \} K \qquad (4\text{-}27)$$

ここで、

ℓ ： 試料の溝間距離

t ： 溝の深さ

K ： 複合材料の弾性率および剛性率で定まる定数

τ ： d を試料の厚さとする試料破壊時の引張荷重を ℓ d で除した平均せん断強度

溝間距離 ℓ の異なる試料について τ を測定し、τ ～ (ℓ/t) の関係式が式(4-27) に従うような τ_b と K の最確値を算出することにより、τ_b を定めた。

4-4-2-4　ストランドの引張試験

ゲージ間隔が 100 mm となるようにストランドの両端にアルミニウム・タブを接着して、引張試験に供した。引張断性率を算出するための歪は試験片に標点間歪測定装置(東洋ボールドウイン、SG 50-5-A 型)を装着して測定した。引張強度は引張速度 2 mm/min で測定した。

本報告ではストランドの引張弾性率および引張強度をストランド構成繊維束(トウ) の単位断面積当りの値、すなわち繊維換算引張弾性率および強度として表している。繊維束の断面積は繊維の密度および繊維束の線密度から算出した。

引張弾性率は一種類のストランドにつき 3 本の試験片について測定し、結果を平均値で示した。引張強度については最低 10 本の試験片について測定し、結果を平均値および標準偏差で示した。

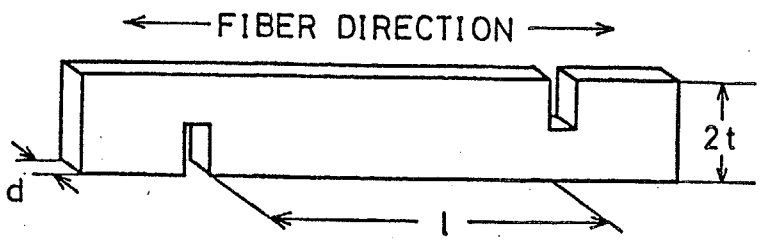


図4-3　　層間せん断強度を測定するための試験片

4-5　　測定結果

4-5-1　　単繊維引張強度

単繊維の引張強度がワイブル分布 (4-1) に従うとすれば、長さ L の繊維が応力 σ_f 以下で破断する確率 F は次式を満足する。

$$\ln\left\{-\frac{1}{L}\ln(1-F)\right\}=\alpha\ln\sigma_f-\alpha\ln\sigma_0 \qquad (4\text{-}28)$$

すなわち、 $\ln\sigma_f$ に対して $\ln[-\ln(1-F)/L]$ をプロットしたグラフは、直線となる。図4-4 は試長 10 mm の単繊維引張強度について、このようなプロットを行った結果である。各測定値が 1 本の直線上に位置していることから、この炭素繊維の引張強度分布がワイブル分布で近似できることがわかる。直線の勾配および切片から、 $\alpha = 5.42$ 、$\sigma_0 = 1.37$ ($GN/m^2 \cdot m^{1/\alpha}$) を得る。また試長 10 mm に於ける単繊維の平均引張強度は 2.96 GN/m^2 であった。

4-5-2　　層間せん断強度

ℓ/t の異なるいくつかの試験片についてせん断破壊時の平均せん断応力 τ を測定した結果の一例を図4-5 に示す。同図の実線は (4-27)式に τ_b および K の最適値を代入して計算した τ の値を示す。(4-27)式は測定結果を充分良く表現することがわかる。

このようにして引張弾性率の異なる樹脂をマトリックスとした一連の炭素繊維～樹脂一方向複合材料について層間せん断強度 τ_b を求めた。得られた結果をマトリックス樹脂の引張弾性率 E_m に対して図4-6 に示す。同図にはマトリックス樹脂の弾性率が高ければ層間せん断強度も高くなる傾向が見出される。しかしマトリックス弾性率を 4.74 MN/m^2 から 1170 MN/m^2 まで変化させたのに対して、層間せん断強度の変化は 13.3 MN/m^2 から 98.8MN/m^2 程度である。マトリックス樹脂の弾性率の変化に対応する層間せん断強度の変化幅が小さいことに注目される。

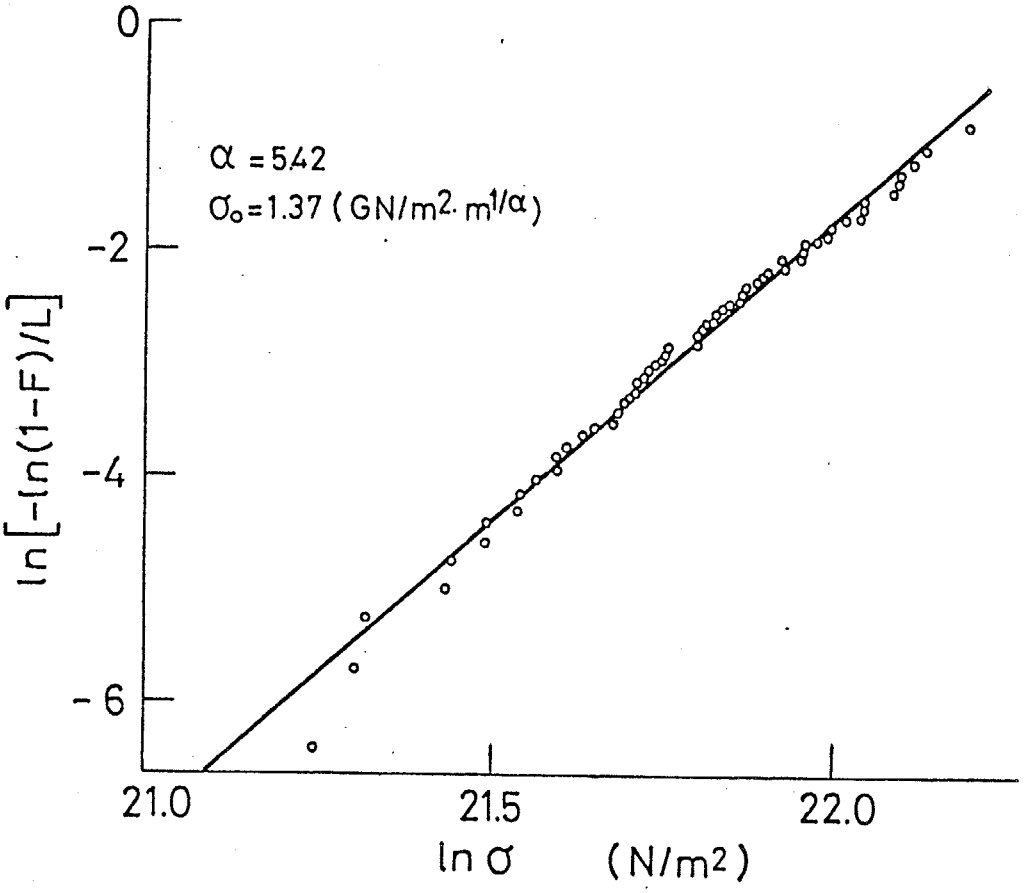


図4-4　単繊維引張強度のワイブルプロット

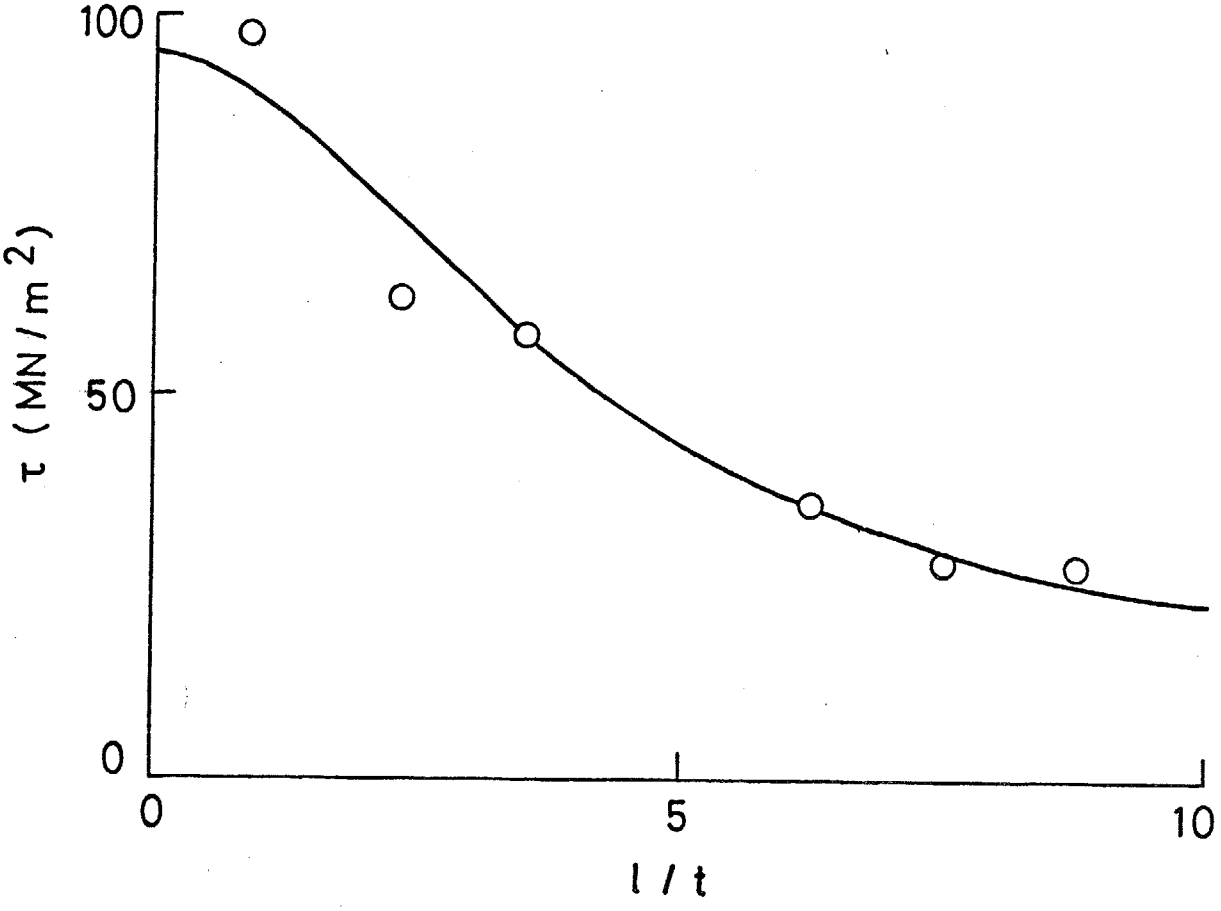


図4-5　層間せん断強度試験に於ける、 l /t と 平均せん断強度 τ の関係

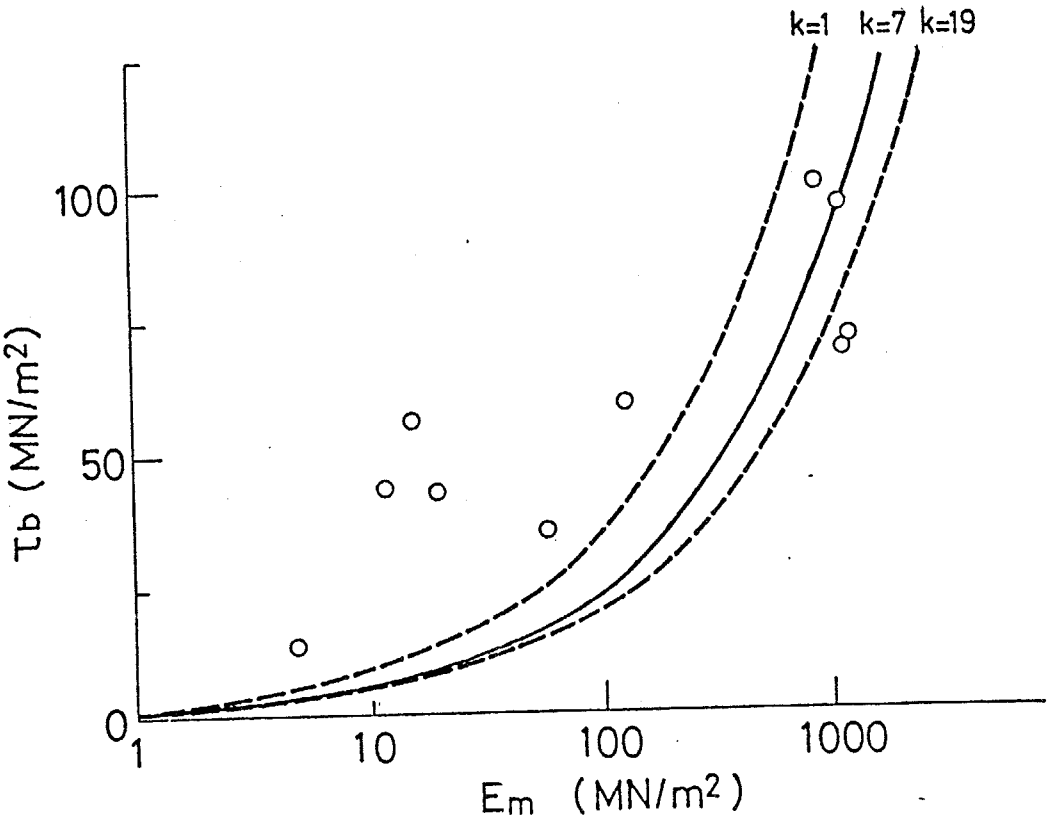


図4-6　マトリックスの引張弾性率 E_m 対繊維～樹脂界面の層間せん断強度 τ_b の関係

4-5-3　　ストランドの引張弾性率および引張強度

図4-7 は引張弾性率の異なる樹脂をマトリックスとして調製した一連のストランドについて得た引張弾性率 E_f をマトリックス樹脂の引張弾性率 E_m に対してプロットした結果である。同図に明らかなようにストランドの引張弾性率はマトリックス樹脂の弾性率によらず約 202 GN/m^2 の一定値を示している。このことからいずれのストランドに於いてもストランドを構成するそれぞれのフィラメントは、伸張初期には均等に引張応力を負担していることが確認される。

図4-8 はストランドの繊維換算引張強度 $\sigma_{c,b}$ をマトリックス樹脂の弾性率 E_m に対してプロットしたものである、ストランドの引張強度はマトリックス樹脂によって 1.78 GN/m^2 から 2.94 GN/m^2 程度まで変化している。

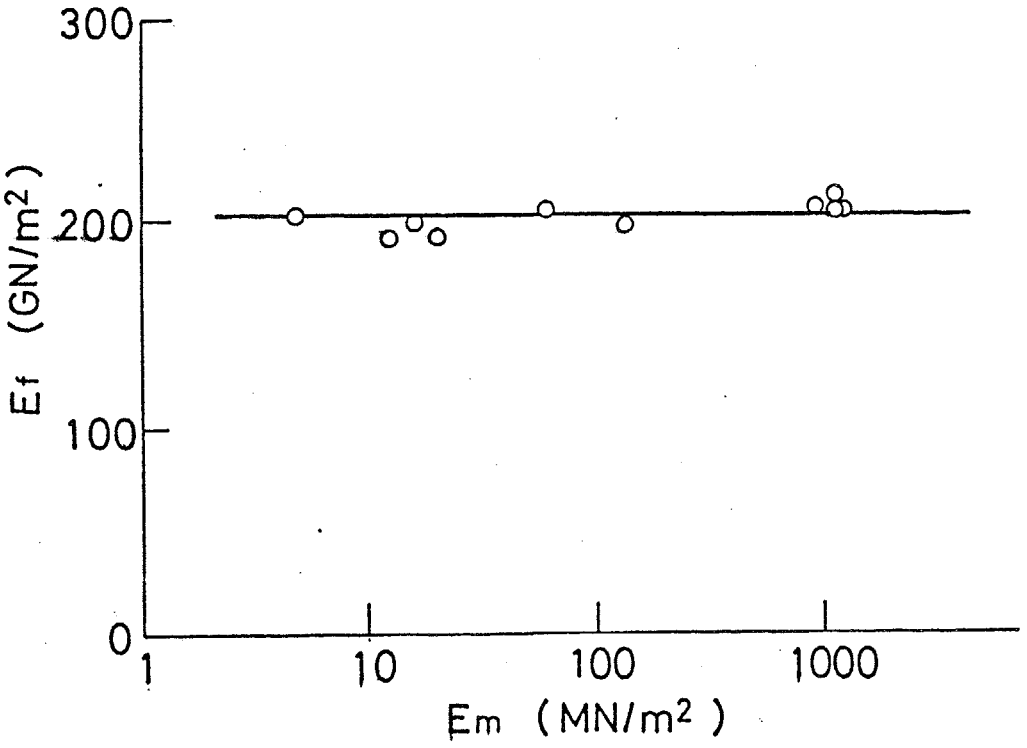


図4-7　マトリックスの引張弾性率 E_m 対一方向複合材料の引張弾性率 E_f の関係

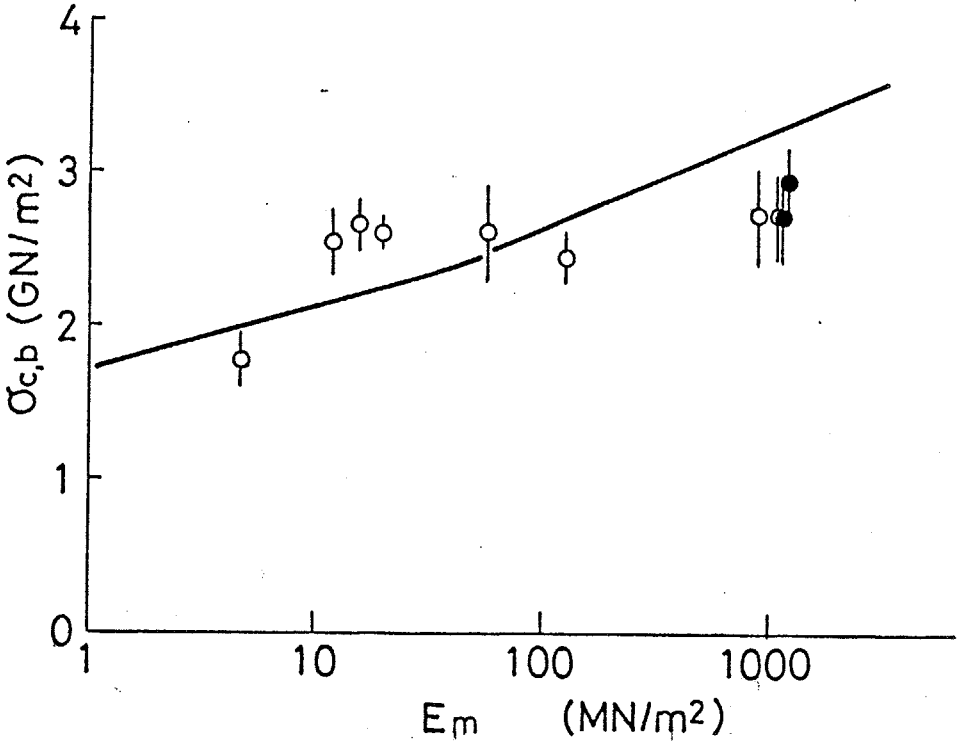


図4-8　マトリックスの引張弾性率 E_m 対一方向複合材料の引張強度 $\sigma_{c,b}$ の関係。実線は k = 7 として式(4-25)によって計算した理論強度

4-6　　理論と実験の対応

(4-26)式で与えられたように、ストランドの引張強度 $\sigma_{c,b}$ は、 τ_b あるいは E_m に依存して定まる値のいずれか小さい方で与えられ、両者の境界は (4-26)式より、次式で表される。

$$\tau_b = \frac{\sigma_0 e(\alpha+1) k R_f}{2} \left\{ \frac{\beta}{2(\ln 2) e \alpha k} \right\}^{\frac{\alpha+1}{\alpha}} \qquad (4\text{-}29)$$

図4-7 に実線で示したグラフは (4-29)式により、 $k = 7$ 、 $\nu_m = 0.4$ その他の所要のパラメータには実験値を用いて算出した値である。なお同図には参考までに k 値のみを $k = 1$ および 19 と変化させ、その他のパラメータは $k = 7$ の場合に同じ値を用いて算出したグラフを破線で示してある。境界線の上側の領域に $\tau_b \sim E_m$ 関係が位置する試料では、ストランドの引張強度が E_m に依存し、下側の領域に位置する試料では τ_b に依存することを意味する。

図4-8 に於ける白丸はストランドの引張強度 $\sigma_{c,b}$ が E_m に依存して定まる試料を示しており、同図の黒丸は $\sigma_{c,b}$ が T_b に依存して定まる試料を示している。

図中の曲線は (4-26)式により算出した引張強度である。ただし計算には、先と同様に $k = 7$, $\nu_m = 0.4$ とし、その他のパラメータには実測値を用いた。

図4-8 にみられるように $k = 7$ と見積って算出したストランドの引張強度は実測値のレベルとほぼ一致している。しかし詳細にみるとマトリックスの引張弾性率 E_m が約 100 MN/m² より低い試料ではストランドの引張強度は実測値の方が計算値より高い傾向にあり、また E_m が 100MN/m² より高い試料では逆に計算値より実測値の方が低い傾向にある。そこで、k の値が E_m に対して変化すると考えて、(4-26)式によって計算されるストランドの引張強度と実測された引張強度が一致するような k の値をそれぞれの試料について計算した。図4-9 はこのようにして得られた k の値をマトリックスの引張弾性率 E_m に対してプロットした結果である。k の値が E_m に対して系統的に変化していることから、k の値は E_m に依存するとみることができる。

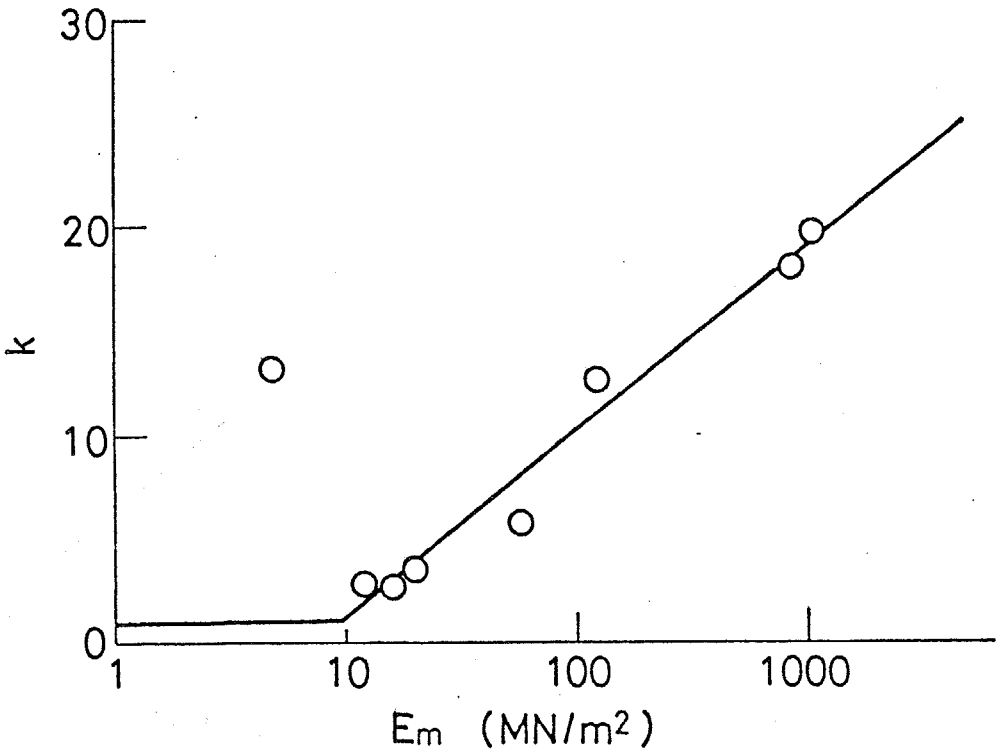


図4-9　マトリックスの引張弾性率 E_m 対束切れ本数 k の関係

破断モデルに於いて k 値を定義したように、ある 1 本の繊維が破断すると同時に、これを取り囲む第 1 層の繊維が破断する場合は k = 7 となる。さらに第 2 層の繊維までが破断する場合は k = 19 となる。したっがって図4-9 に得た k ～ E_m 関係から、繊維破断の様相は次のようであると解釈される。すなわち

E_m ≒ 10 MN/m² ではストランド内で繊維が離散的に逐次破断し、

E_m ≒ 100MN/m² では核となる破断繊維を取り囲む第 1 層の繊維が破断し、

E_m ≒ 1000 MN/m² では第 2 層までの繊維が同時に破断する。ストランド構成繊維間の相互作用は E_m が低くなるほど小さいから、E_m ≦ 10 MN/m² では k = 1 と見なすのが妥当であろう。結局 k の値は E_m の関数として次のような実験式で与えられる。

$$k = \begin{cases} 1 & (E_m \leqq 9.5\ \mathrm{MN/m^2}) \\ 3.85 \ln E_m(\mathrm{MN/m^2}) - 60.87 & (E_m \geqq 9.5\ \mathrm{MN/m^2}) \end{cases} \qquad (4\text{-}30)$$

ところで形式的に (4-23)式は無効繊維長 δ が係数 k だけ変化するとみることもできるから、図4-9 の結果は E_m が増大するにつれて無効繊維長が (4-21)式で見積られる値よりも実際には k 倍の値をとると解釈することも可能である。無効繊維長が大きな値をとるとすれば、その原因は繊維～マトリックス界面の接着が充分でないことに基づく。しかし高久、塩谷らが ストランドの破面を観察した結果[7]によると、E_mが比較的低い場合(50MN/m² 程度) には破面が平面的であり、層間せん断破面の状態からみても繊維～樹脂界面が剥離している可能性は低い。また E_m ≒ 1000MN/m² 程度の樹脂をマトリックスとするストランドに於いても、ストランドの破面に複数の繊維がマトリックスと同じ平面で一体的に破断している箇所が認められる[7]。これらを考慮すると、はじめに定義したように係数 k は一体的に破断する繊維の本数とするのが妥当と考えられる。

さて図4-8 に示したストランドの引張強度 $\sigma_{c,b}$ とマトリックス樹脂の引張弾性率 E_m との関係に見出されるように、$\sigma_{c,b}$ の実測値は E_m に対する依存性が小さい。この原因はこれまでの考察に基づいて以下のように説明される。すなわち E_m が増大すると無効繊維長は減少し、このことは $\sigma_{c,b}$ を増大させる方向に作用

する。一方、 E_m が増大するにつれて強度の低い繊維がストランド内で破断すると、その衝撃によって周辺の繊維が”束切れ”を起こすようになり、これは $\sigma_{c,b}$ を低下させる方向に作用する。従って、両者の兼ね合いにより $\sigma_{c,b}$ の実測値は E_m に対する依存性が低く現れたと言える。このことは、本報で検討したような樹脂との接着性が比較的良好である繊維では、複合材料内部で繊維の”束切れ”が生じないような複合構造をとらすことが、繊維の強度を最も有効に利用する上に重要であることを示唆している。

最後に、評価方法の相違によって生ずる炭素繊維の引張強度の相違について検討する。

(4-3)式および (4-6)式に明らかなように単繊維試験および繊維束の引張試験では強度の値が試長によって大きく変化する。また (4-26)式からわかるように樹脂含浸繊維束の強度はマトリックス樹脂の引張弾性率および繊維～樹脂界面のせん断強度に依存して変化する。すなわち、異なる繊維間での引張強度の比較を行う際に、単繊維試験または繊維束試験に於いては試長を、ストランド試験に於いてはマトリックスの性状をそれぞれ一定にすることが必要である。

さらに同一の繊維の引張強度の値でも単繊維試験、繊維束試験およびストランド試験のいずれの方法に基づいて測定したかによって評価される値が大きく異なる。繊維～樹脂界面強度が充分高い場合に、ストランド試験で得られる強度と等しい強度を与える単繊維試験の試長 L_s は、(4-3)式および (4-26)式より

$$L_s = 2(\ln 2)e\alpha \left\{ \Gamma\left(\frac{1}{\alpha} + 1 \right) \right\}^{\alpha} \frac{k}{\beta} \qquad (4\text{-}31)$$

となる。またこれと等しい強度を与える繊維束試験の試長 L_t は (4-6)式および (4-26)式より

$$L_t = \frac{2(\ln 2)k}{\beta} \qquad (4\text{-}32)$$

となる。本実験に用いた繊維について、(4-30)式および実験的に得られたパラメー

タの各値を使って L_s および L_t を計算した。結果を E_m の関数として図4-10 にそれぞれ実線と破線で示す。ストランド試験によって得られる引張強度は、試長数 cm の単繊維試験または試長数 mm の繊維束試験によって得られる引張強度に対応することがわかる。

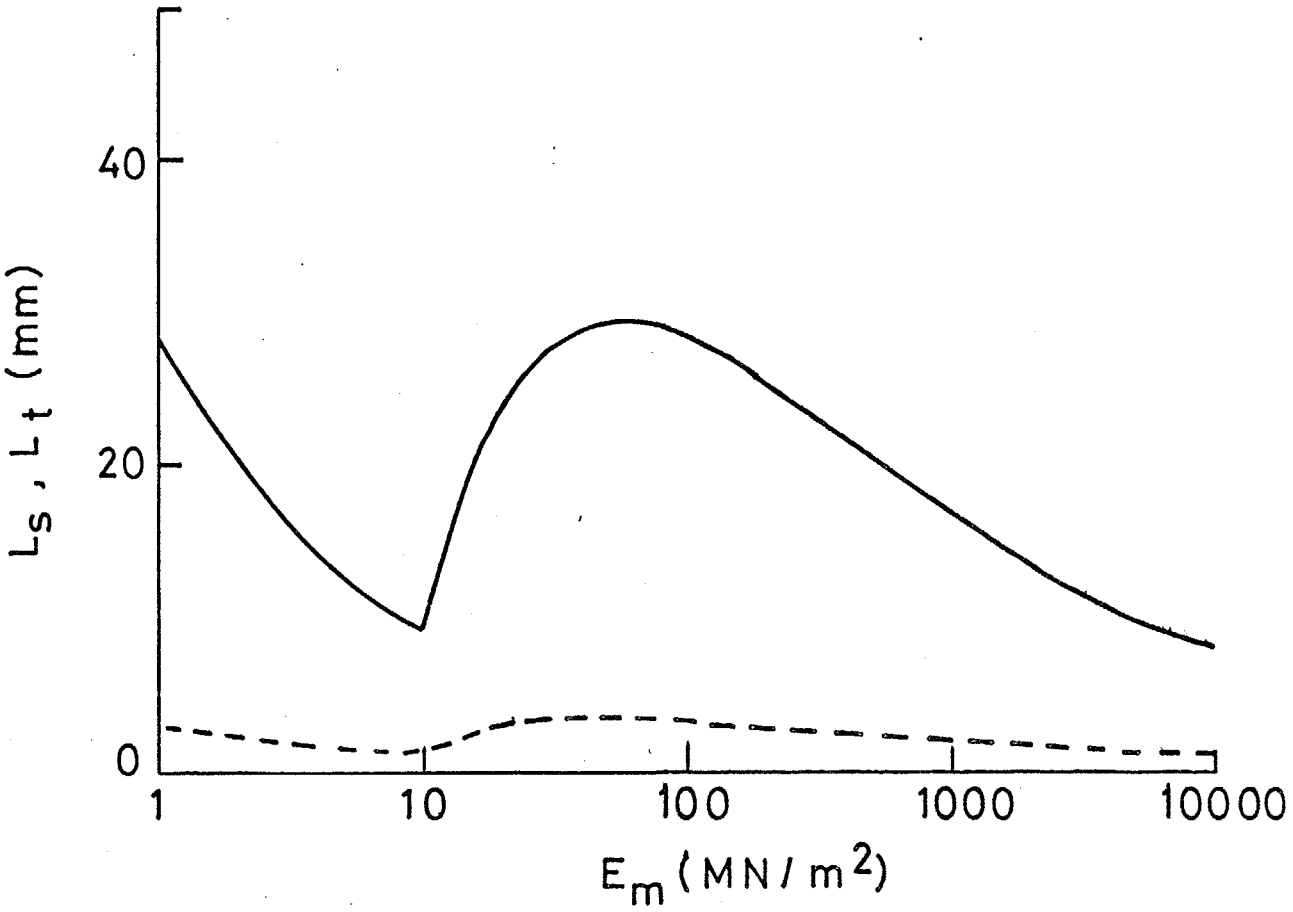


図4-10　マトリックスの引張弾性率 E_m に対する、樹脂含浸繊維束強度と等しい強度を与える単繊維の試長 L_s (——)　並びに繊維束の試長 L_t (-----)　の関係

4-7　　結言

マトリックスの弾性率、繊維～マトリックス界面のせん断強度および複合材料内の繊維破断端近傍における応力集中を考慮した破断モデルに基づいて炭素繊維単繊維の引張強度と炭素繊維～樹脂複合ストランドの引張強度との関係式を導出した。その結果を剛性の異なる樹脂をマトリックスとする一連のストランドの引張強度に適用し、ストランドの引張強度に及ぼす樹脂特性の影響について考察した。ストランドの引張強度の実測値はマトリックスの引張弾性率に対する依存性が低かった。マトリックスの引張弾性率が増大すると無効繊維長が短くなり、このことはストランドの引張強度を増大させる方向に作用する。一方、マトリックスの引張弾性率が増大するにつれて、ストランド内で強度の低い繊維が破断するとその衝撃によって周辺の繊維が”束切れ”を起こすようになり、このことはストランドの引張強度を低下させる方向に作用する。これらの相反する二つの因子の兼ね合いによって、実際の炭素繊維ストランドの引張強度とマトリックス樹脂の引張弾性率との関係が決定されていると結論した。炭素繊維の引張強度は単繊維試験、繊維束試験およびストランド試験のいずれの方法で評価するかによって値が大きく異なる。通常のストランド試験によって与えられる引張強度は試長数 cm の単繊維試験および試長数 mm の繊維束試験によって評価される強度に対応することがわかった。

引用文献

(1) B.D.Coleman, J.Mech.Phys.Solids., Vol.7,60(1958)

(2) 大沢直志、中山晃、三輪実、長谷川明, 繊学誌 Vol.33.T-6(1977)

(3) B.W.Rosen, AIAA J., Vol.2,1985(1964).

(4) M.Fuwa,B.Harris and A.R.Bunsell, J.Phys.D, Vol.8,1460(1975)

(5) N.J.Parratt, Rubber Plastics Age, pp.263-266,March(1960)

(6) J.M.Lifshitz and A.Rotem, J.Mater.Sci., Vol.7,861(1972)

(7) 高久明、塩谷正俊、清水二郎, 繊学誌 Vol.39,T-315(1983)

(8) 炭素繊維試験方法 (5.3.1 単繊維試験方法) JIS R 7601-1980

第５章　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の構造と力学物性

5-1　　緒言

通常の PAN 系炭素繊維の広角X線回折像には（00ℓ）回折線ならびに（hk）回折線のみが生じ、一般の（hkℓ）型の回折線は生じない[1][2][3]。このことから PAN 系炭素繊維を構成する結晶は、2 次元の炭素網面が互いに平行に、しかし網面に平行な互いのずれならびに平面の法線のまわりの回転がランダムな状態で堆積した構造をとっていることがわかる。炭素繊維の小角X線散乱像は赤道方向に長く伸びた lobe 型ないしはダイヤモンド型である[1]-[5]。このことから炭素繊維の内部には繊維軸方向に長く伸びた針状のボイドが存在することがわかる。透過型電子顕微鏡による繊維断面の観察結果によると、炭素繊維内部には炭素網面の積層構造が形成されていない無秩序領域が存在している[6][7]。C.N.Tyson & J.R. Marjoram は種々の温度で焼成して得た一連の炭素繊維についてバルクの繊維密度と小角X線散乱の絶対強度から求めた繊維密度を比較して、炭素繊維が厳密なポアおよび結晶の 2 相系ではなく結晶間に比較的電子密度の小さな無秩序領域が存在することを示した。彼らの研究によると焼成温度の上昇に伴い無秩序領域の体積分率ならびに重量分率が減少し、焼成温度が 3000 ℃ に達すると無秩序領域は完全に消失する。炭素繊維の構造内には以上述べたような乱層炭素結晶、無秩序領域およびミクロボイドの他に光学顕微鏡で観察されるような非常にサイズの大きな空孔が存在する場合もある[8]-[11]。

Franklin は一般に炭素化物が明確に区別される二つのタイプ、すなわち易黒鉛化炭素と難黒鉛化炭素に分類されることを示した。これら二つのタイプのいずれに属するかは出発物質の構造によって決まる。高温の熱処理によって部分的に 3 次元的規則性を持った積層構造が生ずる物質は二つの基本的な条件を満たしている。この条件とは、炭素化の初期段階の比較的低温で生ずる結晶子間の架橋が弱いこと、および隣接する結晶子が平行に配列する傾向が強いことである[12]。Fischer および Ruland によると、結晶子の 3 次元的な規則性が向上すると炭素網面の強度が繊維のマクロな力学物性に反映しにくくなるために、繊維の力学物性に対して好ましからざる影響を与える[13]。

本章では出発原料の異なる二つのタイプの炭素繊維、すなわち PAN 系ならびにピッチ系炭素繊維に対して第２章、第３章および第４章に示した方法に基づいて

それぞれ広角X線回折、小角X線散乱およびストランドによる引張試験を行った。得られた結果より出発原料による繊維構造および力学的物性の相違を検討した。

5-2　　試料および測定

5-2-1　　試料

繊維を構成する微結晶の大きさが広範囲に渡って異なる種々の PAN 系ならびにピッチ系の市販炭素繊維を測定に供した。炭素繊維はいずれも 2000～12000 本の連続繊維から成るトウ状である。これらの市販繊維の他に不融化したピッチ繊維を 1200～2600 ℃ の炭素化温度でバッチ処理して得た繊維も測定に供した。

5-2-2　　測定

5-2-2-1　　広角X線回折

炭素繊維の広角X線回折は繊維を引き揃えた試料に対して行った。実験の詳細は第2章で行ったものと同じである。

5-2-2-2　　小角X線散乱

炭素繊維の小角X線散乱は繊維を引き揃えた試料に対して行った。実験の詳細は第3章で行ったものと同じである。

5-2-2-3　　密度

炭素繊維の密度は密度の値に応じて、四塩化炭素と二臭化エチレンの混合液または二臭化エチレンとヨウ化メチレンの混合液を用いた浮沈法によって、25 ℃ の温度で測定した。

5-2-2-4　　力学物性

炭素繊維の引張弾性率および引張強度は、炭素繊維～エポキシ樹脂複合ストランドの引張試験によって測定した。ビスフェノール A 型のエポキシ樹脂、エピコート 828 と硬化剤、 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸を等重量混合した樹脂液に炭素繊維を含浸させ、160 ℃ の温度で 4 時間硬化して複合ストランドを作製した。引張試験の詳細は第４章で行ったものと同じである。

この場合のマトリックス樹脂の引張弾性率は 1.6 GPa であり、このことからストランド試験によって得られる引張弾性率は試長十数 mm の単繊維試験によって得られる平均引張強度に匹敵すると考えられる。

5-3　　ボイドの構造

5-3-1　　小角X線散乱パラメータから推定される量

炭素繊維の小角X線散乱を引き起こす要因として、ボイドによる密度のゆらぎと炭素網面の積層の乱れによる密度のゆらぎが考えられる[2]が、この内主要な要因は繊維軸方向に長く伸びた針状ボイドによるものであると考えられる。第3章で述べた方法によって繊維状試料の小角X線散乱からボイドの平均断面積 S_3 、平均慣性半径 R_3 、平均長さ ℓ_2 および平均厚さ ℓ_3 が得られる。いくつかの PAN 系炭素繊維について測定したこれらのパラメータの値を、結晶の積層厚 L_c の関数として図5-1(A)～図5-1(D) に示す。ただし、L_c は広角X線回折における (002) 回折線の広がりから Scherrer の式によって計算した値を用いた。

これらはボイドの形状やサイズに何らの仮定を設けることなしに、実験結果から決定される量である。この内、S_3 、 R_3 および ℓ_2 はボイド内部の広がりを反映する量であるために、これらの値の比較からボイドの断面モデルに基づいて断面の形状ないしはサイズの分布を推定することができる。また ℓ_3 は S_3 、 R_3 および ℓ_2 と比べてボイドと固体の境界部分の電子密度のゆらぎを敏感に反映する量であるために、ℓ_3 に対する S_3 、 R_3 および ℓ_2 の値の比較からボイドの境界部分の状態を定量的に評価することができる。

本説ではボイドの断面モデルに基づいて、断面形状、サイズおよび電子密度分布を S_3 、 R_3 、 ℓ_2 および ℓ_3 の測定値から推定した。

5-3-2　　ボイドの断面形状および断面サイズ

5-3-2-1　　楕円断面モデル

繊維軸に垂直なボイド断面がすべて等しい楕円形をしており断面内の電子密度もすべて等しく均一であるとする。楕円の長軸および短軸をそれぞれ μr_e および r_e で表すと、この楕円断面モデルの S_3 、 R_3 、 ℓ_2 および ℓ_3 は付録の

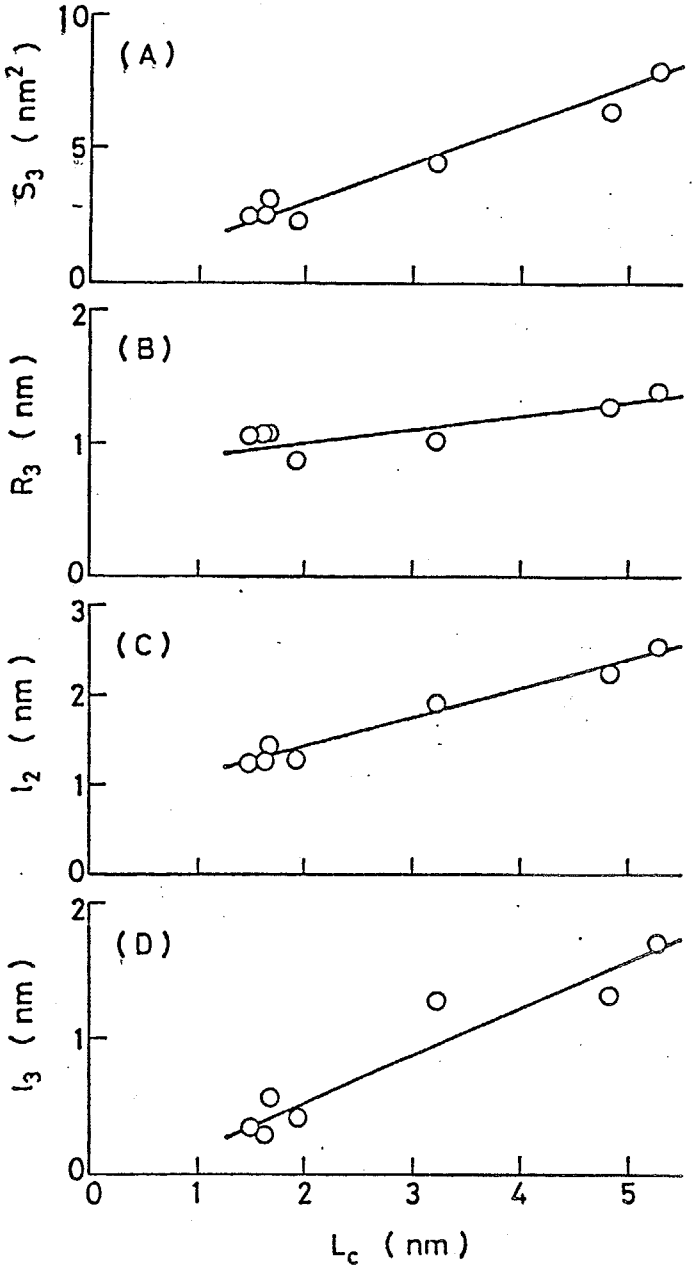


図5-1　PAN 系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、ボイド断面の平均断面積 S_3 (A)，平均慣性半径 R_3 (B)，平均長さ l_2 (C) および平均長さ l_3 (D) の関係

(5-A5)～(5-A8)式から以下のように導かれる。

$$S_3 = \pi\mu r_e^2 \tag{5-1}$$

$$R_3 = \tfrac{1}{2}(\mu^2 + 1)^{1/2} r_e \tag{5-2}$$

$$l_2 = \frac{32}{3\pi^2} F[(1 - \mu^{-2})^{1/2}] r_e \tag{5-3}$$

$$l_3 = \frac{\pi^2}{4} \frac{r_e}{E[(1 - \mu^{-2})^{1/2}]} \tag{5-4}$$

ただし、F(x) および E(x) は第 1 種および第 2 種の完全楕円積分である。

図5-1 に示した S_3 および R_3 の測定値から (5-1)式 および (5-2)式によって計算した μ および r_e を L_c の関数として図5-2A および図5-2B にそれぞれ示す。L_c が増大すると r_e も増加するが 一方 μ は L_c が 3 nm までの範囲では減少し、それ以上の L_c ではほぼ一定値を示す。μ および r_e から (5-3)式によって計算した l_2 の値を、図5-1 に示した l_2 の測定値と比較して図5-3 に示す。同図からわかるように、計算値は測定値と非常によく一致する。

5-3-2-2　　断面サイズ分布モデル

繊維軸に垂直なボイド断面が円形をしており、断面内の電子密度分布がすべて等しく均一であるとする。ボイド断面の半径を r とし、r が次のような分布関数 f(x) に従って分布しているとする。

$$f(r) = \frac{\alpha}{\Gamma[(\beta + 1)/\alpha] r_0} \left(\frac{r}{r_0}\right)^{\beta} \exp\left[-\left(\frac{r}{r_0}\right)^{\alpha}\right] \tag{5-5}$$

$$(\alpha > 0, \quad \beta > -1)$$

この断面サイズ分布モデルの S_3 、R_3 、 l_2 および l_3 は付録の (5-A9)～

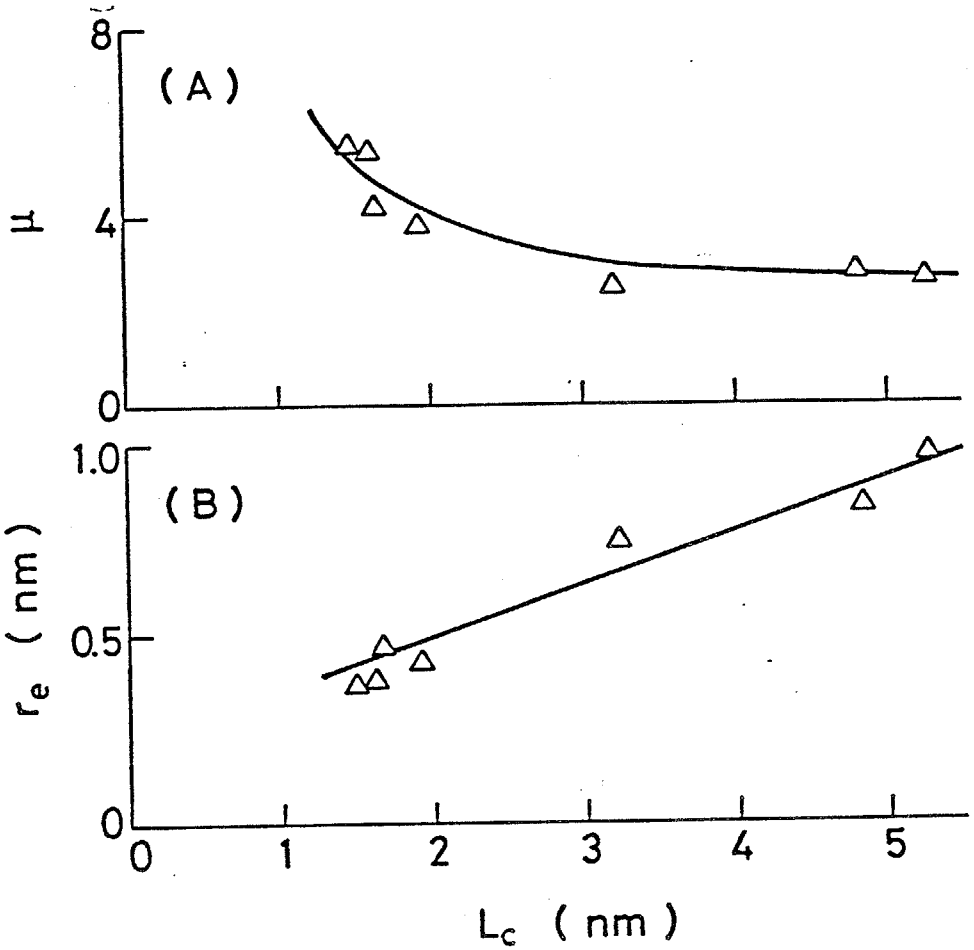


図5-2　PAN 系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、ボイド断面の偏平比 μ (A) および短軸の軸長 r_e (B) の関係

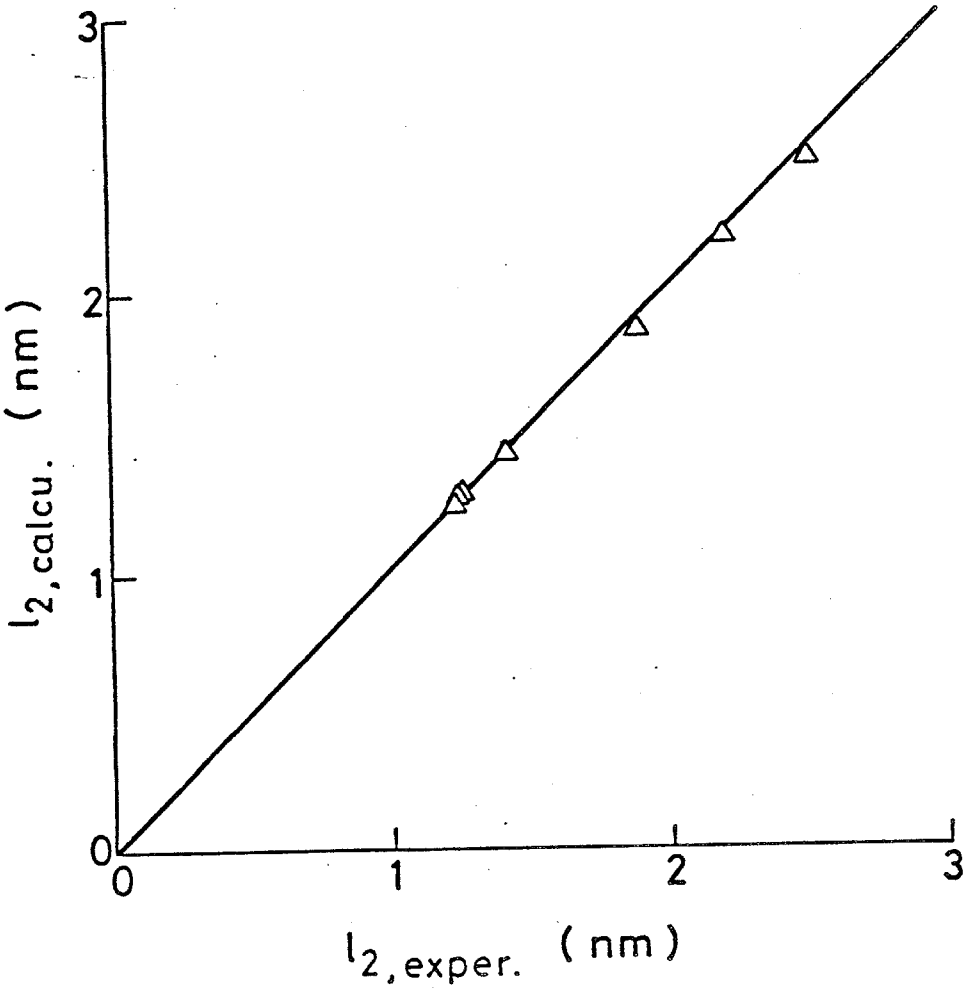


図5-3　楕円断面モデルに基づいて計算したボイド断面の平均長さ l_2 の値と実測値の比較

(5-A12)式より以下のように導かれる。

$$S_3 = \pi r_0^2 \frac{\Gamma[(\beta + 5)/\alpha]}{\Gamma[(\beta + 3)/\alpha]} \tag{5-6}$$

$$R_3^2 = \tfrac{1}{2} r_0^2 \frac{\Gamma[(\beta + 7)/\alpha]}{\Gamma[(\beta + 5)/\alpha]} \tag{5-7}$$

$$l_2 = \frac{16}{3\pi} r_0 \frac{\Gamma[(\beta + 4)/\alpha]}{\Gamma[(\beta + 3)/\alpha]} \tag{5-8}$$

$$l_3 = \frac{\pi}{2} r_0 \frac{\Gamma[(\beta + 3)/\alpha]}{\Gamma[(\beta + 2)/\alpha]} \tag{5-9}$$

(5-5)式 は $\alpha = 2$ の場合に Maxwell 分布を表現する。Maxwell 分布を仮定した場合には S_3 および R_3 は (5-6)式および (5-7)式より次のように与えられる。

$$S_3 = \pi r_0^2 \frac{\beta + 3}{2} \tag{5-10}$$

$$R_3^2 = \tfrac{1}{2} r_0^2 \frac{\beta + 5}{2} \tag{5-11}$$

$\beta > -1$ であるから次の関係式が成立する。

$$2\pi > S_3/R_3^2 > \pi \tag{5-12}$$

図5-1 に示す実験結果をみると L_c が 3 nm 以下の炭素繊維に対しては (5-12)式が成立しない。従って、$\beta = 1$ と仮定し、α および r_0 を繊維によって異なるパラメータとみなす。(5-11)式を (5-12)式で除して得られる S_3/R_3^2 の値を様々な α の値に対して計算し、得られた値と測定値を比較して α が決定される。さらにαの値と S_3 または R_3 の測定値から (5-6)式または (5-7)式によって r_0 が決定される。このようにして求めた α および r_0 の値を表5-1 に示す。また図5-4 は断面サイズの分布を描いたものである。図5-5 は α および r_0 の値か

表 5-1　繊維軸と垂直なボイド断面の半径の分布を表すパラメータの値

試料	結晶の積層厚 (nm)	α	re (nm)
LC15	1.49	0.69	0.0562
LC16	1.61	0.70	0.0605
LC17	1.65	0.89	0.159
LC19	1.93	1.02	0.202
LC32	3.22	2.16	0.901
LC48	4.83	1.66	0.815
LC53	5.27	1.88	1.05

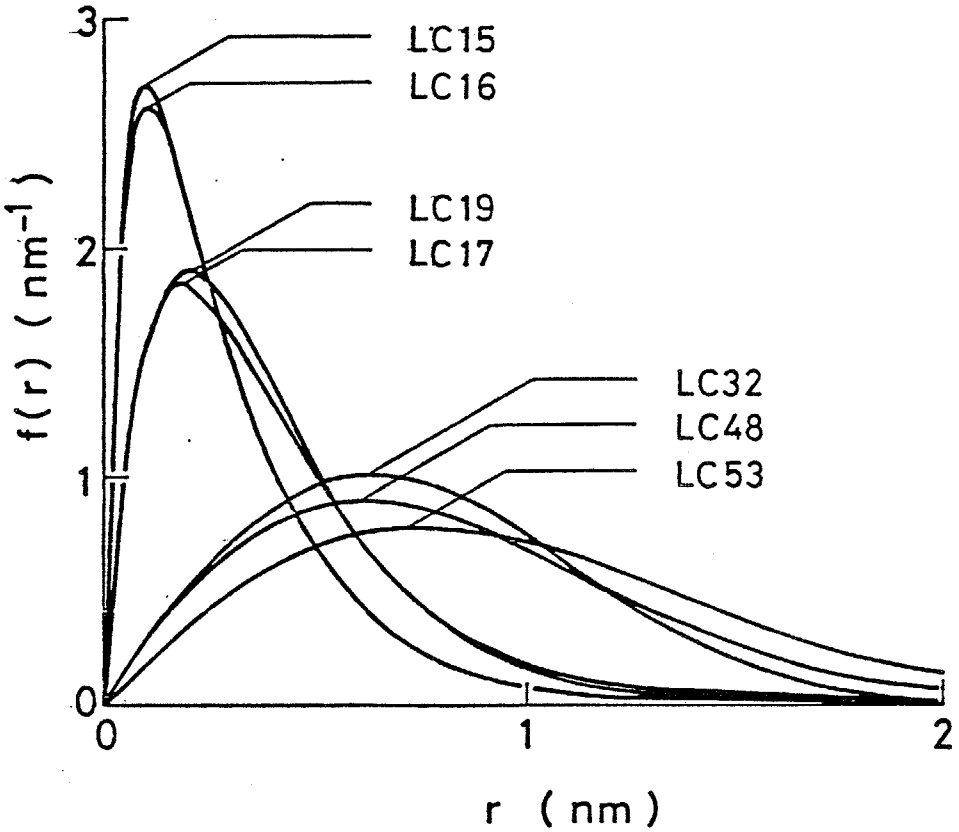


図5-4　　PAN 系炭素繊維のボイド断面の半径の分布

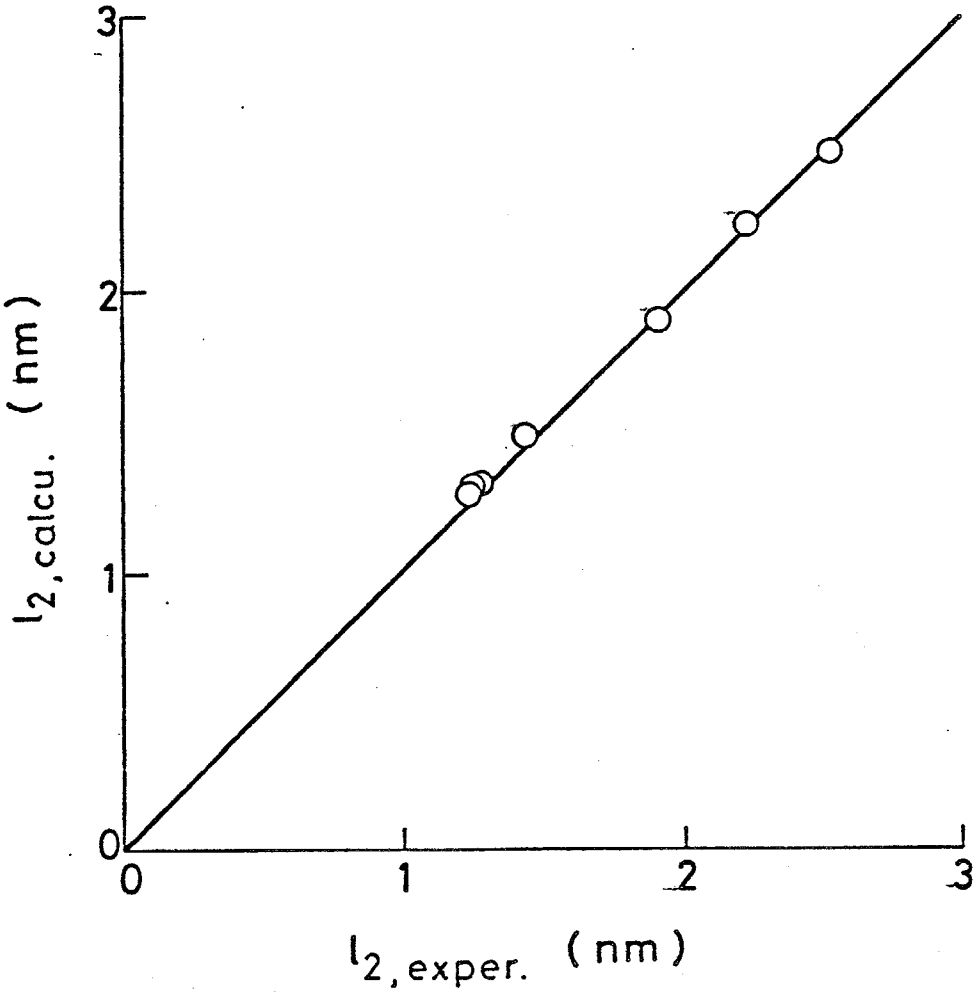


図5-5　断面サイズ分布モデルに基づいて計算したボイド断面の平均長さ l_2 の値と実測値の比較

ら (5-8) 式によって求めた ℓ_2 の計算値を測定値と比較した結果である。同図から、ℓ_2 の計算値と測定値は非常に良い一致を示していることがわかる。

図5-3 、 図5-5 をみると小角X線散乱の測定結果は、楕円断面モデルおよび断面サイズ分布モデルのいずれによっても解釈しうることがわかる。すなわち小角X線散乱の測定結果だけではいずれのモデルが炭素繊維のボイドに適しているかの判断はできない。

5-3-3　　ボイド断面の電子密度分布

図5-2 の μ および r_0 の値と (5-4)式を使って、あるいは表5-1 の α と r_0 の値と (5-9)式を使うことによって、楕円断面モデルおよび断面サイズ分布モデルに対する ℓ_3 の値がそれぞれ計算される。このようにして求めた ℓ_3 の計算値に対する ℓ_3 の測定値の比率を、積層厚 L_c に対して図5-6 に示す。同図より、二つのモデルのいずれによって計算しても個々の繊維の ℓ_3 はほぼ一致し、さらに ℓ_3 の測定値はどの繊維でも計算値に比べて小さいことがわかる。L_c が大きくなると ℓ_3 の測定値は計算値に漸近する。

ℓ_3 の測定値と計算値の相違は、主として ℓ_3 がボイド断面の電子密度分布の自己相関関数の初期勾配に関連した量であることによる。ボイド内部の電子密度分布は連続的に変化すると考えられる。従って、ℓ_3 の実験値はボイドと固体の境界部分におけるボイド内部の電子密度の分布状態に依存して変化する。

繊維軸と垂直なボイド断面を半径 r_c の円とみなす。ボイド内部の電子密度が均一に分布しており、どのボイド断面に対しても等しいとしたときの ℓ_3 の値を ℓ_3' と記す。このとき ℓ_3' は付録の (5-A12)式より

$$l_3' = \frac{\pi}{2} r_c \qquad (5\text{-}13)$$

となる。S_3 と R_3 の測定値から計算される ℓ_3 の値は ℓ_3' に対応する。一方ボイドの周囲の固体に対するボイド内部の電子密度差が円筒対称関数 $\Delta\rho(z)$ に従

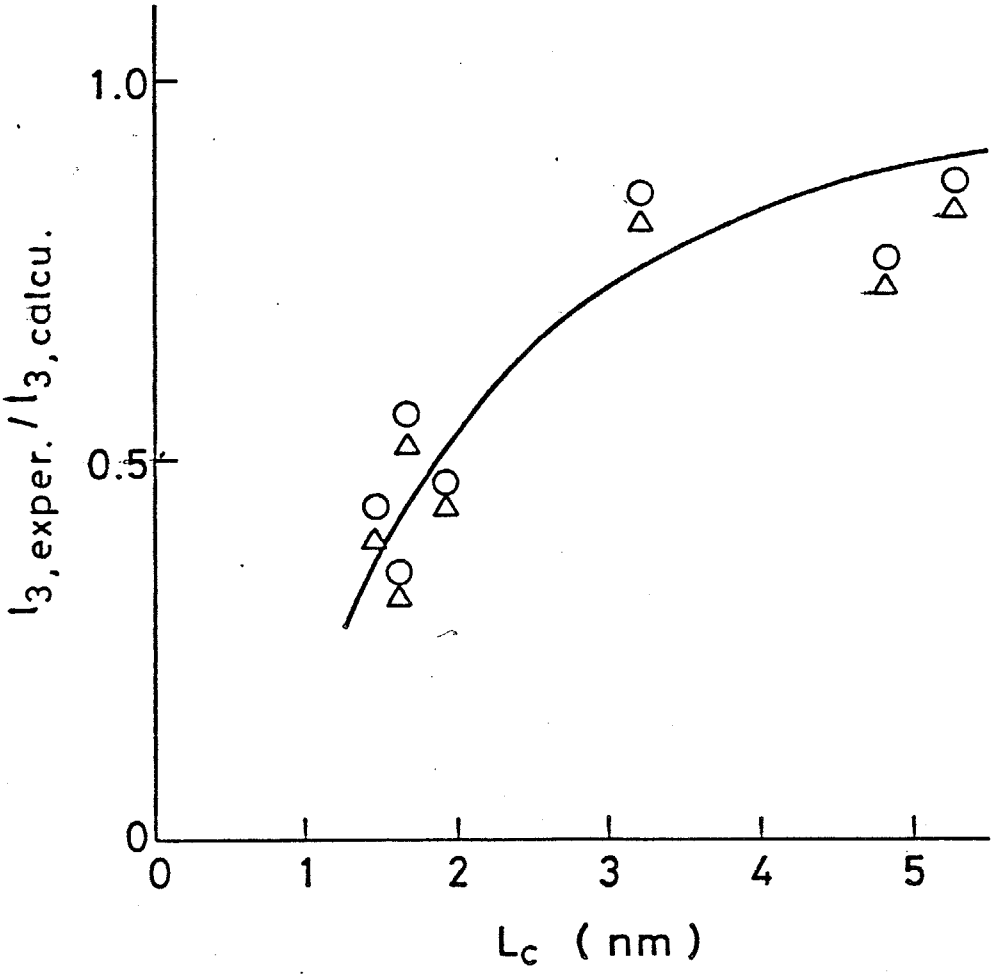


図5-6　PAN 系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、I_3 の実測値と計算値の比率の関係；
○ 、 断面サイズ分布モデルに基づく値
△ 、 楕円断面モデルに基づく値

って連続的に変化する場合の l_3 の値を l_3'' とする。このとき l_3'' は付録の(5-A13)式により

$$l_3'' = \frac{\iint [\Delta\varrho(z)]^2 \, dz_1 \, dz_2}{2[\Delta\varrho(r_c)]^2 r_c} \qquad (5\text{-}14)$$

と与えられる。従って (5-13)式と (5-14)式を比較すると、$l_3' > l_3''$ の関係は

$$|\Delta\rho(r_c)| > |\Delta\rho(z)| \quad (r_c > |z|) \qquad (5\text{-}15)$$

であることを意味している。すなわち l_3 の測定値が (5-4)式ないしは (5-9)式で計算される値よりも常に小さいことは、ボイド境界部分の電子密度差がボイド内部の電子密度差よりも大きいことを示している。

簡単のために、$\Delta\rho(z)$を

$$\Delta\varrho(z) = \Delta\varrho(r_c)\left[(1-\phi)\left(\frac{z}{r_c}\right)^2 + \phi\right] \qquad (5\text{-}16)$$

と表すと、(5-13)式 および (5-14)式より

$$\frac{l_3''}{l_3'} = \tfrac{1}{3}(\phi^2 + \phi + 1) \qquad (5\text{-}17)$$

となる。楕円断面モデルないしは断面サイズ分布モデルによって計算される l_3 の値に対する、l_3 の測定値の比が l_3''/l_3' に等しいとみなして (5-17)式より ϕ が計算される。図5-7 はこのようにして断面サイズ分布モデルから求めた ϕ の値および同モデルから計算したボイド断面の平均半径を使って描いたボイド内部の電子密度の分布である。

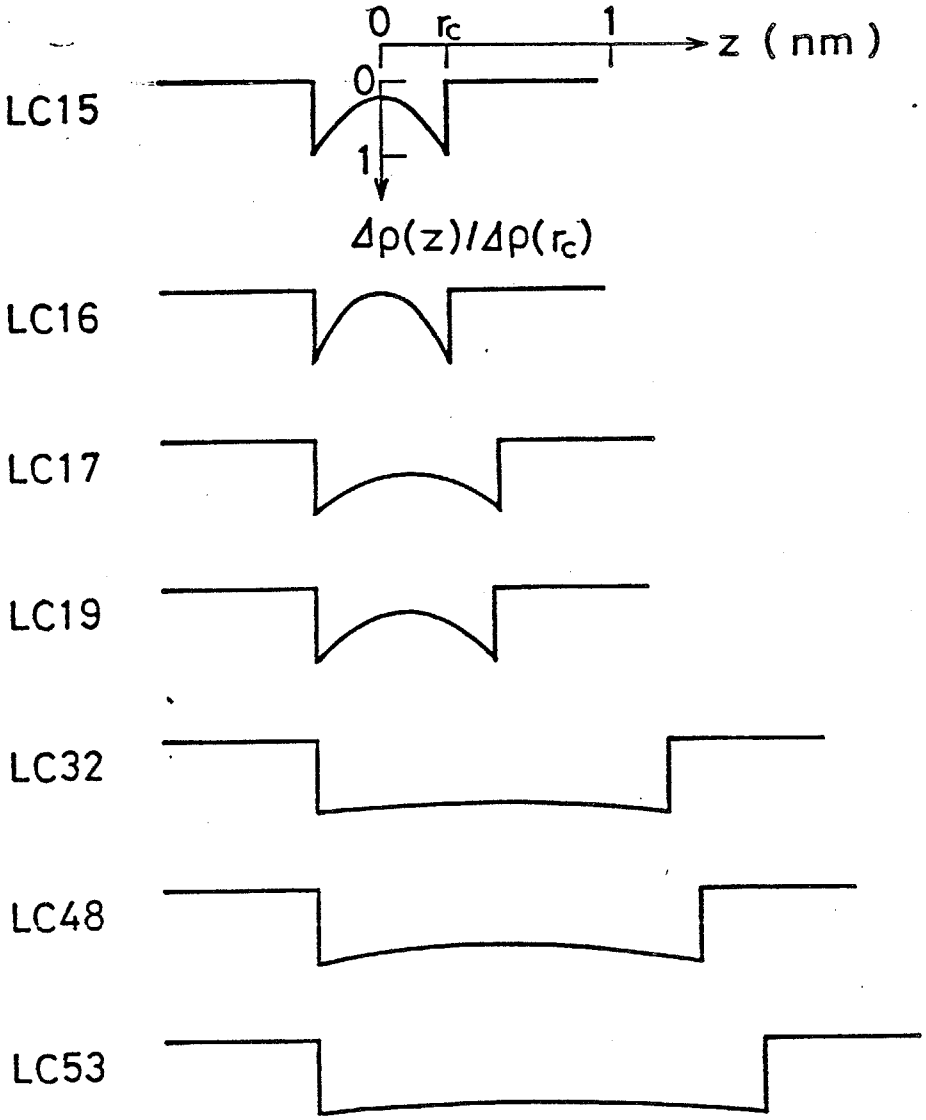


図5-7　断面サイズ分布モデルに基づいて計算した PAN 系炭素繊維中のボイド断面内の電子密度分布 Δρ(z) / Δρ(rc)

5-3-4　　ボイドのサイズ

S_3 、 R_3 および ℓ_2 の定義を考えると、これらのパラメータは、より大きなボイド断面のサイズが強調されるような平均値である。これに対して S_3 、 R_3 および ℓ_2 のうちの二つの測定値から計算される ℓ_3 の値は、ボイドの輪郭によって切り取られる線分の長さの数平均であって、視覚的イメージに近いパラメータである。

この ℓ_3 の変動係数 σ_3/ℓ_3 は、楕円断面モデルに従うと次式で計算される。

$$\left(\frac{\sigma_3}{l_3}\right)^2 = \frac{128}{3\pi^4} F[(1-\mu^{-2})^{1/2}]E[(1-\mu^{-2})^{1/2}] - 1 \qquad (5\text{-}18)$$

また断面分布モデルに従うと、変動係数は次のようになる。

$$\left(\frac{\sigma_3}{l_3}\right)^2 = \frac{32}{3\pi^2} \frac{\Gamma[(\beta+4)/\alpha]\,\Gamma[(\beta+2)/\alpha]}{\{\Gamma[(\beta+3)/\alpha]\}^2} - 1 \qquad (5\text{-}19)$$

図5-2 に示した μ および r_θ の値を (5-4)式、(5-18)式に代入することによりそれぞれ ℓ_3 、σ_3/ℓ_3 が計算される。また、表5-1 に示した α および r_θ を (5-9)式、(5-19)式に代入することによっても ℓ_3 、σ_3/ℓ_3 が計算される。得られた結果を L_c の関数として図5-8 に示す。

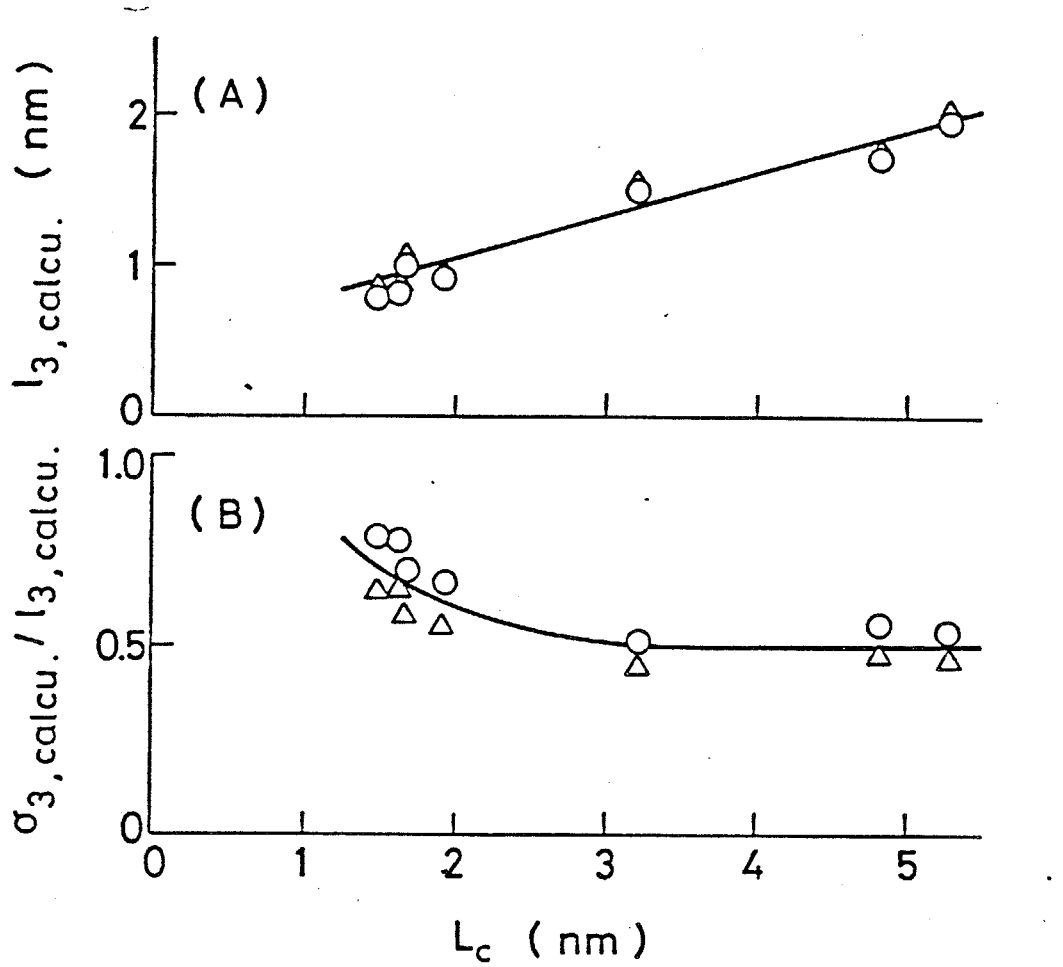


図5-8　PAN 系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、ボイド断面の平均厚さ l_3 (A)、およびその変動係数 (B) の関係

5-4　　炭素繊維の構造

5-4-1　　結晶

図5-9 は実験的に製造したピッチ系炭素繊維の積層厚さ L_c ならびに文献から引用したその他の炭素繊維の L_c の値を熱処理温度に対してプロットした結果である[3],[13]-[15]。熱処理温度と積層厚さの関係は、出発原料が PAN であるかピッチであるかによって２つの類型に分類されることがわかる。ピッチ系炭素繊維は PAN 系炭素繊維と比較して黒鉛化が容易であり、同一の熱処理温度に対しては積層がより厚く成長する。ピッチ系炭素繊維の積層厚は熱処理温度の上昇に伴ってほぼ直線的に増加する。PAN 系炭素繊維では 2400～2600 ℃ 以上の熱処理温度で網面の積層が著しく成長する。本章では、積層厚を炭素化の程度を示す尺度として構造変化を検討する。

図5-10 および図5-11 は種々の炭素繊維の格子間隔 d_{10} および面間隔 d_{002} を積層厚 L_c の関数として示したものである。格子間隔 d_{10} は積層厚に依存せずほぼ 0.215 nm の一定値を示す。この値は黒鉛結晶の d_{10}, 0.213 nm と近い値である。従って、炭素繊維の結晶を構成する炭素網面の単位格子は積層が充分に成長していないような炭素化の初期の段階から黒鉛に近い構造を取っていることがわかる。面間隔 d_{002} は積層厚が薄いものでは 0.353 nm であるが、積層厚の増加とともに減少し黒鉛結晶の面間隔 0.335 nm に近づいていく。

図5-12 は炭素網面に垂直な積層の乱れ σ_c を示したものである。積層厚が増加するにつれて σ_c が減少するが、出発原料による σ_c の差は小さい。Ruland は易黒鉛化炭素について、炭素網面の面間隔 d_{002} が炭素網面に平行な方向の積層の乱れ σ_A の 2 次関数で与えられることを示した[16]。炭素網面に平行な方向の積層の乱れが小さい場合には赤道方向 $2\theta = 84°$ 付近の広角X線回折像に (112) 回折線が生ずる。しかし、ここで測定した炭素繊維では 2100 および 2600 ℃ で炭素化して得たピッチ系の炭素繊維だけに (006) 回折線の肩として僅かに (112) 回折線がみられるのみであった。このことは積層の面間隔が充分に小さな炭素繊維でさえも、炭素網面間の面内方向のずれはほとんどランダムであることを意味している。繊維軸に平行な方向の炭素網面の長さ $L_{a\parallel}$ ならびに繊維軸に垂直な方向の

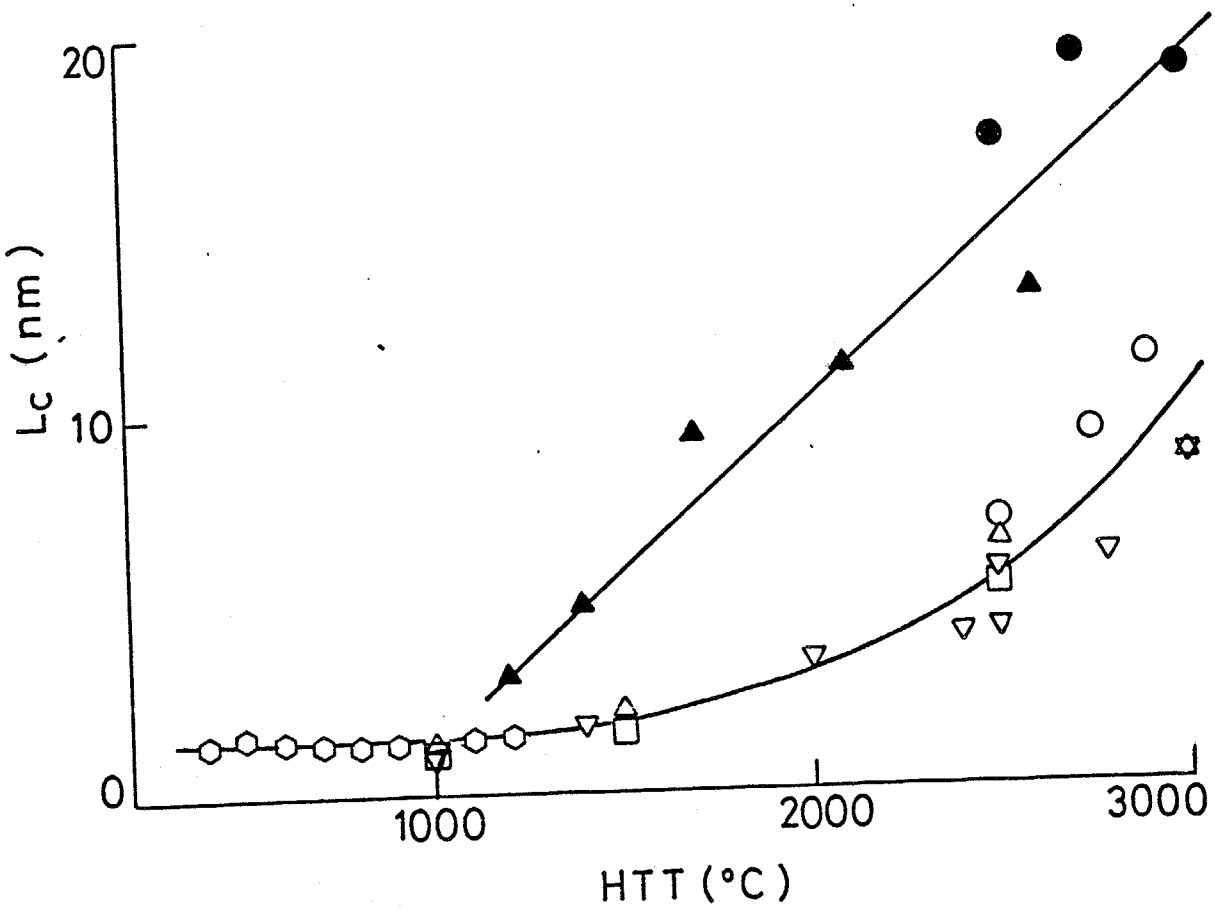


図5-9　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の炭素化温度(HTT)に対する結晶積層厚 L_c の関係

○，PAN系炭素繊維(L. Fischer ら[13])
△，PAN系炭素繊維(W. Watt ら[14])
▽，PAN系炭素繊維(D. J. Johnson[15])
□，PAN系炭素繊維(D. J. Johnson[3])
○，PAN系炭素繊維(連続炉により試作)
●，ピッチ系炭素繊維(L. Fischer ら[13])
▲，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

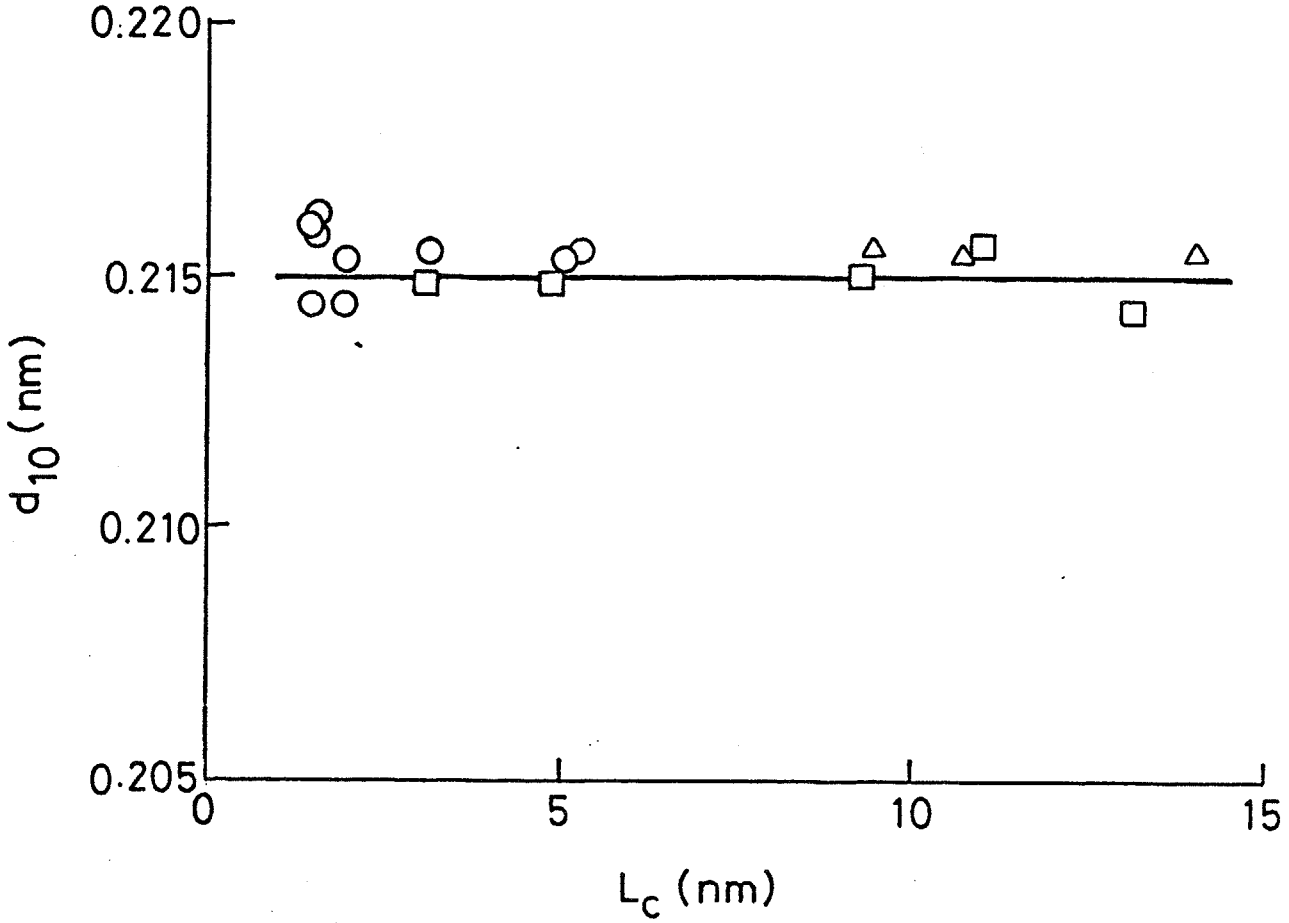


図5-10　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、炭素網面の格子間隔 d_{10} の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

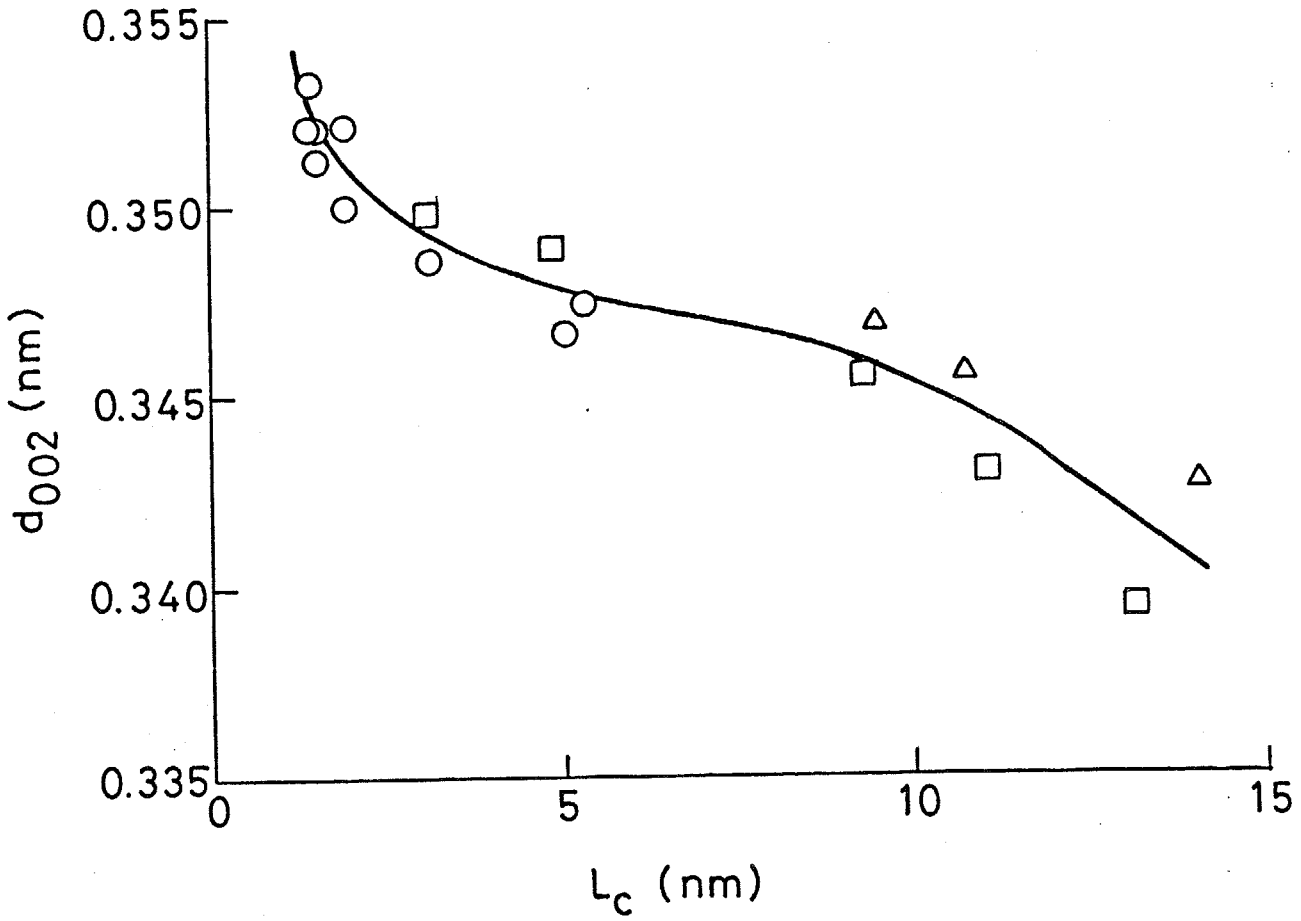


図5-11　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、面間隔 d_{002} の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

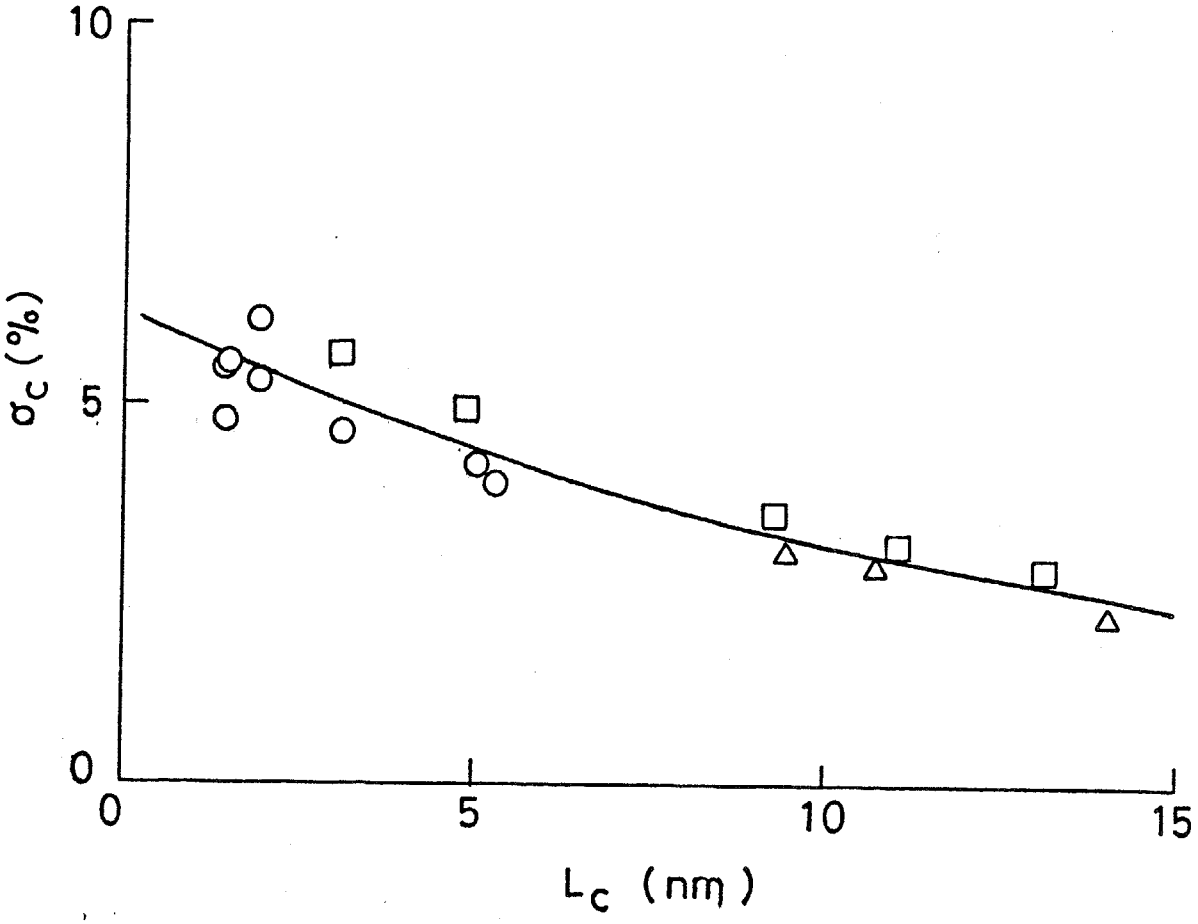


図5-12　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、炭素網面の法線方向の積層の乱れ σ_c の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

網面の幅 $L_{a\perp}$ を図5-13 および 図5-14 に示す。積層厚の小さなピッチ系炭素繊維は（11）赤道回折線が弱いために $L_{a\perp}$ の正確な値が得られなかった。網面の広さの異方性を表す $L_{a\parallel}/L_{a\perp}$ の値を図5-15 に示した。図5-13 、5-14 および 5-15 より、ピッチ系炭素繊維では炭素網面が面法線方向に積層し易く、PAN 系炭素繊維ではむしろ出発原料の分子鎖方向に網面が成長し易いと言える。

図5-16 は炭素網面の面法線の実用配向度を示す。

5-4-2　　ボイド

繊維軸と垂直なボイド断面のサイズパラメータ S_3 、 R_3 、ℓ_2 および ℓ_3 を積層厚の関数として図5-17～図5-20 に示す。ピッチ系炭素繊維の中のいくつかは小角X線散乱強度が弱いためにパラメータ ℓ_3 が充分な精度で得られなかった。S_3, R_3 および ℓ_2 はボイドの輪郭のサイズによって決まり、内部の電子密度分布には不敏感な量である。図5-17～図5-19 におけるこれらの実験値のプロットはそれぞれ一本の曲線上にのっている。このことは繊維軸と垂直なボイドの断面のサイズは積層厚の成長に応じて決まり、出発原料によらないことを示している。

５－３節で述べた断面サイズ分布モデルに従って S_3 および R_3 の実測値から計算される ℓ_3 の値、 $\ell_{3,calc.}$ は直感的なイメージに対応するボイドのサイズを示す。一方、パラメータ ℓ_3 の実測値 $\ell_{3,exper.}$ はボイド内部の電子密度分布を反映する量である。すなわちボイドとそれを取り巻く固体の電子密度差が、ボイドの中心付近に比べて周縁部で大きい場合には、$\ell_{3,exper.}$ は $\ell_{3,calc.}$ よりも小さな値をとる。従って比率 $\ell_{3,exper.}/\ell_{3,calcu.}$ はミクロボイド内部の電子密度分布を評価する尺度と考えることができる。$\ell_{3,calcu.}$を図5-21 にまた、比率 $\ell_{3,exper.}/\ell_{3,calcu.}$ を図5-22 に示す。 $\ell_{3,exper.}/\ell_{3,calcu.}$ は出発原料をほぼ無関係に積層厚の増加ともに増大する。

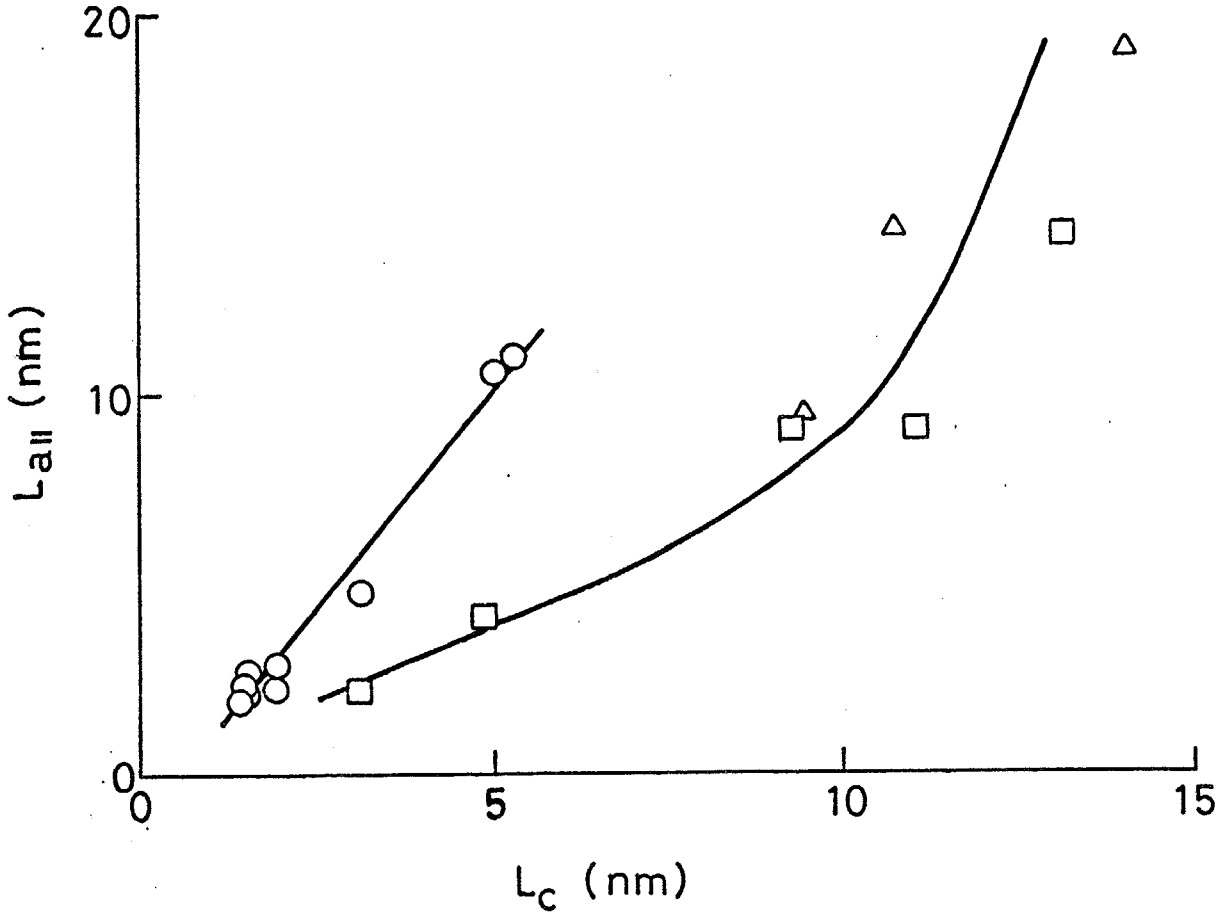


図5-13　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、繊維軸と平行な方向の炭素網面の広さ $L_{a\parallel}$ の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

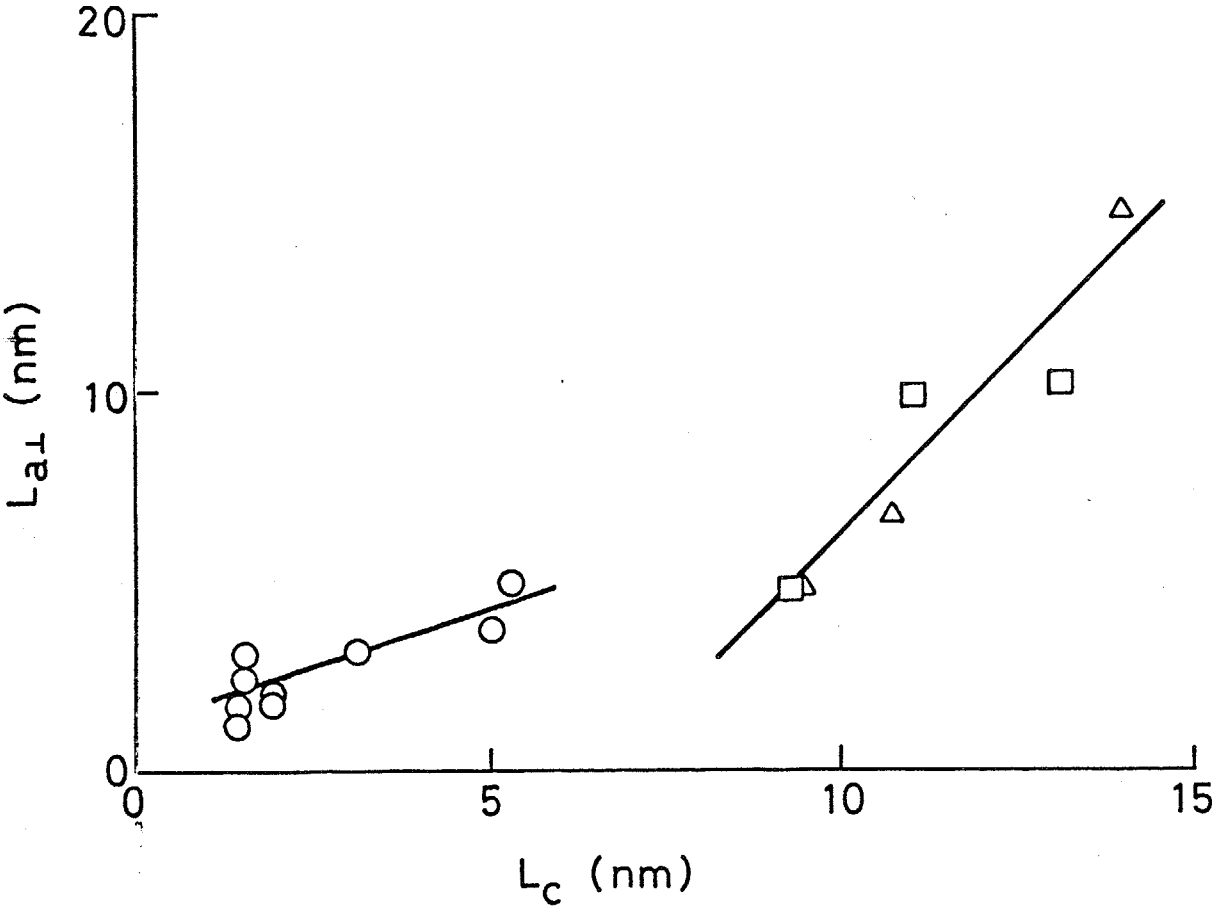


図5-14　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、繊維軸と垂直な方向の炭素網面の広さ $L_{a\perp}$ の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

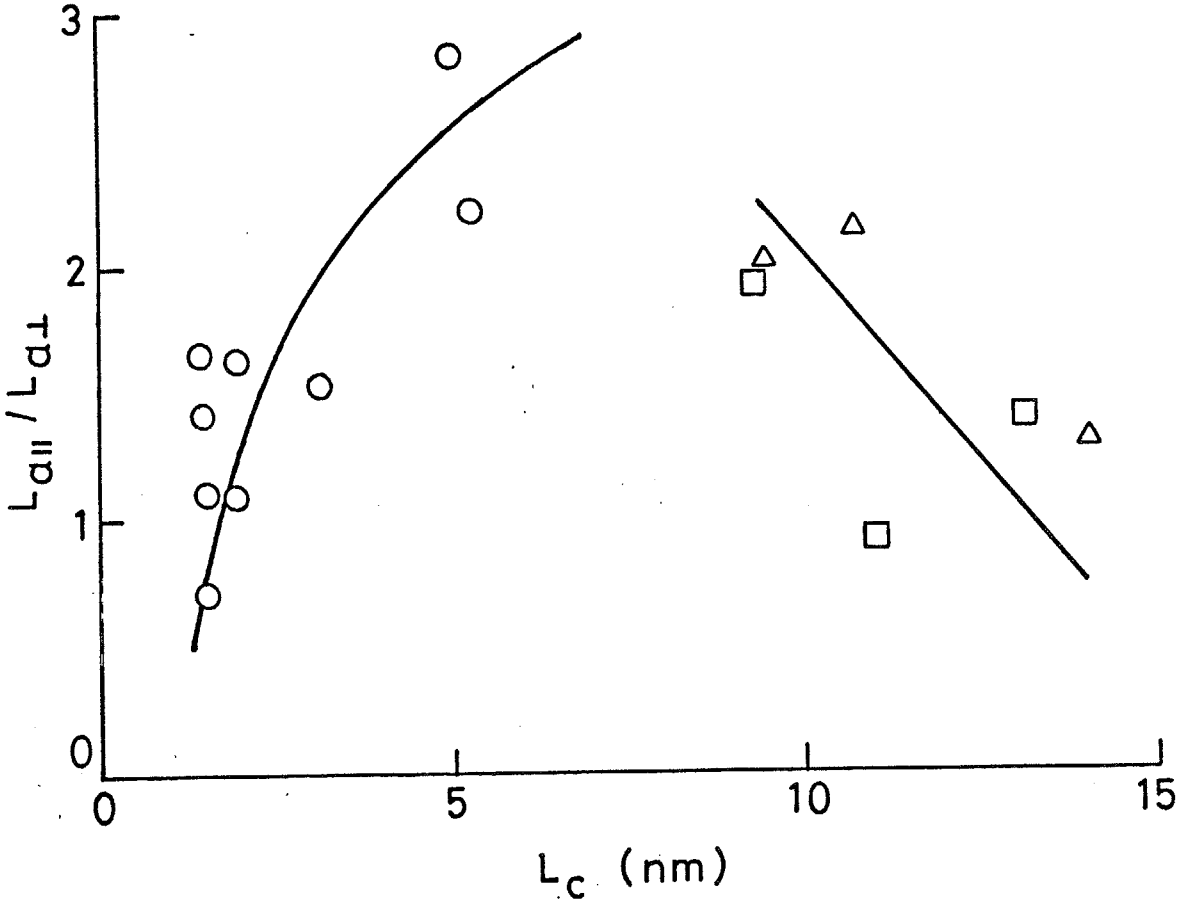


図5-15　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、炭素繊維の異方性 $L_{a\parallel}/L_{a\perp}$ の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

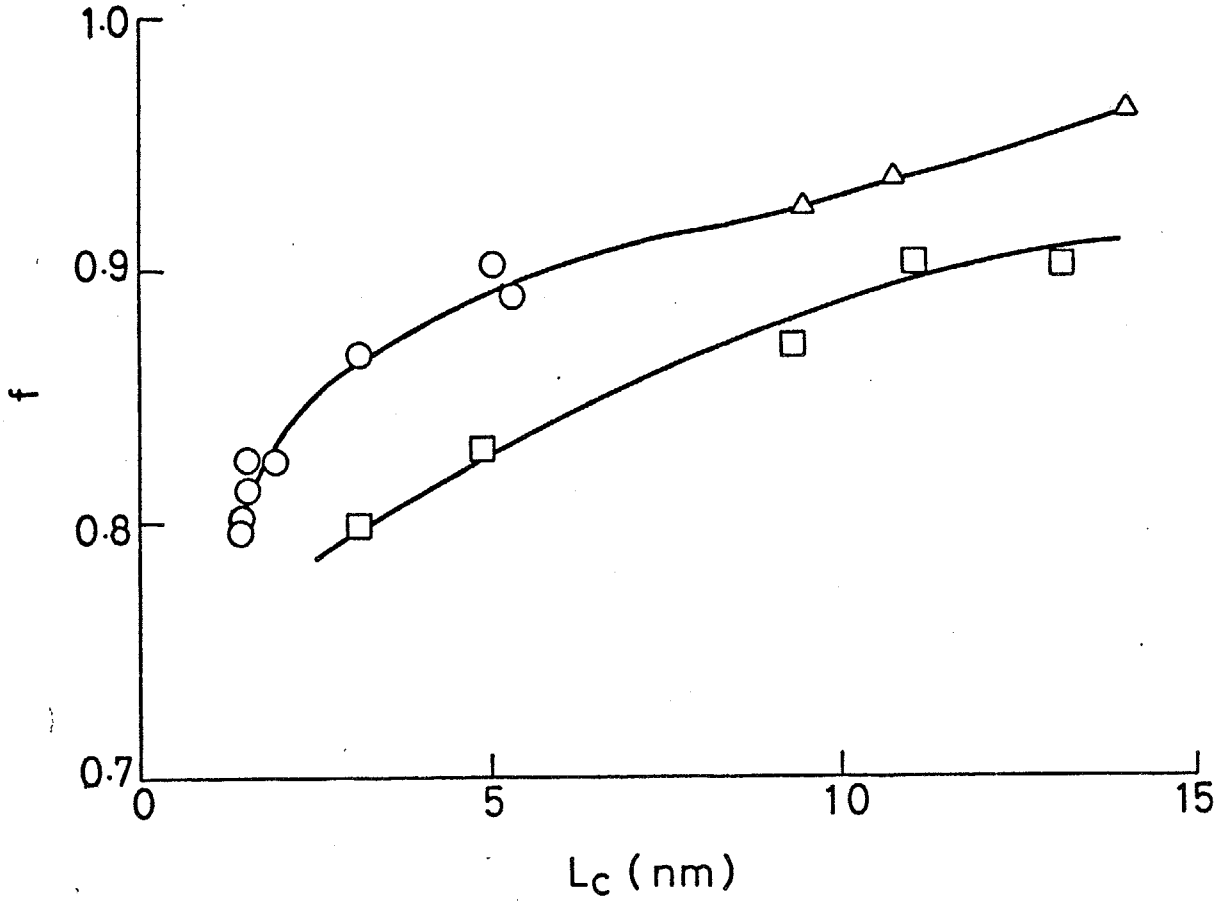


図5-16　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、結晶子の実用配向度 f の関係；
○，PAN 系炭素繊維（市販）
△，ピッチ系炭素繊維（市販）
□，ピッチ系炭素繊維（バッチ炉により試作）

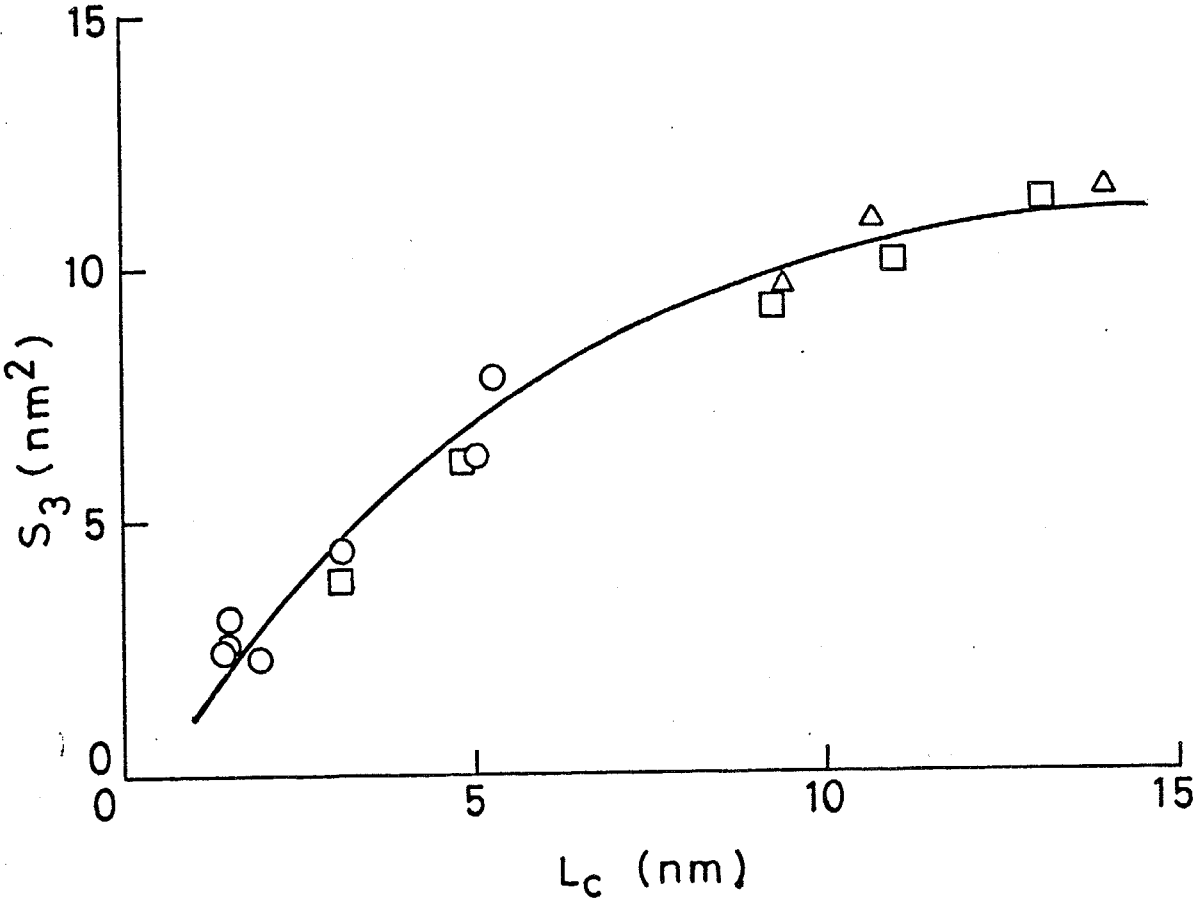


図5-17　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、ボイド断面の平均断面積 S_3 の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

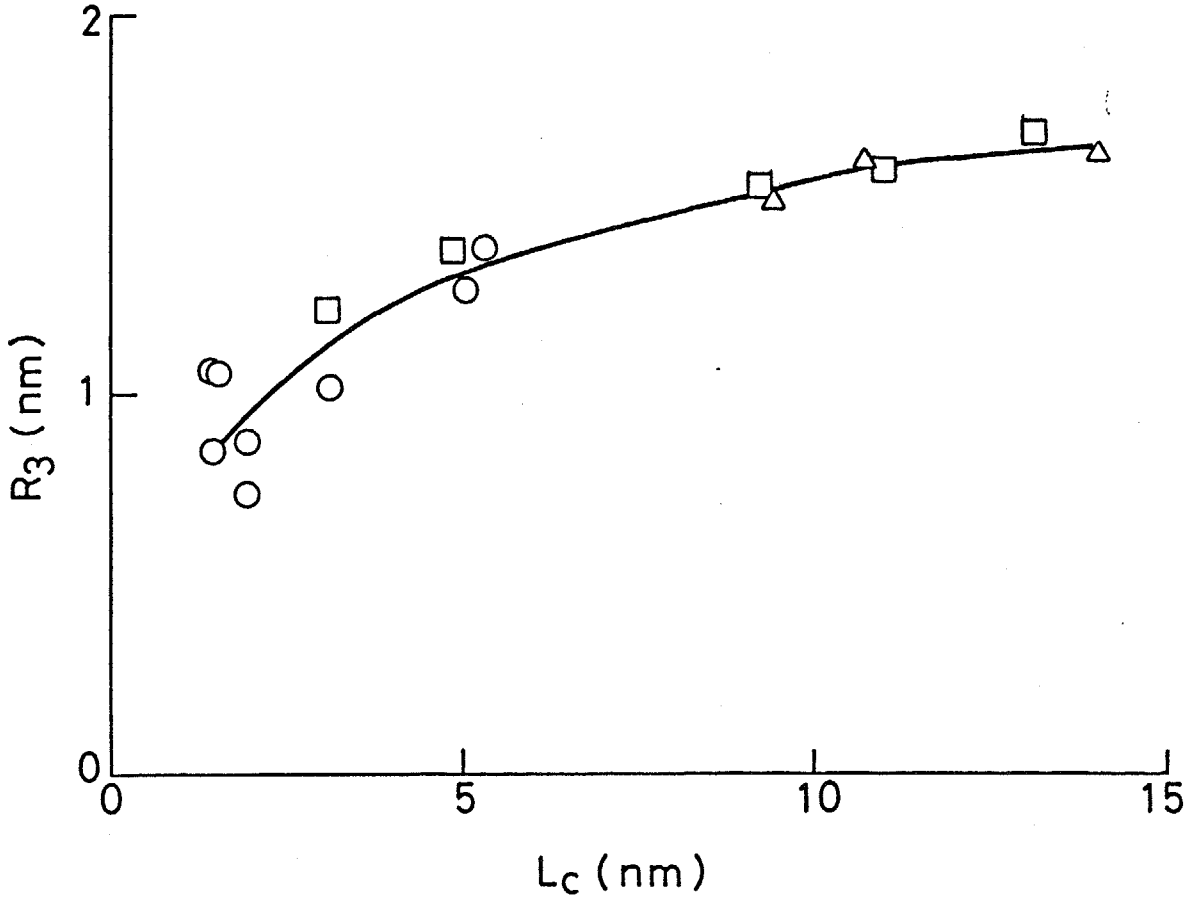


図5-18　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、ボイド断面の平均慣性半径 R_3 の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

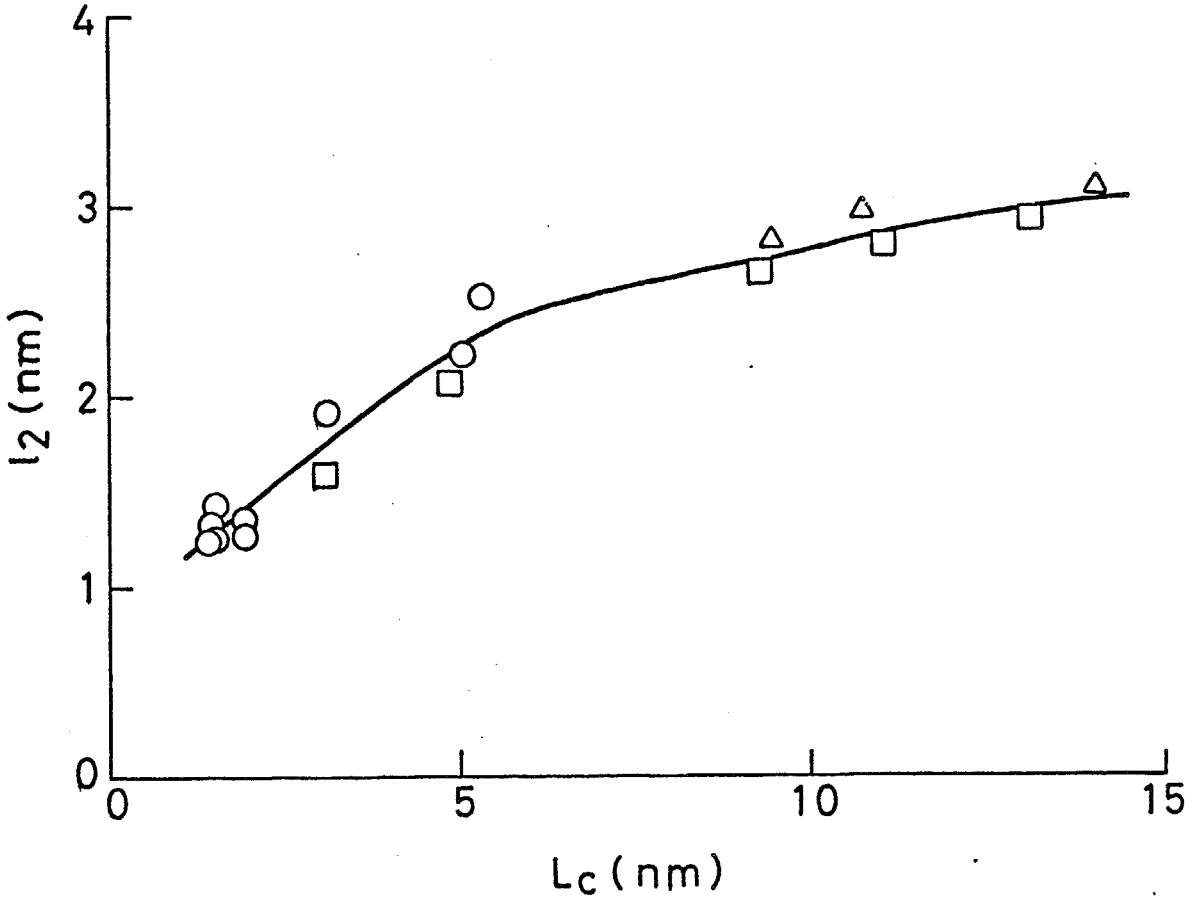


図5-19　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、ボイド断面の平均長さ ℓ_2 の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

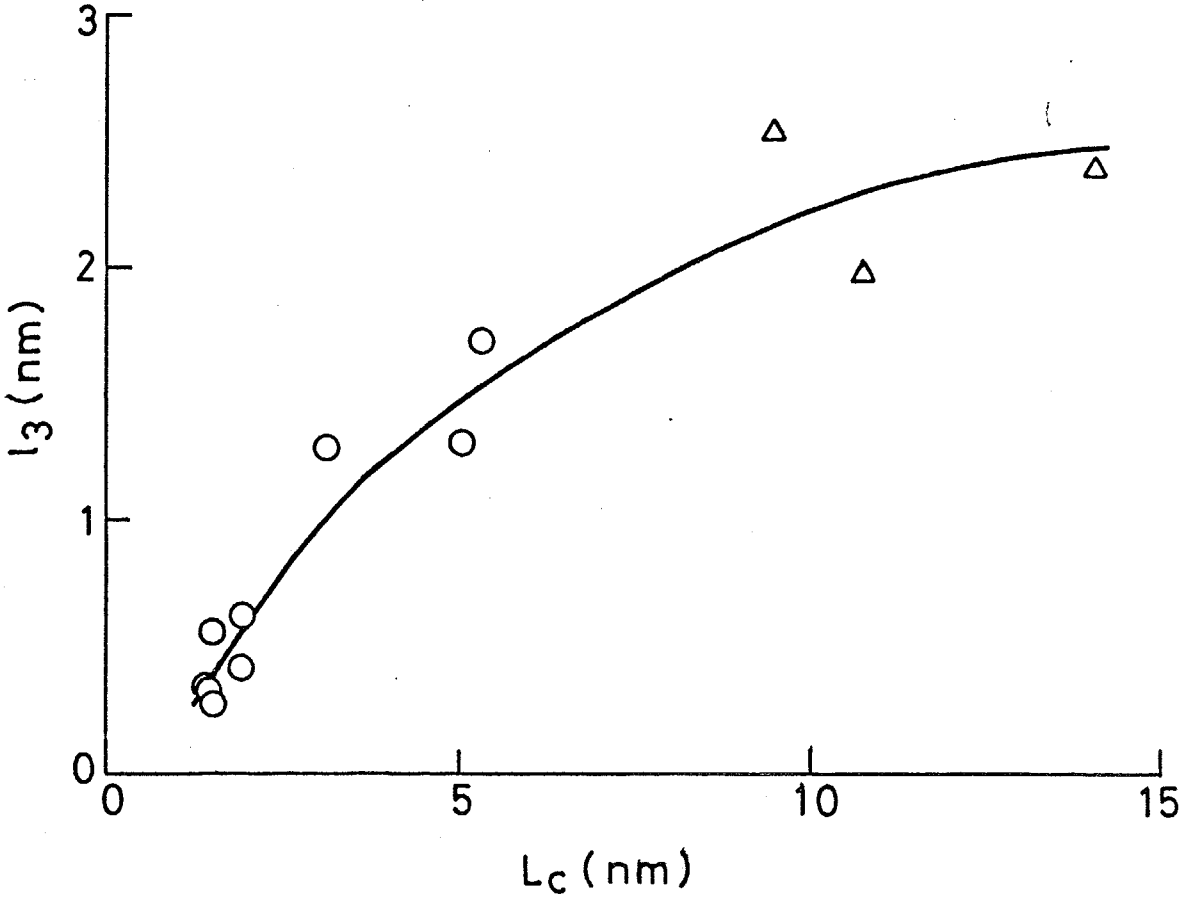


図5-20　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、ボイド断面の平均厚さ l_3 の実測値の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

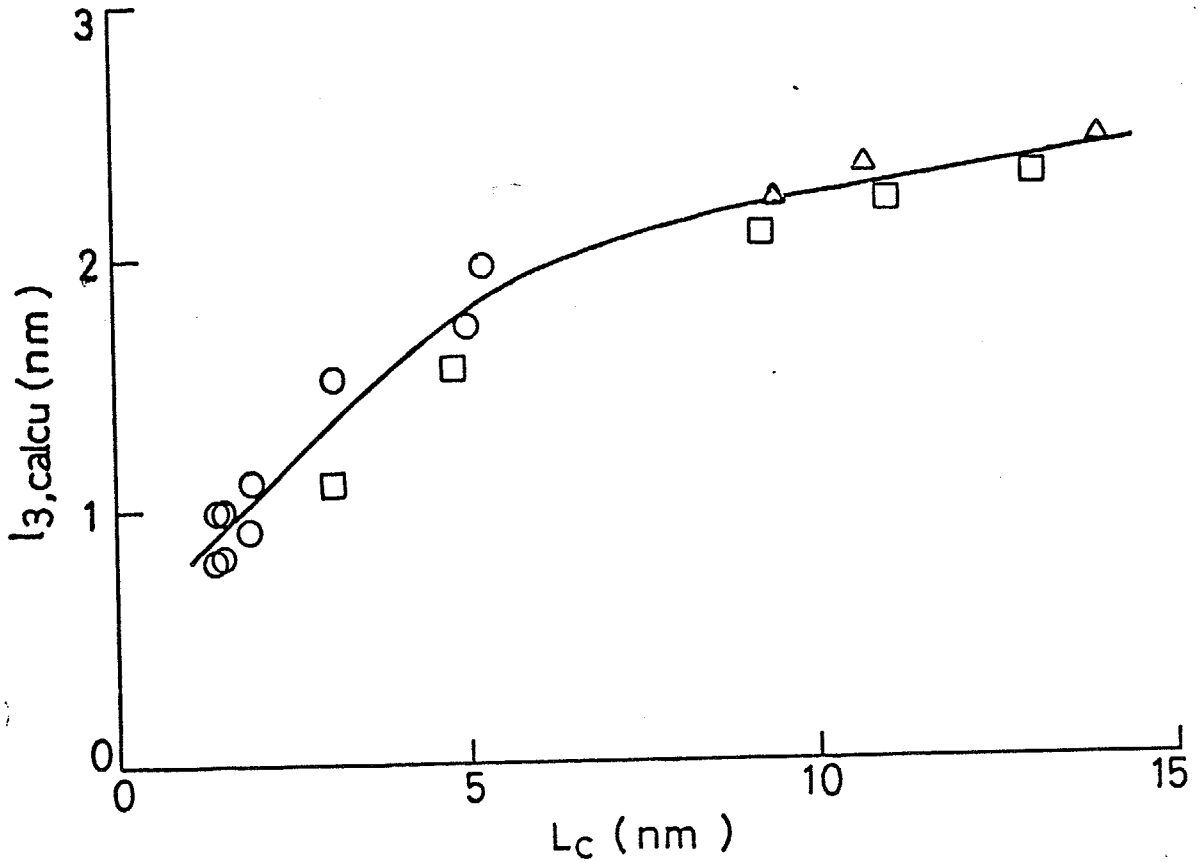


図5-21　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、ボイド断面の平均厚さ l_3 の計算値の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

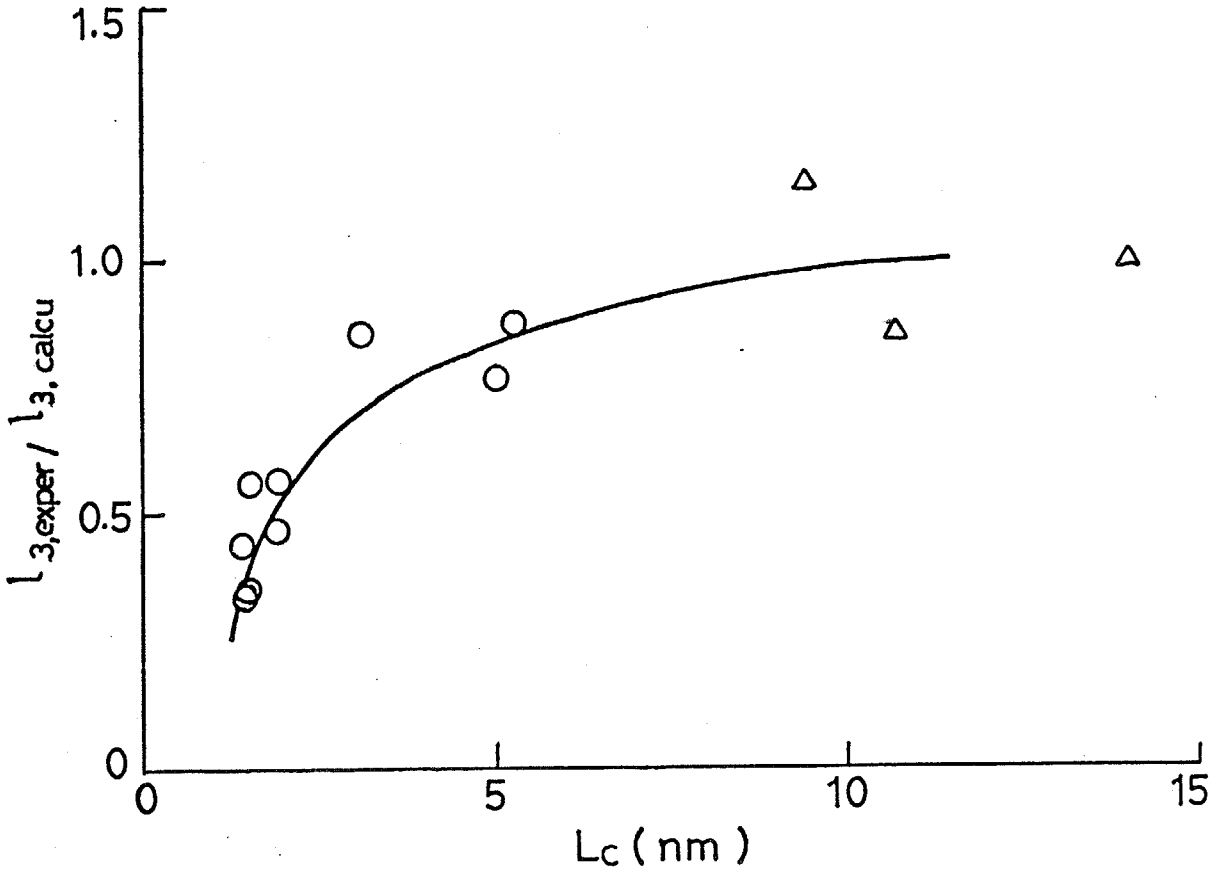


図5-22　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、I_3 の実測値と計算値の比率の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

5-4-3　構造要素の体積分率および密度

繊維密度 ρ_f を積層厚 L_c に対して図5-23 にプロットする。繊維密度と積層厚の関係には PAN 系およびピッチ系の差が明かにみられる。PAN 系炭素繊維の密度はピッチ系炭素繊維の密度と比較して一般に低い値をとる。

炭素繊維の構造は秩序性のある積層領域、組織が形成されていない無秩序領域、空孔部分の三つの部分から構成されると考えられる。ここで積層領域、無秩序領域および空孔部分の体積部分をそれぞれ v_c, v_a および v_p と記す。v_c および v_p はそれぞれ 第２章の (2-76)式および第３章の (3-12)式から求められる。小角Ｘ線散乱の測定結果によると繊維中のミクロボイドは必ずしも完全な空孔ではないが、ミクロボイドの密度を 0 と仮定し、さらにこの仮定に基づいて、(3-12)式の $\Delta\rho$ の値を繊維密度 ρ_f から計算される平均電子密度で近似して v_p を求めた。分率 v_a は、v_c 、v_a および v_p の総和が 1 に等しいという仮定に基づいて計算される。このようにして得た v_c, v_a および v_p をそれぞれ図5-24,図5-25 および図5-26 に示す。今回用いた試料に関して v_c は出発原料によらず積層厚に対して同様の傾向を示す。これに対して v_a および v_p と積層厚の関係は出発原料による差が著しい。積層厚が等しい繊維に対しては、PAN 系炭素繊維はピッチ系炭素繊維と比べて無秩序領域が少ない反面、ミクロボイドの分率が大きい。

ところで、結晶子の積層厚 Lc が成長する要因としては、炭素化処理がより進行していること、および出発原料や炭素化の中間段階で生ずる網面間の架橋が少ないために結晶の再配列が容易であることが挙げられる。炭素化の進行は Lc の増加をもたらすとともに、炭素網面にとり込まれない原子がガス状物質となって脱離するためにボイドの体積分率が増加する。また、出発原料に架橋が少ない場合には、同一の炭素化処理に対して Lc が大きくなり易く、一方架橋の原因である酸素などによる分解ガスの放出が少ないためにボイドの体積分率が減少する。従ってこれらの要因の兼ね合いによって積層厚 Lc に対するボイドの体積分率の変化は複雑な様相を呈すると推測される。

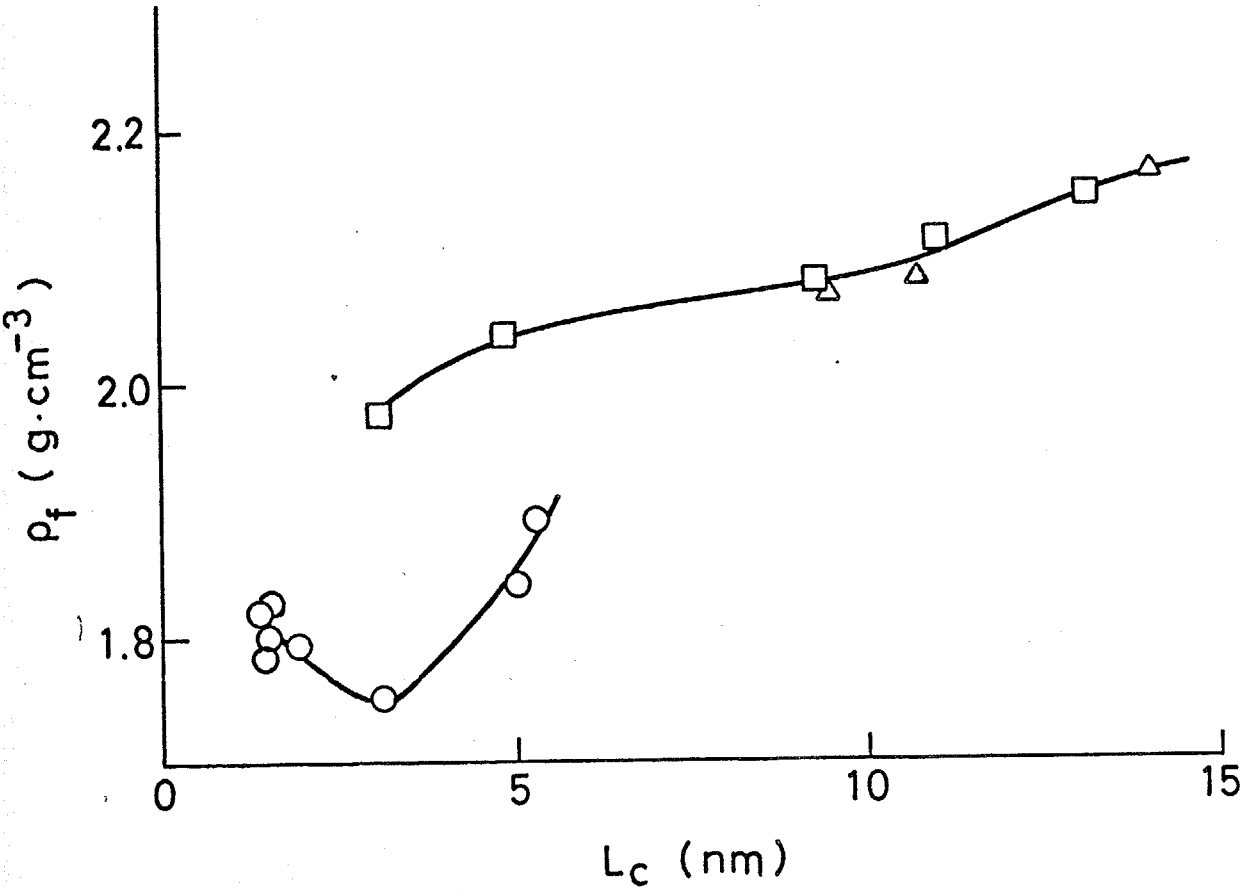


図5-23　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、繊維密度 ρ_f の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

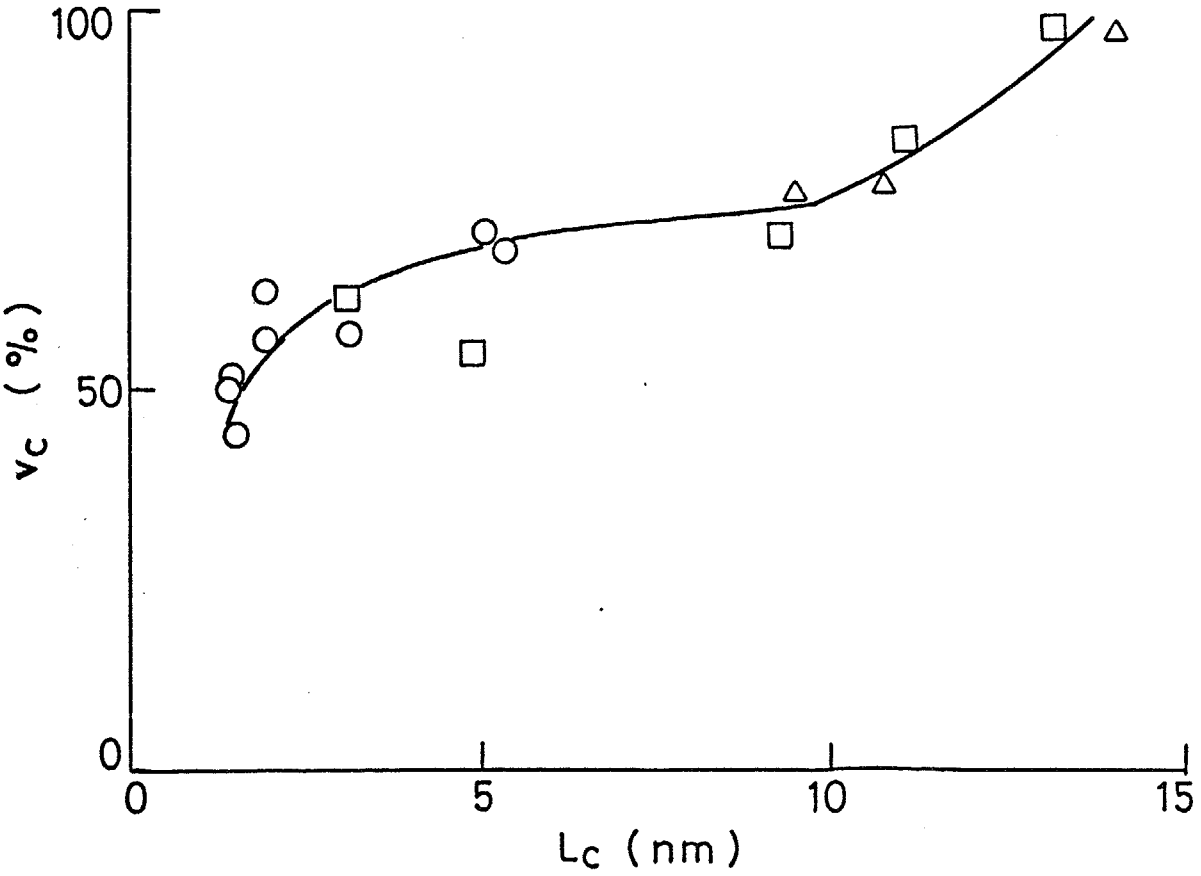


図5-24　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、結晶子の体積分率 v_c の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

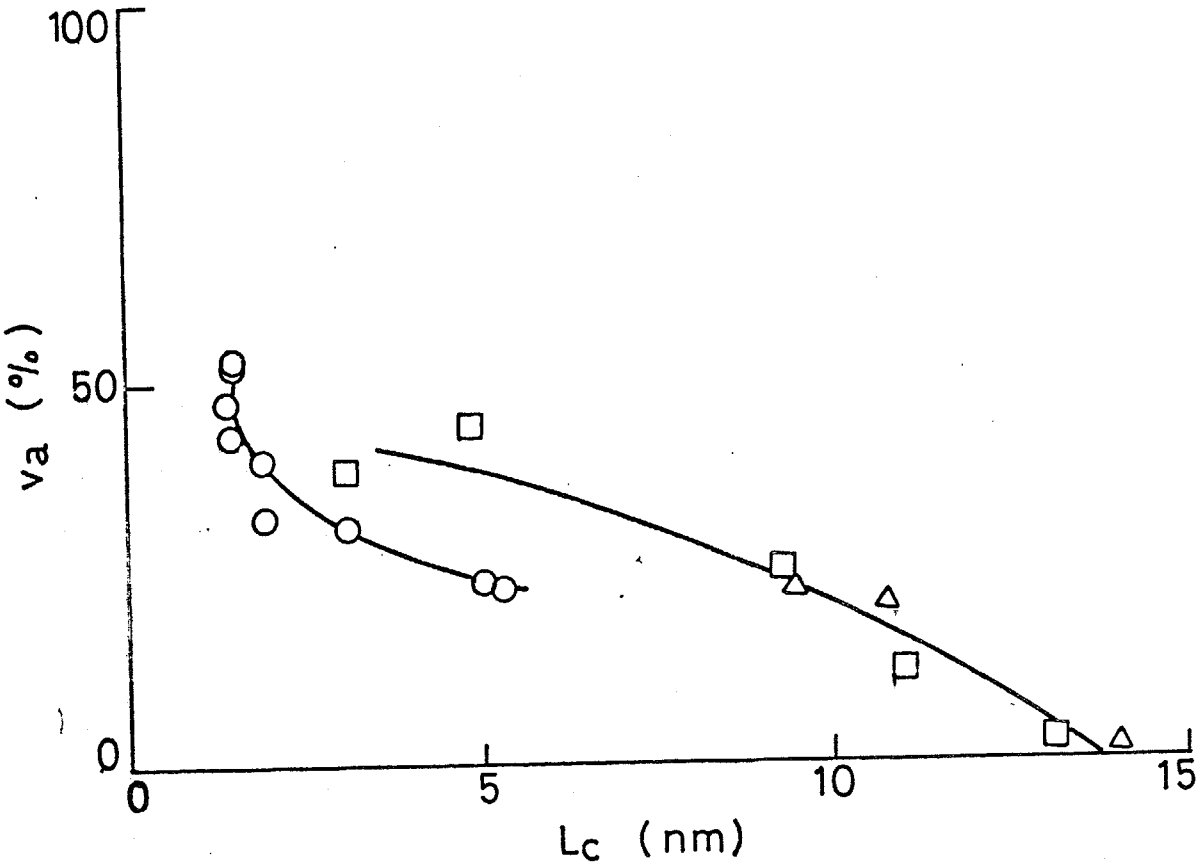


図5-25　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、無秩序領域の体積分率 v_a の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

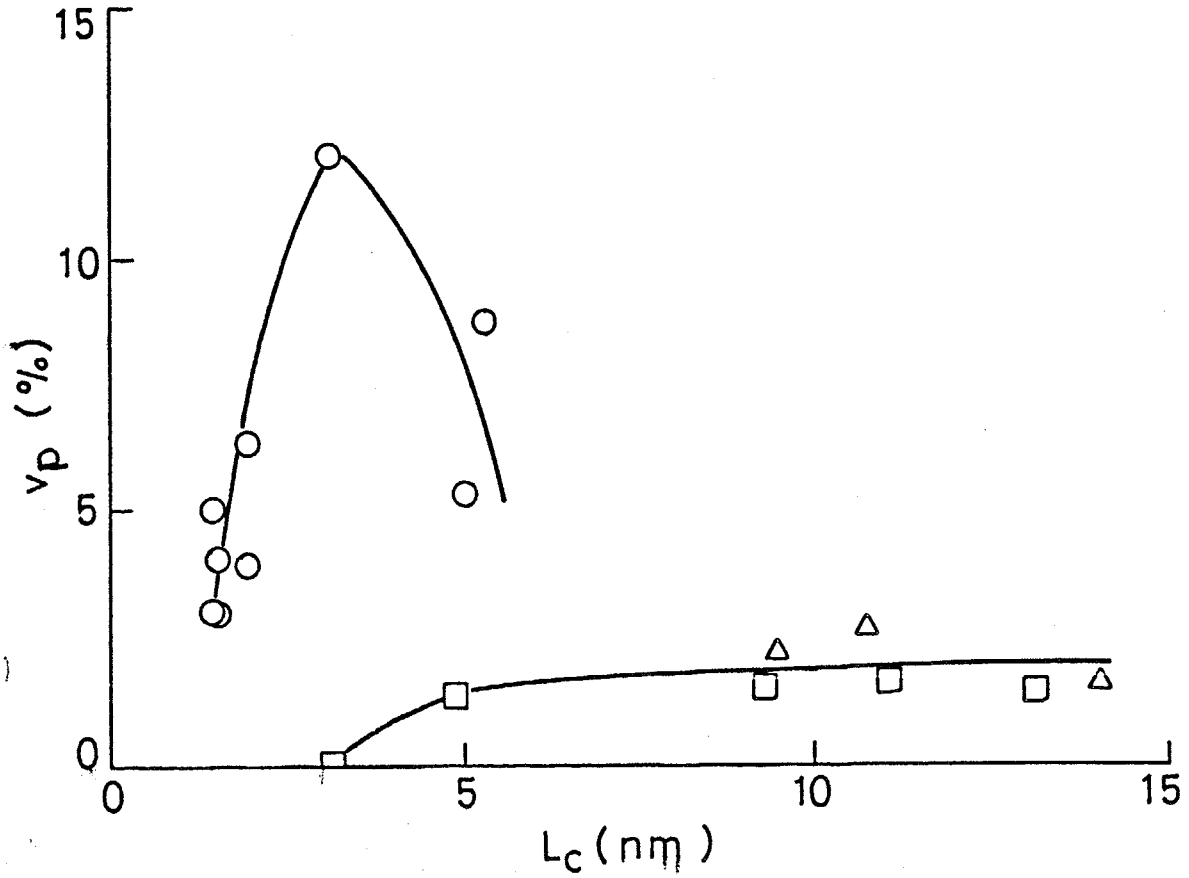


図5-26　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、ボイドの体積分率 v_p の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

5-4-4　力学物性

炭素繊維の引張弾性率 E ならびに引張強度 σ_b をそれぞれ図5-27 および図5-28 に示した。引張弾性率は積層厚の増加に伴い上昇する。このことは、主として炭素繊維の配向度が積層厚の増加に伴い単調に上昇しているためである。これまでに得られた引張強度の値をみると高強度は積層厚が小さく結晶内の架橋が多いと思われる炭素繊維に於いて実現されている。

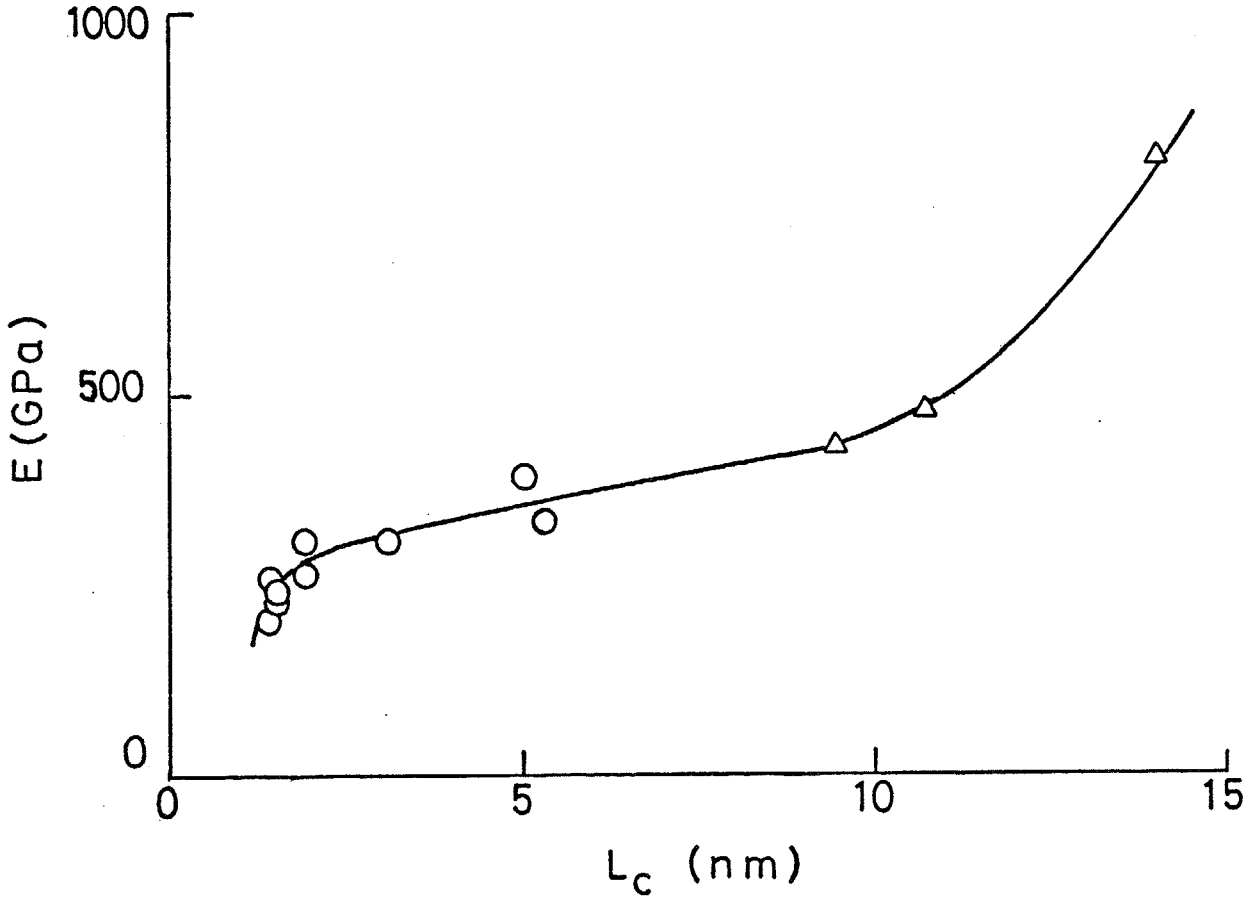


図5-27　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、引張弾性率 E の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

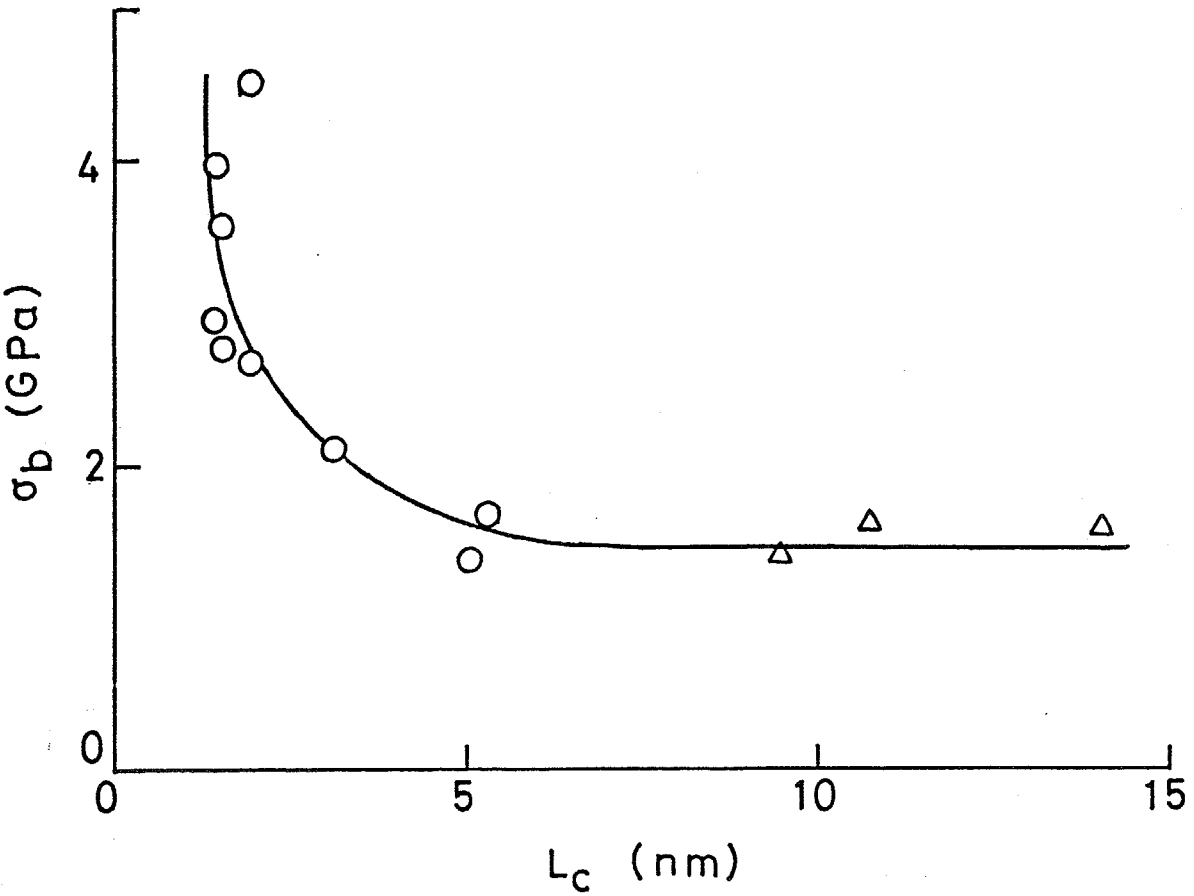


図5-28　PAN 系およびピッチ系炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する、引張強度 σ_b の関係；
○，PAN 系炭素繊維(市販)
△，ピッチ系炭素繊維(市販)
□，ピッチ系炭素繊維(バッチ炉により試作)

5-5　　結論

PAN 系炭素繊維の小角X線散乱から得られるパラメータ相互の関係を楕円断面モデルおよび断面サイズ分布モデルに基づいて詳細に検討した。

楕円断面モデルによると結晶の積層厚が小さな炭素繊維では繊維軸に垂直なボイド断面が偏平率の大きな楕円形をしており、積層厚の増加に従い偏平率が減少することがわかった。断面サイズ分布モデルによると、結晶厚が広い範囲にわたる PAN 系炭素繊維に対しボイド断面の半径 r の分布が

$$f(r) = \frac{\alpha}{\Gamma(2/\alpha)\, r_0} \left(\frac{r}{r_0} \right) \exp\left\{ - \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\alpha} \right\}$$

で示されることがわかった。これらのいずれのモデルも小角散乱の結果をよく説明しており、小角散乱の結果のみではいずれのモデルがより適しているかの判断はできない。しかし、いずれのモデルによっても結晶厚の増加に伴ってボイド断面の長さは増加するが長さの変動係数は減少することがわかった。

ボイド断面の平均長さ ℓ_3 を検討することによりボイド内部の電子密度分布に関する知見を得た。ボイドおよび固体間の電子密度差はボイドの中心部よりも周縁部で大きく、中心部の電子密度は積層厚の増加に伴い減少した。

PAN 系およびピッチ系炭素繊維の構造および力学物性を評価して以下のような結論を得た。

一定の熱処理温度に対しては PAN 系炭素繊維の積層厚はピッチ系炭素繊維に比べて小さな値を示す。網面内格子間隔 d_{10} は出発物質の種類によらず積層厚さの小さな炭素繊維に於いても黒鉛に近い値を示す。

出発物質の種類にかかわらず積層厚の成長と密接な関係を持って変化する構造パラメータは網面間隔、面間隔の乱れ、ミクロボイド断面の寸法、ミクロボイド内部の電子密度分布がある。すなわち積層厚が増大するにつれて網面間隔、面間隔の乱れおよびボイド内部の電子密度は小さくなり、ミクロボイドのサイズは大きくなる。

積層厚の成長に依存して変化するがその変化の様相が出発物質の種類によって

異なる構造パラメータとしては網面の広さおよび広さの異方性、無秩序領域の体積分率およびボイドの体積分率が挙げられる。ピッチ系炭素繊維に対し PAN 系炭素繊維は一定の積層厚で比較すると結晶子が網面方向に広く発達し易い。積層厚が等しい繊維では PAN 系炭素繊維はピッチ系炭素繊維と比べて無秩序層の含有率が小さいが、いずれの繊維でも無秩序領域の体積分率は積層厚の増加に伴い減少する。また、 PAN 系炭素繊維は、ボイドの体積分率が多い。ボイドは分解ガスの生成により生じ、炭素化の進行、分解ガスの要因となる架橋の多少に依存してその分率が変化する。

繊維密度はボイドや結晶の体積分率に依存して変化する。積層厚が大きく、配向の良い繊維ほど引張弾性率が大きく、積層厚が小さく、架橋が少ない繊維ほど引張強度が高い傾向にある。

5-A　　付録

5-A-1　　サイズパラメータの定義

実空間ベクトルを $\mathbf{z}$ および $\mathbf{a}$ で表す。散乱強度分布をスキャンする方向に平行な $\mathbf{z}$ と $\mathbf{a}$ の成分をそれぞれ z_1 および a_1 と表わす。さらに入射X線に平行なベクトルの成分を z_2 および a_2 で、また繊維軸と平行な成分を z_3 および a_3 と記す。本章に於ける光学系で測定される散乱強度は繊維軸方向の電子密度分布の相関に依存しない。すなわちボイドを繊維軸に垂直に非常に厚さの薄い薄片に分割したとしても、これらの薄片の集合体は元のボイドと全く等しい散乱を与える。従って k 番目の薄片と固体の電子密度差を $\Delta\rho_k(\mathbf{z})$ とすると、(3-A1)式～(3-A4)式より、S_3 、R_3 、ℓ_2 および ℓ_3 は次式で与えられる。

$$S_3 = \frac{N\left\langle\left[\iint \Delta\varrho_k(z)\,dz_1\,dz_2\right]^2\right\rangle\Delta z_3}{N\left\langle\iint[\Delta\varrho_k(z)]^2\,dz_1\,dz_2\right\rangle\Delta z_3} \qquad (5\text{-A1})$$

$$R_3^2 = \frac{N\left\langle\left[\iint \Delta\varrho_k(g_k + a)|a|^2\,da_1\,da_2\right]\left[\iint \Delta\varrho_k(z)\,dz_1\,dz_2\right]\right\rangle\Delta z_3}{N\left\langle\left[\iint \Delta\varrho_k(z)\,dz_1\,dz_2\right]^2\right\rangle\Delta z_3} \qquad (5\text{-A2})$$

$$l_2 = \frac{N\left\langle\int\left[\int \Delta\varrho_k(z)\,dz_2\right]^2 dz_1\right\rangle\Delta z_3}{N\left\langle\iint[\Delta\varrho_k(z)]^2\,dz_1\,dz_2\right\rangle\Delta z_3} \qquad (5\text{-A3})$$

$$l_3 = \left[-\lim_{a_1 \to 0} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a_1} \frac{N\left\langle \iint \Delta\varrho_k(z)\, \Delta\varrho_k(z_1 - a_1, z_2)\, \mathrm{d}z_1\, \mathrm{d}z_2 \right\rangle \Delta z_3}{N\left\langle \iint [\Delta\varrho_k(z)]^2\, \mathrm{d}z_1\, \mathrm{d}z_2 \right\rangle \Delta z_3} \right]^{-1} \tag{5-A4}$$

ここで Δz_3 は、薄片の厚さ、N は試料中のすべての薄片の枚数である。また、g_k は k 番目の薄片の重心であり、$\mathbf{z}$, g_k, $\mathbf{a}$ は 2 次元ベクトルである。$\langle\ \rangle$ はすべての薄片に関する平均操作を意味する。

5-A-2 楕円断面モデル

すべてのボイドの繊維軸に垂直な断面が楕円形であり、断面内の電子密度が均一に分布しているか、どのボイド断面に対しても等しいとする。ボイドが繊維軸のまわりに円筒対称に分布していると仮定し k 番目の薄片の長軸および短軸をそれぞれ $\mu_k r_k$ および r_k のように記して次式を得る。

$$S_3 = \pi \frac{\langle \mu_k^2 r_k^4 \rangle}{\langle \mu_k r_k^2 \rangle} \tag{5-A5}$$

$$R_3^2 = \frac{1}{4} \frac{\langle (\mu_k^2 + 1) \mu_k^2 r_k^6 \rangle}{\langle \mu_k^2 r_k^4 \rangle} \tag{5-A6}$$

$$l_2 = \frac{32}{3\pi^2} \frac{\langle \mu_k F[(1 - \mu_k^{-2})^{1/2}] r_k^3 \rangle}{\langle \mu_k r_k^2 \rangle} \tag{5-A7}$$

$$l_3 = \frac{\pi^2}{4} \frac{\langle \mu_k r_k^2 \rangle}{\langle \mu_k E[(1 - \mu_k^{-2})^{1/2}] r_k \rangle} \tag{5-A8}$$

μ_k および r_k を μ, r_e と置き換えて (5-1)～(5-4)式を得る。

5-A-3　　断面サイズ分布モデル

すべてのボイド断面が円形であるが半径に分布があるとする。r の分布が(5-5)式で表現され、断面内の電子密度は均一でかつ一定であるとする。このとき、$\mu_k = 1$ および $r_k = r$ を (5-A5)～(5-A8)式に代入すると

$$S_3 = \pi \frac{\langle r^4 \rangle}{\langle r^2 \rangle} \tag{5-A9}$$

$$R_3^2 = \frac{1}{2} \frac{\langle r^6 \rangle}{\langle r^4 \rangle} \tag{5-A10}$$

$$l_2 = \frac{16}{3\pi} \frac{\langle r^3 \rangle}{\langle r^2 \rangle} \tag{5-A11}$$

$$l_3 = \frac{\pi}{2} \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r \rangle} \tag{5-A12}$$

となる。(5-5)式と (5-A9)～(5-A12)式から (5-6)～(5-9)式が導かれる。

5-A-4　　ボイド断面の電子密度分布

繊維軸に垂直なすべてのボイド断面が等しく半径 r_c の円形であるとする。ボイドと周囲の固体の電子密度差を断面の中心からの距離 z の関数 $\Delta\rho(z)$ として表す。すると

$$\lim_{a_1 \to 0} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a_1} \iint \Delta\varrho(z)\, \Delta\varrho(z_1 - a_1, z_2)\, \mathrm{d}z_1\, \mathrm{d}z_2$$

$$= \lim_{a_1 \to 0} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a_1} 4 \int_{z_1 = a_1/2}^{r_c} \int_{z_2 = 0}^{(r_c^2 - z_1^2)^{1/2}} \Delta\varrho(z)\, \Delta\varrho(z_1 - a_1, z_2)\, \mathrm{d}z_2\, \mathrm{d}z_1$$

$$= -2 \int_0^{r_c} \{\Delta\varrho[(r_c^2 - z_2^2)^{1/2}, z_2]\}^2\, \mathrm{d}z_2 \qquad \text{(5-A13)}$$

(5-A4)式を使って (5-A13)式を変形して、(5-14)式を得る。

引用文献

(1) R.Perret and W.Ruland, J.Appl.Cryst.3,525(1970)

(2) A.Fourdeux, R.Perret and W.Ruland, "Carbon Fibers-Their Composites and Applications",The Plastics Institute, London, Paper No9 (1971)

(3) D.J.Johnson, Phil.Trans.R.Soc.Lond.A294,443(1980)

(4) D.J.Johnson and C.N.Tyson, J.Phys.D,Ser22,787(1969)

(5) D.J.Johnson and C.N.Tyson, J.Phys.D,3,526(1970)

(6) D.Crawford and H.Marsh, J.Microscopy,109,Pt1,145(1977)

(7) M.Guigon, A.Oberlin and G.Desarmot, Fiber Science and Technology, 20, 55(1984)

(8) J.W.Johnson, Appl.Polym.Symp, 9,229(1969)

(9) J.V.Sharp and S.G.Burnay, The Plastics Institute, International Conference on Carbon Fibers, their Composites and Applications, London,Paper No10(1971)

(10) S.Chwastiak, J.B.Barr and R.Didchenko, Carbon,17,49(1979)

(11) S.C.Bennett, D.J.Johnson and W.Johnson, J.Materials Science 18, 3337(1983)

(12) R.E.Franklin, Proc.Roy.Soc. (London),A209,196(1951)

(13) L.Fischer & W.Ruland, Colloid & Polymer Sci. 258,917(1980)

(14) W.Watt & W.Johnson, Applied Polymer Symposia, No.9,215(1969)

(15) D.J.Johnson, International Conference on Carbon Fibers, Their Composites and Applications,London 1971,Paper No.8

(16) W.Ruland, Acta Cryst,18,992(1965)

第６章　PAN 系炭素繊維製造工程に於ける構造および力学物性の変化

6-1　　緒言

PAN 系炭素繊維は PAN 繊維の熱安定化処理および炭素化処理の二つの過程を経て製造される。

PAN 繊維を高温で処理すると、繊維の融着や溶断、発熱反応による燃焼が起こる。このような性質を改善するために、炭素化過程に先立って繊維を低温の空気中で熱処理することが必要である。この処理を熱安定化処理と呼ぶ。熱安定化過程に於いて PAN 繊維には、ニトリル側基の付加的重合によって部分的にはしご状となった構造が形成する[1]。はしご状ポリマは、はしごを構成する 2 本の主鎖が同一の部分で切断されるまで分子の切断が起こらないために、リニアなポリマに比べて熱的に安定である。不活性雰囲気中で熱安定化した場合には、炭素～窒素の共役結合を含むヘテロ環に水素が付加した形の構造が生ずるが、酸素の存在下で熱安定化した場合には、ヒドロキシル基を含んだ、完全に芳香族化されたヘテロ環が形成される。炭素原子間の二重結合は、はしご状ポリマの熱安定性をさらに向上させる。熱安定化処理に於いては分子間の架橋反応も同時に起こる。酸素による架橋は他の架橋反応と比べて遠くの距離にある分子間でも起こるために[2]、酸素の存在は分子間の架橋を促進する。このような理由により空気中で熱安定化した繊維は不活性雰囲気中で熱安定化した繊維に比べて熱的に安定であり、最終的に得られる炭素繊維の収率および力学的性質が改善される。

熱安定化は環化反応および酸化反応に伴う多量の発熱を制御しながら行う必要があり、また、炭素繊維製造工程に於いて最も長い時間を要する過程である。熱安定化過程に於ける温度～時間条件や延伸は、最終的に得られる炭素繊維の物性に大きな影響を与える[2][3]。従って、炭素繊維製造工程に於いて、熱安定化過程は技術的に重要な工程である。

熱安定化過程につづく炭素化過程は高温の非酸化性雰囲気下での熱処理である。この過程で、熱安定化された繊維に含まれている炭素以外の元素が除去され、これに伴って乱層炭素構造が形成される。

最終的に得られる炭素繊維は多数のミクロボイドを含んでおり[4]-[6]，炭素繊維の力学的性質は結晶構造やボイドによって大きく影響されることが知られている[7]-[10]。炭素化処理に於ける結晶およびボイドの生成過程を把握することは、

炭素化機構を明らかにする上でも、また工業的にも重要である。

本章では熱安定化処理過程および炭素化過程に於ける繊維構造および力学物性の変化を検討した。また、熱安定化処理条件が最終的に得られる炭素繊維の構造ならびに力学物性に及ぼす影響を調べることにより熱安定化処理の最適条件について考察した。 PAN 繊維の熱安定化ならびに炭素化はいずれも実験用連続炉を用いて定長の条件下で行った。第２章～第４章の解析方法に基づいて、試作した繊維の広角Ｘ線回折、小角Ｘ線散乱ならびに引張試験を行った。

6-2　試料および測定

6-2-1　試料

6-2-1-1　繊維

本研究ではメチルアクリレートをコモノマの主成分とするアクリロニトリルコポリマ繊維を出発原料とした。この繊維は 1000 本の連続繊維が集合した 161 tex の繊維束を成している。繊維の化学組成は次の通りである。

C, 67.2 ; N, 24.9 ; H, 5.9 ; O, 2.0 wt%

6-2-1-2　熱安定化処理

PAN 繊維の熱安定化は熱風循環炉を用いて連続的に行った。装置の概要を図 6-1 に示す。炉内温度は ±1 ℃ の精度で一定温度に制御した。長い処理時間を得るために炉内に多数のプーリを設け、繊維をプーリ間で往復させた。炉内では繊維の張力はほぼ一定である。また、繊維の供給速度と捲き取り速度は等しく一定とした。従って熱安定化の前後に於ける繊維長は等しい。繊維の走行速度を変化させて熱処理時間の異なる試料を作った。この他に、熱安定化初期の繊維の構造を調べるために、繊維を巻きわくに緊張状態で固定して熱処理した試料も用意した。

6-2-1-3　炭素化処理

熱安定化繊維の炭素化は、炭素化炉を用いて連続的に行った。装置の概要を図 6-2A に示す。炭素化に伴う繊維の収縮ないしは延伸が起こらないような定長処理を施した。炉内には窒素ガスを流し、炭素化雰囲気中の酸素濃度を約 10 ppm に抑えた。炉の中心部の温度を 1200 ℃ としたときの炉内の温度分布を図6-2B に示す。炉の中心部の温度を炭素化温度とした。炉の中心部の温度から 50 ℃ 以内の温度

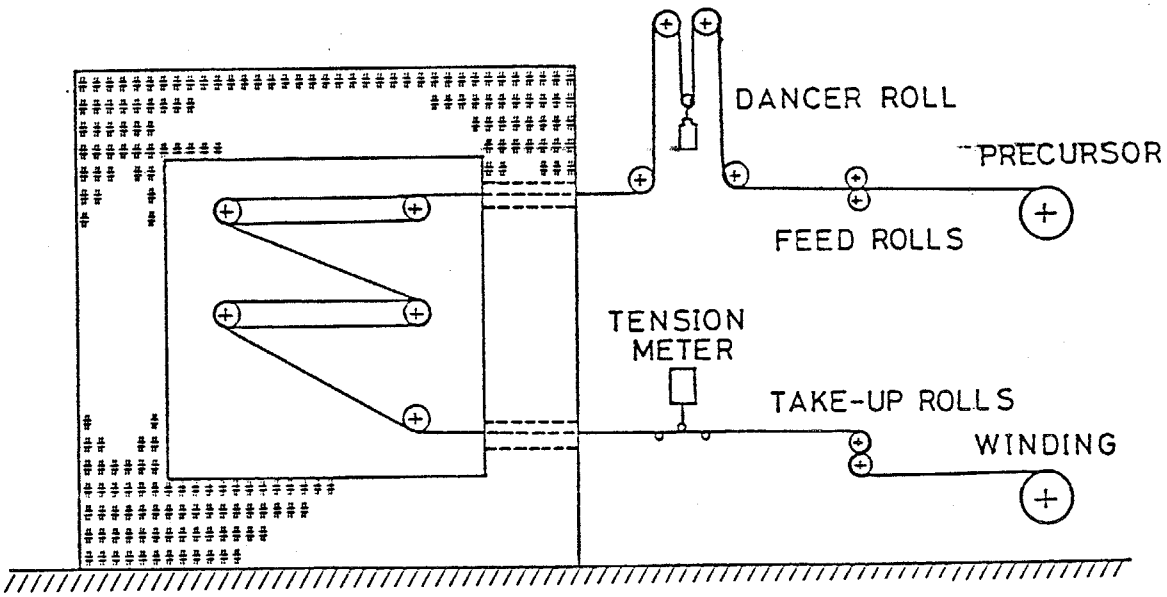
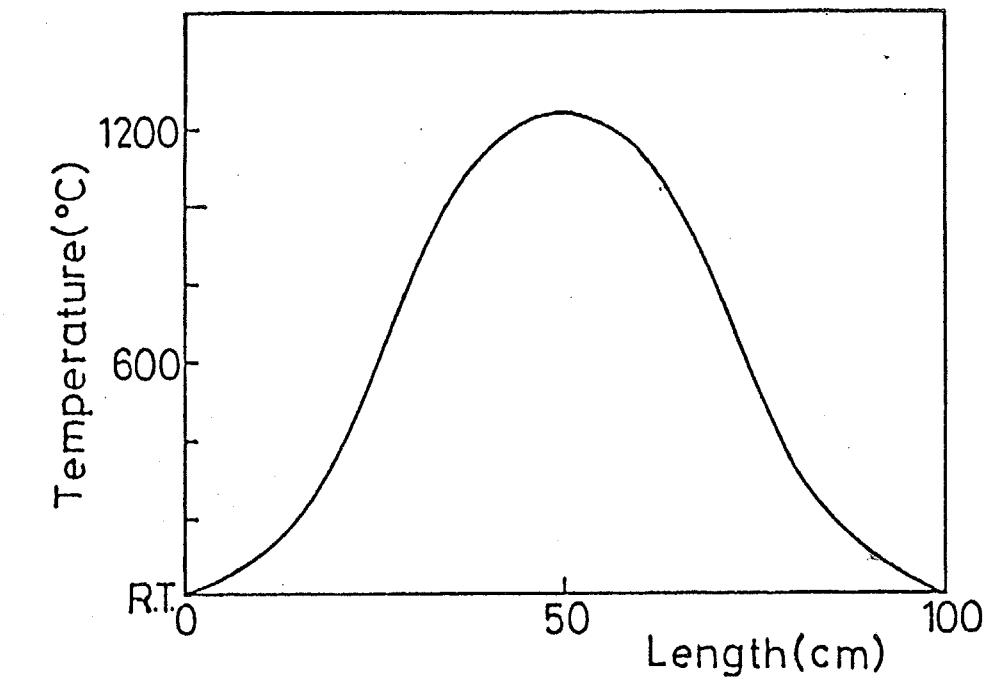
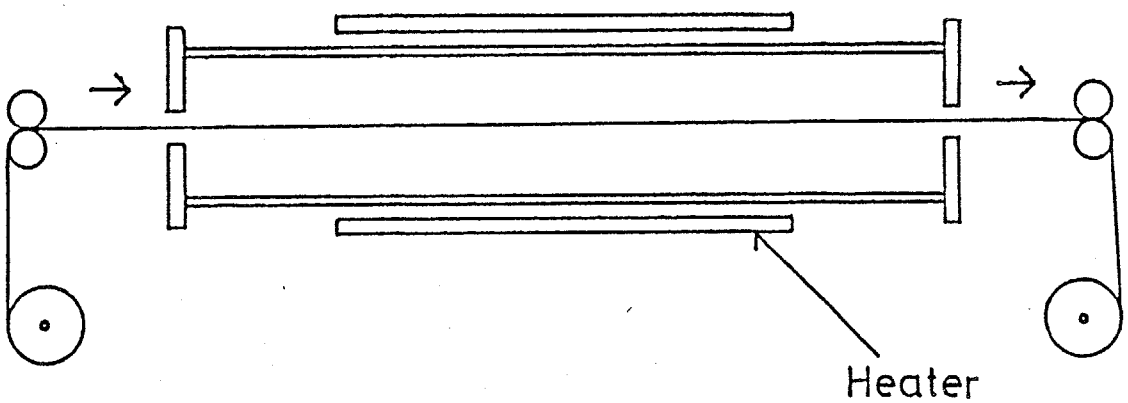


図6-1　熱安定化炉の概略



(B)



(A)

図6-2　炭素化炉の概略(A)と設定温度を 1200℃ としたときの炉内の温度分布(B)

領域の繊維の滞在時間を炭素化時間とした。

6-2-1-4　熱安定化処理条件および炭素化処理条件

熱安定化処理過程に於ける PAN 繊維の構造および物性の変化を調べるために、PAN 繊維を表6-1 および表6-2 に示す温度～時間条件によってそれぞれバッチ炉ならびに連続炉内で熱安定化処理した。

炭素化温度の上昇に伴う繊維構造および物性の変化を調べるために、 240 ℃ で 130 min 間熱安定化処理した PAN 繊維を表6-3 に示す処理温度で 2 min 間炭素化処理した。

炭素化時間の変化に伴う繊維構造および物性の変化を調べるために、 240 ℃ で 130 min 間熱安定化処理した PAN 繊維を 1200 ℃ で表6-4 に示す処理時間炭素化処理した。

熱安定化条件が最終的に得られる炭素繊維の構造と物性に及ぼす影響を調べるために表6-2 に示す温度～時間条件によって熱安定化した PAN 繊維を 1200 ℃ で 4 min 間炭素化した。

6-2-2　測定

6-2-2-1　元素分析

炭素化温度を種々に変化させて得た一連の繊維を真空乾燥器で充分乾燥した後、柳本 CHN コーダーによって元素分析を行った。炭素、窒素および水素の重量分率を求め、残量を酸素の重量分率とした。

表 6-1　バッチ炉による熱安定化処理の条件

熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (min)
220	18
	36
	72
	108
	180
	360
	540
	1260
	1800
	3700
	5400
	9025

表 6-2　連続炉による熱安定化処理の条件

熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (min)
240	60
	80
	110
	140
	180
	245
255	50
	60
	93
	110
	145
	180
	255
270	39
	68
	95
	132

表 6-3　熱安定化条件および炭素化条件

熱安定化処理		炭素化処理	
温度 (℃)	時間 (min)	温度 (℃)	時間 (min)
240	130	400	2
		500	
		600	
		700	
		800	
		900	
		1000	
		1100	
		1200	

表 6-4　熱安定化条件および炭素化条件

熱安定化処理		炭素化処理	
温度 (℃)	時間 (min)	温度 (℃)	時間 (min)
240	130	1200	1
			2
			4
			8

6-2-2-2　広角X線回折

繊維の広角X線回折は、繊維を引き揃えた試料に対して行った。実験の詳細は第2章で行ったものと同様である。但し、今回試作した繊維に於いては (004) および (006) 回折線が得られなかった。そこで、炭素網面の積層厚は (002) 回折線から面間隔の乱れの影響を無視して次の Scherrer の式に従って求めた。

$$Lc = \frac{0.9\ \lambda}{\cos\theta_p\ \ \Delta 2\theta_r} \qquad (6\text{-}1)$$

記号の意味は第2章と同じである。

6-2-2-3　小角X線散乱

ボイドを評価するための繊維の小角X線散乱測定は、繊維を引き揃えた試料に対して行った。実験の詳細は第3章で行ったものと同様である。

熱安定化繊維の長周期構造を評価するための小角X線散乱測定は、第2章に示した光学系に於いて引き揃えた繊維試料の繊維軸が強度分布のスキャン方向と平行になるようにして行なった。

6-2-2-4　密度および線密度

繊維の密度は密度の値に応じてノルマルヘプタンと四塩化炭素または四塩化炭素と二臭化エチレンの混合液を用いた浮沈法により 30 ℃ で測定した。

繊維束の線密度は 100 ℃ で 24 時間真空乾燥した一定長の繊維束の質量から求めた。

繊維束断面積は、繊維束の密度および線密度から計算した。また単繊維の断面積は、繊維束の断面積と繊維束を構成する繊維本数から計算した。

6-2-2-5. 引張試験

炭素繊維の引張弾性率および引張強度は、繊維～樹脂複合ストランドの引張試験によって測定した。ビスフェノール A 型のエポキシ樹脂、エピコート 828 と硬化剤 4メチルヘキサヒドロ無水フタル酸を等重量混合した樹脂液に繊維を含浸させ、160 ℃ の温度で 4 時間硬化してストランドを作製した。引張試験の詳細は第４章で行ったものと同じである。

6-3　熱安定化処理による PAN 繊維の構造変化

6-3-1　密度

PAN 繊維を種々の温度の空気中で熱処理して得た繊維の密度 ρ_s を熱処理時間の関数として図6-3 に示した。熱処理温度が高いほど、一定の密度に達するまでに要する時間が短くなることがわかる。 PAN 繊維の密度は熱処理温度にかかわらず長時間の熱処理によって一定値、約 1.58 g/cm^3 に漸近することが知られている[11]。

熱安定化処理によって PAN 繊維の構成元素である水素の含有率が減少するとともに酸素の含有率が増大する。熱安定化した繊維を構成する炭素、窒素、酸素および水素原子の相対的な原子比は、熱処理温度および時間にかかわらず密度と一義的な対応関係にある[11]。 従って、熱安定化の程度をとらえる尺度として密度を用いることができる。

6-3-2　結晶および長周期構造

PAN 繊維の広角X線回折像には格子間隔 0.51 nm および 0.31 nm に対応する強い赤道回折線がみられたが off-equatorial 回折線は散漫であった。この結果は、PAN 繊維の結晶には分子鎖方向の明確な周期性が存在しないことを示している。Lindenmeyer および Hosemann は PAN の結晶がロッド状の構造を持った単相のパラクリスタルであると解釈した[12]。 Warner, Uhlmann および Peebles. Jr は PAN 繊維のフィブリルがロッドが集合した秩序領域と無秩序領域から構成されるとしている[13]。これらの PAN 繊維に固有の回折線は熱安定化処理により徐々に消失し、かわって赤道方向に面間隔 0.35 nm に対応する新たな回折線が現れる。この回折線は熱安定化した段階ではかなり散漫であるが、炭素化に伴い鋭くなり乱層炭素構造の (002) 面回折線に変化する。このことから宮道らは熱安定化処理された PAN 繊維では、ニトリル基の付加的重合によって形成される平面的な環状セグメントが乱層炭素網面と類似の積層構造を形成していると考察している[14]。

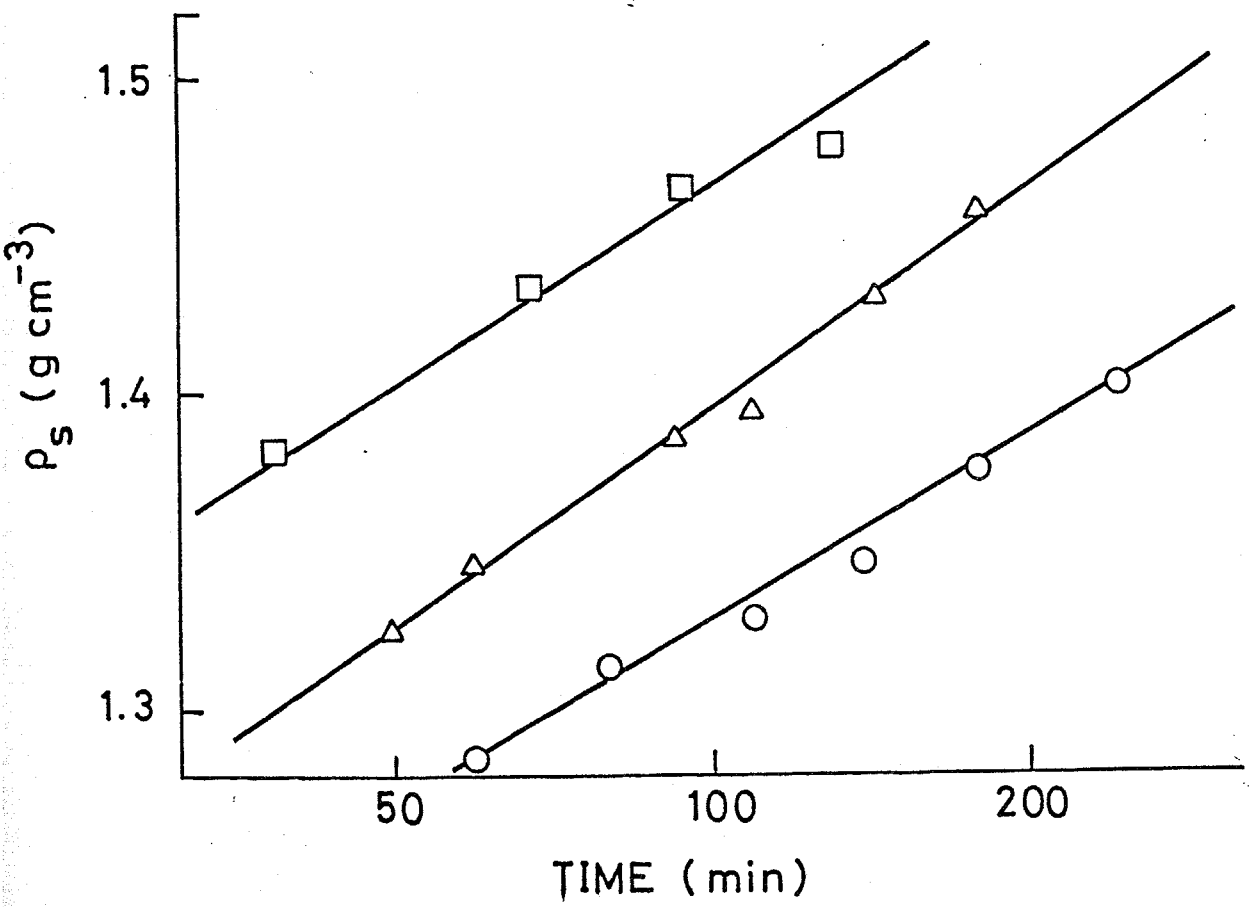


図6-3　熱安定化処理時間による密度 ρ_s の変化；
○，熱安定化温度　240℃
△，熱安定化温度　255℃
□，熱安定化温度　270℃

熱安定化処理の程度に応じて広角X線回折像に生ずる赤道方向 $2\theta = 17°$、$29°$ および $26°$ 付近の回折線のピーク部分の強度を、熱安定化繊維の密度 ρ_s の関数としてそれぞれ 図6-4 、図6-5 および 図6-6 に示す。これらの回折線の回折角はそれぞれ格子間隔 0.51 nm、 0.31 nm および 0.35 nm に対応する。熱安定化した繊維の密度が低い範囲での回折強度の変化を調べるために、バッチ炉を用いて熱安定化処理した PAN 繊維に対する回折強度も図中に示した。回折強度は試料の厚さおよび試料によるX線の吸収率を一定にするような補正を行って得た値である。

未処理の PAN 繊維に存在した $2\theta = 17°$ および $29°$ 付近の回折線は、短時間の熱安定化処理によって密度が僅かに増加するとその強度が急激に上昇する。これは PAN 繊維の低い規則性を持つ領域が、熱処理によってより高い規則性を持つ領域に転じたことに基づいている。熱処理が進み熱安定化繊維の密度が増大すると、$2\theta = 17°$ および $29°$ 付近の回折線の強度が急激に減少し、熱安定化繊維の密度が約 1.3 g/cm^3 を越えるとこれらの回折線は極めて弱くなる。これに対し $2\theta = 26°$ 付近の回折線は未処理の PAN 繊維には存在しないが、熱処理が進行して繊維の密度が約 1.3 g/cm^3 に達すると現れはじめ、繊維密度の増大に伴って回折線の強度が増加する。 PAN のロッド状構造に固有の $2\theta = 17°$ および $29°$ 付近の回折線が消失した後に環状積層体に特有の $2\theta = 26°$ 付近の回折線が生ずることから、熱処理によって分子鎖の運動が活発になり分子内のコンホメーションが変化した後にはしご状ポリマーが生成したと考えられる。

PAN 繊維の小角X線散乱像には赤道上にボイドによるとみられるストリークが観測されるのみで子午線上の散乱は存在しない。しかし熱安定化処理を行うと子午線上に約 15 nm の長周期構造に対応するピークが現れる。

図6-7 は、種々の条件で熱安定化した PAN 繊維の小角X線散乱像に生ずる子午線散乱のピーク強度を熱安定化繊維の密度 ρ_s に対してプロットしたものである。図中にはバッチ処理した PAN 繊維について得たピーク強度も示した。ピーク強度は試料厚および試料によるX線の吸収率を一定にするような補正を行って得た値である。熱処理が進み熱安定化繊維の密度が増加するにつれて小角散乱のピーク強度も増加する。しかし、繊維密度が約 1.3 g/cm^3 に達するとピーク強度が最大値に達し、それ以上に熱処理が進行するとピーク強度が減少してやがてピークが消

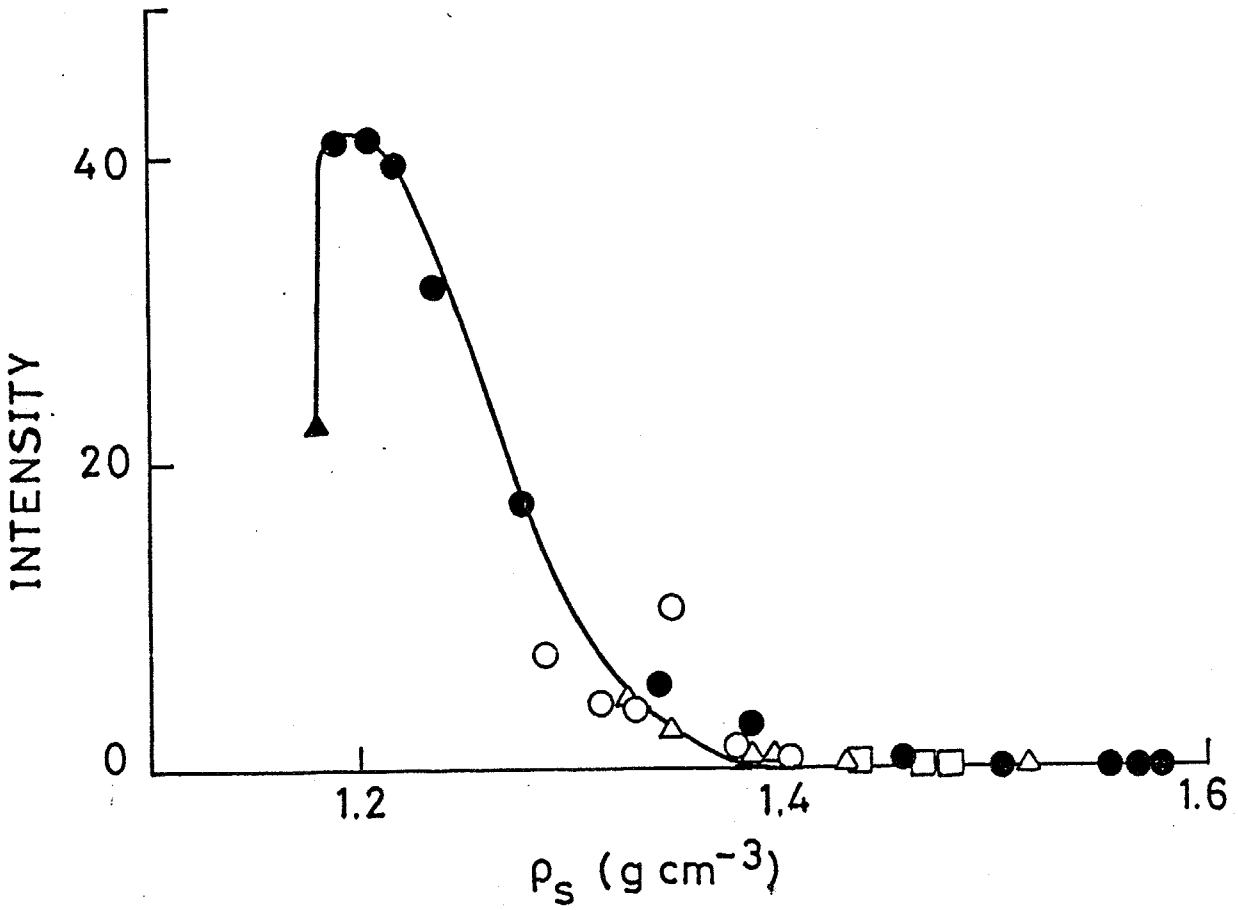


図6-4　熱安定化繊維の広角X線回折像の赤道方向 $2\theta = 17°$ 付近に生ずる回折線のピーク強度と密度の関係；

○，熱安定化温度　240℃,連続処理
△，熱安定化温度　255℃,連続処理
□，熱安定化温度　270℃,連続処理
◉，熱安定化温度　220℃,バッチ処理

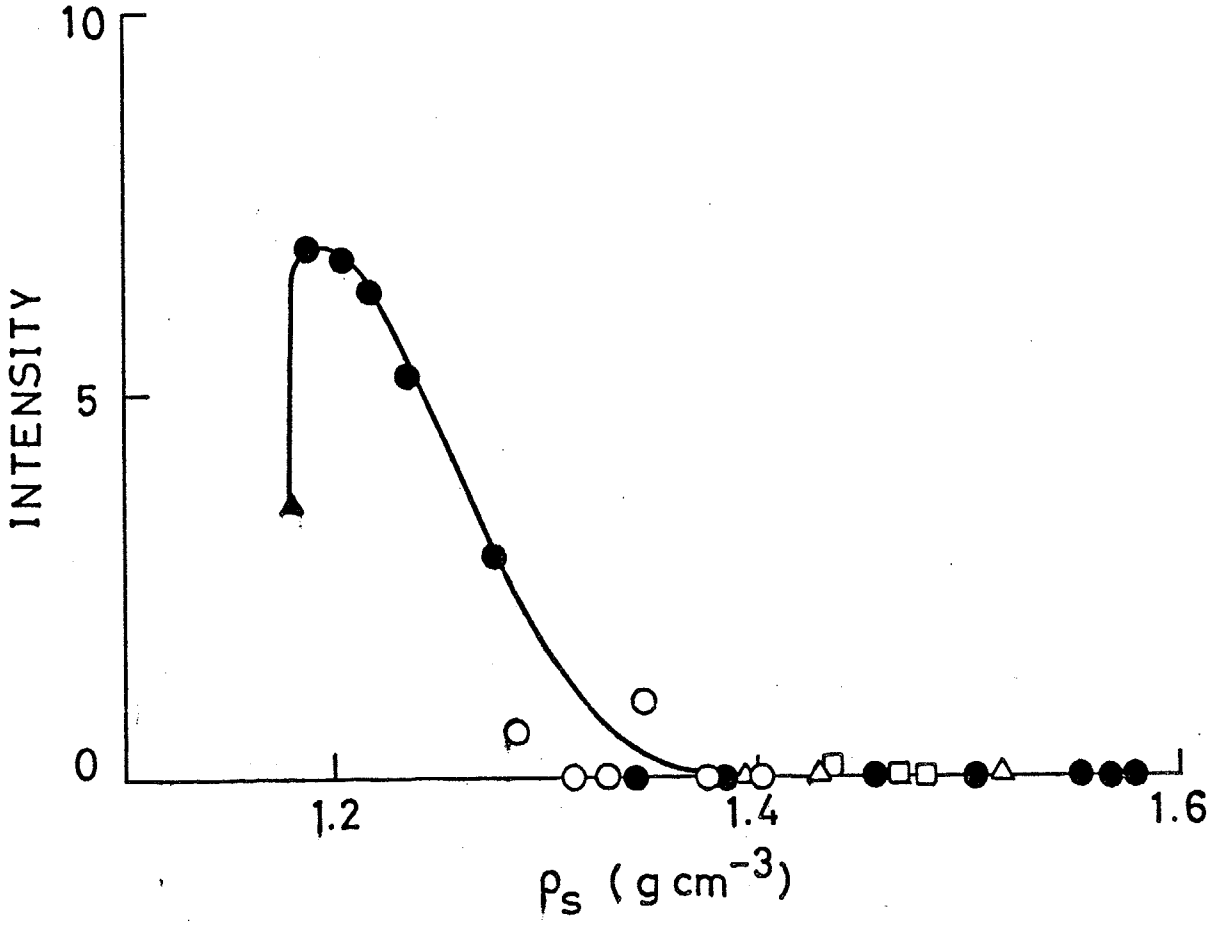


図6-5　熱安定化繊維の広角X線回折像の赤道方向 2θ = 29° 付近に生ずる回折線のピーク強度と密度の関係；
○，熱安定化温度　240℃,連続処理
△，熱安定化温度　255℃,連続処理
□，熱安定化温度　270℃,連続処理
●，熱安定化温度　220℃,バッチ処理

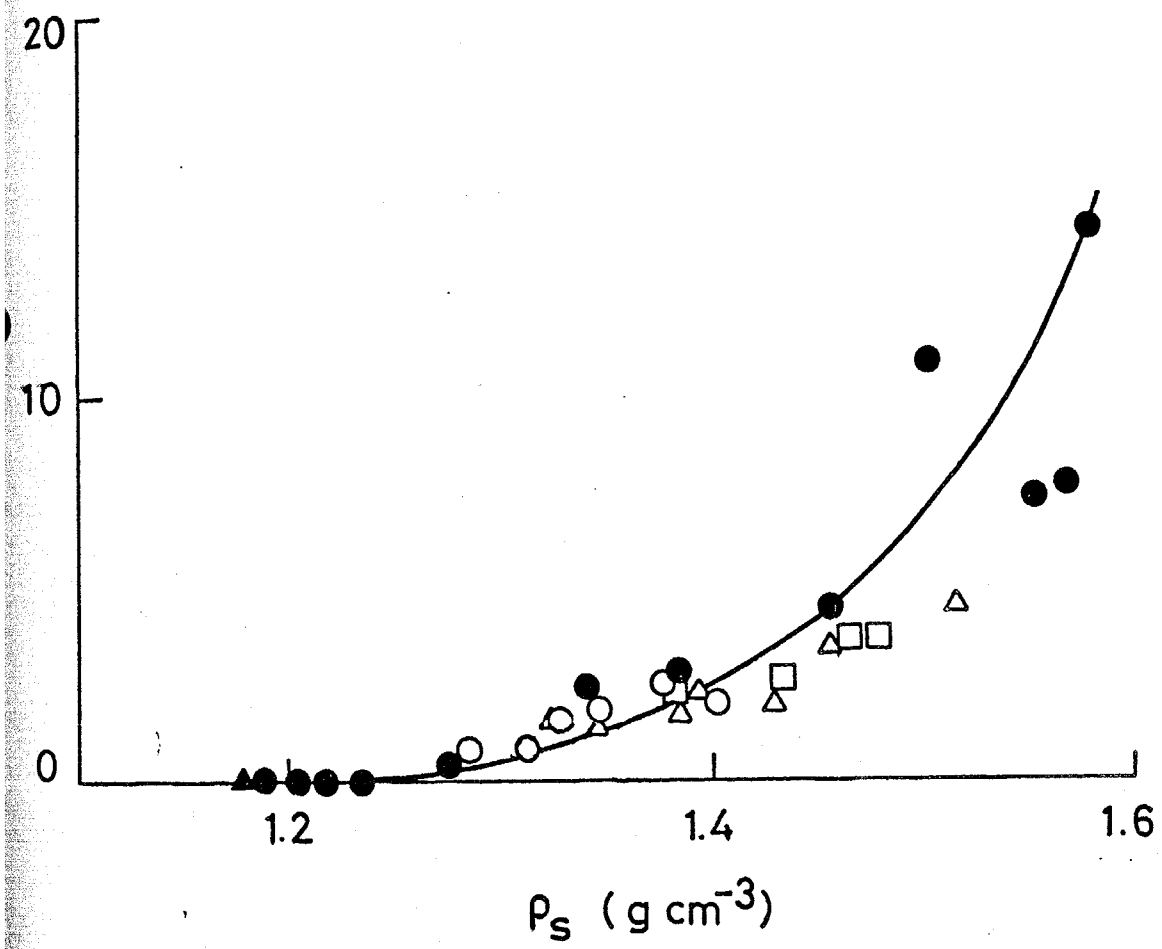


図6-6　熱安定化繊維の広角X線回折像の赤道方向 2θ = 26° 付近に生ずる回折線のピーク強度と密度の関係；

○，熱安定化温度　240℃,連続処理
△，熱安定化温度　255℃,連続処理
□，熱安定化温度　270℃,連続処理
●，熱安定化温度　220℃,バッチ処理

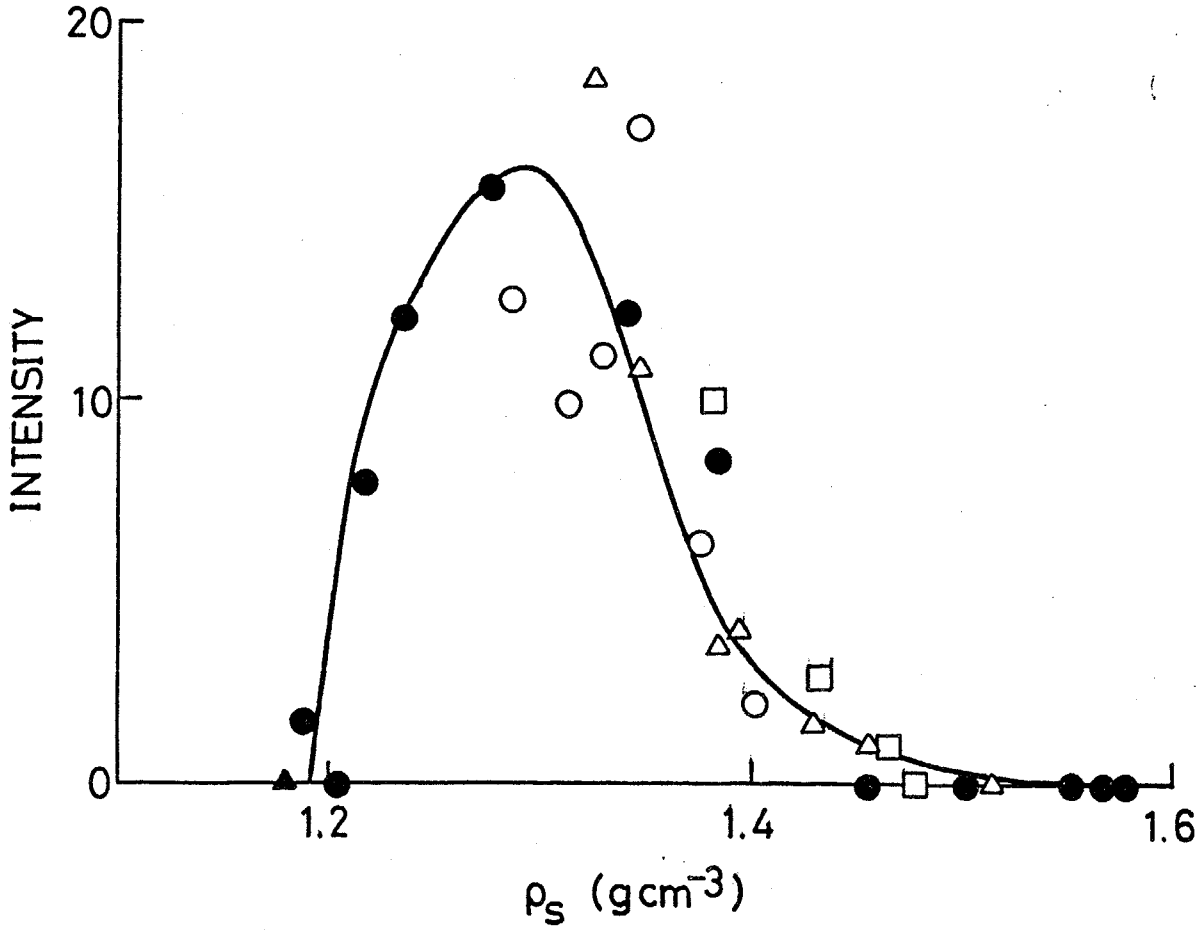


図6-7　熱安定化繊維の子午線方向小角X線散乱像に生ずるピークの強度と密度 ρ_s の関係；
○，熱安定化温度　240℃，連続処理
△，熱安定化温度　255℃，連続処理
□，熱安定化温度　270℃，連続処理
●，熱安定化温度　220℃，バッチ処理

失する。この間子午線散乱のピーク散乱角はほぼ一定であり、熱処理によって長周期は変化しない。この長周期構造は熱安定化処理によって新たに生ずるものではなく、未処理繊維に存在した規則領域および不規則領域の電子密度差が熱処理により増大したために小角散乱によって観測されるようになったと考えられている[13][15]。未処理の PAN 繊維は2相構造を有するものの規則、不規則領域間の電子密度差は小さく、小角X線散乱像に長周期を示す子午線方向のピークが現れない。しかし、熱安定化処理の初期に規則領域あるいは不規則領域の一方で選択的に環化が進行すると両領域間の電子密度差が増大して、子午線散乱にピークが現れその強度が増大していく。熱安定化がさらに進行してもう一方の領域に於いても環化が進行し始めると両領域間の電子密度差が再び減少して、小角散乱のピークが低下しやがて消失する。この間両領域のサイズは変化せず、従って長周期は一定のままである。

規則領域に比べて不規則領域は酸素が拡散し易いことから、酸素の関与する環化反応は不規則領域で選択的に進行すると考えられる。規則領域、不規則領域に於ける分子のコンホメーションの違いも選択的な環化が起こる原因と考えられる。PAN 繊維の規則領域に固有の広角X線回折がほぼ消失した後に環状積層体に特有の広角X線回折が生ずることは、 PAN 繊維の規則領域に於ける秩序性が環化反応を阻害していることを示唆している。不規則領域に於いて生じた環化セグメントは積層構造をとりにくいために不規則領域で選択的な環化反応が進行しても $2\theta = 26°$ 付近の広角X線回折強度が増加しないと考えられる。環状積層体による回折線が生じないような熱安定化処理によって既に長周期構造による散乱が生ずること、および環状積層体による回折線が増大するに伴い長周期構造による散乱が減少することは、不規則領域に於ける選択的な環化の進行を裏付ける結果である。

6-3-3　　ボイド

小角X線散乱像に生じる赤道方向のストリークから求めたボイドのサイズを示すパラメータ S_3, ℓ_2 およびボイドの体積分率 v_p を、熱安定化繊維の密度 ρ_s に対して図6-8 、図6-9 および図6-10 にそれぞれ示す。

熱安定化のごく初期にはボイドのサイズならびに体積分率が増加するが、熱安

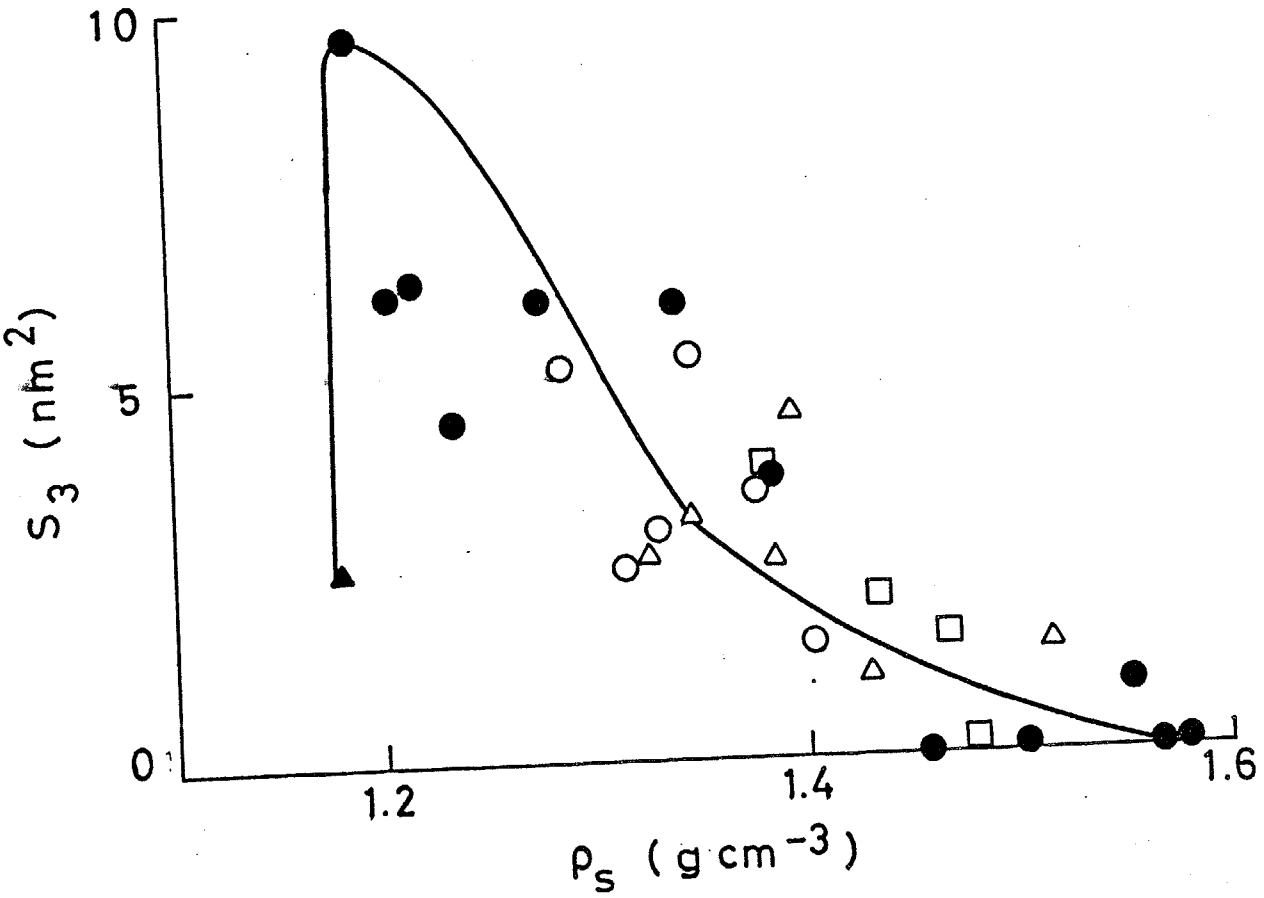


図6-8　熱安定化繊維中のボイド断面の平均面積 S_3 と密度 ρ_s との関係；
○，熱安定化温度　240℃，連続処理
△，熱安定化温度　255℃，連続処理
□，熱安定化温度　270℃，連続処理
●，熱安定化温度　220℃，バッチ処理

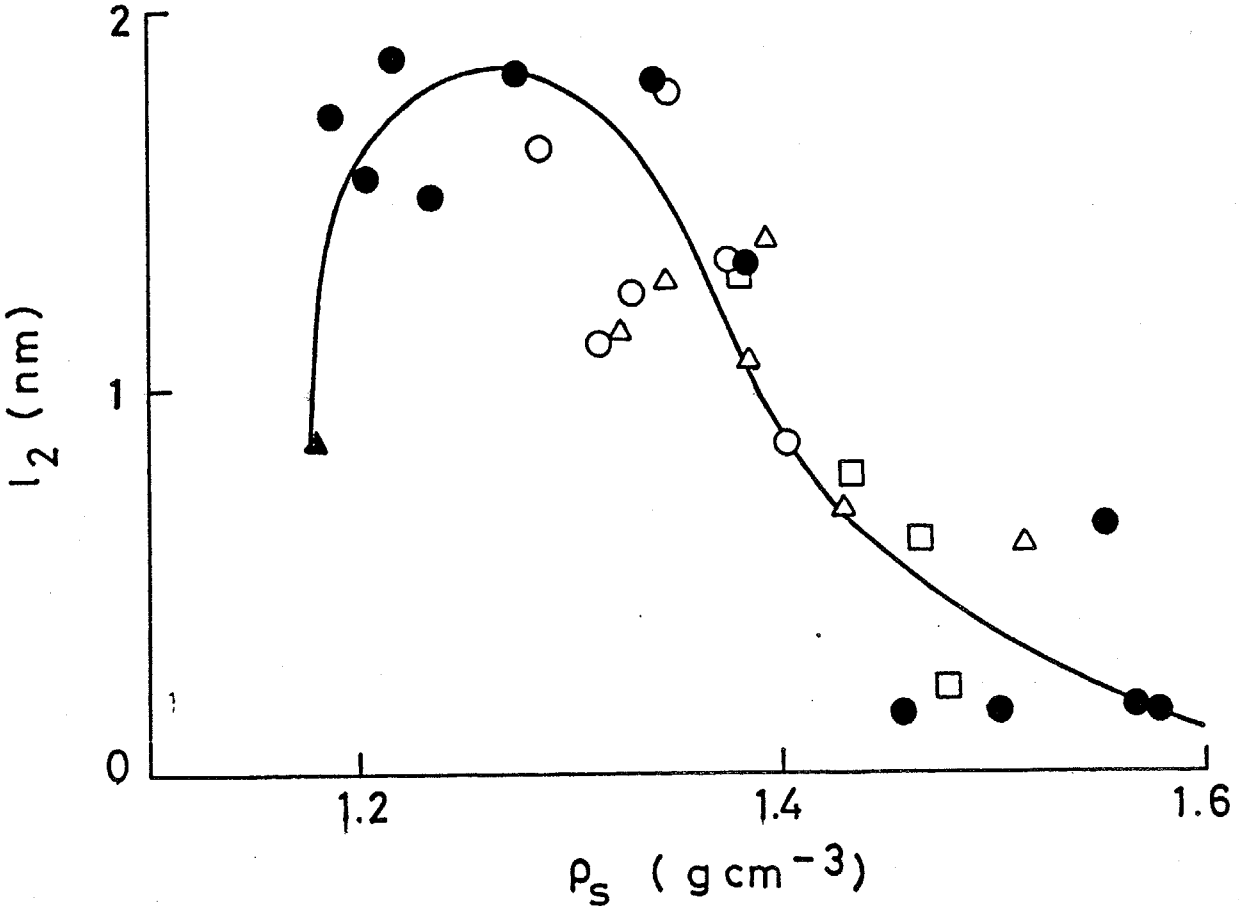


図6-9　熱安定化繊維中のボイド断面の平均長さ l_2 と密度 ρ_s との関係；
○，熱安定化温度　240℃，連続処理
△，熱安定化温度　255℃，連続処理
□，熱安定化温度　270℃，連続処理
●，熱安定化温度　220℃，バッチ処理

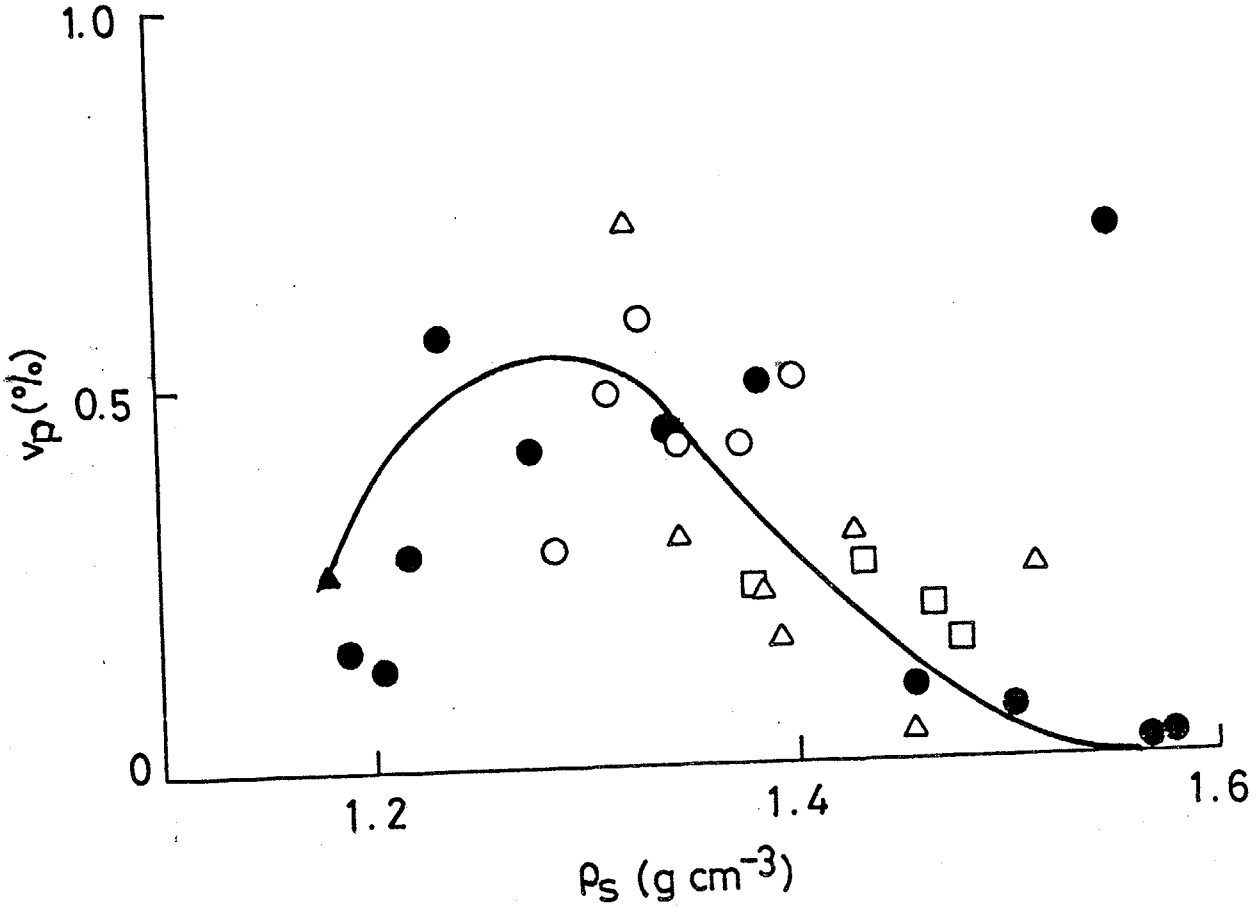


図6-10　熱安定化繊維中のボイドの体積分率 v_p と密度 ρ_s の関係；
○，熱安定化温度　240℃，連続処理
△，熱安定化温度　255℃，連続処理
□，熱安定化温度　270℃，連続処理
●，熱安定化温度　220℃，バッチ処理

定化処理がさらに進み繊維の密度が増加するにつれて、ボイドのサイズが小さくなり体積分率も減少する。 PAN 繊維のボイドは、繊維の紡糸過程に於ける凝固段階で生成したフィブリル間に生じたものである。熱安定化処理が進行するとフィブリルとフィブリルの融着が起こりボイドが焼きつぶされたとみられる。

6-4　炭素繊維の構造と力学物性に及ぼす炭素化温度の影響

6-4-1　構成元素

図6-11 に種々の熱処理温度で炭素化した PAN 繊維の元素分析値から求めた水素、窒素および酸素の炭素に対する原子数比を、熱処理温度（HTT）の関数として示す。

水素原子数比は熱処理温度 400～600 ℃ の範囲で顕著に減少し、約 600 ℃ に於いて水素原子数は炭素原子 3 ケ当りに約 1 ケとなる。熱処理温度 600 ℃ 以上では処理温度の増加に対して水素原子数比の変化は比較的緩やかになり、1000 ℃ でほとんど消失する。これに対して窒素原子数比の変化は熱処理温度 800 ℃ より低温では非常に小さく、800 ℃ から 1100 ℃ の温度域で急激に減少する。

Wattら[16]は熱安定化した PAN 繊維の炭素化過程に於いて発生するガスの分析から、炭素化温度と主たる構造変化の関係について熱処理温度 400 ℃ 程度では分子間の脱水による架橋、500～600 ℃ では脱水素による架橋、800 ℃ より高温では脱窒素による架橋が生じると説明している。

6-4-2　結晶

充分に発達した乱層炭素構造の広角X線回折像には、赤道方向に（002）、（004）、（006）、（10）、（11）回折線が、子午線方向に（10）、（11）回折線が生じる。しかし本検討に用いた試料では、炭素化温度を 1200 ℃ まで上昇させても赤道方向の（002）回折線および子午線方向の（10），（11）回折以外の回折線は極めて散漫であった。

（10）面子午線回折は比較的低温で炭素化した繊維では強度が低く散漫であるが、炭素化温度が上昇するに伴いピークが明瞭になる。処理温度 1200 ℃ で炭素化した繊維の（10）面の格子間隔を求めると d_{10} = 0.2156 nm となった。この値は六方晶系黒鉛の d_{10} = 0.2131 に近い値であり、1200 ℃ の炭素化によりそれ

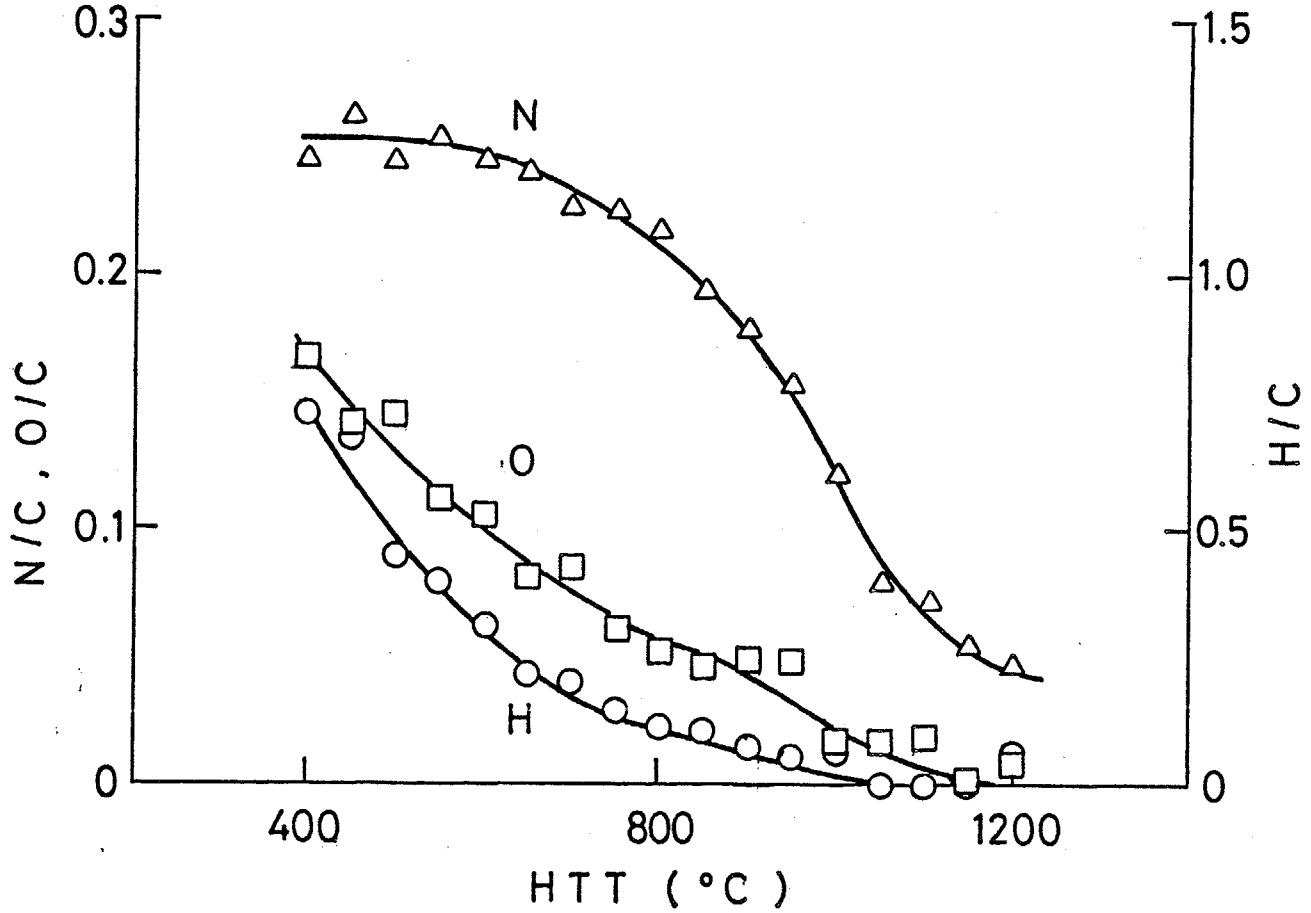


図6-11　炭素繊維に含まれる、水素(○)，窒素(△)，および酸素(□)原子の炭素原子に対する原子数比と炭素化温度(HTT)の関係

ぞれの網面は黒鉛と近い構造が形成されていると推測される。図6-12 に種々の温度で炭素化した繊維について得た炭素網面の面間隔 d_{002} を示す。面間隔 d_{002} は約 1000 ℃ より低温の処理ではほぼ一定であるが、1000 ℃ より高温で処理した繊維では処理温度の上昇に伴い面間隔が広がっていく。1000 ℃ 以下の温度で炭素化した繊維には、サイズは小さいがパッキングの良い網面の積層が局所的に生成している。炭素化温度が上昇して網面が広がるに従い、面間隔が増大するものと考えられる。

図6-13 および図6-14 はそれぞれ繊維軸と平行な方向の網面の広さ $La_{\parallel}$ および積層厚 Lc を炭素化温度に対してプロットしたものである。積層厚 Lc は約 1.4 nm の一定値を示している。このことから、乱層炭素構造の積層厚は比較的低温での処理段階で決定されるといえる。一方網面の大きさ La は約 800 ℃ より低温の処理ではほとんど変化しないが、これより高温の処理では処理温度の上昇に伴って増大する。このことは、PAN 繊維の炭素化過程に於いて結晶子は積層厚方向よりも炭素網面内の繊維軸に平行な方向に成長し易いと言える。

図6-15 は炭素繊維の配向度 f を炭素化温度の関数として示したものである。配向度 f と処理温度の関係にも約 800 ℃ を境にして特徴的な変化がみられる。配向度は網面の広がりが増大し始める温度で階段的に増大している。

図6-16 は種々の熱処理温度で炭素化した繊維について、乱層炭素構造の体積分率 v_c を熱処理温度の関数としてプロットした図である。熱処理温度を高くするにつれ体積分率は初め増大するが約 800 ℃ で定値に漸近する傾向を示し、これより高温で再び急激に増大する。

熱処理による面間隔、網面の広さ、配向および体積分率のこの様な挙動から 700～800 ℃ を境にして、これより低温側と高温側で形成される構造および構造形成の機構は異なるものであって、低温側での構造形成は 600～700 ℃ でほぼ完了することが示唆される。

6-4-3　　ボイド

本検討で採用した熱安定化条件（240 ℃、130 min）で処理した PAN 繊維は、

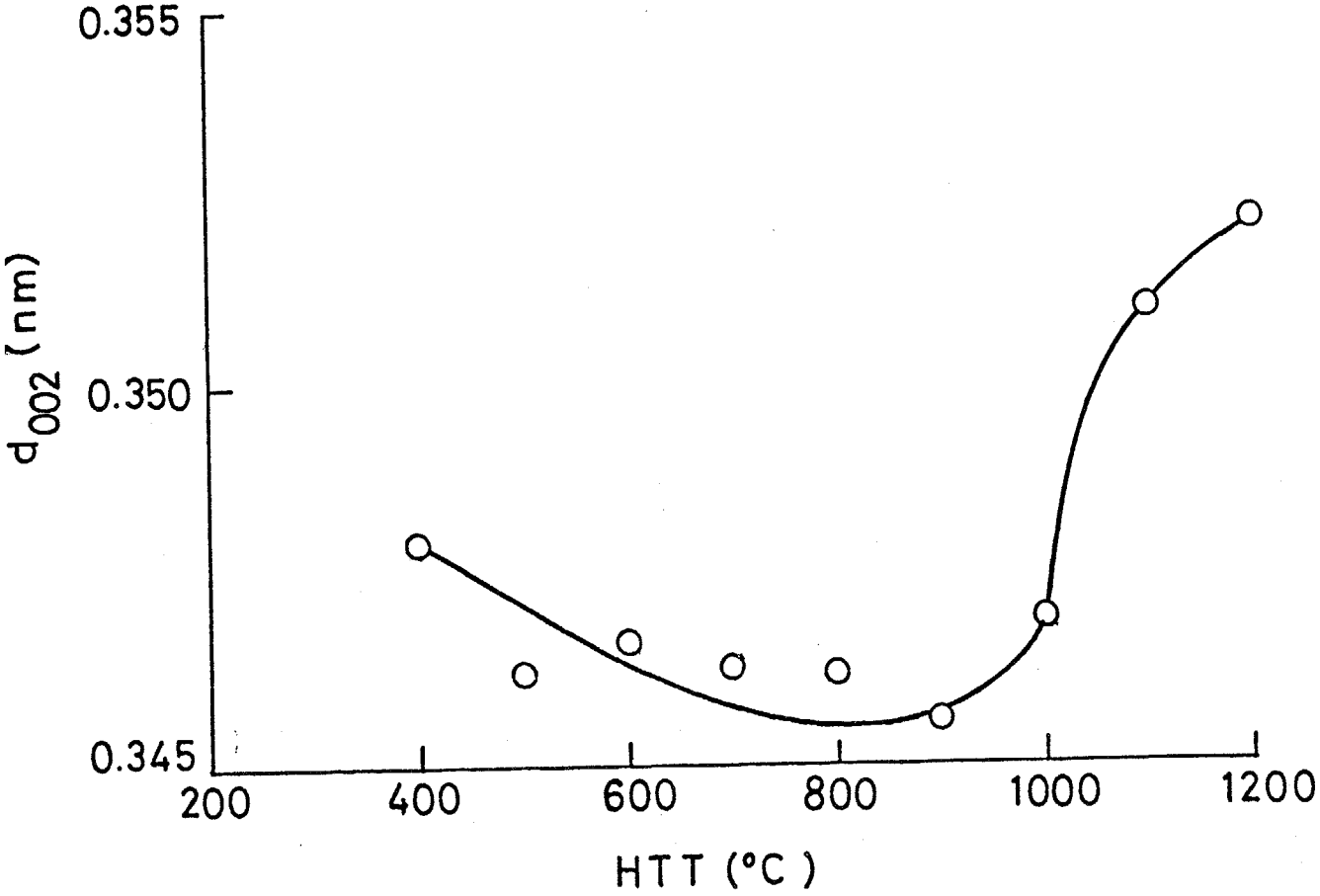


図6-12　炭素化温度(HTT)に対する炭素網面の面間隔 d_{002} の関係

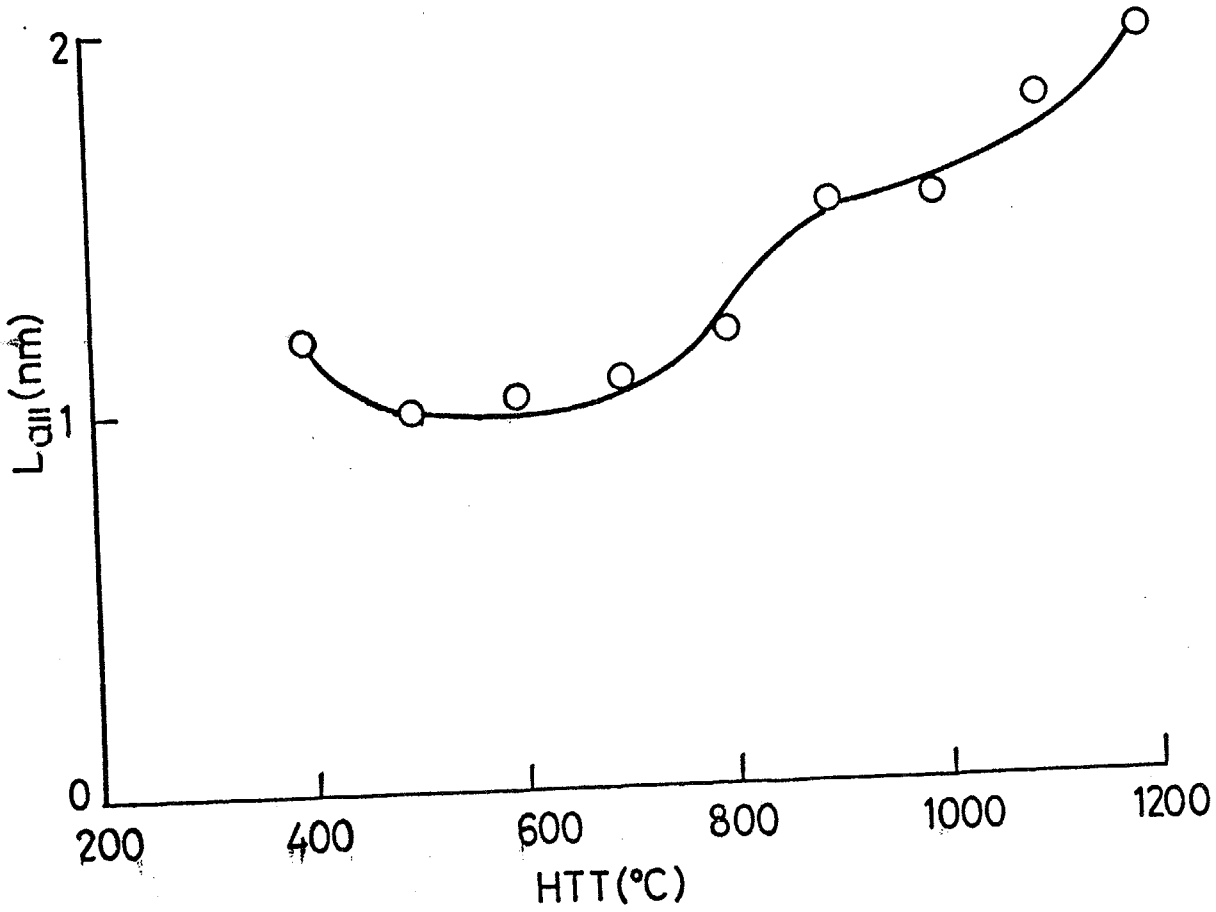


図6-13　炭素化温度(HTT)に対する、繊維軸方向の炭素網面の広さ $L_{a\parallel}$ の関係

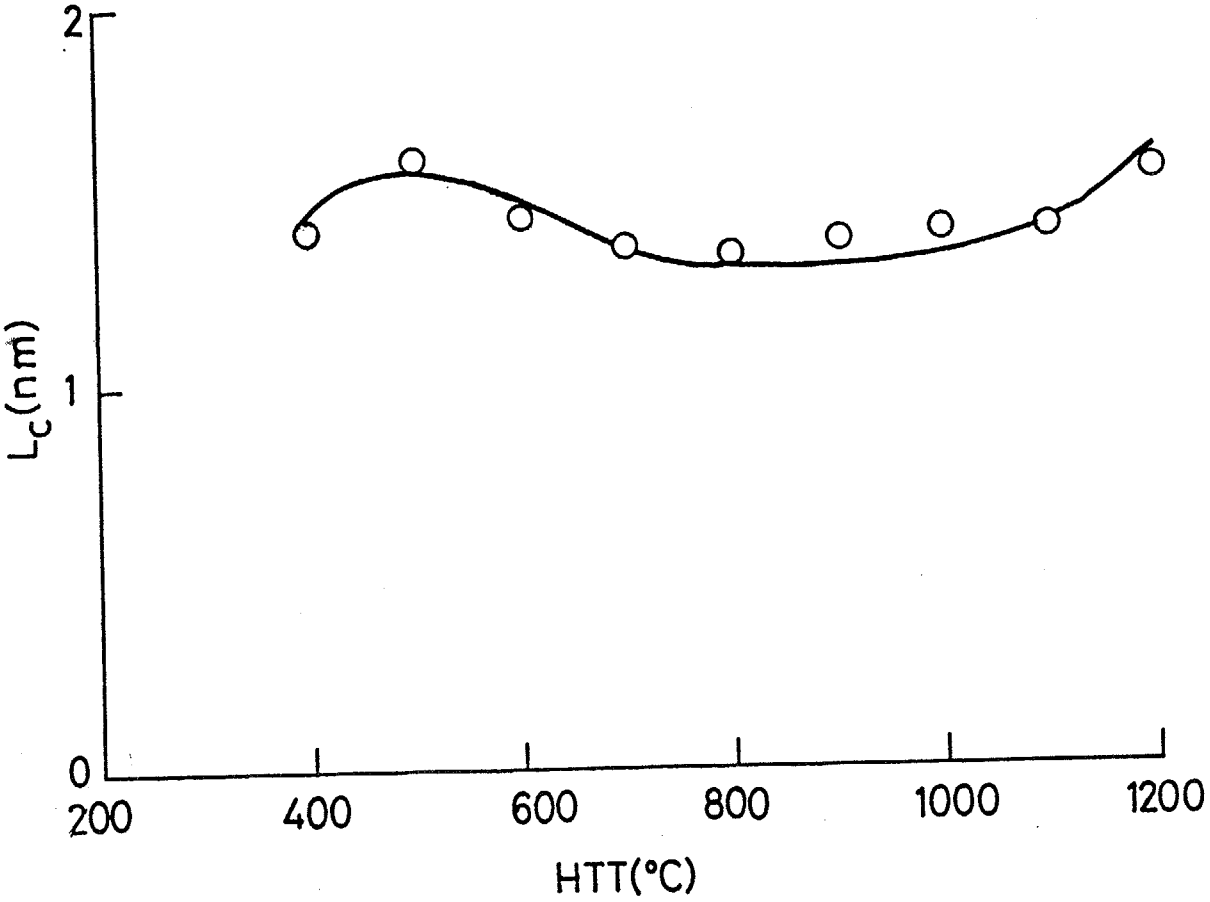


図6-14　炭素化温度(HTT)に対する、結晶子の積層厚 L_c の関係

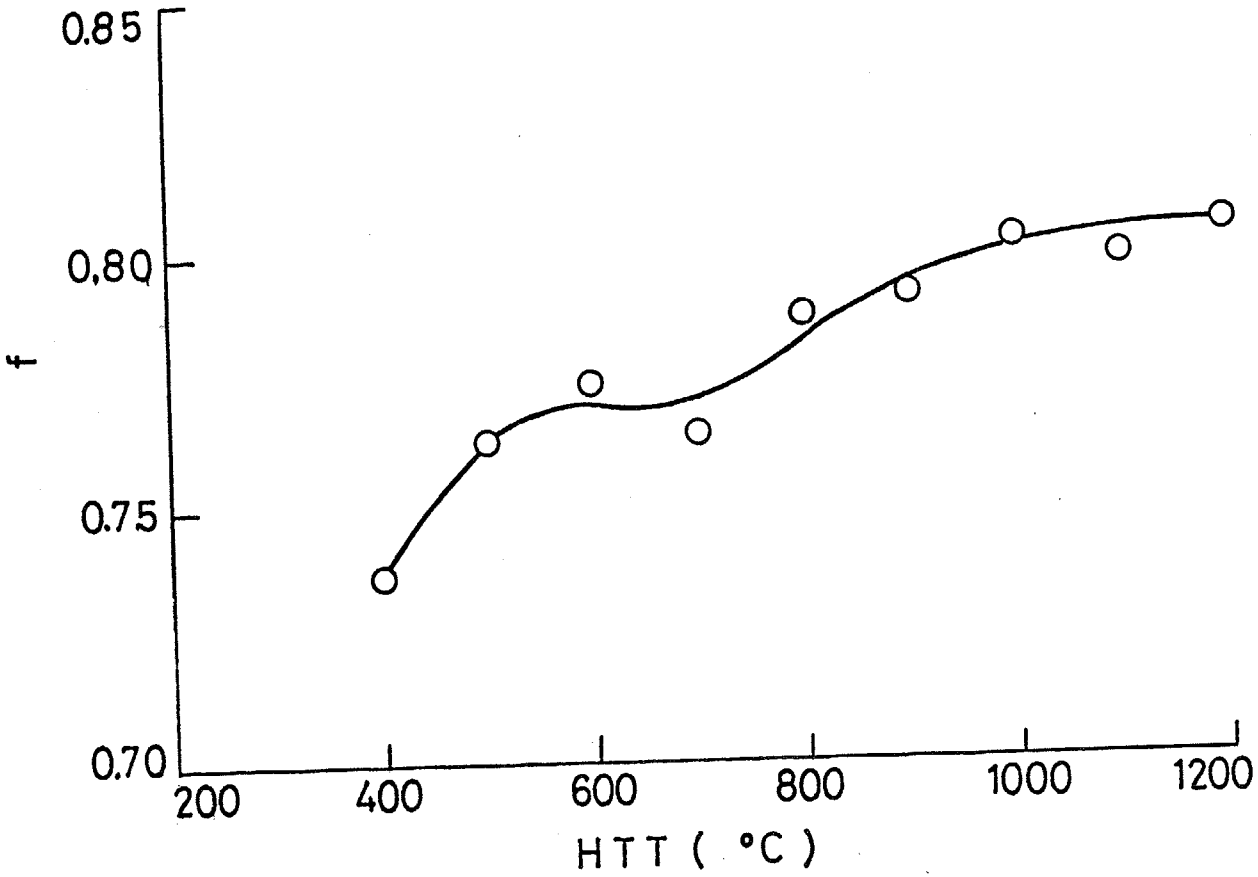


図6-15　炭素化温度(HTT)に対する、結晶子の実用配向度 f の関係

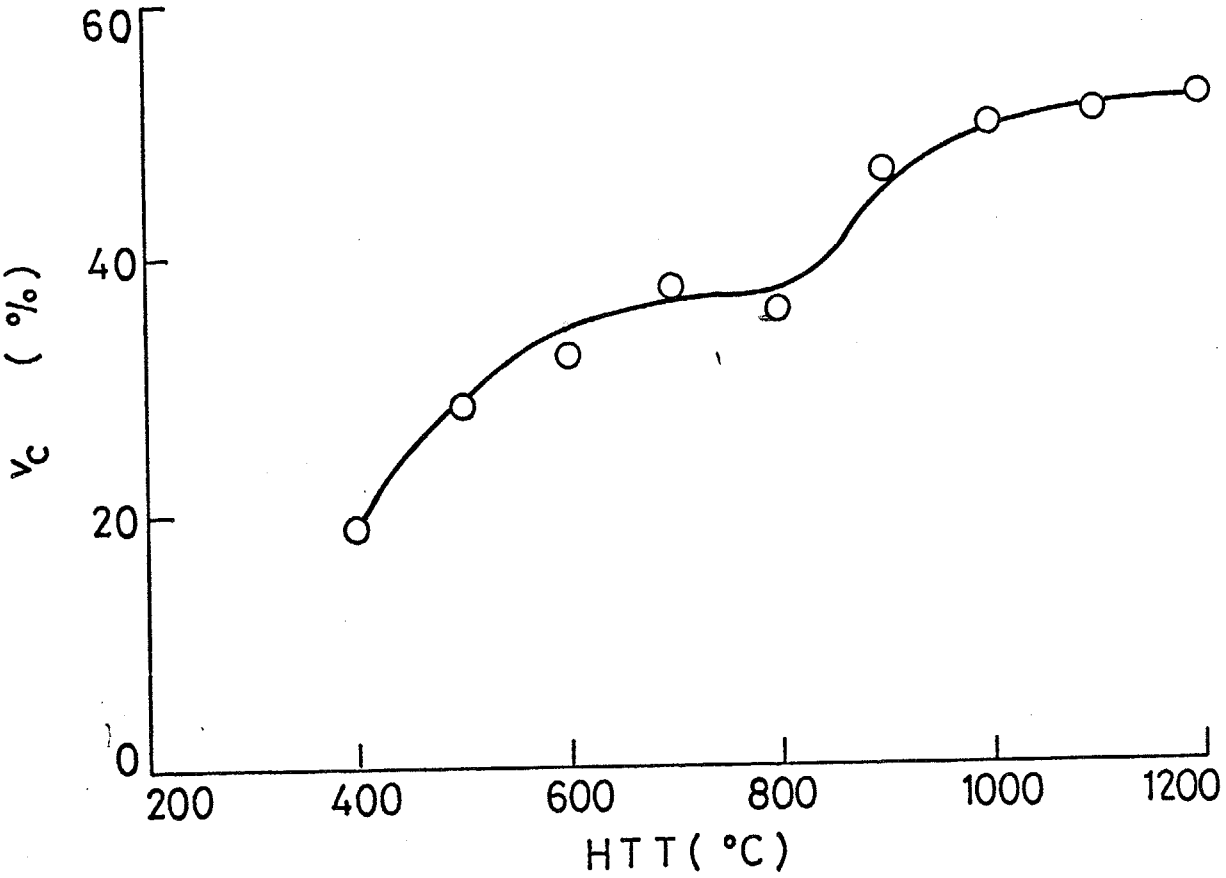


図6-16　炭素化温度(HTT)に対する、結晶子の体積分率 v_c の関係

約 15 nm の長周期に相当する子午線方向の弱い小角散乱と、ボイドによる赤道方向の強いストリーク状の小角散乱を示した。しかし、400 ℃ 以上の温度で炭化した試料では子午線方向の小角散乱は消失し、ボイドによる散乱のみが赤道方向に観測された。赤道方向の小角散乱強度分布の代表例として、出発 PAN 繊維、熱安定化繊維および、1200 ℃ で炭化した繊維について得た結果を図6-17 に示す。図の縦軸は、測定された散乱強度に試料によるX線吸収率の補正を行い、さらに試料厚が一定になるように規格化を行って得た値である。出発 PAN 繊維にもボイドによる散乱が認められる。熱安定化繊維の散乱強度は PAN 繊維の散乱強度よりも大きい。

種々の温度で炭素化した繊維の散乱曲線から求めたボイドの大きさに関するパラメータ、 S_3 、 R_3 、 ℓ_2 および ℓ_3 を図6-18 、図6-19 、図6-20 および図6-21 に、またボイドの体積分率 v_p を図6-22 に、それぞれ熱処理温度の関数として示す。熱安定化段階で存在するボイドの量および大きさは炭素化温度の上昇に伴って減少し、500 ℃ でボイドは消失する。ボイドはさらに高温の炭素化処理で再び現れる。

繊維軸に垂直なボイド断面の半径の分布は、断面サイズ分布モデルに従って S_3 および R_3 の実験値から推定することができる。得られた分布のパラメータを使って ℓ_2 および ℓ_3 をそれぞれ計算することができる。このようにして計算した ℓ_2 および ℓ_3 をそれぞれ図6-20 および図6-21 に実測値と比較して示した。ℓ_2 の実測値が計算値とほぼ一致することから、断面サイズ分布モデルが適用できることがわかる。図6-21 によると ℓ_3 の実測値は ℓ_3 の計算値と比較して低い値をとる。このことは、ボイドと個体の境界部分の電子密度差がボイド中央の電子密度差よりも大きく、従ってボイドが真の空孔ではなくボイド内部に何らかの物質が存在することを意味する。

炭素化温度 400～600 ℃ の温度域ではニトリル基の付加的重合による環状構造および分子鎖間の橋架け構造の発達に伴い線状セグメントのミクロブラウン運動によって体積収縮が可能である。このために処理温度 500 ℃ でボイドが消滅すると推定される。炭素化処理温度が約 800 ℃ を越えると積層構造の網面の広がりが成長し、また繊維の弾性率も高い値に達している。このことは、ガス状分解物の脱離および高温で剛直な平面状網面が積層構造を形成する際に繊維としての巨視的な

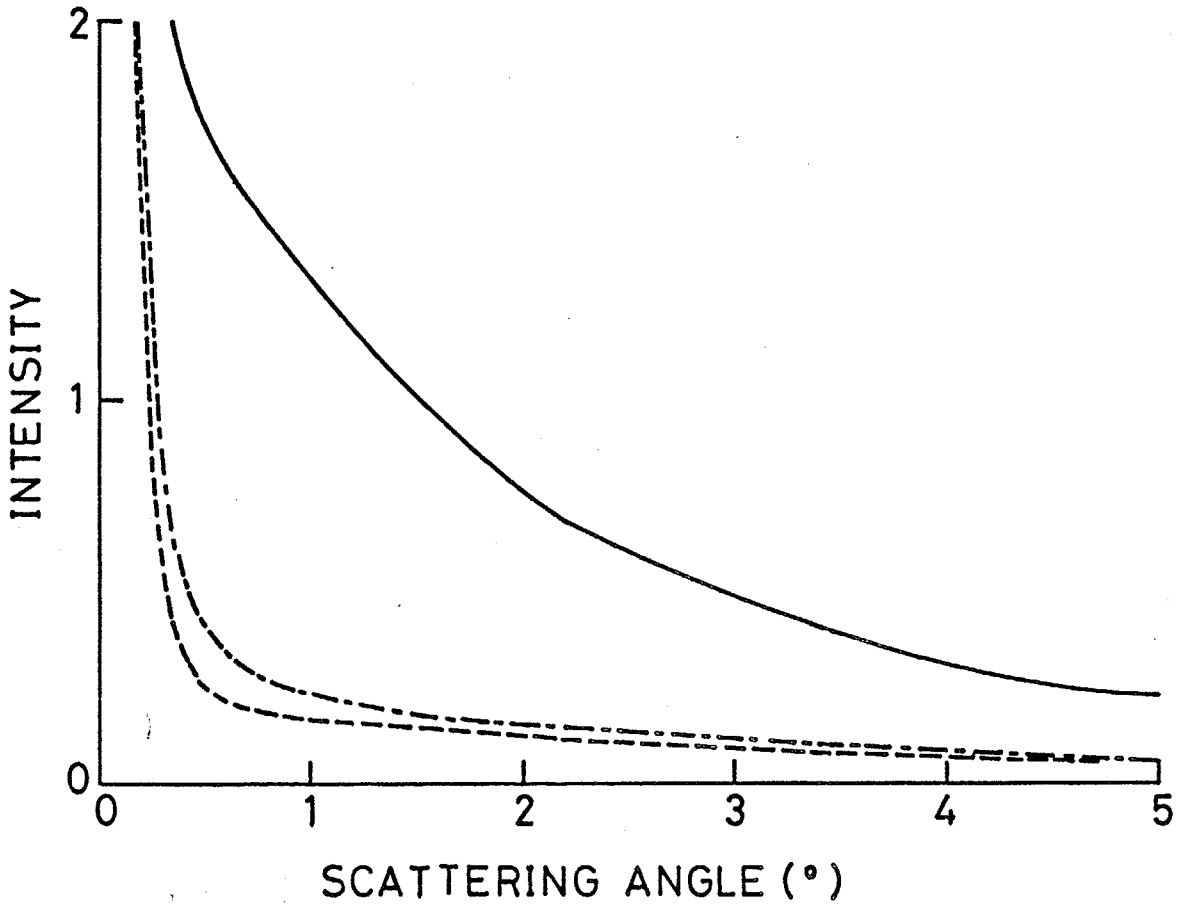


図6-17　PAN 繊維（ ----- ）、熱安定化繊維（ ------ ）および 1200℃ で炭素化して得た炭素繊維（ ——— ）の赤道方向の小角X線散乱強度分布

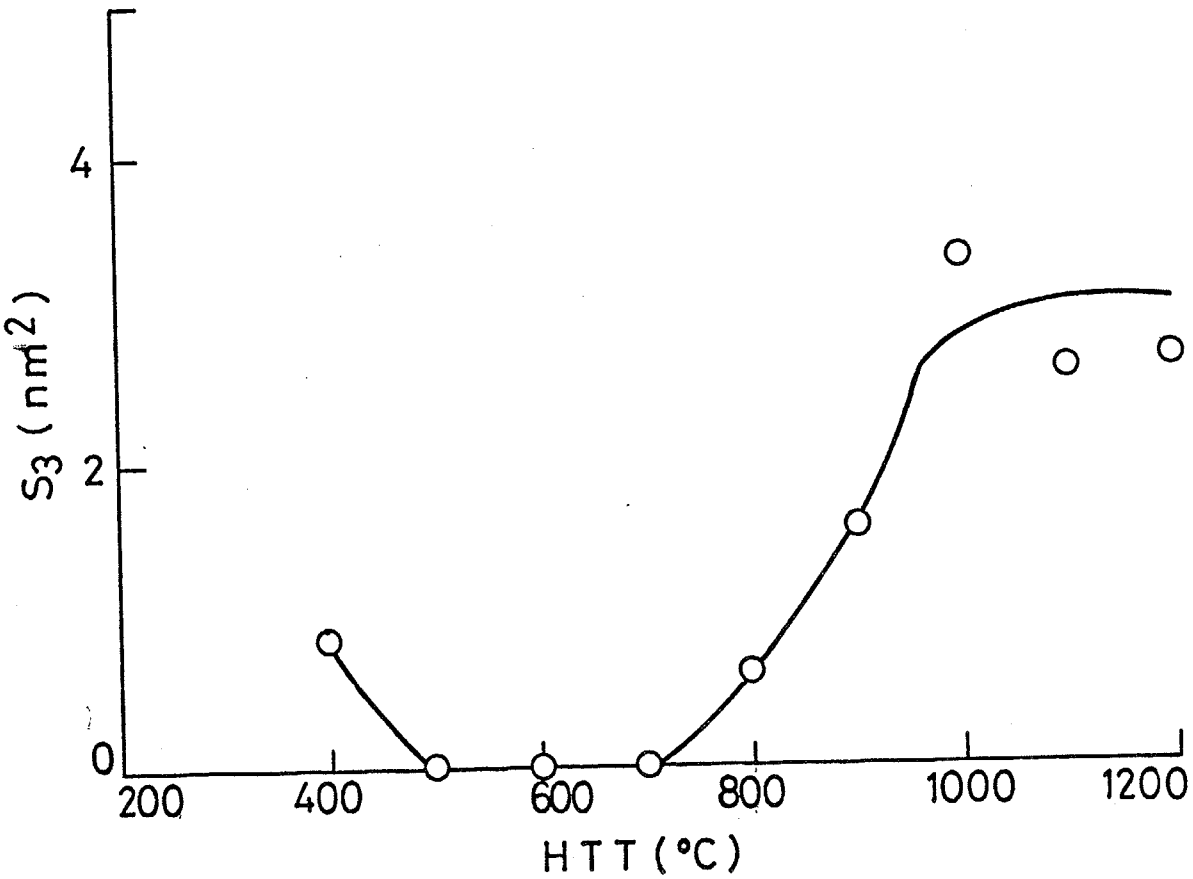


図6-18　ボイド断面の平均面積 S_3 と炭素化温度(HTT)の関係

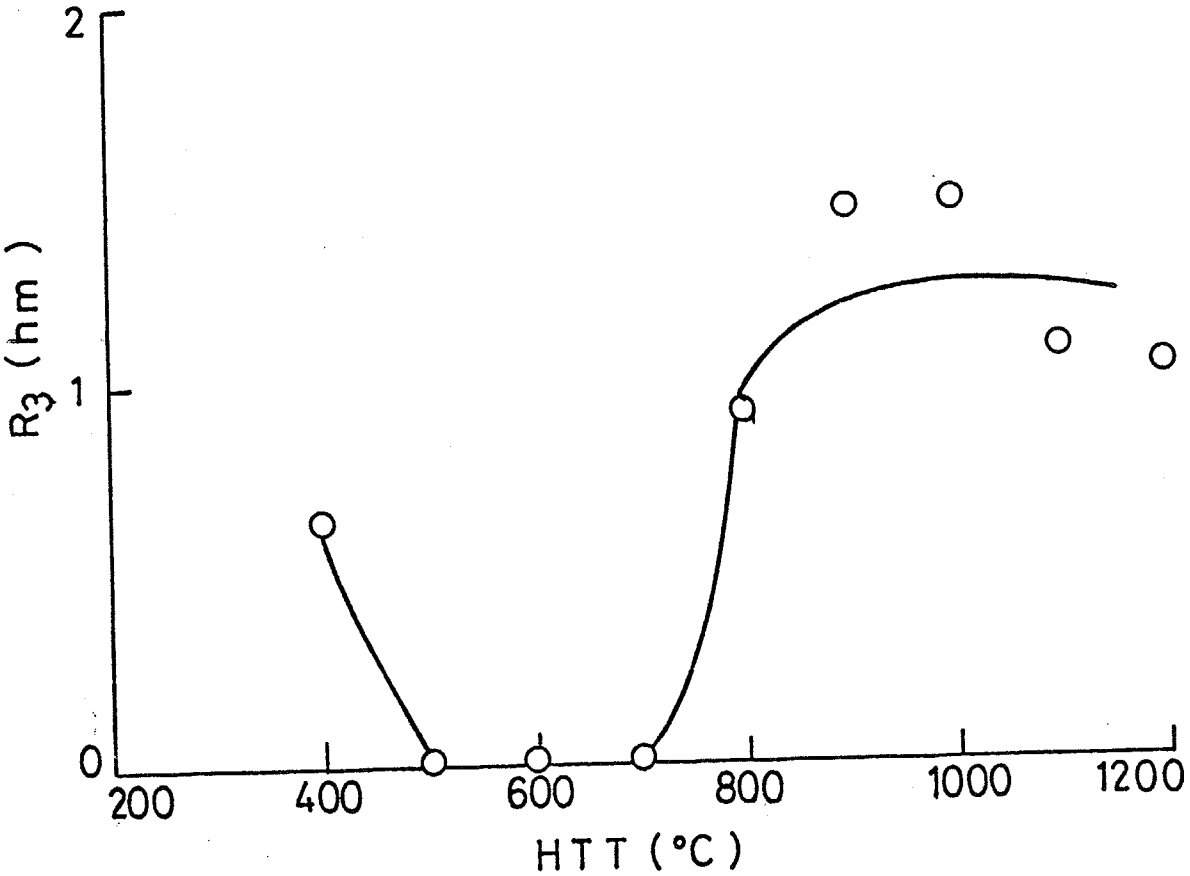


図6-19　ボイド断面の平均慣性半径 R_3 と炭素化温度(HTT)の関係

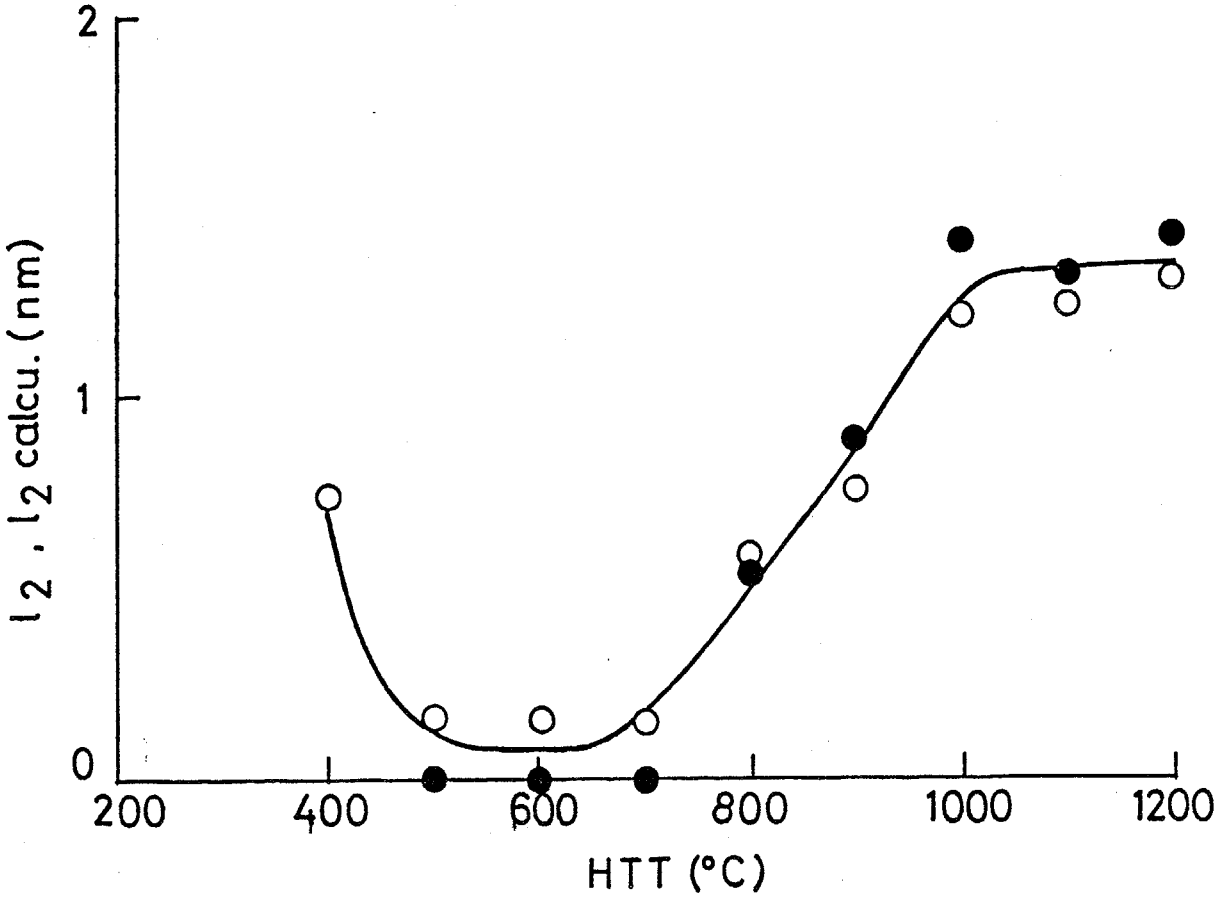


図6-20　炭素化温度(HTT)に対するボイド断面の平均長さ l_2 の実測値(○)および計算値(●)との関係

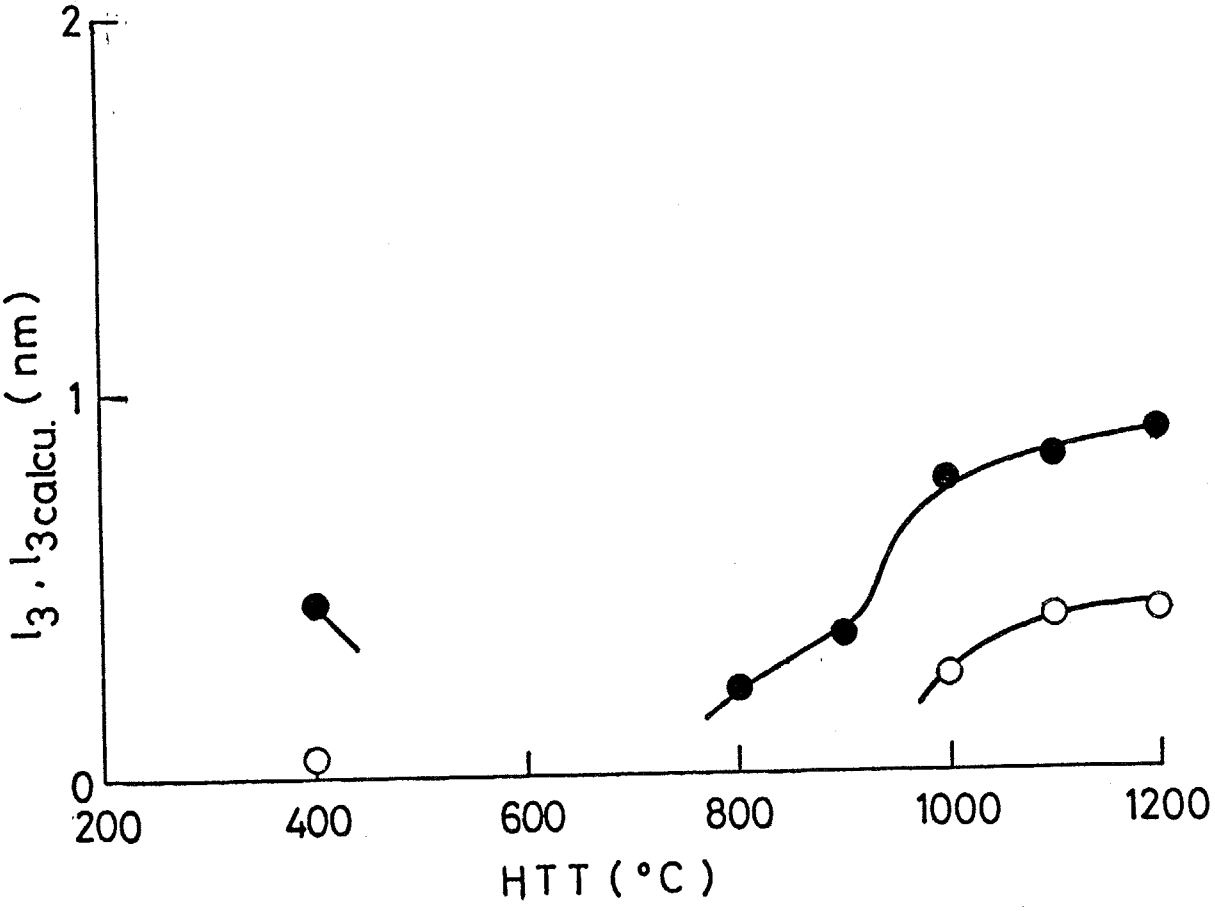


図6-21　炭素化温度(HTT)に対するボイド断面の平均厚さ l_3 の実測値(○)および計算値(●)との関係

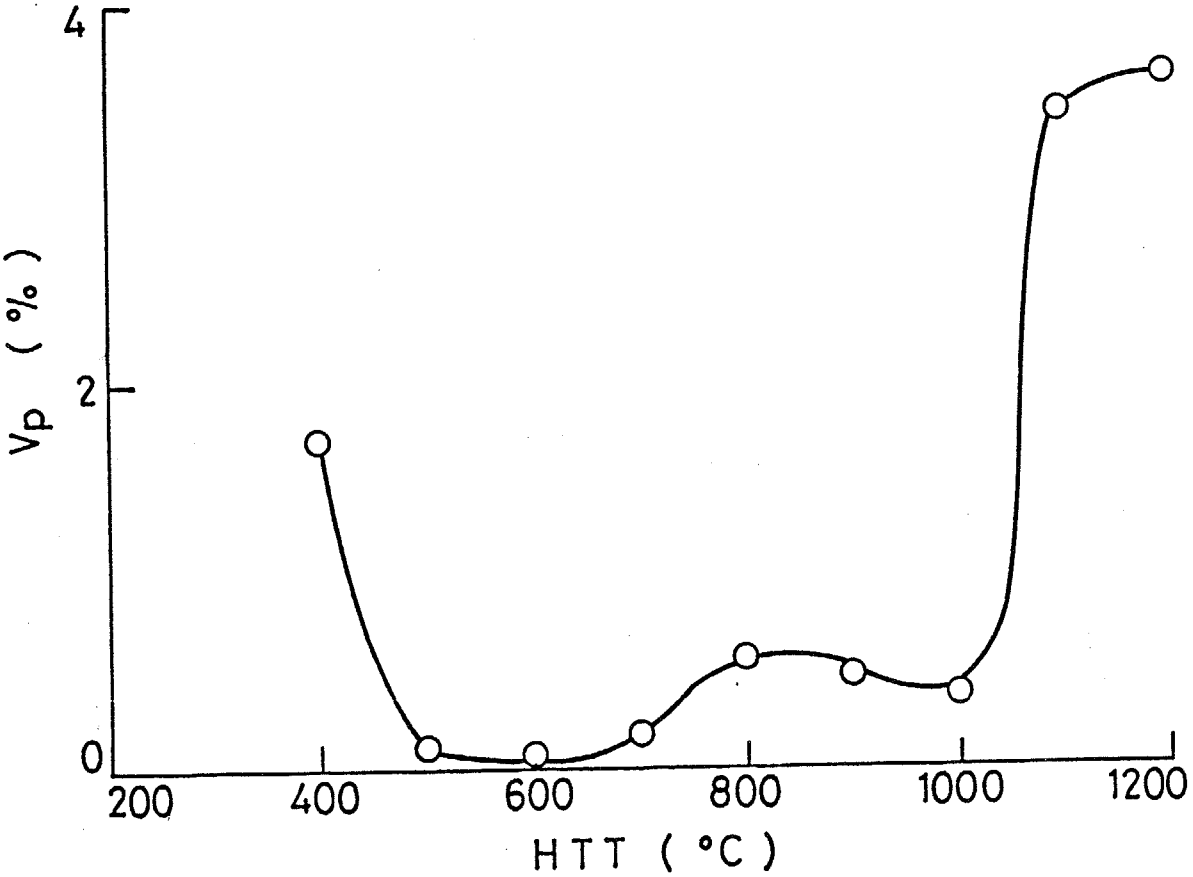


図6-22　炭素化温度(HTT)に対するボイドの体積分率 v_p の関係

体積収縮が生じにくく、繊維内部に密度分布が生じ易いことを示している。このために炭素化温度 800 ℃ 付近でボイドが生成したと考えられる。ボイドサイズが炭素化処理温度 800 ℃ で急激に上昇し 1000 ℃ 以上の処理温度で変化が小さいことは、炭素化温度が変化しても Lc がほぼ一定であることと関係する。すなわちボイドは主として Lc によって決まる構造の粗さに見合ったサイズをとると考えられる。

6-4-4　　無秩序領域

炭素繊維が結晶子、無秩序領域ならびにミクロボイドの 3 相から成るとすると図6-16 および図6-22 にそれぞれ示した結晶子の体積分率 v_c およびミクロボイドの体積分率 v_p から無秩序領域の体積分率 v_a が次式によって計算される。

$$v_a = 1 - v_c - v_p \tag{6-2}$$

このようにして求めた無秩序領域の体積分率を炭素化温度の関数として図6-23 に示す。炭素化温度の上昇に伴い無秩序領域の体積分率が減少するが、ここでも炭素化温度 800 ℃ 付近を境に変化の様相が異なっている。

ミクロボイドの密度を 0 、繊維密度を ρ_f、 d_{002} および d_{10} から計算される結晶密度を ρ_c とすると、無秩序領域の密度 ρ_a は次式で与えられる。

$$\rho_a = \frac{\rho_f - \rho_c v_c}{v_a} \tag{6-3}$$

このようにして求めた無秩序領域の密度 ρ_a を炭素化処理温度の関数として図6-24 に示す。炭素化温度が脱窒素による平面構造の生ずる処理温度 800 ℃ に達すると無秩序領域の密度が急激に増加することがわかる。

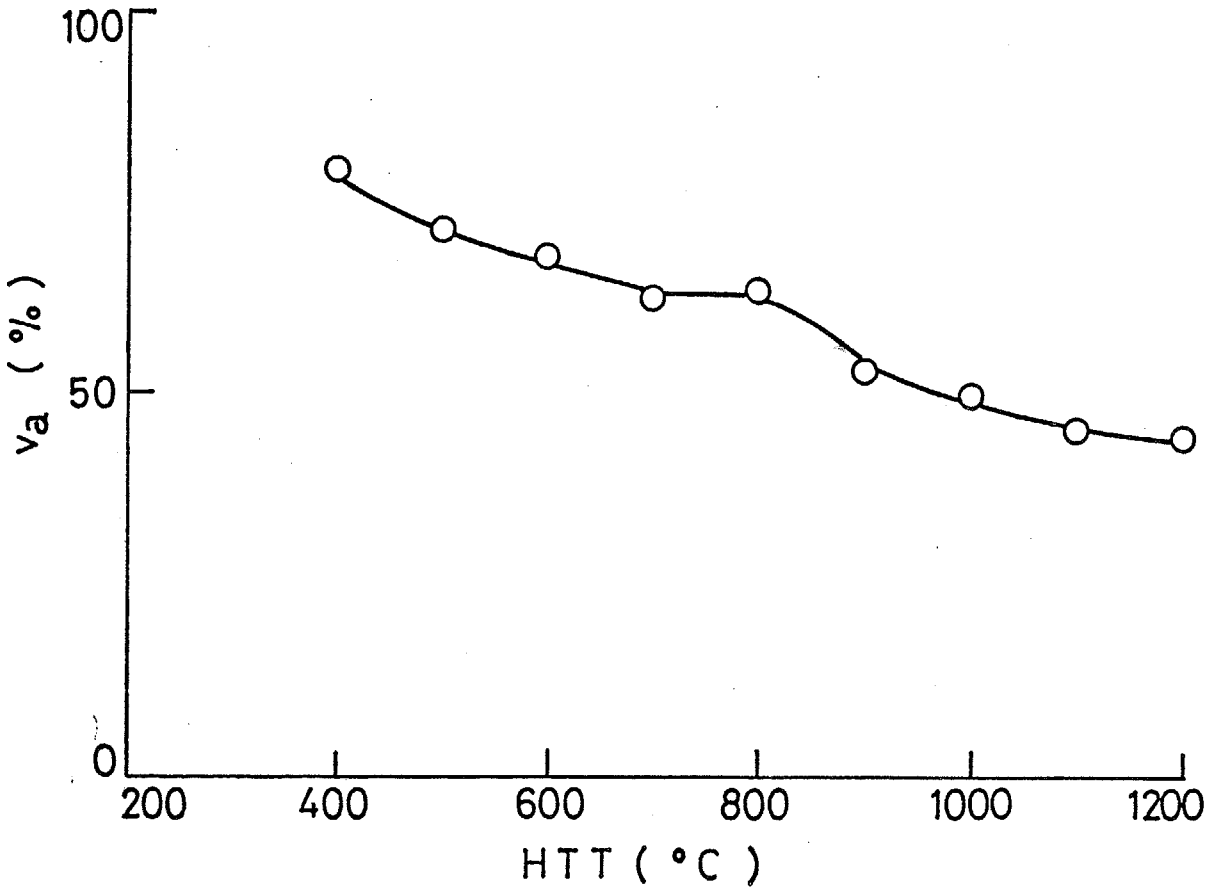


図6-23　炭素化温度(HTT)に対する無秩序領域の体積分率 v_a の関係

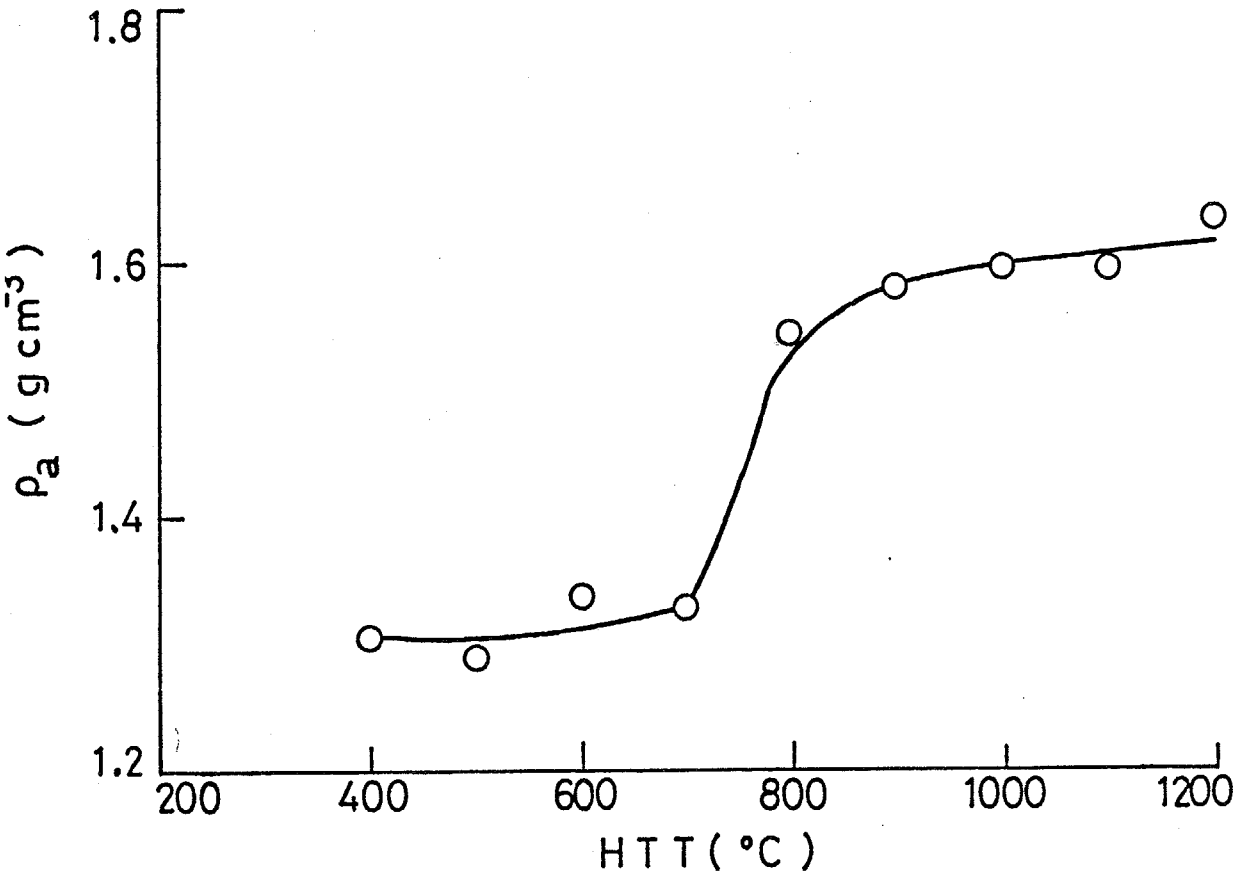


図6-24　炭素化温度(HTT)に対する無秩序領域の密度 ρ_a の関係

6-4-5　　密度および断面積

浮沈法によって求めた炭素繊維の密度 ρ_f を炭素化温度の関数として図6-25に示す。炭素化温度が 1000 ℃ 以下では炭素化温度の上昇に伴って密度が増大するが、1000 ℃ での密度 1.86 g/cm^3 を最大値としてこれより高温の処理では僅かに減少している。

図6-26 に密度と線密度から求めた炭素繊維単繊維の断面積を炭素化温度の関数として示す。炭素繊維の断面積は炭素化過程に於ける密度増加に伴う体積収縮ならびに、ガス状分解物の生成に基づく質量損失を反映して変化する。断面積は炭素化温度を上昇するにつれて減少するが、その変化は約 600 ℃ までの温度域に於いて比較的大きく、炭素化温度が上昇しボイドが生じる温度域に達すると断面積の変化は小さくなる。

6-4-6　　力学物性

種々の熱処理温度で炭素化した繊維の引張弾性率 E を図6-27 に、また引張強度 σ_b と破断伸度 ε を図6-28 に、それぞれ炭素化温度の関数として示す。約 600 ℃ までの温度域に於いて引張弾性率は熱安定化繊維の引張弾性率 11.2 GPa と同じ程度の値を示し、また破断伸度は約 3 % と比較的高い値を示している。このことはこの温度域で形成されている構造に、分子内ないし分子間の環化にまだ参与していない線状のセグメントが存在することを示唆している。炭素化温度の上昇に伴う引張弾性率および強度の増加は約 700 ℃ より高温で顕著である。この温度域に於ける引張弾性率および強度の増加は網状構造の発現に基づくといえる。

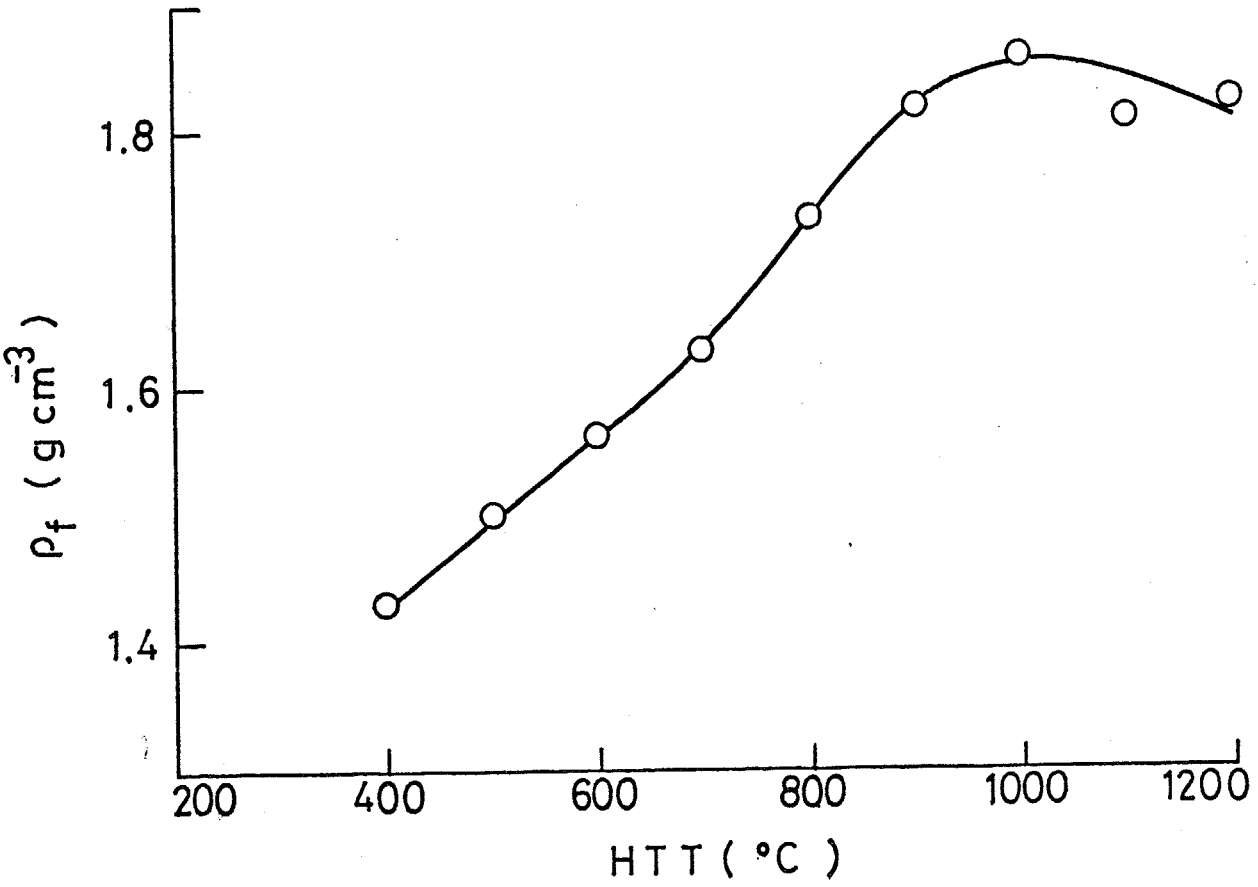


図6-25　炭素化温度(HTT)に対する繊維密度 ρ_f の関係

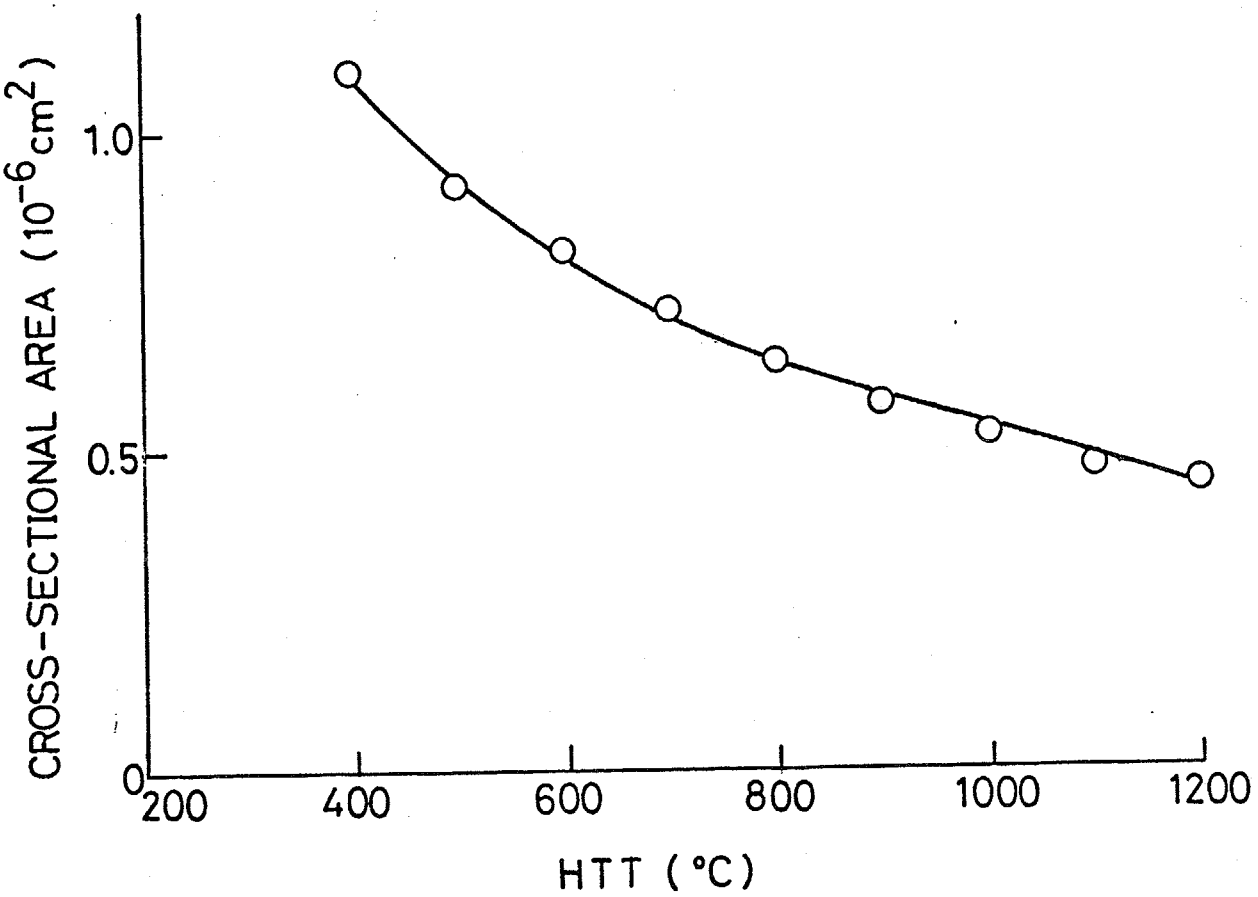


図6-26　炭素化温度(HTT)に対する単繊維断面積の関係

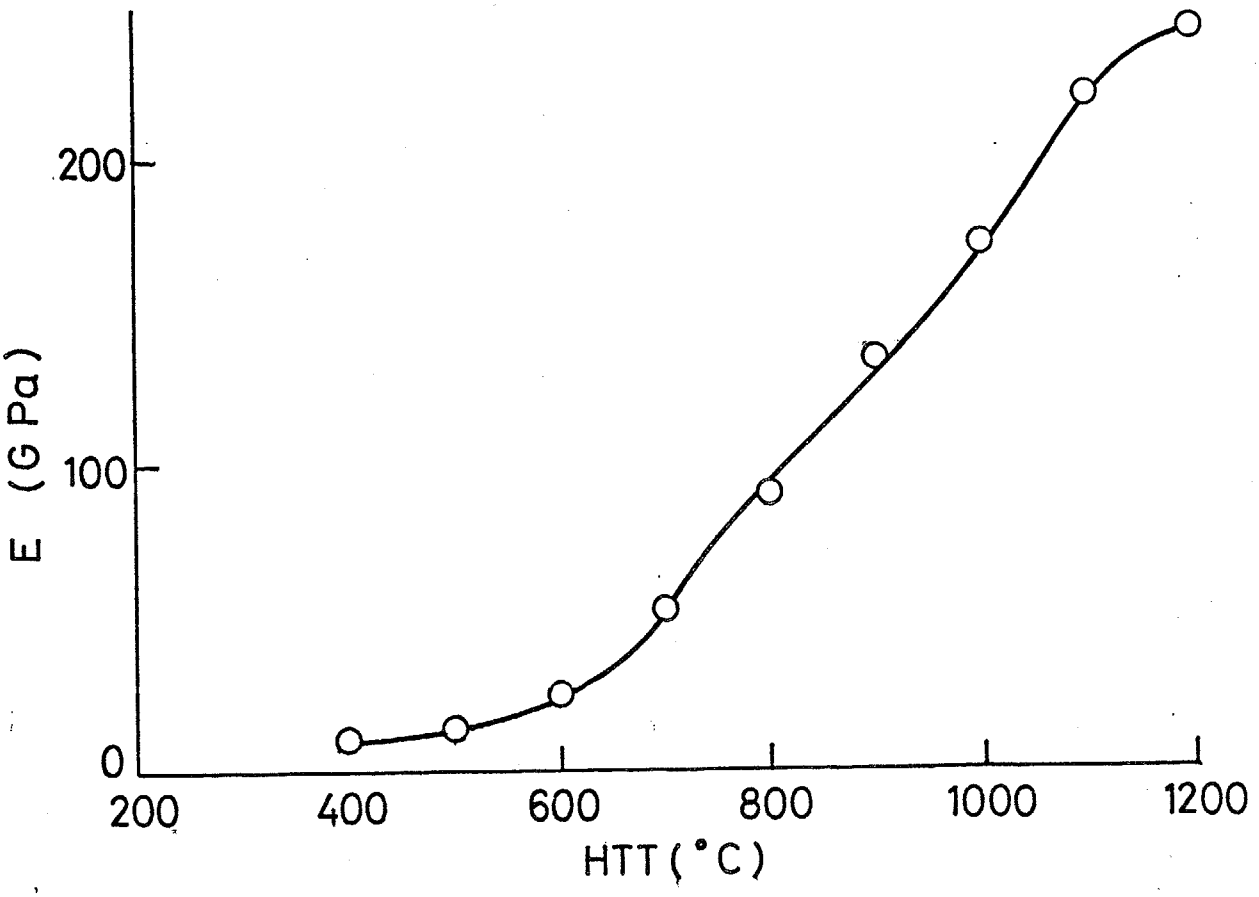


図6-27　炭素化温度(HTT)に対する引張弾性率 E の関係

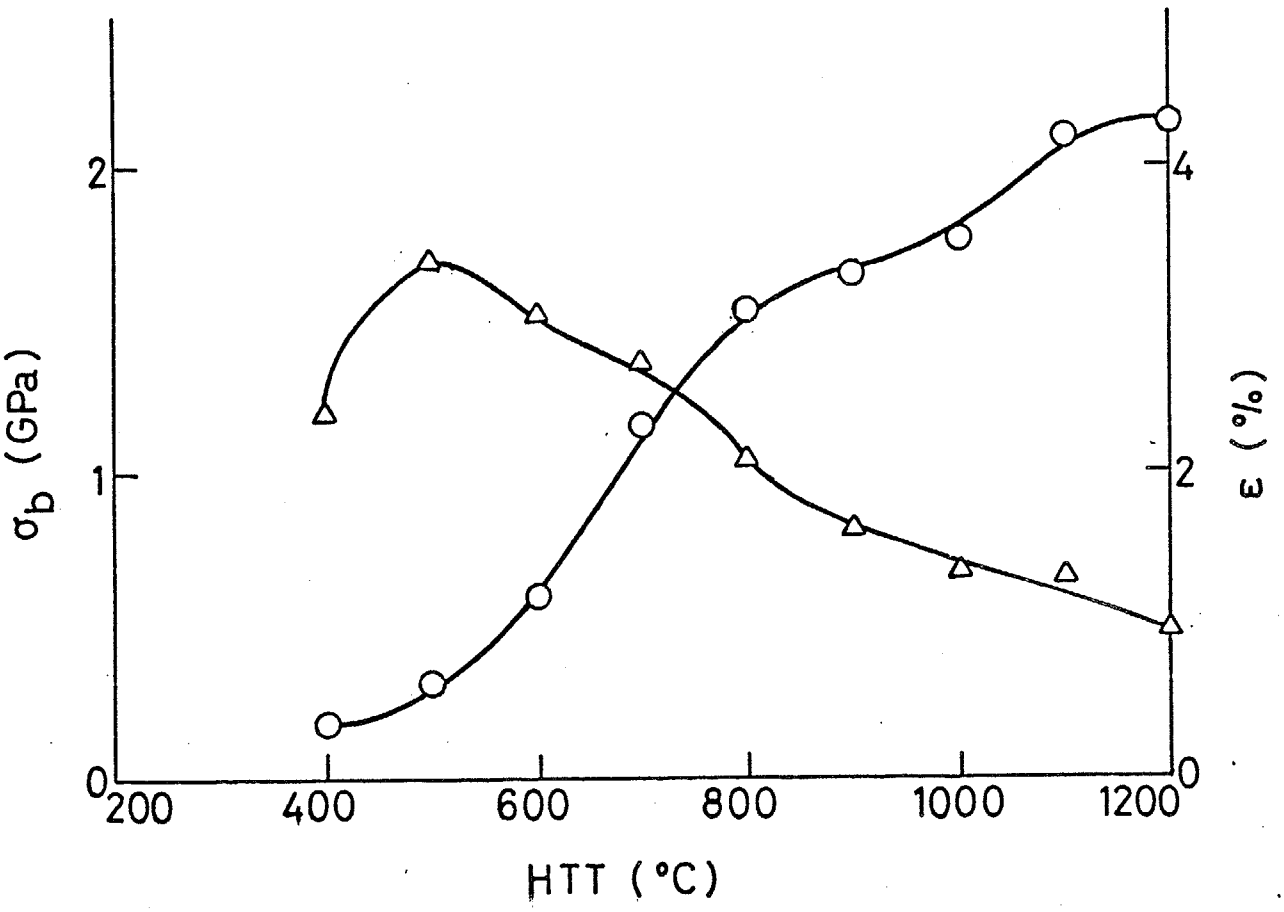


図6-28　炭素化温度(HTT)に対する引張強度 σ_b および破断伸度 ε の関係

6-5　炭素繊維の構造と力学物性に及ぼす炭素化時間の影響

6-5-1　結晶

炭素化温度 1200 ℃ に於いて処理時間を 1～8 min の範囲で変化させて得た炭素繊維の広角X線回折から求めた格子間隔 d_{10}、面間隔 d_{002}、網面の広さ $La_{\parallel}$、積層厚 Lc、および実用配向度 f をそれぞれ図6-29～図6-33 に示す。

炭素化時間の変化に対する d_{10}、d_{002}、および Lc の変化はほとんどない。また $La_{\parallel}$ および f は炭素化時間の増加に伴い増加する傾向にあるが、その変化は極くわずかである。

6-5-2　ボイド

図6-34～図6-37 には小角X線散乱から求めたボイドサイズ S_3、R_3、ℓ_2 および ℓ_3 を炭素化時間の関数として示す。

S_3 および R_3 の実測値から断面サイズ分布モデルに従い ℓ_2 と ℓ_3 の値が計算される。このようにして計算した ℓ_2 の値を図6-36 に実測値と比較して示す。両者が良く一致することから炭素化時間を変化させて得た炭素繊維内のボイドには断面サイズ分布モデルを適用し得ることがわかる。ℓ_3 の計算値を炭素化時間に対して図6-38 に示す。図6-34～図6-36 より、S_3、R_3、および ℓ_2 の実測値は炭素化時間が長くなるにつれて減少するが、ℓ_3 の計算値はほぼ一定で変化しない。S_3、R_3、および ℓ_2 はボイド内のより大きな断面が強調された量であるのに対して、ℓ_3 の計算値はボイドの平均的な厚さを示す量である。炭素化時間が増加したときに、ℓ_3 の計算値が一定であるにもかかわらず S_3、R_3、および ℓ_2 の実測値が減少することは、ボイドの平均値は一定であるがボイドの平均値よりも大きなサイズのボイドの割合が減ったことを意味している。すなわち、炭素化時間が増加すると平均的なサイズのボイドが新たに生じ、このために平均的なサイズよりも大きいボイドおよび小さいボイドの相対的な割合が減少すると推定される。炭素化時間が増加しても結晶子の積層厚 Lc が変化しないことならびに平均的なサイズ

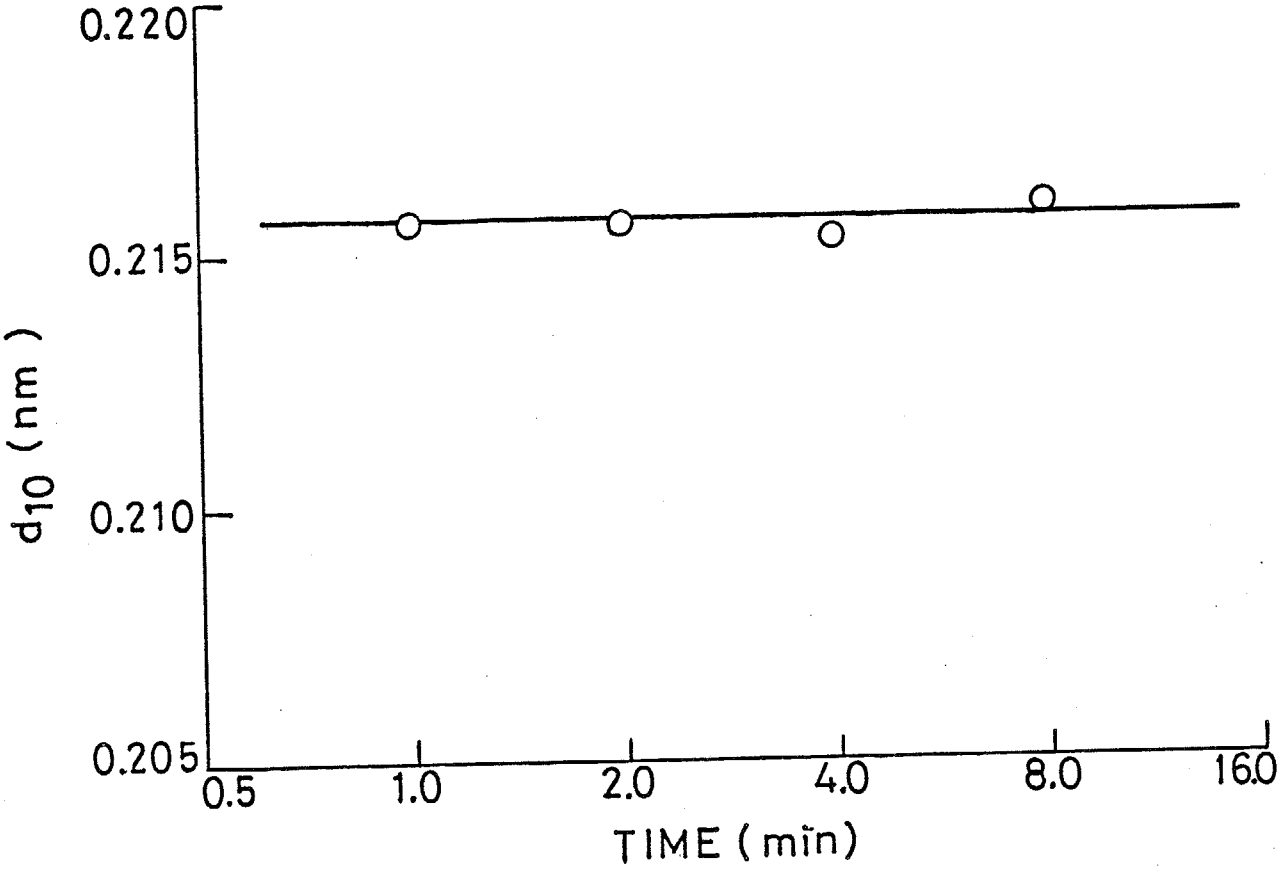


図6-29　炭素化時間に対する炭素網面の格子間隔 d_{10} の関係

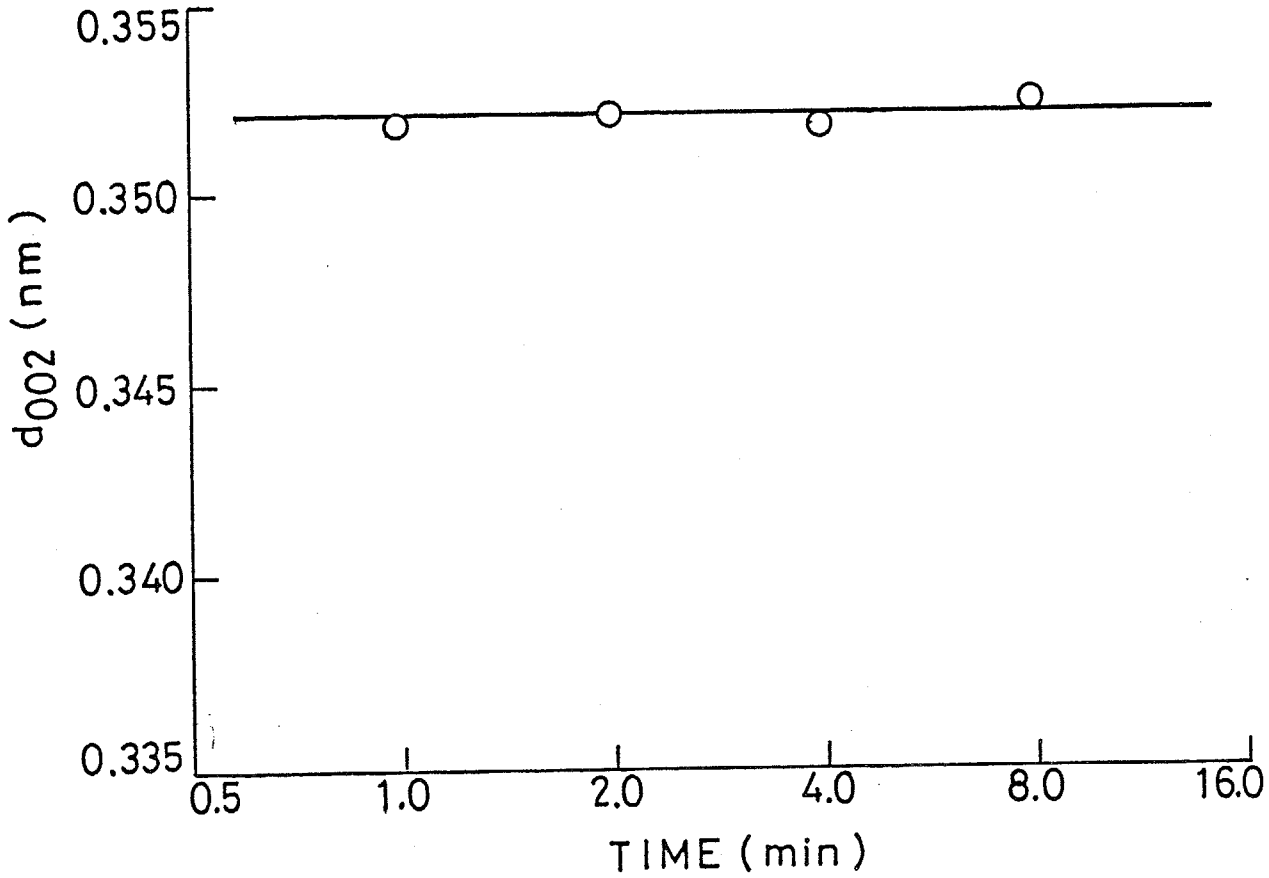


図6-30　炭素化時間に対する炭素網面の面間隔 d_{002} の関係

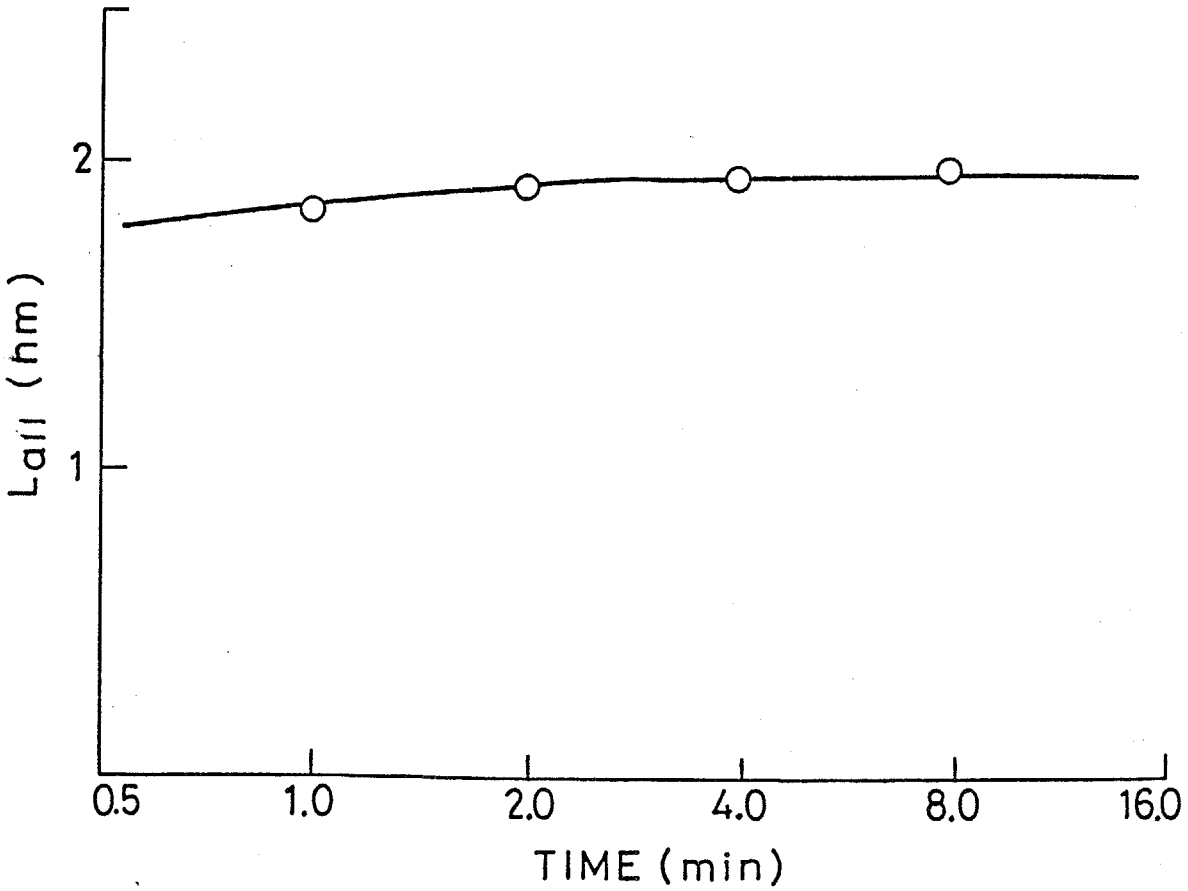


図6-31　炭素化時間に対する繊維軸方向の炭素網面の広さ $L_{a\,//}$ の関係

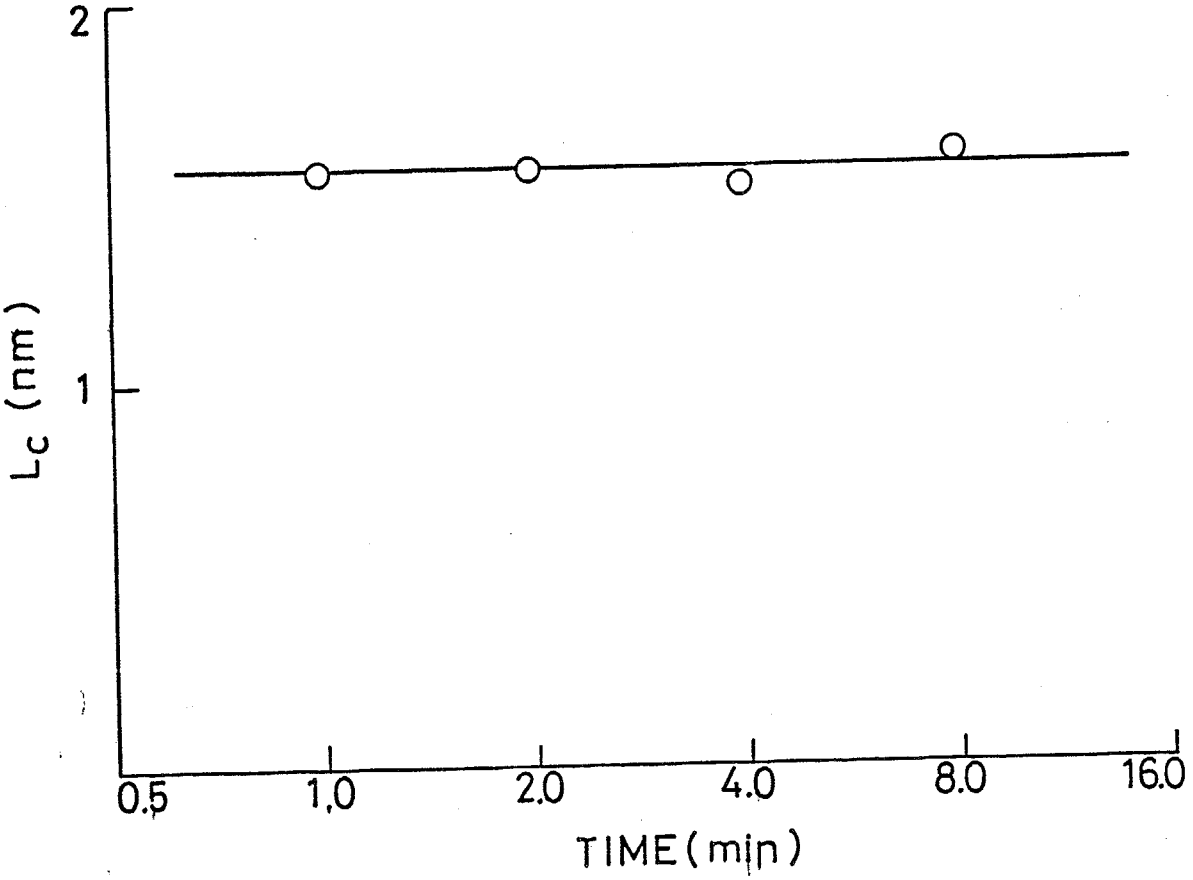


図6-32　炭素化時間に対する結晶子の積層厚 L_c の関係

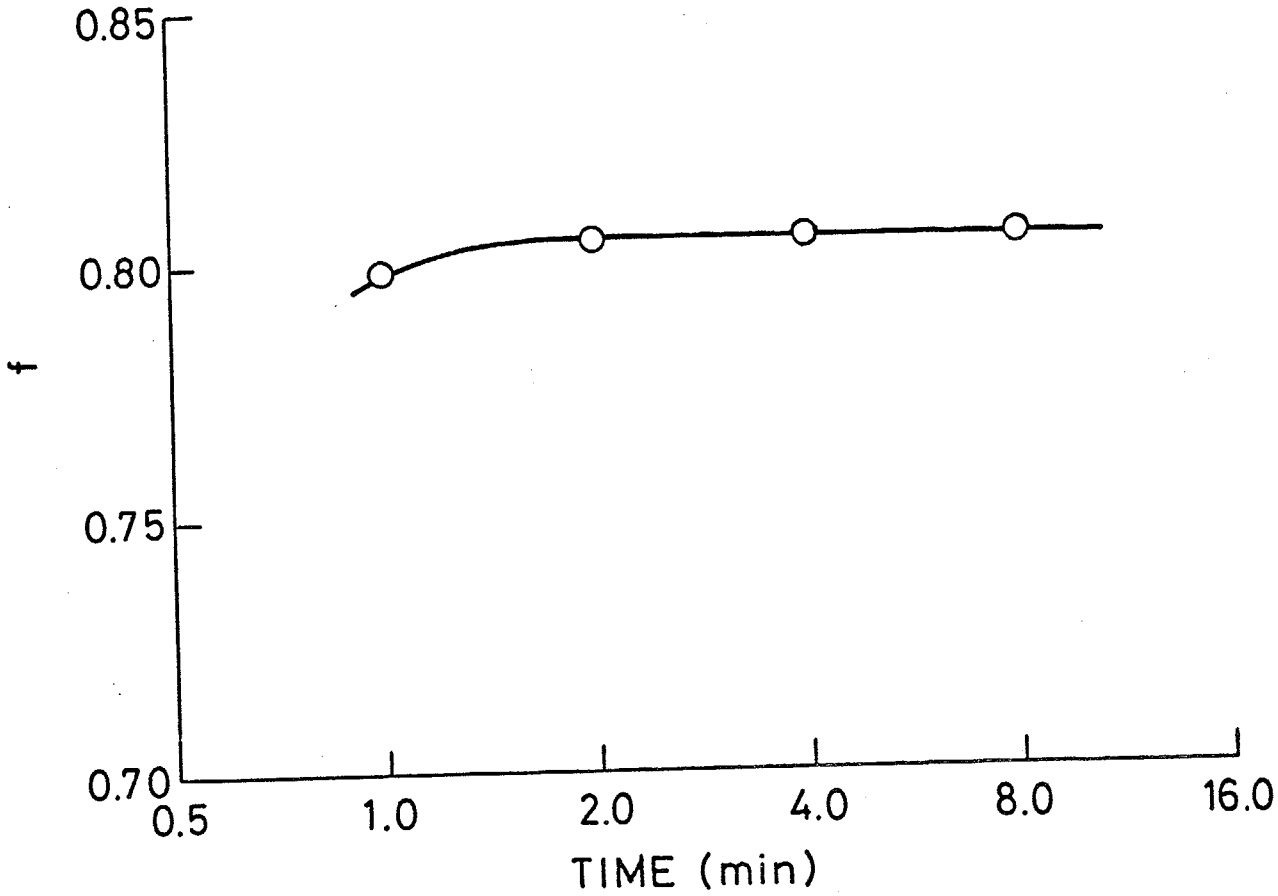


図6-33　炭素化時間に対する結晶子の実用配向度 f の関係

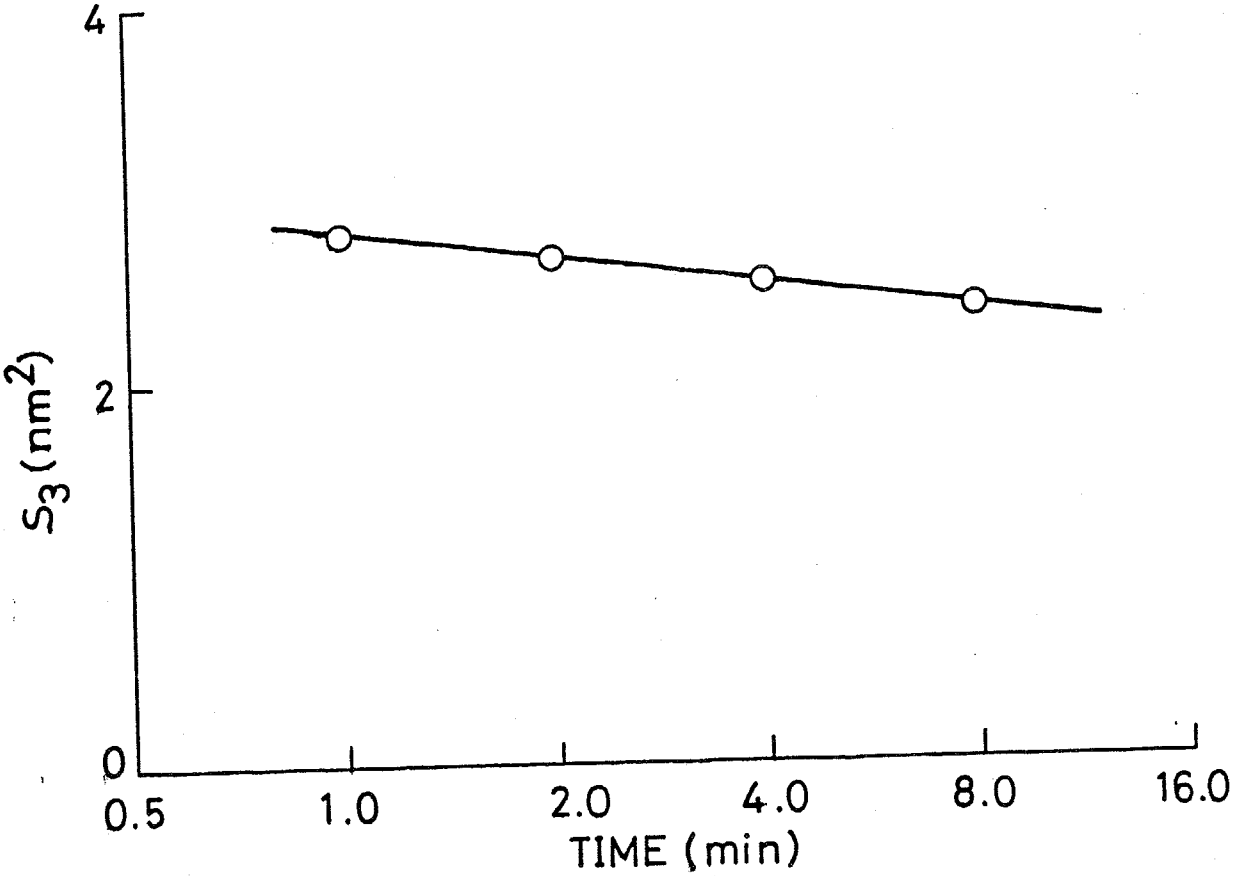


図6-34　炭素化時間に対するボイド断面の平均面積 S_3 の関係

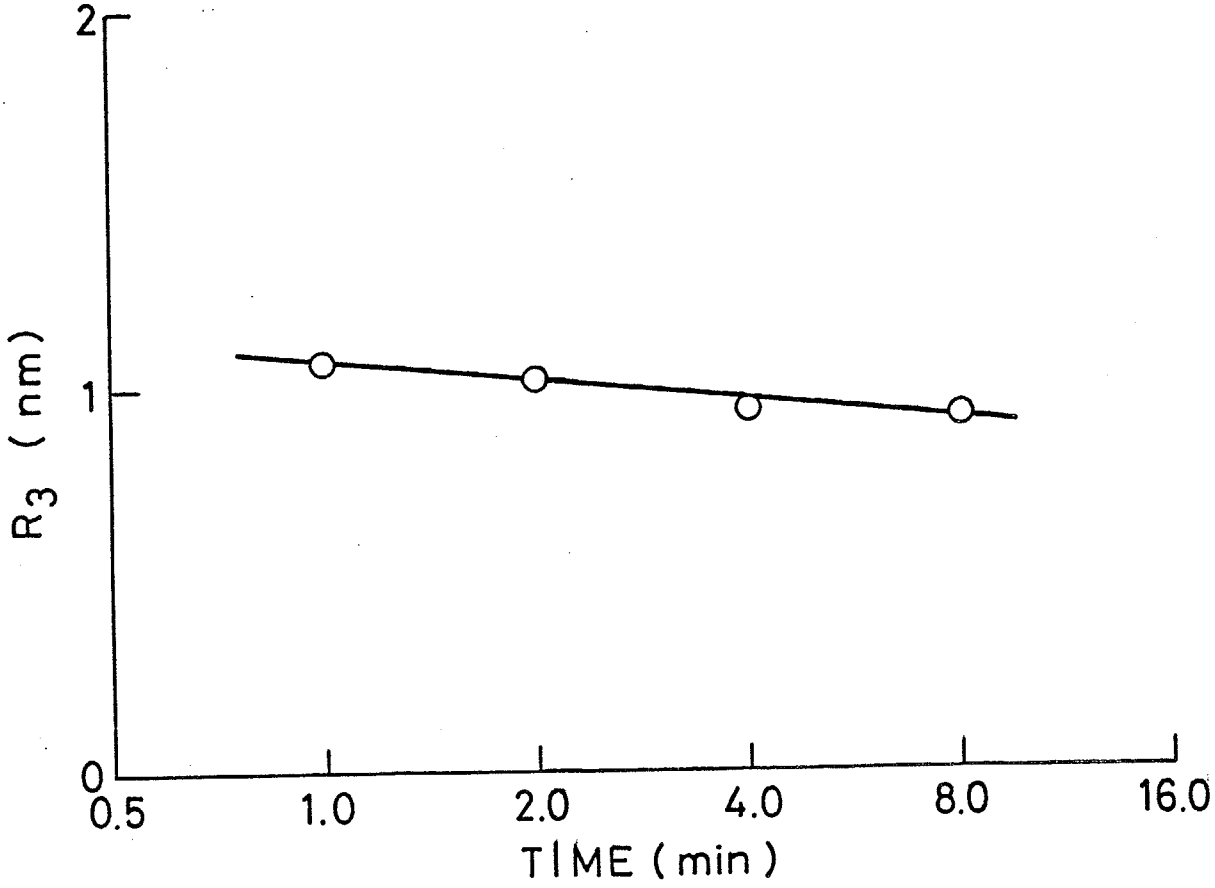


図6-35　炭素化時間に対するボイド断面の平均慣性半径 R_3 の関係

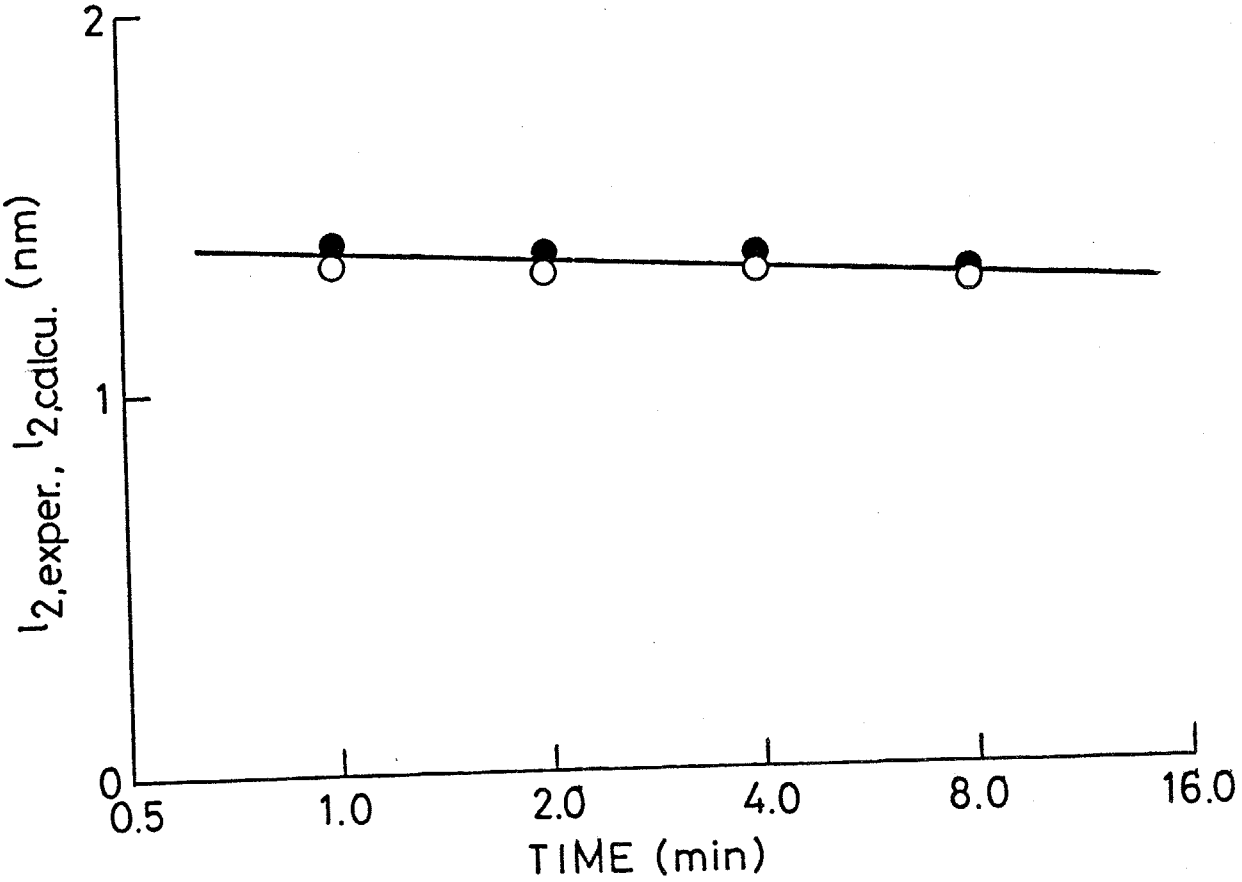


図6-36　炭素化時間に対するボイド断面の平均の長さ l_2 の実測値(○)と計算値(●)の関係

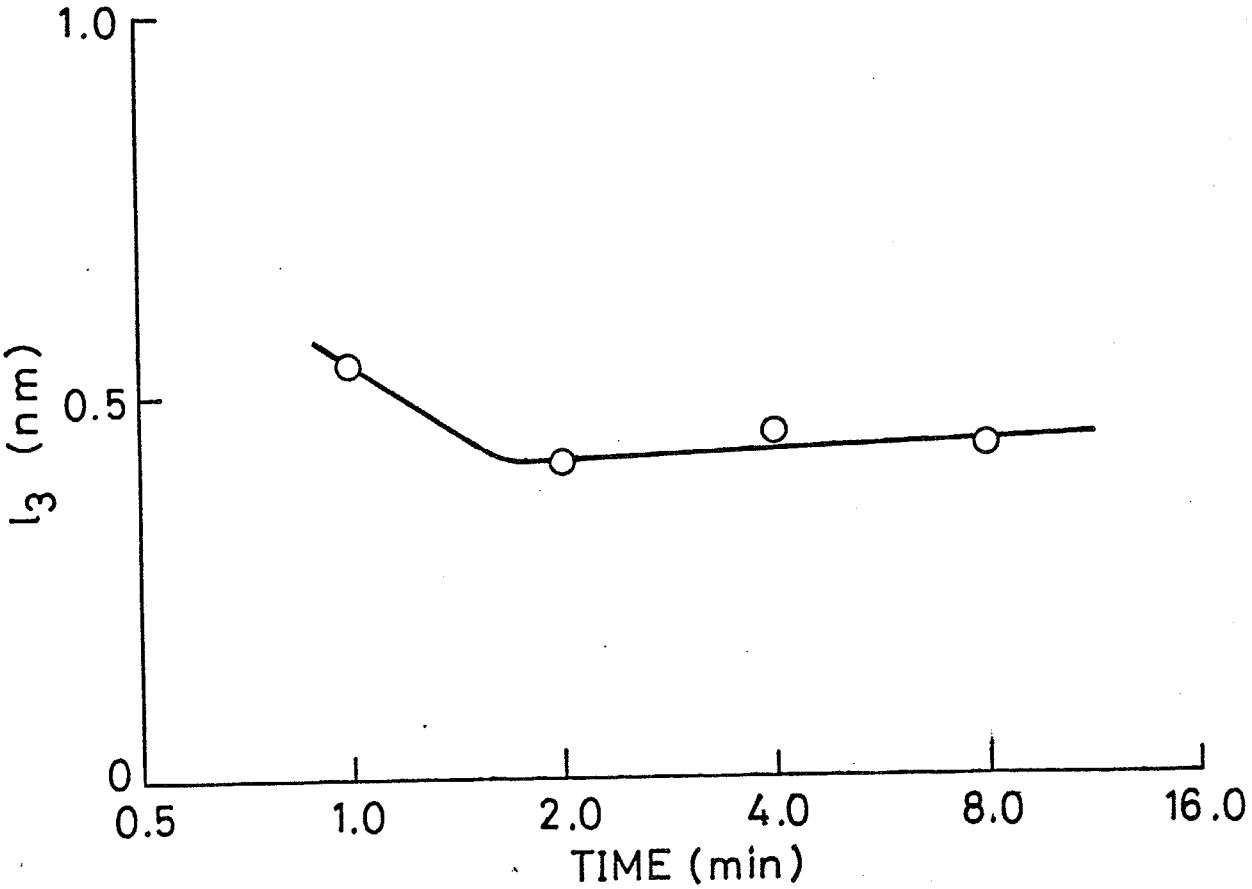


図6-37　炭素化時間に対する実測されたボイド断面の平均厚さ l_3 の関係

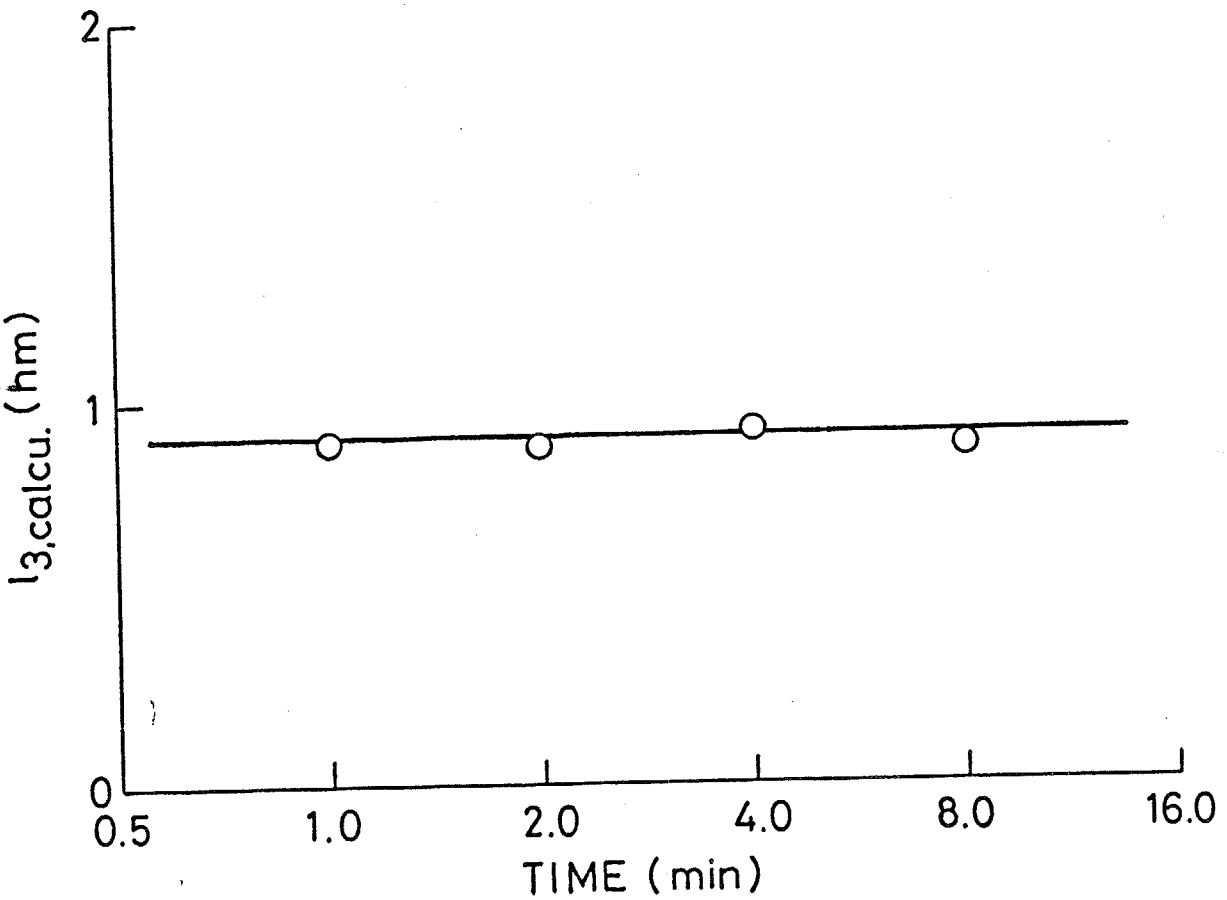


図6-38　炭素化時間に対する計算によって求められたボイド断面の平均厚さ l_3 の関係

のボイドが新たに生ずることを考えると、ボイドのサイズは主に Lc の大きさによって決まると言える。

ℓ_3 の実測値と計算値の比が 1 以下である場合にはボイド内部に何らかの物質が存在していることを意味しており、この比が 1 に近付くにつれてボイドが真の空孔に近付くことを意味している。ℓ_3 の計算値に対する実測値の比を図6-39に炭素化時間の関数として示す。ℓ_3 の実測値と計算値の比は炭素化時間 1 min のときに一段と大きく、炭素化時間 2 min になると急に減少し、それ以上に炭素化時間が長くなると、僅かに増加する。

ところで炭素化時間の調節は、炭素化炉の繊維の供給ローラと捲き取りローラの速度を変化させて行った。このため、炭素化時間が短い場合には炉内での繊維の移動速度が速く、試料が炉に供給されてから所定の温度を持つ領域に到達するまでの時間が短い。従って、試料が急激な速度で昇温されることになり、このことに基づいて炭素化時間 1 min により得られた炭素繊維のボイド内の状態はそれよりも長い処理によって得られた炭素繊維と比べて特異な様相を示したと考えられる。

6-5-3　　構造要素の分率および密度

図6-40、図6-41 および図6-42 にそれぞれ結晶子の体積分率 v_c、無秩序領域の体積分率 v_a およびボイドの体積分率 v_p を炭素化時間の関数として示す。

炭素化時間の増加に伴って、v_c および v_p は増加するが v_a は減少する。つまり、炭素化時間が長くなると無秩序領域が結晶子およびボイドに転化したと言える。

炭素繊維の密度 ρ_f を炭素化時間の関数として図6-43 に示す。炭素化時間が増加すると得られる繊維の密度は減少する。

6-5-4　　断面積および力学物性

密度と線密度から計算した炭素繊維の断面積を図6-44 に示す。炭素繊維の断

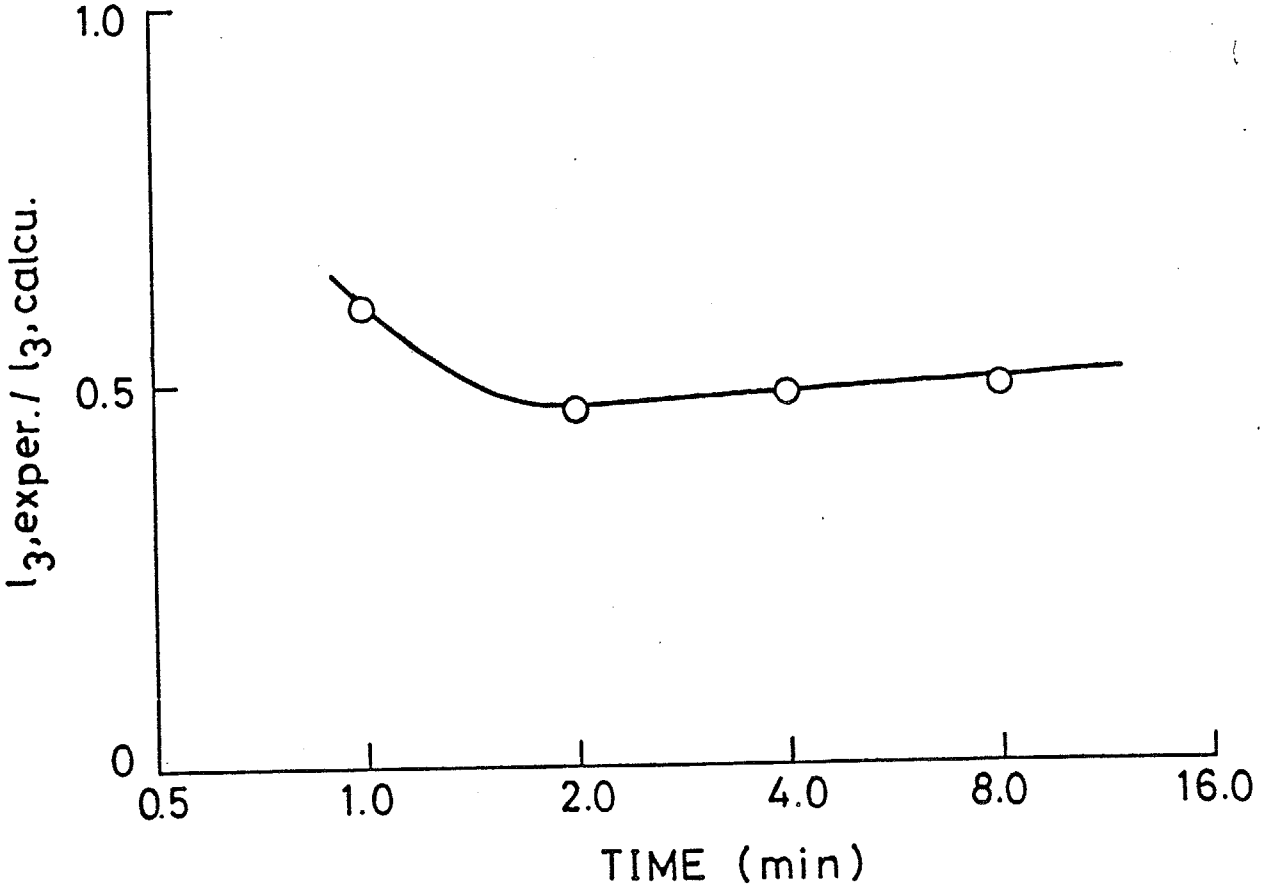


図6-39　炭素化時間に対するボイド断面の平均厚さ l_3 の実測値と計算値の比率の関係

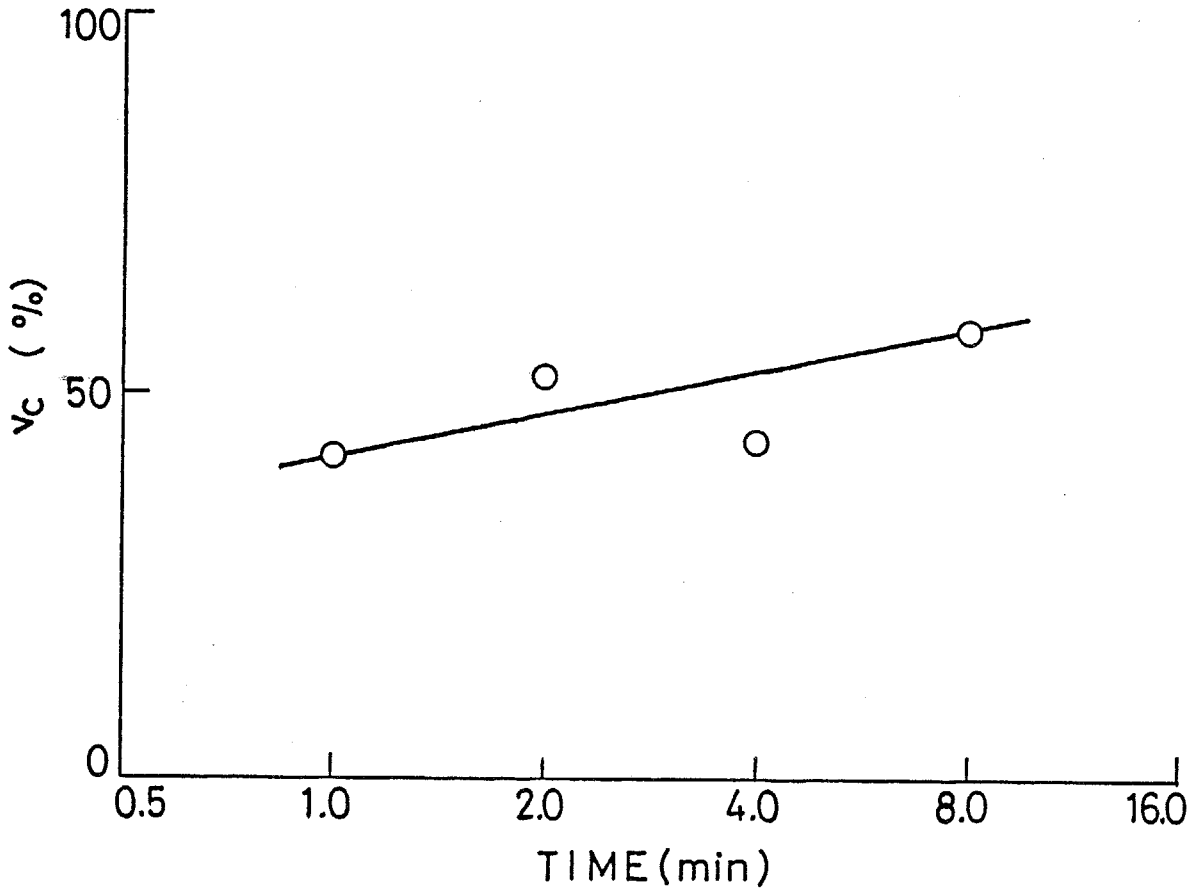


図6-40　炭素化時間に対する結晶子の体積分率 v_c の関係

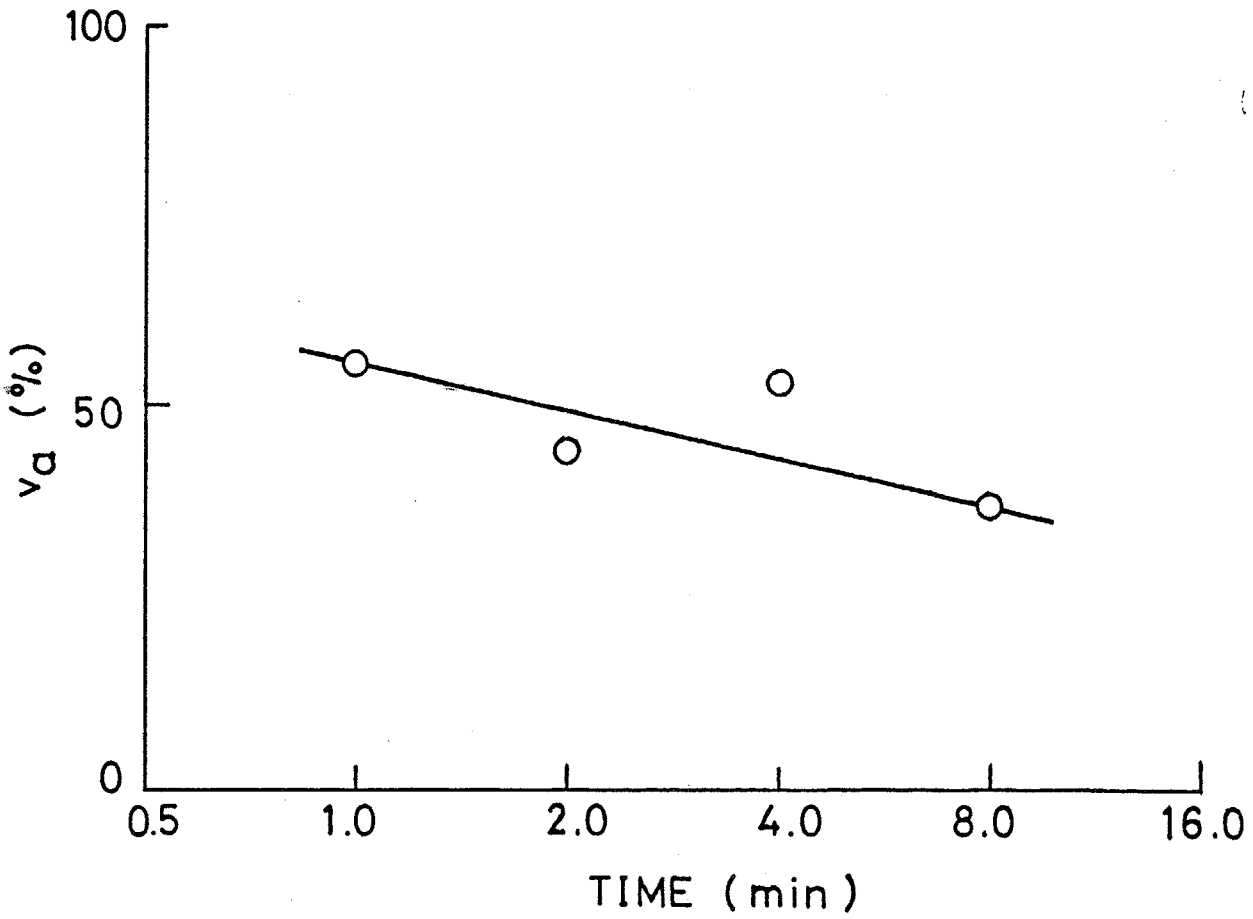


図6-41　炭素化時間に対する無秩序領域の体積分率 v_a の関係

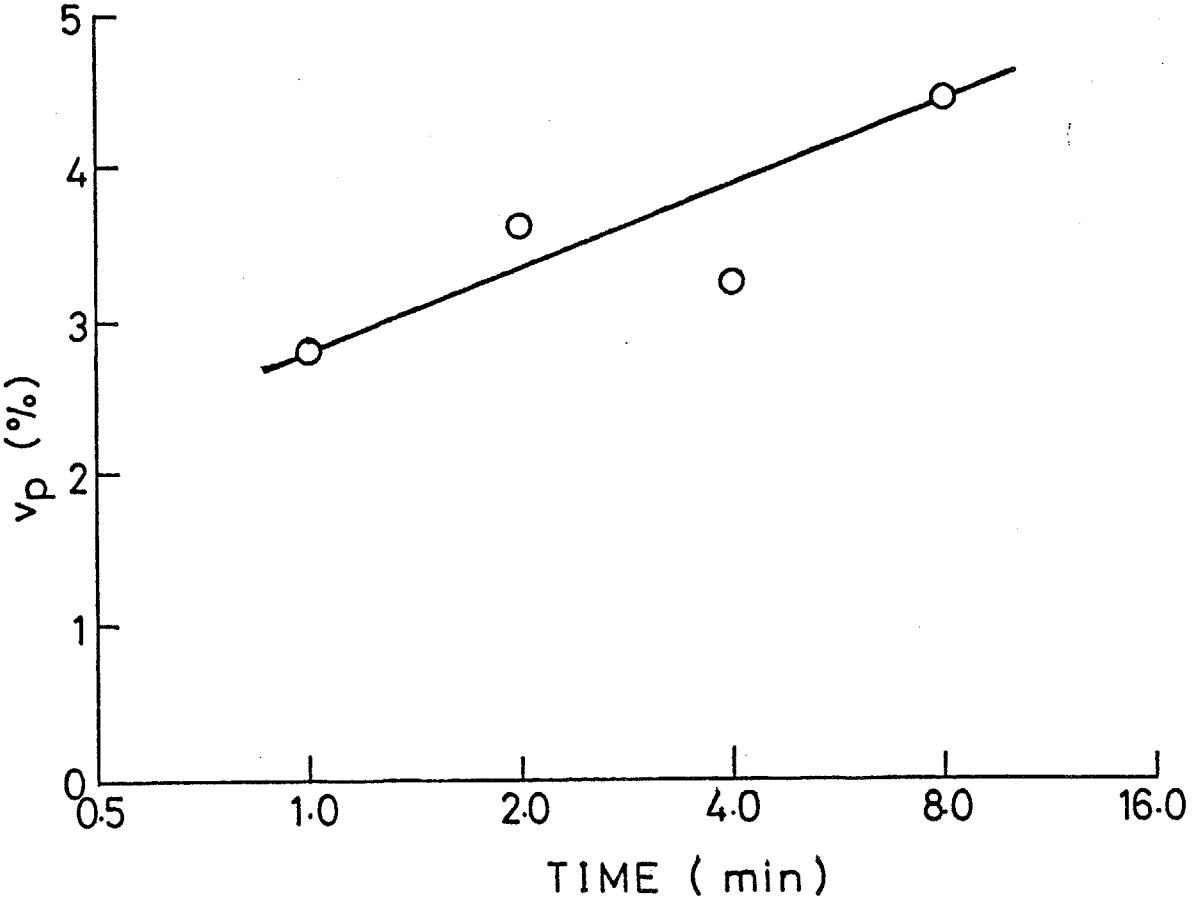


図6-42　炭素化時間に対するボイドの体積分率 v_p の関係

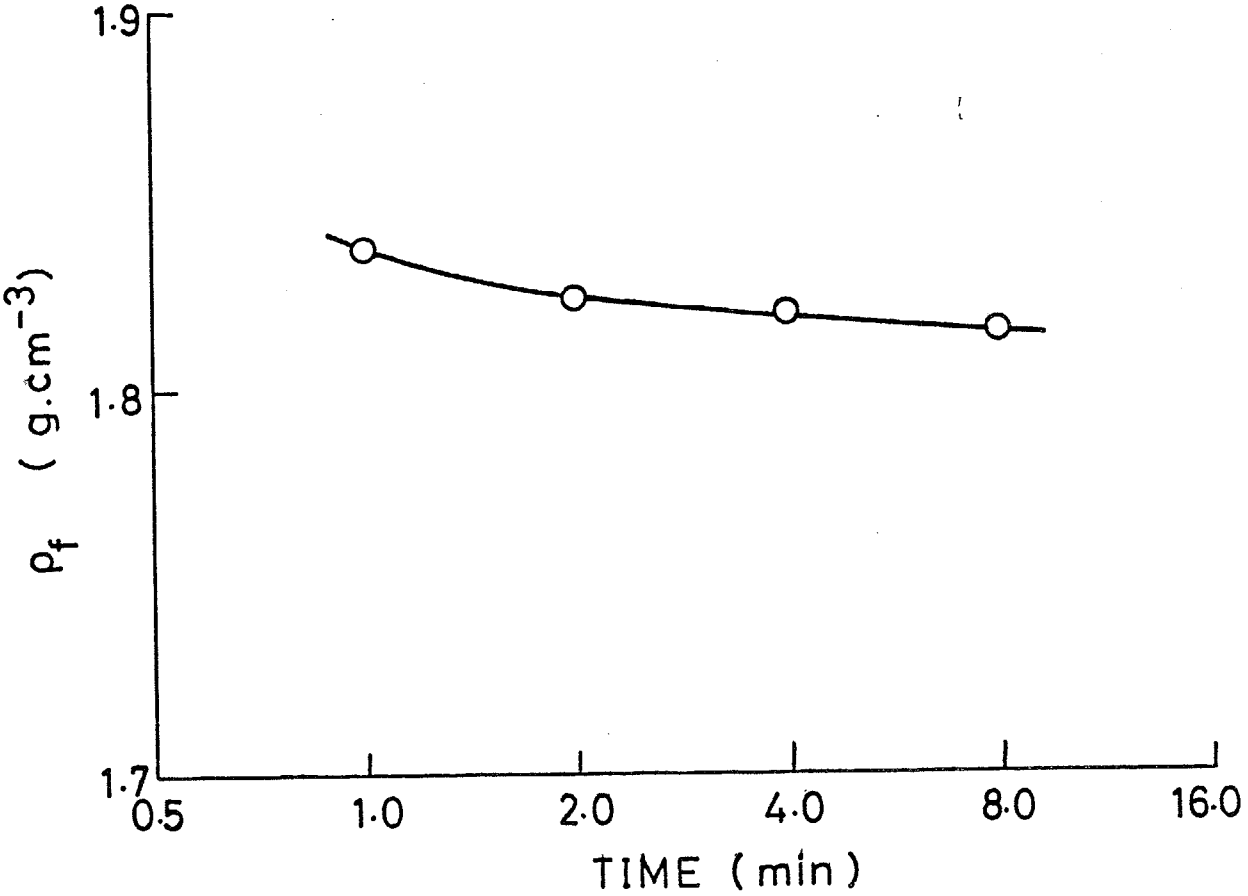


図6-43　炭素化時間に対する繊維密度 ρ_f の関係

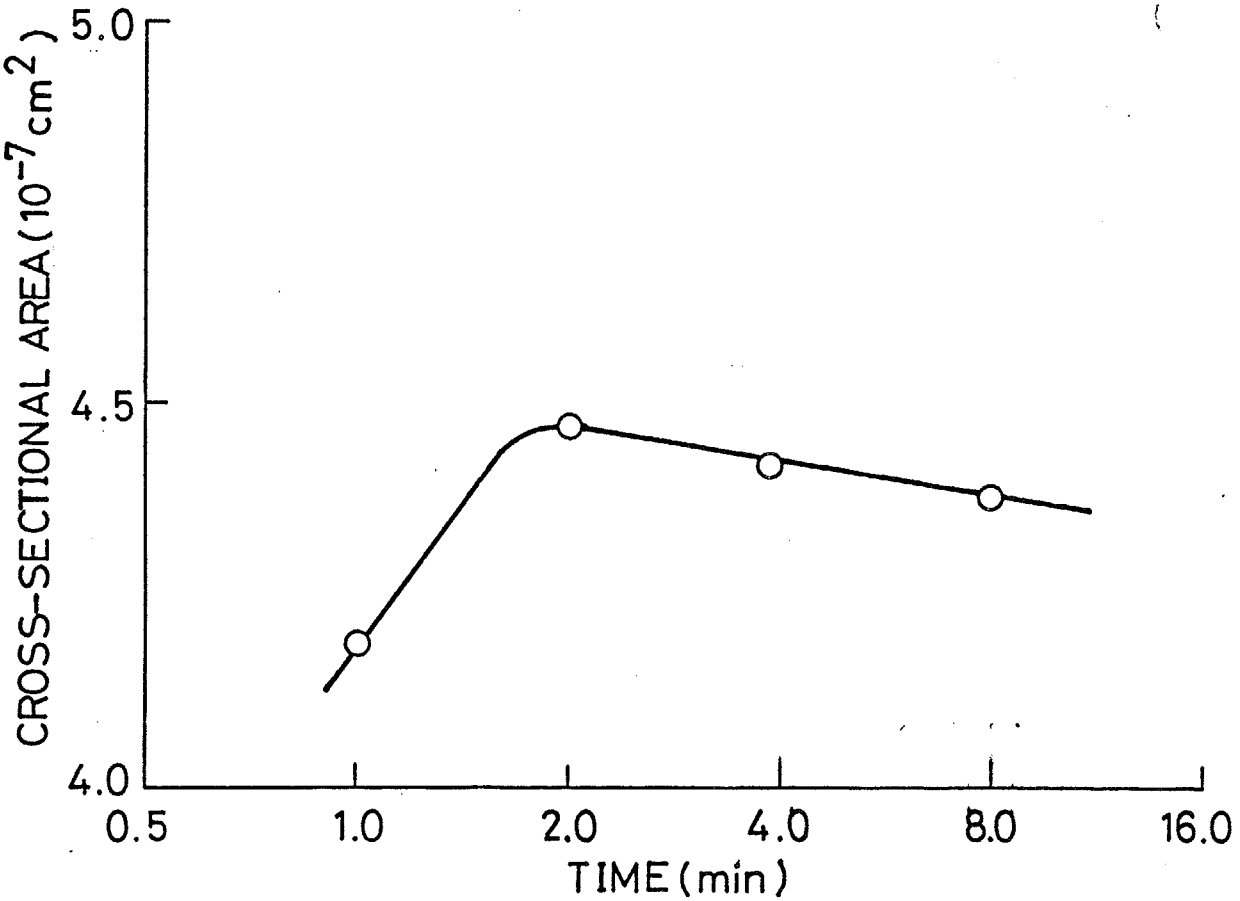


図6-44　炭素化時間に対する単繊維断面積の関係

面積は炭素化時間 2 min 以上では処理時間の増加に伴い低下するが、炭素化時間 1 min の繊維はこれらの繊維と比べて著しく断面積が小さい。これは、炭素化時間 1 min の繊維は急激な昇温を受けているためであると推定される。

炭素化温度 1200 ℃ に於ける処理時間の変化に伴う引張弾性率 E および引張強度 σ_b の変化をそれぞれ図6-45 および図6-46 に示した。炭素化時間の増加に伴い引張弾性率は上昇するが、引張強度は低下する。

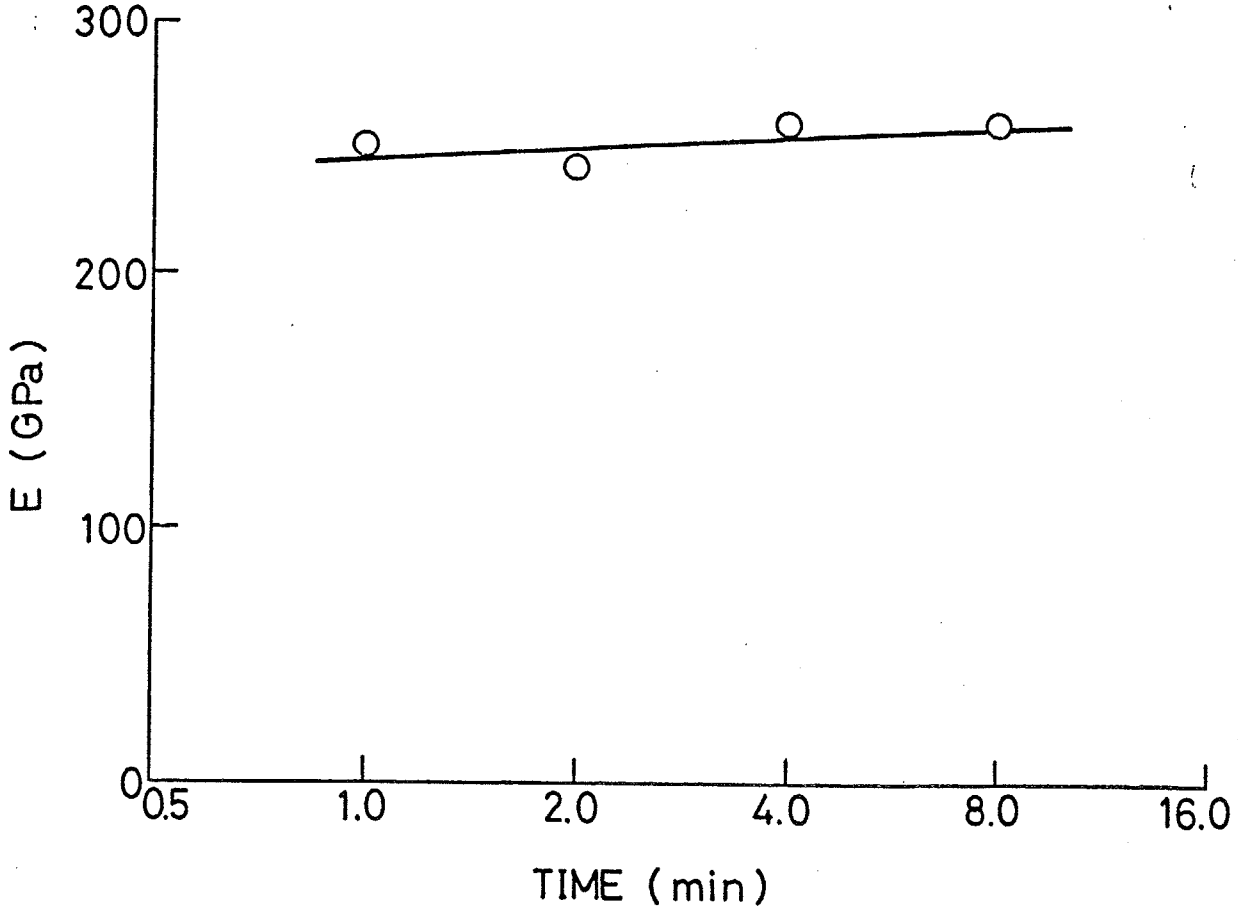


図6-45　炭素化時間に対する繊維の引張弾性率 E の関係

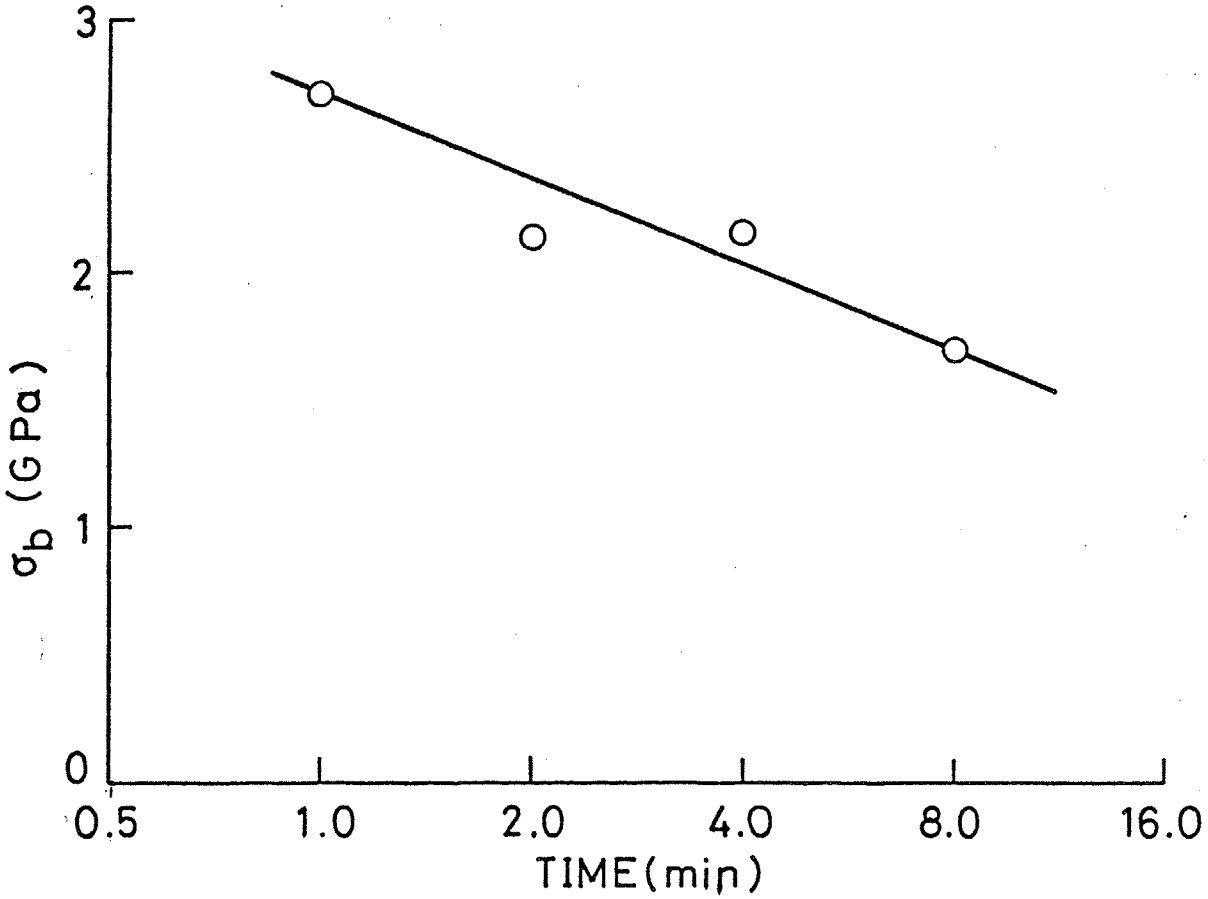


図6-46　炭素化時間に対する繊維の引張強度 σb の関係

6-6　炭素繊維の構造と力学物性に及ぼす熱安定化条件の影響

6-6-1　熱安定化処理条件の異なる炭素繊維の構造

6-6-1-1　結晶

6－3で試料として用いた、種々の条件で熱安定化した PAN 繊維を 1200 ℃で 4 min 間炭素化して炭素繊維を試作した。これらの炭素繊維に対する広角X線回折により求めた炭素網面内の格子間隔 d_{10} 、炭素網面の面間隔 d_{002} 、繊維軸方向の網面の広さ $La_{\parallel}$ および結晶子の配向度 f を積層厚 Lc の関数としてそれぞれ図6-47～図6-50 に示す。

それぞれの炭素網面の構造は Lc には依存せず黒鉛結晶のものと近い構造をとっているが、炭素網面面間隔は Lc の増加に伴い減少する。 Lc の増加に対する $La_{\parallel}$ の変化はほとんどないが、配向度は若干増加する傾向にある。

6-6-1-2　ボイド

小角X線散乱から求めたボイドのサイズ S_3 、R_3 、ℓ_2 および ℓ_3 の値をそれぞれ図6-51～図6-54 に積層厚 Lc の関数として示した。また、断面サイズ分布モデルに従い、 S_3 と R_3 の実測値から求めた ℓ_3 の計算値および ℓ_3 の計算値に対する ℓ_3 の実測値の比率を図6-55 および図6-56 に示した。

ボイドサイズは Lc の増加に伴って増加することがわかる。また、ボイドの内部には何らかの物質が存在し、その密度は Lc の増加とともに減少する。

6-6-1-3　構造要素の分率および密度

炭素繊維に含まれる結晶子の体積分率 v_c、無秩序領域の体積分率 v_a およびボイドの体積分率 v_p を結晶厚 Lc の関数としてそれぞれ図6-57～図6-59 に示

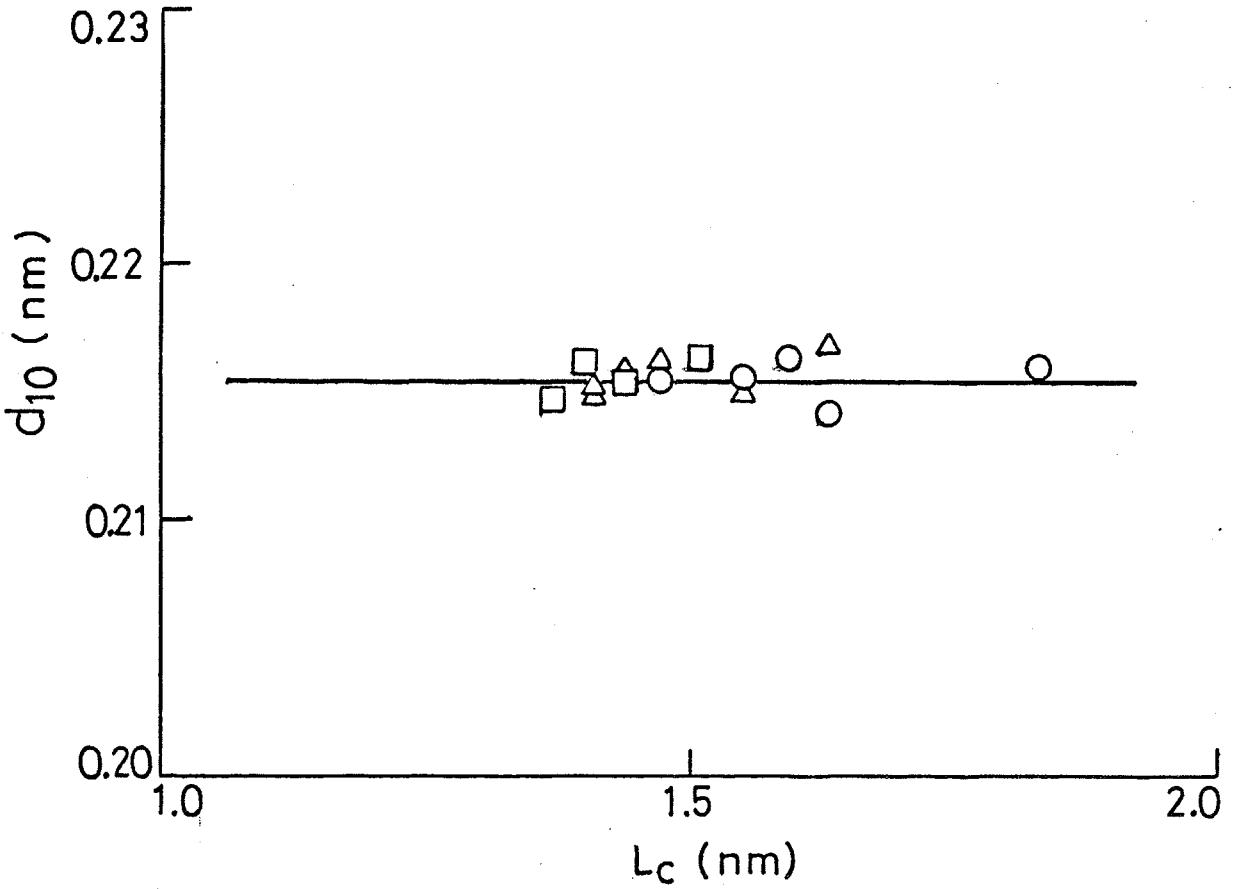


図6-47　種々の熱安定化条件で処理した PAN 繊維から得られる炭素繊維の結晶積層厚 L_c に対する炭素網面の格子間隔 d_{10} の関係;
○ 、 熱安定化処理温度　240℃
△ 、 熱安定化処理温度　255℃
□ 、 熱安定化処理温度　270℃

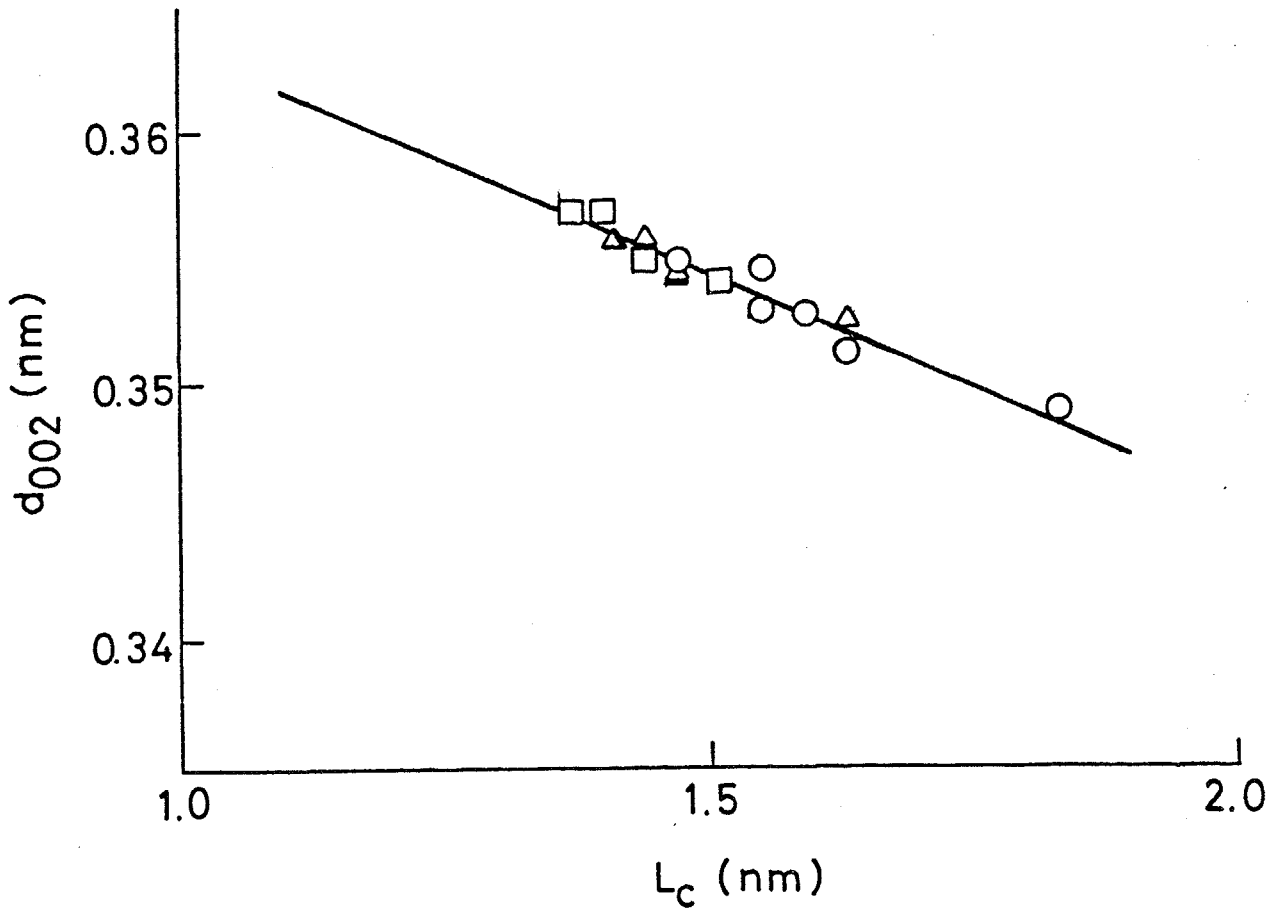


図6-48　結晶積層厚 L_c に対する炭素網面の面間隔 d_{002} の関係;
○ 、 熱安定化処理温度　240℃
△ 、 熱安定化処理温度　255℃
□ 、 熱安定化処理温度　270℃

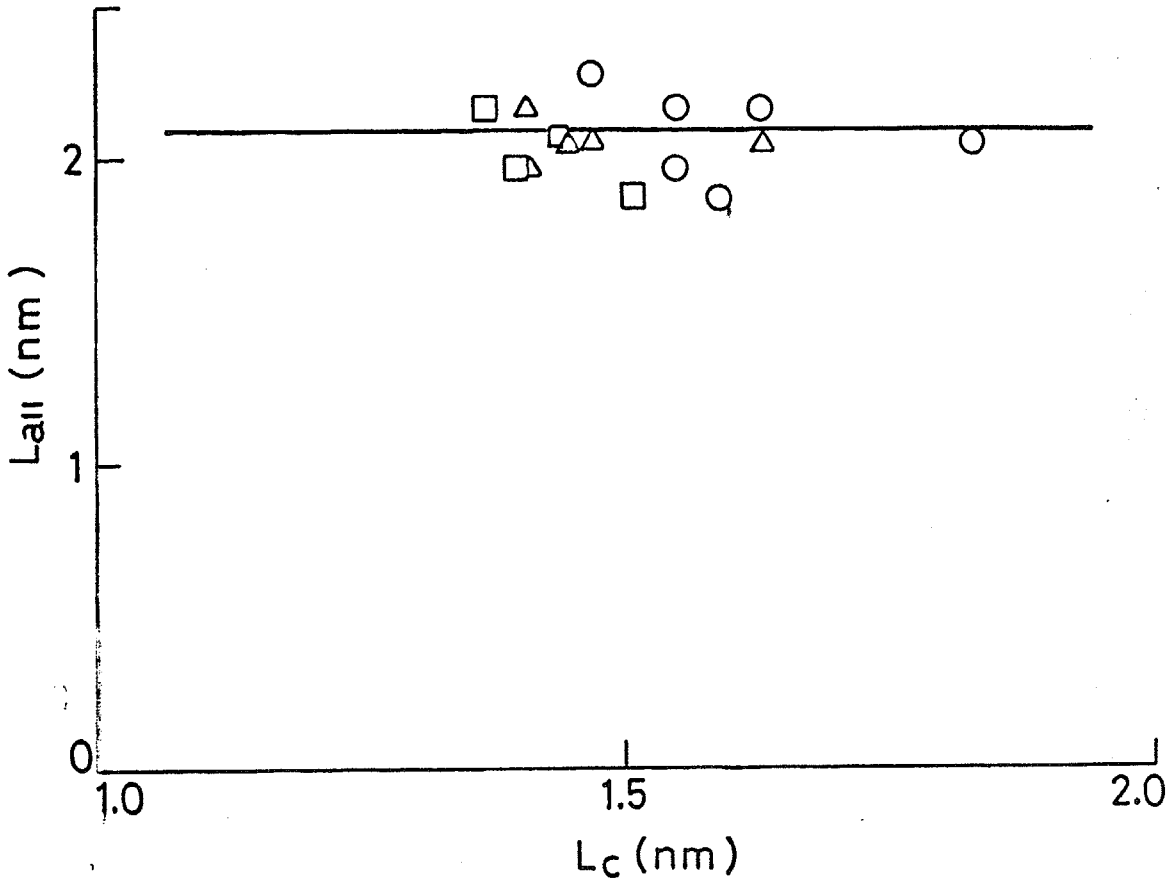


図6-49　結晶積層厚 L_c に対する繊維軸と平行な方向の炭素網面の広さ $L_{a\parallel}$ の関係;
○ 、　熱安定化処理温度　240℃
△ 、　熱安定化処理温度　255℃
□ 、　熱安定化処理温度　270℃

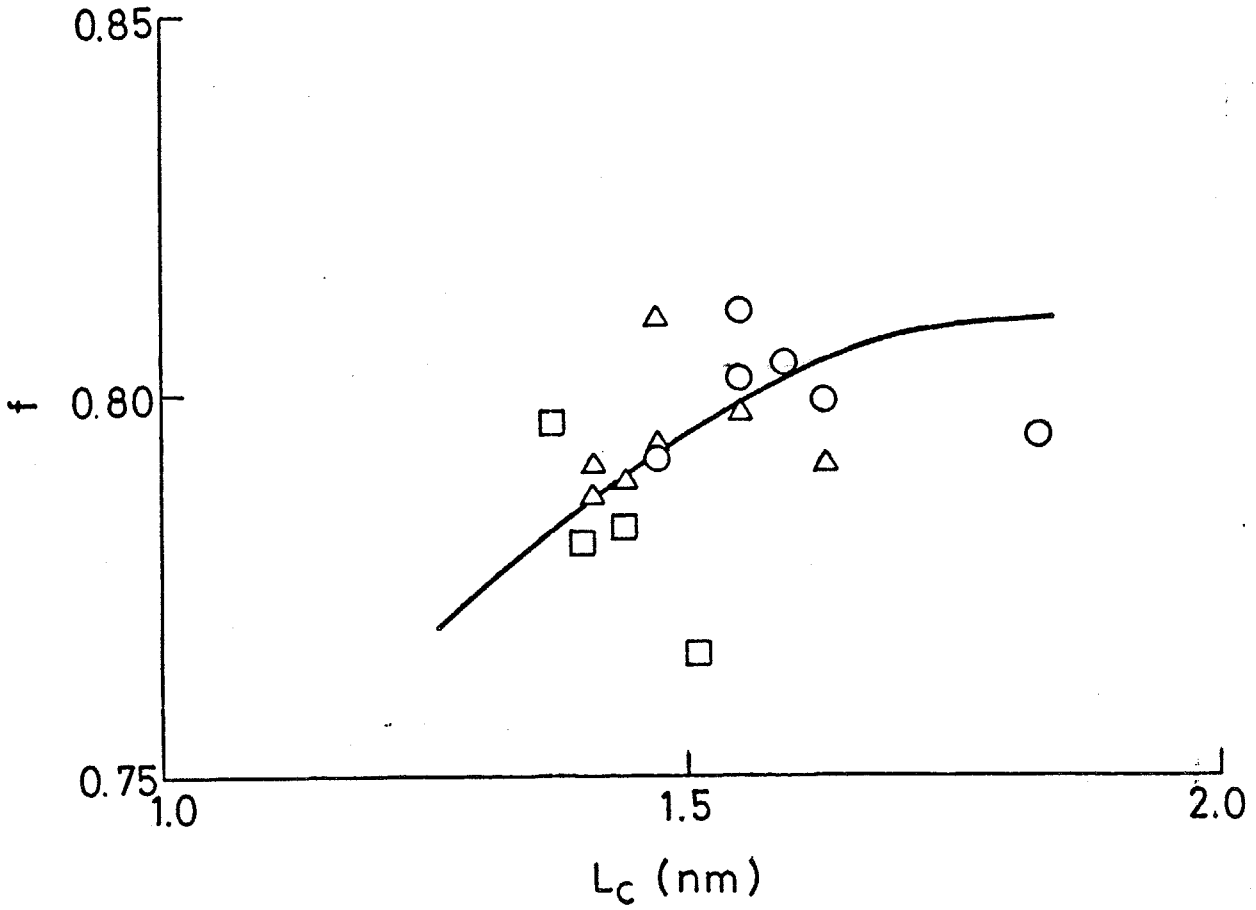


図6-50　結晶積層厚 L_c に対する結晶配向度 f の関係;
○ 、 熱安定化処理温度　240℃
△ 、 熱安定化処理温度　255℃
□ 、 熱安定化処理温度　270℃

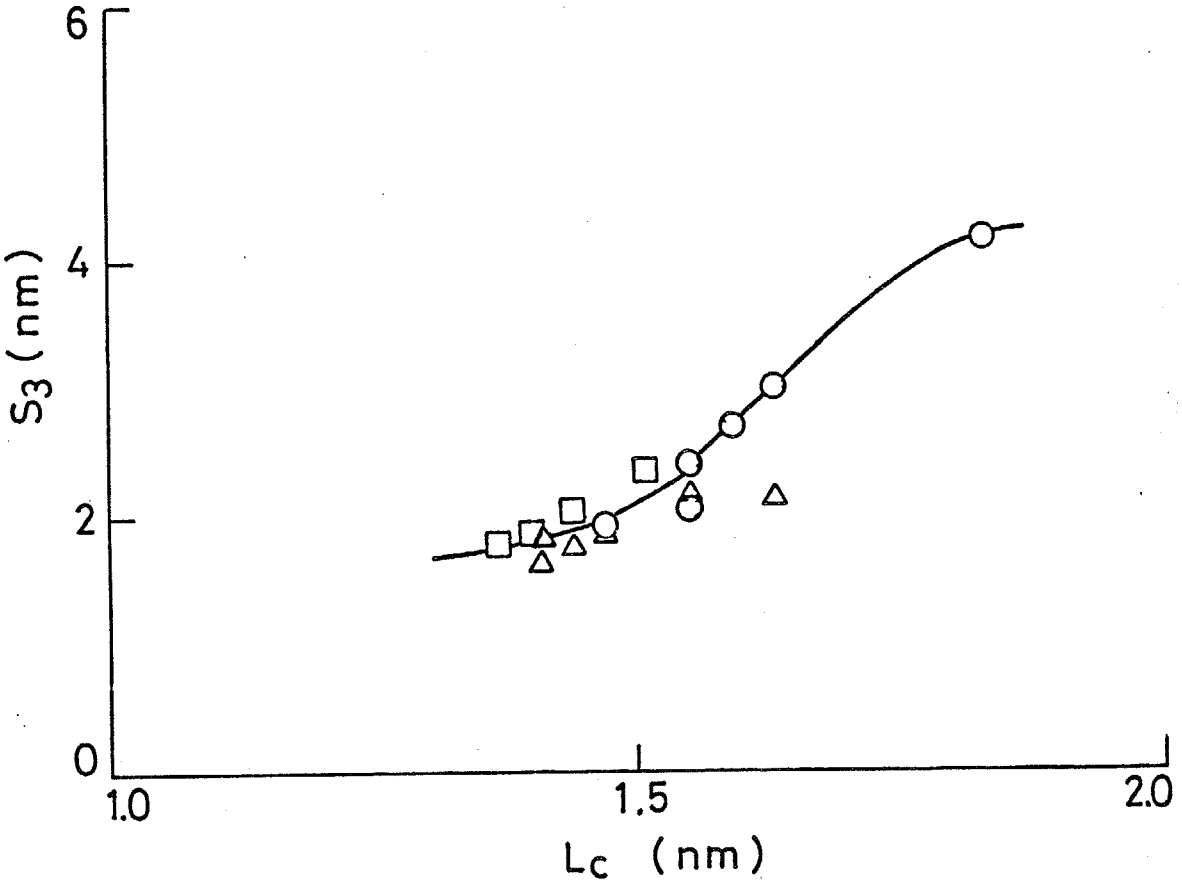


図6-51　結晶積層厚 L_c に対するボイド断面の平均断面積 S_3 の関係;
○ 、 熱安定化処理温度 240℃
△ 、 熱安定化処理温度 255℃
□ 、 熱安定化処理温度 270℃

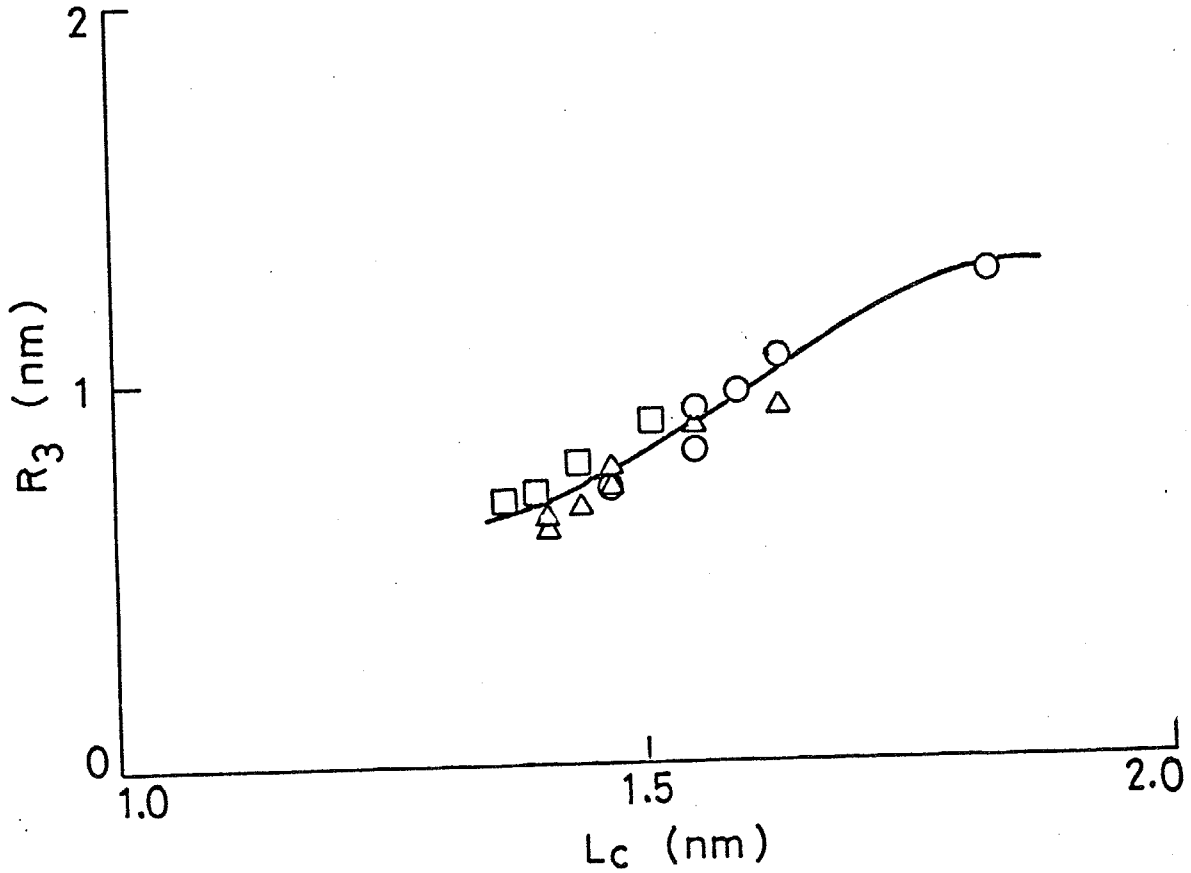


図6-52　結晶積層厚 L_c に対するボイド断面の平均慣性半径 R_3 の関係;
○ 、　熱安定化処理温度　240℃
△ 、　熱安定化処理温度　255℃
□ 、　熱安定化処理温度　270℃

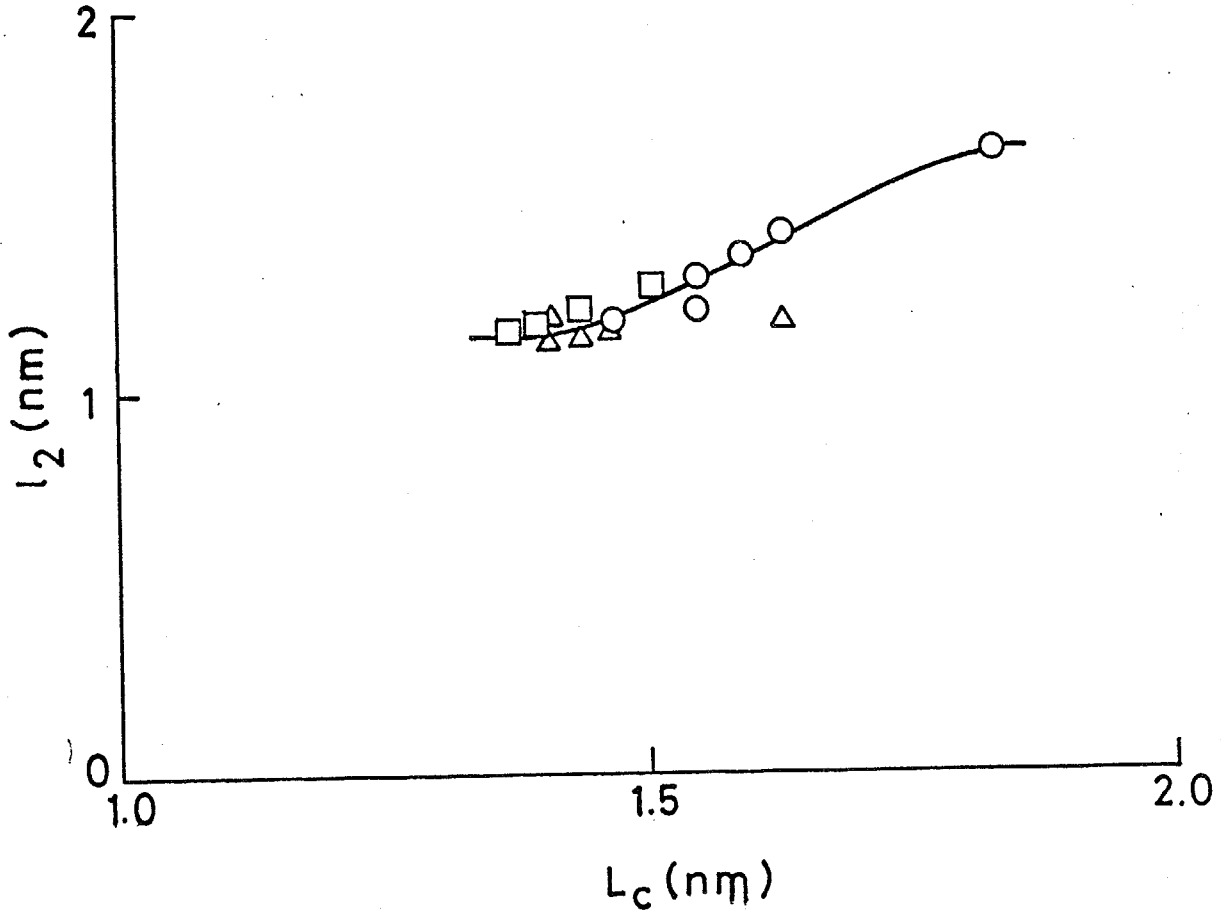


図6-53　結晶積層厚 L_c に対するボイド断面の平均長さ l_2 の関係;
○ 、　熱安定化処理温度　240℃
△ 、　熱安定化処理温度　255℃
□ 、　熱安定化処理温度　270℃

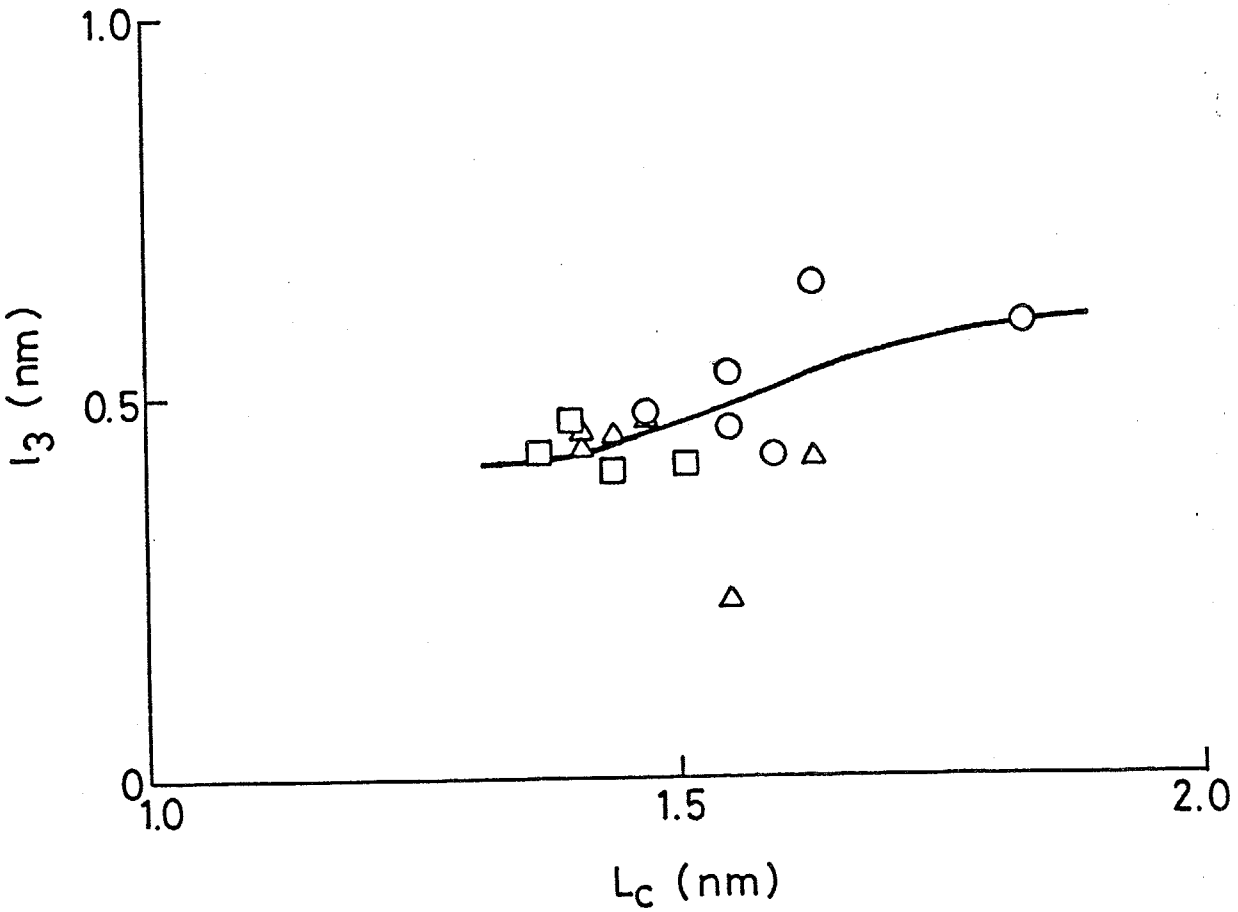


図6-54　結晶積層厚 L_c に対する実測されたボイドの平均長さ l_3 の関係；
○ 、　熱安定化処理温度　240℃
△ 、　熱安定化処理温度　255℃
□ 、　熱安定化処理温度　270℃

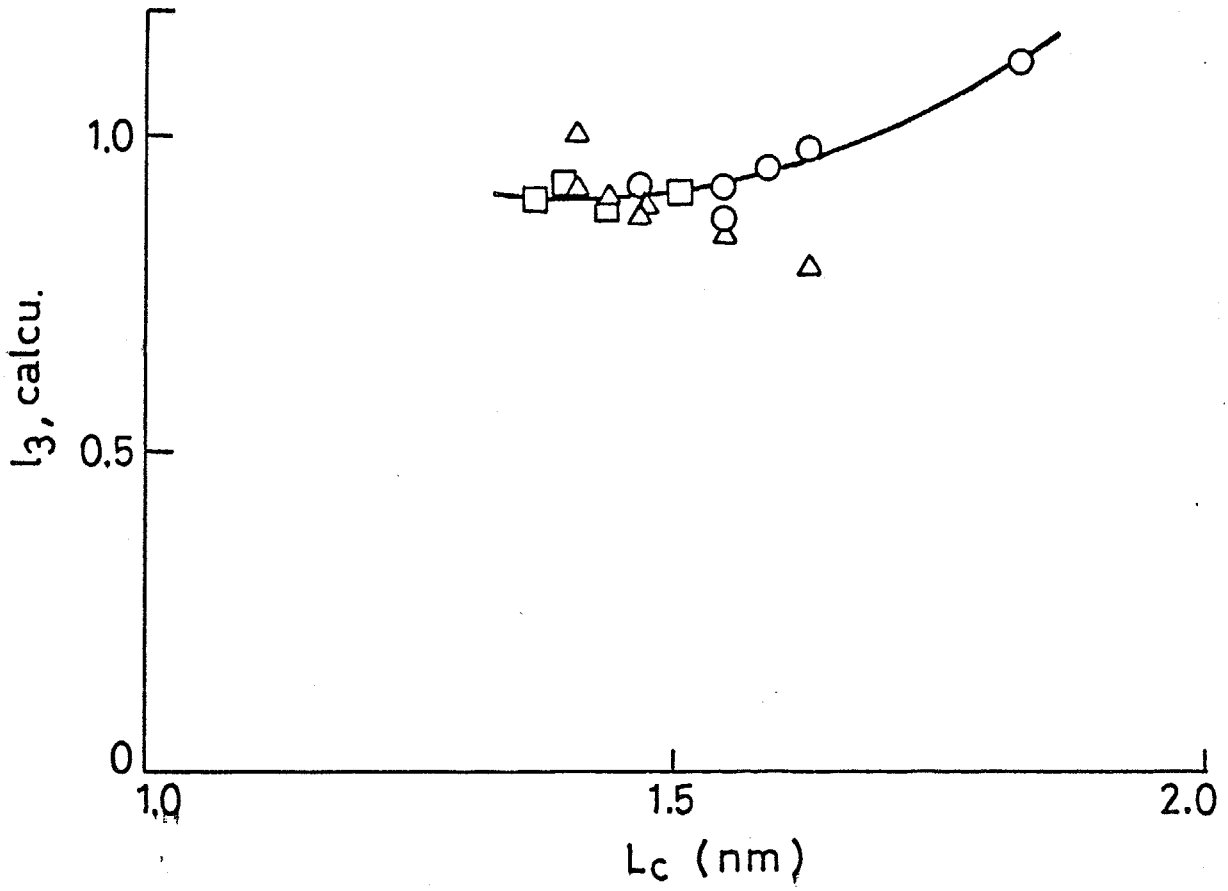


図6-55　結晶積層厚 L_c に対する計算によって求められたボイド断面の平均厚さ l_3 の関係;
○ 、　熱安定化処理温度　240℃
△ 、　熱安定化処理温度　255℃
□ 、　熱安定化処理温度　270℃

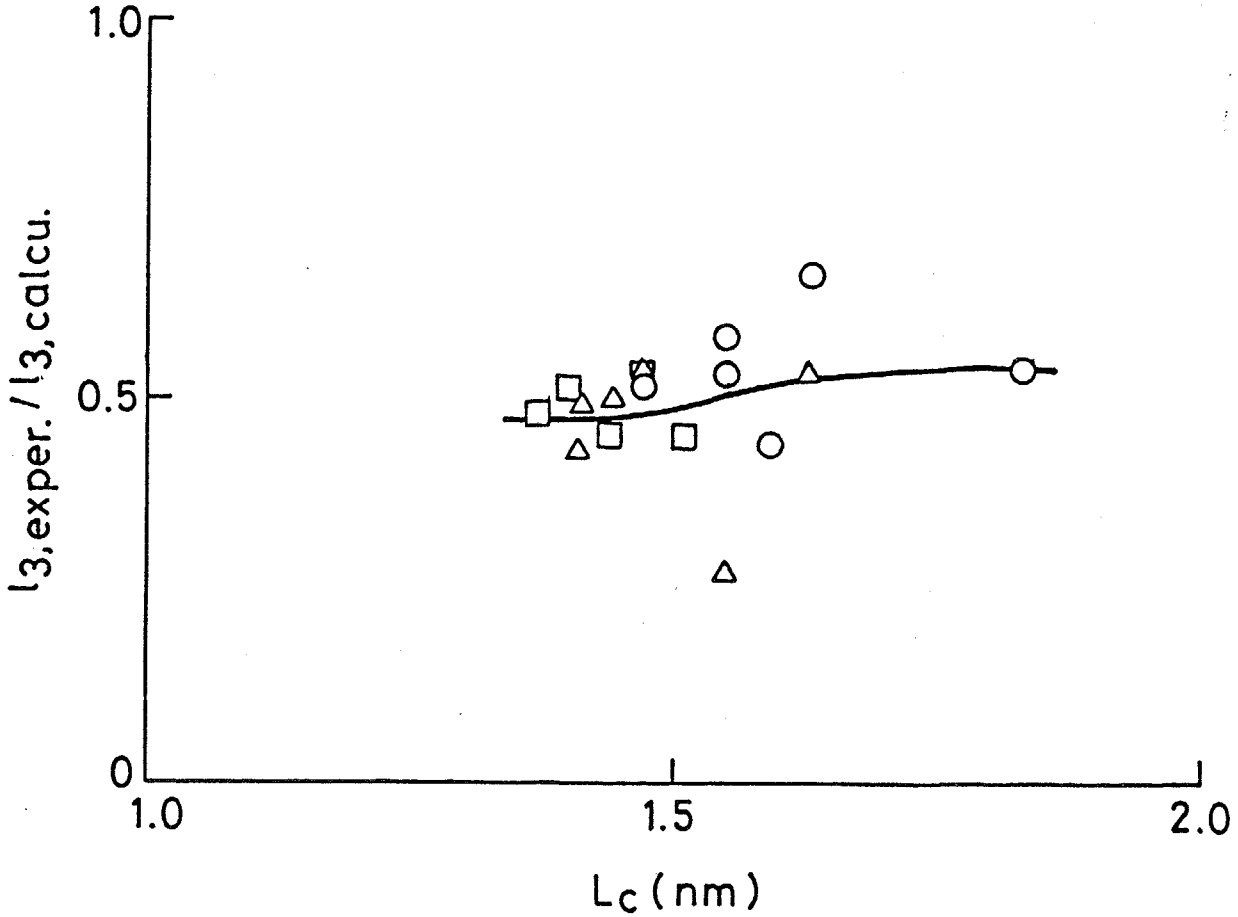


図6-56　結晶積層厚 L_c に対するボイド断面の平均厚さ l_3 の実測値と計算値の比率の関係；

○ 、　熱安定化処理温度　240℃

△ 、　熱安定化処理温度　255℃

□ 、　熱安定化処理温度　270℃

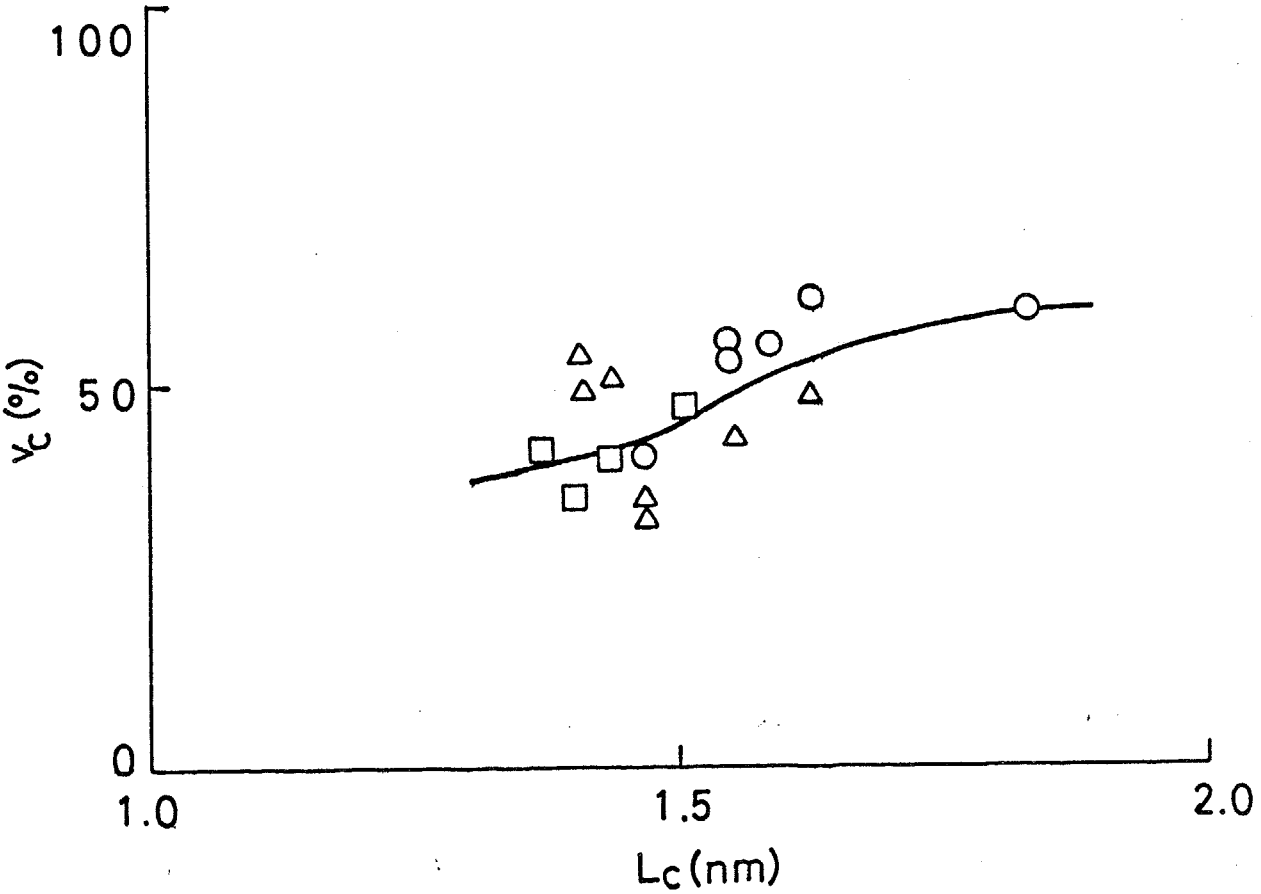


図6-57　結晶積層厚 L_c に対す結晶子の体積分率 v_c の関係

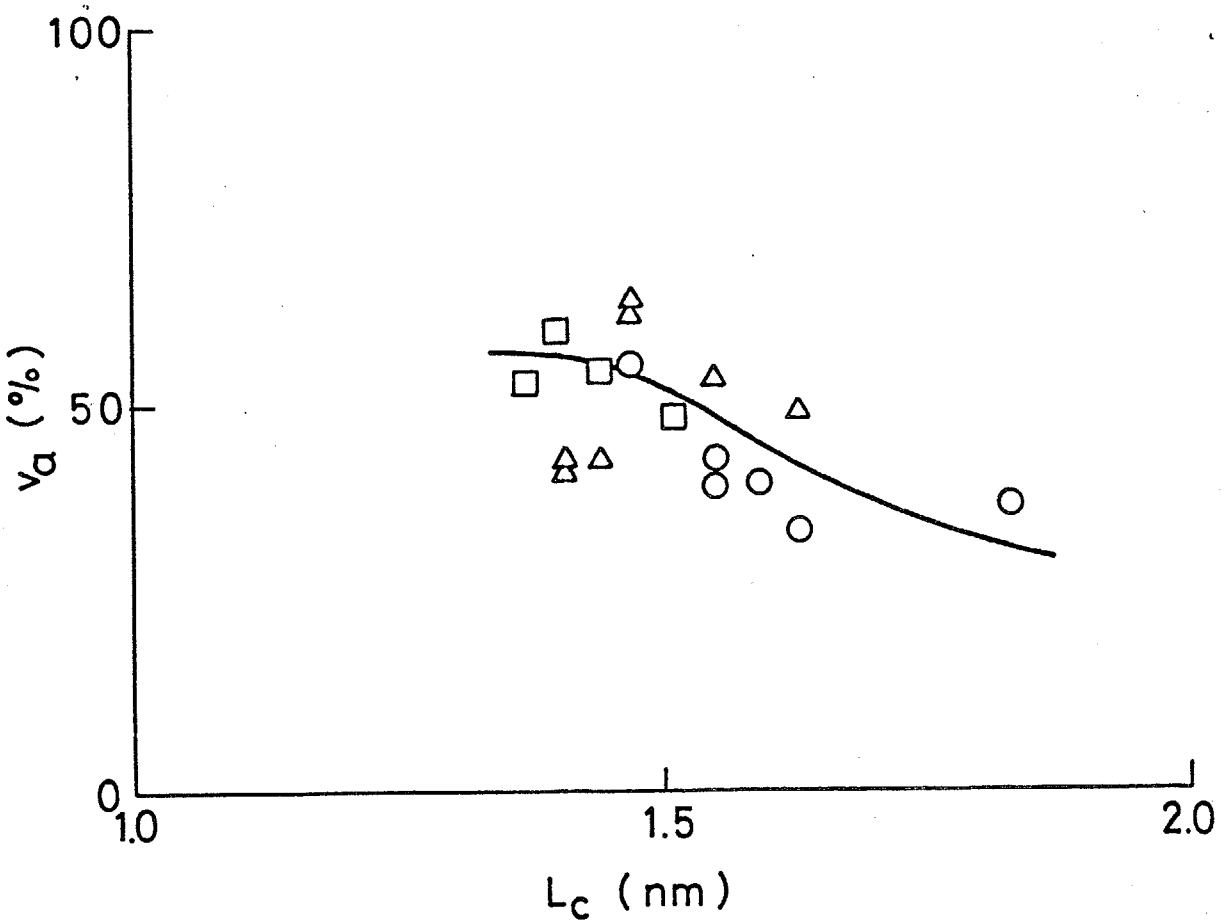


図6-58　結晶積層厚 L_c に対する無秩序領域の体積分率 v_a の関係

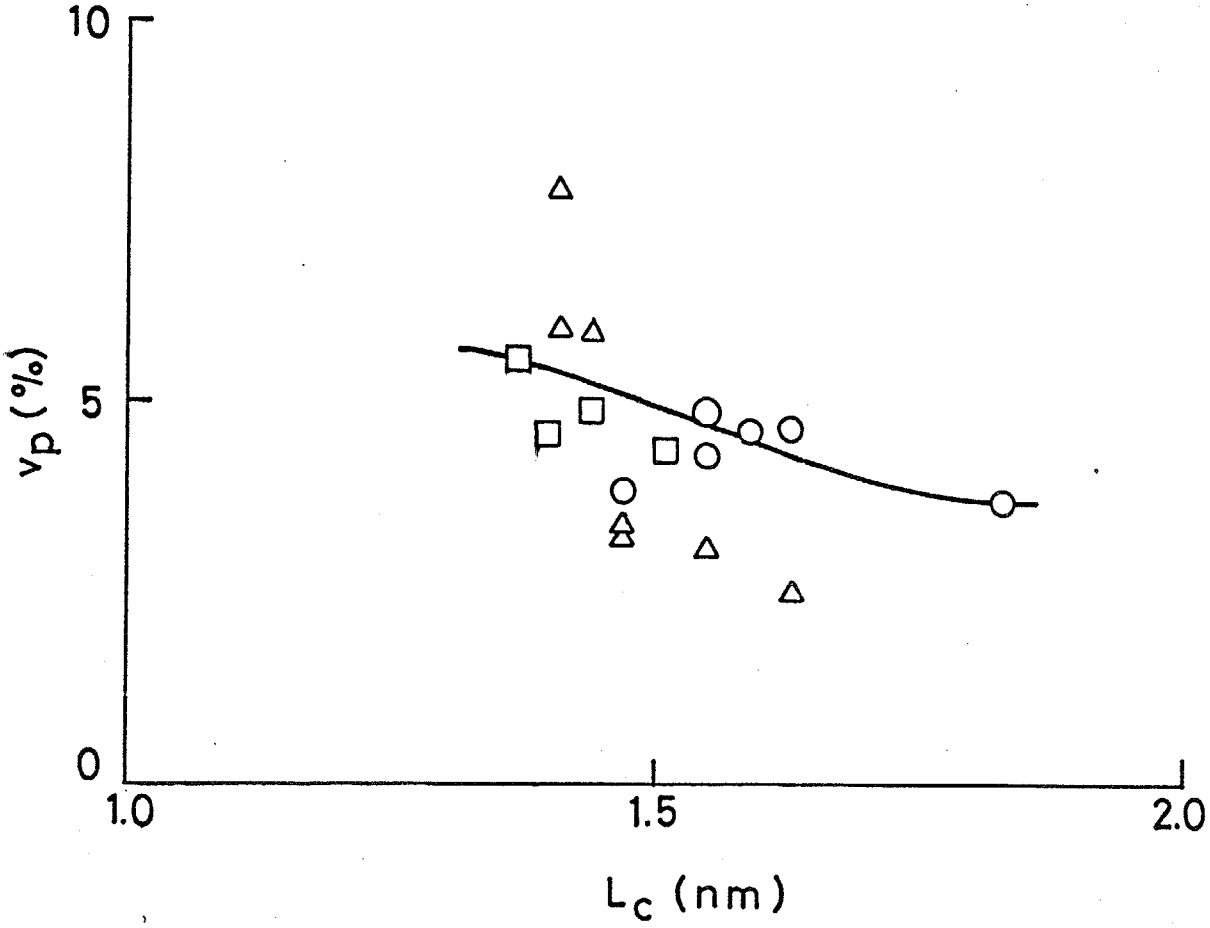


図6-59　結晶積層厚 L_c に対するボイドの体積分率 v_p の関係

す。

積層厚が増加すると結晶子の量は増加するが、ボイドおよび無秩序領域の量は減少する。ここで試料とした炭素繊維はいずれも同一の炭素化温度で製造したものであるために、繊維による積層厚の相違は熱安定化過程で取り込まれた酸素により生じた架橋の量の相違に基づいている。構造内の架橋が少ない程積層厚が成長し易く、また積層の成長に伴う分解ガスの放出が少ないので、ボイドの体積分率が減少する。このために Lc が増加するに従い、 v_p が減少すると考えられる。

繊維密度 ρ_f を積層厚 Lc の関数として図6-60 に示す。積層厚が大きな繊維程、密度が高いことがわかる。

6-6-1-4　引張弾性率

種々の処理条件によって熱安定化した繊維から得た炭素繊維の引張弾性率 E を積層厚 Lc の関数として図6-61 に示す。積層厚の増加に伴って引張弾性率も増加する傾向にある。引張弾性率は結晶子の配向度に対する依存性が強く、配向度は繊維製造過程で繊維に作用する張力によって敏感に変化する。従って図6-61 および図6-50 に示した引張弾性率および配向度の数値のバラツキは、主として製造過程に於ける張力の変動が影響していると推定される。

6-6-2　最適熱安定化条件

種々の処理条件で熱安定化した繊維から得た炭素繊維の線密度および断面積を熱安定化繊維の密度 ρ_s に対して図6-62、図6-63 に示す。 PAN 繊維の熱安定化が進行して密度が増加するにつれ炭素化過程に於ける収率が改善されることがわかる。この変化は熱安定化繊維の密度が約 1.40 g/cm^3 以下である密度領域で顕著である。

最終的に得られる炭素繊維の結晶の積層厚 Lc を熱安定化段階の繊維密度 ρ_s の関数として図6-64 に示す。熱安定化が進行すると分子間架橋が増加するた

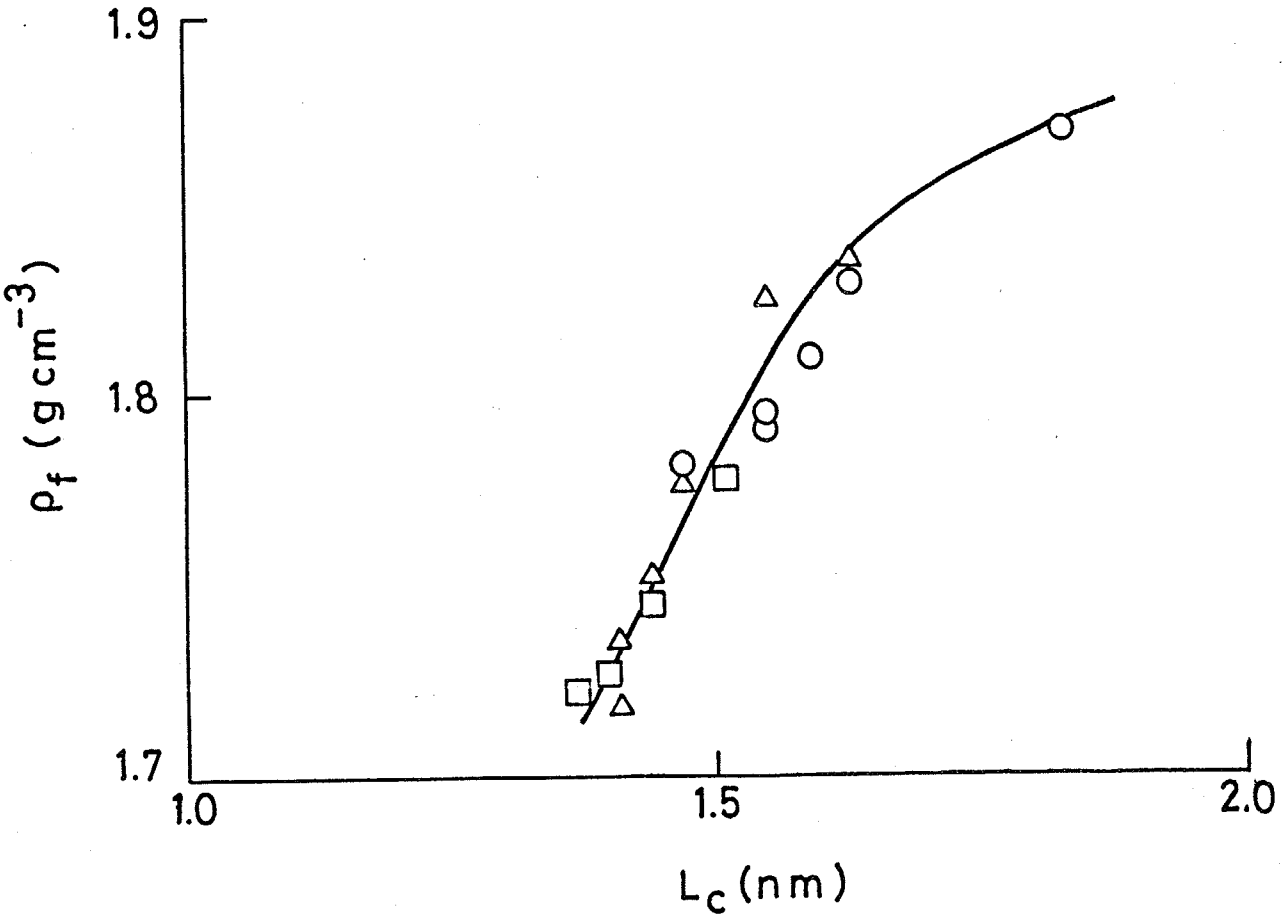


図6-60　結晶積層厚 L_c に対する繊維の密度 ρ_f の関係

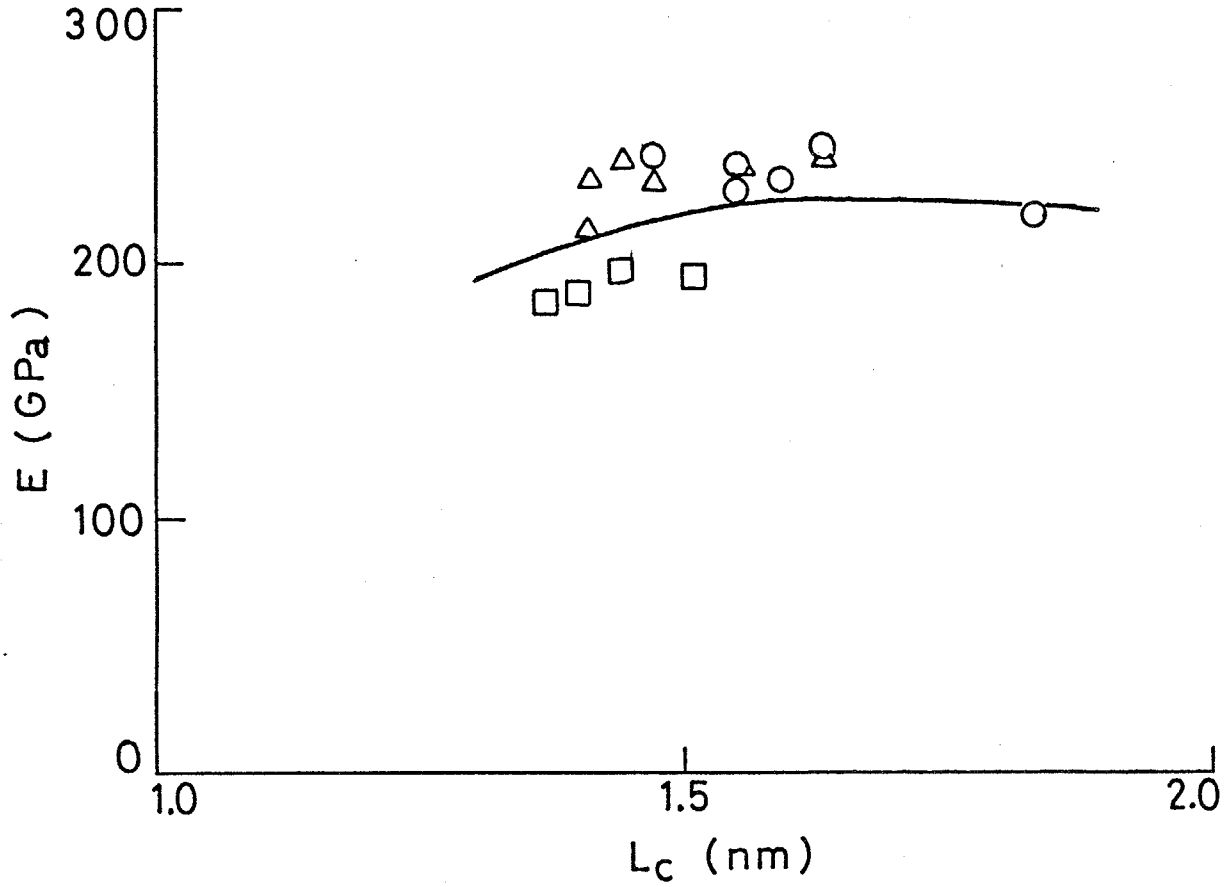


図6-61　結晶積層厚 L_c に対する引張弾性率 E の関係

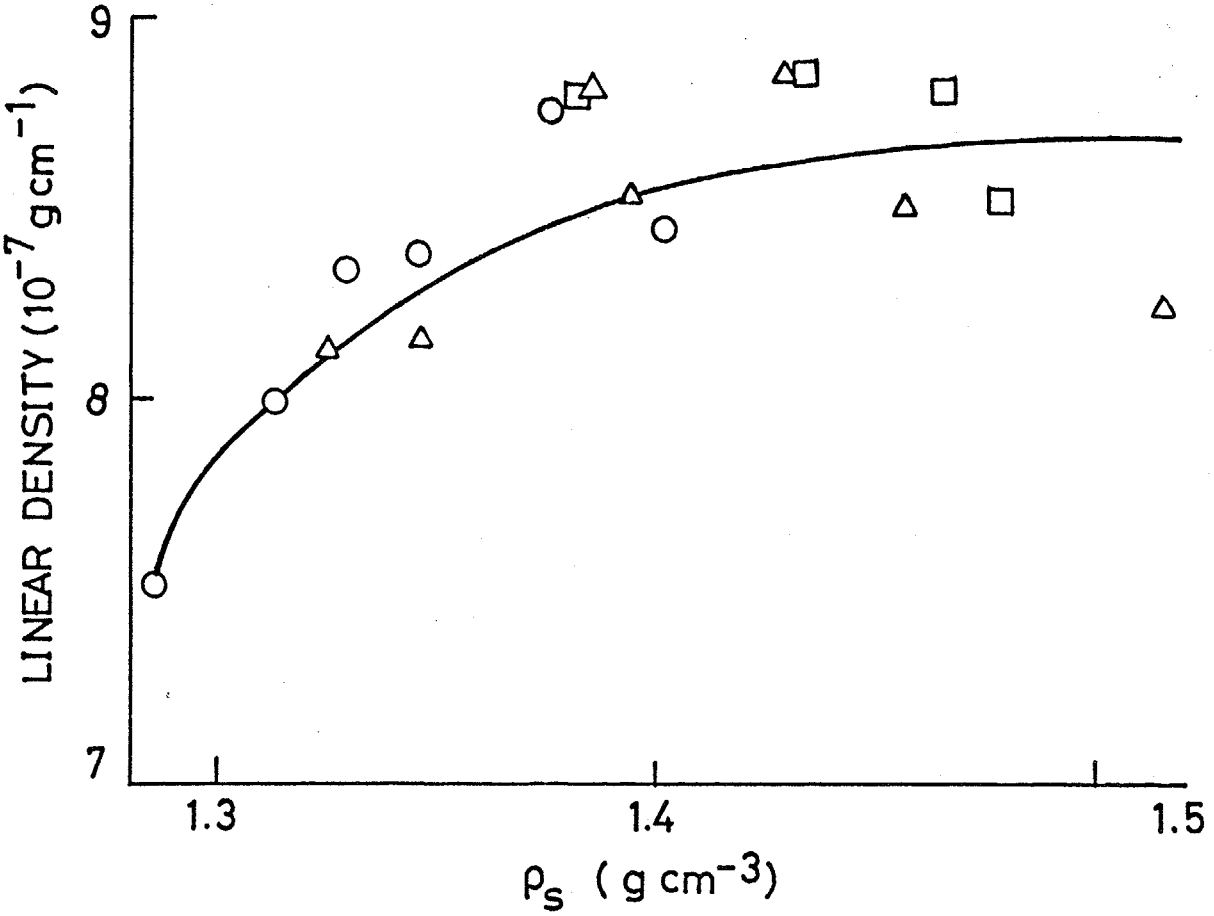


図6-62　種々の条件で熱安定化した PAN 繊維の密度 ρ_s と、最終的に得られる炭素繊維の線密度の関係;

○ 、　熱安定化処理温度　240℃

△ 、　熱安定化処理温度　255℃

□ 、　熱安定化処理温度　270℃

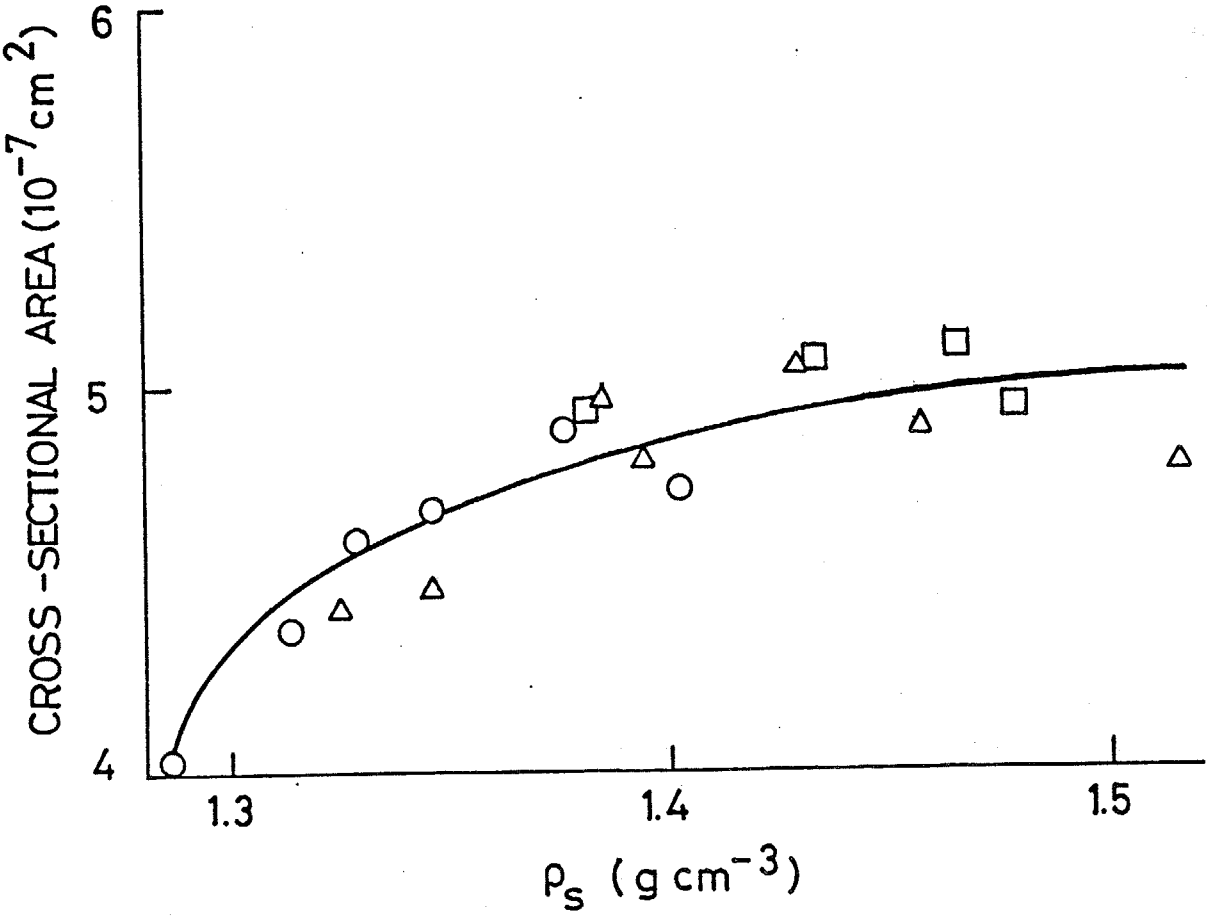


図6-63　種々の条件で熱安定化した PAN 繊維の密度 ρ_s と、最終的に得られる炭素繊維の断面積の関係；

○ 、　熱安定化処理温度　240℃

△ 、　熱安定化処理温度　255℃

□ 、　熱安定化処理温度　270℃

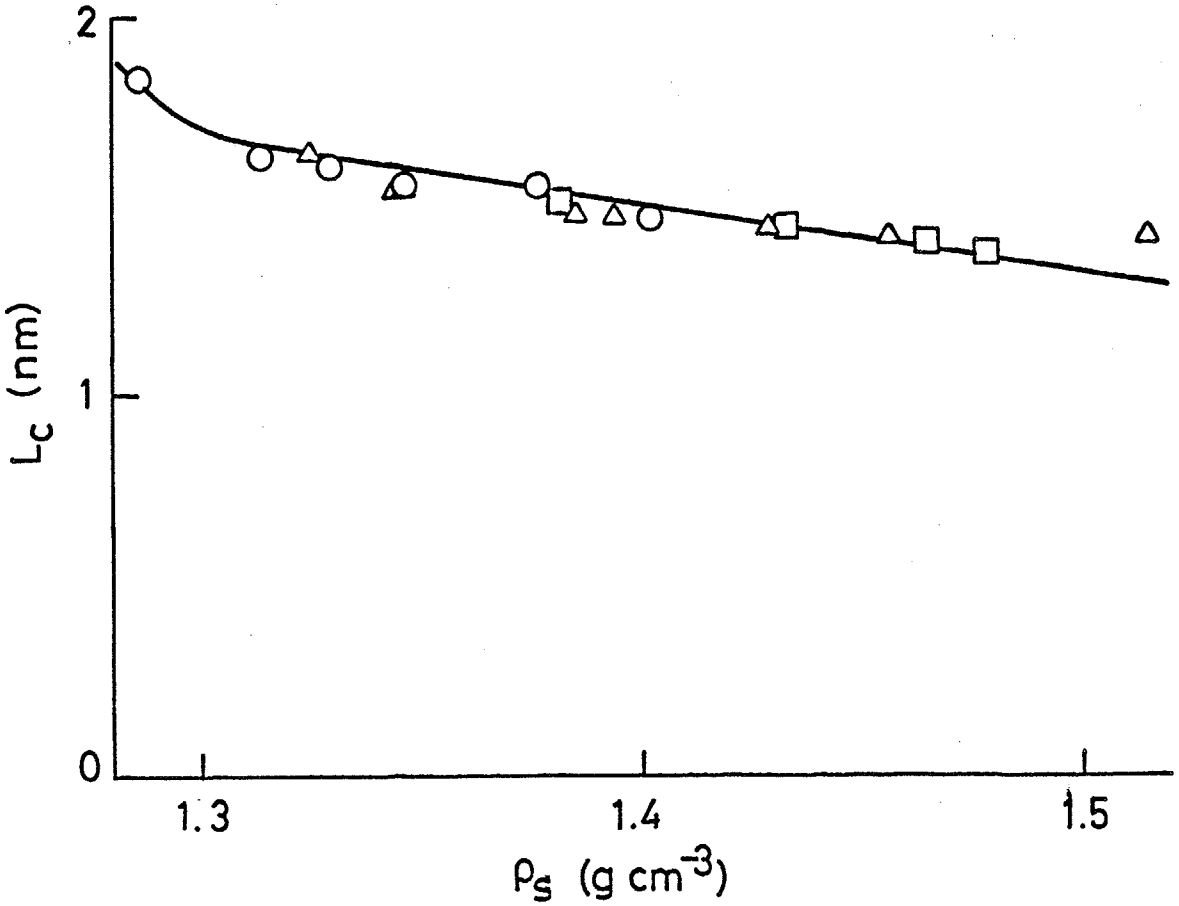


図6-64　種々の条件で熱安定化した PAN 繊維の密度 ρ_s と、最終的に得られる炭素繊維の結晶積層厚 L_c の関係；

○ 、　熱安定化処理温度　240℃
△ 、　熱安定化処理温度　255℃
□ 、　熱安定化処理温度　270℃

め、炭素化過程に於いて積層厚の成長が妨げられる。

図6-65 は炭素繊維に含まれるミクロボイドの体積分率 v_p を熱安定化段階の繊維密度 ρ_s に対してプロットした結果である。熱安定化の進行に伴い分子内や架橋部分に取り込まれた酸素が炭素化過程でガス状物質となって脱離する際にボイドが生成する。従って熱安定化繊維の密度の増加に伴いミクロボイドの体積分率が増加する。この変化は熱安定化繊維の密度が約 1.40 g/cm^3 以上の領域に於いて顕著である。

炭素繊維の引張強度は結晶子、無秩序領域およびボイドによって形成される繊維構造の他にマクロな欠陥や繊維の表面状態により大きく影響され、これらの因子と強度の対応関係は単純ではない。炭素繊維の引張強度 σ_b を図6-66 に熱安定化段階の繊維密度 ρ_s に対して示す。熱安定化の進行に伴う炭素繊維内の架橋の増加、積層厚の低下ならびにボイドの増加が反映して、炭素繊維の引張強度は熱安定化繊維の密度が約 1.38 g/cm^3 に達した場合に最大になる。

高い収率で炭素を得るためには充分に熱安定化を行うことが必要である。しかし、熱安定化の程度が深くなると炭素繊維の結晶厚が成長しにくくなり、ボイドの分率が増加する。また、より低温で短時間熱安定化処理を行うためにも熱安定化繊維の密度は低いことが望ましい。炭素繊維の引張強度を向上させる意味から、熱安定化繊維の密度が約 1.38 g/cm^3 になるような熱安定化処理を施すことが最適であると結論される。

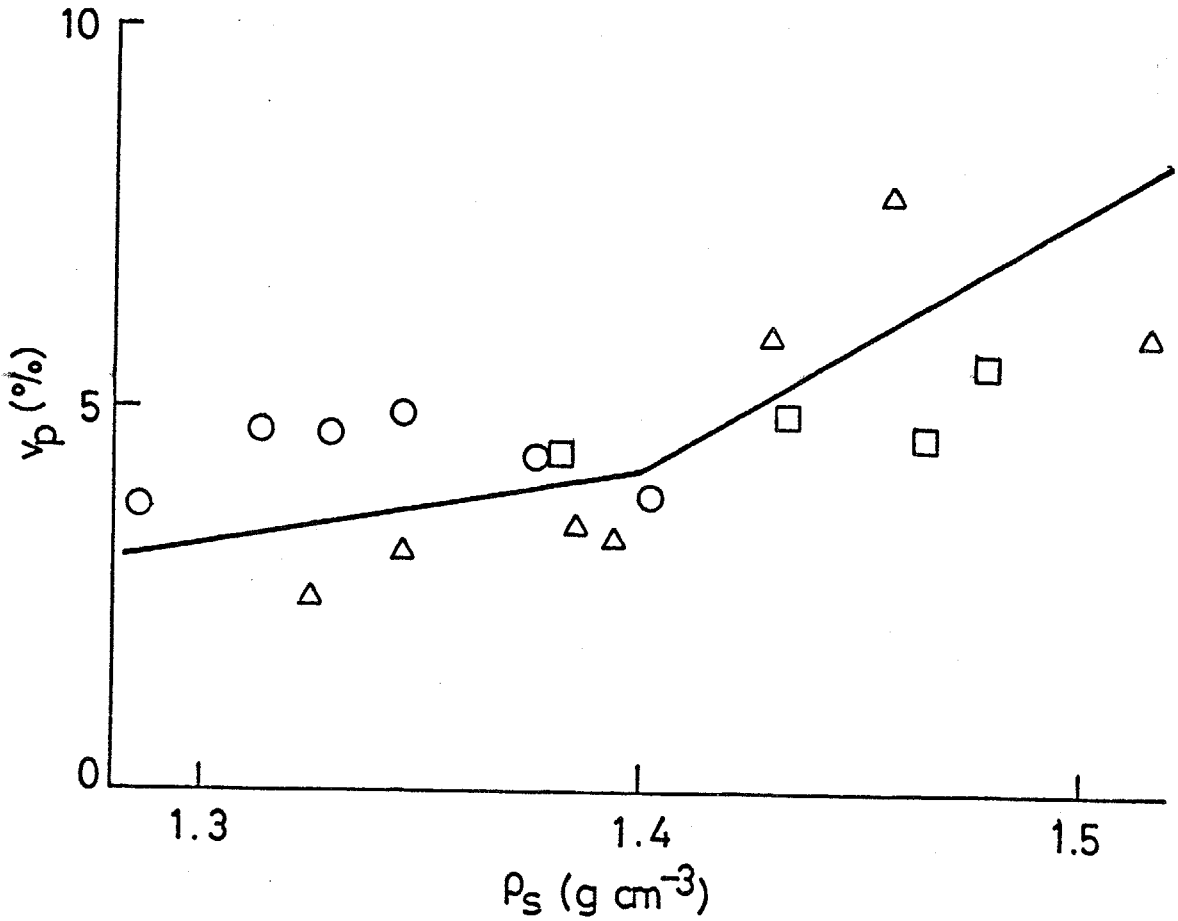


図6-65　種々の条件で熱安定化した PAN 繊維の密度 ρ_s と、最終的に得られる炭素繊維の結晶子の体積分率 v_p の関係；

○ 、　熱安定化処理温度　240℃
△ 、　熱安定化処理温度　255℃
□ 、　熱安定化処理温度　270℃

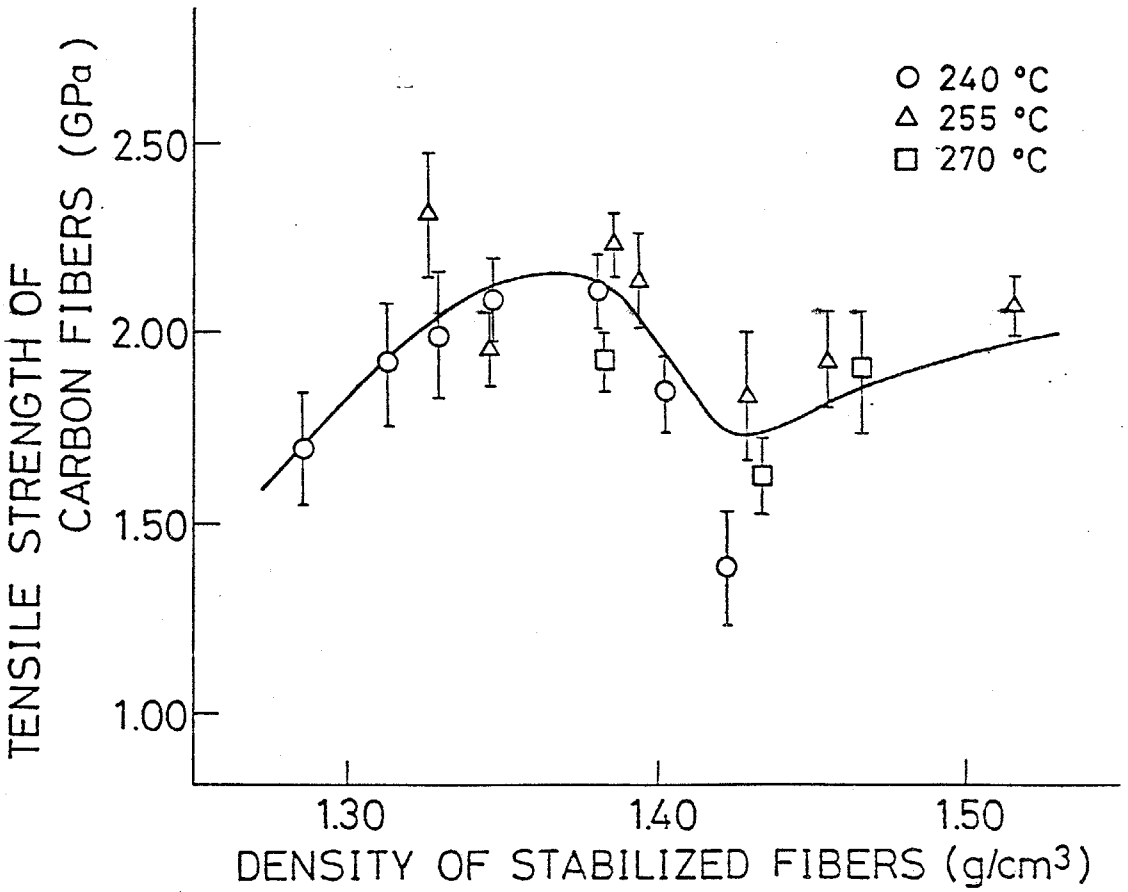


図6-66　種々の条件で熱安定化した PAN 繊維の密度 ρ_s と、最終的に得られる炭素繊維の引張強度 σ_b の関係；

○ 、　熱安定化処理温度　240℃
△ 、　熱安定化処理温度　255℃
□ 、　熱安定化処理温度　270℃

6-7　　結言

PAN 繊維の熱安定化過程および炭素化過程に於ける構造および力学物性の変化ならびに熱安定化条件による炭素繊維の構造および力学物性の変化を検討し以下の結論を得た。

熱安定化過程に於いて PAN 繊維は不規則領域から選択的に環化が促進される。PAN 繊維に存在したミクロボイドは熱安定化の進行に伴い焼きつぶされる。PAN 繊維の密度は熱安定化の進行に伴い増加する。

炭素化過程に於ける結晶構造と処理温度の関係は約 800 ℃ を境に二つの温度域に分けられる。ニトリル基の付加的重合に基づく環化および芳香族化によって生成するセグメントが構成する積層構造の分率は約 800 ℃ までの温度で一旦飽和する。約 800 ℃ 以上の熱処理では窒素の脱離に伴って炭素網面が 2 次元的に広がる。このような構造の形成機構の変化に対応し、炭素網面の面間隔が 1000 ℃ の処理温度で急激に上昇し、また、無秩序領域の密度も処理温度 800 ℃ で急激に上昇する。さらに、炭素化温度の上昇に伴う配向度の上昇、結晶の体積分率の増加ならびに無秩序領域の体積分率の低下の様相も処理温度 800 ℃ を境にしてそれよりも低温と高温の領域で異なっている。高温に於いて炭素化時間が増加するとそれぞれの炭素網面の構造、網面の面間隔、網面の広さ、積層厚および配向度はほとんど変化しないが、結晶およびボイドの体積分率が増加し、無秩序領域の体積分率が低下する。

炭素化の初期には熱安定化に引き続いてミクロボイドが焼きつぶされていき、処理温度 500 ℃ に於いて一旦消失するものの、800 ℃ 以上の処理で分解ガスの生成に伴って再びミクロボイドが生成する。ミクロボイドのサイズは積層厚 Lc に依存して決まり、炭素化温度や処理時間が変化しても積層厚が変わらない限り変化しない。ボイドの体積分率は炭素化温度 800 ℃ 以上で処理温度および処理時間の増加に伴い増大する。

炭素繊維の密度は炭素化温度が 1000 ℃ 以下の処理では炭素化温度の上昇に伴い増加するが、それ以上の温度では炭素化温度および炭素化時間の増加に伴い減少する。

炭素化温度約 600 ℃ 以上で炭素化温度を上昇させるにつれて、炭素繊維の引

張弾性率および引張強度は顕著に増大し引張伸度は低下する。また高温の処理では処理時間を長くすると、引張弾性率は増大するが引張強度は低下する。

熱安定化条件を種々に変えて得た炭素繊維では、結晶の積層厚 Lc が大きいもの程、網面の面間隔、無秩序領域の体積分率およびボイド内部の電子密度が小さく、結晶の配向度、結晶分率、ボイドサイズが大きい。また、炭素網面の構造は変化しない。これらの傾向は市販炭素繊維について得た、構造と積層厚の間にみられる関係と矛盾しない。積層厚が増加するとボイドの体積分率が減少する傾向にある。これは、積層の厚い炭素繊維は出発原料の架橋が少なく、従って架橋の分解によるガス状物質の放出量も少なかったためである。

熱安定化がより進行した繊維から得られる炭素繊維は炭素の収率が高い反面、結晶厚が薄くまた多くのボイドを含んでいる。炭素繊維の引張強度から考えると、PAN 繊維は熱安定化繊維の密度が約 1.38 g/cm^3 となるように熱安定化を行うことが最適であると結論した。

引用文献

(1) P.J.Goodhew, A.J.Clarke and J.E.Bailey, Materials Sci. and Engineering, Vol.17,3(1975).

(2) W.Watt and W.Johnson, Appl. Polymer Symposia, No.9,215(1969).

(3) A.Takaku, T.Hashimoto and T.Miyoshi, J.Appl. Polymer Sci. 30,1565 (1985).

(4) D.J.Johnson and C.N.Tyson, J.Phys. D,Vol.2,ser.2,787(1969).

(5) D.J.Johnson and C.N.Tyson, J.Phys. D,Vol.3,526(1969).

(6) C.N.Tyson and J.R.Marjoram, J.Appl. Cryst., Vol.4,488(1971).

(7) W.N.Reynolds and J.V.Sharp, Carbon,Vol.12,103(1974).

(8) C.N.Tyson, J.Phys. D,Vol.8,749(1975).

(9) W.N.Reynolds and R.Moreton, Phil.Trans.R.Soc.Lond.,A294,451(1980).

(10) W.Ruland, Appl.Polymer Symposia, No.9,293(1969).

(11) A.Takaku, S.Terui, F.Taga, N.Okui and J.Shimizu, Seni-Gakkaishi, Vol.T-398,38(1982).

(12) P.H.Lindenmeyer and R.Hosemann, J.Appl. Phys. Vol34,No.1,42(1963).

(13) S.B.Warner, D.R.Vhlmann and L.H.Peebles,Jr., J.Material Sci. Vol.14,1893(1979).

(14) K.Miyamichi, M.Okamoto, O.Ishizuka and M.Katayama, Seni-Gakkaishi, Vol.22,538(1966).

(15) G.Hinrichsen, J.Appl. Polym. Sci. ,Vol.17,3305(1973).

(16) W.Watt and J.Green, International Conf. on Carbon Fibers, their Compo. and Appl., London (1971), No.4.

第7章　総括

炭素繊維は高強度、高弾性、低密度、耐疲労性、耐熱性、耐触性、電気伝導性および熱伝導性などの点で他の有機繊維にはみられない優れた性能を有している。炭素繊維の使用目的に応じて要求される特性を充分に発現させるためには、製造方法と繊維構造の因果関係を明らかにする必要がある。炭素繊維をはじめとする多くの炭素材料は主として有機物の炭素化によって製造される。このとき出発原料として他の物質を用いようとする場合や、製造工程の改善ならびに別のルートによる製造方法を検討する場合には、出発原料による炭素材料の構造および物性の相違や、製造過程に於けるこれらの発現機構を把握する必要がある。

炭素繊維の平均的構造を定量的に評価する最も有力な手段はX線回折であるにもかかわらず、従来のX線回折の解析方法には炭素材料の特異性が充分には考慮されていない。また炭素繊維の力学物性の評価方法として通常用いられているストランド試験では、評価される引張強度と単繊維強度の対応関係が明らかではない。

そこで本研究に於いては、先ず炭素繊維束による広角X線回折および小角X線散乱から、様々な構造パラメータを導く方法を提案した。また、ストランド試験および単繊維試験で評価される引張強度の間の対応関係を明らかにした。これらの方法はそれぞれの解析方法に於いて導入した仮定を満足する物質であれば、例えば液晶物質、多孔体、脆性の著しい繊維など、炭素繊維以外の物質にも適用することが可能である。次に、得られた解析方法に基づいて現在工業的に製造されている代表的な炭素繊維である PAN 系ならびにピッチ系炭素繊維について構造および力学物性を評価し、出発原料によるこれらの相違を検討した。さらに、 PAN 系炭素繊維の製造工程である熱安定化処理ならびに炭素化処理に於ける構造および力学物性の発現機構を明らかにした。熱安定化条件が最終的に得られる炭素繊維の構造および力学物性に及ぼす影響を明らかにして最適熱安定化条件について考察した。以下に各章で得られた結論を要約する。

第2章では炭素繊維束の広角X線回折から結晶パラメータを推定する方法を明らかにした。

炭素繊維に於ける結晶は炭素網面が互いに平行ではあるが、面内方向および面法線方向にずれを含んだ状態で堆積した構造をとっている。これらの結晶が繊維軸のまわりに選択配向して繊維構造を形成する。炭素繊維の広角X線回折強度分布を格子定数、積層の乱れ、網面の広さ、積層の厚さ、配向度および測定方向の関数と

して表現した。これらの構造パラメータの値を変化させて回折強度分布をシミュレーションした結果、面内方向の網面間の乱れの増加および配向の低下によって回折線のピークが広角度側にシフトし、回折線が著しく非対称になることがわかった。また面内方向の網面間の乱れが増加すると (hk0) 回折ピークに対する (hkℓ) 回折ピークの相対強度が著しく弱まる。これらの構造パラメータの値による回折強度分布の変化をふまえて、広角X線回折の実験結果から、炭素網面内の格子間隔および面間隔、積層の 3 次元的な乱れの程度、結晶サイズ、配向度、ならびに結晶の体積分率を評価する方法を提案した。

第3章では炭素繊維束の小角X線散乱からボイドに関するパラメータを推定する方法を明らかにした。

炭素繊維内には繊維軸方向と繊維半径方向で寸法が著しく異なるボイドが繊維軸のまわりに円筒対称に分散している。このようなボイドによる小角X線散乱から、繊維軸に垂直なボイド断面の平均断面積 S_3、平均慣性半径 R_3、平均長さ ℓ_2、平均厚さ ℓ_3、ならびにボイドの体積分率 v_p が求まることがわかった。これらのパラメータの値を使い、断面形状に適当な仮定を設けることによって、ボイド断面サイズの分布を知ることができる。

第4章では炭素繊維～樹脂一方向複合材料の引張強度と単繊維の引張強度の対応関係を明らかにした。

炭素繊維～樹脂一方向複合材料の引張強度を単繊維の強度分布、マトリックス樹脂の引張弾性率、繊維～樹脂界面のせん断強度ならびに繊維の束切れ本数 k の関数として表現した。一方向複合材料の引張強度はマトリックス樹脂の弾性率が低い場合にはマトリックス樹脂の弾性率に依存して決まり、弾性率が高い場合には繊維～樹脂界面のせん断強度に依存して決まる。引張弾性率が広い範囲に渡って異なる樹脂をマトリックスとする一連の一方向複合材料の引張強度を検討した結果、マトリックス樹脂の引張弾性率が 10 MPa を越えると繊維の束切れが生じるようになり、それ以上に弾性率が上昇すると束切れ本数 k は樹脂弾性率の対数に対して直線的に増加することがわかった。引張弾性率が約 1.6 GPa 程度のエポキシ樹脂をマトリックスとする通常のストランド試験によって得られる引張強度は試長数 cm 以下の単繊維引張強度および試長数 mm 以下の繊維束の引張強度に対応することがわかった。

第５章では結晶サイズの大きく異なる数種類の PAN 系炭素繊維のミクロボイドを詳細に検討し、ボイドサイズのパラメータから推定されるボイド構造について考察した。また市販されている PAN 系ならびにピッチ系炭素繊維の繊維構造および力学物性を評価して、出発原料によるこれらの相違を比較検討した。

小角Ｘ線散乱によって求められた S_3 、 R_3 、 ℓ_2 の測定値を使い楕円断面モデルに基づいて繊維軸に垂直なボイド断面の偏平率と軸長が、また楕円サイズ分布モデルに基づいて断面サイズの分布状態が推定される。これらのモデルはいずれも炭素繊維のボイドサイズに関するパラメータの測定値と矛盾せず、小角Ｘ線散乱の結果だけではどちらのモデルがより適切であるかの判断は下すことができない。モデルに基づいて計算される ℓ_3 の値を実測値と比較することによってボイド内部の電子密度の状態を推察することができる。炭素繊維のボイドに関しては 、ℓ_3 の実測値は計算値よりも小さな値をとることから、ボイドの中央部の密度は、ボイドの外壁付近の密度よりも大きいと考えられる。

結晶サイズが大きく異なる数種類の PAN 系およびピッチ系炭素繊維の構造を比較したところ、炭素網面内の格子間隔 d_{10} は繊維によらず黒鉛と近い値をとることがわかった。出発物質の種類にかかわらず積層厚の成長と密接な関係を持って変化する構造パラメータとして面間隔、網面の面法線方向の積層の乱れ、ミクロボイドの断面サイズおよびボイド内部の電子密度分布がある。すなわち、積層厚が増大するにつれて面間隔、網面法線方向の積層の乱れおよびボイド中央部の密度は小さくなるが、ボイドの断面サイズは増大する。積層厚の成長と協同的に変化するが、その変化の様相が出発物質の種類によって異なる構造パラメータとしては結晶子の炭素網面の広さとその異方性、無秩序領域の体積分率ならびにボイドの体積分率が挙げられる。PAN 系炭素繊維はピッチ系の炭素繊維と比べて同じ結晶厚に対しては網面が広く網面内の繊維軸方向に選択的に成長し易い。しかし同じ炭素化温度で処理した場合にはピッチ系の炭素繊維の方が PAN 系炭素繊維よりも結晶子が大きく成長する。ボイドの含有率は PAN 系炭素繊維の方が無秩序領域の体積分率は小さいがボイドの体積分率は大きい。

第６章では PAN 系炭素繊維の製造工程に於ける構造および力学物性の発現機構ならびに最終的に得られる炭素繊維の構造および力学物性に対する熱安定化処理条件の影響について検討した。

熱安定化過程に於いて PAN 繊維は不規則領域から選択的に環化が進行し、やがて規則領域でも反応が進行する。環化および芳香族化により生成するセグメントの積層構造は熱安定化および炭素化の進行に伴い成長するが、炭素化温度が約 800 ℃ までの処理で一旦飽和する。約 800 ℃ 以上の炭素化では窒素の脱離に伴って炭素網面が 2 次元的に広がる。高温に於ける炭素化時間の増加は結晶の分率を増大させる。熱安定化処理の初期に於いて存在したボイドは、熱安定化処理および比較的低温の炭素化処理で次第に焼きつぶされてゆき一旦消失するが、炭素化温度が 800 ℃ に達すると再び生成する。これより高温での炭素化では処理温度および時間の増加に伴ってボイドの体積分率が増大するが、サイズは変化しない。

熱安定化の進行は、最終的に得られる炭素繊維の収率を改善するが、同時に結晶の成長を妨げボイドの体積分率を増大する。引張強度からみると熱安定化繊維の密度が約 1.38 g/cm^3 となるように熱安定化を行うことが最適であると結論される。

以上の検討結果を総合すると炭素繊維は一般に次のような構造を形成していると結論される。まず、炭素繊維の結晶子を構成するそれぞれの炭素網面の構造は繊維の種類によらず黒鉛に近い。熱処理温度に対する積層厚の成長の様相は出発原料によって異なっているが、炭素繊維の構造を代表するパラメータとして積層の厚さを考えることができる。出発原料や炭素化条件とは無関係に結晶の積層が厚い繊維ほど面間隔や積層の乱れが小さく、またサイズの大きな真の空孔に近いボイドを含む。網面の広さや成長方向には出発原料による相違がみられる。また繊維の構成要素である結晶領域、無秩序領域およびミクロボイドの割合も出発原料や炭素化の度合による相違がみられる。積層厚の増加や炭素化の進行に伴い結晶領域は増加するが無秩序領域は減少する。ミクロボイドは炭素化に伴うガス状分解物の生成によって生じ、結晶間の架橋が多い出発原料ほど、また炭素化が進行するほどボイドの体積分率が増大する。ボイドのサイズが結晶の積層厚によって一義的に決定されることは、平面上に矩形のタイルをランダムに敷き詰めるような状況に相当する。すなわち、タイルのサイズが大きいほど、タイルのすき間が大きくなることは、矩形のタイルを結晶子とみなしタイル間のすき間をミクロボイドと考えると、炭素繊維内の積層厚とボイドの断面サイズの関係に対応している。

謝辞

本研究を進めるに当たって、終始懇切なる御指導および適切なる御教示を賜りました高久明教授並びに本学名誉教授清水二郎先生に深く御礼申し上げます。また常に有益な御助言および御討論を頂きました橋本寿正助手、鞠谷雄士助手に心から感謝致します。さらに本研究に関連し貴重なデータを蓄積された三好智次先輩、多くの実験を直接援助して頂いた篠谷賢一君に厚く御礼申し上げます。最後に本論文をまとめるに当り有形無形の御援助を頂いた研究室の皆様に感謝の意を表します。

昭和六十二年一月十二日

塩谷正俊

高久研究室にて