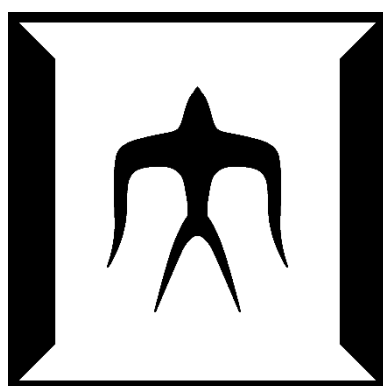


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	多様な炭素源から製造した炭素繊維の構造及び物性の解析
Title(English)	
著者(和文)	木村大輔
Author(English)	Daisuke Kimura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12718号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:扇澤 敏明,松本 英俊,浅井 茂雄,難波江 裕太,戸木田 雅利
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12718号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

# 多様な炭素源から製造した炭素繊維 の構造及び物性の解析



東京工業大学

物質理工学院 材料系 材料コース

扇澤研究室

木村大輔



# 目次

第1章 緒論.....	3
1.1 研究の目的.....	4
1.2 炭素繊維の作製方法とコスト要因.....	6
1.2.1 PAN系炭素繊維.....	6
1.2.1 Pitch系炭素繊維.....	8
1.3 炭素繊維の需要の多様化.....	8
1.4 本論文の構成.....	10
参考文献.....	13
第2章 マイクロビーム X線を用いた炭素繊維の圧縮過程における <i>in-situ</i> 構造解析.....	17
2.1 緒言.....	18
2.2 実験.....	20
2.2.1 試料.....	20
2.2.2 マイクロビーム X線測定.....	20
2.2.3 単繊維軸方向圧縮測定と <i>in-situ</i> SAXS 測定.....	21
2.2.4 炭素繊維の圧壊試験片における SAXS 測定.....	22
2.3 結果と考察.....	22
2.4 結言.....	24
参考文献.....	26
第3章 新規炭素源から製造された炭素繊維の到達可能強度と構造解析.....	38
3.1 緒言.....	39
3.2 実験.....	40
3.2.1 試料.....	40
3.2.2 炭素繊維の到達可能強度.....	41
3.2.3 マイクロビーム小角 X線散乱.....	43
3.2.4 ラマン分光.....	43
3.3 結果と考察.....	43
3.3.1 ノッチ入り炭素繊維の観察.....	43
3.3.2 新規炭素源から製造された炭素繊維の到達可能強度.....	44
3.3.3 新規炭素源から製造された炭素繊維の構造.....	45

3.4 結言 .....	47
参考文献 .....	49
第 4 章 炭素繊維のボイド長さ分布を考慮した内部欠陥解析 .....	61
4.1 緒言 .....	62
4.2 理論 .....	63
4.3 実験 .....	67
4.3.1 試料 .....	67
4.3.2 Ruland 法によるボイド解析とボイド配向パラメータ $\beta$ の決定 .....	67
4.3.3 ボイド長さ分布を考慮した新規解析法によるボイド解析 .....	67
4.3.4 単繊維圧縮試験 .....	68
4.4 結果と考察 .....	68
4.5 結言 .....	71
参考文献 .....	72
第 5 章 機械学習を利用した炭素繊維の内部欠陥解析 .....	87
5.1 緒言 .....	88
5.2 理論 .....	89
5.2.1 円柱体の孤立散乱 .....	89
5.2.2 SAXS 像の重回帰分析 .....	93
5.3 実験 .....	94
5.3.1 試料と SAXS 測定 .....	94
5.3.2 ボイドの孤立散乱像データセットの作成 .....	95
5.3.3 Ridge 回帰による重回帰分析 .....	95
5.4 結果と考察 .....	96
5.4.1 炭素繊維の SAXS とボイドの孤立散乱像 .....	96
5.4.2 Ridge 回帰による重回帰分析 .....	97
5.5 結言 .....	99
参考文献 .....	101
第 6 章 結論 .....	122
研究業績リスト .....	131
謝辞 .....	135

# 第 1 章

## 緒論

## 1.1 研究の目的

炭素繊維[1-10]は、一般的に、プラスチックと複合された炭素繊維強化プラスチック (CFRP) として利用されている。高い比強度と比弾性率に加え、低熱膨張、耐熱性、耐腐食性といった性質を持っており、幅広い産業分野で利用が拡大している。特に航空宇宙産業において CFRP の利用は大きく拡大しており、例えば、Boeing 社の Boing757/767 では方向舵や昇降舵など、壊れても運行自体への影響が少ない二次構造材のみの採用だったものが、Boing777 で損傷時に即時に運行に影響の出る一次構造材である尾翼本体へも採用されるようになり、Boeing787 においては、主翼や胴体部などほとんどの一次構造材に CFRP が採用されるに至った[11]。従来の航空機で使用されていたアルミニウム合金に比べ、炭素繊維は高い比強度・比弾性率を有していることから機体の軽量化が可能になり、燃料消費量を大幅に削減し、運航コストの削減のみならず CO<sub>2</sub> 排出量の低減に伴う環境への影響や航続距離の拡大にも貢献している。環境問題では、国際空港業界団体 (International Air Transport Association, IATA) や国際民間空港機関 (International Civil Aviation Organization, ICAO) は 2020 年以降 CO<sub>2</sub> の総排出量を増加させず、2050 年には炭素排出ネットゼロを目標としている[12, 13]。これまでは、航空機への炭素繊維の活用における主なモチベーションは運航コストの低減であり、その採用実績の多くは大型航空機にとどまっていた。一方で、これらの環境への緊急の課題を背景に、小型航空機も含めた炭素繊維のさらなる活用が強く求められている。このような環境対策に伴う炭素繊維需要の拡大は、航空業界にとどまらず風力発電機産業[14, 15]や自動車産業にも起きている。また、“空飛ぶ車” [16]、ドローン[16-18]、水素貯蔵容器[19, 20]や建築部材[21]などの新興分野においても、炭素繊維の利用が検討されている。一方で、炭素繊維の製造と、CFRP 製品の成形には従来の金属材料と比較して大きなエネルギーや大型の成形装置等が必要であり、全体的にコストが高くなっている。このコストの高さが炭素繊維の導入の上で最大の障害となっており、コストダウンに向けた開発研究が世界的に行われている。

新たな応用分野の拡大に伴い、炭素繊維に求められる特性も変化している。現在、商業化されている炭素繊維は主にポリアクリロニトリル (PAN) を炭素源 (前駆体) とした PAN 系

炭素繊維[1-5]と石炭や石油の副生成物（ピッチ）を炭素源とする Pitch 系炭素繊維[6-10]の 2 種類であるが、使用されている炭素繊維の 90%以上を PAN 系の炭素繊維が占めている [22, 23]. それは PAN 系炭素繊維の方が高強度な炭素繊維を作製しやすく、現在の主要な市場セグメントである航空宇宙産業への適合性が高いためである。一方で、PAN 系炭素繊維はその製造工程の特徴や炭素化収率によってコスト削減に限界を持っており、高い弾性率の炭素繊維を作製する場合はさらにコストが上昇するという特性もあることから、今後必要とされている用途全てにおいて適合性が高い材料とは言えない。

この炭素繊維に関する新たな動向の中で、炭素源の代替による解決策が検討されている [24-32]. 炭素繊維はそのほとんどが炭素で構成されている一方で、非晶質炭素と黒鉛構造の炭素、それらの中間的な構造や面間方向のみ秩序性のない乱層炭素構造など、様々な形態が存在し、炭素源の違いによって形成される構造が異なると考えられている。そのことが影響して、物性発現性にも違いがある。その一方で、炭素繊維の構造と物性の相関に関しては、現在主流となっている PAN 系の炭素繊維を中心に進められてきており、他の炭素源から製造した炭素繊維の構造解析に関する知見は少なく、物性との相関に関する検討はさらに少ない。特に、脆性的な材料である炭素繊維の力学特性に影響の大きいボイド構造の解析において、PAN 系炭素繊維で確立されている解析手法が Pitch 系炭素繊維では解析そのものが不可能であるなど、炭素源を代替するにあたり基盤となる技術が不足しているのが現状である。そこで、本研究では、炭素源に依存した構造の特定、新規炭素源による炭素繊維の力学強度の発現性、多様な構造を許容し様々な炭素繊維を解析できるような解析手法の確立を目指した。

本研究を行うことによって、新たな需要に対し炭素源の代替を検討する際に、それぞれの炭素源から得られる炭素繊維の統一的な構造解析が可能となり、その構造と物性の相関性を考慮することにより、高弾性率と高圧縮強度を両立した炭素繊維や低コストと高引張強度を両立した炭素繊維など、要求に合わせた炭素繊維の設計への指針を与えることが期待される。

本章では、炭素繊維の作製方法とコスト要因、今後炭素繊維の需要拡大が期待される用途とそれに伴う要求特性、様々な構造解析の手法、そして異なる炭素源を用いた炭素繊維について詳しく解説し、新規炭素源から製造される炭素繊維の開発モチベーションを概観する。



## 1.2 炭素繊維の作製方法とコスト要因

現在市販されている炭素繊維の炭素源は、PAN[1-5]、石油や石炭残渣を精製することによって得られる Pitch[6-10]、レーヨン[33, 34]、フェノール樹脂を繊維化したノボロイド繊維[35]などがある。その中でも、PAN 系炭素繊維は流通している炭素繊維の 90%程を占めており、残りのほとんどは Pitch 系炭素繊維という関係になっている。Pitch を炭素源とした炭素繊維には、Isotropic pitch とそれを熱処理、高圧処理およびガス吹込みすることによって高分子量化や異方化された Mesophase pitch を炭素源としたものが存在する。本論文では、構造材料用途の力学特性に優れた炭素繊維に着目しているため、後述する Pitch 系炭素繊維は断りがない限り Mesophase Pitch 系炭素繊維のことを指す。

本節では、PAN 系炭素繊維と Pitch 系炭素繊維について特徴的でコストにも影響の大きな部分について絞って説明し、炭素繊維を作製するうえで不可欠な炭素化や表面処理などの工程については省略する。

### 1.2.1 PAN 系炭素繊維

PAN 系炭素繊維の作製方法はだまかに、PAN 溶液の紡糸、PAN 繊維の耐炎化、耐炎化系の炭素化を行い、必要に応じて炭素化系の黒鉛化を実施する。

PAN はその融点よりも分解温度が低く、通常、熔融加工できないことから PAN をジメチルアセトアミド (DMF) やジメチルスルホキシド (DMSO) などの溶媒に溶解させることにより可塑化を行う。この PAN を溶解させた紡糸原液を水などの貧溶媒で構成される凝固浴に吐出することによって紡糸線から溶媒を抽出し固化させる湿式紡糸法により PAN 繊維が作製される。PAN 繊維は衣料用としても製造されており、アクリロニトリルを主成分とし、染色性、紡糸性、柔軟性および摩擦強度の観点からアクリル酸エステルなどが全体として 5-15%ほど [36]共重合されたものが使用されている。一方で、炭素繊維用の PAN 繊維は耐炎化反応の短縮にアクリル酸類、アクリル酸類のハロゲン化物およびハロゲン化ビニルの共重合が効果が

あることが知られている[37]一方で、物性の観点からはアクリロニトリルの比率が高い方が良くとされており、工業的には 95%以上がアクリロニトリルからなるほぼ純粋な PAN 繊維が用いられる[36, 37]. 湿式紡糸では、紡糸原液を吐出するノズルを凝固浴内に設置したウェットジェット法と凝固浴の直上に設置したドライジェット方がある。湿式紡糸では溶媒を回収し、蒸留精製して循環利用する必要がある、PAN 系炭素繊維を高コストにする要因の一つとして知られている。また、PAN は後述する耐炎化工程において隣り合うニトリル基同士で閉環反応が進行し、ラダー状ポリマーに変化することにより耐熱性が付与され、この含窒素 6 員環構造が炭化過程における高温処理により効率的にグラファイト構造に転化することにより欠陥の少ない高性能な炭素繊維を与える。しかし、化学構造として炭素原子 3 つに対し窒素原子を 1 つ有し、この窒素は炭化過程で除去されてしまうことから、炭素化収率の上限が 68%と低く、実際の炭化収率はより低い 50%程度しかない。よって、炭素繊維を製造するためにその倍量以上の PAN 繊維の製造が必要であり、PAN 繊維を作製する工程でのコストは全て 2 倍されて炭素繊維のコストに計上される。このため、PAN 系炭素繊維に占める PAN 繊維のコストは 50%強と大きな部分を占めている[38, 39].

低コスト化のために、衣料用 PAN による炭素繊維の製造[27, 40]や低融点化した熔融紡糸用の共重合 PAN[26]からの炭素繊維の製造も検討されている。しかし、前述したように低いアクリロニトリル分率が原因で優れた物性との両立の報告例はない。また、溶媒回収時の蒸留コスト削減のため、水と蒸気圧差の大きいイオン液体を溶媒として用いることも提案されている[41, 42]が、導入コスト等の問題もあり工業的なスケールで実施されている報告はない。

PAN 繊維は直接高温で加熱すると熔融はしないが化学分解が進み[43]、その形状を保つことができない。耐炎化工程は、PAN 繊維を炭素化に耐える耐熱性を付与するため、空気をはじめとした酸化性雰囲気中で 150–300 °C、30–60 min の熱処理を行う。化学的には、この工程で PAN 分子の酸化、架橋および閉環反応が起こり、ラダー状に変化する。この工程は脱水素および閉環反応を中心とする発熱反応であり、酸化速度を上げると熱暴走による燃焼が起きる。このため、耐炎化工程は短縮することが難しく、他の工程と比較して長い時間を必要とし、PAN 系の炭素繊維製造において律速プロセスとなっている。コスト面においても、耐炎化工

程が PAN 系炭素繊維の低コスト化検討における大きな障害となっている[38].

### 1.2.1 Pitch 系炭素繊維

Mesophase pitch 系炭素繊維は、PAN 系炭素繊維と比較してその利用は進んでいない。一方で、原料である石油や石炭を燃料として使用することが CO<sub>2</sub> 削減対策として規制されると、その資産価値が大きく毀損することが予想されている[44]. その座礁資源である石油や石炭の活用先として炭素繊維の製造に利用することが注目されており、Pitch 系炭素繊維の開発研究が再燃しつつある。作製方法は Pitch の異方化、熔融紡糸、不融化、炭素化および黒鉛化工程に大別される。

Mesophase pitch はコールタールやスラリーオイルなど石炭および石油の残渣を精製し、それらを異方化することによって得られる[45]. Pitch 系炭素繊維は、その炭素源である Pitch 繊維からの収率は約 80%と高いが、精製時における蒸留やろ過を行うことによって、石油・石炭残渣から紡糸用 Pitch への収率が低く、結果的には炭素源が高コストとなっている[46]. 一方で、Nakabayashi らによって精製や異方化処理を高収率で行う方法も提案されており[46, 47], 今後の石炭・石油の価格低下も伴って、低コストな炭素繊維が作製できることが期待されている。

Pitch はその調整方法によって軟化点が様々であるが、通常 300 °C 程度で熔融紡糸することで繊維化される。PAN 系炭素繊維と比較して溶媒回収の必要がない点は優位であるが、炭素化前の Pitch 繊維は極めてろく、扱いが難しいことは生産性・コストの観点から欠点となっている[45]. また、軟化点を持つ材料のため酸化処理を行うことによって不融化する必要がある、PAN 系炭素繊維と同様に律速プロセスとなっている。

## 1.3 炭素繊維の需要の多様化

現在市販されている炭素繊維の引張強度と引張弾性率の関係を Figure 1.1 に示す[48–50]. Figure 1.1 から PAN 系炭素繊維と Pitch 系炭素繊維がカバーしている物性範囲に違いがあるこ

とがわかる。これは、それぞれの炭素繊維で差別化を図っていることもあるが、その物性発現性の違いによるものが大きい。PAN系炭素繊維は引張強度の高い炭素繊維を作製しやすいことで航空機などの実用化で成功をおさめたが、高弾性率な炭素繊維はPitch系に比べて作製しにくいという特徴がある。また、高弾性なPAN系炭素繊維を作製すると引張強度が低下し、一般にはこれらがトレードオフの関係にあることが知られている。一方で、Pitch系炭素繊維の場合は、高温処理をすることによってグラファイトの理論弾性率である1020 GPa[51]近くまで弾性率を向上できることがわかっており、さらに、弾性率の向上にともなう伸度低下率が低く、引張強度と関連する特徴がある。また、結晶サイズを大きくしやすいことから熱や電気の伝導特性に優れ、電極材料などに活用されている[45]。その反面で、表面処理による官能基の付与が難しく、CFRPに利用した際には樹脂との接着性に劣るため[52]、複合材料としての物性を上げづらいことがPAN系炭素繊維と比較して用途が大幅に制限されている一つの要因である。

これまでの炭素繊維の実用化例では、1.1節で述べたように航空機への利用が大きく縮めていたが、今後は大型風力発電機のブレード部材、自動車フレーム、水素貯蔵タンクおよび宇宙での使用用途などの需要拡大が期待されている。風力発電産業では、発電機の大型に伴って支柱部とブレードが干渉しないような弾性率の高い材料が望まれており[14, 15]、これまでの航空機で高性能と思われていた炭素繊維とは異なった特性要求がある。PAN系炭素繊維でも高強度と高弾性を両立した炭素繊維がプレスリリースされていることから[53]、昨今の動向が影響していることがうかがえる。一方で、燃料電池自動車（FCV）の利用拡大のために、水素貯蔵タンクの低コスト化が喫緊の課題とされている。経済産業省が策定した水素・燃料電池戦略ロードマップでは、FCV用水素貯蔵システムのコストを70万円から30万円に引き下げることが目標とされている[54]。それらのコストの約60%が炭素繊維に関連していることから[55]、炭素繊維の低コスト化への重要度が高いことがうかがえる。

以上のように炭素繊維への要求物性の多様化や要求コストの変化から、炭素繊維の物性における炭素源依存性を理解し、課題解決に資する炭素繊維開発を行うことが重要である。

## 1.4 本論文の構成

本論文は以下の 6 章から構成される。

第 1 章は、環境問題に対する炭素繊維への需要について説明し、現行の炭素繊維の製造方法について解説しながらコスト面の課題と限界、さらには新規炭素源に代替する必要性について述べた。そのうえで、新規炭素源炭素繊維の開発に資する解析手法の開発や、構造および物性の炭素源依存性を明らかにする必要があるという本研究の目的と意義を述べた。

第 2 章では、PAN 系および Pitch 系炭素繊維について、マイクロビーム X 線を用いた小角 X 線散乱法 (SAXS) と単繊維軸方向圧縮試験法を組み合わせた実験を行った。その測定によって、炭素源依存性の強い圧縮過程における構造変化を観察した。

第 3 章では、低コストを志向した炭素繊維の新規炭素源として検討されている座礁資源由来 Pitch およびポリベンズイミダゾールに由来する炭素繊維の到達可能強度と構造との関係を検討した。到達可能強度とは、集束イオンビームにて加工した曲率の大きなマイクロスケールの欠陥を導入してから引張試験を行うことによって算出される、その炭素繊維が到達しうる強度であり、それを新規炭素源からなる炭素繊維の力学強度発現性の指標とした。

第 4 章では、これまでに炭素繊維の SAXS 測定における解析手法として主に用いられてきた Ruland 法の拡張を行うことによって、様々な構造にも対応できる自由度の高い解析手法を提案した。もともと、Ruland 法はボイドの長さを一定としていることが原因で Pitch 系炭素繊維では解析解が得られないという問題があった。そこで、様々なボイド長さのボイドが正規分布に従って存在することを数理的に Ruland 法へ組み込むことによって、その問題を解決した。

第 5 章では、機械学習の手法を活用して、数理的な解析式を得ることに縛られずに解析手法を確立することを検討した。第 4 章の提案手法は、数理的に解析式を導出する必要があるという制約からいくつかの仮定を組み込む必要があり、明確に炭素源依存のある構造を特定できていなかった。そこで、更なる構造の自由度を持たせた解析手法の提案を目指し、ボイドの孤立散乱像シミュレーションと機械学習を組み合わせ、炭素繊維内部に含まれた

ボイドのサイズと向きそれぞれに対して存在率を予測するような解析手法を提案した.

第6章では, 本研究で得られた結果を総括した.

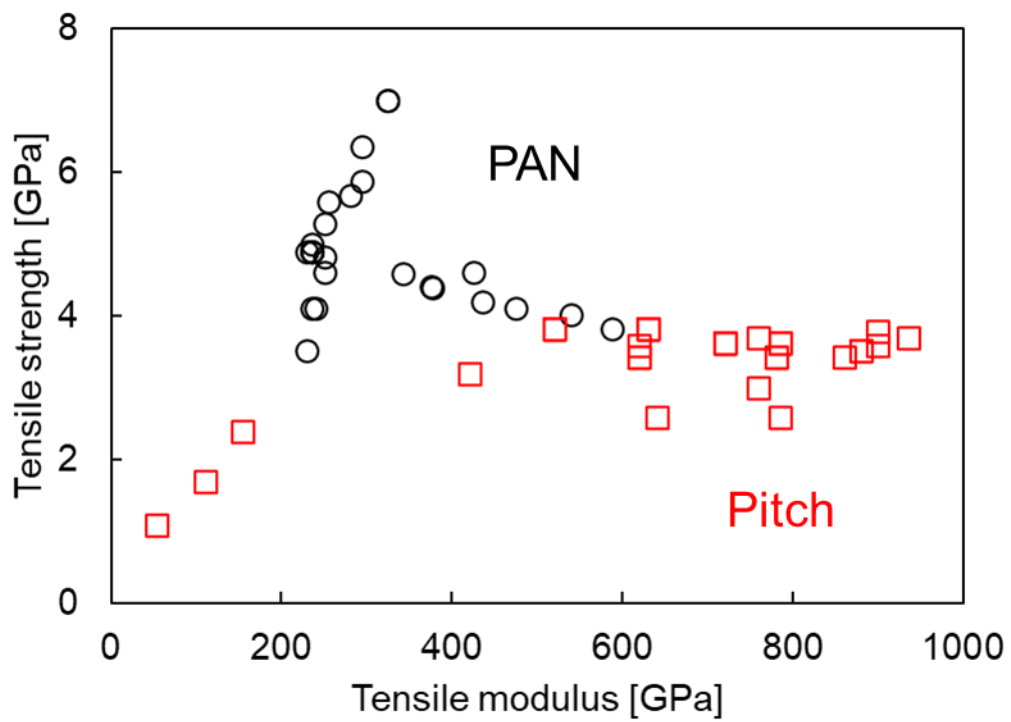


Figure 1.1. Map of tensile strength and tensile modulus for commercially available carbon fiber products[48–50].

## 参考文献

- [1] W. Watt, and W. Johnson, *Nature*, **257** (1975) 210 – 212.
- [2] E. Fitzer, *Carbon*, **27**, 5 (1989) 621–645.
- [3] H. Okuda, R. J. young, D. Wolverson, F. Tanaka, G. Yamamoto, and T. Okabe, *Carbon*, **130** (2018) 178–184.
- [4] D. Jang, M. E. Lee, J. Choi, S. Y. Cho, and S. Lee, *Carbon*, **186** (2022) 644–677.
- [5] H. Zhou, J. Zhu, and H. Wang, *Polymer*, **282** (2023) 126157.
- [6] S. Otani, *Carbon*, **3**, 1 (1965) 31–34.
- [7] I. Mochida, S.-H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai, and K. Yokogawa, *Carbon*, **34**, 8 (1996) 941–956.
- [8] F. G. Emmerich, *Carbon*, **79** (2014) 274–293.
- [9] J. Choi, Y. Lee, Y. Chae, S. Kim, T. Kim, and S. Lee, *Carbon*, **199** (2022) 288 – 299.
- [10] H. Shimano, T. Mashio, H. Nakashima, S. Ko, Y. Jeon, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, and S. Yoon, *Carbon*, **192** (2022) 15.
- [11] Boeing. Boeing 787 from the ground up. [Internet]. [cited 2023 Dec. 19]. Available from: [https://www.boeing.com/commercial/aeromagazine/articles/qtr\\_4\\_06/AERO\\_Q406\\_article4.pdf](https://www.boeing.com/commercial/aeromagazine/articles/qtr_4_06/AERO_Q406_article4.pdf)
- [12] States adopt net-zero 2050 global aspirational goal for international flight operations. [Internet]. [cited 2023 Dec. 19]. Available from: <https://www.icao.int/Newsroom/Pages/States-adopts-netzero-2050-aspirational-goal-for-international-flight-operations.aspx>
- [13] Net-Zero Carbon Emissions by 2050. [Internet]. [cited 2023 Dec. 19]. Available from: <https://www.iata.org/en/pressroom/pressroom-archive/2021-releases/2021-10-04-03/>
- [14] V. R.-Cuesta, J. M.-Morato, N. H.-Alonso, M. Skaf, V/ O.-López, *J. Build. Eng.*, **82** (2024) 108383.
- [15] L. Mishnaevsky, K. Branner, H. N. Petersen, J. Beauson, M. McGugan, and B. F. Sørensen, *Materials*, **10** (2017) 1285.



- [16] K. M. Chaturmutha and D. J. Mathew, *Proceedings of the Design Society*, **2** (2022) 2087–2096.
- [17] World’s first all carbon fiber drone, *Reinforced Plastics*, **59**, 2 (2015) 64.
- [18] A. E. M. Redha, R. B. Abduljabbar, and M. S. Naghmash, *Proceedings of International Conference on Emerging Technologies and Intelligent System* (2021) 55–67.
- [19] H. Barthelemy, M. Weber, F. Barbier, *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 11 (2017) 7254–7262.
- [20] A. Air, M. Shamsuddoha, B. G. Prusty, *Compos. B. Eng.*, **253** (2023) 110573.
- [21] T. V. Muthukumarana, M. A. V. H. M. Arachchi, H. M. C. C. Somarathna, S. N. Raman, *Constr Build Mater.*, **366** (2023) 130173.
- [22] S. Das, J. Warren, D. West, S.M. Schexnayder, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy Technical Report [Internet]. [cited 2023 Dec. 23]. Available from:  
<https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66071.pdf>
- [23] B. A. Newcomb, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **91**, 1 (2016) 262–282.
- [24] D. Choi, H. S. Kil, and S. Lee, *Carbon*, **147** (2019) 610–649.
- [25] T. Röding, J. Langer, T. M. Barbosa, M. Bouhrara, and T. Gries, *Applied Research*, **1**, 3 (2022) e202100013.
- [26] E. V. Chernikova, N. I. Osipova, A. V. Plutalova, R. V. Toms, A. Y. Gervald, N. I. Prokopov, and V. G. Kulichikhin, *Polymers*, **14**, 23 (2022) 5222.
- [27] P. Yeole, S. Alwekar, N. K. P. Veluswamy, S. Kore, N. Hiremath, U. Vaidya, and M. Theodore, *Polym. Polym. Compos.*, **29**, 6 (2021) 652–659.
- [28] R. Yadav, O. Zabihi, S. Fakhrohseini, H. A. Nazarloo, A. Kizitas, P. Blanchard, and M. Naebe, *Compos. B. Eng.*, **255** (2023) 110613.
- [29] F. Souto, V. Calado, and N. Pereira Jr, *Mater. Res. Express.*, **5**, 7 (2018) 072001.
- [30] K. Shinotani, H. Ishii, M. Shioya, T. Kikutani, and A. Takaku, *Sen’I Gakkaishi*, **47**, 5 (1991) 234–240.

- [31] M. Beatriz, V. Santos, E. Geissler, K. László, J. N. Rouzaud, A. M. Alonso, and J. M.D. Tascón, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 1 (2012) 257–268.
- [32] L. Zhang, M. Kowalik, Z. Gao, C. M. Ashraf, S. Rajabpour, C. Bumgardner, Y. Schwab, B. Damirchi, J. Zhu, D. Akbarian, J. W. Klett, A. C.T. Duin, X. Li, *Carbon*, **159** (2020) 432–442.
- [33] M.M Tang, and R. Bacon, *Carbon*, **2**, 3 (1964) 211–214.
- [34] I.B. Klimenko, T.S. Zhuravleva, A.A. Lactionov, and T.B. Komarova, *Mater. Chem. Phys.*, **31**, 4 (1992) 319–324.
- [35] A. Oya, S. Yoshida, J. A.-Monge, and A. L.-Solano, *Carbon*, **33**, 8 (1995) 1085–1090.
- [36] 高松 亨, *技術と文明*, **12**, 1 (2000) 1–24.
- [37] 麻生宏実, 間鍋徹, *炭素*, **227** (2007) 115–121.
- [38] A. Wheatley, D. Warren, S. Das (2014) *Advanced Composite Materials for Automotive Applications: Structural Integrity and Crashworthiness*, Chapter 17, John Wiley & Sons, Ltd.
- [39] S. Nunna, P. Blanchard, D. Buckmaster, S. Davis, and M. Naebe, *Heliyon*, **5**, 10 (2019) e02698.
- [40] X. Jin, C. Feng, C. Creighton, N. Hameed, J. Parameswaranpillai, N. V. Salim, *Polymer Degradation and Stability*, **186** (2021) 109536.
- [41] D. Kim, N. Moreno, and S. P. Nunes, *Polym. Chem.*, **7** (2016) 113–124.
- [42] S. Wan, Y. Zhang, and H. Wang, *Adv. Polym. Technol.*, **20**, 11 (2009) 857–862.
- [43] Y. Furushima, M. Nakada, H. Takahashi, and K. Ishikiriyama, *Polymer*, **55**, 13 (2014) 3075–3081.
- [44] D. Ansari, and F. Holz, *World Development*, **130** (2020) 104947.
- [45] J. Liu, X. Chen, D. Liang, and Q. Xie, *Energy Sources Part A* (2020) 1–21.
- [46] J. Yang, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, and S.-H. Yoon, *Carbon*, **106** (2016) 28–36.
- [47] H. Shimanoe, T. Mashio, K. Nakabayashi, T. Inoue, M. Hamaguchi, J. Miyawaki, I. Mochida, and S. H. Yoon, *Carbon*, **158** (2020) 922–929.
- [48] 東レ株式会社, 「トレカ炭素繊維 製品データ」 [Internet]. [cited 2023 Jan. 5]. Available from: [https://www.cf-composites.toray/ja/resources/data\\_sheets/pdf/ds\\_torayca\\_yarn.pdf](https://www.cf-composites.toray/ja/resources/data_sheets/pdf/ds_torayca_yarn.pdf)

- [49] 三菱ケミカル株式会社, 「炭素繊維トウ (長繊維)」 [Internet]. [cited 2023 Jan. 5]. Available from: [https://www.m-chemical.co.jp/carbon-fiber/pdf/tow/Carbon%20Fiber%20Tow%20\(Continuous%20Fiber\)%2020230227%20Japanese.pdf](https://www.m-chemical.co.jp/carbon-fiber/pdf/tow/Carbon%20Fiber%20Tow%20(Continuous%20Fiber)%2020230227%20Japanese.pdf)
- [50] 日本グラファイトファイバー株式会社, 「CARBON FIBER」 [Internet]. [cited 2023 Jan. 5]. Available from: [https://www.ngfworld.com/dcms\\_media/other/GRANOCYarn2018.pdf](https://www.ngfworld.com/dcms_media/other/GRANOCYarn2018.pdf)
- [51] O. L. Blaklee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence, and T. Weng, *J. Appl. Phys.*, **41**, 8 (1970) 3373–3382.
- [52] A. Fukunaga, T. Komami, S. Ueda, and M. Nagumo, *Carbon*, **37**, 7 (1999) 1087–1091.
- [53] 東レ株式会社, 「高圧縮強度・高弾性率を両立させた炭素繊維トレカ®MXシリーズ およびプリプレグの展開について」 [Internet]. [cited 2023 Jan. 5]. Available from: <https://cs2.toray.co.jp/news/toray/newsrrs01.nsf/0/E7B430C58EF94B044925834300085B71>
- [54] 「水素・燃料電池戦略ロードマップ～経済産業省の取組について～」 [Internet]. [cited 2023 Jan. 5]. Available from: <https://www.nedo.go.jp/content/100895058.pdf>
- [55] U.S. Department of Energy, “Hydrogen Storage” [Internet]. [cited 2023 Jan. 5]. Available from: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/articles/hydrogen-storage-fact-sheet>

## 第 2 章

# マイクロビーム X 線を用いた炭素繊維の 圧縮過程における *in-situ* 構造解析

## 2.1 緒言

炭素繊維は、その製造条件や表面処理などによって様々な特徴を持つグレードの炭素繊維が商用化されている[1-4]。特に、前駆体繊維の違いや、炭素化温度あるいは黒鉛化処理をするかどうかによって、物性値に多様性が持たされている。一般に、炭素源の違いでは、Pitch系炭素繊維は高弾性率の炭素繊維を比較的容易に作製可能で、PAN系炭素繊維は高強度の炭素繊維を作製しやすいことが知られている[3, 4]。また、焼成温度では、高い温度で処理することによって高い弾性率を発現しやすく、そのような目的で製造される炭素繊維は2000-3000°Cの黒鉛化処理をすることもある。

これまでに汎用的な用途では、弾性率が200-300 GPaで引張強度が3.5-5 GPaの炭素繊維が広く利用され、高い性能が求められる航空宇宙産業や一部のスポーツ用部材では、同程度の弾性率と5-8 GPaの引張強度を有する炭素繊維が主に用いられてきた。このような低弾性率および中弾性率グレードの炭素繊維は、表面処理の容易さ[5]、製造コストや高強度化の容易さ[6]などの理由から、複合材料としての性能を出しやすく、開発および応用化が進んだと考えられる。

近年、特に欧州ではクリーンエネルギーとして風力エネルギーの活用が進んでおり、その風力発電産業での炭素繊維の利用拡大が期待されている[7-9]。環境対策への一つとしてクリーンエネルギーの拡大は重要であり、土地の制約や高効率化への要求から、洋上風力発電をはじめとした大型の風力発電機の利用が期待されている。これまでに、風力発電機のブレードにはガラス繊維が広く使用されてきたが、大規模な風力発電機ではブレードのたわみによる支柱との干渉が問題となるため、重量当たりの剛性が高い炭素繊維に移行が進むことが炭素繊維の需要を拡大すると予想されている。近い将来、地球温暖化対策として燃費向上の為に軽量化への圧力が強まる自動車用途と、風力発電用途が、航空機用途に次ぐ炭素繊維の主要な市場となることが予想されている[10]。

上述したように、風力発電機用の炭素繊維においては比較的弾性率の高さが重要視されており、高弾性率グレードの炭素繊維に注目が集まっている。剛性が向上することによって

風力発電機の大型化に貢献できるためである。一方で、引張弾性率の高い炭素繊維は、圧縮強度が低いという欠点が存在し、利用拡大の障壁となっていた[11-13]。炭素繊維の圧縮強度が低いと、炭素繊維による構造材に曲げ変形が加わった際、圧縮側で先行して破壊が起こり、炭素繊維の優れた弾性率と引張強度を活かしきれないためである。特に、弾性率の高い炭素繊維が作製しやすい Pitch 系炭素繊維においては、その欠点が顕著である[14-16]。

これまでに、炭素繊維の圧縮に関する研究は、いくつか報告が行われてきた[11-20]。Nakatani らは一本の炭素繊維の端面をバフ研磨で平滑にして直接的に圧縮強度を測定し、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって解析された内部欠陥であるボイドの平均断面積との相関を示した[17]。また、種々の炭素繊維を測定した結果、圧縮強度が引張強度に比べ優位に低いことから、結晶子のせん断破壊が起因することを否定し、ボイドに近接した結晶子の座屈によると結論付けた。Loidl らは、放射光のマイクロビーム X 線を用いた広角 X 線回折 (WAXD) を曲げ変形させた炭素繊維に行うことによって、結晶子の座屈の様子を明らかとした[16]。これらの結果から、Nakatani らによって提案された結晶子の座屈破壊モデルに対して、PAN 系炭素繊維と Pitch 系炭素繊維の結晶子の座屈しやすさが圧縮強度に影響することを提案した。Sugimoto らは、Nakatani らの座屈破壊モデルが結晶子に隣接するボイドの長さや結晶子の厚みによって圧縮強度が決定することを踏まえ、それらの構造パラメータを実測することによって、実測された圧縮強度の関係を明らかとした[11]。SAXS によって得られるボイドの長さや座屈破壊モデルによって求められるボイドの有効長さには差があるものの、相関があることが示され、それらの座屈破壊モデルの妥当性を示した。一方で、Tanaka らによって実測された構造パラメータと圧縮強度の結果においては座屈破壊モデルで説明できず、新たに炭素結晶子と非晶から構成されるナノコンポジットモデルを提案し、繊維のせん断弾性率と結晶子の配向が影響すると結論付けており[18]、炭素繊維の圧縮破壊のメカニズムや圧縮強度の発現機構については未だ結論が出ていない。

本研究では、これまでの炭素繊維の圧縮に関する知見を深めるため、高弾性率グレードの炭素繊維の圧縮過程および破壊直前におけるボイドの変形を明らかにすることを目的とした。ボイドの変形を明らかにすることによって、圧縮破壊時にどのような変形が起きているかが

明らかになる。また、炭素源の異なる炭素繊維をそれぞれ測定することによって、圧縮強度を低減させる要因を明らかとした。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試料

本実験では、Pitch 系炭素繊維と PAN 系炭素繊維を使用した。これらの炭素繊維の結晶子に関する構造情報は Table 2.1 のとおりである。Pitch 系および PAN 系において比較的引張弾性率の高い炭素繊維を選択したため、結晶子サイズが大きい点が特徴である。

### 2.2.2 マイクロビーム X 線測定

炭素繊維の構造解析にはしばしば放射光を利用したナノからマイクロスケールの X 線ビームが使用される。これは、直径が 5–15  $\mu\text{m}$  の炭素繊維を一本で測定することが理由である。炭素繊維は弾性率が高く破断伸度が低いことから、束状で変形を加えると束内の繊維の僅かなアライメントの違いや初期歪の不均一さにより、束内の繊維に加わる実歪に分布が生じ、それが大きな応力分布を発生させる。破断は高い応力が負荷された繊維から生じるため、束全体の平均的な測定では破壊の前兆を捉えることは難しい。そのことから、炭素繊維を変形させながら構造解析を行うには、炭素繊維一本に変形を加え、繊維一本でも解析できるようなシグナルの得られる高輝度で空間分解能のある X 線ビームを必要とする。

本実験では、マイクロビーム X 線による SAXS 測定を SPring-8 の BL13XU にて実施した [21]。X 線ビームは、波長を 0.08267 nm (15 keV) とし、フレネルゾーンプレートで X 線強度の半値全幅が  $0.3 \times 0.5 \mu\text{m}$  程度に絞り込まれたものを使用した。測定試料から 2 次元検出器 (リガク, HyPix-3000) の間には、真空パスを設置し、カメラ長は約 1.1 m とした。正確なカメラ長は校正サンプルとしてステアリン酸鉛の一次ピーク ( $d = 4.98 \text{ nm}$ ) を利用して決定した。

### 2.2.3 単繊維軸方向圧縮測定と *in-situ* SAXS 測定

2.2.4 で前述した理由から、炭素繊維の圧縮変形は炭素繊維一本に適切な荷重を与える手法が必要である。そこで、Nakatani らおよび Sugimoto らと同手法である炭素繊維の端面を平滑にして圧縮を行う直接圧縮法 (Figure 2.1) を採用した[11, 17].

本研究ではマイクロビーム X 線を使用した SAXS を行うために、Figure 2.1 で示した圧縮試験機を縦型にし、X 線測定用の窓のある装置を自作することによって測定を行った (Figure 2.2). 試料側は X 線ビームに対して垂直な面の XY 方向、ロードセル側は XYZ 方向に稼働可能なマイクロステージを使用し、長焦点顕微鏡で事前に位置合わせした後に圧縮測定を行った。測定装置と光学系の関係は Figure 2.3 に示す。

圧縮試験は、X 線における試料の測定点が移動することを最小限にするため、試料側および圧子側のマイクロステージを同時に 1.5  $\mu\text{m}/\text{min}$  で動かすことによって実施した。測定サンプルである炭素繊維は Figure 2.3 (c)に示すように、アスペクト比がおおよそ 1-1.5 となるような試験長にしてエポキシ樹脂 (Araldite Rapid, HUNTSMAN) でスチールプレート (NT カッター替刃 中型 H 薄刃, NT カッター) に固定した。これは、式 (2.1) に示す一端固定他端自由の Euler 式[22]において座屈をするための有効長から十分に短い試験長であり、単純圧縮変形で破壊する条件である。

$$\sigma_c = 2.046 \cdot \frac{\pi^2 I E}{L^2 A} \quad (2.1)$$

ここで、 $\sigma_c$  は座屈応力、 $I$  は円柱体の断面二次モーメント、 $E$  は弾性率、 $L$  は円柱体の長さ、 $A$  は円柱体の断面積である。

このような単純圧縮破壊をするような条件で測定した場合でも、繊維と圧子が真直に接触しなければ繊維の根元で座屈破壊してしまい、Figure 2.4 (b)のような破壊直前でなだらかに低下するような荷重カーブとなる。そこで、Figure 2.4 (a)に示すような適切な圧縮破壊が起きた場合の測定結果を採用し、解析を行った。



*In-situ* SAXS 測定は、露光時間を 1 s として測定した。S/N の影響を考慮して、1, 5, 9, 13, 17 枚分を積算した SAXS 像に対して解析を行った。測定位置は繊維の先端から 3–5  $\mu\text{m}$  の位置を初期位置として、圧子および炭素繊維を固定したスチールプレートからの全反射である寄生散乱の影響が出ないように調整を行った。得られた SAXS 像に対して Shioya らによって提案されているボイドの平均断面積  $S_3$  を算出した[23, 24]。平均断面積を求める際に、小角側の外挿を行うためのフィッティング領域は散乱ベクトル  $s$  の範囲として 0.06–0.12 [ $\text{nm}^{-1}$ ]を用いた。

#### 2.2.4 炭素繊維の圧壊試験片における SAXS 測定

2.2.3 にて測定に用いた試料の破壊後について、先端部から固定部までの SAXS のマッピング測定を行った。スチールプレートに X 線ビームの裾が当たり、全反射が大きく生じる位置を測定位置の原点として 0.5  $\mu\text{m}$  おきに測定した。露光時間は 60 s とし、得られた SAXS 像に対して 2.2.3 と同様にボイドの平均断面積  $S_3$  を算出した。

### 2.3 結果と考察

本実験で圧縮変形を加えながら SAXS 測定を行った試料の圧壊前後の光学顕微鏡像を Figure 2.5 に示す。Figure 2.5 (b)において PAN 系の炭素繊維は傾いて破壊していることがわかるが、圧縮過程の荷重カーブの形および SAXS 像が傾かなかったことから、単純圧縮破壊後に座屈したことがわかっている。また、Pitch 系および PAN 系炭素繊維の両者とも、繊維先端が膨らんでおり、先端で大きく破壊が起きていることがわかる。今回とは異なるサンプルではあるが、同様に圧縮破壊させた炭素繊維の破壊後の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を Figure 2.6 に示すが、同様に繊維先端が広がるように破壊していることから同様な破壊が起きていると考えられる。

Figure 2.7 には Pitch 系および PAN 系炭素繊維に圧縮荷重が加わる直前の SAXS 像を示す。Figure 2.7 の SAXS 像では前後の 17 s の範囲で積算したものを示した。繊維軸方向に伸びた X 線シグナルが存在するが、これは炭素繊維を固定したスチールプレートと圧子の全反射によ

る寄生散乱である。本章で示す結果においては、極端に圧子とスチールプレートの間隔が狭くなる PAN 系炭素繊維の破壊直前の領域を除き、これらの寄生散乱がボイドの平均断面積を求めるために必要な領域よりもさらに小角側に存在していたためボイドの平均断面積の算出への影響は小さかった。

Figure 2.8, 2.9 には、SAXS の連続測定を開始してから圧壊するまでの 10 s ごとの SAXS 像を示す。寄生散乱が強く今回の解析には使用しなかった領域はマスク処理をした結果を示している。SAXS 像からは圧縮変形によって散乱パターンの形状が大きく変形した様子は見られなかったが、Pitch 系炭素繊維において 50 s あたりからわずかに赤道方向の広がり小さくなっていることがわかった。そこで、様々な積算秒数 (1, 5, 9, 13, 17 s) の SAXS 像を解析することによって得られたボイドの平均断面積  $S_3$  および炭素繊維の圧縮荷重の結果を Figure 2.10 に示す。Figure 2.10 の結果から、炭素繊維が圧縮変形をしている間の内部に存在するボイドの平均断面積が Pitch 系炭素繊維の場合は減少し、PAN 系炭素繊維の場合にはほとんど変化がないことがわかる。また、引張弾性率が圧縮弾性率と同じと仮定した場合、Pitch 系および PAN 系炭素繊維の破壊ひずみは、0.047% および 0.12% である。Pitch 系炭素繊維の場合、ボイドの平均断面積の変化量が約 10% であり、炭素繊維全体の変形量と考えるポアソン比から想定されるひずみ量に比べてはるかに大きいことがわかる。このことから、Pitch 系炭素繊維では、圧縮変形時に観測されたボイド周辺に応力集中が生じ、基質自体が横方向に膨らんでボイドが圧縮されたと考えられる。そして、最終的にその部分の結晶子が圧縮変形に耐えられなくなり圧縮破壊を引き起こすと予想される。また、PAN 系炭素繊維の場合には破壊直前に平均断面積の値が上昇しているように見えるが、これは炭素繊維を固定した鉄プレートに X 線が当たったことによる寄生散乱が大きくなってしまったためであり、実際に大きくなったわけではないことが Figure 2.9 の SAXS 像からわかる。以上のことから、Pitch 系炭素繊維は PAN 系炭素繊維に比べて圧縮変形に敏感な構造をしており、そのことが Pitch 系炭素繊維の低い圧縮強度に影響していることがわかった。これは、Loidl らによって測定された広角 X 線回折の結晶面反射から考察された結果とも一致し、炭素繊維の単純圧縮変形に伴うボイド構造の変化を初めて明らかとした。

最後に、圧縮破壊をした炭素繊維について SAXS のマッピング測定をした結果を Figure 2.11 に示す。炭素繊維内部に存在するボイドの平均断面積は Pitch 系炭素繊維も PAN 系炭素繊維も測定した場所によって変わらないことがわかった。しかし、Pitch 系および PAN 系炭素繊維ともに、炭素繊維が圧縮変形する初期のボイド平均断面積と比較して、圧縮破壊後の平均断面積は減少していた。実際に、変形中における Pitch 系炭素繊維の 30–40 s と PAN 系炭素繊維の 40–50 s におけるボイド平均断面積は 35.3 および 11.2 nm<sup>2</sup> で、破壊後の平均は 31.6 および 8.6 nm<sup>2</sup> (90 と 77%) だった。一方で、Pitch 系炭素繊維の破壊直前の平均断面積に対しては近い値であることがわかった。これらをまとめると、炭素繊維は圧縮変形をした時に、全体的にボイド構造の変化が生じており、この変化は破壊後に応力が除去された後も元に戻らない不可逆な構造変化であることが示唆された。また、Pitch 系炭素繊維は *in-situ* 測定で観測されたボイドの平均断面積減少と圧縮破壊後のサンプルにおける平均断面積が概ね対応することから、圧縮過程において徐々にボイド構造が変化していると考えられるが、PAN 系炭素繊維は *in-situ* 測定では明確なボイド構造変化が観測されておらず、寄生散乱の影響により解析が難しくなった破壊直前にボイド構造が変形していることが予想される。これは、Pitch 系炭素繊維においては、ボイド付近の結晶子への応力集中が発生しやすく、容易にボイド構造の変化が発生するのに対し、PAN 系炭素繊維においては、内部に存在する非晶炭素の存在や結晶子の小ささによる均一化が影響し、破壊直前まで結晶子やボイド近傍に応力集中しないような構造をとっているため、結果として Pitch 系炭素繊維に比べて高い圧縮強度を示していることが考えられる。

## 2.4 結言

放射光によるマイクロビーム X 線と炭素繊維の単繊維軸方向圧縮試験法を用い、炭素繊維の圧縮変形中におけるボイド構造の変化を観察した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. Pitch 系炭素繊維のボイド構造は PAN 系炭素繊維に比べ、圧縮変形に敏感な構造であり、破壊前にも大きく変形する。特に、平均断面積  $S_3$  の変形率は、予想される炭素繊維の変形

率と比較しても大きく、SAXS で観察されるボイド構造の近傍で応力集中をして大きく変形していることが示唆された。このような応力集中にしやすいは、Pitch 系炭素繊維の大きな結晶子厚みの成長に伴う大きなボイド構造に起因していると考えられ、Pitch 系炭素繊維に特有な構造の特徴が圧縮強度を低減させたと考えられる。

2. 変形した炭素繊維の構造は、圧縮破壊まで不可逆的に変化する。このボイド構造の不可逆的变化の始まりは炭素繊維の炭素源に依存し、Pitch 系炭素繊維は変形初期に、PAN 系炭素繊維は、破壊直前であることがわかった。

## 参考文献

- [1] M. Nishihara and F. Tanaka, *Sen'I Gakkaishi*, **75**, 5 (2019) 266–268.
- [2] H. Ohno, *Sen'I Gakkaishi*, **70**, 5 (2014) 151–155.
- [3] K. Naito, Y. Tanaka, J. Yang, and Y. Kagawa, *Carbon*, **46** (2008) 189–195.
- [4] B. A. Newcomb, *Compos. Part A Appl. Sci.*, **91** (2016) 262–282.
- [5] J. Xiao, S. Tian, H. Zhou, A. Gao, and L. Xu, *ACS Omega*, **8** (2023) 29262–29269.
- [6] X. Huang, *Materials*, **2** (2009) 2369–2403.
- [7] J. Zhang, G. Lin, U. Vaidya, and H. Wang, *Compos. B: Eng.*, **250** (2023), 110463.
- [8] T. K. Das, P. Ghosh, N. Ch. Das, *Adv Compos Hybrid Mater*, **2** (2019), 214-233.
- [9] F. A. M. Diniz, T. Rödning, M. Bouhrara, and T. Gries, *Fibers*, **11** (2023) 75.
- [10] 清口正夫, 株式会社富士経済 プレスリリース, 21069 (2021).
- [11] Y. Sugimoto, M. Shioya, K. Yamamoto, and S. Sakurai, *Carbon*, **50** (2012) 2860–2869.
- [12] K. Shirasu, C. Nagai, and K. Naito, *Mechanical Engineering Journal*, **7**, 4, (2020) 19-00599.
- [13] K. Naito, Y. Tanaka, and J. M. Yang, *Carbon*, **118** (2017) 168–183.
- [14] G. J. Hayes, D. D. Edie, and J. M. Kennedy, *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 3247–3257.
- [15] A. H. Shinohara, T. Sato, F. Saito, T. Tomioka, and Y. Arai, *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 6611–6616.
- [16] D. Loidl, O. Paris, M. Burghammer, C. Riekel, and H. Peterlik, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 225501.
- [17] M. Nakatani, M. Shioya, and J. Yamashita, *Carbon*, **37** (1999) 601–608.
- [18] F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, I. Kinloch, and R. Young, *J. Mater. Sci.*, **48** (2013) 2104–2110.
- [19] Y. Sugimoto, T. Kato, M. Shioya, T. Kobayashi, K. Sumiya, and M. Fujie, *Carbon*, **57** (2013) 416–424.
- [20] M. Ueda and M. Akiyama, *Adv. Compos. Mater.*, **28** (2019) 57–71.
- [21] H. Tajiri, and Y. Imai, *SPring-8 Section C: Technical Report*, **3**, 1 (2015) 145–153.
- [22] SP. Timoshenko, and JM. Gere, *Theory of Elastic Stability. 2nd ed. (New York)*, McGraw-Hill, 76 (1961).

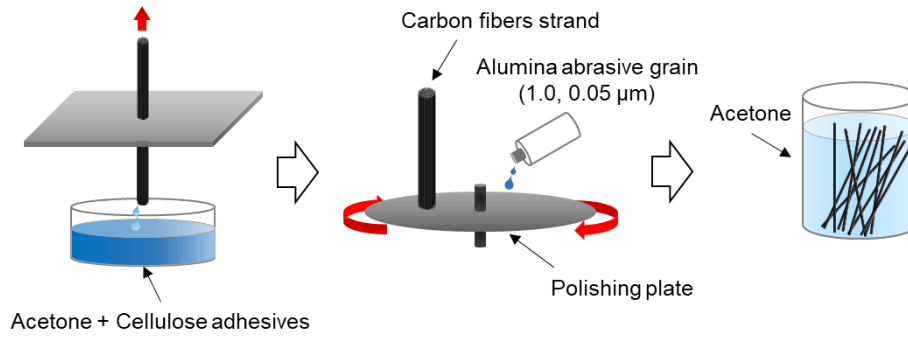
[23] M. Shioya, and A. Takaku, *J. Appl. Phys.*, **58** (1985) 4074–4082.

[24] A. Takaku, and M. Shioya, *J. Mat. Sci.*, **21** (1986) 4443–4450.

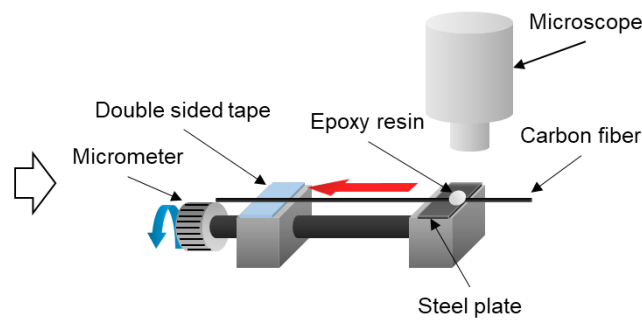
Table 2.1. The layer stacking height  $L_c$ , the layer extent parallel to the fiber axis  $L_a$ , the orientation  $f_c$ , the interlayer spacing  $d_{002}$ , and the (10) reflection plane spacing  $d_{10}$  of the crystallites were identified by WAXD measurements.

	$L_c$ [nm]	$d_{002}$ [nm]	$f_c$	$L_a$ [nm]	$d_{10}$ [nm]
Pitch	8.94	0.335	0.96	13.1	0.658
PAN	4.77	0.338	0.91	8.98	0.659

- (a) ① Make a strand      ② Polishing strand cross section      ③ Adhesive removal



- ④ Fiber length adjustment



- (b)

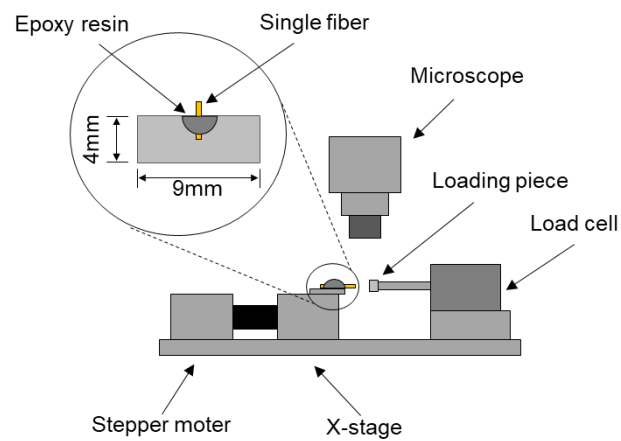


Figure 2.1. Schematic illustration of small compression test machine and specimen.



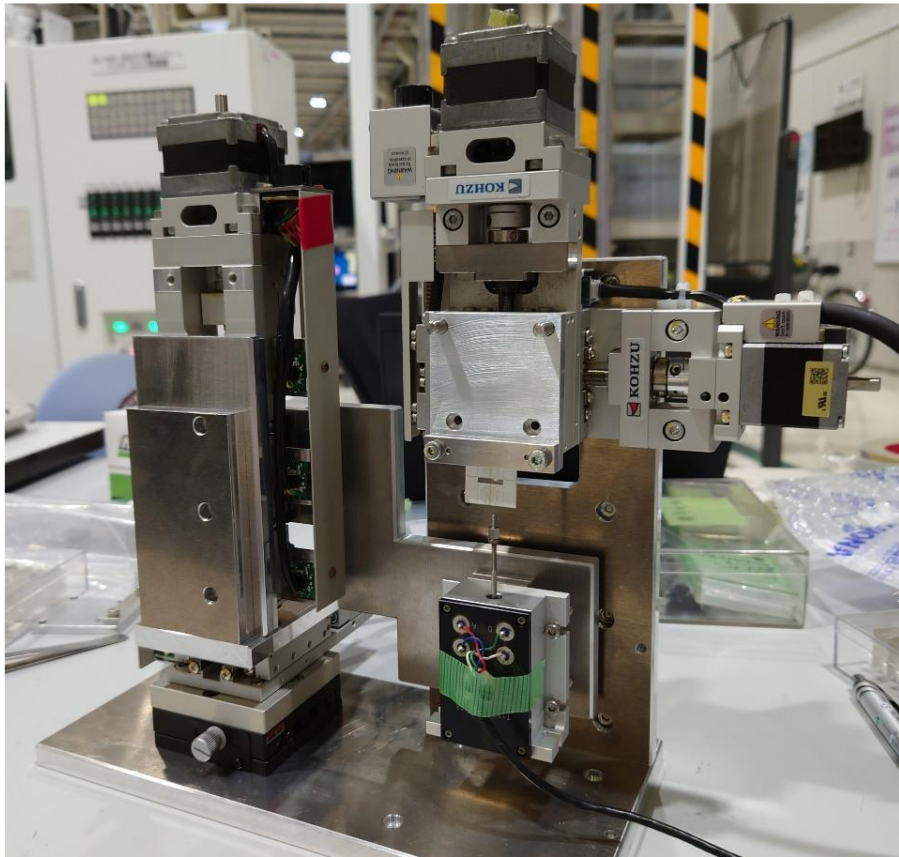


Figure 2.2. Photograph of the equipment used for compression testing of carbon fiber.

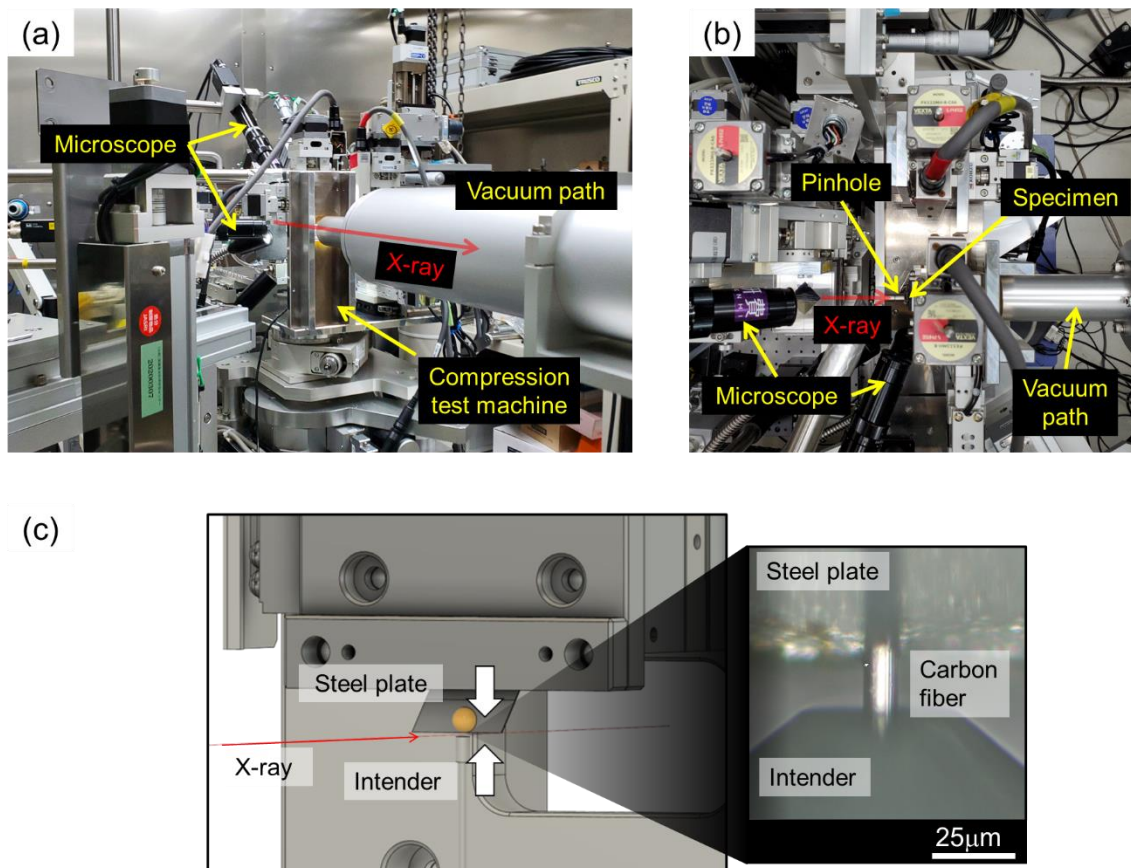


Figure 2.3. (a) Side and (b) top view photo of BL13XU optics and the relationship between optics and the experimental pieces of equipment. (c) The schematic illustration of single fiber compression tests.

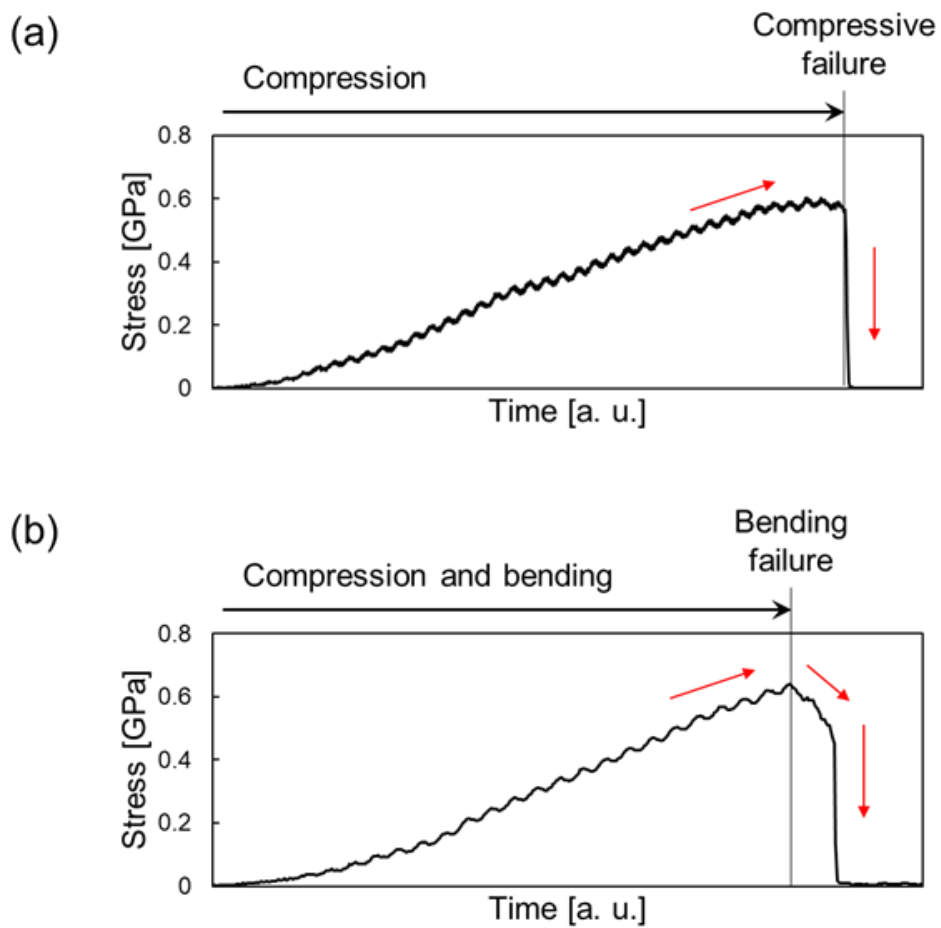


Figure 2.4. Stress curves for the specimens with (a) proper compressive failure and (b) buckling failure before compressive failure.

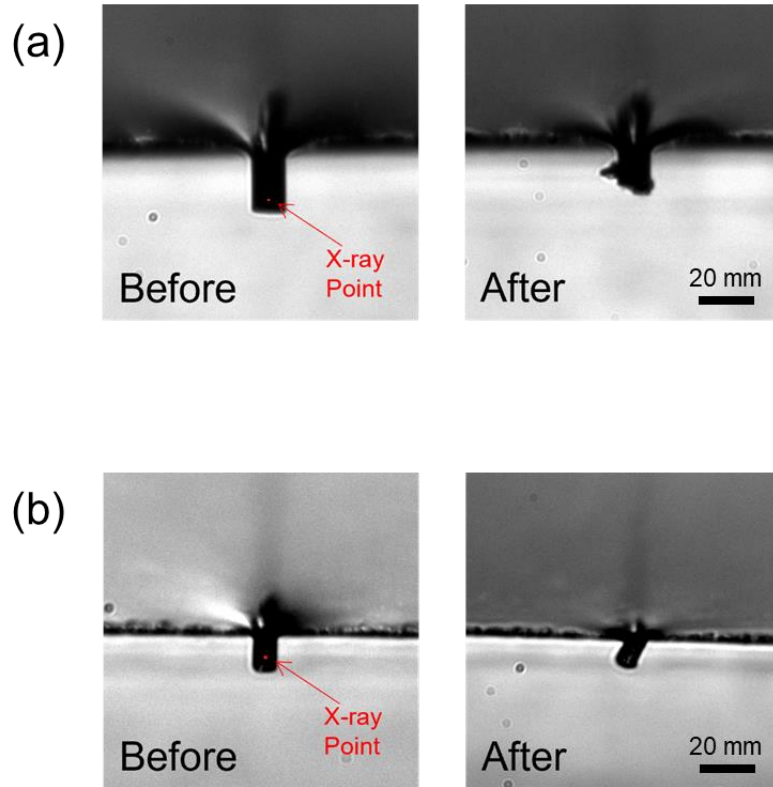


Figure 2.5. Microscopic images of (a) Pitch- and (b) PAN-based carbon fiber used in the measurements, before and after compression.

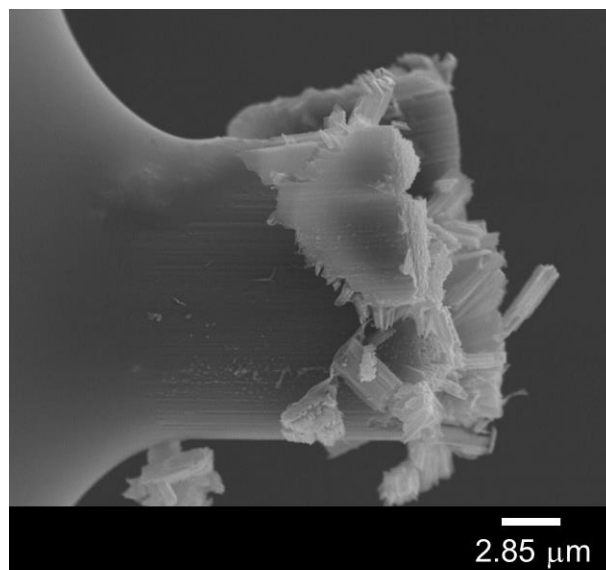


Figure 2.6. SEM image of compressive fractured carbon fiber.

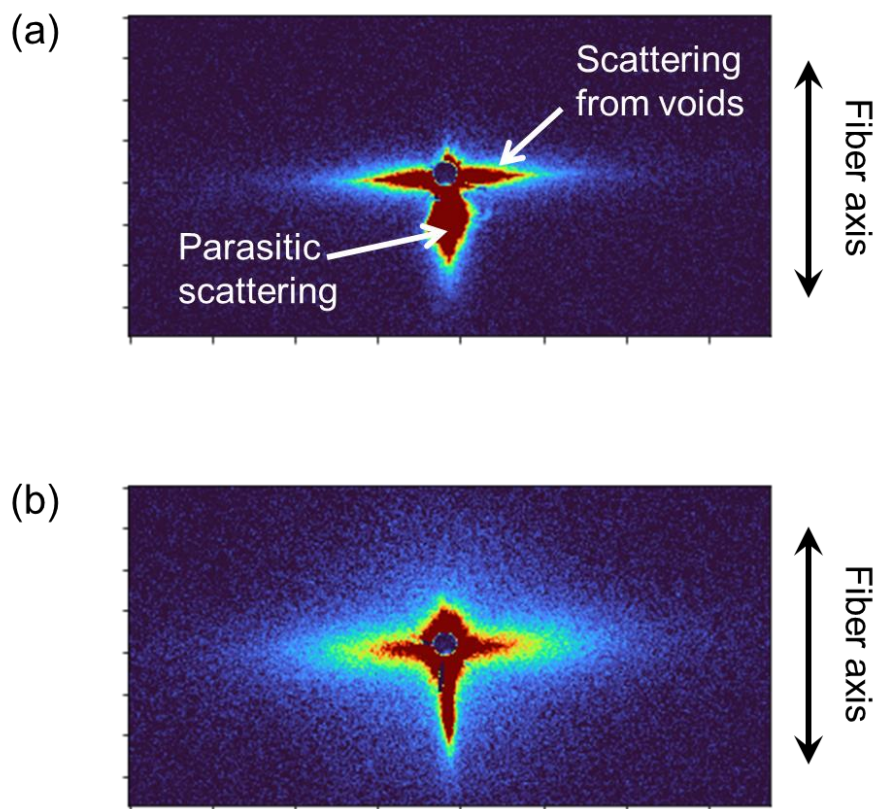


Figure 2.7. X-ray scattering from voids and parasitic scattering in the measured SAXS images.

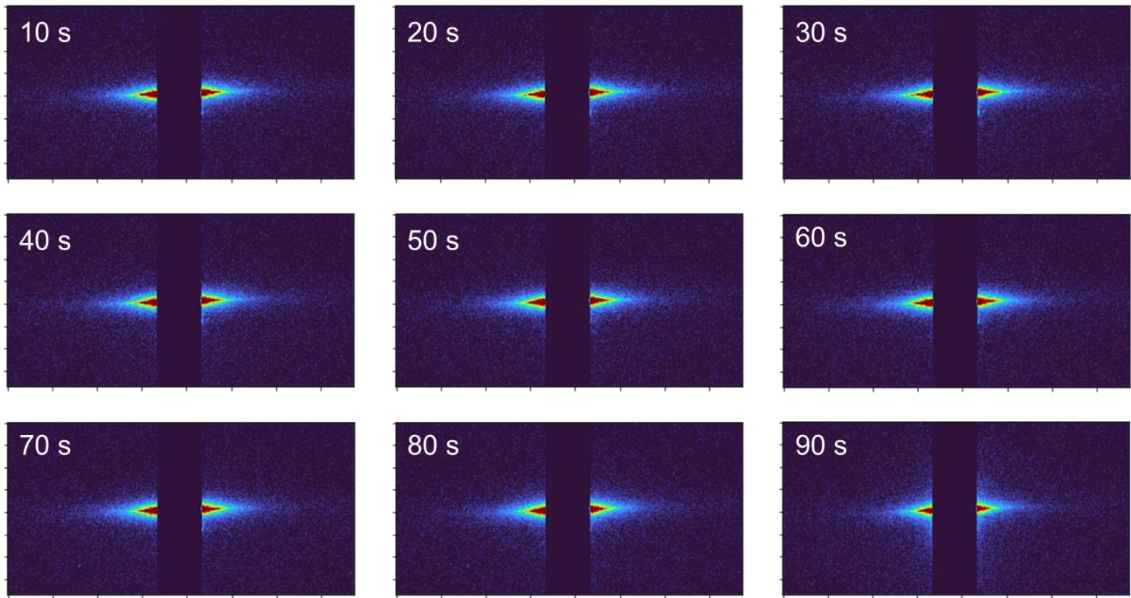


Figure 2.8. SAXS images of Pitch-based carbon fibers under compression and deformation, integrated over 17 seconds.

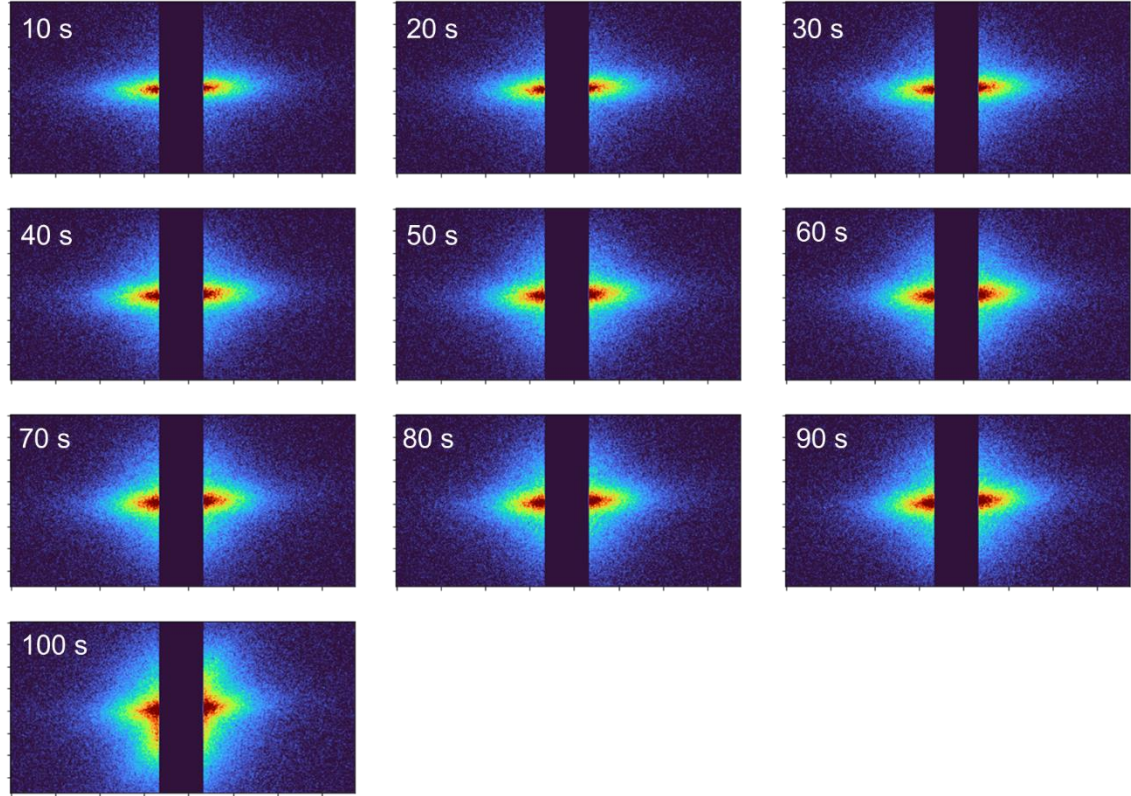


Figure 2.9. SAXS images of PAN-based carbon fibers under compression and deformation, integrated over 17 seconds.

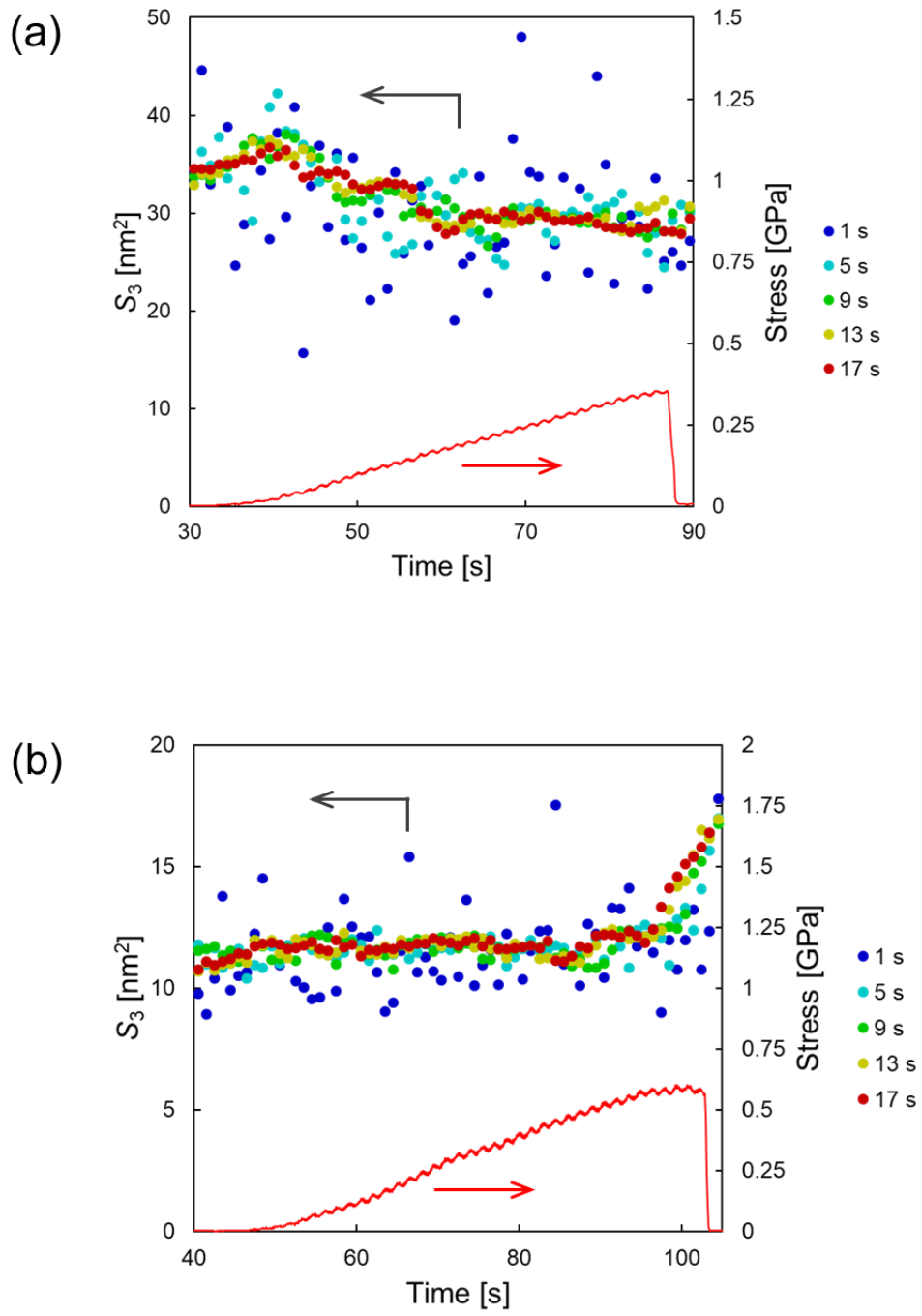
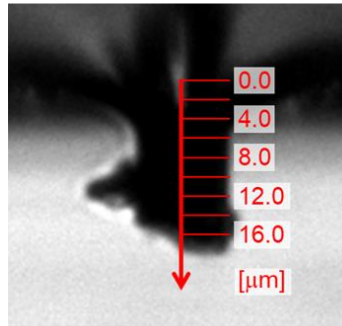


Figure 2.10. The average cross-sectional area  $S_3$  of voids and compressive stresses of (a) Pitch- and (b) PAN-based carbon fibers under the compressive deformation.

(a)



(b)

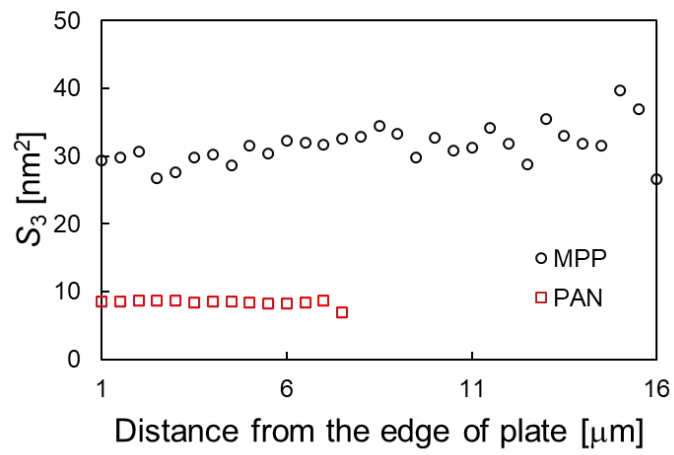


Figure 2.11. Mapping measurements of the average cross-sectional area  $S_3$  of voids in (a) Pitch- and (b) PAN-based carbon fiber after compressive fracture.



## 第 3 章

# 新規炭素源から製造された炭素繊維の 到達可能強度と構造解析

### 3.1 緒言

炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は、その優れた物性によって航空宇宙産業やスポーツ産業において実用化が広がっている[1-5]。特に、輸送機器の軽量化に伴う燃費向上によって、二酸化炭素排出量の削減など環境面での貢献をすることのみならず、航続距離の増加など利便性の観点からも大きく貢献することが見込まれる[2]。近年では、大型航空機への利用が進んでおり、エンジンや主翼前縁部など極端な高熱に晒される部分以外の複合材料が使用できる部分ではほとんど実用化されている。一方で、自動車用途での利用が進んでおらず、耐環境性能という観点ではより一層の活用が望まれている。一般に、CFRPの活用が有名なBoeing787をはじめとした大型旅客機は、年間稼働率が極めて高く、コスト面で燃費向上の恩恵を受けやすいが、小型・中型旅客機や一般乗用車は稼働率が比較的 low、高コストなCFRPを採用するメリットが低いことが採用が進まない要因として知られている。そこで、サステナブルな社会を目指す一環として、炭素繊維の低コスト化は重要課題であり、各国でもその研究・開発検討が行われている[6-13]。

現在、炭素繊維の中でも主流となっているPAN系炭素繊維を高コストにしている主な要因は、前駆体高分子のコスト、湿式紡糸による溶媒の処理費用、低い炭素化収率、そして反応制御の難しさから低速プロセスとなっている耐炭化工程があげられる。それらの高コスト要因を削減すべく、これまでには硫酸処理されたポリエチレン[7]、低融点で熔融紡糸可能な共重合PAN[8]、リグニンおよび他種高分子との混合系[9, 10]、耐炭化工程なく炭素化可能な芳香族高分子やラダー状高分子[11-13]などに由来する新たな炭素源の炭素繊維が検討されてきた。しかし、これらの炭素繊維においては、自動車の構造材料として有効活用できるような機械的物性に達成した報告例はなく、低コストと高性能の両立が課題であった。本研究では、前述された開発状況の中、低コストと高性能を両立しうる炭素繊維の炭素源として、芳香族系有機高分子であるポリベンズイミダゾール（PBI）を炭素源とする炭素繊維[14, 15]および、Nakabayashiらによって提案されている低コストな新規精製法によって得られたPitch系炭素繊維[16-19]に着目した。これらの新規炭素源炭素繊維の到達可能強度と構造評価を行うこと

によって、それらの作製指針をはじめとした開発に資する解析を行った。

新規の繊維を開発する際に、しばしばその材料の力学強度の発現性がどの程度かを明らかにしたいという需要が生まれる。一方で、材料の理論強度は、理想的な構造であることやすべての分子あるいはそのクラスターに応力集中することなく均一に力が加わった時を仮定しているため、製造方法が最適化された後でも実測される力学強度とはかけ離れていることが多く、高い力学強度を発現するかどうかの指標として機能しないことが予想される。本研究で力学強度の発現性の指標として用いる到達可能強度は、製造過程に生じる欠陥の影響や構造の揺らぎなどの影響を除去したときに到達しうる強度であり、理論強度とは区別された物性値である[20–22]。特に、脆性的な性質を持つ炭素繊維は、実測される力学強度が最大欠陥支配となり、その材料に特有な性質と最適化前の製造過程に起因するものを切り分けることが困難であるが、到達可能強度は欠陥の影響を除去した基質自体の強度を与えるため、開発途上における高強度化の判断に有効な解析手法であると考えられている。

前述した到達可能強度と同時に、繊維の個体差や繊維直径依存性の影響を考慮するため、空間分解能の高い解析手法として、マイクロビームを用いた小角 X 線散乱 (SAXS) 測定とレーザーラマン分光を行うことによって、新規炭素源による炭素繊維の到達可能強度と構造の関係を明らかとした。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料

本研究では、芳香族系高分子として組成および加工条件の異なる PBI 繊維 (Figure 3.1) を炭素源とした炭素繊維と低コストな新規精製法によって得られる Pitch を炭素源とした炭素繊維を使用した。新しい製法の Pitch 系炭素繊維の前駆体と焼成温度の内訳は Table 3.1 に示す。また、比較用に、市販の PAN 系炭素繊維を 5 種 (PAN-1, PAN-2, PAN-3, PAN-4, PAN-5) と Pitch 系炭素繊維を 3 種 (MPP-1, MPP-2, MPP-3) 使用した。特に、PAN-1 および PAN-2 は弾性率が約 230 GPa で、引張強度がそれぞれ約 3.5 および 5.0 GPa の汎用および高強度グレ

ードの炭素繊維であり，PAN-3，PAN-4 および PAN-5 は弾性率が約 380，480 および 590 GPa の高弾性率グレードの炭素繊維である．MPP-1，MPP-2 および MPP-3 は引張強度が約 4GP で弾性率はそれぞれ約 300，400 および 500 GPa の炭素繊維である．

### 3.2.2 炭素繊維の到達可能強度

到達可能強度は，繊維表面に事前に加工した曲率の大きなノッチ先端によって破壊するときの強度を測定し，その欠陥サイズから応力集中係数を考慮することによって基質自体が到達しうる強度を予測する手法である．

応力集中による欠陥に関する古典的な理論は Inglis によって定義されている[23]．Inglis は，表面に欠陥となるノッチを持つ材料に対して応力が加わると，そのノッチ形状に伴う先端部での応力集中が起こり，その応力集中係数を考慮した力が材料の強度を超える力に達したときに材料が破壊すると定義した (Figure 3.2, 式 (3.1))．

$$\frac{\sigma}{\sigma_o} = \left(1 + \frac{2a}{b}\right) \quad (3.1)$$

ここで， $\sigma/\sigma_o$  が応力集中係数であり， $2a$  が欠陥の長軸長さ， $2b$  が短軸長さである．一方で，欠陥先端部の曲率が鋭い場合に，この応力集中係数は無限大へと増大し，その材料は無限小の力で破壊が起きるという矛盾を持っていた．そこで，Griffith はその応力集中のみならず破壊に伴うエネルギー解放に基づいた破壊理論を提案した[24]．欠陥であるき裂が進展するときに，き裂近傍で蓄えられていた弾性エネルギーの解放と新たに生じた表面による表面エネルギーが生じる．つまり，エネルギー解放率によって定義された破壊規準は，内部ひずみなどによるポテンシャルエネルギーとき裂進展に伴う表面エネルギーの変化が等しくなった時に成り立ち，そのときの応力は式 (3.2) のように定義される．

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi c}} \quad (3.2)$$

ここで、 $\sigma$ は破断応力、 $E$ は弾性率、 $\gamma$ は表面または界面エネルギー、 $c$ は欠陥長さ、 $K_{Ic}$ は破壊靱性値であり、式(3.2)は破壊靱性試験でしばしば利用される式である。

以上のような応力集中条件(式(3.1))とエネルギー条件(式(3.2))によって、脆性材料の破壊が起きると考えられており、現在の破壊メカニズムに関する基盤理論となっている。特に、PAN系炭素繊維においては、特に加工なく引張試験を行うとエネルギー条件による破壊が起こることが液中引張試験から明らかにされているが、それと同時に曲率の大きなノッチが導入された場合には応力集中条件による破壊が起こることも知られている[20]。そこで、本研究では、Figure 3.3に示すような $5 \times 10$  mmの台紙に接着剤で炭素繊維を固定して白金スパッタをした試験片に対し、集束イオンビーム(FIB, 日立ハイテクノロジーズ, FB2200)を用いることによって、先行研究に基づいた曲率の大きなノッチを導入し、ノッチ先端の応力集中下での破壊強度を実測した。そこで、Inglisの理論を炭素繊維の形状に対応した式に変形した式(3.3)および(3.4)を用い、応力集中点における材料強度を到達可能強度として求めた。

$$\alpha = 1 + 2\sqrt{\frac{X}{r}} \quad (3.3)$$

$$\sigma = \frac{1}{\alpha}\sigma_0 \quad (3.4)$$

ここで、 $\sigma_0$ は到達可能強度、 $X$ はノッチ深さ、 $r$ はノッチの曲率半径、 $\sigma$ はノッチ入り繊維を引張試験した時の破断強度である。

### 3.2.3 マイクロビーム小角 X 線散乱

炭素繊維の構造分布を考慮するため、炭素繊維一本の太さよりも十分小さなマイクロビーム X 線を使用した SAXS 測定を、SPring-8 の BL13XU にて実施した。X 線波長は 0.08267 nm (15 keV)、ビームサイズは 0.2–0.3  $\mu\text{m}$ 、露光時間は 1 min とし、検出器は 2 次元検出器（リガク、HyPix-3000）を用いて測定をした。それぞれの炭素繊維について、繊維表面を初期位置として直径方向に 1 $\mu\text{m}$  毎に走査しながら SAXS 測定を行った。それらのマッピング測定から得られた SAXS 像から、ボイドの平均断面積  $S_3$  を求めた。

### 3.2.4 ラマン分光

炭素繊維をプレパラートに固定し、波長が 532 nm のレーザーを用いてラマン分光測定を行った。ラマンシフトの測定範囲は 800–2000  $\text{cm}^{-1}$  で行い、Okuda らによって提案された炭素繊維に対するラマン分光の測定手法[25]を利用して、六員環の面内振動に由来する 1590 $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク（G バンド）と欠陥に由来する 1350 $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク（D バンド）のピーク面積を解析した。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 ノッチ入り炭素繊維の観察

FIB でノッチが導入された炭素繊維の走査イオン顕微鏡（SIM）像の一例を Figure 3.4 (a) に示す。本研究で用いた FIB の加工条件で、適切に炭素繊維表面にノッチが導入されていることがわかる。

また、Figure 3.4 (b) に示すように、測定した炭素繊維の中には、炭素繊維の炭素化焼成前に繊維の接着防止の為に付着させた油剤によって繊維表面が荒れたものも存在した。しかし、到達可能強度の測定理論の性質上、ノッチ先端部の応力が集中する点近傍のみ到達可能強度に影響するため 3.3.2 で示す結果には影響しないと考えられ、実際に SEM で観測される表面の荒れと到達可能強度の間に明らかな相関は見られなかった。

### 3.3.2 新規炭素源から製造された炭素繊維の到達可能強度

Figure 3.5 に、本研究で解析した PBI 系炭素繊維、新規 Pitch 系炭素繊維、PAN 系炭素繊維および Pitch 系炭素繊維の到達可能強度を示す。縦軸は式 (3.3) および (3.4) から計算された到達可能強度、横軸は炭素繊維の直径である。市販の PAN 系および Pitch 系炭素繊維は白抜きのプロットで示されているが、弾性率が同程度であり強度に大きな違いのある PAN-1 と PAN-2 の到達可能強度は、ほぼ同じような値を示すことがわかった。以上の結果から、本研究で行った到達可能強度は初期欠陥に支配されず、基質特有の強度を実測できていると考えられる。

PBI 系炭素繊維に着目すると、全体として繊維の直径のばらつきが大きいことがわかった。そして、到達可能強度には繊維直径の依存性があり、作製された炭素繊維の直径が細いほど到達可能強度が大きくなる傾向があった。これは、PAN 系の炭素繊維にも同様な傾向があり、PBI 系炭素繊維は PAN 系炭素繊維と同様な直径に依存する強度発現のメカニズムがあることが示唆された。また、到達可能強度の値も、PAN 系炭素繊維の高強度グレードの到達可能強度と同等以上な値を示す繊維が存在した。これらの事実から、PBI 系の炭素繊維においても、繊維直径を適切に制御して製造を行うことにより、高強度な炭素繊維が作製できることが示唆された。一方で、PBI 系炭素繊維の繊維直径に対する相関性は PAN 系に比べ小さく、同じ直径の繊維における到達可能強度のばらつきが大きいことから、基質自体の均一性が低いことがわかった。これは、製造条件の最適化がされていないことが影響していると考えられ、紡糸工程での製造条件最適化が必要であることがわかった。また、市販繊維については、通常の引張試験による強度と比較して到達可能強度のばらつきが少ないことから、通常の引張試験による強度のばらつきには表面欠陥が影響していることが示唆された。

次に、新規 Pitch 系炭素繊維に着目すると、焼成温度の低いものおよびスラリーオイルに由来するものは到達可能強度が比較的低い、焼成温度が高くハイパーコール、コールタールとスラリーオイルの混合系および AR レジン由来のものは比較的高かった。特に、コスト面で優れているハイパーコールや、コールタールおよびスラリーオイルを使用した炭素繊維の

到達可能強度は、市販の Pitch 系炭素繊維と比較すると低い値を示したが、コールタールとスラリーオイルの混合系で 2800°C 処理をした炭素繊維の到達可能強度は、値にばらつきはあるものの一部は市販 Pitch 繊維が示す値に近いものも存在した。これらの炭素繊維における、今後の精製方法や紡糸条件の改善によって、低コストと高強度化の両立が望める炭素繊維の開発が望まれる。また、これらの新規 Pitch 系炭素繊維の到達可能強度の直径依存性は市販 Pitch 系炭素繊維と同様にみられず、処理方法や炭素源によってその到達可能強度に違いを生むことがわかった。種々の新規 Pitch 系炭素繊維について、系統的な到達可能強度測定を行うことで到達可能強度に影響する因子を明らかにし、それらの炭素繊維の高強度化を行うことが望まれる。

最後に、到達可能強度と繊維直径で規格化されたノッチ深さとの関係を Figure 3.6 に示す。Figure 3.6 (a)の結果から、PBI 系炭素繊維の到達可能強度はノッチ深さにも依存性があるように見受けられる。一方で、今回の実験においては直径によらずノッチ深さがほぼ一定になるように実験を行っており、繊維直径で規格化すると繊維直径が細いほどノッチ深さが深くなる傾向があるため、規格化されたノッチ深さが測定結果に影響しているのか、繊維の基質自体が繊維直径の依存性を有しているのかの判断は難しい。そのような背景から、マイクロビーム X 線による SAXS 測定によって、構造の観点から繊維の直径方向における分布を解析し、PBI 系炭素繊維の到達可能強度には繊維直径依存性があるのか、直径内分布依存性があるのかを明らかとすることを試みた。

### 3.3.3 新規炭素源から製造された炭素繊維の構造

3.2.3 で示したように、一部の PBI 系炭素繊維である PBI-1, PBI-2, PBI-3, PBI-4 および PBI-5, 新規 Pitch 系炭素繊維である New Pitch-1, New Pitch-3, New Pitch-5, New Pitch-6 について、繊維直径方向における SAXS のマッピング測定を行った。その測定の模式図と SAXS 像の関係を Figure 3.7 に示す。これらの一連の測定から得られる SAXS 像を解析することによって明らかとなったボイドの平均断面積  $S_3$  の結果は Figure 3.8 のとおりである。直径方向における構造分布は、PBI 系炭素繊維においては Figure 3.8 (b)の PBI-2 のみ大きいことがわか



り、それ以外の PBI 系炭素繊維は有意な差がないことがわかった。また、新規 Pitch 系炭素繊維は AR レジンによる Pitch を炭素源とする炭素繊維のみわずかに断面内の構造分布を持つことがわかった。一方で、Figure 3.6 で示した到達可能強度のノッチ深さ依存性は、PBI-2 に限らずすべての PBI 系炭素繊維に同様な傾向を示しているため、ボイド構造の直径内分布と到達可能強度には相関がみられなかった。以上のことから、PBI 系炭素繊維の到達可能強度と規格化されたノッチ深さの関係は、到達可能強度の繊維直径依存性の影響によって疑似的に依存性があるような結果を示したと考えられる。つまり、多くの PBI 系炭素繊維は構造の内外差による強度低下はなく、細化をすることが力学強度の発現性を引き出すうえで重要であり、一方で、組成の異なる PBI-2 のような炭素繊維については、紡糸工程の工夫で断面内の構造分布を生まないような製造条件を見出すことが高強度化の観点で重要であることが明らかとなった。また、新規 Pitch 系炭素繊維においては、AR レジンに由来する炭素繊維以外は、断面内に構造分布を持たないことがわかった。このことから、新規 Pitch 系炭素繊維は、繊維直径の太さによって構造に内外差が生じにくく、製造条件によって構造が左右されにくいことがわかった。これらは到達可能強度に直径依存性がないことからもあり、新規 Pitch 系炭素繊維は紡糸工程や炭素化条件の最適化することよりも、コールタールやスラリーオイルをはじめとした新規 Pitch の前駆体の選定とその精製方法の条件を最適化することが重要であると示唆された。

次に、ラマン分光分析によるスペクトル結果と Okuda らによって提案された解析方法でフィッティングした結果を Figure 3.9 に示す。これらから得られた PBI-1, PBI-2, PBI-3, PBI-4 および PBI-5 の  $I_D/I_G$  は 2.22, 2.21, 2.16, 2.27 および 2.17 となった。これらの値は、同様の解析方法で得られる汎用及び高強度グレードの PAN 系炭素繊維の  $I_D/I_G$  に比べ高い値であり、今回作製された PBI 系炭素繊維の結晶面内における規則性は比較的低いことがわかった。このことから、PBI 系炭素繊維の弾性率向上には、より高い温度での炭素化や、紡糸工程での緻密化が必要であることが示唆された。一方で、新規 Pitch 系炭素繊維の中で比較的焼成温度の低い New Pitch 1 でも  $I_D/I_G$  は 1.15 と低く、かなり高い規則性を示すことがわかった。新規 Pitch 系炭素繊維はこれまでの市販されている Pitch 系炭素繊維と同様に、結晶子の規則性を高くす

ることが容易で、高弾性な繊維を作製しやすい特徴があることが示唆された。

最後に、新規炭素源炭素繊維の各サンプルにおける到達可能強度の平均値と、ボイドの平均断面積の断面内における平均値および  $I_D/I_G$  との関係を示したグラフを Figure 3.10 に示す。前駆体の類似性と炭素化温度が同等であれば、ボイドの平均断面積と到達可能強度には相関があり、ラマン分光分析から得られる炭素網面内の規則性と到達可能強度には相関がみられないことがわかった。ボイドのような欠陥構造は炭素繊維の引張強度や到達可能強度との関連性があるが、結晶子の規律性はそれらに大きく影響していないことを示唆しており、炭素繊維の高強度化においては、欠陥制御とそれに関連した特徴構造がより重要であることが明らかとなった。

### 3.4 結言

種々の炭素繊維に対して、到達可能強度、マイクロビーム X 線を用いた SAXS 測定およびラマン分光分析を行った。その結果、以下のようなことが明らかとなった。

1. 新規炭素源である PBI 系炭素繊維は、市販の高強度グレードの PAN 系炭素繊維と同等以上の到達可能強度を示すものも存在した。製造条件を最適化することによって、製造過程に伴う大きな欠陥を低減させることで、PBI 系炭素繊維の高強度化を図れると考えられる。
2. PBI 系炭素繊維の到達可能強度には繊維直径の依存性があり、細化することによって到達可能強度の高い炭素繊維が作製されることがわかった。これは PAN 系炭素繊維と類似した傾向であり、同等の強度発現性があることが示唆された。
3. 新規 Pitch 系炭素繊維の到達可能強度は、市販の PAN 系炭素繊維や Pitch 系炭素繊維の到達可能強度を上回るものがなかったが、前駆体、精製プロセスおよび炭素化温度を工夫することによって到達可能強度が変化することが明らかとなった。
4. 構造解析の結果から、PBI 系炭素繊維は断面内に構造分布が生じやすく、新規 Pitch 系炭素繊維については構造分布が生じにくいことが明らかとなった。PBI 系炭素繊維は、紡糸条件や炭素化条件の最適化が重要で、新規 Pitch 系炭素繊維は、精製前の前駆体の選定および

精製方法の最適化が高強度化に重要であることが示唆された。

5. 新規炭素源炭素繊維の到達可能強度は、ラマン分光分析で得られる  $I_D/I_G$  には相関がなく、類似した前駆体と焼成温度であれば、ボイドの平均断面積には相関があることがわかった。到達可能強度は、焼成温度と強い相関を持つ結晶子の構造パラメータではなく、欠陥構造とそれに関連した特徴構造に密接な関係を持つことが明らかとなった。

## 参考文献

- [1] P. D. Mangalgi, *Bull. Mater. Sci.*, **22** (1999) 657–664.
- [2] M. Das, S. Sahu, and D. R. Parhi, *Mater. Today: Proc.*, **44**, 1 (2021) 955–960.
- [3] J. Zhang, G. Lin, U. Vaidya, and H. Wang, *Compos. B. Eng.*, **250** (2023) 110463.
- [4] Y. Wu, X. Gao, T. T. Nguyen, J. Wu, M. Guo, W. Liu, and C. Du, *Polymers*, **14**, 13 (2022) 2591.
- [5] M. S. Scholz, J. P. Blanchfield, L. D. Bloom, B. H. Coburn, M. Elkington, J. D. Fuller, M. E. Gilbert, S.A. Muflahi, M. F. Pernice, S. I. Rae, J. A. Trevarthen, S. C. White, P. M. Weaver, and I. P. Bond, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 16 (2011) 1791–1803.
- [6] D. Choi, H. S. Kil, and S. Lee, *Carbon*, **147** (2019) 610–649.
- [7] T. Röding, J. Langer, T. M. Barbosa, M. Bouhrara, and T. Gries, *Applied Research*, **1**, 3 (2022) e202100013.
- [8] E. V. Chernikova, N. I. Osipova, A. V. Plutalova, R. V. Toms, A. Y. Gervald, N. I. Prokopov, and V. G. Kulichikhin, *Polymers*, **14**, 23 (2022) 5222.
- [9] R. Yadav, O. Zabihi, S. Fakhrhoseini, H. A. Nazarloo, A. Kizitas, P. Blanchard, and M. Naebe, *Compos. B. Eng.*, **255** (2023) 110613.
- [10] F. Souto, V. Calado, and N. Pereira Jr, *Mater. Res. Express.*, **5**, 7 (2018) 072001.
- [11] K. Shinotani, H. Ishii, M. Shioya, T. Kikutani, and A. Takaku, *Sen'I Gakkaishi*, **47**, 5 (1991) 234–240.
- [12] M. Beatriz, V. Santos, E. Geissler, K. László, J. N. Rouzaud, A. M. Alonso, and J. M.D. Tascón, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 1 (2012) 257–268.
- [13] L. Zhang, M. Kowalik, Z. Gao, C. M. Ashraf, S. Rajabpour, C. Bumgardner, Y. Schwab, B. Damirchi, J. Zhu, D. Akbarian, J. W. Klett, A. C.T. Duin, X. Li, *Carbon*, **159** (2020) 432–442.
- [14] T. Irisawa, H. Hatori, Y. Soneda, and M. Kodama, 2017, US 2017/0152612 A1.
- [15] T. Irisawa, H. Hatori, Y. Soneda, and M. Kodama, 2022, US 11,473,219 B2.

- [16] H. Shimano, T. Mashio, K. Nakabayashi, T. Inoue, M. Hamaguchi, J. Miyawaki, I. Mochida, and S. H. Yoon, *Carbon*, **158** (2020) 922–929.
- [17] H. Shimano, T. Mashio, H. Nakashima, S. Ko, Y. P. Jeon, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, and S. H. Yoon, *Carbon*, **192** (2022) 395–404.
- [18] T. Mashio, T. Tomaru, H. Shimano, S. J. Ha, Y. P. Jeon, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, and S. H. Yoon, *Carbon Lett.*, **33** (2023) 713–726.
- [19] H. Shimano, T. Mashio, T. Tomaru, S. J. Ha, Y. P. Jeon, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, and S. H. Yoon, *J. Ind. Eng. Chem.*, **120** (2023) 325–331.
- [20] M. Shioya, H. Inoue, and Y. Sugimoto, *Carbon*, **65** (2013) 63–70.
- [21] Y. Sugimoto, M. Shioya, and K. Kageyama, *Carbon*, **100** (2016) 208–213.
- [22] Y. Sugimoto, and K. Kageyama, *Theor. Appl. Fract. Mech.*, **89** (2017) 29–34.
- [23] C.E. Inglis, *Trans. Instn nav. Archit.*, **55** (1913) 219–241.
- [24] A.A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc.*, **A221** (1921) 163–198.
- [25] H. Okuda, R. J. Young, D. Wolverson, F. Tanaka, G. Yamamoto, and T Okabe, *Carbon*, **130** (2018) 178–184.

Table 3.1. Information on the novel pitch precursor and carbonization temperature.

Sample name	Precursor to pitch	Carbonization temperature
New Pitch-1	Hypercoal	1600 °C
New Pitch-2	Coal Tar and Slurry Oil	1600 °C
New Pitch-3	Hypercoal	2800 °C
New Pitch-4	Coal Tar and Slurry Oil	2800 °C
New Pitch-5	Slurry Oil	2800 °C
New Pitch-6	AR resin	2800 °C

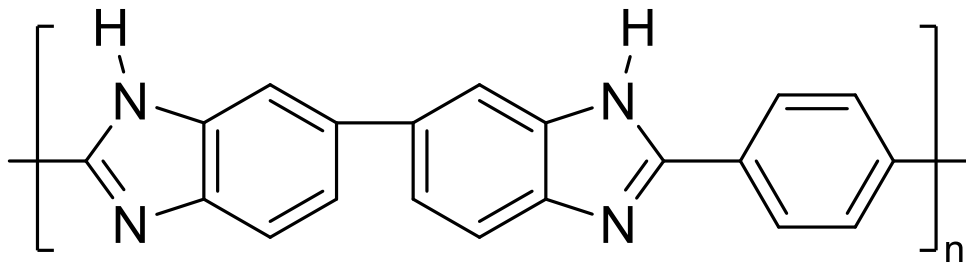


Figure 3.1. Chemical structure of polybenzimidazole (PBI).

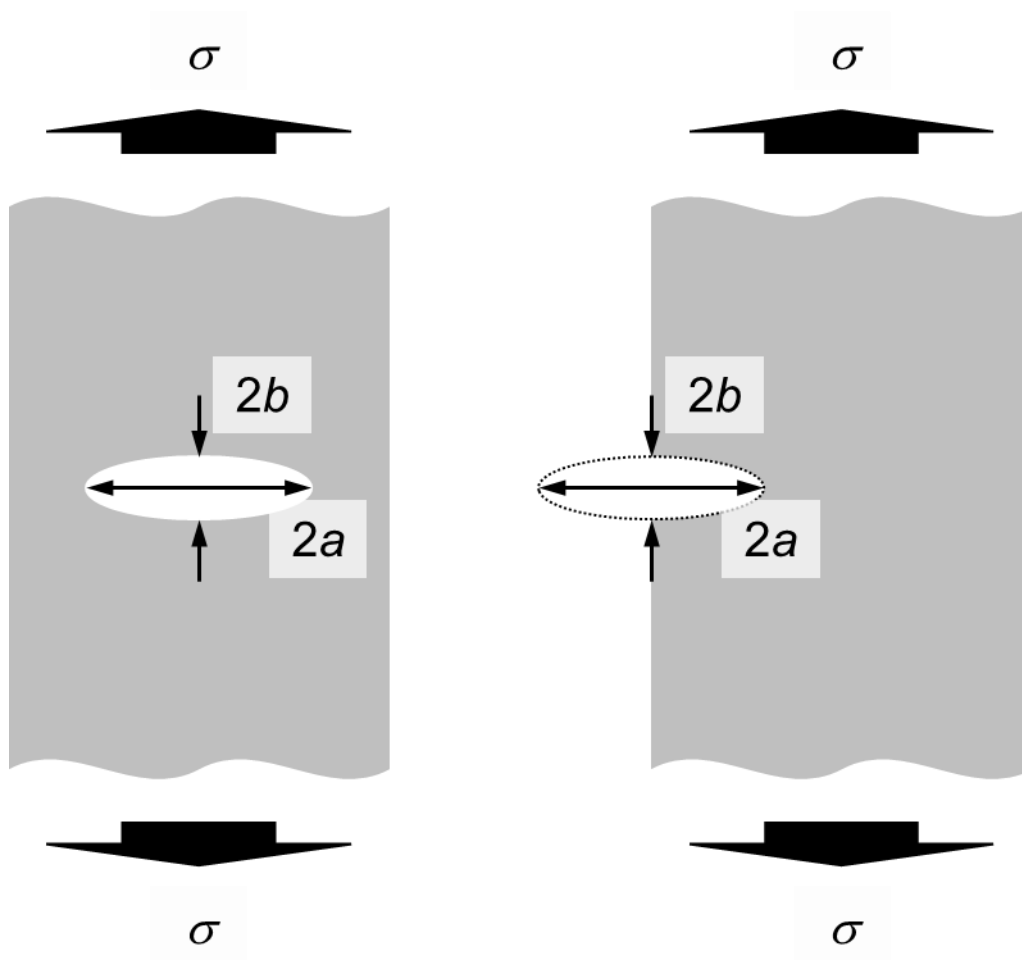


Figure 3.2. Schematic diagram of defect shapes in Inglis' fracture criterion.

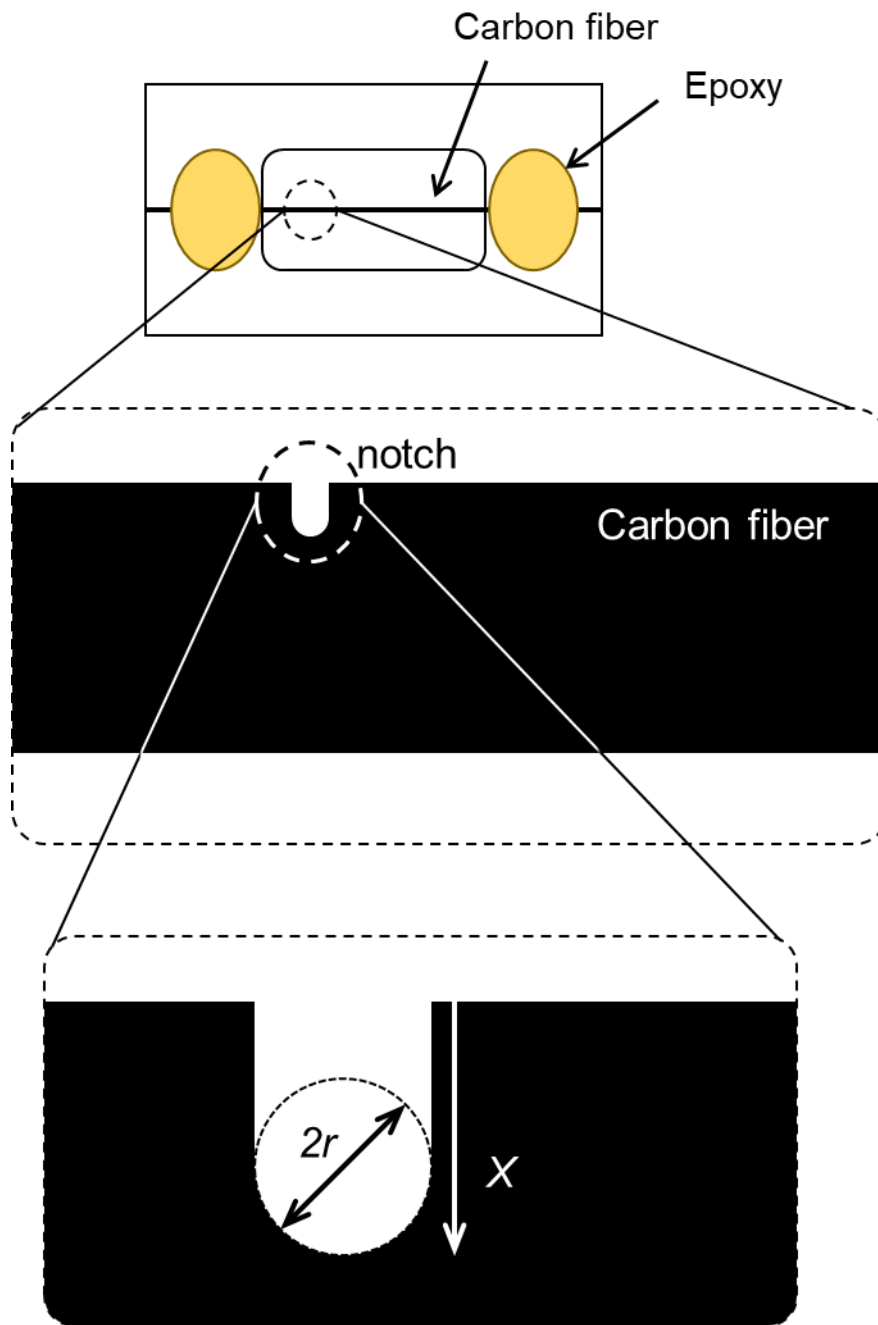


Figure 3.3. Schematic diagram of a notched carbon fiber specimen for measuring intrinsic strength.



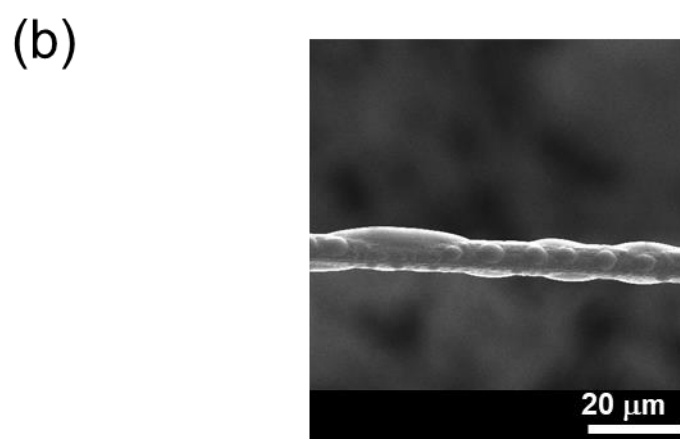
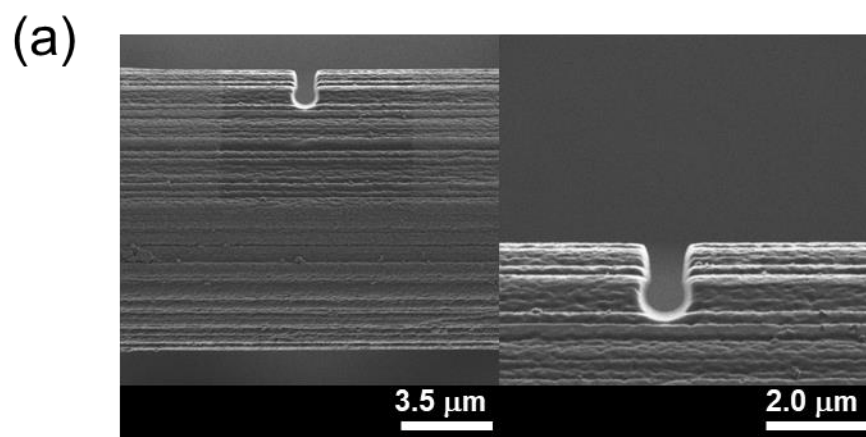


Figure 3.4. (a) Scanning Ion Microscopy (SIM) images of a notched carbon fiber and (b) SIM image of a carbon fiber with surface defects due to foreign particle contamination.

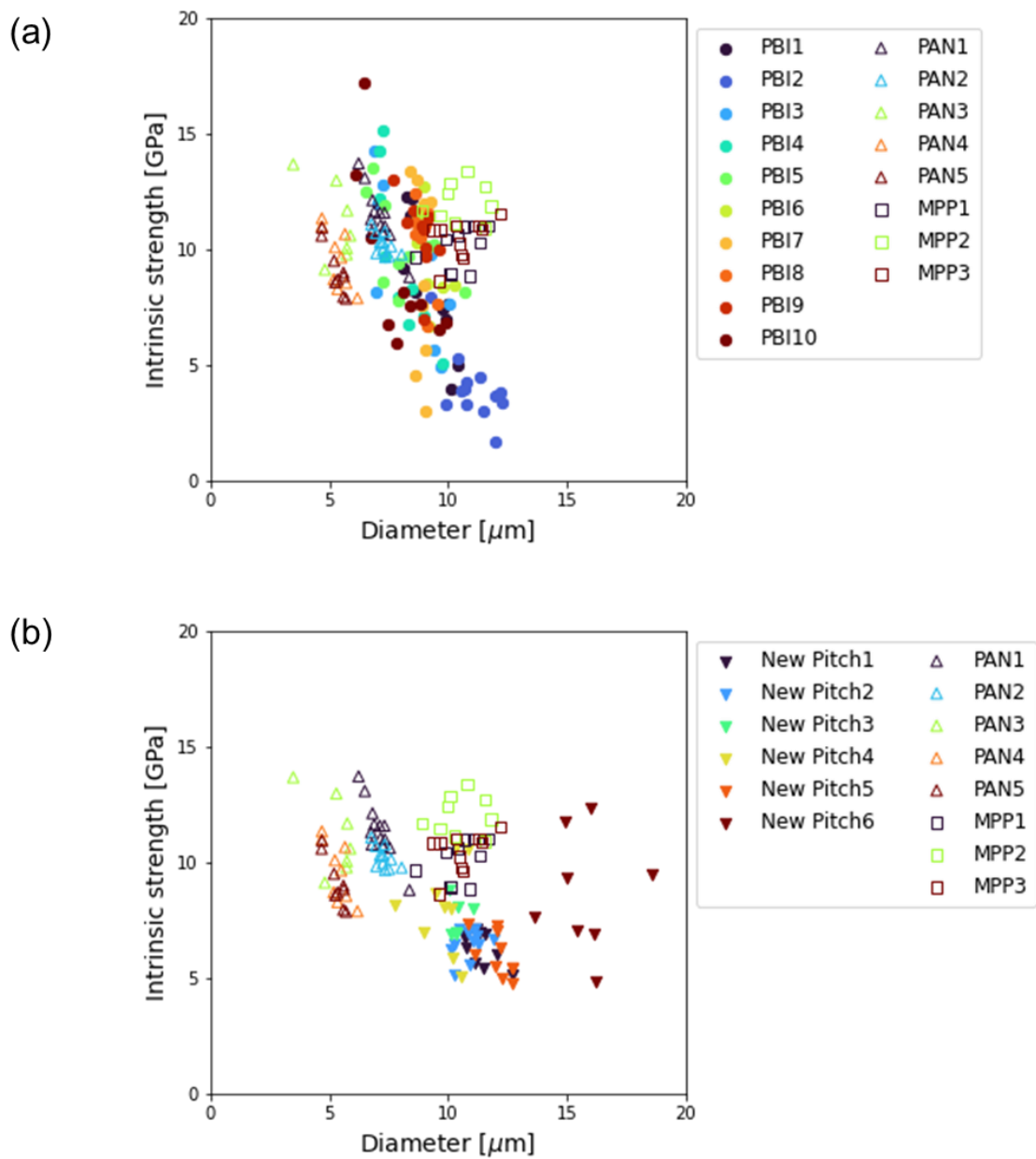


Figure 3.5. Relationship between the intrinsic strength of carbon fibers and their diameter.

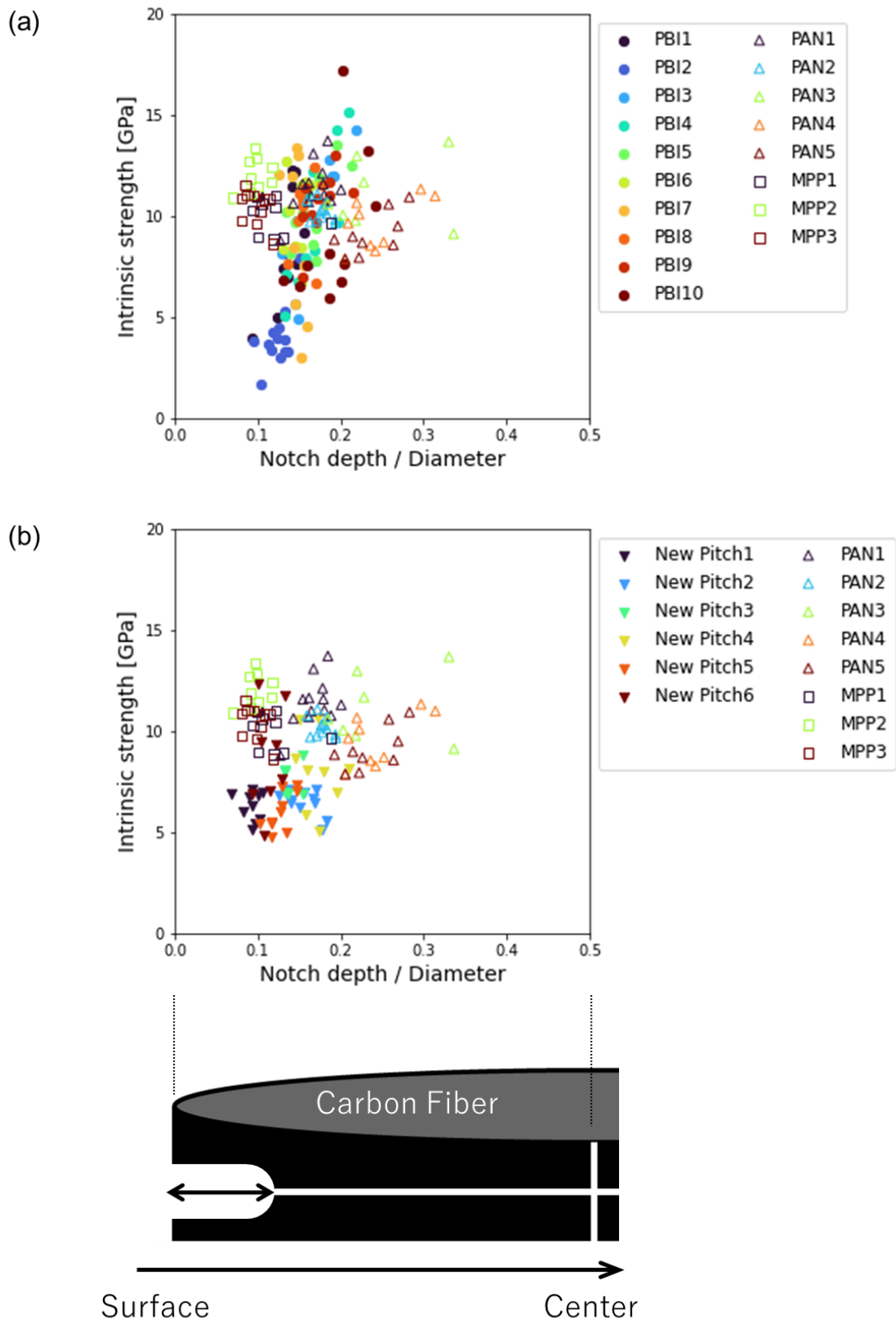


Figure 3.6. Relationship between the intrinsic strength of carbon fibers and the normalized depth of notches.

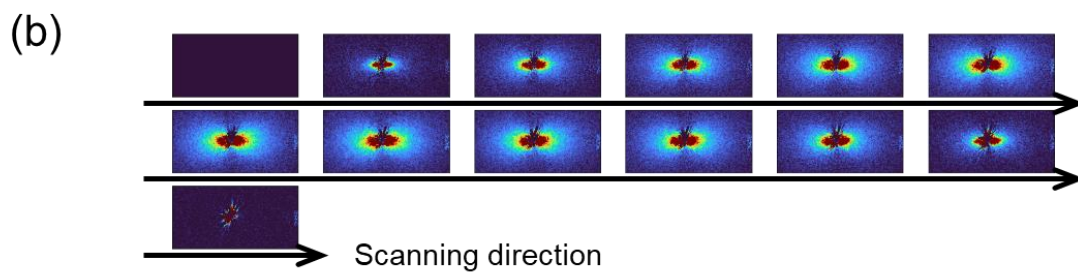
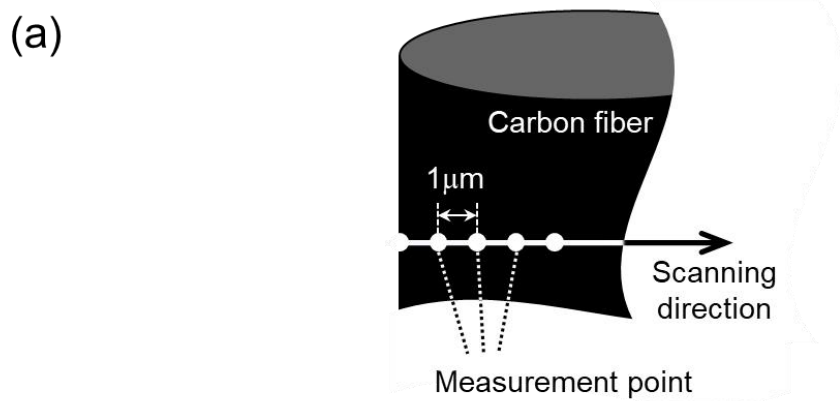


Figure 3.7. (a) Schematic diagram of the SAXS mapping measurement, and (b) an example of the mapping measurement results.

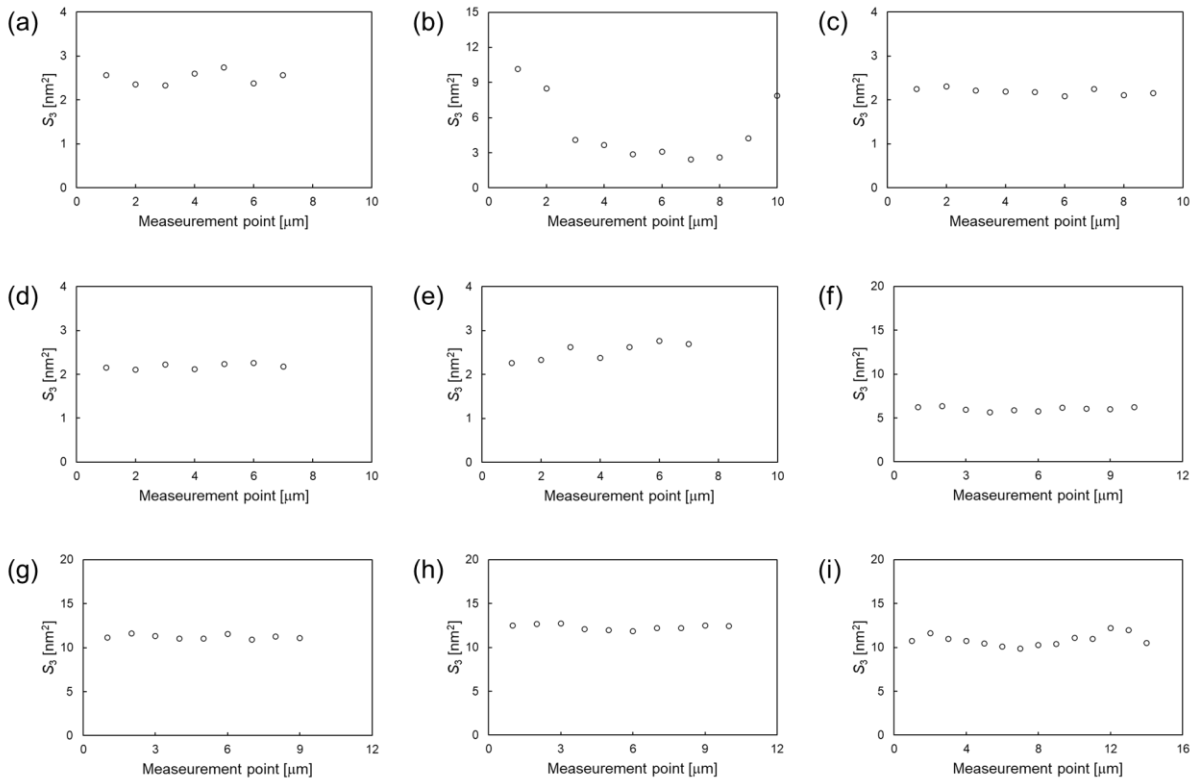


Figure 3.8. The mean cross-sectional area of voids in SAXS mapping measurements of (a) PBI-1, (b) PBI-2, (c) PBI-3, (d) PBI-4, (e) PBI-5, (f) New Pitch-1, (g) New Pitch-3, (h) New Pitch-5, and (i) New Pitch-6.

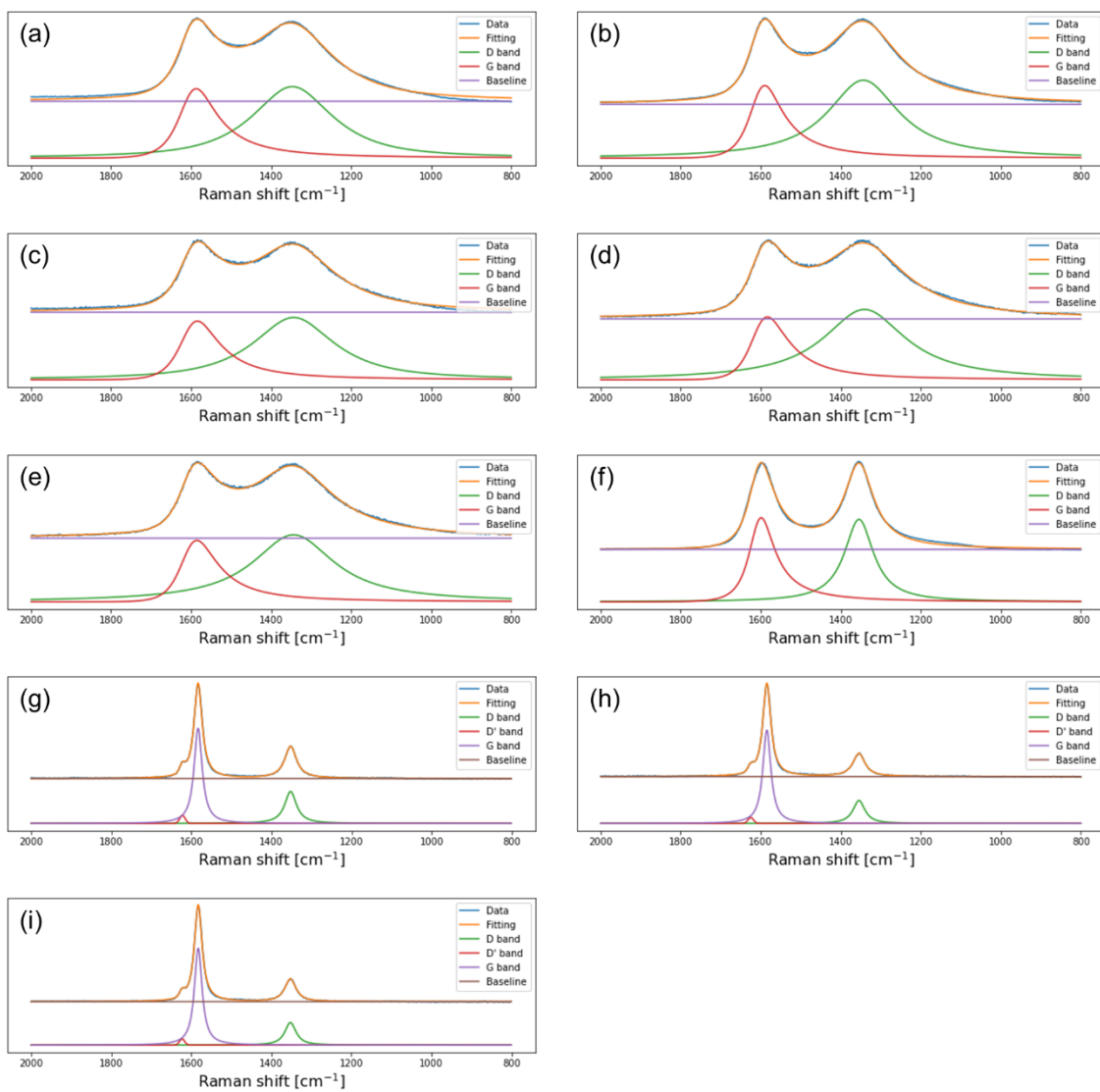


Figure 3.9. Raman spectra of (a) PBI-1, (b) PBI-2, (c) PBI-3, (d) PBI-4, (e) PBI-5, (f) New Pitch-1, (g) New Pitch-3, (h) New Pitch-5, and (i) New Pitch-6.

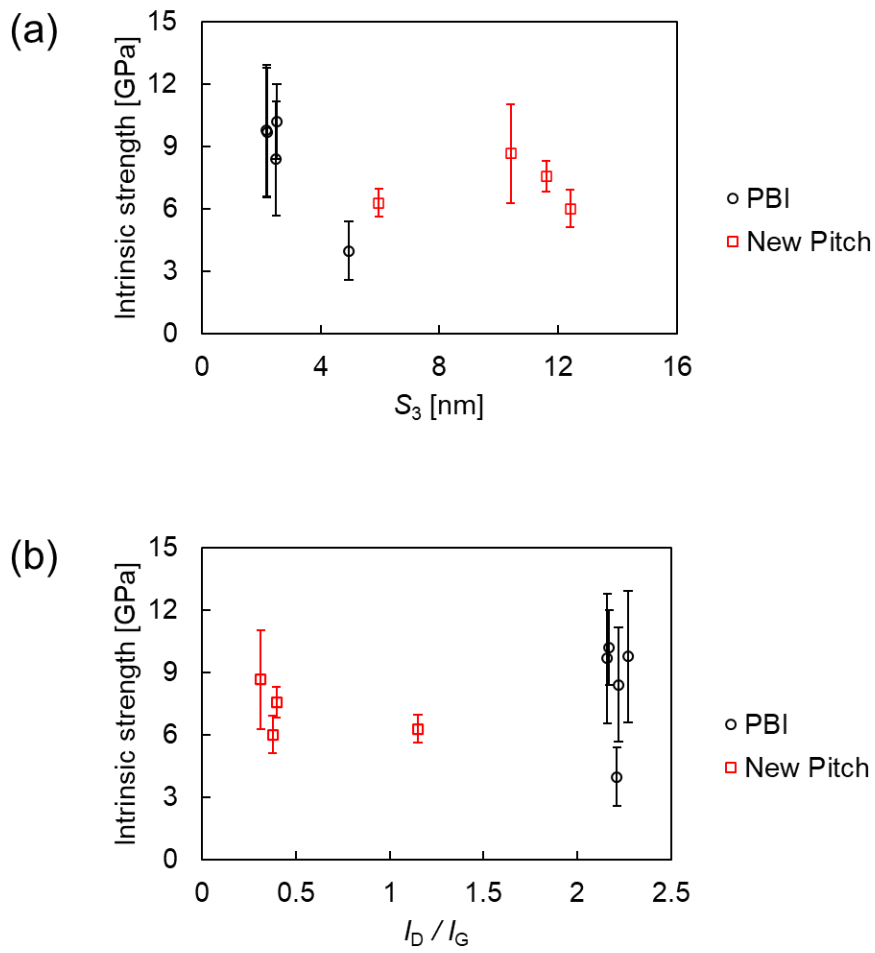


Figure 3.10. Relationship between the intrinsic strength and (a) average cross-sectional area of voids, and (b)  $I_D/I_G$ .

## 第 4 章

# 炭素繊維のボイド長さ分布を考慮した 内部欠陥解析



## 4.1 緒言

本章では小角 X 線散乱 (SAXS) を用いた, ナノスケールからサブミクロンスケールにおける構造解析の一つであるボイド解析の手法を議論し, 新たな解析手法の提案を行う. 炭素繊維は脆性的な材料であることから力学強度は欠陥支配と考えられており, 破壊起点となるような欠陥の解析技術の確立は重要である. 実際, 炭素繊維内部に存在するナノからマイクロスケールのボイドは圧縮強度に影響すると考えられており[1-3], 分子動力学シミュレーションによる研究から引張強度への影響も報告されている[4]. 特に, 第 2 章でも前述したように, 炭素繊維のボイド構造との関連性が考えられている圧縮強度が, 引張強度と比較して低いことは実用上の問題として知られている[2-7]. さらに圧縮強度の炭素源の依存性として, 同程度の弾性率でも PAN 系炭素繊維より Pitch 系炭素繊維の圧縮強度の方が有意に低い[8-10]ことを説明する明確な理論がなく, それらの物性に影響する構造を特定することは重要である.

炭素繊維のような異方的な材料の SAXS によるボイド解析の手法については, これまでにいくつか提案されてきた[1, 11-13]. SAXS の解析手法としては, Guinier 則や Porod 則が一般的ではあるが, それらは等方的な散乱を解析対象とすることから, 炭素繊維においては, ボイド構造をニードルライクな構造として解析する Ruland らによって提案された方法が, 解析の容易さからも一般に認められ使用されてきた[3, 14, 15]. 炭素繊維は異方的であり, ボイドサイズとその配向度の両方が構造パラメータとして重要であるため, 両者を独立して求める事が可能な Ruland 法が重用されている. 一方で, Ruland 法は散乱体の長手方向の長さを一定と仮定することによって解析式が導出されており, 実際の炭素繊維ではボイド形状に揺らぎがあることが予想されるため, それらを見做していることには議論の余地があった[16]. 実際, Pitch 系炭素繊維をはじめとした一部の炭素繊維では Ruland 法が適用できず解析解が得られないケースが存在し, ボイドサイズを一定と仮定することの問題が示唆された. このことは, 種々の炭素源に由来し, 多様な構造を持つ炭素繊維を比較する際にも問題となり, 解析対象をより広範にする自由度の高い解析手法の確立が必要であった.

そこで、本研究では **Ruland** 法の適用できない炭素繊維にも適用可能な解析手法として、**Ruland** 法を拡張した解析手法について検討した。**Ruland** 法で課題とされていたボイドの長手方向長さを一定にしていたことにおいて、正規分布に従った存在率で様々な長さのボイドが存在することを仮定して新たな解析式を導出した。

本研究では解析の対象物を炭素繊維とするため、炭素繊維内部の炭素-ボイド間の電子密度差によって引き起こされる散乱強度に着目しているが、二成分系かつ一軸対称性を持つような材料との類似性を考えると、本解析手法は高強度繊維をはじめとした繊維内部の非晶-フィブリル間または基質-ボイド間や、ポリマーアロイおよびナノフィラー含有材料などのナノコンポジットにおける成分 A と成分 B 間、およびポリマーとフィラー間などにも適用されうる手法である。

## 4.2 理論

炭素繊維の SAXS における、ある逆空間ベクトルの大きさ  $s$  における方位角方向  $\phi$  の強度  $I(s, \phi)$  は、以下のようにあらわされる[1].

$$s = \frac{2}{\lambda} \sin\theta \quad (4.1)$$

$$I(s, \phi) = n\rho_m^2 |\Phi_D|^2(s) \cdot [|\Phi_L|^2(s, \phi) *_{\phi} g_{eq}(\phi)] \quad (4.2)$$

ここで、 $\lambda$  は X 線の波長、 $\theta$  はブラッグ角、 $n$  はボイドの個数、 $\rho_m$  はボイド領域とボイドを取り囲むマトリックスとの電子密度差、 $\Phi_D(s)$  は断面の形状関数の 2 次元フーリエ変換したもの、 $\Phi_L(s, \phi)$  は長さ方向の形状関数の 1 次元フーリエ変換したもの、 $g_{eq}(\phi)$  はボイドの長手方向の配向分布関数であり、 $*_{\phi}$  は  $\phi$  での畳み込み積分することを意味する。

式(2)において  $s$  を固定して  $\phi$  の関数としてみると、次のように変形することもできる。

$$I_s(\phi) = C_s \cdot [|\Phi_L|^2(s, \phi) *_{\phi} g_{eq}(\phi)] \quad (4.3)$$

ここで、 $\Phi_L(s\phi)$ と  $g_{eq}(\phi)$ がガウス関数に従うと仮定をした時に、式(4.4)の関係式が成り立つ。

$$(\Delta\phi_{fiber})^2 = (\Delta\phi_L)^2 + (\Delta\phi_g)^2 \quad (4.4)$$

ここで、 $\Delta\phi_{fiber}$  は  $I_s(\phi)$ をガウス関数でフィッティングしたときの半値全幅、 $\Delta\phi_L$ 、 $\Delta\phi_g$  はガウス関数に従うと仮定した  $|\Phi_L|^2(s\phi)$ 、 $g_{ax}(\phi)$ の半値全幅である。ここで、 $|\Phi_L|^2(s\phi)$ 、 $g_{ax}(\phi)$ は式(4.5)および(4.6)のようにあらわされる。

$$|\Phi_L|^2(s\phi_L) = c_{void} \exp[-\pi L_3^2 s^2 \phi_L^2] \quad (4.5)$$

$$g_{eq}(\phi_g) = c_{orient} \exp\left[-\frac{4\ln 2}{(\Delta\phi_g)^2} \phi_g^2\right] \quad (4.6)$$

ここで、 $c$  は定数、 $L_3$  はボイドの長手方向の長さを表している。

以上の式(4.4)、(4.5)および(4.6)の関係から、Ruland らによって提案されたモデルはボイド1本におけるある散乱角  $2\theta$ での方位角方向の散乱強度をガウス関数と近似し、ボイドをスクリーン面に投影したときの繊維軸からの傾きにおける配向分布関数をガウス関数と仮定しているために以下の式が成り立つ。

$$B^2 \cdot s^2 = \frac{1}{L_3^2} + B_0^2 \cdot s^2 \quad (4.7)$$

$L_3$  はボイドの長手方向の長さ、 $B$  は散乱角  $2\theta$ における方位角強度をガウス関数でフィッティングしたときの積分幅、 $B_0$  は  $g_{eq}$  の積分幅を示す。この式から、炭素繊維のあらゆる  $s$  における方位角方向の散乱強度における積分幅  $B$  をそれぞれ計測することによって、 $(B^2 s^2)$ と  $s^2$  のプロットを描き、切片の平方からボイドの長さ  $L_3$  を、傾きである  $B_0$  からボイド配向  $f_v$  を導出する方法になる。Ruland 法では様々な散乱角の情報が  $L_3$  に含まれていて、再現性の高い解析手

法になっていることが利点である。現在主流となっている PAN 系の炭素繊維の解析においては、 $(B^2s^2)$ と  $s^2$  のプロットに直線部分が見られ、その部分において式(4.7)を適用することによりボイドの長さ  $L_3$  を導出することが可能である。一方で、Pitch 系炭素繊維においては、どのような  $s^2$  の領域でフィッティングを行った場合でも、切片がマイナスになって長さの算出が不可能なケースが存在する。このことは、PAN 以外の炭素源を使用した場合、Ruland 法の仮定を満たさない構造を有する炭素繊維が製造されることがあることを示している。炭素繊維の物性やコストを抜本的に改善するためには幅広い炭素源を用いた検討が不可欠であり、その検討過程で作製される炭素繊維サンプルのボイド構造を統一した手法で解析できないというのは検討の遂行上大きな課題である。

そこで本研究では Ruland 法が解析できない理由をボイド長さを一定としていることと考え、二つの仮定をおいたときの Ruland モデルの変形を行った。一つ目の仮定は、ボイド形状は一定でなく領域存在分布関数  $P(t)$  に従うとする。ここで、領域存在分布関数とは炭素繊維中に存在するある形状のボイドに対して、存在数と体積の二乗を掛けた値の分率を意味する。もう一方の仮定では、配向度がボイド長さに依存し、より長いボイドほど配向するとした。それらの仮定をおいたモデルによる解析式を以下に導出する。

まず、ボイド長さが  $t$  にのみ存在する場合に、炭素繊維の散乱強度における散乱角  $s_0$  での方位角方向強度は式(4.8)となる。

$$\begin{aligned}
 I(s_0, \phi, t) &= C(t) \cdot [|\Phi_L|^2(s_0\phi, t) *_{\phi} g_{eq}(\phi)] \\
 &= c_{void} c_{orient} C(t) \exp \left[ -\frac{4\ln 2}{(\Delta\phi_{L,t})^2 + (\Delta\phi_g)^2} \phi^2 \right] \\
 &= D(t) \exp \left[ -\frac{4\ln 2}{\frac{4\ln 2}{\pi t^2 s_0^2} + (f(t))^2} \phi^2 \right] \\
 &= D(t) \cdot I_o(s_0, \phi, t)
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

ここで、 $C$ 、 $D$  は  $t$  に関する変数で、 $\phi$  に関しては定数。  $\Delta\phi_{L,t}$  はボイド長さ  $L_3$  が  $t$  であった時の  $|\Phi_L|^2(s\phi)$  である  $|\Phi_L|^2(s\phi, t)$  の半値幅。  $f(t)$  は二つ目の仮定であるボイド長さと配向の依存性を

表す関数から導かれる。一つ目の仮定から、本モデルにおける真の散乱強度は下記のように導出される。

$$\begin{aligned} I_{true}(s_o, \phi) &= \int I_o(s_o, \phi, t) \cdot P(t - t_o) dt \\ &= I_o(s_o, \phi, t_o) *_{t_o} P(t_o) \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$P(t) = D(t)/D_o \quad (4.10)$$

ここで、 $P(t)$ がピーク中心（ボイド長さの平均値）を  $t_o$  とする  $t$  に関するガウス分布に従うと仮定し、 $f(t) = \sqrt{\beta\pi}/t$  となるときに式(4.11)および(4.12)が導かれる。

$$I_{fiber}(s \phi) = c_{fiber} \exp\left(-\frac{4\ln 2 \cdot t_o^2}{\alpha + (\Delta t)^2 \phi^2} \phi^2\right) \quad (4.11)$$

$$\alpha = \frac{4\ln 2}{\pi s^2} + \beta \pi^2 \quad (4.12)$$

$I_{fiber}(s\phi)$ は炭素繊維の SAXS 像における、ある散乱角での方位角方向強度、 $\phi$ は炭素繊維の SAXS 像における赤道方向（ピーク中心）を 0 とした時の方位角、 $t_o$ はボイドの長手方向長さの平均値、 $\Delta t$ はボイドの長手方向長さにおける分布幅の半値全幅、 $c_{fiber}$ 、 $\beta$ は係数である。

式(4.11)および(4.12)の式を利用することによって、炭素繊維の内部に存在するボイドの長さの平均値と分布幅が解析できるが、Ruland 法と異なっている  $s$  における散乱強度のみを使用している点には注意する必要がある。本解析手法で解析をする場合には、寄生散乱など他の因子によるデータの乱れがないか、様々な散乱角のデータで解析を行って十分な範囲の  $s$  における解析結果の傾向を把握した上で、妥当と考えられる範囲で平均を取りその平均値を見る必要がある。

## 4.3 実験

### 4.3.1 試料

6種類の Pitch 系炭素繊維と比較のために3種の PAN 系炭素繊維を対象とした。それらの結晶子の厚みや長さ、結晶配向度を広角 X 線回折 (WAXD) 測定によって同定した[17, 18]。これらの値は Table 4.1 にまとめる。WAXD の測定結果を Figure 4.1 および 4.2 に示す。

### 4.3.2 Ruland 法によるボイド解析とボイド配向パラメータ $\beta$ の決定

SAXS は、矩形状にひきそろえた炭素繊維に対して、X 線 (CuK $\alpha$ , 波長が 0.154 nm) を入射させ、2次元検出器 (リガク, HyPix-3000) によって測定した。そのような測定結果に対して、式 (4.7) に示すような Ruland 法を適用することによって、ボイドの長さ  $L_3$  [nm] およびボイド配向  $f_v$  を求めた。Ruland 法の解析では、散乱角が 1–2.5 [degree] の範囲を用いた。いくつかの炭素繊維においては前述した Ruland 法の仮定により解析解が得られなかったが、解析解が得られたものにおいて、 $L_3$  と  $f_v$  の関係から  $\beta$  を決定した。この時に、式 (4.13) のような実用配向度の関係が成り立つことを利用し、式 (4.14) の式を用いてフィッティングを行い、 $\beta$  を同定した。

$$f_v = 1 - \frac{f(t)}{t} \quad (4.13)$$

$$f(t) = \frac{\sqrt{\beta\pi}}{t} \quad (4.14)$$

### 4.3.3 ボイド長さ分布を考慮した新規解析法によるボイド解析

4.3.2 と同様に測定した SAXS の測定結果に対して、式 (4.11) および (4.12) の解析式を適用し、ボイドの長手方向長さの平均値  $t_0$  およびボイドの長手方向長さにおける分布幅の半値全幅  $\Delta t$  を求めた。解析に用いた SAXS 像の散乱角の範囲は Ruland 法で用いたものと同様に 1–2.5 [degree] の領域を用いた。

ここで、本解析で用いた解析式におけるボイドの長さや長さ分布が繊維試料の小角 X 線散

乱の方位角方向強度に与える影響を Figure 4.3 に示す。炭素繊維の SAXS 像における方位角方向強度は、Figure 4.3 (a)のようにボイドの長手方向長さの平均値が小さいと半値幅の広がったピークとなり、Figure 4.3 (b)のようにボイドの長手方向長さにおける分布幅の半値全幅が大きくなるとピークの裾の広がりがより大きくなる。なお、 $\Delta t$  が 0 の時は方位角方向のピークはガウス関数の形と同じになる。

#### 4.3.4 単繊維圧縮試験

ボイドの長さと炭素繊維の繊維軸方向における圧縮強度の関係を調べるため、第 2 章で応用した手法 (Figure 2.1) によって測定した。同様に、炭素繊維をアスペクト比がおおよそ 1–1.5 となるような試験長にしてエポキシ樹脂 (Araldite Rapid, HUNTSMAN) でスチールプレート (NT カッター替刃 中型 H 薄刃, NT カッター) に固定し、サンプル側のみを 3  $\mu\text{m}/\text{min}$  で動かして圧縮ひずみを与え、圧縮強度を測定した。

### 4.4 結果と考察

それぞれの炭素繊維の SAXS 像を Figure 4.4 に示す。ここで、本研究で解析に使用した散乱角の範囲である 1–2.5 [degree]は Figure 4.5 に示すような範囲である。この散乱角範囲において等間隔に 100 通りの方位角方向に走査し、それぞれをガウス関数でフィッティングすることによって積分幅  $B$  を導出し、 $(B^2s^2)$ と  $s^2$ のプロットを得た (Figure 4.6)。一部の炭素繊維においては切片がマイナスとなっており、特に Pitch 系炭素繊維の多くで  $L_3$  が解析できないことがわかる。これらのグラフから得られるボイドの長さ  $L_3$  および  $f_v$  の結果は Table 4.2 のとおりである。ここで、Ruland 法を行った時に方位角方向の散乱強度に対してガウス関数でフィッティングを行ったが、散乱角が 1 [degree]の時の結果を Figure 4.7 に示す。特に Pitch 系炭素繊維において、方位角方向の散乱強度ピークはガウス関数の形状に比べ裾が広いことがわかり、適切なフィッティングができていないことがわかる。本研究で提案する解析手法は、ボイドの長さ分布に幅があるほど散乱強度ピークの裾が広がる (Figure 4.3) ことを示してお

り，その妥当性が示唆された。

Figure 4.4 に示した SAXS 像に対して新規解析手法を用いて，ボイド解析を行った．新規解析手法を適用するにあたって，ボイドの長さや配向に関するパラメータ  $\beta$  が必要になる．Table 4.2 で得られたボイドの長さや配向の関係を式 (4.13) および (4.14) でフィッティングすることによって  $\beta = (5.03)^2$  であることがわかった (Figure 4.8)．得られた解析パラメータ  $\beta$  および式 (4.11) を用いて，方位角方向の散乱強度をフィッティングした結果を Figure 4.9 に示す．Figure 4.9 では，比較に Figure 4.7 で示したガウス関数のフィッティング結果も示しているが，新規解析手法では，どのような炭素繊維に対しても実測値の再現性が向上している．これらの結果から，これまでに使用されてきた Ruland 法の仮定を拡張することによって，より幅広い構造を有する炭素繊維に適用可能な解析手法であることが示された．

様々な散乱角における新規解析式のフィッティング結果から得られる，ボイドの長さ方向長さの平均値  $t_0$  およびボイドの長さ方向長さにおける分布幅の半値全幅  $\Delta t$  を Figure 4.10 に示す．散乱角が 1–2.5 [degree] の範囲における解析結果は，一部の炭素繊維では散乱角によって値が変化しているが，ばらつきはそれほど大きくない．そこで，この散乱角範囲の平均値を各炭素繊維の代表値とした．Figure 4.11 に Figure 4.10 のそれぞれの平均値を用いた炭素繊維内部のボイド長さに関する分布  $P(t)$  を示す．

Figure 4.11 に示すように，ボイドの平均長さが長いほど，ボイド長さ分布は広くなることがわかった．また，結晶子長さの大きな炭素繊維ほどボイドが長くなる傾向がみられた．さらに，MPP-2, 3, 5, 6 のような結晶子サイズの大きな炭素繊維では，大きなボイドだけでなく小さなボイドも存在することがわかった．この結果は，すべてのボイドが大きくなっているのではなく，一部のボイドが大きくなっているか，高温焼成過程で非晶炭素が緻密な結晶子になる際に，小さなボイドがわずかに成長して他のボイドと連結していることを示唆している．また，Pitch 系炭素繊維は，同程度の平均ボイド長さを持つ PAN 系炭素繊維よりも，ボイドの長さ分布がわずかに広い．これは，ボイド長の平均値が同程度の PAN-2 と MPP-5 を比較すると特に明らかである．MPP-5 の平均値は PAN-2 よりわずかに小さいが，MPP-5 の分布幅は PAN-2 よりも大きいため両者とも 75 nm 近いボイド長のボイドを有している．また，Ruland



法で解析可能な炭素繊維について、Ruland 法と新規解析手法のそれぞれで解析した結果の比較を Figure 6.12 に示す。Figure 6.12 のエラーバーは  $P(t)$  の半値全幅であり、破線は両解析手法によるボイドの長さが一致した場合の値を示している。新たに Ruland 法を拡張することによって得られた解析手法によるボイド長さの結果は、その長さ分布の半値全幅の間に従来使用されてきた Ruland 法の結果が含まれており、ボイドの長さの解析結果が大きく乖離することなく、解析対象を広げることができたことが示された。

Figure 4.13 は、結晶子サイズとボイド長さの関係を示す。エラーバーは  $P(t)$  の半値全幅である。Figure 4.13 (b) に示すように、PAN 系および Pitch 系炭素繊維ともに結晶子長さが長いほどボイドの長さが長くなっている。一方で、Figure 4.13 (a) に示すように、結晶子厚さとボイド長さの関係は炭素源によって異なる傾向にある。これらの結果から、ボイド長さの成長は、面方向の結晶子の成長に強く依存することがわかった。

最後に、単繊維圧縮試験によって得られた炭素繊維の軸方向における圧縮強度とボイドの長さの関係を Figure 4.14 に示す。炭素繊維の圧縮強度は炭素源ごとにみると、今回の解析手法で得られたボイド長さが長いほど低いことが示されたが、その長さ分布を考慮してもあらゆる炭素源を統一的に説明できる構造ではないことが示された。これまでに、Nakatani ら[2]、Loidl ら[7]および Sugimoto ら[3]はボイドに隣接した結晶子の座屈を起点に圧縮破壊が起こると提案していたため、炭素繊維の圧縮強度はボイドの長さや基質である結晶子の強度に依存していると考えられてきた。一方で、破壊起点とする結晶子の面間隔である  $d_{002}$  は Pitch 系のほうが狭く、黒鉛に近い高強度な結晶子構造を有しているため、同程度の長さのボイドを持つ Pitch 系と PAN 系炭素繊維の圧縮強度において Pitch 系炭素繊維のほうが低い理由を説明できない。以上のことから、ボイドに隣接した破壊起点となる基質部分は結晶子単体ではなく、マクロに定義された結晶子と非晶炭素の複合体であるか、ボイド領域と考えている領域において Loidl ら[7]が提案するような基質同士を連結する化学結合か、あるいは Tanakara ら[19, 20]が提案するモデルのように非晶炭素の存在を考慮することの必要性も示唆された。

## 4.5 結言

Pitch 系炭素繊維を含む、種々の炭素繊維のボイド解析を行うため、Ruland 法を拡張することによって広範な構造を解析対象とした自由度の高い解析手法を数理的に導出した。Ruland 法が適用できた炭素繊維について、従来の Ruland 法の結果と新規解析手法によるボイド長さの結果を比較しても、それらの値は大きく乖離することなく解析ができており、Pitch 系炭素繊維をはじめに、炭素繊維の解析対象を広げられたことが示された。この手法を用いることで新たに解析が可能になった炭素繊維も含めてボイド構造を解析した結果、結晶性の異なった Pitch 系および PAN 系炭素繊維のボイドの長手方向の長さを明らかにし、以下のことが明らかとなった。

1. ボイドの長さ分布を考慮することによって、炭素繊維の方位角方向における SAXS プロファイルをより良く表現できる。
2. Pitch 系および PAN 系炭素繊維の両者とも、ボイドの平均値長さが長いほど、ボイドの長さ分布も広くなる。
3. Pitch 系炭素繊維はボイドの長さ分布が大きい。
4. 炭素源にかかわらず、炭素繊維のボイドは結晶子の長さ  $L_c$  が長いほど長くなる傾向がある。

## 参考文献

- [1] A. Thünemann, W. Ruland, *Macromolecules*, **33** (2000) 1848–1852.
- [2] M. Nakatani, M. Shioya, and J. Yamashita, *Carbon*, **37** (1999) 601–608.
- [3] Y. Sugimoto, M. Shioya, K. Yamamoto, and S. Sakurai, *Carbon*, **50** (2012) 2860–2869.
- [4] C. Zhu, X. Liu, X. Yu, N. Zhao, J. Liu, and J. Xu, *Carbon*, **50** (2012) 235–243.
- [5] T. Ohsawa, M. Miwa, M. Kawade, and E. Tsushima, *J. Appl. Polym.*, **39** (1990) 1733–1743.
- [6] N. Oya, and D. J. Johnson, *Carbon*, **39** (2001), 635–645.
- [7] D. Loidl, O. Paris, M. Burghammer, C. Riekel, and H. Peterlik, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 225501.
- [8] S. Kawabata, *J. Text. Inst.*, **81** (1990) 432–447.
- [9] G. J. Hayes, D. D. Edie, and J. M. Kennedy, *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 3247–3257.
- [10] A. H. Shinohara, T. Sato, F. Saito, T. Tomioka, and Y. Arai, *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 6611–6616.
- [11] W. Ruland, *J. polym. sci., C Polym. symp.*, **28** (1996) 143–151.
- [12] M. Shioya, A. Takaku, *J. Appl. Phys.*, **58** (1985) 4074–4082.
- [13] A. Takaku, M. Shioya, *J. Mat. Sci.*, **21** (1986) 4443–4450.
- [14] A. Gupta, I. Harrison, and J. Lahijani, *J. Appl. Cryst.*, **27** (1994) 627–636.
- [15] M. Tang, G. Rice, J. Fellers, and J. Lin, *J. Appl. Phys.*, **60** (1986) 803–810.
- [16] X. Liu, F. Gao, F. Bian, X. Li, and J. Wang, *New Carbon Mater.*, **32** (2017) 130–136.
- [17] M. Shioya and A. Takaku, *Acta Cryst.*, **A44** (1988) 150–157.
- [18] M. Shioya and A. Takaku, *J. Appl. Crystallogr.*, **22** (1989) 222–230.
- [19] F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, M. Ise, I. A. Kinloch, T. Mori, and R. J. Young, *Carbon*, **52** (2013) 372–378.
- [20] F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, I. A. Kinloch, T. Mori, and R. J. Young, *J. Mat. Sci.*, **48** (2013) 2104–2110.

Table 4.1. The layer stacking height  $L_c$ , the layer extent parallel to the fiber axis  $L_a$ , the orientation  $f_c$ , the interlayer spacing  $d_{002}$ , and the (10) reflection plane spacing  $d_{10}$  of the crystallites were identified by WAXD measurements.

	$L_c$ [nm]	$d_{002}$ [nm]	$f_c$ [°]	$L_a$ [nm]	$d_{10}$ [nm]
PAN-1	1.73	0.343	0.78	2.670	0.650
PAN-2	4.77	0.338	0.91	8.98	0.659
PAN-3	5.88	0.338	0.93	10.7	0.659
MPP-1	6.76	0.338	0.91	7.25	0.658
MPP-2	8.94	0.335	0.96	13.1	0.658
MPP-3	10.4	0.339	0.95	14.3	0.658
MPP-4	7.46	0.337	0.91	7.59	0.659
MPP-5	9.30	0.339	0.94	9.33	0.660
MPP-6	10.2	0.337	0.95	12.3	0.662

Table 4.2. Results analyzed by the Ruland method.  $L_3$  is the longitudinal length of the void, and  $f_v$  is the orientation degree of the void.

	$L_3$ [nm]	$f_v$
PAN-1	16.34	0.71
PAN-2	29.69	0.86
PAN-3	41.74	0.91
MPP-1	-	0.79
MPP-2	58.52	0.91
MPP-3	51.46	0.88
MPP-4	-	0.77
MPP-5	-	0.81
MPP-6	-	0.86

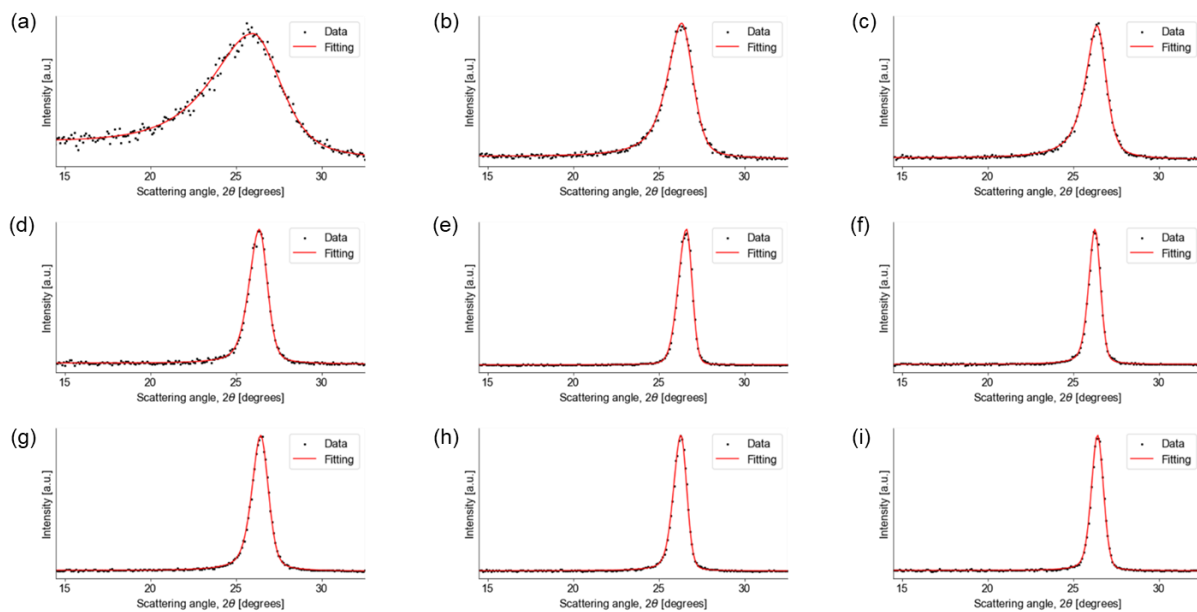


Figure 4.1. WAXD profile of the reflection by (002).

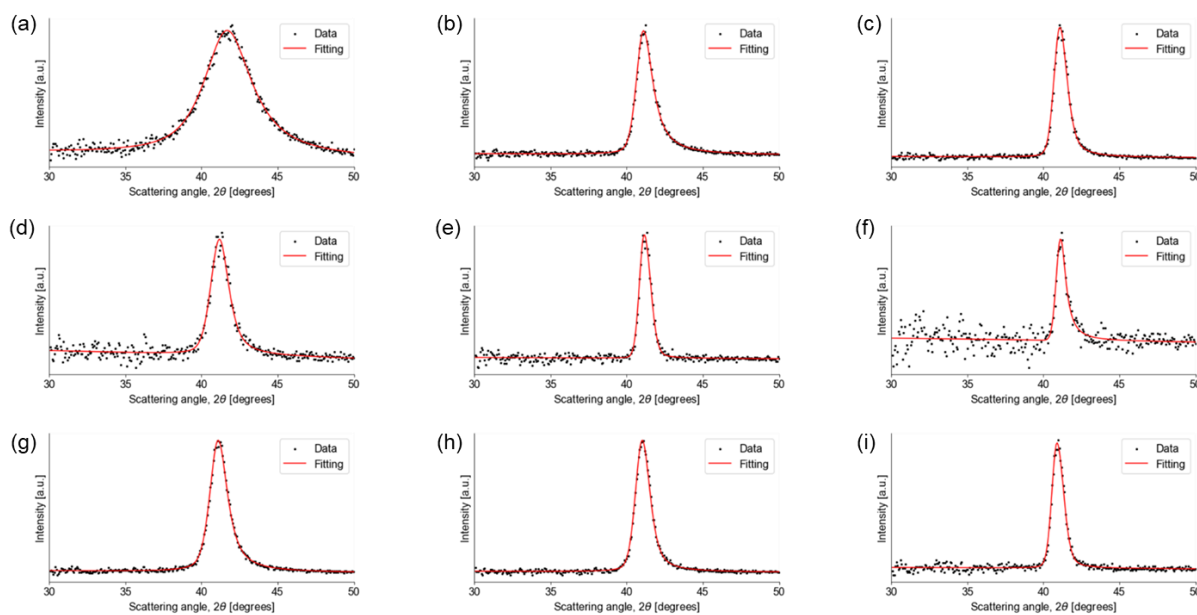


Figure 4.2. WAXD profile of the reflection by (100) and (101).

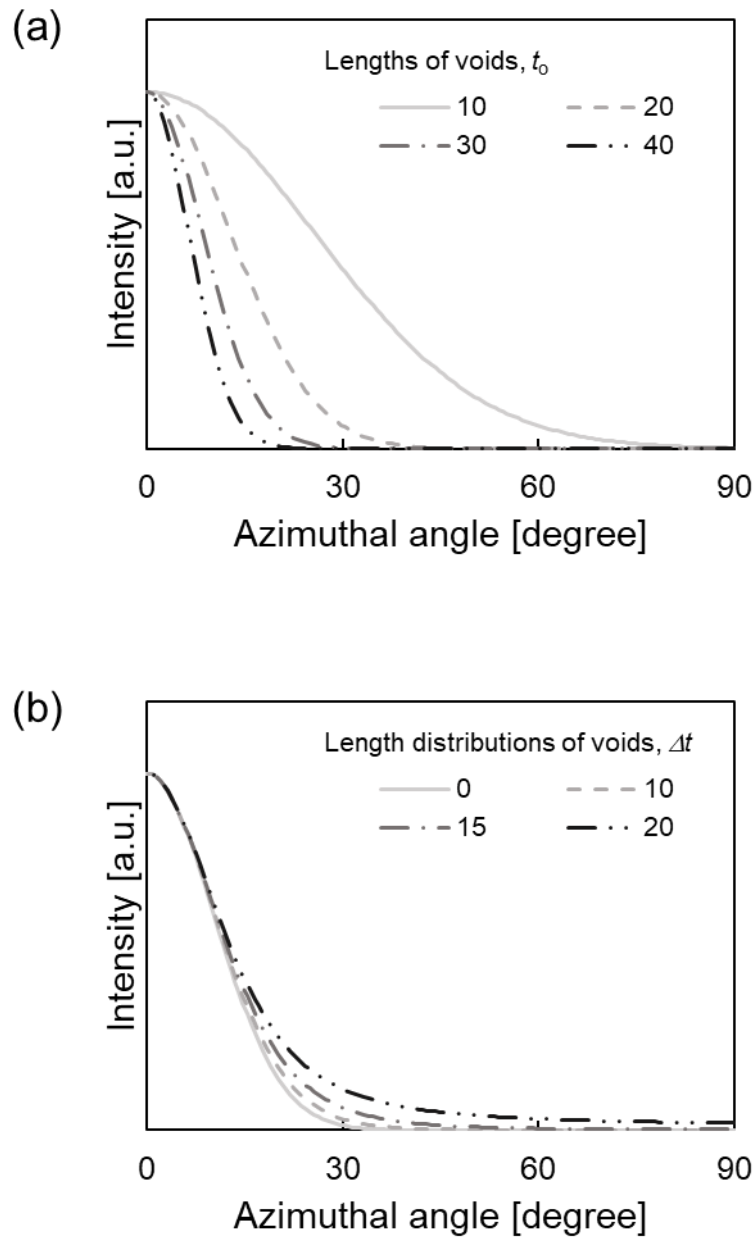


Figure 4.3. Features of the analytical function (Equation 11) derived in this study. Peaks (a) for different length distributions of voids and (b) for different average lengths of voids.

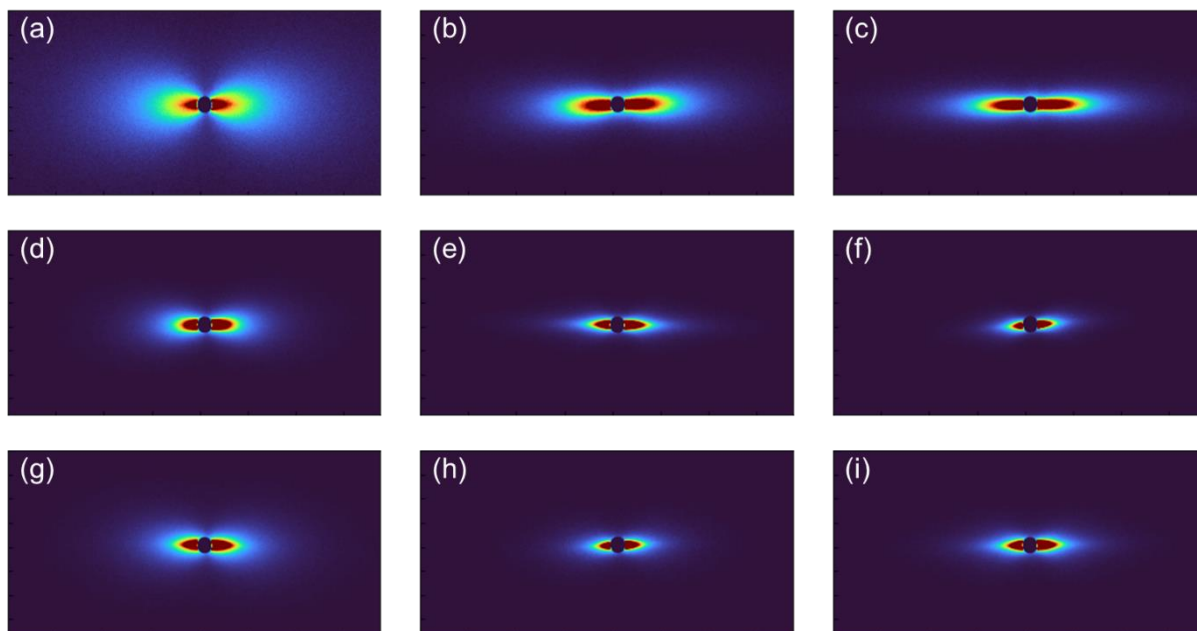


Figure 4.4. 2D SAXS images of carbon fibers. ((a)PAN-1, (b)PAN-2, (c)PAN-3, (d)MPP-1, (e)MPP-2, (f)MPP-3, (g)MPP-4, (h)MPP-5, and (i)MPP-6)

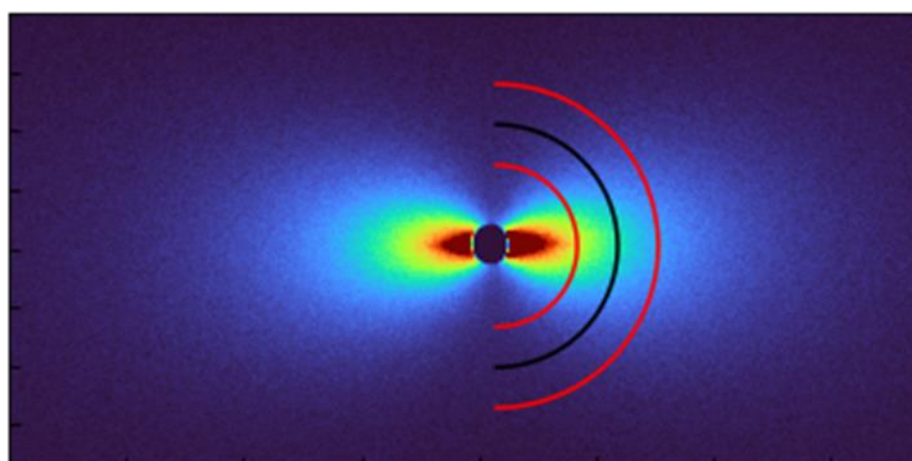


Figure 4.5. Range of scattering angles used for analysis in SAXS images.



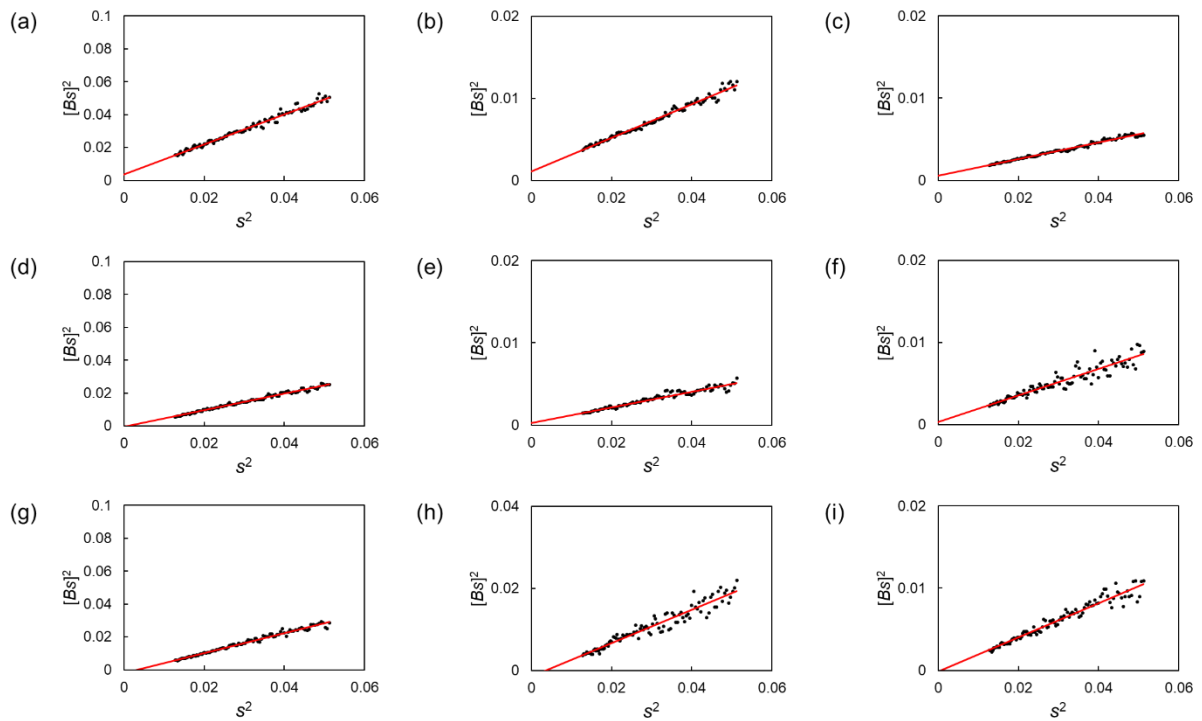


Figure 4.6. The plots used in the Ruland method. The red line in the graph is the result of linear regression. ((a)PAN-1, (b)PAN-2, (c)PAN-3, (d)MPP-1, (e)MPP-2, (f)MPP-3, (g)MPP-4, (h)MPP-5, and (i)MPP-6)

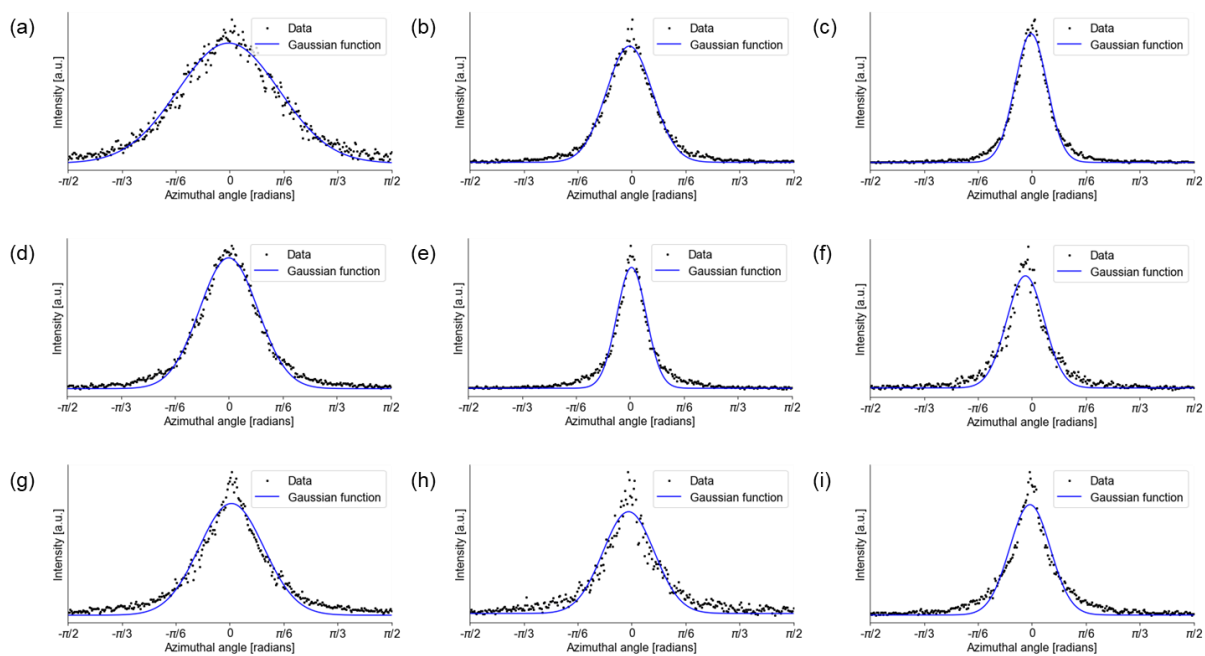


Figure 4.7. Scattering profiles in the azimuthal direction in SAXS. The blue line is the result of fitting with a Gaussian function. ((a)PAN-1, (b)PAN-2, (c)PAN-3, (d)MPP-1, (e)MPP-2, (f)MPP-3, (g)MPP-4, (h)MPP-5, and (i)MPP-6).

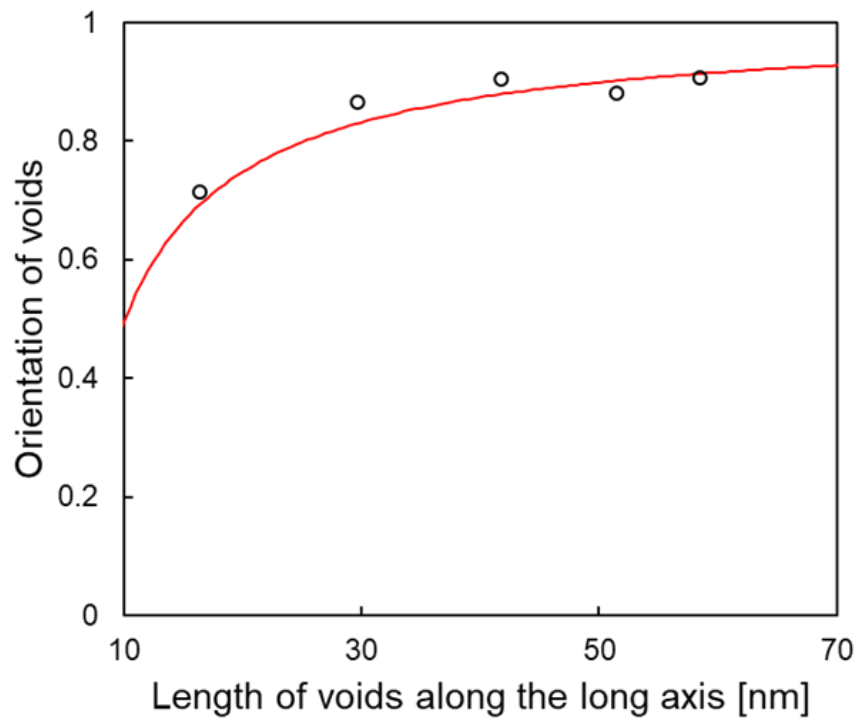


Figure 4.8. Relation between void length and orientation of carbon fibers.

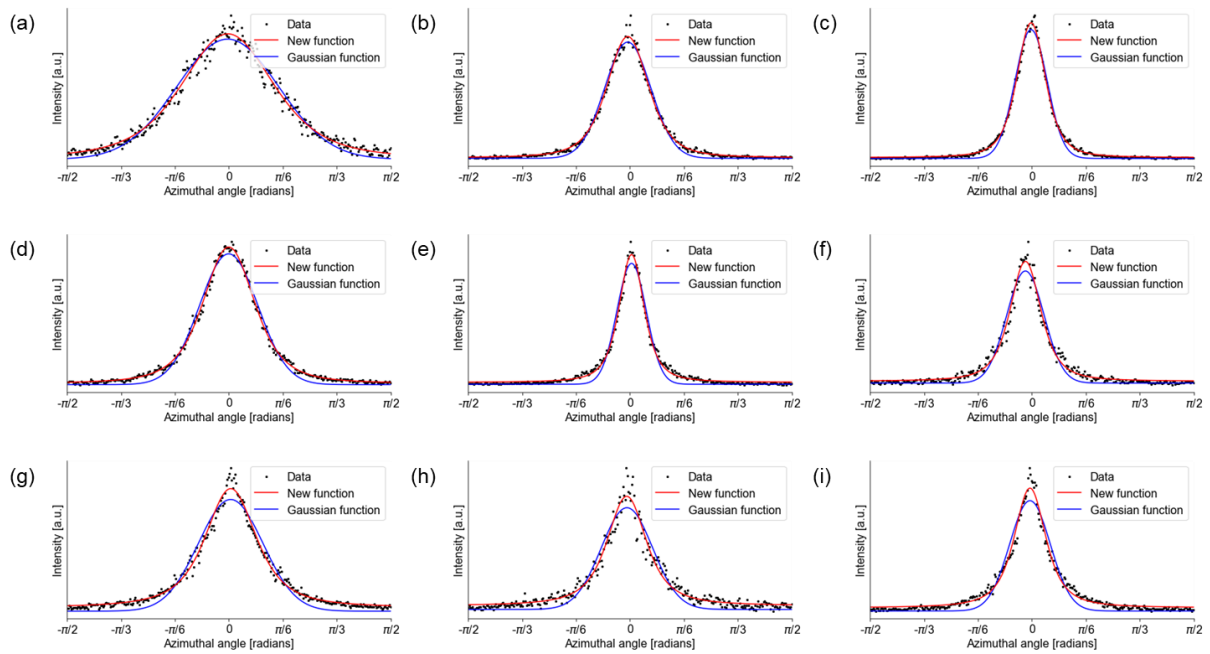


Figure 4.9. Results of fitting the data in Figure 4.7 with an analytical function. The red line is the result of fitting with the new function (Equation 4.11), and the blue line is the result of fitting with the Gaussian function. ((a)PAN-1, (b)PAN-2, (c)PAN-3, (d)MPP-1, (e)MPP-2, (f)MPP-3, (g)MPP-4, (h)MPP-5, and (i)MPP-6).

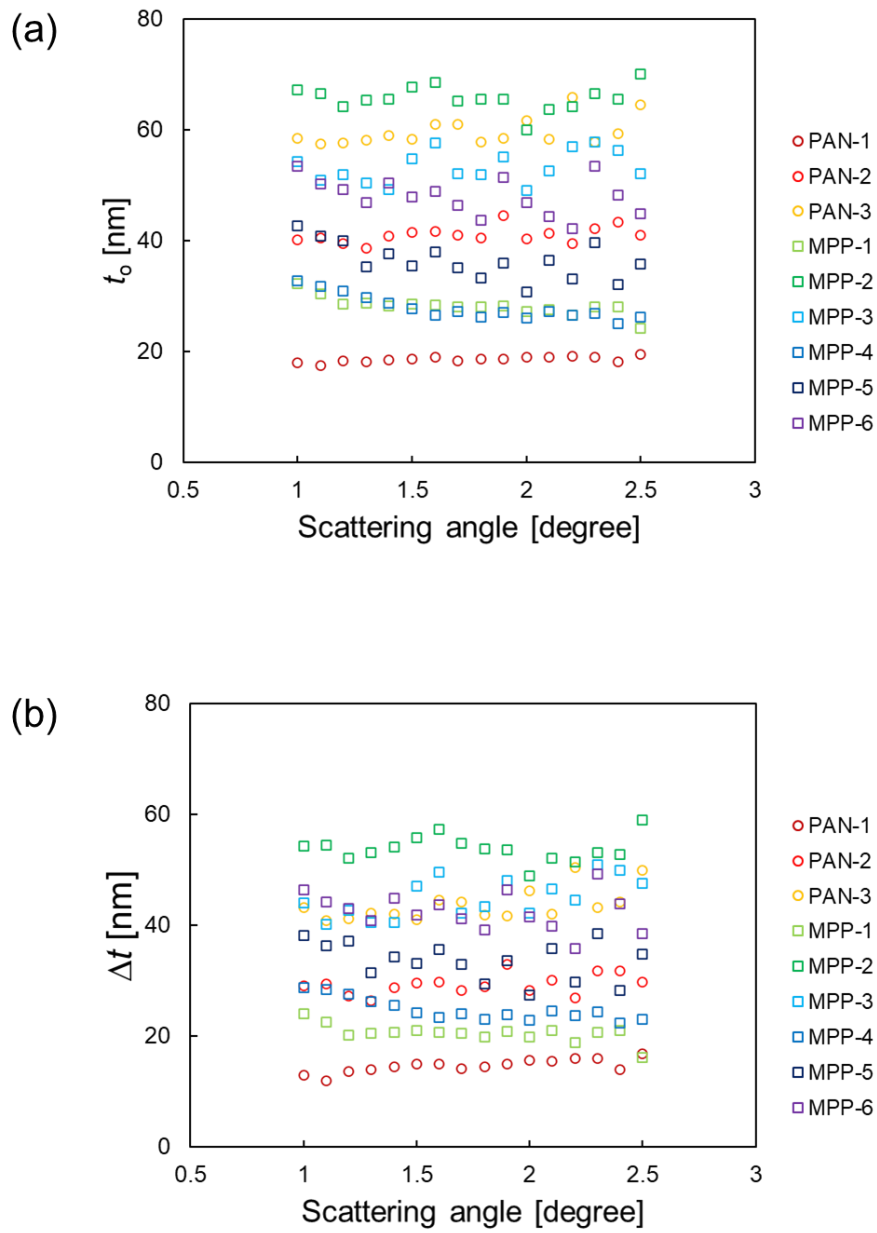


Figure 4.10. (a)The mean and (b)full width at half-maximum of the distribution  $P(t)$  in the longitudinal length of the voids.

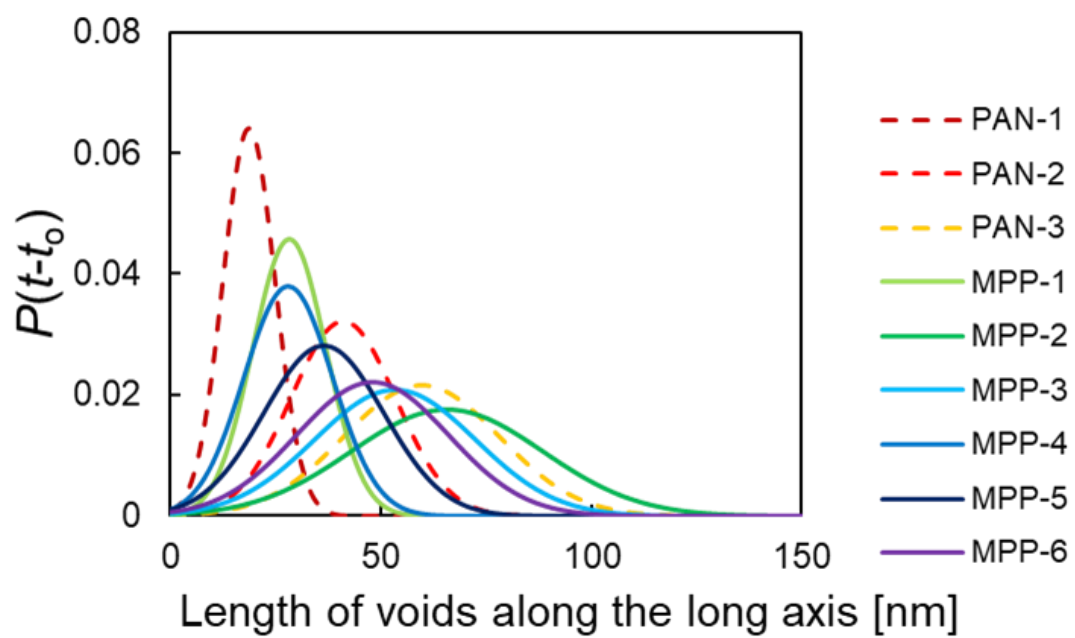


Figure 4.11. The distribution function,  $P(t)$ , of voids in carbon fibers.

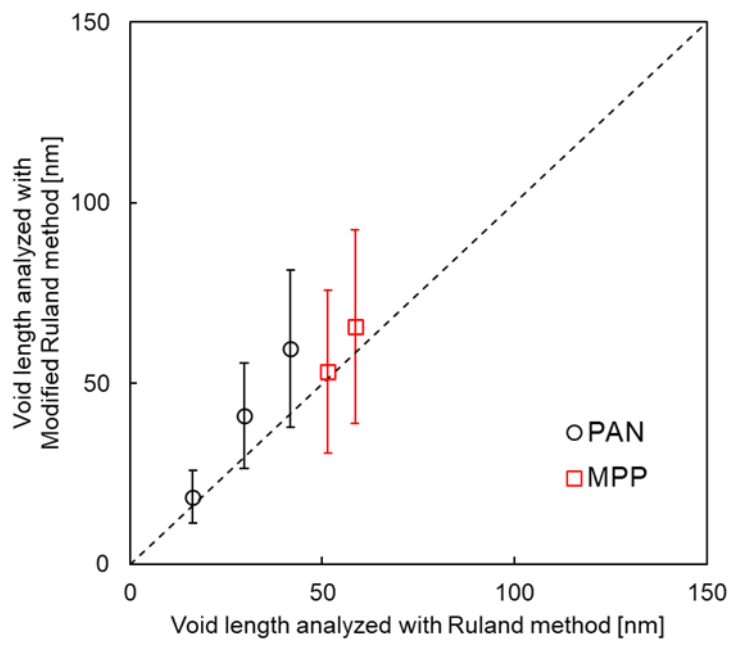


Figure 6.12. The relationship between the void length analyzed with the Ruland method and the void length analyzed with the Modified Ruland method.

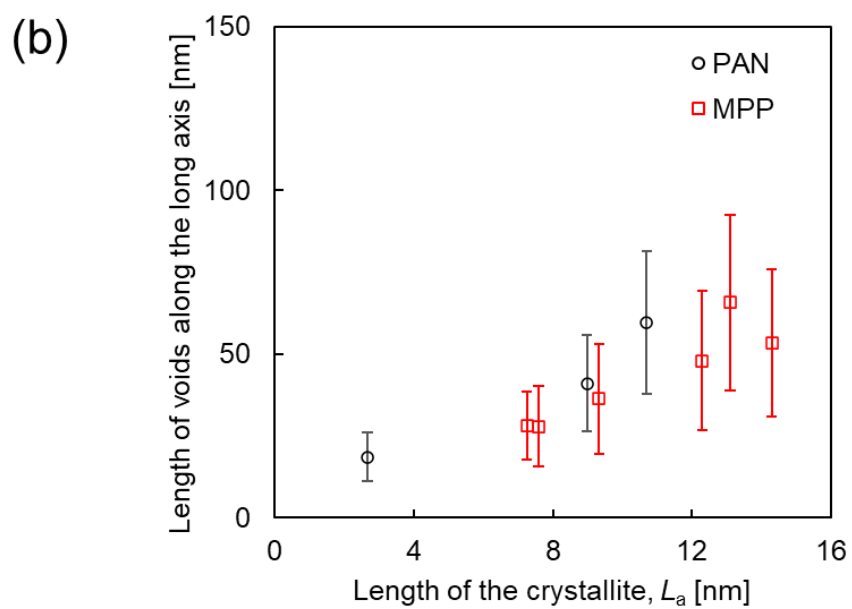
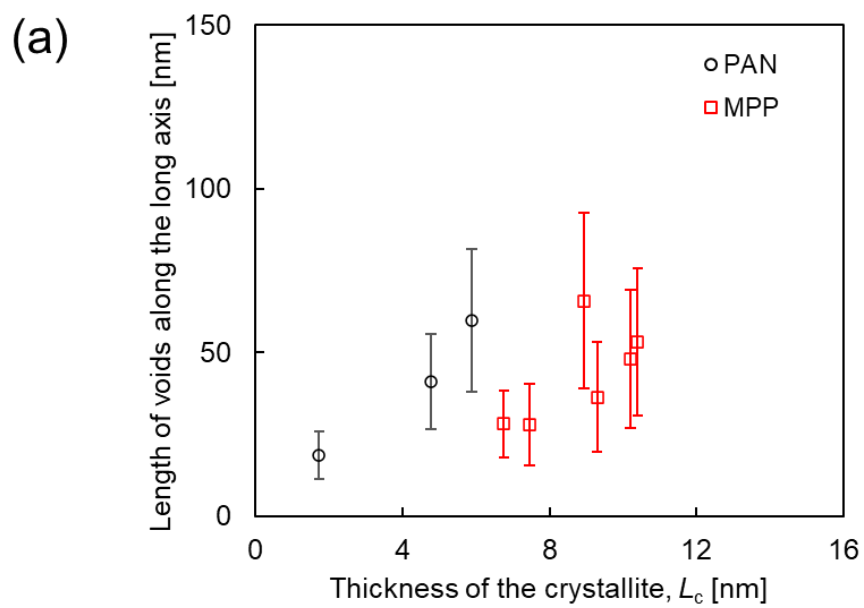


Figure 4.13. The relationship between the crystallite size ((a) the thickness and (b) the length) and length of voids along the long axis.



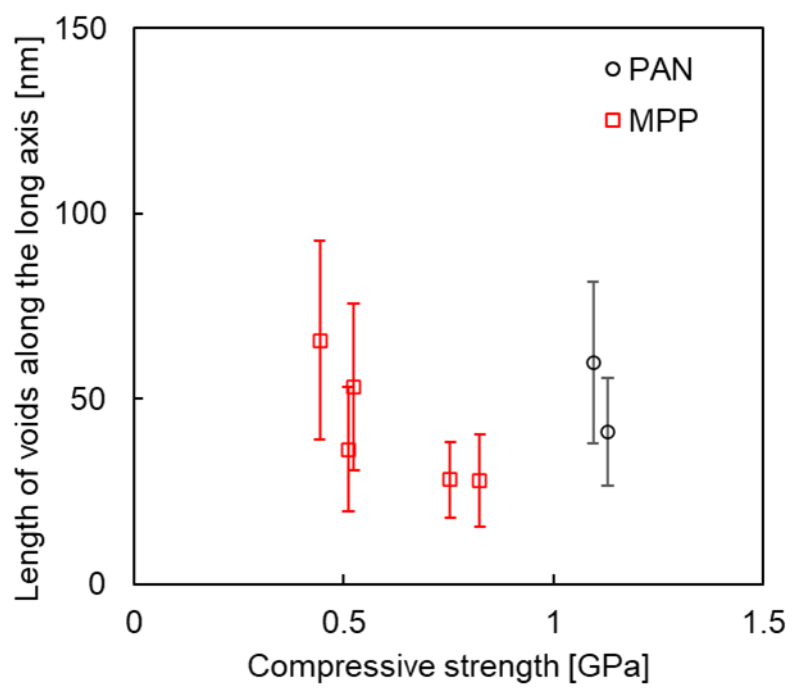


Figure 4.14. The relationship between compressive strength and length of voids along the long axis.

## 第 5 章

# 機械学習を利用した炭素繊維の内部欠陥解析

## 5.1 緒言

炭素繊維は、他の材料にない優れた比弾性率と比強度を有していることから、様々な産業に利用されているが[1-3]、脆性的な性質をもつため特に重要な物性である力学強度は欠陥支配である[4-7]。つまり、破壊の起点となるような構造は材料が有する平均構造ではなく、測定に用いたサンプル中に存在する最大欠陥であり、欠陥構造の統計的なサイズ分布や外れ値となるような欠陥の存在を把握することが本質的な欠陥構造解析となる。

一方で、現在使用されているような炭素繊維は、製造の最適化検討が十分にされて製造で生じる欠陥もマイクロからナノオーダーとなっており、それらの統計的な観察が難しいことから、明確に強度に影響している構造を特定することが困難になっている。第3章で用いた到達可能強度[7-9]は、開発途上にあるような炭素繊維のみならず、既存の炭素繊維の高強度化を見極める実用的な手法としては有効である。一方で、破壊起点となる構造の特定には寄与しておらず、欠陥制御の設計指針となるような構造解析技術の発展により、到達可能強度に近い力学強度を発現することが望ましい。第4章で提案した解析手法では、欠陥の長さを解析する手法について、PAN以外の炭素源から作製された炭素繊維に対して適用できないことがあったことから、既存の解析手法を数理的に拡張することによって幅広い構造を有する炭素繊維に対する解析を可能とし、欠陥のサイズ分布を与える統計的な解析にも貢献する手法であった。しかし、数理的な取り扱いをするうえで、依然として解析上の仮定は含まれており、解析から得られたボイド長さや圧縮強度の明確な関連性も見られなかったことから課題があった。

本研究では、第4章と同様に小角X線散乱(SAXS)に着目し、炭素繊維の強度発現メカニズムに資する欠陥解析手法の確立を目指した。一般に、物質にX線を入射させるとその物質内部の電子密度差に起因してX線の散乱が起こる。SAXS測定では、散乱体がナノからサブミクロンスケールのものを観測できるが、散乱体の形状、配向および散乱体同士の相互作用に由来した散乱が観測される。特に、炭素繊維の場合は、炭素領域と空隙領域の電子密度差に起因してX線散乱が起こると考えられている。また、X線の散乱体となる炭素繊維内部の

空隙領域（ボイド）は、それらの X 線散乱が相互作用しないほどに疎であるため、炭素繊維の測定結果には加成性が認められる。以上のことから、炭素繊維を矩形状に引きそろえたサンプルを SAXS 測定した結果は、内部に存在するすべてのボイドの形状と傾きの情報を線形和で含んでいる。それらすべての情報を解き明かすことによって、どのボイドが強度に影響しうるかを統計的に観測することが理論的に可能である。

SAXS による測定結果は前述したように、ナノからサブミクロンスケールの構造情報を含んでおり、材料の構造解析として有益であることが予想されるが、実際にはその解析結果の解像度の低さが問題となり、電子顕微鏡像で得られる実像レベルの解像度で構造を明らかにするような報告は存在しなかった。その要因として、測定値が逆空間の値であり、材料の構造情報が畳み込まれた状態で得られることであつた。そのことから、Gunier 則[10]、Porod 則[10]および散乱理論の式による一次元フィッティング[11-13]のように、材料を等方体として散乱体のサイズ分布を明らかにする手法や、Ruland 法[14, 15]のように散乱体のサイズを一定と仮定して散乱体サイズと配向の情報を明らかにする方法が主な解析方法として知られている。炭素繊維のように強度に影響するような欠陥の統計的な解析をするには、ボイドサイズの分布と配向状態を明らかにすることが望まれるため、既存の解析技術では不十分であつた。

そこで、本研究では、散乱理論に基づいたボイドの孤立散乱のシミュレーションとそのシミュレーションから得られた散乱像のデータセットと機械学習の手法を利用して、実測された炭素繊維の SAXS 像を解析する手法を検討した。炭素繊維の前駆体や製造条件の異なる幅広い構造を有する炭素繊維に対して解析を適用することによって、統一的な解析ができるかを明らかにするとともに、炭素繊維の前駆体や焼成温度に起因する構造について考察を行った。

## 5.2 理論

### 5.2.1 円柱体の孤立散乱

炭素繊維は繊維状であることからマクロには一軸対称な構造を有しており、炭素繊維の内

部欠陥であるボイドは円柱体やアスペクト比の大きな回転楕円体で表現される。そこで、本研究では炭素繊維内部の欠陥を円柱体とみなし、炭素繊維の SAXS 像を実測する光学系で得られるその円柱体による散乱像のシミュレーションを理論式に基づいて行うことを試みた。

散乱体による X 線の弾性散乱を考えた時に、構造振幅  $F_s$  は式 (5.1) および (5.2) のように示される。

$$F_s(\mathbf{q}; \beta, \gamma) = \Delta\rho \int_V \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.1)$$

$$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2 + z\mathbf{e}_3 \quad (5.2)$$

ここで、 $\beta$  は散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  の方向と円柱体の長手方向との角度、 $\gamma$  は XYZ 座標に対する xyz 座標の回転角、 $\Delta\rho$  は散乱体とその周りを囲む物質の電子密度差、 $V$  は散乱体の空間で積分することを示している。 $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{e}_2$ ,  $\mathbf{e}_3$  は xyz 座標の基底ベクトルである。ボイド形状を円柱体とみなして積分するので、円柱座標系  $(\rho, \varphi, z)$  に式変形すると式 (5.3) および (5.4) のようになる。

$$x = \rho \cos \varphi, y = \rho \sin \varphi, z = z \quad (5.3)$$

$$F_s(\mathbf{q}; \beta, \gamma) = \Delta\rho \int_0^R d\rho \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-H}^H dz [\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] |\mathbf{J}| \quad (5.4)$$

ここで、 $\mathbf{J}$  はヤコビアン行列であり式 (5.5) のようになる。また、散乱ベクトルは式 (5.6) のように表されるので、これらを代入すると式 (5.7) のようになる。式 (5.7) における  $\varphi$  に関する積分については式 (5.8) – (5.15) にて詳しく説明する。

$$|\mathbf{J}| = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\rho, \varphi, z)} \quad (5.5)$$

$$\mathbf{q} = q\{-(\sin \beta)\mathbf{e}_1 + (\cos \beta)\mathbf{e}_3\} \quad (5.6)$$

$$F_s(\mathbf{q}; \beta, \gamma) = \Delta\rho \int_0^R \rho d\rho \int_0^{2\pi} \exp(iq\rho \cos \varphi \sin \beta) d\varphi \int_{-H}^H \exp(-iqz \cos \beta) dz \quad (5.7)$$

式 (5.7) における  $\exp(iq\rho \cos \varphi \sin \beta)$  の部分は式 (5.8) ように式変形できる。ここで、 $A$  は  $iq\rho \sin \beta$  である。

$$\begin{aligned} \exp(iq\rho \cos \varphi \sin \beta) &= \cos(q\rho \cos \varphi \sin \beta) + i \sin(q\rho \cos \varphi \sin \beta) \\ &= \cos(A \cos \varphi) + i \sin(A \cos \varphi) \\ &= \left[ J_0(A) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n J_{2n}(A) \cos 2n\varphi \right] + i \left[ 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n J_{2n+1}(A) \cos(2n+1)\varphi \right] \end{aligned} \quad (5.8)$$

ここで、式 (5.8) の式変形は式 (5.9) – (5.13) のような性質を持つ Bessel 関数の関係を利用した。

$$\cos(z \sin t) = J_0(z) + \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(z) \cos 2nt \quad (5.9)$$

$$\sin(z \sin t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n+1}(z) \sin(2n+1)t \quad (5.10)$$

$$\cos(z \cos t) = J_0(z) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n J_{2n}(z) \cos 2nt \quad (5.11)$$

$$\sin(z \cos t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n J_{2n+1}(z) \cos(2n+1)t \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} J_n(x) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (x/2)^{n+2k}}{k! \Gamma(n+k+1)} \\ &= \frac{x^n}{2^n \Gamma(n+1)} \left( 1 - \frac{x^2}{2(2n+2)} + \frac{x^4}{2 \cdot 4(2n+2)(2n+4)} - \dots \right) \end{aligned} \quad (5.13)$$

式 (5.7) および (5.8) から、式 (5.14) のようになり、Bessel 関数の式 (5.13) の関係から導かれる式 (5.15) を利用することによって式 (5.16) のようになる。結果として、円柱体による X 線散乱強度  $I_s(q)$  は物質による X 線の吸収がないときに、式 (5.17) のように表される。

$$F_s(q; \beta, \gamma) = 2\pi \Delta p \int_0^R \rho \cdot J_0(q\rho \sin \beta) d\rho \left[ \frac{\exp(-iqz \cos \beta)}{-iq \cos \beta} \right]_{-H}^H \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dx}[x^n J_n(ax)] &= \left(\frac{2}{a}\right)^2 \frac{d}{dx} \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (ax/2)^{n+2k}}{k! \Gamma(n+k+1)} \right] \\
&= a \left(\frac{2}{a}\right)^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (ax/2)^{2n+2k-1}}{k! \Gamma(n+k)} \\
&= ax^n J_{n-1}(ax)
\end{aligned} \tag{5.15}$$

$$F_s(q; \beta, \gamma) = 2\pi\Delta p \cdot \left[ \frac{\rho}{q \sin \beta} J_1(qR \sin \beta) \right]_{-H}^H \cdot \frac{2H \sin(qH \cos \beta)}{qH \cos \beta} \tag{5.16}$$

$$\begin{aligned}
I_s(q) &= \frac{I_i}{R_D^2} \left[ 4\pi R^2 H \Delta p \frac{J_1(qR \sin \beta)}{qR \sin \beta} \frac{\sin(qH \cos \beta)}{qH \cos \beta} \right]^2 \\
&= I_o \left[ \frac{J_1(qR \sin \beta)}{qR \sin \beta} \frac{\sin(qH \cos \beta)}{qH \cos \beta} \right]^2
\end{aligned} \tag{5.17}$$

ここで、 $I_i$ は入射 X 線の強度、 $R_D$ はカメラ長、 $H$ は円柱体の半分の長さ、 $R$ は円柱体の半径、 $\beta$ は散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  と円柱体の長手方向との角度、 $J_1(x)$ は  $n = 1$  の時の第一種の Bessel 関数である。散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  は式 (5.18) および (5.19) のように定義している。

$$|\mathbf{s}| = \frac{2}{\lambda} \sin \theta_s \tag{5.18}$$

$$\mathbf{q} = 2\pi \cdot \mathbf{s} \tag{5.19}$$

ここで、 $\theta_s$ はブラッグ角、 $\lambda$ は X 線の波長である。また、式 (5.17) における  $\beta$ は式 (5.20) で示すような関係で表される。

$$\tan \beta = \frac{\sqrt{\sin^2 \mu + (\tan \theta \cos \theta_s + \cos \mu \sin \theta_s)^2}}{-\tan^2 \theta \sin \theta_s + \cos \mu \cos \theta_s} \tag{5.20}$$

さらに、X 線の入射方向に垂直に 2 次元検出器を設置した時の散乱像を作成するため、検出器平面内におけるダイレクトビームの位置を中心とした時の回転角  $\mu$  および散乱角と等価な角  $\theta$  との関係式 (5.21) および (5.22) を利用して散乱像のシミュレータを作成した。これらの空間パラメータは Figure 5.1 のとおりである。

$$\tan \mu = \tan \beta' \sin \gamma' \quad (5.21)$$

$$\sin \theta = \sin \beta' \cos \gamma' \quad (5.22)$$

### 5.2.2 SAXS 像の重回帰分析

炭素繊維内部には複数のボイドが含まれている。これらのボイドがボイド間の相互作用による散乱強度が無視できる程度に疎であることを仮定すると、式 (5.23) のようにボイドの孤立散乱の重ね合わせが炭素繊維の散乱強度であると考えられる。

$$I_e \approx \sum c(H, R, \beta', \gamma') \cdot I_{void}(H, R, \beta', \gamma') \quad (5.23)$$

ここで、 $I_e$  は炭素繊維の SAXS 測定による散乱強度、 $I_{void}(H, R, \beta', \gamma')$  は円柱体の形状と向きの条件に応じた孤立散乱強度、 $c(H, R, \beta', \gamma')$  はある円柱体の形状と向きの条件に応じた散乱強度の重みである。

繊維は円筒対称性があるために、式 (5.24) のように  $\beta'$  の時に任意の  $\gamma'_1$  と  $\gamma'_2$  それぞれの向きのボイドは同量存在すると考えられる。この関係を重回帰分析の拘束条件として扱うために式 (5.25) のような式変形を行うことで、炭素繊維の散乱強度  $I_e$  を  $I'_{void}$  の線形和として表現できる。

$$c'(H, R, \beta', \gamma'_1) = c'(H, R, \beta', \gamma'_2) \quad (5.24)$$

$$\begin{aligned} I_e &\approx \sum \left[ c'(H, R, \beta') \cdot \int I_{void}(H, R, \beta', \gamma') d\gamma' \right] \\ &= \sum [c'(H, R, \beta') \cdot I'_{void}(H, R, \beta')] \end{aligned} \quad (5.25)$$

式 (5.25) のような関係から、あらゆる条件の  $I'_{void}$  を説明変数として炭素繊維の散乱強度を重回帰分析できるが、炭素繊維内部に存在しうるボイドの形状や傾きすべてによって回帰分析すると回帰パラメータが膨大になり、過学習が懸念される。また、説明変数がすべてボイドの孤立散乱像であり、互いに相関係数の高い組み合わせが存在することが予想される。



つまり、モデルの説明変数に多重共線性があることから、回帰結果の信頼性が低下してしまう懸念がある。

一般に、回帰分析を行う際に、回帰対象はノイズなどを含んでおり、基底関数の数が多すぎると関数としての自由度が高くなり、ノイズまでも表現してしまう過学習（オーバーフィッティング）が起こる。そこで、最小二乗回帰分析の損失関数にペナルティ項である正則化項を加えることによって汎化性能の高い回帰分析を行うことができる。

本研究では、前述した過学習と多重共線性への対策として、Ridge 回帰を採用して重回帰分析を行った。Ridge 回帰の回帰アルゴリズムは式 (5.26) および (5.27) のとおりである。

$$\hat{y}(w, x) = w_0 + w_1x_1 + \dots + w_px_p = \mathbf{X}w \quad (5.26)$$

$$\min \|\mathbf{X}w - y\|_2^2 + \alpha \|w\|_2^2 \quad (5.27)$$

ここで、 $\hat{y}(w, x)$ は Ridge 回帰における予測値、 $w_n$ は回帰係数であり今回の場合は散乱強度の重み  $c'$ に対応、 $x_n$ は説明変数であり今回の場合はデータセット  $I_{\text{void}}$ に対応、 $y$ は予測する際の対象とするデータであり今回の  $I_e$ に対応する。また、式 (5.27) の第二項が Ridge 回帰の正則化項である。予測対象のデータを予測する際に、より多くの説明変数を使用すると自由度の高い関数を表現できるが、過学習をしてしまう懸念があり、正則化項の重みである  $\alpha$ が大きいほどそれを妨げる効果がある。

これらの回帰分析によって得られた回帰係数は、炭素繊維の SAXS 像におけるそれぞれのボイドの孤立散乱像の寄与率に相当する。つまり、各形状および傾き角を持ったボイドの存在率と等価な値であり、これまでの既存研究にない自由度の統計的な欠陥解析に相当する。

## 5.3 実験

### 5.3.1 試料と SAXS 測定

本研究では、6種類の炭素繊維を使用した。これらの繊維に関して広角 X 線回折 (WAXD)

によって解析した結晶子に関する構造情報を Table 5.1 に示す. WAXD 測定では  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.15418$  nm) を使用した.

これらの繊維を繊維軸方向に引きそろえて矩形にした試料に対して, SAXS 測定を行った. WAXD と同様に  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.15418$  nm) を使用し, 2次元検出器 (リガク, HyPix-3000) によって測定した.

### 5.3.2 ボイドの孤立散乱像データセットの作成

5.2.1 で示した理論に基づいて, Ridge 回帰の説明変数となる  $I'_{\text{void}}$  を  $50 \times 50 \times 41$  通り作成した. データセットの作成条件は, Table 5.2 のとおりである. データセットのそれぞれの散乱像は繊維の円筒対称性から, ビーム中心から右上の部分を  $150 \times 300$  pixel で作成した. また, データセットの散乱像は X 線の散乱のみを考慮しているが, 実際の実験値には散乱光以外に透過光と反射光の情報が含まれている. そこで, 透過光が表れるビーム中心と繊維表面による反射光が表れるビーム中心付近の赤道方向に, 短径が 50 pixel, 長径が 120 pixel のマスクを作成した. データセットの作成は, スーパーコンピュータ TSUBAME のフルノード (CPU:28 コア, メモリ:240 GB, CPU 数:4) で並列化計算を行った. 計算時間は約 140 時間となった. 散乱像の角度領域に相当する散乱ベクトル  $q$  の大きさのカラーマップを Figure 5.2 に示す.

また, 詳細については後述するが, Ridge 回帰においてハイパーパラメータである  $\alpha$  の決定を行うための検証を行う必要がある, そのためにも異なるデータグリッドで散乱像のデータセットを作成した. その作成条件は Table 5.3 のとおりである.

### 5.3.3 Ridge 回帰による重回帰分析

Table 5.1 に示した条件で作成した 102500 種類の孤立散乱像のデータセットを用い, 回帰係数に正の値をとるような拘束条件を与えて Ridge 回帰を行った. 正則化項の重み  $\alpha$  の値は  $10^{-5}$ – $10^5$  の間を対数スケールで等間隔に 21 通りの計算を行い, 検証時に重要な領域であることがわかった  $10^{-3}$ – $10^1$  の間を対数スケールで等間隔に 31 通り同様の計算をおこなった.

また, Ridge 回帰においてハイパーパラメータとなる  $\alpha$  の値を同定する必要がある. そこで,

それぞれの $\alpha$ において過学習をしていないかどうかを明らかにすることを目的として、検証手法の確立を行った。そこで、過学習が起きていることが予見される $\alpha$ の値が限りなく0に近いとき ( $\alpha = 10^{-5}$  など) において定量的な過学習評価を行うことを目指した。

回帰係数はボイドの形状に関する分布を表しているはずであるが、真の分布を示していれば、得られた回帰係数を内挿された値であっても大きく外れた情報ではないことが考えられる。そこで、Ridge 回帰で得られた回帰係数を Table 5.3 に示したデータグリッドの条件で内挿計算した。これらの得られたデータセット  $X'$  と回帰係数  $w'$  から検証用 SAXS 像を生成した。

これまでに得られた、Ridge 回帰で得られた予測値 SAXS 像、および回帰係数を内挿することによって得られた検証用 SAXS 像、それぞれに対して式 (5.28) に示すような実測値 SAXS 像との誤差評価を行った。以上のものを含めたこれまでの計算アルゴリズムは Figure 5.3 に示す。

$$\text{RMSE}(\alpha) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{I_e - I_{pred}}{\max(I_e)} \right)^2} \quad (5.28)$$

## 5.4 結果と考察

### 5.4.1 炭素繊維の SAXS とボイドの孤立散乱像

Table 5.1 で示した炭素繊維の SAXS 測定結果を Figure 5.4 に示す。Ridge 回帰での重回帰分析を行うために、ビーム中心を左下に、画像の上下方向が繊維軸方向になるよう補正を行い、5.3.2 に示すような条件で寄生散乱が懸念される領域をマスク処理した。

5.2.1 に基づいたシミュレータを用いて作成されたボイドの孤立散乱像における一例を Figure 5.5 に示す。Figure 5.5 (a) はボイドの長軸方向が入射 X 線に垂直なときの、様々な長さ と直径のボイドの孤立散乱像を示している。散乱像は逆空間像であるために、ボイドの長さが長いほど子午線方向の散乱強度ピークは狭くなり、直径が大きいほど赤道方向の散乱強度

ピークは狭くなっていることがわかる。また、Figure 5.5 (b)は、長さが 20 nm で直径が 3 nm のボイドにおいて長軸方向が入射 X 線に対して様々な方向を向いているときの孤立散乱像を示している。また、本研究では繊維の回転対称性を利用してボイドの存在率に拘束条件を与えるために、 $I_{\text{void}}$  のデータセットを作成したが、 $I_{\text{void}}$  と  $I'_{\text{void}}$  の関係を Figure 5.6 に示す。

#### 5.4.2 Ridge 回帰による重回帰分析

Figure 5.7 に正則化項の重み  $\alpha$  を  $10^{-5}$ – $10^5$  の間を対数スケールで等間隔に 21 通りの条件で Ridge 回帰を行った SAXS の予測値の結果を示す。Figure 5.7 の比較的  $\alpha$  の大きさが小さい条件で Ridge 回帰を行ったものは、Figure 5.4 に示している実測値の SAXS 像に近い結果になっていることがわかった。また、一例として Figure 5.4 と 5.7 の PAN-2 における差分を示したものを Figure 5.8 に示す。Figure 5.8 (b)では、差分を視覚化するために、実測値の最大値を 5000 に規格化したとき差に 1 を足して対数にしたものを示している。Figure 5.8 から、 $\alpha$  が  $10^{-1}$  付近までの実測値と予測値の差は、過学習の懸念がある  $\alpha$  が 0 に限りなく近い  $10^{-5}$  の時と比べても大きく変わらない結果となった。それ以上に大きくなると顕著に差が大きくなり、正則化項の重みが大きくなりすぎると回帰モデルの表現力が低下することによって、適切な予測ができていないことがわかった。これは、式 (5.28) で示した誤差計算による定量的な評価を行っても同様な結果となり、Figure 5.9 のような結果となった。

次に、Figure 5.7 で予測したときの回帰係数を Figure 5.11 に示す。Figure 5.10 には Figure 5.11 で示したデータの見方に関する模式図を示す。Figure 5.11 の結果から、正則化項の重みがより小さい  $\alpha = 10^{-5}$  の時の回帰係数は離散的なものになっていることがわかる。この結果から、正則化項を小さい時には、過学習を引き起こしていることが示唆された。そこで、Figure 5.9 の RMSE の観点から適切なフィッティングが行えており、かつ過学習をしていないような正則化項の重み  $\alpha$  をハイパーパラメータとして探索する手法として、5.2.2 で前述した回帰係数を内挿する方法で同定した。

Figure 5.12 には、Figure 5.11 に示した回帰係数を Table 5.3 に示したグリッド点の内挿値を計算し、その内挿から得られた回帰係数と Table 5.3 の条件の孤立散乱像のデータセットを用

いて計算した検証用 SAXS 像と実測された SAXS 像の差を示す。また、Figure 5.13 には Figure 5.9 と同様に検証用 SAXS と実測の SAXS 像との誤差を計算した結果を示す。Figure 5.12 (b) から正則化項の重みが小さい領域において、Figure 5.8 (b)と比較して実測の SAXS 像との差が大きくなっていることがわかる。これは Figure 5.13 の RMSE においても影響しており、 $\alpha=0.1$  の付近に極小値を持つようなグラフへの変化した。そこで、 $\alpha$ が  $10^{-3}$ – $10^1$  の間を対数スケールで等間隔に 31 通りに同様の計算を行った結果もあわせて、Figure 5.9 と Figure 5.13 における RMSE の比較を行ったものを Figure 5.14 に示す。ここで、Figure 5.14 の縦軸は対数スケールとして、今回測定したすべての炭素繊維について計算したものを示す。

Figure 5.14 から、Ridge 回帰によって得られた回帰係数を内挿計算してから SAXS 像を計算された検証用 SAXS 像と、実測された SAXS 像との RMSE (○のプロット) において、明らかに極小値を 0.001 から 0.1 の間に持っていることがわかる。つまり、この極小値における正則化項の重みで Ridge 回帰を行った時が、過学習を抑制しながら適切にフィッティングできている条件である。特に、 $\alpha$ の値が小さい領域においては Ridge 回帰によって得られた SAXS 像と実測 SAXS 像の RMSE から、検証用 SAXS 像と実測 SAXS 像の RMSE が乖離しており、本アルゴリズムで過学習の評価を適切に行えており、極小値からハイパーパラメータの最適値とする妥当性が示唆された。

そこで、Figure 5.14 の極小値から得られたハイパーパラメータの条件における SAXS 像の予測値と実測の SAXS 像との比較を Figure 5.15 に、回帰係数の結果を Figure 5.16 に示す。Figure 5.15 の SAXS 像はそれぞれ実験値の最大値によって規格化されており、カラーマップの強度レンジにおける最大値を 1, 0.5, 0.1 にして表示したときのもの示している。Figure 5.15 (a)–(c)は PAN 系炭素繊維、Figure 5.15 (d)–(f)は Pitch 系炭素繊維の SAXS 像であるが、今回使用したサンプル全てにおいて高精度に予測できていることがわかる。また、回帰係数を示している Figure 5.16 から、PAN 系炭素繊維と Pitch 系炭素繊維を比較すると、Pitch 系炭素繊維の方が全体的にボイド径が大きいことがわかった。また、両者の繊維ともボイドのアスペクト比が長いほど傾いたものが少なく、配向しやすいことがわかった。一方で、アスペクト比に対する配向の依存性は Pitch 系炭素繊維の方が強く、分布の形状は炭素源の違いによっ

て異なる結果となった。Pitch 系炭素繊維と PAN 系炭素繊維を比較すると、Pitch 系炭素繊維の方がボイドの配向度のボイド長さ依存性が大きく、Pitch 系炭素繊維ではアスペクト比が比較的長く長さの短いボイドは繊維軸方向から傾きやすい傾向がみられ、PAN 系炭素繊維では見られないほど傾いたボイドも存在している。一方で、長いボイドについては Pitch 系炭素繊維の方がやや配向度が高い傾向がみられるが、PAN 系炭素繊維との差は小さい。Pitch 系炭素繊維は同程度の弾性率の PAN 系炭素繊維に比べて圧縮強度が優位に低いことが課題とされているが、PAN 系炭素繊維にない大きく傾いたボイドを有していることが圧縮強度の低下に影響していることも考えられる。

最後に、本章で検討をした機械学習を利用した解析結果と、第 4 章で検討した Ruland 法を拡張することによって得られた解析結果の比較を Figure 5.17 に示す。ここで、機械学習を利用した解析の結果は、ボイドの半径方向において最も体積存在率のピーク値が高かった時の値を使用しており、エラーバーはその時の分布における半値全幅を示している。第 4 章と本章で検討した解析手法の大きく異なる点の一つは、ボイドの長さ分布を形の決まったガウス関数で仮定しているかどうかである。そのことが起因して、第 5 章の結果では、どの炭素繊維についても比較的長さの短い領域にピークを持ち、Pitch 系炭素繊維は長さが長い方にピークの裾が大きいことから、長いボイドをより多く含有している炭素繊維であることが明らかとなったが、第 4 章の結果では分布形状の制約からボイド長さの平均値を過大評価していることが示唆された。一方で、それぞれの半値全幅を考慮すると概ね同じような傾向もとらえることができおり、簡易手法として第 4 章の解析結果が利用でき、力学強度の予想などより一層の統計的な情報が必要とされる場合に本章の解析手法が有効であることが考えられる。

## 5.5 結言

理論的な X 線散乱原理による散乱シミュレーションと機械学習技術を、炭素繊維の SAXS 測定に適用することにより、数理的な仮定を一切含まず、理論的にはあらゆる構造に対応できる解析手法を提案した。解析手法は以下のステップで行った。

1. 炭素繊維を矩形状にひきそろえ，二次元検出器を用いて SAXS 測定を行う．
2. 炭素繊維内に存在する形状を想定し，それらを網羅した様々な形状のボイドの孤立散乱像を計算する．
3. ボイドの孤立散乱像を説明変数として，実測された炭素繊維の SAXS パターンを Ridge 回帰で重回帰分析を行う．
4. ハイパーパラメータの最適化を，回帰係数の内挿を行うことによって解決し，様々な形状および繊維軸方向からの向きのボイド毎の存在率を明らかとする．

以上の解析手法を複数の PAN 系および Pitch 系炭素繊維に適用することによって以下のことが明らかとなった．

1. ボイドを円柱状として仮定した解析手法によって，実測された炭素繊維を適切に予測することができた．そのことから，炭素繊維のボイド構造はニードルライクな構造と仮定することの妥当性が示された．
2. 炭素繊維は広範な形状のボイドを有していることがわかり，破壊強度に影響するような最大欠陥を考える際には，統計的な構造解析を行う必要があることが示された．
3. 炭素繊維のボイドは，アスペクト比が高いほど繊維軸に配向しやすい．
4. Pitch 系炭素繊維と PAN 系炭素繊維では，ボイドの形状の構成，および配向しやすさに違いがある．異なる炭素源の炭素繊維の力学物性の違いを特定できるような特徴が，ボイド構造にあることが示唆された．

特に，2 および 3 の結論は，第 4 章で数理的に考察した解析手法と同様であり，第 4 章の解析式が簡易手法として実用的であることを示唆した．また，長さ分布形状に仮定を含まない本手法は，炭素繊維のボイド構造における統計的な情報をより明確にとらえられる手法であることが示された．

## 参考文献

- [1] J. Zhang, G. Lin, U. Vaidya, and H. Wang, *Compos. B. Eng.*, **250** (2023) 110463.
- [2] T. K. Das, P. Ghosh, N. Ch. Das, *Adv Compos Hybrid Mater*, **2** (2019), 214-233.
- [3] M. Holmes, *Reinf. Plast.*, **58**, 6 (2014) 38–45.
- [4] M. E. Asloun, J. B. Donnet, G. Guilpain, M. Nardin, and J. Schultz, *J. Mater. Sci.*, **24** (1989) 3504–3510.
- [5] K. L. Pickering, and T. L. Murray, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **30**, 8 (1999) 1017–1021.
- [6] H. Okuda, R. J. Young, F. Tanaka, J. Watanabe, and T. Okabe, *Carbon*, **107** (2016) 474–481.
- [7] Y. Sugimoto, M. Shioya, and K. Kageyama, *Carbon*, **100** (2016) 208–213.
- [8] M. Shioya, H. Inoue, and Y. Sugimoto, *Carbon*, **65** (2013) 63–70.
- [9] Y. Sugimoto, and K. Kageyama, *Theor. Appl. Fract. Mech.*, **89** (2017) 29–34.
- [10] A. Guinier, and G. Fournet, John Wiley & Sons: New York (1985).
- [11] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.*, **28** (1995) 717–728.
- [12] P. Hickl, M. Ballauff, and A. Jada, *Macromolecules*, **29**, 11 (1996) 4006–4014.
- [13] I. Akiba, N. Terada, S. Hashida, K. Sakurai, T. Sato, K. Shiraishi, M. Yokoyama, H. Masunaga, H. Ogawa, K. Ito, and N. Yagi, *Langmuir*, **26**, 10 (2010) 7544–7551.
- [14] W. Ruland, *J. polym. sci., C Polym. symp.*, **28** (1996) 143–151.
- [15] A. Thünemann, W. Ruland, *Macromolecules*, **33** (2000) 1848–1852.



Table 5.1. The layer stacking height  $L_c$ , the layer extent parallel to the fiber axis  $L_a$ , the orientation  $f_c$ , the interlayer spacing  $d_{002}$ , and the (10) reflection plane spacing  $d_{10}$  of the crystallites were identified by WAXD measurements.

	$L_c$ [nm]	$d_{002}$ [nm]	$f_c$	$L_a$ [nm]	$d_{10}$ [nm]
PAN-1	1.73	0.343	0.783	2.70	0.650
PAN-2	4.77	0.339	0.906	8.98	0.660
PAN-3	5.88	0.338	0.935	10.7	0.660
MPP-1	7.46	0.337	0.909	7.59	0.659
MPP-2	9.30	0.339	0.941	9.33	0.660
MPP-3	10.2	0.337	0.948	12.3	0.662

Table 5.2. Parameter conditions for the X-ray scattering images of a single void in various shapes.

	minimum	interval	number
H, half-length of the void	0.5 nm	2 nm	50
R, radius of the void	0.2 nm	0.2 nm	50
$\beta'$ , Tilt angle of the void	0 degree	2°	41

Table 5.3. Parameter conditions for the X-ray scattering images of a single void in various shapes for validation.

	minimum	interval	number
H, half-length of the void	1.5 nm	2 nm	49
R, radius of the void	0.3 nm	0.2 nm	49
$\beta'$ , Tilt angle of the void	0 degree	2°	41

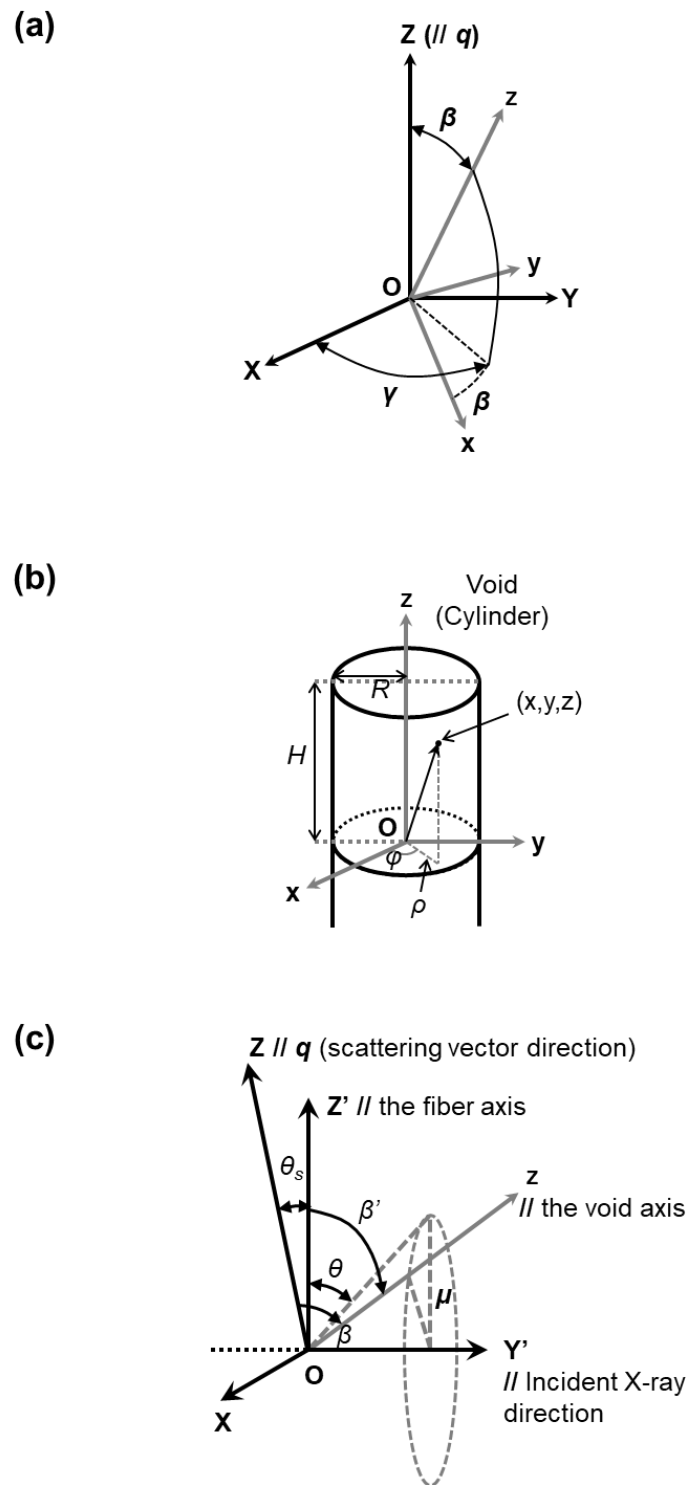


Figure 5.1. Geometric relations of parameters at the theoretical intensities of small-angle X-ray scattering.

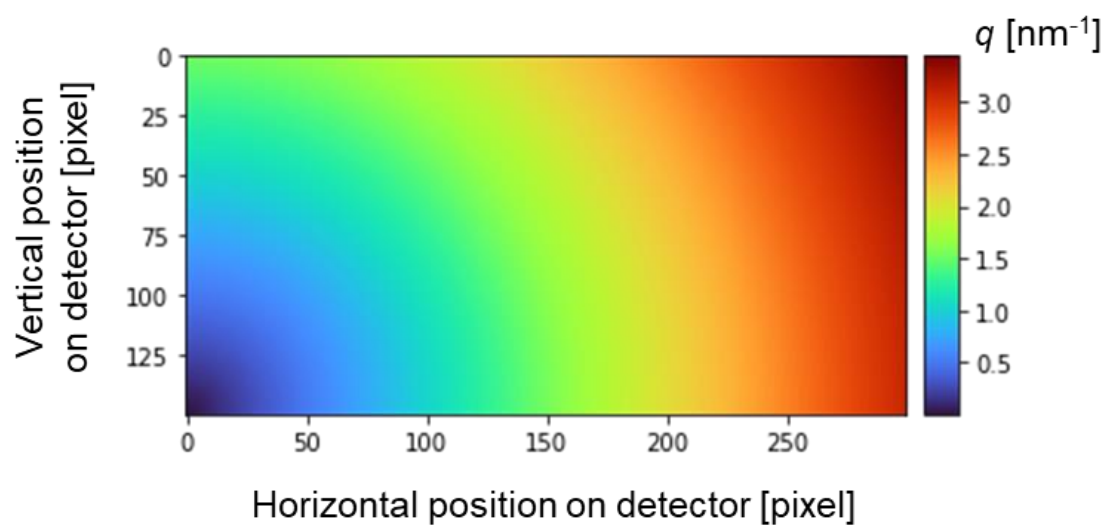


Figure 5.2. The magnitude of the scattering vector  $q$ .

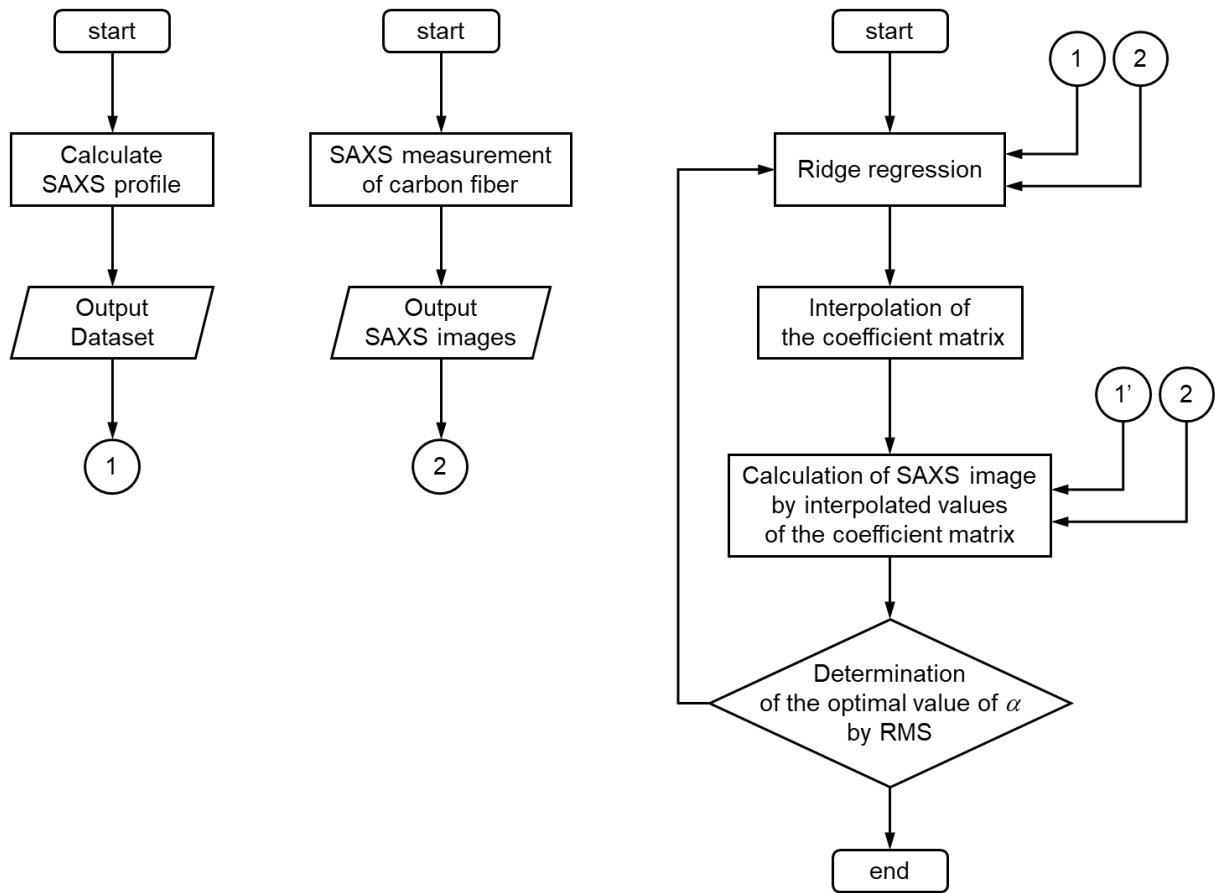


Figure 5.3. Flowchart of the analysis procedure.

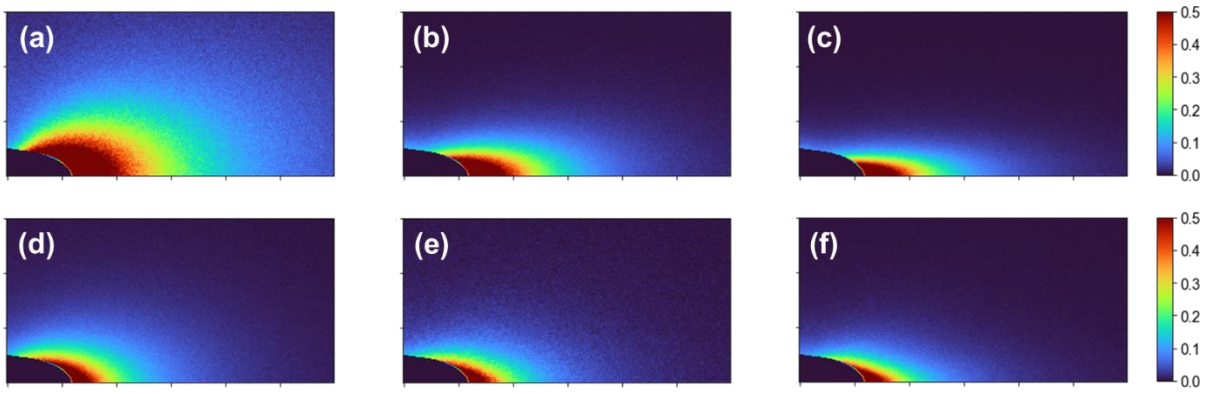


Figure 5.4. Scattering images of each sample from small-angle x-ray scattering measurements.

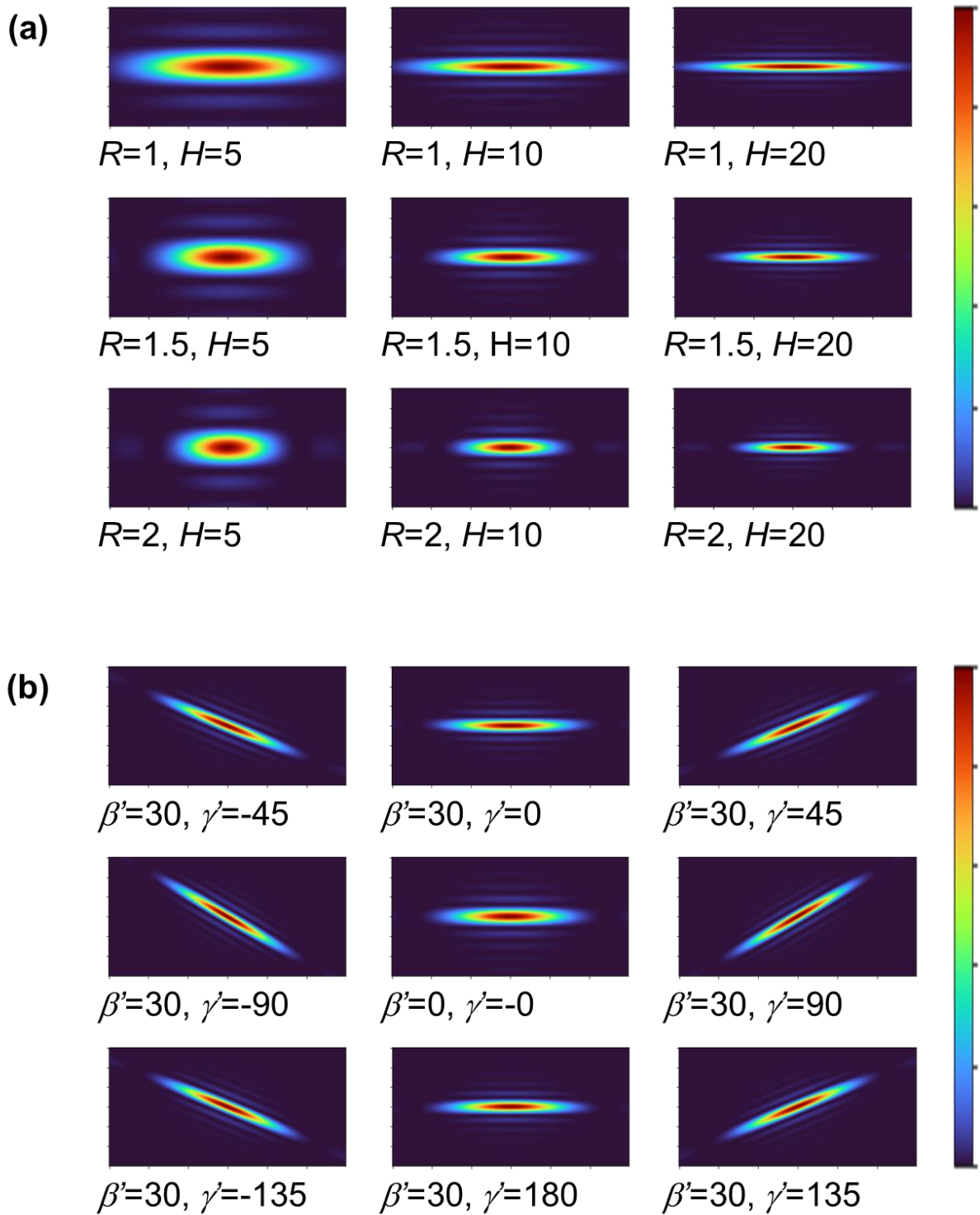


Figure 5.5. Various scattering images of an isolated scatterer. (a) when the size is changed and (b) the angle is changed.

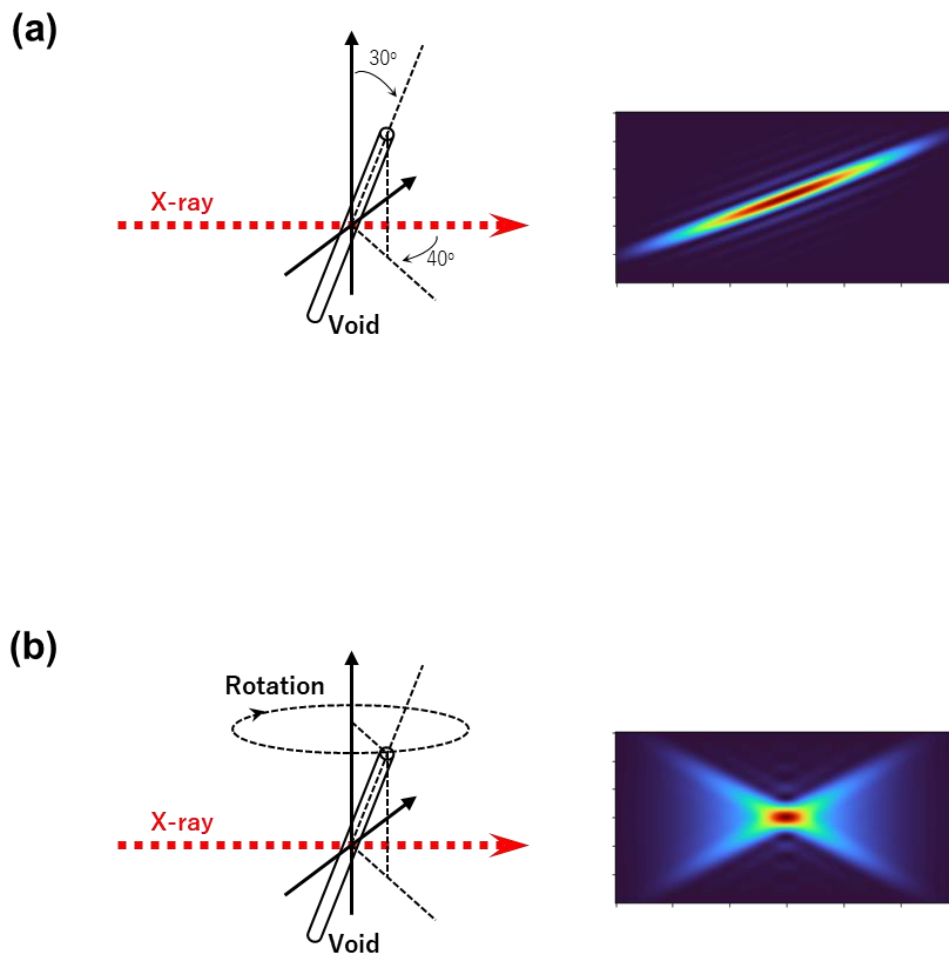


Figure 5.6. Schematic diagram of the constraint conditions; the Geometric relation between the data in (a)  $I_{\text{void}}$  and (b)  $I'_{\text{void}}$ .



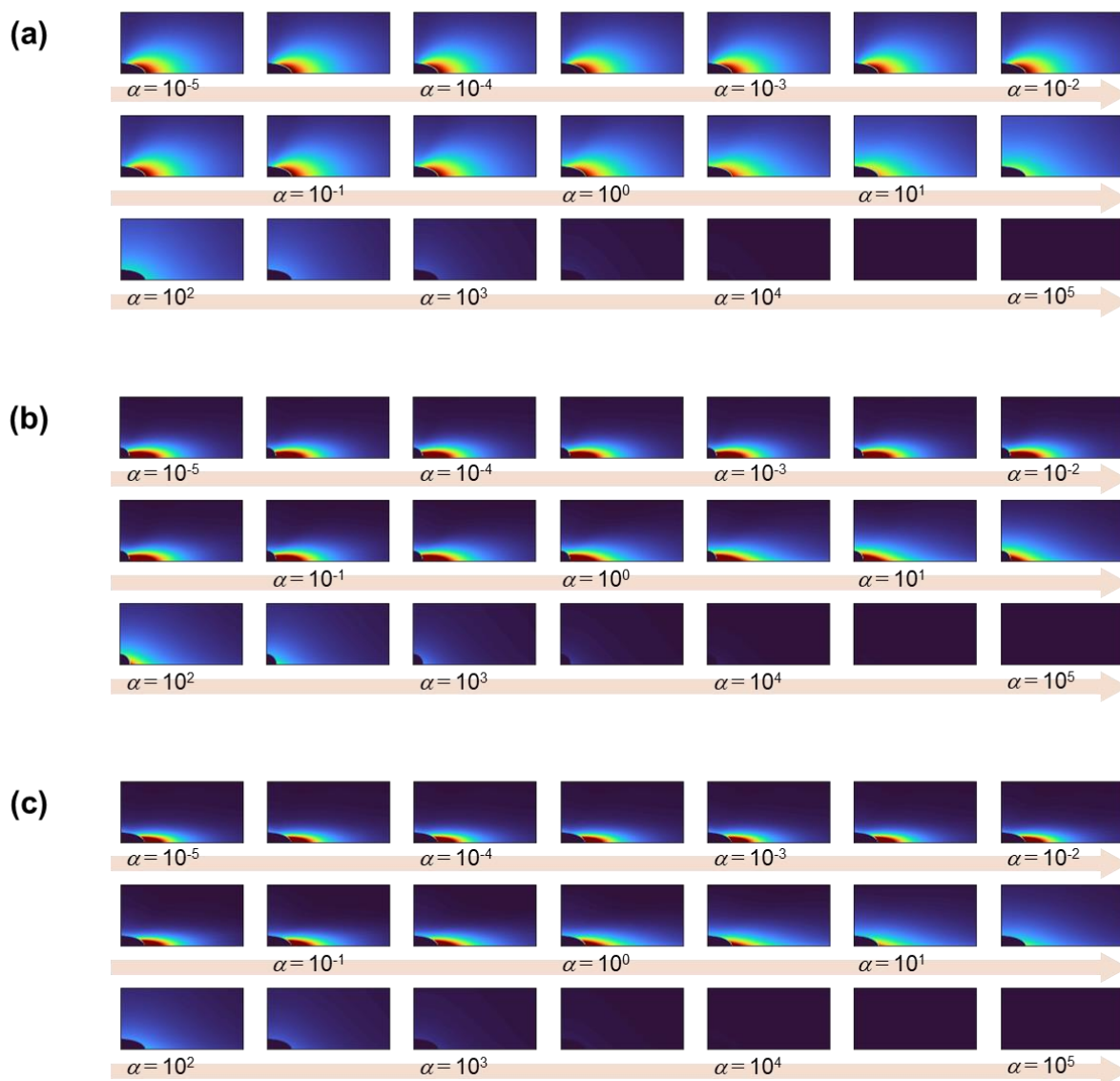


Figure 5.7. Predicted small-angle X-ray scattering images of (a) PAN-1, (b) PAN-2, and (c) PAN-3 obtained by Ridge regression.

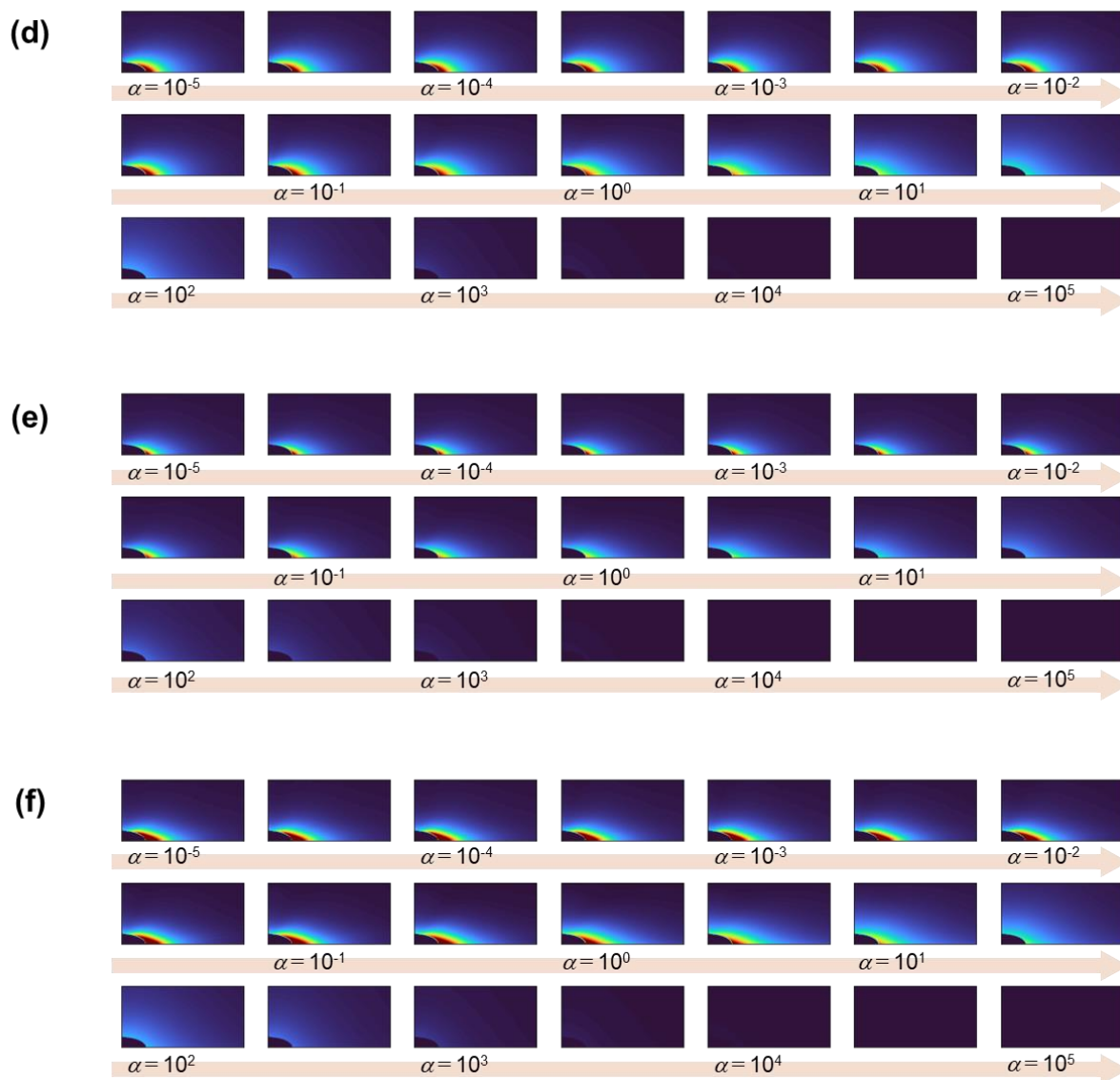


Figure 5.7. Predicted small-angle X-ray scattering images of (d) MPP-1, (e) MPP-2, and (f) MPP-3 obtained by Ridge regression.

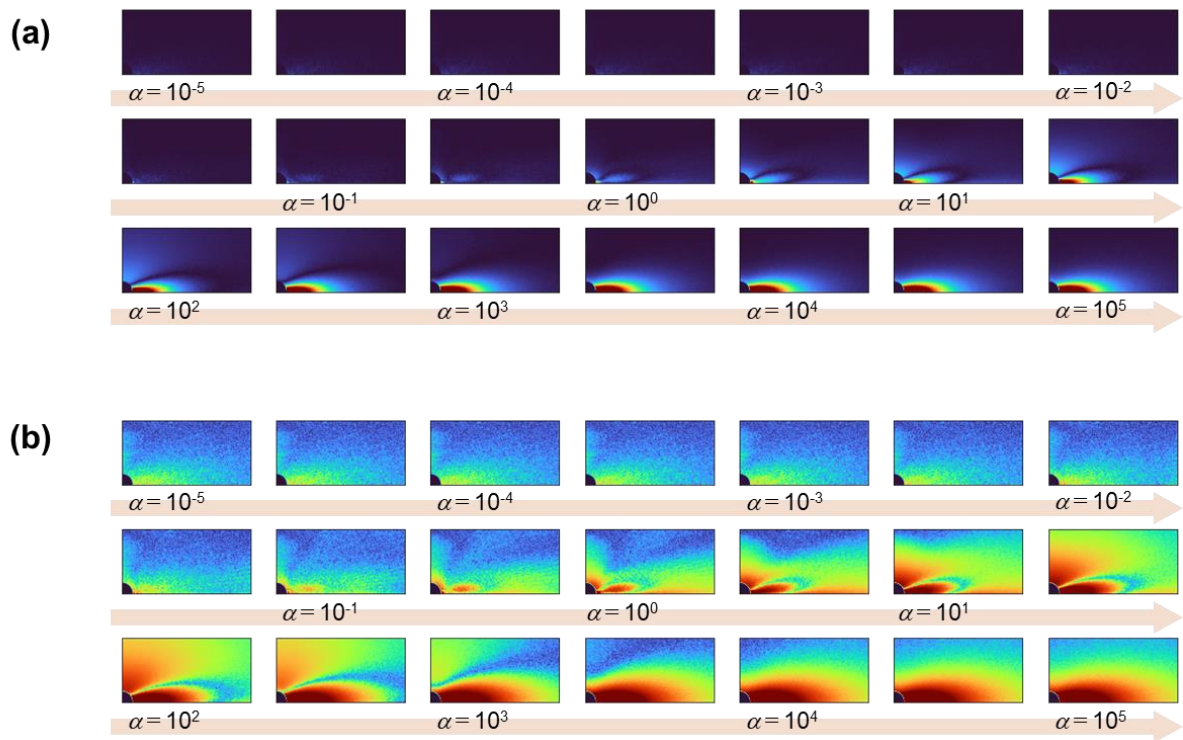


Figure 5.8. (a) The absolute difference between the predictions and the experimental values, and (b) The difference modified.

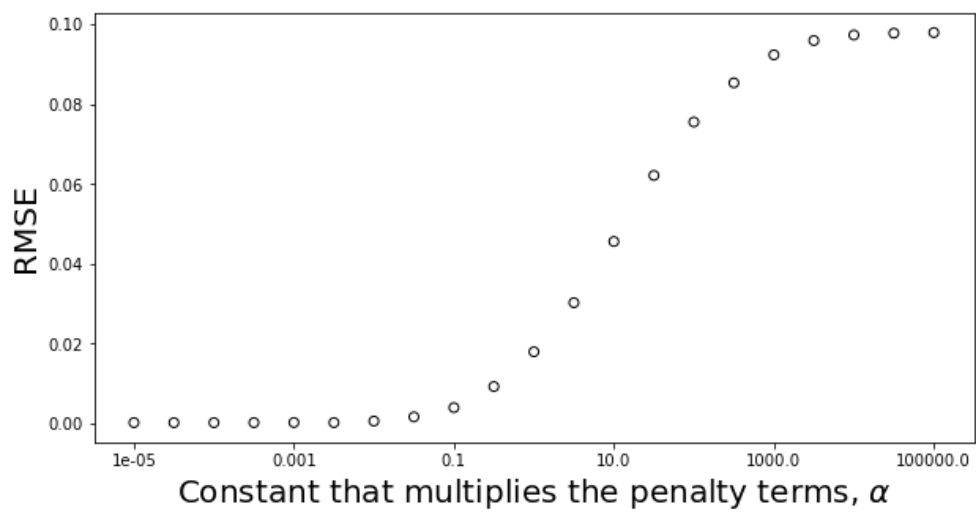


Figure 5.9. The relationship between the root mean squared error (RSME) between experimental and predicted values and the weights of the regularization terms.

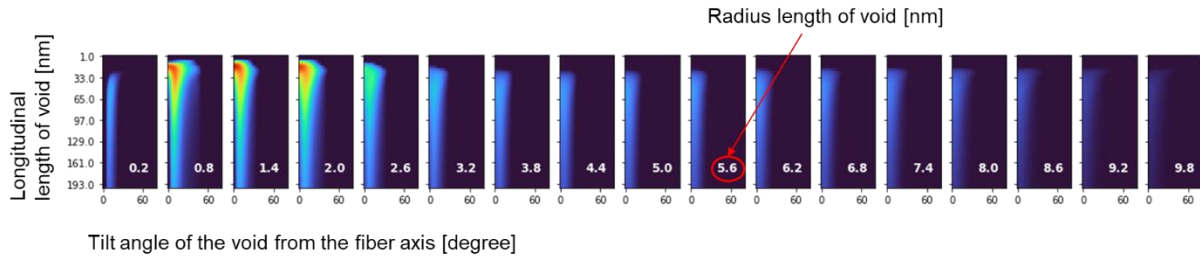
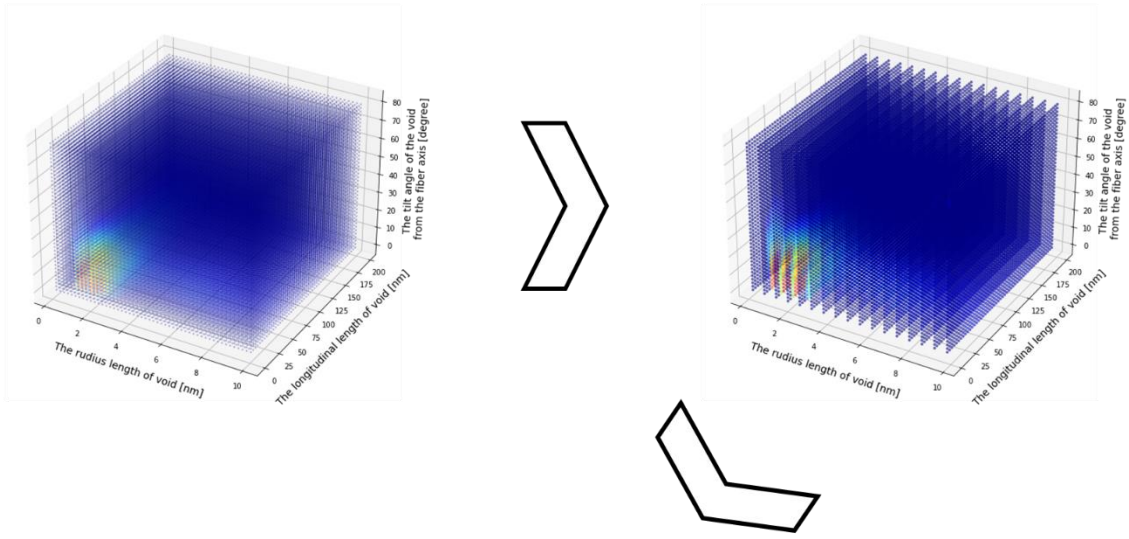


Figure 5.10. Schematic diagram of how the regression coefficients (4-dimensional data) obtained by Ridge regression.

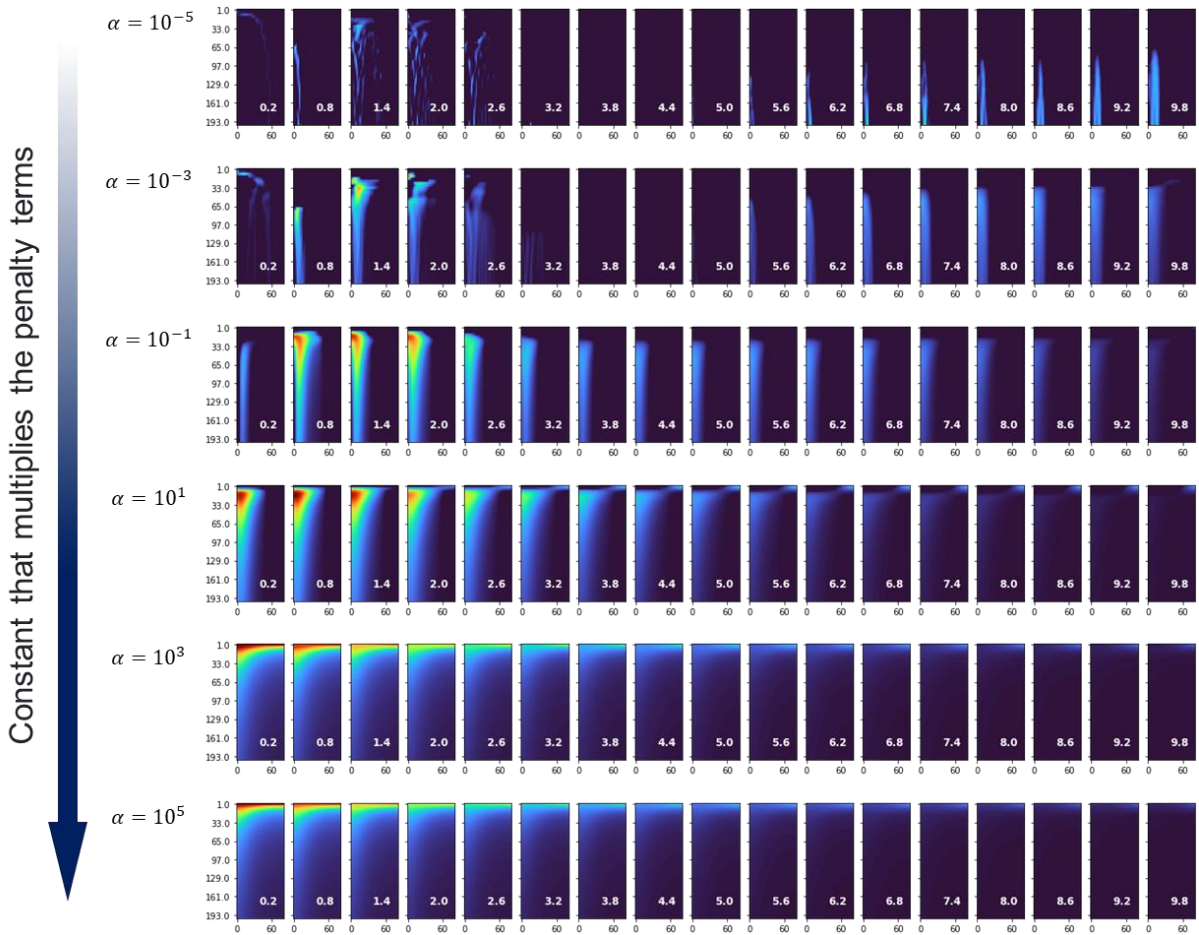


Figure 5.11. Regression coefficient results for various regularization terms.

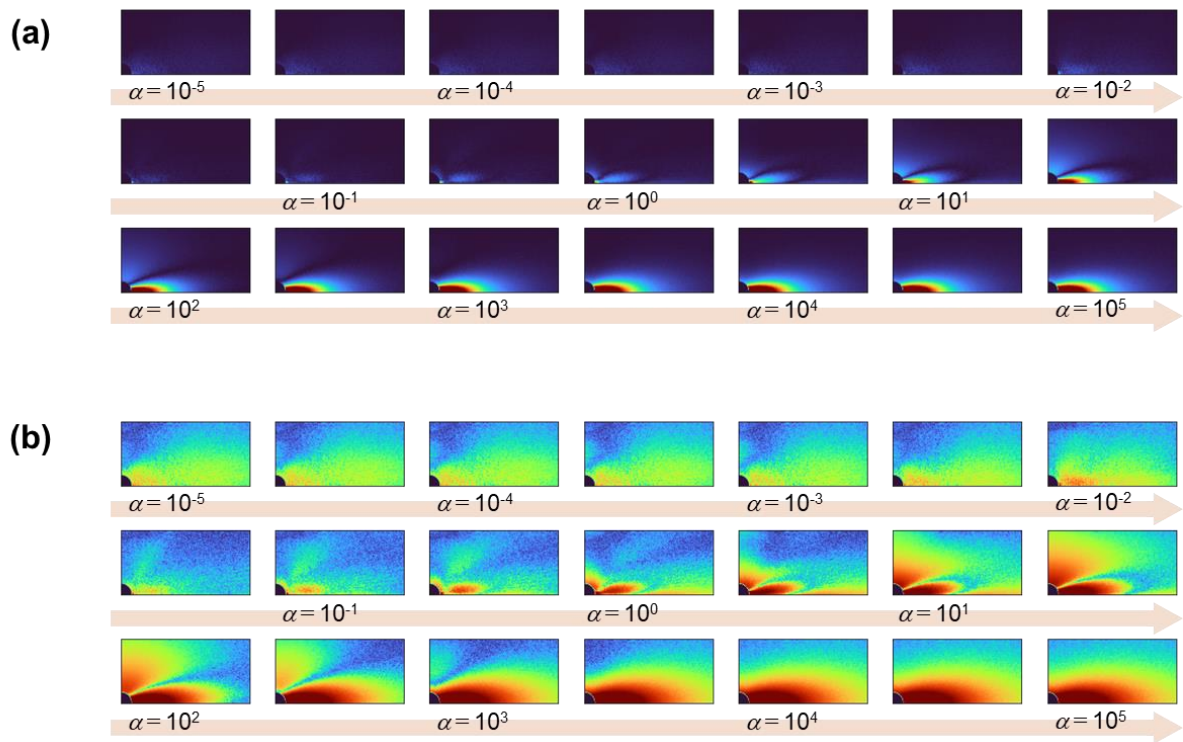


Figure 5.12. (a) The absolute difference between the predictions and the validation values, and (b) The difference modified.

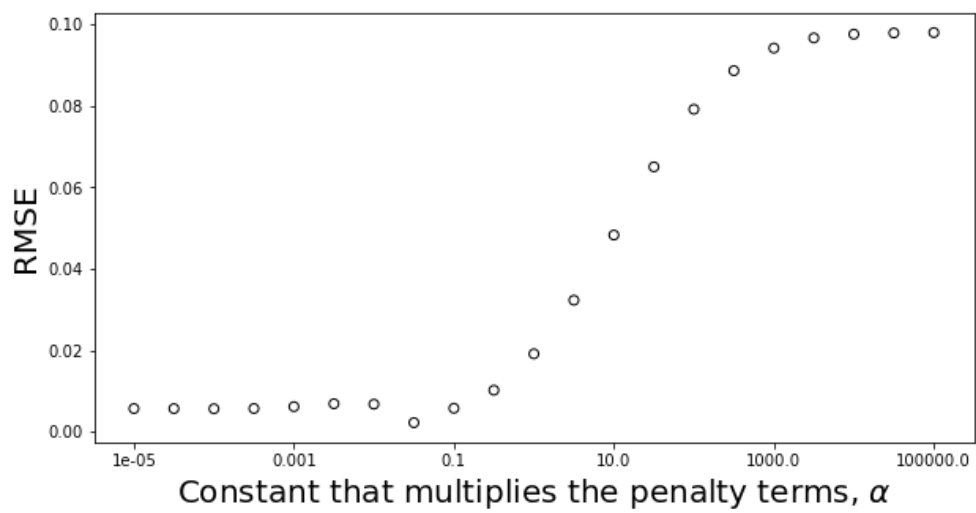


Figure 5.13. The relationship between the root mean squared error (RSME) between experimental and validation values and the weights of the regularization terms.



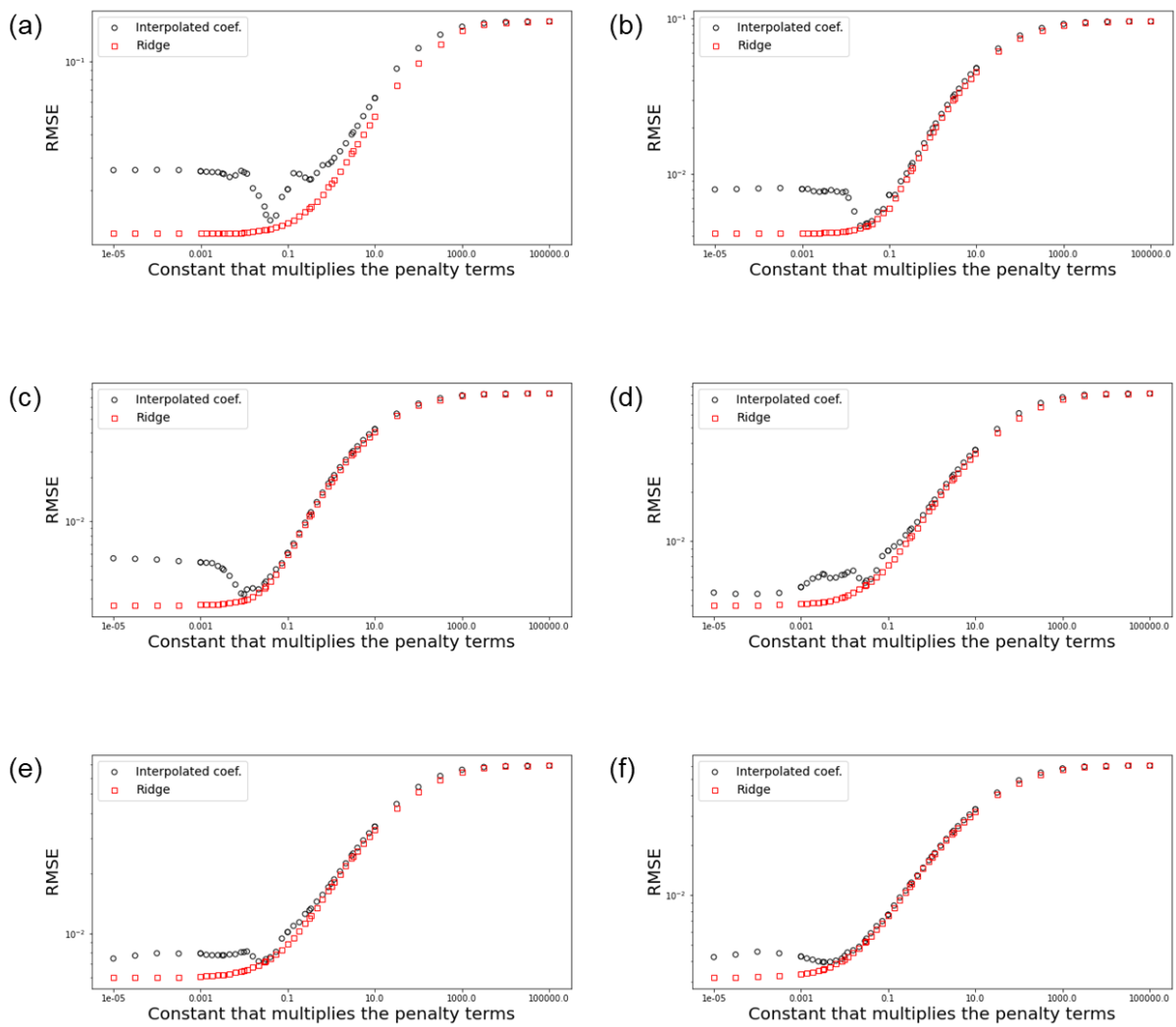


Figure 5.14. The RSME of (a) PAN-1, (b) PAN-2, (c) PAN-3, (d) MPP-1, (e) MPP-2, and (f) MPP-3.

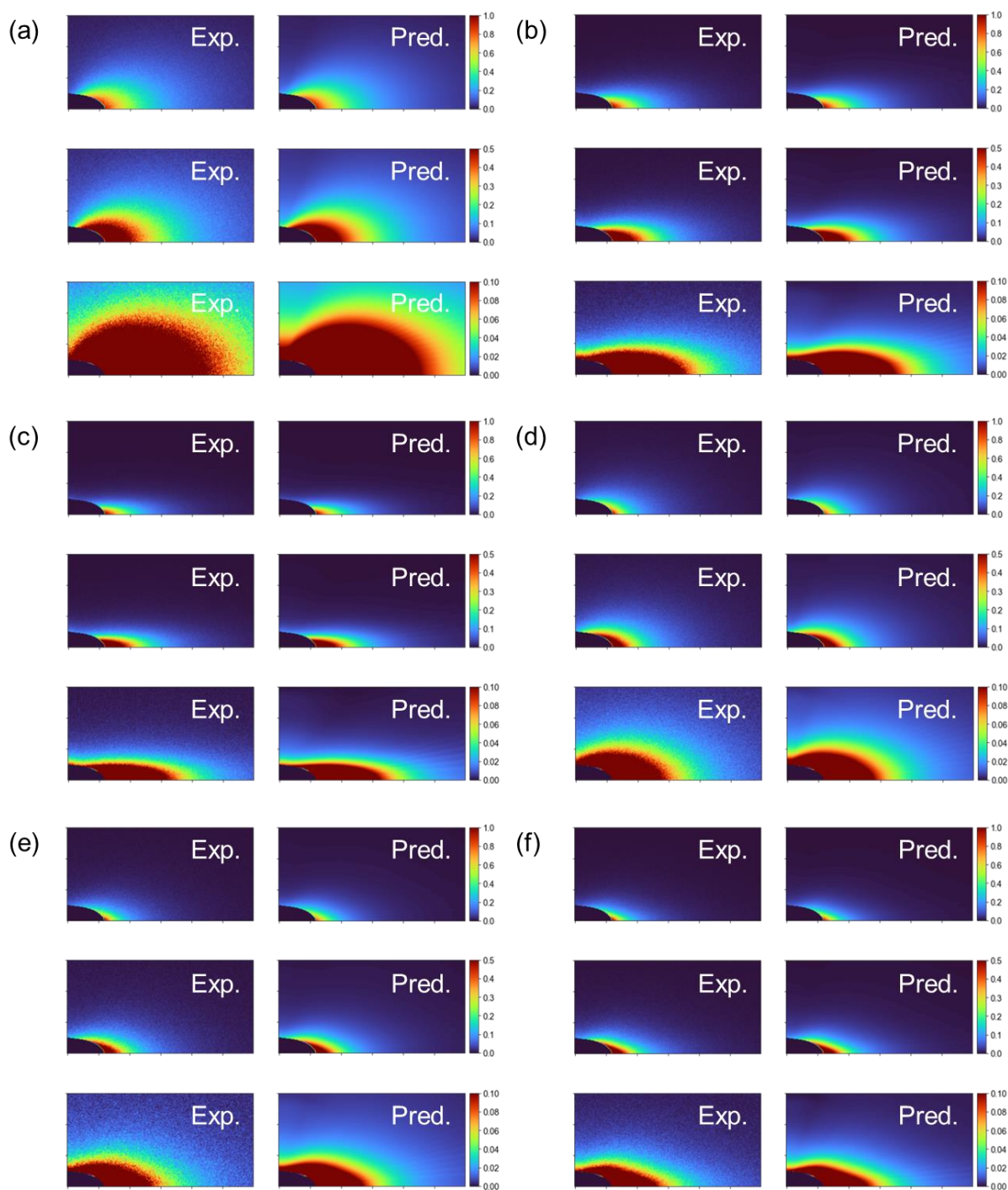


Figure 5.15. The experimental images and the predicted images of (a) PAN-1, (b) PAN-2, (c) PAN-3, (d) MPP-1, (e) MPP-2, and (f) MPP-3 when optimizing the hyperparameters. Because of the wide intensity range of SAXS images, the three colormaps (the maximum of colormap is 1.0, 0.5, 0.1.).

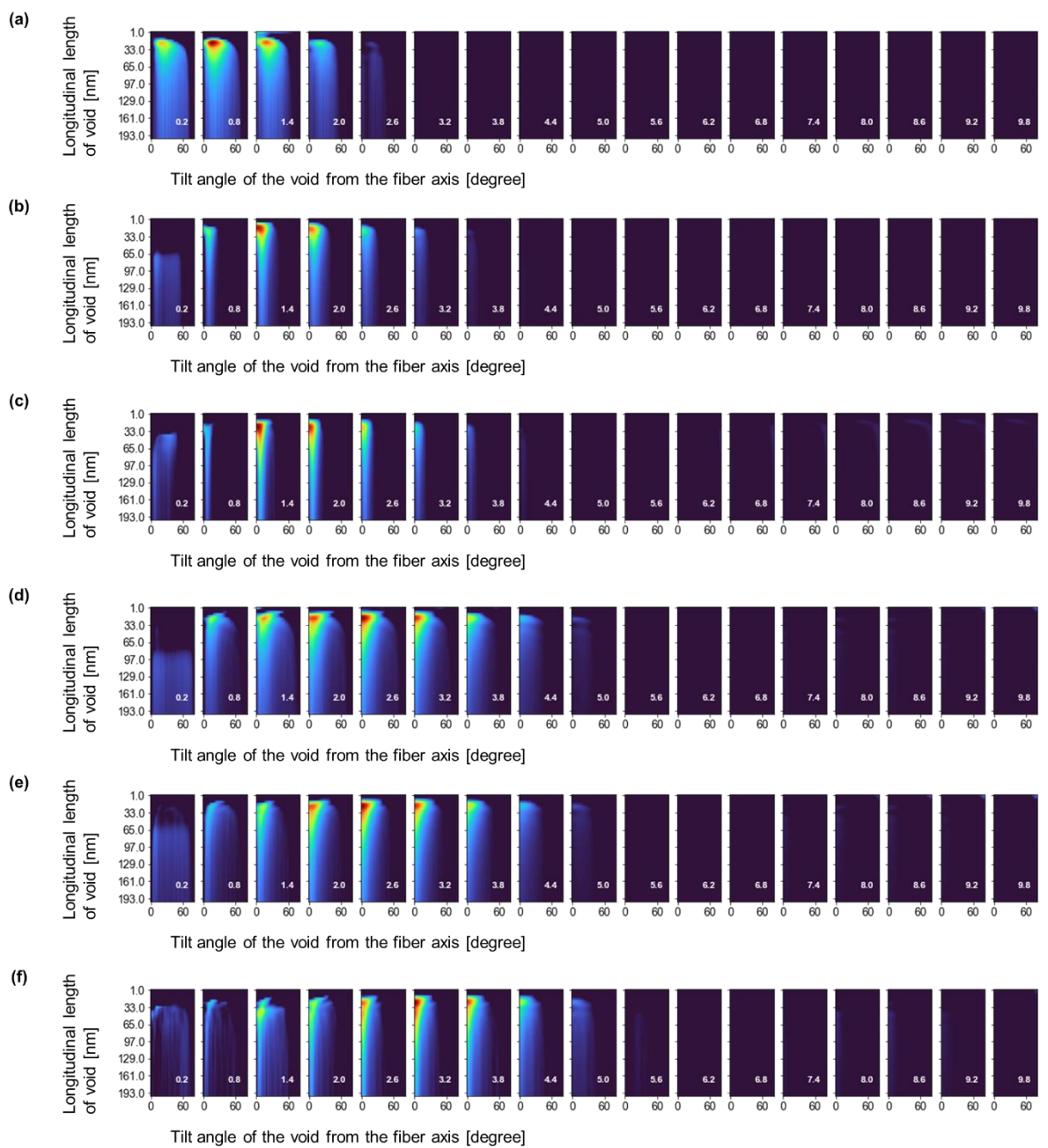


Figure 5.16. Regression coefficients for (a) PAN-1, (b) PAN-2, (c) PAN-3, (d) MPP-1, (e) MPP-2, and (f) MPP-3 when optimizing the hyperparameters.

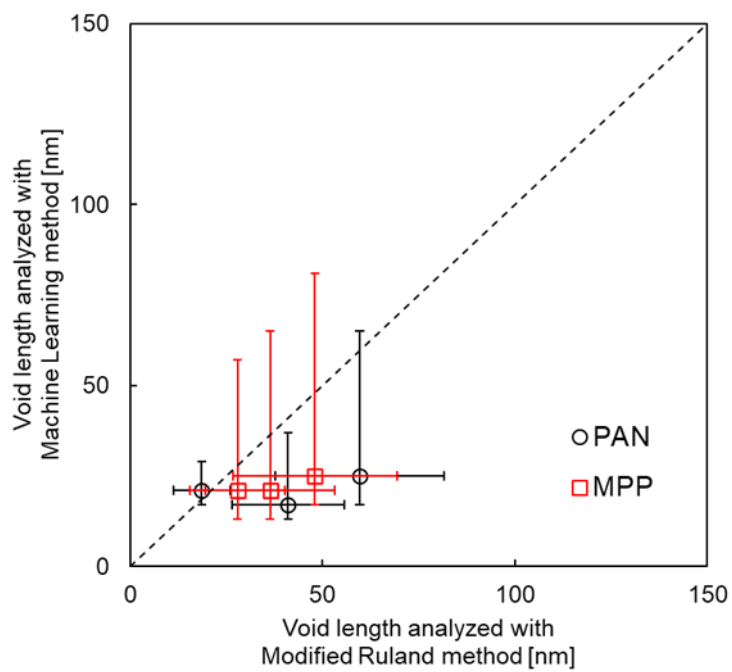


Figure 5.17. The relationship between the void length analyzed by the Modified Ruland method and the void length analyzed by the Machine Learning-accelerated approach.

## 第 6 章

### 結論

本研究では、炭素繊維の低コスト化への要求や要求物性の多様化から炭素繊維の前駆体繊維の原料となる炭素源の代替検討が盛んになっていることを受け、新規炭素源から作製された炭素繊維が到達しうる強度の予想を検討するのみならず、炭素源に依存した特徴構造の特定やそれに資する解析手法の確立を検討した。以下には本研究で得られた結果を章ごとに記す。

第2章では、シンクロトロンマイクロビーム X 線を利用することによって、単繊維軸方向圧縮試験と単繊維での小角 X 線散乱 (SAXS) の同時測定を行った。実験には、Pitch 系と PAN 系の炭素繊維を使用し、それらの破壊後サンプルについて SAXS のマッピング測定も行った。Pitch 系炭素繊維は、同程度の弾性率の PAN 系炭素繊維と比較して圧縮強度が低いことが知られているが、その原因やメカニズムについては明らかとされていなかった。その Pitch 系炭素繊維は、圧縮過程で内部欠陥 (ボイド) の平均断面積が低下する一方で、PAN 系炭素繊維のボイドの平均断面積は変化しないことを明らかとした。更に、Pitch 系炭素繊維のボイドの平均断面積の圧縮変形に伴う低下率は約 10%であり、引張弾性率と圧縮弾性率が同じだと仮定したときに予測されるひずみ量から想定されるボイドの変形量よりはるかに大きかった。また、破壊後サンプルの SAXS のマッピング測定から、Pitch 系および PAN 系炭素繊維の両者ともボイドの平均断面積が圧縮変形前よりも小さくなっており、Pitch 系炭素繊維においては圧縮変形中に減少した平均断面積に概ね対応する断面積のボイドが観測された。以上の実験結果から、圧縮過程におけるボイド平均断面積の減少が圧縮破壊して圧縮応力が取り除かれた後も残留する不可逆なものであり、Pitch 系炭素繊維においては、圧縮変形の初期段階からボイド近傍の基質で応力集中しやすく、圧縮変形に敏感な構造を有していると結論付け、PAN 系炭素繊維は破壊直前で不可逆な構造変化をして破壊が起きていると解釈した。

第3章では、低コストと高性能を両立しうる炭素繊維の炭素源としてポリベンズイミダゾール (PBI) と低コストな精製法によって得られる新規 Pitch に着目して、設計された欠陥で破壊させることで基質自体の強度を算出する到達可能強度と構造解析を行った。到達可能強度の測定において、PBI 系炭素繊維では、PAN に類似した直径依存性を有し、同じ直径の繊維同士で比較すると同等の力学強度の発現性があることが示唆された。新規 Pitch 系炭素繊維

については、到達可能強度は市販の PAN 系や Pitch 系炭素繊維を上回るものなかったが、その炭素源の種類、精製法および炭素化温度によって到達可能強度に違いが出ていることから、それらの検討により、力学強度の発現性を改善できることが明らかとなった。また、構造解析の結果から、PBI 系炭素繊維においては断面内に構造分布が生じやすく、新規 Pitch 系炭素繊維では構造分布が生じにくいことがわかった。これらの結果より、PBI 系炭素繊維は、紡糸条件や炭素化条件による繊維直径や断面内構造の制御が重要であり、新規 Pitch 系炭素繊維は、精製前の炭素源の選定および精製方法の最適化が高強度化に重要であると結論付けた。

第 4 章では、炭素繊維の SAXS 解析に着目し、幅広い構造を有する炭素構造に対して統一的に解析が可能な手法の確立を試みた。その方法として、これまでに炭素繊維の SAXS 解析で重用されてきた Ruland 法では無視していたポイド長さ分布に注目し、ポイドに長さ分布があると仮定した場合の解析式を導出した。得られた解析式の実用性を検証するため、Pitch 系と PAN 系炭素繊維の解析を行った。ポイド長さ分布を考慮することによって、方位角方向の SAXS プロファイルをよりよく表現できるようになり、炭素繊維の内部には様々なサイズのポイドが存在していることが示唆された。また、通常の Ruland 法で解析可能な繊維について、Ruland 法と新たに拡張した方法で解析した結果を Figure 6.1 に示すが、新たに拡張した方法で得られた長さ分布の半値幅の間に従来の Ruland 法の結果が含まれており、従来の Ruland 法から大きく乖離することなく、解析対象を広げることができたことが示された。また、新たに解析可能になった Pitch 系炭素繊維の結果も含めて考察を行うことにより、Pitch 系および PAN 系炭素繊維の両者とも、ポイド長さが長いほどその長さ分布が広く、それらは結晶子長さと相関があることがわかった。炭素源の違いに伴う構造の違いとしては、Pitch 系炭素繊維は PAN 系炭素繊維よりも長さ分布が大きいことが示された。

第 5 章では、散乱シミュレーションと機械学習を利用し、第 4 章で検討をした解析方法より自由度の高い解析手法の確立を検討した。第 4 章の解析手法においては、数理的な取り扱いをする上で解析上の仮定が含まれているが、その仮定が PAN 系以外の炭素繊維にも適用可能かどうかについては検証されていなかった。そこで、機械学習の手法を活用することによって、ほとんど構造の制約がなく、ポイドのサイズと向きを統計的に解析できる手法の確立

を行った。具体的には、炭素繊維から得られる散乱像を個別のボイドからの孤立散乱の集合体と考え、長さや傾きの異なるボイドからの散乱像をシミュレートした上で説明変数とし、実際に得られた SAXS 像を目的変数として Ridge 回帰により各長さや傾きを有するボイドの体積分率分布を求めた。これらの解析を行うことによって、炭素繊維には広範なボイドが含まれており、炭素源の違いにより、そのボイドの形状分布に違いがあることが示唆された。特に Pitch 系炭素繊維では、ボイドの長さの増加に伴う配向のしやすさが PAN 系炭素繊維と比べて大きく、短いボイドが大きく傾いているという特徴的なボイド構造が圧縮強度に寄与している可能性が示唆された。

既存の手法としてしばしば使用されている Ruland 法と第 4 章と第 5 章で検討した新たな解析手法によって得られた PAN 系および Pitch 系炭素繊維の結果の関係を Figure 6.2 および 6.3 に示す。Figure 6.2(a)および(b)は、Ruland 法および第 4 章で数理的に Ruland 法を拡張した解析手法による結果であり、第 5 章で示したような各々の半径、長さおよび傾きのボイドにおける存在率をヒートマップで示したグラフである。また、Figure 6.2(c)は、第 5 章で示した体積分率の最もピーク値の高かったボイド半径におけるグラフを示している。ここで、Ruland 法の結果は解析可能であった炭素繊維の結果のみ示すことができるため、Figure 6.3 では第 4 章と第 5 章の結果のみで比較をしている。さらに Figure 6.2 および 6.3 における Ruland 法および第 4 章の手法では、半径方向の情報を平均化した結果を示しているため、半径方向の情報は示されておらず、規格化配向関数を想定しているため極座標系の繊維軸方向を 0 とした  $\sin\phi$  補正 ( $\phi$  は方位角) をした結果を示した。Figure 6.2 の Ruland 法による結果は、ボイド長さを一定として解析するため、長さ方向に広がりのない分布になっており、第 4 章の手法による結果は、ボイドの長さが長いほど配向が高くなることと、ボイド長さの長さ分布がガウス関数に従うことを仮定に導出した解析式を利用していることが反映された分布になっている。これらの分布は、Ruland 法と第 5 章の手法では、ピーク位置が類似しており、第 4 章の手法と第 5 章の手法では分布形状が類似した関係になっていることがわかる。一方で、第 4 章の手法は長さ方向の分布形状をガウス関数と仮定しているのに対し第 5 章の手法で計算された長さ分布は長さが短い領域にピークがあり長さが長い方の裾が広い非対称なピーク形状



となっていることから、ピーク位置は第 5 章の方法と大きく異なることがわかった。次に第 4 章の手法および第 5 章の手法で得られたボイドの長さの関係を Figure 6.4 に示す。図中のプロットはピーク位置を、エラーバーは長さ分布の半値幅を反映している。破線はそれぞれが同じ長さである場合の値を示している。第 4 章の手法では長さ分布のピーク位置はより大きなボイドが多く存在していることを示しており、長さ分布をガウス関数で仮定することによって平均値を過大評価していることが示唆された。一方で、第 4 章の手法で得られた分布のピーク位置は第 5 章で得られた分布の半値幅の範囲内には収まっており、両者の計算負荷の違いを考慮すると、第 4 章の方法もボイド長さ分布を解析する簡易手法として利用できると思われる。

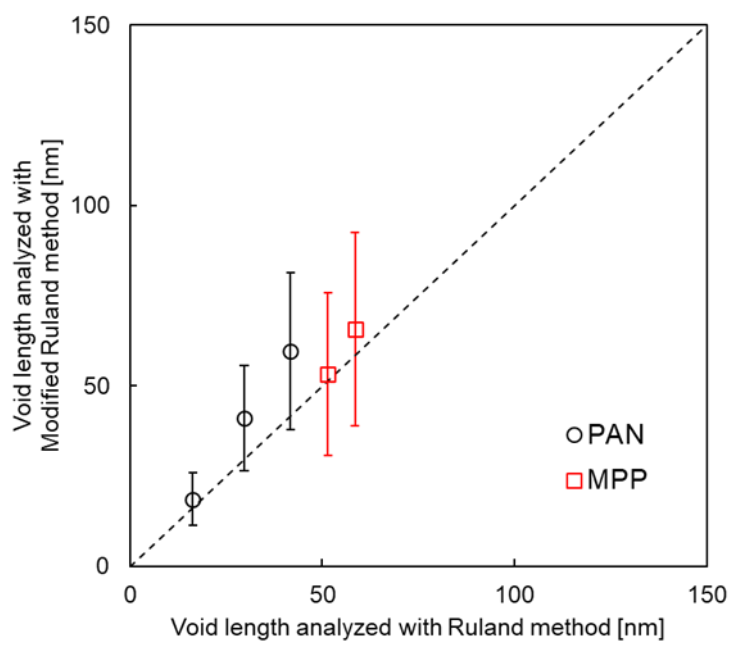


Figure 6.1. The relationship between the void length analyzed with the Ruland method and the void length analyzed with the Modified Ruland method.

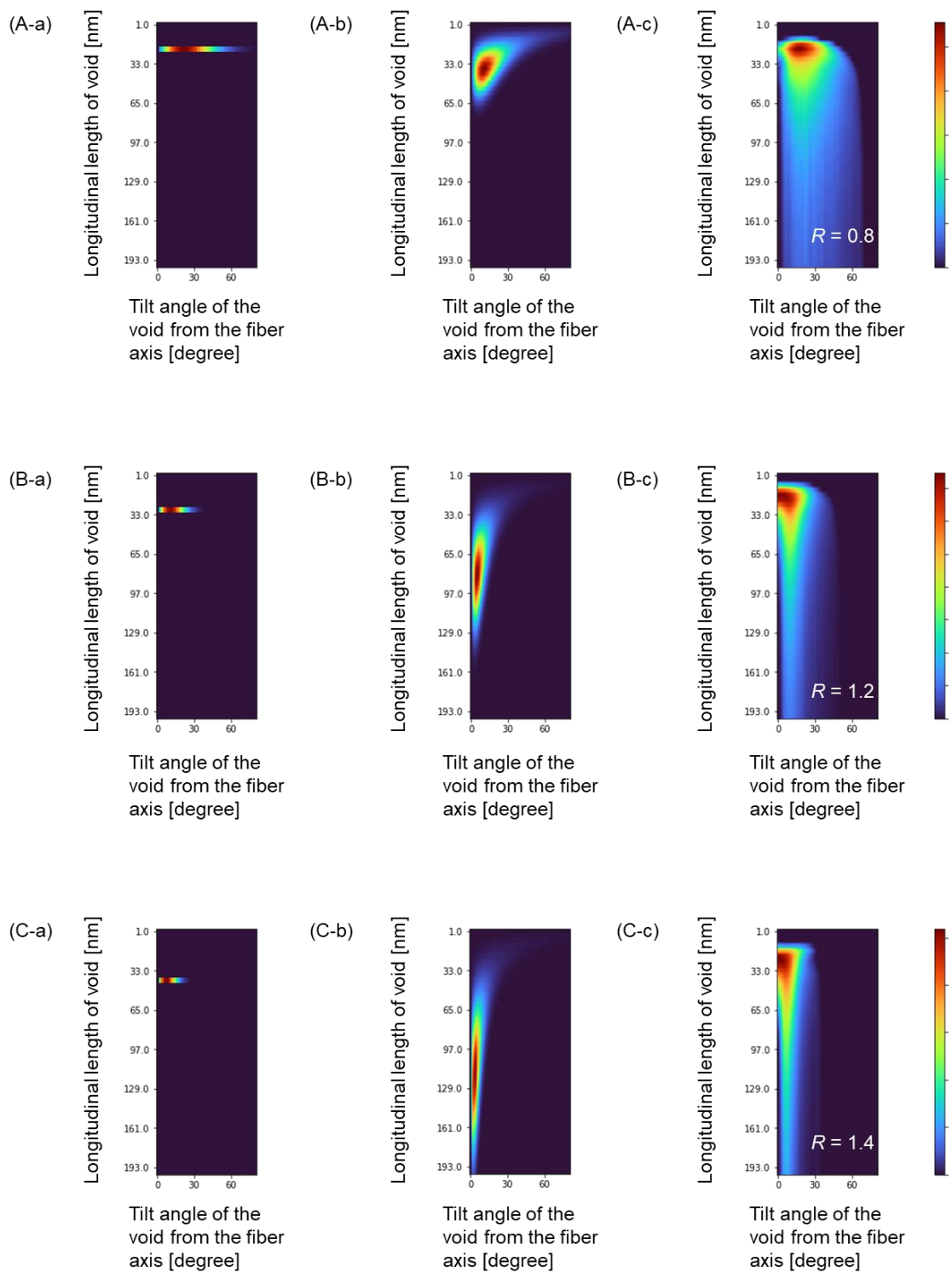


Figure 6.2. Void fraction analyzed by (a) the Ruland method, (b) the Modified Ruland method, and (c) the Machine Learning-accelerated approach in (A) PAN-1, (B) PAN-2, and (C) PAN-3. The results obtained from the Machine Learning-accelerated approach are shown in a graph at the void radius where the highest fraction was observed.

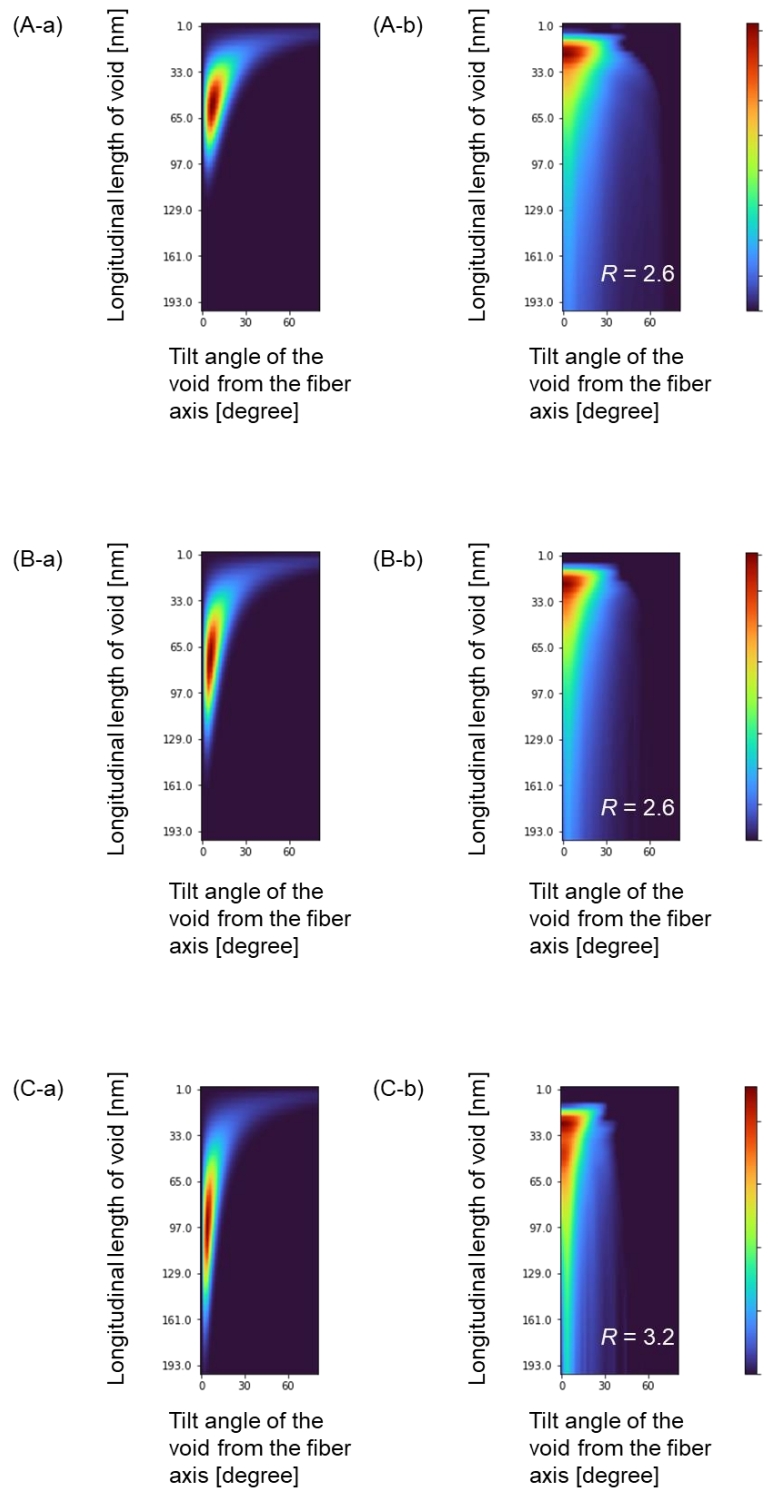


Figure 6.3. Void fraction analyzed by (a) the Modified Ruland method, and (b) the Machine Learning-accelerated approach in (A) MPP-1, (B) MPP-2, and (C) MPP-3. The results obtained from the Machine Learning-accelerated approach are shown in a graph at the void radius where the highest fraction was observed.

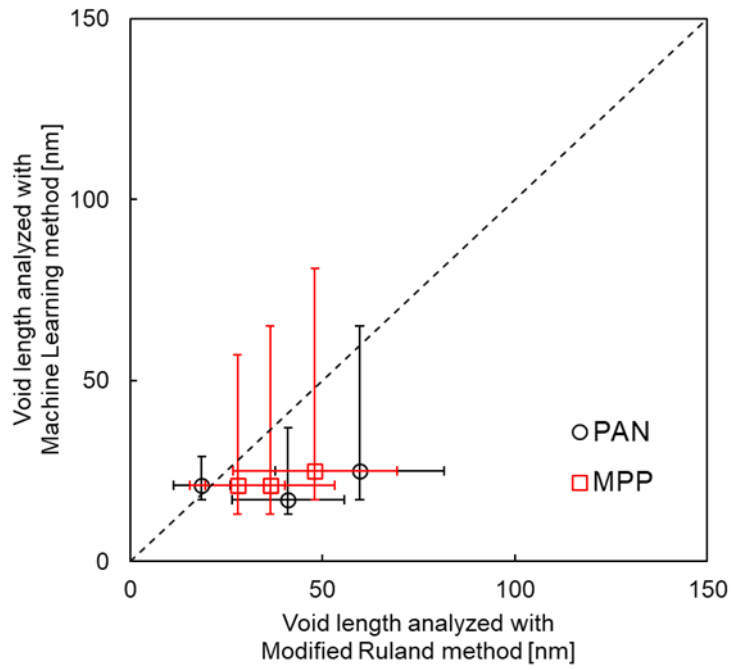


Figure 6.4. The relationship between the void length analyzed by the Modified Ruland method and the void length analyzed by the Machine Learning-accelerated approach.

## 研究業績リスト

### 誌上発表

- [1] D. Kimura, M. Demura, K. Nagata, T. Irisawa, Y. Sugimoto, W. Takarada, M. Shioya, “Small-Angle X-ray Scattering analysis of carbon fiber voids considering void length distribution”, Carbon Reports, 2024.
- [2] D. Kimura, N. Akimoto, W. Takarada, M. Shioya, “Observation of Void Deformation in Carbon Fibers during Compression Testing”, (in submission).
- [3] D. Kimura, M. Demura, K. Nagata, N. Yasuo, W. Takarada, M. Shioya, “Analysis method of small angle X-ray scattering of carbon fibers using linear regression analysis in machine learning”, (in preparation).
- [4] D. Kimura, T. Irisawa, W. Takarada, M. Shioya, “The Relation between Reversible Thermal Shrinkage and Orientation Change of Polyamide Fibers”, AIP Conference Proceedings, 2884 (2023) 080001.
- [5] D. Kimura, T. Irisawa, K. Takagi, K. Tahara, D. Sakurai, H. Watanabe, W. Takarada, M. Shioya, “The origin of contraction of twisted polymer fiber muscles: whether the cause is entropic elasticity or thermal expansion”, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 12042 (2022) 1–5.
- [6] 木村大輔, 入澤寿平, 高木賢太郎, 田原健二, 櫻井大地, 渡邊晴彦, 宝田亘, 塩谷正俊, 「ポリアミド繊維の可逆的な熱膨張／収縮に関する研究」, 繊維学会誌, 78, 5 (2022) 192-194.
- [7] D. Kimura, T. Irisawa, K. Takagi, K. Tahara, D. Sakurai, H. Watanabe, W. Takarada, M. Shioya, “Mechanism for anisotropic thermal expansion of polyamide fibers”, Sensors and Actuators B: Chemical, 344 (2021) 130262.
- [8] 入澤寿平, 木村大輔, 「高分子繊維の製造とアクチュエータとしての応用」, 計測と制御, 59, 11 (2020) 817–820.

## 工業所有物

- [1] D. Sakurai, S. Washino, S. Chatani, H. Watanabe, M. Shioya, D. Kimura, T. Irisawa, K. Takagi, T. Hasegawa, “ACTUATOR”, Grant number 11601074, 07.03.2023
- [2] 櫻井大地, 鷺野誠一郎, 茶谷章太, 渡邊晴彦, 塩谷正俊, 木村大輔, 入澤寿平, 高木賢太郎, 長谷川貴, 「アクチュエータ」, 特開 2021-162014, 2021.10.11

## 口頭発表・ポスター発表

### [国際]

- [1] D. Kimura, “The relation between reversible thermal shrinkage and orientation change of polyamide fibers”, Innovation seminar by Tokyo Tech and RWTH: Medical robotics and digital health tech, Online, (2023.9).
- [2] D. Kimura, M. Demura, K. Nagata, N. Yasuo, W. Takarada, M. Shioya, “Analysis Method for Small-Angle X-ray Scattering of Carbon Fibers Using Ridge Regression”, The World Conference on Carbon, Cancun, Mexico (2023.7).
- [3] D. Kimura, N. Akimoto, W. Takarada, M. Shioya, “Relation between compressive strength and deformation of the void of carbon fibers by in-situ SAXS measurement using synchrotron radiation”, 49th Textile Research Symposium, Kyoto, Japan, (2022.10).
- [4] W. Takarada, D. Kimura, N. Akimoto, M. Shioya, “Analysis of compression fracture behavior of carbon fiber by in-situ SAXS measurements using synchrotron radiation”, Asian Workshop on Polymer Processing 2022, Langkawi Kedah, Malaysia (2022.10).
- [5] D. Kimura, T. Irisawa, W. Takarada, M. Shioya, “Changes in Length and Structure of Polyamide Fibers as a Function of Temperature”, The 16th Asian Textile Conference, Online, (2022.7).
- [6] D. Kimura, T. Irisawa, W. Takarada, M. Shioya, “The relation between reversible thermal shrinkage and orientation change of polyamide fibers”, 37th International Conference of the Polymer Processing Society, Fukuoka, Japan, (2022.4).
- [7] D. Kimura, T. Irisawa, K. Takagi, K. Tahara, D. Sakurai, H. Watanabe, W. Takarada, M. Shioya, “The

origin of contraction of twisted polymer fiber muscles: whether the cause is entropic elasticity or thermal expansion”, SPIE Smart Structures + Nondestructive Evaluation, Long Beach, California, United States, (2022.3).

## [国内]

- [1] 木村大輔, 入澤寿平, 島袋出, 宝田亘, 塩谷正俊, 「新規前駆体炭素繊維の高強度化に向けたポテンシャル評価」, 第 50 回炭素材料学会, 仙台 (2023.11).
- [2] 田中幹, 宝田亘, 木村大輔, 塩谷正俊, 小林治樹, 「炭素繊維の疲労に伴う構造と圧縮強度の変化」, 第 50 回炭素材料学会, 仙台 (2023.11).
- [3] 入澤寿平, 島袋出, 宝田亘, 木村大輔, 野々口斐之, 「耐炎化フリー前駆体炭素繊維製造の課題とその克服に向けた開発」, 第 50 回炭素材料学会, 仙台 (2023.11).
- [4] 田中幹, 木村大輔, 宝田亘, 八木駿, 伊東祐弥, 小林治樹, 塩谷正俊, 「疲労を付与した各種炭素繊維の単繊維圧縮試験」, 2023 年度繊維学会年次大会, 東京 (2023.6).
- [5] 木村大輔, 出村雅彦, 永田賢二, 安尾信明, 宝田亘, 塩谷正俊, 「種々の炭素繊維に適用可能な Ridge 回帰を用いた小角 X 線散乱の解析手法検討」, 第 49 回炭素材料学会, 兵庫 (2022.12).
- [6] 秋本直樹, 田中幹, 木村大輔, 宝田亘, 塩谷正俊, 「炭素繊維の圧縮破壊過程におけるボイド構造変化の in-situ 測定」, 第 49 回炭素材料学会年会, オンライン (2022.12).
- [7] 木村大輔, 出村雅彦, 永田賢二, 安尾信明, 宝田亘, 塩谷正俊, 「Ridge 回帰を用いた炭素繊維の小角 X 線散乱における解析手法の検討」, プラスチック成形加工学会第 30 回秋季大会, 京都 (2022.11).
- [8] 木村大輔, 出村雅彦, 永田賢二, 安尾信明, 宝田亘, 塩谷正俊, 「炭素繊維の小角 X 線散乱測定における情報科学的手法を用いた内部欠陥解析の検討」, 第 34 回高分子加工技術討論会, オンライン (2022.10).
- [9] 入澤寿平, 新竹礼佳, 山崎勇之介, 梅本晃佑, 木村大輔, 河合正貴, 宝田亘, 「リサイクル炭素繊維の損傷における原因究明」, 第 48 回炭素材料学会年会, オンライン (2021.12).



- [10] 秋本直輝, 木村大輔, 宝田亘, 塩谷正俊, 「各種炭素繊維の単繊維軸方向圧縮強度と内部構造」, 第 48 回炭素材料学会年会, オンライン (2021.12).
- [11] 木村大輔, 入澤寿平, 宝田亘, 塩谷正俊, 「ポリアミド繊維の可逆的な熱収縮メカニズムの検討」, 第 33 回高分子加工技術討論会, 愛知 (2021.10).
- [12] 木村大輔, 入澤寿平, 宝田亘, 塩谷正俊, 「ポリアミド繊維の可逆的な熱収縮と配向変化の関係」, 2021 年繊維学会年次大会, オンライン (2021.6).
- [13] 秋本直輝, 木村大輔, 宝田亘, 塩谷正俊, 「各種炭素繊維の単繊維軸方向圧縮強度と内部構造」, 2021 年繊維学会年次大会, オンライン (2021.6).
- [14] 木村大輔, 秋本直樹, 出村雅彦, 永田賢二, 入澤寿平, 杉本慶喜, 宝田亘, 塩谷正俊, 「小角 X 線散乱を用いた炭素繊維のボイド解析におけるボイドの長さ分布を考慮した解析法の検討」, 第 47 回炭素材料学会年会, オンライン (2020.12).
- [15] 木村大輔, 秋本直樹, 出村雅彦, 永田賢二, 入澤寿平, 杉本慶喜, 宝田亘, 塩谷正俊, 「長さ分布を考慮した炭素繊維のボイド解析と炭素繊維の圧縮強度の関係」, 2020 年繊維学会秋季研究発表会, オンライン (2020.11).
- [16] 木村大輔, 木村開, 小林拓未, 塩谷正俊, 土井玄太, 長谷川貴, 入澤寿平, 高木賢太郎, 田中栄太郎, 櫻井大地, 渡邊晴彦, 田原健二, 舩屋賢, 「高分子フィラメントの大きな負の線膨張係数に関する研究」, プラスチック成形加工学会第 27 回秋季大会, 香川 (2019.11).
- [17] 木村大輔, 木村開, 小林拓未, 塩谷正俊, 土井玄太, 長谷川貴, 入澤寿平, 高木賢太郎, 田中栄太郎, 櫻井大地, 渡邊晴彦, 田原健二, 舩屋賢, 「ナイロンフィラメントの負の線膨張係数に関する研究」, 2019 年度繊維学会年次大会, 東京 (2019.6).

## 謝辞

本研究は、2023年4月に逝去されるまで、塩谷正俊先生にご指導およびご教示を賜りました知識をもとに遂行いたしました。心から感謝し、深く御礼を申し上げます。また、宝田亘助教には、研究者としての基礎を築く上での終始一貫した適切なお指導に対し、心から感謝し深く御礼を申し上げます。塩谷正俊先生の逝去に伴い、研究室に迎えていただき、研究を進めるうえで多くのご指導を賜りました扇澤敏明教授、久保山敬一助教、修士課程修了時に研究のご教示を賜りその後も多くのご助言を賜りました鞠谷雄士名誉教授、森川淳子教授、ザメンゴ・マッシミリアーノ助教に深く感謝いたします。

第2章および第3章の研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業(JP20003)の結果得られたものです。多くのご指導とご助言をいただきました岐阜大学 入澤寿平准教、九州大学 中林康浩准教、京都工芸繊維大学 野々口斐之講師、産業技術総合研究所 森本正人博士に感謝申し上げます。第2章の研究は、高輝度光科学研究センターSPring-8における課題研究(2021B1028,2022A1041)の研究の一環として行いました。測定に際してご支援いただきました隅谷和嗣博士に感謝申し上げます。

第4章および第5章の研究は、物質・情報卓越教育院の活動からの結果得られたものです。物質・材料研究機構 出村雅彦博士、永田賢二博士、東京工業大学 安尾信明特任講師をはじめ、ご指導いただきました関係者の皆様に深く御礼申し上げます。

学士および修士課程では、高分子繊維アクチュエータの研究で多くのご指導とご助言をいただきました株式会社デンソー 櫻井大地博士、渡邊晴彦氏、豊橋技術科学大学 高木賢太郎教授、九州大学 田原健二教授、岐阜大学 入澤寿平准教には感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、多くのご助言および研究室での生活で支えていただきました塩谷研究室 OB の井戸栄善博士、久保謙太氏、木村開氏、大塚雄介氏、小林拓未氏、嶋野智仁氏、武藤隼雄氏、秋葉洋平氏、河合正貴氏、白坂龍弥氏、福田湧己氏、秋本直樹氏、横山毅仁氏、森川研究室 OBOG の皆様、塩谷研究室の于洋氏、石田裕貴氏、柴田瀬允氏、田中幹氏、扇澤研究室の学生の皆様に深く御礼を申し上げます。

私の研究者を目指すきっかけとなったのは、私が小学生の時に、当時、塩谷研究室で博士課程の学生であった入澤寿平准教に出会ったことが始まりでした。大学入学後も塩谷正俊先生のご紹介や共同研究をいただき、研究のこともみならず多くのことをご指導いただきましたこと深く御礼申し上げます。

最後になりますが、学生生活を 8 年間という長い期間、自由奔放に送ってきましたが、常に温かく見守っていただきました両親と姉に心から感謝申し上げます。

2024 年 1 月