

技術論文

放射光X線を用いた炭素繊維強化プラスチックの顕微化学状態解析

Microscopic Chemical-state Analysis of Carbon Fiber Reinforced Plastic by Synchrotron X-radiation

原野 貴幸* 村尾 玲子
Takayuki HARANO Reiko MURAO

抄 録

走査型透過X線顕微鏡 (Scanning transmission X-ray microscopy : STXM) は、放射光X線を用いた顕微化学状態解析技術で、2次元のX線吸収端近傍構造 (X-ray absorption near edge structure : XANES) イメージングを得られる手法である。STXMは、有機系複合材料の境界部や各材料内部の化学結合、官能基、分子軌道配向等の化学状態解析に適している。炭素繊維強化プラスチック (Carbon-fiber-reinforced plastic : CFRP) 内の化学状態分布を明らかにし、高引張強度化や高弾性率化への指針を得ることを目的に、CFRPのSTXM測定を行った。その結果、樹脂と炭素繊維の境界部と炭素繊維内部のC K-edge XANES イメージングにより、(1) 炭素繊維に塗布された第3相 (コーティング層) が存在し、(2) 炭素繊維内部のグラフェンシート積層構造が繊維軸方向に伸びていることを明らかにした。

Abstract

Scanning transmission X-ray microscopy (STXM) is a microscopic analysis technique of chemical state using synchrotron X-radiation. It is suitable for analysis of 2 dimensional distributions of chemical state such as valence of atoms, functional groups and molecular orbital orientation. We performed STXM measurements of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) near C K-edge absorption in order to obtain guidelines to enhance the tensile strength and the elastic modulus of CFRP. The results of the C K-edge XANES imaging suggested the presence of another phase at the interface between resin and carbon fiber, which may be a coating layer. In addition, the preferred orientation of the stuck of graphene sheets to the fiber axis direction was observed by using linear polarized X-ray beams.

1. 緒 言

複合材料において、異種材料の境界部の性状は、強度特性 (引張強度、弾性率等) や熱伝導特性等のマクロな物性発現のための重要な因子である。例えば、エポキシ系樹脂と炭素繊維 (Carbon fiber : CF) の複合材料である炭素繊維強化プラスチック (Carbon-fiber-reinforced plastic : CFRP) では、樹脂とCFの接着性が、強度特性の支配因子であることが知られている。樹脂とCFの接着性を解析するためには、化学結合、官能基、分子軌道配向といった化学状態の空間分布を調べるのが重要である。

このような化学状態解析には、X線光電子分光 (X-ray photoemission spectroscopy : XPS)、赤外分光 (Infrared spectroscopy : IR)、X線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy : XAS) 等の手法が有効である。しかしながら、それらの空間分解能は μm ~ mm オーダーで、境界部の詳

細な解析には不十分である。一方、1nm以下の空間分解能を有する電子エネルギー損失分光 (Electron energy-loss spectroscopy : EELS) 等の電子線を用いた分光法は、有機物への電子線照射ダメージが大きいため、CFRPへの適用は困難である。そこで我々は、有機系複合材料の顕微化学状態解析の手法として、放射光X線を用いた走査型透過X線顕微鏡 (Scanning transmission X-ray microscopy : STXM) に注目した。

近年のリソグラフィ技術の発達により、X線を10nmオーダーまで集光できるフレネルゾーンプレート (Fresnel zone plate : FZP) 等の光学素子が開発されている。STXMは、それらの素子で集光したナノビームを用いて、試料を走査しながらXASを測定することで、数10nmの空間分解能で、X線吸収端近傍構造 (X-ray absorption near edge structure : XANES) の2次元イメージングを取得する方法である。X線は電子線に比べて、試料へのビームダメージが小さいた

* 先端技術研究所 解析科学研究所 研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

め、有機系複合材料の解析に適している。

XANES スペクトルからは、元素選択的な原子価数、官能基等の化学状態の情報が得られる。加えて、直線偏光(電場ベクトルが一定方向に振動した光)の放射光 X 線を用いることで、電場ベクトルの振動方向に対する特定の分子軌道の相対的な配向度も評価でき、電子線では困難な材料中の分子軌道配向の分布も解析できる¹⁾。本報では、CFRP 中の樹脂と CF の境界部と、CF 内部の化学状態分布を解析した結果を報告する²⁾。

2. 実験

2.1 測定手法

STXM の基本的な原理を説明する³⁾。図 1 に STXM の概念図を示す。まず、放射光 X 線を FZP 等の光学素子で集光する。FZP は、複数の溝が同心円上に微細加工された素子で、外周部ほど溝の間隔が狭くなっている。FZP を通過した 0 次および高次の回折光をオーダーソーティングアパーチャー (OSA) で除去し、1 次回折光のみを集光する。最終的な集光ビーム径は、およそ FZP の最外周の溝幅程度である。本実験では、約 40nm に集光した放射光 X 線を用いた。STXM では、このように整形、集光した放射

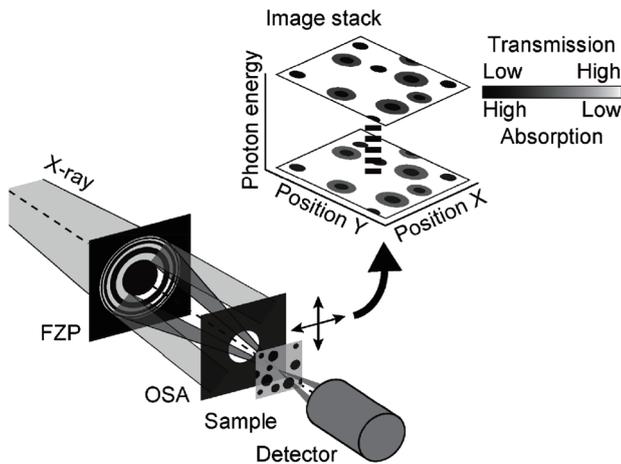


図 1 STXM の概念図³⁾
Schematic illustration of STXM

光 X 線を薄片試料に照射し、透過前後における X 線の吸収強度 ($\ln(I_0/I)$: ここで、 I_0 は透過前の X 線強度、 I は透過後の X 線強度) を、試料位置を走査しながら測定する。

さらに、注目原子の吸収端近傍の複数のエネルギーにおける 2 次元の X 線吸収像を測定(イメージスタック測定)し、それらを合成処理することで、注目元素の XANES イメージングが得られる。また、直線偏光や円偏光した放射光 X 線を用いれば、それぞれ分子軌道配向¹⁾、スピン磁気モーメントや軌道磁気モーメント等の磁気状態⁴⁾の 2 次元イメージングを数 10nm の空間分解能で取得できる。本報で述べる実験データはすべて、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設 (Photon Factory) の BL-13A に設置されたコンパクト STXM (cSTXM) 装置で測定した。装置の詳細は参考文献^{3,5)}に詳しい。

2.2 試料作製

STXM 測定用の試料は、吸収端前後における試料の線吸収係数の差 $\Delta\mu$ と試料厚み t の積の $\Delta\mu t$ が 1 程度になるように厚みを調整する必要がある。本研究で解析した CFRP は市販品 (PAN (Polyacrylonitrile) 系) で、推定される引張強度と弾性率は、それぞれ 1760MPa, 125GPa である。図 2 (a) に炭素繊維断面の概念図を示す。繊維軸に垂直な断面を C 断面 (Cross section: CS)、平行な断面を L 断面 (Longitudinal section: LS) と定義する。

試料は、図 2 (b) のように、1 本の繊維の C 断面と別の 1 本の繊維の L 断面を両方含むような視野で、FIB (Focused ion beam) 加工と Ar ミリング処理により、約 $10\mu\text{m}$ 角で厚みが約 100nm の薄片試料を作製した。なお、図 2 (b) において、入射電子線の方向と薄片試料の法線方向の成す角は 35° である。本研究では、図 2 (b) の赤点線四角部の 2 領域 ((I) 樹脂と CF の境界部, (II) CF の C 断面内部) の C K-edge の XANES イメージングを行った。図 2 (c) に薄片試料の C 断面の透過電子線顕微鏡 (Transmission electron microscopy: TEM) 像を示す。C 断面内部に、リング状のコントラストが観測された。このリングの化学状態についても以下 3.2 節で議論する。

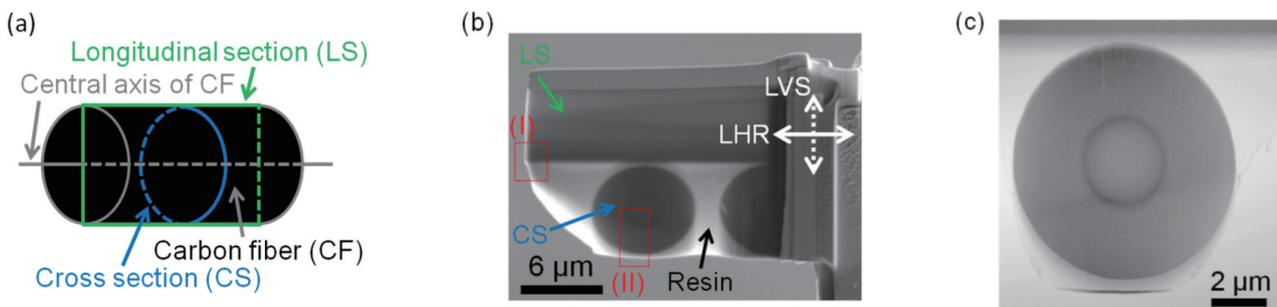


図 2 (a) 炭素繊維断面の模式図, (b) 薄片試料の反射電子像, (c) CF の C 断面の TEM 像
(a) Schematic illustration of a cross section (CS) and a longitudinal section (LS) of CF, (b) Backscattered electron (BSE) image of the CFRP thin film, (c) Transmission electron microscope (TEM) image of CS of CF and resin

3. 結果と考察

3.1 樹脂と CF の境界部の観察結果

図 3 (a) にエネルギー $E=286.5\text{eV}$ における図 2 (b) 中 (I) の領域の X 線吸収像を示す。画像は 70×70 ピクセルで、1 ピクセルは $40\times 40\text{nm}^2$ である。なお、 $E=286.5\text{eV}$ は C-OH 結合を持つ C 原子の $1s$ から π^* 軌道への励起エネルギーに相当する。また、本報で議論する X 線吸収像は、特に断らない限り、図 3 (a) の LHR (Linear horizontal $p/2$) モードに直線偏光した放射光 X 線による像である。図 3 (a) に示すように、樹脂と CF の境界部において、樹脂部と CF 部のいずれとも異なる吸光コントラストを示す領域が観測された。図 3 (a) に示す黒破線内部の平均吸収コントラストを 8bit (256 gray levels) で算出すると、樹脂部は 86, CF 部は 162, 境界部は 224, 試料のない空隙部は 20 となった。

一般に、X 線の吸収強度は、物質毎に決まる線吸収係数 ($\mu=\rho\mu_m$ (ρ : 密度, μ_m : 質量吸収係数)) と試料厚みの積で決まる。さらに、特定の化学結合由来の吸収は、その結合の量にも比例する。つまり、このコントラスト差は、線吸収係数、試料厚み、化学結合の量で決まる。試料の厚みは、低速 Ar ミリングで調整しており、薄片試料の膜厚はほぼ均質で、樹脂部や CF 部で膜厚に大きな差異があるとは考えづらい。実際、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy: AFM) でも、最大高さ粗さ R_z が約 20nm であることを確認している。よって、樹脂と繊維の境界部には、それらとは線吸収係数や化学状態の異なる第 3 相が存在すると推測した。

第 3 相の存在の有無を考察するために、図 3 (a) の領域の C K -edge のエネルギー領域におけるイメージスタック測定を行った。図 3 (a) の各黒点線部の平均スペクトルを図 3 (b) に示す。なお、スペクトルは、 $E=292\text{eV}$ (C-C 結合の $1s\rightarrow\sigma^*$ 励起) で規格化した。図 3 (a) の (i) 樹脂部および (iii)

境界部の平均スペクトルには、 284.8eV , 286.5eV , 288.3eV , 292eV に、C=C 結合の $1s\rightarrow\pi^*$, C-OH 結合の $1s\rightarrow\pi^*$, O(C-H) R 結合の $1s\rightarrow\sigma^*$, C-C 結合の $1s\rightarrow\sigma^*$ 励起による吸収ピーク⁶⁾ がそれぞれ確認できたが、(i) と (iii) でそれらの強度比が異なる。なお、典型的なエポキシ樹脂にはこれらの化学結合および官能基が含まれることが知られている⁷⁾。一方、図 3 (a) の (ii) CF 部の平均スペクトルは、C=C 結合の $1s\rightarrow\pi^*$ と C-C 結合の $1s\rightarrow\sigma^*$ の吸収ピークが、 285.2eV , 292eV にそれぞれ観測された⁶⁾。

この CF 部の C K -edge XANES スペクトルの結果は、CF の粉末 X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) でグラファイト由来の回折ピークが観測された先行研究⁸⁾ の結果と矛盾せず、CF がグラフェンシートの積層構造の集合体であることを確認した。以上より、境界部の第 3 相は、樹脂と同様の官能基で構成されているが、それらの存在比が異なる物質であることが示唆された。一般に、CFRP の製造工程において、CF を樹脂に埋め込む前に CF と樹脂との接着性を向上させるためにコーティング材を塗布する手法が知られている。本研究で存在が示唆された第 3 相は、このコーティング層であると推測している。

この第 3 相の存在の有無をさらに考察するために、図 3 (a) の各ピクセルのスペクトル $I_n(E)$ ($n=1\sim 4900$) を図 3 (b) の (i)~(iii) の平均スペクトル (それぞれ $I_{\text{resin}}(E)$, $I_{\text{CF}}(E)$, $I_{\text{interface}}(E)$) の線型結合でフィッティング (singular-value decomposition: SVD 解析⁹⁾) した。なお、SVD 解析は、次に示す条件 (A), 条件 (B) の 2 通りで行った。なお、条件 (A) と条件 (B) におけるフィッティングスペクトル $I'_n(E)$ はそれぞれ下記の様に表現できる。

条件 (A) (i) 樹脂 + (ii) CF の 2 スペクトル

$$I'_n(E) = a_{n,\text{resin}} I_{\text{resin}}(E) + a_{n,\text{CF}} I_{\text{CF}}(E) \quad (1)$$

条件 (B) (i) 樹脂 + (ii) CF + (iii) 境界部の 3 スペクトル

$$I'_n(E) = b_{n,\text{resin}} I_{\text{resin}}(E) + b_{n,\text{CF}} I_{\text{CF}}(E) + b_{n,\text{interface}} I_{\text{interface}}(E) \quad (2)$$

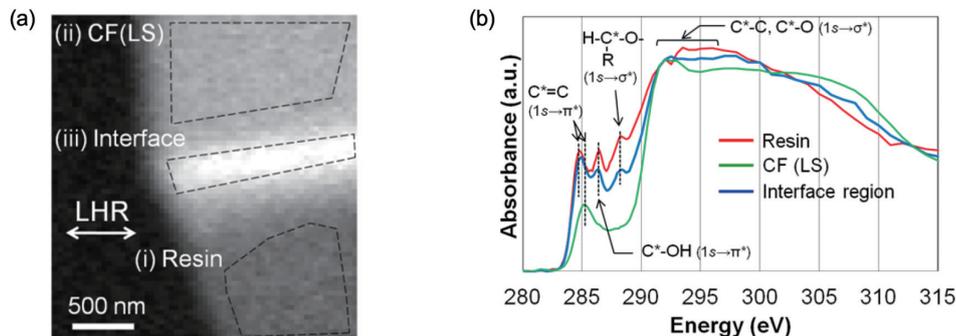


図 3 (a) $E=286.5\text{eV}$ における図 2 (b) 中 (I) の領域の X 線吸収像
黒破線領域は、それぞれ (i) 樹脂, (ii) CF (L 断面), (iii) 境界部の平均スペクトルの算出に用いた領域である。これらのスペクトルは図 4 (c) の RGB 像を描く際の SVD 解析に用いた。

(b) 図 3 (a) の (i) 樹脂, (ii) CF (L 断面), (iii) 境界部の平均スペクトル

(a) X-ray absorption contrast image of Area (I) shown in Fig. 2(b) at $E=286.5\text{eV}$.

Black-dashed squares show regions of averaged XANES spectra of (i) resin, (ii) CF (LS), and (iii) the interface used for RGB deconvolution of Fig. 4(c).

(b) Averaged XANES spectra of resin, CF (LS), and the interface in each region shown in Fig. 3(a).

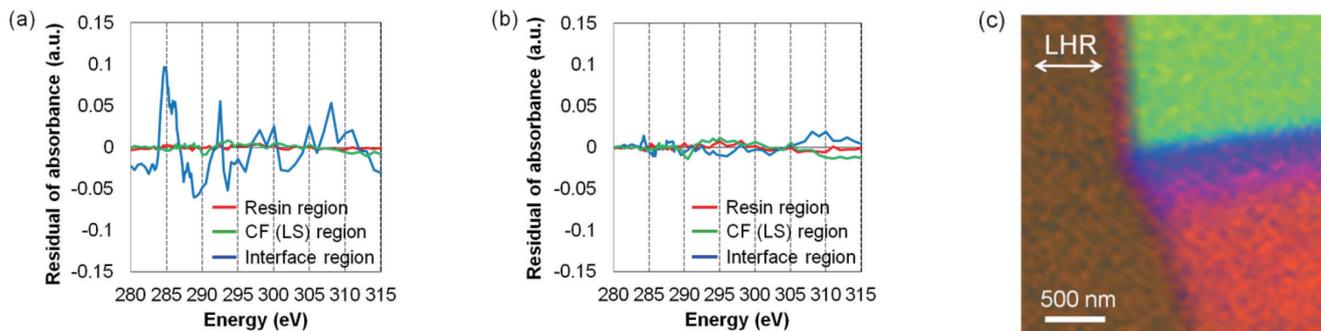


図4 (a) 条件 (A) 樹脂と CF (L 断面) のスペクトルを用いた SVD 解析後の図 3 (a) の各領域の平均残渣スペクトル
 (b) 条件 (B) 樹脂, CF (L 断面), 境界部のスペクトルを用いた SVD 解析後の図 3 (a) の各領域の平均残渣スペクトル
 (c) (b) の SVD 解析時の係数 $b_{n, \text{resin}}$, $b_{n, \text{CF}}$, $b_{n, \text{interface}}$ を用いた図 3 (a) の RGB 像
 Residual curves of each region in Fig. 3(a) after SVD analyses of (A) resin/CF(LS) and (B) resin/CF(LS)/interface are shown in (a) and (b), respectively. (c) RGB (red: resin, green: CF(LS), blue: third phase) color-deconvoluted image of the interface between resin and CF(LS). The two-way arrow is the polarization of LHR mode of X-ray beams.

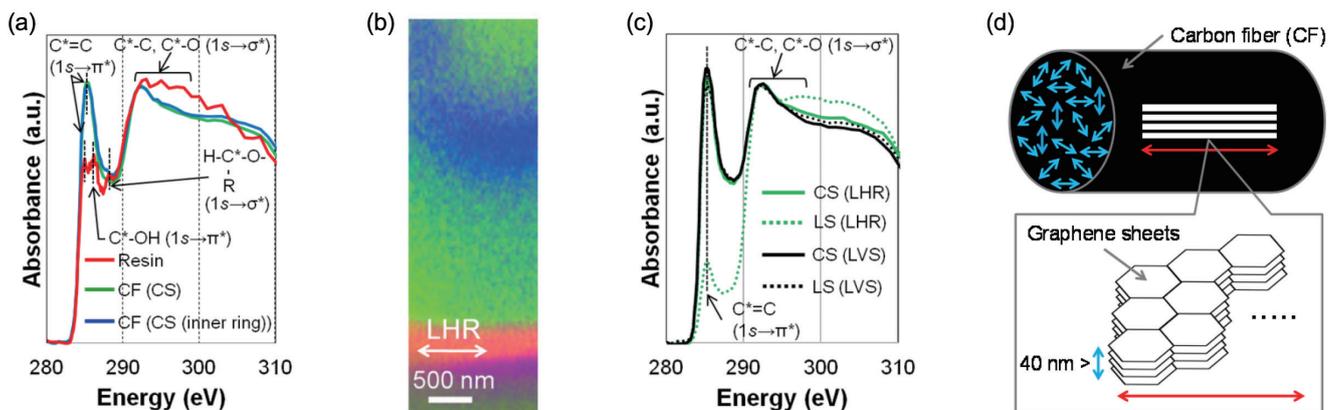


図5 (a) 図 2 (b) 中 (II) の領域の樹脂, CF (C 断面), CF 内部リングの平均スペクトル
 (b) 図 5 (a) の 3 スペクトルで SVD 解析した際の図 2 (b) 中 (II) の RGB 像
 (c) 直交する直線偏光 (LHR と LVS) における CF (C 断面) と CF (L 断面) の平均スペクトル
 (d) 本研究で得られた CF 内部のグラフェン積層構造の模式図
 青と赤の両矢印は, グラフェン積層構造の積層方向, グラフェンシート方向をそれぞれ示している。

(a) Averaged XANES spectra of resin (red), CF(CS) (green), and inner ring in CF(CS) (blue) in (II) of Fig. 2(b). (b) RGB (red: resin, green: CF(CS), blue: inner ring in CF(CS)) color-deconvoluted image in (II) of Fig. 2(b). Two-way arrow shows the polarization of LHR of X-ray beams. (c) Averaged XANES spectra of CS and LS of CF using two types of polarized X-ray. These spectra are normalized by the intensity at 292 eV. (d) Schematic illustration of the distribution of graphene sheets in CF. Blue and red two-way arrows are the thickness and plane directions of graphene sheets, respectively.

ただし, $a_{n, \text{resin}}$, $a_{n, \text{CF}}$, $b_{n, \text{resin}}$, $b_{n, \text{CF}}$, $b_{n, \text{interface}}$ は実数定数である。条件 (A) と (B) のフィッティングにおける図 3 (a) の各黒破線部の平均残渣スペクトルを図 4 (a) と (b) にそれぞれ示す。図 4 (a) も (b) も (i) 樹脂部と (ii) CF 部においては, いずれもほぼ残渣がなくフィッティングできた。一方, (iii) 境界部については, 条件 (B) では, (i), (ii) と同様にフィッティングできたが, 条件 (A) の樹脂と CF のスペクトルのみでフィッティングした場合は, 大きく残渣が残る, これらの混合スペクトルでは説明できなかった。これより, 図 3 (a) 中 (iii) の領域には, 樹脂でも CF でもない化学状態の物質が存在することを示唆する結果を改めて得た。条件 (B) のフィッティングでの各スペクトルの係数 $b_{n, \text{resin}}$, $b_{n, \text{CF}}$, $b_{n, \text{interface}}$ の値を用い, 図 3 (a) を RGB (Red Green Blue) で色付けすると, 図 4 (c) が得られた。これより樹脂と CF の境界部に存在するコーティング層の厚みは

約 100 nm で, 約 200~300 nm の範囲に渡って樹脂にまだら状に浸透していることがわかった。このような 2 次元の XANES イメージングのスペクトル解析を通じて, CFRP の高強度特性化へ向けた理想的なコーティング層の種類, 厚み, 樹脂への浸透の度合いを提案できる可能性がある。

3.2 CF 内部

次に, 図 2 (b) の (II) (CF の C 断面内部) のイメージスタック測定を行い, C 断面内部の化学状態を解析した。図 5 (a) に C 断面の樹脂部, マトリックス部, 内部のリング部の平均スペクトルを示す。なお, 各スペクトルは図 3 (b) のスペクトルと同様に $E=292 \text{ eV}$ の強度で規格化している。CF 断面のマトリックス部と内部リング部でスペクトルには, 差異がないことがわかった。TEM 像や X 線吸収像でリング構造が観測されている一方で, C K -edge のスペクトルに

変化がなく、X 線吸収強度はリング部の方が高かったことから、化学状態は同じであるが、リング部の密度がマトリックス部より高いと考察した。

最後に、L 断面と C 断面の平均スペクトル（それぞれ、図 3 (b) の緑線と図 5 (a) の緑線）における $1s \rightarrow \pi^*$ 、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 由来の吸収ピークの強度比 (π/σ 比: ($1s \rightarrow \pi^*$ の吸収強度) \div ($1s \rightarrow \sigma^*$ の吸収強度)) の比較を行った。一般に、直線偏光の向きと分子軌道の向きの相対関係によって、その分子軌道への励起に伴う吸収強度が変化することが知られている。偏光と分子軌道が平行な場合に最も吸収が強くなり、直交する場合に最も弱くなる（吸収しない）。図 5(c) に、直交する 2 つの直線偏光 (LHR モードと LVS (Linear vertical $\sigma/2$) モード) で取得した C 断面、L 断面の平均スペクトルを示す。なお、スペクトルは、 $E=292\text{eV}$ で規格化している。C 断面のスペクトルの π/σ 比は偏光により変化しなかった。一方で、L 断面では、LHR の偏光の方が、LVS よりも π/σ 比が小さくなっていることがわかる。これは、LVS の偏光の向きに π 分子軌道が配向していることを示している。即ち、CF 内部は図 5 (d) の模式図に示す様に繊維軸方向にグラフェンシートの積層構造が伸びていて、C 断面では、測定した STXM の空間分解能 (約 40 nm) 以下のスケールの π 軌道が様々な方向に配向したドメインの集合構造になっていると推測できる。

4. 結 言

本報では、STXM を用いて CFRP の化学状態分布を解析し、下記の結論を得た。

- (1) C *K*-edge 領域のイメージスタックで得られた X 線吸収スペクトルを解析することで、CFRP の樹脂と CF の境界部に第 3 相 (コーティング層と推測) の存在を確認し、その厚みが約 100 nm であることや樹脂への浸透の度合いを捉えることに成功した。この知見から、CFRP の高強度特性化へ向けた理想的なコーティング層の種類、厚み、樹脂への浸透の度合いを提案できる可能性がある。
- (2) CF の C 断面内に観測されたリング状部の C *K*-edge X 線吸収スペクトルを測定し、CF マトリックス部とリング部は、炭素周囲の化学状態は同等で、密度が異なるために TEM 像や X 線吸収像でコントラストが観測されると推察した。
- (3) 直交する直線偏光を用いた 2 つの放射光 X 線の吸収スペクトルの差異から、炭素繊維内では繊維軸に垂直な方向に π 分子軌道が配向し、C 断面内においては、 π 軌道の配向したドメインは少なくとも 40 nm (本研究で用いた STXM の空間分解能) 以上の大きさのものは存在しないことがわかった。

本報では、STXM の適用事例として、CFRP を取り上げたが、STXM は、空間分解能約 40 nm で、①原子種、②原

子価数、③官能基、④分子軌道配向、⑤磁気情報等の 2 次元イメージングを取得できる手法であり、幅広い材料分野に適用可能である。今後、放射光 X 線を用いた顕微鏡は、光学素子の高機能化による空間分解能の向上や、次世代放射光光源による高輝度化、高コヒーレンス化による高感度化、高空間分解能化が期待できる。新日鐵住金(株)が扱っている原料、製品、副生成物は、広義な意味でその多くが複合材料である。新日鐵住金のあらゆる材料開発、プロセス開発を加速する解析技術のひとつとして、顕微化学状態技術の高度化を進める。

謝 辞

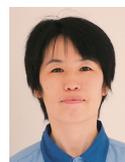
本研究は、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 木村正雄教授、武市泰男助教、東京大学 大学院理学系研究科 高橋嘉夫教授との共同研究によるものである。この場を借りて、日ごろのご指導、ご協力に感謝を述べたい。また、高エネルギー加速器研究機構 間瀬一彦准教授、広島大学 菅大暉氏、日鉄住金テクノロジー(株) 水尾有里氏をはじめとする多くの方々に多大なご協力と支援を頂いており、ここで改めて心からの感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) Watts, B., Schuettfort, T., McNeill, C.R.: Adv. Funct. Mater. 21, 1122 (2011)
- 2) Harano, T., Murao, R., Takaichi, Y., Takahashi, Y., Kimura, M.: J. Phys: Conference Series. 849, 012023 (2017)
- 3) Takeichi, Y.: Journal of Japanese Society for Synchrotron Radiation Research. 29 (6), 282 (2016)
- 4) Ueno, T., Hashimoto, A., Takeichi, Y., Ono, K.: AIP Advances. 7, 056804 (2017)
- 5) Takeichi, Y., Inami, N., Suga, H., Miyamoto, C., Ueno, T., Mase, K., Takahashi, Y., Ono, K.: Rev. Sci. Instrum. 87, 013704 (2016)
- 6) Moffet, R.C.: LBNL Paper. LBNL-4245E (2011)
- 7) Hedrick, J.L., Yilgor, I., Jurek, M., Hedrick, J.C., Wilkes, G.L., McGrath, J.E.: Polymer. 32, 2020 (1991)
- 8) Qin, X., Lu, Y., Xiao, H., Wen, Y., Yu, T.: Carbon. 50, 4459 (2012)
- 9) Hitchcock, A.P.: <http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html> (2009)



原野貴幸 Takayuki HARANO
先端技術研究所 解析科学研究部
研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



村尾玲子 Reiko MURAO
先端技術研究所 解析科学研究部
主任研究員 博士(工学)