

カーボンファイバーのラマン散乱

東北大学金属材料研究所
佐々木芳朗, 仁科雄一郎

カーボンファイバーは、近年高強度材料として航空機など、軽い構造材が必要とされる分野で広く用いられている。我々は、このファイバーの非常に大きな機械的強度と微視的構造の関連性を明らかにする目的でラマン散乱の測定を行っている。

ここで、カーボンファイバーはピッチあるいはポリマクリルニトリルで作られたファイバーより出発し、これらに熱処理を行うことにより得られる。この熱処理過程において、鎖状炭化水素が縮合多環芳香炭化水素に変換され、さらに一分子当りの炭素六員環の数は処理温度とともに増加してゆく。種々の熱処理温度 (HTT) で作ったバルク状のカーボンの電気抵抗を測定した報告によると、HTT \approx 700°C を境として約 8ヶヶにもおよぶ比抵抗の低下を生じ、さらに、1800°C \leq HTT \leq 2500°C でバルクを形成するグラファイト微結晶の大きさが数十Åから数百Åに増大することが報告されている。¹⁾

ここでは、ピッチを原料として作ったカーボンファイバーの熱処理の各過程におけるラマンスペクトルの変化について報告する。使用したファイバーの直径は5~20 μm であった。励起光には Ar⁺ レーザー (488nm) を用い、空气中で測定した。ピッチファイバーおよび HTT \leq 300°C のファイバーの場合には、熱による損傷あるいは分解を避けるためにレーザー光強度を 1~2 mW にする必要があった。なお、ここで示すラマンスペクトルは、すべて入射レーザー光強度に対して規格化してある。

図1に、HTT \geq 1000°C のカーボンファイバーおよび比較に用いた HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) のラマンスペクトルを示す。単結晶グラファイトに近い HOPG (図1(d)) では 1580 cm^{-1} に比較的鋭いラマン線が見られるのみであるが、カーボンファイバーでは約 1350 cm^{-1} に新たなラマン線が現われる。これら2本のラマン線の強度比は、ファイバーを構成するグラファイト微結晶の面内のサイズ (L_a) とより相関をもつことが知られており、1350 cm^{-1} のラマン線は結

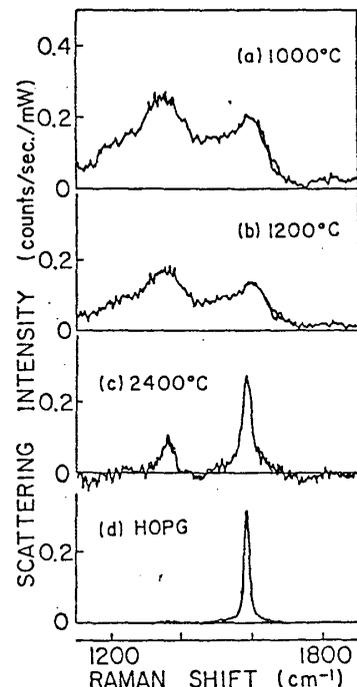


図1 (a)~(c): HTT の変化によるカーボンファイバーのラマンスペクトルの変化。
(d) は HOPG。

晶サイズが有限になったために生じたものとされている。²⁾ 2本のラマン線の強度比から求めたLaの値はHTT=1000°C(図1(a))およびHTT=1200°C(図1(b))の両者ともに約40 Å, HTT=2400°C(図1(c))の試料について約150 Åである。

ところで、図1(a),(b)と図1(c)では2本のラマン線の強度比に差が見られるのみでなく、線幅にも大きな差が認められる。2種の試料における差はLaの大きさのみと考えられることから、グラファイト微結晶では結晶サイズが40 Åと150 Åの間でラマンスペクトルが図1(a),(b)のアモルファス的なものから図1(c)の多結晶的なものに変化すると考えられる。このような急激なラマンスペクトルの変化は、Ge微粒子においても報告されている。³⁾

図2は、ピッチファイバーよりカーボンファイバーに至る中間生成物を含めたファイバーのラマンスペクトルである。図2の各スペクトルはピッチファイバー(a)に、(b): O₂を含む空气中でHTT=50°C, (c): さらに空气中でHTT=300°C, (d): (c)にAr中でHTT=1000°Cの各処理としたもので、(e)はHOPGのラマンスペクトルである。(a)から(d)に至る過程で、①ラマン強度が約1/40に低下する、②(a)で見られる約1250 cm⁻¹の構造が徐々に強くなる(d)では消失する、③(a)~(c)で顕著なバックグラウンドが(d)では非常に弱くなる、のような変化がラマンスペクトルに生じていることがわかる。①の変化は熱処理が進行するに伴い可視光域での光吸収係数が増大すると考えることで説明できる。これは、縮合多環芳香族では炭素六員環の数が多いためにπ-π遷移のエネルギー最小値が小さい事実⁴⁾と矛盾しない。また、③のバックグラウンドは、π-π遷移に伴う発光とも考えられる。

②の1250 cm⁻¹の構造はカーボンファイバーでは見られない(図1, 図2(d))ことから、炭素直鎖状結合あるいは芳香族分子の水素の関与したものと考えている。

最後に、HTT≧1800°Cのカーボンはアモルファス状態と考えられるので、カーボンファイバーをアモルファス物性の観点から研究することが重要と思われる。その際、炭素六員環の持つ強い異方性がどのように反映されるかに興味を持たれる。

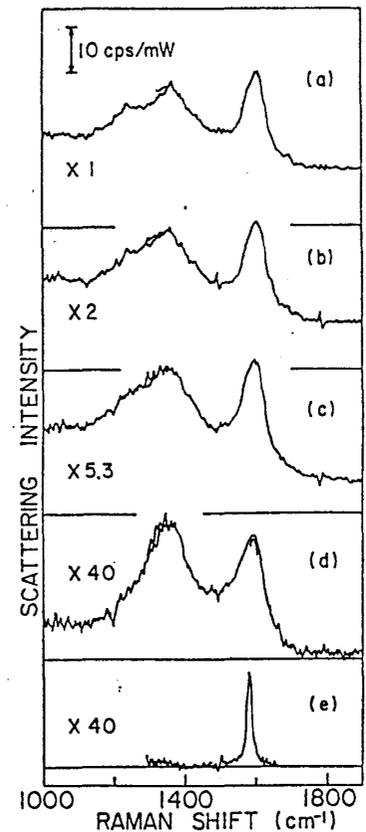


図2 ピッチファイバー(a)よりカーボンファイバー(d)に至るファイバーおよびHOPG(e)のラマンスペクトル。

References

- 1) B.T. Kelly, "Physics of Graphite", (Applied Sci. Publishers, London, 1981).
- 2) F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970).
- 3) S. Hayashi, M. Ito and H. Kanamori, Solid State Commun. 44, 75 (1982).
- 4) W.G. Grobman and E.E. Koch, "Photoemission in Solids II", ed. by L. Ley and M. Cardona, (Springer, 1979), p. 261.