

炭素繊維の結晶子寸法とラマン 1 次スペクトル(II)

ラマン 1 次スペクトルと微細組織

(武蔵工大総合研究所^A・武蔵工大工^B・武蔵工大名誉教授^C) 吉田 明^A, 浜村尚樹^A, 新藤恵美^A, 鍋木 裕^B・菱山幸有^C

Crystallite sizes and First Order Raman Spectra for Carbon fibers (II), First Order Raman Spectra and Microtextures / Akira Yoshida^A, Naoki Hamamura^A, Emi Shindou^A, Yutaka Kaburagi^B and Yoshihiro Hishiyama^C (^AAdvanced Research Laboratory, ^BFaculty of Engineering and ^CProfessor Emeritus of Musashi Institute of Technology) / First order Raman spectrum measurements were conducted for the carbon fiber samples used in X-ray diffraction measurements in Part I. The surface textures of the samples were observed by a scanning electron microscope. The Raman characteristics were related to the interlayer spacing d_{002} and the average value of the square root of the number of the unit cells in a crystallite for 10 and 11 diffraction lines derived in Part I.

1. はじめに

本報は Part I において, Warren 理論における結晶子寸法について具体的な考察を行い, 従来用いられている結晶子寸法と密接に関連するパラメーター, 結晶子に含まれる unit cell の数の平方根を導入し, 同平方根が面間隔 d_{002} と密接な関係にあることを示した。本 Part II では炭素繊維における同パラメーターとラマン 1 次スペクトル特性値との関係について実験的に考察する。あわせて試料炭素繊維の微細組織についても考察する。

2. 実験

試料炭素繊維, 石油メソフェーズピッチ (PMP) 系および石炭メソフェーズピッチ (CMP) 系炭素繊維のラマン 1 次スペクトルはラマン分光光度計 JOBIN YBON RAMANOR T-64000 を用い, ほぼ同程度の繊維径をもつ単繊維をそれぞれ 3 本選び出し, 単繊維の側面に波長 514.5 nm, ビーム径 1 μm の励起光を照射して測定した。励起光のパワーは試料表面で 2 mW とした。測定に際しては, Ne ランプをラマン分光光度計の入射スリットの直前端に取り付け, 測定は Ne ランプを終始点灯して行った。

各ラマン 1 次スペクトルの解析はソフトウェアプログラム GRAMS/32AI VERSION 6 によった。

炭素材料の場合, ラマンスペクトルは, ごく表面の結晶構造, 組織を反映するから, PMP 系および CMP 系炭素繊維側面の表面組織を SEM 観察した。観察は電界放出型走査電子顕微鏡を用い, 1 次電子ビームの加速電圧を 2 kV として行った。

3. 結果と考察

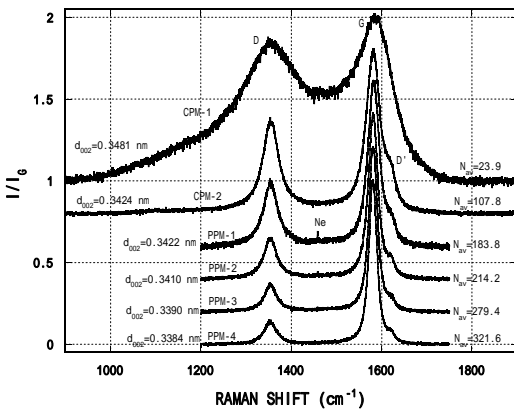


Fig. 1. First order Raman spectrum for the carbon fibers.

組織変化はラマン 1 次スペクトルの測定結果を支持する。

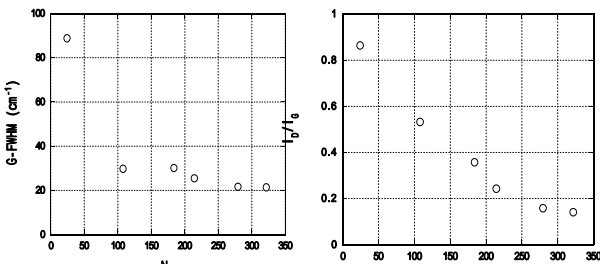


Fig. 2. G-FWHM for carbon fiber samples plotted as a function of N_{av} . Fig. 3. I_D/I_G for carbon fiber samples plotted as a function of N_{av} .

各試料のバックグラウンドを補正したラマン 1 次スペクトルを Fig. 1 に示す。Fig. 1 において, 強度は G バンドの強度に対する相対強度 I_D/I_G で示した。試料の面間隔 d_{002} の値ならびに結晶子に含まれる unit cell の数の平方根の 10 および 11 回折線に対する平均値 N_{av} の値を付した。 d_{002} の減少および N_{av} の増加とともに強度比 I_D/I_G が減少することが分かる。

ラマン 1 次スペクトルの特性値と N_{av} との関係を示す例として, G バンドの半値幅 G-FWHM および D バンドの G バンドに対する強度比 I_D/I_G をそれぞれ Fig. 2, 3 にプロットする。CPM 系試料 CPM-2 を表す点を除き良好なプロットが得られている。

Fig. 4 に試料炭素繊維側面組織を示す走査電子顕微鏡像の例を示す。 d_{002} の最大値を示す試料 CPM-1 に見られる繊維軸方向に点線状に並んだ粗い組織が d_{002} の減少とともに, 繊維軸方向に平行ではっきりした線状組織に変化していくことが分かる。この

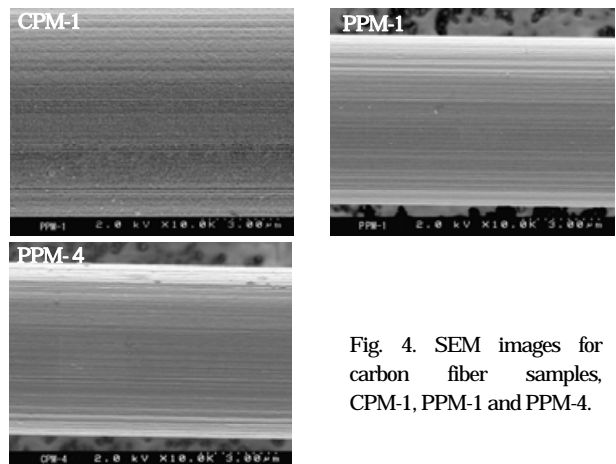


Fig. 4. SEM images for carbon fiber samples, CPM-1, PPM-1 and PPM-4.