メソフェースピッチ系炭素繊維の構造

稲垣道夫^{*1}, 遠藤守信^{*2}, A. Oberlin^{*3}, 木村脩七^{*4}
 中溝 実^{*5}, 菱山幸宥^{*6}, 藤巻洋人^{*7}

(昭和54年8月2日受理)

Structure of a Mesophase Pitch-based Carbon Fiber

M. Inagaki,^{*1} M. Endo,^{*2} A. Oberlin,^{*3} S. Kimura,^{*4} M. Nakamizo,^{*5}
 Y. Hishiyama^{*6} and H. Fujimaki^{*7}

^{*1} Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi, 440

^{*2} Faculty of Engineering, Shinshu University, Wakasato, Nagano, 380

^{*3} Laboratoire Marcel Mathieu, 45045 Orleans-la Source, France

^{*4} Tokyo Institute of Technology, Nagatsuda-cho, Yokohama, 227

^{*5} National Industrial Research Institute of Kyushu, Tosu, Saga, 841

^{*6} Musashi Institute of Technology, Tamazutsumi, Setagaya, Tokyo, 158

^{*7} Nishiki Laboratory, Kureha Chem. Ind. Co., Nishiki-cho, Iwaki, 974

The structure of one of mesophase pitch-based carbon fibers with random cross sectional texture was studied by various techniques; X-ray diffraction, magnetoresistance, laser Raman spectroscopy, high resolution electron microscopy, electron diffraction from periphery of the fiber, polarized light microscopy and scanning electron microscopy.

The fibers used were prepared from the mesophase pitch by spinning at 370°C, oxidizing at 325°C and then heating up to 900°C (Ref. 2). Their diameter was about 20 μm and the density was 1.74 g/cm³. The fibers were heat-treated at 3000°C for 30 min in the flow of argon. They were also heat-treated at different temperatures, 1600°, 2000°, 2500 °C, for about 10 sec in order to know the process of structural change.

The results of X-ray diffraction, magnetoresistance and laser Raman spectroscopy were summarized in Table 1. The interlayer spacing $\bar{d}_{002}$ decreased with the increase in heat treatment temperature, but the growth of apparent thickness of crystallite L_c was restrained. The positive value of maximum transverse magnetoresistance $(\Delta\rho/\rho)_{\text{max}}$ and small value of intensity ratio R of 1360 cm⁻¹ line to 1580 cm⁻¹ line indicated relatively high degree of graphitization of the fiber heat-treated at 3000°C. The value of anisotropy factor A close to 1 and small values of half-maximum width of the orientation function $\phi_{1/2}$ which were determined both from X-ray diffraction and magnetoresistance measurement revealed the remarkable orientation of crystallites along the fiber axis. On the 3000°C-treated fiber, crystallite orientation in the cross section was observed (Fig. 1 c, T arrangement) and it seemed to be related to the deformation of the cross section of the fiber (Fig. 6). The relations between $\bar{d}_{002}$ and L_c , and also between $(\Delta\rho/\rho)_{\text{max}}$ and R did not coincide with those found on various cokes, that might be due to some constraint from the fibrous shape.

^{*1} 豊橋技術科学大学：〒440 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘

^{*2} 信州大学工学部：〒380 長野市若里

^{*3} Laboratoire Marcel Mathieu: 45045 Orléans-la-Source, France

^{*4} 東京工業大学工材研：〒227 横浜市緑区長津田町 4259

^{*5} 九州工業技術試験所：〒841 鳥栖市宿町

^{*6} 武蔵工業大学物理：〒158 東京都世田谷区玉堤

^{*7} 羽羽化学工業(株)錦研究所：〒974 いわき市錦町落合 16

Under electron microscope, well-developed graphite lamellae with wrinkles were found, their microtexture being clarified by dark-field image technique and electron diffraction (Fig. 2). In the fibers heat-treated at low temperatures, the porous regions with small and randomly-oriented layers coexisted with the regions with well-developed layers (Figs. 3 and 4), the former being hard-carbon-like and the latter soft-carbon-like in the microtexture and its change with heat treatment.

The different values of R were obtained for the single fiber and for its powdered sample (Table 1). It means a heterogeneity in the graphitization degree. On the 2500 °C-treated fiber, the value of single fiber was 0.18 and it increased to 0.30, close to the value for the powdered, after the oxidation in air at 500 °C for about 5 h (15% weight loss). These experimental results suggest that the periphery of the fiber has higher degree of graphitization than the interior. From polarized light microscopy, the units for optical anisotropy (mosaic units) were found to be smaller in the periphery than in the interior.

1. はじめに

炭素繊維の優れた性質は広い用途と多くの可能性を生み出した。そして、そのことが逆に、炭素繊維の性能の改良・向上をうながした。そのような性能向上は製造法の改良によってなされるとともに、原料前駆体の選択・改質によってなされてきた。ほとんどの炭素繊維は前駆体繊維にいわゆる不融化处理と呼ばれる酸化処理をする必要があるため、高い黒鉛化性と結晶子の高い配向度を望むことは難しく、これらを改良する一つの方法として高温延伸 hot-stretching 操作が導入された。一方、大谷ら¹⁾はテトラベンゾフェナジンから作った液晶状ピッチを原料として選択することにより、通常の製造法によってより高い黒鉛化性とより高い配向度を持つ炭素繊維を作りうることを示した。その後、加熱処理して異方性のメソフェースを生成させた石油系ピッチ(液晶含有ピッチまたはメソフェースピッチ)からの炭素繊維の製造法が開発され、それが高い黒鉛化性と高い配向度を持つことが報告された²⁾。Singer らのグループも同種の炭素繊維を開発し、それが高い電導度と高い弾性率を持つこと、さらに多様な微細組織を賦与しうることを示した^{3,4)}。

我々は、炭素と言う複雑な構造と性能を持つ材料については、いくつかの研究手段を併用し、それらからの情報を互いに矛盾なく説明しうるモデルを追求する基礎的な努力が必要であり、それが炭素材料のより正しい理解に結びつくものであることを指摘し、専門と研究手段を異にする何人かの研究者間での協同研究をいくつか行ってきた⁵⁻⁷⁾。

本研究では上記のように近年開発された新しい炭素繊維、メソフェースピッチ系炭素繊維 mesophase pitch-based carbon fiber, の一つを選び、その高温処理試料を各研究者に配分し、それぞれの研究手段での検討を行ない、その結果をまとめたものである。本研究を通し

て、この炭素繊維の構造のより正しい理解に近づくことが目的であるとともに、各研究手段の間の相関性や適用限界についての知見をうることも期待している。研究手段と担当者は、X線回折(藤巻、稲垣)、磁気抵抗(菱山)、レーザーラマン分光(中溝)、高分解能電子顕微鏡(遠藤、Oberlin)、表面層での電子線回折(菱山)、偏光顕微鏡(木村)、走査型電子顕微鏡(稲垣)である。また、試料は呉羽化学工業(株)より提供をうけ、それを加熱処理(木村、藤巻)した。なお、本試料の提供をうけた時期(1975年4月)より現在までの間に、メソフェースピッチ系炭素繊維の研究開発がさらに進められ、すでに一部が発表されているように^{2,4)}、多様な微細組織が賦与しうるということが明らかにされている。ここで用いた試料は、そのうちの一種類の微細組織の典型的なものと考えてよい。

2. 実験および実験結果

2.1 試料

使用した炭素繊維はメソフェースを含むピッチから370°Cで押し出し熔融紡糸し、不融化处理後900°Cで炭化したもの²⁾で、繊維径が約20 μm である。その浸液比重は1.73~1.74 g/cm³であった。この繊維をアルゴン気流中で3000°Cに30分間加熱処理した。また、加熱処理にともなう構造変化の過程を知るために、アルゴン気流中1600, 2000 および 2500°Cの各温度にそれぞれ約10秒間加熱処理した。

2.2 X線回折

各試料繊維をメノウ乳鉢中で粉碎し、シリコンを内部標準として、002 および 004 回折線から平均面間隔 d_{002} および結晶子の厚み L_c を常法によって算出した。また、繊維の束について繊維試料台を用いて、繊維軸に対して平行($\varphi=0^\circ$)から垂直($\varphi=90^\circ$)になっている結晶子の濃度分布曲線(配向関数)を測定し、その配向関数の半幅幅 $\varphi_{1/2}^X$ ($\varphi=0^\circ$ での結晶子濃度の半分の濃度を持つ角度、上の添字はX線回折による測定値を意味する)をもって

Table 1 Characteristics of a mesophase pitch-based carbon fiber.

HTT (°C)	X-ray Diffraction				Magnetoresistance			Laser Raman	
	$\bar{d}_{002}$	$L_c(002)$	$L_c(004)$	$\varphi_{1/2}^x$	$(\Delta\rho/\rho)_{\max}$	A	$\varphi_{1/2}^m$	R_{single}	R_{powder}
900	—	—	—	24.6	—	—	—	0.93	—
1600	3.47	35	—	17.2	—	—	—	0.87	0.89
2000	3.433	97	54	12.4	-0.102	0.949	17.3	0.56	0.84
2500	3.398	183	90	8.0	-0.246	0.974	11.8	0.18	0.37
3000	3.378	180	90	—	1.07	0.992	6.1	0.15	—

結晶子配向の度合を表わす尺度とした。これらの結果を Table 1 中に示した。

面間隔 $\bar{d}_{002}$ は 3000°C 処理後で 3.378 Å であり、かなり黒鉛化が進んでいると言える。結晶子の厚み $L_c(002)$ は 180 Å と必ずしも大きくはない。また、 $L_c(004)$ が $L_c(002)$ の約 1/2 の値であり、格子歪の存在を示している。 L_c 値の変化がほとんどなく、 $\bar{d}_{002}$ のみが減少していることから 2500°C 以上では結晶成長よりはむしろ内部構造の整備、たとえば、欠陥の除去が起きていると言えよう。繊維軸に関する結晶子の配向度はかなり著しいもので、それが加熱処理温度の上昇とともにさらに進んで、 $\varphi_{1/2}^x$ が減少している。

2.3 磁気抵抗

単繊維を用いて磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho$ を測定した。測定は液体窒素温度で、10 kG までの磁場で行なった。繊維軸に

対する磁場の方向の関数としての $\Delta\rho/\rho$ の測定から、黒鉛化度の尺度となりうる最大横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ 、結晶子の配向の度合を表わす異方性因子 A 、および配向関係の半価幅 $\varphi_{1/2}^m$ (m は磁気抵抗による測定値を意味する) を求め⁸⁾、Table 1 中に示した。Fig. 1 には 2000、2500 および 3000°C 処理の 3 試料についての $\Delta\rho/\rho$ の角度依存性を示した。T および TL 配置は同図中の挿入図に示した配置での測定結果である。すなわち、T 配置においては繊維軸に垂直な面内で磁場を回転させており、その面内での繊維軸と平行になった黒鉛層面の配向を示し、TL 配置は $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ が測定にかかる磁場方向と繊維軸とが張る平面内で磁場を回転させるもので、繊維軸に平行な方向から垂直な方向への黒鉛層面の配向を示すものである。TL 配置で測定された $\Delta\rho/\rho$ の値から X 線回折によって得られる配向関数をその表式中含む異方性因子 A が求まる。求めた A の値と、配向関数が $\sin^n \varphi$ に比例するとした得た表式とを組み合わせることにより $\varphi_{1/2}^m$ を決定した。なお、繊維の場合、 A の値は $0.667 \leq A \leq 1$ であり、1 に近いほど配向度が高い。

$(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ は 2500°C までは負の値であり、3000°C で正の値となる。これは炭素材料一般における黒鉛化の進行による $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ 値の変化と同一傾向を示しており、この繊維においても黒鉛化が進んでいる。特に 2500~3000°C の間で急激に進行することを示している。繊維軸に関する結晶子の配向は非常に良好で、特に 3000°C 処理試料では強い異方性、すなわち $A \approx 1$ で示されるように高い配向度を示す。繊維軸回りでの結晶子の配向は 2000°C 以下では、Fig. 1 の T 配置の測定結果が示すように、ほぼ均一であるのに対して、処理温度の上昇によって異方性が出てくる。3000°C でのその異方性はかなり大きいと言える。

Fig. 1 Angular dependences of magnetoresistance $\Delta\rho/\rho$ for the mesophase pitch-based carbon fibers heat-treated at different temperatures.

2.4 レザーラマンスペクトル

レザーラマンスペクトルを単繊維および粉末について室温で測定した。各試料は黒鉛層面における面内振動に由来する 1580 cm^{-1} にあるピークと、末黒鉛化部分に由来すると考えられる 1360 cm^{-1} のピークとから成り、処理温度の上昇とともに前者に比べて後者が小さくなり、黒鉛化の進行を示している。その結果を二つのピークの強度比 $R(=I(1360)/I(1580))$ としてTable 1中に示した。

2000℃以上では、単繊維についての測定値と粉末に

ついでのとが異なっており、前者の方が常に小さい値を示し、試料の構造に不均一性のあることを示している。 R 値が小さいほど 1360 cm^{-1} のピークが小さく、高い黒鉛化度に対応すること、さらに、レーザービームが試料の極く表面(深さ $\sim 250\text{ \AA}$ 以内)の情報しか与えないことを考えると、繊維の表面層の方が内部より黒鉛化が進んでいると推定される。2500℃処理試料の単繊維の R 値は0.18であるが、これを500℃で約5時間空气中で酸化したのち(重量減少15%、表面のみが酸化されていると

Fig. 2 High resolution electron micrographs of the 3000°C-treated fiber.

- a) bright field image,
- b) 00.2 dark field image,
- c) 10.0 dark field image,
- d) 11.0 dark field image,
- e) 00.2 lattice fringes.

仮定すると約 $4000 \text{ \AA}$ の厚さの表面層が取り去られたこととなる)には、 R 値は 0.30 に上昇し、粉末についての測定値 0.37 に近づいた。この実験結果は表面層の方が黒鉛化が進んでいるとの推定を裏付けるものである。3000℃処理単繊維の R 値は 0.15 であり、黒鉛化が進んでいると言える。

2.5 高分解能電子顕微鏡観察

あらかじめ繊維試料を粉碎したのち銅メッシュ上にのせ、充分薄い破片を選んで、高分解能電子顕微鏡技術によって、その微細構造を観察した。

3000℃処理試料についての明視野像(a), 002 暗視野像(b), 100 暗視野像(c), 110 暗視野像(d), および 002 格子像(e)を Fig. 2 に示した。3000℃処理試料では全ての破片が薄片状をなしており、Fig. 2 に示したものが代表的なものと言って差し支えない。100 暗視野像と 110 暗視野像は各々回折リング上で互いに 90° をなす方向に絞りを置いた場合の暗視野像であり、各々のモアレ縞の方向が互いにほぼ直角をなしていることから、この薄片がよく平行に積層した黒鉛層面から成っていると考えられる⁹⁾。そして、それにしわがよっており、そのしわに当たる部分では層面が薄片全体としての面に対して垂直となって(edge-onして)、002 暗視野で輝く(Fig. 2 b)。黒鉛層面が広い範囲にわたって平坦であり、平行に積層していることが、この edge-on した部分の格子像(Fig. 2 e)から推定される。2500℃処理試料でも、Fig. 2 に示したものと類似のよく配向した薄片部分が数多く認められるが、その他に層面がランダムに集まった部分も認められた。Fig. 3 にその一例を明視野像として示し

Fig. 3 Bright field image of the 2500 °C-treated fiber.
(A) porous region (B) lamellar region

た。この組織の違いは各種の暗視野像観察でも顕著に認められた。これらの観察から、配向の良い部分が易黒鉛化性炭素の組織⁹⁾に似ているのに対して、ランダムな配向を示す部分は難黒鉛化性炭素の組織に類似していると言える。

Fig. 4 00.2 lattice fringes of the 900 °C-treated fiber.

900℃処理試料では層面が小さく、Fig. 4 に 002 格子像として示したように、 $10 \sim 30 \text{ \AA}$ の大きさで 2~3 枚がほぼ平行になって、いわゆる基本ドメイン(elemental domain⁹⁾)を形成し、それらが或る方向にほぼ配向している部分が認められる。これが 2500℃あるいは 3000℃処理試料で認められた層面が長く平坦で、しかも平行に配向した部分の前駆段階に対応すると考えられる。このような処理温度にともなう組織変化は典型的な易黒鉛化性炭素であるアンスラセンコークス^{9,10)}、あるいは気相成長炭素繊維¹¹⁾について認められたものと同じであると言える。

2.6 繊維表面層での電子線回折

Fig. 5 Electron diffraction pattern from the periphery of the 3000 °C-treated fiber.

銅メッシュ上の単繊維の表面層からの制限視野電子線回折像を観察した。3000℃処理試料について観察された回折像をFig.5に示した。回折条件との関係から厳密な議論は難しいが、黒鉛層面の三次元積層を示す三次元回折線101, 112などが認められ、黒鉛化が進んでいることが知られる。また、002回折リングは非常に拡がりの狭いアーク状となっており、層面の配向が非常によいことが知られる。各試料についての観測から、002回折線アークの拡がりが処理温度の上昇とともに減少する傾向が認められた。

2.7 偏光顕微鏡観察

繊維を樹脂中に包埋し、その断面を研磨し、偏光下で観察した。2500℃以下で加熱処理した試料の断面はほぼ真円に近いのに対して、3000℃処理試料では、Fig.6にその一例を示したように、多くの繊維の断面は変形し、楕円形となっていた。しかも、断面全域にわたって黄色となっている。すなわち、黒鉛層面が石膏検板の x' 方向にはほぼ平行となっている。このような断面の変形は繊維内部での黒鉛層面の配向と密接に関連していると考えら

Fig. 6 Polarized light micrograph of the cross section of the 3000°C-treated fiber.

れる。2500℃以下の処理試料について、異方性を示す部分は、傾向として繊維断面の中心部に多く、これらの観察からは、繊維中心部の方が周辺部(表面層)よりも異方性構造の発達が良好である。言い換えれば、黒鉛結晶子の成長が著しいと言える。この観察結果は同種の試料についての以前の結果²⁾と一致している。

2.8 走査型電子顕微鏡観察

各試料を走査型電子顕微鏡下で観察した。結果の一部をFig.7に示した。繊維径はFig.7aにみられるように、かなり均一であり、また各単繊維の長さ方向の径の変動も小さい。繊維表面はFig.7bおよびcにみられるように、低温処理試料では平坦であったものが、高温処理試料では繊維軸に沿ったすじが認められるようになり、また破断面も高温処理試料で凹凸がはげしくなる。

3. 考 察

ここで試料としたメソフェースピッチ系炭素繊維は高い黒鉛化性を持つことが一つの特徴としてあげられている^{2,4)}。そのことは、本研究における3000℃処理試料についての各測定値からも結論づけられる。層面間隔 $\bar{d}_{002}$ が比較的低い値にまで減少している。そして、 $\bar{d}_{002}$ および $L_c(002)$ の値はBright and Singer⁴⁾がrandomな組織を持つ繊維について報告している値と一致している。最大横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ の値は+1.07%となり、この値はニードルコークス等の易黒鉛化性炭素の高処理物が示す値に比べればはるかに小さいが、いわゆる有機繊維の炭化・黒鉛化処理によって作られる炭素繊維類(たとえばPAN系など)が3000℃処理後も負の値を示すこと¹²⁾に比べれば、本繊維は正の値を示し、黒鉛化が進んでいると言える。ラマン強度比 R は0.15と低い値であり、黒鉛化が進んでいることを示し、ニードルコークス等の高温処理物が匹敵する値である。市販炭素繊維についての値¹³⁾に比べればかなり小さい値であって、磁気

Fig. 7 Scanning electron micrographs of the fibers.
a) 2500°C-treated, b) 900°C-treated, and c) 2500°C-treated.

抵抗からの結論と一致している。高分解能電子顕微鏡観察からも 3000℃ 処理試料が、非常によく整った大きな薄片状の黒鉛結晶から成っていることが知られた。暗視野像でのモアレ縞が均一な周期を示す範囲から推定される単結晶領域の大きさは数千 Å にまで及び、それより大きな結晶薄片がしわが寄った形をとっていると推定される。表面層での電子線回折図形でも、三次元回折線が明瞭に認められ、黒鉛化性が良好であることを示している。このように、いずれの測定手段からでも、いわゆる有機繊維から作られる炭素繊維よりも高い黒鉛化度を持つことが結論され、延伸処理を全くほどこすことなく、このように高い黒鉛化度が得られることが、このメソフェースピッチ系炭素繊維の特徴と言えよう。

高温延伸処理をほどこした PAN 系の繊維について約 10% の $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ が報告されている¹⁴⁾。これは本繊維より高い値であり、黒鉛化度において優れている。しかし、Bright and Singer⁴⁾ は同系の繊維について黒鉛化性が繊維断面の微細組織によって大きく左右されることを報告し、本繊維と同様の組織を持つと思われる random 組織のものについて、ほぼ本研究と同程度の値を得ているのに対して、radial 組織と呼ばれるものは 20% を越える値 (14 kG, 4.2 K) を報告しており、さらに高い黒鉛化度も期待できる。しかし、ベンゼンの熱分解によって作った気相成長炭素繊維ほどの高い黒鉛化度 ($(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ で 60% 以上¹⁵⁾) と完全性の高い黒鉛層面¹¹⁾ を実現することは困難と予想される。

加熱処理にともなう黒鉛化の進行は 2500~3000℃ で急激に起こることを X 線回折および磁気抵抗の測定結果が示している。2500℃ 以下では黒鉛層面が配向した易黒鉛化性炭素と類似した部分と、小さな層面が無秩序に集まり、殻を作って気孔の多い難黒鉛化性炭素と類似した部分とから成っていることが、高分解能電子顕微鏡観察から知られた。このような二種の成分の共存は、本研究における原試料である 900℃ 処理試料ですでに認められ、製造過程で生じているものと推定される。

コークス類の黒鉛化過程において、 $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ と R との間には或る一定の相関関係があることが示されている⁷⁾。しかし、ここで用いた試料においては、その相関性とは一致せず、 R 値に比べて $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ の値が非常に小さい。この原因は現段階では明らかでないが、コークス類の場合は層面が二次元的な拡がりを持ちうるのに対して、繊維の場合には繊維軸に沿った方向へは層面が充分伸びうるが、それと直角な方向には成長が制限されるか、少なくとも 10 μm 以下の曲率で曲がっていない限りならないことに起因しているものと考えられる。試料が繊維状の形を保つことの構造変化への制限が $\bar{d}_{002}$ と L_c

との関係でも認められる。多くのコークス類についての $\bar{d}_{002}$ と L_c との相関関係¹⁶⁾ に比較したとき、本試料についての $\bar{d}_{002}$ 値から予想される L_c に比べると観測値は大幅半分であり、本試料では結晶成長が制限をうけているか、大きな歪を含んでいるかであると思われる。

この繊維のもう一つの特徴は高い配向度である。このことも X 線回折、磁気抵抗の測定結果から結論しうる。特に、磁気抵抗から求めた異方性因子 A がほとんど 1 に近く、繊維軸方向とそれに垂直な方向の磁気抵抗の異方性は非常に強いことがわかる。また、配向関数の半価幅 $\varphi_{1/2}$ は高温延伸処理繊維とほぼ同じ値である。加熱処理温度の上昇とともに $\varphi_{1/2}$ は減少し、配向が温度とともに改良されることが分かる。磁気抵抗から求めた半価幅 $\varphi_{1/2}^m$ と X 線回折から求めた $\varphi_{1/2}^x$ とはその値が必ずしも一致しておらず、 $\varphi_{1/2}^m$ の方が $\varphi_{1/2}^x$ より大きい値を与えている。熱分解黒鉛についても同様の傾向が認められており¹⁷⁾、配向関数の表示とともども、各測定の精度、測定している物性の異いを考慮に入れて今後検討しなければならない問題である。

3000℃ 処理試料については、Fig. 1c に示したように、繊維断面内での異方性が認められた。このことは Fig. 6 の断面の形状と関連があると考えられる。低温ではほぼ均一であった断面内の結晶子の配列が、加熱処理温度の上昇とともに層面が成長し、しかも或る一方向に配向する傾向が現われてきたため、断面が楕円形に変形したと言えよう。延伸処理した PAN 系炭素繊維についても、繊維断面内での結晶子配向と断面の変形が、磁気抵抗の測定と走査型電子顕微鏡観察から認められている¹⁴⁾。また、断面の変形のない気相成長炭素繊維では 3000℃ 処理物でさえも T 配置での $(\Delta\rho/\rho)$ の角度依存性がほとんど認められない¹⁵⁾。

レーザーラマンスペクトルによる R 値は単繊維と粉末試料とでは異なった値を与え、構造に不均一性のあることを示している。そして、それは繊維の表面層が内部よりも高い黒鉛化度を持つことに起因することが明らかとなった。市販炭素繊維についての同様の測定も構造の不均一を示している¹³⁾。また、PAN 系炭素繊維についての電子顕微鏡観察から、約 1000~1500 Å の厚さの表面層が生成しており、それが内部よりも高い黒鉛化度を持つことが指摘されている¹⁸⁾。ただ、結晶子の配向に関しては表面層が内部より低い配向度を持っている。

偏光顕微鏡観察からも断面の組織に不均一があることが知られる。本繊維の顕微鏡組織を藤巻ら²⁾ はモザイク状組織と呼んでおり、Singer ら⁴⁾ の random に対応する組織である。偏光下で異方性を示すユニットがランダムに集合し、それがモザイク状に見えることにそれぞれ

の呼び名が由来していると思われる。異方性を示すモザイクの各ユニットの大きさが、中心部は表面層より大きく、組織の不均一性が観察される。この観察結果は、上記のレーザーラマンスペクトルや電子顕微鏡の結果とは矛盾するように見える。しかし、偏光顕微鏡で観察されるものは結晶子の集合体であって、レーザーラマンや電子顕微鏡で検出される原子的構造よりははるかに大きいスケールであることを考慮すれば、これらの二つの結論は別々に論じられるべきものであることがわかる。Bennett and Johnson¹⁸⁾の中心部で表面層よりも結晶子の配向が良いと言う結果と偏光顕微鏡の結果が対応するものであろう。

4. おわりに

メソフェースピッチ系炭素繊維の一種について、いくつかの研究手段を併用し、その構造について検討した。その結果、それが高い黒鉛化性と高い配向度、そして中心部と表面層での微細構造の違いなどを明らかにした。Bright and Singerの研究⁴⁾が主として電子物性を中心として行なわれているのに対して、本研究ではその微細構造に重点がおかれている。今後、この系の繊維について、Bright and Singerも指摘している、断面での組織の違いによる黒鉛化度や配向度の違いなどを詳細に検討してゆく必要があろう。また、これら特性値の相互関係を通して、繊維状であることのこれら特性値および微細構造への制約について検討することも重要と思われる。

引用文献

- 1) S. Otani, S. Watanabe, H. Ogino, K. Iijima and T. Koitabashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 3710 (1972)
- 2) 藤巻, 小玉, 坂口, 奥田, 大谷, 炭素, **1975** [No. 80] 3; 藤巻, 大谷, セラミックス, **11**, 612 (1976)
- 3) J. B. Barr, S. Chwastiak, R. Didchenko, I. C. Lewis, R. T. Lewis and L. S. Singer, *Appl. Polymer Symp.* **29**, 161 (1976); S. Chwastiak, J. B. Barr and R. Didchenko, *Carbon* **17**, 49 (1979)
- 4) A. A. Bright and L. S. Singer, *Carbon* **17**, 59 (1979); L. S. Singer, *Carbon* **16**, 409 (1978)
- 5) Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura and S. Yamada, *Carbon* **12**, 249 (1974)
- 6) たとえば, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Inagaki, T. Imamura and H. Honda, *Carbon* **13**, 540 (1975); M. Inagaki, A. Oberlin and T. Noda, 炭素 **1975** [No. 81] 68; M. Inagaki, J.-C. Rouillon, G. Füg and P. Delhaes, *Carbon* **15**, 181 (1977)
- 7) M. Nakamizo, H. Honda, M. Inagaki and Y. Hishiyama, *Carbon* **15**, 295 (1977)
- 8) A. Oberlin, *Carbon* **17**, 7 (1979)
- 9) A. Oberlin, G. Terriere and J. L. Boulmier, 炭素 **1975** [No. 80] 29; **1975** [No. 84] 16
- 10) A. Oberlin and G. Terriere, *J. Microscopie* **14**, 1 (1972)
- 11) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, *Carbon* **14**, 133 (1976); M. Endo, A. Oberlin and T. Koyama, *Jap. J. appl. Phys.* **16**, 1519 (1977)
- 12) D. Robson, F. Y. I. Assabghy and D. J. E. Ingram, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 1426 (1971)
- 13) F. Tuinstra, et al. *J. Composite Mat.* **4**, 492 (1970)
- 14) 菱山, 山田, 炭素, **1974** [No. 77] 55
- 15) 遠藤守信, 学位論文, 昭和 53, 名古屋大学, p. 93
- 16) 稲垣, 炭素, **1968** [No. 53] 57; 稲垣, 村瀬, 野田, 炭素, **1968** [No. 54] 80
- 17) 菱山幸宥, 学振資料, 117-118-C-3, (昭和 47)
- 18) S. C. Bennett and D. J. Johnson, *Carbon* **17**, 25 (1979)