

セラミックス系繊維強化複合材料の
物理特性に関する研究

芹澤 久



①
セラミックス系繊維強化複合材料の
物理特性に関する研究

指導教官 岸 輝雄 教授
榎 学 助教授

材料学専攻 47155 芹澤 久

1997 年 3 月
東京大学・学位論文

目次

第1章 序論	1
1.1. セラミックス系繊維強化複合材料	2
1.1.1. はじめに	2
1.1.2. 先進複合材料としてのセラミックス系繊維強化複合材料	2
1.1.3. セラミックス系繊維強化複合材料の開発	3
1.2. 複合材料の物理特性の測定法	6
1.2.1. 複合材料全体の弾性特性の測定法	6
1.2.2. 複合材料の各要素の弾性特性の測定法	6
1.3. 本研究の概要	7
第1章の参考文献	9
第2章 概論	11
2.1. 炭素繊維強化炭素(C/C)複合材料	12
2.1.1. 炭素繊維について	12
2.1.2. C/C複合材料について	15
2.1.3. C/C複合材料の製法について	17
2.2. SiC系繊維強化型複合材料	19
2.2.1. SiC系繊維について	19
2.2.2. SiC系繊維強化型複合材料について	22
2.3. 内部摩擦理論	23
2.3.1. はじめに	23
2.3.2. 内部摩擦の型について	23
2.3.3. 転位による内部摩擦	24
2.3.4. 転位の緩和に基づく内部摩擦	27
2.3.5. 疲労による内部摩擦変化	28
2.3.6. 温度依存性の理論	29
2.3.7. 複合材料の内部摩擦	30
第2章の参考文献	31

第3章 自動弾性率および内部摩擦測定装置

- 3.1. 緒言
- 3.2. 静電容量型弾性率および内部摩擦測定装置(MS-Fyme 型)
- 3.3. 測定原理
 - 3.3.1. 電気力学的変換法
 - 3.3.2. ヤング率の算出
 - 3.3.3. 内部摩擦の算出
- 3.4. 有限要素法による振動解析
 - 3.4.1. 解析モデルの構築
 - 3.4.2. 共振周波数の解析

第3章の参考文献

第4章 UD-C/C 複合材料の焼成温度依存性

- 4.1. 緒言
 - 4.1.1. 炭素材料の室温での各種特性の焼成温度依存性
 - 4.1.2. 炭素材料のヤング率の温度依存性
 - 4.1.3. 弾性の熱力学
- 4.2. 実験方法
 - 4.2.1. 供試材
 - 4.2.2. ヤング率の測定
 - 4.2.3. 微細構造解析
- 4.3. 実験結果
 - 4.3.1. 室温でのヤング率の焼成温度依存性
 - 4.3.2. ヤング率の温度依存性
 - 4.3.3. X 線回折による微細構造解析
 - 4.3.4. ラマン分光分析法による C/C 複合材料中の炭素繊維の黒鉛化度の解析
 - 4.3.5. TEM による繊維の微細構造観察
- 4.4. 考察
 - 4.4.1. ヤング率の温度依存性
 - 4.4.2. C/C 複合材料中の炭素繊維のラマンスペクトル
 - 4.4.3. 炭素繊維の微細構造安定性
- 4.5. 結論

第4章の参考文献

35

36

37

39

39

39

42

44

44

45

47

49

50

50

52

53

55

55

56

56

57

57

57

58

59

60

61

61

62

62

64

65

第5章 UD-C/C 複合材料の繊維の押込み試験

- 5.1. 緒言
 - 5.1.1. 複合材料の微小領域での力学特性評価
 - 5.1.2. 複合材料の繊維の Push-Out 試験
- 5.2. 実験方法
 - 5.2.1. 供試材
 - 5.2.2. 繊維の押込み試験
 - 5.2.3. 微細構造観察
- 5.3. Push-Out 試験時の溝幅の影響
 - 5.3.1. 実験結果
 - 5.3.2. 有限要素法による繊維の押込み試験の解析
 - 5.3.3. 押込み曲線の解析
 - 5.3.4. 繊維の押込み試験時の応力分布
- 5.4. 繊維の押込み試験時の繊維—マトリックス界面剥離の影響
 - 5.4.1. 実験結果
 - 5.4.2. FEM モデルの再構築
 - 5.4.3. FEM による押込み試験
- 5.5. 結論
 - 5.5.1. UD-C/C 複合材料の繊維の Push-Out 試験時の溝幅の影響
 - 5.5.2. 繊維の押込み試験時の繊維—マトリックス界面の影響

第5章の参考文献

第6章 UD-C/C 複合材料の繊維方位依存性

- 6.1. 緒言
 - 6.1.1. 繊維強化型複合材料の物理特性の繊維方位依存性
 - 6.1.2. 異方性理論
- 6.2. 実験方法
 - 6.2.1. 供試材
 - 6.2.2. ヤング率および内部摩擦の測定
- 6.3. 実験結果
 - 6.3.1. ヤング率の繊維方位依存性
 - 6.3.2. 内部摩擦の繊維方位依存性
- 6.4. 考察
 - 6.4.1. ヤング率の繊維方位依存性
 - 6.4.2. 内部摩擦の繊維方位依存性
- 6.5. 結論

第6章の参考文献

第7章 2D-C/C 複合材料の焼成温度および再含浸回数依存性	97
7.1. 緒言	98
7.1.1. 多方向繊維強化型 C/C 複合材料	98
7.1.2. C/C 複合材料の再含浸の影響	99
7.1.3. 積層材のヤング率の異方性理論	100
7.2. 実験方法	104
7.2.1. 供試材	104
7.2.2. ヤング率および内部摩擦の測定	105
7.2.3. 構造観察	105
7.3. 実験結果	106
7.3.1. 室温におけるヤング率	106
7.3.2. 再含浸による構造変化	106
7.3.3. ヤング率の温度依存性	107
7.3.4. 内部摩擦の温度依存性	109
7.4. 考察	111
7.4.1. 再含浸回数の変化による 2D-C/C 複合材料の室温でのヤング率の変化	111
7.4.2. UD-C/C 複合材料の室温におけるヤング率の焼成温度依存性	111
7.4.3. 2D-C/C 複合材料中の炭素繊維の室温におけるヤング率の推定	112
7.5. 結論	114
第7章の参考文献	115
第8章 C/C 複合材料の中性子照射効果	117
8.1. 緒言	118
8.1.1. C/C 複合材料の核融合炉への利用	118
8.1.2. 黒鉛の熱伝導性の中性子照射効果	119
8.1.3. 黒鉛の中性子照射による寸法変化	121
8.2. 実験方法	123
8.2.1. 供試材	123
8.2.2. 照射条件	123
8.2.3. 微細構造解析	124
8.3. 実験結果	125
8.3.1. X線回折による微細構造解析	125
8.3.2. TEMによる微細構造観察	126
8.4. 考察	128
8.4.1. 低照射量領域(2mdpa以下)	128
8.4.2. 高照射量領域(20mdpa以上)	128
8.5. 結論	131
第8章の参考文献	132

第9章 SiC系繊維強化型複合材料	133
9.1. 緒言	134
9.1.1. SiC系繊維強化型複合材料	134
9.1.2. SiC系繊維の耐熱性の向上	134
9.2. 実験方法	135
9.2.1. 供試材	135
9.2.2. ヤング率および内部摩擦の測定	136
9.3. 実験結果	137
9.3.1. Si-C-O 複合材料	137
9.3.2. Si-Ti-C-O 複合材料 type-sol	137
9.3.3. Si-Ti-C-O 複合材料 type-oxide	138
9.4. 考察	139
9.4.1. Si-C-O 複合材料の室温でのヤング率	139
9.4.2. Si-Ti-C-O 複合材料のヤング率と内部摩擦の温度依存性	139
9.4.3. 2D-SiC系繊維強化型複合材料の内部摩擦の温度依存性	140
9.5. 結論	142
第9章の参考文献	143
第10章 総括	145
謝辞	149

第1章

序 論

1.1. セラミックス系繊維強化複合材料

1.1.1. はじめに

それぞれの物質を素材として組みあわせて複合化したとき、われわれはこれを材料として有効に利用することができる。つまり、工業材料として用いることができるわけである。古くは複合とは、素材を混ぜあわせるといった単純なものであった。しかし近年の科学技術の進展にともない、材料の使用環境も宇宙空間や原子炉内などといった特殊なものとなり、材料に期待される要求は高強度・高弾性・高耐熱性といった大変厳しいものとなってきている。そこで、それらのさまざまなニーズに応えるための先進材料としての「複合材料」に対し期待が高まっている。

複合材料の定義として真に適切なものはないが、ここにおいては、次の三つの主要な点が挙げられる。

- 1) 物理的に異質で機械的に分類し得る二つ以上の材料からなる。
- 2) 最適特性が得られるように制御された方法により、一つの材料を他材の中に分散し得るように、個々の材料を混合することにより製造することができる。
- 3) 特性が個々の成分より優れており、またある特定の点においては個々の成分にない特性を有する可能性がある。

最後の点が複合材料に大きな期待をよせる主な理由である。

1.1.2. 先進複合材料としてのセラミックス系繊維強化複合材料

近代の複合材料は、1940年代、太平洋戦争の最中にアメリカにおいてガラス繊維強化プラスチック(GFRP)が開発され[1]、以降50数年を経た今日、すでに普遍的な材料として定着するに至った。この間、炭素繊維・炭化ケイ素繊維・アルミナ繊維など高性能強化繊維群が相次いで開発され、マトリックスであるプラスチック材の高性能化のみにとどまらず、金属材料・セラミックス材料との複合による、いわゆる先進複合材料の開発と実用化の段階を迎えた[2]。

これらの先進複合材料の開発により、GFRPでは達成できなかった高性能と高機能を有する材料の開発が行われてきた。そして、従来の材料ではとうてい不可能とされた特性および機能を発揮することによって、新しい分野への製品開発に貢献してきた。つまり先進複合材料は、先端技術を支える不可欠の材料としてめざましい進歩を遂げてきたのである。先進複合材料には、繊維強化型金属(Fiber Reinforced Metal: FRM)、セラミックス系繊維強化複合材料(Ceramic Fiber Reinforced Composites: CMC)などがある。図1.1.1.に各種先進複合材料の使用可能温度範囲を示す。

FRMは高強度・高弾性を有し、さらに高温強度にも優れているため、宇宙・航空機などの無重力状態での大型構造物の精度維持や極限環境下での使用が期待されている。しかしながらFRMはマトリックスが金属材料であり、耐用温度は金属の融点により決定されるため約千数百度である。一方、炭素繊維強化炭素複合材料(C/C複合

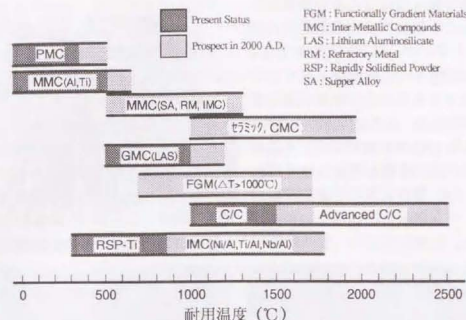


図 1.1.1. 先進複合材料の使用可能温度範囲(図1.3を参考)

材料)や炭化ケイ素系繊維強化型複合材料(SiC系繊維強化型複合材料)などのCMCは、FRMよりもその耐熱性・耐食性などの点で非常に優れている。そのため、将来のスペースプレーンや核融合炉などの極限環境下における先進複合材料としてはCMCの利用が最も期待されている。

1.1.3. セラミックス系繊維強化複合材料の開発

1.1.3.1. C/C 複合材料

C/C複合材料は、構成元素である炭素が常圧下では融解せず3447Kで昇華するという、耐熱材料として極めて高い潜在能力を持つ材料である。またC/C複合材料の基本構造である黒鉛構造は、図1.1.2.のような構造を有しており、黒鉛構造のa-b面(六角網面)方向の理論弾性率が1TPaであるため[4]、高弾性材料として有望である。さらにC/C複合材料は低 α (原子番号)材料であるため、プラズマへの影響が軽微であり、同時に低放射化材料であるため、核融合炉プラズマ対向壁材料としての優れた特徴も有している。

一方、C/C複合材料を構成している炭素繊維は、概略、図1.1.3.のような構造をしている。そして図1.1.3.の上下方向が繊維の軸方向に相当する構造であり、黒鉛の六

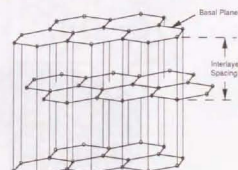


図 1.1.2. 黒鉛構造の概略図[5]

角網面が繊維軸方向に並んでいる構造である。さらに黒鉛構造の六角網面内の結合は sp^2 の非常に強い共有結合に対して、六角網面の積層方向の結合は π 結合と非常に弱い結合である。そのため炭素繊維自身の各種特性は、大きな異方性を持つ。長繊維強化型 C/C 複合材料では、その炭素繊維の異方性の影響が特に大きく表われるため、C/C 複合材料の基礎的理解のためには、一方向強化(UD)材での研究が必要である。しかしながら、実用材料と

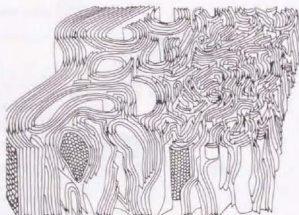


図 1.1.3. 炭素繊維の微細構造のモデル[6]

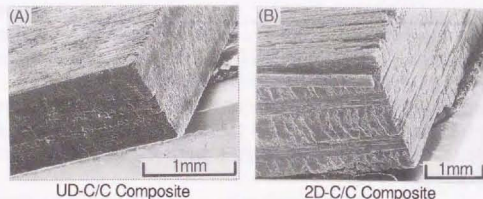


図 1.1.4. UD および 2D-C/C 複合材料の概観 SEM 写真

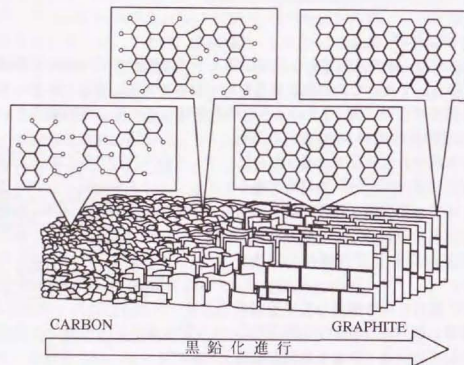


図 1.1.5. 黒鉛化進行の模式図(March-Griffiths モデル[7]を参考)

して用いる場合には、その大きな異方性が問題になるため、二方向以上の強化が必要となってくる。図 1.1.4. に UD 材、および実用材としての利用が期待されている、0/90 の積層による二方向強化(2D)材の概観 SEM 写真を示す。

さらに C/C 複合材料を含め炭素系材料は、フェノール樹脂やビッチなどの炭素の直鎖状の構造を持つ有機物を焼成して作成されるため、その最終炭化あるいは黒鉛化温度は、炭素系材料の諸特性に大きな影響をおよぼす。具体的には、焼成温度の上昇にともない黒鉛化が図 1.1.5. のように進行するため、焼成温度が高いほど、材料全体の異方性が大きくなるのである。そのため C/C 複合材料に関する研究では、最終焼成温度の影響を検討する必要がある。

1.1.3.2. SiC 系繊維強化型複合材料

SiC/SiC や SiC/SiO₂ などの SiC 系繊維強化型複合材料は C/C 複合材料と同様に、耐熱性・耐食性に優れている。しかも酸素存在下での耐熱性においては、C/C 複合材料では約 500℃ ぐらいから分解反応が生じるのに対して、最新の SiC 系繊維を用いて作成されたものでは、最大 1800℃ までの耐熱性を有している[8]。さらに SiC 系繊維は炭素繊維とは大きく異なり、その各種特性の異方性が小さいため、1800℃ までの温度領域においては C/C 複合材料よりも、期待されている材料である。しかしながら C/C 複合材料と比較すると、その開発は最近のものであり、まだ開発途上の材料として十分な理解が得られていないのが現状である。

1.2. 複合材料の物理特性の測定法

1.2.1. 複合材料全体の弾性特性の測定法

長繊維強化型複合材料の物理特性は、強化繊維の配向の影響を強く受け、大きな異方性を持つ。その異方性を解明するには、物理特性の一つである弾性率を信頼性のある測定方法により、定量的な測定を行わなければならない。一般的に行われている測定方法は①引張り試験法、②曲げ試験法、③超音波法などである。金属などの等方性に近い物質においては、上記方法でほぼ弾性率の変化はないが、複合材料ではその内部構造が複雑であるため、限られた小さな領域の測定では弾性率のばらつきが激しいため、ある程度大きさのある試料で平均化した弾性率を求める事が望ましい。このため新たな測定方法が望まれていたが、その方法として横振動法がクローズアップされてきた。この方法によると、複雑な構造材でも弾性率を比較的容易に測定することができる。また物体に振動を与えた場合、時間とともに振動減衰が生じ、固体内部に摩擦機構が存在する場合に発生する現象である、内部摩擦が同時に測定することができる[9]。内部摩擦は材料の欠陥に対して非常に敏感に反応するため、材料の欠陥の検出、粒界構造の解析などが行えるので、非破壊試験法としても有効である。

また複合材料の開発からみて極限下における、とりわけ高温化での弾性率およびその挙動の解析は急務である。しかし一般に使われている横振動装置は電磁型のものが多く、駆動と検出にマグネットが使われるため、真空中では測定領域は約 700K が限界であった[10]。しかし静電容量型横振動法を採用することにより、従来方法の欠点を改善し、1373K までの測定が可能となった[11]。そこで本研究では、複合材料全体の弾性特性の測定方法として、静電容量型横振動法を採用する。

1.2.2. 複合材料の各要素の弾性特性の測定法

長繊維強化型複合材料の基本構造は、繊維およびマトリックス、そしてその両者間の界面の三つの要素により成り立っている。複合材料全体の物理特性の理解のためには、各要素の物理特性を測定し、それらが複合材料全体におよぼす影響を分離する必要がある。FRM の場合には、複合材料全体から繊維だけを独立して抽出することが可能なため[12]、複合材料の各要素の物理特性の測定は比較的簡単である。しかしながらセラミックス系繊維強化型複合材料では、各要素を独立に抽出することがほとんど不可能なため、複合材料中の微小領域についての直接測定が必要である。

各要素の物理特性の測定法として、これまで数々の実験が行われてきたが[13-16]、C/C 複合材料や SiC 系繊維強化型複合材料のような、細系の強化繊維を用いた複合材料では、微小押込み試験法が最適な試験法の一つと考えられる。そこで本研究では、この微小押込み試験法を用い、同時に有限要素法を用いた解析を行うことで、複合材料中の各要素の弾性特性の解析を行う。特にセラミックス系繊維強化型複合材料では繊維の特性が大きく影響する[17]ので、繊維の特性を中心に解析を行う。

1.3. 本研究の概要

本研究では、まず第一に、セラミックス系繊維強化型複合材料である C/C 複合材料について、物理特性の一つである弾性特性と微細構造との相関を明らかにし、材料設計の概念に基づいて、複合材料全体の特性を最適化するような微細構造を提示することを目的としている。そして第二に、C/C 複合材料で得られた知見を基に、SiC 系繊維強化型複合材料全体の特性についても検討を行い、その最適な材料設計への指針を得ることを目的としている。本研究における研究手法の概念図を図 1.3.1 に示す。

概念図を具体的に説明すると、まず第一段階として C/C 複合材料の基礎的な弾性特性の理解のために、一方向強化(UD)C/C 複合材料を試料とする。そして、焼成温度を変化させることで微細構造を変化させた UD-C/C 複合材料全体の特性として、そのヤング率の温度依存性を調べる。また、UD-C/C 複合材料中の炭素繊維のみの黒鉛化度を顕微鏡ラマン分光分析法で調べ、ヤング率の温度依存性との相関を調べる。同時に微小押込み試験機を用いて、UD-C/C 複合材料中の繊維のみの押込み試験から、UD-C/C 複合材料中の炭素繊維のヤング率の推定を試みる。以上の結果に基づいて、UD-C/C 複合材料の最適な材料設計への指針を得ることを目指す。

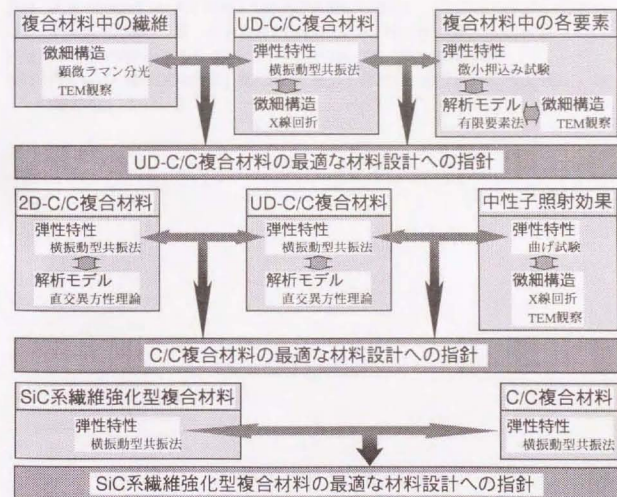


図 1.3.1. 本研究におけるセラミックス系繊維強化型複合材料の研究手法の概念図

次に第二段階として、実用的な利用が期待させる C/C 複合材料として、0/90 の積層による二方向強化(2D)C/C 複合材料の特性の理解を進める。まず UD 材と 2D 材の相関を確立することを目的として、UD 材の室温でのヤング率について繊維方位依存性を調べ、直交異方性理論による解析を試みる。そして 2D 材の室温でのヤング率を調べ、同じく直交異方性理論に基づいて、UD 材との相関についての検討を行う。さらに 2D 材のヤング率の温度依存性についても調べ、UD 材の結果との比較検討を行う。また中性子照射により、通常のプロセスでは得られない微細構造変化を生じさせ、UD 材および 2D 材の特性に与える影響を考察する。そして、UD 材と 2D 材の物理特性と微細構造との相関についての知見を広げるとともに、プラズマ対向材料としての評価を行う。以上の結果に基づいて、C/C 複合材料の最適な材料設計への指針を得ることを目指す。

最後に SiC 系繊維強化型複合材料のヤング率と内部摩擦の温度依存性を調べ、C/C 複合材料について得られる知見を基にして、本質的な違いを明らかにすることで、その特性の最適化への指針を得ることを目指す。

1.4. 第1章の参考文献

- [1] 森田幹郎, 金原 勲, 福田 博: 複合材料, (1988), p.4, (日刊工業新聞社).
- [2] 日本機械学会編: 先端複合材料, (1990), p.13, (技報堂出版).
- [3] Wolfgang G.J. Bunk: 第3回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1992), p.10
- [4] B. T. Kelly: Physics of Graphite, (1981), p.74, (Applied Science Publishers).
- [5] C. R. Thomas: Essentials of Carbon-Carbon Composites, (1993), p.4, (The Royal Society of Chemistry).
- [6] S. C. Bennett, D. J. Johnson and W. Johnson: J. Mater. Sci., 18 (1983), p.3337.
- [7] H. Marsh and J. Griffiths: Extended Abstracts, Intern. Symp. Carbon, (1982), p.81.
- [8] 市川 宏: 第6回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1995), p.219.
- [9] 例えば、五弓勇雄編: 金属工学実験, (1972), p.198, (丸善株式会社).
- [10] 馬場将好, 斎藤充弘, 都竹卓郎: 炭素, 106 (1981), p.106.
- [11] 芹澤 久: 修士論文, (1994), p.36, (東京大学).
- [12] 手塚英志: 学位論文, (1990), p.71, (東京大学).
- [13] P. Lawrence: J. Mater. Sci., 7 (1972), p.1.
- [14] D. B. Marshall: J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984), C-259.
- [15] 本田紘一, 香川 豊: 日本金属学会誌, 56, 11 (1992), p.1360.
- [16] D. B. Marshall and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985), p.225.
- [17] 例えば、D. Hull (宮入裕夫, 池上皓三, 金原 勲共訳): 複合材料入門, (1983), p.102, (培風館).

第2章

概 論

2.1 炭素繊維強化炭素(C/C)複合材料

2.1.1. 炭素繊維について

炭素繊維(CF)は、原料としてレーヨン、ポリアクリロニトリル(PAN)および石油または石炭系ピッチが用いられ、原料によってそれぞれ異なった性質を示す。しかしレーヨンを繊維は収率の低さなどに問題点があり、ほとんど生産されていない。

2.1.1.1. PAN系炭素繊維[1-5]

PAN系CFは、大阪工業技術試験所の進藤の発明(1960)に端を発して開発が進められ、1962年、日本カーボンにより「カーボロン」の名で工業化された。その後、1963年英国においてPAN系CFの緊張下加熱処理法が開発され、PAN系CFの性能は著しく向上し、1967年高性能品の市販が始まり、我が国でも、1971年東レおよび日本カーボンにおいて、PAN系高性能品の生産が開始された。

PAN系CFの製造工程を図2.1.1.に、また各工程における化学構造および物性的な変化を図2.1.2.に示す。耐炭化は、炭素化に先立って空気中200~300℃で処理される工程であり、主としてニトリル基の環化と酸化が進行し、プレカーサーは熱的に安定な耐炭性の繊維となる。耐炭化処理された繊維は不活性雰囲気下1000~1500℃で焼成・炭素化され、高強度タイプCFとなる。さらに2000℃以上の温度で焼成・黒鉛化することによって高弾性タイプのCFが製造される。

一般にCFは各種樹脂と組みあわせ複合材料として利用される場合が多いが、炭素化あるいは黒鉛化後の繊維は樹脂との接着性が不十分であり、これを改善するために表面処理が行われている。処理方法としては表面酸化が主流であり、気相法・薬液処理法・電解法などがある。また処理効果はESCA分析、コンボジット破断

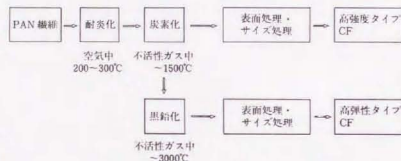


図2.1.1. PAN系CFの製造工程[6]

	PAN繊維	耐炭繊維	炭素繊維	黒鉛繊維
繊維構造				
密度(g/cc)	1.17	1.3~1.5	1.5~1.8	1.5~2.0
比抵抗(Ωcm)	>10 ¹²	10 ¹² ~10 ¹⁸	10 ⁻² ~10 ⁻³	7×10 ⁻⁴
吸湿性(%)	1~2	5~10	<0.1	<0.1
N/C	0.33	0.30~0.31	0.02~0.04	0
O/C	0	0.07~0.15	0.007	0

図2.1.2. CF製造工程での繊維構造・物性的変化[7]

面の電子顕微鏡観察、層間剪断強度測定などにより評価されている。さらにCFは加工工程での機械的作用や摩擦などで毛羽や糸切れを生じやすいので、通常その取扱性・加工性向上のため1%程度のエポキシ樹脂系のサイジング剤が付加されている。

PAN系CFの技術的発展は強度改良の歴史に象徴されるといわれるように、CFメーカーは競って強度向上に精力的な努力を傾注してきた。高強度タイプ(弾性率24×10³ kg/mm²)を例にすれば、開発当初、強度250kg/mm²(伸度1%)程度であったものが、現在、標準品で400kg/mm²、高伸度品では500kg/mm²(伸度2%)のレベルに達している。また次世代航空機一次構造材料の本命とされている中弾性率タイプ(弾性率30×10³ kg/mm²)では強度600kg/mm²(伸度2%)の製品が量産され、700kg/mm²以上の繊維も開発されている。一方、高弾性率化についても著しい進歩がなされてきた。PAN系はピッチ系と比べて黒鉛化が難しく、一般的には弾性率45×10³ kg/mm²程度が限界と考えられていた。しかしながら、最近では60×10³ kg/mm²を越える製品が製造されるようになっている。

なお、CFの理論強度あるいは到達可能な強度については種々議論があるが、CFのような脆性材料では繊維構造の不均一性や欠陥部の存在に基づく応力集中が強度に支配的な影響を与えるものと考えられている。高性能化の観点から考慮すべき繊維構造の因子と、これに影響を与える主たる工程条件を挙げると表2.1.1.のようであり、今後もさらに厳密な構造解析と工程条件の把握・制御により強度レベルの向上は可能と思われる。しかしながら、CFの強度向上は、当然、複合材料の引張強さ向上に結び付くものの、圧縮強さの向上には必ずしも寄与しないことが明らかになっている。今後、圧縮強さ特性に対するCFの断面形態、内部微細構造の影響について究明することも興味ある研究課題である。

表2.1.1. 繊維の構造の因子と工程条件[7]

構造因子	考慮すべき主たる工程条件
基本構造	配向度 結晶状態 均質性
構造欠陥	ボイド 不純物 異常構造 化学欠陥 クラック 露着
	・プレカーサー ・ポリマー組成、最適延伸 ・密着性、織造(デュール) ・露着防止 ・耐炭化工程 ・均質化(スキャノブ構造) ・強度、最適耐炭化度 ・炭素化工程 ・昇温速度、雰囲気 ・全工程のダストフリー化

2.1.1.2. ピッチ系炭素繊維

石油ピッチから作るものは、1960年に呉羽化学によって低弾性率繊維が、1965年頃に米国のユニオン・カーバイド社によって高弾性率繊維が開発された。以上の2種類の繊維は汎用繊維(GPCF)と高性能繊維(HPCF)に区別される。

(I) GPCF

粗原料を熱処理し、紡糸に適した粘性を示すようにある程度熱分解重合させて、蒸留、濾過、静置沈降、遠心分離、抽出などの手段で、平均分子量が400~800の多環芳香族化合物集合体に調整した光学的に等方性のピッチがGPCFの原料として用い

られる。原料の調整に水素化処理を行う場合もある。こうして得られた等方性ピッチを、遠心力を利用した溶融紡糸法により紡糸する。ここで得られたピッチ繊維は熱により再溶融するので、酸性性ガス雰囲気中 200~300℃で熱処理し不融化する。その後、不活性ガス雰囲気中で 1000~1500℃で炭化され、必要に応じて 2000℃以上の高温で黒鉛化される。このようにして得られた糸は原料として、利用目的に応じていろいろな製品形態に一次加工される。GPCF については、関連特許[8]から大略以上のような工程を経て製造されていると見られている。

GPCF は、光学的に等方性を示す等方性ピッチを原料として紡糸・不融化・焼成されるため組織が等方性である。機械的特性上は HPCF ほど高性能とは行かないものの、炭素としての性質と繊維としての性質を兼ね備え、軽量・高強度であり、摩擦磨耗特性・耐熱性・導電性・耐食性に優れている。GPCF は性能よりも価格性をより重視していることもあり、一般的には不連続繊維あるいは短繊維として生産されている。糸径は数ミクロンの細糸から数十ミクロンの太糸まで生産されている。GPCF の機械的特性は、大略、引張強さ 60~100kg/mm²、引張弾性率 3~6T/mm² のレベルである[6]。

(2) HPCF

現在、特に開発競争の激しい HPCF 製造プロセスの最大の特徴は、その原料であるピッチの調整方法にある。紡糸以降の工程は、細部において、各メーカー独特の工夫があるのは当然であるが、大略大同小異と見て差し支えない。HPCF の製造工程を図 2.1.3. に示す。粗原料は、芳香族性六員環構造をその分子内に多く持ったピッチであるが、これらを 300~500℃程度の温度で加熱すると、脱アルキル反応と同時に重縮合環化反応が進み、その分子量が增大する[9]。これらは平面分子であり、自由な運動が可能な状態では光学的に等方性を示す。さらに熱処理を進めると、その中に小

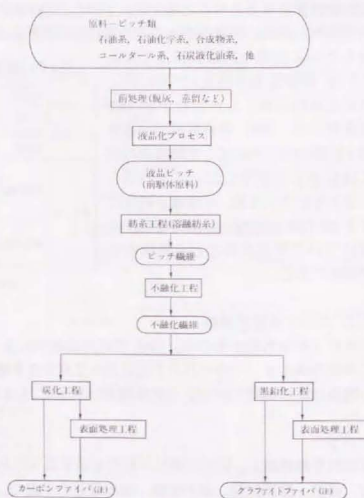


図 2.1.3. HPCF の製造工程[6]

球体が発生し次第に成長してくる。この球体は、多環芳香族平面分子である規則性をもって配列したもので、これを液晶(メソフェーズ)と呼んでいる。液晶ピッチは偏光顕微鏡で見ると、光学的に異方性であることから異方性ピッチとも称される。

HPCF の紡糸は、溶融状態にした液晶ピッチをマルチノズルから噴出させ、高ドラフトをかけて巻き取る溶融紡糸法で行われている。紡糸されたピッチ繊維は、このまま炭化のため昇温すると溶融するため、あらかじめ不融化する必要がある。不融化は、紡糸されたピッチ繊維の表面を酸化して高融点化すればよいので、基本的には酸化雰囲気中にピッチ繊維を放置しておけばよい。しかし、酸化反応も反応温度の低温領域では速度が遅く、ピッチの融点以下より不融化を行わなければならないため、不融化時間の短縮には、融点の上昇にともない反応温度を次第に上昇させる必要がある。生産効率を上げるためには、最もクリティカルとなる工程である。不融化は通常は気相で行われるが、かなりの発熱反応であるため、糸同士が融着したり熱収縮によって切断するのを防止するなど、いろいろ工夫が必要である。

不融化された繊維は次いで焼成炉に入り、不活性ガス雰囲気中で 900~1000℃で炭化、液晶ピッチの違いにより実際の黒鉛化温度には差があるが、2000℃以上で黒鉛化される。焼成炉を出た繊維はすでに商品といえるものであるが、さらに表面処理工程を経るのが普通である。表面処理の目的は、CF 表面に各種官能基を付与し、複合材として強化繊維を使用した場合、母材と強化繊維との接着性を向上し、複合材料特性を向上させることにある[6]。

HPCF は、光学的に異方性を示す液晶ピッチを原料として紡糸・不融化・焼成されるため組織が異方性である。原料がすでに結晶性の発達した液晶ピッチであること、紡糸時の剪断応力により液晶が軸方向に引きそろえられるため、結晶構造が極めて発達した、かつそれらが繊維軸方向に良好に配列した繊維である。このような繊維では黒鉛結晶構造が発達し、結晶面間隔が黒鉛単結晶の値に近づき、結晶厚みも数百オンゲストロームとかなり大きくなっている。PAN 系 CF あるいは等方性ピッチを原料とした GPCF では見られないものである。HPCF はその結晶構造の発達度合の高さ、およびそれらが繊維軸方法に良好に配向していることが大きな特徴であり、その特性もここに起因している。HPCF の機械的特性は、おおむね引張強さ 230~400kg/mm²、引張弾性率 40~90T/mm² のレベルである[10-19]。

2.1.2. C/C 複合材料について

炭素繊維を炭素で固めた材料は、高い強度と耐熱性を持つ複合材料として注目され、炭素/炭素複合材料(Carbon/Carbon composite)と呼ばれる。C/C 複合材料は、米国で炭素繊維の工業生産が開始されてからまもなく、1960 年代初頭から宇宙開発用の耐熱材料として研究開発が続けられ、ロケットノズル、スペースシャトルのノーズ、航空機のブレーキディスクなどの航空宇宙用材料として欠かせない材料となってきた。また、原子力用材料、一般産業用材料、医療用材料など各分野で使用されつつある[20]。国

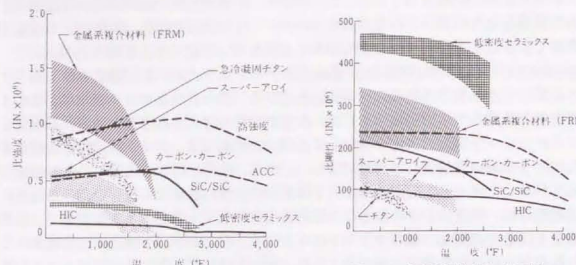


図 2.1.4. 各種耐熱材料の比強度の温度依存性[21]

内では 1970 年頃から基礎研究が行われ、本格的な開発は宇宙開発事業団が 1984 年に将来の宇宙往還機への適用を図るため、高強度・高弾性の耐熱構造材の取組開始以降である[6]。

図 2.1.4 と図 2.1.5 に各種耐熱材料の比強度、比剛性の温度依存性を示す。このように C/C 複合材料は、高温で使用する構造材料として、他の材料には見られない優れた特徴を有している。つまり、比強度、比剛性が大きく、耐熱性、耐衝撃性、耐食性、摩擦・制動特性、電気および熱伝導性に優れ、熱膨張係数が小さく、寸法安定性がある。約 1000°C 以上の高温での使用を考えた場合、C/C 複合材料は非常に優れていることが分かる[20]。

しかし残念なことに、C/C 複合材料は、本質的に酸素と反応しやすく、酸素雰囲気中 500°C 付近から酸化消耗を起こす。このため耐熱構造材として用いる場合は酸化防止を施す必要がある。図 2.1.6 に示すように表面に耐酸化性の耐熱コーティングを施したり、強化繊維の表面を被覆する。また、マトリックスに炭化物やホウ化物などの酸化抑制剤を添加する方法が採られる。コーティングとしては、スペースシャトル用 C/C に見られるように SiC 系が最も有用である。SiC は熱膨張率が小さいといえ、熱膨張率 ≈ 0 の C/C に比べると大きく、CVD 法等による SiC コーティング加工時、または高温での使用時に熱膨張差によりクラックが生ずる。従って、クラック

図 2.1.6. C/C 複合材料の酸化防止技術の基本的な概念[22]

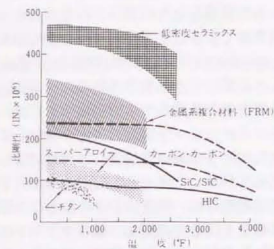


図 2.1.5. 各種耐熱材料の比剛性の温度依存性[21]

から酸化されるのを防止するため、 SiO_2 、 Al_2O_3 などのガラス質材料でシールを行う。また、母材 C/C との密着性を良くするために図 2.1.6 に示す C/C と SiC の組成を変化させた傾斜層を設けることが有効である[6]。

一方 C/C 複合材料の構造は、繊維配向により 1-D、2-D、3-D、n-D があるが、それぞれに長所、短所が在り、C/C の使用条件、製品仕様(形状、寸法)、性能要求、コストなどから選択される。1-D 材は、繊維配向方向は高強度であるが、繊維軸に直角方向は極めて弱い。3-D 材は、z 軸にも繊維が配向されているため層間剪断強さは、1-D、2-D 材に比べて大きくなるが、面方向の引張強さは、繊維含有率が下がる分だけ小さくなる。最も多用されると考えられる 2-D 材の長所と短所を表 2.1.2 に示す。

表 2.1.2. C/C 複合材料の長所と短所
(宇宙往還機、主構造を対象)[6]

長 所	短 所
・比強度、比剛性が高い。	・強度のバラツキが大きい。
・タリブが小さい。	・層間せん断強さが低い。
・耐熱性に優れている。	・塑性変形が少ない。
・2000°C 位までは室温より強度が高い。	・高温で酸化され易い(要コーティング)。
・耐熱衝撃性に優れる。	・電気絶縁性が劣る。
・寸法安定性が高い。	・電波透過性が劣る。
・熱膨張係数 ≈ 0 。	・非破壊検査法が未確立。
・電気、熱の伝導性に優れる。	・補修が困難。
・複雑な形状の成形が可能。	・衝撃損傷後強度が低い。
・耐食性、耐薬品性に優れる。	

2.1.3. C/C 複合材料の製法について

C/C 複合材料の製法は、マトリックス炭素をどのように炭素繊維の隙間に効果的に充填するかによって、大きく二つに分けられる。すなわち、一つはマトリックス炭素の前駆体を含浸させる方法であり、他の一つは化学蒸着法(Chemical Vapor Deposition: CVD 法)によって熱分解炭素を沈着させる方法である。図 2.1.7 に一般的な製造工程を示す。短繊維を用いる場合は、黒鉛材の場合と同じく、ビッチや樹脂類と混合した後、インジェクションモールドなどによって成形し得る。しかし、長繊維を用いる場合は種々の方法で織って成形物とした後、その繊維の隙間にビッチあるいは樹脂類を含浸させるか、CVD 法によらなければならない。

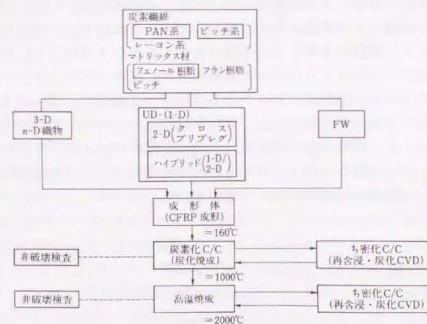


図 2.1.7. C/C 複合材料の代表的な製造工程[6]

含浸法の場合には、ピッチにしるフェノールなどの樹脂にしる、それぞれの炭素化収率が高くないために、高比重を上げるためには、含浸、炭素化の繰返しが必要である。たとえば、ピッチの炭素化収率はせいぜい55%であり、1回の含浸、炭素化処理では複合材の高密度が $1.2\sim 1.3\text{g/cm}^3$ にすぎない。そこで、含浸、炭素化を繰返すが、回数を重ねるたびに高密度の増加は小さくなり、高密度は含浸回数のおぼえ1/2乗に比例し、 $1.7\sim 1.8\text{g/cm}^3$ までしか上げることができない[23]。炭素化収率を上げるために、オートクレープ中で加圧下炭素化を行うこともなされている。この方法を用いると、常圧炭素化時の炭素収率43%(軟化点 53°C)を10MPaの加圧下炭素化で80%以上に上げることが可能となる[24]。なおピッチ炭をマトリックスとした場合、繊維束間でのピッチの流れならびに化学的な結合に起因して、流れ組織になり層間剪断強度が低下しやすい。そのため、黒鉛粉末等の添加による組織制御も有効である[25]。また、最近メソフェーズピッチを用いる研究も行われはじめ、揮発分が少なく成形も容易なため加圧成形後に 950°C で炭化処理して十分な強度と弾性率が得られている[26]。

熱硬化性樹脂もマトリックス炭素の前駆体として用いられる。用いられる樹脂は、主としてフェノール、エポキシ、フランであるが、炭素化収率の高いポリフェニレンやポリイミドも試みられている。熱硬化性樹脂を用いる場合、ピッチなどの熱可塑性樹脂に比べて成形が容易である利点があるが、一方では炭素化過程での収縮が非常に大きく、繊維の抜け出しや、マトリックスに亀裂が発生しやすい等の問題点がある[23]。

CVD法は炭化水素ガス(メタン、プロパン、ベンゼン等)を繊維間で熱分解させ炭素を沈積させる方法であり、ピッチ、樹脂の含浸法(impregnation)に対比して infiltrationとも呼ばれる。熱分解温度は $800\sim 2000^\circ\text{C}$ と高温であり、マトリックスの生成過程がすなわち炭素化工程である。この方法は繊維織物の形を変形させることなく複合材として得ることが利点である。なお、ピッチ含浸を何回か繰返した後、さらにCVD法によって密度の上昇と物性の改良を図ることが工業的にも行われている[27]。

最近、マトリックス成分を炭素繊維束に包含したプリフォームド・ヤーンが注目を集めている。微粒球状ピッチならびにコークス(粒径:数 μm 以下)を包含させた炭素繊維束をあらかじめ作成し、それを成形しホットプレスで賦形する方法である。このほかにも、繊維に自己焼結性コークスを電着させ、成形する方法も開発されている。どちらの方法も、日本で開発された技術であり、C/C複合材料作製上の欠点であった時間と費用の節約を目標にしている[28]。

2.2. SiC系繊維強化型複合材料

2.2.1. SiC系繊維について[29-33]

SiC系繊維は炭化ケイ素、すなわち炭素とケイ素からできている繊維である。この繊維の大先輩が炭素繊維である。SiC系繊維は外観が炭素繊維に良く似ているが、炭素繊維にはない優れた特性を持っている。高強度かつ軽量という特徴は炭素繊維と共通するものであるが、その優れた耐熱性はSiC特有のものである。高温大気中では、SiC系繊維が現在市販されているセラミックス繊維の中で最も優れた耐熱性を持っている。さらにこの繊維が先端材料として注目されているわけは、繊維強化型複合材料の強化繊維として、樹脂・金属・セラミックスのいずれとも適合性に優れ、その性質を飛躍的に向上させるからである。その点、炭素繊維は 500°C 以上の高温大気中では酸化して燃えてしまうため、炭素繊維強化型複合材料を高温で用いる場合には、耐酸化コーティングが必要不可欠であり、現状では、プラスチック基複合材料への適用が中心となっている。そのほか高弾性・耐薬品性の高さなども忘れてはならない特徴である。しかしながら、その一方で、SiC系繊維は約 1500°C からSiCの結晶成長が生じて、弾性・強度が急激に減少することが報告されており[34]、 2000°C 以上の高温では炭素繊維のみが、繊維強化型複合材料の強化繊維として期待されている。

SiC系繊維は大別すると2種類ある。一つはボロン繊維と同様に、メチルシランなどの有機化合物をCVDによりタングステンまたは炭素繊維に蒸着させた繊維である。この繊維径は $100\sim 200\mu\text{m}$ とかなり太くなっている。もう一つは東北大学の矢島教授によって発明された日本独自の繊維である。これは、ジメチルジクロロシランを重合し、ポリカルボシランとして溶融紡糸し、焼成して得られる高性能繊維で、日本カーボン社で工業化され「Nicalon」の名称で有名である。また「Nicalon」の場合、遊離カーボンを含むので、これを固定する目的でTiを添加した繊維「Tyranno」(宇部興産社)も開発されている。

2.2.1.1. Si-C-O 繊維(日本カーボン製: Nicalon)[30]

出発原料のジメチルジクロロシランを金属ナトリウムと反応させ脱塩素し、Si-Si骨格を持つポリジメチルシランを合成する。これを $450\sim 500^\circ\text{C}$ で加熱すると熱分解転位反応が起こり、ポリジメチルシランの側鎖のメチル基の一つがメチレン基として主鎖のSi-Si結合間に入り、Si-C結合を主鎖に持つポリカルボシランを生成する。このポリカルボシランがNicalonの前駆体物質であり、平均分子量 $1500\sim 2000$ の有機ケイ素重合体である。これを溶融紡糸法により繊維状にする。ポリカルボシランは分子量 $4\sim 5$ 万の高分子からなるナイロン、ポリエステルなどの合成繊維に比べ分子量が小さいため、細い糸に紡糸しにくく、その引張り強さは 500gf/mm^2 と極めて脆弱である。この脆弱な繊維からSiC連続長繊維を工業的に製造するためには、紡糸技術と繊維のハンドリング方法に独特な技術の開発が必要である。紡糸繊維は次の製造工程で繊維

同士の融着を防止するため、空気中約 200℃で熱酸化による不融化处理を行う。この処理によりポリカルボシランは橋かけ高分子化し融解しなくなる。次に不融化繊維を不活性ガス雰囲気中で 1200~1500℃に加熱焼成して、側鎖のメチル基と水素を脱離させると、骨格成分の SiC だけが残る。β-SiC 構造をもつ SiC 系繊維(Nicalon)が得られる。図 2.2.1 に Nicalon、および不融化处理として電子線照射を用い SiC 系繊維中の酸素量を減らすことで耐熱性を向上させた Hi-Nicalon[35]の製造手順を示す。

Nicalon は SiC の化学量論組成よりも過剰の炭素と酸素を含有しており、SiC_xO_y で表わされる非晶質構造である Si に比べ C が過剰なのは前駆体であるポリカルボシランの C が Si に比べ多いからである。Nicalon の X 線回折パターンでは、β-SiC の結晶面 (111), (220), (311) にそれぞれ対応する 2θ=35.6°, 60°, 70° の比較的低強度のピークが見られる。このことから β-SiC の結晶は発達しておらず、むしろアモルファスに近い状態であることが分かる。また超高压電子顕微鏡で調べると Nicalon は 20Å の超微粒子の集合体であり、この粒径は X 線回折ピークから算出された β-SiC の結晶子サイズと一致する。従って Nicalon は β-SiC が主成分であるが、非晶質な SiO₂ と遊離 C のナノオーダーの超微粒子がそれぞれ均一に分散し、緻密に結合した構造を持つ。

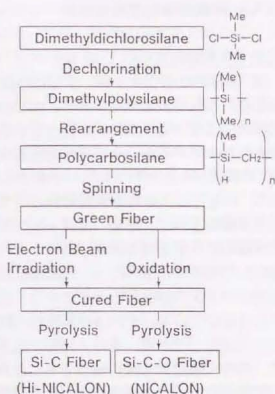


図 2.2.1. Nicalon および Hi-Nicalon の製造工程[36]

2.2.1.2. Si-Ti-C-O 繊維(宇部実産製: Tyranno)[31]

高強度、高耐熱性を持つ無機長繊維。Si-Ti-C-O 繊維は、ポリチタノカルボシランと呼ばれる有機金属重合体を溶融紡糸し、空気中 200℃以下で熱酸化による不融化处理をした後、不活性ガス中 1000~1500℃の温度で連続的に焼成して合成される。ポリチタノカルボシランはポリジメチルシランに少量のポリボロジフェニルシロキサンと適量の有機チタン化合物を添加して得られる。Si-Ti-C-O 繊維を合成するときの不融化处理は、その後の焼成工程での無機化の際に繊維の形状が損なわれないように、紡糸繊維を不融の状態にするために行われる。

有機金属重合体を前駆体物質として、溶融紡糸法に基づき合成される無機繊維の力学特性は、無機化のために行う焼成温度の影響を受けることはもちろんであるが、焼成工程の前に行う不融化处理にも大きく左右されることが分かっている。

ポリチタノカルボシランの紡糸繊維の空気中 200℃以下での不融化处理では、ポリチタノカルボシランの基本構造中に存在する Si-H 結合が大幅に減少し、それとともに Si-O 結合が増大することが赤外吸収スペクトルにより観察されている。このことから、ポリチタノカルボシラン紡糸繊維は、空気中酸化により Si-O-Si 結合からなる橋かけ構造を形成し、高分子量化すると考えられている。この不融化により導入された酸素の多くは、無機化後も繊維中に残存し、Si-Ti-C-O 繊維の各種性能に影響をおよぼすことが分かっている。図 2.2.2 に Tyranno 繊維の製造工程の概略図を示す。

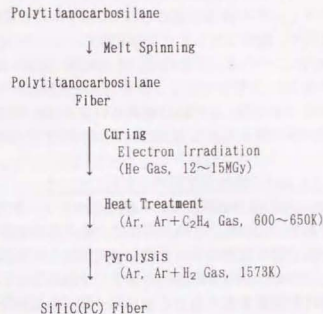


図 2.2.2. Tyranno 繊維の製造工程の概略図[37]

2.2.1.3. その他の最新の SiC 系繊維

上記に述べたこれらの SiC 系繊維は酸素を含み、かつ非晶質構造を呈している。非晶質構造を高温に保持すると、SiO₂ と CO の発生に伴って β-SiC へと結晶化する。このガス発生は繊維の構造を破壊するので、繊維の強度の著しい劣化をもたらす。このような熱分解が進行するのは、繊維中に酸素が含まれているためである。繊維の高温強度の向上を図るために、電子線照射による不融化を行い、低酸素あるいは酸素を含まない SiC 繊維の開発が行われている[35]。また、Nicalon 繊維の耐熱性を向上させた Hi-Nicalon の場合には、繊維を構成している Si と C の組成比を出来るだけ 1 に近づけた、新たな繊維(Hi-Nicalon Type S)の開発が研究されており[38]、更なる高性能化が図られている。表 2.2.1 に各種 SiC 系繊維の特性を示す。

表 2.2.1. 各種 SiC 系繊維の特性[35-38]

	C/Si Atomic Ratio	Oxygen Content (wt%)	Density (Mg/m ³)	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Max. Temp. for Appl. (°C)
Tyranno CG	1.3	13	2.4 - 2.6	3.0 - 3.5	180 - 190	1200
Nicalon CG	1.3	12	2.55	3.0	200	1200
Hi-Nicalon	1.56	< 1.0	2.75	3.0	280	1500
Nicalon Type-S	1.06	< 1.0	3.10	3.0	400 - 460	1600

一方、SiC系繊維の熱安定性を改善する方法として、繊維表面へのセラミックスコーティングの研究が進められている。Si-C-O繊維の耐熱性の改善と繊維表面の改質の目的で、繊維に対して化学気相反応(CVD)法(反応ガス: SiCl_4 , CH_4 および H_2)によるC、SiCのコーティングを行い、その形態・組成・結晶構造などが研究されている。また、CVD法によりコーティングを行ったNicalonの機械的性質と熱安定性についても調べられ、コーティングのC層あるいはC+SiC層は高温で有効な拡散のバリアになり、繊維の熱分解を阻止してNicalonの熱安定性を改善したと報告されている。

2.2.2. SiC系繊維強化型複合材料について

SiC/SiC複合材料はSiC系繊維とマトリックスSiCからできているオールSiCの材料である。C/C複合材料と同様に、その高比強度・高比弾性という優れた性質から航空宇宙分野やエネルギー分野で研究開発が行われている[39,40]。

SiCは代表的な非酸化物セラミックスであり、従来の酸化物セラミックスにはない優れた性能を有するところから、新しい高温構造材料および機能性材料として注目されている。SiCの用途としては、その優れた耐熱性・高温高強度・高硬度・高耐食性などを利用して、耐火レンガ・発熱体・保護管などの高温材料や研磨材としてすでに用いられている。将来的にはガスタービンやセラミックスエンジン部品などの耐熱・高強度構造材料として大きなマーケットが期待されている。特に1500℃までの温度領域では、酸素雰囲気中においても充分な耐熱性・高強度を有するため、大いに期待されている材料である。また、エネルギー分野においては照射環境下での利用が期待されており、C/C複合材料よりも照射による寸法安定性が非常に優れているために、次期核融合実験炉(ITER)[41]での利用が最も期待されている。さらに、その高硬度・耐磨耗性をいかしたメカニカルシール・ベアリング・軸受けなどへの利用も考えられている。

2.3. 内部摩擦理論

2.3.1. はじめに

自由振動している物体に、その振動を継続させるのに必要な外力を止めると、その振動は次第に減衰していく。この振動の減衰の要因としては、振動を支えている系や周囲の空気に振動のエネルギーが伝播して失われていく外部的要因と、振動エネルギーが諸々の機構によって、物体内部において熱エネルギーに転換され、エネルギー損失によって減衰する内部的要因がある。この内部的要因によって振動が減衰していく現象を内部摩擦(Internal Friction)という。

この内部摩擦は、物体の構造に敏感であり、不純物あるいは合金原子、点欠陥、転位などの格子欠陥ならびに相境界などの挙動と直接結びついており、これらについての知見が得られる。しかも、これらの知見を通じて工業材料の強さの問題、例えば弾性限、降伏、クリープ、疲労、脆性などを微細組織の立場から調べていく上で有力な手段である。またさらに、自動車材料、航空機材料などにおいては、疲労と関連して振動減衰のものが重要な意味を持ち、それらの設計とも関係がある。

2.3.2. 内部摩擦の型について

内部摩擦は①緩和、②共鳴吸収、③ヒステリシス、④散乱の四つの型に分類することができる。次にそれぞれについて述べる。

2.3.2.1. 緩和

結晶に応力を与えた場合、結晶の弾性に基づく歪の他に、ごく僅かであるが時間の遅れを持った歪すなわち緩和を生じる場合がある[42]。例えば、固溶原子の再配列に基づく歪[43,44]とか、結晶粒界の粘性に基づく歪[45-47]などが時間の遅れを持つ歪の例である。この過程が存在すると応力と変位に位相が生じ、それに基づいて内部摩擦が発生する。この型の内部摩擦は時間の遅れを持った歪の遅れ時間、すなわち緩和時間と、与えられる応力の周波数とによって変化する。

2.3.2.2. 共鳴吸収

結晶中における転位の共鳴のように、固体中に共鳴機構が存在する場合、この共鳴周波数の付近の周波数で測定すると内部摩擦の極大が認められる[48]。内部摩擦の温度依存性は低い。

2.3.2.3. ヒステリシス

結晶体に与える応力が大きくなると、応力の周波数に関らず応力-歪曲線において、Hookeの法則からのずれに基づいてループを描くようになる[48]。これは静的ヒステリシスとよばれ、周期的応力を与えた場合、周波数に関らずエネルギー損失を生じる。

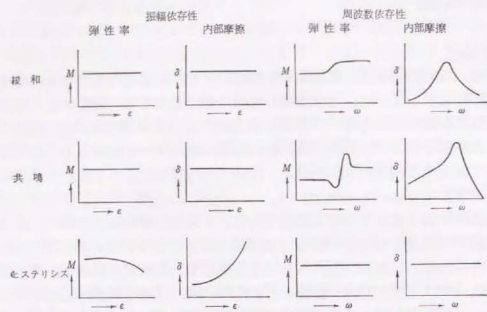


図 2.3.1. 緩和、共振ならびにヒステリシスの特性[50]

2.3.2.4. 散乱

結晶粒界、相境界で見られるように、結晶中を進む振動波が弾性率の異なる物質との境界に達すると、波の一部は反射散乱され他の部分は屈折して入射される。このため進行弾性波は損失を生じる[49]。弾性定数の異なる部分の断面積を A 、散乱断面積を Q_A とすると、 Q_A/A は内部摩擦に比例する量を与える。

図 2.3.1. に緩和・共振ならびにヒステリシスについて、振幅および周波数特性をまとめて示す。

2.3.3. 転位による内部摩擦

結晶中の振動減衰が転位に基づくことを最初に言い出したのは、Read[51]であるが、それ以後格子欠陥の研究に有力な手段として内部摩擦が登場してきた。しかし非常に内部構造に敏感に反応するため測定結果も変化に富んでおり、従って基本法則を見出すことが大変困難となっている。ましてや複合材料においては、非常に内部構造が結晶に比べ複雑なため、理論的に説明を行うことは大変な困難を極める。そこで、結晶についての比較的広範なデータを説明できる理論である Granato-Lücke の理論[48]を参考にしてみたい。

2.3.3.1. Granato-Lücke 理論の概要

振幅を変化させて内部摩擦を測定すると、転位を含む結晶の場合、ある値になるまでは振幅に無関係に一定の値をとるが、ある値を過ぎると急激に増加する。Granato-Lücke は、金属中の転位が外部の応力により弦のように振動すると考えた Koehler[52] や Nowick[53-55] の理論に基づき、以下のモデルに従って二つの現象について考察

した。

転位線は振動外力によって弦のように振動するが、不純物によって固着されたところは弦の固定点となる。図 2.3.2. は不純物によって何点かを固着された転位の状況を示したものである。(a) は応力

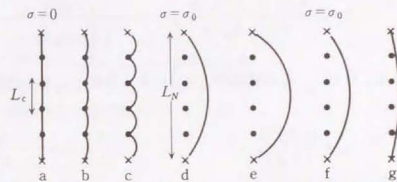


図 2.3.2. 不純物に固着された転位ループの離脱に伴う運動[48]

ゼロの瞬間で、転位線は直線状になっている。振動のサイクルにおいて、応力が一方に増加していくときを考えると、少し応力が増加すると転位線の弦は(b)のように一方に張り出す。さらに応力が増加しある臨界値になると、ピン止されていた状態から瞬間的な離脱が起きる(c→d)。さらに応力を増加させると、転位線の弦が大きく張り出す(e)。これは応力はほとんど増加しないのに、歪は著しく増加することを意味する。

以上のことから考えると振幅依存内部摩擦とは、応力が増加するとき起こる固着点からの離脱によるエネルギー損失であり、振幅非依存内部摩擦は、外力による運動が何等かの摩擦機構により妨げられることによるものであるといえる。つまり内部摩擦 Δ は振幅に依存しない部分 Δ_i と振幅に依存する部分 Δ_a との和で表わされる。

内部摩擦が増大しはじめる点は密着な意味でのミクロ降伏点を示しており、この点における応力は離脱応力(Break Away Stress)と呼ばれている。

2.3.3.2. 理論

(1) 振幅非依存内部摩擦(Δ_i)

多くの理論ではこの内部摩擦の原因を、図 2.3.2. の(a)～(c)の転位の運動の際の粘性に基づくエネルギー損失であるとしている。このとき転位を弦と見なすと、以下の運動方程式が考えられる

$$A \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} + B \cdot \frac{dy}{dt} + C \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} = b \cdot \sigma_0 \cdot \sin \alpha x \quad (2.3.1.)$$

y は転位線に沿った位置 x における直角方向の変位、 A は単位長さあたりの有効質量、 B は転位の摩擦力、 C は転位の線張力、 b はパーガーズベクトルの大きさ、 $\sigma_0 \cdot \sin \alpha x$ はすべり面における応力の成分を示す。

Granato, Lücke は l の長さの転位ループを転位密度 Λ だけ含む結晶について、振動におけるエネルギー損失を Koehler[52] と同様弦モデルに基づいて計算し、内部摩擦を以下のように示した。

$$\delta = \Omega \cdot \frac{8 \cdot G \cdot b^2 \cdot l^2 \cdot \Lambda \cdot B}{\pi^3 \cdot C \cdot \Lambda_0 \cdot A} \cdot \frac{\omega/\omega_0}{\left[1 - (\omega/\omega_0)^2\right]^2 + (\omega \cdot B/\omega_0^2 \cdot A^2)^2} \quad (2.3.2.)$$

である。ただし、 Ω は結晶の方位に関する係数、 ω_0 は l の長さの転位の共振周波数を示し、

$$\omega_0 = \frac{\pi}{l} \cdot \left(\frac{G}{A}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3.3.)$$

である。

このとき B の値が非常に小さいときは $\omega = \omega_0$ で内部摩擦の値は最大となるが、 B の値が大きくなると

$$\omega_m = \omega_0^2 \cdot \frac{A}{B} \quad (2.3.4.)$$

で表わせる、 $\omega = \omega_m$ のとき最大となる。

図 2.3.3 に $\frac{B}{A \cdot \omega_0}$ をパラメータとして

変化させた場合の減衰率の周波数依存性 (理論値) を示す。

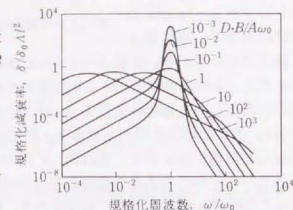


図 2.3.3. 減衰パラメータを変えた場合の減衰率の周波数曲線[48]

(2) 振幅依存内部摩擦 (Δ_H)

Cottrell Force によってピン止めされている転位は、外部応力が大きくなると、ピン止めから外れる。この現象を Break Away という。ピン止めから開放された転位線は図 2.3.4 のようになり、灰色で示した部分がヒステリシス損失になる。これが振幅依存内部摩擦で、次のように表わされる。

$$\Delta = \frac{\Delta W}{2 \cdot W} = \frac{\Delta W}{\sigma_0^2 / G}$$

σ_0 : 同周期的応力の最大振幅

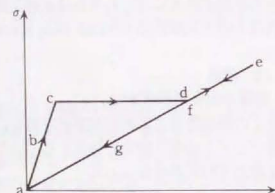
G : 剛性率

ΔW : ヒステリシスループの面積に相当

Granato, Lucke はさらに二つの仮定を求めた。

① 転位網節点間の長さ L_N が一定。

② 不純物でピン止めされた Dislocation segment の数が



(2.3.5.) 図 2.3.4. 図 2.3.2 の準動を応力-歪曲線で示した場合に生ずるヒステリシス[48]

$$N(l) \cdot dl = \frac{\Lambda}{L^2} \cdot \exp\left(-\frac{l}{L}\right) \cdot dl \quad (2.3.6.)$$

Λ : 転位密度

L : Dislocation segment の平均長さ

で表わされる分布をしている。

以上の二つの仮定より、振幅依存内部摩擦は

$$\Delta_H = \frac{\Omega \cdot \Lambda \cdot L_N^3}{\pi^2 \cdot L_C} \cdot \frac{k \cdot \eta \cdot a}{L_C \cdot \epsilon_0} \cdot \exp\left(-\frac{k \cdot \eta \cdot a}{L_C \cdot \epsilon_0}\right) \quad (2.3.7.)$$

Ω : 方向係数

η : Cottrell の原子直径の差を示すパラメータ

a : 原子間距離

k : ピン止めをはずすのに必要な応力

ϵ_0 : 最大歪振幅

L_C : 不純物間の平均距離

と表わされる。

以上が Granato-Lucke 理論であるが、これはモデルを簡素化したためにピン止している点欠陥が不動であるとしていること、転位の節点が不動だとしていることの仮定を用いているので、高温かつ低周波では成立しないときもあるので注意すべきである。

また Granato-Lucke の理論を修正した Rogers の理論[56]、同理論でかけている熱活性化過程を考慮に入れた Tuitonico の理論[57]、さらにこの他に転位のくぎづけに寄与している不純物原子と、くぎづけには関係しないが転位の運動する領域内に存在する不純物原子を考慮に入れた Friedel の理論[58]などがある。しかし、これらの諸理論はまだ広範囲の実験事実を説明するには至っていない。

2.3.4. 転位の緩相に基づく内部摩擦

ここでは、Bordoni ピーク[59,60]を Seeger の理論[61]により概要を示す。

結晶中の転位のポテンシャルエネルギーは原子間距離 a の周期関数になっている。このポテンシャルエネルギーは Peierls ポテンシャルという。細密充填の方向に横たわっている転位が直角方向の応力を受けて移動するとき、全長にわたって一度にポテンシャルエネルギーの山を越えるのではなく、熱動揺の結果作られた小さな折れ曲りを広げて行くならば小さい応力で動き得る (図 2.3.5.)。この折れ曲り是一对のキンク

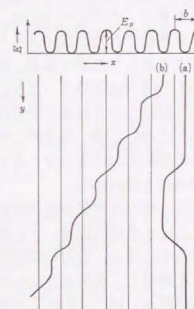


図 2.3.5. [50]

(a) Peierls ポテンシャルの谷に存在する転位のキンク対形成
(b) Peierls ポテンシャルを通る転位におけるキンク

と考えられる。応力がない場合このキंकは引力により消滅しようとする。Seeger は内部摩擦はこの転位の折れ曲りの形成に基づくものであると考えた。

キंक対の形成が次のようにアレニウスの式に従うとするとキंक対の密度を v は、

$$v = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{W}{k \cdot T}\right) \quad (2.3.8.)$$

と書ける。キंक対の活性化エネルギー W はキंक対のエネルギー W_k を含む式によって、以下のように表わす。

$$W_k = \frac{4 \cdot a}{\pi} \cdot \left(\frac{2 \cdot a \cdot b \cdot E_0 \cdot r_p^0}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3.9.)$$

r_p^0 : バイエルス応力 a : 原子間距離

b : バーガーズベクトル E_0 : 転位のエネルギー

従ってピークシフト法で活性化エネルギーを求めれば Peierls 応力の大きさを求めることができる。Peierls 応力は結晶中の転位の運動に対する格子の抵抗の大きさを表わす重要な量であり、内耗試験は非常に有用である。

2.3.5. 疲労による内部摩擦変化[62]

Bratina[63]による、一般の材料では疲労によって内部摩擦がどのように変化するかを示す。このモデルでは、内部摩擦変化は格子間原子と転位の相互作用によるものとして単純化されている。また、疲労研究における実際の内部摩擦値と一致しないところもあるが、それは一つには、内部摩擦の体積的な特性と比較したときの疲労クラックの局所化された性質によるものであり、また内部摩擦変化を疲労特性と単純に関連づけようとしたためである。疲労クラックの形成と内部摩擦(エネルギー散逸)の間の直接的な関連はありそうにないが、転位の動きに結びついた減衰の研究は、繰返し応力過程において働く基礎的な転位のメカニズムの解析におけるかなり有望なアプローチであると思われる。

繰返し応力に対する内部摩擦変化の、負荷応力による傾向の違いから様々な応力領域が考えられた。疲労の間観察される転位による減衰も、負荷応力レベルに依存すると思われる。図 2.3.6 は三つの応力レベル領域(a)低い、(b)中間、(c)高い、応力振幅に対するサイクル数の関数としての転位による減衰を概念的に示している。

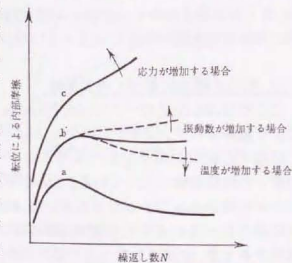


図 2.3.6. 転位による内部摩擦の繰返し数による変化[64]

(a) 低い応力レベルについて

今問題とする低い応力レベルは、降伏応力および疲労限以下だが好都合な条件のもとで限られた量においてのみ転位の Break Away または新しい転位の生成が可能で、転位のいくつかの動きを許すには十分高いとする。ここでは、例えば長い転位、または両方の端でピン止めされているループに比較してたった半分の応力しか要しない。表面で終わっているシングルエンドの転位のようないくつかの転位は、容易に Break Away することができる。それに、粒界や炭化物の析出のような高い局所応力の領域において、転位の限られた増殖が起こり得ることも考えられる。いくつかの適当に配向された結晶において、局所的なスケールにおける実際の降伏も可能だろう。さらに LiF の単結晶についての Keith と Gilman の実験によると、転位の増殖が起こらない静的応力でも、交互の方向へ適用する事によって増殖することが分かった。以上の議論から、必ずしも転位の増殖がなくても Break Away は起こり得る。それゆえ、この応力では減衰における初期上昇を与える転位の動きは可能であるが、一般的にその効果は小さく、それに対応した転位による減衰の増加やヤング率変化も小さいと考えることができる。また同時に起こる点欠陥のピン止め(bcc 金属においては主に格子間溶質原子による)、または増加した転位密度によるループの固着が広がることが考えられ、結果的には減衰における減少を生じる。

(b) 中間の応力レベル

中間の応力レベルにおいては、転位ループの生じる割合とその固着する割合が釣り合い、そのためカーブ b によって示されるように動的な平衡が結果的に生じる。

(c) 高い応力レベル

転位ループの発生割合が非常に大きいと考えられている、高い応力レベルにおいては、塑性疲労領域に対して、Mason によって提案されているモデルが適用できるだろう。この応力領域においてはループの発生割合が、ループの固着割合をはるかに越えるので、転位による減衰は上昇すると思われる。(カーブ c)

点欠陥による転位ループの固着は、その欠陥の格子間の拡散に関係しているので、観測される転位による減衰は時間や、周波数、応力、温度などの関数になるだろう。図 2.3.6 (点線)で示されるように、より高い周波数においてはループの発生が支配的になる傾向になり、転位による減衰の増加になるだろう。温度が増加したとき、欠陥の拡散による固着が促進され、その結果転位による減衰は減る。

2.3.6. 温度依存性の理論

Granato-Lucke のモデルで温度依存性を説明する場合には、ピン止している不純物濃度の変化として説明される[65]。

しかし低温では Peierls Potential が利いてくるので、それを考慮に入れるべきだとする理論もある。また高温では、ピン止め作用の温度変化による影響を考えて解析しようとする理論もある。いずれにしても、実際の温度依存性を説明するにはかなり程違いものがあり、今後の研究が待たれる。

2.3.7. 複合材料の内部摩擦

複合材料の内部摩擦に関する研究は、内部構造が結晶に比べ複雑なため、結晶の場合のような理論的な解析は非常に困難である。しかしながら近年、FRP(Fiber Reinforced Plastic)複合材料において、内部摩擦を用いた研究が行われはじめてきた。例えば、繊維の配向による内部摩擦変化に関する研究[66]や、繊維体積率と内部摩擦の相関に関する研究[67]など、幾つかの研究[68-70]が行われてきた。

しかし本研究で用いている C/C や SiC/SiC 複合材料では、FRP とは異なり、内部に多くの空孔を含んでいるため、理論的解析が困難であり、内部摩擦を用いた研究はわずかである[71]。本研究では、内部摩擦を用いた C/C および SiC 系繊維強化型複合材料の内部構造の解析を行っており、新たな研究への第一歩を踏み出した研究として、価値あるものと考えられる。

第2章の参考文献

- [1] 例えば大谷ら：炭素繊維，(1983)，(近代編集社)。
- [2] 森田：炭素繊維産業，(1984)，(近代編集社)。
- [3] 斎藤，小川：工業材料，33，No.8 (1985)，p.103。
- [4] 炭素繊維懇話会：炭素繊維の応用技術，(1986)。
- [5] 本田，小林：ハイテク炭素材料，(1987)，(工業調査会)。
- [6] 山田恵彦編：カーボン材料応用技術，(1992)，p.82，(日刊工業新聞社)。
- [7] 例えば小川：工業材料，37，No.1 (1989)，p.29。
- [8] 日本板硝子(株)：特公昭 58-57374。
- [9] 持田 勲，光来要三：炭素，116 (1984)，p.35。
- [10] 東燃：パンフレット。
- [11] 日本石油：パンフレット。
- [12] ベトカ：パンフレット。
- [13] 出光興産：パンフレット。
- [14] 大阪ガス：パンフレット。
- [15] 三菱化成：パンフレット。
- [16] 新日鐵：パンフレット。
- [17] Du Pont：パンフレット。
- [18] Amoco Performance Products：パンフレット。
- [19] 呉羽化学工業：パンフレット。
- [20] 本田英昌，小林和夫編：ハイテク炭素材料，(1987)，p.224，(工業調査会)。
- [21] 宇宙構造用材料の技術動向調査報告書(日機連 1，先端 11)：(1990)，p.88。
- [22] H. G. Maahs, C. W. Ohlhorst, D. M. Barrett, P. O. Ransone and J. W. Sawyer：Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 125 (1988)。
- [23] 安田栄一，田辺靖博：日本複合材料学会誌，16 (1990)，p.219。
- [24] E. Fitzer and B. Terwiesch：Carbon，11 (1973)，p.579。
- [25] E. Yasuda, Y. Tanabe, L. M. Manocha and S. Kimura：Carbon，26 (1988)，p.255。
- [26] E. Fitzer and A. Gkogkidis：Prep. Am. Soc. Div. Pet. Chem., 29 (1984)，p.506。
- [27] 稲垣道夫：炭素材料工学，(1985)，p.162，(日刊工業新聞社)。
- [28] 浜田賢一：修士論文，(1992)，p.110，(東京大学)。
- [29] 市川 宏：新素材，Vol.2，No.9 (1991)。
- [30] 下尾聰夫，陳 和民，岡村清人：J. Ceramic. Soc. Japan，100 [1] (1992)，p.48。
- [31] 石川敏弘，山村武民，岡村清人：J. Ceramic. Soc. Japan，100 [2] (1992)，p.182。
- [32] 稲垣秀哉，下尾聰夫，岡村清人，本城国明：J. Ceramic. Soc. Japan，100 [9] (1992)，p.1103。
- [33] 岡村清人：新素材，Vol.3，No.7 (1992)，p.51。

- [34] 例えば N. Hochet, M. H. Berger and A. R. Bunsell : Proc. 10th Intern. Conf. on Comp. Mater. (ICCM-10), VI (1995), p.323.
- [35] H. Ichikawa, M. Takeda, Y. Imai and T. Ishikawa : Proc. 3rd Japan Intern. SAMPE Symp., Vol.1 (1993), p.300.
- [36] 佐藤光彦, 久行輝美, 松森保男: 第5回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集. (1994), p.209.
- [37] 武田道夫, 市川 宏: 第5回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1994), p.201.
- [38] 市川 宏: 第6回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集. (1995), p.219.
- [39] M. Leparoux, L. Vandenbulcke, S. Goujard, C. Robin-Brosse and J. M. Domergue: Proc. ICCM-10, IV (1995), p.633.
- [40] M. M. Stackpoole, R. K. Bordia, C. H. Henager, Jr., C. F. Windisch and R. H. Jones : Proc. ICCM-10, IV (1995), p.735.
- [41] G. E. Youngblood, D. J. Senor and G. W. Hollenberg : Proc. ICCM-10, VI (1995), p.331.
- [42] C. Zener : Elasticity and Anelasticity of Metals, (1948).
- [43] W. A. Goerin : Master's Thesis, Yale Univ., (1956).
- [44] S. Pearson and L. Rotherham : J. Metals, 8(1956), p.894.
- [45] T. S. Ke : Phys. Rev., 71 (1947), p.533.
- [46] T. S. Ke : Phys. Rev., 72 (1947), p.41.
- [47] G. M. Leak : Proc. Phys. Soc., 78 (1961), p.1520.
- [48] A. Granato and K. Luche : J. Appl. Phys., 27 (1956), p.583.
- [49] W. P. Mason : Physical Acoustics and the Properties of Solids, (1958).
- [50] 日本金属学会編: 転位論, (1971), p.411, (丸善).
- [51] T. A. Read : Trans. Am. Inst. Minig Met. Engrs., 143 (1941), p.30.
- [52] J. S. Koehler : Imperfections in Neary Perfect Crystals, (1952), p.197.
- [53] A. S. Nowick : Progr. Metal Phys., 4 (1954).
- [54] A. S. Nowick : Phys. Rev., 80 (1950), p.249.
- [55] A. S. Nowick : J. Appl. Phys., 25 (1954), p.1129.
- [56] D. H. Rogers : J. Appl. Phys., 33 (1962), p.781.
- [57] L. J. Tuitonico, A. V. Granato and K. Lucke : J. Appl. Phys., 35 (1964), p.220.
- [58] J. Friedel : Report on Conf. at Teddington, (1963).
- [59] P. G. Bordoni : Nuovo Cim., 4 (1947).
- [60] P. G. Bordoni : J. Acoust. Soc. Amer., 26 (1954), p.495.
- [61] A. Seeger : Phil. Mag., 1 (1956), p.651.
- [62] 岩本知広: 卒業論文, (1990), p.31, (東京大学).
- [63] W. J. Bratina : Phys. Acoust., 3 (1966), p.268.

- [64] R. Cazaud, G. Pomey, P. Rabbe and Ch. Janssen (舟久保ら訳): 金属の疲れ, (1973), p.84, (丸善).
- [65] R. H. Chambers : Carnegie Inst. of Tech. Rep., AT(30-1) (1957), p.1193.
- [66] R. D. Adams and D. G. C. Bacon : J. Comp. Mater., 7 (1973), p.402.
- [67] R. D. Adams : Engineered Materials Handbook Vol.1 Composites., p.206, (ASM International).
- [68] D. J. Nelson and J. W. Hancock : J. Mater. Sci., 13 (1978), p.2429.
- [69] K. Shimizu : Proc. Japan-U.S. Conf. Comp. Mater., (1981), p.111.
- [70] H. Ishida and M. Labronici : Proc. 3rd Japan Intern. SAMPE Symposium, (1993), p.451.
- [71] H. Serizawa, A. Kohyama and S. Sato : Proc. 9th Intern. Conf. on Comp. Mater., Vol.2 (1993), p.524.

3.2. 静電容量型弾性率および内部摩擦測定装置(MS-Fyme 型)

一般の横振動法システムでは、電磁型のもがよく使われているが、これは駆動と検出にマグネットを用いるために測定可能温度が真空中では約 700K までが限界だった[11]。しかし静電容量型横振動方式を用い[12]、また保持台の材質および温度制御装置の改良により、1373K までの測定が可能となった[13]。そして従来方法では測定不可能であった素材の測定も行えるようになった。

この装置の仕様および従来の内部摩擦測定システムとの比較を表 3.2.1. に示す。表を見ると、この測定システムが、多くの素材に対応でき、試験片も適当なものを準備することが容易であることなど、非破壊実験の装置として優れた特性をもっていることが分かる。また、高温・高真空中での測定が可能であることから、航空宇宙および原子炉用材料として期待されている C/C および SiC 系繊維強化型複合材料の物理特性の測定には、最適な装置であるといえる。

表 3.2.1. 仕様比較[14]

項目	本実験装置(MS-Fyme 型) 横振動型	従来のシステム	
		横振動型	超音波型
測定温度領域	120K ~ 1373K	R.T. ~ 700K	R.T. ~ 1173K(max) (通常 ~ 573K)
試料形状	厚さ 0.5 ~ 3.0 mm 幅 4.0 ~ 10.0 mm 長さ 40.0 ~ 120.0 mm	10 x 2 x 130 mm	10mm ブロック
周波数	100Hz ~ 20kHz	~ 1kHz	1MHz ~ 100MHz
試料歪量	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	10^{-4}	$10^{-6} \sim 10^{-3}$
測定素材	セラミックス、複合材料 プラスチック、木材 薄膜、金属	金属	金属 セラミックス

またこの装置の全体の構成を図 3.2.1. に、測定部概略図を図 3.2.2.、図 3.2.3. に示す。



図 3.2.1. 静電容量型自動弾性率および内部摩擦測定装置

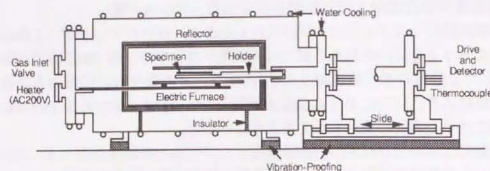


図 3.2.2. 測定部概略図[12]

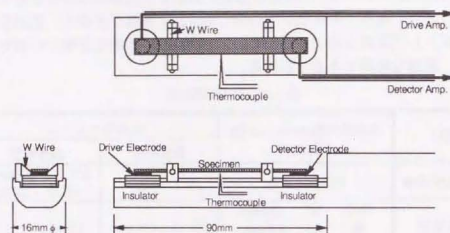


図 3.2.3. 試料保持台概略図[12]

3.3. 測定原理

3.3.1. 電気力学的変換法

本装置では静電方式を採用している。そして、この静電方式では電気力学的変換法を使用することにより、測定中の試料の微小振動量の検出が可能である。電気力学的変換法とは、電気的振動を機械的振動に、また機械的振動を電気的振動に変換する方法である。ここでは静電的方法を説明する。

静電的方法では検出には容量変換型歪計で感度の良いものが用いられ、この場合試料に静電的にかかる力 F には次の関係がある。

$$F \propto \frac{(E_0 + E)^2}{d^2} = \frac{E_0^2 + 2 \cdot E_0 \cdot E + E^2}{d^2} \quad (3.3.1)$$

ここで F は極間に働く力、 d は間隔、 E_0 は直流電圧、 E は交流電圧である。

$E_0 \gg E$ なる直流電圧 E_0 を E に重ねる場合には $2 \cdot E_0 \cdot E \gg E^2$ となり、 $2 \cdot E_0 \cdot E$ という強められた交流電圧に比例した力がかかることになる。 $E_0 \approx 0$ すなわち直流電圧のバイアスをかけない場合に E^2 だけが残ることになり、 $E = E_a \cdot e^{i\omega t}$ とすると $E^2 = E_a^2 \cdot e^{i2\omega t}$ となり、与えた周波数の 2 倍の周波数で励振することになる。また振幅検出には容量変化型歪計を用いる。

試料の動く距離を x 、電極面積を S 、容量を C で示すと

$$C = \frac{S}{4 \cdot \pi \cdot x} \quad (3.3.2)$$

$$\Delta C \approx \left(\frac{-S}{4 \cdot \pi \cdot x^2} \right) \cdot \Delta x \quad (3.3.3)$$

となり ΔC は Δx に比例する。従って、あらかじめ回路の特性を求めておけば振幅測定が可能である。

3.3.2. ヤング率の算出

図 3.3.1 に示すように長さ l 、断面積 S 、曲げ剛性 $E \cdot I$ 、密度 ρ の一様なはりの任意微小要素 dx が、その両断面においてモーメント M 、 $M + \frac{\partial M}{\partial x} \cdot dx$ 、剪断力 Q 、

$Q + \frac{\partial Q}{\partial x} \cdot dx$ および単位長さあたり $f(x, t)$ の強制外力を受けて y 方向、すなわち軸線と直角な方向に $u(x, t)$ だけ変位している。

はりの曲げによるたわみの方程式は材料力学の公式により

$$EI \cdot \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = -M(x, t) \quad (3.3.4)$$

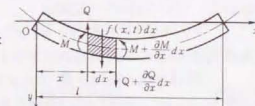


図 3.3.1. 曲げモーメントを受けるはりの微小要素[15]

であり、またモーメント M と剪断力 Q との間には

$$\frac{\partial M}{\partial x} = Q \quad (3.3.5)$$

という関係がある。微小要素 dx の y 方向の運動方程式は y の正の向きに作用する力を正とすれば、次の式が成り立つ。

$$\left(Q + \frac{\partial Q}{\partial x} \cdot dx \right) - Q + f(x, t) \cdot dx = \rho \cdot S \cdot dx \cdot \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (3.2.6)$$

整理すれば

$$\frac{\partial Q}{\partial x} + f(x, t) = \rho \cdot S \cdot \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (3.2.7)$$

となる。式(3.3.4), (3.3.5)を式(3.2.7)に代入して整理すれば、はりの曲げ振動の運動方程式は次の式で表わされる。

$$\rho \cdot S \cdot \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} + E \cdot I \cdot \frac{\partial^4 u(x, t)}{\partial x^4} = f(x, t) \quad (3.3.8)$$

はりの自由振動は式(3.3.8)で強制外力 $f(x, t) = 0$ とおいたときの解で表わされる。この方程式の解を x と t の二つの関数 $G(x)$ と $F(t)$ の積の形で仮定すれば

$$u(x, t) = G(x) \cdot F(t) \quad (3.3.9)$$

となる。

式(3.3.9)を式(3.3.8)に代入し

$$\frac{E \cdot I}{\rho \cdot S \cdot G(x)} \cdot \frac{d^4 G(x)}{dx^4} = - \frac{1}{F(t)} \cdot \frac{d^2 F(t)}{dt^2} = \omega^2 \quad (3.3.10)$$

を得る。ただし ω^2 は一定値である。

式(3.3.10)より次の二つの常微分方程式が得られる。

$$\frac{d^2 F(t)}{dt^2} + \omega^2 \cdot F(t) = 0 \quad (3.3.11)$$

$$\frac{d^4 G(x)}{dx^4} - \alpha^4 \cdot G(x) = 0 \quad (3.3.12)$$

式(3.3.12)において

$$\alpha^4 = \frac{\rho \cdot S}{E \cdot I} \cdot \omega^2 \quad (3.3.13)$$

とおいた。式(3.3.11)の一般解は

$$F(t) = C_1 \cdot \cos \omega t + C_2 \cdot \sin \omega t \quad (3.3.14)$$

であり式(3.3.12)の一般解は次式で表わされる。

$$G(x) = D_1 \cdot \sin \alpha x + D_2 \cdot \cos \alpha x + D_3 \cdot \sinh \alpha x + D_4 \cdot \cosh \alpha x \quad (3.3.15)$$

ここで $D_1 \sim D_4$ は、はりの四つの境界条件によって決まる定数である。

本実験装置の場合、両端自由の理論が適用できる。この場合は両端での曲げモーメントと剪断力が0となるので、次の四つの条件式が成り立つ。

$$\left[\frac{d^2 G(x)}{dx^2} \right]_{x=0} = 0 \quad (3.3.16)$$

$$\left[\frac{d^3 G(x)}{dx^3} \right]_{x=0} = 0 \quad (3.3.17)$$

$$\left[\frac{d^2 G(x)}{dx^2} \right]_{x=l} = 0 \quad (3.3.18)$$

$$\left[\frac{d^3 G(x)}{dx^3} \right]_{x=l} = 0 \quad (3.3.19)$$

式(3.3.15)を x に関して微分した式を式(3.3.16)~(3.3.17)に代入すると次式が得られる。

$$D_2 - D_4 = 0 \quad (3.3.20)$$

$$D_1 - D_3 = 0 \quad (3.3.21)$$

$$D_1 \cdot \sin \alpha l + D_2 \cdot \cos \alpha l - D_3 \cdot \sinh \alpha l - D_4 \cdot \cosh \alpha l = 0 \quad (3.3.22)$$

$$D_1 \cdot \cosh \alpha l - D_2 \cdot \sin \alpha l - D_3 \cdot \cosh \alpha l - D_4 \cdot \sinh \alpha l = 0 \quad (3.3.23)$$

$D_1 \sim D_4$ の中、少なくとも一つは0でない解を持つためには、 $D_1 \sim D_4$ の係数行列式が0でなければならない。

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ \sin \alpha l & \cos \alpha l & -\sinh \alpha l & -\cosh \alpha l \\ \cosh \alpha l & -\sin \alpha l & -\cosh \alpha l & -\sinh \alpha l \end{vmatrix} = 0 \quad (3.3.24)$$

式(3.3.24)を計算すると次の振動方程式が得られる。

$$\cos \alpha l \cdot \cosh \alpha l - 1 = 0 \quad (3.3.25)$$

式(3.3.25)は解析的には解けないので、数値計算あるいはグラフ(図 3.3.2)により求める。この式の根は、 $\alpha_1 l = 4.730$, $\alpha_3 l = 7.853$, $\alpha_5 l = 10.996, \dots$ と求められる。

よって、固有振動数 $f_n = \frac{\omega_n}{2 \cdot \pi}$ は式(3.3.13)より、次式によって表わされる。

$$f_n = \frac{(\alpha_n l)^2}{2 \cdot \pi \cdot l^2} \sqrt{\frac{E \cdot I}{\rho \cdot S}} \quad (3.3.26)$$

また、 n 次の固有振動数に対する基準関数 $G(x)$ は次式で表わされる。

$$G(x) = \frac{-\cos \alpha l + \cosh \alpha l}{\sin \alpha l - \sinh \alpha l} \cdot (\sin \alpha x + \sinh \alpha x) + (\cos \alpha x + \cosh \alpha x) \quad (3.3.27)$$

本実験装置では、 $n=1$ 次での固有振動により、ヤング率を測定しているの、試料の幅、厚さ、質量をそれぞれ b, w, m とすると

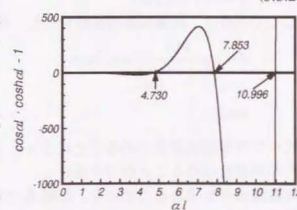


図 3.3.2. 振動数方程式のグラフ

$$S = l \cdot w \quad (3.3.28)$$

$$I = \frac{1}{12} \cdot w \cdot l^3 \quad (3.3.29)$$

$$Q = \frac{m}{l \cdot t \cdot w} \quad (3.3.30)$$

なので、長さ、質量およびヤング率の単位をそれぞれ mm, g, GPa とすると、式(3.3.26)より

$$E = 0.94645 \times 10^{-9} \cdot \left(\frac{l}{t}\right)^3 \cdot \left(\frac{m}{w}\right) \cdot f^2 \quad (3.3.31)$$

となる。つまり共振周波数 f より、式(3.3.31)にしたがってヤング率を測定した。

3.3.3 内部摩擦の算出

内部摩擦の測定、表現法には、自由振動の減衰から求める対数減衰率 δ および固有減衰能 ψ 、強制振動の共振曲線から求める Q^{-1} 、強制振動の位相遅れから求める損失係数 η および内部摩擦 Δ などがある。

本実験においては、自由振動減衰を用いて対数減衰率を求めることにより内部摩擦を測定した。

自由減衰振動中の系の運動方程式は、モーメントを M 、変位を x 、弾性および非弾性として働く力を F_s として、

$$M \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} = -F_s \quad (3.3.32)$$

となる。歪の応力に対する遅れを $\tan \phi$ としてこの式を解くと

$$x = \theta(t) \cdot \exp(i\omega t) \quad (3.3.33)$$

ここで $\theta(t)$ は、減衰振動の振幅である。対数減衰率を δ とすると

$$\delta = \frac{\theta(t)}{\theta(t + 2 \cdot \pi / \omega)} = \pi \cdot \tan \phi \quad (3.3.34)$$

$$\tan \phi = \frac{\delta}{\pi} \quad (3.3.35)$$

従って対数減衰率を求めることによって $\tan \phi$ 、すなわち物理的には同じ内容である内部摩擦を求めることができる。

対数減衰率を求めるために今、振幅 θ_n の状態から自由振動減衰により振幅 $\theta_m (< \theta_n)$ になるまでの波数 $n-m$ をカウントしたとすると(図 3.3.3.)、

$$\delta = \frac{1}{n-m} \cdot \ln \left(\frac{\theta_n}{\theta_m} \right) \quad (3.3.36)$$

従って

$$Q^{-1} = \tan \phi = \frac{1}{\pi \cdot (n-m)} \cdot \ln \left(\frac{\theta_n}{\theta_m} \right) \quad (3.3.37)$$

本実験装置においては、振幅が初期値の $e^{-\frac{1}{2}}$ 倍になるまでの波数をカウントしているので、

$$\frac{\theta_n}{\theta_m} = e^{\frac{1}{2}} \quad (3.3.38)$$

従って、

$$Q^{-1} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot (n-m)} \quad (3.3.39)$$

Q^{-1} : 内部摩擦値

$n-m$: カウント数(波数)

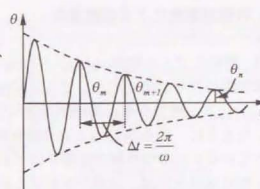


図 3.3.3. 自由振動減衰[16]

となる。本装置では式(3.3.39)にしたがって、内部摩擦を測定した。

3.4. 有限要素法による振動解析

3.4.1. 解析モデルの構築

本実験装置での測定において、共振状態での振動が1次の固有振動でなければ、式(3.3.31)によるヤング率の導出が間違っていることになる。本実験装置では図3.2.3で示したように、あらかじめ1次の固有振動状態で節にあたる部分(固定点)につり線をはっている。このつり線の影響を調べるため、有限要素法による振動解析を行った。なお解析ソフトには、非線形解析にも対応した市販のMARCを用いた。

まず図3.4.1のような解析モデルを構築した(ただし図3.4.1は1次の固有振動状態を示している)。つり線に相当する部分(解析では試料の厚さ方向に対して中心部分)を固定点として、共振周波数を算出した。有限要素法の解析では、要素の分割数の影響が解析解に与える影響が大きいため、第一段階として、材料に等方性黒鉛を設定して、式(3.3.31)による理論解との整合性を調べた。解析条件を表3.4.1に示す。

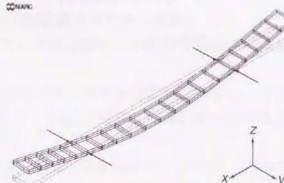


図 3.4.1. 有限要素法による解析モデル

表 3.4.1. 解析モデルの条件

モデルのサイズ	80(x) x 5(y) x 1(z) mm
物性値	ヤング率 10GPa ポアソン比 0.3 密度 1.71Mg/m ³
固定点	モデル端点を0として、x方向17.92および62.08、z方向0.5に相当する全ての点

ただしこの図で Division Number of x, y, z-Axis が具体的に示す値は、以下の通りである。

Division Number of x-Axis

モデル端点を0として、x方向0-17.92, 62.08-80.00間の分割数(ただしこの場合17.92-62.08間の分割数は Division Number of x-Axis の2倍で分割した)

Division Number of y, z-Axis

モデル端点を0として、y方向0-5、z方向0-1間の分割数

x方向に関しては Division Number of x-Axis = 20 以上で、理論解と良い一致が見られた。また y 方向に関しては2以上でほぼ一定に、z方向に関しては分割数の影響は見られなかった。これらの結果より、この解析モデルでは Division Number of x, y, x-Axis はそれぞれ、20, 5, 2で十分な解析が行えると考えられる。

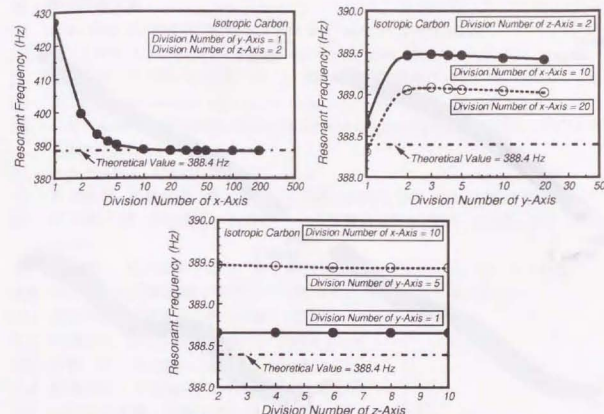


図 3.4.2. 要素分割数による解析モデルによる共振周波数の変化

3.4.2. 共振周波数の解析

上記の結果から、Division Number of x, y, z-Axis をそれぞれ 20, 5, 2 とし、表3.4.1の条件で共振周波数を有限要素法により解析した。得られた解析結果のうち、5次までの固有振動での周波数の結果を表3.4.2に、それぞれの固有振動の振動状態を図3.4.3に示す。

この中で1次の固有振動が理論解に必要な振動である。そこで、実際に試料が共振した場合に、これらの固有振動のうち1次だけが影響していることを確認する必要がある。そのため、モデルの端点に点応力を加えて、その後応力を0に戻したときに生じる振動を調べた。そしてこの解析において、考慮する固有振動数を1-3次まで変化させ、そのときの振動状態を調べ、実際に実験で得られている共振状態の波形との比較を行った。その結果を図3.4.4に示す。

実験結果では完全な正弦波のみが生じたときに共振状態として定義して測定を行っている。従って、2次以上の固有振動が生じた場合には、明らかに正弦波にはならないので、本研究での測定法が正しいことが明らかとなった。また、この解析では等方材で解析を行ったが、一方強化型複合材料を考慮して解析を行った場合でも、1-3次までの振動状態については、同様の結果が得られた。

表 3.4.2. 有限要素法より求めた共振周波数

1次の固有振動	389.1 Hz
2次の固有振動	733.1 Hz
3次の固有振動	1260 Hz
4次の固有振動	2867 Hz
5次の固有振動	5193 Hz

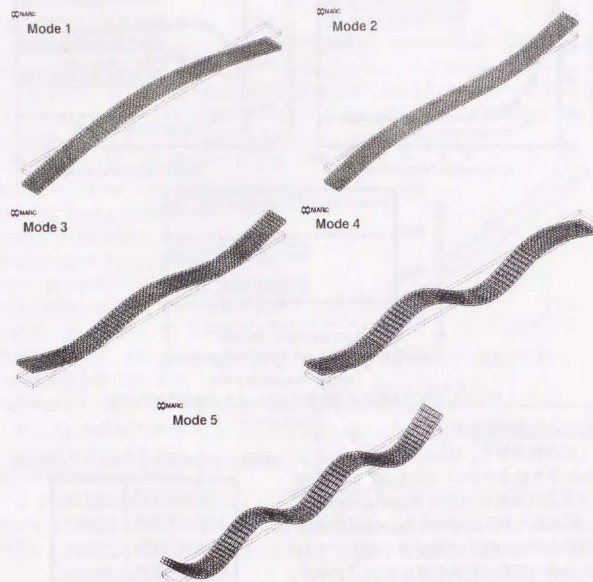


図 3.4.3. 共振周波数での振動状態

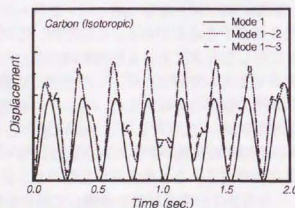


図 3.4.4. 固有振動数を1~3次まで考慮したときの振動状態

第3章の参考文献

- [1] C. P. Beets, Jr. And G. W. Budd : Rev. Sci. Instr., 54 (1983), p.1222.
- [2] G. J. Curtis, J. M. Milne and W. N. Reynolds : Nature, 220 (1986), p.1024.
- [3] 温品恭彦, 松井醇一, 伊藤 基 : 日本複合材料学会誌, Vol.15, No.5 (1986), p.210.
- [4] W. H. M. Van Dreumel and J. L. M. Kamp : J. Comp. Mater., 11 (1977), p.461.
- [5] D. P. Garber : Tensile Stress-Strain Behavior of Graphite/Epoxy Laminates, 3592 (1982), (NASA Contractor Report).
- [6] P. A. Lagace : AIAA J., 23 (1985), p.63.
- [7] 石川隆司, 松嶋正道, 林 洋一 : 日本複合材料学会誌, Vol.12, No.1 (1986), p.8.
- [8] 前川善一郎, 浜田泰以, 石橋壮一 : 日本複合材料学会誌, Vol.17, No.3 (1991), p.108.
- [9] 浜田賢一, 佐東信司, 香山 晃 : 第20回炭素材料学会年会, (1993), P.112.
- [10] 例えば, 五弓勇雄編 : 金属工学実験, (1972), p.198, (丸善株式会社).
- [11] 馬場将好, 斎藤充弘, 都竹卓郎 : 炭素, 106 (1981), p.106.
- [12] 佐東信司, 香山 晃 : 炭素, 154 (1992), p.213.
- [13] 芹澤 久 : 修士論文, (1994), p.36, (東京大学).
- [14] 飯島哲史 : 卒業論文, (1991), p.40, (東京大学).
- [15] 山田伸志監修 : 振動工学入門, (1984), p.101, (パワー社).
- [16] 井形直弘 : 材料強度学, (1983), p.74, (培風館).

第4章

UD-C/C 複合材料の焼成温度依存性

4.1. 緒言

4.1.1. 炭素材料の室温での各種特性の焼成温度依存性

C/C 複合材料を含め炭素材料は、フェノール樹脂や液晶ピッチなどの有機高分子体を焼成して、炭素化さらには黒鉛化することによって製造される場合が多い。その際、最終焼成温度 (HTT) により炭素あるいは黒鉛の微細構造は d_{002} を含め大きく変化する。例えば炭素繊維では図 4.1.1. に示すように、加熱処理温度つまり HTT の違いにより、 d_{002} が大きく変化する。特に 2000°C 前後で大きく変化する結果となっている。そして微細構造の変化にともない弾性率や強度などの機械的性質だけでなく、電気抵抗などの物理特性も変化する事が知られている (図 4.1.2., 図 4.1.3.)。

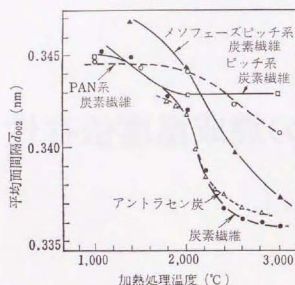
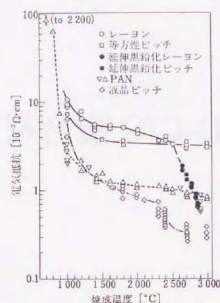
図 4.1.1. 各種炭素繊維についての面間隔 d_{002} の加熱処理温度依存性 [1]

図 4.1.2. 炭素繊維の焼成温度と電気抵抗 [2]

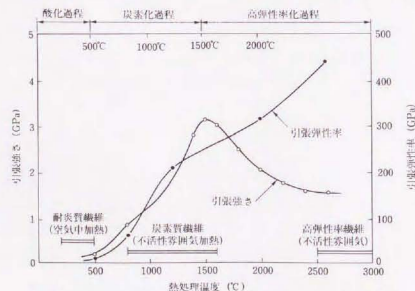


図 4.1.3. PAN 系炭素繊維の引張特性と熱処理温度 [3]

このような力学特性および物理特性の変化は C/C 複合材料についても同様に知られる。ヤング率については引張り・曲げ試験での結果では炭素繊維の結果と同様に、約 2500°C までは HTT の上昇とともに増加する結果が得られている。しかしその後は、ほぼ一定あるいはわずかに減少する結果が報告されている [4,5]。一方、引張り・曲げ強度特性は、炭素繊維の特性とは大きく異なり、ヤング率と同様な傾向で HTT の上昇とともに約 2500°C までは上昇し、その後はわずかに減少する [5-7]。強度特性の中で圧縮強度特性に関する研究は、測定が困難であることと、測定法の標準化・規格化がなされていないことにより、十分なデータが得られるに至っていないのが現状である。

最近の報告例を、引張り弾性率・強度の結果とあわせて図 4.1.4. に示す。ここで使用された試料は 0/90° の二方向強化 (2D) ピッチ系 C/C 複合材料である。HTT が 2100°C から 3000°C まで圧縮弾性率は連続的に増加するが、強度は逆に連続的に低下する結果となっている。これは黒鉛結晶子の成長と配向性に起因するものである [8]。

同様に黒鉛結晶子の影響を受ける特性に剪断強度がある。図 4.1.5. に熱硬化性樹脂を前駆体とした一方向強化 (UD) C/C 複合材料の剪断強度の HTT 依存性の結果を示す。HTT の上昇にともない、剪断強度が低下する結果となっている。ここで UD-C/C 複合材料の剪断強度は 20~30MPa であるが、2D-C/C 複合材料の剪断強度は層間剪断強度に相当し、10MPa 以下で比較的小さい。特に次世代金属・複合材料開発における目標値を目安にして、引張り弾性率・強度、曲げ強度、圧縮強度そして層間剪断強度の現状の一例を図 4.1.6. に示す。層間剪断強度が大きく目標値より小さいことが分かる。層間剪断強度が低い原因は、繊維軸の垂直方向と平行な方向での熱的性質の不一致に因るものと考えられ、問題の改善にはマトリックスの微細構造の制御が特に重要であると考えられている。

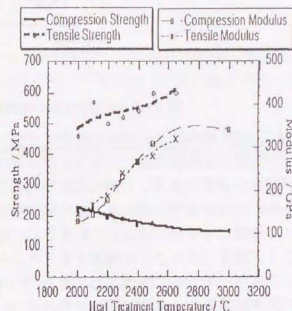


図 4.1.4. 各種の HTT における UD-C/C 複合材料の弾性特性と強度 [9]

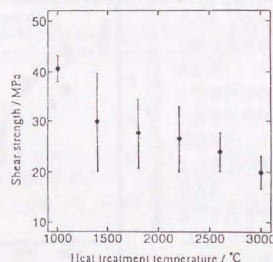


図 4.1.5. UD-C/C 複合材料の剪断強度の HTT 依存性 [10]

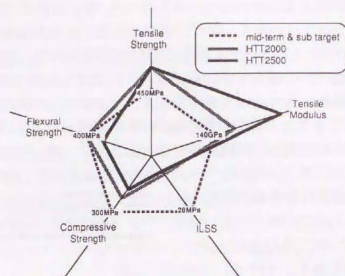


図 4.1.6 C/C 複合材料の強度に関する目標総合特性と現状[5]

4.1.2. 炭素材料のヤング率の温度依存性

C/C 複合材料は高温での使用が期待されることから、高温での機械特性の測定および評価が必要である。しかし高温での測定では試験片形状の影響を受けやすく、試験条件の設定が非常に難しく、かつ試験装置に多くの限界が存在しており、データベースの構築は不十分である。これまで C/C 複合材料を含め、炭素材料のヤング率については、温度上昇とともに増加すると考えられており、ヤング率の増加についてはモロゾフスキーモデルで説明されてきた(図 4.1.7.右図)。しかし、C/C 複合材料に用いられる炭素繊維のヤング率の温度依存性については、反対に温度上昇にともない減少する結果も得られており(図 4.1.7.左図)、C/C 複合材料の温度依存性について、明確な理解は得られていなかった。そして筆者らの研究により、UD-C/C 複合材料のヤング率の温度依存性が、炭素繊維の黒鉛化度により、正・負の依存性を示すことが分かった[4]。また、4 点曲げ試験による各種 C/C 複合材料の

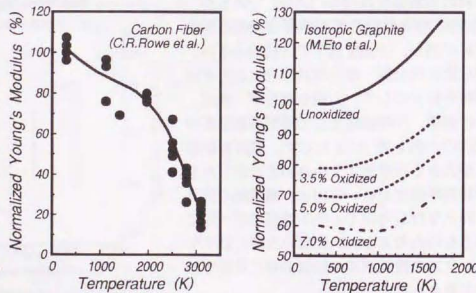


図 4.1.7. 各種炭素材料のヤング率の温度依存性[13,14]

ヤング率の温度依存性を調べた結果、負の温度依存性が得られ、この温度依存性が主として、炭素繊維のヤング率の温度依存性を示していることを表わした報告がなされている[11]。さらに、ピッチ系炭素繊維を用いた 0/90° の C/C 複合材料について、HTT を変化した試料を作製し、引張り試験を行った結果でも同様の結果が得られている[12]。しかし、この炭素繊維の黒鉛化度についての定量的な評価は行われていない。

以上のような観点から本研究では、UD-C/C 複合材料の熱履歴過程によるヤング率の推移を定量的に把握し、微細構造との相関を解明するため、炭素繊維および複合材料の HTT を変化した UD-C/C 複合材料について、ヤング率の温度依存性を調べた。

4.1.3. 弾性の熱力学[15]

弾性体が外界と熱力学的平衡状態を保ちつつ弾性変形する場合、すなわち等温可逆的な変形を考える。単位体積あたりの内部エネルギー U の増加 δU は、熱力学第一法則より、

$$\delta U = \delta Q + \sigma \cdot \delta \epsilon \quad (4.1.1)$$

で与えられる。 Q は熱量、 σ は応力、 $\delta \epsilon$ は歪の増加分である。単位体積あたりのエントロピーの増加 δS は、熱力学第二法則より可逆変化では、

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.1.2)$$

である。式(4.1.1)、(4.1.2)より、

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon} \right)_T - T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right)_T \quad (4.1.3)$$

によって応力が与えられる。第 1 項は、歪によって物体中に蓄えられる内部エネルギーの増加に基づく応力、第 2 項は、歪によってエントロピーが減少するために生じる応力である。

高分子の材料では、一般に歪み一定の場合、ある温度(この温度をガラス転移点という)以上では $\sigma = c \cdot T$ (c は ϵ によって決まる定数)の関係が成立する。従って、式(4.1.3)において

$$\sigma = -T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon} \right)_T = 0 \quad (4.1.4)$$

となる。このような弾性をエントロピー弾性(またはゴム弾性)という。このときの単位体積中のエントロピー S は、この体積中の n 個の要素のエントロピーの総和として求められ、要素が三次元的に広がっていること考慮して、歪 ϵ との関数関係を求め、式(4.1.4)に代入すると、

$$\sigma = \beta \cdot n \cdot k \cdot T \cdot \left[(1 + \epsilon) - \frac{1}{(1 + \epsilon)^2} \right] \quad (4.1.5)$$

となる。微小歪に対するヤング率 $E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_T$ は、式(4.1.5)より、

$$E = 3 \cdot \beta \cdot n \cdot k \cdot T \quad (4.1.6)$$

となり、 $3 \cdot \beta \cdot n \cdot T > 0$ より、温度に比例することになる。

一方金属等の結晶固体では、変形は原子間や分子間の距離や結合主角の変化によって生じるので、等温変形では内部エネルギーが主に変化し、

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} \right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_T = 0 \quad (4.1.7)$$

となる。これをエネルギー弾性と呼ぶ。このときのヤング率 E は、

$$E \propto \frac{d\sigma}{da} \propto \frac{d^2U}{da^2} \quad (4.1.8)$$

となる。 a は原子間距離である。 a は熱膨張により増加するので、ヤング率 E は温度上昇とともに低下することになる。これはエントロピー弾性とは好対照な挙動を示すといえる。

4.2. 実験方法

4.2.1. 供試材

供試材の強化繊維には同一のブレカーサーから 2473K と 2773K で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維(以後 F2473 と F2773 と称する)を用い、マトリックス前駆体には体積混合比=80/20 の生コークス/フェノール樹脂を用いた。つまり作成した C/C 複合材料は、2 種類の UD-C/C 複合材料である。繊維の特性を表 4.2.1. に示す。プリプレグシートを 423K でホットプレスで積層成形した後、それぞれ HTT=1473~3073K の間の 6 温度条件で、アルゴン雰囲気

表 4.2.1. 炭素繊維の特性

Fiber Type	F2473	F2773
Diameter (μm)	9.8	9.7
Tensile Modulus (GPa)	542	699
Tensile Strength (GPa)	2.92	3.28
HTT (K)	2473	2773

中で 1 時間焼成して UD-C/C 複合材料板を作成した。作成された C/C 複合材料の諸特性を表 4.2.2. に示す。また、C/C 複合材料の製造方法の概略図を図 4.2.1. に示す。試験片は 1mm 厚さの板材から 15x5x80mm に切出し、繊維は試験片の長手方向(L 方向)に配向している。

表 4.2.2. UD-C/C 複合材料の諸特性

F2473			F2773		
HTT (K)	Vf (%)	Density (x Mg/m ³)	HTT (K)	Vf (%)	Density (x Mg/m ³)
1473	45.2	1.62	1473	44.9	1.58
1673	45.1	1.68	1873	42.4	1.68
1873	45.0	1.68	2273	42.7	1.74
2073	45.9	1.71	2473	44.6	1.73
2273	46.6	1.71	2773	43.7	1.76
2773	48.8	1.82	3073	44.1	1.77

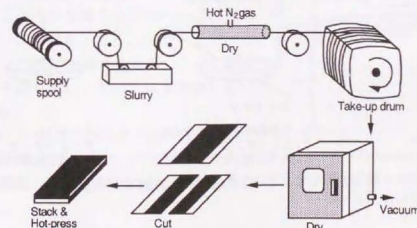


図 4.2.1. C/C 複合材料の作製方法の概略図[16]

4.2.2. ヤング率の測定

ヤング率の測定には、静電容量方式による高温・高真空共振動型ヤング率および内部摩擦測定装置を用いた。C/C 複合材料のヤング率は共振動状態の共振周波数より算出した。測定中の歪振幅は $\sim 10^{-6}$ である。また、測定温度範囲は室温から 1373K で連続測定を行い、そのときの真空度は 2×10^{-5} Pa(室温)である。

4.2.3. 微細構造解析

繊維体積率の測定および構造観察には光学顕微鏡および SEM を用いた。微細構造観察には加速電圧 400kV の TEM(JEOL-4000FX)を、微細構造解析には X 線回折装置(CuK α 線源、管電圧 40kV、管電流 20mA)と顕微レーザーラマン分光分析法(Ar⁺レーザー)を用いた。特にレーザーラマン分光では、C/C 複合材料中の炭素繊維のみの黒鉛化度を測定するため、レーザースポット径を約 1 μ m で計測した。このとき、1 条件の測定には 10 本の炭素繊維を用い、1 本あたり 10 秒間 $\times 10$ 回の測定を繰り返して解析を行った。

TEM 観察用の試料はイオンミリング法で作成した。作成手順を図 4.2.2 に示す。直径 3mm、厚さ約 0.3mm 以下に繰りぬいた C/C 複合材料を、ディンプルグラインダーを用いて窪み状に研磨し、窪み底面で厚さ数十 μ m まで薄くする。その後、Ar イオンミリングにより TEM 観察可能な厚さまで薄膜化し、試料とした。イオンミリング条件は加速電圧 2kV、ガン電流 0.5mA、イオン照射角度 15 $^{\circ}$ とした。ただし、円盤状の一方向強化材試料は極めて壊れやすかったため、1mm \times 1.5mm 程度の長方形の試料の端部をディンプルグラインダーで薄くした後、銅メッシュに挟んでイオンミリングを行う方が、観察可能な試料の作成成功率は高かった。

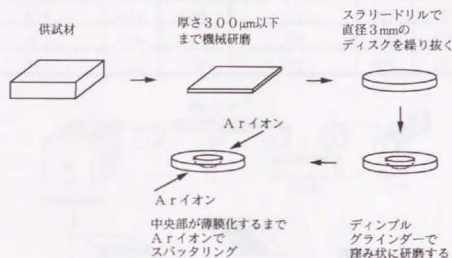


図 4.2.2. イオンミリング法による TEM 試料作成手順

4.3. 実験結果

4.3.1. 室温でのヤング率の焼成温度依存性

F2473 と F2773 の室温でのヤング率の HTT 依存性の結果を図 4.3.1 に示す。F2473 では HTT=2073K までは HTT の増加にともない、ヤング率は徐々に増加し、それ以上の温度では大きく増加した。一方、F2773 の場合には HTT=2273K 以上でわずかに増加し、2773K 以上ではほとんど変化しなかった。F2473 と F2773 の差異である、繊維の製造時の HTT(2473K、2773K)を考慮すると、室温でのヤング率の増加は、繊維製造時の HTT より約 400K 低温から始まる結果となった。

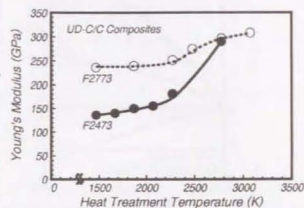


図 4.3.1. UD-C/C 複合材料の室温でのヤング率の焼成温度依存性

4.3.2. ヤング率の温度依存性

F2473 のヤング率の温度依存性を図 4.3.2 に示す。このヤング率の変化を明確にするため、室温でのヤング率の値を基準にして、その変化量を規格化して表わした結果を図 4.3.3 に示す。図中の温度はそれぞれの試料の HTT を示す。F2473 の場合には HTT が 2273K 以下の試料では正の依存性が見られるが、2773K の試料では反対に負の依存性を示している。一方、F2773 の場合には、2473K 以上で焼成した試料については負の依存性が見られ、また 2273K 以下の試料では、温度依存性が正から負に変化する変極点が見られる。これらの変極点は正の依存性から負の依存性への遷移現象を表わしていると考えられる。F2473 と F2773 の両者とも、HTT の上昇にともない、正の依存性が徐々に単調減少し、最終的に負の依存性に変化している。

また F2473 と F2773 の両者の結果の差異は、繊維の製造時の HTT(2473K、2773K)のみであるため、炭素繊維の黒鉛化度に大きく依存すると考えられる。

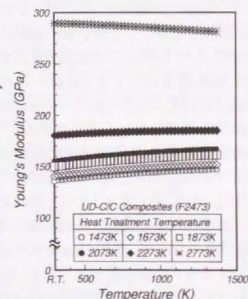


図 4.3.2. UD-C/C 複合材料のヤング率の温度依存性

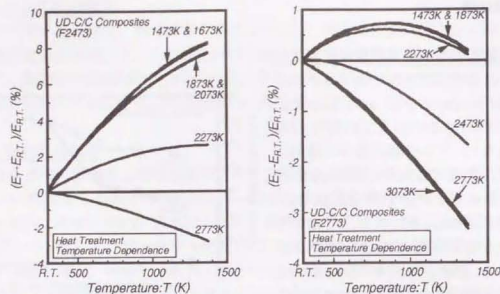


図 4.3.3. UD-C/C 複合材料の規格化したヤング率の温度依存性

4.3.3. X線回折による微細構造解析

炭素化・黒鉛化処理の際の微細構造変化を調べるために、X線回折による分析を行った。HTT が上昇するに従って黒鉛の(002)と(004)のピーク半値幅が狭くなり、黒鉛化の進行していることが分かった。 2θ が $40\sim 60^\circ$ までのX線回折図を図4.3.4に示す。F2473の2773Kで焼成した試料と、F2773の2773Kと3073Kの試料については、(100)と(101)の二つのピークが検出された。しかし、それ以外の試料の場合には、これらのピークは検出されず、炭素の乱層構造による(10)ピークのみが検出された。この(10)ピークは炭素六角網面の積重なりに規則性がなく、1枚の網面それぞれが構造単位である二次元格子からの回折として説明されている[17]。つまり、図4.3.5の左図のような乱層構造(Turbostratic Structure)では、c軸が考えられず、黒鉛の(100)ピークに対応するものが(10)ピークであり、(101)ピークに相当するものが生じないことになる。

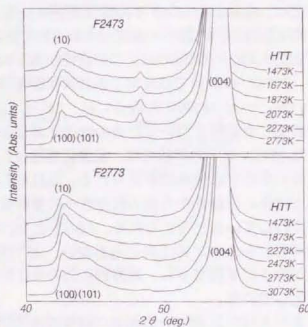
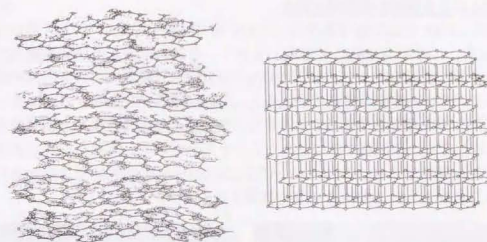


図 4.3.4. UD-C/C 複合材料の HTT による X線回折図の変化



Turbostratic Structure Graphitic Structure

図 4.3.5. 炭素六角網面の積層構造[18]

4.3.4. ラマン分光分析法による C/C 複合材料中の炭素繊維の黒鉛化度の解析

黒鉛材料のラマンシフトスペクトルでは、黒鉛材料に対応するピーク(Gピーク)と、黒鉛構造の乱れに対応するピーク(Dピーク)が観察される。両ピークの強度比 $I(G)/I(D)$ は黒鉛の結晶子サイズに比例するとされ[19]、黒鉛化の進行の度合(以下、黒鉛化度と称する)の定量化に広く用いられる[20, 21]。C/C 複合材料中の炭素繊維のみのラマンスペクトルを測定した結果を図4.3.6に、また $I(G)/I(D)$ の HTT 依存性の結果を図4.3.7に示す。HTT の上昇により、いずれの試料でも黒鉛化度の上昇が見られた。

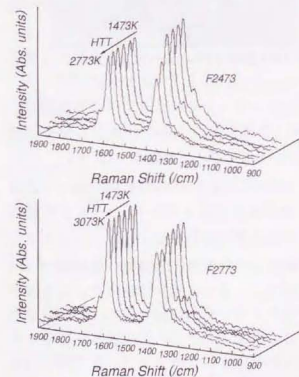


図 4.3.6. ラマンシフトスペクトルの焼成温度依存性

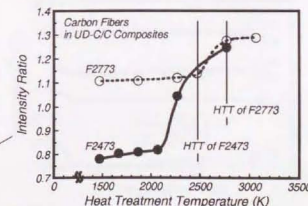


図 4.3.7. ラマンピーク強度比の焼成温度依存性

4.3.5. TEM による繊維の微細構造観察

F2473 の 1873K と 2773K で熱処理した C/C 複合材料中の繊維の TEM 観察写真を図 4.3.8 に示す。この写真は(002)で観察しており、写真の左右方向が繊維軸方向に対応している。線状に観察されるのが黒鉛構造の c 面で、c 軸方向に炭素の六角網平面が積層されている。両温度の特徴的な組織としては、1873K で湾曲しており 2773K で直線的に変化していることである。すなわち、高温焼成で黒鉛構造へと移行することで c 面が平坦となり、面間隔が密になったことを示している。また、写真の右上の電子線回折像から判断すると、1873K の三ヶ月状の(002)反射が 2773K でスポット状に移行していることから、面間隔の減少を理解することができた。

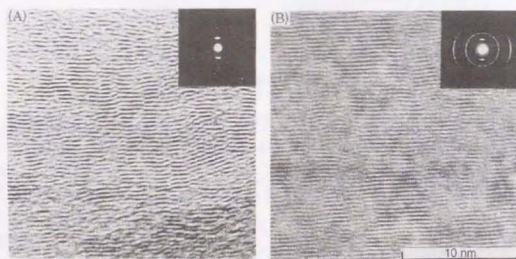


図 4.3.8. UD-C/C 複合材料中の炭素繊維の TEM 観察(HTT=(A)1873K, (B)2773K)

4.4. 考察

4.4.1. ヤング率の温度依存性

C/C 複合材料中の炭素繊維の黒鉛化度は F2473 の 1473K で焼成した試料が最も低く、反対に、黒鉛化度が最も高い試料は F2773 の 3073K で焼成した試料である。今、HTT で焼成した試料の試験温度(T_{HTT})における規格化したヤング率の変化を次式のように定義する。

$$\Delta E_i(T_{HTT}) = \frac{E_i - E_{RT}}{E_{RT}} \quad (4.4.1.)$$

ここで i は F2473 あるいは F2773 を示す。

TEM 観察結果より、低温で焼成された C/C 複合材料は炭素の乱層構造を有するため、黒鉛の c 軸方向の重なりがずれが多く、樹脂やゴムのような構造に類似している。X 線回折の結果と総合的に評価すると、ヤング率の正の温度依存性はエントロピー弾性的現象の典型的な特徴であることから[15]、正の依存性を示したと考えられる。反対に負の依存性については、HTT の上昇にともない、炭素の黒鉛構造に近い微細構造に変化したために、エネルギー弾性的現象として、負の依存性を示したと考えられる。

そこで、 $\Delta E_{F2473}(T_{HTT})$ と $\Delta E_{F2773}(T_{HTT})$ をそれぞれ、エントロピー弾性的現象とエネルギー弾性的現象の代表例と考える。全ての試料について、規格化したヤング率の温度依存性変化($\Delta E_i(T_{HTT})$)が、パラメーター X_E^i を用いて、上記の二つの試料の依存性($\Delta E_{F2473}(T_{HTT})$ と $\Delta E_{F2773}(T_{HTT})$)の一次関数で表わせると仮定する。従って、次式が成立することになる。

$$\Delta E_i(T_{HTT}) = (1 - X_E^i) \cdot \Delta E_{F2473}(T_{HTT}) + X_E^i \cdot \Delta E_{F2773}(T_{HTT}) \quad (4.4.2.)$$

試験温度から求めたパラメーター X_E^i の代表例を図 4.4.1 に示す。式(4.4.2.)の仮定を満足させる領域は 900K 以上である。従って、各試料の 900K 以上の X_E^i の平均値($\overline{X_E^i}_{T>900}$)を HTT の関数としてプロットした結果を図 4.4.2 に示す。F2473 と F2773 がともに、繊維製造時の HTT より約 400K 低温から $\overline{X_E^i}_{T>900}$ が大きく増加する結果となった。 $\overline{X_E^i}_{T>900}$ の変化は C/C 複合材料中の炭素繊維の微細構造変化が主に影響をおよぼしていると考えられる。この変化傾向は図 4.3.7 で示したラマンスペクトルのピーク強度比 $I(G)/I(D)$ の変化ともよい相関を示した。そのため $I(G)/I(D)$ についても、ヤング率の温度依存性と同様の解析を次項で行うことにする。

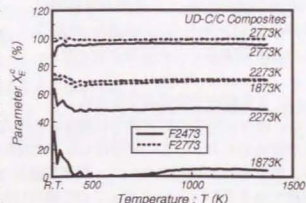
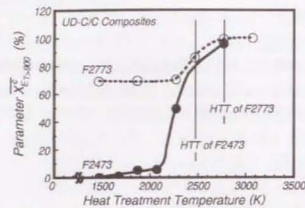


図 4.4.1. パラメーター X_E^i の温度依存性

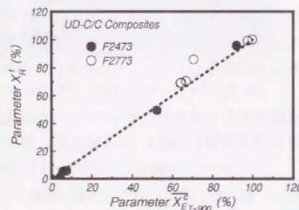
図 4.4.2. パラメーター $X_E^{T>900}$ の焼成温度依存性

4.4.2. C/C 複合材料中の炭素繊維のランスペクトル

HTT で焼成した試料のランスペクトルのピーク強度比 $I(G)/I(D)$ を $P_i(HTT)$ とする。ここで i は F2473 あるいは F2773 である。ヤング率の温度依存性の場合と同様に、 $P_{F2473}(1473)$ と $P_{F2773}(3073)$ を基準にして、パラメーター X_R^i を用いて、全ての試料の $P_i(HTT)$ について次式が成り立つと考える。

$$P_i(HTT) = (1 - X_R^i) \cdot P_{F2473}(1473) + X_R^i \cdot P_{F2773}(3073) \quad (4.4.3)$$

このようにして定義したパラメーター X_R^i と、ヤング率の温度依存性より求めた $X_E^{T>900}$ の HTT 依存性の結果を図 4.4.3 に示す。両者は良い相関を示していると考えられる。すなわち、高弾性の炭素繊維を用いた UD-C/C 複合材料のヤング率の温度依存性は、エントロピー弾性的現象とエネルギー弾性的現象の代表例の測定結果と、C/C 複合材料中の繊維のランスペクトルのピーク強度比から予測することが可能となった。

図 4.4.3. パラメーター $X_E^{T>900}$ と X_R^i の相関

4.4.3. 炭素繊維の微細構造安定性

C/C 複合材料中の炭素繊維は繊維製造時の HTT より約 400K 低温から微細構造の変化が認められたが、この原因は C/C 複合材料作成時の熱履歴の影響を受けるためである。炭素繊維製造時において、炭素繊維が HTT 中に保持される時間はわずか 30sec. 程度である(図 4.4.4)。しかし、C/C 複合材料製造時には、HTT に 3600sec. 保持されるため、炭素繊維もこの製造プロセス中の熱履歴の影響を受けることになる。

今、温度 $T(K)$ 、保持時間 $t(sec.)$ 間の炭素原子の拡散距離 $\bar{z}(t, T)$ は次式のように表わ

される。

$$\bar{z}(t, T) = \sqrt{t \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{R \cdot T}\right)} \quad (4.4.4)$$

ここで D_0 , H , R はそれぞれ炭素繊維中の炭素の拡散係数、炭素の拡散のための活性化エネルギー、気体定数である。異なる温度 T_1 , T_2 で t_1 , t_2 の熱処理を行ったときの \bar{z} が同じである条件は $\bar{z}(t_1, T_1) = \bar{z}(t_2, T_2)$ となる。拡散時間の比 t_1/t_2 を求めると、

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp\left[-\frac{H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (4.4.5)$$

となる。

ここで、 T_1 , T_2 をそれぞれ炭素繊維製造時の HTT および C/C 複合材料製造時の HTT として、 t_1 に 30sec. を T_1 に 2473K あるいは 2773K を与えた場合の T_2 と t_2 の関係を図 4.4.5 に示す。このときの活性化エネルギー H は、速度論的に熱分解炭素やコークスなどから求められている値、900kJ/mol を用いた[22]。

すなわち、 t_2 が 3600sec. より小さい場合には、C/C 複合材料中の繊維が微細構造変化を受けていると考えられ、また、大きい場合には T_2 の影響がほとんどないことを示している。従って図 4.4.5 より F2473 の場合には 2273K 以上で、F2773 の場合には 2473K 以上で、繊維の微細構造変化が生じたと考えられ、TEM による微細組織変化とも対応する結果が得られている。また、この温度は $X_E^{T>900}$ 、 X_R^i の HTT 依存性において、値が大きく変化する温度とほぼ一致する結果となっている。また、この変化する温度は、室温でのヤング率が大きく変化する温度とも一致する結果となっている。従って、C/C 複合材料中の製造時の熱履歴によって、炭素繊維製造時の HTT より約 400K 低温から微細構造変化が生じていることが理解された。

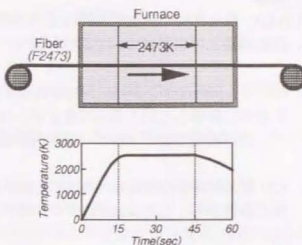
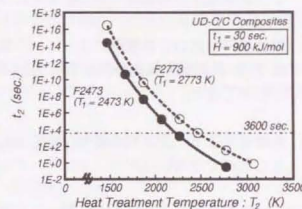


図 4.4.4. 炭素繊維の製造プロセスの概略図

図 4.4.5. UD-C/C 複合材料製造時の C/C 複合材料中の炭素繊維の熱的影響 ($t_1=30\text{sec.}$, $H=900\text{kJ/mol}$)

4.5. 結論

UD-C/C 複合材料の熱履歴過程(黒鉛化過程)によるヤング率の推移を定量的に把握し、微細構造との相関について調べた結果、以下の知見を得た。

- (1) C/C 複合材料のヤング率の測定温度依存性は、複合材料中の炭素繊維の黒鉛化度に敏感に影響して正と負の現象を示した。この二つの現象は、それぞれエントロピー弾性的現象とエネルギー弾性的現象であると考えられる。
- (2) C/C 複合材料中の炭素繊維の黒鉛化度が最も低い試料と高い試料のヤング率の温度依存性から、全ての試料のヤング率が両者の一次関数で表わせる結果を得た。
- (3) ヤング率の温度依存性は、C/C 複合材料中の炭素繊維のみのラマンスペクトルのピーク強度比から推定可能な結果を得た。
- (4) 複合材料製造時の熱履歴によって、炭素繊維の黒鉛化度に影響をおよぼし、本材料では、炭素繊維製造時の HTT より約 400K 低温から黒鉛化度の進行を確認することができた。
- (5) 熱履歴によるヤング率の変化、黒鉛化度、微細組織との相関について明らかにすることができた。

第4章の参考文献

- [1] 稲垣道夫：炭素材料工学, (1985), p.95, (日刊工業新聞社)。
- [2] D. B. Fishbach and K. Komaki: 14th Biennial Conf. on Carbon, (1979), p.191.
- [3] 小林：土木学会論文集, Vol.13, 420(1990), p.17.
- [4] H. Serizawa, A. Kohyama and S. Sato: Proc. 9th Intern. Conf. Comp. Mater. (ICCM-9), Vol.2 (1993), p.524.
- [5] 平野兼次, 成田暢彦, 河野太郎, 佐藤真樹：第5回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1994), p.241.
- [6] K. Hamada, S. Sato and A. Kohyama: Proc. ICCM-9, Vol.2 (1993), p.516.
- [7] H. Tanaka, E. Yasuda and S. Kimura: Trans. JSCM, Vol. 4, No.2 (1978), p.37.
- [8] 樋口雅一, 古山昌利, 富岡紀夫：第18回炭素材料学会年會要旨集, (1991), p.84.
- [9] 木村脩七, 安田栄一：第6回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1995), p.19.
- [10] 安田栄一, 有吉潤一他：日本複合材料学会 1994 年度研究発表講演会予稿集, (1994), p.49.
- [11] 向後保雄, 八田博志, 大蔵明光, 藤倉正国, 清宮義博：炭素 No.166 (1995), p.40.
- [12] 河野太郎, 平野兼次, 佐藤真樹：第6回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1995), p.341.
- [13] C. R. Rowe and D. L. Lowe: 13th Biennial Conf. on Carbon, (1977) p.170.
- [14] M. Eto, T. Oku and T. Konishi: Carbon, Vol.29, No.1 (1991), p.11.
- [15] 井形直弘：材料強度学, (1983), p.14, (培風館)。
- [16] 高安 潤, 池上正彦, 津島栄樹, 進藤昭男：第18回炭素材料学会年會, (1991), p.102.
- [17] B. E. Warren: J. Chem. Phys., 2 (1934), p.551.
- [18] J. C. Bokros: Chemistry and Physics of Carbon, Vol.5.
- [19] F. Tuinstra and J. Koenich: J. Chem. Phys., 53 (1970), p.1126.
- [20] C. Beny-Bassez and J. N. Rouzaud: Scanning Electron Microscopy, (1985), p.119, (SEM Inc.).
- [21] 稲垣道夫, 白石 稔, 中溝 実, 菱山幸有：炭素, 118 (1984), p.165.
- [22] D. Fishbach: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 7 (1971), p.1, (Marcel Dekker).

第5章

UD-C/C 複合材料の繊維の 押込み試験



5.1. 緒言

5.1.1. 複合材料の微小領域での力学特性評価

繊維強化型複合材料の物理特性に、界面の力学特性が大きく影響することは良く知られている。そして、複合材料全体の特性の改善に対して、繊維—マトリックス間の界面制御が効果的であるという報告もなされている[1]。その一つとして、種々の材料系で繊維の表面処理や界面へのコーティングなどの影響が検討されている[2, 3]。また同時に、様々な手法により界面の力学特性を計測する実験が行われてきた。その代表的な測定方法には、プルアウト法[4]、繊維の Push-Out 法[5-8]、突き出し法[9]、マルチプルフラクチャー法[10]などが挙げられる。これらの実験は主として、太系(繊維径が約 100 μm)の強化繊維を用いたモデル材で行われてきた。しかしながら、実用的な C/C 複合材料は、細系(繊維径が約 10 μm)の強化繊維を用い、繊維体積率が高い多繊維の複合材料であり、しかも材料中に多くのボアやマイクロクラックを含んでいる[11]。そのため C/C 複合材料については、界面特性を含め、微小領域での力学特性を測定することは非常に困難であり、様々な試験法の中では、微小押込み試験法が最適な試験法の一つであると考えられ、炭素材料を含め幾つかの研究が行われてきた[12-14]。

そこで本研究では、新たに、押込み試験時の位置精度が $\pm 0.5\mu\text{m}$ の微小押込み試験機を開発した。この非常に高い位置精度により、繊維径が約 10 μm の炭素繊維の中心部の押込みが可能となり、十分に薄い試料においては、繊維の Push-Out 試験が可能となった(図 5.1.1.)。しかし、この微小押込み試験機を用いた UD-C/C 複合材料の Push-Out 試験では、繊維とマトリックスの弾性率の差が大きいために、試料台の溝幅(繊維の Push-Out が生じるために必要)の影響を大きく受けると考えられてきた[15]。この変形を定量的に評価することは、C/C 複合材料の微小領域での力学特性を評価するためには必要不可欠である。しかしながら、この影響についての定量的な評価は行われていない。また図 5.1.1.から分かるように、C/C 複合材料では従来の複合材料の場合とは大きく異なり、Push-Out 試験後の繊維表面には圧子の圧痕が観察されない。この現象は UD-C/C 複合材料の押込み試験でも観察されている[16]。しかし押込み試験時の、

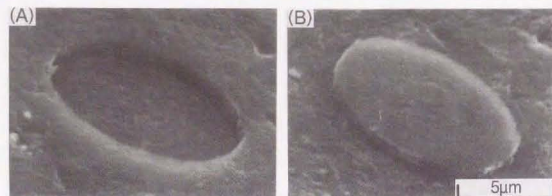


図 5.1.1. Push-Out した炭素繊維の(A)押込み側と(B)突出し側

圧子の変位—荷重曲線(押込み曲線)はヒステリシスを描く結果となっており、エネルギー損失が認められるが、この現象についての理解は得られていない。

以上のような観点から本研究では、まず第一段階として、溝幅を変化させた場合の繊維の Push-Out 試験におよぼす影響について、弾性変形のみを考慮した有限要素法(Finite Element Method: FEM)解析を用いて調べた。次に第二段階として、エネルギー損失の機構を調べるために繊維—マトリックス間の剥離を考慮した FEM 解析を行った。そして、これらの解析結果を基に、UD-C/C 複合材料の押込み試験から C/C 複合材料中の炭素繊維のヤング率を確定することを試みた。

5.1.2. 複合材料の繊維の Push-Out 試験

ここでは、従来までに考えられている繊維の Push-Out 試験における挙動を紹介する(図 5.1.2.)。図 5.1.2.の(A)では圧子は繊維に侵入しているが、界面には変化がない状態である。次いで(B)のように、表面近傍の界面から剥離が開始し、同時に滑りはじめると考えられる。(A)から(B)へと界面が変化すると、同じ荷重での押込み量が増えるため、押込み曲線の傾きが小さくなると考えられる。なお、ここで(A)、(B)部の押込み曲線は直線であるとは限定されない。さらに界面の剥離が進展し、全体的に剥離が生じた後、ある時点で繊維(C)のように Push-Out すると考えられる。この Push-Out 過程では、押込み曲線の傾きはさらに小さくなり、傾きが負になることもあると考えられる。Push-Out が進行し、圧子の押込み量が増えていくと、やがて繊維が抜けたマトリックスの縁に圧子が接触し、再び荷重の増加が始まると考えられる。このように押込み曲線の変化により、Push-In, Push-Out 挙動が判断できると期待されている。

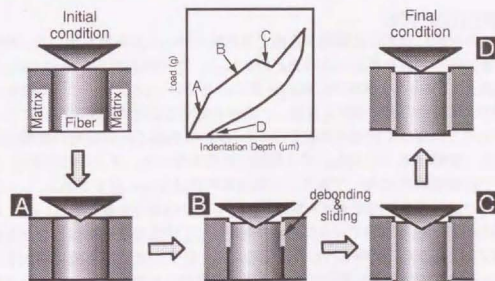


図 5.1.2. 繊維の Push-Out 挙動の模式図

5.2. 実験方法

5.2.1. 供試材

供試材は、第4章のUD-C/C複合材料の焼成温度依存性の測定に用いた試料のうち、F2473を強化繊維とし、1873Kで焼成して作成したUD-C/C複合材料である。炭素繊維の平均半径は9.8 μm 、引張り弾性率は542GPaである。また複合材料の繊維体積率および密度は、それぞれ45.0%、1.69Mg/m³である。

繊維の押込み試験片の作製方法を図5.2.1に示す。厚さ1mm、幅5mm、長さ(繊維強化方向)20mmのUD-C/C複合材料を樹脂パイプ中で樹脂に包埋し、硬化後、低速精密ダイヤモンド切断機で厚さ約200 μm にスライスする。次に両面を機械研磨後、鏡面仕上げし厚さ100 μm 以下にする。なお本研究では、厚さ80 μm の試験片で試験を行った。最後にアセトン中で樹脂を除去し、試験片とした。

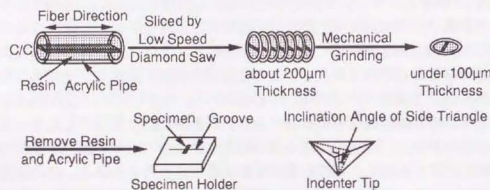


図 5.2.1. 押込み試験片作製法および圧子形状

5.2.2. 繊維の押込み試験

繊維の押込み試験には新たに開発を進めてきた微小押込み試験機を用いた。本試験機の仕様および従来の微小押込み試験機との比較として、(株)島津製作所のDHU-202との比較を表5.2.1に示す。試料台にはSUS製の台を用い、YAGレーザーで溝を加工した。試験片は試料台の溝に垂直に設置し、溝の中央部に位置する繊維のみに対して、ダイヤモンド三角圧子で押込み試験を行った。繊維のPush-Out試験時の溝幅の影響を調べるため、溝幅は0, 20, 100 μm の3種類で試験を行った。圧子の形状を図5.2.1に示す。圧子の面傾斜角は68°であり、先端曲率半径は0.1 μm 以下である。

本試験機では、圧子の荷重速度を制御しながら圧子の変位を測定している。本研究では、変位速度一定(本試験では0.5 $\mu\text{m/s}$)の条件下で、荷重速度を制御しながら最大荷重(本試験では20gf)まで試験を行った。そのため、圧子の変位が急激に増加する場合には、押込み曲線では荷重に変化がないまま、変位のみが増加する。つまり本試験で繊維のPush-Outが生じた場合には、図5.1.1.の押込み曲線上の(C)の負の傾きの部分は、荷重一定の状態として、傾き0の直線で表わされることになる。

表 5.2.1. 微小押込み試験機仕様比較[17]

項目	本試験機(MZT-3)	(株)島津製作所 DHU-202
試験荷重	0.01 ~ 300gf	0.01 ~ 200gf
荷重精度	±2mgf 以内または表示荷重の±1%のいずれか大きい方	±2mgf 以内または表示荷重の±1%のいずれか大きい方
負荷方式	電磁方式	電磁方式
圧痕位置精度	±0.5 μm	不明
荷重系支持方式	バランス方式 (外部からの振動を受けにくい機構)	
測定範囲	0 ~ 50 μm	0 ~ 10 μm
測定精度	1nm	1nm
測定方式	電気容量式 直線性 7 μN →100 μm の±0.7%以内	差動トランス式 直線性 7 μN →20 μm の±2%以内

5.2.3. 微細構造観察

押込み試験後の試料表面観察には光学顕微鏡およびSEMを用いた。また界面の微細構造観察のために、加速電圧400kVのTEM(JEOL-4000FX)を用いた。なおTEM観察用の試料はイオンミリング法で作成した。

5.3. Push-Out 試験時の溝幅の影響

5.3.1. 実験結果

試料台の溝幅の変化にともなう押込み試験時の代表的な押込み曲線を図 5.3.1 に示す。溝幅 20, 100 μm の場合には、繊維の Push-Out に対応する、荷重がほぼ一定で押込み深さが増大する、曲線における平坦部が見られた。また、その平坦部の長さに大きな違いが見られた。一方、平坦部までの押込み曲線には、溝幅による変化は見られなかった。

試験片の力学的特性が等方的な場合に図 5.3.1. 溝幅の変化にともなう押込み曲線の変化は、押込み試験によって生じる試験片全体の変形量は、定性的に曲げ変形と同じと考えられるので、荷重値に関係なく溝幅の増大にともない大きくなると考えられる[15]。つまり同荷重の場合、溝幅 100 μm の時の圧子の変位量の方が、溝幅 20 μm の場合よりも大きいと考えられる。しかしながら、実験結果では異なる結果になっており、その原因は、炭素材料の力学特性が有する非常に大きな異方性にあると考えられる。特に炭素繊維の場合には、繊維軸方向のヤング率は、半径方向のそれよりも約 50 倍にもなっており[18]、その異方性の影響は非常に大きいと考えられる。従って、押込み曲線と押込み試験時の C/C 複合材料の変形の正確な理解のためには、FEM による解析が必要であると考えられる。

5.3.2. 有限要素法による繊維の押込み試験の解析

FEM の解析は、図 5.3.2. のような軸対称モデルを用いて、繊維の押込み試験において繊維が Push-Out するまでの C/C 複合材料試験片の変形の解析を行った。実用材を用いての解析であるため、隣接する繊維との相互関係を考慮しながら解析をしなければならないが、本解析では第一段階として、二次元の解析を試みた。そのため、C/C 複合材料中の一本の炭素繊維に注目し、その繊維を中心に軸対称である試験片として解析を行った。また従来の押込み試験での解析では、繊維—マトリックス間の反応層を独立に設定する[19]。しかし C/C 複合材料では、反応層はマトリックス層とほぼ同材質であると考えられるので、今回のモデルでは反応層は設定せずに、繊維に隣接するマトリックス中に含めた。マトリックス層の厚さは、C/C 複合材料中の繊維体積率から計算で求めた値(2 μm)を用いて、試験片を正しく反映した状態での設定を行った(図 5.3.3.)。

図 5.3.1. の溝幅 0 μm の場合、押込み曲線は大きなヒステリシスを描いており、これは押込み試験時に繊維が Push-Out しなくても、何らかのエネルギー損失が存在してい

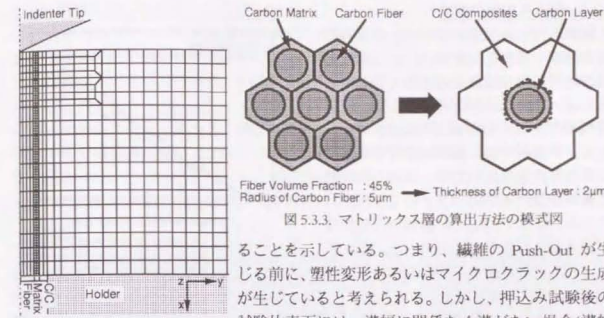
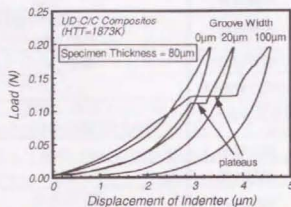


図 5.3.2. 繊維押込み試験の FEM モデル(I)

ることを示している。つまり、繊維の Push-Out が生じる前に、塑性変形あるいはマイクロクラックの生成が生じていると考えられる。しかし、押込み試験後の試験片表面には、溝幅に関係なく溝がない場合(溝幅 0 μm の場合)でも、光学顕微鏡および SEM 観察の結果では、圧子の圧痕は観察されなかった[16]。これは、押込み試験時に C/C 複合材料に塑性変形が生じていないことを意味する結果である。従って、この FEM 解析では、この変形過程を弾性変形領域内であると仮定して行った。また、実際の試験で Push-Out が開始する押込み深さは 2.5 μm 以上であることから、2.5 μm までの領域について弾性計算を行った。なお、上述した押込み曲線のヒステリシスに関する解析は次節(5.4.)で行う。

圧子は頂角 136° の円錐とし、先端曲率半径を 0.1 μm とした。試料台および圧子は剛体と設定した。用いたモデルの各要素の条件および用いた物性値を表 5.3.1. に示す。繊維の軸方向の弾性率および C/C 複合材料の弾性率は実測値を用いた[20]。繊維の半径方向およびマトリックスの弾性率は測定できないため、UD-C/C 複合材料の繊維配向に対して 90° 方向の弾性率と同じと仮定した。またポアソン比および剛性率は、これまでに報告されている代表的な値を用いた[21]。しかし、繊維の $\nu_{\theta\theta}$, ν_{xx} については報告例がないので、C/C 複合材料およびマトリックスの特性値を参考にして仮定した。

表 5.3.1. FEM モデル(I)の各要素の条件および物性値

Analysis Model	Axis Symmetrical FEM Model
Specimen Size	Radius 2500 μm , Thickness 80 μm
Radius of Fiber	5 μm
Indenter Tip	Cone with 136° of the Apical Angle (0.1 μm radius of curvature at ends)
Radius of Groove	0 or 10 or 50 μm
Thickness of Carbon Layer	2 μm (from Fiber Volume Fraction)
Elastic Properties of Each Element	
Fiber	E_{xx} : 500 GPa ν_{yy} : 0.01 G_{xy} : 10 GPa E_{yy} : 8.9 GPa ν_{zz} : 0.20 G_{yz} : 20 GPa E_{zz} : 8.9 GPa ν_{xx} : 0.01 G_{xz} : 10 GPa Density 2.08 Mg/m ³
Carbon Layer	E : 8.9 GPa ν : 0.30 Density 1.70 Mg/m ³
C/C	E_{xx} : 150 GPa ν_{yy} : 0.20 G_{xy} : 8.9 GPa E_{yy} : 8.9 GPa ν_{zz} : 0.30 G_{yz} : 15 GPa E_{zz} : 8.9 GPa ν_{xx} : 0.20 G_{xz} : 8.9 GPa Density 1.68 Mg/m ³

5.3.3. 押込み曲線の解析

繊維の押込み試験時の FEM による押込み曲線の解析結果を図 5.3.4. に示す。荷重の絶対値は実験値とは大きく異なる結果となった。この原因の一つには、炭素繊維のヤング率の非線形性[22]が考えられる。本解析では、繊維の弾性率 E_{xx} に引張り弾性率を用いたが、押込み試験時に繊維が受ける応力は主として圧縮応力である。従って、 E_{xx} には繊維の圧縮弾性率が必要になると考えられ、その絶対値については最近の実験結果において、引張り弾性率よりも遙かに小さいことが報告されている[23]。また、その他の原因としては、解析に用いた圧子や溝の形状の違いが考えられる。実験では圧子の形状は三角錐、溝の形状は直線であるのに対して、本解析では二次元の FEM 解析であるために、前者は円錐に、後者は円形として設定されている。さらに、これらの原因よりもより重要と考えられる本質的な原因としては、実際の現象には含まれるであろう塑性変形や亀裂形成・伝播を、現状の解析では無視して、弾性範囲での現象として解析している点が考えられる。5.3.2. で記述したように、押込み曲線は大きなヒステリシスを描いているので、さらに詳細な解析のためには、界面剝離、初期クラックやポア、そして残留応力などを考慮したモデルの改善が必要と考えられる。なお界面剝離を考慮した解析は次節(5.4.)で行う。

一方、押込み曲線におよぼす溝幅の影響については、実験結果と解析結果とは良い一致を示した。圧子を $2\mu\text{m}$ 押込んだときの、繊維中心軸における繊維軸方向(図 5.3.2. における x 軸方向)の変位量に対する、溝幅の影響の結果を図 5.3.5. に示す。これより、C/C 複合材料の繊維の押込み試験においては、圧子接触部で主として試験片が大きく変形することが示されている。つまり、この結果は試験片が局所的に変形するために、押込み曲線に対する溝幅の影響がほとんどないことを示唆している。

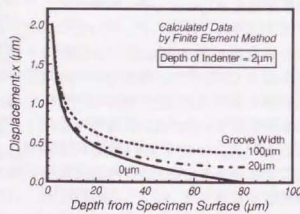


図 5.3.5. 圧子を $2\mu\text{m}$ 押込んだときの繊維中心軸における繊維軸方向の変位量の変化

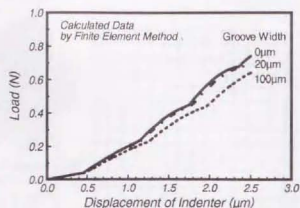


図 5.3.4. FEM による押込み曲線の解析結果

5.3.4. 繊維の押込み試験時の応力分布

圧子を $2\mu\text{m}$ 押込んだときの繊維の径方向の応力(stress-yy)分布の結果を図 5.3.6. に示す。図の左端が繊維の中心部で、圧子の印荷位置である。図中のコントラストの薄い方が応力の高い領域を示している。濃淡が大きく変わっている境界部分は、径方向の応力分布の方向が正から負に変化している部分で、濃い部分が図中の y 軸方向に対して負の応力を示している。従って、繊維—マトリックス界面における径方向の応力は、試験片上部では繊維に対して圧縮応力、下部では引張り応力が働くことを示している。また溝幅 $0\mu\text{m}$ と $20\mu\text{m}$ とでは、この応力分布に差はほとんどなかったが、 $20\mu\text{m}$ と $100\mu\text{m}$ とでは、非常に大きな差が見られた。

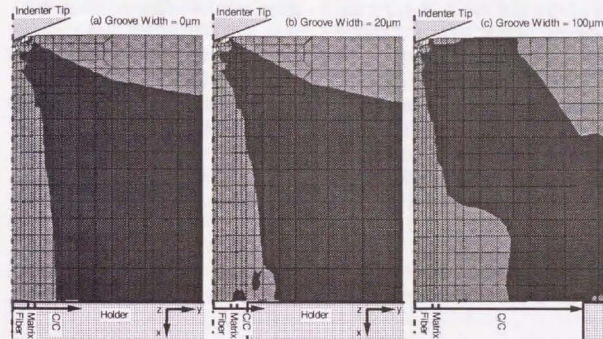


図 5.3.6. 繊維の径方向の応力分布の結果(圧子の押込み深さ $= 2\mu\text{m}$)

繊維の Push-Out が生じる場合には特に、繊維—マトリックス界面での応力分布が重要になるので、同じく圧子を $2\mu\text{m}$ 押込んだときの界面での繊維方向(x 方向)および径方向(y 方向)の応力分布の結果を、それぞれ図 5.3.7.、図 5.3.8. に示す。どちらの応力も、試験片表面から $10\mu\text{m}$ 以下では大きな応力変化を示しており、溝幅 $0\mu\text{m}$ と $20\mu\text{m}$ とでは、良い一致を示している。しかしながら本解析では、実験とは圧子形状が異なっているため、圧子接触部における局部変形についての議論は

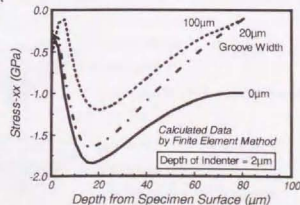


図 5.3.7. 界面における繊維軸方向の応力分布(圧子の押込み深さ $= 2\mu\text{m}$)

できないと考えられる。そこで、試験片表面から $10\mu\text{m}$ 以上の深い部分での応力分布について検討を行う。

繊維軸方向の応力については、溝幅 $20\mu\text{m}$ と $100\mu\text{m}$ とで、変化傾向に大きな差は認められない。しかし径方向の応力では、試験片表面から約 $70\mu\text{m}$ 以上深い部分では、変化傾向が大きく異なっている。具体的には溝幅 $20\mu\text{m}$ の場合では、表面からの深さ 70 から $75\mu\text{m}$ までは応力は減少し、その後 $80\mu\text{m}$ までは増加する結果になっている。それに対して、溝幅 $100\mu\text{m}$ の場合には、表面からの深さ約 $50\mu\text{m}$ 以上から、深さの増大にともない、径方向の応力も大きく増加する結果となっており、その変化量は溝幅 $20\mu\text{m}$ の場合よりもはるかに大きい結果となっている。つまり、溝幅 $100\mu\text{m}$ の場合には試験片最下部の界面近傍では、繊維径方向の繊維に対する拘束力が減少する方向へと進むことが考えられる。この結果として、溝幅 $20\mu\text{m}$ の場合よりも $100\mu\text{m}$ の場合の方が、早期に試験片最下部での界面剥離が生じると考えられる。そして、繊維が Push-Out する瞬間において、実際に繊維—マトリックス界面が結合している長さは、溝幅 $20\mu\text{m}$ よりも $100\mu\text{m}$ の方が短いと考えられる。従って繊維が滑る時 (Push-Out している最中であり、本試験での押込み曲線では平坦部で表わされる部分)、界面で働く摩擦抵抗は溝幅 $100\mu\text{m}$ の場合の方が小さいと考えられる。そして、その抵抗の違いが、図 5.3.1.における平坦部の長さが異なることの原因の一つと考えられる。

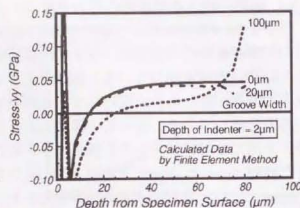


図 5.3.8. 界面における繊維径方向の応力分布 (圧子の押込み深さ $= 2\mu\text{m}$)

5.4. 繊維の押込み試験時の繊維—マトリックス界面剥離の影響

5.4.1. 実験結果

前節(5.3.)の結果のうち、溝幅 $0\mu\text{m}$ の場合の押込み曲線の代表的な結果を図 5.4.1.に示す。全ての結果で、曲線は大きなヒステリシスを描きながら、除荷後曲線は原点に戻る結果となった。図中の矢印部分では微小なステップが認められるが、この挙動は界面の剥離が起こったためと考えられる。また上述したように、試験後の試験片の表面には圧子の圧痕は観察されなかった[16]。以上の結果より、ヒステリシスを生じているエネルギー損失の主要因が、繊維—マトリックス間の界面剥離に起因すると考え、前節で用いたモデルにさらに、この界面剥離を考慮に入れたモデルの構築を行った。

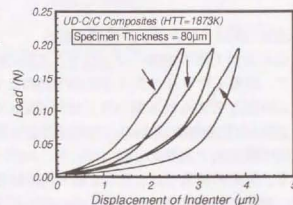


図 5.4.1. UD-C/C 複合材料中の繊維の押込み曲線

5.4.2. FEM モデルの再構築

5.4.2.1. 要素分割法と圧子の形状

FEM モデルは図 5.3.2.のモデルと同様に軸対称モデルを用いた。また、繊維—マトリックス間の結合が問題となるので、試験片厚さ方向に対して均等に分割されるように、図 5.3.2.よりもさらに分割数を増やして、図 5.4.2.のようなモデルを構築した。また、圧子接触部の応力をより実験結果と近づけるために、圧子の形状を図 5.4.3.のように頂角 145.6° の円錐とした。具体的には、

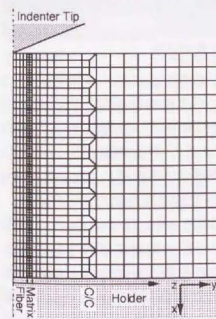


図 5.4.2. 繊維押込み試験の FEM モデル(II)

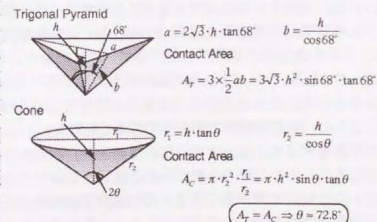


図 5.4.3. モデルの圧子の形状

圧子接触部では圧子と試料との接触面積が非常に重要になるので、三角錐圧子で深さ h 押込んだときと、円錐圧子で同じ深さ h 押込んだときの、試料との接触面積が同じになるようにモデルの頂角を設定した。

5.4.2.2. 繊維—マトリックス間の結合

最も重要である繊維—マトリックス間の結合については、以下のように設定した。まず、繊維—マトリックス界面の代表的な TEM 観察の結果を図 5.4.4 に示す。これより、界面と考えられる層の厚さは約 30nm である。また、界面層の炭素は繊維軸に平行(図の上下方向)に黒鉛の六角網面構造が形成されている結果になっている。つまり、繊維の径方向と黒鉛の c 軸方向とが、ほぼ一致しているような構造になっている。そして、黒鉛の構造では、その c 軸方向の結合は電子の π 結合により形成されているので、非常に弱い結合になっている。従って、繊維—マトリックス間で界面剥離が生じる場合には、その黒鉛の六角網面の積層間で剥離が生じると考えられる。

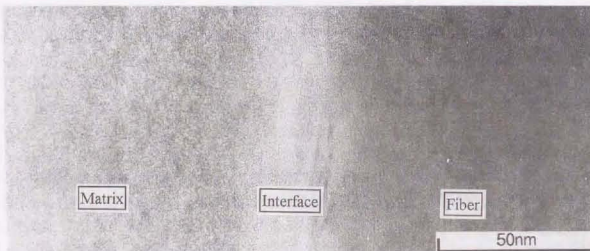


図 5.4.4. 繊維—マトリックス間の TEM 観察結果

以上のような観点から本解析の FEM モデルでは、この界面層に相当する部分については、相対する繊維とマトリックスの要素の節点間にバネ結合を仮定した。そして、押込み試験前の節点間距離を 30nm とし、試験開始後その距離が 45nm になった場合に(各六角網面間の距離が半原子層ずつずれた場合と考える)、界面剥離が生じると仮定した。なお、そのバネ結合の繊維軸方向と半径方向の剛性は、それぞれ 50GPa、20GPa と仮定した。これは黒鉛の完全結晶の弾性特性に基づいて設定した値である[24]。

さらに、界面剥離後の界面間での応力伝達については図 5.4.5 に示すように、2 種類の場合を考えた。Case 1 で示される結合が、従来までに一般的に適用されている方法である。しかしながら、軸対称の二次元モデルでこのような仮定を行うと、繊維のある 1 点で界面剥離が生じると、その点を含む繊維の円周全体での剛性が 0 になり、応力が伝達されないことになる。しかし、これでは三次元の剥離現象を正確に表わしているとは考えられない。そこで、Case 2 のような新たなモデルを構築した。このモデ

ルでは、剥離が生じた後、剥離した点での結合力が線形的に減少すると仮定している。つまり、繊維のある 1 点で生じた破壊は、繊維の円周に対して徐々に広がるために、その点での結合力が線形的に減少すると仮定した。また除荷中は結合の残っている部分で力を支えられるので、荷重時と同じ線形性を保つと仮定した。

Connection between Fiber and Matrix: Spring

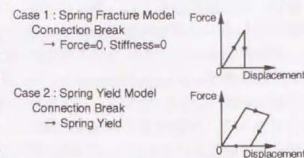


図 5.4.5. 繊維—マトリックス間の界面剥離モデル

5.4.2.3. FEM モデルの各要素の物性値

5.3.3 で記述したように、押込み試験表 5.4.1. FEM モデル(II)の各要素の条件および物性値のより詳細な解析のためには、繊維の物性値に対しては、圧縮応力に相当する物性値が必要になる。そこで、最近報告された炭素繊維の圧縮試験の結果[23]に基づいて、表 5.4.1. のように FEM モデルの各要素の物性値を設定した。

また、それに対応して C/C 複合材料の物性値も変更した。具体的には、その報告では約 600GPa のビッチ系炭素繊維の圧縮試験において、強度が引張り試験時の約 1/4 に、またそれと同様に弾性率も減少する結果であった。そこで本解析では、まず UD-C/C 複合材料

Elastic Properties of Each Element	
Fiber:	Ex: 80GPa ν_{xy} : 0.16 G _{xy} : 10GPa Ey: 8.9GPa ν_{yz} : 0.30 G _{yz} : 20GPa Ez: 8.9GPa ν_{xz} : 0.16 G _{xz} : 10GPa Density 2.08 Mg/m ³
Carbon Layer:	E: 8.9GPa ν : 0.30 Density 1.70 Mg/m ³
C/C:	Ex: 40GPa ν_{xy} : 0.20 G _{xy} : 8.9GPa Ey: 8.9GPa ν_{yz} : 0.30 G _{yz} : 15GPa Ez: 8.9GPa ν_{xz} : 0.20 G _{xz} : 8.9GPa Density 1.68 Mg/m ³

のヤング率から単純複合則に基づいて繊維のヤング率を導出し、その値の約 1/4 を繊維軸方向の圧縮弾性率とした。その際、炭素繊維の引張り試験の結果を用いなかったのは、炭素繊維のヤング率の歪量依存性[22]を考慮したためである。

5.4.3. FEM による押込み曲線

FEM モデル(II)を用いて圧子を 2.5 μ m まで押込み、その後 0 μ m にまで戻したときの押込み曲線の解析を行った。Case 1, 2 の場合の結果をそれぞれ図 5.4.6, 図 5.4.7 に示す。Case 1 の場合には、圧子を 0.6 μ m 押込んだ後に最初の界面剥離が生じ、荷重が大きく減少する結果となり、実験結果とは大きく異なる結果となった。一方、Case 2 の場合には、同様に圧子が 0.6 μ m 押込んだ後に最初の界面剥離が生じたが、荷重の大きな減少はなく、実験結果と同様に大きなヒステリシスを描く結果となった。つまり、本解析で新たに定義した Case 2 のモデルが、UD-C/C 複合材料の押込み試験の解析に

は適当であると考えられる結果となった。

また、この解析結果では、最初に界面剥離が生じる点は試験片表面からではなく、試験片内部からであった。具体的には、押込み側表面から深さ5 μm のところから界面剥離が生じ、その後、圧子を押込むに従って、界面剥離の領域は試験片下部に広がっていくが、2.5 μm 押込んだ後も試験片表面の界面は剥離しない結果となった。これも実験結果において試験図 5.4.6. FEM による押込み曲線の解析結果(Case 1)後、試料表面で界面剥離が観察されない結果と良い一致を示している。さらにこの解析結果では、荷重値が実験結果に近い値となった。これより、UD-C/C 複合材料中の炭素繊維の圧縮弾性率は、繊維の押込み試験より推定が可能であると考えられる。しかし、設定した圧縮応力に相当する物性値については、炭素繊維のヤング率の歪依存性を中心に不確定な要素も含んでいるため、さらに詳細な検討が図 5.4.7. FEM による押込み曲線の解析結果(Case 2)必要である。

一方これらの解析モデル(Case 1 および Case 2)において、界面剥離が開始するときの(圧子の押込み深さ=0.65 μm)、繊維表面における剪断応力分布(stress-xy)を調べてみると図 5.4.8. のような結果となる。Case 1 では試料押込み側の表面から深さ45 μm まで剥離が生じており、しかも繊維マトリックス間の結合力が0 になっているために、深さ 20~45 μm では剪断応力がほぼ0 になっている。しかし実際の押込み試験では界面剥離は徐々に進行するため、界面剥離開始直後の剪断応力は Case 2 のような分布になると考えられる。実際、Honda らによる SIC 繊維強化ガラスマトリックス複合材料の繊維 Push-Out 試験に関する FEM 解析においても、界面剥離開始直後の剪断応力分布は Case 2 のような結果が得られている[7]。これからも Case 2 は、実際の繊維押込み試験を解析する FEM モデルとして適当であると考えられる。

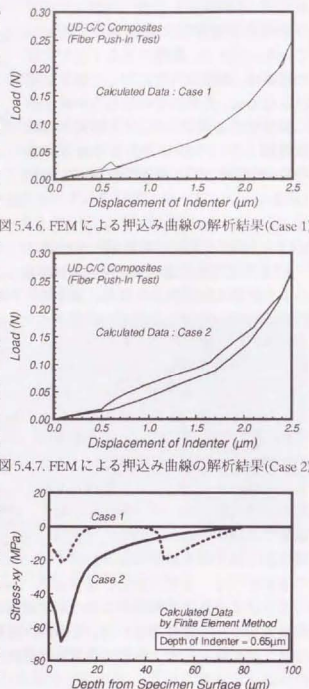


図 5.4.8. 繊維表面における剪断応力分布 (圧子の押込み深さ=0.65 μm)

5.5. 結論

5.5.1. UD-C/C 複合材料の繊維の Push-Out 試験時の溝幅の影響

UD-C/C 複合材料の繊維の Push-Out 試験の際に、試験片を置く試料台に作製する溝幅の影響について、弾性変形のみを考慮した二次元軸対称 FEM モデル解析を行い、押込み曲線および試験片の応力分布を解析した結果、以下の知見を得た。

- (1) 繊維が Push-Out する前までは、溝幅の変化が押込み曲線に与える影響は小さいことが分かった。しかし、繊維が Push-Out する瞬間に押込み曲線に見られる平坦部の長さには、大きな差が見られた。
- (2) FEM 解析の結果から、繊維押込み時に圧子との接触部で局所的に変形が生じ、試験片全体の変形は小さいと考えられる結果を得た。そして、これが押込み曲線が溝幅の影響をほとんど受けない原因と考えられる。
- (3) FEM 解析の結果から、溝幅 20 μm と 100 μm とでは、界面における繊維径方向の応力分布に大きな違いが認められた。そしてその違いが、押込み曲線に見られる平坦部の長さの違いの原因の一つであると考えられる。

5.5.2. 繊維の押込み試験時の繊維マトリックス界面の影響

UD-C/C 複合材料の繊維の押込み試験の際に、押込み曲線に見られるエネルギー損失の機構を調べるために、界面剥離を考慮した二次元軸対称 FEM モデル解析を行い、押込み曲線を解析した結果、以下の知見を得た。

- (1) FEM の解析結果から、UD-C/C 複合材料の繊維の押込み試験では、界面剥離は試験片内部から生じると考えられる結果を得た。
- (2) 新たな繊維マトリックス界面剥離モデルを構築することで、FEM 解析による押込み曲線が、実験結果と良い一致を示した。その結果、FEM 解析に基づいて、UD-C/C 複合材料中の炭素繊維のみの圧縮弾性率が、推定可能であると考えられる結果を得た。

第5章の参考文献

- [1] M. Leparoux, L. Vandenbulcke, S. Goujard, C. Robin-Brosse and J. M. Domerge : Proc. 10th Intern. Conf. Comp. Mater. (ICCM-10), IV (1995), p.633.
- [2] 早田喜穂 : 第3回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1992), p.75.
- [3] 安斎正博, 山田泰弘, 萩原茂示, 大蔵明光 : 炭素, 135 (1988), p.239.
- [4] P. Lawrence : J. Mater. Sci., 7 (1972), p.1.
- [5] R. J. Kerans and T. A. Parthasarathy : J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991), p.1585.
- [6] L. J. Ghosn, J. I. Eldridge and P. Kantzos : Acta. Metall. Mater., Vol.42, No.11 (1994), p.3895.
- [7] K. Honda and Y. Kagawa : Acta. Metall. Mater., Vol.43, No.4 (1995), p.1477.
- [8] D. B. Marshall : J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984), C-259.
- [9] 本田紘一, 香川 豊 : 日本金属学会誌, 56, 11 (1992), p.1360.
- [10] D. B. Marshall and A. G. Evans : J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985), p.225.
- [11] 綱川英男, 佐東信司, 浜田賢一, 香山 晃 : 第108回日本金属学会講演概要, (1991), p.167.
- [12] M. Sakai, H. Hanyu and M. Inagaki : Proc. Intern. Symp. on Carbon, (1990), p.398.
- [13] P. Kapsa, L. Carpentier and N. Chavent : Proc. Japan-Europe Symp. on Comp. Mater., (1993), p.318.
- [14] 奥 達雄, 太田進哉, 衛藤基邦, 黒田浩二, 田那村武司 : 炭素, 156 (1993), p.15.
- [15] K. Hamada, S. Sato, H. Tsunakawa and A. Kohyama : Proc. ICCM-10, VI (1995), p.423.
- [16] K. Watanabe, A. Kohyama, S. Sato, H. Serizawa, H. Tsunakawa, K. Hamada and T. Kishi : Mater. Trans., JIM, Vol.37, No.5 (1996), p.1161.
- [17] (株)島津製作所 : バンフレット
- [18] 佐東信司, 芹澤 久, 香山 晃, 竹本舜一 : 第110回日本金属学会講演概要, (1992), p.52.
- [19] H. C. Tsai, A. M. Arocho and L. W. Gause : Mater. Sci. Eng., A126 (1990), p.295.
- [20] H. Serizawa, A. Kohyama and S. Sato : Proc. 9th Intern. Conf. Comp. Mater., II (1993), p.561.
- [21] P. R. Goggin : J. Mater. Sci., 8 (1973), p.233.
- [22] 温品恭彦, 松井醇一, 伊藤 基 : 日本複合材料学会誌, 15, 5 (1989), p.210.
- [23] A. H. Shinohara, T. Sato, F. Saito, T. Tomioka and Y. Arai : J. Mater. Sci., 28 (1993), p.661.
- [24] B. T. Kelly : Physics of Graphite, (1981), p.71, (Applied Science Publishers).

第6章

UD-C/C 複合材料の繊維方位依存性

6.1. 緒言

6.1.1. 繊維強化型複合材料の物理特性の繊維方位依存性

繊維強化型複合材料は、大きく分けて短繊維強化と長繊維強化の2種類に区別することができる。前者の場合には、強化繊維は複合材料中に均等に分散されるため、複合材料全体の物理特性は等方的になる。しかし後者の場合には、複合材料の物理特性は主として強化繊維が分担するため、強化繊維の方位によって物理特性が大きく変化する[1]。特にヤング率の繊維方位依存性の解明は、材料設計を行う上での基礎的なデータとして重要である。また内部摩擦は内部構造に敏感な特性であるため、その繊維方位依存性を調べることは、繊維マトリックス間の接合状態を検討する手段として有効であると考えられる。

一方、炭素繊維はSiC繊維とは異なり、その基本構造が黒鉛構造であるため、繊維自身の異方性が非常に強い。そのため、炭素繊維強化型複合材料はSiC繊維強化型よりも、ヤング率や内部摩擦が繊維方位の影響を強く受けることが知られている(図6.1.1., 図6.1.2.)。なお、図6.1.1., 図6.1.2.中の線は以下に示す、理論式(6.1.14.), (6.1.33.)の計算結果である。

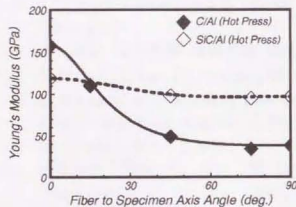


図 6.1.1. SiC/AI と C/AI のヤング率の繊維方位依存性[2]

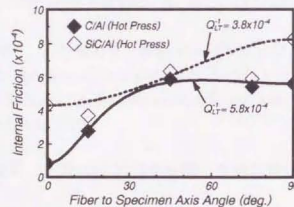


図 6.1.2. SiC/AI と C/AI の内部摩擦の繊維方位依存性[2]

以上のような観点から、C/C 複合材料の物理特性の基本的な理解のためには、一方向強化(UD)材を用いて、その物理特性の繊維方位依存性を調べる必要がある。従って本研究では、UD-C/C 複合材料のヤング率と内部摩擦の繊維方位依存性について調べ、多方向強化材の特性への予測を試みた。

6.1.2. 異方性理論

6.1.2.1. ヤング率の異方性理論

一方向強化の長繊維強化型複合材料について、そのヤング率の理論的解析を行う場合、微視的には非常に複雑な構造をしているため、巨視的に直交異方性弾性体と見なすことは大変有用である。そこで、ここでは厚さ方向の応力が無いと仮定したときの、直交異方性体の弾性特性の理論を用いて、理論的解析を行う[3]。

いま、強化繊維方向(主軸方向)の弾性率、ポアソン比および剛性率を、それぞれ E_L , ν_{LF} , G_{LF} 、強化繊維方向に対して直角方向のものを E_T , ν_{LT} , G_{LT} とすると、歪みと応力の関係は

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix} \quad (6.1.1.)$$

ここで

$$S_{11} = \frac{1}{E_L}, S_{22} = \frac{1}{E_T}, S_{66} = \frac{1}{G_{LT}}, S_{12} = -\frac{\nu_{LT}}{E_L} = -\frac{\nu_{TL}}{E_T} \quad (6.1.2.)$$

である。

逆行列を計算することにより、

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (6.1.3.)$$

C は換算スティッフネスと呼ばれ、

$$C_{11} = \frac{E_L}{1 - \nu_{LT} \cdot \nu_{TL}}, C_{12} = \frac{\nu_{LT} \cdot E_T}{1 - \nu_{LT} \cdot \nu_{TL}} = \frac{\nu_{TL} \cdot E_L}{1 - \nu_{LT} \cdot \nu_{TL}}, C_{22} = \frac{E_T}{1 - \nu_{LT} \cdot \nu_{TL}}, C_{66} = G_{LT} \quad (6.1.4.)$$

いま、主軸方向に対し角度 θ 傾いている新しい座標系 $x-y$ を考えると、

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{26} \\ C_{16} & C_{26} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (6.1.5.)$$

ただし

$$\bar{C}_{11} = C_{11} \cdot \cos^4 \theta + 2 \cdot (C_{12} + 2 \cdot C_{66}) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + C_{22} \cdot \sin^4 \theta \quad (6.1.6.)$$

$$\bar{C}_{12} = (C_{11} + C_{22} - 4 \cdot C_{66}) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + C_{12} \cdot (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) \quad (6.1.7.)$$

$$\bar{C}_{22} = C_{11} \cdot \sin^4 \theta + 2 \cdot (C_{12} + 2 \cdot C_{66}) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + C_{22} \cdot \cos^4 \theta \quad (6.1.8.)$$

$$\bar{C}_{16} = (C_{11} - C_{12} - 2 \cdot C_{66}) \cdot \sin \theta \cdot \cos^3 \theta + (C_{12} - C_{22} + 2 \cdot C_{66}) \cdot \sin^3 \theta \cdot \cos \theta \quad (6.1.9.)$$

$$\bar{C}_{26} = (C_{11} - C_{12} - 2 \cdot C_{66}) \cdot \sin^3 \theta \cdot \cos \theta + (C_{12} - C_{22} + 2 \cdot C_{66}) \cdot \sin \theta \cdot \cos^3 \theta \quad (6.1.10.)$$

$$\bar{C}_{66} = (C_{11} + C_{22} - 2 \cdot C_{12} - 2 \cdot C_{66}) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + C_{66} \cdot (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) \quad (6.1.11.)$$

ここで新しい座標系における弾性定数を使うと、

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{26} \\ S_{16} & S_{26} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \quad (6.1.12.)$$

ただし

$$\overline{S_{11}} = \frac{1}{E_x}, \quad \overline{S_{22}} = \frac{1}{E_y}, \quad \overline{S_{66}} = \frac{1}{G_{xy}}, \quad \overline{S_{12}} = -\frac{\nu_{xy}}{E_x} = -\frac{\nu_{yx}}{E_y} \quad (6.1.13.)$$

以上をまとめると、各弾性定数は、

$$\frac{1}{E_x} = \frac{1}{E_L} \cdot \cos^4 \theta + \left(\frac{1}{G_{LT}} - \frac{2 \cdot \nu_{LT}}{E_L} \right) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + \frac{1}{E_T} \cdot \sin^4 \theta \quad (6.1.14.)$$

$$\frac{1}{G_{xy}} = 2 \cdot \left(\frac{2}{E_L} + \frac{2}{E_T} + \frac{4 \cdot \nu_{LT}}{E_L} - \frac{1}{G_{LT}} \right) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + \frac{1}{G_{LT}} \cdot (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) \quad (6.1.15.)$$

$$\nu_{xy} = E_x \left\{ \frac{\nu_{LT}}{E_L} \cdot (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) - \left(\frac{1}{E_L} + \frac{1}{E_T} - \frac{1}{G_{LT}} \right) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \right\} \quad (6.1.16.)$$

と書ける。これらの式は、任意角度の弾性定数が $E_L, E_T, \nu_{LT}, G_{LT}$ の四つのパラメータによって表わすことができることを示している。

6.1.2.2. 内部摩擦の異方性理論

弾性率の繊維方位依存性の場合と同様に、直交異方性体の弾性特性の理論を用いて、理論的解析を行う。まず試料面内の強化繊維方向の応力を σ_1 、強化繊維方向に対して直角方向の応力を σ_2 、そして強化繊維方向の剪断応力を τ_{12} とする。すると、主軸方向に対し角度 θ 傾いている新しい座標系 $x-y$ との間に

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta & \sin^2 \theta & 2 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \\ \sin^2 \theta & \cos^2 \theta & -2 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \\ -\sin \theta \cdot \cos \theta & \sin \theta \cdot \cos \theta & \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \quad (6.1.17.)$$

という変換が成立する。

今、繊維強化型複合材料が k 枚のレイヤーの積層から成り立っていると仮定する。すると、厚さ方向の中立面から z 離れたレイヤーの単位面積(単位長さ×単位幅)あたりの歪みエネルギー(振動エネルギー) δU は、

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 + \delta U_{12} \quad (6.1.18.)$$

と書ける。

また各成分 $\delta U_1, \delta U_2, \delta U_{12}$ はそれぞれ $\sigma_1, \sigma_2, \tau_{12}$ を用いて、

$$\delta U_1 = \frac{1}{2} \cdot \sigma_1 \cdot (S_{11} \cdot \sigma_1 + S_{12} \cdot \sigma_2) \cdot \delta z \quad (6.1.19.)$$

$$\delta U_2 = \frac{1}{2} \cdot \sigma_2 \cdot (S_{12} \cdot \sigma_1 + S_{22} \cdot \sigma_2) \cdot \delta z \quad (6.1.20.)$$

$$\delta U_{12} = \frac{1}{2} \cdot \tau_{12}^2 \cdot S_{66} \cdot \delta z \quad (6.1.21.)$$

と書ける。ただし $S_{11}, S_{12}, S_{22}, S_{66}$ はそれぞれ(6.1.2.)に示した通りである。

また繊維強化方向および繊維強化方向に対して直角方向の減衰能 ψ_L, ψ_T は、それぞれ σ_1, σ_2 の関数として $\psi_L(\sigma_1), \psi_T(\sigma_2)$ と表わせる。また τ_{12} に対しては、振り振動に対する減衰能 $\psi_{LT}(\tau_{12})$ が存在する[4]。そしてこれら $\psi_L, \psi_T, \psi_{LT}$ を用いて、 k 枚のレイヤーそれぞれについて、1 サイクルにおける振動エネルギーの減少量 $\delta(\Delta U_1), \delta(\Delta U_2), \delta(\Delta U_{12})$ は

$$\delta(\Delta U_1) = \frac{1}{2} \cdot \psi_L(\sigma_1) \cdot \sigma_1 \cdot (S_{11} \cdot \sigma_1 + S_{12} \cdot \sigma_2) \cdot \delta z \quad (6.1.22.)$$

$$\delta(\Delta U_2) = \frac{1}{2} \cdot \psi_T(\sigma_2) \cdot \sigma_2 \cdot (S_{12} \cdot \sigma_1 + S_{22} \cdot \sigma_2) \cdot \delta z \quad (6.1.23.)$$

$$\delta(\Delta U_{12}) = \frac{1}{2} \cdot \psi_{LT}(\tau_{12}) \cdot \tau_{12} \cdot S_{66} \cdot \delta z \quad (6.1.24.)$$

と書けるので、1 枚のレイヤーの振動エネルギーの減少量 $\delta(\Delta U)$ は

$$\delta(\Delta U) = \delta(\Delta U_1) + \delta(\Delta U_2) + \delta(\Delta U_{12}) \quad (6.1.25.)$$

となる。

従って、試料全体での振動エネルギーの減少量 ΔU は

$$\Delta U = \sum_{k=1}^n \int_{h_{k-1}}^{h_k} \delta(\Delta U) \quad (6.1.26.)$$

となる。ただし、 n はレイヤーの枚数、 h_k と h_{k-1} はそれぞれレイヤーの上面と下面を表わしている。

いま直交異方性体の強制振動からの自由減衰振動において、試料の長手方向のみに応力が働いているとする。つまり σ_1 のみが存在し、 $\sigma_2 = \tau_{12} = 0$ とすると(変換マトリックス)より、

$$\sigma_1 = \cos^2 \theta \cdot \sigma_x, \quad \sigma_2 = \sin^2 \theta \cdot \sigma_x, \quad \tau_{12} = -\sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sigma_x \quad (6.1.27.)$$

となる。そして各減衰能 $\psi_L, \psi_T, \psi_{LT}$ の間に相互作用がない場合(材料内部に気孔などがない場合)、単位体積あたりの試料の振動エネルギーの減衰量 ΔU は

$$\Delta U = \frac{1}{2} \cdot \sigma_x^2 \cdot \left[\cos^2 \theta \cdot (S_{11} \cdot \cos^2 \theta + S_{12} \cdot \sin^2 \theta) \cdot \psi_L + \sin^2 \theta \cdot (S_{12} \cdot \cos^2 \theta + S_{22} \cdot \sin^2 \theta) \cdot \psi_T + \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \cdot S_{66} \cdot \psi_{LT} \right] \quad (6.1.28.)$$

となる。

また試料全体の歪みエネルギー(振動エネルギー) U は

$$U = \frac{1}{2} \cdot \sigma_x^2 \cdot \overline{S_{11}} \quad (6.1.29)$$

となる。ここで $\overline{S_{11}}$ は試料長手方向の弾性定数である。

以上より、強制振動からの自由減衰振動での減衰能 ψ は

$$\psi = \frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{\overline{S_{11}}} \left[\frac{\psi_L}{E_L} \cdot \cos^4 \theta + (\psi_L + \psi_T) \cdot \frac{\nu_{LT}}{E_L} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + \frac{\psi_T}{E_T} \cdot \sin^4 \theta + \frac{\psi_{LT}}{G_{LT}} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \right] \quad (6.1.30)$$

となる。ただし $\overline{S_{11}}$ は

$$\overline{S_{11}} = S_{11} \cdot \cos^4 \theta + (2 \cdot S_{12} + S_{66}) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + S_{22} \cdot \sin^4 \theta \quad (6.1.31)$$

である。式(6.1.31.)は Adams & Bacon の式である[5]。

そこで内部摩擦 Q^{-1} と減衰能 ψ の間には

$$\psi = 2 \cdot \pi \cdot Q^{-1} \quad (6.1.32)$$

という関係式が成り立つことから[6]、内部摩擦の繊維方位依存性は

$$Q^{-1} = \frac{1}{S} \left[\frac{Q_L^{-1}}{E_L} \cdot \cos^4 \theta + (Q_L^{-1} + Q_T^{-1}) \cdot \frac{\nu_{LT}}{E_L} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + \frac{Q_T^{-1}}{E_T} \cdot \sin^4 \theta + \frac{Q_{LT}^{-1}}{G_{LT}} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \right] \quad (6.1.33)$$

と書ける。ただし

$$S = \frac{1}{E_L} \cdot \cos^4 \theta + \left(\frac{1}{G_{LT}} - \frac{2 \cdot \nu_{LT}}{E_L} \right) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + \frac{1}{E_T} \cdot \sin^4 \theta \quad (6.1.34)$$

である。ここで Q_L^{-1} 、 Q_T^{-1} はそれぞれ、強化繊維方向および強化繊維方向に直角方向の内部摩擦であり、 Q_{LT}^{-1} は強化繊維方向での振り振動の内部摩擦である。

6.2. 実験方法

6.2.1. 供試材

用いたC/C複合材料は、マトリックス前駆体に混合比=80/20の生コークス/フェノール樹脂を用い、炭素繊維F2473で一方強化したものである。最終焼成は2273Kで行った。ただし、第4章で用いた試料とはプリプレグシートが異なるため、作成したC/C複合材料の物性値も異なっている。繊維体積率と密度はそれぞれ44.7%、1.80Mg/m³である。試験片は17x57x80³mmに切出し、試料切出し角は繊維方向に対し0、15、30、45、60、75、90°の7種類とした(図6.2.1.)。

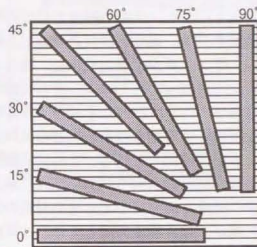


図 6.2.1. 試料切出し図

6.2.2. ヤング率および内部摩擦の測定

ヤング率および内部摩擦の測定には、静電容量方式による横振動型ヤング率および内部摩擦測定装置を用いた。C/C複合材料のヤング率は横振動状態の共振周波数より、内部摩擦は共振状態からの自由減衰振動より算出した。測定中の歪振幅は $\sim 10^{-5}$ である。また測定温度は室温で、真空度は 2×10^{-5} Paである。

6.3. 実験結果

6.3.1. ヤング率の繊維方位依存性

図 6.3.1. にヤング率の繊維方位依存性の結果を示す。繊維方位角の増加にともない、ヤング率が急激に減少し、繊維方位角 45° では 0° の 5.0% に、そして繊維方位角 90° では 2.6% に減少する結果となった。この結果は本研究とは試料が異なるが、前川らによる一方向炭素繊維強化複合材料の引張り試験の結果[7,8]と同様の結果であり、UD-C/C 複合材料のヤング率が、強化繊維方向とそれとは直角方向で大きく異なる結果となった。また図 6.3.1. 中の直線は式(6.1.14.)を用いて計算した結果である。ただし E_L , E_T には本実験で得られた結果を、また ν_{LT} には同材料の 4 点曲げ試験による結果 0.34 を、さらに G_{LT} には強制捩り振動による結果 7GPa を用いた。実験結果と計算結果が良好一致を示した。これより多方向強化型 C/C 複合材料のヤング率は、直交異方性理論に基づく推定が可能であると考えられる。

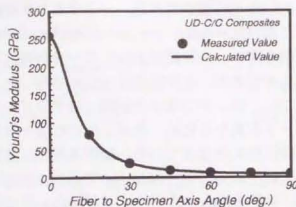


図 6.3.1. UD-C/C 複合材料のヤング率の繊維方位依存性

6.3.2. 内部摩擦の繊維方位依存性

内部摩擦の繊維方位依存性を調べた結果を図 6.3.2. に示す。繊維方位角の増加に従って、急激に内部摩擦が増加し、繊維方位角 15° では 0° の約 30 倍の値になった。その後、内部摩擦は減少し、繊維方位角 60° 以上ではほぼ一定の値となった。しかしこの値も繊維方位角 0° の約 3 倍であり、比較的大きな値である。

内部摩擦の繊維方位依存性の理論式(6.1.33.)を用いて、未測定値 Q_{LT}^{-1} をパラメーターとして変化させて、実験結果と比較すると図 6.3.3. のような結果となる。ヤング率の結果とは異なり、理論式とは一致しない結果となった。しかし C/Al や SiC/Al 複合材料などの金属基複合材料では、この理論式が適用できる結果が得られている(図 6.1.2.)。そしてこの理論式は 6.1.2.2. で述べたように、繊維方向・繊維垂直方向および捩り方向の内部摩擦の間に、相互作用が働かないとして導出された式である。しかし、C/C 複合材料中には非常に多くの

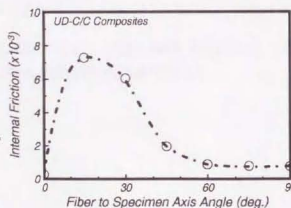


図 6.3.2. UD-C/C 複合材料の内部摩擦の繊維方位依存性

ポアやマイクロクラックが存在するため、これらの内部摩擦の間に相互作用が働くことが考えられる。これが理論式と実験結果とが一致しなかった主要な原因と考えられる。また、図 6.3.3. の結果から、C/C 複合材料の Q_{LT}^{-1} は繊維方向および繊維に垂直方向の内部摩擦よりはるかに大きいと考えられ、金属基複合材料とは大きく異なる結果となった(図 6.1.2.)。

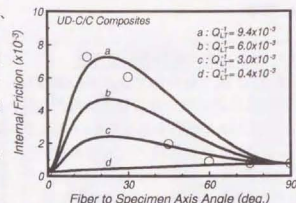


図 6.3.3. UD-C/C 複合材料の内部摩擦の繊維方位依存性(理論式との比較)

6.4. 考察

6.4.1. ヤング率の繊維方位依存性

UD-C/C 複合材料のヤング率の繊維方位依存性の結果を、他の金属基複合材料(C/AI, SiC/AI)と比較すると図 6.4.1 のようになる。C/C 複合材料と C/AI 複合材料とを比較すると、同じ炭素繊維強化型複合材料ではあるが、マトリックスが炭素と AI とでは、AI の方がヤング率が大きいために、炭素繊維の強化方向の影響が小さい結果となっている。ただし、繊維方位角 0° のヤング率の絶対値の差は、炭素繊維自身のヤング率の差によるものである。一方、炭素繊維とは異なり異方性の小さい SiC 繊維を強化繊維とした SiC/AI 複合材料の場合には、ヤング率におよぼす強化繊維方向の影響は明らかに小さい。

強化繊維の異方性を明らかにするため、それぞれ繊維方位角 0° の結果を基準にして規格化すると、図 6.4.2 のような結果となる。明らかに炭素繊維強化型複合材料では、繊維自身のヤング率の異方性の影響が複合材料全体のヤング率に与える影響が大きいことが分かる。つまり強化繊維方位の影響を考えると、SiC 繊維強化型複合材料の方が有用であると考えられる。さらに SiC 繊維は炭素繊維とは異なり、耐酸性に優れるなどの利点も有している。その一方で、SiC 繊維自身の耐熱性は最新のものでも約 1800°C であり、また繊維軸方向のヤング率も市販のものでは約 250GPa 程度であるなど、炭素繊維より劣っている点もある[9]。炭素繊維・SiC 繊維の両者とも、先進複合材料の強化繊維として有望視されているが、上記のような特性にあわせて使い分けが必要である。

また C/C 複合材料については、今後実用材として用いる場合には、その大きな異方性を制御するためには、多方向強化にすることが必然であると考えられる。そして本実験で得られた、多方向強化材のヤング率が理論的に推定可能であるという結果は、今後の材料設計に大いに有効な結果であると考えられる。

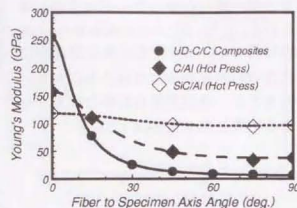


図 6.4.1. 各種複合材料のヤング率の繊維方位依存性

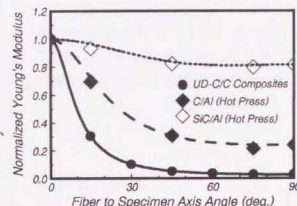
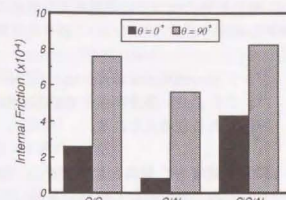
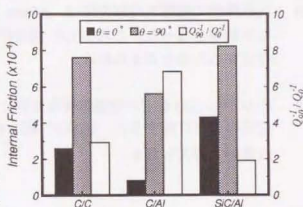


図 6.4.2. 各種複合材料の規格化したヤング率の繊維方位依存性

6.4.2. 内部摩擦の繊維方位依存性

ヤング率の場合と同様に、内部摩擦についても C/AI および SiC/AI 複合材料の結果と比較する。まず、それぞれ繊維方位角 0° と 90° の結果を示すと、図 6.4.3 のような結果となる。C/C および C/AI 複合材料の場合は、SiC/AI 複合材料よりも、繊維方位角 0° と 90° の差が大きいことが分かる。さらに、この変化を明確に表わすため、繊維方位角 0° と 90° の比をとって表わすと図 6.4.4 のようになる。繊維自身の異方性が大きい炭素繊維強化型複合材料の方が、SiC 繊維強化型複合材料よりも、その比が大きくなっていることが分かる。また C/C に対して C/AI の結果が 2 倍以上に大きくなっている理由としては、C/AI 複合材料については、その界面接合が悪いことが良く知られており[10]、それが原因であると考えられる。つまり、C/C 複合材料の繊維とマトリックスの結合は C/AI 複合材料よりも良いと考えられる。

図 6.4.3. 各種複合材料の内部摩擦の繊維方位依存性(繊維方位角 0° と 90° の比較)図 6.4.4. 各種複合材料の内部摩擦の繊維方位依存性(II)(繊維方位角 0° と 90° の比較)

6.5. 結論

C/C 複合材料の物理特性の基本的な理解のため、UD-C/C 複合材料のヤング率と内部摩擦の繊維方位依存性について調べた結果、以下の知見を得た。

- (1) ヤング率の繊維方位依存性は、直交異方性理論による理論式と良い一致を示した。これより、多方向強化 C/C 複合材料のヤング率は、理論計算による推定が可能であると考えられる。
- (2) 炭素繊維は SiC 繊維と比較すると、弾性特性について非常に大きな異方性を有するため、実用的な C/C 複合材料の開発には、多方向強化が必要不可欠であると考えられる。
- (3) 内部摩擦の繊維方位依存性は、Adams & Bacon の直交異方性理論とは大きく異なる結果となった。これは C/C 複合材料中に多くのポアやマイクロクラックが存在するためと考えられる。
- (4) C/Al や SiC/Al などの金属基複合材料について得られている、内部摩擦の繊維方位依存性と比較すると、UD-C/C 複合材料の捩り方向の内部摩擦(Q_{12}^*)は非常に大きいと考えられる。

第6章の参考文献

- [1] 島村昭治：複合材料のはなし, (1982), p.52, (産業図書).
- [2] 斎藤 浩：卒業論文, (1989), p.53, (東京大学).
- [3] R. M. Jones : Mechanics of Composites Materials, (1975), (McGraw-Hill Kogakusha).
- [4] R. D. Adams and D. G. C. Bacon : J. Phys. D: Appl. Phys., 6 (1973), p.27.
- [5] R. D. Adams and D. G. C. Bacon : J. Comp. Mater., 7 (1973), p.402.
- [6] 井形直弘：材料強度学, (1983), p.74, (培風館).
- [7] 前川善一郎ら：日本複合材料学会誌, 4 (1991), p.155.
- [8] 前川善一郎ら：日本複合材料学会誌, 2 (1992), p.73.
- [9] H. Ichikawa, M. Takeda, Y. Imai and T. Ishikawa : Proc. 3rd Japan Intern. SAMPE Symp., Vol.1 (1993), p.300.
- [10] 手塚英志：学位論文, (1990), p.119, (東京大学).

第7章

2D-C/C 複合材料の焼成温度および 再含浸回数の依存性

7.1. 緒言

7.1.1. 多方向繊維強化型 C/C 複合材料

C/C 複合材料を構成している炭素繊維の基本構造は黒鉛であるため、その物理特性は繊維配向の影響を強く受ける。前章(第6章)で述べたように、UD-C/C 複合材料では、繊維軸に対して垂直方向のヤング率は繊維軸方向の約 1/50 と、非常に小さい値になっている。従って、実用材料として用いる場合には、二方向以上の繊維強化が必要不可欠である。図 7.1.1. に繊維の強化方法の模式図を示す。強化繊維を配向する方向の増加にともない、明らかに複合材料全体の物理特性は等方的になる。しかしながら、長繊維強化型複合材料では、多方向に繊維を織り込むことは非常に複雑である。しかも将来、実用材として用いる場合には工業的な生産プロセスも考慮しなければならない。従って、長繊維強化型複合材料では、二方向強化(2D)材についての研究が中心に行われている。C/C 複合材料の場合も同様であり、数ある 2D 材の製造手法の中でも、プリプレグシートを用いた積層材が中心である。そのため層間強度が問題になる場合があり、一部に三方向強化材についての研究も行われている[2]。

また 2D 材のプリプレグシート作成に際しては、図 7.1.2. に示すようにシートを織物材にする場合と、一方向(UD)材を 0/90 に積層する場合の 2 種類がある。しかし織物シートの場合には、繊維の織り方の影響を受けやすく、図 7.1.2. の左図で一つの繊維束が大きくなると、図 7.1.3. に示すクランプ角が大きくなる。このシートを用いて作成した C/C 複合材料は、マトリックスの分布にばらつきが生じたり、大きなポアを生じるため、十分な性能を得られない場合がある。そのため、このクランプ角を小さくして、C/C 複合材料の性能向上を図った研究も行われている[4]。しかし、工業的な生産プロセスを考慮すると、UD 材を積層させた場合の方が簡単である。

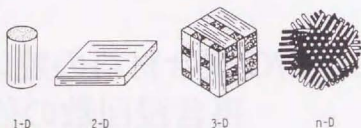


図 7.1.1. 繊維の強化方法の模式図[1]

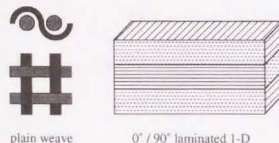


図 7.1.2. 2D 材の強化方法[3]



図 7.1.3. 織物 2D 材におけるクランプ角

7.1.2. C/C 複合材料の再含浸の影響

C/C 複合材料をプリプレグ法で作成する場合、マトリックス前駆体としてフェノール樹脂などを含浸して、それを焼成してマトリックスとなる炭素が生成される。しかし、フェノール樹脂から炭素が生成される場合の体積収縮率(通常、炭素化収率と呼ばれる値)は約 50%と非常に低い。この値は炭素化収率が非常に高いビッチであつても約 80%程度である。そのため C/C 複合材料製造時には、大きな体積収縮が必要とされる。しかし、炭素繊維はもともと高温で作成されているうえに、熱膨張率も小さいために、なかなか収縮されない。従って製造された C/C 複合材料のマトリックス中には、ポアやマイクロクラックと呼ばれる多くの空隙が生じる[5]。特に多方向強化 C/C 複合材料では、強化方向が増えるほどその体積収縮を繊維が抑制するために、製造後の C/C 複合材料中のポアやマイクロクラックが多くなる。

従って二方向以上に強化された C/C 複合材料の製造過程では、一般に、炭素化収率の高いビッチを媒体として、含浸・炭素化の過程(再含浸と呼ばれる過程)が繰り返される。この再含浸により、C/C 複合材料中のポアやマイクロクラックが減少するため、C/C 複合材料全体の密度も向上する。その結果として C/C 複合材料の強度特性などが向上する結果が得られている[5]。また、C/C 複合材料を酸素雰囲気中で高温で使用する場合には、耐酸化のために表面コーティングが必要となる。そして再含浸により、表面のポアやマイクロクラックは大きく減少するので、コーティングを行う上でも非常に有効である。しかし再含浸の炭素化過程に与えられる熱履歴により、C/C 複合材料の物理特性が変化することは明らかであり、この効果に関する詳細な検討が必要である。筆者らの UD-C/C 複合材料に関する研究では、図 7.1.4. に示すような結果になっている[6]。密度の向上に対して、C/C 複合材料のヤング率が非常に大きく増加しており、この原因は再含浸中の熱履歴により、C/C 複合材料中の炭素繊維の黒鉛化度が上昇したことが主要な原因と考えられる結果となっている。

以上のような観点から本研究では、実用材としての利用が期待される 0/90 積層による 2D-C/C 複合材料、具体的には [0/90/0/90/0/90/0] = [0/90]_{4s} 積層材のヤング率について、焼成温度(HTT)および再含浸回数の影響を調べた。

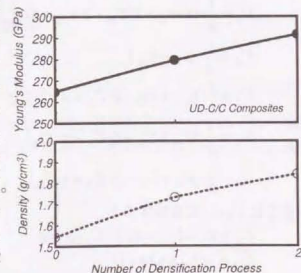


図 7.1.4. 再含浸による UD-C/C 複合材料の密度およびヤング率の変化[6]

7.1.3. 積層材のヤング率の異方性理論

前章(第6章)の結果より、C/C 複合材料のヤング率の繊維方位依存性については、直交異方性理論が適用できる結果が得られた。従って、この直交異方性理論に基づいて、積層板(0/90)のヤング率について、理論的解析を行う[7]。

前章(第6章)のヤング率の異方性理論において、主軸方向に対して θ 傾いている新しい座標系 $x-y$ を斜軸系とする。6.1.2.1. では式(6.1.6.)-(6.1.11.)に示した変換式に従って、繊維軸から斜行軸への変換を行ったが、この変換では三角関数のべき乗がパラメーターとなるので、計算が非常に複雑である。そこで、三角関数のべき乗関数を

$$\sin^4 \theta = \frac{1}{8} \cdot (3 - 4 \cdot \cos 2\theta + \cos 4\theta) \quad (7.1.1.)$$

$$\sin^3 \theta \cdot \cos \theta = \frac{1}{8} \cdot (2 \cdot \sin 2\theta - \sin 4\theta) \quad (7.1.2.)$$

$$\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta = \frac{1}{8} \cdot (1 - \cos 4\theta) \quad (7.1.3.)$$

$$\sin \theta \cdot \cos^3 \theta = \frac{1}{8} \cdot (2 \cdot \sin 2\theta + \sin 4\theta) \quad (7.1.4.)$$

$$\cos^4 \theta = \frac{1}{8} \cdot (3 + 4 \cdot \cos 2\theta + \cos 4\theta) \quad (7.1.5.)$$

のように三角関数の倍角関数に変換し、さらに換算スティッフネス C_{11} ・ C_{66} を

$$U_1 = \frac{1}{8} \cdot (3 \cdot C_{11} + 3 \cdot C_{22} + 2 \cdot C_{12} + 4 \cdot C_{66}) \quad (7.1.6.)$$

$$U_2 = \frac{1}{2} \cdot (C_{11} - C_{22}) \quad (7.1.7.)$$

$$U_3 = \frac{1}{8} \cdot (C_{11} + C_{22} - 2 \cdot C_{12} - 4 \cdot C_{66}) \quad (7.1.8.)$$

$$U_4 = \frac{1}{8} \cdot (C_{11} + C_{22} + 6 \cdot C_{12} - 4 \cdot C_{66}) \quad (7.1.9.)$$

$$U_5 = \frac{1}{8} \cdot (C_{11} + C_{22} - 2 \cdot C_{12} + 4 \cdot C_{66}) \quad (7.1.10.)$$

のように U_1 ・ U_5 に変換すると、

$$\bar{C}_{11} = U_1 + U_2 \cdot \cos 2\theta + U_3 \cdot \cos 4\theta \quad (7.1.11.)$$

$$\bar{C}_{12} = -U_3 \cdot \cos 4\theta + U_4 \quad (7.1.12.)$$

$$\bar{C}_{22} = U_1 - U_2 \cdot \cos 2\theta + U_3 \cdot \cos 4\theta \quad (7.1.13.)$$

$$\bar{C}_{16} = \frac{1}{2} \cdot U_2 \cdot \sin 2\theta + U_3 \cdot \sin 4\theta \quad (7.1.14.)$$

$$\bar{C}_{26} = \frac{1}{2} \cdot U_2 \cdot \sin 2\theta - U_3 \cdot \sin 4\theta \quad (7.1.15.)$$

$$\bar{C}_{66} = -U_3 \cdot \cos 4\theta + U_5 \quad (7.1.16.)$$

となる。

本研究で用いた 0/90 の積層材は図 7.1.5. のような $[0/90]_{48}$ と表わされる直交積層板である。それぞれの層の数字は、繊維の配向角を示している。本研究で測定するヤング率は図 7.1.5. の繊維方位角 0° で示される方向である。この方向を x 軸、そしてそれに対して垂直方向を y 軸とした、座標系 $x-y$ を考える。

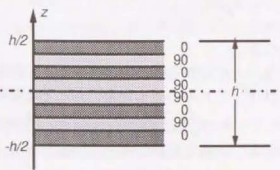


図 7.1.5. 直交積層材の構造

いま積層板は $z = 0$ に対して対称であ

り、歪が積層板厚さ方向に対して一定に保たれるとする。つまり $x-y$ 座標系において

$$\epsilon_x(z) = \epsilon_x^0, \quad \epsilon_y(z) = \epsilon_y^0, \quad \gamma_{xy}(z) = \gamma_{xy}^0 \quad (7.1.17.)$$

とする。なお仮定した一定面内歪成分を表わすため、上記のように上つき 0 を用いる。

多方向強化積層板では、弾性定数が各積層板で異なるために、その応力分布は一定ではないので、平均応力 $\bar{\sigma}_x$, $\bar{\sigma}_y$, $\bar{\tau}_{xy}$ を以下のように定義する。

$$\bar{\sigma}_x = \frac{1}{h} \cdot \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_x \cdot dz, \quad \bar{\sigma}_y = \frac{1}{h} \cdot \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_y \cdot dz, \quad \bar{\tau}_{xy} = \frac{1}{h} \cdot \int_{-h/2}^{h/2} \tau_{xy} \cdot dz \quad (7.1.18.)$$

任意の積層材配向角に対する応力-歪関係式(各積層材に対する式(6.1.5.)で表わされる関係式)を上式(7.1.18.)に代入すると、

$$\bar{\sigma}_x = \frac{1}{h} \cdot \int \left[\bar{C}_{11} \cdot \epsilon_x + \bar{C}_{12} \cdot \epsilon_y + \bar{C}_{16} \cdot \gamma_{xy}^0 \right] \cdot dz \quad (7.1.19.)$$

となる。式(7.1.17.)の定歪を代入すれば、

$$\bar{\sigma}_x = \frac{1}{h} \cdot \int \left[\bar{C}_{11} \cdot \epsilon_x^0 + \bar{C}_{12} \cdot \epsilon_y^0 + \bar{C}_{16} \cdot \gamma_{xy}^0 \right] \cdot dz \quad (7.1.20.)$$

となる。しかも各積層材で面内歪は変わらないので、各弾性定成分はそれぞれの積層材配向角に関係して、それぞれの積層材で変わるので、それらだけが積分の中に残される。以上をまとめると、

$$\begin{bmatrix} \bar{\sigma}_x \\ \bar{\sigma}_y \\ \bar{\tau}_{xy} \end{bmatrix} = \frac{1}{h} \cdot \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_x^0 \\ \epsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{bmatrix} \quad (7.1.21.)$$

となる。ただし

$$A_{ij} = \int \bar{C}_{ij} \cdot dz \quad (7.1.22.)$$

である。そして式(7.1.22.)の逆変換を

$$\begin{bmatrix} \epsilon_x^0 \\ \epsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{bmatrix} = h \cdot \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{16} \\ a_{12} & a_{22} & a_{26} \\ a_{16} & a_{26} & a_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\sigma}_x \\ \bar{\sigma}_y \\ \bar{\tau}_{xy} \end{bmatrix} \quad (7.1.23.)$$

とすると、求める積層材の x 方向の弾性定数 E_x^0 は

$$E_{xy}^0 = \frac{1}{a_{11} \cdot h} \quad (7.1.24.)$$

となる。

今、一方向強化材の斜向軸系で倍角関数表示による変換スティッフネス $U_1 \sim U_5$ を用いれば、これらの値も定歪のもとでは変化しないので、

$$A_{11} = \int_{-h/2}^{h/2} C_{11} \cdot dz = U_1 \cdot \int_{-h/2}^{h/2} dz + U_2 \cdot \int_{-h/2}^{h/2} \cos 2\theta \cdot dz + U_3 \cdot \int_{-h/2}^{h/2} \cos 4\theta \cdot dz \quad (7.1.25.)$$

となる。同様な処理を他の面内成分 A_{ij} に対しても行うと、

$$V_{[1,2,3,4]} = \frac{1}{h} \cdot \int_{-h/2}^{h/2} [\cos 2\theta, \cos 4\theta, \sin 2\theta, \sin 4\theta] \cdot dz \quad (7.1.26.)$$

なる積層材厚さ方向に対して規格化した幾何学的因子 $V_1 \sim V_4$ を用いて、

$$A_{11}/h = U_1 + U_2 \cdot V_1 + U_3 \cdot V_2 \quad (7.1.27.)$$

$$A_{12}/h = -U_3 \cdot V_2 + U_4 \quad (7.1.28.)$$

$$A_{22}/h = U_1 - U_2 \cdot V_1 + U_3 \cdot V_2 \quad (7.1.29.)$$

$$A_{16}/h = \frac{1}{2} \cdot U_2 \cdot V_3 + U_3 \cdot V_4 \quad (7.1.30.)$$

$$A_{26}/h = \frac{1}{2} \cdot U_2 \cdot V_3 - U_3 \cdot V_4 \quad (7.1.31.)$$

$$A_{66}/h = -U_3 \cdot V_2 + U_5 \quad (7.1.32.)$$

と表わせる。

さらに幾何学的因子 V を図 7.1.6. に基づいて、各対称積層材の総和として考えると、

$$V_1 = \frac{2}{h} \cdot \sum_{i=1}^{n/2} \cos 2\theta_i \cdot [z_i - z_{i-1}] = \frac{2}{h} \cdot \sum_{i=1}^{n/2} \cos 2\theta_i \cdot h_i \quad (7.1.33.)$$

となる。ここで θ_i の配向角をもつ積層材の体積率を $v_i = 2 \cdot h_i / h$ として、添字 i が積層材配向角を表わす。

そして、同様にして他の幾何学的因子も計算でき、本研究で用いた $[0/90]_{45}$ の積層板では、

$$V_1 = v_0 - v_{90}, V_2 = v_0 + v_{90} = 1, V_3 = V_4 = 0 \quad (7.1.34.)$$

となる。しかも $v_0 = v_{90}$ である。これらの結果を式(7.1.27)~(7.1.32.)に代入して、式(7.1.6.)~(7.1.10.)を用いて整理すると、

$$A_{11}/h = A_{22}/h = \frac{1}{2} \cdot (C_{11} + C_{22}), \quad A_{12}/h = C_{12}, \quad A_{66}/h = C_{66}, \quad A_{16}/h = A_{26}/h = 0 \quad (7.1.35.)$$

となる。

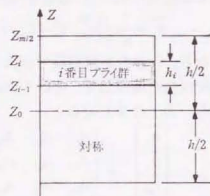


図 7.1.6. 対称積層板における項目の定義[7]

以上の結果より式(7.1.23.)に基づいて $a_{11} \cdot h$ を導出し、さらに式(6.1.4.)を用いて、一方向強化材の各物性値で整理すると、本研究で用いた $[0/90]_{45}$ 積層材の x 方向の弾性定数 E_{xy}^0 は、

$$E_{xy}^0 = \frac{(E_L + E_T + 2 \cdot v_{LT} \cdot E_T) \cdot (E_L + E_T - 2 \cdot v_{LT} \cdot E_T)}{2 \cdot (E_L + E_T)} \quad (7.1.36.)$$

となる。ここで E_L, E_T, v_{LT} はそれぞれ、一方向強化材の繊維軸方向(L方向)のヤング率、繊維軸方向に対して直角方向(T方向)のヤング率、およびL方向のポアソン比である。



7.2. 実験方法

7.2.1. 供試材

供試材の強化繊維には、第4章と同一のF2473とF2773を用い、マトリックス前駆体には体積混合比=80/20の生コークス/フェノール樹脂を用いた。プリプレグシートを図7.1.5.に示したように[0/90/0/90/90/0/90/0]の順で積層し、423Kでホットプレスで成形した後、それぞれ焼成温度=1873~3073Kの間の4温度条件で、アルゴン雰囲気中で1時間焼成して[0/90]₈の積層2D-C/C複合材料板を作成した。また7.1.2.で述べたように、作成後の板材には多くのポアやマイクロクラックが存在しており、それを減少させるため、表7.2.1のような条件で再含浸、およびそれにもなう不融化を行った。そして再含浸回数の影響も調べるため、1~3回の再含浸をそれぞれの板材について行った。作成されたC/C複合材料の諸特性を表7.2.2.に示す。試験片は約2mmの厚さの板材から25x5x60mmに切出した。なお、表面の層の繊維が試験片の長手方向(L方向)に配向するように切出した。

表 7.2.1. 再含浸および不融化条件

再含浸用マトリックス前駆体 : ビッチ (易黒鉛化性)			
再含浸		不融化	
圧力	0.96 MPa	雰囲気	酸素 100 %
保持温度	653 K	保持温度	563 K
保持時間	60 min	保持時間	60 min

表 7.2.2. 2D-C/C 複合材料の諸特性

焼成温度 (K)	再含浸回数	F2473		F2773	
		Vf (%)	密度 (Mg/m ³)	Vf (%)	密度 (Mg/m ³)
1873	0	43.79	1.62	42.17	1.64
	1	46.95	1.77	41.15	1.75
	2	40.67	1.83	40.88	1.83
	3	40.67	1.89	42.23	1.89
2273	0	42.83	1.67	40.69	1.65
	1	41.16	1.77	43.23	1.80
	2	39.77	1.85	42.60	1.88
	3	42.30	1.94	42.33	1.91
2773	0	43.58	1.69	42.25	1.67
	1	43.18	1.84	41.59	1.81
	2	43.41	1.93	41.57	1.88
	3	45.20	1.99	41.69	1.93
3073	0	43.18	1.70	50.34	1.60
	1	43.84	1.86	49.41	1.80
	2	43.77	1.94	49.25	1.90
	3	42.90	1.97	49.40	1.99

7.2.2. ヤング率および内部摩擦の測定

ヤング率および内部摩擦の測定には、静電容量方式による高温・高真空横振動型ヤング率および内部摩擦測定装置を用いた。C/C複合材料のヤング率は横振動状態の共振周波数より、内部摩擦は共振状態からの自由減衰振動より算出した。測定中の歪振幅は $\sim 10^{-5}$ である。また、測定温度範囲は室温から1373Kで連続測定を行い、そのときの真空度は 2×10^{-5} Pa(室温)である。

7.2.3. 構造観察

繊維体積率の測定および構造観察には、光学顕微鏡およびSEMを用いた。

7.3. 実験結果

7.3.1. 室温におけるヤング率

F2473 および F2773 の 2D-C/C 複合材料について、室温で測定したヤング率の焼成温度依存性の結果をそれぞれ図 7.3.1. および図 7.3.2. に示す。同時に再含浸回数の影響も調べたので、その結果も示す。F2473 の場合、再含浸回数に関係なく、焼成温度 2773K までは焼成温度の上昇にともないヤング率は増加し、それ以上の温度ではほとんど変化しない結果となった。この傾向は第 4 章で述べた UD-C/C 複合材料の結果と一致する傾向であった。また再含浸の影響についても、以前に筆者らが UD-C/C 複合材料について調べた結果[6]と同様の傾向を示しており、密度の増加に対してはるかに大きなヤング率の増加が見られた。

一方 F2773 の場合には、焼成温度 2773K までは、焼成温度の影響はほとんど見られなかった。また再含浸回数の影響についても、F2473 の場合には再含浸回数の増加にともない、ほぼ比例的にヤング率が増加したが、F2773 では再含浸回数 2 回で飽きるような傾向が認められた。さらに焼成温度 3073K の試料について、他の試料とは大きく異なる傾向が認められ、再含浸なしの場合では、ヤング率は非常に小さくなった。そして、これらの焼成温度に対する変化傾向は、第 4 章の UD 材の場合とは大きく異なる結果であった。本研究では、UD 材と 2D 材との相関の確立も目的としているため、以後 F2473 の試料についてのみ検討を行った。

7.3.2. 再含浸による構造変化

再含浸による構造変化を調べるため、試験片側面の SEM 観察を行った。F2473 で焼成温度(HTT)=2273K の場合の SEM 観察結果を図 7.3.3. に示す。写真の上下方向が、試料の厚さ方向(T 方向)である。0/90 積層の 2D-C/C 複合材料では、C/C 複合材料製造時に焼成温度から室温に冷却する際に、炭素繊維の異方性により各積層材で熱膨張係数が異なることが予想される。その結果、積層面に垂直方向にトランスバースクラック

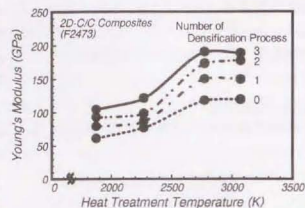


図 7.3.1. F2473 の 2D-C/C 複合材料のヤング率の焼成温度依存性

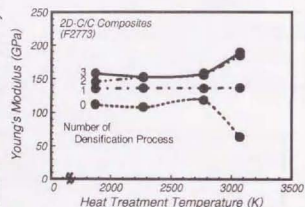
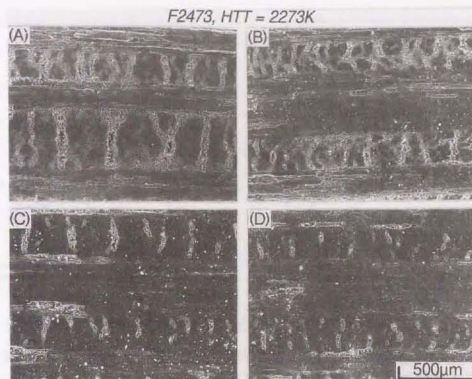


図 7.3.2. F2773 の 2D-C/C 複合材料のヤング率の焼成温度依存性

図 7.3.3. 再含浸回数の変化にともなう試験片側面の構造変化
(A): 再含浸なし, (B): 再含浸回数 1 回, (C): 再含浸回数 2 回, (D): 再含浸回数 3 回

クと呼ばれるマイクロクラック[8]が多数発生する。本試験片においても同様にトランスバースクラックが観察されるが、再含浸回数の増加にともない、このクラックの数および大きさが減少していることが明確に観察された。

7.3.3. ヤング率の温度依存性

7.3.3.1. 再含浸回数の影響

まず再含浸回数の影響を調べるために、F2473 で焼成温度(HTT)=2273K の試料について、再含浸回数の変化にともなうヤング率の温度依存性を調べた結果を図 7.3.4. に示す。またヤング率の変化を明瞭に表わすため、室温でのヤング率を基準にとって、ヤング率の増加量を規格化して表わした結果も図 7.3.4. に示す。再含浸回数に関係なく、どの試料もヤング率は温度の上昇にともない増加する傾向を示した。また再含浸を 1 回行った試料では、特に大きな増加を示した。他の試料についても、再含浸をした試料の方が、しない試料よりも大きな増加を示した。また再含浸 0 回の場合には、約 450K まではわずかに減少する結果が見られた。

炭素繊維の異方性は非常に大きいため、0/90 積層材全体のヤング率に対して、90° 積層材の影響は小さいと考えられる。しかし、この温度依存性では UD-C/C 複合材料の結果(図 4.3.3.)とは異なる傾向を示した。むしろ図 4.1.7. の右図に示した、等方性黒鉛材料のヤング率の温度依存性と同一ような傾向であった。この等方性黒鉛材料に關

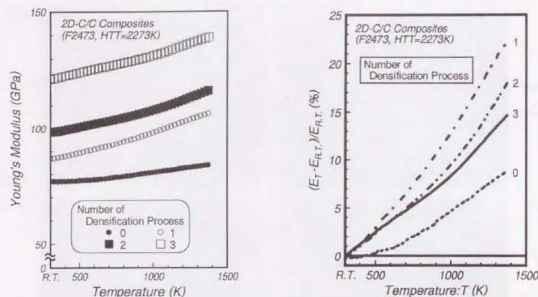


図 7.3.4. 再含浸回数の変化にともなう 2D-C/C 複合材料のヤング率の温度依存性の変化

する研究では、ヤング率の測定温度に対する増加の原因は、室温において存在している多くのマイクロクラックが、温度上昇にともない閉口して焼鈍されるためと説明されている[9]。これがいわゆるモロゾフスキーモデルと呼ばれるものである[10]。そして図 7.3.3. で示したように、本試験片では多くのトランスバースクラックが存在する。従って本研究で用いた 0/90 積層材の場合には、このマイクロクラックがヤング率の温度依存性に対して、大きな影響をおよぼしたと考えられる。これが、UD 材とは異なる傾向を示した原因の一つであると考えられる。

7.3.3.2. 焼成温度の影響

次に焼成温度 (HTT) の影響を調べるため、F2473 で再含浸を 3 回行った試料について、焼成温度の変化にともなうヤング率の温度依存性を調べた結果を図 7.3.5. に示す。再含浸の場合と同様、室温でのヤング率を基準にして規格化した結果も図 7.3.5. に示す。実用材として用いる場合には再含浸が必要不可欠であるので、本研究では再含浸 3 回の試料を選択して、焼成温度依存性の影響について調べた。焼成温度に関係なく、すべての試料でヤング率は温度の上昇にともない増加する結果となった。また、室温でのヤング率の場合と同様、HTT=2773K と 3073K の試料とでは、ヤング率の温度依存性に大きな差は見られなかった。

上述したように、この 2D-C/C 複合材料のヤング率の温度依存性は UD-C/C 複合材料とは異なる傾向を示しているが、焼成温度の上昇にともない増加率が減少する傾向は UD 材と一致する結果であった。UD 材の結果から、複合材料全体のヤング率の温度依存性には、炭素繊維の黒鉛化度が支配的であると考えられるので、2D 材中の炭素繊維の黒鉛化度は、HTT=1873K と 2273K、および 2773K と 3073K とで、ほぼ同じであると考えられる。しかし UD 材の結果と完全に一致する傾向ではないので、UD

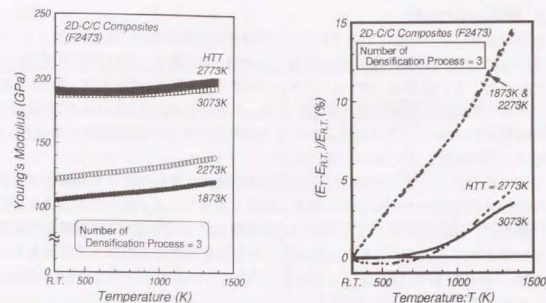


図 7.3.5. 焼成温度の変化にともなう 2D-C/C 複合材料のヤング率の温度依存性の変化

材と 2D 材との相関の確立のためには、炭素繊維の微細構造解析や、マイクロクラックに対する検討が必要であると考えられる。

7.3.4. 内部摩擦の温度依存性

7.3.4.1. 再含浸回数の影響

まず再含浸回数の変化にともなう、内部摩擦の温度依存性の結果を図 7.3.6. に示す。全ての試料について、内部摩擦は温度の上昇にともない減少する結果となった。この変化は UD-C/C 複合材料の場合と一致する結果であった[11]。再含浸回数の増加にともない、全ての温度において内部摩擦が減少する結果となった。

内部摩擦は材料内部の微細構造に非常に敏感な値であり、第 6 章で述べたように C/C 複合材料の場合には、ポアやマイクロクラックがその値に大きく影響すると考えられる。従って再含浸回数の増加にともない、材料中のポアやマイクロクラックが減少し、その結果として内部摩擦が減少したと考

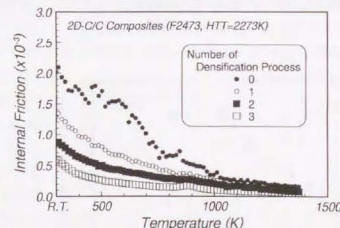


図 7.3.6. 再含浸回数の変化にともなう 2D-C/C 複合材料の内部摩擦の温度依存性の変化

7.3.4.2. 焼成温度の影響

次に焼成温度(HTT)の変化にともなう、内部摩擦の温度依存性の結果を図 7.3.7. に示す。HTT=1873K と 2273K、および 2773K と 3073K の試料で、それぞれほぼ一致する結果となった。この結果は、図 7.3.5. のヤング率の温度依存性の場合と一致しており、この原因は炭素繊維の黒鉛化度の影響によるものと考えられる。しかし焼成温度の高い試料の結果の方が、全ての温度において内部摩擦が大きい結果となっており、UD 材の結果[11]とは全く正反対の傾向であった。

第 6 章の結果から UD-C/C 複合材料の内部摩擦は、繊維軸方向よりも繊維軸方向に対して垂直方向の値の方がはるかに大きい結果となっている。従ってここで測定された内部摩擦は、繊維軸に対して垂直方向の積層材(90° の積層材)の微細構造の影響を強く受けると考えられる。これが UD 材の場合と異なった原因の一つと考えられる。また 0/90 積層材の場合には、上述したように多くのトランスバースクラックを含んでおり、しかも焼成温度の高い試料

の方が、製造時において焼成温度から冷却する際の熱収縮量が大きい、クラックの数が多くなると考えられる。これも、焼成温度が高い試料の方が内部摩擦が大きくなった原因の一つと考えられる。

従って、内部摩擦の温度依存性については、ヤング率の温度依存性と同様、炭素繊維の微細構造解析や、マイクロクラックに対する

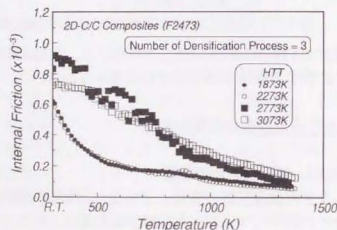


図 7.3.7. 焼成温度の変化にともなう 2D-C/C 複合材料の内部摩擦の温度依存性の変化

7.4. 考察

7.4.1. 再含浸回数の変化による 2D-C/C 複合材料の室温でのヤング率の変化

再含浸回数の増加にともなう、室温でのヤング率の増加傾向を詳細に調べるため、UD-C/C 複合材料の場合[6]と同様に、F2473 の 2273K で焼成した試料について、密度の変化とあわせて比較すると図 7.4.1. のような結果となる。密度とヤング率との間に明確な依存性は見られない。また密度の増加に対して、ヤング率の増加は非常に大きい結果となった。再含浸によって、C/C 複合材料中のマトリックスに存在するポアやマイクロクラックが減少し、その結果としてマトリックスのヤング率が増加すると仮定しても、その増加量は多く見積って数 GPa

程度である。しかし実際には再含浸 3 回では、再含浸 0 回と比較して 40GPa 以上も増加する結果となっている。従って、UD 材の場合[6]と同様、再含浸中の熱履歴により炭素繊維の黒鉛化が進行して、ヤング率が大きく増加したと考えられる。そこで、7.1.3. の積層材の直交異方性理論を用いて、2D-C/C 複合材料中の炭素繊維のヤング率を見積り、再含浸による炭素繊維のヤング率の変化を調べた。

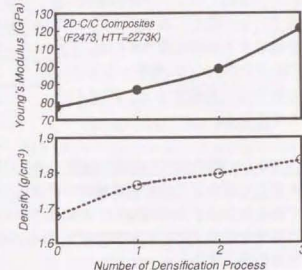


図 7.4.1. 再含浸による 2D-C/C 複合材料の密度およびヤング率の変化

7.4.2. UD-C/C 複合材料の室温におけるヤング率の焼成温度依存性

まず直交異方性理論においては、UD-C/C 複合材料の繊維配向角 0° と 90° のヤング率が必要となる。そこで第 4 章の UD 材を基準として用いるため、F2473 の繊維配向角 90° 方向の室温におけるヤング率の焼成温度依存性について調べた。その結果を図 7.4.2. に示す。焼成温度(HTT)=2273K までは、ほとんど一定あるいはわずかに増加するが、それ以上の温度では減少する結果となった。焼成温度の上昇にともない、炭素繊維の構造はより黒鉛構造に近くなるために、繊維軸方向のヤング率は大きくなるが、繊維径方向のヤング率は逆に小さくなると考えられる。この構造変化が図 7.4.2. の変化

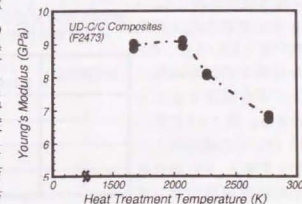


図 7.4.2. UD-C/C 複合材料の室温でのヤング率の焼成温度依存性(繊維配向角 90°)

の主要な原因の一つと考えられる。

また、このヤング率が大きく変化する焼成温度は、第4章において繊維軸方向の室温でのヤング率が変化する温度とも一致しており、上記の考えを補足する結果になっている。以上の結果に基づいて、基準となるUD材の物性値を整理すると、表7.4.1.のようになる。

表 7.4.1. 基準となる UD-C/C 複合材料の物性値

強化繊維軸方向のヤング率	180.31 GPa
強化繊維径方向のヤング率	8.07 GPa
強化繊維軸方向に対するポアソン比	0.3
繊維体積率	46.6 %
密度	1.71 Mg/m ³

7.4.3. 2D-C/C 複合材料中の炭素繊維の室温におけるヤング率の推定

まず C/C 複合材料中の炭素繊維の密度は、再含浸の影響を受けずに 2.08Mg/m³ で一定であると仮定する(仮定 2)。これに基づいて、基準の UD-C/C 複合材料のマトリックスの密度を算出すると 1.387Mg/m³ になる。同時に 2D-C/C 複合材料中のマトリックスの密度を算出する。

次に UD 材の繊維軸に垂直方向のヤング率(E_y)と、C/C 複合材料中のマトリックスのヤング率が同一で(仮定 2)、しかもその値はマトリックスの密度に比例すると仮定する(仮定 3)。そして基準の UD 材から 2D 材のマトリックスのヤング率(E_y と同一)を算出する。その結果を上記の密度の推定値とまともて表 7.4.2. に示す。

表 7.4.2. 2D-C/C 複合材料中のマトリックスの密度およびヤング率に関する推定値

再含浸回数	マトリックスの密度	マトリックスのヤング率
0	1.363 Mg/m ³	7.93 GPa
1	1.553 Mg/m ³	9.04 GPa
2	1.698 Mg/m ³	9.88 GPa
3	1.837 Mg/m ³	10.69 GPa

この結果と式(7.1.36.)を用いると、2D 材を UD 材に分解したときの、繊維軸方向のヤング率(E_y)を算出することができる。そして、この結果と表 7.4.2. のマトリックスのヤング率の推定値を用いると、C/C 複合材料中の炭素繊維のヤング率を算出することができる。表 7.4.3. に算出した UD 材の繊維軸方向のヤング率と、C/C 複合材料中の炭素繊維のヤング率の結果を示す。

表 7.4.3. UD-C/C 複合材料に分解した時の繊維軸方向のヤング率と、C/C 複合材料中の炭素繊維のヤング率に関する推定値

再含浸回数	UD-C/C 複合材料の繊維軸方向のヤング率	C/C 複合材料中の炭素繊維のヤング率
0	146 GPa	331 GPa
1	165 GPa	388 GPa
2	187 GPa	456 GPa
3	232 GPa	534 GPa

同様の手法で F2473 で HTT=1873K および 2773K ついても計算を行い、2D 材中の炭素繊維のヤング率の推定を行った。それらの結果を HTT=2273K の場合とあわせて図 7.4.3. に示す。HTT=1873K と 2273K は同じように、再含浸回数の増加にともない、ヤング率が線形的に増加する結果となった。しかし HTT=2773K の場合には、増加率が徐々に小さくなる傾向を示した。それは HTT=2773K の場合には、再含浸 3 回のときの推定値が約 800GPa と非常に大きいためと考えられる。

一方、本研究に用いた炭素繊維のみを 1 時間、2273~2773K で熱処理した後、そのヤング率を調べた結果を表 7.4.4. に示す。この結果では、熱処理によって炭素繊維のヤング率は最大で約 700GPa にまで増加することが推定された。これより HTT=1873K および 2273K の推定値は、熱処理により十分に増加可能な範囲の結果であると考えられる。よって、再含浸中の熱処理によって炭素繊維の黒鉛化が進行し、2D 材のヤング率が大きく増加したと考えられる。そして HTT=2773K の場合も同様の理由により、炭素繊維そして 2D 材のヤング率が増加したと考えられる。しかし推定した炭素繊維のヤング率は約 800GPa と非常に大きい。これは、マトリックスのヤング率を小さく見積りすぎていることが主要な原因と考えられ、解析の際に用いた 3 つの仮定については、さらに検討する必要があると考えられる。

これらの結果より、UD 材の結果から 2D 材のヤング率を推定するために、積層材の直交異方性理論を用いる方法は有効であると考えられる。しかし再含浸の影響を含めた推定には、熱処理の影響を考慮する必要があり、さらに詳細な検討が必要であると考えられる。

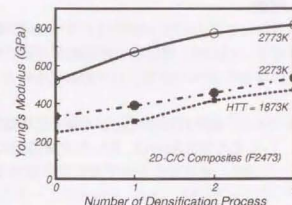


図 7.4.3. 再含浸による 2D-C/C 複合材料中の炭素繊維のヤング率の変化

表 7.4.4. 熱処理を行なった時の炭素繊維のヤング率の変化[9]

	炭素繊維のヤング率
As Fabricated	494 GPa
2273K 熱処理	573 GPa
2473K 熱処理	689 GPa
2773K 熱処理	687 GPa

7.5. 結論

実用材としての利用が期待される 0/90 積層の 2D-C/C 複合材料のヤング率および内部摩擦を、UD-C/C 複合材料との相関の確立を目指して、焼成温度および再含浸回数を変化させて調べた結果、以下の知見を得た。

- (1) 2D-C/C 複合材料の室温でのヤング率は焼成温度の上昇にともない増加した。そしてその増加傾向は、用いた炭素繊維の焼成温度の影響を強く受け、UD-C/C 複合材料の室温でのヤング率と同じ傾向を示した。
- (2) 2D-C/C 複合材料の室温でのヤング率は、再含浸回数の増加にともない増加した。そしてその増加傾向は、UD-C/C 複合材料の場合と同じ傾向を示し、増加の主要な原因は再含浸中の熱履歴による炭素繊維の黒鉛化の進行であると考えられる。
- (3) 0/90 積層による 2D-C/C 複合材料の室温でのヤング率の推定には、積層材の直交異方性理論が有効であると考えられる。しかし、再含浸の影響を含めた推定には、熱処理の影響を考慮する必要がある、さらに詳細な検討が必要であると考えられる。
- (4) 2D-C/C 複合材料のヤング率は測定温度の上昇にともない増加し、内部摩擦は反対に減少する結果となった。しかし UD-C/C 複合材料との間に明確な相関は見られず、炭素繊維の微細構造解析や、マイクロクラックに対する検討が必要であると考えられる。

第7章の参考文献

- [1] J. D. Buckley : Ceramic Bulletin, Vol.67, No.2 (1988), p.364.
- [2] 田那村武司, 澤田吉裕 : 第 20 回炭素材料学会要旨集, (1993), p.268.
- [3] C. R. Thomas : Essentials of Carbon-Carbon Composites, (1993), p.145, (Royal Society of Chemistry).
- [4] 岩田有穂, 斎藤 誠, 中尾 昇 : 第 5 回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1994), p.251.
- [5] 高安 潤, 津島栄樹, 進藤昭男 : 第 19 回炭素材料学会年会要旨集, (1992), p.158.
- [6] 芹澤 久, 佐東信司, 香山 晃, 竹本舜一, 津島栄樹, 高安 潤 : 第 113 回日本金属学会講演概要, (1993), p.311.
- [7] S. W. Tsai and H. T. Hahn (藤井太一監訳) : 複合材料の強度解析と設計入門, (1986), p.91, (日刊工業新聞社).
- [8] Z. Hashin : Trans. ASME, J. Appl. Mech., 54 (1987), p.827.
- [9] M. Eto, T. Oku and T. Konishi : Carbon, Vol.29, No.1 (1991), p.11.
- [10] 木村脩七, 安田栄一 : 第 6 回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1995), p.19.
- [11] H. Serizawa, A. Kohyama and S. Sato : Proc. 9th Intern. Conf. Comp. Mater., Vol.2 (1993), P.524.
- [12] 浜田賢一 : 学位論文, (1995), p.41.

第8章

C/C 複合材料の中性子照射効果

8.1. 緒言

8.1.1. C/C 複合材料の核融合炉への利用

炭素原子は中性子に対する減速・反射効果が大きく、中性子吸収断面積が小さいという減速材としての優れた性質を持つことから、1942年に建設された世界初の原子炉において減速材として使用された。この黒鉛減速軽水冷却型原子炉は現在ではロシアに存在するだけで、他の軽水炉では黒鉛減速材は使われていない[1]。しかし高温ガス冷却炉では、炉心全体に減速・反射材として、高速増殖炉では炉心周辺に遮蔽・反射材として多量に使用されている。また、核融合炉のプラズマ対向壁材料(Plasma Facing Material: PFM)としても期待されており、現在の三大トカマク、すなわち日本の JT60U (JAERI Tokamak-60upgrade)、欧州の JET (Joint European Torus)、米国の TFTR (Tokamak Fusion Test Reactor)において、第一壁やダイバータに黒鉛タイルに加え、C/C 複合材料が使用されている。現在までの核分裂炉では C/C 複合材料は使用されていないが、耐熱衝撃性の高さから将来的には有望な候補となるであろう。

近年の三大トカマクでのプラズマ臨界条件の達成により、核融合技術開発は次期核融合実験炉である ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor: 国際熱核融合炉)へとステップアップした。1988年に四極(日本・米国・欧州・ロシア)協力で開始された概念設計が3年で終了し、現在は工学設計に向けた調整が進められている。ITERの炉心構造概念は図 8.1.1.に示すように構成

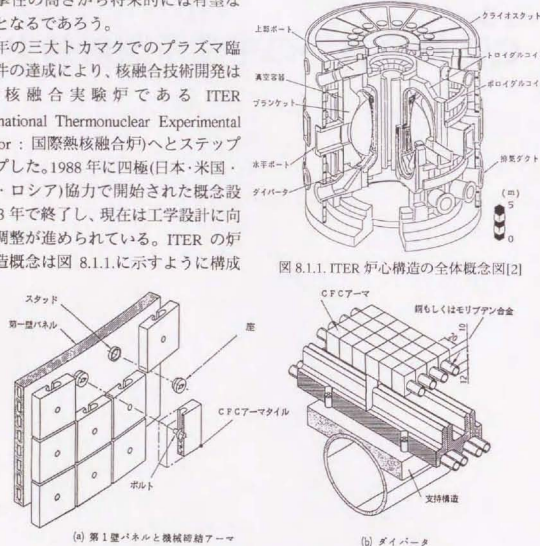


図 8.1.1. ITER 炉心構造の全体概念図[2]

図 8.1.2. プラズマ対向機器の構造図[2]

され、図 8.1.2.に示す第一壁およびダイバータが直接プラズマに面するプラズマ対向機器である。最も厳しい環境にさらされるダイバータは、概念設計においては 15MW/m^2 の定常熱負荷を除去するとともに、最大で 20MW/m^2 の熱負荷にも耐える性能を要求される。ダイバータ表面はアーマ・タイル中に Cu もしくは Mo 合金製の冷却管がろう付けされ、低温水による冷却を行う。第一壁は表面に機械的に取り付けるアーマ・タイルで覆われる。アーマ・タイルは高い熱伝導性と耐熱衝撃性を要求されるほか、真空特性、高温による昇華損耗などに優れる必要があり、C/C 複合材料はその有力候補の一つである。

8.1.2. 黒鉛の熱伝導性の中性子照射効果

黒鉛材料は高速中性子の照射により様々な変化を示すが、耐熱構造材料として重要なのは寸法変化・力学特性変化・熱的特性変化である。このうち熱的特性として、黒鉛の熱伝導度の中性子照射効果については、低温照射かつ照射の初期に著しい低下を示す。そこで、ここではまず熱的特性について概観する。

中性子照射による黒鉛の熱伝導度の低下は、導入された原子レベルの欠陥(原子空孔や格子間原子、およびそれらのクラスター)がフォノンを効果的に散乱するためである。照射温度の上昇また照射量の増加にともなう欠陥密度の増加により、原子レベルの欠陥は対消滅または成長して、散乱効果の小さい大きなサイズの欠陥となるため、照射にともなう熱伝導度の低下は緩やかになる。このため照射前に高い熱伝導度を持つもの、すなわち欠陥密度が低いものほど照射初期の劣化が著しく、照射温度が高いほど劣化は緩やかとなる。図 8.1.3.に示すように、熱伝導度の高い C/C 複合材料(CX-2002U: 短繊維強化型)に対する 200°C 、 0.01dpa の照射では約 30 分の 1 まで劣化するのに対し、熱伝導度の劣る等方性黒鉛(IG-110U, ETP-10)に対する 200°C 、 0.02dpa の照射では劣化は約 10 分の 1 である。また C/C 複合材料(CX-2002U)に対する 400°C 、 0.82dpa の照射で劣化は約 10 分の 1 と、 200°C での照射と比較して劣化は大きく抑制されている。そしてここで注目すべき点は、これらの試料の照射前の熱伝導度に大きな差があるのに対し、照射後の差が非常に小さいことである。

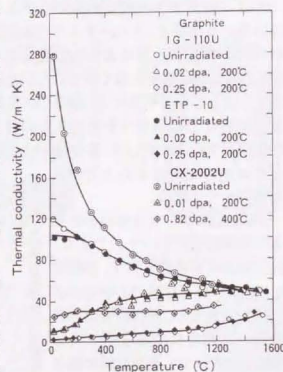


図 8.1.3. 黒鉛材料の熱伝導度に対する中性子照射と測定温度の影響[3] (CX-2002U が C/C 複合材料、他 2 試料は等方性黒鉛)

照射した黒鉛材料のフォノン平均自由行程を l 、照射前のフォノン平均自由行程を l_0 、照射により導入された格子欠陥によるフォノン平均自由行程を l_d とすると、

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_0} + \frac{1}{l_d} \quad (8.1.1.)$$

と表わされる。高熱伝導度の材料では l_0 は大きな値をとるため、照射後に l_d が小さくなった際には $l = l_d$ となり l_0 の大小はほとんど影響を示さない。このため、高熱伝導度の黒鉛材料を用いても、照射中の熱伝導度の劣化を抑制する上であまり効果はないことになる。しかし照射温度が高い方が劣化が抑制されること、図 8.1.4 に示すように

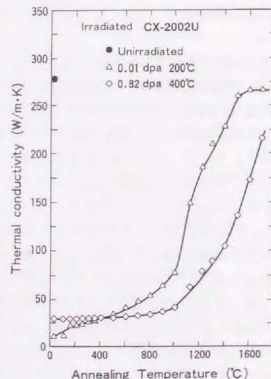


図 8.1.4. C/C 複合材料の照射後焼鈍による熱伝導度の回復[3]

1700°Cでの焼鈍により照射前の 80%程度まで回復することを考えあわせると、照射温度が高熱伝導材料を使用することで、照射中の熱伝導度劣化による寿命を延長できると考えられる。その一方で炭素材料は高温中性子照射環境で、照射誘起昇華[4]もしくは単純蒸発を起こして損耗するとともに、プラズマ中の炭素原子濃度を上昇させてプラズマを劣化させる[5]ため、表面温度を 1000°C以上に保つ必要がある[2]と考えられている。また図 8.1.5 に示すように高熱伝導材料の方が温度上昇による熱伝導度の劣化が大きく、表面温度を低く保つことが必要である。以上の項目や熱応力の緩和、耐熱衝撃性の確保などの諸条件を充足する材料および使用温度の選択が、C/C 複合材料の PFM として有効性を確立する上での重要な鍵の一つである。

一方、上記の C/C 複合材料の結果は全て短繊維強化型のものであり、将来の実用化を考慮すると、長繊維強化型 C/C 複合材料での研究が必要不可欠であるが、その研究は非常に少ないのが現状である[7]。特に長繊維強化型 C/C 複合材料の場合には、炭素繊維の黒鉛化度が非常に高いために、熱伝導は炭素繊維を中心に行われると予想され、繊維配向

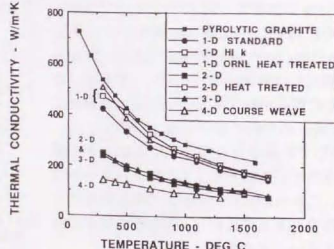


図 8.1.5. C/C 複合材料の熱伝導度の温度依存性[6]

の影響を強く受けると考えられる[8]。従って、その熱伝導の中性子照射効果に関する研究では、照射による炭素繊維の微細構造変化についての検討が必要不可欠であると考えられる。

8.1.3. 黒鉛の中性子照射による寸法変化

完全結晶に近い高配向性黒鉛や炭素繊維において、中性子照射にともなう寸法変化[9]、およびその著しい異方性が報告されている[10]。中性子照射による黒鉛結晶の寸法変化の機構を図 8.1.6 に示す。照射初期には黒鉛の(002)面から弾き出された炭素原子が、格子間原子として(002)面間に入る。照射量が増加すると、弾き出された

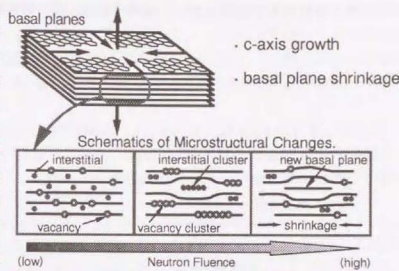


図 8.1.6. 中性子照射による黒鉛結晶の寸法変化の機構[11]

格子間炭素原子がクラスターを形成するとともに、(002)面内の原子空孔もクラスターを形成する。最終的には格子間原子クラスターは成長して新たな(002)面となり、c軸方向に結晶を膨張させる。そして(002)面内の原子空孔クラスターは逆に、応力緩和する形で収縮するため、黒鉛の六角網面(a-b面)方向では結晶が収縮する。

そして炭素繊維においては図 8.1.7 に示すように、繊維の構造がラジアル構造、オニオン構造(図 8.1.8)を問わず繊維軸方向にa-b面が配向しているため、中性子照射にともない繊維軸方向に収縮を示す。繊維径方向ではc軸方向の膨張とa-b面内の収縮とがともに影響するため、その挙動は単純では

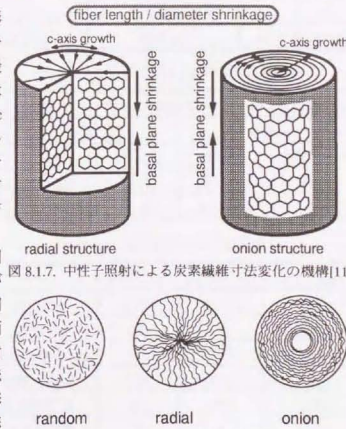


図 8.1.7. 中性子照射による炭素繊維寸法変化の機構[11]

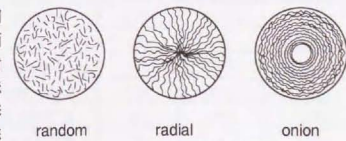


図 8.1.8. 炭素繊維の断面構造模式図[11]

なく、照射初期に収縮した後、膨張に転じるとの報告がある[10, 12]。また 8.1.2 で記述したように、このような炭素繊維の微細構造変化が、熱伝導特性にも大きく影響をおよぼすと考えられる。

以上のような観点から本研究では、長繊維強化型 C/C 複合材料について、中性子照射初期過程における炭素繊維の微細構造変化を調べた。また、同材料についての力学特性に関する結果も一部得られているので[13]、その結果との比較検討を行った。

8.2. 実験方法

8.2.1. 供試材

用いた供試材は 3 種類の C/C 複合材料である。一つは強化繊維には F2473 を、マトリックス前駆体には体積混合比=80/20 の生コークス/フェノール樹脂を用いて、焼成温度=2273K で作成した UD-C/C 複合材料である。二つめと三つめは、強化繊維には F2473 と同一のプレカーサーから 2773K で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維 (F2773S) を、マトリックス前駆体には体積混合比=70/30 の生コークス/フェノール樹脂を用いて、焼成温度=2773K で作成した UD と積層 2D (第 7 章の試料と同様、[0/90]_s) の C/C 複合材料である。

繊維 F2773S の特性を F2473 の特性 (表 4.2.1.) とあわせて表 8.2.1. に示す。F2773S と F2773 とは繊維表面の状態が異なっており、具体的には F2773 および F2473 の場合には電解酸化処理を行っている。これにより繊維表面にフリーな結合の炭素原子が多く存在するためにマトリックスとの接合が良く

表 8.2.1. 炭素繊維の特性

Fiber Type	F2473	F2773S
Diameter (μm)	9.8	9.6
Tensile Modulus (GPa)	542	688
Tensile Strength (GPa)	2.92	3.67
HTT (K)	2473	2773

なるが、焼成温度が 2273K で作成した UD-C/C 複合材料の場合には、この表面処理の有無が力学特性におよぼす影響は少ないことが分かっている[14]。

また、F2773S の試料については UD, 2D それぞれ、再含浸を 1, 2 回行った。再含浸の条件を表 8.2.2. に示す。第 7 章の条件

表 8.2.2. 再含浸および不融化条件[15]

再含浸用マトリックス前駆体 : ピッチ (易黒鉛化性)			
再含浸		不融化	
圧力	5.9 MPa	雰囲気	酸素 100 %
保持温度	623 K	保持温度	563 K
保持時間	60 min	保持時間	60 min

と異なるのは、再含浸用マトリックスであるピッチの成分が少し異なるためであるが、作成される C/C 複合材料に大きな差はない。作成された C/C 複合材料の諸特性を表 8.2.3. に示す。

表 8.2.3. C/C 複合材料の諸特性

	F2473-UD	F2773S-UD	F2773-2D
強化繊維	F2473	F2773S	F2773S
強化方法	UD	UD	2D ([0/90] _s)
繊維体積率 (%)	45.9	51.5	56.8
密度 (Mg/m ³)	1.71	1.73	1.98
焼成温度 (K)	2273	2773	2773
再含浸回数	0	1	2

8.2.2. 照射条件

中性子照射は日本原子力研究所の混合スペクトル炉 JMTR (Japan Materials Test Reactor)[16]を用いた。すべての試料について、照射温度約 350K で照射量 1.34×10^{21} , 1.47×10^{22} , 1.23×10^{23} n/m² ($E > 1$ MeV) の照射を行った。なお、それぞれの照

照射時間は 434, 528, 5756 時間である。また F2473-UD については比較として、照射温度約 450K、照射量 $5.47 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$)、照射時間 526 時間の照射も行った。そして

$$14.5 \times 10^{-26} \text{ dpa} = 1 \text{ n/m}^2 \quad (E > 1 \text{ MeV}) \quad (8.2.1.)$$

の関係をういてこれらの照射量を計算すると、それぞれ 0.2, 2, 20, 80mdpa に相当することになる。以下、照射量は全て dpa 単位で表示する。

8.2.3. 微細構造解析

微細構造観察には加速電圧 400kV の TEM(JEOL-4000FX)を、微細構造解析には X 線回折装置(CuK α 線源、管電圧 40kV、管電流 20mA)を用いた。TEM 観察用の試料は粉砕法により作成した。作成手順を図 8.2.1 に示す。試料を乳鉢中ですり潰し、アルコール中で砕いた試料を攪拌し、粗大破片を沈殿させる。浮遊している微細破片のみを再度攪拌し、スポイトなどで吸い上げる。メッシュ上に張ったマイクログリッド上に攪拌液をのせ、乾燥させる。

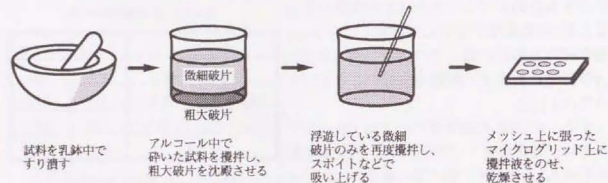


図 8.2.1. 粉砕法による TEM 試料作成法

8.3. 実験結果

8.3.1. X 線回折による微細構造解析

F2473-UD の照射による X 線回折図形の変化を図 8.3.1 に示す。照射量の増大にともない、各黒鉛のピークが減少あるいはブロードに変化する結果となった。これらの変化を明確に記述する手法として、黒鉛の(002)ピーク($2\theta = 26^\circ$)から黒鉛の c 軸方向の六角網面の面間隔 d_{002} 、および c 軸方向の平均結晶子サイズ(黒鉛の六角網面の積重なりの平均サイズに相当する) L_c を算出した。 L_c の導出式を式(8.3.1.)に示す。ここで λ , β はそれぞれ Cu 線源の波長 0.15nm と (002)ピークの半価幅である。

$$L_c = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (8.3.1.)$$

以後、その結果を用いて照射による微細構造変化の検討を行った。

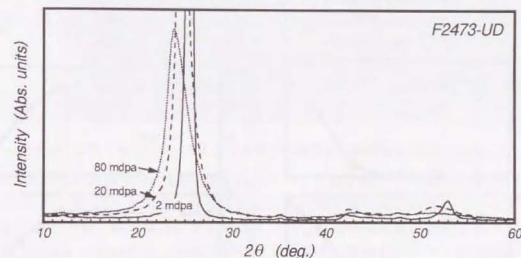
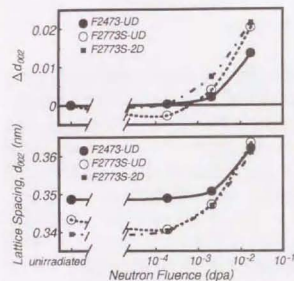
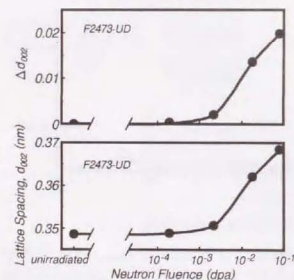
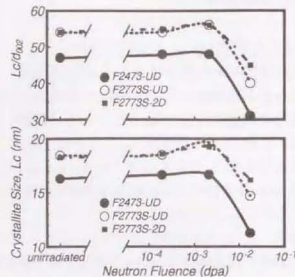
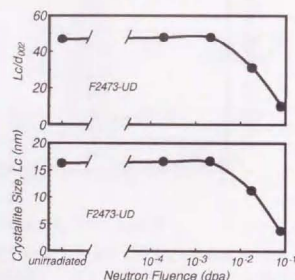


図 8.3.1. 照射による X 線回折図形の変化(F2473-UD)

照射量 20mdpa までの、照射による面間隔 d_{002} およびその変化量 Δd_{002} の照射量依存性の結果を図 8.3.2 に示す。また、平均結晶子サイズ L_c および L_c/d_{002} (黒鉛の六角網面の平均積層数に相当すると考えられる)の照射量依存性の結果を図 8.3.3 に示す。まず、面間隔 d_{002} は 2mdpa まではあまり大きな変化は見られないが、20mdpa では大きく増大する結果となった。また平均結晶子サイズは、2mdpa までは照射によりわずかに結晶成長していると考えられる結果となった。しかし 20mdpa では、結晶サイズが小さくなる傾向が見られた。

一方 F2473-UD については 80mdpa の照射も行っているため、面間隔 d_{002} およびその変化量 Δd_{002} 、また平均結晶子サイズ L_c および L_c/d_{002} の照射量依存性の結果をそれぞれ図 8.3.4 および図 8.3.5 に示す。20mdpa ままで同様、面間隔は大きく広がり、平均結晶子サイズは非常に小さくなる結果が得られた。

図 8.3.2. 照射による平均面間隔 d_{002} およびその変化量 Δd_{002} の変化図 8.3.4. 照射による平均面間隔 d_{002} およびその変化量 Δd_{002} の変化 (F2473-UD)図 8.3.3. 照射による平均サイズ L_c および L_c/d_{002} の変化図 8.3.5. 照射による平均サイズ L_c および L_c/d_{002} の変化 (F2473-UD)

8.3.2. TEM による微細構造観察

照射量 2mdpa までは、TEM による観察結果では X 線回折の結果同様、大きな変化は観察されなかった。またマトリックス部分の観察結果では、全ての照射量に対して、大きな変化は観察されなかった。そこで、まず F2473 と F2773S の照射量 2, 20mdpa のときの C/C 複合材料中の繊維の観察結果を図 8.3.6 に示す。写真の左右方向が繊維軸方向に対応している。線状に観察されるのが黒鉛構造の c 面で、c 軸方向に黒鉛の六角網面が積層されている。X 線回折の結果同様、照射量の増加にともない、黒鉛の c 面間隔が広がり、各結晶子サイズが小さくなっているのが観察される。

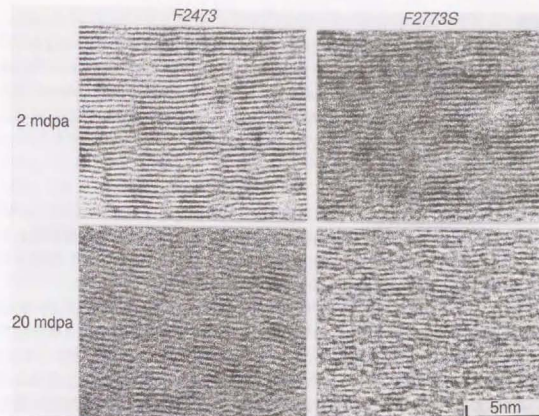


図 8.3.6. 中性子照射による C/C 複合材料中の繊維の微細構造変化 (F2473, F2773S)

また、F2473 の照射量 2, 20, 80mdpa のときの C/C 複合材料中の繊維の観察結果を図 8.3.7 に示す。図 8.3.6 と同様、写真の左右方向が繊維軸方向に対応している。照射量の増加にともない、結晶子サイズが小さくなっているのが明確に観察される。そして、照射量 80mdpa においては、一部がアモルファス状に観察された。この観察結果は図 8.3.1 において、(002) に対応するピークがブロードに広がっていることと一致する結果であった。

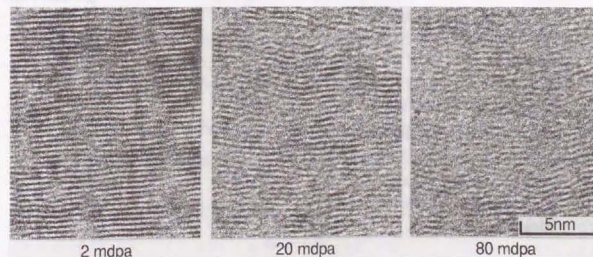


図 8.3.7. 中性子照射による C/C 複合材料中の繊維の微細構造変化 (F2473)

8.4. 考察

実際の核融合炉においての中性子照射量としては数 dpa 以上が予想されるが、本研究では、中性子照射初期過程として、最大で 80mdpa の照射しか行っていない。そして、TEM 観察および X 線回折の結果から 2mdpa 以下と 20mdpa 以上で微細構造変化が異なる結果が得られた。そこで本研究では以上の領域をそれぞれ、低照射領域および高照射領域と分離して考察することにした。

8.4.1. 低照射量領域(2mdpa 以下)

TEM 観察の結果より 2mdpa までは微細構造に大きな差は観察されなかった。しかし X 線回折の結果より、わずかに黒鉛結晶の c 軸方向についての結晶成長が認められた。この成長は、8.1.3. の黒鉛結晶の中性子照射による寸法変化についての概念に基づく c 軸方向の成長と一致する結果であった。

その一方で、(002)面間隔が広がっている結果も得られている。新たに成長する(002)面の面間隔が本来のものより広いとは考えられないが、図 8.1.6. で示した概念図において、新たに成長する(002)面により、その近傍の(002)面間隔が広がると予想される。その結果として、X 線回折によって測定される試料全体の平均の(002)面間隔は広がる結果となったと考えられる。しかしながら、X 線の結果では比較的結晶成長の進んでいないマトリックスの構造も含んでいるため、詳細な理解のためには、繊維とマトリックスの構造の分離が必要であると考えられる。

8.4.2. 高照射量領域(20mdpa 以上)

20mdpa の照射においてはすべての試料について、(002)面間隔の増大および c 軸方向の六角網面の平均結晶サイズの減少が認められた。しかも 80mdpa の照射では結晶の微細化がさらに進行して、アモルファス化が進んでいる結果となった。2mdpa 以下の照射については、すでに C/C 複合材料および炭素繊維自身の力学特性変化についても検討が行われている[12]。その結果として炭素繊維のみのヤング率の照射量依存性の結果を図 8.4.1. に示す。このヤング率の照射量の増大にともなう、ヤング率の増加については、照射による炭素繊維の黒鉛化の進行によるものだと考察している。この考察に基づくと、20mdpa 以上では(002)面の照射損傷がひどくなり、繊維のヤング率は大きく減少することが予想される。

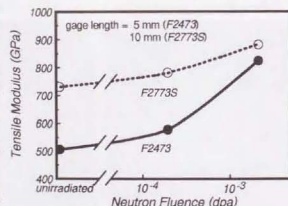


図 8.4.1. 中性子照射による炭素繊維のヤング率の変化[11]

2mdpa 以下の照射にともなう、C/C 複合材料全体の曲げ弾性率の歪量依存性の結果を図 8.4.2. に示す。歪量 0 点近傍のヤング率については大きな変化は見られなかった。これは図 8.4.1. とは異なる結果である。C/C 複合材料中の炭素繊維は第 4 章に記述したように、C/C 複合材料製造時の熱履歴により、黒鉛化が進行していることが予想される。そして図 8.4.1. の結果より、黒鉛化の高い繊維ほどヤング率の増加量が少ないことが予想されるために、歪量 0 近傍のヤング率に変化があらわれなかったと考察している。そして 20mdpa 以上では、炭素繊維のヤング率自身に大きな減少が予測されるため、C/C 複合材料全体のヤング率についても、大きな減少が予測される。一方、歪量依存性については、炭素繊維だけでなく、マトリックスや界面の微細構造変化が大きく影響をおよぼすことが予想されるため、残念ながら明確な理解は得られていないのが現状である。

また図 8.3.3. において、F2773S の UD 材と 2D 材の結果を比較すると、20mdpa の照射で 2D 材の方が L_c の減少および平均結晶子サイズの減少が、わずかに抑制される結果となった。この原因としては UD 材と 2D 材との材料中に存在するポアやマイクロクラックの量の違い、中性子照射によって起こると予想される寸法変化の違いなどが考えられる。しかしながら、これらの現象についても力学的特性の変化同様、明確な定量的評価は現状では残念ながら不可能である。

一方、これらの炭素繊維の微細構造変化は、C/C 複合材料全体の熱伝導特性に大きな影響をおよぼすと考えられる。そこで、これまでの黒鉛材料について考えられている理論に基づいて、これらの微細構造変化にともなう熱伝導特性の変化を考察すると、20mdpa 以上の照射量では、非常に大きな熱伝導特性の悪化が予想される。また、UD

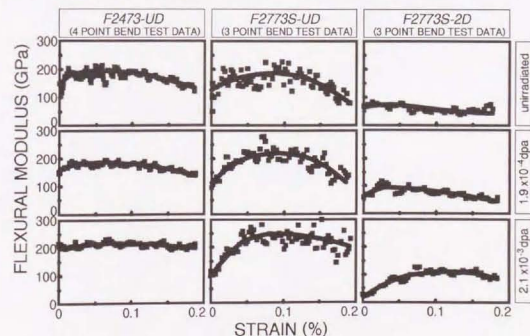


図 8.4.2. 中性子照射による C/C 複合材料の曲げ弾性率の歪量依存性の変化[13]

材と2D材とを比較すると、2D材の方が熱伝導特性の悪化が抑制される結果となっている。核融合炉のような非常に大量の中性子照射が予想され、しかも大きな熱伝導特性を要求される環境下では2D材の方が有効と考えられる。しかし現状では、中性子照射によるUD材と2D材の微細構造変化の差についての明確な機構は不明である。

以上、中性子照射初期過程におけるC/C複合材料の微細構造変化を炭素繊維を中心に見てきた。しかし、実際の核融合炉への利用を考えた場合には、寸法変化・力学特性・熱的特性が重要である。本研究で得られた結果に基づいて、各特性を推察することは現状では難しく、さらに詳細な検討が必要不可欠である。

8.5. 結論

核融合炉への利用が期待される長繊維強化型C/C複合材料について、中性子照射初期過程におけるC/C複合材料の微細構造変化を調べた結果、以下の知見を得た。

- (1) UDおよび2D-C/C複合材料は照射量2mdpaまでの中性子照射においては、わずかに結晶成長するが、20mdpa以上の照射では結晶の微細化あるいはアモルファス化が進行することが分かった。
- (2) 20mdpaの中性子照射において、2D-C/C複合材料の方がUD材よりも照射による結晶の微細化が抑制される結果が得られた。
- (3) 核融合炉への利用を考慮すると、寸法変化・力学特性・熱的特性が重要であり、本研究で用いた試験片について各特性の評価が必要である。

第8章の参考文献

- [1] 奥 達雄：炭素, No.155 (1991), p.338.
- [2] 高津英幸, 多田栄介, 柴沼 清, 黒田敏公, 秋葉真人, 吉田 浩：日本原子力学会誌, Vol.33, No.8 (1991), p.737.
- [3] T. Maruyama and M. Harayama : J. Nuclear Mater., 195 (1992), p.44.
- [4] 例えば, J. Roth : J. Nuclear Mater., 145-147 (1984), p.87.
- [5] M. Urlickson : J. Nuclear Mater., 176&177 (1991), p.44.
- [6] D. A. Bowers and J. W. Sapp : J. Nuclear Mater., 191-194 (1992), p.305.
- [7] 例えば, 斎藤 保, 凱, 中野純一, 山田禮司：第22回炭素材料学会年会要旨集, (1995), p.60.
- [8] 他那村武司, 塩山 洋, 池田 茂, 足立正和, 藤井祿郎：炭素, 149 (1991), p.220.
- [9] G. E. Youngblood, D. J. Senor and G. W. Hollenberg : Proc. 10th Intern. Conf. Comp. Mater., VI (1995), p.331.
- [10] 例えば, R. J. Price, R. J. Hopkins and G. B. Engle : Proc. 17th Biennial Conf. Carbon, (1985), p.340.
- [11] 浜田賢一：学位論文, (1995), p.93.
- [12] W. J. Gray : BNWL-2390, (1970).
- [13] K. Hamada, S. Sato and A. Kohyama : J. Nuclear Mater., 212-215 (1994), p.1228.
- [14] 高安 潤, 池上正彦, 津島栄樹, 進藤昭男：第18回炭素材料学会年会, (1991), p.102.
- [15] 高安 潤, 津島栄樹, 進藤昭男：第19回炭素材料学会年会, (1992), p.158.
- [16] 日本原子力研究所：JMTR 照射ハンドブック, (1987).

第9章

SiC 系繊維強化型複合材料

9.1. 緒言

9.1.1. SiC系繊維強化型複合材料

SiC 繊維は炭素繊維ほどではないが、高弾性・高強度でかつ軽量という特徴を持っている。しかも炭素繊維とは大きく異なり、約 1500℃ までの温度領域では耐熱・耐酸化性に優れている上に、繊維自身の特性として異方性が小さい。そのため、1500℃ 以下の使用が期待される金属基複合材料の開発においては、SiC 繊維を強化繊維としたものが多い[1]。

また SiC 繊維の持つ高比強度・高比弾性という優れた性質を有効に利用するために、C/C 複合材料と同様に、セラミックス基複合材料の強化繊維としても期待され、SiC/SiC や SiC/SiO₂ 等といった SiC 系繊維強化型複合材料の開発も行われている[2-4]。

そして SiC/SiC や SiC/SiO₂ などの SiC 系繊維強化型複合材料では、繊維とマトリックスとの接着性が非常に良いために、界面層が存在しないと破壊が脆性的に進行することが知られている。そのため、これらの研究の中心は SiC 繊維とマトリックスとの間の界面層についての研究である。具体的には、繊維—マトリックス界面に C や BN といった積層構造を有する材料を繊維を取り巻くように成長させ、これによりマトリックスから進行したクラックが直接繊維に到達するのを防ぎ、破壊が脆性的に生じるのを防ぐ研究である。これらの界面層の厚さを制御することで、より破壊靱性値の高い SiC 系繊維強化型複合材料の開発が進められている。

9.1.2. SiC 系繊維の耐熱性の向上

SiC 系繊維強化型複合材料は、C/C 複合材料と比較して、耐熱性が約 1500℃ までと低い。そして、その原因が強化繊維である SiC 系繊維自身の耐熱性によるものであることが知られている。具体的には、これまでの Nicalon(日本カーボン製)や Tyranno Lox-M(宇部興産製)などは、繊維中に多くの酸素を含んでいるため、SiC 系繊維の主構造である非晶質構造の SiC が高温で β -SiC へと結晶化して、繊維の強度の著しい劣化を生じる[5-8]。そのため SiC 系繊維中の酸素量を減少させるための研究が行われてきた。その結果、SiC 系繊維製造過程における不融性処理に際して電子線照射を利用することで、酸素量の少ない Hi-Nicalon(日本カーボン製)や Tyranno Lox-E(宇部興産製)などの新たな SiC 系繊維の開発が行われてきた[9,10]。そして、これらの SiC 系繊維は約 1800℃ 近くまで、強度および弾性を保持することが可能である。

従ってこれらの最新の SiC 系繊維を用いた SiC 系繊維強化型複合材料は、C/C 複合材料と同様、将来の航空宇宙分野やエネルギー分野での使用が期待されるセラミックス基複合材料である。

以上のような観点から本研究では、最新の SiC 系繊維強化型複合材料の物理特性の基礎的理解のため、そのヤング率と内部摩擦の温度依存性について調べ、C/C 複合材料で得られた結果と比較検討を行った。

9.2. 実験方法

9.2.1. 供試材

供試材には 3 種類の SiC 系繊維強化型複合材料を用いた。一つめは、平織り(2D)の Hi-Nicalon 繊維を強化繊維として、CVI 法により SiC マトリックスを成長させた複合材料(Si-C-O 複合材料)である。二つめは、一方向(UD)あるいは 2D の Tyranno Lox-E 繊維を強化繊維として、マトリックスにシリカゾルを用いて、ホットプレスにより作成した複合材料(Si-Ti-C-O 複合材料 type-sol)である。三つめは、同じく UD あるいは 2D の Tyranno Lox-E 繊維を強化繊維として、繊維表面を酸化させることにより生成した SiO₂ をマトリックスとして、ホットプレスにより作成した複合材料(Si-Ti-C-O 複合材料 type-oxide)である。この type-oxide の試料については、ホットプレスにより繊維中の余剰 C 原子が繊維表面に析出し、繊維の外郭に C の界面層が成長する[12]。Si-C-O 複合材料の CVI 製造条件を表 9.2.1 に、Si-Ti-C-O 複合材料の製造プロセスの概要を図 9.2.1 に、さらに各 SiC 系複合材料の特性を表 9.2.2 示す。

表 9.2.1. CVI 製造条件

原料	SiCl ₄ , CH ₄ , H ₂
温度	1000℃~1500℃
充填量	強化材料に対し 110%~120%

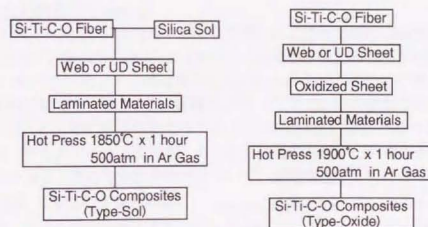


図 9.2.1. Si-Ti-C-O 複合材料の製造プロセス[11,12]

表 9.2.2. 各種 SiC 系複合材料の特性値[11,12]

	Si-C-O 複合材料	Si-Ti-C-O 複合材料
Reinforcement	Hi-Nicalon Tensile Modulus: 280 GPa Tensile Strength: 2.95 GPa Woven Fabrics: Plain Fabrics (500 fil./yam)	Tyranno Lox-E Tensile Modulus: 190 GPa Tensile Strength: 3.5 GPa
Matrix	SiC (CVI)	type-sol : Silica Sol type-oxide : SiO ₂

試験片は1.2mm厚さの板材から $1.2^{\circ} \times 4.5^{\circ} \times 60^{\circ}$ mmに切出した。2D材では繊維は試験片の長手方向(L方向)、およびそれと垂直な試験片幅方向(W方向)に配向している。UD材の場合については繊維方位依存性を検討するため、Si-Ti-C-O複合材料 type-solの試料についてのみ、L方向に対して繊維が0および45°方向の2種類を切出した。

9.2.2. ヤング率および内部摩擦の測定

ヤング率および内部摩擦の測定には、静電容量方式による高温・高真空横振動型ヤング率および内部摩擦測定装置を用いた。ヤング率は横振動状態の共振周波数より、内部摩擦は共振状態からの自由減衰振動より算出した。測定中の歪振幅は $\sim 10^{-5}$ である。また測定温度範囲は室温から1373Kで連続測定を行い、そのときの真空度は 2×10^{-3} Pa(室温)である。

9.3. 実験結果

9.3.1. Si-C-O 複合材料

Si-C-O複合材料の場合のヤング率、および内部摩擦の温度依存性の結果を図9.3.1に示す。室温でのヤング率は約295GPaとなり、表9.2.2のHi-Nicalonのヤング率から比較すると非常に大きな値となった。そして測定温度の上昇にともない、ヤング率は単調減少する結果となった。一方、内部摩擦は約600Kに非常に小さなピーク持ちながら、単調増加する結果となった。そして、その内部摩擦の増加にともない、ヤング率を測定するための共振状態の振動を起こすのが困難になるため、本試験片では1173Kまでの測定を行った。

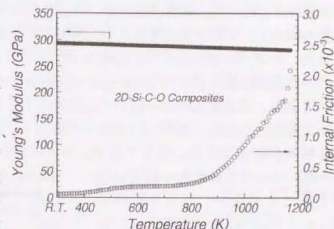


図9.3.1. Si-C-O複合材料のヤング率と内部摩擦の温度依存性

9.3.2. Si-Ti-C-O 複合材料 type-sol

Si-Ti-C-O複合材料 type-solの場合のヤング率、および内部摩擦の温度依存性の結果を図9.3.2に示す。繊維方位角0°のUD材と2D材の室温でのヤング率はほとんど同じで約120GPaであった。この値は表9.2.2のTyranno Lox-Eのヤング率から推定される値とほぼ同じ値であった。一方、繊維方位角45°のUD材の室温でのヤング率は約105GPaとなり、わずかに小さい値となった。その原因は強化繊維であるTyranno Lox-Eの異方性によるものと考えられるが、その異方性は炭素繊維と比較すると、非常に小さいことが分かる。そして全ての試料について、測定温度の上昇にともない、ヤング率は約1250Kまではわずかに増加し、それ以上ではわずかに減少する結果となった。つまり、このヤング率の温度依存性には、強化繊維の繊維方位の影響がない結果となった。内部摩擦は全ての試料について、約1000K以上から大きく増加する結果が得られた。つまり、この1000K以上での内部摩擦の増加も、ヤング率の場合と同様、強化繊維の繊維方位の影響がない結果となった。そして1000K以下の内部摩擦について

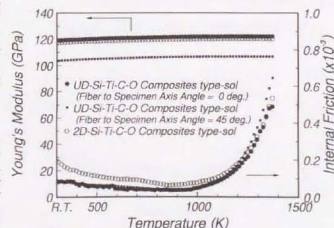


図9.3.2. Si-Ti-C-O複合材料 type-solのヤング率と内部摩擦の温度依存性

は、UD材の場合には繊維方位の影響が見られなかったが、2D材の場合にはUD材の場合よりもわずかに大きく、しかも約700Kに非常に小さなピークが認められた。

9.3.3. Si-Ti-C-O 複合材料 type-oxide

Si-Ti-C-O 複合材料 type-oxide の場合のヤング率、および内部摩擦の温度依存性の結果を図9.3.3に示す。繊維方位角 0° のUD材の室温でのヤング率は、Si-Ti-C-O 複合材料 type-sol よりわずかに大きく約120GPaであった。しかし2D材はtype-solと比較すると、わずかに減少して約110GPaであった。この原因の一つとしては、図9.2.1に示した製造工程において、type-oxideの方がtype-solよりも50K高温でホットプレスされており、これによりTyranno Lox-Eの異方性がわずかに大きくなったと考えることができる。しかし、現状では明確な原因は不明であり、微細構造観察などのより詳細な検討が必要である。そして温度依存性については、type-solの場合と同様にUD材・2D材のどちらも、測定温度の上昇にともない、ヤング率は約1250Kまではわずかに増加し、それ以上ではわずかに減少する結果となった。

また内部摩擦もtype-solの場合と同様に、約1000K以上から大きく増加する結果が得られた。1000K以下の内部摩擦については、2D材の方がUD材の場合よりもわずかに大きく、しかも約650Kに非常に小さなピークが認められた。

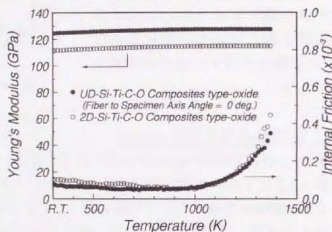


図9.3.3. Si-Ti-C-O 複合材料 type-oxide のヤング率と内部摩擦の温度依存性

9.4. 考察

9.4.1. Si-C-O 複合材料の室温でのヤング率

共振法による測定では、室温でのヤング率が約295GPaと非常に大きく測定された。この値の検討を行うため、同材料の3点曲げ試験を行い、ヤング率の歪量依存性を調べた。3点曲げ試験は、試験片サイズ $2^3 \times 4^5$ mm、スパン長さ18mm、クロスヘッドスピード0.1mm/minで行った。曲げ試験の応力-歪曲線の結果を図9.4.1に、そしてこの結果から算出したヤング率の歪量依存性の結果を図9.4.2に示す。

その結果、歪量が約 3×10^{-3} のヤング率は約420GPaで、歪量の増加にともないヤング率が減少し、 1×10^{-3} の歪量以上で約100GPaのヤング率が得られた。そして歪量 7×10^{-5} でヤング率が約295GPaになる結果が得られた。本実験装置の共振状態で歪量は $\sim 10^{-5}$ であることから、共振周波数から求めたヤング率は正しいと考えられる。

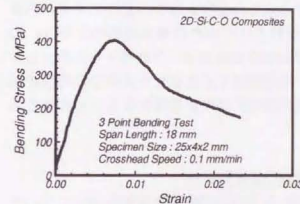


図9.4.1. Si-C-O 複合材料の3点曲げ試験における応力-歪曲線

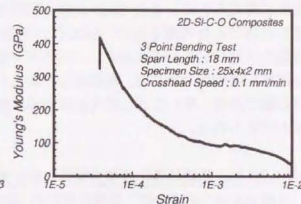


図9.4.2. Si-C-O 複合材料のヤング率の歪量依存性

9.4.2. Si-Ti-C-O 複合材料のヤング率と内部摩擦の温度依存性

Si-Ti-C-O 複合材料 type-sol と type-oxide のどちらも、ヤング率および内部摩擦の温度依存性について、UD材と2D材とであまり大きな差は認められなかった。そこで、それぞれ2D材の結果を抽出して一つにまとめると、図9.4.3のような結果となる。ヤング率の温度依存性が変化する約1250Kの温度、および内部摩擦が大きく増加始める約1000Kの温度に差は認められない。type-sol と type-oxide とではマトリッ

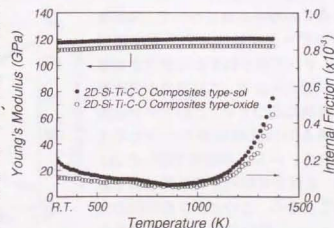


図9.4.3. 2D-Si-Ti-C-O 複合材料のヤング率と内部摩擦の温度依存性

クスおよび界面構造が異なるにも関わらず、同じ依存性を示したことになる。しかも、これらの温度依存性には繊維の配向も影響していない結果も得られている。これらのことを考慮すると、このヤング率および内部摩擦の温度依存性は、主として Si-Ti-C-O 複合材料を構成している Tyranno Lox-E の微細構造に起因するものと考えられる。

また試験片長さを変化させることで、共振周波数を変化させた試験片についてヤング率および内部摩擦の温度依存性を調べた結果、同一の依存性が得られている。これより、この 1000K 以上の内部摩擦の温度依存性は、これまでの内部摩擦理論に基づく、緩和や共鳴現象ではないと考えられる。しかし詳細な理解のためには、微細構造を変化させた試料での測定、またより高温領域での測定が必要であると考えられる。

一方、ヤング率の温度依存性が途中で正から負に逆転する現象は、第4章の UD-C/C 複合材料でも見られている。UD-C/C 複合材料についての考察に基づく、ヤング率の正・負の温度依存性はそれぞれ、エントロピー弾性的現象およびエネルギー弾性的現象と考えられる。また Si-C-O 複合材料では全ての温度領域で、負の依存性のみが見られたことを考慮すると、Si-Ti-C-O 複合材料よりも Si-C-O 複合材料の方が SiC の結晶化が進行しているために、エネルギー弾性的な現象を示したと考えられる。しかし詳細な理解のためには、熱処理などにより微細構造を変化させた試料での特性評価が必要である。そして、この方法は内部摩擦の温度依存性を理解する上でも有効であると考えられる。

9.4.3. 2D-SiC 系繊維強化型複合材料の内部摩擦の温度依存性

各種 2D-SiC 系繊維強化型複合材料の 1000K 以下の内部摩擦の温度依存性については、非常に小さいがそれぞれ温度の異なるピークが認められた。このピークとヤング率の温度依存性との関係を知るため、Si-C-O 複合材料および 2D-Si-Ti-C-O 複合材料のヤング率と内部摩擦の温度依存性を拡大して表示すると、それぞれ図 9.4.4 と図 9.4.5 のようになる。

全ての複合材料について、内部摩擦のピークが検出された温度領域で、ヤング率がわずかに変化する傾向が認められる。これまでの内部摩擦理論に基づく、このピークは緩和あるいは共鳴現象の一つと考えられる。一方、本研究で用いた 2D-SiC 系複合材料は全て平織り材であることから、このピークの原因の一つとして、繊維の編み方が影響をおよぼしていると考えられる。しかしながら、このピークの種類および原

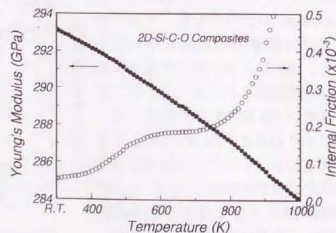


図 9.4.4. Si-C-O 複合材料のヤング率と内部摩擦の温度依存性(拡大図)

因を明確にするためには、周波数依存性や振幅依存性、および繊維の織り方による変化などの検討が必要である。さらに Si-Ti-C-O 複合材料の場合にはそのピークが非常に小さく、測定誤差との検討も必要である。残念ながら現状では、このピークの原因を特定することは不可能である。

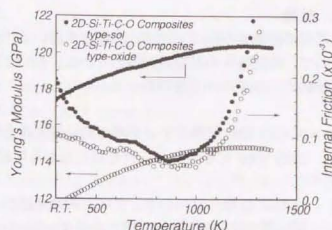


図 9.4.5. Si-Ti-C-O 複合材料のヤング率と内部摩擦の温度依存性(拡大図)

9.5. 結論

最新の耐熱性が向上したSiC系繊維を用いて作成したSiC系繊維強化型複合材料について、物性特性の基礎的理解のために、そのヤング率と内部摩擦の温度依存性を調べた結果、以下の知見を得た。

- (1) Si-C-O 複合材料のヤング率は測定温度の上昇にともない単調減少し、内部摩擦は約600Kに小さなピークを持ちながら単調増加する結果を得た。
- (2) Si-Ti-C-O 複合材料のヤング率と内部摩擦が、UD材および2D材に関係なくほぼ同じ特性を示し、強化繊維であるTyranno Lox-Eの微細構造に敏感であると考えられる結果を得た。
- (3) Si-Ti-C-O 複合材料のヤング率は測定温度の上昇にともない、約1250Kまでは増加するが、それ以上ではわずかに減少する結果を得た。また内部摩擦は、約1000K以上から大きく増加する結果を得た。
- (4) 2D-SiC系繊維強化型複合材料の内部摩擦の温度依存性については、600~700K付近に非常に小さなピークが認められた。そして、その温度領域でヤング率の温度依存性もわずかに変化する傾向が認められた。

第9章の参考文献

- [1] 例えば梅原博行, 鈴木孝和, 林 龍一: 第7回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1996), p.217.
- [2] M. Leparoux, L. Vandenbulcke, S. Goujard, C. Robin-Brosse and J. M. Domergue: Proc. 10th Intern. Conf. Comp. Mater. (ICCM-10), IV (1995), p.633.
- [3] M. M. Stackpoole, R. K. Bordia, C. H. Henager, Jr., C. F. Windisch and R. H. Jones: Proc. ICCM-10, IV (1995), p.735.
- [4] K. P. Plucknett, H. -T. Lin, D. N. Braski and P. F. Becher: Proc. ICCM-10, IV (1995), p.803.
- [5] K. Okamura, M. Sato, T. Ishikawa and T. Yamamura: Sintering '87, Vol.1 (1987), p.61.
- [6] Y. Hasegawa: J. Mater. Sci., 24 (1989), p.1177.
- [7] T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki and K. Okamura: J. Mater. Sci., 23 (1988), p.2589.
- [8] 下尾聰夫, 陳 和民, 岡村清人: セラミックス論文誌, 100 (1992), p.48.
- [9] H. Ichikawa, M. Takeda, Y. Imai and T. Ishikawa: Proc. 3rd Japan Intern. SAMPE Symp., Vol.1 (1993), p.300.
- [10] 石川敏弘, 山村武民, 岡村清人: セラミックス論文誌, 100 (1992), p.182.
- [11] T. Yamamura, M. Shibuya, H. Ohtsubo and T. Hiratsuka: Proc. 1st Intern. Symp. Sci. Eng. Ceram., (1991), p.399.
- [12] T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Sato, M. Shibuya, H. Ohtsuka and T. Nagasawa: Ceram. Eng. Sci. Proc., 9-10, 11 (1990), p.1648.

第 10 章

総 括

本研究は、セラミックス系繊維強化複合材料である C/C 複合材料および SiC 系繊維強化型複合材料について、弾性特性を中心とした物理特性と微細構造との相関を明らかにすることで、材料設計の概念に基づいて、複合材料全体の特性を最適化するような微細構造を提示することを目的としたものである。本研究の内容と得られた成果の概略を以下に列記する。

1. 横振動型共振法による長繊維強化型複合材料の弾性特性評価法

長繊維強化型複合材料のような内部構造が不均一な材料に対して、引張りや曲げ試験のような、限られた微小領域での弾性特性の測定では、弾性率のばらつきが大きくなる。そのため、ある程度大きさのある試料の平均化した弾性特性を測定する必要がある。そこで静電容量型横振動法を採用し、有限要素法を用いて共振状態の解析を行うことで、共振周波数から複合材料全体の平均化した弾性特性の測定を可能にした。

2. UD-C/C 複合材料の焼成温度依存性

UD-C/C 複合材料を構成する炭素繊維、および UD-C/C 複合材料の両者を作成する際の焼成温度を変化させることにより、微細構造を変化させた UD-C/C 複合材料を用いて、ヤング率の温度依存性を調べた。特に、UD-C/C 複合材料中の繊維のみの黒鉛化度を顕微ラマン分光分析法を用いて測定し、定量的な評価を試みた。

UD-C/C 複合材料のヤング率の測定温度依存性は、複合材料中の炭素繊維の黒鉛化度に敏感に影響して、正と負の依存性を示した。この二つの現象は、それぞれエントロピー弾性的現象とエネルギー弾性的現象と考えられた。そして、複合材料中の炭素繊維の黒鉛化度が最も低い試料と高い試料のヤング率の温度依存性から、全ての試料のヤング率が両者の一次関数で表わせる結果を得た。さらに UD-C/C 複合材料中の炭素繊維のみのラマンスペクトルのピーク強度比から、複合材料全体のヤング率の測定温度依存性が推定可能であることを示した。

また UD-C/C 複合材料製造時の熱履歴によって、炭素繊維の黒鉛化度が影響を受け、本材料では、炭素繊維製造時の焼成温度より約 400K 低温から黒鉛化度の進行を確認した。そして、UD-C/C 複合材料製造時の熱履歴によるヤング率の変化と、黒鉛化度および微細構造との相関について明らかにすることができた。

3. UD-C/C 複合材料の繊維の押込み試験

UD-C/C 複合材料では、複合材料全体の弾性特性に、複合材料中の炭素繊維が非常に大きく影響する。そして上記の研究結果から、C/C 複合材料製造時の熱履歴により、繊維の特性および微細構造が変化することが明らかとなった。そこで、繊維の微小押込み試験を行い、有限要素法(FEM)による解析を併用することで、複合材料中の繊維のみの弾性特性を測定する手段の確立を試みた。

UD-C/C 複合材料の繊維の押込み試験では、SEM 観察の範囲では、試験後の試料表面に圧子の圧痕を観察することはできなかった。しかしながら荷重—押込み深さ曲線はヒステリシスを描いており、エネルギー損失が生じていることが分かった。そこで、このエネルギー損失の原因を材料内部における繊維—マトリックス界面の剥離と仮定して、界面剥離を考慮した二次元軸対称 FEM モデル解析を行った。その結果、新たな界面剥離モデルを構築することで、実験結果と解析結果とが良好一致を示した。これにより FEM 解析に基づいて、UD-C/C 複合材料中の炭素繊維の弾性特性(具体的には圧縮弾性率)が、推定可能であると考えられる結果を得た。また押込み試験中に生じると考えられる界面剥離が、従来の繊維強化型複合材料の場合とは大きく異なり、試験片内部から生じると考えられる解析結果も得られ、実験結果と良好一致を示した。

4. UD-C/C 複合材料の繊維方位依存性

長繊維強化型 C/C 複合材料の物理特性は、強化繊維である炭素繊維の配向の影響を大きく受ける。そこで UD-C/C 複合材料の弾性特性におよぼす繊維方位の影響を明らかにすることで、多方向強化型 C/C 複合材料の弾性特性の推定を試みた。

UD-C/C 複合材料のヤング率の繊維方位依存性が、直交異方性理論と良好一致を示す結果を得た。これより、直交異方性理論が適応可能と考えられ、積層による多方向強化型 C/C 複合材料のヤング率は、理論的に推定可能であると考えられた。一方、C/C 複合材料は材料中に多くのボアやマイクロクラックを含むために、内部摩擦の繊維方位依存性については、理論的な推定が困難である結果を得た。

5. 2D-C/C 複合材料の焼成温度および再含浸回数の依存性

炭素繊維の物理特性は大きな異方性を持つため、C/C 複合材料を実用材として用いるためには、二方向以上の強化が必要とされる。そこで、実用材としての利用が期待される 0/90 積層の 2D-C/C 複合材料について、弾性特性に対する焼成温度および再含浸回数の影響を調べることで、UD-C/C 複合材料との相関の確立を試みた。

2D-C/C 複合材料の室温でのヤング率は、焼成温度および再含浸回数の増加にともない増加し、その増加傾向は UD-C/C 複合材料の場合と同じ傾向を示した。そしてその増加の原因は、2D-C/C 複合材料製造時あるいは再含浸中の熱履歴により、複合材料中の炭素繊維の黒鉛化が進行したためと考えられた。そこで直交異方性理論に基づいて、2D-C/C 複合材料中の炭素繊維のヤング率を推定することで、その炭素繊維のヤング率の増加を定量的に評価することができた。しかし再含浸の影響については、再含浸中の熱履歴をより詳細に検討する必要があると考えられる結果を得た。

一方、2D-C/C 複合材料のヤング率および内部摩擦の温度依存性については、UD-C/C 複合材料との間に明確な相関を見出すことはできなかった。そしてこの相関の確立には、複合材料中に存在する多数のマイクロクラックに対する検討が必要であると考えられた。

6. C/C 複合材料の中性子照射効果

核融合炉への利用が期待される長繊維強化型 C/C 複合材料について、中性子照射初期過程における UD および 2D-C/C 複合材料の微細構造変化を調べ、UD 材と 2D 材との相関についての知見を広げるとともに、プラズマ対向材料としての評価を試みた。

照射量 2mdpa までの中性子照射においては、UD 材および 2D 材のどちらも、結晶化つまり黒鉛化が進行する結果を得た。しかし、20mdpa 以上の照射では反対に結晶の微細化あるいはアモルファス化の進行が認められ、それにともない物理特性も大きく変化することが予想される結果を得た。特に微細構造変化の影響を大きく受けると考えられる熱伝導特性については、照射によりこの特性が悪化することが予想された。また 20mdpa の中性子照射では、2D 材の方が UD 材よりも照射による結晶の微細化が抑制される結果を得た。核融合炉のような非常に大量の中性子照射が予想され、しかも大きな熱伝導を要求される環境下では、UD 材よりも 2D 材の方が有効と考えられる結果を得た。しかし、この UD 材と 2D 材の微細構造変化の違いについて、明確な相関を見出すことはできなかった。

7. SiC 系繊維強化型複合材料

最新の耐熱性が向上した 2 種類の SiC 系繊維 (Si-C-O 繊維と Si-Ti-C-O 繊維) を用いて、SiC 系繊維強化型複合材料を作成し、その物理特性を調べ、C/C 複合材料で得られた知見を基に、その物理特性の最適化への指針を得ることを試みた。

Si-Ti-C-O 複合材料のヤング率と内部摩擦の温度依存性が、Si-Ti-C-O 繊維の特性に依存する結果を得た。そしてヤング率は温度の上昇にともない約 1250K までは増加するが、それ以上ではわずかに減少する結果を得た。一方 Si-C-O 複合材料では、ヤング率が温度の上昇にともない単調現象する結果を得た。Si-Ti-C-O 繊維よりも Si-C-O 繊維の方が結晶化が進行していることから、このヤング率の温度依存性の違いは、UD-C/C 複合材料の場合と同様、SiC 系繊維の微細構造の違いによると考えられた。

以上のように、まず UD-C/C 複合材料について、複合材料全体の弾性特性と複合材料中の炭素繊維の微細構造との相関を明らかにし、同時に複合材料中の炭素繊維のヤング率の測定方法を見出した。これにより、UD-C/C 複合材料の弾性特性の最適な材料設計への指針を提示することができた。次に UD-C/C 複合材料と 2D-C/C 複合材料との室温でのヤング率について、直交異方性理論を用いることにより両者の相関を明らかにした。また、中性子照射による微細構造変化を定量的に評価した。この二つの知見を基に、2D-C/C 複合材料の弾性特性を含めた物理特性の最適な材料設計への指針を提示することができた。そして最後に、SiC 系繊維強化型複合材料の基礎的物理特性として弾性特性の温度依存性を明らかにし、今後の SiC 系繊維強化型複合材料の物理特性の最適化への道を見出した。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、温かく御指導下さいました、東京大学先端科学技術センターの岸柳雄教授ならびに複学助教授に厚く御礼申し上げます。

京都大学エネルギー理工学研究所の香山晃教授 (平成 7 年 3 月まで東京大学工学部材料科学助教授) には卒業論文以来、平成 7 年 3 月まで指導教官として、またその後も本研究のあらゆる面で御指導、御教示を頂きました。また、本論文をまとめる上で多くの御助言を頂きました。香山先生には、国内・海外の多くの貴重な研究発表の機会を与えて頂くなど、研究内外で啓発されることも非常に多く、卒業論文以来の 6 年間はとても貴重な時間でした。心より感謝致します。

東京大学材料学科の伊藤邦夫教授、船舶海洋工学科の金原勲教授、生産技術研究所の香川豊助教授には論文審査に際し大変御世話になりました。御礼申し上げます。

金属システム工学研究室の佐東信司講師 (平成 8 年 3 月まで材料強度学研究室) には、実際に研究を進めるにあたり直接、懇切丁寧な御指導を頂き、また大変自由な雰囲気の中で研究生活を享受させて頂きました。金属材料学研究室の幸野豊博士 (平成 8 年 3 月まで材料強度学研究室) には、適切な御指導を頂きました。工学部総合試験除の綱川英男助手には、TEM 観察において御指導、御協力を頂きました。同じく小野勝男助手には、X 線回折装置の使用に際し実り多い御指導を頂きました。中性子照射実験においては、東北大学金属材料研究所付属大洗施設の職員の皆様に、大変御世話になりました。自動弾性率および内部摩擦測定装置の開発および改良に際しては、篠名エンジニアリング (株) の加賀谷恵社長、石間茂巳氏にお忙しい中、様々な相談にのって頂きました。供試材の作成では東燃 (株) の津島栄樹博士、高安潤氏に御便宜を図って頂きました。有限要素法による解析に際しては、日本マーク (株) の工藤研二氏、福永森高氏に様々な相談にのって頂きました。深く感謝の意を表わします。

研究室の先輩である加藤雄大博士 (現・京都大学助教授) には大学院での研究生生活の見本を、同じく浜田賢一博士 (現・ワシントン大学) には楽しい大学院生活の見本をそれぞれ示して頂きました。繊維の押込み試験では渡辺健一郎君の、SiC 系繊維強化型複合材料の曲げ試験では佐藤隆君の御助力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

また、日本学術振興会の存在は研究生生活を送るにあたり心強いものでした。研究室の先輩諸氏、院生、学生、秘書の皆様、材料系学科学務室の皆様には、卒業論文研究をはじめから今日までの日々を通じて、大変御世話になりました。また他の皆様からも、沢山の励ましの御言葉を頂きました。厚く御礼申し上げます。最後に、これまでの学生生活を全般的に支援して頂いた両親に、深く感謝致します。

1997 年 3 月

岸澤 久

