研究論文

C/C Composite の曲げ破壊特性

——強化繊維の差異が破壊に及ぼす影響——

川田 宏之*, 山本 嘉秀**, 吉田 季男**, 太田 一朗**, 林 郁彦***

(1992 年 4 月 9 日受付)

Characteristic of Bending Fracture in C/C Composite

——Effect of Reinforcement Fiber on Fracture Mechanism——

H. KAWADA,* Y. YAMAMOTO,** T. YOSHIDA,**

I. OHTA** and I. HAYASHI***

(Received April 9, 1992)

Objective of this paper is to reveal characteristics of bending fracture in C/C composites with two types of the reinforcement (T300 produced by Toray and HTA by Toho Rayon, both PAN based high-strength type carbon fiber). Satin weave carbon fabric/carbon matrix laminates were fabricated, for which CFRP laminates were prepared with the hot press molding and then carbonized at about 1000°C. Both fibers have nearly the same mechanical properties. First of all, change of laminates thickness was investigated before and after the carbonization process. Three-point bending tests were carried out using the specimens with various span/thickness ratios. Fracture surfaces and crack-propagation behaviors were characterized with a SEM.

1. 緒 言

C/C 複合材は、近年その耐熱性ならびに生体適合性に優れていることから航空宇宙用材料、生体用材料、核融合炉壁材など、多方面で応用開発がなされ始めている材料である。このような状況の中で、安田、木村らは^{1,2)}成形プロセスに着目し、そこで得られた C/C 複合材の破壊形態の分類を行った一連の研究を報告している。他にも成形プロセスに関して、Fitzer らは炭素繊維の表面処理の影響について検討を行った研究を報告している^{3,4)}。また、クロスの縦繊維と横繊維の配向の破壊挙動に対する影響を検討した研究も報告されている⁵⁾。一方、得られた特性を実機的设计へフィードバックするという立場に立ち、特性とプロセス条件の関係を調査し、得られた特性をプロセス条件にフィードバックする手法の重要性を提唱した研究も報告されている⁶⁾。

C/C 複合材の特徴として、成形において焼成工程を経

るため必ず何らかの欠陥（ボイド等）を含んでしまう材料であることが挙げられる。また、強化材に比べて母材の破断歪みが著しく低いことから、初期破損過程が強度およびじん性の出現機構となっていることが予想され、破壊挙動を微視的レベルで調査することが重要であると考えられる。

本研究では、評価法として三点曲げ試験法を採用し、2種類の朱子織り炭素繊維クロス（T300, HTA）を用いた C/C 複合材の試験を行い、曲げ強度および弾性係数を測定する。試験条件の決定にあたり、スパン/板厚比への曲げ強度、層間せん断強度の依存性について検討する。試験片作成の際には、焼成炭化の工程が試験片に及ぼす影響を検討するため、焼成前後の板厚減少率の分布を調べ、曲げ強度の分布と比較を行う。また、走査型電子顕微鏡を用いて内部の観察を行い、破壊挙動を明らかにするとともに、強化繊維の差異が強度および破壊形態に及ぼす影響について検討する。

*—** 早稲田大学 (169 新宿区大久保 3-4-1)

Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku 169, Japan

* 助教授 Associate Professor, ** 大学院生 Graduate Student, *** 教授 Professor

2. 供試材および実験方法

2.1 供 試 材

C/C 複合材の代表的な成形法には樹脂含浸炭化法と

Table 1 Specification of carbon fabrics.

Corporation	Toray	Toho Rayon
Name	T300	HTA
Weave pattern	8H SATIN	8H SATIN
Tensile strength (GPa)	3.53	3.72
Elastic modulus (GPa)	230	235
Elongation (%)	1.5	1.6
Weight per unit area (g/cm ²)	3.80×10^{-2}	3.96×10^{-2}
Density (g/cm ³)	1.76	1.77

化学気相蒸着法 (CVD 法: Chemical Vapor Deposition)⁷⁾ がある。最近では、大蔵らがこれらの方法とは異なる簡易な方法として、マトリックス炭素材としてバルクメソフェースを用いたホットプレス法を提唱している⁸⁾。本研究では、一次焼成体の成形に樹脂含浸炭化法を採用した。初めに CFRP 積層板を成形し、それを前駆体として約 1,000°C で焼成炭化する方法であるが、この時発生した空隙(ボイド)を埋めるために緻密化を繰り返し、必要に応じて 2,500°C 前後で黒鉛化焼成を行う。一次焼成炭化により強度は CFRP の約 1 割まで低下するが、この緻密化工程により約 8 割まで強度が上昇することが報告されている⁹⁾。本研究では、破壊形態は一次焼成体の段階でも議論することが可能であるとの理由から、一次焼成体を用いて試験を行った。

前駆体である CFRP 積層板は、強化材に T300, HTA という 2 種類の朱子織り炭素繊維クロス、母材にフェノール系樹脂を構成要素とする積層板である。強化材である炭素繊維クロスの諸元を Table 1 に示す。ここで両者は、PAN 系の炭素繊維を 8 枚朱子織りにしたクロスであり、機械的特性値はほぼ同じ値を示している。積層板はプリプレグを作成することによりホットプレス法にて成形した。積層枚数は 8 ply である。さらに、成形された CFRP 積層板を 1,000°C にて焼成炭化し、C/C 複合材を得た。得られた C/C 複合材の板厚は約 2.5 mm、繊維体積含有率は約 70 ± 2% である。

2.2 実験方法

ホットプレス成形した CFRP 積層板を 100 mm × 100 mm に切り出し、Fig.1 のように 100 点を選んでマイクロメータにより板厚を測定した。さらに、焼成された C/C 複合材の板厚も同様な手法により測定した。これよ

Fig.1 Measuring points of laminates thickness.

Fig.2 Shape and dimension of specimen.

り焼成の前後における板厚の減少率の分布を調べ、C/C 複合材の前駆体である CFRP の状態が、焼成という工程を経て、板厚およびその変化率の分布に及ぼす影響について検討した。その際、曲げ強度の分布と比較し、両者の関係について検討を行った。

三点曲げ試験は、島津オートグラフ IS-5000 を用いて行った。試験片形状および寸法を Fig. 2 に、試験法の概略を Fig.3 に示す。スパン/板厚比は 32 とした。ただし、板厚は試験片により若干のばらつきがあるので、平均 2.5 mm としてスパンを設定した。圧子点下のたわみ量は歪みゲージ式小型変位変換器により測定した。また、圧子点の影響を考慮して、圧子点下にはテフロン

Fig.3 Three-point bending test method.

シートを敷いた。クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min 一定の静的試験とした。

曲げ試験を行う際、曲げ破壊を確保するためにはスパン/板厚比が重要になってくる。曲げ強度へのスパン/板厚比の依存性についての報告はなされているが¹⁰⁾、成形条件により違いが出るものと考え、スパン/板厚比を 4, 6, 8, 10, 12, 16, 24, 32 と変化させて三点曲げ試験を行った。これより曲げ強度および層間せん断強度のスパン/板厚比の依存性について検討を行った。

三点曲げ試験を行った試験片について、走査型電子顕微鏡を用いて観察を行い、破壊機構の検討を行った。なお、繊維の輪郭を鮮明にするため試料にはエッチング処理を施した。

3. 実験結果および検討

3.1 板厚減少率の分布と曲げ強度の分布

板厚減少率の分布 (Fig. 4) を見ると、T300 を用いた C/C 複合材、HTA を用いた C/C 複合材の (以下

T300, HTA と略す) 両者とも 1 枚の板の中で端部のほうが減少率が大きくなっていることがわかる。これは、CFRP の成形にホットプレス法を用いていることが原因として挙げられる。ホットプレス成形時には、樹脂が板の端部より流出するため、端部は中央部に比べて樹脂量が少なくなっていることが予想される。そのため、CFRP の段階で樹脂の不足している部分がボイドとなっており、これが板厚減少を増大させる要因となっているものと考えられる。Fig. 5 は、T300 を用いた C/C 複合材の中央部と端部より採取した試料を観察したものであるが、実際に端部のほうが欠陥 (ボイド等) の多い様子が確認できる。

さらに、曲げ強度の分布と比較すると (Fig. 6)、板厚減少率が低下すると強度が増加するという相関関係が T300, HTA 両者に認められた。ここで減少率は圧子点付近の減少率の平均値を採用した。CFRP 成形段階で生じたボイドが欠陥として残存するため、減少率の高い端

Fig.4 Distribution of reduction ratio in thickness.

Fig.5 Photographs showing longitudinal section of C/C composite (T300) sampled out at different part. ($\times 20$)

Fig.6 Relation between reduction ratio and bending strength.

Fig.7 Typical load-deflection curves.

部では強度が低下するものと考えられる。

3.2 三点曲げ試験結果

代表的な荷重-たわみ線図を Fig.7 に示すが、2種類のクロス (T300, HTA) を用いた C/C 複合材において線図は異なった挙動を示した。T300 は荷重がほぼ直線的に増加し、最大荷重到達後急激に低下するのに対して、HTA は非線形に荷重が増加し、最大荷重到達後急激な荷重の低下は見られず、荷重はゆるやかに低下している。当初、圧子点下に損傷が生じ、荷重-たわみ線図には最大荷重到達前に一時的な荷重の低下が認められた。圧子点と試験片の間にテフロンシートを敷くことにより、圧縮側での破壊は生じなくなった。

曲げ強度と曲げ弾性係数を Fig. 8 に示す。線形を仮定して求めた曲げ強度は HTA が T300 に対して約 1.9

Fig.8 Relation between bending strength and elastic modulus.

倍、値としては T300 で 72 MPa, HTA で 138 MPa であった。緻密化によりこの曲げ強度は増加することが予想される。複合則の式にて、マトリクスの寄与分を無視し、繊維の縦弾性係数と、試験片長手方向に配列された繊維の体積含有率より算出した値を計算値として、得られた曲げ弾性係数を比較したものを Table 2 に示す。弾性係数は、両者ともこの推論値の約 83% を示した。C/C 複合材は一次焼成体の状態では多孔質材であることより、長手方向の繊維のなかに、応力を分担していな

Table 2 Elastic modulus of C/C composites.

Reinforcement	Calculated E_c (GPa)	Experimental E_b (GPa)
T300	76.6	62.7
HTA	86.6	72.8

い部分が存在することが予想されるので、実験値は低くなっていると考えられる。計算値にこのことを考慮すれば、両者は近い値を示すと考えられる。ここで、HTAの曲げ弾性係数の算出は荷重-たわみ線図の初期部より線形と見なして読み取った値により行った。

3.3 スパン/板厚比の依存性

2.2 でも述べたように、曲げ試験の際に曲げ破壊を確保するためにはスパン/板厚比が重要になる。そこでスパン/板厚比を変化させて三点曲げ試験を行い、Fig.9のような結果を得た。なお、試験片には T300 を用いた。図を見ると、曲げ破壊とせん断破壊の遷移域の存在が認められるが、スパン/板厚比が 16 以上の範囲で曲げ強度はほぼ一定の値を示している。本研究で行った三点曲げ試験ではスパン/板厚比を 32 としているので、この設定では曲げ破壊を起こす領域で試験は行われており、スパンは十分であると言える。また、見かけの層間せん断強度についても、スパン/板厚比が 32 の付近ではほとんど無視できる値を示している。この図において、見かけの層間せん断強度の算出については、荷重-変位線図上の比例限における荷重を用いて算出した。

また、スパン/板厚比が小さい領域にて目視観察により層間せん断破壊と見なせなかったものについては、層間せん断強度のデータから除外した。スパン/板厚比が 4 の層間せん断強度のプロットがないのは、すべて曲げ破壊のモードで破壊したためである。本研究に用いた材料は、一般の FRP に比べて曲げ強度と層間せん断強度が接近した値を示していることが特徴的である。それゆえ、遷移域が大きくなったと考えられる。スパン/板厚比が 4 でも、依然として曲げ破壊とせん断破壊の遷移域内にあり、すべてがせん断破壊を示すのは、スパン/板厚比がかなり小さい領域であると推測される。焼成炭化工程において、板厚を変化させることは、試験片の状態を大きく左右すると考え、本研究では三点曲げ試験と同じ板厚の試験片を用いた。そのためスパン/板厚比の小さい試験は行わなかった。

Fig.9 Dependence of bending strength and interlaminar shear strength on span/thickness ratio.

3.4 破壊機構の検討

三点曲げ試験において、荷重が低下した時点で試験を止めて試料を採取したが、試験後の試験片には外観上の変化はほとんど認められなかった。そこで試験片側面を研磨した後、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、Fig. 10 のように、T300 は引張り応力側での試験片長手方向の繊維ストランドの破断 (拡大図) が認められ、その発生箇所は最外層繊維束ではなく、最外層より内側に位置した層である。一方、HTA には長手方向のストランドの破断が認められなかった。このことにより、T300 では最大荷重到達後荷重が急激に低下したものと考えられる。また、横繊維の繊維/マトリクス界面の様子 (Fig. 11) を見てみると、T300 は主き裂以外の微視割れは認められず、き裂はほぼ直線的に進むのに対し、HTA はマトリクスが脱落して繊維が露出している様子が観察された。さらに高倍率で繊維の断面形状 (Fig. 12) を見てみると、HTA はほぼ真円であるのに対し、T300 は円形ではあるが表面が凹凸を有する形状をしていることがわかる。この繊維断面形状の違いによる接着面積の差が、繊維/マトリクス界面の巨視的な接着強度の差の要因の一つになっており、結果としてき裂敏感性に影響を及ぼしていると考えられる。

以上のことから、T300 は長手方向のストランドの破断を伴った脆性的な破壊であるのに対し、HTA は成形時に発生するボイド等の内部に潜在する微視き裂が、この材料の最弱点 (繊維/マトリクス界面) を選択して進み、結果としてき裂敏感性を緩和する破壊であることがわかる。このため、破壊に要するエネルギーは HTA のほうが大きくなり、その結果、HTA は荷重-たわみ線図の非線形性が確認され、見かけ上強度が高くなったと考え

Fig.10 Photographs showing longitudinal section of specimen after maximum load point. ($\times 20$)

Fig.11 Difference in micro fracture aspect after maximum load point. ($\times 1,800$)

られる。

4. 結 論

2種類の炭素繊維クロスを用いたC/C複合材の三点曲げ試験、顕微鏡による試験後の試験片の観察を行い、以下の結論を得た。

(1) 荷重-たわみ線図において、T300は荷重がほぼ線

形に増加し、最大荷重到達後急激に低下するのに対し、HTAは非線形に荷重が増加し、最大荷重到達後は緩やかに低下するという異なった挙動が見られた。また、HTAの強度はT300の約1.9倍となった。

(2) 板厚分布測定結果より、端部はCFRP成形時に生じたボイドにより、板厚の減少率は大きくなっており、また曲げ強度の分布と相関関係が認められた。

Fig.12 Comparison of section geometries of reinforcement fiber.

(3) 曲げ強度 および 層間せん断強度へのスパン/板厚比の依存性の結果から、本研究で行われた三点曲げ試験は、曲げ破壊を起こす領域で行われており、採用したスパンは十分であることが確認された。

(4) 試験後の試験片には、外観上の変化はどちらにも認められなかったが、内部を観察した結果、T300 は縦繊維の破断を伴った脆性的な破壊を起こしているが、HTA は内部に潜在する微視き裂が、最弱面(繊維/マトリクス界面)を選択して進む破壊であることがわかった。

(5) 本研究で用いた材料の強度の出現は、強化繊維の断面形状の差異による、機械的接着強度の差に起因するところが多いことがわかった。

本研究は、供試材の提供ならびに焼成において、川崎製鉄㈱に大変お世話になりました。関係各位、特に担当者金城氏、宇留野氏、平本氏に深く感謝の意を表しま

す。

参 考 文 献

- 1) 安田榮一ら：材料科学, 20, 1 (1983), 36-44.
- 2) 木村脩七ら：日本金属学会報, 24, 5 (1984), 403-409.
- 3) E. Fitzer *et al.* : *Carbon*, 18 (1979), 265-270.
- 4) L.M. Manocha *et al.* : *Carbon*, 27 (1988), 381-387.
- 5) P.B. Pollock : *Carbon*, 28 (1989), 717-732.
- 6) 大蔵明光ら：材料強度と破壊国内シンポジウム論文集, Vol. 35 (1990), 148-151.
- 7) 例えば, S.M. Oh *et al.* : *Carbon*, 27 (1989), 423-430.
- 8) 大蔵明光ら：生産研究, 36, 9 (1984), 425-428.
- 9) L.M. Manocha *et al.* : *Carbon*, 26 (1987), 13-21.
- 10) C. Rief *et al.* : *Compos. Mater.*, 9 (1990), 564-579.