炭素繊維の引張強度の確率分布†

田 川 哲 哉* 谷 口 正 典** 宮 田 隆 司*

Statistical Distribution of Tensile Strength in Carbon Fiber

by

Tetsuya TAGAWA*, Masanori TANIGUCHI** and Takashi MIYATA*

Tensile tests for monofilament of carbon fiber were performed and the statistical distribution of tensile strength and its dependence on gauge length were investigated. Four types of carbon fibers produced from mesophase-pitch and polyacrylonitrile were tested. For each type of carbon fibers, 40 tensile tests were repeated for one gauge length, and three levels of gauge length were adopted in tests. Based on the statistical analysis of experimental results, it was found that the dependence of the fracture strength on gauge length was almost similar irrespective of the type of carbon fiber, and the size effect on the fracture strength showed anisotropy between the axial and radial directions. Variation of filament diameter had a considerable influence on the tensile strength. Anisotropy in the statistical distribution of tensile strength was numerically analyzed by using the distribution model of defect density and the Reynolds-Sharp criterion.

Key words : Carbon fiber, Tensile strength, Statistical distribution, Weakest link analogy, Weibull distribution, Size effect

1 緒 言

現在、炭素繊維（以後 C. F. と呼ぶ）は FRP, FRM といった複合材料の強化材として広く利用されており、それら複合材の強度・破壊特性に関しては数多くの研究報告が見られる。一般に、炭素繊維強化複合材料では、連続繊維で強化される場合がほとんどであり、その場合、繊維含有率は 40% から 60% に及ぶのが通常である。そのため複合体としての強度特性には強化繊維自体の特性がかなり支配的となるが、炭素繊維自体の強度・破壊特性に関する研究は、非常に少ないのが現状である。

複合材料の強度設計では強化繊維の強度が必要となるが、C. F. の引張強度についてはストランド（繊維束）で評価される場合がほとんどであるようである¹⁾。しかし、C. F. がぜい性材料であることを考えると、その引張破壊は最弱リンク概念に従った挙動を示すことが予想される。したがって、ストランド引張試験に

より得られる値は強度の最小値分布を評価していることになる²⁾。また、C. F. の引張強度が最弱リンク概念に従うとすると、引張強度は寸法依存性を示すものと考えられるが、C. F. の引張強度に関する寸法効果を系統的に明らかにした研究は少ない³⁾⁻⁵⁾。C. F. によって引張強度の寸法効果が異なる場合、繊維長さによって強度の大小関係が逆転する可能性もあり、現在示されている繊維強度の持つ意味には一般性が欠けることになる。

本研究ではポリアクリロニトリル系（以後 PAN 系）、メソフェースピッチ系（以後 MP 系）おのこの 2 種類の C. F. に対し、C. F. 単体の引張試験を繰返し行い、引張強度の確率的特性の検討を行った。また、ブリカーサーの異なる C. F. 間での強度のゲージ長依存性の差異について検討を行った。

2 供試材と試験方法

供試材は 2 種類の MP 系 C. F. および 2 種類の

Table I. Mechanical properties of carbon fibers tested.

C. F. code	Precursor	Average diameter d_{av} (μm)	Young's modulus E (GPa)	Tensile strength σ_r (MPa)
MP-A50	MP	9.5	490	3040
MP-B50	MP	9.5	504	4021
PAN-C25	PAN	6.5	235	3825
PAN-D40	PAN	5.9	412	3168

† 原稿受理 平成 4 年 12 月 2 日 Received Dec. 2, 1992

* 正 会 員 名古屋大学工学部材料機能工学科 〒464-01 名古屋市中千種区不老町, Dept. of Mat. Sci. & Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-01

** 名古屋大学大学院 (現 日産自動車(株)) 〒464-01 名古屋市中千種区不老町, Graduate Student, Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-01

Fig. 1. Relation between tensile strength and elastic modulus for carbon fibers tested.

Fig. 2. Tensile test apparatus for mono-filament and specimen set up.

PAN系C.F.で、その機械的性質のカatalog値と平均直径をTable Iに示す。各材料コードの添え字A~Dはメーカーの違いを、添え数字は弾性率を示す。Table Iに示した引張強度と弾性率の関係を図示したのがFig. 1である。供試材は引張強度がほぼ等しく、弾性率の異なった組合せとなっているが、図中に示す市販の繊維と同様な一般的によく用いられる強度特性を持つものである。引張試験には、1本のC.F.の強度を測定するためにFig. 2に示す定変位速度試験機を自作し用いた。荷重は容量100gのロードセルにより検出し、変位はマイクロメーターヘッドを用い、100 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度の変位速度で与えた。試験片はASTM D3379やJIS R7601に準拠し、紙製のタブにC.F.を接着して用いた。試験機にはタブ紙ごと装着し、タブ紙を線香で焼切り試験を開始した。ゲージ長は6 mm, 15 mm, 25 mmの3種類に変化させ、それぞれについて40本繰返し試験を行った。試験結果はWeibull統計解析を行い、最小二乗法によりWeibull係数を算定した。引張試験後、SEMにより破面観察を行った。C.F.は引張強度に比較して圧縮強度の小さい材料であるため、引張破断後、繊維は破断時に発生した圧縮弾性波により粉々に破壊する。したがって、引張破面確保のため、半数程度の試験においては、弾

Fig. 3. Distributions of cross sectional area for carbon fibers tested.

性波の減衰のためにグリセリンに浸した薄紙をC.F.に貼り、試験を行った。このグリセリン紙を用いた試験でも、破断荷重には有意な差はみられず、繊維破断後、荷重は速やかにゼロとなるため、グリセリンの粘性による破断荷重への影響は無視できるものと考えられる。

引張強度を求めるためには、C.F.の破断荷重の他に断面積が必要となるが、試験に先立ち供試材の断面積分布を調べた結果をFig. 3に示す。一般に、MP系C.F.はPAN系C.F.に比較して太い傾向があるが、断面積のばらつきはプリカーサーには依存せず、個々のC.F.特有であるようである。本供試材においては、ものによって断面積の最大値と最小値に3倍程度の差異が見られるため、ここでは試験前に個々の試験片の断面積をSEMにより測定した。C.F.によってはだ円断面のものもあるようであるが⁶⁾、本研究で用いたC.F.はいずれもほぼ円形断面であったため、直径を測定し断面積を算定した。

3 試験結果と考察

3・1 引張強度の確率分布とその寸法効果

Fig. 4にゲージ長15 mmにおける供試材の引張試験結果をWeibull分布の形で示す。いずれの結果もほぼWeibull分布に従っており、最弱リンク概念に従った挙動を示す。ただし、Fig. 4に示すPAN-C25の結果においては、低強度側で直線からずれる傾向が見られ、混合モードあるいは多重モードWeibull分布に近い傾向を示している。いずれのC.F.においても引張強度のばらつきを示すWeibull形状母数 m は4前後で、セラミックスなどよりも強度にばらつきのある大きい材料であると言える。Fig. 5に試験を行ったすべてのゲージ長における各供試材のWeibull形状母数を示す。図中には理論的に形状母数4を持つ母集団に対してサンプル数40のモンテカルロシミュレーションを繰返し行い、Weibull解析した際の形状母数の最大値および最小値も示している。図よりC.F.の引張強度に関するWeibull形状母数は、MPやPANといったプリカーサーに依存している傾向は見られず、材料によらず4程度であることがわかる。破壊挙動が厳密にWeibull分布に従う場合、このWeibull形状

Fig. 4. Weibull distribution of tensile strength on G.L.=15 mm.

母数が強度の寸法効果を表す指標となるが、この結果より C.F. の引張強度の寸法効果は各 C.F. と同じとみてよいものと考えられる。

Fig. 4 のように Weibull 統計解析を行った場合、尺度母数 σ_0 が強度の代表値となるが、Fig. 6 に各供試材の尺度母数のゲージ長依存性を両対数で示す。いずれの C.F. もゲージ長が長くなるに従い強度が低下しており、最弱リンク特有の寸法効果を示す。強度分布が厳密に Weibull 分布に従う場合、Fig. 6 のように整理した際の傾きの逆数が Weibull 形状母数 m となる。PAN-D40 では傾きの逆数は 4 となっているが、他の材料ではそれ以上の値となっており、Fig. 5 の結果と厳密には一致していない。この原因については次節で考察する。

Fig. 6 に示したような引張強度の寸法効果は繊維長ばかりでなく、Fig. 7 に示すように太さに関しても見られる。Fig. 7 は PAN-C25 のゲージ長 6 mm で試験

を行った個々の試験片の引張強度を直径に対して両対数で示したものである。この場合の強度の寸法依存性を示す Fig. 7 の傾きは Fig. 6 に比較して 10 倍程度大きく、C.F. の強度の確率分布には異方性があるようである。したがって、Fig. 4, 5 で示した結果は、ゲージ長は一定でも、異なる直径の繊維の試験結果である

Fig. 6. Dependence of tensile strength on gauge length.

Fig. 5. Weibull shape parameters for all fibers tested.

Fig. 7. Dependence of tensile strength on fiber diameter.

ので、厳密な意味での寸法効果を評価したことはない。

3・2 寸法効果の異方性

前述のように Fig. 4, 5 で示した結果は、同一ゲージ長であっても、C.F. によっては繊維直径のばらつきが大きいため、一定の有効体積における強度の確率分布を正確には示していない。また、C.F. の引張強度の確率分布には異方性も存在しているようである。したがって、強度の繊維長さ依存性や直径依存性をそれぞれ正確に評価するためには Fig. 4 に示した引張試験結果から繊維直径の変動が強度に及ぼす影響を分離する必要がある。ここでは C.F. の強度分布が Weibull 分布に完全に従うものとして試験結果に補正を行い、同一ゲージ長における各試験片の有効体積を一定にした場合の Weibull 係数について検討する。

破壊強度の確率分布が Weibull 分布に従う場合、一定の破壊確率のもとでの C.F. の破壊応力 σ_f のゲージ長依存性は、繊維径が一定であれば次式で与えられる。

$$\log \sigma_f = -\frac{1}{m} \log l + \text{Constant} \quad (d = d_0) \quad (1)$$

ここで、 m は Weibull 形状母数、 l はゲージ長である。 σ_f の繊維直径依存性もゲージ長を一定とすれば、式(1)と同様に次式で与えられる。

$$\log \sigma_f = -\frac{1}{m_a} \log d + \text{Constant} \quad (l = l_0) \quad (2)$$

ここで d は繊維直径である。C.F. の破壊を支配する欠陥が、物体内部に均一等方的に存在している場合、

Fig. 8. Procedure for correction of anisotropy in tensile strength.

すなわち、体積で強度に影響を及ぼす場合、理論的には m_a は $m/2$ となる。Fig. 7 に示した関係はおおむね式(2)に従う関係にあるが、厳密には式(2)の関係は引張強度を統計的解析した場合の寸法依存性であり、実験点それぞれの直径依存性を示した Fig. 7 とは意味が異なる。したがって、実験結果から厳密な意味での m_a 値を決定するのは困難であるため、ここでは Fig. 8 に示すような補正を行った。補正では、まず直径に関する Weibull 形状母数 m_a を任意に与え、それに従い実験で得られた引張強度を平均直径 (d_{av}) 相当値に換算し、各試験片の有効体積をそろえた。そして、等

(a) Without correction for size effect in diameter.

(b) With correction for size effect in diameter.

Fig. 9. Weibull distributions of tensile strength with and without correction for size effect in diameter.

しい有効体積となった引張試験結果に対して Weibull 統計解析を行い、各ゲージ長に関する Weibull 形状母数 m_i 、尺度母数 σ_{0i} を算出した。引張強度の確率分布が厳密に Weibull 分布に従う場合、 m_i は σ_{0i} のゲージ長依存性 (式 (1) の m 値) に等しくなるはずであるので、はじめに与えた m_d に対する誤差関数 $err(m_d)$ を定義し、最も誤差関数 $err(m_d)$ が最小となるような m_d を算定した。

以上の補正は断面積にばらつきの多かった MP-A50、PAN-C25 に対して行った。この補正の結果の 1 例を Fig. 9 に示す。補正前では低強度側で傾きの異なる多重モード型の Weibull 分布を示していたが、補正を行うことにより、単一型 Weibull 分布に従う傾向を示す。また、この補正を行っても Weibull 形状母数にはそれほど大きな変化はなく、主に尺度母数が変化するようにである。補正を行った場合の Weibull 尺度母数のゲージ長依存性を Fig. 10 に示す。Fig. 6 では引張強度のゲージ長依存性から推定される Weibull 形状母数は、Fig. 5 の結果と異なっている C. F. もあったが、補正を行うとその傾きの逆数は Fig. 5 の値 4 に近づく傾向を示す。また、この補正の際に使用した最適 m_d 値は PAN-C25 では 0.46 であり Fig. 7 で示した引張強度の直径依存性の値に近く、は

ば妥当な値と思われる。

上述の補正により、強度の寸法効果を繊維軸方向と直径方向に分離できたものと考えられるが、その両者を強度の体積依存性として Fig. 11 にまとめて示す。C. F. は結晶が軸方向に配向しており⁸⁾、そのため飛躍的に高い強度を示すとともに、強度に異方性があることはよく知られている。しかし、そればかりではなく、引張強度の確率分布、寸法効果にも異方性があることが Fig. 11 よりわかる。したがって、C. F. は引張強度の確率分布が等方的な材料に比較して、細くすることによる強度増加が大きい材料といえ、このことも C. F. が高い強度を示す一因であると考えられる。また、繊維の種類によらず軸方向の Weibull 形状母数がほぼ一定となっている事実は工学的な意味で有意義であり、ある一定のゲージ長での強度評価が無意味でないことを示している。

3・3 C. F. の強度分布と構造

3・2 節で示したように C. F. の引張強度の確率分布には異方性があり、見かけの Weibull 形状母数は繊維軸方向で 4 前後 (m)、直径方向で 0.45 程度 (m_d) である。強度の確率分布が均一等方的でかつ内に欠陥が強度を律速している場合、理論的には直径方向の Weibull 形状母数 (直径変化に対して) は繊維軸方向の半分となる。しかし、実験結果によると直径は 10 次程度の次元で引張強度に影響を及ぼしていることになり、直径方向に破壊を支配する欠陥 (構造欠陥を含む) が直径方向に均一に分布しているとした場合、実験結果を説明することができない。したがって、破壊を支配している欠陥の強度や密度は直径方向において均一ではなく、繊維外周に近いほど欠陥強度はより低く、欠陥密度はより高くなっていることが予測できる。

C. F. の破壊機構に関しては、グラファイト結晶の乱れに関するものが現在最も有力とされている。Hughes⁶⁾ は介在物やボイド近傍でランダムな方位に再結晶した局部的に配向性の悪い領域が強度を律速していると説明している (Fig. 12)。また、Reynolds と Sharp⁹⁾ らは、C. F. の強度はグラファイト結晶の配向欠陥部の破壊により決定されており、C. F. の強度、

Fig. 10. Dependence of tensile strength on gauge length with and without correction of size effect in diameter.

Fig. 11. Volume dependence of tensile strength.

Fig. 12. Schematic view of graphite crystal around inclusion or void.

σ_f を結晶の非配向角 ϕ (Fig. 12) の関数として次式で与えている。

$$\sigma_f = \frac{1}{\sin \phi \cdot \cos \phi} \sigma_s \quad (3)$$

ここで σ_s はグラファイト結晶基底面間のせん断強度である。C. F. の引張強度を決定するのは結晶中で ϕ が最大となるような配向欠陥であるが、一般には不純物粒子やボイド近傍で多いことが示されている¹⁰⁾。

一方、C. F. の半径方向の構造不均一性に関しては、PAN 系 C. F.^{11), 12)}、MP 系 C. F.¹³⁾ とともに中心部に比較して外周部の方が結晶化 (d_{002} , 配向性) が進んでいることが示されている。また、Oberlin らは、PAN 系 C. F. は種々の曲率をもった屈曲したグラファイト基底面が集合した構造であることを TEM 観察に基づき示しており、屈曲した基底面の曲率半径は繊維外周部では約 40~50 nm、中心部分では 15~25 nm であるとしている。以上のことを考え併せると、C. F. の破壊には介在物やボイドに伴う結晶の配向欠陥が主因となっており、その分布や度合は半径方向で分布している可能性が構造解析の研究結果からもうかがわれる。

ここでは、欠陥密度、欠陥強度の直径依存性を通して、Fig. 11 の実験結果に基づく寸法効果の異方性が説明でき得るかについて計算機シミュレーションに基づき検討を行った。繊維軸方向においては欠陥密度、欠陥強度の確率分布が一定であり、直径方向には両者に分布があるとした場合、応力 σ を受ける直径 d 、長さ l の繊維の累積破壊確率は、次式で与えられる。

$$F(\sigma, d) = 1 - \exp \left[-2\pi \int_0^{d/2} P(\sigma, r) \cdot r \cdot l \cdot DD(r) dr \right] \quad (4)$$

ここで $DD(r)$ は半径位置 r における欠陥密度、 $P(\sigma, r)$ は半径位置 r に存在する 1 個の欠陥が応力 σ を受けた場合の破壊確率である。この $P(\sigma, r)$ はここでは、平均強度 $\sigma_{f,av}$ および $\sigma_{f,av}$ の 15% の標準偏差を持つ正規分布で与えた。計算では、

Case 1) 平均強度 $\sigma_{f,av}$ の一定な欠陥が繊維中心から表面に至るまで一定密度で存在する場合 (確率密度が等方均一)

Case 2) 欠陥の平均強度 $\sigma_{f,av}$ は一定であるが欠陥密度が半径位置に依存している場合

Case 3) 欠陥密度は一定であるが欠陥の平均強度に分布がある場合

の 3 種類について計算を行った。欠陥の平均強度 $\sigma_{f,av}$ に分布を与える場合は、式 (3) に基づき非配向角 ϕ のみを繊維中心から表面に至る位置で変動させた。計算に用いた結晶配向角および欠陥密度の値および半径依存性は Fig. 13 のように設定した。これらの値を直接測定した報告はないが、現在量産されている C.

Fig. 13. Assumed variation of defect density and misorientation angle with distance from center for simulation.

F. の X 線回折結果によると平均配向角は 10° から 30° 程度であること、ボイドの原因となる屈曲したグラファイト基底面の曲率半径は最大でも 50 nm 程度であることを考え併せて設定した。式 (4) をある破壊確率で解いた応力 σ が直径 d の繊維の強度となるが、Fig. 14 は破壊確率 50% に対する強度の期待値の体積依存性を両対数で示したものである。縦軸はそれぞれの計算結果の体積が 10^{-4} mm^3 での強度で無次元化して示している。図中には Fig. 11 の実験結果もバンドで示している。C. F. は連続的に紡糸され、製造されているため、繊維軸方向における強度の確率分布は一定であると考えられる。したがって、Case 1) の計算は繊維強度の長さ依存性に対応しているものと考えられるが、図より欠陥密度のみを変動させた Case 2) の結果に比較して、結晶配向角が変動するとした

Fig. 14. Simulation results for volume dependency of normalized strength.

Case 3) の結果はかなり強い体積依存性を示しており、Fig. 11 に示した試験結果を傾向的に説明し得ることがわかる。Fig. 14 中の強度の直径依存性の試験結果は、Case 3) の計算結果よりも更に強い体積依存性を示しているが、これは Case 3) の計算において式 (3) のグラファイト基底面間のせん断強度 σ_s は一定としたことによるものと考えられる。実際の配向の乱れた領域では結晶化が低いため、グラファイト基底面間距離も正常部分に比較して大きく、それにともない基底面間のせん断強度も低くなっていることが予想される。結晶配向角の局所的な乱れは欠陥（介在物やボイド）が大きいほど広範囲にわたり、その非配向角も大きくなることが予想される (Fig. 12)。したがって、C. F. の強度の確率分布の異方性には、介在物やボイドといった欠陥の寸法分布がかなり大きく寄与しているものと予想される。

3・4 破面観察

引張破壊させた各供試材の破面の SEM 観察写真を Fig. 15 に示す。引張強度の確率分布が Weibull 分布に従う場合、破壊は最弱リンク概念に従った欠陥支配型であると予想される^{15), 16)}。また、Reynolds-Sharp モデルで指摘されている配向欠陥は、不純物粒子近傍で多いとされている。しかし、いずれの破面からも巨視的な欠陥や不純物粒子は観察されず、破面はいずれも C. F. 特有のひだ模様を呈している。特に PAN 系では表面の一点からひだ模様が広がっており、破壊が表面から伝ばしたようにも見える。しかし、これらの模様は C. F. の結晶面の積重なり方、すなわちオニオ

ン、ラジアル、ランダムといった構造¹⁷⁾に大きく依存すると言われており、この写真のみから破壊起点の断定はできない。

4 結 言

- (1) C. F. の引張強度の確率分布はおおむね最弱リンク概念に従った Weibull 分布に従う。
- (2) 引張強度のゲージ長依存性 (Weibull 形状母数) は MP, PAN といったプリカーサーに依存せず、4 程度である。
- (3) C. F. の引張強度の寸法効果には異方性があり、引張強度は繊維軸方向の寸法変化に比較して、直径方向の寸法変化に敏感である。
- (4) 結言 (3) は均質等方性体を対象にした最弱リンク概念では説明できない。したがって、C. F. の欠陥密度や個々の欠陥強度は直径方向に分布していることが予想される。
- (5) Reynolds-Sharp モデルやその他 C. F. の構造解析に関する研究結果に基づき行った計算機解析結果によると引張強度の確率分布の異方性には、介在物やボイドといった欠陥の寸法分布がかなり大きく寄与しているものと予想される。

(平成 4 年 5 月 23 日 日本材料学会第 41 期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 島村昭治, “カーボンファイバ”, p. 26 (1984) オーム社
- 2) Y. Sawada and A. Shindo, J. Comp. Mater., **15**, 582 (1981).
- 3) S. Chwastiak, J. B. Barr and R. Didchenko, Carbon, **17**, 49 (1979).
- 4) C. P. Beetz, Jr., Fiber Science and Technology, **16**, 81 (1982).
- 5) G. G. Tibbetts and C. P. Beetz, Jr., J. Phys. D: Appl. Phys., **20**, 292 (1987).
- 6) J. D. H. Hughes, J. Phys. D: Appl. Phys., **20**, 276 (1987).
- 7) J. J. Masson, K. Schulte, F. Girot and Y. Le Petitcorps, Mater. Science and Eng., **A135**, 59 (1991).
- 8) 例えば、稲垣道夫, “炭素材料工学”, p. 95 (1985) 日刊工業新聞社
- 9) W. N. Reynolds and J. V. Sharp, Carbon, **12**, 103 (1974).
- 10) S. C. Bennett, D. J. Johnson and W. Johnson, J. Mater. Science, **18**, 3337 (1983).
- 11) K. J. Chen and R. J. Diefendorf, Proc. 16th Biennial Conf. on Carbon, American Carbon Soc., 490 (1983).
- 12) S. C. Bennett and D. J. Johnson, Carbon, **17**, 25 (1979).
- 13) 稲垣道夫, 遠藤守信, A. Oberlin, 本村脩七, 中溝 実, 菱山幸宥, 藤巻洋人, 炭素, **99**, 130 (1979).
- 14) M. Guigon, A. Oberlin and G. Desarmot, Fibre Sci. Technol., **20**, 177 (1984).
- 15) J. B. Jones, J. B. Barr and R. E. Smith, J. Mater. Science, **15**, 2455 (1980).
- 16) R. Morton and W. Watt, Nature, **247**, 360 (1974).
- 17) 富岡紀夫, 鉄と鋼, **9**, 1418 (1989).

Fig. 15. SEM micrographs of tensile fracture surface.