繊維方向に直径変化を伴う炭素繊維の 引張弾性率の推定†

堀川 教世* 中山 英明**
境田 彰芳*** 田中 道七****

Estimation of Tensile Modulus for Carbon Fiber with Diameter Varying along Fiber

by

Noriyo HORIKAWA*, Hideaki NAKAYAMA**, Akiyoshi SAKAIDA***
and Tsuneshichi TANAKA****

The main objective of this study was to make clear the value of the tensile modulus of carbon fiber with diameter variation along longitudinal direction. For this purpose, the load-elongation curves obtained in the previous report were used, in which the tensile strength was only dealt with for single fibers with the gauge lengths ranging from 2 to 100 mm. It was found that the mean of tensile modulus E_3 was different for different gauge lengths when the fiber diameter was determined as the minimum diameter d_3 among the three diameters measured at both ends and the middle of the gauge section. The main reason is in the fact that a large variation of the fiber diameter among the gauge length was only incompletely taken into account in the definition of d_3 . Consequently, the equivalent diameter d_{eq} and the equivalent stress σ_{eq} and strain ϵ_{eq} were defined in order to give the tensile modulus E regardless of the diameter and the gauge length. Combining the two dimensional distributions of d_3 and d_{eq} for respective gauge lengths obtained by the numerical diameter data of 0.1 mm intervals in the previous report, and the distribution of E_3 as a function of d_3 together with a simple transformation equation between E and E_3 including d_3 and d_{eq} , the distribution of the estimated tensile modulus E for each gauge length was calculated. It was shown that the mean values $\bar{E}$ of the estimated tensile modulus E for different gauge lengths agreed very well, and the value $\bar{E} = 195.5$ GPa was obtained as the most probable value of the tensile modulus for PAN carbon fiber, by averaging the value $\bar{E}$ of respective gauge lengths.

Key words: PAN-based carbon fiber, Single fiber, Tensile test, Diameter variation, Tensile modulus

1 緒 言

近年、炭素繊維に対する需要は炭素繊維強化複合材料の様々な分野への応用に伴いますます増加傾向にある。炭素繊維は主に樹脂の強化材として多く用いられ、特に航空宇宙分野への応用は盛んであり、^{1)~3)} また、複合材料としての研究も活発である。一方で、この複合材料の機械的特性の向上に大きな影響を及ぼす炭素繊維自体については、複合材料の研究ほど多く行われていないのが現状である。このようなことから、著者らは、炭素繊維単体の機械的特性の把握を試みるに至った。まず、前報⁴⁾で繊維方向に沿った直径変化を伴う炭素繊維の引張強度分布の推定を行い、長さ2~100mmについて、長さに依存しない炭素繊維の引張強度特性を明らかにした。

本研究では、続報として、繊維方向に沿った直径変化を伴う炭素繊維において、機械的特性の一つである引張弾性率を明らかにすることを試みた。現在までになされ

た炭素繊維の引張弾性率に関する報告を見ると、炭素繊維の引張弾性率は伸びと繊維直径の両方に依存した値であることが指摘されている。前者の引張弾性率の伸び依存性については、伸びの増加とともに引張弾性率も増加することが報告されており、⁵⁾ JIS規格ではこの様なことを考慮して、炭素繊維の引張弾性率は引張試験で得られた荷重-伸び曲線において破断荷重の20~60%の範囲の勾配より求めるように決められている。一方で、後者の引張弾性率の繊維直径依存性については、繊維直径が小さくなるに従い、引張弾性率は増加することが報告されており、^{6)~9)} 例えば、K. Kawamuraら⁶⁾ E. Delamoteeら⁷⁾ A. J. Perryら⁸⁾ は製造時の熱処理による繊維表面領域の硬化もしくは構造の変化により引張弾性率の繊維直径依存性が生じることを報告している。また、B. F. Jonesら⁹⁾ は非円形断面を持つ炭素繊維についても上と同様の引張弾性率の繊維直径依存性が生じることを報告

† 原稿受理 平成10年9月3日 Received Sep. 3, 1998

* 学生会員 立命館大学大学院 〒525-8577 草津市野路東, Graduate Student, Ritsumeikan Univ., Nojihigashi, Kusatsu, 525-8577

** 正会員 大阪産業大学法人本部 〒574-8530 大東市中垣内, Executive Office, Osaka Sangyo Univ., Nakagaito, Daito 574-8530

*** 正会員 明石工業高等専門学校機械工学科 〒674-8501 明石市魚住町西岡, Dept. of Mech. Eng., Akashi College of Tech., Uozumi-cho, Akashi, 674-8501

**** 正会員 立命館大学理工学部 〒525-8577 草津市野路東, Dept. of Mech. Eng., Ritsumeikan Univ., Nojihigashi, Kusatsu, 525-8577

している。しかしながら、上記の報告例^{6)~9)}において、本実験で用いた炭素繊維の直径範囲 (6~9 μm) について見ると、繊維直径と引張弾性率の間には明確な相関は見られず、この直径範囲では必ずしも引張弾性率の直径依存性があるとは言い難い。本研究においても後の Fig. 10 に見るように引張弾性率の直径依存性が観察されているが、著者らはこの様な現象は本研究で用いた炭素繊維が繊維方向に沿って直径変化を有するため、繊維直径の取り方によって見かけ上生じたものであり、このように炭素繊維が繊維方向に沿って直径変化を有する場合には、本論で新たに繊維直径の代表値として定義した相当直径 d_{eq} を用いることにより、炭素繊維の引張弾性率を第一近似の定数として求めることができると考えている。

以上のようなことから、本研究では、まず、JIS 規格に準じ、前報⁴⁾で行った長さ 2~100mm の炭素繊維の引張試験データを用いて引張弾性率を求めたが、各ゲージ長さにおいてかなりのばらつきを生じ、その平均値も異なった値をとるという結果を得た。このような結果が得られた主な理由としては、先にも述べたが、著者らが前報⁴⁾で明らかにした炭素繊維の繊維方向に沿う直径変化によるものと考えられる。

そこで、本研究では、繊維方向に沿う直径変化を伴う炭素繊維の繊維直径の代表値として、新たに相当直径 d_{eq} を定義し、前報⁴⁾の炭素繊維の引張強度を推定した場合と同様に統計的手法を用いて、第一近似の定数とした引張弾性率の推定を試みた。また、本実験で用いた炭素繊維は PAN 系高強度タイプの炭素繊維であるため、このような炭素繊維のメーカー各社のカタログ値¹⁰⁾と本論で推定した引張弾性率とを比較し、妥当な値であるかを確認した。

2 実験 データ

本研究では前報⁴⁾において得た炭素繊維の引張試験データを再度解析しているため、実験材料および実験方法については前報⁴⁾と同様であるが、これらは必要な情報であるため要約して再記する。

実験材料はフィラメント数 6000 本の繊維束の連続長繊維から取り出した PAN 系炭素繊維であり、Fig. 1 に示すように試験片は JIS-R7601-1986 に準じ、長方形の台紙の中央を切り抜いた部分に炭素繊維を置き、両端をエポキシ系樹脂接着剤を用いて固定したものである。引張試験は試験機のチャック部に台紙の両端を固定したあと、台紙の両側をはさみもしくは線香で焼き切った後、行った。試験片のゲージ長さ l は 2, 5, 12.5, 25, 50,

Fig. 1. Single fiber testing tab.

100mm の 6 種類であり、試験片本数はゲージ長さ 2mm が 48 本、5mm が 52 本、その他については 40 本とし、引張速度は 0.5mm/min である。引張荷重は容量 1N のロードセルにより検出し、伸びの測定については、クロスヘッドの変位を 200~1000 倍に拡大し、記録紙に描いた荷重-伸び線図より求めた。なお、装置コンプライアンス補正係数の値は $K = 0.3184$ (mm/N) であり、実験で得た伸びの補正にはこの値を用いた。また、繊維軸方向の断面形状については、SEM 観察によると、厳密には細い部分ではほぼ真円で近似できるが、比較的太い部分では楕円に近い形状となっている。この太い部分での短軸と長軸の長さの差は 1 μm 程度あり、繊維が太くなるに従い、断面形状は真円からはずれていく傾向にある。しかしながら、ここでは繊維の直径を一方向から見た繊維直径方向の幅と仮定し、前報⁴⁾と同様に以下に述べる方法で直径の測定を行った。なお、本実験に使用した繊維の直径変化がこうした真円からのずれに影響される可能性があるが、後述の Fig. 7 に見るように繊維直径の変化範囲は 6~9 μm と約 3 μm の幅を示していることから繊維軸方向に沿って直径が大きく変動していることは明らかである。直径は光学顕微鏡 (倍率 200 倍) を用いて繊維の写真を撮り、そのネガを投影機 (倍率 20 倍) により拡大し測定した。なお、単一繊維上の数ヶ所について、本方法により測定した直径は、SEM によるそれとの差が最大で +0.28 μm 、平均で +0.18 μm であったため、本実験における直径の測定精度は十分と考えられる。⁴⁾

Fig. 2 に得られた炭素繊維の荷重 (P) - 伸び (δ) 線図の一例を示す。図はゲージ長さが 2mm の場合のもので、炭素繊維の P - δ 曲線是个々の試験片によってかなりのばらつきを生じることが観察される。Fig. 3 は Fig. 2 を応力-ひずみ線図に書き直したものであるが、ここで縦軸の応力 σ_3 は繊維直径の代表値として各試験片について測定したゲージ間の両端部と中央部の直径の最小値 d_3 を用いて荷重 P を応力に換算したものであり、横軸のひずみ ϵ は Fig. 2 の伸び δ をゲージ長さ l で除して求めたゲージ長さの間の平均ひずみである。なお、前報⁴⁾の炭素繊維

Fig. 2. Load-displacement curves for carbon fibers.

の引張強度の推定は Fig. 3 の応力 (σ_3) - ひずみ (ε) 線図における破断時の応力 σ_3 を取り出し, これを引張強度 σ_3 として解析したものである. 図より, σ_3 - ε 曲線は Fig. 2 の P - δ 曲線と同様に試験片によってかなりのばらつきを示している. なお, 図は割愛したが, このばらつきの程度は繊維直径をゲージ間の両端部と中央部の平均直径としても殆ど変わらなかったため, これ以降も引き続き前報⁴⁾と同様に繊維直径の代表値として d_3 を用いることとする.

次に, 引張弾性率を求めるわけであるが, 炭素繊維の引張弾性率について温品ら⁵⁾は標点間距離が約 600mm の炭素繊維の荷重除荷試験を行って, 荷重-伸び線図を求め, そこから得られた応力-ひずみ線図は上に凹の曲線になり, 炭素繊維の引張弾性率には伸び依存性があることを指摘している. 本実験においても, Fig. 3 に見るように, 引張弾性率の伸び依存性が見られ, 他のゲージ長さにおいても同様のことが観察された. JIS-R7601-1986 では引張弾性率の算出にあたり, 上述のようなひずみ依存性をふまえ, その算出方法を規定しているため, ここではこの JIS-R7601-1986 に従い, 破断荷重の 20 ~ 60% の範囲を直線近似して引張弾性率を求めた.

各ゲージ長さにおける σ_3 - ε 線図より求めた引張弾性率を E_3 とし, これを正規確率紙上にプロットしたものを Fig. 4 に示す. Fig. 3 より予測されるように, 上のようにして求めた引張弾性率 E_3 はそれぞれのゲージ長さにおいてかなりのばらつきを示しているが, Fig. 4 から明らかのように, 各ゲージ長さにおける引張弾性率 E_3 の分布はそれぞれ直線で近似でき, 正規分布によく適合することがわかる. しかし, 図にみる限り, 分布の平均値 $\bar{E}_3$ とそのばらつき (標準偏差) はゲージ長さに対して一定の関係を示さないように見受けられる.

Fig. 5 はこの点を明らかにするために, Fig. 4 の各直線より求めた引張弾性率の平均値 $\bar{E}_3$ とゲージ長さの関係を示したもので, 標準偏差は図中の縦棒で示している. 図より, $\bar{E}_3$ の最小値と最大値はゲージ長さ 5mm と 100mm の場合に現れ, その差は約 1.4 倍に達する. 一方, 標準偏差の方はゲージ長さが長くなると若干減少する傾向にある. 緒言でも述べたように, 本実験で用いた

繊維直径 (6 ~ 9 μ m) の範囲では引張弾性率を繊維直径に依存しない定数と考えているが, 実験的に引張弾性率を求めた場合には, ゲージ長さ等の実験条件の違いによって多少のばらつきを生じることがやむをえない. しかし, 実験と解析の方法が正しければ, 多数の実験データから得られた引張弾性率の平均値は多数の法則からゲージ長さが異なってもほぼ同じ値に接近すると考えられる. このことを考慮して, 上で求めた引張弾性率 $\bar{E}_3$ の値をみるとゲージ長さによってかなり異なっており, 本章での引張弾性率の推定方法には問題があると考えられる. その原因としては前報⁴⁾で明らかにしたように単一炭素繊維中の繊維方向に沿う直径の変動が考えられ, 次章以降ではこの点を考慮して, 再度実験データの解析を行う.

3 実験データの解析

3.1 等価直径 d_{eq} と等価応力 σ_{eq} および等価ひずみ ε_{eq} の定義

本実験で用いた炭素繊維は, 前報⁴⁾において明らかにしたように, 繊維方向に沿う直径変化が非常に大きい. 前章では繊維直径の代表値としてゲージ間の両端部と中央部において測定した直径の最小値 d_3 を用いていたが,

Fig. 4. Distributions of tensile modulus E_3 obtained experimentally.

Fig. 3. Stress-strain curves for carbon fibers.

Fig. 5. Mean tensile modulus $\bar{E}_3$ plotted against gauge length.

このようにして決めた最小直径 d_3 では繊維直径を十分に表せていないと考えられる。そこで、本節では繊維直径の代表値として、相当直径 d_{eq} を定義し、さらに相当応力 σ_{eq} と相当ひずみ ε_{eq} を定義する。

まず、Fig. 6 に示すように長さ l の炭素繊維を間隔 l_1 で n 等分した場合を考え、左右両端の直径を d_0, d_n とし、分割点の直径を順に $d_1, d_2, \dots, d_{i-1}, d_i, \dots, d_{n-1}, d_n$ とする。この長さ l の炭素繊維が両端に荷重 P を受けた場合を考えると、まず、両端の直径が d_0, d_1 で長さ l_1 の部分の伸び Δl_1 は炭素繊維の引張弾性率を E とし、この間における直径変化を線形と仮定して次式で与えられる。

$$\Delta l_1 = \left(\frac{4l_1 P}{\pi E} \right) \left(\frac{1}{d_0 d_1} \right) \quad (1)$$

なお、この引張弾性率 E については、緒言でも述べたが、伸びおよび繊維直径依存性は無く定数とする。

ついで、両端の直径が d_1 と $d_2, \dots, d_{i-1}$ と $d_i, \dots, d_{n-1}$ と d_n の他の部分についても上と同様な機構で伸びが生じていると考えられるので、長さ l の炭素繊維全体の伸び Δl は次の式 (2) で与えられる。

$$\Delta l = \frac{4lP}{\pi En} \sum_{i=1}^n \frac{1}{d_{i-1} d_i} \quad (2)$$

このときの長さ l の炭素繊維のひずみを相当ひずみ ε_{eq} ($= \Delta l / l$) とすると、上式は次のように書き換えることができる。

$$\varepsilon_{eq} = \frac{4P}{\pi En} \sum_{i=1}^n \frac{1}{d_{i-1} d_i} \quad (3)$$

なお、この相当ひずみ ε_{eq} は実験的に求まる Fig. 3 のひずみ ε に等しい。

次に、相当応力 σ_{eq} 、相当直径 d_{eq} を考え、これらは、まず、次の式 (4) を満たすとする。

$$\sigma_{eq} = \frac{4P}{\pi d_{eq}^2} \quad (4)$$

ここで、式 (3)、(4) から荷重 P を消去すると、式 (3) は式 (5) のように書き換えられる。

$$\varepsilon_{eq} = \frac{\sigma_{eq} d_{eq}^2}{En} \sum_{i=1}^n \frac{1}{d_{i-1} d_i} \quad (5)$$

式 (5) において、相当直径 d_{eq} を次の式 (6) を満たすように決めると、

$$\frac{d_{eq}^2}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{d_{i-1} d_i} = 1 \quad (6)$$

次式の関係が満たされ、繊維方向に沿った直径変化に影響されない引張弾性率 E を用いて、応力とひずみの関係を表すことができる。

$$\sigma_{eq} = E \varepsilon_{eq} \quad (7)$$

Fig. 6. Illustration of a single carbon fiber with varying diameter.

3・2 相当直径 d_{eq} と最小直径 d_3 との関係

本節では前節で定義したように、式 (6) を満たす相当直径 d_{eq} を各ゲージ長さについて求めるわけであるが、引張試験に用いた炭素繊維の直径については、ゲージ間の両端部と中央部の直径を測定したのみであるため、これらの試験片については相当直径 d_{eq} を決めることはできない。そこで、前報⁴⁾において長さ 100mm の 1 本の炭素繊維について、繊維方向に沿って 0.1mm 間隔で測定した直径データを用いて、各ゲージ間について式 (6) を満たす相当直径 d_{eq} を計算し、同時に同一ゲージ間の最小直径 d_3 についても求め、相当直径 d_{eq} と最小直径 d_3 の関係を統計的に求めた。Fig. 7 は測定データの一例として 0 ~ 20mm の範囲の繊維直径の変化を示したものである。⁴⁾ また、ゲージ長さの区分については、前報⁴⁾と同様に長さ 100mm の 1 本の炭素繊維の両端部をつなげて一つの輪とし、つなげた地点を始点としてゲージ長さの区分を行い、元の地点まで戻ると始点をゲージ長さの 1/4 だけ移動し、再度ゲージ長さの区分を行い、各ゲージ長さについてこの操作を 4 回行った。なお、ゲージ長さが 100mm の場合についてはこの操作を行っていない。

Fig. 8 は一例としてゲージ長さ 2mm の場合における最小直径 d_3 と相当直径 d_{eq} の関係を示したものである。ここで、最小直径 d_3 と相当直径 d_{eq} の関係を統計的に求めるために、図中の回帰線 R を長軸として最小直径 d_3 と相当直径 d_{eq} は楕円状に 2 次元正規分布をなすと仮定し、その分布形を求めた。以下順を追って説明をする。

まず、回帰線の R 軸は水平に対して θ の傾きを持つため、最小直径 d_3 と相当直径 d_{eq} は統計的には独立でない。このため、図に示すように分布の中心 $C(\bar{d}_3, \bar{d}_{eq})$ を通る R 軸と、この C 点を通って R 軸に垂直に R' 軸をとり、 R 軸、 R' 軸に沿う変数をそれぞれ D_3, D_{eq} とする。次に、図中の各点をそれぞれ R' 軸と R 軸に沿って平行移動し、 D_3 と D_{eq} の周辺分布を求める。先の仮定から、 D_3 と D_{eq} の周辺分布は正規分布をなし、それぞれを $f_{D_3}(D_3)$ 、 $f_{D_{eq}}(D_{eq})$ とすると、両者は独立に分布することから D_3 と D_{eq} の 2 元分布 $f_1(D_3, D_{eq})$ は次式で与えられる。

$$f_1(D_3, D_{eq}) = f_{D_3}(D_3) f_{D_{eq}}(D_{eq}) \quad (8)$$

さらに、正規分布をなす周辺分布 $f_{D_3}(D_3)$ 、 $f_{D_{eq}}(D_{eq})$ の標準偏差をそれぞれ S_3, S_{eq} とすると、2 元分布 $f_1(D_3,$

Fig. 7. Variation of diameter along longitudinal direction on a single carbon fiber.

Fig. 8. Two dimensional distribution of d_{eq} and d_3 .

D_{eq} は次式のようにになる.

$$\begin{aligned} f_1(D_3, D_{eq}) &= f_{D_3}(D_3) f_{D_{eq}}(D_{eq}) \\ &= \frac{\sqrt{m_3 m_{eq}}}{2\pi} \exp\left\{-\frac{1}{2}(m_3 D_3^2 + m_{eq} D_{eq}^2)\right\} \end{aligned} \quad (9)$$

但し, $m_3 = 1/S_3^2$, $m_{eq} = 1/S_{eq}^2$

Fig. 9 は各ゲージ長さに対して求めた D_3 , D_{eq} の周辺分布 $f_{D_3}(D_3)$, $f_{D_{eq}}(D_{eq})$ を正規確率紙上にプロットしたものである. 図より, 各ゲージ長さにおける D_3 と D_{eq} の両周辺分布はそれぞれ直線で近似でき, 正規分布にほぼ適合していることが分かる. また, このことは先の D_3 と D_{eq} の周辺分布 $f_{D_3}(D_3)$, $f_{D_{eq}}(D_{eq})$ が正規分布をなすという仮定が妥当であることを証明している.

次に, D_3 と D_{eq} の2元分布が求まれば, 最小直径 d_3 , 相当直径 d_{eq} と D_3 , D_{eq} の間には式 (10) の関係が成り立つから,

$$\begin{cases} D_3 = (d_3 - \bar{d}_3) \cos \theta + (d_{eq} - \bar{d}_{eq}) \sin \theta \\ D_{eq} = -(d_3 - \bar{d}_3) \sin \theta + (d_{eq} - \bar{d}_{eq}) \cos \theta \end{cases} \quad (10)$$

d_3 , d_{eq} の2元分布は式 (11) の変換式により式 (12) で表される.

$$f(d_3, d_{eq}) = \delta d_3 \delta d_{eq} = f_1(D_3, D_{eq}) \delta D_3 \delta D_{eq} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} f(d_3, d_{eq}) &= \frac{\sqrt{m_3 m_{eq}}}{2\pi} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[m_3\{(d_3 - \bar{d}_3) \cos \theta + (d_{eq} - \bar{d}_{eq}) \sin \theta\}^2\right.\right. \\ &\quad \left.\left.+ m_{eq}\{-(d_3 - \bar{d}_3) \sin \theta + (d_{eq} - \bar{d}_{eq}) \cos \theta\}^2\right]\right\} \end{aligned} \quad (12)$$

3・3 繊維直径を相当直径 d_{eq} で表したときの単一炭素繊維の引張弾性率の推定

本節では, まず, 引張試験より得られる引張弾性率 E_3 とそのときの最小直径 d_3 の両者の関係を統計的に求め, 最小直径 d_3 をパラメータとして含んだ引張弾性率 E_3 の分布を導き, 次に, これと前節で求めた相当直径 d_{eq} と最小直径 d_3 の2元分布とを組み合わせる繊維直径を相当直径 d_{eq} としたときの引張弾性率 E の分布 (厳密には E の推定値の分布である. 以下, 同様である.) を誘導する. 以下順を追って説明をする.

Fig. 9. Distributions of independent parameters D_3 and D_{eq} .

まず, Fig. 10 は一例としてゲージ長さ 2mm の場合について, 前章の Fig. 3 より求めた引張弾性率 E_3 とそのときの最小直径 d_3 との関係を示したものである. 図より, 引張弾性率 E_3 は回帰線 R_1 に見るように最小直径 d_3 が小さくなるに従い, 大きくなっており, また, 図中のプロットは回帰線 R_1 の両側に示す $P_1 = 5\%$ と $P_1 = 95\%$ の両直線で囲まれる範囲にほぼ収まっていることが観察される. なお, $P_1 = 5\%$ と $P_1 = 95\%$ の直線については後に示す Fig. 11 より得たものである. 次に, 前報⁴⁾において引張強度 σ_3 と最小直径 d_3 の関係を統計的に求めた場合と同様の手法を用いて, 最小直径 d_3 と引張弾性率 E_3 の関係について求めるのであるが, その前に Fig. 10 における E_3 の d_3 依存性について説明しておく. というのは, 本研究では緒言でも述べたように, 引張弾性率を繊維直径に依存しない定数として取り扱っているが, Fig. 10 では E_3 の d_3 依存性が観察されるからである. この点に関しては, 以下のことが考えられる. 先の Fig. 3 において, 各 σ_3 - ε 線図と $\varepsilon = \text{const.}$ (例えば $\varepsilon = 0.01$) の縦線との交点を考えると, 交点の σ_3 と E_3 は 1 対 1 に対応する. ここで, d_{eq} が等しい複数のサンプルを考えれば, その中には d_3 の大きいものと小さいものがあり, 前者に対しては同一荷重下で上記交点の σ_3 が小さくなり, 後者においては交点の σ_3 が大きくなる. このため, この交点 σ_3 の d_3 依存性は Fig. 10 と同様のものになり, これがそのまま, E_3 の d_3 依存性となって現れるのである.

さて, 最小直径 d_3 と引張弾性率 E_3 の関係について, まず, 引張弾性率 E_3 は回帰線 R_1 の上下に, 直径 d_3 に無関係に, 等しい標準偏差 S_{E_3} で正規分布をなすと仮定し, その分布形を次のように求める. すなわち, Fig. 10 に示すように, 回帰線 R_1 と任意に定めた基準直径 ($d_3 = 7\mu\text{m}$) を通る垂線 L_0 との交点を $C'(C_{d_3}, C_{E_3})$ とし, 回帰線 R_1 を次式で表す.

$$\bar{E}_3 - C_{E_3} = a_1(d_3 - C_{d_3}) \quad (13)$$

ただし, $(d_3, \bar{E}_3)$ は回帰線 R_1 上における任意の点で, a_1 は回帰線 R_1 の勾配である. 次に, 図中のプロットに付した矢印で示すように各点を回帰線 R_1 に沿って垂線 L_0 まで平行移動し, 得られた垂線 L_0 上のデータの分布を次のように求める.

 Fig. 10. Influence of diameter d_3 on tensile modulus E_3 .

$$f_{E3}(E_3) = \sqrt{\frac{m_{E3}}{2\pi}} \exp\left[-\frac{m_{E3}}{2}(E_3 - C_{E3})^2\right] \quad (14)$$

$$\text{但し, } m_{E3} = 1/S_{E3}^2$$

すると、先の仮定から任意の直径 d_3 における垂線 L 上の引張弾性率 E_3 の分布は式 (14) 中の C_{E3} を $\bar{E}_3$ とし、さらにこの $\bar{E}_3$ に式 (13) を用いて次式で与えられる。

$$f_{E3}(E_3) = \sqrt{\frac{m_{E3}}{2\pi}} \exp\left[-\frac{m_{E3}}{2}\{E_3 - C_{E3} - a_1(d_3 - C_{d3})\}^2\right] \quad (15)$$

Fig. 11 は各ゲージ長さについて、垂線 L_0 上 ($d_3 = 7\mu\text{m}$) における引張弾性率 E_3 の分布を正規確率紙上に示したものである。図より、引張弾性率 E_3 の分布は図中に直線で示す正規分布によく適合しており、このことから式 (14) での解析は妥当であることが分かる。また、ゲージ長さの増加とともに分布の平均値を示す C_{E3} は大きくなり、一方、ばらつきを表す S_{E3} の値は小さくなっていく傾向にあることが分かる。なお、ここで求めた Fig. 11 の E_3 の分布は Fig. 10 のように回帰線 R_1 に沿って実験点を垂線 L_0 上に投影した場合の分布であって、 E_3 の実験値をそのまま正規確率紙上にプロットした Fig. 4 とは分布形が異なっていることに注意しておく。

次に、相当直径 d_{eq} を使った引張弾性率 E の分布を表す式を導く。まず、相当直径 d_{eq} 、引張弾性率 E と最小直径 d_3 、引張弾性率 E_3 との間には次の関係がある。

$$E = E_3 \left(\frac{d_3}{d_{eq}} \right)^2 \quad (16)$$

そこで、引張弾性率 E と E_3 のなす分布をそれぞれ $f_E(E)$ 、 $f_{E3}(E_3)$ とすると、 $f_E(E)$ は次式で表すことができる。

$$f_E(E) = f_{E3}(E_3) \left(\frac{d_{eq}}{d_3} \right)^2 \quad (17)$$

従って、式 (15)、(17) より $f_E(E)$ は次のように書くことができる。

$$f_E(E) = f_E(E; d_3, d_{eq}) = \sqrt{\frac{m_{E3}}{2\pi}} \left(\frac{d_{eq}}{d_3} \right)^2 \exp\left[-\frac{m_{E3}}{2} \left(\frac{d_{eq}}{d_3} \right)^4 \right. \\ \left. \times \left[E - \left(\frac{d_3}{d_{eq}} \right)^2 \{C_{E3} + a_1(d_3 - C_{d3})\} \right]^2 \right] \quad (18)$$

 Fig. 11. Distributions of tensile modulus E_3 which was converted to the value on the diameter $d_3 = 7\mu\text{m}$ for each gauge length.

この式 (18) にはゲージ間において測定された両端部と中央部の直径の最小値 d_3 と同ゲージ間における相当直径 d_{eq} の両変数が含まれているが、前節で最小直径 d_3 と相当直径 d_{eq} の 2 元分布は式 (12) で与えられているため、これを用いて引張弾性率 E のみの分布は次式で求めることができる。

$$f(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_E(E; d_3, d_{eq}) f(d_3, d_{eq}) \delta d_3 \delta d_{eq} \quad (19)$$

以上より、繊維方向に沿った直径変化に影響されない引張弾性率 E の分布を表す式 (19) が得られ、次節ではこれを用いて引張弾性率 E の分布を具体的に導く。

3・4 炭素繊維の引張弾性率

本節では式 (19) を用いて引張弾性率 E の分布を導くが、式の中辺 $f_E(E; d_3, d_{eq})$ の最小直径 d_3 は引張り試験に用いた繊維直径であり、 $f(d_3, d_{eq})$ の最小直径 d_3 は前報⁴⁾で調査した長さ 100mm の 1 本の炭素繊維の直径変化データより得たものである。この両直径の分布は一致していることが望ましいが、前報⁴⁾において述べたように多少のズレが存在する。そこで本研究においても前報⁴⁾と同様に $f(d_3, d_{eq})$ 中のパラメータに補正を加え、引張り試験に用いた繊維直径 d_3 の分布に一致させた。なお、この補正については前報⁴⁾と全く同様であるので省略する。

ここで、式 (19) の数値積分を行い、引張弾性率 E の分布を正規確率紙上にプロットしたものを Fig. 12 に示す。図中の各点は各累積確率に対する引張弾性率 E の計算結果である。図より、各ゲージ長さにおける引張弾性率 E の分布はそれぞれ直線で近似され、その勾配はゲージ長さにより多少異なっているが、各ゲージ長さにおける平均値はほぼ一致していることが分かる。

Fig. 13 はこの点を詳しく示したもので、各ゲージ長さに対する引張弾性率の平均値 $\bar{E}$ と標準偏差を Fig. 5 におけると同様に示したものである。先の Fig. 5 における引張弾性率 $\bar{E}_3$ はゲージ長さによってかなりの変動を示しているが、式 (19) による引張弾性率の推定結果 $\bar{E}$ は、

Fig. 13 に見るようにゲージ長さによる変動が非常に小さく、 $\bar{E}_3$ の平均値 $\bar{E}_3$ は破線で示すように $\bar{E} = 195.5 \text{ GPa}$ なる値をとることが分かる。ここで、本実験で用いたようなPAN系高強度タイプの炭素繊維の引張弾性率について、メーカー各社のカタログ値を見ると、約200～250 GPaの範囲にあり、¹⁰⁾ 本解析による引張弾性率 $\bar{E}$ はこの範囲の下限付近に位置している。なお、Fig. 12において、引張弾性率 E はほぼ一定の平均値の周囲にある標準偏差をもって分布しているが、引張弾性率 E は一定値をとる筈であるからFig. 12の分布はもちろん引張弾性率 E の推定値の分布、言い換えれば、測定と解析に伴う誤差の分布を示していると考えるべきであり、Fig. 13の標準偏差がゲージ長さによって異なるのは、単にこの誤差がゲージ長さによって異なることを示すにすぎない。

以上より上のようにして求めた引張弾性率 $\bar{E}$ の値は単一炭素繊維中の繊維方向に沿った直径変化を十分に考慮しており、現在のところ本実験で使用した炭素繊維の引張弾性率について最も確からしい値を与えているといえることができる。なお、本研究は繊維軸断面を真円と仮定して一連の解析を行ったものであり、推定精度を上げるには楕円さらには非円形を仮定して推定を行う必要がある。しかし、このためには断面形状に関する詳細なデータが必要であり、極めて困難であることから本研究では真円の仮定に基づく推定を行ったものであり、精度が劣る可能性はあるものの推定自体は妥当性を有している。

4 結 言

(1) 炭素繊維の引張弾性率は、本研究の前半で行ったように、繊維直径としてゲージ間の両端と中央の最小直径 d_3 を用いた場合、ゲージ長さによって引張弾性率が異なった値をとり正確に表すことができない。これは炭素繊維の繊維方向に沿った直径変化が無視できないほど大きいと考えられる。

Fig. 12. Distribution of the estimated tensile modulus E calculated by E_{eq} (12), (18) and (19) for each gauge length.

Fig. 13. Mean tensile modulus $\bar{E}$ plotted against gauge length for carbon fibers.

(2) 本研究では上述の(1)のような結果を生じたため、新たに繊維直径の代表値として式(6)を満たすように相当直径 d_{eq} を定義した。そして前報⁴⁾で得られている長さ100mmの炭素繊維の直径変化データを用いて、各ゲージ間における相当直径 d_{eq} と最小直径 d_3 の関係を d_{eq} と d_3 の2元分布として求め、これより炭素繊維の繊維方向に沿った直径変化に影響されない引張弾性率の推定値の分布を与える式(12), (18), (19)を導いた。

(3) 上述の(2)で導いた引張弾性率の推定値の分布を表す式を用いるにあたって、前報⁴⁾と同様に、長さ100mmの炭素繊維の繊維方向に沿った直径変化データより得た最小直径 d_3 に補正を加え、引張り試験に用いた炭素繊維の最小直径 d_3 に一致させ、数値計算を行ったところ、各ゲージ長さにおいて、引張弾性率 E の推定値の分布における標準偏差は多少異なるものの、平均値 $\bar{E}$ はほぼ一定値をとり、その平均値 $\bar{E}$ は195.5 GPaとなった。この値はメーカー各社のカタログ値の範囲のほぼ下限に位置しており、現在のところPAN系炭素繊維の引張弾性率の推定値としては最も確からしい値であると言えることができる。

(平成10年5月22日 日本材料学会第47期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 奥田謙介 “炭素繊維と複合材料”, p.82 (1988) 共立出版.
- 2) 松井醇一, “炭素繊維の展開と評価方法”, p.20 (1989) リアライズ社.
- 3) 炭素材料学会編, “新・炭素材料入門”, p.102 (1996) リアライズ社.
- 4) 田中道七, 中山英明, 境田彰芳, 堀川教世, 材料, **47**, 719 (1998).
- 5) 温品恭彦, 松井醇一, 伊東基, 繊維学会誌, **43**, T-182 (1986).
- 6) K. Kawamura and G. M. Jenkins, J. Mater. Sci., **5**, 262 (1970).
- 7) E. Delamotte and A. J. Perry, Fiber Sci. Technol., **3**, 157 (1971).
- 8) A. J. Perry, K. Phillips and E. Delamotte, Fiber Sci Technol., **3**, 317 (1971).
- 9) B. F. Jones and R. G. Duncan, J. Mater. Sci., **6**, 289 (1970).
- 10) 島村昭治, “カーボンファイバ”, p.23, p.212 (1984) オーム社.