四点曲げ試験における炭素/炭素複合材の破壊靱性評価* (成形法の差異と破壊機構)

川田 宏之*¹, 松盛 慎*², 小俣 英夫*²
宇留野 智之*³, 平本 治郎*³, 林 郁彦*¹

Evaluation of Fracture Toughness in C/C Composite under Four-Point Bending (Difference in Fabrication Method and Fracture Mechanism)

Hiroyuki KAWADA, Makoto MATSUMORI, Hideo OMATA,
Tomoyuki URUNO, Jiro HIRAMOTO and Ikuhiko HAYASHI

To evaluate fracture toughness of C/C composites, four-point bending tests (SEN) are performed. The C/C composites are carbonized from the CFRPs, which are fabricated by means of two different methods (a hot-press method and a vacuum-bagging one). It is found that each fabrication method leads to a different distribution of bending strength. The vacuum-bagging method is preferable to obtain uniform bending strength properties. Crack growth resistance curves are obtained based on the compliance matching method. These curves have an inclination of convergence at a nearly equal constant value regardless of fabrication method. Existence of the stress shielding mechanism in the C/C composites is suggested by the R curves. From a fractographic observation, crack propagates three-dimensionally, and then pullouts of the fiber bundle occur at a large scale in the fiber-bridging mechanism.

Key Words: Fracture Toughness, Crack Propagation, C/C Composite, Crack Resistance Curve, Mechanical Property

1. 緒 言

炭素/炭素複合材(C/C複合材)は、航空宇宙用材料あるいは核融合炉の第一壁材等多方面での応用開発がなされており、耐熱構造材として期待されている材料である。そのため、この材料の機械的特性を評価する方法を確立すると同時に破壊機構のメカニズムを解明することが必要とされてきている。

このような状況の中で、C/C複合材の破壊靱性評価に関する研究もいくつか報告され始めている。大蔵ら⁽¹⁾はDCB試験により、成形プロセス条件の差異による材料特性の差が破壊靱性に及ぼす影響について報告している。またBouquetら⁽²⁾は、C/C複合材のき裂進展抵抗曲線(R曲線)をコンプライアンス法より求め、他のCMCとの比較をしている。しかし、マトリックスそのものが多孔質かつ脆性であるC/C複合材のような材料の破壊機構は非常に複雑であり、この分野の研究はまだ始まったばかりである。

本研究では、まず、三点曲げ試験を行い、成形法の

差異が強度特性に及ぼす影響について検討する。次に、四点曲げによる破壊靱性試験を行いC/C複合材の破壊挙動について検討する。C/C複合材の機械的特性評価法を確立することは重要な問題であると考えられるが、ここでは通常の破壊靱性試験法を採用することによって試験を行い、その中で生じる破壊のメカニズムについて解明することを目的とする。供試材としては、2種類の成形法によるCFRP積層板を前駆体として成形したC/C複合材を用意した。

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材 C/C複合材の成形には、さまざまな方法が提案されているが⁽³⁾⁽⁴⁾、本研究ではCFRPを焼成炭化する樹脂含浸炭化焼成法を用いた。この成形法では、ち密化並びに黒鉛化焼成を繰返すことで材料の機械的特性値を向上させることは可能である⁽⁵⁾。しかし、このち密化工程は長時間を要し、困難を伴う。破壊形態は一次焼成体の状態でも議論することが大局的に可能であるとの理由から、本研究では一次焼成体を用いて実験を行った。

前駆体であるCFRP積層板は、強化材に朱子織り炭素繊維クロス(表1に諸元を示す)、マトリックスにはフェノール系樹脂を用いたものである。積層枚数は

* 原稿受付 平成4年11月24日。

*¹ 正員, 早稲田大学理工学部 (〒169 東京都新宿区大久保3-4-1)。

*² 早稲田大学大学院。

*³ 川崎製鉄(株) (〒260 千葉市中央区川崎町1)。

10層(縦繊維が試験片両表面に配列されるような対称積層)とした。CFRP積層板の成形には、ホットプレス法およびそれに改良を加えた真空バギング法の2種類を用いた。真空バギング法はオートクレープ成形の際、不活性ガスを充満させた圧力容器内で用いられるバギング法を使用したもので、加温加圧にはホットプレス法と同様にホットプレスを使用する。この2種類の成形法で成形したCFRP積層板を1000°Cにて焼成炭化し(昇温速度10°C/min)、C/C複合材を得る。繊維体積含有率は $67\pm2\%$ であった。積層板のサイズは100mm×100mmと200mm×200mmの2種類を用意し、サイズアップの影響についても検討した。

2・2 実験方法 破壊靱性試験を行う前に三点曲げ試験を行い、成形法およびサイズアップの差異が積層板の特性に与える影響について検討を行った。試験片形状を図1に示す。ここでスパン/板厚比は、 $S/t=24\sim27$ を採用した。この値は前報⁽⁶⁾より曲げ破壊を確保できるものとなっている。

破壊靱性試験にはせん断力の影響を抑えるため四点曲げを選択した。試験片形状を図2に示す。予き裂は厚さ0.3mmのダイヤモンドカッタにて導入し、先端の曲率半径を0.125mmのダイヤモンドワイヤソーで加工した。予き裂長さ比 a/W には0.33、内、外スパ

ンにはそれぞれ50、150mmを採用した。またき裂開口変位をクリップゲージにて測定するため、き裂開口部にはナイフエッジを設けた。さらに、き裂発生および発生前の様子をより感度よく検出するため、予き裂先端の試験片表にひずみゲージを図2のように貼付した。そのとき、ひずみゲージの端部が予き裂先端部に一致するようにし、両者の位置関係が試験片ごとで異なるように留意して、ひずみゲージを貼付した。

試験機は島津オートグラフIS-5000を用いて行い、クロスヘッドスピードは0.5mm/min一定とした。

3. 実験結果および検討

3・1 三点曲げ試験結果 代表的な曲げ強度の分布を図3および図4に示す。ここで図の横軸は、積層板内の試験片の切り出し位置を示している。

これより、CFRPを真空バギング法を用いて成形した積層板(以下VB法と略す)は、積層板全体にわたってほぼ一定の値を示しているのに対し、CFRPをホットプレス法を用いて成形したもの(以下HP法)は、積層板の端部で強度の低下が認められる⁽⁶⁾。この原因として欠陥の供試体内の分布をボイドの体積含有率として調べたところ(表2)、場所によるボイドのばらつきは両成形法とも小さな範囲におさまっていることがわかる。しかし、HP法の積層板の端部と中央部を走査形電子顕微鏡により観察したところ(図5)、端部で中央部より大きな寸法の欠陥がみられた。ボイドの体積含有率からは変化が認められなかったが、SEMによ

表1 カーボンクロス材諸元

Manufacture	TORAY
Code	T300
Weave pattern	8H satin
Series	PAN
Tensile strength GPa	3.53
Elastic modulus GPa	230
Elongation %	1.5
Weight per unit area g/cm ²	3.80×10^{-2}
Density g/cm ³	1.75
Filaments	3000

図1 三点曲げ試験片の形状と寸法

図2 4点曲げ破壊じん性試験片の形状と寸法

図3 曲げ強度分布(100mm×100mm)

図4 曲げ強度分布(200mm×200mm)

る内部の欠陥様相には違いが見い出される。このことが原因となって、端部での強度の低下につながっていると考えられる。VB法はCFRP成形時に、積層板端面のみならず表面からもフェノール樹脂が流出するのに対し、HP法は樹脂が端部からのみ流出する。それゆえ、このような場所によっての欠陥形状の差異が生じるものと考えられる。なお、ボイド測定は試験片を直方体で近似し、試験片寸法と構成要素の密度から算出している。

図3, 4を比較すると、本研究で行った供試材寸法の範囲では、サイズアップによる強度分布の変化は起こらないことがわかる。

この供試材の曲げ弾性率 E_b の分布を図6に示す。曲げ弾性率は、三点曲げ試験により求まる荷重 P とたわみ v から求めている。たわみは荷重点下に、ひずみゲージ式変位計を取付け測定している。算出式は次式のとおりである。

$$E_b = \frac{S^3}{48I} \left(\frac{P}{v} \right)$$

S : スパン, I : 断面二次モーメント

炭素繊維クロスは両成形法とも同一のものを使用しているため、成形法による違いは主にマトリックス側に現れると考えられる。しかし、図6より成形法による弾性率の差がほとんどみられないことがわかる。このことは、成形法の違いによりマトリックス中に存在する欠陥の形成様相には多少の差異が生じるものの、界面を介しての応力伝達機構にはあまり影響しなかったため、弾性率はほぼ同じになったと考えられる。

3・2 破壊靱性試験結果 破壊靱性試験の結果得られた曲げモーメント-CODおよびひずみゲージ出力-

表2 ボイド率の差異

H P	16 ± 0.5 %
V B	17 ± 0.4 %

図5 C/C複合材(HP法)における初期欠陥分布の差異

COD線図の代表的なものを図7に示す。後述するように、成形法による靱性値の差異が認められる。しかし、得られた線図から成形法の違いを見出すことはできず、ほぼ同じ挙動を示した。

これを見ると安定破壊領域では、曲げモーメント線図の局所的な低下とひずみゲージ出力がステップ状に増加する点が一致していることが確認される(図中の一点鎖線)。これより、曲げモーメント線図の傾きが最初に大きく変化するとき、繊維破断を伴うき裂が発生していることが予想できる。また、試験においてそれ以前にも、明らかに繊維破断音とは異なる破壊音が確認された。この領域では、ひずみゲージ出力-COD線図が直線的な増加からずれる傾向を示していることから、主き裂の発生前に予き裂先端近傍で微小なマトリックスの割れが生じていることが考えられる。実際に、主き裂発生前に荷重をやめ電子顕微鏡により観察

図6 成形法と積層板形状の差異による曲げ弾性係数の分布

図7 代表的な曲げモーメント-COD線図とひずみゲージ出力

したところ、表面でのマトリックスの微小割れが確認された(図8)。

次に、き裂進展抵抗曲線を求めるためには、進展したき裂長さ Δa を求めなければならない。本研究では進展き裂長さの測定は、機械切欠きの長さを変化させた試験を行い、これより得られるコンプライアンス-き裂長さ曲線により求める、いわゆるコンプライアンス法を用いた。求めた曲線を成形法別に図9に示す。これを見ると、コンプライアンス曲線は成形法によらないことがわかる。これは、前述の曲げ弾性率と同様の結果であった。なお図中の実線は、最小二乗法により近似した三次式、

$$\lambda = -0.03085 + 0.8397\left(\frac{a}{W}\right) - 2.647\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 4.530\left(\frac{a}{W}\right)^3$$

(有効範囲 $0.1 \leq \left(\frac{a}{W}\right) \leq 0.6$)

である。ここで2本の曲線はほぼ重なるため、一つの

図8 き裂進展前のマトリックスの微小割れ

図9 予き裂長さ比に対するコンプライアンスの変化

近似曲線に統一している。

これよりき裂進展抵抗曲線を算出する。き裂進展抵抗として応力拡大係数を選択し、以下の算出式⁽⁷⁾を用いた。

$$K = \sigma \sqrt{\pi(a_0 + \Delta a)} \times F\left(\frac{a_0 + \Delta a}{W}\right) \quad [\text{Pa} \cdot \sqrt{\text{m}}]$$

$$\sigma = \frac{6M}{W^2 B}$$

$$F(x) = 1.122 - 1.40x + 7.33x^2 - 13.08x^3 + 14.0x^4$$

$$\left(x = \frac{a_0 + \Delta a}{W}, x \leq 0.6 \text{ で誤差 } 0.2\% \text{ 以下}\right)$$

ここでき裂発生時の進展抵抗を K_{in} 、最大モーメント時を K_{max} 、最大モーメント時より急速に落ちていく範囲の平均値収束値として K_{pro} とした(図10)。(なお K_{pro} は、進展過程中的き裂に対する破壊靱性値と考え、 K_{pro} の測定点は、最大モーメントの8割までとしている)。

求めたき裂進展抵抗曲線を成形法別に図11に示す。これを見ると、成形法によらず上に凸の曲線になっていることがわかる。これより一般の脆性マトリックスをもつ材料で言われているように⁽⁸⁾、この材料の応力遮へい効果が確認される。前述の微小なマトリックスの割れが生じることによって一種のプロセスゾーンを形成する(図8参照)。このことがき裂前方の応力の上昇を妨げることににより、遮へい効果が生じることにな

図10 き裂進展抵抗曲線の計算法

る。また両者ともほぼ $4.5 \sim 6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ に収束していることがわかる。成形法別にみると HP 法のほうがやや幅の広い曲線になっている。

これを供試材内の進展抵抗の分布で見たのが図 12 であるが、これより K_{in} では両成形法に差は見られないものの、 K_{max} , K_{pro} では曲げ強度と同様な分布がみられた。これは靱性についても欠陥の大きさが影響し、端部で靱性が下がるためである。また、 K_{in} が両成形法ともばらつきが見られる分布に差がないのは、欠陥

(a)

(b)

図 11 成形法の違いによるき裂進展抵抗曲線の差異

(a)

(b)

図 12 成形法の違いによるき裂進展抵抗値の分布

が非常に多い材料であるためき裂発生時の荷重がばらつくことが原因と考えられる。

3.3 破壊機構の検討 靱性試験後の予き裂先端近傍での破断面を、走査形電子顕微鏡で撮影した写真を図 13 に示す(写真右側が予き裂先端)。これを見ると、フィラメント単位での引抜けはほとんど見られないが、まとまった繊維束で引抜けが起きている破面が確認できる。これはき裂が、試料の焼成段階で生じた図 14 のような欠陥の箇所を選択しながら、三次元的に進展するため起こるものと考えられる。このため、フィラメント単位でのブリッジング効果は起きていないが、まとまった繊維束単位でのブリッジング効果が起きていることが予想される。

HP 法と VB 法の破面を比較すると(図 13 中の矢印の箇所)、ほとんど差異は認められないが、HP 法に若干の繊維の引抜けが確認できる。これを拡大したものを図 15 に示す。これより VB 法では繊維-マトリックス

(a) HP

(b) VB

図 13 試験後の破面

(a) HP

(b) VB

図 14 炭化焼成により発生した初期欠陥

(a) HP

(b) VB

図 15 繊維-マトリックス界面

ス界面は接着しており、欠陥はマトリックス内部に存在しているのに対し、HP法では繊維-マトリックス界面ではなく離を生じていることがわかる。このことがHP法で繊維の引拔けを生じやすく、ストランド破断面に起状ができると思われる。

なお、まとまった繊維束単位でのブリッジング効果が存在すると、これはき裂の開口を阻止する働きをする。前述の R 曲線はき裂長さを機械切欠きで近似し、ブリッジング効果は考慮していないため、き裂を過小評価している可能性が考えられる。

4. 結 言

C/C Composite を 2 種類の成形法により成形し、三点曲げ試験および四点曲げ靱性試験を行った。結論を要約すると次のとおりである。

(1) 三点曲げ試験による曲げ強度の分布は、VB法で均一になり、HP法では端部と中央部に差が出た。これは欠陥の大きさに起因するものである。

(2) 曲げ弾性率は、主に強化材である繊維が支配している。また、積層板を 100 mm×100 mm から 200 mm×200 mm に変更した際、積層板内の強度分布の変化は起こらなかった。

(3) 靱性試験を行い、曲げモーメント、ひずみゲージ出力-COD 線図を得た。コンプライアンス法を用

いて R 曲線を算出したところ、この材料の応力遮へい効果が確認された。これはマトリックスの微小な割れが一種のプロセスゾーンを形成するため起こるものと思われる。またほぼ $K_{pro}=4.5\sim6$ [MPa√m] に収束した。

(4) 靱性値についても曲げ強度と同様、VB法はほぼ均一な分布を示し、HP法は端部と中央部で差が出る分布となった。また欠陥が非常に多い材料であるため K_{in} についてはどちらもばらつきが見られた。

(5) 靱性試験後の破面の電子顕微鏡による観察より、まとまった繊維束での引拔けが確認された。また、このまとまった繊維束の破面に成形法で差がみられ、これは欠陥の存在状況の差異の影響と考えられる。

文 献

- (1) 大蔵・香川, 材料強度と破壊国内シンポジウム論文集, 35 (1990-4), 105-111.
- (2) Bouquet, M, *Compos. Sci. Technol.*, 37(1990), 223-248.
- (3) 例えば, Oh, S. M. and Lee, J. Y., *Carbon*, 27(1989), 423-430.
- (4) 大蔵・安斎, 生産研究, 36-9(1984), 425-428.
- (5) Manocha, L. M., ほか 2 名, *Carbon*, 27(1989), 381-387.
- (6) 川田・ほか 5 名, 第 35 回材料研究連合講演会前刷集, (1991-9), 73-75.
- (7) Brown, W. F., ほか 2 名, *ASTM STP*, 410(1966), 1-65.
- (8) 日本セラミックス協会編, セラミック先端材料, (1991), 78-18.