論文

炭素材料の機械的性質のかたさ試験による評価

奥 達雄*, 太田進哉**, 衛藤基邦***
黒田浩二****, 田那村武司*****

(平成4年7月17日受理)

An Evaluation of Mechanical Properties of Carbon Materials by Hardness Test

Tatsuo Oku*, Shinya Ohta**, Motokuni Eto***,
Koji Kuroda**** and Takeshi Tanamura*****

*Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,
Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

**Graduate Student, Department of Mechanical Engineering,
Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

***Japan Atomic Energy Research Institute,
Tokai-mura, Ibaraki 319-11, Japan

****Toyo Tanso Ltd., Oosaka 555, Japan

*****Shikibo Ltd., Shiga 527, Japan

A dynamic ultra-microhardness test, bending tests and Young's modulus measurements were performed on three grades of C/C composite and twelve grades of nuclear graphite. In hardness tests the indented load(L) versus depth(h) curves were obtained on loading and unloading processes. The parameters B and D were obtained by using L/h versus h relationships on loading and unloading processes, respectively. The correlations of the mean value of B with the bending strength and of the mean value of D with the Young's modulus were examined. As a result, no clear proportional correlations were found between the B and D values and the bending strength and Young's modulus of all of the tested carbon materials, respectively. However, correlations were found between bending strength and mean value of B on most of the graphite materials and between Young's modulus and mean value of D on fiber axis direction of a C/C composite. With the correlations the strength and Young's modulus of fine structures of the C/C composite have been attempted to evaluate.

Keywords: C/C composite, graphite, load-depth relation, bending strength, Young's modulus

* 茨城大学工学部：〒316 日立市中成沢町4-12-1
** 茨城大学大学院工学研究科(同上)
*** 日本原子力研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村

**** 東洋炭素株式会社：〒555 大阪市西淀川区竹島
***** 敷島紡績株式会社：〒527 滋賀県八日市市紫原南町

1. 緒 言

黒鉛材料は、高温ガス炉においては、減速材、反射材として多量に使用される。燃料体に用いられる黒鉛も減速材として使用されており、炉心部はほとんど炭素構造物で構成されているといつてよい。最近、JT-60などの核融合装置のプラズマ対向壁材として、黒鉛材料はもちろん炭素複合材料のうち特にC/Cコンポジットが有望視され、多く利用されている。プラズマ対向壁材料に要求される特性は、優れた熱的・機械的性質及びトリチウム吸収特性等である。とりわけ、プラズマ対向壁面に垂直な方向の熱伝導率は良好なことが望ましい。C/Cコンポジットでは、バルク材の熱的・機械的性質は炭素繊維及びマトリックス材の特性によって支配される。バルク材の状態で各微細組織の特性を評価し、バルク材の特性と比較検討することが可能であれば、バルク材としての優れた特性をもつ材料を開発するのに役立つ知見を得ることができると考えられる。1gf程度の荷重を用いる超微小かたさ試験は、金属材料については、適用が成功裏に進められているといつてよい¹⁾。しかし、炭素材料については適用する試みが最近行われたばかりである²⁾。その結果、上記のような微細組織の機械的性質の評価が可能となることが示唆されている³⁾。

本研究では、まず、多くの原子炉級炭素材料に対してダイナミック超微小かたさ試験を適用した結果得られた知見を用いて、1種類のC/Cコンポジットについて超微小かたさ試験を行い、各微細組織の機械的性質を評価し、それらと繊維自身及びバルク材の特性との比較検討を試みた。

2. 実験方法

供試材料として、Table 1に示すように、C/Cコンポジット3種類、原子炉用黒鉛を含む炭素材料12種類を用いた。3D-C/Cは敷島紡績(株)製、CC-312は昭和電工(株)製、CX-2002UとIG-110U、IG-15、IG-43、IG-56、ISEM-3、ISO-88、SIC-6は東洋炭素(株)製、HCB-18Sは日立化成(株)製、7477はLe Carbone Lorraine社(仏)製、IM-2はAnglo Great Lakes Carbon Corp.(英)製、H-327はGreat Lakes Carbon Corp.(米)製、ETP-10はイビデン(株)製である。3D-C/Cは、3次元の繊維配向をなすC/Cコンポジット、CC-312とCX-2002Uはともにフェルト系C/Cコンポジットとともに超高純度処理材(灰分10ppm以下)であり、繊維の直径は顕微鏡観察から数 μm から10 μm 程度であることを確認した。IG-11は石油コークス系微粒(～20 μm)等方性黒鉛で、その高純度処理材IG-110は日本原子力研究所で建設中の高温ガス炉(高温工学試験研

Table 1 Apparent density, Young's modulus and bending strength of carbon materials tested.

Properties Materials	App. Density kg/m ³	Young's Modulus GPa	Bending Strength MPa
3D-C/C	1770	120/-	102/-
CC-312	1805	40.3/5.1	78/19
CX-2002U	1650	10.0/-	44/-
HCB-18S	1980	5.4	88.2
7447	1760	9.5/10.0	34.1/33.1
IM-2	1780	12/11.9	33.6/34.4
H-327	1780	14.8/6.7	25.5/14.6
ETP-10	1750	10.8	58.8
IG-11	1760	9.4/10.0	34.7/32.8
IG-15	1894	11.8/-	49.0/-
IG-43	1842	10.8/-	53.9/-
IG-56	1730	10.3/-	43.1/-
ISEM-3	1829	11.8/-	49.0/-
ISO-88	1915	12.8/-	93.1/-
SIC-6	1848	11.8/-	49.0/-

C/C: (axial direction of fiber)/(perpendicular to fiber axis)
GRAPHITE: (parallel to basal plane)/(perpendicular to basal plane)

究炉, HTTR)の炉心構造物に使用予定である。IG-15はIG-11と同じコークスを用い、2回含浸処理を行った高密度材、IG-43はIG-11より微粒(～10 μm)のコークスを用いた高強度材である。IG-56は、IG-11と同等であるが大型ブロック用高強度材、ISEM-3はコークス(～10 μm の粒径)のみを用いたバインダーなしの高強度放電加工用材料、SIC-6は半導体用高強度黒鉛である。また、HCB-18S、7477及びETP-10は微粒(20 μm 以下)等方性黒鉛、IM-2はギルソナイトコークス系粗粒(～1mm)等方性黒鉛、H-327は粗粒(～1mm)異方性黒鉛である。この中でCC-312、CX-2002U、HCB-18S、ETP-10、及びIG-11の超高純度処理材であるIG-110Uは、実際にJT-60で使用された炭素材料である。また、JT-60U(U: upgrade)では、JT-60で使用された炭素材料のうちHCB-18SとIG-110U以外のものとIG-430U黒鉛(東洋炭素(株)製)及び3種類のC/Cコンポジット、すなわちMFC-1(三菱化成(株)製)、PCC-2(日立化成(株)製)、3D-C/C-S(敷島紡績(株)製)が使用された。

超微小かたさの測定は島津製作所製ダイナミック超微小硬度計(DUH-50)を用いて、稜度115度の三角錐ダイヤモンド圧子により、0.1gf, 1gf, 10gf, 15gf, 20gfにおいて実施し、荷重-押し込み深さ曲線を得た。実際のデータ取得は比較的滑らかな安定した曲線が得られた最小の荷重すなわち10gfと15gfで行った。荷重負荷速度は0.26gf/sで1秒間負荷した。かたさ測定用試験片としては、約10×10×5mmのものを用いた。上記の荷重で試験すると圧痕の最大深さは取得データから明らかなよう

Fig.1 Schematic of Load(L)-depth(h) and L/h-h relations.

に、数 μm であるため、C/Cコンポジットで繊維の断面または側面を試験した場合、圧子は繊維のみでなくマトリックスにまでまたがることになった。

炭素材料では、弾性回復が大きいため、金属材料の場合のような明瞭な圧痕は見られず、圧痕からかたさ値を評価することはできなかった。

ヤング率測定用試験片は $5\times 5\times 50\text{mm}$ のものであり、三菱電機(株)製超音波深傷機(FD-1800)を用いて、 5MHz の振動子によって縦波の伝播速度(v)を測定した。ヤング率(E)は、見かけ密度(ρ)を用いて、

$$E = \rho v^2 \quad (1)$$

から計算した。

4点曲げ試験は、ヤング率測定用試験片を用いて 0.1mm/min の速度で行った。4点曲げ試験における内スパン長さは 18mm 、外スパンの長さは 39mm であった。

C/Cコンポジットの各組織の強度評価は、微細組織が最もよく識別できた3D-C/C材を用いて行うことにした。この材料を除く他の材料で強度評価の手法を検討し、そこで得られた手法を用いて、3D-C/C材の各組織の強度評価を試みた。

3D-C/Cコンポジット用繊維は、コンポジットと同じ条件下で熱処理し、1本づつ引張り試験を行い、荷重-変位曲線からヤング率と引張り強度を求めた。

Fig.2 L-h curves for nuclear graphites.

Fig.3 L/h-h curves for nuclear graphites.

3. 実験結果と考察

3.1 負荷・除荷曲線

ダイナミック超微小硬度計を用いれば、押し込み荷重(L)と押し込み深さ(h)を連続的に計測できるので、Fig.1の上図のような曲線が得られる。この曲線を同図の下図のように、縦軸 L/h で表したとき、負荷過程においては、

$$L/h = A + Bh \quad (2)$$

となり、除荷過程においては、

$$L/h = D(h - h_m) + L_m/h_m \quad (3)$$

によって表されると仮定した。

炭素材料の場合、負荷曲線はほぼ直線となるので、その勾配を B とした。また、除荷曲線は必ずしも明確な直線にならなかったため、最大荷重点における接線の勾配を D とするか、または、 $L-h$ 曲線の最大荷重点における接線の勾配と(3)式を用いて D を求めた。

3.2 力学パラメータ B と D

原子炉用黒鉛材料、HCB-18S, IG-11, ETP-10について

Fig.4 L-h curves for C/C composite.

Fig.5 L/h-h curves for C/C composite.

て、L-hの関係をFig.2に、(2)式と(3)式に対応する図をFig.3に示す。これらは、Fig.1の典型的な例である。Fig.3において、負荷曲線の(2)式は描かれたすべての範囲のhの値についてよく成り立っていることが分かる。

次に、C/CコンポジットのCC-312(A&C)、CX-2002U(A&C)のバルク(の形)でのL-h曲線及びL/h-h曲線の例をFig.4とFig.5に示す。ここで、Aは繊維の軸方向に平行な方向、Cは垂直な方向を表している。これらの図を用いてパラメータBとDの値を求めた。パラメータBとDの値を求めるにあたって使用した荷重はL-h線図の最大荷重であり、ここで用いたすべての材料についてFig.6の上部に示されている。1個の試験片について、その採取方向を含めて約10個のデータを取得し、それらの平均値と標準偏差を求めた。B、Dの両者には大きなばらつきが見られたが、そのばらつきはBよりDの方が幾分か小さかった。

3.3 B値と曲げ強さとの関係

金属材料では、力学パラメータBとDはそれぞれ引張強度とヤング率に比例することが知られている⁹⁾。炭素材料についてBとDの値をそれぞれの曲げ強さ(σ_B)、ヤング率(E)と対応させてグラフにしたのがFig.6とFig.7である。ここで、曲げ強さとヤング率はそれぞれの材料について得られた平均値をプロットし、BとDの値は標準

○ 180-88	15g	▽ IN-2	10g
△ 1G-11	15g	◆ H-327	10g
□ 1G-15	15g	● 7477	10g
▽ 1G-56	15g	▲ HCB-18S	10g
◇ 1G-43	15g	■ CX-2002U(A)	15g
● ISEN-3	15g	● CC-312(A)	15g
▲ SIC-8	15g	● CC-312(C)	15g
■ ETP-10	10g

Fig.6 Correlation of parameter B with bending strength for carbon materials.

Fig.7 Correlation of parameter D with Young's modulus for carbon materials.

偏差でばらつきの範囲を示してある。Fig.6において、実線は原点を通る平均値データの近似直線、点線は金属材料に対する関係を示している。Fig.6の場合、大部分のデータはばらつきが大きく3銘柄については直線からも大きくはずれているが、他の銘柄については、平均値はほぼ直線の近くにあると言える。B値のばらつきが大きいのは、かたさ試験が10μmオーダーの小さい領域を対象にしているためと思われる。実線と点線はそれぞれ次式で表される。

$$\sigma_B = 10B \quad (\text{炭素}) \quad (4)$$

$$\sigma_B = 11.2B \quad (\text{金属}) \quad (5)$$

両者の差の一つは、曲げ試験の方がかたさ試験よりも大

きな気孔の影響を強く受ける可能性があるため気孔のない金属の場合より相対的に一定のB値に対して小さな曲げ強さを与えているものと考えられる。また、直線からずれている場合について、その理由は明確ではないが、考えられる可能性は以下のとおりである。7477黒鉛の粒径は約 $70\mu\text{m}$ ⁴⁾、最多気孔径は数 μm ⁵⁾、ISO-88黒鉛の粒径は約 $10\mu\text{m}$ であり、さらに最多気孔径は $0.5\mu\text{m}$ 程度である。これらの材料においては、B値のばらつきが大きくなっているのは、前述のように微小かたさ試験は微小領域を対象にしており、押し込み深さが材料中に含まれる気孔の大きさと同程度(数 μm)であり、さらにコークス粒子の異方性の影響を大きく受ける可能性のあることなどがその大きな原因ではないかと思われる。また、7477黒鉛とIM-2黒鉛の場合、気孔が曲げ強度に影響を与えている可能性が考えられる。それに対して、パラメータBを求める基礎になっているかたさ試験は圧痕の大きさ(数 μm)以上のサイズをもつ気孔の影響はほとんど受けていないと考えられる。これが、同じ曲げ強さに対してBの値が大きくなっている主な理由であろう。CC-312(C)についても同様の理由が考えられる。

3.4 D値とヤング率との関係

Dとヤング率Eとの関係(Fig.7)において、実線は金属材料で得られているもの¹⁾、点線はC/Cコンポジットの繊維軸方向の関係を直線として表してみたものである。これらはそれぞれ次式のようになる。

$$E=0.277D \quad (\text{金属}) \quad (6)$$

$$E=0.826D \quad (\text{C/Cコンポジット(A)}) \quad (7)$$

パラメータDとヤング率Eとの関係はFig.7に示されているように、相関性はあるが、よくない。金属材料に対する関係である実線に近い関係を示す炭素材料もあると言える程度である。C/CコンポジットのCC-312(A)、CX-2002U(A)に対する相関性は別の直線上にあるように見受けられる。これは、繊維軸方向のかたさ試験では、圧子先端近傍でき裂を発生しやすく、D値を小さくしていることによるものと思われる。

次に、微粒の黒鉛IG-11、IG-15、IG-56、ISEM3、ISO88及びSIC-6の場合、D-E関係は実線の上側にあり、金属の場合に比べて、一定のヤング率Eに対してD値が大きくなっている。この理由は明らかでないがばらつきが大きくなる可能性は次のように考えられる。バルクのヤング率Eの測定値には気孔及びコークス粒子の異方性の平均的な影響が入っている。また、D値については、かたさ試験における荷重が小さく、気孔を避けて試験を行っているので、とくに、大きな気孔の影響はそれほど受けていないことと粒子の異方性の影響を大きく受

Photo 1 Microstructure of 3D-C/C composite.

Fig.8 L/h-h relations for 3D-C/C composite.

けていると考えられる。そのことが、D値のばらつきが大きい原因のひとつになっているものと思われる。

3.5 C/Cコンポジットの微細組織の特性評価

C/Cコンポジットの繊維部分とマトリックス部分の強度とヤング率をかたさ試験によって得られるB値とD値から評価を試みることにする。前節までの結果から、BとDの値は強度やヤング率の値と必ずしもよい相関性があるとは言えないが、ここでは、仮にそれらが金属材料で得られているものと同じであると、さらに炭素繊維の軸方向については、Fig.7の点線の結果を用いて評価することとした。試料としては、炭素繊維とマトリックスを明瞭に識別できるC/Cコンポジットとして3D-C/Cを取り上げて、微細組織の強度とヤング率の評価を試みた。組織写真の例をPhoto 1に示す。バルクの状態でのそれぞれの組織のL/h-h曲線をFig.8に示す。この図において、3D-C/C(A)はC/Cコンポジットの炭素繊維部分の繊維軸に平行な方向の結果であり、3D-C/C(C)は繊維の軸方向に直角方向の側面に関する結果である。3D-C/C(M)はマトリックス部分の結果を示している。ここで、繊維軸に平行な方向の場合、繊維の中心に負荷したとし

Table 2 Bending strength and Young's modulus of each microstructure for 3D-C/C composite predicted from ultra-microhardness test.

Material	B GPa	σ_B MPa	D GPa	E_1^* GPa	E_2^* GPa
3D-C/C-A	14.9	149	300	83.1	248
3D-C/C-C	3.74	37.4	28.9	8.00	—
3D-C/C-M	4.90	49.0	54.8	15.2	—

*: $E_1=0.277D$, $E_2=0.826D$

Table 3 Results of bending test on 3D-C/C composite.

Material	Bend Strength σ_B /MPa	Tensile Modulus E/GPa	Comp. Modulus E/GPa
3D-C/C	102	96.6	102

Table 4 Results of tensile test on the fiber given the same heat treatment as 3D-C/C composite.

Material	Tensile Strength MPa	Young's Modulus E/GPa
3D-C/C Fiber	3070±600 (30)	211±37 (30)

でも、1gf～2gf以上の荷重になると圧子の接触している最大の大きさが繊維の直径をはみ出すほどの大きさになってくるので、ここで実施した荷重(10gfと15gf)では、必ず圧子はマトリックスにかかってくることになる。繊維の径方向の場合も同様である。

Fig.8からBとDの値を求め、(4)、(6)及び(7)式を用いて、 σ_B とEの値を計算するとTable 2の結果が得られる。次に、3D-C/Cバルク材のA方向(フェルトを構成している繊維の軸方向のひとつ)の曲げ試験結果をTable 3に示す。ここで、右2列の値は、曲げ試験におけるそれぞれ引張り側と圧縮側のヤング率である。Table 2とTable 3を比較すると、バルク材の曲げ強さはほぼ炭素繊維の軸方向の強さによって決まっていると考えることができる。また、ヤング率の値も繊維軸の方向の値の影響を強く受けているが、繊維の約半分の値となっていることが分かる。マトリックスの特性は、繊維の軸方向よりはるかに小さく、繊維の径方向に近い値となっている。

一方、3D-C/Cコンポジットに用いられた繊維をC/Cコンポジットと同じ熱処理を加えた後、引張り試験を行った結果をTable 4に示す。カッコ内の数値は試験数である。繊維のヤング率はTable 2の3D-C/C(A)の(7)式によ

る値である E_1 より E_2 に近く、(7)式はC/Cコンポジット内の繊維のヤング率の影響を強く受けた値となっているように思われる。しかし、強度の評価値は曲げ強さと引張り強さの違いはあるとしても著しく小さな値となった。かたさ試験の場合、最大荷重付近では圧子がマトリックスにかかっているため、マトリックスの影響を強く受けて強度を小さく評価してしまうことが考えられる。

4. 結 論

3種類のC/Cコンポジット及び12種類の原子炉用黒鉛等の超微小かたさ試験の結果をバルク材のヤング率測定、曲げ試験結果と比較検討することにより、次の結論が得られた。

- (1)超微小かたさ試験における負荷曲線から得られるパラメータBは大きなばらつきを示すが、その平均値はC/Cコンポジットを含めて多くの炭素材料について、曲げ強さにはほぼ比例する。しかし、一部の炭素材料でこの直線関係からずれるものがあった。そのため、ここで行った試験条件では、かたさ試験による炭素材料の強度評価は十分な精度で行えず、一般的には難しい。
- (2)除荷曲線から得られるパラメータDとヤング率Eとの関係は、多くの炭素材料について明瞭な直線関係にはならなかった。しかし、C/Cコンポジットの繊維軸方向のD値については、2種類の材料に関してヤング率との相関性が認められた。
- (3)大部分の炭素材料について、上で得られたBの平均値と曲げ強さとの関係及びC/Cコンポジットの繊維軸方向のDとヤング率との関係をそれぞれ直線で近似できると仮定して、3D-C/Cコンポジットの各微細組織の負荷・除荷曲線から、曲げ強さとヤング率の評価を試みたところ、バルク材の曲げ強さとヤング率はそれぞれ炭素繊維の軸方向の値の影響を強く受けていることを示唆していた。
- (4)C/Cコンポジット中の繊維の軸方向のヤング率はここで行ったかたさ試験でおよその評価はできる可能性があるが、繊維の強度評価を十分な精度で行うにはもっと小さな荷重による検討が必要である。マトリックスの強度評価は逆に、今後さらに大きな荷重による検討が必要であると思われる。

謝 辞

本研究を実施するに当たり材料及び試験片を提供して頂いた日本原子力研究所那珂研究所安東俊郎副主任研究員に感謝の意を表す。実験の一部は、卒業研究の一環として多田満宏・原 正永・福田悦夫の各氏が行った。ここに、感謝の意を表す。3D-C/Cコンポジットの組織

写真の撮影は東京工業大学安田榮一教授のお世話になった。また、データの解析法について東京大学鈴木敬愛教授に種々ご教示頂いた。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) 稲村元則, 鈴木敬愛, 生産研究 **42** (1990) 257-260.
- 2) T. Oku, S. Ota, M. Eto, Extended Abstracts, 20th

Biennial Conf. on Carbon, (1991) p.608.

- 3) 奥 達雄, 太田進哉, 衛藤基邦, 材料力学講演会講演論文集, Vol.A, p.273(1991).
- 4) H. Kakui, T. Oku, *J. Nucl. Mater.* **137** (1986) 124-129.
- 5) 長谷川正義・三島良績監修, 原子炉材料ハンドブック, (1977) 367, 日刊工業新聞社.

日本学術振興会炭素材料第117委員会第222回委員会

1. 日 時: 平成4年12月19日, 20日 (金材研)宮崎昭光, 富塚 功
 2. 場 所: 主婦会館 中沢静夫, 小泉 裕
 3. 提出資料:
 - 117-222-A-1 メソフェーズピッチを用いた金属超微粒子分散炭素の調製 (九工試)児玉昌也, 中溝 実 (東京理科大)江角 邦男, 本田英昌
 - 117-222-A-2 黒鉛層間での金属超微粒子の生成挙動 (大工試)塩山 洋, 岩下哲雄 辰巳国昭, 澤田吉裕 (大阪電通大)榊原裕之
 - 117-222-B-1 歪抵抗効果による炭素繊維のキャラクターゼーションーゲージ率と構造ー (信州大)遠藤守信, 北島保宏, 串橋卓馬
 - 117-222-B-2 POLYMERIZATION of the ORGANIC LAYER in the SYSTEM C_2H_4 - CsC_{24} (東京大工)H.PILLIERE, Y.TAKAHASHI T.YONEOKA, T.OTOSAKA (東京高専)N.AKUZAWA
 - 117-222-C-1 材料設計の立場から見たC/C複合材料の酸化挙動と繊維およびマトリックスの酸化挙動との関係 (金材研)宮崎昭光, 富塚 功 中沢静夫, 小泉 裕
 - 117-222-C-2 微粒等方性黒鉛の微細構造と特性に及ぼす圧縮予応力の影響 (茨城大工)奥 達雄, 太田進哉 (資環研)白石 稔 (原研東海)衛藤基邦 (日立日立研)後藤純孝
 - 117-222-C-3 高炭素化収率のピッチをマトリックス前駆体とした炭素繊維/炭素複合材料のマトリックス組織制御 (東工大工)木村修七, 堀田あいら 大沢栄也, 安田公一, 松尾陽太郎
 - 特別講演 Stability of Graphite Intercalation Compounds (CNRS) R.Setton
- なお, 20日午後2時より「特別シンポジウム」として次の3件の講演と懇親会が盛会裡に行われた。
- 1) 学術振興会第117委員会の歴史(稲垣道夫氏)
 - 2) 有機化合物における黒鉛骨格の設計(大谷杉郎氏)
 - 3) 炭素の電子物性研究50年の歴史(都竹卓郎氏)