炭素材料のヤング率と熱伝導率に及ぼす圧縮予応力の影響

奥 達雄*, 中田昌幸**, 車田 亮***, 川又清弘***

(平成12年7月24日受理, 平成12年8月28日採択)

Effect of Compressive Prestress on Young's Modulus and Thermal Conductivity of Carbon Materials

Tatsuo Oku*, Masayuki Nakata**, Akira Kurumada***and Kiyohiro Kawamata***

Effect of compressive prestress on the correlation between thermal conductivity and Young's modulus of carbon materials, fine-grained isotropic graphite IG-430U and a felt type C/C composite CX-2002U, was examined. Young's modulus and thermal conductivity decreased due to compressive prestress. The change in thermal conductivity of carbon materials was related to that of Young's modulus via sound velocity. The decrease in thermal conductivity of IG-430U graphite due to prestress was mostly correlated with that in Young's modulus. Also, decrease in thermal conductivity of C/C composite showed the similar tendency as the case for the graphite.

KEYWORDS : Carbon, Prestress, Young's modulus, Thermal conductivity

1. 緒言

炭素系材料は圧縮応力を受けると、とくにその応力が圧縮強さの60%以上になったとき、き裂の発生、結晶子の回転等が生じて、応力付加方向およびそれに垂直な方向のヤング率が減少する^{1)~5)}。これは、圧縮応力付加に伴う微細構造の変化を反映した結果である。炭素系材料に圧縮応力を付加した結果、き裂が発生したり、結晶子が回転したりするとヤング率ばかりでなく他の物理的性質たとえば熱伝導率も変化する可能性がある⁶⁾。炭素系材料を構造材料等に使用するとき、構造健全性を確認する上で、構造物内の発生応力を評価することが必要になる場合がある。ヤング率や熱伝導率は発生応力の評価に必要となる特性である。これらの値が変化するということは圧縮応力がかかることによって、構造物内に発生する応力が変化するということを意味する。構造物内の発生応力の評価は構造物の安全性評価に直結するので、大変重要なことであり、圧縮応力付加に伴うヤング率や熱伝導率の変化を定量的に把握しておくことは、構造健全性を確認する上で大切なことである。一方、炭素材料では、熱伝導は大部分フォノン伝導によるものとされている。したがって、ヤング率と熱伝導率の間には音速という共通の因子が存在することがわかる。

本研究は、微粒等方性黒鉛材料とフェルト系C/Cコンポジットに圧縮応力を付加した前後のヤング率と熱伝導特性の変化を調べるとともに、それらの間の相関性についても検討を加えた結果をまとめたものである。

2. 実験方法

供試材料は微粒等方性黒鉛IG-430Uおよびフェルト系C/C複合材料CX-2002Uであり、ともに東洋炭素(株)製である。これらの材料の代表特性をTable 1に示す。

最初の試験片の大きさは18×18×30mm³であった。この試験片の30mmの方向にそれぞれの材料の平均圧縮強さの90%の応力を付加した。その後30mm方向について5MHzの

Table 1 Materials tested.

Tested Materials	Bulk Density (g/m ³)	Electrical Resistivity (μΩ·m)
IG-430	1.82	9.7
CX-2002U (XX, YY, ZZ)	1.67	1.7 (XX) 3.4 (YY) 5.1 (ZZ)

* 茨城大学工学部, 現在, 放送大学・茨城学習センター: 〒310-0056 水戸市文京2-1-1 茨城大学内

* The Ibaraki Study Center, The University of the Air: 2-1-1 Bunkyo, Mito 310-0056, Japan

** 茨城大学理工学研究科博士前期課程, 現在, 大阪大学大学院博士後期課程

** Graduate School Student, Ibaraki University, Now in Osaka University

*** 茨城大学工学部: 〒316-8511 日立市中成沢町4-12-1

*** Faculty of Engineering, Ibaraki University: 12-1 Nakanarusawa 4-chome, Hitachi 316-8511, Japan

Table 2 Changes in Young's modulus and electrical resistivity of IG-430U (stress axis:L).

Specimen	Young's Modulus (GPa)		Changes in Density	Changes in E	Changes in E	Changes in Electrical Resistivity (%)	
	E_0 (L)	E_0 (T)	$\Delta\rho/\rho$ (%)	$\Delta E/E_0$ (L) (%)	$\Delta E/E_0$ (T) (%)	$\Delta R/R$ (L)	$\Delta R/R$ (T)
No.3-1	10.4	11.0	0.23	-12.0	-3.6	+1.2	0
No.3-2	10.9	10.9	0.16	-13.8	-4.9	+1.7	0

L : parallel to the stress axis

T : perpendicular to the stress axis

Average compressive strength of IG-430U, $\sigma_c = 102$ MPa**Table 3** Changes in Young's modulus of CX-2002U XX-direction (parallel to the stress axis).

Specimen	E_0 (GPa) *	Changes in Density (%)	Changes in E (%) $\Delta E/E_0$	Changes in Electrical Resistivity (%) $\Delta R/R$
XX-dir.	7.6	0.1	-13.4	-12.9
ZZ-dir.	1.9		-4.3	-4.9

* : The values were determined by the mechanical test with strain gages.
Average compressive strength of CX-2002U (XX), $\sigma_c = 54$ MPa

振動子と超音波探傷器 (FD-1800, 三菱電機㈱製) を用いて、超音波伝播速度を求め、 $E = \rho V^2$ からヤング率 E [GPa] を算出した。ここで、 ρ は密度 [kg/m³]、 V は音速 [m/s] である。

レーザーフラッシュ法により熱拡散率を測定するため、圧縮応力を付加した試験片から直径10mm、厚さ2mmの円盤状試験片をその軸方向が30mmの方向と一致するものおよび直角方向のものを採取した。熱拡散率の測定は、室温から1300Kまでアルゴン雰囲気中で、レーザーフラッシュ型熱特性測定装置 (TC-7000S, ㈱真空理工製) を用いて行った。

比熱の温度依存性はButlandの式⁷⁾を用いて評価した。熱伝導率 λ [W/mK] は、 $\lambda = \rho c \kappa$ から算出した。ここで、 c は比熱 [J/kgK]、 κ は熱拡散率 [m²/s] である。

3. 結果と考察

微粒等方性黒鉛IG-430Uのヤング率、密度と電気比抵抗に及ぼす圧縮予応力の影響をTable 2に示す。室温で圧縮応力を平均圧縮破壊応力の90%まで付加した後、荷重を除去してそれぞれの特性を測定したものである。この表からわかるように体積が若干減少し、したがって、密度は増加する。ヤング率は応力の付加方向とそれに垂直方向にも減少することがわかる。しかし、応力の付加方向の減少は10%以上と大きく、一方、垂直方向は数%程度の減少であった。これらの結果は以前発表した結果⁴⁾と一致する。電気抵抗もわずかであるが増加していることがわかる。

次に、C/Cコンポジット、CX-2002Uのヤング率、密度、電気比抵抗に及ぼす圧縮予応力の影響をTable 3に示す。圧縮応力はフェルト面 (XX) に平行に平均圧縮破壊応力の90%を付加した。その後、応力を除去し、それぞれの特性を測定し、変化を見たものである。黒鉛の場合と同様に密度がわずかに増加している。ヤング率は応力の付加方向に大きく減少し、

Fig.1 Effect of compressive prestress on the thermal conductivity of IG-430U graphite as a function of temperature.

応力の付加方向に垂直な方向にも数%減少している。これらの結果は、黒鉛の場合について、以前発表した結果^{2),5)}と同様であった。

圧縮応力を付加した後のヤング率の減少は、微小き裂の発生、結晶子の回転等のために生じたものと考えられる⁴⁾。すなわち、黒鉛結晶の異方性がその原因となっており、応力の付加方向へ結晶子の基底面の方向に垂直な方向が並んでくる傾向があるためと思われる。このことは、C/Cコンポジットについても同様の効果を与えるものと考えられる。

黒鉛IG-430UとC/CコンポジットCX-2002Uの2種類の材料について圧縮応力を破壊応力の90%まで付加した後応力を除去し、直径10mm、厚さ2mmの円盤状試験片を採取して熱拡散率をレーザーフラッシュ法によって測定した。応力の方向が円盤の軸方向と同じ方向のものをXX方向とし、垂直方向のものをZZ方向とした。IG-430U黒鉛の熱伝導率の温度依存性に及ぼす圧縮予応力の影響をFig.1に示す。応力の付加方向に平行方向の熱伝導率を (//) で表し、垂直方向の熱伝導率を (⊥) で表している。この図から明らかのように、測定した温度範囲において、熱伝導率は圧縮予応力を付加することによって減少することがわかる。予応力の付加方向には、7.3%減少した。しかし、予応力の付加方向に直角な方向には2.1%の減少を示した。

C/Cコンポジット、CX-2002Uの熱伝導率の温度依存性に及

ばす予圧縮応力の影響をフェルト面に平行な方向について Fig.2 に示す。熱伝導率は各温度で予応力の付加方向 (XX) に対して 5.8% の減少を示している。予応力の付加方向に垂直な方向 (ZZ) については、Fig.3 に示すように、やはり減少するが、その割合は 3.3% であり、XX 方向より、小さく、黒鉛の場合と同様な結果となった。これらの熱伝導率の減少量は、温度に大きく依存せず、ほぼ等しくなっているとみなすことができる。そこで、圧縮予応力の付加による平均的な熱伝導率の減少率をヤング率の減少率とともに表にしたのが Table 4 である。これらの対応について次に考える。

炭素材料のヤング率 E は、すでに述べたように、密度を ρ 、音速を v とすれば、

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

Fig.2 Effect of compressive prestress on the thermal conductivity of C/C composite, CX-2002U (XX) as a function of temperature.

Fig.3 Effect of compressive prestress on the thermal conductivity of C/C composite, CX-2002U (ZZ) as a function of temperature.

によって表される。一方、非金属固体の熱伝導率 λ は次式で表せることが知られている⁷⁾。

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v v l \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 c_v は単位体積あたりの熱容量 [J/m³K]、 v は音速 [m/s]、 l [m] はフォノンの平均自由行程である。この式で c_v の代わりに単位質量あたりの熱容量、すなわち前記の比熱 [J/kgK] を用いてこの式を表せば、

$$\lambda = \frac{1}{3} c_p v l \quad \dots\dots\dots (2)'$$

となる。この式が炭素材料に適用できるものと仮定し、これらの式を基礎にして圧縮予応力の影響を考えてみる。まず、圧縮予応力を付加することにより、音速が減少する。これは明白な実験結果であり、欠陥の増加すなわちフォノンの散乱対象の増加によると考えられる。したがって、(2)、(2)' 式から明らかなように、音速の減少は熱伝導率の減少に寄与するはずである。Table 2 と Table 3 から圧縮予応力によって密度がわずかに増加する。これはヤング率の増加に寄与するはずであるが、これを考慮してもヤング率は減少することを Table 2 と Table 3 は示している。今、熱伝導率とヤング率との関係調べるため、(1) 式と (2) 式から音速を消去すれば、次式が得られる。

$$\lambda = \frac{1}{3} c_p l \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \frac{1}{3} c l \sqrt{\rho E} \quad \dots\dots\dots (3)$$

したがって、熱伝導率の変化率は次のようになる。

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta E}{E_0} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

圧縮予応力を付加することにより、格子欠陥等を生じ、フォノンの散乱場所が増加することから平均自由行程は減少する可能性がある。また、比熱は構造鈍感な特性であり、格子欠陥等によってはほとんど変化しないと考えられるが、ここで行った実験からこのことを示すことはできなかった。Table 2 ～ Table 4 に示すように、本実験により、圧縮予応力により密度はわずかに増加し、ヤング率は減少することが確かめられている。IG-430U 黒鉛については、ヤング率の変化に対して

Table 4 Correlation of changes in thermal conductivity with Young's modulus for IG-430U and CX-2002U materials.

Material	$\Delta E/E_0$ (%)	$\Delta \lambda/\lambda$ (%)
IG-430U (L)	-12.0	-7.3
IG-430U (T)	-3.6	-2.1
CX-2002U (XX)	-13.4	-5.8
CX-2002U (ZZ)	-4.3	-3.3

密度変化は小さいがそれを平均して0.2%とすれば、(4)式右辺の第3項は-5.9%となり、したがって、Table 4から(4)式の第1項と第2項の和は-1.4%となる。つまり、圧縮予応力による比熱の変化は不明であるが、構造に敏感でないことを考えれば、もしあったとしてもフォノンの平均自由行程の変化は-1%程度と推定される。しかし、全体としては、ヤング率の変化が熱伝導率の変化に大部分寄与していると考えてよい。

次に、CX-2002Uについては、XX方向とZZ方向で、黒鉛の場合と類似の傾向を示している。すなわち、応力の付加方向については、黒鉛と同様に(4)式で考えると右辺第1項と第2項の和は0.9%となり、やはり、ヤング率の変化が熱伝導率の変化に大部分寄与していると考えられる。しかし、応力の付加方向に垂直な方向については、(4)式の第1項と第2項の和は-1.2%となるので、黒鉛の場合と同じような寄与すなわちフォノンの寄与が-0.1%程度ある可能性がある。

4. 結 論

微粒等方性黒鉛とフェルト型C/Cコンポジットのヤング率と熱伝導率に及ぼす圧縮予応力の影響を検討した結果、次のような結論が得られた。

炭素材料のヤング率と熱伝導率は圧縮予応力を付加することにより、一般に減少する。黒鉛の場合、両者の間には、音速を通じて一定の関係があり、圧縮予応力により、音速が減少し、それが両特性に影響を与えることすなわち、ヤング率も熱伝導率も減少することが明らかとなった。さらに、それらの

間には音速を通じて一定の関係があることが明らかとなった。熱伝導率の変化の大部分はヤング率の変化によるものと解釈できるが、フォノンの平均自由行程や比熱も若干影響する可能性があることが指摘された。

C/Cコンポジットの場合、応力の付加方向に平行な方向については、熱伝導率変化の大部分がヤング率の変化によるものと考えられるが、応力の付加方向に垂直な場合、黒鉛の場合と同じ傾向を示すことが明らかになった。

謝 辞

本研究は、科学研究費特定領域研究 No.288「カーボンアロイ」の援助の下で行われた。試験用材料は東洋炭素㈱から提供された。ここに、感謝の意を表する。

文 献

- 1) Par Ph. P. Arragon and R.M. Berthier, *Industrial Carbon and Graphite* (1958) p.565.
- 2) T. Oku and M. Eto, *Carbon* **11** (1973) 639.
- 3) T. Oku, T. Usui, M. Eto and Y. Fukuda, *Carbon* **15** (1977) 3.
- 4) T. Oku, S. Ota, M. Shiraishi, M. Eto and Y. Gotoh, *Trans. of the Japan Society of Mechanical Engineers, (A)* **61** [590] (1995) pp.2185-2189 [in Japanese].
- 5) T. Oku, A. Kurumada, Y. Imamura, K. Kawamata, M. Shiraishi, *J. Nucl. Mater.* **258-263** (1998) 814-820.
- 6) T. Saito and T. Oku, *TANSO* **1977** [No.91] 129-133 [in Japanese].
- 7) 高橋洋一,「改訂炭素材料入門」(1984) p.55.