複合応力下におけるカーボンファイバの機械的特性

岩永 浩*, 中元幸香*, 日高龍徳*, 竹内 伸**

(平成12年8月21日受理, 平成12年11月1日採択)

Mechanical Properties of Carbon Fibers under a Combined Stress

Hiroshi Iwanaga*, Yuka Nakamoto*, Tatsunori Hidaka* and Shin Takeuchi**

Fracture strengths of commercial carbon fibers were measured under a combined torsion-tension deformation, where a carbon fiber was stretched after twisting many turns around the fiber axis. The tensile fracture strength decreased parabolically towards zero with increasing number of turns, exhibiting inclined fracture surface. The results of a low modulus pitch-based carbon fiber (XN-05 from Nippon Graphite Fiber Co.) agree quite well with the theoretical relation derived on the assumption that the fracture occurs when the local tensile stress reaches a critical stress. This fact is consistent with the fact that the fiber has an almost isotropic amorphous-like structure. The results for a PAN-based carbon fiber (M60J from Toray Co.) consisting of anisotropic graphite layers show a deviation from the theoretical curve indicating an anisotropic strength of the fiber.

KEYWORDS : Carbon fiber, Fracture strength, Combined stress

1. 諸 言

カーボンファイバを用いた複合材料については引張り強度をはじめ、ヤング率、剛性率など機械的特性評価は多くの研究者によってなされている。また、カーボンファイバで1方向に複合されているような場合、繊維の配向角度が繊維軸に対して少しずれていても強度は低下する。Manders¹⁾らは繊維束を樹脂に含浸し、その試験片の引張り方向と繊維軸とのなすずれ角が強度に及ぼす影響について報告している。しかし、ファイバまたはウイスカーにねじれが生じている複合材の場合、それらのねじれ歪が複合材の強度に及ぼす影響についての報告はまだなされていない。さらにセラミック単繊維の引張り強度に及ぼすねじれの影響についての研究は皆無である。これまでに、ねじれと引張りによる複合応力下での金属バルクの理論的破壊のモデル計算²⁾はすでに報告されているが、銅やアルミニウム細線の降伏応力³⁾の研究がなされているにすぎない。その他、セラミック単繊維のヤング率はかなり多く測定されているが、剛性率やポアソン比の測定はほとんどなされていない。今回はピッチ系およびPAN系のカーボンファイバに関して、後者についてはヤング率と剛性率の測定を行い、この2つの値からポアソン比をもとめた。さらに両者については引張り強度に及ぼすねじれの影響を求め、破

壊が表面の応力条件で支配されるとして理論的考察を行った。

2. 実験方法

2.1 ヤング率の測定

引張り測定機(エー・アンド・ディ・RTC-1150A)を用いて、引張り速度0.1mm/minで、長さ25mmのカーボンファイバの破断荷重と伸びとの関係をチャートに描かせ、チャートの送り速度などの測定からヤング率を求めた。この際、カーボンファイバの両端部分で滑りがほとんど起こらないように、長時間かけて固化するタイプのエポキシ樹脂を用い実験を行った。

今回測定に用いたファイバにはピッチ系カーボンファイバ(日本グラファイトファイバー(株)製XN-05)とPAN系カーボンファイバ(東レ製トレカM60J)を用いた。

2.2 剛性率の測定

セラミック単繊維の剛性率(せん断弾性率)はねじれ振子法によって測定した。繊維の上端を固定し、下端に重りをつけてねじれ振動をさせたとき、剛性率 G は

$$G = 8\pi I / r^4 T^2 \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。ただし、 I は慣性モーメント、 l と r は繊維の長さと半径、 T は振動の周期である。Deteresa⁴⁾らは、円盤状の

* 長崎大学工学部材料工学科：〒852-8521 長崎市文教町1-14

* Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University : Nagasaki 852-8521, Japan

** 東京理科大学基礎工学部材料工学科：〒278-8510 千葉県野田市山崎2641

** Department of Materials Science and Technology, Science University of Tokyo : Noda Chiba 278-8510, Japan

Fig.1 Schematic drawing of shear modulus measuring system.
S : sample, A : a glass inertia, B : a thin wire, C : a jig to twist the sample.

重りの中心からファイバを吊し、ねじれ振動法によって剛性率の測定を行っている。しかし、この方法は強度の弱いファイバには適せず、中心にファイバをセットするのも困難である。今回用いた装置の模式図をFig.1に示す。重りAは、(質量 M は0.563g, 外径 $2a$ は6mm, 内径 $2b$ は0.5mm, 長さ15mm) 肉厚のガラス管である。慣性モーメント I は

$$I = M(a^2 + b^2)/2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

で与えられ、(1), (2) 式から剛性率 G が求まる。測定用カーボンファイバの下端に重りAを吊し、その下には直径0.2mmの細い銅線Bを付ける。吊した後、Y字型の治具Cをゆっくり上げてBに触れ、Cを半回転させる。その後、Cをゆっくり下げると、重りAは横振れも起こさず、規則的な周期でねじれ振動を繰り返す。このときBは振動の周期を測るときの印としても役立つ。

2.3 ねじれ応力下での引張り強度

引張り測定機の下端に回転台を付けて実験した。接着したファイバが両端で滑っていないかを確かめるために、ファイバの根元と中央に目印をつけ、中央の目印は回転台の回転数の半分回転することを確認した。その後、ファイバの長さは常に25mmとして50回転までを10回転毎に3~5個のサンプルについて引張り測定を行った。その際、わずかな張力が加わった状態で注意深く回転台を回転させ、その後一定の引張り速度0.1mm/minで引張り、ファイバの破断荷重を測定した。この測定に用いたピッチ系とPAN系のカーボンファイバの直径はSEM (走査型電子顕微鏡) 観察し、直径1.0 μ mの球状の標準サンプルとの比較から正確に求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 ピッチ系カーボンファイバ

まず無回転のときのファイバの強度を5つのサンプルについて求めた結果がFig.2のグラフに示されている。ファイバ

Fig.2 Twist-turn number dependence of the fracture strength of a pitch-based carbon fiber. Solid line is the theoretical relation.

Fig.3 SEM photographs of fracture part of pitch-based carbon fibers twisted by (a) zero turn, (b) 20 turns and (c) 50 turns.

の直径はほぼ9.5 μ mで、強度の平均値は約1.18GPaであった。

次にファイバを20, 30, 40, 50回転したときの測定値をFig.2に示し、実線は後述する表面応力をもとにした理論値の放物線を示す。Fig.3 (a) ~ (c) はそれぞれ無回転, 20, 50回転のファイバの破断面のSEM写真である。いずれの場合も1本のファイバは10片前後の破片に分かれた。その中でファイバ軸

Fig.4 SEM photographs of some fracture parts from the same carbon fiber.

に垂直な面からの傾きが大きいものである。いずれの場合も、ファイバを水平にし、破断面が電子線の入射方向とはほぼ平行になるようにファイバ軸を回転して撮ったSEM写真である。Fig.4は50回転後引張ったとき、Fig.2のグラフ中、Pで印したもので、破断荷重2.91gを示したときの1本のファイバの破断面である。固定した紙枠の両端に残っていた破片をFig.4 (a), (c) に示し、その途中の破断の断面をFig.4 (b) に示す。ファイバ軸に垂直な面となす角は (a) のファイバが最も大きく36°を示し、(c) は最も小さく12°であった。したがって、(a) で示した部分でまず破断が起り、粗密波の衝撃波が速い速度で伝搬し、最後に (c) の部分が破断したと考えられる。衝撃波による破断面角度が小さくなるのは破断後にねじれ応力が緩和するためと考えられる。

このカーボンファイバ (XN-05) のX線回折図形中に002のピークが見られなかったことから非晶質であることがわかった。したがって、破断面の角度はFig.3 (a) に見られるように、無回転では予想通りファイバ軸に直角であった⁹⁾。

一方、Fig.3 (c) に見られる43°の傾斜角をもつファイバはFig.2のグラフ中Qで印されたものである。0.1gの荷重をかけながら49.5回転したときに破断した。このように回転の途中で破断するのはファイバ全体に様なねじれができず、ねじれがあるところに片寄るためである。このような場合には後述する式からもわかるように、破断面の傾斜角は45°近くになる。しかし、この場合にも、ファイバ表面のある破断起点近傍の現象であって、破断面全体が平坦であることはほとんどなく、Fig.3 (c) に見られるように破断面は複雑である。

3.2 PAN系カーボンファイバ

PAN系カーボンファイバ (M60J) についても上述した方法で同様の実験を行った。その結果をFig.5のグラフに示す。無回転の場合の引張り強度は約4.3GPaであったものが、10回転ではその72%となった。このファイバの直径は約6μmでピッチ系のものより少し小さいにもかかわらず、このように

Fig.5 Twist-turn number dependence of the fracture strength of PAN-based carbon fiber. Solid line is the theoretical relation.

回転の影響が大きいことについては後述する。

Fig.6 (a) は無回転の場合のSEM写真で、(b) は20回転したときの写真である。これらの写真からわかるように、ひずんだ円柱でその表面にも数本の線状溝が見られる。また破断面も平坦ではない。

Fig.7はファイバをイオンミルで薄くし、そのエッジをTEM (透過型電子顕微鏡) 観察し、002反射条件で撮ったときの明視野像である。また、そのときの電子線回折写真を左下に示す。長い矢印はファイバの軸方向を示すことから、グラフアイト化した黒鉛結晶子のc面はファイバの円柱面に平行なものが多くことがわかる。このように、このファイバは結晶構造に異方性が強いことがFigs.5~7からわかった。したがって、このような構造の異方性とファイバ形態が滑らかな円柱面でないことが等方性のピッチ系ファイバに較べて、回転によるねじれの影響が大きく働いたものと考えられる。

3.3 ねじり変形が及ぼす破断応力の影響

ファイバの表面でねじれ角 θ (Fig.8) によって生じる純粋せん断応力 τ は剛性率を G として

Fig.6 SEM photographs of fracture part of a PAN-based carbon fiber, (a) : zero turn, (b) : 20 turns.

Fig.7 Bright-field image of TEM and electron diffraction pattern of a PAN-based carbon fiber.

$$\tau = G\theta = G \frac{2\pi r n}{l} \quad \dots\dots\dots (3)$$

と表される。ただし、 r はファイバの半径、 l は長さで、 n は回転数である。

この純粋せん断応力は θ が小さいときは 45° 方向の大きさ τ の引張り応力および圧縮応力と等価である。したがって、 θ ねじった後 σ の引張り応力を作用させたときの試料表面に作用する応力は σ の引張り応力と 45° 方向の τ の引張り応力と -45° 方向の τ の圧縮応力の3つの応力の合成と見なすことができる。このとき試料軸に垂直な面と φ の角度をなす面に働く法線応力 σ_n をFig.9に示す。

Fig.8 Schematic drawing of a twisted fiber.

Fig.9 Stress state on the specimen surface for the composite torsion-tension deformation.

$$\begin{aligned} \sigma_n &= \sigma \cos^2 \varphi + \tau \left[\cos^2 \left(\frac{\pi}{4} - \varphi \right) - \cos^2 \left(\frac{\pi}{4} + \varphi \right) \right] \\ &= \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} + \tau^2} \sin \left(2\varphi + \tan^{-1} \frac{\sigma}{2\tau} \right) + \frac{\sigma}{2} \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

したがって、回転して引っ張ったときのファイバ表面での法線応力の最大値は

$$\sigma_n^{\max} = \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} + \tau^2} + \frac{\sigma}{2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\varphi = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{\sigma}{2\tau} \quad \dots\dots\dots (6)$$

である。

もし破壊が、法線応力がある値に達したときに生じるのであれば、その限界応力を σ_f とすると、この値は無回転のときの引張り破壊応力 σ_0 に等しいと見なせるので、 $\sigma_n^{\max} = \sigma_f = \sigma_0$ として、上式を解き (3) 式を代入すると、

$$\sigma = \frac{\sigma_0^2 - \tau^2}{\sigma_0} \dots\dots\dots (7)$$

$$= \sigma_0 - \left(G \frac{2\pi r}{l} \right)^2 n^2 / \sigma_0$$

となる。

一方ヤング率 E 、ポアソン比 ν を用いて剛性率 G は等方性の場合、

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \dots\dots\dots (8)$$

の関係にある。測定に用いたピッチ系ファイバのTEM観察において、電子回折写真には非晶質を示すハローリングが見られる。また、そのリングに絞りを入れた明視野像および暗視野像写真にもFig.7に見られるようなファイバ軸に平行な模様は見られなかった。さらに高分解能写真においてもカーボンの結晶子も観察できなかった。したがって、このファイバは等方性であると見なすことができる。(8)式に用いたこのファイバのヤング率は、2.1節の実験方法を用いて得られた値 $E=49\text{GPa}$ 、2.2節の実験方法を用いて得られた剛性率 $G=18.8\text{GPa}$ であった。これら2つの値を(8)式に代入するとポアソン比 $\nu=0.3$ となった。PAN系ではカタログ値を用いると $E=588\text{GPa}$ で、 $\nu=0.3$ と仮定し、等方性と仮定して(8)式を用いると、剛性率 $G=226\text{GPa}$ が得られた。これら G の値を(7)式に代入することにより、 n 回転の場合の破断強度 σ はFig.2及びFig.5のような二次曲線が得られる。

同様に、(7)、(8)式を(6)式に代入することにより、 n 回転のときの破断角 ϕ が求まる。前述したFig.3 (a), (b), (c) は $n=0, 20, 50$ 回転の場合の写真で、このときの測定値はそれぞれ $\phi=0^\circ, 23^\circ, 43^\circ$ であり、計算値は $\phi=0^\circ, 19.1^\circ, 44.5^\circ$ となった。また、Fig.4 (a) の場合には $n=50$ 回転で、測定値は 36° で、計算値は 38.7° となった。いずれの場合にもピッチ系ファイバの場合には測定値と計算値がよく一致した。このことはこのファイバが等方性に近いものであるためであろう。

Table 1はピッチ系とPAN系ファイバの回転数に対する強度の測定値の平均と(7)式から求まる計算値を無回転のときを100%として比較したものである。両ファイバについて、強度の測定値と計算値を比較検討するために計算値として同程度の歪のものについて較べてみた。ピッチ系ファイバの $n=30, 40$ 回転では6, 7割の歪の場合、測定値と計算値がよく一致している。しかし、PAN系で $n=10, 15$ 回転では6, 8割の歪の場合、測定値と計算値との間には10%以上の違いが見られた。

Table 1 Theoretical value and observed one of two kinds of carbon fibers.

Pitch-based fiber			PAN-based fiber		
turn No.	theor. (%)	obs. (%)	turn No.	theor. (%)	obs. (%)
20	90	97	5	96	90
30	77	73	10	84	72
40	60	60	15	65	53
50	33	23	20	38	22

このことはPAN系ファイバが異方性であったにもかかわらず、等方性の場合の(8)式を用いたためであると考えられる。

4. 結 言

長さ25mmのファイバを数回転ねじると引張り強度は激減しそうに思われるが、実際には直径 $10\mu\text{m}$ と細いためにその表面でのねじれ角 θ は50回転の場合でも 3.6° と小さい。したがって、剛性率の小さいピッチ系(XN-05)の場合には20回転後の引張り強度は無回転の場合の10%程しか減少しない。

引張り実験の際、1本のファイバは数片に破断することはよく知られている。ねじり歪を与えた場合には破断角 ϕ を示すが、その値は最初に切れたと思われるところが一番大きく、この値は計算値とはほぼ一致した。

ピッチ系ファイバ(XN-05)は非晶質で等方性であるために、PAN系異方性ファイバ(M60J)の結果と比較するとき、計算値として同程度の歪のものについて較べると、ピッチ系ファイバではよく一致するが、PAN系ではかなり小さくなった。このことは、ピッチ系ファイバは等方性に近いのに対し、PAN系のものでは軸方向に異方性をもっているためであろう。

今後、多結晶やオニオン構造、ラジアル構造をもったカーボンファイバさらにガラスファイバなどについても、引張り強度に及ぼすねじれの影響の研究を行う予定である。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金特定領域研究カーボンアロイの援助を受けて行われた。

文 献

- 1) P. W. Manders and I. M. Kowalski, *32nd Intern. SAMPE Sympo.* (1987) 985.
- 2) S. T. Deteresa, S. R. Allen, R. J. Farris and R. S. Porter, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 57-60.
- 3) G. I. Taylor and H. Quinney, *Trans. Roy. Soc. London, ser.* **230** (1931) 323-326.
- 4) S. J. Deteresa, S. R. Allen, R. J. Farris and R. S. Porter, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 57-59.
- 5) H. Iwanaga, T. Hidaka and S. Takeuchi, *Carbon*, **38** (2000) 1887-1888.