

炭素の機械的性質

炭素材(人造黒鉛)

- 強度・弾性率・破壊靱性値: 比較的低い
→ 炭素繊維・CNT等は特別高い

- 耐熱衝撃性は高い

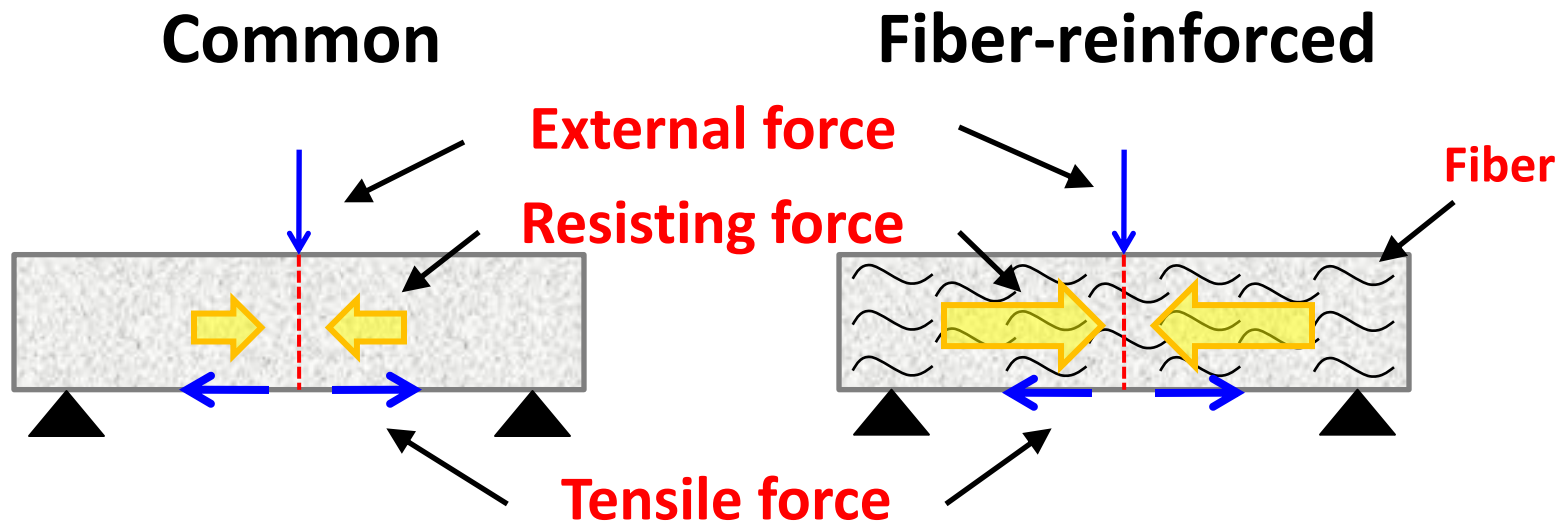
- Ceramicsに較べて脆さは低い

- 機械的加工性は優れる

} Glassy Carbonは脆くて加工性が悪い

Background

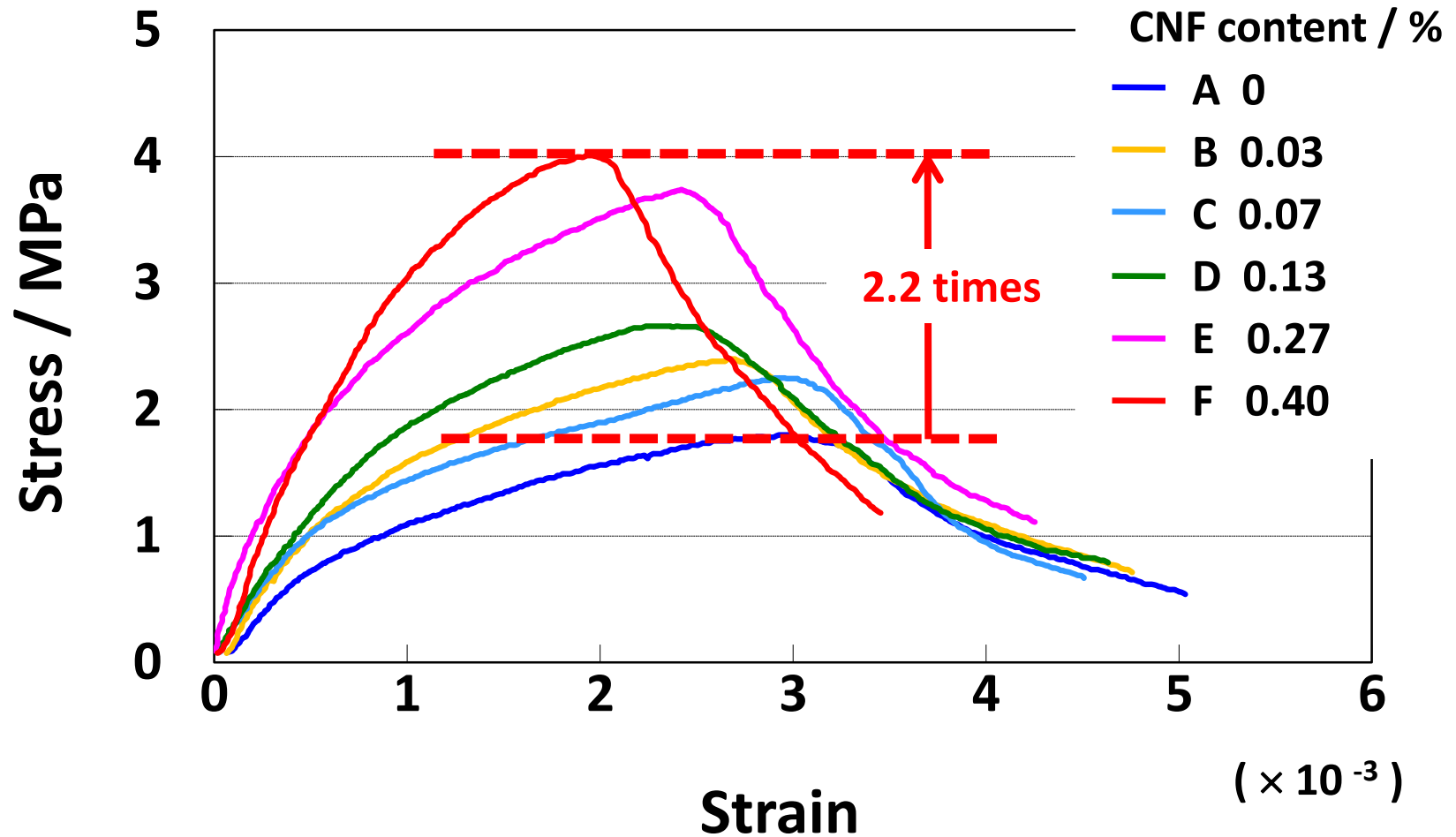
Fiber reinforced refractories in three point bending



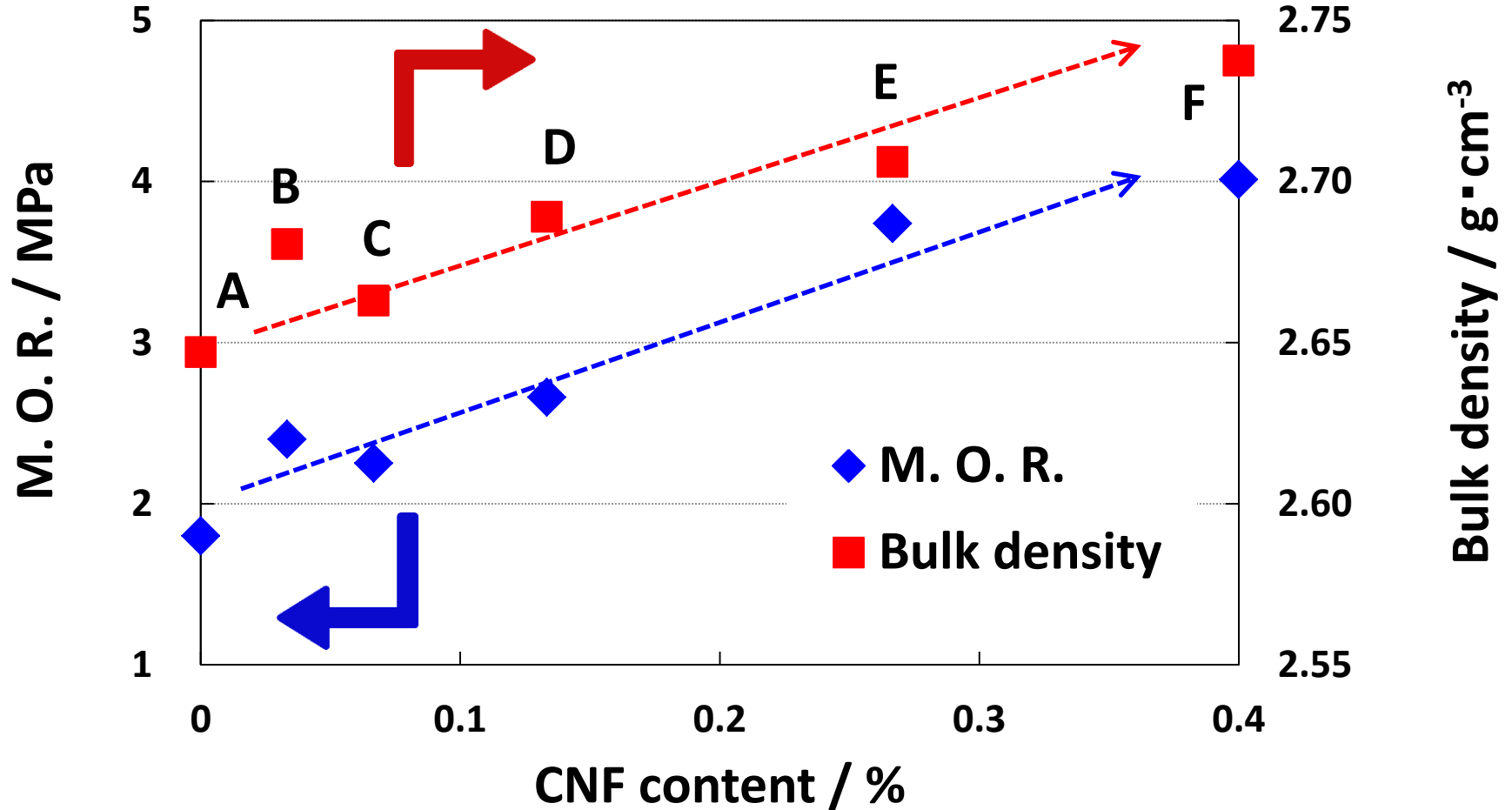
Difference in the “Resisting force” = Reinforcement effect

Applied fiber : Carbon nanofiber (CNF)

Stress – strain curves

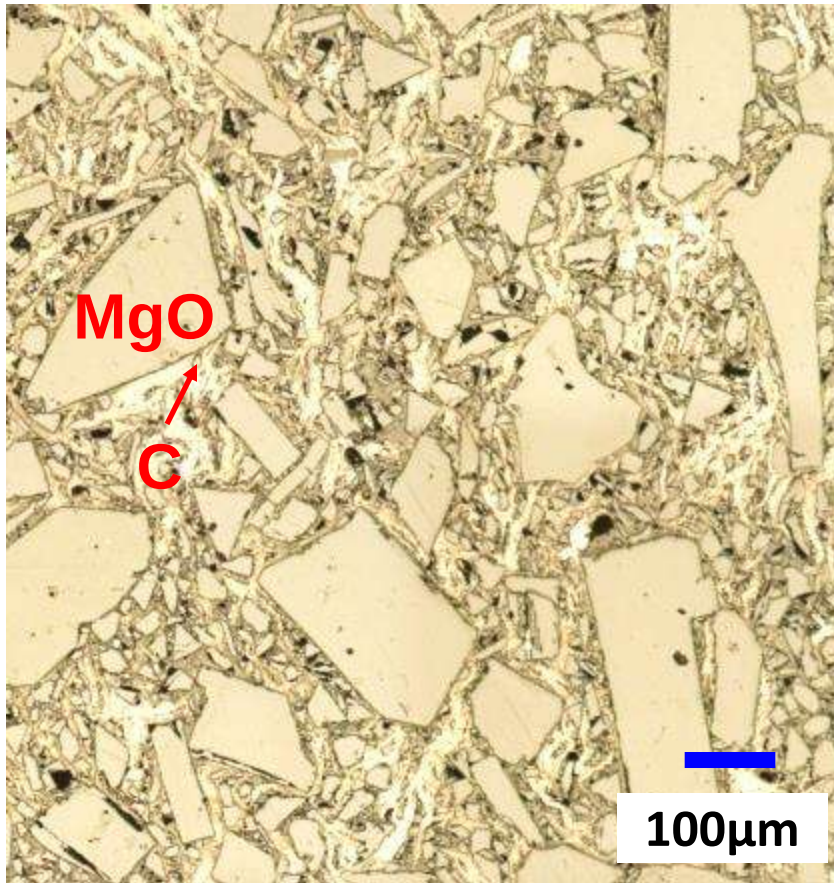


Bending strength and density

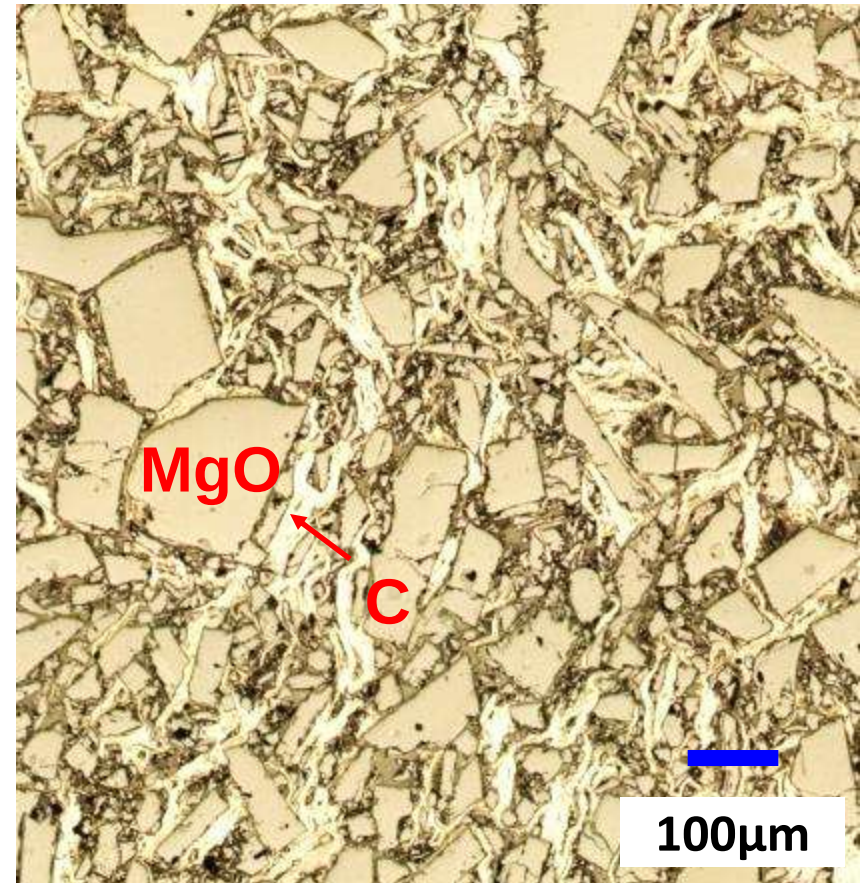


Optical microscopy

Specimen A (CNF : 0%)

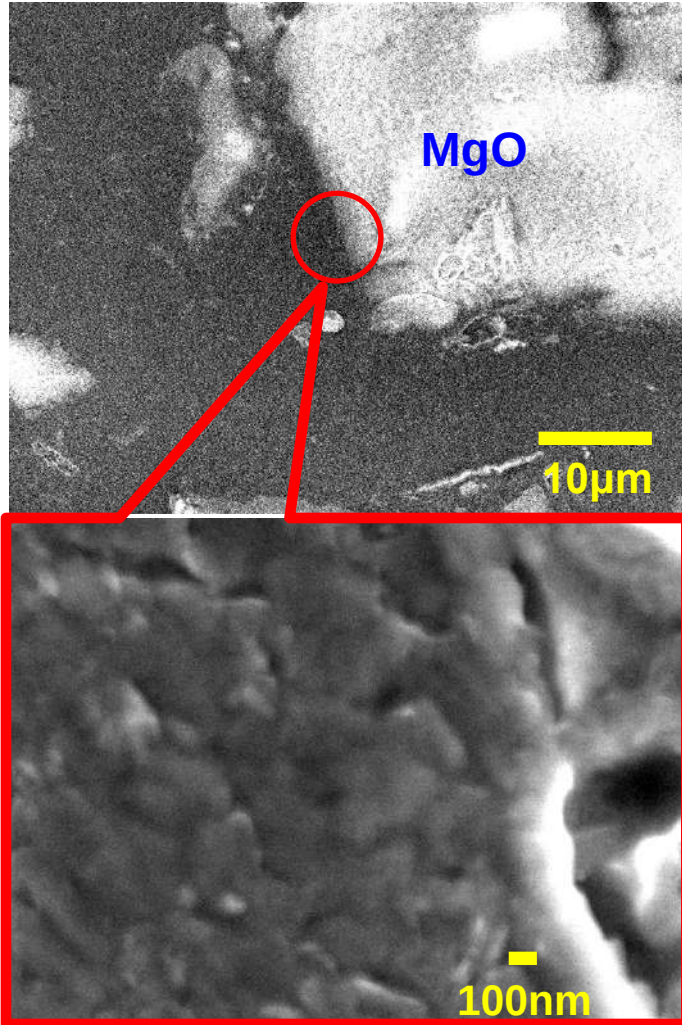


F (CNF : 0.40%)

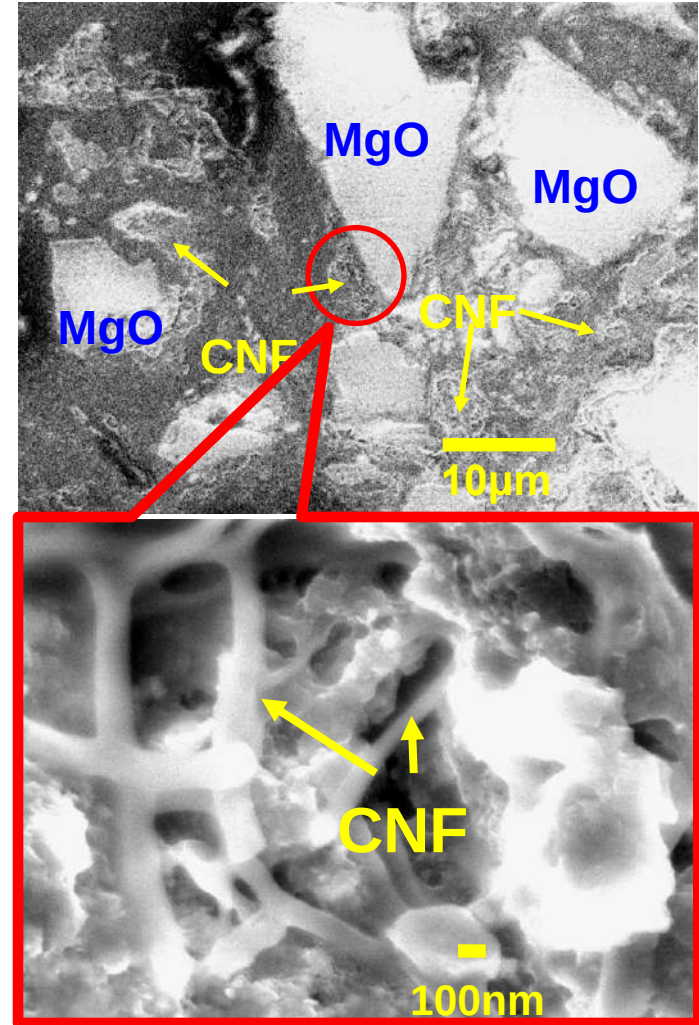


Scanning electron microscopy

Specimen A (CNF : 0%)



F (CNF : 0.40%)

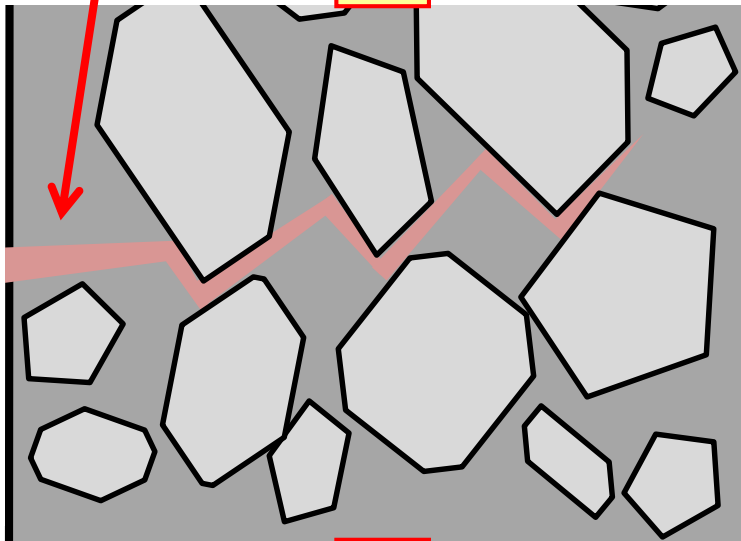


Mechanism of strengthening – I

Specimen A (CNF : 0%)

F (CNF : 0.40%)

Crack



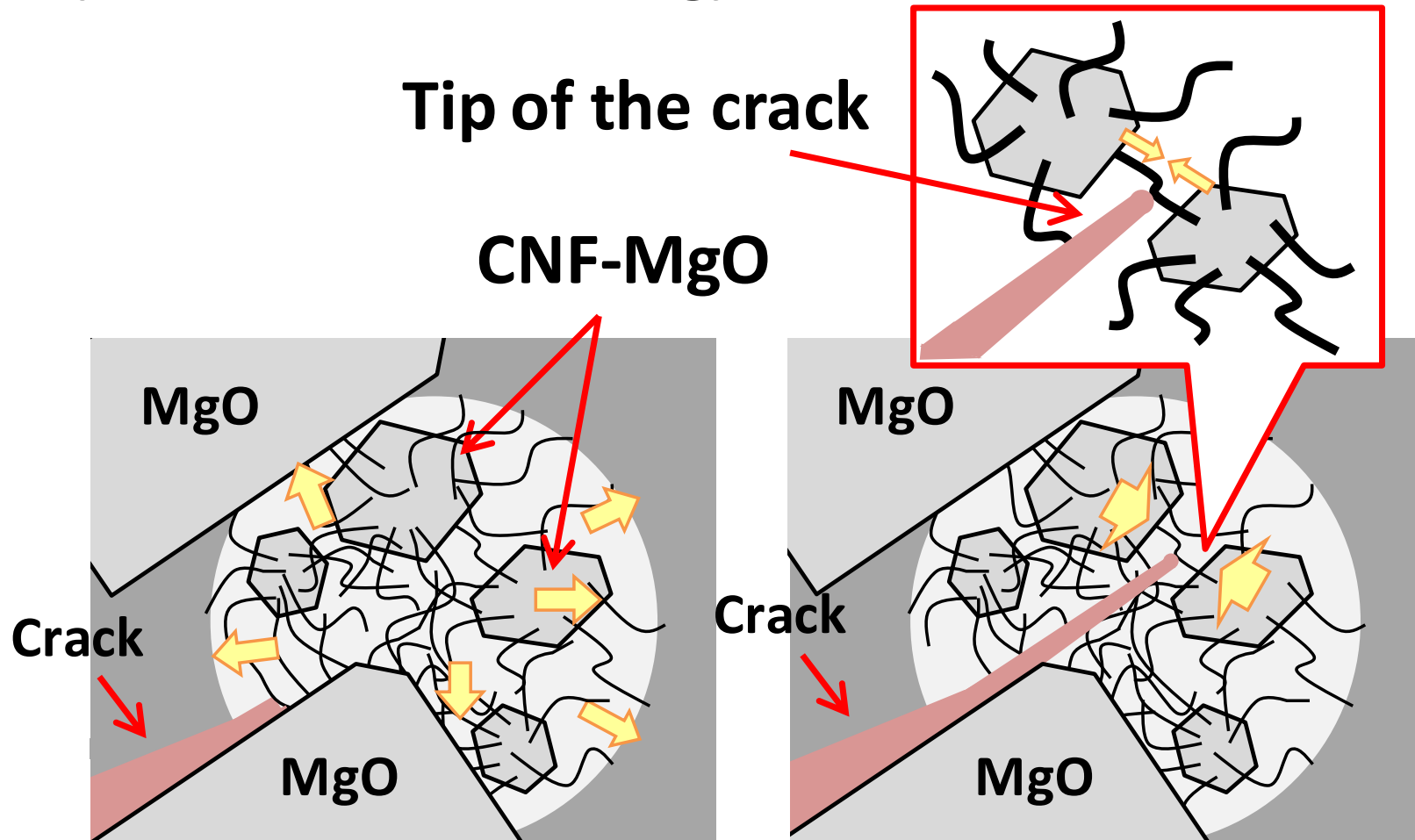
Crack



Stressing

Mechanism of strengthening – II

(Detail : crack arresting)



Specimen	/ mass%					
	a	b	c	d	e	f
MgO	85 (Max. grain size: 0.5mm)					
Graphite	15					
CNF	0		0.27 (Specimen E)			
Pitch	0	0	0	0	1.5	1.5
Al	0	2.5	0	2.5	0	2.5

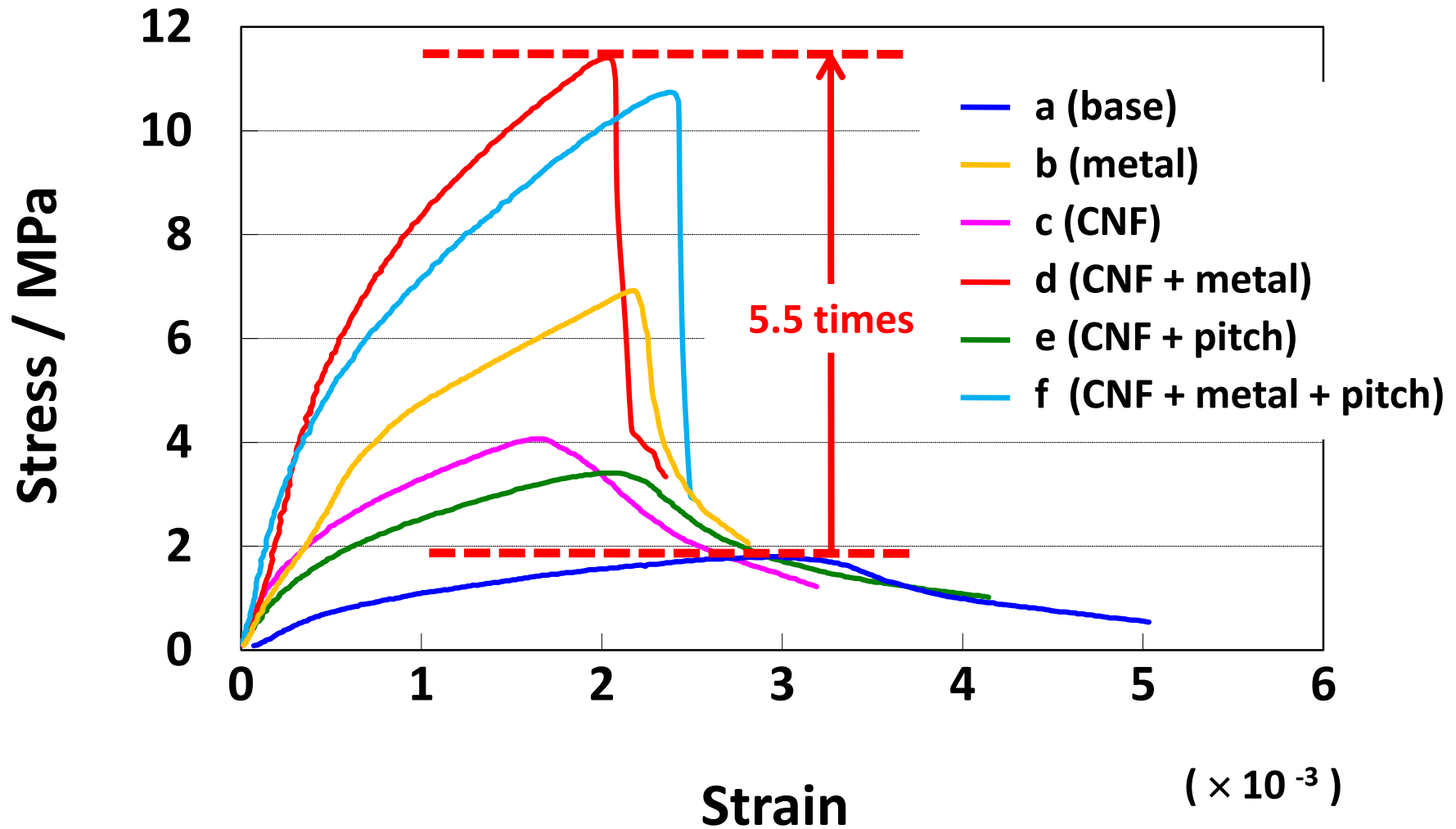
Preparation of specimen

- Kneading - phenolic resin as binder
- Pressing - 120MPa to 160 × 25 × 16mm
- Drying - 250°C for 5h
- Firing - 1400°C for 3h in reducing atmosphere

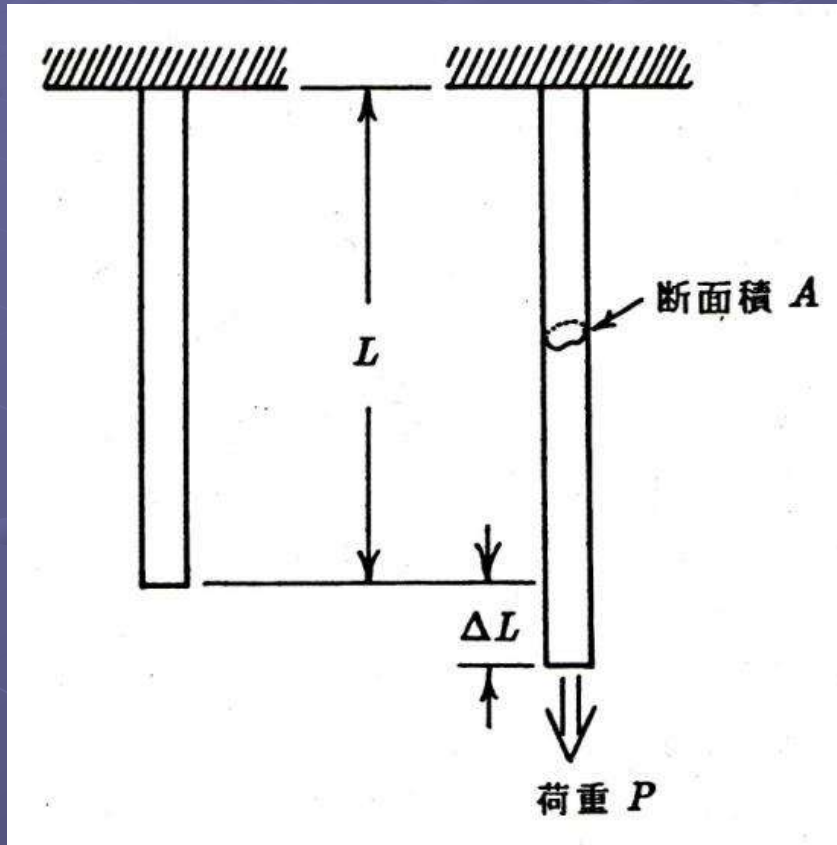
Evaluation

- Bulk density, Porosity
- Stress-strain curve by three-point bending method at R.T.
Span:140mm, Cross head speed:0.2mm·min⁻¹

Stress – strain curve



応力とひずみ (Stress & Strain)



$$\sigma = P / A$$

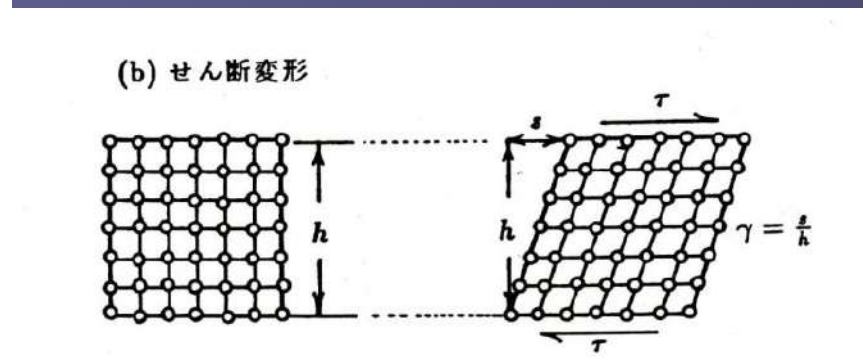
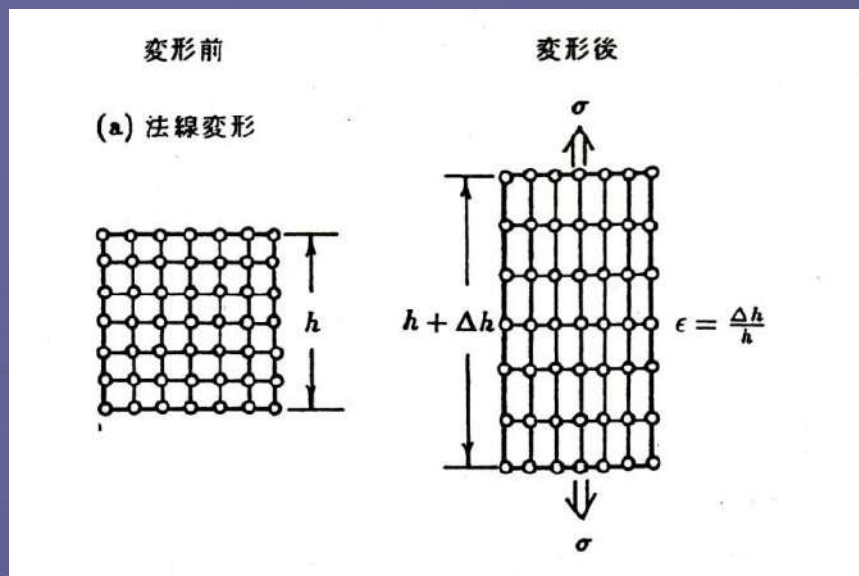
P : Load (荷重)

A : Area (断面積)

$$\sigma_c = P_c / A \quad (\text{Critical Stress})$$

$$\epsilon = \Delta L / L \quad (\text{無次元物理量})$$

荷重(応力)と変形(ひずみ)の関係



法線変形とせん断変形

Normal deformation (法線変形)
 Normal stress (法線応力)
 Normal strain (法線ひずみ)

原子の面間隔が原子面の
 法線方向へ変化する

Shear deformation (せん断変形)
 Shear stress (せん断応力)
 Shear strain (せん断ひずみ)

原子の面間隔を保ちなが
 ら、相対的なずれ

体積の変化が
 あるかないか

Hookeの法則

Hookeの法則

完全弾性体(法線変形)

$$P = k \Delta L$$

k : バネ定数

$$\sigma = E \epsilon$$

$$E = k L / A$$

E : *Elastic modulus* (弾性変形のしにくさを表す
材料固有の物性値)

完全弾性体(せん断変形)

$$\tau = G \gamma$$

G : *shear modulus*

$$G = E / [2 (1 + \nu)]$$

ν : *Poisson's ratio*

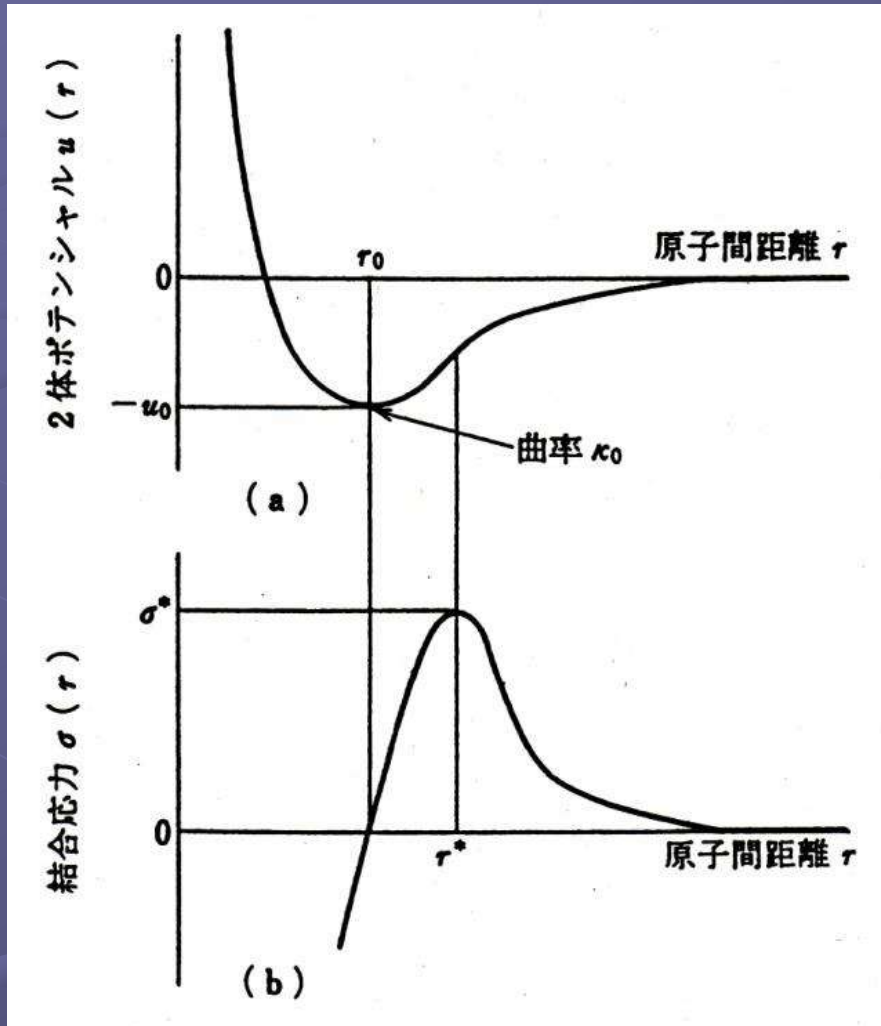
$$\nu = \left| \epsilon_y / \epsilon_x \right| \left(= \left| \epsilon_z / \epsilon_x \right| \right)$$

if no volume change : $\nu = 1/2$

$$E = 3G$$

Real case : $\nu \sim 1/2$

弾性変形の原子論



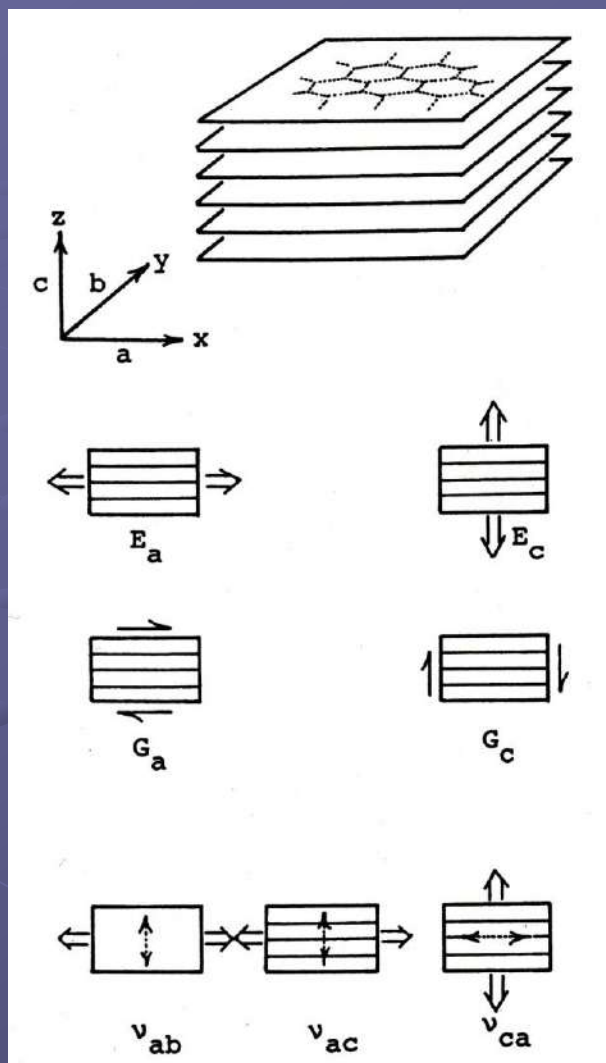
$$E = \kappa_0 / r_0$$

Diamond > MgO or ZnO
(共有結合) (Ion結合)

u_0 : 破壊靱性値に関係

(a)ポテンシャル曲線と、(b)結合応力曲線

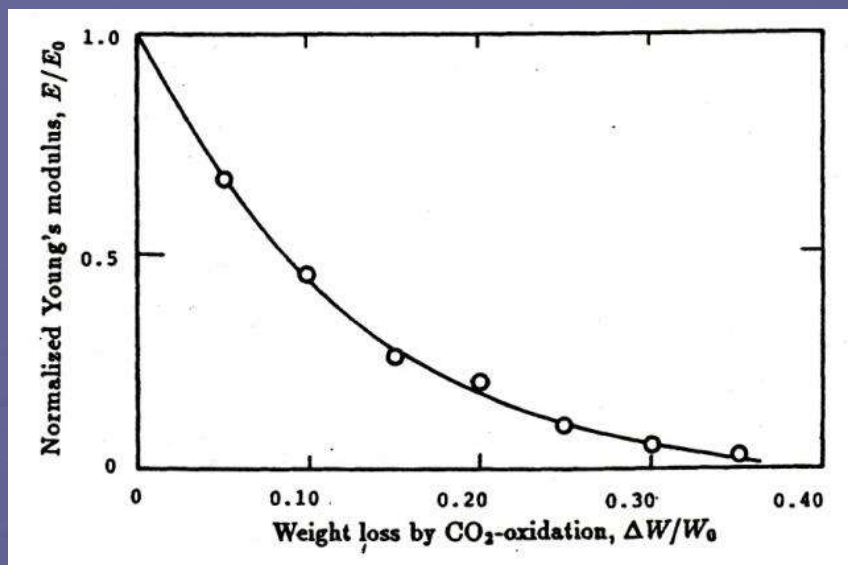
単結晶黒鉛の弾性率



黒鉛単結晶の弾性定数とポアソン比

E_a	1020	(GPa)
E_c	36	(GPa)
G_a	4.5	(GPa)
G_c	440	(GPa)
ν_{ab}	0.16	(—)
ν_{ac}	0.34	(—)
ν_{ca}	0.012	(—)

黒鉛単結晶における各種の変形様式
と対応する弾性定数



均質酸化(CO₂)による重量減少(ΔW)とヤング率の関係

GSC : $E_a = 1020\text{GPa}$, $E_c = 36\text{GPa}$

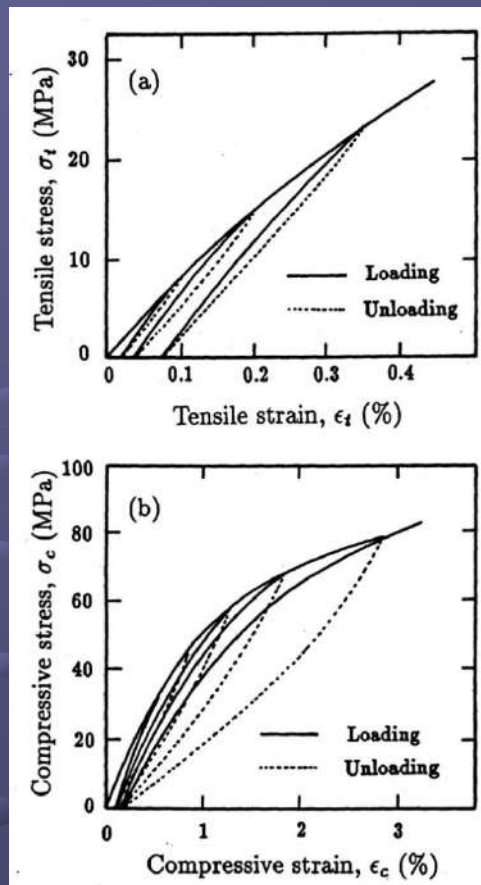
等方性多結晶黒鉛

$$E = 1 / \left[\left(\frac{2}{3} \right) \left(\frac{1}{E_a} \right) + \left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{1}{E_c} \right) \right]$$

= 100GPa → 理論値

実際 : 8~12GPa

Pores , micro-cracks



(a)引張りおよび (b) 圧縮変形下での等方性黒鉛材料の応力-ひずみ履歴曲線

$$E(P) = E(0) \exp(-bP)$$

P : porosity (0.21~0.23 ; かさ密度 1.75~1.80g/cm³)

b : Knudson の経験定数 (気孔の形状に強く依存)

9~10

Griffith強度論

Griffith強度論

強度→材料中の潜在する微小欠陥の大きさ

破壊は応力の集中源となる材料中の最大欠陥(き裂)から発生

ΔG がき裂寸法(2C)の増大(進展)とともに減少→自発的き裂の進展

$$\sigma_c = (2E\gamma / \pi C)^{1/2}$$

破壊energy

理想強度

$$\sigma^* = (2E\gamma / \pi r_0)^{1/2}$$

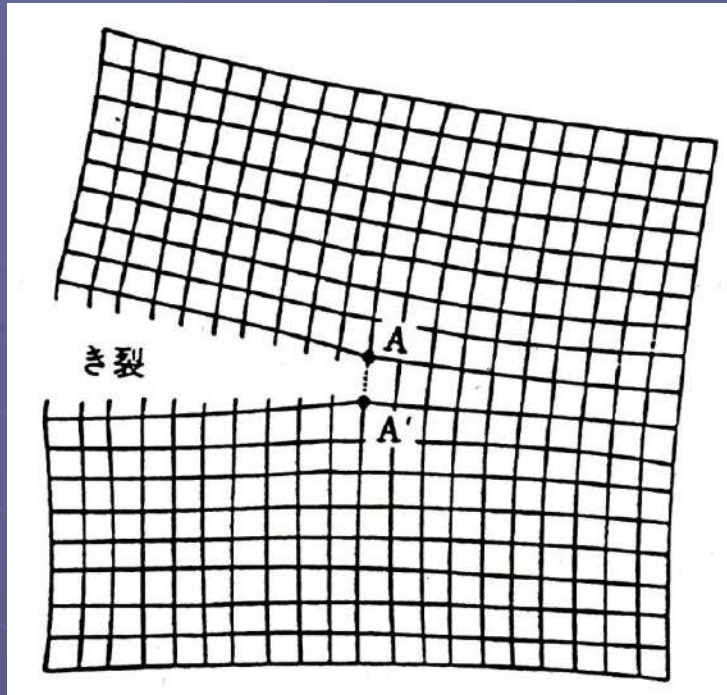
r_0 : 原子間距離

破壊靱性 (Fracture toughness) K_c

$$K_c = (2E\gamma)^{1/2}$$

$$\sigma_0 = K_c / (\pi C)^{1/2}$$

原子論的考察



引張り応力下にあるき裂縁近傍の原子配列

$$\int \sigma(r) = \int du(r) / dr$$

$$\sigma^* = A [(\kappa_0 u_0)^{1/2} / r_0^2]$$

$$K^* = B [(\kappa_0 u_0)^{1/2} / r_0^{3/2}]$$

A, B : 原子間結合様式に依存する1のorderの定数

$$E \rightarrow \kappa_0 / r_0$$

$$\gamma \rightarrow u_0 / 2r_0^2$$

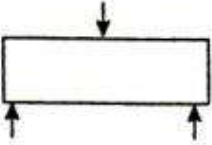
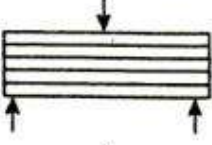
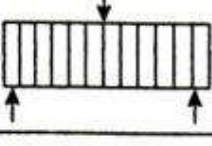
$$\sigma^* = (2\gamma E / \pi r_0)^{1/2}$$

$$K^* = (2E\gamma)^{1/2}$$

Griffithの巨視的表現

単位破面を形成するため必要な破壊エネルギー

熱分解黒鉛の力学特性とその異方性

Deformation/fracture	Young's modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness (MPa $\sqrt{m}$)
	28.1	190	0.93
	20.1	158	2~8
	5.5	9.6	0.53

強度と微構造との関係

Petch式
+
Knudsen式



$$\sigma_c = k \cdot d^{-1/2} \exp(-b P)$$

k, b : 経験定数

破壊靱性 R-曲線

破壊靱性値 : 固有破壊靱性値 K^* のみでは不十分

→き裂縁の微視的な変形/破壊過程に基づく応力遮蔽機構の理解が要る。

脆性材料 : 微視的な変化/破壊機構

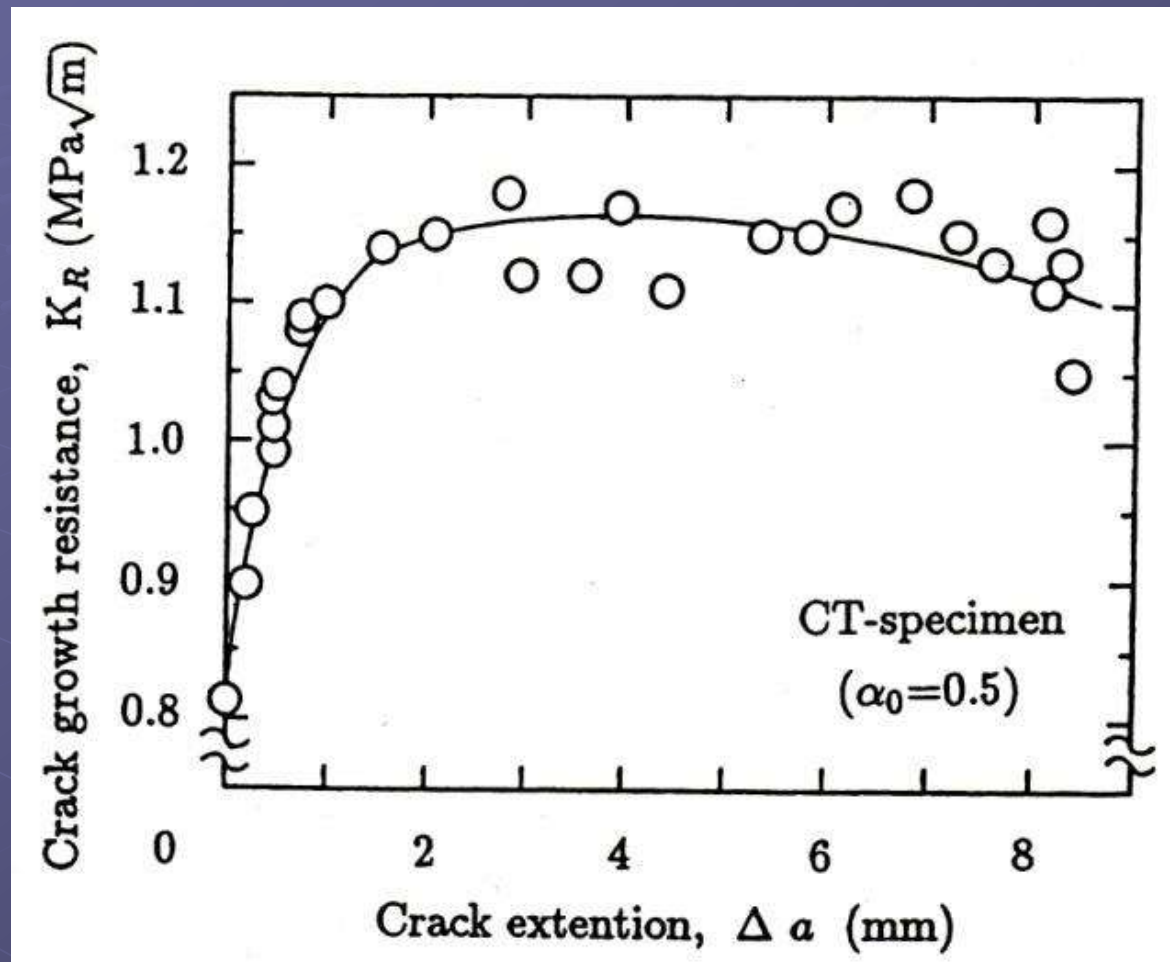
- a. き裂縁前方Process zone内の応力緩和を引き起こす相転移、双晶形成
応力誘起微細き裂など
- b. 進展き裂に沿ったき裂縁後方Wake領域に圧縮応力を生じさせる
相転移、微細き裂
- b. き裂後方の破面間接触領域での粒子等による破面架橋

SSC (Stress Shielding Coefficient) : き裂縁応力遮蔽によるき裂の応力の低下の逆数

$$K_c = SSC \cdot K^*$$

∴き裂成長抵抗(Crack growth resistance)がき裂発展とともに増大する挙動

→上昇型 R-曲線挙動



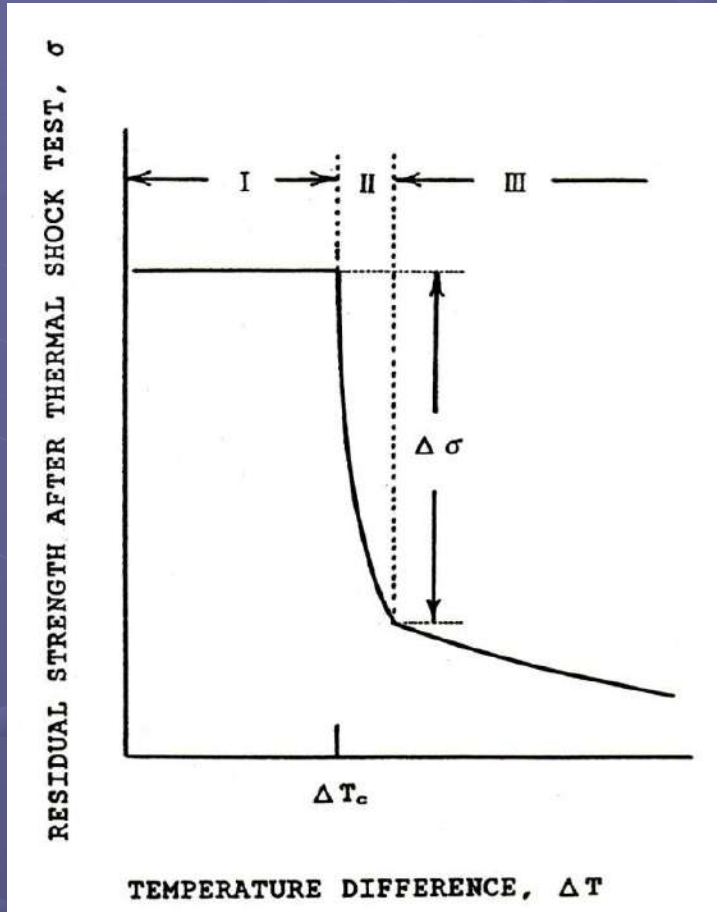
等方性黒鉛材料のR曲線

熱衝撃破壊と損復

耐火断熱材として用いる際、熱衝撃「破壊」に対する抵抗性ととも、破壊後の「損復」に対する抵抗性を正しく評価することは重要

急冷法に対するHasselman線図

$R = (\text{破壊抵抗}) / (\text{熱応力破壊の推進力})$



Hasselman線図。I, II, IIIはそれぞれ、衝撃破壊に到らないため強度の劣化のない、破壊損傷による強度劣化のある、および損傷後の更なる安定き裂進展による強度の暫減を示す領域を表す。

ΔT と同等

$$R_1 = \sigma_c / \alpha E$$

熱ひずみ

$$R_2 = \gamma / [\sigma_c^2 / E]$$

熱衝撃破壊で誘導された損傷に対する抵抗性

各種炭素材料およびセラミックスの諸特性と熱衝撃抵抗性

	BD (g/cm ³)	k (W/m · deg)	α (10 ⁻⁶ /deg)	E (GPa)	S_t (MPa)	K_{Ic} (MPa · $\sqrt{m}$)	γ (J/m ²)	R_1' (kW/m)	R_2 (mm)
isotropic poly-crystalline graphite (IG-11)	1.76	130	4	9	25	0.8	80	90	1.2
steel making electrode graphite	1.70	200	2	10	8	0.5	200	80	31
satin laminated C/C composite (CF-222)	1.63	100	1	80	100	6.0	8000	125	64
fused silica	2.2	1.6	0.9	72	80	0.8	4.5	2.1	0.051
alimina (99.9%)	3.98	30	6.5	400	250	3.5	15	2.9	0.096
Mg-PSZ (TS-grade, NILCRA)	5.73	3.0	9.7	205	600	8.5	550	0.9	0.31
hot-pressed silicon nitride	3.2	33	2.3	310	500	5.0	40	23	0.050
sintered silicon carbide	3.1	110	3.8	400	350	3.5	15	25	0.050

BD : bulk density k : thermal conductivity α : thermal expansion coefficient

E : Young's modulus S_t : tensile strength K_{Ic} : fracture toughness

γ : fracture energy R_1' : thermal shock fracture resistance (S $k/\alpha E$)

R_2 : thermal shock damage resistance ($\gamma E/S^2$)