炭素の機械的性質

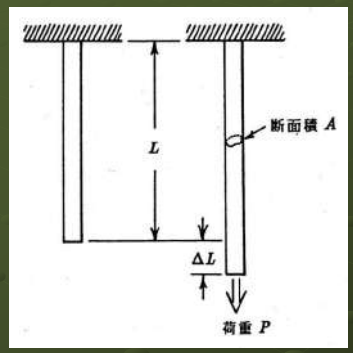
*機械的性質のみに限定して炭素材の諸特性を考察する。

炭素材（人造黒鉛）一般のセラミックスと較べて?

- 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

応力とひずみ（Stress & Strain）



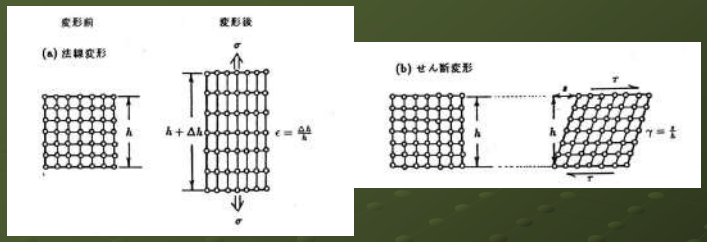
荷重（応力）と変形（ひずみ）の関係

$\sigma = P/A$ [Pa=N/m²]

P : Load（荷重）
A : Area（断面積）

$\sigma_c = P_c/A$ (Critical Stress)

$\varepsilon = \Delta L/L$ （ひずみ：Strain; 無次元物理量）



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

フック（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

$\sigma = E\varepsilon$

$E = kL/A$ 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*

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

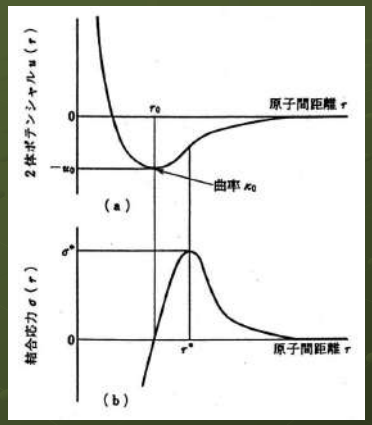
ν ： *Poisson's ratio* $\nu = |\varepsilon_y/\varepsilon_x| \left(= |\varepsilon_z/\varepsilon_x|\right)$

if no volume change : ν = 1/2

E =3G

Real case : ν ～1/2

弾性変形の原子論



(a)ポテンシャル曲線と、(b)結合応力曲線

ポテンシャル曲線は、原子間の結合形式に強く依存するが、普遍的な特徴は3つのパラメータ、即ち谷の深さ(u_0), 谷底の鋭さ(k_0:谷の微分値),原子間の距離(r)によって伝えられる。

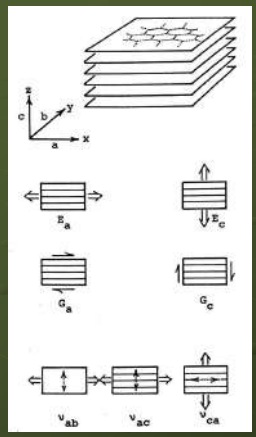
$E = \kappa_0 / r_0$ 単純立方晶系結晶軸方向のヤング率:

即ち、k_0 が鋭いほど、rが短い程、ヤング率は高い。

Diamond > MgO or ZnO
(共有結合: 10000GPa) (Ion結合: 200~300GPa)

u_0: 破壊靭性値(破壊エネルギー)に関係

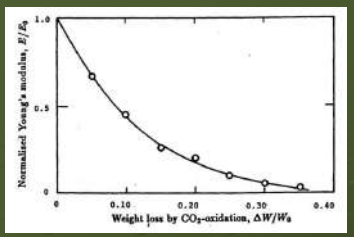
単結晶黒鉛の弾性率



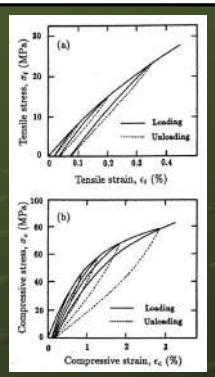
黒鉛単結晶における各種の変形様式と対応する弾性定数

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	(—)



均質酸化(CO_2)による重量減少(ΔW)とヤング率の関係



(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ーひずみ履歴曲線

GSC : E_a = 1020GPa , E_c = 36GPa

等方性多結晶黒鉛

$$E = 1/[(2/3)(1/E_a) + (1/3)(1/E_c)]$$

= 100GPa → 理論値

実際 : 8~12GPa
Pores , micro-cracks

$$E(P) = E(0)\exp(-b\,P)$$

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

*非線形力学:面間のすべりが原因

Griffith強度論

Griffith強度論(1920年:破壊力学の基礎)
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(亀裂の進展)とともに減少→自発的き裂の進展

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

亀裂の寸法が優先すること

破壊energy

理想強度

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

亀裂を極限まで減らした場合

r_0 : 原子間距離

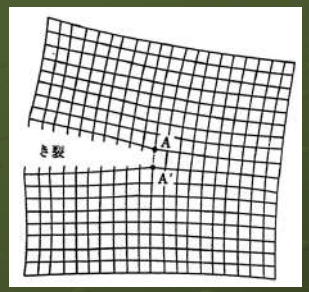
破壊靭性(Fracture toughness) K_c

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

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

破壊靭性値は線形破壊力学で最も重要なパラメータ

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

$E \rightarrow \kappa_0/r_0$

$\gamma \rightarrow u_0/2r_0^{\,2}$

単位破面を形成するため必要な破壊エネルギー

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

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

理論強度

Griffithの巨視的表現

破壊靭性　R−曲線

破壊靭性値　：　固有破壊靭性値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

熱分解黒鉛の力学特性とその異方性

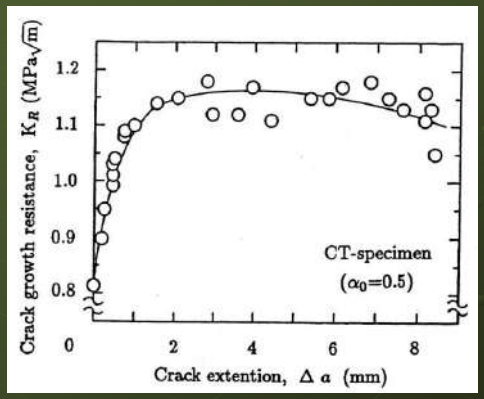
Deformation/fracture	Young's modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness (MPa $\sqrt{m}$)
	28.1	190	0.93
	20.1	158	2~8
	5.5	9.6	0.53

強度と微構造との関係

Petch式
+
Knudsen式

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

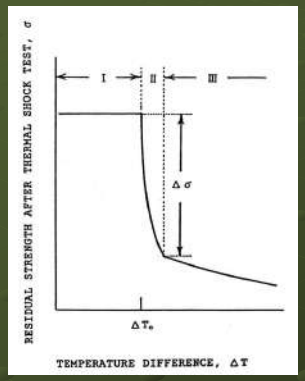
k, b : 経験定数



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に、
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



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。

急冷法に対するHasselman線図

R = (破壊抵抗)/(熱応力破壊の推進力)

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/cm³)	k (W/m・deg)	α (10⁻⁶/deg)	E (GPa)	S_t (MPa)	K_{IC} (MPa・$\sqrt{m}$)	γ (J/m²)	R_1' (kW/m)	R_2 (mm)
isotropic poly-crystailline 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 ($S\sqrt{k/\alpha E}$)
R_2：thermal shock damage resistance ($\gamma E/S^2$)

まとめ

- 炭素材の機械的特性は、普通のセラミックスに較べ、異なることが多く、複雑である。
- 結晶性や結晶の複合等の手法を用いて応用に有益な機械的な物性の設計と実現が可能である。
- そのためには、炭素材の原子、単位構造的な把握やそれを基にした材料設計が常に要求される。
- まだ、炭素材の原子・分子論的把握や構造の完全理解が足りないことで、材料設計は経験に依存することが多い。

⇒ 最近のナノ炭素の研究成果によってかなり炭素材の疑問点が理解されることとなり、今後こうしたナノサイエンスの知識を生かした従来材料の解析による画期的な物性改善と新規機能性の発見の期待が高まっている。