

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

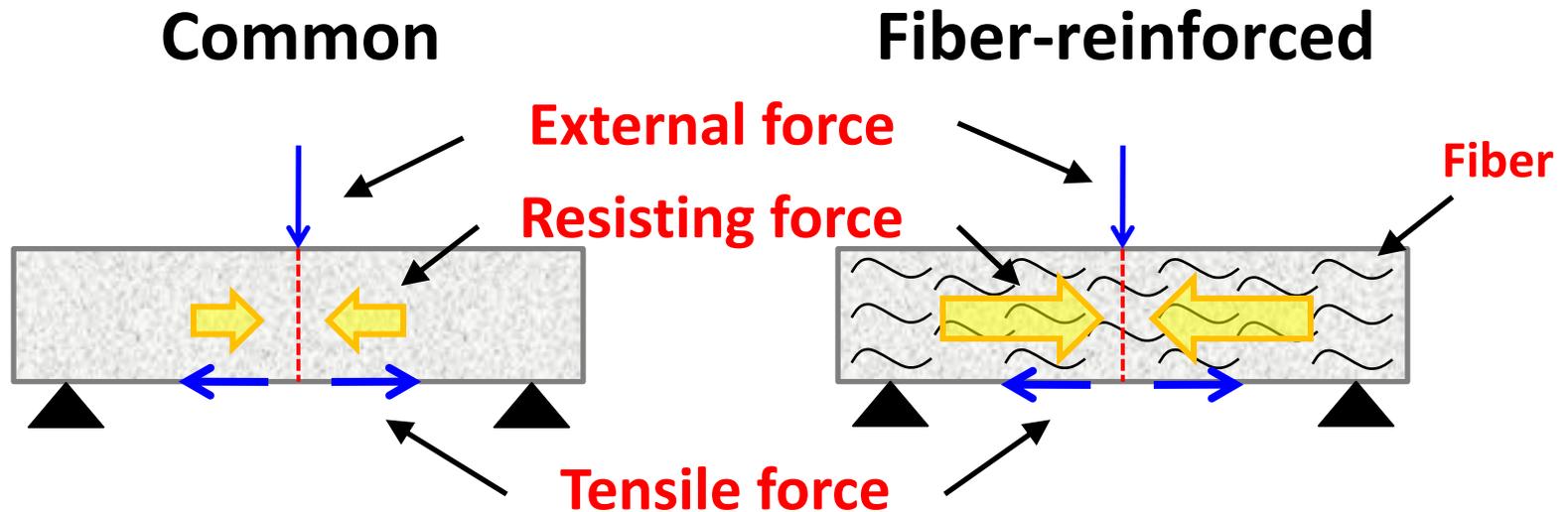
- Ceramicsに較べて脆さは低い

- 機械的加工性は優れる

} Glassy Carbonは脆くて加工性が悪い

Background

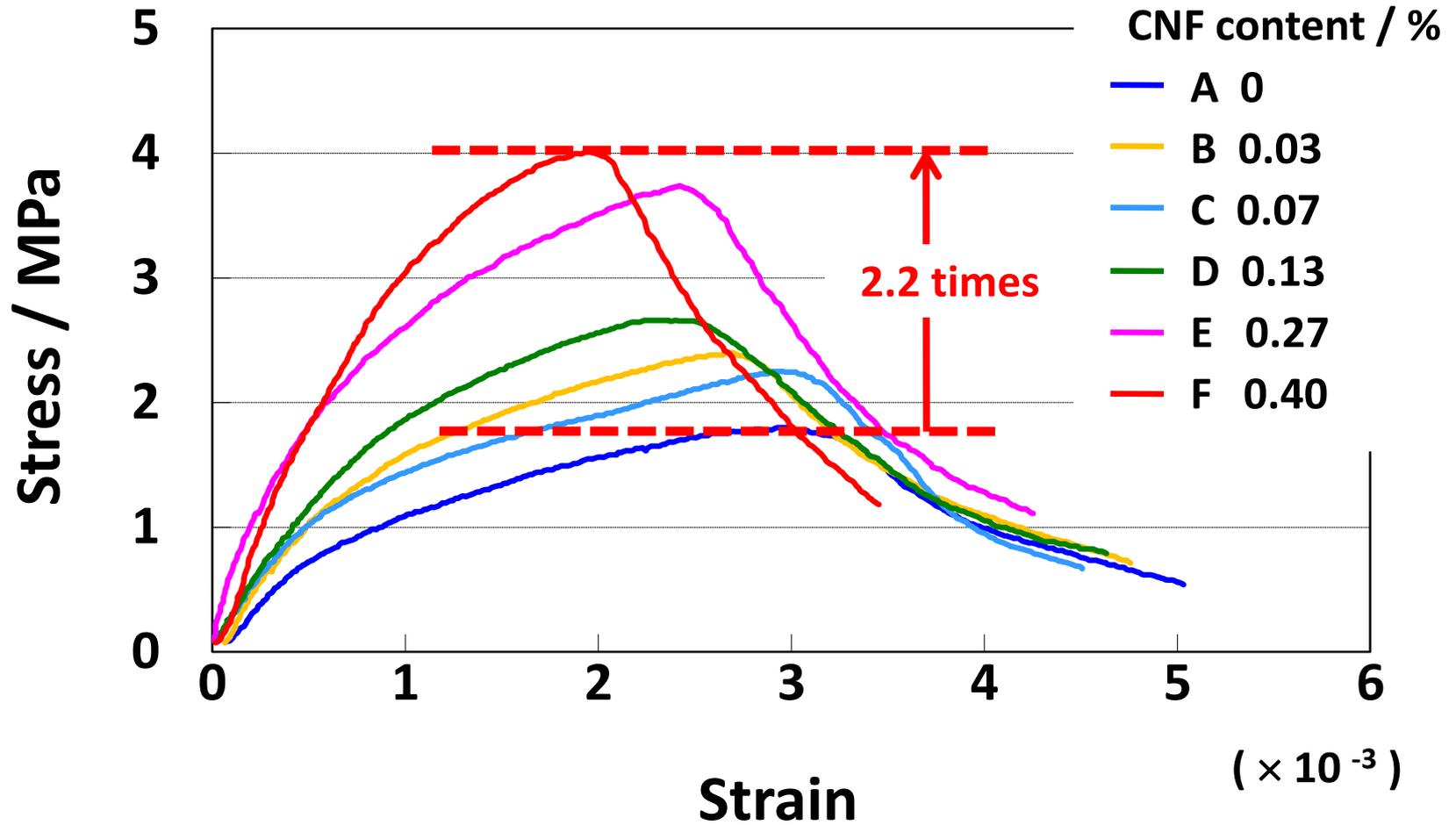
Fiber reinforced refractories in three point bending



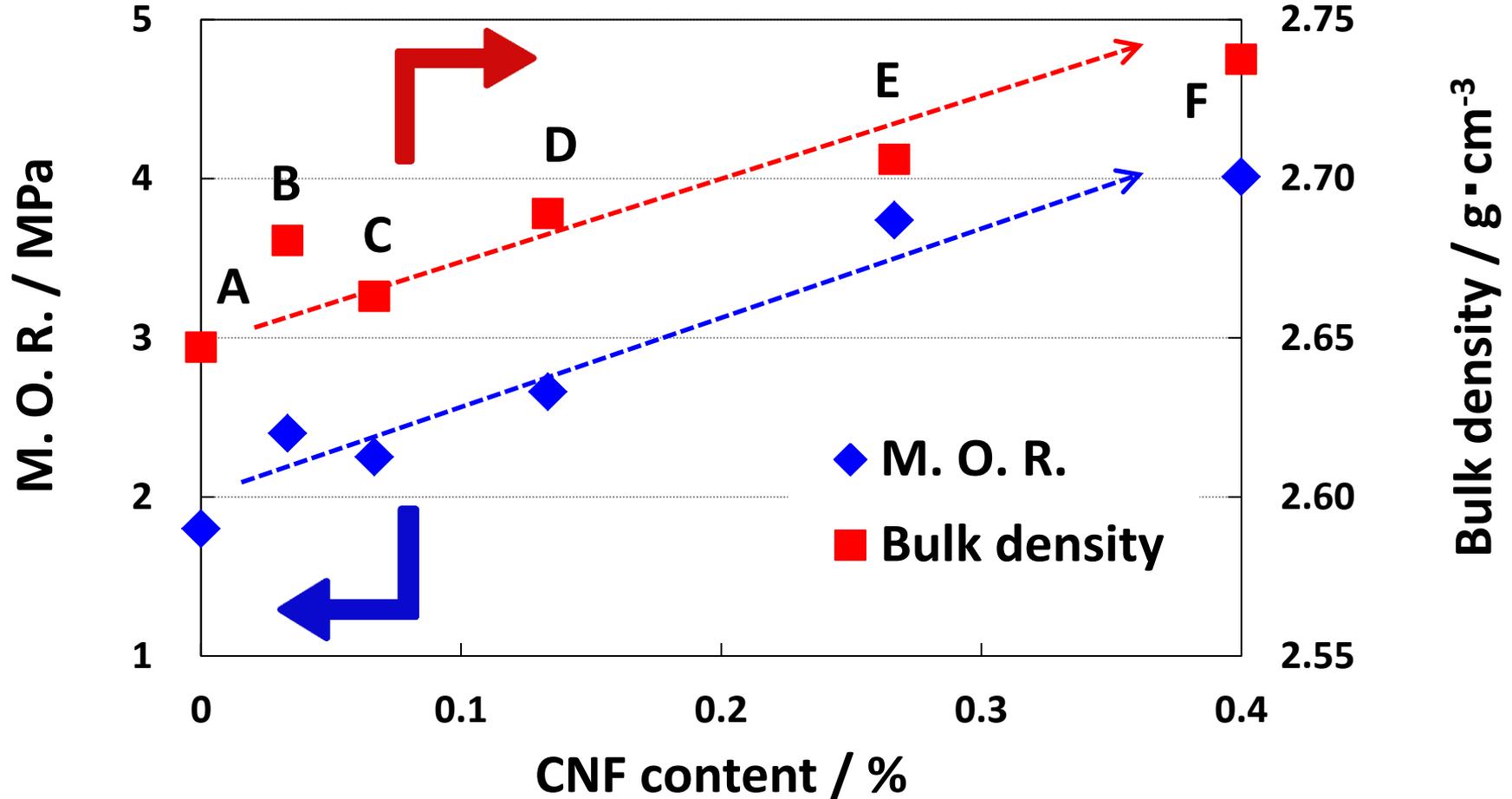
Difference in the “Resisting force” = Reinforcement effect

Applied fiber : Carbon nanofiber (CNF)

Stress – strain curves

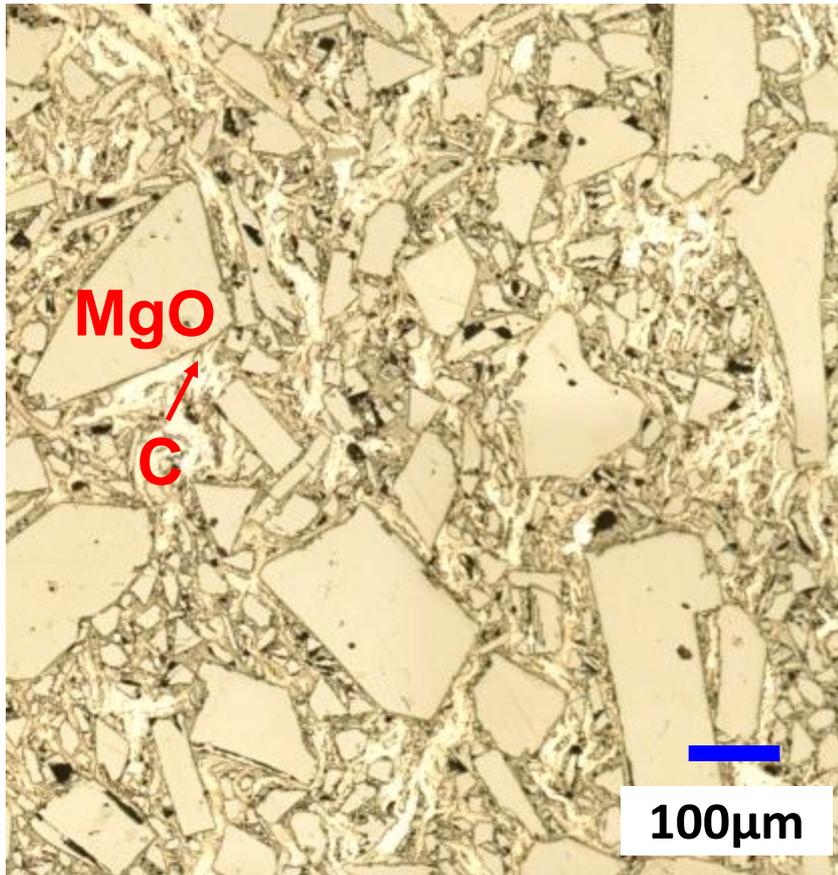


Bending strength and density

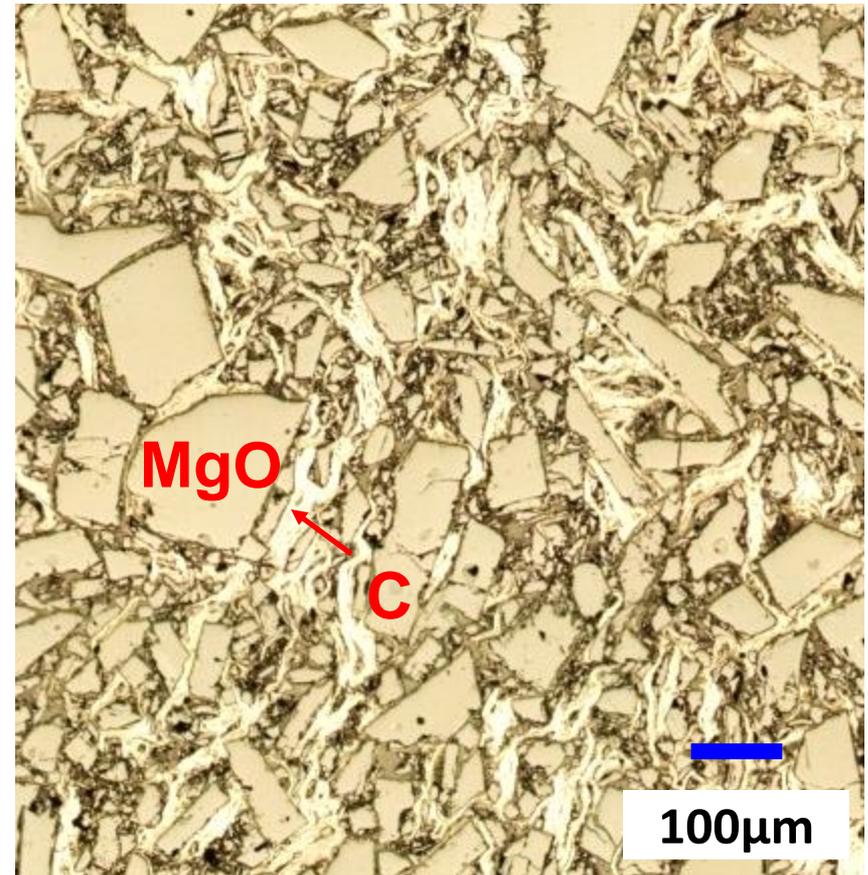


Optical microscopy

Specimen A (CNF : 0%)

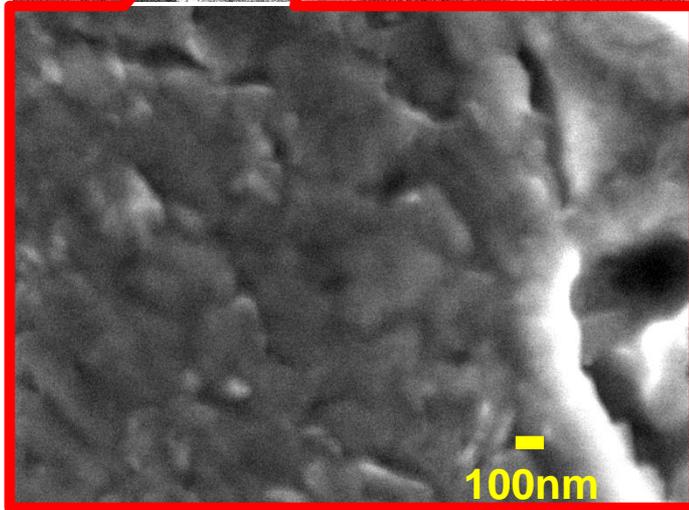
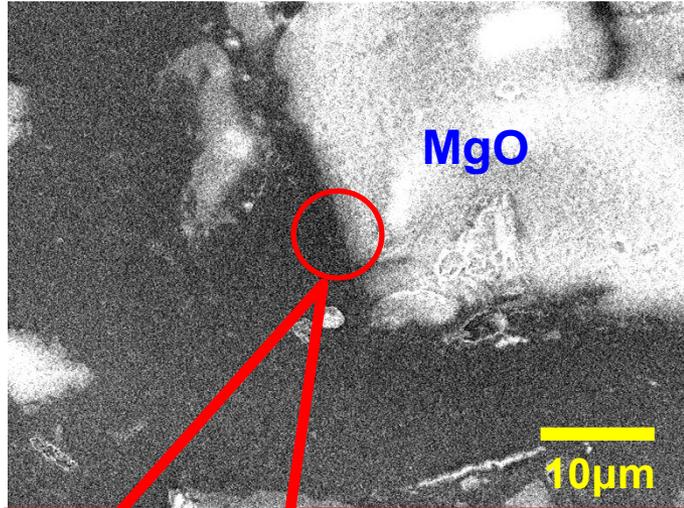


F (CNF : 0.40%)

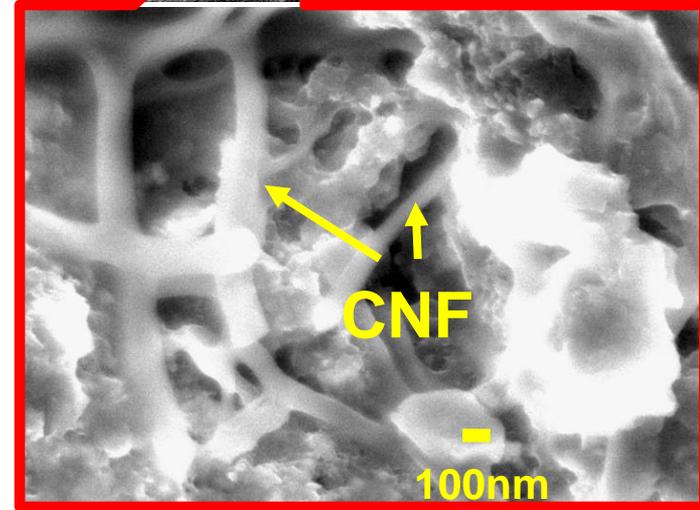
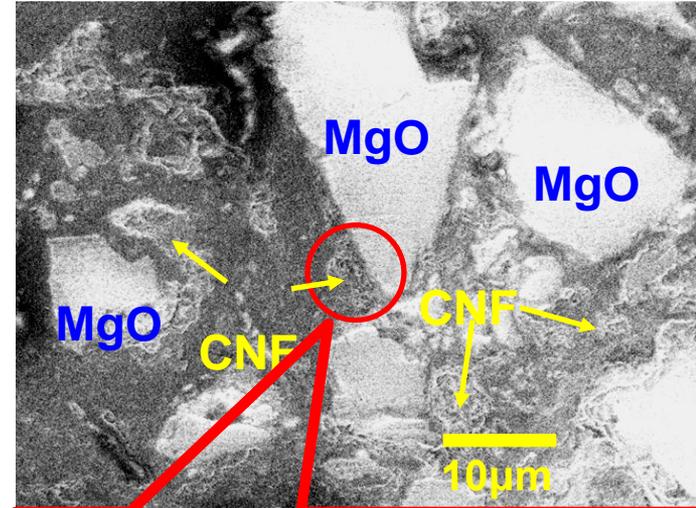


Scanning electron microscopy

Specimen A (CNF : 0%)



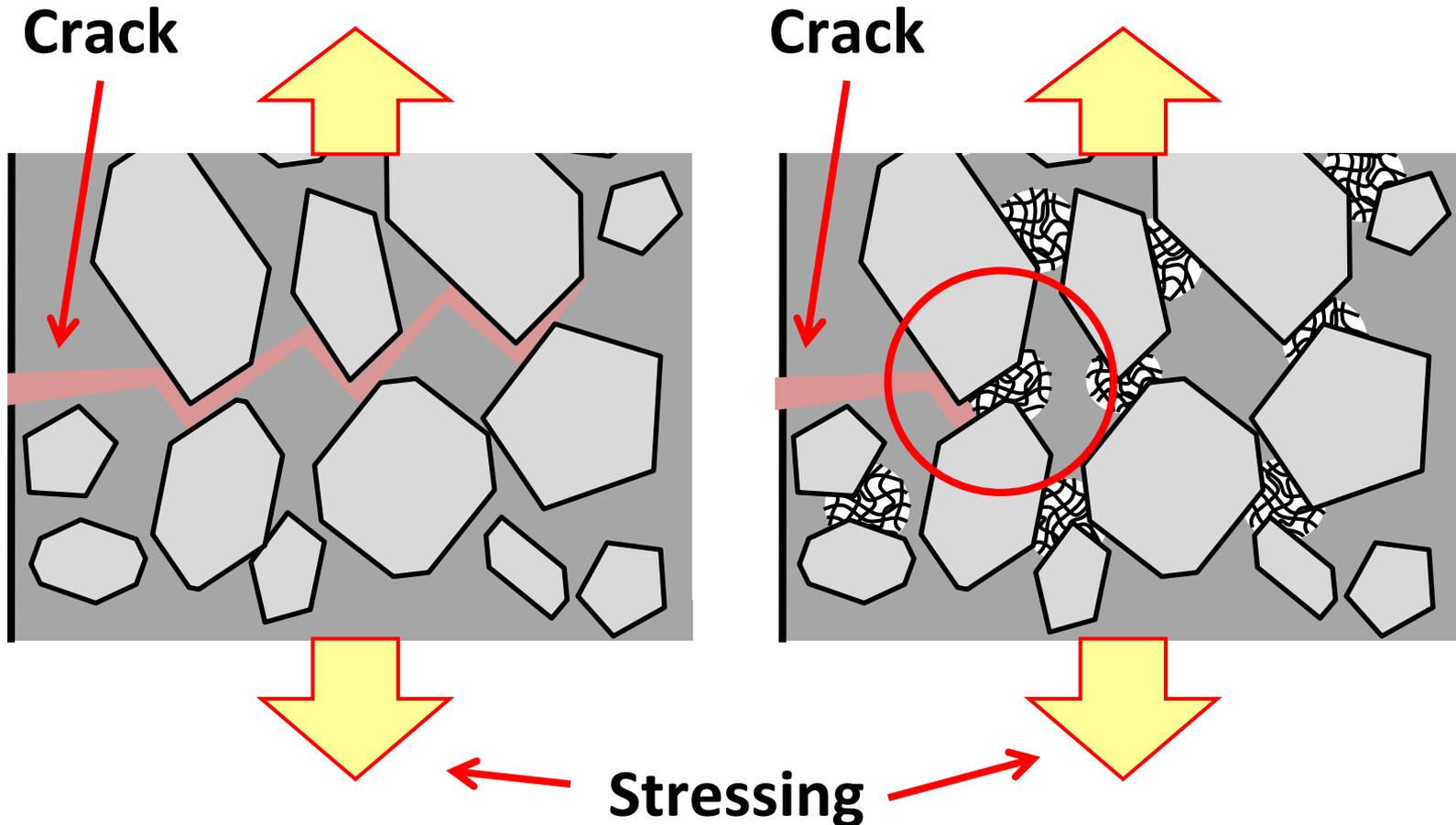
F (CNF : 0.40%)



Mechanism of strengthening – I

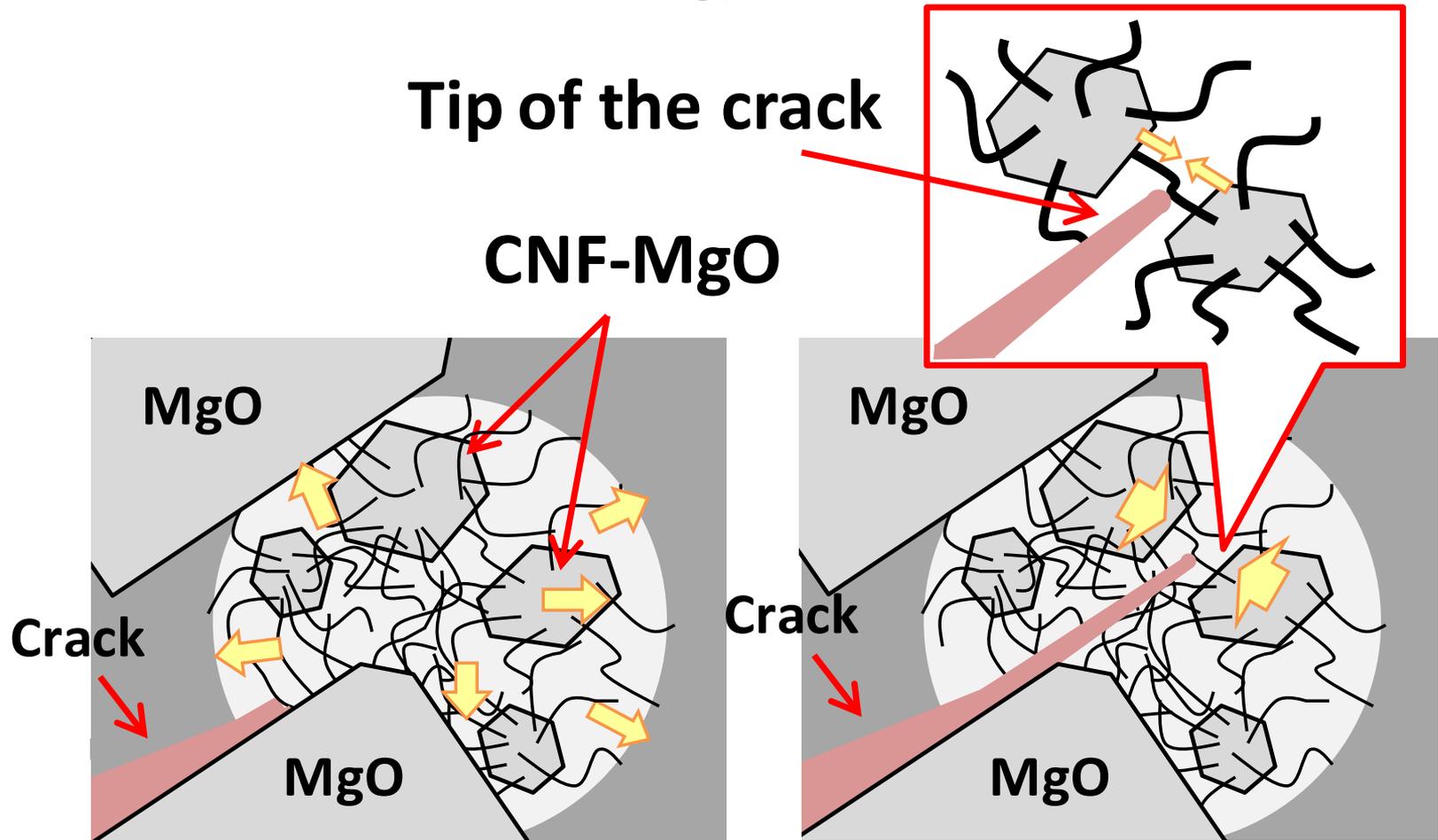
Specimen A (CNF : 0%)

F (CNF : 0.40%)



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

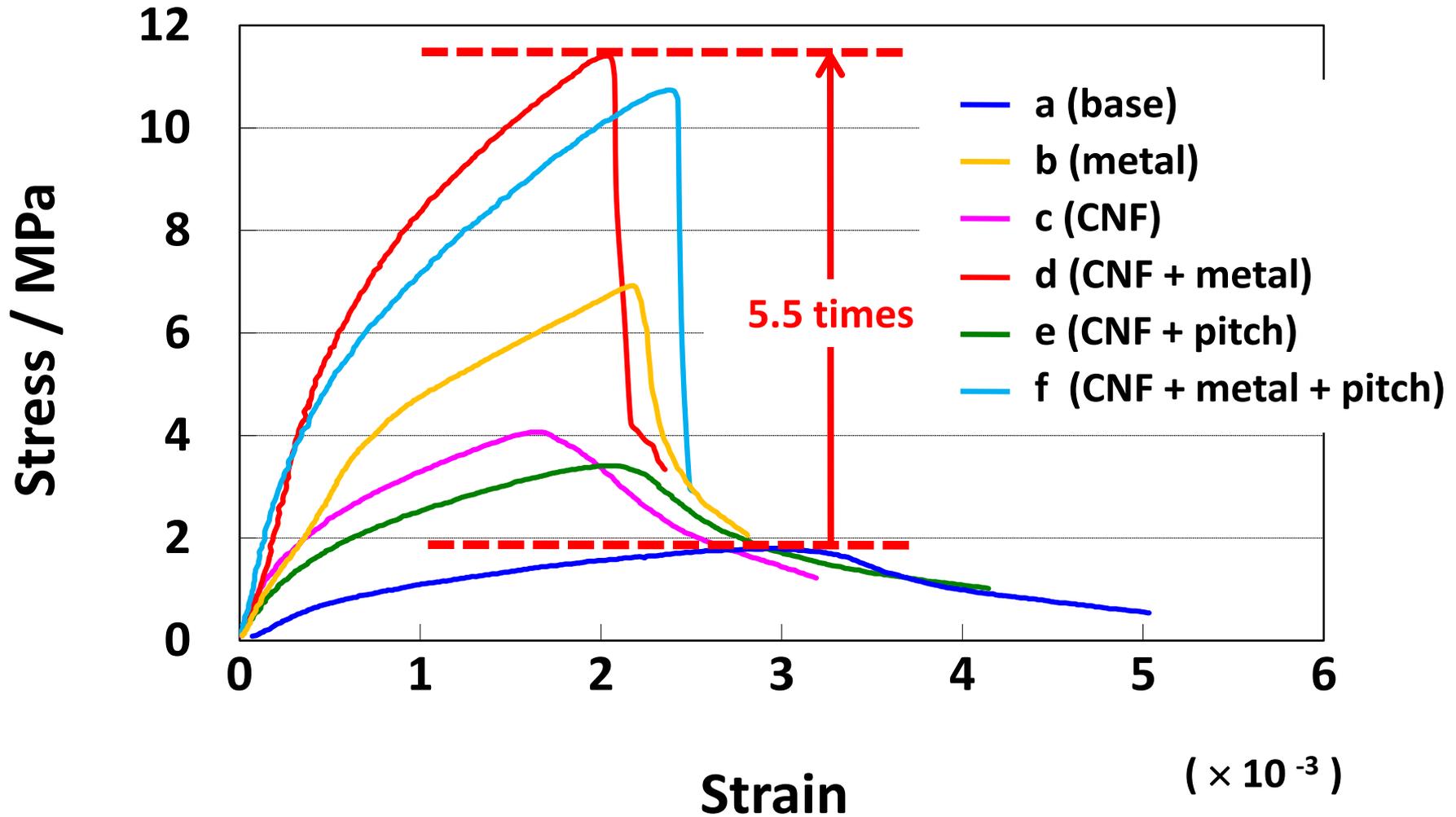
Preparation of specimen

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

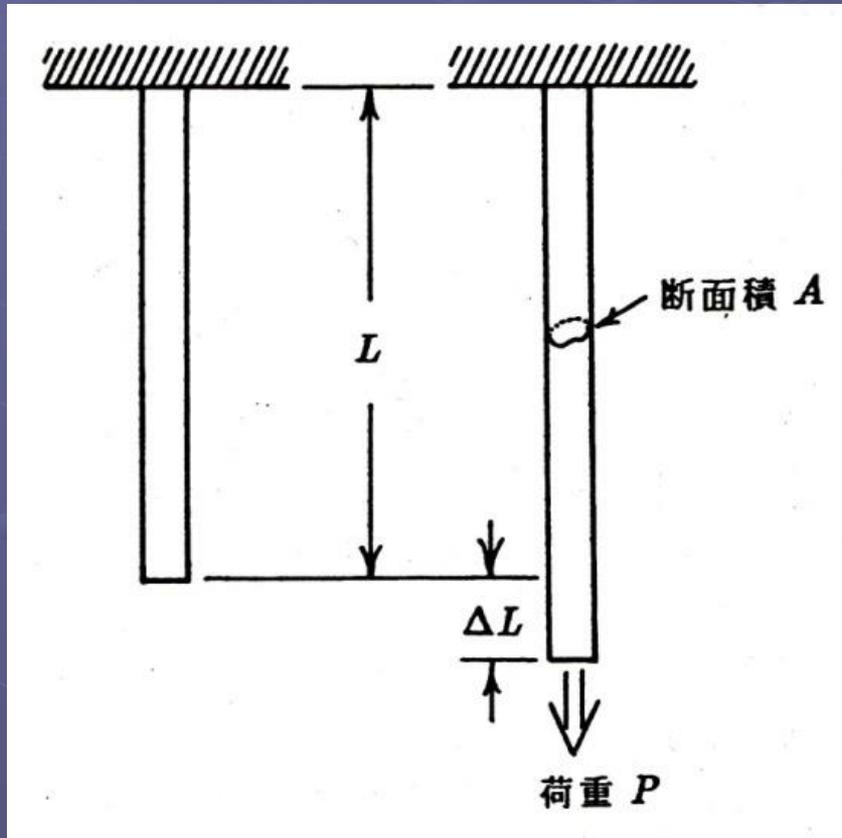
Evaluation

- 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)



$$\sigma = P/A$$

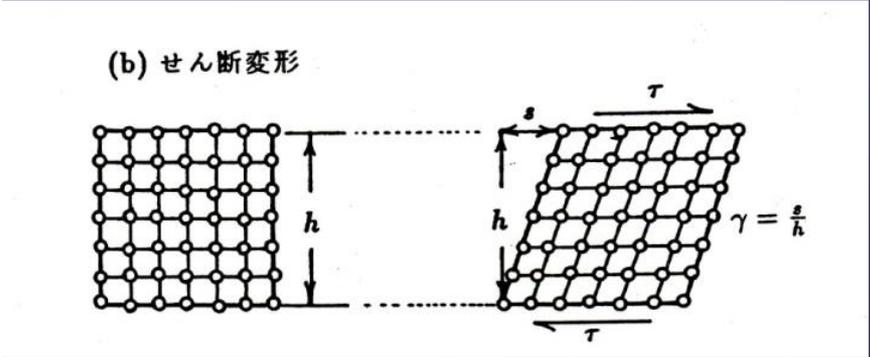
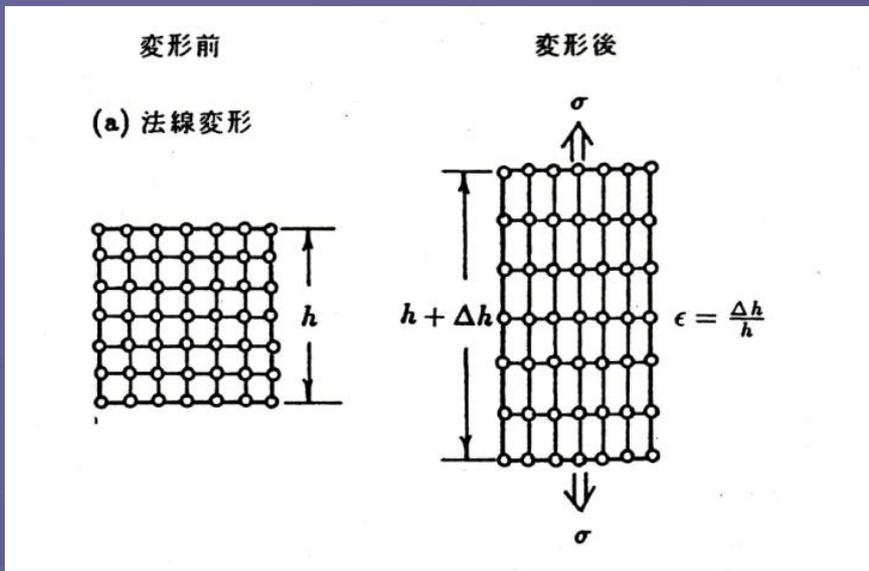
P : Load (荷重)

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)

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



原子の面間隔が原子面の
 法線方向へ変化する

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

$$\sigma = E \varepsilon$$

$$E = k L / A$$

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*

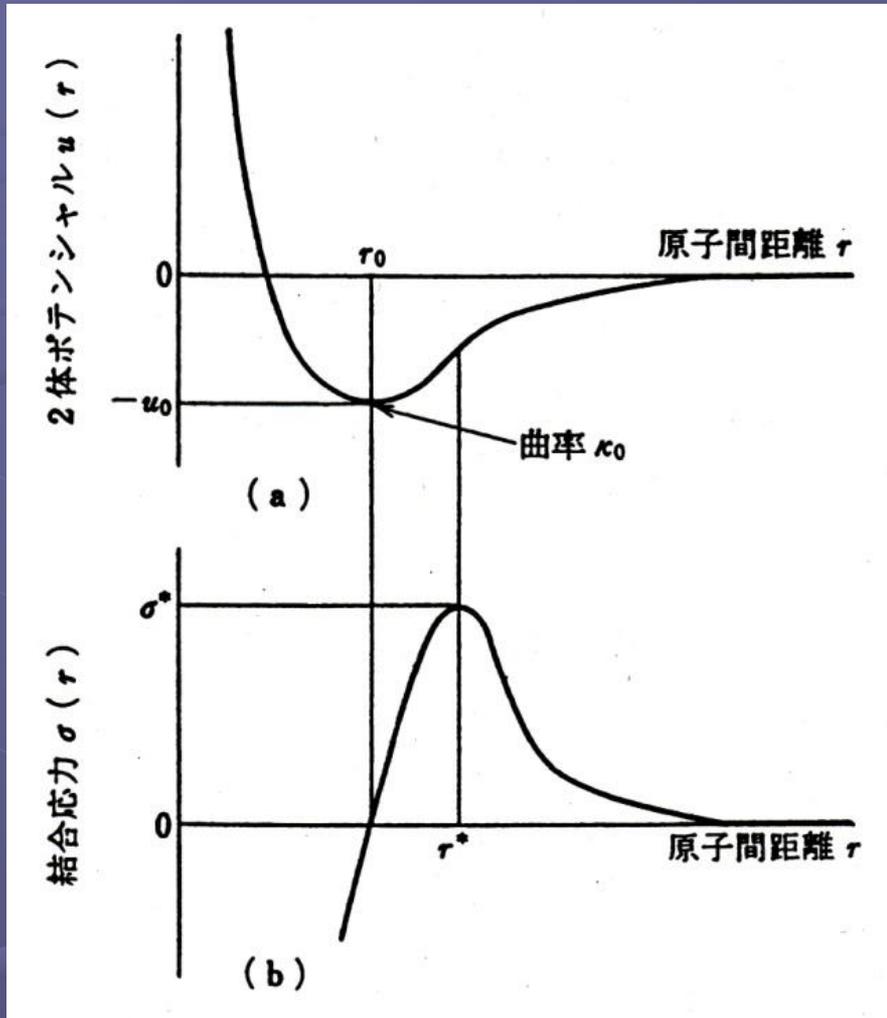
$$\nu = \left| \varepsilon_y / \varepsilon_x \right| \left(= \left| \varepsilon_z / \varepsilon_x \right| \right)$$

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

$$E = 3G$$

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

弾性変形の原子論



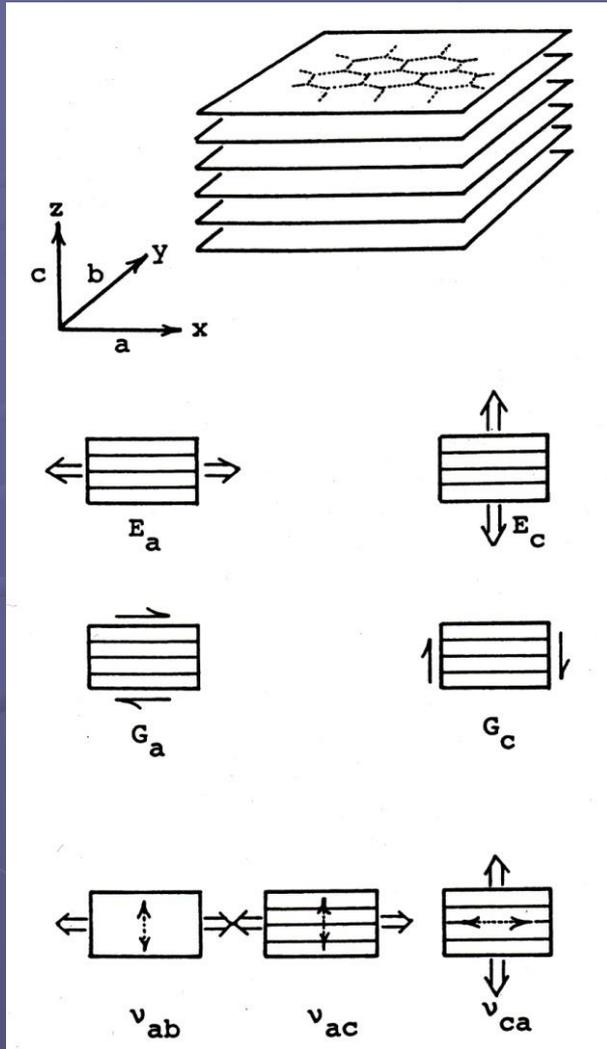
$$E = \kappa_0 / r_0$$

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

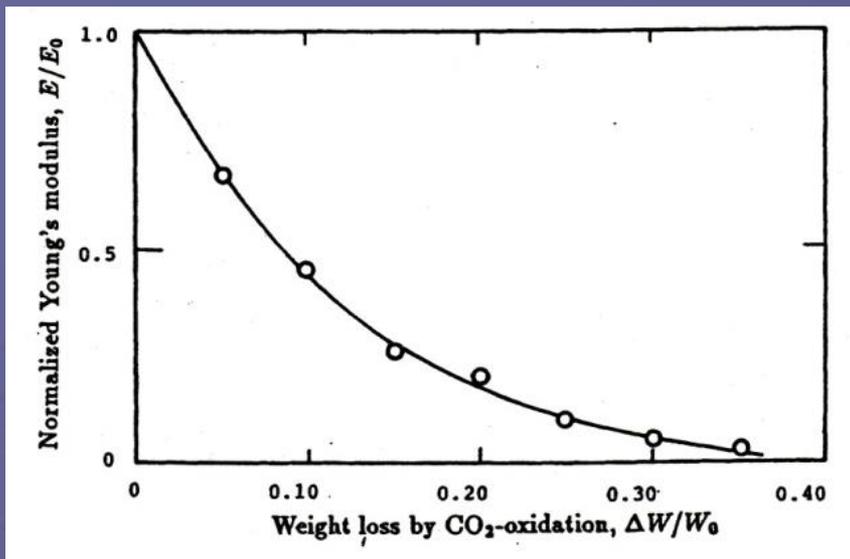
単結晶黒鉛の弾性率



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

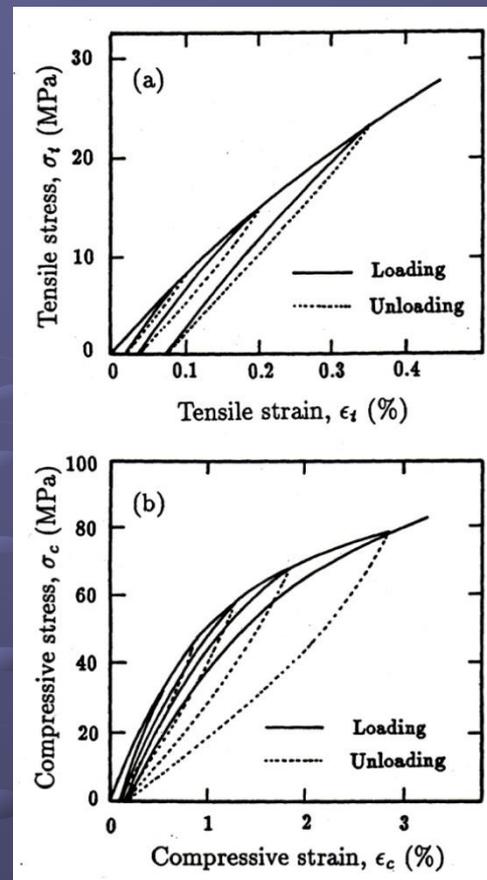
等方性多結晶黒鉛

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

= 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

△G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

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

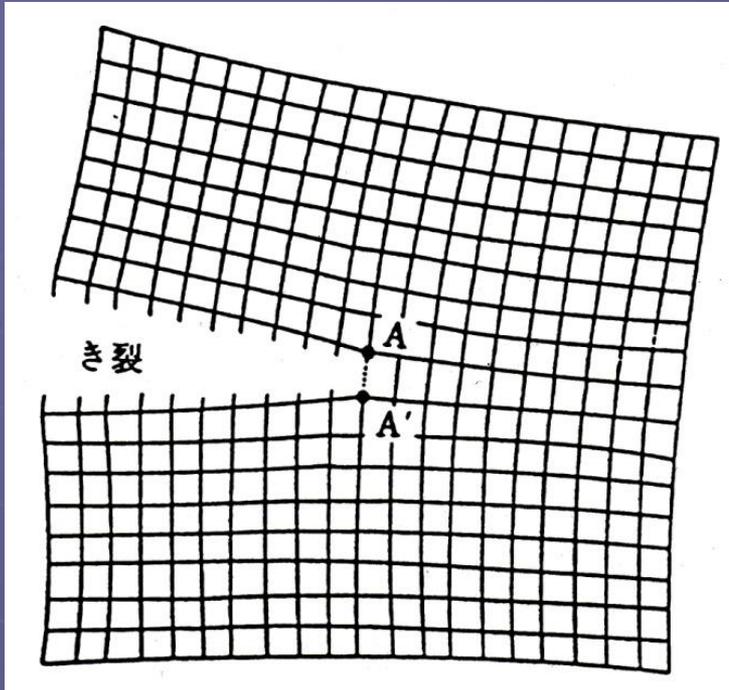
r_0 : 原子間距離

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

$$E \rightarrow \kappa_0 / r_0$$

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

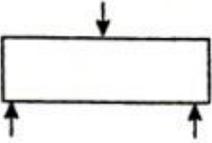
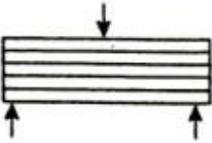
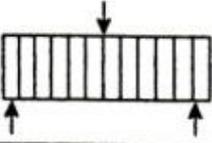
$$\sigma^* = (2\gamma E / \pi r_0)^{1/2}$$

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

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

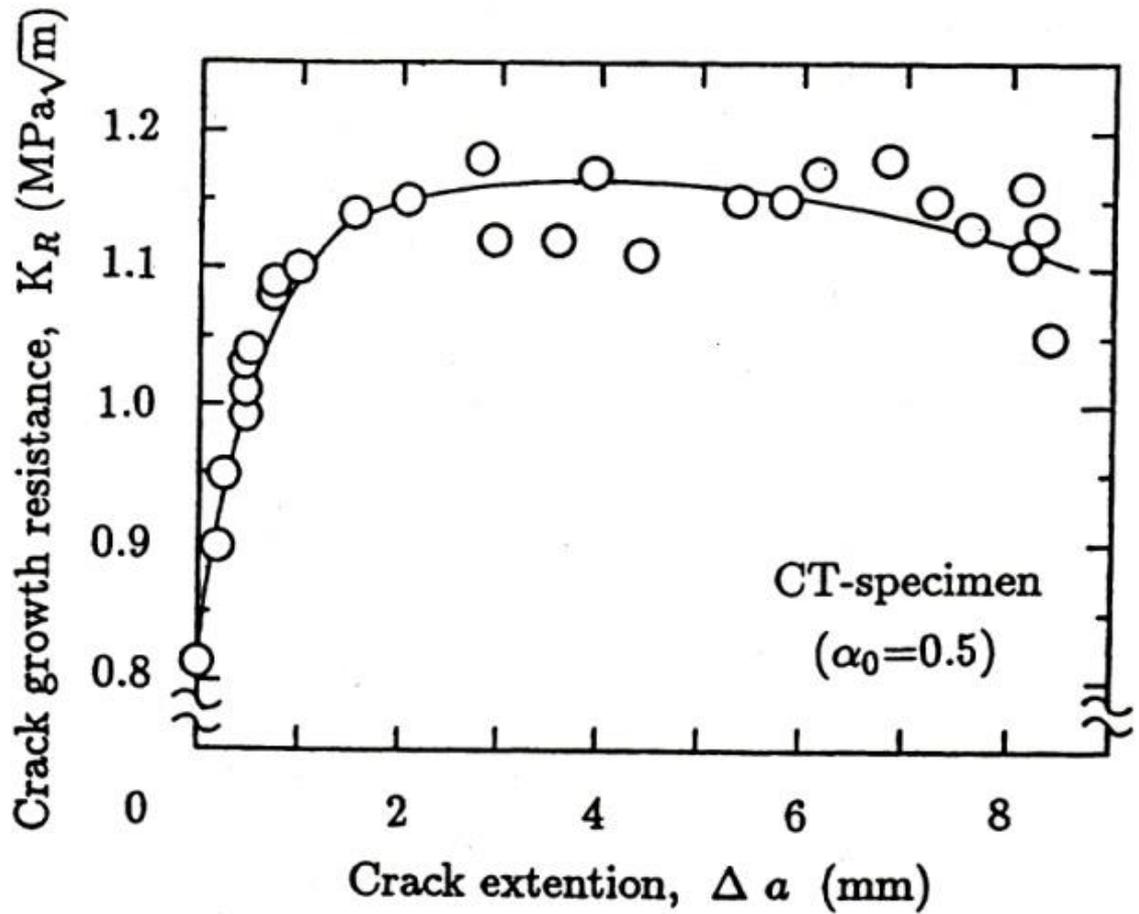
- a. き裂縁前方Process zone内の応力緩和を引き起こす相転移、双晶形成
応力誘起微細き裂など
- b. 進展き裂に沿ったき裂縁後方Wake領域に圧縮応力を生じさせる
相転移、微細き裂
- b. き裂後方の破面間接触領域での粒子等による破面架橋

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



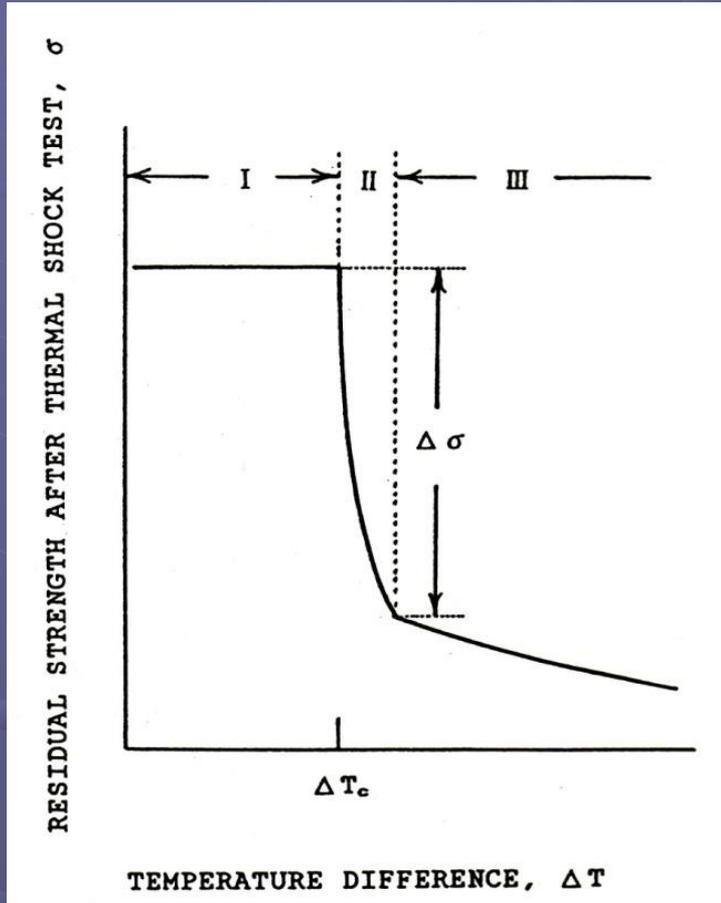
等方性黒鉛材料のR曲線

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Hasselmann線図

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



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

Hasselmann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。

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 ($S \cdot k/\alpha E$)

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