

# 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

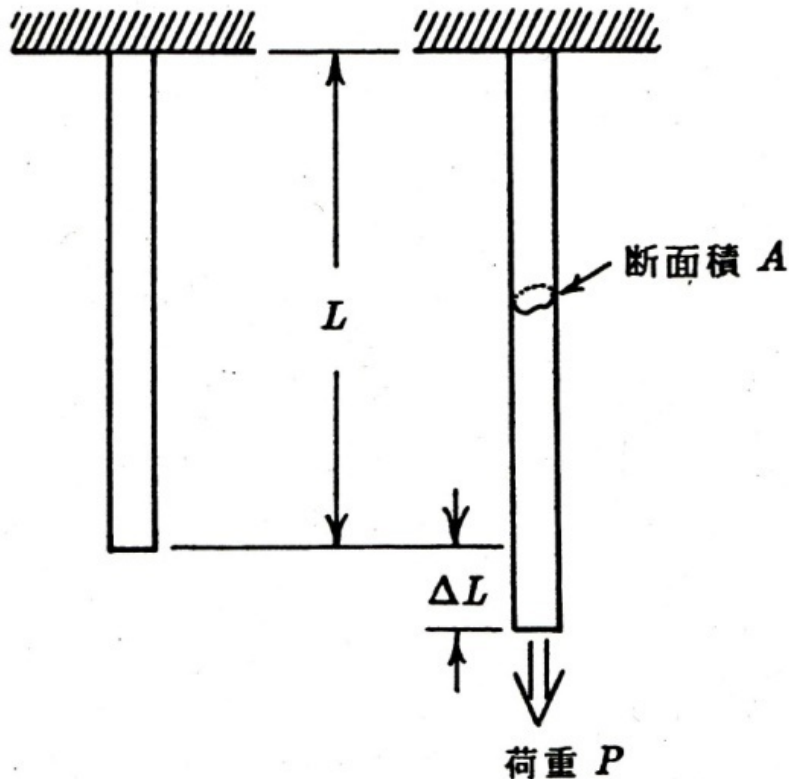
- 耐熱衝撃性は高い

- 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

# 応力とひずみ (Stress & Strain)



$$\sigma = P / A$$

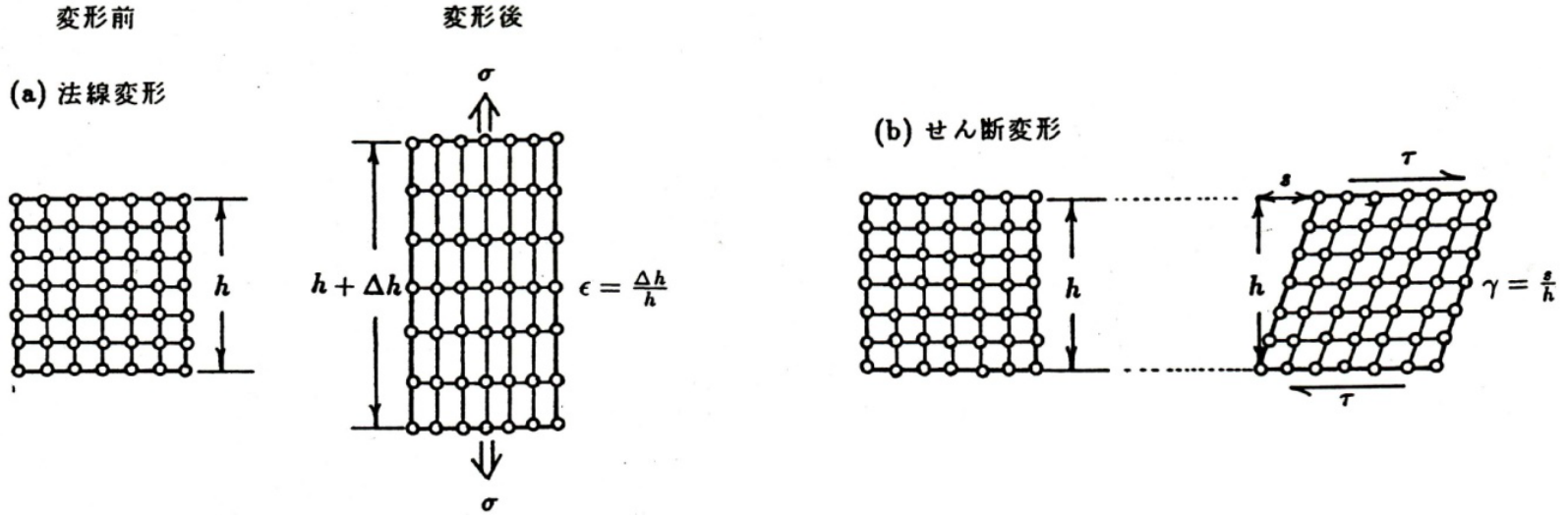
$P$  : Load (荷重)

$A$  : 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)

$$P = k \Delta L \quad k : \text{バネ定数}$$

$$\sigma = E \varepsilon$$

$$E = k L / A \quad E : \text{Elastic modulus (弾性変形のしにくさを表す材料固有の物性値)}$$

完全弾性体(せん断変形)

$$\tau = G \gamma \quad G : \text{shear modulus}$$

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

$$\nu : \text{Poisson's ratio} \quad \nu = \left| \varepsilon_y / \varepsilon_x \right| \left( = \left| \varepsilon_z / \varepsilon_x \right| \right)$$

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

$$E = 3G$$

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

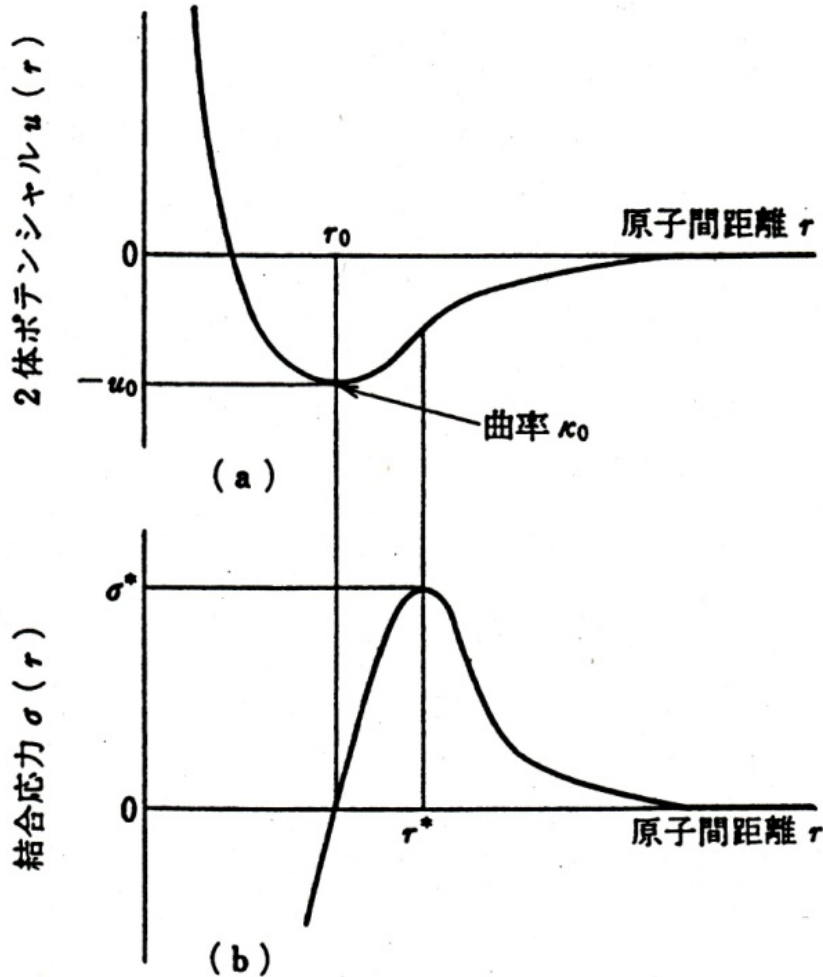
# 弾性変形の原子論

単純立方晶系結晶の結晶軸方向のヤング率: ポテンシャル曲線の谷の深さ $\mu_0$ , 谷底の鋭さ $\kappa_0$ , および原子の原子間距離 $r_0$ により与えられる

$$E = \kappa_0 / r_0$$

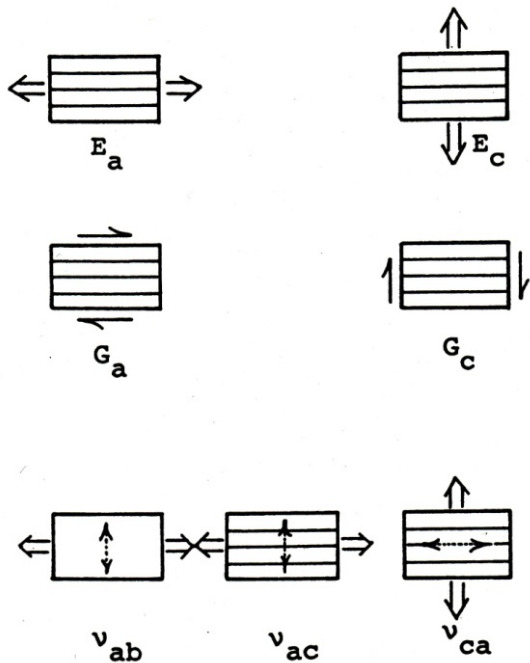
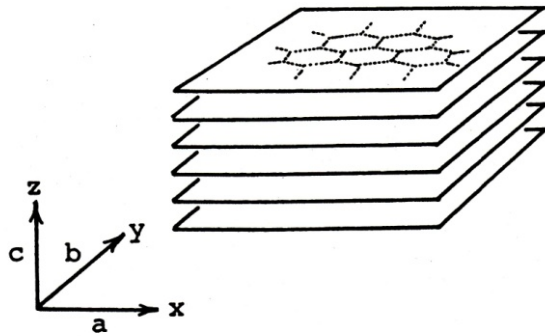
Diamond > MgO or ZnO  
(共有結合) (Ion結合)

$u_0$ : 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)
$\nu_{ab}$	0.16	(—)
$\nu_{ac}$	0.34	(—)
$\nu_{ca}$	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

# 多結晶の弾性率

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

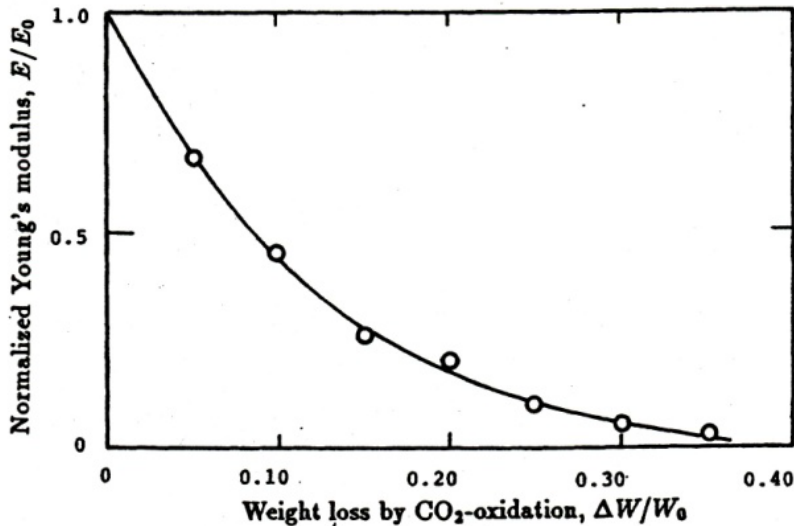
等方性多結晶黒鉛: Rule of mixture

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

$= 100\text{GPa} \rightarrow$  理論値

実際 : 8~12GPa

Pores , micro-cracks



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

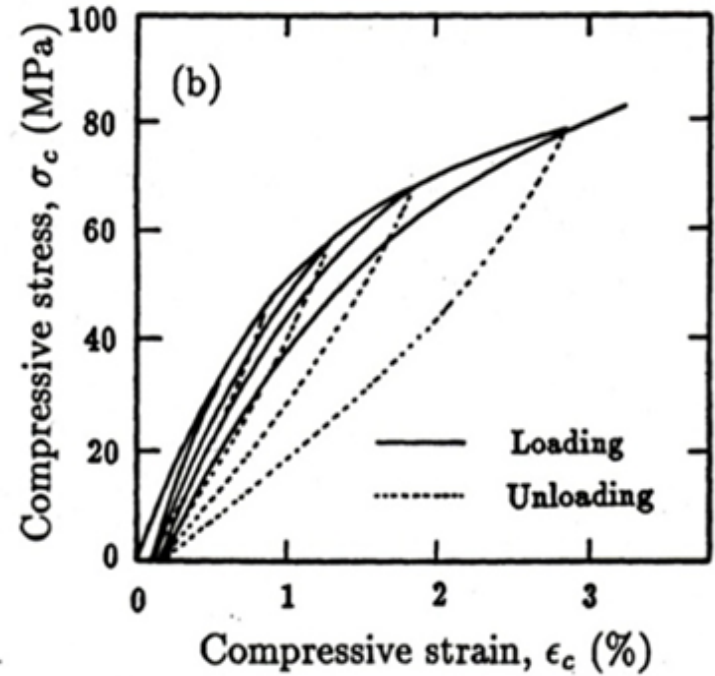
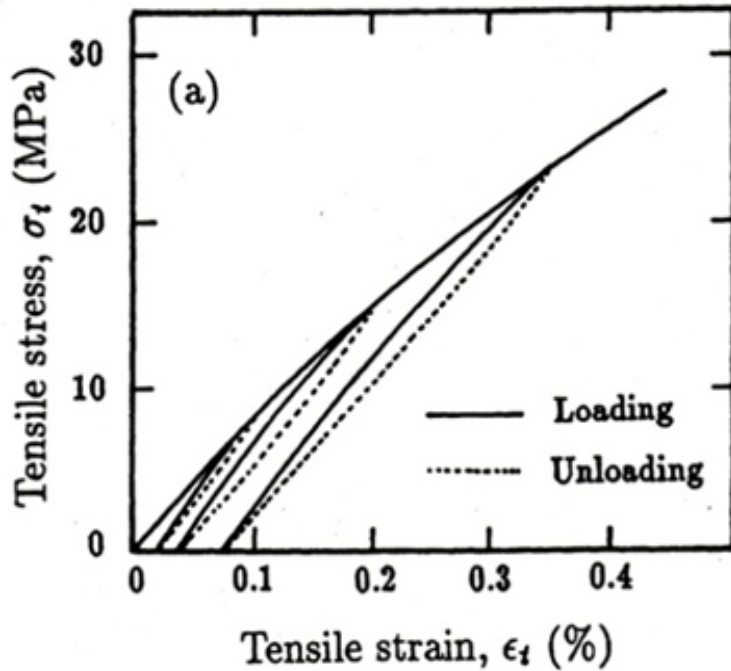
P : porosity (0.21~0.23 ; かさ密度  
1.75~1.80g/cm<sup>3</sup>)

b : Knudson の経験定数 (気孔の形状に強く  
依存)

9~10

均質酸化( $\text{CO}_2$ )による重量減少( $\Delta W$ )と  
ヤング率の関係

# 多結晶の非弾性変更



(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



# 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

$\Delta G$ 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(破壊源となる欠陥寸法を極限まで減少した時)

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

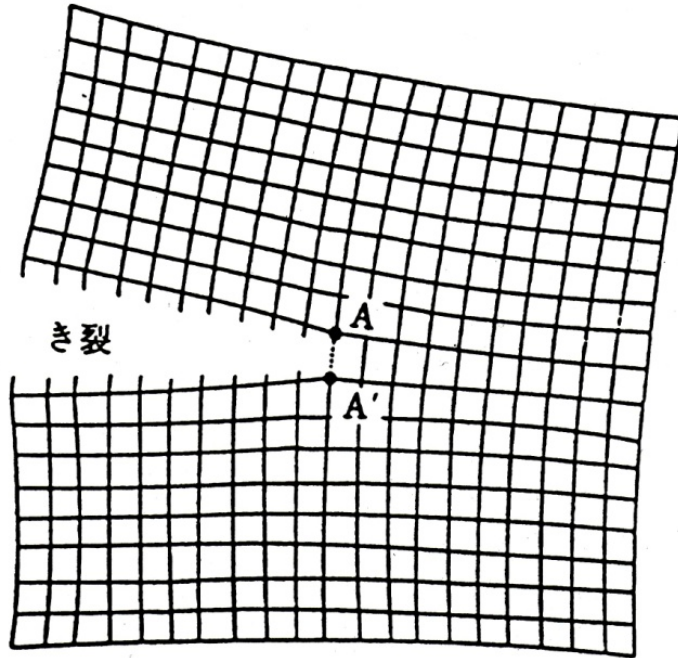
$r_0$ : 原子間距離

破壊靱性(Fracture toughness)  $K_c$ : 亀裂進行の抵抗値

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

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

# 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

$$\left. \begin{array}{l} E \rightarrow \kappa_0 / r_0 \\ \gamma \rightarrow u_0 / 2r_0^2 \end{array} \right\}$$

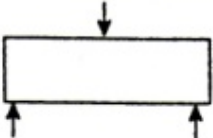
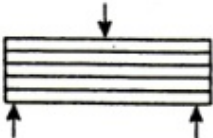
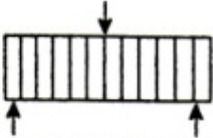
$$\sigma^* = (2\gamma E / \pi r_0)^{1/2}$$

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

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

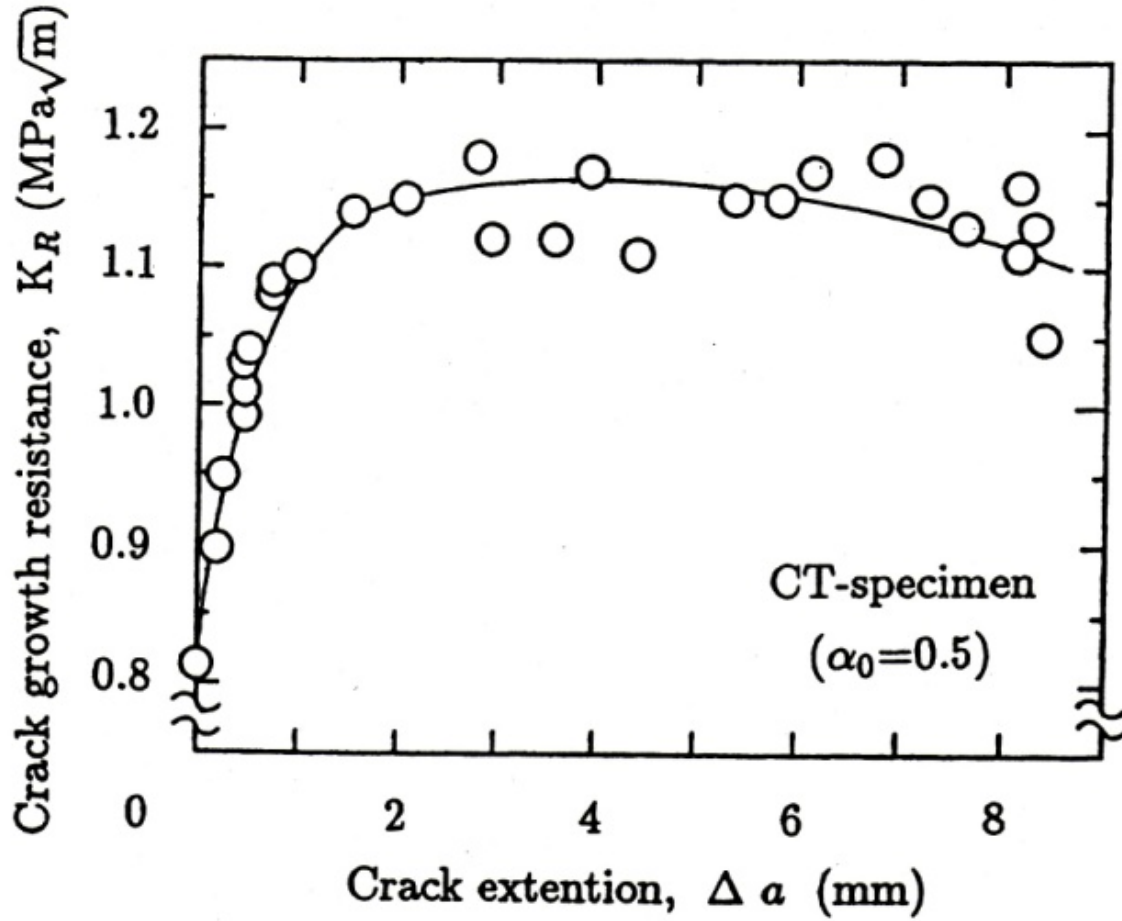
- a. き裂縁前方Process zone内の応力緩和を引き起こす相転移、双晶形成  
応力誘起微細き裂など
- b. 進展き裂に沿ったき裂縁後方Wake領域に圧縮応力を生じさせる  
相転移、微細き裂
- b. き裂後方の破面間接触領域での粒子等による破面架橋

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

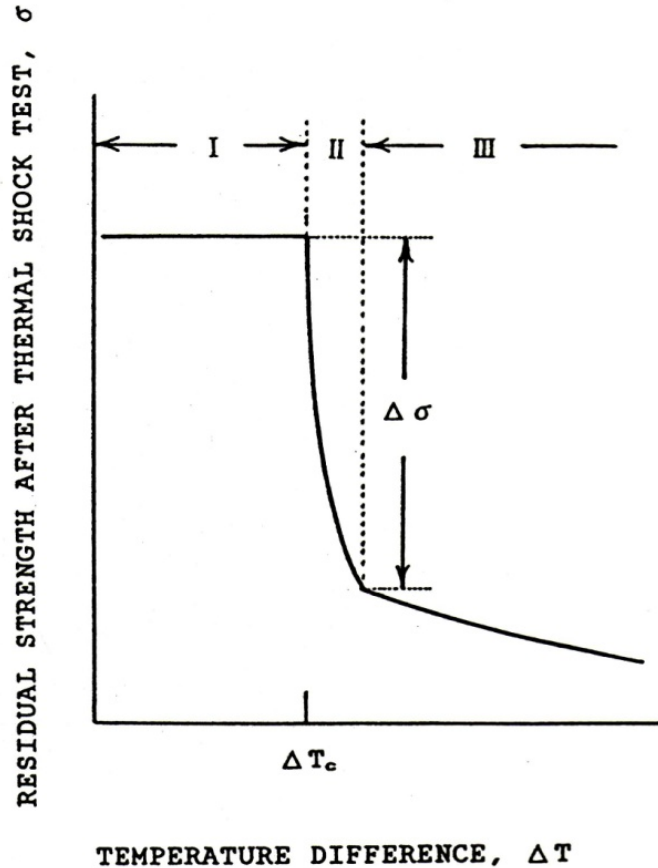
→上昇型 R-曲線挙動



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

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

$\Delta T$ と同等

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

熱ひずみ

$$R_2 = \gamma / [\sigma_c^2 / E] \quad \text{破壊エネ} / \text{熱ひずみエネ}$$

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。

R1: 熱衝撃破壊抵抗; R2: 損傷抵抗  
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 <sup>3</sup> )	<i>k</i> (W/m · deg)	$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> /deg)	<i>E</i> (GPa)	<i>S<sub>t</sub></i> (MPa)	<i>K<sub>IC</sub></i> (MPa · √m)	$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )	<i>R<sub>1</sub>'</i> (kW/m)	<i>R<sub>2</sub></i> (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     $\alpha$  : thermal expansion coefficient

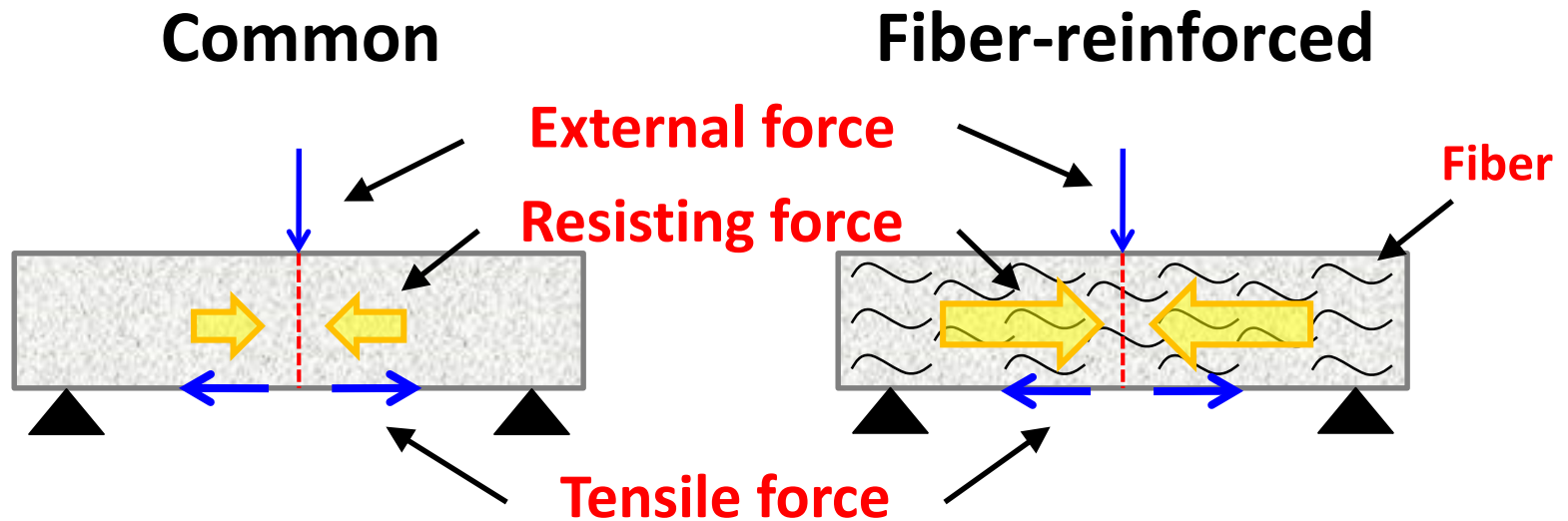
*E* : Young's modulus    *S<sub>t</sub>* : tensile strength    *K<sub>IC</sub>* : fracture toughness

$\gamma$  : fracture energy    *R<sub>1</sub>'* : thermal shock fracture resistance (S *k*/α*E*)

*R<sub>2</sub>* : thermal shock damage resistance (  $\gamma E/S^2$  )

# Background

## Fiber reinforced refractories in three point bending

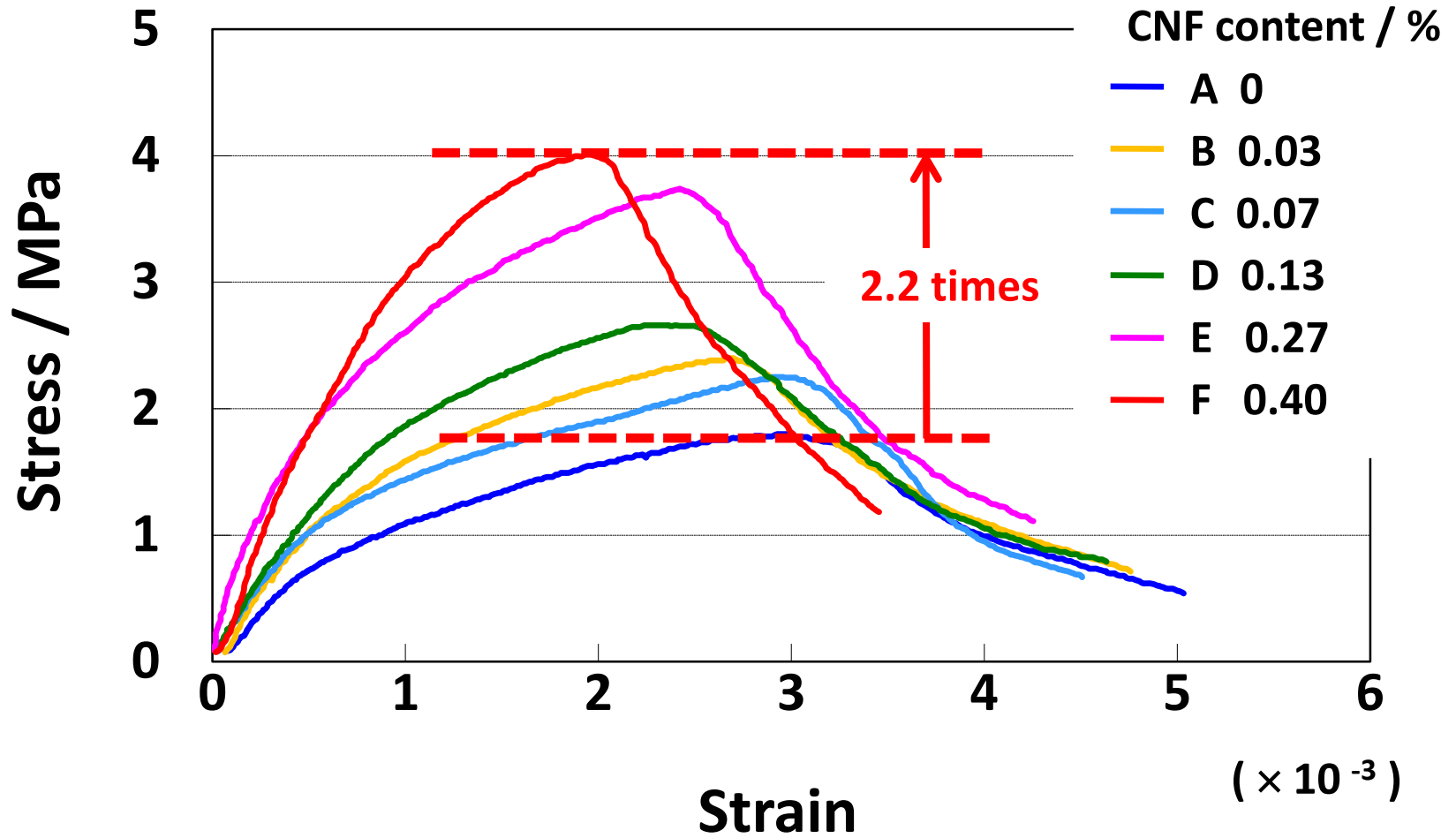


Difference in the “Resisting force” = Reinforcement effect

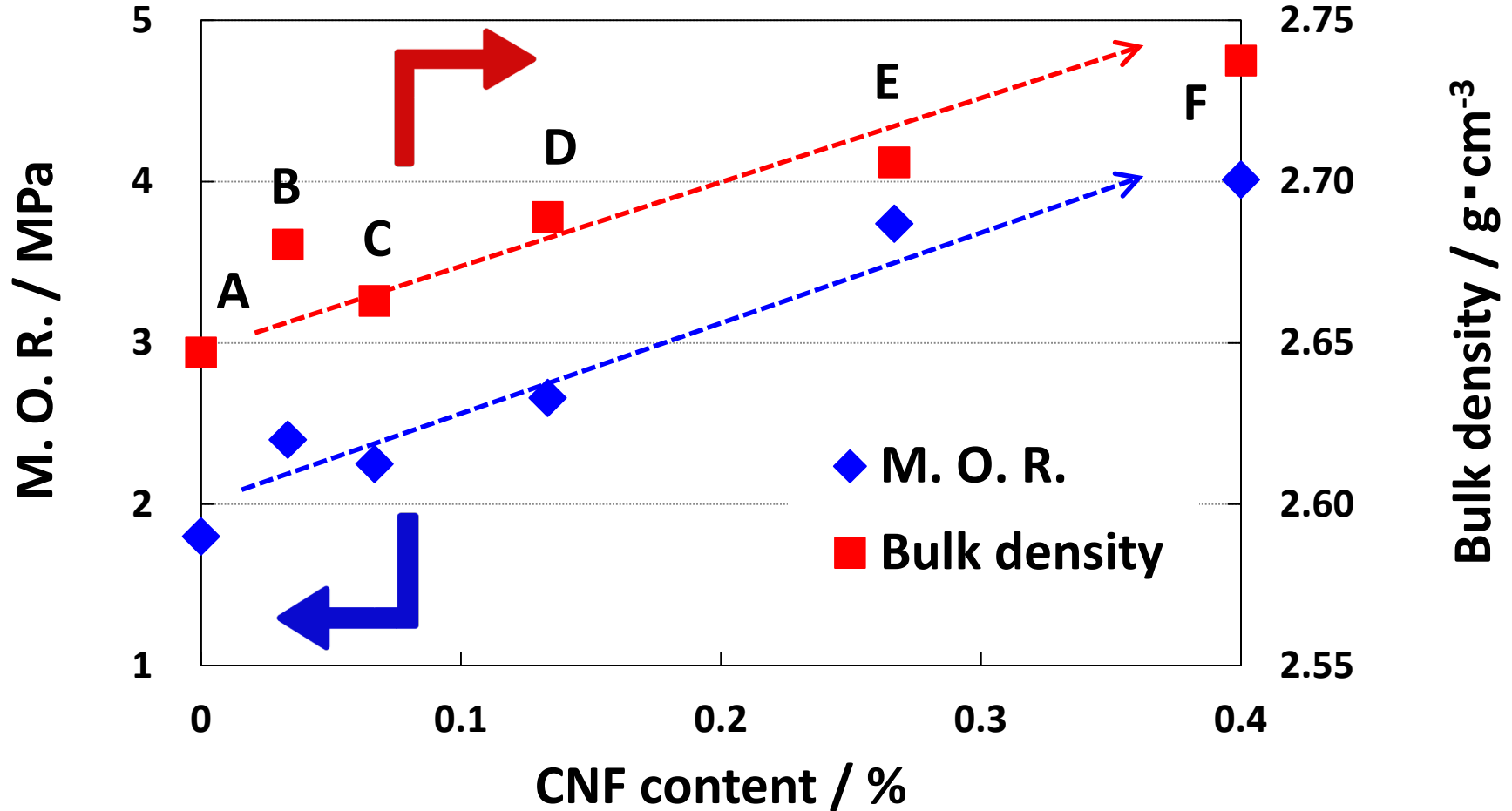
Applied fiber : Carbon nanofiber (CNF)



# Stress – strain curves

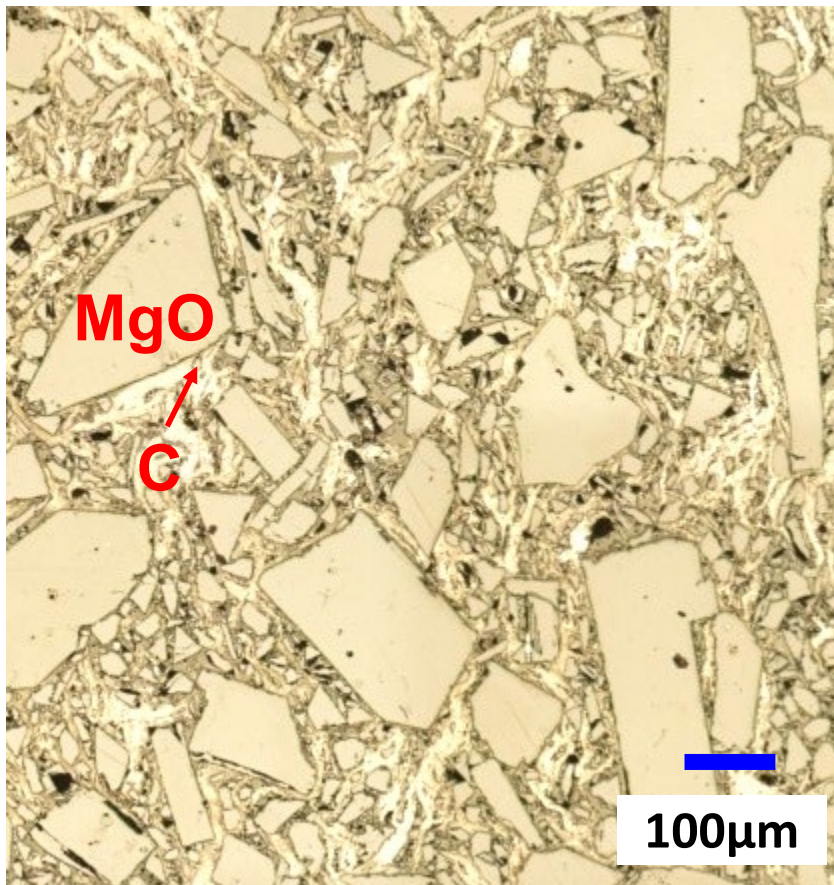


# Bending strength and density

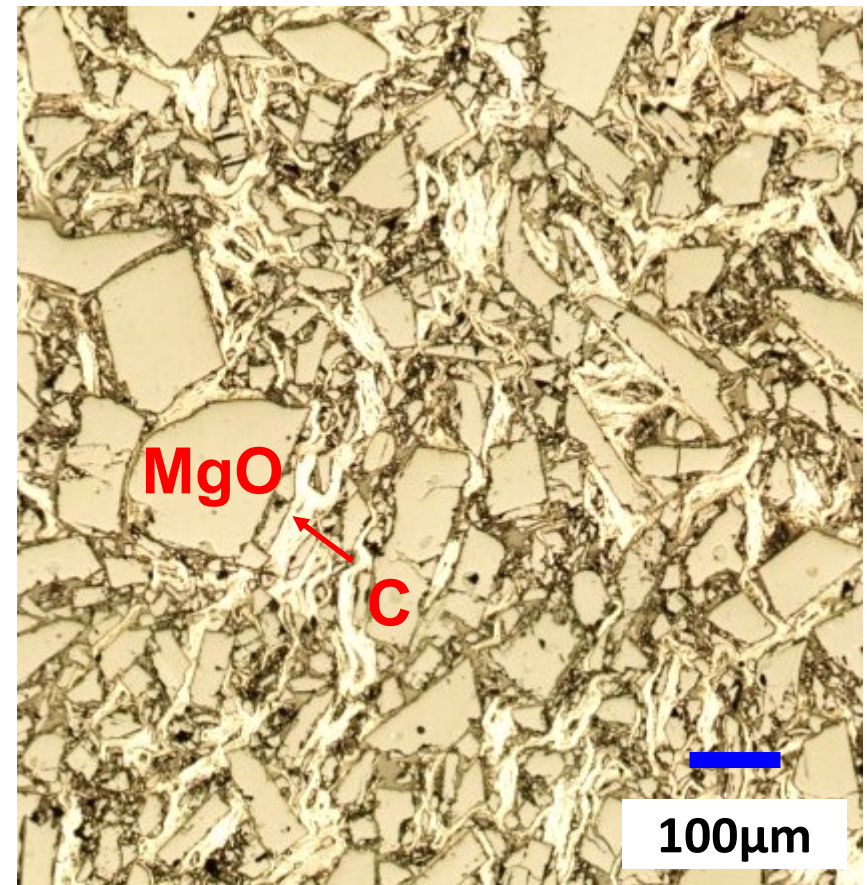


# Optical microscopy

Specimen A (CNF : 0%)



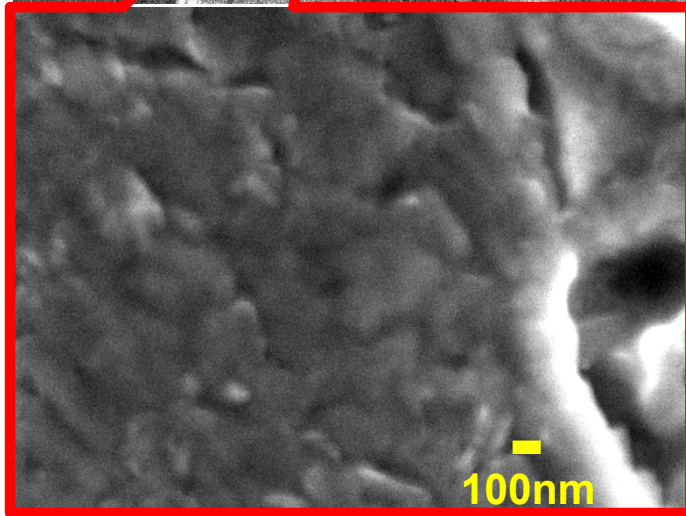
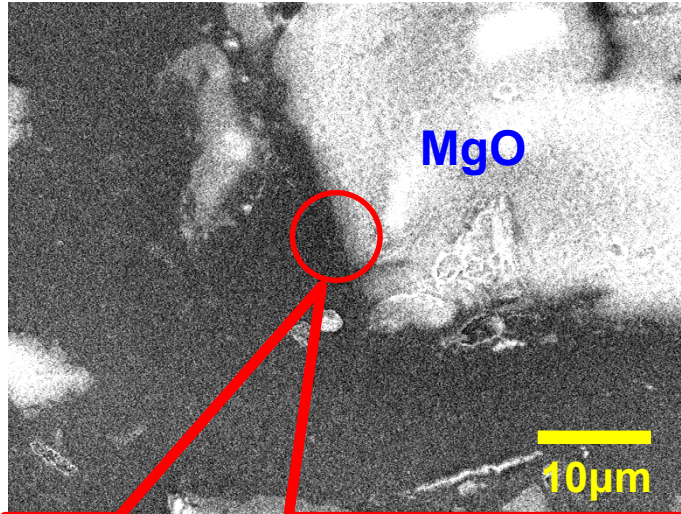
F (CNF : 0.40%)



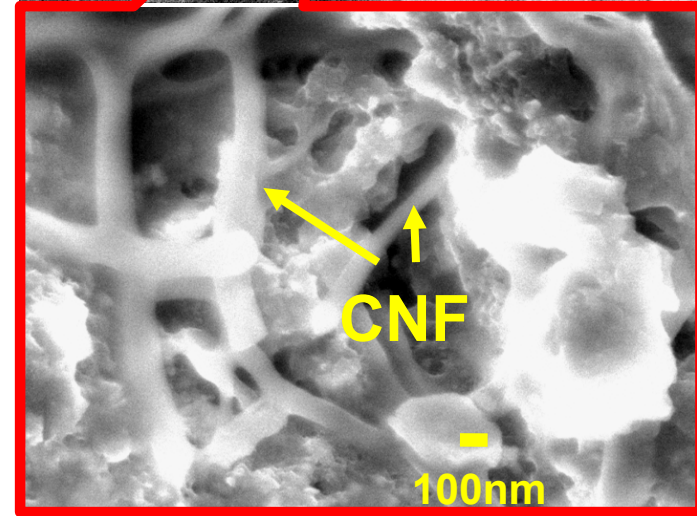
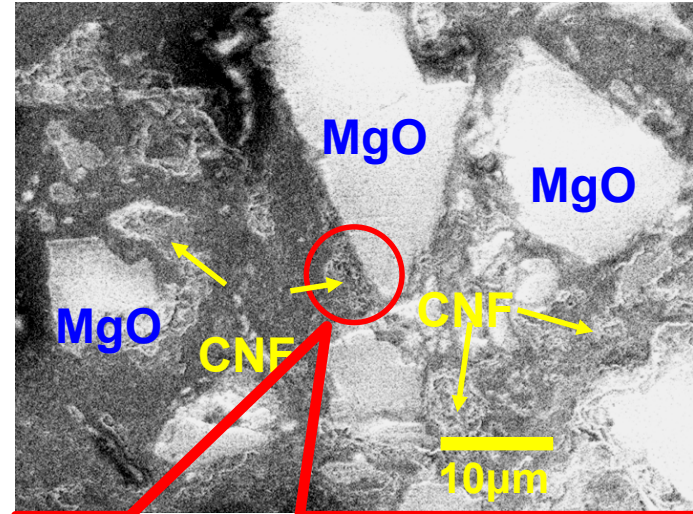


# Scanning electron microscopy

Specimen A (CNF : 0%)



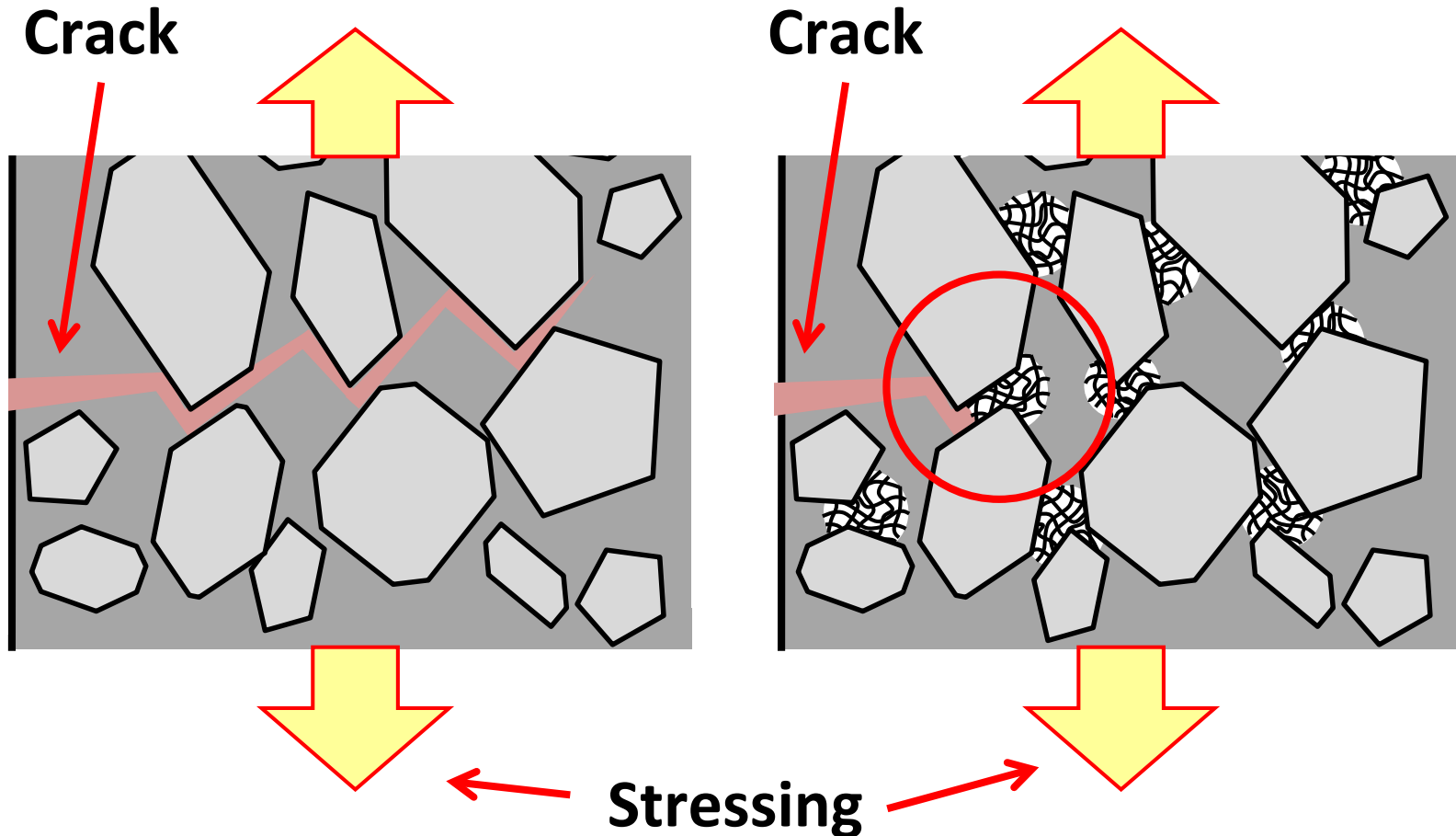
F (CNF : 0.40%)



# Mechanism of strengthening – I

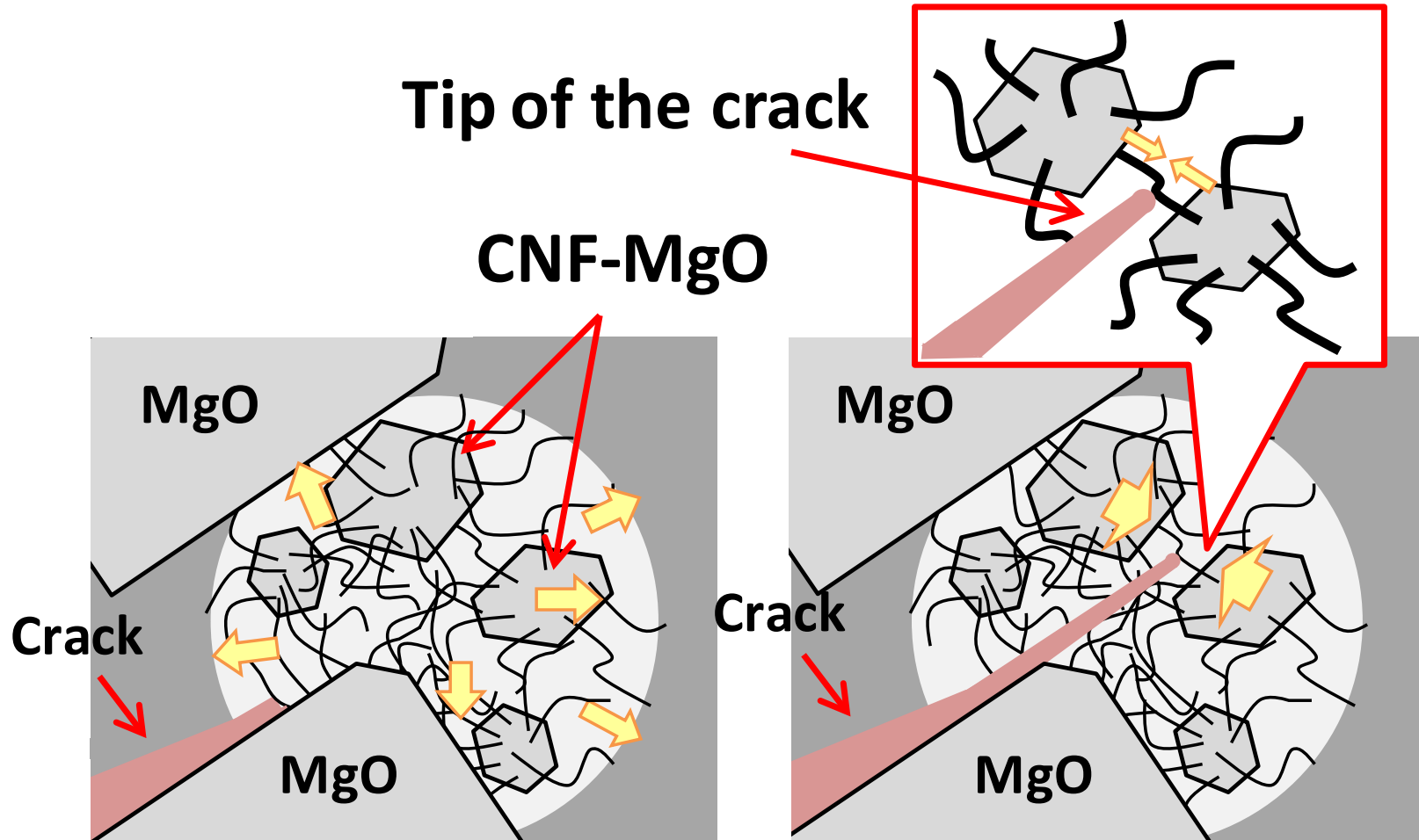
Specimen A (CNF : 0%)

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<sup>-1</sup>

# Stress – strain curve

