



炭素纖維の加熱処理にともなう  
引張特性とX線パラメータの変化

2000年1月

斎藤 保・馬場信一・衛藤基邦

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2000

編集兼発行 日本原子力研究所

## 炭素繊維の加熱処理にともなう引張特性とX線パラメータの変化

日本原子力研究所東海研究所エネルギーシステム研究部

斎藤 保・馬場 信一・衛藤 基邦

(1999年11月29日受理)

PAN系炭素繊維を最高2800°Cまでの温度で加熱処理したのち、単繊維の引張試験により破断強度とヤング率を測定し、X線回折で得た結晶構造パラメータとの関係を検討した。格子定数や網面間隔の変化はわずかで2800°Cで処理した後も乱層構造に近い値であった。しかし平均配向角は熱処理温度の増加にともなって減少し、結晶子径の増加も認められた。

ヤング率は平均配向角の減少とともに増加し、両者の関係がヤング率に「定応力モデル」と「歪モデル」の中間モデルを仮定した計算結果と一致することを示した。引張強度は熱処理温度が2000°C以上になると低下した。「Reynolds-Sharp理論」に従い引張破断の原因となる剪断破壊の始まる結晶子の配向角 $\phi_c$ を計算した結果、未処理試料では $\phi_c$ と平均配向角との差は認められなかった。しかし両者の差は熱処理温度の増加とともに大きくなり、2800°Cで処理した試料の $\phi_c$ は平均配向角の2倍以上であった。またこの大きな配向角をもつ剪断破壊の起こりやすい結晶子の存在をX線回折実験の結果で確認した。

Changes in Tensile Property and X-Ray Parameter for Carbon Fiber  
after High Temperature Heat-Treatment

Tamotsu SAITO, Shin-ichi BABA and Motokuni ETO

Department of Nuclear Energy System  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 29, 1999)

Effect of heat-treatments up to 2800°C was studied for PAN-based carbon fiber on changes in tensile property and crystallite structure which were obtained respectively from single fiber tensile tests and X-ray diffraction methods. Mean misorientation angle of crystallite decreased with the increase of heat-treatment temperature, and crystallite growth was also observed. But changes in layer spacing and lattice constant,  $a_0$ , were very small and these parameters still remained in nearly the same values for turbostratic structure even after heat treatment at 2800°C.

Young's modulus increased with the decrease of mean misorientation angle and it was well consistent with the calculation based on the intermediate model between constant stress and constant strain models. Tensile strength began to decrease after heat-treatments above 2000°C. Misorientation angle,  $\phi_c$ , of the crystallite responsible to initiation and propagation of shear failure was calculated from the formula based on the tensile failure theory of Reynolds and Sharp. For as received sample  $\phi_c$  was nearly equal to mean misorientation angle,  $\phi_m$ , but discrepancies between them expanded with the increase of heat-treatment temperature and  $\phi_c$  became at least two times larger than  $\phi_m$  after heat-treatment at 2800°C. Presence of these crystallites which had large  $\phi_c$  value was confirmed by the X-ray diffraction results.

Keywords : Carbon Fiber, Heat Treatment, Tensile Test, Fracture Strength, Young's Modulus, X-Ray Diffraction, Crystallite Orientation, Crystallite Growth

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実験方法 .....	2
2.1 試料と熱処理 .....	2
2.2 X線回折 .....	2
2.3 引張試験 .....	3
3. 実験結果 .....	3
3.1 X線回折 .....	3
3.1.1 配向関数 .....	3
3.1.2 X線パラメータ .....	3
3.2 引張強度とヤング率 .....	4
4. 解析と考察 .....	4
4.1 配向角と結晶子径 .....	4
4.2 Reynolds-Sharp 解析 .....	5
4.2.1 ヤング率と平均配向角 .....	5
4.2.2 引張強度と配向角 $\phi_c$ .....	5
5. 結論 .....	6
参考文献 .....	7
付録 .....	18

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental Procedure .....	2
2.1 Material and Heat Treatments .....	2
2.2 X-Ray Diffraction .....	2
2.3 Tensile Tests .....	3
3. Experimental Results .....	3
3.1 X-Ray Diffraction .....	3
3.1.1 Preferred Orientation Function .....	3
3.1.2 X-Ray Parameters .....	3
3.2 Tensile Strength and Young's Modulus .....	4
4. Analysis and Discussion .....	4
4.1 Misorientation Angle and Crystallite Size .....	4
4.2 Reynolds-Sharp Analysis .....	5
4.2.1 Young's Modulus and Mean Misorientation Angle .....	5
4.2.2 Tensile Strength and Misorientation Angle, $\phi_c$ .....	5
5. Conclusions .....	6
References .....	7
Appendices .....	18

## 1. はじめに

炭素繊維は、炭素六角網面の積層がリボン状に集合した構造を持ち、これらの積層リボンは繊維軸方向に選択的に配向<sup>1)</sup>している。配向性の程度は原料の種類や製造条件によって異なり、高い配向性をもつ繊維ほど繊維軸方向の特性が高強度・高熱伝導率・低熱膨張率といった黒鉛結晶子の  $a$  軸方向の特性に近づく。さらに炭素繊維の軽量という利点も大きく、航空・宇宙機器用を始めとする重要なコンポジット用素材として広く使われている。炭素繊維の原子力分野への応用例は現時点では少ないが、高性能制御棒材料に炭素繊維強化炭素材料(CFRC : carbon fiber reinforced carbon)を使用する提案<sup>2)</sup>もあり、次世代の原子力用材料としても有望な素材の一つと考える。

CFRC の性質はそれを構成する炭素繊維の配列方法や繊維を埋め込むマトリックスにも影響されるが、その基盤となるものは繊維そのものの特性である。CFRC 用素材に使われる繊維は引張強度と弾性率を重視した高性能グレードであり、工業的規模で生産されているものには、その原料により PAN 系あるいはピッチ系に分類されるものベンゼンやメタンを原料とし気相成長させたものなどがある。このなかで PAN 系繊維は主原料をポリアクリロニトリルとするもので、他の高性能グレードに比べ引張強度が高く現時点ではもっとも広くもちいられている。

炭素繊維の引張特性も冒頭に述べた繊維の微細構造、特に結晶子の配向角<sup>1)</sup>と密接な関係を持つ。この配向角( $\phi$ )は積層構造をもつ結晶子の繊維軸方向に対する傾きを表す角度で、網面積層が繊維軸方向と完全に平行な場合、 $\phi=0^\circ$  となる。Reynolds と Sharp<sup>3)</sup>によるとヤング率は平均配向角の関数となるが、繊維の引張破断はこの平均角より大きな配向角をもつ結晶子の短軸方向の剪断破壊によって始まる (Fig.1)。

### (1) ヤング率と平均配向角 (ヤング率のモデル式)

$$1/E = s_{11} + \alpha \cdot s_{44} \cdot \sin^2\phi \cdot \cos^2\phi \quad [1]$$

[1]式で、E が繊維軸方向のヤング率であり、 $s_{11}$  および  $s_{44}$  は弾性コンプライアンス定数である。また  $\alpha$  は  $0 \sim 1$  の範囲にあるパラメータで、定応力モデル(constant stress model)では 1、定歪モデル(constant strain model)では 0 となる。Reynolds らは[1]式で  $\alpha=1$  と仮定し、ヤング率の実測値から配向角  $\phi$  を求め、その結果が X 線回折による配向関数<sup>1)</sup>の半価幅  $\phi_m$  (HWHM : half width at half maximum)とほぼ一致するとした。しかし彼らの結果は厳密にみると、 $\phi_m > \phi$  であり、その理由を「X 線回折で得た半価幅には結晶子径等の影響が含まれ、 $\phi_m$  は  $\phi$  より約  $3^\circ$  大きくなる」としている。

### (2) 剪断歪と配向角 (Reynolds-Sharp 剪断破壊理論)

$$\varepsilon_s = (\varepsilon E / c_{44}) \sin\phi_c \cdot \cos\phi_c \quad [2]$$

[2]式で  $\varepsilon_s$  は配向角  $\phi_c$  をもつ結晶子(炭素網面積層)の剪断歪であり、 $\varepsilon$  は繊維軸方向の引張歪、 $c_{44}$

は弾性スティフネス定数である。Reynolds らは網面積層の剪断歪が黒鉛結晶子の理論的な推定値(約 20%)に近いことを実験結果から示し、[2]式で  $\epsilon_s=0.2$  としヤング率の実測値から繊維の破断歪を求め「intrinsic strain」とした。なお、その計算で彼らは破断の始まる結晶子の配向角を平均配向角の 2 倍と仮定している。

Bennett ら<sup>4)</sup>は電子顕微鏡による破断面の観察から、以上の「Reynolds-Sharp 理論」を支持する結果を報告している。彼らは PAN 系繊維(Type I)について破断面の組織観察をおこない、引張破断の原因を繊維内の欠陥そのものより、欠陥周辺部の大きな配向角もつ結晶子の剪断破壊によるとしている。

本研究の目的は炭素繊維の加熱処理にともなう引張特性の変化を解析し、より高性能な繊維を開発するための基礎データを得ることである。ここでは市販の PAN 系繊維を最高 2800°Cまでの所定の温度で加熱処理し、この熱処理にともなう引張特性の変化と微細構造との相関関係を検討した。引張特性の解析には上記の「ヤング率のモデル式」と「Reynolds-Sharp 理論」をもちい、X線回折で得た配向関数や結晶構造パラメータの測定結果をもとにこれらのモデルを再評価した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料と熱処理

試料は PAN 系炭素繊維 T300-3K(東レ製)である。製造履歴の詳細は公表されていないが、最終焼成温度を 1500°C程度と推測し、市販品をヘリウムガス雰囲気中 2000, 2300, 2500, 2800°C の各温度でそれぞれ 1 時間加熱処理し供試材とした。

### 2. 2 X線回折

X線回折実験には回転対陰極型回折装置(理学電機製 RU100-PL 及び RINT1500)を使用し、配向関数およびX線パラメータを測定した。配向関数  $I(\phi)$  は、素材中の結晶子の選択的配向性を表す Bacon<sup>1)</sup>の定義した関数で、RU100-PL 装置に繊維試料台を取り付け、繊維軸方向に対する  $002$  面の法線密度の分布を測定する方法で求めた。

X線パラメータは粉末法により RINT1500 装置で測定した。X線の単色化には Ni フィルターを使用し、標準 Si で補正した  $002, 100, 004, 110$  回折線から  $CuK_{\alpha 1}$  と  $K_{\alpha 2}$  を分離したのち、網面間隔( $d_{002}, d_{004} = c_{0(004)} / 2$ )、a 軸方向の格子定数( $a_{0(100)}, a_{0(110)}$ )、見かけの結晶子径( $L_{a(100)}, L_{c(002)}$ 等)および c 軸方向の結晶格子歪( $\delta_c$ )を求めた。

見かけの結晶子径は回折線の半価幅  $\beta$  から  $L = (K \cdot \lambda) / \beta \cos\theta$  として計算した。 $\theta$  は回折角、 $\lambda$  はX線の波長であり、Scherrer 定数 K は  $001$  回折線で 1、 $hk0$  回折線では 1.84 とした。格子歪は  $\delta_c = (\Delta c_0 / 2) / (c_0 / 2)$  と定義し、歪の分布に正規分布を仮定した[3]式<sup>5,6)</sup>により  $002$  および  $004$  回折線の半価幅から求めた。なお、[3]式の  $L_c$  は半価幅から歪の影響を除いた結晶子径である。

$$\beta \cos\theta / \lambda = K/L_c + 8\pi(c_0/2)\delta_c^2(\sin\theta / \lambda)^2 \quad [3]$$

## 2. 3 引張試験

繊維の引張試験は「炭素繊維試験方法：JIS R 7601 (1986)」に規定される単繊維の引張試験法に従っておこない、引張破断強度とヤング率を求めた。試験装置には、負荷荷重を電子天秤で検出する超小型引張試験機(米倉製作所製：Fig.2)をもちい、ゲージ長さを 25mm、引張速度を毎分 0.5mm とした。

試料の伸びは、クロスヘッド変位を測定し「荷重・変位プロット」で負荷の検出が始まる直前の点を変位 0 に補正して求めた。電子天秤およびクロスヘッド変位検出器の分解能は、それぞれ 0.01g および 0.01mm である。なお繊維の平均直径は約 7 $\mu\text{m}$  で、測定には倍率 200 倍の測微顕微鏡を使用した。

## 3. 実験結果

### 3. 1 X線回折

#### 3. 1. 1 配向関数

熱処理による配向関数の変化を Fig.3 に示した。 $I(\phi)$  値は  $002$  回折線の強度分布から求めたもので、横軸  $\phi$  は繊維軸に対する結晶子(炭素網面積層)の配向角であり  $\phi=0^\circ$  が繊維軸方向に相当する。なお  $002$  回折線強度  $I_{002}$  は、繊維軸と直交する方向で最大となり繊維軸方向で最小になるため、図の配向関数は X 線回折で得た「 $I_{002} \cdot \phi$  プロット」を横軸方向に  $90^\circ$  ずらせた結果である。また  $I_{002}$  強度の測定は  $\phi=0 \sim 360^\circ$  の範囲でおこない、バックグラウンド強度(80cps)を補正し、得られた 4 組の「 $I_{002} \cdot \phi$  プロット」を平均した。

配向関数を定量的に比較するため、 $I(\phi)$  の最大値を 1 とした相対強度を  $\cos^m \phi$  で近似<sup>1)</sup>した。Fig.4(a) はその近似方法で、 $m$  値は実測曲線の半価幅  $Z$  をもとに  $1/2 = \cos^m Z$  として求めた。図は未処理繊維の近似結果であるが、少なくとも  $I(\phi) > 0.3$  の領域では実測値とよく一致しており、この傾向は 2800°C で処理した結果も同様であった。Fig.4(b) は配向関数の熱処理による変化を比較したもので、処理温度の増加とともに繊維軸に対する炭素網面の選択的配向性が増し、半価幅の減少による  $m$  値の増加が認められる。

#### 3. 1. 2 X 線パラメータ

熱処理後に乳鉢で粉碎した試料について、以下の X 線パラメータを測定した。Fig.5(a) は  $100$  回折線から得た結晶子の  $a$  軸方向の測定結果で、格子定数  $a_0$  と見かけの結晶子径  $L_a$  の増加が認められた。しかし、高次の  $110$  回折線は未発達で 2800°C で熱処理した試料を除いては明確に検出できなかつた。

結晶子の  $c$  軸方向のパラメータにも変化が認められ、処理温度の増加とともに見かけの結晶子径  $L_c$  が増加し網面間隔は減少した (Fig.5(b))。なお熱処理後の試料では  $002$  回折線のほかに  $004$  回折線も検出されており、これらの回折線から得た変化の傾向は一致した。Fig.6 は T300-3K 繊維の黒鉛化の進行状態を表すもので、網面間隔  $d_{002}$  の減少を格子定数  $a_0$  の増加と対比して示した。変化の絶対量は両パラメータとも少なく、2800°C で熱処理した後も  $d_{002}$  は乱層構造炭素の面間隔(0.344nm)に近く、 $a_0$  も黒鉛結晶の理論値(0.24612nm)との差が大きい。

このほか  $c$  軸方向については格子歪  $\delta_c$  を [3] 式に従って  $002$  と  $004$  の 2 本の回折線から求めた。Fig.7 は格子歪  $\delta_c$  と熱処理温度の関係を示したもので、 $\delta_c$  の減少は  $2800^\circ\text{C}$  より低い熱処理温度では認められず、 $2000\sim2500^\circ\text{C}$  の範囲の  $\delta_c$  は一定(4%程度)であった。また同図の  $L_c$  は回折線の半価幅から歪の成分を除いた結晶子径であり、変化の傾向は  $002$  回折線のみから得た破線の結果と一致した。

卷末付録に、黒鉛化の検討に使った各 X 線回折パラメータの数値データをまとめた (Table A1)。

### 3. 2 引張強度とヤング率

T300-3K 繊維の加熱処理にともなう引張破断強度と引張歪(破断歪)の変化を Fig.8 に、ヤング率の変化を Fig.9 に示した。これらは熱処理後に室温でおこなった引張試験から得た結果で、データ数は各熱処理温度に対しそれぞれ 30 個以上であり、その平均値と標準偏差を示した。なお試験は各試料についてそれぞれ 40 回以上おこなったが、測定時に試料ホルダーからの繊維の離脱や破損等の見られたものがあり、これらの結果を除いた。

引張強度は処理温度  $2000^\circ\text{C}$  付近にピークをもち、その後は熱処理温度の増加にともなって減少した。一方、引張歪は全測定領域で温度の上昇とともに減少したが、その変化率は  $2300^\circ\text{C}$  以上では少なかった (Fig.8)。ヤング率は「引張強度・歪プロット」の勾配から求めた結果で、少なくとも熱処理温度が  $2500^\circ\text{C}$  までは温度とともに増加した (Fig.9)。

卷末付録に以上の引張試験で得た数値データとその分散を示した: Table A2 は各引張特性の平均値と標準偏差および測定数であり、Fig.A1～Fig.A3 のヒストグラムは各測定値を熱処理温度で分類した結果である。

## 4. 解析と考察

### 4. 1 配向角と結晶子径

加熱処理により繊維軸方向に対する結晶子の配列化が進んだ。配向関数を相対強度で比較した Fig.4(b)の結果では、熱処理温度の増加にともない配向角の大きな結晶子の比率が減り、平均配向角が減少した。一方 Fig.3(a)は  $I(\phi)$  強度の実測値を直接比較した結果で、配向角の大きい  $\phi > 15^\circ$  の領域では  $2800^\circ\text{C}$  で処理した試料と未処理試料との強度差が少ない。この原因は、熱処理後の試料では配向角の大きな結晶子の数は減少するが、個々の結晶子の黒鉛化が進み回折線強度が高くなったためと考える。

X 線パラメータの測定によると T300-3K 繊維の黒鉛化の進行はわずかであり、 $2800^\circ\text{C}$  の熱処理後も網面間隔( $d_{002}$ )は乱層構造に近いものであった (Fig.6)。しかし、見かけの結晶子径の増加や結晶格子歪の減少傾向が認められており (Fig.5、Fig.7)、炭素網面の大きさやその積層の厚みは処理温度とともに増加したものと考える。

以上は X 線回折実験による T300-3K 繊維の平均的な結晶成長を述べたものであるが、繊維内で局所的に結晶成長が進んでいる例も報告されている。たとえば Reynolds ら<sup>3)</sup> は Type I 繊維

(HTT: 約 2500°C)の組織写真を示し、成長した内部欠陥の周辺部に最大 30° の配向角を持つ結晶子が存在することを報告している。

#### 4. 2 Reynolds-Sharp 解析

##### 4. 2. 1 ヤング率と平均配向角

ヤング率を平均配向角の関数とした[1]式で、Reynolds ら<sup>3)</sup>は定応力モデルを仮定し、第一近似でパラメータ  $\alpha=1$  としヤング率の実測値から平均配向角を求めている。しかし、その方法で彼らの得た平均配向角はX線回折実験による  $\phi_m$  の 1/2 程度である (Table 1(b))。さらに今回の T300-3K 繊維についても  $\alpha=1$  とした場合同様の結果が得られており (Table 1(a))、これらの結果から  $\alpha$  は 1ではなく定応力モデルと定歪モデルの中間の値 ( $0 < \alpha < 1$ ) をもつと考える。

理論的な方法で  $\alpha$  値を決めるることは困難なため、[1]式で  $\alpha$  を変数としてヤング率と配向角の関係を求め、これらの計算曲線と実測値から得た関係とを比較することで  $\alpha$  の最適値(0.25)を得た。Fig.10 はその方法を示したもので、図中の実線または点線は  $\alpha$  値を 0~1 の範囲で変化させたヤング率の計算結果で、実測点には今回の T300-3K のほか Reynolds らによる PAN 繊維の結果も含めた。ヤング率を以上の中間モデル ( $\alpha=0.25$ ) で計算した結果、T300-3K では実測値との差の平均が 27GPa で、この値は実測値の標準偏差の平均 (29GPa) と同程度である (Table 1(a))。また [1]式によるヤング率の計算で、弾性定数<sup>3)</sup> は  $1/s_{11}=900\text{Gpa}$ 、 $1/s_{44}=4\text{Gpa}$  としたが、Kelly の値<sup>7)</sup> から計算してもその差は 10% 以下であり、最適な  $\alpha$  値も同様に 0.25 であった。

##### 4. 2. 2 引張強度と配向角 $\phi_c$

「Reynolds-Sharp 剪断破壊理論」によると、炭素繊維の引張破断は繊維軸と配向角  $\phi_c$  をもつ結晶子(炭素網面積層)の剪断破壊から始まる。繊維軸方向の引張応力を  $\sigma$  とした場合、繊維軸と角度  $\phi$  傾く結晶子の剪断応力は  $\sigma_s = \sigma \sin\phi \cdot \cos\phi$  となる。この  $\sigma_s$  は  $\phi=45^\circ$  で最大 ( $\sigma/2$ ) となるが、T300-3K 繊維では配向角 45° をもつ結晶子の割合は未処理試料でも 5% 以下であり、熱処理後の試料ではその存在がほとんど認められない (Fig3)。以下に T300-3K 繊維についてその破断の原因となる結晶子の配向角  $\phi_c$  を検討する。

Reynolds らは  $\phi_c$  を平均配向角の 2 倍程度と仮定しているが、ここでは [2] 式に従い破断歪とヤング率の実測値から  $\phi_c$  を直接求め、結果を X 線回折による平均配向角  $\phi_m$  と比較した。なお、この計算で弾性定数  $c_{44}=4.0\text{Gpa}$  とし、剪断歪は 20% と仮定した<sup>3)</sup>。熱処理にともなう 2 種類の配向角 ( $\phi_c$  と  $\phi_m$ ) の変化を Fig.11 に示す。ここで、 $\phi_{c1}$  は平均破断歪から、 $\phi_{c2}$  は実測した最大歪から得た値である。未処理試料では  $\phi_c$  と平均配向角との差はほとんど無いが、処理温度が 2000°C を越すとその差は大きくなり、2800°C で処理した試料の  $\phi_c$  は平均配向角 (11.1°) の 2~3 倍になった ( $\phi_{c2}=20.9^\circ$ 、 $\phi_{c1}=32.2^\circ$ )。また、これらの配向角をもつ結晶子の割合を配向関数  $I(\phi)$  から推定すると、最大歪から得た  $\phi_{c2}$  をもつ結晶子の存在率は  $I(20)=15.8\%$  でありバックグラウンドを差し引いた測定強度は 425cps であった。しかし平均歪から得た  $\phi_{c1}$  をもつ結晶子の比率は少なく  $I(32)=3\%$  であり測定強度も 80cps であった。

熱処理温度の増加とともに配向角  $\phi_c$  が大きくなるという以上の結果は「4. 1 節」に述べた結晶子の成長によるものである。加熱処理により配向角の大きな結晶子の数は減少するが結晶成長が進み、これらの結晶子が剪断応力により発生したクラックの伝搬に必要な大きさになるためと

考える。しかしX線回折で得た結晶子径は、以下のGriffithの式<sup>3)</sup>から得た臨界クラック長さ(C: critical flaw size)と比べると桁違いに小さい(Table 2)。このため、配向角 $\phi_c$ をもつ結晶子で発生したクラックが隣接する結晶子に伝搬するためには、Reynoldsらと同様に微細組織の連続性を仮定する必要がある。なおGriffithの式は  $\sigma^2 = (2E \cdot \gamma_a)/(\pi C)$  で表され、この式で表面エネルギー( $\gamma_a$ )を  $4.2 \text{J/m}^2$  とし、ヤング率(E)と引張破断応力( $\sigma$ )の実測値から Table 2 の臨界クラック長さ(C)を求めた。

## 5. 結論

炭素繊維の引張特性は製造時の熱処理温度と密接な関係をもつ。通常のPAN系繊維と同様T300-3Kは黒鉛化しにくい材料であり、2800°Cで熱処理した後も網面間隔や格子定数の値は乱層構造に近い。しかし加熱処理にともない、結晶子(炭素網面積層)の配向性が増したほか、網面積層の直径や厚みの増加が認められた。これらのX線回折で得た微細構造の変化をヤング率や引張強度に生じる変化の原因と考え、熱処理後の引張試験結果を既存のヤング率のモデル(定応力モデル)と「Reynolds-Sharp 剪断破壊理論」に従って解析し、以下の結論を得た。

### (1) ヤング率のモデル

繊維のヤング率は平均配向角 $\phi_m$ の関数になり加熱処理にともない増加するが、既存の「定応力モデル」により[1]式でパラメータ $\alpha=1$ とした計算結果は実測値の30%程度である。しかしヤング率を単純な定応力モデルではなく「定応力と定歪との中間モデル」で考え $\alpha=0.25$ した結果は既存のPAN系繊維も含め実測値とほぼ一致した。

### (2) 引張強度の低下

平均配向角 $\phi_m$ と異なり、「Reynolds-Sharp 理論」による剪断破壊の始まる結晶子の配向角 $\phi_c$ は熱処理により大きくなる。この配向角 $\phi_c$ は最終焼成温度が2000°C以下の場合は $\phi_m$ とほぼ等しいが、処理温度の増加とともに大きくなり2800°Cで処理した繊維の $\phi_c$ は平均配向角の2倍以上になった。加熱処理にともない結晶子の配向性が増し配向角の大きな結晶子の比率は減少するが、これらの剪断破壊の起こりやすい大きな配向角をもつ結晶子の成長も進む。X線回折で得た結晶子径はGriffithの式から得る臨界クラック長さに比べて小さい。このため剪断破壊で発生したクラックが伝搬するためには隣接する結晶子相互の連続性を仮定する必要はあるが、網面積層がクラックの伝搬に必要な大きさに成長し配向角 $\phi_c$ の増加の原因となったものと考える。

## 参考文献

- 1) G.E.Bacon, *J. App. Chem.* **6**, 477 (1956).
- 2) M.Eto et al., *JAERI-Research* 98-003 (1998).
- 3) W.N.Reynolds and J.V.Sharp, *Carbon* **12**, 103 (1974).
- 4) S.C.Bennett, D.J.Johnson and W.Johnson, *J. Mater. Sci.* **18**, 3337 (1983).
- 5) S.Ergun, *Phys. Rev.* **B1**, 3371 (1970).
- 6) E.Fitzer and S.Weisenburger, *Carbon* **12**, 657 (1974).
- 7) B.T.Kelly, *Physics of Graphite*, pp.62-147. Applied Science Publishers, London and New Jersey (1981).

**Table 1 Young's Modulus and Crystallite Mean Misorientation Angle**(a) *T300-3K*

HTT [°C]	E <sub>c</sub> [GPa]	E[GPa]		ϕ [deg] (α=1)	ϕ' [deg] (α=0.25)	ϕ <sub>m</sub> [deg]
		av.	std			
as received	164	182	19	7.68	16.0	17.2
2000	219	268	27	5.91	12.1	14.0
2300	256	289	25	5.59	11.4	12.5
2500	285	296	23	5.49	11.2	11.5
2800	300	273	49	5.83	11.9	11.1

average of |E<sub>c</sub> - E| : 27[GPa](b) from Reynolds and Sharp<sup>3)</sup> except for ϕ' value

Fiber	E [GPa]	ϕ [deg] (α=1)	ϕ' [deg] (α=0.25)	ϕ <sub>m</sub> [deg]	
				(cellulose)	(PAN)
Type II	250	6.1	12.7	10.5	15
Type I	360	4.7	9.5	8	10
*	570	2.9	5.9	6	6

\*: hot stretched

E<sub>c</sub> : calculated modulus from equation [1] with ϕ<sub>m</sub> value and α=0.25, E : observed Young's modulus. ϕ : calculated mean misorientation angle from the "constant stress model" <sup>3)</sup>with the observed modulus, ϕ': from the "intermediate model" between the constant stress and strain models, ϕ<sub>m</sub> : X-ray diffraction half-width.

**Table 2 Critical Flaw Size Determined by the "Griffith's Relationship"***T300-3K*

HTT [°C]	σ [GPa]	Flaw Size C [nm]	Crystallite Size [nm]	
			L <sub>c(002)</sub>	L <sub>a(100)</sub>
as received	2.61	71	1.6	3.9
2000	3.06	77	3.4	6.5
2300	2.15	167	3.8	6.7
2500	2.20	164	4.3	7.2
2800	1.80	225	4.9	7.6

C : critical flaw size determined by the Griffith's relationship<sup>3)</sup> as σ<sup>2</sup>=(2E · γ<sub>a</sub>)/(πC).σ and E : observed tensile stress and Young's modulus respectively, γ<sub>a</sub>=4.2[J/m<sup>2</sup>].

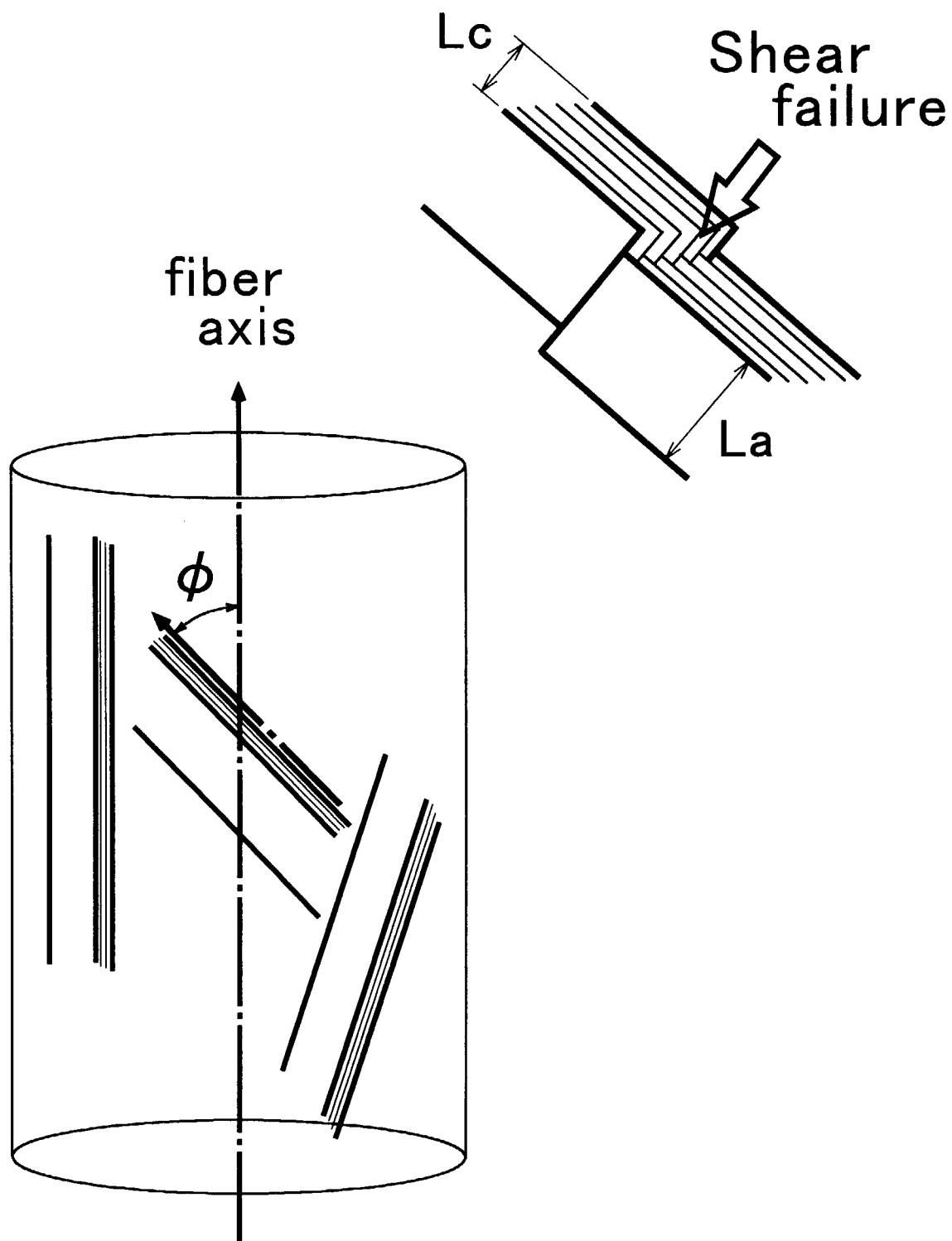


Fig.1 Tensile failure model of Reynolds and Sharp<sup>3)</sup>. Tensile stress parallel to fiber axis causes shear failure of misoriented basal planes.  $\phi$  : angle of misorientation.

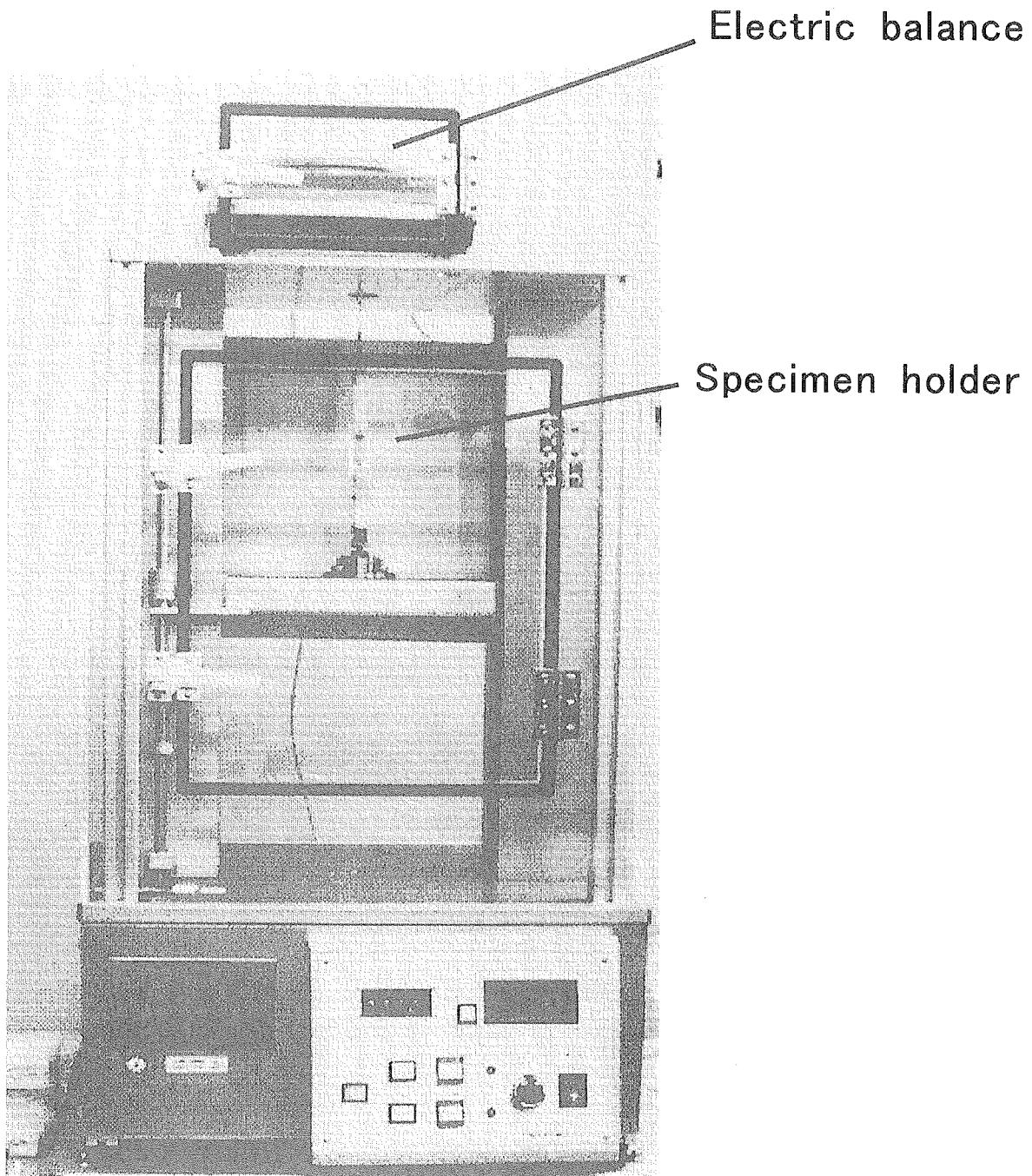
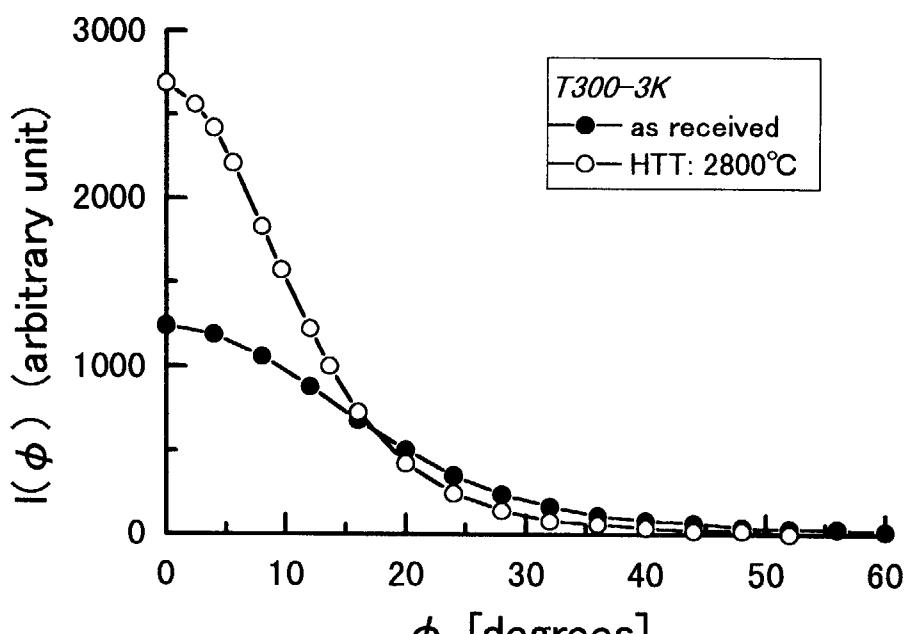
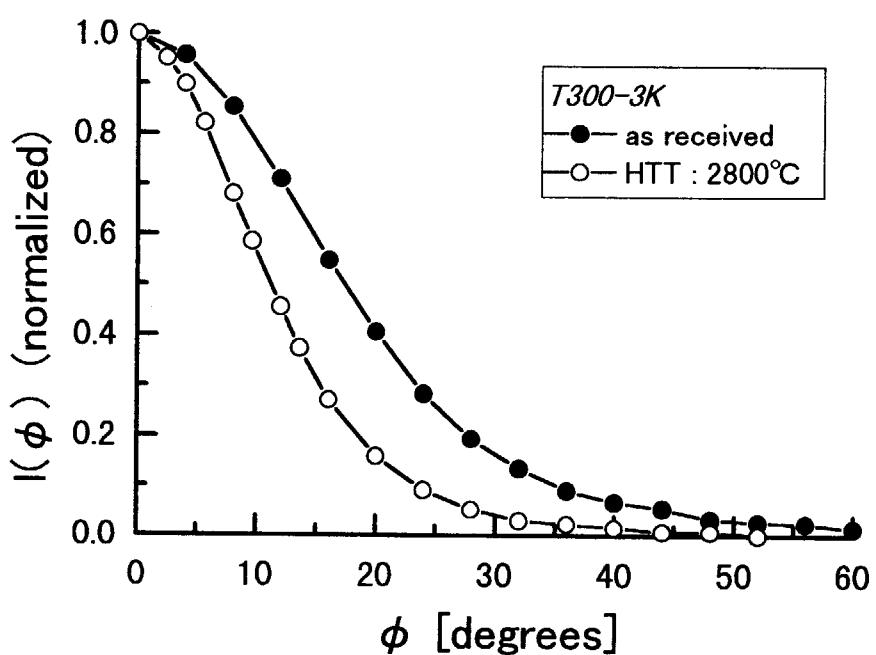


Fig.2 Apparatus used for tensile test of carbon single fiber.

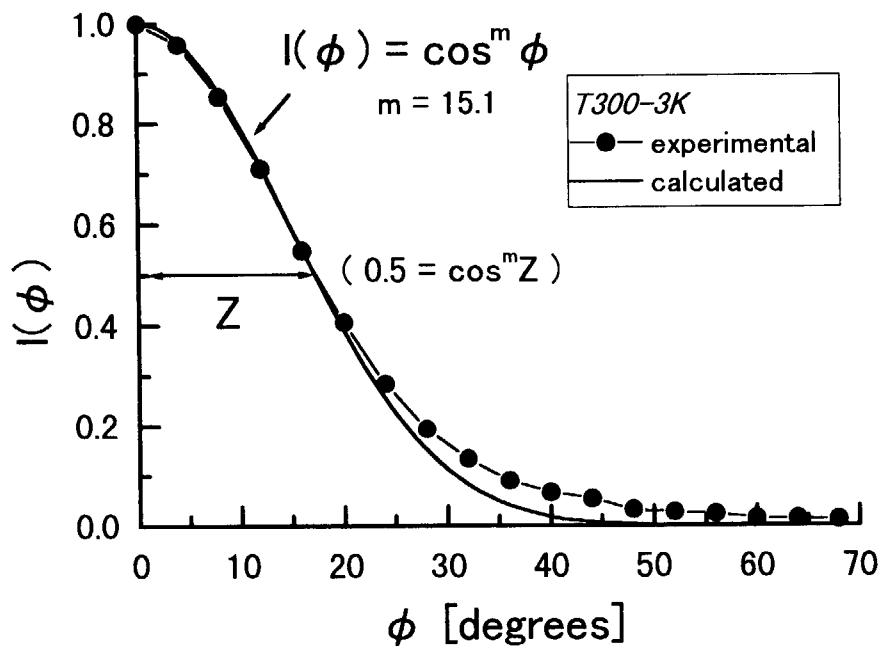


(a)

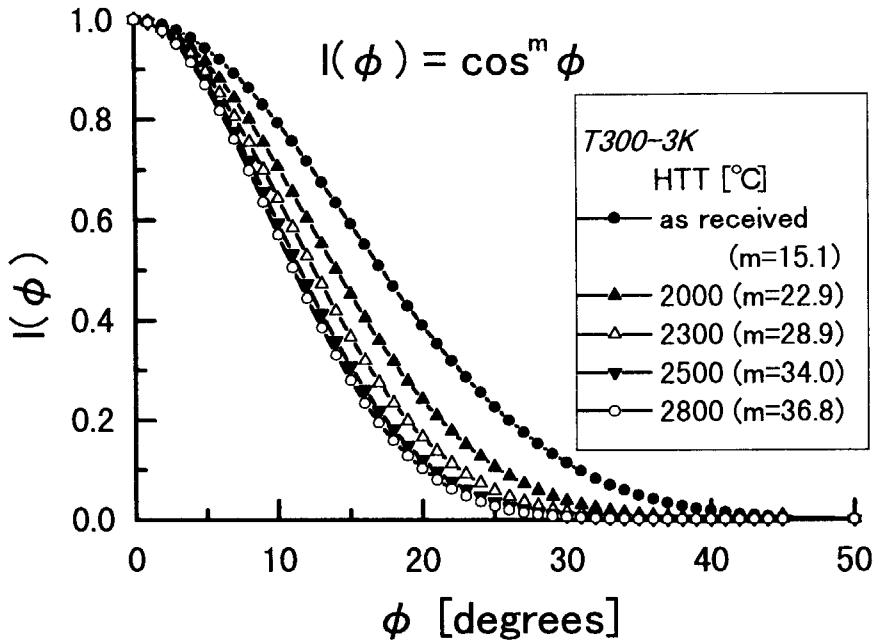


(b)

Fig.3 Orientation function of T300-3K fiber obtained from  $002$  diffraction intensity.  
 (a) : observed, (b) : normalized.



(a)



(b)

Fig.4 Orientation function of T300-3K fiber calculated from the half width at half maximum,  $Z$ , of experimental curve. (a) : as received, (b) : after heat-treatment up to 2800°C.

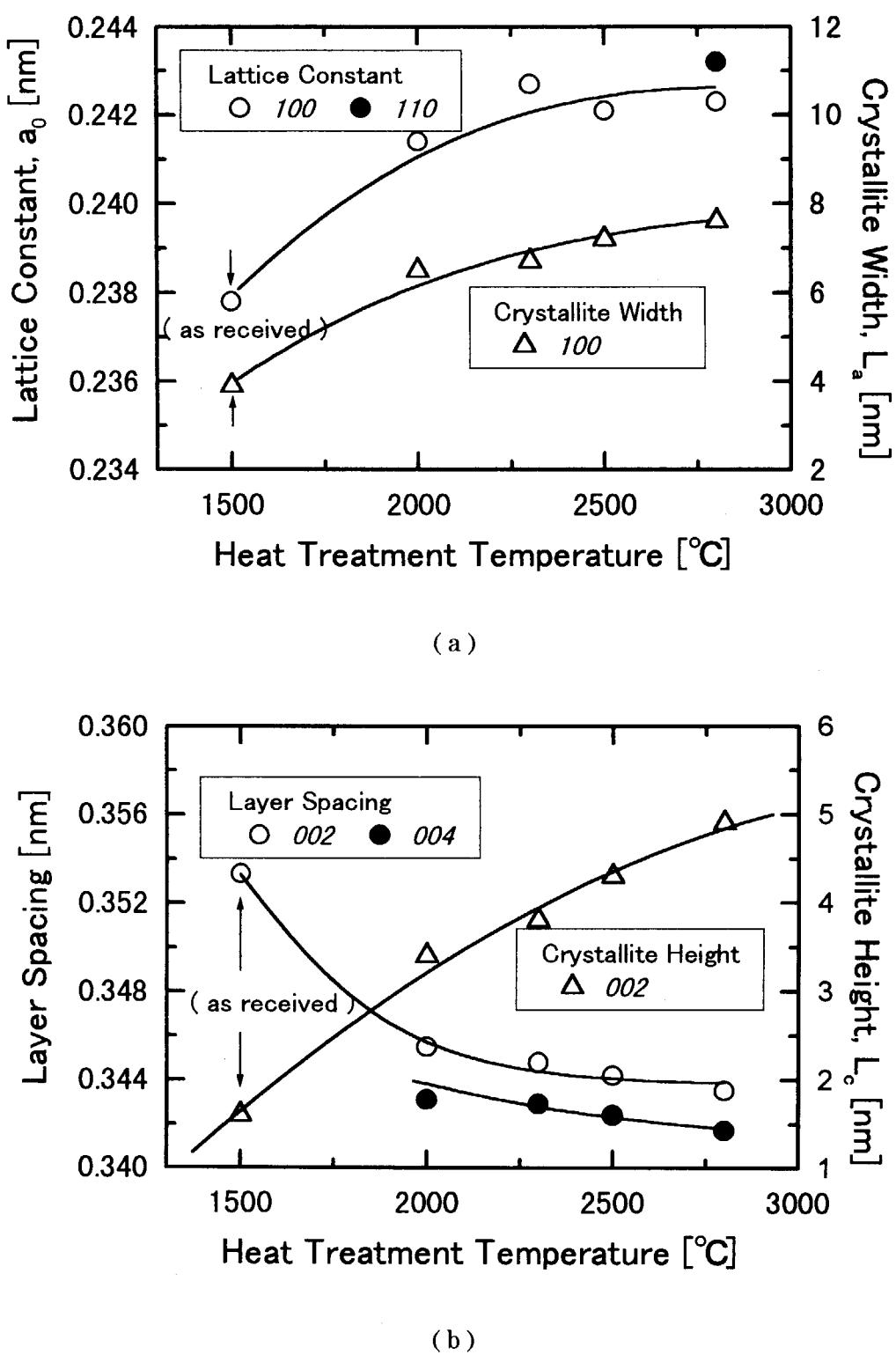


Fig.5 X-ray parameter changes of T300-3K fiber after heat-treatment up to 2800°C.  
 (a) : a-axis direction, (b) : c-axis direction.

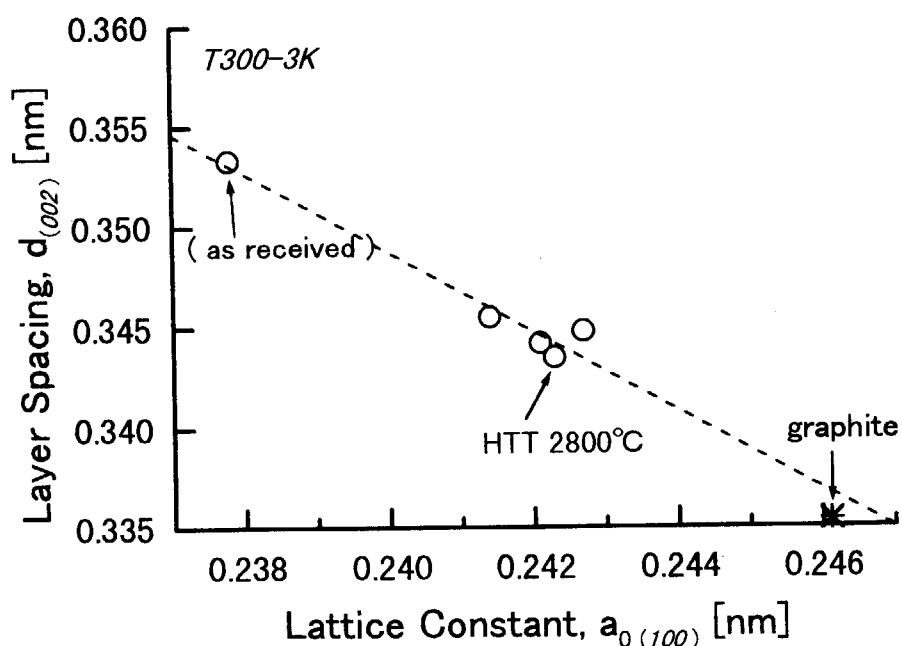


Fig.6 Non-graphitic behavior of T300-3K fiber. After heat-treatment up to  $2800^\circ C$ , layer spacing still remained in 0.344nm.

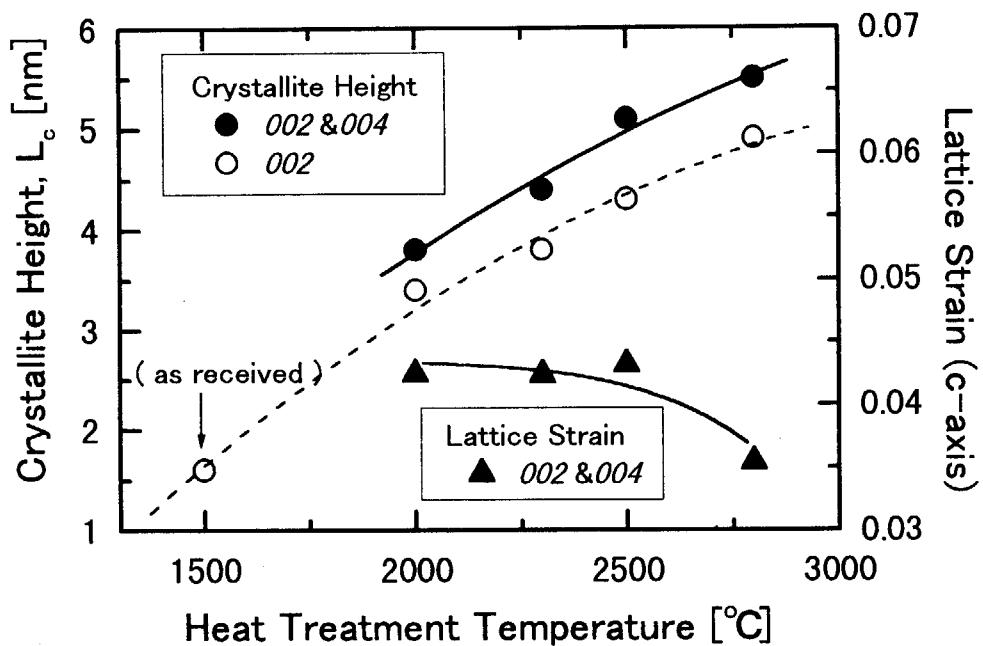


Fig.7 Changes in c-axis lattice strain<sup>4,5)</sup> and crystallite height of T300-3K fiber after heat-treatment up to  $2800^\circ C$ .

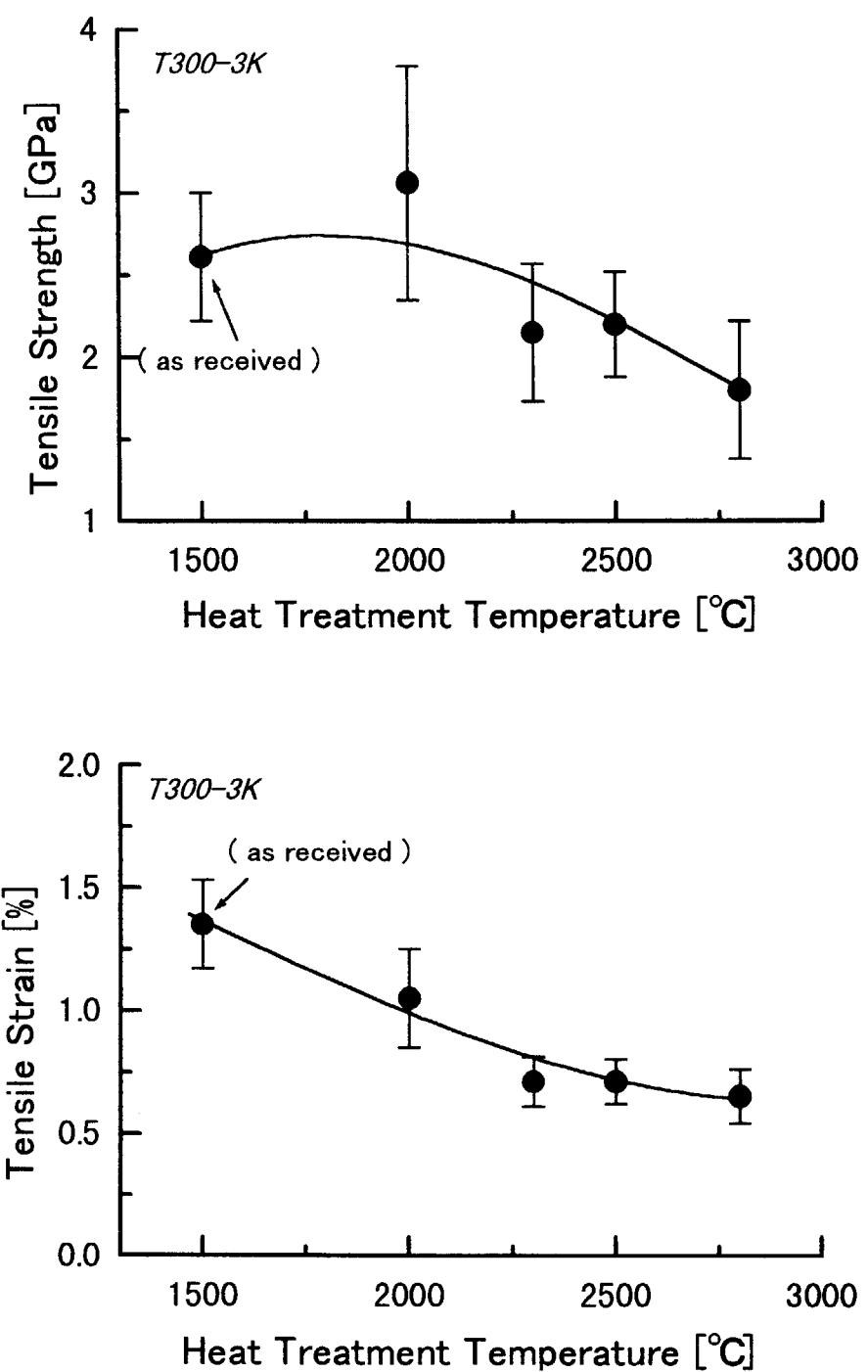


Fig.8 Tensile strength and strain of T300-3K fiber after heat-treatment up to 2800°C.

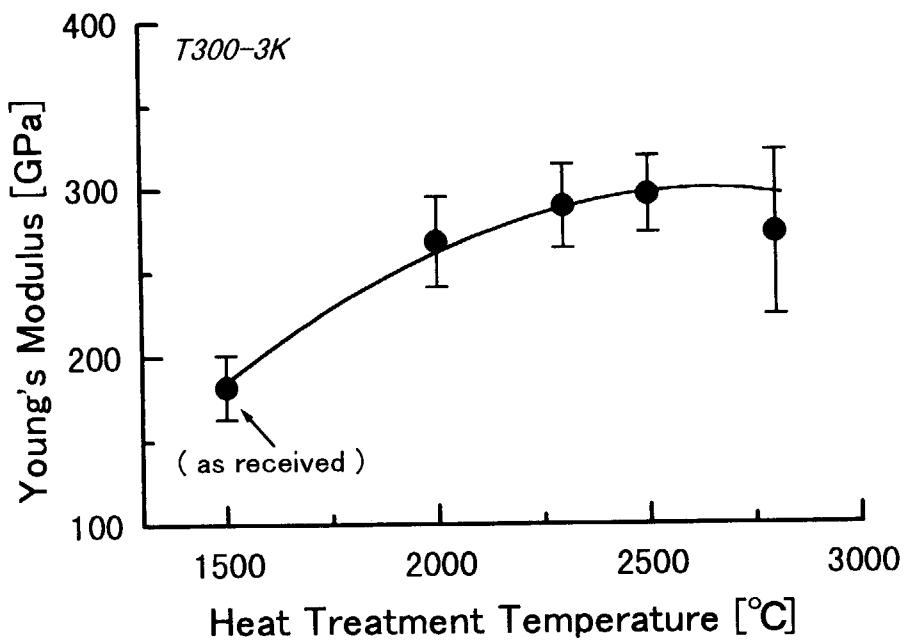


Fig.9 Increase in Young's modulus of T300-3K fiber after heat-treatment up to 2800°C.

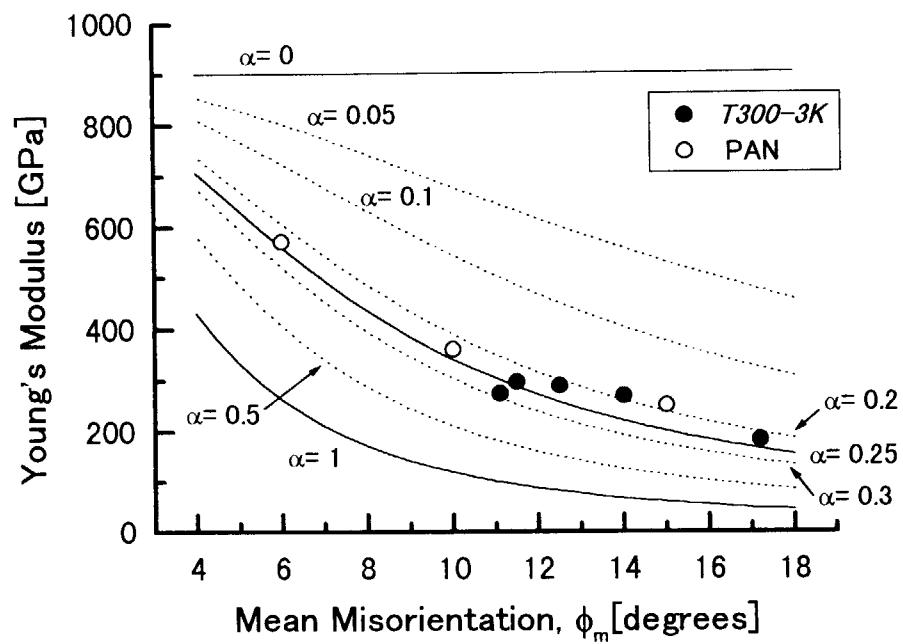


Fig.10 Relationship between Young's modulus and crystallite mean misorientation. Solid and dotted lines are calculated moduli from equation [1] with  $\alpha$  value from 0 to 1. Circular symbols are experimental modulus versus  $\phi_m$  from X-ray half width.  
●: T300-3K fiber, ○: PAN fiber from Reynolds and Sharp<sup>3)</sup>.

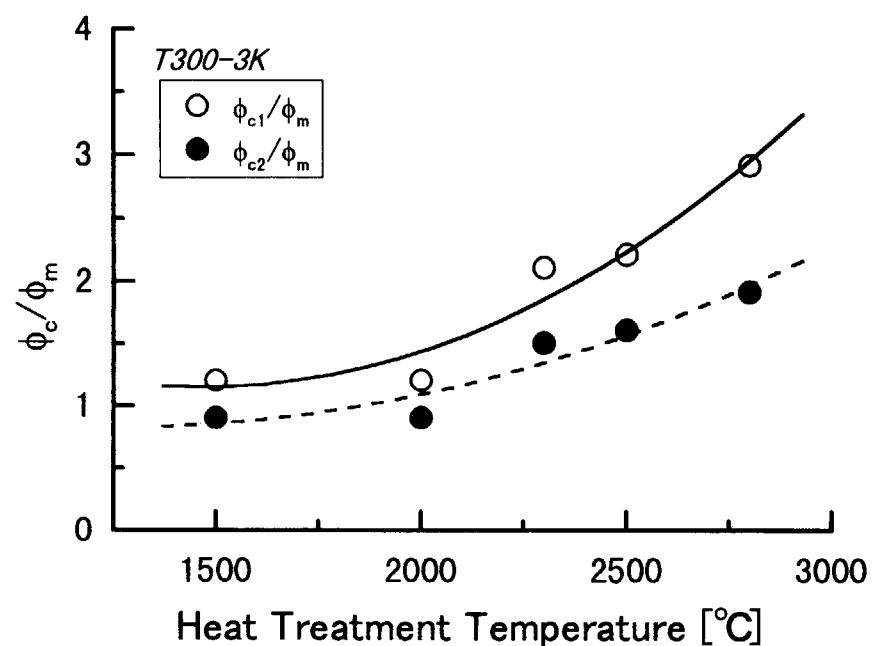
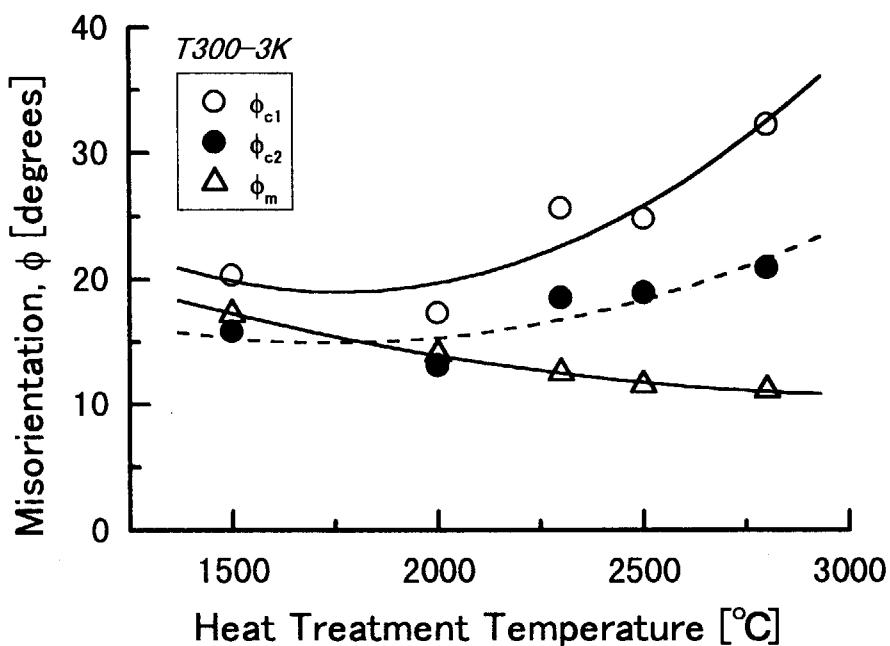


Fig.11 Misorientation angles,  $\phi_m$  and  $\phi_c$ , and their different dependence on the heat-treatment temperature.

$\phi_m$ : mean misorientation responsible to Young's modulus, from X-ray diffraction.  
 $\phi_{c1}$  and  $\phi_{c2}$ : misorientation angles responsible to shear failure, from equation[2] calculated with mean and maximum tensile strain respectively.

## Appendices

**Table A1 X-Ray Diffraction Parameters of T300-3K Fiber after Heat-Treatment up to 2800°C**

**a-axis direction**

HTT [°C]	Lattice Constant [nm]		Crystallite Size [nm]	
	$a_{\alpha(100)}$	$a_{\alpha(110)}$	$L_{a(100)}$	$L_{a(110)}$
as received.	0.2378	—	3.9	—
2000	0.2414	—	6.5	—
2300	0.2427	—	6.7	—
2500	0.2421	—	7.2	—
2800	0.2423	0.2432	7.6	6.5

**c-axis direction**

HTT [°C]	Layer Spacing [nm]		Crystallite Size [nm]		Lattice Strain $\delta_c *$
	$d_{(002)}$	$d_{(004)}$	$L_{c(002)}$	$L_c *$	
as received	0.3533	—	1.6	—	—
2000	0.3455	0.3431	3.4	3.8	0.0425
2300	0.3448	0.3429	3.8	4.4	0.0424
2500	0.3442	0.3424	4.3	5.1	0.0432
2800	0.3435	0.3417	4.9	5.5	0.0354

\* : from 002 and 004 diffraction lines

**Table A2 Tensile Properties of T300-3K Fiber after Heat-Treatment up to 2800°C**  
gauge length : 25mm

HTT [°C]	Tensile Strength [GPa]		Tensile Strain [%]		Young's Modulus [GPa]	
	av.	std	av.	std	av.	std
as received	2.61	0.39	1.35	0.18	182	19
2000	3.06	0.71	1.05	0.20	268	27
2300	2.15	0.42	0.71	0.10	289	25
2500	2.20	0.32	0.71	0.09	296	23
2800	1.80	0.42	0.65	0.11	273	49

av. : average value

std : standard deviation

HTT [°C]	Fiber Diameter [ $\mu\text{m}$ ]		Number of experiment
	av.	std	
as received	7.1	0.4	33
2000	6.5	0.5	36
2300	6.5	0.5	33
2500	6.5	0.5	35
2800	6.5	0.4	32

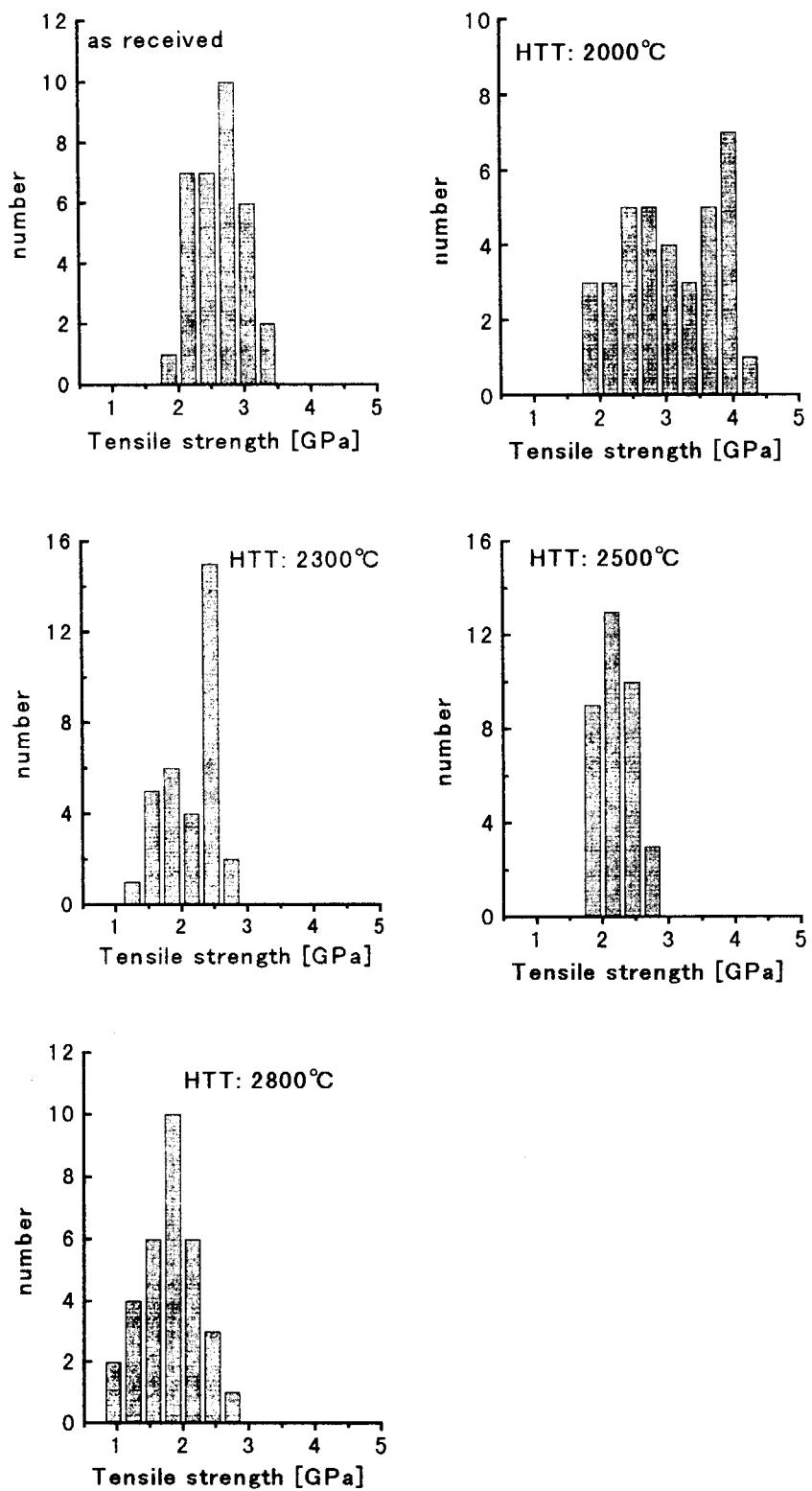


Fig.A1 Distribution of measured tensile strengths of T300-3K fiber after heat-treatment up to 2800°C.

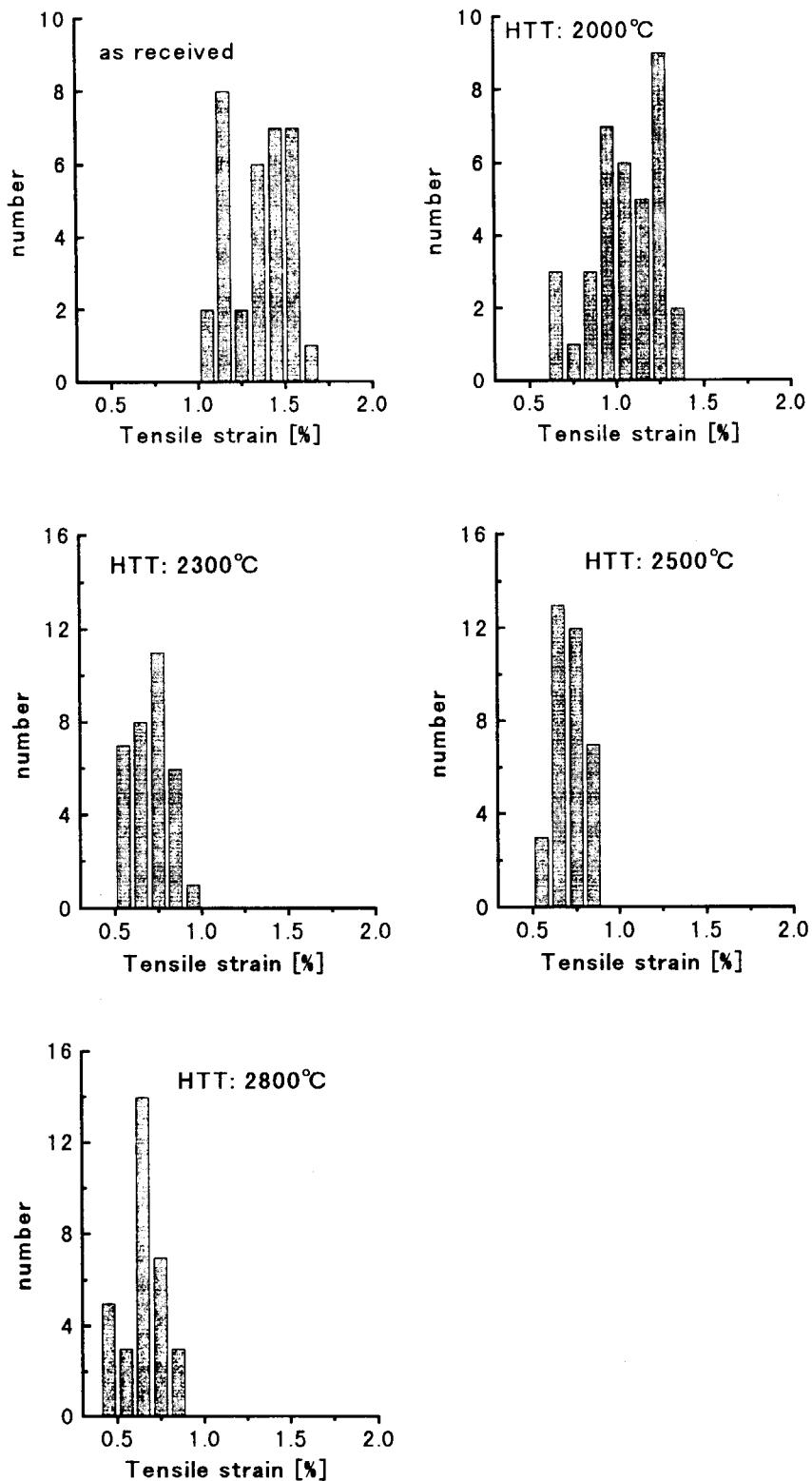


Fig.A2 Distribution of measured tensile strains to failure of T300-3K fiber after heat-treatment up to 2800°C.

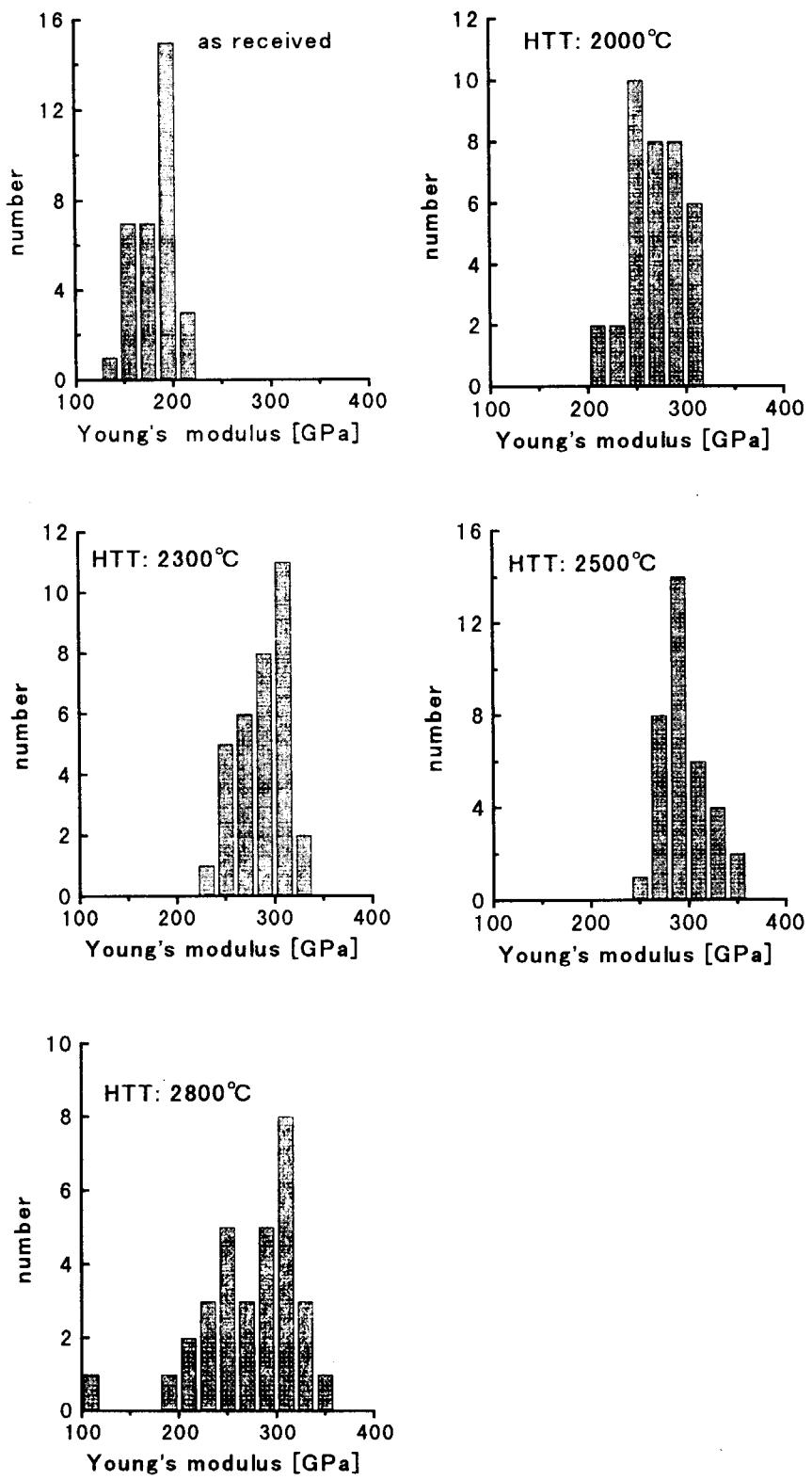


Fig.A3 Distribution of measured Young's moduli of T300-3K fiber after heat-treatment up to 2800°C.

This is a blank page.

## 国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	$s^{-1}$
力	ニュートン	N	$kg\cdot m/s^2$
圧力、応力	パスカル	Pa	$N/m^2$
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	$N\cdot m$
功率、放射束	ワット	W	$J/s$
電気量、電荷	クーロン	C	$A\cdot s$
電位、電圧、起電力	ボルト	V	$W/A$
静電容量	ファラード	F	$C/V$
電気抵抗	オーム	$\Omega$	$V/A$
コンダクタンス	ジーメンス	S	$A/V$
磁束	ウェーバー	Wb	$V\cdot s$
磁束密度	テスラ	T	$Wb/m^2$
インダクタンス	ヘンリー	H	$Wb/A$
セルシウス温度	セルシウス度	$^\circ C$	
光束度	ルーメン	lm	$cd\cdot sr$
照度	ルクス	lx	$lm/m^2$
放射能	ベクレル	Bq	$s^{-1}$
吸収線量	グレイ	Gy	$J/kg$
線量等量	シーベルト	Sv	$J/kg$

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	$^\circ, ', ''$
リットル	L, l
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
$10^{18}$	エクサ	E
$10^{15}$	ペタ	P
$10^{12}$	テラ	T
$10^9$	ギガ	G
$10^6$	メガ	M
$10^3$	キロ	k
$10^2$	ヘクト	h
$10^1$	デカ	da
$10^{-1}$	デシ	d
$10^{-2}$	センチ	c
$10^{-3}$	ミリ	m
$10^{-6}$	マイクロ	$\mu$
$10^{-9}$	ナノ	n
$10^{-12}$	ピコ	p
$10^{-15}$	フェムト	f
$10^{-18}$	アト	a

(注)

- 表1~5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	$\text{\AA}$
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-3} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

### 換算表

压	MPa(=10bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg(Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
力	1	10.1972	9.86923	$7.50062 \times 10^3$	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	$1.33322 \times 10^{-4}$	$1.35951 \times 10^{-3}$	$1.31579 \times 10^{-3}$	1	$1.93368 \times 10^{-2}$
	$6.89476 \times 10^{-5}$	$7.03070 \times 10^{-4}$	$6.80460 \times 10^{-2}$	51.7149	1

力	$N (=10^5 \text{ dyn})$	kgf		lbf	
		1	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1		

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s} (\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P} (\text{ボアズ})(\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St} (\text{ストーカス})(\text{cm}^2/\text{s})$$

工 ネ ル ギ ー ・ 仕 事 ・ 熱 量	J(=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m		kW·h		cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605 J (計量法)		
		1	0.101972	$2.77778 \times 10^{-7}$	0.238889					- 4.184 J (熱化学)	- 4.1855 J (15°C)	= 4.1868 J (国際蒸気表)
	9.80665	1	2.72407 $\times 10^{-6}$	2.34270	9.29487 $\times 10^{-3}$	7.23301	6.12082 $\times 10^{-9}$					
	$3.6 \times 10^6$	$3.67098 \times 10^5$	1	$8.59999 \times 10^5$	3412.13	$2.65522 \times 10^6$	$2.24694 \times 10^{-25}$					
	4.18605	0.426858	$1.16279 \times 10^{-6}$	1	$3.96759 \times 10^{-3}$	3.08747	$2.61272 \times 10^{-19}$					
	1055.06	107.586	$2.93072 \times 10^{-4}$	252.042	1	778.172	$6.58515 \times 10^{-21}$					
	1.35582	0.138255	$3.76616 \times 10^{-7}$	0.323890	$1.28506 \times 10^{-3}$	1	8.46233 $\times 10^{-18}$					
	$1.60218 \times 10^{10}$	$1.63377 \times 10^{20}$	$4.45050 \times 10^{-26}$	$3.82743 \times 10^{-20}$	$1.51857 \times 10^{-22}$	$1.18171 \times 10^{-19}$	1					

放 射 能	Bq		Ci	
	1	$2.70270 \times 10^{-10}$	1	
	$3.7 \times 10^{10}$	1	0.01	1

吸 收 線 量	Gy		rad	
	1	100	1	
	0.01	1	1	

照 射 線 量	C/kg		R	
	1	$2.58 \times 10^{-4}$	1	
	$2.58 \times 10^{-4}$	1	1	

線 量 率	Sv		rem	
	1	100	0.01	1

(86年12月26日現在)

炭素繊維の加熱処理による張特性とX線パラメータの変化