構造用セラミックスの引張強さ†

藤 沢 良 昭* 松 末 勝 利** 高 原 北 雄*

Tensile Strength of Engineering Ceramics

by

Yoshiaki FUJISAWA*, Katsutoshi MATSUSUE** and Kitao TAKAHARA*

Uniaxial tensile strength tests were carried out on several engineering ceramics in air at temperatures ranging from room temperature up to 1600°C. The materials chosen for the present study were silicon nitride, silicon carbide and partially stabilized zirconia ceramics, which are in the process of development for gas turbine applications.

The tensile strength of silicon nitride rapidly decreased at temperatures above 800~1000°C. When the temperature rose as high as 1300°C, the strength decreased to about 10 percent of the room temperature strength. On the other hand, the strength of silicon carbide did not change appreciably with temperature. The strength of zirconia decreased with increasing temperature; at 1000°C the strength was reduced to 8 percent of the room temperature strength.

キー・ワード：セラミックス，引張強さ，引張試験

1 結 言

セラミックスの強さは通常、曲げ強さで表されることが多い。しかし、曲げ試験は一般に試料の試験領域が小さく、高温では塑性変形の影響を受けるため、正確な材料の強さの評価が困難になる場合も予想される。従来、機械部品の設計には引張強さが用いられ、強度計算が行われている。したがって、部品設計の現場では、材料の強度データとして曲げ強さより引張強さへの要求が強いようである。

セラミックスを対象とした引張試験の方法については、現在、試験の標準化に関する調査研究が進められている段階であり、試験片の形状、寸法、試験の方法等については規格化されておらず、各試験機関独自の方法で行われているのが現状である。したがって、本報では単に引張強さを求めるのみでなく、試験片および試験方法の最適化についても検討することを目的とし、将来の構造材料として期待されている窒化ケイ素、炭化ケイ素およびジルコニア等を対象とし、形状・寸法の異なる試験片を用いて室温から1600℃までの引張試験を行ったので、その結果について報告する。これらのニューセラミックスは現在も開発が進められており、今後さらに強度の向上が見込まれているので、本報の結果はあくまでも現段階での評価である。

2 実 験

2・1 供試材料および試験片

供試材料はホットプレス窒化ケイ素 (HP. Si_3N_4)、常圧焼結窒化ケイ素 (S. Si_3N_4)、ホットプレス炭化

ケイ素 (HP. SiC)、常圧焼結炭化ケイ素 (S. SiC) およびホットプレスジルコニア (HP. ZrO_2) の5種類である。各材料の焼結助剤と主な物性値を Table I に示す。試験には、共通試料として $3 \times 4 \times 40$ mm の曲げ試験片および Fig. 1 (a)(b)(c)(d) に示すように材料ごとに異なる引張試験片等を使用した。Fig. 1 の引張試験片の形状および寸法がそれぞれ異なっているのは、試験片製造設備の制約および加工工数の簡略化、以下に述べる材料の高温強度特性およびぜい性との関連で改善を必要としたこと、などの理由によるものである。

セラミックスは材料内部の微構造と関連して強度試験の結果にばらつきが多く、塑性変形を起さないため応力集中に敏感である。このような材料を対象とする強度試験は、試験片の形状を決める場合に特に注意が必要となる。引張試験片の場合は試験領域の断面積と試験領域以外の断面積との差を大きくとり、試験の際、試験領域外で破壊が起らないようにする必要がある。また、応力集中を軽減するため、断面積の変化する部分の曲率半径を大きくする必要もある。その他、本報で用いた炭化ケイ素は、高温になると強度が上昇することも予想されたので、試験領域外での破壊を防止するため、試験片の形状の決定には特に注意を必要とした。以上の事柄を考慮して、窒化ケイ素やジルコニアのように高温で強度低下を起す材料の引張試験には Fig. 1 (a)(b) に示す試験片を採用し、高温で強度低下を起さないと予想される炭化ケイ素には、Fig. 1 (c)(d) に示すように中央に平行部を設けなくて、大きい曲率半

† 原稿受理 昭和60年12月27日 Received Dec. 27, 1985

* 航空宇宙技術研究所 調布市深大寺東町, National Aerospace Laboratory, Jindaiji-higashi-machi, Chofu

** 正 会 員 航空宇宙技術研究所 調布市深大寺東町, National Aerospace Laboratory, Jindaiji-higashi-machi, Chofu

Table I. Sintering additives and physical properties.

Properties	Materials	HP. Si_3N_4	S. Si_3N_4	HP. SiC	S. SiC	HP. ZrO_2
Additives		Y_2O_3 , Al_2O_3	MgO , CeO_2	AlN	B_4C	Y_2O_3
Density	$\text{kg/m}^3 (\times 10^3)$	3.27	3.0	3.2	3.12	6.04
Young's modulus	$\text{MPa} (\times 10^5)$	3.14	2.65	4.1	3.96	2.94
Coefficient of linear expansion $1/^\circ\text{C} (\times 10^{-6})$		2.6	3.3	4.4	3.9	7.0
Heat conductivity	$\text{W/m} \cdot \text{K}$	29.3	10.9	125.6	79.5	1.7
Specific heat	$\text{J/kg} \cdot \text{K} (\times 10^3)$	0.71			0.80	0.42
Specific resistance	$\Omega \cdot \text{m}$	$>10^8$	$>10^{12}$			
Fracture toughness (K_{IC})	$\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	8.3	5.9	4.6	5.6	6~9

Fig. 1. Tensile specimens.

径の試験領域を有する試験片を採用した。

2・2 実験方法

曲げ強さ試験は材料の基準強度試験として最も多用されている方法である。本報では支点間距離 30 mm の 3 点曲げ強さ試験を室温にて行った。負荷速度としては、クロスヘッド速度約 0.2 mm/min で行った。引張試験には Fig. 2 (a)(b) に示すように、軟鋼製治具を用いて、十字ピン継手を介して負荷する方法を採用した。Fig. 2 (a) の方式では、治具と試験片の接触部にアルミ箔をはさみ、接触圧力の均一化を図った。この方式は Fig. 1 (a)(b)(c) の 3 種類の試験片に適用した。Fig. 2 (b) の方式は Fig. 1 (d) の試験片に用いた。両方式とも試験片製作の際は治具との接触部の寸法精度が要求され、試験の際、偏心荷重が掛らないように注意する必要がある。いずれも試験時には負荷状態の適否を監視するため、試験片表面 4 箇所のひずみを計測して、応力状態を確認した。

高温引張試験のための加熱装置は Fig. 3 に示すように、4 本の赤外線ランプの光を金めつきを施した

Fig. 2. Schematic diagram of tensile tests.

Fig. 3. Infrared furnace for tensile tests at elevated temperature.

円反射面で中央に集光して加熱する赤外線イメージ炉（真空理工製）である。中央集光部の均熱領域は直径約 10 mm、長さ約 30 mm である。試験片の温度は、窒化ケイ素とジルコニアについては各試験片中央に熱電対 (PR 13) を巻きつけて計測した。一方、炭化ケイ素の場合は、高温になると熱電対と反応を起し熱電

対が切れたり、試験片がダメージを受けたりするため、試験片に巻きつける方法は採用できない。このため、炭化ケイ素試験片の温度は、前もって温度コントローラ設定値のキャリブレーションを行い、そのデータに基づいて測定した。いずれも温度の計測精度は3%以下であることを確認した。

試験の手順としては、昇温速度 200~300℃/min で試験温度に達した後、そのまま約1分間保持し負荷を開始する方法で行った。クロスヘッド速度は約 0.2 mm/min である。加熱開始から負荷終了までの所要時間は5~8分であった。

3 強度評価

引張強さは破壊時の荷重(F)を試験部の断面積(A)で除して求められ、曲げ強さ(σ_b)は3点曲げ試験の場合、 $\sigma_b = 3FL/2bh^2$ で計算される。ここで、 L , b , および h はそれぞれ支点間距離、試験片の幅および高さである。

セラミックスは強度に対する寸法効果が大きいいため、試験片の大きさおよび試験の種類によって、得られる強度の値は異なるのが普通である。したがって、種々の試験結果を比較する場合には、試験片の試験領域の大きさを求め、その数値との関連で強度を評価する必要がある。ワイブル統計によれば、試験領域の大きさ⁵⁾を表す量として次式の有効体積が定義されている。

$$V_e = \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_{\max}} \right)^m dv \quad (1)$$

ここで、 σ および $\sigma_{\max}$ はそれぞれ試験片内の応力および最大応力であり、 m はワイブル係数である。ただし、積分は $\sigma > 0$ の領域についてのみ行う。各材料のワイブル係数はそれぞれ曲げ試験の結果からワイブル破壊確率分布関数の形状パラメータとして求められた値である。

本報で用いた試験片について、引張試験片の有効体積は、Fig. 1 (a)(b)のように試験片中央に平行部を有する試験片の場合は、試験領域内の応力が一様であるため中央平行部の体積であるが、(c)(d)の場合は応力分布が一様でないため、試験片中央の 30 mm の範囲について式(1)を積分して求めた。具体的には有限要素法によって計算した。曲げ試験片(3点曲げ)の有効体積は式(1)を計算して得られる次式によって算出した。

$$V_{eb} = \frac{V}{2(m+1)} \quad (2)$$

ところで、形状・寸法あるいは負荷形式の異なる2種類の試験片間には、有効体積と強度の関係式として次式が成立する⁵⁾。

$$\sigma_1 = \left(\frac{V_{e2}}{V_{e1}} \right)^{1/m} \cdot \sigma_2 \quad (3)$$

ここで、添字 1, 2 は異種試験片を表す。式(3)は異

なる試験片間の強度評価に利用されるのみでなく、機械部品の強度予測法として、部品の強度設計にも広く利用されている。

4 引張強さに及ぼす偏心荷重の影響

セラミックスのようなぜい性材料に、正確に一軸引張荷重を加えることは大変困難である。かなり慎重に試験を行っても、曲げ応力成分を零にすることは現実には難しい。本来、試験で得られる材料の強さは、試験片内の最大応力で評価するのが普通であり、そのため、試験片内の応力分布を調べる必要があるが、通常、引張試験の場合は応力分布を調べないで、便宜的に荷重を試験片の断面積で除して求められている。

したがって、引張強さとして得られたデータには、幾らかの誤差を含んでいることが予想される。また、セラミックスの場合は、寸法効果に関連して、応力分布の変化によって有効体積が変るため、試験結果を整理する際の強度評価に対して影響が現れる。したがって、本章では、ワイブル統計を用いて、引張強さに対する曲げ応力成分の影響を試算し、試験の際、許容される曲げ応力成分の大きさについて検討する。

計算を簡単にするため、正方形断面の試験片について行う。Fig. 4 に示すように、一辺 d の正方形断面をもつ長さ l の試験片に、偏心引張荷重が作用した場合について計算する。 e は偏心量である。

Fig. 4. Tensile specimen under eccentric load.

試験片の断面内には、通常の引張応力

$$\sigma_t = \frac{F}{d^2} \quad (4)$$

のほかに次式の曲げ応力が生じる。

$$\sigma_b = \frac{F}{d^2} \cdot \frac{6e}{d} \cdot \frac{2x}{d} \quad (5)$$

したがって、断面内の応力は両者の和として次式で表される。

$$\sigma = \frac{F}{d^2} \left\{ 1 + \left(\frac{6e}{d} \cdot \frac{2x}{d} \right) \right\} \quad (6)$$

最大引張応力は試験片の表面 ($x=d/2$) に生じ、次式で与えられる。

$$\sigma_{\max} = \frac{F}{d^2} \left(1 + \frac{6e}{d} \right) \quad (7)$$

曲げ応力が生じた場合の引張試験片の有効体積としては、式(1)に式(6)式(7)を代入して計算し、次式が得られる。

$$\frac{V_e}{V} = \frac{(1+6e')^{m+1} - (1-6e')^{m+1}}{(1+6e')^m \cdot 12e'(m+1)} \quad (8)$$

ただし、 $e' = e/d$ であり、適用範囲は $0 < e' \leq 1/6$ である。 V は試験片の体積 (d^2l) である。式(8)の V_e/V は 1 より小さい。すなわち、偏心荷重のため試験片の有効体積は減少する。式(3)の有効体積と強度の関係式を用いて、偏心荷重を受けた場合の強さ σ_p は次式で与えられる。

$$\sigma_p = \left(\frac{V}{V_e} \right)^{1/m} \cdot \sigma_t \quad (9)$$

上式で、 σ_p は σ_t より大きいことがわかる。これは、偏心荷重によって有効体積が減少したため、強度が高く現れることを意味している。

以上の計算によって、以下の考察が可能となる。すなわち、実際の試験では、曲げ応力のため、最大応力としては、式(7)で示される $\sigma_{\max}$ が生じているので、破壊時の最大応力は $\sigma_{\max}$ であり、この数値が破壊強さであるが、通常は、曲げ応力の影響を無視して平均応力 σ_t で破壊したと見なされるので、その場合の強度評価には $(1 - \sigma_t/\sigma_{\max})$ の誤差が生じる。しかし、現実には有効体積の減少によって σ_p まで強度が向上しているので、曲げ応力を無視して引張強さを算出した場合の評価誤差は、 $(1 - \sigma_p/\sigma_{\max})$ である。

Table II に計算結果を示す。この表は偏心量、曲げ応力集中およびその場合の $\sigma_p/\sigma_{\max}$ を $m=5, 10, 15$ の場合について計算した結果である。Fig. 5 は曲げ応力成分と $\sigma_p/\sigma_{\max}$ の関係である。図から明らかに、偏心荷重による有効体積の減少によって強

Table II. Effect of eccentric load on tensile strength.

Eccentricity e/d	Stress ratio $\sigma_{\max}/\sigma_t$	$\sigma_p/\sigma_{\max}$		
		$m=5$	$m=10$	$m=15$
0.00001	1.00006	1.0	1.0	1.00003
0.0001	1.0006	1.0	1.0	1.00001
0.001	1.006	1.0	0.999	0.9999
0.01	1.06	0.997	0.995	0.992
0.02	1.12	0.991	0.980	0.971
0.03	1.18	0.980	0.958	0.942
0.04	1.24	0.965	0.933	0.911
0.05	1.30	0.948	0.905	0.879
0.10	1.60	0.844	0.772	0.738
0.15	1.90	0.745	0.665	0.631
0.16...	2.00	0.715	0.635	0.602

Fig. 5. Effect of bending stress component on tensile strength.

(σ_t ; Tensile mean stress, $\sigma_{\max}$; Maximum stress, σ_p ; Fracture stress of specimen under eccentric load.)

度が向上するので、評価誤差は幾分緩和されるが、その量はあまり大きくないので、依然として曲げの影響はかなり大きいことがわかる。したがって、通常の方法で求める引張強さの評価誤差を 3% 以下に収めるためには、曲げ応力成分を 10% 以下に抑える必要がある。

5 結果および考察

Table III に室温での曲げ強さ (σ_b)、引張強さ (σ_t) および 1300℃での引張強さ等を示す。表中の m はワイブル係数であり、 V_{eb} および V_{et} はそれぞれ 3 点曲げ試験片および引張試験片の有効体積である。予測引張強さ (σ_{tp}) は曲げ強さ試験の結果および有効体積を用いて式(3)から算出した。

Table III. Bending and tensile strength of various materials.

Materials	Room temperature						1300℃
	σ_b (MPa)	m	V_{eb} (mm ³)	V_{et} (mm ³)	σ_t (MPa)	σ_{tp} (MPa)	σ_t (MPa)
HP. Si ₃ N ₄	814	8.9	1.8	108	564	515	111
S. Si ₃ N ₄	708	11.5	1.2	108	443	478	53
HP. SiC	506	6.4	3.3	57	285	324	246
S. SiC	745	10.3	1.4	65	400	514	347
HP. ZrO ₂	1021	9.3	1.7	540	759	604	31

本報では、試験片形状として 4 種類、試験方法として 2 種類を採用した。いずれの試験片、方法が良いか断定できないが、各方法とも正確な一軸引張荷重を加えるためには、試験片ごとにひずみゲージを貼付して応力状態を監視し、治具の調整が必要であった。治具調整の容易さからいえば、Fig. 1 (a) の試験片が最も容易で、逆に難しいのは (d) のピン結合方式の試験片であった。試験片の加工コスト、試験の困難さの面からいえば、ピン結合方式は採用しない方がよいようである。いずれにしても、精度の高い引張試験を行うためには、前章で述べたように、引張荷重の偏心を少なくして曲

げの影響を極力抑えることが重要である。

Fig. 6 には各材料の温度と引張強さの関係を示す。窒化ケイ素はホットプレス、常圧焼結とも 800~1000℃を超える温度で急激に強度が低下し、1300℃では 120 MPa 以下になる。炭化ケイ素の方は強度の低下は少なく、1500℃の温度になっても 200 MPa 以上の強度を保っている。ジルコニアは 200℃から明らかに強度低下が起り、1000℃を超えると、50 MPa 以下になる。そして、1400℃以上では 10~20% の塑性伸びを生ずる。

Fig. 6. Tensile strength-temperature relationship for various materials.

高温における強度の低下現象は、材料の焼結加工の際に使用される焼結助剤と大いに関係がある。焼結助剤は一般に結晶粒界に析出してガラス相を形成する傾向があり、このガラス相が高温下で軟化し、強度を低下させる原因となっている。窒化ケイ素系材料のように焼結助剤として酸化物を用いる場合は 800~1000℃の温度になると粒界の軟化が始まるようである。しかし、炭化ケイ素のように非酸化物を焼結助剤として用いる場合には強度低下は少ない。いずれにしても、焼結助剤を使用する限り、高温での強度低下は避けられない問題である。

ジルコニアの強度低下現象は上述の粒界軟化とは異なり、部分安定化ジルコニア特有の結晶の変態とも関係しており、その原因については、現時点では十分解明されていないようである。

試料の表面は各材料とも 1000℃を超える温度から酸化のため白色化し、窒化ケイ素は 1500℃以上では酸化膜のはく離が起る。この現象は炭化ケイ素では少ない。窒化ケイ素の破面は高温では粒界軟化のためスロークラックグロースの痕跡が見られるが、炭化ケイ素の方は室温、高温とも凹凸の激しいぜい性破面である。破壊後の試験片および破面の代表例を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。

(a) S. SiC

(b) HP. ZrO₂

Fig. 7. Tensile specimens after fracture.

Fig. 8. Fracture surface of tensile specimens (S. Si₃N₄).

6 結 言

将来の高温構造材料として期待されているセラミックスを対象として、室温から 1600℃までの引張強さ試験を行った。試験には、ホットプレス窒化ケイ素、常圧焼結窒化ケイ素、ホットプレス炭化ケイ素、常圧焼結炭化ケイ素およびジルコニアの 5 種類の材料を使用した。

これらの材料の高温強度特性は、材料開発の初期から素材メーカーを中心とし、主として曲げ試験によって調査されてきたが、高温での強度、特に 1300℃以上の強度については、必ずしも明確に調査されておら

ず、高温部材への適用性について不明な点も多かった。

本報の引張試験で得られた結果は、これらの材料を実用部品に適用する場合の設計資料として有益であるのみでなく、開発段階における素材の高温強度特性の正確な情報として役立てることもできる。高温引張強さに関して、以下の結果が得られた。

窒化ケイ素は粒界の軟化のため、800～1000℃を超える温度で強度低下が起り、ジルコニアは温度の上昇とともに強度は低下する。一方、炭化ケイ素は高温になっても強度の低下は少ない。

将来の高温部品用材料として考える場合、窒化ケイ素とジルコニアは高温材料としては、不向きと思われる。ただし、窒化ケイ素の高温強度は、製造段階で用いられる焼結助剤に支配されているので、今後、助剤の適切な選択によって特性の改善が可能かもしれない。炭化ケイ素は高温での強度低下は少ないものの、強度は十分とはいえず、破壊じん性の低さも考慮すると、強度の大幅な向上が望まれる。

本研究に使用した引張試験用治具等の製作に当たり、

当所工作課の山崎亀義技官、坂本健技官、井上育三技官、納谷理憲技官に多大な協力をいただいた。記して謝意を表します。

(昭和59年9月11日 第28回材料研究連合講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) ファインセラミックスの標準化に関する調査研究報告書 (1985) ファインセラミックス協会。
- 2) 伊藤正治, 伊藤 勝, 酒井清介, 第25回材料研究連合講演会前刷集, p.165 (1981)。
- 3) 田中道七, 境田彰芳, 材料, **34**, 461 (1985)。
- 4) 川合 実, 藤田浩之, 神吉康文, 阿部 弘, 窯業年会予稿集, p.206 (1982)。
- 5) D. G. S. Davis, Proc. Brit. Ceram. Soc., No. 22, p. 429 (1973)。
- 6) 佐々木正史, 佐々木直人, 山崎慎一, ガスタービン学会誌, **9**-36, 48 (1982)。
- 7) 佐々木正史, 和泉隆夫, 阿知波清次, 伊藤高根, ガスタービン学会誌, **13**-50, 28 (1985)。
- 8) 猪股吉三, 日本金属学会会報, **22**-2 (1983)。