

機械材料としてのセラミックス

Ceramics for Engineering Materials

中 原 義 毅*
Yoshiki Nakahara

1. はじめに

セラミックスと呼ばれる材料は、古代から人類と密接にかかわりをもってきたが、近年の科学技術の発展にともない、「ファインセラミックス」、又は「ニューセラミックス」などと呼ばれる新しいセラミックスが注目されている。ここでは機械材料としてのセラミックスにつき簡単な解説を試みるわけであるが、ファインセラミックスとはいかなるものであろうか。

通産省生活産業局ファインセラミックス室の参考資料「ファインセラミックス」によると、セラミックスを次の通りに定義している。「今日では一般に陶磁器、ガラス、煉瓦、セメント等天然上質原料を利用した従来のものを『クラシックセラミックス』あるいは『トラディショナル(伝統的)セラミックス』と呼び、それに対してセラミックスの特色である耐熱性、耐摩耗性、耐食性、特別なものについては、強磁性、圧電性、透光性等を特段に利用するために『高度に精製された微粉末を原料とし、生成する材料の微組織を高度に制御しつつ精度良く製造した付加価値の高い無機材料』を『ファインセラミックス』あるいは『ニューセラミックス』『ハイパーフォーモンスセラミックス』等と呼んでいる。

ファインセラミックスを用途別に区分すると、エンジニアリングセラミックス、エレクトロセラミックス、医療用、原子力関連セラミックスなどに分類される。ここでは従来エレクトロニクス関連を主体として利用されてきたセラミックスに対し、近年機械構造材料として利用が拡大しているエンジニアリングセラミックスについて記述したものである。

2. エンジニアリングセラミックス

ファインセラミックスはその組織から、酸化物、窒

化物、炭化物セラミックス等が知られているが、機械材料としてみた場合、一般的に次のような特性を有している。

(1) 耐熱強度にすぐれている。

金属材料に比較して高温まで強度劣化が少なく、高温領域での機構材料としてすぐれている。

(2) 低熱膨張係数である。

最近注目されている部分安定化ジルコニアの如く、セラミック材料としては比較的大きな熱膨張係数を有するものもあるが、一般的に低熱膨張であり、熱変形が小さいという特性を有する。

(3) 耐食・耐摩耗性にすぐれている。

耐雰囲気、耐薬品性にすぐれているため、高温まで安定であり、金属材料で問題となる錆等が発生せず、また硬度が高いために耐摩耗性にすぐれている。

(4) 弾性変形が少ない。

ヤング率が大きく、荷重に対する変形が少ないため超精密を要する機構部品として適している。

以上概略述べた如く、ファインセラミックスは、金属材料にないすぐれた特性を有してはいるが、セラミックス個々の特性の関係上、機構部品として使用する際に、設計、応用に留意しなければならない問題点も有していることは十分に認識しておかなければならない。

(5) 強度のばらつきが多い。

セラミックスはぜい性材料であるため強度のばらつきが金属材料に比べて大きい。機械材料として使用する場合には、負荷応力、使用条件等を充分考慮に入れた設計とし、応力解析などによって形状的にも工夫をこらすなどの配慮が必要である。

(6) 耐衝撃性に劣っている。

今日までセラミックス材料が、機械材料として注目されながらあまり利用されなかった最大の原因がこの耐衝撃性に不安があったからであろう。最近のセラミック材料の製造技術の発展につれ、強度のばらつき、

* 京セラ㈱総合研究所 副参事

〒899-43 鹿児島県国分市山下町1-4

靱性に対する改良等が進みつつあり、徐々にこれらの欠点の克服がなされつつある。

ファインセラミックスを機械材料として利用してゆくためには、セラミックス材料の特性を理解しつつ、設計手法、製造技術、検査評価技術の開発が必要となる。

3. セラミック材料

ファインセラミックスは、アルミナ(Al_2O_3)、マグネシア(MgO)、ジルコニア(ZrO_2)、ベリリア(BeO)などに代表される酸化物セラミックス、又はムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ジルコン($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)、スピネル($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、などで知られる複合酸化物セラミックス、及び窒化珪素(Si_3N_4)、炭化珪素(SiC)などに代表される非酸化物セラミックス等に分類される。

3.1 酸化物系セラミックス

(1) アルミナ(Al_2O_3)

アルミナセラミックスは今日工業用として利用されている代表的な材料であり、その歴史も古い。アルミナセラミックスの種類は多数あり、その要求せられる特性により種々の改良が加えられているが、基本的にはサファイアと同じ結晶($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)の焼結体である。硬度、電気絶縁性、機械的強度、耐熱性、化学物理的安定性にすぐれており、また資源的にも豊富であり、比較的安価でかつ大量の生産することが可能であり電子工業用及び産業機械用にその応用例は数多い。

(2) ジルコニア(ZrO_2)

ジルコニアは酸化物系セラミックスとして古くから知られ、利用されていた材料である。近年高靱性セラミックスの開発過程において、ジルコニアの結晶変態を利用することになり、高強度、高靱性化が達成されることが発見された。特に部分安定化ジルコニア(Partially Stabilized Zirconia.....PSZ)といわれるすぐれた材料が開発され、その応用が有望視されるに至った。PSZは後述する非酸化物系セラミックス材料と比較し、高靱性、高強度、低熱伝導率等の特性に加え、熱膨張係数が金属と近似しているといった点も注目される。一方酸化物材料であるため高温下での強度劣化をまねきやすく、強度アップの機構が結晶変態を利用しているため、くりかえしの熱サイクル等によって結晶変態を起こしやすいといった不安な要因もあり、今後の研究成果に多大の期待をるところである。

(3) その他酸化物系セラミックス

酸化物系セラミックスの種類は数多く知られ、前述

したものに、コーズライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、ステアタイト($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、チタニア系セラミックスなどがあり、電気絶縁性、耐熱性、耐摩耗性などそれぞれの特性にあった用途に広く利用されている。

3.2 非酸化物系セラミックス

非酸化物系セラミックスとしては最近注目を集めているセラミックエンジン用材料として期待されている窒化珪素(Si_3N_4)、炭化珪素(SiC)がその代表的な材料である。

(1) 焼結窒化珪素

窒化珪素の製法はいくつか知られており、製法の異なる方法による焼結体は異なった特徴をもっている。

焼結窒化珪素は窒化珪素粉末に焼結助剤を添加し、成形後焼結する方法によって得られる。焼成雰囲気、焼結助剤を工夫すれば高強度の焼結体を低コストで得ることが可能であり、量産性等にもすぐれている。粉末の成形法としては機械的プレスによる成形法、静水圧を利用したラバープレスによる成形法などが一般に知られている。比較的大型部品の製法に適している。

(2) 反応焼結窒化珪素

金属シリコン粉末をプレス成形法、射出成形法、泥しょう鑄込み法等にて成形後、加熱窒化し焼結体を得る方法である。焼成収縮がほとんどないため最初の寸法公差の変動が少なく、複雑形状品の製法に適している。肉厚の厚いものは焼結が困難であり、また得られる焼結体が比較的多孔質であるため高強度を実現することが困難であり、曲げ強度が比較的低く、曲げ強度 $30\text{kg}/\text{mm}^2$ 程度であることが欠点であるが、高温まで強度劣化が少ないという特徴を有する。

(3) ホットプレス窒化珪素

窒化珪素に焼結助剤を添加して、黒鉛型中にて $1,700^\circ\text{C}$ 程度以上に加熱すると同時に $200\sim 300\text{kg}/\text{mm}^2$ の圧力で加圧し、焼結体を得る方法である。加圧焼結のため、高密度、高強度の焼結体を得られるが、複雑形状品の製造が困難であり、また加工性、量産性等に難点がある。従って本法による機械部品は形状及び経済性をも考慮に入れた機械部品に限定される。

(4) 炭化珪素

製法的には窒化珪素とほぼ同様な焼結法による。また比重、熱的特性等は窒化珪素とほぼ同様な特性をもつが、熱伝導率は窒化珪素よりはかなり大きく、耐熱衝撃性は窒化珪素に比べて劣っている。また破壊靱性は窒化珪素に比べて小さいので、耐衝撃性の点でも窒化珪素に劣っているが、 $1,000^\circ\text{C}$ を起える高温領

域まで強度劣化がみられないといった特徴がある。適用例は、ガスタービンローターの如く、高温下ではあるが、熱的には比較的静的な条件下で使用される部位での利用に有利である。

3.3 サーマット

金属材料のもつ引張り強度と熱衝撃抵抗性と、セラミックスのもつ耐熱性、耐酸化性などの性質を兼ねそなえた材料であり、セラミックス相と金属相との結合様式によって特性が異っている。強度及び耐摩耗性が大きく、その用途は広い。特に切削工具などでの実用に威力を発揮している。

表1 MATERIAL CHARACTERISTICS OF KYOCERA'S SILICON NITRIDE, SILICON CARBIDE AND PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA

SN220=Sintered Silicon Nitride
 SC201=Sintered Silicon Carbide (α -SiC)
 Z201 =Sintered Partially Stabilized Zirconia (Y_2O_3 stabilized)

		SN220	SC201	Z201
Bulk Density		3.2	3.1	5.9
Porosity	%	0.1	0.3	0.0
Hardness	Hv (*1)	17600	23500	12700
Flexural Strength (*2)	MPa	590	490	900
Young's Modulus (*3)	GPa	290	390	180
Poisson's Ratio		0.27	0.16	0.31
K _{IC} Value	MPa√m	4.5	3.3	12.0
Coefficient of Linear Thermal Expansion	$\times 10^{-6}$ 1/°K	2.8 3.7	3.6 4.2	10.6(*4) 11.0(*5)
Thermal Conductivity	W/m.°K	13	71	3.8
Specific Heat	J/g.°K	0.67	0.59	0.50

(*1) 500kg load, MPa
 (*2) 4-point bending at room temperature test piece; 3mm×4 mm×36mmL upper span; 10mm lower span; 30mm
 (*3) at room temperature
 (*4) from 40°C to 400°C
 (*5) from 40°C to 800°C

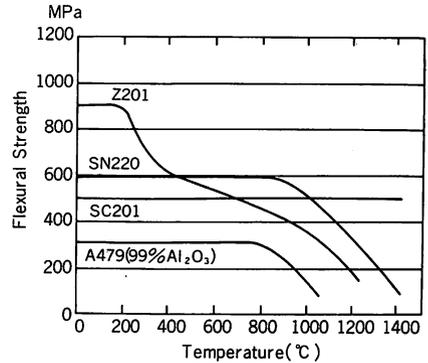


図-1 FLEXURAL STRENGTH OF SN220, SC201 AND Z201

表1、図-1に弊社で量産している代表的なセラミックスの特性を示す。

4. セラミックスの強度

セラミックスは古くから利用されてきた材料ではあるが、機械構造用材料として利用されはじめたのは比較的新しい。これはひとえにセラミックスの強度、信頼性に対する理解が充分でなく、どのように設計すればよいのかといった基本的な出発点で足踏みしていたのが実情であろう。ここではセラミックスの強度についてどのように評価すべきかを簡単に説明する。

4.1 強度測定法

金属材料に代表される構造材料の強度を測定する際、一般的に引張り強さを評価することが行なわれているが、セラミックスはその特性上純粋な引張り応力を加えることが困難であるため曲げ強さによって評価されている。近年種々工夫がされている模様であるが、試験時の応力集中、軸心のずれなどの要因が重なり、試験を困難にしているのが実情である。

また引張り試験のみならず、クリープ、疲労、衝撃応力集中といった基本的試験データについても充分でなく、今後この方面の研究にたずさわる技術者の研究に期待するところが大きい。近年著るしく発展した有限要素法の利用などについても充分なバックデータがほしいところである。

セラミックスの強度評価として最も広く行われている曲げ強度試験法では、3点曲げ法と4点曲げ法の2法がある。一般に4点曲げ法の方が安定した信頼性の高い方法とされているが、3点曲げの方が簡単に行うことができるのでよく利用されている。

評価試験時のテストピースへの注意事項としては、表面キズ、コーナー部の面取りなどにも充分な配慮が

必要となることは言うまでもない。

曲げ試験法は「JISR1601, ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法」に規定されているので参照されたい。

4.2 信頼性

セラミック材料は強度に大きなばらつきを示すのが一般的であるが、それではセラミックスの強度に対する信頼性とはいかなるものであろうか。どのような因子がセラミック材料の強度を支配しているのであろうか。これらに関する詳細な説明は省略するが、いずれもセラミックスの微細構造並びに研削加工に代表される外来因子に密接な関係がある。

表2 強度に影響を及ぼす諸因子¹⁾

固有因子	外来因子
気孔率	表面粗さ
結晶粒径	加工損傷
結晶結合型	加工硬化
添加物	雰囲気
挟雑物	測定方法と条件
固溶体	(測定治具の材質,
粒子の配向性	試料の平行度など)

セラミックスの強度は、その破壊が材料中に存在する欠陥から発生すると考え、材料に含まれる大きな欠陥の確率によって左右されるという基本的な考え方のもとに評価している。従って試料の大きさが異なれば、大きな欠陥を含む確率が高くなるために強度が低下するということになる。

セラミックスの強度はワイブル分布関数を用いて表

わされている。ワイブル係数の詳細な説明は省略するが、おおむね次のようになる。

ワイブル係数を m とし、平均強度、有効体積を、 M_1 , M_2 , 及び V_{E1} , V_{E2} とすると、

$$M_2/M_1 = (V_{E1}/V_{E2})^{1/m} \text{ と表わされる。}$$

また前述した、3点曲げ、4点曲げでの関係は、体積を一定とした場合の3点曲げ強度 M_3 と、4点曲げ強度 M_4 、有効体積 V_{E3} , V_{E4} 、単純引張り強度 M_T との間には次の関係が成立する。

$$M_4/M_3 = (V_{E3}/V_{E4})^{1/m} = (2/m+2)^{1/m}$$

$$M_T/M_3 = (V_{E3}/V)^{1/m} = \{1/2(m+1)^2\}^{1/m}$$

現在量産されている窒化珪素などはワイブル係数 $m=12\sim 17$ 程度であるが、例えば $m=14$ の場合、 $M_T/M_3 = 0.65$ となり、設計時には充分な注意が必要

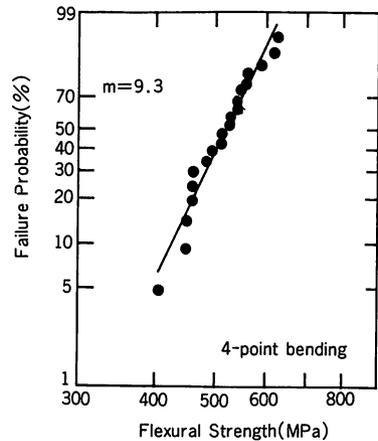


図-3 WEIBULL DISTRIBUTIONS OF FLEXURAL STRENGTH FOR SC201

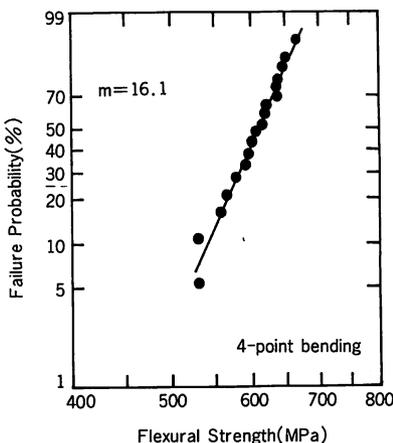


図-2 WEIBULL DISTRIBUTIONS OF FLEXURAL STRENGTH FOR SN220

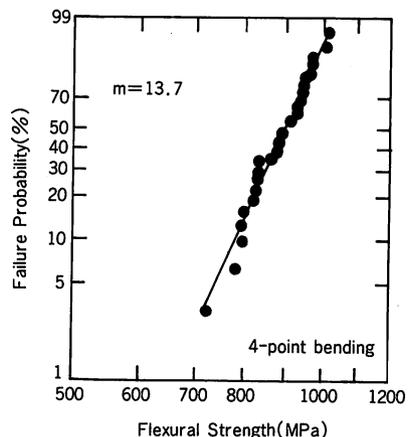


図-4 WEIBULL DISTRIBUTION OF FLEXURAL STRENGTH FOR Z201

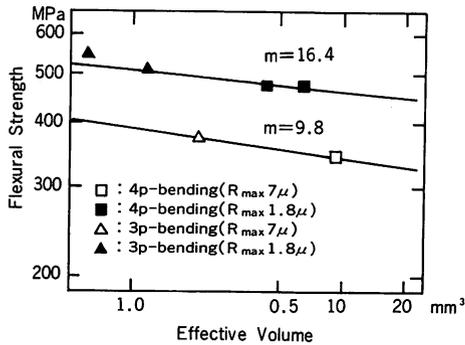


図-5 FLEXURAL STRENGTH-EFFECTIVE VOLUME RELATIONSHIP FOR SN220

となる。

図-2、図-3、図-4、図-5に前述したセラミック材料の特性を示す。

5. セラミックス・金属の接合

セラミックスを機械構造材料として利用するときには金属材料など異種材料との接合が重要な問題となってくる。セラミック材料は前述した通り数々の利点はあるが、基本的な特性として、引張強度、靱性に弱点があるため材料特性にあった設計、組立法が重要視される。

接合の組合せとしては、セラミックス～セラミックス、セラミックス～金属・プラスチック等の異種材料の2つに分類されるが、接合の機構としては、物理的接合と、化学的接合、及び双方の中間的接合に分類するのが適当であろう。

5.1 物理的接合方式

(1) 熱膨張係数差を利用した方法

古くから金属などで応用されている材料の熱膨張差を利用した接合方式である。セラミック材料は金属材料と比較して熱膨張係数が小さいため比較的容易に行い得るが、焼ばめ度をあまり大きくとる(焼ばめ温度を高くとる)とセラミック材料への熱衝撃のため思わぬ不具合がでることもあり、作業時には注意しなければならない。焼ばめ(又は冷しばめ)によって生ずる応力の段差などにも細心の配慮が必要であるばかりでなく、発生する応力集中などに注意することが要求される。本技法による接合の例は多いが、熱サイクルを受ける部位での応用には温度条件など使用範囲が限定されてくる。

(2) 溶湯金属を利用した方法

溶湯金属を利用しセラミック部品を鑄ぐるむ方法である。上記方法同様、鑄造時の熱衝撃が問題となる。冷却時の金属の凝固収縮により固定接合される。

収縮力が過大となり内部セラミック部品に亀裂が生じたり、又は外部金属に不具合が生じたりする恐れがあるため、応力緩和のため中間層を形成させることが必要となると同時に、セラミックス部品形状をできるだけシンプルな形とするなどの工夫が必要となる。

(3) 機械的組合せによる方法

機械的組合せ構造に工夫をこらし接合する。セラミック材料にできるだけ引張り応力、応力集中が生じないような形状とすることが設計上のポイントとなる。セラミック材料へのねじ切りによるボルトのねじ込み、又はかしめ、キー溝利用による固定などについては十分注意を払うことが必要である。

5.2 化学的接合方式

(1) 接着剤を利用する方法

有機系、無機系接着剤を利用した接合方式であり、作業性にもすぐれ、低価格であるため広く応用されている。いずれの場合でも使用条件、特に耐熱性、耐薬品性、耐水性などに注意しなければならない。

(2) ろう付けを利用する方法

接合するセラミックスの表面に金属相を形成させた後、接合金属とろう付けにより接合を行う方法である。セラミック材料特性に応じた種々の方法が考案され実用されている。

(3) 拡散を利用する方法

セラミック材料の表面と被接合金属との間に特殊な合金層を形成後加熱処理することによって、セラミックス、金属の双方に化学結合した拡散層を形成させることにより接合する方法である。

5.3 その他の接合方式

上記の接合のほか、焼結金属を用いる方法、ホットプレス、HIPなど高温高圧を利用する方法、レーザーによる直接接合、摩擦圧接を利用する方法、などが実施されている。

以上セラミックス、金属の接合方法の概要につき述べたが、いずれも一長一短あり、目的に応じた最適の方法を選択する必要がある。また基本的な特性である熱膨張係数の相違がこの問題を複雑にしており、今後解決しなければならない課題も多い。

6. セラミックスの非破壊検査

セラミックスの破壊が、材料の製造工程中に生ずる

何等かの内部欠陥を起点に進行し、その破壊強度は材料中に含まれる最大欠陥に左右されると考えられる以上、製品の非破壊検査が特に重要となってくる。欠陥レベルの大小にもよるが、今日まだ確立された手法は明らかでなく、現在種々の技術開発が進行している。セラミック材料が機械材料として安心して広く使われるようになるためには不可欠の技術開発項目となっている。ここではその代表的な手法について述べる。

6.1 超音波を利用する方法

超音波による探傷法は、試料に超音波を通過させ、反射し戻ってきた超音波の時間差、及び強さより欠陥の深さ及び大きさを調べる方法である。検出限界は基本的には探傷周波数に比例する。検出能力を左右する要因は、周波数、焦点距離、探触子分解能、試料の超音波減衰性などである。

本法によると試験片では相当程度までの探傷が可能であるが、実部品では形状の凹凸などにより探傷能力が極端に左右され、また探傷時間に長い時間が必要となり実用上利用するには制約が多い。

最近の技術革新により、レーザ走査型超音波顕微鏡といったものの開発が進み、探傷時間の大巾短縮、及び探傷能力の向上がみられるようになった。

6.2 X線探傷による方法

X線探傷法とは試料中に欠陥があると、X線の吸収率の違いによって試料を通過しフィルムに記録されるX線量が異なることを利用した探傷法である。

試料の肉厚の相違が大きい場合には、最適X線量が差が生ずるため、探傷条件の設定は慎重にする必要がある。複雑形状品では撮影方向を数多くする必要がある。また分解能についてはX線管球の焦点の大きさに比例することが知られている。

6.3 X線応力測定による方法

X線応力測定法とは、焼結時に生ずる残留応力、熱処理、機械加工時に生ずる残留応力をX線の回折現象を利用して測定することによって評価する方法である。残留応力が直接破壊に結びつく例は少ないが、疲労、衝撃、熱などによる外的条件が加わって事故に結びつくケースが多い。特にセラミック材料においては焼結時の収縮によって生ずる残留応力があり、この評価、測定を行うことによって信頼性の高いセラミック部品を製造する手法が確立できることとなる。

6.4 アコースティックエミッションを利用する方法

アコースティックエミッション(以下AEと略す)法とは、試料に応力を加えることにより、内在する微小

クラックを成長させ、その際発生する音をとらえ、応力との相関を調べる方法である。AE法では直接破壊に寄与する度合としてAEが測定されるので実機と相似な応力を試料に加えることができれば、破壊の予知ができることとなる。

6.5 浸透液を利用する方法

セラミック材料の検査に最も広く行われている探傷方法である。特にセラミックスの強度に重要な影響を与える外周部の欠陥探傷には極めて有効である。

表面に開口している欠陥に浸透力の強い赤色又はけい光染料を浸透させ、現像液もしくは紫外線の照射にて表面欠陥の検出を行う。

7. ま と め

今回は機械材料として使われるセラミックスに要求される種々の課題につき概説を試みたが、それぞれの問題は高度な内容を含んでいるため説明を充分つくすことはできなかった。セラミックスにはセラミックスの、金属には金属の特長があり、また弱点もあることは事実である。これら双方の長所をいかにすばうまく利用できるかが重要なポイントであろう。セラミック材料が、機械材料として1日も早く確固たる地位を占めることができることを念願している。

参 考 文 献

- 1) (社)窯業協会; セラミックスの機械的性質 1979年
- 2) Y. Hamano and M. Yamamoto; The American Society of Mechanical Engineers. 84-GT-165
- 3) 山田敏郎; 機械設計 第26巻 第6号(1982年5月)
- 4) 菅沼克昭 他2名; セラミックス18 (1983) No.2
- 5) 浜野義光; 日本機械学会誌 第85巻 第763号 昭和57年6月
- 6) 高塩治男; 工業材料 第32巻 第7号