

# 2000 超高温における 力学特性評価技術

(株)超高温材料研究所  
岐阜センター長付部長  
藤倉 正国

## 1. はじめに

ファインセラミックスやC/C複合材料は製造の過程では高温で処理され、例えば焼成温度は炭化けい素(SiC)では保護雰囲気中2000~2300、窒化けい素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)では窒素雰囲気中1700~1900であり、炭素繊維/炭素系母材複合材料(C/C複合材料)の黒鉛化処理は2000のような超高温で行われる。しかし、高温での力学特性の評価ではプロセスの場合と違って、はるかに高精度でかつ均一な高温空間を創出することが要求され加熱炉技術、高温での試験片の把持機構、温度やひずみの高精度の計測制御技術など、いわゆるmethodologyの詳細な検討が必要である。

近年、ナショナルプロジェクトで高温強度の高いタービン用材料などが開発されるに伴い、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>では1350、SiCや高融点金属材料では1500~1600、先進C/C複合材料では2000~2200での力学特性の評価が要求されるようになった。しかし、引張強度、曲げ強度、クリープ強度さらには疲労強度に至る一連の力学特性を2000にも達する超高温で総合的に測定できる機関は欧米諸国の例をみても極めて稀であり<sup>(1)(2)</sup>、その場合でも試験温度は不活性ガス中2000、大気中1600~1700が上限のようである。

2000といった超高温での力学特性を評価するためには、(1)試験片の形状、寸法、(2)加熱炉の発熱体や断熱材、炉体構造の設計、

(3)試験片の把持機構や軸芯調整、(4)温度及びひずみの計測制御法が主な検討課題として挙げられ、どの検討項目が達成されなくても強度試験は不可能となる。超高温材料研究所は超耐環境性プロジェクトで開発された先進C/C複合材料の一連の超高温力学特性の評価を契機として評価技術の開発と合わせて力学特性の調査を行った。まず、C/C複合材料基材の真空中ないしアルゴン評価技術の検討を行い、次に加熱炉系の全く異なる耐酸化コーティング材の大気中での評価技術について検討した。本報告では紙面の制約もあり、代表的なC/C複合材料のそれも引張特性及びクリープ強度特性についての評価技術ならびに、それら強度特性の検討結果を述べることとする。

## 2. 試験装置・機器とその構成

本研究で検討した試験装置、機器の構成をTable 1に、また、代表的な材料試験を例に、

Table 1  
Test equipments designed for tension, compression and creep testing

	Material holders	High temperature furnaces		Grips	Extensometer
		Furnace	Heating element		
Tensile testing	MTS Model 808 with high alignment and precision load frame	GENTORO furnace in vacuum and Ar at 2000°C max	Graphite	Hydraulic wedge grip (M&H, GSI)	Axial extensometer with low-contact force (M&H, GSI)
		LUVO-1 and open furnace in air at 2000°C max	Zirconia (ZrO <sub>2</sub> ) and Kanthal super(800)		
Creep testing	Tubular MTF-2000 (vertical) lever type for tensile and bending creep testing	Controlled environment gas furnace in vacuum and Ar at 2000°C max	Graphite and tungsten/DO	Pin grip at specimen R portion	Non-contact image measuring analyzer (M&H, GSI) (FND-18)
		Open furnace in air at 2000°C max	Kanthal super (800)		

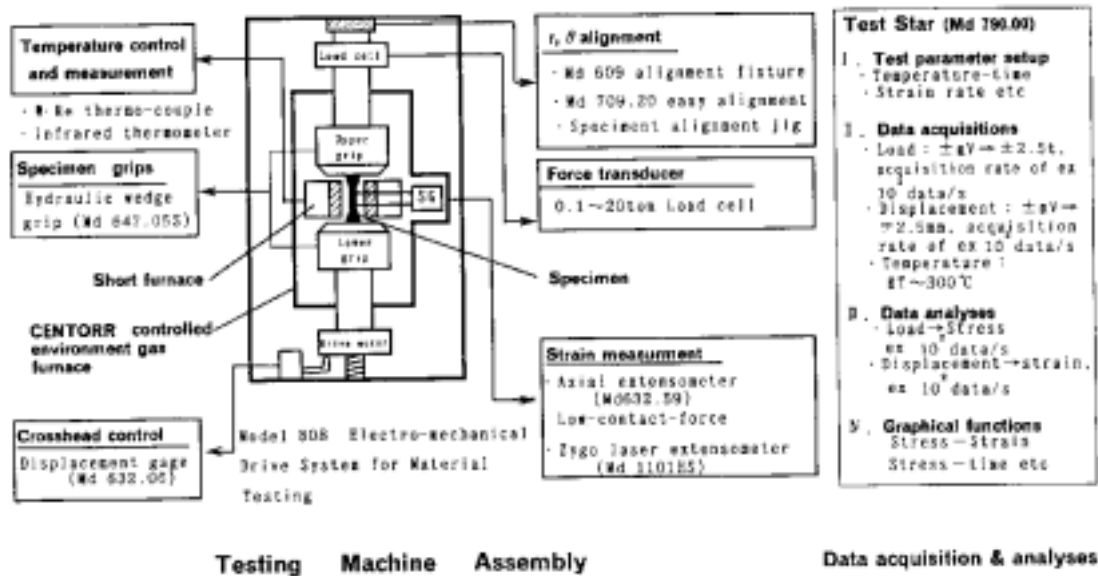


Fig.1 The configuration of equipments for tension and compression testing at high temperature.

試験手順を要素別にまとめたものがFig. 1である。

温度の測定はW-Re熱電対ならびに熱電対で校正された放射温度計 (MR-OR15-35C及びDGS 500) を用い、その校正法について種々検討を行った。試験片の把持法は引張試験の場合はactiveタイプのHydraulic Grip Md 647.05S、クリープ試験の場合は特別な場合を除き試験片のR部を4本のピンでセットする pin grip法により検討した。試験片のひずみ及びクロスヘッド変位の計測制御はそれぞれひずみゲージ方式の接触式ひずみ計 Md632.59及び微小変位計 Displacement Gage Md632.06を用いて検討した。

試験軸の軸芯調整は曲げひずみ成分5%以下を達成するため、試験機本体の調芯を Md 609 Alignment Fixtureを用いて行い、試験片をセットした後の軸芯調整は試験片の平行部と油圧グリップホルダー面の直交2面を利用した専用のAlignment Jigを用いて行っ

た。なお、試験パラメーターの入力、データの取込み、データ解析、グラフ表示は Md 790.00 TestStarによって行った。

超高温クリープ試験は片テコ式のHTT-3000引張クリープ試験機である。加熱炉はグラフィトヒーター及びカーボンファイバー断熱材を具備した水冷ジャケット式雰囲気炉であり、この炉を用いることによりWヒーター、W-Mo断熱材では達成できなかった2000 でのクリープ試験が可能となった。クリープひずみの計測法に関する検討は従来の接触式ひずみ計が1000 以上では使用できないため、超高温材料研究所で開発された非接触光学式のCCD画像解析ひずみ計VAD-1R (YV-110) により行った。従来、温度1000 以上でのクリープひずみの計測はジグ間の変位をLVDTで測定する方法が主であるが、この場合はジグ間のガタやジグの熱膨張などに起因するかなり大きい誤差が発生する。しかし、本研究で行ったひずみの計測法はこのような誤差はなく、

試験片のひずみを直接計測する方法であり、試験片フラッグの熱画像から、フラッグ部のモニター重心間の変位をクリープひずみとして計測するものである。

### 3. 試験装置の性能設計

#### 3.1 超高温空間の創出

各種ヒーター材質の高温特性をTable 2に

Table 2  
Candidate materials for heating elements

Materials	Approx. M.P. (°C)	Approx. max. use temperature (°C)		
		Air	Ar	Vac.
Thoria(ThO <sub>2</sub> )	3300	2150-2300	2300	2300
Hafnia(HfO <sub>2</sub> )	2810	2200-2400		
Zirconia(ZrO <sub>2</sub> ) * 1	2550	2000-2200		
Lanthanum-Chromite (LaCrO <sub>3</sub> )	2500	1750-1850		
Silicon Carbide(SiC)	2410	1100-1500		
Tungsten(W)	3380	150		2550
Tantalum(Ta)	2850	150-250		2510
Molybdenum(Mo)	2610	400	1910	3000
Super Karthal(MoSi <sub>2</sub> )	2030	1650-1750	1550	
40/80 Pt-Rh	1950	1700-1850		1600
Nichrome (80Ni-20Cr)	1690	1100		1150
Karthal (Al-Cr-Ce-Fe)	1510	1150-1200	1150-1350	
Graphite(c)	3700*2	400	2000*3	2000*3

\* 1, Fully stabilized  
\* 2, Sublimation temperature  
\* 3, Common use

示す。温度2000 °Cでの使用に耐えるヒーター材質は大気中ではZrO<sub>2</sub>のみとあってよい。何故ならThO<sub>2</sub>やHfO<sub>2</sub>をヒーター材料として検討した例が見当たらないためである。他方、真空中ないしArガス雰囲気中で使用可能な材質は金属系のWヒーターとグラファイトヒーターとである。Wヒーターは表面積の大きいメッシュヒーターが高温用として望ましいが、グラファイトヒーターに比べ著しく高価である。また、Wヒーターからの金属蒸気が試験片上に凝結、付着したり、試験片との間にスパッターが起こるとヒーターの急激な損耗が起こる場合がある。一方、グラファイトヒーターは低廉でしかも均一な高温空間を創出す

るためのヒータープロファイルの成形加工が容易であるが、反面Wヒーターに比べ脆いことと、金属系試験片との反応が懸念されるため、試験片の材質によっては使用できない場合がある。

大気中2000 °Cでの力学特性の評価 methodologyについては、従来全く知られていなかったといっても過言ではない。Fig. 2<sup>(3)</sup>は超耐環境性先進材料プロジェクトで開発された耐酸化コーティングを施された先進C/C複合材料を大気中 1800~2000 °Cで引張試験を行うための超高温大気炉の炉芯部の構造図を示したものである。このような大気中2000 °Cで使用できる超高温炉はこれまでに全く前例が

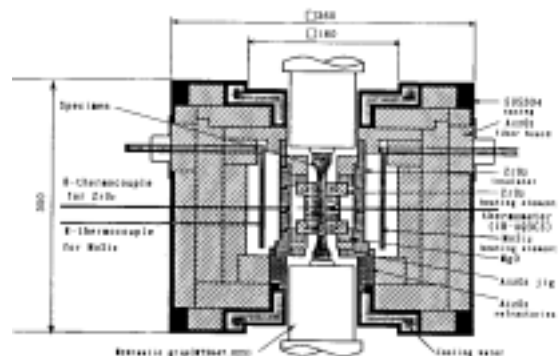


Fig.2 Schematic diagram of LUVO- I furnace designed for tensile testing at 2000°C in air. The ΔT at 1600°C-2000°C is below ±10°C.

無く評価技術の根源をなす技術である。ヒーターの構成は外炉用の1次側のMoSi<sub>2</sub>ヒーターと内炉用の2次側のZrO<sub>2</sub>ヒーターとからなる。加熱方法はZrO<sub>2</sub>ヒーターの導電性が回復する温度1500 °C迄は1次ヒーターにより加熱し、それ以降2000 °C迄は2次ZrO<sub>2</sub>ヒーターに切替える2段階で行った。ZrO<sub>2</sub>ヒーターは中空角筒状で、試験片はその内部にセットした。1600~2000 °Cでの試験片標点間距離25mm間の温度分布は最大値と最小値の差で±10 °C以下

であり、温度の均一性は極めて良好である。炉芯部の構造設計に当たって、耐火物あるいは断熱材としての $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 及び $ZrO_2$ 相互の高温での熱伝導率、蒸気圧、導電性などを考慮した検討が必要である。

Table 3 に中空の $ZrO_2$ 角筒ヒーターの代表

Table 3  
Typical properties of the zirconia heating element

Chemical composition	$ZrO_2 + HfO_2$ : 91% $Y_2O_3$ : 8%
Bulk density	4.3
Apparent Porosity	27%
Modulus of rupture	54MPa (900kgf/cm <sup>2</sup> )
Crushing strength	88MPa (900kgf/cm <sup>2</sup> )
Specific heat capacity(at 2000°C)	980J/kg°C (0.23kcal/(kg·°C))
Thermal conductivity(at 1500°C)	0.7W/m°C (0.60kcal/(h·m·°C))
Thermal expansion(at 1500°C)	1.47%

的な特性を示す<sup>(4)</sup>。ヒーターの中空部に試験片がセットされているため、発熱体内部が加熱室となり、熱効率が良く大気中2000 以上の加熱が可能であった。また、この発熱体の主成分は $ZrO_2$ であるが、安定化剤として $Y_2O_3$ が8%添加されている。しかし、通電発熱後に嵩比重や電気抵抗等が変化し<sup>(4)</sup>、マイクロクラックの発生が起きるだけでなく形状、寸法が急激に変化する個所等でのマクロクラックの発生などが起こるため、寿命延長に対するさらなる今後の改善が必要であろう。

### 3.2 温度及びひずみの計測制御法

本研究では高温で使用可能なW-Re熱電対を試験片の標点間(25mm)の両端部、中央部の3個所に固定し、温度を測定した。この熱電対を基準として試験片からわずかに離れた位置にセットされた、試験片より温度の低い雰囲気温度を計測する別のW-Re熱電対を校正し、以後は後者のW-Re熱電対のみで温度を計測制御した。この方法を採用したのは温度が1500 を超えるとW-Re熱電対の寿命が著しく低下し、試験中に破断することがしばしば起こったため、少しでも低い温度でW-Re熱電対

を使用することが望ましいと判断されたためである。

放射温度計をもバックアップ用として併用した。放射温度計を使用するためには、少なくとも試験温度、雰囲気での放射率の測定値が必要である。しかし、薄板試験片では黒体孔を設けることが不可能であるし、高温酸化雰囲気中での放射率を計測することは不可能といてよい。そこで本研究では放射温度計の校正は以下のように行った。すなわち試験片そのものもしくは試験片と密着して設置したターゲットの温度を放射温度計で読み取り、その値を同時に試験片上にセットしたW-Re熱電対の値と対比するという方法で行った。この場合、校正用W-Re熱電対は $MgO$ パイプ中にセットし、 $Ar-3\%H_2$ ガスを導入して、その酸化による劣化を防止した。

### 3.3 ひずみ計測法の検討

Fig. 3 は今回検討した各種高温ひずみ計の性能を比較したものであり、合わせて代表的な接触式ひずみ計Md632.59のシステムブロック図をも示した。

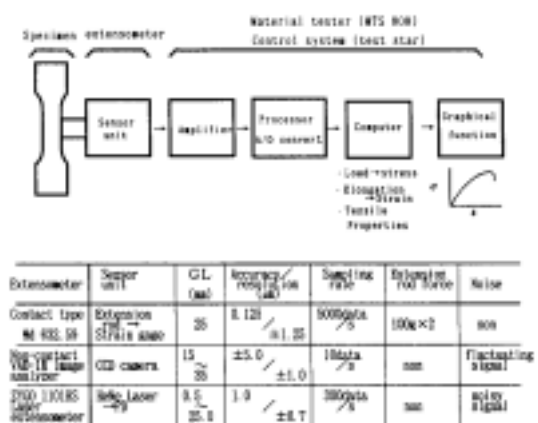


Fig.3 Displacement and strain extensometry

本研究でのひずみ計測法の検討は真空、Ar 雰囲気中2000 迄と大気中1600 迄の引張試験、圧縮試験いずれの場合共接触式ひずみ計 Md632.59を用いて行った。また、クリープ試験の場合、温度が全て1000 を超える高温であるため、従来の接触式ひずみ計がその耐熱性の点から使用できない。そこでCCDカメラをセンサーユニットとする非接触式の画像解析ひずみ計VAD-1R (YV-110) によりひずみ計測法の検討を行った。特にこのひずみ計測法は超高温材料研究所が初めて開発に成功した超高温クリープひずみの計測法である。このひずみ計には光源が無く、試験片にはフラッグを必要とし、CCDカメラに映し出されたフラッグの熱画像の重心間変位がクリープひずみとして計測される。また、クリープひずみ-時間曲線には“ゆらぎ”が発生し、この現象が室温の変動と密接に対応していることがわかったため、室温センサーをCCDカメラ収納ユニットの中に設置し、クリープひずみと同時に室温をも連続的に測定し、(1)式の補正演算式によりひずみ計の出力値を室温で補正することとした<sup>(5)</sup>。

$$D(\mu\text{m}) = d - (T_0 - T) \times P + A \cdots (1)$$

d, D: 補正前、後の変位 (μm)

T<sub>0</sub>, T: 試験開始時、計測時の室温 ( )

P: 補正率 (μm/ )

A: シフト値 (通常はA=0)

このVAD-1Rひずみ計による方法は同じくCCDアレイセンサーでフラッグエッジ間の変位をクリープひずみとして計測するZIMMERひずみ計に比べ、測定精度が高く、しかも装置価格が著しく安価であるなどの利点を有している。反面、VAD-1Rひずみ計の測定速度は他の光学式ひずみ計と同様、ストレンゲージやマグネスケールをセンサーユニットとする接

触式ひずみ計に比べ遅いものの、今回の調査結果からひずみ速度が遅いクリープひずみの計測には十分使用できることがわかった。

大気中1500 を超える温度での引張試験には前述の接触式Md632.59ひずみ計はそのSiC製extension rodの耐熱性の点から使用できない。そこで非接触光学式ひずみ計のなかでも計測速度が比較的速いZYGOレーザーひずみ計1101HSによる引張ひずみの計測法を検討した。Fig. 4は測定結果の一例をクロスヘッド変位計測用の微小変位計Displacement Gage Md632.06と対比して示したものである。

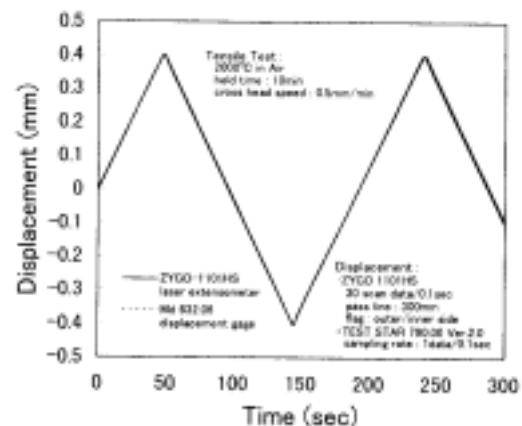


Fig.4 Displacement vs. time ramp curve at 2000°C in air obtained by ZYGO 1101HS laser extensometer for split type ZrO<sub>2</sub> tensile specimen with flags

ここで試験片の形状をフラッグ付split型試験片としたのは、その材料特性の影響を受けることなくひずみ計の性能を検討するためである。図は両者の一致が極めて良く、ZYGOレーザーひずみ計は非接触光学式ひずみ計に頼らざるを得ない大気中1600~2000 での引張試験のひずみ計測に十分使用できるものであることを示しているものと考えられる。

#### 4. 超高温力学特性

大気中はもちろん、真空中ないしAr雰囲気中2000 という超高温で強度を発現し得る材料はC/C複合材料がほとんど唯一のものといえるだろう。そこでC/C複合材料の主として引張特性ならびにクリープ強度特性の検討結果の幾つかについて述べることにする。

##### 4.1 引張特性

Fig. 5 は先進(advanced)C/C複合材料とconventional C/C複合材料の強度を温度に対してプロットし比較したものである。図中に

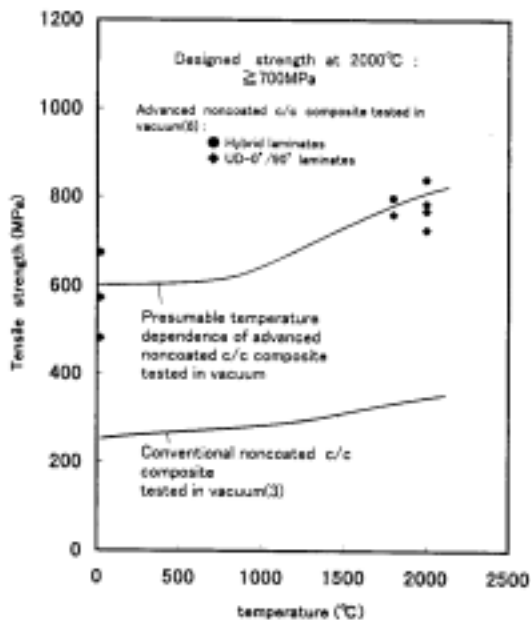


Fig.5 Schematic representation of temperature dependence of tensile strength for advanced and conventional C/C composites, high temperature strength at above 1600°C/air strongly depends on coating properties.

超耐環境性先進材料プロジェクトで開発された1800、2000 で700MPaを超える高強度C/C複合材料の例<sup>(6)</sup>をもプロットした。両者の基材強度を比べるといずれの温度においても300MPa以上の著しい強度差がみられる。先進C/C複合材料の場合は、大気中1600 迄は耐酸化coatingを施すことにより、ほとんど基

材と同レベルの強度を保持するものと考えられるが、1700 を超える温度ではcoating systemが1600 以下の場合と大きく異なり、その性能に依存して酸化雰囲気中での高温強度は変動すると推定される。

##### 4.2 圧縮強度の評価技術

C/C複合材料薄板(例えば板厚2~3mm)の高温での圧縮強度は設計データとして重要な特性である。従来、試験法としてエンドキャップ法が検討されてきたが、耐熱性のある高温ジグが設計できないこと、端部破壊がみられること、試験片のひずみを直接計測ができないことなどの理由からその圧縮強度はほとんど知られていなかった。超高温材料研究所を含む共同研究推進会議での検討の結果、油圧グリップを用いたタブグリップ法を検討し、試験片平行部の寸法を変えて座屈応力曲線を求めるなど端部破壊の影響を受けない正確な高温圧縮強度特性を測定した<sup>(7)</sup>。

##### 4.3 高温クリープ強度特性

高温クリープ特性は高温構造物材料として必要不可欠な基本特性である。しかし、従来の接触式ひずみ計が使用できないこともあって、炉外に設置された差動トランス(LVDT)で1300 近辺迄のクリープひずみが測定されているが<sup>(8)</sup>、測定値にジグのガタや熱膨張を含むため著しく不正確である。また、本研究と比べ試験時間が数時間以下と著しく短い。ZYG0レーザーひずみ計による引張クリープひずみの計測法が検討されているが<sup>(9)</sup>、それも温度は1500 までである。本研究ではC/C複合材料の2000 までの引張クリープ試験法及びクリープ強度特性の検討をも行った<sup>(10)</sup>。

Fig. 6 は板厚が3mmでUD:0°/90°交互積層構造のC/C複合材料の温度1600~2000 で

のクリープ曲線の幾つかを示したものである。クリープひずみの計測は前述の非接触式

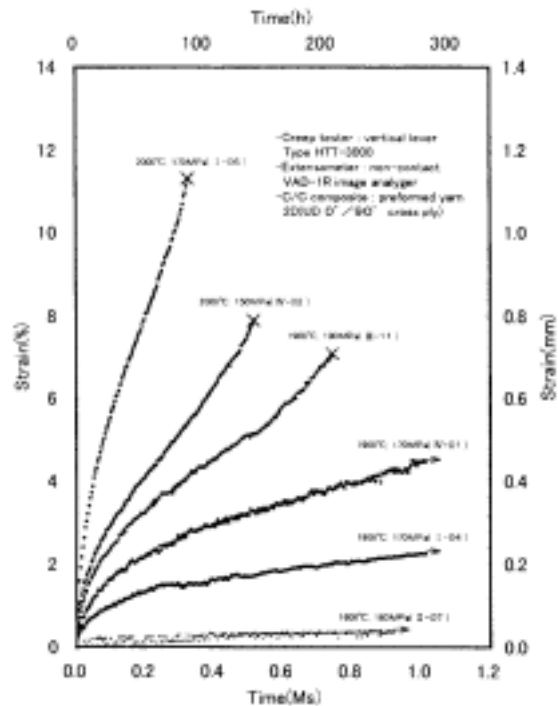


Fig.6 Tensile creep curves of C/C composite at ultra-high temperatures

のCCD画像解析ひずみ計を用いて行った。図は同一時間でのクリープひずみが高温程、応力が高い程増加の傾向を示している。また、温度1800 迄は調査した250hの範囲でクリープ破断は認められず、温度1900 では高応力側、及び2000 では調査した全ての応力でクリープ破断が認められ、破断時間は応力が高い程短くなる傾向が認められた。

クリープ速度 - 時間曲線から最小クリープ速度( )を求め、その応力依存性、温度依存性から応力指数  $n$ 、見掛けの活性化エネルギー  $Q_a$  を求めた。また  $1/n$  と応力 とのプロットからクリープ挙動を考察した結果、クリープ変形が進行しなくなる臨界の応力、すなわちしきい応力は存在せずクリープ速度式

は応力  $\sigma$ 、絶対温度  $T$  の関数として下式で表されることがわかった。ここで、 $A$  は組織

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \exp(-Q_a / RT) \dots (2)$$

に依存する pre-exponential factor  $A$ 、 $R$  はガス定数である。

見掛けの活性化エネルギー  $Q_a$  は温度によって異なり、クリープ破断、すなわち応力と平行な繊維の破断が起こる高温側の  $Q_a$  が 896 KJ/mol であるのに対して、低温側では炭素繊維とマトリックス界面の剥離や、 $0^\circ$  層と  $90^\circ$  層界面の剥離やずれがみられるものの、クリープ破断は起こらず  $Q_a$  の値も 206 KJ/mol と著しく小さい値を示した。このようにクリープ破断に至る過程では、組織の弛緩とそれに伴うマトリックスの応力伝達機能の低下がクリープ強度に大きく影響するものと考えられる。また、高温側の  $Q_a$  は UD C/C 複合材料の引張クリープで得られている値<sup>(11)</sup> や glassy carbon の黒鉛化の際の  $Q_a$ <sup>(12)</sup> とよく一致していることから、炭素系材料のクリープ変形や黒鉛化のような高温塑性プロセスは同一の熱活性化過程によるものであると考えられる。

以上のように、高温側と低温側とではクリープ変形のみカニズムが異なるため、低温側のデータから高温側のクリープ挙動を類推することは不可能で、問題となる超高温でのクリープ試験こそが必要なことが明らかである。

## 5. おわりに

今回は紙面の制約から超高温材料研究センター 岐阜センターが実施した超高温力学特性の評価技術の検討結果を全て要約することができなかったが、詳細は別の機会に譲る。これら一連の調査を契機に岐阜センターに設

置された総ての機械試験設備によって、2000 という従来にない超高温での強度試験体制が確立された意義は大きい。C/C複合材料、セラミックス系ならびに金属系複合材料をはじめとする各種の先進高性能化材料の開発、実用化のお手伝いができるよう、今後ともその機能、能力の高度化を図っていきたい。

#### 謝辞

本研究の多くは(財)次世代金属・複合材料研究開発協会との契約に基づき実施したものであり、計測技術委員会で種々検討した。またC/C共同研究推進会議委員各位から多大のご支援、ご指導をいただいた。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- (1) R.L.Huddleston , D.G.O'Connor :  
Proceed.of Int'l Symposium on Ultra-High Temperature Materials,(1991) ,  
Tajimi , PP.113-124
- (2) M.Steen : Proceed .of Int'l Symposium  
on Ultra-High Temperature Materials,  
(1996) , UBE , PP.40-47
- (3) 藤倉正国 : 未発表データ
- (4) 森脇正弘、嵐 治夫 : New Ceramics ,  
(1996) , No.5 , PP.37-45
- (5) 超高温材料基本特性評価技術成果報告書  
(WE-NET)、(財)電力中央研究所、委託  
先(株)超高温材料研究所、(1995) , P.15
- (6) 木内規夫ら ( PEC-YOKOHAMA )、関川貴洋  
ら ( PEC-NAGOYA ) : 第8回超耐環境性先  
進材料シンポジウム講演集、(1997) ,  
PP.297-305
- (7) C/C共同研究推進会議 ( )、(株)超高温  
材料研究所受託研究報告95-004 , (1996)

- (8) G.Sines et al : J.Am.Ceram.Soc. , 72  
(1989) , PP.54-59
- (9) D.F.Caroll et al : J.Am.Ceram.Soc. ,  
72(1989) , PP.1610-1614
- (10)C/C共同研究推進会議 ( )、(株)超高温  
材料研究所受託研究報告98-003 , (1998)
- (11)G.Sines et al : Carbon , 27(1989) ,  
PP.403-415
- (12)H.H.Hawthorne : J.Material Science ,  
11(1976) , PP.97-110