

亀裂を有するセラミックスの高温腐食雰囲気中の強度

宗像 良幸*、千田 哲也*

Strength of Cracked Ceramics in Hot Corrosive Environments

by

Yoshiyuki MUNAKATA, Tetsuya SENDA

Abstract

The purpose of this paper is to report on the strengthening mechanism of corroded and/or eroded ceramics at elevated temperature.

A study was conducted on the effect of surface cracks on the fracture strength of ceramics used for the lower-quality fueled gas turbine or diesel engine. In general, in order to remove the surface defects or to form into correct shape the ceramic materials has been machined at a great cost and a waste of time. Even if the materials were carefully machined their surface would be attacked under service conditions of gas turbine to the extent of considerable damages by corrosive ashes and such an effort consequently seems to be useless. The experiments were carried out on the fracture strengths by bending stress and tensile stress under the various test conditions. Partially stabilized zirconia, silicon carbide and silicon nitride were used for test specimens. In these materials the silicon nitride was mainly used in this study. The tests were performed in the range of 650 to 1200 °C for 1.5 hours to 150hours with and without corrosive ash. Vanadium pentoxide and /or sodium sulfate were applied on the surface of bending test specimen and tensile test specimens were exposed to combustion gas flow containing sulphur and sodium. In order to simulate mechanical surface defects on the specimens, Vickers hardness indentation method or blast erosion damage was applied as quantitative tool. Conventional bending machine with an electric furnace and burner rig with a tensile loading apparatus were used in fracture strength tests. The experimental results show that the existence of artificial corrosive ash containing sodium sulphate or hold in low quality fueled combustion gas, the fracture strength of cracked specimen is comparable to the non cracked or smooth specimen and hadn't any scattering among the results. On the other

* 材料加工部

原稿受付 平成7年2月2日

審査済 平成7年5月10日

hand on a electric furnace test the bending strength of cracked specimen applying sodium sulfate had considerable scattering under the similar test condition. It seems this difference depends on whether the molten salt enter into the cracks or not. In the case of burner rig test, a dynamic pressure activate entering of gaseous or liquid molten salt into the cracks, but on the electric furnace the sodium sulfate didn't always dissolve sufficiently or not active. Some experimental facts likely supporting this hypothesis were obtained with EPMA. These results mean that at least on lower-quality fueled gas turbine engine the high quality finishing work on the blade surface is useless rather than insignificant.

—目次—

1. まえがき
 2. 試験方法
 - 2.1 試験片材料、形状、寸法
 - 2.2 試験雰囲気
 - 2.3 試験片表面人工欠陥
 - 2.3.1 ビッカース圧子圧入亀裂
 - 2.3.2 破壊靱性値と応力拡大係数
 - 2.3.3 プラスト・エロージョン発生装置
 - 2.3.4 エロージョン損傷
 - 2.3.5 ダイヤモンド・ガラス切りによる損傷
 - 2.4 試験装置
 - 2.4.1 曲げ試験機
 - 2.4.2 クリーブ破断試験機
 - 2.4.3 バーナーリグ
 - [試験片表面温度]
 - [溶融塩付着量]
 - [燃焼生成物の成分分析]
 3. 試験結果
 - 3.1 部分安定化ジルコニア (PSZ) の強度
 - 3.1.1 引張および曲げ強度 (塗布材、電気炉加熱)
 - 3.1.2 引張強度 (バーナーリグ)
 - 3.2 炭化ケイ素の引張強度 (塗布材、電気炉加熱)
 - 3.3 常圧焼結窒化ケイ素 (EC-120) の強度
 - 3.3.1 引張および曲げ強度 (塗布材、電気炉加熱)
 - 3.3.2 引張強度 (バーナーリグ)
 - 3.4 ガス圧焼結窒化ケイ素 (EC-141) の強度
 - 3.4.1 曲げ強度 (塗布材、電気炉加熱)
 - 3.4.2 引張強度 (バーナーリグ)
 - 3.5 焼結助剤 MgO・ZrO₂窒化ケイ素 (SX-2) の曲げ強度 (塗布材、電気炉加熱)
 4. 考察とまとめ
- 文 献

1. まえがき

大型船用ディーゼル機関の燃料はその殆どが極低質といわれるC重油である。低質油の使用は船用についても環境汚染上問題になりつつあるが当面これにかわる手段を持っていない。

ガスタービンはディーゼル機関と比較して小型、軽量で高出力かつ防振、消音対策がとりやすいことも

あって静粛であるところから船用、とりわけ客船には最も望ましい形態の機関であるが、現在では艦艇用など限られた分野に航空転用型のものが採用されているに過ぎない。ガスタービン単独での熱効率がディーゼル機関ほど高くないことも一つの理由であるが、海上では大気中に含まれる塩分に加えて燃料中のナトリウムと硫黄が高温下で腐食性化合物である溶融塩を生じ、翼材を損傷させることも大きな理由となっている。C重油級の燃料を用いる4000kW発電用ガスタービンも1987年には開発されている¹⁾がナトリウム除去等燃料処理に要する設備と経費が少なくないことなどもあって船用主機関用としての搭載には至っていない。一方、極低質油使用ではないが、ガスタービンを主体とした発電用コージェネレーション・プラントではすでにタービン入口温度1300°Cにより発電端熱効率48%が実現しており、近年全国の各電力会社でピークロード用として稼働している²⁾。

艦艇用主機としてのガスタービンはその用途が特殊であるため部分負荷で運転されたり、高速運転時の補助動力として別に機関を搭載するなどの方式がとられ、熱効率、稼働効率とも低くなるが、商船では出入港時を除いて殆ど全負荷で運転されるので稼働効率、熱効率とも高く、中でも客船でのエネルギー需要は多種多様、多量であることからガスタービンによって推進用動力を得るとともに排熱利用によって全体の熱効率を高めることのできるコージェネレーション・プラントの採用は極めて有望と考えられる。この場合船内電力とともに空調、厨房、真水製造などプラントの末端での熱利用が可能なることから総合熱効率は80%以上となる。

高温部材にセラミックスを利用することができればの高温強度と耐食性が一般に金属より優れていること、また、軽量であるところから低質油の使用さえ可能ならば重構造型船用ガスタービンの実現性は一段と高くなるものと考えられるが、現在のところ少なくとも強度と耐食性を期待しての全面セラミック化或は船用機関を目指した大型化には至っていない。

部材の大型化が困難とされる理由は、大型化により必然的に強度上最弱点を含む確率が高くなることから強度と寿命に対する信頼性が著しく低下すること、研削等機械加工が困難かつ高価なものになることなどで

ある。例えば表面研削は所定寸法を得るための成形と焼結時に生ずる表面欠陥の除去のために行われるが、金属の切削とセラミックスの研削を比較するとき単位体積の除去に必要な時間は金属の切削が $2.5\text{--}5\text{sec}/\text{cm}^3$ に対してセラミックスの研削では $200\text{--}350\text{sec}/\text{cm}^3$ を要し、金属の約百倍といわれている。

一方、セラミックスを低質油燃焼熱機関部材として採用するにあたっては耐熱性、耐食性の良さのみでは決まらず、製造、運転、保守整備に要する経費あるいはエネルギー消費量に関して他の熱機関との比較も当然必要となる。

現段階でセラミックスの絶対優位性が保証されているわけではないが、当面の開発上の問題点としては脆性材料であること、製造コストが高いということがあげられているので、これらの点について問題が解決されなくてはならない。

本報告は以上の状況を踏まえて低質油使用のガスタービンの燃焼室部材、なかでも動翼に特別な精密加工を施さないままのセラミックスが採用できるか否か、運転中に生ずるエロージョンなどの損傷が破断強度にどのような影響を与えるかなどについて腐食雰囲気中で強度試験を行ない、いくつかの興味深い知見を得たので報告する³⁾⁻¹⁶⁾。

本研究を開始するに当たっての動機と目的および実施した試験項目をまとめて以下に示す。

- (1)セラミックスの表面が粗面であったり亀裂がある場合、高温腐食雰囲気中で一層強度を低下させるか。
- (2)セラミックスの表面欠陥の許容規模は数十ミクロン程度といわれるが高温腐食雰囲気中で欠陥の大きさが強度に与える影響はどれほどか。
- (3)高温下では亀裂の回復があると言われているが腐食雰囲気中ではどうか。
- (4)高温腐食雰囲気下でセラミックスの材質の差が亀裂強度に与える影響はどれほどか。

これらの問題に対して、主として亀裂等の欠陥を有する試料を対象に、

- (1)高温強度として最も基本的と考えられる引張りおよび曲げ強度について調べる。
- (2)試験片の表面損傷はピッカース圧子圧入、ブラストエロージョン及びガラス切りによって与える。
- (3)高温腐食環境としては実機相当の高温高速ガス流れを得ることのできる低質油燃焼バーナーリグと人工腐食灰塗布による電気炉中試験を実施する。

これら一連の試験により船用ガスタービンの燃料に低質油を用いる場合、窒化ケイ素は表面に亀裂が存在しても強度低下は無く、無亀裂平滑材との間に強度の差がないこと、このため高温腐食雰囲気中で使用されるセラミック部材は少なくとも表面欠陥に関する限

り、或は表面粗さについて、これを取り除いたり平滑にする必要はとくになく、高度な加工は不要というより無益であることなどが分かった。

2. 試験方法

本研究の目的は低質油使用のセラミック・ガスタービンにおいて翼材が運転中に蒙るエロージョン損傷や腐食損傷あるいは翼材製造行程中に発生する傷や表面仕上げ粗さなど表面傷が強度に及ぼす影響を調べることである。試験条件は下記の項目の中でそれぞれ組合わせて実施した。

- 損傷形態 : ピッカース圧子圧入亀裂、エロージョン、ダイヤモンド・ガラス切りによる切り傷
 損傷規模 : 亀裂深さ $0.1\text{--}0.3\text{mm}$ 、表面粗さ最大 $8\mu\text{m}$
 試験温度 : $650\text{--}1200^\circ\text{C}$
 曝露時間 : $1.5\text{--}2000\text{hrs}$.
 試験雰囲気 : Na_2SO_4 塗布、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ 合成灰塗布、無塗布大気中
 A 重油燃焼ガス、S, Na 添加 A 重油燃焼ガス、灯油燃焼ガス
 雰囲気圧力 : 大気圧、3atg
 負荷様式 : 曲げ (電気炉)、引張 (電気炉、バーナーリグ)

2.1 試験片材料、形状、寸法

試験片材料は窒化ケイ素 (Si_3N_4) 3種 (EC-120, EC-141, SX-2)、炭化ケイ素 (SiC) および部分安定化ジルコニア (PSZ) である。

熱機関部材として使用可能なセラミックのうちPSZは断熱性の良さや線膨張係数が金属のそれに近いことなどから当初ディーゼル機関のピストンやシリンダの一部にはめ込むような形で実験に供せられたこともあるが熱伝導率は金属の $1/5\text{--}1/7$ と小さく、過渡熱応力の発生により亀裂の発生があるなどから一体型のものの使用は殆ど考えられていない。このため少なくともPSZに関しては小片の埋め込みあるいは、遮熱と防食のためのコーティングが可能性として残っている。本研究でPSZを取り上げたのもそのような初期段階を反映しての参考データの収集のためである。炭化ケイ素や窒化ケイ素についても一体型としての可能性はPSZより高いものの問題は多い。

一方、ガスタービンに関しては燃焼器、タービン翼に対してセラミックコーティングもあるが、ここでは一体型なものを対象とする。趨勢として現在この分野では窒化ケイ素が最も有力な材料と考えられ、自動車用ターボチャージャーとして一部ですでに実用化されている。

ここで用いた窒化ケイ素は主として焼結助剤として Al_2O_3 、 Y_2O_3 が添加されたガス圧焼結材 (EC-141) であるが、同じ焼結助剤を用いた常圧焼結材 (EC-120) と

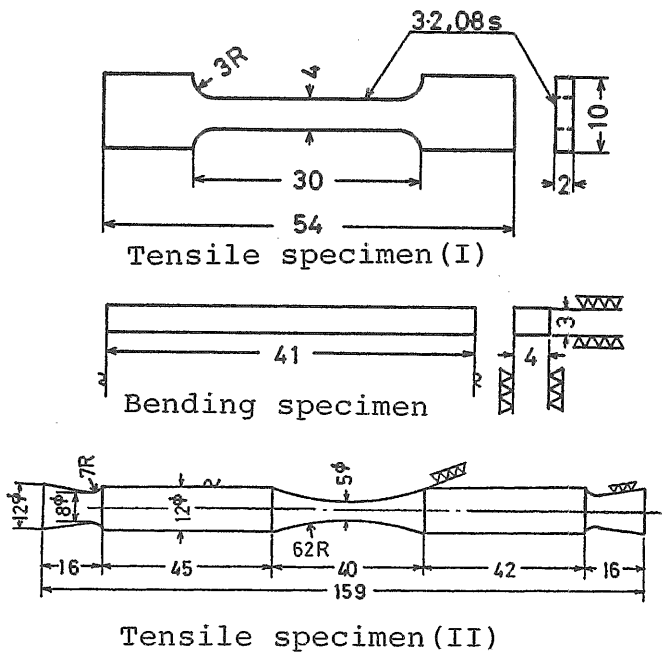


図2.1 試験片形状、寸法

MgO, ZrO₂を焼結助剤とするHIP材(SX-2)についても調べた。また、参考材として炭化ケイ素についても少数であるが調べた。

曲げ試験片、引張試験片2種の形状、寸法を図2.1に示す。

2.2 試験雰囲気

バーナーリグ試験での燃焼ガスの温度、組成は以下によった。

先に実施した金属製ガスタービン翼材の熔融塩腐食試験の国際ラウンドロビン試験(VAMAS)⁵⁷⁾ではガス条件として加速試験ではない実機運転状態に比較的近いものが設定された。ここでセラミックスの引張試験を実施するに当たってガス条件は以下に示すようにこのVAMASで与えられたものと同じものにした。

VAMASで与えられた条件は次の2点である。

- ①燃料中硫黄含有量：1% (ガス中全硫黄分SO₂/SO₃：200-300vol. ppm)
- ②ガス中ナトリウム濃度：試験片取付部断面での流量Na:4mg/cm²/h

以上の条件に基づいて、本試験で得られたデータを以下に示す。

[燃料]

JIS K-2205-1980：重油1種1号(昭和シェル)

通称A重油またはMDO (S:0.05%、Na:2-5ppm含有)。

JIS K-2203-1982：1号(日本石油)通称白灯油

(S:0.015%以下)

[硫黄分添加]

(4)

S含有量36.88wt.%のDitertiary Butyl Disulfide (Phillips 66 Company) 添加により燃料中硫黄分を1 wt. %に調整。SO₂濃度：140v. ppm (650°C)、200v. ppm (900°C)、330v. ppm (1000°C)

[ナトリウム分添加]

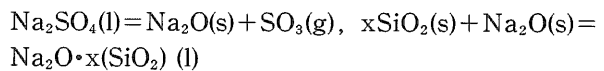
Na:4mg/cm²/hになるよう代用塩水(ASTM D1141-75)を0.076ml/min供給(ただし濃度を1/3にして送液量を3倍として96cc/7hrsを供給)、ガス中Na濃度約0.2ppm

[試験片保持部断面内ガス流速]

158m/s (650°C), 182m/s (900°C), 180m/s (1000°C)

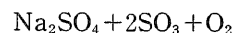
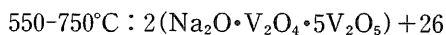
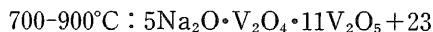
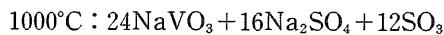
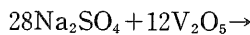
電気炉中曲げ試験では、バーナーリグ試験で得られた試験片表面の付着物分析から硫酸ナトリウムが主成分であることから硫酸ナトリウムをアセトンで溶き、試験片中心部の4×5(mm)の表面に約20mg/cm²の割合で塗布した。

燃焼ガス中には後に2.4.3に記すように微量ながら多くの元素が含まれ、化合物も多様であった。このため厳密に言えば硫酸ナトリウム塗布によってバーナーリグ試験での雰囲気は再現できないが、ここでは試験実施上単純化して主成分のみに注目することにした。硫酸ナトリウムNa₂SO₄(融点884°C)の基礎反応式は次のようになっている¹⁷⁾。



また、熔融塩腐食用の人工腐食灰として日本学術振興会耐熱材料研究第123委員会が「V₂O₅-Na₂SO₄合成灰塗布高温腐食試験学振法¹⁸⁾」を規定しているの、これに従って五酸化バナジウム85%、硫酸ナトリウム15%(重量比)を混合したものについても少数ながら試験した。

この合成灰(融点630-650°C)の反応は温度によって異なり、次のような反応をする¹⁹⁾。



ただしこの混合比での合成灰は本来オーステナイト系耐熱金属およびインコネルX等耐熱合金に対して腐食減量が最も大きかったデータより定められたもので、セラミックスへの適用については特に言及していない。

雰囲気圧力はバーナーリグ試験は大気圧下燃焼、電気炉試験も一部3atgのものを除いて大気圧下でそれぞれ実施した。

2.3 試験片表面人工欠陥

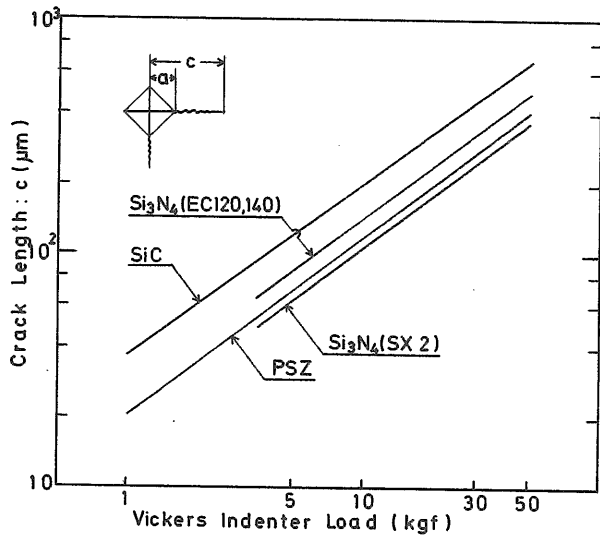


図2.2 ビッカース圧子圧入荷重と形成亀裂長さの関係

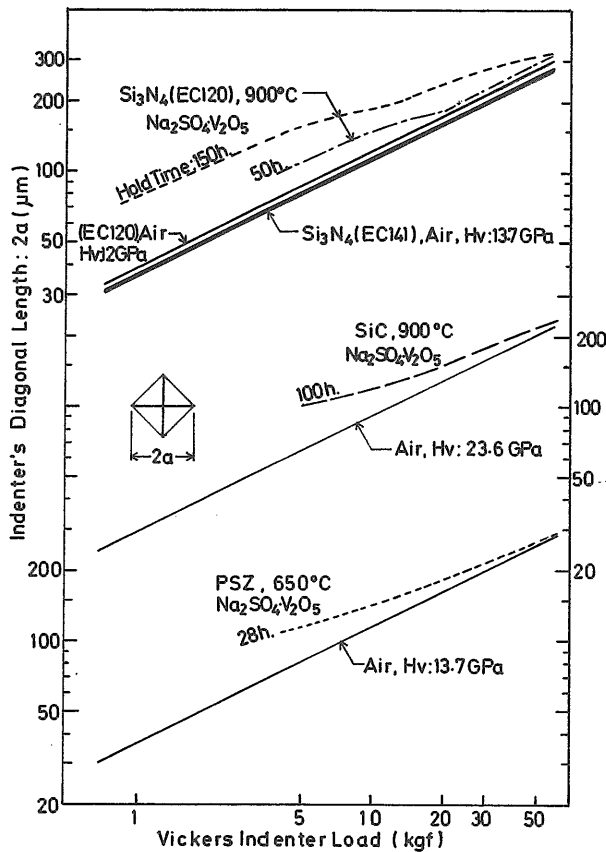


図2.3 ビッカース圧子圧入荷重と圧子凹み対角長さの関係

ビッカース圧子圧入、ブラスト・エロージョンおよびダイヤモンド・ガラス切りによる欠陥形成の方法と得られた形状、特性について以下に述べる。

2.3.1 ビッカース圧子圧入亀裂

セラミックスに Vickers 硬度計の圧子を圧入すると圧痕部四辺形頂点から荷重に応じた長さの亀裂を

生ずる。図2.2および図2.3に荷重と圧子圧入によって形成された亀裂の寸法Cおよびくぼみの寸法2aの関係をそれぞれ示す。無塗布大気中のくぼみの対角長さを実線で、腐食灰を塗布して28-150時間加熱後に形成したくぼみのものを破線等で示す。

亀裂断面はPSZでは Parmqvist Crack が明瞭に見られるが、SiCでは低荷重では Median Crack が比較的明瞭なものの圧入荷重が増加するにつれ不明瞭になる。Si₃N₄では Median Crack と共に Lateral Crack も現れる。これらを図2.4、図2.5および図2.6に示す。

塗布材に圧子を圧入するとくぼみの周囲に盛り上がりを生じ、変質層の部分が大きく塑性変形する。このため例えば図2.7に示すPSZの場合のように輪郭は明

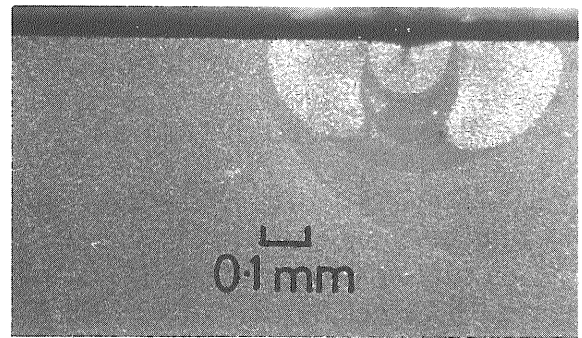


図2.4 PSZ 亀裂部破断面

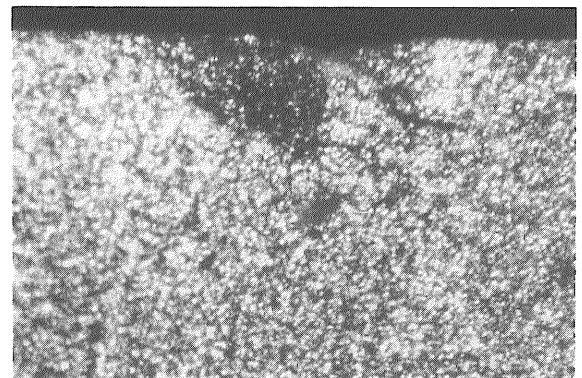


図2.5 炭化ケイ素亀裂部破断面

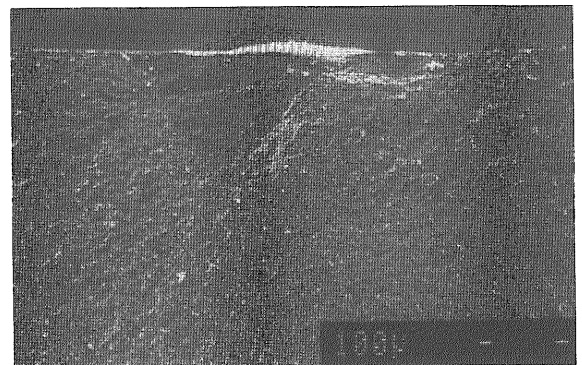


図2.6 窒化ケイ素亀裂部破断面

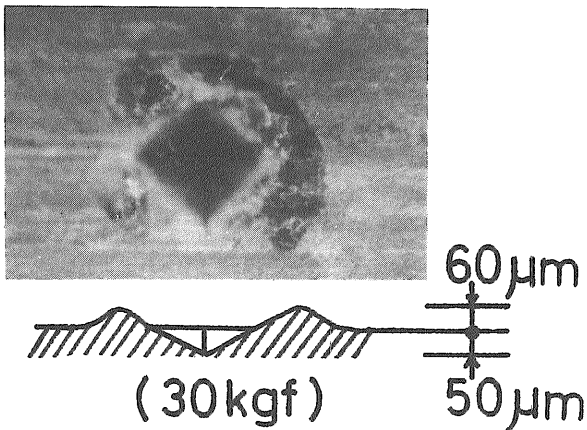


図2.7 合成灰塗布加熱後圧子圧入によって形成されたPSZ表面の肉盛り

隙ではなく、図2.3の破線で示す対角線の長さ(2a)は計測誤差が大きい。

$$\text{ビッカース硬度は } H_v = 0.1891 \left[\frac{P(N)}{(2a)^2} \right] = 1.854$$

[P(kgf)/(2a)²]の関係から図2.3のように本来の硬度即ち大気中の値は圧入荷重に対して1/2の勾配上に各計測値はのりが塗布材に対しては破線のように荷重の低いところでは表層部の軟化により見かけの硬度が小さくなる。しかし荷重増加と共に圧子が軟化層を突き抜けるため基層の硬さに近くなり、各材料共荷重50kgf前後ではほぼ大気中の値に近くなる。この値は加熱保持時間の長短すなわち腐食或は侵食深さに直接影響するから時間が長くなるとともに大気中の値との差が大きくなる。

軟化した変質層内での硬度が一定とすれば腐食層線から大気中線に近づく始める点が基層に到達した点と見なすことができる。

材料によりそれぞれ異なるが、塗布、無塗布材の同一荷重に対する対角長さ2aの差は図から読み取れるように30-40μmである。このような見かけの硬さの変化から変質層の厚さがある程度よみとれる。すなわちビッカース圧子圧入部の対角長さ2aと凹みの深さhの比はh=0.144×2aであるから、例えば2a=30μmならh=4.3μmであり、この値はEPMA等の分析から得られた変質層の厚さにほぼ等しい。

一方、圧子圧入によって形成されるMedian crack等半円型亀裂の表面に現れる亀裂長さ2cと深さ方向の亀裂先端までの長さdとの関係は通常c>dであり、圧子圧入荷重=30kgf(以下VIL=30kgfと略す。294MPa相当であるが、ここでは便宜上[kgf]で記す)であれば各材料ともd=300μm程度であるから変質層厚さに比べてはるかに大きい値である。

2.3.2 破壊靱性値と応力拡大係数

ビッカース硬度と圧痕及び亀裂寸法を用いて素材の

(6)

破壊靱性値を求める方法はEvansら²⁰⁾によって発表されて以来多くの例があるがここでは新原²¹⁾が提案する方法により下記の2種類の破壊様式について求めてみた。ただしこの方法は相対評価にはよいが絶対評価には問題があるとされている。

$$\text{Parmqvist Crack(pc): } K_{Ic}/H_v \sqrt{a} = 0.018 \left[\frac{(c/a) - 1}{-1} \right]^{-0.5}$$

$$\text{Median Crack(mc): } K_{Ic}/H_v \sqrt{a} = 0.203 (c/a)^{-1.5}$$

例えばMedian Crackの式にSi₃N₄(EC141)、VIL=30kgfの場合の亀裂の各寸法を与えると基材の破壊靱性値はK_{Ic}=5.95MPa・m^{0.5}が得られる。

表面に半楕円型亀裂を有する亀裂材の応力拡大係数に関しては多くの提案があるがここではNewman-Rajuの式²²⁾を用いて整理した。なおこの式は鋼、アルミ合金、エポキシ樹脂などに適用されて成果が得られているものであるが、窒化ケイ素の靱性評価に関する研究で金らの報告²³⁾にあるようにセラミックスにも適用されて有用なことも示されている。

試験片形状と表面に形成され半楕円型亀裂の各寸法を図2.8のように与えると応力拡大係数は次のように与えられている。

$$K_I = (\sigma_t + H\sigma_b) \left(\sqrt{\pi d/Q} \right) \cdot F \left[d/t, d/c, c/b, \phi \right]$$

ここでσ_t, σ_bはそれぞれ引張、曲げ応力、d,b,c,tは試験片、亀裂の各寸法、H,Q,φは別に与えられるd,b,c,tを含む関数で表されている。

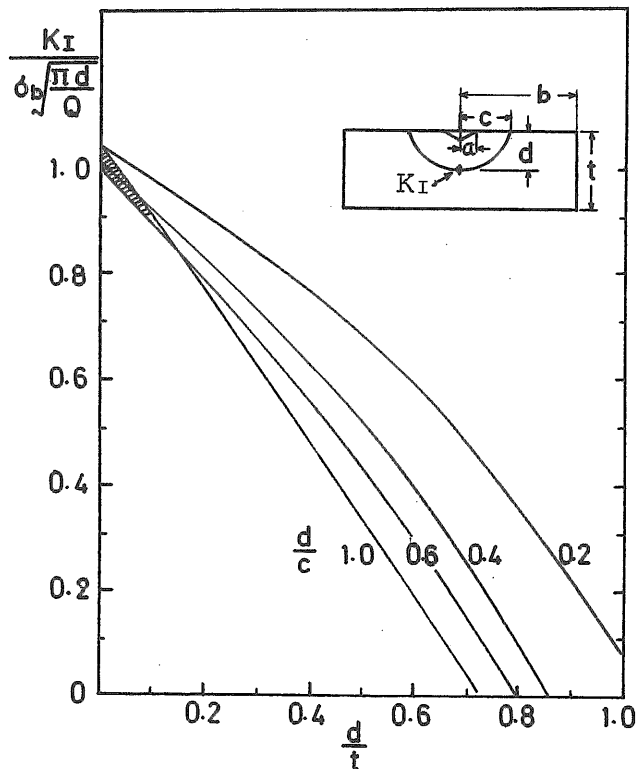


図2.8 Newman-Raju式に基づく亀裂寸法と応力拡大係数の関係

図2.8は上式において曲げ応力のみ作用し、亀裂の最深部での値についての計算値を示したものである。

先にも示したように本研究での実験値即ちビッカース圧子圧入荷重10-30kgf に対して亀裂寸法比はおおよそ $d/t < 0.1$, $0.6 < d/c < 1.0$ の範囲にあるから図で斜線を施した部分に K_I が存在することになる。

ここで別に与えられる楕円亀裂の形状係数 Q と曲げ強度 σ_b を与えることによって縦軸の関係式から亀裂の応力拡大係数 K_I を得ることができる。

例えば上述の Median Crack の場合と同様に Si_3N_4 , $VIL=30kgf$ の場合の亀裂の各寸法から破断曲げ応力 $\sigma_b=300-500MPa$ に対して $K_I=5.6-9.3MPa \cdot m^{0.5}$ が得られる。ここで破断応力 $500MPa$ に対する $9.3MPa \cdot m^{0.5}$ は後述の硫酸ナトリウム塗布により亀裂強化がはかられた場合の値である。

金らの報告によると予亀裂が小さいとその亀裂で得られる破壊靱性値は K_{Ic} に比べて小さくなるが圧入荷重 $50kgf$ で形成されたメジアンクラックは充分な大きさであり、これで K_{Ic} が評価できると述べている。

例えば窒化ケイ素の大気中、 $1000^\circ C$, $VIL=30kgf$ に対して $\sigma_b=300MPa$ のとき $K_{Ic}=5.6MPa \cdot m^{0.5}$ を得る。この値は先に求めた基材の破壊靱性値にほぼ等しい。

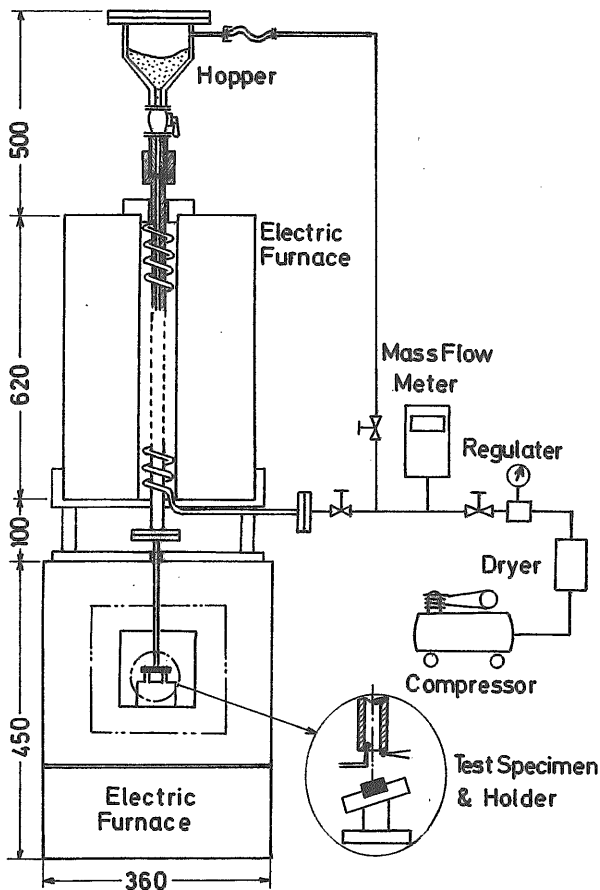


図2.9 エロージョン発生機

2.3.3 プラストエロージョン発生装置

試験片表面に与えた損傷は主としてビッカース圧子 $30kgf$ 圧入によって与えた。これは初期のうちに実施した PSZ の $650^\circ C$ での曲げ試験やバーナーリグ試験の結果からこの大きさの欠陥即ち半径約 $0.3mm$ の半円型の亀裂でも強度の回復が認められたためである。しかしながらこの大きさはセラミックスの亀裂の規模としては極めて大きなものである。内部に潜むものは別として実際に遭遇するであろうガスタービン翼の表面損傷としては高温高速流によるアブレーションやエロージョン或は腐食による表層剝離の可能性が高い。

このようなエロージョン損傷について調べるためエロージョン発生機を製作し、これにより試験片表面の中央に直径約 $1mm$ の粗面を形成した。

装置を図2.9に示す。水分を除去された圧縮空気は調整器で $3atg$ に保持され、流量計を経て空気加熱装置に導かれる。空気は上部電気炉の下方から直径 $50mm$ の24巻のコイル状になった内径 $4mm$ のステンレス管に入り、管路内で加熱されながら上方に向い、内径 $14mm$ の垂直管に入った後上方のホッパーからの粒子と共に約 $1m$ 下方の下部電気炉内に設けられた内径 $3mm$ のノズルから噴出する。図に示すようにアルミナ製のノズル先端の流路内と外側の縁に $0.3mm$ の熱電対を接着して加熱された空気温度を測定した。後

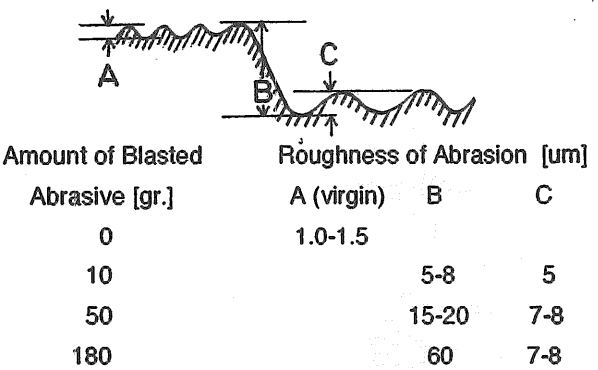


図2.10 プラスト剤噴射量と表面損傷量の関係

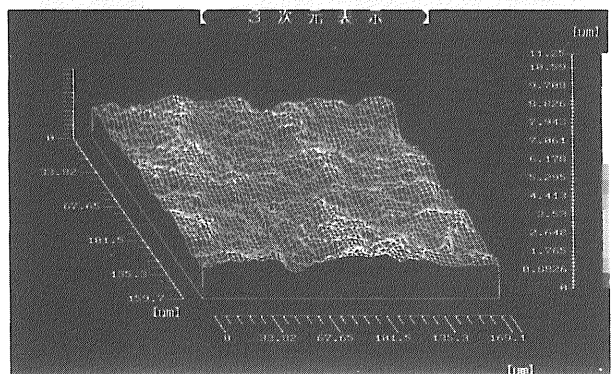


図2.11 プラストエロージョン表面損傷状態

者は後に監視用として利用した。

損傷量に及ぼす粒子の衝突角の影響は被衝突材（試験片）の材質および衝突材（粒子）の大きさによって異なる。例えば Sheldon 等²⁴⁾によると鋼やアルミニウム、板硝子などの損傷量は粒子径が異なれば最大損傷量を生ずる衝突角が大きく変化するのに対し、高密度アルミナでは粒子径が異なっても損傷量と衝突角の関係は殆ど変化しない。即ち衝突角50度から90度の範囲では損傷量に差が殆ど無いと述べている。本研究では試験片取付台の形状、寸法と電気炉内構造の関係から衝突角は70度とした。ノズル先端から試験片までの距離は約5 mm である。

粒子は比重3.98、ヌーブ硬さ2070、平均直径0.25mmのアルミナを主成分とする研磨材として用いられているものである。

2.3.4 エロージョン損傷

上述のエロージョン発生機を用い、粒子を流したときの流体温度、試験片温度と損傷量は空気中に占める粒子密度、総流出量、流速によって異なり、例えば流量27gr/minの空気を1000°Cまで加熱して大気圧下1000°Cの炉内で内径2 mmのノズルから噴出させると最大流速200m/sが得られるが、これに粒子を混入させると管内熱伝達条件の変化から流体温度、試験片温度共変化し、粒子流量10gr/2min.（2分間に10grを流す）では各温度共約10°C上昇する。一方、粒子流量が増加すると流体温度、試験片温度は低下するが、こ

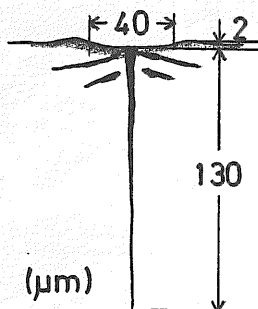
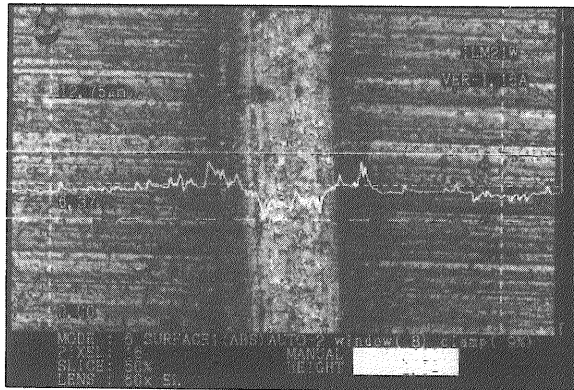


図2.12 ガラス切りによる窒化ケイ素(EC-141)表面損傷

の間殆ど温度変化のないところが存在する。実際は上部電気炉出口で空気温度は650°Cにしかならず下部電気炉に入ってさらに上昇するとしても粒子を含めた真の流体温度は1000°Cにはならないが炉内の放射の影響を受けて装着熱電対は1000°Cを示し、また、試験片の裏表に熱電対を接着して事前に計測したところでも1000°Cを示しているため、ここではこの試験片温度をもって試験温度とした。

損傷量は粒子総量に関係するが、空気中に占める粒子密度が大きい場合は被衝突材に与える影響量は粒子の重なり等により相対的に少なくなり、温度降下も大きい。また減耗量が多過ぎると曲げ試験に際して試験片有効断面積の減少、エッジ部損傷による強度への影響があるため、ここでは著しい温度変化も無く、且つ有効な損傷が得られると判断された50gr/2min.が実験的に得られたので、これを基準とした。損傷量と噴射量及び損傷部形状を図2.10および図2.11に示す。

一般的には粒子投入により温度は低下すると考えられるが上に述べたように、ここで与えた粒子流量では熱伝達条件の変化、即ち粒子加熱のため流体から奪われる熱量と粒子混入による熱伝達の向上が流体温度を高め、両者が平衡して温度変化が無いこと、また、噴射時間が比較的短いこともあり、粒子噴射中の温度制御はしていない。図3.10に示すように噴射条件即ち表面損傷の状態の違いが強度の差として現れている。

2.3.5 ダイヤモンド・ガラス切りによる損傷

ガラス切りによる亀裂は日常しばしば起こりうる擦過傷として考えたが、ここではやや強調されたものになっている。ダイヤモンドチップは球面上に僅かな面

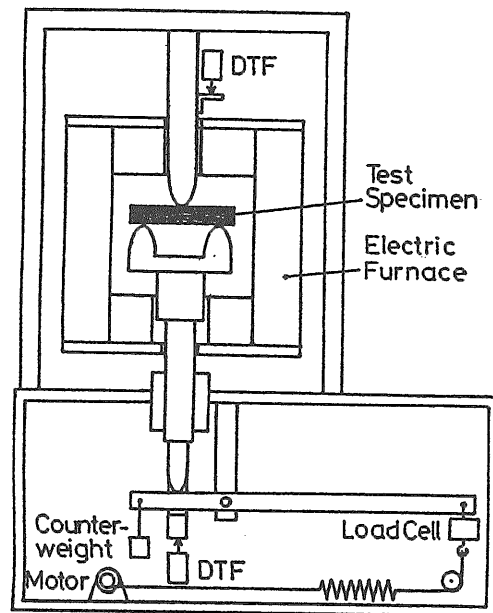


図2.13 曲げ試験機

取りが四方に施されており、窒化ケイ素に押し当てた時に表面に深さ2-3 μm 、幅40 μm の円弧状の溝型断面が形成され、さらにその底部に深さ130 μm の連続した亀裂が表面に垂直に形成された。この場合手持ちで押し付けているため荷重の不同から全ての試験片について同一寸法の亀裂が作られたとは限らないが、いくつかの試験片について検査したところ大きなばらつきは無かった。損傷部表面と断面の模様を図2.12に示す。

2.4 試験装置

2.4.1 曲げ試験機

図2.13に示すように電気炉の中に3点支持型の炭化ケイ素製試験片支持台と荷重負荷棒があり、レバー比5のてこの一端に取り付けられたロードセルを介してワイヤをモータにより巻き上げ、てこの他端で試験片支持台を押し上げる方式になっている。

負荷速度はワイヤ巻き上げ速度を一定にして、例えば窒化ケイ素の1000°Cで約21MPa/sであった。

2.4.2 クリープ破断試験機

セラミックスの引張試験は一般に困難であるが、ここでは図2.1の引張試験片(I)の肩部に直径6mmの304ステンレス鋼のピンを当てて試験開始前25-100時間破断荷重の約10%の負荷を与えて試験片肩部がピンと接する部分に塑性変形を生じさせて曲げの発生を最小限にするようにした。

PSZの場合は試験温度650°Cのため長時間の予負荷を与えても必ずしも十分な効果を得られなかったが、SiCでは900°C、100時間の曝露で肩部破断ではないほぼ満足すべき結果が得られた。すなわちストレングージを試験片の4側面に貼り、室温下でアルミ製のピンで支え、ピンに生じたくぼみで軽荷重下ではアンバランスであっても荷重増加、すなわち塑性変形の増大とともに曲げの影響が低下することを確かめた。このことは図3.1および図3.4を比較することによっても明らかである。一方SiCと同じ900°Cで試験したSi₃N₄の場合は必ずしも中央で破断していないが、これは後に述べる別の理由によるものと考えられる。

クリープ破断試験機の縦に連なる負荷棒の各節点はいずれもピンで連結されており、試験片の偏心は最小限になっている。負荷は重錘による加重のため連続的な負荷はできない。そのため重錘を適宜選んで一個ずつ載せてゆく方法をとった。

2.4.3 バーナーリグ

バーナーリグの燃焼器、試験片保持部、荷重装置外観等を図2.14、図2.15および図2.16にそれぞれ示す。試験片は図2.1の引張試験片(II)を用いた。

燃焼器は耐火材(アルミナ)内張り、一部アルミナセメント鑄込みの高温燃焼器として設計されたものを

流用した。

燃焼器本体から試験片保持部に至る流路は内径100mmの鋼管に厚さ10mmのアルミナ製の管が挿入されている。試験片保持部のガス流路はステンレス管で、外壁との間に厚さ35mmのアルミナセメントが充填されている。

試験片全長120mmのうち直接ガスに触れる部分は中央の40mmの部分で、上下端は管壁の中にある。装着できる試験片は127mm間隔で3本であるが本実験では2本とし、中央の1本に引張破断用の油圧アクチュエータが取り付けられている。

運転は連続7時間を7回繰り返して合計49時間所定のガスに曝露した。この間1回毎に上、下流に取り付けたものの位置を交代させ、溶融塩の付着状態が均一になるようにした。

最終回に油圧により負荷速度約50MPa/sec.で引張破断させた。燃焼器運転は試験片を取り付けた状態で起動停止させた。

[試験片表面温度]

電気炉の中に静的に置かれた場合と異なり、流れ場のなかでは試験片表面の長手の方向と流れに平行な断面内でそれぞれ温度分布を生ずるので、試験片全体を同じ温度とみなすことはできない。しかしながら試験片形状が砂時計型であること、人工欠陥を設ける場所は試験片中央の前方岐点で最高温度を示すところであることから少なくとも破断点を特定することに関しては問題はなく、これに伴って温度調節もこの点のみに注目して行えばよい。しかしながら強度試験の結果に影響を与える因子として

- (1)流れに沿って試験片を2本取り付けているので下流に置かれたものの表面温度が低くなる。
- (2)下流に置かれたものは上流試験片の後流の影響を受けて温度と共に溶融塩付着量に差を生ずる。

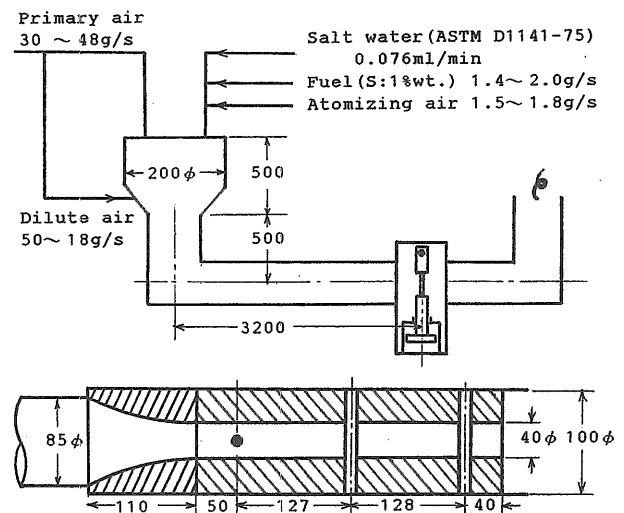


図2.14 バーナーリグ本体部模式図

(3)試験片を取り付けた状態で起動停止、すなわち着火消火をしているので試験片の長手方向と断面内で温度差に基づき過渡熱応力を発生する。

などが電気炉試験の場合との違いである。

このため曝露試験に先だって試験片表面の温度分布の計測を行った。

試験片の縦軸方向の中心直径5mmの部分の前方、後方の各岐点に直径0.1mmのR熱電対をセラミックセメントで接着し、起動停止時と定常時の各表面温度

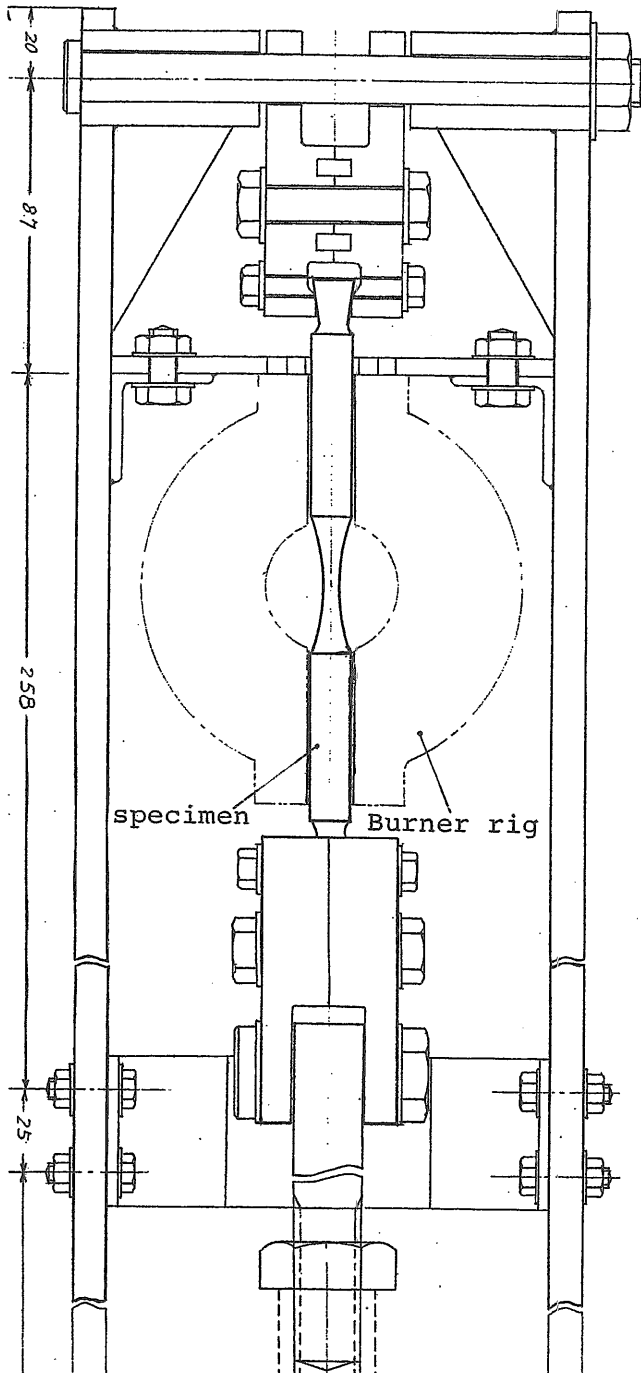


図2.15 試験片保持部詳細図

を計測した。しかしながらこの方法は熱電対と基材表面の接着が完全でない、セメント接着のため盛り上がりがあり、本来の表面状態になっていない、外見上異常が認められなくても接着剤と基材の熱膨張の差により起動停止が繰り返されるうちに部分的に剝離を生ずるのではないかとのおそれがあり、事実そのことを示す計測結果も得た。例えばPSZの場合図2.17に示すように流れに沿って2本の試験片のうち下流にあるものは前方岐点温度が約5°C低くなっているが後方岐点の温度は逆に高くなっている。着火時および燃料遮断時の過渡温度も測定したが、例えば窒化ケイ素で試験温度900°Cのとき着火時のガス温度と後方岐点温度の滑らかな温度上昇に対して、前方岐点温度は上昇予想線から30-40°C急激に低下するなど明かに不自然な現象が見られた。これは熱電対先端部が動圧或は熱膨張によって基材と接触した結果と思われる、データとして信頼性に欠けることが分かった。このため当初種々の運転条件に対して計測したが参考データとしてしか利用できなかった。このように正確な表面温度の計測はできなかったが、運転方法即ち起動停止時の燃料供給量を変えることによって表面温度の上昇下降勾配が変わり、それと共に過渡熱応力の大きさが変化していることは確認された。

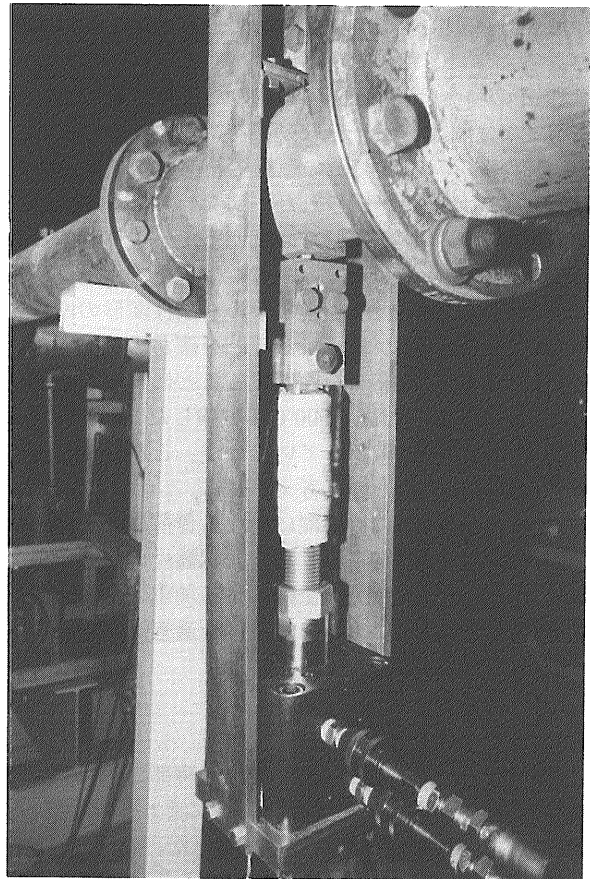


図2.16 引張装置外観図

PSZ では過渡熱応力の発生が大きいが窒化ケイ素はヤング率がPSZに比べ40-50%大きいものの熱伝導率はPSZの4倍、線膨張係数は1/4のため発生熱応力のはるかに小さく、また高温域での強度もPSZの2倍程度であるから過渡熱応力発生と強度低下に与える起動停止時の温度変化の影響はかなり少ないと考えられる。しかし窒化ケイ素についても、とくに消火時は燃料供給を徐々に減らすなどして、急激な温度降下のないようにした。

[溶融塩付着量]

試験に用いた燃料はA重油であり、カタログ値は硫黄分0.09%以下、灰分0.001% (=10ppm) 以下となっているが例えばVAMASでの延べ1000時間にわたる金属材料の溶融塩付着試験に際しては200L入りドラム缶で前後3回燃料を購入したが各ロット毎の硫黄、ナトリウム、バナジウムの含有量を分析したところ次のようになっていた。

S	: 0.05	0.06	0.08	wt%
Na	: 5	2	3	ppm
V	: <1	<1	<1	ppm

これに先に述べたNa流量として4mg/cm²/hを供給すると試験温度によって燃料流量が変わるため濃度はそれぞれによって異なるが、650-1000°Cの範囲でNa:5ppm含有の燃料の場合2-3mg/cm²/h相当のNaが追加されることになる。ここで行ったセラミックスの試験ではNa含有量3ppmのものを使用した。

流れに曝される部分は流路内径40mmの中に断面に垂直に12φから中心径5φまで円弧で細くなった砂時計型試験片の表面積1000mm²の部分である。付着状況は図2.18に示すように前方岐点部に集中してい

る¹³⁾。

7時間毎の運転終了後試験片全体の重量を計測した付着量の推移をPSZ:650、Si₃N₄:900°Cについて図2.19に示す。直線状に単調に増加しないのは一旦付着してもエロージョンや燃焼状態の変動などが原因で剝離することも考えられる。また、塩水添加が無い場合は殆ど重量増加の無いことがわかる。ただし、この場合、第2回曝露までは少ない量ながら増加しているのはこれより前の試験で塩水添加の試験を行っており、燃焼器及びガス流路壁面に付着している塩分が離脱して付着したものである。

図2.20はSi₃N₄(EC-141):1000°Cにおける3種類の燃料を用いた場合の付着量の推移を示したものである。図中TP.No.2,3;4,5;...;10,11の各2本1組は同時に装着された試験片番号を示し、数字の順番に試験が実施されている。

ここでは或る燃料が連続49時間使用された後、別の組成の燃料が使用され、(2,3)、(6,7)はA重油にSとNaを添加したものであり、(4,5)、(8,9)はA重油のみの場合である。それぞれ同一燃料でありながら一方は他方の50%程度の付着しか得られていない。この理由は当初不明であったが運転履歴を点検したところ上にのべたように前回試験での燃料性状によるものであることが判明した。すなわち、(4,5)はS,Naを含まないため(2,3)より当然のことながら付着量が少ないが(4,5)と同じ燃料でありながら(8,9)はさらに少なく約50%しか付着していない。これは(8,9)が(6,7)の後を受けて実施されたためである。この場合(6,7)はS,Naを含む燃料であるから(2,3)と同程度であるはずであるがS,Naを含まない(4,5)が直前に実施されているため付着量は少ない。従って(8,9)はこれら直前までの履歴をそのまま受け継いで付着量は

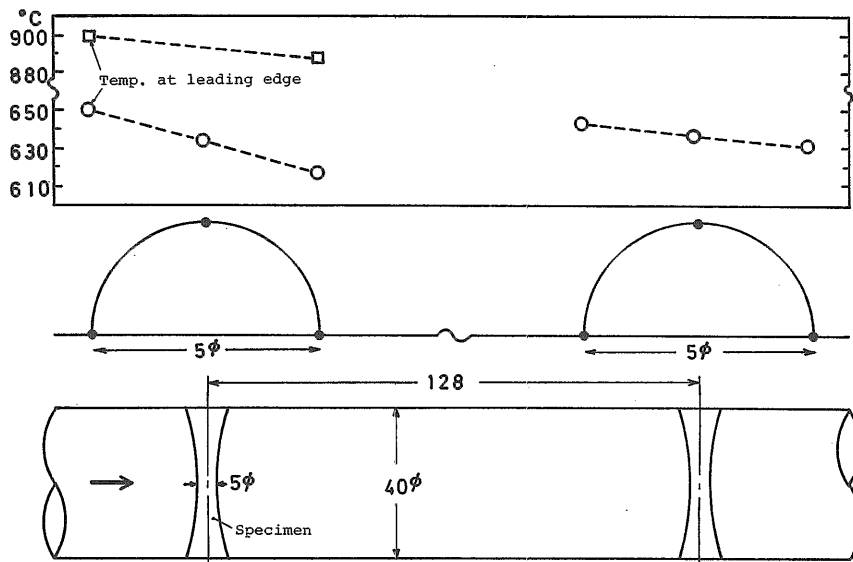


図2.17 バーナーリグ定常時PSZ、窒化ケイ素試験片表面温度

(4,5)より少なくなっている。最初に実施された(2,3)が特別高い値を示しているのは予備実験の段階で、S、Naを含む燃料で実験を重ねたためである。また、(10,11)は灯油を使用しているので熔融塩を形成するような不純物は全く含まれていないが最初の3回(21時間)まで重量増加が認められるのは上と同じ理由である。この関係は先に行ったVAMASの金属材料に対する熔融塩付着試験でのデータ間の一見してデータの不統一性と見られるものの原因でもあることが分かった⁵⁷⁾。

このように添加した塩分が試験片保持部まで伝わらないこと、即ち流路壁面に付着することについてはCondéら²⁵⁾によっても指摘されている。

[燃焼生成物の成分分析]

前述の部分は付着物の重量のみに注目して後に述べる強度との関係を考察したものである。成分の影響も無視できないと思われるのでX線回折による分析を行ったが、これまでのところ両者間で明確な相関は得ていない。分析は試験片に付着したままの状態と刃物で軽く掻き落としたものについてそれぞれ行ったが、いずれの場合も微量であるため回折強度は低く、完全

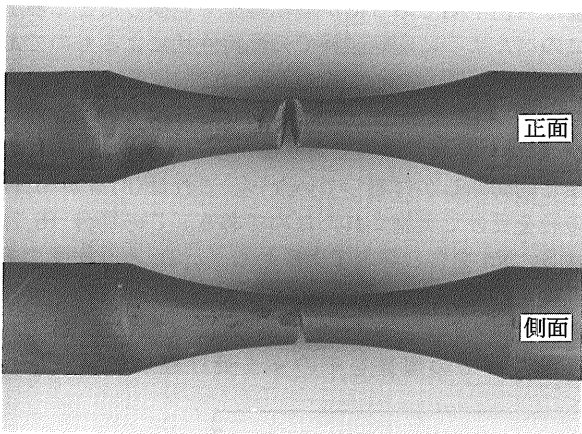


図2.18 バーナーリグ熔融塩付着状態
窒化ケイ素、900°C、49時間後

な同定とはいいがたいが以下のような結果を得た。

(1) SとNaを含むA重油燃焼ガス： Mg_2SiO_4 :JCPDS Card No. (34-189) [以降の括弧内番号はJCPDS Card No.]、 $(NaCa)_8(AlSiO_4)_6SSO_4Cl$: (17-749)、 $Na_8Al_6Si_6O_{24}SO_4$: (17-538)等が上位3位までのものとして得られたが、個別の検索から $NaCl_2H_2O$: (29-1197)、S: (8-247)、 Na_2S_5 : (27-792)なども比較的高い強度を示した。いずれにしてもNaやSを含む物質が現れている。

(2) A重油燃焼ガス： $K_{0.29}Ca_{5.8}Al_{18.7}Si_{4.15}O_{32}$: (23-475)、 $(NaK)AlSiO_4$: (9-338)、 $Ca(MgFeAl)(SiAl)_2O_6$: (25-1217)などが検索されたが現段階で特に意味のある物質とは考えられない。順位はやや下

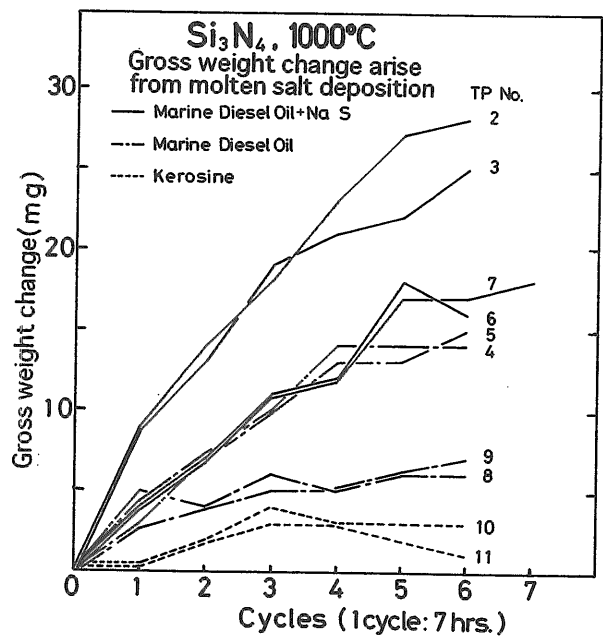


図2.20 燃焼ガス成分が熔融塩付着量に及ぼす影響

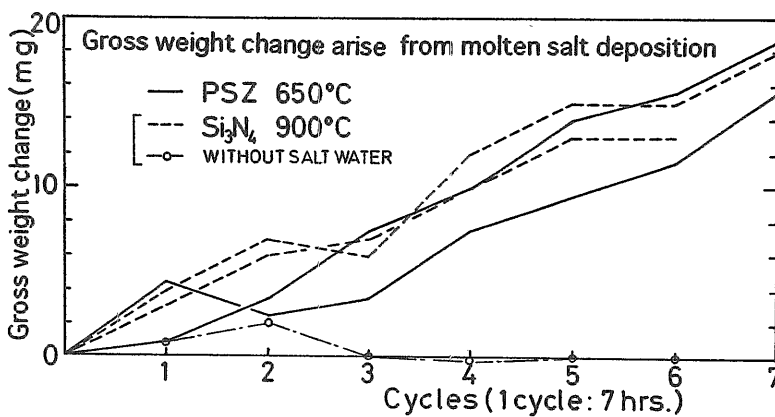


図2.19 熔融塩付着量の推移

がるが Al_2O_3 :(10-173) も含まれていた。これは先に述べた燃焼室の一部に使用されたアルミナセメントである。

SO_2 濃度は吸収式亜硫酸ガス濃度計を用いて計測した。試験温度により流速や空燃比が変化しているため SO_2 は体積濃度でそれぞれ次のようになった。

650°C : 140ppm, 900°C : 200ppm, 1000°C : 330ppm

3. 試験結果

3.1 部分安定化ジルコニア(PSZ)の強度

シリンダー径100mmのディーゼル機関のアルミ合金製ピストン頂部にPSZを皿型に成型して埋め込んで断熱効果が機関性能に与える影響を調べた報告²⁶⁾によると全負荷時排気温度600°Cのとき、ピストン表面は裏面の計測温度から類推すると約500°Cになり、排気弁表面のPSZの溶射皮膜上の温度はさらに高くなっていると考えられる。30分間隔の運転を10回繰り返した後解放したところ異常は無かったが次の運転で回転

数、負荷パターンを変えながらそれぞれについて10分間の運転を11回繰り返した後の点検で皿型の縁に円周方向の力が働き縦方向の亀裂が14箇所にわたって発生していた。これはアルミ合金に接する低温部と触火面の間の温度差に基づく過渡熱応力が原因と考えられている。

このようにPSZの熱伝導率の低さが原因と考えられる破損は熱機関燃焼室部材への適用には問題がある。ただし溶射皮膜のような厚さの薄い場合は熱伝導率の低さが有利に働き断熱性を高めることができる。

このような背景のもとに以下のような試験を実施した。

3.1.1 引張及び曲げ強度 (塗布材、電気炉加熱)

亀裂形成は試験片中央の片面にビッカース硬度計を用いて1-50kgfの圧子圧入により行い、腐食雰囲気として $Na_2SO_4 + V_2O_5$ の合成灰を塗布した¹⁷⁾。腐食灰塗布については濃度が極めて高いこと、漸次付着でないなどにより実機と直接対応をつけることはできないが、ここでは溶融塩が亀裂強度に及ぼす影響を定性的に調べるためであり、実機に近い雰囲気についてはバーナーリグを用いた。ただしバーナーリグ試験は本来ガスタービン翼など流れ場での試験に用いるものであるが、先に述べたようにディーゼル機関の海上での運転を想定して、ここでは雰囲気を作るための便宜的なものとして用いた。

また、試験温度の650°Cはディーゼル機関燃焼室部材を想定したものであり、最も高い排気弁まわりの温度に相当する。

図3.1はクリーブ破断試験機を用いた引張試験の結果で、肩付き試験片を曝露時間25, 50, 100時間としてビッカース圧子圧入荷重を最大50kgfまで与えて電気

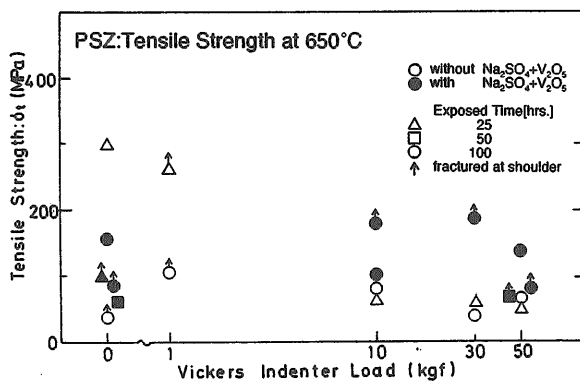


図3.1 PSZの引張強度 (クリーブ破断試験機)

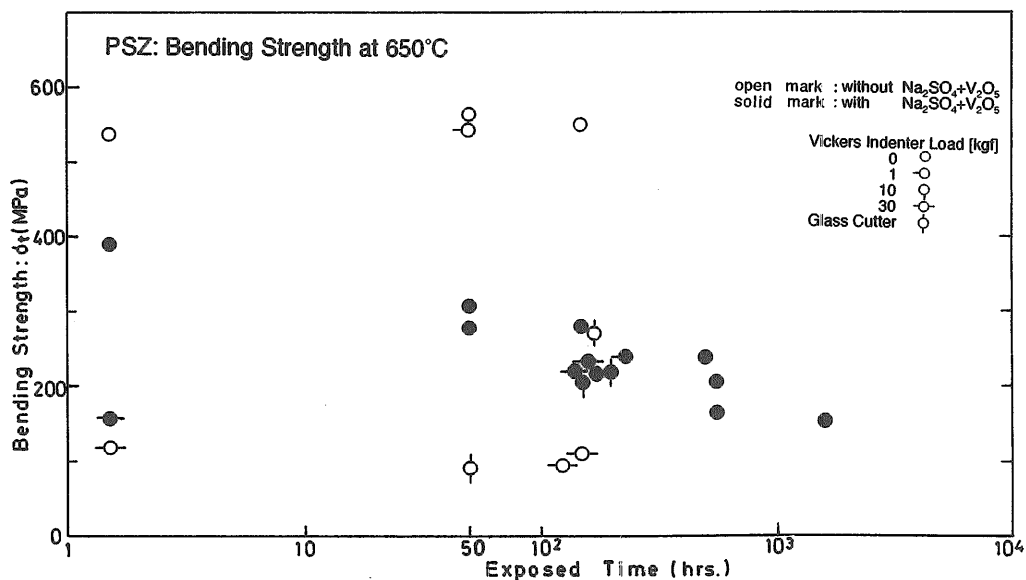


図3.2 PSZの加熱曝露時間と曲げ強度の関係

炉加熱した後引張破断させたものである。この図で上向きの矢印の付いた実験点は試験片中央で破断しなかったもの即ち肩部または塗布部と非塗布部の境界での破断を表す。

図3.2は曲げ試験の結果である。この図で曝露時間500-2000時間のもののは先の引張試験で中央破断しなかったものを曲げ試験に流用して得たものである。これらの試験から以下の結果が得られた。

- (1)引張試験のデータの多くは塗布の有無、亀裂の有無に拘らず期待される強度より低めであるが、これは2.3.4で述べたように偏心荷重が原因の肩部破断や下記(5)によるものと考えられる。
- (2)亀裂材は塗布により強度向上をはかることができる。
- (3)塗布後ある程度曝露時間が長くなるほど高強度となる。これは亀裂先端部への雰囲気供給が行きわたるためと考えられる。
- (4)塗布により亀裂強度は向上するが材料自体の強度が向上するというのではない。即ち図3.2の曲げ強度に見られるように亀裂の有無とは関係なく時間経過と共に強度は確実に低下してゆく。
- (5)三点曲げと異なり引張りの場合は通常破断点を特定できないが、ここでは人工亀裂の導入或は合成灰塗布により本来ならこれらの部分が最弱点になると予想されるが塗布材ではVIL=30-50kgfであっても亀裂部ではなく塗布、非塗布境界で破断しているものが少なくなかった。このことは形成された亀裂よりも境界すなわち表層部の材質不連続部が強度上何等かの理由により弱化したものと考えられる。圧子圧入亀裂が腐食雰囲気により強化あるいは鈍化されているのに対してこの不連続部の弱体化は腐食雰囲気による強化作用は受けていないわけであり、単なる亀裂発生などによる弱体化ではなく、結晶構造あるいは物性値の変化に基づいて何等かの応力集中が作用したのと考えられる。

3.1.2 引張強度 (バーナーリグ)

引張試験の結果を図3.3に示す。図の横軸は本来なら亀裂や表面粗さの代表長さを選ぶべきであるがここでは便宜上圧子圧入荷重であらわす。圧入荷重と亀裂長さとの関係は図2.2に示している。

クリープ破断試験機による合成灰塗布材の引張試験では亀裂材であっても平滑材と同程度の強度になることは先に述べた。しかしながら図3.3に見られるように同一燃料を用いながら強度に差があるのは先に述べた燃料急遮断および燃焼状態不安定が原因の過渡熱応力によるものと判断された。

図3.3において Slow Start & Stop と指示している点は、その後燃料急遮断を避けることによって大幅な強度向上をはかることができたものである。同図で

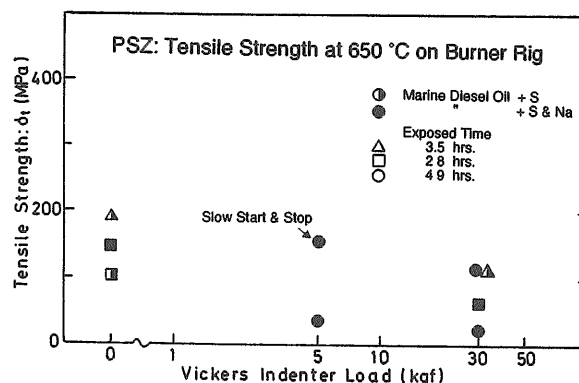


図3.3 PSZ, 650°C引張強度 (バーナーリグ)

VIL=30kgfの亀裂材の強度は曝露時間を変えた場合すなわち起動停止の回数の少ないものから多い順に△■●で示されており、それとともに強度も低下しているのは上述の過渡熱応力の繰り返しによる強度低下を裏付けるものである¹⁰⁾。

同じVIL=30kgfで曝露時間E. T. (Exposed Time)=49hrs.でありながら高強度の110MPaのものがあるが、これは先の合成灰を7回にわたって運転毎に塗布してみたものであり強制的塗布による影響もあるが、過渡熱応力を小さくさせたことも十分寄与しているものと考えられる。

PSZについては添加物や焼結法によって程度の差はあるものの結晶構造の変態すなわち200-300°Cでの正方晶から単斜晶への相変態に際し体積膨張によって亀裂が発生し、強度低下ということもありうるが、変態温度領域での滞留時間は温度上昇および下降が緩やかな勾配であるほうがむしろ長時間曝されているわけであるからここでは変態による劣化は考慮する必要はないと考えられる。

3.2 炭化ケイ素(SiC)の引張強度 (塗布材、電気炉加熱)

窒化ケイ素が900°C付近から急激に強度が低下するのに対して炭化ケイ素は低温域では窒化ケイ素に比べると低いものの高温域では比較的高いまま平坦な強度特性を示すことから熱機関部材として重要な材料であるが靱性の低さが欠点となっている。しかし村上²⁷⁾は非酸化物の炭化ケイ素では高温大気中では酸化生成物が予亀裂を焼きつかせたり、亀裂先端を鈍化させる効果があり、K_{1c}を極端に上昇させると報告していることもあり、ここでは腐食雰囲気中でどのようにするか調べた。

本研究の初期の段階で電気炉加熱クリープ破断試験機を用いて引張試験を行った。

亀裂の大きさと曝露時間を変えて900°Cでの引張強度試験の結果を図3.4に示す。本図についてはPSZの

場合と比べて肩部破断などが極めて少なくなっているがこれは先にも述べたように試験片肩部にステンレス製のピンがPSZの場合の650°Cが低い温度によるため十分な塑性変形が得られなかったのに対して900°Cで予負荷を与えてピンに塑性変形を与えて偏心荷重の弊害を最小限にできたことによるものと考えられる。

塗布した合成灰はPSZの場合と同じものである。亀裂が大きくなると強度は低下し、曝露時間の影響は認められるものの比較的小さいようである。塗布が強度に及ぼす影響は殆ど無く、強度は亀裂の大きさのみによって決まる。

3.3 常圧焼結窒化ケイ素 (EC-120) の強度

3.3.1 引張および曲げ強度 (塗布材、電気炉加熱)

試験片の片面中央に形成した各種欠陥上に硫酸ナトリウムを塗布し、900°C無負荷で5, 50, 150時間加熱した後の曲げ強度を図3.5に示す¹¹⁾。

無亀裂、無塗布材は曝露時間に関係なくほぼ同じ強度を示すが亀裂があると曝露時間が短い場合亀裂の大小に拘らずこの材料の示す最低強度になっている。曝露時間が長くなるにつれてかなりの強度回復があり、硫酸ナトリウムの塗布は少なくとも亀裂強度に関する限り劣化にはつながらないようである。

VIL=30kgfに見られるように亀裂が大きくなるとVIL=10kgfに比べれば低強度であるものの曝露時間が長くなるにつれ溶融塩付着効果が現れる。無亀裂材の場合本来無塗布材に比べて塗布材は常に低強度であるがVIL=10kgfの亀裂のように比較的小さい傷の場合亀裂先端への付着により無亀裂材に近い強度あるいはそれ以上の強度になっている。

硫酸ナトリウムの融解点が884°Cであるところから塗布後高温曝露後の表面状況は900°Cでは後に実施した1000、1200°Cのものとは明かに異なり、一見して溶融不十分と思われるものもあった。このため十分溶融状態にあるものについてのデータを求めること及びセラ

ミックスの使用温度としては当然高いところを要求されるところからこの材料については最高1100°Cまでのデータを得た。各温度での強度を図3.6に示す。

この図で最も特徴的なことは1000°Cの強度が900°Cに比べて全般的に高くなっていること、無塗布材についてVIL=10kgf, E. T.=1.5hでは1000°Cをピークとする山形の特徴を示すこと、同様にE. T.=50hでも山の型はなだらかであるが同様な特徴を示すことである。このような例はKinsmanらの報告²⁸⁾にもあり、亀裂の大きさや歪速度によって最大強度やこれを生ずる温度が異なると述べている。この特徴は曝露時間

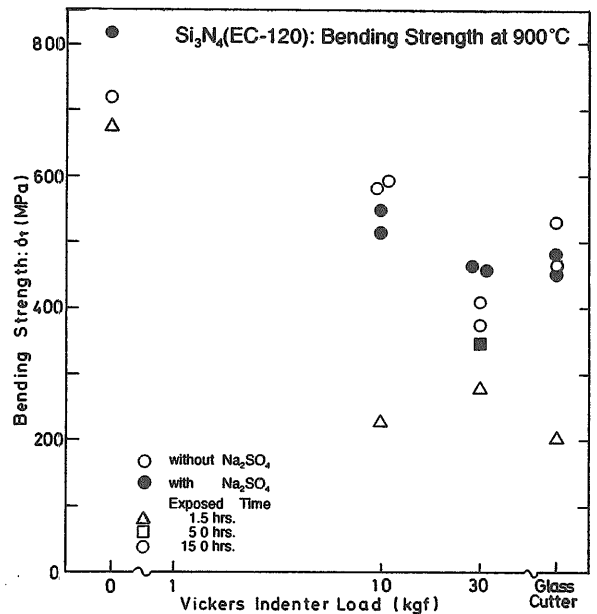


図3.5 窒化ケイ素 (EC-120)、900°C曲げ強度

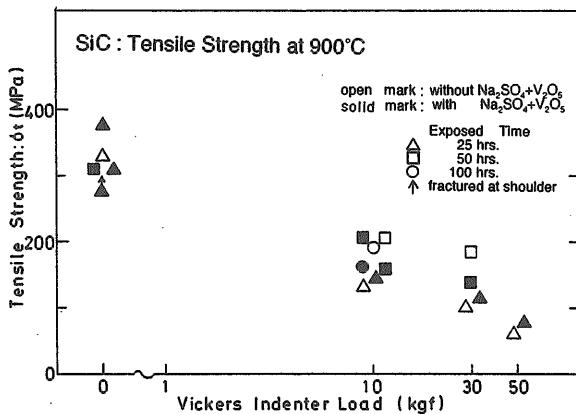


図3.4 炭化ケイ素、900°C引張強度 (クリーブ破断試験機)

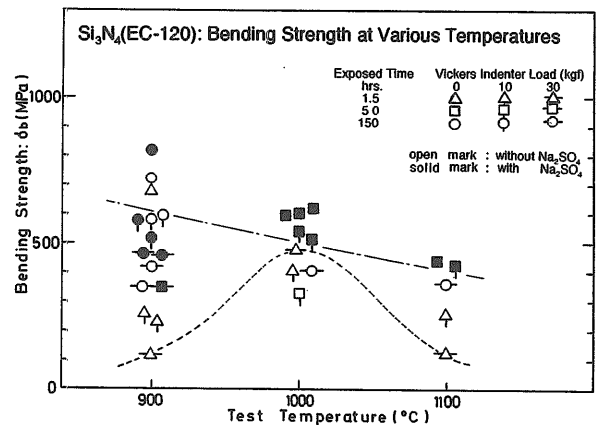


図3.6 窒化ケイ素 (EC-120) 対温度曲げ強度

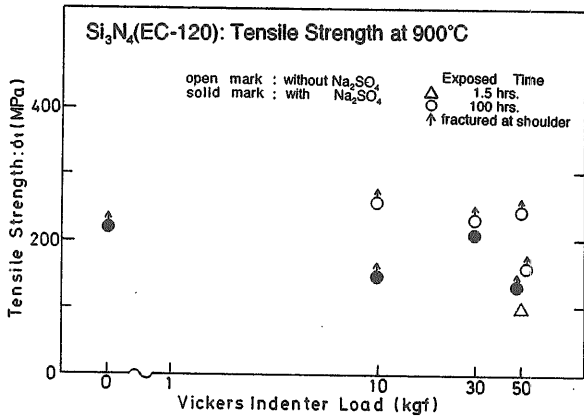


図3.7 窒化ケイ素(EC-120)、900°C引張強度 (クリーブ破断試験機)

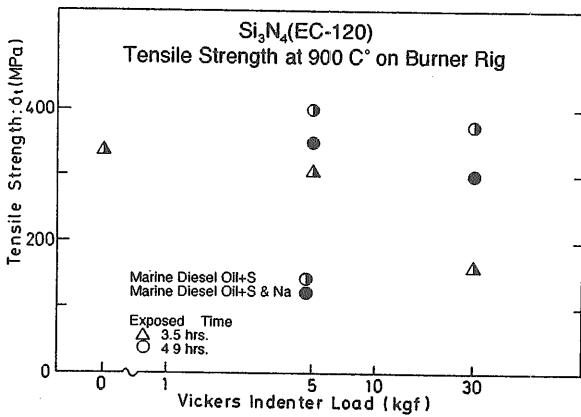


図3.8 窒化ケイ素(EC-120)、900°Cの引張強度 (バーナーリグ)

1.5, 50 時間では見られたが150時間では現れない。これは長時間加熱による亀裂の再付着あるいは ビッカース圧子圧入時に生じた残留応力が焼鈍されたことによる効果のため山の両裾の部分に特に持ち上がる形になったものと考えられる。

ここで1000°Cで高強度を示すのは残留応力のマイナス効果に卓越して粒界のガラス層の流動性が丁度この温度でプラスに働く、あるいは軟化によりノッチ敏感性が少なくなるためと考えられている。このため900°Cでは残留応力の影響が、1100°Cではガラス層の流動性が大きくなり過ぎてそれぞれ弱化するが、一方で healing と称される亀裂の再付着効果も考えられるので長時間曝露になるほど強度は回復する可能性もあるとされている。

山型を特徴付けるパラメータは亀裂サイズと曝露時間で決まるようであり、一般的には亀裂サイズは小さいほど、また、長時間曝露であるほどこの特徴は現れにくくなるようである。

Kinsmanらは試験片に関して as received condition とのみ記して加熱時間については触れていないので詳細は不明であるが恐らく短時間加熱の結果と思われる。この強度の山型特性は無塗布材についてであるが塗布材についてもややその傾向が見られるようである。

塗布材については、各温度にわたって亀裂材に比べて無亀裂材は高強度ではあるが、高温ほどその差は小さくなっている。また、亀裂材は温度が高くなるにつれ塗布材の強度が無塗布材より高強度である。

クリーブ破断試験機を用いて行った引張試験の結果を図3.7に示す。

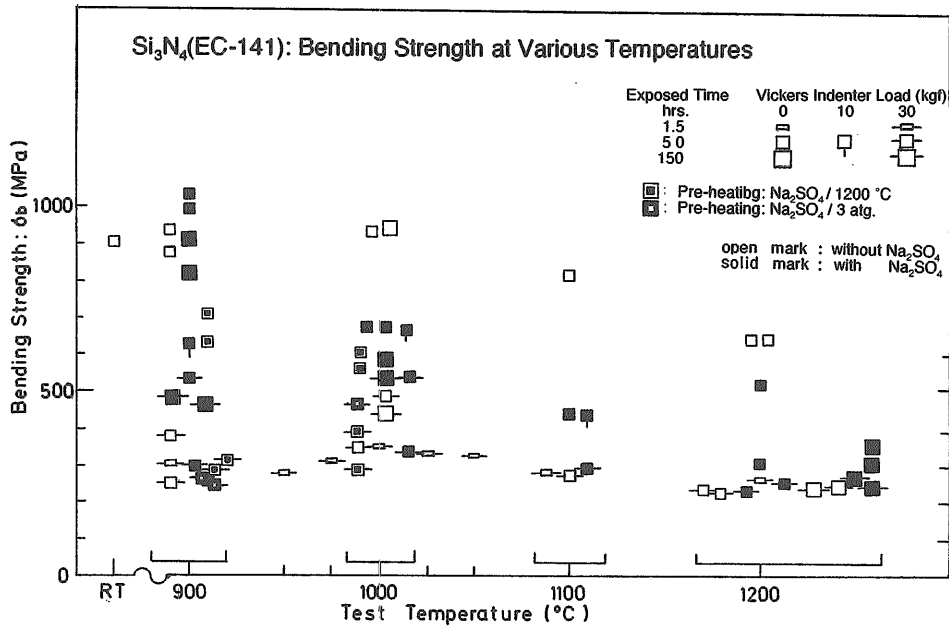


図3.9 窒化ケイ素(EC-141)対温度曲げ強度

3.3.2 引張強度 (バーナーリグ)

燃料性状は A 重油中に硫黄分を加えたものとさらに塩水を添加したものの2種類を用いて曝露時間3.5時間 (起動停止1回), 49時間 (起動停止各7回) について900°Cでのデータを得た。結果を図3.8に示す¹⁰⁾。

曝露時間3.5時間のもとは無亀裂から亀裂が大きくなるにつれ強度が下がるが49時間曝露のものは強度が回復する。このように曝露時間が長くなるにつれ、いかに付着量の増加と共に強度が高くなり、しかも破断点は圧子圧入点を外れたところにあるものもあり、亀裂の影響が完全に消失していることを示している。

塩水添加の有無については後のガス圧焼結窒化ケイ素 (EC-141)、1000°Cの場合と異なり添加しないものの方が高強度である。

無添加であっても燃料自体すでに含まれている2-5 ppmのナトリウムの影響もあるが付着量推移の図2.19からも分かるように直接には当該試験はその前に塩水添加試験を49時間実施していたため、少ないながらも初期の段階では3.3.2で述べたように燃焼ガス流路からの離脱塩分の付着の影響を受けている。

バーナーリグ試験では試験片の大きさ、形状、負荷方式が曲げ試験の場合と異なっていることに加えて曝される雰囲気組成と付着状況が全く異なっているが基本的な強度特性は曲げ試験の場合と大きな差はない。すなわち、一定時間以上の曝露により溶融塩付着が亀裂材の強度を無亀裂材とほぼ同じレベルまで回復させていることである。

3.4 ガス圧焼結窒化ケイ素 (EC-141) の強度

3.4.1 曲げ強度 (塗布材、電気炉加熱)

ここでの曲げ試験は基本的な材料特性を調べると共に試験を進めている過程で発生した問題点を吟味するため温度、曝露時間、エロージョン損傷、雰囲気圧力、溶融塩の種類と塗布量を変えて試験した。

これら各項目は相互に関係し合っている部分もあるが一応それぞれを独立な因子と見なして試験を行い、それぞれ以下に述べる結果が得られた。

[温度、曝露時間]

900°Cから1200°Cまでについて亀裂の有無と曝露時間が強度に及ぼす影響を図3.9に示す。

900°C、50時間曝露では無亀裂材に関しては塗布の有無による強度差は見られないが、これは硫酸ナトリウムが十分な溶融状態にないためと考えられる。しかしながら150時間曝露では長時間曝露の効果により劣化が進む一方溶融塩の亀裂内浸入効果も認められ強度回復のあることも示している。しかしながら塗布材の場合1000°C以上で見られるような亀裂材、無亀裂材との強度差が無くなるほどの回復ではない。

1000°C以上では塗布材と無塗布材の強度差は大きく

なり硫酸ナトリウムの融点を大きく越え、確実に腐食効果が現れてくる。

一方亀裂材は無塗布の場合温度に関係なく、また曝露時間にも関係なくほぼ同レベルの強度を示している。このことは高温曝露による亀裂の再付着 healing は現れていないことを示している。

亀裂材に塗布し、50時間曝露の場合の曲げ強度は900, 1000°C共データに大きなばらつきがあるのに対してバーナーリグでは同じ1000°Cであっても少ないデータとはいえ比較的まとまっているのは雰囲気曝露条件の違いによるものと考えられる。すなわちバーナーリグ試験の溶融塩には種々の化合物が含まれており、650°Cでも溶融状態にあることは、これまでの試験結果から明かであり、曲げ試験の硫酸ナトリウム塗布の場合と全く異なることから分かる。また、電気炉中での静置状態と異なりバーナーリグでは試験片前方岐点は約180m/sの流速の中にあり、液状あるいは気体状の溶融塩が亀裂の間に浸入してゆくのは前者に比べはるかに容易かつ均一な付着と考えられる。さらに曲げ試験では50-150時間曝露中最初の1回だけ塗布して以後再塗布はないがバーナーリグでは絶えず溶融塩が供給されており、ある一定量までの付着量の多さは強度にとって有利に働いていることになる。

前述の常圧焼結材と同様1000°Cをピークとする山型の強度特性を示すが前者に比べて山が低くなっている。これは焼結助剤が1/3程度であることなど物性の違いによるものと思われる。また、この現象は塗布材についても僅かながら見られる。

1200°C予加熱後の試験温度900, 1000°C両者間の強度は無亀裂、亀裂材いずれも同程度であり、一旦1200°Cで損傷を蒙ったものはその後の試験温度の高低には無関係となる。

試験温度1200°Cでは無亀裂、無塗布材を除いて、即

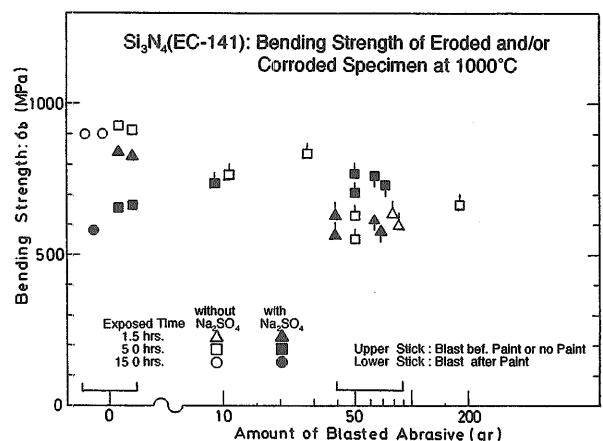


図3.10 窒化ケイ素 (EC-141) のエロージョン損傷材の曲げ強度

ち亀裂材であれば塗布、無塗布に関係なく、曝露時間の長短に関係無くほぼ同レベルの強度を示している。

[エロージョン損傷]

2.3に記したようにエロージョン損傷と腐食損傷の相互効果について発生の時間的前後関係から以下の状態を考えてそれぞれの処理材について曲げ試験を行った¹⁴⁾。

- 高温大気中でプラストしたものに硫酸ナトリウムを塗布し、短時間加熱したものの強度
 - 同じく長時間加熱したものの強度
 - 塗布して長時間加熱後プラストしたものの強度
 - 同じく短時間加熱後プラストしたものの強度
- 試験結果を図3.10に示す。これより以下のことが分かった。

- 衝突粒子量の増加と共に強度は低下するが、一定量以上では切欠き効果の点からも強度は飽和状態になる。また、断面積減少も有り得るので小さい試験片では影響が無視できない。表面損傷の状況から見ても実験条件としては、ここでは50gr/2min.が適当と判断された。
- 無亀裂材について当然ながらは溶融塩塗布により明かに強度は低下し、曝露時間が長くなるほど劣化は大きい。
- エロージョン損傷があれば無塗布材ではその損傷規模に応じて確実に強度は低下するが溶融塩付着があれば無塗布材のように大きく低下することが無いばかりか高いレベルで強度を保っている。このことは単に高温に曝露されることによって亀裂強度が回復するのではなく、溶融塩が何等かの効果を与えていることを示唆している。
- ただし溶融塩付着後の曝露時間の影響は大きく、時間が短い場合は強度低下が大きい。このことは上述のように溶融塩の効果が直接関係していることを示している。図に示すように、ここでのプラストエロージョンによる損傷は比較的軽微とはいうものの溶融塩が切欠先端部に達するまでの時間の長短は明瞭に現れ、曝露時間が長くなると強度回復がある。亀裂が深くなると効果が現れるまで時間を要する。
- エロージョン損傷と溶融塩付着の時間的前後関係が強度に及ぼす影響は双方がほぼ同時進行している限り認められない。

[雰囲気圧力]

これまで曲げ試験片表面に与えた機械的人工欠陥はビッカース圧子30kgf 圧入によって形成される深さ約0.3mmの半円型亀裂、ガラス切りによる溝型切欠底の表面に垂直な深さ約0.1mmの直線状亀裂及びプラストエロージョンによる粗面形成のものであった。

これまで溶融塩付着によって亀裂強度が回復すること、温度が高くなるにつれ無亀裂材の強度と同程度になることを定性的な現象として見いだしてきた。しか

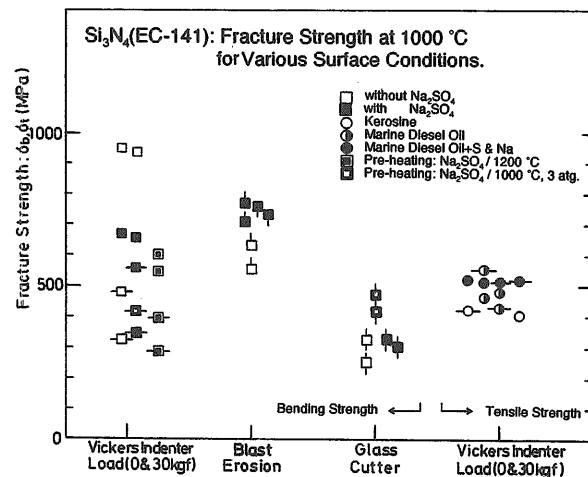


図3.11 窒化ケイ素(EC-141)の表面損傷形態と強度の関係

しながら曲げ試験の場合温度が低い程同じ試験条件でありながら一方は他の60%程度の強度にしかならないものもあり、ばらつきが大きくなっている。このことは亀裂自体大規模であり、破断位置も特定されるので通常セラミックスの強度データで問題となるばらつきとは本質的に異なるものである。

塗布材は無塗布材よりも確実に高強度になっているところからばらつきの原因は亀裂先端まで溶融塩が浸入しているかどうかによるものと思われる。

バーナーリグ試験では先に述べたように同じ温度、保持時間であってもデータ間に殆ど差が無いという結果を得ている。これは硫酸ナトリウム単体ではなく、種々の化合物からなる溶融塩の物性の違いによるもの、例えば溶融点が低いことなども考えられるが最も大きな要因としては気体或は液体状の溶融塩が常時流速180m/secの高い動圧のもとで絶えず供給されているためではないかと考えらる。そのほか溶融塩の表面張力の影響も無視できないかもしれない。

圧力の高い状態を電気炉試験で行うために900,1000°Cのそれぞれについて硫酸ナトリウム塗布後3atg 加圧下で50時間加熱したものの強度を調べた。図3.9と図3.11に結果を示す¹⁶⁾。図3.11で曲げ試験と引張試験の結果を合わせて記しているのは大規模亀裂を有し、且つ破断部も中央部に特定されるところから有効体積が強度に与える影響は無いものとして扱っているためである。

図3.9で大気圧下900°C、50時間曝露では硫酸ナトリウムが完全に融解しているかどうか微妙な温度と考えられ、圧力が高くなることによって一層融解しにくくなり、仮に融解状態にないとなれば圧力をかけても浸入に関して状況は変わらない。これに対して1000°Cでは必ずしも十分とは言えないがある程度の強度増加

が見られる。

ガラス切りによる亀裂に対しては図3.11に示すように明かに大幅な強度の向上が見られる。この亀裂はVIL=30kgfのものとは比べると深さは約1/3程度であるから亀裂先端まで浸入し、十分な効果が得られたものと考えられる。

[溶融塩の種類と塗布量]

学振法に定める耐熱鋼等に対する $V_2O_5 \cdot Na_2SO_4$ 合成灰塗布法では試験片全面に20mg/cm²を塗布することになっているが10mg/cm²での差は少ないと述べている。

これまで曲げ試験での塗布量は最大応力を生ずる点のみに注目しているため、試験片表面の幅4mm長さ41mmの面の中央部に長さ5mmないし10mmにわたってアセトンで溶いたものを用いてきた。硫酸ナトリウムの場合試験後の表面状態を見る限り900°Cを除いて1000°C以上では塗布部に溶解の跡が認められるものの全てに付いて一様なものとは言えないものであった。データのばらつきの原因の一つとして考えられる塗布量の影響を調べるため溶解温度が630-650°Cの $V_2O_5 \cdot Na_2SO_4$ 合成灰を用いてガス圧焼結材について試験を行った。結果を図3.12に示す。ここでこれまで実施してきた塗布量を「基準通り」、今回試みた従来の3ないし4倍の塗布量のものを「たっぷり」と仮に呼ぶことにする¹⁶⁾。

(1)無亀裂材は900,1000°C共合成灰塗布量の多少に拘らず硫酸ナトリウム単体の塗布材よりも低強度である。900°Cでは特にその差が大きく、約50%の強度である。これは融解点が低く、金属材料の場合と同様窒化ケイ素に対しても腐食作用の激しいことを示している。1000°Cでは従来通りの塗布量すなわちこ

では「基準通り」としたものととの差は殆ど無いところからみて900°Cでの大幅低下はより低温での合成灰の腐食作用によるものである。

- (2)塗布量の影響をみると無亀裂材の900°Cでは差は小さいものの「たっぷり」のものが低強度であり、1000°Cになると「基準通り」のもの約40%の強度しかない。
- (3)無亀裂材の900,1000°Cいずれの場合も曝露時間が長くなると強度は低下するがその差は小さい。
- (4)亀裂材の強度は900,1000°Cいずれの場合も塗布量、曝露時間に殆ど関係が無く、低強度のままである。これは溶融塩の性質とは無関係であり、溶融塩が亀裂先端部まで達していないため亀裂の規模のみによって強度は決っている。
- (5)融解点の違いにより無亀裂合成灰塗布材が900°Cで強度低下するのを除いて、亀裂材については合成灰と硫酸ナトリウム単体がそれぞれ強度に与える影響は見かけ上両者間に差はない。これは(4)で述べたように亀裂先端まで溶融塩が達していないためである。

3.4.2 引張強度 (バーナーリグ)

これまで、表面に亀裂を有するセラミックスの破断強度が腐食雰囲気中では亀裂の影響が全く消失し、無亀裂材とほぼ同一強度になることを示した。ここでは常圧焼結窒化ケイ素(EC-120)より1.5倍の室温強度を有するガス圧焼結窒化ケイ素について、3種類の燃料を用いて試験温度1000°Cでの引張強度を調べた。結果を図3.13に示す¹³⁾。

試験方法はこれまでと基本的には同じであるが試験温度の違いから流速と溶融塩付着量に多少の差があっ

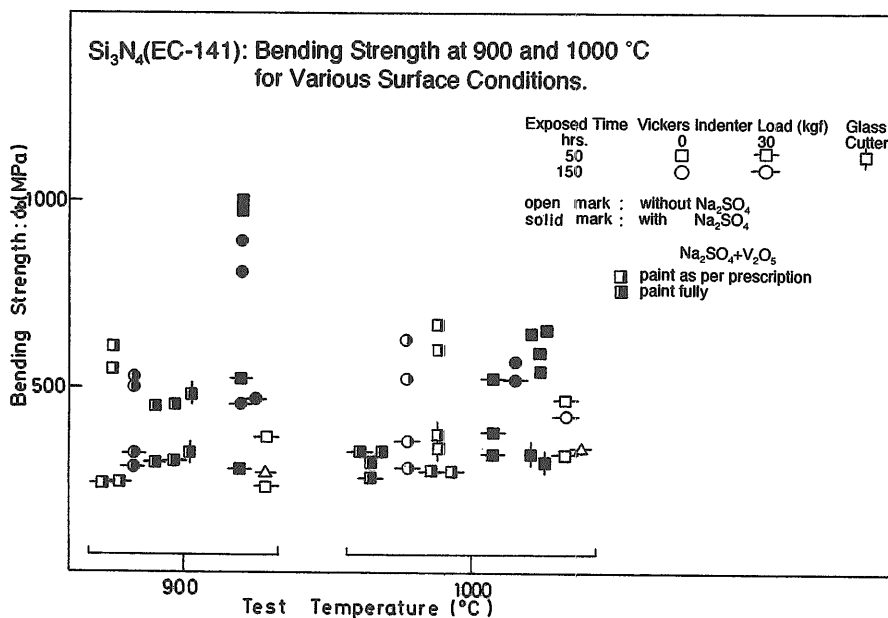


図3.12 窒化ケイ素の合成灰塗布量と曲げ強度の関係

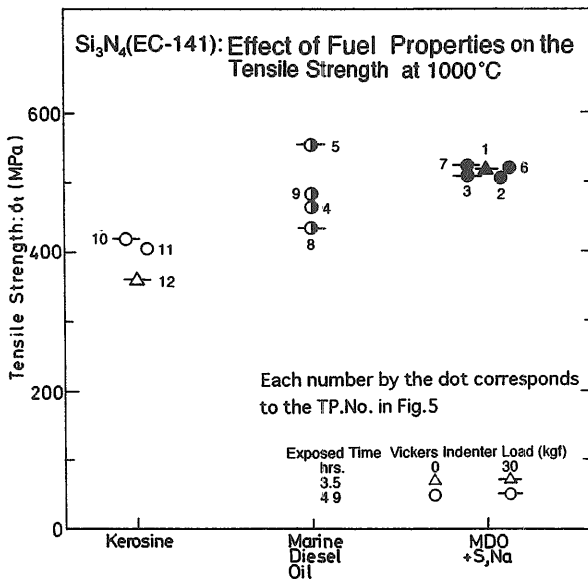


図3.13 窒化ケイ素(EC-141)、1000°C引張強度 (バーナーリグ)

た。

溶融塩付着量に関してこれまで金属材料で得られたデータ (VAMAS)⁷¹²⁾では温度 (700, 900°C) によって大きな差があったのに対し、部分安定化ジルコニア (650°C)、常圧焼結窒化ケイ素 (900°C)、ガス圧焼結窒化ケイ素 (1000°C) の三者間では殆ど差は無かった。このことは金属材料と全く異なる挙動であり、本研究の直接の課題ではないが材質との関連で溶融塩付着のメカニズムと関係するものとして興味ある現象といえる。

灯油が燃料のとき曝露時間が短い場合他と比べて強度が低いのはこれまでの例からわかるように溶融塩付着量が十分でなかったためである。この場合、溶融塩が生じないはずの灯油燃焼ガス中の曝露であるが図2.20に示したように、直前までの試験で硫黄分、ナトリウム分が含まれた試験を行っていたため燃焼ガス流路管壁に付着していた溶融塩が離脱したものが試験片に付着したものである。また、先の EC-120が900°Cであるのに対し1000°Cであることはより活性状態にあることになり効果的に作用したものと考えられる。

同じく図3.13の Marine Diesel Oil すなわち A 重油のみで硫黄、ナトリウムいずれも添加しない場合に VIL=30kgf の亀裂材について2点あるが両者は大きく離れている。この場合高強度のものは溶融塩付着量が多く、低強度のものは少量であった。これは図2.20における試験片番号5と8であり、後者は前者の約45%の付着量である。硫黄や塩水の添加が無くてもすでに述べたようにこの燃料にはナトリウムは2-5ppm含まれておりその他各種化合物が微量ながら含まれて

いるので同定は困難であるが何等かが付着しているものと考えられる。一方硫黄、塩水添加の場合も上と同様運転履歴の影響を受けて図2.20の3と7の間に同様な付着量の差があるが一方は他方の約70%と差が比較的小さく且つ全体濃度が相対的に高いこともあって一定量の有効成分が補償されるならそれ以上は必要ないという状態とも考えられ、両者の強度に全く差がない。同時に7と5は試験条件が異なるにも拘らず前記の理由から付着量がほぼ同量のため破断強度も同じ値を示している。同様に A 重油でありながら付着量が少ない8と灯油の10とでは強度に大きな差がない。

以上のことから溶融塩或は何等かの燃焼生成物が亀裂内に多少なりとも浸入すれば亀裂強化に寄与するがある程度までは量の多寡が強度に影響を与える。しかしその効果には限界があり、多ければ良いというものではない。

ところで前述の大气中の曲げ試験 (図3.9) では無塗布の場合、無亀裂材の強度は亀裂材のそれよりはるかに高いが、僅かながら溶融塩付着があるとはいえ灯油燃焼ガス中では無亀裂材でも強度は大きく低下し、亀裂材との間に殆ど差がない。これは無亀裂材であってもエロージョン損傷を受けて完全な無亀裂材とはいえないことによるものである。図3.14に示すように試験片表面はエロージョンによるものと思われる深さ1/100mm程度の損傷を受けている。このエロージョンの原因は燃焼器内壁のアルミナを主成分とするキャスト炉材と燃料噴射弁、旋回羽根周辺に生じたコークス状のカーボンの剝落などによるものである。このようなエロージョン損傷を受けると本来なら大幅な強度低下があるはずであるが多少なりとも溶融塩付着があったため亀裂強化につながったものと考えられる。

3.5 焼結助剤 MgO, ZrO₂窒化ケイ素 (SX-2) の曲げ強度 (塗布材、電気炉加熱)

Swabら²⁹⁾は Al₂O₃・Y₂O₃と MgO・ZrO₂をそれぞれ焼結助剤とする2種類の窒化ケイ素に硫酸ナトリウムを10-20mg/cm²塗布したものと無塗布のものについて

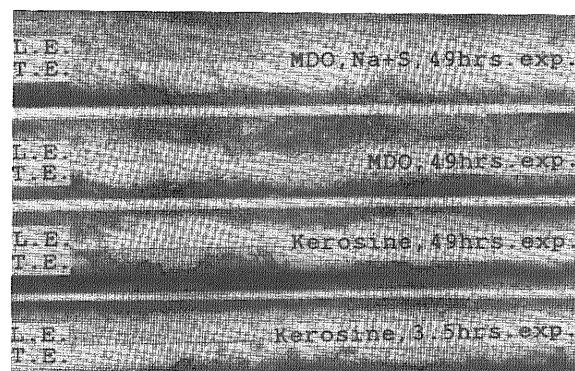


図3.14 窒化ケイ素(EC-141)バーナーリグ試験 1000°C、49時間曝露後の表面損傷状態

て300MPa から50MPa 毎に650MPa まで、7種類の荷重に対して、それぞれ1000°Cでの静疲労試験を行い、破断までの時間を調べるとともに500時間に達してもなお破断しなかったものについては室温に戻した後4点曲げにより破断強度を求めている。ここで用いた試験片の大きさは1.5×2×25(mm)で、2×25(mm)の面の中央部に塗布し、1000°Cで2.5時間予加熱の後4点曲げで負荷している。Swabらの結果を引用して図3.15と図3.16に示す。

図3.15は Al₂O₃, Y₂O₃を焼結助剤とする窒化ケイ素で、塗布材の強度が無塗布材よりも高強度であり、500時間以上負荷されたものについての室温強度も9点のうち塗布材5点は無塗布材4点よりも高強度である。一方 MgO, ZrO₂を焼結助剤とするものは図3.16に示すように静疲労強度、室温強度いずれについても前者と

は全く逆の特性を示している。

このような特性についてSwabらは前者は粒界層の結晶化により強化したが後者は腐食ピットを形成して弱化したものであろうと述べている。ただしこのことは実験的に検証されているものではない。このような見解は“マグネシアを添加すると粒界がガラス化するがイットリア、アルミナを添加すると粒界に存在する液相を冷却過程で結晶化させることができる”³⁰⁾という知見とある程度符合するが、Swabらが硫酸ナトリウムの介在のもとでの現象としていることからすれば双方の見解には若干の違いがある。

いずれにしてもSwabらの報告は著者らがこれまで行ってきた熔融塩付着が亀裂強化をもたらすという実験事実と完全に一致している。

ここでSwabらが使用した試験片は無亀裂平滑材

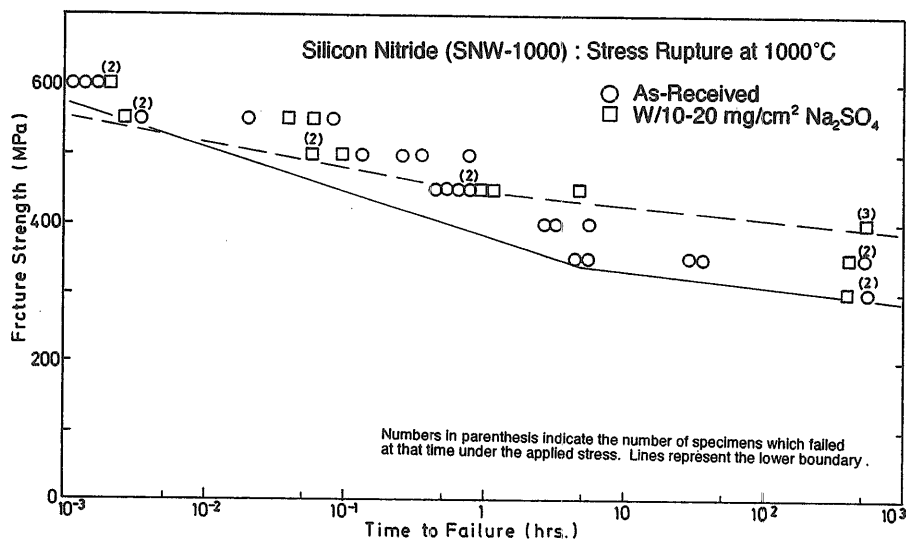


図3.15 窒化ケイ素(SNW-1000)の静疲労強度²⁹⁾

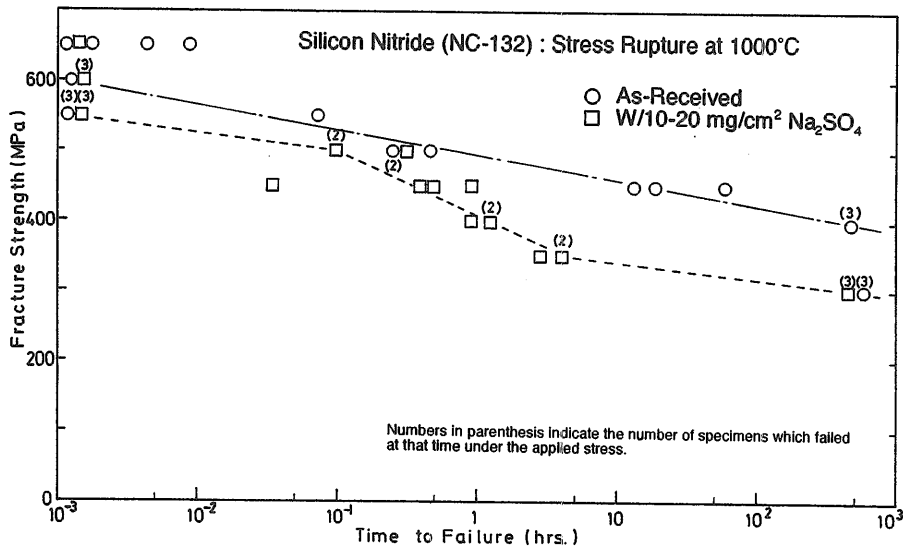


図3.16 窒化ケイ素(NC-132)の静疲労強度²⁹⁾

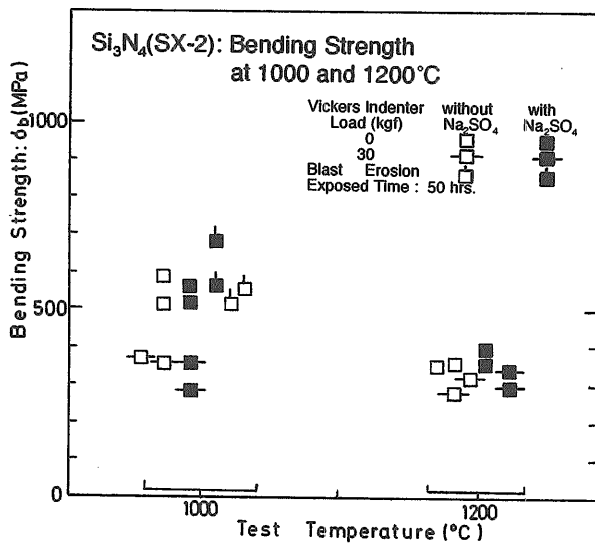


図3.17 窒化ケイ素(SX-2)の曲げ強度

であるが、静疲労試験として加熱中荷重を負荷し続けているので当初無亀裂平滑材と見なされているものであっても、この間腐食による表面損傷すなわち気孔の形成や亀裂発生、進展があるので一定時間経過後は亀裂材と見なすことができるものである。これに対して著者らが得ている結果即ち電気炉試験で無塗布、無亀裂材の強度が塗布、無亀裂材より高強度というのは事前の炉内曝露中は無負荷のため亀裂発生、進展が無いためである。ただし無負荷であっても塗布材では腐食により気孔などが発生するが、VIL=30kgfの亀裂と比べるとはるかに小規模である。従って溶融塩付着が亀裂損傷の回復、強化に関与していることについて双方の実験結果に全く矛盾は無い。

以上のようなデータを参考に焼結助剤の強度に与える影響を調べるため MgO, ZrO₂を焼結助剤とする窒化ケイ素について二、三の試験を行った。結果を図3.17に示す。なお、この材料は切削工具用として開発されたもので熱機関部材用ではない。焼結法は熱間静水圧

加圧法(HIP)によっている。この材料は先のEC-120やEC-141とかなり特性が異なっており、無塗布、無亀裂の場合、1000°Cで強度は大きく低下して塗布材と同程度である。見方を変えれば溶融塩の影響を全く受けていないともいえる。また、VIL=30kgf 亀裂材についてはEC-141などと本質的な違いは無いが、塗布、無塗布による強度の差が無いように見えるのは先に述べた溶融塩が亀裂先端に達していないためとも考えられる。即ちエロージョン損傷材については図に示すように塗布により強化がはかられているので本材についても融塩付着の効果が期待できる。

このように MgO, ZrO₂材の劣化に関してはSwabらの述べるところと必ずしも一致しないが焼結助剤の種類や量のみならず焼結法も含めてセラミックスの強度に与える要素は少なくないし、先にも述べたように試験方法の違いもあるので今の段階で個々の材料について優劣あるいは焼結助剤について判断できない。

4. 考察とまとめ

低質油を燃料とするガスタービンの翼材にセラミックスを採用する場合、製造行程で問題になる仕上げの表面粗さや偶発的に起こる傷および運転中に発生するエロージョンやアブレーションなど表面損傷が破断強度にどのような影響を与えるか調べてきた。

バーナーリグを用いての引張試験ではエロージョン損傷を受けたことにより本来なら強度は低下するはずのものであるが溶融塩付着により低下は無く、また深さ0.3mmの半円型大規模亀裂材も全く強度低下することはなかった。この場合実験の範囲内でのことではあるが一定量までは硫黄分、塩分を多く含む程亀裂材の強度が上昇し、実用上全く問題の無いことがわかった。

バーナーリグ試験はもっとも実機に近い条件で試験をすることができ、その上高い動圧下で気体または液体状溶融塩の亀裂先端部への浸透が確実に達成され、

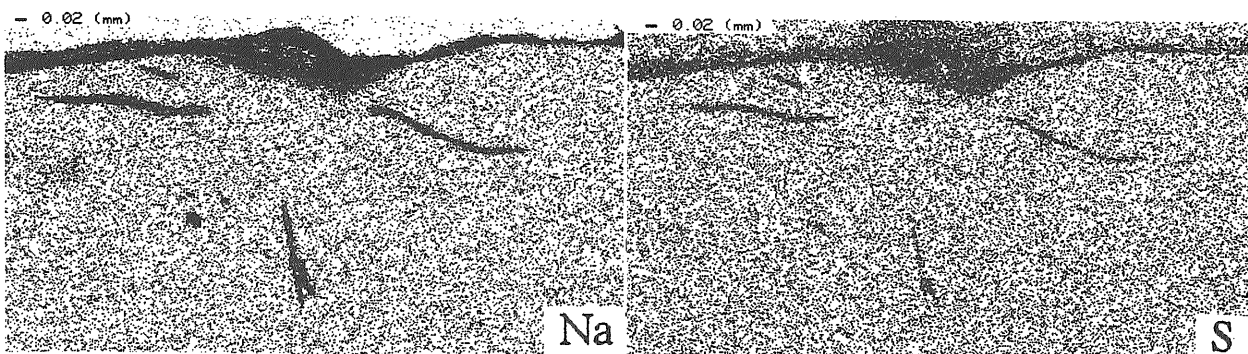


図3.18 窒化ケイ素(EC-141)S, Na 添加 A 重油燃焼バーナーリグ1000°C, 3.5時間曝露後のVIL=30kgf 亀裂部破断面のEPMA分析図
 $\sigma_t=516\text{MPa}$

データ間のばらつきが極めて小さくなることもわかった。

一方曲げ試験では、得られたデータ間のばらつき、即ち亀裂材に腐食灰を塗布しても強化されないものがあった。このため亀裂規模の比較的小さいガラス切りによる損傷、プラスト・エロージョン材等について試験すると共に長時間曝露、雰囲気加圧、1200°C加熱等溶融塩が亀裂先端へ浸入し易い条件を与えることによって強化されることが分かった。これらのことから腐食灰が亀裂先端まで達していない場合は強化されないということが分かった。

これらのことは亀裂断面のEPMAによる硫黄、ナトリウム分析図からも認められ、図3.18、図3.19、図

3.20、図3.21および図3.22に示すように硫黄の存在が強化に寄与しているように見える。

図3.18は VIL=30kgf 亀裂材(以下各図同じ)についてA重油にS,Naを添加した燃料を用いた1000°Cバーナーリグ試験で3.5時間曝露後の破断面のS,Naの分布を示す。短時間でS,Naが浸入しているのが分かる。

図3.19,図3.20は同一試験条件で共にNa₂SO₄を塗布した亀裂材の900°C、50時間曝露後曲げ破断させたものであるが図3.19の強度が534MPaであるのに対し、図3.20の強度は285MPaである。前者はS,Na共に、特にSは深く浸入しているのに対し後者はそれが全く認められない。

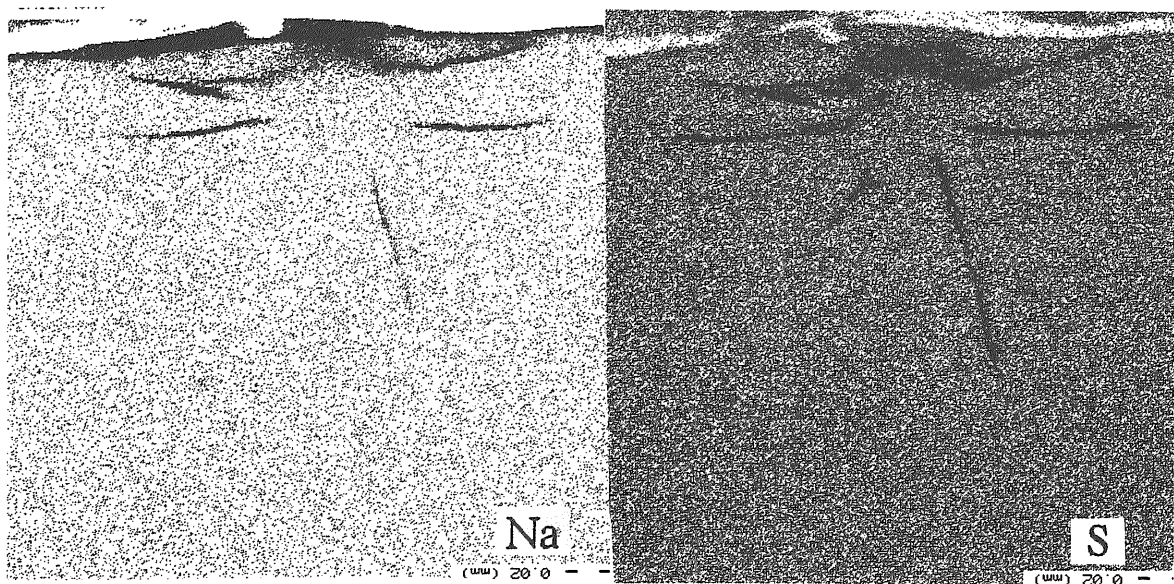


図3.19 窒化ケイ素(EC-141)Na₂SO₄塗布,900°C, 50時間曝露後のVIL=30kgf亀裂部曲げ破断面のEPMA分析図、 $\sigma_b=534\text{MPa}$

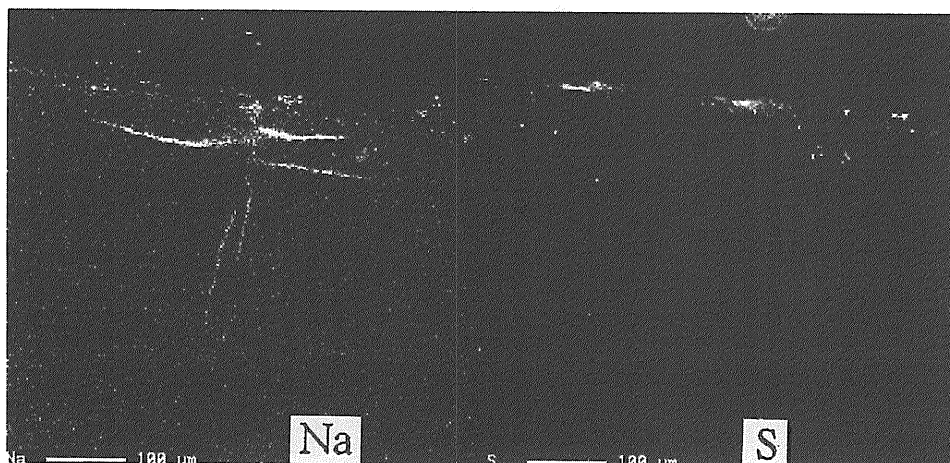


図3.20 窒化ケイ素(EC-141)Na₂SO₄塗布,900°C, 50時間曝露後のVIL=30kgf亀裂部曲げ破断面のEPMA分析図、 $\sigma_b=285\text{MPa}$

図3.21, 図3.22は上記の試験温度が900°Cであるのに対し1000°Cの場合で、他の条件は上と同じである。図3.21の強度527MPaに対し図3.22の強度は327MPaと低く、900°Cの場合と同様前者にはメデアン・クラック先端部にS, Naの付着があるが後者にはNaは見られるもののSは全く無い。

得られた結果を要約すると以下ようになる。

- (1)部分安定化ジルコニア、窒化ケイ素の表面亀裂の先端に溶融塩が接触すると亀裂の強化がはかられる。
- (2)同一試験条件であってもデータ間に大きな差を生ずることがあるが、これは溶融塩が亀裂先端に達しているか否かによるもので、EPMAによる分析で確認された。
- (3)亀裂先端への溶融塩の浸入と付着の難易は温度、曝露時間、雰囲気圧力、亀裂の大きさに関係する。

(4) EPMAによる硫黄とナトリウムの分析図から硫黄の存在が強度を高めているように見える。

溶融塩付着がある場合、亀裂材であっても強度低下の無いことの原因について直接言及したものはこれまでのところ見あたらないが、通常の大気中の亀裂のみを対象としたもの、腐食雰囲気中の強度を論じたものなど最近の内外の関係論文から類推されるところでは、粒界を形成するガラス層の流動化に伴う脆性改善、切欠先端鈍化あるいは焼結助剤に含まれるイットリウムと溶融塩中のナトリウムが粒界ガラス層の結晶化をもたらすためではないかなどと言われている。

このような高温下での亀裂先端部のヒーリングとも呼ばれる再付着、物性変化による亀裂先端部の切欠き鈍化、靱性向上は現象面での解釈であるが、仮にそう

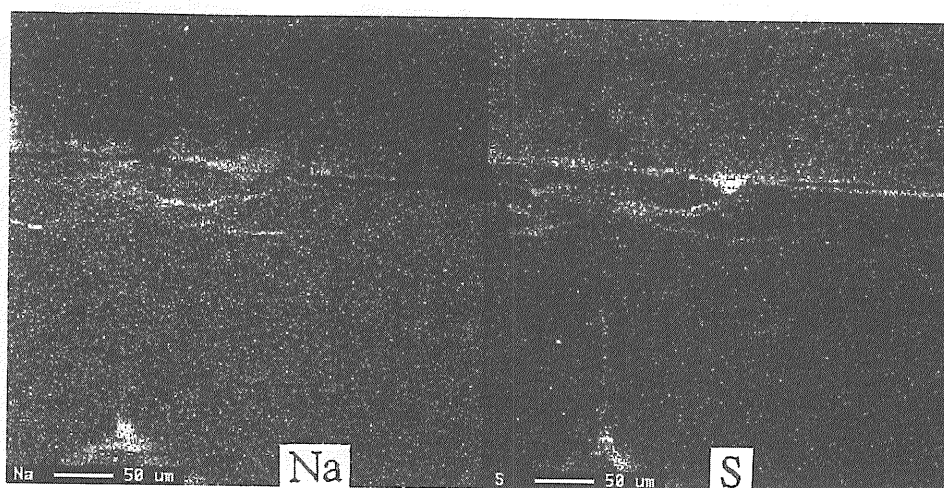


図3.21 窒化ケイ素(EC-141) Na_2SO_4 塗布, 1000°C
50時間曝露後の VIL = 30kgf 亀裂部曲げ破断面の
EPMA 分析図、 $\sigma_b = 527\text{MPa}$

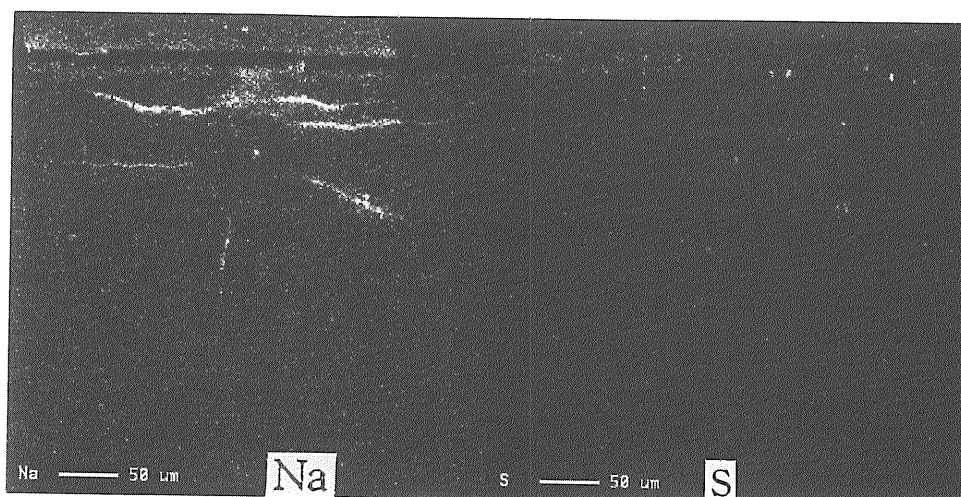


図3.22 窒化ケイ素(EC-141) Na_2SO_4 塗布, 1000°C
50時間曝露後の VIL = 30kgf 亀裂部曲げ破断面の
EPMA 分析図、 $\sigma_b = 325\text{MPa}$

だとしてもそれをもたらす溶融塩中の成分、とくに硫酸がどのような働きをするのか、また、亀裂先端への溶融塩の浸入の難易は溶融塩とセラミックスの界面張力が関係するのではないかと考えられるが今後の課題である。

いずれにしても表面損傷材であっても材質と使用環境が一定の条件下にある限り直ちに強度劣化に結びつくことはないことがわかった。低質油を燃料とする船用ガスタービンでは遅かれ早かれ翼材は溶融塩付着とエロージョン損傷を受けることになる。在来の金属材料では腐食に十分耐えられないことから低質油燃焼船用ガスタービンは実現していないが耐食性に比較的優れているセラミックスを用いることによって可能性は格段に高くなったものと考えられる。セラミックスも溶融塩によって腐食することはすでに見てきた通りであるが、仮にこの腐食が亀裂先端部での局所的な材質変化に寄与したものとすればこのことはむしろ積極的な評価の対象となるものであり、材料開発の点からすればプラント全体との経済性とのかねあいで決まることと思われる。

製造時や稼働初期の内に発生した表面損傷は溶融塩が未だ十分付着していないため破損事故につながる恐れがあるが、これについては事前にしかるべき表面処理を施すことによって対応できることである。

セラミックスは上に述べたように今後の船用ガスタービン翼材として希望の持てるものであるが、製造から運転、保守、整備を含めた全経費やエネルギー消費量が金属材料のそれと、あるいは他種機関と比較して絶対に有利な位置にあるかどうかは今後なお多方面からの研究が必要である。

文 献

- 田口悟郎、一色克彦：低質油燃料焚きガスタービンによるコンバインド・コージェネレーション設備、日本ガスタービン学会誌、Vol. 15, No. 60 (1988), pp. 51-61
- 高浜健二：コンバインドサイクル発電の現状と動向、日本ガスタービン学会誌 Vol. 21, No. 83 (1993), pp. 4-11
- 宗像、千田：高温腐食雰囲気におかれたセラミックスの引張強度に及ぼす表面クラックサイズの影響、日本機械学会第63期通常総会講演概要集 No. 860-2 (1986), pp. 101-102
- 宗像、千田：高温腐食雰囲気におかれたセラミックスの引張強度に及ぼすクラックサイズの影響、日本機械学会論文集 (A 編) 54巻497号(1988) pp. 159-162
- 宗像、千田：バーナーリグによる溶融塩付着試験についての一考察、日本機械学会第67期全国大会講演論文集 No. 890-50 (1989), pp. 296-297
- Y. Munakata and T. Senda: Effect of Crack Size on the Tensile Strength of Ceramics in a High Temperature Corrosive Environment, JSME International Journal, Vol. 32, No. 2, Ser. 1 (1989) pp. 287-291
- Y. Munakata and T. Senda: Hot salt corrosion tests results, Report on interim findings, High Temperature Technology, Vol. 7, No. 4 (1989), Butterworths, pp. 226-231
- Y. Munakata and T. Senda: Tensile strength of cracked ceramic specimens in lower-quality-fuelled combustion gas streams, High Temperature Technology, Vol. 8, No. 4 Nov. (1990), Butterworth-Heinemann, pp. 252-256
- 宗像、千田：亀裂を有するセラミックスの低質油燃焼ガス中での引張強度、日本機械学会論文集 (A 編) 57巻533号(1991), pp. 42-46
- 宗像、千田：亀裂を有するセラミックスの低質油燃焼ガス中での引張強度、機講論 (Vol. A) No. 900-59 (1990) pp. 224-226
- 宗像、千田：亀裂を有するセラミックスの腐食雰囲気中の高温強度、機講論 (Vol. A) No. 910-62 (1991) pp. 485-487
- 宗像、千田：バーナーリグによる耐熱材の溶融塩腐食試験、船舶技術研究所報告第28巻第2号 (1991) pp. 19-47
- 宗像、千田：亀裂を有するセラミックスの低質油燃焼ガス中での引張強度(第2報)、日本機械学会第70期全国大会講演論文集 (Vol. B), No. 920-78 (1992), pp. 4-6
- 宗像、千田：亀裂を有するセラミックスの腐食雰囲気中の高温強度 (第2報)、機講論 (Vol. B) No. 930-63 (1993) pp. 435-437
- 宗像、千田：亀裂を有するセラミックスの腐食雰囲気中の高温強度 (第3報)、機講論 (Vol. I) No. 940-30 (1994) pp. 321-323
- 宗像、千田：亀裂を有するセラミックスの腐食雰囲気中の高温強度 (第4報)、機講論 (Vol. II) No. 95-1 (1995)
- Edited by N. P. Cheremisinoff: Handbook of Ceramics and Composites. Vol. 1 (1990), Marcel Dekker, p. 110
- 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会第5分科会： V_2O_5 - Na_2SO_4 合成灰塗布高温腐食試験学振法、研究報告 Vol. 14, No. 3 (1973), pp. 253-273
- 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食丸善(1982) p. 99
- A. G. Evans and E. A. Charles: Journal of American Ceramic Society Vol. 59 (1976) p. 371
- 新原皓一：セラミックスの微小圧子圧入破壊、セ

- ラミックス、Vol. 20, No. 1 (1985) pp. 12-18
22. J. C. Newman Jr. and I. S. Raju: An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 15, No. 1-2, (1981), pp. 115-192
 23. 金富安ほか：窒化ケイ素の靱性評価に関する研究、*圧力技術*第28巻第5号(1990) pp. 2-12
 24. G. L. Sheldon: Similarities and Differences in the Erosion Behavior of Materials, *Journal of Basic Engineering*, Transaction of the ASME (1970), pp. 619-626
 25. J. F. Condé and C. F. McCreath: *Journal of Engineering for Power*, Transaction of ASME. Vol. 13 (1981)
 26. 宮城、塩出：PSZ セラミックキャップ付きピストンのディーゼル機関の性能特性、第51回船舶技術研究所研究発表会講演集 (1988), pp. 168-171
 27. 村上宣光：*金属 臨時増刊号* 1990-9
 28. K. R. Kinsman, R. K. Govila and P. Beardmore: The varied role of plasticity in the fracture of inductile ceramics, edited by R. C. Bradt and R. E. Tressler: *Deformation of Ceramic Materials*, PLENUM (1974) pp. 465-482
 29. J. J. Swab and G. L. Leatherman: Effects of Sodium Sulfate induced corrosion on the static fatigue life of Silicon Nitride containing different dopants. 4th International Symposium Ceramic Material Components Engines 1991, pp. 1131-1138 (1992)
 30. 駒井謙治郎編：*機械材料学*、日本材料学会(1991) pp. 350