

# 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]
        - [熔融塩付着量]
        - [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・ZrO<sub>2</sub>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熔融塩を生じ、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<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>。

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<sup>3)-16)</sup>。

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 :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 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 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 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は断熱性の良さと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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 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

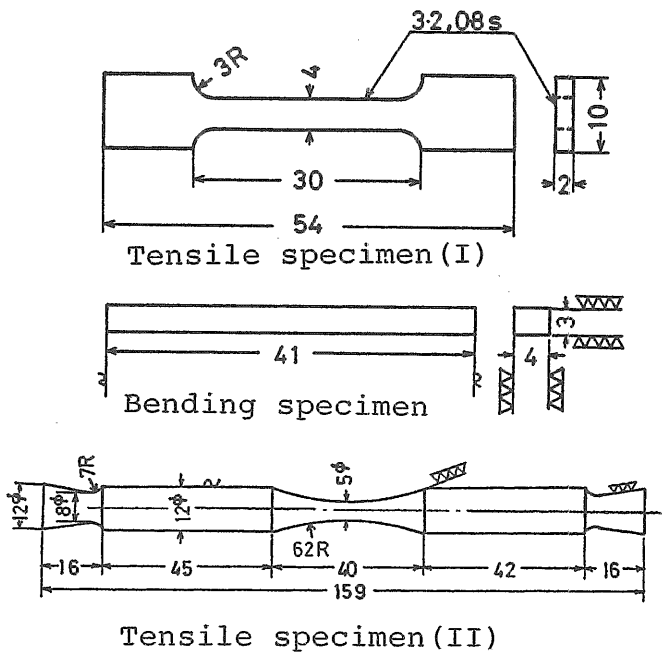


図2.1 試験片形状、寸法

MgO, ZrO<sub>2</sub>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)<sup>57)</sup>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SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>：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/cm<sup>2</sup>/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。SO<sub>2</sub>濃度：140v. ppm (650°C)、200v. ppm (900°C)、330v. ppm (1000°C)

[ナトリウム分添加]

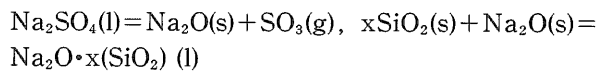
Na:4mg/cm<sup>2</sup>/hになるよう代用塩水(ASTM D1141-75)を0.076ml/min供給(ただし濃度を1/3にして送液量を3倍として96cc/7hrsを供給)、ガス中Na濃度約0.2ppm

[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)

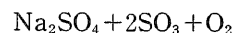
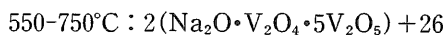
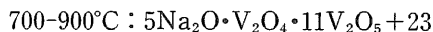
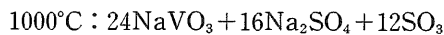
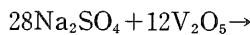
電気炉中曲げ試験では、バーナーリグ試験で得られた試験片表面の付着物分析から硫酸ナトリウムが主成分であることから硫酸ナトリウムをアセトンで溶き、試験片中心部の4×5(mm)の表面に約20mg/cm<sup>2</sup>の割合で塗布した。

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Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(融点884°C)の基礎反応式は次のようになっている<sup>17)</sup>。



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「V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>合成灰塗布高温腐食試験学振法<sup>18)</sup>」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<sup>19)</sup>。



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

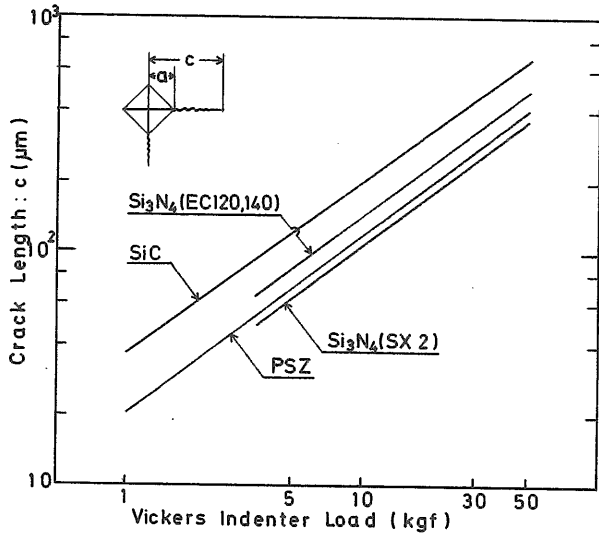


図2.2 ビッカース圧子圧入荷重と形成亀裂長さの関係

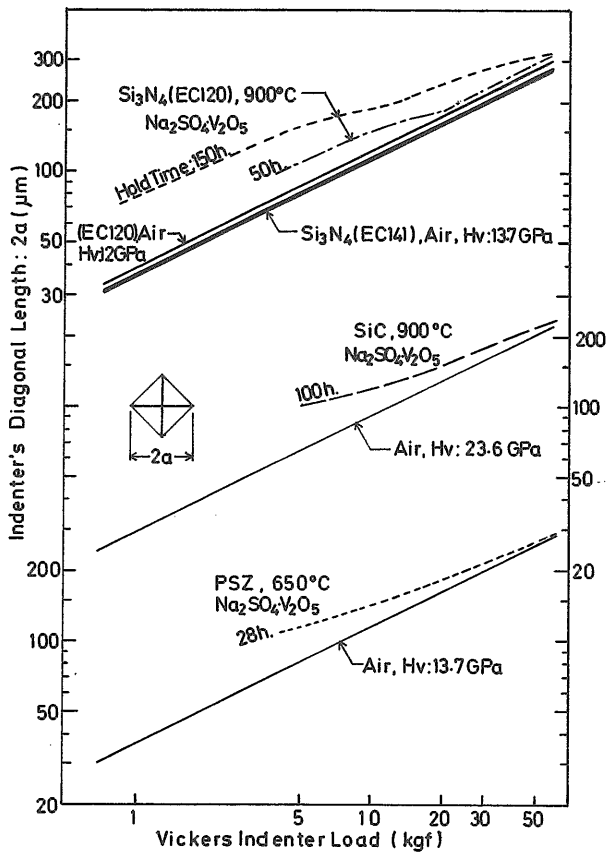


図2.3 ビッカース圧子圧入荷重と圧子凹み対角長さの関係

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。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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

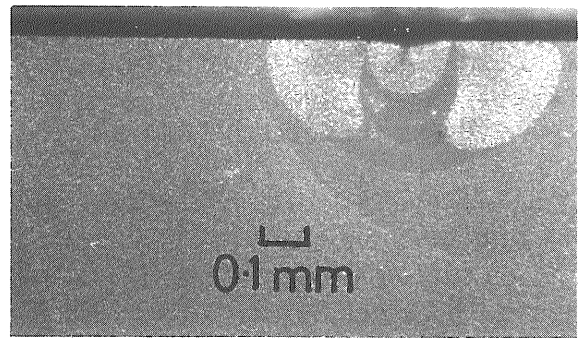


図2.4 PSZ 亀裂部破断面

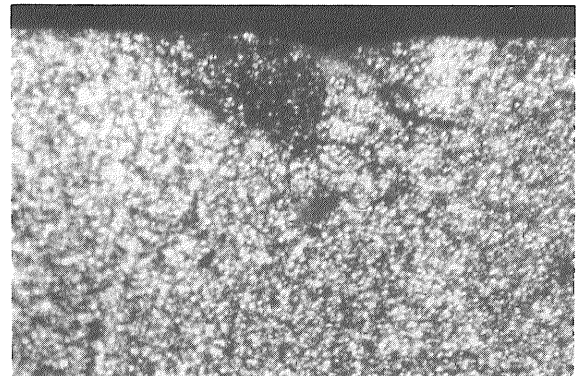


図2.5 炭化ケイ素亀裂部破断面

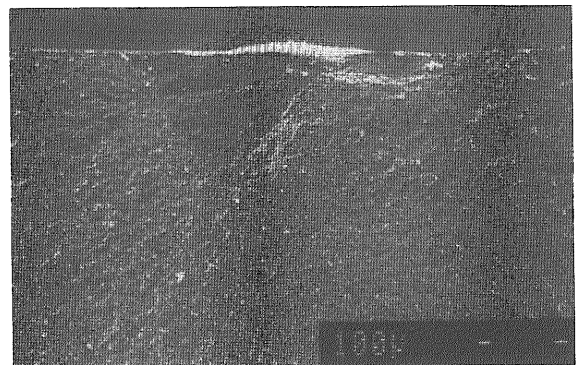


図2.6 窒化ケイ素亀裂部破断面

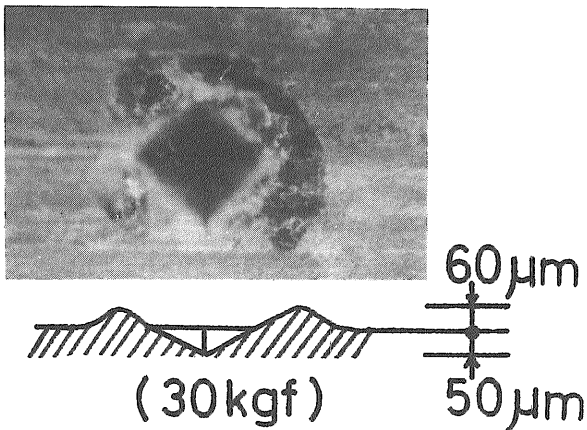


図2.7 合成灰塗布加熱後圧子圧入によって形成されたPSZ表面の肉盛り

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)<sup>2</sup>]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 $h=0.144 \times 2a$ であるから、例えば2a=30μmなら $h=4.3\mu\text{m}$ 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 $d=300\mu\text{m}$ 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<sup>20)</sup>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<sup>21)</sup>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。

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

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

例えばMedian Crackの式にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(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 $K_{Ic}=5.95\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 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<sup>22)</sup>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<sup>23)</sup>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 $\sigma_t, \sigma_b$ 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。

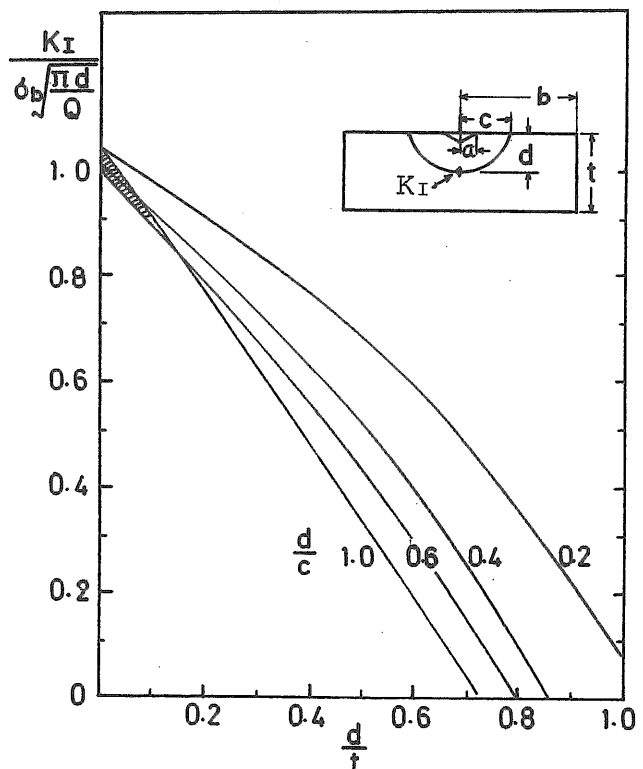


図2.8 Newman-Raju式に基づく亀裂寸法と応力拡大係数の関係

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  $\sigma_b$  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。

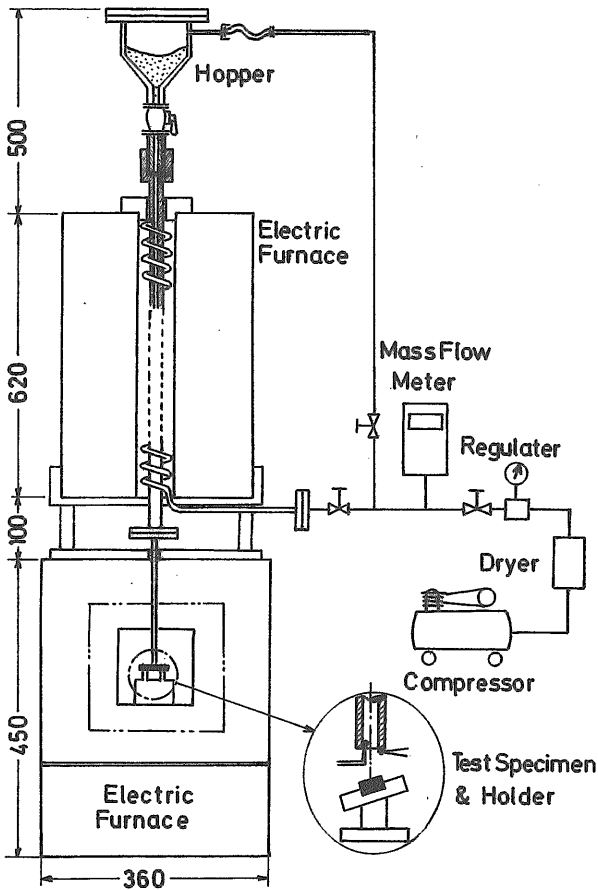


図2.9 エロージョン発生機

### 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

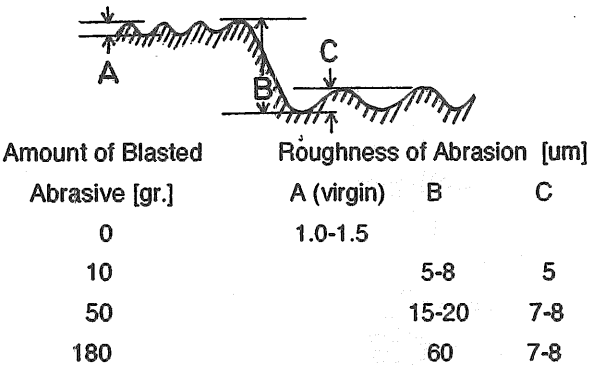


図2.10 プラスト剤噴射量と表面損傷量の関係

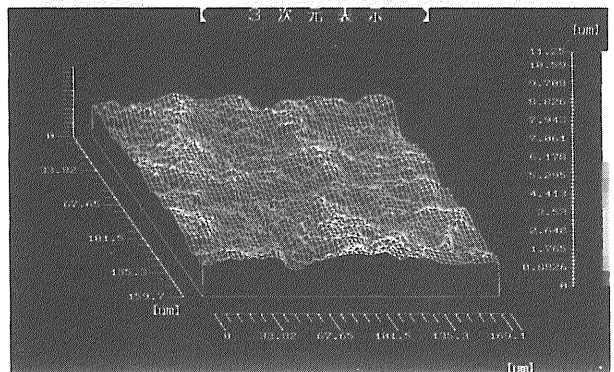


図2.11 プラストエロージョン表面損傷状態



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<sup>24)</sup>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

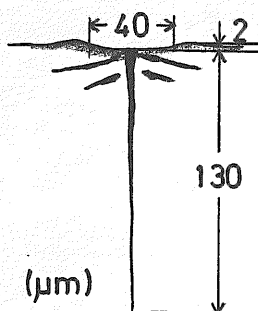
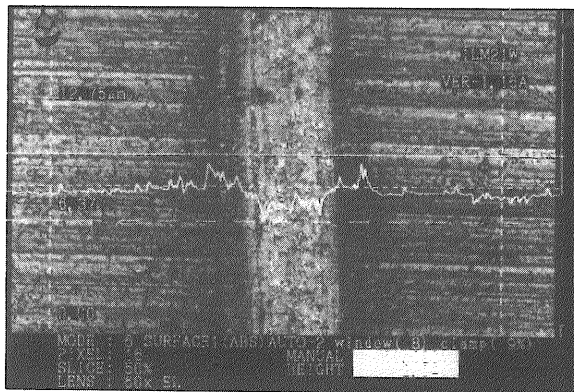


図2.12 ガラス切りによる窒化ケイ素(EC-141)表面損傷

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を示しているので、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

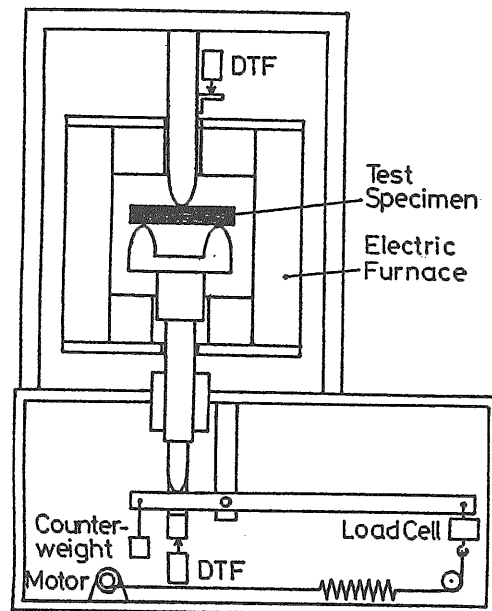


図2.13 曲げ試験機



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 $\mu\text{m}$ 、幅40 $\mu\text{m}$ 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 $\mu\text{m}$ 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なかった。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なるようにした。

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Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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。

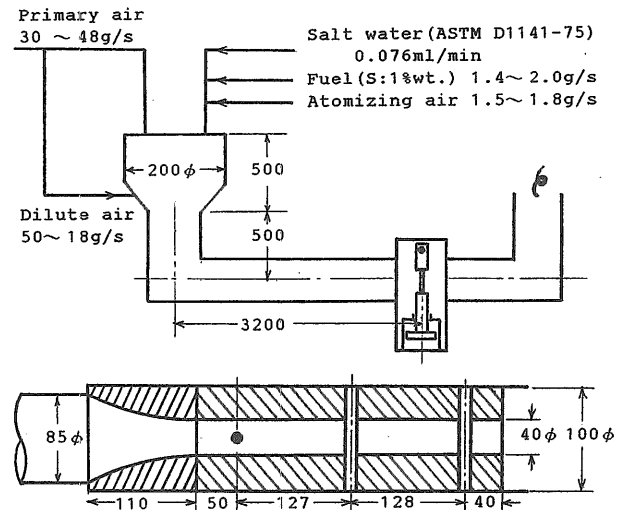


図2.14 バーナーリグ本体部模式図

(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

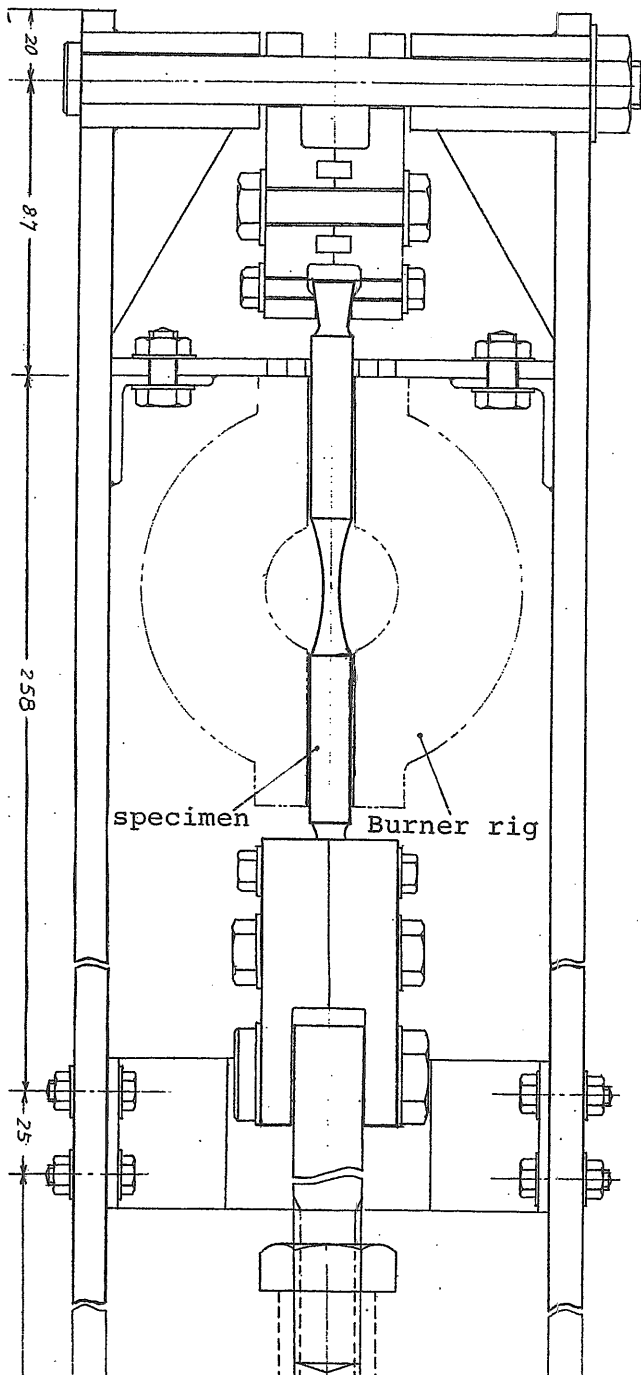


図2.15 試験片保持部詳細図

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。

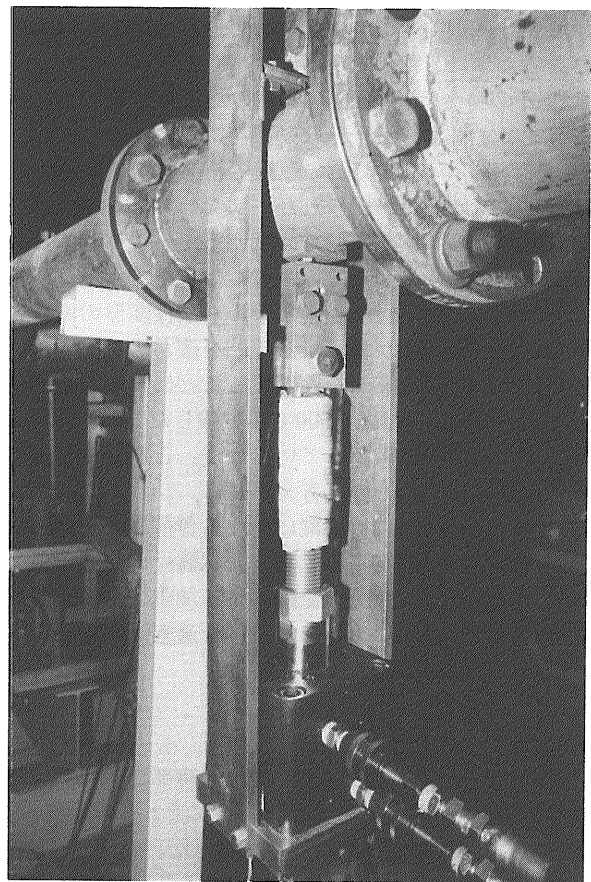


図2.16 引張装置外観図