

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

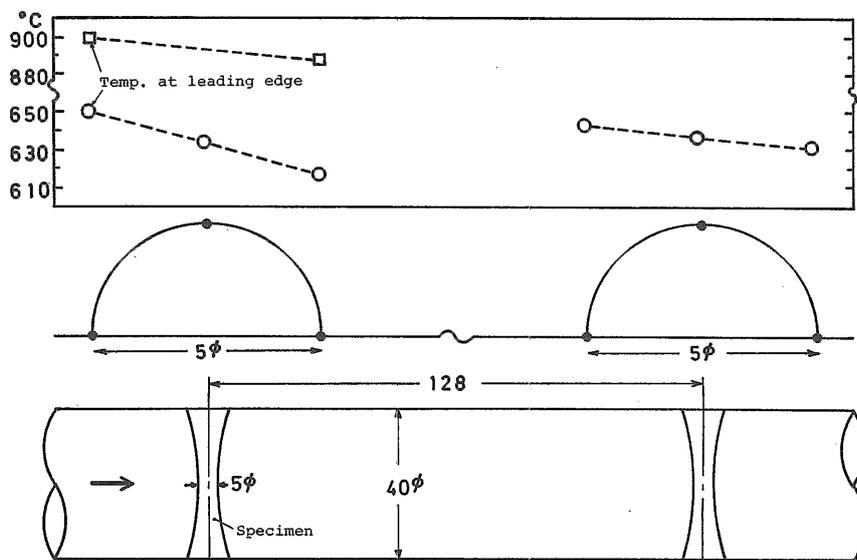


図2.17 バーナーリグ定常時PSZ、窒化ケイ素試験片表面温度

(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

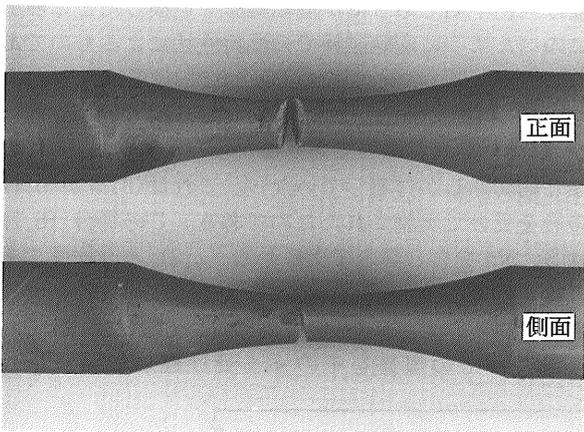


図2.18 バーナーリグ熔融塩付着状態
窒化ケイ素、900°C、49時間後

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

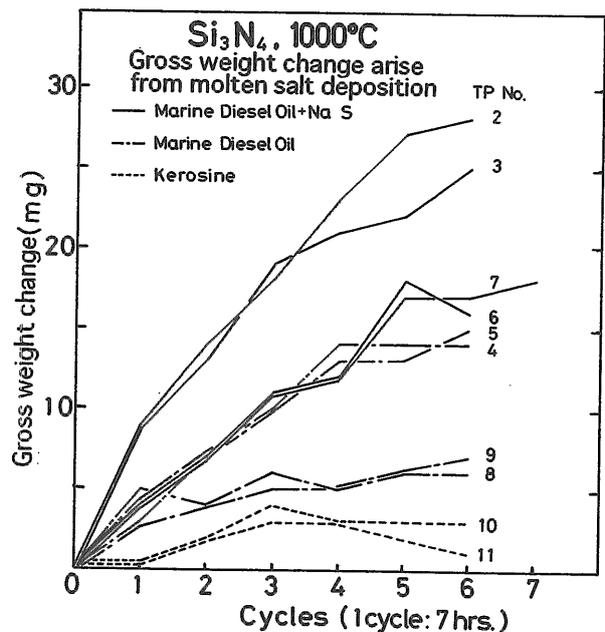


図2.20 燃焼ガス成分が熔融塩付着量に及ぼす影響

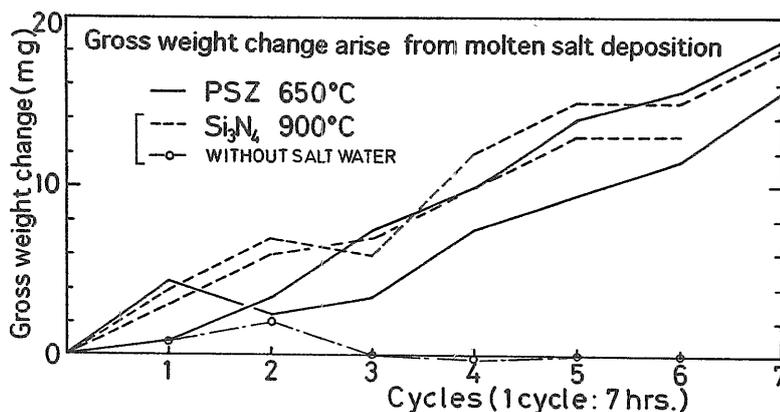


図2.19 熔融塩付着量の推移

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

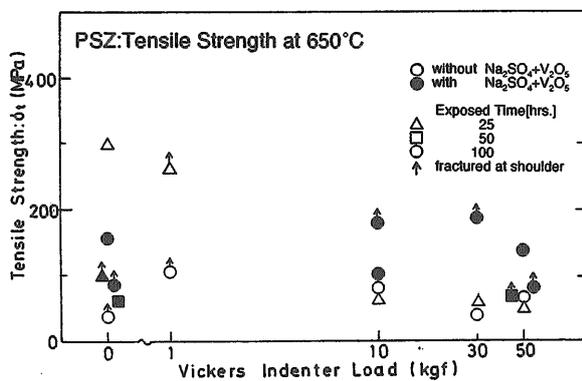


図3.1 PSZの引張強度 (クリーブ破断試験機)

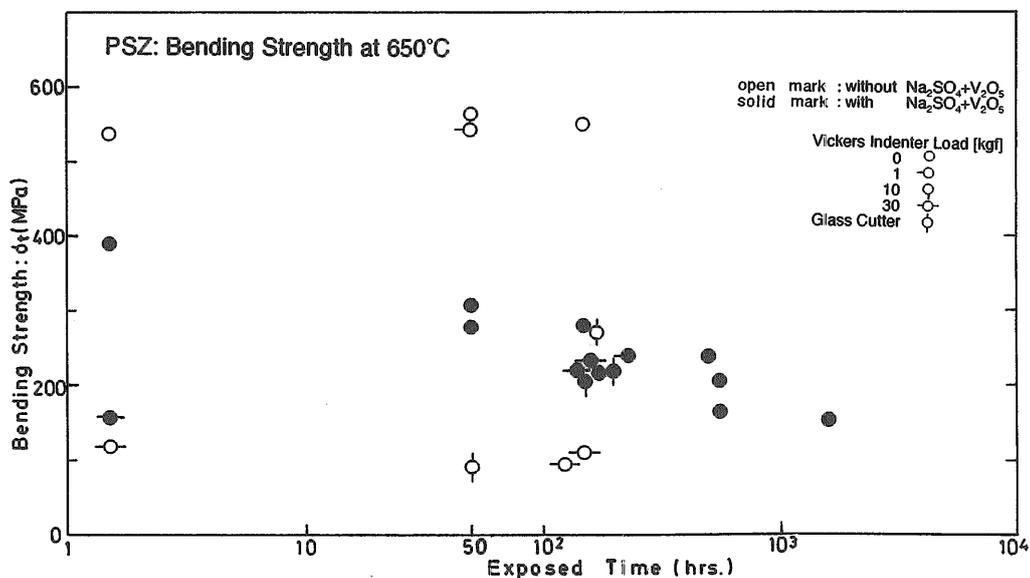


図3.2 PSZの加熱曝露時間と曲げ強度の関係

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

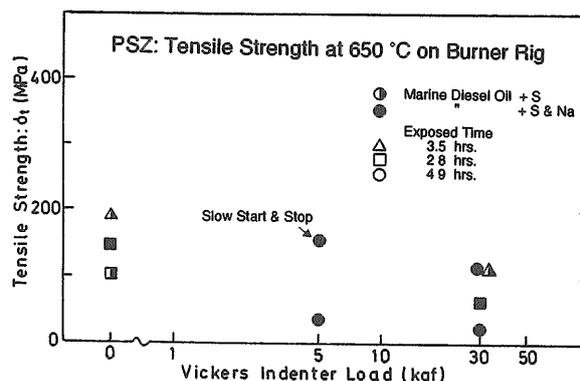


図3.3 PSZ, 650°C引張強度 (バーナーリグ)

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性を示すことである。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。この特性は曝露時間

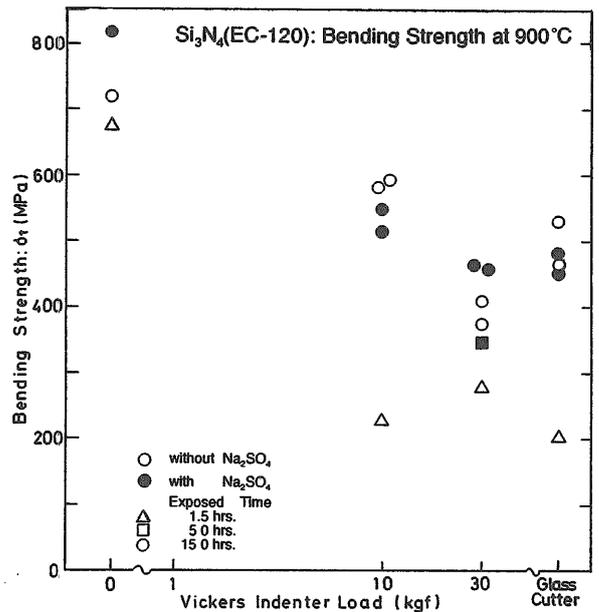


図3.5 窒化ケイ素 (EC-120)、900°C曲げ強度

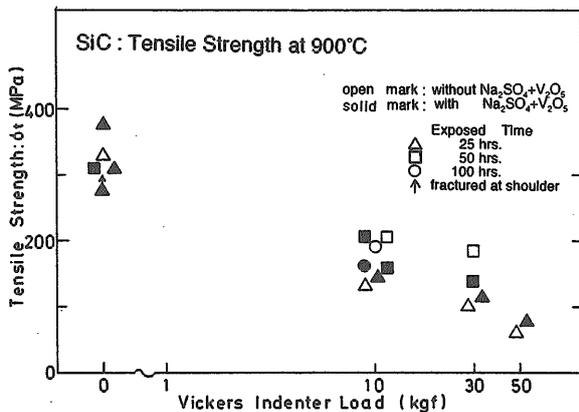


図3.4 炭化ケイ素, 900°C引張強度 (クリーブ破断試験機)

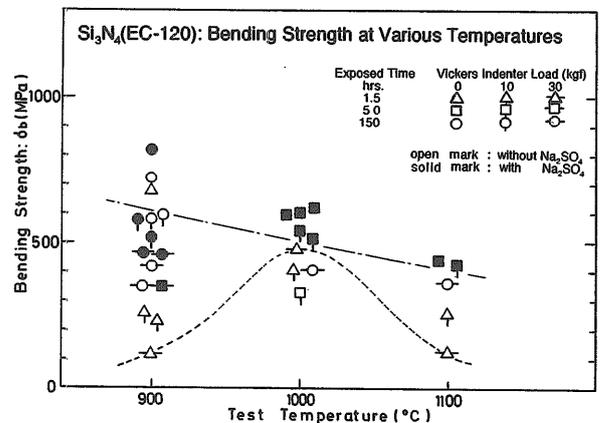


図3.6 窒化ケイ素 (EC-120) 対温度曲げ強度

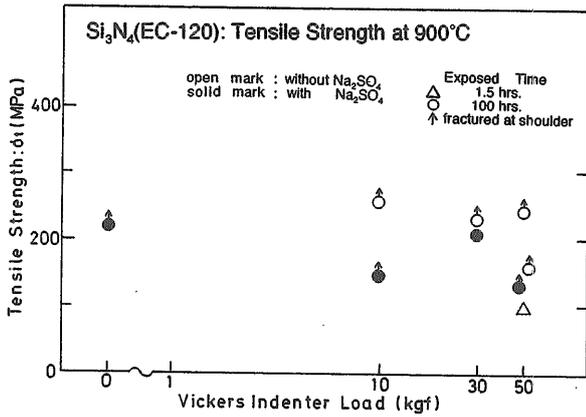


図3.7 窒化ケイ素(EC-120)、900°C引張強度 (クリーブ破断試験機)

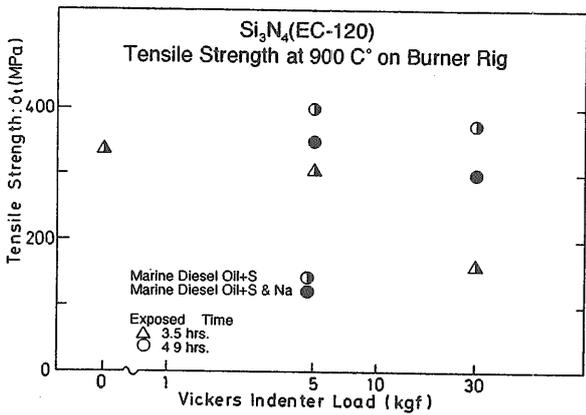


図3.8 窒化ケイ素(EC-120)、900°Cの引張強度 (バーナーリグ)

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。

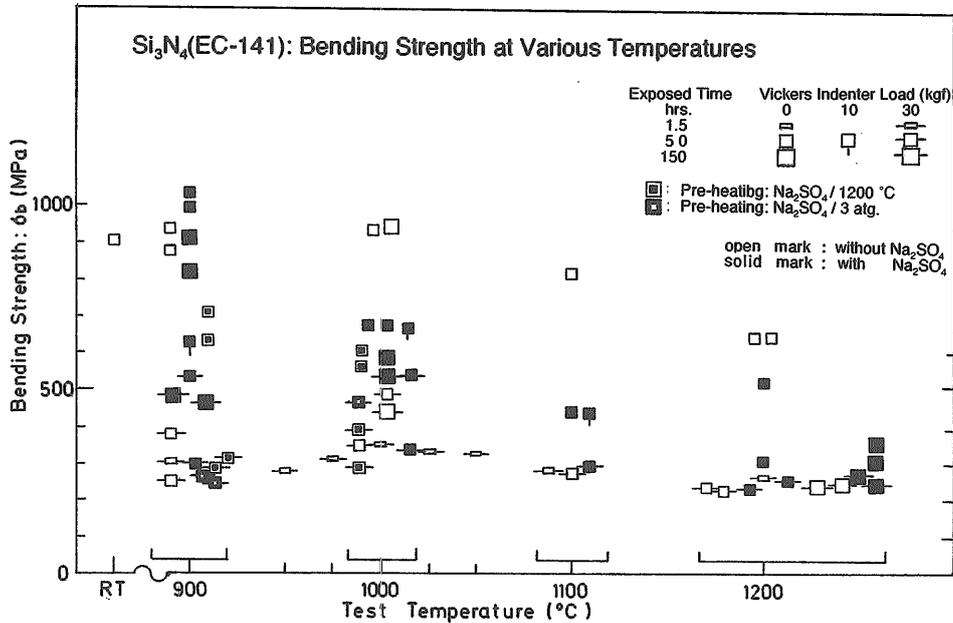


図3.9 窒化ケイ素(EC-141)対温度曲げ強度

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時間のもの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、いかにすれば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

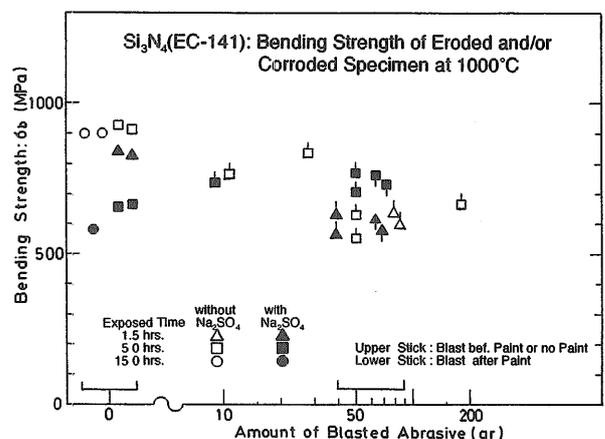


図3.10 窒化ケイ素 (EC-141) のエロージョン損傷材の曲げ強度

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慮し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

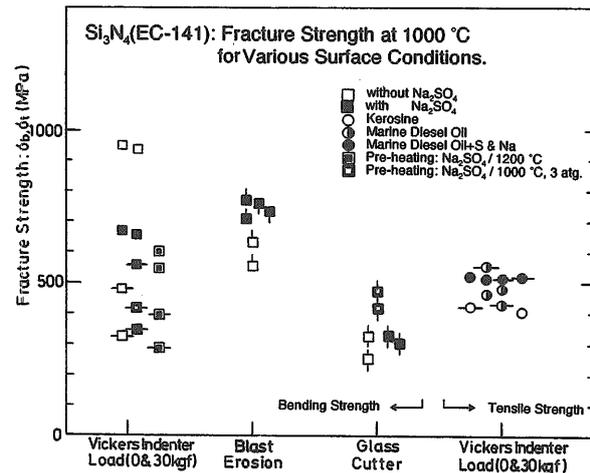


図3.11 窒化ケイ素(EC-141)の表面損傷形態と強度の関係

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

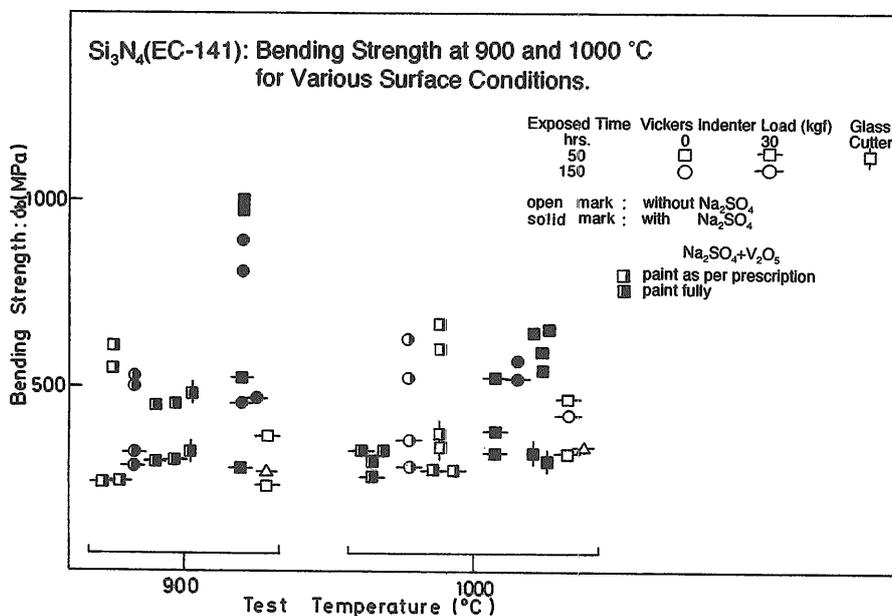


図3.12 窒化ケイ素の合成灰塗布量と曲げ強度の関係

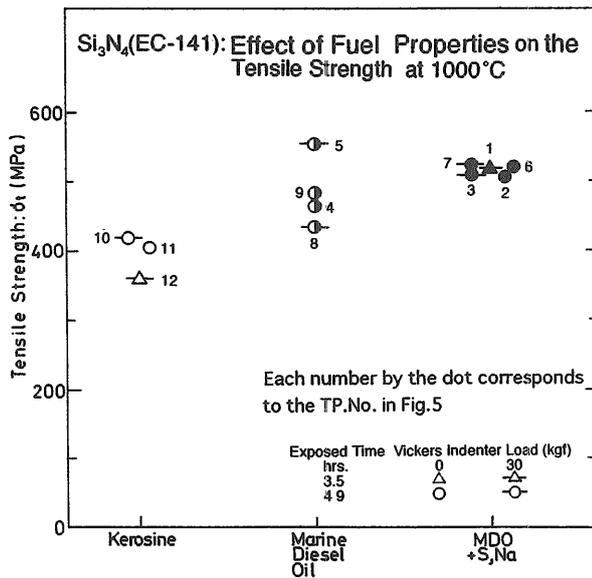


図3.13 窒化ケイ素(EC-141)、1000°C引張強度 (バーナーリグ)

た。

熔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熔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熔融塩付着量が十分でなかったためである。この場合、熔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熔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熔融塩付着量が多く、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。

以上のことから熔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、僅かながらも熔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熔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

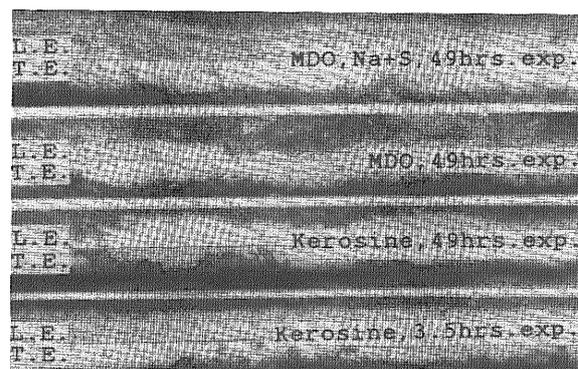


図3.14 窒化ケイ素(EC-141)バーナーリグ試験 1000°C、49時間曝露後の表面損傷状態