

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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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, ZrO<sub>2</sub>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”<sup>30)</sup>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

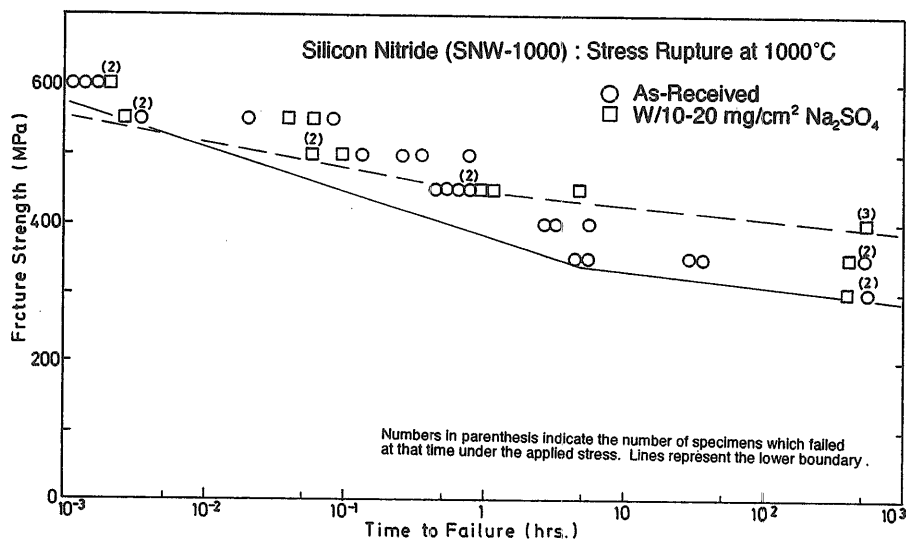


図3.15 窒化ケイ素(SNW-1000)の静疲労強度<sup>29)</sup>

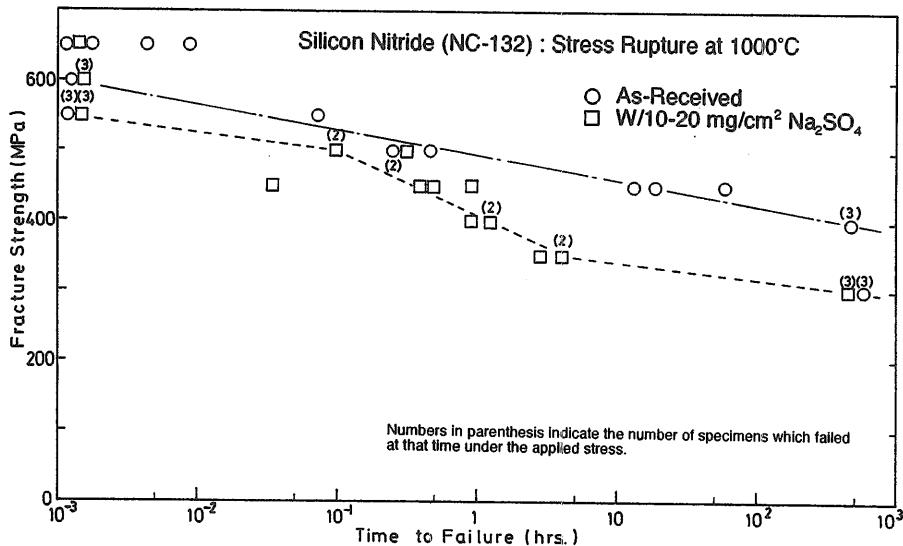


図3.16 窒化ケイ素(NC-132)の静疲労強度<sup>29)</sup>

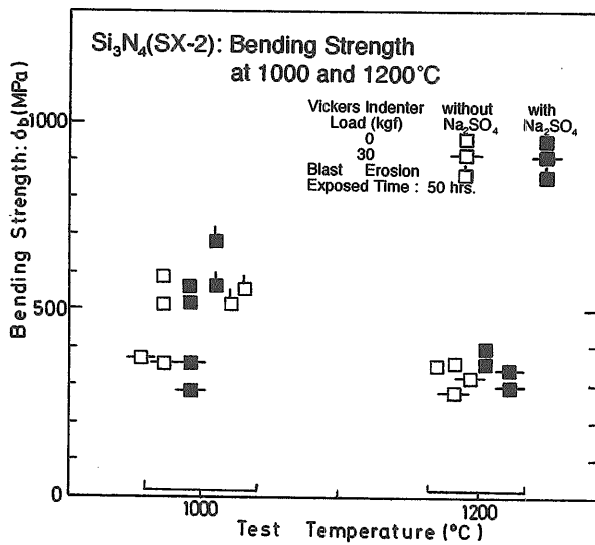


図3.17 窒化ケイ素(SX-2)の曲げ強度

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, ZrO<sub>2</sub>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, ZrO<sub>2</sub>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、

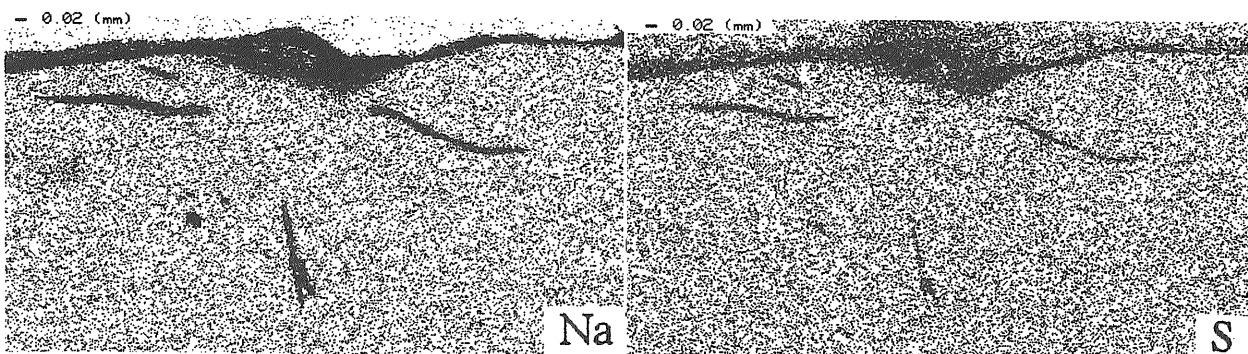


図3.18 窒化ケイ素(EC-141)S, Na 添加 A 重油燃焼バーナーリグ1000°C, 3.5時間曝露後のVIL=30kgf 亀裂部破断面のEPMA分析図  
 $\sigma_t=516\text{MPa}$

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、ブラスト・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Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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。

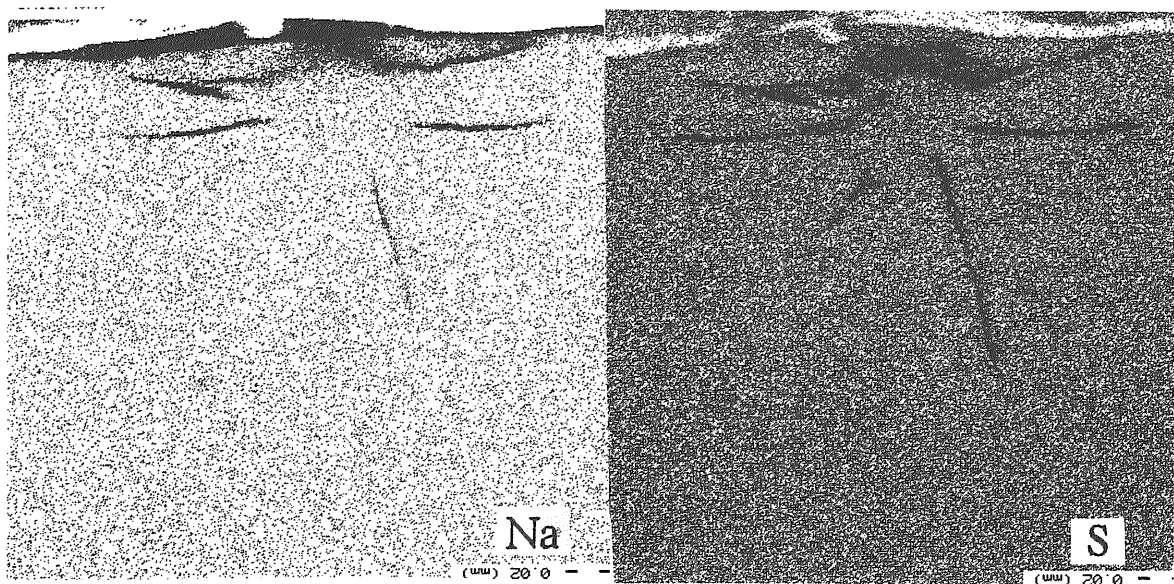


図3.19 窒化ケイ素(EC-141)Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>塗布,900°C, 50時間曝露後のVIL=30kgf亀裂部曲げ破断面のEPMA分析図、 $\sigma_b=534\text{MPa}$

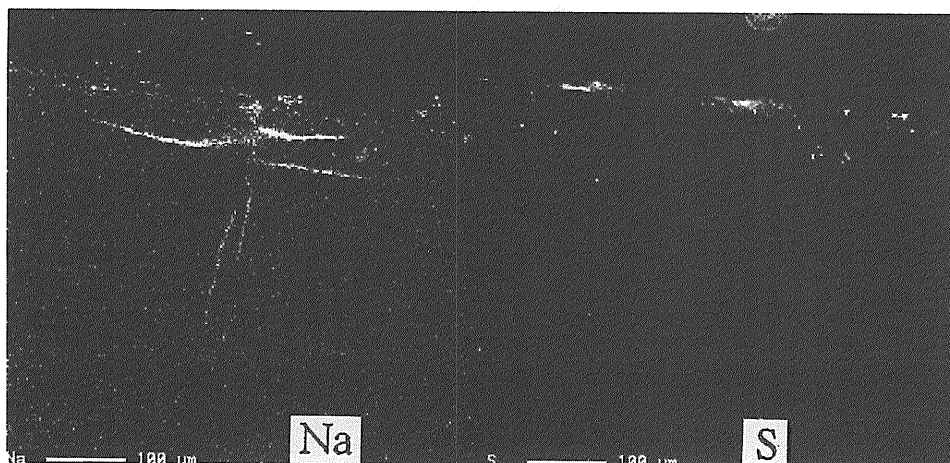


図3.20 窒化ケイ素(EC-141)Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>塗布,900°C, 50時間曝露後のVIL=30kgf亀裂部曲げ破断面のEPMA分析図、 $\sigma_b=285\text{MPa}$

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

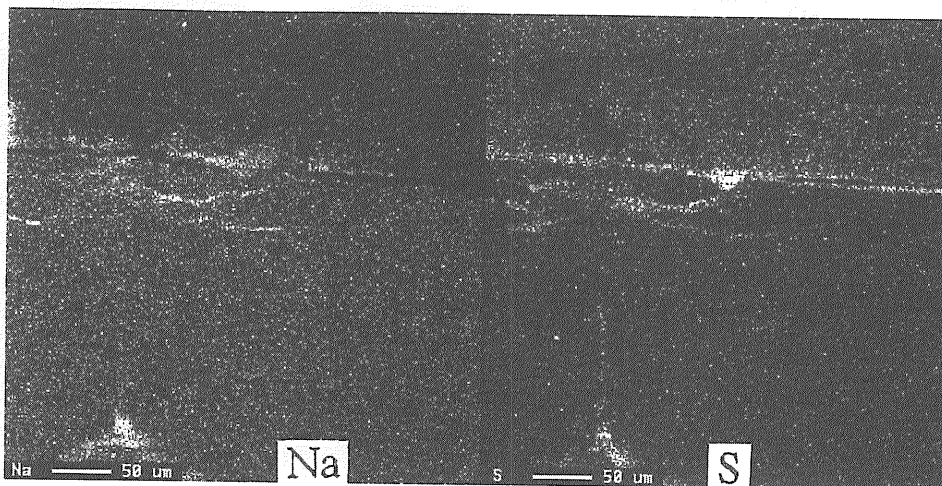


図3.21 窒化ケイ素(EC-141)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  塗布, 1000°C  
50時間曝露後の VIL = 30kgf 亀裂部曲げ破断面の  
EPMA 分析図、 $\sigma_b = 527\text{MPa}$

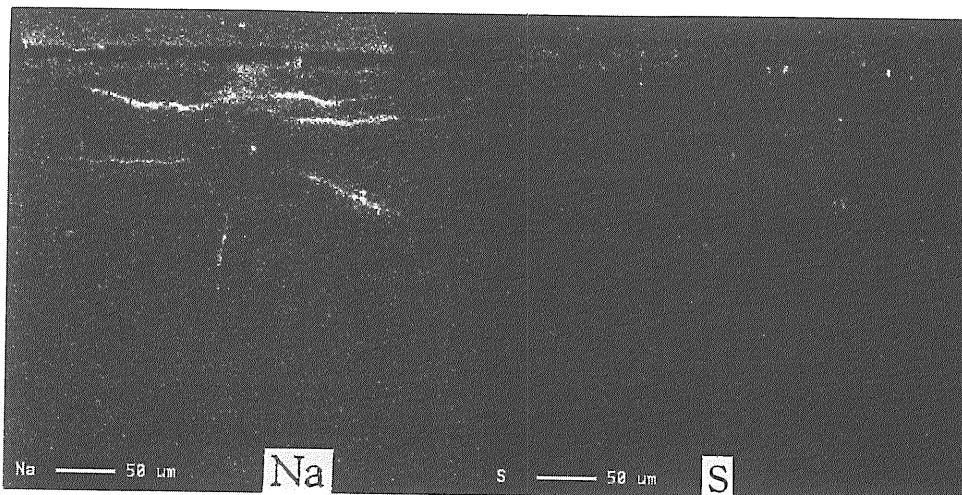


図3.22 窒化ケイ素(EC-141)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  塗布, 1000°C  
50時間曝露後の VIL = 30kgf 亀裂部曲げ破断面の  
EPMA 分析図、 $\sigma_b = 325\text{MPa}$

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ひから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

1. 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
2. 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
3. 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
4. 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
5. 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
6. 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
7. 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
8. 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
9. 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
10. 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
11. 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
12. 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
13. 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
14. 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
15. 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
16. 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)
17. Edited by N. P. Cheremisinoff: Handbook of Ceramics and Composites. Vol. 1 (1990), Marcel Dekker, p. 110
18. 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
19. 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
20. A. G. Evans and E. A. Charles: Journal of American Ceramic Society Vol. 59 (1976) p. 371
21. 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