論文・Paper

水中急冷法による SiC 焼結体の耐熱衝撃性試験

翠川雅士*・井関孝善

(東京工業大学 原子炉工学研究所)
(*現在:(株)日軽技研)

セラミックスの耐熱衝撃性を評価する際に広く使用される、加熱された試料を水中に投入し、その後曲げ強さの低下する臨界温度差を測定する水中急冷法を検討した。反応焼結法及び常圧焼結法で作られた2種のSiC焼結体の試料寸法と、ヌーブ圧子押込荷重を変えた試料に対し上記実験を行い、反応焼結品の方が耐熱衝撃性に優れていることを明らかにした。また、試料表面と水との熱伝達係数の試料初期温度に対する変化を測定し、その結果を考慮して急冷によって生じる熱応力を計算した。そして、場合によっては臨界温度差が複数求められたり、あるいは、一定の値が求められない場合のあることを示した。

(1985年7月26日受付)

Thermal Shock Testing of Dense SiC by Water-Quenching

Masashi MIDORIKAWA* and Takayoshi ISEKI

(Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology)
O-okayama, Meguro-ku 152
*Now with: NIKKEI Techno-Research Co., Ltd.

For the evaluation of thermal shock resistance of ceramics, water quench test in which a critical temperature difference, ΔT_c , is measured by degradation of strength has often been applied, although many experimental conditions may influence the result. The main reason for using this method is that the test can be easily carried out. In this report, the effect of variation of heat transfer coefficient on the result was analyzed. Reaction-sintered (RB-) and pressureless-sintered (S-) SiC were used. A semicircular crack was introduced by Knoop hardness indentation on a polished surface of the specimen of $5 \times 36 \times (2-5)$ mm. Each specimen was quenched in a 50 cm-deep water bath kept at 290 ± 2 K and then its bending strength was measured in 4-point bending. The value of ΔT_c was determined from a diagram of bending strength and quench temperature difference. Generally RB-SiC showed larger resistance than S-SiC, mainly because of much higher thermal conductivity of RB-SiC. Thermal stress generated by quenching at the indentation site and the surface heat transfer coefficient h was calculated from the following relation,

$$\sigma = \frac{E\alpha\Delta T}{1-\nu} f(\beta)$$

where σ is the stress generated, α the thermal expansion coefficient, E Young's modulus, ΔT the temperature change, ν Poisson's ratio and $\beta(=ah/k)$ is Biot's modulus, with k the material's thermal conductivity and a the characteristic length. Contrary to the above, the thermal stress generated was calculated as a function of quench temperature difference using the h value. Consequently Knoop indented specimen gives more than two ΔT_c 's in some case and no well defined ΔT_c in other case.

[Received July 26, 1985]

Key-words: Silicon carbide, Thermal shock resistance, Water-quench, Heat transfer coefficient, Knoop indentation, Thermal stress

1. 緒言

炭化ケイ素や窒化ケイ素は、将来の高温構造材料として注目されている。しかし、高温で使用される材料では、

機械的な応力のほかに熱衝撃などで生じる熱的な応力も考慮してその応用を検討しなければならない。セラミックスの熱衝撃破壊に関する研究は、既に多くの研究者に

より行われてきており、最近では Singh¹⁾, Evans²⁾ 及び Niihara³⁾ らの研究がある。

セラミックスの耐熱衝撃性を表すものとして加熱された試料を急冷媒体に投下し、その後曲げ強さを測定し、その著しい低下を示す臨界温度差 ΔT_c が通常よく問題となる。この値を求める方法として、最近では流動床法³⁾ 等も研究されているが、水中急冷法は熱伝達係数が大きいことや実験が容易であることから、いまだ広く採用されている。しかし、水の熱伝達係数は材料表面の温度により大きく変化することも報告されていて、評価法としては注意を要する。

本報では、反応焼結と常圧焼結炭化ケイ素についての水中急冷試験で得られた結果から、耐熱衝撃性を評価し、また、この結果と熱応力の計算結果とを比較することにより熱伝達係数を求め、これの試料初期温度による変化が耐熱衝撃性評価にどのような影響を及ぼすか検討を行った。

2. 理 論

2.1 温度分布

断面の形状が矩形の試料についての熱応力解析は、Emery ら^{4), 5)} により詳細に行われている。ここでは、本報で用いた熱応力計算法につきその要点のみを述べることにする。

図1に急冷試料の断面を示す。一般に熱衝撃を受けた物体内の温度分布は、内部からの熱の発生がない場合の次のフーリエの熱伝導微分方程式に従う。

$$\frac{\partial \rho c T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(k_{\xi} \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(k_{\eta} \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(k_{\zeta} \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right)$$

ρ : 試料の密度, c : 試料の比熱, T : 試料温度, t : 時間, k_{ξ} , k_{η} , k_{ζ} : 試料の各方向の熱伝導率。

熱対流境界条件は表面熱流束が試料の表面温度と表面から十分離れたところの急冷媒体の温度 T_{∞} との差に比例する次式とする。ここで T_{∞} は一定とする。

$$-k_n \frac{\partial T}{\partial n} = h(T_{\infty} - T)$$

Fig. 1. Cross section of a rectangular specimen.

n : 法線方向の距離, h : 熱伝達係数。

$W \times H \times L$ の寸法の試料を初期温度 T_i に加熱し、その後温度 T_{∞} の急冷媒体に投入する (図1)。試料からの熱移動は熱伝達係数 h によって左右される。このような条件のとき試料の温度 $T(\xi, \eta, \zeta)$ は次の形で表される⁶⁾。

$$\frac{T(\xi, \eta, \zeta, t) - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = t_{\xi}(\xi, t) \cdot t_{\eta}(\eta, t) \cdot t_{\zeta}(\zeta, t)$$

ここで $t_{\xi}(\xi, t)$ は厚さ W の無限平板が初期温度 T_i の状態から温度 T_{∞} の急冷媒体にさらされるとき距離 ξ , 時間 t における無次元温度であり、無限級数で表される。 t_{η} と t_{ζ} も同様である。

2.2 熱応力分布

任意の点での ξ 軸方向の熱応力成分は、その点の温度と ξ 軸に垂直な面内の平均温度 T_m との差から次のように求められる。ここでは、弾性波の影響は考慮していない。

$$\sigma_{th} = \frac{E\alpha}{1-\nu} [T_m - T(\xi, \eta, \zeta, t)]$$

ここで E はヤング率, α は熱膨張係数及び ν はポアソン比である。

3. 実 験

3.1 試料

試料はち密質の SiC 焼結体で、一つは反応焼結品で遊離 Si を約 10 wt% 含み、骨材 SiC 粒の平均粒径 10 μm , 室温 4 点曲げ強さ 530 MN/m^2 (54 kg/mm^2) である。以下 RB-SiC と略す。もう一つは常圧焼結品で B と C を焼結助剤として含み、曲げ強さは 430 MN/m^2 (44 kg/mm^2) である。以下 S-SiC と略す。熱衝撃に関係する物性値は、熱伝導率、熱膨張係数及びヤング率などが考えられるが、いくつかの論文⁷⁾ とカタログデータ⁸⁾ によるこれらの温度変化は次式のようにになる。ここで T は K 単位とする。

RB-SiC

$$\text{熱伝導率 } k = 228 - 0.253 T + 8.19 \times 10^{-5} T^2 \quad \text{W/(m} \cdot \text{K)}$$

$$\text{ヤング率 } E = 380 \text{ GN/m}^2$$

$$\text{密度 } \rho = 3.1 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{比熱 } c = -663 + 7.26 T - 0.0121 T^2 + 1.03$$

$$\times 10^{-5} T^3 - 4.33 \times 10^{-9} T^4 + 7.12$$

$$\times 10^{-13} T^5 \quad \text{J/(kg} \cdot \text{K)}$$

$$\text{熱膨張係数 } \alpha = 6.31 \times 10^{-7} + 1.36 \times 10^{-8} T - 2.32$$

$$\times 10^{-11} T^2 + 2.11 \times 10^{-14} T^3 - 9.29$$

$$\times 10^{-18} T^4 + 1.57 \times 10^{-21} T^5 \quad \text{K}^{-1}$$

S-SiC

$$k = 85 - 0.0870 T + 1.31 \times 10^{-4} T^2 - 1.68$$

$$\times 10^{-7} T^3 + 1.07 \times 10^{-10} T^4 - 2.65$$

$$\times 10^{-14} T^5 \quad W/(m \cdot K)$$

$$E = 350 \text{ GN/m}^2$$

ρ , c 及び α は RB-SiC に同じ.

ポアソン比については, 超音波の伝ば速度測定より 0.18 (RB-SiC) 及び 0.16 (S-SiC) を得た. また, ビッカース圧子押し込みによるき裂長さ測定より求めた破壊靱性は, それぞれ 3.2 と 3.0 $\text{MN/m}^{3/2}$ である.

評価試料は, 幅 5 mm, 長さ 36 mm, 高さ 2~5 mm の角柱で, これの 1 面 ($5 \times 36 \text{ mm}^2$) を $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストまで鏡面研磨し, その中央に試料の長さ方向に垂直にヌープ圧子により 49 N (5 kg) から 196 N (20 kg) までの荷重でき裂を導入した. 例えば, RB-SiC, 196 N では, 約 350 μm , S-SiC 49 N では約 150 μm 半径のはぼ半円のき裂が生じた. 今回の実験では試料を急冷前に, 空气中, 1193 K (920°C) で 15 分間加熱し, ヌープ圧痕まわりの残留応力の影響を低減させた. なお, 試料のエッジは 0.3 R 程度に丸め急冷試験において破壊がエッジから生じないようにした.

以上のようにすることで, き裂の大きさをそろえ, 破壊の発生個所と強さのばらつきを小さくした.

3.2 急冷実験

急冷実験は図 2 に示す赤外線ゴールドイメージ炉を用

Fig. 2. Schematic of thermal shock test apparatus.

Fig. 3. Example of result of thermal shock test by water-quenching. RB-SiC, $H=4 \text{ mm}$, indentation load 196 N.

い, 電熱線によりヌープき裂を導入した面が下向きになるように電気炉中央部につるし, 空气中で各所定温度に 10 分間保持した後, 水温 $290 \pm 2 \text{ K}$ の水槽に自由落下させた. このとき水中を落下し底につくまでの時間は約 0.8 秒である. その後, ヌープき裂の伸びの有無を確認し, 4 点曲げ試験をすることにより曲げ強さを測定した. スパンは 10/30 mm, エッジには 4 mm ϕ ホットプレス Si_3N_4 を使用, クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min である. そして曲げ強さが急に低下する臨界温度差 ΔT_c を求めた.

4. 結果及び考察

4.1 耐熱衝撃性

高さ 4 mm の RB-SiC に 196 N の荷重でヌープき裂を導入した試料の急冷温度差と曲げ強さの関係を図 3 に例示する. $\Delta T_c = 475 \text{ K}$ (475°C) に臨界温度差があることが分かる. このような関係図を RB- と S-SiC について, 各試料の高さを変え, 更に圧子押込荷重を 49 N から 196 N まで変えたときの各種組み合わせについて求め, 得られた臨界温度差をまとめて図 4 に示す.

196 N の荷重でき裂を導入した RB-SiC の曲げ強さは, 125 MN/m^2 (12.8 kg/mm²) で, 49 N の S-SiC は 135 MN/m^2 であり S-SiC の方が少し大きい. しかし, 臨界温度差は逆に RB-SiC の方が大きく, 今回の方法では, RB-SiC の熱衝撃破壊抵抗性が優れていることが分かる. これは RB-SiC の熱伝導率が最大で約 2 倍大きいことが原因と考えられる.

ヌープき裂の伝ば径路は, RB-SiC ではかなり骨材の SiC 粒の粒界などで曲げられているのに対し, S-SiC では組織が均質なためか直線的であった. RB-SiC 焼結

Fig. 4. Influence of specimen height on the critical temperature difference for thermal fracture of RB-SiC and S-SiC.

体の一部は比較的にもろい Si ($K_{Ic}=0.7 \text{ MN/m}^{3/2}$) により構成されているにもかかわらず RB-SiC が大きな破壊靱性値を示すのは、このような伝ば径路の違いによると理解される。

4.2 熱応力計算

角柱試料を熱衝撃試験したときに生じる熱応力と各物性値との関係については Emery ら⁴⁾が明らかにしている。本報の計算では、各物性値は試料平均温度における値を用いた。

図 5 には、試料のヌープき裂及びエッジ部の X 方向に生じる無次元化最大熱応力と試料の高さ方向のビオの係数 β (試料寸法 $\times h/k$) との関係について計算した結果を示す。ビオの係数の小さい領域 ($\beta \leq 5$) には、鶴戸口が述べているような直線関係がみられる⁹⁾。このような場合には、材料強さを σ_b とすると、 $R=\sigma_b(1-\nu)/\alpha E$ 及び $R'=\sigma_b(1-\nu)k/\alpha E$ を用いて臨界温度差 ΔT_c は次のように表される。

$$\Delta T_c = aR + b \frac{R'}{hr} \quad (a, b \text{ は係数, } r \text{ は試料寸法})$$

本実験でのビオの係数は、後に明らかになるように、熱伝達が最も激しい試料初期温度 520 K 付近で、試料高さ 2~5 mm に対応して、RB-SiC で $\beta=1.0\sim 2.5$ 及び S-SiC で $\beta=2.0\sim 5.0$ である。また、1000 K 付近ではそれぞれ $\beta=0.4\sim 0.9$ 及び $\beta=0.5\sim 1.2$ であり、上式は本実験の検討範囲で有効である。

4.3 熱伝達係数の温度変化の影響

流体中での熱伝達は自然対流か強制対流かにより異なってくることはもち論であるが、自然対流では流体の密度、粘度などの温度変化のほか、流体と固体表面温度の差 ΔT により熱伝達係数 h が変化することが分かっている。その影響についてはいくつかの研究^{10), 11)}がなされているが、流体が水となるとその様子は更に複雑となる。水中での熱伝達は固体表面温度によって核沸騰あるいは膜沸騰の領域に分けられ h が変化する。したがっ

Fig. 5. Correlative curve between maximum thermal stress and Biot's modulus when the material is quenched.

て、本研究の水中急冷でも h が試料表面温度により大きく変化していると考えられる。

そこで、前述の熱応力計算において物性値の温度変化を考慮したうえで、逆に各試料の曲げ強さ σ_b と最大熱応力とが等しいときの h を求めた。結果を図 6 に示す。 h は生じる熱応力が最大値になるまでの間にも変化する事を考えれば、ここで得られたものは見掛けの値である。試料の表面に銀ペーストで熱電対を付け水中投入し測定された試料表面付近の温度と h を変えたときの表面温度の計算値の時間変化を比較したところ図 6 の結果とかなり良い対応がみられた。また他に報告されているもの^{1), 2)}とはほぼ同様な傾向となっている。これを曲線近似し、各熱衝撃試験条件で発生する熱応力をビオの係数 β に $\pm 10\%$ の誤差を考慮して計算した。その一例を図 7 に示す。同様に他の条件のものについて計算した結果を実験値と併せて図 8 に示す。ただし図 8 における結果は圧痕位置におけるものについてのみを示している。

h が温度に対して一定であれば、温度差とともに直線的に大きくなる熱応力は、本実験のような熱伝導率、試料寸法を持った SiC 試料では、水中での熱伝達に見られる膜沸騰現象による h の急激な減少の影響を受け、 $400 < \Delta T < 700 \text{ K}$ の範囲に熱応力がほぼ一定となる領域があり、この場合には温度差が大きいほど熱応力が大き

Fig. 6. Effective heat transfer coefficient for water inferred from the experimental ΔT_c values in Fig. 4.

Fig. 7. Example of calculation of thermal stress based on the curve in Fig. 6.

Fig. 8. Three cases of results of thermal shock test by water-quenching.

いとは必ずしも言えない。この領域に ΔT_c があるもの (図 8 の (b)) では、 ΔT_c が決まらなかったり、2 個あるといった場合が生じる。

結局、試料の初期温度が上がるにつれて h が減少する特徴から、き裂部に生じる熱応力は初期温度に対して単純に増加せず、図 8 に示した曲線のような変化を示す。焼結体の種類と圧子押込荷重によって図 8 の (a), (b) 及び (c) のような場合が考えられる。特に、(b) の場合は臨界温度差が 2 個以上あるいは決められない場合に相当し、水中急冷法によって耐熱衝撃性を評価するのは

不適切である。

このような傾向は、図 7 から分かるように、試料のエッジ部に生じる熱応力ではそれほど顕著ではない。従来から広く行われている耐熱衝撃試験は、エッジからの破壊を生じることが多く、 h の変化の影響を本実験ほど受けなかったと考えられる。しかし、 $\beta \leq 5$ の範囲で用いられる $1/\sigma_{\max}^* = a + b/\beta$ ($\sigma_{\max}^*$ は実際の発生熱応力と温度変化による寸法変化を完全に拘束したときに生ずべき熱応力との比で、無次元化した最大熱応力) から理解できるように、試料寸法の小さいもの及び熱伝導率の大きいもの、また b の値の大きい無限平板からの片面急冷などの場合にはその影響は大きいといえる。

5. 総 括

水中急冷法による SiC 焼結体の耐熱衝撃性及びこの試験法につき検討を行った。ヌープき裂を導入した試料を用いることで、ばらつきの小さい結果を得ることができた。反応焼結及び常圧焼結品の 2 種の SiC 焼結体の試料寸法とヌープ圧子押し込み荷重を変えた実験により、熱伝導性の良い反応焼結品の方が耐熱衝撃性に優れていることを明らかにした。また、SiC 焼結体についての試験結果より、熱応力の変化を計算し、水の熱伝達係数が試料初期温度によって 1 けた近く変化するため、試料物性、寸法及び熱衝撃条件によっては、臨界温度差 ΔT_c が求められない場合のあることを示した。

付 記 本研究は文部省科学研究費補助金エネルギー特別研究 (核融合) の援助を受けて行われたものである。

文 献

- 1) J. P. Singh, Y. Tree and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2109-18 (1981).
- 2) K. T. Faber, M. D. Huang and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 296-301 (1981).
- 3) K. Niihara, J. P. Singh and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2553-59 (1982).
- 4) A. F. Emery, A. S. Kobayashi and T. R. Bieler, *ASTM STP 745*, 257-72 (1981).
- 5) A. F. Emery and A. S. Kobayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 410-15 (1980).
- 6) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", 2nd ed. Clarendon Press, Oxford (1959).
- 7) 佐々 正, 古賀 新, 栗田 学, 窯協, **90**, 447-58 (1982).
- 8) Kyoto Ceramic Co., Ltd., Technical Informations.
- 9) 鶴戸口英善, 日本機械学会誌, **65**, 1454-64 (1962).
- 10) J. P. Singh, J. R. Thomas and D. P. H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 140-44 (1980).
- 11) T. Ozyener, K. Satyamurthy, Charles Eugene Knight, Jitendra P. Singh and D. P. H. Hasselman, *ibid.*, **66**, 53-58 (1983).
- 12) P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-17-18 (1981).