高温腐食環境下における構造用セラミックスの破壊挙動*

河 本 洋*¹, 近 藤 拓 也*²Fracture Behavior of Structural Ceramics in Corrosive
Environments at High Temperature

Hiroshi KAWAMOTO and Takuya KONDO

Fracture behavior of Si_3N_4 and SiC ceramics was investigated in corrosive environments at high temperature. Corrosion tests were made under various stress conditions using specimens coated with molten salts at 1000°C in air. Flexural strengths of corroded specimens were investigated at room temperature. Stress-time-dependent and stress-cycle-dependent fracture tests were also performed in air at 1000°C using specimens coated with a molten salt. The following results were obtained by analyzing the chemical reaction and fracture process. (1) Molten salts of sodium corroded Si_3N_4 at 1000°C in air. The major mode of corrosion attack was the dissolution of the grain boundary phase. The formation of large pits resulted in strength degradation. Strength degradation of SiC was only 5%. (2) Applied stress affected the morphology of bubbles in layers corroded by molten salts. A model is proposed for the defect formation under tensile and compressive stress. (3) Stress-cycle-dependent strength of Si_3N_4 was lower than stress-time-dependent strength under a sodium salt condition at 1000°C .

Key Words: Ceramics, Brittle Fracture, Material Testing, Corrosion, Molten Salts, Fatigue, Fast Fracture Strength, Stress-Time-Dependent Strength, Stress-Cycle-Dependent Strength

1. 結 言

構造用セラミックスの本格的な応用が期待されるシステムの一つにガスタービンがあり、これらの部材の使用環境は 1400°C 前後までの高温燃焼ガス雰囲気である。同雰囲気中には、燃料である石油、石炭ガス等に含まれる不純物や、空気中に浮遊する金属微粒子に由来する、金属溶融塩が微量量存在する。このような雰囲気下においてはセラミックスといえども化学的に安定な材料ではなく、酸化や腐食、およびそれらに起因する機械的性質の低下を考慮しなければならない。さらに、部品の使用環境を想定すると、応力が負荷された状態での高温腐食雰囲気となる。しかし、燃焼ガス雰囲気下におけるセラミックスの腐食および破壊挙動に関する研究は一部あるものの^{(1)~(3)}、素材の微視的構造から考察した腐食挙動や、これらが影響を及ぼす破壊挙動について必ずしも良く説明されているとはいえない。

ない。上記雰囲気における、応力負荷条件下での同材の破壊挙動に関する研究についてはほとんどない。

本研究では、主に窒化ケイ素について、金属溶融塩の存在する高温雰囲気中における腐食試験、同雰囲気中における応力負荷条件下での腐食試験を実施するとともに、腐食後の室温静的強度試験を行った。さらに、これら高温腐食雰囲気中における応力時間依存および応力繰返し数依存強度試験を行った。それらの結果を化学反応や素材の微視的構造の変化等の観点から考察し、金属溶融塩による腐食挙動が及ぼす破壊強度への影響を明らかにし、セラミックスの耐食性改善や、部品の強度設計・評価技術の向上における一助とする。なお、著者らは先に以上の内容について実験および考察を行ったが⁽⁴⁾⁽⁵⁾、本論文はこれらを再編成し、さらに考察を付け加えたものである。

2. 試 験 方 法

供試材とした常圧焼結窒化ケイ素(SSN)および常圧焼結炭化ケイ素(SSC)の成分と試験片の諸元を図1に示す。SSNは焼結助剤成分であるY, Alを合計5.4重量%含む常圧焼結窒化ケイ素であり、SSCは焼結助剤成分であるBを0.2重量%含む常圧焼結炭化ケイ素である。試験片の諸元はJIS標準試験法R 1601に

* 平成3年8月27日 シンポジウム「実製品の信頼性創造技術」および平成3年10月16日 第69期全国大会講演会において講演、原稿受付 平成4年3月12日。

*¹ 正員、トヨタ自動車(株) (〒471 豊田市トヨタ町1)；平成4年1月より(財)ファインセラミックスセンターへ出向中 (〒456 名古屋市熱田区六野2-4-1)。

*² 正員、トヨタ自動車(株)第12研究部 (〒410-11 裾野市御宿1200)。

準じるものである。

試験治具は炭化ケイ素製の4点曲げのものとし、強度試験は、図2に示す、雰囲気槽内に設置された高温炉を有する電気油圧式疲労試験装置を用いて行った。

高温腐食および強度試験内容と条件は次の4種とした。

(1) 高温燃焼ガス中の腐食成分を調査するため、軽油を燃料として数百hr運転した自動車用ガスタービン動翼に付着した燃焼生成物のEPMA定性分析を行った。

(2) 燃焼生成物による腐食挙動およびこれによる強度低下を把握するため、Na, Caの炭酸塩、硫酸塩およびFe, Niの酸化物の層を表面に設けた試験片を1000°C空气中に20hr保持する腐食試験や、腐食した試験片の室温での静的曲げ強度試験を行った。荷重条件はJIS-R 1601に準じた。金属塩層は以下のようにして設けた。可水性のNa, Caの炭酸塩、硫酸塩の場合では、その過飽和水溶液を塗布した後乾燥した。難水性のFe, Niの酸化物の場合には、その微粉にポリビニールアルコール3%水溶液を添加してスラリー状にし、これを試験片表面に塗布した後乾燥した。金属塩層の厚さは約5 μ mを標準とした。

(3) 腐食挙動への応力負荷の影響を検討するため、金属塩の中でも反応性が強かったNa₂CO₃層を設けた試験片を用いて、図3に示す方法で、4点曲げ応力を負荷して1000°C空气中に20hr保持する腐食試験や、腐食した試験片の室温での静的曲げ強度試験を

図1 SSN, SSC材料および試験片の諸元

図2 高温雰囲気下強度試験装置の構造

行った。負荷応力は同材の1000°Cにおける静的強度の約1/2, 1/4に相当する400 MPa, 200 MPaとした。なお、Na₂CO₃の塗布方法は上記(2)のものと同様である。

(4) 1000°C空气中での4点曲げ応力時間依存強度試験および応力繰返し数依存強度試験(正弦波、応力比 $R=0.1$, 周波数1 Hz)を、図3の負荷方法で実施した。金属塩には、上記試験と同様に、Na₂CO₃を用いた。

以上の腐食試験の温度と保持時間は、金属塩が溶融して化学反応が活発化し、同反応が十分行われる条件を考慮して決定した。

3. 結果および考察

3.1 自動車用ガスタービン翼の燃焼生成物 図4に自動車用ガスタービン動翼に付着した燃焼生成物のEPMA定性分析結果を示す。Fe, Ni, Cr, Mn, Ca, S, Mg, Naが検出された。Fe, Ni, Cr, Mnはガスタービン燃焼器のノズル、外筒に使用される耐熱合金の主成分に相当しており、同部品の一部が酸化スケールとしてはく離した後飛来して動翼に付着したものと考えられる。Ca, S, Mg, Naは燃料および潤滑油に微量

図3 応力負荷下での腐食試験方法

図4 ガスタービン動翼に付着した燃焼生成物のEPMA分析結果

量含まれる不純物、添加物、または、空気中に浮遊する金属微粒子や塩粒子に由来すると考えられ、これらはいわゆる、金属塩を形成する。他のガスタービン燃焼ガス雰囲気の化学分析例と比較して⁽⁶⁾、本試験の場合、燃焼ガスの単位体積当たりに含まれる金属塩の量は多い。しかし、同雰囲気中において金属塩は微粒子またはピッチ状態で存在しており、これが付着した部分の局所的な腐食状態は、本試験条件のほうがむしろ実機に近いといえる。

セラミックスガスタービンのシステムにおいても、すべての高温部品にセラミックスを応用することは現実的ではなく、部分的に金属が使用される際は、上記金属塩による腐食挙動は重要な問題である。

3・2 金属塩による腐食と腐食後の破壊挙動 融点が850°C前後と低く、燃焼生成物のなかでもセラミックスを腐食させやすいと考えられた、Naの炭酸塩、硫酸塩のそれぞれNa₂CO₃、Na₂SO₄により腐食したSSNおよびSSCの表面を図5に示す。SSNでは気泡の発生を伴う腐食層が生成している。SSCではガラス状の腐食層と金属塩の再結晶粒がみられる。

図4で示した燃焼生成物の主成分であった、Fe、Niの酸化物、FeO、NiOにより腐食したSSNおよびSSCの表面を図6に示す。SSNおよびSSCが腐食した様相はみられない。X線回折結果からもFeO、NiOによる腐食相の生成は認められなかった。

Na₂CO₃、Na₂SO₄の存在下におけるSSNおよびSSCの高温腐食挙動は次の化学反応により起こると考えられる。

s: 固体, l: 液体, g: 気体

EPMA, X線回折結果も合わせて考察すると以下となる。腐食に対して保護膜として働く固体状のSiO₂層が、熔融金属塩と反応して融体状のNa₂O・xSiO₂になる。SSNでは、Na₂O・xSiO₂の融体腐食層が生成し、N₂、CO₂、SO₃ガスの発生により同層に気泡ができる。SSCにおいても、Na₂O・xSiO₂の融体腐食層が生成する。

各種金属塩により腐食したSSNおよびSSCの室温曲げ強度を、腐食前の曲げ強度、高温空气中保持後の曲げ強度⁽⁷⁾と比較して図7に示す。SSNの場合、Na₂CO₃、Na₂SO₄による腐食では強度が約20%低下したのに対して、CaCO₃、CaSO₄、FeO、NiOでは腐食前の強度とほぼ同じであった。SSCでは、Na₂CO₃、

図6 FeO、NiOによる腐食試験後のSSN、SSC表面

図5 Na塩により腐食したSSN、SSC表面

図7 高温腐食後のSSN、SSC室温曲げ強度

Na₂SO₄ による腐食後の強度は約 5%低下したのに対して、CaCO₃、CaSO₄、FeO、NiO では腐食前の強度とほぼ同じであった。図 8 に Na 塩により腐食した SSN の曲げ破面を、図 9 にその破面の EPMA による分析結果を示す。Na が 50 μm 程度まで母相内部に拡散している。融体腐食層から Na が結晶粒界に侵入し、逆に、粒界に存在する Y、Al が腐食層に溶け出すことにより粒界部が優先的に腐食する。この腐食が局所的に進行した部分が破壊源となり、腐食後の強度は低下するといえる。SSC ではわずかに腐食した部分が破壊源となったが、強度低下の割合は SSN より少ない。一方、Ca 塩、FeO、NiO の場合では、SSN、SSC の両方において Ca の拡散は認められず、腐食はほとんど起きなかった。

図 8 Na 塩により腐食した SSN の曲げ破面

図 9 Na 塩により腐食した SSN 破面の EPMA 分析結果

金属塩の塗布量を変えた場合の、SSNの腐食後における室温強度を図10に示す。塗布量を増すことによる4点曲げ強度の低下は明確にはみられない。SSCの場合も同様である。これは、金属塩層の厚さが均一でなかったことや、腐食反応そのものが化学的に不安定な部分で局部的に進みやすく、腐食後の室温強度は単純に金属塩層の厚さに依存しないことによると考えられる。よって、微量の金属塩が存在しても、母相の状態によっては強度低下を引き起こす腐食が生じる可能性が示唆される。

3.3 応力負荷下での腐食と腐食後の破壊挙動

Na₂CO₃ 層を設けた SSN 試験片に 4 点曲げ応力を負荷しながら、1 000°C 空气中に 20 hr 保持した後の試験片表面を図 11 に示す。表面状態は応力の影響を受け、引張応力領域の腐食層は凹凸状になっているのに対し、圧縮応力領域では気孔が存在している。圧縮応力が働いている腐食層では、図 5 の無負荷のものと比較して、気孔が小さくなっている。

図 12 には、引張応力面および圧縮応力面近傍の X 線回折パターンを示す。それぞれの腐食層中には、図

図 10 金属塩の塗布量と腐食後の SSN 室温曲げ強度

図 11 応力負荷下で Na 塩により腐食した SSN 表面

11に見られたガラス層に加え、 SiO_2 の結晶が存在することがわかる。図13には、引張応力面と圧縮応力面近傍のEPMA分析結果を示す。両方の腐食層中においても、O、Naとともに、焼結助材として少量含まれるY、Alが母相より多く存在している。これらの結果より、同材の Na_2CO_3 による腐食生成物の化学組成は両応力領域でほぼ同じであり、式(1)、(3)に従ってそれらの化学反応は起こったといえる。したがって、化学反応のみでは腐食層の挙動は説明できない。図14には、腐食層における CO_2 、 N_2 の気泡の移動に関する模式図を示す。引張応力が働く表面層では CO_2 、 N_2 は熔融状態の腐食層から抜け出やすいのに対して、圧縮応力の場合では表面層内にこれらのガスが止まり、気泡を形成する。さらに、腐食生成物の核生成、核成長速度に応力負荷が影響することも考えられる。

腐食したSSN試験片の静的4点曲げ強度を、腐食時の応力負荷値で整理したものが図15である。引張応力領域と無負荷領域の曲げ強度の差は約10%以内で

図12 応力負荷下でNa塩により腐食したSSN表面のX線回折パターン

図13 引張りおよび圧縮応力負荷下で腐食したSSN表面層のEPMA分析結果

あり、ほぼ変化ないといえるが、圧縮応力を負荷して腐食させた領域の曲げ強度は引張りのものより20%程度低くなっている。図16に両応力条件の場合の破面を比較して示す。以上のことを考慮して、引張応力を負荷して腐食させた表面層と圧縮応力腐食層を模式化したものを図17に示す。破壊源としては、前者の凹部に比べ、後者の気孔のほうが大きい。このことが、腐食時圧縮応力が働いていた領域の曲げ強度が、引張応力の場合より、低くなった原因といえる。

3・4 高温腐食環境下での応力時間依存および応力繰返し数依存破壊挙動 Na_2CO_3 層を設けたSSN試験片の1000°C空気中での4点曲げ応力時間依存強度を、腐食層がない以外は同一の条件のものと比較して、図18に示す。 Na_2CO_3 層を設けたものの応力時間依存強度は、同層のないものと比べて10%程度低下し

図14 応力負荷中の腐食層における気泡移動の模式図

図15 腐食時の応力負荷値と腐食後のSSN室温曲げ強度

図16 応力負荷下で腐食したSSNの曲げ破面

図 17 応力負荷下で腐食した表面層の模式図

た。これは、応力保持中に Na_2CO_3 により腐食欠陥が生成および成長し、強度が低下したことによるといえる。

図 19 には、図 18 と同様な試験片条件での、 1000°C 空气中における 4 点曲げ応力繰返し数依存強度を示す。なお、横軸は応力繰返し試験時の破断までの総時間を示す。

Evans は、応力繰返し数依存破壊時のき裂進展速度 V_f と応力時間依存破壊におけるき裂進展速度 V_c との比を推定する式 (5) を導出した⁽⁸⁾。

$$\frac{V_f}{V_c} = f \int_0^{1/f} \left(\frac{\sigma_m + \sigma_a \sin 2\pi ft}{\sigma_c} \right)^n dt \quad \dots\dots (5)$$

t : 時間, n : き裂進展係数, f : 周波数, σ_m : 繰返し応力の平均応力成分, σ_a : 応力振幅, σ_c : 一定負荷応力

式 (5) を本結果に適用すると、片振りの応力繰返し数依存破壊と応力時間依存破壊におけるき裂進展速度比は $V_f/V_c = 0.06 \sim 0.12$ となる。すなわち、前者の破壊時間は後者のものより約 10 倍長いことになる。図 19 には応力時間依存強度を付記したが、同一応力における応力繰返しの場合の破壊時間と応力時間依存破壊時間を比較すると、前者は後者より $1/1000$ 以下に短くなっており、式 (5) は成立していない。これは、同式導出の際に考慮されていない、き裂進展速度への応力繰返しの影響が働いているためと思われる。

なお、 Na_2CO_3 層を設けたものと同層のないものとは、それぞれの応力繰返し数依存強度にほとんど差がなかった。本試験のように数十 hr までに破壊が起こる条件下においては、強度低下に及ぼす Na_2CO_3 の腐食作用よりも応力繰返しによる影響のほうが大きいと考えられる。さらに、応力繰返しが腐食層の欠陥生成を抑制する可能性も推定される。

4. 結 論

高温燃焼ガスに含まれる腐食成分の分析や、金属塩の存在する高温雰囲気下において、SSN、SSC の破壊挙動に関する実験および考察を行い、次の結論を得た。

図 18 Na 塩層を設けた SSN の応力時間依存曲げ強度

図 19 Na 塩層を有する SSN の応力繰返し数依存曲げ強度 (1000°C , Air)

(1) 自動車用ガスタービン動翼に付着した燃焼生成物には、セラミックスを高温において腐食させる金属塩を形成する、Na, Ca 等の成分が存在する。

(2) Na 塩の存在する雰囲気下では、 1000°C においても SSN の粒界部が優先的に腐食し、腐食層の拡大に伴って、20 hr の腐食後の室温強度は約 20% 低下する。SSC では、腐食領域が少なく、5% 程度の強度低下のみである。

(3) Ca 塩、FeO, NiO の場合は、今回の温度条件では母材への腐食成分の拡散がなく、SSN, SSC の両材において腐食前後の室温強度はほとんど変化しない。

(4) 応力負荷下で SSN を Na_2CO_3 により腐食させると、引張応力域では凹凸状なり、圧縮応力域では気孔が発生する。圧縮応力域腐食層の強度は約 20% 低下する。

(5) 1000°C 空气中における、Na 塩層を有する SSN の応力時間依存強度は腐食層のないものより約 10% 低い。また、応力繰返し数依存強度は応力時間依存強度より低く、応力繰返しの影響が認められる。

本研究は、通産省工業技術院の次世代産業技術研究開発制度に基づき、ファインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託を受けた「石炭ガス化用セラミックスタービンの要素技

術開発」の一環として行われたものである。

文 献

- (1) 例えば, Fox, D. S., Jacobson, N. S. and Smialek, J. L.,
DOE/NASA/50111-2, NASA TM-101439(1988).
 - (2) 例えば, Easler, T. E., *Argonne National Laboratory*,
ANL/FE-85-13(1985).
 - (3) 例えば, Becher, P. F., *J. Mater. Sci.*, **19**(1984), 2805.
 - (4) 近藤・河本, 機講論, No. 910-49(1991-8), 59.
 - (5) 近藤・河本, 機講論, No. 910-62(1991-10), 482.
 - (6) 例えば, 石川・阿部・久松, セラミックス部品のエンジン
への応用, (1990), 167, 内田老鶴園.
 - (7) 近藤・河本, 機講論, No. 900-14(1990-3), 180.
 - (8) Evans, A. G., *Int. J. Fracture*, **16**(1980), 485.
-