

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	窒化ケイ素材料のセラミックガスタービン部材への適用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	島森融
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3344号, 授与年月日:1999年9月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:井関 孝善
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3344号, Conferred date:1999/9/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

窒化ケイ素材料の
セラミックガスタービン部材への
適用に関する研究

1999年

島 森 融

目 次

第1章 緒論

1. 1 研究の背景	1
1. 2 既往の研究	4
1. 3 本研究の目的	9
1. 4 本研究の概要	10
第1章の参考文献	14

第2章 二段焼結法による窒化ケイ素材料の開発

2. 1 緒言	22
2. 2 二段焼結法について	23
2. 3 反応焼結に関する研究	27
2.3.1 はじめに	27
2.3.2 実験方法	27
2.3.2.1 反応焼結(窒化)促進剤の効果	27
2.3.2.2 反応焼結雰囲気の効果	28
2.3.2.3 再焼結に有効な焼結助剤の反応焼結に及ぼす効果	28
2.3.3 結果と考察	29
2.3.3.1 反応焼結(窒化)促進剤の効果	29
2.3.3.2 反応焼結雰囲気の効果	29
2.3.3.3 再焼結に有効な焼結助剤の反応焼結に及ぼす効果	32
2. 4 二段焼結に関する研究	34
2.4.1 はじめに	34
2.4.2 実験方法	34
2.4.3 結果と考察	34

2.4.3.1 各種希土類酸化物を添加した二段焼結体	34
2.4.3.2 酸化スカンジウムを添加した二段焼結体	40
2.5 二段焼結体と窒化ケイ素粉末を用いた焼結体の特性比較	45
2.5.1 はじめに	45
2.5.2 実験方法	46
2.5.3 結果と考察	47
2.6 本章のまとめ	52
第2章の参考文献	54

第3章 CGT用窒化ケイ素材料の開発

3.1 緒言	56
3.2 1300℃用材料の1400℃強度評価	58
3.3 窒化ケイ素粉末を用いた焼結助剤の検討	59
3.3.1 はじめに	59
3.3.2 実験方法	59
3.3.3 結果と考察	60
3.3.3.1 室温および高温強度	60
3.3.3.2 耐食性	63
3.3.3.3 高温特性と助剤のイオン半径との相関性に関する考察	63
3.4 HPを再焼結に用いた二段焼結法による焼結助剤の検討	69
3.4.1 はじめに	69
3.4.2 実験方法	69
3.4.3 結果と考察	69
3.5 HIPを再焼結に用いた二段焼結法による焼結助剤の検討	71
3.5.1 はじめに	71
3.5.2 実験方法	71
3.5.3 結果と考察	71

3. 6	CGT用窒化ケイ素材料の開発	73
3. 6. 1	CGT用材料ST-1	76
3. 6. 2	CGT用材料ST-2	78
3. 6. 3	強度と靱性の関係	78
3. 7	本章のまとめ	81
	第3章の参考文献	83

第4章 高強度，高耐食性酸窒化ケイ素材料の開発

4. 1	緒言	84
4. 2	実験方法	85
4. 3	結果と考察	85
4. 4	本章のまとめ	97
	第4章の参考文献	98

第5章 耐食性の評価

5. 1	緒言	100
5. 2	供試材	103
5. 3	静的腐食性ガスに対する耐食性試験	103
5. 3. 1	実験方法	103
5. 3. 2	結果と考察	104
5. 4	高温高速燃焼ガスに対する耐食性試験	109
5. 4. 1	実験方法	109
5. 4. 2	結果と考察	109
5. 5	腐食物質に対する耐食性試験	111
5. 5. 1	実験方法	111
5. 5. 2	結果と考察	112
5. 5. 2. 1	石炭灰に対する耐食性	114

5.5.2.2 炭酸ナトリウムに対する耐食性	117
5.6 耐食性試験条件の設定	117
5.6.1 静的腐食性ガスおよび高温高速燃焼ガスに対する耐食性 試験条件について	117
5.6.2 腐食物質に対する耐食性試験条件について	120
5.7 本章のまとめ	121
第5章の参考文献	122

第6章 耐熱衝撃性の評価

6.1 緒言	125
6.2 円筒モデル製造プロセスの検討と熱衝撃試験による評価	126
6.2.1 はじめに	126
6.2.2 実験方法	126
6.2.2.1 円筒モデル製造プロセスの検討と作製	126
6.2.2.2 円筒モデルの熱衝撃試験	127
6.2.3 結果と考察	127
6.2.3.1 円筒モデル製造プロセスの検討と評価	127
6.2.3.2 円筒モデルの熱衝撃試験	136
6.3 静翼モデルの熱衝撃試験による評価	139
6.3.1 はじめに	139
6.3.2 実験方法	139
6.3.3 結果と考察	139
6.4 本章のまとめ	142
第6章の参考文献	143

第7章 耐異物衝撃性の評価

7.1 緒言	144
--------	-----

7. 2	実験方法	146
7. 3	結果と考察	150
7. 3. 1	室温での異物衝撃挙動	150
7. 3. 1. 1	異物衝撃破壊形態	150
7. 3. 1. 2	異物衝撃破壊臨界速度	153
7. 3. 1. 3	理論式と実験結果の対応	156
7. 3. 2	高温，応力下での異物衝撃挙動	159
7. 4	本章のまとめ	162
	第7章の参考文献	163

第8章 コージェネレーション用CGT部材への適用

8. 1	緒言	164
8. 2	実験方法	172
8. 3	結果と考察	179
8. 3. 1	翼形状精度	179
8. 3. 2	回転強度	181
8. 3. 2. 1	基本型CGT動翼の回転強度	181
8. 3. 2. 2	パイロットCGT動翼の回転強度	194
8. 4	本章のまとめ	199
	第8章の参考文献	200

第9章 自動車用CGT部材への適用

9. 1	緒言	201
9. 2	一次設計ローターの回転強度評価	204
9. 2. 1	はじめに	204
9. 2. 2	実験方法	204
9. 2. 3	結果と考察	207

9. 3 各種窒化ケイ素材料の円盤形状での評価と新材料の開発	207
9. 3. 1 はじめに	207
9. 3. 2 実験方法	207
9. 3. 3 結果と考察	209
9. 4 一次設計ローターの破壊起点調査	213
9. 4. 1 実験方法	213
9. 4. 2 結果と考察	213
9. 5 二次設計ローターの開発と評価	213
9. 5. 1 はじめに	213
9. 5. 2 実験方法	218
9. 5. 3 結果と考察	218
9. 6 本章のまとめ	221
第9章の参考文献	222
第10章 総括	223
謝辞	229
著者発表論文リスト	230

第1章 緒論

1. 1 研究の背景

ガスタービンとは小型軽量、燃料多様化、低公害性など優れた利点があり産業用として利用されているが、図 1. 1¹⁾ に示すように、出力規模が小さくなると熱効率が悪くなる欠点があり、500kW以下では15～20%に過ぎず、この熱効率の低さが普及の障害になっている。この熱効率の向上はタービン入口温度(TIT)の高温化によって可能であるが、小型ガスタービンでは冷却構造が取りにくいいため金属材料の使用には限界がある。

ファインセラミックスは従来の耐熱合金に比べて高温での耐熱性、耐食性、耐摩耗性に優れているので、これをガスタービンの燃焼器や動静翼などに適用できればガスタービンの高温化と冷却空気量の低減化が可能となり、熱効率を飛躍的に向上させることができる。

ガスタービン用材料としては窒化ケイ素と炭化ケイ素が代表的である。窒化ケイ素は優れた機械的性質や熱的性質を備えており、表 1. 1 に示すように、現在まで各種産業用部品として実用化された多くのものはこの素材を用いている。それは窒化ケイ素の強度（特に高温強度）、靱性、硬度、耐摩耗性、低熱膨張率、低熱伝導率などの特性が、高温構造材料として、他の素材に比べてバランスよくまとまっているためである。

窒化ケイ素材料をガスタービンに適用するためには、材料面では以下の①～⑦の課題を解決する必要がある。またこれらが複合して影響する効果も把握する必要があるが知られていないことが多い。

①高温における強度劣化

②高温における酸化

③燃料中の不純物であるSおよび大気中のNaClとが反応して生成する Na_2SO_4 などとの高温における反応

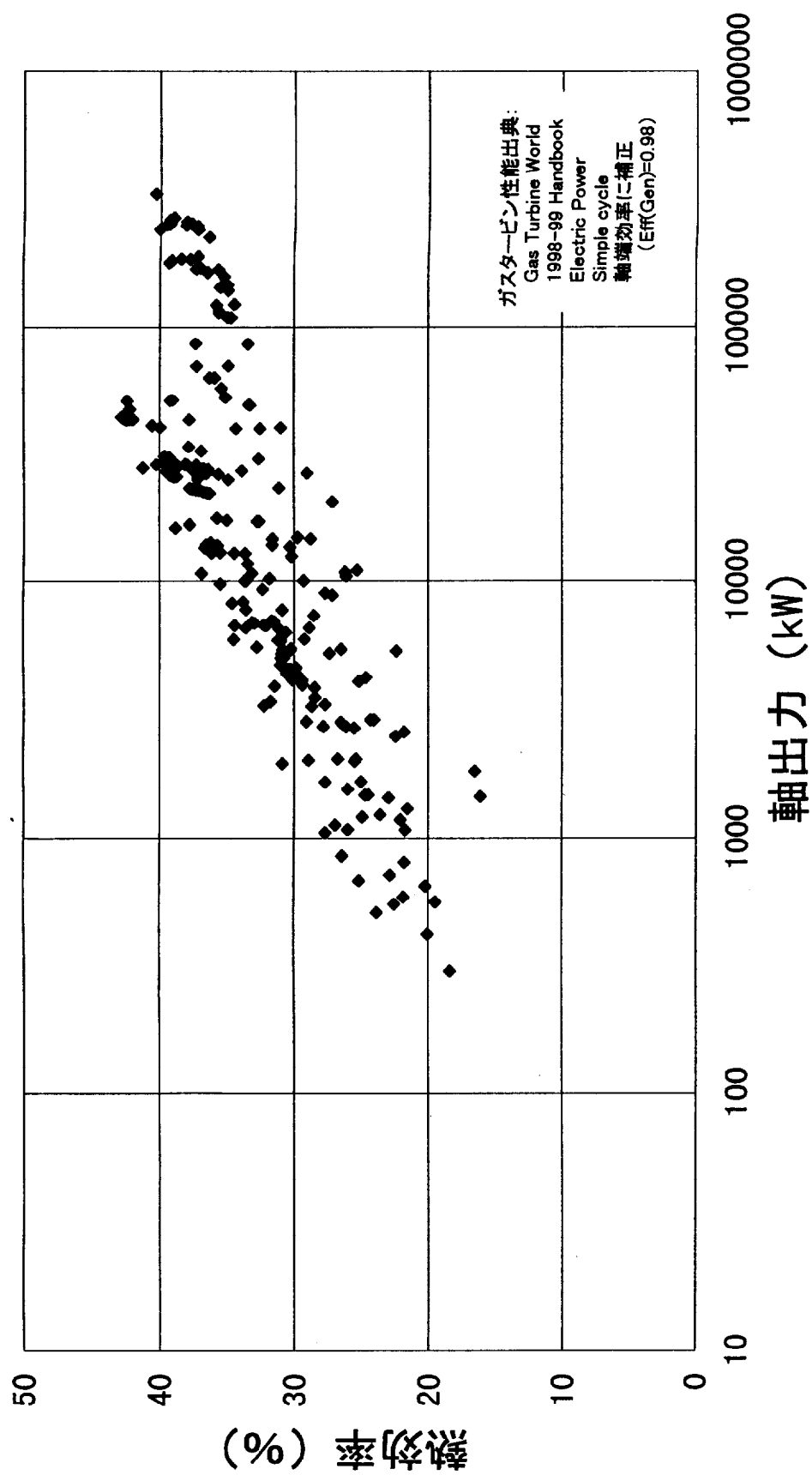


図 1.1 ガスタービンにおける軸出力と熱効率の関係¹⁾

表 1.1 エンジン用窒化ケイ素セラミック部品の実用化年度

部品名	目的	自動車メーカー	セラミックメーカー	年度
ターボチャージャー	加速応答性向上 出力向上	日産	日本特殊陶業	1985
		日産	日本ガイシ	1985
		いすゞ	京セラ	1988
		トヨタ	トヨタ	1989
		トヨタ	京セラ	1990
		キャタピラー	日本特殊陶業	1992
ロッカーアームチップ	メンテナンスフリー 耐摩耗性向上	三菱	日本ガイシ	1984
		日産	日本ガイシ	1987
		日産	日本特殊陶業	1988
グローブプラグ	早期始動	いすゞ	京セラ	1981
		三菱	京セラ	1983
		日産	日本特殊陶業	1985
	排気浄化	マツダ	京セラ	1985
		トヨタ	デンソー	1992
		三菱	日本特殊陶業	1993
		いすゞ	日本特殊陶業	1993
ホットプラグ	早期始動	いすゞ	京セラ	1983
	排気浄化	トヨタ	トヨタ	1984
	出力向上	マツダ	日本ガイシ	1986
	燃費向上	三菱	京セラ	1993
タペット	メンテナンスフリー	日産ディーゼル	日本特殊陶業	1993
	耐摩耗性向上	いすゞ	日本特殊陶業	1993
カムローラー	耐摩耗性向上	デトロイトディーゼル	京セラ	1992
排気制御弁	シール性向上	トヨタ	京セラ	1993
バルブ	燃費向上	ベンツ	日本ガイシ	1997

④異物衝撃

⑤セラミック部品同士の接触応力

⑥熱応力（セラミックスと金属材料を同時にあるいは組み合わせて使用する場合は熱膨張係数の違いにより発生する熱応力も含む）

⑦昇温、降温時の熱衝撃

さらに、窒化ケイ素はセラミックスの中では高靱性であるがそれでも脆性材料であるため、材料欠陥に起因する強度のばらつきがあり、また金属のような延性による応力緩和作用がほとんど期待できず、小さな傷や欠陥への応力集中に敏感なため、割れが生じやすい欠点を内在している。窒化ケイ素をガスタービン部材として使用する場合は、この応力緩和作用の欠如が金属の場合と最も異なる点であるため、窒化ケイ素を適用するには材料開発とともに金属とは異なった設計概念、すなわち窒化ケイ素の特性に適応した設計コンセプトが要求される。また構造用セラミックスは使用され始めてからの期間が金属材料に比べて短く、材料データの蓄積が十分でないため設計や使用時の基準が必ずしも確立できていないこと、また、これに加え、製造法の違いによって機械的特性が大きく異なることも今後の課題である。

1. 2 既往の研究

セラミックスを用いたガスタービンプロジェクトは、図1.2に示すように国内外で行われている。米国においては1970年代初頭よりBMD(Brittle Material Design, 1971～1979年)プロジェクトが自動車用としてスタートし、その後CATE(Ceramic Applications in Turbine Engines, 1976～1980年)、AGT(Advanced Gas Turbine, 1979～1987年)、ATTAP(Advanced Turbine Technology Applications Project, 1987～1993年)というプロジェクトが自動車用主体で進められている。コージェネレーション用としては1992年からCSGT(Ceramic Stationary Gas Turbine Development, 1992～1999年)プロジェクトがスタートしている。その他CTEDP

図1.2 国内および海外のCGTプロジェクトの一覧

年度	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000
石油危機による省エネルギー、 代替エネルギーの必要性							
地球環境問題の高まり							
米国	BMD(自動車用)			CTEDP (APU用) ATS(産業用発電用)			
	CATE (自動車用)			AGT(自動車用) ATTAP (自動車用, APU用) (自動車用) CSGT(コージェネ用)			
				HVTE-TS			
				PNGV(自動車用)			
欧州	BMFT(自動車用)			AGATA(自動車用)			
日本	高効率ガスタービン (ムーンライト計画)			300kWCGT(コージェネ用, 発電用) (ニューサンシャイン計画)			
	次世代産業基盤技術研究開発制度 (ファインセラミックス)			MGCTタービン 自動車用100kWCGT			

(Ceramic Turbine Engine Demonstration Project, 1993～1998年), ATS (Advanced Turbine Systems, 1993～2000年), PNGV (Partnership for a New Generation of Vehicle, 1994～2004年), HVTE-TS (Hybrid Vehicle Turbine Engine-Technology Support, 1994～1998年)などのプロジェクトが行われたが、これら米国でのCGTプロジェクトは必ずしも成功しているとは言えない。それは金属をベースとした設計のためセラミック部品にマッチしないなどの設計の問題と、セラミック材料の性能および部品製造技術が当時の要求性能を満足できなかったことが大きな原因の一つと考えられる。

欧州においてはBMFTプロジェクト(1974～1984年)として100～500kWの自動車用CGTが、またAGATA (Advanced Gas Turbine for Automobiles)プロジェクト(1987～1997年)として、当初自動車用100kWCGTの開発が行われ、そして1993年からはハイブリッド電気自動車用60kW級CGTの開発が進められている。

一方、国内ではムーンライト計画高効率ガスタービン(1978～1985年)に一部取り入れられ、また、次世代産業基盤技術研究開発制度ファインセラミックス(1981～1992年)では本格的にテーマとして取り上げられた。それ以後、コージェネレーション用・発電用300kWCGTプロジェクト(1988～1998年)、自動車用100kWCGTプロジェクト(1990～1996年)などの国家プロジェクトの他に、民間でも東京電力や電力中央研究所で産業発電用のCGTの研究開発が進められている。

CGTに用いられる窒化ケイ素そのものは共有結合性が高く難焼結性材料である。この難焼結性の理由は、粒界エネルギー γ_{gb} と表面エネルギー γ_{sv} の比 γ_{gb}/γ_{sv} がイオン結合性物質や金属の場合よりも大きく、粉末系の表面エネルギーの総和から粒界形成に伴う粒界エネルギーの総和を差し引いた焼結の駆動力が小さいためと、窒化ケイ素中の窒素の自己拡散係数が小さく、緻密化に必要な体積拡散あるいは粒界拡散の速度が小さいことが影響している^{2～3)}。そのため緻密な焼結体を得る目的で様々な焼結法が研究されており、これまでに、ホットプレス^{4～8)}、反応焼結^{9～10)}、反応焼結体の再焼結(Post Sintering)^{11～20)}、常圧焼結、ガス圧焼結(GPS)^{21～23)}、熱間等方圧プレス(HIP)^{24～26)}、超高压焼結²⁷⁾、化学気相析出(CVD)^{28～29)}などが報告されている。また、 β -Si₃N₄のSi, Nの一部

がそれぞれAl, Oに置換した β -サイアロン $[\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z} ; Z=0\sim 4.2]$ や、 α - Si_3N_4 のSi, Nの一部がそれぞれAl, Oに置換し、Liなどの金属が侵入型固溶した α -サイアロン $[\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16} ; x=0\sim 2, \text{MはLi, Mg, Ca, Y, 希土類元素 (La, Ceを除く)}]$ ^{30~38)} に関する研究も行われている。

窒化ケイ素の高温酸化に関しては、大気中で主として電気炉のような静的な雰囲気下で行われており^{39~61)}、粉末^{39~42)}やCVD^{43~46)}に比べ、反応焼結体^{41, 47~49)}や焼結助剤を含む焼結体^{41~42, 50~58)}およびサイアロン焼結体^{41~42, 59~61)}は重量増加が多く、焼結体の密度や焼結助剤の影響が大きいことが報告されている。ガスタービンの燃焼ガスには O_2 , CO_2 , N_2 , H_2O などが含まれているため、これらのガスに対する耐食性も確認しておく必要があり、また、酸化とともに Na_2SO_4 などの熔融塩による高温腐食が問題となる。これは燃料である石油、石炭ガス中の不純物である硫黄(S)および大気中に存在しているNaClとが反応して Na_2SO_4 を生じることによる。窒化ケイ素および炭化ケイ素材料の耐食性試験としては Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl, 石炭灰を腐食物質としたルツボ試験およびコーティング試験が行われている^{62~77)}。高温高速ガスに曝されたときの腐食特性に関する報告としては、実際の燃焼ガス中には前述した Na_2SO_4 がごく僅か生成しているため、Na, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 を少量添加したバーナー試験も行われている^{78~87)}。NASA-Lewis Research Center では燃焼ガス中に不純物としてNaを添加することにより、炭化ケイ素や窒化ケイ素の強度が著しく低下することを報告している^{83, 85~86)}。

ガスタービンにおける異物衝撃に関しては、すすおよび他の部材からの酸化物やスケールといった小さな異物がセラミック部材にしばしば衝突することが報告されている⁸⁸⁾。セラミックスは金属に比べて脆いため、異物衝撃による損傷、特に翼先端の欠けは金属よりも大きく、従ってセラミックスの衝撃挙動を理解しておく必要があるが、現在までセラミックスおよびガラスへの粒子衝突の研究はそれほど多くない^{89~97)}。WiederhornとLawnはソーダ-ライムガラスの粒子衝撃試験を行い、弾性接触のヘルツ理論を用いて、臨界粒子速度とヘルツクラックによる強度劣化との関係式を提案した⁹⁰⁾。実際のガスタービンでは曲げ破壊や

ヘルツ破壊などが組み合わさって起こるが、このような複合破壊に関してはまだ解明されていない。さらにセラミック部材が一般的に1000℃を越える高温での使用が期待されているのに対し、これまでの研究の多くは室温での衝撃挙動に関するものであった。また、実際のタービンの運転を模擬した試験を行うならば高温に加えて応力状態も考慮する必要がある。高温での衝撃試験に関する報告^{98~100)}は限られている上に、高温、応力下での粒子衝撃試験についてはほとんど研究はされていない。

ガスタービンへのセラミックスの適用は、耐熱性が要求される燃焼器や静翼などの静止部品と動翼が主な対象となっている。静翼のセラミックス化においては、翼を一体化して製作する方法と一枚ごとの翼を製作し組上げていく方法が考えられるが、いずれの方法にしろ高温における熱膨張や組み付け時に必要となる金属部材との締結方法に対する十分な検討が必要である。特にこの静翼における大きな問題の一つに、ガスタービンの起動・停止時の熱衝撃の問題が挙げられる。この起動・停止などガス温度急変時にはセラミック翼に大きな熱応力が生じる。このため熱応力とセラミックの破壊との関係を明らかにし、セラミックスの耐熱衝撃性を把握することが信頼性を確保する上で重要である。

動翼のセラミックス化においては、静翼の場合に加えて高速回転により生じる高い遠心応力について考慮する必要がある。この動翼においても一体化と各翼の組上げ方式の両方式の検討が進められており、後者としてはセラミック翼と金属ディスクの組合せが代表的である。組合せ方式はセラミック部を小さくでき、製作面および信頼性の点でセラミックスに都合が良くまたコストの点でも有利である。しかし、セラミックスと金属との組合せ方法、その接触部に生じる応力・摩擦状態などの検討、およびこれらの部材の強度評価・寿命評価などが重要な研究課題となる。

また、セラミックスをガスタービン部材に適用するにあたって、材料の試験片レベルでの試験は行われているが、部品としては系統だった試験が行われておらず、適切な評価装置も提案されていないという問題がある。特にセラミックスと金属材料を同時にあるいは組み合わせて使用する場合の熱膨張係数の違いにより

発生する熱応力については、ガスタービン内での温度分布が刻々と変化するなど使用環境が複雑なため十分に解明されていないのが現状である。このようにガスタービン部材に適用するには、材料特性だけでなく部品としての特性が重要となってくる。さらに効率を考慮すると空力性能上、高い形状精度も要求される。

1. 3 本研究の目的

窒化ケイ素に代表されるセラミック材料をガスタービンに適用するための課題を前節までに述べたが、これをまとめると表 1. 2 の如くとなる。

表 1. 2 窒化ケイ素材料をガスタービンに適用するための課題

材料	①：高温における強度劣化
	②：高温における酸化
	③：燃料中の不純物との高温での反応 ^{*1}
	④：異物衝撃
	⑤：セラミック部品同士の接触応力
	⑥：熱応力 ^{*2}
	⑦：昇温、降温時の熱衝撃
	⑧：①～⑦の複合
設計	①：窒化ケイ素の特性に適応した設計コンセプト
部品	①：部品としての強度・信頼性
	②：部品としての形状精度

*1：燃料中の不純物であるSおよび大気中のNaClとが反応して生成する Na_2SO_4 などとの高温における反応

*2：セラミックスと金属材料を組み合わせる場合の熱膨張係数の違いにより発生する熱応力も含む

本研究では、これらの解決方策を提言し、実用化に向けての指針を得ることを

目的とする。具体的には、高温での強度劣化が少なく、耐食性が優れる窒化ケイ素などの材料開発を行うとともに、その材料を用いた耐食性、耐熱衝撃性、耐異物衝撃性などの評価を実施し、適切な評価法を提案する。さらにこれらの成果を基にコージェネレーション用および自動車用CGT部材への適用を目指した研究を行う。

1. 4 本研究の概要

本論文は10章から構成され、概要を模式的に表すと図1.3のようになる。以下に各章の概要を述べる。

第1章「緒論」では、ガスタービンにセラミックスを適用するにあたっての、これまでの研究と課題をまとめるとともに、本研究の目的および本論文の概要を述べる。

第2章「二段焼結法による窒化ケイ素材料の開発」では、1300℃での目標性能を満足する窒化ケイ素材料の開発を目指す。強度、耐食性、信頼性に関する目標値を達成するため、反応焼結体を再焼結させる二段焼結法を用い、焼結助剤および製造プロセスの検討を行う。

第3章「CGT用窒化ケイ素材料の開発」では、第2章よりも高い目標である、1400℃での目標性能を満足する窒化ケイ素材料の開発を目指す。第2章に比べて温度が100℃高くなる上に強度レベルも実質的に2倍以上になるため、組成についてさらに踏み込んだ検討を行うとともに、製造プロセスとしてはガスタービンの静翼などの複雑形状部品にも対応可能なHIP (Hot Isostatic Pressing) やガス圧焼結について検討を行う。

第4章「高強度，高耐食性酸窒化ケイ素材料の開発」では， Si_3N_4 と SiO_2 の化合物である $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ （酸窒化ケイ素）が耐酸化性や高温強度に優れ，高温構造材料としての可能性があるため， Si_3N_4 と SiO_2 を主原料としてこれに少量の助剤を添加することにより緻密な $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 焼結体を得る検討と，1300～1500℃での強度や耐酸化性などの高温特性評価を行う。

第5章「耐食性の評価」では，開発した材料を含む窒化ケイ素および炭化ケイ素材料について，大気，燃焼ガス，酸素，二酸化炭素，窒素，加湿雰囲気などの静的腐食性ガスに対する耐食性試験，高温高速燃焼ガスに対する耐食性試験，Na，Ca，Feおよび石炭灰などの固体腐食物質に対する耐食性試験を実施するとともに，これらの材料の耐食性を定性的ながら，的確かつ簡便に評価できる耐食性試験条件について提案する。

第6章「耐熱衝撃性の評価」では，窒化ケイ素をガスタービンの静翼部材に適用する場合に最も問題となる昇温・降温時の熱衝撃について検討する。第2章で開発した1300℃用窒化ケイ素材料で円筒モデルを作製し，1300℃に加熱した円筒にスリット状ノズルから高速のHeガスを噴射して急冷し熱衝撃を与える試験と，第3章で開発した1400℃用窒化ケイ素材料で静翼モデルを作製し，1400℃に加熱した静翼に高速の冷却ガスを噴射して急冷し熱衝撃を与える試験を行う。モデルから切出した試験片の強度と熱衝撃で破壊したときの最大応力とを比較して，熱衝撃試験法の有効性とモデルの均質性を検討する。

第7章「耐異物衝撃性の評価」では，開発した材料の耐異物衝撃性を評価する。室温における耐異物衝撃性を典型的なモデルである曲げ破壊モードとヘルツ破壊モードで整理するとともに，これまであまり報告がない，ガスタービンへの適用を考慮した場合に必要な高温，応力下での耐異物衝撃性の把握に努める。

第8章「コージェネレーション用CGT部材への適用」では，開発した材料をコ

ージェネレーション用300kWCGTの動翼に適用し、射出成形およびガス圧焼結やHIP焼結などによる動翼の製造プロセスの検討を行う。動翼に要求されている翼形状精度や回転強度の目標値を達成し、TIT1350℃、熱効率42%の目標を満足するガスタービンの開発を目指す。

第9章「自動車用CGT部材への適用」では、自動車用100kWCGTのタービンローターの開発を行う。タービンローターは高温ガスに晒されるとともに高い遠心応力がかかるため、強度、信頼性が要求される。より高い破壊回転強度を有するローターを開発することを目的とし、材料に要求される特性を明らかにするとともに、新規材料の開発および製造方法の改良を行う。

第10章「総括」では、第1章から第9章までの各章をまとめ、本論文の総括を行う。

窒化ケイ素材料のセラミックガスタービン部材への適用に関する研究

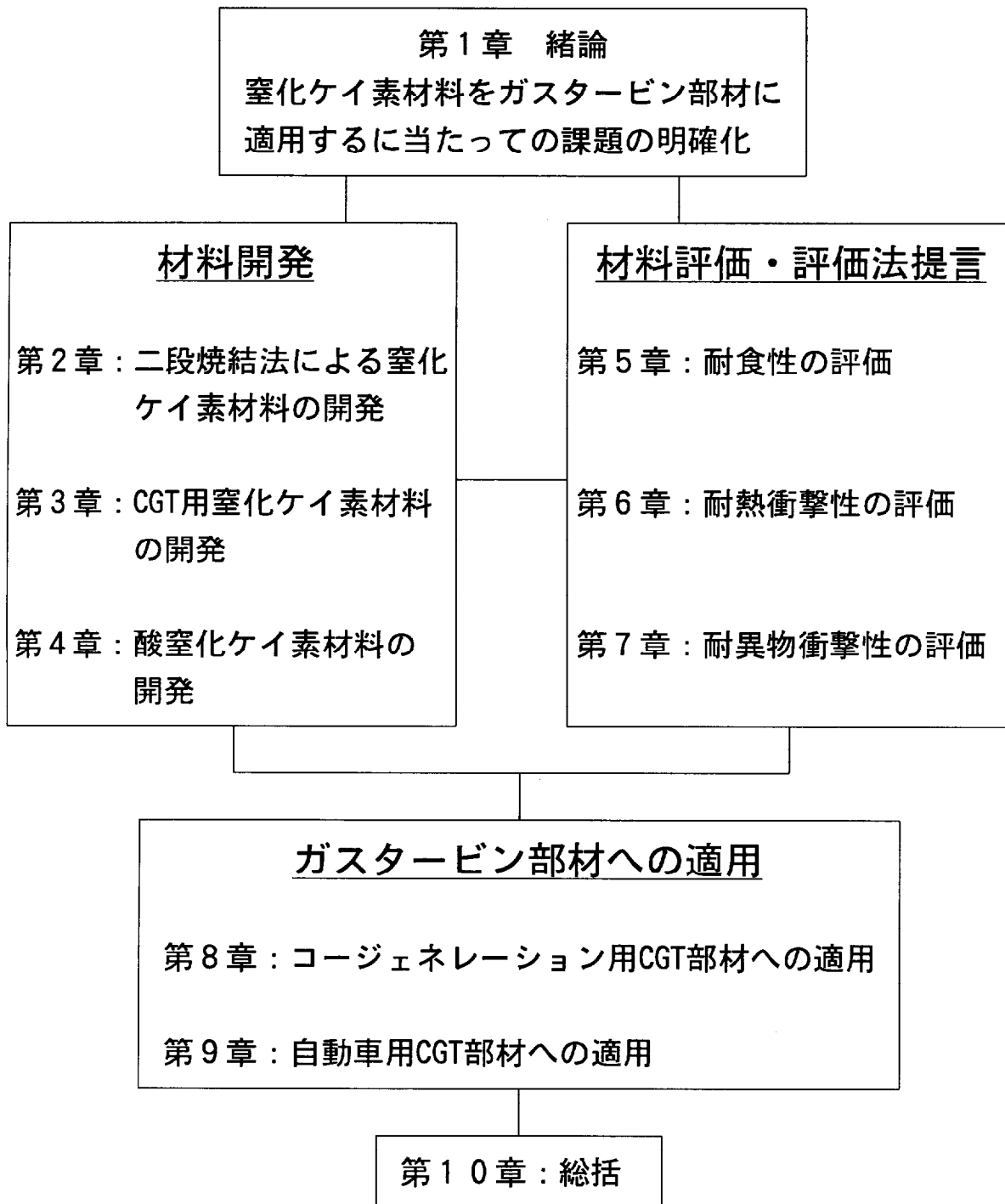


図1.3 本研究の概要

第1章の参考文献

- 1) 巽哲男, 未発表.
- 2) “焼結, 難焼結性材料の焼結法”, エンジニアリングセラミックス, 山口喬, 柳田博明編, 技報堂出版(1984)pp. 78-82.
- 3) K. Kijima, S. Shirasaki, “Nitrogen Self-diffusion in Silicon Nitride,” J. Chem. Phys., **65** [7] 2668-71(1976).
- 4) A. Tsuge, K. Nishida, M. Komatsu, “Effect of Crystallizing the Grain-Boundary Glass Phase on the High-Temperature Strength of Hot-Pressed Si_3N_4 Containing Y_2O_3 ,” J. Am. Ceram. Soc., **58** [7-8] 323-6(1975).
- 5) A. Tsuge, K. Nishida, “High Strength Hot-Pressed Si_3N_4 with Concurrent Y_2O_3 and Al_2O_3 Additions,” Am. Ceram. Soc. Bull., **57** [4] 424-6(1978).
- 6) L. J. Bowen, T. G. Carruthers, “Development of Mechanical Strength in Hot-Pressed Silicon Nitride,” J. Mater. Sci. Letters, **13** [3] 684-7(1978).
- 7) 柘植章彦, “ Si_3N_4 焼結体の粒界の制御と強度”, セラミックス, **18** [3] 205-10 (1983).
- 8) F. F. Lange, “Fabrication and Properties of Dense Polyphase Silicon Nitride,” Am. Ceram. Soc. Bull., **62** [12] 1369-74(1983).
- 9) B. F. Jones, N. W. Lindley, “Reply to Comment on ‘Additinal Observations on the Strength/Nitrided Density Relationship for a Reaction Sintered Silicon Nitride’,” J. Mater. Sci. Letters, **12** [3] 630-1(1977).
- 10) J. A. Mangels, “Effect of Rate-Controlled Nitriding and Nitriding Atmospheres on the Formation of Reaction-Bonded Si_3N_4 ,” Am. Ceram. Soc. Bull., **60** [6] 613-7(1981).
- 11) A. Giachello, P. Popper, “Post-Sintering of Reaction-Bonded Silicon Nitride,” Ceram. Int., **5** [3] 110-4(1979).
- 12) A. Giachello, P. Popper, “Post-Sintering of Reaction-Bonded Silicon Nitride” ; pp. 620-31 in Energy and Ceramics, Edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Pub. co., Amsterdam, Netherlands, 1980.
- 13) J. A. Mangels, G. J. Tennenhouse, “Densification of Reaction-Bonded Silicon Nitride,” Am. Ceram. Soc. Bull., **59** [12] 1216-18(1980).

- 14) J. A. Mangels, G. J. Tennenhouse, "Sintering Behavior and Microstructural Development of Yttrium-Doped Reaction-Bonded Silicon Nitride," Am. Ceram. Soc. Bull., **60** [12] 1306-1310(1981).
- 15) J. A. Mangels, "Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride," Proc. of the 5th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Ceram. Eng. Sci. Proc., **2** [7-8] 589-603(1981).
- 16) J. A. Mangels, "Sintered Reaction-bonded Si_3N_4 for the AGT-101 Turbine Rotor" ; pp. 137-145 in Eighteenth Summary Report, DOE Automotive Technology Development Contractors Coordination Meeting, U. S. Department of Energy, 1981.
- 17) R. Pompe, L. Hermansson, R. Carlsson, "Development of Commercially Advantageous Techniques for Fabrication of Low Shrinkage Si_3N_4 -Based Materials," Sprechsaal, **115** [12] 1098-101(1982)
- 18) 松尾康史, 多島容, " Si_3N_4 の焼結法の最近の進歩" , セラミックス, **18** [1] 10-6 (1983).
- 19) J. A. Mangels, "Sintering of Reaction Bonded Silicon Nitride" ; pp. 231-36 in Progress in Nitrogen Ceramics, Edited by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., Hague, Netherlands, 1983.
- 20) 服部善憲, 多島容, "構造用セラミックスの開発動向" , 自動車技術, **40** [8] 975-79(1986).
- 21) M. Mitomo, "Pressure Sintering of Si_3N_4 ," J. Mater. Sci., **11** [6] 1103-7(1976).
- 22) C. Greskovich, S. Prochazka, "Stability of Si_3N_4 and Liquid Phase(s) During Sintering," J. Am. Ceram. Soc., **64** [7] C-96(1981).
- 23) C. Greskovich, "Preparation of High-Density Si_3N_4 by a Gas-Pressure Sintering Process," J. Am. Ceram. Soc., **64** [12] 725-30(1981).
- 24) H. C. Yeh, P. F. Sikora, "Consolidation of Si_3N_4 by Hot Isostatic Pressing," Am. Ceram. Soc. Bull., **58** [4] 444-7(1979).
- 25) 本間克彦, 立野常男, 岡田広, 河合伸泰, 西原正夫, "窒化珪素焼結体のHIP処理" , 材料, **30** [337] 1005-11(1981).
- 26) T. Yamada, M. Shimada, M. Koizumi, "Fabrication of Si_3N_4 by Hot Isostatic Pressing," Am. Ceram. Soc. Bull., **60** [11] 1225-8(1981).
- 27) K. Takatori, M. Shimada, M. Kiozumi, "Densificatin and Phase Transformation of Si_3N_4 by High Pressure Hot-pressing," 窯業協会誌, **89** [4] 197-203(1981).

- 28) 平井敏雄, 新原皓一, 林真輔, “最近のCVD”, セラミックス, **13** [10] 861-7(1978).
- 29) 平井敏雄, 林真輔, “CVDセラミックスの微細組織”, セラミックス, **18** [3] 211-6(1983).
- 30) L. J. Gauckler, S. Prietzel, G. Bodemer, G. Petzow, “Some Properties of β -Si_{8-x}Al_xO_xN_{8-x}” ; pp. 529-38 in Nitrogen Ceramics, Edited by F. L. Riley, Noordhoff Int. Pub., Leiden, Netherlands, 1977.
- 31) M. Mitomo, Y. Yajima, N. Kuramoto, “Thermal Decomposition of Si-Al-O-N Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc. Discussions and Notes, **62** [5-6] 316-7(1979).
- 32) M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Yajima, “Fabrication of High Strength β -Sialon by Reaction Sintering,” J. Mater. Sci., **14** [10] 2309-16(1979).
- 33) 梅林正気, 小林和夫, 片岡良平, “SiO₂, Al及びSi粉末を出発原料として得た窒化物の熱間加圧焼結”, 窯業協会誌, **88** [8] 469-75(1980).
- 34) M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Yajima, “Thermal Decomposition Reaction of Sialon”, 窯業協会誌, **88** [1] 41-6(1980).
- 35) M. Mitomo, H. Tanaka, K. Muramatsu N. Ii, “The Strength of α -Sialon Ceramics,” J. Mater. Sci. Letters, **15** [10] 2661-2(1980).
- 36) 三友護, ファインセラミックス, “常圧焼結による β -サイアロン焼結体の製造”, **2** [7] 108-17(1981).
- 37) M. Mitomo, Y. Moriyoshi, T. Sakai, T. Ohsaka, M. Kobayashi, “Translucent β -Sialon Ceramics,” J. Mater. Sci. Letters, **1** [1] 25-6(1982).
- 38) R. J. Lumby, E. Butler, M. H. Lewis, “Lucas Syalons: Composition, Structure, Properties and Uses” ; pp. 683-94 in Progress in Nitrogen Ceramics, Edited by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., Hague, Netherlands, 1983.
- 39) R. M. Horton, “Oxidation Kinetics of Powdered Silicon Nitride,” J. Am. Ceram. Soc., **52** [3] 121-4(1969).
- 40) M. Mitomo, J. H. Sharp, “Oxidation of α - and β -Silicon Nitride”, 窯業協会誌, **84** [1] 33-6(1976).
- 41) S. C. Singhal, “Oxidation of Silicon Nitride and Related Materials” ; pp. 607-26 in Nitrogen Ceramics, Edited by F. L. Riley, Noordhoff Int. Pub., Leiden, Netherlands, 1977.
- 42) J. Schlichting, “Transport Mechanism Through Oxidic Surface Layers on Silicon Ceramics” ; pp. 390-98 in Energy and Ceramics, Edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Pub. co., Amsterdam, Netherlands, 1980.

- 43) I. Franz, W. Langheinrich, "Conversion of Silicon Nitride into Silicon Dioxide Through the Influence of Oxygen," *Solid State Electronics*, **14** [6] 499-505(1971).
- 44) T. Hirai, K. Niihara, T. Goto, "Oxidation of CVD Si_3N_4 at 1550 to 1650°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [7-8] 419-24(1980).
- 45) H. Du, R. E. Tressler, C. G. Pantano, "Oxidation Studies of Crystalline CVD Silicon Nitride," *J. Electrochem. Soc.*, **136** [5] 1527-36(1989).
- 46) D. J. Choi, D. B. Fischbach, W. D. Scott, "Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Nitride and Single-Crystal Silicon," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [7] 1118-23(1989).
- 47) J. E. Siebels, "Parameter Studies on the Oxidation and the Strength Behavior of Silicon Nitride" ; pp. 529-38 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Edited by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., Hague, Netherlands, 1983.
- 48) F. Porz, "Characterization, Oxidation and Mechanical Behavior of Reaction Bonded Silicon Nitride" ; pp. 539-46 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Edited by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., Hague, Netherlands, 1983.
- 49) F. Thummler, G. Grathwohl, "Creep and Internal Oxidation of Reaction Bonded Silicon Nitride" ; pp. 547-55 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Edited by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., Hague, Netherlands, 1983.
- 50) S. C. Singhal, "Oxidation and Corrosion-Erosion Behavior of Si_3N_4 and SiC" ; pp. 533-48 in *Ceramics for High-Performance Applications*, Edited by J. J. Burke, A. E. Gorum, R. N. Katz, Brook Hill Pub., Massachusetts, 1974.
- 51) W. C. Tripp, H. C. Graham, "Oxidation of Si_3N_4 in the Range of 1300°C to 1500°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** [9-10] 399-403(1976)
- 52) J. Schlichting, L. J. Gauckler, "Oxidation of Some β - Si_3N_4 Materials," *Powder Metal. Int.*, **9** [1] 36-9(1977)
- 53) R. M. Williams, J. C. Uy, "Ceramic Material Characterization" ; pp. 151-176 in *Ceramics for High Performance Applications II*, Edited by J. J. Burke, E. N. Leno, R. N. Katz, Brook Hill Pub., Massachusetts, 1978.
- 54) D. Cubicciotti, K. H. Lau "Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride Containing Magnesia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** [11-12] 512-7(1978).
- 55) C. L. Quackenbush, J. T. Smith, "Phase Effects in Si_3N_4 Containing Y_2O_3 or CeO_2 : II, Oxidation," *Ceram. Bull.*, **59** [5] 533-7(1980).

- 56) J. E. Sheehan, "Passive and Active Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride Materials with Two Magnesia Contents," J. Am. Ceram. Soc., **65** [7] C-111-C-113 (1982).
- 57) D. M. Mieskowski, W. Sanders, "Oxidation of Silicon Nitride Sintered with Rare Earth Oxide Additions," J. Am. Ceram. Soc., **68** [7] C-160-C-163 (1985).
- 58) W. L. Vaughn, H. G. Maahs, "Active-to Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air," J. Am. Ceram. Soc., **73** [6] 1540-43 (1990).
- 59) W. J. Arrol, "The Sialons-Properties and Fabrication" ;pp. 729-38 in Ceramics for High Performance Applications, Edited by J. J. Burke, A. E. Gorum, R. N. Katz, Brook Hill Pub., Massachusetts, 1974.
- 60) K. H. Jack, "Review, Sialons and Related Nitrogen Ceramics," J. Mater. Sci., **11** [6] 1135-58 (1976).
- 61) S. C. Singhal, F. F. Lange, "Oxidation Behavior of Sialons," J. Am. Ceram. Soc., **60** [3-4] 190-92 (1977).
- 62) D. W. McKee, D. Chatterji, "Corrosion of Silicon Carbide in Gases and Alkaline Melts," J. Am. Ceram. Soc., **59** [9-10] 441-44 (1976).
- 63) R. E. Tressler, M. D. Meiser, T. Yonushonis, "Molten Salt Corrosion of SiC and Si₃N₄ Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., **59** [5-6] 278-79 (1976).
- 64) M. I. Mayer, F. L. Riley, "Sodium-Assisted Oxidation of Reaction-Bonded Silicon Nitride," J. Mater. Sci., **13** [6] 1319-28 (1978).
- 65) M. Levy, J. J. Falco, "Hot Corrosion of Reaction-Bonded Si₃N₄," Am. Ceram. Soc. Bull., **57** [4] 457-58 (1978).
- 66) W. C. Bourne, R. E. Tressler, "Molten Salt Degradation of Si₃N₄ Ceramics," Am. Ceram. Soc. Bull., **59** [4] 443-46 (1980).
- 67) P. F. Becher, "Strength Degradation in SiC and Si₃N₄ Ceramics by Exposure to Coal Slag at High Temperatures," J. Mater. Sci., **19** [9] 2805-14 (1984).
- 68) J. R. Blachere, F. S. Pettit, "High Temperature Corrosion of Ceramics," DOE/ER /10915-3 (1984).
- 69) M. K. Ferber, J. Ogle, V. J. Tennery, T. Henson, "Characterization of Corrosion Mechanisms Occuring in a Sintered SiC Exposed to Basic Coal Slags," J. Am. Ceram. Soc., **68** [4] 191-97 (1985).

- 70) W. J. Fielder, "Oxidation and Hot Corrosion of Hot-Pressed Si_3N_4 at 1000°C," NASA-TM-86977(1985).
- 71) N. S. Jacobson, J. L. Smialek, "Hot Corrosion of Sintered α -Silicon Carbide at 1000°C," J. Am. Ceram. Soc., **68** [8] 432-39(1985).
- 72) N. S. Jacobson, "Kinetics and Mechanism of Corrosion of SiC by Molten Salts," J. Am. Ceram. Soc., **69** [1] 74-82(1986).
- 73) J. L. Smialek, N. S. Jacobson, "Mechanism of Strength Degradation for Hot Corrosion of α -SiC," J. Am. Ceram. Soc., **69** [10] 741-52(1986).
- 74) 佐藤次男, 菅野佳実, 遠藤忠, 島田昌彦, " K_2SO_4 及び K_2CO_3 熔融塩によるSiC, Si_3N_4 及びAlNの腐食", 窯業協会誌, **94** [1] 123-28(1986).
- 75) D. S. Fox, N. S. Jacobson, "Molten-Salt Corrosion of Silicon Nitride : I, Sodium Carbonate," J. Am. Ceram. Soc., **71** [2] 128-38(1988).
- 76) N. S. Jacobson, D. S. Fox, "Molten-Salt Corrosion of silicon Nitride : II, Sodium Sulfate," J. Am. Ceram. Soc., **71** [2] 139-48(1988).
- 77) 近藤拓也, 小島康一, "高温雰囲気下腐食破壊", ファインセラミックス次世代研究開発の軌跡と成果, ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1993)pp. 503-20.
- 78) S. C. Singhal, "Corrosion-Resistant Structural Ceramic Materials for Gas Turbines" ; pp. 311-21 in Proc. of the 1974 Gas Turbine Materials in the Marine Environment Conference, Edited by J. W. Fairbanks and I. Marchlin, 1974.
- 79) C. T. Sims, J. E. Palko, "Surface Stability of Ceramics Applied to Energy Conversion Systems" ; pp. 287-94 in Proc. of Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines, 1977.
- 80) J. Schlichting, "Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Si_3N_4 and SiAlON" ; pp. 627-34 in Nitrogen Ceramics. Edited by F. L. Riley, Noordhoff Int. Pub., Leiden, Netherlands, 1977.
- 81) D. W. Richerson, T. M. Yonushonis, "Environmental Effects on the Strength of Silicon-Nitride Materials" ; pp. 247-71 in Proc. of the DARPA/NAVSEA Ceramic Gas Turbine Demonstration Engine Program Review, 1977.
- 82) 飯島史郎, 竹田幸男, 宮田寛, 阿部俊夫, 久松暢, "高温高速燃焼ガス流中における2, 3の構造用セラミックスの耐久性", 窯業協会年会予稿集(1985)pp. 457-8.
- 83) N. S. Jacobson, C. A. Stearns, J. L. Smialek, "Burner Rig Corrosion of SiC at 1000°C," Adv. Ceram. Mater., **1** [2] 154-61(1986).

- 84) 梅林正気, 岸和司, 宮崎憲治, 高瀬晃, “高温ガス耐食性”, ファインセラミックス次世代研究の歩み, ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1988)pp848-61.
- 85) D. S. Fox, J. L. Smialek, “Burner Rig Hot Corrosion of Silicon Carbide and Silicon Nitride,” J. Am. Ceram. Soc., **73** [2] 303-11(1990).
- 86) N. S. Jacobson, “Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments,” J. Am. Ceram. Soc., **76** [1] 3-28(1993).
- 87) 梅林正気, 岸和司, 宮崎憲治, 吉田久良, “高温ガス耐食性”, ファインセラミックス次世代研究の軌跡と成果, ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1993) pp. 1235-48.
- 88) J. Song, J. Cuccio, H. Kington, “Impact Design Methods for Ceramic Components in Gas Turbine Engines,” ASME Paper 91-GT-115(1991).
- 89) B. Lawn, R. Wilshaw, “Indentation Fracture: Principles and Applications,” J. Mater. Sci., **10** [6] 1049-81(1975).
- 90) S. M. Wiederhorn, B. Lawn, “Strength Degradation of Glass Resulting from Impact with Spheres,” J. Am. Ceram. Soc., **60** [9-10] 451-58(1977).
- 91) M. M. Chaudhri, C. R. Kurkjian, “Impact of Small Steel Spheres on the Surface of ‘Normal’ and ‘Anomalous’ Glasses,” J. Am. Ceram. Soc., **69** [5] 404-10(1986).
- 92) 和田重孝, 渡辺直義, “ぜい性材料の固体微粒子によるエロージョン(第1報)ーガス圧焼結 Si_3N_4 の物性とエロージョン摩耗ー”, 窯業協会誌, **94** [11] 1157-62(1986).
- 93) S. Wada, N. Watanabe, “Solid Particle Erosion of Brittle Materials(Part 2) -The Relation Between Erosive Wear and α - and β -phase Content of Hot Pressed Si_3N_4 -”, 窯業協会誌, **95** [5] 468-71(1987).
- 94) S. Wada, N. Watanabe, “Solid Particle Erosion of Brittle Materials(Part 3) -The Interaction with Materials Properties of Target and That of Impingement Particle on Erosive Wear Mechanism-”, 窯業協会誌, **95** [6] 578-8(1987).
- 95) Y. Akimune, Y. Kanano, K. Matoba, “Spherical-Impact Damage and Strength Degradation in Silicon Nitrides for Automobile Turbocharger Rotors,” J. Am. Ceram. Soc., **72** [8] 1422-8(1989).
- 96) H. Tsuruta, M. Masuda, T. Soma, M. Matsui, “Foreign Object Damage Resistance of Silicon Nitride and Silicon Carbide,” J. Am. Ceram. Soc., **73** [6] 1714-8(1990).

- 97) Y.Akimune, T.Akiba, T.Ogasawara, "Damage Behavior of Silicon Nitride for Automotive Gas Turbine Use When Impacted by Several Types of Spherical Particles," J. Mater. Sci., **30** [4] 1000-4(1995).
- 98) D.A.Shockey, D.C.Erlich, K.C.Dao, "Particle Impact Damage in Silicon Nitride at 1400°C," J.Mater.Sci., **16** [2] 477-82(1981).
- 99) I.Maekawa, H.S.Shin, H.Miyata, "Damage Induced in SiC by a Particle Impact," Engng.Fract.Mech., **40** [415] 879-86(1991).
- 100) H.Yosida, Y.Hoshi, K.Uematsu, Y.Kitazawa, "A Single, Small Particle Launch by Electrothermal Gun and Microsabot," Rev.Sci.Instrum., **68** [1] 178-83(1997).

第2章 二段焼結法による窒化ケイ素材料の開発

2.1 緒言

1981年から12年間にわたり通産省工業技術院の次世代産業基盤技術研究開発「ファインセラミックスの研究開発」プロジェクトが実施された。このプロジェクトはファインセラミックスの優れた特性を生かして、石炭ガス化用セラミックスタービンなどの高温構造材料として応用が期待される材料を開発することを目標としている。第1期(1981～1983年)、第2期(1984～1987年)、第3期(1988～1990年)、総合化期(1991～1992年)の4期に分け、材料性能の目標値達成と、実用部品としての特質をある程度具備した形状でその性能を保有することが求められた。図2.1に窒化ケイ素材料に関する開発計画を示す。

第 1 期			第 2 期				第 3 期			総合化期	
1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
1300℃用窒化ケイ素材料の開発											
T P							1400℃用窒化ケイ素材料の開発				
			円筒モデル								
			耐熱衝撃性評価				静翼モデル			総合化モデル	
							耐熱衝撃性評価				
評価							評価			評価	

た1300℃用窒化ケイ素材料の開発について述べる。この材料の目標値を表 2. 1 に示す。

表 2. 1 1300℃用窒化ケイ素材料の開発目標

大気中，1300℃以上の高温環境下に1000時間置いた後，同環境下において次の性能値を満足すること

- | | | | |
|--------------|---|----------------------|----|
| ①信頼性（ワイブル係数） | ： | 20 | 以上 |
| ②耐腐食性（酸化増量） | ： | 1 mg/cm ² | 以下 |
| ③強度（平均引張強度） | ： | 200 MPa | 以上 |
-

この目標を達成すべく，反応焼結体を再焼結（緻密化）させる二段焼結法の各工程の最適化に努めるとともに，Si粉末を出発原料とする二段焼結体と，Si₃N₄粉末を出発原料とする焼結体との差異を明らかにすることを目的とした。なお表 2. 1 の目標値を満足する材料は難焼結性であることが予想されるため，二段焼結法における再焼結にはホットプレス法を検討した。

2. 2 二段焼結法について

高純度の窒化ケイ素は耐酸化性に優れているが，原料が随伴する不純物や焼結助剤の添加は耐酸化性を劣化させる。近年高純度の原料の開発がなされ焼結体中の不純物を減らすことは可能となりつつあるが，共有結合性の強い窒化ケイ素は非常に焼結性に乏しく，緻密化させるには焼結助剤を添加せざるを得ない。このため耐酸化性を向上させるには焼結法及び焼結助剤の種類と量に関する研究が必要である。

図 2. 2 に主な焼結法を示す¹⁾。本研究ではこれらのうちから二段焼結法を採用した。二段焼結法は反応焼結法（窒化）と再焼結として他の焼結法，すなわち常

圧焼結，ガス圧焼結，ホットプレス焼結（HP）等とを組み合わせたものであり，反応焼結法のメリットである焼成収縮がほとんどないため複雑形状品を寸法精度良く製造することが可能で，かつ高温特性が優れているという点を活かしつつ，多孔質なために強度が低く耐酸化性が悪いというデメリットを再焼結による緻密化で補うことができる。

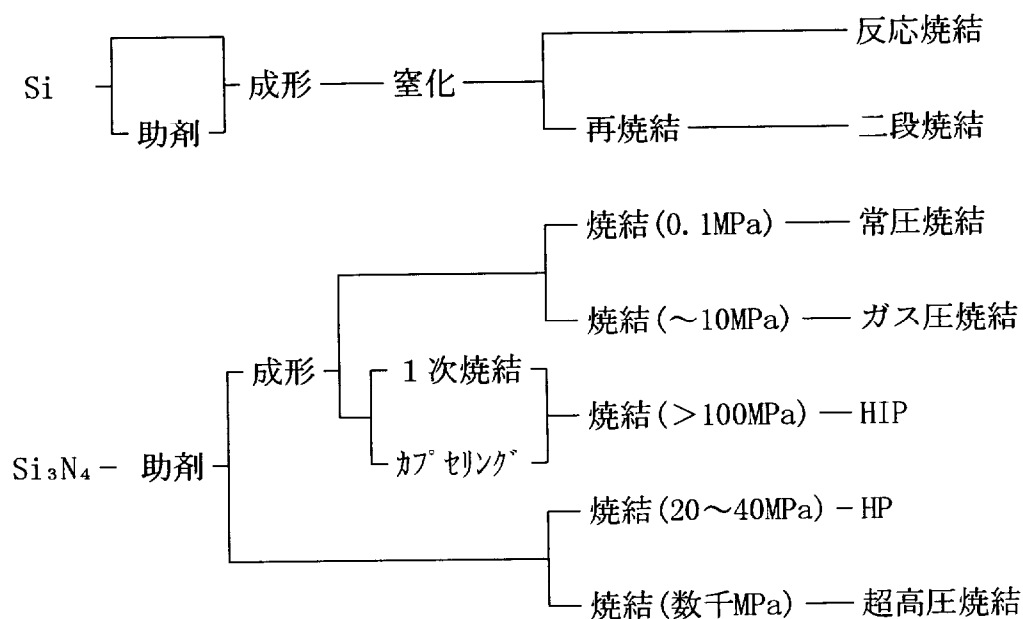


図 2. 2 窒化ケイ素の焼結法

次に二段焼結法のメリットを， Si_3N_4 粉末を焼結する場合と比較する。二段焼結のメリットは第一に出発原料が既に一般化されていることである。これは出発原料であるSi粉末は各グレードのものが容易に入手でき，また二段焼結法では特に微粉末を必要としないことが挙げられる。 Si_3N_4 粉末を焼結する場合には微粉で高純度かつ易焼結性の Si_3N_4 原料の製造技術が確立していないこと，およびコストの点等でまだ問題点が残っている。第二に再焼結前の反応焼結体密度が理論密度比75～85%と高く，このため焼成時の収縮率が5～9%と小さくなることである。したがって寸法精度が高く精密部品を製造する場合にも後加工を少なくすることが可能となる。 Si_3N_4 粉末を焼結する場合には成形体の密度が理論密度比50

～65%と低く、このため焼成時の収縮率が14～20%と大きくなり、その結果として寸法精度が劣り、後加工が必要となる。

一方、二段焼結法のデメリットは Si_3N_4 粉末を焼結する場合よりも反応焼結という工程が余分に加わることである。そのため製造に時間がかかるとともに、良好な反応焼結体作らないと再焼結を最適化しても特性の良い二段焼結体を得られない。これらをまとめると表2.2のようになる。

表2.2 二段焼結法のメリットとデメリット

メリット	- 原料のSi粉末は製造技術が確立しており安価。 (Si_3N_4粉末よりも粗いSi粉末が使用可能。) - 焼成収縮が少なく、焼結体は高い寸法精度となる。 - 焼結体の研磨が低減でき、低コスト化の可能性がある。
デメリット	反応焼結工程が余分にあるため製造に時間を要する。

二段焼結法の製造工程としては、図2.3に示すように焼結助剤を添加する方法により3種類に分類できる。第一は焼結助剤粉末とSi粉末を混合する方法、第二は反応焼結体に焼結助剤の塩などを含浸させる方法、第三は再焼結の段階で焼結助剤を含むパウダーベッド等から焼結助剤を供給する方法である。本研究においては最も確実に焼結助剤を添加できる第一の方法を採用した。

反応焼結後の焼結法としてはパウダーベッド中での常圧焼結^{2~3)}、ガス圧焼結^{4~8)}、HIP⁹⁾などの方法が海外の研究者により試みられている。これまでに二段焼結法に関して得られた代表的な結果を表2.3に示す。表2.3において他の焼結法に比べ良好な結果が得られているが、高温での強度劣化が大きく、また耐酸化性・耐食性は不明であるなど、ガスタービン用材料としてはまだ不十分である。

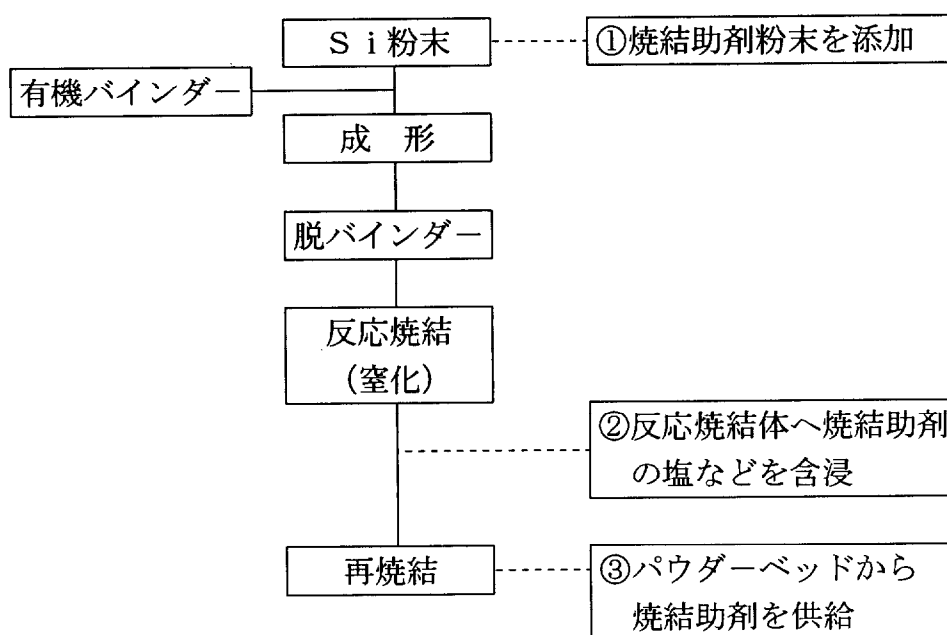


図 2. 3 二段焼結法における焼結助剤の添加方法

表 2. 3 二段焼結体に関する報告

焼結助剤*	再焼結法	密度**	曲げ強度 (MPa)			備考 (研究機関等)
			室温	1200℃	1350℃	
8%Y ₂ O ₃ +1%MgO	常圧	98.5%	1000	420***	330	Fiat社 ^{2, 3)}
3~4% MgO	ガス圧	98%	480	310		Mangels ⁴⁾
8% Y ₂ O ₃	ガス圧	98%	699	565		Mangels ⁴⁾
8% Y ₂ O ₃	ガス圧	96~97.5%	631	565		Ford社RM-1 ⁸⁾
8% Y ₂ O ₃	ガス圧	98~99.4%	742	632		Ford社RM-2 ⁸⁾
3% MgO	HIP	3.10g/cm ³	600	470	290	DFVLR ⁹⁾
4.2% Y ₂ O ₃	HIP	3.21g/cm ³	800	620	430	DFVLR ⁹⁾
7% Y ₂ O ₃	HIP	3.26g/cm ³	810	550	530	DFVLR ⁹⁾

* : 助剤量は反応焼結後の重量%, ** : 理論密度に対する%

*** : 1150℃での強度

2. 3 反応焼結に関する研究

2. 3. 1 はじめに

二段焼結法の第1ステップである反応焼結においては、再焼結させるに適した易焼結性の反応焼結体を得ることが重要である。具体的には残留Si量が少なく、 α - Si_3N_4 含有率が高く、そして均質な反応焼結体を得るための研究を行った。

反応焼結（窒化）過程では次式の反応が起こる¹⁰⁾。



この反応は発熱反応であり、反応を適切に制御しないと異常温度上昇のために、Siの溶融による未反応Siの残留や β - Si_3N_4 の多量生成が起こり低品位の反応焼結体しか得られない。そこで前述の残留Siの低減化、 α - Si_3N_4 の高含有率化(高 α 率化)及び均質化を達成するために、反応促進剤(窒化促進剤)、反応焼結雰囲気および再焼結に有効な焼結助剤の添加効果について調査を行った。

反応焼結工程で、Siは N_2 と反応して Si_3N_4 を生成し理論的には約66.5%の重量増加が生じる。従って反応焼結体中の焼結助剤の含有率は原料組成のそれとは異なる。例えば90%Si-10%焼結助剤の原料組成は、反応焼結後には理論的には93.7% Si_3N_4 -6.3%焼結助剤となる。ただし、反応焼結時に揮発分解などにより組成変動が起こるため、第2章以降において助剤添加量はSi粉末に対する添加量で表す。

2. 3. 2 実験方法

2. 3. 2. 1 反応焼結（窒化）促進剤の効果

Si粉末表面の酸化層が窒化反応を阻害するために、従来反応焼結体を製造する場合には鉄または酸化鉄を窒化促進剤として添加し、窒化反応を円滑に行わせた。これらはSi粉末表面の酸化層を除去するのに有効で、また1200℃以上ではSiと反応して FeSi_2 の液相を生成し、窒化を促進するという窒化促進剤として有効な働きをするが、一方この FeSi_2 の液相の働きにより生成する窒化ケイ

素は β - Si_3N_4 が主体的で最終的に製造される反応焼結体は α - Si_3N_4 の含有率が少ないものになってしまう。そこで窒化促進剤として種々の金属酸化物を調査した結果、酸化クロム(Cr_2O_3)の効果が顕著であったため、 Cr_2O_3 の効果を詳細に調査した。 Si 粉末に Cr_2O_3 を2wt%添加し、熱天秤にて窒化挙動を Cr_2O_3 無添加品と比較した。熱天秤は N_2 ガス気流中で室温から1150℃まで毎分10℃で昇温し、その後1150℃から1400℃まで毎分2℃で昇温するスケジュールで行った。

Cr_2O_3 の窒化促進効果をさらに詳細に調査するために、 Si 粉末に Cr_2O_3 粉末を0.5, 1, 2wt%添加した混合粉末および無添加の Si 粉末を静水圧プレス成形した後、 N_2 ガス気流中で1250℃～1450℃で反応焼結し、窒化した割合（窒化率）を求めた。

2.3.2.2 反応焼結雰囲気の効果

反応焼結に及ぼす静止・流動雰囲気の影響、雰囲気 N_2 ガス圧力の影響および N_2 ガス以外のガスの添加効果を調査した。 N_2 ガス圧力の影響としては0.1MPaよりも低い圧力において、圧力が高いほど初期窒化は促進されるが最終的には圧力が低いほど高窒化率が得られると報告されている¹¹⁾。本研究では窒化率および α 率に及ぼす N_2 ガス圧力の影響を調査するために、0.03, 0.1, 1MPaの3段階の圧力において試験を行った。他のガスの添加効果としては H_2 および He ガスについて調査した。なお試料として Si 100wt%に対して CeO_2 を16wt%添加した混合粉末を静水圧プレス成形したものを使用し、1350℃で反応焼結した。

2.3.2.3 再焼結に有効な焼結助剤の反応焼結に及ぼす効果

再焼結時に緻密化を促進する焼結助剤は既に反応焼結時に Si と反応し、例えば Y_2O_3 と Si の混合粉末を N_2 雰囲気中1400℃まで加熱すると $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$, YSiO_2N , $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 等が生成する。そのため再焼結時の緻密化助剤が反応焼結体特性にどのような影響を及ぼすのかを知っておく必要がある。ここでは焼結助剤として14種類の希土類元素酸化物を選定し、その影響を調査した。市販の Si 粉末に Cr_2O_3 を0.5wt%と14種類の希土類元素酸化物粉末を16wt%加え、 Si_3N_4 製ボールミルで

湿式混合した後、500MPaの圧力で静水圧プレス成形し、最高温度1400℃で反応焼結した。

2.3.3 結果と考察

2.3.3.1 反応焼結（窒化）促進剤の効果

図2.4に示すSi粉末単独およびSi粉末にCr₂O₃を2wt%添加した熱天秤の結果では、Cr₂O₃の窒化促進効果は約1240℃～1270℃と約1320℃以上の2つの温度域で顕著であった。後者の1320℃という温度は図2.5に示す状態図¹²⁾からわかるように、CrSi₂とSiの共融点に相当し液相生成による窒化反応の促進と考えられるが、前者の1240℃～1270℃の温度域における促進効果については明確でない。

図2.6にSi-Cr₂O₃成形体の窒化率として理論重量増加に対する重量増加の割合を示す。ここで、窒化反応が完了し残留Siが存在しなくなっても、高温での反応中にSiOなどの揮発が生じるため、理論重量増加には達しない。Cr₂O₃を0.5～2wt%添加すると1250℃～1350℃の低温での窒化が促進された。この低温での窒化促進効果のため、最終的に温度を1400℃～1450℃に上げると窒化率は無添加の試料とほぼ等しいが、 α -Si₃N₄含有率は無添加の試料よりも約10%高くなった。以上のことからCr₂O₃は反応焼結（窒化）を促進し、かつ反応焼結体中の α -Si₃N₄含有率も高くなる優れた助剤であることが明らかとなった。

2.3.3.2 反応焼結雰囲気の効果

表2.4に反応焼結雰囲気と反応焼結体の窒化率、 α 率を示す。窒化率に関してはN₂圧力が0.1MPaよりも高い1MPaおよび低い0.03MPaのいずれも窒化率は低下した。 α 率に関しては静止雰囲気に比べ流動雰囲気で低くなり、また静止雰囲気においてはN₂ガスにH₂およびHeガスを添加した場合に高くなった。この理由として、H₂及びHeガスの熱伝導率はN₂ガスに比べて6～7倍高いので、SiとN₂が反応する際に生じる反応熱を試料から取り去る効果がN₂ガスよりも高いため、これらのガスを添加すると試料温度の異常上昇を防ぐことができ、 α 率が向上したものと考えられる。またH₂ガスはSi表面の酸化層を取り除き、表面を活性化させる効

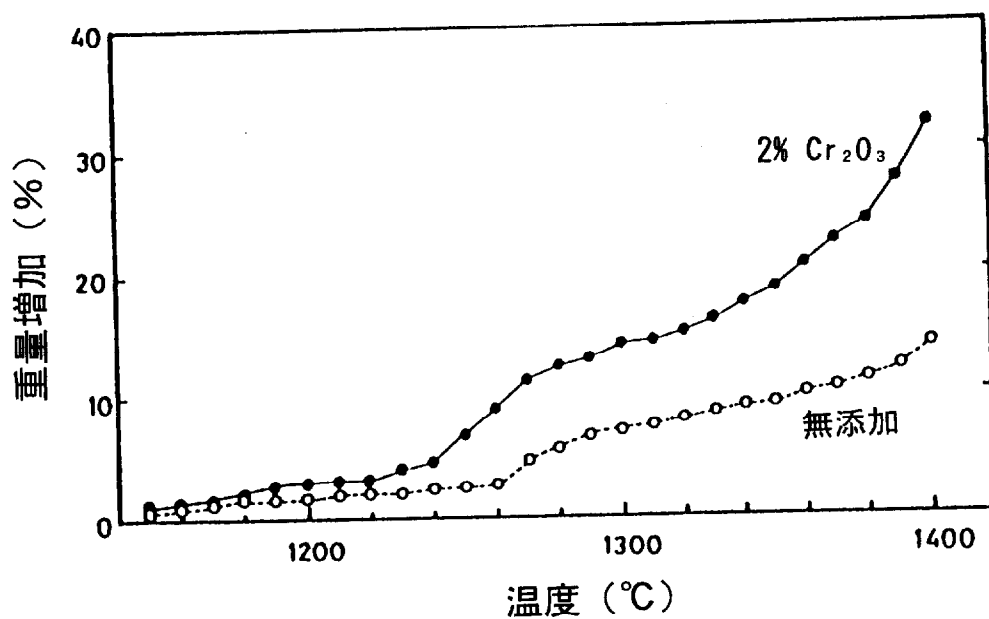


図 2.4 窒化反応の熱分析

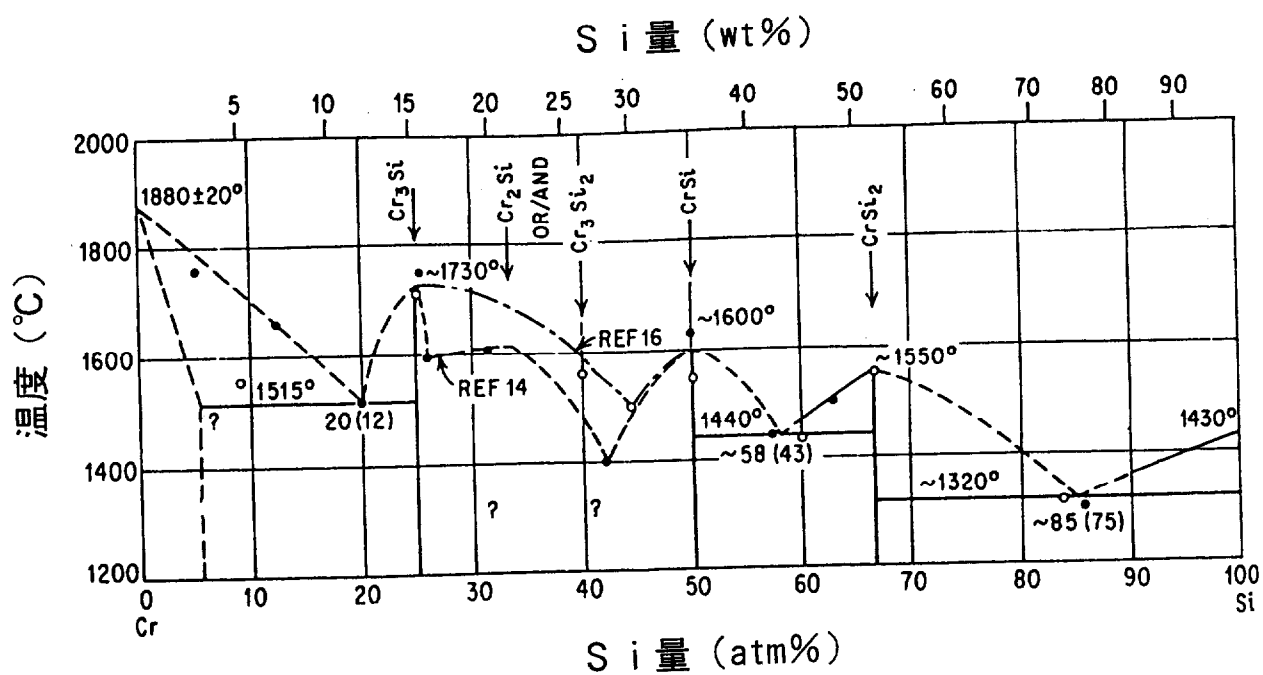


図 2.5 Si-Cr系の状態図¹²⁾

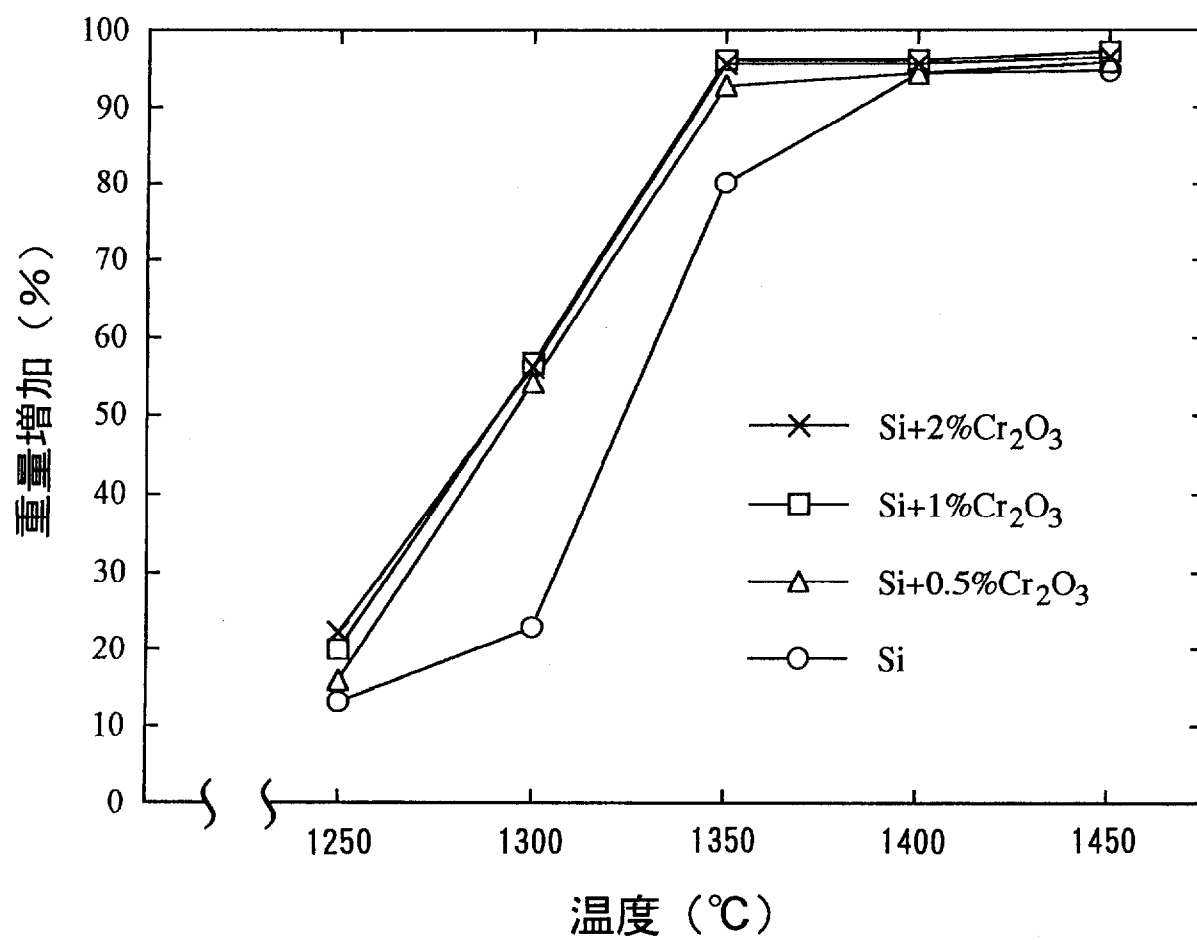


図 2. 6 Si-Cr₂O₃成形体の重量増加 (理論値に対する割合)

果も期待できる。

表 2. 4 反応焼結雰囲気と反応焼結体特性

反応焼結雰囲気			反応焼結体特性	
形態	N ₂ 圧力[分圧] (MPa)	ガス組成	窒化率 (%)	α 率 (%)
流動	0.1	N ₂	94	41
静止	0.1	N ₂	95	75
静止	1	N ₂	82	70
静止	0.03	N ₂ :He=3:7	81	88
静止	0.1	N ₂ :H ₂ =3:1	93	81

以上のことから窒化率およびα率が高い反応焼結体を得るためには、反応焼結雰囲気として、常圧程度の静止雰囲気ではN₂ガスにH₂またはHeガスを添加した雰囲気が望ましいことがわかった。

2. 3. 3. 3 再焼結に有効な焼結助剤の反応焼結に及ぼす効果

図 2. 7 に14種類の希土類酸化物を添加した反応焼結体のα-Si₃N₄含有率と残留Si量を示す。Sm₂O₃、Eu₂O₃およびYb₂O₃添加試料では未反応Siが多量に残留していた。またα-Si₃N₄含有率については、Sc₂O₃、Y₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃ およびEr₂O₃添加試料で高い値が得られたが、Sm₂O₃およびYb₂O₃添加試料では低い値となっていた。添加した酸化物による残留Si量やα-Si₃N₄含有率の相違を、これら希土類元素酸化物の性質に関係づけるべく検討を行ったが明確な相関性は認められなかった。

いずれの反応焼結体においても添加した希土類元素酸化物はSiと反応してRE-Si-N-O(REは希土類元素)から成る化合物を生成しており、反応焼結体はこれらの化合物とSi₃N₄から成っている。このような反応焼結体を再焼結する二段焼結法は、Si₃N₄粉末と焼結助剤粉末を出発原料とする焼結法と異なる特性を有すると考えられる。

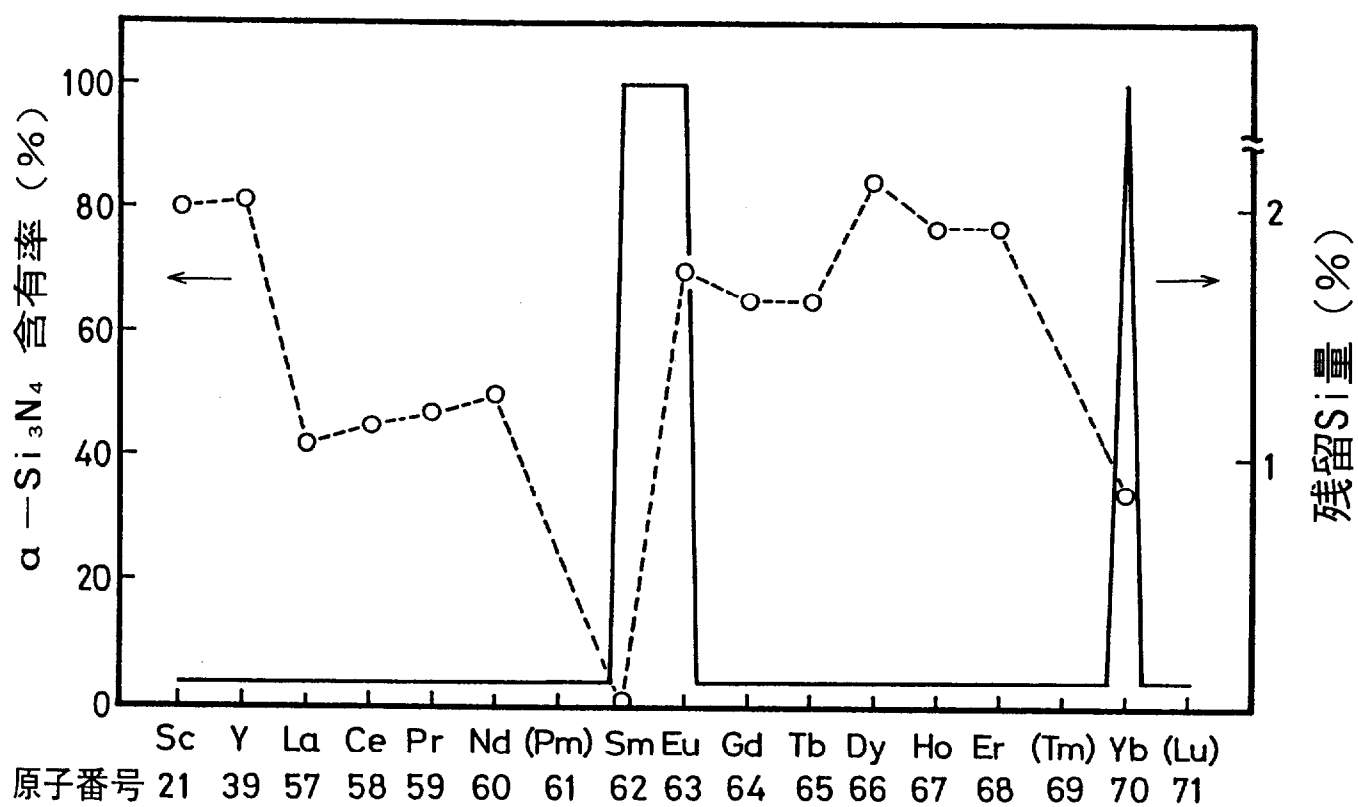


図 2. 7 希土類元素酸化物添加反応焼結体の α - Si_3N_4 含有率と残留Si量

2. 4 二段焼結に関する研究

2. 4. 1 はじめに

前節で検討した各種希土類酸化物を添加した反応焼結体について再焼結としてホットプレス (HP) 焼結を行い、得られた二段焼結体の強度および耐酸化性を評価することにより、最適な焼結助剤の種類と量を決定することを目的として研究を行った。また、得られた焼結体の性能を目標値と対比するとともに、窒化ケイ素および炭化ケイ素粉末や他の焼結体と酸化速度定数を比較することにより、二段焼結体の耐酸化性のレベルを評価した。

2. 4. 2 実験方法

2. 3. 3. 3 で検討した14種類の希土類酸化物を添加した反応焼結体のうち残留Si量が多かった Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 および Yb_2O_3 添加試料を除いた11種類の反応焼結体について、再焼結としてHP焼結を行った。HPは20MPaの圧力下、1800℃で2時間保持する条件で行った。得られた焼結体を $3 \times 4 \times 35 \sim 40\text{mm}$ に加工し、#600のダイヤモンドホイールで最終仕上げを行った。強度はスパン30mmの3点曲げ（クロスヘッド速度：0.5mm/min）により室温および1300℃で測定した。これらの焼結体の耐酸化性を1300℃および900℃で評価した。

2. 4. 3 結果と考察

2. 4. 3. 1 各種希土類酸化物を添加した二段焼結体

HPした二段焼結体の密度と室温3点曲げ強度を図2. 8に示す。原子番号が高い希土類酸化物ほど低密度になる傾向が見られた。強度に関しては希土類酸化物による相違は認められなかった。1300℃、100時間酸化後の増量値と室温強度を図2. 9に示す。なお、図中の一点鎖線は100時間での目標値であり、放物線則に従うならばこの線上は1000時間後に $1\text{mg}/\text{cm}^2$ の増量値となる。 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Gd_2O_3 および Er_2O_3 添加の増量値は100時間の目標レベルに達してい

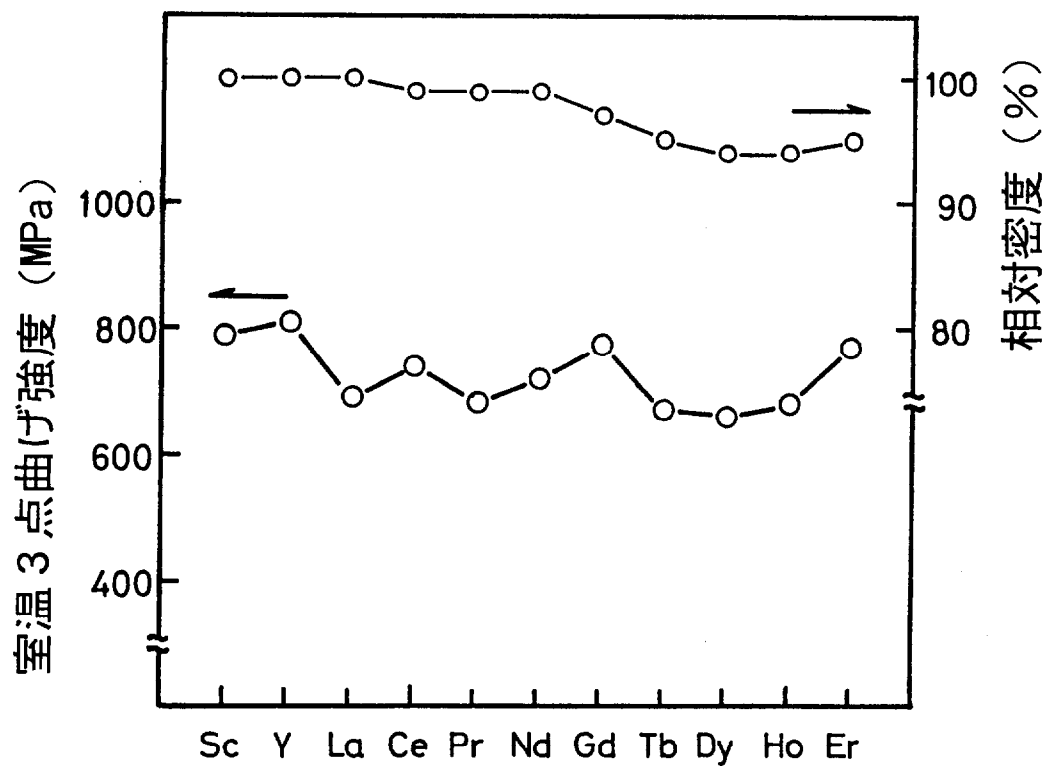


図 2. 8 HPした二段焼結体の密度と室温3点曲げ強度

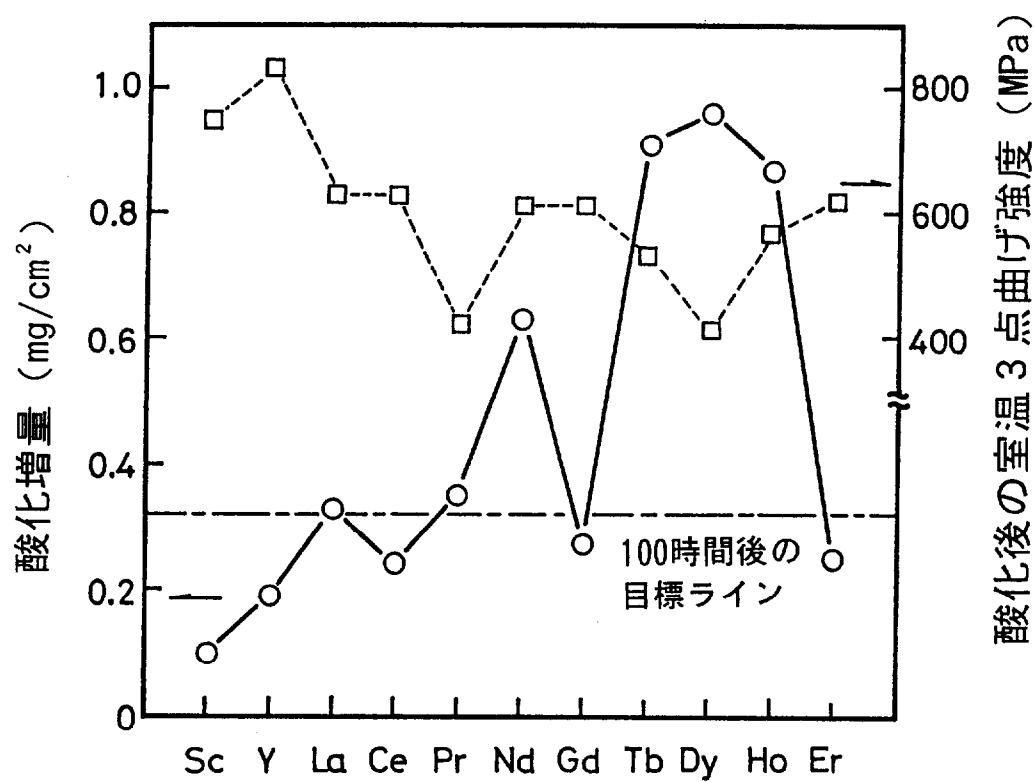


図 2. 9 HPした二段焼結体の1300℃, 100時間酸化後の増量値と室温強度

ることが分かる。

そこで、この6種類の試料について特性調査を行った。Sc₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Gd₂O₃およびEr₂O₃添加二段焼結体の密度、酸化前の室温および1300℃強度を図2.10に示す。室温強度および1300℃強度ともY₂O₃添加試料が最も高く約900MPaであった。Y₂O₃、La₂O₃およびGd₂O₃添加試料は1300℃における強度劣化が5%以下と少なかった。

図2.11に、これらの試料を1300℃、1000時間酸化させた後の酸化増量値および強度を示す。酸化増量はGd₂O₃添加試料を除いて1mg/cm²よりも少なく、このうちSc₂O₃添加試料が0.32mg/cm²と最も少なかった。Sc₂O₃添加試料を除いて酸化後1300℃強度の方が酸化後室温強度よりも高くなっている。室温強度が低いのは、酸化後降温中に酸化層と母材の境界で生じる応力や表面酸化層中のクラックの影響であり、また、1300℃強度が高いのはこれらが高温で緩和されたためと考えられる。一方Sc₂O₃添加試料は、他の5種類の試料が酸化によって室温強度が20%以上も低下するのに対して全く強度劣化が見られず、1300℃強度においては酸化によって約15%強度が高くなっていた。

酸化が放物線則に従うとすると、放物線則酸化速度定数K_pは次式で表される。

$$W^2 = K_p \cdot t$$

ただし、 W : 酸化増量 (g・cm⁻²)

K_p : 放物線則酸化速度定数 (g²・cm⁻⁴・s⁻¹)

t : 酸化時間 (s)

図2.12に、粉末やCVDを含めた窒化ケイ素材料および炭化ケイ素材料のK_p値を示す^{13~22)}。図2.12において実線は窒化ケイ素材料を、点線は炭化ケイ素材料を示す。各種二段焼結体の1300℃でのK_p値をSc₂O₃、CeO₂、Y₂O₃、La₂O₃、Er₂O₃、Gd₂O₃の記号で示すが、このK_p値は従来のMgOやY₂O₃-Al₂O₃を焼結助剤とした窒化ケイ素焼結体のK_p値よりもかなり低い。またSc₂O₃、CeO₂、Y₂O₃およびLa₂O₃添加二段焼結体は、耐酸化性が良いと報告されている炭化ケイ素焼結体に匹敵する耐酸化特性を有することが示された。図2.13に900℃、100時間酸化後の酸化増量値および強度を示す。Y₂O₃、Gd₂O₃およびEr₂O₃添加試料にはクラッ

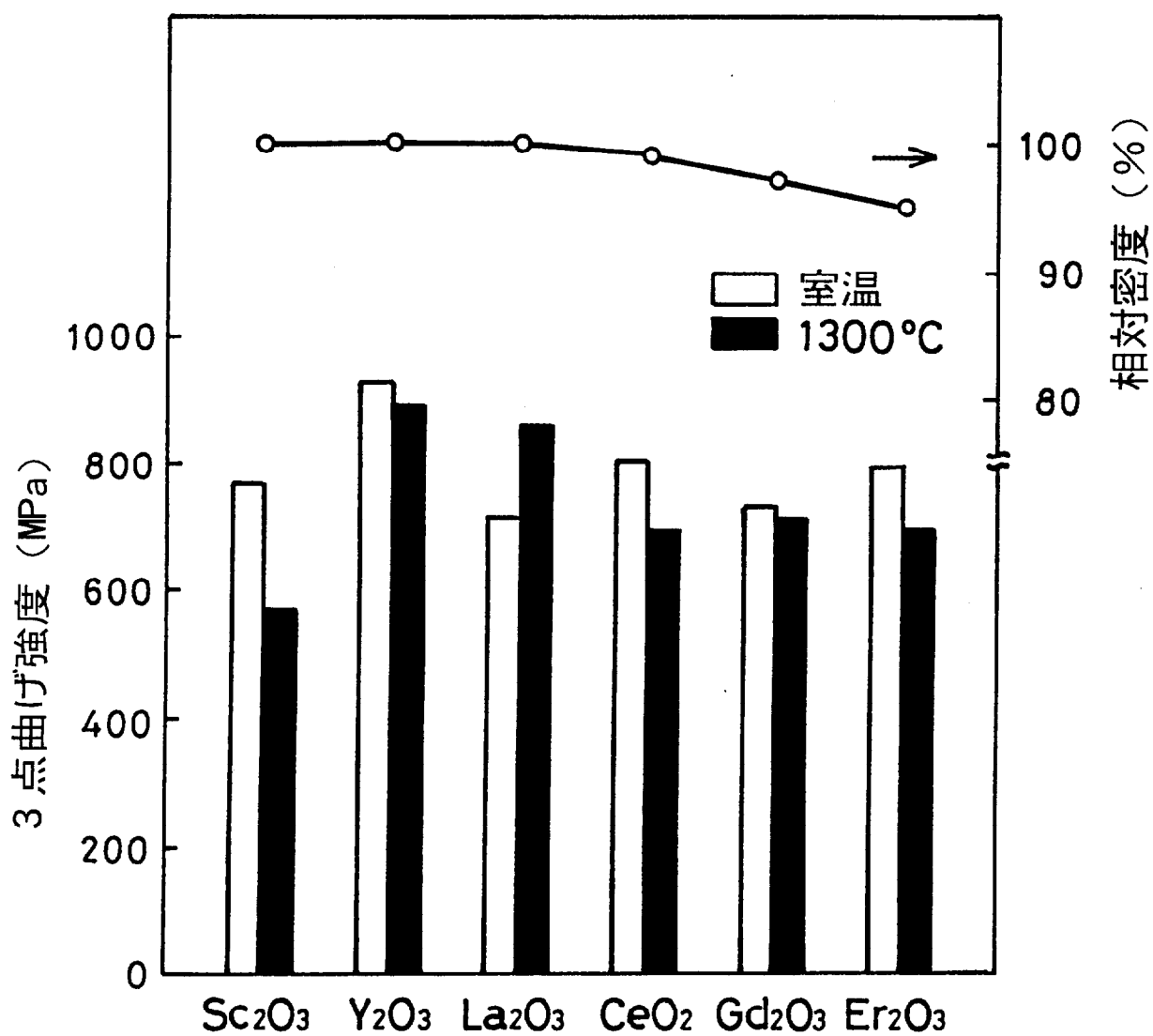


図 2. 1 0 二段焼結体の密度と酸化前の室温および1300°C強度

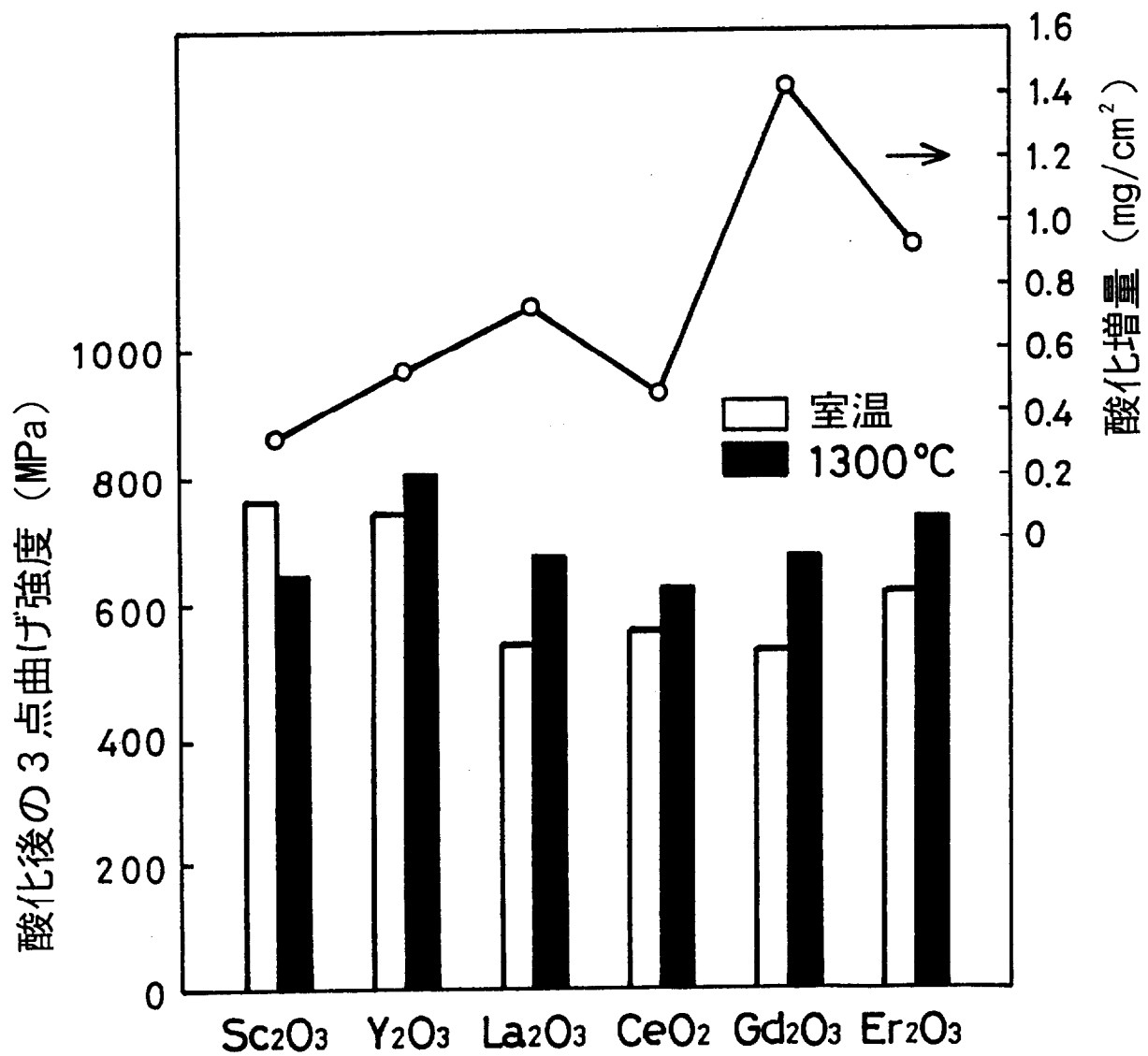


図 2. 1 1 二段焼結体の1300°C，1000時間酸化後の増量値と強度

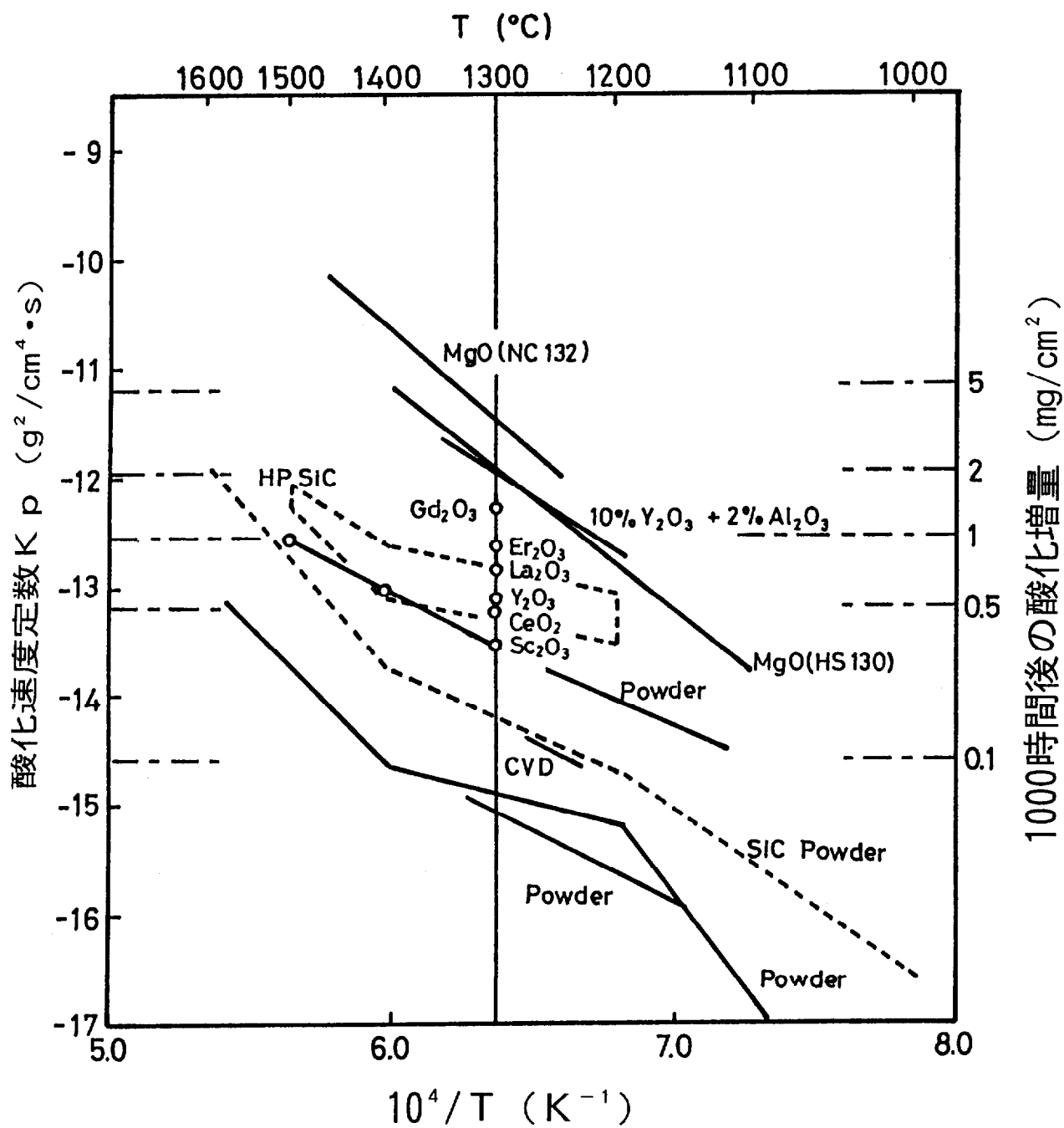


図 2. 1 2 窒化ケイ素と炭化ケイ素の放物線則酸化速度定数^{13~22)}

(実線は窒化ケイ素材料，点線は炭化ケイ素材料， Sc_2O_3 , CeO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 は本研究の二段焼結体)

クが多数発生しており、そのため酸化増量が多く大幅な強度劣化が見られた。後述するように二段焼結体は酸素含有量が少ないため、第2相としては例えば Y_2O_3 添加試料では $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ というメリライト相が生成するが、このメリライト相が酸化するときに大きな体積膨張をおこすのがクラック発生の原因と考えられる。一方、 Sc_2O_3 、 La_2O_3 および CeO_2 添加試料では特性劣化は見られなかった。

2.4.3.2 酸化スカンジウムを添加した二段焼結体

Sc_2O_3 添加二段焼結体は各種希土類酸化物添加二段焼結体のなかで最も耐酸化性に優れていたため、この試料についてはより詳細な特性調査を行った。Siに対する Sc_2O_3 の添加量を4, 8, 12, 16wt%と変化させて得られた焼結体の密度および強度を図2.14に示す。添加量4~16%の範囲では焼結性および強度に差は殆ど見られなかった。図2.15に1300℃, 1000時間酸化後の増量と強度を、図2.

16に900℃, 100時間後の増量と強度を示す。酸化表面へのScイオンの拡散が酸化反応の律速であるならば、酸化増量は Sc_2O_3 添加量に伴って多くなるはずであるが、図2.15に示したように1300℃での酸化増量は Sc_2O_3 添加量によらず一定である。この Sc_2O_3 添加試料の酸化挙動は CeO_2 を助剤としたHP焼結体で観察されたように、Mg, Al, Fe, Caのような不純物の粒界から表面へのイオン拡散で律速されていると考えられる²³⁾。900℃での酸化も同様に Sc_2O_3 添加量の影響を受けず、この場合には酸化によって体積膨張を起こすような第2相が生成していないことが理由として挙げられる。

これまでの結果から、 Sc_2O_3 添加試料は添加量が4~16wt%の範囲ならば強度および耐酸化性はほぼ同等であることがわかったため、16%添加試料について信頼性について調査した。図2.17に酸化前の室温強度と1300℃, 1000時間酸化後の1300℃強度のワイブルプロットを示す。試料数各30においてワイブル係数はそれぞれ22および23であり、酸化によっても強度のばらつきに変化がないことが示された。

図2.18に900~1500℃の温度範囲での酸化増量値を示す。この結果を図2.12にプロットすると、この Sc_2O_3 添加二段焼結体は耐酸化性が良いと報告され

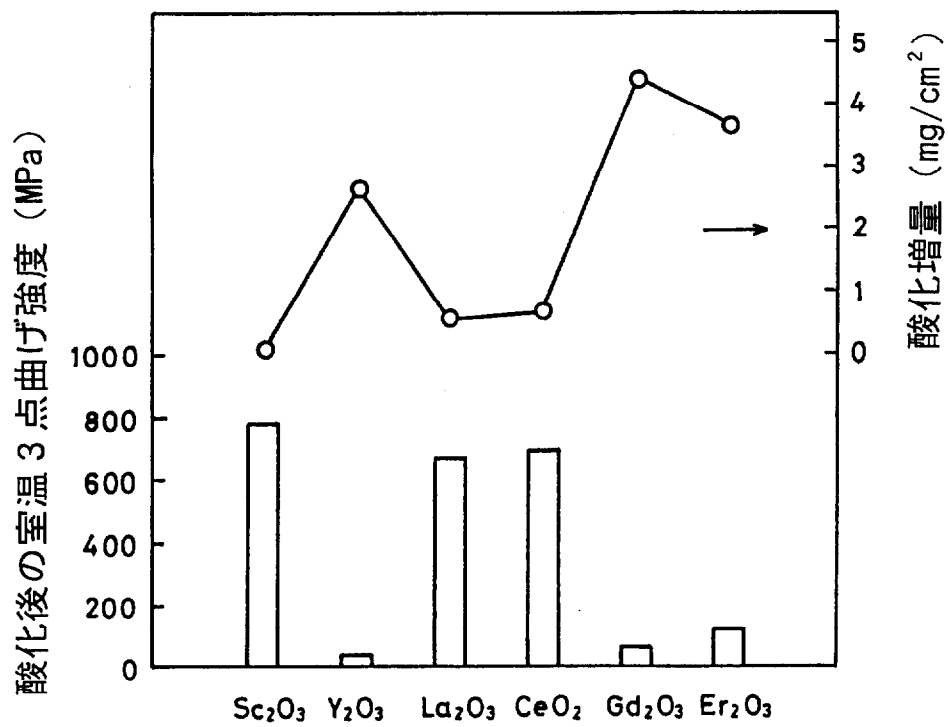


図 2. 1 3 二段焼結体の900℃, 100時間酸化後の増量値と室温強度

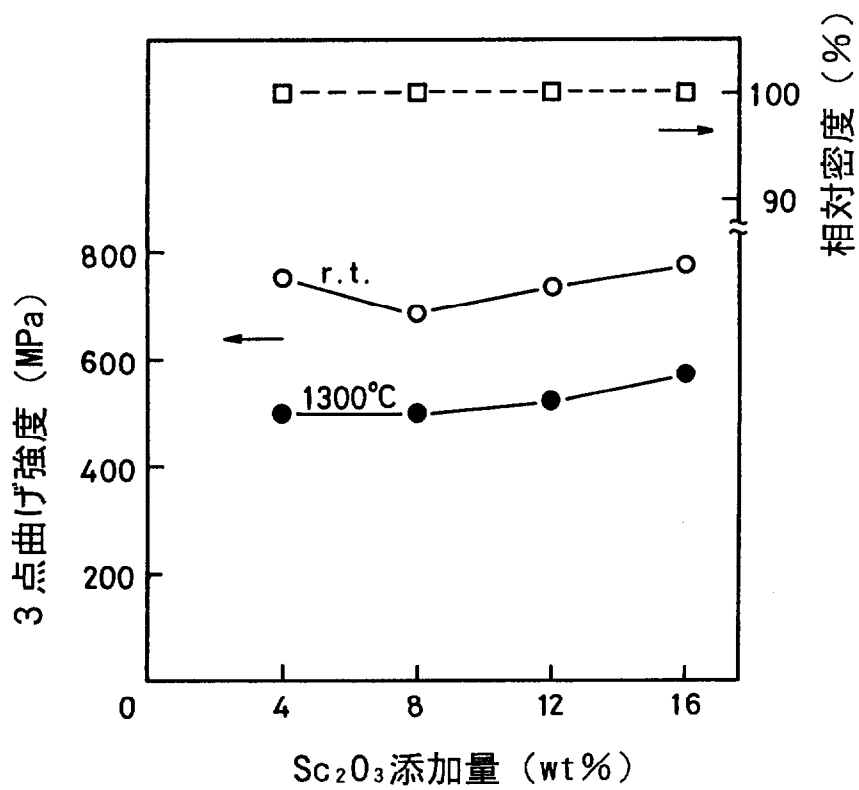


図 2. 1 4 Sc₂O₃添加量と密度および強度の関係

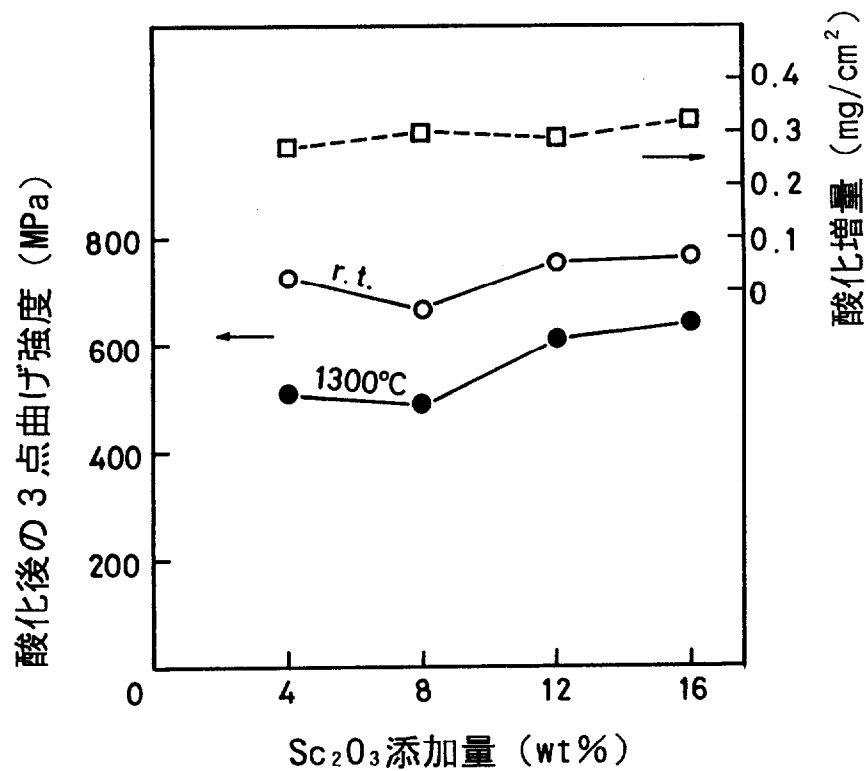


図 2. 1 5 Sc_2O_3 添加量と1300℃, 1000時間酸化後の増量値および強度の関係

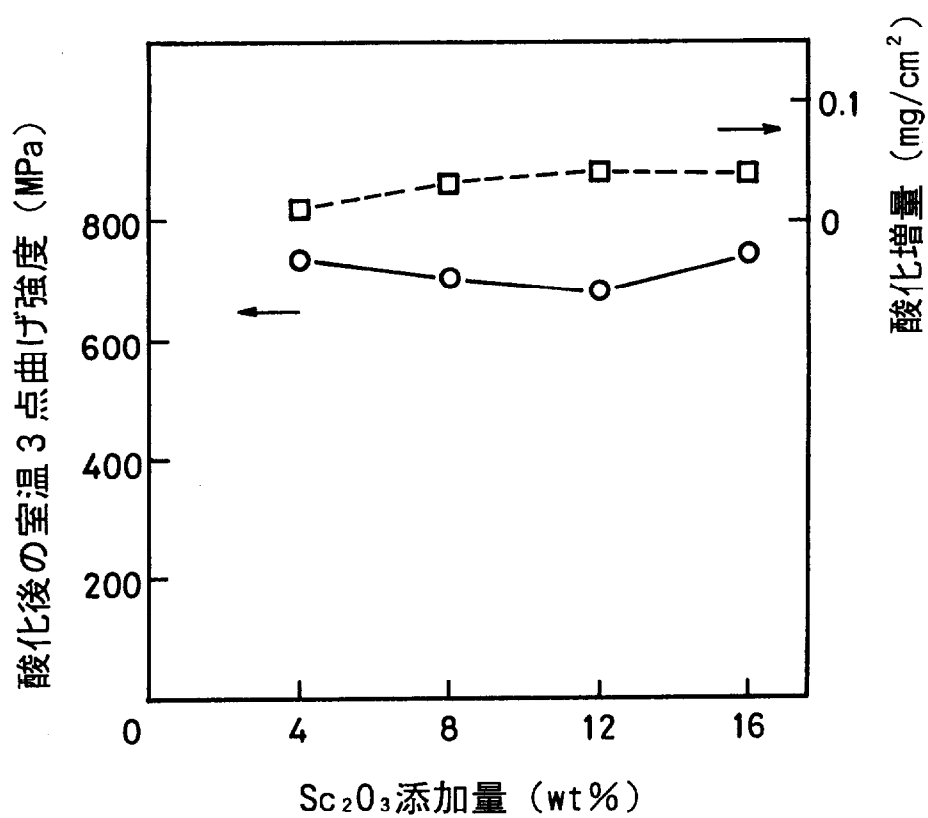


図 2. 1 6 Sc_2O_3 添加量と900℃, 100時間酸化後の増量値および室温強度の関係

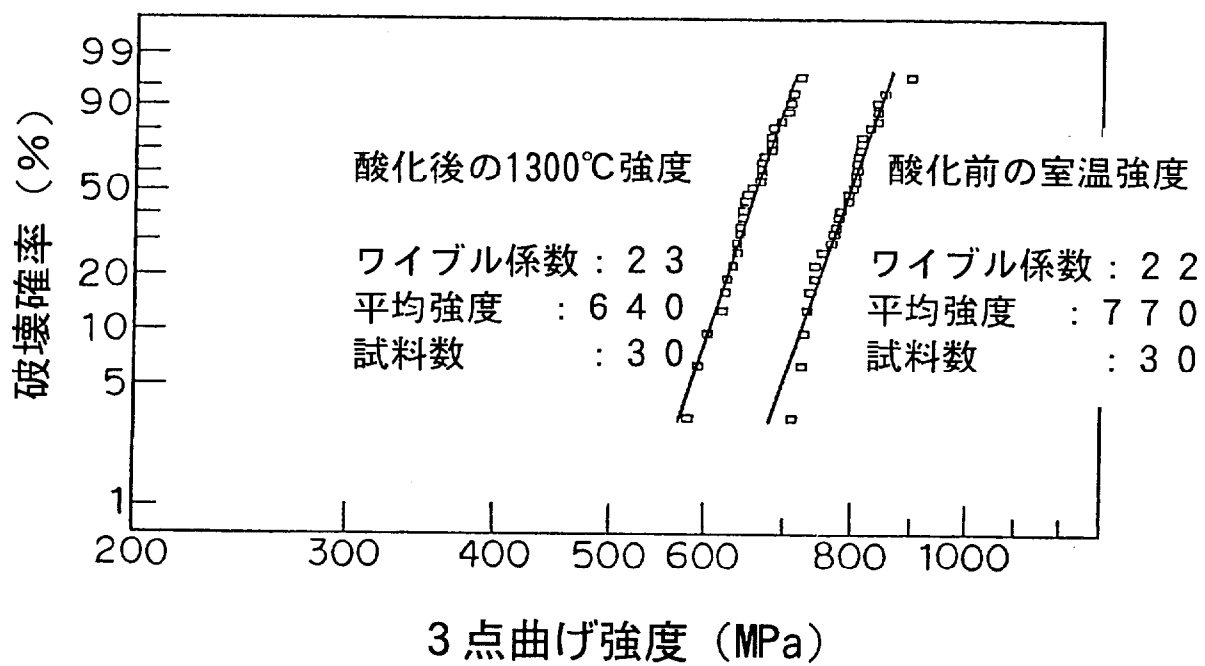


図 2. 1 7 Sc_2O_3 添加二段焼結体のワイブルプロット

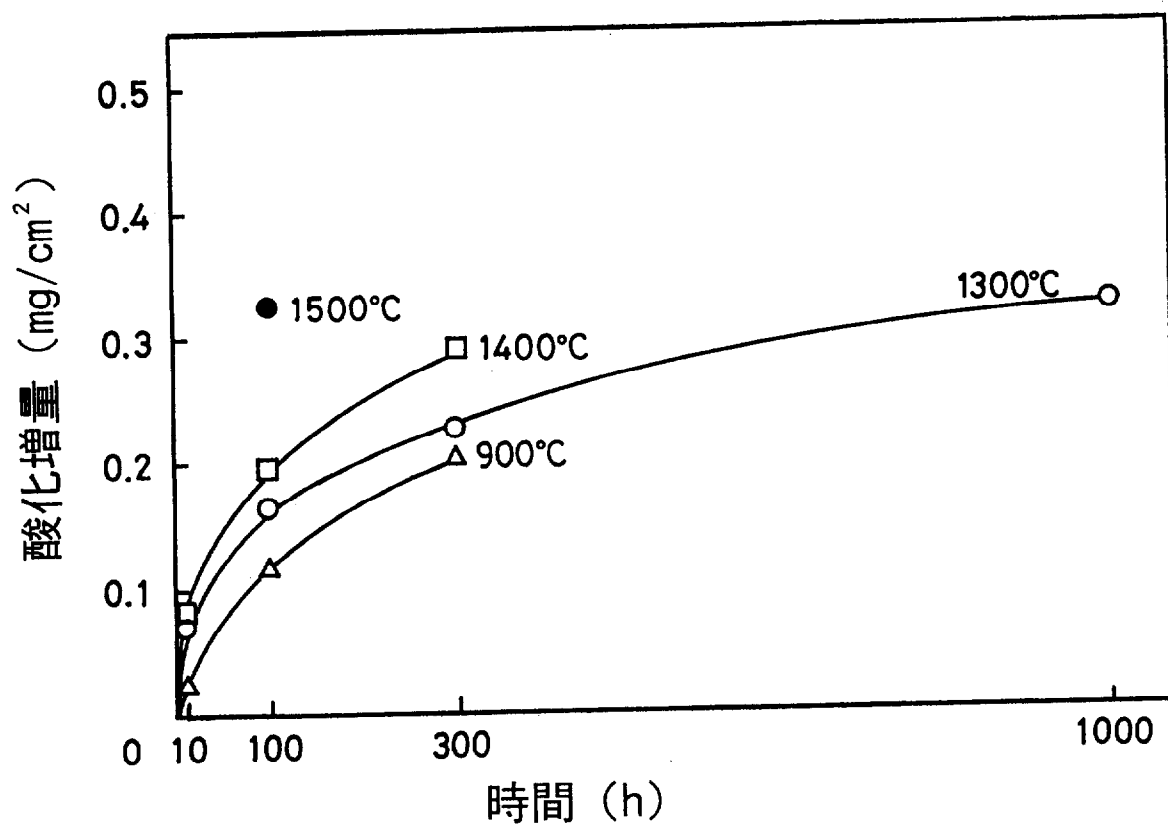


図 2. 1 8 Sc_2O_3 添加二段焼結体の各温度における酸化増量値

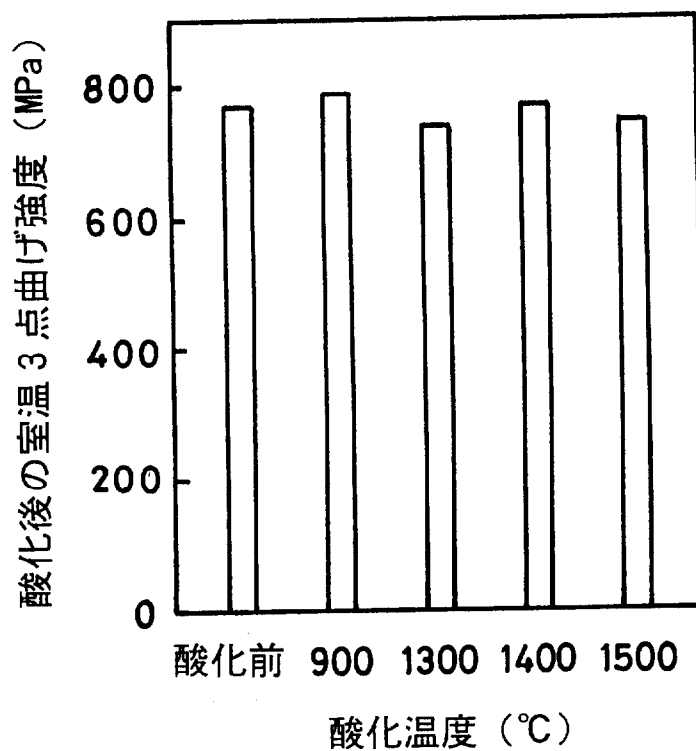


図 2. 1 9 Sc_2O_3 添加二段焼結体の各温度で100時間酸化後の室温強度

ている炭化ケイ素焼結体よりも耐酸化性が良いことがわかる。図 2. 1 9 に900～1500℃で100時間酸化後の室温強度を示すが、強度劣化は認められなかった。酸化後の試料表面では酸化温度が高くなるにつれ $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶が成長していく様子が観察された。また1500℃、100時間酸化後の酸化層の厚さは約 5 μm であった。

以上の結果のうち、目標性能を定めた評価項目のみをまとめると表 2. 5 の如くとなる。

表 2. 5 目標性能および Sc_2O_3 添加二段焼結体の特性

	目標値	二段焼結体
信頼性（ワイブル係数）：	20 以上	23
耐腐食性（酸化増量）：	1 mg/cm^2 以下	0.32 mg/cm^2
強度（平均引張強度）：	200 MPa 以上	470 MPa

ただし引張強度は、3点曲げ強度640MPaを、

$$3\text{点曲げ強度}/\text{引張強度} = (\text{引張有効体積}/3\text{点曲げ有効体積})^{1/m}$$

の式を用い換算した。

2. 5 二段焼結体と窒化ケイ素粉末を用いた焼結体の特性比較

2. 5. 1 はじめに

二段焼結法で高温強度および耐酸化性に優れる焼結体を得られたが、この特性は二段焼結体特有なのか、もしそうであるとすれば、その原因は何かを明らかにするために、二段焼結体と同じ焼結助剤を用いた3種類の Si_3N_4 粉末を出発原料とする焼結体の差異を調査した。そして、出発原料および焼結法の違いが組織、強度、靱性および耐酸化性に及ぼす影響を調査した。なお焼結助剤としては Sc_2O_3 、 Y_2O_3 および CeO_2 の3種類を用いた。

2.5.2 実験方法

表 2.6 に示す 3 種類の Si_3N_4 粉末を出発原料とし、焼結助剤として Sc_2O_3 , Y_2O_3 または CeO_2 を添加し HP により焼結した。

表 2.6 3 種類の窒化ケイ素粉末の特性

		A	B	C
BET	(m^2/g)	20	7.1	10.9
FSSS	(μm)	0.5	0.7	0.9
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	(%)	94	96	99
Si	(%)	59.2	59.4	59.2
N	(%)	38.4	39.4	38.0
化 O	(%)	1.46	0.46	1.79
学 C	(%)	0.30	0.03	0.75
分 freeSiO ₂	(%)	0.24	0.36	1.04
析 Fe	(ppm)	80	4	160
値 Ca	(ppm)	9	<1	220
Al	(ppm)	130	6	92
Mg	(ppm)	20	<1	8

二段焼結体は反応焼結まではプロセスが異なるが、それ以降は Si_3N_4 粉末を出発原料とする場合と同じ工程で行った。助剤の添加量は、焼結体組成がほぼ同一になるように、二段焼結体の場合には Si 粉末に対し Sc_2O_3 , Y_2O_3 または CeO_2 粉末を各 16wt% と Cr_2O_3 粉末を 0.5wt% 添加し、 Si_3N_4 粉末に対しては Sc_2O_3 , Y_2O_3 または CeO_2 粉末を各 9.6wt% と Cr_2O_3 粉末を 0.3wt% 添加した。HP は圧力 20MPa、温度 1800°C で 2 時間保持する条件で行った。室温および 1300°C 強度は 3 点曲げにより測定した。破壊靱性値は、鏡面加工した試料表面に 30kgf (294N) の荷重でビッカース圧子を押込み、次式により計算した^{2,4)}。

$$K_{IC} = 0.016 (E/H)^{0.5} (P/C^{1.5})$$

ここで、E は弾性率、H はビッカース硬度、P は押込み荷重、C は亀裂長さを表す。耐酸化性は乾燥空气中 1300°C および 1400°C で 100 時間保持することにより評価した。

2.5.3 結果と考察

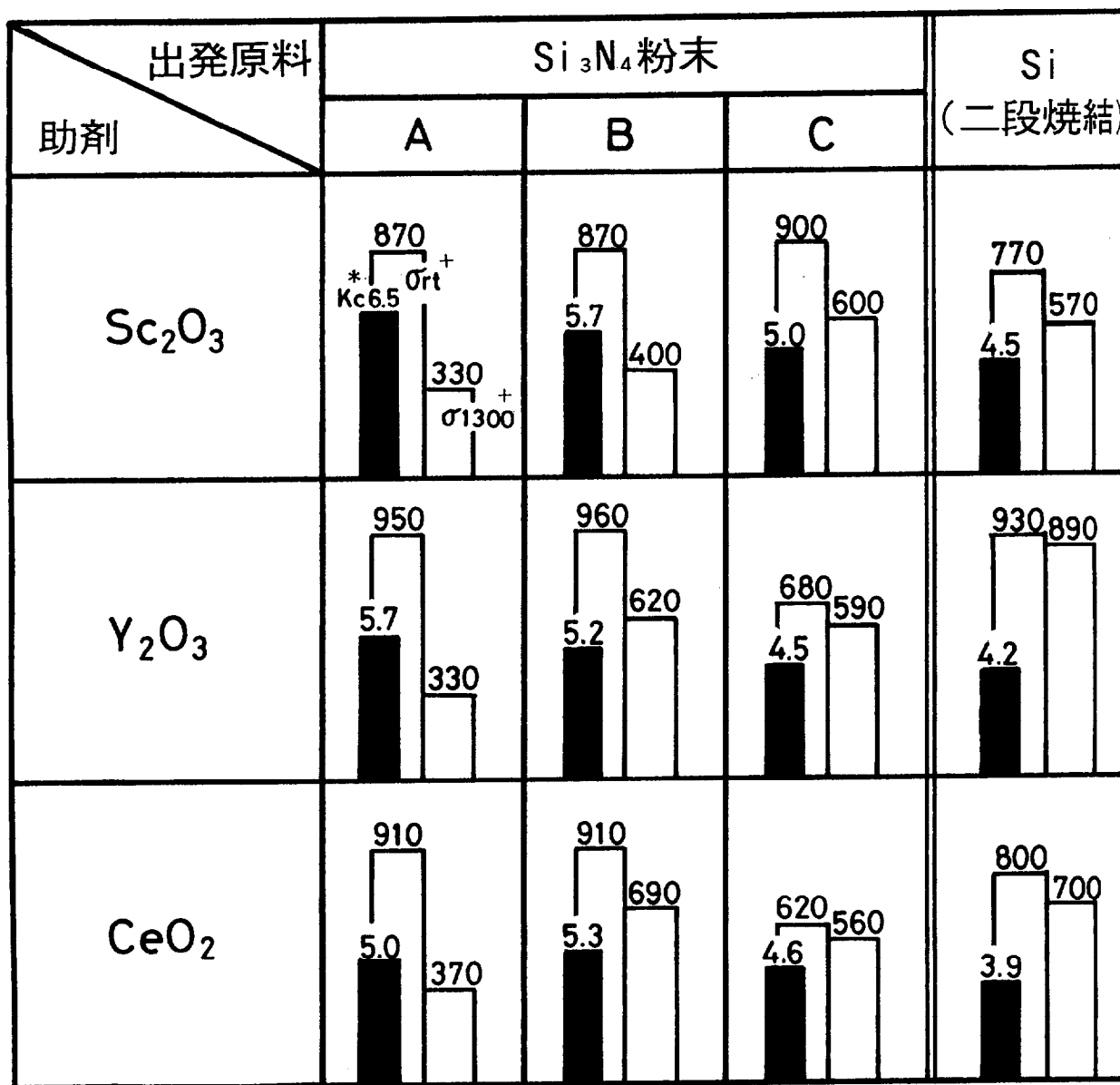
Si₃N₄粉末を原料として得られた焼結体および二段焼結体はいずれもほぼ理論密度まで緻密化しており，これらの室温強度，1300℃強度および室温の破壊靱性値を図2.20に示す。

焼結体組織と靱性値には相関性が見られた。すなわち針状組織が発達するほど靱性値が高くなる傾向があった。一方、室温強度(σ)と破壊靱性値(K_{Ic})は $K_{Ic} = Y \sigma a^{0.5}$ の関係にあるが，本研究においては両者に比例関係は見られなかった。試料によって欠陥サイズ(a)が異なっていることが理由として考えられる。二段焼結体は靱性値が低いにもかかわらず強度が高いことから，最も欠陥サイズが小さいと推測できる。

1300℃強度は出発原料及び製造方法により大きく値が異なっていた。一般的に窒化ケイ素焼結体の高温特性は粒界の化学的性質に大きく影響され，この化学的性質に影響を及ぼすファクターの一つに出発原料の酸素含有量がある。Si₃N₄粉末とSi粉末中の酸素含有量の測定結果を表2.7に示す。“After milling”の値は，通常の焼結助剤と粉碎混合後乾燥する工程を，これら原料粉末単独で同様の操作を行った後の酸素量である。またSi粉末の場合には，無添加のSi粉末を窒素雰囲気中で反応焼結させた後の酸素量も測定した。反応焼結体の酸素含有量が最も少ない値となっていた。

表2.7 Si₃N₄ および Si粉末中の酸素量

	A	B	C	Si
As received (%)	1.69	0.81	2.05	0.93
After milling (%)	2.03	1.08	2.46	1.41
				0.89(窒化後)



* : MPa・m^{1/2}, + : MPa

図 2. 2 0 ホットプレス焼結体の強度と破壊靱性

粒界相の同定は粉末X線回折法により行い、図2.21に示す結果を得た。二段焼結体の粒界相は他の試料に比べて酸素量の少ない相が生成しており、酸素含有量の測定結果と良い一致が見られた。

高温強度は酸素量および粒界結晶相と関係が深いと考えられており、森ら²⁵⁾は $Y_2O_3-Al_2O_3$ を添加して粒界結晶化した窒化ケイ素焼結体の室温および1200℃強度の場合は Si_3N_4 粉末の表面 SiO_2 量は、少なすぎても多すぎても好ましくなく、最適値が存在すると報告している。本試験においては酸素含有量が2番目に多いA- Si_3N_4 粉末はどの助剤でも1300℃強度は最も低く、酸素含有量が最も少ない二段焼結体はどの助剤でも1300℃強度が最も高いレベルにある。しかし酸素量の少ないB- Si_3N_4 粉末及び酸素量が最も多いC- Si_3N_4 粉末では酸素含有量と高温強度はこの関係にない。これは原料粉末中の他の不純物の影響が考えられる。実際、低融点化合物をつくるFe, Al, Ca, Mg, Mnなどの金属不純物含有量が高いと1375℃強度が低下することをRichersonら²⁶⁾が報告しているし、またハロゲン含有量が多いと1250℃強度が低下する例が $Y_2O_3-AlN-HfO_2$ 添加系で報告されている。このように原料粉末中の不純物の影響、粒界ガラス相の量と組成、粒界結晶相の高温での安定性などについてさらに調査することが必要であろう。

1300℃及び1400℃で100時間酸化後の酸化増量値を図2.22に示す。これらは図2.20の1300℃強度と同様の傾向があった。すなわち二段焼結体は最も酸化増量が少ないレベルにあり、A- Si_3N_4 粉末を用いた焼結体はどの助剤を用いた場合でも増量値が最も多かった。

酸化表面のX線回折を行ったところ、A以外の試料では同じ酸化生成物がほぼ同量生成していた。A試料のみは Sc_2O_3 添加系において $Sc_2Si_2O_7$ が、 CeO_2 添加系では CeO_2 が他の試料に比べて多量に生成していた。これは酸化中にScやCeが内部から表面へ移動したためと考えられたので、酸化試料断面の元素分布調査を行った。その結果、 Sc_2O_3 添加系においてはA試料のみが表面酸化層のSc濃度が高くなっており、また同時に不純物であるMgおよびAlの偏析も見られ、助剤および不純物の内部から表面への移動が確認された。二段焼結体は1300℃や1400℃、さらに1500℃でも酸化層中での助剤元素や不純物元素の濃度が高くなることはなく、

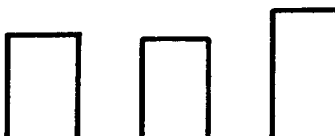
		A	B	C	二段焼結
Sc ₂ O ₃ 添加	Sc ₂ Si ₂ O ₇				
	Sc ₃ SiO ₅ N				
	Sc ₂ O ₃				
Y ₂ O ₃ 添加	Y ₅ (SiO ₄) ₃ N				
	YSiO ₂ N				
	Si ₃ N ₄ ·Y ₂ O ₃				
CeO ₂ 添加	Ce _{4.67} (SiO ₄) ₃ O				
	CeSiO ₂ N				
	2Si ₃ N ₄ ·Ce ₂ O ₃				

図 2. 2 1 ホットプレス焼結体の粒界結晶相

(各助剤系で上段が最もSiO₂量が多い組成で、下段が最もSiO₂量が少ない組成)

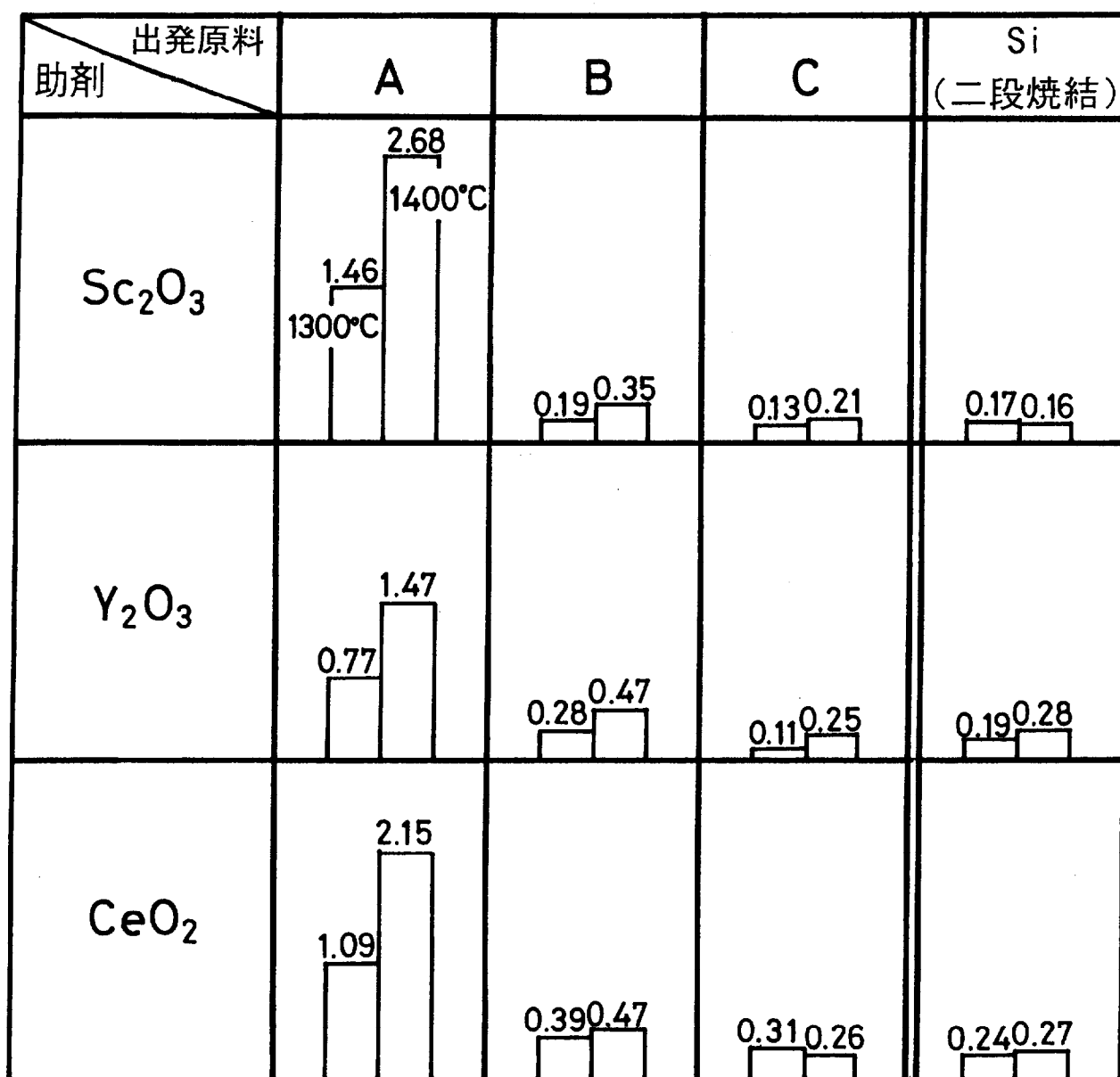


図 2. 2 2 焼結体の1300℃および1400℃で100時間酸化後の増量値
(単位 : mg/cm^2)

粒界相の耐熱性が高いものと推測された。このように耐熱性の高い粒界相が生成する原因としては上述したように、原料中の酸素含有量が少ないので酸素量の少ない粒界結晶相が生成しているためと推測されるが、この理由のみではすべてを説明できないので、今後は前述したように原料粉末中の不純物の影響、粒界ガラス相の量と組成、および粒界結晶相の高温安定性などについてさらに研究を行う必要がある。

2. 6 本章のまとめ

反応焼結体を再焼結する二段焼結法を用い、1300℃用材料の目標値を満足する窒化ケイ素材料の開発を行った。

- (1) 二段焼結法における反応焼結工程では以下の知見が得られた。反応焼結体としては未反応Siの残留がなく、 α - Si_3N_4 含有率が高いことが必要であるが、 Cr_2O_3 は反応焼結（窒化反応）を促進し、かつ α - Si_3N_4 含有率を高める効果があることを見いだした。また反応焼結雰囲気としては N_2 ガスに熱伝導率が高い H_2 または He ガスを添加することによりSiと N_2 が反応する際に生じる反応熱を試料から取り去る効果が高くなるため、試料温度の上昇を防ぐことができ α - Si_3N_4 含有率を高めることができた。
- (2) 反応焼結体の再焼結（緻密化）に有効な助剤のうち、1300℃での耐酸化性に優れる助剤は Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Er_2O_3 であった。これらの助剤のうち1300℃での強度、耐酸化性および信頼性の点で最も優れていたのは Sc_2O_3 であり、表 2. 8 のように目標性能をすべて満足していた。また、 Sc_2O_3 添加二段焼結体は耐酸化性が良いと報告されている炭化ケイ素に匹敵する耐酸化特性を有していた。
- (3) 同じ助剤を添加した、二段焼結体と窒化ケイ素粉末を用いた焼結体の特性を比較すると、1300℃での耐酸化性および強度の点で二段焼結体の方が優れていた。二段焼結体は酸素含有率が少ないため粒界相として酸素量の少ない結

晶相が生成しており，これが高温特性が良い理由の一つとして考えられた。

表 2. 8 1300℃用材料の目標と開発材料の特性

	目標値	Sc ₂ O ₃ 添加二段焼結体
大気中, 1300℃、1000時間保持後, 1300℃での性能		
①信頼性（ワイブル係数）：	20 以上	23
②耐腐食性（酸化増量）：	1 mg/cm ² 以下	0.32 mg/cm ²
③強度（平均引張強度）：	200 MPa 以上	470 MPa

第2章の参考文献

- 1) 服部善憲, 多島容, "構造用セラミックスの開発動向", 自動車技術, 40 [8] 975-79(1986)
- 2) A. Giachello, P. Popper, "Post-Sintering of Reaction-Bonded Silicon Nitride" Ceram. Int., 5 [3] 110-4(1979).
- 3) A. Giachello, P. Popper, "Post-Sintering of Reaction-Bonded Silicon Nitride" ; pp. 620-31 in Energy and Ceramics, Edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Pub. co., Amsterdam, Netherlands, 1980.
- 4) J. A. Mangels, "Sintering of Reaction Bonded Silicon Nitride" ; pp. 231-36 in Progress in Nitrogen Ceramics, Edited by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., Hague, Netherlands, 1983.
- 5) J. A. Mangels, G. J. Tennenhouse, "Densification of Reaction-Bonded Silicon Nitride," Am. Ceram. Soc. Bull., 59 [12] 1216-18(1980).
- 6) J. A. Mangels, G. J. Tennenhouse, "Sintering Behavior and Microstructural Development of Yttrium-Doped Reaction-Bonded Silicon Nitride," Am. Ceram. Soc. Bull., 60 [12] 1306-1310(1981).
- 7) J. A. Mangels, "Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride," Proc. of the 5th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Ceram. Eng. Sci. Proc., 2 [7-8] 589-603(1981).
- 8) J. A. Mangels, "Sintered Reaction bonded Si_3N_4 for the AGT-101 Turbine Rotor -An Update" ; pp. 405-14 in Nineteenth Summary Report, DOE Automotive Technology Development Contractors Coordination Meeting, U.S. Department of Energy, 1981.
- 9) M. Bohmer, J. Heinrich, Keramische Komponenten fur Fahrzeug Gasturbinen II, Springer-Verlag, pp. 517(1981).
- 10) H. M. Jennings, "Review, On Reactions Between Silicon and Nitrogen," J. Mater. Sci., 18 [4] 951-67(1983).
- 11) A. Atkinson, A. J. Moulson, E. W. Roberts, "Nitridation of High-Purity Silicon," J. Am. Ceram. Soc., 59 [7-8] 285-89(1976).
- 12) N. N. Kurnakov, R. Kieffer, F. Benesovsky, H. Schroth, p. 561 in Constitution of Binary Alloys, Second Edition, McGraw-Hill Book, New York, 1958.

- 13) R.M.Horton, "Oxidation Kinetics of Powdered Silicon Nitride," J. Am. Ceram. Soc., **52** [3] 121-4(1969)
- 14) I.Franz, W.Langheinrich, "Conversion of Silicon Nitride into Silicon Dioxide Through the Influence of Oxygen," Solid State Electronics, **14** [6] 499-505(1971)
- 15) E.Fitzer, R.Ebi, ; pp. 320-328 in Silicon Carbide-1973, Edited by R.C.Marshall, J.W.Faust, C.E.Ryan, 1974.
- 16) S.C.Singhal, "Thermodynamics and Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride," J. Mater. Sci., **11** [3] 500-509(1976).
- 17) S.C.Singhal, F.F.lange, "Oxidation Behavior of Sialons," J. Am. Ceram. Soc., **60** [3-4] 190-1(1977).
- 18) S.C.Singhal, "Oxidation of Silicon Nitride and Related Materials" ; pp. 607-26 in Nitrogen Ceramics, Edited by F.L.Riley, Noordhoff, Int. Pub., Leiden, Netherlands, 1977.
- 19) D.Cubicciotti, K.H.Lau, "Kinetics of oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride Containing Magnesia," J. Am. Ceram. Soc., **61** [11-12] 512-17(1978).
- 20) J.Schlichting, "Transport Mechanism Through Oxidic Surface Layers on Silicon Ceramics" ; pp. 390-98 in Energy and Ceramics, Edited by P.Vincenzini, Elsevier Scientific Pub.co., Amsterdam, Netherlands, 1980.
- 21) C.L.Quackenbush, J.T.Smith, "Phase Effects in Si_3N_4 Containing Y_2O_3 or CeO_2 : II, Oxidation," Am. Ceram. Soc. Bull., **59** [5] 533-37(1980).
- 22) J.A.Costello, R.E.Tressler, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α -SiC," J. Am. Ceram. Soc., **64** [6] 327-31(1981).
- 23) G.N.Babini, A.Bellosi, P.Vincenzini, "Oxidation of Silicon Nitride Hot-Pressed with Ceria Additions" ; pp. 169-79 in Special Ceramics 7, Edited by D. Taylor and P.Popper, British Ceramic Society, Shelton, Stoke-on-Trent, 1981.
- 24) G.R.Anstis, P.Chatikul, B.R.Lawn, D.B.Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniquis for Measuring Fracture Toughness," J. Am. Ceram. Soc., **64** [9] 533-38(1981).
- 25) 森正章, 米屋勝利, 柘植章彦, 井上寛, "窒化ケイ素粉末", セラミックス, **17** [10] 834-40(1982).
- 26) D.W.Richerson, "Effect of Impurities on the High Temperature Properties of Hot-Pressed Silicon Nitride," Am. Ceram. Soc. Bull., **52** [7] 560-2(1973).

第3章 CGT用窒化ケイ素材料の開発

3.1 緒言

次世代産業基盤技術研究開発「ファインセラミックスの研究開発」プロジェクトでの第1期（1981～1983年）および第2期（1984～1987年）では1300℃を対象温度とした窒化ケイ素の材料開発を、第2章に記載したように二段焼結法を用いて行った。1988年に石炭ガス化発電用ガスタービン部品への適用性を考慮して研究計画の改訂が行われ、ガスタービンの静翼部材を対象とし、1400℃以上の使用を目的とする材料の開発がターゲットになった。第3期（1988～1990年）は1400℃用窒化ケイ素材料の開発と、その材料を使用した静翼モデルの製作および評価、総合化期（1991～1992年）では1400℃用材料でさらに複雑な静翼モデルの製作と評価が行われた。これらの研究計画をまとめて図3.1に示す。

第 1 期			第 2 期				第 3 期			総合化期	
1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
1300℃用窒化ケイ素材料の開発											
T P							1400℃用窒化ケイ素材料の開発				
			円筒モデル								
			耐熱衝撃性評価				静翼モデル				
							耐熱衝撃性評価			総合化モデル	
評価							評価			評価	

と、その知見を基にしたCGT用材料の開発について述べる。なお棄却率20%以下とは、最低保証強度が破壊確率20%以下の強度で得られなければならないことを示す。

表 3. 1 1400℃用材料の開発目標

大気中、1400℃以上での即時破壊強度	
①最低保証強度	: 400 MPa以上
②棄却率	: 20 %以下
③ワイブル係数(参考値)	: 20 以上

第2章では種々の希土類酸化物を1種類単独で添加し、焼結性及び焼結体特性を評価した。前述したようにこの場合は目標温度が1300℃であったが、本章では目標温度が1400℃と100℃高い上に、強度レベルが実質的に2倍以上となっている。そこでまず第2章で開発した材料が1400℃用材料の目標値を満足するかを評価する。仮に満足したとしても1400℃用材料は静翼部材を対象とするため、第2章で使用したホットプレス(HP)焼結を用いることはできず、HPに代わる焼結法を適用する必要がある。いずれにせよ第2章で開発した材料はそのまま適用できないので本章では高温高強度化のため、焼結助剤を複数添加し、高温強度が優れ且つ緻密化に有効な組み合わせを探ることにする。第2章では焼結助剤として各種希土類酸化物を試験し、酸化スカンジウム(Sc_2O_3)が焼結体の耐食性という点で最も優れていることを見いだしたが、本章ではそれを発展させ、 Sc_2O_3 に他の希土類酸化物を加えた複合添加により特性の向上を検討するとともに Sc_2O_3 の高耐食化の機構を検討する。さらに、実部品であるガスタービン部品を念頭に置いた場合、高価な Sc_2O_3 の使用は制限されるため、 Sc_2O_3 を使用しない材料の開発を検討する。

材料開発は表 3. 2 に示す、No. 1 → No. 2 → No. 3 → No. 4 の順で行う。No. 1 では Si_3N_4 粉末を出発原料として焼結助剤の検討を、No. 2 ではNo. 1 で得られた有

望な助剤について二段焼結法を用いた検討を行う。No. 2においてHPで焼結助剤を選定した後、No. 3では焼結法としてガスタービン部品などの複雑形状に対応可能なHIP (Hot Isostatic Pressing) についての検討を行う。No. 4では高価な Sc_2O_3 を使用しない材料の開発を検討する。なおNo. 2, No. 3では比較のため Sc_2O_3 単独添加での試験も行う。

表 3. 2 材料開発の進め方

	主原料	助剤	焼結法
No. 1	Si_3N_4	Sc_2O_3 + 希土類酸化物	HP
No. 2	Si	Sc_2O_3 + 希土類酸化物	反応焼結 + HP
※	Si	Sc_2O_3	反応焼結 + HP
No. 3	Si	Sc_2O_3 + 希土類酸化物	反応焼結 + HIP
※	Si	Sc_2O_3	反応焼結 + HIP
No. 4	Si_3N_4	希土類酸化物など	HIP, GPS

※は比較試験

3. 2 1300℃用材料の1400℃強度評価

第2章で述べた1300℃用に開発した材料、すなわち、Siに Sc_2O_3 を16wt%と Cr_2O_3 を0.5wt%添加し、反応焼結後HPする二段焼結法により得られた焼結体の1400℃での3点曲げ強度を、1400℃用材料の目標値と比較して表3.3に示す。

1300℃用材料の評価結果は、1400℃での3点曲げ強度の実測値である平均431MPa, 20%棄却後の最低値409MPa, ワイブル係数25を有効体積 2.1mm^3 の引張強度に換算したもので、平均397MPa, 20%棄却後の最低保証強度が377MPaであった。この値は目標値を満足せず、1400℃用に新規材料を開発する必要を認識した。なお、有効体積 2.1mm^3 の値は第6章で述べる静翼モデルの値を用いた。

表 3.3 1400℃用材料の開発目標と1300℃用材料の評価結果

	目標値	1300℃用材料の評価結果
大気中，1400℃での即時破壊強度		
①最低保証強度(引張り強度)：	400 MPa以上	377 MPa
②棄却率	20 %以下	20 %
③ワイブル係数(参考値)	20 以上	25

3.3 窒化ケイ素粉末を用いた焼結助剤の検討

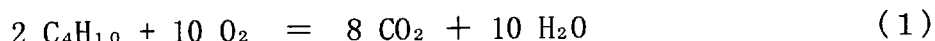
3.3.1 はじめに

1300℃用材料として開発した， Sc_2O_3 を単独で添加した二段焼結体は1400℃の目標値を満足しなかったため，高温高強度化を目的とし，助剤を複合添加する検討を行った。 Sc_2O_3 は耐食性に優れた助剤であるためこれを必須添加助剤として，これに他の希土類酸化物を添加する検討を行った。なお，本試験においては Si_3N_4 粉末を出発原料とし，焼結にはHPを採用した。前章においては，Siに対する Sc_2O_3 添加量は4～16wt%の範囲で焼結性および強度にほとんど差が認められず，信頼性の点で添加量を16wt%としたが，本章では対象温度が1400℃と高くなったため，助剤総添加量を半減させて，Siに対して8wt%，すなわち，換算すると Si_3N_4 に対して4.8wt%とした。従って(Sc_2O_3 ＋希土類酸化物 1 種)を添加する場合には各々2.4wt%とした。ただし，希土類酸化物を 2 種類添加する場合には比較が困難となるため，各助剤量を2.4wt%とし，総添加量は7.2wt%とした。

3.3.2 実験方法

市販の Si_3N_4 粉末(比表面積 $6.6\text{m}^2/\text{g}$ ， α 分率95%以上，酸素量1.1wt%)に，助剤として Sc_2O_3 2.4wt%と他の希土類酸化物 1 種または 2 種を各2.4wt%を加えてHPした。 Sc_2O_3 以外の希土類酸化物としては Y_2O_3 ， CeO_2 ， Pr_2O_3 ， Nd_2O_3 ， Sm_2O_3 ， Gd_2O_3 ， Dy_2O_3 ， Ho_2O_3 ， Er_2O_3 および Yb_2O_3 を用いた。なお，その他の希土類酸化

物については、 La_2O_3 は吸湿性があり、 Pm_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Tm_2O_3 などは高価なため実験に使用していない。HP条件は圧力20MPa、温度1800℃、保持時間2時間である。得られた焼結体の室温および1400℃強度を3点曲げにより測定した。これらの試料の耐食性を大気中および燃焼ガス中で評価した。燃焼ガス中での耐食試験は、ブタン(C_4H_{10})ガスを空気で燃焼させて行った。理論酸素量で完全燃焼させた場合には(1)式の燃焼反応となる。



この場合の燃焼ガスはおよそ CO_2 12%、 H_2O 15%、 N_2 73%の成分比となるが、空燃比1.1程度で燃焼させたため数%の O_2 も含まれていると考えられる。

3.3.3 結果と考察

3.3.3.1 室温および高温強度

図3.2に Sc_2O_3 2.4重量%と他の希土類酸化物の1種または2種を各2.4重量%添加して得られたHP焼結体の室温および1400℃における強度を示す。なお、これら12組成の試料は全て理論密度近くまで緻密化していた。室温強度は800MPa程度の値であった。1400℃強度は430～510MPaの範囲内で、組成の違いによる強度の差は少なかった。しかし、室温強度に対する1400℃強度の比は組成によってかなり異なると考えられたため、この値を図3.3に助剤元素のイオン半径と合わせてプロットした。なお、各種酸化物のイオン半径を表3.4に示すが、図3.3におけるイオン半径は、添加した2種類または3種類の内最も大きい元素の値を用いた。 Sc のイオン半径は表3.4に示すように最も小さいため、2種類添加した試料では Sc 以外の希土類元素のイオン半径となっており、3種類の場合では Sc 以外で最もイオン半径の大きな元素の値となっている。図3.3において(1400℃強度/室温強度)とイオン半径には相関性が高く、イオン半径が大きいほど1400℃での強度劣化も大きいことが分かる。特に3種類添加した場合に、最もイオン半径の大きい元素のみに高温特性が影響されることは興味深い。図3.3において1400℃での強度劣化が少ないのは、2成分系では Sc-Y 、 Sc-Gd 、 Sc-Dy 、 Sc-Ho 、 Sc-Er 、 Sc-Yb 、3成分系では Sc-Y-Yb と Sc-Er-Yb である。

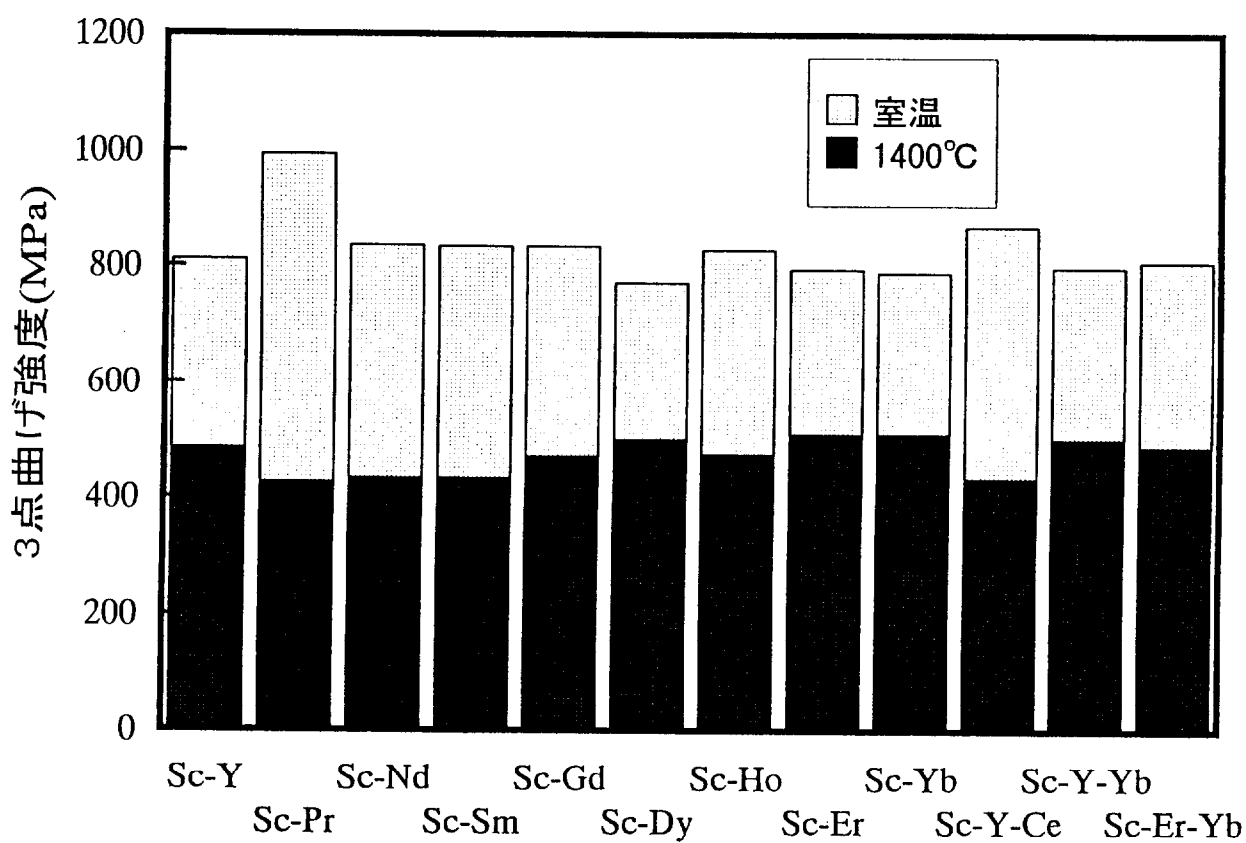


図 3. 2 Sc_2O_3 と希土類酸化物を添加したHP焼結体の室温および1400℃強度

表 3. 4 各種希土類元素のイオン半径

希土類元素	原子番号	イオン半径 (R^{3+} A)
Sc	21	0.68
Y	39	0.88
Ce	58	1.02
Pr	59	1.00
Nd	60	0.99
Sm	62	0.97
Gd	64	0.94
Dy	66	0.91
Ho	67	0.89
Er	68	0.87
Yb	70	0.85

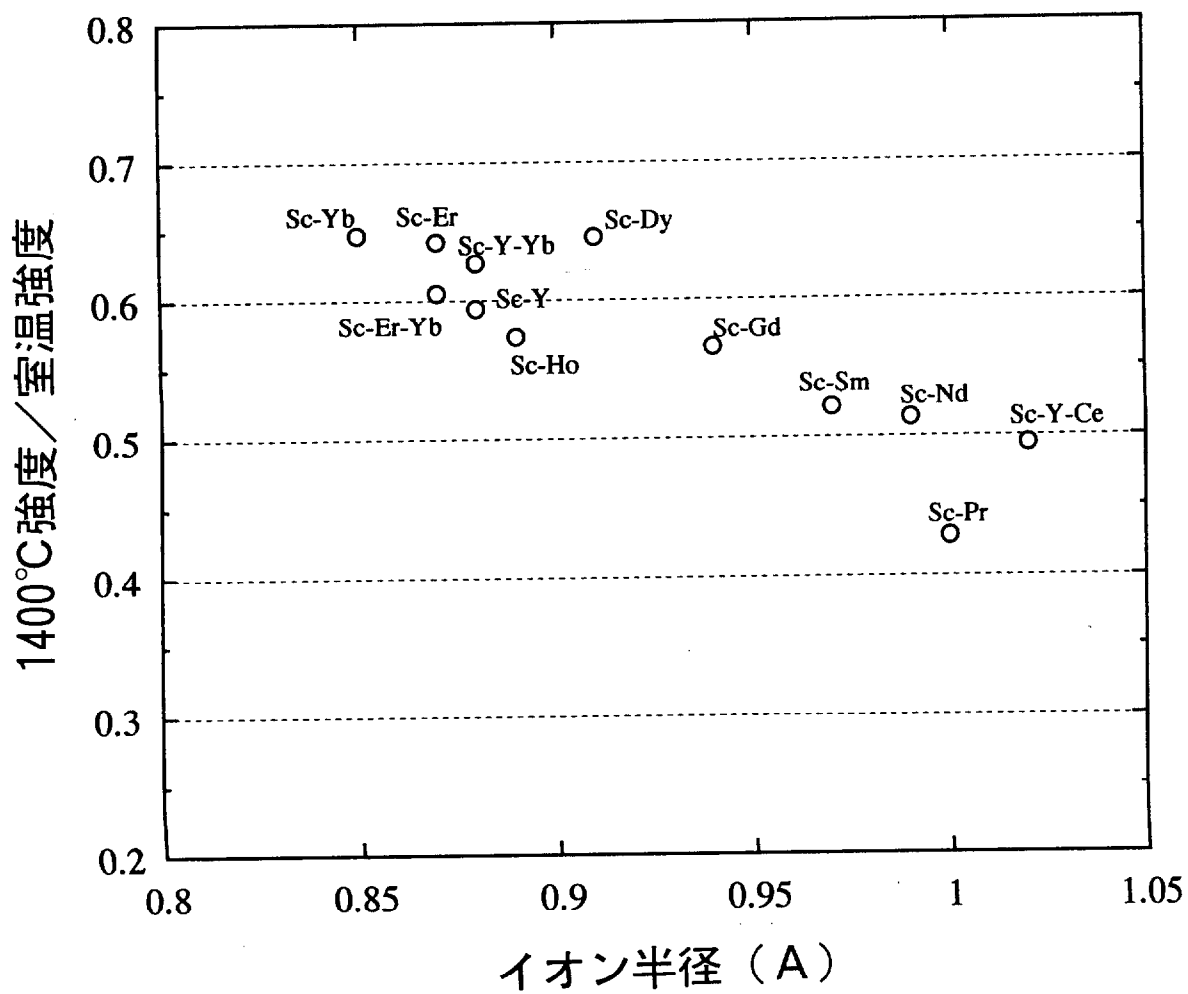


図 3. 3 Sc以外の希土類元素のイオン半径と室温強度に対する1400℃強度の比

3.3.3.2 耐食性

上記試料を大気中および燃焼ガス中1400℃で10時間保持した後の重量増加を図3.4に示す。大気中と燃焼ガス中とでは重量変化に殆ど差が見られなかった。また大気中と燃焼ガス中で試験した試料の断面観察を行ったところ、酸化層の厚さは重量増加量と良い一致を示した。大気中での酸化増量値と助剤元素の関係を図3.5に示す。この場合も強度と同様に助剤のイオン半径と酸化増量値に相関性が認められ、イオン半径が大きいほど酸化増量値が多くなっている。耐食性が優れるのは、2成分系ではSc-Y, Sc-Dy, Sc-Ho, Sc-Er, Sc-Yb, 3成分系ではSc-Y-YbとSc-Er-Ybである。

大気中酸化後の試料の内、重量増加の多い Sc_2O_3 - Pr_2O_3 添加試料と、重量増加の少ない Sc_2O_3 - Yb_2O_3 添加試料について、試料断面の助剤元素の分布状態を調査した結果、 Sc_2O_3 - Pr_2O_3 添加試料において酸化層へ助剤成分であるPrとScの移動、偏析が顕著に認められた。そして、酸化表面のX線回折ではPrあるいはPrとScのシリケートと推定される回折ピークが認められた。他方、重量増加の少ない Sc_2O_3 - Yb_2O_3 添加試料では、Ybの偏析などの挙動は観察されなかった。このように酸化増量が多い試料では助剤元素が内部から酸化層へ移動するという現象は第2章の2.5.3で述べた結果と一致する。

以上のことから、高温強度および耐食性の点で有望なのはScとイオン半径が小さい助剤との組み合わせであり、2成分系ではSc-Y, Sc-Dy, Sc-Ho, Sc-Er, Sc-Ybの5組成、3成分系ではSc-Y-YbとSc-Er-Ybであることがわかった。

3.3.3.3 高温特性と助剤のイオン半径との相関性に関する考察

これまでの結果から、高温強度と耐食性は助剤のイオン半径に相関性があり、それらは粒界の性質に起因すると考えられた。すなわち、高温での Sc_2O_3 -希土類酸化物-SiO₂などから成る粒界相の性質が希土類酸化物の種類によって異なり、その結果として高温強度や耐酸化性に差異が生じたものと推察された。粒界部分における助剤元素の分布をEDSで調査した結果、助剤を2種類または3種類添加したいずれの試料においても助剤元素が別々に偏析することなく、観察したすべ

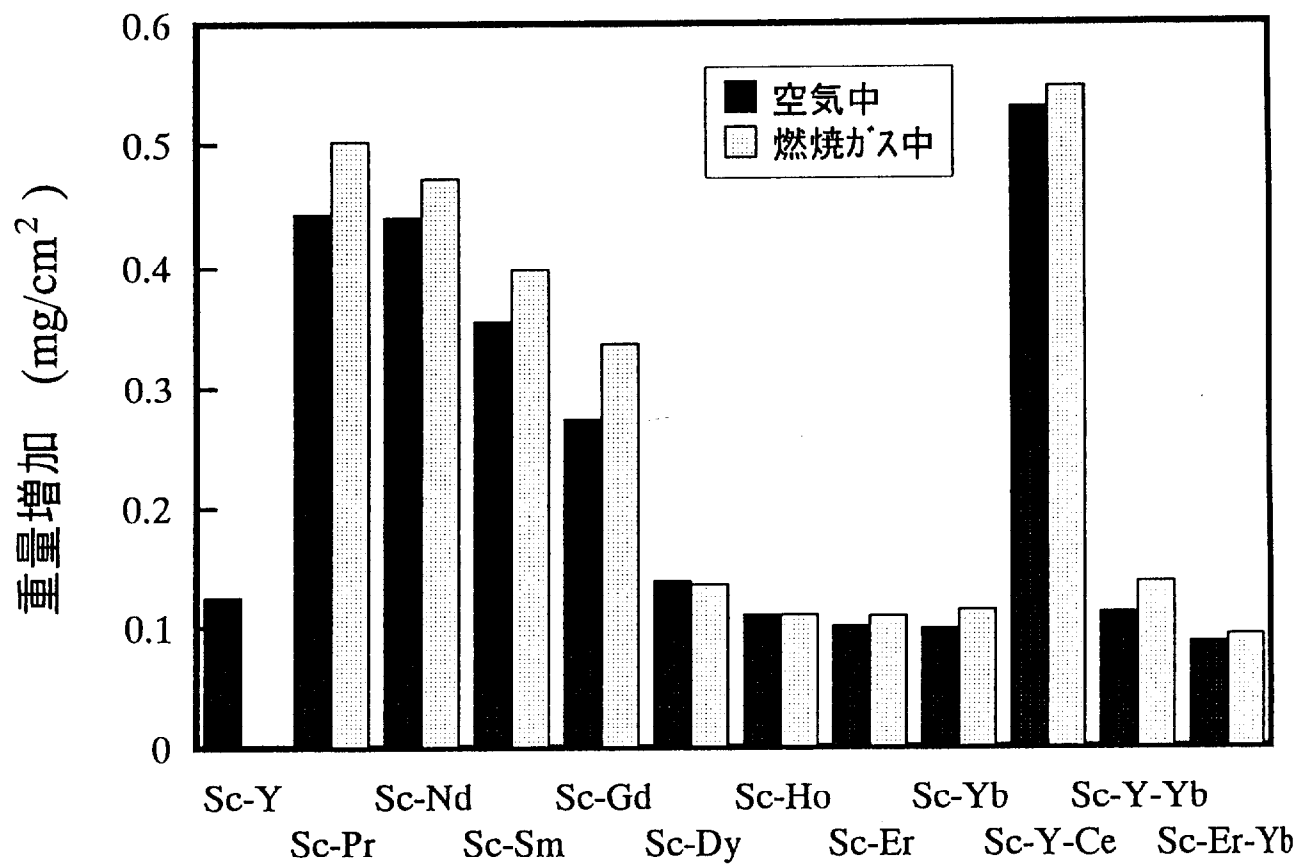


図 3. 4 大気および燃焼ガス中で1400℃, 10時間保持後の酸化増量値

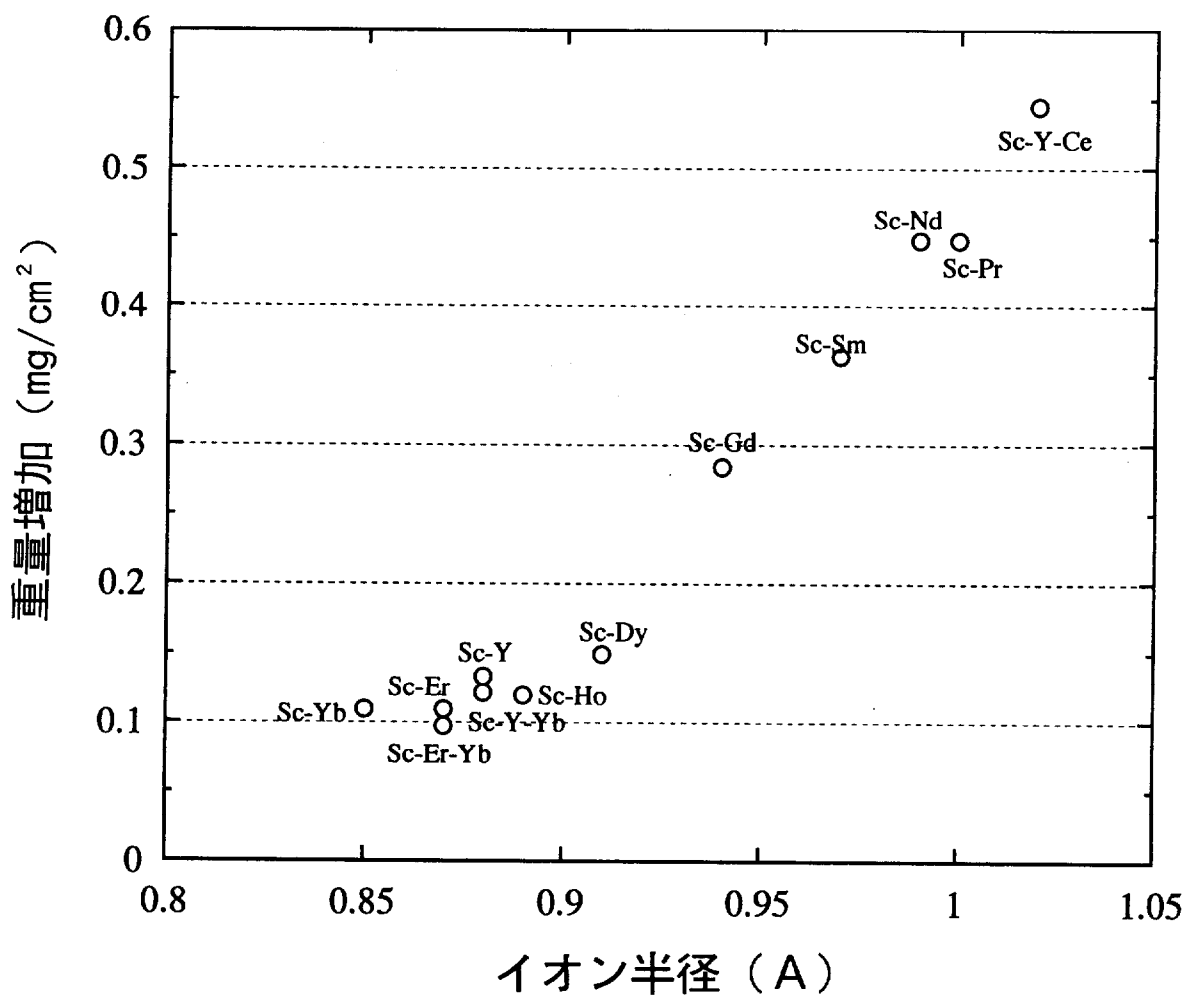


図 3. 5 Sc以外の希土類元素のイオン半径と酸化増量値

ての粒界3重点において、ほぼ均一な組成で存在していた。このことから、 Sc_2O_3 と他の希土類酸化物は共融物を生成し、液相生成温度の低下をもたらしたものと推測された。

融点や液相生成温度とイオン半径に関して以下の考察を行った。化合物の融点はその化合物の格子エネルギーと関連しており、この格子エネルギーは(2)式に示すようにイオン半径（カチオンーアニオン間距離）と関係付けられる¹⁾。

$$U_L = -AZ_iZ_j e^2 a^{-1} \cdot N_A (1-\rho/a) \quad (2)$$

ただし、 U_L は格子エネルギー、 A はマーデリング定数、 Z_i 、 Z_j はカチオンおよびアニオンの価数、 e は電荷、 a はカチオンーアニオン間距離、 N_A はアボガドロ数、 ρ はイオンの反発係数である。(2)式に示されるように、構成イオンのイオン半径が小さいほど格子エネルギーは大きくなることになり、高融点を持つことが予測される。実際、表3.5に示すようにイオン半径が小さいほど希土類酸化物の融点は高くなっている。また、酸化物と SiO_2 の共融点も同様にイオン半径が小さ

表3.5 希土類酸化物のイオン半径と融点等の関係

酸化物	イオン半径 (R^{3+} Å)	融点(°C)		複合酸化物融点*		酸化物- SiO_2 共融点(°C)	液相生成** 温度(°C)
				$R_2\text{SiO}_5$	$R_2\text{Si}_2\text{O}_7$		
Sc_2O_3	0.68	2430 ⁴⁾	2460 ⁵⁾	1950 ⁵⁾	1770 ⁵⁾	1660 ⁵⁾	
Yb_2O_3	0.85	2415 ²⁾	2400 ³⁾	1950 ⁸⁾	1850 ⁸⁾	1650 ⁸⁾	
Er_2O_3	0.87	2397 ²⁾	2390 ³⁾	1980 ⁸⁾	1800 ⁸⁾	1680 ⁸⁾	
Y_2O_3	0.88		2410 ³⁾	1980 ⁶⁾	1775 ⁶⁾	1660 ⁶⁾	1440 ¹⁰⁾
Ho_2O_3	0.89	2390 ²⁾	2370 ³⁾				
Dy_2O_3	0.91	2385 ²⁾	2360 ³⁾	1930 ⁸⁾	1720 ⁸⁾	1640 ⁸⁾	
Gd_2O_3	0.94	2390 ²⁾	2380 ³⁾	1880 ⁹⁾	1720 ⁹⁾	1650 ⁹⁾	
Sm_2O_3	0.97	2315 ²⁾	2340 ³⁾	1940 ⁸⁾	1775 ⁸⁾	1650 ⁸⁾	
Nd_2O_3	0.99	2310 ²⁾	2320 ³⁾	1980 ⁷⁾	1750 ⁷⁾	1600 ⁷⁾	
Pr_2O_3	1.00	2295 ²⁾	2260 ³⁾				
Ce_2O_3	1.02	2240 ²⁾				1560 ¹⁰⁾	1470 ¹⁰⁾

* : Rは希土類元素, ** : 窒素を含有する希土類酸化物と SiO_2 の液相生成温度

いほど高い傾向が見られる。しかし、窒素を含有する場合の酸化物と SiO_2 からなる液相の生成温度は、データは少ないが、イオン半径に影響されないという報告がある¹⁰⁾。これらの関係を図3.6に示す。そして、2種類の希土類酸化物と SiO_2 の液相生成温度は、その内の1種類の希土類酸化物と SiO_2 の液相生成温度とほとんど差がないという報告もある^{11, 12)}。

一方、サイアロンガラスではあるが、図3.7に示すようにイオン半径の小さいYを含むガラスの粘性は、イオン半径の大きいNdを含むガラスの粘性よりも高いという報告がある¹³⁾。

さらに、イオン半径の小さく 1400°C 強度劣化の少ない $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ 添加試料と、イオン半径の大きく 1400°C 強度劣化の大きい $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Pr}_2\text{O}_3$ 添加試料のX線回折パターンを比較検討した結果、 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Pr}_2\text{O}_3$ 添加試料は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 以外の回折ピークは見られないのに対し、 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ 添加試料では結晶質の第2相が観察された。このことから高温強度に及ぼす結晶化度の寄与が大きいことが確認された。

以上をまとめると、図3.8に示すように、希土類元素のイオン半径が異なると、希土類酸化物の融点、液相生成温度、ガラス相の粘性、結晶化度、結晶相の性質などが異なり、それらの複合効果により高温強度や耐食性に相違が生じたものと考えられた。

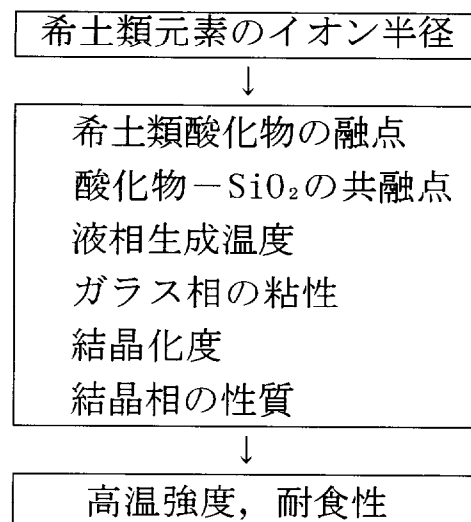


図3.8 高温特性と助剤のイオン半径との相関性

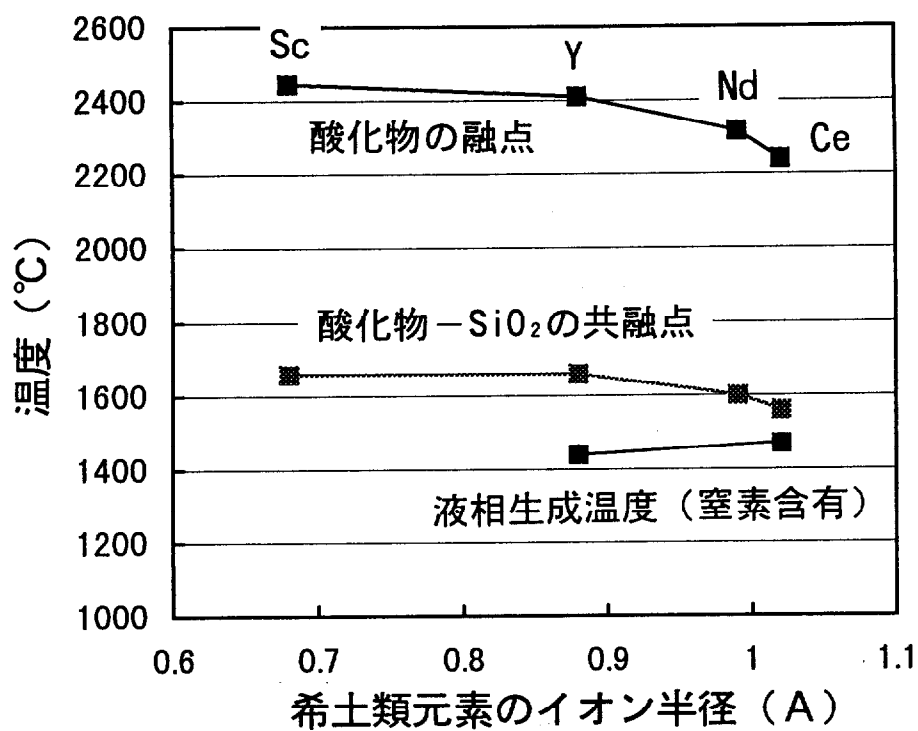


図 3. 6 イオン半径と酸化物の融点等との関係

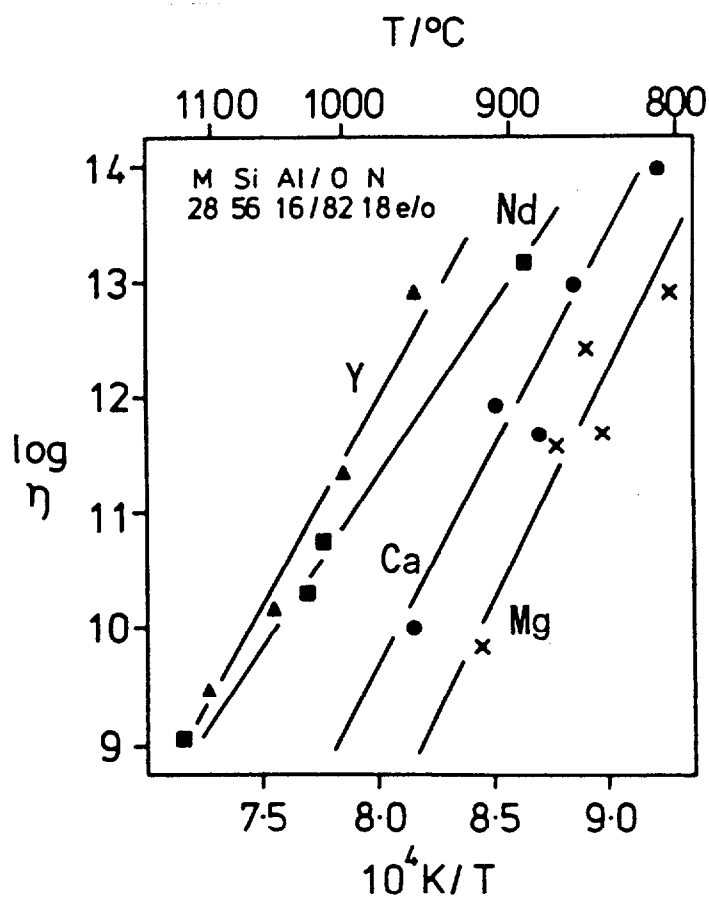


図 3. 7 サイアロンガラスの粘性¹³⁾

3. 4 HPを再焼結に用いた二段焼結法による焼結助剤の検討

3. 4. 1 はじめに

Si_3N_4 粉末を出発原料として検討した助剤 2 成分系の中から，1400℃強度が高く，耐食性も優れる 4 種類の組成を選択し，反応焼結体をHP焼結する二段焼結法を用いて焼結体を作製し，特性を評価した。

3. 4. 2 実験方法

有望な 5 組成のうち1400℃強度比が最も低かった $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ を除いた 4 種類の助剤をSi粉末に添加した。それらは $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ， $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ， $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ， $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ であり，添加量は各4wt%づつ，すなわち Si_3N_4 （反応焼結後）に対して各2.4wt%づつとなる。成形体を反応焼結後HP焼結した。HPは圧力20MPa，1800℃で2時間保持する条件で行った。得られた二段焼結体について4点曲げ強度（室温および1400℃：JIS R1601およびR1604），破壊靱性（SEPB法：JIS R1607），耐酸化性（乾燥空气中，1400℃，10時間保持）を評価し，高温特性と焼結体組成との相関について検討した。また比較のため Sc_2O_3 を単独で添加した試験も行った。添加量は Si_3N_4 （反応焼結後）に対して2.4，4.8，9.6，12wt%である。

3. 4. 3 結果と考察

（ Sc_2O_3 －希土類酸化物）を助剤として得られた二段焼結体の，室温及び1400℃4点曲げ強度，および破壊靱性値を図 3. 9 に示す。比較のため Sc_2O_3 を単独で，かつ添加量を変えて得られた二段焼結体の特性もあわせて示す。

室温強度は Sc_2O_3 単独よりも複合添加したほうが高く， Sc_2O_3 と Y_2O_3 ， Dy_2O_3 ， Er_2O_3 とを組み合わせた試料で800MPa以上の値が得られた。1400℃強度も複合添加の方が高い傾向があり，そのうち $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ の試料が最も高く640MPaであった。破壊靱性は複合添加の方が Sc_2O_3 単独よりも高く，これは複合添加試料で組織がより針状に発達しているためと考えられた。これらの試料を乾燥空气中1400

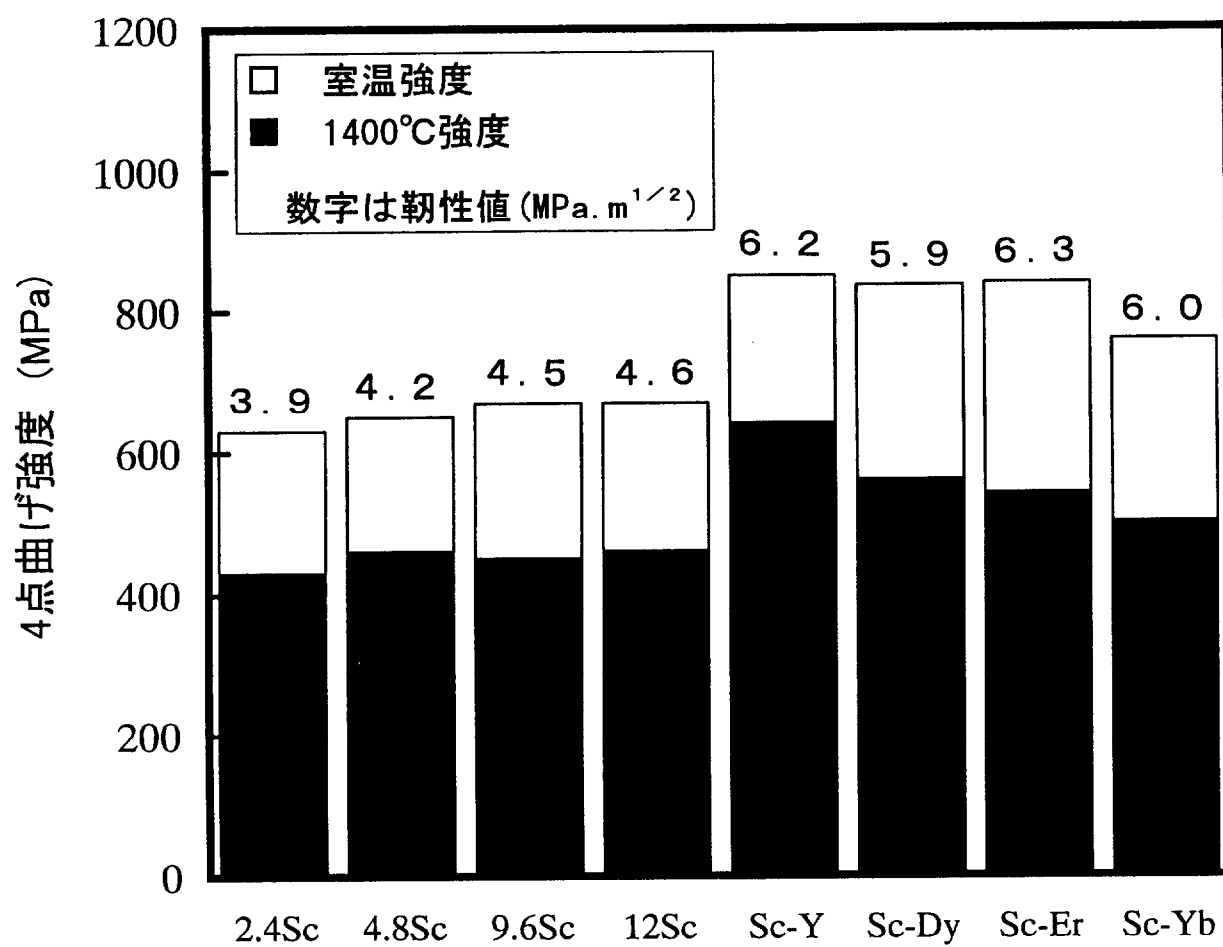


図 3. 9 HPを再焼結に用いた二段焼結体の室温および1400°C強度

℃, 10時間保持した後の酸化増量値は Sc_2O_3 単独では Sc_2O_3 2.4%で $0.034\text{mg}/\text{cm}^2$, Sc_2O_3 12%で $0.115\text{mg}/\text{cm}^2$ と添加量依存性が認められた。複合添加試料では $0.04\sim 0.06\text{mg}/\text{cm}^2$ となり Sc_2O_3 単独系と差がなかった。

このように助剤の種類を選択する必要があるが、助剤を複合添加することにより耐酸化性を劣化させずに、強度及び靱性を向上させる効果が認められた。

3. 5 HIPを再焼結に用いた二段焼結法による焼結助剤の検討

3. 5. 1 はじめに

1400℃用材料は静翼部材を対象としているため、再焼結にHP焼結を用いることはできない。そこで、複雑形状にも対応可能なHIP焼結を再焼結に用いる二段焼結法で焼結助剤の検討を行った。

3. 5. 2 実験方法

検討した組成は Sc_2O_3 を単独で12wt%添加した試料を除いて3. 4. 2と同一である。HIPは200MPaの N_2 中、1700℃および1850℃で2時間保持する条件で行った。

3. 5. 3 結果と考察

1850℃でHIPすることによりほぼ理論密度まで緻密化した。室温および1400℃での4点曲げ強度を図3. 10に示す。図3. 9と比較すると、 Sc_2O_3 —希土類の組成については、HP二段焼結体の方がHIP二段焼結体よりも室温および1400℃強度とも高くなっている。また、HIP二段焼結体の方が粒成長していたことから、HPの方が低温で緻密化するため粒成長せず、微細な組織となるため高強度になったものと考えられた。HIP二段焼結体において Sc_2O_3 — Y_2O_3 が最も1400℃強度が高かったため、 Sc_2O_3 と Y_2O_3 の最適添加量および最適焼成条件を検討した結果、表3. 6に示すようにHP二段焼結体と同等の強度が得られた。 Sc_2O_3 単独の場合については最適組成の検討と、HPおよびHIPの最適焼成条件を検討しても複合添加ほ

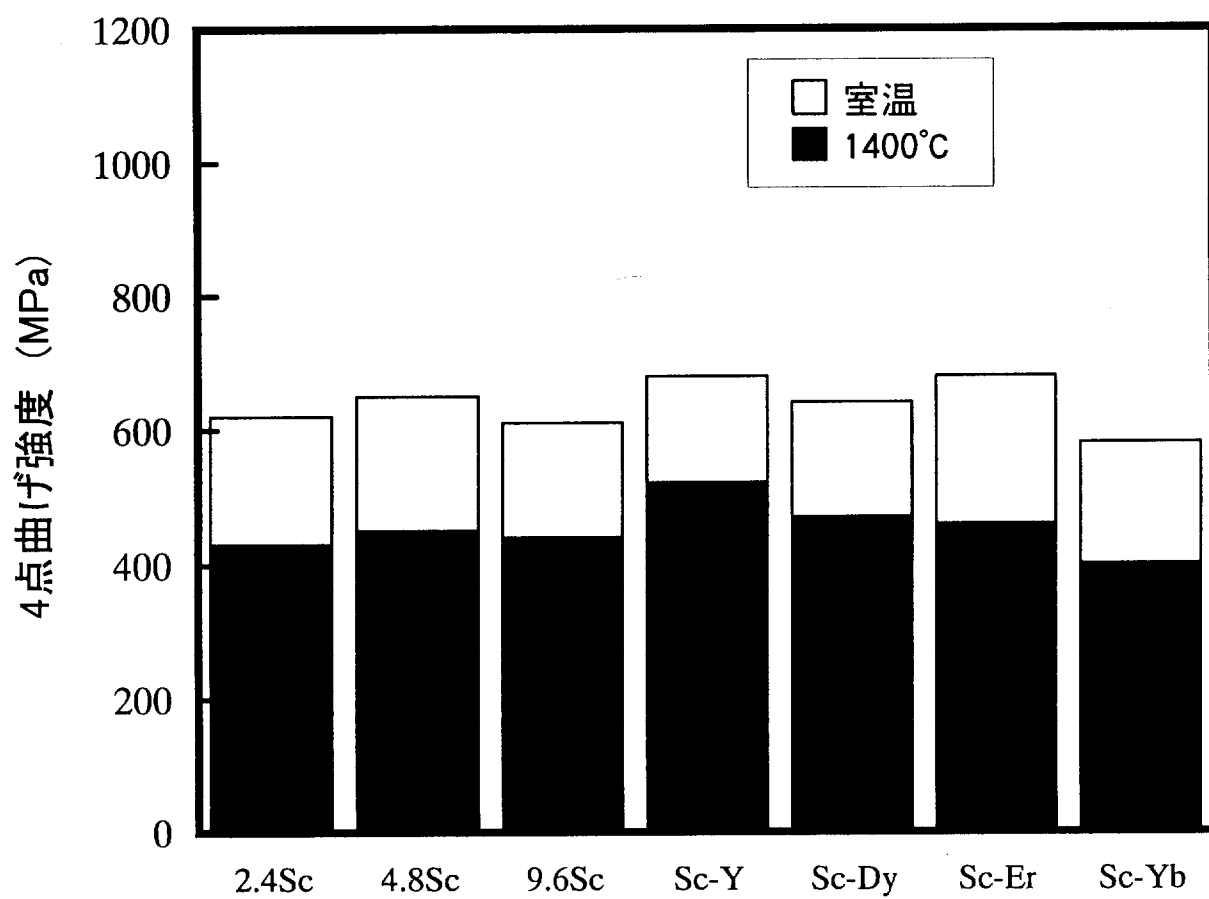


図 3. 1 0 HIPを再焼結に用いた二段焼結体の室温および1400℃強度

どは強度が向上しなかったが、表 3. 3 よりは1400℃強度が高くなった。

表 3. 6 最適添加量および最適焼成条件での強度

		室温強度 (MPa)	1400℃強度 (MPa)
HP二段焼結	Sc ₂ O ₃ 単独	670	460
	Sc ₂ O ₃ －Y ₂ O ₃	850	640
HIP二段焼結	Sc ₂ O ₃ 単独	650	450
	Sc ₂ O ₃ －Y ₂ O ₃	800	620

表 3. 6 の 4 点曲げ強度をワイブル係数20を用いて有効体積2. 1mm³の引張強度に換算し、20%棄却後の最低保証強度を目標値と比較すると、表 3. 7 に示すように、Sc₂O₃単独および、Sc₂O₃－Y₂O₃を添加したHPおよびHIP二段焼結体は目標値を満足し、特にSc₂O₃－Y₂O₃を添加した試料は目標値を大幅に上回った。

表 3. 7 1400℃用材料の目標と開発材料の特性 (単位：MPa)

		4 点曲げ1400℃ 平均強度	引張換算 平均値	20%棄却後の引張 最低保証強度
目標値				400以上
HP二段焼結	Sc ₂ O ₃ 単独	460	469	445
	Sc ₂ O ₃ －Y ₂ O ₃	640	653	619
HIP二段焼結	Sc ₂ O ₃ 単独	450	459	435
	Sc ₂ O ₃ －Y ₂ O ₃	620	633	600

3. 6 CGT用窒化ケイ素材料の開発

1400℃用材料の開発で得られた知見を基にCGT用材料の開発を行った。CGT用材

料には高温高強度，高耐熱性，高耐食性などが要求される。

焼結体の特性は第2章および第3章で述べたように焼結助剤の影響が大きく， Sc_2O_3 を使用すると高性能な焼結体を得られることがわかった。一方 Sc_2O_3 は非常に高価であり，粒度や純度，購入量，購入時期などにより大きく変動するが，おおよそ200万円/kg～1000万円/kgである。部材のコストを考慮すると Sc_2O_3 の使用は限定されるため，量産性を考慮して Sc_2O_3 無添加CGT材料の研究を行った。材料の開発思想は Sc_2O_3 を使用しないことの他に，イオン半径の小さな希土類酸化物を使用すること，助剤の複合添加を検討することである。

Si_3N_4 粉末を出発原料とし，上記開発思想に基づいた検討を行うことにより，ガス圧焼結材料であるEC-152と，HIP焼結材料であるST-1およびST-2を開発した。その特徴を表3.8に示す。表3.9には各種CGT材料の機械的特性を示す。ST-1はEC-152と同じサイアロン材料であるが，組織が微細なため室温から1300℃までの温度範囲でEC-152よりも高強度である。ST-2は高耐熱性の粒界相が得られる焼結助剤を用いているため1300℃以上でも強度劣化が少ない。これらの材料の温度と強度の関係を図3.11に示す。

表 3.8 CGT用窒化ケイ素材料の焼結法および特徴

材料名	焼結法	特徴
EC-152	ガス圧焼結	動翼などの動部品，静翼などの静止部品用。
ST-1	HIP	EC-152の強度を向上した材料で，主に遠心応力などの高応力がかかる動部品用。
ST-2	HIP	EC-152の耐食性および1300℃以上の高温強度を向上した材料で，主に静止部品用。

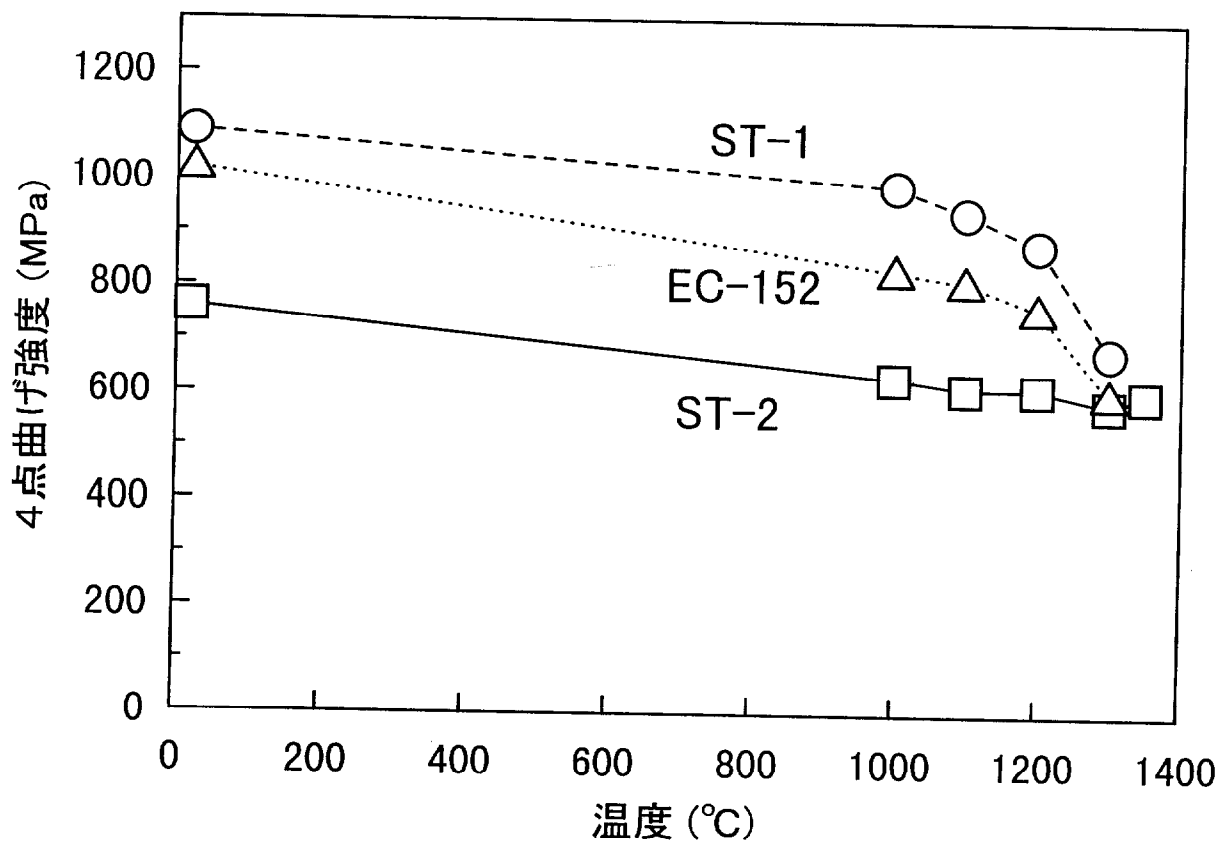


図 3. 1 1 CGT用窒化ケイ素材料の温度と強度の関係

表 3. 9 CGT用窒化ケイ素材の機械的特性

	単位	測定条件	EC-152	ST-1	ST-2
密度	g/cm ³	室温	3.26	3.37	3.42
4点曲げ強度* ¹	MPa	室温	1020	1090	760
		1000℃	830	990	630
		1100℃	810	940	610
		1200℃	760	880	610
		1300℃	600	680	580
破壊靱性* ²	MPam ^{1/2}	室温	6.0	5.6	5.0
ヤング率* ³	GPa	室温	318	317	320
ビッカース硬度* ⁴		室温	1500	1700	1450

* 1 : JIS R 1601, 1604 * 2 : JIS R 1607 (SEPB法)

* 3 : JIS R 1602 (超音波パルス法) * 4 : JIS R 1610

3. 6. 1 CGT用材料ST-1

ST-1 (HIP焼結) はEC-152 (ガス圧焼結) よりも焼結温度が低いため、微細な組織となり、その結果EC-152よりも高強度になっている。図 3. 1 2 にはEC-152とST-1の研磨面強度と焼成面強度を示す。試料はいずれも射出成形により成形した。EC-152は研磨面強度1020MPa、焼成面強度910MPaと約100MPaの差がある。これに対しST-1は研磨面強度1090MPa、焼成面強度1070MPaと強度の差が殆ど見られない。ガスタービン部品のような複雑形状部品では、例えば翼のように研磨できない箇所が存在するが、ST-1を適用すれば焼成面でも研磨面と同等な強度を有することから、信頼性の高い部品を製造することができる。窒化ケイ素は、焼結時にSi₃N₄あるいは助剤の揮発・分解や、焼結雰囲気との反応がおこるため表面と内部とでは組成、組織が異なり、強度などの特性も差が見られるのが通常であるが、このST-1はその点を改善した数少ない材料である。

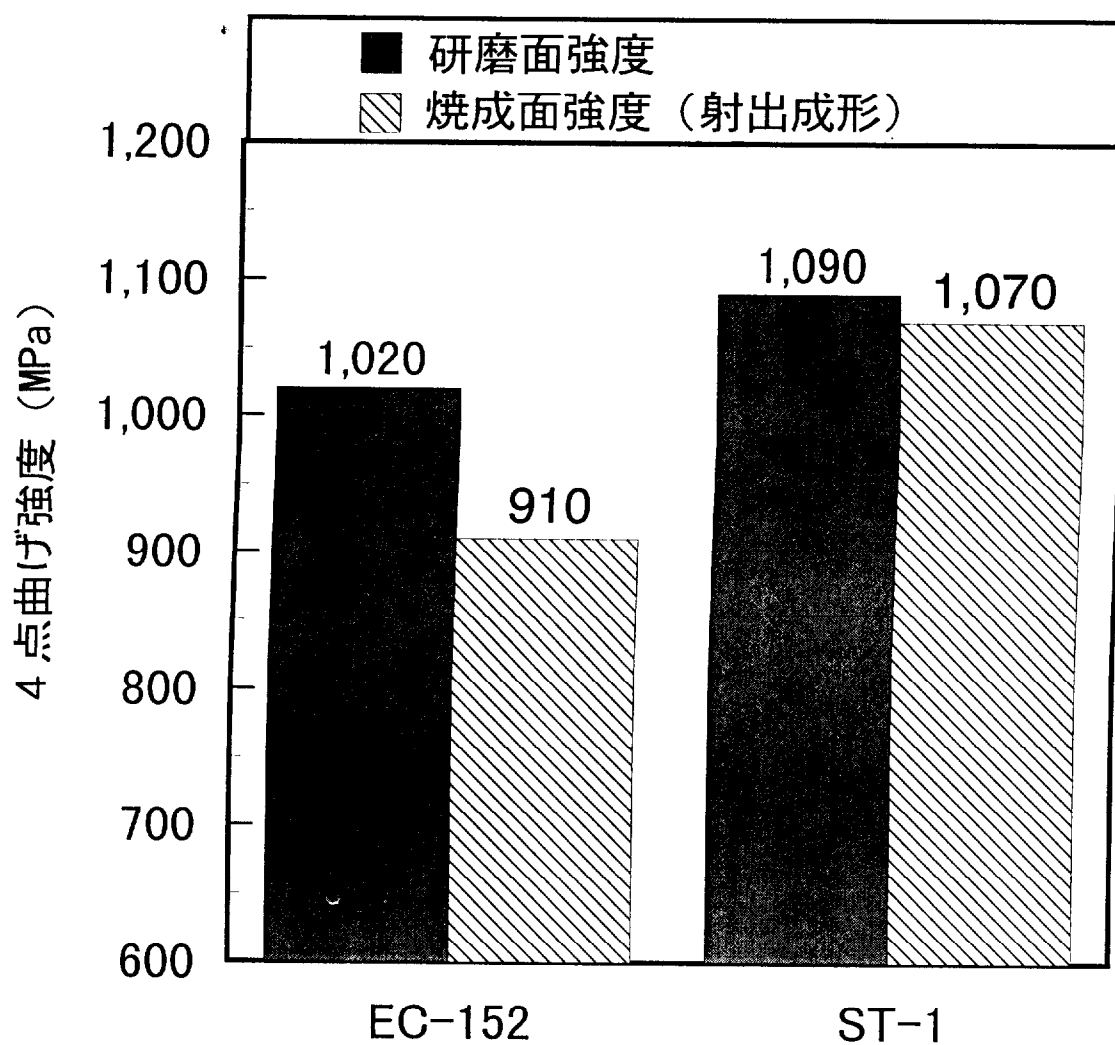


図 3. 1 2 EC-152とST-1の焼成面および研磨面の室温強度

3.6.2 CGT用材料ST-2

ST-2は高耐熱性の粒界相が得られる焼結助剤を使用し、HIPを用いて緻密化させる。EC-152はガラス相粒界の耐熱性が低いために1300℃以上では強度が急激に低下するが、ST-2は粒界の融点が高いため1300℃以上でも強度低下は少ない。1000時間の酸化試験後の重量増加を図3.13に示すが、ST-2はEC-152に比べ1/3以下の増量値であり、耐酸化性も優れていることが明らかとなった。ST-2はこのように耐熱性、耐食性に優れるが、低温での強度レベルが低いため、動翼などの動部品には適さず、比較的強度を要求されない静翼などの静止部品に適する材料である。

3.6.3 強度と靱性の関係

図3.14に室温での4点曲げ強度と、破壊靱性の関係を示す。高強度材料は1500MPa以上の強度を有し、高靱性材料は $9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の靱性値を有する。高温高強度・高耐食性材料であるCGT材料は強度が約800～1100MPa、靱性が $5\sim 6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の領域にある。図3.14において破壊靱性を高めた場合、約 $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ までは靱性向上とともに強度も向上するが、破壊靱性値をそれ以上高めようとするすると強度はかえって下がってしまうトレードオフの関係にあることがわかる。これは高靱性化のために通常 Si_3N_4 粒子を粒成長させるが、この粒成長により欠陥サイズも増加し低強度になるためである。

CGT材料としては耐FOD性を上げるためには破壊靱性値を向上させる必要があるが、前述したようにその場合には強度が下がってしまう。またCGT材料としては、室温強度と並んで高温での強度および耐食性も重要視される。以上の理由によりCGT材料の室温での強度・靱性はこのレベルにとどまっているが、今後更なる特性向上が必要である。また、部材の信頼性・耐久性向上のためには材料の信頼性・耐久性向上も一層重要となってきた。

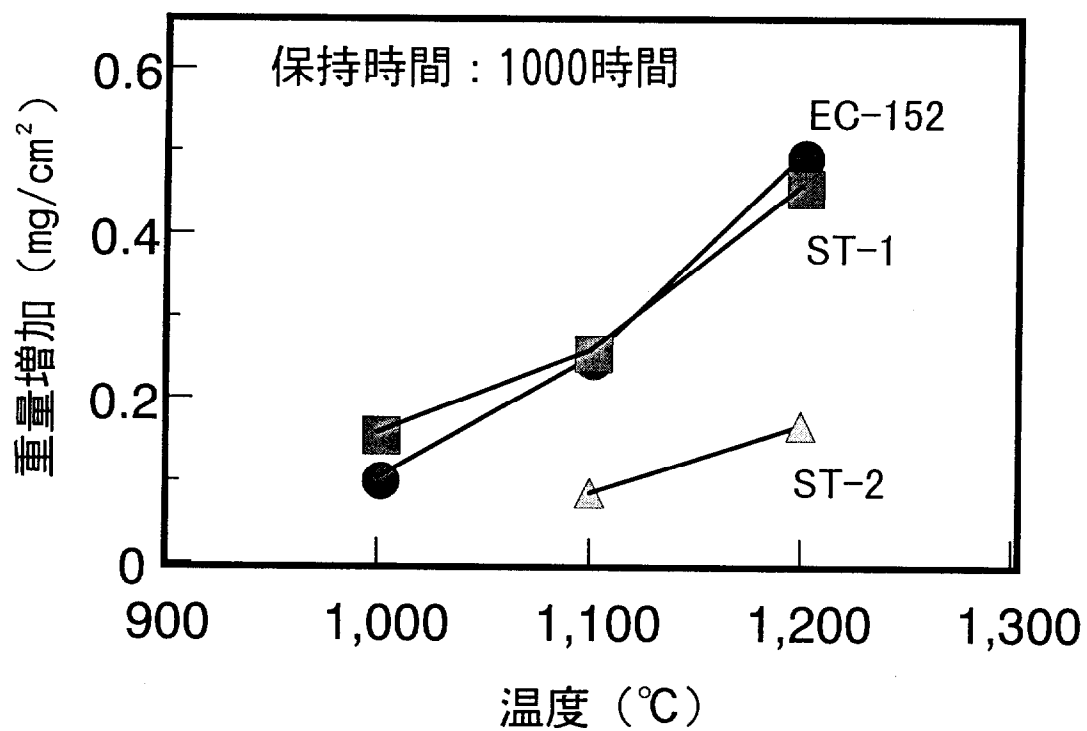


図 3. 1 3 CGT用窒化ケイ素材料の1000時間保持後の酸化増量値

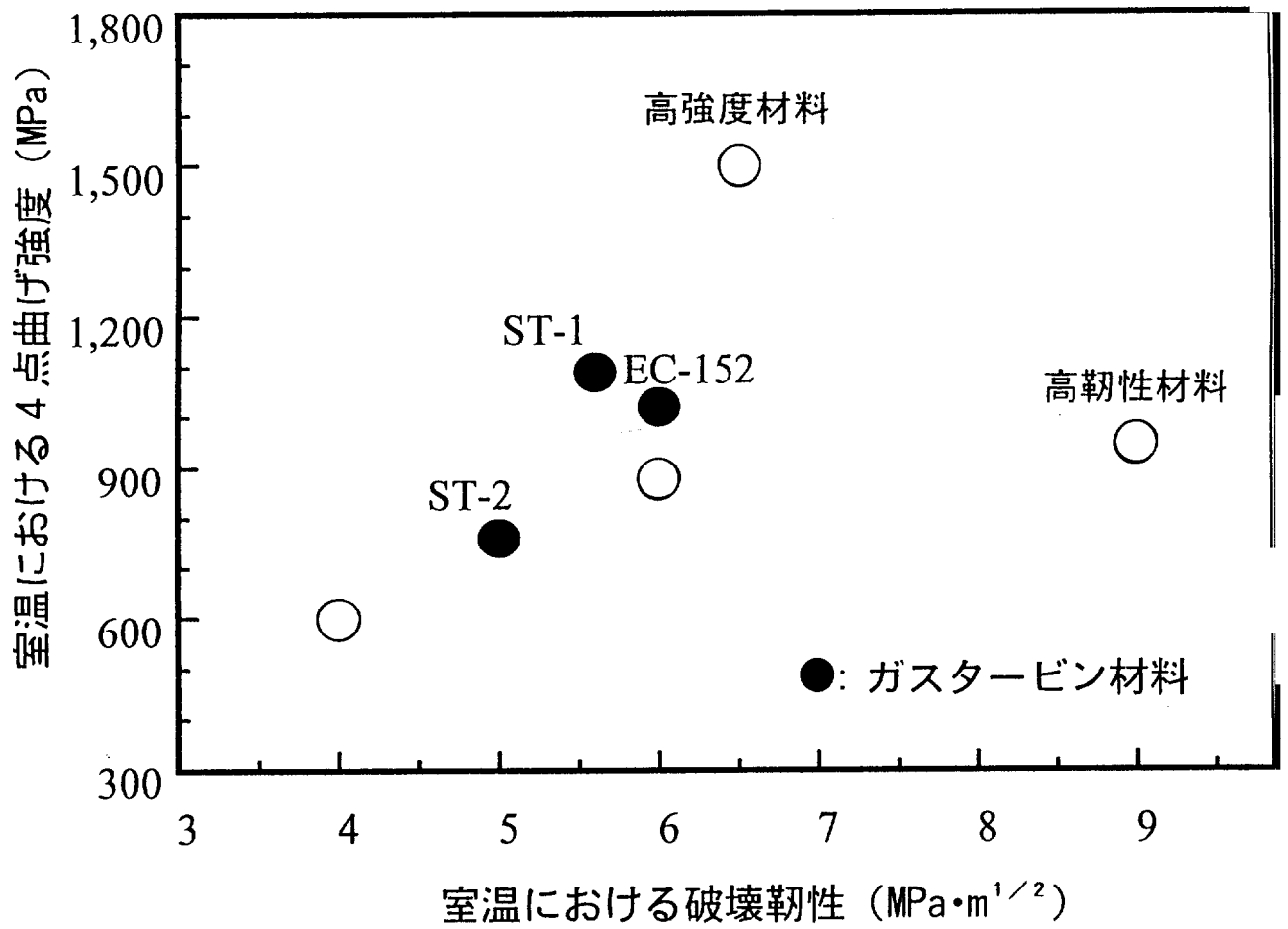


図3.14 各種窒化ケイ素材料の4点曲げ強度と破壊靱性の関係

3. 7 本章のまとめ

1400℃用窒化ケイ素材料およびCGT用窒化ケイ素材料の研究開発を行い以下の知見を得た。

- (1) 1400℃での強度劣化(室温強度に対する1400℃強度の比)は、焼結助剤である希土類元素のイオン半径と相関があった。すなわち、イオン半径が大きいほど1400℃での強度劣化が大きかった。
- (2) 耐食性も同様に相関があり、助剤のイオン半径が大きいほど酸化増量が多くなった。
- (3) この理由として希土類元素のイオン半径が異なると、希土類元素の融点、液相生成温度、ガラス相の粘性、結晶化度、結晶相の性質などが異なり、それらの複合効果により高温強度や耐食性に相違が生じたものと考えられたが明確な結論は得られなかった。
- (4) Si_3N_4 粉末を出発原料とし、 Sc_2O_3 と他の希土類酸化物を複合添加する場合、高温強度および耐食性の点で有望なのはイオン半径が小さい希土類酸化物との組み合わせであり、今回検討した組成の中では、2成分系ではSc-Y, Sc-Dy, Sc-Ho, Sc-Er, Sc-Yb, 3成分系ではSc-Y-YbとSc-Er-Ybであった。
- (5) 二段焼結法においても、 Sc_2O_3 と希土類酸化物を複合添加することにより、 Sc_2O_3 を単独添加した場合よりも室温および1400℃強度を向上させることができ、特に $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ を添加した反応焼結体をHPまたはHIPした二段焼結体では表3.10に示すように目標値を大幅に上回る特性が得られた。
- (6) 助剤の種類を選択する必要があるが、助剤を複合添加することにより耐酸化性を劣化させずに、強度および靱性を向上させる効果が認められた。
- (7) 以上の知見を基に、CGT用材料であるEC-152, ST-1, ST-2を開発した。これらの材料は高価な酸化スカンジウムを使用しないが、強度や耐酸化性などの高温特性が優れており、CGT部材への適用が可能と考えられた。

表 3. 1 0 1400℃用材料の目標と開発材料の特性

	目標値	HP二段焼結体 ($\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)	HIP二段焼結体 ($\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)
大気中，1400℃での即時破壊強度			
①最低保証強度(引張強度)：	400 MPa以上	619 MPa	600 MPa
②棄却率：	20 %以下	20 %	20 %
③ワイブル係数(参考値)：	20 以上	20	20

第3章の参考文献

- 1) 佐多敏之, 宗宮重行, 吉村昌弘, “熱的性質”, レア・アース, 加納剛, 柳田博明編, 技報堂出版(1980)pp. 78-87.
- 2) M. Foex et al, C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, **262**, 636(1966)
- 3) L. M. Lopato et al, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **10**, 1481(1974)
- 4) S. G. Tresvyatskii et al, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **2**, 269(1966)
- 5) N. A. Toropov et al, Zh. Neorgan. Khim., **7**, 1938(1962)
- 6) N. A. Toropov et al, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, **4**, 547(1961)
- 7) N. A. Toropov, Trans. 7th. Intern. Ceram. Congr., pp. 440(1960)
- 8) N. A. Toropov et al, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, **8**, 1368(1961)
- 9) N. A. Toropov et al, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, **4**, 541(1960)
- 10) S. Hampshire, K. H. Jack, “The Kinetics of Densification and Phase Transformation of Nitrogen Ceramics” ;pp. 37-49 in Special Ceramics 7(British Ceramic Proceedings No. 31), Edited by D. Taylor and P. Popper, 1981.
- 11) N. A. Toropov et al, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, **3**, 379(1962)
- 12) N. A. Toropov et al, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, **5**, 738(1962)
- 13) R. A. L. Drew, S. Hampshire, K. H. Jack, “Nitrogen Glasses” ;pp. 119-32 in Special Ceramics 7(British Ceramic Proceedings No. 31), Edited by D. Taylor and P. Popper, 1981.

第4章 高強度，高耐食性酸窒化ケイ素材料の開発

4. 1 緒言

酸窒化ケイ素 ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) は1967年に反応焼結によって作製¹⁾ されて以来，多くの研究がなされており^{2~13)}，また $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が有する優れた耐酸化性^{2~6)} と高温高強度特性^{5~8)} により，高温構造材料としての可能性が期待された。

Si_3N_4 がシリカ質の液相中に溶解し，そこから析出するプロセスで $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は生成する。液相焼結である Si_3N_4 の場合には，出発原料中の β - Si_3N_4 粒子は $\alpha \rightarrow \beta$ 転移を促進するための核としての働きをするが， Si_3N_4 と SiO_2 による $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の反応焼結においては，出発物質中に好都合な核形成サイトがないため， $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の核形成が律速段階となっている。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成の反応速度はこのように初期段階においては一般的に遅いため，この段階で原料粒子の再配列による緻密化が進むか，そうでなければ初期段階で棒状の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の急速な粒成長により緻密化が阻害される⁹⁾。この系においても多量の液相が生成する場合には緻密化が促進されるが，それでもシリカを多く含む液相が高粘度であるため $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ セラミックスを完全緻密化させることは難しい。

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ セラミックスにおいても，常圧焼結 (PLS)，ガス圧焼結 (GPS) およびHIP は複雑形状の部材を製造するのに適した焼結法であり，PLSとGPSについては Trigg⁴⁾，Lewis¹⁰⁾，三友¹¹⁾ らの報告があるが，助剤として Y_2O_3 - Al_2O_3 を添加しないと緻密化が困難であることが知られている。助剤によって生成する液相の割合は $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成が進行するにつれ減少するが，いくつかの液相は粒界の第2相として残留し^{5, 8)}，それが $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 焼結体の機械的特性および耐酸化性などの特性を制限させることになる。Larker¹²⁾ はガラスカプセルHIPにより緻密な $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 焼結体を製造し，いくつかの特性を報告している。本研究の目的は少量の助剤および焼結法としてGPSとHIPを用い，高温 (1300℃~1500℃) での耐酸化性および強度に優れる緻密な $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を製造することにある。さらに $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の緻密化および特性に及ぼす TiO_2 の効果もあわせて研究した。

4. 2 実験方法

出発原料の Si_3N_4 粉末（電気化学工業株式会社）の酸素量は1.4wt%で全金属不純物は880ppm，比表面積は $8\text{m}^2/\text{g}$ である。この粉末は90%が $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ で残り10%が $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ である。 SiO_2 原料粉末（北興化学工業株式会社）， CeO_2 原料粉末（信越化学工業株式会社）の純度は99.9%以上で比表面積はそれぞれ $177\text{m}^2/\text{g}$ および $151\text{m}^2/\text{g}$ である。 TiO_2 原料粉末（林純薬株式会社）は純度は99%以上で比表面積は $2.6\text{m}^2/\text{g}$ である。

等モルの $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 混合粉末を CeO_2 及び TiO_2 粉末と Si_3N_4 ボールミル中メタノールを用いて90時間混合した。出発原料組成は表4.1の通りである。乾燥及び篩通し後圧力400MPaの静水圧プレスで成形した。そして埋焼き粉末（試料粉末50vol%+BN粉末50vol%）に入れ，1MPaの N_2 ガス雰囲気中，1400～1700℃で6時間焼成した。焼結体はその後200MPaの N_2 中，1800℃で2時間HIP処理を行った。

表4.1 原料組成(mol%)

	Si_3N_4	SiO_2	CeO_2	TiO_2
0.5C	50	50	0.5	
1.0C	50	50	1.0	
2.0C	50	50	2.0	
0.5CT	50	50	0.5	13.5
1.0CT	50	50	1.0	13.5
2.0CT	50	50	2.0	13.5

強度は $3\times 4\times 40\text{mm}$ の試料を3点曲げにより1300～1500℃の温度で測定した。酸化試験は空气中1300～1500℃で100時間行った。結晶相の同定はX線回折(XRD)，微構造観察は走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。

4. 3 結果と考察

図4.1に助剤として CeO_2 のみを添加した試料を1MPaの N_2 中，1450～1650℃

で6時間焼結した後のかさ密度を示す。1500～1600℃の範囲で最も高密度になっている。1500℃以下では、表4.2に示すように $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成速度が遅いために等軸状の Si_3N_4 と SiO_2 粒子の再配列により密度は増加している。

表4.2 Si_3N_4 - SiO_2 - CeO_2 成形体の焼成後およびHIP後の結晶相

焼結温度(℃)		焼結後	HIP後
0.5C	1450	$\alpha\text{-SN} \gg \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
	1500	$\alpha\text{-SN} \gg \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
	1550	$\alpha\text{-SN} \gg \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
	1600	$\alpha\text{-SN} \gg \beta\text{-SN}, \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
	1650	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
1.0C	1450	$\alpha\text{-SN} \gg \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
	1500	$\alpha\text{-SN} \gg \beta\text{-SN}$	—————
	1550	$\alpha\text{-SN}, \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
	1600	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
	1650	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
2.0C	1450	$\alpha\text{-SN} \gg \beta\text{-SN} \gg \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
	1500	$\alpha\text{-SN} \gg \beta\text{-SN}, \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	—————
	1550	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
	1600	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$
	1650	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \gg \alpha\text{-SN}, \beta\text{-SN}$

CeO_2 を1および2mol%添加し1600℃で焼成した試料は、1500℃および1550℃で焼成した試料よりも緻密化しなかった。これは $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の反応速度が速く、緻密化が完了する前に棒状の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粒子のインターロック構造が形成されたためである。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粒子は一般的に液相からの成長により偽六方晶系(棒状)の形態を有している。1650℃で焼成すると密度はさらに低くなった。これは反応速度がより速くなるとともに図4.2に示すようにかなりの重量減少が起きるためである。この重量減少は表面での SiO_2 と $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の分解および SiO , N_2 の揮発、そして液相からのセリウム化合物の揮発と関係付けられた。

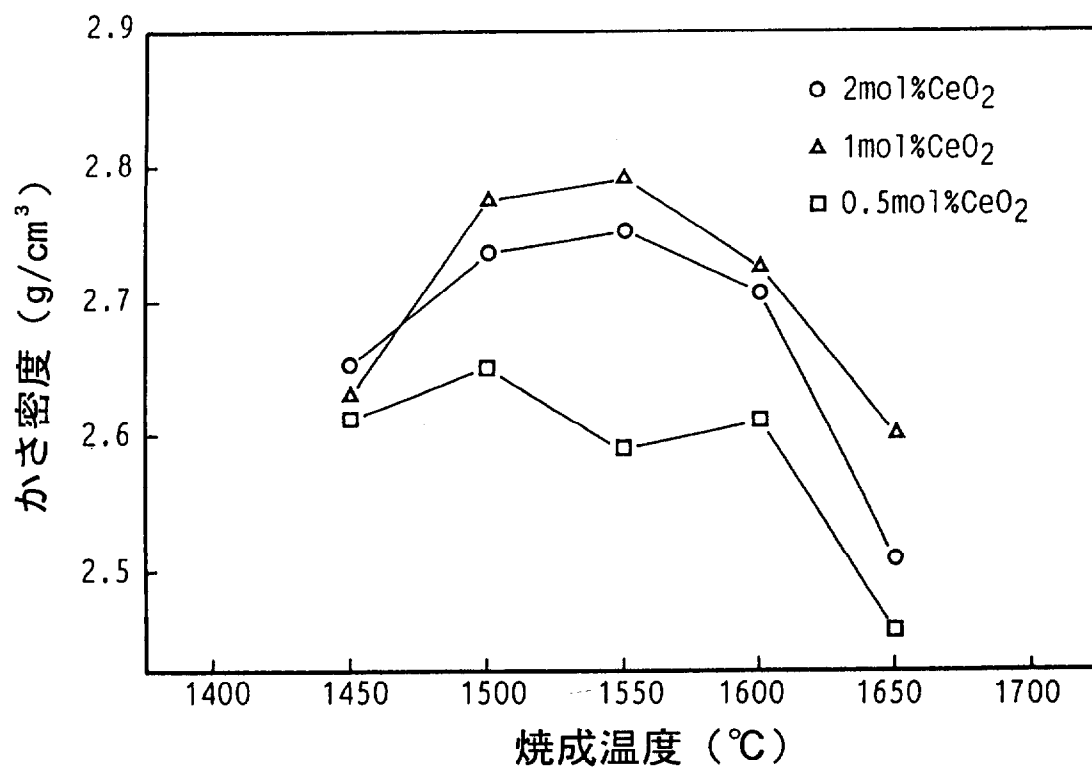


図 4. 1 CeO₂添加試料を 1 MPaのN₂中で 6 時間焼結後の密度

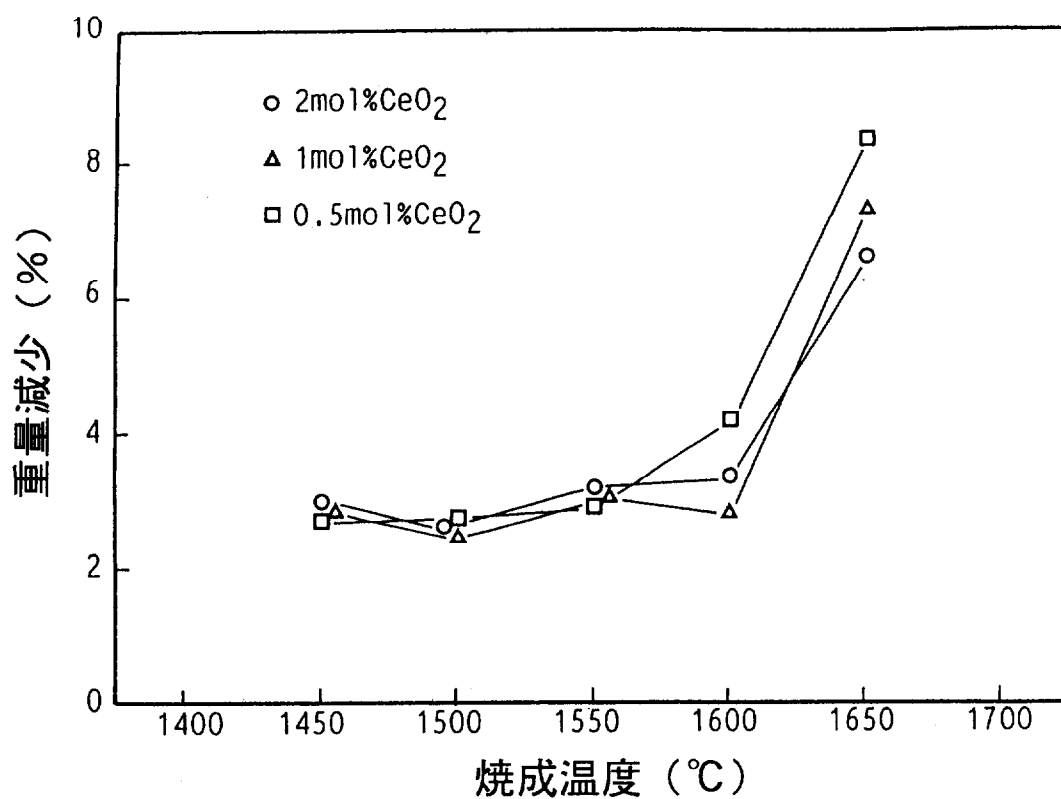
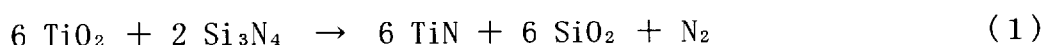


図 4. 2 CeO₂添加試料を 1 MPaのN₂中で 6 時間焼結後の重量減少

図4.3はCeO₂とTiO₂を添加した試料を1MPaのN₂中、1400～1700℃で焼結した後の密度を示す。TiO₂の存在により1400℃程度の低温では以下の反応が起こる。



TiO₂の大部分が(1)式によりSi₃N₄と反応し、TiNとSiO₂を生成し、TiNの一部が液相に溶解し共融点を下げると考えられる。TiO₂添加試料の密度はTiO₂を添加しない試料よりも高く、TiO₂を添加することにより試料中のポアが量およびサイズとも減少していた。棒状のSi₂N₂O粒子の生成は上述したように緻密化に強く影響するが、その生成速度は表4.2および表4.3に示すようにTiO₂添加に依存しない。その結果として、(1)式により生成されるSiO₂は液相の量を増加させ、一方Ti⁴⁺イオンの添加は粘度を低下させるので、緻密化が促進されと考えられる。TiO₂添加試料は焼結後にTiNが5 vol%含まれていた。

表4.3 Si₃N₄-SiO₂-CeO₂-TiO₂成形体の焼成後およびHIP後の結晶相

	焼結温度(℃)	焼結後	HIP後
0.5CT	1400	α-SN ≫ β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN
	1450	α-SN ≫ β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN
	1500	α-SN ≫ β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN
	1600	α-SN ≫ β-SN, Si ₂ N ₂ O	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN
	1700	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN
1.0CT	1400	α-SN ≫ β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN > β-SN
	1450	α-SN ≫ β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN > β-SN
	1500	α-SN ≫ β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN
	1600	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN
	1700	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN ≫ β-SN
2.0CT	1400	α-SN ≫ β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN
	1450	α-SN ≫ β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN
	1500	α-SN, β-SN ≫ Si ₂ N ₂ O	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN
	1600	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN
	1700	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN, β-SN	Si ₂ N ₂ O ≫ α-SN

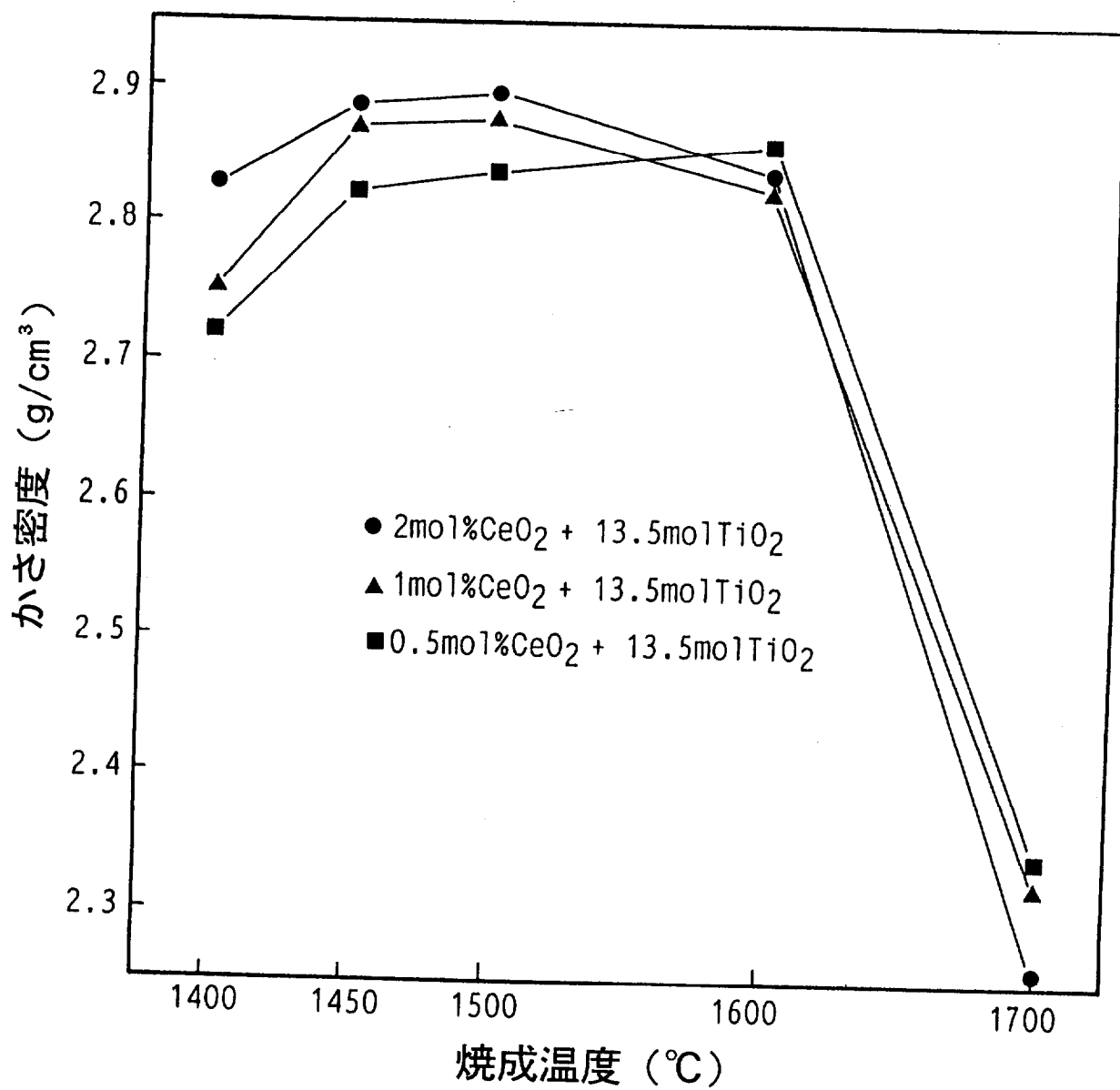


図4.3 CeO₂-TiO₂添加試料を1MPaのN₂中で6時間焼結後の密度

図 4. 4 (a-c) に CeO_2 のみを添加した試料のHIP前後の密度を示す。 CeO_2 を 0.5 mol% 添加し、 1650°C で 6 時間焼成した試料を除いて、全ての試料はHIP後にはほぼ完全に緻密化していた。緻密化しなかった試料は、液相からの揮発および $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と SiO_2 の分解のため内部に多くの開気孔を有していたためである。言い換えれば全ての成形体は、0.5mol% CeO_2 の試料でさえも、 1450°C 、6 時間の焼成により閉気孔の状態になる。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成は表 4. 2 に示すように 1800°C 、2 時間のHIP処理後にはほとんど完了していた。

CeO_2 と TiO_2 を添加した試料のHIP処理後の密度を図 4. 5 (a-c) に示す。 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成した試料はHIP後にはほぼ完全に緻密化し、これらの試料には内部の気孔はほとんど認められなかった。 TiO_2 添加試料では TiO_2 無添加試料に比べ、HIPによる密度の変化は少なく、いくつかの試料はHIP前にもかなり緻密化していた。 1500°C で焼成した試料をHIPの代わりに 1 MPa の N_2 中、 1600°C で再焼成したがHIP処理に比べ密度増加が少なかった。これは多分低い N_2 圧力では棒状の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粒子のインターロック構造が発達し、緻密化がHIPよりも劣るものと推測された。 1700°C で焼成した試料はHIP処理を行っても緻密化しなかった。これは 200MPa という高压の N_2 圧力かけられる前に閉気孔が発達しなかったためである。

以上のことから緻密な $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 焼結体を得るには、2 ステップ焼結、すなわち閉気孔をつくる段階である 1MPa の N_2 中での焼成と、その後の 200MPa の N_2 中でのHIP焼結が必要であることが分かる。

TiO_2 添加及び無添加のHIP試料の曲げ強度 (1300 、 1400 および 1500°C) を図 4. 6 (a-c) に示す。曲げ強度は第 1 段階での焼成温度に依存しなかったため、図 4. 6 の強度は種々の温度で一次焼成した試料の平均強度をプロットした。さらに図 4. 6 (a-c) でわかるように強度は温度依存性があるが、 CeO_2 添加量の影響はほとんど受けなかった。 TiO_2 無添加試料の平均強度は温度が高くなるにつれ徐々に減少した (1300°C で約 600MPa、 1400°C で約 500MPa、 1500°C で約 400MPa)。この強度はHIPした試料よりもやや低い値である^{7, 8)}。他方、 TiO_2 を添加した試料の強度は 1400°C まで変化せず、それより高温となると急速に低下した。

しかし両試料とも高温領域 ($1300\sim 1500^\circ\text{C}$) で高強度を維持していた。強度、特

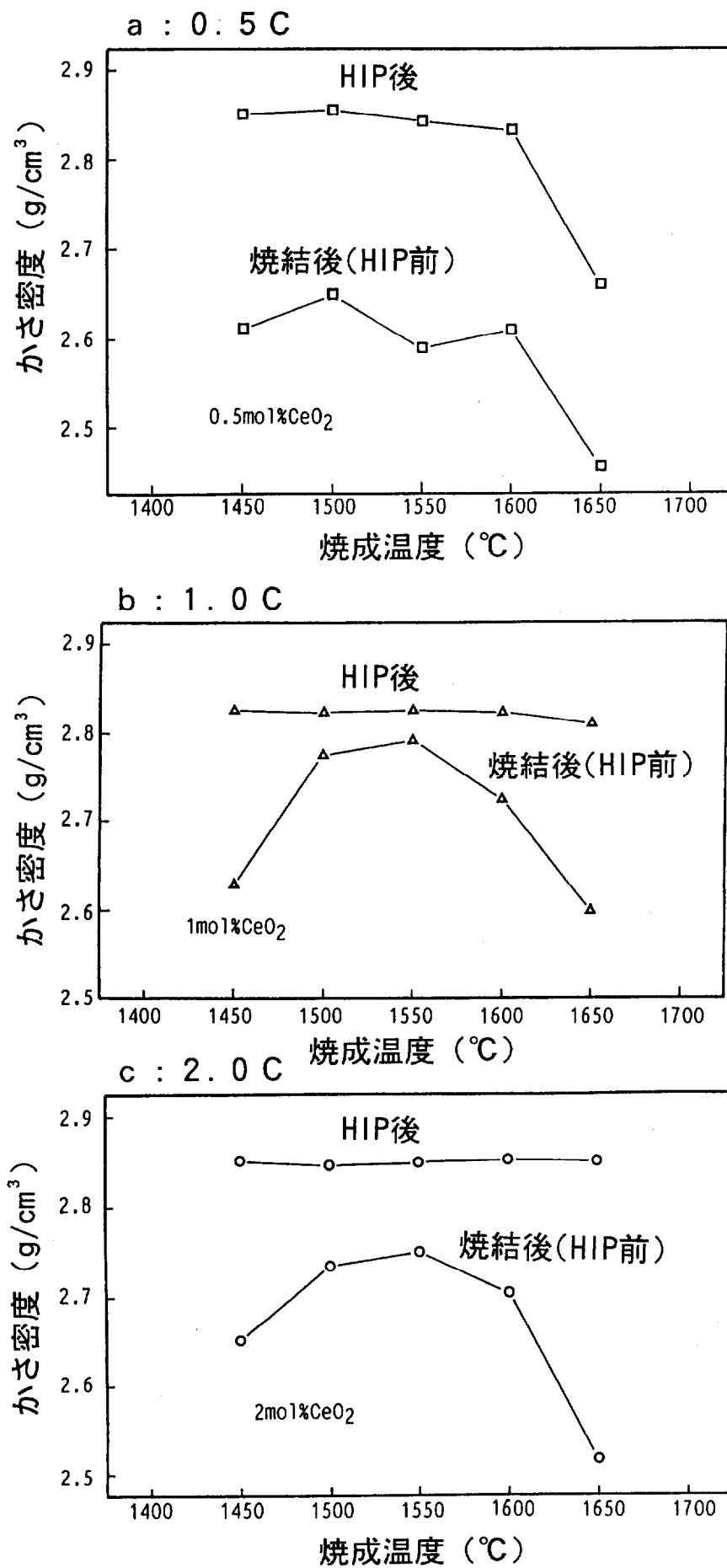


図4.4 (a-c) CeO₂添加Si₃N₄のHIP処理前後の密度

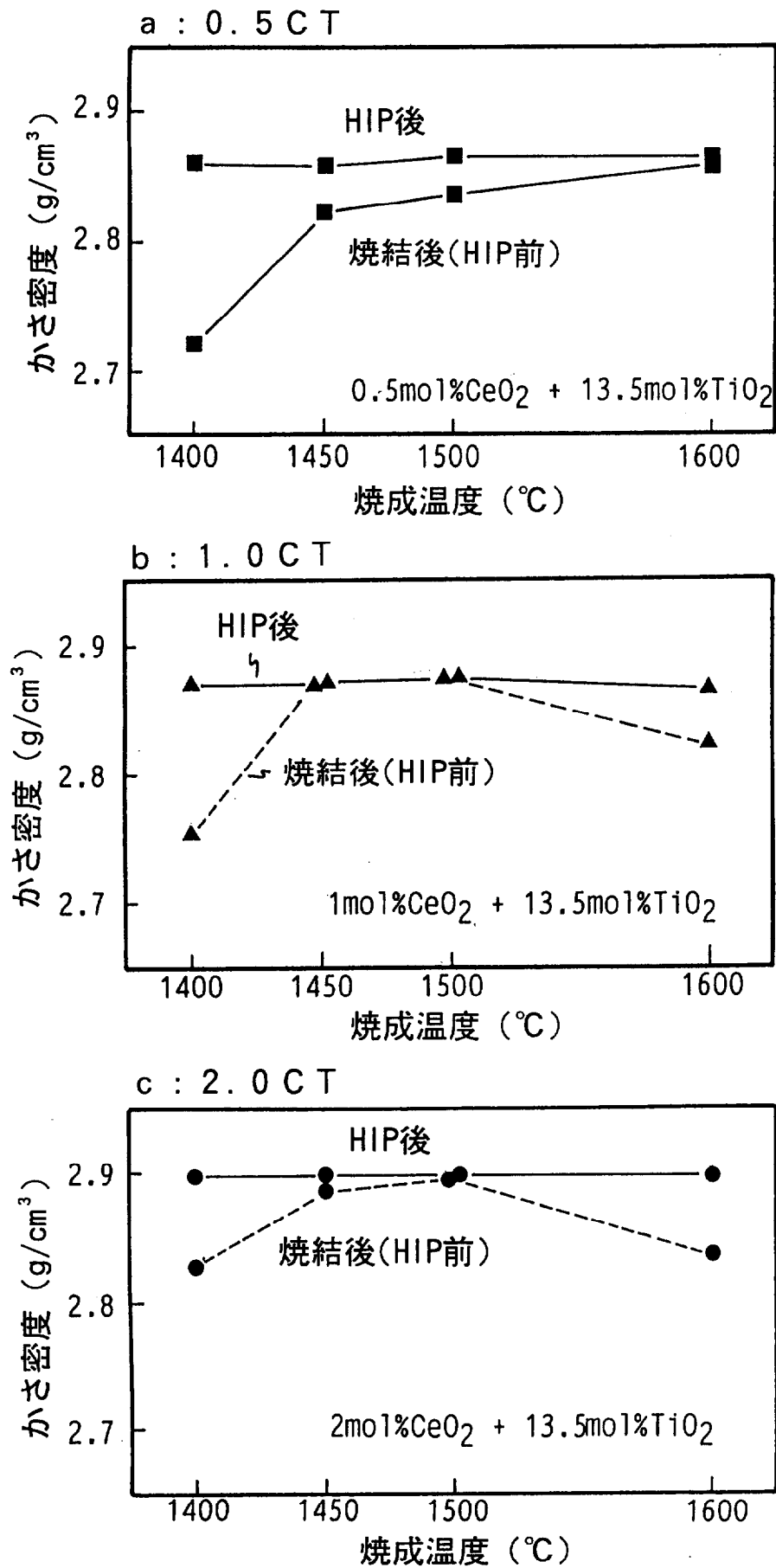


図 4.5 (a - c) CeO₂-TiO₂添加Si₃N₄OのHIP処理前後の密度

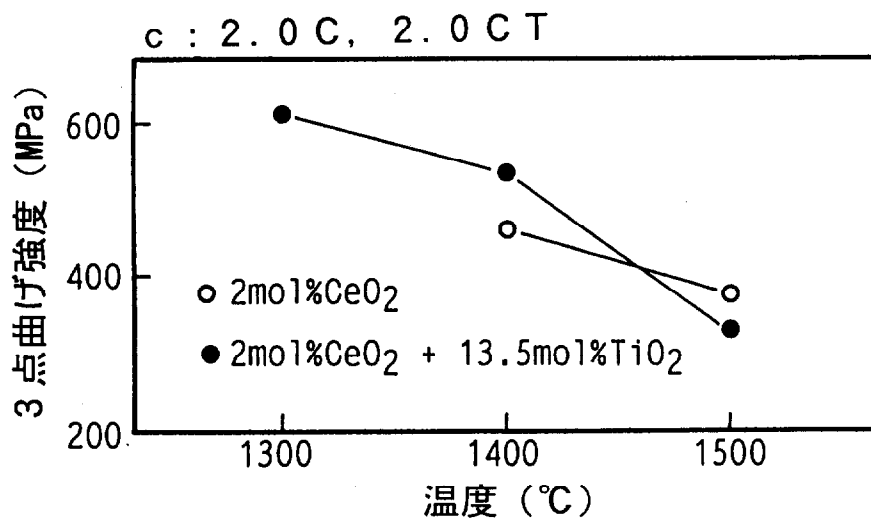
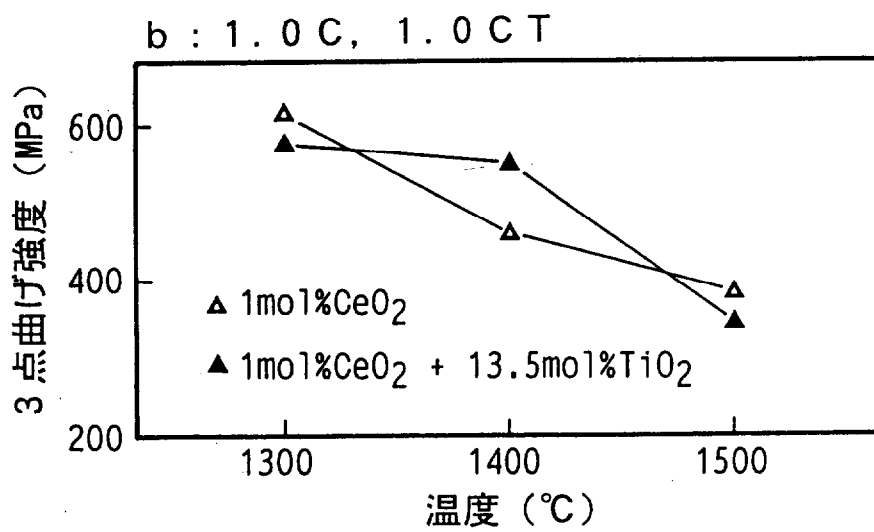
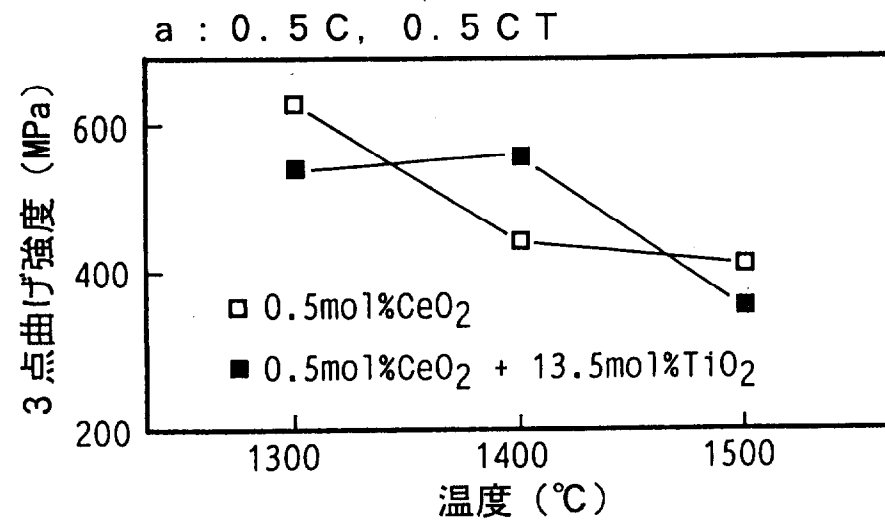


図 4. 6 (a - c) CeO₂添加およびCeO₂-TiO₂添加Si₂N₂OのHIP処理後の高温強度

に高温強度は粒界相に支配されることは Si_3N_4 でよく知られている¹⁴⁾。 CeO_2 添加の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の反応焼結の場合には粒界液相の $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比は $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成が進行するにつれ増加する。この結果、 $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の比がある値を越えたときには液相は冷却中に結晶化するが^{5, 8)}、本研究のように CeO_2 2mol%以下の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の粒界液相は、この比がある特定の値に達しないため^{7, 8)}、冷却してもガラス相として残留する。 TiO_2 添加および無添加試料の粒界相は両方ともガラス相である。しかし本研究の結果から粒界ガラス相の軟化温度はかなり高いことが示唆される。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ セラミックスはこのように耐熱性のある粒界ガラス相を有しており、その結果、1300～1500℃でも強度を維持している。 TiO_2 添加試料を N_2 1 MPa, 1600℃で再焼結した試料の強度はHIP処理試料よりも低かったが、それでも1300℃で約500MPaの強度を有していた。

酸化試験は空气中1300～1500℃, 100時間の条件で行った。図4.7 (a-c)は CeO_2 添加量を変えた試料の酸化増量値を示す。酸化増量値は第1段階での焼成温度に依存しなかったため、図4.7の増量値は種々の温度で焼成した試料の平均値をプロットした。強度に関して見られたように、耐酸化性も CeO_2 添加量の影響をほとんど受けなかった。 TiO_2 無添加試料の増量値は粒界ガラス相を有するHP- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の値⁵⁾よりも僅かに多かった(1300℃, 100時間で0.024mg/cm², 1400℃で0.033mg/cm², 1500℃で0.047mg/cm²)。けれども、市販の Si_3N_4 セラミックスに比べ酸化増量値は非常に低くなっている。

図4.8に、本試料の放物線酸化速度定数を他の材料、すなわち、MgO添加ホットプレス Si_3N_4 ¹⁵⁾、 β -サイアロン¹⁵⁾、CVD- Si_3N_4 ¹⁶⁾、B-C添加常圧焼結 SiC ¹⁷⁾、および Si_3N_4 粉末^{18, 19)}と比較して示す。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の速度定数は酸化が放物線則に従うとして仮定して計算してあるが、以前の CeO_2 添加HP- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は放物線則に従うことが確認されている。 TiO_2 無添加 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の酸化速度は純粋な Si_3N_4 に匹敵し、その活性化エネルギーは150kJ/molと計算される。この値は熔融シリカ中の酸素の活性化エネルギー121kJ/mol²⁰⁾に近く、これは酸化中に試料表面に形成される β -クリストバライト層中の酸素の拡散であることおよびこれが律速段階であることを示唆している。

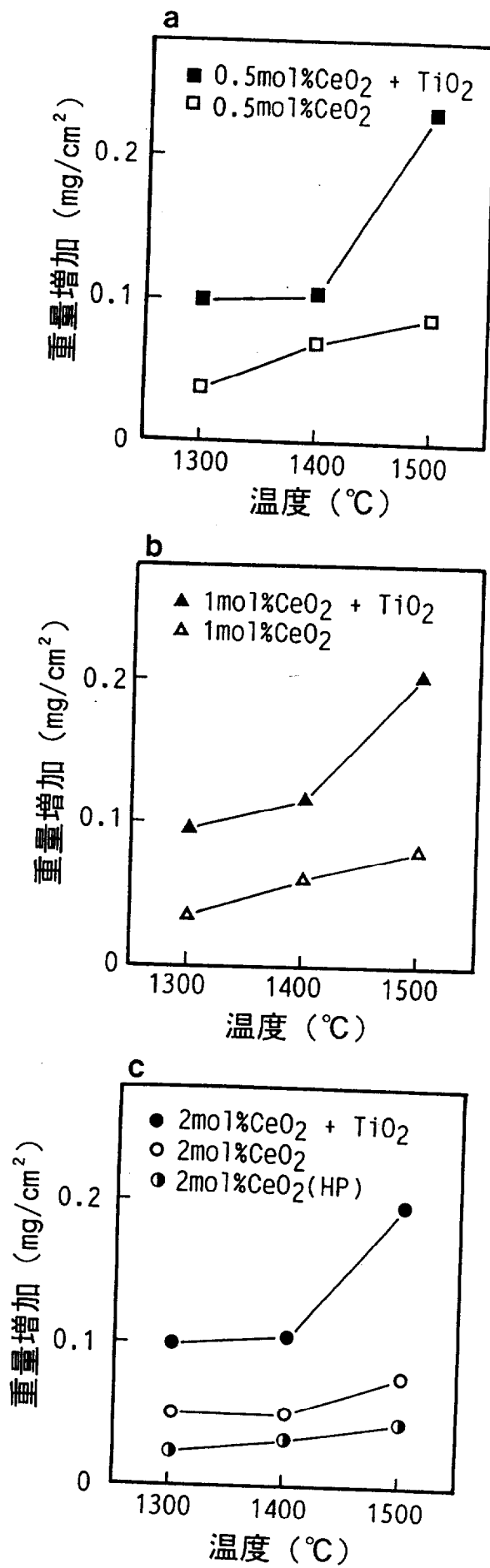


図 4. 7 (a - c) CeO₂添加およびCeO₂-TiO₂添加Si₃N₄OのHIP処理後の酸化増量

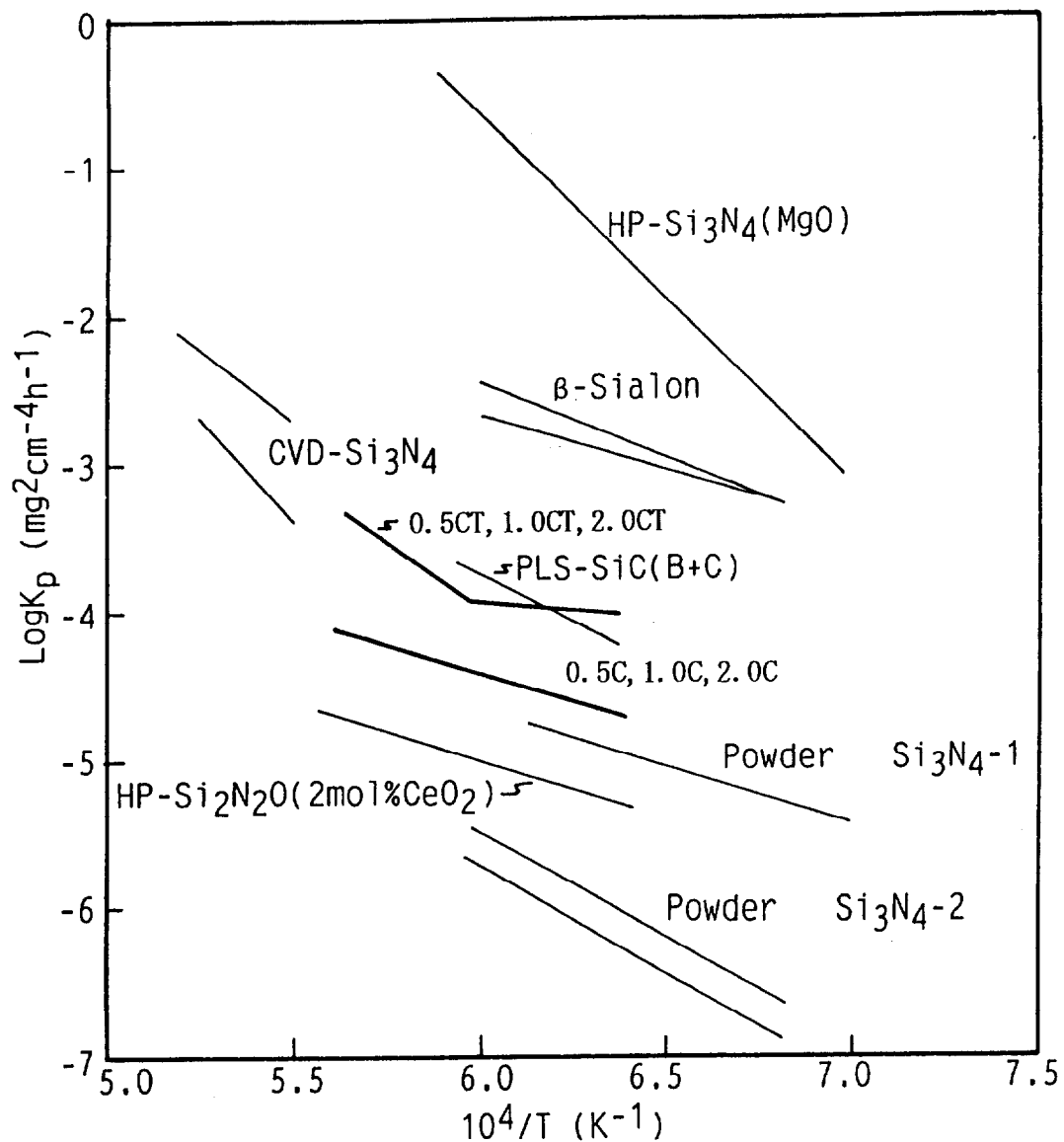


図4.8 種々のSi₃N₄, SiCとSi₂N₂Oセラミックスの酸化速度定数の比較
 HP-Si₃N₄, β-Sialon : 文献15, CVD-Si₃N₄ : 文献16,
 PLS-SiC : 文献17, HP-Si₂N₂O : 文献5,
 Powdered Si₃N₄-1 : 文献18, Powdered Si₃N₄-2 : 文献19

TiO₂添加試料(焼結後にTiN 5vol%となる)の酸化増量は、TiNを含まない試料に比べて多く、これはTiNの酸化が同時に起こるためである。しかしこの材料の耐酸化性はBとCを添加したSiCに匹敵していた。

4. 4 本章のまとめ

等モルのSi₃N₄/SiO₂粉末に少量のCeO₂を添加し、2ステップ焼結(閉気孔をつくる段階である1 MPaのN₂中での焼成と、その後の200MPaのN₂でのHIP焼結)により緻密なSi₂N₂O焼結体が得られた。この焼結体は1300~1500℃において純粋なSi₃N₄粉末に匹敵する優れた耐酸化性と高温強度(1300℃で約600MPa, 1400℃で約500MPa, 1500℃で約400MPa)を示した。TiO₂を添加すると焼結性が向上した。これはTiO₂とSi₃N₄の反応によりSiO₂が生成し液相量が増えたためと、Ti⁴⁺の存在により液相の粘度が下がる効果が考えられた。TiO₂添加試料は1 MPa中での焼結のみでも顕著な緻密化が認められた。TiO₂添加試料はHIP後にはTiNを5 vol%含むが、B, C添加のSiCに匹敵する耐酸化性およびTiO₂を添加しないSi₂N₂Oと同等の高温強度を示した。

第4章の参考文献

- 1) M. E. Washburn, "Silicon Oxynitride Refractories," Am. Ceram. Soc. Bull., **46** [7] 667-71 (1967).
- 2) M. Billy, P. Boch, C. Dumazeau, J. C. Glandus, P. Goursat, Ceramics Int., **7**, 13-18 (1981).
- 3) Z. K. Haug, P. Greil, G. Petzow, "Formation of Silicon Oxynitride from Si_3N_4 and SiO_2 in the Presence of Al_2O_3 ," Ceramics Int., **10** [1] 14-17 (1984).
- 4) M. B. Trigg, K. H. Jack, "The Fabrication of O'-Sialon Ceramics by Pressureless Sintering," J. Mater. Sci., **23** [2] 481-7 (1988).
- 5) M. Ohashi, S. Kanzaki, H. Tabata, "Processing, Mechanical Properties, and Oxidation Behavior of Silicon Oxynitride Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., **74** [1] 109-14 (1991).
- 6) M. Ohashi, S. Kanzaki, H. Tabata, "Effect of Additives on Some Properties of Silicon Oxynitride Ceramics," J. Mater. Sci., **26** [10] 2608-14 (1991).
- 7) M. Ohashi, H. Tabata, S. Kanzaki, "High-Temperature Flexural Strength of Hot-Pressed Silicon Oxynitride Ceramics," J. Mater. Sci. Letters, **7** [4] 339-40 (1988).
- 8) M. Ohashi, S. Kanzaki, H. Tabata, "酸窒化ケイ素の反応焼結過程と機械的性質," J. Ceram. Soc. Japan, **96** [11] 1073-80 (1988).
- 9) M. Ohashi, S. Kanzaki, H. Tabata, "酸窒化ケイ素の反応焼結に及ぼす種子結晶添加の影響," J. Ceram. Soc. Japan, **97** [5] 559-65 (1989).
- 10) M. H. Lewis, C. J. Reed, N. D. Butler, "Pressureless-Sintered Ceramics Based on the Compound $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$," Mater. Sci. Eng., **71**, 87-94 (1985).
- 11) M. Mitomo, S. Ono, T. Asami, S. L. Kang, "Effect of Atmosphere on the Reaction Sintering of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$," Ceramics Int., **15** [6] 345-50 (1989).
- 12) R. Larker, "Reaction Sintering and Properties of Silicon Oxynitride Densified by Hot Isostatic Pressing," J. Am. Ceram. Soc., **75** [1] 62-6 (1992).
- 13) F. F. Lange, "Fabrication and Properties of Dense Polyphase Silicon Nitride," Am. Ceram. Soc. Bull., **62** [12] 1369-74 (1983).
- 14) G. E. Gazza, "Hot-Pressed Si_3N_4 ," J. Am. Ceram. Soc. Discussions and Notes, **56** [12] 662 (1973).

- 15) J. Schlichting, L. J. Gauckler, "Oxidation of Some β - Si_3N_4 Materials," Powder Metal. Int, **9** [1] 36-9(1977)
- 16) T. Hirai, K. Niihara, T. Goto, "Oxidation of CVD Si_3N_4 at 1550 to 1650°C," J. Am. Ceram. Soc., **63** [7-8] 419-24(1980).
- 17) J. A. Costello, R. E. Tressler, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α -SiC," J. Am. Ceram. Soc., **64** [6] 327-31(1981).
- 18) P. Goursat, P. Lortholary, D. Tetard, M. Billy, Proc. 7th Int. Symp., ; pp. 315-26 in Reactivity of Solids, 1972.
- 19) M. Mitomo, J. H. Sharp, "Oxidation of α - and β -Silicon Nitride", 窯業協会誌, **84** [1] 33-6(1976).
- 20) E. L. Williams, "Diffusion of Oxygen in Fused Silica," J. Am. Ceram. Soc., **48** [4] 190-4(1965).

第5章 耐食性の評価

5. 1 緒言

構造用セラミックスのガスタービン部品への適用を考えた場合、強度などとともに耐食性は重要な問題である。ガスタービンの使用環境下においてセラミック部材は高温高速の燃焼ガスに晒され、その雰囲気中には燃料である石油、石炭ガスに含まれる不純物や、空気中に浮遊する金属化合物微粒子に由来する金属溶解塩が微量存在する。ガスタービン部材として使用される窒化ケイ素あるいは炭化ケイ素の酸化挙動に関する報告は多いが、腐食性ガス雰囲気や、腐食物質に対する耐食性はそれらに比べて数が少ない。窒化ケイ素および炭化ケイ素材料についての耐食性試験としては表5.1に示すように Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 NaCl 、石炭灰を腐食物質としたルツボ試験およびコーティング試験が行われている^{1~20)}。

表5.1 窒化ケイ素および炭化ケイ素材料の腐食物質に対する耐食性試験

年	材料	腐食物質	温度	方法	文献
1952	α -SC単結晶	Na_2CO_3	1000℃	ルツボ	1
1960	α -SC単結晶	Na_2CO_3	1000℃	ルツボ	2
1974	SC(Si)	Na_2CO_3	$\leq 900^\circ\text{C}$	ルツボ	3
1975	HP-SC(B)	$\text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 + \text{CaSO}_4$	$\leq 1100^\circ\text{C}$	ルツボ, 薄膜	4
1976	β -SC(B_4C)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 (+\text{C}, \text{Na}_2\text{CO}_3)$	900℃	ルツボ, 薄膜	5
1976	RB-SC, HP-SC(Al_2O_3) RB-SN, HP-SN(MgO)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 (+\text{NaCl})$	1000℃	ルツボ, 薄膜	6
1978	RB-SN	Na_2CO_3	$\leq 1300^\circ\text{C}$	薄膜	7
1978	RB-SN	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{CO}_3$	1093℃	薄膜	8
1980	RB-SN, HP-SN(MgO)	$\text{NaCl} (+\text{Na}_2\text{SO}_4)$	1000℃	ルツボ	9
1984	HP-SC(Al_2O_3)	Coal slags:	1150℃	Coal-Oilの混	10

	S-SC(Si) RB-SC(Si) HP-SN(MgO, Y ₂ O ₃)	SiO ₂ +(Al, Fe, Ca, Mg, Na, K)の酸化物	～1200℃	合燃料で燃焼	
1984	CVD-SN, HP-SN(Y ₂ O ₃) HP-SC(Al ₂ O ₃) CVD-SC	Na ₂ SO ₄	1000℃	薄膜	11
1985	α-SC(B, C)	Basic Coal slag	1200℃ ～1300℃	薄膜, 厚膜	12
1985	HP-SN(Y ₂ O ₃)	Na ₂ SO ₄	1000℃	薄膜	13
1985	α-SC(B, C)	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃	1000℃	薄膜	14
1986	S-SC	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃	1000℃	薄膜	15
1986	α-SC(B, C)	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃	1000℃	薄膜	16
1986	S-SN, S-SC	K ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃	1013℃ 1200℃	ルツボ	17
1988	CVD-SN, HIP-RBSN S-SN, S-SC, CVD-SC	Na ₂ CO ₃	1000℃	薄膜	18
1988	CVD-SN, HIP-RBSN S-SN, S-SC, CVD-SC	Na ₂ SO ₄	1000℃	薄膜	19
1993	S-SC, S-SN(Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , HfO ₂)	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ , FeO, CaSO ₄ , CaCO ₃ , NiO	1000℃	薄膜	20

SC:SiC, SN:Si₃N₄, RB:Reaction bonded, HP:Hot Pressed, S:Sintered
HIP:Hot Isostatic Pressed, CVD:Chemically Vapor Deposited

高温高速燃焼ガスに晒されたときの腐食特性に関する報告はさらに数が少なくなっている。これまでの報告例を表 5. 2^{21~29)} に示すが、ガスタービン運転時における腐食挙動調査を目的として、Naの影響を調査するためのNa₂SO₄, Na₂CO₃を少量添加したバーナー試験も行われている。Naを添加することにより、窒化ケイ素や炭化ケイ素の強度が著しく低下することが報告されている^{27, 28, 30)}。以上のような研究報告はあるものの、耐食性に影響を及ぼす要因は、腐食物質の種類と量、ガス雰囲気(還元性または酸化性)、ガス流速(静止または高速)、温度、試験法(ルツボまたは薄膜・厚膜塗布)など多岐にわたるため、窒化ケイ素材料に

含まれる焼結助剤の影響は系統的には試験されていない。本章では、焼結助剤の種類と添加量を変えた窒化ケイ素材料を作製し、静的なガス雰囲気に対する耐食性、高温高速燃焼ガスに対する耐食性、そして腐食物質に対する耐食性を評価することにより、焼結助剤の耐食性に及ぼす影響を検討した。またガスタービン内の環境は一定ではなく、雰囲気ガス組成、温度、圧力などの条件が運転状況にともない刻々と変化するため、ガスタービン部材に適用する材料の耐食性は、本来実環境で評価するのが望ましいが、実環境での評価は評価装置および費用を考慮すると簡単には実施できない。そこで複雑な要因をできるだけ簡素化し、材料開発の指針を得るための材料の耐食性が比較できるような耐食性試験条件の設定も本研究の目的とした。

表 5. 2 窒化ケイ素および炭化ケイ素の高温高速燃焼ガスに対する耐食性試験

年	材料	腐食物質	温度	文献
1974	HP-SC, HP-SN	5ppm-Na, 3atm	1100℃	21
1977	S-SC, HP-SN	125ppm-Na	870℃	22
1977	RB-SN, HP-SN, サイロ	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃	1100～1200℃	23
1977	RB-SN	海塩	1065, 1120℃	24
1985	S-SN, HP-SN, HIP-SC, S-SC	なし	1200～1320℃	25
1985	HP-SC, S-SC, S-SN, HP-サイロ	なし	平均ガス温度 1510℃	26
1986	S-SC	4ppm-Na	1000℃	27
1990	S-SN, S-SC	2ppm-Na (NaCl)	1000℃	28
1993	S-SN上にCVD (SNとSC) S-SC, βサイロ	なし	1200～1300℃	29

5. 2 供試材

本研究に用いた試料は表 5. 3 に示すように Y_2O_3 - Al_2O_3 添加常圧焼結窒化ケイ素と第 2 章に記述した Sc_2O_3 添加二段焼結窒化ケイ素そして市販の炭化ケイ素焼結体である。窒化ケイ素材料についてはこのように 2 種類の焼結助剤を選択したが、さらにその助剤量の影響を知るために添加量を変えた試料も用意した。以上合計 5 種類の試料を用いて試験を行った。

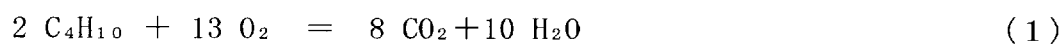
表 5. 3 耐食性試験に用いた供試材

	助剤添加量 (wt%)	試料名
Y_2O_3 - Al_2O_3 添加 Si_3N_4 (常圧焼結)	$8Y_2O_3 - 4Al_2O_3$	8Y4A
	$4Y_2O_3 - 2Al_2O_3$	4Y2A
Sc_2O_3 添加 Si_3N_4 (二段焼結)	$9.6Sc_2O_3$	9.6Sc
	$2.4Sc_2O_3$	2.4Sc
市販SiC	Al	SiC

5. 3 静的腐食性ガスに対する耐食性試験

5. 3. 1 実験方法

試験雰囲気としては、大気、燃焼ガス、およびその成分である酸素、二酸化炭素、窒素雰囲気、そして水蒸気の影響を知るため大気に水蒸気を10vol%添加した加湿雰囲気の計 6 種類を用い、これらの雰囲気中での腐食挙動を調査した。なお、燃焼ガスはブタン(C_4H_{10})ガスを燃焼させたもので、理論酸素量によって完全燃焼させた場合には(1)式で示す反応が起こる。



この場合の燃焼後のガス成分は、およそ CO_2 12%、 H_2O 15%、 N_2 73%の成分比になるが、1.1程度の空燃比で燃焼したため実際の燃焼ガスには数%の O_2 も含まれて

いるものと考えられる。

試験条件は表 5. 4 に示すように温度は1400, 1300および1250℃, 保持時間は10時間および100時間とした。実施した試験条件を表 5. 4 中の○印で示す。なお水蒸気を10vol%添加した加湿雰囲気での試験は 9.6Sc試料のみで行った。供試材はダイヤモンドホイールで3×4×40mmのサイズに研磨加工した。

表 5. 4 腐食性ガスに対する耐食性試験条件

雰囲気	1400℃		1300℃	1250℃	
	10時間	100時間	100時間	10時間	100時間
大気	○	○		○	○
燃焼ガス	○	○		○	○
O ₂	○	○			
CO ₂	○				
N ₂	○				
大気+H ₂ O			○		

試験を行った条件を○印で示す

耐食性試験前後での重量変化および強度変化の調査により耐食性を評価し、X線回折(XRD)を用いた腐食に伴う生成物の同定および走査型電子顕微鏡(SEM)・電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いた腐食状態の観察から、腐食挙動および焼結体組成と耐食性との関連を検討した。試験前後の強度測定は室温3点曲げ(JIS R 1601)により行った。

5. 3. 2 結果と考察

図 5. 1 に 5 種類のガス雰囲気中, 1400℃で10時間保持後の重量変化を, 図 5. 2 に大気および燃焼ガス中1250℃で10時間保持後の重量変化を示す。なお図 5. 1, 図 5. 2 において横軸は酸素分圧が高い雰囲気順に左から並べた。1400℃では5組成の全試料が窒素中のみ重量減少となり, 酸素, 大気, 燃焼ガス, 二酸化炭素では酸素分圧が異なるもののほぼ等しい重量増加となった。このことから一定量の酸素分圧があれば酸素分圧や二酸化炭素の影響を受けないことがわかった。

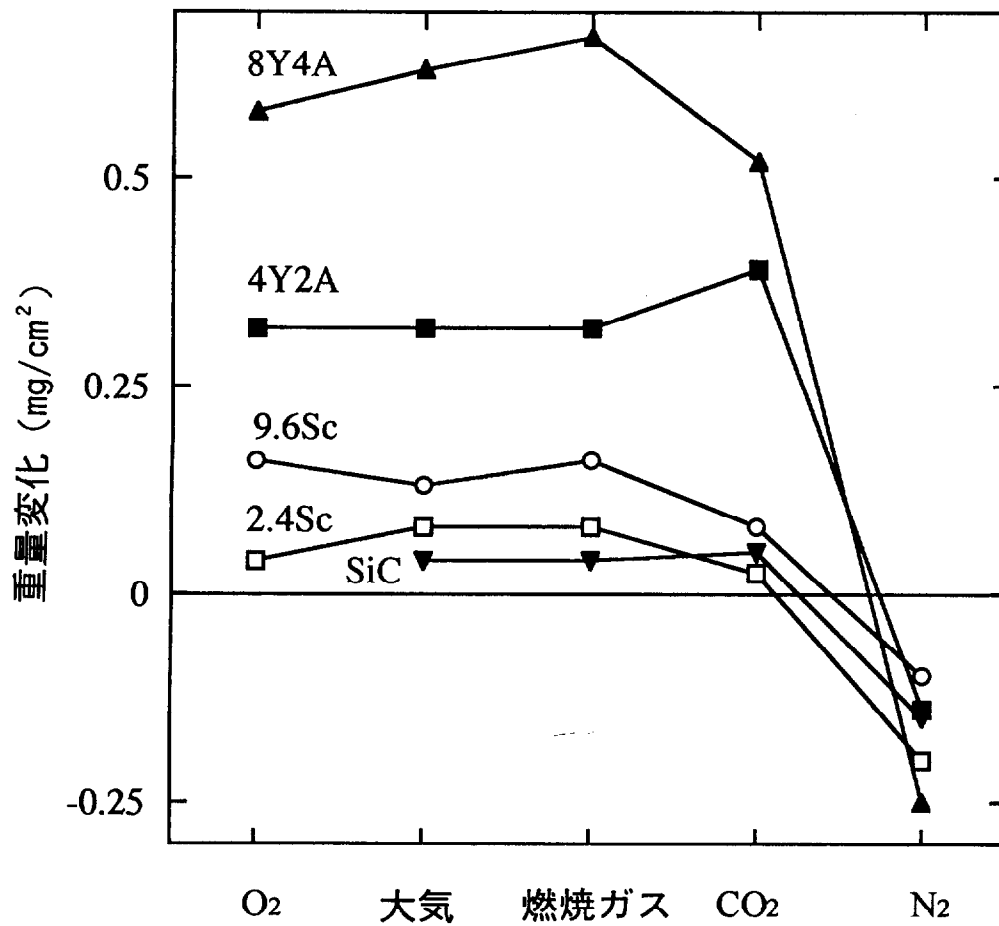


図 5. 1 各種腐食性ガス雰囲気中，1400℃，10時間保持後の重量変化

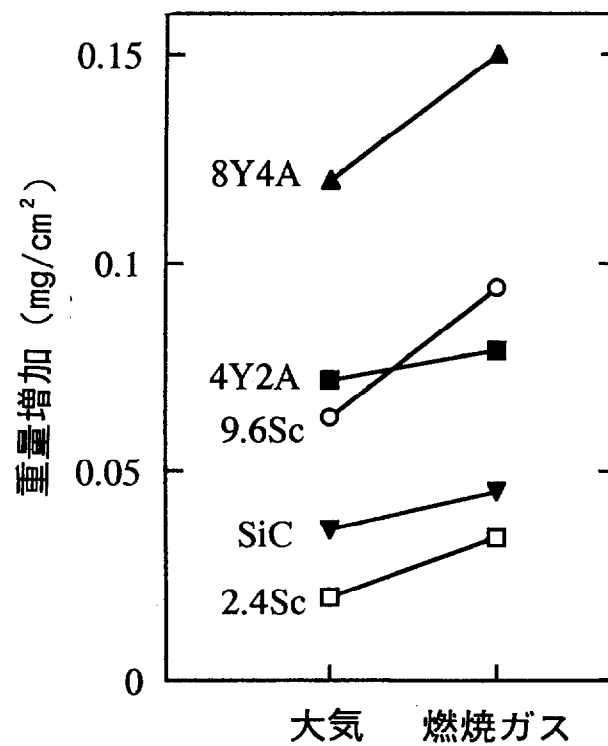


図 5. 2 大気および燃烧ガス雰囲気中，1250℃，10時間保持後の重量変化

一定量の酸素分圧とは後述するPassive酸化とActive酸化の遷移領域のことである。窒素中で重量減少の多い試料をSEM観察すると、窒化ケイ素の粒界がエッチングされたような状態になっていたことから、焼結体の粒界成分の揮発が重量減少の原因と考えられる。大気中および燃焼ガス中、1250℃で保持した場合(図5.2)には1400℃と同様に重量増加を示したが、その増加量は1400℃よりもかなり少なくなっていた。

そして、同じ雰囲気でも試料が異なると重量増加量が異なることが図5.1, 図5.2で明らかとなっている。ガス雰囲気が同一の場合には重量増加は $8Y4A > 4Y2A > 9.6Sc > 2.4Sc$ の順に多いことが分かる。またSiCは9.6Scおよび2.4Scと同等のレベルであった。

酸素、大気および燃焼ガス中、1400℃で保持した各試料の保持時間と重量変化量の関係を図5.3に示す。10時間から100時間と保持時間が長くなると完全に放物線則に従うわけではなかったが、すべての試料で重量増加が見られた。焼結助剤の違いで重量増加量は大きく異なり、同じ助剤系では添加量が多い方が増加量が大きかった。腐食層には助剤元素の珪酸塩が認められ、試験時間を長くすると厚みを増した。腐食層の断面を模式図で示すといずれの雰囲気でも図5.4のようになっている。 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 添加試料の腐食層は、表面に $Y_2Si_2O_7$ と SiO_2 を主成分とするガラス相から成る比較的厚い層があり、その下に多孔質な層、その下に助剤の $Y_2O_3-Al_2O_3$ が少なくなった Si_3N_4 または Si_2N_2O の層が観察された。 Sc_2O_3 添加試料の腐食層は $Sc_2Si_2O_7$ と SiO_2 を主成分とするガラス相から成る、 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 添加試料よりは薄い層のみが観察された。このように腐食層は雰囲気よりも助剤元素の影響を大きく受けていた。

大気および燃焼ガス中、1250℃で保持した各試料の保持時間と重量変化量の関係を図5.5に示す。1400℃と同様に10時間から100時間と保持時間が長くなると完全に放物線則に従うわけではなかったが、すべての試料で重量増加が見られた。

大気中および大気に水蒸気を10vol%添加した加湿雰囲気中で9.6Sc試料を1300℃、10時間保持後の重量増加および試験後の室温強度を表5.5に示す。大気と加湿雰囲気で重量増加および強度に差は認められず、 H_2O 10vol%添加の影響は無い

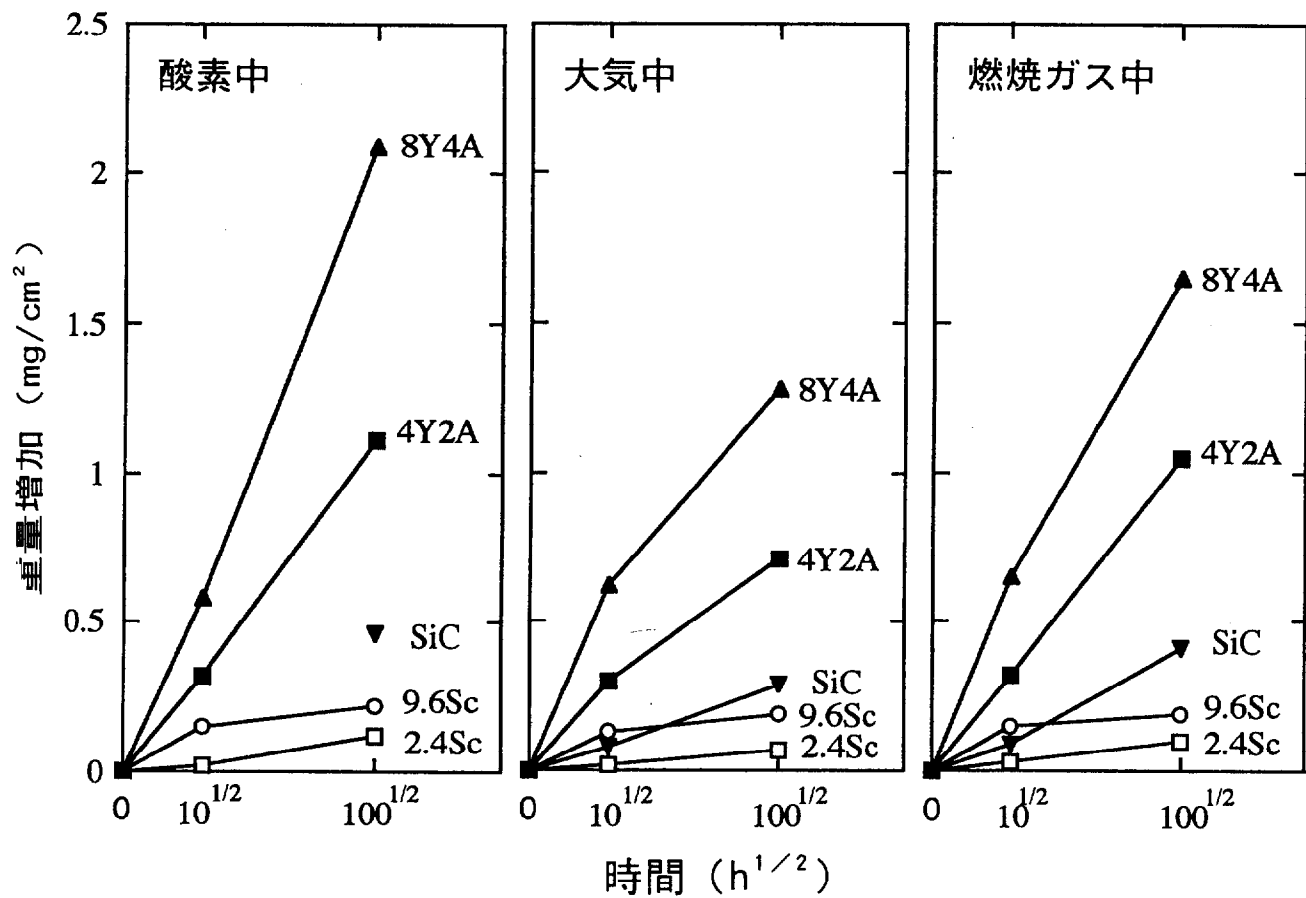


図 5. 3 酸素, 大気, 燃焼ガス中, 1400℃での, 保持時間と重量増加の関係

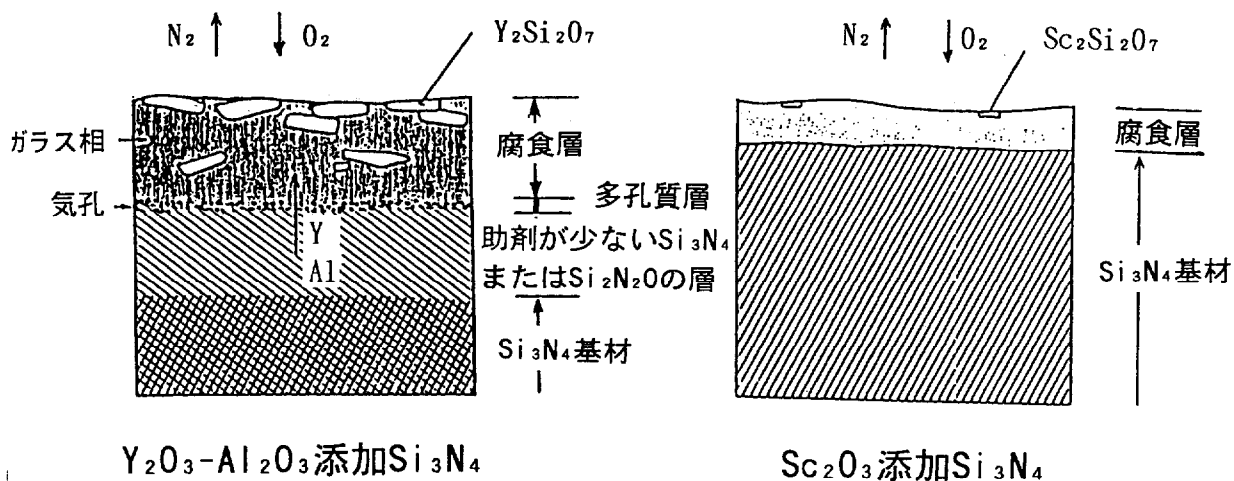


図 5. 4 Y₂O₃-Al₂O₃とSc₂O₃添加試料の腐食層の断面模式図

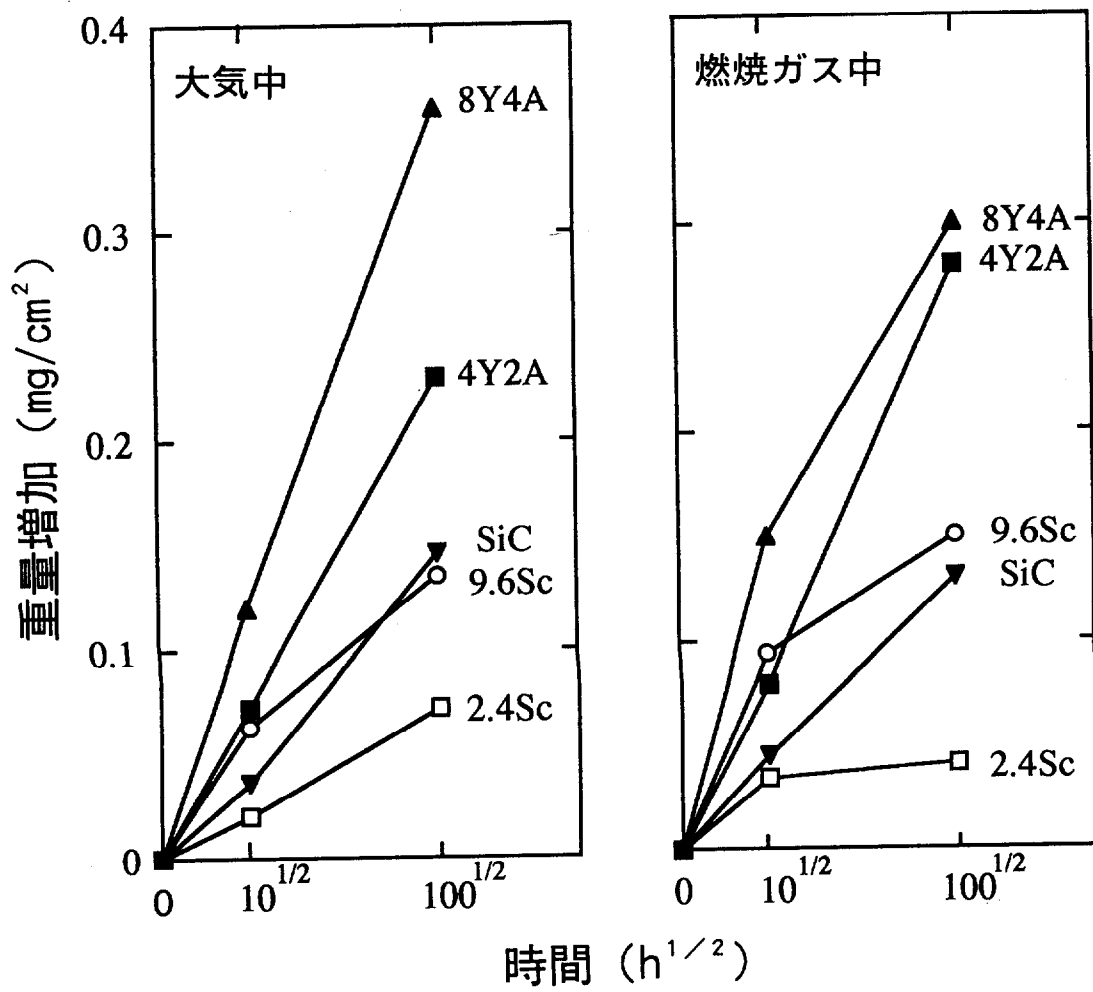


図 5.5 大気，燃焼ガス中，1250℃での，保持時間と重量増加の関係

ことが明らかになった。

表 5.5 大気および加湿雰囲気中での耐食性試験結果
(9.6Sc試料：1300℃，100時間後)

	大気中	大気＋水蒸気10vol%
重量増加 (mg/cm ²)	0.17 (n=10)	0.19 (n=5)
試験後の室温曲げ強度 (MPa)	735 (n=10)	715 (n=5)

5. 4 高温高速燃焼ガスに対する耐食性試験

5. 4. 1 実験方法

Sc₂O₃添加二段焼結窒化ケイ素材料(9.6Sc)の高温高速ガス流中での耐食性を評価した。試料サイズは4×4×80mmで、表面状態は、ガスに対向した面とその裏面を鏡面仕上げ(0.3S)、他の面は#600の平面研削仕上げとした。耐食試験は九州工業技術研究所において行われた²⁵⁾。燃料は都市ガス〔組成：CmHn=2.5，C₄H₁₀=5.3，C₂H₆=2.6，CO=12.5，H₂=2.65，CO₂=4.2，O₂=1.2，N₂=41.4(vol%)，発熱量：約4515kcal/m³(18,900kJ/m³)〕を用いた。試験温度は試料の表面温度（光高温計にて測定）が約1300℃（ガス温度約1540℃）になるように、ガスおよび空気の流量を設定した。燃焼ガスの流速は試料表面温度が1300℃の時に約235m/sである。この燃焼ガスの流速は、ガス温度と排ガス組成から計算した。ガス温度に比べ試料の表面温度が低いのは、試料保持台(アルミナ製)を支える鉄製治具が水冷されているためである。腐食は表面粗さR_{max}および試験後の室温強度で評価した。

5. 4. 2 結果と考察

図 5. 6 に9.6Sc材料を高温高速ガス流に暴露した後の表面粗度を示す。暴露時間とともに表面粗さは粗くなったが、100時間後でも2.5μm程度であった。また酸化層の厚さは静的酸化よりも厚くなっていた。この原因として、静的な酸化試

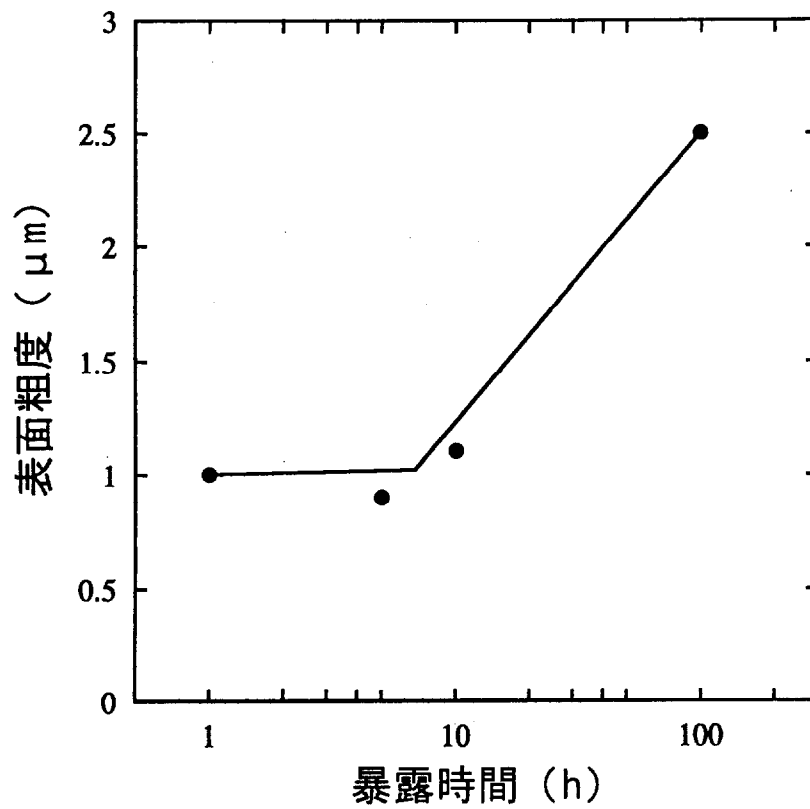


図 5. 6 9. 6Sc材料を1300℃の高速ガス流中に暴露したときの表面粗度

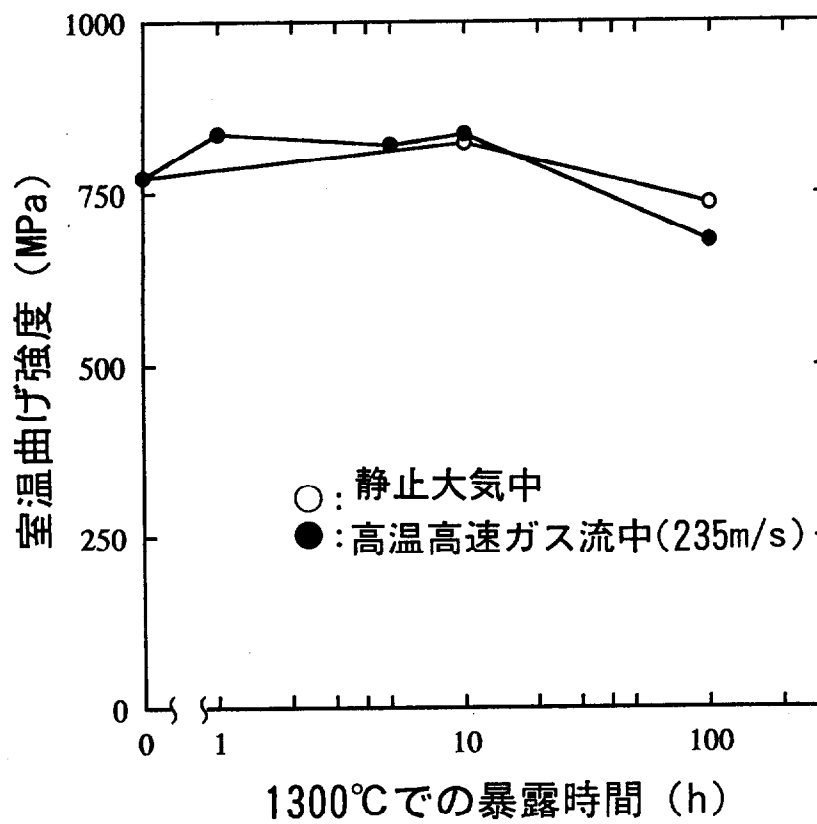


図 5. 7 9. 6Sc材料を1300℃の高速ガス流および静止大気に保持後の室温曲げ強度

験では表面に生成した酸化膜が保護膜の作用をするが、動的環境下では酸化層がガス圧によって吹き飛ばされ、保護膜の作用を果たさず、それゆえ、動的環境下では静的環境下よりも酸化層の厚さが増加し、かつ表面の凹凸が増加したと推察された。

図 5. 7 に高温高速ガス流に暴露（試料表面温度1300℃）した後の室温曲げ強度を、1300℃の静止大気中に保持した後の室温曲げ強度と比較して示す。両者に差異は認められず、235m/sの高速ガス流に暴露しても静的酸化と強度的には同等であることが分かった。

5. 5 腐食物質に対する耐食性試験

5. 5. 1 実験方法

腐食物質に対する耐食性試験としては、石炭ガス化燃料を使用した場合に混入が予想される石炭スラグを想定し、表 5. 6 に示す組成の石炭灰を用いた。また表 5. 6 中で比較的含有量の多い酸化カルシウムおよび酸化鉄、そして低融点の化合物をつくると予想される酸化ナトリウムを腐食物質として選択した。ただし実際に使用したのはそれぞれ炭酸カルシウム、酸化第二鉄および炭酸ナトリウムであるが、加熱すれば酸化して上記の酸化物を生成する。

表 5. 6 石炭灰の化学組成

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	C
45. 30	22. 19	10. 62	10. 40	3. 70	1. 94
MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1. 52	1. 19	0. 96	0. 95	0. 39	0. 27

各腐食性物質は、試験片(3×4×40mm)の上面(4×40mm)にのみ均一に塗布した。腐食物質の塗布量、試験雰囲気および試験温度などを表 5. 7 に示す。

表 5. 7 腐食物質に対する耐食性試験条件

腐食物質	試料	塗布量 (mg/cm ²)	雰囲気	温度・時間
石炭灰	全試料	2. 0	大気 燃焼ガス	1400℃×10h
炭酸ナトリウム (Na ₂ CO ₃)	8Y4A 9. 6Sc	0. 5, 1. 0, 2. 5, 4. 0	大気	1250℃×10h 1400℃×10h (1. 0, 2. 5 mg/cm ² は 1000℃×10hも)
酸化第二鉄 (Fe ₂ O ₃)	全試料	2. 0	大気	1400℃×10h
炭酸カルシウム (CaCO ₃)	全試料	2. 0	大気	1400℃×10h

耐食性試験前後での重量変化は、塗布した腐食物質自身の分解(例えばNa₂CO₃→Na₂O+CO₂)を考慮するとともに、腐食物質を塗布した上面のみの量を算出した。また、強度変化は3点曲げ(JIS R 1601)により調査した。またSEMにて腐食層厚さや腐食層とセラミックスとの界面などの腐食状態の観察を行い、XRDとEPMAにより腐食生成物の同定や各元素の分布状態を調査した

5. 5. 2 結果と考察

腐食物質を塗布した試料を、大気中1400℃で10時間保持した後の重量増加量を表 5. 8 および図 5. 8 に示す。試料によって増加量は異なるが、腐食物質による試料の重量増加にははっきりとした傾向が認められた。重量増加が多い、即ち腐食が激しい順に、Na₂CO₃>CaCO₃>Fe₂O₃>石炭灰>無塗布となっていた。

腐食物質が同一の場合には重量増加は8Y4A, 4Y2A>9. 6Sc, 2. 4Sc, SiCという傾向が認められた。これは、5. 3 の静的腐食性ガスに対する耐食性と同じ傾向であった。

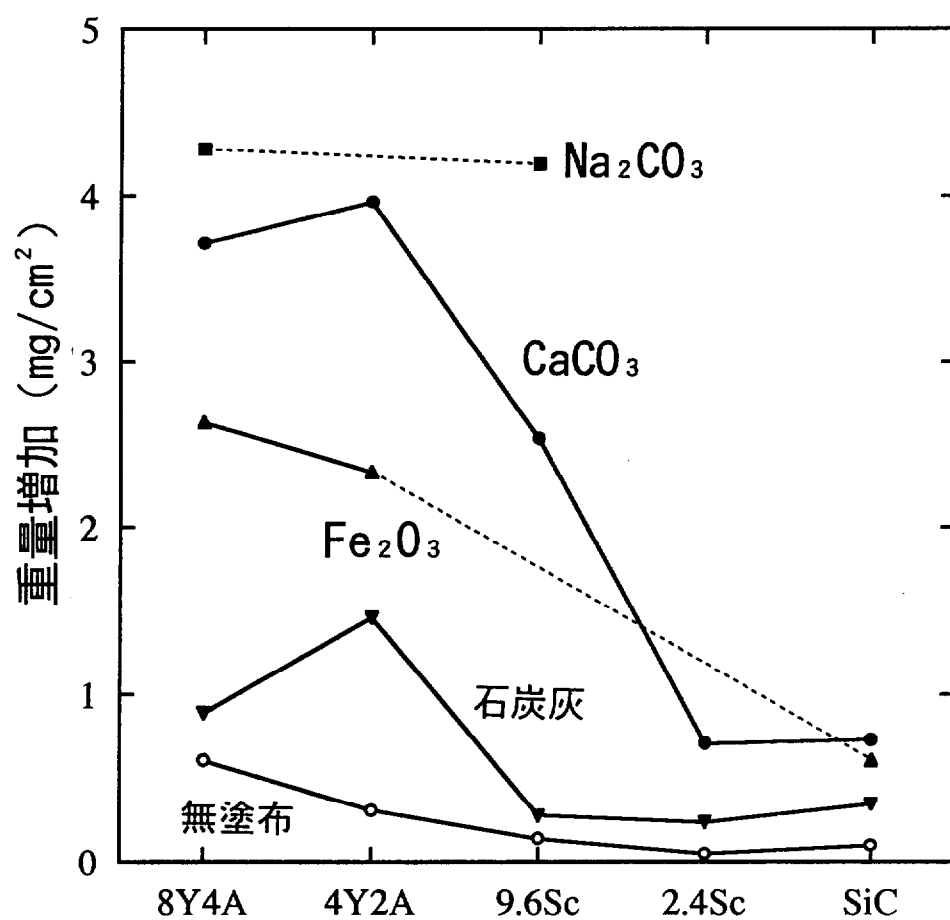


図 5. 8 腐食物質を塗布し，大気中1400℃，10時間保持後の重量増加

表 5. 8 腐食物質に対する耐食性試験結果
(1400℃, 10時間後の重量増加)

腐食物質	塗布量 (mg/cm ²)	重量増加 (mg/cm ²)				
		8Y4A	4Y2A	9. 6Sc	2. 4Sc	SiC
石炭灰	2. 0	0. 89	1. 46	0. 28	0. 24	0. 35
Na ₂ CO ₃	2. 5	4. 28	—	4. 19	—	—
Fe ₂ O ₃	2. 0	2. 63	2. 33	—	—	0. 61
CaCO ₃	2. 0	3. 71	3. 96	2. 53	0. 71	0. 73
無塗布	0	0. 61	0. 31	0. 14	0. 05	0. 10

5. 5. 2. 1 石炭灰に対する耐食性

石炭灰に対する耐食性試験のみは試験雰囲気の影響を調査するため、燃焼ガス中での試験も行った。重量増加の結果を大気中での結果とあわせて図 5. 9 に示す。石炭灰を塗布すると無塗布に比べ重量増加は多くなるが、石炭灰を塗布した場合には大気および燃焼ガスという雰囲気の影響はほとんどなかった。また、8Y4Aと2. 4Sc試料の腐食層の形態は静的ガス雰囲気中での試験結果と同様であることがSEMにより観察された。

耐食試験後の強度は、全般的に試験前に比べて低下した。特にSc₂O₃添加試料での室温強度は無塗布試料に比べ著しく劣化し、その原因として、石炭灰塗布により形成された腐食層とセラミックスとの熱膨張率の違いにより冷却時に発生した残留応力に起因すると考えられた。そこで、耐食性試験後の試料を再び1400℃に加熱して強度測定を行ったところ、図 5. 10 に示すように石炭灰塗布の有無に拘わらず強度維持率（試験後強度／試験前強度）はほぼ同一となった。つまり残留応力の影響がない1400℃強度については、石炭灰腐食による強度劣化は少ないことが示された。

従って、材料によっては腐食試験後の強度劣化は、今回のように残留応力のよ

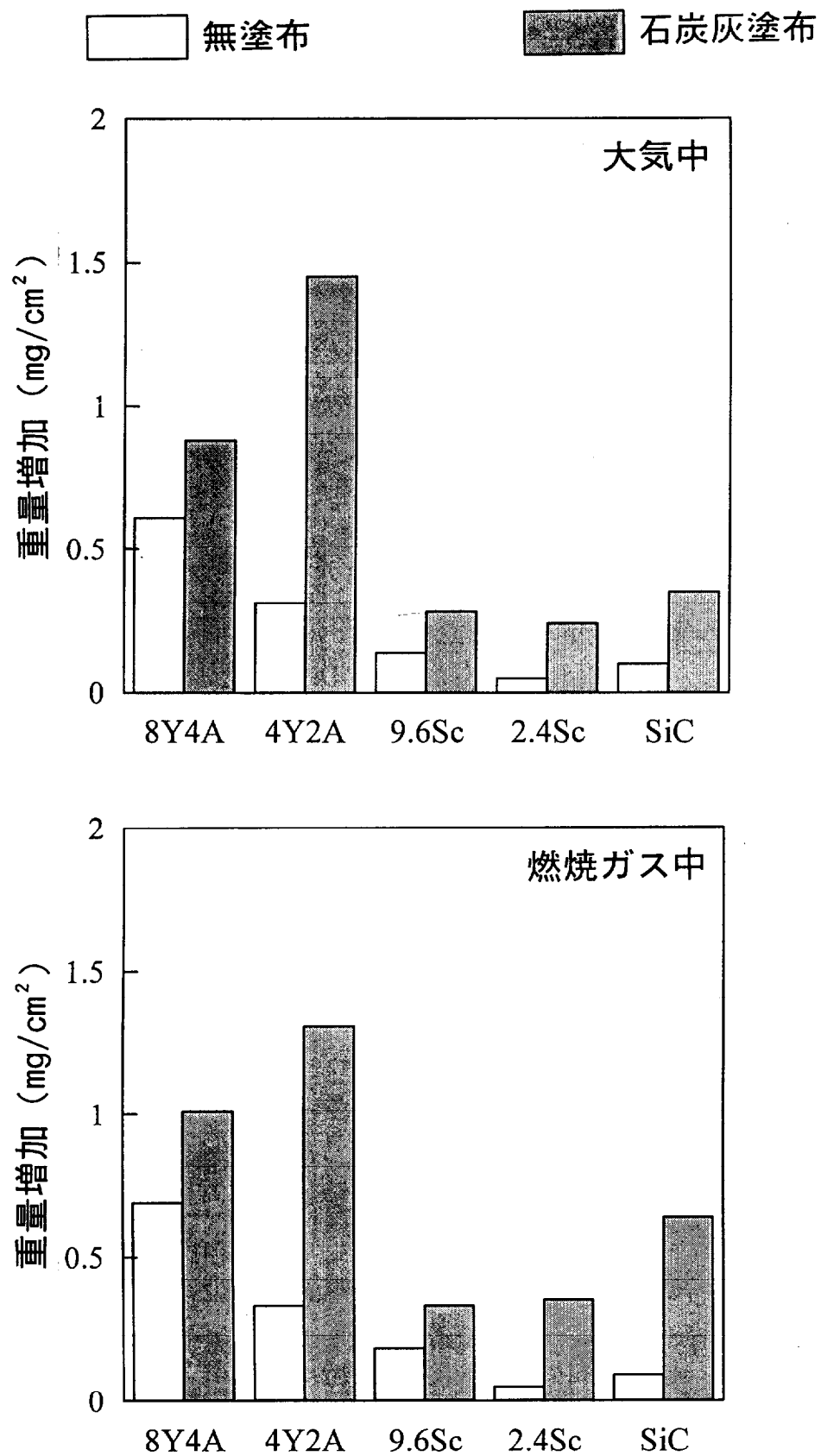


図 5. 9 石炭灰を塗布し、大気中・燃焼ガス中1400℃、10時間保持後の重量増加（参考のため無塗布の結果も併せて示す）

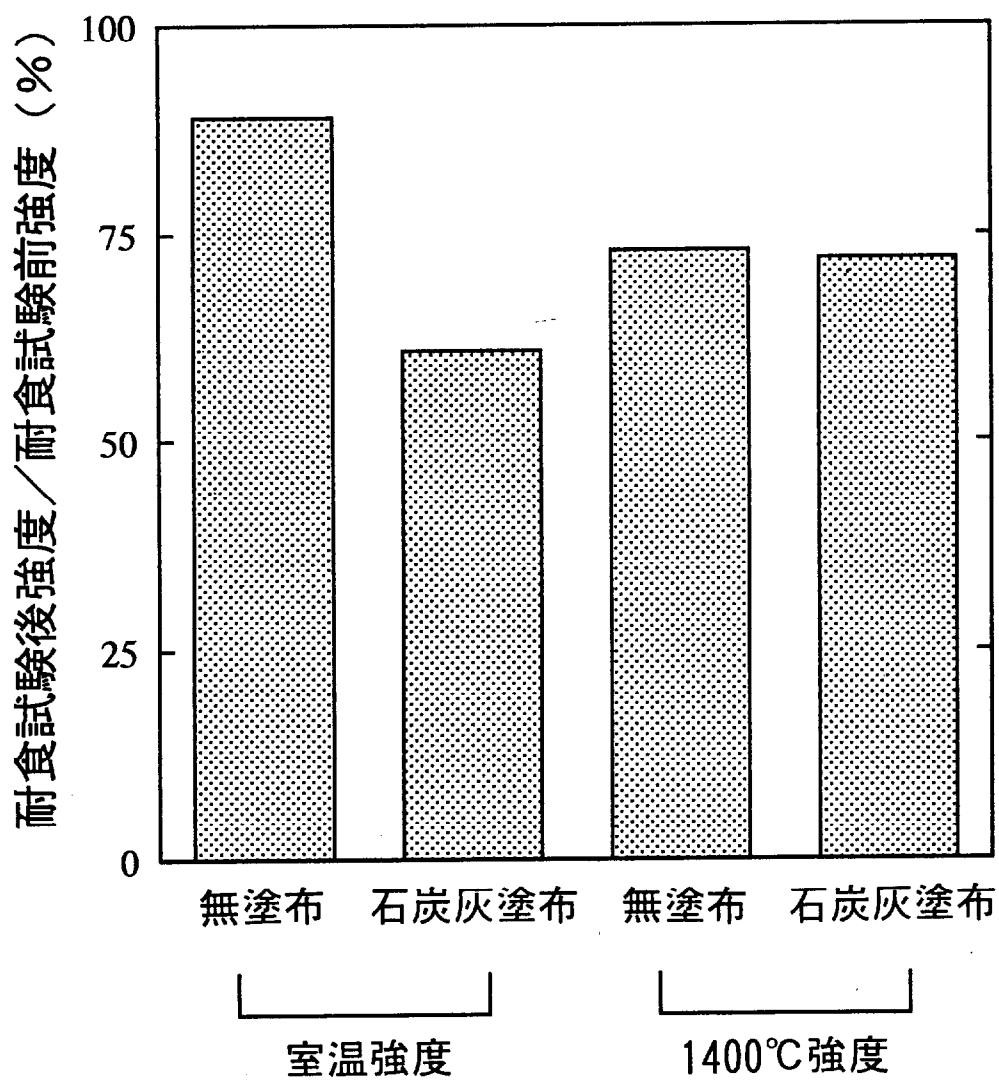


図 5. 1 0 9.6Sc試料の石炭灰耐食試験後の室温および1400°C強度維持率
(無塗布試料を同温度，同時間保持した場合との比較)

うにセラミック素材の腐食以外の要因で起こるものもあり、強度測定は室温のみならず耐食性試験を行った温度でも測定する必要があることが示唆された。

5.5.2.2 炭酸ナトリウムに対する耐食性

炭酸ナトリウムを塗布した耐食性試験では、塗布量および試験温度を変えて行い、それらの影響を調査した。図 5.11 に示すように塗布量が 0.5, 1.0, 2.5, 4.0 mg/cm² と多くなるほど重量増加が多くなり、また試験温度が 1000, 1250, 1400℃ と高くなるほど重量増加が多くなった。Fox と Jacobson¹⁸⁾ は塩を塗布した場合の腐食加速メカニズムについて、窒化ケイ素の酸化による SiO₂ と熔融塩から形成される液相 Na₂O · x(SiO₂) が低温から生成することと、その液相中での酸素の拡散速度が速いためと報告しており、本研究でも同様な腐食メカニズムが働いていると考えられる。

耐食性試験後の腐食層生成物は SiO₂ および希土類元素を含むケイ酸化合物が塩の塗布量にかかわらず同定された。塗布量が増えるほどまた温度が高くなるほど腐食層厚さは増加したが、腐食層生成物に違いは見られなかった。

5.6 耐食性試験条件の設定

5.6.1 静的腐食性ガスおよび高温高速燃焼ガスに対する耐食性試験条件について

静的なガス腐食に関しては、一定量の酸素分圧があれば酸素分圧や CO₂, H₂O などの影響をほとんど受けないことが分かった。一定量の酸素分圧というのは Passive 酸化と Active 酸化の遷移領域のことであり、1400℃ においてはおよそ 10⁻³ ~ 10⁻⁴ atm 前後³¹⁾ である。窒素雰囲気中の試験では酸素分圧が 10⁻⁴ atm 以下であったため、Active 酸化となり重量減少したと考えられる。その他の雰囲気は Passive 酸化の領域であるため同様な酸化挙動になったものと推測される。酸素分圧が 10⁻⁴ atm 以下という環境は限られた特殊な雰囲気であるため、材料の腐食

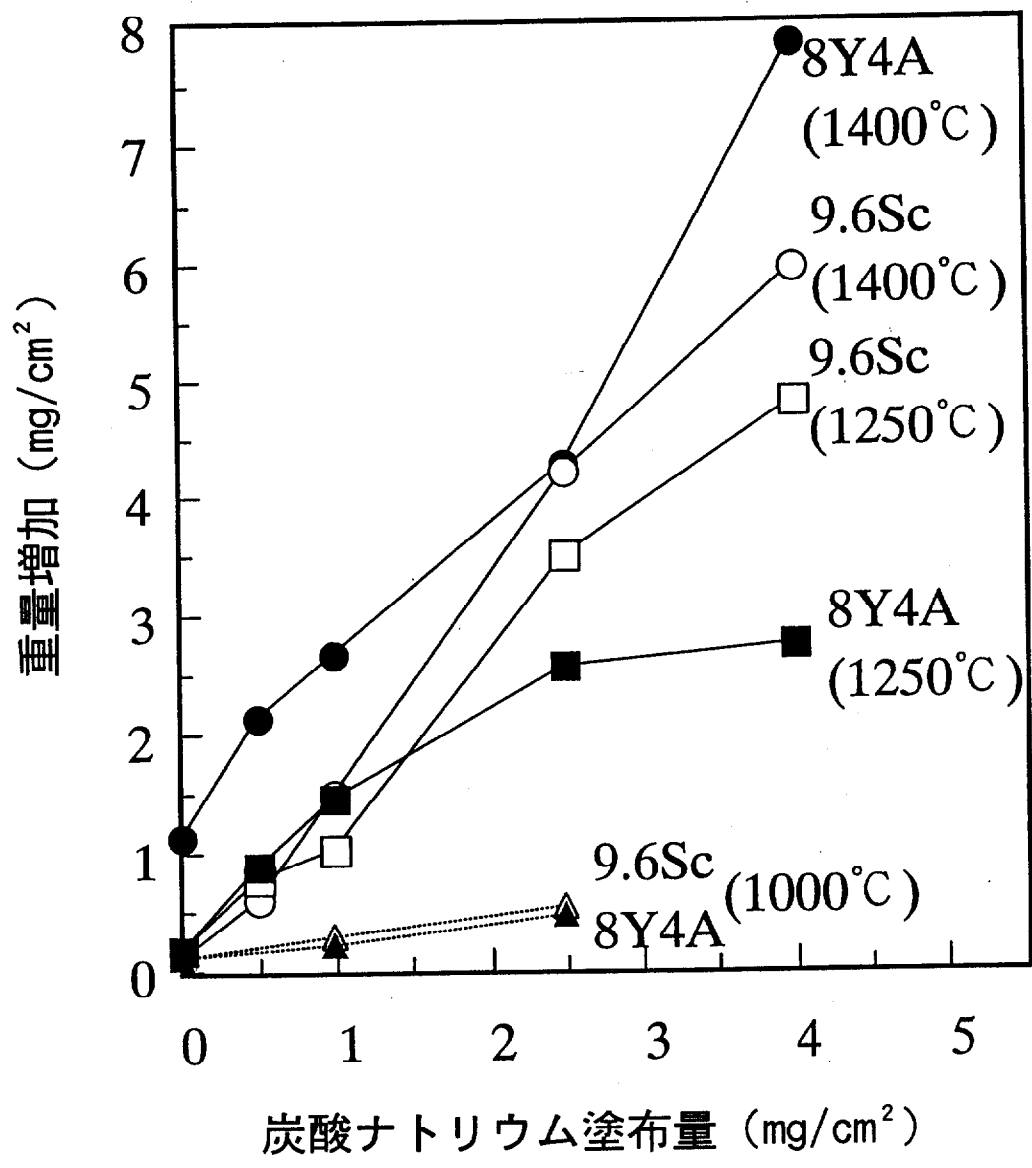


図 5. 1 1 炭酸ナトリウムの塗布量および保持温度を変えた試験での重量増加

性ガスに対する耐食性は大気中での耐食性試験を行えばその傾向を知ることができることが明らかとなった。

窒化ケイ素材料の酸化反応は、 SiO_2 あるいは SiO の生成と副次的に発生する N_2 ガスの生成であり、これらの生成物は雰囲気中の酸素分圧に依存して生成状態が変化すると考えられる。ある一定の酸素分圧があれば、緻密な SiO_2 の保護被膜を形成し、この保護被膜が酸素の拡散抵抗となり、上述したPassive酸化が起こると推測される。この場合、酸化の律速段階は酸化により生成する SiO_2 被膜中の酸素の拡散であり、そして材料の構成成分である助剤の種類・量は酸化被膜の特性を変化させ酸素の拡散速度に影響を与えるので、酸化速度は助剤成分に依存すると考えられた。

水蒸気に関しては、前田ら^{3,2)}はHP焼結と常圧焼結を用いて作製した各種助剤を含む5種類の窒化ケイ素焼結体を、1～40%の水蒸気を含む流動空气中、1300℃、100時間保持した結果、水蒸気分圧の増大につれ酸化増量がわずかながら増加する傾向が認められ、水蒸気存在により酸化が若干であるが加速されると報告している。米屋ら^{3,3)}は Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 AlN 、 TiO_2 を助剤とした窒化ケイ素常圧焼結体を、2.3～50%の水蒸気を含む流動空气中、1300℃、54時間保持した結果、水蒸気量が多いほど酸化増量が増加し、表面が粗くなる傾向を認めた。そして、水蒸気は酸化触媒として作用し、 α クリストバライトの生成量が増えることから、シリカガラスの失透を促進するのではないかと報告している。佐藤ら^{3,4)}は常圧焼結窒化ケイ素、 α サイアロンの割合が0、30、60%であるサイアロン焼結体を、水蒸気分圧2～20kPaの N_2 中、1250℃の試験において、酸化速度は水蒸気分圧に全く依存せず、乾燥空気中での酸化速度と等しいという結果から、酸化は H_2O 、 OH 、あるいは O^{2-} などの拡散よりもむしろ助剤成分(Y^{3+})イオンの内部から非晶質 SiO_2 層への拡散が律速であるとしている。Choiら^{3,5)}は $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ の雰囲気では H_2O 分圧の影響はないが、 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ の雰囲気では H_2O 分圧の影響があると報告している。本研究においては佐藤らの報告と同様に水蒸気の影響は認められなかった。

高温高速燃焼ガスに対する耐食性は、静的な大気中での試験と比べて腐食層(酸化層)の状態は異なるが、試験後の強度的な差異は認められなかった、すな

わち腐食による損傷は同程度であると考えられるので、動的雰囲気下での挙動も静的雰囲気下での試験によりある程度予測できると考えられる。

以上のことから、最も簡便な大気中での耐食試験（酸化試験）を行うことにより、その試料の静的および動的なガス腐食に対する耐食性を予測できることが可能であると考えられる。その試験条件としての試験温度、保持時間については規定できないが、使用環境に近い条件で行うことが望ましいと言える。

5.6.2 腐食物質に対する耐食性試験条件について

腐食物質に対する耐食性は種々の要因に影響される。今回の試験で影響を及ぼした要因は、腐食物質(図 5.8)、焼結体中の焼結助剤(図 5.8)、腐食物質塗布量(図 5.11)、試験温度(図 5.11)であり、その他保持時間等も影響すると推察される。一方試験時の雰囲気(酸素量)の影響はほとんど見られなかった(図 5.9)。

腐食物質に関しては Na_2CO_3 は腐食作用が大きすぎるため材質の差異が現れず、 Fe_2O_3 と CaCO_3 は腐食作用は大きいものの材質の差異が認められた。石炭灰は腐食作用が最も少なく、無塗布とほぼ同程度の重量増加であるが、材質の差異は認められた。試験材質の差異が認められた Fe_2O_3 と CaCO_3 および石炭灰の試験において、材質の違いによる重量増加量の差異は無塗布の試験と同じ傾向であった。以上のことから腐食物質による影響は大きいですが、基本的に無塗布の状態で耐食性が良い材料は、腐食物質を塗布しても耐食性は良いとすることができることが分かった。すなわち、耐食性の絶対値は実環境で試験するしかないが、材料の相対的比較は腐食物質を塗布しなくても、単に大気中で酸化試験を行えばその傾向を知ることができることが明らかとなった。

その他試験条件としての腐食物質の塗布量、試験温度、保持時間については規定できないが、使用環境に近い条件で行うことが望ましいと言える。

5. 7 本章のまとめ

焼結助剤の種類と量が異なる窒化ケイ素焼結体の耐食性試験を行い、以下の知見を得た。

- (1) 静的腐食性ガスに対する耐食性試験では、Passive酸化領域であるような一定量の酸素分圧があれば、酸化増量で表される腐食状況は酸素分圧や CO_2 、 H_2O などの影響を受けないことが明らかとなった。
- (2) 窒化ケイ素材料の酸化反応は、 SiO_2 あるいは SiO の生成と副次的に発生する N_2 ガスの生成であり、これらの生成物は雰囲気中の酸素分圧に依存して生成状態が変化すると考えられる。ある一定の酸素分圧があれば、緻密な SiO_2 の保護被膜を形成し、この保護被膜が酸素の拡散抵抗となり、上述したPassive酸化が起こると推測される。この場合、酸化の律速段階は酸化により生成する SiO_2 被膜中の酸素の拡散であり、そして材料の構成成分である助剤の種類・量は酸化被膜の特性を変化させ酸素の拡散速度に影響を与えるので、酸化速度は助剤成分に依存すると考えられた。
- (3) 高温高速燃焼ガスに対する耐食性は静的な雰囲気下と比べ腐食層の状態は異なるが、強度変化は基本的に動的と静的とは同じであると考えられた。
- (4) 腐食物質に対する耐食性は、腐食物質によって腐食状況が大きく異なった。
- (5) 静的腐食性ガス、高温高速燃焼ガス、および腐食物質に対する試験において、腐食挙動は窒化ケイ素の材質によって大きく異なったが、大気中での耐食性が良い材料は静的腐食性ガス、高温高速燃焼ガス、腐食物質に対しても相対的に良い耐食性を示した。
- (6) 以上のことから窒化ケイ素材料の耐食性を評価するには、本来実環境で評価するのが望ましいが、的確かつ簡便に評価するには、定性的ではあるが、大気中で酸化試験を行えばよいことが分かった。

第5章の参考文献

- 1) F.H.Horn, "Screw Dislocation, Etch Figures, and Holes," *Philos. Mag.*, **43**, 1210-13(1952).
- 2) S.Amelinckx, G.Strumane, W.W.Webb, "Dislocations in Silicon Carbide," *J. Appl. Phys.*, **31** [8] 1359-70(1960).
- 3) E.Buchner, O.Rubisch, ; pp.428-34 in *Silicon Carbide - 1973*, Edited by R.C. Marshall and J.W.Faust, 1974.
- 4) R.H.Arendt, M.J.Curran, ; pp.636-47 in *Metal-Slag-Gas Reactions and Processes*, Edited by Z.A.Foroulis and W.W.Smeltzer, 1975.
- 5) D.W.Mckee, D.Chatterji, "Corrosion of Silicon Carbide in Gases and Alkaline Melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** [9-10] 441-44(1976).
- 6) R.E.Tressler, M.D.Meiser, T.Yonushonis, "Molten Salt Corrosion of SiC and Si₃N₄ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** [5-6] 278-79(1976).
- 7) M.I.Mayer, F.L.Riley, "Sodium Assisted Oxidation of Reaction Bonded Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **13** [6] 1319-28(1978).
- 8) M.Levy, J.J.Falco, "Hot Corrosion of Reaction-Bonded Si₃N₄," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57** [4] 457-58(1978).
- 9) W.C.Bourne, R.E.Tressler, "Molten Salt Degradation of Si₃N₄ Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** [4] 443-46(1980).
- 10) P.F.Becher, "Strength Degradation in SiC and Si₃N₄ Ceramics by Exposure to Coal Slag at High Temperatures," *J. Mater. Sci.*, **19** [9] 2805-14(1984).
- 11) J.R.Blachere, F.S.Pettit, "High Temperature Corrosion of Ceramics," DOE/ER/10915-3(1984).
- 12) M.K.Ferber, J.Ogle, V.J.Tennery, T.Henson, "Characterization of Corrosion Mechanisms Occuring in a Sintered SiC Exposed to Basic Coal Slags," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [4] 191-97(1985).
- 13) W.J.Fielder, "Oxidation and Hot Corrosion of Hot-Pressed Si₃N₄ at 1000°C," NASA-TM-86977(1985).
- 14) N.S.Jacobson, J.L.Smialek, "Hot Corrosion of Sintered α -Silicon Carbide at 1000°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [8] 432-39(1985).
- 15) N.S.Jacobson, "Kinetics and Mechanism of Corrosion of SiC by Molten Salts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [1] 74-82(1986).

- 16) J. L. Smialek, N. S. Jacobson, "Mechanism of Strength Degradation for Hot Corrosion of α -SiC," J. Am. Ceram. Soc., **69** [10] 741-52 (1986).
- 17) 佐藤次男, 菅野佳実, 遠藤忠, 島田昌彦, " K_2SO_4 及び K_2CO_3 溶融塩によるSiC, Si_3N_4 及びAlNの腐食", 窯業協会誌, **94** [1] 123-28 (1986).
- 18) D. S. Fox, N. S. Jacobson, "Molten-Salt Corrosion of Silicon Nitride : I, Sodium Carbonate," J. Am. Ceram. Soc., **71** [2] 128-38 (1988).
- 19) N. S. Jacobson, D. S. Fox, "Molten-Salt Corrosion of Silicon Nitride : II, Sodium Sulfate," J. Am. Ceram. Soc., **71** [2] 139-48 (1988).
- 20) 近藤拓也, 小島康一, "高温雰囲気下腐食破壊", ファインセラミックス次世代研究開発の軌跡と成果, ファインセラミックス技術研究組合編集発行 (1993) pp. 503-20.
- 21) S. C. Singhal, "Corrosion-Resistant Structural Ceramic Materials for Gas Turbines" ; pp. 311-21 in Proc. of the 1974 Gas Turbine Materials in the Marine Environment Conference, Edited by J. W. Fairbanks and I. Marchlin, 1974.
- 22) C. T. Sims, J. E. Palko, "Surface Stability of Ceramics Applied to Energy Conversion Systems" ; pp. 287-94 in Proc. of Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines, 1977.
- 23) J. Schlichting, "Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Si_3N_4 and SiAlON" ; pp. 627-34 in Nitrogen Ceramics. Edited by F. L. Riley, Noodhoff, Leyden, 1977.
- 24) D. W. Richerson, T. M. Yonushonis, "Environmental Effects on the Strength of Silicon-Nitride Materials" ; pp. 247-71 in Proc. of the DARPA/NAVSEA Ceramic Gas Turbine Demonstration Engine Program Review, 1977.
- 25) 梅林正気, 岸和司, 宮崎憲治, 高瀬晃, "高温ガス耐食性", ファインセラミックス次世代研究の歩み, ファインセラミックス技術研究組合編集発行 (1985) pp. 848-61.
- 26) 飯島史郎, 竹田幸男, 宮田寛, 阿部俊夫, 久松暢, "高温高速燃焼ガス流中における2, 3の構造用セラミックスの耐久性", 窯業協会年会予稿集 (1985) pp. 457-58.
- 27) N. S. Jacobson, C. A. Stearns, J. L. Smialek, "Burner Rig Corrosion of SiC at 1000°C," Adv. Ceram. Mater., **1** [2] 154-61 (1986).
- 28) D. S. Fox, J. L. Smialek, "Burner Rig Hot Corrosion of Silicon Carbide and Silicon Nitride," J. Am. Ceram. Soc., **73** [2] 303-11 (1990).

- 29) 梅林正気, 岸和司, 宮崎憲治, 吉田久良, “高温ガス耐食性”, ファインセラミックス次世代研究開発の軌跡と成果, ファインセラミックス技術研究組合編集発行 (1993)pp. 1235-48.
- 30) N. S. Jacobson, “Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [1] 3-28(1993).
- 31) W. L. Vaughn, H. G. Maahs, “Active to Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [6] 1540-3 (1990).
- 32) M. Maeda, K. Nakamura, M. Yamada, “Oxidation Resistance of Silicon Nitride Ceramics with Various Additives,” *J. Mater. Sci.*, **25** [8] 3790-4(1990).
- 33) 米屋勝利, 目黒竹司, 春名靖史, 亀田常治, 浅山雅弘, “窒化ケイ素焼結体の耐酸化特性”, 日本セラミックス協会, 第3回秋季シンポジウム講演予稿集(1990)pp. 532-33.
- 34) 佐藤次男, 針生清高, 遠藤忠, 島田昌彦, “非酸化物セラミックスの高温水蒸気腐食”, 材料, **37** [412] 70-82(1988).
- 35) D. J. Choi, D. B. Fischbach, W. D. Scott, “Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Nitride and Single-Crystal Silicon,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [7] 1118-23(1989).

第6章 耐熱衝撃性の評価

6. 1 緒言

第2章では二段焼結法を用いた1300℃を使用温度とする窒化ケイ素材料の開発について、第3章では同じ二段焼結法を用いた1400℃を使用温度とする窒化ケイ素材料の開発について述べた。本章ではこれらの材料を用いた静止部材を想定したモデル部品の製作を検討し、部材としての評価を行った。

ファインセラミックスを高温に晒される静止構造部材として使用する場合、構造強度上最も問題となるのは不均一な温度分布により発生する熱応力であり、特に熱衝撃時の非定常熱応力が最も厳しい負荷条件を与える。本研究においては、上記の材料を用いてモデル部品を作製し、熱衝撃による非定常熱応力により破壊したときの最大応力と、モデル部品から切出した試験片の強度を比較して、熱衝撃試験法の有効性とモデルの均質性を検討した。

解析および評価試験が容易であることと、応用性・汎用性が広いことなどを考慮して、1300℃用材料の評価には単純な円筒モデルを選定した。円筒モデルに非定常熱応力を発生させる方法としては、円筒を1300℃に加熱した後、外側を局部的に急冷却する方法を採用した。この方法によれば円筒の外表面に最大引張応力が発生し、破壊の起点が外表面に生じるため、クラックの有無を観察するのに好都合である。なお円筒モデルの製作に関しては、第2章で用いた反応焼結とホットプレス焼結を組み合わせた二段焼結法は適用できないため、反応焼結とガス圧焼結を組み合わせた二段焼結法を用いた。

1400℃用材料では、静翼からシュラウドを除去した単独翼である静翼モデルを作製した。この静翼モデルについては1400℃の高温ガス中に保持した後、冷却ガスを導入することによる非定常の熱応力をもって強度評価を行った。その目標値は最低保証値として400MPaに設定した。このモデルの製作には反応焼結とHIP焼結を組み合わせた二段焼結法を採用した。

6. 2 円筒モデル製造プロセスの検討と熱衝撃試験による評価

6. 2. 1 はじめに

第2章で開発した1300℃用材料で円筒モデルを製作するにあたって、第2章で用いた反応焼結とHP焼結を組合わせた二段焼結法では円筒モデルの製作が不可能なため、反応焼結とガス圧焼結の組合わせを検討した。助剤として Cr_2O_3 と Sc_2O_3 を用いるのは同じであるが、ガス圧焼結に適する添加量の検討を行い、その組成で円筒モデルを作製した。

6. 2. 2 実験方法

6. 2. 2. 1 円筒モデル製造プロセスの検討と作製

Si粉末に Cr_2O_3 を0.5wt%， Sc_2O_3 を4，8，12，16wt%添加し、静水圧プレスにより試験片形状に成形した。反応焼結は N_2 と H_2 の混合ガス中最高温度1400℃で行った。再焼結は、1750℃では0.1MPaの N_2 雰囲気で行い、1850℃および1950℃では Si_3N_4 の分解を押さえるため1MPaの N_2 雰囲気下でガス圧焼結した。1950℃で焼結した試料については耐酸化性および高温強度を測定した。酸化試験は Al_2O_3 マッフル中にて試料をSiC製支持具上に置き、乾燥空気気流中で1300℃および900℃、100時間保持して行なった。高温強度は1300℃、100時間の酸化処理を行った試料について酸化前後の1300℃3点曲げ強度を測定した。

上記製造プロセスの検討結果に基づき以下の方法で円筒モデルを作製した。Si粉末に Sc_2O_3 を8wt%， Cr_2O_3 を0.5wt%添加した混合粉末を用い、400MPaの圧力で静水圧プレスし円筒形状を成形した。成形体を旋盤加工後反応焼結およびガス圧焼結を行った。反応焼結は N_2 と H_2 の混合ガス中最高温度1450℃の条件で、再焼結は10MPaの N_2 雰囲気下最高温度1950℃の条件で行った。加工後の焼結体寸法は外径120mm，高さ150mm，肉厚15mmである。円筒形状モデルは6個作製し、このうち4個は特性評価用の試験片を切出すため100mmと約50mmの円筒に2分割した。従って熱衝撃試験に供する円筒は外径120mm，高さ150mm，肉厚15mmが2個と外径120

mm, 高さ100mm, 肉厚15mmが4個である。高さ約50mmの円筒4個のうち3個の円筒（モデルA, モデルB, モデルCと名付ける）から試験片を各々約100本切り出した。

6.2.2.2 円筒モデルの熱衝撃試験

図6.1に示すように, 円筒モデルを1300℃に均一加熱し, その後, 炉下部の冷却チャンバー内に急速に取り出し, 同時に二次元スリット状ノズルから高速のHeガスを噴射して急冷した。円筒全体を均一に急冷するよりも局所的に急冷した方が高い非定常熱応力を発生させることができるためと, この方法によれば円筒の外表面に最大引張応力が発生し, 破壊の起点が外表面に生じるため観測が容易であるというメリットがある。冷却ガスの流速を徐々に上げながら, このような加熱, 急冷を繰り返すことにより, モデル部品の破壊が起こる臨界の急冷条件を決定した。クラック発生時の温度計測および冷却ガスの流速からFEMを用いて非定常温度分布と熱応力を解析した。FEM解析によると最大応力（破壊応力）はノズル直下の外表面に生じており, 応力の方向は円周方向である^{1, 2, 4)}。

6.2.3 結果と考察

6.2.3.1 円筒モデル製造プロセスの検討と評価

試験片形状反応焼結体の窒化率および α - Si_3N_4 含有率を図6.2に示す。窒化率は Sc_2O_3 添加量の影響を受けなかったが, α - Si_3N_4 含有率は Sc_2O_3 添加量が多くなるほど高くなった。再焼結条件と焼結体密度の関係を図6.3に示す。1750℃では理論密度比77~82%までしか緻密化しないが, 1850℃では96~98%まで緻密化し, 1950℃では全ての試料がほぼ理論密度まで緻密化した。

図6.4に再焼結条件と室温3点曲げ強度の関係を示す。1750℃で焼結した試料は緻密化が不十分のため反応焼結体と同等の強度であった。1850℃で焼結した試料は緻密化が進み強度が増加した。1950℃で焼結した試料は緻密化が完了し針状組織も発達したため Sc_2O_3 4%添加試料を除き850MPa程度の強度が得られた。

図6.5に1950℃で焼結した試料の1300℃および900℃, 100時間保持後の酸化

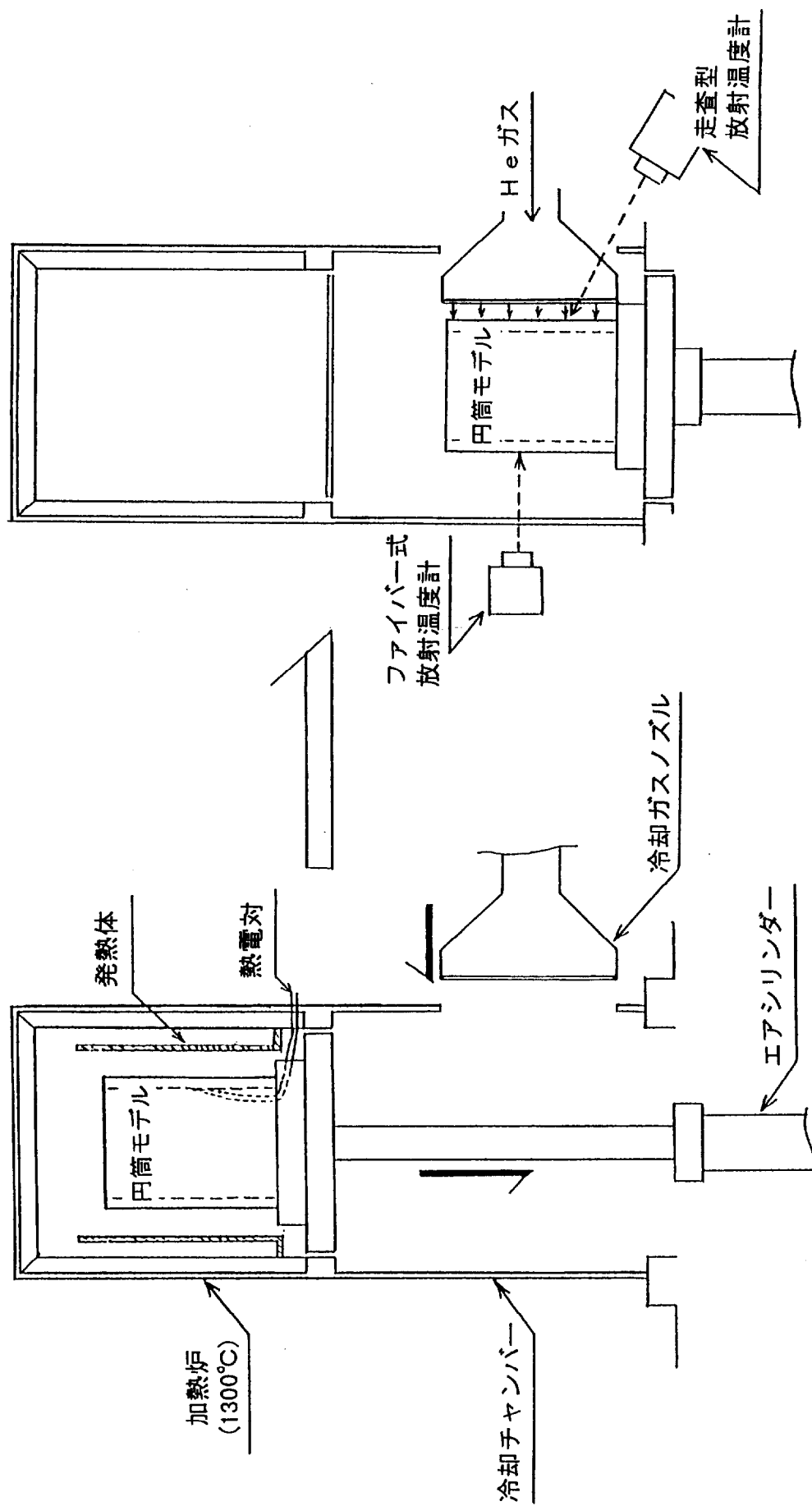


図 6. 1 円筒モデルの熱衝撃試験装置

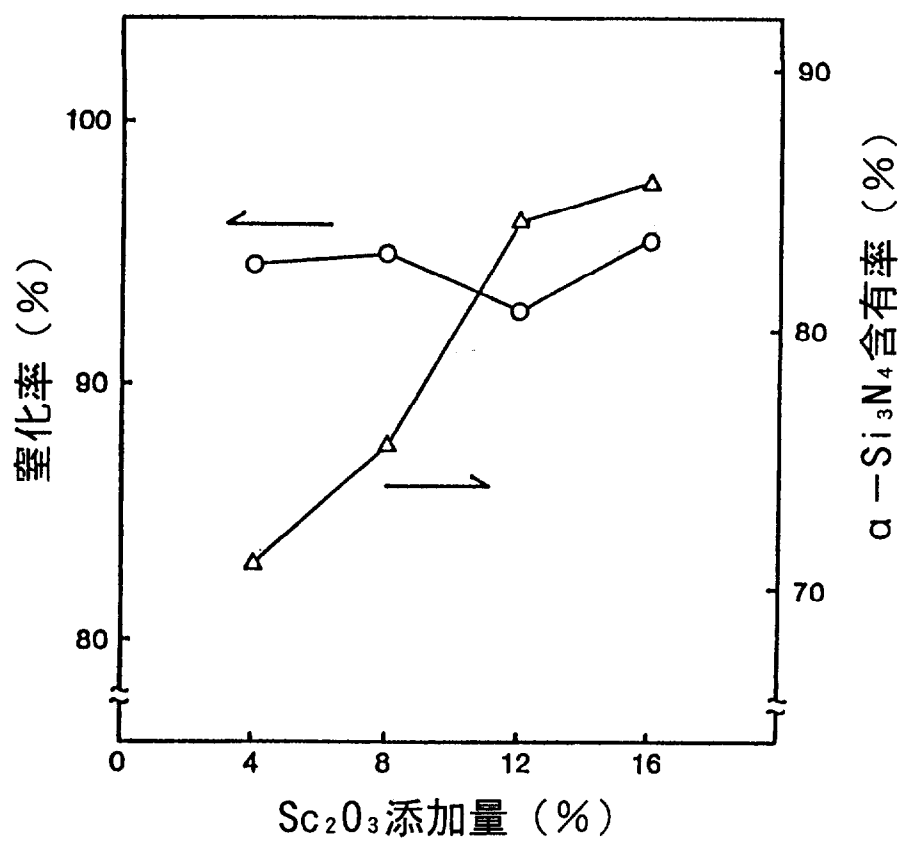


図 6. 2 反応焼結体におけるSc₂O₃添加量と窒化率および
α-Si₃N₄含有率の関係

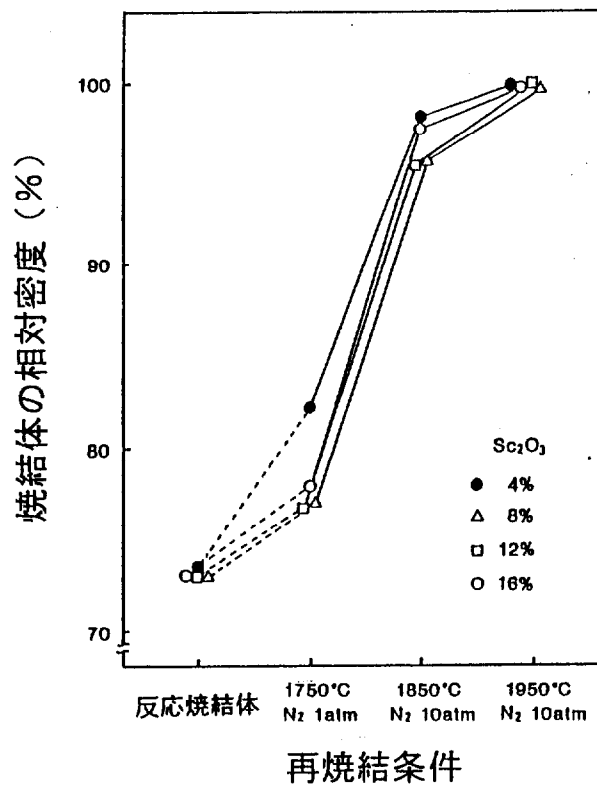


図 6. 3 再焼結条件と焼結体密度の関係

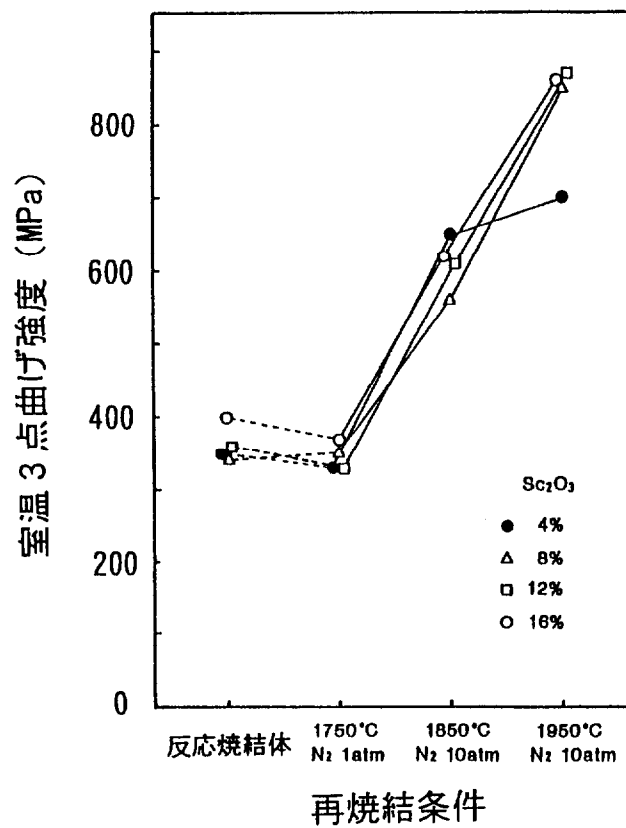


図 6. 4 再焼結条件と室温強度の関係

増量値を示す。Sc₂O₃添加量が多くなるほど1300℃および900℃での増量値は増加した。またガス圧焼結で再焼結した試料の耐酸化性はHPで再焼結した試料と同等であった。

1300℃、100時間酸化処理前後の1300℃3点曲げ強度を図6.6に示す。酸化前後の1300℃強度ともSc₂O₃添加量の影響を受けずにほぼ一定であり、また酸化処理による強度変化も認められなかった。さらにHPによる再焼結を行った試料との強度差も僅かであった。

以上の焼結性、耐酸化性、および強度の結果から、ガス圧焼結で再焼結を行う場合、Sc₂O₃の適正添加量は8wt%程度と考えられた。

上記試験結果を基に作製した6個の円筒モデルの内、2分割して得られた高さ約50mmの円筒3個（6.2.2の実験方法でモデルA、B、Cと名付けたもの）から3×4×40mmの試験片をそれぞれ約100本切出し、酸化処理前後の室温および1300℃3点曲げ強度を測定し、表6.1に示す結果を得た。1300℃、1000時間の酸化処理を行うことにより室温強度は低下したが、1300℃強度およびワイブル係数は高くなった。

表6.1 円筒モデルから切出した試験片の特性

	3 点曲げ強度とワイブル係数												酸化増量
	酸化前						1300℃, 1000h 酸化後						1300℃ 1000h (mg/cm ²)
	室温			1 3 0 0℃			室温			1 3 0 0℃			
	強度	ワイブル	n	強度	ワイブル	n	強度	ワイブル	n	強度	ワイブル	n	
	(MPa)	係数		(MPa)	係数		(MPa)	係数		(MPa)	係数		
モデルA	640	16	11	460	15	31	550	20	11	510	23	31	0.27
モデルB	620	27	15	450	20	30	590	23	10	510	26	30	0.23
モデルC	660	29	10	490	20	30	530	21	10	490	27	30	0.27
平均	640	23	36	465	16	91	560	18	31	503	23	90	0.26

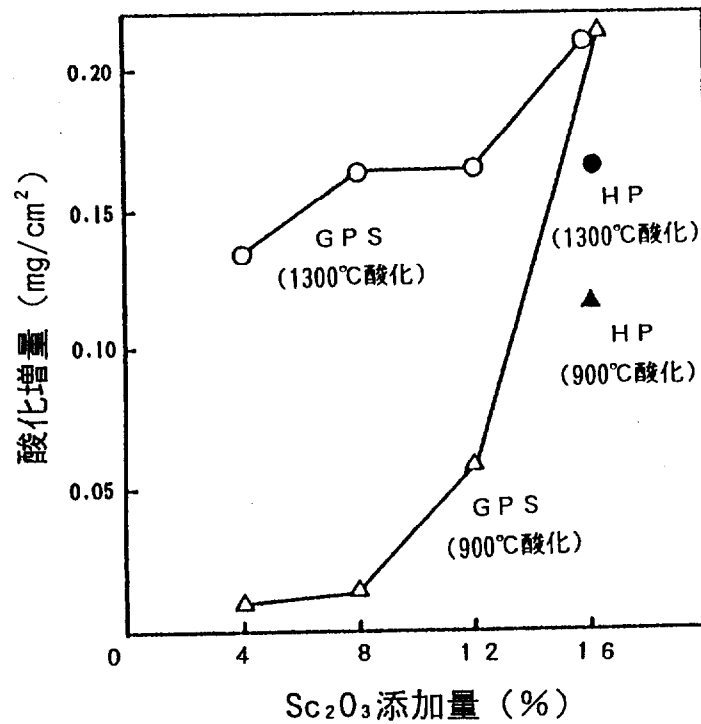


図 6.5 1950°Cでガス圧焼結した試料の1300°Cおよび900°C, 100時間後の酸化増量 (HPで焼結した試料の値を比較で示す)

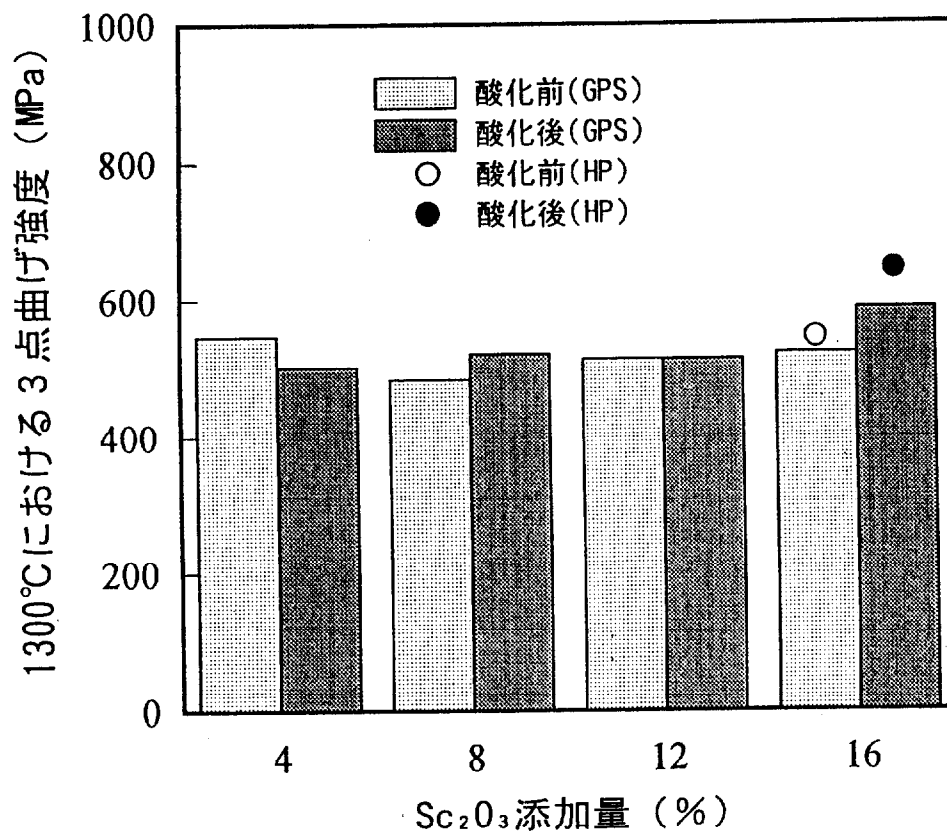


図 6.6 ガス圧およびHPで再焼結した試料の酸化処理前後の1300°C強度 (酸化処理条件: 1300°C, 100時間)

図 6. 7～図 6. 9 にモデル A, B, C についての酸化処理前後の1300℃強度のワイブルプロットを, 図 6. 1 0 には3 個のモデルを合わせた結果を示す。酸化処理を行うことにより1300℃強度およびワイブル係数が高くなったのは, 酸化処理によって低強度側の強度が向上したためと考えられる。作製したモデル部品は表面から内部まで均質であり, かつモデル円筒間での特性の差が少ない結果が得られた。

図 6. 1 1 に切出し試験片の1300℃での酸化挙動を示す。1000時間後の酸化増量値はモデル A が0. 27mg/cm², モデル B が0. 23mg/cm², モデル C が0. 27mg/cm² である。円筒モデルそのままの形状で1300℃, 1000hの酸化処理を行うと, 高さ150 mmの円筒で0. 20mg/cm², 円筒を切断して100mmの高さとした円筒では0. 25mg/cm² および0. 22mg/cm² となり, 試験片形状での値と比較的よく一致していた。

表 6. 1 に示すようにモデル A, B, C から切出した試験片合計90本の, 1300℃, 1000時間酸化後の増量値, 1300℃強度, ワイブル係数はそれぞれ0. 26mg/cm², 503MPa, 23である。3 点曲げ強度503MPaをワイブル係数23を用いて引張強度に換算すると370MPaとなる。この値は表 6. 2 に示すように, 第 2 章で述べた1300℃用材料の目標値を円筒モデル切出し試験片でも満足することを示している。第 2 章では二段焼結法の再焼結にHPを用いたが, 本章の円筒モデルはガス圧焼結を用いているのが特徴である。

表 6. 2 目標性能および円筒モデル切出し試験片の特性*

	目標値	試験片の特性
信頼性 (ワイブル係数) :	20 以上	23
耐腐食性 (酸化増量) :	1 mg/cm ² 以下	0. 26 mg/cm ²
強度 (平均引張強度) :	200 MPa 以上	370 MPa

* 大気中, 1300℃以上の高温環境下に1000時間置いた後, 同環境下における値

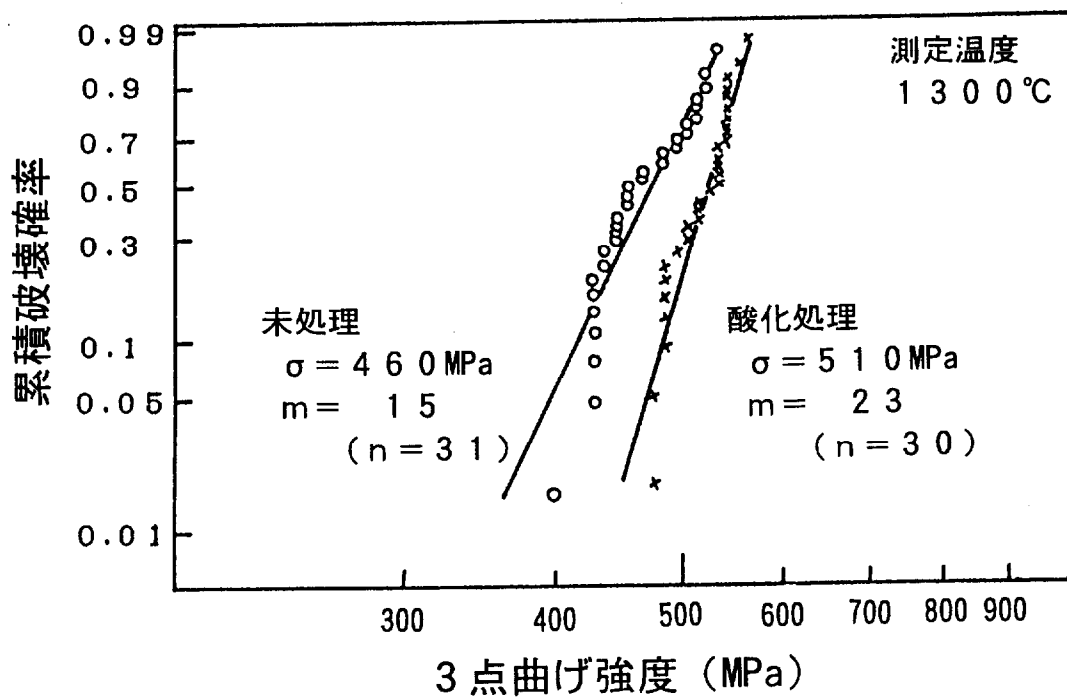


図6.7 モデルA切出し試験片の酸化処理前後の1300℃曲げ強度分布
(酸化処理条件：1300℃，1000時間)

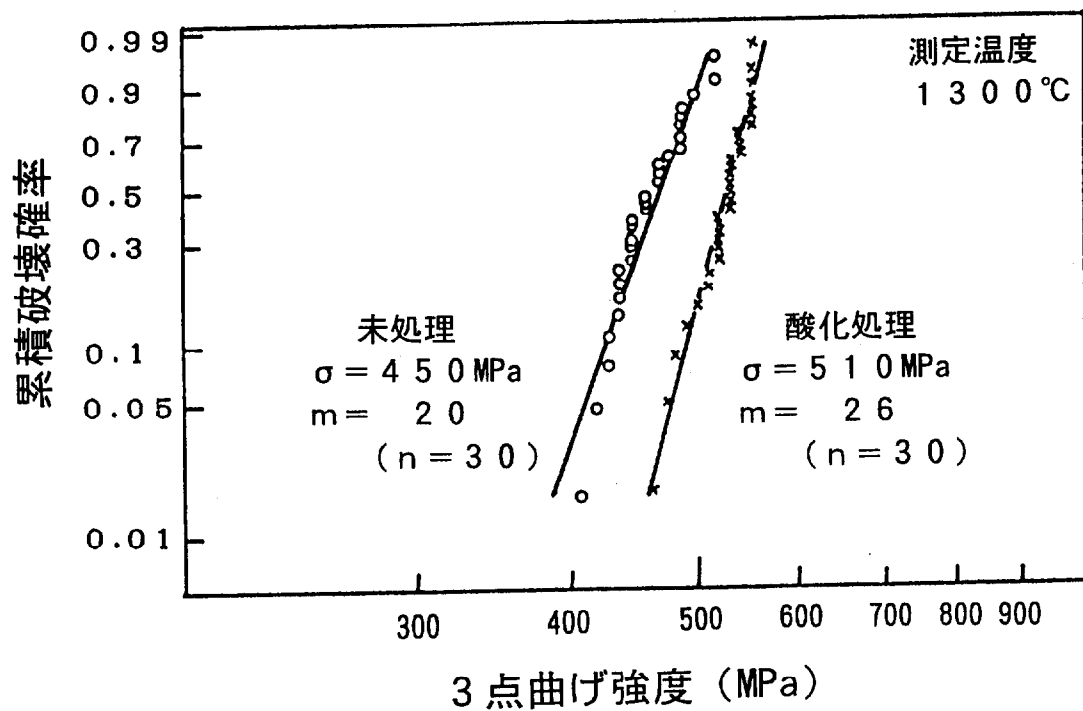


図6.8 モデルB切出し試験片の酸化処理前後の1300℃曲げ強度分布
(酸化処理条件：1300℃，1000時間)

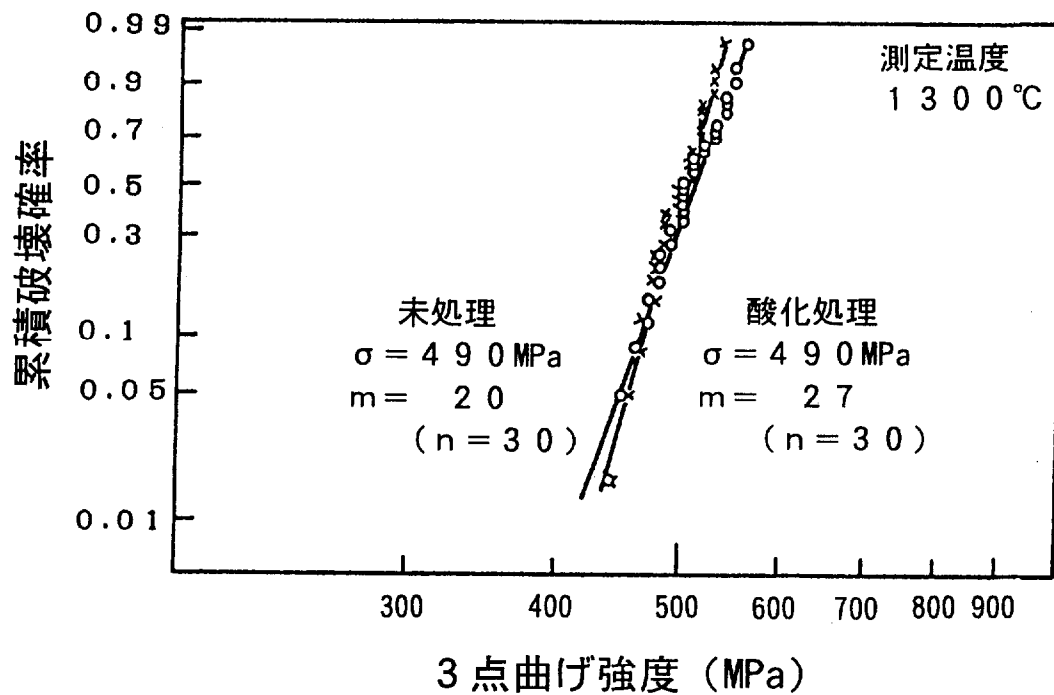


図6.9 モデルC切出し試験片の酸化処理前後の1300°C曲げ強度分布
(酸化処理条件：1300°C，1000時間)

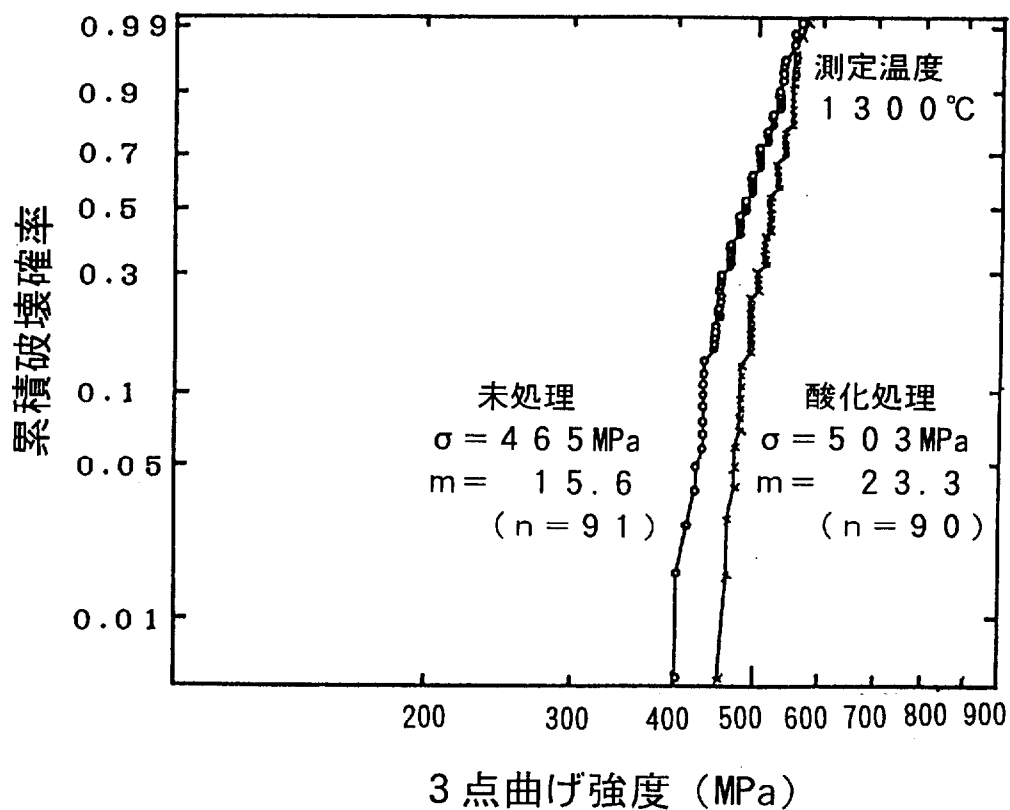


図6.10 モデルA，B，C切出し試験片の酸化処理前後の
1300°C曲げ強度分布（酸化処理条件：1300°C，1000時間）

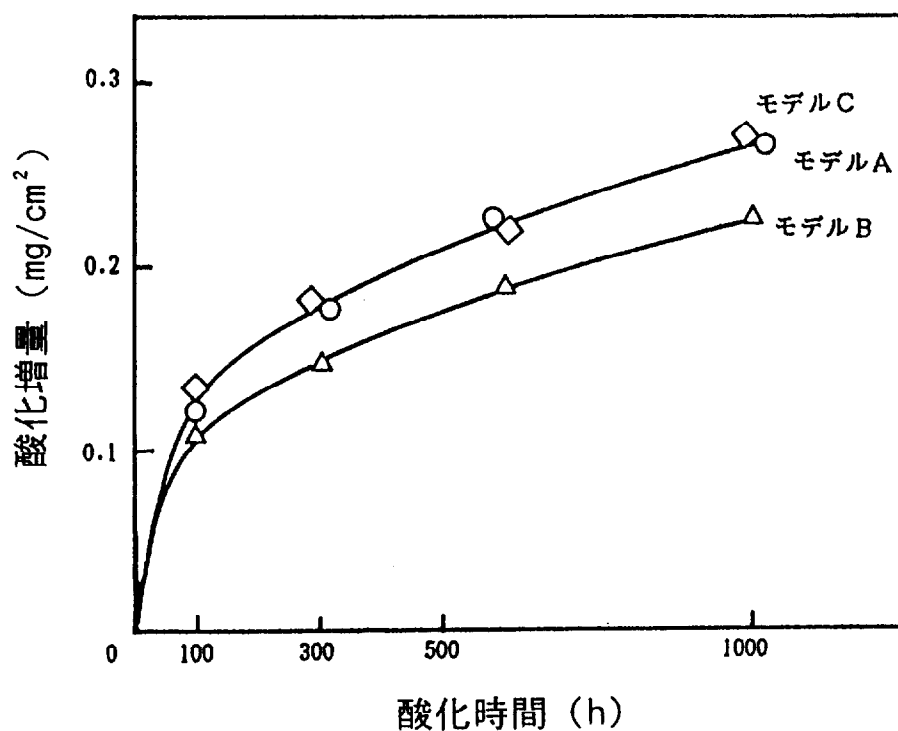


図 6.1.1 モデル切出し試験片の1300℃での酸化挙動

6.2.3.2 円筒モデルの熱衝撃試験

上記の特性を持つモデル部品について急冷による熱応力を負荷する非定常熱応力試験を行った。高さ150mmの円筒2個と、高さ100mmの円筒4個を用いた試験において、クラック発生時の冷却ガスであるHeの流速、温度差、最大発生応力などの結果を表6.3に示す。

表 6.3 モデル部品の熱衝撃試験結果

モデル部品 の高さ (mm)	酸化処理 の有無*	クラック発生 時のHe流 速(m/s)	クラック発生 までの時 間(s)	バブル直下 外表面温 度(℃)	内外面 温度差 (℃)	最大応力 解析値 (MPa)
100	無し	164	3.0	1025	275	176
100	無し	310	2.5	920	380	235
150	無し	252	2.5	990	310	216
100	有り	427	2.5	900	400	274
100	有り	460	2.0	920	380	284
150	有り	233	2.5	1000	300	206

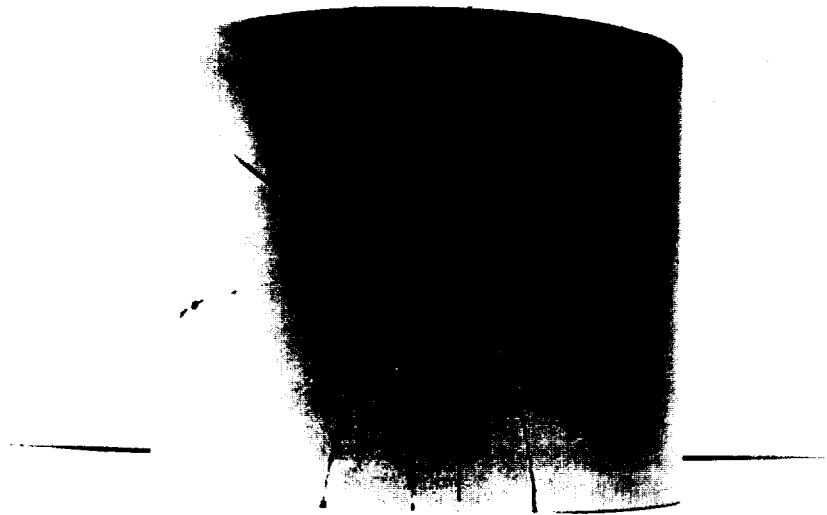
*1300℃－1000時間

クラック発生までの時間は破壊音をベースにしており、その値は2.0～3.0秒であった。またノズル直下表面温度は900～1025℃であり、発生した最大熱応力は内外表面の温度差に依存し176～284MPaとなっていた。酸化処理を行うことにより破壊応力が高くなっているが、これは試験片と同様の結果である。図6.12に試験後のクラックの状況を示す。なお円筒モデルにはクラックの様子がよくわかるようにレッドチェックが施されている。クラックはノズル直下の最大応力部が起点となっていた。また、高い応力で破壊したものほどブランチングが多い傾向がみられた。起点の高さ方向については、その方向に応力が一様になっているため一定ではなかった。また、破壊の起点については明確な欠陥等は観察されなかった。

表6.4はモデル部品からの切出し試験片の強度とモデル部品の破壊応力との関係を示したものである。未処理試験片では、3点曲げ強度とワイブル係数から有効体積を考慮して円筒モデル形状での引張換算強度を算出すると高さ100mmおよび高さ150mmの円筒に対応してそれぞれ270および264MPaの値が得られる。一方円筒モデルでの熱衝撃試験では破壊応力として176～235および216MPaが得られた。熱応力の算出に用いた高温での弾性率および熱伝導率などの、高温での物性値がそれほど正確ではないため、試験片強度からの推算値とモデル部品での熱応力解

表6.4 モデル部品切出し試験片の強度とモデル部品の破壊応力との関係

		未処理		酸化処理	
モデル部品からの切出し試験片	3点曲げ1300℃強度 (MPa) ワイブル係数 試験片の有効体積 (mm ³)	465 15.6 (n=91) 0.65		503 23.3 (n=90) 0.30	
試験片強度からのモデル部品に対する推算値	部品高さ (mm) 部品有効体積 (mm ³) 引張換算強度 (MPa)	100 3020 270	150 4530 264	100 2290 343	150 3410 337
モデル部品での熱衝撃試験	破壊応力解析値 (MPa)	176, 235	216	274, 284	206



破壊応力 284 MPa



破壊応力 206 MPa

図 6.12 熱衝撃試験後のクラックの状況

析値は比較的良好に一致していると考えられる。また酸化処理を行った場合においても同様なことが言える。

6. 3 静翼モデルの熱衝撃試験による評価

6. 3. 1 はじめに

1400℃用材料で静翼モデルを作製し、耐熱衝撃性を評価した。なお静翼モデルの作製には反応焼結とHIP焼結を組合わせた二段焼結法を用いた。

6. 3. 2 実験方法

Si粉末に Sc_2O_3 – Y_2O_3 を助剤として添加し、静水圧プレスにより角板を成形した後、反応焼結およびHIP焼結を行った。なお、 Cr_2O_3 を窒化促進剤として添加した。得られた焼結体を研磨することにより図6. 1 3に示す静翼モデルを作製し、この静翼モデルから試験片を切出して強度評価を行った。このモデルの熱衝撃による非定常熱応力試験は石川島播磨重工業(株)で実施された^{3~4)}。耐熱レンガのブロックに静翼モデルを4枚入れ、1400℃の高温燃焼ガスで設定温度まで均一に加熱後、ブロックを冷却側に急移動し、モデルに冷却ガスを導入することにより熱衝撃を与えた。円筒モデルと同様に、温度計測および冷却ガスの流速からFEMを用いて非定常温度分布と熱応力を解析した。

6. 3. 3 結果と考察

Sc_2O_3 – Y_2O_3 を助剤とした静翼モデルから切出した試験片による1400℃強度の評価結果を表6. 5に示す。引張最低保証強度（棄却率20%）は581MPaで、第3章で述べた1400℃材料の目標値である400MPa以上を満足していた。なお、このモデルの有効体積は 2.1mm^3 である。

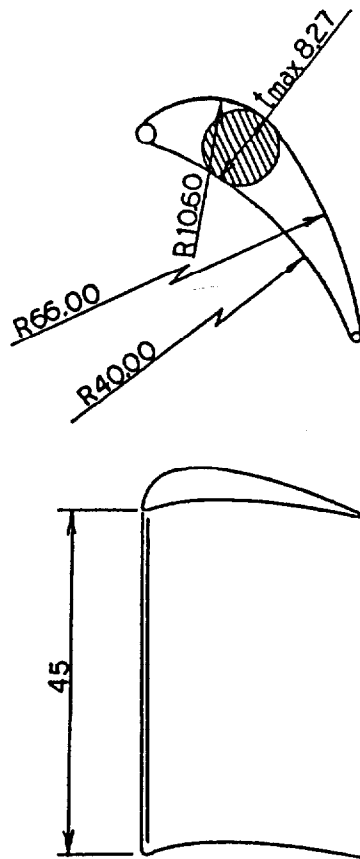


図 6. 1 3 静翼モデルの形状

表 6. 5 静翼モデル切出し試験片の1400℃強度と目標値

4点曲げ実測値				引張強度換算		目標値
ワイヤル 係数	有効体積 (mm ³)	平均強度 (MPa)	20%棄却強度 (MPa)	有効体積 (mm ³)	20%棄却強度 (MPa)	(MPa)
20	3.1	601	570	2.1	581	400以上

静翼モデルの熱衝撃試験の結果を表 6. 6 に示す。冷却空気の低い流速から徐々に流速を上げ破壊させようとしたが破壊しなかったため、その後は熱伝達促進のためHeガスで急冷した。Heガスを最大160m/sまで上げ、最大451MPaの熱応力を発生させても静翼モデルを破壊させられなかった。これらのことから、この材料は第3章で述べた1400℃用材料の目標性能である「1400℃以上の高温環境下において最低保証強度が400MPa以上」を満足することが実証された。

表 6. 6 静翼モデルの熱衝撃試験

冷却ガス 種類	冷却ガス		初期温度(℃)		3秒後温度(℃)		最大熱応力 解析値 (MPa)
	流量 (m ³ /h)	流速 (m/s)	最大 肉厚部	T.E.	最大 肉厚部	T.E	
Air	906	145	1360	1160	1290	1110	235
Air	900	144	1380	1120	1310	1070	235
Air	1040	168	1370	1140	1330	1090	255
He	360	80	1400	1355	1340	1190	382
He	432	96	1385	1280	1280	1130	402
He	576	128	1385	1280	1130	875	431
He	720	160	1370	1280	1145	920	451
He	617	137	1355	1280	1205	995	441

T.E. : Trailing edge

6. 4 本章のまとめ

1300℃用窒化ケイ素材料で円筒モデルを，1400℃用窒化ケイ素材料で静翼モデルを作製して熱衝撃試験を行い，以下の知見を得た。

- (1)円筒モデルの作製について，反応焼結とガス圧焼結を組合わせた二段焼結法によるプロセスの検討を行い，助剤として8wt%Sc₂O₃－0.5wt%Cr₂O₃，ガス圧焼結として1950℃，10MPaの条件で緻密な焼結体を得られた。
- (2)この円筒から切出した試験片は第2章で述べた1300℃用材料の目標値を満足した。また円筒モデルを熱衝撃により破壊する試験では，破壊時の最大応力解析値は試験片強度を有効体積換算した値よりも低くなっているが，相関性は認められ，試験法の有効性および円筒モデルの均質性が確認された。

		未処理		1300℃酸化処理	
円筒モデル 熱衝撃試験	モデル高さ (mm)	高さ100	高さ150	高さ100	高さ150
	破壊応力解析値 (MPa)	176, 235	216	274, 284	206
試験片強度の円筒モデルへの 推算値 (MPa)		270	264	343	337

- (3)Sc₂O₃－Y₂O₃を助剤とし，反応焼結とHIP焼結を組み合わせた二段焼結法により静翼モデルを作製した。このモデルから切出した試験片は第3章で述べた1400℃用材料の目標値を満足していた。
- (4)静翼モデルの熱衝撃試験では最大451MPaの熱応力を発生させても静翼モデルを破壊することはできず，静翼モデルの形状でも1400℃用材料の目標値を満足していることが実証された。

第6章の参考文献

- 1) 島森融，加藤武彦，松尾康史，三上隆男，岡村淳輔，佐々正，“高耐食性材料窒化ケイ素”，ファインセラミックス次世代研究の歩み，ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1988)pp. 315-29.
- 2) 三上隆男，佐々正，岡村淳輔，小幡正一，渡辺健次，“高耐食性モデル試験”，ファインセラミックス次世代研究の歩み，ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1988)pp. 191-209.
- 3) 三上隆男，田頭浩一郎，上遠野紘一，岡村淳輔，“タービン部品要素モデル設計”，ファインセラミックス次世代研究の軌跡と成果，ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1993)pp. 10-25.
- 4) 三上隆男，佐々正，岡村淳輔，上遠野紘一，“熱衝撃試験”，ファインセラミックス次世代研究の軌跡と成果，ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1993)pp. 2089-113.

第7章 耐異物衝撃性の評価

7. 1 緒言

セラミック材料は耐熱性や機械的特性に優れるためガスタービンなどの熱エンジンの部材に適用されてきているが、脆い性質のため衝撃により異物衝撃損傷(FOD)が生じる可能性が高い。例えばガスタービンにおいては、すすおよび他の部材からの酸化物やスケールといった小さな異物がセラミック部材にしばしば衝突することが報告されている¹⁾。異物衝撃の概念図を図7.1に示す。このようにセラミックスをガスタービンに適用する際に異物衝撃は重大な問題であるが、現在までセラミックスおよびガラスへの粒子衝突の研究はそれほど多くない^{2~7)}。WiederhornとLawnはソーダ-ライムガラスの粒子衝撃試験を行い、弾性接触のヘルツ理論を用いて、臨界粒子速度とヘルツクラックによる強度劣化との関係式を提案した³⁾。この臨界粒子速度の式は無限厚さの試料について適用されるが、試料の厚さおよび衝突位置を考慮した場合には、粒子衝撃によるセラミックスの破壊の典型的なモードは以下の4種類となる⁶⁾ (図7.2)。

- ①エッジでのチップング破壊モード
- ②エッジ近傍での片持ち梁破壊モード
- ③曲げ破壊モード
- ④衝撃面でのヘルツ破壊モード

これらの破壊モードにおける破壊の臨界粒子速度は表7.1^{8~9)}のように表される。実際のガスタービンでは曲げ破壊やヘルツ破壊などが組み合わさって起こるが、セラミックスの粒子衝撃挙動については充分解明されていないため、とりあえずはこれらの典型的なモードで解析を行う必要がある。

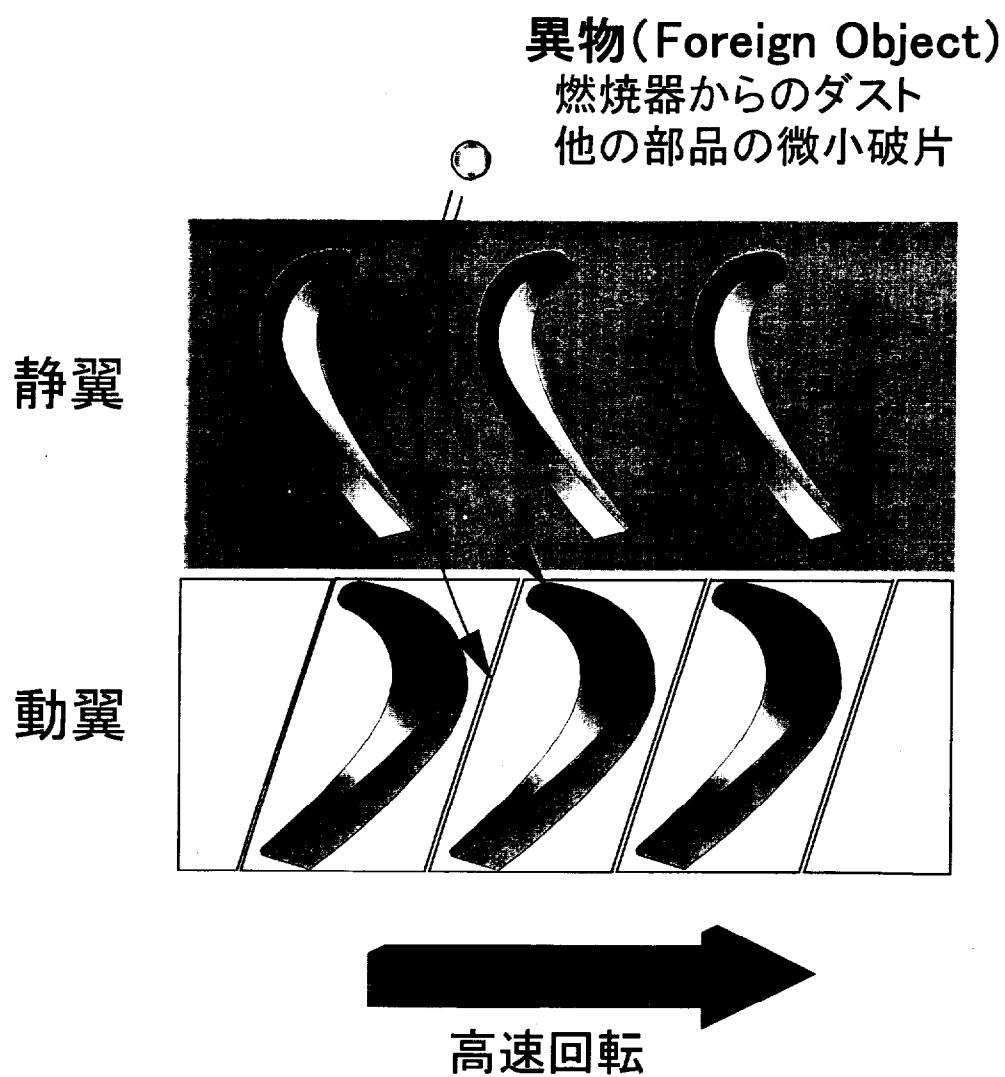


図 7. 1 静翼および動翼に対する異物衝撃の概念図

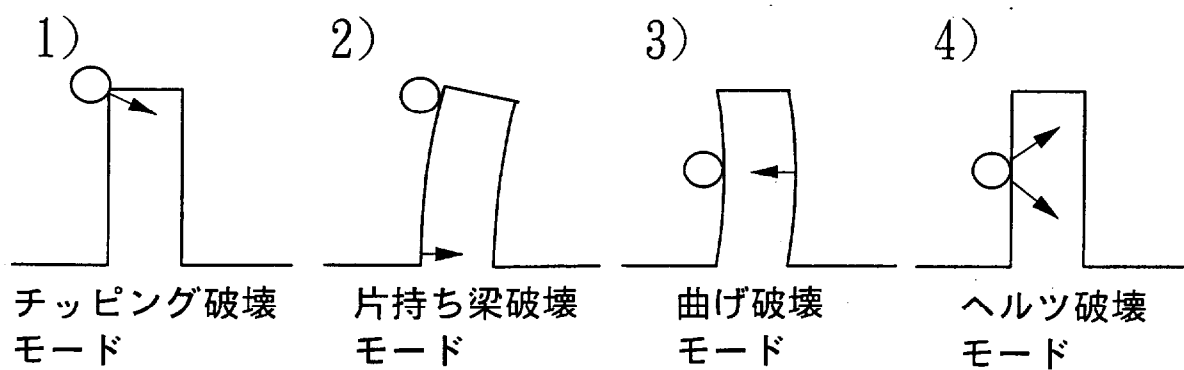


図 7. 2 セラミック材料の典型的な破壊モード

表 7. 1 破壊モードと対応する臨界速度の理論式^{8~9)}

破壊モード		臨界速度の理論式
チップング破壊		$V_c \propto K_{Ic}^{5/2} a^{-5/4} \rho^{-1/2}$
片持ち梁破壊		$mV_c \propto A \sigma t^2 + B$
曲げ破壊		$V_c \propto \sigma^{5/6} \cdot t^{5/3}$
ヘルツ破壊	リングクラック	$V_c \propto \sigma^{5/2} \cdot E^{-2}$
	ヘルツクラック	$V_c \propto K_{Ic}^{5/3} \cdot E^{-7/6}$

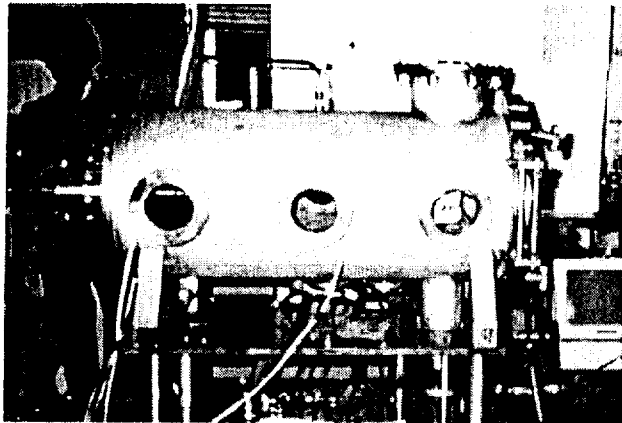
K_{Ic} : ターゲットの靱性, a : ターゲットの欠陥サイズ,
 ρ : 粒子の密度, m : 粒子の質量, σ : ターゲットの強度,
 t : ターゲットの厚さ, E : ターゲットのヤング率

さらにセラミック部材は一般的に高温での使用が期待されており、現在開発中のセラミックガスタービンではタービン入口温度が1300℃を越えているのに対し、これまでの研究の多くは室温での衝撃挙動に注意が向けられていた。また、実際のタービンの運転を模擬した試験を行うならば高温に加えて応力状態の制御も必要である。高温での衝撃試験に関する報告^{10~12)}は限られている上に、高温、応力下での粒子衝撃試験については筆者の知る限りほとんど研究はされていない。このように現在セラミックに期待される条件下での衝撃挙動についての情報は不足している。

本研究ではセラミックガスタービンに使用される窒化ケイ素材料について、室温における耐異物衝撃性を典型的なモデルである曲げ破壊モードとヘルツ破壊モードで整理するとともに、セラミックスが使用される高温および応力下での耐異物衝撃性の知見を深めることを目的とした。

7. 2 実験方法

通産省工業技術院機械技術研究所が保有する異物衝撃試験装置を使用した^{12~13)}。試験装置の概要を図 7. 3 に示す。粒子加速には図 7. 4 に示すElectro-



テストチャンバー

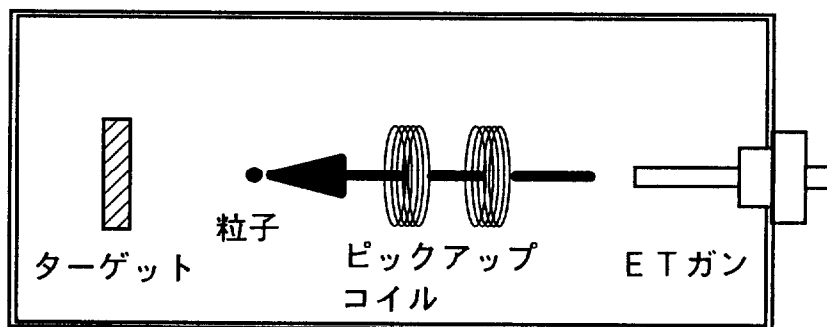


図 7. 3 異物衝撃試験装置の概要

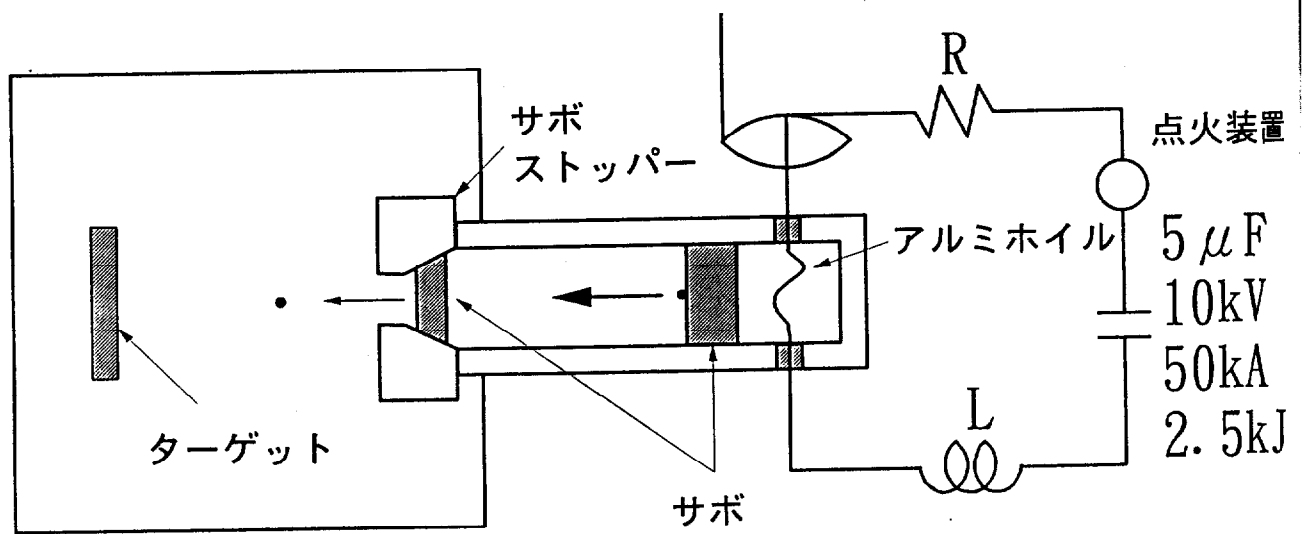


図 7. 4 粒子加速システム

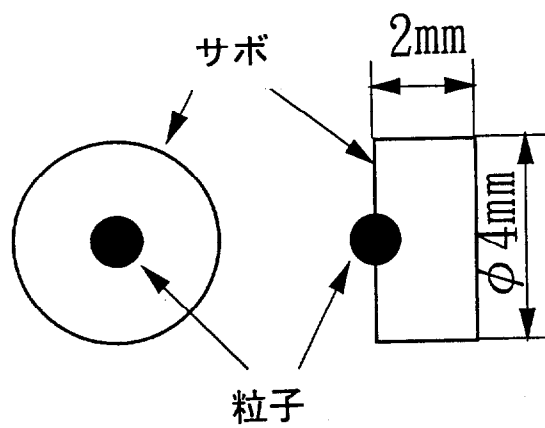


図 7. 5 マイクロサボ上に載せた単一球

Thermal (ET)ガンとマイクロサボシステムを用いた。ETガンはフォイルに瞬間的に通電し、爆発的な蒸発により発生する圧力を利用する加速システムである。図7.5に示すマイクロサボと呼ぶプラスチック製の円盤(直径4mm, 長さ2~3mm, 密度2.1g/cm³)に載せた粒子をETガンによりサボとともに加速する。そして銃口のところで粒子とサボを分離し、粒子のみを発射するのが原理である。粒子速度はホイルに通電する電圧およびサボ重量で制御することができる。超音速で粒子を飛ばすためチャンバーの内部は減圧とした。粒子にはサマリウム-コバルト(Sm₂Co₁₇)製の磁化球を用いた。Sm₂Co₁₇球は直径1mm, 重量4mgであり、表7.2に示す特性からもわかるようにターゲットである窒化ケイ素よりも柔らかい。この粒子が弾道上に設置されたピックアップコイルを通過すると誘導電流が検知され、2つのピックアップコイルを通過する時間差から粒子速度を算出した。

表 7. 2 サマリウムコバルト球の特性

密度	:	8.4 g/cm ³
曲げ強度	:	117.6 MPa
ポアソン比	:	0.26
ヤング率	:	151 GPa
ビッカース硬度	:	5.4

信越化学工業製

ターゲットには表7.3に示す3種類の窒化ケイ素材料を使用した。

表 7. 3 異物衝撃試験に用いた窒化ケイ素材料の特性

		EC-152	ST-1	ST-2
密度	g/cm ³	3.26	3.37	3.42
室温強度	MPa	1020	1090	760
ポアソン比		0.26	0.28	0.27
ヤング率	GPa	318	317	320
破壊靱性	MPa・m ^{1/2}	6.0	5.6	5.0
ビッカース硬度(HV30)		1500	1700	1450

室温試験での試料の形状および据付け方法を図 7. 6 に示す。試料は直径40mm, 厚さ1. 0, 1. 5, 2. 0mmの円盤形状で前面および裏面はラップ仕上げ(Ra:0. 04, Rmax:0. 4, Rz:0. 4)を施した。試料を1 kg/mのトルクで固定し, 粒子が試料の中心に当たるよう調整した。試験後は蛍光探傷によりクラックの状態を観察した。

高温および応力下での衝撃試験は図 7. 7 に示すゲージ部が10×3×40mmの矩形試料(材質: EC-152), および図 7. 8 に示すゲージ部が10×2×80mmの矩形試料(材質: ST-1)試料を用いた。温度は試料の中心を計測した。

7. 3 結果と考察

7. 3. 1 室温での異物衝撃挙動

7. 3. 1. 1 異物衝撃破壊形態

本試験では, 図 7. 9, 図 7. 1 0 および図 7. 1 1 のような破壊形態が観察された。これにより破壊形態は①ヘルツ破壊, ②曲げ破壊, ③ヘルツ破壊と曲げ破壊の組み合わせの3種類に分類できた。これらの特徴は以下の通りである。

①ヘルツ破壊の形態 (図 7. 9)

飛翔体が試料に衝突した時, 引張応力が接触面の周囲に発生する。この引張応力が材料強度を越えた時に試料の衝撃面にリングクラックが形成される。飛翔体粒子の速度がさらに速くなるとリングクラックから発生するヘルツクラックが試料裏面に向かって伝播する。粒子速度が十分に高い場合にはヘルツクラックは試料裏面に達し, コーン状の破片とコーン状の穴が形成される。多くの場合ヘルツクラックが裏面に達するとヘルツクラックから派生したクラックにより試料が破壊することもある。

②曲げ破壊の形態 (図 7. 1 0)

曲げ破壊のみが起こった場合には試料裏面にラジアルクラックが観察される。ラジアルクラックは裏面での引張応力による破壊で生じる。粒子速度が速くなるとラジアルクラックは成長して長くなり, 最終的に破壊に至る。この曲げ破壊によるラジアルクラックは裏面の単一の中心点から延びるという特徴がある。

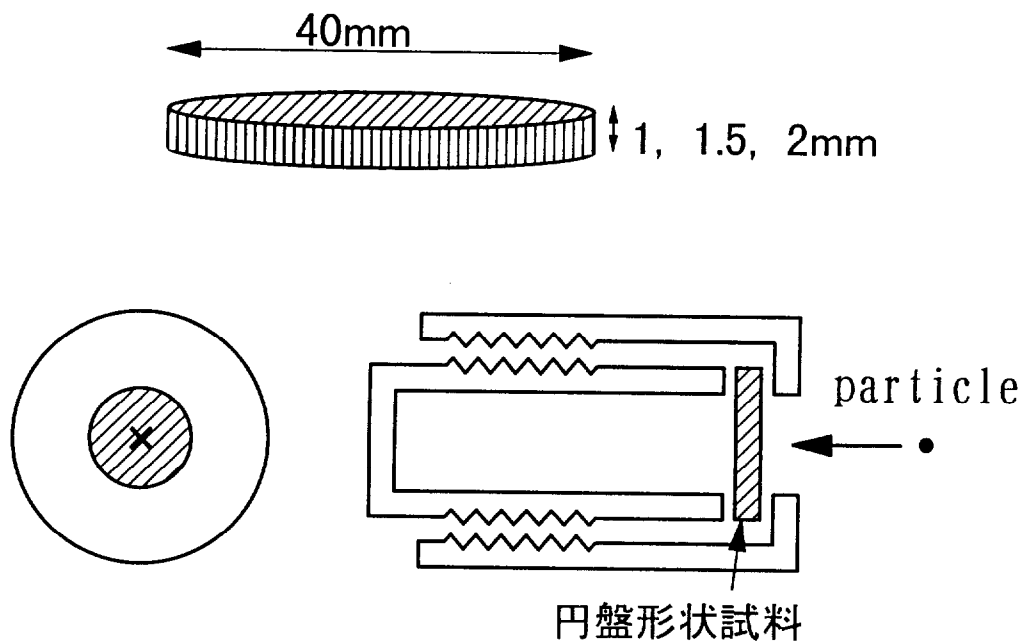


図 7.6 室温試験での試料形状と据付け方法

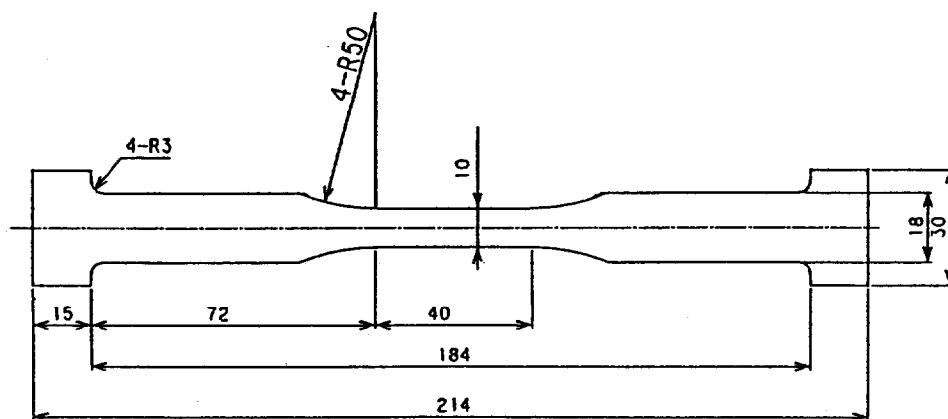


図 7.7 高温・応力下での衝撃試験に用いた試料形状 (材質: EC-152)

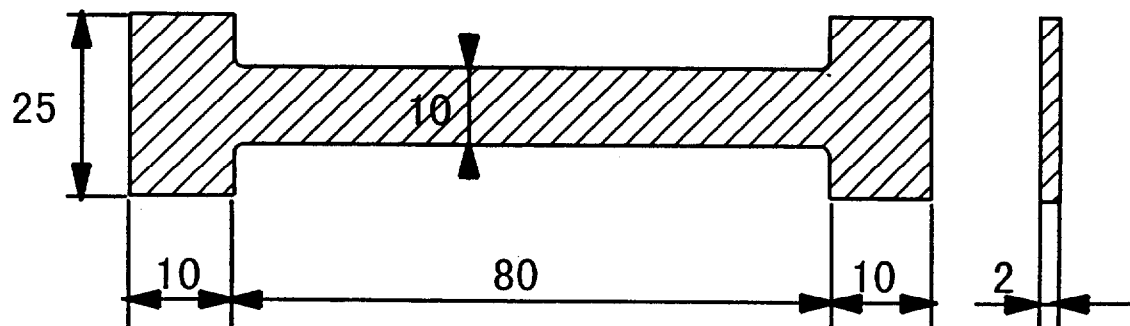


図 7.8 高温・応力下での衝撃試験に用いた試料形状 (材質: ST-1)

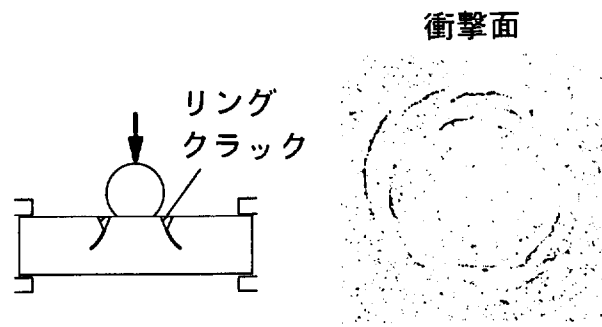


図 7. 9 ヘルツ破壊でのクラックの形態

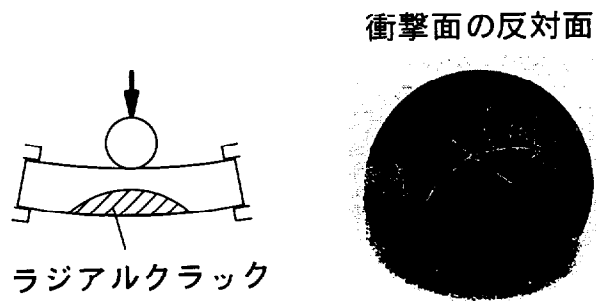


図 7. 1 0 曲げ破壊でのクラックの形態

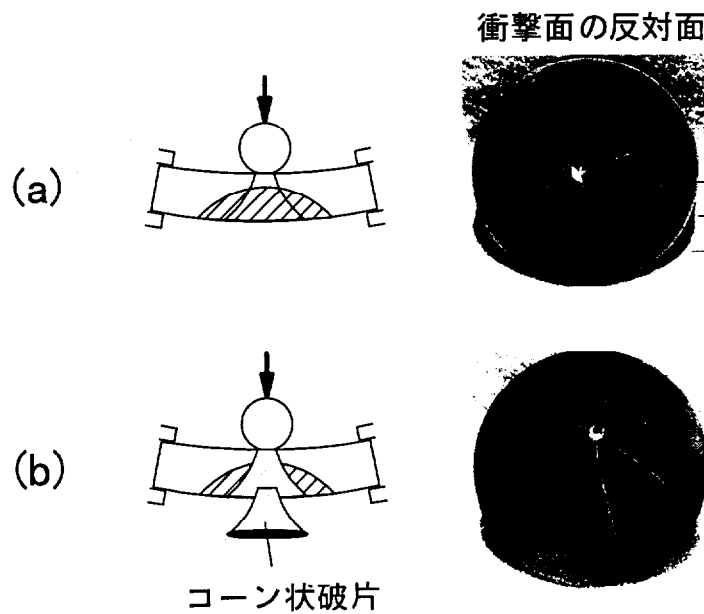


図 7. 1 1 ヘルツ破壊と曲げ破壊の組合せでのクラックの形態

③ヘルツ破壊と曲げ破壊の組合わせの形態（図 7. 1 1）

ヘルツ破壊と曲げ破壊が同時に起こる場合にはクラックの形態は以下の 3 つのレベルに分類できる。

- ・低速領域では衝撃面にはヘルツ破壊によるリングクラックが、裏面には曲げ破壊によるラジアルクラックが生じる。
- ・粒子速度が増加するにつれ、ヘルツクラックが試料裏面へと発達し、裏面でリングクラックを形成する（図 7. 1 1 a）。
- ・さらに粒子速度が増加すると、ヘルツクラックの貫通によりコーン状の穴およびコーン状の破片が生成する（図 7. 1 1 b）。回収したコーン状破片には曲げ破壊によるラジアルクラックが観察され、曲げ破壊が同時に起こっていたことが確認された。

7. 3. 1. 2 異物衝撃破壊臨界速度

前述した①～③の破壊モードに対する臨界速度を検討した。

①曲げ破壊モードでの臨界衝撃速度

曲げ破壊モードでの臨界速度に関しては、鶴田らが（1）式を提唱している⁶⁾。

$$V_c = C \cdot \sigma^{5/6} \cdot t^{5/3} \quad (1)$$

ここで、 V_c ：臨界粒子速度， C ：定数， σ ：材料の曲げ強度， t ：試料厚み，である。

（1）式は、弾性接触のヘルツ理論における瞬間負荷の関係式¹⁴⁾（（2）式に示す），および円盤形状試料での 2 軸曲げ最大応力式¹⁵⁾（（3）式に示す）に基づいて導き出されたものである。

$$P_m = \{ (125 \pi^3 / 48)^{1/5} (E/k)^{2/5} \rho^{3/5} r^2 \} V^{6/5} \quad (2)$$
$$k = (9/16) \{ (1-2\nu^2) + (1-2\nu'^2) E/E' \}$$

ここで P_m ：最大荷重， k ：無次元定数， ν ：ポアソン比（ ν ：粒子， ν' ：ターゲット材料）， E ：ヤング率（ E ：粒子， E' ：ターゲット材料）， ρ ：粒子密度， r ：

粒子半径， V ：粒子速度 である。

$$\sigma_{max} = \{3P(1+\nu)/4t^2\} \times [1+2 \ln(a/b) + \{(1-\nu)/(1+\nu)\} \{1-(b^2/2a^2)\} \{a^2/R^2\}] \quad (3)$$

ここで σ_{max} ：最大応力， P ：荷重， t ：試料厚さ， a ：支点円の半径， b ：中心での均一荷重領域の半径， R ：円盤の半径 である。

また，（１）式における C は（４）式で与えられる。

$$C^{-6/5} = \frac{3(1+\nu)}{4\pi} \left[1 + 2 \ln \left[\frac{a}{b} \right] + \left[\frac{1-\nu}{1+\nu} \right] \left[\frac{1-b^2}{2a^2} \right] \left[\frac{a^2}{R^2} \right] \right] \times \left[\frac{125\pi^3}{48} \right]^{1/5} \left[\frac{E}{k} \right]^{2/5} \rho^{3/5} r^2 \quad (4)$$

（１）式は曲げ破壊モードにおいて，強度劣化の臨界粒子速度は $\sigma^{5/6} \cdot t^{5/3}$ に比例することを示している。本試験の結果を（１）式に当てはめると，EC-152，ST-1，ST-2の試料の材料強度と厚さの関数を横軸に，粒子速度を縦軸にプロットして図 7. 1 2 が得られる。横軸の $\sigma^{5/6} t^{5/3}$ において，材料強度 σ は円盤形状試料の 2 軸曲げ強度の代わりに 4 点曲げ強度を用いた。図 7. 1 2 において，試験後に試料裏面に曲げ破壊によるクラックが表れた場合には●■▲（損傷したケース），クラックがみられない場合には○□△（非損傷のケース）で示した。実線は破壊の臨界速度式を示し，この場合の実験式は $V = 0.85 \sigma^{5/6} t^{5/3}$ で表される。係数の 0.85 は実験データの回帰解析により求めた。この図からわかるように $\sigma^{5/6} t^{5/3}$ の値が $700 (\text{Pa}^{5/6} \text{m}^{5/3})$ 以下の場合，すなわち厚さが $t \leq 1.5 \text{mm}$ においては，この実験的な関係式によりクラック発生の境界が明瞭となる。 $\sigma^{5/6} t^{5/3}$ の値が $700 (\text{Pa}^{5/6} \text{m}^{5/3})$ を越えた場合（1.5mm よりも厚い場合）には臨界速度は一定となるように見うけられる。この厚い領域では薄板理論は曲げモードでの衝撃クラック挙動を表せないことが分かった。1.5mm よりも厚い場合には次項に述べるヘルツ破壊モードにより破壊が生じる。

	EC-152	ST-1	ST-2
クラックなし	○	□	△
ラジアルクラックによる破壊(曲げ破壊)	●	■	▲
ヘルツクラックによる破壊(ヘルツ破壊)		⊠	

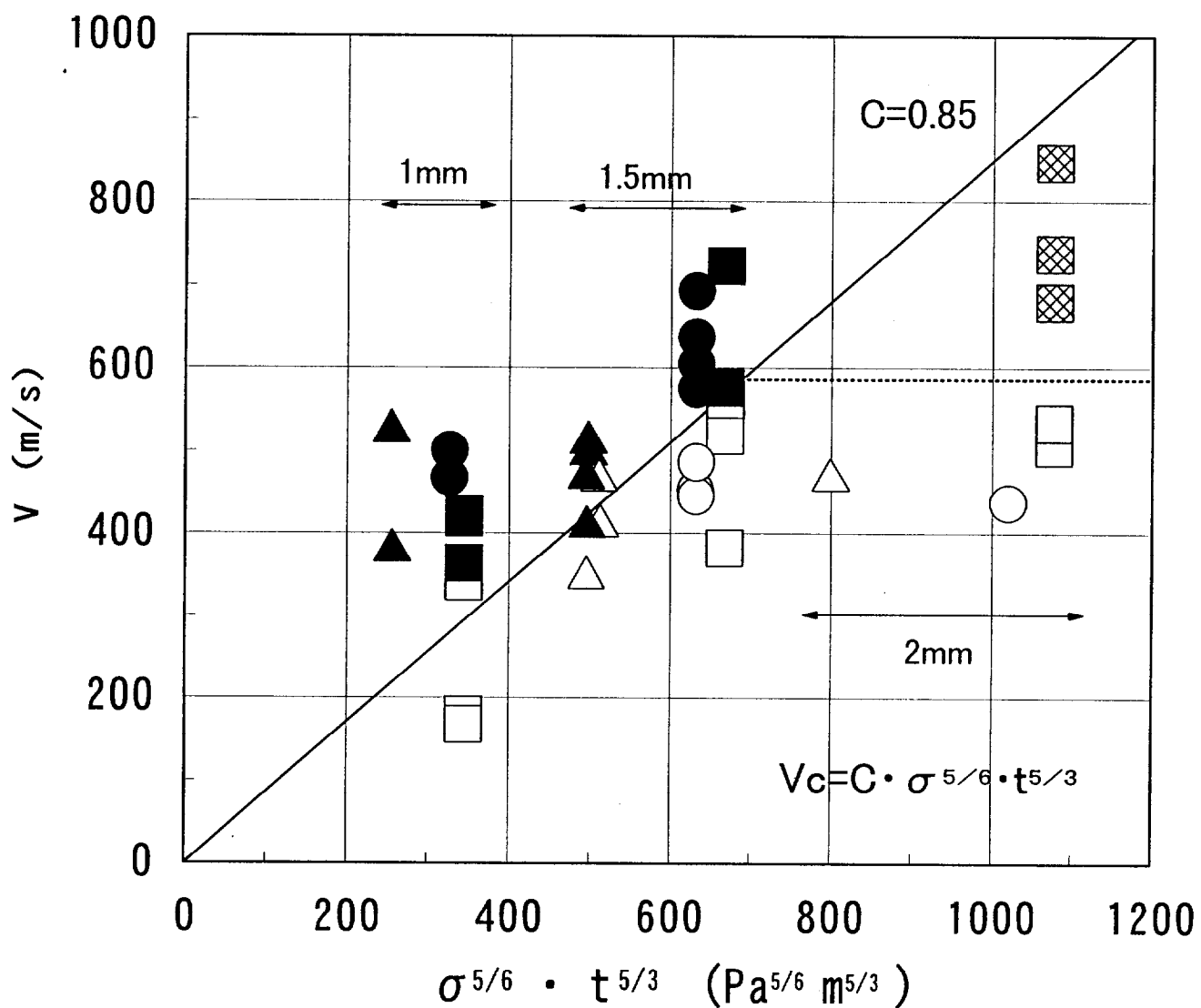


図 7. 1 2 $\sigma^{5/6} \cdot t^{5/3}$ と粒子速度の関係
(実線は曲げ破壊モードでの破壊の臨界速度を表す)

②ヘルツ破壊モードでの臨界衝撃速度

EC-152, ST-1, ST-2試料の衝撃面上のリングクラックの有無を図7.13に示す。◎はリングクラックまたはヘルツ破壊の存在を示す。リングクラックが発生する飛翔体速度は材料強度および試験片の厚さに依存せず、およそ400m/sであることがわかったので、ヘルツ破壊の臨界粒子速度を400m/sとすることにした。

③ヘルツ破壊と曲げ破壊の組み合わせモードによる臨界衝撃速度

ヘルツ破壊と曲げ破壊に対する臨界速度の組み合わせにより、破壊形態を図7.14のように区分することができる。衝撃面でリングクラックが発生する速度 ($V_c=400\text{m/s}$) と曲げ破壊に対する臨界衝撃速度式 ($V_c=0.85\sigma^{5/6}t^{5/3}$) によって領域は分けられる。すなわち①損傷が全くない領域、②ヘルツ破壊のみが起こる領域、③曲げ破壊のみが起こる領域、④ヘルツ破壊と曲げ破壊の両方が起こる領域の4領域に区分される。試料厚さ2.0mmでヘルツクラックにより破壊した試料は、図7.14におけるヘルツ破壊のみが起こる領域に当てはまる。

7.3.1.3 理論式と実験結果の対応

実験から求めた異物衝撃破壊臨界速度と理論式の対応を表7.4に示す。曲げ破壊モードでのラジアルクラックの臨界速度は理論式と実験結果が一致した。ヘルツ破壊モードでのリングクラックとヘルツクラックの臨界速度は、理論式ではそれぞれ材料強度とヤング率および破壊靱性とヤング率の関数であるが、実験結果はそれらに依存せず約400m/sと一定であった。

表7.4 臨界速度の理論式と実験結果の対応

破壊モード	クラックの形態	臨界速度の理論式	実験結果
曲げ破壊	ラジアルクラック	$V_c \propto \sigma^{5/6} \cdot t^{5/3}$	$V_c=0.85\sigma^{5/6}t^{5/3}$
ヘルツ破壊	リングクラック	$V_c \propto \sigma^{5/2} \cdot E^{-2}$	$V_c=400$
	ヘルツクラック	$V_c \propto K_{Ic}^{5/3} \cdot E^{-7/6}$	$V_c=400$

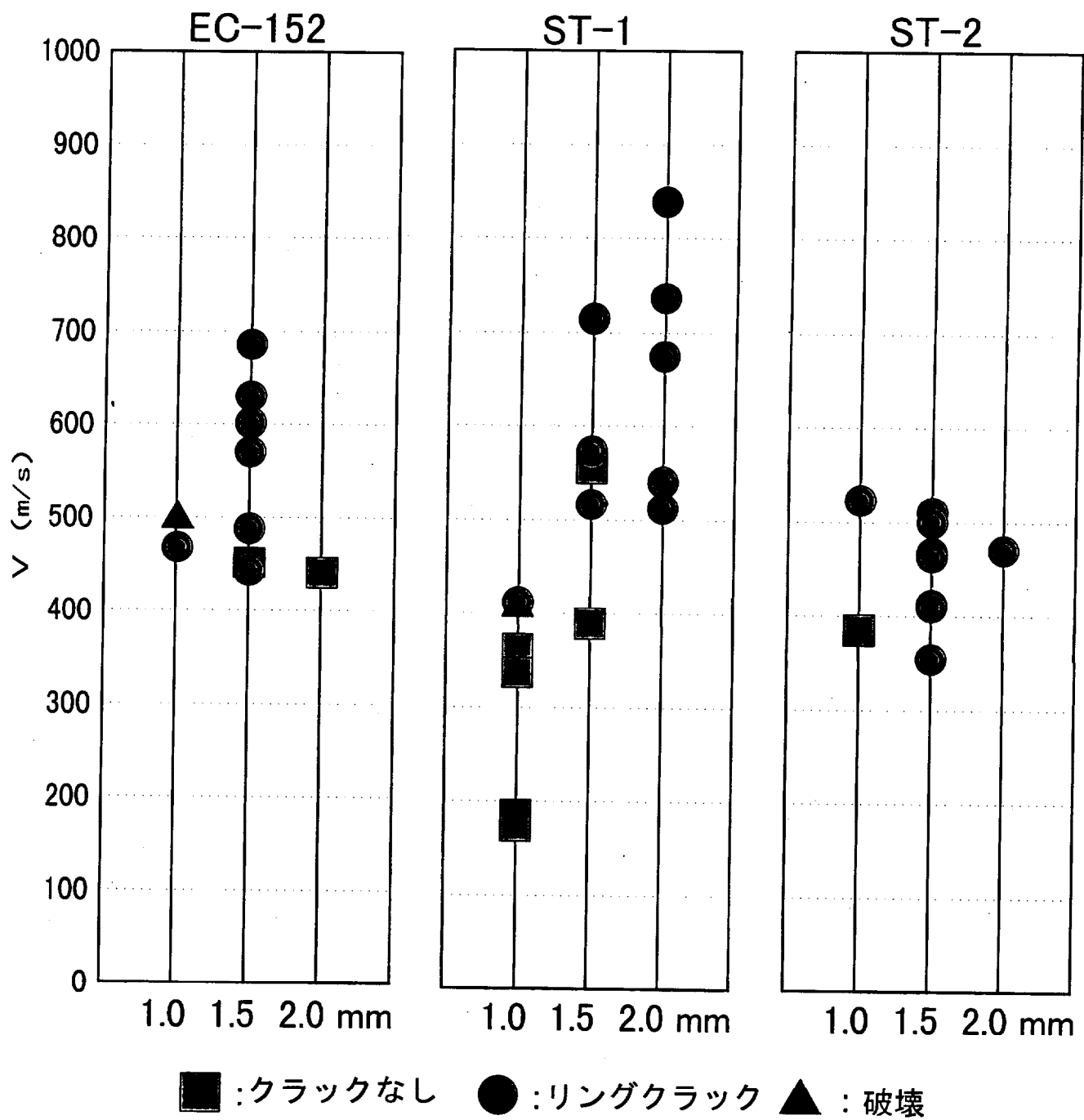


図 7.13 衝撃面上でのリングクラックの有無
(横線はヘルツ破壊モードでの破壊の臨界速度を表す)

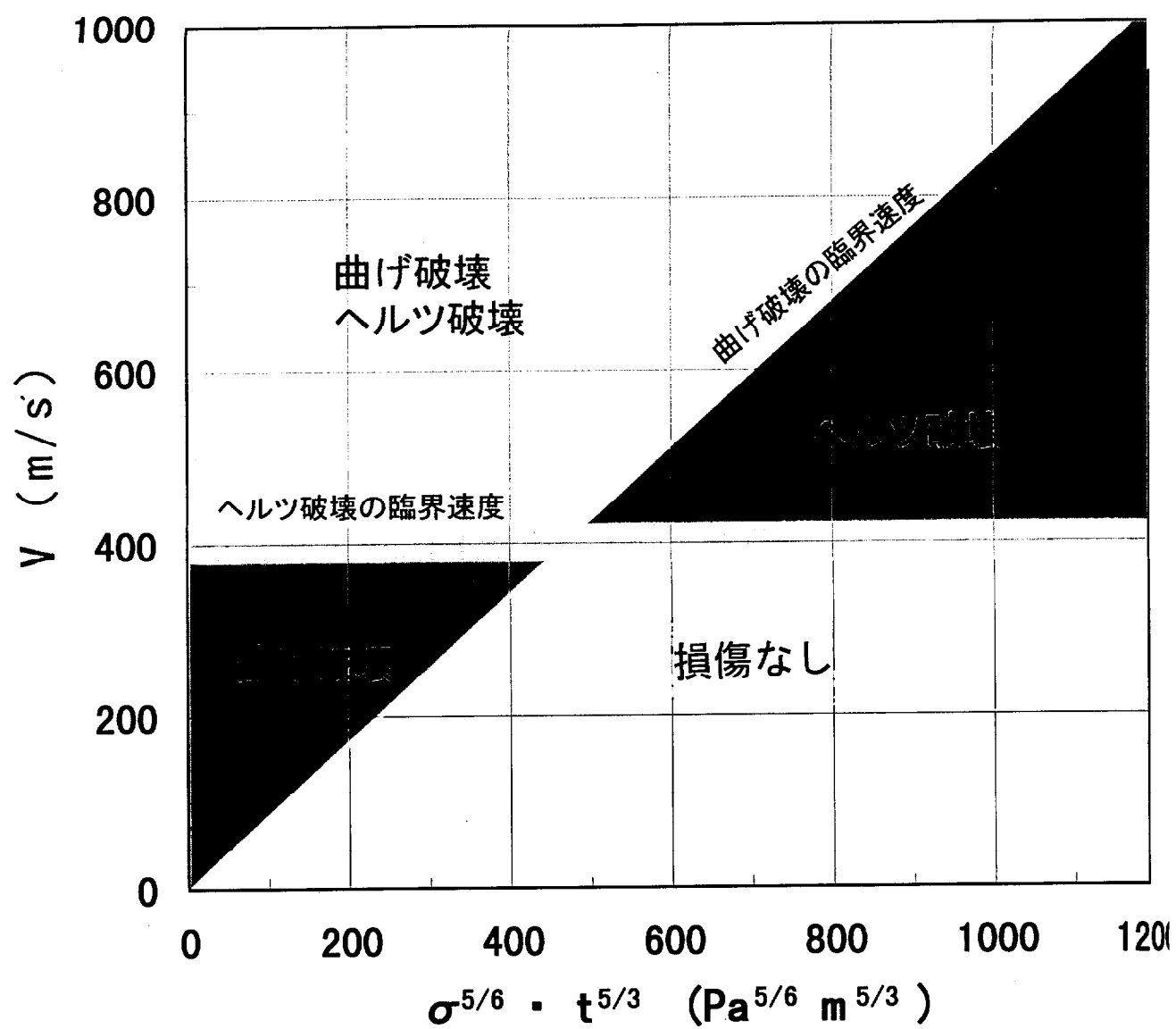


図 7. 1 4 衝撃破壊の形態区分

表 7. 3 に示す材料の強度、破壊靱性、およびヤング率を用い、リングクラックおよびヘルツクラックの臨界速度の相対値を理論式により算出した値を表 7. 5 に示す。リングクラックではST-2を 1 とした場合、EC-152とST-1はそれぞれ 2. 1と2. 5となり、リングクラックではST-2を 1 とした場合、EC-152とST-1はそれぞれ1. 4と1. 2となる。このように臨界速度は理論上材料に大きく依存するはずであるが、実験結果は材料に依存せずほぼ一定であるのは、ヘルツ理論ではターゲットおよび粒子が弾性的に反発することを仮定しているのに対し、本実験では粒子のサマリウムコバルト球が塑性変形したのが原因と考えられる。

表 7. 5 リングクラックとヘルツクラックの臨界速度の相対値

材料名	$\sigma^{5/2} \cdot E^{-2}$	$K_{Ic}^{5/3} \cdot E^{-7/6}$
EC-152	2. 1	1. 4
ST-1	2. 5	1. 2
ST-2	1	1

(リングクラック： $V_c \propto \sigma^{5/2} \cdot E^{-2}$ ，ヘルツクラック： $V_c \propto K_{Ic}^{5/3} \cdot E^{-7/6}$)

7. 3. 2 高温、応力下での異物衝撃挙動

EC-152材料を用いた高温、応力下での試験結果を表 7. 6 に示す。100MPaの引張応力下において、室温の場合は873m/sで破壊しないのに(試験No. 2)，1000℃の場合はほぼ等しい885m/sで破壊した(試験No. 3)。この結果から臨界速度に温度が影響するものと推察された。

表 7. 6 EC-152材料の高温、応力下での衝撃試験結果

試験番号	粒子速度(m/s)	温度(℃)	引張応力(MPa)	状況
1	639	室温	100	破壊せず(衝撃痕)
2	873	室温	100	破壊せず(衝撃痕)
3	885	1000	100	破壊
4	595	1000	0	破壊せず(衝撃痕)

ST-1材料を室温および1200℃、そして0および100MPaの引張応力下での衝撃試験結果を図7.15に示す。室温、無負荷での破壊に至る臨界飛翔体速度は490～540m/sであった。室温で100MPaの応力を加えた場合には臨界速度が370～450m/sとなり、応力を加えることにより臨界速度が約100m/s低下した。また無負荷で1200℃の場合の臨界速度は430～460m/sとなり、温度上昇による臨界速度の低下が見られた。

以上のように臨界衝撃速度に及ぼす応力および温度の影響が大きいことが認められたが、現在までの結果は限られているので、今後実環境下での耐異物衝撃性を判断するためにも応力および温度の影響を明確に把握する必要がある。

□:破壊せず ◆:破壊

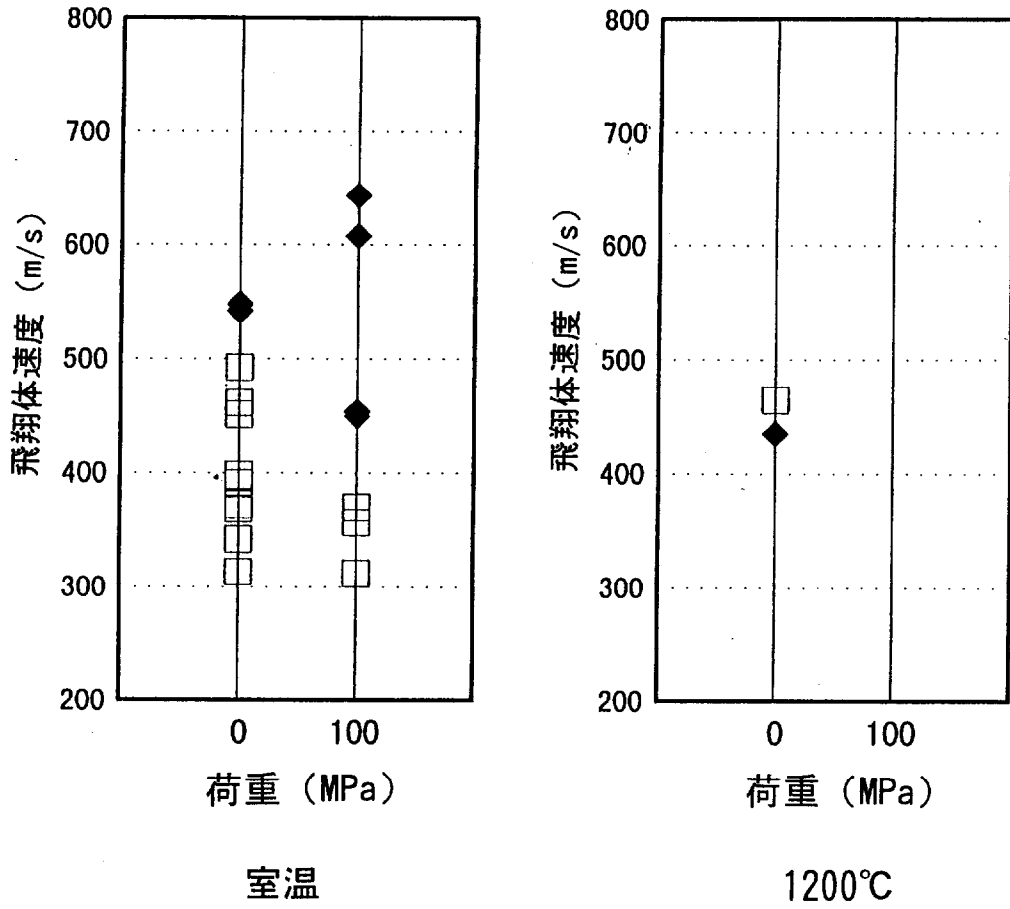


図 7. 1 5 ST-1材料の高温および応力下での衝撃試験結果

7. 4 本章のまとめ

ETガンとマイクロサボシステムで粒子加速する異物衝撃試験装置を使用し、CGT用窒化ケイ素材料にサマリウムコバルト磁化球を衝突させる異物衝撃試験を、室温・無負荷条件と高温、応力下条件で行い、以下の知見を得た。

- (1) 室温における耐異物衝撃性を典型的なモードであるヘルツ破壊モードと曲げ破壊モードで整理した。ヘルツ破壊の臨界衝撃速度は材料強度や試験片の厚さによらず400m/sと一定であり、また曲げ破壊の臨界衝撃速度は、 $V_c = 0.85 \sigma^{5/6} t^{5/3}$ と表され、材料強度と試料厚さの関数であることが確認された。これらの臨界速度から破壊形態を、①損傷が全くない領域、②ヘルツ破壊のみが起こる領域、③曲げ破壊のみが起こる領域、④ヘルツ破壊と曲げ破壊の両方が起こる領域、の4つに区分することができた。
- (2) ヘルツ理論により導かれた理論式では、ヘルツ破壊の臨界速度はリングクラックの場合には $V_c \propto \sigma^{5/2} \cdot E^{-2}$ 、ヘルツクラックの場合には $V_c \propto K_{Ic}^{5/3} \cdot E^{-7/6}$ と表され材料特性の影響を受けるはずであるが、実験結果は材料に依存せずほぼ一定の値であった。この理由として、ヘルツ理論ではターゲットおよび粒子が弾性的に反発することを仮定しているが、本実験では粒子のサマリウムコバルト球が塑性変形したためと考えられた。
- (3) 高温下および応力下では室温、無負荷状態に比べて臨界衝撃速度は低下する傾向が認められたが、試験数が少ないため、影響を明確にすることはできなかった。

第7章の参考文献

- 1) J. Song, J. Cuccio, H. Kington, "Impact Design Methods for Ceramic Components in Gas Turbine Engines," ASME Paper 91-GT-115(1991).
- 2) B. R. Lawn, R. Wilshaw, "Indentation Fracture: Principles and Applications," J. Mater. Sci., **10** [6] 1049-81(1975).
- 3) S. M. Wiederhorn, B. R. Lawn, "Strength Degradation of Glass Resulting from Impact with Spheres," J. Am. Ceram. Soc., **60** [9-10] 451-58(1977).
- 4) M. M. Chaudhri, C. R. Kurkjian, "Impact of Small Steel Spheres on the Surface of 'Normal' and 'Anomalous' Glasses," J. Am. Ceram. Soc., **69** [5] 404-10(1986).
- 5) Y. Akimune, Y. Kanano, K. Matoba, "Spherical-Impact Damage and Strength Degradation in Silicon Nitrides for Automobile Turbocharger Rotors," J. Am. Ceram. Soc., **72** [8] 1422-8(1989).
- 6) H. Tsuruta, M. Masuda, T. Soma, M. Matsui, "Foreign Object Damage Resistance of Silicon Nitride and Silicon Carbide," J. Am. Ceram. Soc., **73** [6] 1714-8(1990).
- 7) Y. Akimune, T. Akiba, T. Ogasawara, "Damage Behavior of Silicon Nitride for Automotive Gas Turbine Use When Impacted by Several Types of Spherical Particles," J. Mater. Sci., **30** [4] 1000-4(1995).
- 8) 三上隆男, "FOD衝撃損傷の評価方法について", セラミックガスタービン技術開発研究会, 第3回技術交流会予稿集(1993)pp. 24-29.
- 9) 服部満, "セラミックスのFOD特性", セラミックガスタービン技術開発研究会, 第3回技術交流会予稿集(1993)pp. 30-35.
- 10) D. A. Shockey, D. C. Erlich, K. C. Dao, "Particle Impact Damage in Silicon Nitride at 1400°C," J. Mater. Sci., **16** [2] 477-82(1981).
- 11) I. Maekawa, H. S. Shin, H. Miyata, "Damage Induced in SiC by a Particle Impact" Engng. Fract. Mech., **40** [415] 879-86(1991).
- 12) H. Yoshida, Y. Hoshi, K. Uematsu, Y. Kitazawa, "A Single, Small Particle Launch by Electrothermal Gun and Microsabot," Rev. Sci. Instrum., **68** [1] 178-83(1997).
- 13) H. Yoshida, K. Uematsu, A. Burie, "Launching of Single, Small Particles For Impact FOD Testing of Ceramic Gas Turbines," ASME paper 95-GT-9(1995).
- 14) G. G. Knight, M. V. Swain, M. M. Chaudri, "Impact of Small Steel Spheres on Glass Surface," J. Mater. Sci., **12**, 1573-86(1977).
- 15) D. K. Shetty, A. R. Rosenfield, P. McGuire, G. K. Bansal, W. H. Duckworth, "Biaxial Flexure Tests for Ceramics," Am. Ceram. Soc. Bull., **59** [12] 1193-97(1980).

第8章 コージェネレーション用CGT部材への適用

8. 1 緒言

ガスタービンとは小型軽量、燃料多様化、低公害性など優れた利点があり産業用として利用されているが、出力規模が小さくなると熱効率が悪くなる欠点があり、500kW以下では15～20%に過ぎず、この熱効率の低さが普及の障害になっている。この熱効率の向上はタービン入口温度(TIT)の高温化によって可能であるが、小型ガスタービンでは冷却構造が取りにくい金属材料の使用には限界がある。そこで耐熱性の高いセラミックスを適用すれば無冷却でタービン入口温度の高温化が可能と考えられるため、セラミックスを用いたガスタービンプロジェクトが国内外で行われている。

セラミックスを用いたガスタービンプロジェクトは、図8.1に示すように国内外で行われている。米国においては1970年代初頭よりBMD(Brittle Material Design, 1971～1979年)プロジェクトが自動車用としてスタートし、その後CATE(Ceramic Applications in Turbine Engines, 1976～1980年)、AGT(Advanced Gas Turbine, 1979～1987年)、ATTAP(Advanced Turbine Technology Applications Project, 1987～1993年)というプロジェクトが自動車用主体で進められている。コージェネレーション用としては1992年からCSGT(Ceramic Stationary Gas Turbine Development, 1992～1999年)プロジェクトがスタートしている。その他CTEDP(Ceramic Turbine Engine Demonstration Project, 1993～1998年)、ATS(Advanced Turbine Systems, 1993～2000年)、PNGV(Partnership for a New Generation of Vehicle, 1994～2004年)、HVTE-TS(Hybrid Vehicle Turbine Engine-Technology Support, 1994～1998年)などのプロジェクトが行われたが、これら米国でのCGTプロジェクトは必ずしも成功しているとは言えない。それは金属をベースとした設計のためセラミック部品にマッチしないなどの設計の問題と、セラミック材料の性能および部品製造技術が当時の要求性能を満足できなかったことが大きな原因

図 8. 1 国内および海外のCGTプロジェクトの一覧

年度	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000
石油危機による省エネルギー、 代替エネルギーの必要性							
地球環境問題の高まり							
米国	BMD (自動車用)					CTEDP (APU用) ATS (産業用発電用)	
		CATE (自動車用)					
			AGT (自動車用)	ATTAP (自動車用, APU用)	HVTE-TS (自動車用) CSGT (コージェネ用)		
							PNGV (自動車用)
欧州		BMT (自動車用)			AGATA (自動車用)		
日本							

の一つと考えられる。

欧州においてはBMFTプロジェクト(1974～1984年)として100～500kWの自動車用CGTが、またAGATA(Advanced Gas Turbine for Automobiles)プロジェクト(1987～1997年)として、当初自動車用100kWCGTの開発が行われ、そして1993年からはハイブリッド電気自動車用60kW級CGTの開発が進められている。

一方、国内ではムーンライト計画高効率ガスタービン(1978～1985年)に一部取り入れられ、また、次世代産業基盤技術研究開発制度ファインセラミックス(1981～1992年)では本格的にテーマとして取り上げられた。それ以後、コージェネレーション用・発電用300kWCGTプロジェクト(1988～1998年)、自動車用100kWCGTプロジェクト(1990～1996年)などの国家プロジェクトの他に、民間でも東京電力や電力中央研究所で産業発電用のCGTの研究開発が進められている。自動車用100kWCGTへの適用は第9章で述べることにし、本章ではコージェネレーション用・発電用300kWCGTへの適用について述べる。300kWCGTは1988年より11年間にわたって工業技術院のニューサンシャイン計画として新エネルギー・産業技術総合開発機構を中心に研究開発が行われている^{1～3)}。

300kWCGTプロジェクトの目的は表8.1に示すように省エネルギー技術の確立、環境負荷低減化技術の確立、燃料多様化技術の3項目からなり、それを実現するため耐熱セラミック部材利用によるタービン入口温度の高温化、低NO_x燃焼技術等の検討、および多種燃料の可能性の検討を行うこととなっている。そして表8.2に掲げる開発目標が設定されている。

表8.1 300kWCGT研究開発の目的

1. 省エネルギー技術の確立	
熱効率の向上 (省エネルギー性向上)	← 耐熱セラミック部材利用による タービン入口温度高温化
2. 環境負荷低減化技術の確立	← 低NO _x 燃焼技術等の検討
3. 燃料多様化技術の確立	← 多種燃料の可能性の検討

表 8. 2 300kWCGT研究開発の目標

エンジン熱効率	: 42%以上
タービン入口温度	: 1350℃
軸出力	: 300kW級
排ガス特性	: 35ppm以下

300kWCGTプロジェクトの研究開発は図 8. 2 に示すように1988年から1998年の11年間にわたって行われ、TIT（タービン入口温度）900℃のメタルガスタービンの開発、TIT1200℃の基本型CGTの開発、TIT1350℃のパイロットCGTの開発という順に研究開発が進められた。

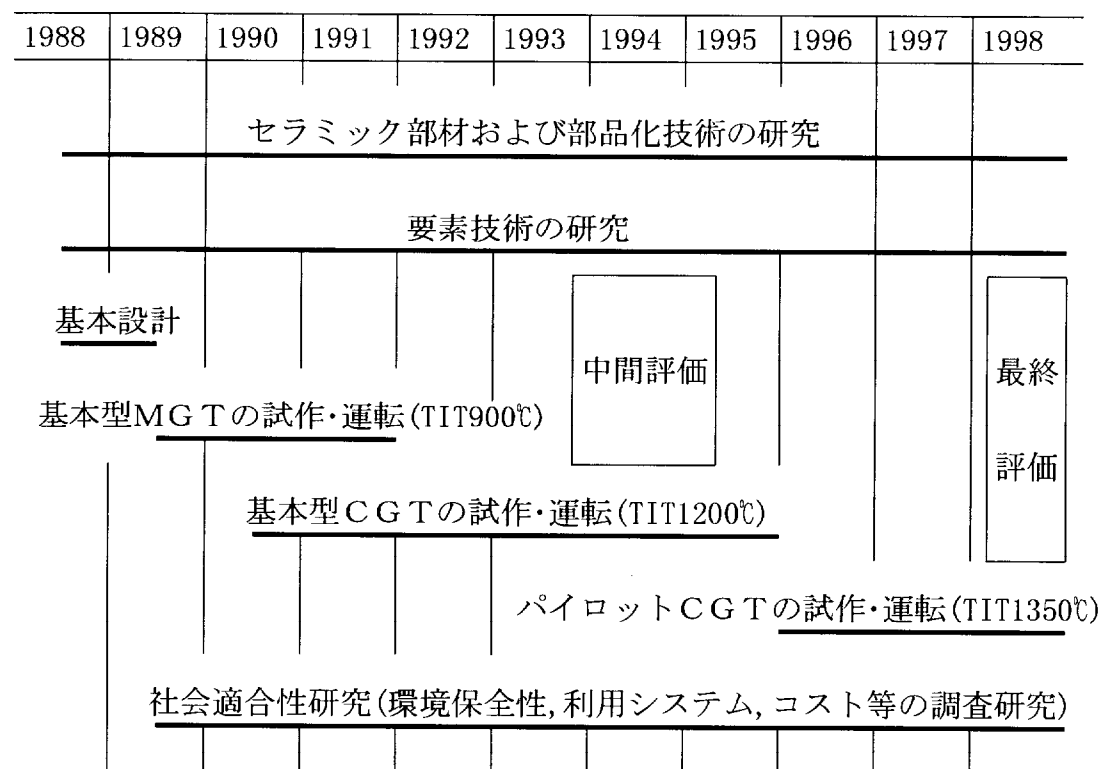


図 8. 2 300kWCGTの研究開発計画

300kWCGTには3種類のタイプ、即ち、コージェネレーション用再生式1軸CGT (CGT301)^{4~5)}、コージェネレーション用再生式2軸CGT (CGT302)^{6~8)}、可搬式発電用再生式2軸CGT (CGT303)⁹⁾の開発が並行して行われた。

このうちのCGT301の概念図を図 8. 3 に示す¹⁰⁾。また、図 8. 4 にはCGT301のタービン部の構造を示す¹⁰⁾。

本研究の目的は、前章までに述べてきた材料をCGT部品に適用するに際して、課題を明らかにし、その解決を図ることにあり、本章では特にCGT301エンジンの開発に向けたセラミック動翼の適用について述べる。

CGT301タービン動翼はハイブリッド動翼と呼ばれ、図 8. 5 に示すように金属ディスクにセラミック動翼が植え込まれた構造となっている。図 8. 5 の上の写真が 1 段目の高圧段動翼(直径約166mm, 翼枚数37枚)で、下の写真が 2 段目の低圧段動翼(直径約177mm, 翼枚数41枚)を示しており、本章においては高圧段動翼の開発について述べる。このセラミック動翼は複雑な三次元曲面を有しているため高度な製造技術が必要とされている。翼形状精度はタービン性能に直接影響を及ぼす他、位置精度が変動すると遠心応力が上昇することが報告されている⁴⁾。また、動翼が使用される温度はタービン入口温度よりも低い、高い遠心応力が働くため、強度に関しては表 8. 3 に示す目標値が設定されている。

表 8. 3 CGT301動翼の目標

	基本型CGT (TIT1200℃)	パイロットCGT (TIT1350℃)
翼形状精度	輪郭度0.2mm (±0.1mm)	輪郭度0.1mm (±0.05mm)
動翼からの切出し強度 (有効体積120mm ³ での 平均引張強度)	1000℃ 600MPa以上	1100℃ 650MPa以上
↓ JIS4点曲げ換算 (m=20) ↓		
	4点曲げ750MPa以上	4点曲げ780MPa以上
動翼のプルーフ回転数 (定格：56,000rpm)	室温で67,200rpm (定格の120%)	室温で80,000rpm (定格の143%)

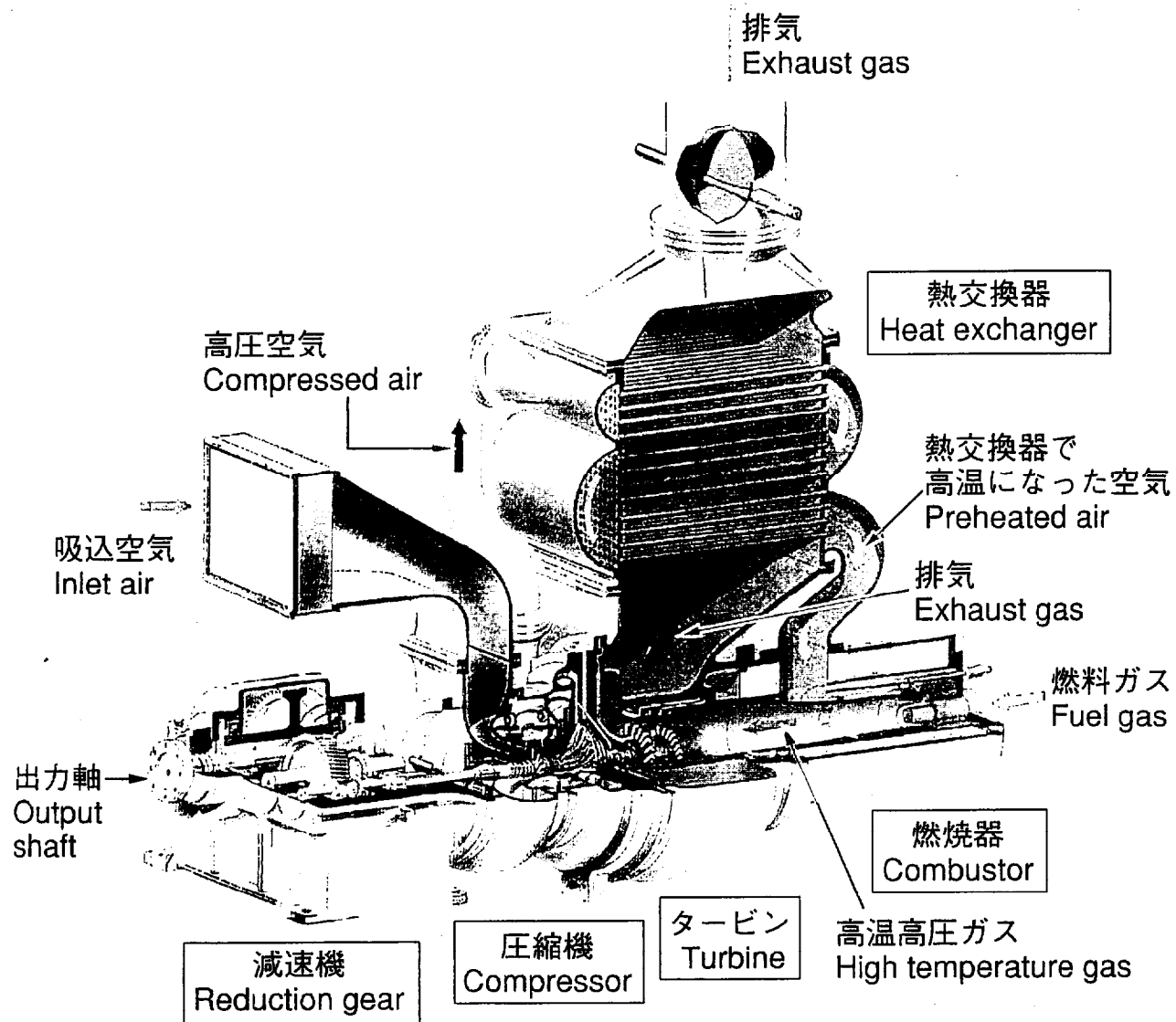


図 8.3 CGT301 の概念図¹⁰⁾

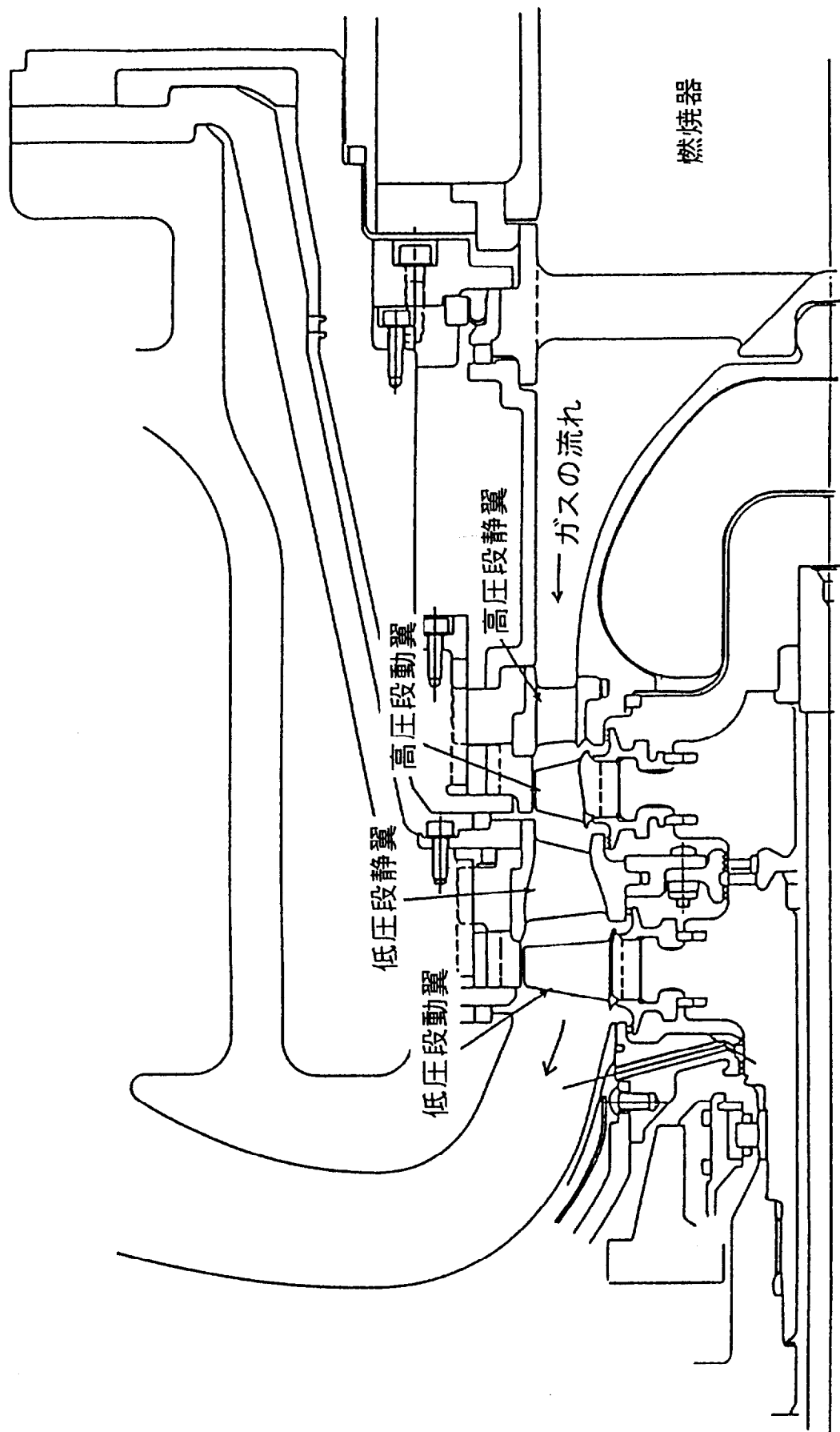


図8.4 CGT301のタービン部構造¹⁰⁾

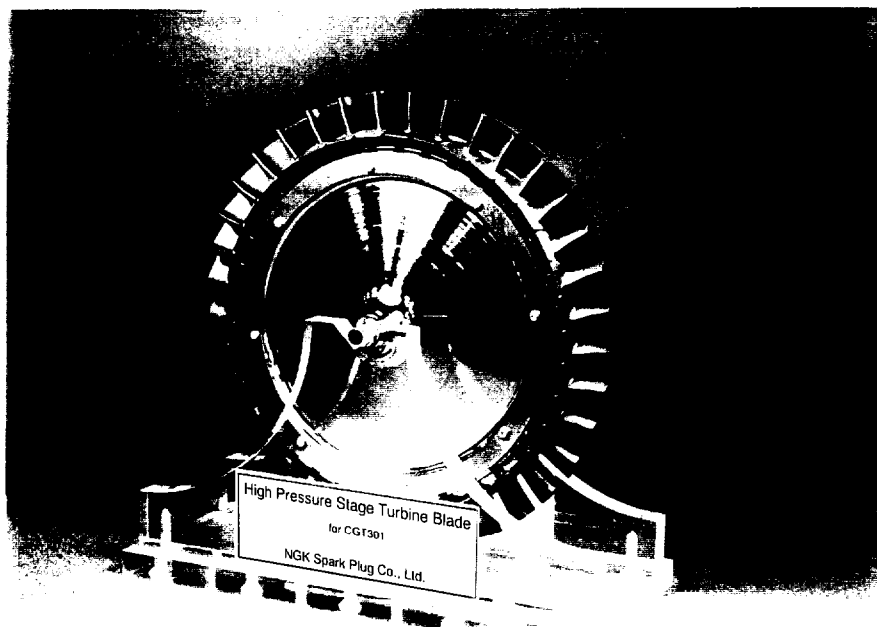


図 8. 5 CGT301 の高圧段動翼(上)と低圧段動翼(下)

形状精度についてセラミックターボチャージャー翼との比較を表 8. 4 に示す。CGTパイロット動翼はセラミックターボチャージャー翼の5倍の精度となっており、また、CGT動翼を成形する射出成形金型が $\pm 0.02\text{mm}$ の精度で製作されていることを考慮すると、いかに高精度であるかが理解できる。

表 8. 4 形状精度の比較

	形状精度
セラミックターボチャージャーローター翼	$\pm 0.25\text{mm}$
CGTパイロット動翼	$\pm 0.05\text{mm}$
射出成形金型	$\pm 0.02\text{mm}$

8. 2 実験方法

動翼の翼形状精度と破壊回転数向上を目指した研究を行った。窒化ケイ素製動翼は図 8. 6 のプロセスで製造した。図 8. 7 には基本型CGT用動翼としてModel-1～5の動翼形状を、図 8. 8 にはパイロットCGT用動翼としてModel-4, 6, 7の動翼形状をそれぞれ示す。これら7種類の動翼を順次開発することによって翼形状精度および回転強度の向上を図った。Model-1～6はほぼ同じ寸法であり、全高は約23mm、ブレード高さは約13mmである。Model-7のみが全高約25mm、ブレード高さが約15mmと大きくなっている。ダブテール形状は同一であるが、幅に関してはModel-1とModel-2が20mmであるのに対して、Model-3～7は15.5～16mmとなっている。またModel-1～3の翼形状は同一であるが、Model-4以降は僅かではあるが設計変更がなされている。Model-1は実体形状での材料特性の把握を、Model-2とModel-3はスカートの影響の検討を、Model-4～7は実機運転試験用動翼としての性能評価をそれぞれ主たる目的として開発を行った。

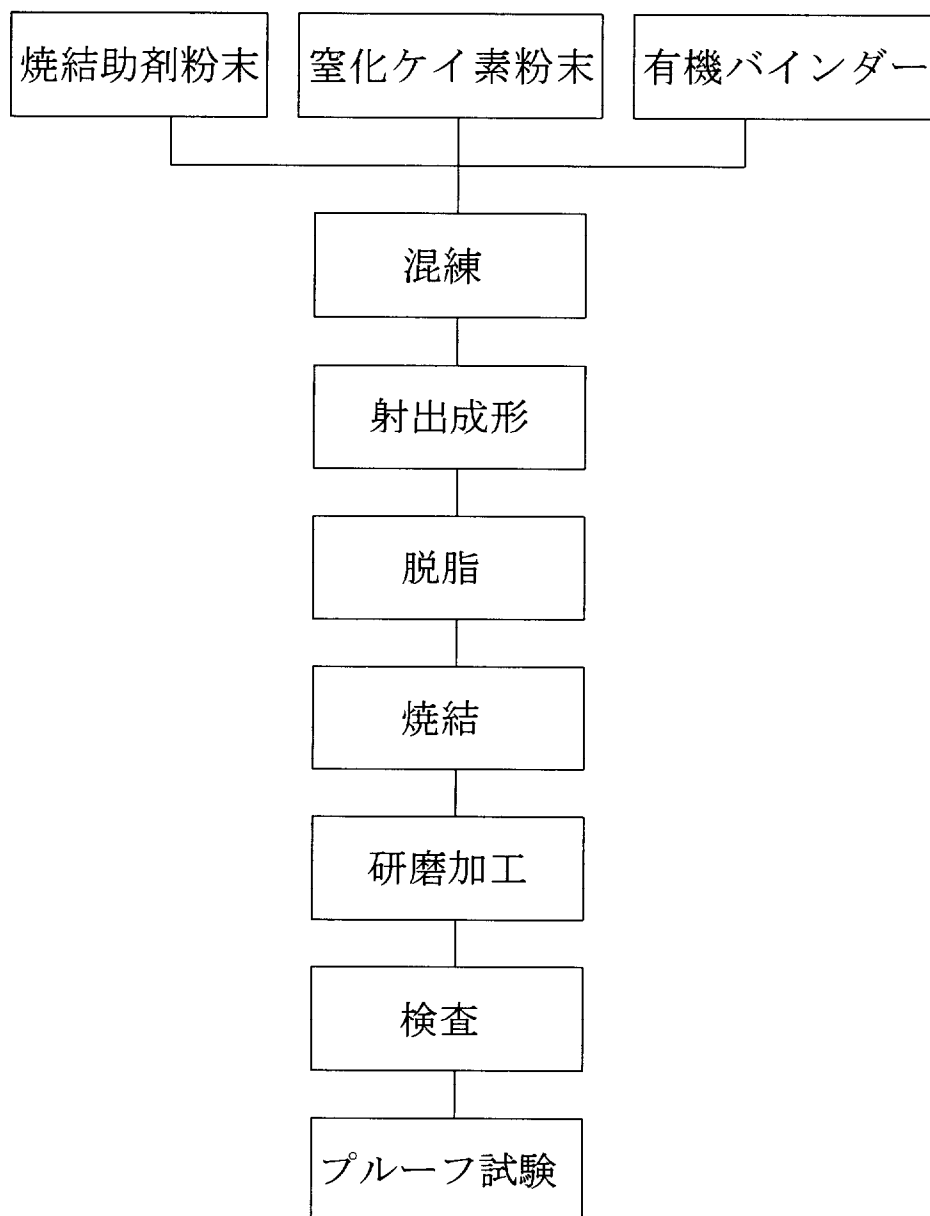
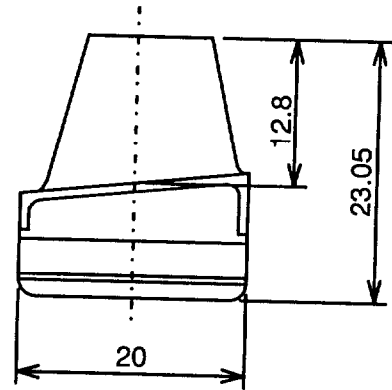
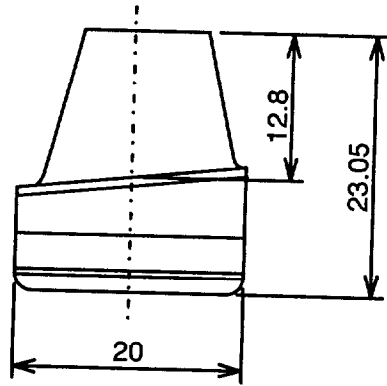
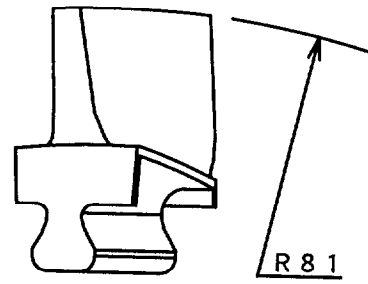
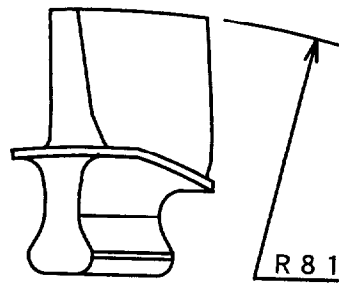
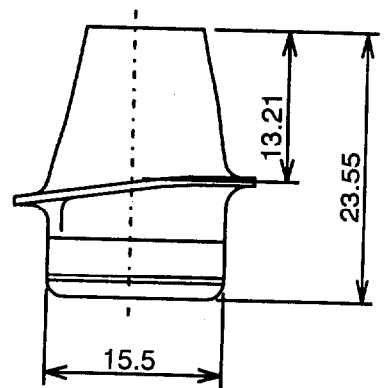
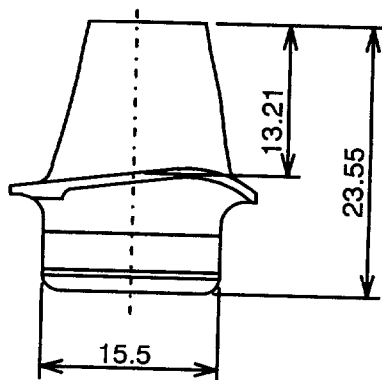
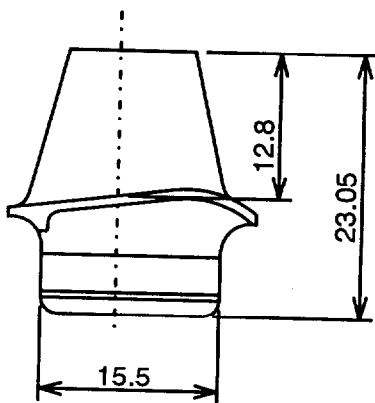
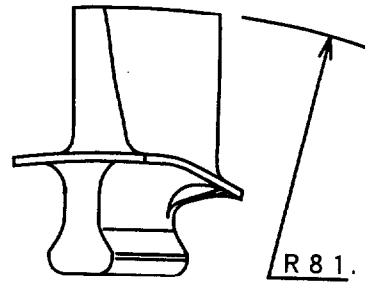
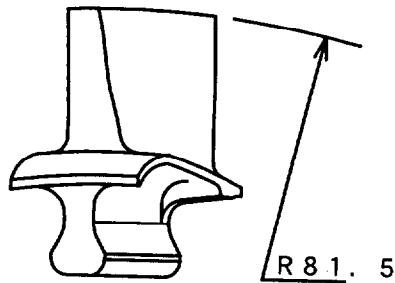
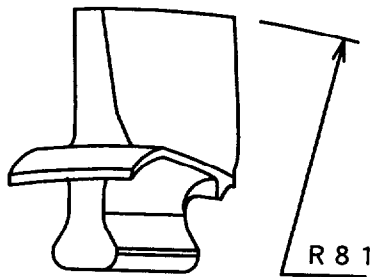


図 8. 6 窒化ケイ素製CGT動翼の製造プロセス



Model-1

Model-2



Model-3

Model-4

Model-5

図 8.7 基本型CGT動翼の形状

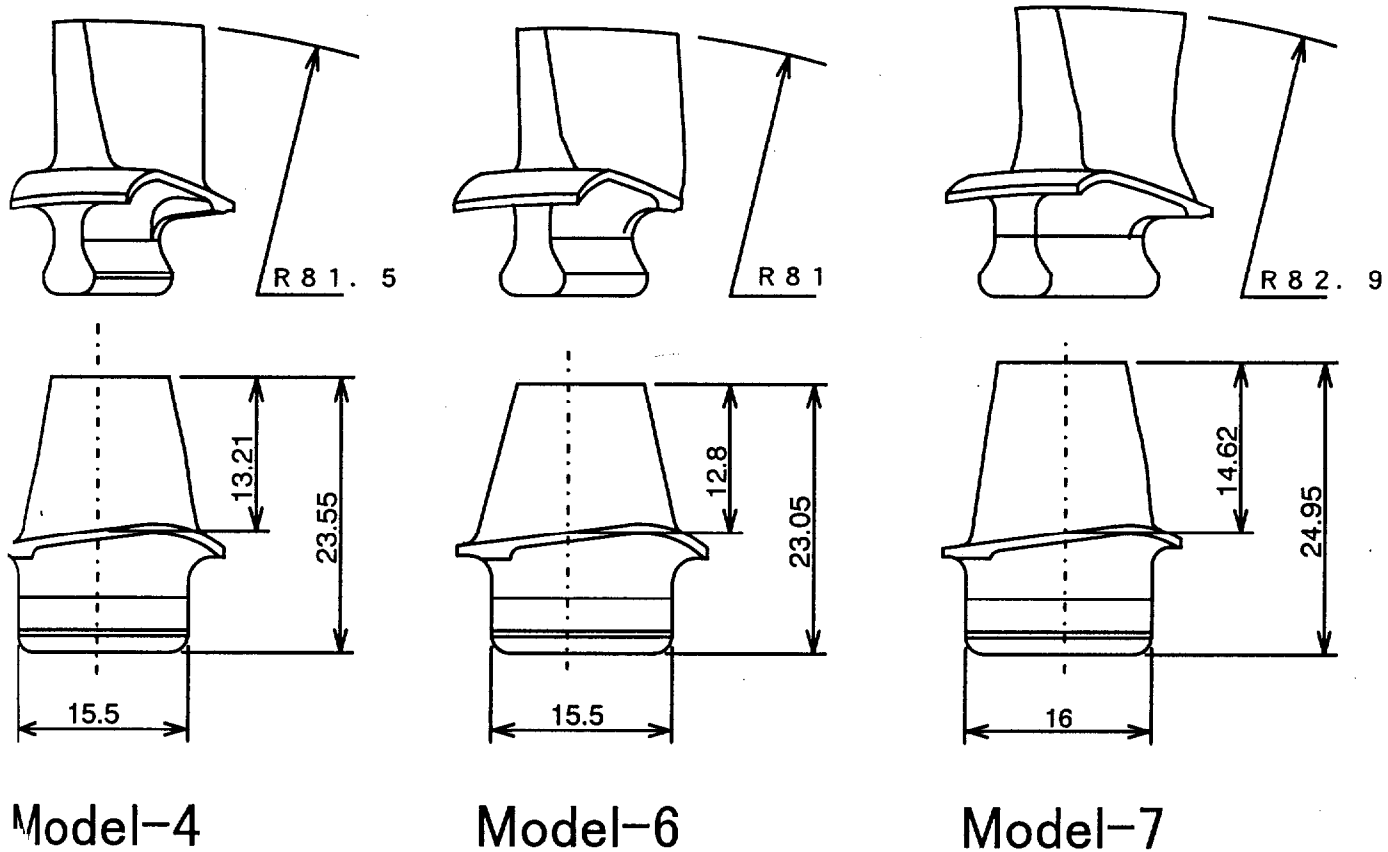


図 8. 8 パイロットCGT動翼の形状

材料は第3章で述べたEC-152およびST-1を使用した。材料特性を表8.5に示す。なお、EC-152は基本型のModel-1～5に、ST-1はハ°イロットのModel-4, 6, 7に適用した。Model-4およびModel-7の写真を図8.9に示す。翼形状精度は図8.10に示す動翼のD-D断面とG-G断面で評価した。これらの箇所は焼結後の機械加工ができないため、As-sinterの状態となっている。表8.6に翼形状測定条件を示す。

表8.5 窒化ケイ素材料EC-152とST-1の室温における特性

	単位	EC-152 (基本型CGT)	ST-1 (ハ°イロットCGT)
密度	g/cm ³	3.26	3.37
曲げ強度* ¹	MPa	1020	1090
破壊靱性* ²	MPa・m ^{1/2}	6.0	5.6
ヤング率* ³	GPa	318	317
ビッカース硬度* ⁴		1500	1700

*1: JIS R 1601 (4点曲げ) *2: JIS R 1607 (SEPB法)

*3: JIS R 1602 (超音波パルス法) *4: JIS R 1610 (HV30)

表8.6 翼形状測定条件

測定装置	三次元測定装置 (ZEISS UPMC550)
分解能	0.2 μm
測定精度	±1 μm (測長距離40mm以内で)
プローブ材質	人工ルビー
プローブ径	φ 1.5mm
測定速度	0.3mm/s
測定環境	20±0.5℃

回転試験は図8.11に示す縦型の電動モーター駆動式コールドスピントスターで室温、真空中にて実施した。回転数の上限は金属製ディスクの強度から10万rpmとし、1分間で上昇させた。



図 8. 9 Model-4(左)およびModel-7(右)動翼

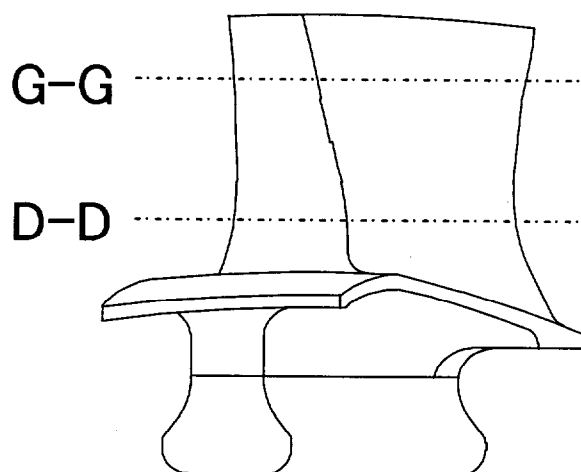
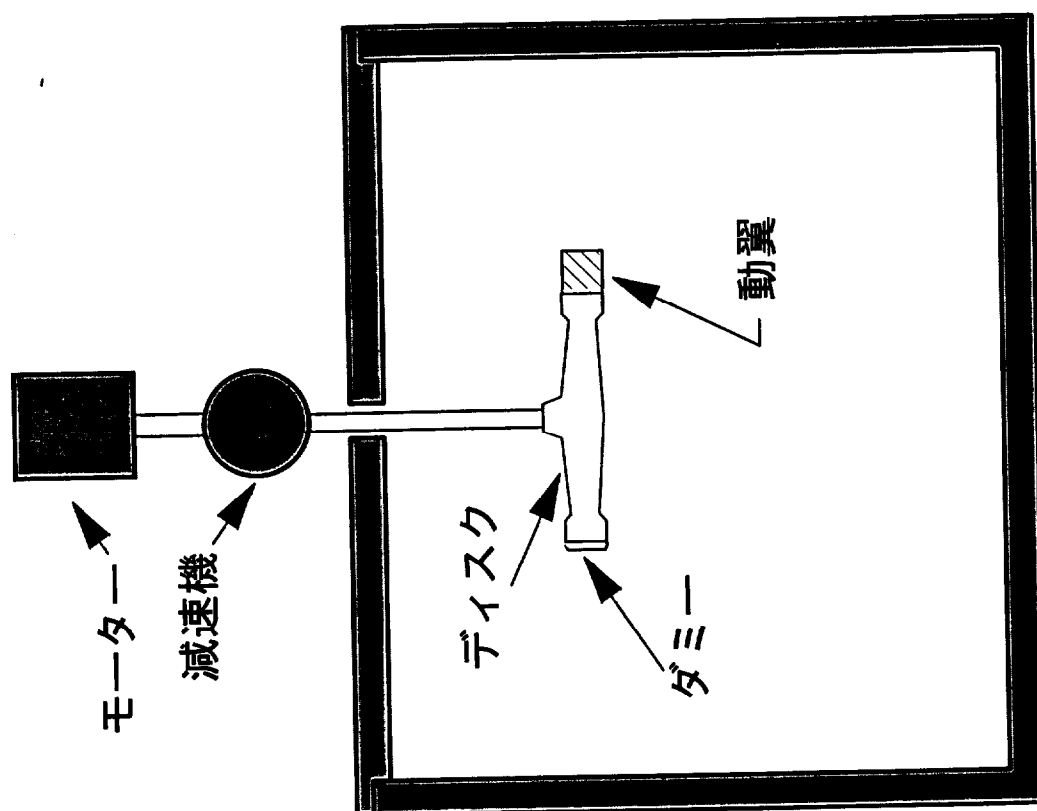
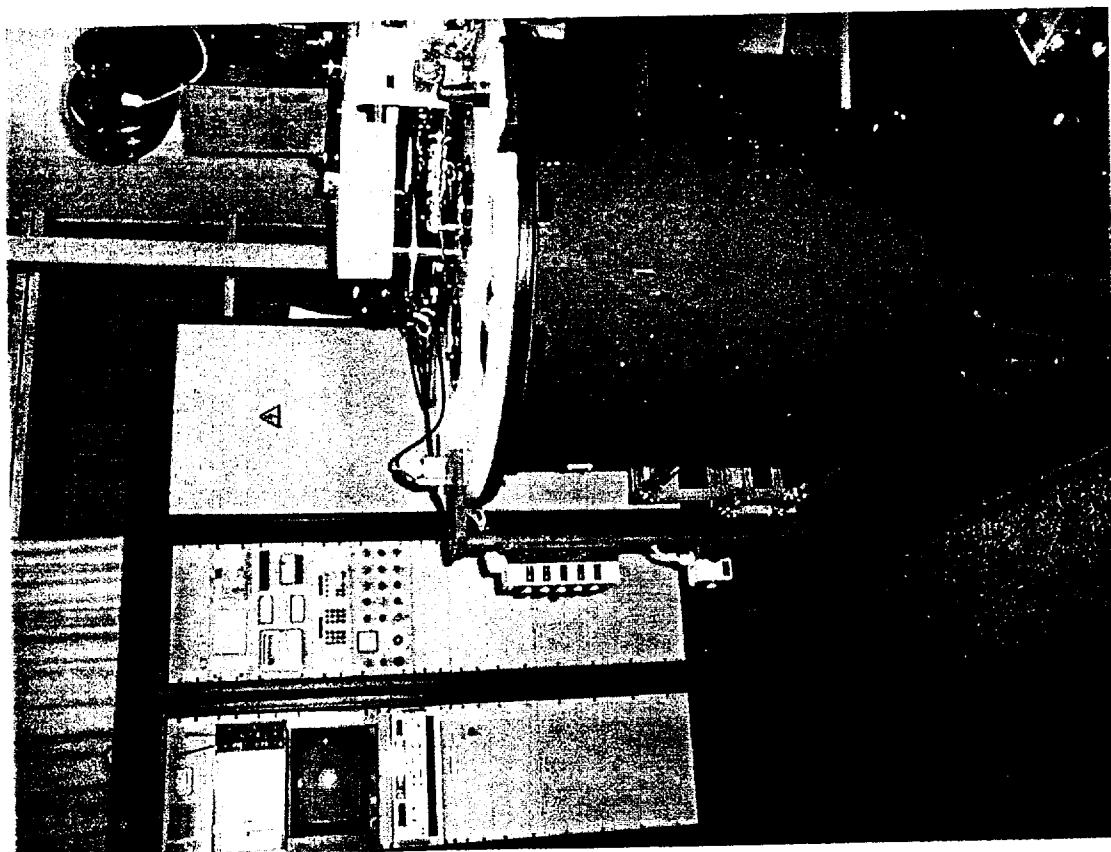


図 8. 1 0 翼形状精度の測定箇所



[評価条件]
真空室
温空

図 8.1.1 回転試験方法およびコールドスピンドスターの写真

8. 3 結果と考察

8. 3. 1 翼形状精度

Model-1からModel-7までの翼形状精度の変化を表8. 7に示す。

表 8. 7 動翼の翼形状精度

		動翼形状	翼形状精度 (mm)
		(目標値)	±0.10
基本型CGT 材質：EC-152	Model-1		±0.69
	Model-2		±0.34
	Model-3		±0.20
	Model-4		±0.10
	Model-5		±0.17
		(目標値)	±0.05
パイロットCGT 材質：ST-1	Model-4		±0.10
	Model-6		——
	Model-7		±0.05

目標値を達成した基本型のModel-4とパイロットのModel-7の翼形状測定結果の例を設計基準値とともに図8. 1 2に示す。図8. 1 2においてModel-4では設計値と測定値のずれは最大0.07mm、Model-7では最大0.05mmとなっている。

このように基本型のModel-4では目標の翼形状精度±0.1mmを、そしてパイロットのModel-7では目標の翼形状精度±0.05mmを達成した。

翼形状精度の目標値を達成できたポイントは以下の2点である。すなわち、

- ①原料粉末とバインダーの混練から成形、焼成に至る製造プロセス条件をすべて同一条件に設定し、動翼形状を安定化させる。
- ②以前に製作した動翼の製造工程中における翼変形量を見積り、射出成形金型を設計する。すなわち、設計図と相似形の射出成形金型を製作せず、翼変形を見越した金型を作製することが肝要である。そのために①に述べた翼形状の安定化が必要となる。

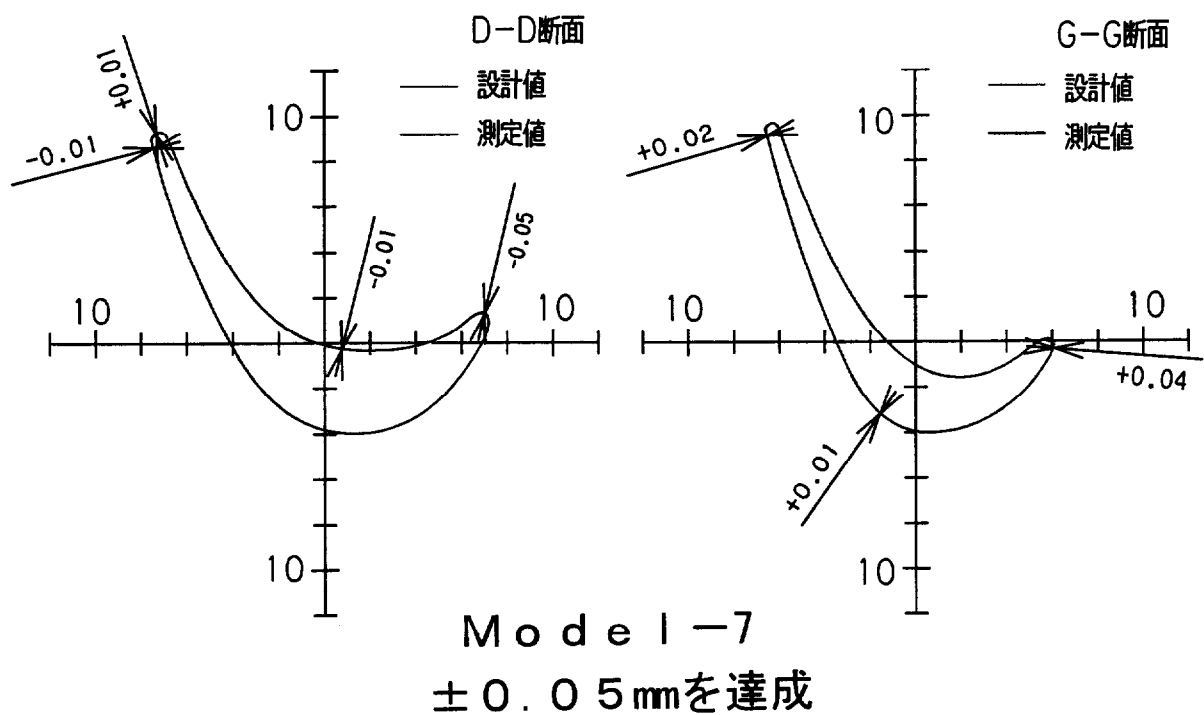
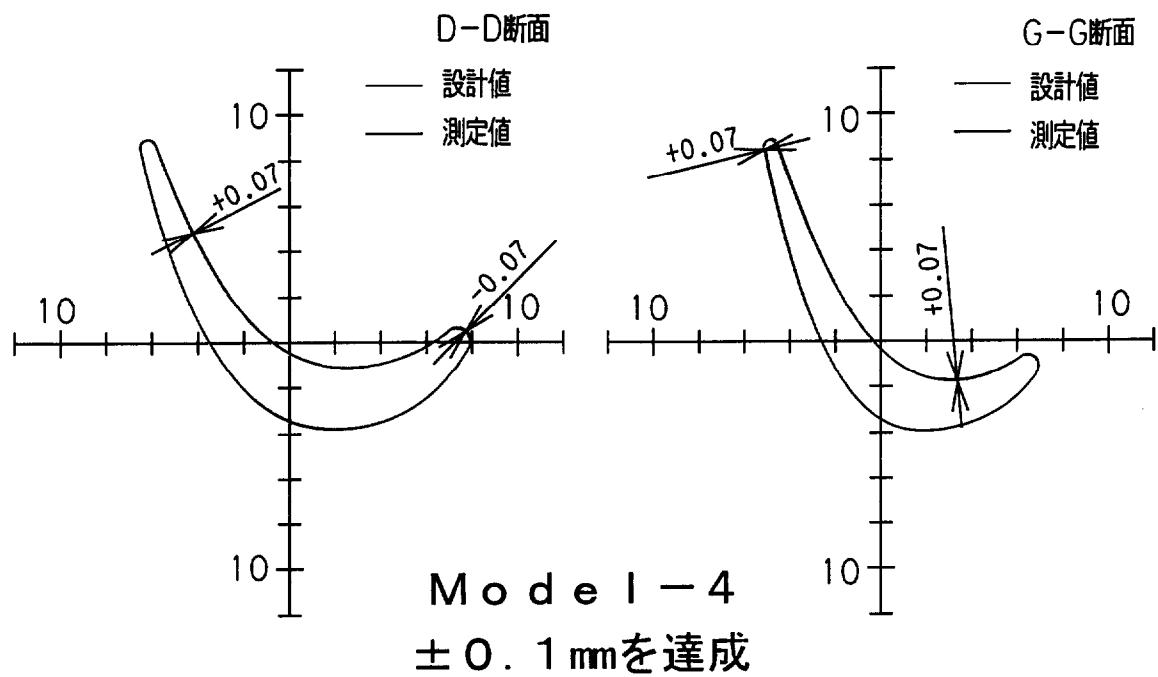


図 8. 1 2 基本型Model-4とパイロットModel-7の翼形状測定結果

8.3.2 回転強度

8.3.2.1 基本型CGT動翼の回転強度

Model-1, およびスカート有するModel-2およびmodel-3の回転強度試験の結果を図8.13に示す。Model-1の平均破壊回転数は93,200rpmで、その内100,000rpmで破壊しないものが14試料中3個あり、回転強度は十分で、材料に関する問題もないことが明らかとなった。しかし、スカートを有するModel-2およびModel-3では低回転数で破壊した。このスカートの役目はプラットフォーム下部の主流ガスの吹き抜けを防止することであり、このスカートがないと図8.14に示すようにプラットフォーム下部から主流ガスが漏れ、効率が低下してしまう。そこで、金属製タービンでは一般的に用いられているスカートがセラミックス動翼にも適用された（図8.7にModel-2およびModel-3の形状を示す）。

図8.15にModel-2およびModel-3の破壊起点の例を示すが、このようにModel-2およびModel-3の破壊起点はスカート付け根が大部分であった。図8.16にはModel-2のFEMによる遠心応力解析結果を示すが、赤い色で示したダブテール近傍が最も高応力になる設計となっている。しかし、破壊起点がスカート付け根であることから、このスカート付け根に応力集中している可能性が示唆された。

そこで、この応力集中の影響を確認する目的で図8.17および図8.18に示すようにModel-2とModel-3の動翼のスカートを除去した動翼を製作した。

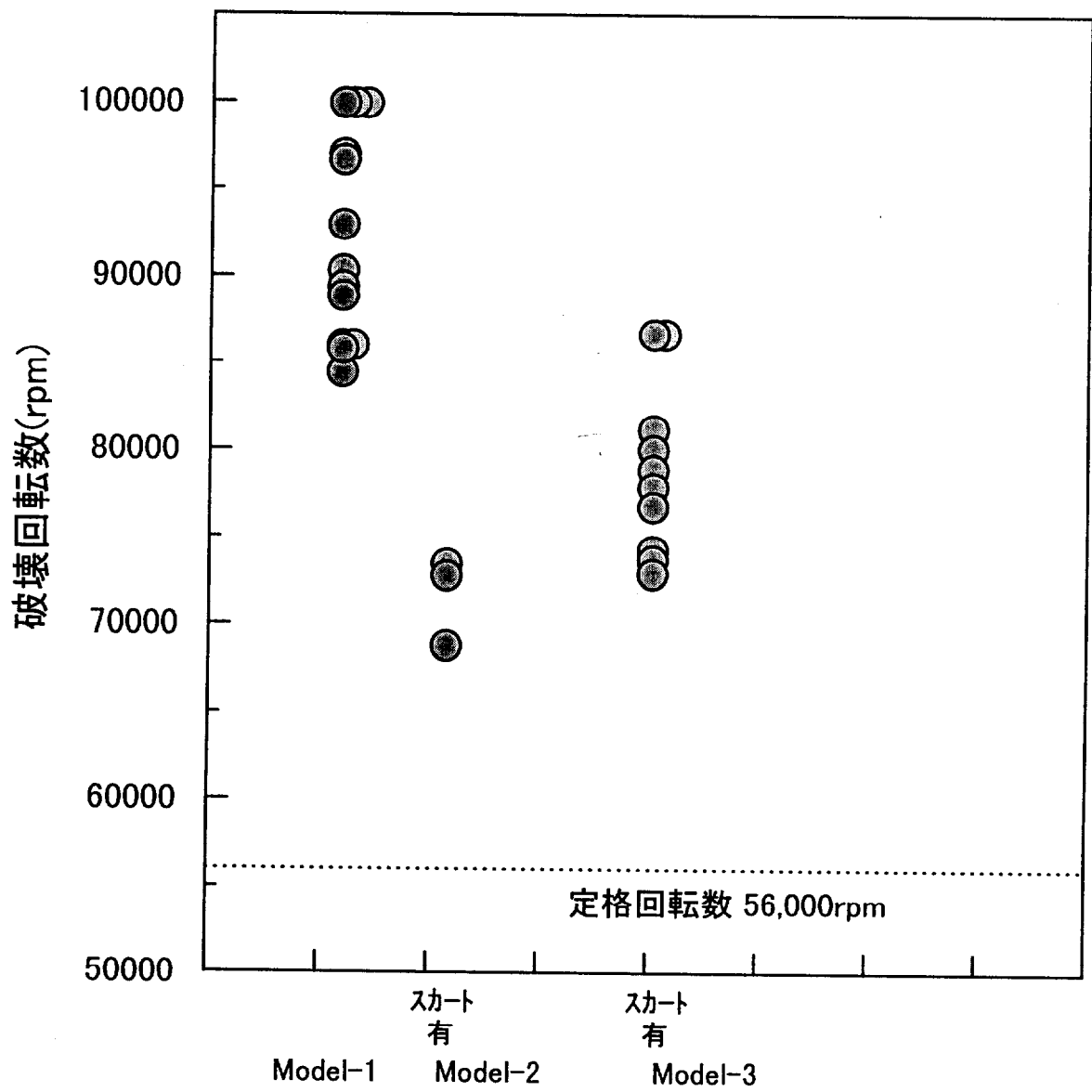


図 8. 1 3 スカートを有するModel-2 とModel-3 動翼の破壊回転数

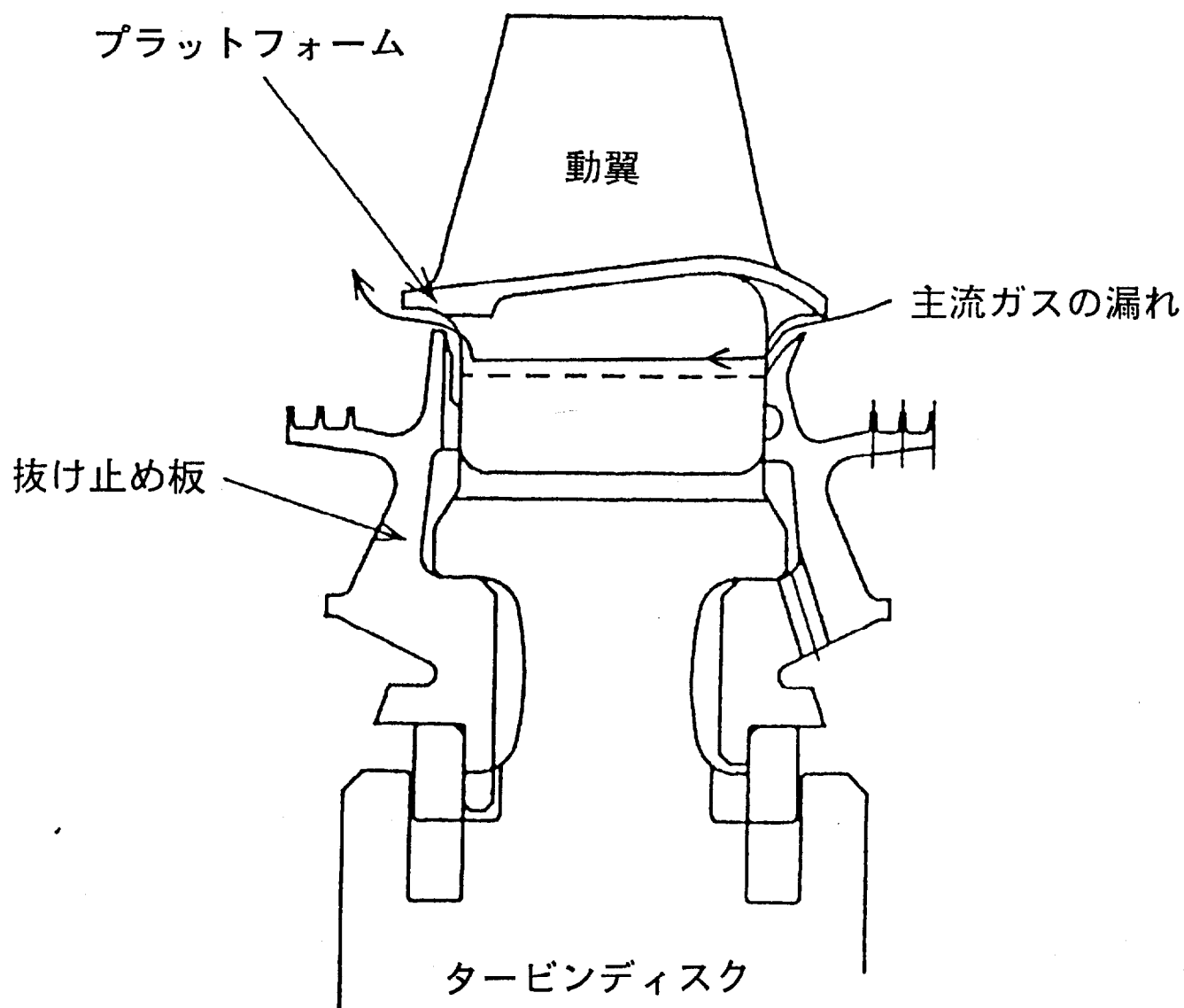
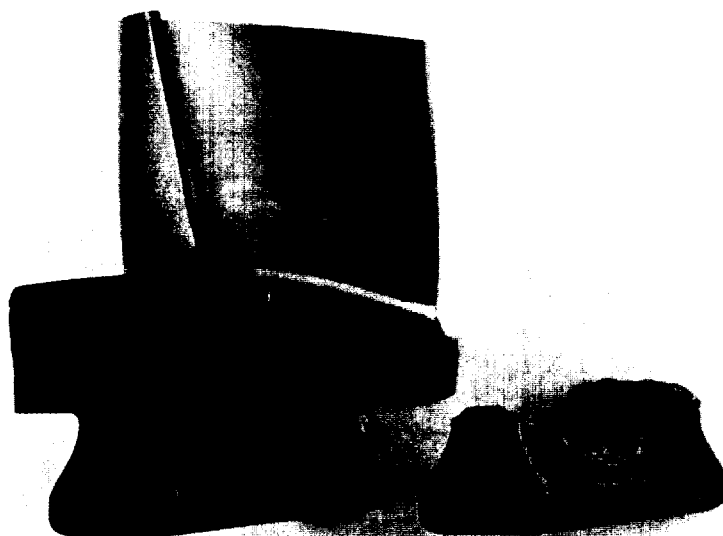
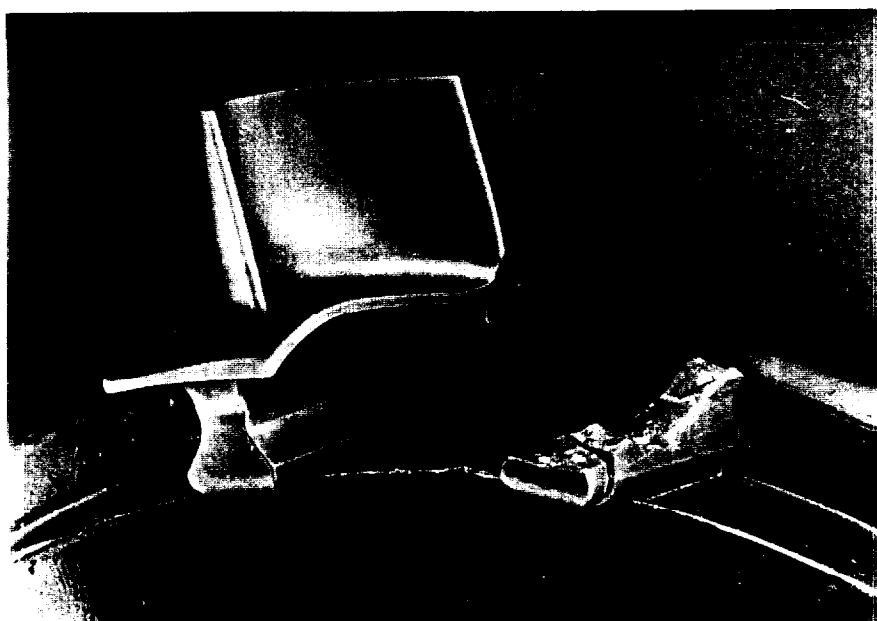


図 8. 1 4 プラットフォーム下部からの主流ガスの漏れ

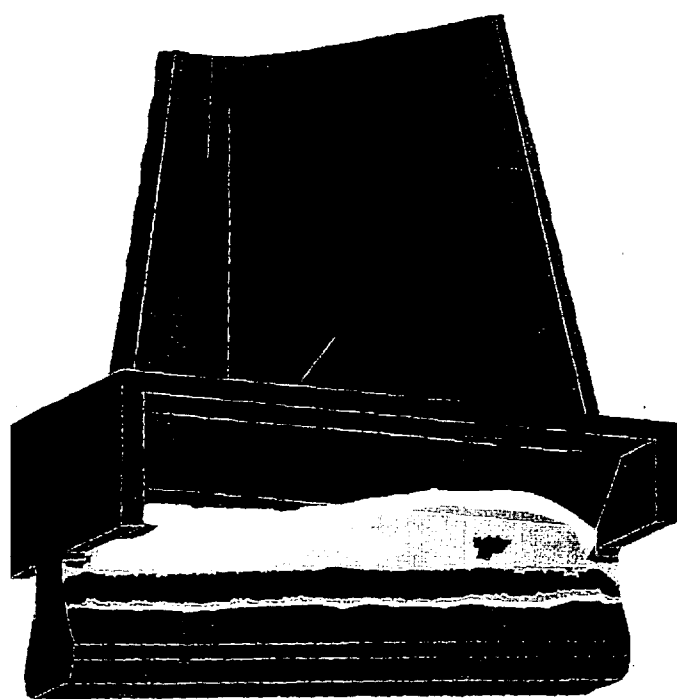


Model-2

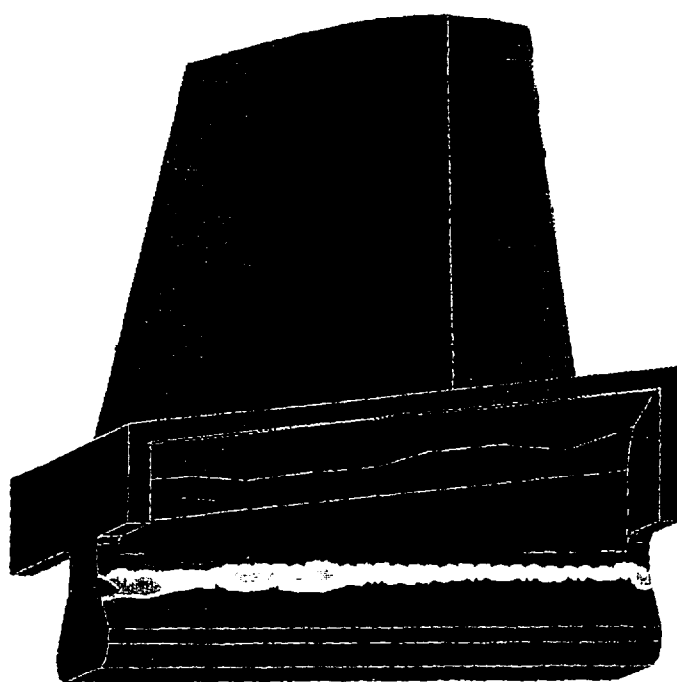


Model-3

図 8. 1 5 スカート付け根から破壊した動翼
(Model-2とModel-3)

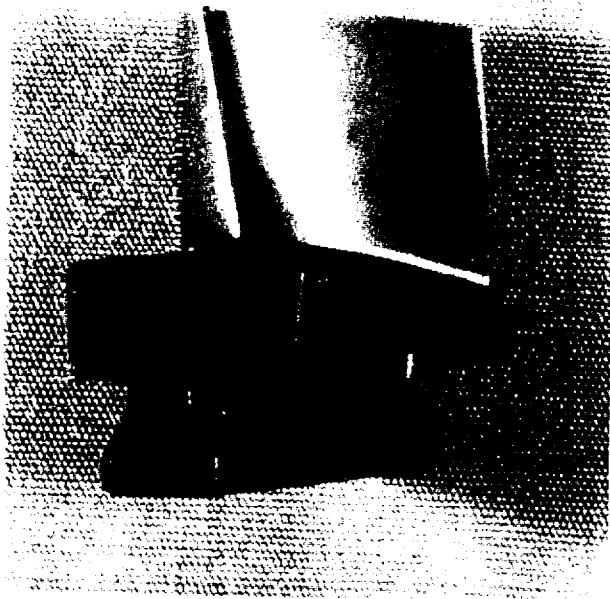


正圧側

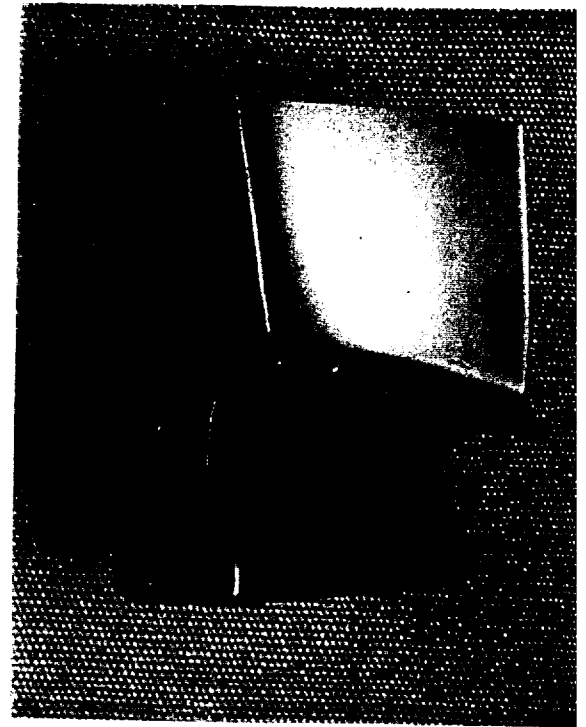


負圧側

図 8. 1 6 Model-2の遠心応力解析結果（定格56,000rpm時）



除去前

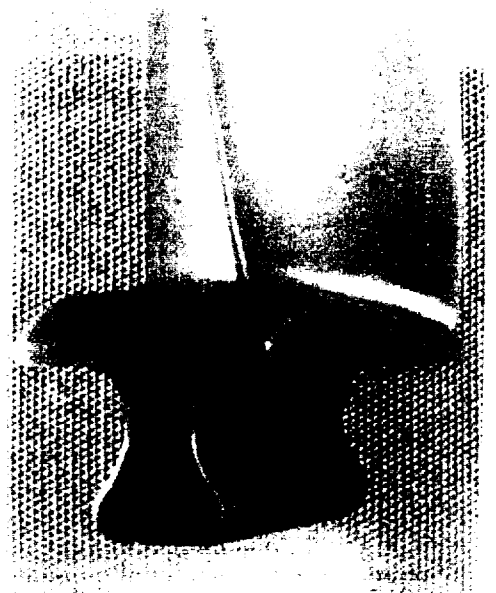


除去後

図 8. 1 7 スカート除去前後のModel-2



除去前



除去後

図 8. 1 8 スカート除去前後のModel-3

図 8.19 にスカート除去前後の Model-2 および Model-3 動翼の破壊回転数を示すが、スカートを除去することにより Model-2 では破壊回転数が 71,900rpm から 84,700rpm に、Model-3 では破壊回転数が 78,500rpm から 91,400rpm に、いずれの動翼も約 13,000rpm 高くなった。また破壊起点も図 8.20 に示すようにスカート付け根からダブテール近傍に移行した。これによりスカート付け根に応力集中を起こしていたのではないかという推測が正しいことが確認された。

Model-4 および Model-5 はスカート付け根の応力集中を防ぐ目的でダブテールとスカートが滑らかにつながる設計とした。図 8.21 に Model-4 の FEM による遠心応力解析結果(石川島播磨重工業株式会社での解析)を示すが、解析結果では正圧側のスカート部と、負圧側ダブテール部に高い応力が発生しているものの、応力集中は見られない。最大発生応力は負圧側ダブテールのトレーリング側で応力値は 300MPa である。図 8.22 に示すように Model-4 の平均破壊回転数は 90,700rpm ($n=18$) であり、スカートを除去した Model-2 および Model-3 と同等であった。また、図 8.23 に示すように破壊起源は主として負圧側ダブテール部で解析結果と一致し、応力集中が解消されていることを確認した。

以上の知見により、Model-4 以降の動翼ではプラットフォーム下部からの主流ガスの吹き抜けを防止するため、図 8.24¹¹⁾ に示すようにシールドampa を設置するとともに、タービンディスクの形状を改良し突起を設けるなどの対策がとられ、窒化ケイ素に適した設計となった。

基本型 CGT の平均破壊回転数および定格回転数比などを表 8.8 にまとめる。なお、表中の応力比は遠心応力が $\sigma = m r \omega^2$ であることから、応力は回転数の 2 乗に比例するとして、定格回転(56,000rpm)での最大主応力を 100% として求めたものである。Model-4 は破壊起源が解析結果と一致するので、定格時の最大発生応力 300MPa を適用することができ、定格時の応力比 262% から、平均破壊回転強度は 790MPa となる。

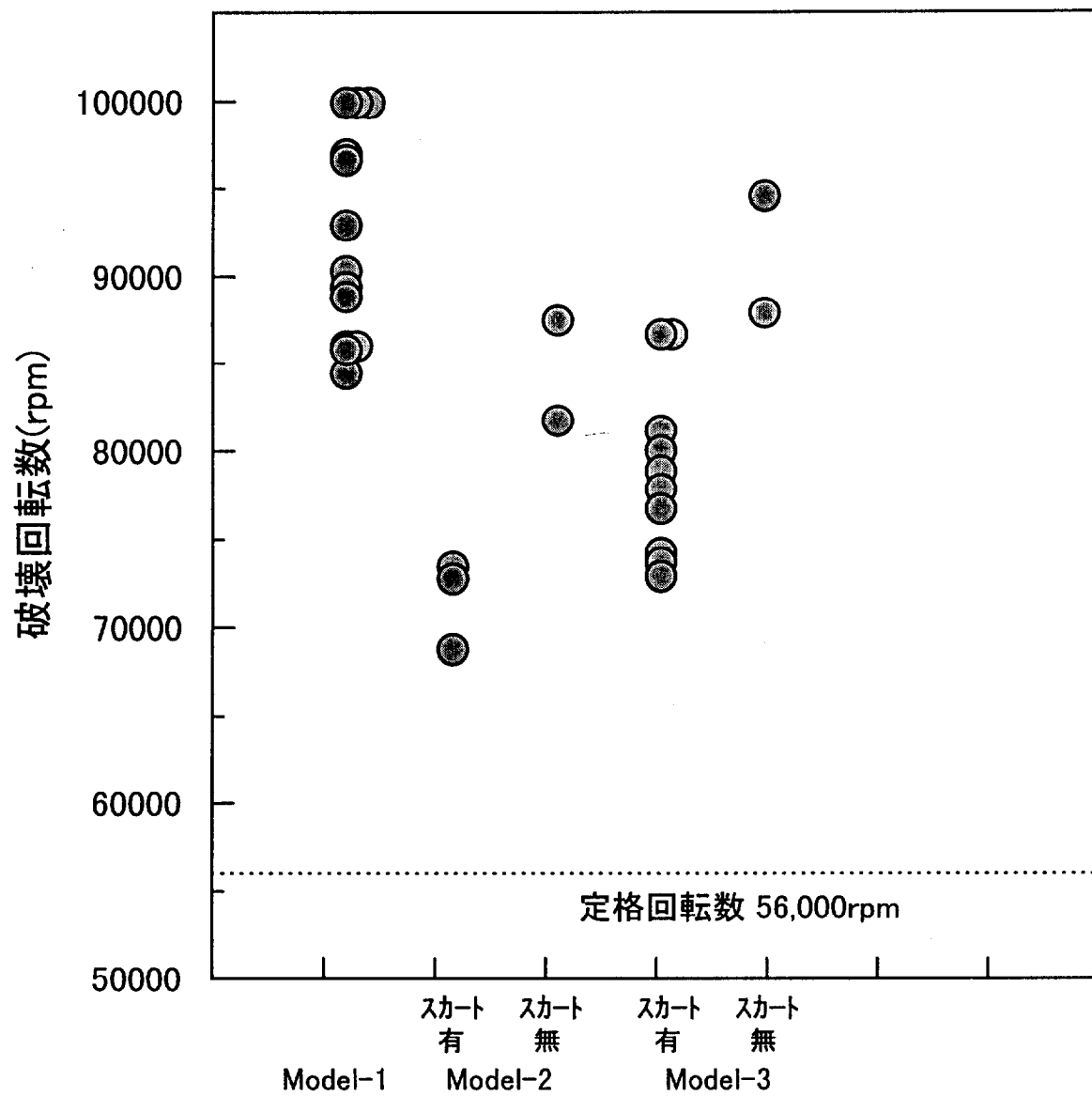


図 8. 1 9 スカート除去前後のModel-2とModel-3 動翼の破壊回転数

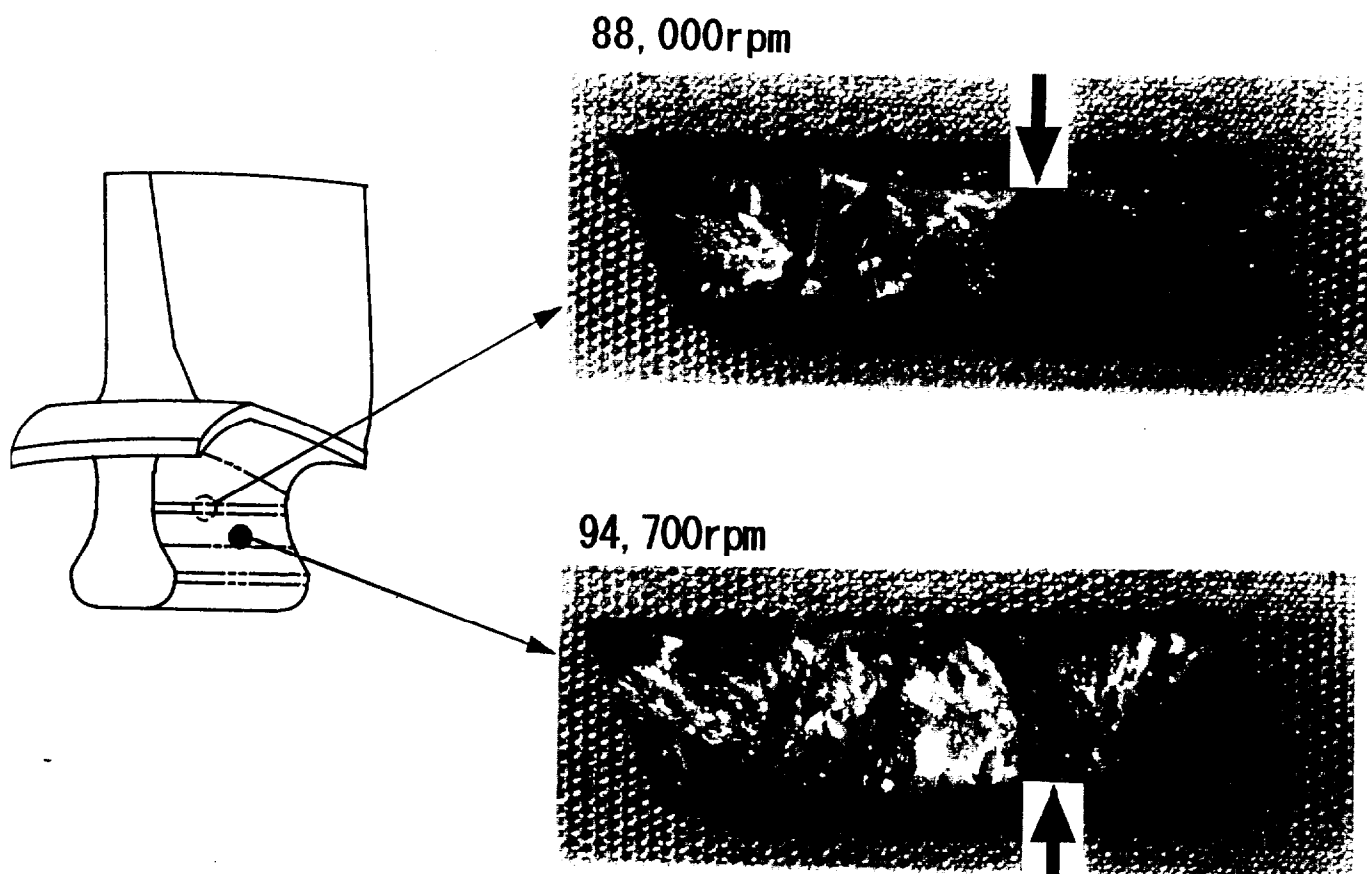


図 8.20 スカートを除去したModel-3の破壊起点

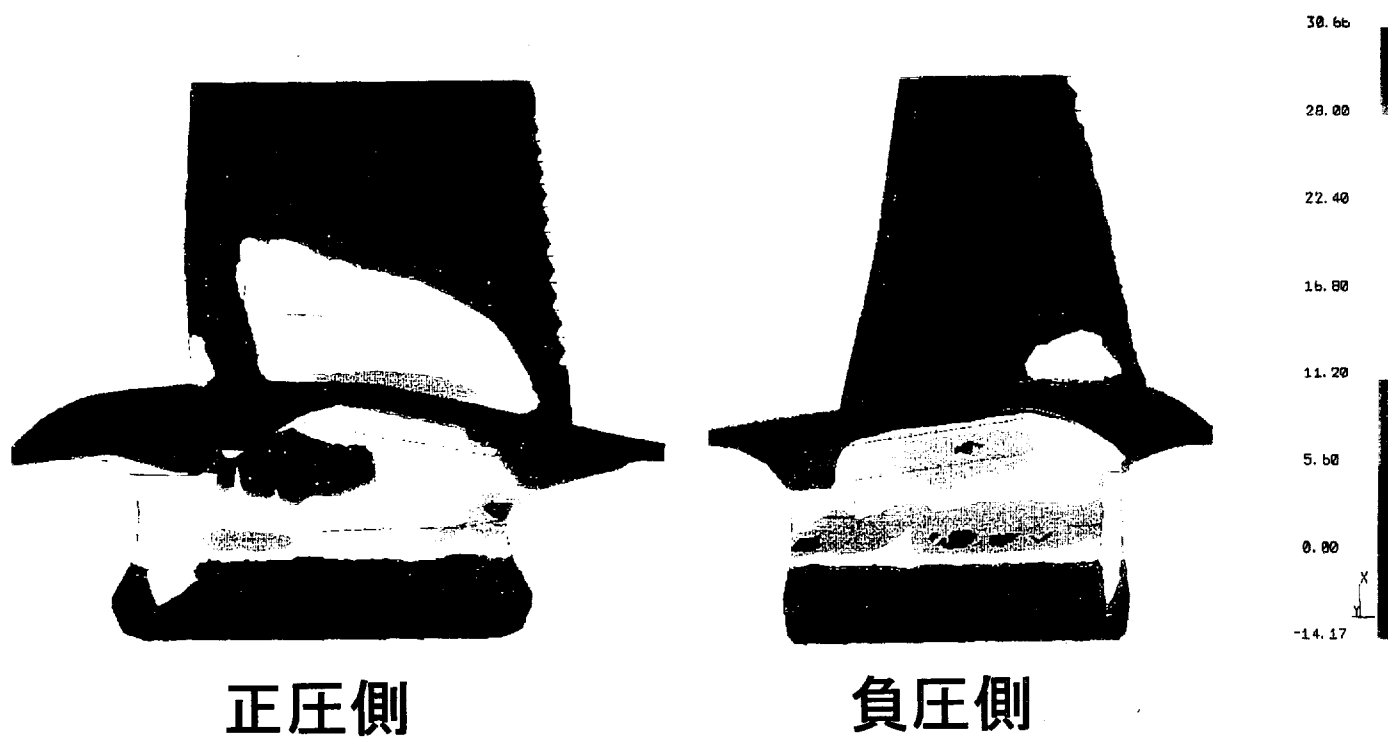


図 8. 2 1 Model-4の遠心応力解析結果（定格56,000rpm時）

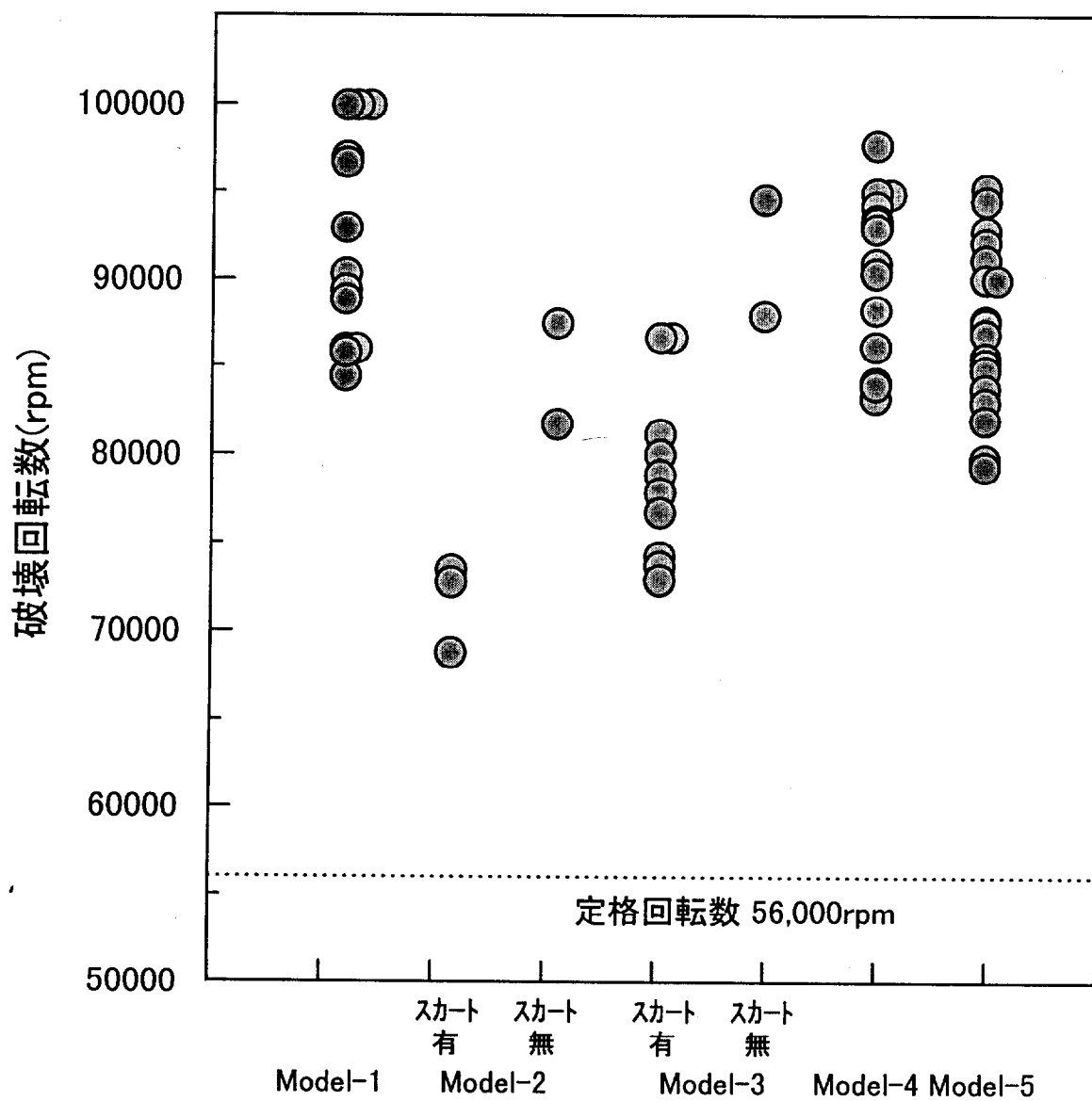


図 8. 2 2 基本型CGT動翼の回転強度

負圧面側

正圧面側

プラットフォーム下付根部	
95,000	88,400

ダブテール ストレート部	
84,100	83,400

ダブテール R部	
97,900	95,200
95,000	93,500
93,200	93,100
90,600	84,200
84,000	

スカート付根部	
93,300	91,100
90,500	86,400

ダブテール R部	
94,300	

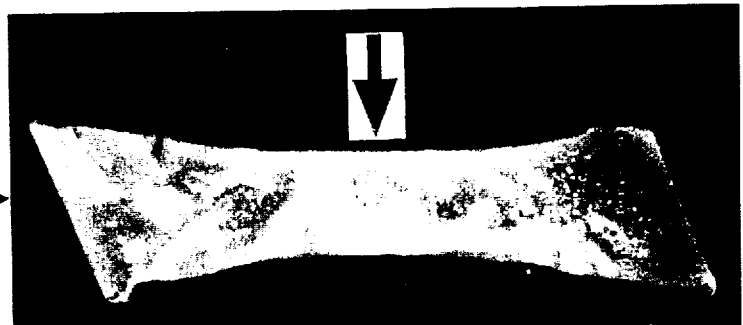
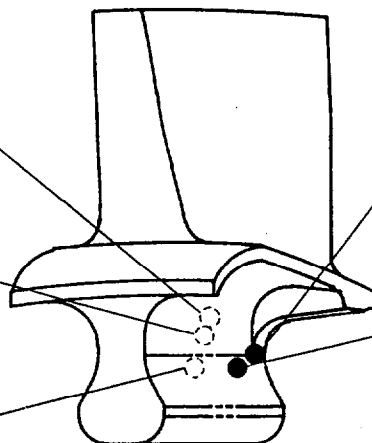


図 8. 2 3 Model-4の破壊起点

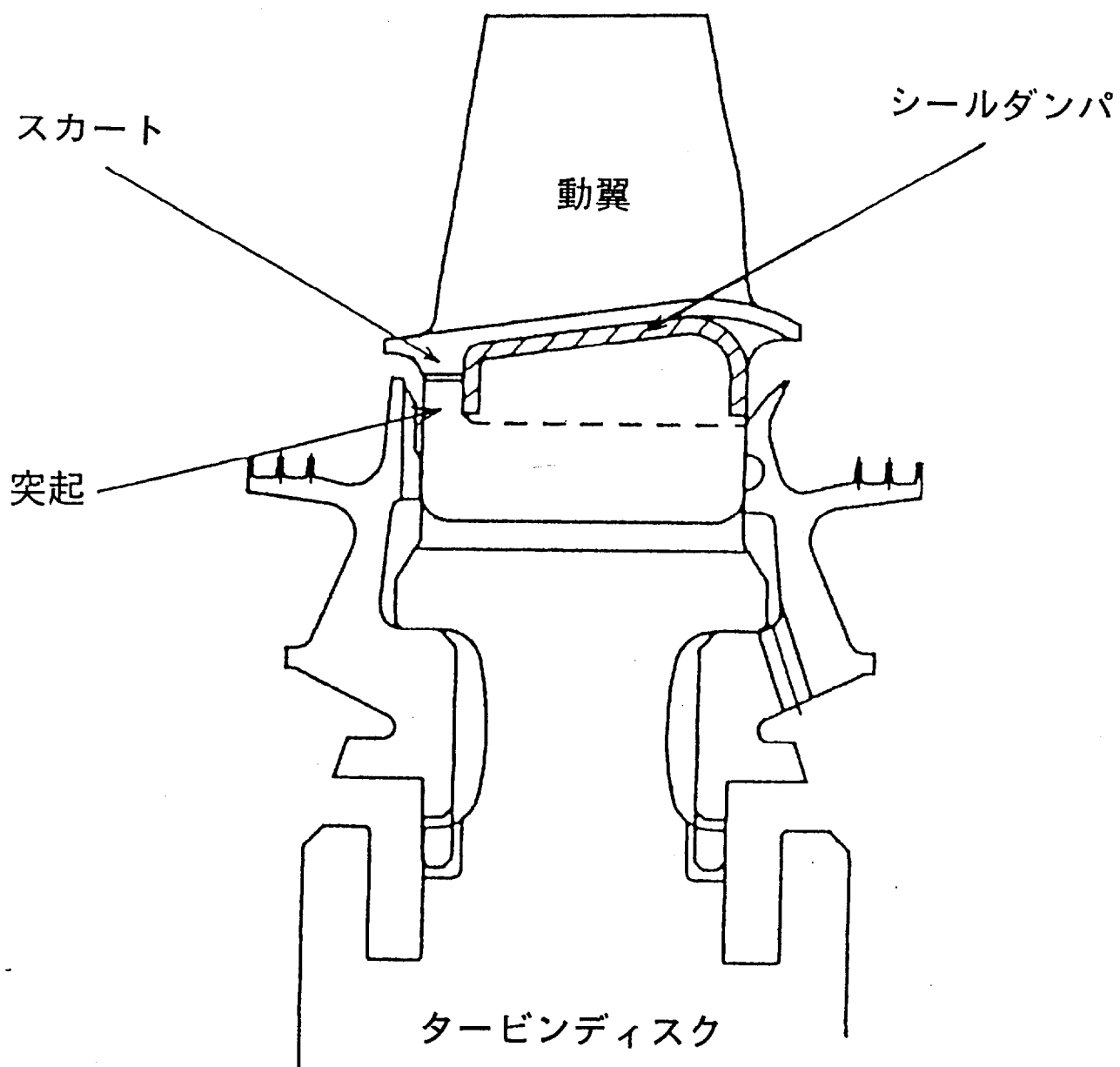


図8.24 タービンディスク形状の改良とシールダンパ装着による
主流ガス漏れの防止¹¹⁾

表 8. 8 基本型CGT動翼(材質：EC-152)の回転試験結果

		Model-1	Model-2		model-3		Model-4	Model-5
			スカート有	スカート無	スカート有	スカート無		
平均破壊回転数	rpm	93, 200	71, 900	84, 700	78, 500	91, 400	90, 700	87, 300
定格回転数比	%	166	128	151	140	163	162	156
応力比	%	277	165	229	197	266	262	243

次に、Model-4の破壊回転数から回転強度を個々に算出し、ワイブルプロットしたものを図 8. 2 5 に示す。ワイブル係数は10であったが、定格回転数およびブールフ回転数でも破壊が起こらない十分な回転強度を有していた(□印)。また Model-4から切り出した試料の3点曲げ強度(○印)と、これを動翼の有効体積が $V_e = 10\text{mm}^3$ と仮定して換算した換算強度(△印)をあわせて示す。なお、3点曲げ試料のサイズは $4 \times 3 \times 20\text{mm}$ で、これをスパン16mmで強度測定した場合の有効体積は 0.43mm^3 である。3点曲げ実測値は平均1,090MPa、ワイブル係数14であり、表 8. 5 に示す標準材と同等であった。動翼の有効体積を 10mm^3 と仮定して算出した換算強度は図 8. 2 5 に示すように動翼の回転強度分布と比較的良好一致を見た。すなわち、換算強度は平均870MPaで、実体の平均回転破壊強度790MPaと概ね一致した。

8. 3. 2. 2 パイロットCGT動翼の回転強度

パイロットCGT動翼の回転強度試験の結果を図 8. 2 6 に示し、平均破壊回転数などを表 8. 9 にまとめる。

表 8. 9 パイロットCGT動翼(材質：ST-1)の回転試験結果

		Model-4	Model-6	model-7
平均破壊回転数	rpm	93, 700	85, 900	88, 550
定格回転数比	%	167	153	158
応力比	%	280	235	250

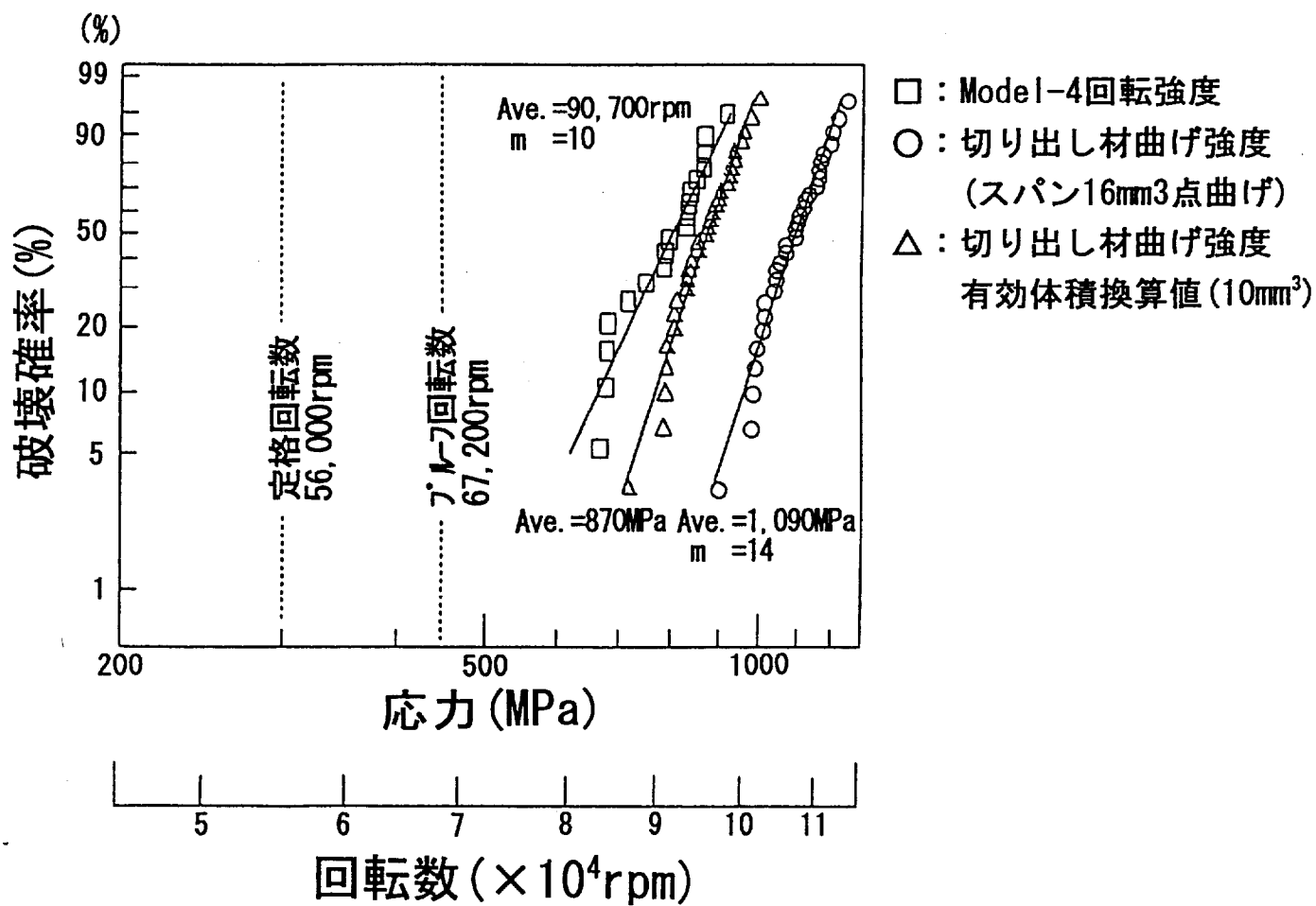


図 8. 2 5 Model-4 の回転強度とModel-4 切出し材の曲げ強度

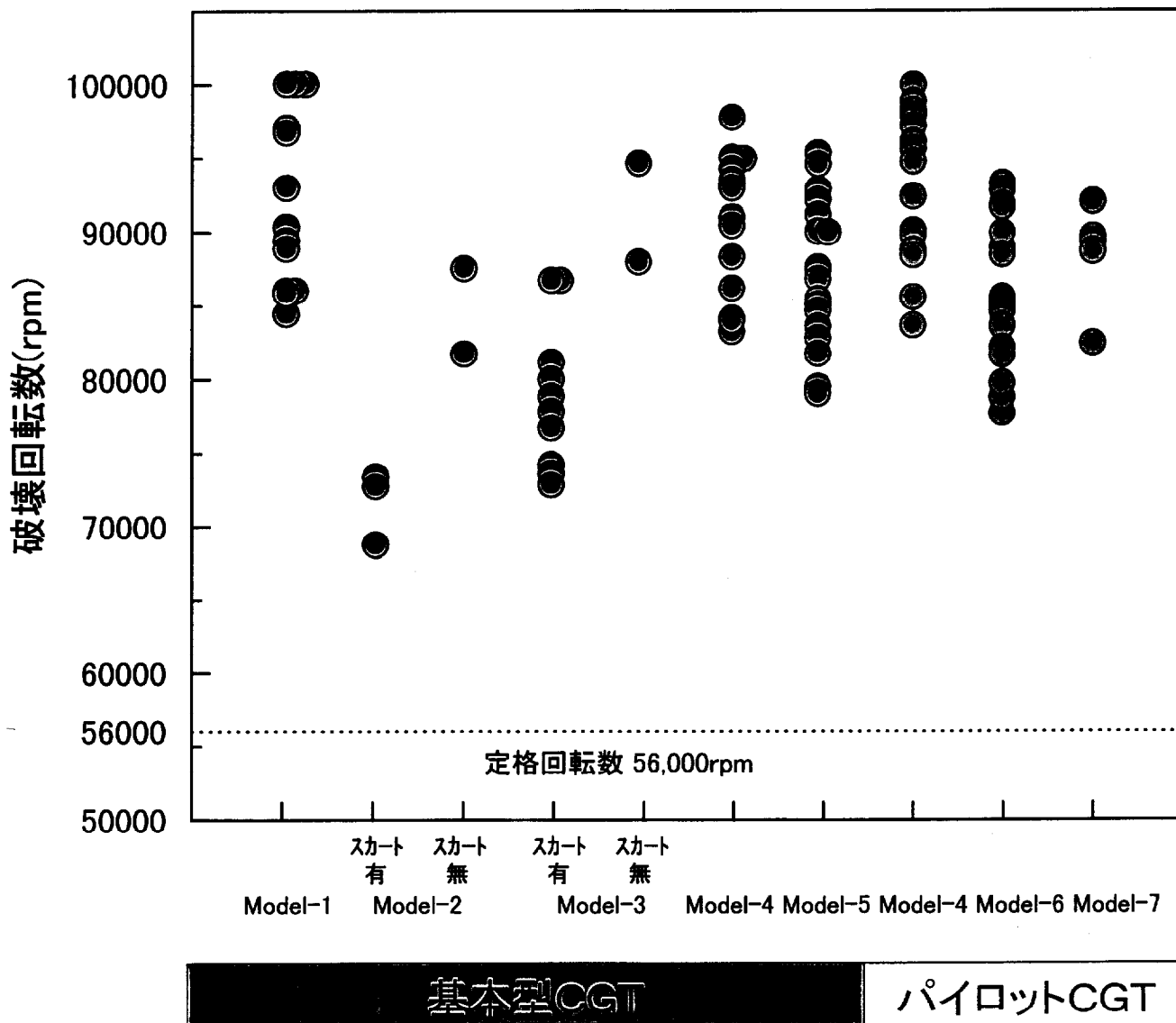


図 8. 2 6 パイロットCGT動翼の回転強度
(基本型CGT動翼の回転強度もあわせて示す)

EC-152で製作したModel-4の破壊回転数が90,700rpmに対し、ST-1で製作したModel-4の破壊回転数は93,700rpmであり、これは表8.5に示す材料強度の差が表れたものと考えられる。回転強度は破壊回転数の2乗に比例するためST-1とEC-152の回転強度の比は、 $(\text{ST-1の破壊回転数})^2 / (\text{EC-152の破壊回転数})^2 = 1.067$ であり、材料強度の比、 $1090\text{MPa (ST-1)} / 1020\text{MPa (EC-152)} = 1.069$ と良い一致がみられた。翼輪郭度の目標値を達成したModel-7の平均破壊回転数は88,550rpmで定格回転数の158%に相当する十分な強度を有していたが、Model-4の93,700rpmよりも低くなっていた。これはModel-7の設計応力がModel-4よりも約5%高いことなどが理由として考えられた。両者のワイブルプロットを図8.27に示すが、Model-7は全体的に破壊回転数がModel-4よりも低回転側にシフトしていることがこの推論を裏付けている。

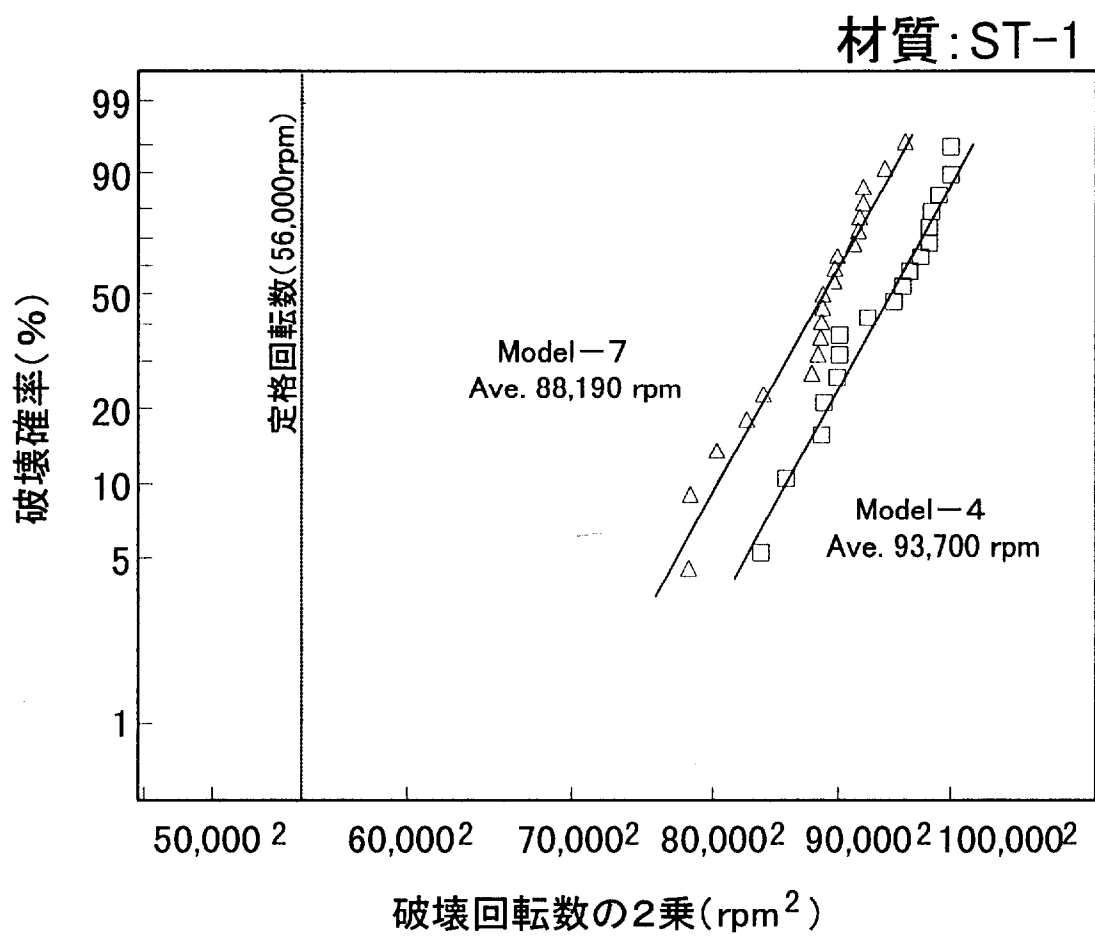


図 8. 2 7 パイロットCGT動翼Model-4 とModel-7 の回転強度

8. 4 本章のまとめ

コージェネレーション用300kWCGTプロジェクトにおいて、窒化ケイ素製タービン動翼の研究開発を行った。この動翼はハイブリッド動翼と呼ばれ、金属ディスクに窒化ケイ素製動翼が植え込まれた構造となっている。TIT1200℃の基本型CGTにはEC-152材料を、TIT1350℃のパイロットCGTにはST-1材料を適用して開発を進め、以下の知見を得た。

- (1) 動翼の翼形状精度向上の検討を行い、翼形状精度の目標値（基本型CGTは $\pm 0.1\text{mm}$ 、パイロットCGTは $\pm 0.05\text{mm}$ ）を達成した。精度向上のポイントは、製造プロセス条件を全て同一にして形状を安定化させたことと、製造工程中の変形量を見込んだ射出成形金型を設計したことである。
- (2) 主流ガスの吹き抜けを防ぐためのスカート付け根に応力集中していることを突き止め、応力集中を避けるような設計を提案した。これにより定格に対し、回転数比で160%以上、応力比で250%以上の性能を有する動翼を開発した。
- (3) 窒化ケイ素などのセラミックス部材に対しては応力集中を避ける必要があることを確認した。

第8章の参考文献

- 1) T. Murayama, K. Nagata, M. Taki, H. Ogiyama, "Current Status of 300kW Class Industrial Ceramic Gas Turbine R&D in Japan," ASME Paper 94-GT-482(1994).
- 2) T. Murayama, K. Nagata, K. Abe, H. Ogiyama, "Current Status of 300kW Class Industrial Ceramic Gas Turbine R&D in Japan," ASME Paper 95-GT-445(1995).
- 3) H. Arakawa, T. Suzuki, K. Saito, S. Tamura, S. Kishi, "Research and Development of 300kW Class Ceramic Gas Turbine Project in Japan," ASME Paper 97-GT-87(1997).
- 4) M. Sakakida, T. Sasa, K. Akiyama, S. Tanaka, "300kW Class Ceramic Gas Turbine Development(CGT301)," ASME Paper 94-GT-125(1994).
- 5) T. Mikami, S. Tanaka, M. Tatsuzawa, "Status of the Development of the CGT-301, a 300kW Class Ceramic Gas Turbine," ASME Paper 96-GT-252(1996).
- 6) A. Watanabe, T. Tatsumi, K. Tanimura, I. Takehara, T. Fujii, "Development of 300 kW Class Ceramic Gas Turbine(CGT302)," ASME Paper 94-GT-19(1994).
- 7) I. Takehara, et.al., "Research and Development of Ceramic Gas Turbine (CGT302)," ASME Paper 96-GT-477(1996).
- 8) Y. Ichikawa, T. Tatsumi, T. Nakashima, I. Takehara, H. Kobayashi, "Current Status of CGT302(Progressing to Final Phase)," ASME Paper 97-GT-461(1997).
- 9) I. Ohhashi, S. Arakawa, "Development of 300kW Class Ceramic Gas Turbine (CGT303)," ASME Paper 94-GT-82(1994).
- 10) "CGT301の研究開発", 300kW級セラミックガスタービン研究成果集, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, セラミックガスタービン技術開発研究会発行(1999)pp. 1-26.
- 11) 龍澤正, "CGT301におけるパイロットCGT開発", セラミックガスタービン技術開発研究会第12回技術交流会予稿集(1997)pp. 1-5.

第9章 自動車用CGT部材への適用

9. 1 緒言

セラミックガスタービンとは、1350℃以上の高温で連続燃焼させるため、原理的には燃料の性状に大きな制約はなく、セタン価、オクタン価に関係なく分解軽油やライトナフサなど、低付加価値燃料でも利用可能であることから、将来の燃料供給の安定性に大いに寄与するものと期待されている。高温燃焼であるため、より効率を高め、ディーゼルエンジンやガソリンエンジンと比較しても燃料消費率を低減することが可能となり、部分負荷効率も有利となる。ガスタービンの燃焼は連続燃焼で、レシプロエンジンに比較して空気過剰(希薄燃焼)であるため、排ガス中のCOやHCが少なく、粒子状物質も非常に少ないという利点を持っている。

このように高効率、低公害性、多種燃料適用性の面で優れた特性を持つ「自動車用100kWセラミックガスタービン(CGT)」の開発が1990年から1996年までの7年間にわたり通産省資源エネルギー庁のプロジェクトとして、石油、自動車、セラミック等の関連産業の協力のもとに(財)石油産業活性化センター(PEC)を中心に行われた。エンジンシステムの研究開発は日本自動車研究所(JARI)が担当し、自動車用CGTエンジンの設計、運転、性能評価が行われた^{1~7)}。

本プロジェクトの基本目標は以下の2点であり、これをまとめると表9.1の如くとなる。また、研究開発計画を図9.1に示す。

- ①低オクタン価軽質留分(ライトナフサ等)、低セタン価灯軽油留分(分解軽油等)を燃料とする自動車用CGT燃焼器を開発し、耐久性100時間以上を実証する。
- ②高温部材をセラミック化し、タービン入口温度1350℃で、出力100kW、熱効率40%以上、かつ空気清浄化の面で従来のレシプロエンジンに比べ優れた性能を持つ自動車用CGTを開発し、耐久性100時間以上を実証する。

表 9.1 自動車用100kWCGTの目標値

項目	目標値
出力	: 100kW(136PS)
熱効率	: 40%以上
タービン入口温度	: 1350℃
排気特性	: 規制値以下
耐久性	: 100時間以上

1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
基本設計，要素設計			中 間 評 価	エンジン開発		
1200℃ CGT用部材開発				最 終 評 価		
			TIT <u>1200℃運転</u>			
			<u>1350℃ CGT用部材開発</u>			
			TIT <u>1350℃運転</u>			
多種燃料の燃焼技術・燃焼器の開発，耐熱性潤滑油の開発， 耐熱複合材料の開発，要素技術の開発						

図 9.1 自動車用100kWCGTの研究開発計画

自動車用100kWCGTの構造を図 9.2³⁾に示す。CGT部品の中でもタービンローターは高温ガスに曝されるとともに高い遠心応力がかかるため強度，信頼性が要求される最も重要な部品の一つである⁸⁾。このタービンロータには窒化ケイ素材料が適用されているが，本研究ではより高い破壊回転強度を有するローターを開発することを目的とし，材料に要求される特性を明らかにするとともに，新規材料の開発及び製造方法の改良を行った。

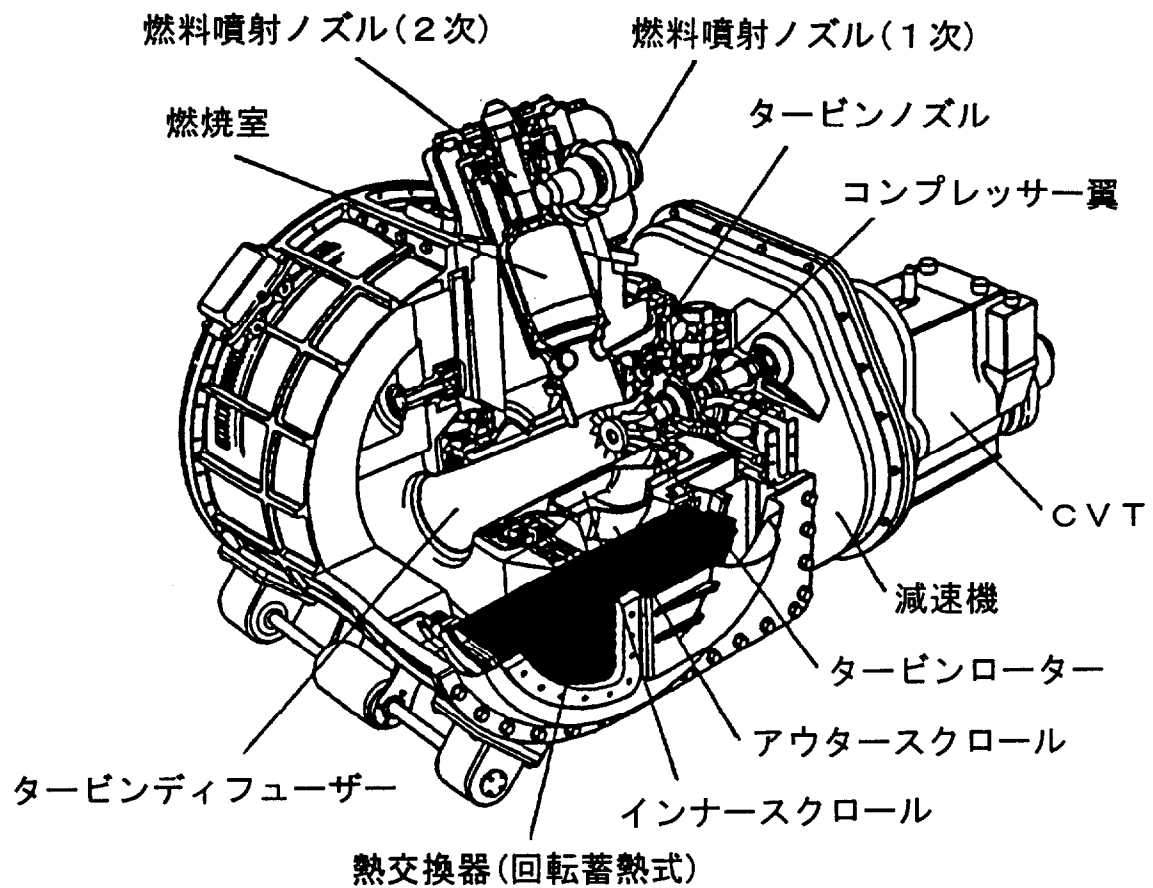


図9.2 自動車用100kW CWTの構造³⁾

9. 2 一次設計ローターの回転強度評価

9. 2. 1 はじめに

一次設計ローターは図 9. 3 に示すように窒化ケイ素翼と金属軸の接合体であり，窒化ケイ素翼の形状は図 9. 4 に示すように入口外径127mm，翼枚数14となっている。そしてこの一次設計ローターの定格回転数は11万rpmである。2種類の窒化ケイ素材料で一次設計ローターを製作し，破壊回転数の評価を行った。

9. 2. 2 実験方法

表 9. 2 に特性を示すEC-152及びST-1の2種類の窒化ケイ素材料で一次設計ローターを製作した。

表 9. 2 窒化ケイ素材料EC-152とST-1の機械的特性

	単位	測定条件	EC-152	ST-1
密度	g/cm ³	室温	3. 26	3. 37
4 点曲げ強度* ¹	MPa	室温	1020	1090
		1000℃	830	990
		1100℃	810	940
		1200℃	760	880
破壊靱性* ²	MPam ^{1/2}	室温	6. 0	5. 6
ヤング率* ³	GPa	室温	318	317
ビッカース硬度* ⁴		室温	1500	1700

* 1 : JIS R 1601, 1604 * 2 : JIS R 1607 (SEPB法)
 * 3 : JIS R 1602 (超音波パルス法) * 4 : JIS R 1610

EC-152は100kWCGTの静止部品に用いられているガス圧焼結材料であり，ST-1はEC-152に対して室温から高温に至る強度を向上させたHIP焼結材料である。

セラミックローターの成形体は，図 9. 5 に示すような嵌合法により製作した。射出成形法で成形した翼部を脱バインダーした後，CIP (Cold Isostatic Pressing)

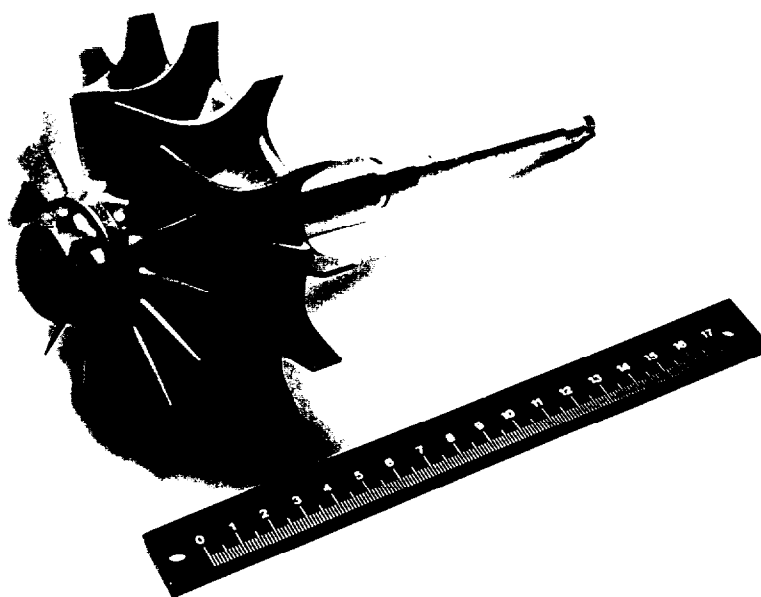


図 9. 3 一次設計ローターの写真

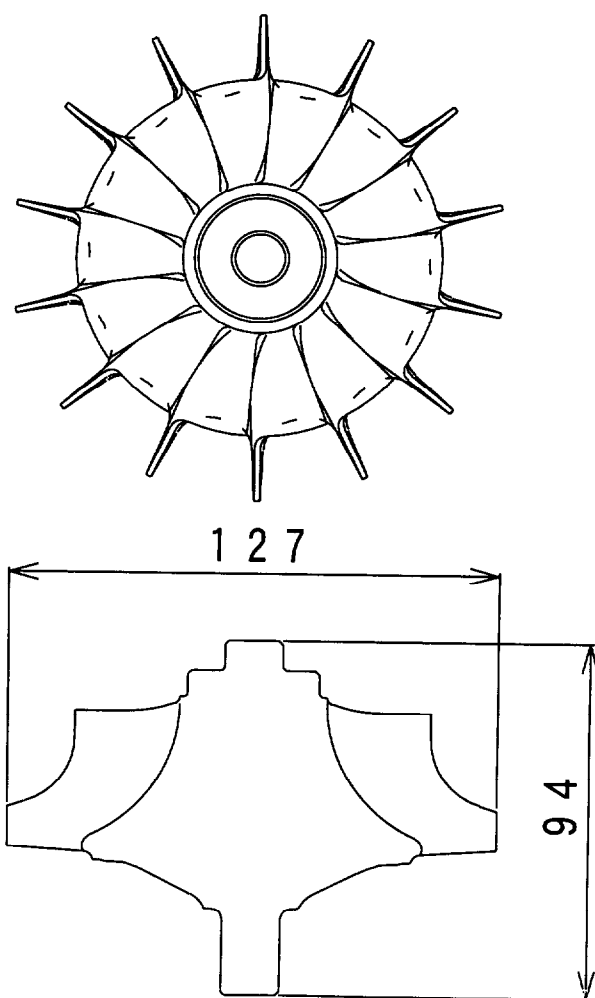


図 9. 4 一次設計ローターの窒化ケイ素翼の形状

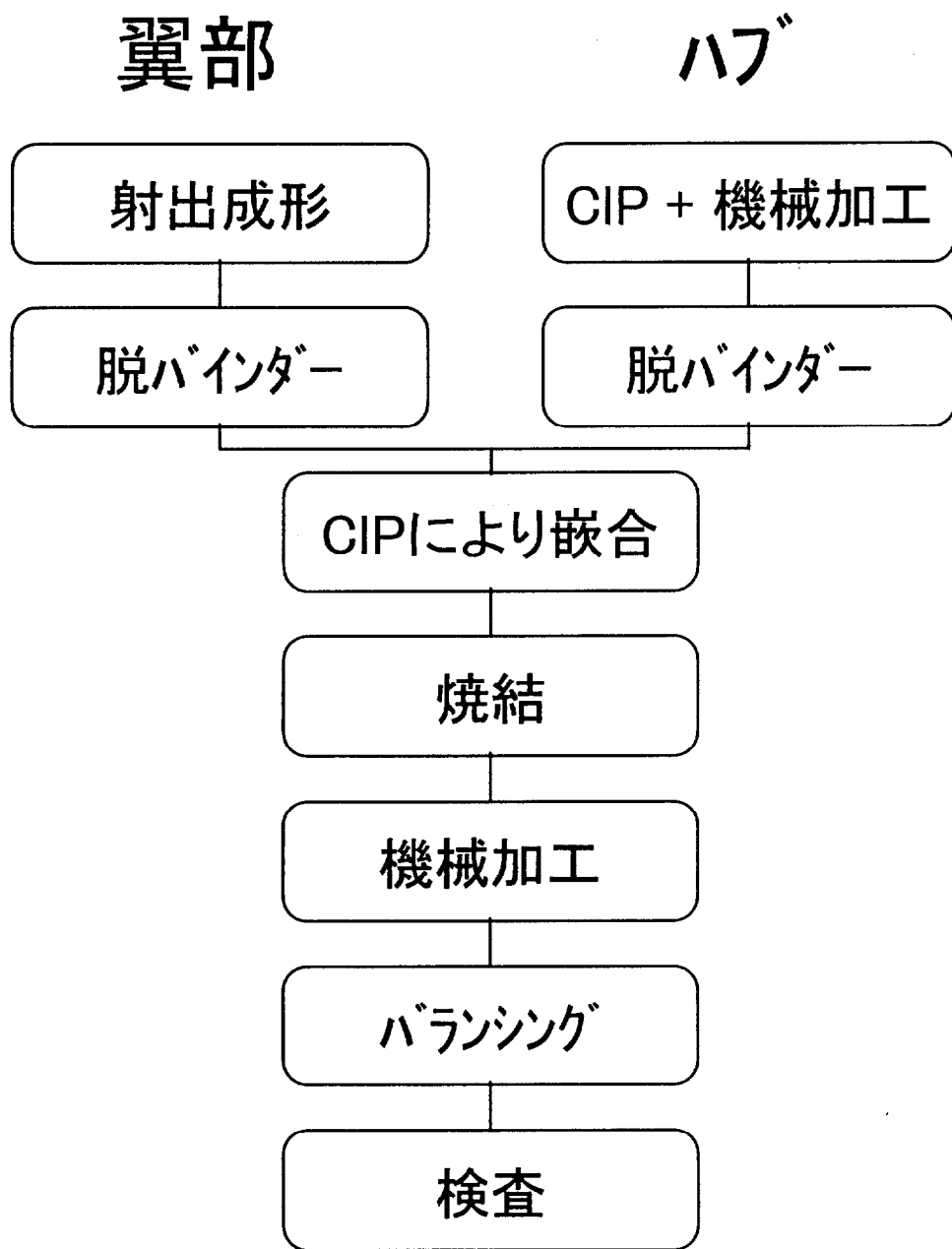


図 9. 5 CGTローターの製造プロセス

成形したハブとCIPにより嵌合した。この嵌合した成形体を焼結後、研磨加工および検査を行った。そして得られた一次設計ローターの室温での破壊回転数をコールドスピントスターで評価した。

9.2.3 結果と考察

ST-1はEC-152に比べて室温曲げ強度が高いにも拘わらず、表9.3に示すようにST-1製一次設計ローターの平均室温破壊回転数は126,700rpmであり、EC-152製ローターの132,300rpmに比べて低くなっている。このことからローターの破壊回転数は材料の曲げ強度のみに依存するのではないことが分かった。

表 9.3 EC-152, ST-1製一次設計ローターの破壊回転数

	EC-152	ST-1
試験片の室温 4 点曲げ強度 MPa	1020	1090
平均破壊回転数 rpm	132,300	126,700

9.3 各種窒化ケイ素材料の円盤形状での評価と新材料の開発

9.3.1 はじめに

ローターの破壊回転数に対して、材料の曲げ強度以外に何が影響するのかを調査するために、特性の異なる7種類の窒化ケイ素材料を用いて円盤形状試料を製作し、室温破壊回転数を評価した。この結果から材料特性と破壊回転数の関連を明らかにし、新材料の開発指針を得ることを目的とした。

9.3.2 実験方法

表9.4に示す特性の異なる7種類の窒化ケイ素材料を用いて、図9.6に示す外径110mmの円盤状の焼結体を製作し、室温破壊回転数の評価を行った。材料A～Gにおいて室温曲げ強度は1100～770MPaの範囲、破壊靱性値は $8.0 \sim 4.8 \text{ MPa m}^{1/2}$ の範囲にある。円盤形状を選択した理由は、射出成形では多量のバインダーが含

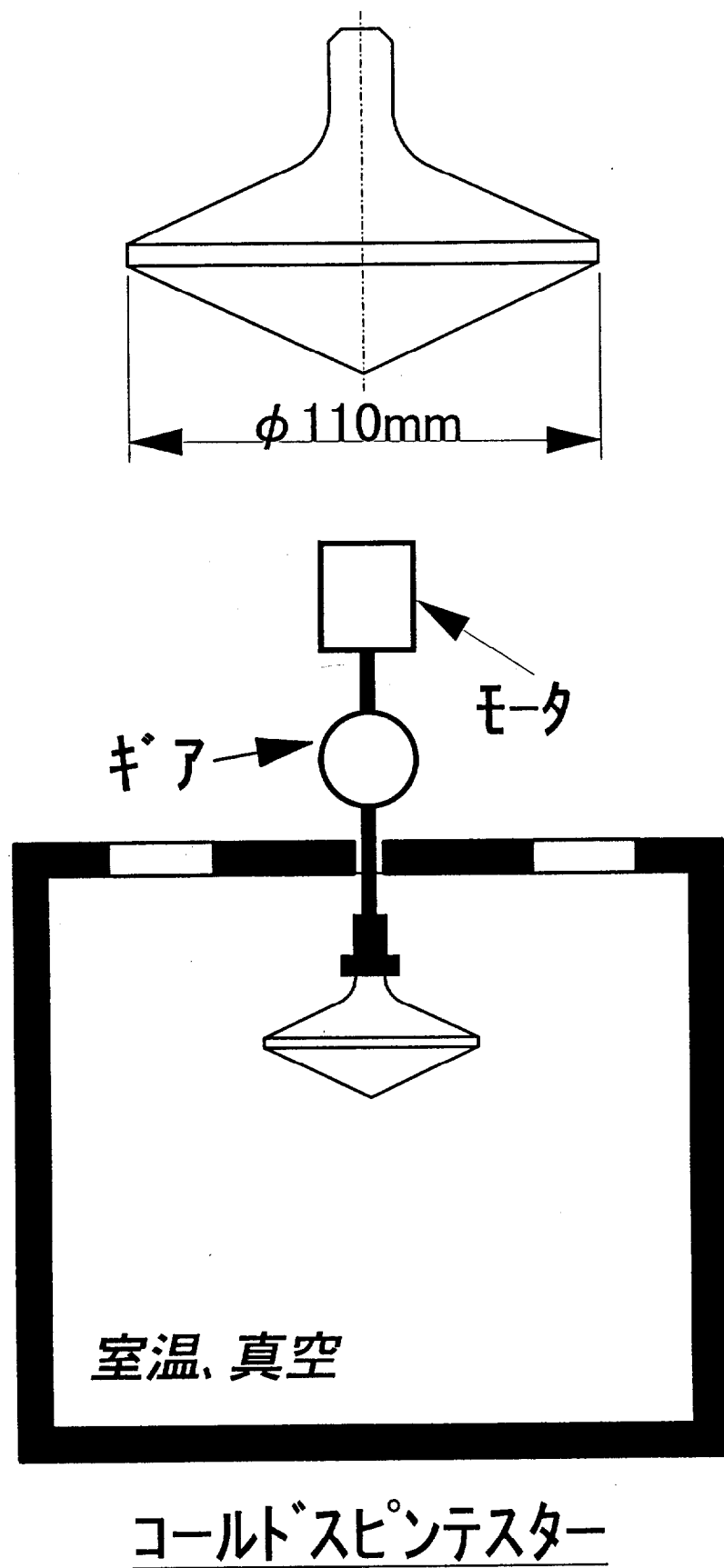


図 9. 6 円盤試料の形状とコールドスピンテスターの概要

まれているので、その影響を排除するためにはバインダー添加量が5%程度であるCIP成形を採用するのが最適であるが、CIP成形ではローターのような複雑形状が成形できないため、単純形状で回転評価ができる形状としてこの形状を選定した。またCGTローターの翼部の応力は低く破壊回転数に対する影響は少ないため、この翼部を除くとローターの外径は90mmとなる。しかし90mmの円盤試料では、評価に用いるコールドスピントスターの許容値である20万rpmでも破壊しない恐れがあったため、破壊回転数を下げる目的で、円盤試料の外径を110mmとした。円盤試料は、CIPによる成形体を加工後、焼結し、さらに研磨加工を行って製作した。図9.6に示すコールドスピントスターを用いて、円盤試料の破壊回転数を測定した。試料数は各材料それぞれ2または3個である。

表 9. 4 各種窒化ケイ素材の機械的特性

材料	室温曲げ強度* ¹ (MPa)	破壊靱性* ² (MPam ^{1/2})	円盤形状密度 (g/cm ³)
A	1100	6.4	3.37
B	1020	5.0	3.23
C	1000	5.7	3.23
D	900	6.4	3.25
E	880	5.4	3.23
F	870	8.0	3.29
G	770	4.8	3.21

* 1 : JIS R 1601

* 2 : JIS R 1607 (SEPB法)

9.3.3 結果と考察

図9.7に材料の曲げ強度及び靱性値と平均破壊回転数の関係を示す。遠心応力と破壊回転数の2乗が比例することから、材料の曲げ強度が高い方が破壊回転数が高くなるのは当然と考えられたが、材料の破壊靱性値についても破壊回転数との相関が認められた。この理由として、大型形状の焼結体中には欠陥が必ず存在するが、材料の靱性値が高いほど寸法の小さな欠陥の影響を受けにくくなり、材料本来の破断強度に近い応力で破壊するために焼結体の破壊回転数が高いと推

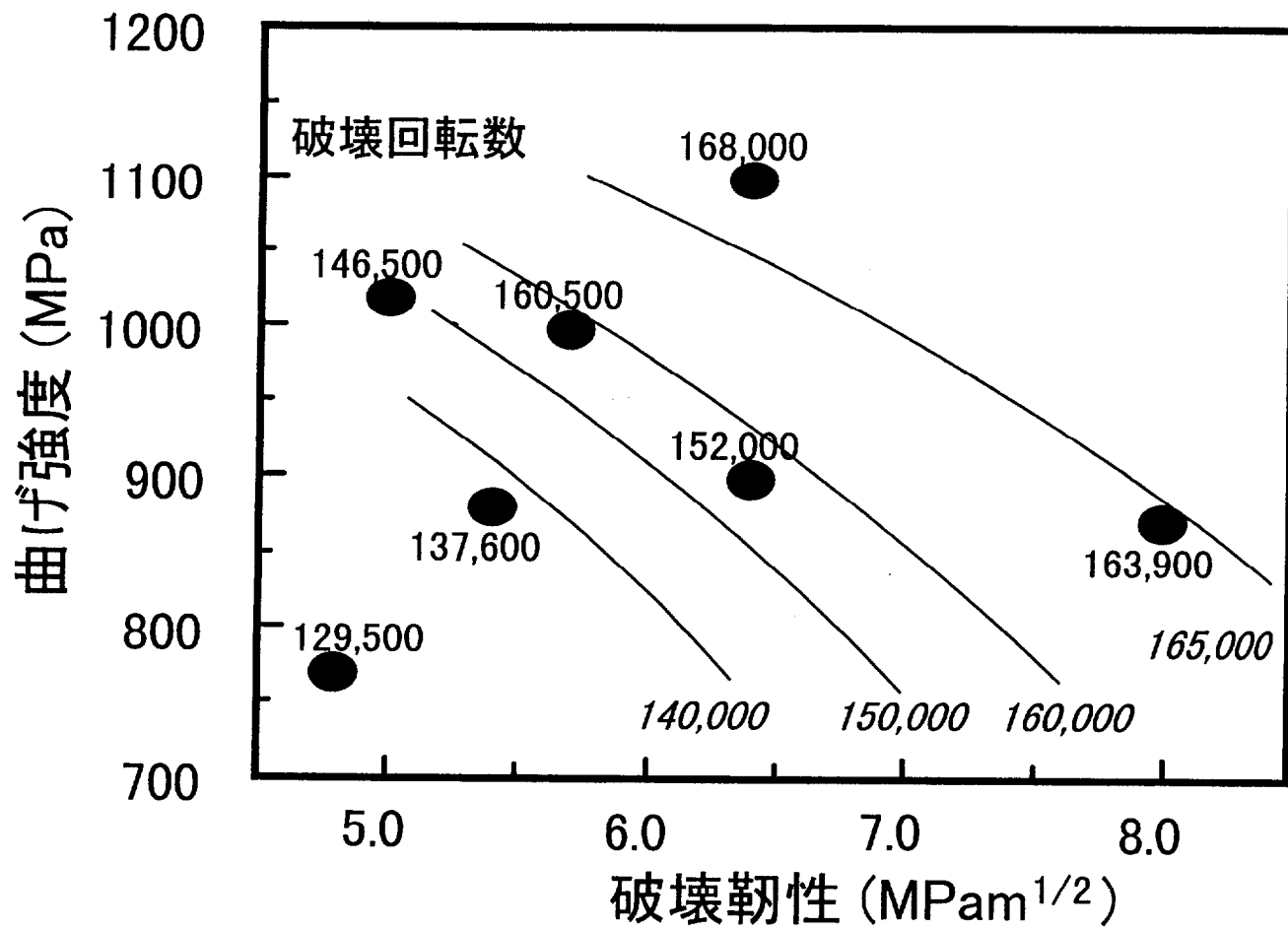


図 9. 7 窒化ケイ素材料の曲げ強度，破壊靱性と円盤形状試料の破壊回転数の関係

察された。このように、大型部品の破壊回転数を向上させるためには破壊靱性値も高い方が望ましいことがわかった。

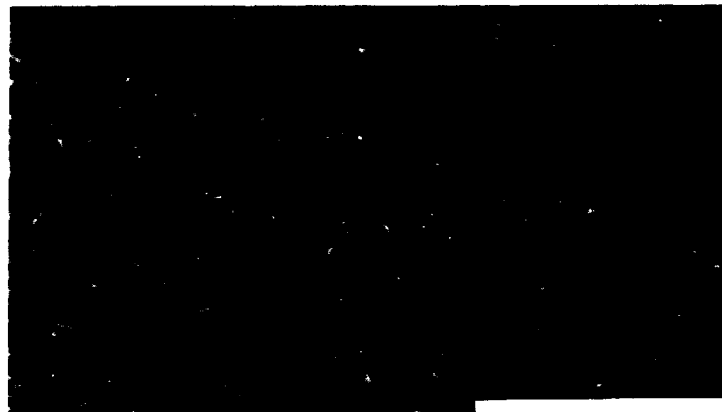
上記結果を基に、高い破断強度と破壊靱性値を持つ新規材料の開発に着手した。高強度のST-1を改良して靱性値を向上させる方針で、窒化ケイ素原料粉末の粒子径、焼結助剤の種類と量及び焼成条件を検討することにより、ST-1に対して4点曲げ強度はやや低下したが靱性値の高いEC-157を開発した。EC-157は表9.5の特性表に見られる通り、曲げ強度と靱性のバランスが考慮された材料である。また、図9.8に示すST-1とEC-157の焼結体組織から、EC-157はST-1に比べて窒化ケイ素粒子が成長していることが認められ、これが靱性値が向上した原因であると推測された。

材料の靱性値の向上が破壊回転数にどのように影響するかを確認する目的で、EC-157とST-1の円盤形状試料を作製し、破壊回転数の評価を行った。円盤試料の外径はローターの翼部を除いた寸法である90mmとした。表9.5に示すように

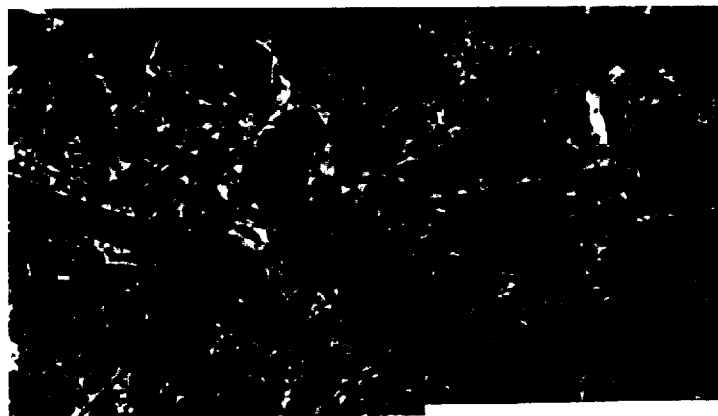
表9.5 窒化ケイ素材料ST-1とEC-157の機械的特性
および円盤試料の平均破壊回転数

	単位	測定条件	ST-1	EC-157
密度	g/cm ³	rt	3.37	3.45
4点曲げ強度* ¹	MPa	rt	1090	1000
		1000℃	990	890
		1100℃	940	830
		1200℃	880	730
破壊靱性* ²	MPam ^{1/2}	rt	5.6	6.6
ヤング率* ³	GPa	rt	317	324
ビッカース硬度* ⁴		rt	1700	1690
平均破壊回転数			161,000	192,500

*1: JIS R 1601, 1604 *2: JIS R 1607 (SEPB法)
*3: JIS R 1602 (超音波パルス法) *4: JIS R 1610



ST-1 $1\mu\text{m}$



EC-157 $1\mu\text{m}$

図 9. 8 ST-1 と EC-157 の組織

EC-157製円盤試料の破壊回転数は192,500rpmとなり、ST-1製よりも破壊回転数が大きく向上した。このように破壊回転数には曲げ強度と破壊靱性値の両方が影響することとが確認され、これらを両立させた材料で高破壊回転数が得られることを実証した。

9. 4 一次設計ローターの破壊起点調査

9. 4. 1 実験方法

一次設計ローターの室温回転試験での破壊瞬間写真の撮影装置を図9. 9に示す。撮影方法は以下の通りである。①室内を暗室にしておき、カメラのバルブを開放したままローターの回転数を上昇させる。②ローターが破壊した時のオレンジ色の発光を光センサーが感知して、ストロボを発光させる。③カメラのフィルムにはストロボが閃光している僅かな時間の像が撮影される。

9. 4. 2 結果と考察

図9. 10に一次設計ローターの破壊瞬間写真を示す。この破壊瞬間写真は破壊後約50 μ secの像である。図9. 10から破壊起点を調査すると、図9. 11に示すように応力解析による高応力部とは異なるローターの背面近傍が起点となって破壊したものが認められた⁹⁾。この原因の一つとして、射出成形体は有機成形バインダーを約50vol%含むため肉厚部の脱バインダーが難しく、この脱バインダー工程で生じた欠陥が焼結体中に残留したものと推定された。

9. 5 二次設計ローターの開発と評価

9. 5. 1 はじめに

一次設計ローターは応力レベルが高いため、設計サイドから定格回転数を一次設計よりも1万rpm下げ10万rpmとする二次設計ローターが提案された¹⁰⁾。図9.

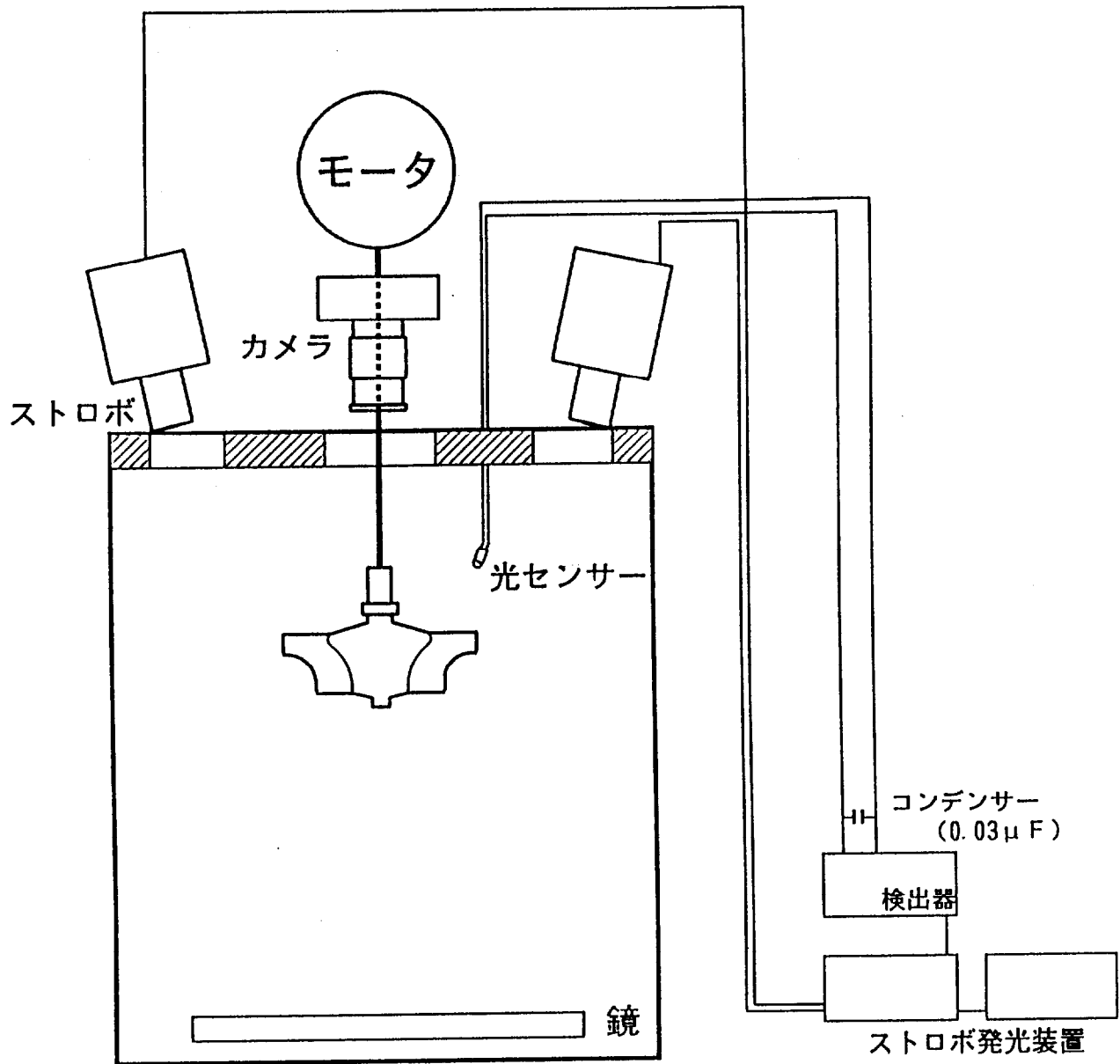


図 9. 9 破壊瞬間写真の撮影装置



図 9. 1 0 一次設計ローターの室温回転試験での破壊瞬間写真

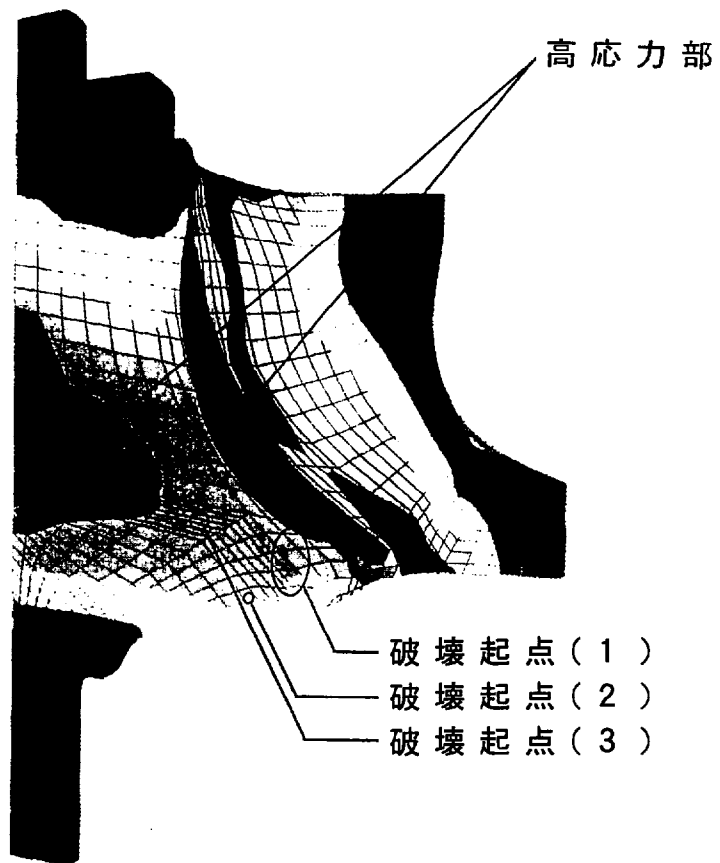


図 9. 1 1 一次設計ローターの最大遠心応力分布と破壊起点

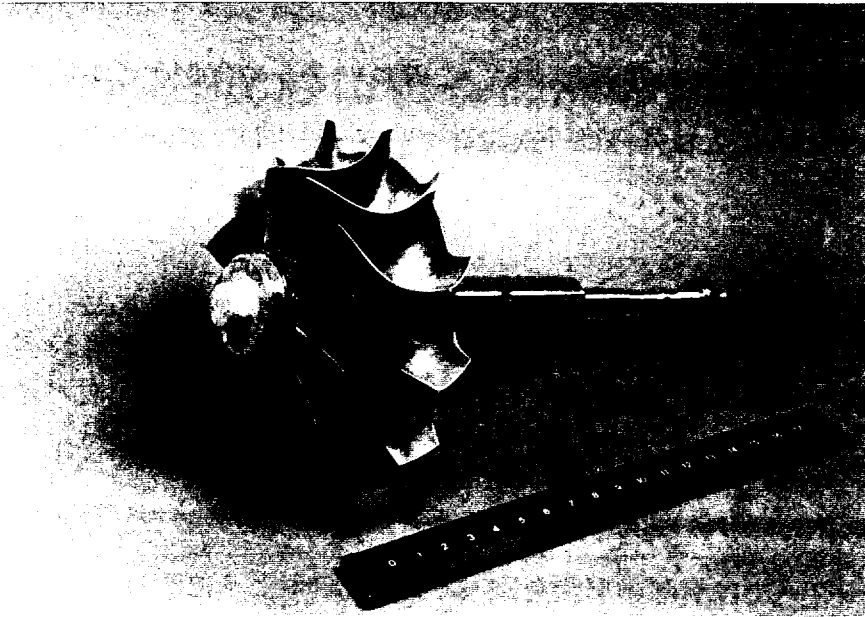


図 9.12 二次設計ローターの写真

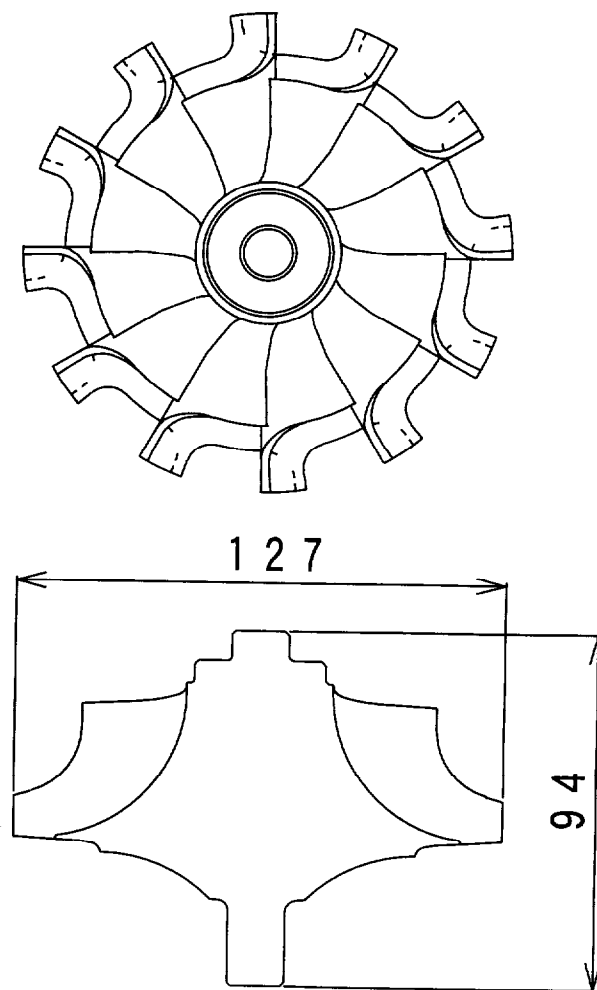


図 9.13 二次設計ローターの窒化ケイ素翼の形状

1 2 に二次設計ローターの写真を示す。このローターの窒化ケイ素翼の形状は図 9. 1 3 に示すように入口外径は一次設計ローターと同じ127mmであるが、翼枚数は2枚少ない12枚となっている。

9. 5. 2 実験方法

開発したEC-157材料を二次設計ローターに適用するとともに、脱バインダー性の向上を目的として製造方法の改良を行った。脱バインダー性を向上させるためには射出成形体のボリュームを低減することが最も効果があると考えられたため、二次設計ローターでは翼部の形状を図 9. 1 4 に示すように改良した。

9. 5. 3 結果と考察

二次設計ローターの翼部を図 9. 1 4 のように改良した結果、射出成形体である翼部の体積は20%低減され、最大肉厚は25%低減された。この結果、脱バインダー工程でのクラック発生が抑制され、それに伴い図 9. 1 5 に示すように破壊起点は応力解析の高応力部とほぼ一致するようになった。

上記工程で製作したEC-157製ローターの室温破壊回転数は図 9. 1 6 に示すように平均148,000rpmであり、ST-1製一次設計ローターの室温平均破壊回転数126,700 rpmに比べて高い値となった。以上述べたように、一次設計と二次設計では形状は異なるものの、材料の変更と脱バインダー性の向上により、ローターの破壊回転強度を大きく向上させることができた。

EC-157製二次設計ローターのPECによるTIT 1350℃のホットスピントテストでは、表 9. 6 に示すように平均破壊回転数は124,200rpm(試料数5)であった。またエンジン供試を目的としたプルーフ試験ではTIT 1350℃、12万rpm、保持時間3分の条件で3個のローターすべてがクリアした。これらの結果から、EC-157製二次設計ローターはTIT1350℃において定格回転数10万rpmでの長時間使用に耐えると考えられるが、耐久性を実証するためには疲労や耐食性などの長期間にわたるデータを蓄積する必要がある。

射出成形による翼部の成形

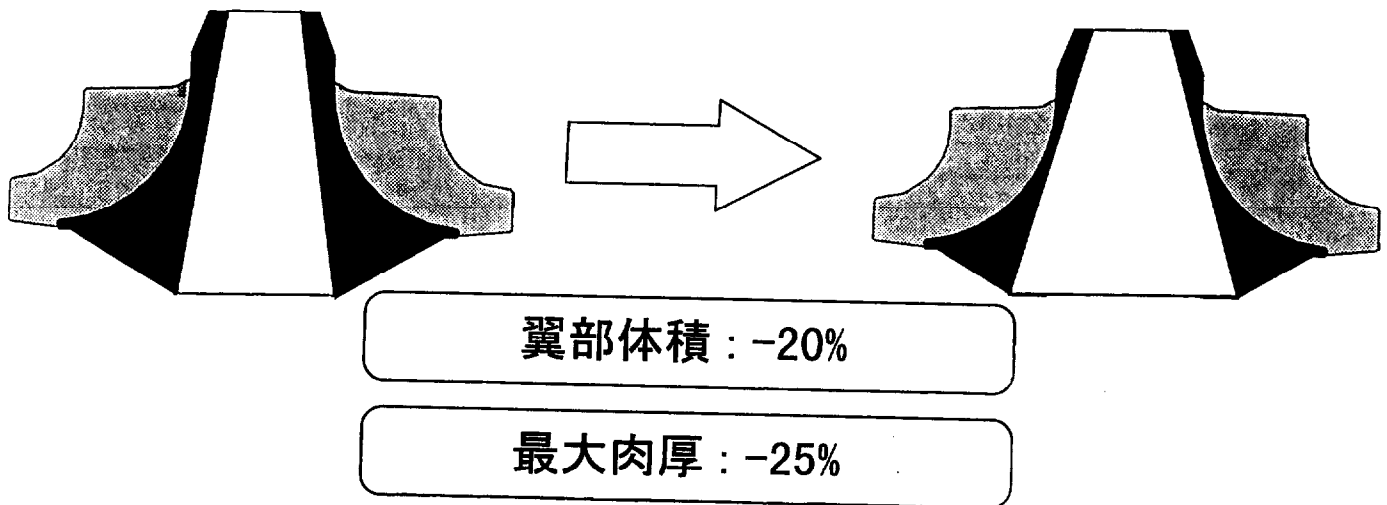


図 9. 1 4 二次設計ローターにおける翼部形状の変更

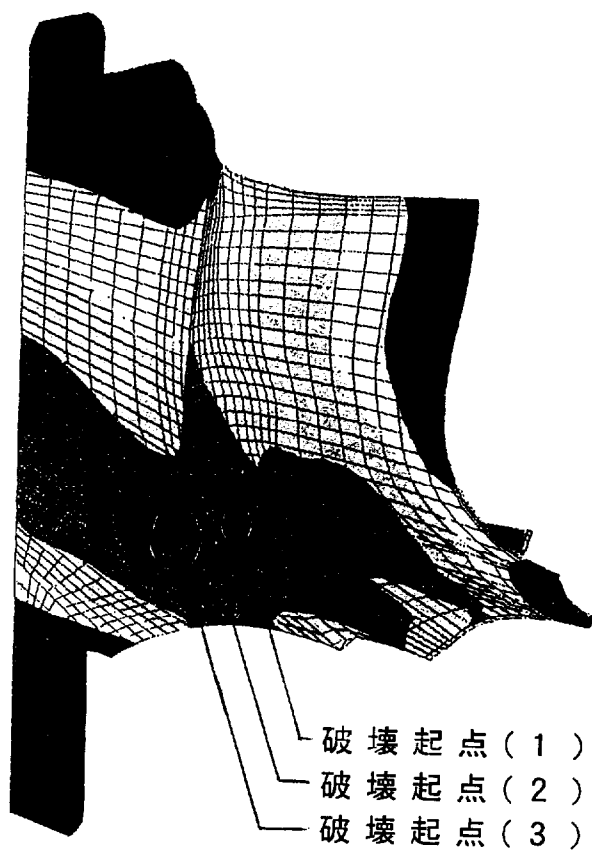


図 9. 1 5 二次設計ローターの最大遠心主応力分布と破壊起点

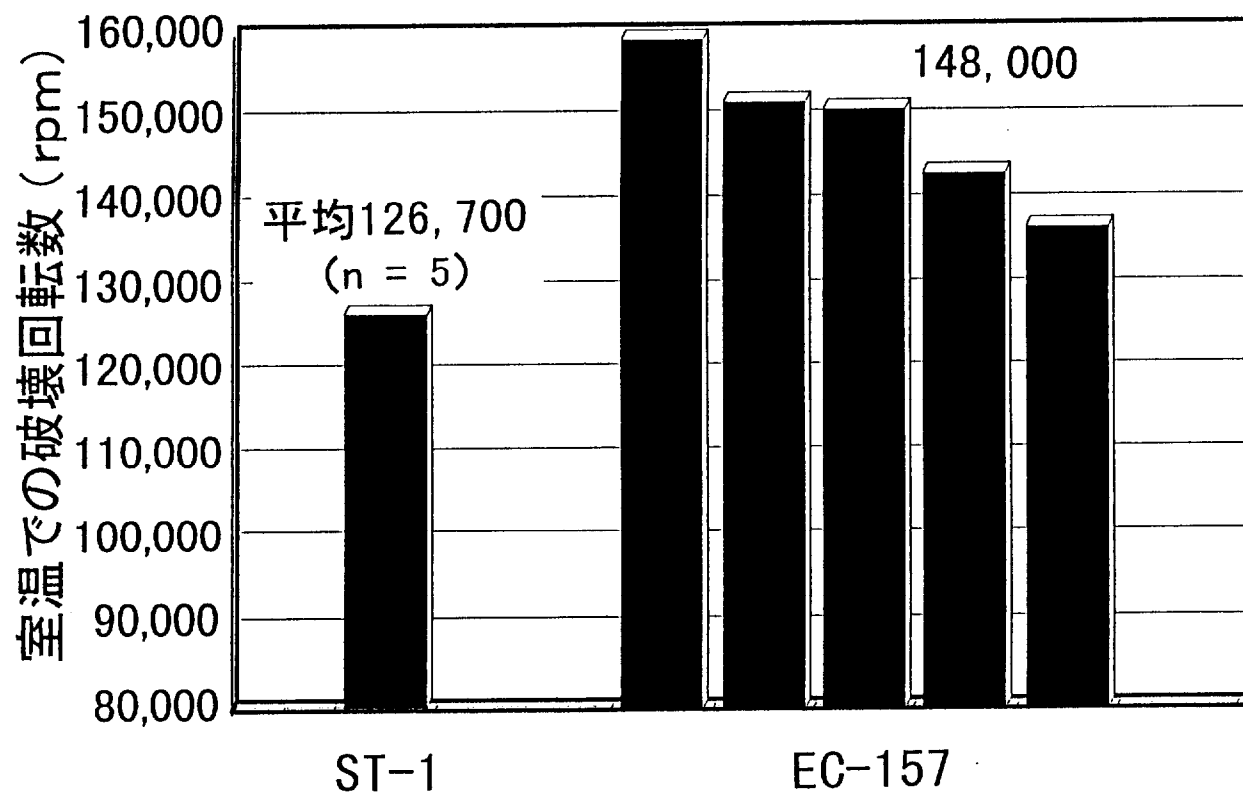


図 9. 1 6 EC-157製二次設計ローターの室温破壊回転数

表 9. 6 EC-157製二次設計ローターの評価結果

試験条件		試験結果
ホットスピントレスト	TIT : 1350℃	平均破壊回転数 (n=5) 124, 200rpm
プルーフテスト	TIT : 1350℃ 回転数 : 12万rpm 保持時間 : 2分	全数OK (n=3)

9. 6 本章のまとめ

- (1) 各種窒化ケイ素材料を使用した試験から、ローターの破壊回転数に影響する因子は材料の曲げ強度（引張強度）と破壊靱性値であることが確認された。ローターの設計には通常、直接的に材料の破壊靱性値が使用されることはないが、本試験によりセラミックスの場合には靱性も考慮する必要のあることが示された。
- (2) 上記の知見を基に、二次設計ローター用材料として高温高強度材料ST-1の破壊靱性値を向上させたEC-157を開発した。また、射出成形体である翼部のボリウムを低減することにより脱バインダー性を向上させることができた。
- (3) EC-157材料を使用し、射出成形体のボリウムを低減させる嵌合法を用いた二次設計ローターは、室温及び高温において高い破壊回転数を有し、TIT 1350℃、定格回転数10万rpmでの長時間使用に耐えると推察された。

第9章の参考文献

- 1) T. Ito, et.al., “Status of the Automotive Ceramic Gas Turbine Development Program,” ASME Paper 92-GT-2.
- 2) T. Ito, et.al., “Status of the Automotive Ceramic Gas Turbine Development Program -Year 2 Progress-,” ASME Paper 93-GT-40.
- 3) T. Ito, et.al., “Status of the Automotive Ceramic Gas Turbine Development Program -Year 3 Progress-,” ASME Paper 94-GT-11.
- 4) T. Nishiyama, et.al., “Status of the Automotive Ceramic Gas Turbine Development Program -Year 4 Progress-,” ASME Paper 95-GT-447.
- 5) T. Nishiyama, et.al., “Status of the Automotive Ceramic Gas Turbine Development Program -Year 5 Progress-,” ASME Paper 96-GT-36.
- 6) N. Nakazawa, M. Sasaki, T. Nishiyama, M. Iwai, H. Katagiri, N. Handa, “Status of the Automotive Ceramic Gas Turbine Development Program -Seven Years’ Progress-,” ASME Paper 97-GT-383.
- 7) N. Nakazawa, H. Ogita, M. Takahashi, Y. Kawaguchi, “Development in the Full Assembly Test Rig of the 100kW Automotive Ceramic Gas Turbine,” ASME Paper 97-GT-210.
- 8) N. Nakazawa, H. Ogita, M. Takahashi, “Radial Turbine Development for the 100kW Automotive Ceramic Gas Turbine,” ASME Paper 96-GT-366.
- 9) T. Yoshikawa, N. Hotta, M. Ito, “Estimation of the Fracture Origin of Ceramic Gas Turbine Rotors,” ASME Paper 95-GT-250.
- 10) 中沢則雄, 荻田浩司, 高橋政行, 吉沢孝昭, 森真治, “自動車用100kWCGTのタービンロータの開発”, 日本ガスタービン学会誌, 24 [93] 84-91(1996).

第 10 章 総括

窒化ケイ素をガスタービンに適用することにより，タービン入口温度の高温化が可能となり，熱効率向上につながるが，この窒化ケイ素をガスタービン部品に適用するにあたっては，いくつかの課題を解決する必要がある。それは高温での強度劣化，高温での酸化，燃料中の不純物との高温での反応，異物衝撃，熱応力，熱衝撃，部品としての強度・信頼性，部品としての形状精度，窒化ケイ素に適した設計コンセプトなどである。本論文においては，これらの課題を解決する方策を提言し，実用化に向けての指針を得ることを目的として研究を行った。

第 1 章「緒論」ではガスタービンにセラミックスを適用するにあたっての，これまでの研究と課題をまとめるとともに，本研究の目的および本論文の概要を述べた。

第 2 章「二段焼結法による窒化ケイ素材料の開発」では，1300℃用材料の目標性能を満足する窒化ケイ素材料の開発を，反応焼結体を再焼結する二段焼結法を用いて行った。反応焼結工程では窒化促進助剤として Cr_2O_3 の添加，および雰囲気として N_2 ガスに H_2 または He ガスを添加することにより，未反応 Si の残留がなく， $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含有率が高い反応焼結体を得られることが分かった。反応焼結体の再焼結（緻密化）に有効な助剤のうち，1300℃での耐酸化性に優れる助剤は Sc_2O_3 ， Y_2O_3 ， La_2O_3 ， Ce_2O_3 ， Gd_2O_3 ， Er_2O_3 であった。これらの助剤のうち1300℃での強度，耐酸化性および信頼性の点で最も優れていたのは Sc_2O_3 であり，1300℃用材料の目標性能をすべて満足していた。また， Sc_2O_3 添加二段焼結体は耐酸化性が良いと報告されている炭化ケイ素に匹敵する耐酸化特性を有していた。二段焼結体は酸素含有率が少ないため，粒界相に酸素量の少ない結晶相が生成しており，これが高温特性が良い理由の一つと考えられた。

第3章「CGT用窒化ケイ素材料の開発」では、第2章よりも高い目標である、1400℃用材料の目標性能を満足する窒化ケイ素材料の開発と、CGT用窒化ケイ素材料の開発を行った。1300℃用材料に比べて温度が100℃高くなる上に強度レベルも実質的に2倍以上になるため、組成についてさらに踏み込んだ検討を行うとともに、製造プロセスとしてはガスタービンの静翼などの複雑形状部品にも対応可能なHIPやガス圧焼結についての検討を行った。その結果、 Sc_2O_3 と希土類酸化物を複合添加することにより、 Sc_2O_3 を単独添加した場合よりも室温および1400℃強度を向上させることができ、特に Sc_2O_3 と Y_2O_3 を添加した二段焼結体で、1400℃用材料の目標性能を大幅に上回る特性が得られた。

この研究を行う過程において、①1400℃での強度劣化(室温強度に対する1400℃強度の比)は、焼結助剤である希土類元素のイオン半径と相関があり、イオン半径が大きいほど1400℃での強度劣化が大きくなる、②耐食性も同様に相関があり、助剤のイオン半径が大きいほど酸化増量が多くなる、という知見が得られた。

これらの結果を踏まえ、イオン半径の小さな希土類酸化物を助剤に用い、かつ助剤を複合添加するという思想の基に研究を行い、高価な Sc_2O_3 を用いることなく高温特性が優れるCGT用材料を開発することができた。

第4章「高強度、高耐食性酸窒化ケイ素材料の開発」では、 Si_3N_4 と SiO_2 の化合物である $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ についての研究を行い、等モルの $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 粉末に少量の CeO_2 を添加し、2ステップ焼結(閉気孔をつくるための焼結と、その後のHIP焼結)を行うことにより、緻密な $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 焼結体を得られた。この焼結体は1300℃～1500℃において、純粋な Si_3N_4 粉末に匹敵する優れた耐酸化性と高温強度(1300℃で約600MPa, 1400℃で約500MPa, 1500℃で約400MPa)を示した。 TiO_2 添加は緻密化を促進し、その結果として焼結体中にTiNを含有するが、B, C添加のSiC焼結体に匹敵する耐酸化性と、 TiO_2 を添加しない $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 焼結体と同等の高温強度を有する焼結体を得られた。

第5章「耐食性の評価」では、開発した材料を含む窒化ケイ素と炭化ケイ素材

料についてについて、大気、燃焼ガス、酸素、二酸化炭素、窒素、加湿雰囲気などの静的腐食性ガスに対する耐食性試験、高温高速燃焼ガスに対する耐食性試験、Na, Ca, Feおよび石炭灰などの腐食物質に対する耐食性試験を実施した。その結果、静的腐食性ガスに対する耐食性試験では、Passive酸化領域であるような一定量の酸素分圧があれば、酸化増量で表される腐食状況は酸素分圧やCO₂, H₂Oの影響を受けないことが明らかとなった。高温高速燃焼ガスに対する耐食性は静的な雰囲気下と比べ腐食層の状態は異なるが、強度変化は基本的に動的と静的とで同じであると考えられた。腐食物質に対する耐食性は、腐食物質によって腐食状況が大きく異なった。上記の試験において、腐食挙動は窒化ケイ素の材質によって大きく異なったが、大気中での耐食性が良い材料は静的腐食性ガス、高温高速燃焼ガス、腐食物質に対しても相対的に良い耐食性を示した。以上のことから窒化ケイ素材料の耐食性を評価するには、本来、実環境で評価するのが望ましいが、的確かつ簡便に評価するには、定性的ではあるが、大気中での酸化試験を行えばよいことが分かった。

第6章「耐熱衝撃性の評価」では、窒化ケイ素をガスタービンの静翼部材に適用する場合に最も問題となる昇温・降温時の熱衝撃について検討した。第2章で開発した1300℃用窒化ケイ素材料で円筒モデルを作製し、1300℃に加熱した円筒にスリット状ノズルから高速のHeガスを噴射して急冷し熱衝撃を与える試験と、第3章で開発した1400℃用窒化ケイ素材料で静翼モデルを作製し、1400℃に加熱した静翼に高速の冷却ガスを噴射して急冷し熱衝撃を与える試験を行った。その結果、円筒モデルから切出した試験片の強度と熱衝撃で破壊したときの最大応力解析値とは完全には一致せず、モデルの破壊応力の方が低かったが、相関性は認められ、試験法の有効性とモデルの均質性が確認された。

第7章「耐異物衝撃性の評価」では、開発した材料の耐異物衝撃性を評価した。室温における耐異物衝撃性は典型的なモデルであるヘルツ破壊モードと曲げ破壊モードで整理した。ヘルツ破壊の臨界衝撃速度は材料強度や試験片の厚さによら

ず400m/sと一定であった。曲げ破壊の臨界衝撃速度は $V_c=0.85 \sigma^{5/6} t^{5/3}$ と表され、材料強度と試料厚さの関数であることが確認された。これらの臨界速度から破壊形態を、①損傷が全くない領域、②ヘルツ破壊のみが起こる領域、③曲げ破壊のみが起こる領域、④ヘルツ破壊と曲げ破壊の両方が起こる領域、の4つに区分することができた。ヘルツ理論によれば、ヘルツ破壊の臨界速度は材料の強度、靱性、ヤング率に依存するはずであるが、実験結果は材料が異なってもほぼ一定の値であった。この理由として、ヘルツ理論ではターゲットおよび粒子が弾性的に反発することを仮定しているが、本実験では粒子のサマリウムコバルト球が塑性変形したためと考えられた。

高温下および応力下では室温、無負荷状態に比べて臨界衝撃速度は低下する傾向が認められたが、試験数が少ないため影響を明確にすることはできなかった。

第8章「コージェネレーション用CGT部材への適用」では、開発した材料をコージェネレーション用300kWCGTプロジェクトの動翼に適用した。この動翼はハイブリッド動翼と呼ばれ、金属ディスクに窒化ケイ素動翼が植え込まれた構造となっている。動翼には高い形状精度および遠心応力に耐える高い強度が要求されるため、射出成形およびガス圧焼結やHIP焼結などの製造プロセスの検討を行った。開発したTIT1200℃の基本型CGT動翼、TIT1350℃のパイロットCGT動翼は、翼形状精度の目標値(輪郭度として基本型CGTは $\pm 0.1\text{mm}$ 、パイロットCGTは $\pm 0.05\text{mm}$)をクリアすることができた。精度向上のポイントは、製造プロセス条件を全て同一にして形状を安定化させたことと、製造工程中の変形量を見込んだ射出成形金型を設計したことである。

回転強度に関しては主流ガスの吹き抜けを防ぐためのスカートの付け根に応力集中していることを突き止め、応力集中を避けるような設計を提案した。これにより定格に対し、回転数比で160%以上、応力比で250%以上の性能を有する動翼を開発することができた。材料や製造プロセスの他に、窒化ケイ素などのセラミックス部材に対しては応力集中を避ける必要があることが確認された。

第9章「自動車用CGT部材への適用」では、自動車用100kWCGTのタービンローターの開発を行った。タービンローターは高温ガスに晒されるとともに高い遠心応力がかかるため、強度、信頼性が要求される。各種窒化ケイ素材料を使用した試験から、ローターの破壊回転数に影響する因子は材料の曲げ強度（引張強度）と破壊靱性値であることが確認された。ローターの設計には通常、直接的に材料の破壊靱性値が使用されることはないが、本試験によりセラミックスの場合には靱性も考慮する必要があることが示された。上記の知見を基に、二次設計ローター用材料として破壊靱性値を向上させた新材料を開発した。また、翼部は射出成形により作製されるが、この射出成形部のボリュームを低減することにより脱バインダー性を向上させることができた。新材料を適用し、射出成形部のボリュームを低減させる嵌合法を用いた二次設計ローターは、室温及び高温において高い破壊回転数を有し、TIT1350℃、定格回転数10万rpmでの長時間使用に耐えると推察された。

第10章「総括」では、第1章から第9章までの各章をまとめ、本論文の総括を行った。本研究のまとめとして、窒化ケイ素材料をガスタービンに適用する際の課題と、それを解決するために本研究で行った研究内容を記載した章およびそのタイトルを図10.1に示す。

窒化ケイ素材料をガスタービンに適用する際の課題		課題解決のために行った研究内容を記載した章名
材 料	①高温における強度劣化 ②高温における酸化	→ 第2章 二段焼結による窒化ケイ素材料の開発 第3章 CGT用窒化ケイ素材料の開発 第4章 酸窒化ケイ素材料の開発 第5章 耐食性の評価
	③燃料中の不純物との反応	→ 第5章 耐食性の評価
	④異物衝撃	→ 第7章 耐異物衝撃性の評価
	⑤セラミック部品同士の接触応力	
	⑥熱応力 ⑦昇温、降温時の熱衝撃	→ 第6章 耐熱衝撃性の評価
	⑧上記①～⑦の複合	
設 計	①窒化ケイ素に適した設計 コンセプト	→ 第8章 コージェネレーション用CGT部材への適用
部 品	①部品としての強度・信頼性	→ 第8章 コージェネレーション用CGT部材への適用 第9章 自動車用CGT部材への適用
	②部品としての形状精度	→ 第8章 コージェネレーション用CGT部材への適用

図10.1 本研究のまとめ

謝辞

本論文をまとめるにあたり，多くの方々のお世話になりました。ここに謝辞を述べさせていただきます。

本論文を作成するにあたり，終始懇切なるご指導と御助言を賜りました東京工業大学 工学部無機材料工学科 井関孝善教授，松尾陽太郎教授，安田公一助教授，工学部機械宇宙学科 小林英男教授，原子炉工学研究所 矢野豊彦助教授に謹んで感謝申し上げます。

本研究は，通産省工業技術院 次世代産業基盤技術研究開発制度における「ファインセラミックスの研究開発」，通産省工業技術院のニューサンシャイン計画として新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が中心となって行った300kW級「セラミックガスタービンの研究開発」，通産省資源エネルギー庁からの委託を受けた石油産業活性化センターが中心となって行った100kW級「自動車用セラミックガスタービンの研究開発」などのプロジェクトに基づき行ったものであり，NEDO 燃料・貯蔵技術開発室，ファインセラミックス技術研究組合，財団法人 石油産業活性化センター，財団法人 日本自動車研究所，石川島播磨重工業株式会社 技術研究所，日産自動車株式会社 総合研究所の皆様に深く感謝致します。

また本研究の一部は通産省工業技術院 名古屋工業技術研究所との共同研究「高温高強度セラミックスの実用化研究」に基づき行ったものであり，名古屋工業技術研究所の皆様に感謝の意を表します。

最後に本研究を行う機会を与えて頂きました，日本特殊陶業株式会社 岡村鐘雄 代表取締役会長，金川重信 代表取締役社長，大矢寛二 顧問(元専務取締役総合研究所長)，加藤倫朗 取締役総合研究所長，松尾康史 総合研究所研究部長に厚くお礼申し上げます。

著者発表論文リスト

1. 本研究に関する原著論文

- 1) T. Shimamori, H. Matsuzaki, T. Kato, Y. Tajima, Y. Matsuo, "High Temperature Properties of Post Sintered Silicon Nitride" ; pp. 737-43 in Ceramic Materials and Components for Engines. Edited by W. Bunk and H. Hausner. Deutsche Keramische Gesellschaft, Bad Honnef, Germany, 1986.
- 2) M. Ohashi, K. Hirao, T. Nagaoka, K. Watari, M. Yasuoka, S. Kanzaki, T. Shimamori, "Preparation of Dense Silicon Oxynitride Ceramics by HIPing," British Ceramic Transactions and Journal, **91**, 202-7 (1992).
- 3) 幸村由彦, 牧野圭祐, 島森融, 松尾康史, "発電用300kWCGTのセラミックタービン動翼の翼形状精度ならびに回転強度評価結果", 日本ガスタービン学会誌, **23** [90] 61-7 (1995).
- 4) Y. Kohmura, K. Makino, T. Shimamori, Y. Matsuo, "Evaluation of Rotor Blade Strength by Cold Spin Tests for 300kW Class Ceramic Gas Turbine (CGT301)" ; pp. III 77-80 in Proceeding of the 1995 Yokohama International Gas Turbine Congress. Gas Turbine Society of Japan, Tokyo, Japan, 1995.
- 5) H. Yoshida, S. Kano, Y. Hasegawa, T. Shimamori, M. Yoshida, "Particle Impact Phenomena of Silicon Nitride Ceramic," Philosophical Magazine A, **74** [5] 1287-97 (1996).
- 6) Y. Hara, K. Makino, K. Mizuno, T. Shimamori, H. Yoshida, "Particle Impact Tests of Ceramic Gas Turbine Materials at Room Temperature," ASME paper 96-GT-504 (1996).
(ASME: THE AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS)

- 7) K.Makino, K.Mizuno, T.Shimamori, "Development and Fabrication of Silicon Nitride Components for Ceramic Gas Turbine," ASME paper 97-GT-67(1997).
- 8) H.Yoshida, Y.Hara, T.Shimamori, "Particle Impact Behavior of Silicon Nitride Ceramic at Elevated Temperature," Journal de Physique IV FRANCE, 7, 1057-62(1997).
- 9) K.Mizuno, K.Makino, T.Yoshikawa, T.Shimamori, T.Izumi, "Development of Silicon Nitride Materials and Fabrication Technique for Ceramic Turbine Rotors of the 100kW Automotive Ceramic Gas Turbine" ; pp.383-7 in Proceeding of the 6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines. Edited by K.Niihara, S.Kanzaki, K.Komeya, S.Hirano, K.Morinaga. Japan Fine Ceramics Association, Tokyo, Japan, 1998.
- 10) Y.Hara, K.Matsubara, K.Mizuno, T.Shimamori, H.Yosida, "Development and Evaluation of Silicon Nitride Components for Ceramic Gas Turbine , " ASME paper 98-GT-498(1998).
- 11) H.Yoshida, T.Nakashima, M.Yoshida, Y.Hara, T.Shimamori, "Experiment on Foreign Object Damage of Gas Turbine-Grade Silicon Nitride Ceramic," ASME paper 98-GT-399(1998).
- 12) 島森融, 水野賢一, 牧野圭祐, 吉川孝哉, 和泉隆夫, "自動車用100kWCGT向け窒化珪素製タービンロータの開発", 日本ガスタービン学会誌, 27 [2] 96-101(1999).

2. その他本研究に関する発表論文

- 1) 島森融, “高温高耐食性窒化ケイ素材料の開発”, 第1回次世代産業基盤技術シンポジウム予稿集, ファインセラミックス技術研究組合編集, 財団法人日本産業技術振興協会編集発行(1983)pp. 47-65.
- 2) 島森融, “二段焼結法による窒化ケイ素高耐食性材料”, 第4回次世代産業基盤技術シンポジウム予稿集, ファインセラミックス技術研究組合編集, 財団法人日本産業技術振興協会編集発行(1986)pp. 103-14.
- 3) 島森融, 加藤武彦, 松尾康史, “二段焼結法による窒化ケイ素高耐食性材料の開発”, ファインセラミックス次世代研究の歩み, ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1988)pp. 115-30.
- 4) 島森融, 加藤武彦, 松尾康史, 三上隆男, 岡村淳輔, 佐々正, “高耐食性材料 窒化ケイ素”, ファインセラミックス次世代研究の歩み, ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1988)pp. 315-29.
- 5) 島森融, “窒化ケイ素の耐熱・耐食性の基本的改善”, 第7回次世代産業基盤技術シンポジウム予稿集, ファインセラミックス技術研究組合編集, 財団法人日本産業技術振興協会編集発行(1989)pp. 41-9.
- 6) 野田芳朗, 島森融, 渡辺正一, “モノリシック材料設計 二段焼結窒化ケイ素”, 第9回次世代産業基盤技術シンポジウム予稿集, ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1991)pp. 15-25.
- 7) 林義勇, 野田芳朗, 島森融, 渡辺正一, 松尾康史, “石炭ガス化用セラミックスタービンの要素技術開発 モノリシック材料設計 二段焼結窒化ケイ素”, ファインセラミックス次世代研究開発の軌跡と成果, ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1993)pp. 26-39.

- 8) 野田芳朗，岡村隆志，島森融，渡辺正一，松尾康史，“石炭ガス化用セラミックスタービンの要素技術開発 破壊要因解析 高温雰囲気下腐食”，ファインセラミックス次世代研究開発の軌跡と成果，ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1993)pp. 521-32.
- 9) 高木保宏，林義勇，野田芳朗，島森融，渡辺正一，松尾康史，“石炭ガス化用セラミックスタービンの要素技術開発 タービン部品要素技術総合 窒化ケイ素質総合化静翼モデル”，ファインセラミックス次世代研究開発の軌跡と成果，ファインセラミックス技術研究組合編集発行(1993)pp. 571-85.