

SiCおよびB₄C円板の高温における熱衝撃強度 および破壊靱性

佐藤千之助*, 飛田一裕*, 倉田 賢**,

(昭和57年9月8日受理)

Thermal shock resistances and fracture toughnesses of SiC and
B₄C disks at elevated temperature.

SENNOSUKE SATO*, KAZUHIRO TOBITA* and MASARU KURATA**

Abstract – Fracture mechanicals properties for thermal shock are determined of five varieties of silicon carbides and a boron carbide at elevated temperature. The measurements are carried out using the disk testing method including the fracture toughness, thermal shock resistance and thermal shock fracture toughness. The obtained results are discussed on their manufactural conditions of specimens.

1. 緒 論

炭化硅素, SiCはその低原子番号と耐熱性のため核融合炉のプラズマに直面する壁内面用材料の有力候補材の一つと考えられている⁽¹⁾。第一壁用SiCは核融合炉の起動・停止などの出力変動により熱衝撃の繰り返しを受けるものであるが, 熱衝撃に対する性能が未だ十分には解明されていない。一方, 炭化ホウ素, B₄Cはその含有B¹⁰の大きな中性子吸収断面積の特性を利用して原子炉, 特に高速増殖炉(FBR)用中性子制御材として広く用いられている⁽²⁾。制御材用B₄Cは炉用において著しい中性子吸収発熱による熱応力により, しばしば割れ破壊を生ずる⁽³⁾。特に今後開発される高性能FBRにおいて熱応力破壊の挙動の解明が要求されている。本研究においては数種のSiCおよびB₄C成形体から採取した円板状試験片に対し, 先に本研究室において開発した高温における熱衝撃強度と熱衝撃破壊靱性の測定法を適用して, これら材料の機械的ならびに熱的物性の総合評価を目的としたものである⁽⁴⁾。⁽⁵⁾

2. 実験方法

2.1 SiCおよびB₄C試料

Table 1は本研究で用いたSiC円板試料の説明表である。本研究に用いたSiC試料は再結晶法によって合成されたT_Aとこれに東北大学金研において10⁻²~10⁻³ mm Hgの真空密閉中200℃でポリカルボシランを含浸の後, Arガス気流中1300℃で焼成したT_B, および一般焼結法により製造されたH_A, H_BおよびH_Cの5種類を使用した。H_A, H_BおよびH_Cは結晶粒の大きさや形状

Table 1 Description of SiC Specimens.

| SiC | $\gamma(\text{g/cm}^3)$ | fabrication | grain size(μm) |
|----------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| T _A | 2.99 | Recrystallization | 43 |
| T _B | 3.00 | ∕ (*) | 42 |
| H _A | 3.19 | Pressure-less sintering | 18 |
| H _B | 3.18 | ∕ | 20 |
| H _C | 3.19 | ∕ | 29 |

*Polycarbosilane impregnated and 1300°C H.T.

* 茨城大学工学部機械工学科(日立市中成沢町)

** 日立化成工業(株)茨城研究所(日立市桜川町)

の差異により区別したものである。一方、 B_4C 試料は濃縮なしのナチュラルペレット ($\phi 11.7 \times 20$) から 1.3 mm 厚さにスライスした円板を用いた。試料の結晶粒の大きさは $1.3 \mu m$ であり、かさ密度は $1.88 g/cm^3$ 、理論密度 ($2.51 g/cm^3$) に対応する気孔率は 25% であった。本研究で使用した SiC 円板は直径 20 mm、厚さ 2 mm、また B_4C 円板は直径 11.7 mm、厚さ 1.3 mm である。

2.2 実験方法

Fig. 1 は本研究の円板を用いた (a) 破壊靱性 $K_{IC}^{(6)(7)}$ 、(b) 熱衝撃強度 $\Delta = \sigma_t k / E\alpha$ (σ_t は引張強度、 k は熱伝導率、 E はヤング係数、 α は熱膨脹係数) および (c) 熱衝撃破壊靱性 $\nabla = K_{IC} k / E\alpha$ (K_{IC} はモード I の破壊靱性) の測定要領を示す。なお、 K_{IC} の測定は SiC についてのみ行った。以下、簡単にその要領を説明する。

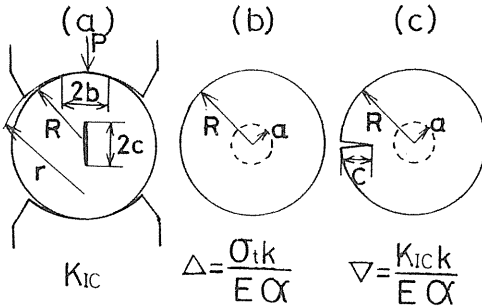


Fig. 1 Disk testing method.

2.2.1 破壊靱性

Fig. 1(a) は中心に鋭いスリットをつけた円板の圧裂法による破壊靱性の測定を示す。スリットの傾き θ を適当に変えることにより、モード II または混合モードの破壊靱性が求められる。 $\theta = 0^\circ$ の場合、モード I の破壊靱性 K_{IC} ($MPa m^{1/2}$ は次式から求められる⁽⁶⁾。

$$K_{IC} = N_{IH} \sqrt{c/\pi} \cdot P_C / R_t \tag{1}$$

ここに、 N_{IH} はヘルツの接触圧を考慮したモード I の無次元の応力拡大係数で、き裂寸法比 c/R および接触幅比 b/R の次式の関数である。

$$N_{IH} = N_{IP} \{ 1 - (b/R)^2 \} / \delta_I, \tag{2}$$

$$\delta_I = 1 + \{ 1.45 - 7.8(c/R) + 14.7(c/R)^2 \} \cdot (b/R)^2 \tag{3}$$

N_{IP} は集中荷重による場合のモード I の応力拡大係数で、本報のき裂寸法比 $c/R = 0.4$ の場合、 $N_{IP} = 1.26$ である。

2.2.2 熱衝撃強度

Fig. 1 (b) に示したように、半径 R なる円板の半径 a なる領域を加熱量 $Q (= qR^2/k, (^\circ C), q = W/\pi a^2 h, (W/mm^3), W$: 加熱電力 (w), h : 円板の厚さ (mm)) ステップ状に通電加熱を行う。ここで初期温度ゼロ、外周境界断熱の加熱条件における円板の円周方向の非定常熱応力成分 σ_θ は次式のようになる。⁽⁸⁾

$$\frac{\sigma_\theta}{E\alpha Q} = 2 \times \left(\frac{a}{R}\right) \sum_i \left[\left\{ J_1\left(\frac{m_i r}{R}\right) \times \frac{R}{m_i r} - J_0\left(\frac{m_i r}{R}\right) \right\} \cdot \frac{J_1(m_i \cdot a/R)}{m_i^3 \{ J_0(m_i) \}^2} \{ 1 - \exp(-\tau m_i^2) \} \right] \tag{4}$$

ここに、 τ は無次元時間で $\kappa t / R^2$ (κ : 熱拡散率 $k / \eta \nu$, η : 比熱、 ν : 比重、 t : 時間、 k : 熱伝導率)、 m_i は $J_1(x) = 0$ で正根で、 Σ はこの正根すべてについてについてとる。上式は $\tau \geq 0.25$ では最大値に収束する。この最大値 $S_* = \sigma_{\theta max} / E\alpha Q$ は a/R のみの関数で表わされる特性無次元熱応力である。いま $\tau = 0.25$ において円板の外縁部に σ_{max} による破壊を生ずる限界の放電電力 W を測定すれば熱応力に関与する物性値を一括した熱衝撃強度 Δ は次式から決定される。⁽⁴⁾

$$\Delta = \frac{\sigma_{\theta max} k}{E\alpha} = \frac{\beta_1 W S_*}{\pi h (a/R)^2} \tag{5}$$

ここで β_1 は電力値 W のうち電極の加熱や熱輻射等に費やされる損失を考慮した加熱効率である。本研究においては $a/R = 0.3$ として通電加熱を行っており、このとき $S_* = 1.100 \times 10^{-2}$ である。加熱時間 t_* は $\tau = 0.25$ に対応する時間 $t_* = \tau \eta \nu R^2 / k$ を SiC および B_4C の物性の温度依存性を考慮して、それぞれ 2 sec および 3 sec 一定とした。加熱時間の多少の差異は熱応力分布が $\tau = 0.25$ 付近ではほとんど変化しないからその影響を無視して差支えない。試験温度は SiC 試料において室温、 $550^\circ C$ および $1300^\circ C$ また B_4C 試料においては $800^\circ C$ で実施した。

熱衝撃強度は熱衝撃係数または熱衝撃パラメータとも称され、破壊を生ずることなく単位間隔を通過しうる熱流の速度を意味するものと考えられ、脆性材料の熱応力強度を示す尺度として広く用いられている。

2.2.3 熱衝撃破壊靱性

Fig. 1 (c) に示すように予め長さ c なる縁き裂を加工した円板に対し、前項と同様な熱衝撃を加え、き裂が伝播する限界の電力値 $W (w)$ を測定することにより、熱衝撃

と破壊靱性に関する物性を一括した熱衝撃破壊靱性⁽⁵⁾ \bar{V} は次式から求められる。

$$\bar{V} = \frac{K_{IC} k}{E \alpha} = F_1 \frac{\beta_2 W \sqrt{\pi c}}{\pi h (a/R)^2} \quad (6)$$

ここに、 β_2 は加熱効率、 F_1 は縁き裂を有する円板に対する熱応力(4)式による無次元の応力拡大係数で、熱応力分布の(4)式を7次の多項式近似を行い、TweedとRooke⁽⁹⁾の方法を一般化する解析を行って得られたものである。 F_1 は加熱半径比 a/R とき裂寸法比 c/R の関数で、本研究における $a/R=0.3$ 、 $c/R=0.3$ の場合、 $F_1=0.154 \times 10^{-2}$ である。接触による加熱時間 t_* は前項と同様にSiC試験およびB₄C試料についてそれぞれ2secおよび3secとした。試験温度はSiC試料においては室温、550℃および1300℃またB₄C試料においては800℃で実施した。熱衝撃破壊靱性は前項の熱衝撃強度に対応する破壊靱性で、き裂先端からの距離の平方根に相当する領域を破壊することなく通過し得る限界の熱流速度を意味する。

2.3 熱衝撃試験における加熱効率 β の評価

円板の中心のジュール加熱による熱衝撃試験における電力は、加熱系の電流 I と円板に接近した個所にセットした電圧端子の電圧 V の積として求められる。ジュール加熱の上・下の端子は毎回の試験毎にその端面を研磨して、できるだけ一定の条件にする関係上、電圧端子は直接電極に取り付けず、それぞれの上・下のホルダーにネジ接続させてある。それゆえFig. 2に示すように電圧 V は上・下の電極の抵抗 r_1 、 r_1' 、円板の上・下の接触部の抵抗 r_2 による損失を補正した円板部の抵抗 r_0 による値を推定せねばならない。いま種々の電流に対して上・下電極を軽く接触させた場合および円板を含めた実験状態の場合をそれぞれ、 W_0 および W_2 を測定する。いまFig. 2のように各部の抵抗に記号づけると、電力 W_0 および W_2 はそれぞれ次のようになる。

$$W_0 = I^2 (r_1 + r_2 + r_1') \quad (7)$$

$$W_2 = I^2 (r_0 + r_1 + 2r_2 + r_1') \quad (8)$$

円板の加熱電力 W は

$$W = I^2 (r_0 + r_2) \quad (9)$$

である。それゆえ、加熱効率 β は

$$\beta = W / W_2 \quad (10)$$

と定義すれば、(7)~(10)式から次式のようになる。

$$\beta = (W_2 - W_0) / W_2 \quad (11)$$

たとえば本研究の $a/R=0.3$ なる黒鉛電極の場合はSiC

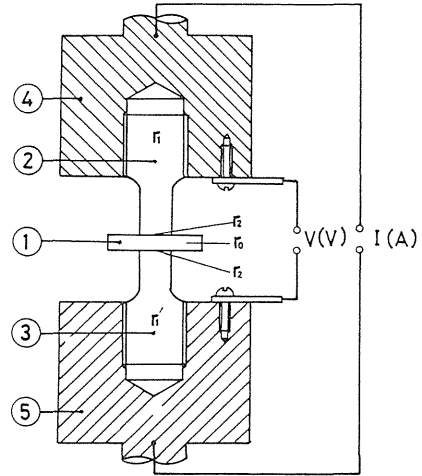


Fig. 2 Evaluation of the heating efficiency β in the thermal shock testing apparatus.

試料において、0.65 (室温)、0.67 (550℃)、0.73 (1300℃) またB₄C試料において、0.50 (800℃)を得た。

2.4 高温熱衝撃試験装置

Fig. 3は試作した高温熱衝撃試験装置の断面図を示

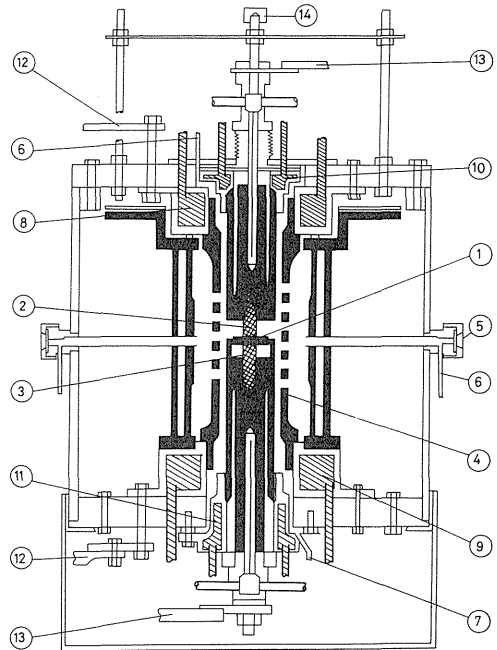


Fig. 3 Vertical section of high temperature thermal shock testing apparatus.

す。図において①は円板試験片, ②, ③は上, 下のアーク通電用電極, ④は黒鉛性コイル状ヒータで最高約2800℃まで昇温できる。⑤は温度測定孔で光高温計で試験片の外周面の温度が直接測定できるようになっている。⑥は炉内の雰囲気を不活性ガス(窒素ガス)化するためのガスの入口, ⑦はガスの出口である。炉内は高温になるため, ⑧, ⑨および⑩, ⑪によりヒーター, ベローズがそれぞれ冷却されている。⑫はヒーター加熱のための電源端子で, ⑬はアーク通電用電源端子で電力, 電流トランジューサーを介して300Aまたは1000Aの溶接機に接続される。⑭は弾性ビームに支持されたプッシュ・ロッドでこれを押すことにより試料①と上部電極②を短絡させ通電加熱を与えることができる。

3. 実験結果と考察

3.1 破壊靱性

Photo. 1はSiC円板に予め超音波加工機により中心スリットをつけ室温および1300℃において圧裂法によるモードIのき裂伝播の状況を示している。き裂はスリット先端から円板を両断するよう進行する。

Fig. 4は5種類のSiCの破壊靱性 K_{Ic} の比較を示している。図中のデータの範囲はその下限では破壊することがなく, その上限ではすべて破壊する範囲を示している。これによると, 20℃におけるSiC材の破壊靱性 K_{Ic} は1300℃の値とほぼ等しい H_C の場合を除き, 1300℃における場合よりも低下する。これは高温になると幾分延性が増加するためと考えられる。室温(20℃)で T_A , T_B と H_A , H_B , H_C を比較すると, T_A , T_B 材が同程度で, H_A , H_B , H_C 材は T_A , T_B 材より高くなっている。1300℃においては H_A 材が最大を示し, 他はほぼ同程度である。

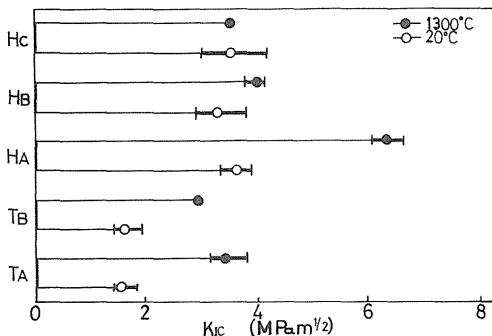


Fig. 4 Fracture toughnesses of silicon carbides.

3.2 熱衝撃強度 Δ および熱衝撃破壊靱性 Γ

SiC試料については20℃, 550℃および1300℃ また B₄C試料については800℃で接触による熱衝撃加熱を行い, 加熱時間 t_* においてクラックが発生する限界の電力を測定した。加熱時間内にクラックが発生しなければ新たにより大なる放電電力で実験を繰り返し, 熱応力破壊を生ずる放電電力のしきい値を決定し, 式(5)より熱衝撃強度 Δ を求めた。なお電力値に含まれる電極や円板周辺への熱損失は前項2.3の加熱効率 β を用いて定めた。

Photo. 2は熱衝撃強度試験によるSiC試料円板の破壊状況を示したもので, き裂は外周部から中心に向って生ずる。

Fig. 5は室温, 550℃および1300℃における加熱電力のき裂を生ずる限界のしきい値から計算したSiC試料の熱衝撃強度 Δ を比較したものである。図中のデータの範囲はその下限では破壊することがなく, その上限ではすべて破壊する範囲を示している。これによると, Δ は室温では T_A が T_B よりも大である。1300℃では T_A を除き測定した温度範囲で低温の値より大きく, 特に H_A が最大で, H_B と H_C の値はほぼ相等しい。 T_A 材と T_B 材の Δ を比較すると20℃と550℃ではあまり変化がみられないが, 1300℃においては T_A 材は急激に低くなり, ポリカルボシランを含浸した T_B 材のほうが高温特性が良い。 T_B 材のポリカルボシラン含浸の効果が現われているものと考えられる。 H_A , H_B , H_C の550℃における Δ は H_B が最大で, 次いで H_A , H_C の順となっている。

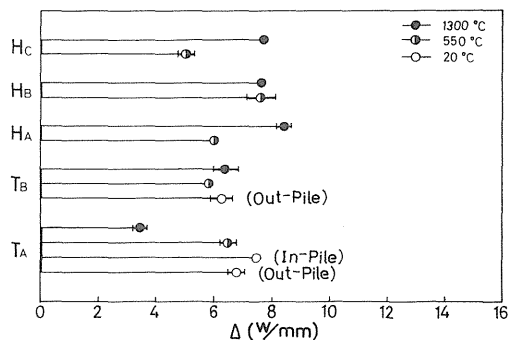


Fig. 5 Thermal shock resistances of silicon carbides.

前項と同様のSiCおよびB₄C円板試験片に対し, 予め縁き裂をつけ, 加熱半径比 $a/R=0.3$, き裂寸法比 $c/R=0.3$ の条件において, き裂を伝播させる放電電

力のしきい値を決定し, (6)式により熱衝撃破壊靱性を求めた。

Photo. 3はSiC試料の熱衝撃破壊靱性試験による熱衝撃き裂伝播の状況を示している。

Fig. 6はSiC各試料について熱衝撃破壊靱性 ∇ の比較を示したものである。これによると, T_A材の場合を除き, 低温の値が大きく, 1300℃の高温では低下する傾向が認められる。

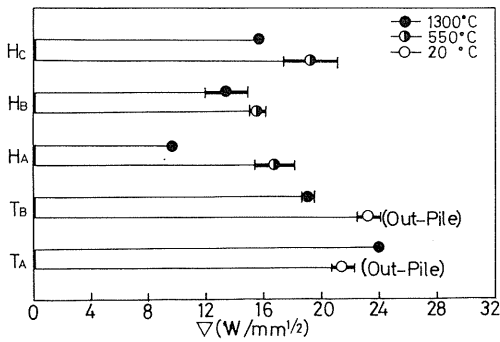


Fig. 6 Thermal shock fracture toughnesses of silicon carbides.

Photo. 4はB₄C試料の熱衝撃強度試験および熱衝撃破壊靱性試験による破壊状況を示すもので, 発生したき裂は円板を両断するように進行している。Photo. 5はB₄C試料の破面の電子顕微鏡写真を示したもので破面は粒界破壊形でごく一部へき開状破面もみられた。

Fig. 7はB₄C試料について熱衝撃強度 Δ および熱衝撃破壊靱性 ∇ を示したものである。図中のデータの範囲はその下限で破壊することがなく, その上限ではすべて破壊する範囲を示している。図中の熱衝撃強度 Δ および熱衝撃破壊靱性 ∇ は本研究で用いたSiC材の高温におけるそれらの値と比較するといずれも低い値を示す。

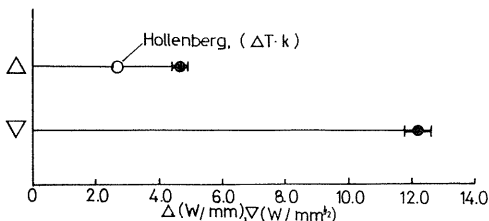


Fig. 7 Thermal shock resistance and the thermal shock fracture toughness of B₄C disks at 800°C.

Fig. 8はHollenberg⁽³⁾によって行われたB₄Cの水冷法による熱衝撃破壊温度差 ΔT をき裂深さ比 c/R の関数として図示したものである。その傾きはほぼ-0.56である。なお, $c/R=0$ のとき熱衝撃温度差は $\Delta T=200$ ℃である。この場合は本研究の熱衝撃強度に対応す

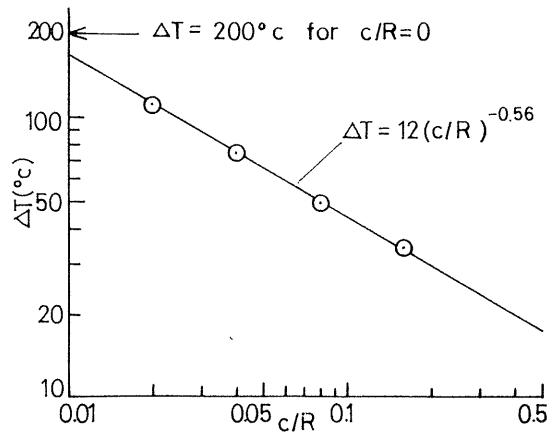


Fig. 8 Temperature difference (ΔT) vs crack depth c/R of B₄C-pellet.⁽⁵⁾

るから, この温度差 $\Delta T=200$ ℃と本研究におけるB₄Cの試料温度800℃における熱伝導率 $k=0.013$ W/℃mmの積として算出した値は熱衝撃強度である。この計算した値をFig. 7の丸印に記入した。これによるとHollenbergのデータは本研究の Δ に比較し約38%低い。Sato, Ishihara⁽¹⁰⁾らは多結晶性黒鉛の熱衝撃強度 Δ および熱衝撃破壊靱性 ∇ に及ぼす粒度 G および気孔率 P の影響を検討し $S = S_0 G^{-m} \exp(np)$ という実験式で表わした。ここに S_0 , m および n は材料の定数である。 n は単なる材料強度の場合には負になるが, Δ および ∇ の場合, その実験範囲では正なる値である。これから実験範囲においては P が大なるほど Δ および ∇ が大なる傾向がある。本研究のB₄C試料の場合の P は0.25であり, Hollenbergの場合の0.08よりもかなり大である。もしB₄Cの Δ と ∇ に関し黒鉛の場合と同様な傾向が成り立つとすれば, 本研究の場合の Δ はHollenbergの値よりもかなり上回るものと考えられる。実際, Fig. 6に示した Δ の比較はこの状況によく対応し, Hollenbergの熱衝撃温度差 ΔT から推定した Δ は本研究の値よりおよそ38%ほど小さい値となっている。

熱衝撃破壊靱性 ∇ は熱衝撃強度 Δ と $\nabla = \sqrt{\pi c} \Delta$ なる関係があり, Δ は熱衝撃破壊温度差 (ΔT) と $k(\Delta T)$ の関係がある。それゆえ $\nabla = \sqrt{\pi c k}(\Delta T)$ という関係

が導びかれる。 Δ および \mathcal{V} は本来一定温度において材料に固有な物性であるから、温度差 ΔT は $(\Delta T) = \mathcal{V} / k\sqrt{\pi c}$ で $c^{-1/2}$ に比例することになり、Hollenbergの (ΔT) の c/R 依存性とほぼ一致する。以上、本研究における Δ および \mathcal{V} の実験結果は単なる熱衝撃の温度差でなく材料に固有な物性として定量的に把握されており、Hollenbergの実験の傾向とも一致し、これを一般化したものと言えよう。

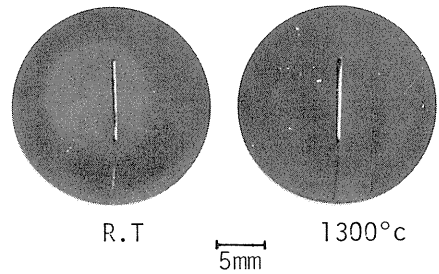


Photo. 1 Typical fracture appearances in the mode I fracture toughness testings of silicon carbides.

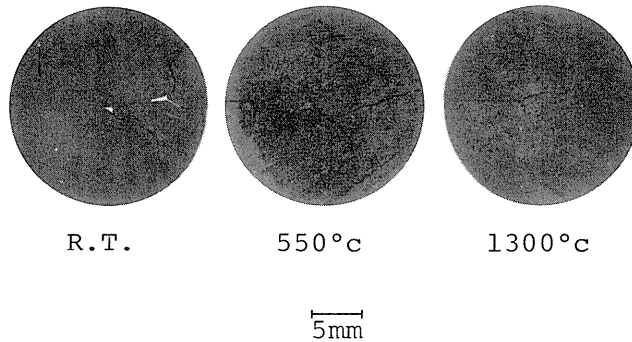


Photo. 2 Typical fracture appearances in the thermal shock resistances testings of silicon carbides.

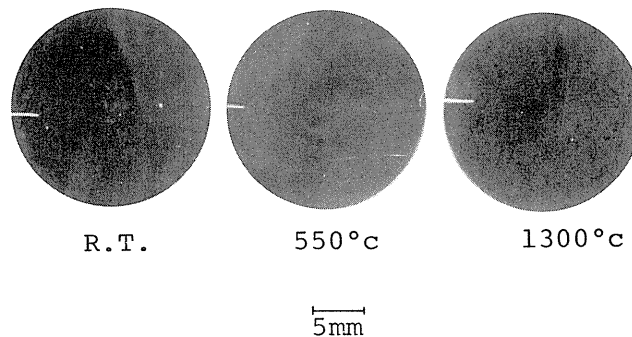


Photo. 3 Typical fracture appearances in the thermal shock fracture toughness testings of silicon carbides.

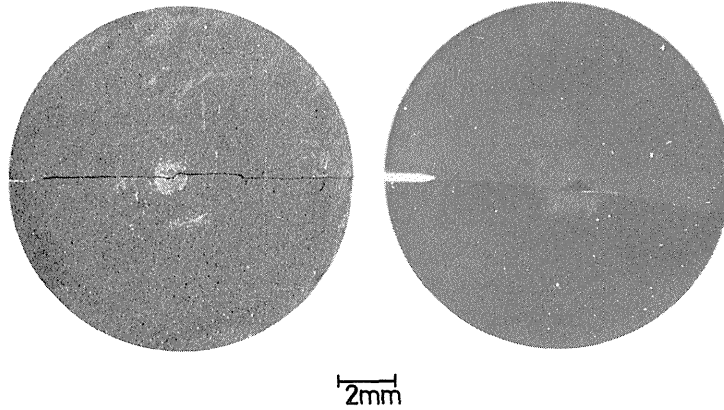


Photo. 4 Typical fracture appearances in the thermal shock resistance and the thermal shock fracture toughness testings of B₄C disks at 800°C.

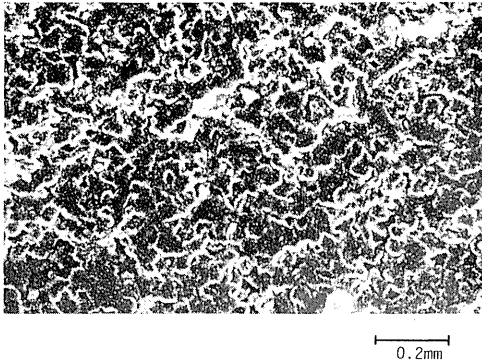


Photo. 5 Fracture surface of B₄C disk. SEM (×700).

4. 結 論

ここに得られた結果を簡単に要約すると次のようになる。20°CにおけるSiC材の破壊靱性 K_{IC} は1300°Cの値とほぼ等しい H_C の場合を除き、1300°Cにおける場合よりも低下する。これは高温になると幾分延性が増加するためと考えられる。

SiC材の熱衝撃強度 Δ は室温ではその電気抵抗の著しく大きい H_A , H_B および H_C は測定できなかったが、550°Cにおいては H_B が最大で、次いで T_A , H_A の値が大きく、 H_C は最低であった。また1300°Cにおいては H_A が最大で、次いで H_B , H_C の値が大きく、 T_A は最低であった。ポリカルボシランを含浸した T_B 材とこれを

含浸していない T_A 材とを比較すると、20°Cおよび550°Cにおいては同程度であるが、1300°Cにおいては T_B 材のほうが非常に優れている。SiC材の熱衝撃破壊靱性 ∇ は T_A 材の場合を除き、低温の値が大きく、1300°Cにおける K_{IC} の増大にもかかわらず高温では低下する傾向が認められた。

B₄C材の800°Cにおける熱衝撃強度 Δ および熱衝撃破壊靱性 ∇ は本研究で用いたSiC材の高温におけるそれらの値と比較するといずれも低い値を示す。また本研究の Δ の値はHollenbergのデータから推算された値より大き目になった。これらの差異は気孔率の差など材料の違いによるものと考えられる。

終りにのぞみ、本研究の一部は日本証券奨学財団の助成を受けてなされたものであることを明らかにし感謝の意を表す。

5. 文 献

- (1) A.P. Fraas, Nucl. Technol., Vol. 22, p. 10 (1974)
- (2) 長谷川, 三島監修, 原子炉材料ハンドブック, 日刊工業新聞社, p.407 (1977).
- (3) G.W. Hollenberg, Ceramic Bull., Vol. 59, p. 539 (1980)
- (4) S. Sato, et al., Carbon, Vol. 12, p. 555 (1974)
- (5) S. Sato, et al., Carbon, Vol. 16, p. 103 (1978)
- (6) H. Awaji and S. Sato, J. Eng. Materials and Tech., ASME-H, Vol. 100, p. 175 (1978)

- (7) S. Sato and H. Awaji, High Temp.-High Press., Vol. 12, p. 23 (1980)
- (8) T.D. Riney, J. Appl. Mech., ASME, Vol. 28, p. 631 (1961)
- (9) J. Tweed and D.P. Rooke, Intern. J. Eng. Sci., Vol. 11, p. 65 (1973)
- (10) S. Sato, M. Ishihara, et al., Intern. Symposium on Carbon, Toyohashi, 2C11 (1982)