論文・Paper

MHD 発電用 BeO セラミック絶縁壁 に関する実験的研究

奥尾隆保・永田 進・本間琢也

(電子技術総合研究所 エネルギー部)

この論文は長時間実験 MHD 発電チャンネル用 BeO コールドタイプ絶縁壁に関する約 200 時間の耐久性実験と、 300 W/cm^2 以上の高熱流束実験の結果について述べたものである。長時間運転実験は ETL Mark III 及び Mark VI によって実施し、BeO コールドタイプ絶縁壁の電気的熱的諸特性と BeO 素子の劣化過程を解析調査した。この結果、熱損失はチャンネル上流部を除き理論式とよく一致し、絶縁特性を表わす発電時の開放電圧の経時変化は約 4 時間で安定領域に達することを明らかにした。また、この開放電圧の過渡現象はシリコン-アルミナ系メジ材の劣化過程に基づくものであると推定された。

BeO 素子の劣化はカソード電極近傍で走査型電子顕微鏡による組織調査及び X 線マイクロアナライザーによる侵入不純物元素の解析によってわずかに認められ、この要因として K と Al, Si 等の不純物との反応が進行していることを明らかにした。

この BeO 壁に関して高熱流束実験機によって熱流束の限界条件を実験的に検討した。この結果、BeO コールド壁は 5 mm 厚以下の BeO 素子と高熱流束型冷却構造を組み合わせることによって 400 W/cm^2 前後の熱流束に耐えることを示した。

(1977 年 10 月 21 日受付)

Experimental Studies on BeO Ceramic Insulator for MHD Power Generations

Takayasu OKUO, Susumu NAGATA and Takuya HOMMA

(Electrotechnical Laboratory, Energy Division, Tanashi-shi, 188)

This paper describes experimental results of 200 hours running and high heat fluxes over 300 W/cm^2 durability tests for a 96% purity BeO ceramic cold type insulator.

By the operation with an ETL Mark III and VI, the electrical and thermophysical characteristics of the wall were obtained, and failure of the ceramic elements was analyzed. The maximum heat fluxes were 180 W/cm^2 in Mark III and 120 W/cm^2 in Mark VI and heat fluxes distribution along the channel axis agreed approximately with a theoretical values, and a time elaps characteristics of the open circuit voltage was stabilized after about 4 hours from the starting of the power generation. This transient phenomena corresponded with the decay time of Si-Al₂O₃ system clearance filler.

A surface deterioration of the ceramic elements near the cathodes was examined with a SEI figures and XMA analysis, and evidence of chemical reaction with potassium and some impurities diffused in it was obtained.

By the use of high heat fluxes testing apparatus, the limitation of heat fluxes for the wall was determined. The experiments showed that good durability against the heat flux around 400 W/cm^2 was promised with the use of high heat fluxes structure wall and element thickness under 5 mm .

[Received October 21, 1977]

1. 緒 言

MHD 発電チャンネルに用いられる電極や絶縁壁の使用条件は、発電効率と耐久性の両面から矛盾した拘束

条件によって制限される。すなわち、作業流体温度に等しい器壁温度を保持すると、発電機としての機能を長時間持続することが困難であり、熱効率を犠牲にして器壁

温度を下げて運転せざるを得ない。このため、MHD 発電のための腐食性高温高速作業流体による損傷及び劣化を回避し、ある程度の熱効率を確保し得る常用器壁温度が存在するものと考えられる。この発電システム効率と使用材の長寿命を保障する常用温度域は電気漏えいとカリウムによる腐食の増進の点でシード物質が液相として凝縮する温度帯を避けなければならない。このため、表面温度をこの温度帯の上限又は下限域に設定する温度制御を可能とするような冷却機構が、絶縁壁や電極材料の開発と並び重要視されている。

セラミック材料を用いた発電回路壁構成に必要な冷却構造として接着タイプ、非接着タイプの両構造がこれまでに開発されている。セラミック素子の冷却面をメタライズすることによって冷却用金属にろう接合する接着構造は、表面温度の制御には有利な構造である。しかし、この方式では、熱流束の高い領域でセラミック素子内部に大きな熱応力が作用するので、熱応力破壊に対する冷却基板材の選定や設計に十分な実験的検討が必要である。一方、セラミック素子群を迫構造²⁾によって冷却基板面に保持冷却する非接着構造は、熱衝撃抵抗の低いセラミック材に対して有利な方式である。しかしこの構造では表面温度の制御に難点のあること、セラミック素子と冷却金属基板が接する間隙にシード物質が侵入し、金属基板面の腐食や絶縁壁の機能が低下し、このため、運転経過とともに生ずる表面温度変化や漏えい電流増加の欠点を材料構成や冷却構造面から克服する必要がある。

大型プロジェクト“電磁流体 (MHD) 発電の研究開発”の第一期プロジェクト (1966~1975) で開発された絶縁壁のうち、器壁温度を 1600 K 前後に設定するセミホットタイプ絶縁壁として提案された接着タイプの Al_2O_3 セラミック壁は、電極近傍絶縁壁面の顕著な損傷によって MHD 発電用絶縁壁としての適合性が否定³⁾され、次に開発された水平迫スプリング式非接着タイプ電融塊 MgO 絶縁壁⁴⁾は、先に述べた非接着タイプの未解決な構造的要因に加え電融塊 MgO の結晶組織にも改良すべき余地のあることが指摘⁵⁾された。このようにセミホットタイプ絶縁壁開発の多難さが明確になるにつれ、表面温度を 1000 K 以下に設定するコールドタイプ絶縁壁の開発が、第一期プロジェクト後期における重要な研究課題となった。この結果 BeO セラミック壁の MHD 条件に対する適合性を熱入力 1.2 MW の MHD 材料試験機と長時間運転実験機 (Mark III) によって確認⁶⁾して、第一期における最終的な総合運転実験機 (Mark VI) の発電チャンネル用絶縁壁に採用し、約 200 時間にわたる耐久実験を実施した。

一方、 BeO セラミック壁の高い熱流束領域での適合性を明確にするため、高熱流束実験機によって熱流束の限

界条件を実験的に検討した。

本報は第一期プロジェクトにおいて開発された BeO コールドタイプ絶縁壁の構造と、この長時間耐久実験及び高熱流束実験から得られた絶縁壁特性及び材料の劣化過程に関する解析調査の結果を述べ、これに若干の考察を加えたものである。

2. 長時間耐久実験

MHD 長時間実験機によって実施された発電チャンネルに関する実験内容を要約すると、(1) BeO コールドタイプ絶縁壁の発電モード下での耐久性の確認と劣化の定性的評価検討、(2) 同絶縁壁の電気的熱的な経時特性のは握、(3) 金属電極及びセラミック電極の各種性能比較と評価であり、これらの項目を遂行するため Mark III 及び Mark VI 機を使用した。本稿では (1) 及び (2) の項目に関する実験及びその結果を述べ、(3) 項については別稿で報告する。

2.1 長時間運転実験機の概要

熱入力 3.4 MW で 100 時間の運転が可能な長時間運転実験機である Mark III の作業流体は軽油を純酸素で燃焼し、これに重量比約 1% のカリウムを KOH 48% 水溶液によって添加し 2800 K 前後の燃焼ガスプラズマを得ている。この作業流体を 1.9 テスラの水冷式銅鉄電磁石間に設置した断面 30×120 mm、有効長 600 mm の

Fig. 1. Long duration experimental MHD power generator ETL Mark VI.

(1) Hot duct, (2) Burner, (3) MHD channel, (4) Diffuser.

発電チャンネルを通過させ、2 kW の定格連続出力の目標値が達成できるよう設計されている。一方、Mark VI は燃焼器熱入力 1 MW で Mark III と同規模の連続運転が可能である。この実験機は MHD 発電を終了した燃焼ガス中の熱エネルギーを固定式、回転式及び金属管式空気加熱器によって燃焼用空気の加熱に用い、かつシード物質の回収装置を持ったシステム実験プラントの形態を有している。図 1 はこの Mark VI 発電部の外観写真である。この燃焼用空気は金属管式空気加熱器によってまず 850°C まで加熱され、次に回転式及び固定式蓄熱型空気加熱器を経由して 1250°C の予熱空気として高温ダクトによって主燃焼器に導かれる。ここで酸素が一部富化されて軽油を燃焼し、析出シード物質が硫酸カリウムになるように KOH 水溶液と SO_2 が供給される。この発電部には Mark III 用電磁石及び発電チャンネル

Fig. 2. Mark VI channel.

- (a) Channel configuration.
(b) Cross sectional view of Run 49-1 channel.

① electrode insulating spacer, ② insulating wall spacer, ③ insulating wall, ④ BeO element, ⑤ magnet pole piece, ⑥ working fluid channel, ⑦ casing, ⑧ electrode, ⑨ Al_2O_3 coating sub-wall, ⑩ silicon RTV filler.

を流用し、この燃焼ガスプラズマの質量流量率は、Mark III と同程度に設定した。しかし予熱空気燃焼による燃焼ガス温度の低下と、排気ガス圧力の上昇によるチャンネル内の燃焼ガス速度の低下等によって電気出力は極めて低レベルに止まることが予想され、このため Mark III と同レベルの電流密度と開放電圧値を模擬するため、発電に重畳して 11 対の電極中 3 対の電極に直流電源による外部電圧を印加して発電実験を実施した。

2.2 絶縁壁の構造

図 2 は上述の実験機に使用した発電チャンネルの詳細構造を示すもので (a) は電極及び絶縁壁による流路構成 (b) は燃焼ガスプラズマの流れ中心軸に対する垂直断面の構造図である。この発電流路を構成する絶縁壁は燃焼ガスプラズマの流れ方向に 10 分割して、この第 1 番壁と 10 番壁は 0.3 mm 厚の Al_2O_3 コーティングを施した水冷銅壁とした。一方、MHD 出力抽出部を構成する第 2 番壁から 9 番壁までを BeO 壁で構成した。この BeO 壁の単位絶縁壁は 28 枚の BeO セラミック素子群から成り、これらの素子は熱衝撃試験によって極端な熱入力変動があっても破壊しないようにその寸法を決定³⁾した。また、ここでは、メタライジングの信頼性の点から純度 96% の一般市販の BeO セラミックを採用した。これら各々の単位壁はケーシング及び隣接する壁に対して電気絶縁を施し、素子間及び絶縁壁基板とケーシング間の充てん物として Al_2O_3 微粉を重量比で 50% 混入したシリコン系 (シリコン RTV) のバックアップ材を用いた。

2.3 実験結果

2.3.1 熱的電気的条件 表 1 は Mark III と Mark VI の燃焼ガスプラズマ条件と発電条件をまとめたものである。Mark III は酸素燃焼であるため予熱空気燃焼の Mark VI より燃焼ガス温度において約 450°C 高く、このため平均絶縁壁熱流束及び表面温度ともに Mark VI において 40% 程度低く短絡電流及び開放電圧はともにほぼ 1 桁程度低い値を示している。このように、この規模の小容量発電実験機では燃焼ガス温度が発電性能に著しい差となって反映し、両装置の電気出力は 2 ないし 3 桁の差異が生じている。この主要原因は Mark III において電極降下電圧が出力電圧とほぼ等しいか若干高い値であるのに対し、Mark VI では出力電圧よりも外部電圧印加によって得られた $V-I$ 特性から推定した電極降下

Table 1. Combustion and electrical condition for Mark III and VI generators, and condition of working fluid in the channel.

Rig	Run	Mass flow (g/s)	Gas temp. (°C)	Heat flux (W/cm ²)	Wall temp. (°C)	Running time (h)	Max. power (W)	Max. open voltage ($\sum_{n=1}^N V_n$)	Max. short current ($\sum_{n=1}^N A_n$)
Mark III	48.0	390	2460	164	298	20	1020	1411	57
Mark VI	48.1	377	2020	100	200	72	4	230	—
	49.1	358	—	120	250	104	13	366	2

電圧が燃焼ガス導電度の低下に基づきはるかに高くなったことに起因している。このように、発電出力の極めて低い Mark VI の実験においては、発電モード下での絶縁壁損傷現象を観測するに十分な電流を得ることができないため第 2, 4 及び 6 番電極に対して直流電源によって 100 V の電圧を印加した。

この発電チャンネルに使用した絶縁壁は各実験の運転完了ごとに内部を水洗し電極交換を行いメジ材を新たに装てんするだけで新品との交換や各位置相互間の交換は

Fig. 3. Time elaps characteristics of integrated open circuit voltage ($\sum_{n=1}^{11} V_o$) and short current ($\sum_{n=1}^{11} I_o$) in comparison between Run 48-1 and 49-1.

Fig. 4. Heat flux distribution in Mark VI channel.

行わず、3回の運転によって積算 196 時間の実験が実施された。

図 3 は Mark VI による開放電圧と短絡電流の経時変化である。開放電圧 ($\sum V_o$) は両実験ともに安定した定常値を維持しており良好な絶縁性能を示している。発電開始からほぼ 4 時間の過渡時間を経て定常値に達しているのはメジ材の劣化の進行と凝縮シード層による漏えい電流の増加が相互に影響しているものと考えられ、この材質改良が絶縁性能向上に寄与するものと考えられる。

図 4 は Mark VI の定格運転時における絶縁壁熱流束を燃焼ガスプラズマの流れ方向に関してプロットしたもので、この局所熱流束分布は平板乱流モデルによる理論式を若干修正した計算値⁹⁾とチャンネル上流領域を除き概略一致している。

2.3.2 劣化過程の解析 長時間運転実験後の絶縁

Fig. 6. Sample number of BeO wall tested.

Fig. 5. Photographs of inner view of Mark VI channel after 196 h operation.

壁面は燃焼ガスプラズマに暴露した上下壁全域にわたり強固に付着したカリウム化合物層があり、0.2 mm 前後の厚みをもったこの層は燃焼供給系の金属内壁から離散したと考えられる不純物元素や電極からの蒸発元素等によって汚染されている。図 5 は積算 196 時間の運転後、水洗によって壁面を洗浄後撮影した内部器壁面外観図である。BeO セラミック素子間の空隙に使用したシリコン RTV 材によるメジはぜい弱化し平均 2 mm 程度の消耗が認められるが、BeO セラミックは目視観察による限り電氣的腐食やスポーリング現象、abrasion や ablation 等の損傷及び接合部のはく離現象と局部的寸法変化はすべての素子について認め得なかった。

この BeO 壁の熱履歴は図 4 のチャンネル内流れ方向に関する熱流束分布で示されているように、最も苛酷な熱流束条件下で使用された第 4 番絶縁壁の BeO 素子群を採集して、表面及び表層部破断面の結晶組織変化及び組織内部への不純物元素の侵入による化学反応等による変化を走査型電子顕微鏡 (SEI), X 線回折及び X 線マイクロアナライザー (XMA) 等の分析機器を使用して調査した。この調査検討を対象とした U 4 絶縁壁素子群の分析用番号を図 6 に示す。この A 及び G の素子列は電極側面の冷却基板と接しているため、燃焼ガスプラズマの熱影響領域から素子の一部分を除いて完全にしゃ断されており、このしゃ断部は燃焼ガス中に浮遊する不純物元素によって素子表面に着色汚染が生じていないことから明瞭に判定することができる。このため、この A, G 両素子列の無変色部分を表面状態及び組織変化を燃焼ガス暴露面と比較検討するための標準試料とした。一方、B 列及び F 列は各々アノード及びカソード電極の電流授受面に接し電流又は電界の影響を強く受けた素子列であり、殊に F 1 又は F 2 素子はカソード電極に発生するアークポットの活動領域⁹⁾に存在していた素子である。図 7, ①, ⑤ は A 4 素子の標準状態, ②, ⑥ は B 1 素子のアノード電極側, ③, ⑦ は D 1 素子のチャンネル中央部及び F 1 素子のカソード電極側における各表面の SEI 像を示す。①~④ は水洗及びアルコール洗浄後の状態、

Fig. 7. SEI figures of A 4, B 1, D 1 and F 1 elements before and after etchings.

⑤~⑧ は 20°C の HF 溶液で 30 分間表層部を腐食除去して撮影した結晶組織である。標準試料に比較してアノード側及びチャンネル中央部素子の結晶露出面には変化が認められないものの、カソード側素子表面は結晶粒子の一部細粒化の進行による変化がわずかに認められる。これに対し表面をエッチングした結晶組織像は標準

試料と比較して何らの変化も生じておらず、この結晶粒の大きさは素子破断面の結晶粒の SEI 像から、冷却面まで同一粒度で構成されていることが明らかにされた。図 8 は B1, D1, F1 素子の表面から冷却方向に対するカリウム及び硫黄の分布状況を示すもので、両元素の存在位置に対応関係が認められることから、絶縁壁面に析出したシード化合物である K_2SO_4 が内部に侵入したものと推定される。この侵入量は表面から 20~35 μm の表層部に集中して分布しており、量的にはプラズマ流の中心部よりも電極周辺部に多く存在しており、殊にカソード電極側の素子表面に他よりも 4~5 倍のカリウムの蓄積が認められる。この傾向は上述した SEI 組織像の表面結晶粒の細粒化傾向と一致している。図 9 ① は F1 素子の SEI 像に対する表面近傍断面の Ca, K, S, Si のライン分析であり、同様に ②, ③, ④ は K, S, Ca の特性 X 線像を示す。⑤ は同素子において細粒化傾向が顕著に観測される部分の表面 SEI 像であり ⑥, ⑦, ⑧ はこれに対する K, S, Ca に関する特性 X 線像である。B1 及び D1 素子に関する同様の観測像からはこのように多量の不純物元素は検知し得なかった。このライン分析に対して冷却方向断面に関する不純物元素分布は高濃度不純物が局所化して散在することを明らかにしており、殊にカリウム化合物は 60 μm 程度の深い位置に存在する気孔にまで侵入している。このカリウム元素の外に多量に観測された不純物元素として、Mark VII の高温空気ダクトを構成する内張り耐火物 (MgO 煉瓦) か

ら飛来したと考えられる Ca が多量に存在していた。更に、この F3 素子の表面生成物を調査する目的でこの素子のプラズマに接触した変色面と中央部側断面について X 線回折によって比較調査した。この結果、両者ともに同一回折図形が得られ、主成分の BeO 回折図形の外に $MgAl_2O_4$ と推定されるピークが得られた。図 10 ① は表層部断面の組織を示す SEI 像と ②, ③, ④ はこれに対応する K, Al 及び Si の特性 X 線像を F3 素子について示す。この図に見られるように K と Si の分布が対応しているためこれらの化合物の生成反応が徐々に進行しているものと考えられる。すなわち、カソード近辺の BeO 焼結体素子表面は K_2O , SiO_2 又は K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 等がアークスポットの活動によって局所的に加熱された結果生成しているものと思われる。このようにシード物質は結晶粒界から気孔内に侵入する一方、プラズマに接触する表面から焼結体内部にかけて存在する Si や Al 等と電気的現象から派生する熱的な衝撃又は漏えい電流による定常的ジュール加熱によって反応エネルギーを獲得し、化合物質を生成しながら内部に侵入して劣化の要因を形成しているものと推定される。この Si 及び Al は Mg とともに焼結剤として酸化物の形で製造時に焼結体内部に分散しているものと、表層部及び表層部近傍の気孔中に侵入した Si, Al_2O_3 系メジ材によるもの及び高温ダクト壁の蒸発や、abrasion によって飛来付着したものが共存しているものと考えられる。

3. 高熱流束実験

接着冷却型セラミック壁に高温高速流体によって高い熱流束を印加してゆくと諸種の破壊が誘起され、絶縁壁や電極の機能を停止するばかりか、ついには破壊の雪崩現象に至る。このように熱流束の高い条件で使用された場合の熱応力破壊、接合部破壊、abrasion 及び ablation 等に関する器壁損傷過程のは握は器壁常用温度領域の設定や冷却構造の設計に不可欠の要素となる。殊に MHD 発電機は大型化によって熱流束は増大する傾向にあり、例えば第 2 期計画^{7), 8)}で進められている出力 100 kW の Mark VII 用定マッハ型発電チャンネルでは壁温が 500 K (コールドタイプ) 及び 1600 K (セミホットタイプ) に対して各々 370 W/cm² 及び 190 W/cm² の最大熱流束が推定⁹⁾されており、これらの条件下で連続 200 時間の連続運転に耐え得る壁材と冷却構造が必要とされている。このように小容量の実験装置で達成し得ない高い熱流束に耐える壁材と壁構成を明らかにするため高熱流束実験機を製作して、各種の実験を実施した。本章では前章で述べた BeO 壁構造の熱流束の限界条件を明らかにすることを目的に実施した実験及びその実験結果を述べる。

3.1 高熱流束実験機の概要

Fig. 8. XMA line analysis of potassium and sulphur for B1, D1 and F1 elements.

図 11 (a) は高熱流束実験機の概略図を示したもので、熱入力 1.2 MW 燃焼器、加速ノズル、高熱流束テストセクション及び排気筒より構成されている。高熱流束テストセクションは水冷ジャケットを有するステンレス製ダクト中心部に試験壁面 (ablator) を固定するステンレ

ス製水冷支持体 (ablator casing) を設置し、燃焼器で作られた軽油酸素燃焼によるガス噴流の中心軸にこの試験壁面が垂直になるよう設置して、高い熱流束が得られるようにしたものである。この試験壁面が肉眼及び 16 mm ムビーカメラによって観測できるよう 3 箇所を観測窓

を設けて、これらの内 1 ないし 2 箇所が必要に応じて燃焼ガス温度測定孔又は動圧測定管挿入孔として使用した。図 11 (b) は試験壁を固定する水冷支持体の断面構造を示す。この試験壁とこれを保持する支持体間に熱移動が生じないようにすること、支持体上流端のよどみ点に生ずる高い熱流束部分の焼損を防止する目的でこの前縁部分の冷却はフィルムクーリングによる空気膜冷却方式¹⁰⁾と水冷却を併用した。

図 12 (a), (b) は実験に使用した試験壁の断面構造を示すもので、セラミック素子の熱応力に基づく変形を拘束する低熱流束型 (L ϕ 型) とこの自由変形を可能とする高熱流束型 (H ϕ 型) の 2 種の冷却構造を試作した。この試験壁用 BeO セラミック素子は平面形を長時間発電実験用素子と同一規格とし、厚みの異なるもの及び比較用試験壁として銅、ステンレス、Al₂O₃ セラミック及び Al₂O₃ コーティング壁等を各種用意した。

3.2 実験結果と考察

3.2.1 熱入力条件 試験壁面に対する熱入力は 10 分間隔で段階的に上昇し、常時器壁面の状況を監視した。この熱入力上昇及び降下率は燃焼ガスの流量制御によって 2~5 W/cm²・min の範囲に設定した。これは熱衝撃テストで実施した熱入力上昇及び降下時の 10% 以下の値であり、過渡時の極端な非定常熱応力の発生を極力低い値に抑制するようにしたものである。このようにして器壁熱入力を上昇してゆくと熱応力によってセラミック素子にクラックが発生し、表面温度が異常に上昇する。図 13 (a) は熱入力上昇段階における状況を側方観測窓から撮影した写真で、素子面はわずかに中央部のメジ部分が赤熱状態に達しているにすぎない。しかし、臨界熱流束に達した時点では同 (b) 図に示すようにセラミック素子の一部が異常発光するためクラックの発生やろう接面のはく離を確認する

Fig. 9. XMA line analysis and characteristic X-ray figures of potassium, sulphur and calcium for the surface and cross section of F1 element.

ことができる。このクラック発生後熱入力上昇を直ちに停止して、これを漸次降下するように燃焼ガス流量を制御した。

3.2.2 フィルムクーリング効果 試験壁支持体の前縁部分を冷却するフィルムクーリング構造は同時に試験壁裏面及び側面を冷却するので、空気流量の試験壁に対する冷却効果を測定して試験壁熱入力を補正した。図14はフィルムクーリングの空気流量に対する試験壁熱入力を示すもので、空気流量の増加に対し熱流束は直線

Fig. 10. Characteristic X-ray figures of potassium, aluminium and silicon for the cross section of F3 element.

Fig. 11. High heat flux test rig.

(a) Apparatus configuration. (b) Cross sectional view of ablator casing.
① Test wall, ② AISI-304 water jacket, ③ Film cooling air passage, ④ Jacket coolant passage, ⑤ Test wall coolant passage.

的に低下する。この傾向は主流燃焼ガス流量が増加しても、実験の範囲内では同様であった。図15はL ϕ 型冷却構造の2mm厚BeO壁に関し、7.53 g/sの空気流量に対する熱流束曲線と外挿によって求めた真の熱流束曲線を比較したもので、主流ガス流量に依存して60~100 W/cm²の空気冷却効果が明らかにされている。図16は各種試験壁の補正された熱流束曲線を示すもので、表面材とその厚み及び冷却構造の差異に基づき、同一燃焼ガス条件において器壁熱入力に顕著な差が認められる。すなわち、5mm厚BeO壁のL ϕ 壁構造に対しH ϕ 型構造は優れた冷却効果を示しており、この壁構造では銅製L ϕ 型基準壁よりも表面温度上昇の少ないことを示唆している。この銅製基準壁は表面温度が融点(1083°C)に達しており、著しくablationによって損傷をうけているが、この原因については次節で考察する。この5mm厚BeO壁に対して10mm厚BeO壁及びブステンレス壁は表面温度の上昇限度を高く設定したため順に熱流速レベルは低下している。

3.2.3 動圧分布 前節で明らかにした試験壁面への熱入力は壁面全域の平均値を示してお

Fig. 12. Cross sectional views of the two types of ablator.

Fig. 13. Photographs through eye port under operation.
(a) Moderate heat input. (b) Critical heat input.

り、実際は中心部付近に高い熱流束域が分布している。この試験壁面に衝突する燃焼ガス噴流の断面方向に関する速度分布を明らかにするため、水冷式のピトー管を用いて動圧の一次元分布を測定した。図 17 はこの動圧分布を示すもので、 $P_T - P_s = \frac{1}{2} \rho V^2$ の関係式によってこれを速度分布に対応させることができる。このため図 15 又は図 16 の熱流束と質量流量率の関係を用いることによってガス流速と熱流束の関係を得ることができる。すなわち、主流燃焼ガス流量が 128 g/s で実験された 2 Lφ-B 型壁の場合は、試験壁面の中心部に対する周辺部の流速比（質量流量率比）は約 0.47 であり、これに対する熱流束比は 0.55 である。このように中心部は周辺部に対して 2 倍近い熱流束が分布しているものと推定され、この比率は燃焼ガス流量の上昇にともなって顕著になる。このように銅製基準壁で達成されている高い熱流束領域ではこれよりも更に高い割合で中心部分に熱流束の局所化が生じており、これが ablation の要因となっているものと考えられる。

3.2.4 器壁の損傷 図 18 ①～⑥ は代表的試験壁

Fig. 14. Relation between heat input and film cooling air flow for thin BeO elements (2 mm thickness) ablator.

Fig. 15. Change of the ablator heat flux of wall vs. main stream fluid mass flow with and without film cooling.

の実験後の状況である。これら試験壁の損傷を大別すると、(1) ablation 又は酸化物の生成、(2) クラックの発生、(3) ろう接部のはく離に分類することができる。(1) は金属壁の損傷パターンで同図 ① の銅製壁に見られるように、溶解した表面層が周辺方向に飛散して特徴的な表面外観を呈している。(2) は BeO 壁の損傷要因

Fig. 16. Dependence of the heat flux on the main stream fluid mass flow for different wall conditions.

Fig. 17. Dynamic pressure distribution on the ablator surface.

を成すもので、i) 貝殻状クラックと ii) 垂直クラックの二つのパターンに分類することができる。i) の範ちゅうに属するクラックは表面又は熱流方向に対し 45° 前後の角度をなし同図 ③, ⑤, ⑥ に見られるように表面には円状のクラックが出現している。このクラックははく離性を有し、はく離面は貝殻状で同図 ⑥ に見られるように 3 次曲面を形成する。この種のクラックは熱入力降下時の非定常温度場で発生したものと考えられ、表面温度の高い厚い素子に発生確率が高い。ii) に属するクラックは表面に対して 90° 又は熱流に平行な方向に生じたクラックで、素子厚の薄いものでは同図 ③ に見られるように網目状の多数のクラックが発生しているものと、単一又は複数個のクラックから成っているものがある。比較的素子の厚い試験壁では同図 ⑥ に示すように i) と ii) に属するクラックが同時に存在しているものであって、その形成要因は単純でない。また、同一の試験壁を構成する 4 枚の素子は熱入力分布によってクラックの生じたものと生じていないものが混在している。

表 2 は上述の分類に基づいて、実験に供せられたすべての試験壁面の実験結果を一覧表にまとめたものである。これらはクラックの性状によって次のように分類した。すなわち、(A) 実験された平均的熱流束よりも更に高い値を印加することが可能であると考えられるもの、(B) 試験された熱流束で使用できると考えられるもの、(C) 試験された熱流束は使用限界を越えていて、更に低い熱流束でその限界を検討する必要があるものの 3 段階に評価した。この (A) の評価を得ているものは厚みが 5 mm 以下の BeO 壁と 0.3 mm 厚の Al_2O_3 コーティングを施した銅壁であり、これらの器壁は 400 W/cm^2 前後の高熱流束用器壁として使用の可能性を有している。

4. 結 論

BeO 絶縁壁に関する約 200 時間の耐久実験及び 300 W/cm^2 以上の高熱流束実験の結果を次のように総括することができる。

(1) コールドタイプ BeO 絶縁壁は電気絶縁性能が安定しており約 4 時間で安定定常域に達する。この過渡現象はメジ材を更新することによって初期値に回復することから、メジの材質を改良することによって更に電氣的に安定した壁に改良することが可能であると考えられる。

(2) この絶縁壁の約 200 時間実験後の表面状況は目視観察により何らの損傷を認めることができなかったが、分析機器による調査結果ではカソード側電極表面近傍の BeO 素子表面結晶粒にわずかに細粒化の進行が認められ、カリウム化合物の生成が認められた。この化合物は K と Al 及び Si より成り、このため BeO セラ

Fig. 18. Surface conditions under critical heat input experiments.

- (1) 5 t copper wall, $\phi=550 \text{ W/cm}^2$, ablation.
- (2) 2 t BeO wall, $\phi=390 \text{ W/cm}^2$, crack; $90^\circ-4/4$.
- (3) 5 t BeO wall, $\phi=350 \text{ W/cm}^2$, crack; $90^\circ-1/4$, $45^\circ-1/4$.
- (4) 5 t BeO wall, $\phi=363 \text{ W/cm}^2$, no crack.
- (5) 10 t BeO wall, $\phi=225 \text{ W/cm}^2$, crack; $90^\circ-1/4$, $45^\circ-3/4$.
- (6) 10 t BeO wall, $\phi=395 \text{ W/cm}^2$, crack; $90^\circ-4/4$, $45^\circ-2/4$.

ミツの純度の高いもの及びカリウムとの反応を促進しないメジ材を使用することによってカリウム反応による劣化を防止することができよう。この不純物の侵入又は反応領域は表面より $20\sim 30 \mu\text{m}$ 以内の表層部に集中し、カリウム化合物の多くは気孔内部に局所化して蓄積している。このことから気孔率を低くおさえ密度を上げてシード物質の素子内部への侵入をシャ断することが長寿命化の必要条件であろうと考えられる。

(3) BeO 壁の限界熱入力素子の厚みと冷却構造に依存している。実験された 300 W/cm^2 以上の熱流束領域では H ϕ 型冷却構造によって素子厚 5 mm 以内で信頼度の高い器壁を構成することが可能である。

以上述べた BeO 壁に関する実験的検討は信頼度の高い絶縁壁構成の可能性を示唆するものであり、今後更に熱効率の高いセミホットタイプ MHD 発電用材料を開発するためには電極は勿論、絶縁壁が電極現象と相互作用の下で動作することを勘案すれば、高融点、高熱拡散率、耐カリウム性に関する諸特性が強調され、更に表面温度の制御性の観点からメタライジング及びろう接法とその信頼性の確立に研究開発の要点がしぼられるものと思われる。

謝 辞 本研究のうち長時間運転実験はエネルギー変換研究室 Mark VI 運転研究グループ及び三菱重工、東芝、石川

Table 2. Summary of the high heat flux experiments.

RUN	Wall type*	Heat flux (W/cm ²)	Results	Comment**
1	5-L ϕ -Cu	550	Ablation	—
2	5-L ϕ -B	350	Crack 90°-1/4, 45°-1/4	B
3	10-L ϕ -B	—***	Crack 90°-2/4, 45°-2/4	C
4	5-H ϕ -B	460	Crack 45°-3/4	B
5	5-L ϕ -Cu	495	Ablation	—
6	5-H ϕ -B	277	Crack 90°-1/4	A
7	10-L ϕ -B	225	Crack 45°-3/4	C
8	5-L ϕ -B	280	No change	A
9	5-H ϕ -B	390	Crack 45°-3/4	B
10	5-L ϕ -304	140	Oxide formation	—
11	2-L ϕ -B	390	Crack 90°-4/4	A
12	4-L ϕ -A	200	Peel out from solder layer 5/9	C
13	20-H ϕ -B	200	Crack 90°-1/4, 45°-2/4	C
14	10-H ϕ -B	395	Crack 90°-4/4, 45°-2/4	C
15	5-L ϕ -B	342	Crack 45°-4/4	C
16	5-H ϕ -B	363	No change	A
17	5-H ϕ -B	340	Crack 45°-1/4	B
18	0.3-L ϕ -A	342	No change	A

* 5 (10, 20): element thickness (mm)

L ϕ (H ϕ): cf. Fig. 12A: Al₂O₃, B: BeO, Cu: Copper, 304: AISI-304 (SUS-27)

** A: usable more high heat flux

B: usable under tested heat flux

C: over critical heat flux

*** Could not measured

島播磨重工, 日本ファーンズ等関連機器製作メーカーによる協力体制下で Mark VI 総合運転研究の一環として実施遂行されたものである。また, 本研究で実施された BeO 壁に関する分析作業は日本タンダステン(株) 古川満彦氏の協力を得, 更に 同氏と名古屋工業技術試験所米持修技官によって解析結果に対する有益な討論をいただいた。ここに関係各位に対して心より謝意を表する次第です。

文 献

- 1) ETL Mark I and Mark III Research Group; Int. Symp. on MHDG, 1 (1963) p. 391.
- 2) M. Hirabayashi et al., Int. Symp. on MHDG., 1 (1975) p. 435.
- 3) MHD 発電プラント専門委員会: 大型プロジェクト第一期 MHD 発電システム研究開発成果, 社団法人電気協同研究会 (1971) p. 21-74.
- 4) T. Okuo and S. Nagata, *Bull. Electrotech. Lab.*, **39**, 227 (1975).
- 5) T. Okuo and S. Nagata, 窯協, **83**, 20 (1975).
- 6) 奥尾隆保, 永田 進, 応用物理, **43**, 670 (1976).
- 7) 奥尾隆保, 電気協会雑誌, **628**, 2 (1976).
- 8) 本間琢也, 奥尾隆保外, 昭和 52 年電気学会全国大会論文集, (1977) No. 982.
- 9) MHD 発電プラント専門委員会, “MHD 発電システムの研究 (第一編)”, 社団法人電気協同研究会 (1977) P.I-57.
- 10) 奥尾隆保, 永田 進: 第 31 回応用物理学会学術講演会論文集, No. 12 a B 2 (1970).

論文・Paper

水酸化ジルコニウムからの ZrO₂ の結晶化 に及ぼす水蒸気の影響

村 瀬 嘉 夫・加 藤 悦 朗*

(名古屋工業技術試験所
* 名古屋工業大学 無機材料工学科)

Zr(OH)₄ について沈殿の生成条件, 乾燥条件, 試料の形状及び熱処理雰囲気などが熱分解により生成する ZrO₂ の結晶構造に与える影響を検討し, 水蒸気的作用について新しい知見を得た。Zr(OH)₄ 沈殿の生成条件は結果にほとんど影響を与えない。沈殿の乾燥に長時間を要すると乾燥完了までの沈殿の老化 (r 化) のために熱分解後の ZrO₂ に単斜結晶の量が増大する。塊状試料の熱分解や昇温速度の小さい熱分解では沈殿の老化 (r 化) や自ら発生する水蒸気の影響をうけやすく単斜 ZrO₂ の結晶量が増大する。Zr(OH)₄ を水蒸気中で熱処理すると単斜 ZrO₂ が結晶化し, 水蒸気の少ない減圧下では正方 ZrO₂ のみが結晶化する。この水蒸気の影響は無定形 ZrO₂ の生成過程よりそれからの結晶化過程において顕著である。この結果から水蒸気中では正方と単斜 ZrO₂ の表面エネルギーの差が小さくなると考えられる。

(1977 年 10 月 30 日受付)