燃焼ガス流中窒化けい素の減肉挙動と減肉予測手法の検討[†]

百 合 功* 久 松 暢**

Recession Behavior and Recession Rate Prediction of Silicon Nitride in Combustion Gas Flow

by

Isao YURI* and Tohru HISAMATSU**

The influence of various basic factors of combustion gas flow conditions on the recession rate of silicon nitride has been experimentally clarified, and the recession rate equation is deduced using the dependence of influential factors on the recession rate and the mass transfer theory. The exposure tests are performed under various gas flow conditions ($T = 1200 \sim 1500^\circ\text{C}$, $P = 0.2 \sim 0.7\text{MPa}$, $V = 40 \sim 200\text{m/s}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 30 \sim 90\text{kPa}$, $P_{\text{O}_2} = 20 \sim 45\text{kPa}$, $t = 10\text{h}$). Recession rates mainly depend on water vapor partial pressure, pressure, gas temperature, and Reynolds number represented the gas flow conditions inside the specimen holder. The dependent on oxygen partial pressure is extremely low for silicon nitride. The recession rates of silicon nitride in combustion gas flow are expressed in the form $\exp(-E/RT) \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^n \cdot Re^{0.8}/P$, and the predicted recession rates of silicon nitride shows good agreement with reported exposure test results under a gas turbine condition.

Key words: Ceramics, Gas turbine, Recession characteristics, Prediction method, Silicon nitride, Combustion gas flow

1 緒 言

省資源および省エネルギー、CO₂削減などの観点から、高効率、低公害が期待されるセラミックガスタービンの開発は米国ならびに日本において国家プロジェクトとして推進されている^{1), 2)}。しかしながら、燃焼ガス流中ではセラミックスに水蒸気为主原因となる減肉が進行し、ガスタービンの使用環境下ではセラミック部品の健全性が損なわれることが確認されてきた^{2), 3)}。今日、セラミック部品をガスタービンに組み込んだ運転試験^{2), 3)}が行われているが、セラミック部品の耐久性を確保するためには、減肉を防止する耐減肉コーティングの開発⁴⁾が重要であり、そのためには減肉現象の解明^{5)~15)}とガスタービン使用環境下で生じる各種セラミックス（コーティング材料）の減肉量を予測する技術が必要である。

従来のセラミックスの減肉挙動を検討するための実験装置は、雰囲気電気炉と燃焼ガス流れを有するバーナリグ装置に大別できる。このうち、雰囲気電気炉としては、Opila ら¹²⁾と Ferber ら¹⁶⁾によるものが報告されている。Opila らは TGA 用の装置を用い、水蒸気を含むガスを反応管内に流速 4.4cm/s で流すことによって、炭化けい素 (SiC) について、初期に放物線則に従う重量増が見られた後、直線則に従う重量減が見られる、いわゆる parabolic な酸化・減肉挙動を確認している。また、Ferber らの用いた Keiser Rig は減肉の主要因子である水蒸気分圧をガスタービン条件のレベルに維持することは可能であるが、ガス流速が 3cm/min と極めて低いため、最

近の報告^{2), 17)}ではガスタービン条件で生じる材料の減肉に対する評価には適しておらず、水蒸気による材料の耐酸化性の評価に留まるものであることが明らかにされている。一方、バーナリグ装置を用いたものは幾つか報告されている。Robinson ら¹⁴⁾は燃焼器で発生した燃焼ガスの流路空間内に数本の試験片を設置したホルダを挿入し、試験片を曝露する方法（バーナ方式）を用いている。また、Etori ら⁷⁾と Fukudome ら¹⁸⁾は試験片ホルダで燃焼ガス流路を形成する方法（ガスダクト方式）を採用し、ホルダ内に多数の試験片を設置して一度に曝露する方法を用いている。前者のバーナ方式では試験片の設置場所によって温度が異なることが報告されており、また、後者のガスダクト方式ではガス流路断面およびガス流れ方向での温度、圧力、流速分布によって、試験後の試験片重量など試験結果に大きなバラツキが生じている。さらに、これらのバーナリグ装置では、ガス温度は燃焼器に供給する燃料と空気の割合（当量比）を変化させることによって調整しているため、ガス温度とガス組成（特に水蒸気分圧）を任意に変化させることはできない。そのため、筆者らはガスダクト方式における試験片の曝露条件を明確にするため、燃焼ガス流路断面内の試験片を 1 本に限定するとともに、ガス温度とガス組成（酸素分圧、水蒸気分圧）を独立して調整できる実験装置を用いて、減肉には水蒸気分圧が影響することを明らかにしてきた^{8)~10)}。

一方、セラミックスの減肉量の予測手法として、Opila ら^{12), 15)}はガス流れと平行に置いた平板の物質移動の理

[†] 原稿受理 平成 17 年 3 月 29 日 Received Mar. 29, 2005

* 正 会 員 (財)電力中央研究所 〒240-0196 横須賀市長坂, CRIEPI, Nagasaka, Yokosuka, 240-0196

** (財)電力中央研究所 〒240-0196 横須賀市長坂, CRIEPI, Nagasaka, Yokosuka, 240-0196

論から、減肉速度と燃焼ガス流条件（圧力、ガス流速、水蒸気分圧）との関係を提案している。また、Robinson ら¹⁴⁾は前述のバーナリグ装置を用いてガス温度、圧力、ガス流速を変化させた試験から、SiC の減肉量を予測する重量減少速度式を導出している。しかしながら、装置上の都合で影響因子である水蒸気分圧の影響が、ガス温度あるいはガス圧力の影響と明瞭に分離できておらず、導出した重量減少速度式においても水蒸気分圧は考慮されていない。そのため、燃料種や燃焼空気温度等の異なる条件では Robinson らの重量減少速度式は適用できないものと考えられる。筆者らは、前述のように試験片の曝露条件を明確にでき、かつ、燃焼ガス流中の酸素分圧と水蒸気分圧の調整が可能なバーナリグ装置を用いて、各種因子を変化させた試験から、水蒸気分圧を考慮した SiC とアルミナ (Al_2O_3) の重量減少速度式を導出した。¹¹⁾

本報告は、窒化けい素 (Si_3N_4) の重量減少速度に対する各種因子の影響を詳細に検討し、 Si_3N_4 の重量減少速度式を導出するとともに、燃焼ガス流中で生じる Si_3N_4 の減肉量を予測するための手法について検討した。また、Fukudome ら¹⁸⁾のガスタービン相当条件（第1段静翼入口条件）における曝露試験データ¹⁹⁾との比較によって、予測手法の有効性を検討した。さらに、導出した重量減少速度式を用いてガスタービン条件における Si_3N_4 の減肉量を予測した。

2 物質移動論に基づく減肉速度と燃焼ガス流条件の関係

燃焼ガス流中で生じるセラミックスの減肉は、表層の酸化膜と燃焼ガス中の水蒸気の反応によって生成した水酸化ガス等が、表面の境界層を通して移動することによって生じると考えられている。^{11), 12), 15)} 前述したように Opila らは、流れの中に平行に置かれた平板の物質移動の理論²⁰⁾から揮発成分の物質移動量と燃焼ガス流条件の関係を提案している。^{12), 15)} 本研究では層流を対象とした Opila らと異なり、後述するようにガス流れは乱流と考えられ、試験片表面からの揮発成分の物質移動量 J は次式で与えられる。

$$J = a \cdot Re^{4/5} Sc^{1/3} \frac{D\rho_v}{L} \quad (1)$$

ここで、 a は定数であり、 Re はレイノルズ数 (Re 数)、 Sc はシュミット数 (Sc 数)、 D は揮発種の拡散係数、 ρ_v は揮発種の密度、 L は試験片の代表長さである。また、式 (1) の Re 数と Sc 数を展開すると次式ようになる。

$$J = a \cdot \left(\frac{\rho VL}{\eta} \right)^{4/5} \left(\frac{\eta}{\rho D} \right)^{1/3} \frac{D\rho_v}{L} \quad (2)$$

ここで、 ρ 、 η は燃焼ガスの密度と粘性係数、 V はガス流速である。Opila ら^{12), 15)}と同様に式 (1) と式 (2) を燃焼ガス流条件によって整理すると、拡散係数 D は $1/P_{total}$ に、 ρ は P_{total} に比例し、 ρ_v は揮発種の分圧に比例するため、以下ようになる。

$$J \propto \frac{Re^{4/5}}{P_{total}} \sum P_{volatile} \quad (3)$$

$$J \propto \frac{V^{4/5}}{P_{total}^{1/5}} \sum P_{volatile} \quad (4)$$

ここで、揮発種として、例えば式 (5) に示す $\text{Si}(\text{OH})_4$ ²¹⁾ のみが考えられる場合、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の分圧 $P_{\text{Si}(\text{OH})_4}$ は水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の 2 乗に依存するため、式 (3) と (4) は以下に示す式 (6) と (7) のように表せる。

$$J_{\text{Si}(\text{OH})_4} \propto \frac{Re^{4/5}}{P_{total}} \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^2 \quad (6)$$

$$J_{\text{Si}(\text{OH})_4} \propto \frac{V^{4/5}}{P_{total}^{1/5}} \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^2 \quad (7)$$

一般に減肉に関与する揮発種は単一ではないため、物質移動量 J は以下のように近似できると考えられる。

$$J \propto \frac{Re^{4/5}}{P_{total}} \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^n \quad (8)$$

$$J \propto \frac{V^{4/5}}{P_{total}^{1/5}} \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^n \quad (9)$$

燃焼ガス流中で生じるセラミックスの減肉は、上述したように揮発成分の物質移動によるものと考えられており、物質移動量 J は減肉速度（重量減少速度）に置き換えることができるものと考えられる。

3 試験装置および試験方法

3.1 試験装置

曝露試験装置^{8)~11)}の概略を Fig. 1 に示す。高温高速の燃焼ガス源には内壁に SiC 製セラミックタイルと Al_2O_3 製繊維を用いたガスタービン用セラミック燃焼器（内径 120mm）²²⁾を採用した。燃焼器の燃料にはプロパンガスを用い、燃焼器から発生する高温の燃焼ガスは、燃焼器尾筒と試験部耐火キャスタ内に設置したノズル（SiC 製）を通して加速され、試験片ホルダ（SiC 製）内に導かれる。試験片ホルダには試験片が 1 本設置されており、高温高速燃焼ガス流によって曝露される。Fig. 1 に示すように試験片下流でガス温度が測定され、試験部を通過した燃焼ガスは、水冷式ガス冷却器、圧力調整弁を通して大気中に放出される。なお、本装置では減肉速度（重量減少速度）に対する燃焼ガス流条件の影響を実験的に抽出するため、他のバーナリグ装置とは異なり、試験片の曝露条件を明確にでき、各種因子の影響を分離できるように以下の点に留意した。

(1) 試験片の曝露条件の明確化方策

- 試験片ホルダで燃焼ガス流路を形成する方法（ガス

Fig. 1. Sectional view of exposure test equipment.

ダクト方式)を採用し, 試験片ホルダは流れの状態が把握しやすい円管形状とした。

- 試験片の曝露条件を明確にできるように, 燃焼ガス流路断面内の試験片を1本に限定した。
- ガス温度計は試験片を模擬し, 燃焼ガス流中で曝露することによって試験片温度を測定した。
- 輻射による試験部下流側での温度低下を抑え, ガス流れ方向における試験部でのガス温度分布を均一にするため, 試験部下流に耐火キャスタ製の曲がりダクトを設置した。

(2) 酸素分圧, 水蒸気分圧の独立した調整

ガス温度に依らずガス組成(酸素分圧, 水蒸気分圧)を独立して調整できるように, 試験装置には酸素と水蒸気の供給ラインを設けた。

(3) 燃焼ガス中への異物混入の防止

配管からの鉄錆等, 燃焼ガス中への異物の混入による試験片の損傷や試験片への付着を極力抑えるため, 各供給ガスラインにフィルタを設け, フィルタから燃焼器圧力容器までの各配管と燃焼器圧力容器にはステンレス材を使用した。また, 燃焼器からの酸化スケールの発生を抑えるため, セラミック燃焼器を採用するとともに, 高温となる燃焼器のバーナ金属部品についても部分的にセラミックス(SiC)に変更した。

3・2 試験条件および試験方法

試験における燃焼ガス流条件の基準は, ガス温度 $T = 1500^{\circ}\text{C}$, 圧力 $P = 0.4\text{MPa}$, ガス流速 $V = 150\text{m/s}$, 酸素分圧 $P_{\text{O}_2} = \text{約 } 22\text{kPa}$, 水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{約 } 45\text{kPa}$ であり, 設定条件における試験時間は連続で10時間とした。ここで, T は試験片ホルダ内の試験片下流に設置したガス温度計の指示値を, P は燃焼器入口圧力を用いた。また, V は試験片ホルダ内を通過する断面平均ガス流速を, P_{O_2} と $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は供給ガス条件から算出した平衡分圧を用いた。ガス温度は燃焼器に供給する燃料と空気の割合(当量比)を変えることで変化させ, ガス流速は燃焼器の燃焼負荷率とガス流路の通過面積(試験片ホルダの内径: 25, 30, 42mm)を変えることで変化させた。また, 圧力は燃焼器の燃焼負荷率とガス冷却器下流にある圧力調整弁を調整することで変化させた。さらに, 酸素あるいは水蒸気分圧は, 酸素の供給量に応じて空気量を, また, 水蒸気の供給量に応じて空気量と酸素量を調整することで変化させた。なお, 各種因子の影響を検討するため, ガス温度 T は $1200 \sim 1500^{\circ}\text{C}$, 圧力 P は $0.2 \sim 0.7\text{MPa}$, ガス流速 V は $\text{約 } 40 \sim 200\text{m/s}$, また, 酸素と水蒸気分圧をそれぞれ $\text{約 } 20 \sim 45\text{kPa}$, $\text{約 } 30 \sim 90\text{kPa}$ の範囲で変化させた。

試験片には Si_3N_4 (京セラ SN282) を用い, 試験片形状は幅 $2 \times$ 奥行 $10 \times$ 高さ 40mm を基準とし, 内径 42mm のホルダ用には高さのみ 57mm に変更した。なお, 全ての試験片で表面粗さ(Ra)は $0.2\mu\text{m}$ 以下とし, 試験片角部での面仕上げは $\text{C}0.1 \sim 0.3\text{mm}$ とした。また, 試験では 2mm 幅の面を燃焼ガス流の上流に位置させた。

試験片の減肉は, 試験前後の試験片重量を測定することによって把握し, ガス流曝露面積(ホルダ内径 25mm :

6cm^2 , $30\text{mm} : 7.2\text{cm}^2$, $42\text{mm} : 10.08\text{cm}^2$) で除した試験片の重量変化 ΔW (mg/cm^2), あるいは重量減少速度 kw ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$) によって表した。なお, 既報^{8)~11)}では SiC の試験後の重量には酸化膜を除去した基質部の重量を用いたが, 減肉量(重量減少量)の小さな場合, また, Si_3N_4 のように焼結助剤に酸化物が含まれる場合には影響因子の依存性を正確に把握できなくなるため, 本報では試験後の重量そのものを用いた。また, 減肉速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$) は重量減少速度から試験片密度 ($\text{Si}_3\text{N}_4 : 3.4\text{g}/\text{cm}^3$) を用いて換算することができる。

4 試験結果および考察

4・1 曝露時間と重量変化の関係

$T = 1500^{\circ}\text{C}$, $P = 0.3\text{MPa}$, $V = 150\text{m/s}$, $P_{\text{O}_2} = 17\text{kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 33\text{kPa}$ を一定として Si_3N_4 を20時間まで曝露した場合の曝露時間と重量変化の関係を Fig. 2 に示す。ガス流速の低い Opila ら¹²⁾の試験では曝露初期に放物線則に従う重量増が見られるが, 本試験での Si_3N_4 の試験後重量は曝露時間に対してほぼ直線的に減少している。この傾向は SiC を用いた Robinson ら¹⁴⁾の100時間までの試験, Etori ら⁷⁾の1000時間までの試験からも既に確認されており, 重量減少量 ΔW (mg/cm^2) は, 線形の重量減少速度 kw ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$) を用いて, 次式のように表せる。

$$\Delta W = kw \cdot t \quad (10)$$

ここで, t は曝露時間(h)である。また, 平均的な減肉量は前述したように重量減少量 ΔW を試験片密度で除して求めることができるため, 各種燃焼ガス流条件における耐減肉特性の評価は, 言いかえると線形の重量減少速度 kw を予測することになる。そのため, 次節以降では, 重量減少速度 kw に対する各種因子(ガス温度, 圧力, ガス流速, 水蒸気分圧, 酸素分圧)の影響を実験的に抽出することを試みた。なお, 曝露前後の試験片表面の形態について, SEM 写真を Fig. 3 に示す。曝露後の表面には白い粉状の付着物が観察される。X線回折の結果, Si_3N_4 の焼結助剤として粒界相に含まれる $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ であることが確認された。また, EPMA による試験後の試験片断面の酸素面分析から, 酸化膜厚さの測定を試みたが酸化膜厚さは $1\mu\text{m}$ 未満と極めて薄く, 定量的な厚さの確認には至らなかった。なお, 試験後の各試験片上流面

Fig. 2. Relation between exposure time and specific weight change.

Fig. 3. SEM micrographs showing the surface morphology of specimens before and after exposure test.

には燃焼器の金属部品から飛来したと思われる付着物が確認された。

4・2 酸素分圧の影響

Si_3N_4 の重量減少速度に及ぼす酸素分圧の影響を $T = 1500^\circ\text{C}$, $P = 0.4\text{MPa}$, $V = 150\text{m/s}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 44\text{kPa}$ の場合について、Fig. 4 に示す。 Si_3N_4 の重量減少速度は、酸素分圧の上昇とともにわずかながら低下するものの、本試験条件の範囲では酸素分圧による影響は極めて小さい。これより、燃焼ガス中の酸素は Si_3N_4 の減肉にほとんど関与しないものと仮定し、次節以降の各因子の影響検討では重量減少速度に対する酸素分圧の影響はないものとして議論した。なお、酸素分圧の上昇に伴うわずかな重量減少速度の低下が、揮発種 $\text{SiO}(\text{OH})(g)^{15)}$ の生成 ($\text{SiO}_2(s) + 1/2\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{SiO}(\text{OH})(g) + 1/4\text{O}_2(g)$)、平衡定数に対する酸素分圧の影響は $-1/4$ 乗) によるものかは現状の燃焼ガス流曝露試験からは明らかではない。

4・3 圧力と水蒸気分圧の影響

Si_3N_4 の重量減少速度に及ぼす水蒸気分圧の影響を $T = 1500^\circ\text{C}$ の場合について、Fig. 5 に示す。図には T , V , P を一定として、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ のみを変化させた場合の結果と、 T , V を一定として P の変化によって $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を変化させた場合の結果を併せて示している。重量減少速度に及ぼす圧力の影響は小さく、重量減少速度はほぼ水蒸気分圧のみに依存することが考えられる。しかしながら、より厳密に

Fig. 4. Effect of oxygen partial pressure on weight loss rate.

Fig. 5. Effect of pressure on weight loss rate.

見た場合、水蒸気分圧の依存性は $P_{\text{H}_2\text{O}}$ のみを変化させた場合 (約 1.8 乗) と P の変化によって $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を変化させた場合 (約 1.6 乗) で異なり、 P の変化を伴う場合には圧力の影響 (単純に差し引きすると約 -0.2 乗) が現れているものと考えられる。後述するように試験片表面のガス流れは乱流であり、式 (9) の物質移動の関係からも圧力の依存性は $-1/5$ 乗と上述の値とほぼ一致している。これより、圧力そのものの影響は存在するものの、ガス流速を一定とした本試験条件においては必然的にその影響が小さく現れたものと考えられる。なお、既報¹¹⁾における Al_2O_3 と SiC の結果は、データのばらつきによって見かけ上、圧力の影響が確認できなかったものと考えられる。

次に $P = 0.4\text{MPa}$, $V = 150\text{m/s}$ を一定として、ガス温度を変化させた場合の Si_3N_4 の重量減少速度に及ぼす水蒸気分圧の影響を Fig. 6 に示す。 Si_3N_4 の重量減少速度はガス温度の上昇とともに増大しているが、既報¹¹⁾に示す Al_2O_3 の結果に比べてガス温度の影響は小さい。また、重量減少速度に対する水蒸気分圧の依存性は、ガス温度に依らずほぼ一定であり、重量減少速度は水蒸気分圧の約 1.8 ~ 2.0 乗に比例している。その依存性から SiO_2 酸化膜からの主な揮発種として式 (5) に示す平衡定数に対する水蒸気分圧の依存性が 2 乗である $\text{Si}(\text{OH})_4^{21)}$ が考えられる。なお、燃焼ガス流曝露試験によって関与する揮発種を特定することは難しく、今後の課題と考えられる。

Fig. 6. Effect of water vapor partial pressure on weight loss rate.

4・4 ガス温度の影響

Si_3N_4 の重量減少速度に及ぼすガス温度の影響を検討するためには、前節に示す水蒸気分圧の影響を考慮し、各ガス温度で水蒸気分圧を一定とした重量減少速度を求める必要がある。そのため、各ガス温度における重量減少速度はFig. 6の破線で示す水蒸気分圧 (40, 60, 80kPa) に固定して求めた。なお、試験範囲外 ($T = 1100^\circ\text{C}$ での $P_{\text{H}_2\text{O}} = 80\text{kPa}$, $T = 1500^\circ\text{C}$ での $P_{\text{H}_2\text{O}} = 40\text{kPa}$) の重量減少速度についても水蒸気分圧の依存性 (図中、傾き) は一定と考え、外挿して求めた。 Si_3N_4 の重量減少速度に及ぼすガス温度の影響をFig. 7に示す。水蒸気分圧の上昇とともに Si_3N_4 の重量減少速度は増大し、ガス温度の依存性はアーレニウスプロットによって整理することができる。見かけの活性化エネルギーは水蒸気分圧に依らず約 100kJ/mol で一定である。

4・5 ガス流速の影響と試験片表面での流れの状態

Si_3N_4 の重量減少速度に及ぼすガス流速の影響を $T = 1500^\circ\text{C}$, $P = 0.4\text{MPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 45\text{kPa}$ の場合について、Fig. 8に示す。なお、ガス流速の影響を広範囲に検討するため、試験片ホルダの内径を変化させたが、ホルダ内径は燃焼ガス流によって曝露される試験片の高さに等しく、ここではそれらを d として表した。 d を一定とした場合、重量減少速度はガス流速の増加とともに増大し、ガス流速の約 $0.7 \sim 0.8$ 乗に比例している。このガス流速の依存性は、ガス流れが乱流の場合の物質移動量に對

するガス流速の依存性にほぼ等しく、試験片表面でのガス流れが乱流であるとともに、乱流境界層を通しての $\text{Si}(\text{OH})_4$ 等の水酸化ガスの移動が考えられる。一方、ガス流速を一定とした場合、重量減少速度は d の増加とともに増大している。そのため、ガス流速ではなく、 d を代表長さとした Re 数によって整理することを試みた。ただし、燃焼ガス成分は N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O のみを考慮して、それぞれのモル分率は供給ガス条件による平衡計算から、密度は理想気体の方程式から算出するとともに、粘性係数は物性値の表²³⁾から外挿して求めた。Fig. 9にその結果を示すが、本試験条件の範囲では Re 数は $2 \sim 7 \times 10^4$ であり、ホルダ内のガス流れは乱流状態であると考えられる。 Si_3N_4 の重量減少速度は d を代表長さとした Re 数によってほぼ整理できており、 Re 数の約 $0.7 \sim 0.8$ 乗に比例している。この Re 数の依存性は、上述したガス流速の結果と一致しており、乱流境界層を通しての揮発種の移動によるものと考えられる。なお、ガス流れに平行な試験片長さ (奥行) を代表長さとした Re 数は 2.5×10^4 以下と臨界 Re 数よりも小さく、試験片表面でのガス流れは層流と判断され、上述した試験結果とは異なってくる。これより、本試験では一様なガス流れを想定した平板上のガス流れと異なり、ホルダ内、すなわち、試験片上流のガス流れの状態 (乱流) が影響しているものと考えられる。一方、上述したように d は燃焼ガス流によって曝露される試験片の高さでもあり、その試験片高さが物質移動における代表長さとも考えられるが、式 (1) に示すように物質移動量には Re 数以外に代表長さに関係し、 Re 数を一定とした場合にも代表長さによって物質移動量が異なってくるため、上述する試験結果とは一致しなくなる。代表長さの取扱いについては、各種曝露状況 (バーナ方式または多数の試験片を設置するガスダクト方式など) における選定も含めて、今後の課題と考えられる。

4・6 重量減少速度式の導出

前節までの試験結果より、水蒸気分圧、圧力、ガス温度、 Re 数が重量減少速度に対する影響因子として考えられ、それらの重量減少速度に対する依存性と第2章に述べた

Fig. 7. Effect of gas temperature on weight loss rate.

Fig. 8. Effect of gas flow velocity on weight loss rate.

Fig. 9. Relationship between Reynolds' number and weight loss rate.

物質移動の関係を用いて、重量減少速度 ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$) は以下の式によって表すことができる。

$$kw = c \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot (P_{H_2O})^n \cdot \frac{Re^{0.8}}{P} \quad (11)$$

ここで、 E は見かけの活性化エネルギー (kJ/mol)、 R は一般ガス定数 ($8.31 \text{ kJ}/\text{kmol} \cdot \text{K}$)、 T はガス温度 (K)、 P_{H_2O} は水蒸気分圧 (MPa)、 Re はレイノルズ数、 P は圧力 (MPa) である。式 (11) と試験データによる重回帰分析より、 Si_3N_4 の重量減少速度 $kw_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ は以下のようになる。

$$kw_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3.61 \cdot \exp\left(-\frac{107(\text{kJ}/\text{mol})}{R \cdot T}\right) \cdot (P_{H_2O})^{1.89} \cdot \frac{Re^{0.8}}{P} \quad (12)$$

曝露試験から得られた重量減少速度 kw_{EX} と式 (12) を用いて試験条件から算出される重量減少速度 $kw_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ との関係を図 10 に示すが、本試験条件の範囲では式 (12) は Si_3N_4 の重量減少速度の予測に有効であると考えられる。なお、式 (12) の寄与率 (R^2) は 0.99 である。

4・7 減肉予測手法の有効性検討

Si_3N_4 (京セラ SN282) における Fukudome ら¹⁸⁾ の高圧試験データ¹⁹⁾ と式 (12) の重量減少速度式から予測される重量減少速度 (重量減少量) を比較し、予測手法の有効性について検討した。ただし、燃焼ガス流条件は $T = 1250^\circ\text{C}$ 、 $P = 1.6 \text{ MPa}$ 、 $V = 110 \text{ m/s}$ 、 $P_{H_2O} = 120 \text{ kPa}$ である。なお、水蒸気以外のガス組成については、燃料に CH_4 を用いた場合の平衡計算から上記ガス温度と水蒸気分圧を考慮して選定した。また、 Re 数の代表長さには前述したように燃焼ガス流中で曝露される試験片の高さ (0.04 m) を用いた。Fig. 11 に Fukudome らの重量減少データ¹⁹⁾ と式 (12) を用いて予測した重量減少量 (図中、実線) との関係を示す。前述したように Fukudome らの曝露試験では試験片の設置場所によって曝露条件が異なることが考えられるとともに付着物による影響も報告されており、試験後の重量には大きなばらつきを生じている。予測した重量減少量は曝露試験データのほぼ最大値に等しく、最も厳しい曝露条件での試験データに対応しているものと考えられ、ガスタービン条件における重量減少量の予測においても式 (12) は有効であると考えられる。なお、試験片形状は Fukudome らの試験と異なっ

Fig. 11. Relationship between weight loss rate predicted by Eq. (12) and high pressure test data obtained by Fukudome et al.

おり、今後、試験片形状の影響については検討が必要と思われる。

4・8 ガスタービン条件における Si_3N_4 の減肉予測

ガスタービン条件における Si_3N_4 の減肉量を把握するため、式 (12) と上述した Fukudome ら¹⁸⁾ のガスタービン条件 ($T = 1250^\circ\text{C}$ 、 $P = 1.6 \text{ MPa}$ 、 $V = 110 \text{ m/s}$ 、 $P_{H_2O} = 120 \text{ kPa}$) を用いて試算した。Fig. 12 に曝露時間と算出した減肉量の関係を示す。曝露時間 10 000 時間における減肉量は約 6 mm と予測され、mm オーダの減肉を生じることが考えられる。また、曝露時間 10 000 時間、圧力 $P = 1.6 \text{ MPa}$ 、ガス流速 $V = 110 \text{ m/s}$ を一定として、ガス温度を 1000 ~ 1500°C まで変化させた場合の予測減肉量を Fig. 13 に示す。ただし、ガスタービンの運転条件を考慮し、ガス温度の上昇には水蒸気分圧が増大する効果も含めた。セラミックガスタービンでは無冷却化と同時に高温化が期待されるが、図より燃焼ガス温度の上昇とともに減肉量は指数的に大きくなり、1500°C では約 30 mm が予測される。なお、式 (12) はあくまでも、曝露時間 10 時間での平均的な重量減少速度を基に導出したものであり、Fig. 12 と Fig. 13 に示す 10 000 時間オーダでの予測減肉量には幾分誤差を含むものと考えられる。しかしながら、誤差を考慮しても予測減肉量のオーダは

Fig. 10. Relation between weight loss rate obtained by exposure test and weight loss rate predicted by Eq. (12).

Fig. 12. Relation between exposure time and predicted recession under a gas turbine condition.

Fig. 13. Relationship between combustion gas temperature and predicted recession under a gas turbine condition.

変化しないものと考えられ、高温化においてはより一層の耐減肉特性に優れるコーティングの施工が必須であると考えられる。

5 結 言

燃焼ガス流中で生じる Si_3N_4 の減肉量を予測するため、試験片の曝露条件が特定しやすく、各種因子の影響を検討できる燃焼ガス流曝露試験装置を用いて、 Si_3N_4 の重量減少速度に対する各種因子の影響を定量的に明らかにするとともに物質移動の関係を用いて、 Si_3N_4 の重量減少速度式を導出した。また、導出した重量減少速度式は、ガスタービン条件下で生じる Si_3N_4 の重量減少量の予測が可能であり、試験装置を含む実験的な一連の手法は燃焼ガス流中で生じる Si_3N_4 の減肉量の予測に有効であると考えられる。さらに、ガスタービン条件における減肉量を予測した結果から、耐減肉コーティングの開発が極めて重要であることが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) R. Tanaka, T. Tatsumi, Y. Ichikawa and K. Sanbonsugi, Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 2001-GT-0515 (2001).
- 2) N. Miriyala, J. Kimmel, J. Price, K. More, P. Tortorelli, H. Eaton, G. Linsey and E. Sun, Am. Soc. Mech. Eng., Pap., GT-2002-30585 (2002).
- 3) H. T. Lin, M. K. Ferber, W. Westphal and F. Macri, Am. Soc. Mech. Eng., Pap., GT-2002-30629 (2002).
- 4) H. E. Eaton, G. D. Linsey, E. Y. Sun, K. L. More, J. B. Kimmel, J. R. Price and N. Miriyala, Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 2001-GT-0513 (2001).
- 5) 久松 暢, 百合 功, 渡辺和徳, 餌取良幸, 電力中央研究所報告書, W94011 (1995).
- 6) 餌取良幸, 久松 暢, 百合 功, 渡辺和徳, 電力中央研究所報告書, W95004 (1995).
- 7) Y. Etori, T. Hisamatsu, I. Yuri, Y. Ysutomi, T. Machida and K. Wada, Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 97-GT-355 (1997).
- 8) 百合 功, 久松 暢, 餌取良幸, 山本 融, 日本機械学会論文集, A-66, 1053 (2000).
- 9) I. Yuri, T. Hisamatsu, Y. Etori and T. Yamamoto, JSME Int. J., A-44, 520 (2001).
- 10) I. Yuri, T. Hisamatsu, Y. Etori and T. Yamamoto, Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 2000-GT-664 (2000).
- 11) 百合 功, 久松 暢, 日本機械学会論文集, A-69, 1046 (2003).
- 12) E. J. Opila and R. E. Hann, J. Am. Ceram. Soc., **80**, 197 (1997).
- 13) E. J. Opila, D. S. Fox and N. S. Jacobson, J. Am. Ceram. Soc., **80**, 1009 (1997).
- 14) R. C. Robinson and J. L. Smialek, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 1817 (1999).
- 15) E. J. Opila, J. L. Smialek, R. C. Robinson, D. S. Fox and N. S. Jacobson, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 1826 (1999).
- 16) M. K. Ferber, H. T. Lin, V. Parthasarathy and W. Brentnall, Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 99-GT-265 (1999).
- 17) B. Schenk, T. Strangman, E. J. Opila, R. C. Robinson, D. S. Fox, H. Klemm, C. Taut, K. More and P. Tortorelli, Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 2001-GT-0459 (2001).
- 18) T. Fukudome, S. Tsuruzono, W. Karasawa and Y. Ichikawa, Am. Soc. Mech. Eng., Pap., GT-2002-30627 (2002).
- 19) “平成 12 年度「産業用コージェネレーション実用技術開発」研究成果”, p.16 (2001) 新エネルギー・産業技術総合開発機構.
- 20) H. Schlichting, “Boundary-Layer Theory”, p.129 (1980) McGraw-Hill.
- 21) A. Hashimoto, Geochim. Cosmochim. Acta, **56**, 511 (1992).
- 22) I. Yuri, T. Hisamatsu, K. Watanabe and Y. Etori, Trans. ASME, J. Eng. Gas Turbines Power, **119**, 506 (1997).
- 23) “技術資料 流体の熱物性値集” (1983) 日本機械学会.