高温高速燃焼ガス流中におけるセラミックスの減肉挙動*

百 合 功^{*1}, 久 松 暢^{*1}Recession Behavior of Ceramics in Combustion Gas Flow
at High Temperature and High SpeedIsao YURI^{*2} and Tohru HISAMATSU^{*2} Central Research Institute of Electric Power Industry,
2-6-1 Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa, 240-0196 Japan

The effects of various basic factors of combustion gas flow conditions on the recession behaviors of silicon carbide and alumina have been experimentally clarified. The exposure tests were performed under various gas flow conditions ($T=1\,100\sim1\,500^\circ\text{C}$, $P=0.3\sim0.7\text{ MPa}$, $V=45\sim250\text{ m/s}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=30\sim120\text{ kPa}$ and $P_{\text{O}_2}=22\sim43\text{ kPa}$). The recession rate of silicon carbide mainly depended on water vapor partial pressure, temperature, and velocity in combustion gas flow. The pressure dependence was not found and the oxygen dependence was extremely low. Alumina also showed linear weight loss and the surface recession, and water vapor partial pressure, temperature, and velocity dependences were observed. It was considered that the recession of Al_2O_3 occurs in order to volatilize by forming gaseous hydroxide species, as same as SiC. The recession rates of silicon carbide and alumina in combustion gas flow were experimentally expressed in the form $\exp(-E/RT)P_{\text{H}_2\text{O}}^x V^y$.

Key Words: Ceramics, Corrosion, Gas Turbine, Material Testing, Oxidation, Volatilization, Recession, Combustion Gas Flow Environment, High Temperature and High Speed

1. 結 論

省資源および省エネルギー、 CO_2 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研究開発は、国内外のプロジェクトとして推進されている⁽¹⁾⁽²⁾。これら研究開発は、従来、脆性材料であるセラミックスの強度信頼性の向上を目的として、材料そのものの強度特性の向上とセラミックスの特性に合わせた構造設計技術の開発に重点が置かれ、今日ではセラミック部品を実機ガスタービンに組み込んだ運転研究⁽³⁾⁽⁴⁾が行われるに至っている。しかしながら、ガスタービン環境の燃焼ガス流中ではセラミックスに減肉が進行し、実機環境下では短時間に部品としての健全性が損なわれることが運転研究からも明らかとなってきた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。したがって、セラミック部品の耐久性を確保するためには、減肉現象の解明⁽⁶⁾⁽¹¹⁾と減肉を防止するためのコーティングの開発⁽¹⁰⁾、さらに、各種セラミックスについて減肉速度を導出でき、実機燃焼ガス流中で生じるセラミックスの減肉を定量的に予測・評価できる技術が必要である。

これまでに、Robinsonらのバーナリグ試験の結果からSiCの減肉速度式を導出した例⁽⁴⁾はあるが、装置上の都合から影響因子と考えられ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、水蒸気分圧を考慮した減肉速度式の導出はなされていない。一方、耐環境コーティングを想定した酸化物セラミックスの減肉速度式の導出についても検討された例はない。

本研究は、各種燃焼ガス流条件におけるセラミックスの曝露試験を行い、重量減少(減肉)速度に及ぼす各種因子(ガス温度、ガス圧力、ガス流速、酸素・水蒸気分圧)の影響を実験的に抽出し、減肉の影響因子を明らかにするとともに、重量減少速度式の導出を行ったものである。なお、セラミックスとしては、酸化現象を伴わず、減肉現象のみが生じると考えられる酸化物系セラミックスのアルミナ(Al_2O_3)とガスタービン用候補材であり、酸化・減肉現象が生じる非酸化物系セラミックスの炭化ケイ素(SiC)について検討し、それぞれの減肉挙動についても比較した。

2. 試験装置および試験方法

曝露試験装置⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は図1に示す通りであり、高温高速の燃焼ガス源には燃料としてプロパンガスを用いる

* 原稿受付 2002年7月8日。

*1 正員、(財)電力中央研究所(〒240-0196 横浜賀市市長坂2-6-1)。

E-mail: yuri@criepi.denken.or.jp

ガスタービン用セラミック燃焼器⁽⁷⁾を採用した。また、減肉に及ぼす燃焼ガス中の酸素と水蒸気の影響を検討するため、酸素と水蒸気の供給ラインを設け、酸素はあらかじめ空気と混合して、水蒸気は燃焼安定性への影響が小さい燃焼器下流の希釈空気孔より供給した。試験片は試験部耐火キャスタ内に挿入された試験片ホルダ (SiC 製) に取り付け、燃焼器尾筒とノズル (SiC 製) を通して加速する高温燃焼ガス流によって曝露した。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通過面積 (試験片ホルダの内径) を変えることで変化させた。また、ガス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。なお、燃焼ガス流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、フィルタから装置までの配管には SUS 材を使用した。また、前報⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾では酸素を供給した試験で燃焼器バーナ金属部品が高温となり、酸化スケールの発生による試験片への付着物の影響が考えられたため、本報ではバーナ金属部品を部分的にセラミックス (SiC) に変更し、酸化スケールの発生を抑えた。

試験における燃焼ガス流条件の基準は、ガス温度 $T=1500^{\circ}\text{C}$ 、ガス圧力 $P=0.4\text{MPa}$ 、ガス流速 $V=150\text{m/s}$ 、酸素分圧 P_{O_2} は約 22kPa 、水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は約 44kPa であり、設定条件における試験時間は 10 時間とした。ここで、 T は試験片ホルダ内の試験片間に設置したガス温度計指示値を、 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。なお、各因子の影響を検討するため、ガス温度 $T=1100\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 、ガス圧力 $P=0.3\sim 0.7\text{MPa}$ 、ガス流速 $V=45\sim 250\text{m/s}$ 、また、酸素と水蒸気分圧をそれぞれ

$22\sim 43\text{kPa}$ 、 $30\sim 120\text{kPa}$ に変化させた。

試験片には、99.9%純度の Al_2O_3 (京セラ A-601D、不純物 SiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 CaO を含む) と焼結助剤として B、C を添加した常圧焼結 SiC (日立化成 Hexoly SA) を用いた。試験片形状は、幅 $2\times$ 奥行 $10\times$ 高さ 40mm であり、低ガス流速用の試験片ホルダ (内径 42mm) には、高さのみ 57mm にした試験片を用いた。また、全ての試験片で表面粗さは $0.2\mu\text{m}$ 以下とした。

Al_2O_3 と SiC 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 $25\text{mm}:6\text{cm}^2$ 、内径 $42\text{mm}:10.08\text{cm}^2$) で除した試験片の重量変化 $\Delta W(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 、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、試験後重量には、 Al_2O_3 は試験後重量そのものを用いたが、SiC は前報⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾同様、(1)セラミック部材の構造強度を担う材料健全部 (基質部) の変化を把握するため、(2)試験後重量への付着物の影響を極力抑え、重量変化の測定精度を向上させるため、ふっ酸と硫酸の混合溶液中で煮沸処理し、酸化膜を除去した基質部の重量を用いた。また、減肉速度 ($\mu\text{m/h}$) は重量減少速度から試験片密度 ($\text{Al}_2\text{O}_3:3.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、SiC: $3.21\text{g}/\text{cm}^3$) を用いて換算することができる。

3. 試験結果および考察

3.1 Al_2O_3 の減肉挙動と減肉速度予測式の導出

3.1.1 曝露時間と重量変化の関係 $T=1500^{\circ}\text{C}$ 、 $P=0.3\text{MPa}$ 、 $V=150\text{m/s}$ 、 $P_{\text{O}_2}=18\text{kPa}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}=31\text{kPa}$ を一定として Al_2O_3 を曝露した場合の曝露時間と重量変化の関係を図 2 に示す。試験後重量は曝露時間に対してほぼ直線的に減少しており、既報⁽⁷⁾⁽⁹⁾同様、 Al_2O_3 も燃焼ガス流中で減肉することがわかる。図 3 に曝露前後の表面形態の SEM 写真を示すが、試験後の表面で

Fig. 1 Sectional view of exposure test equipment

Fig. 2 Relation between exposure time and weight change of a alumina

は粒界が明瞭化し、曝露時間とともに粒成長が生じている。また、試験後の試験片上流面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観察された。なお、試験では燃焼器やホルダに SiC を用いたが、EPMA による曝露面の元素分析結果からは表面に Si は観察されなかった。

3・1・2 酸素分圧の影響 Al_2O_3 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、図 4 に示す。 Al_2O_3 の重量減少速度は酸素分圧に依らずほぼ一定であり、本試験条件の範囲では酸素分圧による影響はほとんど見られない。これより、燃焼ガス中の酸素は Al_2O_3 の減肉にほとんど関与しないものと考えられ、次項以降の各因子の影響検討では酸素分圧による影響はないものとして議論した。なお、図 4 には単結晶サファイヤ (Al_2O_3 純度 99.99%) の結果も示したが、サファイヤにも重量減少 (減肉) が見られ、減肉は結晶粒界の有無にかかわらず生じていることがわかる。サ

ファイヤの重量減少速度は Al_2O_3 とほぼ同程度であり、酸素分圧による影響もほとんど見られない。

3・1・3 水蒸気分圧の影響 Al_2O_3 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、図 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。これより、 Al_2O_3 の重量減少速度に及ぼすガス圧力の影響は極めて小さく、重量減少速度は水蒸気分圧のみに依存することがわかる。図より、 Al_2O_3 の重量減少速度は水蒸気分圧の約 1.4 乗に比例している。

一方、 $P = 0.4\text{MPa}$, $V = 150\text{m/s}$ を一定として、ガス温度を変化させた場合の Al_2O_3 の重量減少速度に及ぼす水蒸気分圧の影響を図 6 に示す。 Al_2O_3 の重量減少速度はガス温度によって大きく変化し、ガス温度の上昇とともに増大している。また、重量減少速度に対する水蒸気分圧の依存性 (図中、傾き) はガス温度に依ら

Fig. 3 Scanning electron micrographs showing the surface morphology of a alumina as function of exposure time

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

Fig. 5 Effect of water vapor partial pressure and pressure on a alumina weight loss rate

Fig. 6 Effect of water vapor partial pressure and gas temperature on a alumina weight loss rate

ずほぼ一定であり、重量減少速度は水蒸気分圧の約1.4~1.5乗に比例している。

3・1・4 ガス温度の影響 Al_2O_3 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、前項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、各ガス温度での重量減少速度は図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、各ガス温度における水蒸気分圧の依存性(図中、傾き)から、試験範囲外($T = 1100^\circ\text{C}$ の80kPa, $T = 1500^\circ\text{C}$ の40kPa)の重量減少速度についても外挿して求めた。 Al_2O_3 の重量減少速度に及ぼすガス温度の影響を図7に示す。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でき、水蒸気分圧の上昇とともに Al_2O_3 の重量減少速度は増大するが、活性化エネルギーは約240kJ/molで一定となっている。

3・1・5 ガス流速の影響 Al_2O_3 の重量減少速度に及ぼすガス流速の影響を $T = 1500^\circ\text{C}$, $P = 0.4\text{MPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} =$

45kPaの場合について、図8に示す。図より、 Al_2O_3 の重量減少速度はガス流速の増加とともに増大し、ガス流速のほぼ0.5乗に比例している。このガス流速の依存性は、層流境界層が形成される平板の物質移動量に対するガス流速の依存性⁽¹⁰⁾に等しく、試験片表面には層流境界層が形成され、重量減少速度は境界層を通しての拡散過程によって律速されることが考えられる。なお、これは SiO(g) , CO(g) の発生を伴う SiC の活性酸化で見られる酸化速度とガス流速の関係⁽¹⁰⁾, また、Opilaらの提案する関係⁽¹²⁾とも一致している。

3・1・6 重量減少速度予測式の導出 前項までの各因子の影響を検討した結果、 Al_2O_3 の重量減少速度 $kw(\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h})$ は、以下の式によって表すことができる。

$$kw = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^x \cdot V^y \quad (1)$$

ただし、 E は活性化エネルギー(kJ/mol), R は一般ガス定数(831kJ/kmol·K)である。 Al_2O_3 の減肉も、 SiC と同様、水蒸気との反応によるガス状水酸化物の揮発と考えられるが、図6と図7より、本試験条件の範囲ではほぼ単一の揮発種が支配的になるものと考えられる。揮発種としては重量減少速度に対する水蒸気分圧の依存性(約14~15乗)から、平衡定数に対する水蒸気分圧の依存性が式(2)に示す15乗のガス状水酸化物 $\text{Al(OH)}_3(\text{g})$ が考えられる。

式(1)と試験データによる重回帰分析より、 Al_2O_3 の重量減少速度 $kw_{\text{AL}}(\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h})$ は以下になる。

$$kw_{\text{AL}} = 331 \cdot \exp(-232(\text{kJ/mol})/RT) \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1.4} \cdot V^{0.5} \quad (3)$$

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

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

Fig. 9 Relation between weight loss rate provided from experiments and weight loss rate calculated by weight loss rate expression

図 9 に試験で得られた重量減少速度 kw_{EX} と式(3)を用いて試験条件から算出される重量減少速度 kw_{AL} との関係を示すが、式(3)の寄与率($R^2 = 0.99$)は極めて高く、本試験条件の範囲に限らず、式(3)は Al_2O_3 の重量減少速度の予測に有効であると考えられる。

3・2 SiC の減肉挙動と減肉速度予測式の導出

3・2・1 曝露時間と重量変化の関係 $T = 1500^\circ C$, $P = 0.3 MPa$, $V = 150 m/s$, $P_{O_2} = 17 kPa$, $P_{H_2O} = 33 kPa$ を一定として SiC を曝露した場合の曝露時間と重量変化の関係を図 10 に示す。SiC 基質部 (以下、SiC) の重量は曝露時間に対してほぼ直線的に減少している。図 11 に曝露前後の表面形態の SEM 写真を示すが、曝露前より表面に窪みが見られ、曝露時間とともにその数は増大している。また、試験片表層部の断面について EPMA による酸素面分析を行ったが、酸化膜厚さは必ずしも一様ではなく、確認できるもので約 $1 \mu m$ 程度と極めて薄いものであった。なお、試験後の試験片上流面には、 Al_2O_3 と同様、金属部品から飛来したと思

われる付着物が観察された。

3・2・2 酸素分圧の影響 SiC の重量減少速度に及ぼす酸素分圧の影響を $T = 1500^\circ C$, $P = 0.4 MPa$, $V = 150 m/s$, $P_{H_2O} = 44 kPa$ の場合について、図 12 に示す。SiC 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が、本試験条件の範囲では酸素分圧による影響はほとんど見られないものと考えられる。これより、次項以降の各因子の影響検討では SiC の重量減少速度に及ぼす酸素分圧の影響はないものとして議論した。なお、後述するように揮発種として、式(4)の $SiO(OH)(g)$ (平衡定数に対する酸素分圧の影響は $1/4$ 乗) の発生が考えられるが、酸素分圧の上昇に伴うわずかな重量減少速度の低下がそれによるものかは、現状の燃焼ガス流曝露試験からは明らかではない。

3・2・3 水蒸気分圧の影響 SiC の重量減少速度に及ぼす水蒸気分圧の影響を $T = 1500^\circ C$ の場合について、図 13 に示す。図には T , V , P を一定として、 P_{H_2O} のみを変化させた場合の結果と、 T , V を一定と

Fig. 10 Relation between exposure time and weight change of a silicon carbide

Fig. 12 Effect of oxygen partial pressure on a silicon carbide weight loss rate

Fig. 11 Scanning electron micrographs showing the surface morphology of a silicon carbide as function of exposure time

Fig. 13 Effect of water vapor partial pressure and pressure on a silicon carbide weight loss rate

して P の変化によって P_{H_2O} を変化させた場合の結果を併せて示している。これより、SiC の重量減少速度に及ぼすガス圧力の影響は極めて小さく、重量減少速度は水蒸気分圧のみに依存することがわかる。図より、SiC の重量減少速度は水蒸気分圧の約 1.5 乗に比例している。なお、Opila らの提案する減肉速度とガス流条件との関係⁽¹²⁾では、ガス圧力が減肉速度の影響因子に含まれているが、関係そのものが実験的検討に基づいて求められたものではなく、ガス圧力による影響は極めて小さいものと考えられる。また、Robinson らの導出した重量減少速度式⁽¹⁴⁾もガス圧力で示されているが、これはむしろ水蒸気分圧に対応したものと考えられる。

一方、 $P = 0.4\text{MPa}$ 、 $V = 150\text{m/s}$ を一定として、ガス温度を変化させた場合の SiC の重量減少速度に及ぼす水蒸気分圧の影響を図 14 に示す。SiC の重量減少速度はガス温度の上昇とともに増大するが、 Al_2O_3 に比べてガス温度による影響は小さい。また、重量減少速度に対する水蒸気分圧の依存性 (図中、傾き) もガス温度

によって変化し、 1500°C から 1300°C で水蒸気分圧の依存性は約 1.5 乗から 1.0 乗に、さらにガス温度の低い 1100°C では約 0.6 乗に低下している。このように重量減少速度に対する水蒸気分圧の依存性が異なる原因の一つとして、複数の揮発種が SiC の減肉、すなわち表面酸化膜 (SiO_2) の揮発に関与することが考えられる。しかしながら、現状、 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 系の熱力学データ (実験データ) は少なく、関与する揮発種の特定には今後の検討が必要と思われる。なお、本試験で得られた重量減少速度に対する水蒸気分圧の依存性からは、揮発種として式(4)~(6)に示す平衡定数に対する水蒸気分圧の依存性が 2 乗、1 乗、 $1/2$ 乗である $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$ 、 $\text{SiO}(\text{OH})(\text{g})$ 、 $\text{SiO}(\text{OH})_2(\text{g})$ 等⁽¹⁵⁾ が考えられる。

3.2.4 ガス温度の影響 SiC 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、前項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、3.1.4 項と同じように図 14 の破線で示す水蒸気分圧 (40, 60, 80kPa) に固定して重量減少速度を求めた。SiC の重量減少速度に及ぼすガス温度の影響を図 15 に示す。ガス温度の依存性は Al_2O_3 と同様、アレニウスプロットによって整理でき、見かけの活性化エネルギーは水蒸気分圧 40~80kPa で約 90~120kJ/mol に変化し、水蒸気分圧が大きいくほど、ガス温度の上昇による重量減少速度の増大効果は大きくなる。なお、Robinson ら⁽¹⁴⁾のバーナリグ試験 ($T = 1200 \sim 1450^\circ\text{C}$ 、基

Fig. 14 Effect of water vapor partial pressure and gas temperature on a silicon carbide weight loss rate

Fig. 15 Effect of gas temperature on a silicon carbide weight loss rate

Fig. 16 Effect of gas flow velocity on a silicon carbide weight loss rate

準条件: $P_{H_2O} = 78.5\text{kPa}$) で得られた活性化エネルギーは 108 kJ/mol であり, 上述の活性化エネルギーの範囲に含まれている。

3・2・5 ガス流速の影響 SiC の重量減少速度に及ぼすガス流速の影響を, $T=1500^\circ\text{C}$, $P=0.4\text{MPa}$, $P_{H_2O}=44\text{kPa}$ の場合について, 図 16 に示す。SiC の重量減少速度はガス流速の増加とともに増大し, ガス流速のほぼ 0.5 乗に比例している。これは 3・1・5 項で述べたように層流境界層が形成される平板の物質移動量に対するガス流速の依存性⁽¹⁸⁾に等しく, 重量減少速度は材質に依らず, 本試験条件の範囲ではガス流速のほぼ 0.5 乗に比例するものと考えられる。

3・2・6 減肉速度予測式の導出 前項までの各因子の影響を検討した結果, SiC の減肉に対する影響因子は前節の Al_2O_3 と一致しており, 表層酸化膜 (SiO_2) の揮発に起因したものと考えられる。また, 重量減少速度は Al_2O_3 と同様, 式(1)によって表わすこ

とができ, 式(1)と試験データによる重回帰分析より, SiC の重量減少速度 $kw_{SC}(\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h})$ は以下になる。

$$kw_{SC} = 0.022 \cdot \exp(-96(\text{kJ/mol})/RT) \cdot P_{H_2O}^{1.5} \cdot V^{0.5} \quad \cdots (7)$$

ただし, 式(7)の活性化エネルギーと水蒸気分圧の依存性は, 基準条件 (水蒸気分圧 44kPa , ガス温度 1500°C) に対応した値であり, 式(7)は主として基準条件における重量減少速度式と考えられるが, 図 17 に示す重量減少速度の実測値 kw_{EX} と式(7)で算出される kw_{SC} の関係から, 本試験条件の範囲では重量減少速度の予測におおむね有効と思われる。なお, 重量減少速度式をより厳密に導出するためには, 水蒸気分圧とガス温度によって異なる活性化エネルギーと水蒸気分圧の依存性を考慮する必要がある。図 14 と図 15 を用いて重量減少速度式を導出する必要がある。例えば, Robinson^ら(14)の導出した重量減少速度式 (試験条件の範囲: $T=1200^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$, $P=5 \sim 15\text{atm}$, $V=20\text{m/s}$, 基準条件: $P=6.3\text{atm}$, $H_2O=12.3\%$) と比較するため, 彼らの試験条件に対応した水蒸気分圧 ($P_{H_2O}=78.5\text{kPa}$) で各ガス温度における重量減少速度を図 14 より求め, 図 15 のアーレニウスプロットで描かれる直線から重量減少速度式を導出した。ガス流速の効果のみを補正し, 式(8)に本試験データを基に導出した水蒸気分圧 $P_{H_2O}=78.5\text{kPa}$ の場合の重量減少速度式を示す。

$$kw_{SC} = 98.6 \cdot \exp(-123(\text{kJ/mol})/RT) \cdot V^{0.5} \quad \cdots (8)$$

彼らの試験条件に対応した $V=20\text{m/s}$ における式(8)の重量減少速度式と彼らの重量減少速度式との関係を図 18 に示す。両式は良く一致しており, 式(8)の重量減少速度式によって彼らの実験値をも予測できることがわかる。彼らの重量減少速度式では水蒸気分圧など燃焼ガス組成は考慮されておらず, 燃料種の異なる場合も含め, 本試験データを基に導出した SiC の重量減少速度式は, 広範な燃焼ガス流条件の重量減少速度の予測に有効であると考えられる。

4. 結 論

各種燃焼ガス流条件で Al_2O_3 と SiC を曝露し, 重量減少速度に対する影響因子を検討し, 重量減少速度式を導出した。その結果, 水蒸気分圧, ガス温度, ガス流速が減肉の影響因子として考えられ, 燃焼ガス流中におけるセラミックスの重量減少 (減肉) 速度は以下の式によって表せることを示した。

$$kw = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot P_{H_2O}^X \cdot V^Y$$

Fig. 17 Relation between weight loss rate provided from experiments and weight loss rate calculated by weight loss rate expression

Fig. 18 Weight loss rates for SiC in conditions at $P_{H_2O}=78.5\text{kPa}$ and $V=20\text{m/s}$

また、 Al_2O_3 と SiC の重量減少速度 kw_{AL} と kw_{SC} は本試験条件の範囲では、それぞれ以下のようになり、重量減少速度の予測に有効であると考えられる。

$$\text{kw}_{\text{AL}} = 331 \cdot \exp(-232(\text{kJ/mol})/RT) \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1.4} \cdot V^{0.5}$$

$$\text{kw}_{\text{SC}} = 0.022 \cdot \exp(-96(\text{kJ/mol})/RT) \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1.5} \cdot V^{0.5}$$

さらに、燃焼ガス流中の Al_2O_3 の減肉は、 SiC と同様、水蒸気と表層酸化物との反応によって生成するガス状水酸化物がガス流れで形成される境界層を通して揮発するものと考えられ、本試験条件の範囲では、揮発種として $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{g})$ が支配的になるものと考えられる。一方、 SiC の減肉では酸化膜 (SiO_2) の揮発に複数の揮発種の関与が考えられた。

終わりに本研究を遂行するにあたり、御協力を頂いた(株)テクノサービス馬場義輝氏、小嶋宏之氏に感謝の意を表します。

文 献

- (1) Tanaka, R., Tatsumi, T., Ichikawa, Y., Sanbonsugi, K., Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 2001-GT-0515(2001)
- (2) Price, J., Jimenez, O., Miriyala, N., Kimmel, J. B., Leroux, D. R., Fahme, T., Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 2001-GT-0517(2001)
- (3) Tatsumi, T., Takehara, I., and Ichikawa, Y., Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 1999-GT-105(1999)
- (4) Ferber, M. K., Lin, H. T., Parthasarathy, V., and Wenglarz, R. A., Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 2000-GT-661(2000)
- (5) Miriyala, N., Fahme, A., and van Roode, M., Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 2001-GT-0512(2001)
- (6) 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)
- (7) 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)
- (8) Etori, Y., Hisamatsu, T., Yuri, I., Ysutomi, Y., Machida, T., and Wada, K. T., Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 97-GT-355(1997)
- (9) 百合功・久松暢・餌取良幸・山本融, 機論, 66-645, A(2000), 1053-1059.
- (10) Yuri, I., Hisamatsu, T., Etori, Y., and Yamamoto, T., JSME Int. J., 44-4, A(2001), 520-527.
- (11) Yuri, I., Hisamatsu, T., Etori, Y., and Yamamoto, T., Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 2000-GT-664(2000)
- (12) Opila, E. J. and Hann, R. E., J. Am. Ceram. Soc., 80-1(1997), 197-205.
- (13) Opila, E. J., Fox, D. S., and Jacobson, N. S., J. Am. Ceram. Soc., 80-4(1997), 1009-1012.
- (14) Robinson, R. C., and Smialek, J. L., J. Am. Ceram. Soc., 82-7(1999), 1817-1825.
- (15) Opila, E. J., Smialek, J. L., Robinson, R. C., Fox, D. S., and Jacobson, N. S., J. Am. Ceram. Soc., 82-7(1999), 1826-1834.
- (16) Eaton, H. E., Linsey, G. D., Sun, E. Y., More, K. L., Kimmel, J. B., Price, J. R., and Miriyala, N., Am. Soc. Mech. Eng., Pap., 2001-GT-0153(2001)
- (17) Yuri, I., Hisamatsu, T., Watanabe, K., Etori, Y., Trans. ASME, J. Eng. Gas Turbines Power, 119(1997), 506-511.
- (18) H. Schlichting, Boundary-Layer Theory, McGraw-Hill(1980), 129
- (19) 例えば, Narushima, T., Goto, T., Yokoyama, Y., Iguchi, Y., and Hirai, T., J. Am. Ceram. Soc., 76-10(1993), 2521-2524.