

# MHD発電用絶縁壁および耐アーク性電極

## Insulating Wall and Electrode Materials for MHD Channel

速水 諒 三\*

Ryozo Hayami

### 1. はじめに

MHD (Magneto Hydro-Dynamics) 発電は高効率発電方式の一つである。熱的エネルギーを直接電気エネルギーに交換する発電方式で熱効率がよく、他の発電方式と組合わせて総合熱効率をさらに引き上げることができるので、資源の有効利用の観点から関心を集めている。

MHD の研究は1960年代になって盛んになり、エネルギーや公害の問題とも相まって精力的な研究開発が行われた。今までアメリカ、ソ連、日本などが発電プラントの開発に取り組んでいる。

### 2. MHD 発電の概要

発電の原理は図-1に示すように磁場の中に導電性の液体を高速で流し、磁場及び流れの方向に垂直に電気を取り出すものである。通常の発電方式とは異なり機械的回転部分が不必要で直流発電である。MHD 発電は使用する流体によって表1のように分類される。このうちで最も研究が進んでいるのは開放サイクル方式である。このサイクルでは石炭、石油、天然ガスなどの燃焼エネルギーを利用し、廃ガスは大気へ放出される。

る。流体中には十分な導電性を与えるためにシード物質としてカリウムやセシウムが添加される。燃焼ガスの温度は高く、酸素リッチである。

わが国での MHD 発電の研究は、昭和41年度に開始した工業技術院の大型プロジェクトに始まり、その後エネルギープロジェクトに引き継がれたが、この間システムの研究と並行して絶縁壁及び電極壁材料の研究が行われてきている。

表1 MHD 発電機の発電方式による分類

発電方式	作動流体	作動温度 [°K]	
		上限	下限
開放サイクル (open cycle)	化石燃料の燃焼ガス (石炭, 石油, 天然ガス)	2,700	1,800
密閉サイクル (closed cycle)	原子炉で加熱した希ガス (He, Ar)	2,000	1,100
液体金属サイクル (liquid metal cycle)	溶融金属 (Na, Hg, NaK)	1,200	1,000~

### 3. 発電チャンネル壁材料の条件

MHD 発電の開発で最も困難な問題は、心臓部である発電チャンネル材料の耐久性である。1,800°K 以上

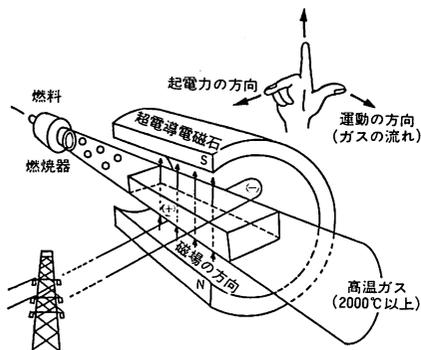


図-1 MHD 発電の原理

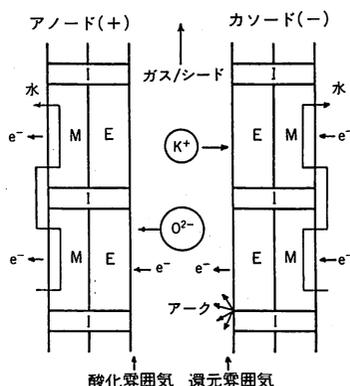


図-2 発電チャンネルの断面構造

\* 工業技術院大阪工業技術試験所所長

〒563 池田市緑ヶ丘1-8

の燃料ガスに1モル%程度のシード物質の混入されたものが600~1,500m/秒の高速で流れる。そのため燃焼器、発電チャンネル、熱交換器の耐熱材料には過酷な条件に耐えることが要求される。

発電チャンネルは図-2に模式的に示すように電極と絶縁壁とから成る。これらの材料には以下の諸性質が要求される。

- ① 耐熱性—高融点で揮発性が小さいこと。
- ② 耐摩耗性—高温高速のガスによる摩耗損失が小さいこと。
- ③ 耐食性—シード物質による侵食に耐えること。
- ④ 耐熱衝撃性—温度の急上昇急降下に耐えること。
- ⑤ 絶縁性—絶縁壁材料は高温でも絶縁性が高いこと。
- ⑥ 導電性—電極材料は低温でも導電性が高いこと。

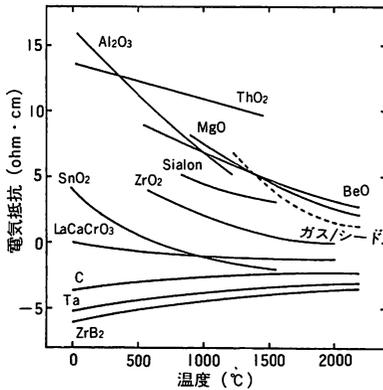


図-3 チャンネル材料の電気抵抗

図-3には種々のチャンネル壁材料の電気抵抗を示すが、電気抵抗が燃焼ガスよりも低いものが電極、高いものが絶縁壁の候補である。ただしこれらの中でも①~④の条件を満足に充たすものは少ない。特に実用的には長時間安定した状態で機能を発揮することが必要なので、材料の選定は一層困難である。

耐熱材料の融点是一般に炭化物が高く、ホウ化物も

これに次いで高い。酸化物は必ずしも高くない。しかし開放サイクルにおける燃焼ガスの性質を考慮に入れると酸化物は最も安定した材料である。それでもガス温度に近い状態では長時間耐えられないので、図-2に示すように背面から冷却する必要がある。

各種の温度でチャンネルが受ける損傷を示したものが図-4である<sup>1)</sup>。壁面を1,000°C以下に冷却すると侵食が防がれ、金属を使用することができるが、電極はアークによって損傷する。1,000~1,700°Cのセミホット領域では熱効率が向上する。

以上の理由で、壁材には主として高温酸化雰囲気に安定な酸化物が用いられる。ただし酸化物にしてもなお、MHD環境下では激しい侵食を受ける。石油燃焼ではアルカリによる化学的及び電気化学的侵食であり、石炭燃焼ではスラグとシードによる同様の侵食である。真にMHDチャンネル壁材料たり得るか否かは発電実験装置のチャンネルに材料を組み込んで行う動試験の結果にまたなければならない。しかしこの試験は回数制限も受けるので、材料のスクリーニングがいわゆる静試験によって行われている。

4. 絶縁壁材料と静試験評価<sup>2)</sup>

セミホット絶縁壁材料として最も有望なのは酸化マグネシウムである。さらにこれの耐熱衝撃性やメタラ

表2 絶縁壁材料の静試験

項目	内容
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 侵食試験	1300°C-300時間、気孔率、容積、重量、電気的特性、熱的特性を測定。
耐熱衝撃試験	水中急冷、曲げ強度、熱常数、熱膨張を測定。
耐酸化試験	1350°C-1500°C、2-30時間、空气中、重量変化を測定
他材料(電極)との反応	接触、1300°C-1500°C、2.5-100時間、目視、X線分析。
KOH 侵食試験	48%溶液、75°C100時間、引張り強度を測定
石炭灰スラグの影響	スラグ組成と侵食の関係

表3 絶縁壁材料静試験結果

材 料	耐食性	電気抵抗	耐熱衝撃性	耐酸化性	電極との両立性	石炭スラグ
MgO	◎	○	△	◎	○	濡れる
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	△	○	△	◎	○	—
MgO-BN	×	○	△	△	—	—
MgO-SrZrO <sub>3</sub> -BN	×	○	—	—	—	—
ZrO <sub>2</sub> -BN	×	△	△	—	—	—
MgO-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	×	○	△	△	—	—
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	△	○	○	△	×	—
Sialon (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AlN)	○	○	○	○	△	濡れにくい

◎、○、△、×の順に良→不良

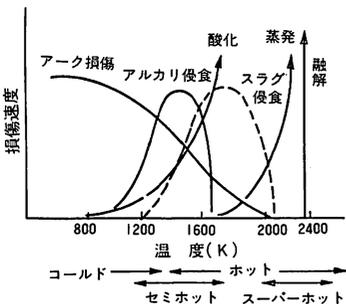


図-4 チャンネルの損傷要因と壁面温度の関係

イズ特性を改良するために2成分とすることが試みられており、また酸化物-窒化物系材料として窒化ケイ素系およびサイアロン系 ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ ) も候補に挙げられている。

静試験の評価項目及び内容を表2に示した、また表3に試験結果を示している。石油燃焼に対する材料ではカリウム化合物に対する耐食性が最も重要であるが  $\text{K}_2\text{SO}_4$  融液浸漬試験の結果では塩基性の酸化物が優れた耐食性を示す。中でも  $\text{MgO}$  は耐アルカリ性のほか耐酸化性、電気絶縁性、電極材料との両立性にも優れている。しかし耐熱衝撃性や  $\text{KOH}$  水溶液との反応には問題がある。

窒化物系は耐食性に劣る。BN を含む材料も侵食を受け、BN 量が多い場合は崩壊する。

サイアロン系も  $\text{Si}_3\text{N}_4$  量の多い組成は溶解してガラス化する。しかし  $\text{Si}_3\text{N}_4$  量の少ない組成では表面に極く薄く反応層が生成するのみで、物性変化も少く、 $\text{MgO}$  に次ぐ好結果を示す。熱膨張係数が極めて小さくて耐熱衝撃性に優れ、熱伝導性は  $\text{MgO}$  には劣るが温度依存性が少ない。耐酸化性も窒化物系材料の中では最も優れている。したがって組成や組織の検討によって表面酸化やカリウムとの反応をさらに抑制できれば良好な材料になると思われる。

石灰灰スラグとの相互作用に関しては、サイアロンはスラグに濡れにくく、 $\text{MgO}$  は濡れやすい。またスラグ融液による侵食については、サイアロンは  $\text{CaO}$  の少ないスラグに適合し、 $\text{MgO}$  は塩基度の高いスラグに適している。

5. 電極材料と静試験評価<sup>3)</sup>

高温に耐え、しかも電気を良く通すセラミックスの種類はそれほど多くない。大別してジルコニア系、ペロブスカイト系、酸化ズ系系の3種類である。またこれに繊維や網目状金属を複合したものも試みられている。

MHD 電極は直流を取り出すのであるから、電子伝導性であることが望ましい。イオン伝導であれば電極は電気化学反応を受け、物質の流入、流出によって損傷を受ける可能性が高いからである。上記系のうちジルコニア系はイオン伝導、他は電子伝導である。ジルコニア系のもう一つの欠点は低温における伝導性が低いことである。しかし耐熱性に優れているために、セミホット電極として有望視されている。またジルコニアに希土類酸化物、例えば  $\text{CeO}_2$  を加えて電子伝導性

を併せ持たせ、混合伝導にしたものもある。

低温における伝導度の不足を補うために金属の粉末や線を複合させる試みも行われている。

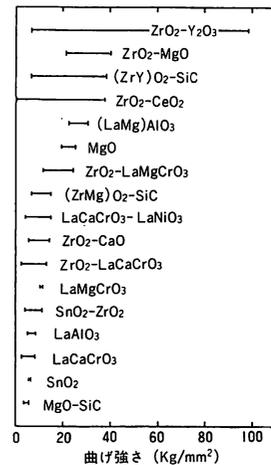


図-5 電極材料の室温曲げ強さ

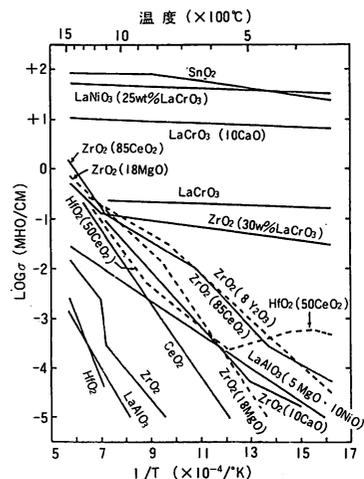


図-6 電極材料の導電率

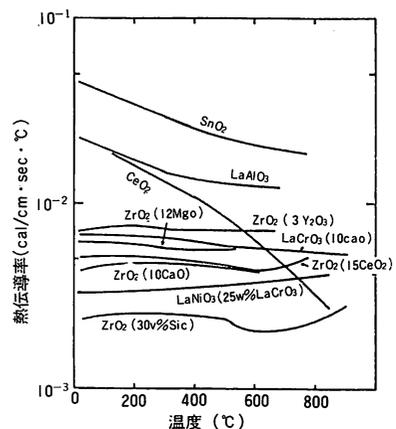


図-7 電極材料の熱伝導率

5.1 曲げ強さ、導電率、熱伝導率

これらの特性は、いずれも高い方が望ましい。研究された諸材料に関しての特性を図-5、図-6、図-7に示す。

曲げ強さは  $ZrO_2$  をベースとする系では優れており、望ましい電子導電性材料であるペロブスカイト系の  $LaCaCrO_3$  や  $SnO_2$  では低い。

導電率の大きいのは  $SnO_2$ 、 $LaNiO_3-LaCrO_3$  系、 $LaCaCrO_3$  系で、温度による変化も小さい。逆に  $HfO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $LaAlO_3$  は室温では絶縁体であり、他成分の添加によって或る程度の導電性の改良は可能であるが、室温で十分な導電性を与えるには至らない。

熱伝導率は  $SnO_2$ 、 $LaAlO_3$ 、低温での  $CeO_2$  が優れている。 $ZrO_2$  系や  $LaCrO_3$  系は低い。

5.2 耐アルカリ侵食性

絶縁壁材料と同じ  $K_2SO_4$  浸漬試験の結果では、 $ZrO_2$  系と  $SnO_2$  系が良い。中でも高密度焼結体が安定している。 $LaCrO_3$  系、 $LaNiO_3$  系は不安定である。

5.3  $K_2SO_4$  融液中での電気化学的侵食

MHD 発電電極は、極性に応じた損傷を受ける。中でもカソードは図-2に示したように  $K^+$  イオンの集中によって激しいアルカリ侵食を受ける上に、酸素不足による還元作用が加わるために、最も過酷な条件にさらされる。優れたカソード材の開発が急がれるゆえんである。

試験は  $K_2SO_4$  融液中に一对の試験片を浸漬し、これに一定量通電して、変化を観察することにより行う。形状変化は膨張、屈曲、破断に至るまで種々の段階があり、形状変化の無い有望材料はアノードに多く、カソードには少い。アノードでは  $SnO_2$ 、 $LaMgAlO_3$  を

はじめ多数の材料が導電機構に関係なく有望視されるが、カソードでは  $LaMgAlO_3$ 、 $MgO$ 、 $MgO-SiC$  繊維系ぐらいしか有望なものは無い。

重量変化で見ると限りでは、アノード材では  $SnO_2$  やイオン伝導性ジルコニアが損失量が少い。カソード材ではイオン伝導性ジルコニア、 $ZrO_2-LaCaCrO_3$  系、 $LaMgAlO_3$  などが損失量が少くない。中でも  $LaMgAlO_3$  は形状変化も殆んど無く、極めて安定している。 $SnO_2$  は重量増が大きく、カソード材としては不相当である。

5.4 電極材料の評価まとめ

静試験評価をまとめて表 4 に示す。石油燃焼式用電極材料として有害なのは、アノード材として  $SnO_2$ 、 $LaMgAlO_3$ 、 $ZrO_2-MgO$ 、 $ZrO_2-Y_2O_3$ 、 $ZrO_2-CeO_2$ 、 $ZrO_2-LaCrO_3$ 、 $ZrO_2-SiC$  繊維、 $MgO-SiC$  繊維系などである。カソード材として有望なものは  $MgO$  (高温で電子伝導)、 $LaMgAlO_3$  などである。

石炭燃焼式用としては  $ZrO_2-SiC$  系が候補となる可能性がある。

6. 電極材及び絶縁壁材と金属との接合<sup>4)</sup>

電極及び絶縁壁材はこれを支持、冷却するために、また電極の場合は電流を取り出すためにも、合金に接合しなければならない。接合部には機械的強度のみならず耐熱性や目地から浸み込んでくるアルカリ成分に対する耐食性、また電極材料用の場合には電気伝導性も必要である。

セラミックスを直接金属とろう付けすることは一般に困難であり、これに先立ってセラミックスにメタライズ処理を施す必要がある。図-8に MHD 用に開発されたメタライズ法を示す。

表 4 静試験による電極材料の評価

系	伝導機構	耐熱性	曲げ強さ	低温伝導性	熱伝導性	耐アルカリ性	アノード適性	カソード適性
$ZrO_2-MgO, -CaO, -Y_2O_3$	イオン	○	○	×	×	○~△	○~△	×~△
$ZrO_2-MgO(Y_2O_3)-SiC(F)$	イオン	○	△	○	×	△	○	△
$MgO$	混合	○	○	×	△	○	×	○
$MgO-SiC(F)$	混合	○	△	○	×	△	○	△
$ZrO_2-CeO_2, -LaCrO_3$	混合	○	○	△~×	×	○~△	○	×
$ZrO_2-CeO_2-C(F), -SiC(F)$	混合	△~○	△	○	×	○~△	○~△	△
$CeO_2-ZrO_2$	電子	○	△	△	×	△	△	△
$LaMgAlO_3$	電子	△	△	△	○	○	○	○
$LaCrO_3-LaNiO_3$	電子	△	△	○	×	×	△	△
$LaCrO_3$	電子	○	△	○	×	×	×	×
$SnO_2$	電子	△	△	○	○	○	○	×

○, △, ×の順に良→不良

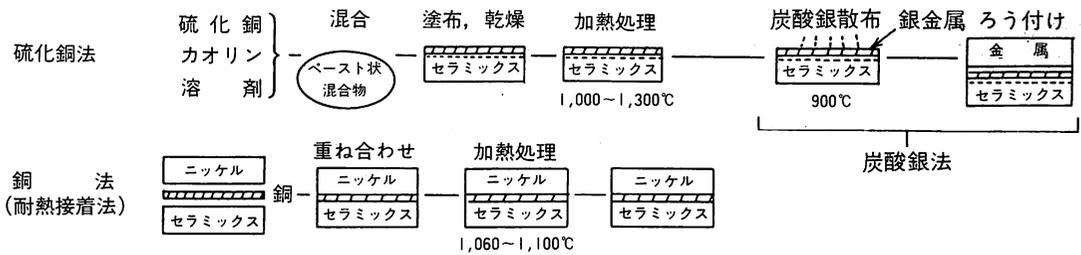


図-8 セラミックスと金属との接合

### 6.1 硫化銅法

硫化銅は焼き付け中に分解して酸化銅となりセラミックスと固着する。カオリンは溶融した接着剤のセラミック基板に対する濡れを良くし、さらにセラミックス中への銅成分の浸透を助長し、結果として接着強度を高めるはたらきがある。

またこの方法を電極材であるランタンカルシウムクロマイトに適用した場合、接合部にはかなりの導電性があるが、カオリンの添加は導電性をさらに大きくする効果がある。この接合体は $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 近くの引張り応力にも耐える。

硫化銅剤を焼き付けた表面は酸化物で、このままではろう付けできないから高温に保った表面に炭酸銀を散布し、銀の層を形成させてから合金とろう付けする。

硫化銅法によって製作した接合体は KOH 濃厚溶液の浸漬にも十分耐える。

### 6.2 炭酸銀法

セラミックスの上に直接銀層を生成させる方法で、硫化銅法の後半だけを行うものである。市販の銀ペーストでは $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度の引張り強度しか無いのに対して、当方法での接合体の引張り強度は $360\text{kg}/\text{cm}^2$ に達する。絶縁壁材のマグネシアに対するメタライズとして開発された。

### 6.3 耐熱メタライズ法

これは上記の銀を用いるメタライズ法に比べて、耐熱性、耐食性、耐熱衝撃性、接着強度に優れている。特に耐熱温度は $1,000^\circ\text{C}$ を超すため、セミホット型発電チャネルの評価実験でも接着部に異常が無く、好結果を得ている。接着強度は $700\text{kg}/\text{cm}^2$ もあり、KOH 溶液浸漬テストでも強度低下は認められない。

## 7. 動試験評価

発電チャネルを用いての電極及び絶縁壁材のテストからは、以下のような結論が得られている。

セラミック電極では拡散モードが実現する平衡温度

に到達する以前のアークモードによって著しい初期消耗を生じる。このため耐食性、耐酸化性、高熱伝導率、高融点の材料が必要である。つまりイオン輸率の低い高伝導率、高強度材の出現が長寿命カソード電極には必要である。次善の策としては電子電導体 (SiC ウィスカーなど) を添加した複合体の開発が挙げられる。アノード用材料は可能性の高い候補がセラミックスの中に多い。1,500K 以下の温度領域では  $\text{SnO}_2$  が良好である。

絶縁壁としては高純度、高密度  $\text{MgO}$  が最も優れている。サイアロンはメタライズ法や冷却法の面で改良を要する。 $\text{ZrO}_2$  系材料は好結果を与えない。

### 参考文献

- 1) 佐多敏之, 吉村昌弘, 材料科学, 15, 87(1978)
- 2) 奥尾, 小瀬外, "Evaluation of Ceramic Channel Performances on Combustion Driven MHD Generation" 8th Inter. Conf. on MHD, 58年9月
- 3) 小瀬, "MHD 発電チャネル用セラミックスの耐食性" セラミック 18 317 (1983)
- 4) 江畑, 速水, "セラミックスの新しい接着法" 工業材料 30 (7) 85(1982)