┫技術論文 ┣━

酸素を添加した水素雰囲気中におけるNi基合金の高温酸化挙動

High Temperature Oxidation Behavior of Ni-Based Alloys in Hydrogen Atmosphere Containing Oxygen

福本 倫久^{*1} 原 雪 FUKUMOTO Michihisa HARA

原聖也^{*1} HARA Seiya 高橋 弘樹^{*1} TAKAHASHI Hiroki

ABSTRACT

Global warming has become a serious issue. This issue is caused by greenhouse gases emitted from heat engines using fossil fuels. Therefore, hydrogen energy is currently attracting attention instead of fossil fuels. By burning hydrogen and using it in a gas turbine, it is possible to generate electricity without emitting greenhouse gases. However, when hydrogen is used as fuel, the high-temperature oxidation behavior of alloys has not been investigated. In particular, no report has been made on the effects of oxygen in a hydrogen environment. Therefore, in this study, the effect of oxygen in a hydrogen environment was investigated by accurately supplying oxygen using hydrogen as a fuel and using an oxygen pump sensor, which is an oxygen supply device.

キーワード:水素, Ni基合金, 酸素ポンプ・センサー, 酸素分圧, ガスタービン **Key words**: Hydrogen, Ni-based Alloy, Oxygen Pump-Sensor, Oxygen Partial Pressure, Gas Turbine

1. 緒言

現在、地球温暖化が大きな問題となっている。これは 石炭火力発電などの電力プラントから排出される温室効 果ガスが原因である。温室効果ガスの排出を抑制するた めには化石燃料に依存しない発電方法の確立が必須であ る。そこで現在、再生可能エネルギーである風力発電が 注目されている。しかし、再生可能エネルギーである風 力発電は電力供給において天候に左右される。したがっ て、需要と供給のバランスを保つためには、電気エネル ギーではなく利用しやすいエネルギーに変換する必要が ある。そこで風力発電による電力を利用した電気分解に より水素を製造し、化学エネルギーである水素を利用し た社会の確立が進められている(1)-(3)。そして、電力プラ ントのガスタービン発電に水素を用いることによって脱 炭素を達成することができる。しかし、水素を燃料とし てガスタービンを稼働させた場合の材料の耐環境性につ いては調査がなされていない。

これまでガスタービンなどに用いられているNi基合 金の酸素中での酸化や大気中での酸化については数多く の報告がある⁽⁴⁾⁻⁰⁹。Stottら⁽⁴⁾はNi-Cr-Al合金を酸素中で 酸化し合金元素の影響について詳細に調査し、生成する 酸化物の種類に及ぼす添加元素の影響を明らかにしてい

原稿受付 2022年8月5日 査読完了 2023年1月24日 *1 秋田大学 理工学研究科 革新材料研究センター 〒010-8502 秋田市手形学園町1-1 E-mail: fukumoto@gipc.akita-u.ac.jp る。Zurekら¹³は、低酸素分圧中でのNi基合金の酸化挙 動について調査し、Cr₂O₃の生成機構について明らかに している。Putら¹⁵は、アルミナフォーマーのFe基合金 およびNi基合金を用いて、H₂-CO-CO₂-H₂O環境中におけ る各ガス種を変化させて、水蒸気酸化における酸素分圧 の影響について調査している。Hayashiら¹⁸⁹は、Ni-Cr-Al 合金への添加元素の影響についてAl₂O₃の変態挙動を明 らかにしている。しかし、これまでの報告において水素 雰囲気に酸素を供給した際のNi基合金の耐環境性を考 察した報告は無い。水素を燃料とした場合、実際のガス タービン燃料雰囲気では水素と酸素を燃焼反応させるが、 実験室レベルでは酸素ガスと水素ガスを燃焼反応させる 実験には危険を伴う。したがって、水素燃料を想定した 環境下での材料評価は困難である。

著者らは、これまで固体電解質を用いた酸素ポンプ・ センサーを用い、電位制御によりポンプ部に電流を印 加することで雰囲気に酸素を供給してきた⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。そこで、 本研究では水素環境中に酸素の供給量を精密に制御でき る酸素ポンプ・センサーを用いることで、Ni-Cr合金お よびNi-Al-Cr合金の水素、水蒸気および酸素-水蒸気環境 下での合金の酸化挙動を調査することを考えた。すなわ ち、本研究では、酸素ポンプ・センサーを装着した過熱 炉を用いることで水素環境中に供給する酸素量を制御し、 水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、酸素 分圧および水蒸気分圧を変化させた場合の合金の酸化挙 動について検討した。また、後段に設置した酸素セン サーにより、酸化に伴う雰囲気中の酸素分圧の変化を測 定した。

試料にはNi-10CrおよびNi-10Cr-5Al合金(wt.%)を用 いた。以下, Ni-10CrおよびNi-10Cr-5Alと表記する。酸 化実験は、Ar-10%H2雰囲気中で試料を1時間で1100 ℃ まで昇温し、その後1100 ℃で4時間保持した。ガスの 流速は30 cc min⁻¹とした。Fig. 1に装置の概略図を示す。 酸化炉の入口に設置した酸素供給デバイスである酸素ポ ンプ・センサーで電位を制御することにより異なる条件 で酸素を供給して、水素と酸素を反応させることで雰囲 気の酸素分圧を変化させた。電位制御にはポテンショス タット(北斗電工 HZ-7000)を用いた。酸化実験時の酸 素分圧制御に使用した酸素ポンプ・センサーの電解質は, 酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニ ア(YSZ)であるため、電位制御により電流を印加する ことで雰囲気中の酸素の供給量を精密に制御できる。こ れを電気炉前段(1st stage)に設置し雰囲気を制御し た。電気炉後段(2nd stage)には酸素センサーを設置 し、酸化によって発生するガスを測定することで酸素分 圧の変化を測定している。



Fig. 1 Oxygen supply type oxidation experimental device in the hydrogen atmosphere.

Fig. 1の1st stageの酸素ポンプ・センサーの概略図 をFig. 2に示す。酸素ポンプ・センサーの電解質である イットリア安定化ジルコニア管の内側と外側に白金を塗 布して,それぞれ酸素ポンプ,酸素センサーの電極とし た。また,センサー温度を850℃とした。



Fig. 2 Schematic diagram of principle of oxygen pump sensor.

センサー部では式(1)に示すNernstの式に従い、測定 した起電力を代入することで酸素分圧 ($P_{O_2(mea)}$)を算出 した。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_{2(\text{mea})}}}{P_{O_{2(\text{ref})}}} \tag{1}$$

ここで、R:気体定数 (J K⁻¹ mol⁻¹), T:温度 (K), F:ファラデー定数 (A s mol⁻¹), E:測定起電力 (V), $P_{O_2(ref)}$:参照ガス (大気: 0.21 atm) である。酸素ポンプ 部では、電解質管に取り付けた両電極間に電流を印加す ることで酸化物イオンを移動させることができ、(2)式に 示すようにアノード側に酸素が発生する。この仕組みを 利用して電解質管内に酸素を供給している。

この酸素と雰囲気の水素がPt電極表面で電気化学反応す ることにより水蒸気を生成する。供給する酸素を精密に コントロールすることで雰囲気の水素と酸素の反応を制 御することが可能となる。

このとき,酸素を供給する際の印加電流*I*を測定し,式(3)に示すファラデーの法則に代入することで供給される酸素量*J*を算出した。

$$J = \frac{I}{4F} \qquad (3)$$

ここで、F: ファラデー定数 (A s mol⁻¹), I: 印加電流 (A), J: 酸素ポンプにより管内に供給される酸素量 (mol s⁻¹) である。したがって、この電流値から供給酸素量を正確に制御できる。

各酸化条件での酸化後の試料はXRD, FE-SEM, EPMAを用いて分析および観察を行った。

3. 結果

3.1 電位を変化させた時の酸素分圧の変化

Fig. 3に、1st stageの酸素ポンプ・センサーのポンプ 部で電位制御により電流を印加して酸素を供給した時の 電流と酸素分圧の変化(a)および電位と酸素分圧の変化(b) を示す。酸素分圧は2nd stageの酸素センサーで測定し た。Fig. 3 (a)において、電流を印加すると酸素分圧が上 昇することがわかる。(2)式の反応により酸素が供給され、 雰囲気中の水素と酸素の反応が進んでいると考えられる。 この時、電流が0.3 Aを過ぎると急激に酸素分圧が増加 した。しかし、0.3 Aまでは酸素分圧は上昇しなかった。 すなわち,雰囲気中にAr-H2として供給される水素を水 蒸気生成反応により完全に消費するためには、0.3A以上 の電流印可で酸素を供給する必要がある。これは0.3A未 満でも水素と酸素は反応するが、供給された酸素はすべ て水素と反応してしまうため。0.3A以下では酸素分圧は 低いが。0.3A以上では、水素との反応に必要な量以上の 酸素が供給されるため、酸素分圧が急激に増加する。(3) 式より、0.3 Aでの供給酸素量は7.8×10-7 mol s-1であっ た。この酸素量によってAr-10%H2雰囲気中のH2と酸素 の反応が進行する。

一方, Fig. 3 (b)においてマイナスの電位では酸素分圧 は上昇しなかった。しかし,電位がプラスになると酸素 分圧は急激に増加した。最終的に酸素分圧は10⁻² atmま で上昇することがわかった。この現象は,雰囲気中の水 素と酸素が反応して水蒸気になり,水素は雰囲気中に存 在せず過剰な酸素が供給されるため酸素分圧が上昇する と解釈できる。酸素分圧はある変曲点を境に急激に変化 する。したがって,変曲点前後の条件で実験をする必要 がある。そこで,本酸化実験は酸素を供給しない場合, 少量の酸素を供給した場合(-0.5 V)および多量の酸素 を供給した場合(0.2 V)の3条件で実施した。



Fig. 3 Relationship between current and oxygen partial pressure when the potential is controlled by the 1st stage oxygen pump sensor.

3.2 電流を印加しないときの酸化挙動

Fig. 4に, Ar-10%H₂中でNi-10CrおよびNi-10Cr-5Alを 1100℃で4時間酸化した時の酸素分圧の変化を示す。比 較として試料を電気炉内に設置しない時の酸素分圧の 結果も示す。これより, Ar-10%H₂では雰囲気の酸素分 圧は10⁻²¹ atmであることがわかる。一方, Ni-10Crおよ びNi-10Cr-5Alを電気炉内に設置して酸化した際の酸素 分圧は試料を入れない場合と同様の挙動を示した。した がって, 雰囲気中の不純物酸素と金属が反応して酸素分



Fig. 4 Time dependence of oxygen partial pressure when no current is applied to the oxygen pump sensor at the 1st stage.

圧が低下するような急激な酸化は起こっていないことが わかる。

Fig. 5に, Ar-10%H₂中でNi-10CrおよびNi-10Cr-5Alを 1100℃で4時間酸化した時の断面組織を示す。Ni-10Cr において表面に3 μ m程度のCr₂O₃が密着性良く生成し た。さらにNi酸化物は観察されずCr₂O₃単層であるこ とがわかった。一方,Ni-10Cr-5Alでは、1 μ m程度の Al₂O₃が密着性良く生成していた。Ni酸化物およびCr 酸化物は観察されず,Al₂O₃単層であった。このように, 水素雰囲気中での酸化試験において,Ni-10CrではCr₂O₃ 単層が生成し,Ni-10Cr-5AlではAl₂O₃単層が生成するこ とが明らかになった。



No Oxygen Supply

Fig. 5 Cross-sectional microstructure of Ni-10Cr and Ni-10Cr-5Al after oxidation under Ar-10% $\rm H_2$ atmosphere for 4 h.

3.3 電流印加し酸素を供給したときの酸化挙動

次に、-0.5 Vおよび0.2 Vで酸素を供給してAr-10%H₂ 中でNi-10CrおよびNi-10Cr-5Alを1100[°]Cで4時間酸化試 験を実施した。Fig. 6に、1st stageの酸素ポンプ・セン サーに印加した電流値(a)と2nd stageで測定した酸素分 圧 の変化(b)を示す。比較として試料を電気炉内に設置 しない時の酸素分圧の結果も示す。-0.5 Vでは電流は0.2 Aになった。酸素分圧は10⁻²⁰ atm程度であり、酸素と水



Fig. 6 Time dependence of current (a) and oxygen partial pressure (b) when oxygen is supplied using the oxygen pump sensor at the 1st stage by controlling the potential at -0.5 V and 0.2 V.

素の反応が完全に進行していないため酸素分圧は低い状 態である。この時のNi-10CrおよびNi-10Cr-5Alの酸化中 における酸素分圧の変化は,試料が無い場合と同様の挙 動を示した。したがって,-0.5 V印加時にはNi基合金の 酸化に伴う酸素分圧の変化が観察されないため,酸素を 供給していない場合と同様に急速な酸化が起こっていな いと思われる。

一方, 0.2 Vでは(a)の電流は0.35 A程度になった。そ して(b)の酸素分圧は10⁻² atmになった。水素と酸素が反 応して水蒸気が生成し,水素が消費されたために酸素分 圧は上昇したと解釈できる。すなわち,酸素を供給しな い場合は水素のみの環境であり,酸素を供給すると水 蒸気のみの環境になる(-0.5 V)。そして,さらに供給 すると酸素と水蒸気の環境になると推察される(0.2 V)。 電気炉内に試料を設置すると,初期に酸素分圧が急激に 低下した。試料と雰囲気中の酸素および発生した水蒸気 との反応により水素が発生し,酸素分圧が低下したと考 えられる。したがって,0.2 V印加時には酸化が進行し ていることが明らかとなった。Ni-10Crでは短時間側で 酸素分圧が低下し,時間の経過とともに徐々に酸素分圧 が10⁻² atmに戻った。一方,Ni-10Cr-5Alでは1hで急激 に酸素分圧が低下し,その後,初期の酸素分圧に戻った。 この結果は、Ni-10Crでは酸化物の成長によって酸素分 圧が徐々に変化するが、Ni-10Cr-5Alでは酸化が抑制さ れ酸素の消費および水蒸気と金属の反応が進まないため Ni-10Crよりも早く元の酸素分圧に戻ることを意味して いる。すなわち、Ni-10Cr-5Alでは保護的な皮膜が生成 していることが推察された。

Fig. 7に, -0.5 Vおよび0.2 Vで酸素を供給してAr-10%H₂中でNi-10CrおよびNi-10Cr-5Alを1100℃で4時間 酸化した時の断面組織を示す。-0.5 VではNi-10Crにおい て表面には酸素を供給しない場合と同様にCr₂O₃が生成 し, Ni-10Cr-5Alでは, Al₂O₃が生成していた。

一方,0.2 VではNi-10Crにおいて-0.5 Vよりも厚い Cr₂O₃が生成していた。Ni-10Cr-5Alでは、2 層構造を呈 しており,外層にNiAl₂O₄が生成し、内層にAl₂O₃が生成 していた。すなわち,外層においてNi酸化物が生成して いることが示唆される。これは、酸素供給量が多くなる と酸化量が急激に増加する。



Fig. 7 Cross-sectional microstructure of oxidized Ni-10Cr and Ni-10Cr-5Al by controlling the potential at -0.5 V and 0.2 V with the oxygen pump sensor at the 1st stage to supply oxygen.

4. 考察

4.1 供給酸素量と酸化増量の関係

Fig. 8に,各電位で供給した全供給酸素量と酸化増量の関係を示す。全供給酸素量は、1st stageの酸素ポンプ・センサーで印加した電流値を積分することにより算出した。Ni-10Crの方がNi-10Cr-5Alと比較して酸化増量が大きくなった。Ni-10Cr上に生成するCr₂O₃はAl₂O₃よりも保護性能が低い事がわかった。さらに,Ni-10Crで



Fig. 8 Relationship between oxygen supply calculated from the current value at 1st stage and mass gain during oxidation.

は酸素の供給量の増加にしたがい直線的に酸化増量が増加した。一方,Ni-10Cr-5Alでは全酸素供給量が0.2 Lまでは酸化増量はほぼ変化しないが,0.2 L以上になると酸化増量は急激に増加した。これは雰囲気中の水素と酸素が完全に反応し,水蒸気が生成し酸素分圧が上昇することによって急激な酸化が進行することに起因している。すなわち,高温でAl₂O₃を生成する材料では,酸素供給量に依存して急激な酸化が進行することがわかる。

4.2 水素環境下における酸素の影響

Fig. 9に酸素供給時における酸化挙動の模式図を示す。 図中の酸素分圧はFig. 6の結果を用いている。酸素供給 が無い場合および少ない場合,保護的な皮膜が生成し酸 化は抑制される。しかし,酸素供給量が増加していくと Ni-10CrではCr₂O₃単層が成長する。そして,直線的に酸 化増量が増大する。したがって,酸素および水蒸気との 反応によりCr₂O₃が成長することが考えられる。しかし, Ni-10Cr-5AlのようなAl₂O₃が生成する合金では酸素供給 量がある値を超えると急激に酸化増量が増大する。すな わち,酸素供給量の増加によって酸素分圧が上昇しNiが 酸化しNiAl₂O₄が生成すると考えられる。このように酸 素供給によって水素と反応して生成した水蒸気が酸化挙 動に大きく寄与することがわかる。また,Fig.6に示し たように酸素分圧の急激な低下は水蒸気と金属の反応に より水素が発生したことに起因する。

したがって、本実験のシステムは水素環境中の高温環 境での材料評価に適していることが明らかになった。



Fig. 9 Schematic diagram of the oxidation mechanism at each oxygen partial pressure.

5. 結論

- (1)酸素を供給しない水素雰囲気中では酸化が進行せず, 酸化増量も小さかった。一方,酸素を供給すると供給した酸素量に依存して酸化挙動が変化した。
- (2) 微量の酸素では,酸化増量は小さかったが,供給酸素量を増加させると雰囲気中の水素と酸素が反応して酸素分圧が上昇し,酸化が進行した。
- (3) Cr₂O₃を生成する合金では、供給する酸素量によって 酸化増量は直線的に増加する。一方、Al₂O₃を生成す る合金では、酸素供給量が少ない時は高い耐酸化性 を示すが、酸素供給量が多くなると加速的に酸化した。
- (4)酸素供給デバイスを設置した酸化炉を用いることで 水素環境中での酸素の影響を詳細に検討することが できた。

参考文献

- Momirlan, M., Veziroglu, T. N., The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30 (2005), pp. 765-802.
- (2) Matsuo, Y., Endo, S., Nagatomi, Y., Shibata, Y., Komiyama, R., Fujii, Y., A quantitative analysis of Japan's optimal power generation mix in 2050 and the role of CO₂-free hydrogen, Energy Vol. 165 (2018), pp. 1200-1219.
- (3) Tratter, A., Klell, M., Radner, F., Sustainable hydrogen society - Vision, findings and development of a hydrogen economy using the example of Austria, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 47 (2022), pp. 2059-2079.
- (4) Stott, F. H., Wood, G. C., Hobby, M. G., A comparison of the oxidation behavior of Fe-Cr-Al, Ni-Cr-Al, and Co-Cr-Al Alloys, Oxidation of Metals, Vol. 3 (1971), pp. 103-113.
- (5) Ingard, A. K., Kofstad, P., The oxidation behavior of some NI-Cr-Al alloys at high temperature, Metallurgical Transactions Vol. 3 (1972), pp. 1511-1519.
- (6) Barrett, C. A., Lowell, C. E., Resistance of Ni-Cr-Al alloys to cyclic oxidation at 1100 and 1200°C, Oxidation of Metals Vol. 4 (1977), pp. 199-223.
- (7) Ecer, G. M., Meier, G. H., Oxidation of High-chromium Ni-Cr alloys, Oxidation of Metals, Vol. 13 (1979), pp. 119-158.
- (8) Liu, Z., Gao, W., Dahm, K., Wang, F., The Effect of coating grain size on the selective oxidation behaviour of Ni-Cr-Al alloy, Scripta Materialia, Vol. 37 (1997), pp. 1551-1558.
- (9) Liu, Z., Gao, W., Oxidation behaviour of microcrystalline Ni-Cr-Al alloy coating at 900°C, Scripta Materialia, Vol. 38 (1998), pp. 877-885.
- (10) Martínez-Villafañe, A., Stott, F. H., Chaco-Nava, J. G., Wood, G. C., Enhanced oxygen diffusion along internal oxide-metal matrix interface in Ni-Al alloys during internal oxidation, Oxidation of Metals, Vol. 57 (2002), pp. 267-279.

- Ul-Hamid, A., TEM study of the oxide scale development in Ni-Cr-Al alloys, Corrosion Science Vol. 46 (2004), pp. 27-36.
- (12) Peraldi, R., Pint, B. A., Effect of Cr and Ni contents on the oxidation behavior of ferritic and austenitic model alloys in air with water vapor, Oxidation of Metals, Vol. 61 (2004), pp. 463-483.
- (13) Zurek, J., Young, D. J., Essuman, E., Hänsel, M., Penkalla, H. J., Niewolak, L., Quadakkers, W. J., Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO2 gases, Materials Science and Engineering A Vol. 477 (2008), pp. 259-270.
- (14) Kim, D., Sah, I., Lee, H. J., Jang, C., Hydrogen effects on oxidation behaviors of Haynes 230 in high temperature steam environment, Solid State Ionics Vol. 243 (2013), pp. 1-7.
- (15) Put, A. R. V., Unocic, K. A., Brady, M. P., Pint, B. A., Performance of chromia- and alumina-forming Fe- and Ni-base alloys exposed to metal dusting environments: The effect of water vapor and temperature, Corrosion Science Vol. 92 (2015), pp. 58-68.
- (16) Wang, J. W., Chen, M., Zhu, S., Wang, F., Ta effect on oxidation of a nickel-based single-crystal superalloy and its sputtered nanocrystalline coating at 900-1100°C, Applied Surface Science, Vol. 345 (2015), pp. 194-203.
- (17) Schmucker, E., Petitjean, C., Martinelli, L., Panteix, P. J., Lagha, B., Vilasi, M., Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. II. Towards the lifetime prediction of alloys, Corrosion Science Vol. 111 (2016), pp. 467-473.
- (18) Hayashi, S., Kudo, D., Nagashima, R., Utsumi, H., Effect of Cu on oxidation behaviour of FCC Fe-Ni-Cr-Al and Ni-Cr-Al based alloys, Corrosion Science Vol. 163 (2020), pp. 108273.
- (19) Wang, Z., Takeda, Y., Role of permeated hydrogen in the oxidation process of Ni-based alloy in high temperature water environment, Corrosion Science Vol. 179 (2021), pp. 109139.
- (20) Fukumoto, M., Kawamori, Y., Sonobe, H., Hara, M., Kaneko, H., Investigation of High-Temperature Oxidation in Steam for Ni-Al Alloys Using the Combination of a Hydrogen Sensor and an Oxygen Pump-Sensor, Oxidation of Metals Vol. 89 (2018), pp. 357-373.
- (21) Fukumoto, M., Kawamori, Y., Hara, M., Investigation of cyclic oxidation in Ar-H₂O for NiAl containing Hf or Zr by the combination of a hydrogen sensor and an oxygen pump-sensor, Corrosion Science Vol. 149 (2019), pp. 68-74.
- (22) Fukumoto, M., Nakajima, K., Kawamori, Y., Investigation of Alumina Formation and Oxidation Rate of Ni-5wt%Al-Xwt%Cr Alloy Using Hydrogen Sensor and Oxygen Pump Sensor, Oxidation of Metals, Vol. 94 (2020), pp. 191-204.