

水素燃焼を模擬した環境での水素センサーおよび酸素センサーを用いた純鉄の耐環境性の解析

Investigation of the Environmental Resistance of Fe in the Simulated Hydrogen Combustion Atmosphere Provided by Hydrogen and Oxygen Sensor

福本 倫久*¹
FUKUMOTO Michihisa

原 聖也*¹
HARA Seiya

高橋 弘樹*¹
TAKAHASHI Hiroki

ABSTRACT

The environmental resistance of pure iron was evaluated with an oxygen and hydrogen sensor installed after the oxidation furnace. The amount of introduced oxygen was precisely controlled by the oxygen pump sensor at the front stage of the oxidation furnace, and the reaction with hydrogen was analyzed. As a result, when oxygen was supplied, a reaction between hydrogen and oxygen occurred. Still, when sufficient oxygen was not provided, a hydrogen-vapor environment was created, and oxidation was not accelerated. However, when the amount of supplied oxygen was excessive, the atmosphere became an oxygen-steam environment, and the oxidation was accelerated. At that time, it was clarified that oxidation by oxygen was dominant under the oxygen-water vapor environment, and the weight gain by the oxidation was accelerated. In addition, the border of the region dominated by oxygen oxidation and that by steam oxygen was clarified by precisely controlling the amount of supplied oxygen by the oxygen pump sensor.

キーワード：水素センサー，酸素センサー，酸素ポンプ・センサー，水素燃焼，ガスタービン

Key words : Hydrogen Sensor, Oxygen Sensor, Oxygen Pump-Sensor, Hydrogen Combustion, Gas Turbine

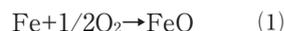
1. 緒言

温室効果ガス濃度の増加によって地球温暖化の深刻化が懸念されている。そして、温室効果ガスは化石燃料等を用いたエネルギー変換部門，すなわち火力発電所や航空機用ジェットエンジンなどの熱機関から多く排出されている。したがって、温室効果ガスの排出を止めるためには、化石燃料からの脱却が必要である。そこで、再生エネルギー由来の水素を化石燃料に代わりエネルギー源として用いることができれば、温室効果ガスを排出せず地球温暖化を解消することができる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、水素燃料を用いた際に構成部材が晒される高温雰囲気が化石燃料の場合と異なり、水素を燃料にした場合の部材の高温酸化による劣化挙動については不明な点が多い。すなわち、燃焼ガス中には水素、酸素および水蒸気等が混在すると想定され、このような種々のガスが共存し分圧が変化する環境での金属材料の劣化および高温酸化特性については、ほとんど研究例が無い。その理由は、水素と酸素を反応させた燃焼環境の実験が困難であるためである。さらに、水素および酸素ガス分圧を精密に制御した環境での、各々のガス種の反応挙動が不明である。そこ

で、これまで著者らは電気化学的に酸素を精密に供給できる装置（酸素ポンプ・センサー）を開発し、電極表面での水素と酸素の反応量を制御してきた⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。前報において水素燃料とした場合の水素と酸素の反応挙動とNi合金の酸化挙動を検討した⁽⁸⁾。しかし、水素、酸素および水蒸気が含有される環境では水素の挙動を正確に測定する必要がある。

これまでに水素、酸素および水蒸気混合雰囲気での金属の酸化挙動については数多く報告されている⁽⁹⁾⁻⁽²³⁾が水素の挙動をその場測定した報告はない。また、水蒸気と酸素はともに酸化に関与し、類似した酸化物が生成する。したがっていずれによる酸化なのかを区別することができず、どちらの酸化種に起因する酸化が起こるのか明らかになっていない⁽²³⁾。

酸素雰囲気中では、(1)式によって酸化が進行する。



この場合、雰囲気中の酸素がFeとの反応に消費されて酸素分圧は低下すると考えられる。一方、水蒸気を含む環境では(1)の反応に加え(2)の反応が起こる。



このように水蒸気との反応によって水素が発生して雰囲気中の水素分圧は上昇すると考えられる。従って、酸化雰囲気中の酸素分圧及び水素分圧を測定することは重要である。さらに、酸素分圧と水素分圧を測定することによって酸素による酸化なのか水蒸気による酸化なのか

原稿受付 2022年11月22日

査読完了 2023年6月22日

* 1 秋田大学 大学院理工学研究科 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

区別することができる。

本研究では、Ar-H₂中において酸素供給デバイスである酸素ポンプ・センサーを用いてAr-H₂中に供給する酸素量を精密に制御した。そして、水素センサーおよび酸素センサーで水素と酸素の挙動をその場観察しFeの水蒸気酸化における酸素および水蒸気分離解析を行った。

2. 実験方法

基材試料には、Fe (99.99%) を用いた。試料寸法は2 cm²の正方形試料とした。試料表面をエメリー紙800番まで研磨し、超音波洗浄した。

Fig. 1に本実験で用いた装置の概略図を示す。電気炉の前段に酸素センサーと酸素ポンプ・センサーを設置した。この酸素センサーでガスの酸素分圧を測定し、酸素ポンプ・センサーを用いて酸素を供給して水素と酸素の反応を誘発した。Ar-10% H₂ガスを導入ガスとし、流速は30 ml min⁻¹とした。酸素ポンプ・センサーによる酸素の供給と水素の反応に関しては既報⁸⁾に記載の手法で行った。本研究では酸素供給量を明らかにする目的で、定電流で実験を行った。

縦型のシリコニット電気炉内に試料を設置し、900℃まで1時間で昇温した後、4時間保持し、その後炉令した。電気炉の後段にいずれも管状の酸素センサーおよび水素センサーを設置し、排出されたガス雰囲気の水素分圧および酸素分圧を測定した。

Fig. 2に(a)酸素センサーおよび(b)水素センサーの概略図を示す。水素センサーおよび酸素センサーは共に環状であり、酸素センサーは、長さ250 mm、外径10 mm、内径8.5 mmであり、水素センサーは、長さ200 mm、外径10 mm、内径7.0 mmである。中央部の内外側に10 mm幅で白金を塗布し電極とした。内外側の電極から外部端子までは、約3 mm幅で外部端子まで白金を塗布

して導通させた。酸素センサーに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管 (8 mol%Y₂O₃-ZrO₂) を用いた。また、水素センサーにはプロトン伝導体であるCaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3- α} 管を用いた。

酸素センサーおよび水素センサーで測定した起電力を(3),(4)式に示すNernstの式に代入し、酸素分圧および水素分圧を算出した。

$$\text{酸素センサー} : E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2(\text{mea})}}{P_{\text{O}_2(\text{ref})}} \quad (3)$$

$$\text{水素センサー} : E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2(\text{ref})}}{P_{\text{H}_2(\text{mea})}} \quad (4)$$

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), $P_{\text{O}_2(\text{ref})}$: 参照ガス中の酸素分圧, 0.21atm, $P_{\text{H}_2(\text{ref})}$: 参照ガス中の水素分圧, 0.01atmである。センサーの特性上、酸素センサーでは、酸素分圧の高い方が正極となり、水素センサーでは水素分圧の高い方が負極となる。酸素センサーは700℃で、水素センサーは500℃で作動させた。

最初に、プロトン伝導体が500℃で正確に水素濃度を検出できることが可能であるか確認した。Fig. 3に濃度既知のAr-H₂ガスを用いて設定した水素分圧と、センサーで起電力を測定し(4)式に代入して得られた水素分圧の関係を示す。その結果、既知のAr-H₂ガスと水素センサーで測定した起電力から算出した水素分圧が一致したため、正確に作動していることが確認できた。

その後、測定したガス分圧から発生ガス量の算出を行った。測定ガスを理想気体としてシャルルの法則が成立すると仮定すれば、

$$P(dV_r/dt) = (dn/dt)RT_r \quad (5)$$

が成立する。ここで、 P は気体の圧力、 V_r は温度 T_r で測定したガス流量、 n は発生ガスmol量、 T_r は流量を測定した温度で、本研究では25℃である。

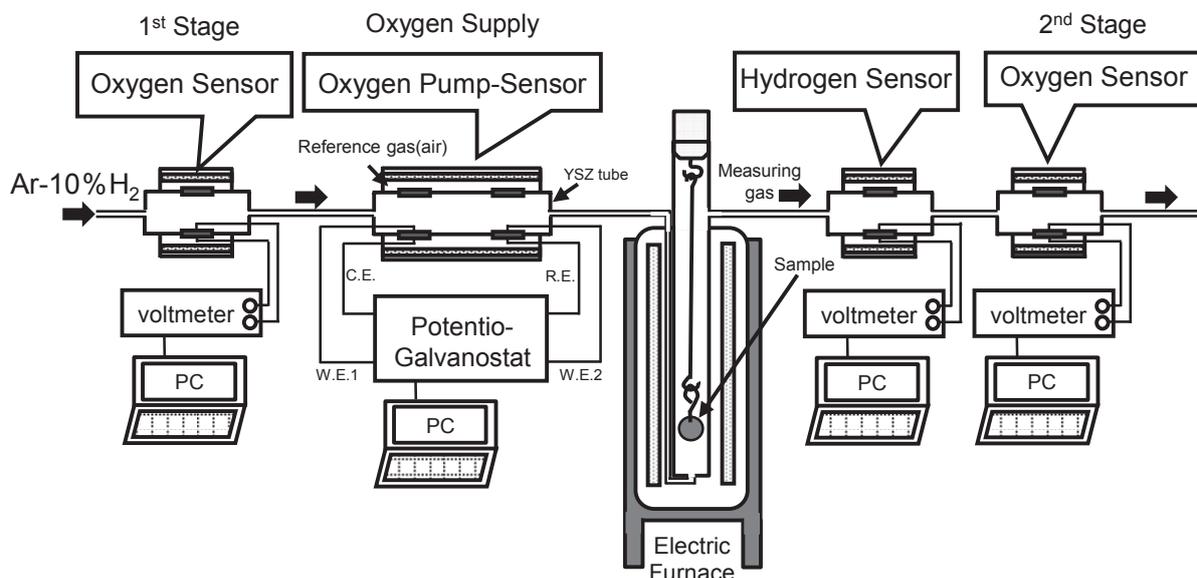


Fig. 1 Oxidation experiment equipment using hydrogen sensor and oxygen sensor.

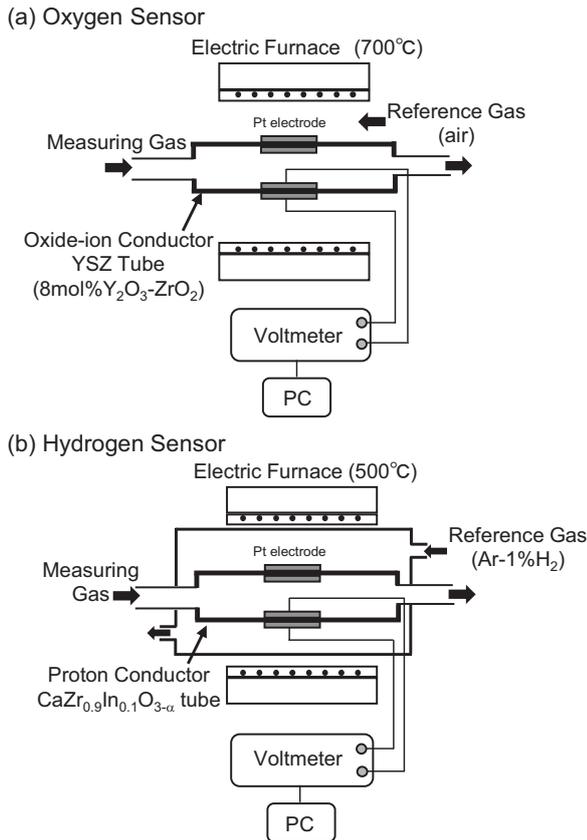
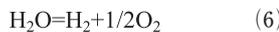


Fig. 2 Schematic diagram of hydrogen (a) and oxygen (b) sensors.

まずFeと酸素では、(1)式の酸化反応が進行する。また、 H_2O は低酸素分圧下では、



の反応で解離する。したがって、低酸素分圧下の水蒸気中では、(1)式と(6)式の反応から(2)式の酸化反応が進行する。(1)式の反応による酸素の消費量は、酸素分圧変化、 ΔP_{O_2}

$$\Delta P_{O_2} = P_{O_2} - P_{O_2}^0 \quad (7)$$

から求める。 $P_{O_2}^0$ 、 P_{O_2} はそれぞれ反応前後のガスの酸素分圧である。(2)式の反応による水素の発生量は、水素分圧変化、 ΔP_{H_2} 、

$$\Delta P_{H_2} = P_{H_2} - P_{H_2}^0 \quad (8)$$

から求める。 $P_{H_2}^0$ 、 P_{H_2} はそれぞれ反応前後のガスの水素分圧である。

酸化速度の算出は、 ΔP_{O_2} および ΔP_{H_2} を(5)式の圧力の項に代入して単位時間あたりの発生ガスmol量 dn/dt を算出して質量に変換し、試料表面積で割ることにより求めた。酸素分圧の変化 ΔP_{O_2} から求めた酸化速度が酸素による酸化になり、水素分圧の変化 ΔP_{H_2} から求めた酸化速度が水蒸気による酸化になる。

耐環境性を評価した試料は、XRD(X-ray diffractometer)を用いて生成した酸化物相の同定をおこなった。さらにFE-SEM(Field emission scanning electron microscope)およびEPMA(Electron probe micro analyzer)を用いて試料断面の観察、分析を行った。

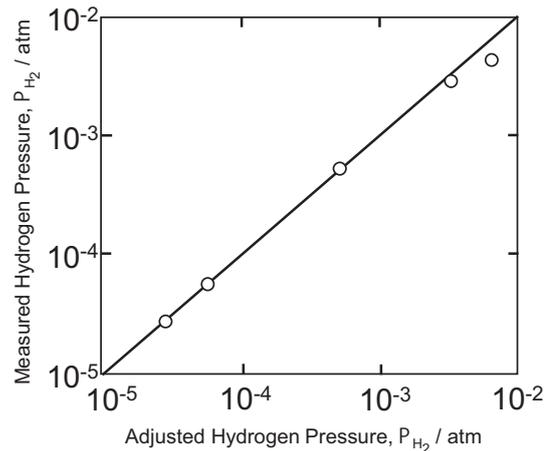


Fig. 3 Relationship between standard gas and measured hydrogen partial pressure.

3. 結果

3.1 供給酸素量と酸素分圧および水素分圧の変化

Fig. 4に、酸素ポンプ・センサーのポンプ部で電流を印加して酸素を供給し、その電流値を用いてファラデーの法則から算出した酸素供給量と時間との関係を示す。算出方法については既報⁽⁸⁾に示す。酸化実験中、一定の酸素が酸素ポンプ・センサーによって供給されていることがわかる。この供給された酸素と雰囲気中の水素が反応することで雰囲気を制御することができる。電流値が350 mAでは、 $2.05 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$ の酸素が管内に供給されている。そして、この供給量は、印加する電流によって上昇し、450 mAでは $2.63 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$ の酸素を供給していることがわかる。これより、供給する酸素量を酸素ポンプ・センサーによって精密に制御できることが明らかになった。

Fig. 5に電流を印加した際の酸化炉後段の酸素センサーで測定した酸素分圧と水素センサーで測定した水素分圧の結果を示す。印加する電流の条件は、酸素を供給しない0 mAと酸素を供給する350 mA、380 mA、

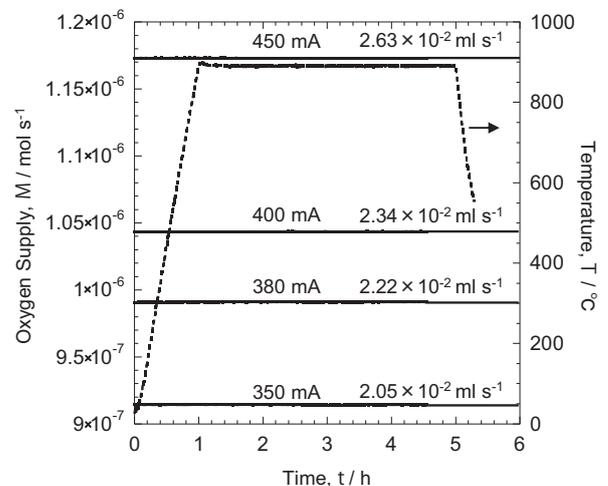


Fig. 4 Time dependence of the amount of oxygen supply as a function of applied current.

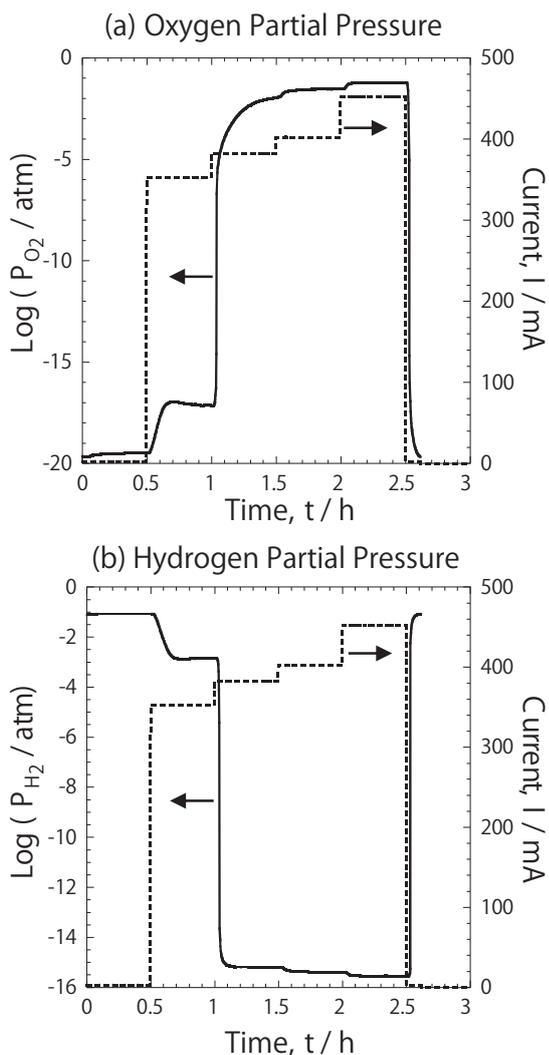


Fig. 5 Relationship between (a) oxygen partial pressure, (b) hydrogen partial pressure, and applied current.

400 mAおよび450 mAとした。その際、電流を印加し30分保持した後に電流を変化させた。電流を印加しない0 mAすなわち酸素を供給しない雰囲気では酸素分圧は $10^{-19.5}$ atmを示し、水素分圧は 10^{-1} atmを示した。ガスとしてAr-10% H_2 を用いているため水素センサーは正確に作動していることがわかる。また、酸素分圧が $10^{-19.5}$ atmであるため還元雰囲気である。この場合、鉄の酸化物であるFeOは900℃では $10^{-15.7}$ atmで生成するため鉄酸化物が生成しない環境であることが想定される。この環境に電流を印加して酸素を供給する。350 mAでは酸素分圧は 10^{-16} atmとなり水素分圧は 10^{-3} atmとなる。すなわち、酸素供給により雰囲気の水素が反応したと考えられ水素分圧が減少した。しかし、380 mAの電流を印加すると酸素分圧は急激に上昇し、一方、水素分圧は急激に低下した。この挙動は380 mAの酸素供給量では雰囲気の水素が、すべて酸素と反応したことを意味している。そして、さらに電流を上昇させると酸素分圧は上昇し水素分圧は低下した。すなわち、水素と酸素の反応よりも過剰の酸素が供給されていることになる。このよう

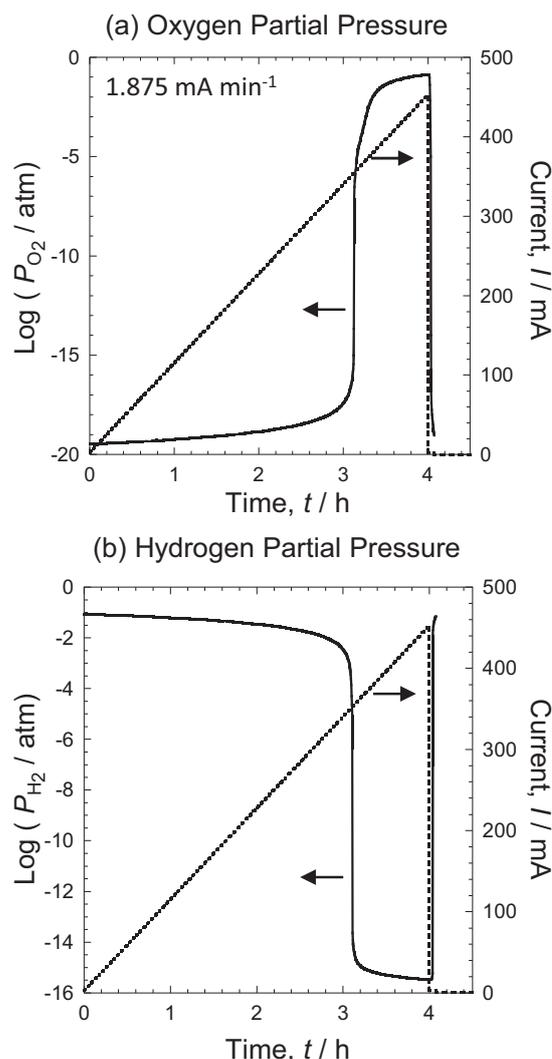


Fig. 6 Changes in (a) oxygen partial pressure and (b) hydrogen partial pressure when the current is varied continuously.

電流制御により供給酸素を精密に制御することで、酸素分圧と水素分圧が変化することが明らかになった。

Fig. 6に、0 mAから450 mAまで連続的に電流を変化させたときの酸素分圧および水素分圧の変化を示す。この時の電流の掃引速度は $1.875 \text{ mA min}^{-1}$ とした。電流を印加しない状況では酸素分圧および水素分圧はFig. 5と同様の値を示した。電流を印加して酸素を供給することによって徐々に酸素分圧は上昇することがわかった。しかし、350 mA付近までは、酸素分圧の上昇は小さく350 mAでの酸素分圧は 10^{-18} atmであった。酸素分圧が低い雰囲気中には水素が残存していると思われる。しかし、350 mAを超えると酸素分圧は急激に増加する。すなわち、この付近から雰囲気中の水素がすべて酸素と反応したと考えられる。そして、350 mAを超えると水素がすべて反応し、雰囲気中には過剰の酸素が存在することがわかる。そして、450 mAでは酸素分圧は 10^{-1} atmまで上昇した。一方、水素分圧においては、初期には 10^{-1} atmを示し、電流を印加することで徐々に水素分圧が低下する。酸素分圧と同様、350 mAまでは大きな水

素分圧の低下を示さず 10^{-3} atm付近まで低下した。しかし、350 mAを超えると急激に水素分圧は低下した。このように、水素分圧を測定することにより雰囲気中の水素量を正確に測定することができ、水素と酸素との反応挙動が解析できる。

3.2 酸化実験における酸素分圧および水素分圧

Fig. 7に、Feを各雰囲気条件で酸化した際の酸素分圧および水素分圧の経時変化を示す。酸素分圧(a)において0 mAでは、一定の値を示した。すなわち、ほとんど酸素による酸化が起こっていないことを示す。350 mAにおいて、高温保持前の酸素分圧は0 mAの時よりも上昇した。そして900°C保持中に、酸素分圧は 10^{-18} atmまで低下するが大きな変化は観察されなかった。一方、380 mA、400 mAおよび450 mAでは高温保持前は高い酸素分圧を示す。そして、昇温過程ではほとんど変化しないが900°Cになると急激に酸素分圧が低下した。すなわち、雰囲気中の酸素と純鉄が反応していることを示

唆している。その後、380 mAにおいては、900°C保持中、 10^{-17} atmの値を維持していた。400 mAでは徐々に酸素分圧が上昇した。酸素供給量の多い450 mAでは20 min経過後に急激に酸素分圧は増加した。これは、酸素供給量は450 mAより400 mAの方が少ないため、等温酸化中の酸素分圧の上昇が450 mAよりも遅くなったと考えられる。一方、水素分圧(b)では、0 mAおよび350 mAでは高温保持前は、高い水素分圧を示し、900°C保持中ほとんど水素分圧は変化しなかった。しかし、酸素供給量の多い380 mA、400 mAおよび450 mAでは、酸化温度が900°Cになると急激に水素分圧が上昇した。すなわち、酸化によって水素が発生していることがわかる。380 mAでは900°C保持中、高い水素分圧を維持していた。そして、酸化試験終了後、高温保持前の値に戻った。しかし、400 mAでは30 min経過後に、450 mAでは10 min経過後に水素分圧は急激に低下した。これより、400 mAおよび450 mAでは酸化の途中で水蒸気による酸化が抑えられたと考えられる。

3.3 各雰囲気での酸化速度

Fig. 8に、380 mA、400 mAおよび450 mAの酸化速度の時間依存性を示す。黒の部分が水蒸気による酸化、グレーの部分が酸素による酸化を示している。算出方法については実験方法に示している。酸素による酸化と水蒸気による酸化の境界は380 mAでは $0.04 \text{ mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、400 mAでは $0.15 \text{ mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、450 mAでは $0.75 \text{ mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ であった。この差は、初期の酸素分圧の差によって生じる。すなわち、酸素分圧が高い場合には、 ΔP_{O_2} が大きくなるため、酸素による酸化速度の境界部分も大きくなる。380 mAでは、酸化速度は小さいが、酸素による酸化よりも水蒸気による酸化の方が大きな割合を占めている。しかし、400 mAにおいて酸素による酸化が昇温過程で起こり、900°Cに達すると酸素による酸化と水蒸気による酸化が起こっていることがわかる。その後、水蒸気による酸化は消失して酸素による酸化のみが進行する。このように、酸素センサーと水素センサーを用いることによって酸素による酸化か水蒸気による酸化を区別して解析することができる。そして、酸素の供給量が多い450 mAでは、昇温過程に酸素による酸化が起こり、900°Cに到達すると水蒸気による酸化も進行するが、その割合は小さくほとんどが酸素による酸化に支配されている。また、酸化速度は450 mAでの酸素供給時の方が大きな値を示した。このように酸素供給量が多いと酸化速度は大きくなるようになった。

3.4 耐環境性評価後の断面組織

Fig. 9に350 mA(a)および400 mA(b)で酸化した試料の断面組織を示す。酸素供給量の少ない350 mAでは生成した酸化物は薄くFeOの単層が生成していた。Fig. 7の酸素分圧の結果に示すように、酸化中の酸素分圧は 10^{-17} atmであるためFeO単層が生成した。一方、酸素

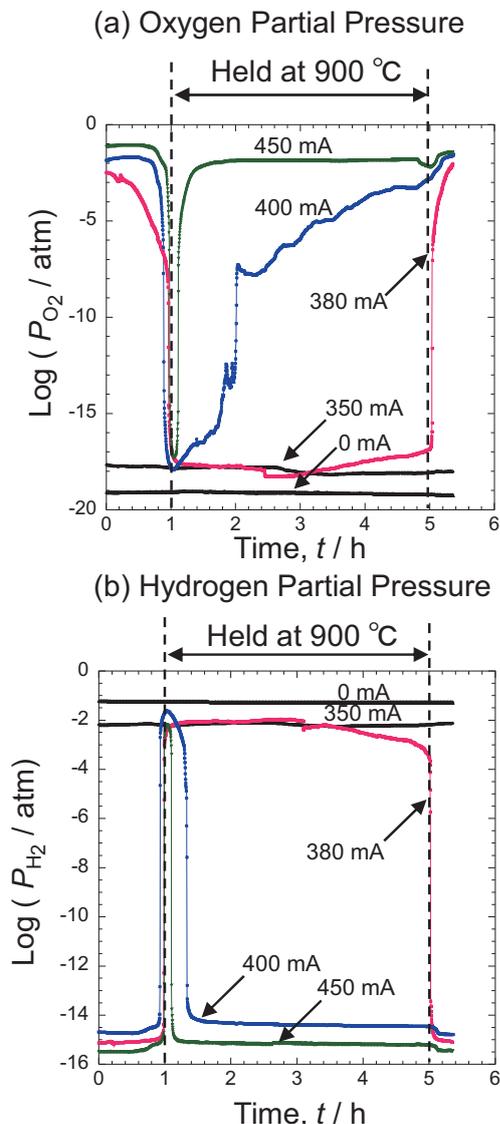


Fig. 7 Changes in (a) oxygen partial pressure, and (b) hydrogen partial pressure when pure iron is oxidized.

供給量の多い400 mAでは酸化物は厚くなり、多層構造を呈していた。基板側からFeO、Fe₃O₄が生成し、最表面に薄いFe₂O₃が生成していた。また、FeOが厚く生成していた。すなわち、加速的な酸化が起きている。Fig. 7の酸素分圧の結果より酸化中酸素分圧は徐々に上昇しており、Fe₃O₄およびFe₂O₃が生成したと考えられる。このように酸素供給量の違いにより生成する酸化物の形態が異なる。

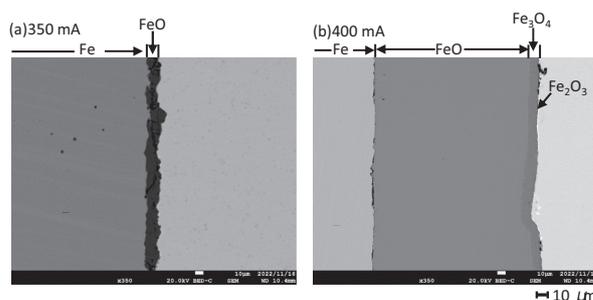


Fig. 9 Cross-sectional microstructure after oxidation at (a) 350 mA, and (b) 400 mA.

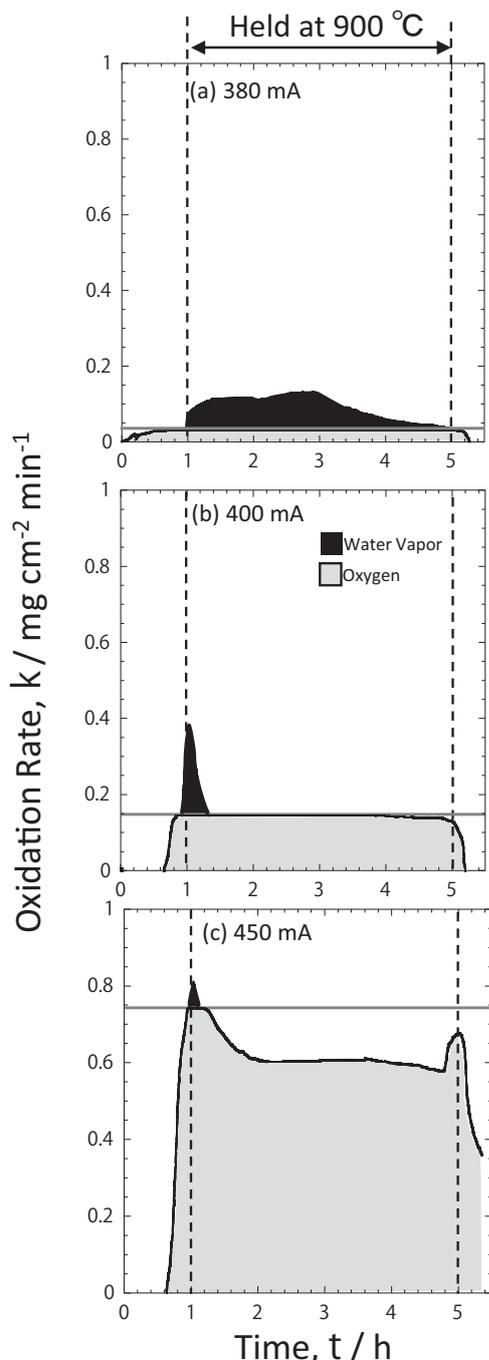


Fig. 8 Time dependence of oxidation rate at (a) 380 mA, (b) 400 mA, and (c) 450 mA.

4. 考察

4.1 供給酸素と雰囲気との関係

Fig. 10にFig. 6の酸素分圧の変化と2.5から3.5 hの部分の拡大図を示す。350 mAでは酸素分圧は低く、その値を超えると酸素分圧は急激に増加した。酸素ポンプ・センサー部分に印加した電流値は350 mAであり、この値から酸素供給量をファラデーの法則より算出すると $2.0 \times 10^{-2} \text{ ml s}^{-1}$ である。そして、今回の実験におけるAr-10%H₂の流量は 30 ml min^{-1} である。これより、流れる水素量に換算すると $5.0 \times 10^{-2} \text{ ml s}^{-1}$ になる。酸素の値に対して水素の値がおおよそ2倍になるため、350 mAの酸素供給条件では、供給したすべての酸素が水素と反応し水蒸気が生成していることが推察される。すなわち、350 mAよりも電流値が低い環境では、水素—水蒸気的环境となり、350 mAよりも大きな電流値では酸素—水蒸気的环境になることがわかる。そして、供給酸素量が少ない場合には水蒸気による酸化が支配的であり、供給酸素量が多い場合には酸素による酸化が支配的になる。したがって、供給する酸素によって耐環境性が大きく変化する事がわかる。

4.2 供給酸素量と酸化増量の関係

Fig. 11に、各電流値での酸化増量の変化を示す。横軸に印加した電流値、縦軸に酸化増量を示している。0 mAでは酸化増量は観察されなかった。すなわち、純鉄の酸化は起こっていないことがわかる。350 mAでは、酸化増量はおおよそ 3.5 mg cm^{-2} を示した。この酸化増量は水蒸気のみによる酸化であると推察される。380 mAでは水蒸気による酸化に酸素による酸化も加わるため酸化増量は急激に増加した。そして、400 mAおよび450 mAではさらに酸化増量が増加するのは、雰囲気酸素—水蒸気環境になり、Fig. 8に示すように酸素による酸化が優先的に起こるために酸化増量が大きくなったと考えられる。また、酸素供給量の増加にしたがい、酸化物表面の酸素分圧が上昇する。その結果、十分に酸素が供給されるため酸化増量が大きくなったと考えられる。一方、供給する酸素量が少ない場合においては酸化物表面の酸素分圧は低いため、十分に酸素が供給されずFeイオンと酸化物イオンの反応が抑制され、酸化増量は小さくなると考えられる。すなわち、水蒸気による酸

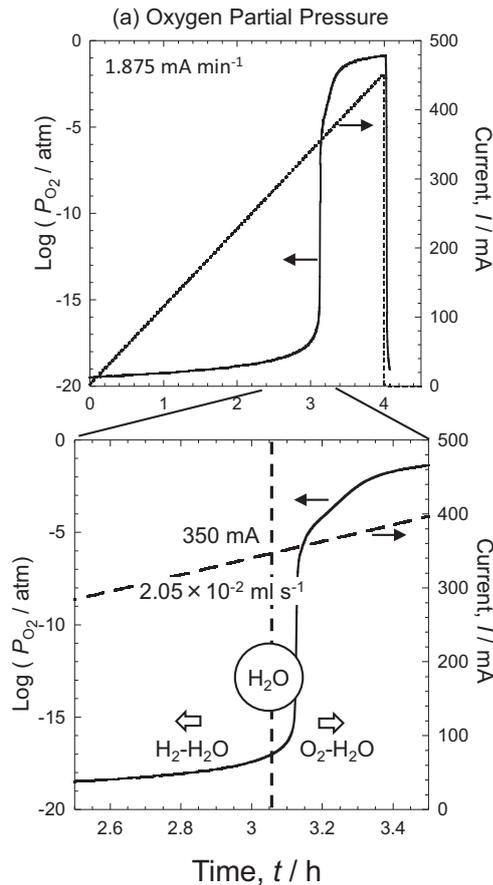


Fig. 10 Relationship between oxygen partial pressure and water vapor generation and applied current.

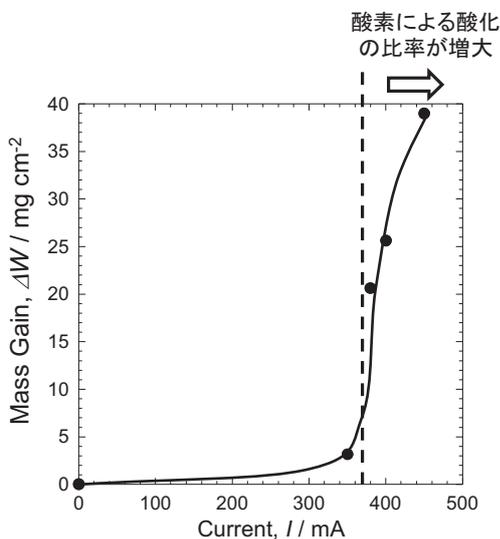


Fig. 11 Relationship between mass gain and applied current.

化は、耐環境性に大きな影響を与えることはないが、その環境に酸素が添加させると材料は加速的な酸化を示すと考えられる。本実験において400 mAでの酸素供給量は $2.34 \times 10^{-2} \text{ ml s}^{-1}$ であり450 mAでは $2.63 \times 10^{-2} \text{ ml s}^{-1}$ である。この $2.9 \times 10^{-3} \text{ ml s}^{-1}$ の差によって酸化挙動が大きく変化することが本実験より明らかとなった。今後、 Al_2O_3 や Cr_2O_3 などの保護的皮膜を生成する合金について本装置を用いて評価する。

5. 結論

- (1) 酸素ポンプ・センサーを用いて供給する酸素量を正確に制御した。その結果、350 mAでは $2.05 \times 10^{-2} \text{ ml s}^{-1}$ の酸素を供給し、電流を増加させ450 mAでは $2.63 \times 10^{-2} \text{ ml s}^{-1}$ の酸素を供給することができた。
- (2) 酸素を供給させて水素と酸素の反応機構を水素センサーおよび酸素センサーを用いて調査した結果、350 mAでは酸素分圧は 10^{-17} atm 、水素分圧は 10^{-3} atm となった。この時、雰囲気中の水素がすべて酸素と反応したと考えられる。
- (3) 雰囲気中の酸素供給量を変化させて酸化実験を行った結果、酸素供給量が少ない場合は、酸素分圧および水素分圧は大きな変化を示さなかった。しかし、酸素供給量が多くなると酸素分圧および水素分圧は酸化とともに大きく変化した。
- (4) 水素センサーおよび酸素センサーを用いて水蒸気による酸化と酸素による酸化を区別して解析した結果、酸素供給量が多い環境では酸素による酸化が支配的であることがわかった。
- (5) 酸素ポンプ・センサーにおける電流値と酸素分圧の結果から、水素と酸素の反応に必要な酸素供給量を明らかにすることができた。

参考文献

- (1) Momirlan, M. and 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. and Komiyama, R., Fujii, Y., A quantitative analysis of Japan's optimal power generation mix in 2050 and the role of CO_2 -free hydrogen, *Energy*, Vol. 165 (2018), pp. 1200-1219.
- (3) Tratter, A., Klell, M. and 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) Fukumoto, M., Kawamori, Y., Sonobe, H., Hara, M. and 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.
- (5) Fukumoto, M., Kawamori, Y. and Hara, M., Investigation of cyclic oxidation in Ar- H_2O 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.
- (6) Fukumoto, M., Nakajima, K. and Kawamori, Y., Investigation of Alumina Formation and Oxidation Rate of Ni-5 wt%Al-X wt %Cr Alloy Using Hydrogen Sensor and Oxygen Pump Sensor, *Oxidation of Metals*, Vol. 94 (2020), pp. 191-204.
- (7) Fukumoto, M. and Nakajima, K., Effect of Oxygen

- on Water Vapor Oxidation of Fe by Oxygen Partial Pressure Control Using Gas Sensor, *Oxidation of Metals*, to be published.
- (8) 福本倫久, 原聖也, 高橋弘樹, 酸素を添加した水素雰囲気におけるNi基合金の高温酸化挙動, *日本ガスタービン学会誌*, Vol. 51 (2023), pp. 176-181.
- (9) Mikkelsen, L. and Linderoth, S., High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in O₂-H₂-H₂O atmospheres; microstructure and kinetics, *Materials Science and Engineering*, Vol. A361 (2003), pp. 198-212.
- (10) Dudziak, T., Łukaszewicz, M., Simms, N. and Nicholls, J., Analysis of High Temperature Steam Oxidation of Superheater Steels Used in Coal Fired Boilers, *Oxidation of Metals*, Vol. 85 (2016), pp. 171-187.
- (11) Fujii, C. T. and Meussner, R. A., The Mechanism of the High-Temperature Oxidation of Iron-Chromium Alloys in Water Vapor, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 111 (1964), pp. 1215-1221.
- (12) Asteman, H., Svensson, J. -E., Norell, M. and Johansson, L. -G., Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation, *Oxidation of Metals*, Vol. 54 (2000), pp. 11-26.
- (13) Laverde, D., Gómez-Acebo, T. and Castro, F., Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam, *Corrosion Science*, Vol. 46 (2004), pp. 613-631.
- (14) Żurek, J., Wessel, E., Niewolak, L., Schmitz, F., Kern, T. -U., Singheiser, L. and Quadakkers, W. J., Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550-650°C, *Corrosion Science*, Vol. 46 (2004), pp. 2301-2317.
- (15) Ehlers, J., Young, D. J., Smaardijk, E. J., Tyagi, A. K., Penkalla, H. J., Singheiser, L. and Quadakkers, W. J., Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments, *Corrosion Science*, Vol. 48 (2006), pp. 3428-3454.
- (16) Essuman, E., Meier, G. H., Żurek, J., Hänsel, M., Singheiser, L. and Quadakkers, W. J., Enhanced internal oxidation as trigger for breakaway oxidation of Fe-Cr alloys in gases containing water vapor, *Scripta Materialia*, Vol. 57 (2007), pp. 845-848.
- (17) Essuman, E., Meier, G. H., Żurek, J., Hänsel, M. and Quadakkers, W. J., The Effect of Water Vapor on Selective Oxidation of Fe-Cr Alloys, *Oxidation of Metals*, Vol. 69 (2008), pp. 143-162.
- (18) Pujilaksono, B., Jonsson, T., Halvarsson, M., Panas, I., Svensson, J. -E. and Johansson, L. -G., Paralinear Oxidation of Chromium in O₂+H₂O Environment at 600-700°C, *Oxidation of Metals*, Vol. 70 (2008), pp. 163-188.
- (19) Saunders, S. R. J., Monteiro, M. and Rizzo, F., The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review, *Progress in Materials Science*, Vol. 53 (2008), pp. 775-837.
- (20) Othman, N. K., Othman, N., Zhang, J. and Young, D. J., Effects of water vapour on isothermal oxidation of chromia-forming alloys in Ar/O₂ and Ar/H₂ atmospheres, *Corrosion Science*, Vol. 51 (2009), pp. 3039-3049.
- (21) Othman, N. K., Zhang, J. and Young, D. J., Temperature and water vapour effects on the cyclic oxidation behaviour of Fe-Cr alloys, *Corrosion Science*, Vol. 52 (2010), pp. 2827-2836.
- (22) Pujilaksono, B., Jonsson, T., Heidari, H., Halvarsson, M., Svensson, J. -E. and Johansson, L. -G., Oxidation of Binary FeCr Alloys (Fe-2.25Cr, Fe-10Cr, Fe-18Cr and Fe-25Cr) in O₂ and in O₂+H₂O Environment at 600°C, *Oxidation of Metals*, Vol. 75 (2011), pp. 183-207.
- (23) Jonsson, T., Pujilaksono, B., Heidari, H., Liu, F., Svensson, J. -E., Halvarsson, M. and Johansson, L. -G., Oxidation of Fe-10Cr in O₂ and O₂+H₂O environment at 600°C: A microstructural investigation, *Corrosion Science*, Vol. 75 (2013), pp. 326-336.