

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}

FUKUMOTO Michihisa

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⁾⁻⁽¹⁹⁾。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

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⁽¹⁸⁾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中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中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。

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

2. 実験方法

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中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。

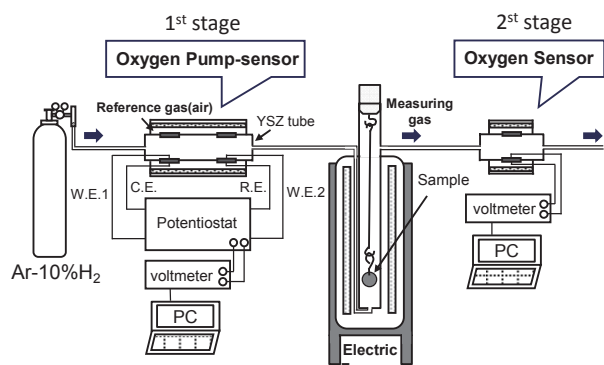


Fig. 1 Oxygen supply type oxidation experimental device in the hydrogen atmosphere.

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。

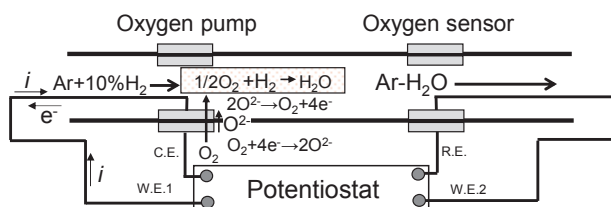


Fig. 2 Schematic diagram of principle of oxygen pump sensor.

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 ($P_{O_2(meas)}$) を算出した。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2(meas)}}{P_{O_2(ref)}} \quad (1)$$

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。

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

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。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 $7.8 \times 10^{-7} mol s^{-1}$ 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。

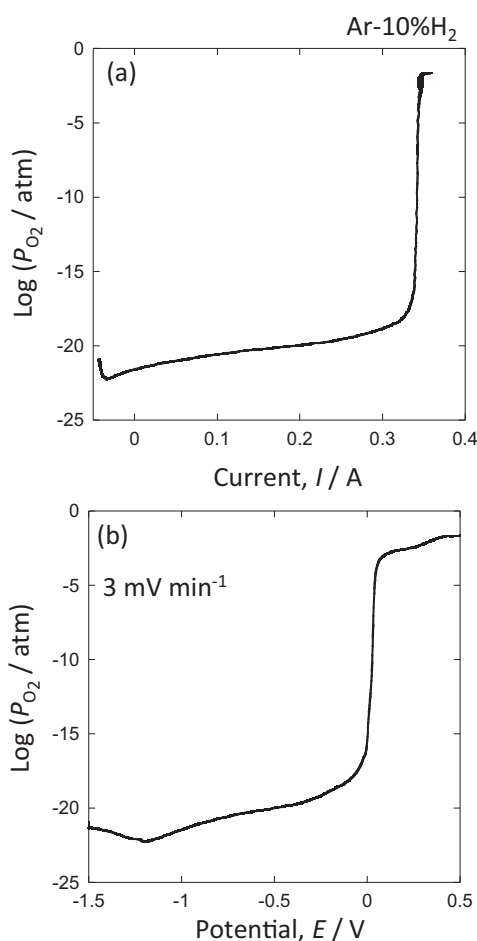


Fig. 3 Relationship between current and oxygen partial pressure when the potential is controlled by the 1st stage oxygen pump sensor.

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では雰囲気中の酸素分圧は 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

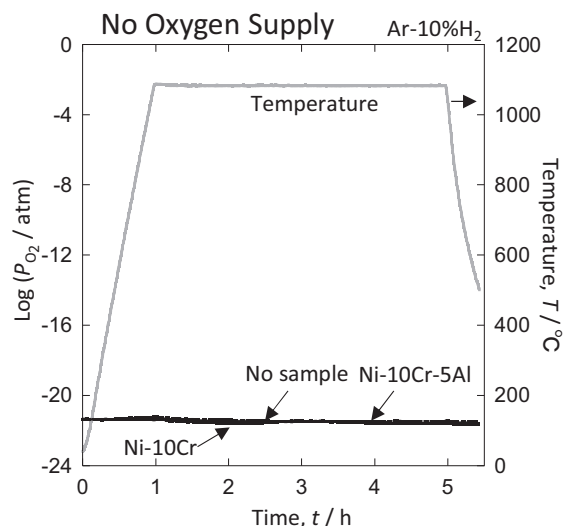


Fig. 4 Time dependence of oxygen partial pressure when no current is applied to the oxygen pump sensor at the 1st stage.

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 $3 \mu\text{m}$ 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, $1 \mu\text{m}$ 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。

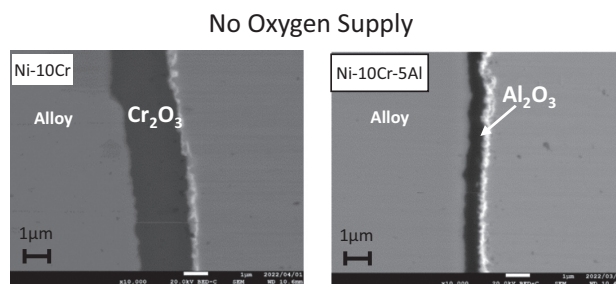


Fig. 5 Cross-sectional microstructure of Ni-10Cr and Ni-10Cr-5Al after oxidation under Ar-10%H₂ atmosphere for 4 h.

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℃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

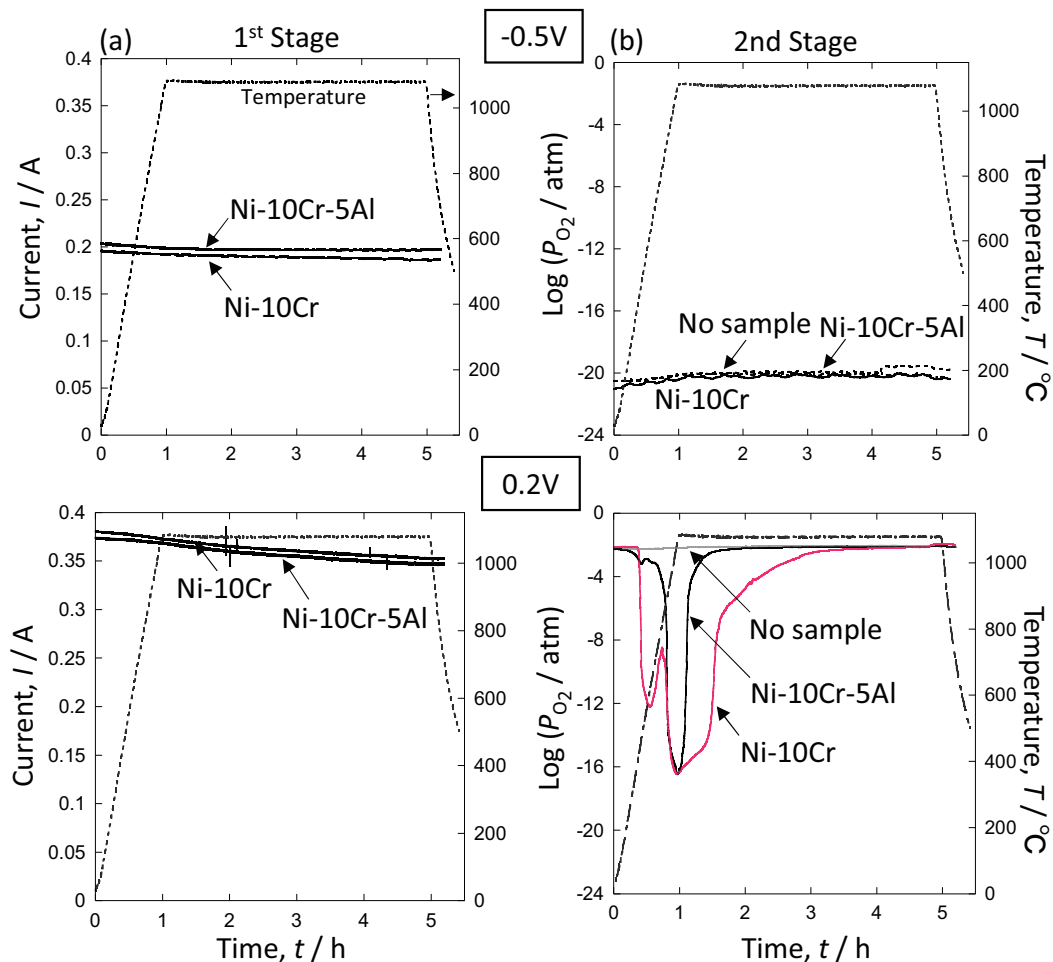


Fig. 6 Time dependence of current (a) and oxygen partial pressure (b) when oxygen is supplied using the oxygen pump sensor at the 1st stage by controlling the potential at -0.5 V and 0.2 V.

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1 h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% H_2 中でNi-10CrおよびNi-10Cr-5Alを1100°C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 Cr_2O_3 が生成し、Ni-10Cr-5Alでは、 Al_2O_3 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 Cr_2O_3 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 NiAl_2O_4 が生成し、内層に Al_2O_3 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。

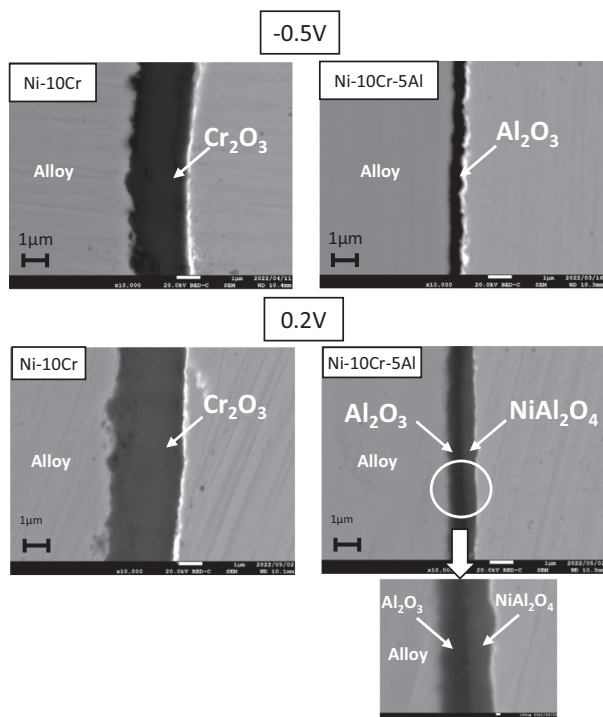


Fig. 7 Cross-sectional microstructure of oxidized Ni-10Cr and Ni-10Cr-5Al by controlling the potential at -0.5 V and 0.2 V with the oxygen pump sensor at the 1st stage to supply oxygen.

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

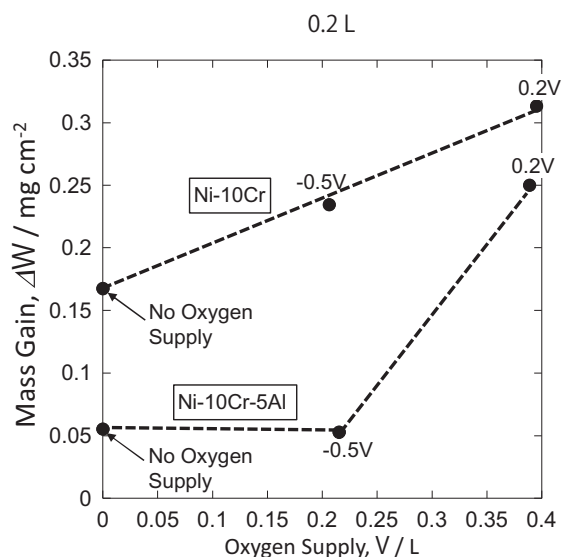


Fig. 8 Relationship between oxygen supply calculated from the current value at 1st stage and mass gain during oxidation.

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。

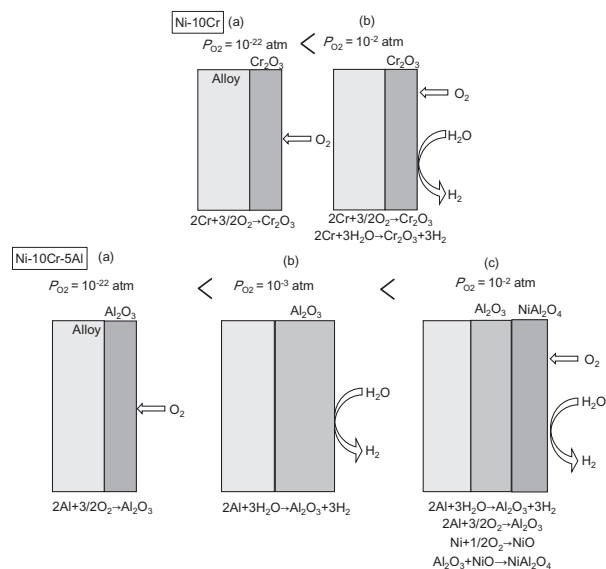


Fig. 9 Schematic diagram of the oxidation mechanism at each oxygen partial pressure.

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) Cr_2O_3 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、 Al_2O_3 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

- (1) 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 CO_2 -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.
- (11) 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- $p\text{O}_2$ 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- 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.
- (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.