

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06453

研究課題名(和文) 耐熱材料の水蒸気酸化研究への水素・酸素センサー適用の有効性検証と応用

研究課題名(英文) Validity and application of hydrogen / oxygen sensor application to steam oxidation research of heat-resistant material

研究代表者

福本 倫久 (Fukumoto, Michihisa)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20343064

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水蒸気中における等温およびサイクルでFeおよびFe-Cr合金の水蒸気酸化挙動を水素センサーによる水素分圧と酸素ポンプ・センサーによる水素の酸化電流の測定により調べた。等温酸化実験を行った結果、Fe-20Cr合金が最も酸化増量が大きかった。サイクル酸化実験を行った結果、FeおよびFe-30Cr合金では1サイクル目よりも2サイクル目の方が小さい酸化速度を示した。等温酸化実験において水素センサーおよび酸素ポンプ・センサーで測定された酸化速度は、同様の挙動を示した。水素センサーおよび酸素ポンプ・センサー法を用いるとその場で酸化速度が測定されることから、これらの方法は水蒸気酸化挙動の検討に有効である。

研究成果の概要(英文)：The water vapor oxidation behaviors of Fe and Fe-Cr alloys under isothermal and heat-cyclic conditions in an Ar-H₂O atmosphere were investigated by measuring both the hydrogen partial pressure using a hydrogen sensor and the oxidizing current of hydrogen using an oxygen pump-sensor. The isothermal oxidation test at 1173 K showed that the mass gain of the Fe-20Cr alloy was the highest. The cyclic oxidation test indicated that the Fe and Fe-30Cr alloy had a lower oxidation rate in the second cycle than in the first cycle. The oxidation rates measured by the hydrogen sensor and the oxygen pump-sensor were showed the same behavior during the isothermal oxidation test. Since the oxidation rate is measured in situ using the hydrogen sensor and oxygen pump-sensor methods, it was clarified that both methods are effective for studying the water vapor oxidation behavior.

研究分野：高温酸化・高温腐食・表面改質

キーワード：水蒸気酸化 耐熱材料 水素センサー 酸素ポンプ・センサー

1. 研究開始当初の背景

福島原発事故の影響により、ほとんどの原子力発電が稼働停止になり、全面的に火力発電に依存した稼働となっている。蒸気温度を上昇させて熱効率を上昇させることが今まで以上に重要な課題となってきた。そこで、火力発電用の耐熱金属について、その水蒸気腐食の特性を詳しく調べる必要があり、次の手順に従って解決にあたる。

(1) 水蒸気酸化では発生する水素ガスの挙動を有効に調べる方法がなかったが、水素センサー、酸素ポンプ・センサーなどを用いる新たな測定法を適用し、その測定法の有効性を検証する。

(2) 実際の耐熱材料について、ガスセンサーを用いる測定法と従来の熱重量法を併用して水蒸気酸化過程を追跡し、互いの測定法で得られた結果を比較検討して解析する。このようにして、水蒸気酸化研究への新たなガス測定法の確立と発生水素ガス挙動の解明を目指す。

2. 研究の目的

(1) 水素発生型腐食研究における水素センサー、酸素ポンプ・センサー適用の有効性の立証

イオン導電体を用いる水素センサー、酸素ポンプ・センサーはガス分析に有効な方法であることは知られてきたが、これまで、酸化研究に用いられたことはなかった。そこで、材料として純鉄を選び、高温の水蒸気酸化過程に用いて特性を調べる。酸素ポンプ・センサーは還元ガスを酸素ポンプで電気的に注入した酸素で滴定し、完全に酸化するのに必要な酸素量を測定する方法である。発生還元ガスが水素のみであれば、水素センサーで測定される水素濃度と酸素ポンプ・センサーで測定される水素濃度は同一のはずであるが、双方の比較から、どちらの方法がより有効であるかを比較検討する。また、同時に測定する熱重量との対比から、酸化重量増と発生水素量との関係を調べ、センサーを導入することにより水素吸蔵過程を解析できるかを検証する。このようにして、水素センサー、酸素ポンプ・センサー適用の有効性を評価する。

(2) 水素センサー、酸素ポンプ・センサーを用いる耐熱金属の水蒸気酸化による水素発生挙動の解明

耐熱材料の水蒸気酸化過程を(1)で開発した実験技術を用いて追跡する。

その結果、新しい手法で水蒸気酸化挙動を調査し、新たな知見を得る。

3. 研究の方法

研究目的に従い、次のような研究方法で研究を遂行する。

(1) 水素発生型腐食研究における水素センサー、酸素ポンプ・センサー適用の有効性の立証

管状水素イオン導電体を用いる水素センサ

ー、管状酸素イオン導電体を用いる酸素ポンプ・センサーを作製し、熱重量とともに、水蒸気腐食を測定する実験系を組み立て、材料として純鉄を選び、高温の水蒸気酸化過程に用いてこの測定法の有効性を検証する。

(2) 水素センサー、酸素ポンプ・センサーを用いる耐熱金属の水蒸気腐食実験

過熱器管に用いられている耐熱合金について、

(1) でその特性を検証した水素ガス測定法と熱重量法を組み合わせ、その水蒸気酸化過程を追跡する。相互の測定法から得られた結果を比較検討して、水蒸気分解による酸化と水素の発生、吸蔵のメカニズムを総合的に究明する。また、結果より水蒸気酸化メカニズムのより詳しい提案をすることを目指す。

4. 研究成果

図1に、Ar-H₂O中、1173 Kに保持して14.4 ks酸化した時の雰囲気(a)酸素分圧および(b)水素分圧を示す。Feにおいて、1173 Kに達すると酸素分圧、水素分圧とも急激に変化し、その後も大きな変化は観察されなかった。15Crでは、Feと同様に1173 Kに達すると急激に変化し、時間と共に酸素分圧は徐々に低下し、水素分圧は徐々に増加した。最後に30Crにおいては、1173 Kに達しても酸素分圧は変化せず、その後も大きな変化は観察されなかった。しかし、水素分圧は1173 Kに達すると急激に増加し、時間の経過とともに徐々に減

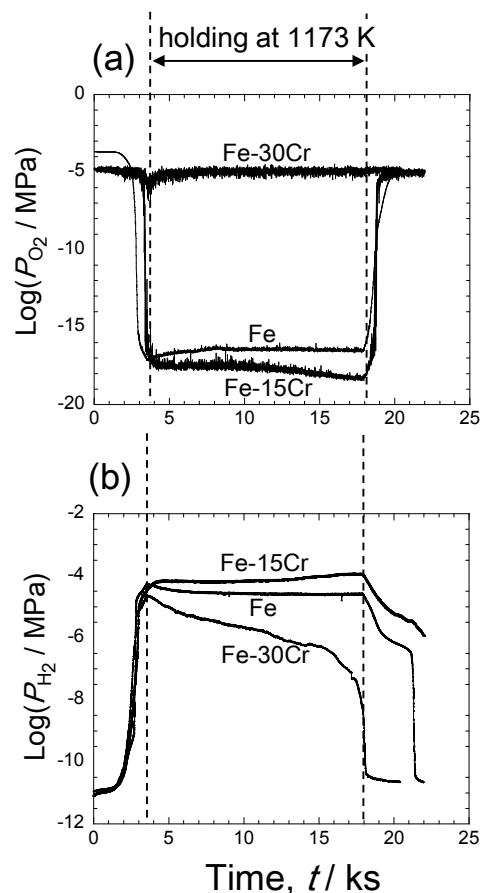


図1 (a)酸素分圧と(b)水素分圧の時間依存性(Fe, Fe-15Cr および Fe-30Cr 合金, 等温酸化実験, 1173K, Ar-H₂O中)

少しした。

図2に、図1の結果から水素発生量を元に解析した酸化速度と酸化増量の結果を示す。なお、熱天秤法で測った値を酸化増量曲線中に点で示す。酸化速度および酸化増量ともに15Crにおいて最も高い値を示し、30Crが最も低い値を示した。Feでは、酸化初期に酸化速度の急激な増加を示すが、その後急激に低下し、やがて一定の値を示した。15Crでは、酸化初期において急激な酸化速度の上昇を示し、さらに酸化時間の経過とともに急上昇した。すなわち、15Crにおいては加速的な酸化が起こっていることがわかる。30Crにおいては、酸化初期に酸化速度が急激に上昇した後、時間の経過とともに酸化速度は低下し、やがて一定の値を示した。また、熱天秤法で測定した酸化後の重量変化は本実験で測定した値と一致した。

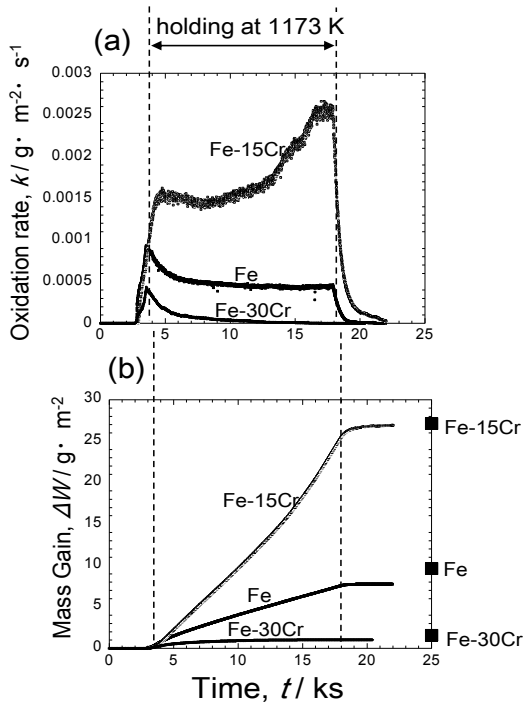


図2 (a)酸化速度と(b)酸化速度を積分して求めた酸化増量の時間依存性(Fe, Fe-15CrおよびFe-30Cr合金, 等温酸化実験, 1173K, Ar-H₂O中)

図3に、Feを1173Kで14.4ks, Ar-H₂O中で等温酸化実験を行った際の水素センサーで測定した水素分圧(a)および酸素ポンプ・センサーで測定した水素の酸化電流(b)の時間変化を示す。また、図中に試料近傍の温度変化も合わせて示す。これより雰囲気温度が1173Kに到達した時に最も水素分圧(a)が上昇した。その後、水素分圧は徐々に低下し、8ksを過ぎると一定の値を示した。そして、温度が低下するにしたがい、水素分圧も低下した。同様に酸素ポンプ・センサーの電流(b)も、温度が1173Kに達した時に、最も大きな値を示した。その後は、電流値は徐々に低下し、8ksを過ぎると一定の値を示した。そして、14.4ks

の酸化実験終了後、温度が減少するにしたがい、電流値も低下した。これらの結果より、水素分圧および酸素ポンプ部の電流値ともに、同様の挙動を示すことがわかった。

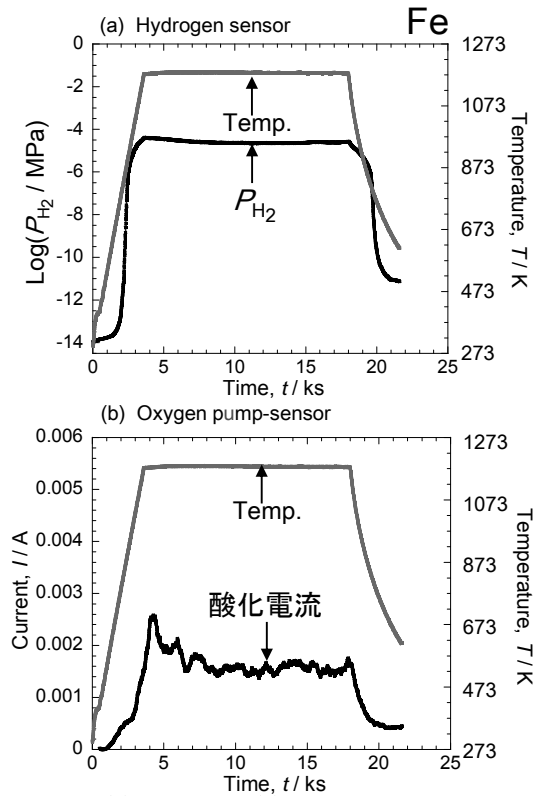


図3 (a)水素分圧と(b)酸化電流の時間依存性(Fe, Fe-15CrおよびFe-30Cr合金, 等温酸化実験, 1173K, Ar-H₂O中)

図4に、図3における酸化速度を時間に対して積分して得られたFeの等温酸化試験における酸化増量曲線を示す。また図中に実際に天秤で測定した酸化増量(■)を示す。これよりFeでは酸化速度が徐々に減少することに対応する酸化増量曲線を示した。これは、図3に示した酸化速度からも明らかである。また、全ての試料において、天秤で測定した酸化増量と水素センサーおよび酸素ポンプ・センサーから求めた酸化増量がほぼ一致した。したがって、両センサーを用いた酸化増量曲線の測定が可能であることがわかった。さらに、ガス流速やセンサー温度に依存しない酸素ポンプ・センサーの方が測定を容易に行なえるため、優れている。

Feの水蒸気酸化について検討する。Fe+H₂O=FeO+H₂の反応の進行に伴う標準ギブズ自由エネルギー変化 ΔG° は、反応に係わる物質の標準生成ギブズエネルギーを用いて計算すると $\Delta G^\circ(1300\text{K}) = -0.562 \text{ kJ/mol}$ である。また、1300K以下の温度で ΔG° を求めた結果、全ての温度で負の値となった。しかし、1400Kでは $\Delta G^\circ(1400\text{K}) = 0.671 \text{ kJ/mol}$ となる。したがって、1300K以下では反応が進行するが、1400K以上では、進行しない。本実験では1173Kであるため ΔG° は負となり反応が進行する。

このようにガスセンサーを用いて水蒸気酸化挙動を調査することができることがわかった。

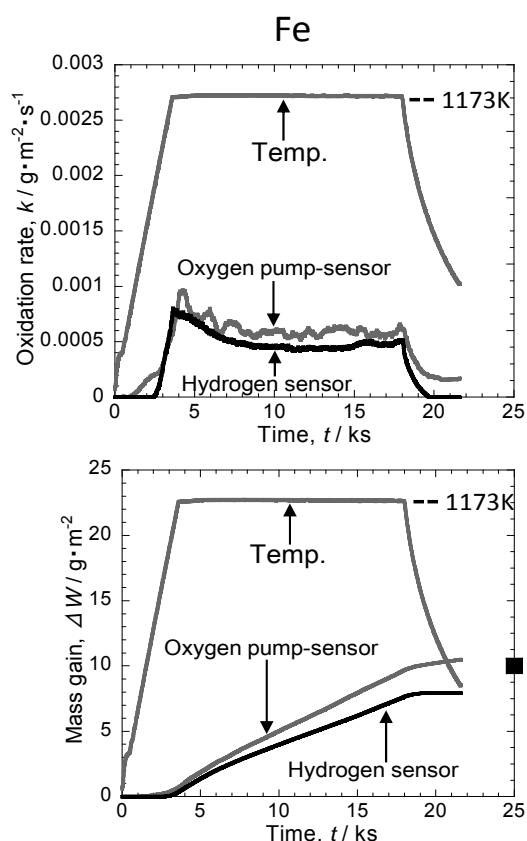


図 4 (a)酸化速度と(b)酸化速度を積分して求めた酸化増量の時間依存性(Fe, 等温酸化実験, 1173K, Ar-H₂O 中)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

①M. Fukumoto, H. Sonobe, M. Hara, H. Kaneko, Analysis of Water Vapor Oxidation of Fe and Fe-Cr Alloys by Measuring the Partial Pressures of Hydrogen and Oxygen, Oxidation of Metals, 査読有, Vol.87, No.3/4, 2017, pp.405-416, DOI 10.1007/s11085-017-9735-3

②福本倫久, 赤堀昂太, 園部 博, 原 基, 水素センサーおよび酸素ポンプ・センサーを用いた Fe-Cr 合金の水蒸気酸化挙動の検討, 日本金属学会誌, 査読有, Vol.81, No.9, 2017, pp.408-416, DOI 10.2320/jinstmet.JB201701

[学会発表] (計 4 件)

①福本倫久, 赤堀昂太, 原 基, ガスセンサーを用いた Fe および Fe-Cr 合金の昇温過程における水蒸気酸化挙動の検討, 日本金属学会春季講演大会, 千葉工業大学, 2018 年 3 月 (p.379)

②福本倫久, 赤堀昂太, 園部博, 原 基, 金児紘征, 酸素ポンプ・センサーを用いた Fe-Cr 合

金の水蒸気酸化挙動の検討, 日本金属学会秋季講演大会, 大阪大学, 2016 年 9 月(p.420)

③M.Fukumoto, H.Sonobe, M.Hara and H.Kaneko, ANALYSIS OF WATER VAPOR OXIDATION OF METALS BY MEASURING THE PARTIAL PRESSURES OF HYDROGEN AND OXYGEN, HTCPM 2016, LES EMBIEZ, France, 2016. 5(p.206)

④福本倫久, 赤堀昂太, 園部 博, 原 基, 金児紘征, 水素センサーおよび酸素センサーを用いた Fe-Cr 合金の水蒸気酸化挙動の解明, 日本金属学会春季講演大会, 東京理科大学, 2016 年 3 月(p.327)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福本 倫久 (FUKUMOTO, Michihisa)
秋田大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 20343064

(2) 研究分担者

金児 紘征 (KANEKO, Hiroyuki)
秋田大学・その他部局等・名誉教授
研究者番号: 20006688

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

()