

アンモニア環境中における材料の 耐高温環境性に及ぼす酸素と温度の影響

福本 倫久* 高橋 弘樹**

1. はじめに

地球温暖化が大きな問題となっている。その原因は、化石燃料を燃焼した際に発生する温室効果ガスである。したがって、温室効果ガスの排出を抑制する為には、化石燃料からの脱却が必要である。そこで、水素へのエネルギー転換が図られている。水素は製造方法によって色分けされている。現在、水素は主に天然ガスの水蒸気改質によって製造されており、CO₂を排出することからグレー水素と呼ばれている。その中で、CO₂回収・有効利用・貯留技術を使ってCO₂を大気中に排出せずに製造された水素のことをブルー水素と呼ぶ。一方、CO₂を排出しない水素には、天然ガスの熱分解により生成したターコイズ水素、原子力発電による電力で生成したイエロー水素、再生可能エネルギーによる電力で生成した“グリーン水素”がある。グリーン水素は、近年の再生可能エネルギー活用拡大により、もっとも注目されている。しかし、水素は常温では気体状態であり液化するのに-253°Cまで冷却しなければならない。したがって、このグリーン水素をアンモニアにして運搬および貯蔵することが考えられている。その理由としては、アンモニアは水素と異なり液化しやすいため容易に輸送が可能であることが挙げられる。アンモニアを燃料として用いることで、運搬および貯蔵が容易となり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、アンモニアを燃料として用いた際に構成部材が晒される高温雰囲気は化石燃料の場合と異なるため、部材の高温腐食による劣化挙動については不明である。その理由としてアンモニアの分解による高温雰囲気の変化およびアンモニ

アや窒素による窒化が想定される。さらに、アンモニアの含有量が少ない場合、微量酸素による酸化も進行する。このような複雑なアンモニア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。

一方、実際の燃焼環境では酸素とアンモニアの反応により熱エネルギーを用いる。しかし、アンモニアと酸素の反応を模擬した環境での実験レベルで腐食実験を行った報告はない。その理由は、アンモニア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。そこで、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、供給酸素量を制御してきた⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。水素を燃料とした場合の水素と酸素の反応挙動とNi基合金の酸化挙動を報告してきた⁽⁸⁾。

ここでは、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金属の耐環境性に及ぼすアンモニアの濃度と腐食温度の影響についてガスセンサーを用いて検討した結果を示す。そして、NH₃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-NH₃中に供給する酸素量を精密に制御し、アンモニアと酸素の反応機構と腐食の関係を明らかにした結果について説明する。

2. 実験方法

(1) 水素センサーおよび酸素センサー

図1に(a)水素センサーおよび(b)酸素センサーの概略図を示す。水素センサーと酸素センサーは共に管状である。Ptペーストを塗布し焼成することで電極を作製した。管の内部と外部に電極を作製することで測定ガスと参照ガス間の起電力を測定した。水素センサーにはプロトン伝導体である

* 秋田大学大学院理工学研究科 革新材料研究センター；准教授(〒010-8502 秋田市手形学園町1-1)

** 秋田大学大学院理工学研究科 物質科学専攻；准教授

Effect of Oxygen and Temperature on High Temperature Resistance of Materials in Ammonia Environment; Michihisa Fukumoto* and Hiroki Takahashi**(*Research Center of Advanced Materials for Breakthrough Technology, Graduate School of Engineering Science, Akita University, Akita. **Department of Materials Science, Graduate School of Engineering Science, Akita University, Akita)

Keywords: ammonia, hydrogen sensor, oxygen pump-sensor, high-temperature corrosion, nitridation

2023年8月29日受理[doi:10.2320/materia.63.159]

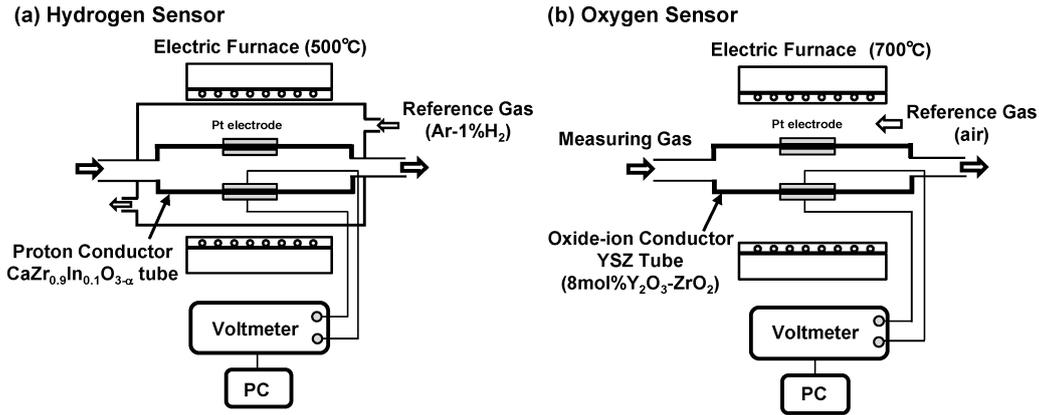


図1 水素センサー(a)と酸素センサー(b)の概略図。

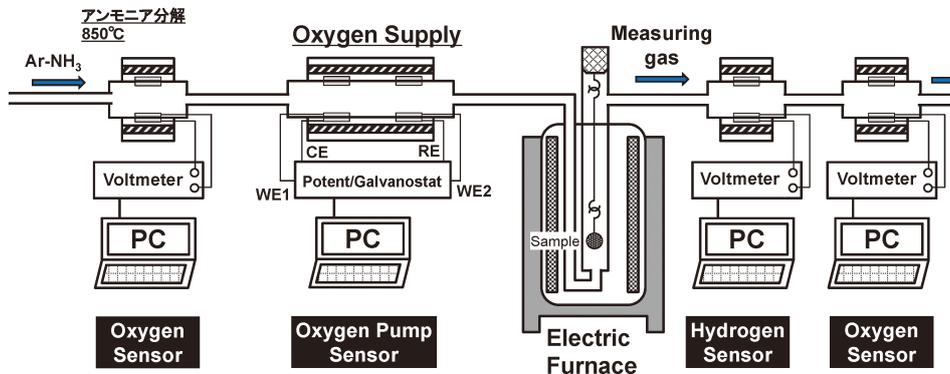


図2 アンモニア環境中での高温腐食実験装置の概略図。(オンラインカラー)

CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-α}管を用い、酸素センサーには酸化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。測定した起電力を式(1)および(2)のNernstの式に代入することで水素分圧および酸素分圧を算出した。

$$\text{水素センサー} : E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2(\text{ref})}}{P_{\text{H}_2(\text{mea})}} \quad (1)$$

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

ここで、 R : 気体状数 ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), 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(大気, 21%O₂, 0.21 atm)の酸素分圧, $P_{\text{H}_2(\text{ref})}$: 参照ガス(Ar-1.09%H₂, 0.01 atm)の水素分圧である。水素センサーは500°Cで、酸素センサーは700°Cで作動させた。

その後、測定した水素分圧から発生水素量の算出を行った。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、

$$P_{\text{H}_2} (dV_r/dt) = (dn/dt) RT_r \quad (3)$$

が成立する。ここで、 P_{H_2} は測定した水素分圧、 V_r は温度 T_r で測定したガス流量、 n は発生ガス物質質量、 T_r は流量を測定した温度で、本研究では25°Cである。単位時間あたりの発生水素量を算出し、さらに積分することで全発生水素量を各温度で算出した。

(2) 実験装置

図2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および酸素ポンプ・センサーを設置し、後段に水素センサーおよび酸素センサーを設置した。この水素センサーで腐食ガスの水素分圧を測定し、酸素センサーを用いて酸素分圧を測定した。腐食ガスとしてAr-0.5%NH₃およびAr-5%NH₃ガスを用いた。その時のガス流速は30 ml min⁻¹とした。アンモニアのみの環境での腐食実験では、電気炉前段のセンサー類は昇温せずに実験を行った。一方、アンモニアと酸素の反応実験においては電気炉前段のセンサー類を850°Cまで昇温させた。縦型のシリコニット電気炉内に試料を設置し、各設定温度まで1時間で昇温した後、4時間保持し、その後炉令した。

発生水素量の算出は、測定水素分圧 ΔP_{H_2} を式(3)の圧力の項に代入して単位時間あたりの発生ガス物質質量 dn/dt を算出して容積に変換することにより求めた。

酸素ポンプ・センサーの概略図を図3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、酸素ポンプ・センサーは850°Cで作動させた。

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

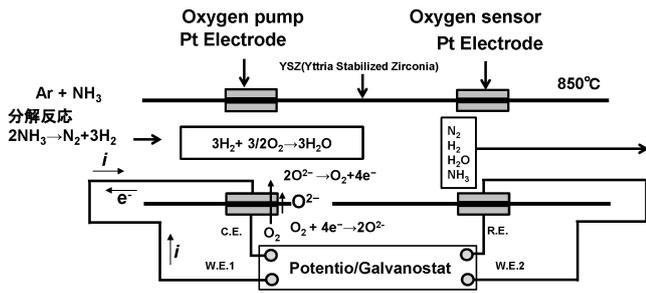
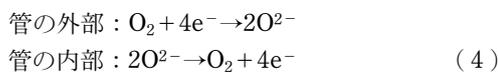


図3 酸素ポンプ・センサの概略図。

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、式(4)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アモニア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(5)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。

$$J = \frac{I}{4F} \quad (5)$$

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。

3. 結果

(1) アンモニア雰囲気中での温度と濃度の影響

図4に電気炉前段のセンサー類を昇温せず、アンモニア雰囲気中でのFeを腐食した際の試料の質量変化を示す。酸化時間は4時間である。試験は500°Cから1100°Cでの各温度で行った。その結果、0.5% NH₃ 環境中では500°Cと600°Cでは低い質量増量を示したが、腐食温度を上昇させることで、質量増量は大きくなった。しかし、800°Cを超えると、酸化増量は小さくなり、1000°Cと1100°Cでは酸化増量は500°Cと600°Cと同様の結果になった。一方、5% NH₃ では700°Cまでは酸化増量が上昇するが、700°C以上では質量増量は徐々に減少した。また、1000および1100°Cでは0.5% NH₃ よりも大きな酸化増量となった。このように、アンモニア環境では一般的な腐食挙動と異なり温度の上昇に従い質量は増加する挙動を示さなかった。0.5% NH₃ では800°C、5% NH₃ では700°Cで酸化増量の最大値を示し、その後低下した。

図5に電気炉後段の水素センサーで測定した水素分圧の結果を示す。0.5% NH₃ において水素分圧は500°Cで最も低い値を示した。腐食温度を上昇させることにより水素分圧は上

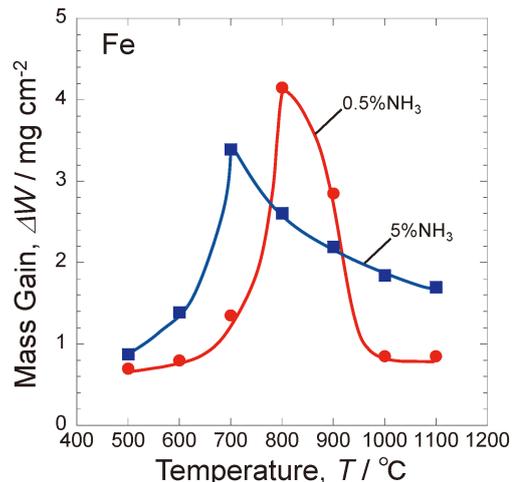


図4 Ar-0.5%NH₃ および Ar-5%NH₃ 雰囲気中で純鉄を腐食した際の質量変化の温度依存性。(オンラインカラー)

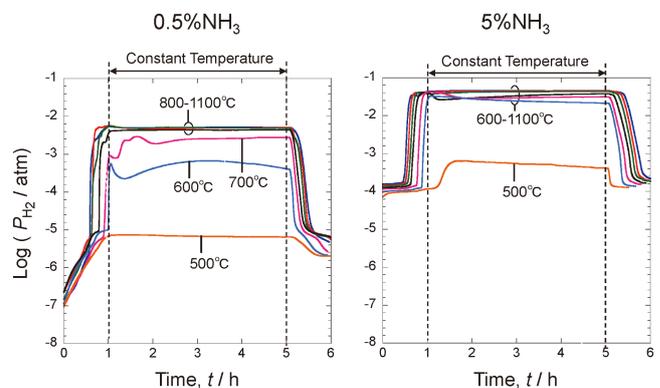


図5 各雰囲気における水素分圧の時間依存性。(オンラインカラー)

昇した。昇温過程では徐々に水素分圧が上昇する。その後、特定の温度に達すると急激に水素分圧が上昇した。800°Cから1100°Cでは等温保持過程中、ほぼ同様の値を示した。その時の水素分圧は $10^{-2.2}$ atm であった。一方、5% NH₃ では、初期の値が0.5% NH₃ よりも高い値を示した。これは、含まれるアンモニア量が多いため、分解で生じる水素も多いと考えられる。昇温過程中的の上昇は観察されなかった。また、500°Cではアンモニアの分解によって水素分圧が上昇するが、600°Cから1100°Cでは同様な値となった。およそ 10^{-1} atm の水素分圧となっており0.5% NH₃ よりも大きな値となった。

図6に酸素センサーで測定した酸素分圧を示す。0.5% NH₃ においては500°Cでは酸素分圧は低下しなかった。しかし、600°Cおよび1100°Cでは酸素分圧は低下した。特に1100°Cでは 10^{-21} atm まで酸素分圧は低下することが明らかになった。一方、5% NH₃ では酸素分圧は 10^{-23} atm まで低下した。すなわち、5% NH₃ の方が酸化過程中に酸素分圧が低下する。

図7に式(3)より算出した発生水素量の時間変化を示す。

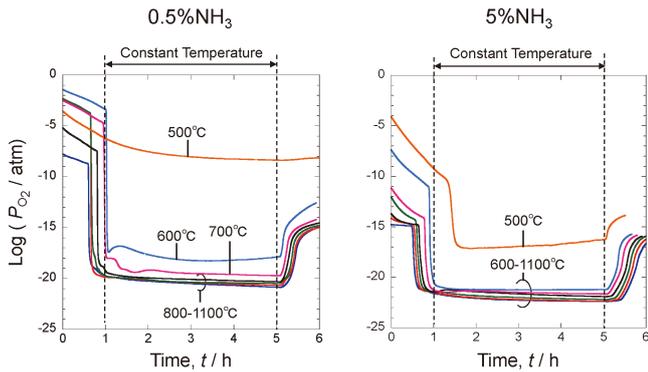


図6 各雰囲気における酸素分圧の時間依存性。(オンラインカラー)

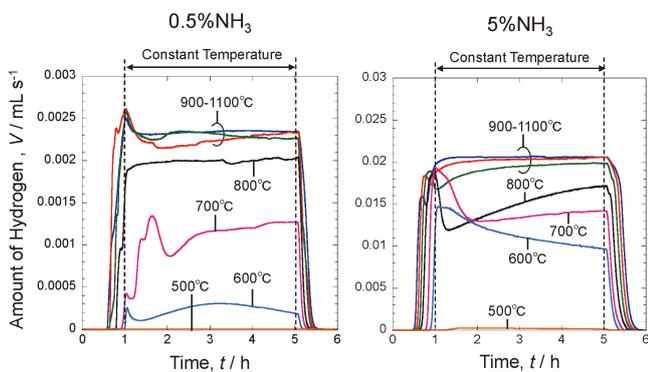


図7 各雰囲気での発生水素量の時間依存性。(オンラインカラー)

Ar-0.5%NH₃ 中において、500°Cにおいて水素をほとんど発生していなかった。600°Cになると等温保持中に大きな値を示した。さらに、700°Cになると発生水素量が上昇し、800°Cでは等温保持中は一定の値を示した。900°Cから1100°Cではほぼ同じ値を示した。すなわち、900°C以上ではアンモニアの分解反応が完全に起こっていることがわかる。

一方、Ar-5%NH₃ 雰囲気では、0.5%NH₃ 雰囲気と同様に500°Cでは水素は全く発生していなかった。しかし、600°Cになると初期に大きな値を示し、時間の経過とともに低下する挙動となった。温度の上昇とともに水素発生量は増加し、900°C以上では同様の値となった。Ar-0.5%NH₃ 雰囲気と比較すると600°Cから800°Cで異なる挙動となった。これは窒化による影響と考えられる。

図8に単位時間当たりの発生水素量を積分して算出した全水素発生量を示す。比較のために試料を炉内に設置しない場合の水素発生量も示す。試料を腐食しない場合600°Cより水素は発生していることがわかる。すなわち、アンモニアの分解は600°C付近より起こっていることがわかる。その後、徐々に上昇し1000°Cおよび1100°Cでは一定の値を示す。これより1000°Cおよび1100°Cではアンモニアが完全に分解している。酸化時間は4時間であり、0.5%NH₃を用いた場合、全水素発生量は計算より36 mLとなる。1000°Cおよび1100°Cの水素発生量は35 mLであるためすべてのアンモニ

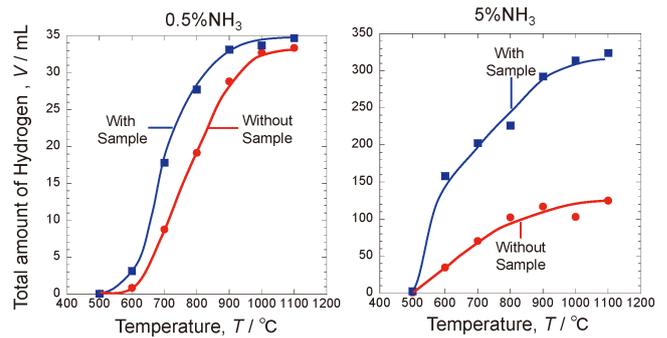


図8 各雰囲気における全発生水素量の温度依存性。(オンラインカラー)

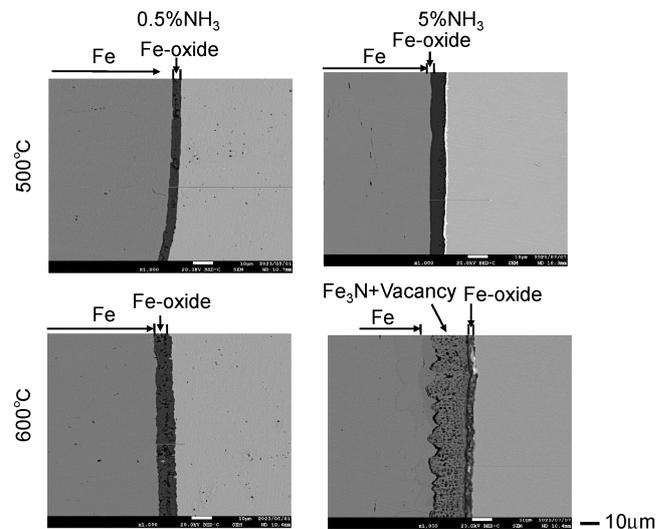


図9 各雰囲気において500°Cおよび600°Cで腐食した後の試料の断面組織。

アが本条件で分解していることが明らかである。しかし、試料を腐食すると水素発生量は上昇する。これは試料の窒化によってアンモニアの分解が加速することに起因する。一方、5%NH₃では完全にアンモニアが分解すると350 mLの水素が発生する。本実験の1000°Cおよび1100°Cでは発生水素量は320 mLであった。したがって、おおよそすべてのアンモニアが分解していることになる。また、試料を炉内に設置することで急速に水素量は大きくなることがわかった。アンモニアの分解もしくは窒化による水素の発生が起こっていると考えられる。

図9に500°Cおよび600°Cで腐食試験した後の断面組織を示す。500°Cにおいては両試料とも鉄酸化物が生成していた。500°Cにおいては十分にアンモニアの分解が起こらないため図5に示すように還元雰囲気にならない。その結果、酸化物が生成したと考えられる。一方、600°Cにおいては0.5%NH₃ではアンモニアの分解が起こっても酸素分圧は大きく低下しないため酸化物が生成したと考えられる。一方、5%NH₃においては、500°Cでは酸化物が生成していたが、600°Cになると窒化物が生成していた。さらに、窒化物中に

空隙が観察された。この空隙は、水素による酸化物の還元に伴い生成したと考えられる。

図10に700°Cで酸化実験をした後の断面組織を示す。0.5% NH₃では酸化物の生成のみが観察された。しかし、5% NH₃では窒化物の生成と多数の空隙が合金中に観察された。このように、酸化と窒化が同時に起こる環境においては材料中に多数の空隙が観察される。

図11に1000°Cおよび1100°Cの腐食後の断面組織を示す。1000°Cでは0.5% NH₃の酸化物中にFeの粒が観察された。これは酸化物が水素によって還元されたことに起因する。一方、5% NH₃では、窒化物が生成していた。600°Cおよび700°Cで観察されたような空隙は観察されなかった。すなわち、酸化物の生成が抑制され、その還元が起こらなかったためだと考えられる。さらに、1100°Cにおいて、0.5% NH₃では酸化物および窒化物の生成は観察されなかった。アンモニアの完全な分解により水素が発生し還元雰囲気になったと考えられる。そのため昇温過程に酸化物が生成したが、高温であるため酸化物の還元が十分に起こったと考えられる。一方、5% NH₃ではアンモニアの分解が昇温過程に起こり還元雰囲気になり酸化物の生成が起こらないと考えられる。その結果、窒素ポテンシャルが上昇し窒化が起こる。

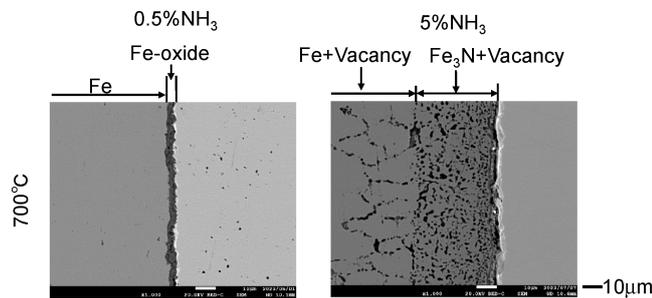


図10 各雰囲気において700°Cで腐食した後の試料の断面組織。

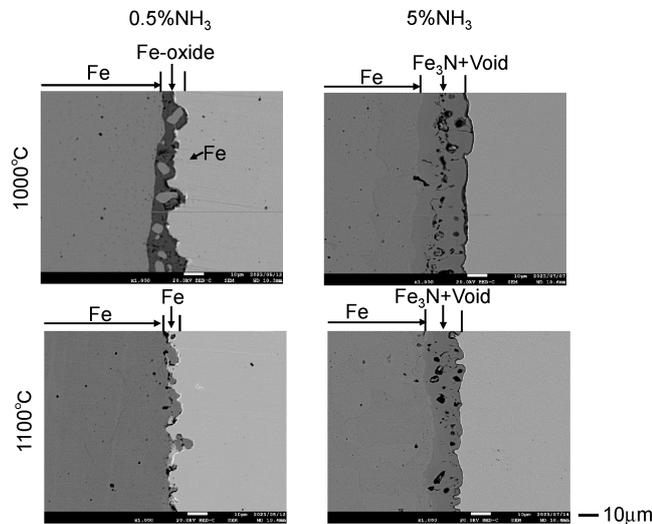


図11 各雰囲気において1000°Cおよび1100°Cで腐食した後の試料の断面組織。

(2) アンモニア雰囲気中における酸素の影響

実際のアンモニアを燃焼した環境ではアンモニアと酸素が反応する。したがって、酸化炉の前段の酸素ポンプ・センサーで酸素を供給してアンモニアと酸素を反応させて雰囲気を制御して実験を行った。

図12に供給酸素量を変化させるために電流を変化させた際の酸素分圧と水素分圧の変化を示す。電流の上昇に伴い酸素分圧は上昇し、水素分圧は低下する結果となった。すなわち、アンモニア中の水素と供給した酸素が反応して、水素分圧は低下する。その結果、酸素分圧は徐々に上昇すると考えられる。

図13に一定電流で酸素を供給した際の電流値と図12の水素分圧から算出した酸素供給量の関係を示す。このように、電流を印加することで一定の酸素を供給できることがわかる。その値は、直線的に増加し特に20 mAから35 mAで大きく変化していることがわかる。

図14に電流を供給した際の雰囲気の酸素分圧と水素分圧の関係を示す。0 mAでは、酸素を供給していないため、アンモニアの分解による酸素分圧および水素分圧である。このように、酸素を供給しない状況では酸素分圧は低く水素分圧は高くなる。酸素を供給すると水素と反応して、水素分圧は減少し、最終的には水素のない環境となる。

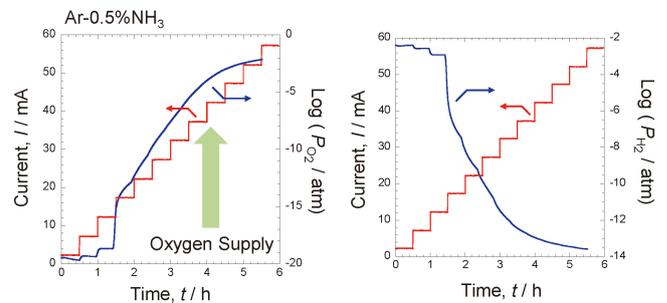


図12 電流を印加して酸素を供給した際の酸素分圧と水素分圧の関係。(オンラインカラー)

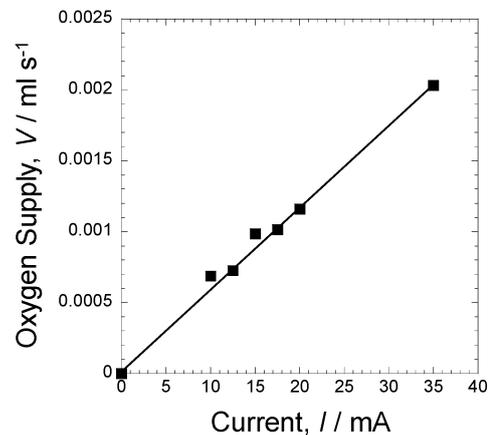


図13 酸素供給量と電流の関係。

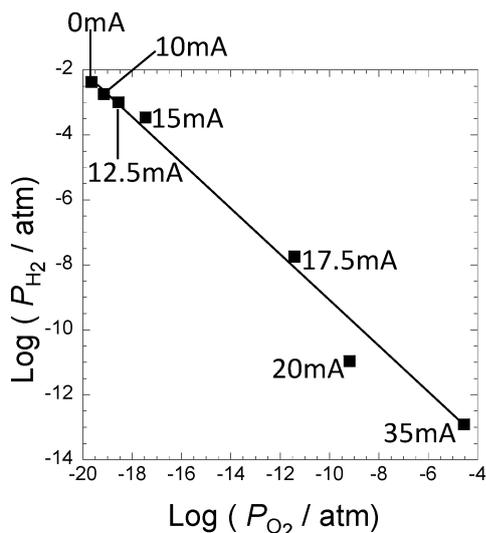


図14 電流を印加した際の水素分圧と酸素分圧の関係.

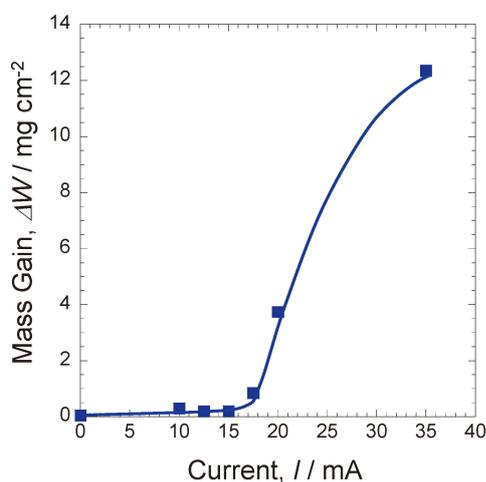


図15 印加電流と酸化増量の関係. (オンラインカラー)

図15に酸素供給した環境での酸化実験の結果を示す。酸化増量も15 mA以上の電流を印加すると急激に増加し、雰囲気中の水素がなくなると酸化が加速することがわかる。図13から15 mAでの酸素供給量は 0.001 ml s^{-1} であるのに対して、20 mAでは 0.0012 ml s^{-1} である。このような微量の酸素の変化によって環境が大きく変化し、酸化増量が変わることが明らかになった。

図16に酸化後の断面組織を示す。酸素供給量の少ない10 mAおよび17.5 mAでは生成酸化物は薄くFeOが生成していた。しかし、酸素供給量が上昇すると多層構造となりFeO/Fe₃O₄の順に生成していた。さらにFeOが厚くなっていた。このように酸素を供給しアンモニアと反応させた環境では、酸化物のみが生成することが明らかとなった。

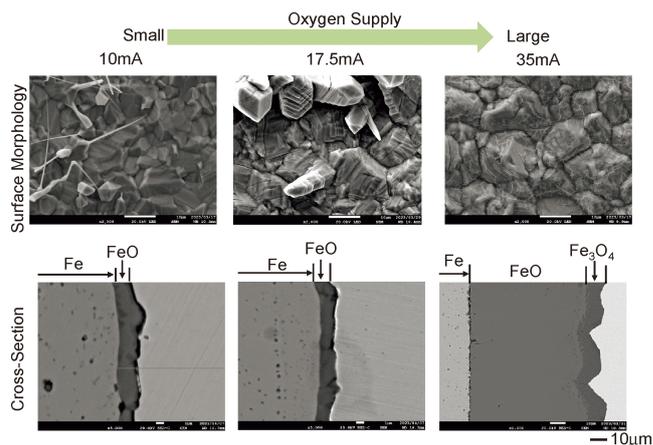


図16 各条件において900°Cで酸化した後の試料の表面形態と断面組織. (オンラインカラー)

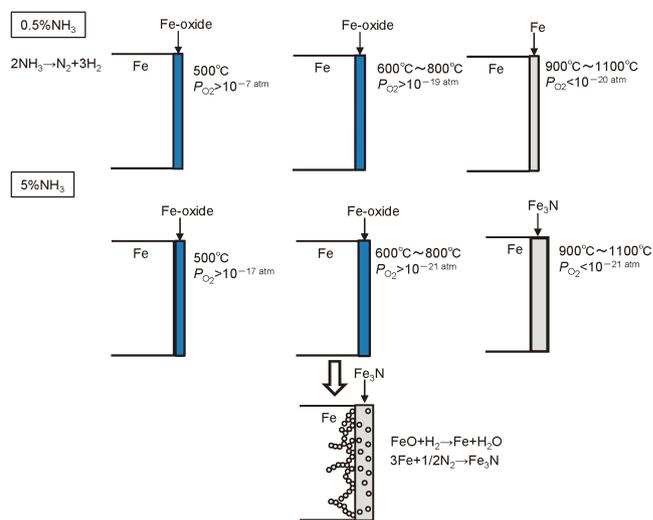


図17 各雰囲気における腐食挙動の模式図. (オンラインカラー)

4. 考 察

図17に各条件における腐食機構の模式図を示す。0.5% NH₃ 雰囲気において500°Cでは、アンモニアの分解が起これば酸素分圧が高いので酸化物が生成する。しかし、温度が上昇すると酸素分圧が低下して還元雰囲気になる。さらに窒素分圧も上昇すると考えられる。そのため、酸素分圧の低下に伴い酸化物の還元および残存アンモニによる窒化が起こる。しかし、雰囲気中のアンモニア含有量が少ないため窒化物層の生成は観察されなかった。さらに温度を上昇させるとアンモニアの分解が加速され還元雰囲気になる。そのため、表面に生成した酸化物が還元され金属粒子が観察された。

一方、5%NH₃では、500°Cにおいて0.5%NH₃と同様に酸化物が生成していた。しかし、600°Cになると酸化物の生成は認められず窒化物の生成と酸化物の還元に伴う空隙が観察された。

