

プロトン伝導体を用いた水素測定による高温アンモニア雰囲気中での純鉄の腐食挙動の解析

Corrosion Behavior Analysis of Pure Iron in High-temperature Ammonia Atmosphere by Hydrogen Measurement Using Proton Conductor

福本 倫久^{*1}
FUKUMOTO Michihisa

原 聖也^{*2}
HARA Seiya

高橋 弘樹^{*2}
TAKAHASHI Hiroki

ABSTRACT

Ammonia is considering as a fuel instead of fossil fuels. The reason is that ammonia does not emit greenhouse gases when burned. However, there are few reports on the corrosion behavior of materials when ammonia is used as fuel. Therefore, in this study, the hydrogen produced by the reaction between ammonia and metal was measured using a hydrogen sensor using a proton conductor. As a result, the amount of hydrogen produced by the decomposition of ammonia was small at low temperatures but increased at high temperatures. Also, when the ammonia content was low, oxidation of metals occurred preferentially. In this way, the relationship between the amount of hydrogen generated and corrosion behavior could be clarified.

キーワード：アンモニア、水素センサー、高温腐食、窒化

Key words : Ammonia, Hydrogen Sensor, High-temperature Corrosion, Nitridation

1. はじめに

異常気象などに代表されるように地球温暖化が大きな問題になっている。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。現在、我が国の温室効果ガスの排出量はCO₂換算で12億1,300万トンであり、その結果、地球の平均温度が1.5℃上昇した⁽¹⁾⁻⁽³⁾。そのため、温室効果ガスの排出を抑制する必要がある。現在、化石燃料に代わり燃焼しても温室効果ガスを排出しない水素が注目されている⁽⁴⁾。しかし、水素は常温では液化せず、気体であるため貯蔵および運搬に難がある。そこで、水素を容易に液化しやすいアンモニアにし、燃料として用いることが検討されている⁽⁵⁾。

アンモニア濃度が数ppmのFe基合金の高温腐食に関する報告は多数存在する⁽⁶⁾⁻⁽¹³⁾。この環境では、窒化物は生成せず、酸化物の生成のみが起こっている。一方、高濃度アンモニア燃焼環境中におけるFe基合金の800℃以上の耐高温環境性に関する報告は存在しない。その理由として排ガス等の処理が困難であるため実験系の確立が困難であることが考えられる。

アンモニア環境中では基材合金の主成分であるFeの窒化およびアンモニアの分解による窒素分圧の上昇お

よび水素の発生による酸素分圧の低下のように雰囲気の変化が起こる。その結果、腐食挙動は複雑になる。また、アンモニア含有量が少ない環境において、十分な還元環境とならないため酸化も起こる⁽¹²⁾。したがって、窒化による水素の発生挙動と微量に混入する酸素による酸化挙動を詳細に検討する必要がある。

著者らはこれまでプロトン伝導体を用いて高温酸化によって材料と水蒸気が反応して発生する水素をその場測定してきた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁸⁾。本研究では、プロトン伝導体を用いた水素センサーによって水素をその場測定することで材料の耐環境性とアンモニアの分解反応との関係を明らかにした。実際の環境ではアンモニアと酸素の反応により熱エネルギーを生成するため、酸素を供給した模擬環境で試験を行う必要があるが、本研究では微量の酸素を含む高温のアンモニア環境で材料の耐環境性について調査した。

2. 実験方法

2.1 水素センサーおよび酸素センサー

Fig. 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⁽¹⁸⁾。水素センサーと酸素センサーはともに管状である。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。測定ガスは、耐環境性評価後のガスであり、参照ガスは酸素センサーでは大気とし水素センサーではAr-1%H₂とした。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、酸

原稿受付 2023年8月9日

査読完了 2024年2月16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
〒010-0825 秋田市手形学園町1-1
E-mail: fukumoto@gipc.akita-u.ac.jp

* 2 秋田大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻

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（8mol%Y₂O₃-ZrO₂）を用いた。測定した起電力を(1)および(2)式の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。

$$\text{水素センサー} : E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}(\text{ref})}{P_{H_2}(\text{mea})} \quad (1)$$

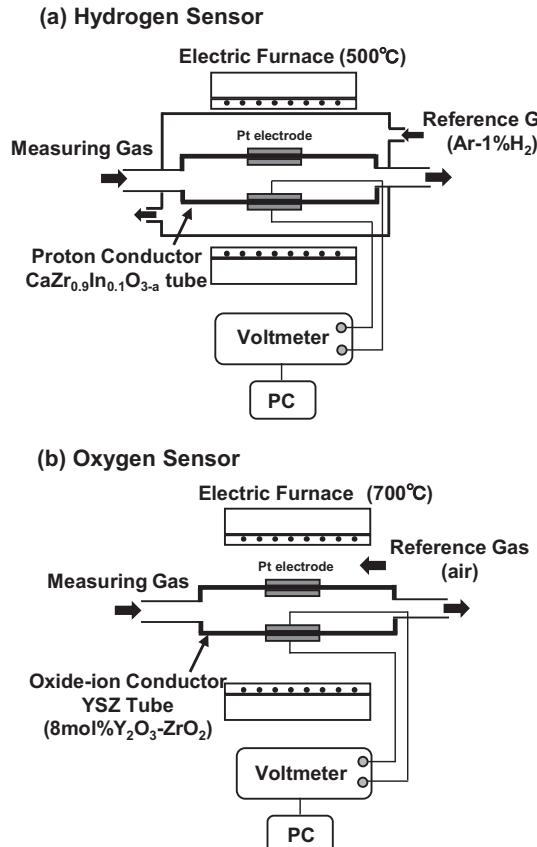


Fig. 1 Schematic diagram of hydrogen sensor (a) and oxygen sensor (b)^[18].

$$\text{酸素センサー} : E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(\text{mea})}{P_{O_2}(\text{ref})} \quad (2)$$

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)、 $P_{O_2(\text{ref})}$ ：(大気、21%O₂, 0.21 atm)、 $P_{H_2(\text{ref})}$ ：参照ガスは(Ar-1.09%H₂, 0.01 atm)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。アンモニアの熱分解反応を抑制するため、センサー温度を比較的低くし流速を早くすることで分解の影響を小さくした。また、センサー温度と純鉄の腐食温度が異なるが、本実験は開放系であるため一定温度で作動する各センサーで測定した水素分圧および酸素分圧の値を用いて腐食炉内の雰囲気を推定して考察した。

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、

$$P_{H_2}(dV_r/dt) = (dn/dt)RT_r \quad (3)$$

が成立する。ここで、 P_{H_2} は測定した水素圧力、 V_r は温

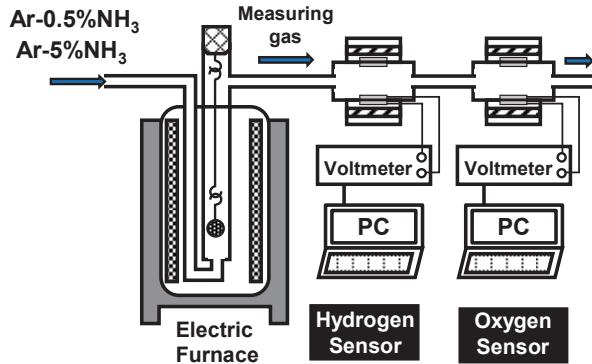


Fig. 2 Schematic diagram of environmental resistance evaluation equipment.

度 T_r で測定したガス流量、 n は発生ガス物質量、 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、さらに全発生水素量を各温度で算出した。

2.2 実験装置

各種熱機関に用いられている基本的な材料のベースとなるFeに注目して、純鉄を試料として本実験を行った。純鉄はフェライト相であり、Feの純度は99.99%である。試料寸法は2 cm²の正方形試料とした。試料表面を#800のエメリーペーパーで研磨し、実験に供した。

Fig. 2に本実験で用いた装置の概略図を示す。電気炉の後段に水素センサーと酸素センサーを直列で設置した。過去の研究において、直列でも正確に各種ガス分圧を正確に測定できることを明らかにしている^{[14]-[18]}。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。混合ガス中には微量の酸素が含まれており、その濃度は0.001～0.01%以下である。

縦型のシリコニット電気炉内に試料を設置し、500°Cから1100°Cの各設定温度まで1時間で昇温した後、4時

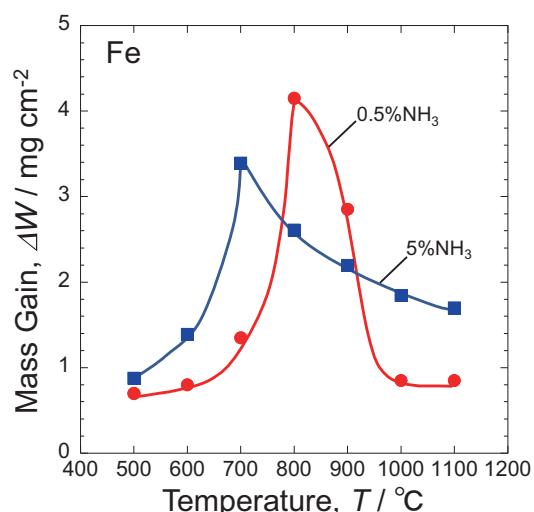


Fig. 3 Mass change of Fe after 4 hours corrosion in each atmosphere.

間保持し、その後炉令した。電気炉の保護管には石英管を用いた。電気炉の後段にいずれも管状の水素センサーおよび酸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。

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量 $d\eta / dt$ を算出して容積に変換することにより求めた。耐環境性を評価した試料は、X線回折法(X-ray diffraction: XRD)を用いて生成した酸化物相の同定をおこなった。さらに電界放出型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM)、電子プローブマイクロアナライザ(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA)、集束イオンビーム装置(Focused Ion Beam: FIB)を用いて試料断面の観察、分析を行った。

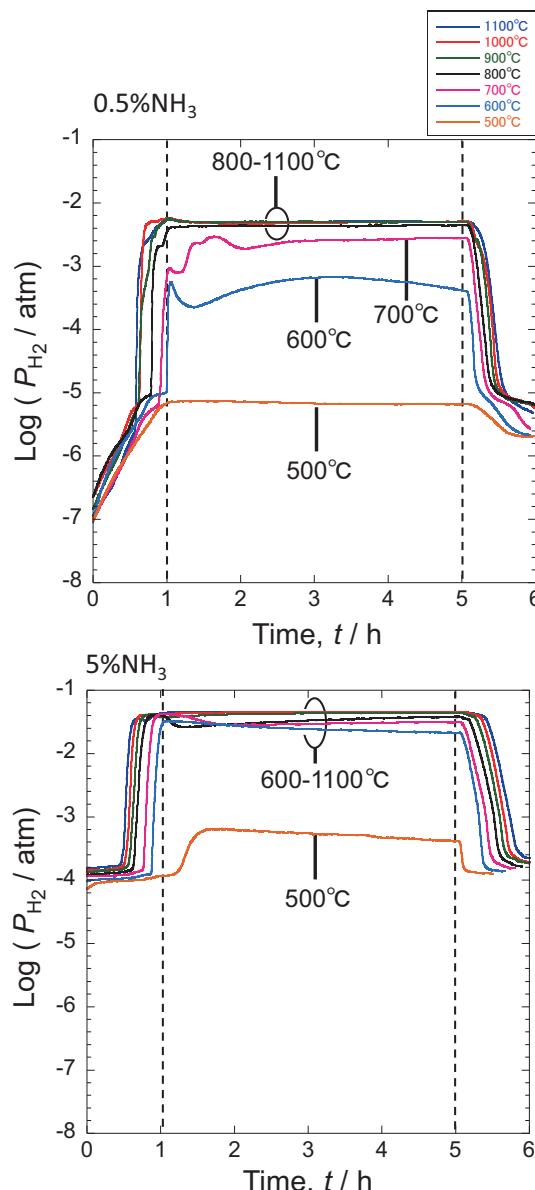


Fig. 4 Time change of hydrogen partial pressure in each atmosphere.

3. 結果

Fig. 3にアンモニア雰囲気中でFeを腐食した際の試料の質量変化を示す。その結果0.5%NH₃環境において500°Cでは0.7 mg cm⁻²と600°Cでは0.8 mg cm⁻²と低い値を示したが、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、質量増量は小さくなり、1000°Cと1100°Cでは0.7 mg cm⁻²となり質量変化は500°Cと600°Cと同程度になった。一方、5%NH₃では700°Cまでは質量増量が上昇するが、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2倍の質量増量となった。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において4.2 mg cm⁻²および5%NH₃では700°Cにおいて3.4 mg cm⁻²最大値を示し、その後低下した。

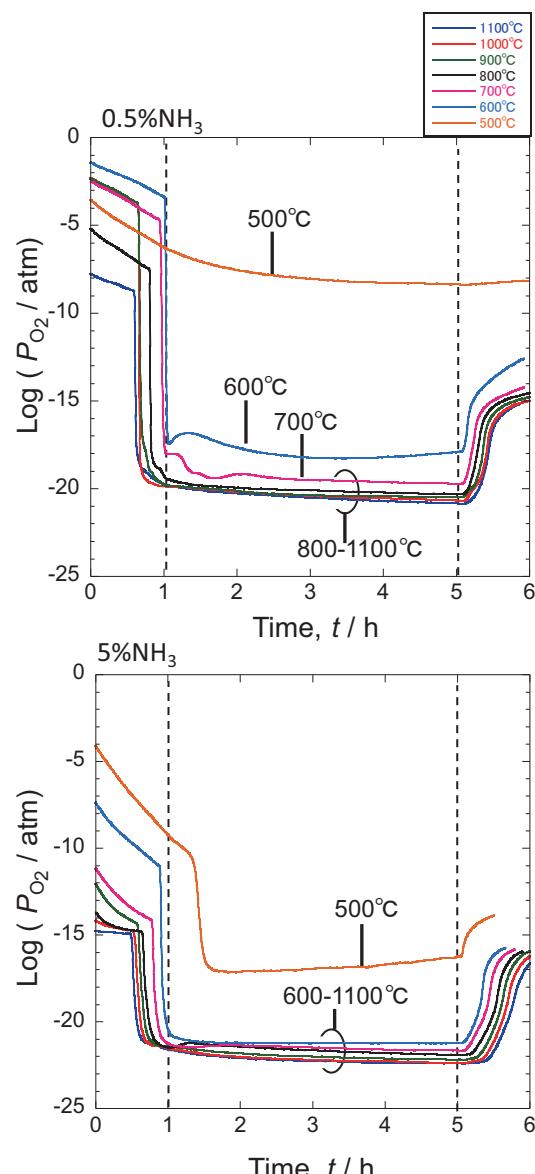


Fig. 5 Time change of oxygen partial pressure in each atmosphere.

Fig. 4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昇した。昇温過程中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10⁻²² 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。昇温過程中の上昇は観察されなかつた。また、500°Cでは腐食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。おおよそ10⁻¹⁵ atmの水素分圧となっており0.5% NH₃よりも大きな値となつた。

Fig. 5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つた。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つた。一方、5%NH₃では酸素分圧は

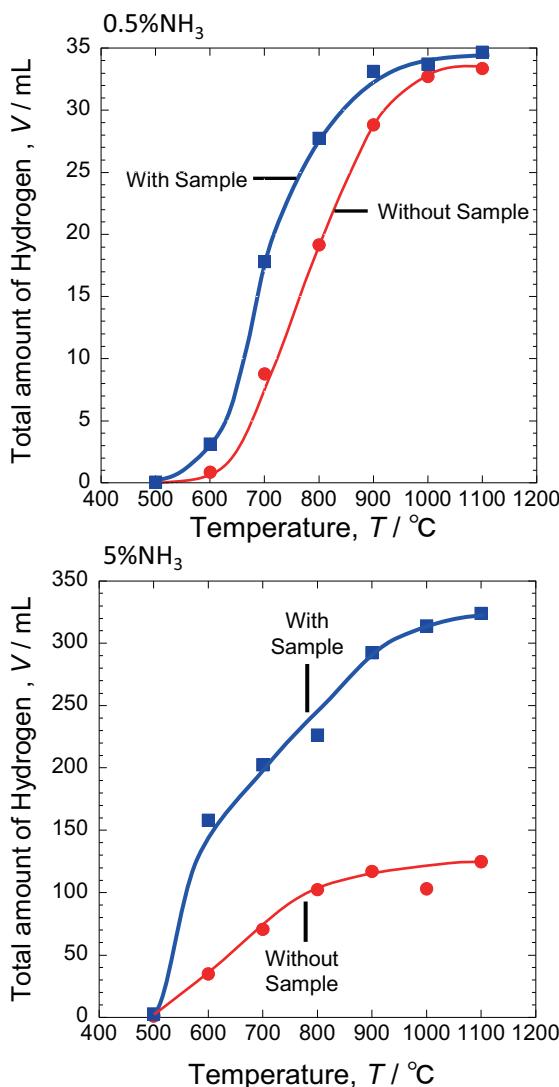


Fig. 6 Temperature dependence of total amount of generated hydrogen in each atmosphere.

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。

Fig. 6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。曝露時間は4時間であり、0.5%NH₃を用いた場合、全水素発生量

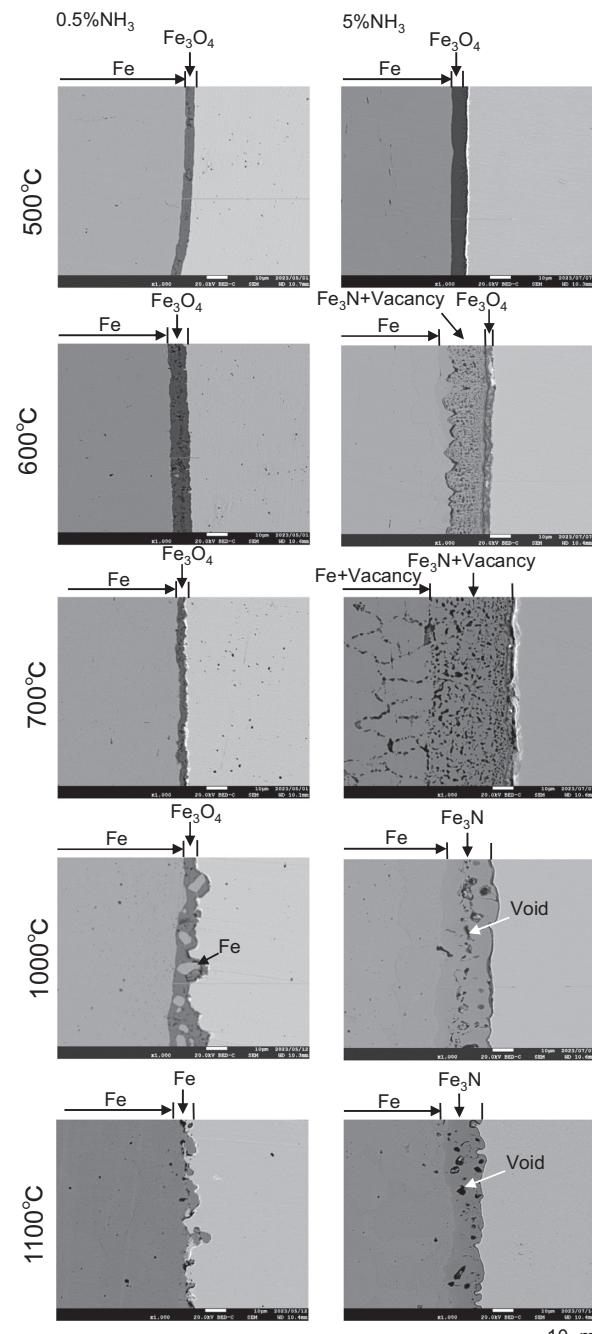


Fig. 7 Cross-sectional structure after corrosion under each condition.

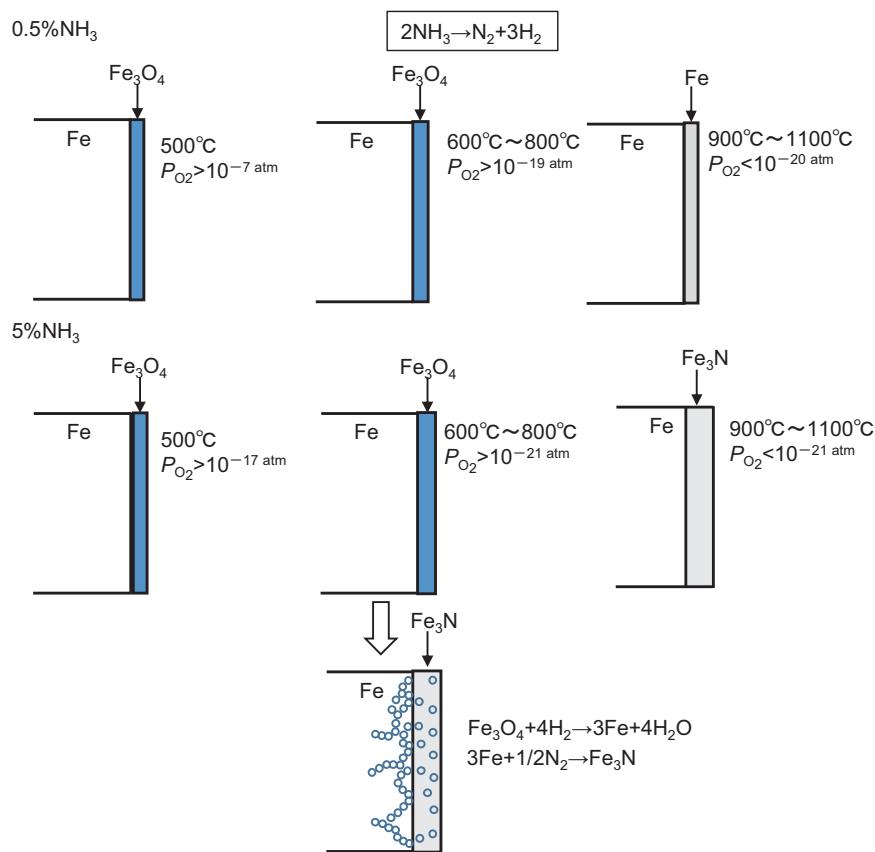


Fig. 8 Schematic diagram of corrosion behavior under each condition.

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。

Fig. 7 に 500°C, 600°C, 700°C, 1000°C および 1100°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 Fig. 4 に示し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。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。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。

700°Cにおいて、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

空隙が純鉄中に観察された。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。

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、その還元が起らなかった。

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。そのため昇温過程中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。一方、5%NH₃ではアンモニアの分解が昇温過程中に起こり還元雰囲気になり酸化物の生成が起こらない。その結果、窒素ボテンシャルが上昇し窒化が起こる。

4. 考察

Fig. 8 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らず比較的酸素分圧が高いので鉄酸化物である Fe₃O₄相が生成する。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。この時の酸素分圧は1000°Cおよび1100°Cでは 10^{-20} atmまで減少している。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(Fe₃O₄相)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。さらに、高温になると窒化物層の単層が生成することが明らかになった。この時の酸素分圧は1000°Cおよび1100°Cでは 10^{-21} atm以下まで減少している。0.5%NH₃よりも酸素分圧が減少し、酸化物は生成しないで、窒素分圧の増加に伴い窒化物が生成したと考えられる。以上のことから、雰囲気中に含まれるアンモニアの量によって腐食挙動が大きく変化することが明らかになった。

Fig. 9に熱力学データを用いて算出したアンモニアの平衡時の分解量を示す。平衡計算に必要なデータは、米国国立標準技術研究所のウェブサイトから取得した^[19]。アンモニアの分解反応における反応エンタルピー変化 ΔH は、500°Cにおいて53.38 kJ/molであり、1000°Cにおいては55.88 kJ/molであった。すなわち、アンモニアの分解反応は吸熱反応である。したがって、平衡状態ではアンモニアの分解は温度が上昇すると起こることがわかる。300°Cで92.5%のアンモニアが分解し、500°Cでは99.5%のアンモニアが分解する。また、700°Cでは99.9%が分解し、完全に分解することが明らかである。しかし、本研究では、非平衡状態であり流速を30mLmin⁻¹としているため、500°Cでは完全に分解は起こらなかった。そして、800°C以上で全て分解した。すなわち、アンモニ

アの熱分解反応はガスの流速に依存し、その結果、分解反応が大きく純鉄の腐食挙動に影響を及ぼすことが明らかになった。

5. 結言

プロトン伝導体を用いた水素センサーによりアンモニア雰囲気中におけるFeの高温腐食に及ぼす温度とアンモニア含有量の影響について調査した。以下の結論が得られた。

- ・0.5%NH₃中において500°Cおよび600°Cでは質量増量が小さかったが、温度を上昇させると質量増量が大きくなつた。しかし、800°C以上の温度では質量増量は減少した。
- ・5%NH₃中において500°Cでは質量増量が小さかったが、温度の上昇に伴い質量増量が大きくなつた。しかし、700°C以上では温度の上昇と共に質量増量が小さくなつた。
- ・水素分圧から算出した全発生水素量より、アンモニアの分解と腐食挙動が明らかになつた。
- ・断面組織より0.5%NH₃環境では高温で発生水素による酸化物の還元が起こることがわかつた。
- ・5%NH₃環境では高温で窒化物層が表面に生成することが明らかになつた。
- ・アンモニア雰囲気中では酸化と窒化およびアンモニアの分解で生じた水素による還元が起こるため詳細に腐食挙動を検討することが必要である。

参考文献

- (1) 環境省「温室効果ガスインベントリ」(2020)
- (2) 飯塚 悟, 地球温暖化研究の概要, 日本風工学会誌, Vol. 40, No. 4 (2015), pp. 375-379.
- (3) 経済産業省「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」(2020)
- (4) 松原直義, 宮元敬範, 丹野史郎, 宮川 敦, 阿部裕也, 横尾 望, 金子和樹, 高橋大志, 中田浩一, 水素エンジンにおける異常燃焼の発生メカニズムの解析, 自動車技術会論文集, Vol. 54, No. 1 (2023), pp. 100-105.
- (5) 小林秀昭, 早川晃弘, アンモニア燃焼研究の意義とインパクト, 日本燃焼学会誌, Vol. 61, No. 198 (2019), pp. 277-282.
- (6) Ljungdahl, B., Larfeldt, J., Optimised NH₃ injection in CFB boilers, Power Technology, Vol. 120 (2001), pp. 55-62.
- (7) Zijlma, G. J., Jensen, A. D., Johnsson, J. E., van den Bleek, C. M., NH₃ oxidation catalysed by calcined limestone - a kinetic study, Fuel, Vol. 81 (2002), pp. 1871-1881.
- (8) Lee, G. W., Shon, B. H., Yoo, J. G., Jung, J. H., Oh, K. J., The influence of mixing between NH₃ and NO for a De-NOx reaction in the SNCR process, J. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 14 (2008), pp. 457-467.
- (9) Nguyen, T. D. B., Kang, T. H., Lim, Y. I., Eom, W. H., Kim S. J., Yoo, K. S., Application of urea-based SNCR to a

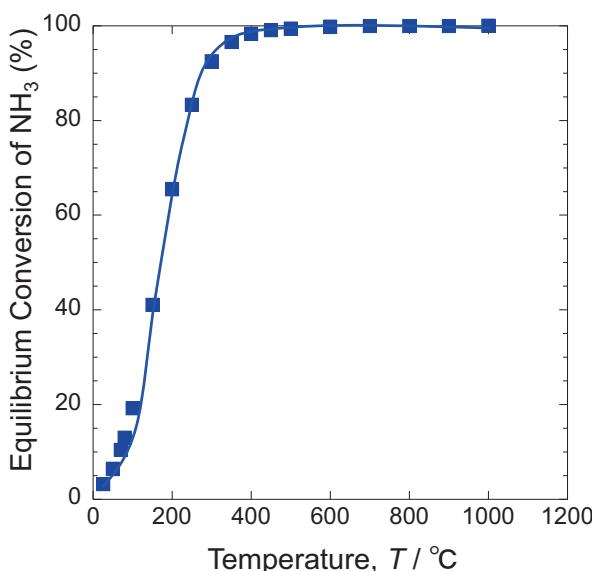


Fig. 9 Temperature dependence of ammonia equilibrium conversion.

- municipal incinerator: On-site test and CFD simulation, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 152 (2009), pp. 36-43.
- (10) Fu, S., Song, Q., Yao, Q., Mechanism study on the adsorption and reactions of NH₃, NO, and O₂ on the Cao surface in the SNCR deNOx process, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 285 (2016), pp. 137-143.
- (11) Yao, T., Duan, Y., Yang, Z., Li, Y., Wang, L., Zhu, C., Zhou, Q., Zhang, J., She, M., Liu, M., Experimental characterization of enhanced SNCR process with carbonaceous gas additives, *Chemosphere*, Vol. 177 (2017), pp. 149-156.
- (12) Wei, B., Yang, W., Wang, J., Tan, H., Shou, S., Wang, F., Ma, J., Study on reduction mechanism of Fe₂O₃ by NH₃ under SNCR condition, *Fuel*, Vol. 255 (2019), pp. 115814.
- (13) Wu, W., Wei, B., Li, G., Chen, L., Wang, J., Ma, J., Study on ammonia gas high temperature corrosion coupled erosion wear characteristics of circulating fluidized bed boiler, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 132 (2022), pp. 105896.
- (14) 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.
- (15) Fukumoto, M., Kawamori, Y. and 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.
- (16) 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.
- (17) Fukumoto, M. and Nakajima, K., Effect of Oxygen on Water Vapor Oxidation of Fe by Oxygen Partial Pressure Control Using Gas Sensor, *High Temperature Corrosion of Materials*, Vol. 99, No. 1-2 (2023), pp. 47-61.
- (18) 福本倫久, 原 聖也, 高橋弘樹, 水素燃料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, *日本ガススタービン学会誌*, Vol. 51, No. 5 (2023), pp. 440-447.
- (19) 米国国立標準技術研究所ウェブサイト, <https://www.nist.gov/srd>.