

水素ポンプ・センサを用いた雰囲気制御による酸化鉄の水素還元挙動の解析

秋田大学 大学院理工学研究科 准教授 福本 倫久

1. 水素と酸素の反応を模擬した環境での純鉄の酸化挙動

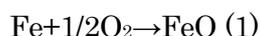
1.1 はじめに

日本は 2050 年にカーボンニュートラルの達成を宣言した。この目標を達成するためには、化石燃料の使用を完全に止め、他のエネルギー源に移行する必要がある。そこで、化石燃料に代わるエネルギーとして水素が考えられている。これまでの製鉄は、鉄鉱石（酸化鉄）をコークスで還元することで行ってきた。このコークスを水素で代替し燃料として製鉄に用いることができれば、日本の 2050 年カーボンニュートラルの目標を達成できる。しかし、水素をエネルギー源として酸化鉄の還元挙動を調査した報告はほとんどない。

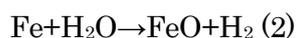
これまで研究者は、固体電解質を用いたガスセンサで水蒸気酸化により発生する水素量を測定してきた。本目的は、電気化学的に水素を供給し酸化鉄の還元挙動を雰囲気中の水素分圧をガスセンサにより測定することで明らかにすることである。

はじめに、純鉄の酸化挙動についてガスセンサを用いて調査した。

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区別することができる。

本研究では、電解水素により水素を供給し 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、水素センサおよび酸素センサ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の分離解析を行った。

1.2 実験方法

基材試料には、Fe(99.99%)を用いた。試料寸法は 2 cm^2 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。電気炉の前段に水素センサと酸素ポンプ・センサを設置した。この水素センサでガスの酸素分圧を測定し、酸素ポンプ・センサ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 ガスを導入ガスとし、流速は 30 ml min^{-1} とした。アルカリ水を電解することでカソードで水素を発生させて水素を供給した。その際の電解の条件は 150 mA で定電流で実験を行った。酸素ポンプ・センサにより酸素と水素の反応を制御した。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°C まで 1 時間で昇温した後、4 時間保持し、その後炉冷した。電気炉の後段にいずれも管状の酸素センサおよび水素センサを設置し、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。

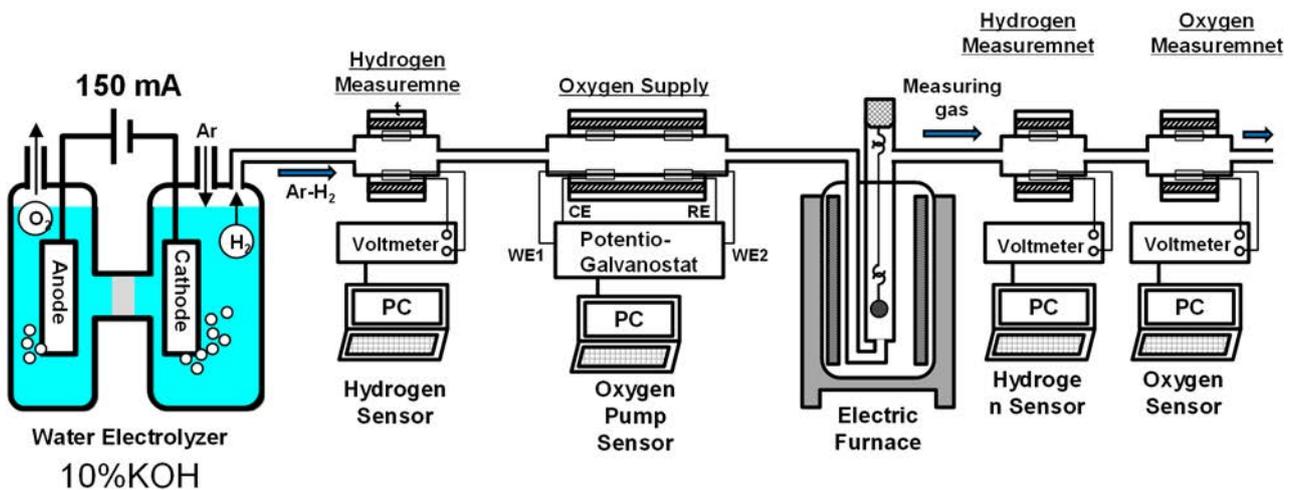


Fig.1 Schematic diagram of hydrogen generation oxidation equipment

Fig. 2 に(a)水素センサおよび(b)酸素センサの概略図を示す。水素センサおよび酸素センサは共に環状であり、酸素センサは、長さ 250 mm 、外径 10 mm 、内径 8.5 mm であり、水素センサは、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($8\text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)を用いた。また、水素センサにはプロトン伝導体である $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$ 管を用いた。

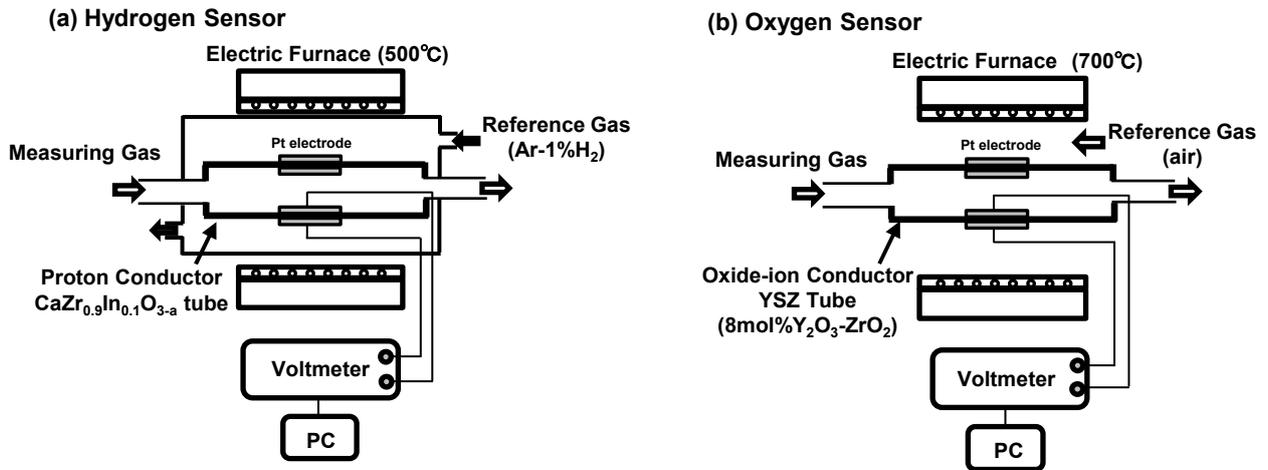


Fig.2 Schematic diagram of (a) hydrogen sensor and (b) oxygen sensor

酸素センサおよび水素センサ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。

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

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

ここで、 R : 気体定数($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), 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, $21\% \text{O}_2$, 0.21atm), $P_{\text{H}_2(\text{ref})}$: 参照ガス($\text{Ar-}1.09\% \text{H}_2$, 0.01atm)である。センサの特性上、酸素センサでは、酸素分圧の高い方が正極となり、水素センサでは水素分圧の高い方が負極となる。酸素センサは 700°C で、水素センサは 450°C で作動させた。

Fig.3 に酸素ポンプ・センサの概略図と原理図を示す。酸素ポンプ・センサ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、酸素センサの電極とした。また、センサ温度を 850°C とした。

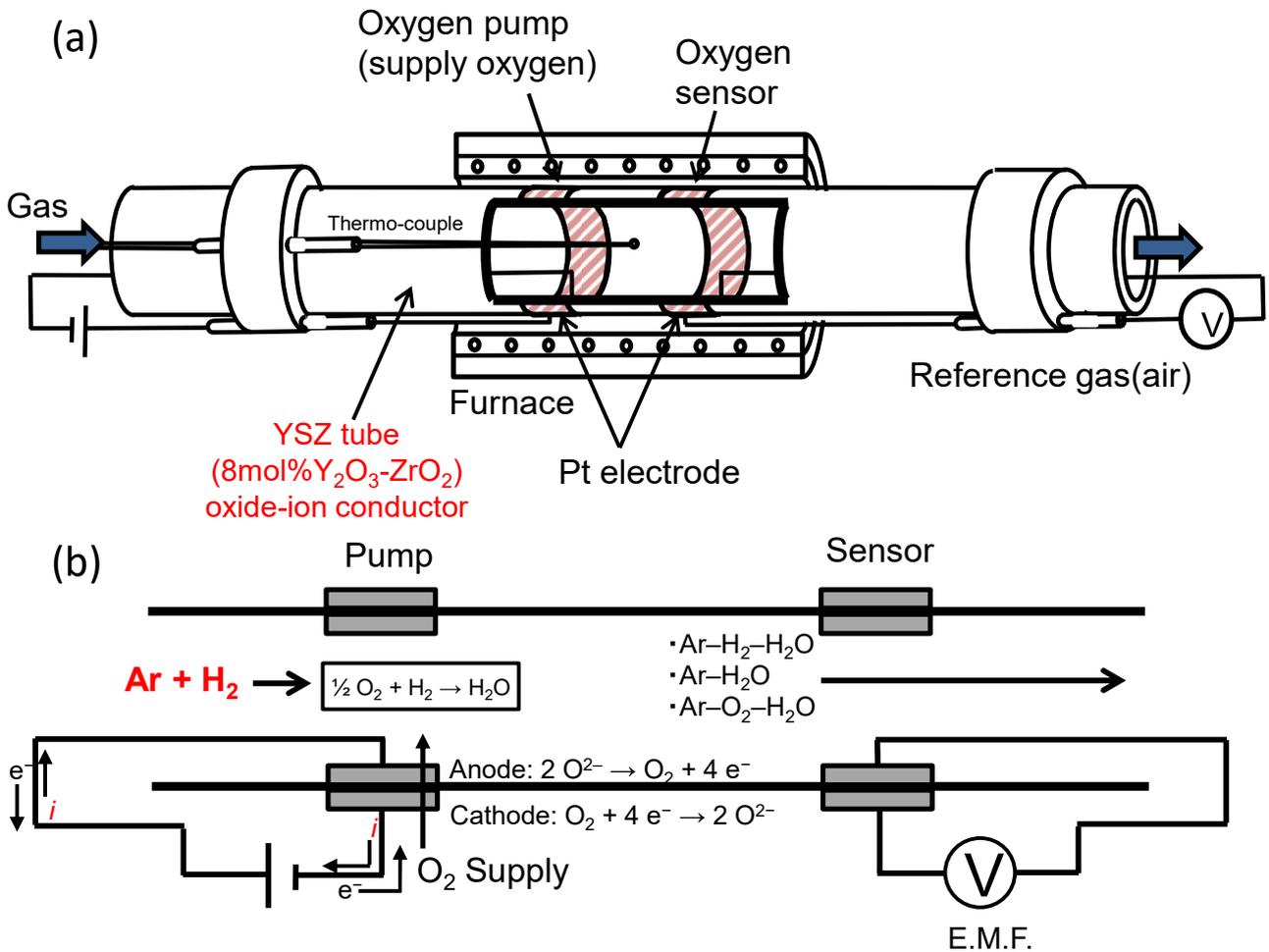


Fig.3 (a) Schematic diagram of oxygen pump sensor and (b) its principle diagram

センサ部では式(3)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($P_{O_2(\text{mea})}$)を算出した。

ここで、 R : 気体定数 ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T : 温度 (K), F : ファラデー定数 (As mol^{-1}), E : 測定起電力 (E), $P_{O_2(\text{ref})}$: 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、(5)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(6)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。

$$J = \frac{I}{4F} \quad (6)$$

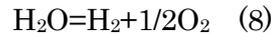
ここで、 F : ファラデー定数 (As mol^{-1}), I : 印加電流 (A), J : 酸素ポンプにより管内に供給される酸素量 (mol s^{-1})である。したがって、この電流値から供給酸素量を正確に制御できる。

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ールの法則が成立すると仮定すれば、

$$P(dV_r/dt) = (dn/dt)RT_r \quad (7)$$

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。

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(8)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}

$$\Delta P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2} - P_{\text{O}_2}^\circ \quad (9)$$

から求める。 $P_{\text{O}_2}^\circ$, 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} ,

$$\Delta P_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} - P_{\text{H}_2}^\circ \quad (10)$$

から求める。 $P_{\text{H}_2}^\circ$, 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(7)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 diffraction)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。

1.3 結果

1.3.1 酸素分圧および水素分圧の変化

Fig. 4 に、電気炉の後段に設置した水素センサおよび酸素センサで測定した水素分圧および酸素分圧の時間変化を示す。初期には高い酸素分圧を示し、低い水素分圧を示している。その後、アルカリ水電解することでカソードから水素が発生する。

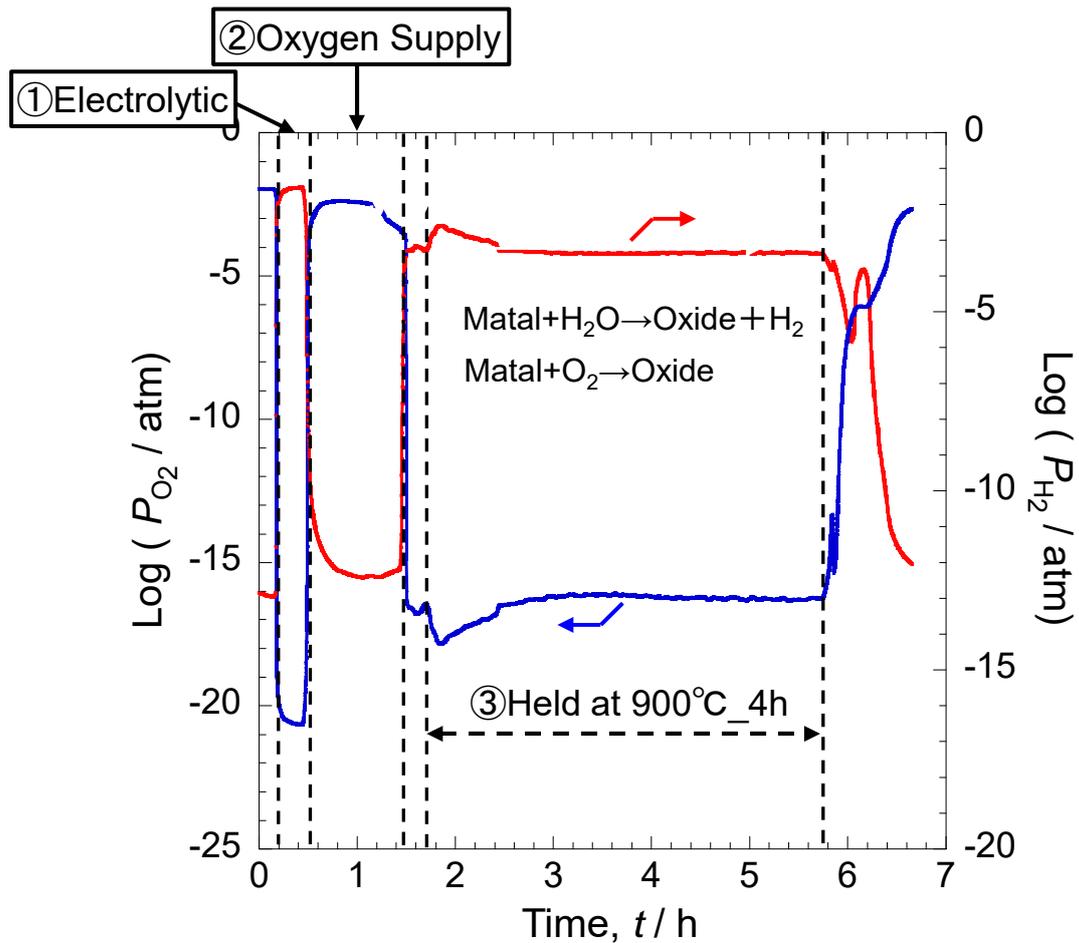


Fig.4 Changes in oxygen partial pressure and hydrogen partial pressure measured by a sensor installed at the rear stage of the electric furnace

その結果、水素分圧が上昇し、酸素分圧が減少する。この時の水素分圧は 10^{-2} atm まで上昇していることがわかる。その後、酸素ポンプ・センサ部分で定電位で電流を印加することでアルカリ水電解で発生した水素と酸素を反応させる。その結果、酸素分圧は上昇し、水素分圧が減少していることがわかる。このように酸素ポンプ・センサを用いることで水素と酸素の反応を制御し、水素燃料環境を模擬することができる。

その後、電気炉を昇温させて Fe の酸化実験を行う。供給した過剰の酸素と純鉄が反応して酸素分圧が減少する。また、水素と酸素の反応によって生成した水蒸気が純鉄と反応

して水素が発生するため水素分圧が上昇する。酸化実験が終了すると水素分圧および酸素分圧は酸化前の状態に戻る。このようにすることで水素の発生、水素と酸素の反応を制御し酸素および水蒸気的环境中で酸化実験を行うことができる。

Fig. 5 に電気炉前段に設置した水素センサで測定したアルカリ水電解で発生した水素量と酸素ポンプ・センサで供給した酸素量を示す。また、図中には酸素と水素の割合が 2 : 1 になる値を点線で示している。-0.16V, -0.10V および-0.07V に定電位に酸素ポンプ・センサを設定することによって供給する酸素量を決定した。この時の酸素分圧は、それぞれ -0.16V では 0.0003atm, -0.10V では 0.003atm および-0.07V では 0.012atm になった。このように設定電位を変化させることにより供給酸素量が増加する。そして、酸素分圧も上昇することがわかる。また、設定する電位を変化させることで雰囲気中の水素および酸素の割合を変化させ、雰囲気を制御することができる。

-0.16V では酸素と水素の比が 2 : 1 であるため水蒸気が支配的な環境になっていることが想定される。そして、-0.01V では酸素分圧が上昇して、水蒸気の中に微量の酸素が含まれていることがわかる。最後に-0.07V では多くの酸素が水蒸気中に含有していることがわかる。アルカリ水電解により発生した水素量を水素センサを用いて測定し、酸素ポンプ・センサを用いることで水素と酸素の反応を誘発して、雰囲気を制御することができ、特に水蒸気に含まれる酸素の量を制御することができた。この各雰囲気条件で純鉄を 900°C で 4 時間の酸化実験を行った。

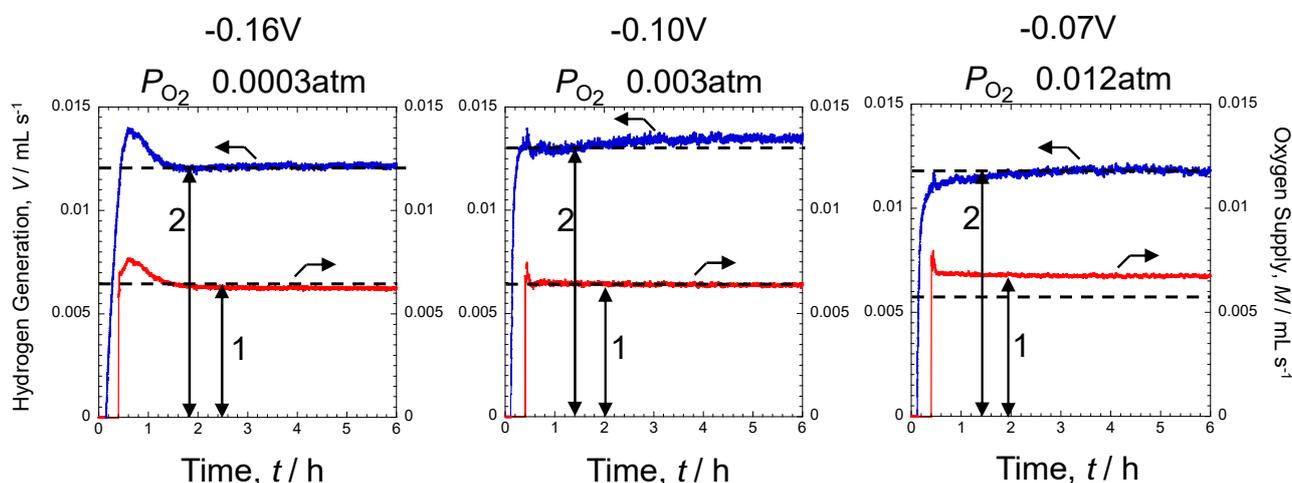


Fig.5 Relationship between the hydrogen partial pressure measured by the hydrogen sensor installed in the front stage of the electric furnace and the amount of oxygen supplied by the oxygen pump sensor

1. 3. 2 酸化実験における酸素分圧および水素分圧

Fig.6 に、-0.16V, -0.10V および-0.07V で電位を設定して雰囲気中の酸素分圧を制御した環境での酸化実験をした際の酸素分圧および水素分圧の経時変化を示す。酸化初期の値

は設定電位が低いほど低くなり, 設定電位が上昇することによって, 酸素分圧も増加した。その後, 昇温し, 電気炉の温度が 900°Cに達すると酸素分圧は低下し, 水素分圧は増加した。これは, 酸化によって雰囲気中の酸素と純鉄が反応して低下したと考える。900°Cに達した時の酸素分圧は-0.16V および-0.10V では 10^{-18} atm まで低下した。一方, -0.07V では $10^{-17.5}$ atm まで低下した。このように酸素が多く含まれる環境では 900°Cに達した際の酸素分圧の低下が小さくなることが明らかになった。一方, 水素分圧においては-0.10V において 900°Cに達した時の水素分圧が 10^{-2} atm となりもっとも大きくなった。すなわち水蒸気と純鉄の酸化による水素の発生量が大きくなっていることがわかる。酸化実験が終了すると酸素分圧と水素分圧は初期の値に戻った。

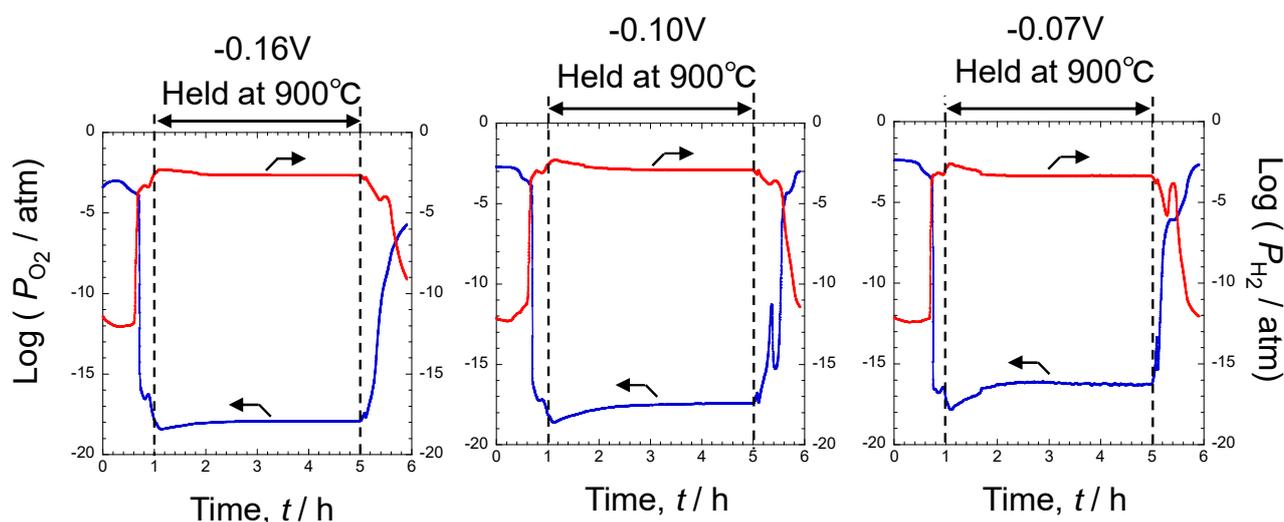


Fig.6 Time dependence of hydrogen partial pressure and oxygen partial pressure during oxidation measured by a sensor in the latter stage of the electric furnace

1. 3. 3 各雰囲気での酸化速度

Fig.7に, -0.16V, -0.10Vおよび-0.07Vの酸化速度および酸化増量の時間依存性を示す。青の部分が水蒸気による酸化, 白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-0.16Vでは $0.004 \text{ mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, -0.10 Vでは $0.16 \text{ mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, -0.07Vでは $0.34 \text{ mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 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。-0.16V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, -0.10V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, 酸素センサと水素センサを用いるこ

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-0.07V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-0.07V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ことが明らかになった。また、酸化増量に関して、水蒸気が支配的な環境では放物線的に酸化増量が増加するのに対して、酸素による酸化においては直線的に酸化増量が増加することが明らかになった。

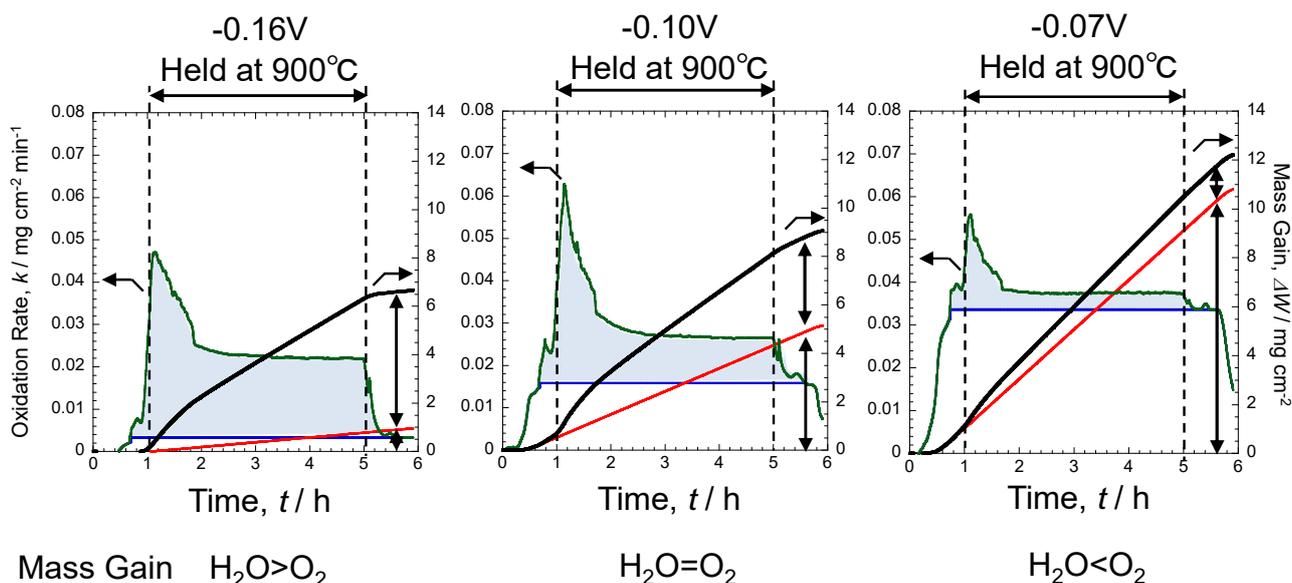


Fig.7 Time dependence of oxidation rate and oxidation weight gain under each oxidation condition

1. 3. 4 耐環境性評価後の表面および断面組織

Fig.8に-0.16V、-0.10Vおよび-0.07Vで酸化した試料の表面形態および断面組織を示す。表面形態において酸素供給量の少ない-0.16Vおよび-0.10Vではファセット状の酸化物表面形態を示していた。酸化増量が放物線的に増加していたため、酸化の進行が遅くこのような形態になったと考えられる。一方、酸素量の多い-0.07Vではファセット状の形態を示していたが、部分的に突起状の酸化物が観察された。酸素が多い場合は酸化増量が直線的に増加したために、このような突起状の酸化物が観察されたと思われる。

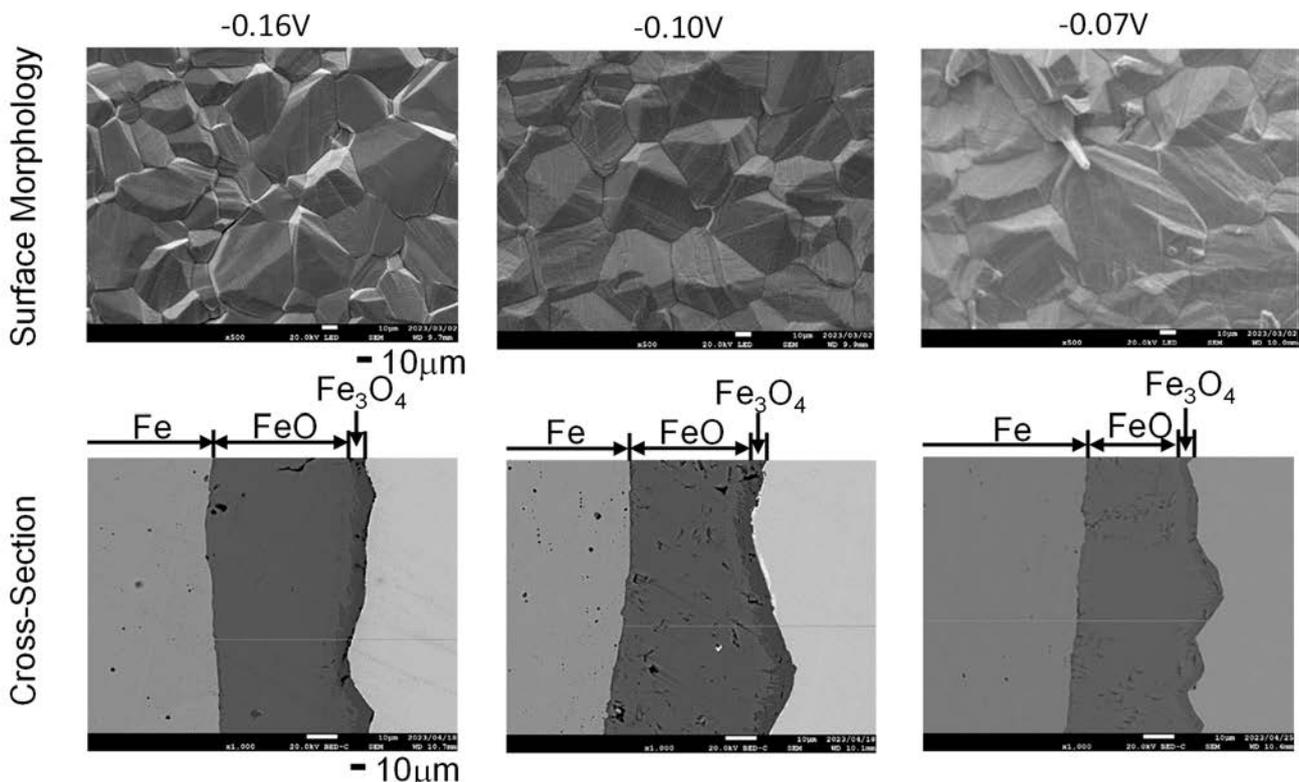


Fig.8 Sample surface and sample cross-sectional structure after oxidation under each oxidation condition

断面組織においてはすべての雰囲気条件において基板側からFeO, Fe₃O₄が生成していた。水蒸気と酸素が含まれている環境においてはこのように同じ酸化物を生成するため、酸素による酸化と水蒸気による酸化を区別することができないが、水素センサと酸素センサを用いることで区別することが可能となることが明らかになった。水蒸気による酸化が支配的な-0.16Vにおいては比較的平坦な酸化物形態を示していたが、酸素量が増加することで酸化物表面の凹凸が大きくなった。この現象も酸素による酸化が支配的なことが起因していると考えられる。

1.4 考察

Fig.9 の酸素分圧の変化とギブス自由エネルギーの関係を示す。ギブス自由エネルギーがマイナスの領域では酸化物および水蒸気は安定に存在する。水蒸気において酸素分圧が10^{-6.25}atm以上の酸素分圧では水蒸気は安定に存在する。しかし、純鉄と雰囲気中の酸素が反応して、酸素分圧が減少すると水蒸気が安定に存在することができず、水素と酸素に解離する。この時に、この酸素と純鉄が反応して酸化が進行すると考える。水蒸気による酸化は雰囲気中の酸素分圧が低下して、水蒸気が安定的に存在できないときに水蒸気による酸化が進行すると考える。したがって、雰囲気中の酸素が多い場合は、純鉄と酸素と

の反応が支配的に起こるため、酸素分圧の低下が起こらず、酸素による酸化が支配的になったと考える。純鉄と酸素および純鉄と水蒸気における標準生成ギブスエネルギーは、酸素との反応の方が低くなる。そのため、選択的に酸素と純鉄が反応し、その後に水蒸気と純鉄との反応が起こったと考える。

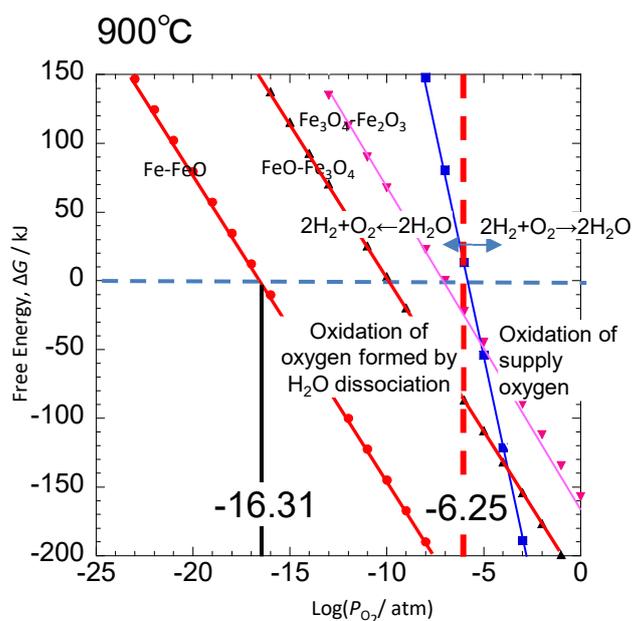


Fig.9 Relationship between Gibbs free energy and oxygen partial pressure

1.5 結論

- (1) アルカリ水電解により水素を供給し、酸素ポンプ・センサを用いることで水素と酸素の反応を模擬することができた。
- (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および酸素センサを用いて調査した結果、供給酸素量が少ない場合には水蒸気だけの環境になり、供給酸素量が大きくなると酸素と水蒸気の環境になることが明らかとなった。
- (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、酸化初期の酸素分圧は小さな値を示した。しかし、酸素供給量が多くなると酸化初期の酸素分圧は大きくなった。
- (4) 水素センサおよび酸素センサ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。

2. プロトン伝導体を用いた水素測定によるアンモニア雰囲気中での純鉄の還元挙動の解析

2.1 はじめに

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。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。

アンモニア環境では、アンモニアの分解反応によって水素が発生する。その結果、雰囲気は還元環境となる。また 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、還元挙動は複雑になる。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^{(1),(2)}。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。

研究者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⁽¹⁾⁽⁵⁾。本研究では、プロトン伝導体を用いた水素センサによって水素をその場測定することで材料の還元挙動とアンモニアの分解反応との関係を明らかにした。

2.2 実験方法

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 のエメリー紙で研磨し、実験に供した。

Fig.10 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と酸素センサを直列で設置した。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。この水素センサで酸化ガスの水素分圧を測定し、酸素センサを用いて酸素分圧を測定した。酸化ガスとして 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 0.01% 以下である。

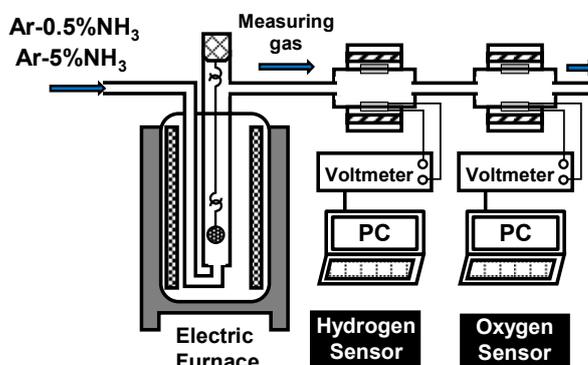


Fig.10 Schematic diagram of environmental resistance evaluation equipment

縦型のシリコニット電気炉内に試料を設置し、500℃から1100℃の各設定温度まで1時間で昇温した後、4時間保持し、その後炉冷した。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および酸素センサを設置し、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。その後、測定した水素分圧から(7)式を用いて発生水素量の算出を行った。

還元挙動を評価した試料は、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ー(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。

2.3 結果

Fig.11にアンモニア雰囲気中でFeを処理した際の試料の質量変化を示す。その結果0.5%NH₃環境中において500℃では0.7 mg cm⁻²と600℃では0.8 mg cm⁻²と低い値を示したが、処理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℃を超えると、質量増量は小さくなり、1000℃と1100℃では0.7 mg cm⁻²となり質量変化は500℃と600℃と同程度になった。一方、5%NH₃では700℃までは質量増量が上昇するが、700℃以上では質量増量は徐々に減少した。また、1000℃および1100℃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処理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℃において4.2 mg cm⁻²および5%NH₃では700℃において3.4 mg cm⁻²最大値を示し、その後低下した。

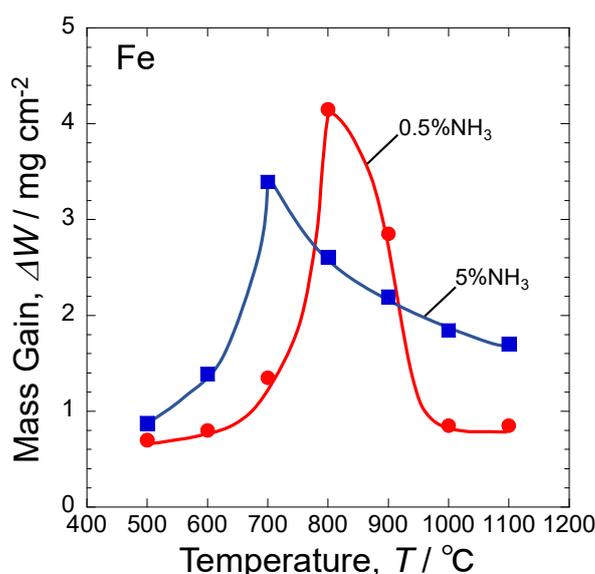


Fig.11 Mass change of Fe after 4 hours corrosion in each atmosphere

Fig.12 に電気炉後段の水素センサ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。処理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。昇温過程の上昇は観察されなかった。また、500°Cでは処理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^{-1.5} 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。

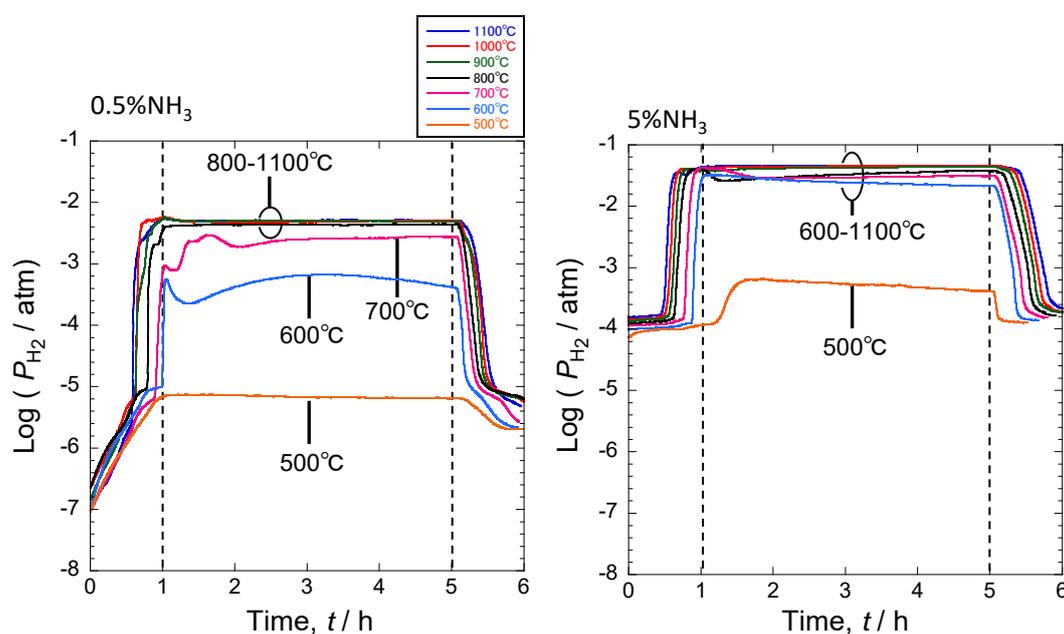


Fig.12 Time change of hydrogen partial pressure in each atmosphere

Fig.13 に酸素センサ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 の方が処理過程に酸素分圧が低下する。

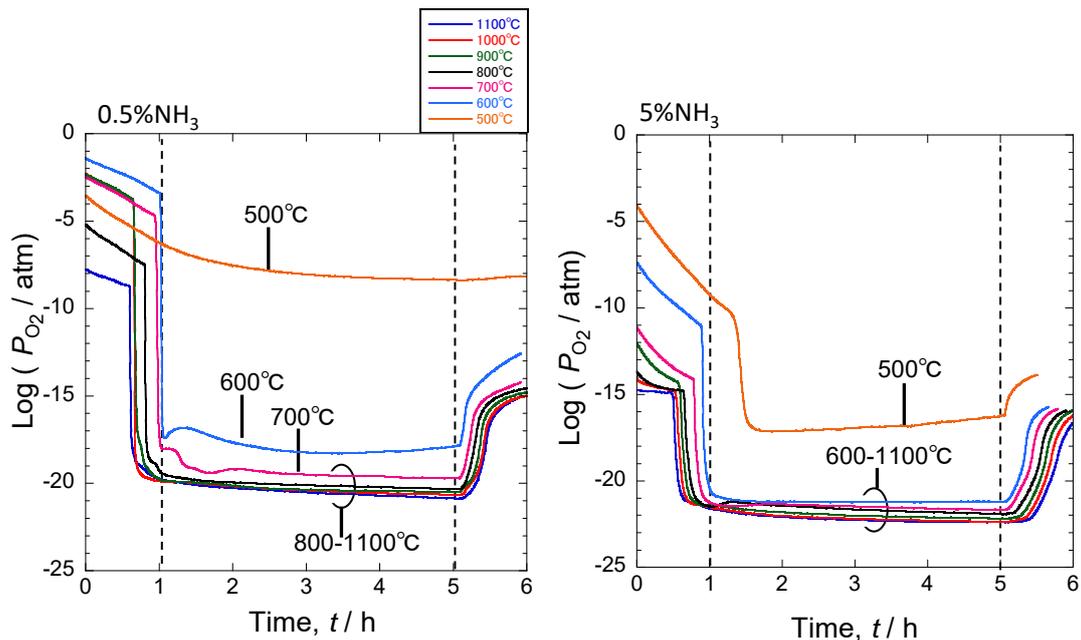


Fig.13 Time change of oxygen partial pressure in each atmosphere

Fig.14 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。試料を処理しない場合 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、試料を処理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。

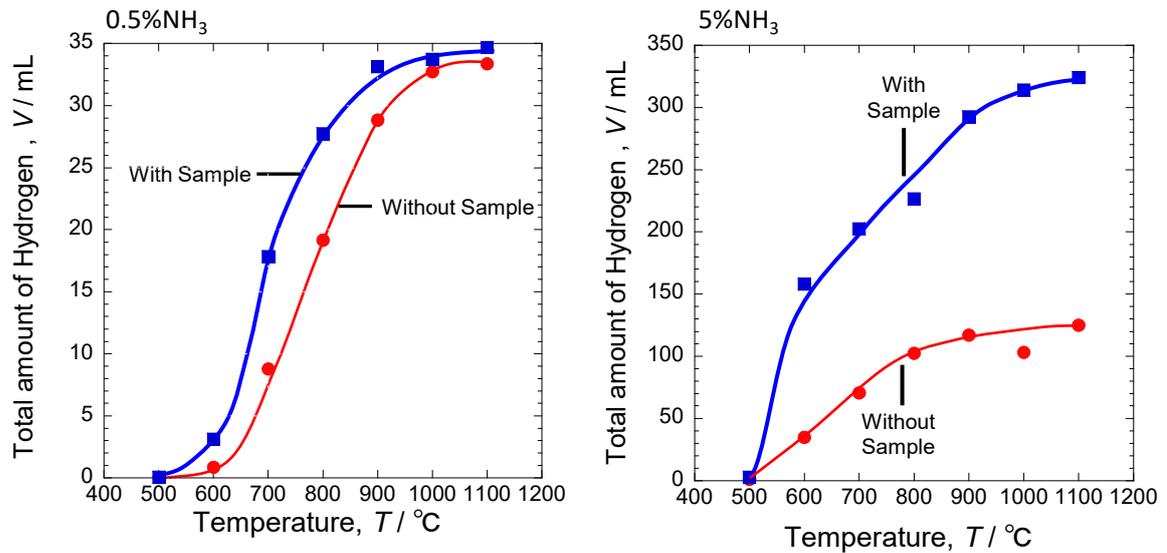


Fig.14 Temperature dependence of total amount of generated hydrogen in each atmosphere

Fig.15 に 500°C, 600°C, 700°C, 1000°C および 1100°C で処理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.15 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。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。また、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。

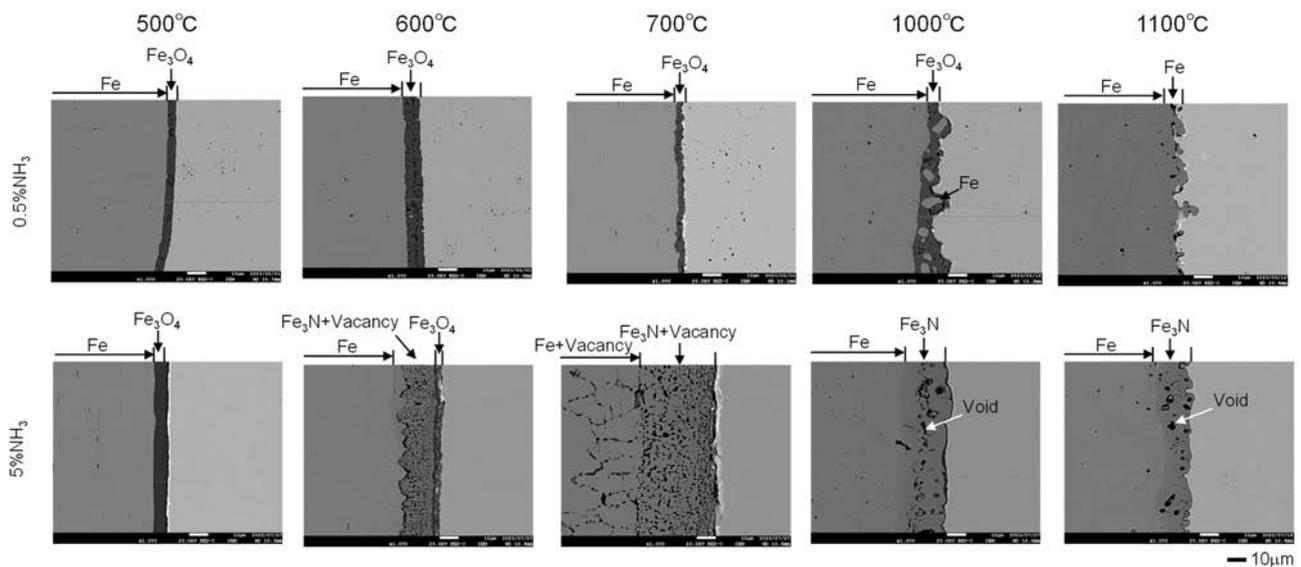


Fig.15 Cross-sectional structure after corrosion under each condition

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。

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。

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、窒素ポテンシャルが上昇し窒化が起こる。

2.4 考察

Fig.16 に各条件における処理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 Fe₃O₄相である鉄酸化物が生成する。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ア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鉄酸化物の還元挙動が大きく変化することが明らかになった。

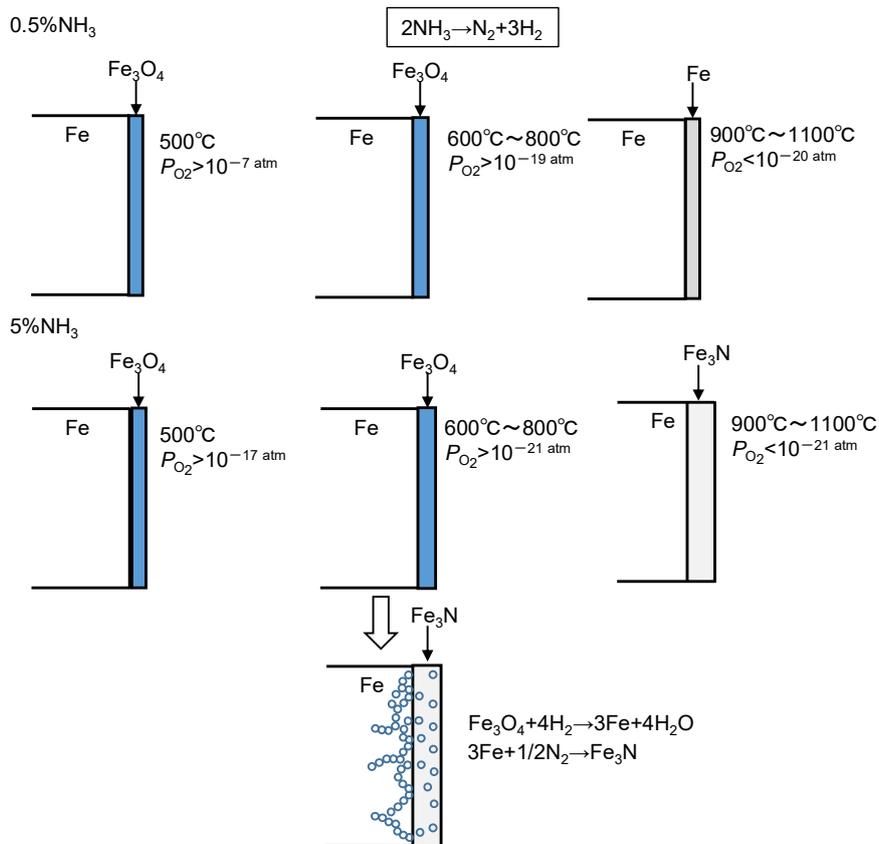


Fig.16 Schematic diagram of corrosion behavior under each condition

2.5 結論

プロトン伝導体を用いた水素センサによりアンモニア雰囲気中における Fe における高温処理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。

- (1) 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った。しかし、800°C 以上の温度では質量増量は減少した。
- (2) 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った。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った。
- (3) 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還元挙動が明らかになった。
- (4) 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った。
- (5) 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った。
- (6) 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還元挙動を検討することが必要である。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けたものである。

参考文献

- (1) 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.
- (2) 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.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 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, *日本ガスタービン学会誌*, Vol. 51, No.5 (2023), pp 440-447.