

アンモニア曝露試験の紹介

江部 郁仁^{*1} 則定 和志^{*2}
Ebe Fumito Norisada Kazushi

当社ではさまざまなガスを用いた実験室規模での反応試験を実施している。ここでは、近年クリーンエネルギーとして注目されているアンモニアを用いた金属への曝露試験を紹介する。

キーワード：高温反応、アンモニア、窒化、耐性試験、SEM-EDS、XRD

1. はじめに

近年、アンモニアは燃焼により二酸化炭素などの温室効果ガスを排出しないことから ($4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$)、カーボンフリーな燃料として注目されている。火力発電用ボイラ設備を利用した、石炭や天然ガスとアンモニアの混焼⁽¹⁾、自動車や船舶用燃料としての活用⁽²⁾⁽³⁾、燃料電池への利用⁽⁴⁾など、技術開発が盛んに行われている。また、アンモニアは -34°C 程度という比較的温和な条件で液化が可能であるため(メタン： -162°C 、水素： -253°C)運搬に必要なエネルギーが少なく、済むという利点がある。アンモニアは分解により水素を生じるため、同じくカーボンフリーな燃料として注目されている水素のキャリア物質としても利用可能であり、カーボンニュートラル社会実現のためには欠かせない物質であるといえる。

一方で、アンモニアはその塩基性や分解によって窒素原子が生じるため、高分子材料や金属材料を腐食または窒化させ、破損させる。金属材料においてはニッケルやケイ素が耐窒化性に寄与することが知られているが⁽⁵⁾⁽⁶⁾、窒化度合いは温度な

どの環境条件によって変化するため、実際の使用環境を模擬した試験により材料への影響を確認する必要がある。しかしながらアンモニアは毒性が高く、排気や処理設備などの大型機材が必要となり、安全面や設備面で試験実施が困難な場合がある。当社では多くのアンモニア曝露試験を実施してきたので、ここで一例を紹介する。

2. 試験

2.1 試料

試料は市販の4種類(SUS304、SUS316L、S45C、Inconel 600製)のナットを使用した。試料はアセトンを用いて洗浄後、真空乾燥させて試験に供した。ナットの材質についてはPMI(Positive Material Identification)を用いて確認した(表1)。PMIの詳細については過去のIIC REVIEWを参照願いたい⁽⁷⁾。

2.2 試験方法

試験装置の概略図を図1に示す。反応管には石英管(管内体積3L程度)を使用した。装置内部に試料を設置した後、窒素を500 mL/minで30分間供給して内部を置換した。窒素流量を100 mL/min

*1：元計測事業部 化学・材料部 福浦グループ (現株式会社IHI 技術開発本部 技術基盤センター 物理・化学グループ)
*2：計測事業部 化学・材料部 福浦グループ 博士(工学)

表 1 試料の成分 (%)

試料	C	Al	P	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
SUS304 製ナット	0.04	-	0.04	0.02	18.1	1.15	-	8.07	0.30
SUS316L 製ナット	0.02	-	0.04	0.01	16.9	1.71	-	12.0	2.02
S45C 製ナット	0.45	-	0.01	<0.01	0.04	0.72	-	0.02	-
Inconel 600 製ナット	-	0.17	-	-	15.7	0.27	9.32	73.9	0.08

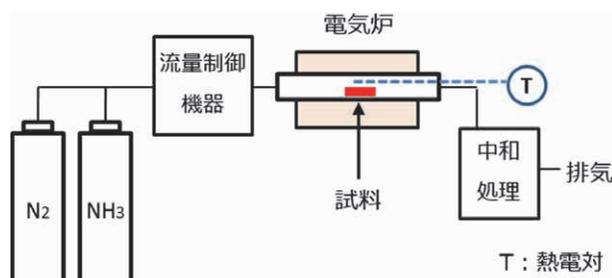


図 1 装置概略図

に切り替え、10℃/min で 500℃ まで昇温後、ガスを窒素から高純度アンモニア (100 mL/min) に切り替えた。各試料をアンモニアに 60 時間曝露後、ガスを窒素へ切り替えて加熱を停止した。室温まで放冷後、試料を取り出し、各種分析に供した。

3. 結果

アンモニアに曝露させた試料の外観は、金属光沢が失われ、黒みがかった色へと変化した (表 2)。

研磨によりこれら試料の断面を出し、SEM-EDS (エネルギー分散型 X 線分光分析装置付き走査型電子顕微鏡) により観察した結果を表 3 に示す。表中の画像の左側は反射電子像であり、右側は同一箇所にて EDS 面分析を行い、窒素の分布を示した。面分析は、色が濃いほど窒素の存在量が多いことを表している。SUS304 および SUS316L 製のナットについては、窒化層が 100 ~ 200 μm にわたっており、S45C 製ナットは窒素濃度の高い 20 μm

表 2 アンモニア曝露前後の試料外観写真

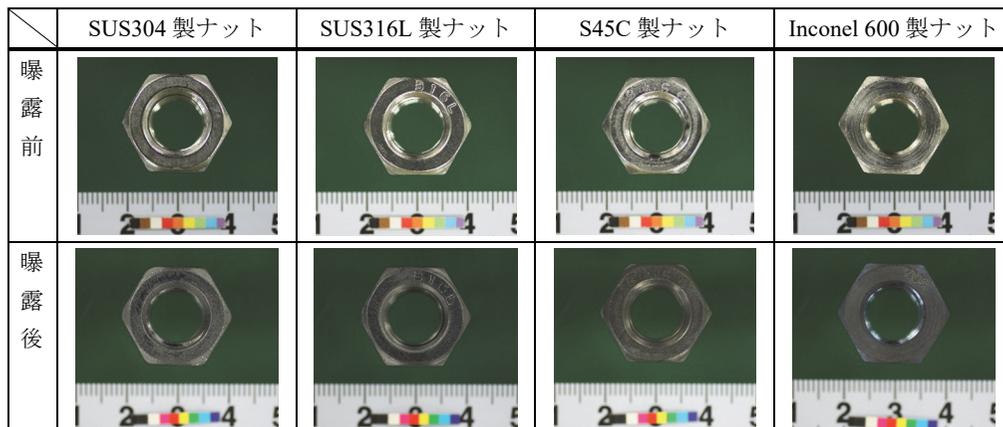
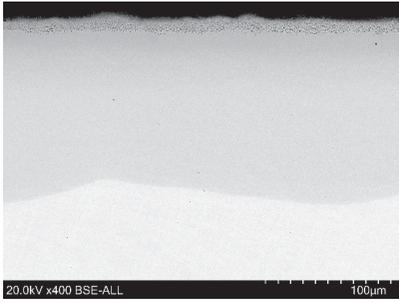
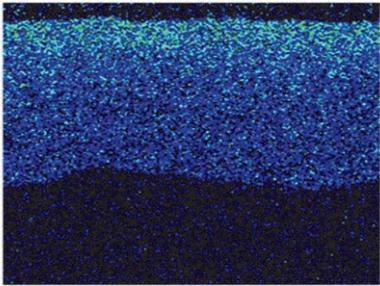
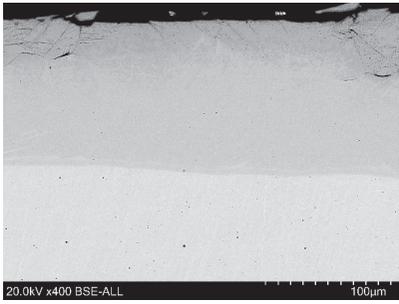
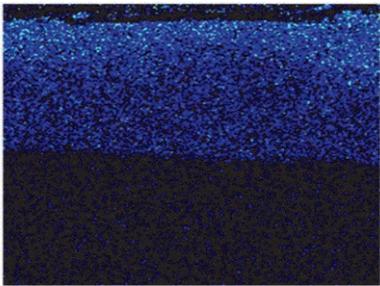
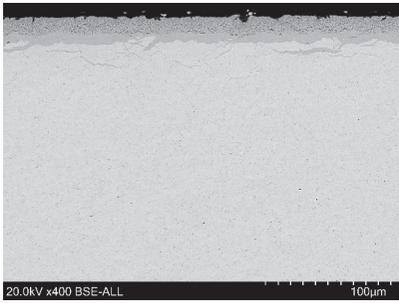
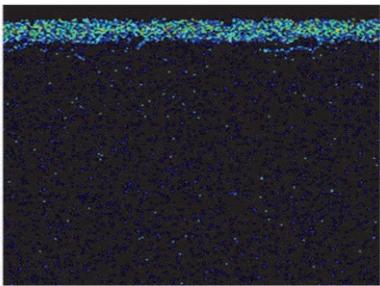
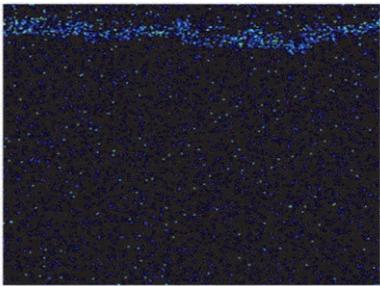


表3 SEM-EDS 観察画像

	反射電子像	窒素のマッピング
SUS304 製ナット	 20.0kV x400 BSE-ALL 100µm	 100µm
SUS316L 製ナット	 20.0kV x400 BSE-ALL 100µm	 100µm
S45C 製ナット	 20.0kV x400 BSE-ALL 100µm	 100µm
Inconel 600 製ナット	 20.0kV x400 BSE-ALL 100µm	 100µm

程度の窒化層が形成されていた。一方で耐窒化性の高い Inconel 600 製ナットは他の試料と比較して濃度が低く薄い層であった。

EDS 面分析の結果より、測定に可能な窒化層が

形成された SUS304、SUS316L、S45C 製ナットについて XRD (X 線回折) を実施した。表 4 に示すように、窒化鉄 (Fe_4N 、 Fe_3N) や窒化クロム (CrN) の生成が確認された。

表 4 XRD 測定結果

試料	同定された窒化物
SUS304 製ナット	Fe ₄ N, Fe ₃ N, CrN
SUS316L 製ナット	Fe ₄ N, Fe ₃ N, CrN
S45C 製ナット	Fe ₃ N

4. おわりに

近年注目されているカーボンフリー燃料の1つとして、アンモニアを取り上げ、各種金属のアンモニア曝露試験を実施し、SEM-EDSによる試料表面における窒素分布の確認や、XRDで窒化物を同定した。

本試験ではSEM-EDSによる面分析により金属中の窒素分布を確認したが、EPMA(電子線マイクロアナライザー)を用いたより微細なマッピング測定も可能であり、さらには硬さ試験、引張試験や寸法計測など、各種材料試験装置も取り揃えている。試験条件では、数百時間の連続したアンモニア曝露試験やppmオーダーの希薄アンモニア雰囲気での曝露も可能であり、アンモニア以外にも、各種ガスを用いた反応試験⁽⁸⁾⁽⁹⁾や触媒性能評価試験⁽¹⁰⁾なども実施している。試験でお困りの際には是非ご相談いただきたい。

参考文献

(1) 花岡亮:アンモニアでカーボンニュートラル火力発電へ、IHI 技報、Vol.61、No.2、2021、pp.20-23

- (2) 京都大学ホームページ：https://www.kyoto-u.ac.jp/sites/default/files/embed/jaresearchresearch_results2017documents170703_201.pdf
- (3) 小池誠、宮川浩、鈴置哲典、小笠原和人：水素エネルギーキャリアとしてのアンモニアとレシプロエンジン燃焼への適用、日本燃焼学会誌、第58巻、184号、2016、pp.99-106
- (4) 株式会社 IHI ホームページ：https://www.ihico.jp/ihico/all_news/2021/resources_energy_environment/1197563_3345.html
- (5) J. J. Moran, J. R. Mihalisin and E. N. Skinner : Behavior of Stainless Steels and Other Engineering Alloys In Hot Ammonia Atmospheres, Corrosion, Vol.16, 1960, pp.191t-195t
- (6) 手嶋鎮博、飯泉省三、衣笠雅普：高温アンモニア雰囲気中におけるステンレス鋼の耐窒化性、日新製鋼技報、第36号、1977、pp.19-29
- (7) 沢本拓也、永瀬成世：PMI 検査～現地材質判定～、IIC REVIEW、No.65、2021/04、pp.45-47
- (8) 則定和志、江部郁仁：高温ガス反応試験の紹介、IIC REVIEW、No.63、2020/04、pp.38-44
- (9) 江部郁仁、則定和志：ガスを用いた触媒試験および腐食試験の紹介、IIC REVIEW、No.65、2021/04、pp.38-40
- (10) 則定和志、茂田潤一：触媒性能評価技術、IIC REVIEW、No.57、2017/04、pp.36-41



元計測事業部 化学・材料部
福浦グループ (現株式会社 IHI
技術開発本部 技術基盤センター
物理・化学グループ)

江部 郁仁

TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541



計測事業部 化学・材料部
福浦グループ
博士(工学)

則定 和志

TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541