金属加工部材の水素・アンモニア利用環境適合性評価技術の確立(第2報)

Development of Environmental Conformity Assessment Technology for Hydrogen and Ammonia Utilization in Metalworking Parts (2nd Report)

材料技術部 金属・物性科 工藤弘行 丸田淳央 材料技術部 分析・化学科 伊藤弘康

本研究は、水素・アンモニア環境下など過酷な環境で使用される金属加工部の適合性を安 価、短期間で評価する技術開発を行う。2年目となる本年度は、陰極水素チャージを実施し た試験片の強度試験により水素の影響を調べる他、昇温脱離水素ガス分析装置を当所に新 たに導入し水素チャージ試験片の水素含有量分析を行った。また、液体アンモニア浸漬中の 「応力腐食割れ」に関するメカニズム検討を行い、電気化学測定を行うなど浸漬試験条件の 最適化を図るととともに、液体アンモニア適合性評価において腐食解析 CAE 技術を活用す る手法を提案した。

Key words: 昇温脱離水素ガス分析、陰極水素チャージ、アノード分極測定、孔食、腐食解析 CAE

1. 緒言

近年、脱炭素・カーボンニュートラル社会への 変革の流れが一段と強まり、化石燃料に替わる次世 代燃料として、水素およびアンモニアに注目が集まっ ている。水素・アンモニアの利用拡大へ向けた技 術的な課題として、ともに金属材料にとって耐食 性の面で扱いが難しい点が挙げられる。

水素活用については、現在は「普及期」と言え る。既に十分な技術蓄積があり、水素ステーショ ンの普及からも分かるように、既に、評価方法が 確立され、法整備も進んでいる。さらに水素利用 を拡大するため、規制緩和により比較的安価な材種も 使用できる期待があり、近年、民間企業の開発が活発 で水素環境における適合性評価ニーズが急速に高まっ ている。

一方、アンモニア利用については、現在は「萌 芽期」と言える。新規巨大タンク設計における材 料選定では、オーステナイト・フェライト系二相 ステンレス鋼(以下、二相ステンレス)が有望で あるが、応力腐食割れの恐れがあり¹⁾、材料評価 自体が研究段階にある状況で、民間の受託分析の サービスも始まったばかりである。

以上より、本研究では、2つの次世代燃料である水素・ アンモニア利用環境における材料選定のために必要と なる材料適合性評価の技術開発を行うこととした。特 に県内企業が行う金属加工部材(鋳造や溶接、塑 性加工など)の適合性を安価、短時間で評価する ことを目的としている。

2. 実験

2. 1. 1. 水素脆化評価手法

事業名「ハイテクプラザ再エネ技術高度化事業」

水素は金属材料の強度を低下させる「水素脆化」 現象がよく知られており、水素環境適合性評価は 「水素脆化評価」と呼ばれることも多い。

金属材料を対象とした水素脆化評価に関して は、(一社)日本鉄鋼協会の研究会活動で活発な 議論がなされており、金属材料の水素脆化の評価 は、(1)水素チャージ、(2)水素分析、(3) 強度試験の3要素を一体的に実施する必要があ ると言われている²⁾。

(1)水素チャージとは、材料中に水素を含有 させることであり、実使用に近い高圧ガス暴露法 や、電気化学的な陰極水素チャージ法がある。近 年では、大量の水素ガスを必要としない安価な中 空試験法も規格化が進められている。

(2)水素分析はサンプルを昇温しながら材料 から放出される水素ガスを直ちに質量分析する 「昇温脱離法」が一般的である。この手法は、全 放出量から材料中の水素含有量を知るだけでな く、温度一放出量グラフのプロファイルから金属 材料のミクロ情報も取得できることが特徴であ る。水素原子は最も小さい原子であるため、材料 中の欠陥、転位、結晶粒界など特定の場所(水素 トラップサイト)に存在することができる。トラ ップサイトに捉えられた水素は昇温により得ら れたエネルギーを得て、初めて材料中を自由に拡 散し放出できるため、放出温度は水素が各種欠陥 に存在した時のエネルギー準位と大きな相関が あることが知られている。

 (3)強度試験としては、通称SSRT(読み:サート,Slow Strain Rate Tension)と呼ばれる「低 ひずみ速度引張試験」、「定荷重試験」、CSRTと
呼ばれる「通常速度引張試験」があるが、近年、
SSRTが優勢である。これは「低ひずみ速度」が材 料中の水素が拡散する時間を確保する意図であ り、最も実使用に近い評価と見なされるためであ る。

本研究では、水素脆化評価の3要素として、陰 極水素チャージ、昇温脱離法、通常速度引張試験 法を選択した。

2. 1. 2. 陰極水素チャージ試験

図1に陰極水素チャージ試験の模式図を示す。電解 質中の水素イオンは試料表面で電子と反応し、水素ガ スが発生する。その一部は、表面反応により試料中に 吸蔵され、拡散により試料内部に侵入する。

陰極水素チャージ試験に使用した実験設備の主な構成は、定電流電源、電解液槽、Pt 電極である。図2に定電流電源、図3に電解液槽中の試験片設置状況を示す。陰極水素チャージ試験の実施にあたっては、高力ボルトの遅れ破壊評価法ガイドライン³⁾を参考にした。ガイドラインでは電流密度の指定はないが 1~10[μ A/mm²]の範囲で例示がある。本研究では 1[μ A/mm²]と設定した。これを実現するため、試験片の露出面積を1 試験片当たり 1000[mm²]となるよう、不要な部分をマスキングテープで覆う処理をしている。

陰極水素チャージ試験に用いた電解質は3%NaCl + 3g/L NH4SCN (チオシアン酸アンモニウム)を用い、その機能低下を防ぐため、24時間ごとに交換した。温度について、恒温水槽などによる制御はせず、室温環境で実施した。チャージ時間は48時間とした。



H₂ ⇒ 2 H (表面反応)

図1 陰極水素チャージ試験の模式図



図2 陰極水素チャージ試験に用いた定電流電源



図3 陰極水素チャージ試験の試験片浸漬状態

2. 1. 3. 水素脆化評価のための引張試験

水素チャージでは、表面から侵入した水素が拡散に より中心まで十分に水素濃度が高まるまでの時間が必 要とされる。本研究では、短いチャージ時間で拡散が 完了する板形状試験片として、JIS 13 号 B 試験片を採 用した。その試験片を図4に示す。なお、昇温脱離試 験分析をスムーズに行うため、一連の引張試験片のう ち一つを切断し、昇温脱離分析試験片としたので、こ れも併せて示す。なお、昇温脱離分析試験片はチャー ジ後、容易に分割できるよう、切り欠きを設けた。

引張試験は水素チャージしていない試験片1本と水 素チャージした試験片1本の合計2本1組を対象に実 施し、その荷重-変位グラフの変化を調べた。試験速 度は5[mm/min.]とした。



2. 1. 3. 昇温脱離水素分析

図5に本研究事業により当所に本年度導入された昇 温脱離型水素ガス分析装置((株)ジェイ・サイエンス・ ラボ製 JTF-20A)を示す。本装置は、ガスクロマトグ ラフ、管状炉、自動ガスサンプラー、記録用 PC で構成 される。昇温速度は50~300[℃/時間]の設定が可能で、 最高温度は1000[℃]である。質量分析のサンプリング 間隔は5分が基本条件である。

図6に本研究で測定した分析用試験片の設置状況を 示す。試験片は内径20[mm]の管状炉内の熱電対がある 中央部に設置し測定する。管状炉内の温度分布から、 適正な試験片設置範囲が50[mm]とされ、本装置で分析 可能なサンプルの最大寸法は ϕ 20 [mm] × 長さ 50 [mm] となる。

実際の分析の流れの概要図を図7に示した。

分析は5分の測定を絶え間なく繰り返す仕組みである。例えば、室温25~800[℃]の温度範囲を100[℃/時間]の昇温速度で試験する場合は、7.75時間の分析時間を要し、質量分析は94回実施することになる。



図5 昇温脱離水素ガス分析装置



図6 分析試験片の設置状況 (左)管状炉全体 (右)試験片拡大図



図7 昇温脱離型水素ガス分析の流れ

2.2.1.液体アンモニア環境評価

次世代燃料として期待されるアンモニアは、室 温でのガス状態から冷却により液化させた「液体 アンモニア」(常圧における沸点温度 -33[℃]) での運搬・保管が計画されている。よって、耐ア ンモニア環境の評価としては、「液体アンモニア 浸漬試験」のニーズがここ3年ほどで急に高まり、 それに応じて試験サービスを開始する民間受託 試験機関が増えているが、評価方法は未だ明確に 定まっていないが現状である。それでも、現在計 画されている大規模輸送のためには、より高強度 な材料が必要とみなされており、有望な候補材料 である二相ステンレスや表層軟質クラッド鋼の 研究報告が近年活発になりつつある⁴⁾⁵⁾。

異なる材料であっても共通するのは「応力腐食 割れ」の評価試験が重要という点であり、曲げ試 験治具にサンプルを設置し、曲げ応力を付与した 状態で浸漬する試験が「応力腐食割れ試験」とし て定着している。図8に応力腐食曲げ試験片と曲 げ治具を、図9に曲げ治具により生じる変形をCA E解析した結果を示す。4点曲げとしているのは、 応力が高い部分を広くする狙いがあり、この領域 が評価対象となる。

なお、液体アンモニアは気化すると有毒性の高いア ンモニアガスが発生する恐れがあり、浸漬試験を行う には圧力容器が必要となる。本研究では安全性の面か ら、外部機関で実施する方針としている。



図8 応力腐食曲げ試験片と曲げ治具



図 9 曲げ変形に関する CAE 解析結果(上)変位分布 (下)応力分布

2.2.2.液体アンモニア浸漬試験の条件検討

本研究では、昨年度、二相ステンレス鋼 SUS821Lを 対象とした 96 時間の液体アンモニア浸漬試験を実施 したが腐食や割れは確認できなった。現在のアンモニ ア浸漬試験の課題は、候補材料の耐食性が良好である がために試験時間が長期化することである。試験時間 を短く、言い換えると試験を加速するため、試験条件 を厳しくする必要があるが、実使用環境と異なる現象 が生じては妥当性が損なわれる。

以上より、今年度は、液体アンモニア浸漬試験の高 度化として、妥当な範囲で試験条件を厳しくする検討 を行った。表1に、本年度の最終的に決定した試験条 件を昨年との比較として示す。なお、本年度は、表に 挙げた全ての因子を、より厳しい条件へ変更している。

・負荷応力について、溶接部では耐力同等の残留応 力が生じる場合もあるため、評価に用いた素材の耐力 と同等の 500 [MPa] を負荷応力とした。

・温度について、腐食反応が、温度増加に伴い反応 速度が増加することを期待し、試験温度を 20[℃]とし た。なお、液体の状態を保つため、20[℃]の時は、約 4気圧となると見込まれる。

・不純物は、実環境での混入のしやすさという観点 ではなく、加速試験での実績からカルバミン酸アンモ ニウム(NH₃CO₂NH₂)を添加することで、電解液中のCO₂ 濃度を高める条件を選定した。

・加速の効果が最も大きいと想定されるのが電位で ある。先行事例の知見から、液体アンモニア浸漬で生 じる応力腐食割れは、一般的なものと共通的であり、 はじめに局部腐食の一形態である「孔食」が発生・成 長した後、その孔食底から亀裂が成長するということ が明らかになりつつある。この孔食の発生・成長を加 速する際に有効なのが、電位負荷である。ただし、ど のような電位で孔食の発生・成長が活性化するかは、 個々の材料に依存する。図10は、電気化学的測定で 得られるアノード分極曲線と応力腐食割れの発生形態 を紐づけて表した図であるが⁶⁾、応力腐食割れ(図中 SCC)は、耐食と腐食の遷移領域で生じるのが特徴であ る。なお、アノード分極とは、アノード電極が平衡電 位より高くなった状態を指し、アノード分極測定は、 外部装置により電位を変化させ、それに応じて流れる 電流を測定する評価手法である。これにより、耐食性 を定量的に評価することができる。

以上より、本研究では、液体アンモニア浸漬での電 気化学的な測定を行い、電位負荷状態で浸漬試験を行 うこととした。

図11に本研究で用いた電位測定用試験片を示す。 試験片寸法は15[mm]×15[mm]である。電位測定として は、自然電位測定とアノード分極特性測定の2種類の 測定を行った。得られたアノード分極から、実環境と かけ離れない範囲で、孔食や応力腐食割れが生じやす いとみられる遷移領域の電位を見出し、浸漬条件の電 位とすることとした。



図10 アノード分極曲線と応力腐食割れの関係⁶⁾



図11 電位測定用試験片(SUS821L1)

表1 液体アンモニア浸漬の試験条件比較

試験条件		1年目 (昨年度)	2年目 (本年度)
応力因子	曲げ応力	200 MPa	500 MPa
	(耐力基準表現)	(40%YS)	(100%YS)
環境因子	温度	-33°C	20 °C
	不純物	なし	あり
			CO ₂
			※ NH3CO2NH2添加
	電位	なし	あり
			0.6Vvs.Pt
			※ アノード分極測定で決定

3. CAE解析

3. 1. 腐食解析 CAE の活用

現状、水素およびアンモニア環境の耐食性評価は難 易度が高く、費用もかさむため、試験点数が圧倒的に 不足することが課題である。応力、腐食、材料の3因 子の関係性により生じると言われる応力腐食割れに代 表されるように、腐食環境で生じる現象は、様々な要 因に左右される複雑な現象であることが多いため、本 来は多数の試験結果が必要と考えられるが、大きなミ スマッチが生じている。

この課題を克服するため、本研究ではコンピュータ・ シミュレーション (CAE)の活用し、評価手法を高度化 する提案を行っている。CAE は現実の制約にかかわら ず、自由な条件で計算を行える点で「バーチャルテス ト」という価値があり、不足しがちな試験データの結 果解釈の助けとなったり、あるいは、適切な試験条件 を探索したり、幅広く利用できると考えている。

ある物理現象をコンピュータシミュレーション(CAE) で再現するには、その物理現象にかかわる基本法則が 分かっていること、その法則が数式で表現できること が前提となるが、応力による変形・破壊現象、腐食現 象ともに、研究対象として歴史が長く、蓄積が多い分 野であるため、その前提を満たしていると考える。

図12は、本研究グループが考える、液体アンモニ ア浸漬における応力腐食割れに関する CAE 活用の全体 像を示したものである。まず、メカニズムの明確化を 受けて前半の腐食解析、後半の亀裂進展解析と役割分 担をした。次に、孔食・亀裂ともに、発生と成長を明 確に区分し、発生を初期形状として設定することとし た。この判断は、孔食・亀裂ともに本質的に発生限界 にばらつきが大きいこと、同一試験片に多数の孔食、 多数の亀裂が観察されるため、観察・分析を重視し、 確率統計的に扱う方が有利と考えたためである。例え ば、貴重な1試験片から多数の孔食・亀裂に関する確 率統計的な評価データを取得し、その頻度分布を基に 実験結果と CAE 結果を比較参照することで、試験点数 の少なさを克服できるのではないかと期待している。

なお、ここに挙げた「腐食解析 CAE」、「亀裂進展 CAE」 は、CAE 技術の立場からみると、かなり異端児的な存 在であり、工業的に利用されている例は少ない。両者 共通する特徴は、解析モデルの形状が変化する点であ る、例えば、腐食現象では、金属が金属イオンとして 溶解し構造物が減肉したり、腐食生成物(錆など)が 生じたり構造物が大きくなったり、取り扱いが難しい。

本報告では、今年度導入した有限要素解析ソフトウ ェア「COMSOL Multiphysics」の腐食解析機能を用いて 実施した孔食の成長に関する解析例を紹介する。

図13に解析モデルを示す。解析モデルは二次元軸

対称モデルであり、孔食の初期形状は、深さ $5[\mu m]$ 、 半径 $0.5[\mu m]$ とし、30 日間の成長を計算し、図 1.2の全体像に示した「孔食の成長」の計算が実現できる か確認を行った。



図12 応力腐食割れに関する CAE 活用の全体像



4. 実験解析結果

4.1.1. 陰極水素チャージ試験結果

陰極水素チャージ試験を開始すると、試験片サンプルにおいてマスキングのしていない露出部に気泡が生じ始めるが、その程度は試験により若干異なる。この気泡は金属表面で水素ガスが生じたことを示すと考えられる。図14にA6061-T6材の試験片露出部の様子を示すが露出部全面に気泡が生じている。

材料の種類によっては、好ましくない状況が生じた。 図15は強度440[MPa]級の炭素鋼の試験片露出部の 状況を示すが、露出部全面に茶褐色の腐食生成物が生 じている。陰極水素チャージ試験に用いた電解質は 3%NaClをベースとするが、この成分は海水の塩分濃 度に近いため、水素チャージが完了する前に全面腐食 が生じたもので、水素チャージとしては失敗である。 このように基本的な耐食性が劣る材料の場合は、電解 液の条件を緩和するなどの対処が必要となると考えて おり、今後の検討課題としたい。

本研究では、来期にかけて、合計、数十条件の陰極 水素チャージを実施する予定であるが、このような失 敗条件も含めて実験結果を広く公開して行く予定であ る。



図14 試験体露出部の状況(A6061の場合)



図15 茶褐色の腐食生成物が生じた状況 (強度 440MPa 炭素鋼の場合)

4. 1. 2. 水素チャージ材の引張試験結果

図16にSUS316L材の引張試験結果として荷重-変 位曲線を示すが、水素チャージしても荷重-変位曲線 にほぼ変化がなく、チャージ有り無し2つの試験カー ブはほぼ完全に重なる結果が得らえた。

図17にA6061-T6材の引張試験結果を示すが、水素 チャージ材の方が、荷重-変位曲線において、0.2%耐 力や破断ストロークが数%低下したが、材料として健 全性は損なわれていない。

SUS316L 材や、A6061-T6 材は水素プラント用の材料 として認められている材料であり、このような結果が 出たのは妥当である。

図18にFCD450の引張試験結果を示すが、両者のグ ラフ途中まで完全に重なっているが、途中から、チャ ージありの曲線が徐々に下振れし始めて、変位として 約3[mm]早い時点で破断した。途中まで完全に重なる が、途中からずれて早期に破断する挙動は、「水素脆化」 の典型的な挙動である。

SUS316L、A6061-T6 材は水素脆化を示さず、FCD450 は水素脆化を示すことを確認した。 以上のように、陰極水素チャージ後の引張試験によ り、未チャージ材との比較により、荷重-変位曲線に おいて、荷重低下や破断のタイミングから、水素脆化 の評価が可能であることを示した。



4.1.3.昇温脱離水素ガス分析結果

室温 25~800[℃]の温度範囲を 100[℃/時間]の昇温 速度で、FCD450 を分析した測定例を示す。

はじめに、図19に測定装置のPCソフトウェア画面 を示す。画面は二分されており、左側の橙色の枠で囲 んだ部分が、5分おきに実施される質量分析の1つの 分析区間ごとのデータを表示するウインドウである。 分析結果は、ほぼリアルタイムで左端のゼロ秒から描 画される。本装置では、水素ピークが1~2分後に検知 されるよう調整がされている。このチャートと基線で 囲まれた面積が濃度となる。右側の水色のウインドウ は、数十以上の区間からなる全区間を記録したファイ ルであり、1行が1つの分析区間(5分)に当たる。

今回の FCD450 材の全区間の分析値を合計した累積 水素量は 1.95[ppm]であり、同じ FCD450 材の文献値の 一つと近い値⁵⁾であり、概ね妥当な結果だと思われる。

図20に測定の結果、得られた水素分析の温度プロ ファイルを横軸に温度、縦軸に分当たりの水素分析量 として記載する。得られたプロファイルは先行文献の 結果と異なる特徴が見られたため、今後、測定数を重 ね、さらなる検証を行いたい。

なお、当所では、水素環境適合性評価に必要な3種 の試験技術が揃ったことから、継続的に各種材料の水 素環境適合性評価を行い、可能な限り3種の結果を紐 づけて、公開したいと考えている。



図19 昇温脱離ガス分析装置の制御画面



図20 昇温脱離ガス分析で得られた温度プロファイル

4.2.1.液体アンモニア中の電気化学測定

電気化学測定はすべて Pt 電極を用いたため、電位 は、全て、Pt 基準の値である。

図21に、SUS821L1 材の自然電位測定結果を示す。 測定された電位は測定開始2分後には安定した。自然 電位は、-0.14[V] であった。

図22に、SUS821L1材のアノード分極測定結果を示 す。図11の説明で前述した、耐食と腐食の遷移領域 を0.0~0.7[V]の範囲とみなして、図中に追記した。 この範囲から、0.6[V]を液体アンモニア浸漬試験の電 位条件として選定した。なお、液体アンモニア浸漬試 験の評価結果は、来年度以降に報告する予定である。



図 2 1 SUS821L1 材の自然電位測定結果(液体アンモニア浸漬における結果)



図22 SUS821L1 材のアノード分極曲線 (液体アンモニア浸漬における結果)

5. CAE解析結果

5. 1. 腐食解析CAE解析結果

孔食モデルの解析結果として、図23に電流密度分 布図および電流密度ベクトル図を経過時間10,20,30 日後の3時点の結果で示した。なお、本解析の計算時間は約1分である。結果画面は、2次元軸対称モデルの結果を拡張的に3次元表示したものである。10日単位の時間経過に伴い、孔食部が徐々に大きくなり、30日後には、開口部が狭く、中心部が広くなる、典型的な孔食の形状に発展した。また、図には、外部底面、開口部、底部の3地点の電流密度も追記したが、時間経過により徐々に電流密度が増加している様子を確認できた。

以上により、腐食解析 CAE により、日単位の腐食の 進行に応じた孔食部の形状変化を解析できることを確 認した。日単位の腐食現象の進行を、数分の計算時間 で再現できる点、腐食現象を3次元的に拡大して可視 化できる点など、腐食解析 CAE の価値は大きい。



図23 孔食モデルの解析結果 (電流密度分布および電流密度ベクトル)

6. 結言

本研究は、水素・アンモニア環境下など過酷な環境 で使用される金属属加工部の適合性を評価する技術開 発を行うものである。

2年目となる本年度は、陰極水素チャージを実施し た試験片の強度試験や昇温脱離水素ガス分析装置を行 った。また、液体アンモニア浸漬中の二相ステンレス 鋼の「応力腐食割れ」に関するメカニズム検討を行い、 以下の成果を得た。

- ② 水素チャージした引張試験片と未チャージの試験片を対象に引張試験を行い、水素含有の影響を 調べた結果、SUS316L、A6061-T6 では両者に差は 無かったが、FCD450 において、水素チャージにより延性低下が明瞭に確認された。これは水素脆化 挙動として知られる
- ③ 水素チャージした水素分析用試験片を対象に昇 温脱離分析を行った結果、水素ピークが検知され 陰極水素チャージ法により、材料中に水素が含有 できていることを確認できた。
- ④ 陰極水素チャージ法により FCD450 を対象とした 昇温脱離分析を行った結果、累積水素放出量は 1.95[ppm]であり、同じ材料の文献値の一つと近 かった。
- ⑤ 液体アンモニア浸漬試験の高度化として、妥当な 範囲で試験条件を厳しくする検討を行い、負荷応 力、温度、不純物の添加、電位付与の4因子を前 年度より厳しい条件と変更した。
- ⑥ 液体アンモニア浸漬中の電気化学測定を行い、ア ノード分極測定の結果から、0.6[V]を電位条件と して決定し、液体アンモニア浸漬試験を行うこと とした。
- ⑦ 応力腐食割れに関する CAE 活用手法を検討し、検討結果を活用の全体像として提案した。提案手法では、応力腐食割れ、孔食の発生と成長、亀裂の発生と成長と4過程と扱うのが特徴である。
- 8 腐食解析の例として、COMSOL Multiphysics を用いて、孔食モデルの解析を行い、10日単位の孔食部の形状変化を計算できることを確認した。

最終年度となる来年度は、県内企業が製造する金属 加工部を対象とした、環境適合性評価を行う予定であ る。

参考文献

- 1) アンモニアタンク大型化の実現と試験法の確立. IHI 技報, Vol. 63, No. 1, 2023, p. 10-13.
- 2) (一社) 日本鉄鋼協会.水素脆化研究の基盤構築. 研究会 報告書, 2013.
- 3) (一社) 日本鋼構造協会標準. IV-10 高力ボルトの遅れ破壊評価法ガイドライン, 2014.
- 4)河原崎他. 低温低圧液体アンモニア試験による 鋼材のアンモニア SCC 感受性評価. 材料と環境. Vol. 72, 2023, p. 312-317.
- 5) 安田 他. 炭素鋼の液体アンモニア SCC 試験法. 腐食防食学会 第71 回材料と環境討論会, 2024.
- 6) 大久保 他. 応力腐食割れとその対策.材料. Vol. 30, 1981, p. 963.