

当社はかねてより水素中での材料評価など、カーボンニュートラル社会の実現を積極的に支援してまいりました。今回は「カーボンニュートラル社会を材料評価技術で支える」をメインテーマに、脱炭素化に向けたアンモニア利用環境での各種試験をはじめ、全固体/液系LIB評価技術など、多種多様な当社の技術をご紹介します。これまでも、これからも、持続可能な社会実現を支える日鉄テクノロジーにご期待ください。

液体アンモニア中腐食試験

アンモニアは燃焼時にCO₂を排出しないことから、CO₂排出量削減に向けた次世代エネルギーとして注目を集めています。エネルギー源としてアンモニアを利用する場合、液体アンモニアの大量輸送、大量貯蔵が必要となるため、貯蔵タンクや輸送ラインの大型化について検討が進められています。しかし、液体アンモニアは金属材料に応力腐食割れを発生させる性質があるため、大型化に向けた材料選定や溶接施工条件選定が重要課題となっています。また、金属材料以外にも、構造部材の一部である樹脂等の有機材料についても、液体アンモニアに対する耐食性評価が求められています。

当社では、液体アンモニア中における浸漬試験、応力腐食割れ試験、電気化学試験に取り組んでいます。液体アンモニア中腐食試験装置では、実機で想定される温度域および応力腐食割れ因子の一つと言われる不純物等を考慮した環境での試験に対応しています。また、金属材料に対しては、電位付加による応力腐食割れ加速試験、分極測定や電位電流変化を測定し、腐食状態を測定する電気化学試験などが実施可能です。試験条件や試験片など、是非ご相談ください。

- 試験温度：-33℃～45℃
- 酸素ガス最大吹き込み分圧：アンモニア蒸気圧の10%
- 試験容器：φ150mm×深さ200mm

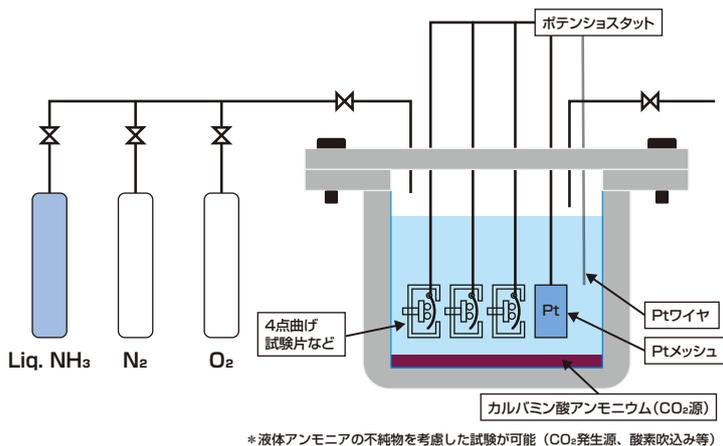


図1 液体アンモニア中腐食試験装置の模式図

石炭・アンモニア混焼ガス腐食試験

エネルギー分野における脱炭素に向けた技術開発のひとつに、既設の石炭焚き火力発電設備へのアンモニア混焼・専焼があります。また、アンモニアを燃料としたガスタービンの開発も進められています。前者の火力発電所における石炭とアンモニアの混焼は、CO₂を削減する画期的な技術ですが、ボイラ火炉、副産物のフライアッシュへの影響が明確ではないため、材料の耐食性や安全性の評価が強く求められています。

当社で開発したアンモニア含有高温腐食試験装置は、アンモニア混焼時に推定される燃焼ガス組成を用いて、火炉内雰囲気再現が可能です。さらに、付着灰を塗布することで高温腐食の影響調査や、フライアッシュへのアンモニアの影響なども把握できるため、材料問題の系統的調査が可能です。

実際の燃焼環境での試験により、混焼の影響を定量的に把握し、トラブルを未然に回避することができます。

- 導入ガス：NH₃、NO、SO₂、H₂S、CO、CO₂、H₂、O₂、Cl₂、C₄H₁₀、N₂、水蒸気（最大導入量：30%）
- 最高温度：1000℃

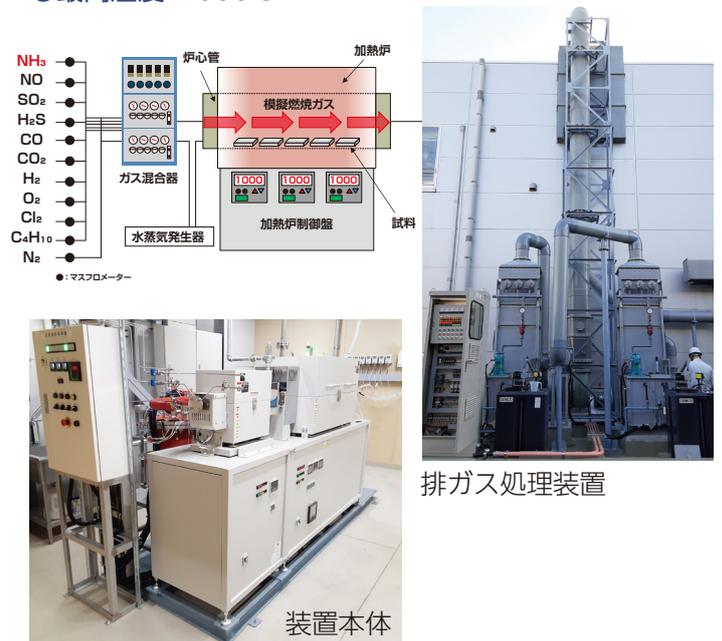


図2 石炭・アンモニア混焼ガス腐食試験装置

高圧水素ガス中での材料の水素脆化評価

水素ガスの利用にあたり、容器、配管、継手には耐圧性、気密性が求められます。接触する材料によっては“水素脆化（引張特性の低下等）”を伴うことがあるため、材料選択、強度設計には水素脆化に関する検討が必要となります。

高圧水素ガス中で低歪引張試験機（SSRT）を用いると、水素ガス中での材料の水素脆化感受性の有無を迅速に調べることができます。表1に、ステンレス鋼（SUS304とSUS316L）の評価事例を示します。

大気中と高圧水素ガス中にて引張試験を行い、最大荷重や伸び、絞りには及ばず水素の影響を調べました。SUS304は大気中と比べて高圧水素ガス中での最大荷重、伸び、絞りが低下しました。一方、SUS316Lは大気中と高圧水素ガス中での最大荷重、伸び、絞りが同等でした。すなわちSUS304は高圧水素中で脆化しますが、SUS316Lは脆化しないことが判ります。



図3 SSRTの外観

溶接金属や樹脂から引張試験片を採取すれば、溶接金属や樹脂に及ぼす高圧水素ガスの影響も明らかにすることができます。

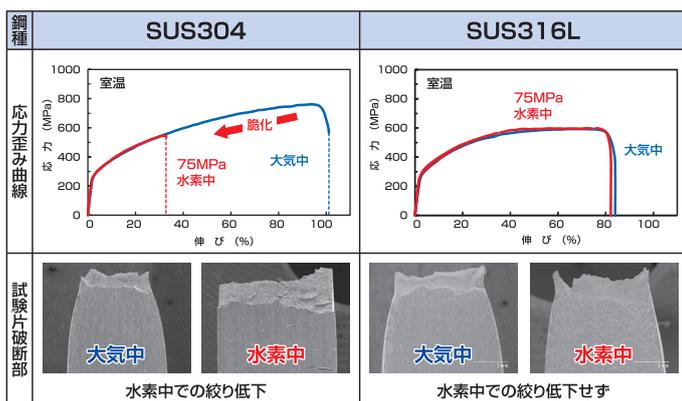
●試験温度

低温側：-40℃～室温 高温側：室温～300℃

●最大圧力

低温側：70MPa 高温側：85MPa

表1 SUS304とSUS316LのSSRT試験結果比較



CO₂曝露試験（気体、液体、超臨界対応）

カーボンニュートラル社会実現のため、これまで放出されていたCO₂を分離貯蔵し、さらにCO₂を資源と考えて有効利用を志向した技術；CCUS（Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage）の開発が各方面で進められ、CO₂の循環活用社会を目指しています。様々な活用が検討されているCO₂ですが、効率的な活用のために高圧力環境

下（大量活用・高密度状態）で使用されることが多くあります。

当社では、オートクレーブを用いて様々な温度、圧力下（気体、液体、超臨界）でCO₂曝露試験を行います。また関連試験との組み合わせによる様々な材料評価を行うノウハウを持っています。パッキン等装置部材の曝露試験や反応試験、不純物環境での金属の腐食試験など、CO₂関連の曝露試験についてご相談ください。

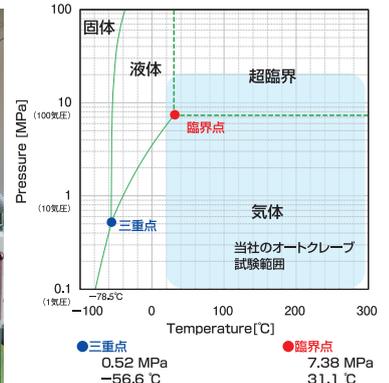


図4 CO₂曝露試験を行うオートクレーブの外観と試験範囲

表2 CO₂曝露試験の装置仕様

温度	常温～90℃（±5℃）、90～300℃（±3℃）
圧力	常圧～20MPa
供給可能ガス	CO ₂ 、N ₂ 、H ₂ S
内寸（mm）	直径 φ230×高さ180～260
その他	・攪拌可、max500rpm ・上記以外の温度、圧力、供給ガスはご相談ください

水素製造用SOECセパレータの複合環境試験

高温複合環境試験では、SOEC/SOFCの水素製造・発電の環境である複合ガス環境（空気極と水素極）を再現することができ、本プロセスのキー技術であるセパレータの高温耐久性を評価できます。

高温の空気や水蒸気の酸化雰囲気中に金属が曝されると、金属は酸化物となり、脆く崩壊しやすくなります。高温動作型の電解セルにおいても、部材の金属（セパレータ）が高温かつ酸化雰囲気に曝されるため劣化が起きます。電解セルは、1枚の金属板の表側と裏側が異なる酸化雰囲気（水素水蒸気と酸素）に曝される複合環境のため、通常の単純環境に比べて、酸化が促進される恐れがあります。

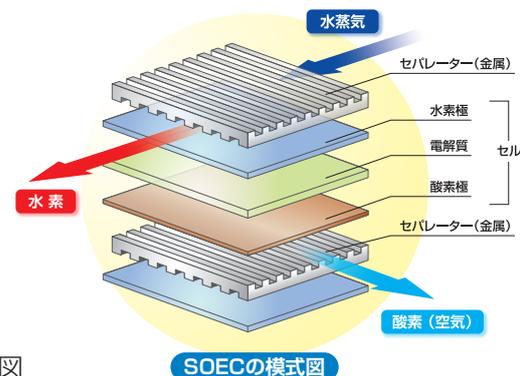


図5 SOECの模式図

表3 複合環境試験の装置仕様

最高温度, 圧力	800℃, 大気圧
供給可能ガス	H ₂ , H ₂ O, Ar, Air (その他ご相談)
試験片サイズ	φ25mm×1mm (その他ご相談)

一方、SOECセパレータ金属の場合に限らず、高温状態の水素ガスを流す金属配管 (SUS配管) においても同様の現象が起きます。配管内部の水素が配管外側表面に拡散し、外気中の酸素と反応するため水蒸気酸化が生じます。通常の高温外気雰囲気での酸化と異なり、桁違いに腐食が促進されます。耐食性向上対策のためにも本高温複合環境試験をご提案いたします。

落錘試験

車載が中心となる燃料電池の部材や構造体には、高い耐衝撃性や耐疲労性などの特性が要求されます。水素を利用する上で安全面からもこれらの評価は欠かせません。

落錘試験は、試験体の衝撃吸収エネルギー評価や圧壊状況の観察に有効です。当社では、燃料電池に係る部材、実部品、モジュール単位での評価を様々な条件下で実施できるよう、治具を含めた落錘試験をご提案しています。

一例として、水素タンクに対して、錘体に突起状のインパクターを取り付けた疲労試験 (図7) や、ブレードを取り付けた突き刺し試験が可能です。また、圧壊試験だけではなく、治具を工夫することで高速での引張試験も対応可能です。

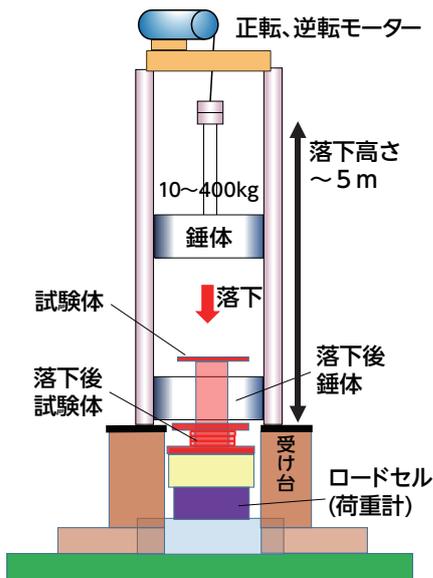


図6 落錘試験機の模式図

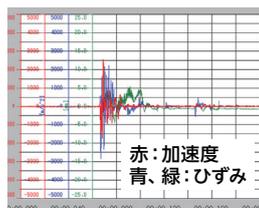


図7 インパクター試験

次に、一般的な落錘試験として大型試験体での事例を紹介いたします。自動車のフロアパネルを模擬した大型試験体に、半円柱状のインパクター (電柱などの建造物を模擬したもの) を衝突させます (図8)。試験体の変形を高速カメラで同時撮影し、デジタル画像相関法 (DIC) による解析を行うことで、3次元の変位やひずみ分布を知ることができます (図9)。

本事例のような大型試験体でも、全体のひずみ解析が可能であり、衝突部から離れた領域では大きなひずみがほぼ生じていないことを確認できます。

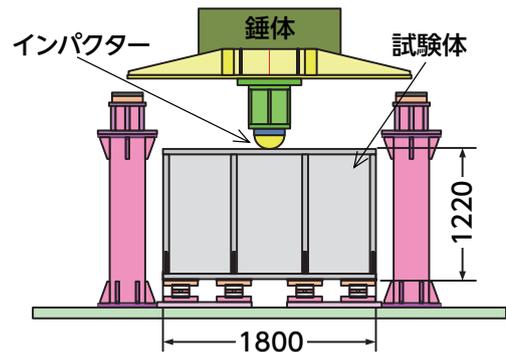


図8 大型試験体の落錘試験模式図

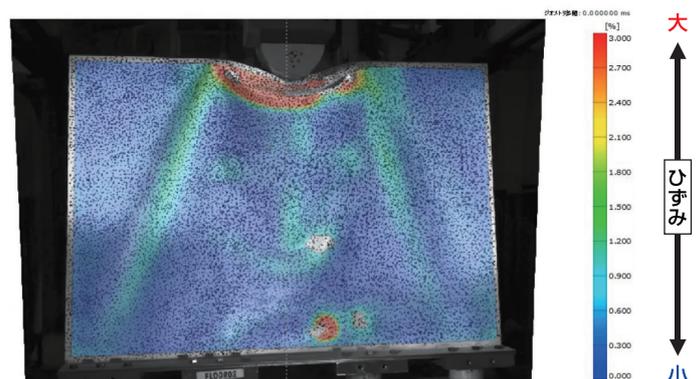


図9 大型試験体のDIC解析結果

表4 落錘試験の装置仕様

最大落下長	5m	16.5m	35m
最大速度	35km/h	64km/h	94km/h
錘体重量	0.5ton	1ton	3ton
筒内寸法	0.3m	1.2m	4.0m

動的挙動の把握は、金属、樹脂、複合材等からなる様々な部材の設計・開発に役立てられます。当社では、小型から大型の落錘試験機を揃え、研究開発から実機試験まで幅広く支援いたします。

お問い合わせ先

営業本部 エネルギー・エンジニアリングプロジェクト

安樂 敏朗

anraku.toshiro.e36@nstec.nipponsteel.com

池田 陽子

ikeda.yoko.xg3@nstec.nipponsteel.com

●お問い合わせはこちら

全固体／液系LIBの評価技術

鉄鋼材料をはじめ樹脂、セラミックスなど様々な材料の化学分析や物理解析、物性値測定において、当社は長年の実績があります。また、リチウムイオン二次電池や全固体電池材料に対応した分析・解析、信頼性試験装置、腐食・機械試験等、各試験装置を強化・ラインアップしています。

当社では、お客様よりご提供いただいた材料を用いた電池の試作、特性データの取得をはじめ、電極断面構造のオペランド観察や解体調査、不具合解析、安全性試験に至るまで、電池開発のワンストップサービスに取り組んでいます(図10)。

一例として、LIBの耐久性や放電特性の向上には、活物質の機械的強度や集電箔との密着性が重要です。当社では、表面界面切削解析装置(SAICAS、図11)を低露点環境のドライブース内に設置し、活物質の剥離強度特性やせん断強度の評価が可能です。

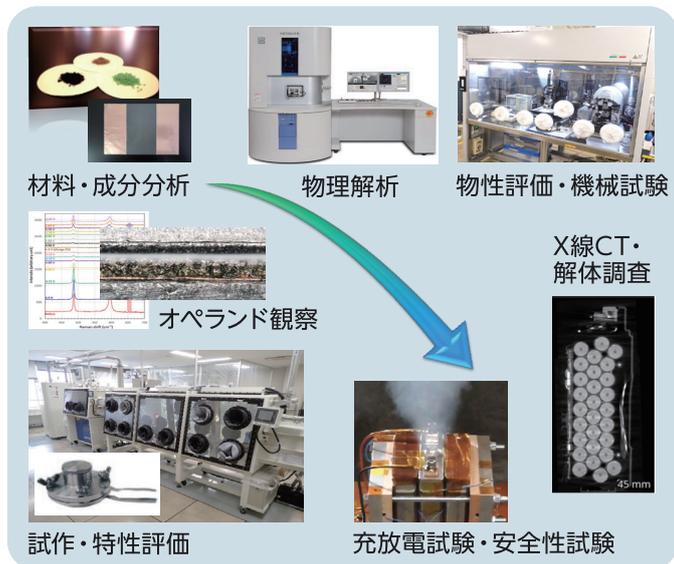


図10 当社の電池関連ソリューション

図12は、SAICASを用いた電極の剥離強度測定から、組成比の異なる正極活物質の集電箔との密着性の違いを定量的に比較した結果です。本技術は、劣化試験前後やバインダー種が異なる電極などの密着性、機械特性評価にも活用できます。また、活物質を剥離回収して物性測定や化学分析に供する前加工にも活用可能です。

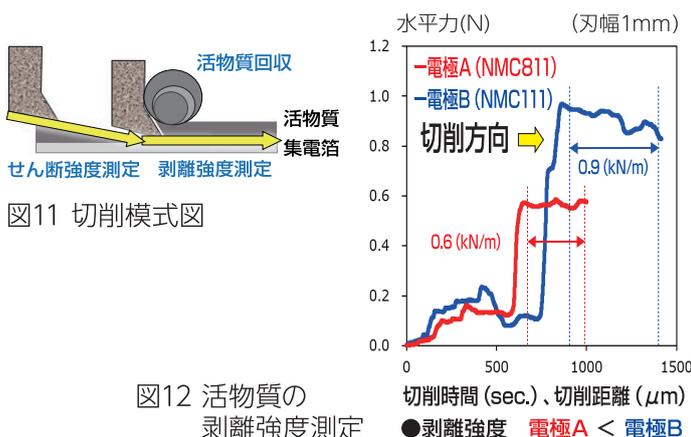


図12 活物質の剥離強度測定

高エネルギー光電子分光法 (HAXPES)

当社の高エネルギー光電子分光装置は、一般的にX線光電子分光法で使用されるAl K α 線源 (1.5keV) に加えて、より入射エネルギーの大きいCr K α 線源 (5.4keV) を搭載しています。2種のX線源を適切に選択することで、検出深さを使い分けられることや(図13)、元素ピークの重畳を回避して評価できるため、材料表面の解析において、より有効な情報獲得が期待されます。

近年、電池特性向上のため、正極活物質のコーティング技術が開発され、表面がどのように変化(変質)するか、実電池使用の際にどのように劣化するかを把握することが重要となっており、界面反応で重要な表層の情報もHAXPES/XPSで得ることができます。

例えばXPSではMnにNiが重畳することや表面敏感で吸着物の影響が大きいことからMnの状態分析は困難でした。HAXPESではそれらを回避して分析可能です。

図14に、正極活物質粉末LNMOとC-LNMO(リン酸系コーティング品)のMn2p $_{3/2}$ ピーク比較結果を示します。僅かですがスペクトル形状の違いが確認され、平均価数や結晶性が異なる可能性が示唆されました。

このようにHAXPES/XPSを活用することより、活物質の状態の違いや、定量的な評価が可能なることから、コーティング成分の被覆率、表層濃化元素なども確認することができます。さらに約1mm ϕ 以下の狭領域、角度分解測定やイオンビームスパッタリングによる深さ方向分析や、二次電池向けの大気非暴露分析にも対応しています。

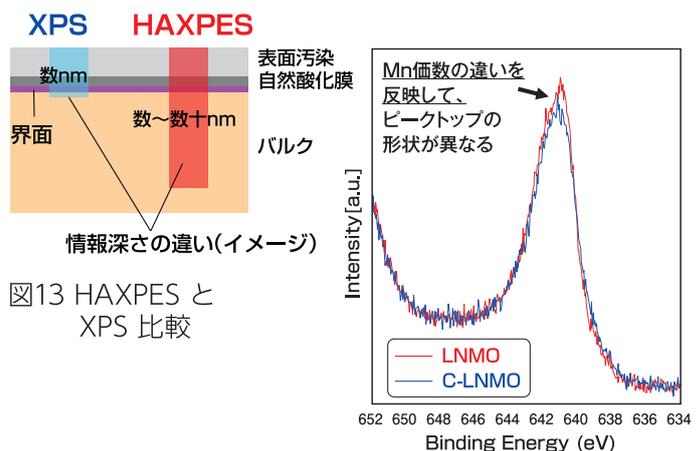


図13 HAXPES と XPS 比較

図14 Mn2p $_{3/2}$ 状態分析結果

お問い合わせ先

営業本部 エレクトロニクスプロジェクト

赤穂 伸一

akoh.shinichi.5bf@nstec.nipponsteel.com

石田 明久

ishida.akihisa.5be@nstec.nipponsteel.com