

アンモニア燃焼ガスの工業製品の金属材料への影響調査

Investigation of the effects of ammonia combustion gas on metallic materials in industrial products

アンモニアカーボンフリー燃料の工業活用における知見

脱炭素社会に向けて、燃焼時にCO₂を排出しないアンモニア燃料が期待されているが、工業製品にアンモニア燃焼ガスが直接触れると、工業製品の金属に変性等の影響を与える可能性がある。文献調査により、CrMo鋼では伸び率の低下があることが、また暴露試験により、窒化層は形成されないが酸化膜が形成されることが分かった。



執筆者

先端技術応用研究所
先端技術ソリューショングループ
長 伸朗

1 はじめに

脱炭素社会の実現に向けて、産業分野においても燃焼時にCO₂を排出しないアンモニア燃料が期待されている。しかし、工業製品にアンモニア燃焼ガスを直接接触させて加熱する場合、工業製品の金属を変性させるなどの影響を与える可能性がある。そこで、アンモニア燃焼ガスの工業製品の金属への影響を把握するために、大阪ガス株式会社の先端技術研究所と共同で調査を実施した。

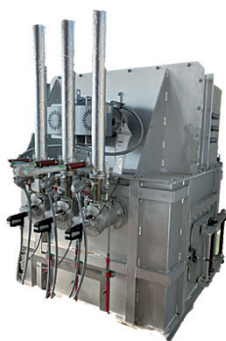
2 工業炉の概要

工業炉とは、自動車などの工業製品を製造する過程で材料を加熱・溶融・熱処理するための加熱設備のことである。金属・セラミックス・ガラス・化学など、さまざまな産業で使われている。第1図と第2図に工業炉の外観と工業製品の一例を示す。

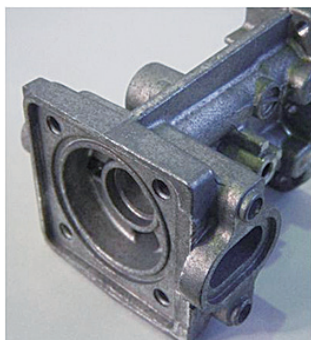
加熱源として燃焼ガスや電気が使用され、燃焼ガスを工業製品に直接接触させたり、電気ヒータの輻射熱で間接的に加熱させたりなど、加熱方式には様々な種類がある。

3 アンモニア燃焼ガスの概要

アンモニア燃焼ガスとは、燃料としてアンモニア(NH₃)を燃焼させたときに発生する排ガスのことであり、燃焼時に特有の課題がある。



第1図 工業炉の一例



第2図 工業製品の一例

(1) アンモニア燃焼ガスの成分

アンモニア燃焼ガスはアンモニアと空気を混合して燃焼させて発生させるものであり、主な成分は以下の4種類である。

- ①窒素(N₂) …アンモニア(NH₃)の燃焼主生成物で、最も多く出る成分である。
- ②水蒸気(H₂O) …燃焼によって生成される。
- ③NO_x(窒素酸化物) …アンモニア燃焼で最大の注意点であり、対策として低NO_x燃焼技術や排ガス処理(SCRなど)などがある。
- ④未燃アンモニア(アンモニアスリップ) …燃え残ったアンモニアである。

(2) 未燃アンモニアとその濃度

未燃アンモニアは、臭気・環境影響のため極力抑える必要がある。この未燃アンモニアが工業製品の金属を変性させる可能性がある。

工業炉においては、未燃アンモニアが多いと設備腐食・触媒劣化が発生するため、概ね10～50 ppm以下を目指すことが一般的とされている。一方、内閣府SIP報告書「アンモニア燃焼の基礎特性解明と基盤技術開発」(大阪大学・2019年)では、未燃アンモニアとNO_xの合計値が最小になる未燃アンモニア濃度が1,000～2,000ppm程度と報告されている。このため、本調査で取り扱う未燃アンモニア濃度は2,000ppm(0.2%)とした。

4 文献調査

既往のアンモニアやアンモニア燃焼ガスの金属材料への影響に関する論文等を調査し、従来の知見を整理した。その文献の一覧が第1表である。

アンモニアガスによる腐食が大きいのは、アンモニア合成などの高温高圧プロセスの金属素材であることから、第1表において、アンモニア濃度が1%以上の高濃度での事例が大半を占めた。また、全てが鉄とステンレスに関するものであり、アルミニウムに関するものはなかった。

一方、実際の工業炉で発生する未燃アンモニアを想定すれば、アンモニア濃度が小さい1%未満を対象とした文献は、大阪大学の事例のみであった。

この大阪大学の事例は、軟鋼・CrMo鋼・19Cr-12Ni-

2Mo鋼の3つの合金に対し、アンモニア濃度を0%～5%の範囲で試験し、硬度・引張・伸びなどの機械的特性を調べた研究である。これによると、軟鋼とCrMo鋼では、アンモニア濃度0.2% (2,000ppm) 未満で引張強度に影響はなかったが、伸び率の低下があったとある。また、19Cr-12Ni-2Mo鋼では、引張強度・伸び率ともに、アンモニア濃度5%未満で全く影響がなかったとある。要するに、鉄系合金の含有成分によっては、低濃度のアンモニアでも、機械的特性に影響を及ぼすことが分かった。

このように、未燃アンモニアに相当するアンモニアが金属の機械的特性に及ぼす文献は、この大阪大学の事例のみである。このため、今後は、実際に想定される工業製品に対して、JISの機械的特性の基準値をクリアするかどうかを判断基準として、未燃アンモニアの影響について更なる説明が必要である。

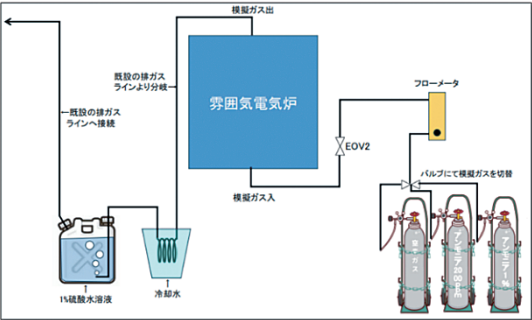
5 暴露試験

アンモニア燃焼ガスの模擬ガスをアルミニウム・鉄・ステンレスの試験片に暴露し、処理後の試験片のXRDと組織観察を行った。模擬ガスは、未燃アンモニアを想定した窒素ガスにアンモニア2000ppm(0.2%) またはアンモニア1%を混合した模擬ガスと、基準ガスである窒素ガス100%の3種

第1表 アンモニアガスの金属への影響に関する文献一覧

組織名・文献名	種類	アンモニア濃度
IHI検査計測「アンモニア曝露試験の紹介」(IIC REVIEW/2022/04. No.67,2022)	鉄・ステンレス	-
八幡鋼管「高温高圧下のアンモニア瓦斯による鋼の脆化について」(鉄と鋼 53 (11),1967)	鉄・ステンレス	10%
大阪大学「軟鋼および合金鋼の溶接部におよぼす高温腐食ガスの影響」(生産と技術、1962-1)	鉄	0-5%
日本冶金工業「高温高圧下のアンモニアガス雰囲気における各種耐食合金の挙動」(鐵と鋼 50 (12), 1964)	鉄・ステンレス	-
荏原製作所「高温機器における浸炭、窒化及び水蒸気酸化事例と対策」(エバラ時報 256号,2018)	鉄・ステンレス	約80%
日本鋼管「アンモニア合成塔での現用鋼の水素浸食および窒化による腐食脆化について」(防蝕技術 21(5),1972)	鉄・ステンレス	2-4%
住友化学工業「高压設備の腐食とその対策」(圧力技術 18 (1),1980)	ステンレス	16%
日新製鋼「高温の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 36,1977)	ステンレス	99.9%

※ 1%=10,000ppm



第3図 暴露試験装置のフロー図

類とした。試験片には、炭素鋼S45C、アルミ合金ADC12およびステンレスSUS304を使用した。暴露試験のフロー図を第1図に示す。雰囲気電気炉に試験片を挿入し、各模擬ガスはガスボンベより供給した。加熱開始前に模擬ガスにてパージした後、炉内を電気ヒータで加熱し、目標温度に達してから3時間の暴露試験を実施した。ここに、炉内温度は、300℃・500℃・850℃とした。アルミニウムは、650℃近傍で溶融するため、炉内温度を低く設定した。

暴露試験の結果を第2表に示す。組織観察および元素分析の結果、どの試験条件においても、窒化層は生じないことが分かった。なお、窒化層とは、金属表面を窒化することで形成される硬くて耐摩耗性に優れた層のことであるが、一般的な工業用の窒化では、アンモニア濃度が数十%で処理される。

また、鉄の500℃と850℃、およびステンレスの850℃において、試験片の表面に酸化被膜が形成されていることが確認された。これは雰囲気炉内の残留酸素によって生じたものと考えられ、未燃アンモニアに起因するものではない。実際の工業炉では、燃焼用に空気が供給されるため、それを再現したものと言える。一般に、この酸化被膜は、アルミニウムやステンレスでは腐食を防ぐ役割をするものである。

6 おわりに

今回の調査は、アンモニア燃焼ガスの工業製品への影響について、全体を網羅して論じたものではないが、産業部門でアンモニア燃料の活用を検討されているお客さまの手がかりとなれば幸いである。

第2表 暴露試験の結果

材料	温度	模擬ガス	窒化層	酸化被膜
アルミニウム ADC12	300℃	窒素 100%	無	無
		アンモニア2000ppm + 窒素99.8%	無	無
		アンモニア1% + 窒素99%	無	無
	500℃	窒素 100%	無	無
		アンモニア2000ppm + 窒素99.8%	無	無
		アンモニア1% + 窒素99%	無	無
鉄 S45C	500℃	窒素 100%	無	有
		アンモニア2000ppm + 窒素99.8%	無	有
		アンモニア1% + 窒素99%	無	有
	850℃	窒素 100%	無	有
		アンモニア2000ppm + 窒素99.8%	無	有
		アンモニア1% + 窒素99%	無	有
ステンレス SUS304	500℃	窒素 100%	無	無
		アンモニア2000ppm + 窒素99.8%	無	無
		アンモニア1% + 窒素99%	無	無
	850℃	窒素 100%	無	有
		アンモニア2000ppm + 窒素99.8%	無	有
		アンモニア1% + 窒素99%	無	有