

カーボンニュートラル社会実現のための
エネルギー材料における
科学基盤と開発最前線

2025年10月

一般社団法人 日本鉄鋼協会

NMS-ISIJ 257・258

カーボンニュートラル社会実現のための
エネルギー材料における
科学基盤と開発最前線

Scientific Basis
and Cutting-Edge Research in Energy Materials
to Achieve a Carbon-Neutral Society

西山記念技術講座は、川崎製鉄株式会社（現JFEスチール株式会社）から
初代社長西山弥太郎氏記念のため、寄贈された資金をもとにして運営されている
ものです。

本講座は斯界の権威者を講師とし、鉄鋼に関する研究・技術・設備等の最近の
進歩を主な内容として構成されています。

2025年10月27日（第257回・大 阪）

2025年11月17日（第258回・東 京）

一般社団法人 日本鉄鋼協会

総 目 次

1. CN時代の社会インフラと材料信頼性評価	川畑 友弥.....	1
2. 水素脆化の実態解明 ～潜伏期から破壊まで～	高井 健一.....	35
3. 金属材料の環境劣化割れ機構とその評価	多田 英司.....	71
4. 水素関連機器向け材料に関する報告事例と開発動向とニーズに関して	東 誠、奥村健太郎.....	101
5. 海洋構造物としての洋上風力発電の普及に寄与する支持構造用鋼材と利用技術	難波 隆行.....	123
6. カーボンニュートラル社会に向けた鋼材ソリューションの考え方と開発事例	小薄 孝裕.....	151

CN時代の社会インフラと材料信頼性評価

Social Infrastructure and Material Reliability Assessment in the Age of Carbon Neutrality

東京大学

川 畑 友 弥

2025年10月27日(第257回・大 阪)

2025年11月17日(第258回・東 京)

一般社団法人 日本鉄鋼協会

目 次

1. はじめに.....	3
2. 材料に起因するエネルギー用大型構造物破壊事故事例とその類別.....	5
2.1 オハイオガス LNG タンク破壊事故【タンク；誤った材料選定プロセス】.....	5
2.2 カタール LPG タンク破壊事故 【タンク；欠陥評価ルール未整備とずさんな施工管理】.....	5
2.3 アレキサンダー・キーランド号事故 【海洋構造物；付加物溶接時の耐破壊特性確保の基準未整備】.....	6
2.4 クルゾン・ディクセンズ破壊事故 【水圧鉄管；溶接低温割れ防止のための溶接条件範囲管理不徹底】.....	7
2.5 新しいエネルギーインフラ材料選択の基本方針.....	7
3. 既存の靱性目標値の由来と FFS の重要性.....	8
3.1 $vE \geq 15\text{ft-lb}$ (20J), 35ft-lb (47J).....	8
3.2 $LE > 0.38\text{mm}$ (ASME Sec VIII).....	9
3.3 $132\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ および $LE > 0.53\text{mm}$ (ASME Sec VIII).....	9
4. 鋼構造物破壊を捉える研究の系譜.....	10
4.1 鉄鋼材料の破壊形態の分類.....	10
4.2 破壊力学の導入.....	11
4.3 不安定破壊開始条件に対する破壊力学の限界と Transferability 研究.....	12
4.4 大型試験とその分類.....	14
4.4.1 き裂発生特性を評価する大型試験.....	14
4.4.2 脆性き裂伝播停止特性（アレスト特性）.....	16
4.4.3 超広幅試験を実現する巨大横型試験機の製作.....	18
4.5 シャルピー衝撃特性と破壊靱性との相関.....	18
4.5.1 下部棚温度領域および遷移温度領域における脆性破壊限界値との相関.....	18
4.5.2 延性破壊限界値および延性き裂進展抵抗特性との相関.....	19
5. 溶接残留応力を詳細に考慮した破壊駆動力評価.....	19
5.1 WES2805, ASME/API FFS, BS7910 での残留応力の取り扱い.....	19
5.2 各欠陥評価規格の残留応力考慮法の差異とその検証.....	21
5.3 多層溶接解析結果を投影した破壊力学解析と応用例.....	22
6. 非連続な環境・設計条件下における材料信頼性確立ステップと大型液化水素貯槽用材料評価例.....	23
6.1 考慮すべき破壊シナリオと評価すべき耐破壊特性.....	23
6.2 大地震を考慮した大型液化水素貯槽用鋼材の耐破壊特性評価プログラム事例紹介.....	25
6.2.1 50,000 m ³ タンク試設計と破壊駆動力定量化（表4：No.1～3, 8）.....	25
6.2.2 標準試験片と破壊力学を用いた破壊靱性評価（表4：No.9）.....	25
6.2.3 側アニュラー隅角部の曲げ試験（表4：No.10）.....	26
6.2.4 超広幅引張試験（表4：No.10）.....	26
6.2.5 パースト試験（表4：No.10）.....	26
7. まとめ.....	27
参考文献.....	28

キーワード

Fracture Mechanics, Fracture Toughness, Welding, Residual Stress, Energy Infrastructure, Carbon Neutral, Liquefied Hydrogen, Cryogenic Toughness, Steel Structure, Charpy Impact Test

1. はじめに

地球温暖化の主因である温室効果ガス、特に CO₂の排出削減は、国際社会が共有する喫緊の課題である。世界各国は 2050 年までのカーボンニュートラル達成を目指し、エネルギー供給の脱炭素化に向けた取り組みを加速させている。日本においても、2017、2023 年の「水素基本戦略」¹⁾や 2020 年の「グリーン成長戦略」²⁾を契機に、ゼロエミッション技術の導入が本格化しており、水素へのエネルギー転換を図る技術、なかでも、水素を製造する洋上風力発電設備、水素キャリアとして有望な、液化水素・アンモニア、そして従来の化石燃料使用時に排出される CO₂を貯留する CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) 技術はその中核を担う存在となっている。各領域ともに、コスト低減が命題であり、最終コストに占める割合の大きい大型設備の材料コスト低減がそれぞれの技術の将来を決定すると言える。表1にはこれらカーボンニュートラル実現のための主要エネルギー設備に対する主な必要特性と候補材料を整理している。一般的に言えば、少しでも高強度の材料を適用することができれば大きなコストメリットが得られ社会の中に取り込まれやすく、国際的にも勝ち残りやすい。つまり、強度とトレードオフ関係にある特性および、その特性を支配する金属組織上の重要因子を明確にすることが必要である。以下にそれぞれの構造物の現状を整理している。

グリーン水素の安定供給を支える再生可能エネルギー源として、洋上風力発電の重要性が高まっている³⁾。日本は陸上に比べて風況が良好な海域が広く、洋上風力は大規模かつ安定的な電力供給が可能である。特に、水素製造に必要な電力を CO₂フリーで賄うためには、洋上風力の導入拡大が不可欠であり、今後の水素社会の基盤整備において中心的な役割を果たすことが期待されている。使用温度は常温あるいは 0℃と過酷ではないが、さらなるコスト低減のために、各部位の材料の高強度化や接合法の高効率化が求められている。

世界の多くの国でエネルギーとしての利用が検討されている水素は多様な資源から製造される二次エネルギーであり、国内の短距離輸送は多くが高压ガス輸送、長距離では、圧縮、液化、有機化合物化、アンモニア化などの形態で輸送される⁴⁾。中でも液化水素は直接利用が可能で、日本では現段階で最も実現性の高い大量輸送手段とされている。政府の大型投資にて一次エネルギー資源に恵まれた海外から液化水素を輸入する供給網の構築が主導されており、今後専用輸送船の開発とともに、陸揚げ後の貯蔵設備として 5 万 m³級以上的大型貯槽の整備が急務となっている。従来の球形貯槽では 1 万 m³が限界とされるため、LNG 貯槽の技術を応用した平底円筒型貯槽の新設計が求められている。液化水素は -253℃という極低温で保存されるため、使用材料には高い低温靱性が必要である。さらに、温度上昇時には水素脆性への対応も不可欠である⁵⁾。

アンモニアは、水素キャリアとしての役割に加えて CO₂フリー燃料としても注目されている。既存の火力発電設備を用いる混焼技術は、即応性の高い脱炭素手段として期待される⁶⁾。さらに、アンモニア専焼技術の開発も進められており、発電分野での CO₂排出量の大幅削減が見込まれる。このため、アンモニアを大量かつ安全に利用するための社会基盤整備が急務である。現状の国内指針では、タンクに使用できる鋼材が低強度材に限定され、容量や設計の自由度に制約がある。将来の需要増に対応するには、高強度鋼（例：600MPa 級）を適用した大型タンクの開発が不可欠であり、これにより設備コストの低減が期待できる。高強度化を実現するには、アンモニア環境特有の応力腐食割れ (SCC) 現象⁷⁾に対する安全性の確立が必須である。また、アンモニアは微量でも人体に有害であるため、その社会受容性の確保は特に重要な課題となる。

さらに、上記のような脱炭素エネルギーキャリアを製造するためには、当面化石燃料の継続利用が必要であると目されており、その際に大気中に排出される CO₂を直接削減する技術として CCS が注目されている。その他我が国の基幹産業である鉄鋼、セメント、化学、石油精製などの分野では、電化や水素化だけでは排出削減が困難なため、CCS は産業立地と脱炭素化の両立に不可欠な技術とされている。日本では 2021 年の「第 6 次エネルギー基本計画」で CCS が明記され⁸⁾、2024 年には「CCS 事業法」が成立し⁹⁾、事業化に向けた法的枠組みが整備された。CCS の実現には、技術の確立、コスト低減、貯留地の選定、社会的理解の醸成など、多面的な環境整備が求められる。表1に示すように CCS に必要な主要鋼構造物は陸上輸送部分の高压導管および海上輸送部分の船用タンク（液化貯槽）および陸上に貯蔵するためのダウク（液化貯槽）およびそれに関する諸設備、さらには貯留サイトで使用する圧入管と言える。いずれについても使用温度における破壊特性、腐食特性が重要である。またコスト低減のために大型化が必須であり、PWHT（溶接後熱処理）省略の制

度化が要望される¹⁰⁾。

これらの新しいエネルギーインフラは、今後の環境変化によりその需要の強さや緊急性は変わりうる。つまり、場合によっては早期に建設のピークが訪れる可能性もある。そのような将来を目前にし、材料の準備を進めることは緊急課題である。新エネルギー用材料に期待される最も重要な視点は構造物の健全性を維持させることのできる特性を保持しつつ低コスト化を図ることである。構造用鋼材において、引張試験で得られる降伏強度や引張強さは、設計の根幹を成す基本的かつ不可欠な力学的特性であり、いわば使用の前提条件である。しかし、それに加えて表 1 に示すような多様な特性、すなわち耐破壊性、耐食性、水素脆化抵抗、溶接性(耐割れ性)などは、総じて「健全性維持特性」として包含されるべき重要な性能群であると位置づけられる。新興分野での需要が拡大し、主要材料の選別が進む段階に至れば、これらの特性を満たす材料が事実上の国際標準(デファクトスタンダード)として確立される過程で、熾烈な国際的技術競争が生じることは十分に予想される。その競争を勝ち抜くための戦略を構築するうえで拠り所となるのは、各特性がいかに発現するのか、その発現機構がミクロ組織とどのように関連しているのかについての、誤りなき知見とそれに基づく高度な材料設計技術である。

本講座では各講義の著者とともに議論を重ね、前半の3篇に各要素技術の基礎知識を整理し、後半には各応用分野における最新状況をまとめる構成にし、受講・読了後には新しいエネルギー分野の構造材料の在り方について総合的に考えるきっかけを作られることを望むものである。本稿では、大型構造物における破壊発生への捉え方、加えてそれを阻止する鋼材の耐破壊特性(破壊靱性)を整理した。

表1 カーボンニュートラル社会のために必要なエネルギー機器と重要特性

対象	主な構造物・機器	圧力	温度	大規模化を見据えた材料選択(母材)	構造物破壊を回避するための重要特性
洋上風力発電	タワー	-	常温	低炭素鋼(≦600MPa級)	
	モノパイル	-	気中 常温 水中 0℃	低炭素鋼(≦600MPa級)	溶接熱影響部靱性、(低降伏比)
	作業船レグ	-	気中 常温 水中 0℃	低炭素鋼(800MPa級)	低温破壊靱性
高圧水素	蓄圧機	~100MPa	-30~85℃	Type1(Cr-Mo鋼), Type2, Type3, Type4	水素下破壊靱性、水素下疲労き裂進展特性、水素環境下疲労特性
	導管	~20MPa	常温	低炭素鋼(≦800MPa級)、ステンレス	
	配管	~82MPa	-45~250℃	準安定γ系ステンレス	水素下破壊靱性、水素下疲労特性
液化水素	運搬船タンク、船用燃料タンク、陸上タンク	~1MPa	-253℃ ~常温 (BOG含む)	準安定γ系ステンレス、高Ni鋼、高Mn鋼、アルミニウム合金など	極低温破壊靱性、耐水素脆性、アレスト特性、水素下定荷重き裂進展特性(無液状態)
	ローディングアーム、バルブ、液圧ポンプ・気化器			準安定γ系ステンレス	極低温破壊靱性、耐水素脆性
	運搬船タンク、船用燃料タンク、陸上タンク、配管	0.1 ~2MPa	-33℃ ~常温	低炭素鋼(≦800MPa級)、Ni鋼、ステンレス鋼	低温破壊靱性、アレスト特性、アンモニア SCC(き裂進展特性、疲労進展特性)
液化CO ₂	ローディングアーム、バルブ、液圧ポンプ・気化器				低温破壊靱性、アンモニア SCC(き裂進展特性、疲労進展特性)
	運搬船・陸上タンク	0.7 ~2MPa	-60~-30℃	低炭素鋼(≦800MPa級)、Ni鋼	低温破壊靱性、アレスト特性
	配管		常温	低炭素鋼(≦800MPa級)	高延性破壊特性
高圧CO ₂	導管	~15MPa	~常温	低炭素鋼(≦800MPa級)	低温靱性、高延性破壊特性、耐サワー性、(その他: acid drop, CO ₂ -SCC)
	圧入管	~40MPa	-80℃~ 200℃	炭素鋼、低合金鋼、マルテンサイト系ステンレス鋼、二相ステンレス鋼、Ni基合金	超臨界CO ₂ および不純物ガスが溶解した水(過剰水など)に対する耐食性、低温靱性

2. 材料に起因するエネルギー用大型構造物破壊事故事例とその類別

エネルギー分野の溶接鋼構造物はひとたび事故が発生したときの被害が甚大であり、その分野の将来を開き出すことにつながる可能性もあるため、その発生原因を深り分類しておくことは、とくにこれから新しい構造物種を創造しようとする技術者にとっては有益である。ここでは、4つの様々な時代の有名なエネルギー設備の事故について改めて考えてみる。

2.1 オハイオガス LNG タンク破壊事故【タンク：誤った材料選定プロセス】¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾

1944年10月20日、米国オハイオ州クリーブランドにて、East Ohio Gas社が所有する世界初のLNG(液化天然ガス)貯蔵施設で大規模爆発事故が発生した。事故は、容量4,050m³の円筒形タンク(No.4タンク)が脆性破壊により完全に崩壊したことに端を発する。漏洩したLNGは蒸発して巨大な蒸気雲を形成し、これに着火して大爆発を引き起こした。爆発の20分後には隣接する2,250m³の球形タンクも破壊され、火勢は直径800m、高さ800mに達したと推定されている。火災は48時間におわり燃え続け、死者133名、負傷者400名以上、住宅や工場、自動車などに甚大な被害をもたらした。事故当時、この施設は世界で唯一、大量のLNGを-157℃、3.5気圧という極低温・低圧条件で貯蔵するプラントであった。



図1 オハイオガス LNG タンク爆発後の写真(Special Collections, Cleveland State University Library)

事故の原因は明確には特定されなかったが、今日では、使用された3.5%ニッケル鋼の低温脆性が主因であると考えられている。ただし、Elliotの調査報告書には事前に実施したシャルピー衝撃試験における吸収エネルギーは-196℃で評価しており、満足すべきものであったとある。また、同鋼種を用いた球形タンクは1941年に降3基製造され問題なく運転されていたらしい。事故を起こしたタンクは完成直後の冷却時に底部にき裂が発生し、溶接修理を経て運転が開始されたが、設計安全率は限界に近かったと推定される。事故後、クリーブランド市長はブルーリボン委員会を設け、設計不良・材質不適合・溶接欠陥などの可能性を検討したが、原因の特定には至らず、17項目に及ぶ安全対策提案を行った。これには、住宅街からの距離確保、防液堤の設置、低温用鋼材の研究促進、冷却時の温度差管理、遠隔操作機能の導入などが含まれていた。

この事故を契機に、米国ではLNGタンクの建造が停止され、その後、低温用鋼の研究が加速された。1940年頃から始まったこの研究では、ニッケル含有量を増加させ、炭素量を低減することで、-130℃以下の極低温でも高い靱性を示す鋼材の開発が進められた。1948年にはBrophyら¹⁴⁾による試験結果が発表され、ニッケル含有量が低温靱性向上に不可欠であることが示された。こうして開発された9%ニッケル鋼は、“Operation Cryogenics”¹⁵⁾と呼ばれる大規模な大タンク破壊試験を含む破壊研究を経て安全性が確認され、LNGタンクの建造が再開された歴史を持つ。日本では、これまでLNGタンクに関する破壊事故は報告されておらず、これは優れた鋼材・溶接材料の開発、適切な設計・施工・非破壊検査の徹底、そして安定した運転管理による成果である。国外の事故から学び、国内では高い安全性を維持してきたことは、技術者の努力と制度設計の成果であると言える。

この事故の原因を析ぶなら、直接的には耐破壊特性の低い材料を用いたということになるが、本質的な原因は材料の選定プロセスにある。つまり、材料の破壊特性を「シャルピー衝撃試験における材料の延性脆性遷移温度が使用温度よりも低い」という要領で判定しており、使用する構造物の運転状況を考慮した破壊駆動力の定量化やそれに見合う耐破壊特性評価のありかたについての深い考察が欠落していたことにある。

2.2 カタールLPGタンク破壊事故【タンク：欠陥評価ルール未整備とずさんな施工管理】¹²⁾¹³⁾¹⁶⁾

1977年4月3日、カタールのウム・セイド市にある国営LNGプラントで、液化プロパンを貯蔵するタンクが破壊し、重大

な火災事故が発生した。この事故は、液化プロパンの流出により蒸気雲が形成され、何らかの火源によって着火・爆発したことで、プラント全体を巻き込む大火災となった。火災は8日以上続き、プロセス装置やタンク群はほぼ全てが破壊され、750m離れた新プラントの施設にも被害が及んだ。消防隊は危険性の高から現場に接近できず、実質的な消火活動は行えなかった。事故当時、プラントには7名が勤務していたが、6名が死亡し、損害額は当時の貨幣価値で200億円を超えたとされている。事故を起こしたタンクは、直径42m、高さ30m、容量1,500m³の低温用プロパンタンクであり、事故時には容量の90%が充填されていた。このタンクは事故の1年前にも、溶接欠陥による脆性破壊で約2,300m³の液化プロパンが流出する事故を起こしていたが、着火には至らなかった。対処として、欠損部を除去した後補修溶接を施し、放射線透過試験や水張り試験を経て再稼働させていた。しかし、1977年の事故では、補修とは反対側の周縁手部に脆性破壊が発生し、側板全体に破壊が伝播した。破面にはシェブロンパターンが確認され、脆性破壊の起点には深さ1.5mm、長さ4.5mmの微小き裂が存在していた。このき裂は硬化した補修ビード内にあり、水圧試験時に生じた可能性が指摘されている。

事故後、複数の原因究明委員会が設置されたが、調査内容は外部に公表されなかった。得られた材料のじん性値は極めて低く、シャルピー衝撃値で2.7J、限界CTOD値が0.015mm程度であったとFEM中の記録にある¹⁶⁾。観察された欠陥が小さかったことから、補修による応力集中や変形、操作ミスなど複合的な要因が議論されたとされる。

この事故が起こったのは、破壊力学がほぼ確立する1970年代であり、材料の破壊靱性を破壊力学パラメータで評価する手法も整備されつつあったが、破壊防止のための欠陥評価・維持規格はその形こそあれ、まだ浸透していない時期であった(図22参照)。そもそもの材料の溶接部靱性評価とその頻度や、補修溶接部評価の考え方(重大事故後の溶接修理の慎重実施)が未熟でありルールが未整備であったため起こった事故ではないだろうか。また、その他、防液堤における内容液の完全な収容能力の確保、そして低温液化ガス貯槽における十分な保安距離の必要性を強く示すものでもあった。

2.3 アレキサンダー・キーランド号事故【海洋構造物:付加物溶接時の耐破壊特性確保の基準未整備】¹⁸⁾¹⁹⁾

1980年3月27日、北海ノルウェー沖のエコフィスク油田に係留されていた石油掘削用海洋構造物「アレキサンダー・キーランド号」が暴風雨の中で転覆し、212名中123名が死亡するという大惨事が発生した。この事故は、海洋構造物の設計・製造・維持管理における複合的な問題が引き起こした典型例であり、国際的な安全基準の見直しを促す契機となった。

事故の直接的な原因は、図3に示すように、5本あるコラムのうちの1本、コラムDが本体から切斷・分離されたことである。さらに、このコラムDの破断は、接続されていた水平材D6の溶接部に存在していた欠陥を起点として疲労き裂が進展し、最終的にコラムDが破断したことによる。D6は直径2,600mm、板厚25mmの強度部材であり、そこには通水孔とハイドロフォン(音波測定器)用の小さな鋼管が溶接されていた。特に問題となったのは、ハイドロフォン用鋼管の取り付け方法である。設計基準が不明確なまま、ガス溶断で開けた穴に小鋼管を挿入し、のど厚6mmのすみ肉溶接で接合していた。この溶接部には溶け込み不足、スラグ巻き込み、ルート欠陥などの溶接欠陥が存在し、応力集中係数は通常の1.6に対して2.5~3.0と著しく高かった。さらに、溶接熱影響部(HAZ)にはき裂が認められ、塗装時点でペンキが

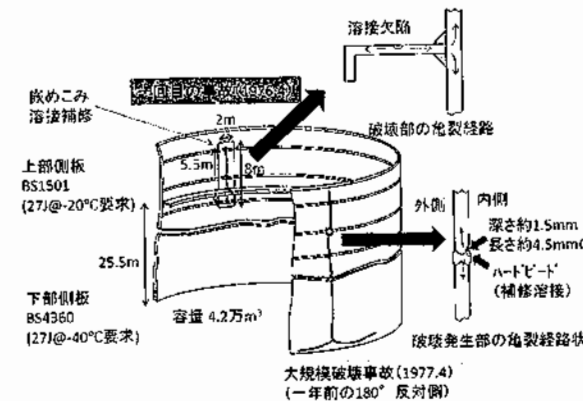


図2 カタール国営LNGプラントにおける事故の状況¹⁷⁾

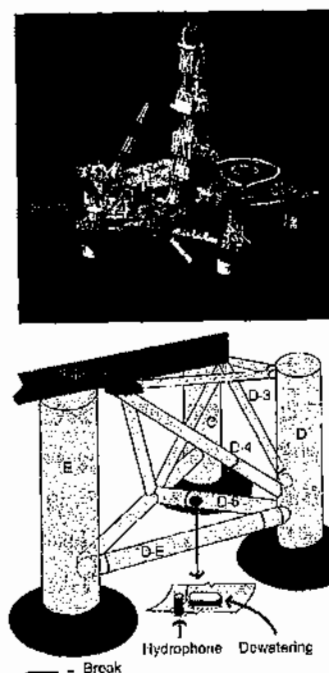


図3 Alexander L. Kiellandの外観と破壊発生部位の模式図²⁰⁾

破面に付着していたことから、事故以前にすでにき裂が存在していたことが示唆されている。破面調査では、ハイドロフォン溶接部を起点として円周方向に疲労破壊が進展していたことが確認された。特に起点近傍では明確なビーチマークとストライエーションが観察され、疲労破壊の典型的な特徴を示していた。また、ハイドロフォンの材料にはMnSやAl₂O₃などの介在物によるラメラティアが存在し、板厚方向の機械的性質が著しく低下していた。シャルピー衝撃値は、D6材が46Jであるのに対し、ハイドロフォン材は17Jと低く、脆性破壊の可能性が高かった。

この事故は、設計・材料選定・維持管理のいずれか一つでも不備があれば、重大な人命損失を招くことを示す教訓である。特に、溶接部の品質管理と疲労設計、非破壊検査の徹底、材料選定の重要性は、今後の海洋構造物設計において決して忘れてはならない要素である。

2.4 クルゾン・ディクセンズ破壊事故【水圧鉄管:溶接低温割れ防止のための溶接条件範囲管理不徹底】²¹⁾²²⁾²³⁾²⁴⁾

水圧鉄管(ペンストック)は土木構造物への高強度鋼適用の代表格であり、水圧鉄管の大型化にともなって、適用される鋼板も高張力化が進み、既に950MPa級鋼までが実用化されている²⁵⁾²⁶⁾。図4は水力発電所完成年と水力発電所の規模を示す $H \times D$ (H :設計水頭[m], D :最大管径[m])、及び使用鋼材の関係を示したものである。我が国の電力需要は著しく伸び、特にピーク需要への対応が課題であった。その手段として建設された揚水発電所の高効率化のため、大型化が進められ、それに伴い高強度の鋼材が順次使用されるようになったのである。

950MPa級鋼を水圧鉄管分野へ適用する試みは、実は日本よりやや先行する形で欧州でも進められていた。世界初適用を実現したのはスイスのクルゾン・ディクセンズ発電所であった。しかしながら、この発電所は1999年6月の運用開始後、2000年1月までに漏水が見つかり、鉄管の補修を余儀なくされた。詳細な検査によりその他の内張管を構成する単位管の溶接部の45箇所(2000箇所中)に、別の欠陥(微小き裂)があることが明らかになったため、さらなる補修期間を要し、運用再開は2000年の8月まで持ち越されていた。その後、重大な破壊事故を2000年12月に引き起こし、当該発電所の実質的な運用開始が大幅に遅延したことは有名である。この事故は、ダムから長い導水路を経て設置されたペンストックが破壊したことによる。管外へ噴出した水が表土を押し流した結果、小集落が流され、3名が死亡する大惨事となったのである。この事故によって当該ペンストックに接続されているBieudron発電所は稼働を停止した。その後の調査によって、パイプライン建設を請け負った企業が行った溶接部分が壊れ、約27,000立方メートル5mの水が奔出し小集落へ泥を運んだことが分かった。当初事故の原因は運転中にシーム溶接金属部の外側表面に位置した開口欠陥から進展した応力腐食割れであるとされた。本発電所の事業者であるeos(énergie ouest suisse)社はさらなる調査のため、独自に専門家会議を設置し原因究明を継続した。Cerjak教授を中心とする調査グループが、グラーツで開催されたIHSS(Conference on High Strength Steel for Hydropower Plants)2005にて調査結果を公開し、溶接低温割れが有力な原因であると結論付けた。つまり、高強度材料適用による割れ感受性増加に対する正しい認識とそれを抑制するための溶接条件のコントロールが徹底できていなかったことが原因であると考えられている。割れは大規模破壊の根本原因である破壊力学的な初期欠陥になる。少なくとも、低温割れが飽和すると言われる溶接後72時間以上経過後に欠陥検査を行う必要があった。これまで使用経験のない強度グレードの高強度鋼を適用する場合には、なおさらである。

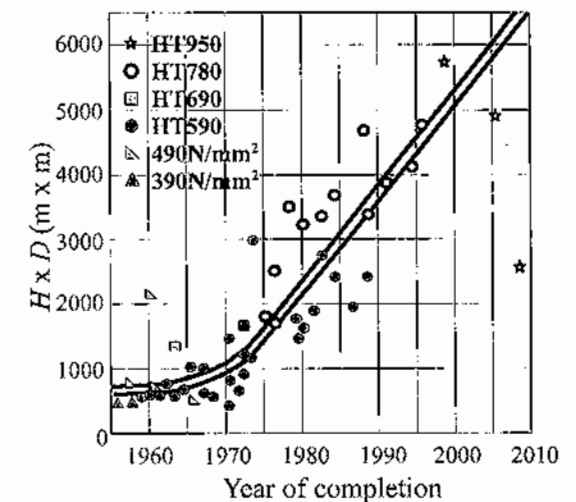


図4 ペンストックの大型化と高張力鋼適用の推移²⁴⁾

2.5 新しいエネルギーインフラ材料選択の基本方針

前述の通り、新しい技術分野における大事故は、その技術の将来性を奪いかねないため、極めて慎重な検討が求められる。多くの選択肢が競合する新エネルギー分野のような技術領域では、その傾向は一層顕著となる。本章で取り上げた

4つの事故事例に共通する問題点は、材料の破壊挙動に関する知識が不足していた点、あるいは破壊シナリオの検討が不十分であった点に集約される。厳しい競争環境下で経済性の追求が求められる中でも、これらの事故を教訓とし、材料を選定する上での揺るぎない基本理念を確立せねばならない。次章以降で破壊力学の基礎を解説した上で、改めて著者の見解に基づく選定方針を提案する。

3. 既存の靱性目標値の由来と FFS の重要性

シャルピー衝撃試験の簡便性は、その測定値を品質保証における要求値として広く援用させる背景となっている。これらの合否判定値が導出されるプロセスは、以下の4つの類型に分類することが可能である。すなわち、①過去の破壊事故に基づき、材料のシャルピー特性の実勢値から限界条件を規定する事故解析的手法、②破壊力学パラメータとして求められる靱性要求値を、統計的相関を介してシャルピー吸収エネルギー値へと変換する破壊力学的手法、③既存の要求値に対し、実使用環境を勘案して要求値を類推・設定する経験的手法、④JIS, ASTM, ASME, API に代表される多くのユーザを持つ規格との整合性を根拠とする手法である。ここでは、現在広く採用されているシャルピー特性に基づく要求値について、その決定由来を体系的に整理する。

3.1 $vE \geq 15\text{ft-lb}$ (20J), 35ft-lb (47J)²⁷⁾²⁸⁾

米国における戦時標準船(リバティ船)の脆性破壊事故調査²⁹⁾は、シャルピー衝撃試験の特性値と実構造物の破壊事象を関連づけた最も古い例である。この調査では、事故船から採取した鋼板を、破壊の起点となった鋼板(Source Plates)、破壊が通過した鋼板(Through Plates)、破壊が停止または発生しなかった鋼板(End Plates)の3種類に分類した。すべての鋼板に対しシャルピー衝撃試験を行い、 15ft-lb の吸収エネルギー遷移温度(vT_{15})と事故発生時の温度での吸収エネルギー(vE)を測定した。その結果、 vT_{15} の平均値はSource Platesで 35°C 、Through Platesで 18°C 、End Platesで 10°C である。また、 vE ではSource Platesの90%、Through Platesの約70%が 10ft-lb 以下であり、End Platesの約70%が 10ft-lb 以上を示す。戦後の一時期に広く採用された 15ft-lb の vT_{15} 基準は、この考察から得られた 10ft-lb に 5ft-lb の安全マージンを加えたものである²⁹⁾。しかしながら、米国船級協会が設定したシャルピー吸収エネルギー値が 15ft-lb 以上の鋼板を構造部材に使用した船であっても、第二次世界大戦後の船体の脆性破壊は収束に向かわず、1954年の11月末には、アイルランド沖で発生した事故により、ワールド・コンコルド号の船体は真二つに折損するに至った。1957年、英国ロイド船級が実施した調査結果³⁰⁾において、脆性破壊が伝播した鋼板の使用温度での吸収エネルギーは、その殆どが 35ft-lb 以下かつ延性破面率が30%以下であったことから、ロイド船級協会は、溶接船に使用される鋼板に対して、使用温度で 35ft-lb 以上の吸収エネルギーと30%以上の延性破面率を要求する基準を提案した³¹⁾。この当時、各船級協会は独自の鋼材規格を持っていたが、1959年にIACS(国際船級協会連合)により軟鋼に関する規格がUR(Unified Requirements)として統一された。この規格では、シャルピー衝撃特性によりAからEまでの5種(後にA, B, D, Eの4種)にグレード分けされ、初めてシャルピー衝撃試験が正式に採用されている。

これらの vT_{15} および vT_{35} 基準は、構造物が運転中に受ける力学的条件を個別考慮せず、脆性破壊の発生・伝播有無を一般的に判定するもので、船体構造の新設計への直接的な指針にはなりにくい。しかし、鋼板選定において重要な役割を果たし、歴史的意義も大きい。これらの基準は船舶に特化した事故調査に基づくため、他の構造物への適用には注意が必要ではあるが、20Jあるいは47Jが鋼構造物一般の靱性要求値として他分野にそのまま用いられている例もある。例えば橋梁(ASTM A709)、パイプライン(API)、圧力容器(ASME Section VIII Div.1)などである。日本の溶接構造用圧延鋼材(JIS G3106)にも用いられている。

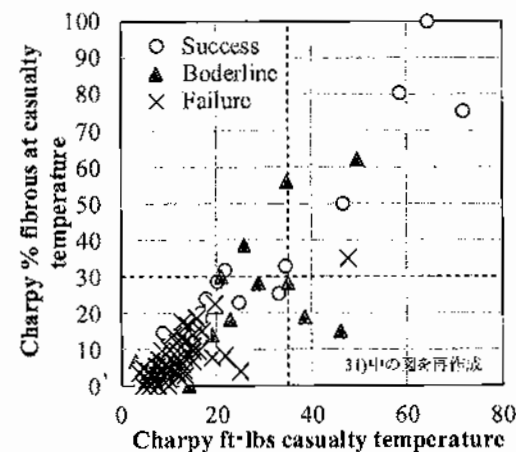


図5 ロイド船級が実施した船体用材料のシャルピー衝撃特性評価結果³¹⁾

3.2 $LE > 0.38\text{mm}$ (ASME Sec VII)²⁸⁾³²⁾

1952年に米国NRL(Naval Research laboratory)において開発された落錘式動的破壊試験³³⁾をNRL試験と呼び、ASTM E208に規格化されている。この試験を様々な温度で実施することにより、炭素鋼に見られる延性脆性遷移の発現により、NDT(Nil Ductility Transition)温度を求めることができる。後にPellini et al³⁴⁾はNDT温度を用いた破壊評価線図(Fracture Analysis Diagram)を提案し、同指標を脆性破壊の伝播がほとんど変形なしに可能な状態に遷移する温度、言い換えれば存在するき裂が十分微小である場合の脆性破壊

発生の最高温度の意味と解釈した。つまり、その材料をNDT温度以上で使用することにより脆性破壊発生は防止できるとする考え方である。ただし、このNRL試験はシャルピー衝撃試験とほぼ同様の経験主義的な靱性試験であり、試験片における破壊現象を破壊力学的に解析するわけではなく、構造物の実際の負荷状況や微小き裂状況と明確に対応しているわけではないことに注意が必要である。NRL試験は溶接施工や大型の試験機が必要であることから、このNDT温度を簡便なシャルピー試験からのみ得ようとするのは、自然の成り行きであった。シャルピー衝撃試験から得られる材料特性値としては、吸収エネルギーと破面様相以外に、 LE (横断面積)がある。Gross³⁶⁾が整理した米国での大規模実験結果によると、横断面積が15mils(約0.38mm, 1mil=10⁻³inch=0.0254mm)となる温度はNRL式落錘試験の T_{NDT} (Nil-Ductility Temperature)と良好な相関が得られることが提案され、米国では広く受け入れられた。NDTは延性脆性遷移温度のシフトという概念に近いが、材料強度に影響されやすい吸収エネルギーとは異なり、強度によらず延性を評価できる指標である LE と良好な相関を示すことは、工学的に見て妥当である。

これら初期の研究をベースとして、1970年代以降にASME Sec.III Div.1では、原子炉容器に供する材料の破壊じん性に関する規定が作られた。破壊じん性の評価にあたっては、 LE がきわめて重要な材料特性値として前面に打ち出されている。しかしながら、NRL試験に基づくNDT温度の概念そのものが経験的なものであるため、さらにシャルピー衝撃特性との単なる統計的相関を取り上げて要求値と置いたものであり、この基準を満たしたから全ての構造物で脆性破壊が起こらないと論理的に言えるものではない。また延性脆性遷移を有する材料に対する対処法であり、オーステナイト系材料に適用する根拠は希薄であろう。

3.3 $132\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ および $LE > 0.53\text{mm}$ (ASME Sec VII)³⁷⁾

2001年にRana et al³⁸⁾は極低温領域(77Kおよび4K)にて使用する鋼材の靱性要求値を導出する試みを行った³⁵⁾。SUS304鋼を用いた溶接継手破壊靱性試験である。溶接金属、HAZ、母材の3か所においてC(T)試験およびシャルピー試験を行った。また溶接金属と母材において引張試験を実施している。C(T)試験片はI-R曲線試験に供し、 K_{IC} を求めたのち、以下式を用いて $K_{IC}(J)$ に変換している。この $K_{IC}(J)$ 値とシャルピーの LE との相関を評価した。77Kにおいては両者の間に良い相関がみられ、ほぼ線形の関係が取得できた。その温度での必要靱性はあくまでシャルピー試験によって得られる $LE \geq 15\text{mils}$ であるとすれば、必要 $K_{IC}(J)$ 値は $120\text{ksi}\sqrt{\text{in}}$ を得る。単位を換算すれば、 $132\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ である。この靱性要求値は一見応力拡大係数の単位で記載されているため、破壊力学に基づいた検討を容易なものとして誤解されやすいが、要求値の核心部はNDT温度と相関関係を持つシャルピー LE を用いたクライテリアであり、そもそもNDT温度の概念が極低温用鋼に対して同様に有効であるかも不明であり、また、1960年代に明らかにされた汎用鋼でのNDTと LE との相関関係が極低温用鋼に拡大できるかも不明である。新たな形式や温度・環境にさらされる構造物を創り出す場合には安易に靱性目標値として採用すべきではない。また、式(1)が成立する条件は、線形破壊力学の精神に基づけば小規模降伏条件を満足している場合に限られる。応力拡大係数をJ積分とほぼ同じ意味のパラメータ K_I であると拡大解釈したとするの明記が必要である。対象とする破壊形態がへき開破壊であれ、微小空洞合体型破壊であれ、対象材料の強度とセットで考える必要があるため、目標値を一般化することには慎重になるべきである。

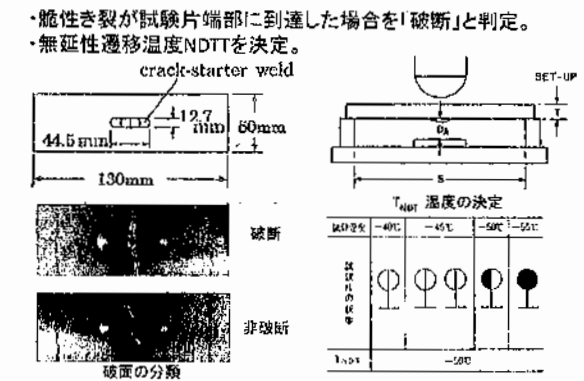


図6 NRL試験概要³⁵⁾

$$K_{Ic}(J) = \sqrt{\frac{J_{Ic}E}{1-\nu^2}} \quad (1)$$

さらに、77Kを下回る極低温領域におけるLEの規定を図7に従って決めた。図6はRana et al.が実施したPVRCのデータ以外の先行文献³⁹⁾⁴⁰⁾も含めて77KでのLEと4K, 77Kそれぞれの破壊靱性値(式(2)でK値に換算したもの)をそれぞれの温度の降伏応力で正規化した指標との関係を見たものである。Solidは4K, Openは77Kである。LEと正規化破壊靱性の関係は良いとは言えないが、Readら³⁹⁾の結果を取り上げれば、それぞれの温度でLEと正規化破壊靱性の間に線形回帰式を作成することが可能であるとした。必要靱性は飽くまでNDTの考えと一致するLE $\geq$ 15milsと仮定するならば、図7の矢印で示されるように、正規化破壊靱性は異なる温度域で等価であるとの考えを含めて考慮すれば、4Kにおける破壊靱性を77Kの横方向膨張量(LE)で保証する基準として21mils(0.53mm)を得る。このロジックはASME Sec. VIII Div.1 UHA-51 (a) (3)に要求値規定として反映されている。この考え方は図7のRead et al.以外のデータも含めた全体の相関関係でも明らかのように、また、近年ASME B31.3規格の見直しのために米国NISTで実施した極低温試験のデータ⁴¹⁾からは、LEとJ値の相関は極めて弱いことが示唆されており(溶接条件の影響が大きい)、要求値見直しの機運にある。

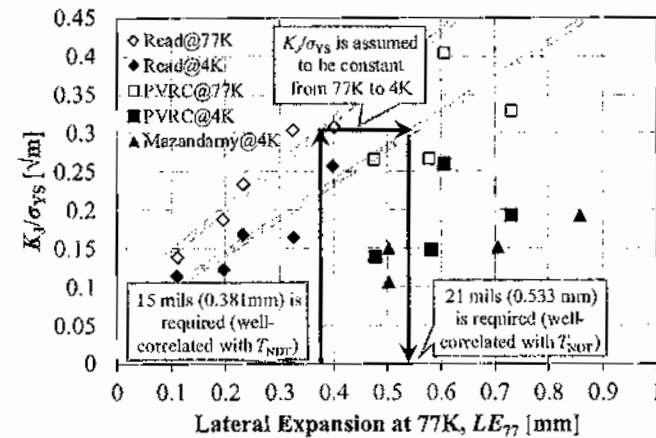


図7 極低温領域(77K未満)におけるシャノン要求値設定の根拠³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾

4. 鋼構造物破壊を捉える研究の系譜

4.1 鉄鋼材料の破壊形態の分類

本章では、本講座全体に関わる技術的な基礎知識を提供するため、破壊力学の歴史を含めた概説に加え、破壊力学を用いた標準試験法での限界値評価の問題点とその対処法について焦点を当てる。過酷環境にさらされる新分野鋼構造物の建設を検討する際に、議論のベースになるテーマである。

まず、これらの議論を進める前に、円滑な理解のために、破壊様式を説明する際に用いる用語を整理しておきたい。鉄鋼材料の破壊を議論する場合に、その破壊様式を記述するためにさまざまな用語が用いられる。それらはコミュニティにより呼称が異なる場合もあり、また幾つもの異なる尺度で表現されるため、混乱が起きる場合がある。図8には著者の経験により一般的だと考える分類とそれらを説明する用語を整理したものである。

エネルギー分類	力学的分類	形態学的分類	特殊状況
安定破壊	延性破壊	微小空洞合体型破壊	応力腐食割れ
不安定破壊	脆性破壊	へき開破壊	クリープ
		粒界破壊	水素脆化
定義明確	定義不明確	定義明確	境界不明確

図8 破壊様式の分類

破壊を考察する上で最も重要視すべきは、き裂伝播が不安定化するかどうかというエネルギー的側面である。き裂進展に要するエネルギーが十分に小さい場合、き裂進展に必要なエネルギーは、構造物に蓄積された弾性ひずみエネルギーの減少分のみで賄うことが可能となる。つまり、外力負荷を増加させなくても自発的にき裂進展が継続する。この現象は、一般的に材料中を伝播する応力波の速度と同程度(数百 m/s 以上)の高速で生じるため、進行中に追加の停止手段を講

じることは不可能である。したがって、発生自体を回避する必要がある。ただし、重要構造物においては、ガムの発生に備え、き裂伝播を停止させる機構(アレスター)を設ける場合が多い。この不安定破壊は、炭素鋼のへき開破壊だけでなく、微小空洞合体型の破壊においても力学的条件が満たされれば発生する。

次にその破壊状況(とくに巨視的変形状況)を指して脆性、延性と分類する場合がある。脆性破壊は破壊が完了するまでの間に巨視的塑性変形が生じない場合を指し、延性破壊は大きく塑性変形を呈する場合を指す。しかし、この脆性、延性の尺度は不明確である。一般的に脆性破壊という用語を使用する場合、真にガラスの破壊のような状況、例えば破壊靱性試験規格に規定されているような小規模降伏条件を満足していることを指すわけではなく、材料力学で定義する微小変形状態とみなせる状況に限定されているわけでもなく、感覚的である。

形態学的分類は、ここでは金属材料に限定したものを整理した。破面観察から分類可能な場合が多く、その分類は比較的明確である。破面観察は主に走査型電子顕微鏡を用いて行われる場合が多く、微小空洞合体型、へき開、粒界破壊などがある。微小空洞合体型であるからと言ってエネルギー的に必ず安定破壊であるわけではなく、巨視変形的に延性破壊であると決定的に分類できるわけではない。

さらに、特殊な状況として応力腐食割れやクリープ、水素脆化などがある。これらは構造物操業状況の環境情報および破面観察とともに分析されるものである。

4.2 破壊力学の導入

1950年代半ばに米国海軍調査研究所(United States Naval Research Laboratory, NRL)のIrwinは応力拡大係数Kを提案し、線形破壊力学(LFPM)を確立した。応力拡大係数(変数:K)は、き裂先端の応力分布の大きさを表すパラメータである。さらにIrwinは、負荷が増加し不安定破壊が発生する限界状態での応力拡大係数K₀が、1920年代に英国のGriffithが導入した材料固有の分離エネルギーと等価であることを示した。簡便に定義でき、かつ物理的な意味付けに拡がりがあるため、のちに工業分野で広く用いられるようになった。英国溶接研究所のWellsは、サブパシカルでIrwinと仕事をした後、低中強度鋼の脆性破壊の研究を始めた。しかし低中強度鋼は非常に延性に富むためLFPMでは評価できなかった。Wellsはその後、き裂先端塑性変形の観察からき裂先端開口変位CTOD(変数:δ)を提案するに至る。1968年、米国のRiceはエネルギー解放率をより一般的に数式表現し、非線形材料にも適用可能なJ積分(変数:J)を発表した。同年、このJ積分がHRR特異場としてき裂先端応力場に対応する概念であることが示され、弾塑性破壊力学の理論的基礎が構築された。J積分は当初広くは普及しなかったが、1973年にRiceらがその簡便な実験評価式を提案したことを契機に、弾塑性体である金属材料への適用が急速に拡大した。また、実験的指標であったCTODも、Shihの解析によってJ積分と対応可能なパラメータであることが証明された。これらの破壊力学パラメータは疲労き裂進展現象の説明にも応用され、工業分野でその地位を確立していった。

我が国での破壊力学の取り込み時期については各説あるが、造船協会を中心に1957年頃から脆性き裂伝播に関する現象解明にGriffithの提唱したエネルギー論を用いて議論され始めていることが最初であると考えられている⁴²⁾。巨視的な弾性応力場を伝播する脆性き裂のアレスト性(き裂停止特性)を、Irwinの線形破壊力学を用いて取り扱い整理したのは、1963年の吉岡ら⁴³⁾、越賀ら⁴⁴⁾の論文が最初であろう。それ以前は、不安定破壊がエネルギー論的に議論され、温度に依存する材料固有の「塑性表面エネルギー」を用いて動的に取り扱われていた。彼らの研究は、これを材料の破壊限界値K₀と応力拡大係数に集約し、単純化したものである。この考え方は、後に日本溶接協会の低温用鋼判定基準WES136(のちのWES3003)に規定された。さらに近年では、材料のアレスト特性評価方法(K₀試験方法)として、WES2815およびISO20064に登録されている。Irwinによる応力拡大係数の提案は世界的に注目され、我が国でも早くから研究対象とされた。例えば、石山⁴⁵⁾は中央き裂や偏心き裂を有する帯板の引張における応力拡大係数の解析結果を1966年に発表している。米国では応力拡大係数に基づく材料破壊靱性評価法の整備が進み、1970年には平面ひずみ破壊靱性試験法がASTM E399として制定された。一方、溶接継手などにおけるき裂からの破壊は、無視できない塑性変形を伴う場合が多い。そのため、この種の破壊は平面ひずみ破壊靱性試験法では評価できず、主に広幅試験などで評価されていた。破壊力学パラメータとしてCTODを用いる破壊靱性評価が開始されたのは、1970年代後半頃からである。

4.3 不安定破壊開始条件に対する破壊力学の限界と Transferability 研究⁴⁶⁾⁴⁷⁾

前節で紹介した破壊力学パラメータ(K , J , δ)を用いて構造要素の破壊評価を行うには、破壊靱性試験片から破壊抵抗値(K_{IC} , J_{IC} , δ_{IC})を取得することが前提となる。ここで、パラメータ末尾の下付き文字 c は Critical を意味し、材料が有する破壊への限界抵抗特性を示す。しかし、これらの破壊力学パラメータは理想状態における二次元き裂の考察から導出されたものである。したがって、実際のき裂部材に適用した場合、破壊抵抗値(破壊靱性値)はき裂長さ、リガメント寸法、板厚、荷重様式などの影響を受け、必ずしも材料固有の値とはならない。破壊靱性値に及ぼす部材形状・寸法の影響を経験的にまとめると、図9および以下の①～⑤に示す通りとなる。

- ① 試験片の板厚が増加する、またはき裂が長くなると、破壊靱性値は一般に低下し、延性-脆性遷移温度は高温側へ移行する。
- ② 板厚の影響は、それが小さい範囲で顕著であり、板厚が十分に大きくなると破壊靱性値は下限値(平面ひずみ破壊靱性値)に漸近する。
- ③ き裂長さの影響は、き裂が浅い範囲(き裂長さ試験片幅の比 $a/W < 0.2$)において著しい。
- ④ 深いき裂($a/W = 0.5$)を有する標準試験片(三点曲げおよびコンパクト試験片)は、引張荷重を受けるき裂材と比較して、著しく低い破壊靱性値を示す傾向がある。
- ⑤ 破壊靱性値の部材形状・寸法への依存性は、加工硬化能が小さい(降伏比が高い)材料や、靱性レベルが高い材料において大きくなる。

このような破壊靱性値の部材形状・寸法への依存性は、そのメカニズムからさらに次の二つに大別できる。

- a) 体積効果: 破壊靱性値における板厚効果が代表例である。試験片の板厚が増加すると、き裂前縁に低靱性組織が含まれる確率が上昇するため、低い破壊靱性値が出現しやすくなる。
- b) 塑性拘束の影響: 破壊靱性値のき裂長さや荷重様式(曲げと引張)への依存性がその代表例である。これは、破壊力学パラメータの値が同一でも、幾何学的因子による塑性拘束の差が、き裂先端近傍の応力状態を変化させるためである。図10に三点曲げ試験片と広幅引張平板におけるき裂先端応力場を示す。三点曲げ試験片では、中立軸の存在により変形がき裂先端近傍に集中し、塑性拘束が強くなる。一方、引張平板では塑性域が自由に発達するため拘束が緩和され、応力レベルが低下し、見かけ上の脆性破壊限界は上昇する。コンパクト試験片も同様に曲げが主体であるため拘束は強い。

特に、塑性拘束の取り扱いが構造要素の破壊性能評価における重要課題であり、材料の破壊靱性要求値の設定にも関わる。工業的には、塑性拘束の強い標準試験片で得られた破壊靱性値が用いられるが、これを実構造部材の評価に直接適用すると過度に安全側の評価となる場合がある。そのため、合理的な評価に向けた適用手順の見直しが必要である。この分野の破壊研究は“fracture transferability analysis”とよばれ、近年、大きな関心が寄せられている。

き裂先端の破壊駆動力における拘束効果の研究の発展は、有限要素法をはじめとする数値解析技術が、き裂材に適用可能となったことが大きい。Larsson と Carlsson⁴⁸⁾は標準試験片を含む異なる評価試験片形状を比較すると、引張平板

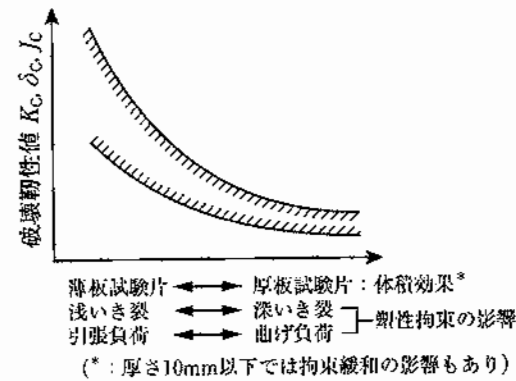


図9 破壊靱性値に及ぼす試験片形状・寸法の影響の一般的傾向

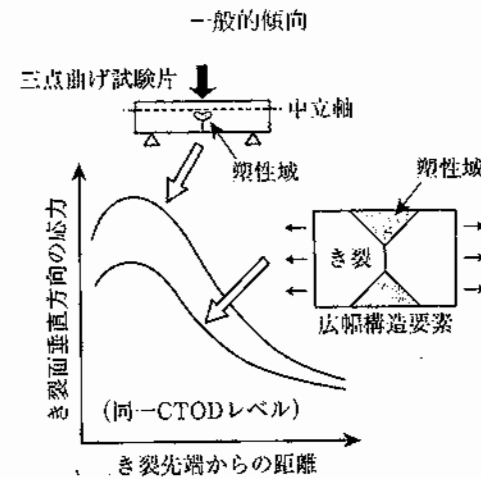


図10 広幅引張平板と破壊靱性試験片のき裂先端近傍の応力状態の比較

試験片では塑性域が大きく発達し、応力場が破壊力学パラメータ(ここでは K)だけでは記述できないことを明らかにした。この問題に対し、Williams⁴⁹⁾が示した弾性き裂の級数解に含まれる第2項、すなわち T-stress が注目されるようになった。正の T-stress は拘束を高め、負の T-stress は拘束を緩和することがわかった。T-stress の符号や大きさは試験片形状に依存し、例えば引張試験片や浅いき裂では負、コンパクト試験片や深いき裂では正の値をとる。こうした知見から、J積分と T-stress を組み合わせた J-T 理論が提案され、脆性破壊限界 J_c の形状依存性を定性的に説明できるようになった。

しかし、弾性解をベースとする T-stress は負荷条件やき裂寸法によって大きく変化するため、破壊発生時の値を事前に予測するのは難しく、適用範囲に限界があった。そこで、より大きな降伏規模にも対応するため、O'Dowd と Shih⁵⁰⁾⁵¹⁾が HRR 応力解⁵²⁾⁵³⁾を基礎に Q パラメータを導入した J-Q 理論を提案した。この理論では、き裂先端応力場を J 積分と Q で表し、 Q が T-stress と同様に拘束の程度を定量化する。 Q パラメータも形状によって正負が変わり、拘束効果と破壊靱性の関係を整理できるが、三次元き裂や複雑な荷重条件では評価が難しいという課題が残った。

こうして、拘束効果の定量化の試みは T-stress を加えた J-T 理論、さらに Q パラメータを導入した J-Q 理論へと発展したが、実機構造物への適用には依然として課題が残っており、近年ではあまり利用されなくなっている。

代わりに拘束効果の定量化手段として、多く用いられるようになったのがローカルアプローチである。その端緒として、Ritchie, Knott, Rice の提案による RKR モデル⁵⁴⁾がある。図11に概念図を示すように、き裂面垂直応力 $\sigma_{\theta\theta}$ がき裂先端からある一定距離以上をわたって材料固有の破壊限界応力 σ_c を超えたときに脆性破壊が生じると考えるもので、脆性破壊のクライテリオンに応力場の強さと広がりを導入した初のモデルといえる。

この考え方を発展させ、き裂先端近傍の各位置の応力を不安定破壊に対する重みを考えて確率的に定義した破壊駆動力がワイブル応力である。以下に、その導出プロセスを簡単に紹介する。ワイブル応力は、フランスの研究グループ Beremin⁵⁵⁾によって考案されたもので、脆性破壊の発生源として炭化物のような固い粒子や集積転位などが核となって生じる脆性マイクロクラックを想定し、最もマトリクスへ伝播継続しやすいマイクロクラックの不安定伝播継続限界が材料の脆性破壊強度を支配するという考え方(最弱リンクモデル)を採っている。詳細な数理的処理は南の解説記事に委ねるが、本手法の中で最終的に得られる破壊パラメータはワイブル応力と呼ばれるもので、式(2)にて示され、応力を単位としていることが特徴である。これは、き裂周囲の破壊起点となり得る全ての部位を微小領域に分割し(図12)、各領域内に存在する最大マイクロクラックに垂直な応力を総和した形式の破壊駆動力パラメータである(σ_{eff} は有効応力、 V_0 : 基本体積、 V : 破壊可能性のある領域、 m : マイクロクラック分布に関する材料定数)。この考え方に基づき、破壊力学試験片で得られる破壊靱性値と実構造部材における破壊限界との差異を説明する例が、近年増加している。等価ワイブル応力の概念を用いてこの差異を補正する手法は体系化され、ISO 規格(ISO27306)として制定するに至った⁵⁶⁾⁵⁷⁾。

$$\sigma_W = \left\{ \frac{1}{V_0} \int_V (\sigma_{eff})^m dV \right\}^{\frac{1}{m}} \quad (2)$$

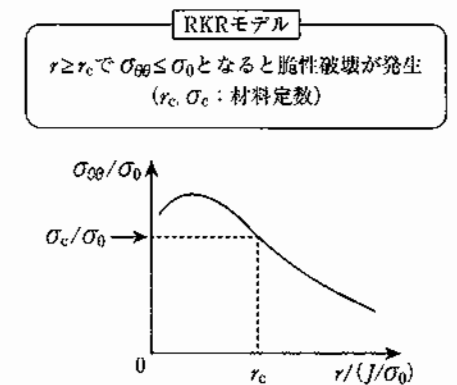


図11 RKR モデルの概念

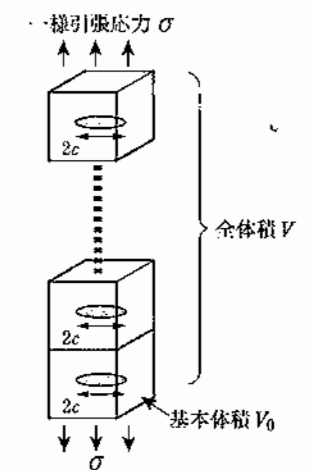


図12 最弱リンク概念に基づいたワイブル応力の考え方

ワイブル応力は, Beremin が提唱した初期モデルを基礎としている。その後, 実験結果との整合性を高めるため, マイクロクラック生成に及ぼす塑性ひずみの影響に関する補正⁵⁸⁾⁵⁹⁾⁶⁰⁾⁶¹⁾や, プロセスゾーン定義の修正⁶²⁾⁶³⁾などが試みられ, さらなる精度向上が図られている。

本稿では紙幅の都合上, へき開型不安定破壊の評価研究に絞って解説と重要文献の紹介を行った。しかし, 大型構造物の破壊評価においては, 不安定き裂伝播や微小空洞合体型破壊に関しても多くの学術的進展が見られる。また, 各破壊形態に対する鋼材の金属組織の挙動に関するメカニズム研究も進んでいる。これらの主要な解説を表2にまとめたので参照されたい。

表2 破壊力学を用いた溶接鋼構造物破壊評価に関する解説記事一覧

事象	溶接鋼構造物で想定すべきイベント	評価研究・標準化動向に関する論文・解説	メカニズム研究に関する解説	初学者/異分野技術者向け導入記事
不安定き裂発生 (脆性き裂発生)	マイクロクラックから巨視的なへき開面破壊への連結	Zhu, X.-K et al ⁶⁴⁾ Wallin, K. ⁶⁵⁾ Ruggieri, C et al ⁶⁶⁾ 南二三吉 ⁴⁶⁾⁴⁷⁾	A. Pineau et al ⁷⁰⁾ J.F. Knott ⁷¹⁾ A.R. Rosenfield et al ⁷²⁾ 栗飯原周二 ⁷³⁾	田川哲哉 ⁷⁷⁾ 大畑充 ⁷⁸⁾
不安定き裂伝播 (脆性き裂伝播)	き裂先端の高速移動を伴うへき開破壊の連結・分岐伝播	Lois, B. N. et al ⁶⁷⁾ T. Kawabata et al ⁶⁸⁾	Hahn, G.T. et al ⁷⁴⁾ 川畑友弥 ⁷⁵⁾	川畑友弥 ⁷⁹⁾
安定き裂発生・進展(延性破壊)	微小空洞合体型破壊	Besson, J. ⁶⁹⁾	大畑充 ⁷⁶⁾	

4.4 大型試験とその分類⁸⁰⁾

4.3節で示したように, 小型試験片におけるき裂先端の破壊駆動力は, 実構造物との塑性拘束の差に起因し, その試験結果が参考にならない場合がある。そのため, 溶接構造物の破壊評価においては, 小型試験片だけでなく, 実部材の形状や荷役様式を模擬した大型試験体で評価を行うことが, 最も確実な安全性評価となる。これが, 現在大型試験が実施される主な理由である。

しかし, 破壊靱性評価の歴史を振り返ると, より切実な課題が存在していた。破壊力学と小型試験片による評価が普及する以前は, 材料の破壊靱性を取得するために広幅破壊試験が一般的に行われていた。これらの大型試験の一部は固有の名称でよばれ, 今日でも実施されている。近年, こうした大型試験の知見を持つ技術者は減少している。しかし, 先人たちがシャルピー試験では評価できない実用的な破壊靱性を評価する手法を確立するために理論と実践を重ねた軌跡をたどることは重要である。

4.4.1 き裂発生特性を評価する大型試験

主なものとして, 広幅切欠き引張試験, ディープノッチ試験, Wells-木原試験が挙げられる。これらの研究の原点は, 第二次世界大戦中およびその直後に続発した, 全溶接輸送船の大規模な脆性破壊事故である(3.1節参照)。この原因究明と対策のため, 米英を中心に世界中で広範な実験的研究が実施された。

1) 広幅切欠き引張試験

1940年代, 米国において, 船体用鋼材の低温脆性破壊現象を実験室で再現し, 材料の安全性と設計基準を明確化する目的で, 母材を対象とした広幅切欠き引張試験が

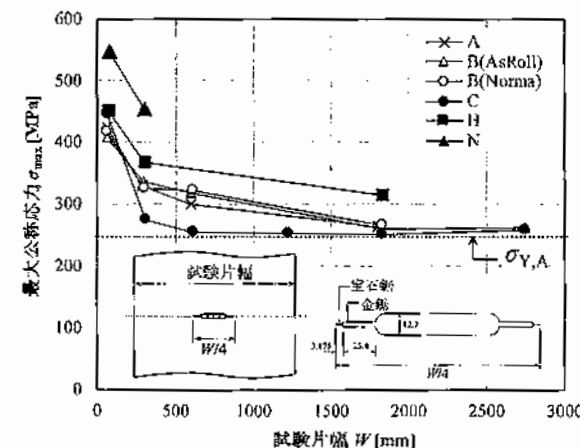


図13 広幅引張試験結果に及ぼす試験幅の影響⁸¹⁾

開発された⁸¹⁾⁸²⁾。この試験は, 船舶や低温設備用鋼材が実環境で脆性破壊する条件を模擬するものである。例えば, 1948年にカリフォルニア大学で実施された実験⁸¹⁾では, 複数の鋼板を用い, 試験片幅を3インチ(約75mm)から72インチ(約1829mm)まで変化させて引張試験が行われた。図13に示すように, 試験片の引張強さは幅が広がるほど低下する。この破壊応力の低下は, 今日では塑性拘束と関連付けて説明可能であるが, 当時はそのような議論はなかったとされる。なお, この試験における母材の脆性破壊は, 試験された全温度域において全面降伏後に生じていた。したがって, 実際の船舶で問題となった低応力破壊を再現しているとはいえない。実構造物では溶接残留応力などの付加応力により, 母材降伏応力よりも低い公称応力で破壊し得る。このため, 母材のみを対象とした広幅切欠き引張試験はその後あまり実施されなくなり, 後述する溶接継手を対象とした試験が主流となった。

2) ディープノッチ試験

ディープノッチ試験は, 名前は英語であるが, 日本で主に池田⁸³⁾⁸⁴⁾によって考案され, 日本国内で広く採用された手法である。第二次世界大戦中および戦後, 多くの船舶で起こった船舶の脆性破壊事故は低応力下で発生していたが, 実験室での再現は困難であった。この原因は, 実構造物における溶接残留応力, 応力集中, 予ひずみ, 溶接熱影響による材質変化などが複合的に作用するためと理解されていたが, これらを含む標準的な評価法は確立されていなかった。1964年, 秋田と池田らは試験片形状の研究を重ね, 側面に深い機械切欠きと鋭い疲労き裂を導入することで, 引張荷重時にき裂先端へ強い応力集中を発生させ, 公称応力が低い状態でも脆性破壊を再現できる試験片形状(図14)を開発した⁸³⁾。この論文では, 板厚19mmの780MPa級鋼板を用い, -110℃から-180℃の低温域において, 降伏応力以下での脆性破壊が確認された。当初, 特性評価はGriffith-Orowanのエネルギー条件に基づき, 塑性表面エネルギーを用いて行われていた。しかし, 1966年の木原・池田による報告⁸⁴⁾では, ディープノッチ試験結果の解釈に応力拡大係数の適用が試みられた。結果として, 塑性表面エネルギーは応力拡大係数と等価な関係に帰着するため, その後の研究では, 破壊力学の世界的潮流を反映し, 脆性破壊発生特性は応力拡大係数Kを用いて整理されるようになった。典型的な評価結果を図15に示す⁸⁰⁾。低応力脆性破壊域における複数の試験結果から破壊荷重を用いてKc値を算出し, その温度依存性は式(3)で示されるArrhenius式で整理される。ここで, K0とT0は材料特性値, T_Kは絶対温度で表した試験温度である。実験データから最小二乗法によりこれらの材料定数を決定すれば, 高温側のKc値を推定することも可能である。

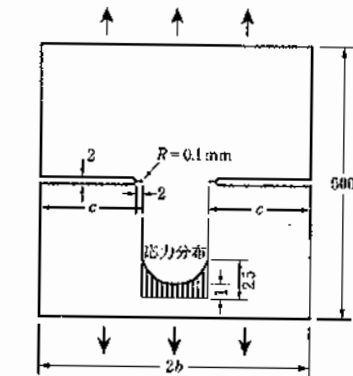


図14 ディープノッチ試験片形状とリガメント部の弾性応力分布模式図

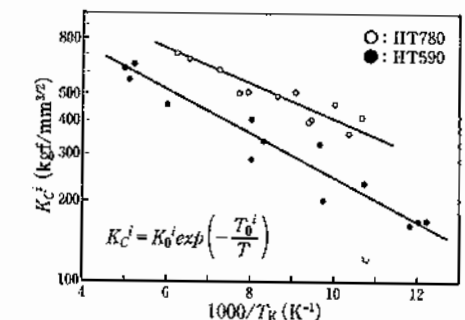


図15 ディープノッチ試験結果例⁸⁰⁾

$$K_c = K_0 \exp\left(-\frac{T_{K0}}{T_K}\right) \quad (3)$$

60年以上前に, 世界で初めて設計応力レベルでの脆性破壊を再現し, へき開破壊靱性値を求める試験法を提案した点は高く評価されるべきである。一方で, いくつかの課題も存在する。第一に, 軟鋼や低合金鋼では-120℃以下の極低温でしか脆性破壊が発生せず, 実用上の適用範囲が限られる。第二に, 切欠き先端が半径0.1mmのソーカットであり, 疲労き裂と等価に扱えない点である。開発当初, このソーカットは自然き裂と見なせると考えられていたが⁸⁵⁾, その後の研究で, 疲労き裂を有する材料のKc値はソーカットの場合よりも低くなることが明らかになった⁸⁶⁾。対策として, ソーカットで得たKc値に0.68を乗じ, 疲労き裂の場合のKc値に換算する方法も提案されている⁸⁷⁾。これらの課題はあるものの, ディープノッチ試験は現在も日本海事協会の鋼材製造法承認試験などに用いられている⁸⁸⁾。

3) Wells-木原試験⁸⁹⁾⁹⁰⁾

Wells-木原試験は、広幅切欠き引張試験に溶接残留応力を加えることで、実際の事故事例に近い温度域での低応力脆性破壊を再現する試験法である。図16に示すように、試験片中央に縦方向(図では水平)の溶接を配設し、残留応力により切欠き部の応力が外部応力に加算され、容易に降伏点に達するように設計されている。Wells は溶接前に切欠きを設ける(notch before weld)、木原は溶接後に長さ36mmの貫通切欠きを加工する(notch after weld)方法を採用した。Wells 法では、切欠き先端に溶接熱による脆化域が生じやすいが、切欠き長さが短いため脆化域は減殺される。一方、木原法ではより長い切欠きを用いることで低応力脆性破壊を発生させやすい。また予荷重を加えることで限界温度は40~60℃低下する効果が得られる。残留応力の軽減と加工硬化が主な原因である。破壊靱性評価には $K_{IC} = \sigma \sqrt{a}$ が使用される。板厚が十分であれば K_{IC} 値は K_{Ic} として評価可能であり、溶接構造物の耐久性評価に直結する。さらに十字継手切欠き引張試験(cross-welded notch tensile test)としても用いられ、溶接部や熱影響部の脆性破壊評価に応用される。Wells-木原試験により、実務における低温脆性破壊防止策や材料選定に必要なデータが提供され、船体構造物や圧力容器の安全設計に不可欠な手法として位置付けられている⁹¹⁾。

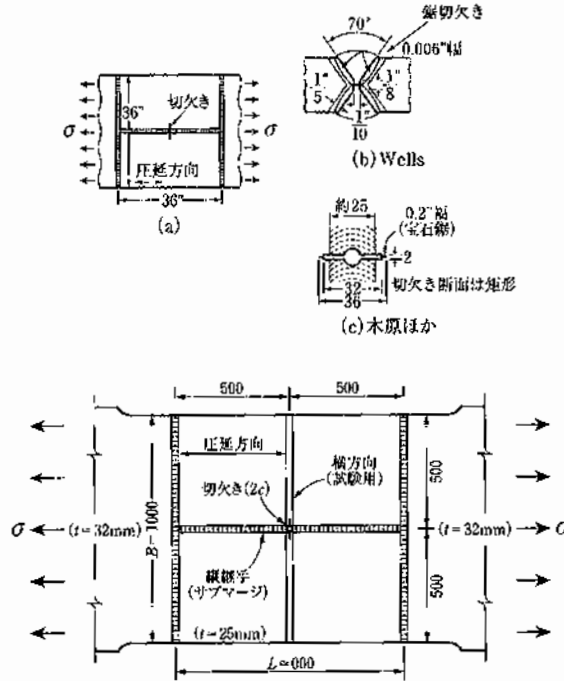


図16 Wells-木原試験片⁹¹⁾

4.4.2 脆性き裂伝播停止特性(アレスト特性)

初期の脆性破壊広幅試験の研究成果を基盤に、脆性き裂伝播停止特性に関する研究が世界的に進展した。日本でも、安全性の検証や新材料開発の観点から、き裂停止特性に関する数多くの評価が実施されてきた。主なものに、ロバートソン試験、コッソ試験、二重引張試験がある。試験片の例とともに提案された年代順に図17に示すとともに、以下にその概要をまとめておく。脆性き裂伝播停止特性は小型試験での評価が困難であるとされており、今でも大型試験が標準的に用いられる。

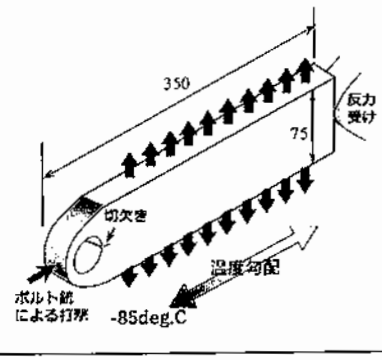
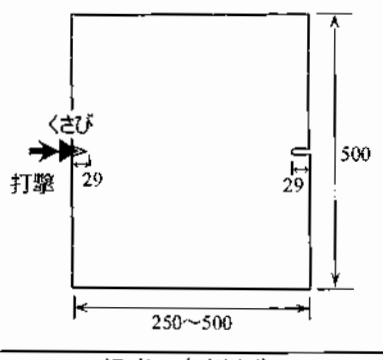
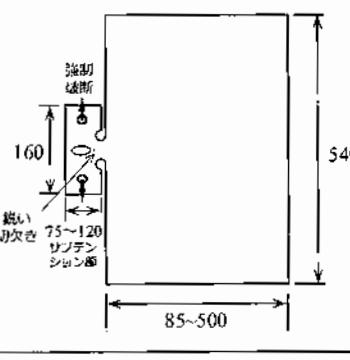
ロバートソン試験 1951年, 英国	コッソ試験 1955年, 米国	二重引張試験 1957年, 日本
		
温度勾配型	温度一定(米国) → 温度勾配適用(日本)	温度一定→温度勾配適用

図17 広幅引張試験型アレスト性評価試験例(寸法は単位 mm)

1) ロバートソン試験

最も古いものは1951年に発表された英国のロバートソン試験である⁹²⁾⁹³⁾。この試験では、試験片断面に温度勾配を設け、打撃により発生させた脆性き裂を高温度側へ伝播させる。試験結果は図18に示すように引張応力とき裂伝播停止温度の関係で整理された。Robertson はさらに温度が一定の場合に生じる結果である貫通(Go)と破壊停止(NoGo)の境界がこの温度勾配型試験で得られる応力~温度曲線と一致することも併せて示している(図18)⁹²⁾。しかし、その後の日英両国での研究により、両試験法の結果には差異があることが指摘された。この差異の解釈の違いが、両国の技術発展の方向性を分ける一因となった。なお、2000年代にはある程度緩やかな温度勾配条件下では温度一定試験と結果の一致も認められており⁹⁴⁾、Robertson の初期の整理が現在の解釈と完全に矛盾するわけではない。

2) コッソ試験

ロバートソン試験の出現によって刺激を受け、さらに、英国 Hampshire 州 Fawley で1952年に起きた2基の石油タンクの脆性破壊事故を契機に、米国で鋼材の脆性き裂伝播停止特性に関する研究が開始された。これは設備の所有者であった SOD 社(現 ExxonMobil 社)が主導したもので、その試験法はのちにエッソ試験として定着した⁹⁵⁾。ロバートソン試験の試験片は幅が300mm、長さが75mmであったが、エッソ試験ではより実機に近い条件での評価を目指し、幅400mm、長さ1.8mを標準とするものであった(最大は幅1.8m、長さ7.6m)。き裂の発生方法はロバートソン試験と同様に打撃によるが、温度勾配は設けず、温度一定下で試験を実施する。そのため、試験結果はき裂が試験片を貫通する(Go)か、途中で停止するか(No Go)のいずれかとなり、その境界となる応力と温度の関係を求める。このエッソ試験は、その後、特に米国において脆性き裂伝播研究の主要な手法として広く用いられた⁹⁶⁾⁹⁷⁾。

3) 二重引張試験

ロバートソン試験とエッソ試験の長所および短所を考慮し、1957年に日本で二重引張試験が開発された⁴²⁾。この試験法は、打撃による試験片本体への擾乱を排除することを目的としている。そのために、き裂発生部と伝播部を分離した形状とし、発生部へ静的負荷をかけることで脆性き裂を発生させる機構を採用した。試験結果は他の試験法と同様に、応力-温度平面上におけるき裂の貫通(Go)と停止(No Go)の境界線として整理される。また、温度一定試験と温度勾配試験の両方が実施された。

これら3種類の試験結果を応力-温度平面上にプロットすると、き裂の伝播・停止境界に明確な乖離が見られることが判明した。1963年の吉蔵らの論文⁴³⁾は、温度平坦型試験のGo-No Go境界と温度勾配型試験の結果との間に乖離が生じることを示している(図18)。この乖離の主因は、二重引張試験の特性にあると考えられる。この試験法は、き裂発生部と伝播部が分離しているため温度制御が容易であり、欧米の試験法に比べて純粋な温度平坦条件を実現できた。

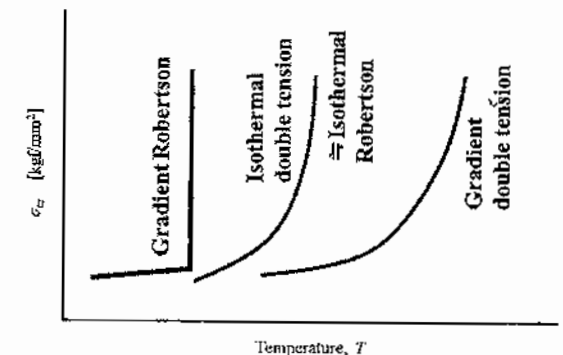


図18 温度平坦型試験と温度勾配型試験の結果の乖離⁴³⁾

当初、日本溶接協会の低温用鋼判定基準(WES136)では、Robertson の考え方に倣い、両試験法の結果を同等に扱っていた。しかし、その後の精力的な検討により、両者の乖離は無視できないと結論付けられた。この不一致は、ロバートソン試験における打撃の影響⁹⁸⁾や温度勾配の不均一性を考慮すれば合理的であるとされた。この乖離を理論的に説明するため、当初は塑性表面エネルギーの概念が導入されたが、これは実質的にLEFMの考え方と同義であった。最終的に吉蔵ら⁴³⁾は、結果の解釈にIrwinの応力拡大係数を導入した。この応力拡大係数アプローチは、その後の低温構造用鋼判定基準(WES136, WES3003)に採用され、評価手法はWES2815(2014年)「脆性き裂アレストじん性試験方法」および国際規格ISO20064(2019年)「Method of the determination of brittle crack arrest toughness, K_{IC} 」として標準化された。

4.4.3 超広幅試験を実現する「大横型試験機」の製作

1960年代以降、実構造の一部を再現する大規模な破壊試験への要求が高まり、極めて大きな荷重容量を持つ試験機が数多く開発された。特に日本では、このニーズを背景に、鉄鋼メーカーが中心となって多くの大規模試験機を導入した経緯がある。図19に、日本の鉄鋼メーカーが保有する10MN超の試験機について、その完成年と荷重容量の関係を示す。これらの試験機を用いることで、鋼構造物が受ける実規模の荷重条件をほぼ模擬することが可能である。こうした大荷重試験は、「超」を付けて超広幅試験とよばれる場合もある。

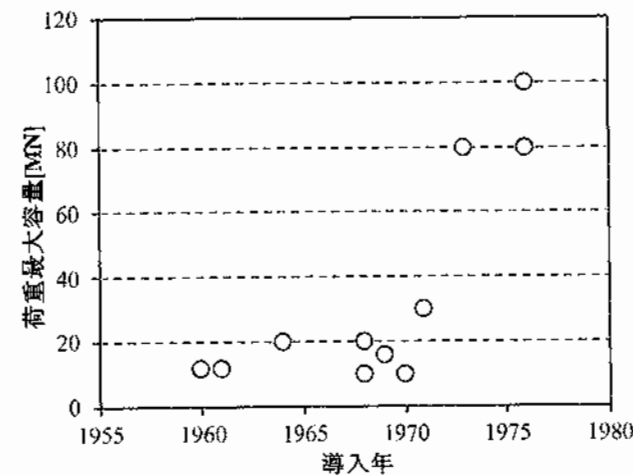


図19 大型テストリグの設置年とその最大荷重容量の推移⁹⁸⁾

4.5 シャルピー衝撃特性と破壊靱性との相関

米国、英国でそれぞれ破壊力学パラメータが提案された後、1970年に平面ひずみ破壊靱性 K_{IC} を求める ASTM E399 が、1979年に限界 CTOD を求める BS5762 規格が設置され、1970年代になって初めて、小型試験片を用いて画一的に破壊靱性を評価可能な標準化が達成されたと言える。それまで小型試験として普及していたシャルピー試験は破壊靱性評価として必ずしも正確ではないとされた。しかし、破壊靱性試験で用いられる疲労予き裂付き試験片(三点曲げ試験片や C(T) (Compact, Tension) 試験片)の準備は煩雑で、建設工程の阻害要因となり得る。そのため、迅速かつ大量の評価が求められる品質管理の現場では、シャルピー衝撃試験が破壊靱性試験に置き換わることはなかった。ただし、シャルピー衝撃試験における要求値、目標値を設定する上では破壊靱性値との相関が重要であることは言うまでもなく、各鋼種、各環境条件における相関関係は様々であり、現在に至るまで議論が継続している。ここでは鋼材について両者の相関を検討した結果について、整理する。

4.5.1 下部棚温度領域および遷移温度領域における脆性破壊限界値との相関

脆性破壊限界値とシャルピー衝撃特性との相関は、多くの研究で検討されてきた。Tóth らのレビュー⁹⁹⁾によれば、特に、シャルピー衝撃試験の吸収エネルギーが、材料の平面ひずみ破壊靱性値 (K_{IC}) を予測する簡便な手法として広く用いられてきたことが述べられている。Barsom と Rolfe¹⁰⁰⁾は1970年に、遷移温度範囲を含む低温領域における K_{IC} とシャルピー V ノッチ試験結果の相関を詳細に分析し、両者に有効な相関があることを見出し、その回帰式を提案した。

国内でも、萩原¹⁰¹⁾や松岡・笠松¹⁰²⁾が、シャルピー試験の破面遷移温度と CTOD 試験で得られる脆性破壊発生特性の間に良好な相関があることを報告している。また、金沢¹⁰³⁾は、シャルピー試験結果を用いた脆性破壊評価の信頼性を工学的に検討し、その精度向上に貢献した。これらの研究は、シャルピー試験の吸収エネルギーや破面遷移温度が、脆性破壊限界値の予測において一貫した相関を持つことを示している。この相関関係は、工業規格 (WES 2805, 2011; WES 2808, 2017) にも取り入れられており、その関係式を式(3)および(4)に示す (δ_{cr} は限界 CTOD (mm), vE はシャルピー吸収エネルギー (J), T は調査対象温度 (°C, K), ΔT は温度シフト量 (°C, K), σ_{y0} は室温における降伏応力または 0.2% 耐力 (MPa), t は板厚 (mm))。これらは物理式ではなく統計式であるため、適用にあたっては各変数の単位を遵守することが重要である。なお、これらの式は脆性破壊領域のみならず、遷移領域や延性破壊領域も対象としている。

$$\delta_{cr}(T) = \frac{1}{250} \cdot vE(T + \Delta T) \quad (4) \quad \Delta T = 87 - 0.10\sigma_{y0} - 6\sqrt{t} \quad (5)$$

また、高嶋¹⁰⁴⁾は高張力鋼の遷移温度領域を対象にシャルピー衝撃試験の遷移温度と CTOD 試験の遷移温度の相関について理論的考察を基に定式化を行っている。図20に結果の例を示す。

4.5.2 延性破壊限界値および延性き裂進展抵抗特性との相関

延性破壊限界値とシャルピー衝撃特性との相関もまた議論されてきた。Lucon と McCowan¹⁰⁵⁾は、高エネルギー吸収を示す延性破壊領域においてもシャルピー試験が有効なデータを提供できると報告している。Barsom¹⁰⁶⁾は、橋梁用鋼材の研究において、シャルピー吸収エネルギーが延性破壊限界値の推定に有用であることを示した。国内では、木内と青木¹⁰⁷⁾が限界 CTOD 値とシャルピー特性の相関を統計的に分析し、シャルピー試験の適用性を検討した。彼らはその有効性を認めつつも、試験条件や材料のばらつきが結果に与える影響を指摘した。また、小田¹⁰⁸⁾もシャルピー吸収エネルギーと限界 CTOD 値の関係を調査し、延性破壊領域におけるシャルピー試験の有用性を確認している。岩館¹⁰⁹⁾は1984年、延性破壊領域における限界 CTOD の方法依存性とシャルピー衝撃特性との相関を調査し、延性き裂の発生・進展評価におけるシャルピー試験の有効性を示した。この研究により、シャルピー吸収エネルギーがき裂進展抵抗を予測する簡便な指標として機能することが明らかとなった。

Wiesner¹¹⁰⁾や関連規格¹¹¹⁾では、LNG 貯蔵タンクなどの評価において、シャルピー試験が延性き裂進展抵抗の評価に有用であるとされている。また、Kawabata ら¹¹²⁾は、LNG 貯蔵タンク用オーステナイト系溶接金属において、シャルピー試験が極低温域の延性破壊限界値評価に適用可能であることを示した(図21)。ただし彼らは、その相関関係が炭素鋼の場合とは全く異なり、鋼種や環境ごとに構築する必要があることも強調している。

一方で、櫻井¹¹³⁾の研究は、オーステナイト系ステンレス鋼において、77K でのシャルピー吸収エネルギーと 4K での破壊靱性値との間に相関がほとんどないことを示した。同様に、表 11 の脆性値 (20K) とシャルピー吸収エネルギー (4K および 77K) の間に相関が見られないことを指摘し、その一因としてシャルピー試験中の局所的な温度上昇を挙げ、有限要素解析によりその影響を定量的に評価した。これらは、材料種や環境条件によってはシャルピー試験の適用が困難であることを示す事例である。

5. 溶接残留応力を詳細に考慮した破壊駆動力評価

溶接鋼構造物の低応力破壊は、主に溶接欠陥部から発生するため、その評価においては溶接残留応力を破壊の駆動力として考慮する必要がある。この考え方は、すでに Wells-木原試験で取り入れられていた。破壊力学およびそのパラメータ (K, J, δ) を介して破壊の有無を評価することが一般化する中で、この残留応力の影響を定量的に評価する手法が各種開発されてきた。本章では、破壊挙動に及ぼす溶接残留応力の影響を、駆動力評価へ組み込む方法について概説する。

5.1 WES2805, ASME/API FFS, BS7910 での残留応力の取り扱い¹¹⁵⁾

欠陥評価とは、構造物に存在する欠陥と想定される負荷条件に基づき、破壊の駆動力(破壊力学パラメータで表現)を定量的に評価する手法である。この手法の標準化は、構造物の診断、維持管理、材料選定などを可能とするものであり、破壊力学応用の根幹を成す。図22に、日米英の代表的な欠陥評価規格の歴史的変遷を示す。世界で良く使用される代表的規格として BS7910 および ASME/API FFS が挙げられるが、それぞれ、およそ1970年代から活動が行われ様々な変

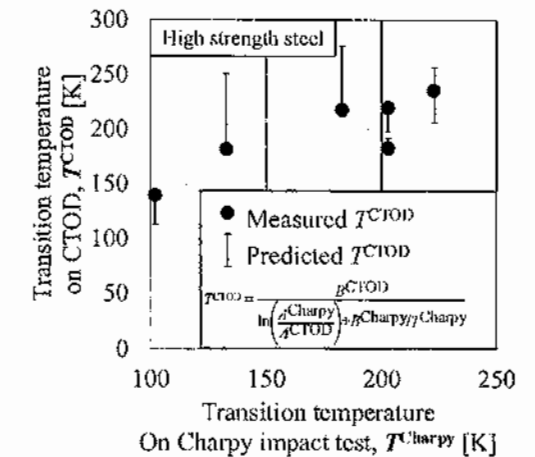


図20 ワイブル応力クライテリオンを利用したシャルピー衝撃試験における遷移温度と CTOD 試験における遷移温度の予測研究例¹⁰⁴⁾

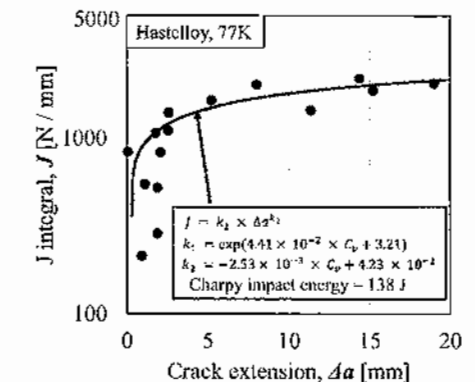


図21 高合金溶接金属におけるシャルピー衝撃値における J-R 曲線の同相式予測例¹¹²⁾

遷を経て修正されてきていることが判る。日本においても日本溶接協会(WES2805)、日本高圧力技術協会規格(JIPIS Z101)、日本機械学会規格(JSME SNA1)などがあるが、広く溶接鋼構造物の破壊安全性には日本溶接協会の WES2805 が広く用いられている。本節では WES2805、ASME/API FFS、BS7910 の3規格における残留応力の取り扱いについて概説する。

WES2805 は CTOD を破壊力学パラメータとして用いた FFS 規格で我が国では鋼構造物、特にエネルギー分野の健全性評価に多く用いられている。この評価法の中心部分は、破壊発生限界を示す σ (欠陥) と ϵ (作用する力をひずみに換算したものの) δ (材料靱性) の関係であり、式(5)に示す設計曲線と呼ばれる平易な関数が設けられている。作用ひずみ ϵ は ϵ_1 (外力によるひずみ)、 ϵ_2 (溶接残留応力によるひずみ)、 ϵ_3 (応力集中によるひずみ) の和として与えられ、溶接残留応力による寄与はこれらの構成要素の一つ(ϵ_2)として式(6)および表3により計算される。表3に示す係数は Active CTOD 概念と Dugdale モデル(図23)に従い計算されているものであり、実際の残留応力の影響をかなり単純化しているものである。

$$\delta = \begin{cases} \epsilon_Y \bar{c} \left(\frac{\pi}{2} \right) \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_Y} \right)^2 & \frac{\epsilon}{\epsilon_Y} < 1.0 \\ \epsilon_Y \bar{c} \left(\frac{\pi}{2} \right) \left\{ 9 \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_Y} \right) - 5 \right\} & \frac{\epsilon}{\epsilon_Y} \geq 1.0 \end{cases} \quad (5)$$

$$\epsilon_2 = \alpha_R \epsilon_Y \quad (6)$$

表3 式(4)の α_R

Crack type	Butt joint and fillet weld joint	
	Parallel to the weld line	perpendicular to the weld line
Through-thickness	0	0.6
Embedded	0	0.6
Surface	0.36	0.6

また、溶接残留応力の分布が予め判っている場合には、式(7)および(8)に従って α_R を直接決定しても良い。これは分布応力下での Dugdale モデル計算によるものであり¹¹⁾、これも実際の進展するき裂先端における残留応力の影響を逐次考慮できているかという点必ずしも正確ではない。

$$\sigma_R^* = \left(\frac{2}{\pi} \right) \int_0^c \frac{\sigma_R(x)}{\sqrt{c^2 - x^2}} dx \quad (7)$$

$$\alpha_R = \left(\frac{\sigma_R^*}{\sigma_{Y0}} \right) \left(1.3 - 0.7 \frac{\sigma_R^*}{\sigma_{Y0}} \right) \quad (8)$$

米国を中心にエネルギー輸送分野などで用いられている API RP 579-1/ASME FFS-1(2016)ではどうだろうか。同規格は WES2805 と同様、設計や維持判断のために欠陥評価を行うためのものであり、FAD 評価(FAC(Failure Assessment Curve)の外側で破壊)を軸にしていることが異なる特徴である。FAD 法の詳細は他に譲るが、溶接残留応力の考慮法については WES2805 に比べて格段に詳細な準備がある。残留応力を始めとする内力は K_I^{SR} として定量化する。この

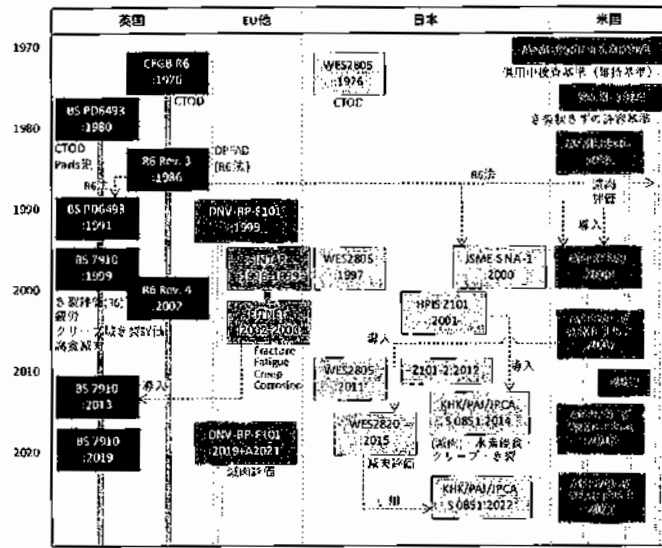


図22 欠陥評価規格の変遷¹¹⁵⁾

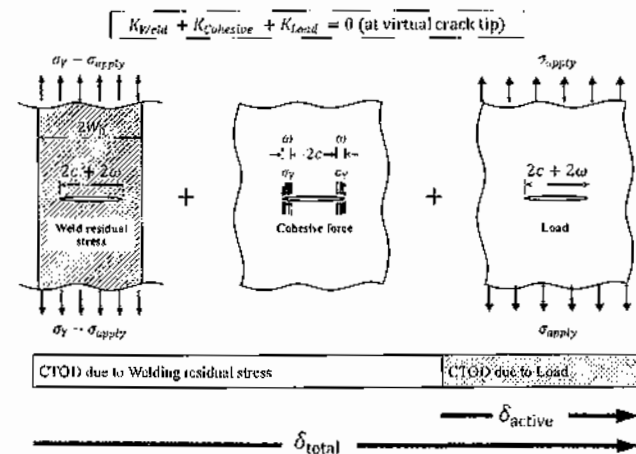


図23 溶接残留応力が重畳した場合の CTOD の計算方法¹¹⁶⁾

K_I^{SR} を得るためには式(9)に示す膜応力成分(添え字 m)及び曲げ応力成分(添え字 b)を考慮する。さらに、板厚方向の残留応力分布関数 $\sigma^R(x)$ を決定することができれば(図24)その残留応力分布の特徴毎に異なる膜応力および曲げ応力を定義することができる。

$$K_I^{SR} = (M_m \sigma_m + M_b \sigma_b) \sqrt{\frac{\pi a}{Q}} \quad (9)$$

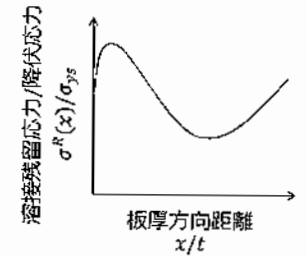


図24 膜応力、曲げ応力の算出方法

英国規格 BS7910 においても、ASME/API 規格と同様に、溶接残留応力の破壊駆動力への影響を評価することが可能である。一様な残留応力分布に対しては、簡易的な取扱法が提示されている。非一様な分布の場合は、継手形式ごとに複数の分布関数が用意されており、利用者は適切なものを選択することで残留応力の影響を評価できる。

5.2 各欠陥評価規格の残留応力考慮法の差異とその検証¹¹⁸⁾¹¹⁹⁾

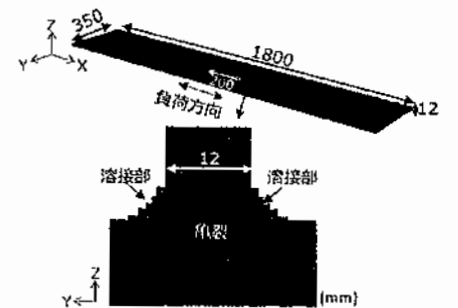
前節では、各国の FFS(Fitness-for-Service)規格における残留応力の取扱法を整理し、規定に差異があることを示した。これは、規格によって残留応力影響の見積もりが異なることを意味する。FFS 規格のさらなる高精度化には、より正確な評価法の確立が不可欠である。しかし、鋼材の脆性破壊は本質的にばらつきが大きく、破壊試験のみから確定的な結論を得ることは困難である。

そこで、日本船舶海洋工学会では、近年の解析技術の進展を背景に、有限要素法(FEM)を用いて溶接残留応力場におけるき裂の駆動力を高精度に算出し、各 FFS 規格の評価値と比較する研究プロジェクトを実施した。図25に、ケーススタディで用いたスティフナ継手モデル¹²⁰⁾を、図26に各規格による評価結果と FEM 解析結果との比較を示す。図26の黒線が FEM による「正解値」であり、これに近いほど規格の精度が高いと評価できる。いずれの規格も、負荷応力の増加に伴い残留応力の相対的影響が低下するという物理的直感に合致した傾向を示す。しかし、定量的に比較すると、スティフナ継手モデルでは BS 規格および API/ASME 規格が FEM 解析結果と良好に一致する一方、WES2805 は残留応力の影響を過小評価する傾向が見られた。ただし、別の継手形式を対象とした検討¹²¹⁾では、逆に各規格が残留応力を過大評価する結果も得られている。

これらの結果は、既存の FFS 規格で規定される残留応力の評価法が、必ずしも定量的に高い精度を有するわけではないことを示唆している。その一因として、き裂の進展に伴い残留応力場が再配分され、初期状態とは大きく異なる分布になることが挙げられる。

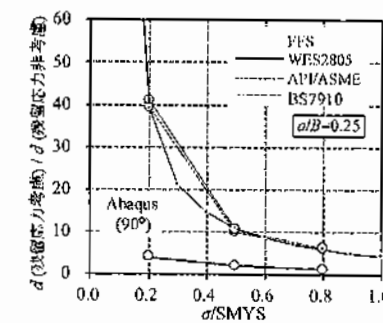


残留応力(a) 解析結果(長手方向応力)

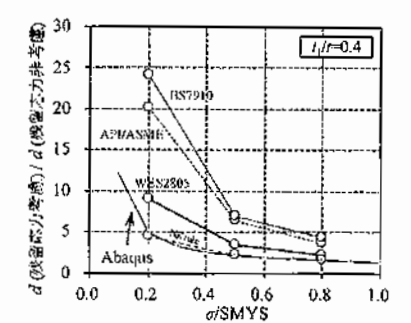


(b) き裂形状

図25 スティフナ継手モデル¹¹⁹⁾¹²⁰⁾



(a) スティフナ表面欠陥モデル



(b) 溶接線と平行な表面欠陥

図26 各規格における残留応力考慮法の精度検証結果¹¹⁶⁾

5.3 多層溶接解析結果を投影した破壊力学解析と応用例 ¹²²⁾¹²³⁾¹²⁴⁾¹²⁵⁾

鋼構造における溶接継手の形式や欠陥の位置は多様であり、全てのパターンについて溶接残留応力の影響を定量化し、欠陥評価規格に規定することは極めて困難である。また、き裂進展に伴う残留応力の再配分を考慮した高精度な駆動力評価は、現状では不可能といえる。これらの影響を評価する最も有効な方法は、前節で述べたように、数値シミュレーションを用いることである。具体的には、まず溶接の熱弾塑性解析を行い、得られた応力分布を初期条件として破壊力学解析を実施する手法が挙げられる。本節では、この手法を用いた応用例を紹介する。

溶接継手の破壊靭性値を評価する代表的な手法である CTOD 試験は、国際規格 ISO15653 (Method of test for the determination of quasistatic fracture toughness of welds) として標準化され、多くの分野で用いられている。しかし、(特に 2018 年改正以前の版では) 評価が試験者のノウハウに依存する部分が多く、標準化が不十分であるとの指摘が産業界からなされていた。最も重要な課題は、疲労予き裂を導入する際の前処理法であった。ISO15653 には参考規定が存在したが、手順が不明確であることに加え、得られる限界 CTOD 値が過度に保守的になる可能性も指摘されていた。このような背景から、(一社)溶接協会の CTE 委員会や経済産業省の委託事業 (LCP 委員会) などにおいて、予き裂導入の前処理法 (逆曲げ法、局部圧縮法) の適正化と標準化を目的とした活動が進められた。

多層溶接された突合せ溶接継手では、溶接線直角方向の残留応力が板厚中央で圧縮、表裏面で引張となることが多い。このような継手から破壊靭性試験片を採取し、前処理なしで疲労予き裂を導入すると、板厚中央部で進展が遅れ、き裂前縁の直線性が損なわれ、有効な試験結果が得られない場合がある (図 27)。この問題の解決策として、日本では主に逆曲げ法や局部圧縮法が用いられてきた (図 28)。これらの前処理により予き裂の直線性は改善されるが、限界 CTOD 値に影響を与えない適用条件範囲を規定する必要がある。CTE 委員会では、実験的検討に加え、溶接から試験片採取、前処理、破壊試験に至る全工程を有限要素法で模擬した一貫解析を実施した。図 29 にその解析例を示す。この解析により、逆曲げなどの前処理が残留応力分布を変化させ、き裂先端の応力場に影響を及ぼすことが定量的に明らかにされた。これらの研究で得られた適切な前処理の条件範囲は、すでに一部が ISO 規格に採用されており、今後も順次反映される見込みである。

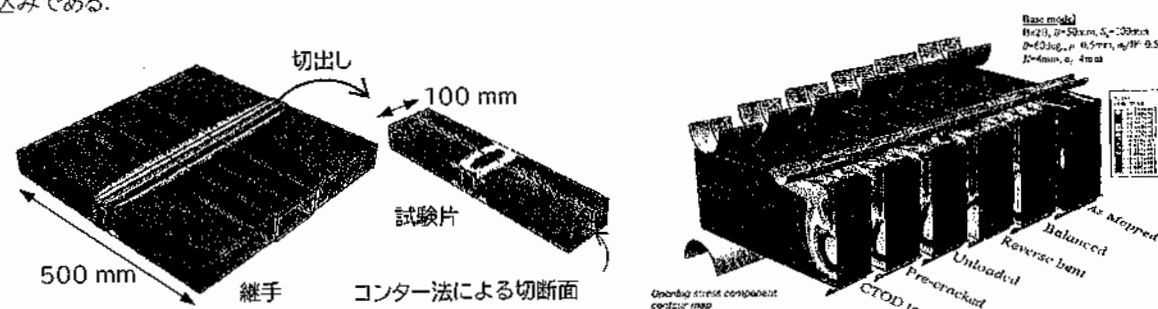


図 29 多層溶接～試験片加工～逆曲げ～疲労予き裂～CTOD 試験を再現する一貫解析例 ¹²²⁾¹²³⁾

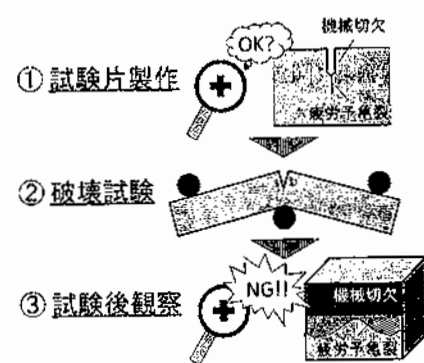


図 27 継手 CTOD における疲労予き裂導入の困難性 ¹²⁴⁾

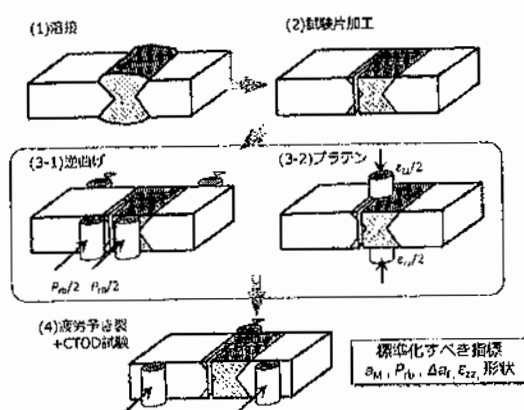


図 28 CTOD 試験片における疲労予き裂形状均一化のための前処理法の概要 ¹²²⁾

同研究では、逆曲げと局部圧縮のそれぞれについて多数の実験を実施した。しかし、脆性破壊に不可避なばらつきを考慮して統計的に有意な推奨条件を実験のみで得るには、膨大な数の試験が必要となり、コスト的に非現実的である。そこで、まず 490MPa 級鋼材を用いた予ひずみ材の破壊靭性試験と有限要素法解析を並行して実施し、ワイプル応力による破壊クライテリオン (Beremin モデル ⁵⁵⁾) の適用性を確認した (図 30)。次に、逆曲げ処理のシミュレーション結果にこのクライテリオンを適用し、破壊限界の平均値を予測したところ、実験結果と良好に一致した (図 31)。このシミュレーションの予測精度が確認できたため、溶接から試験に至る全工程をデジタルツインとして構築し、得られた数値解析データのみを用いて前処理条件の探索・最適化を実施した例がある。

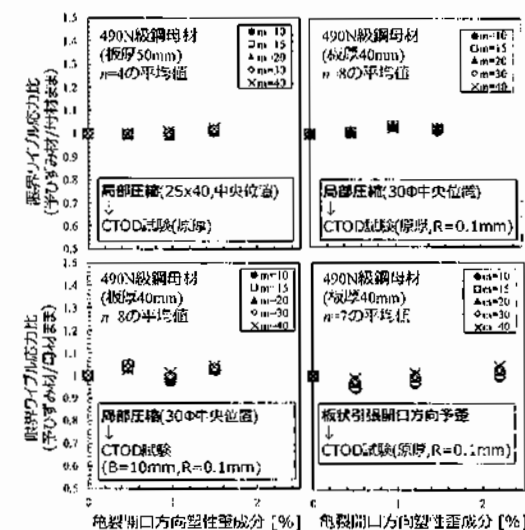


図 30 局部圧縮、単調引張予ひずみ後の脆性破壊限界状態へのワイプル応力クライテリオン適用性 ¹²⁶⁾

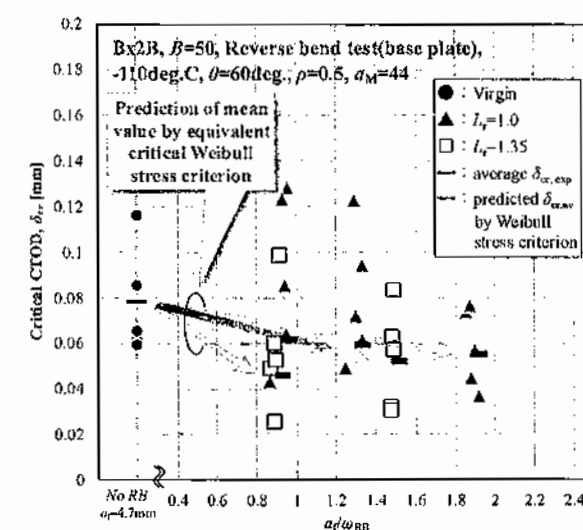


図 31 逆曲げ処理後の限界値評価実験結果とワイプル応力クライテリオンによる予測との整合 ¹²²⁾

6. 非連続な環境・設計条件下における材料信頼性確立ステップと大型液化水素貯槽用材料評価例

これまで概説した破壊評価技術の発展史を踏まえ、カーボンニュートラル社会を支える新エネルギー設備用材料のあり方について考察する。表 1 に示したニーズには、従来の鋼材への要求条件範囲を大幅に逸脱する過酷な条件も含まれ、既存の評価基準をそのまま適用できない分野も多いと考えられる。しかし、耐破壊性能評価の歴史的知見を活用すれば、ゼロから実績を積み上げるのではなく、要点を押さえた性能評価を通じて品質保証法と評価基準を効率的に構築する道筋が見出せるはずである。本章では、爆発性や毒性を有する物質を扱う構造物に対する社会的受容性を確保する方策について、著者の考えを交えて整理する。さらにその具体例として、大型液化水素貯蔵タンクに関する材料信頼性研究を紹介する。

6.1 考慮すべき破壊シナリオと評価すべき耐破壊特性

全く新しい構造用途へ材料を適用する場合、3 章で示したような既存の簡便な靭性要求値を適用できるかは不明である。したがって、実構造物を想定し、最も過酷な条件下での破壊駆動力を新たに定量評価することから始めなければならない。検討すべきプロセスは、一般論として表 4 に示すように整理できる。

表4 新規構造物へ材料を適用する際の信頼性評価手順(NEDOプロジェクト[大型液化水素貯槽用材料]での例)

No.	カテゴリ	項目	内容	得られる情報・備考
1	設計	試設計	材料の許容応力を用いて対象構造物試設計 [50,000 m ³ タンクを想定]	・板厚構成, 接合要領
2	設計	荷重	考えられる最過酷状況決定 [レベル2地震動]	
3	設計	力学解析	構造物の弾塑性解析(欠陥なし)	・着目部位特定, 同位置での応力・ひずみ
4	設計	欠陥	溶接部初期欠陥サイズ設定	
5	設計	溶接解析	3で得られた着目部位において溶接条件, 開先形状, 材料定数(別途取得)および適切な拘束条件のもと, 溶接解析(有限要素法)実施	溶接残留応力, 変形
6	材料評価	疲労き裂進展	材料の疲労き裂進展速度取得し, 3および5で得られた応力ひずみ情報から構造物生涯に亘る疲労き裂進展を想定. 構造要素実大評価および小型試験片と破壊力学パラメータによる評価. [液入れ替えおよび満液時地震による疲労初期欠陥からの疲労き裂進展]	・欠陥サイズ
7	材料評価	環境き裂進展	材料の環境き裂進展速度取得し, 3で得られた応力ひずみ情報, 環境情報から構造物生涯での環境き裂進展(SCCなど)を想定 [水素脆化によるき裂進展]	・最終欠陥サイズ
8	設計	破壊力学解析	6にて得られた最大き裂を含む構造モデル(ズームアップ解析可)残留応力投影した弾塑性解析	・破壊駆動力(K, J, δ)定量化, 安全率やパラッキを考慮し破壊靱性要求値設定
9	材料評価	破壊評価	欠陥存在可能性のある位置において破壊力学と小型標準試験片を用いた破壊靱性評価 [J_{IC}, δ_{α} 評価]	・8で得られる要求値と照合し許容判定
10	材料評価	破壊評価	3の着目部位に近い負荷様式, き裂形状を持つ試験体を用いた破壊試験実施(多くは大荷重必要). [実環境, 実構造要素破壊試験, パースト試験]	・8で得られる破壊力学パラメータ要求値と照合し適用可否判定 ・3で得られる荷重, 変形条件での破壊有無評価, 適用可否判定

*材料にとって最も過酷な状況を生む構造形式を想定するのは一般的に困難である。ここでは当該分野の設計者が考える典型的な構造形式を2, 3考えることで対処するのが妥当であると考え。大きく異なる構造形式が採用される場合には同様の手続きで破壊駆動力を定量化する必要がある。

図32は, 大型液化水素タンク用材料の評価法について, 低サイクル疲労特性を例に模式的に示したものである。評価対象は, 20K の極低温環境下で最も過酷な条件となる隅角部の溶接交差部に欠陥が存在する場合を想定する。未知の要素が多いため, 基本となる評価法は, 実構造の一部を模擬した要素試験体に対し, 地震時に想定される変形を荷重して低サイクル疲労特性を直接評価するものである。しかし, この方法はコストと時間がかかるため, 図中央に示すような数値解析による予測手法の構築が不可欠となる。最終的な目標は, 欠陥評価規格内に溶接残留応力の影響などを定量的に取り込み, 利用者が標準試験片のデータと規格のフローチャートを用いるだけで, き裂進展量を簡便に推定できる体系を構築することである。

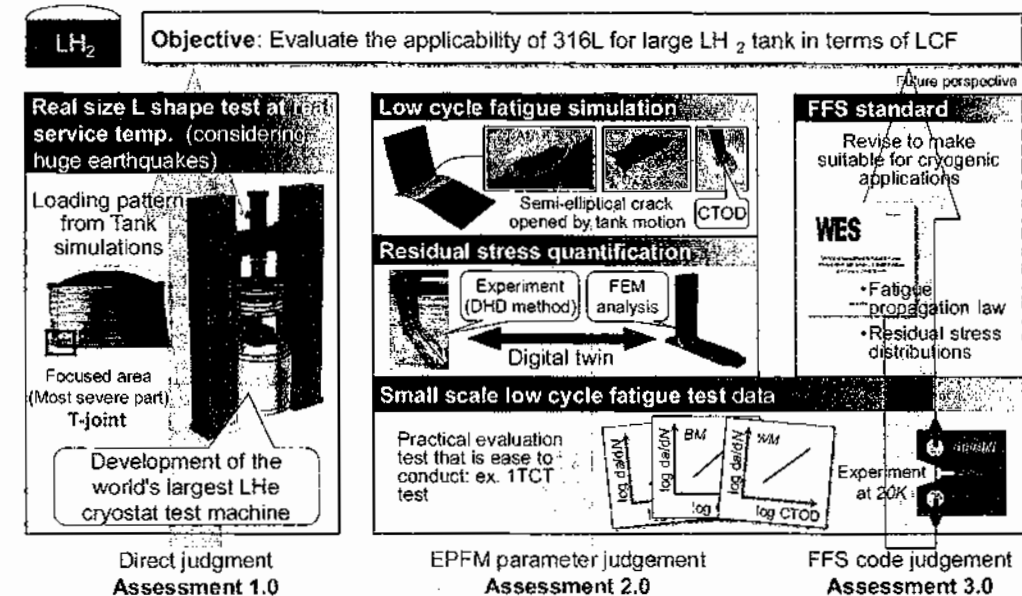


図32 非連続新領域への材料信頼性評価への実大規模試験の必要と将来の簡素化プロセス
(液化水素貯槽低サイクル疲労特性評価を対象としたイメージ)

6.2 大地震を考慮した大型液化水素貯槽用鋼材の耐破壊特性評価プログラム事例紹介

NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)からの委託を受けて, 2022 年から 2026 年までの 5 年計画で実施されているプロジェクトである⁽¹²⁷⁾⁽¹²⁸⁾。本研究は, 日本が水素を主要なエネルギーキャリアとして活用し, 持続可能な社会を構築するための基盤技術を確立することを目的とする。この重要性に鑑み, 同プロジェクトでは, 挑戦的な新領域へ特定の鋼材(SUS316L 厚鋼板など)を適用するにあたり, 現実的に採り得る最善の評価プロセスが採用されていると筆者は考える。そこで本章では, その評価手法や考え方を例示するとともに, これまでに得られたデータを概説する。なお, 筆者が考える検討プロセスを示した表4内における本研究の位置づけも併せて示している。

6.2.1 50,000 m³タンク試設計と破壊駆動力定量化(表4:No.1~3, 8)

日本は地震多発国であるため, 液化水素貯蔵タンクには極低温(20K)での運用に加え, 高い耐震性能が要求される。本プロジェクトでは, レベル2地震動を想定し, タンクの変形挙動を評価するため, マルチスケール解析(図33)を実施した。まず, サイト固有の地震波を用いた動的解析により, 最も厳しい条件下でのタンク全体の挙動をシミュレーションした。次いで, 最大変形が生じる部位に最悪ケースのき裂を想定したズームアップ解析を行い, き裂先端の破壊駆動力を定量化した。また, 今後の設計の簡素化を目的とし, 動的解析と同等の結果を与える静的解析手法も確立した。これら一連の解析により, 大地震時においても破壊に至らないために必要な材料の靱性要求値が導出された。この結果は, 材料選定や設計基準の策定に直結する重要な知見となる。

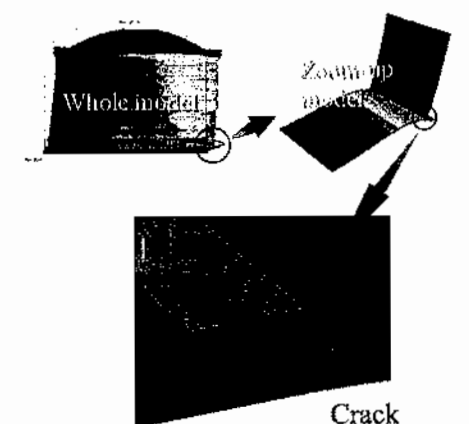


図33 激震を想定したタンクマルチスケール解析概念図

6.2.2 標準試験片と破壊力学を用いた破壊靱性評価(表4:No.9)⁽¹²⁹⁾⁽¹³⁰⁾

実際のタンク製造を想定し, 各種溶接施工法(GTAW, SAW, SMAW)を適用した溶接継手試験体を作製した。母材の破壊靱性は十分に高いため, ここでは溶接部の特性について述べる。作製した継手から試験片を採取し, 20K での破壊靱性試験および極低温域でのシャルピー衝撃試験を実施した。得られた破壊靱性値は有効な J_{IC} の条件を満たさなかったが, ここでは各溶接金属の靱性指標として J_Q 値で整理した。図34に示すように, 溶接金属の靱性は施工法によって大

大きく変動した。また、き裂進展挙動の非直線性の原因として、デルタフェライト量が重要な因子であることが確認された¹³⁰⁾。さらに、溶接材料の改良によりデルタフェライトの量と形態を制御することで、靱性が改善することも明らかとなった。次に、予ひずみが母材の破壊靱性に与える影響を定量化するため、予ひずみを付与した試験片を用いて極低温(77K および 20K)での破壊靱性試験を行った。その結果、靱性は予ひずみによって顕著に低下し、その主因が加工誘起マルテンサイト変態であることが示唆された。そのため、図35では横軸をマルテンサイト量として結果を整理している¹³¹⁾。これにより、破壊靱性がマルテンサイト量に対して対数関数的に低下する傾向が明らかになった。本結果は SUS316L に限定されるものの、予ひずみ量が不明な場合でもマルテンサイト量を測定することで残存靱性を推定でき、構造健全性評価へ応用できる可能性を示している。

6.2.3 側-アニュラー隅角部の曲げ試験(表4:No.10)

世界最大サイズ(公表資料の範囲では)を持つ大型クライオスタットを用いた疲労試験機を開発し(図36)、実物大のL字型溶接継手試験体を用いた曲げ試験を実施した。本試験の目的は、標準的な SUS316L 鋼板と溶接材料で製作した継手について、その破壊靱性と低サイクル疲労特性を評価することにある¹³²⁾。これにより、不安定破壊の防止と低サイクル疲労に関する直接的な証拠を得て、実機タンクへの適用可能性を検証するものである。この試験結果は、材料の適用可否を判断する上で重要なデータとなる。

6.2.4 超広幅引張試験(表4:No.10)

4.4.3 項で述べたように、我が国は多数の大型試験機を保有している。本プロジェクトでは、そのうち 80MN 級の大型引張試験装置(図37)を用い、溶接金属に長尺の貫通き裂を導入した広幅引張試験を実施する。この試験は、実機の拘束条件と応力状態を再現し、J-R 曲線(破壊抵抗曲線)を取得することを目的とする。すでに 77K での試験結果が得られており、材料の破壊靱性と実構造における挙動の評価を進めている。これは、タンクの破壊シナリオを検証する上で極めて重要なデータとなる¹³³⁾。

6.2.5 バースト試験(表4:No.10)

小型模擬タンクを製作し、T 字継手に表面き裂を導入した上で、液化水素を充填・加圧する実証試験を行う(図38)。本試験の目的は、き裂が不安定伝播するか、安定的に停止するか、あるいは破断に至るかを直接確認することにある。これにより、社会全体に対し説得力のある実証データを提供し、タンクの最終的な安全性を証明する。

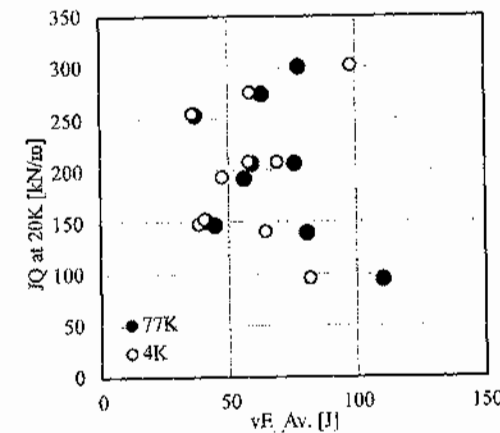


図34 SUS316Lにおける極低温破壊靱性試験結果とシャルピー衝撃特性との相関¹³⁰⁾

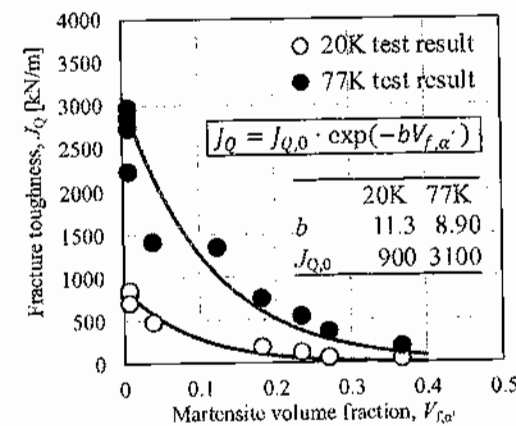


図35 4K 予ひずみ付与後の破壊靱性低下量評価試験結果(SUS316L)¹³¹⁾

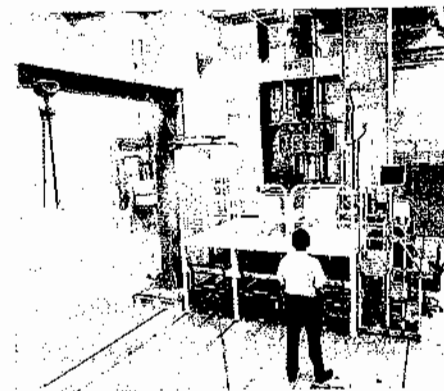


図36 極低温での実体試験を可能にする大容量クライオスタット付き 500kN 級油圧試験機



図37 広幅引張試験片を 20K に冷却可能な冷却槽を備えた 80MN 級油圧試験機(JFE スチール)¹³³⁾

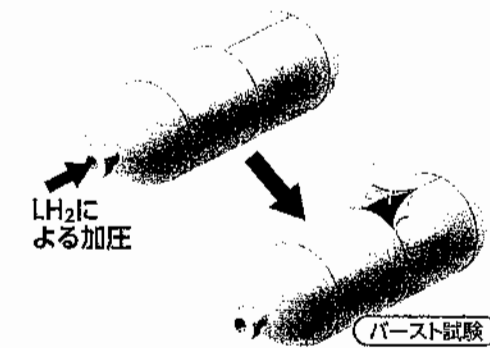


図38 液化水素タンクのバースト試験のイメージ¹²⁸⁾

7. まとめ

本稿では、カーボンニュートラル社会実現に向けたエネルギーインフラにおける材料選定と破壊防止技術の重要性を論じる。特に、洋上風力、液化水素、アンモニア、CCS に焦点を当て、これらの技術が日本のエネルギー戦略の基盤であることを示す。材料の耐破壊特性とコスト低減がその成否の鍵であり、技術的・社会的意義を統合した視点で以下にまとめる。

カーボンニュートラル達成には、洋上風力による電力供給、液化水素やアンモニアの貯蔵・輸送、そして CCS による CO₂回収が不可欠である。これらは日本のエネルギー政策の根幹を成す。しかし、液化水素(-253℃)の極低温や高圧ガス環境、アンモニアによる応力腐食割れなど、各インフラが置かれる環境は極めて過酷であり、使用される材料には高い破壊靱性や耐食性が要求される。高張力鋼の適用や溶接後熱処理の省略はコスト低減に有効であるが、構造健全性を担保する材料特性の確保と適切な材料選定が必須である。

本稿では、まず鋼構造における破壊の歴史を概説し、破壊力学の発展、大型試験の意義、溶接残留応力の評価法について述べた。さらに、過酷環境下で用いられる新エネルギーインフラ用材料の評価法について、最新の知見に基づく最適プロセスを提示し、そのプロセスに沿って実施されている液化水素貯蔵タンクプロジェクトを紹介した。

結論として、本稿の核心は、新エネルギーインフラの安全性と経済性を両立させる材料技術の確立にある。この分野は国際的な競争が激しく、優れた技術は国際標準となり得る。日本の材料技術が世界のエネルギー転換を先導し、カーボンニュートラル実現とエネルギーシステムの信頼性確保に貢献すること、そして鉄鋼材料がその中心的な役割を担うことを期待する。

参考文献

- 1) 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議. (2017). 水素基本戦略. Retrieved from <https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/11646345/www.meti.go.jp/press/2017/12/20171226002/20171226002-1.pdf>
- 2) 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議. (2023). 水素基本戦略. Retrieved from https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene_shinenc/suiso_seisaku/pdf/20230606_2.pdf
- 3) 内閣官房. (2021). 2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略. Retrieved from <https://www.cas.go.jp/seisaku/seicho/seichosenryakukaigi/dai6/siryoku2.pdf>
- 4) 経済産業省資源エネルギー庁. (2025). 第七次エネルギー基本計画. Retrieved from https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/
- 5) 環境省. (2024). 水素社会実現に向けての取り組み. Retrieved from https://www.env.go.jp/seisaku/list/ondanka_saisei/lowcarbon-h2-sc/events/PDF/240925_2.pdf
- 6) 経済産業省. (2022). 水素社会実現に向けた大規模水素サプライチェーンの構築について. Retrieved from https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/cid/pdf/002_03_00.pdf
- 7) Nyborg, R., & Lunde, L. (1996). Measures for reducing SCC in anhydrous ammonia storage tanks. *Process Safety Progress*, 15, 32-41. <https://doi.org/10.1002/prs.680150110>
- 8) 経済産業省資源エネルギー庁. (2021). 第6次エネルギー基本計画. Retrieved from https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20211022_01.pdf
- 9) 経済産業省. (2024). CCS 事業法. Retrieved from <https://www.kantei.go.jp/jp/singi/kajyou/sanyo/dai73/73shiryoku4.pdf>
- 10) 株式会社 INPEX, 日本製鉄株式会社, & 関東天然瓦斯開発株式会社. (2023). 令和5年度「先進的 CCS 事業の実施に係る調査」. 独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構. Retrieved from <https://www.jogmec.go.jp/content/300391332.pdf>
- 11) Elliott, M. A., Seibel, C. W., Brown, F. W., Artz, R. T., & Berger, L. B. (1945). *Report on the investigation of the fire at the liquefaction, storage, and regasification plant of the East Ohio Gas Co., Cleveland, Ohio October 20, 1944*. Bureau of Mines Report of Investigation 3867.
- 12) 片山, 典彦. (2003). 低温タンクの損傷. *RUMPEL, Autumn*, 1-3.
- 13) 井上, 威恭. (1979). 圧力と安全. *圧力技術*, 17(5), 11-17.
- 14) Brophy, G. R., & Miller, A. J. (1948). The metallography and heat treatment of 8 to 10% nickel steel. *Transactions of the ASM*, 41, 1185-1203.
- 15) The International Nickel Company, Inc., Chicago Bridge & Iron Company, & United States Steel Corporation. (1961). *Final Results from Operation Cryogenics*.
- 16) 田中, 潔. (1988). 大型低温貯槽用材料の安全性, 評価法に関する研究. (博士論文). 東京大学.
- 17) 島貫, 広志. (2016). 脆性き裂伝播停止性能要求の背景 (タンク, ペンストック). In 産発プロジェクト展開鉄鋼研究「鋼の脆性き裂伝播挙動機構理解深化と LNG 貯槽次世代材料設計指針提案」シンポジウム「鋼の脆性き裂伝播挙動の理解深化と伝播停止技術」講演要集.
- 18) 橋内, 良雄, 小林, 英男. (1980). 海洋油田プラットフォームの転覆. 失敗知識データベース.
- 19) Moan, T. (1981). The Alexander L. Kielland Accident. In *Proceeding from The First Robert Bruce Wallace Lecture*. Department of Ocean Engineering, Massachusetts Institute Technology.
- 20) Wikipedia. (n.d.). *Alexander L. Kielland (platform)*. Retrieved from [https://en.wikipedia.org/wiki/Alexander_L.Kielland\(platform\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Alexander_L.Kielland(platform))
- 21) Communiqué de presse CLEUSON-DIXENCE est à l'arrêt Des soudures défectueuses ont été détectées dans le puits blindé. (2000).
- 22) Eos. (2002). *Accident du puits blindé de Cleuson-Dixence: état de la situation au 8.05.2001 (mise à jour au 21.6.01)*.
- 23) Cerjak, H., Enzinger, N., & Dimmler, G. (2005). Steel S890 for pressurized shaft Cleuson-Dixence: Review of metallurgical Investigations. In *Proceedings International Conference on High Strength Steels for Hydropower Plants*.
- 24) 川畑, 友弥. (2016). 水圧鉄管用高張力鋼. *ふえらむ*, 21(12), 37-44.
- 25) Kawabata, T., Nagayoshi, A., Arimochi, K., Okaguchi, S., Matsukawa, Y., & Watanabe, N. (2000). Development of TMCP type HT100 steel plate with superior arrestability. *Pre-print of National Meeting of JWS*, 67, 144-145.
- 26) Nishiwaki, Y., Maejima, T., & Kubota, K. (2001). Study for the Application of High Tensile Steel (HT-100) to Penstock. *Doboku Gakkai Ronbunshu*, 2001(672), 37-56.
- 27) 金沢, 武. (1967). 低温圧鋼材と脆性破壊. *鉄と鋼*, 53(14), 1605-1627.
- 28) 笠松, 裕. (1979). 2V シャルピー衝撃特性値の意義について. *圧力技術*, 17(4), 24-31.
- 29) Williams, M. L. (1954). Analysis of Brittle Behavior in Ship Plates. *ASTM STP*, (158).
- 30) Hodgson, J., & Boyd, G. M. (1958). Brittle Fracture in Welding Ship. *Transactions of the Institution of Naval Architects*, 100, 1958.
- 31) Boyd, G. M. (1959). *Some observations on the brittle fracture problem*. Ship Structure Committee, SSC-125.
- 32) 黒川, 明夫, 梅本, 忠宏. (1974). 圧力容器への破壊力学の適用. *圧力技術*, 12(4), 177-183. <https://doi.org/10.1181/hpi1972.12.177>
- 33) Puzak, P. P., Eschbacher, E. W., & Pellini, W. S. (1952). Initiation and propagation of brittle fracture in structural steels. *The Welding Journal*, 31(12), 561-581.
- 34) Pellini, W. S., & Puzak, P. P. (1963). *Fracture analysis diagram procedures for the fracture-safe engineering design of steel structures* (NRL Report 5920). Naval Research Laboratory.
- 35) 日本海事協会, 溶接協会 ATE2 委員会. (2015). アレスト試験を代替する簡易試験法に関する研究開発.
- 36) Gross, J. H., Effect of Strength and Thickness on Notch Ductility, *Impact testing of Metals*, ASTM STP 466, American Society for Testing and Materials, 1970, pp.21-52.
- 37) 寺田, 進. (2023). ASME 圧力容器規格の歴史と最近の動向. *溶接学会誌*, 92(8), 3-21.
- 38) Rana, M. D., Doty, W. D., Yukawa, S., & Zawierucha, R. (n.d.). Fracture Toughness Requirements for ASME Section VIII Vessels for Temperatures Colder Than 77K. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 123, 332.
- 39) Read, D. T., McHenry, H. I., Steinmeyer, P. A., & Thomas, R. D., Jr. (1980). Metallurgical Factors Affecting the Toughness of 316L SMA Weldments at Cryogenic Temperatures. *Welding Journal Research Supplement*, 59(4), 104s-113s.
- 40) Mazandarany, F. N., Parker, D. M., Koenig, R. F., & Read, D. (1980). A Nitrogen-Strengthened Austenitic Stainless Steel for Cryogenic Magnet Structures. In *Advances in Cryogenic Engineering Materials* (Vol. 26, pp. 158-170). Springer.
- 41) Greulich, O. R., Tang, X., & Shelton, L. (2023). *Ultra-Low Temperature Testing Requirements for 316L Stainless Steel in ASME B31.3*. Retrieved from <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20230005227/downloads/B31.3%20Annapolis%20Presentation%20230410a.pdf>
- 42) 吉識, 雅夫, 金沢, 武. (1957). 脆性破壊の伝播機構に関する一考察 (第1報). *造船協会論文集*, 102, 39-45. https://doi.org/10.2534/jjasnaoe1952.1957.102_39
- 43) 吉識, 雅夫, 金沢, 武, 町山, 進. (1963). 鋼材の脆性破壊伝播試験に関する一考察. *造船協会論文集*, 113, 125-135. <https://doi.org/10.2534/jjasnaoe1952.1963.125>
- 44) 越賀, 房夫, 今沢, 理, 竹花, 莊治. (1963). 鋼板における脆性き裂の停止遷移現象. *造船協会論文集*, 114, 200-209. <https://doi.org/10.2534/jjasnaoe1952.1963.200>

- 45) Isida, M. (1966). Stress intensity factors for the tension of an eccentrically cracked strip. *Transactions of the ASME Applied Mechanics Section*, 88, 94.
- 46) 南, 二三吉. (2006). ワイブル応力を用いた破壊評価手法 - Part I. 溶接学会誌, 75(5), 416-446. <https://doi.org/10.2207/jjws.75.416>
- 47) 南, 二三吉. (2006). ワイブル応力を用いた破壊評価手法 - Part II. 溶接学会誌, 75(6), 482-516. <https://doi.org/10.2207/jjws.75.482>
- 48) Larsson, S. G., & Carlsson, A. J. (1973). Influence of Non-Singular Stress Terms and Specimen Geometry on Small-Scale Yielding at Crack Tips in Elastic-Plastic Materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 21, 263-277.
- 49) Williams, M. L. (1957). On the Stress Distribution at the Base of a Stationary Crack. *Journal of Applied Mechanics*, 24, 109-114.
- 50) O'Dowd, N. P., & Shih, C. F. (1991). Family of Crack-Tip Fields Characterization by a Triaxiality Parameter - I. Structure of Fields. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 39, 989-1015.
- 51) O'Dowd, N. P., & Shih, C. F. (1992). Family of Crack-Tip Fields Characterization by a Triaxiality Parameter - II. Fracture Applications. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 40, 939-963.
- 52) Rice, J. R., & Rosengren, G. F. (1968). Plane Strain Deformation Near a Crack Tip in a Power-Law Hardening Material. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 16, 1-12.
- 53) Hutchinson, J. W. (1968). Singular Behaviour at the End of a Tensile Crack in a Hardening Material. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 16, 13-31.
- 54) Ritchie, R. O., Knott, J. F., & Rice, J. R. (1973). On the Relationship Between Critical Tensile Stress and Fracture Toughness in Mild Steel. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 21, 395-410.
- 55) Beremin, F. M. (1983). A local criterion for cleavage fracture of a nuclear pressure vessel steel. *Metallurgical Transactions A*, 14, 2277-2287.
- 56) Minami, F., Ohata, M., Shimanuki, H., Handa, T., Igi, S., Kurihara, M., Kawabata, T., Yamashita, Y., Tagawa, T., & Hagihara, Y. (2006). Method of constraint loss correction of CTOD fracture toughness for fracture assessment of steel components. *Engineering Fracture Mechanics*, 73(14), 1996-2020. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2006.03.013>
- 57) Minami, F., & Ohata, M. (2012). Constraint assessment of brittle fracture of steel components, ISO 27306 vs. FITNET FFS. *Engineering Fracture Mechanics*, 84, 67-82. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2012.01.007>
- 58) Bordet, S. R. (2005). A new statistical local criterion for cleavage fracture in steel. Part I: model presentation. *Engineering Fracture Mechanics*, 72(3), 435-452.
- 59) Bordet, S. R. (2005). A new statistical local criterion for cleavage fracture in steel. Part II: application to an offshore structural steel. *Engineering Fracture Mechanics*, 72(3), 453-474.
- 60) Bernauer, G., et al. (1999). Modifications of the Beremin model for cleavage fracture in the transition region of a ferritic steel. *Engineering Fracture Mechanics*, 64, 305-325.
- 61) 大家, 直也, 川畑, 友弥, 吉敷, 祥一, 中込, 忠男. (2022). 柱梁接合部の脆性破壊評価における縮小試験体使用の課題. 日本建築学会構造系論文集, 87(791), 9-19. <https://doi.org/10.3130/aais.87.9>
- 62) Takashima, Y., Ohata, M., & Minami, F. (2006). Weibull Stress Approach to Correlation between Charpy Impact Energy and CTOD Fracture Toughness. In *Proceedings of 9th European Mechanics of Materials Conference* (pp. 81-86).
- 63) Kawabata, T., Ohata, M., & Minami, F. (2007). Critical Condition of Ductile Crack Extension and Its Critical Condition of Subsequent Brittle Fracture for high Strength Steel. *Journal of the Japan Society of Naval Architects and Ocean Engineers*, 5, 235-243.
- 64) Zhu, X.-K., & Joyce, J. A. (2012). Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization. *Engineering Fracture Mechanics*, 85, 1-46. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2012.02.001>
- 65) Wallin, K. (2002). Master Curve analysis of the 'Euro' fracture toughness dataset. *Engineering Fracture Mechanics*, 69(4), 451-481. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(01\)00071-6](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(01)00071-6)
- 66) Ruggieri, C., & Dodds, R. H., Jr. (2018). A local approach to cleavage fracture modeling. *Engineering Fracture Mechanics*, 187, 381-403. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.12.021>
- 67) Leis, B. N., & Eiber, R. J. (2015). State-of-the-art review of fracture control technology for modern and vintage gas transmission pipelines. *Engineering Fracture Mechanics*, 147. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2015.05.055>
- 68) Kawabata, T., Inoue, T., Tagawa, T., Fukui, T., Takashima, Y., Shibamura, K., & Aihara, S. (2020). Historical review of research on brittle crack propagation arresting technology for large welded steel structures developed in Japan with the application of K_{Ic} parameters. *Marine Structures*, 71, 102737. <https://doi.org/10.1016/j.marstruc.2020.102737>
- 69) Besson, J. (2009). Continuum Models of Ductile Fracture: A Review. *International Journal of Damage Mechanics*, 19(1), 3-52. <https://doi.org/10.1177/1056789509103482>
- 70) Pineau, A., Benzerga, A. A., & Pardo, T. (2016). Failure of metals I: Brittle and ductile fracture. *Acta Materialia*, 107, 424-483. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.12.034>
- 71) Knott, J. F. (1978). Micro-Mechanisms of Fracture and The Fracture Toughness of Engineering Alloys. In D. M. R. Taplin (Ed.), *Advances in Research on the Strength and Fracture of Materials* (pp. 61-92). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022136-6.50016-0>
- 72) Rosenfield, A. R., & Majumdar, B. S. (1987). Micromechanisms and toughness for cleavage fracture of steel. *Nuclear Engineering and Design*, 105(1), 51-57. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(87\)90228-7](https://doi.org/10.1016/0029-5493(87)90228-7)
- 73) 栗飯原, 周. (2017). 破壊力学の進歩と破壊のミクロ機構. 日本鉄鋼協会 第231・232回西山記念技術講座.
- 74) Hahn, G. T., Hoagland, R. G., & Rosenfield, A. R. (1976). Influence of metallurgical factors on the fast fracture energy absorption rates. *Metallurgical Transactions A*, 7, 49-54. <https://doi.org/10.1007/BF02644038>
- 75) 川畑, 友弥, 柴沼, 一樹, 高嶋, 康人, 大畑, 充. (2019). 鋼の脆性き裂伝播挙動機構理解深化～産発プロジェクト成果報告～. 日本鉄鋼協会会報 ふえらむ, 24(11), 720-730.
- 76) 大畑, 充. (2014). 延性破壊. 溶接学会誌, 83(7), 532-539. <https://doi.org/10.2207/jjws.83.532>
- 77) 田川, 哲哉. (2018). 破壊力学とは?. WE-COM マガジン, (28). Retrieved from https://www-it.jwes.or.jp/we-com/bn/vol_28/sec_1/1-1.pdf
- 78) 大畑, 充. (2018). 溶接構造物の脆性破壊防止と破壊力学. WE-COM マガジン, (28). Retrieved from https://www-it.jwes.or.jp/we-com/bn/vol_28/sec_1/1-2.pdf
- 79) 川畑, 友弥. (2020). 溶接構造物の破壊防止 - アレスト性 アレスト性とは?. WE-COM マガジン, (30). Retrieved from https://www-it.jwes.or.jp/we-com/bn/vol_35/sec_2/2-1/2-1.jsp
- 80) 金沢, 武, 越賀, 房夫. (1976). 破壊力学と材料強度講座, 脆性破壊 2 破壊靱性試験. 培風館.
- 81) Boodberg, A., Davis, H. E., Parker, E. R., & Troxell, G. E. (1948). Causes of Cleavage Fracture in Ship Plates - Tests of Wide Notched Plates. *The Welding Journal*, (4), 186s-199s.
- 82) Wilson, W. M., Hochtman, R. A., & Bruckner, W. H. (1948). Cleavage Fracture of Ship Plates as Influenced by Size Effect. *The Welding Journal*, (4), 200s-207s.
- 83) 秋田, 好雄, 池田, 一夫, 岩井, 宜雄. (1964). 脆性破壊の発生に関する研究 (第1報). 造船協会論文集, 116, 136-146. https://doi.org/10.2534/jasnaoc1952.1964.116_136
- 84) 木原, 博, 池田, 一夫. (1966). 脆性破壊発生試験法. 船舶技術研究所.
- 85) 木原, 博, 池田, 一夫. (1965). 脆性破壊に関する研究(第2報)-鋼板の脆性破壊発生特性について-. 造船協会論文集, (118), 204-220.

- 86) 日本溶接協会鉄鋼部会 FTC 委員会. (1981). 破壊靱性基準に関する研究-FTC 委員会共同研究総合報告書.
- 87) 日本造船研究協会第 3 基準研究部会. (n.d.). 危険物の特性および運搬船の特殊設備の関する調査研究報告書(別冊)-危険物専用船の船体構造部材の研究 (研究資料 No.59R).
- 88) 木内, 晃. (2024). 鉄鋼材料のへき開破壊靱性試験(1)-へき開破壊靱性試験の歴史 (Shimizu-tech Technical Report No. 8). Retrieved from https://shimizutech.co.jp/wp-content/uploads/2024/09/tcch_report_8.pdf
- 89) Wells, A. A. (1956). The Brittle Fracture Strengths of Welded Steel Plates. *Transactions of the Royal Institution of Naval Architects*, 98, 296.
- 90) 木原, 博, 増淵, 興一, 飯田, 国広, 大庭, 浩. (1959). Effect of Stress Relieving on Brittle Fracture Strength of Welded Steel Plate (IIW Doc. X-218-59). International Institute of Welding.
- 91) 鈴木, 春義. (1973). 溶接部の信頼性と試験方法について (その 3). *日本船舶機関学会誌*, 8(4), 203-212. <https://doi.org/10.5988/jime.1966.8.203>
- 92) Robertson, T. S. (1951). Brittle Fracture of Mild Steel. *Engineering*, 172, 444-448.
- 93) Robertson, T. S. (1953). Propagation of Brittle Fracture in Steel. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 175, 361-374.
- 94) Kawabata, T., Matsumoto, K., Ando, T., Yajima, H., Aihara, S., Yoshinari, H., Hirota, K., Toyoda, M., Kiyosue, T., Inoue, T., Handa, T., & Tani, T. (2010). Development of brittle crack arrest toughness K_{Ic} test method--Brittle crack arrest design for large container carrier ships -2-. In *Proceedings of the twentieth International Offshore and Polar Engineering Conference*. ISOPE.
- 95) Feely, F. J., Northup, M. S., Kleep, S. R., & Gensamer, M. (1955). Studies on the Brittle Failure of Tankage Steel Plates. *The Welding Journal*, 34, 596s-607s.
- 96) Mosborg, R. J. (1960). Behavior Of Riveted and Welded Crack Arrestors (Ship Structure Committee, Final report of project SR-134).
- 97) Hall, W. J., Rolfe, S. T., Barton, F. W., & Newmark, N. M. (1961). Brittle-Fracture Propagation in Wide Steel Plates (Ship Structure Committee, Final report of project SR-137).
- 98) Kawabata, T., Kaneko, M., & Aihara, S. (2018). Effect of Impact Energy in the ESSO Test (Part 1: Basic Experiments and Validation of FEM Analysis). *Journal of Testing and Evaluation*, 46(5). <https://doi.org/10.1520/JTE20170045>
- 99) Tóth, L., Rossmann, H.-P., & Siewert, T. A. (2002). Historical background and development of the Charpy test. In D. François & A. Pineau (Eds.), *European Structural Integrity Society* (Vol. 30, pp. 3-19). European Structural Integrity Society.
- 100) Barsom, J. M., & Rolfe, S. T. (1970). Correlation between K_{Ic} and Charpy V-Notch Test Results in the Transition Temperature Range. *ASTM STP*, (466), 281-302.
- 101) 萩原, 行人, 征矢, 勇夫, 三波, 健市, & 佐藤, 光雄. (1976). V シャルピー衝撃特性からの脆性破壊発生特性の評価法-V シャルピー試験と COD 試験の相関について-. *溶接学会誌*, 45(627), 627-633.
- 102) 松岡, 雅典, 笠松, 裕. (1977). 2V シャルピー衝撃試験の破面遷移温度と COD 試験による脆性破壊発生温度との相関. *溶接学会誌*, 46(831), 831-839.
- 103) 金沢, 武, 町田, 進, 吉成, 仁志. (1981). 限界 COD 値評価の信頼性工学的検討. *日本造船学会論文集*, 150, 532-540.
- 104) 高嶋, 康人, 大畑, 充, 南, 二三吉. (2008). 破壊力学的考察によるシャルピー衝撃試験と CTOD 破壊靱性試験の遷移温度差予測手法の提案. *日本船舶海洋工学会論文集*, 7, 271-282.
- 105) Lucon, E., & McCowan, C. (2011). *Impact Testing-Yesterday and Today*.
- 106) Barsom, J. M. (1975). Development of the AASHTO Fracture-Toughness Requirements for Bridge Steels. *Engineering Fracture Mechanics*, 7, 605-618.
- 107) 木内, 晃, 青木, 満. (1983). パラソキを考慮した限界 COD 値と V シャルピー破面遷移温度の相関. *溶接学会論文集*, 1, 159-165.
- 108) 小田, 勇. (1986). シャルピー吸収エネルギーと限界 COD の関係. *溶接学会論文集*, 4, 453-458.
- 109) 岩館, 忠雄, 田中, 泰彦, 先森, 俊樹, 竹保, 裕行. (1984). き裂開口変位 CODmax の試験片寸法依存性とシャルピー衝撃試験結果との相関. *材料*, 33, 1488-1492.
- 110) Wiesner, C. (1999). *Engineering Critical Assessment to Evaluate Partial Hydro testing of LNG and LPG Storage Tanks*. (Private letter).
- 111) Published Document PD 7777:2000. (2000). *Alternative steel*.
- 112) Kawabata, T., Konda, N., Arimochi, K., Hirose, H., Muramoto, S., & Hirai, S. (2010). Consideration on the toughness requirement to the austenitic weld metal in the LNG storage tanks subjected to a partial height hydro test. *Materials Science Forum*, 638-642, 3679-3686. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.638-642.3679>
- 113) 櫻井, 武尊, 井口, 将秀, 中平, 昌隆, 齊藤, 徹, 小泉, 徳彦. (2017). 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の破壊靱性値とオーステナイト相の安定度との相関. *低温工学*, 52(4), 260-267.
- 114) 袁, 雪城. (2024). SUS316L 溶接金属の極低温破壊靱性予測に関する研究 (修士論文). 東京大学.
- 115) 成田, 拓洋. (2016). 成田 拓洋, 化学プラント圧力設備の供用適性評価技術の動向. *溶接学会誌*, 2024, 93 巻, 6 号, p. 370-374.
- 116) 川畑, 友弥, 後藤, 浩二, 山下, 洋一. (2023). WES2805 における溶接残留応力評価の精度と問題点. *溶接学会誌*, 92(3), 166-172. <https://doi.org/10.2207/jjws.92.166>
- 117) 山下, 洋一, 鳥越, 雅喜. (2004). 残留応力によるひずみの検討方法(案) (FTS-WG2 資料). (私信).
- 118) 荻森, 陽一, 山口, 洗, 白土, 透, & 松本, 和幸. (2023). 溶接残留応力が破壊駆動力に及ぼす影響の維持規格間比較. *溶接学会誌*, 92(3), 157-161. <https://doi.org/10.2207/jjws.92.157>
- 119) 長尾, 涼太, 村川, 英一, 河原, 允. (2023). 破壊駆動力に及ぼす溶接残留応力の影響に関する解析的検討. *溶接学会誌*, 92(3), 162-165. <https://doi.org/10.2207/jjws.92.1624>
- 120) 平松, 秀基, 道場, 康二, 萩原, 行人, 荻森, 陽一. (2007). 角回し溶接止端部に存在する表面き裂に対する WES2805CTOD 設計曲線の適用性に関する検討. *溶接学会論文集*, 25(2).
- 121) 木原, 博, 金沢, 武, 大庭, 浩, 須清, 修造, 南方, 俊二, 山本, 辰一. (1969). 切欠, 角変形, 残留応力が高張力鋼溶接継手の脆性破壊発生特性に及ぼす影響(第 1 報). *日本造船学会論文集*, (125).
- 122) 川畑, 友弥. (2022). 溶接部破壊靱性評価法の革新. *日本船舶海洋工学会誌 KANRIN (成稿)*, 103, 16-25. https://doi.org/10.14856/kanrin.103.0_16
- 123) 三上, 欣希. (2022). 破壊靱性試験前処理による溶接残留応力変化挙動を追跡可能な一貫解析. *日本船舶海洋工学会誌 KANRIN (成稿)*, 103, 26-32. https://doi.org/10.14856/kanrin.103.0_26
- 124) 小沢, 匠. (2022). LC 処理による予き裂形状改善条件の明確化. *日本船舶海洋工学会誌 KANRIN (成稿)*, 103, 33-38. https://doi.org/10.14856/kanrin.103.0_33
- 125) 北野, 萌一. (2022). 逆曲げ処理による疲労予き裂形状改善条件の明確化と WES 規格の改正. *日本船舶海洋工学会誌 KANRIN (成稿)*, 103, 39-44. https://doi.org/10.14856/kanrin.103.0_39
- 126) 小菅. (2021). 複雑な塑性ひずみ履歴を経た鋼材の耐脆性破壊特性高精度予測のための研究 (修士論文). 東京大学.
- 127) Kawabata, T. (2023, June). *Material Reliable Evaluation Program for a Large Capacity Liquefied Storage Tank in Japan*. Paper presented at the 33rd International Ocean and Polar Engineering Conference, Ottawa, Canada.
- 128) Kawabata, T. (2024, June). *Japan's Cryogenic Materials R&D for Liquefied Hydrogen Storage*. Oral presentation at the 34th International Ocean and Polar Engineering Conference, Rhodes, Greece.
- 129) 袁, 雪城, 浦中, 祥平, & 川畑, 友弥. (2023, 9 月). シャルピー衝撃試験時の温度上昇が準安定オーステナイト鋼の加工誘起変態に及ぼす影響. 日本鉄鋼協会 第 186 回秋季講演大会にて発表.

- 130) Maeda, D., Uranaka, S., Kimura, M., & Kawabata, T. (2025, June). *Effect of δ -ferrite and martensitic transformation on the cryogenic fracture toughness of SUS316L for liquid hydrogen storage tanks*. Paper presented at the 78th International Institute of Welding Annual Assembly & International Conference on Welding and Joining, Genoa, Italy.
- 131) Morohoshi, R., & Kawabata, T. (2024, June). Effect of Pre-Strain on Ductile Fracture Resistance in Metastable Austenitic Stainless Steel. In *Proceedings of The 34th International Ocean and Polar Engineering Conference*.
- 132) Ando, Y., Uranaka, S., & Kawabata, T. (2025, July). *Investigation of Low-Cycle Fatigue Properties of 316L Type Stainless Steel in a Full-Scale Large Liquefied Hydrogen Storage Tank*. Paper presented at the ASME 2025, Pressure Vessels & Piping Division Conference, Montreal, Canada.
- 133) Hiraide, T., Sakimoto, T., Boku, J., & Kawabata, T. (2025, July). *Investigation of Low-Cycle Fatigue Properties of 316L Type Stainless Steel in a Full-Scale Large Liquefied Hydrogen Storage Tank*. Paper presented at the ASME 2025, Pressure Vessels & Piping Division Conference, Montreal, Canada.

水素脆化の実態解明 ～潜伏期から破壊まで～

Elucidation of Hydrogen Embrittlement
— From Incubation Stage to Fracture —

上智大学

高 井 健 一

2025年10月27日 (第257回・大 阪)

2025年11月17日 (第258回・東 京)

一般社団法人 日本鉄鋼協会

目 次

1. はじめに.....	37
2. 水素の吸着から水素脆化破壊まで.....	37
3. 水素トラップサイト.....	39
4. 水素脆化破壊の潜伏期.....	40
4.1 弾性域での水素の集積・脱離挙動.....	40
4.2 塑性域での格子欠陥形成の挙動.....	43
5. 水素脆化破壊のき裂発生.....	45
6. 水素脆化破壊のき裂進展.....	50
7. 水素脆化感受性に及ぼす因子.....	56
7.1 ひずみ速度.....	56
7.2 試験温度.....	57
7.3 水素存在状態.....	60
7.4 水素存在状態と水素脆化感受性の温度依存性.....	61
8. 水素脆化理論.....	64
9. 水素脆化に及ぼす因子と抑制に向けた指針.....	66
10. おわりに.....	67
参考文献.....	67

キーワード

Structural steel, High strength low alloy steel, Hydrogen, Hydrogen embrittlement, Fracture,
Lattice defect, Vacancy, Dislocation, Grain boundary, Thermal desorption spectrometry

1. はじめに

カーボンニュートラル社会実現に向けた材料工学からの貢献の一つとして、さらなる高強度鋼の開発・適用が挙げられる。自動車の駆動系がガソリンエンジン（内燃）、電気モーター、燃料電池と変化しても、高強度鋼適用による車体軽量化はいつでも走行中のエネルギー消費を低減でき、低炭素社会に貢献できるが、材料の高強度化は水素脆化感受性を高めてしまう。また、水素を「作る」、「運ぶ」、「ためる」、「使う」で構成される水素エネルギー社会を実現できれば、脱炭素社会に貢献できるが、水素エネルギー社会を構築するには、多くの機械・構造材料が水素と接することになり、水素脆化が懸念される。その他にも、機械、建築、通信、電力、ガスなど産業界において、長年使用されてきた社会基盤構成材料の適切な寿命・更改時期を判定できれば、強靱かつ安全な持続可能社会への変革が一步前進するが、ここでも大気環境で使用中に腐食反応で発生した水素により起こる水素脆化破壊を想定した寿命推定が必要となる。今後、輸送機器の軽量化に向けたさらなる高強度鋼、および水素ガス環境下でも安全に使用可能で安価な鉄鋼材料を開発し社会実装するためには、水素脆化研究の基礎・基盤構築は益々重要な位置付けとなる。

このような社会課題を解決する目的で、水素脆化に関する各種研究会・プロジェクトが発足した。日本鉄鋼協会に関する研究会を例に挙げると、1993年度から「高強度鋼の遅れ破壊研究会」が設置された。当時は昇温脱離水素分析装置が普及し始めた時期でもあり、大気暴露試験、遅れ破壊試験、水素脆化メカニズム解明に必須の鉄鋼中の微量水素を定量化し、さらには水素の存在状態の重要性に関する国際的にも先導的な知見を多く見出した研究会であった。その成果は、科学技術振興調整費総合研究などの多くの国プロへと受け継がれた。この当時の主な興味の対象は腐食によって高強度鋼へ侵入する水素であった。その後、燃料電池車などを代表とする、水素エネルギー社会実現に伴う高圧水素ガス環境で侵入する水素も対象とし、扱う材料についても高強度鋼だけでなく幅広い金属材料の水素脆化へと視野を広げ、2009年度から「水素脆化の基盤構築研究会」が設置された。この研究会では、水素脆化の研究において必須でありながら、一研究機関では解決できない共通基盤技術を構築し、各機関から報告された結果を共通的な基盤で相互利用できるようにすることを目標とした。多くの成果が得られた反面、残された課題も浮き彫りになり、2015年度から「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会、その後、計算科学の進歩と相まって、2019年度から、鉄鋼研究プロジェクト「高強度鋼の水素脆化における潜伏期から破壊までの機構解明」、さらには2022年度から、「水素脆化評価法に必須の要素技術の抽出」研究会へと展開され、実験と計算の連携によるマルチスケールでの水素脆化の実態解明が進んできた。

水素脆化に関する研究は古くから世界中で取り組まれており、かつ、学問分野としては表面反応、電気化学、物理化学、金属物理学、金属組織学、材料力学、材料強度学、破壊力学、分析科学と学際的であるため、膨大な研究成果が報告されている。これまでの水素脆化に関する基礎から実用的な成果は優れた著書・解説にまとめられているので、これらを参照されたい¹⁾⁵⁾。本稿では、水素脆化に関する最近の知見⁶⁾を基に、鉄鋼材料中への水素の侵入からトラップ、さらには水素脆化の潜伏期からき裂発生・進展、破壊までについて概説する。

2. 水素の吸着から水素脆化破壊まで

水素は最も小さな原子であるため、金属結晶中の原子の隙間を自由に動き回る。応力が負荷された状態で使用されることの多い機械・構造材料では、水素の影響を受けて、ある年月経過後に小さな力で突然破壊する水素脆化が危惧され、高強度化するほど水素脆化が起こりやすい問題を抱えている。

水素が金属（鉄を例に）表面に吸着してから破壊を引き起こすまでの過程、および鉄中の水素のポテンシャルエネルギーに対応させた模式図を図1に示す。水素ガス中では、水素分子が鉄表面に物理吸着し、その一部が解離し水素原子として化学吸着して、さらにその一部が固溶熱（ H ）を超えて鉄内部へ侵入し固溶する。あるいは、大気環境中に雨水結露などの水（ H_2O ）

が付着した鉄鋼材料が錆びる際、カソード反応により水素イオンが鉄中に溶解する。これら溶解した水素は、熱活性化過程の助けを借りて拡散の活性化エネルギー (E_D) を超えながら格子間の隙間を拡散する。図1の左上に、金属の格子欠陥の一つである刃状転位の模式図を示す。体心立方格子の場合、水素は主に四面体格子間位置に存在し、一方、面心立方格子の場合、水素は主に八面体格子間位置に存在する。これら金属の隙間に位置する水素を固溶水素、あるいは格子間水素と呼ぶ。一方、転位など格子の乱れた位置に捕獲された水素をトラップ

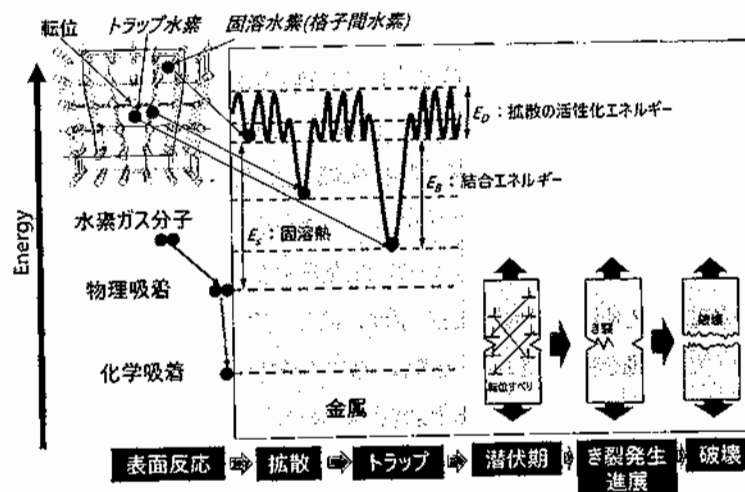


図1 水素が金属表面に吸着してから破壊を引き起こすまでの過程、および鉄中の水素のポテンシャルエネルギーの模式図

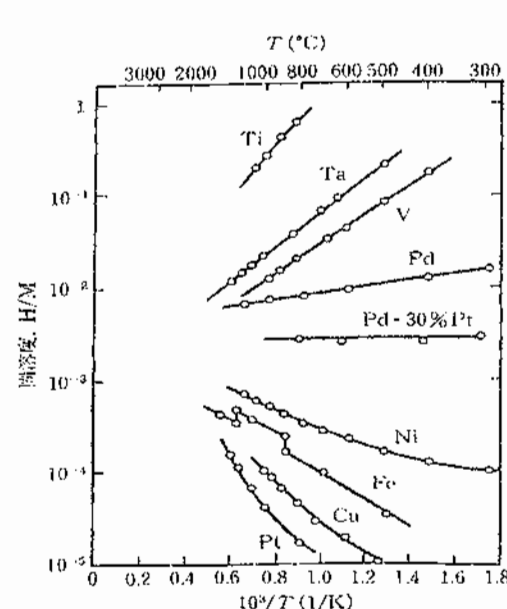


図2 各種金属中の水素固溶度の温度依存性

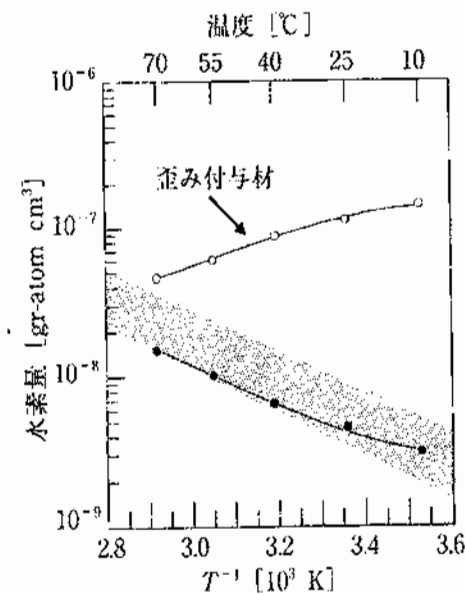


図3 鉄中の固溶水素およびトラップ水素の量の温度依存性

水素と呼ぶ。図中の縦軸を水素のポテンシャルエネルギーとすると、鉄の場合、固溶水素（四面体格子間位置の水素）の E_D は小さく、室温でも水素は容易に拡散する。一方、転位芯にトラップされた水素の結合エネルギー (E_T) は E_D に比べ大きく、転位芯からの距離に反比例して E_T は徐々に小さくなる。実用金属材料、特に高強度鋼は原子配列の乱れたサイト（転位、結晶粒界、析出物界面、介在物界面など）を多く含むため、拡散の途中で水素は各種 E_D を有するサイトに捕獲される。その後、外部から材料に応力が負荷されることで、き裂発生前の潜伏期における弾性域での水素の集積、塑性域での欠陥形成促進、そしてき裂発生・き裂進展を経て、低い応力あるいは小さなひずみでも材料が破壊に至る。

図2に各種金属中の水素固溶度の温度依存性を示す⁷⁾。鉄の場合、温度の上昇とともに固溶水素量は増加する。この反応は吸熱反応であり固溶熱は+29 kJ/mol⁸⁾である。一方、チタンの場合、温度の上昇とともに固溶水素量は減少する。この反応は発熱反応であり固溶熱は-53 kJ/mol⁸⁾である。同じ温度で比較しても、鉄に比べチタンは2~3桁も多くの水素を吸収する

ことがわかる。次に、鉄中の固溶水素量およびトラップ水素量の温度依存性の比較を図3に示す⁹⁾。ひずみを付与しない鉄においては、図2の鉄の結果と同様に右下がりの傾きの吸熱反応を示すが、ひずみを付与した鉄においては、逆に、温度の上昇とともに鉄中の水素量は減少し、発熱反応となる。ひずみ付与により水素量が大きく増加するのは、転位密度が増加し捕獲される水素量が増えるためである。このように、鉄の固溶水素量とトラップ水素量の温度依存性は逆の傾向を示す。

3. 水素トラップサイト

近年、鉄鋼材料中の水素量測定および水素存在状態解析を目的として、昇温脱離法 (TDS, TDA) が広く用いられている。この手法を用いることで、鋼中の水素量だけでなく、水素存在状態の強弱を分離することが可能である。図4に、水素添加直後 (0 h) および 30 °C の恒温槽で各時間保持後に TDA で得られた (a) 焼戻しマルテンサイト鋼、(b) 冷間伸線パーライト鋼の水素放出温度プロファイルを示す。焼戻しマルテンサイト鋼においては、200 °C 以下で放出される低温側のピーク（ピーク1 水素）が1つ出現する。30 °C 恒温槽で 48 h, 168 h と保持すると、ピーク1 水素は徐々に試験片から放出し減少することから、拡散性水素と呼ばれる。一方、冷間伸線パーライト鋼においては、ピーク1 水素の他に、200~400 °C で放出するピーク2 水素として、2つの明瞭なピークが出現する。30 °C 恒温槽保持してもピーク2 水素は減少しないことから、非拡散性水素と呼ばれる。TDA を用いることで、鋼中に侵入した水素を弱いトラップ状態と強いトラップ状態の2つかそれ以上の水素存在状態に分離可能である¹⁰⁻¹⁶⁾。

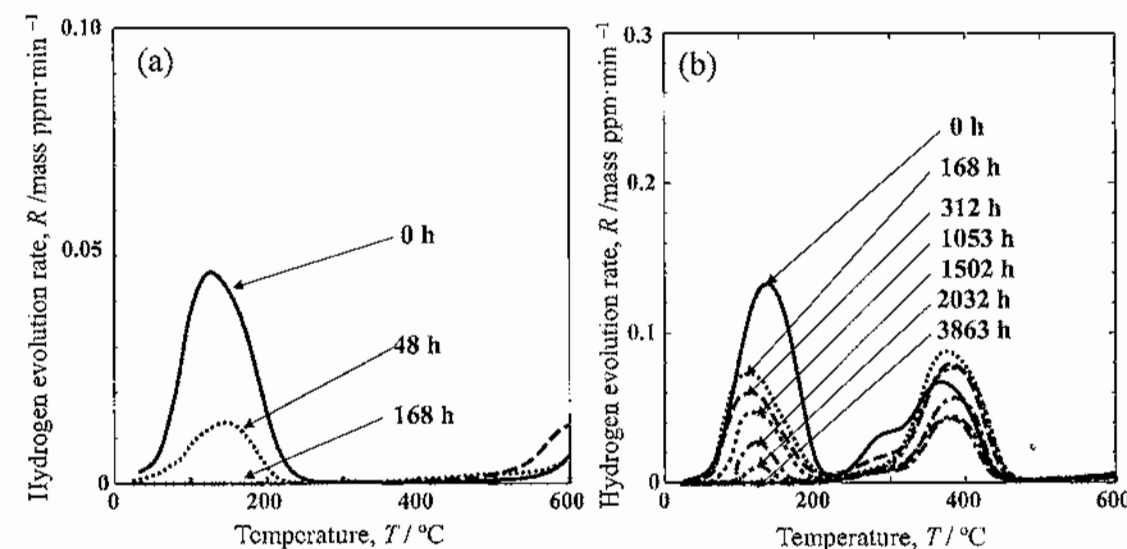


図4 代表的な高強度鋼に水素添加直後 (0 h) および 30 °C 恒温槽で各時間保持後に TDA で得られた水素放出温度プロファイル: (a) 焼戻しマルテンサイト鋼, (b) 冷間伸線パーライト鋼

次に、弱いトラップと強いトラップの状態分離から、さらに原子スケールでの水素の存在位置まで分離・特定するため、-200 °C から昇温可能な低温 TDS を用いて得られた結果を図5に示す¹⁷⁾。水素は自ら材料中の結合エネルギーの高い欠陥を探してそこにトラップされるため、水素を欠陥検出のトレーサーとして活用した。転位と原子空孔を含む純鉄に各条件でトレーサー水素を添加後、低温 TDS を用いて得られた水素脱離スペクトルを示す。トレーサー水素量 0.025~0.037 ppm の範囲では高温側に出現した原子空孔起因のピークのみだが、水素添加条件を強めて 0.065 ppm まで増加させると、低温側に転位起因のピークも出現し、さらに 0.077 ppm まで増やすと、転位起因のピーク高さが増加する。この結果から、複数の水素トラップサイトが存在すると Fermi-Dirac 統計に従い、高い結合エネルギーのサイトから優先的に水素が占有され、そこが満たされると次に高い結

合エネルギーのサイトに水素が占有されていく現象を図5は捉えている。すなわち、空孔型欠陥に水素が優先的にトラップされ、さらに水素量を増やすと転位にも水素がトラップされていく現象を捉えている。表1に、低温TDSを用いてフェライト鉄中の各種格子欠陥から脱離した水素のピーク分離を行い、それぞれのピーク温度の昇温速度依存性から水素脱離の活性化エネルギー(E_a)を求めた結果を示す^{18,20)}。参考までに、 α -鉄中の計算で求めた様々な水素トラップサイトのトラップエネルギー一覧を図6に示す²¹⁾。

以上のように、図4で2つに分離したうちのピーク1水素の状態を低温TDSを用いてさらに分離することで、転位、大角粒界、原子空孔など原子スケールでの水素の存在位置まで実験でも分離・特定が可能になってきた。

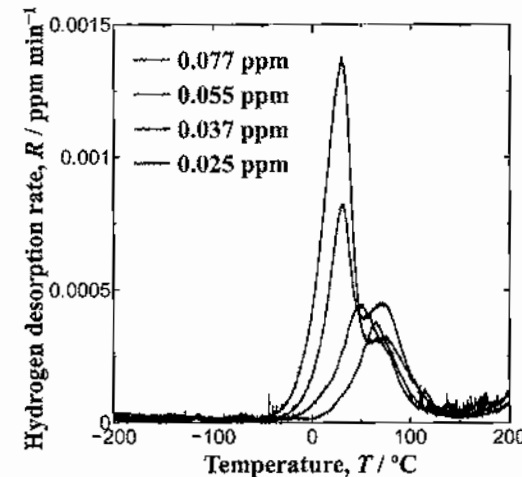


図5 転位と原子空孔を含む純鉄に各条件でトレーサー水素を添加後、低温TDSを用いて得られた水素脱離スペクトル。

表1 低温TDSを用いて求めたフェライト鉄中の各種格子欠陥の水素脱離の活性化エネルギー。

lattice defects	E_a (kJ/mol)	reference
dislocations and elastic field	30.4	18)
edge dislocation core	53.1	19)
high-angle grain boundary	43.7	20)
vacancy	54.9	18)

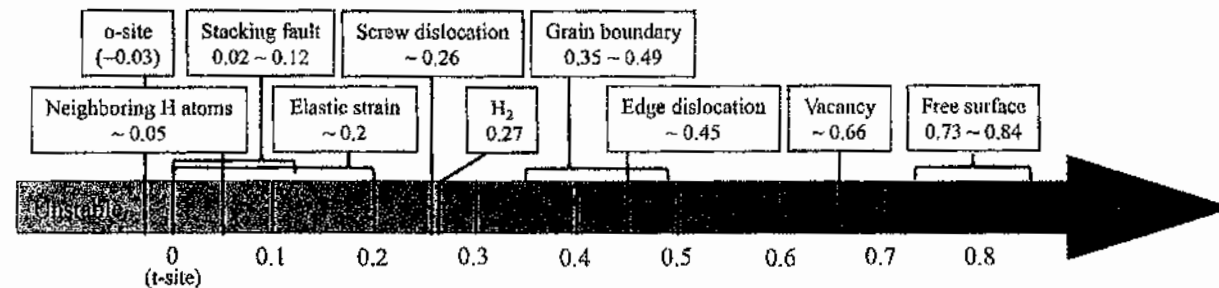


図6 計算で求めた α -鉄中の様々な水素トラップサイトのトラップエネルギー。

4. 水素脆化破壊の潜伏期

水素脆化は「高強度材料」に「応力」が負荷された状態で「水素」が侵入すると、想定より低い応力にてき裂発生・進展・破壊に至る現象であり、破壊を未然に防ぐためには、き裂発生前の潜伏期における材料中での原子スケールでの変化を捉えることが重要である。焼戻しマルテンサイト鋼に弾性域および塑性域領域の応力を負荷した場合、き裂発生・進展・破壊前の潜伏期において起こっている材料内での変化を調べた結果について紹介する。

4.1 弾性域での水素の集積・脱離挙動

まず、弾性域で応力負荷することで、水素脆化破壊のき裂発生・進展前の潜伏期に材料内で起こっている現象について紹介

する。水素は室温にて金属材料内で濃度勾配と応力勾配に従って容易に拡散してしまうため、水素脆化破壊直前の水素分布を捉えることが難しかった。そこで、室温にて各弾性応力を負荷後にその応力を保持したまま液体窒素へ浸漬することで、破壊直前の水素分布を凍結した。そのまま液体窒素中で引張試験することで、延性低下割合と破面観察から室温で弾性応力負荷による水素集積箇所と破壊との関係について明らかにした。

1500 MPa級の焼戻しマルテンサイト鋼に水素添加(初期水素量: 12.1 ppm)して室温大気中で引張試験すると、水素添加材の破壊強さは1348 MPaであり、弾性/塑性の境界付近まで延性が低下した。一方、この水素添加材を液体窒素(-196℃)中で引張試験し得られた応力-変位曲線と、水素未添加材を液体窒素中で引張試験した応力-変位曲線はよく一致し、-196℃では水素による延性低下は生じなかった。図7(a)に、水素添加材を室温大気中で弾性域の各応力(1000, 1150, 1300 MPa)を予負荷し、応力を負荷したまま液体窒素中にて浸漬・除荷した過程、(b)にその後、液体窒素中で引張試験して得られた応力-変位曲線、(c)に-196℃での水素脆化感受性(HES)と室温での予負荷応力の関係を示す²²⁾。室温での予負荷応力の増加とともに、その後の-196℃での延性は低下した。この中で、1300 MPaを予負荷した場合のみ、その後の液体窒素中での引張試験後の破面において、粒界破壊が観察された。また、室温で1300 MPaを予負荷し、一度、-196℃でなく室温で除荷し、その後直ちに再び液体窒素中で引張試験すると、延性は回復した。

以上より、水素予添加直後・無応力下での平衡水素分布状態で粒界にトラップされた水素だけでは延性低下も粒界破壊も起こらず、室温で弾性域の応力負荷・除荷過程における粒界上に集積・脱離する可逆的な水素が特に弾性域での水素起因粒界破壊に関与することが見出された。これらを総合して、弾性域の応力負荷過程に焼戻しマルテンサイト鋼中の旧オーステナイト(γ)粒界上へ水素が集積する様子の模式図を図8(a)に示す²³⁾。室温で弾性域の応力予負荷過程において、粒内に存在する粒界近傍の固溶水素が応力誘起拡散および局所的な転位すべりに伴う短距離の水素輸送により旧 γ 粒界上へ集積する。その後、(b-1)、(b-2)に示すように、それぞれ室温で除荷後、-196℃で除荷後の水素分布をそれぞれ示す。(b-1)に示すように室温で除荷すると、内部の弾性ひずみ場の解消により、応力誘起拡散した水素は粒界上から脱離し粒内へ可逆的に直ちに拡散する。その後-196℃で引張試験しても、(c-1)に示すように凝集力が低下するだけの水素が旧 γ 粒界上へ集積していないため、粒界破壊は生じない。一方、弾性域の応力予負荷後に-196℃で除荷すると、(b-2)に示すように、応力負荷下での可逆的な応力誘

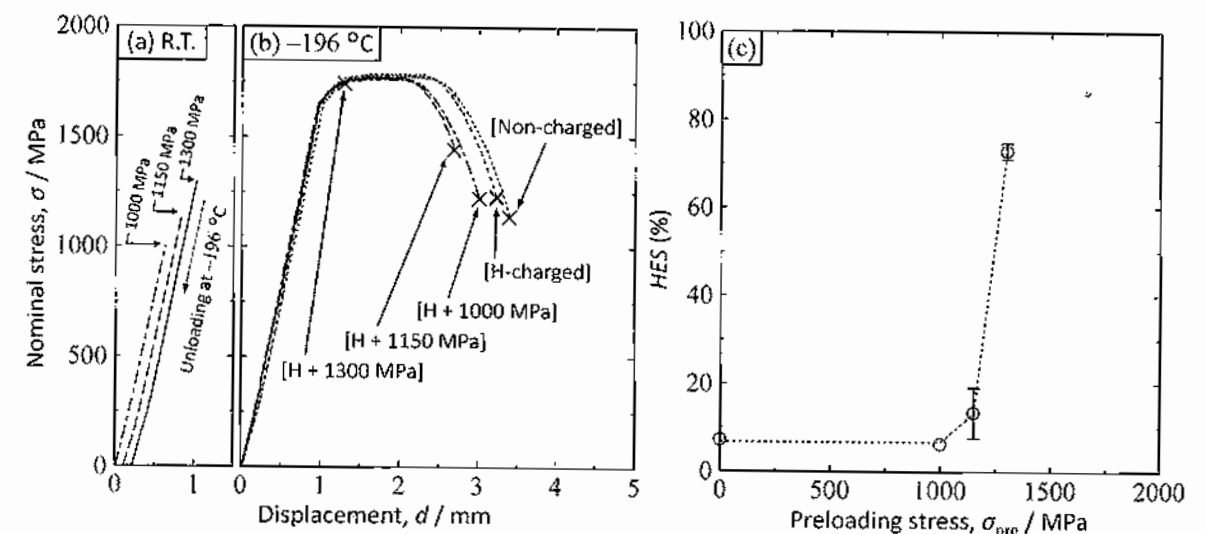


図7 (a) 水素予添加後に室温で予負荷応力(1000, 1150, 1300 MPa)をそれぞれ負荷後、応力を負荷したまま-196℃の液体窒素に浸漬して除荷し、その後、(b) -196℃の液体窒素中にて破断まで引張試験して得られた焼戻しマルテンサイト鋼の公称応力-変位曲線、(c) -196℃での水素脆化感受性(HES)と室温での予負荷応力の関係。

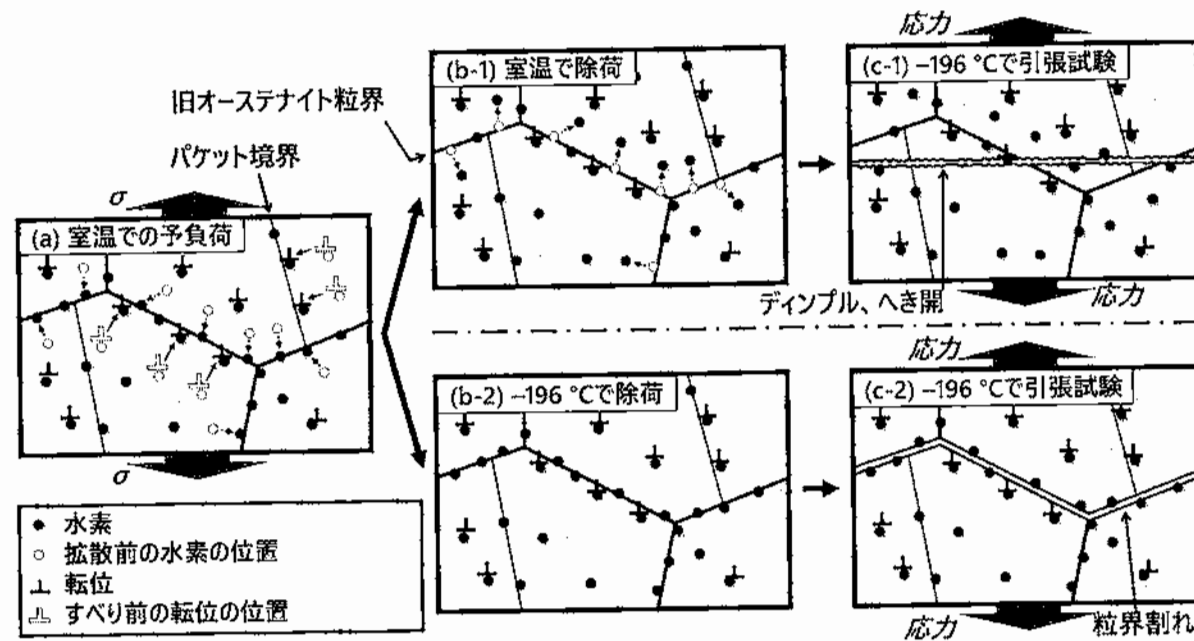


図8 塑性域での応力ひずみによる焼戻しマルテンサイト鋼中の水素分布変化の模式図: (a) 室温で予負荷後, (b-1) 室温で除荷後, (c-1) -196°C で引張試験, および (b-2) -196°C で除荷後, (c-2) -196°C で引張試験

起拡散によって旧 γ 粒界上へ集積した水素が凍結される。その後 -196°C で引張試験すると, (c-2) に示すように旧 γ 粒界の凝集力が低下して粒界破壊を生じる。つまり, 塑性域で発生する水素起粒界破壊は, 応力荷重過程における旧 γ 粒界上への応力誘起拡散を主因子とする可逆的な粒界水素量増加によって促進される。

従来から, 応力下での水素の挙動に関する研究は数多く報告されている²³⁻²⁶⁾。図9は, 水素添加した焼戻しマルテンサイト鋼をひずみ速度 $8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で引張試験した際の (b) 応力-時間曲線に対応した (a) 試験片からの水素放出量-時間の関係を示したものである²⁶⁾。応力荷重開始後に既に弾性域から水素放出が開始する。これは, 弾性域での応力誘起拡散に加え, 一部, 可動転位による短距離での水素輸送も影響している可能性がある。その後, 放出水素量は耐力近傍で最大に達し, 1 視的な塑性変形量の増加とともに減少しマイナスとなる, すなわち, 変形開始前の無応力状態よりも少ない放出水素量となる。この塑性変形による急激な放出水素量の減少は, 水素のトラップサイトとなる格子欠陥が塑性変形により形成され, これらに水素がトラップされたためである。

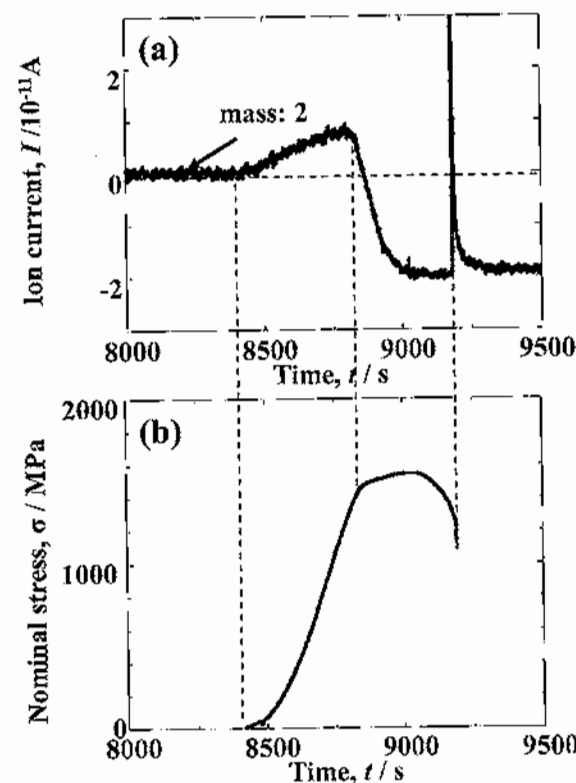


図9 水素添加した焼戻しマルテンサイト鋼をひずみ速度 $8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で引張試験した際の (b) 応力-時間曲線に対応した (a) 水素放出量-時間の関係

4.2 塑性域での格子欠陥形成の挙動

水素を含んで塑性域までひずみを付与した場合の材料内で起こっている潜伏期での挙動について紹介する。図10に, 水素添加有り無しの純鉄を破断まで引張試験した際の公称応力-公称ひずみ曲線を示す²⁸⁾。水素を含んでひずみを付与することで, 延性の低下だけでなく, 降伏点の上昇および流動応力の増加が生じる。水素存在下での塑性変形過程における材料内の微視的変化を明らかにするため, 低温 TDS を用いて水素を欠陥検出のトレーサーとして材料中の格子欠陥の形成挙動を調査した。水素添加有り無し純鉄にそれぞれ $0, 10, 25, 40\%$ 付与し, 除荷後に得られたトレーサー水素放出スペクトルの中で, 25% ひずみ付与後の結果を図11に示す²⁸⁾。水素脱離スペクトルを Gaussian

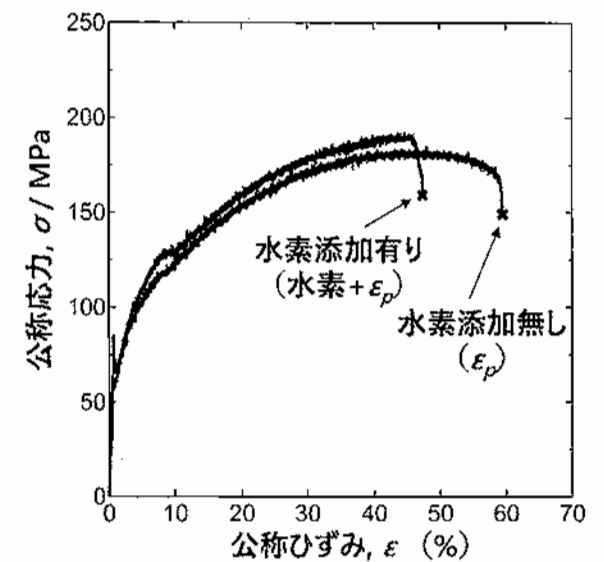


図10 水素添加有り (水素+ ϵ_p), 水素無し (ϵ_p) の純鉄を引張試験した際の (a) 公称応力-公称ひずみ曲線

ピーク温度の異速依存性から E_a をそれぞれ算出すると, ピーク1の E_a は 30.5 kJ mol^{-1} , ピーク2の E_a は 54.9 kJ mol^{-1} であった。従来の報告からピーク1は転位, ピーク2は空孔型欠陥からの水素脱離に対応する。塑性ひずみの増加により, 転位起因のピーク1のトレーサー水素量は水素添加の有り無しで同程度増加であり, 差は認められない。一方, 空孔型欠陥起因のピーク2のトレーサー水素量は, 水素を含んで塑性ひずみを付与した場合に大きく増加し, 同一塑性ひずみで比べても水素の存在により約7倍程度まで増加する。過去にも, 水素添加した鉄に塑性変形を付与することで, 空孔型欠陥の形成助長が報告されている³²⁻³⁶⁾。以上より, 塑性変形過程において, き裂発生以前に空孔型欠陥の形成が水素により助長され, これは材料内で潜伏期に起こっている現象の一つである。

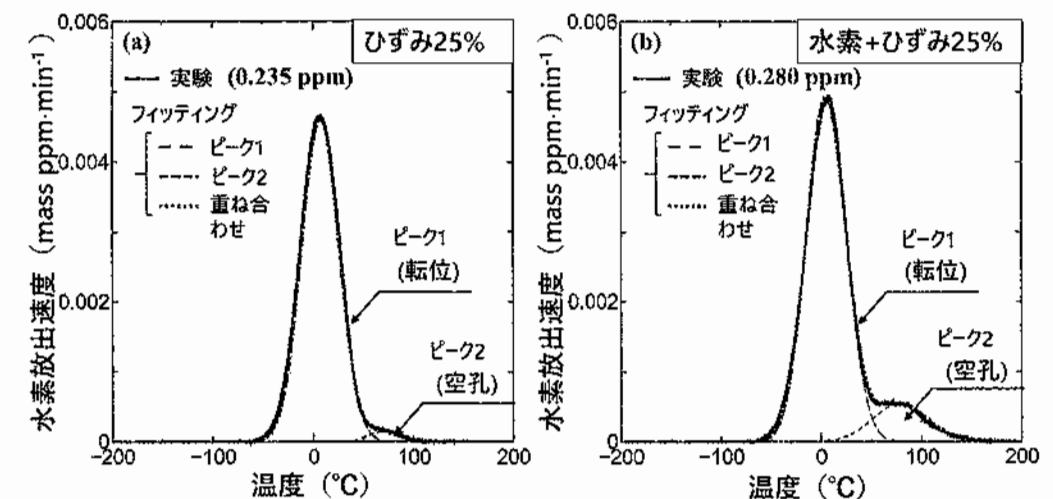


図11 塑性ひずみ25%付与した純鉄のトレーサー水素放出スペクトル: (a) 水素添加無しひずみ付与材, (b) 水素添加しひずみ付与材

また、同様の関係は焼戻しマルテンサイト鋼³⁹⁾でも得られており、図12に示す。ここで、図11で示した純鉄では水素存在下で25%塑性ひずみ付与で形成した際の原子空孔密度が 8.94×10^{-7} であったが、図12のマルテンサイト鋼では水素存在下で3.3%塑性ひずみ付与で形成した際の原子空孔密度が 6.72×10^{-5} であった。すなわち、純鉄とマルテンサイト鋼との差異としては、高強度のマルテンサイト鋼は純鉄に比べ少ない塑性ひずみ量で約100倍近く空孔形成が促進される点である。従来から、水素を含まなくても塑性変形中に原子空孔が形成される機構として、らせん位同士の変移、および1原子間距離離れたすべり面上における反対符号の刃状転位の合体が知られている^{37,38)}。水素を含んだ材料が塑性変形した場合、同時に水素の空孔安定化作用³⁹⁾が働き、水素を含まない場合に比べ空孔形成が促進された可能性が大きい。いずれにしても空孔形成促進には転位と水素の相互作用^{39,40)}が重要となる。マルテンサイト鋼はひずみ付与前から高い転位密度を有しており、少ない塑性ひずみ量でも転位同士の変移や合体の確率が高いため、高強度のマルテンサイト鋼は純鉄に比べ少ない塑性ひずみ量で多くの空孔が形成促進されたと考えられる。

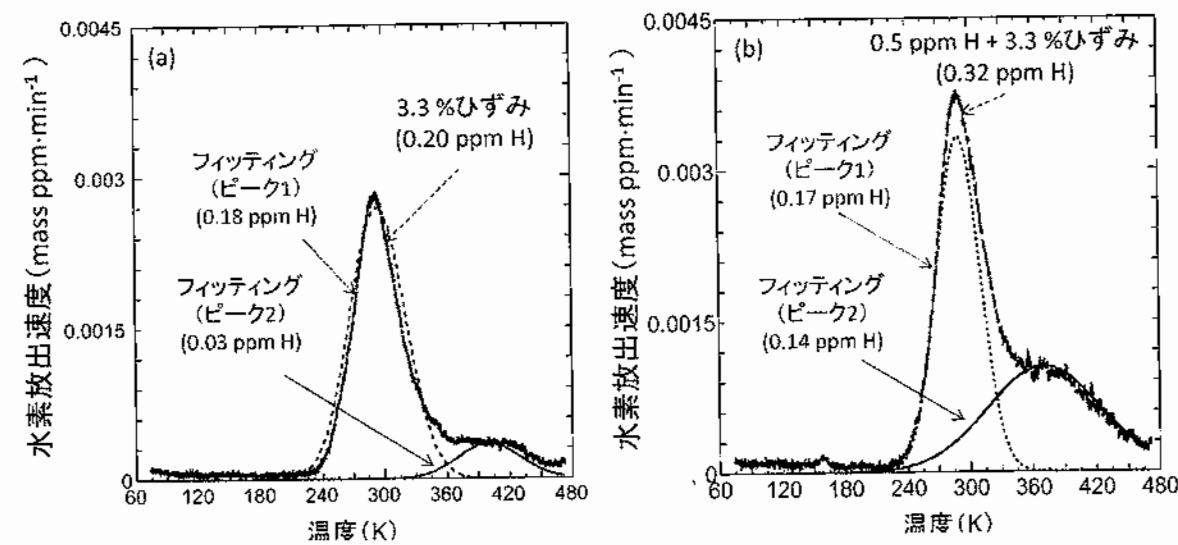


図12 塑性ひずみ3.3%付与した焼戻しマルテンサイト鋼のトレーサー水素放出スペクトル: (a) 水素添加無しひずみ付与材, (b) 水素添加しひずみ付与材。

次に、空孔形成の量だけでなくサイズについて調査した報告を紹介する。従来、陽電子消滅法は室温にて測定していたため、測定中に水素とひずみで形成した原子空孔が拡散・凝集・消滅する懸念があった。そこで、原子空孔の拡散を抑制できる低温(170 K)から測定できる温度可変陽電子消滅法を開発し、サイズについて検討した。図13に、水素添加純鉄を低ひずみ速度でひずみ付与後に温度可変陽電子消滅法を用いて測定した陽電子寿命と測定温度の関係を示す⁴⁰⁾。陽電子での測定温度の上昇とともに、空孔クラスターに相当する寿命が増加する。すなわち、温度とともに空孔クラスターサイズが大きくなる。従来の室温での測定

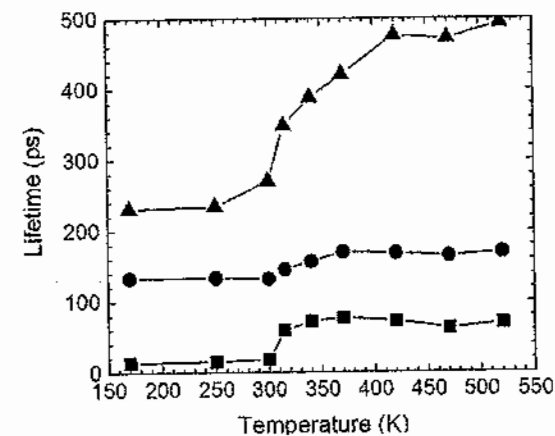


図13 水素添加降鉄を低ひずみ速度でひずみ付与後に温度可変陽電子消滅法を用いて測定した陽電子寿命の測定温度依存性: (■) バルク, (●) 転位, (▲) 空孔クラスター。

結果では、水素を含んだ純鉄が塑性変形する際に形成する空孔は比較的大きなクラスターであると報告されていたが、低温で測定したことにより、実際の破壊直後では比較的小さいサイズの空孔クラスターが形成していることを見出した。

これら塑性変形過程における転位、水素、さらには形成した原子空孔も含めた相互作用を原子間ポテンシャルに基づく包括的な分子動力学(MD)計算で検討した結果を紹介する。MD計算を用いた刃状転位のモビリティに及ぼす水素有り無しでの空孔型欠陥の影響を図14に示す⁴¹⁾。300 Kにおいて刃状転位がすべり面に沿って原子空孔と出会うと、刃状転位はすべり面の空孔を吸収し容易に運動し、その結果、空孔はすべり運動の抵抗にならない。一方、刃状転位が水素-空孔複合体と出会うと吸収する際、(a)の低速の転位速度領域($V_d \leq 0.1$ m/s)では水素と原子空孔が転位とともに移動する(ドラッグ効果)。したがって、水素-空孔複合体は転位に対して持続的な抗力効果として作用する。一方、(b)の高速の転位速度($V_d \geq 1$ m/s)では、水素は転位とともに移動せず、転位から分離された孤立水素として材料中に拡散する。この場合、吸収されるのは空孔のみである。これらのMD計算で得られた結果から、実験で得られた図10の水素添加によるマクロな降伏点の上昇、および降伏応力の増大の理由を、原子スケールでの転位-空孔-水素の動的相互作用の観点から説明することが可能となった。

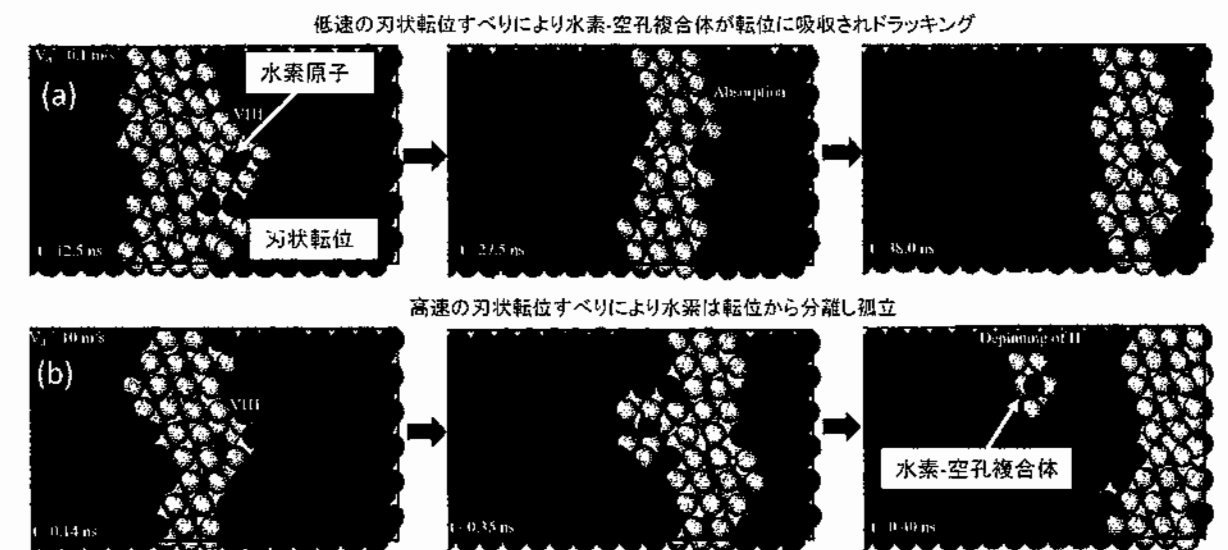


図14 分子動力学法を用いた刃状転位のモビリティに及ぼす水素有り無しでの空孔型欠陥の影響
(a) 転位速度 ≤ 0.1 m/s, (b) 転位速度 ≥ 1 m/s。

実環境で使用される機械構造材料には、腐食による金属表面のピット、ボルトのねじ底、材料内の介在物や析出物などの応力集中が存在するため、設計段階では弾性域の応力負荷だったとしても、応力集中部の先端では局所的に塑性域となっている。すなわち潜伏期においては、4.1節で紹介した弾性域での粒界等への水素集積、および4.2節で紹介した塑性域での水素存在下における転位すべりに伴う原子空孔形成促進、さらには水素-空孔複合体による変形抵抗増加が脆性的な破壊を誘発し、遅れ破壊を引き起こす要因の一つとなっている可能性がある。

従来、体心立方格子の鉄の{001}へき開面は低温・衝撃によって現れることが知られていたが、水素を含んで塑性変形⁴²⁾、あるいは水素存在下での疲労試験^{43,44)}において室温でも{001}へき開面がEBSDによって検出されている。水素を含んで塑性変形することにより、形成した原子空孔が水素によって安定化され、水素-空孔複合体が転位すべりの抵抗となり、へき開面の割合が増加する一連のプロセスも明らかになっている⁴⁵⁾。

5. 水素脆化破壊のき裂発生

水素を含んだ状態で高強度鋼に応力が負荷されることで、第4章で示した潜伏期における水素の応力誘起拡散と空孔形成促進を経て、その後の電子顕微鏡レベルで観察されるき裂の発生について紹介する。き裂発生に及ぼす因子としては、力学因子（応力とひずみ）、および組織因子がある。力学因子に関しては、マルテンサイト鋼の切欠き付き試験片において、水素脆化き裂が切欠き先端から僅かに離れた位置で発生し、塑性変形を伴わずに粒界に沿っている場合を応力支配型、一方、切欠き先端から発生し、局所的塑性変形を伴って粒内を進展している場合をひずみ支配型と分類されている^{44,45}。この応力支配とひずみ支配は、鋼の強度、鋼中の不純物、水素量に依存すると報告⁴⁶されている。

まず、き裂発生に及ぼす炭化物の析出形態の影響について紹介する。図15に高水素量（低-Si鋼：5.3 ppm，高-Si鋼：4.3 ppm）を添加した焼戻しマルテンサイト鋼の破壊強度の直前で途中除荷した際の（a）旧 γ 粒界上にフィルム状のセメントライトが析出した低-Si鋼、（b）旧 γ 粒界内に微細にセメントライトが析出した高-Si鋼の結果を示す⁴⁸。（a-1）（b-1）に水素添加に引き続く同一条件で水素添加しながら引張試験し破壊直前で途中除荷した際の応力-変位曲線を示す。低-Si鋼では658 MPa、高-Si鋼では1027 MPaの最大応力に到達後に除荷した。（a-2）（b-2）に水素添加時の破壊の直前で途中除荷した試験片の切欠き近傍を切り出し、切欠き先端付近に発生した初期き裂のSEM像を示す。（a-2）より、低-Si鋼のき裂は切欠き先端から数十マイクロメートル離れた位置から発生、一方、（b-2）より、高-Si鋼のき裂は切欠き先端から発生していることがわかる。さらに、き裂発生位置を組織と対応させるため、（a-3）（b-3）にき裂付近のIPFマップを示す。白点印がき裂発生点、赤点線が旧オーステナイト粒界を示す。（a-3）より、低-Si鋼のき裂は切欠き先端から数十マイクロメートル離れた粒界三重点から発生、一方、（b-3）より、高-Si鋼のき裂は切欠き先端の旧 γ 粒内から発生していることがわかる。

き裂発生と力学因子との関係を明らかにするため、両鋼が水素脆化破壊する応力でFEM解析した結果を図16に示す⁴⁹。低-Si鋼の最大主応力は切欠き先端から約60 μm 遠方、最大相当塑性ひずみは切欠き先端である。一方、高-Si鋼の最大主応力は切欠き先端から約120 μm 遠方、最大相当塑性ひずみは切欠き先端である。実際のき裂発生位置と対応させると、低-Si鋼のき裂は最大主応力位置近傍で粒界破壊として発生する。一方、高-Si鋼におけるき裂は切欠き先端の最大相当塑性ひずみ位置で擬へき開破壊として発生する。

McMahon⁴⁷やNovakら⁵⁰によって、粒界炭化物への転位堆積による応力集中と水素による格子脆化の観点から高強度鋼における粒界破壊が説明されている。低-Si鋼では、旧 γ 粒界に粗大な板状 Fe_3C が析出していた。これにより、水素をトラップした転位がすべり運動^{31,51}して旧 γ 粒界を通り抜けることができず、旧 γ 粒界上で応力集中および水素集積し、粒界破壊面に対応する旧 γ 粒界上でき裂が発

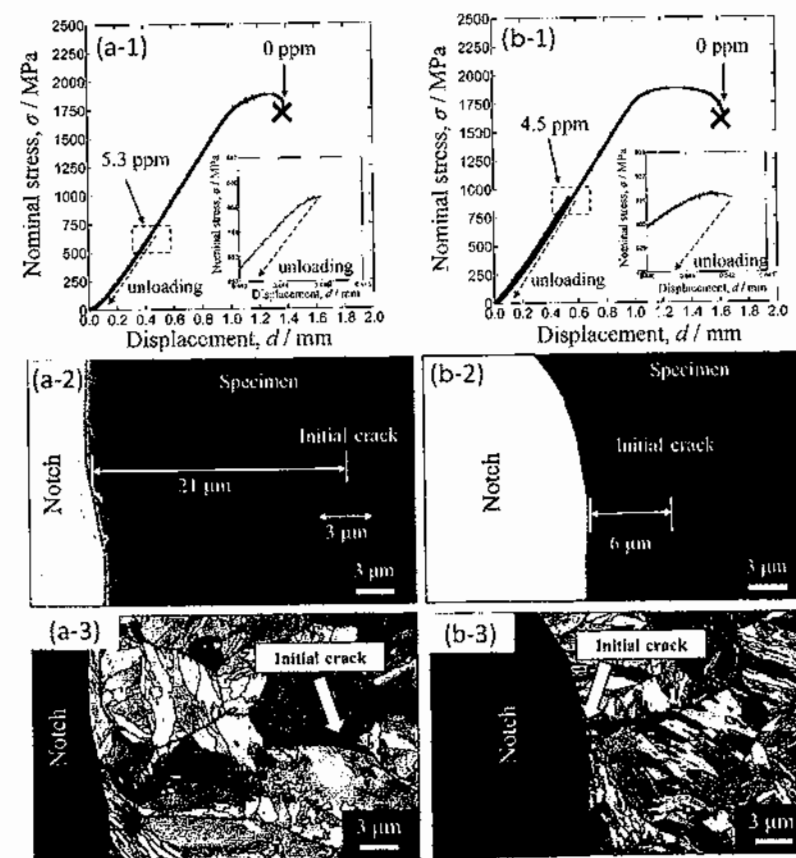


図15 高水素量添加した焼戻しマルテンサイト鋼の破壊応力の直前で途中除荷した際の（a-1）（b-1）応力-変位曲線、（a-2）（b-2）切欠き先端付近に発生した初期き裂のSEM像、（a-3）（b-3）き裂付近のIPFマップ、（a）低-Si鋼、（b）高-Si鋼

生したと考えられる。粒界三重点における水素脆化き裂の発生については、小山らによる研究例が挙げられる。彼らは、水素添加した析出強化型高 Mn および高 Mn-Ti 鋼の引張試験において、粒界三重点における隣接する結晶粒間の弾性ミスマッチによる応力集中およびそれに伴う水素集積により、塑性ひずみをほとんど伴わずに、粒界三重点で水素脆化き裂が発生することを提唱している。これらの従来知見を考慮すると、低-Si鋼では粒界三重点における応力集中と局所的な水素集積が、水素脆化き裂の発生に影響を与えていると考えられる。

高-Si鋼の水素脆化き裂発生点とその主要因子について説明する。図16（b）に示したFEM解析結果から、高-Si鋼のき裂発生点である切欠き先端またはその極近傍では、主応力および局所水素濃度の最大位置ではなく、相当塑性ひずみが比較的高い位置に対応していた。また、高-Si鋼では、切欠き先端またはその極近傍の旧 γ 粒内でき裂が発生し、それらは{011}面に沿って進展していた。この事実は、高-Si鋼のき裂発生が単純な界面分離の機構で説明できないことを示している。ラスマルテンサイト鋼における{011}面に沿う擬へき開破壊は、ラスマルテンサイト境界分離⁵²⁻⁵⁵、{011}面上のすべり面分離⁵⁶、{011}面上のマイクロボイドの合体⁵⁷などが挙げられる。切欠き先端またはその極近傍から発生したき裂は、直線的ではなく不連続なステップ状に進展した痕跡があり、ブロック境界を横切っている領域およびき裂先端のKAM値が有意に高くなっていた。また、Birbaun and Sofronis⁵⁸は、水素が特定のすべり面、あるいはき裂先端への塑性変形の局所化を誘発することを提案している。さらに、松本ら⁵⁹は、第一原理計算によって水素が空孔形成エネルギーを減少させ、空孔拡散の活性化エネルギーを増加させることを報告している。これらの事実に基づくと、高-Si鋼における擬へき開破壊は局所的な塑性変形と密接に関連した{011}面上のすべり面分離、あるいは{011}面上のマイクロボイドの合体によって発生したと考えられる。つまり、高-Si鋼の水素脆化き裂の発生点は、水素により促進された局所的な塑性変形および空孔安定化によって決定され、それらが比較的生じやすいと想定される相当塑性ひずみが高くなる切欠き先端の旧 γ 粒内からき裂が発生したと考えられる。高-Si鋼において擬へき開破壊面に対応する旧 γ 粒内でき裂が発生したのは、旧 γ 粒内の Fe_3C 微細化が粒界への転位堆積による応力集中および水素集積を抑制し、それに伴って、旧 γ 粒界でき裂発生も抑制されたことが原因と考えられる。

以上より、炭化物の析出状態によって、水素脆化破壊のき裂発生位置が変化することがわかる。また、必ずしも最大主応力の位置、最大水素量の位置からき裂が発生するとは限らず、応力だけでなく塑性ひずみ、さらには、粒界三重点のような組織因子の影響も重なり合ってき裂発生点が決まることが実証された。

次に、き裂発生に及ぼす水素量の影響について紹介する。図17に、低水素量（0.18 ppm）を含んだ焼戻しマルテンサイト鋼（低-Si鋼）の破壊強度直前で途中除荷した際の（a）応力-変位曲線、（b）切欠き先端付近に発生した初期き裂のSEM像、（c）き裂A付近のIPFマップ、（d）き裂B付近のIPFマップを示す⁶⁰。（a）より低水素量（0.18 ppm）を含んだ低-Si鋼の破

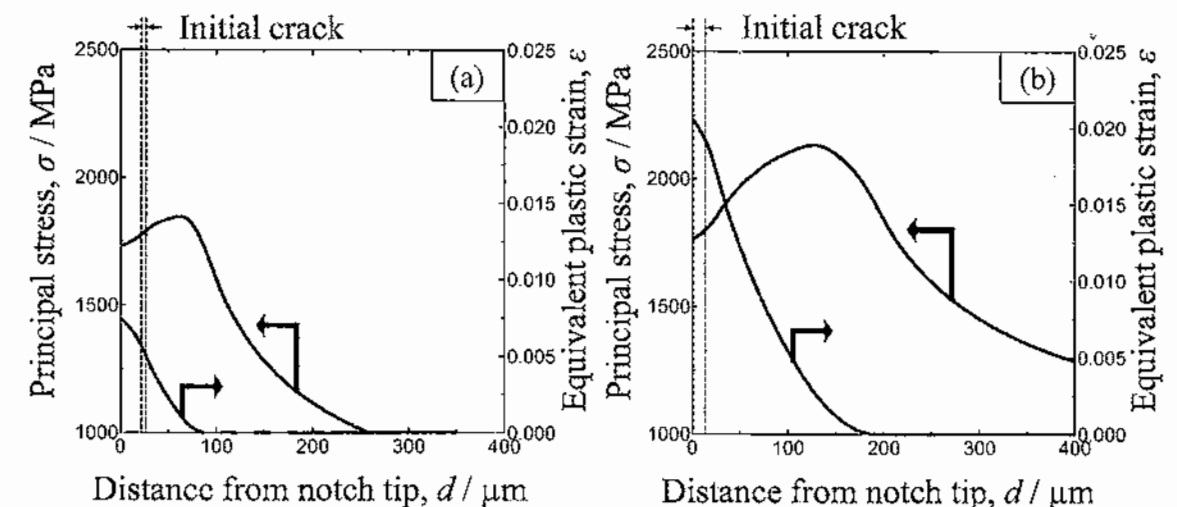


図16 切欠き近傍の主応力分布、および相当塑性ひずみ分布：（a）低-Si鋼、（b）高-Si鋼

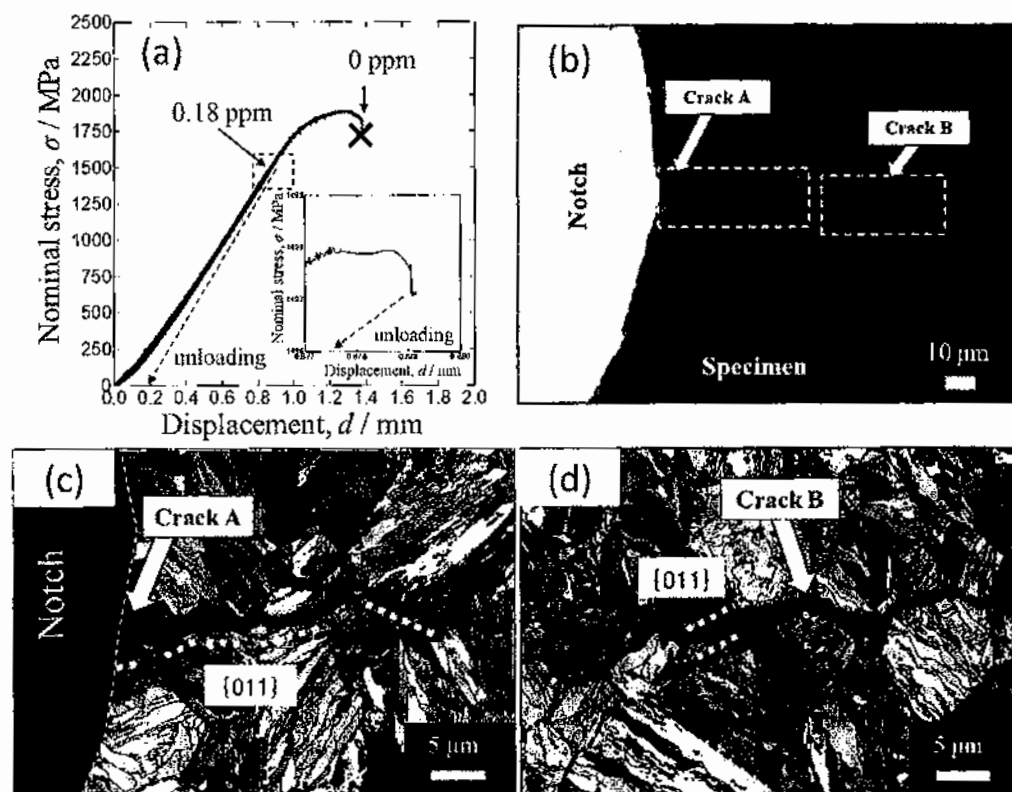


図 17 低水素量 (0.18ppm) 添加した焼戻しマルテンサイト鋼 (低-Si 鋼) の破壊応力の直前で途中除荷した際の (a) 応力-変位曲線、(b) 切欠き先端付近に発生した初期き裂の SEM 像、(c) き裂 A 付近の IPF マップ、(d) き裂 B 付近の IPF マップ。

破壊量は、図 15 (a-1) に示した高水素量 (5.3 ppm) のそれに比べ高いことがわかる。図 17 (b) より低水素量の低-Si 鋼のき裂は 2 か所から発生、(c) よりき裂 A は切欠き先端の旧 γ 粒内から発生、および (d) よりき裂 B は切欠き先端から離れた遠方の粒界あるいは粒界三重点から発生していることがわかる。

き裂発生と力学因子との関係を明らかにするため、低水素量の低-Si 鋼が水素脆化破壊する応力で EFM 解析した結果を図 18 に示す⁶⁰⁾。低水素量材の最大主応力は切欠き先端から約 200 μm 遠方、最大相当塑性ひずみは切欠き先端である。

一方、図 16 (a) に示したように、高水素量材の最大主応力は切欠き先端から約 60 μm 遠方、最大相当塑性ひずみは切欠き先端であった。低水素量材ではき裂 A は相当塑性ひずみ最大位置に相当、およびき裂 B は、主応力と塑性ひずみのそ

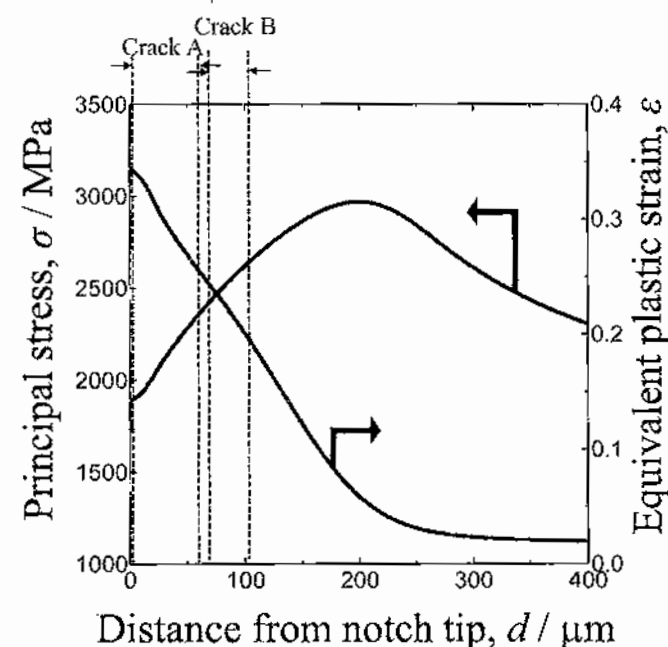


図 18 低水素量 (0.18ppm) での焼戻しマルテンサイト鋼 (低-Si 鋼) の切欠き近傍の主応力分布、および相当塑性ひずみ分布。

れぞれ最大位置の中間に相当し、主応力だけでなく塑性ひずみも大きい領域に相当する。図 16 (a) で示した高水素量材ではき裂は主応力最大位置近傍であることから、水素量の増加に伴い、塑性ひずみ支配からその中間、そして応力支配の破壊へと遷移したことがわかる。

図 17 (b) (d) で示したように、切欠き先端から離れた旧 γ 粒界上でもき裂 B が観察される。このき裂 B は切欠き先端から発生したき裂 A とは繋がっておらず、き裂 A の進展中に単独で発生する。粒界き裂の発生および進展が凝集エネルギーに起因すると仮定すると、粒界特性と粒界に作用する局所応力に依存するため、き裂は旧 γ 粒界三重点で一度停止する可能性がある。この場合、き裂先端の応力集中が作用した領域に新しいき裂が形成される。特に、引張軸方向に対して垂直な旧 γ 粒界では分解応力が高いため優先的にき裂が発生する。これは、き裂 B に関連した旧 γ 粒界の大部分が引張軸方向に対してほぼ垂直であった結果と一致する。さらに、き裂進展が抑制されると塑性緩和に伴うき裂先端の鈍化が生じるため、旧 γ 粒界三重点で有意に大きな応力変位が認められる。また、き裂 B は主に粒界破壊であったが、一部 {011} すべり面に沿った擬へき開破壊もあり、き裂 B の発生・進展領域での粒界破壊が主だけでなく転位すべりも関与している。この塑性変形が粒界破壊を助長する機構として、長尾ら⁶⁰⁾ は EFM を用いて粒界破面直下に転位密度の高いすべり帯が存在することを観察し、粒界上のき裂発生・進展は水素による塑性変形助長であると報告している。柴田ら⁶¹⁾ は、水素起因の粒界き裂進展はミクロには塑性変形による鈍化とその先のサブクラック形成の不連続な進展を繰り返して、マクロには安定破壊に至ると報告している。小川ら⁶²⁾ は、若干の塑性関与した粒界破壊のき裂を詳細に観察し、旧 γ 粒界上のき裂は不連続であり、ナノボイドの連結が粒界上の Tear ridge を形成すると報告している。千葉ら⁶³⁾ は、水素添加した焼戻しマルテンサイト鋼の全粒界破面を作製し、低温 TDS を用いて格子欠陥を解析した結果、粒界破面とその直下に空孔クラスターに対応するトレーサ-水素のピークを検出した。加えて、SEM により旧 γ 粒界上にナノボイドの連結が観察され、これらナノボイド近傍を電子チャネリングコントラスト (Electron channeling contrast imaging : ECCI) 法により観察した結果、白黒のコントラストの大きな転位密度の高い領域が観察され、粒界破壊でも一部の粒界において塑性の関与が示された。南雲⁶⁴⁾ は、水素が空孔の安定化と凝集を引き起こし、結果として延性き裂進展抵抗を低下させる水素助長ひずみ誘起空孔理論を提唱した。

これらの報告から、粒界破壊は水素による凝集力低下起因だけでなく、塑性変形が関与する場合もあることがわかる。図 17 に示したように、き裂 B の領域は相当塑性ひずみの最大位置ではないが、塑性ひずみは比較的高く転位すべりが活発な領域であったため、1) 転位の水素輸送による局所的な水素濃化、2) 転位・空孔密度が高く強くトラップされた水素量の増加、3) 水素により助長された格子欠陥密度の増加、等がき裂 B を構成する粒界および擬へき開破壊の発生・進展を促進した可能性が考えられる。すなわち、低水素量材の粒界破壊の場合、静水圧応力による水素集積だけでは粒界凝集力低下によるき裂発生・進展が起こらず、塑性変形の関与が必要であり、き裂 B の位置が主応力最大位置より塑性ひずみ最大位置側へ移動したと解釈できる。以上より、同一材料においても、水素量の増加とともに、塑性ひずみが関与する最大相当塑性ひずみ位置から、塑性ひずみが関与しない最大主応力位置へのき裂発生へと変化するところから、水素量とともに水素脆化メカニズムも変化するが示された。

大気腐食環境にて吸蔵されるレベルに相当する低水素量の途中除荷試験で得られた 2 か所からのき裂発生は、大気暴露 16 年後に遅れ破壊したボルトのき裂がねじ底近傍の複数箇所から発生した結果とよく一致する⁶⁵⁾。大気腐食環境で吸蔵される水素量に近い条件で遅れ破壊する場合のき裂発生は、必ずしも主応力最大位置と静水圧応力に起因する局所水素濃度最大位置と一致せず、初期の組織因子 (マルテンサイト階層構造と炭化物析出形態)、相当塑性ひずみ、さらには塑性変形で形成した格子欠陥、その格子欠陥に強くトラップされた水素分布等の複合要因に起因する。そのため、特に低水素量の場合のき裂の発生および進展に関する臨界条件を定量的に理解するには、さらなる検討が必要である。

6. 水素脆化破壊のき裂進展

潜伏期を経てき裂発生後のき裂進展について紹介する。従来、高強度鋼の水素起因で起こる粒界破壊は、塑性変形が関与しない脆性的な不安定破壊であると考えられてきた。しかし、水素添加したマルテンサイト鋼を除荷コンプライアンス試験することで、高水素量の場合もき裂は安定的に進展することが示された⁶⁹⁾。図19に高水素量添加したマルテンサイト鋼における(a)粒界き裂進展のBSE像、および(b)EBSDによる方位マップを示す⁶⁹⁾。基本的には旧オーステナイト粒界に沿った粒界破壊であるが、詳細に観察すると、(a)の各矢印の点で連結しており、マクロには連続的なき裂進展だがミクロにはき裂が段階的に不連続に進展している。すなわち、水素起因の粒界破壊は、き裂進展時にき裂先端での塑性変形を伴った鈍化・サブクラックの形成を繰り返した進展で形成されることが示された。

マルテンサイト鋼の水素起因の粒界破壊に関しては、粒界破壊だけではなく、一部、粒内を通過する擬へき開破壊も混在する破面が観察されることが多い。その理由について検討した報告を紹介する⁶⁹⁾。図20(a)のTEM観察より、旧オーステナイト粒界を左から進展してきたき裂は、白矢印から粒内へ進展している。(b)にき裂が進展してきた旧オーステナイト粒界の方位差とき裂進展の関係を示す⁶⁹⁾。方位差が約10°以下となる小角粒界の多い領域にき裂が達すると粒界から粒内へき裂が移行する傾向にある。このことから、小角粒界セグメントは粒界クラック伝播の強い抵抗となっていることがわかる。これがマルテンサイト鋼の水素脆性破壊において、粒界だけをき裂進展するわけではなく、一部に粒内の擬へき開破壊が混在する理由である。

また、実際のマルテンサイト鋼の水素起因



図19 水素添加したマルテンサイト鋼における(a)粒界き裂進展のBSE像、(b)EBSDによる方位マップ。

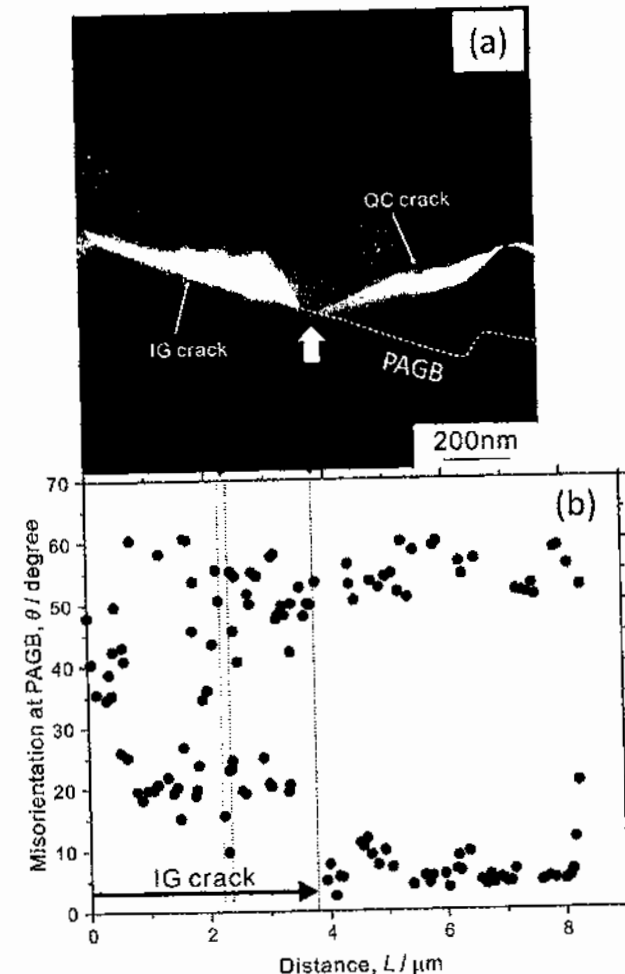


図20 水素添加したマルテンサイト鋼における(a)粒界き裂進展から粒内へき裂進展、(b)旧オーステナイト粒界の方位差とき裂進展の関係。

の粒界破壊に関しては、従来は粒界破壊と判断していた破壊形態を最近では厳密に擬粒界破壊として分けることもある^{68, 70)}。この粒界破壊と擬粒界破壊のき裂進展経路の違いを詳細に検討した結果を紹介する。水素添加条件を変えた焼戻しマルテンサイト鋼(低Si鋼)を引張試験中に途中除荷し、き裂進展挙動をEBSDを用いて調べた結果を図21に示す⁶⁹⁾。(a)の粒界破壊となる水素添加条件においては、き裂は引張方向に対して垂直に比較的方向的に進展しており、一方、(b)の擬粒界破壊となる水素添加条件においては、き裂は進行し枝分かれしながら進展している。これらき裂周りの領域の局所塑性ひずみ発達(GOS)と結晶方位差を解析した結果を(c)に示す。粒界破壊き裂に対して測定されたGOSはいずれの結晶方位差に対してもほぼ試験前の初期GOS値と同程度である。すなわち、粒界破壊き裂では、局所塑性ひずみは認められない。一方、擬粒界破壊き裂では、試験前の初期GOS値に比べての方位差に対しても大きい。さらに、擬粒界破壊き裂においては、塑性の発達に結晶方位依存性が現れる。小角粒界と60°近傍の<111>と3<111>粒界ではき裂が一時的に停止し、鈍化するプロセスがあるため

き裂近傍に大きな塑性ひずみが発達する。これら特殊な粒界以外では、粒界破壊よりもGOS値が高い理由はマクロな塑性降伏に由来する。以上より、粒界破壊と擬粒界破壊の差異は塑性の関与の大小であり、擬粒界破壊においては結晶方位依存性からき裂が一時的に停止・鈍化するプロセスがあることが示された。

次に、実験室で長期間使用中に遅れ破壊した破面は比較脆性領域が広くフラットであり、シャーリップの面積が少ない。一方、実験室での加速試験である水素添加しながらのSSRTで得られた破面は、脆性領域が狭く、シャーリップの面積が広いという差異が見える。そこで、実験室で得られる破面に加速試験の破面を近づけるために、新たな試験法を試みた結果を紹介する。低合金鋼SCM435に水素量3.1ppmを予添加し、さらに同条件で水素添加を継続しながらクロスヘッド変位速度0.005 mm・min⁻¹で引張試験を行った。ただし、水素存在下で引張試験を行ったとしても、破断面には擬へき開破面やディンプル等が混在してしまう。そこで、破面を完全に脆性的な粒界破面にするために図22に示す荷重低減試験を行った⁶⁹⁾。この荷重低減試験とは、引張荷重が最大値に達した瞬間に除荷を行い、再度引張荷重を加えることを繰り返すことで引張強度を低下させていく試験である。荷重低減試験は引張強度が100 MPa以下になるまで継続し、最後に除荷を行わずに試験片を破断させた。

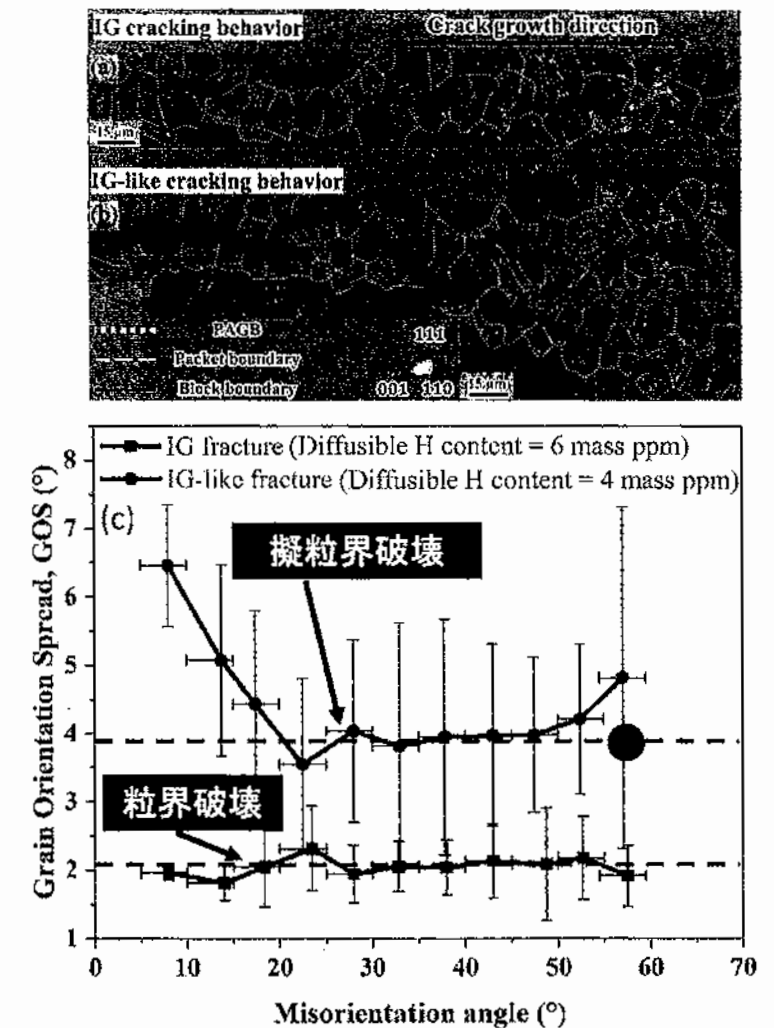


図21 水素添加条件を変化させた焼戻しマルテンサイトの引張試験で得られた(a)粒界破壊および(b)擬粒界破壊のき裂進展挙動の観察、および(c)それぞれのき裂周りの塑性発達

まず、水素添加した SCM435 鋼を SSRT で破断させて得られた破面の SEM 像を図 23 (a-1) (a-2) に示す。脆性領域とシャーリップが観察され、脆性領域は粒界破面を主体とした擬へき開破面やディンプルの混在であり、粒界破面の割合は破面全体の 50% にも満たない。次に、荷重低減試験によって破断させた試験片の SEM 像を図 23 (b-1) (b-2) に示す⁶⁰⁾。ほぼ全面脆性領域であり、シャーリップは観察されない。この脆性領域の一部で擬へき開破面が観察されるものの、ほぼ全面に渡り粒界破面を呈しており、その割合は破面全体の 80% 以上を占めている。

図 24 に荷重低減試験の途中で取り出した試験片の縦断面に観察された (a) 粒界き裂、および (b) その拡大の SEM 像を示す⁶⁰⁾。(a) よりき裂は II オーステナイト粒界に沿って進展しているが、

(b) の拡大写真より、この粒界を進展しているき裂はナノボイドの連結で構成されている様相が観察される。このことから、すべての粒界破面ではないが、一部の粒界破面直下の局所領域には塑性関与があると判断できる。

次に、擬へき開破壊のき裂進展について紹介する。これまでマルテンサイト鋼の水素起因の擬へき開破壊のき裂面が {011} と報告されてきたが、マルテンサイト組織のラス方向に沿う組織山米、あるいは体心立方格子のすべり面である {011} に沿う結晶構造由来であるかは明確になっていなかった。そこでフェライト鋼の水素起因の擬へき開破壊のき裂面を結晶方位解析したところ、{011} に集中していた⁷⁰⁾。擬へき開破壊はラス組織がなくても {011} であったことから、体心立方の鉄の結晶構造由来の破壊であることが示された。

また、初期水素量 0.34 ppm を含んだパイプライン鋼 X80 を引張試験し、得られた擬へき開破壊のき裂発生点近傍で観察された 2 次き裂の進展部先端の SEM 像を図 25 に示す⁴⁹⁾。2 次き裂先端に長さ約 1~3 μm の微小き裂が連結したような形状が観察される。また、2 次き裂先端に直径約 0.5 μm のナノボイド、あるいは鈍化した微小き裂も観察される。図 26 に FRASTA 法を

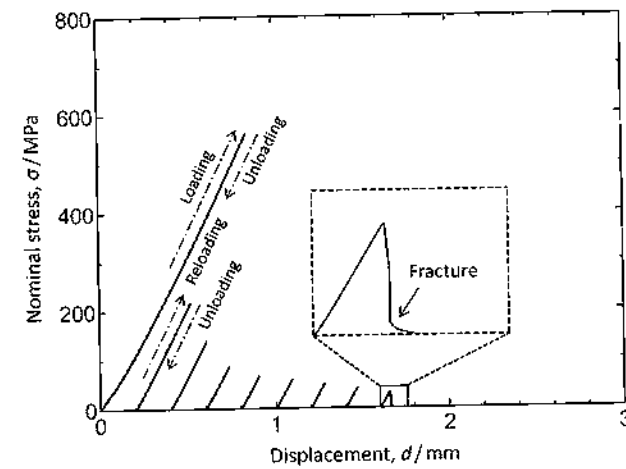


図 22 引張荷重が最大値に達した瞬間に除荷を行い、再度引張荷重を加えることを繰り返すことで引張強さを低下させていく荷重低減試験の概略図。

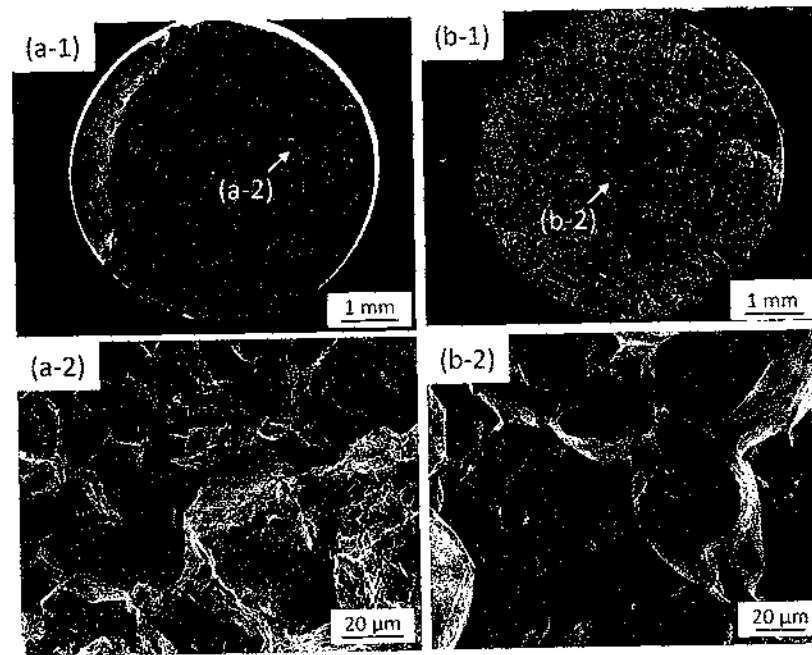


図 23 水素添加した SCM435 鋼を (a) 引張試験、および (b) 荷重低減試験で破断させ得られた破面の全体、および拡大の SEM 像。

用いて擬へき開破壊のき裂進展部を引張軸方向に対して垂直方向から解析した結果を示す⁴⁹⁾。なお、各図の右上の d 軸は上下破面を引き離していった距離である。(b) において左端からき裂が進展しており、(c) ~ (h) において左から右方向へ一見連続的にき裂進展していることがわかる。しかし、(b), (c), (e), (f), (g) 中に矢印で示したように、き裂進展は連続的とは限らず、主き裂先端から少し離れた前方に長さ約 1~2 μm の微小き裂が発生し、その後、主き裂と微小き裂が連結しながらステップ状に進展している。この結果は、SEM で 2 次き裂の進展部の形状を直接観察した図 25 の形状とよく一致している。

水素添加した X80 の擬へき開き裂発生後の進展過程について考察する。図 25 に示したように、擬へき開破壊発生点近傍で観察された 2 次き裂前方に直径約 0.5 μm のボイド、あるいは鈍化した微小き裂が観察された。このことから、き裂の前方における 3 軸応力最大点でボイドあるいはき裂が形成・成長した可能性が考えられる。さらに、2 次き裂は長さ約 1~3 μm の微小き裂の連結で構成されていた。このように微小き裂がステップ状に連結することで擬へき開破壊が進展する挙動は、図 26 に示したように、擬へき開破壊のき裂進展領域を FRASTA で解析した結果でも同様に観察された。高張力ボルト鋼 ASTM A490⁷⁰⁾、S10C 鋼⁷⁰⁾、D6ac 鋼⁷⁰⁾、純鉄単結晶⁷⁰⁾においても、微小き裂やボイドの連結により擬へき開破壊が進展することが報告されている。擬へき開破壊は断片的なティアリッジに囲まれた複数の約 1~5 μm のファセットから成り立っていた。したがって、微小き裂に上がせん断的に連結することで、破面上に一つのファセット周りに引き裂かれたような白い線のティアリッジとして現れたと考えられる。2 次き裂は主にフェライト相内を進展していた。き裂の進展とともに、ベイナイト相よりも軟質であるフェライト相内で局所的な塑性変形が生じ、き裂前方の 3 軸応力最大点でボイド、またはき裂が優先的に発生・成長し、これら微小き裂がせん断的に連結することで、擬へき開き裂が進展したと

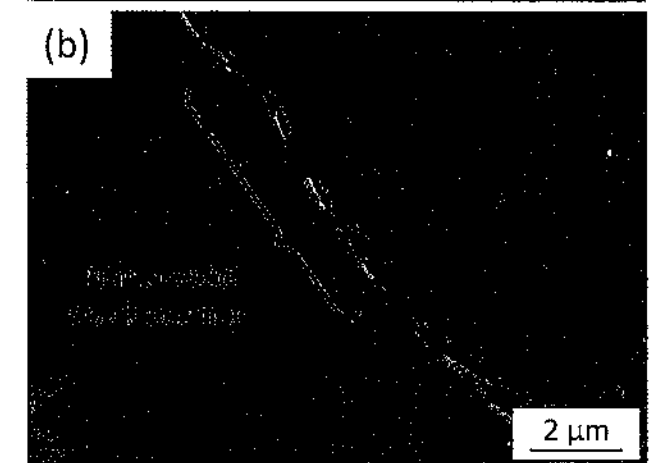
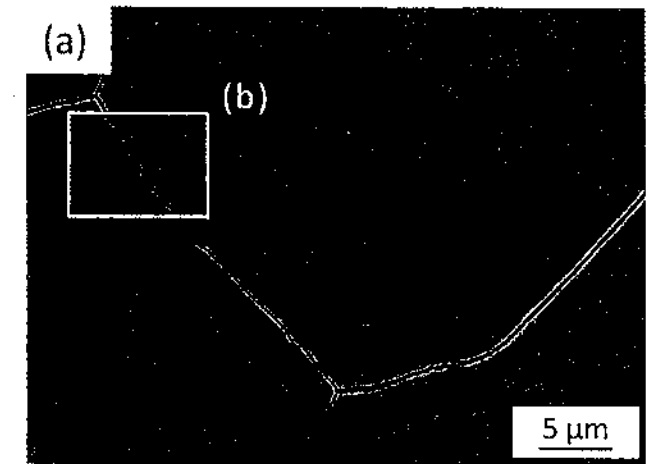


図 24 荷重低減試験の途中で取り出した試験片の縦断面に観察された粒界き裂とその拡大の SEM 像。

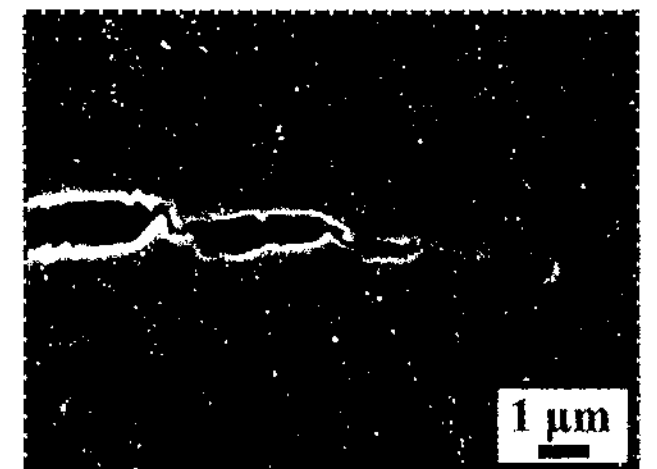


図 25 水素添加した X80 の擬へき開き裂発生点近傍で観察された 2 次き裂進展部先端の拡大の SEM 像。

ポイド列附近では微細なサブグレインが形成されるほど大きな塑性ひずみを伴っていたにも関わらず、{011} 面上に局在化していた。水素は、特定のすべり面上でも塑性変形の局在化を誘発し、き裂発生に至ることが報告されている。bcc 鉄では、そのような特定のすべり面は {011} 面および {112} 面である⁸⁰⁾。さらに、松宮ら⁸⁰⁾は、低炭素マルテンサイト鋼の疲労試験を行い、水素の存在によって塑性変形が局在化し、き裂進展速度を加速することを報告している。したがって、隣接するき裂間の合体時においても、水素によって促進された局所的な塑性変形および空孔安定化が関与しており、それらがき裂進展速度を加速させる可能性がある。

7. 水素脆化感受性に及ぼす因子

水素脆化感受性を評価する代表的な試験方法として、水素添加しながら一定の引張速度で破断まで試験し、破壊強度、あるいは延性の低下割合から評価する引張試験、および水素添加しながら一定の荷重を負荷し破断までの時間と破壊に至る下限界応力を求める定荷重試験、水素添加しながらの山げ試験およびU 曲げポイント試験などがある^{85, 90)}。それらの評価結果に影響を及ぼす因子について概説する。

7.1 ひずみ速度

引張試験結果の一例として、図 28 に環状切欠き付きの焼戻しマルテンサイト鋼の破壊強度に及ぼす引張速度、水素量の影響を示す⁸⁶⁾。(a) は 0.21%Si を含んだ低-Si 鋼、(b) は 1.67%Si を含んだ高-Si 鋼の結果である。水素未添加材 (0 ppm 水素) においては、破壊強度の引張速度依存性は認められないが、水素添加することで、低引張速度ほど破壊強度が低下する傾向にあり、ある引張速度以下では一定値に収束する下限界応力が表れる。同等の水素量における低-Si 鋼と高-Si 鋼の下限界応力を比較すると、低-Si 鋼の下限界応力の方が低く、より高引張速度から一定の下限界応力値に収束する。

図 28 の試験で得られた典型的な水素脆化破面の SEM 像を図 29 に示す⁸⁶⁾。低-Si 鋼に関しては、(a) 0.2 ppm、(b) 1.9 ppm、(c) 5.4 ppm 水素量のいずれの破面とも明瞭な粒界破壊である。一方、高-Si 鋼に関しては、(d) の 0.1 ppm 水素量で得られた破面は擬へき開破壊、(e) の 1.6 ppm および (f) の 7.0 ppm の破面とも、粒界面上に tear ridge を含み、かつ擬へき開破壊も混在した擬粒界破壊である。この切欠き底近傍において観察された主要な破壊形態を図 28 上に重ねて示す⁸⁶⁾。図 28 (a) の低

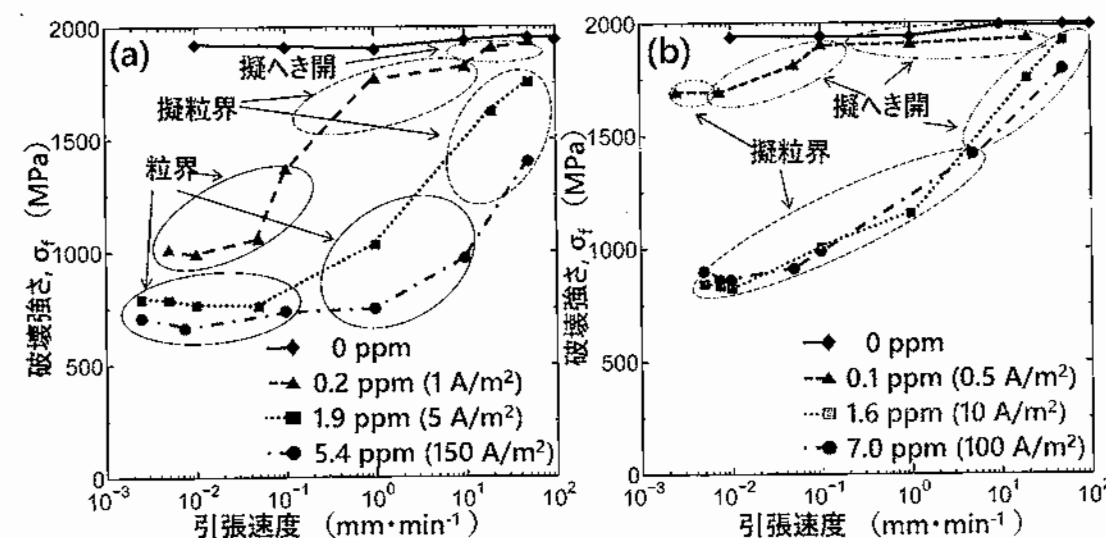


図 28 焼戻しマルテンサイト鋼の破壊強度に及ぼす引張速度、水素量の影響、および得られた破壊形態：
(a) 低-Si 鋼、(b) 高-Si 鋼

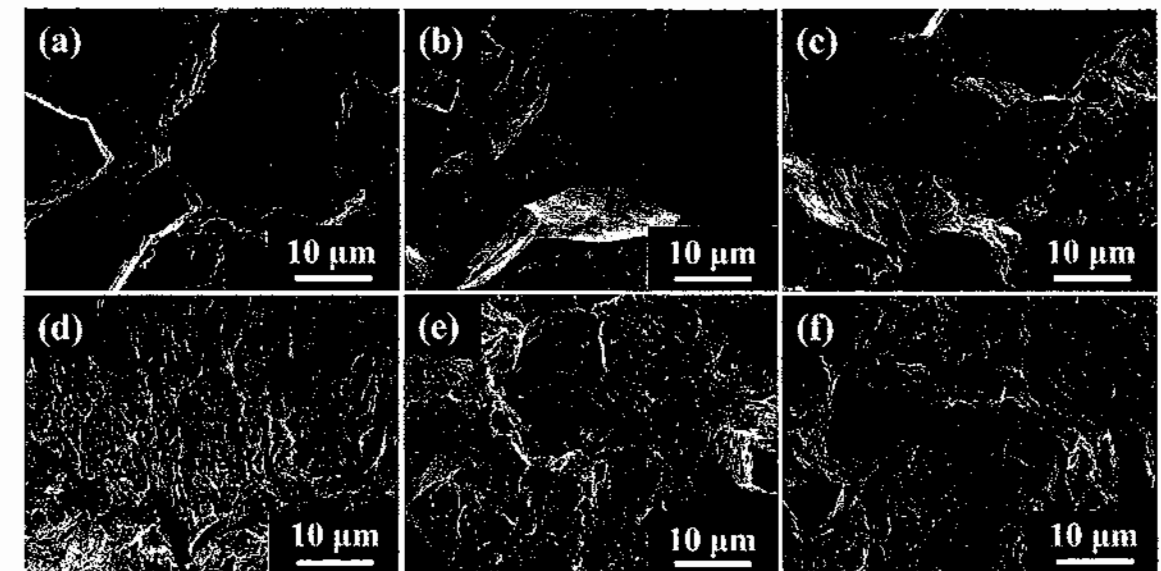


図 29 水素添加した焼戻しマルテンサイト鋼をクロスヘッドスピード 0.01 mm·min⁻¹ で引張試験した際のき裂発生点付近の破面の SEM 像：低-Si 鋼 (a) 0.2 ppm、(b) 1.9 ppm and (c) 5.4 ppm、高-Si 鋼 (d) 0.1 ppm、(e) 1.6 ppm and (f) 7.0 ppm。

-Si 鋼においては、擬へき開、擬粒界、粒界破壊の 3 種類の破面が観察される。低水素量では高引張速度の条件でのみ擬へき開破面となり、他の条件では粒界もしくは擬粒界破面となる。一方、(b) の高-Si 鋼において、低水素量、または高水素量かつ高引張速度の条件で、擬へき開破面となり、高水素量、または低水素量かつ低引張速度の条件で、擬粒界破面となる。なお、粒界破面は観察されない。このように、水素脆化試験で得られる破壊形態は、同一強度の鋼においても化学成分、熱処理条件によって異なり、また、同一鋼材においても、水素量、引張速度とともに遷移することがわかる。

次に、低圧水素ガス環境下でのひずみ速度の影響を紹介する。図 30 に 1900 MPa 級焼戻しマルテンサイト鋼の室温・低圧水素ガス環境下における破断伸びに及ぼすひずみ速度の影響を示す⁸⁶⁾。真空環境下では破断伸びのひずみ速度依存性は認められないが、水素ガス環境下ではひずみ速度の低下とともに延性が大きく低下する。

これらの低ひずみ速度ほど水素脆化感受性が高まる理由は、潜伏期およびき裂発生・進展の段階において、4.1 節で示した水素の応力誘起は散が起り易く、かつ、4.2 節で示した転位と水素の相互作用も起り易く、空孔型欠陥の形成も促進されるためである。

7.2 試験温度

図 31 に焼入れままマルテンサイト鋼をひずみ速度 $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ で引張試験した際の (a) 破壊強度、(b) 破断伸びに及ぼす温度の影響を示す⁸⁶⁾。また、図 32 に (a) 水素添加無し、

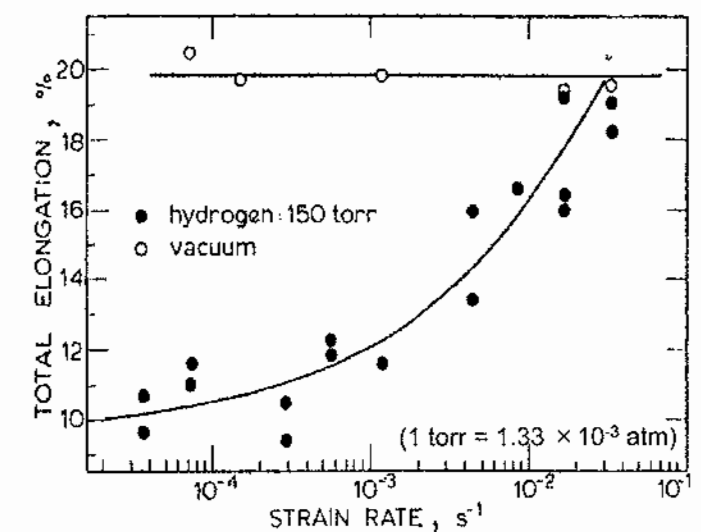


図 30 1900MPa 級焼戻しマルテンサイト鋼の室温・低圧水素ガス環境下における破断伸びに及ぼすひずみ速度の影響。

および(b)水素添加有りの破壊形態割合に及ぼす試験温度の影響を示す⁹⁰⁾。低温域では水素による脆化はあまり認められず、水素添加有り無しともへき開破壊が主である。室温近傍の温度域では水素による脆化が最も顕著であり、粒界破面領域の割合が最大となる。100℃の高温域では脆化が回復し、粒界破面領域の割合も減少する。

次に、ひずみ速度と試験温度の両方を変化させた際の結果を示す。図33に水素添加有り無しの高炭素軸受鋼(SUJ2)を引張試験した際の破壊強さに及ぼすひずみ速度・試験温度の影響を示す⁹⁰⁾。水素未添加材の破壊強さは顕著な温度依存性を示さないが、水素添加材の破壊強さはいずれのひずみ速度においても試験温度-30℃で最小となり、-60℃、-196℃とより低温ほど再び上昇し回復する。

低圧水素ガス環境下での試験温度の影響について紹介する。図34に1900 MPa 級炭素鋼マルテンサイト鋼の低圧水素ガス環境下における絞りひずみに及ぼす試験温度の影響を示す⁹⁰⁾。真空および大気環境下では-100℃までは絞りひずみに及ぼす試験温度の影響は認められず、-100℃以下では低温脆性により絞りひずみが低下する。一方、低圧水素ガス環境下では試験温度の低下とともに絞りひずみが大きく低下し、-90~-60℃付近で最低となる。さらに低温で試験すると、逆に絞りひずみが回復傾向にある。

図35にSUS316系ステンレス鋼の水素ガス1 MPa環境下での相対絞り(水素中/ヘリウム中)に及ぼすNi当量と試験温度の影響を示す⁹⁰⁾。また、図36にオーステナイト系ステンレス鋼および鉄系超合金を30 MPa水素中で900 ksの高温水素チャージを行い、その後の引張試験で得られた相対絞り(水素中/ヘリウム中)に及ぼす試験温度の影響を示す⁹⁰⁾。200 K (-73℃)付近で最も絞りの低下が大きいの。

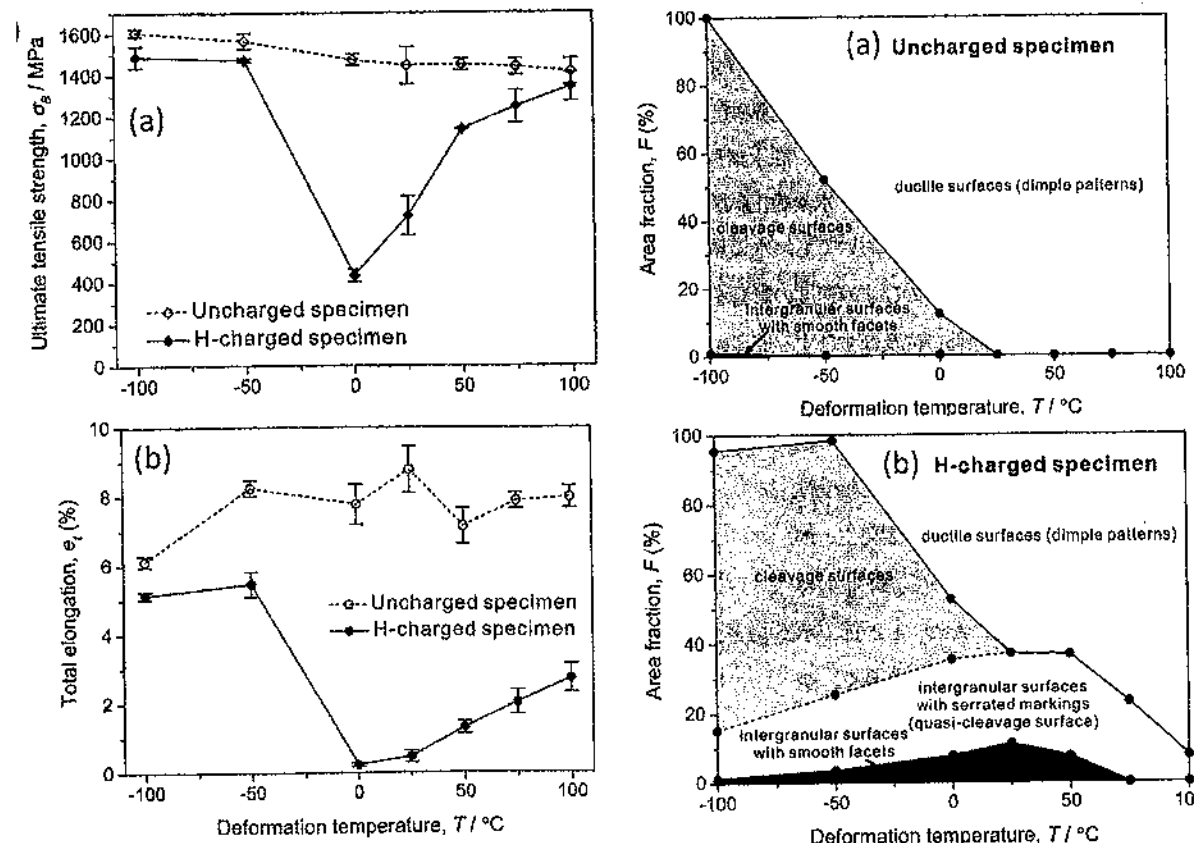


図31 水素添加有り無しの場合マルテンサイト鋼をひずみ速度 $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ で引張試験した際の (a) 破壊強さ、および(b)破断伸びに及ぼす試験温度の影響。

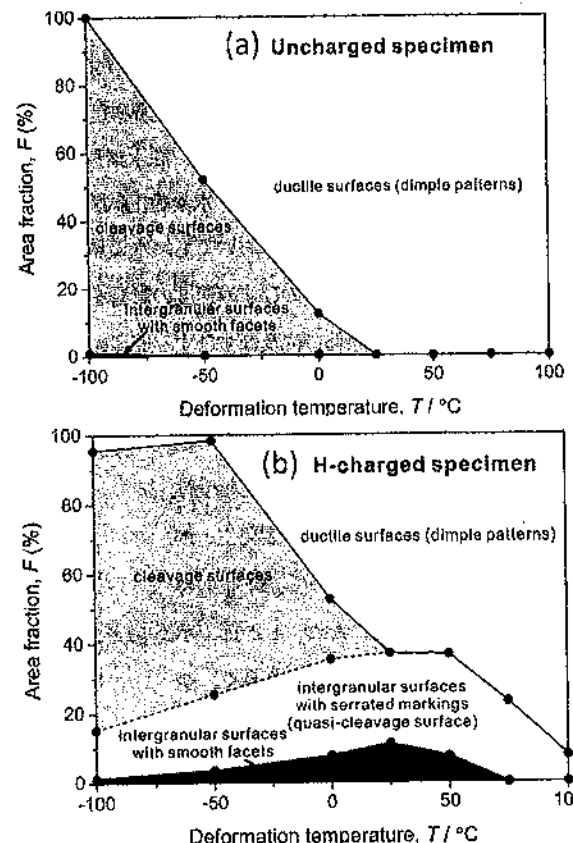


図32 (a)水素添加無し、および(b)水素添加有りの場合マルテンサイト鋼をひずみ速度 $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ で引張試験した際の破壊形態割合に及ぼす試験温度の影響。

以上より、水素脆化感受性に及ぼす試験温度の影響に関しては、いずれも室温から少し低温域の範囲において水素脆化感受性が高まることわかる。この理由として、4.1節でも述べたが水素の応力誘起拡散、4.2節で示した転位と水素の相互作用、空孔型欠陥の形成促進が挙げられる。一方、より低温域になると水素が拡散できず、応力誘起拡散、転位と水素の相互作用、原子空孔の水素による安定化が起こらないため、水素脆化感受性が低減する。逆に、高温域になると、応力誘起拡散は起こるが、水素は転位や粒界などのトラップから脱離してしまい相互作用が起こらず、また、例えば空孔型欠陥が形成しても消滅して

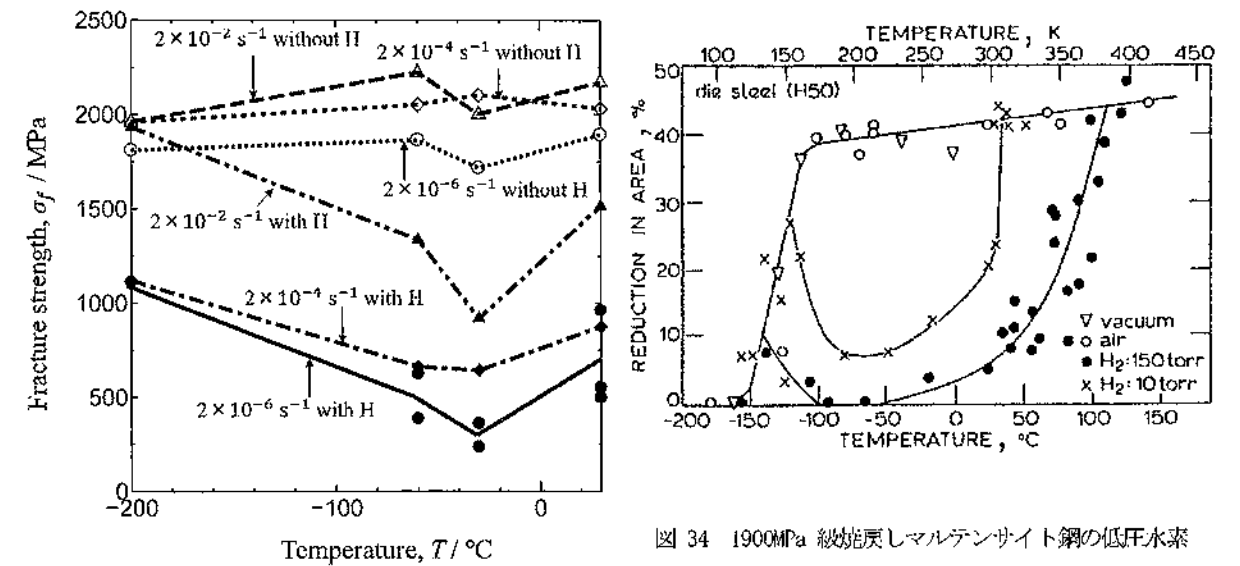


図33 水素添加有り無しの高炭素軸受鋼(SUJ2)を引張試験した際の破壊強さに及ぼすひずみ速度・試験温度の影響。

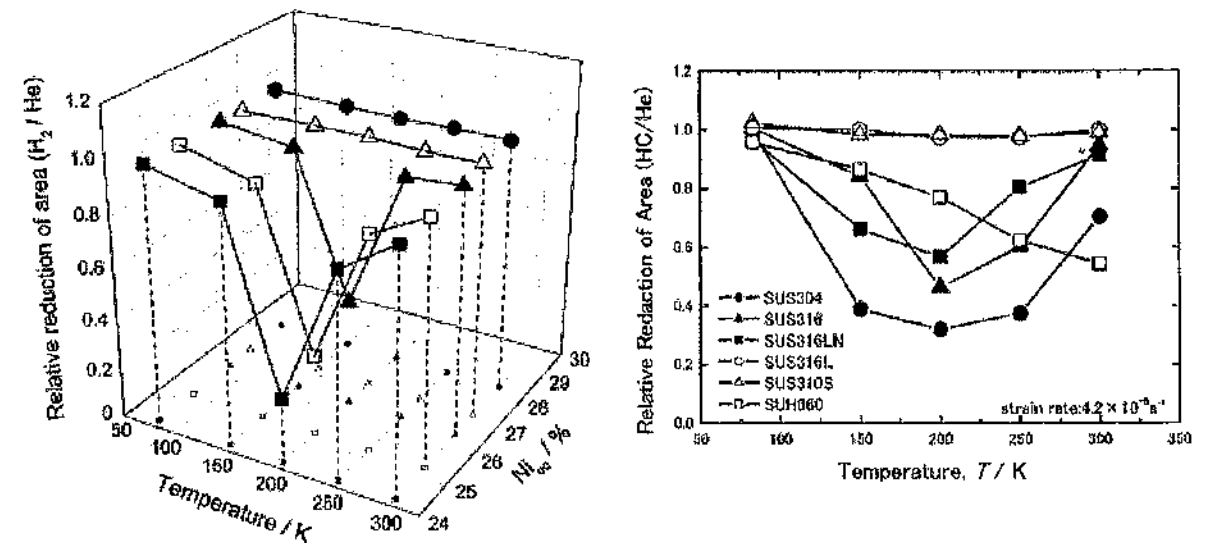


図35 SUS316系ステンレス鋼の水素ガス1 MPa環境下での相対絞り(水素中/ヘリウム中)に及ぼすNi当量と試験温度の影響。

図36 オーステナイト系ステンレス鋼および鉄系超合金における水素ガス環境下での相対絞り(水素中/ヘリウム中)に及ぼす試験温度の影響。

しまうため、水素脆化感受性が低減する。

7.3 水素存在状態

水素トラップエネルギーの観点から、冷間伸線パーライト鋼を例に水素脆化と水素存在状態の関係¹⁰⁻¹³⁾について紹介する。図37(a)は、共析鋼を減面率85%まで伸線加工を施した伸線パーライト鋼へ水素添加後、昇温脱離法(TDA)で得られた水素放出温度プロファイルである¹⁰⁾。水素添加直後の0hにおいて、低温側で放出する水素(第1ピーク水素)と高温側で放出する水素(第2ピーク水素)の2つの状態として存在する。その後、30℃恒温槽で保持すると、第1ピーク水素は全て放出される。一方、第2ピーク水素は第1ピーク水素に比べ著しく放出が遅く、ある水素量まで減少するとその後一定となる。この冷間伸線パーライト鋼の室温での水素脆化に及ぼす水素量、ひずみ速度、試験温度、水素存在状態の影響について紹介する¹⁰⁾。(b)に、冷間伸線パーライト鋼の相対絞りに及ぼす第1ピークおよび第2ピーク水素量の影響、(c)にひずみ速度の影響、(d)に試験温度の影響を示す。水素との結合エネルギーの高いサイトにトラップされた第2ピーク水素の状態では、第2ピーク水素量

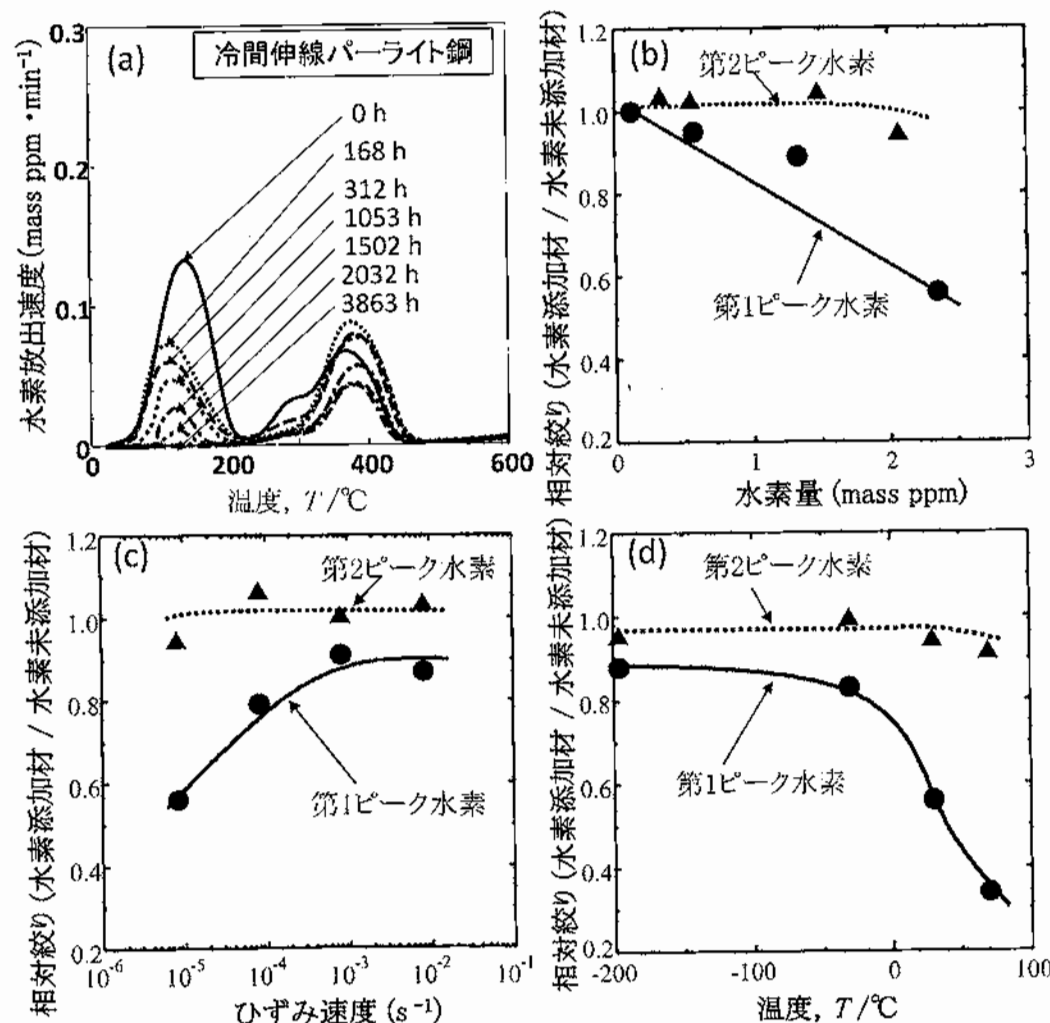


図37 冷間伸線パーライト鋼の水素脆化特性に及ぼす各種因子の影響：(a)30℃恒温槽で各時間保持後にTDAで得られた水素放出温度プロファイル、(b)水素量の影響、(c)ひずみ速度の影響、(d)試験温度の影響。

ひずみ速度、試験温度を変化させても水素脆化感受性に及ぼす影響は小さい。一方、水素との結合エネルギーの低いサイトにトラップされた第1ピーク水素の状態では、第1ピーク水素量、ひずみ速度、試験温度を変化させると、水素脆化感受性に及ぼす影響は大きい。

以上より、室温近傍での水素脆化に対しては、高強度鋼へ侵入した水素がすべて影響を及ぼすわけではなく、室温で拡散性の弱くトラップされた水素の状態が水素脆化に関与し、一方、室温では拡散しない引放散性の強くトラップされた水素は水素脆化に関与しないことがわかった。この理由は、潜伏期およびき裂発生・進展の段階において、弱くトラップされた第1ピーク水素は応力誘起拡散が起こり易く、かつ、転位と水素の相互作用も起こり易く、形成した空洞型欠陥を安定化されるためである。一方、強くトラップされた第2ピーク水素は応力誘起拡散も転位と水素の相互作用も生じず、形成促進された空洞型欠陥を安定化する作用もないことが挙げられる。

7.4 水素存在状態と水素脆化感受性の温度依存性

高強度鋼を自動車へ適用する場合、使用される地域によっては低温から、一方、エンジン回りなど部位によっては高温まで水素脆化感受性を把握する必要がある。また、今後期待されている水素をエネルギーとして燃焼する機器においては、高温環境下に曝されるため、さまざまな温度での水素脆化に関する特性把握が必要になる。そこで、水素存在状態と水素脆化感受性の関係の温度依存性について紹介する。7.3節では、室温における水素脆化感受性と水素存在状態の関係について紹介したが、ここでは、高温における関係性について紹介する。

第1ピークおよび第2ピーク水素を含んだ冷間伸線パーライト鋼を200℃で2h保持して第1ピーク水素のみを除去した試験片を第2ピーク水素材とした。図38に第2ピーク水素材を240℃で各時間保持した後のTDAプロファイルを示す¹⁰⁾。第2ピーク水素材のTDAプロファイルは300℃付近にピークを持ち、150~380℃の範囲で試験片から放出される。第2ピーク水素材の水素量は240℃での保持時間が増加するにしたがって減少し、48hではほぼ0ppmまで減少する。図37(a)に示したように、30℃において冷間伸線パーライト鋼の第1ピーク水素は拡散性であった。一方、第2ピーク水素は30℃では拡散性でないが、240℃では拡散性となる。以上より、各温度での拡散性有無に基づいて、冷間伸線パーライト鋼の30℃における第1ピーク水素を30℃拡散性水素、第2ピーク水素を30℃非拡散性水素と呼ぶ。また、240℃における第2ピーク水素を240℃拡散性水素と呼ぶ。

次に、各水素放出ピークの E_a を求める。図39(a)に昇温速度を変化させた第1および第2ピーク水素材のTDAプロファイルおよび高温側プロファイルの拡大図を示す¹⁰⁾。昇温速度が大きくなるにしたがってTDAプロファイルのピーク温度 T_p が高温側に移動する。図39(b)に図39(a)から読み取ったピーク温度の逆数 $1/T_p$ と $\ln(\phi/T_p^2)$ の関係を示す¹⁰⁾。Choo-Leeの式¹⁰⁾より図39(b)における直線の傾きから E_a を求めると、第1および第2ピーク水素材における第1ピーク水素の E_a は56 kJ · mol⁻¹、第2ピーク水素の E_a は68 kJ · mol⁻¹となる。図40(a)に昇温速度を変化させた第2ピーク水素材のTDAプロファイルおよび高温側プロファイルの拡大図を示す¹⁰⁾。図40(b)に図40(a)から読み取った $1/T_p$ と $\ln(\phi/T_p^2)$ の関係を示す。同様にしてを求めると、

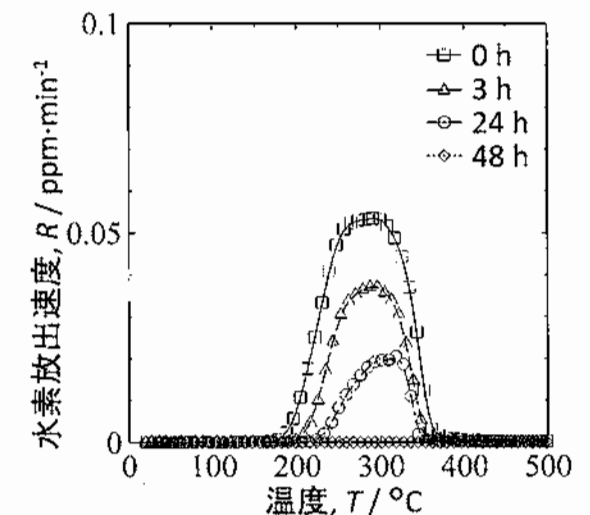


図38 冷間伸線パーライト鋼の第2ピーク水素材を240℃で各時間保持した後のTDAプロファイル。

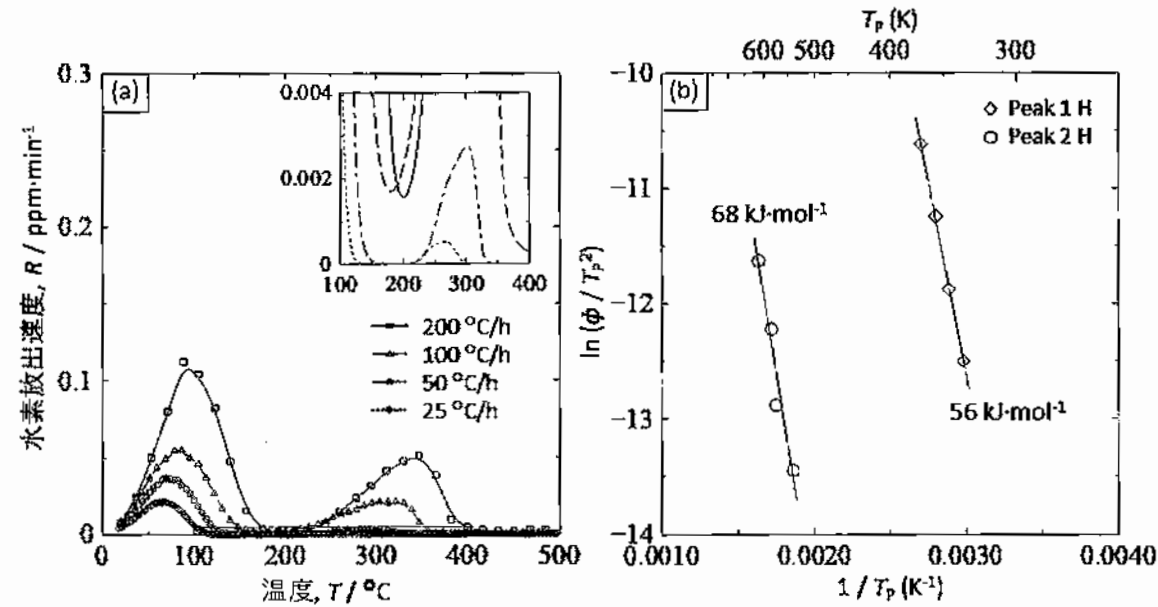


図 39 昇温速度を変化させた第 1 および 2 ピーク水素材の(a)TDA プロファイルおよび高温側プロファイルの拡大図、および(b)ピーク温度の逆数 $1/T_p$ と $\ln(\phi/T_p^2)$ の関係。

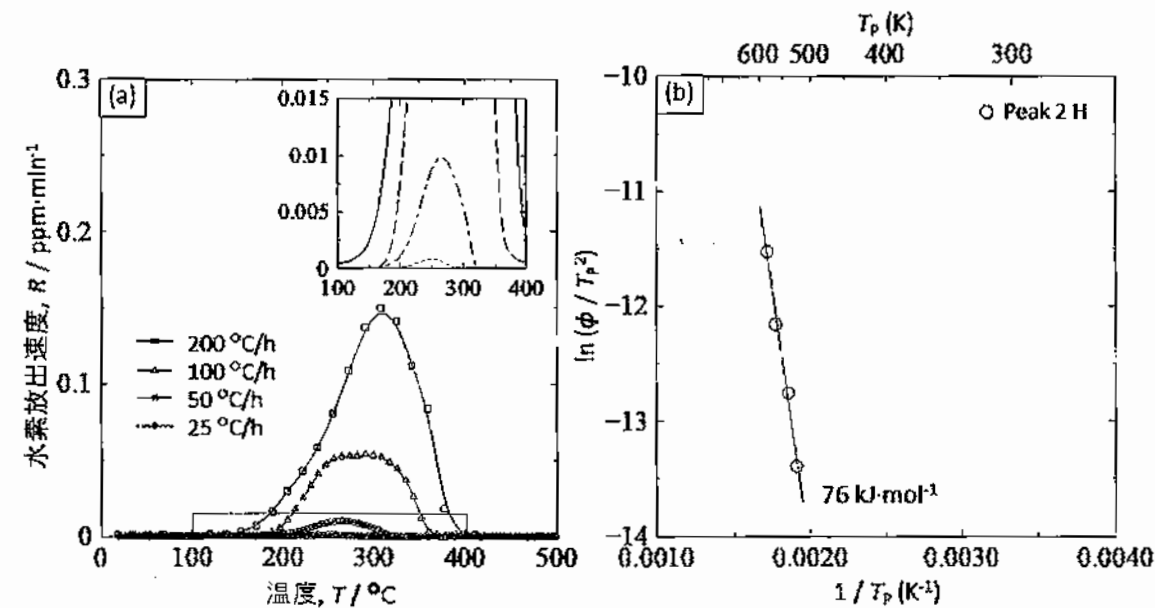


図 40 昇温速度を変化させた第 2 ピーク水素材の(a)TDA プロファイルおよび高温側プロファイルの拡大図、および(b)ピーク温度の逆数 $1/T_p$ と $\ln(\phi/T_p^2)$ の関係。

第 2 ピーク水素材における第 2 ピーク水素の E_a は $76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。

水素脆化感受性 (HES) に関しては、破断後の試験片を突き合わせて破断伸びを測定して以下の式(1)から求めた。

$$HES (\%) = (1 - \epsilon_{II} / \epsilon_{H_{20}}) \times 100 \quad (1)$$

ここで、 ϵ_{II} 、 $\epsilon_{H_{20}}$ はそれぞれ水素添加材、水素未添加の破断伸びである。

240 °C での第 2 ピーク水素材に関する水素脆化感受性の評価結果を示す。図 41 (a) に水素未添加+200 °C 材および第 2 ピーク水素材をそれぞれ温度 240 °C で引張試験した際の公称応力-変位曲線を示す¹⁰⁰⁾。水素未添加+200 °C 材の延性に比べて第 2 ピーク

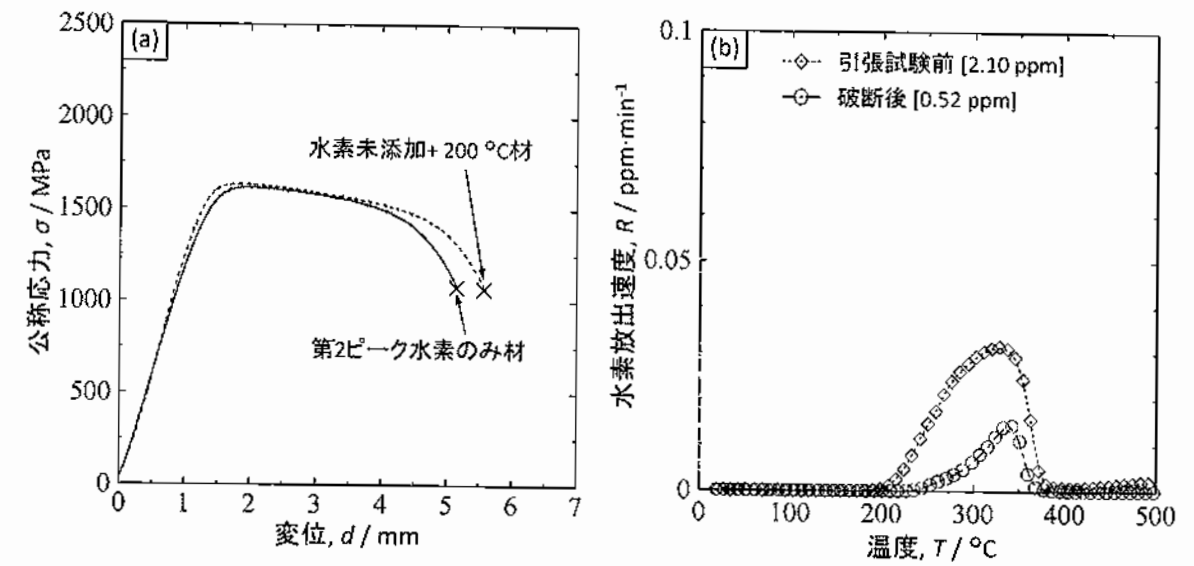


図 41 (a) に水素未添加+200 °C 材および第 2 ピーク水素材を温度 240 °C で引張試験した際の公称応力-変位曲線、(b) 第 2 ピーク水素材における引張試験前と破断後の TDA プロファイルおよび水素量。

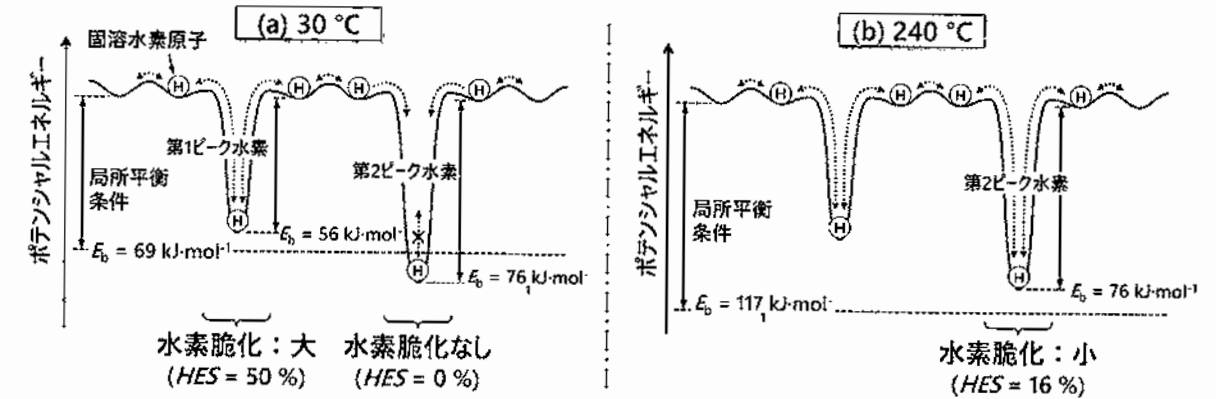


図 42 試験温度(a) 30 °C、および (b) 240 °C における、水素トラップサイト間の結合エネルギー、Oriani の局所平衡条件、水素脆化感受性の関係。

水素材のそれは小さい。式(1)より HES は 16% である。図 41 (b) に第 2 ピーク水素材の引張試験前と破断後の TDA プロファイルおよび水素量をそれぞれ示す¹⁰⁰⁾。破断後の TDA プロファイルより、引張試験前に比べて水素放出開始温度が上昇し、水素量が減少する、すなわち、240 °C での引張試験中に、第 2 ピーク水素の中でも 200~250 °C で放出される低温側水素の減少が大きいことがわかる。

以上より、240 °C の引張試験温度では結合エネルギーが小さな転位・粒界にはほとんど水素がトラップされず、塑性変形の過程で原子空孔が形成されても消滅する温度であることから、240 °C-拡散性水素による水素脆化の主要因は、応力誘起拡散により濃化した固溶水素による直接的な作用であることがわかる。30 °C-拡散性水素の HES が 50% であるのに対し、240 °C-拡散性水素の HES は 16% と低く、ほぼ同一の水素量にもかかわらず 240 °C-拡散性水素が水素脆化へ及ぼす影響は小さい。

これまでを総合して、図 42 に 30 °C、240 °C での水素トラップサイト間の結合エネルギー、Oriani の局所平衡条件、水素

脆化感受性の関係の温度依存性の模式図を示す¹⁰⁰。Oriani は、トラップ水素と固溶水素の間に局所平衡が成り立つ条件があり、30℃での局所平衡条件は $E_b < 69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であると報告している¹⁰²。これを満たす第1ピーク水素 ($E_b = 56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) は拡散性で水素脆化に関与するが、満たさない第2ピーク水素 ($E_b = 76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) は非拡散性で水素脆化に関与しない。一方、240℃での局所平衡条件は $E_b < 117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。240℃では第2ピーク水素もこれを満たし、拡散性となり水素脆化に関与する。ただし、240℃では転位と水素の相互作用が抑制され、および空孔型欠陥が消滅する結果、240℃では主に固溶水素単独による脆化となるため、室温に比べて水素脆化の程度が小さい。

8. 水素脆化理論

従来、多くの水素脆化理論が提案されてきたが、その中で代表的な3つの水素脆化理論の模式図を図43に示す。(1)格子間に固溶した水素により原子間結合力が低下する凝集力低下理論^{76,77,103}、(2)水素により転位の運動・発生が助長され、局所的な塑性変形が促進される水素局所変形助長理論¹⁰⁴⁻¹⁰⁷、(3)塑性変形に伴う空孔の生成を水素が安定化し凝集・クラスター化を助長して、延性的な破壊の進行を容易にする水素助長塑性誘起空孔理論^{98,108}が提唱されている。しかし、国際的にも統一されておらず未だ議論が分かれている。図29に示したように、同一鋼材においても水素量、引張速度によって破壊形態が変化するため、それぞれの破面およびその近傍を詳細に解析し、塑性の関与の有無などの知見を基に各脆化理論と対応させる必要がある。

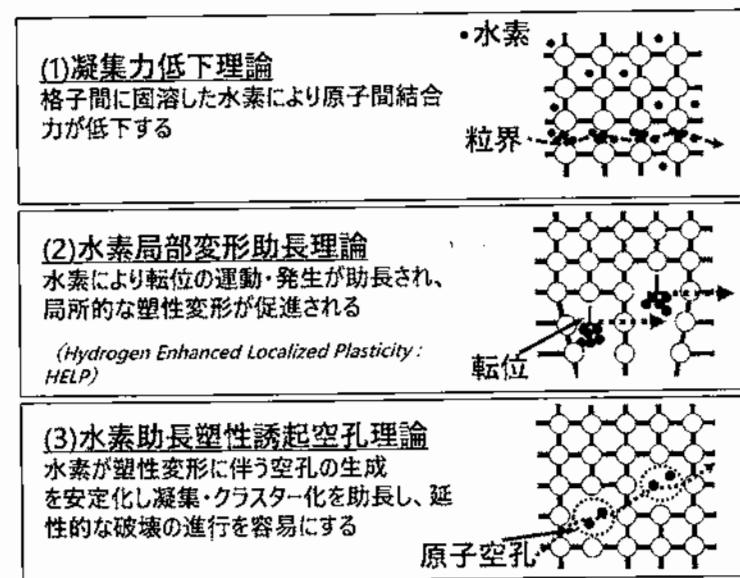


図43 主な水素脆化理論とその模式図

図44に水素添加焼戻しマルテンサイト鋼(低-Si鋼)の介在物起点、およびその周りの擬へき開、粒界、ディンプルで構成される破面のSEM像を示す¹⁰⁹。介在物起点およびその周りの擬へき開破壊領域、粒界破壊領域、ディンプル領域の破面近傍をそれぞれ切り出し、同一条件でトレーサー水素を添加し低温TDSを用いて破面および破面直下に形成した格子欠陥の種類と量を比較した結果を図45に示す¹¹⁰。(a)の介在物起点およびその周りの擬へき開破壊領域では、低温側の転位起因のピーク高さが高く、(d)の高温側の拡大図で示されるように空孔型欠陥起因の洞も出現する。一方、(b)の粒界破壊領域では、低温側の転位起因のピーク高さは(a)の擬へき開破壊領域でのピーク高さより低く、(e)の高温側の拡大図で示されるように空孔型欠陥起因の洞も小さい。(c)のディンプル領域では、低温側の転位起因のピーク高さが最も高く、(f)の高温側の拡大

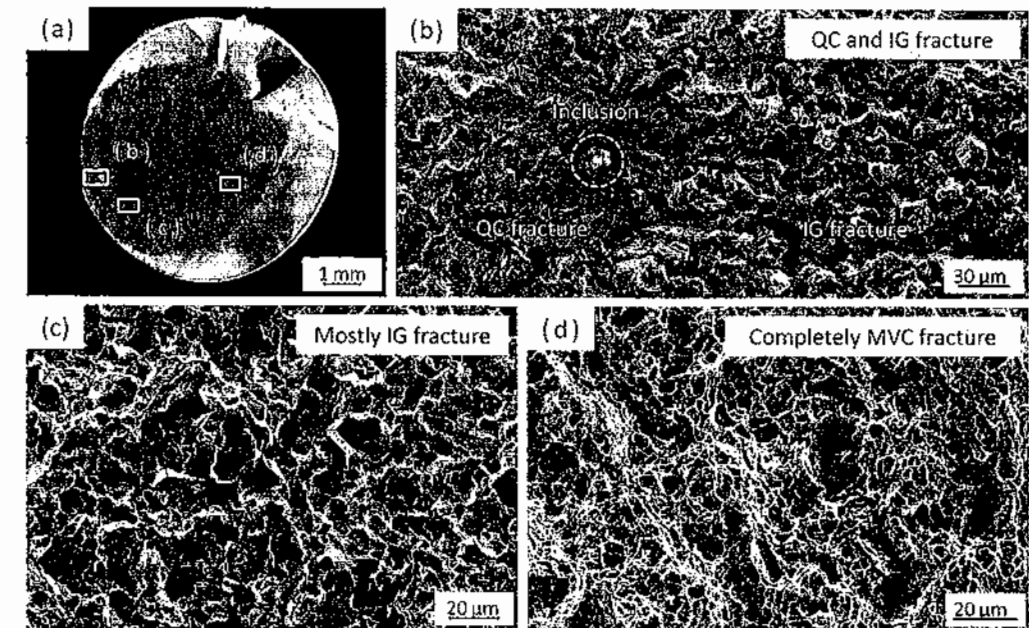


図44 水素添加焼戻しマルテンサイト鋼の介在物起点、およびその周りの擬へき開、粒界、ディンプルで構成される破面のSEM像

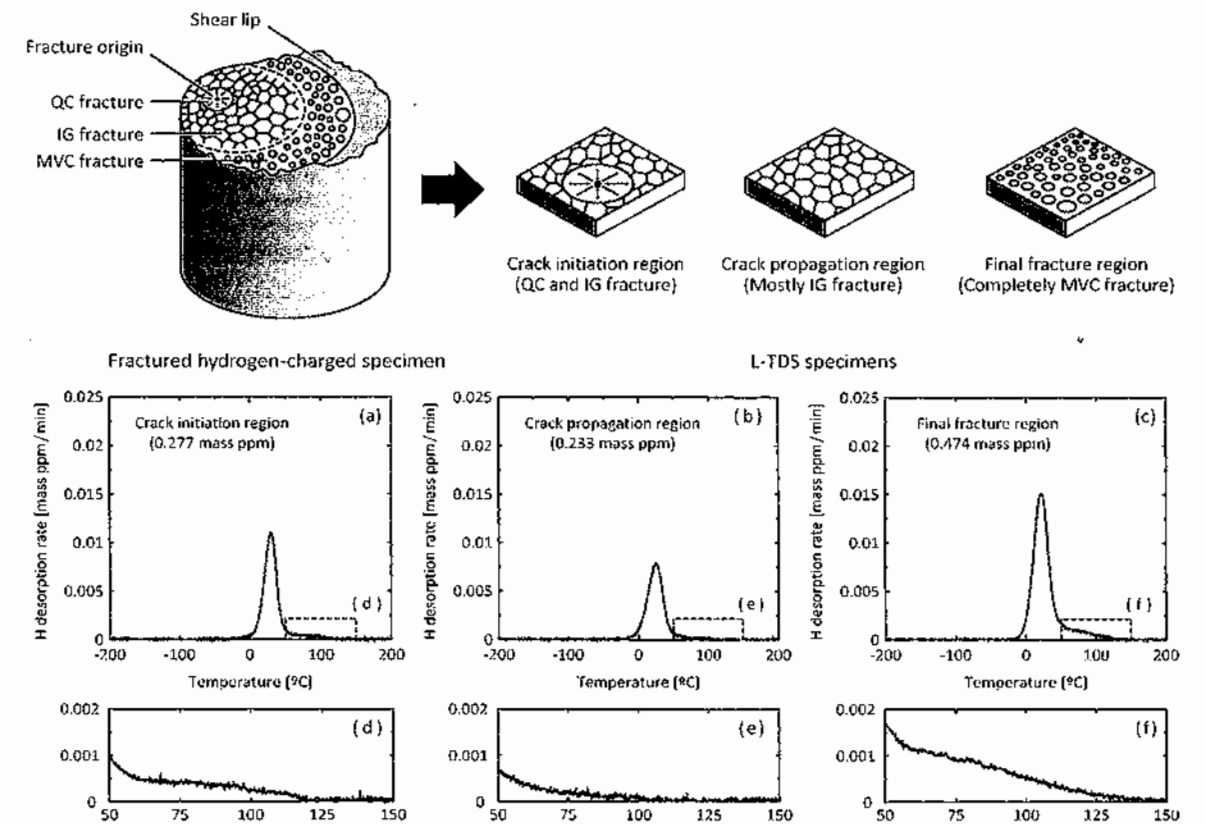


図45 水素添加焼戻しマルテンサイト鋼の(a)介在物起点およびその周りの擬へき開破壊領域、(b)粒界破壊領域、(c)ディンプル領域を低温TDSを用いて形成した欠陥を解析したトレーサー水素分析結果

図に示されるように空孔型欠陥起因の層も最も高い。以上より、介在物起点のき裂の発生領域では、転位および空孔の形成が認められたことから局所的な塑性の関与が大きく、その後の粒界を伝播するき裂進展領域では塑性の関与が少なく、最終破断領域である不安定破断のデンプルでは塑性の関与が多いことが実証された。

従来、各水素脆化破壊に対し、図43で紹介した中の特定の一つの理論を用いて破壊原因を説明する報告が主であった。しかし、破壊に至る過程を局所的に分割して解析することで、水素脆化により破壊した同一鋼材の同一破面上でも、き裂発生点間では塑性の関与が多く、き裂進展部では塑性の関与が少なく、最終破断領域では塑性の関与が多い破壊形態であったことから、一つの水素脆化破壊でも複数の水素脆化理論が関与しながら破壊に至っている可能性が示唆される。

9. 水素脆化に及ぼす因子と抑制に向けた指針

これまで高強度鋼の水素脆化破壊に至る各過程で影響を及ぼす因子を抽出してきたが、それぞれの因子の影響度を低減させる指針により水素脆化感受性を低減させた検討例を紹介する¹¹⁰⁾。潜伏期からき裂発生・進展の過程において重要な因子である転位の易動度、および炭化物の析出形態を変化させる目的で、SCM420を960℃から油焼入れして作製した焼入れままマルテンサイト鋼（As-OQ：0.18%C-0.32%Si）、および高周波焼入れ・焼戻しを施したSi添加量の異なるマルテンサイト鋼（低-Si：0.34%C-0.28%Si、高-Si：0.35%C-1.88%Si）の3種類の同一強度の鋼を準備した。図46の金属組織観察より、焼入れまま鋼では、油焼入れの冷却過程で生じた炭化物が旧γ粒内に微細に分散していることがわかる¹¹⁰⁾。また、高周波焼戻しされた低-Si鋼では粒内と粒界に板状炭化物、そして高-Si鋼では粒内に微細分散した炭化物が観察される。

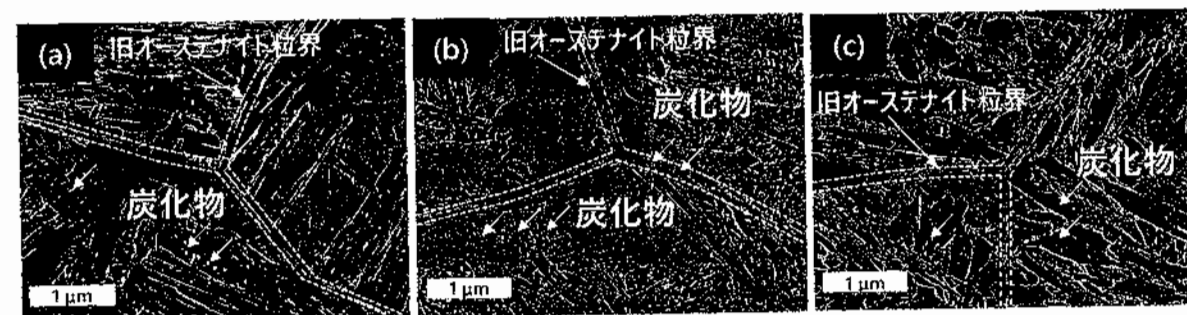


図46 各種熱処理を施した鋼の金属組織写真：(a) 焼入れまま鋼、(b) 低-Si鋼、(c) 高-Si鋼。

転位すべりの安定度評価のため、低-Si鋼の引張強度1469 MPaを $1.0\sigma_B$ として3鋼種に対して $0.70\sim 0.85\sigma_B$ まで負荷した後、クロスヘッド変位を保持する応力緩和試験を実施した。さらに、低-Si鋼に $0.93\sigma_B$ の応力緩和試験を施した低Si_0.93 σ_B 鋼も準備した。図47(a)の応力緩和試験結果より、焼戻しをしていないため炭化物の析出が少なく可動転位密度が大きい焼入れまま鋼の応力緩和値が最も高く、次いでL-Si鋼、低Si_0.93 σ_B 鋼、H-Si鋼の順であることがわかる¹¹⁰⁾。

切欠き深さ0.4 mmの環状切欠き丸棒試験片を用いて、水素脆化感受性を評価した。図47(b)に最大破壊強度の比（水素添加有/水素添加無）と水素量の関係を示す¹¹⁰⁾。低水素量域では、焼入れまま鋼の破壊強度は高-Si鋼のそれより大きく低下する。両鋼はほぼ同一の炭化物析出形態だが、応力緩和値が大きく異なることから、転位すべりの安定度が大きく判断できる。一方、高水素量域では、低Si_0.93 σ_B 鋼の破壊強度は高-Si鋼のそれより大きく低下する。両鋼の応力緩和値はほぼ同一だが、旧オーステナイト粒界への板状の炭化物の析出有無が大きく異なることから、炭化物の析出形態が主因子であると判断できる。転位すべりの安定度と炭化物析出形態の水素脆化特性への影響度は水素量依存性があることが示された。今後、耐水素脆化特性に優れた鋼材開発においては、使用される水素環境によって金属組織の制御指針も変える必要性が示された。

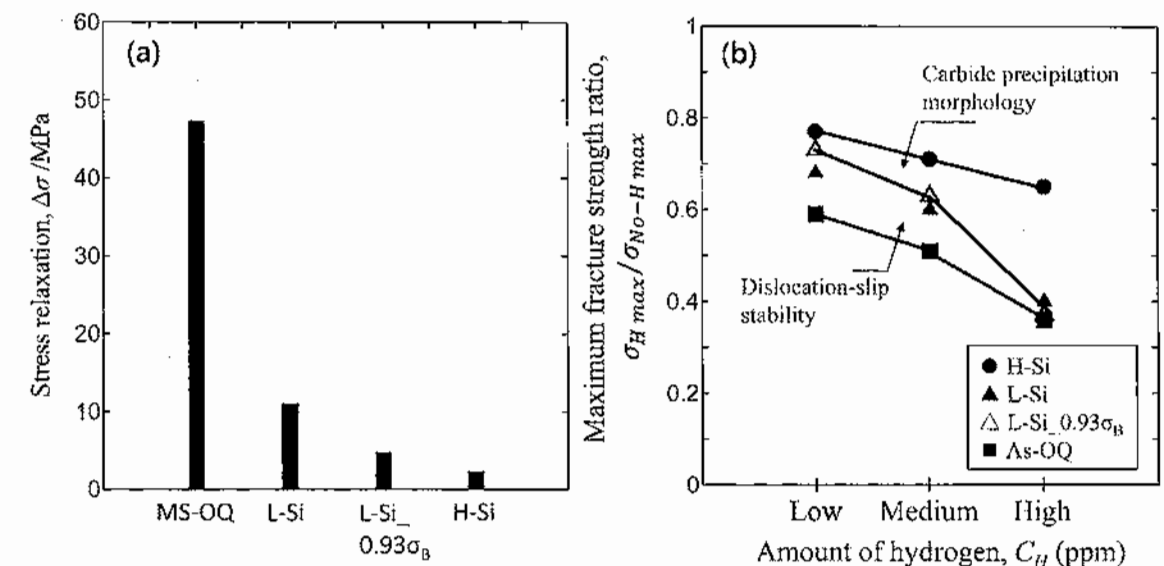


図47 各種処理を施した鋼の(a) 応力緩和量、および(b) 異なる水素添加条件における水素添加有り無しでのSSRTで得られた最大応力値の比。

10. おわりに

最近の水素脆化に関する各種解析技術・計算科学の進歩により、金属材料に応力が負荷された際の潜伏期における水素および空孔欠陥形成の挙動、き裂発生・進展挙動、そして破壊に至るまでの過程がマルチスケールで徐々に解明されつつある。このような理解に至るまでには長い年月を要したが、各研究機関での個別研究に加え、日本鉄鋼協会において研究会やフォーラムを立ち上げて、水素添加方法、水素分析方法、水素脆化感受性の評価方法など、水素脆化に関する基礎技術を皆で共有し、共通認識を深めてきた。さらに、新たな解析手法による最先端の研究結果に刺激を受けながら、水素脆化に携わる研究者の裾野を広げてきた。地味ながらもこれらの取り組みの一つ一つが、いずれも欠かすことのできない活動であったと実感している。

今後は、実使用環境で起こる水素脆化破壊というマクロな力学特性の劣化に対し、新たな解析や計算科学を組み合わせることで、水素脆化破面近傍の局所領域を原子スケールで解明し、水素脆化の本質にさらに迫ることが可能になるだろう。このような基礎・基盤技術の積み上げを通じて、水素脆化という学際的かつ複雑な現象を紐解き、安全で信頼性の高い高強度鋼の開発、さらには水素エネルギー社会で安全に使用可能な鉄鋼材料の開発へ展開し、最終的には持続可能なカーボンニュートラル社会の実現に貢献できると確信している。

参考文献

- 1) 南雲道彦：水素脆性の基礎、内山老鶴編、東京、(2008)、1。
- 2) 松山晋作：遅れ破壊、日刊工業新聞社、東京、(1989)、1。
- 3) J.P. Hirth: Met. Trans. A 11 (1980), 861。
- 4) 寺崎富久長、高野剛之：まてりあ、33 (1994)、922。
- 5) 飯野牧夫：鉄と鋼、74 (1988)、601。
- 6) 高井健一、松永久生、小川祐平、荒河一渡、藤波真紀、松本龍介、小山元道、柴田隆伸、武高純也：ふえらむ、28、(2023)、28。

- 7) 黄燕清, 藤田欽一郎, 内田裕久: 日本金属学会会報, 18 (1979), 694.
- 8) 深井有, 田中一英, 内田裕久: 木炭と金属, 内田老鶴圃, 東京, (1998), 29.
- 9) 山川宏二, 鶴山孝雄, 吉沢四郎: 防食技術, 30 (1981), 443.
- 10) K. Takai and R. Watanuki: ISIJ Int., 43 (2003), 520.
- 11) T. Doshida and K. Takai: Acta Mater., 79 (2014), 93.
- 12) K. Okuno and K. Takai: Acta Mater., 246 (2023), 118725.
- 13) K. Konno, T. Manabe, D. Hirakami and K. Takai: Tetsu-to-Hagane, 104 (2018), 36.
- 14) M. Nagumo, K. Takai and N. Okada: J. Alloys. Compd., 293-295 (1999), 310.
- 15) 高井健一: ふえらぶ, 21 (2016), 639.
- 16) K. Saito and K. Takai: Metall. Mater. Trans. A, 52 (2021), 531.
- 17) Y. Sugiyama, N. Kurihara, Y. Matsumoto and K. Takai: Scr. Mater., 202 (2021), 114031.
- 18) Y. Sugiyama and K. Takai: Acta Mater., 208 (2021), 6663.
- 19) K. Akiyama, Y. Sugiyama, K. Saito and K. Takai: CAMP-ISIJ, 37 (2024), 679.
- 20) R. Sato and K. Takai: Scr. Mater., 228 (2023), 115339.
- 21) S. Taketomi and R. Matsumoto: Atomistic Simulations of Hydrogen Effects on Lattice Defects in Alpha Iron, in: Handb. Mech. Mater., Springer Singapore, (2019), 283.
- 22) K. Okuno and K. Takai: Acta Mater., 259 (2023), 119291.
- 23) M. R. Louthan, G. R. Caskey, J. A. Donovan and D. E. Rawl: Mater. Sci. Eng., 10 (1972), 357.
- 24) J. A. Donovan: Mater. Trans. A, 7A (1975), 1677.
- 25) A. M. Brass and J. Chene: Mater. Sci. Eng., A242 (1998), 210.
- 26) J. Chene and A. M. Brass: Scr. Metall., 40 (1999), 537.
- 27) A. M. Brass and J. Chene: Corros. Sci., 48 (2006), 3222.
- 28) K. Koyama, G. Itoh and M. Kanno: J. Jpn. Inst. Met., 62 (1998), 742.
- 29) K. Horikawa and K. Yoshida: J. Jpn. Inst. Met., 68 (2004), 1043.
- 30) H. Shoda, H. Suzuki, K. Takai and Y. Hagihara: ISIJ Int., 50 (2010), 115.
- 31) Y. Matsumoto, T. Miyashita and K. Takai: Mater. Sci. Eng. A, 735 (2018), 61.
- 32) K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai and M. Nagumo: Scr. Metall., 55 (2006), 1031.
- 33) R. Gopaliengar, J.P. Wallace and R.A. Oriani: Mater. Sci. Eng., 68 (1984), 191.
- 34) T. Neeraj and R. Srinivasan: Corrosion, 73(2017), 437.
- 35) M. Nagumo and K. Takai: Acta Mater., 165 (2019), 722.
- 36) K. Saito, T. Hirade and K. Takai: Metall. Mater. Trans. A., 50 (2019), 5091.
- 37) 幸田成康: 金属物理の序論, コロナ社, 東京, (1997), 213.
- 38) U. Essmann and H. Mughrabi: Philos. Mag., A, 40 (1979), 731.
- 39) A. M. Cuitino and M. Ortiz: Acta Metall., 44 (1996), 427.
- 40) Y. Tateyama and T. Ohono: ISIJ Int., 43 (2003), 573.
- 41) L. Chiari, A. Nozaki, K. Koizumi and M. Fujinami: Mater. Sci. Eng. A, 800 (2021), 140281.
- 42) S. T. Oyibo and R. Matsumoto: ISIJ Int., 64 (2024), 756.
- 43) T. Homma, S. Anata, S. Onuki and K. Takai: ISIJ Int., 61 (2021), 2654.
- 44) Y. Ogawa, D. Birenis, H. Matsunaga, A. Thøgersen, Ø. Prytz, O. Takakuwa and J. Yamabe: Scr. Mater., 140 (2017), 13.
- 45) D. Birenis, Y. Ogawa, H. Matsunaga, O. Takakuwa, J. Yamabe, Ø. Prytz and A. Thøgersen: Acta Mater., 156 (2018), 245.
- 46) Y. Sugiyama and K. Takai: ISIJ Int., 66 (2026) in press.
- 47) C. J. McMahon, Jr.: Eng. Fract. Mech., 68(2001), 773.
- 48) Y. Takeda and C. J. McMahon, Jr.: Metall. Trans. A, 12 (1981), 1255.
- 49) N. Uemura, T. Chiba and K. Takai: ISIJ Int., 64 (2024), 668.
- 50) P. Novak, R. Yuan, B. P. Somerday, P. Sofronis and R.O. Ritchie: J. Mech. Phys. Solids, 58 (2010), 206.
- 51) Y. Momotani, A. Shibata, D. Torada and N. Tsuji: Int. J. Hydrog. Energy, 42 (2017), 3371.
- 52) M. Koyama, H. Springer, S. V. Merzlikin, K. Tsuzaki, E. Akiyama and D. Raabe: Int. J. Hydrog. Energy, 39 (2014), 4634.
- 53) M. Koyama, E. Akiyama, K. Tsuzaki and D. Raabe: Acta Mater., 61 (2013), 4607.
- 54) Y. H. Kim and J. W. Morris Jr.: Metall. Trans. A, 14 (1983), 1883.
- 55) A. Nagao, C. D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis and I. M. Robertson: Acta Mater., 60 (2012), 5182.
- 56) A. Nagao, M. Dadfarnia, B.P. Somerday, P. Sofronis and R. O. Ritchie: J. Mech. Phys. Solids, 112 (2018), 403.
- 57) S. J. Lee, J. A. Ronevich, G. Krauss and D. K. Matlock: ISIJ Int., 50 (2010), 294.
- 58) T. Neeraj, R. Srinivasan and J. Li: Acta Mater., 60 (2012), 5160.
- 59) J. K. Bimbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng. A, 176 (1994), 191.
- 60) R. Matsumoto, N. Nishiguchi, S. Taketomi and N. Miyazaki: J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 63 (2014), 182 (in Japanese).
- 61) N. Uemura, T. Chiba, K. Saito and K. Takai: ISIJ Int., 64 (2024), 678.
- 62) A. Shibata, Y. Madi, K. Okada, N. Tsuji and J. Besson: Int. J. Hydrog. Energy, 44 (2019), 29034.
- 63) T. Chen, T. Chiba, M. Koyama, E. Akiyama and K. Takai: Metall. Mater. Trans. A, 53 (2022), 1645.
- 64) T. Chiba, T. Chida, T. Omura, D. Hirakami and K. Takai: Scr. Mater., 223 (2023), 115072.
- 65) M. Nagumo: Mater. Sci. Technol., 20 (2004), 940.
- 66) T. Homma, T. Chiba, K. Takai, E. Akiyama, W. Oshikawa and M. Nagumo: ISIJ Int., 62 (2022), 776.
- 67) A. Shibata, I. Gutierrez-Urrutia, A. Nakamura, T. Moronaga, K. Okada, Y. Madi, J. Besson, T. Hara: Corrosion Science, 233 (2024), 112092.
- 68) K. Ogawa, Y. Matsumoto, H. Suzuki and K. Takai: ISIJ Int., 59 (2019), 1705.
- 69) T. Chen, M. Koyama, T. Chiba, E. Akiyama and K. Takai: Mater. Sci. Eng. A, 886 (2023), 14518.
- 70) T. Chiba, T. Chida, T. Omura, D. Hirakami, and K. Takai: Scr. Mater., 223 (2023), 115072.
- 71) K. Okada, A. Shibata, Y. Takeda and N. Tsuji: Int. J. Hydrog. Energy, 43 (2018), 11298.
- 72) M. Oyanagi, T. Suzuki and K. Yamada: J. Soc. Mater. Sci., Jpn., 51 (2002), 561 (in Japanese).
- 73) H. Nishikawa, Y. Oda and H. Noguchi: J. Solid Mech. Mater. Eng., 5 (2011), 370.
- 74) S. P. Lynch: Acta Metall., 32 (1984), 79.
- 75) F. Terasaki, T. Kawakami, A. Yoshikawa and N. Takano: Rev. Metall.- CT/Sci. Génie Matér., 95 (1998), 1519.
- 76) A. R. Troiano: Trans. Am. Soc. Met., 53 (1960), 54.
- 77) R. A. Oriani and P. H. Josephic: Acta Metall., 22 (1974), 1065.
- 78) T. Hajilou, Y. Deng, B. R. Rogne, N. K. Heradmand and A. Bamoush: Scr. Mater., 132 (2017), 17.
- 79) Y. Yang and I. Baker: Intermetallics, 6 (1998), 167.
- 80) Y. A. Chang, L. M. Pike, C. T. Liu, A. R. Bilbrey and D. S. Stone: Intermetallics, 1 (1993), 107.
- 81) H. R. Higgy and F. I. Hammad: J. Nucl. Mater., 55 (1975), 177.
- 82) A. Shibata, T. Murata, H. Takahashi, T. Matsuoka and N. Tsuji: Metall. Mater. Trans. A, 46 (2015), 5685.

- 83) T. B. Cox and J. R. Low: Metall. Trans., 5 (1974), 1457.
- 84) F. Nakasato and I. M. Bernstein: Metall. Trans. A, 9 (1978), 1317.
- 85) H. Matsumiya, A. Shibata, Y. Maegawa, K. Okada and N. Tsuji: ISIJ Int., 62 (2022), 2089.
- 86) M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki: Mater. Sci. Eng. A, 398 (2005), 37.
- 87) M. Wang, E. Akiyama and K. Tsuzaki: Corros. Sci., 49 (2007), 4081.
- 88) Y. Matsumoto, K. Takai, M. Ichiba, T. Suzuki, T. Okamura and M. Shigeru: ISIJ Int., 53 (2013), 714.
- 89) Y. Matsumoto, K. Takai K: Metal. Mater. Trans. A, 48A (2017), 666.
- 90) Y. Matsumoto, K. Takai K: Metal. Mater. Trans. A, 49A (2018), 490.
- 91) Y. Hagihara: ISIJ Int., 52 (2012), 292.
- 92) 萩原行人, 川北晃史, 遠藤彰, 高井健一: 鉄と鋼, 106 (2020), 174.
- 93) E. Akiyama: ISIJ Int., 52 (2012), 307.
- 94) S. Takagi, Y. Toji, M. Yoshino and K. Hasegawa: ISIJ Int., 52 (2012), 316.
- 95) P. Bowker, D. Hardie: Metal Science, 9 (1975), 432.
- 96) Y. Momotani, A. Shibata, and N. Tsuji: Int. J. Hydrog. Energy, 47 (2022), 3131.
- 97) T. Nagase, T. Ito, Y. Nishimura, H. Suzuki and K. Takai: ISIJ Int., 58 (2018), 349.
- 98) L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama, K. Yokogawa: Acta Mater., 56 (2008), 3414.
- 99) 今出政明, 張林, 飯島高志, 福山誠司, 横川清志: 日本金属学会誌, 73 (2009), 245.
- 100) K. Okuno and K. Takai: Acta Mater., 259 (2023), 119291.
- 101) W. Y. Choo and J. Y. Lee: Metall. Trans. A, 14A (1983), 1299.
- 102) R. A. Oriani: Acta metall., 18 (1970), 147.
- 103) M. Yamaguchi, J. Kameda and K. Ebihara: Philos Mag. 92 (2012), 1349.
- 104) C. D. Beachem: Met. Trans., 3 (1972), 441.
- 105) H.K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng. A, 176 (1994), 191.
- 106) I. M. Robertson and H. K. Birnbaum: Acta Mater., 34 (1986), 353.
- 107) M. L. Martin, M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang and P. Sofronis: Acta Mater., 165 (2019), 734.
- 108) M. Nagumo: Mater. Sci. Technol., 20 (2004), 940.
- 109) T. Chiba and K. Takai: ISIJ Int., 64 (2024), 1732.
- 110) K. Saito and K. Takai: ISIJ Int., 64 (2024), 1587.

金属材料の環境劣化割れ機構とその評価

Mechanism of Environmentally-Assisted Cracking in Metallic Materials and Its Evaluation

東京科学大学

多 田 英 司

2025年10月27日 (第257回・大 阪)

2025年11月17日 (第258回・東 京)

一般社団法人 日本鉄鋼協会

目 次

1. はじめに.....	73
2. 金属材料の環境劣化.....	73
2.1 環境劣化割れ (Environmentally-assisted cracking, EAC)	73
2.2 金属の腐食現象と環境劣化割れ.....	73
3. 応力腐食割れ.....	79
3.1 応力腐食割れの概要と歴史.....	79
3.2 応力腐食割れの発生・進展機構.....	79
3.2.1 誘導過程, き裂発生機構.....	80
3.2.2 き裂進展機構.....	80
3.2.3 き裂伝播の形態.....	83
3.3 応力腐食割れに関わる各種因子.....	84
3.3.1 材料因子.....	84
3.3.2 力学因子.....	85
3.3.3 環境因子.....	86
3.4 応力腐食割れの評価法.....	89
4. カーボンニュートラル社会の実現に対して対処すべき鉄鋼材料の応力腐食割れ.....	90
4.1 CO ₂ 腐食と応力腐食割れ.....	90
4.1.1 CO ₂ 環境における炭素鋼の腐食.....	90
4.1.2 CO ₂ 環境における炭素鋼の応力腐食割れ.....	93
4.2 液体アンモニア中における鉄鋼材料の腐食と応力腐食割れ.....	94
4.2.1 液体アンモニア中における鉄鋼材料の腐食反応.....	94
4.2.2 液体アンモニア中における鉄鋼材料の応力腐食割れ.....	95
5. おわりに.....	97
参考文献.....	97

キーワード

Environmentally-assisted cracking, Stress corrosion cracking, SCC, Active path corrosion, Hydrogen embrittlement, Intergranular cracking, Transgranular cracking, CO₂ corrosion, Anhydrous ammonia

1. はじめに

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、水素やアンモニア等の利用が期待されている。これら物質の貯蔵・輸送設備の設計や耐久性評価には、使用する金属材料の環境特性の理解が不可欠である。金属材料の耐環境特性評価において重要となる腐食や環境劣化割れ現象は、材料およびその機械的性質、使用環境、力学条件に關係する複雑な劣化現象であり、これまでに多くの腐食および割れ機構が報告されてきた。ここでは、鉄鋼材料を中心に金属材料の腐食科学の基礎と環境劣化割れ機構について整理するとともに、金属材料の環境劣化割れ機構とその評価法についてこれまでの知見を概説する。また、カーボンニュートラル社会の実現に向けて特に課題となるCO₂環境や液体アンモニア環境における環境劣化割れについてもこれまでの知見を整理する。

2. 金属材料の環境劣化

2.1 環境劣化割れ (Environmentally-assisted cracking, EAC)

環境劣化割れ (EAC) は、金属材料が、特定の環境因子 (腐食環境など) と外部または内部応力の相互作用を受けることによって、通常の機械的負荷では生じない強度で破壊が生じる現象である。EACには、いくつかの種類がある: 応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking, SCC), 腐食疲労 (Corrosion Fatigue, CF), 水素脆化 (Hydrogen Embrittlement), 液体金属割れ (Liquid Metal Embrittlement, LME), 高温酸化・高温クリープ破壊, 放射線損傷である (図1)。これらの環境劣化割れには, "材料", "環境", "応力" の作用が関係する (図2)。それぞれの現象に対して、これら3要素の関与の程度は異なるが、いずれも金属材料が有する機械的性質が失われて割れに至る。環境劣化に関する成書や解説は非常に多く発表されているので、興味がある方はご参照いただきたい(1-5)。

環境劣化割れ (EAC)

- 応力腐食割れ (SCC)
- 応力疲労 (CF)
- 水素脆化 (HE)
- 液体金属割れ (LME)
- 高温酸化・クリープ変形
- 放射線損傷割れ

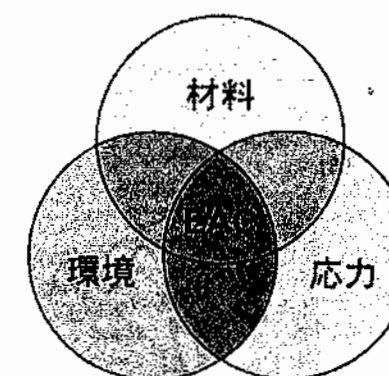
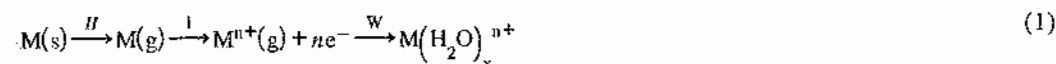


図1 金属材料の環境劣化割れ (EAC) の分類

図2 環境劣化割れ発生の3要素

2.2 金属の腐食現象と環境劣化割れ

金属材料の環境劣化では、環境と材料と相互作用する。応力腐食割れをはじめとする環境劣化割れは、水をはじめとする溶媒環境で起こることが多い。金属が水とどのような相互作用をするのか、なぜ金属は水があると溶解するのか? 金属が水の中で溶解するには、金属原子が原子間の結合を切断し、水溶液に金属イオンになることが必要である。すなわち、式(1)の過程でイオン化する(6,7)。



この過程について、格子中の金属原子が水溶液中で金属イオンになるポテンシャル曲線を図3(a)に示す。図において、金属原子が、金属格子間の結合を切断し、ガス化するために必要なエネルギー、すなわち昇華エンタルピーを H 、イオン化エネルギーを I 、水和エネルギーを W 、仕事関数を ϕ とすると、格子中の原子が金属イオンになる電気化学反応(式(2))の標準自由エネルギー変化 ΔG^0 は、式(3)で与えられる。ここで、 n は金属イオンの価数、 F はファラデー定数(96485 C/mol)、 E^0 は標準電極電位である。



$$\Delta G^0 = nFE^0 = H + I + W - n\phi \quad (3)$$

図3(a)からわかるように、金属の溶解には、水分子との大きな水和エネルギーが大きな役割を持っている。ただ、多くの金属は、空気中、水中を問わず、 O_2 があると酸化反応は進行する。このことは、金属鉱物資源の多くが、自然環境で金属酸化物、炭酸塩などのように、金属が酸化された状態で発掘されるようことからわかる。すなわち、酸化された状態がエネルギー的に安定である。しかし、水が存在する環境では、比較的厚膜の腐食生成物(さび)の形成が速やかに目視されることからわかるように、金属と O_2 との直接反応に比べて酸化反応がより速やかにおこる。

水が存在する環境において金属の溶解(酸化)のおこりやすさは、高校化学で学習したイオン化傾向からおおよそ理解できる。イオン化傾向を定量的に表現したものが、標準電極電位である。標準電極電位は、金属をそのイオンが1 M (= mol/L) 溶けている溶液に浸漬したときの電極電位を標準水素電極(以下SHE)に対する値として表したものである。図3(b)に示したように、金属元素のうち標準電極電位の値が最も小さいものは、Liの-3.04 V (vs. 標準水素電極、以下vs. SHE)である。最も大きい値はAuの+1.52 V (vs. SHE)である。この値が小さい(負で絶対値が大きい)ほど、金属が酸化しやすい化学的特性を有することを示す。標準電極電極は式(3)の昇華エンタルピー、イオン化エネルギー、水和エネルギーの和と非常によく対応していることがわかる。

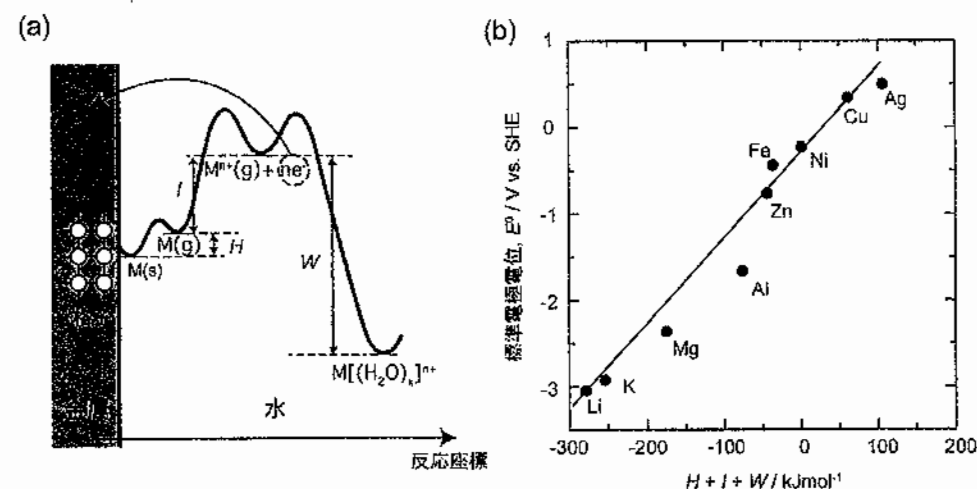


図3 金属原子の水和過程におけるポテンシャル曲線(a)と水和過程のエネルギー変化と標準電極電位(b)との関係^(6, 7)

ところで、金属の水溶液中における化学的安定性については、水溶液中における環境の酸化・還元性の指標である電極電位(プラス方向が酸化力が高い)と、環境の性質の一つであるpHを用いて図示(電位-pH図⁽⁸⁾)することができる。電位-pH図の意味やその作図方法の詳細は文献⁽⁹⁾をご参照いただきたい。

図4は、Fe-H₂O系の電位-pH図(25°C, Feイオン濃度: 1×10⁻⁶ mol/kg)である。電極電位が低いところにFe単体の安定域(不動態域)があり、電極電位をプラス方向に高くする(環境の酸化力を大きくすると、Feが酸化され、Fe²⁺やFe³⁺が安定となる領域(腐食域)が存在する。一方、pHが大きくなると、Fe₃O₄やFe₂O₃が安定化学種となり、FeイオンではなくFeの酸化物(または水酸化物)が安定(不動態域)となる。なお、電位-pH図中の線は、これらの安定化学種の境界(両者が共存できる)である。電位-pH図中には、水(H₂O(L:液体))の安定域が、H⁺/H₂線およびO₂/OH⁻(H₂O)線で囲まれる領域として表される。ということは、H⁺/H₂線より下、O₂/OH⁻線より上の領域では、それぞれH₂およびO₂が安定となる。

図4をみると、金属Feの安定域は、水の安定域内にはないことがわかる。これは、金属Feを水中に浸漬したときに、金属Feは水と共存できないことを示す。一方、Fe²⁺やFeの酸化物は水と共存することができる。すなわち、水中で金属Feは酸化されることとなる。このとき、金属Feの酸化によって生じた電子をH⁺、O₂、H₂Oなどが受け取ることになる。これらの反応によって金属の腐食が生じる。

図5(a)に中性環境における金属の腐食反応を模式的に示した。金属のイオン化反応であるアノード反応で生じた電子が水溶液中の酸化剤(図の場合はO₂)が消費するカソード反応が生じることによって腐食反応が進行する。全反応が式(6)であり、自発反応であるため、酸化剤がある限り金属は腐食することとなる。

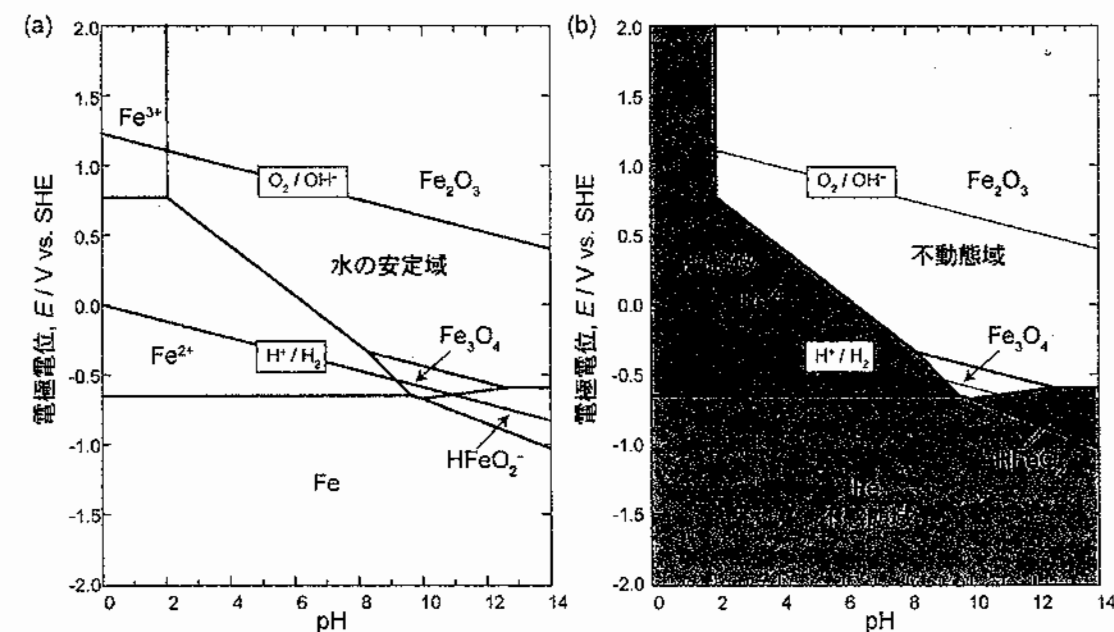


図4 Fe-H₂O系の電位-pH図と種々化学種の安定領域。

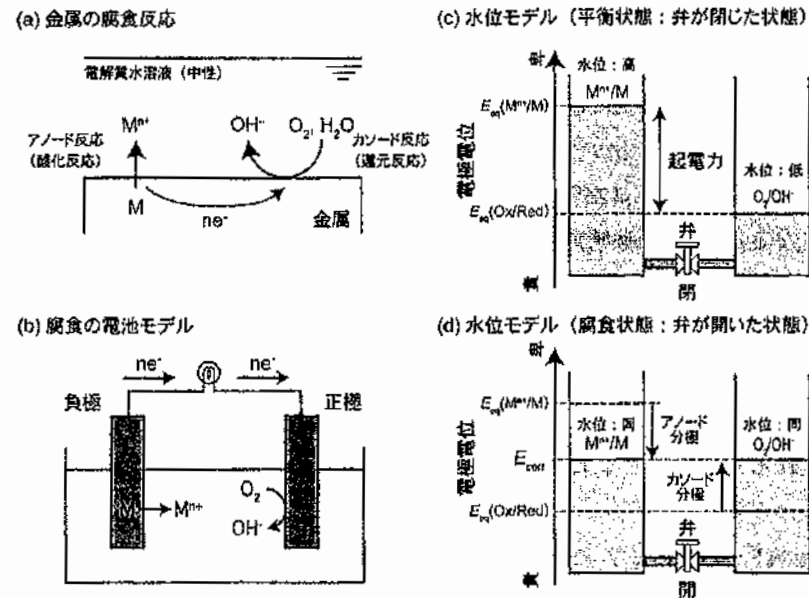


図5 腐食の電池モデルと水位のモデル。

ここで、式(4)のアノード反応と式(5)のカソード反応が個別の電極で生じていると考える。これが図5(b)に示した腐食の電池モデルである。金属側が負極となって電子が正極側に流れている。ここで、図(b)の電子の流れを遮る(例えば、非常に高い抵抗を回路中に挿入する)と、両極が平衡状態となる。すなわち、見かけ上反応は停止した状態となる(実際は酸化方向と還元方向の速度が等しい状態)。このときの両極の電極電位が平衡電極電位である。いま、金属側が電極電位が O_2/OH^- に対して卑であるとする。卑である方の電極は電子のエネルギーが高いため、反対側の電極に電子を送り出すことが可能である。このような状況を図5(c)の水位モデルで表す。二つの水槽が弁で繋がっており、その中に水が入っていると、水位は電子のエネルギーの大きさに対応している。今、両電極間の電子の流れは遮断されているが、この状態は弁が閉じられた状態であり、両極の水位が保たれている。このとき、水位の差、すなわち両極の平衡電極電位の差が腐食電池の起電力となる。すなわち、この電位差が腐食反応の駆動力となる。

もし、この状態から弁を開けるとどうなるであろうか？水は水位の高い方から低い方へと流れ、いずれ同じ水位となる。この状態は腐食反応が進行している状態であり、このときの水位の高さ、すなわち電極電位を腐食電位 E_{corr} という。 E_{corr} では、金属側は水位が平衡時の状態から下がっており(電子のエネルギーが低い方へシフト)、酸化反応が促進された状態となっている。このシフト量を分極といい、この場合、金属側がアノード分極された状態にある。一方、 O_2/OH^- 側は、平衡時の水位よりも電子のエネルギーが高い方へ分極されており(カソード分極)、還元反応が促進されている状態にある。両極が平衡状態から分極され、酸化および還元反応が加速された状態となって、腐食反応が進行している。

このような腐食状況を図6を使って考えてみる。図6は、横軸が電極電位、縦軸が反応速度(電流)を示している。電位軸の左が卑な方向である。金属電極反応の平衡電極電位 $E_{eq}(M^{n+}/M)$ は、 O_2/OH^- に対して卑側にある。酸化反応速度(電流)が i_A で表されている。 $E_{eq}(M^{n+}/M)$ における電流値 $i_0(A)$ は交換電流密度と呼ばれ、これは平衡時の酸化および還元反応の速度を表している。 O_2/OH^- 電極側も同様を考えることができ、 $E_{eq}(O_2/OH^-)$ (図中では、 Ox が O_2 、 Red が OH^- に対応)において、還元反応速度(カソード反応電流)が実線で表されている。金属の腐食状態では、先に述べたようにそれぞれの平衡電極

電位から分極されており、 E_{corr} になる。 E_{corr} において、金属のアノード反応の電流は i_{corr} となっており、これが腐食速度である。このとき、当然カソード反応速度が同じ値(電流の向きは反対)となる。

図6の電流-電位関係は、アノード反応、カソード反応とも指数関数で表される⁽⁹⁾。そこで、電流値について絶対値を取って、電流の対数を電極電位に対して図示すると、アノード反応電流、カソード反応電流とも直線関係が得られる。図7において、 E_{corr} からプラス(右)方向に電位を増加させると電流が直線的に増加している。金属の溶解速度が電位に対して指数関係で増加しているとき活性溶解という。表面において金属の溶解を遮るものがなければ、このような直線関係がみられる。しかし、表面に保護性皮膜が形成してくると徐々に酸化反応速度が減少してくる。また、場合によっては、不動態皮膜が形成すると酸化反応速度が大幅に減少する。図7では、 E_p において不動態化している。この電流値は、不動態保持電流と呼ばれ、不動態皮膜の溶解速度を表している。よって、この電流値が小さい場合は耐食性が優れているといえる。

しかし、不動態域において、塩化物イオンのようなハロゲンイオンを含む環境などにおいては、不動態皮膜が局部的に破壊し、局部腐食が生じることがある。図8は、種々の濃度のNaCl水溶液中におけるAl-Mg合金A5052のアノード分極曲線である。腐食電位からアノード分極すると電流値が増加し、不動態保持電流がみられる。不動態保持電流の大きさはNaCl濃度が高いほど大きく、合金表面の不動態皮膜の保護性が低下していることがわかる。さらに、アノード分極すると、不動態域で電流が急激に増加しており、局部腐食が発生したことがわかる。この電流が急激に増加したところを孔食電位と呼び、局部腐食に対する耐性を表す値である。各環境における腐食電位や電流-電位関係を調査することで金属材料の環境特性を評価することが可能となる。

以上の様に、水溶液などの環境において、程度の差はあれ金属の腐食が生じる。また、環境によってその形態も異なる。この状況で力学的作用が加わると、通常の破壊強度に比べ小さい強度で破壊に至ることがあり、これが環境劣化割れである。図9は、塑性変形を付与した鋭敏化ステンレス鋼SUS304のアノード分極曲線を示したものである。図からわかるように、ひずみ量が大きくなると、不動態化挙動が消失し、腐食電位から大きなアノード電流が流れていることがわかる。塑性変形によって、金属の溶解挙動が変化する一例である⁽¹⁰⁾。

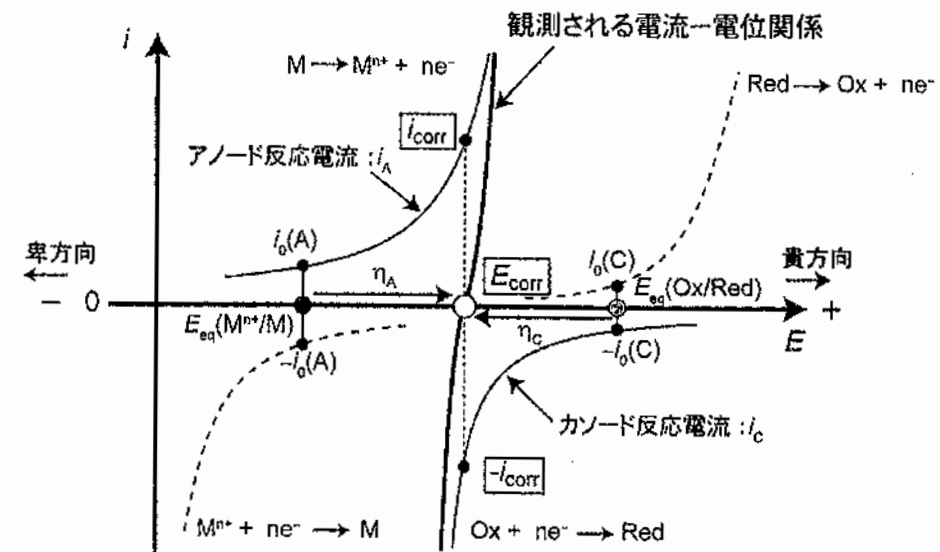


図6 金属の腐食反応に対する電位-電流関係。

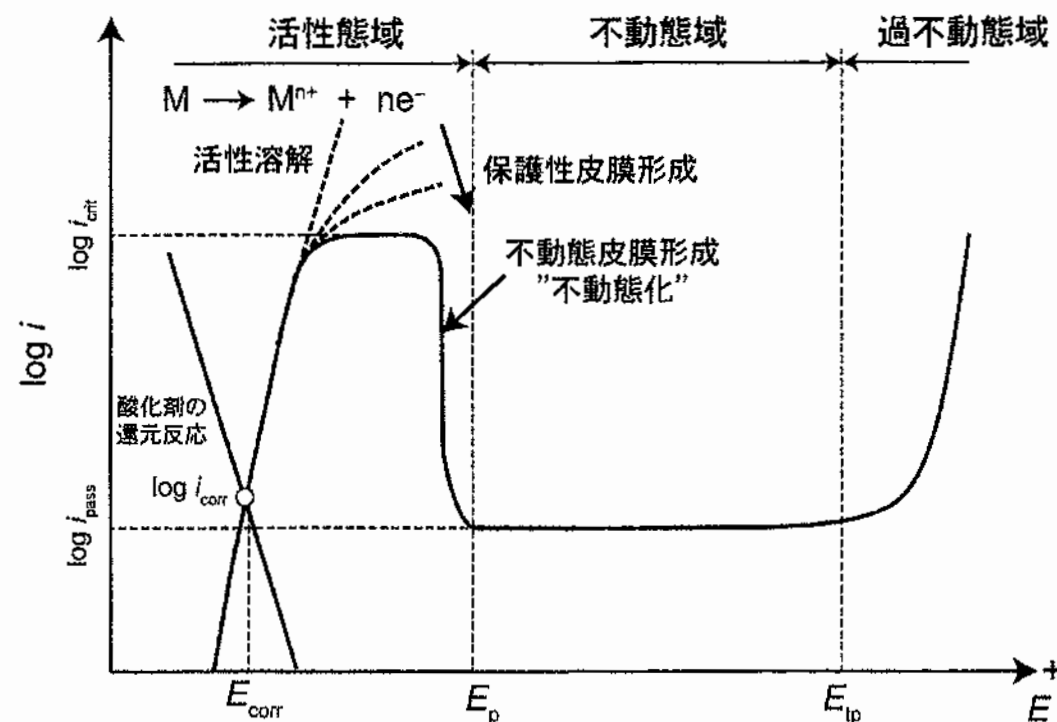


図7 不動態化した金属の電流-電位関係。

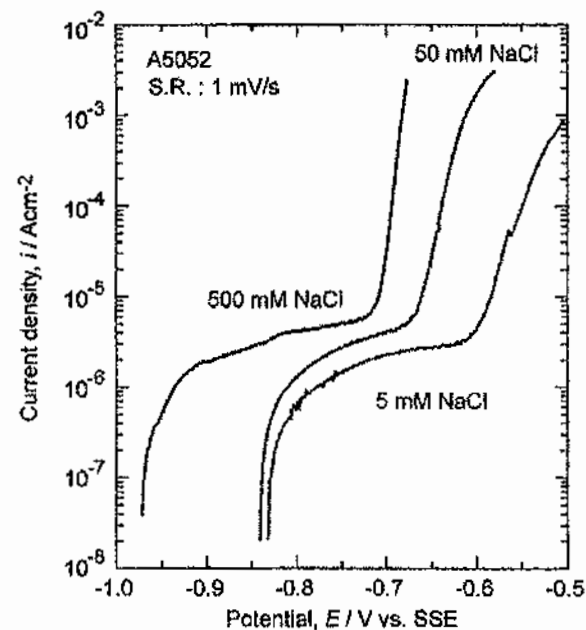


図8 種々の濃度のNaCl水溶液中におけるAl-Mg合金A5052のアノード分極曲線。

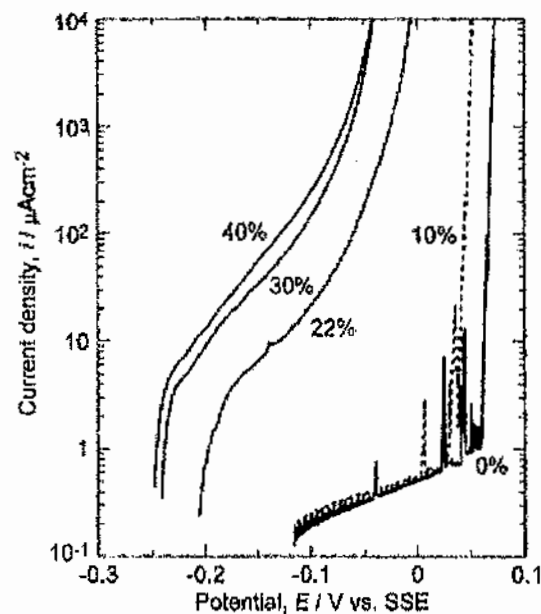


図9 歪みを加えた鋭敏化オーステナイトステンレス鋼SUS304の2M MgCl₂中におけるアノード分極曲線⁽¹⁰⁾。

3. 応力腐食割れ

3.1 応力腐食割れの概要と歴史⁽¹¹⁻¹³⁾

応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking: SCC) は、腐食環境において引張応力下が作用したときに生じる破壊現象である。特徴として、材料の種類、特に合金種、環境に依存する。オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物環境における応力腐食割れなどが有名である。破壊形態としては粒内割れ (Transgranular Cracking, TG) または粒界破壊 (Intergranular Cracking, IG) がある。き裂発生には、応力の大きさが関係し、応力が高くなるとき裂伝播速度が増加する領域、応力拡大係数に依存しないでき裂伝播速度が一定となる領域がある。

応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking: SCC) が学術的に広く認識されるようになったのは20世紀に入ってからであるが、その萌芽は19世紀の金属材料利用の拡大期にすでに現れていた。その代表例は、黄銅の割れである。アンモニア環境下で真鍮が割れる現象は、シーズクラック (Season Cracking) と呼ばれ、英軍隊がインドで使用していた銃弾の薬きょうにおいてモンスーンの雨季に生じたものであった。薬きょうは真鍮で作られていたが、残留応力と周囲環境のアンモニアが作用することによって、静荷重下にもかかわらず割れが生じることが判明した。20世紀前半、特に航空機産業の発展に伴い、軽量で高強度なアルミニウム合金の利用が急速に拡大した。しかし、これらの合金が塩化物環境下で破壊する事故が確認された。当時、SCCが単なる腐食の加速現象ではなく、応力と腐食反応の相乗作用によってき裂が進展する特異な破壊形態であることが理解され始めた。1950年代から1960年代にかけて、化学工業や石油精製産業の拡大とともに、ステンレス鋼が耐食材料として広く使用されたが、塩化物を含む環境下でSCCが発生し、配管や容器の破損事故が生じた。1960年代以降では、き裂発生に寄与する金属組織や析出相、粒界特性などが詳細に調べられた。電気化学の立場からは、き裂先端におけるアノード溶解や水素脆化の寄与が議論され、環境と電位の影響を解明する試みが行われた。また破壊力学の発展に伴い、応力拡大係数 K やき裂進展速度 da/dt を用いた定量的評価が導入され、SCCの進展挙動を数値的に捉える基盤が整えられた。1980年代では、原子力発電所の冷却水系においてSCCが問題となった。それ以降、電気化学モデルや水素脆化モデルによる解析が進められている。

3.2 応力腐食割れの発生・進展機構⁽¹⁴⁻²⁶⁾

SCCは、金属材料が、外部応力や内部応力を受けると、特定環境の腐食作用によって、き裂が発生、進展する破壊現象である。SCCの特徴はとして、静的な応力でも破壊が生じること、特定の材料と環境の組み合わせによって起こること、き裂の進展速度が非常に速いことがあげられる。ここでは、SCCの発生から進展に至る過程をについて、金属組織学的な視点、関係する電気化学的反応、そして力学的な観点からを組み合わせで説明する。

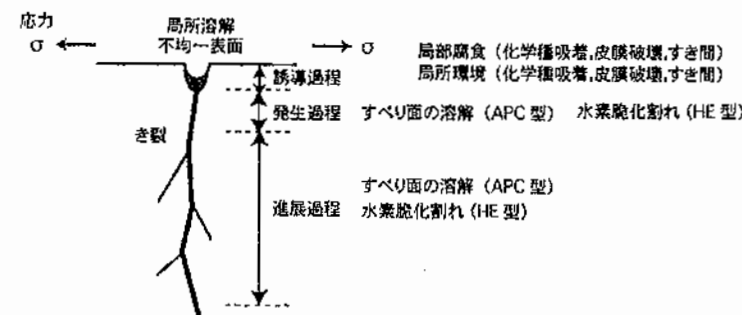


図10 応力腐食割れ過程⁽²⁶⁾

3.2.1 誘導過程、き裂発生機構

先に述べたように、SCCの発生には、次の3つの要素が同時に存在する必要がある。はじめに、引張応力である。引張応力として、外部荷重による応力だけでなく、金属材料の内部に残存する加工応力や溶接残留応力もであってもよい。次に、特定の腐食環境である。例は、塩化物環境、アルカリ環境、 CO_2 や H_2S などの環境、液体金属などがある。そして、SCCに対して割れ感受性を示す金属材料である。特に、アルカリ環境における炭素鋼、塩化物環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼や高強度アルミニウム合金、アンモニアや有機酸環境における黄銅などが例としてあげられる。この3要素のいずれか一つでも欠けてもSCCは生じない。

SCCによる破壊は、まずき裂の核となる欠陥部が形成し、その後のき裂への変化として理解できる。この欠陥として、局部腐食などが関与する。図8で示したように、表面に存在する不動態皮膜の破壊や、析出物・介在物近傍での電位差により微小な腐食孔（ピット）が生じ、応力集中がこのピットに作用することで、局部的に高い応力場が形成される。

さらにピット内部では、酸素欠乏や溶出金属イオンの加水分解によるpH低下、金属イオンの濃縮に対して電気的中性条件を満たすように攻撃性のアニオンが物質輸送され、非常に厳しい腐食環境となることでアノード反応が加速される。ここに、応力が作用すると応力集中によって、ピットの形状が伸長し、やがて微小き裂として成長を始める。このように、SCCは多くの場合、ピットのような不均一欠陥部から微小き裂へと変化する過程となる。

局部腐食ピット以外でもき裂発生起点となりうる部分がある。図11は、き裂発生起点のいくつかを示したものである。上記したピット以外にも、その他局所的な溶解をともしう部分はき裂発生に関わるという。脱合金層、粒界腐食、すべり帯溶解部、腐食生成物が不均一に堆積した部分などがその例である。

3.2.2 き裂進展機構

SCCのき裂進展機構は一様ではなく、環境や材料によって異なる。代表的機構として、電気化学的溶解機構（金属のアノード溶解機構が関係する。Active Path Corrosion, APC型）と水素脆化割れ機構（Hydrogen Embrittlement, HE型）に大きく分けられる。

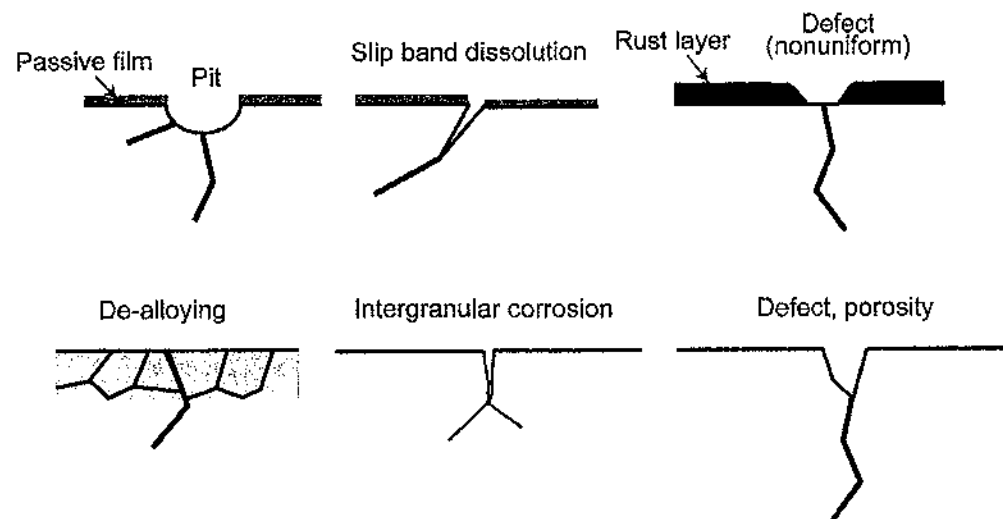


図11 き裂発生起点の例⁽²¹⁾

(1) アノード溶解機構

これは、き裂先端の電気化学的腐食反応による金属の逐次溶解がき裂進展を駆動する機構である^(27, 28)。き裂先端の不動態皮膜が応力により破壊されると、皮膜が破壊された部分で局所的な金属溶解が進行する。溶解後に再び皮膜が形成されるが、き裂先端の高応力場における塑性変形で不動態皮膜が破壊し、新生面が局所的に露出し、そこでの溶解と不動態皮膜の修復が繰り返されることによってき裂が進展する。この機構はステンレス鋼の塩化物SCCに適用されることが多い。

き裂先端では、応力集中が生じ、局所的なひずみが高まる。その結果、不動態皮膜の破壊する。これにより、活性な転位運動により新生面が連続的に露出されることで電気化学溶解反応が促進される。き裂先端の応力拡大係数 K_I が閾値 K_{Isc} を超えると、アノード溶解と応力集中によってき裂進展が持続する。き裂進展速度 da/dt とき裂先端の電流密度 i との関係は、式(7)で表される。ここで、 M は金属の原子量、 ρ は密度である。

$$\frac{da}{dt} = \frac{iM}{nF\rho} \quad (7)$$

図12に示すように、種々の環境において、SCCき裂伝播速度は金属の裸表面での平均溶解電流密度と直線関係にある。すなわち、き裂先端でのアノード溶解がき裂伝播速度を支配していることがわかる。

皮膜破壊モデルでは、き裂先端では新生面が生じるものの、原則き裂壁は不動態化していると考えられる。これは、き裂壁の溶解が小さく、き裂先端の溶解速度と遠いがないためである⁽²⁹⁾。図13は、不動態化している純鉄に導入した疲労き裂に対して、弾性変形および塑性変形を連続的に台形波として入力したときのアノード電流を測定したものである。弾性変形内のひずみでは、電流応答はひずみが増加している間だけ観測されており、ひずみ保持されている期間では電流が流れていない。これは、

ひずみが増加している期間の電流は、電極表面の電気二重層の面積変化にともなう充放電電流が観察されているものであって、非損傷電流である。一方、ひずみ量を増やすと大きな電流増加がみられ、その後ひずみ量を保持すると、電流の減衰がみられる。この電流の増加と減衰は、き裂先端におけ

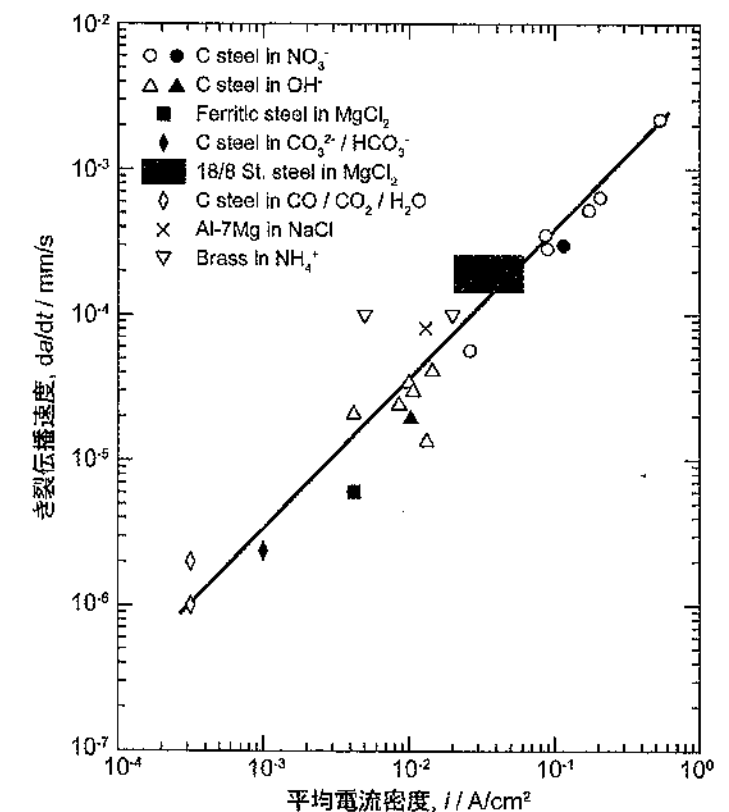


図12 種々環境における金属材料のSCCき裂伝播速度と平滑面の溶解電流との関係⁽¹⁾

る不動態皮膜破壊とその修復に由来する電流応答である^(30, 31)。

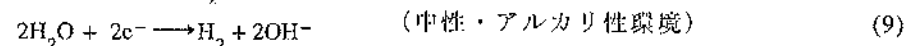
実験観察によれば、アノード溶解機構に基づくSCCは連続的進展ではなく、不動態皮膜破壊と再不動態化に対応した停滞-進展の段階的進展を示すことが多い。先に述べたように、アノード溶解挙動は、き裂先端の環境に関係する。特に、pH、アニオン種 (Cl^- , HCO_3^- など)、 O_2 濃度が関係する。また、結晶方位や粒界性質は局所の皮膜形成能や溶解傾向を変化させるため、き裂の結晶学的伝播方向に影響を及ぼす。特にIG-SCCでは、粒界偏析元素や析出物が局所電池作用を引き起こすことでアノード溶解が促進される。

アノード溶解機構は単独で作用する場合もあるが、多くの実材料では水素脆化機構との競合・相乗が存在する。例えば、アノード溶解により生成した新生面は水素侵入の起点を提供し、逆に水素が格子脆化を引き起こすことでき裂伝播を誘起する。

(2) 水素脆化機構⁽³²⁾

水素脆化機構は、腐食反応やカソード反応で発生する水素原子が金属内に侵入し、格子欠陥やき裂先端に集積することによって金属材料の延性・靱性を低下させ、き裂進展を促進するモデルである。水素が格子欠陥や転位に集積し、局所的に原子間結合を弱める結果、塑性変形能が低下することでぜい性的にき裂が進展する。

水素は、水溶液中では、主に以下の電気化学反応により発生する。



このとき、生成した水素原子は金属表面に吸着 (H_{ads}) し、その一部が金属中に侵入するが、残りは分子となって表面から脱離する。金属内に侵入した水素原子は、金属原子の格子間位置に固溶する。また、転位、空孔、介在物界面、粒界などのトラップサイトに捕捉される。さらに、き裂先端の高応力部に偏析する。これにより、局所的な脆化や塑性変形能の低下が生じる。

水素脆化を説明するモデルはいくつか提案されている。それぞれ異なる視点からき裂進展の解釈がなされている。

① HEDE (Hydrogen-Enhanced Decohesion) モデル⁽³³⁾

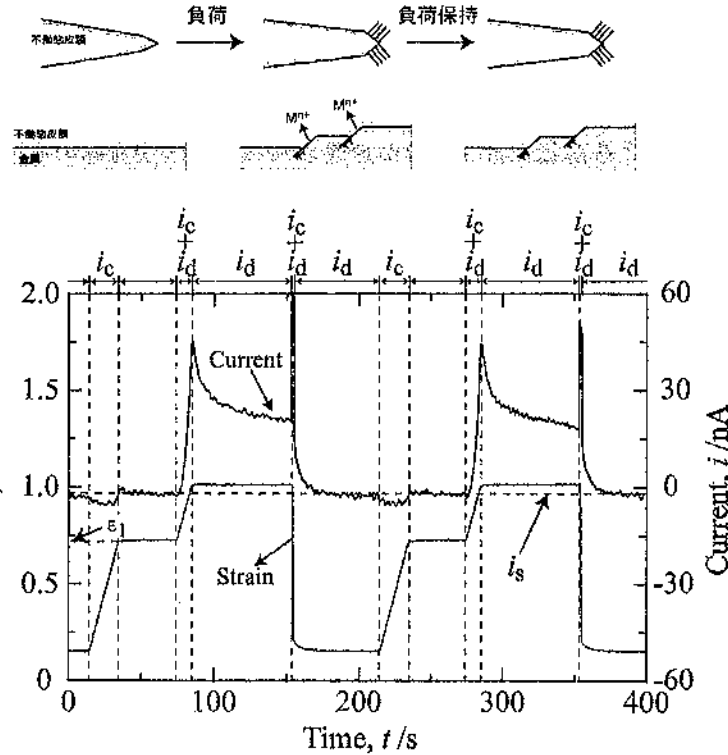


図13 き裂先端の皮膜破壊と皮膜破壊の臨界歪み量^(30, 31)。

このモデルでは、水素が原子間結合エネルギーを低下させ、金属原子間の凝集力が低下することによって、界面分離や脆性破壊が生じるとしている。主に粒界や界面での割れに適用されている。

② HELP (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity) モデル⁽³⁴⁾

このモデルは、水素原子が転位の運動を助長し、局所的に塑性変形が集中することで、き裂先端が鋭化し、これによって破壊が促進されると考えている。主に高強度鋼や析出硬化型合金で適用されている。水素原子が転位芯に吸着すると、転位のパイエルス障壁が低下することで、転位移動の抵抗を低下させる。その結果、局所的に塑性変形が集中し、微小き裂やき裂先端の応力集中が増大する。転位の移動が局所的に集中することで微小ひび割れやすべり帯が形成する。水素の濃縮部でき裂が連続的に進展する。これにより延性破壊ではなく脆性的き裂進展に近い挙動を示す。

③ AIDE (Adsorption-Induced Dislocation Emission) モデル⁽³⁵⁾

AIDEは、水素の局所的な吸着と塑性変形との相互作用に着目した代表的なモデルである。このモデルでは、水素のき裂表面への吸着により表面エネルギーが変化し、転位放出が促進されることで破壊が生じるとするモデルである。水素は局所的に塑性変形を助長する一方で、き裂先端の材料強度を低下させるため、結果として脆性的破壊が促進される。

水素脆化機構に及ぼす環境因子の影響では、pHやアニオン種、温度、酸素濃度が関係する。pHが低い環境では、水素発生が促進されるのでHE型で割れ易い。温度の寄与として、水素拡散係数の増加と水素脱離の促進が考えられるので、割れ進展速度に及ぼす温度の影響は複雑である。酸素濃度が高いと、水素発生反応が抑制される場合がある。

HE型においては、SCCの破面は、低延性破面 (粒界割れや擬へき開破壊)、擬連続的なき裂進展痕跡、高倍率観察で確認される粒界偏析や水素トラップ部位の存在がみられている。これらはアノード溶解機構とは異なり脆性破壊痕が支配的である。

(3) Strain-Induced Cleavage機構

Strain-induced cleavage (SIC) 機構は応力腐食割れの一形態であり、局所的な塑性変形がき裂先端や微小欠陥領域で金属結晶のへき開破壊 (Cleavage) を誘発する現象である。特に高強度鋼や低延性合金で観察される。SICが進行するためには以下の条件が必要がある。一つは、局所塑性ひずみの存在で、もう一つはき裂先端や欠陥周辺に高ひずみが集中していることである。

局所化したひずみがき裂先端で結晶方位に沿ったCleavageを誘発する。き裂は急速に進展し、塑性破断に比べ延性は小さい。SCCとして観察される場合、外部応力がなくても局所応力+化学的脆化でき裂が進行する。Strain-induced cleavageや水素脆化の進展方向もすべり面に沿う場合がある。

3.2.3 き裂伝播の形態

SCCはき裂の伝播経路によって2種類に分類される。き裂伝播経路の同定は、割れ機構の理解に不可欠であり、実際の破面解析により機構の解析が行われる。粒界型SCC (Intergranular SCC, IGSCC) は、結晶粒界を優先的に進展する。このとき、粒界に偏析した不純物や析出物の影響で、局所的な電気化学的活性化が生じやすい。一方、粒内型SCC (Transgranular SCC, TGSCC) は、結晶粒内部を横切って進展する。水素脆化や転位運動の局所的な抑制によって説明されることが多い。脆性的なリバーパターンや擬へき開破面がみられることが多い。高強度鋼やアルミニウム合金で観察される。

SCCにおいて、き裂の進展はマクロ的には線状き裂として観察されるが、き裂先端や破面のミクロ構造を結晶学的に解析すると、結晶面や転位挙動と強く関連していることが明らかになっている。結晶内で応力が集中する面にき裂が選択的に進行する。

① Cleavage-type Cracking

へき開型き裂は、高強度鋼、低延性合金、低温環境においてみられ、その特徴は、結晶面に沿った平滑なき裂面を形成することである。局部的に塑性変形を伴う場合もあるが、基本的には脆性破断に近い。BCC鋼では{100}面や{110}面に沿ったき裂が多い。FCC鋼（オーステナイト）では{111}面に沿ったき裂が観察されることがある。

② Slip-plane Cracking

低い積層欠陥エネルギー（SFE）金属や部分転位が支配的な環境でみられる。その特徴は、転位すべり帯（Slip Band）に沿ってき裂が進展する。き裂先端は塑性変形を伴い、部分転位の配列に沿ったプラナー破断が支配的である。FCC鋼では{111}面のすべり帯に沿ったき裂が支配的となるが、BCC鋼では{110}または{112}面のすべり帯に沿って進展する。低SFE鋼では転位がすべり面に集中するために、き裂はプラナー方向に沿いやすい。

③ Twinning-related Cracking

低SFE材料で塑性双晶が形成される場合に観察される。その特徴として、双晶境界や双晶面に沿ったき裂が進展する。すべり帯と双晶が連動してき裂経路を形成する。

3.3 応力腐食割れに関わる各種因子

3.3.1 材料因子

SCCには、材料の化学組成の影響が大きい。すなわち、材料中の合金元素が関係する。ステンレス鋼においてはCrによる不働態皮膜の形成が耐食性を高める一方、塩化物環境下では局所的な皮膜破壊がSCCを誘発する。Niは耐SCC性を改善する傾向があり、オーステナイト系ステンレス鋼でその効果が確認されている。Moは局部腐食の耐性を高め、結果的にSCC抵抗性を改善することが多い。また、合金元素とともに、不純物元素の影響が大きい。PやSなど粒界偏析しやすい元素は、粒界型SCC（IG-SCC）の感受性を高める要因となる。

金属組織の影響としては結晶粒径がある。微細粒は一般に粒界数が多く、粒界型SCCの進展経路を複雑化させるため耐SCC性が高まる場合がある。粒界の析出物や介在物は、IG-SCCの発生に関係し、粒界に析出する炭化物や σ 相は局所的な電位差を生じるので、アノード溶解の起点を形成する。溶接部では、溶接熱影響部（Heat Affected Zone, HAZ）は残留応力が高く、また粒界偏析も生じやすいため、SCCが発生しやすい場所とされる。高強度化は、材料の塑性変形能を低下させるため、SCC感受性を増大させる傾向がある。

応力誘起マルテンサイト変態（Stress-induced Martensitic Transformation）とは、オーステナイト相（ γ , FCC構造）の鋼に外力を加えることで、熱的要因に依存せずにマルテンサイト相（ α' , BCT構造）が局所的に形成される現象を指す。通常の熱マルテンサイト変態（マルテンサイト変態点 M_s 以下での変態）と異なり、応力が直接的な駆動力となる。主に高強度ステンレス鋼（オーステナイト系）やTRIP鋼（Transformation-Induced Plasticity steel）で顕著である。マルテンサイト変態は体積膨張と形状ひずみを伴う。オーステナイト系ステンレス鋼SUS304鋼は、加工によってマルテンサイト変態を生じる。その

ため、応力腐食割れ過程においてき裂先端で生じる水素発生反応によってHE型の割れ伝播を起こすことがある。

3.3.2 力学因子

外部から負荷される引張応力は、金属表面の酸化皮膜や不働態皮膜の破壊を促進し、き裂の核生成のトリガーとなる。応力が降伏応力を超える場合、塑性ひずみによる局所的なひずみ集中が生じ、き裂進展速度が著しく加速される。一方、降伏応力以下の応力でもSCCは発現しうることが知られており、臨界応力閾値以下ではき裂は停止する傾向を示す。この臨界応力はSCC感受性評価における重要な指標とされる。外部応力の形態（単軸引張、曲げ、残留応力との重畳など）によって、き裂の進展経路や割れ形態が大きく変化する。

内部応力は、材料組織の不均一性や製造時のプロセスに起因して発生する。材料の熱処理や溶接に伴う熱応力、加工硬化や塑性変形に伴う転位密度の増加、相変態や析出反応に伴う体積変化などが挙げられる。これらは外部からの応力負荷がなくとも局所的な応力集中をもたらす。よって、外部からの応力がなくともSCCを発生させる要因となる。

内部応力も、外部応力と同様に、表面皮膜の破壊や局所的な塑性変形を誘起し、き裂の核生成を促進する。例えば、溶接残留応力は溶接部近傍におけるSCCの主要な原因とされ、石油・ガス輸送管や原子力プラント配管における割れ事例として報告されている。また、析出強化型合金においては析出物界面の格子不整合に起因する残留応力が、局所的な水素集積を助長し、HE型の割れ進展を加速することが知られている。

材料が応力負荷により塑性変形を受けると、結晶粒内に高密度の転位が導入される。この転位構造は局所的な電気化学的活性サイトを形成し、腐食反応を促進する。また、塑性変形は不均一なひずみ分布を生じさせ、局所的な応力集中を生じ、き裂発生の閾値を低下させる。図14は、 $MgCl_2$ 液滴を付与したSUS304ステンレス鋼に塑性変形を加えていないときと、加えたときの断面観察結果である。(a)の塑性変形を加えていない場合は、表面に腐食ピットが形成しているが、割れは発生していない。一方、(b)の応力付与をした場合では、腐食ピット底部から粒内割れが進展していることが確認できる。以上のように、印加応力はき裂の発生、進展に大きな因子となっている。

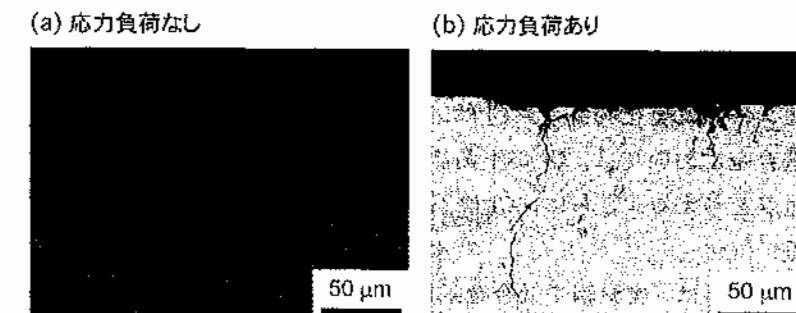


図14 $MgCl_2$ 液滴を付与したSUS304鋼の腐食ピットと発生した応力腐食割れ：(a)応力付与なし、(b)応力付与あり。

SCCの発生には臨界応力の存在が報告されている。すなわち、ある応力閾値以下ではSCCが発生せず、閾値を超えるとき裂が発生し、応力の大きさに応じてき裂が進展する。この閾値は材料組織、環境条件（pH、電位、化学種）、温度に依存して変化する。

実構造物においては、応力は一様に作用するのではなく、切欠き、溶接部、孔などの構造が変化する部分や組織が不均一となる部分に局所的に集中する。残留応力分布も応力分布をもたらす要因であり、溶接熱影響部や加工硬化層において局所応力場が生じ、SCCの起点となりうる。

線形破壊力学で定義される応力拡大係数 (Stress Intensity Factor, K) は、き裂先端における応力場の強さを記述するパラメータとして、SCCの進展挙動を議論するうえで重要である。図15に示すように、SCCのき裂伝播速度と応力拡大係数との関係は3つのステージに分類される⁽¹⁾。

- ① Stage I: 下限界応力拡大係数 K_{ISCC} 以下ではき裂は進展しない。 K_{ISCC} 以上でき裂が伝播し、応力拡大係数の増加にともなうき裂伝播速度は大きくなる。
- ② Stage II: き裂伝播速度が応力拡大係数に依存せず定常進展する領域である。き裂伝播速度は、環境因子 (腐食反応や水素拡散) によって支配される。
- ③ Stage III: 材料の破壊靱性値 K_{IC} に近づくとき、き裂伝播速度が増加し、最終破断に至る。この領域では力学因子が支配的であり、脆性的破壊挙動を示す。

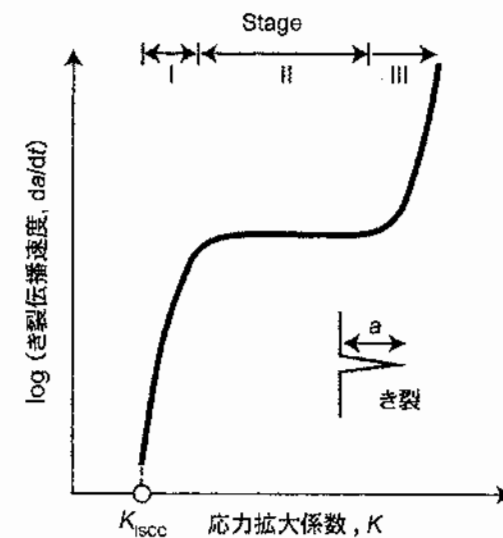


図15 応力拡大係数とき裂伝播速度の関係 (Stage I~III)。

上記した下限界応力拡大係数 K_{ISCC} は、SCC感受性を定量的評価する最も重要な指標であり、材料、環境の組み合わせによって変化する。

3.3.3 環境因子

SCCは、材料の機械的応力と腐食環境との相互作用により生じる脆性的破壊現象であり、その感受性は環境中の化学種に強く影響を受ける。特定のイオン種や分子が、金属表面の電気化学反応、不働態皮膜の安定性に影響を及ぼすことで、SCCの発生および進展に大きく影響する。

ハロゲン化物イオン、特に塩化物イオン Cl^- は、最も代表的なSCCを促進する化学種である。ステンレス鋼やニッケル基合金においては、 Cl^- が不働態皮膜を局所的に破壊し、孔食やすきま腐食を形成することで、割れの起点を与える。さらに、 Cl^- は不働態皮膜の再不働態化を妨げ、割れ先端でのアノード溶解を持続させる。

硫化物種 (S^{2-} , HS^- , H_2S) は、炭素鋼や低合金鋼において顕著にSCCを発生させる。 H_2S 環境下では、硫化物皮膜の形成と分解を伴う腐食反応が割れ先端で進行し、同時に H^+ が還元して水素が発生し、それが鋼中に侵入することで割れを生じさせる。特に石油・ガス生産分野において硫化物応力割れ (Sulfide Stress Cracking, SSC) として知られている。

pHと O_2 濃度は、SCC発生、進展に影響する。酸性環境では金属溶解が促進され、アノード溶解型SCCを助長する。アルカリ性環境では、特定の鋼種においてアルカリ脆化が報告されている。この劣化は、高濃度の OH^- によって金属酸化物皮膜が変質し、割れ先端での溶解が促進されることで進展する。 O_2 濃度は、不働態皮膜形成に影響を与え、酸素欠乏環境下では不働態皮膜の安定性が低下することがあ

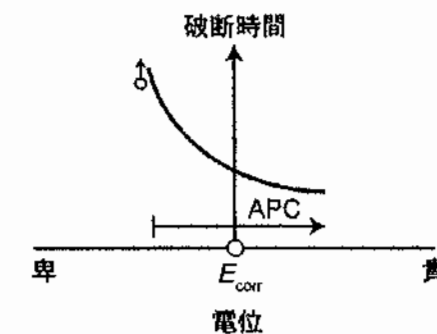
る。また、 O_2 は多くの水溶液環境における主要なカソード反応種であり、その濃度は腐食電位 E_{corr} に大きく影響する。 O_2 濃度が高くなると、一般に電位を貴側にシフトさせ、金属表面での酸化反応や不働態皮膜の形成を促進する。これらにより、SCC感受性を増大させる場合がある。

硝酸イオン NO_3^- は一般に皮膜安定化作用を有するが、SCCを促進することがある。 SCN^- は不働態皮膜の化学的安定性を低下させるなど、 Cl^- と同様の作用を示すとされている。酸性環境においては、 H^+ 還元による水素発生反応が割れを助長する。特に、 AsO_4^{3-} や CN^- などの一部の化学種は、金属表面での水素発生過電位を低下させる。これにより、HE型のSCCを引き起こすことが知られている。

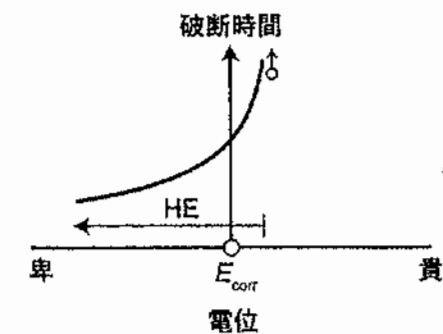
2で述べたように、電極電位は、腐食反応の駆動力を規定する基本的なパラメータであり、SCC感受性と深く関係している。図16は、破断時間と電極電位との関係をAPC型SCCとHE型SCCに対して整理したものである。APC型は、電極電位が貴になり、アノード溶解反応が促進されることで破断時間が短くなり、一方HE型は電極電位が卑になると破断時間が短くなる。SCCによっては、両者が混在する場合があり、腐食電位状態でいずれかの寄与が支配的となる (図は腐食電位ではHE型が支配的)。また、特定の電位範囲で割れ感受性が顕著に高くなる傾向を示す。貴側の電位領域では、不働態皮膜の安定化により割れが抑制される場合があるが、皮膜が局所的に破壊される条件下ではむしろSCCを助長することも報告されている。

図17は、不動態金属の分極曲線において、SCCが発生する電位域をハッチングしたものである。活性域および不動態が不安定な電位域 (不動態化電位付近、局部腐食発生電位) においてSCC発生が確認できる。図18は種々の環境における鉄鋼材料のSCC発生電位域を電位-pH図上に示した図である。SCC感受性を示す電位域は幅があるものの活性-不動態遷移域においてSCCが発生していることがわかる。

(a) APC



(b) HE



(c) APC/HE混在

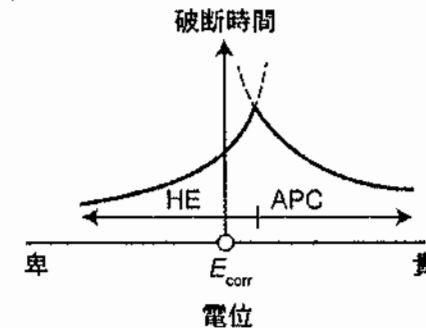


図16 APC型およびHE型のSCC感受性と電極電位との関係⁽³⁶⁾。

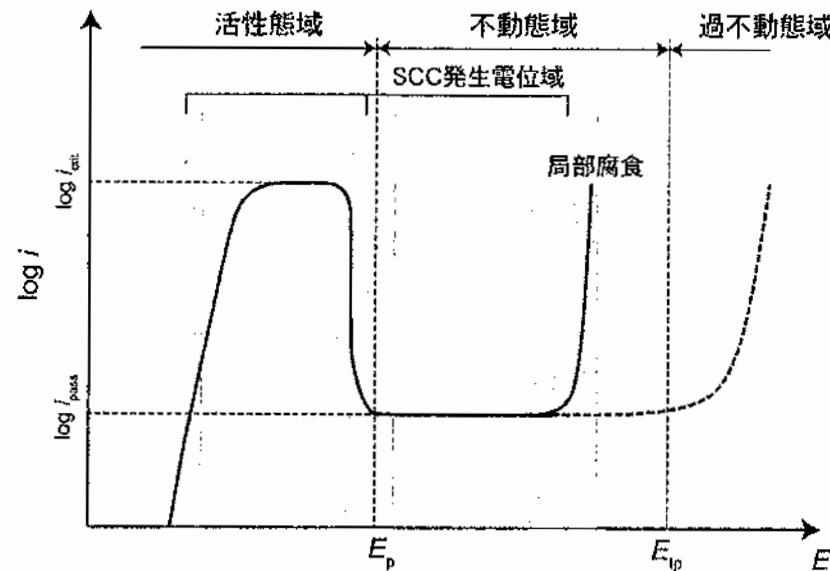


図17 不動態金属の分極曲線と応力腐食割れ感受性との関係⁽¹⁾

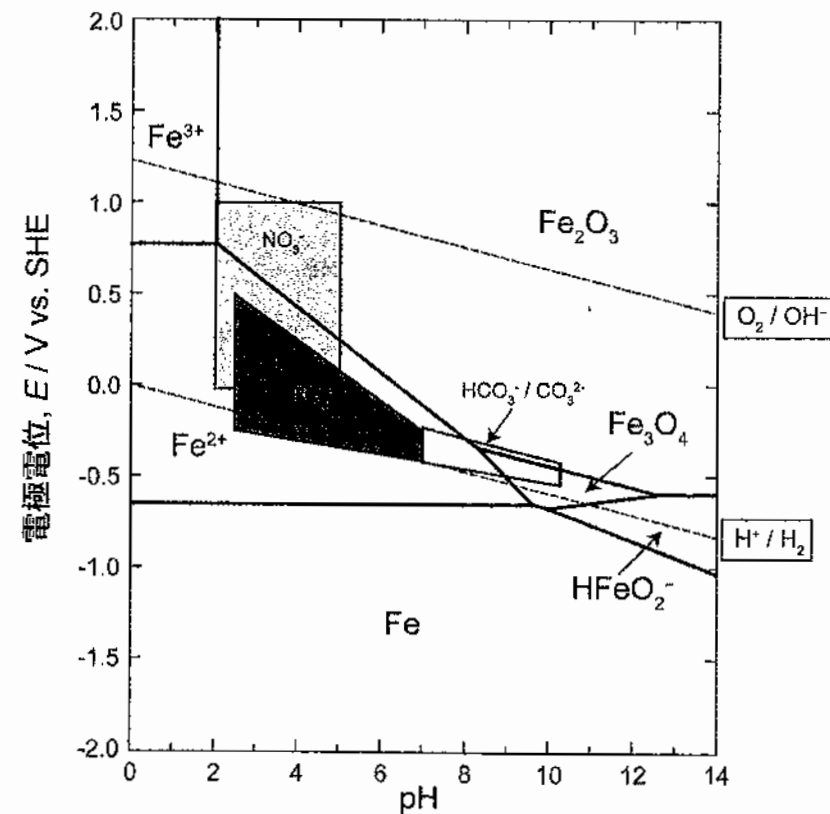


図18 種々環境におけるFe系材料のSCC発生電位域とFe系化学種の安定域との関係⁽¹⁾

温度は、腐食反応速度、金属組織の安定性、さらには環境中の化学種の溶解度や拡散に影響を与える。よって、SCCの発生、進展に影響する重要な因子である。ステンレス鋼やニッケル基合金などの不動態材料では、温度が不動態皮膜の形成・溶解平衡に大きな影響を与える。適度な温度上昇は不動態皮膜の欠陥生成を促し、局所的な皮膜破壊からSCCが発生することがある。温度変化は溶存 O_2 、 CO_2 、 H_2S などの化学種の溶解度に影響を及ぼす。例えば、 CO_2 腐食環境では温度上昇により $FeCO_3$ スケール

の析出が促進されるため割れ進展を抑制する場合がある。一方、 H_2S 環境では、高温ほど硫化物皮膜が不安定化し、SSC（硫化物応力割れ）が加速する事例が報告されている。したがって、温度の影響は化学種と金属の相互作用に強く依存する。

3.4 応力腐食割れの評価法

SCCの機構解明や、材料や環境に対する感受性を定量的に評価することは極めて重要である。そのため、適切な評価方法が求められている。一般的には、SCC感受性評価が重要であり、規格化された方法がある。これらを表1に整理した。

表1 応力腐食割れ評価法の概要

試験法名称	方法	評価項目
定荷重試験	・試験片に一定引張荷重を付与 ・伸びの時間変化を測定	・き裂発生、進展の評価 ・破断寿命
低ひずみ試験	・試験片に一定ひずみを付与 ・応力の時間変化を測定	・き裂発生、進展の評価 ・破断寿命
低ひずみ速度試験 (SSRT)	・試験片を非常に遅いひずみ速度で引張試験 ・破断挙動を評価	・破断までのひずみ量 ・断面減少率

図19は、SSRT試験で得られるデータの一例を示したものである。 $MgCl_2$ 水溶液中に浸漬した2本の鋭敏化 SUS304 鋼に対して、片側だけに極低ひずみ速度 ($5 \times 10^{-6} s^{-1}$) でひずみを印加したときに、変形を受けている試料の電位と試料間の短絡電流を測定したものである⁽³⁰⁾。図よりわかるように、変形している試料の電位にスパイクがみられ、それに対応して短絡電流にも電流スパイクが生じている。これによって、引張変形によって不動態皮膜の破壊が生じていることがわかる。また、変形量が大きくなると電位が卑方向にシフトするとともに、短絡電流も増加している。これは、変形を受

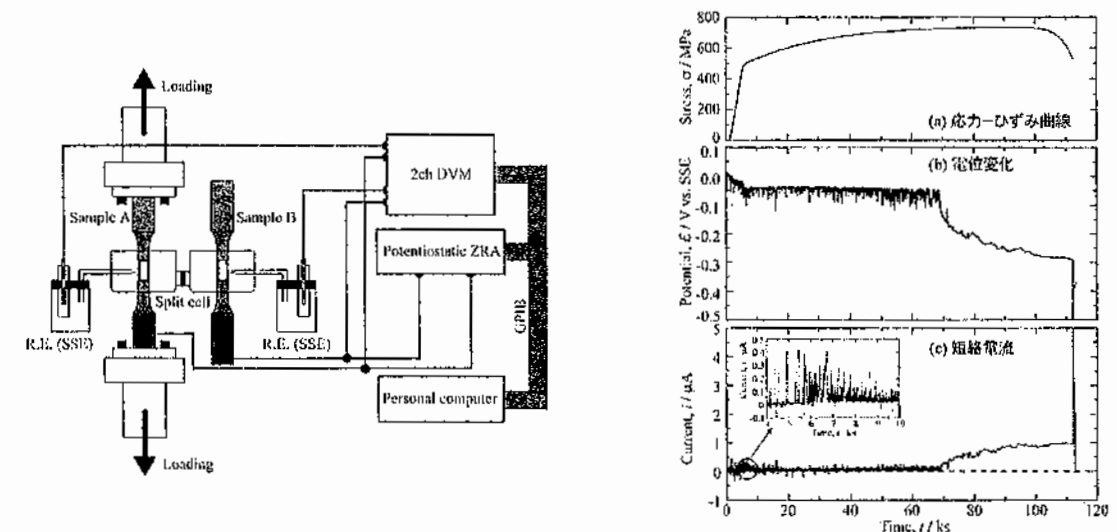


図19 鋭敏化ステンレス鋼SUS304の $MgCl_2$ におけるSSRT試験とそのときの電位、電流応答⁽³⁰⁾

けている試料の腐食反応が促進されていることを示している。SSRTと電気化学測定を組み合わせることによって、不動態皮膜の破壊等、損傷の蓄積について情報を得ることができる。

4. カーボンニュートラル社会の実現に対して対処すべき鉄鋼材料の応力腐食割れ

我が国をはじめとして地球環境保全のために、温室効果ガスの排出量を実質ゼロとするカーボンニュートラルが求められている。そのため、温室効果ガスの一つである、CO₂の排出量の削減が必須となっている。我が国も、CO₂を中心に温室効果ガス排出量を2035年に2013年比で60%削減、2040年度に73%削減、2050年度までに実質ゼロにする目標を掲げている⁽³⁷⁾。この目標を実現するために、我が国のエネルギー政策の基本方針である、安全性（Safety）を大前提に、エネルギーの安定供給（Energy Security）、経済効率性（Economic Efficiency）、環境適合（Environment）を原則（E+3Sの原則）として、動力源や熱源の電化と、CO₂を排出する石油や石炭などの化石燃料を非化石転換を推進することになっている。具体的には、CO₂を分離・回収して、地下に貯留する二酸化炭素回収・貯留（Carbon dioxide Capture and Storage, CCS）とさらに有効活用も含めたCCUSに加え、水素等（水素、アンモニア、合成燃料、合成メタン）の活用が重要な取り組みとなる。

CCS、CCUSでは、CO₂を回収し、それを貯留施設や燃料合成設備まで輸送する必要がある。CO₂の輸送には、パイプラインや専用船舶が必要となり、また貯留層への圧入にも、種々の設備が必要になる。そのため、E+3Sの原則に従いながらも、CO₂を安全に取り扱う材料技術が必要となってくる。

また、カーボンニュートラル社会実現に向けたエネルギー源として、水素の他に、アンモニア、合成メタンなどが原燃料として注目されている。アンモニアは、天然ガスや再生可能エネルギー等から製造すること、また、水素キャリアとしての利用が可能であり、さらに既存のインフラを活用することで安価に製造、利用できる利点がある。アンモニアは、化学原料や肥料原料として使用されるだけでなく、燃焼時にCO₂を排出しない次世代のクリーンエネルギーとして石炭火力発電所における混焼燃料、船舶用燃料、燃焼水素キャリアとして大規模な需要が見込まれている。2025年2月の第7次エネルギー基本計画においても、国内需要として、2030年時点では300万トン/年、2050年時点では約3,000万トン/年が見込まれている⁽³⁸⁾。そのため、これらの原燃料の社会実装とその拡大には、低コスト化など技術開発と安定的な需要と供給のサプライチェーン構築が求められており、燃料アンモニアのサプライチェーン構築に向けた取り組みが各国で行われている。ただ、燃料アンモニアの利用拡大には、貯蔵する燃料タンクの大規模化が必要となっている。タンクの大規模化には使用鋼材の高強度化が必要であるが、アンモニア環境では炭素鋼が応力腐食割れを生じることが知られており、安全貯蔵のためには対策を講じる必要がある。

ここでは、カーボンニュートラル社会を実現するために対策が必要であるCO₂環境とアンモニア環境における鉄鋼材料の環境劣化についてこれまでの知見を概説する。

4.1 CO₂腐食と応力腐食割れ

4.1.1 CO₂環境における炭素鋼の腐食

油田やガス田の多くは、原則酸素（O₂）は含まれていないが、CO₂や硫化水素（H₂S）といった酸性ガスを含む湿潤雰囲気となり、非常に厳しい腐食環境となる。CO₂を含む環境はスウィート、一方H₂Sを含む環境はサワーと呼ばれ、それらは区別されている。CO₂環境における腐食の主な生成物は炭酸鉄（FeCO₃）であり、この皮膜の性状が腐食速度に大きく影響する。またCO₂環境下において、SCCの

発生が報告されており、油井管や輸送配管における材料健全性や安全性を左右する重大な問題である。

ところで、気体のCO₂が水に溶解すると炭酸（H₂CO₃）が生成する（式(10)）。H₂CO₃は弱酸であり、解離して（式(11)）、プロトンH⁺と重炭酸イオンHCO₃⁻とを形成する。



このような環境で炭素鋼が腐食するとき、アノード反応は、式(12)の鉄のアノード溶解である。一方、カソード反応は、H⁺の還元反応（式(13)）、HCO₃⁻の還元反応（式(14)）、H₂CO₃の直接還元反応（式(15)）が検討されている⁽³⁹⁻⁵⁴⁾。

アノード反応



カソード反応



鉄のアノード反応で生じたFe²⁺は、環境中の炭酸種との反応し、炭酸鉄（FeCO₃, Siderite）を生成する（式(16)）。



CO₂腐食で特に重要となるのは、腐食のカソード反応と腐食速度や腐食形態に関係するFeCO₃皮膜の性状である。式(13)で示すH⁺の還元反応がカソード反応であるとすれば、弱酸環境であるので、腐食速度は大きくない。しかし、CO₂環境では、CO₂の分圧によってH₂CO₃の溶解度が変化するため、H₂CO₃がH⁺の供給源となり、カソード反応が促進される。図20は、30℃における炭素鋼X65のアノードカソード分極曲線である⁽⁵⁴⁾。カソード反応では、いずれのpHおよびCO₂分圧においても、電流停滞域がみられており、H⁺の拡散律速過程によるものと指摘されている。また、pH4のカソード電流について、腐食電位近傍では、電荷移動律速によるターフェル領域がみられるが、電流値がCO₂分圧に依存していないことから、H₂CO₃の直接還元反応ではないと著者らは結論づけている。アノード反応では、ターフェル領域はみられておらず、前不動態化挙動が観測されていると述べている。このことは、この温度条件では、FeCO₃皮膜の形成がなされないことに起因している。特に、CO₂分圧が高くなると、HCO₃⁻が皮膜を攻撃し、不安定化させることが原因であるとしている。図20(c)は、pHとCO₂分圧が及ぼす腐食速度への影響を示したものである。pH4では、カソード反応が電荷移動反応律速であり、CO₂分圧にも依存していないので、腐食速度のCO₂分圧依存性はほとんどみられていない。一方、pH5では、腐食速度がCO₂分圧に依存して増加している。これは、CO₂分圧が高くなるとH₂CO₃の溶解度が増加することが理由であるとしている。

FeCO₃皮膜が形成しない温度域では、CO₂分圧を増加すると、腐食速度は大きくなるといわれている。一方、高温高圧条件下でFeCO₃が生成すると腐食速度を大幅に低下させる。これは、高温になるほど

FeCO₃の溶解度が低下し、式(16)で決まる溶解度積を超える保護皮膜が形成されるためである。しかし、皮膜が不完全な場合や流速の高い環境では、皮膜の破壊と再生が繰り返され、局部腐食（ピット）が進展する⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾。図21は、種々のpHに調整した3.5% NaCl溶液にCO₂を吹き込んだ溶液（50℃）中において、X65鋼の腐食試験を行い、孔食指数を整理したものである。孔食指数は、最大腐食深さ（計測された最大深さと平均腐食深さの和）を平均腐食深さで割ったものである。なお、平均腐食深さは、直線分極抵抗測定（LPR測定）で評価されている⁽⁵⁶⁾。図より、pHが高くなると腐食の不均一性が顕著になっている。これは、表面のFeCO₃の安定性によるもので、FeCO₃皮膜で保護されている部分とそれ以外の部分との間で腐食特性が異なることが原因であり、それらの間の電位差によるガルバニック腐食によるものであると説明されている⁽⁵⁸⁾。

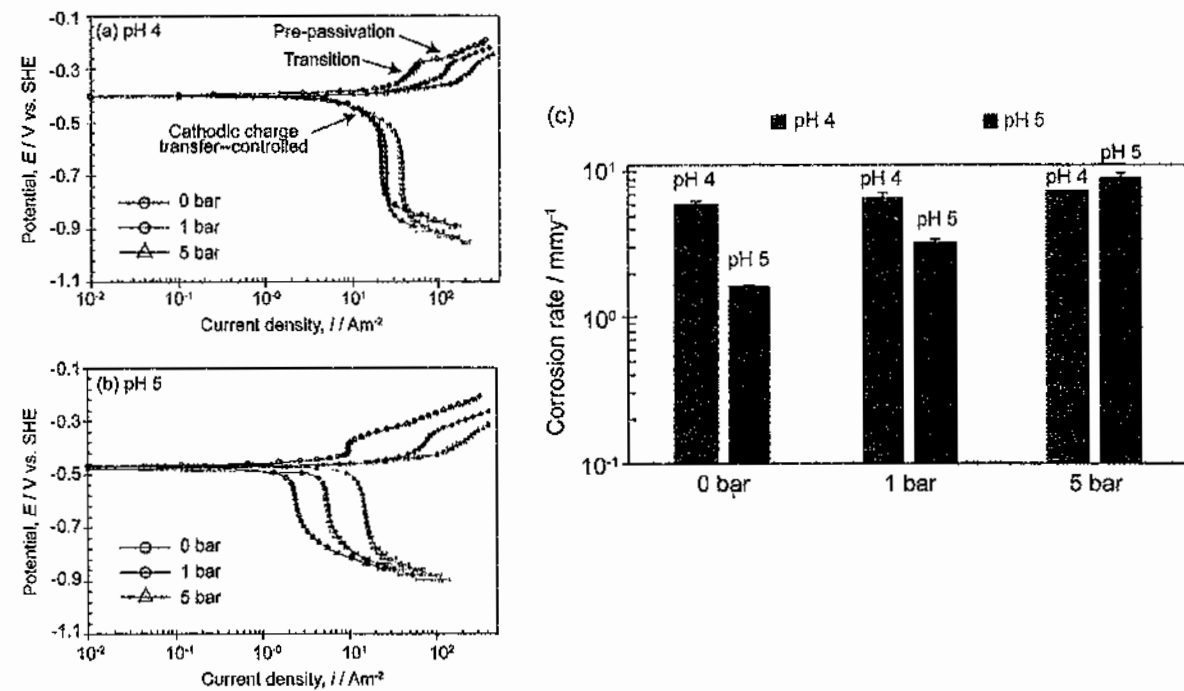


図20 30℃、0.1 M NaCl中における炭素鋼X65のアノード、カソード分極曲線に及ぼすCO₂分圧の影響（(a)pH 4、(b)pH 5）と各環境における腐食速度⁽⁵¹⁾。

CCSプロセスでは、CO₂排出源でCO₂を回収し、パイプライン輸送用に超臨界状態（74.14 bar, 31.14℃）に圧縮してから、地層に圧入して貯留する。圧縮することで、密度が高く、粘性が下がるので輸送がしやすくなる。一般に、乾燥CO₂ガスは腐食性ではないが、水分があると腐食が問題となる。

図22は、25℃において、1000ppmの水分を含む種々状態のCO₂中における炭素鋼の腐食速度を示したものである⁽⁵⁹⁾。図よりわかるように、Dry Gas環境での腐食速度は0 mm/yであり、腐食していない。しかし、CO₂の圧力が高くなって、Gas/Liquid状態となると、腐食速度は少し増加する。さらにCO₂の圧力が高くなると高密度の液相CO₂であるDense Phaseとなり、腐食速度がさらに大きくなる。これは、圧力の増加によってCO₂の溶解度が増加したためであると述べられている。表面に形成した腐食生成物は、いずれの状態でもFeCO₃であった。

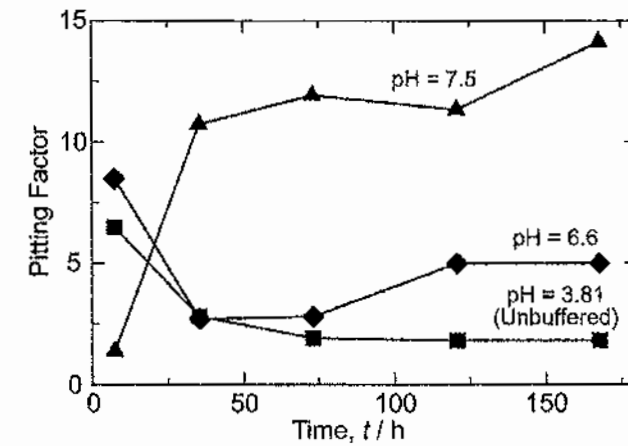


図21 25℃における炭素鋼の腐食速度とCO₂分圧との関係⁽⁵⁶⁾。

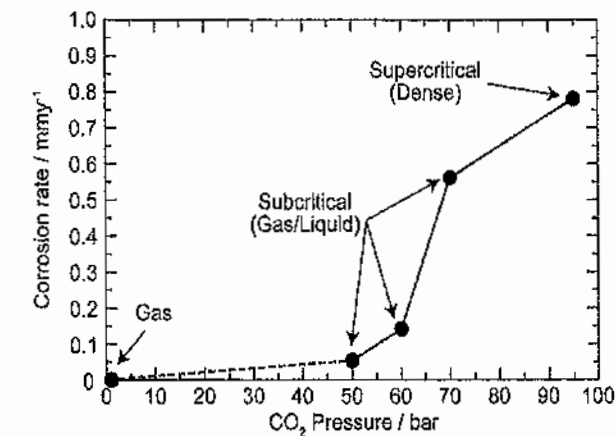


図22 25℃における炭素鋼の腐食速度とCO₂分圧との関係⁽⁵⁹⁾。

4.1.2 CO₂環境における炭素鋼の応力腐食割れ⁽⁶⁰⁻⁶⁸⁾

CO₂環境では、FeCO₃皮膜の欠陥部分でアノード溶解と応力集中によって、アノード溶解支配型SCC（APC）が支配的と考えられている。高圧CO₂環境でFeCO₃皮膜の結晶性が高い場合、腐食速度は大幅に低下する。しかし、環境中に微量のH₂Sや有機酸の共存は皮膜特性を変化させ、SCC感受性を著しく増大させることが報告されている。また、CrやMoを微量添加した低合金鋼は、CO₂環境下で安定したFeCO₃皮膜形成を助け、SCC耐性を向上させることが指摘されている。アノード溶解と水素脆化の寄与割合は環境条件によって変化するが、定量的な理解は未だ十分でなく、さらにCO₂環境特有のFeCO₃皮膜について割れメカニズムは解明途上である。実機環境では温度・圧力・流速が変動し、皮膜の安定性が時々刻々変化すると考えられる。このとき、CO₂単独ではなく、不純物としてH₂S、O₂、微量有機酸などが共存し、その複合作用によるSCC挙動は体系的に整理されていない。

図23は、SO₂やNO₂などの不純物を含む超臨界CO₂環境におけるX65鋼の応力腐食割れ試験結果である。水を飽和濃度まで添加している。その結果、O₂の添加は、応力腐食割れ特性に大きくは影響しないが、NO₂やSO₂の添加によって、機械的性質の低下が確認された。この原因として、SO₂の場合、アノード溶解、水素脆化と応力、NO₂の場合では、主にアノード溶解と応力との相互作用であることが示唆されている。

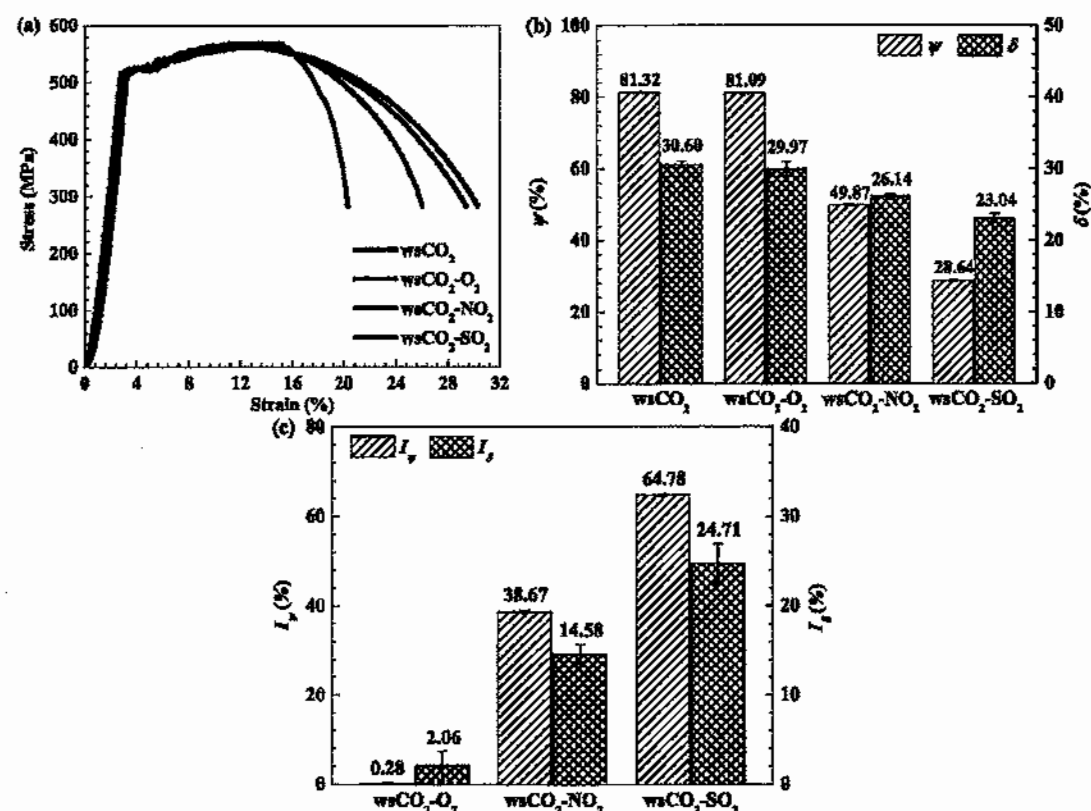


図23 水および種々の不純物を含む超臨界 CO_2 中におけるX65の応力腐食割れ試験結果⁽⁶⁸⁾。

4.2 液体アンモニア中における鉄鋼材料の腐食と応力腐食割れ⁽⁶⁹⁻¹⁰³⁾

4.2.1 液体アンモニア中における鉄鋼材料の腐食反応

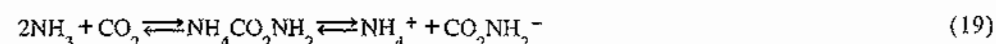
液体アンモニア (NH_3) は、常温・常圧下では気体で存在するが、低温 (-33°C , 1 atm) で液化する。 NH_3 分子は孤立電子対を持つ正四面体型構造であり、分子間で水素結合を形成する。これにより液体状態でも高い溶媒極性を維持し、金属塩やプロトン供与種の溶解を助ける。また、 NH_3 は、水や有機溶媒と比較してユニークな溶媒特性を持つ。水よりも誘電率22 (-33°C) は小さく、非水系溶媒としては高い極性を示す。

液体 NH_3 は水と同様にBrønsted塩基として作用する。また、 NH_3 は自己解離する (式(18))。



液体 NH_3 のイオン積 (K_a) は約 10^{-33} であり、常温水の 10^{-14} に比べ非常に小さい。液体 NH_3 単体では、ほとんど NH_3 分子のまま存在することとなる。よって、電気伝導度も低い。

また、液体 NH_3 は、気相の CO_2 と反応して、カルバミン酸アンモニウム ($\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$) を形成する。 $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ は、アンモニウムイオン (NH_4^+) とカルバミン酸イオン (CO_2NH_2^-) に一部解離する。解離度は温度に依存する。



液体 NH_3 中では、Li, Na, Kなどのアルカリ金属は電子を溶媒に解離させ、ブルー溶液を形成する。この溶液は、その溶媒和電子によって強還元性を示し、有機還元反応や金属錯体合成に利用されている。一方、Feは液体 NH_3 中で安定である。しかし、不純物として、水分や酸素、その他のアニオンの存在下では腐食が促進される。

液体 NH_3 環境における鉄鋼材料の腐食挙動には、不純物 (酸素, CO_2 , 水など) が強く影響する⁽⁶⁹⁻⁷⁹⁾。今川⁽⁸⁰⁻⁸⁶⁾、中井ら⁽⁸⁷⁻⁸⁸⁾らは非常に精緻な電気化学計測で、液体 NH_3 中の鉄鋼材料の電気化学特性について調査している。

図24は、液体 NH_3 環境における純鉄の分極曲線を示したものである⁽⁹⁴⁾。図(a)をみると、液体 NH_3 のみの環境では、アノード、カソード電流ともかなり小さい。液体 NH_3 に CO_2 を $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ として添加すると、アノード、カソード反応とも促進し、腐食電位が大きく卑側にシフトしている。カソード反応は、以下の式で与えられる。

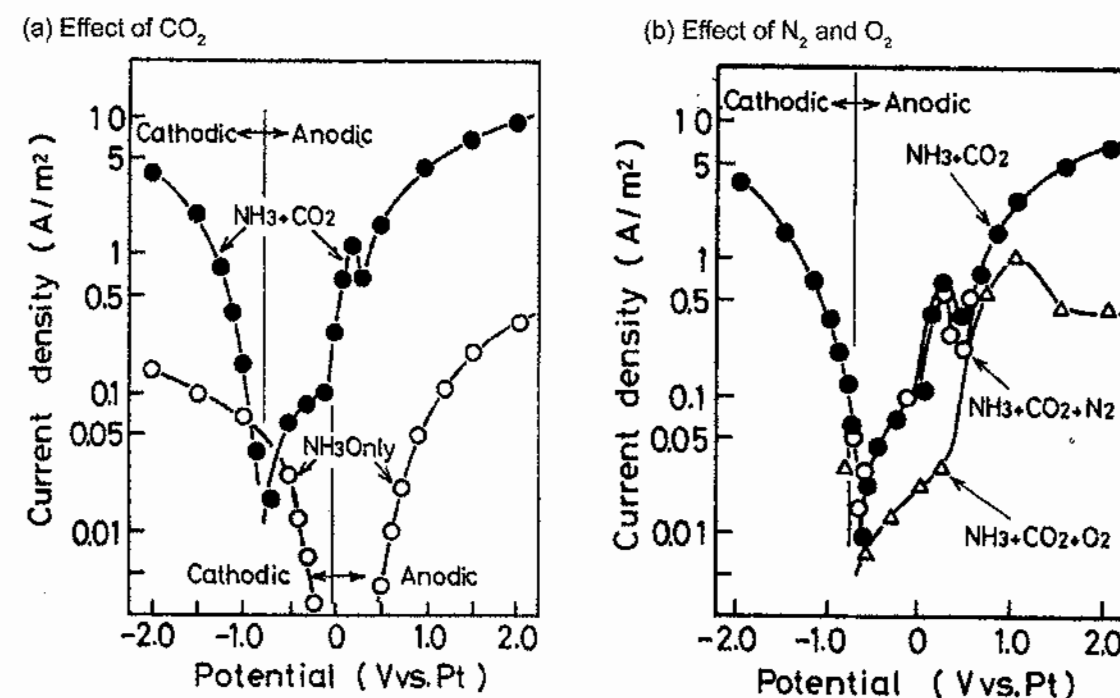


図24 液体 NH_3 環境における純鉄およびHT80鋼の分極曲線: (a) CO_2 添加の影響 (純鉄), (b) O_2 , N_2 添加の影響 (HT80鋼)⁽⁸⁸⁾。

図24(a)より、 CO_2 添加によって NH_4^+ の濃度が増加したことが理由である。また、アノード分極曲線では、Feのアノード溶解による電流が腐食電位近傍で生じる。すなわち、



である。0 V付近での電流増加は、腐食生成物の形成によるもので、0.5 V以上の電位域での電流増加は、 N_2 の生成反応であると指摘している。また、液体 NH_3 に NH_4NO_3 を添加したときは、電流値が小さく、また鉄表面が光沢を示したが、 CO_2 の添加では黄赤色の腐食生成物が形成したことを確認している。以上のことから、 CO_2 を含む液体 NH_3 環境において、鉄は不動態化せず全面溶解をしていると述べている。



さらに、図24(b)より、 N_2 の添加はアノード分極挙動に影響しないことを指摘している。しかし、 O_2 の添加は、アノード電流が著しく減少したことから、腐食生成物皮膜の形成を促進すると述べている。

4.2.2 液体アンモニア中における鉄鋼材料の応力腐食割れ

1950年代にアメリカの農業用液安タンクでの漏れや破壊を契機に势力的な検討がなされ⁽⁷¹⁻⁷⁸⁾、水の添加がSCC発生の抑制になるとして、SCCによる問題は解決しつつあった。しかし、0.2%の水を添加した常温の鋼製液安タンクの気相部でSCCが発見されるなど⁽⁸⁹⁾、現象が十分に理解されているとはいえない。我が国でも、今川ら、中井らの势力的な検討で不純物が及ぼす腐食、SCC挙動が解明されつつある。純粋な液体 NH_3 中では、ほとんど腐食やそれともなうSCCは生じないとされるが、液体 NH_3 中の腐食と同様に、 CO_2 、 O_2 、 H_2O などの不純物が入ることによって、SCC特性も変化すると考えられる。

図25は、 CO_2 と O_2 を含む液体 NH_3 に水を添加したときのHT80鋼の腐食電位の経時変化を示したものである。図よりわかるように、水添加によって、腐食電位は貴方向にシフトし、破断時間が増加している。これにより、水添加はSCCを抑制していることが示唆された⁽⁸⁸⁾。図26は、 CO_2 と O_2 を含む液体 NH_3 の温度を変化させたときのHT80鋼の腐食電位の経時変化を示したものである。温度の低下によって、腐食電位が貴方向にシフトし、破断時間も長くなっている。温度の低下も水添加と同様にSCC防止には有効であると指摘している⁽⁸⁸⁾。

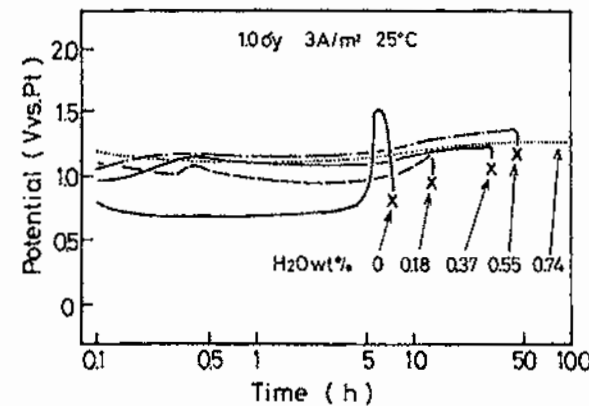


図25 CO_2 と O_2 を含む液体 NH_3 中におけるHT80鋼のSCC試験における腐食電位におよぼす水添加の影響⁽⁸⁸⁾

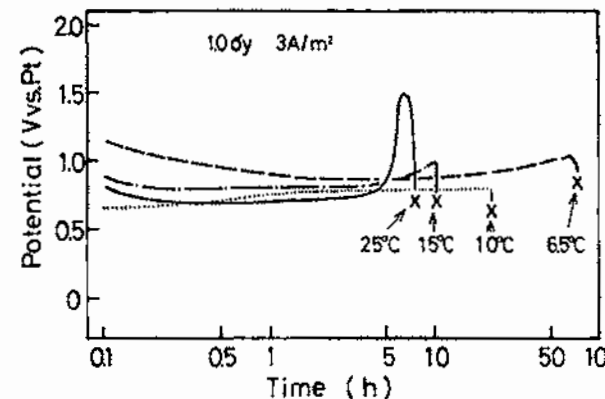


図26 CO_2 と O_2 を含む液体 NH_3 中におけるHT80鋼のSCC試験における腐食電位におよぼす温度の影響⁽⁸⁸⁾

図27は、 CO_2 を含む液体アンモニア中でHT80鋼のSCC試験を行った結果である。アノード電流の増加によって破断時間が短くなり、さらにカソード分極条件では破断しなかったことから、活性経路(APC)型のSCCであると指摘されている⁽⁸⁶⁾。図28は、 CO_2 と O_2 を含む液体 NH_3 中でHT80鋼のSCC試験を行った結果である。温度の増加とともに破断時間が短くなることが指摘されている⁽⁸⁶⁾。

以上の実験結果から、液体 NH_3 中において鋼は CO_2 の存在下で活性溶解をすること、APC型のSCCが発生しうることが示唆された。ただし、不動態化はしておらず、活性溶解が継続するものである。これは、先に示した CO_2 腐食やSCCの割れ機構と類似しているといえる。すなわち、不動態皮膜の破壊やその不安定性によるき裂発生、伝播ではなく、腐食生成物皮膜の不均一性によって割れ発生、伝播が起こることが類推される。

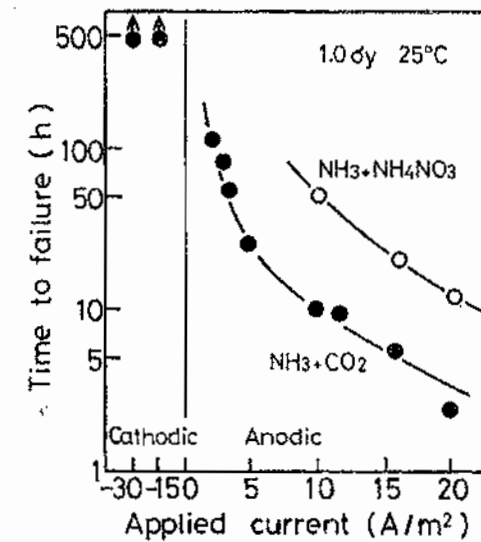


図27 CO_2 を含む液体 NH_3 中におけるHT80鋼のSCC試験における電位の影響⁽⁸⁷⁾

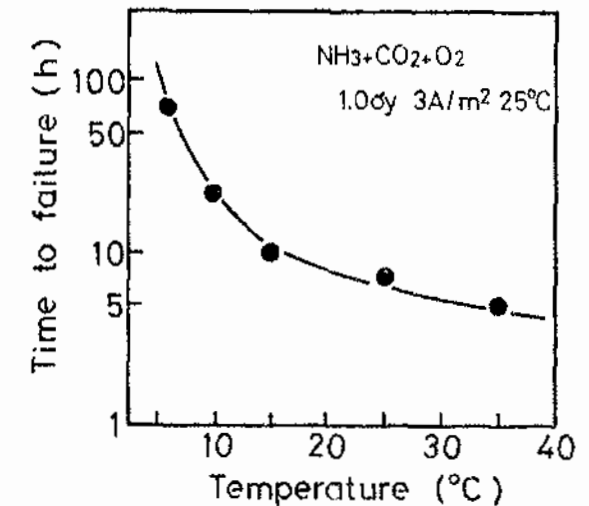


図28 CO_2 と O_2 を含む液体 NH_3 中におけるHT80鋼のSCC試験における温度の影響⁽⁸⁷⁾

近年、カーボンニュートラル社会を実現にはアンモニアの利用が重要であり、また大きな需要が見込まれる。その供給を安定化するためには、貯蔵タンクの大規模化、低温常圧での貯蔵が必須である。特に大型化には、高強度鋼材が利用されることが想定されるが、鋼材の硬さや付与応力によってSCC感受性が依存することが明らかになっている⁽⁹⁰⁻⁹²⁾。今後は、液体 NH_3 中のSCC感受性評価に対して、統一的な試験方法の確立が必要である。特に、低温低圧環境での試験⁽⁹³⁾や破壊力学に基づく精緻なき裂伝播評価⁽⁹⁴⁾が重要な課題になる。また、液安環境における腐食やSCC発生抑制方法の検討が必要であるといえる^(95, 96)。今後の研究成果に期待したい。

5. おわりに

本稿では、金属材料の環境劣化のうち、応力腐食割れを中心に上げ、腐食現象の基礎、応力腐食割れにおけるき裂発生、伝播機構、関係する因子やその評価法を概説した。さらに、カーボンニュートラル社会の実現において今後対処すべき応力腐食割れ現象である、 CO_2 環境および NH_3 環境における応力腐食割れについてこれまでの知見を概説した。現在も未解明な点は残されているが、本稿がその課題解決の一助となることを期待したいと思う。

参考文献

- 1) R. H. Jones: Stress-Corrosion Cracking Material Performance and Evaluation, Second edition, ASM International, (2016).
- 2) R. W. Revie: Uhlig's Corrosion Hand Book, Third edition, The Electrochemical Society, INC., Wiley (2011).
- 3) E. McCafferty: Introduction to Corrosion Science, Springer, (2009).
- 4) P. Marcus: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition, CRC Press, (2012).
- 5) D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Second Edition, Princeton Hall, (1996).
- 6) 大谷南海男: 金属の塑性と腐食反応, 産業図書, (1972).
- 7) 大谷南海男, 日本金属学会会報, 12, 689-699 (1973).
- 8) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International, (1974).
- 9) 水流 徹: 腐食の電気化学と測定法, 丸善, (2017).
- 10) 多田英司, 仙葉 聡: Zairyo-to-Kankyo, 61, 14-21 (2012).
- 11) T. P. Hoar, Corrosion, 19 (10), 331t-338t (1963).
- 12) S. A. Shipilov: Environment-induced cracking of materials, 1, 507-557 (2008).
- 13) R. C. Newman, R. P. M. Procter: Br. Corros. J., 25(4), 259-269 (1990).
- 14) K. Sieradzki, R. C. Newman: J. Phys. Chem. Solids, 48, 1101-1143 (1987).
- 15) K. Sieradzki, R. C. Newman: Phil. Mag., 51, 95-132 (1985).
- 16) 柴田俊夫: 材料, 55, 979-985 (2006).
- 17) 木島 茂: 防食技術, 12, 357-364 (1963).
- 18) 木島 茂: 防食技術, 12, 406-412 (1963).
- 19) 木島 茂: 防食技術, 12, 453-459 (1963).
- 20) 木島 茂: 防食技術, 12, 550-584 (1963).
- 21) S. Lynch: Corros. Rev., 30, 63-104 (2012).
- 22) S. P. Lynch: CORROSION/NACE, Paper no. 7493, 1-55 (2007).
- 23) M. Elboujdaini, R. W. Revie: J. Solid State Electrochemistry, 13, 1091-1099 (2009).
- 24) 大谷南海男, 応力腐食割れ機構に関する最近の進歩, 鉄と鋼, 60, 21-133 (1974).
- 25) 大谷南海男, 物理冶金学からみた応力腐食割れ, 日本金属学会会報, 8, 663-672 (1969).
- 26) N. J. H. Holroyd, T. L. Burnett, J. J. Lewandowski, G. M. Scamans: Corros. Rev., 42(5), 523-542 (2024).
- 27) R. N. Parkin, Br. Corros. J., 14 (1), 5-14, (1979).
- 28) R. N. Parkin, Corros. Sci., 20, 147-166 (1980).
- 29) D. A. Vermilyea, J. Electrochem. Soc., 119, 405-407 (1972).
- 30) 多田英司, 野田和彦, 熊井真次, 水流 徹: 日本金属学会誌, 63 (8), 1075-1082 (1999).
- 31) E. Tada, K. Noda, S. Kumai, T. Tsuru: Corros. Sci., 46 (6), 1549-1563 (2004).
- 32) V. G. Gavriljuk, V. M. Shyvanuk, S. M. Teus, Corros. Rev., 42(3), 267-301 (2024).
- 33) R. A. Oriani: Bunsen-Ges. Phys. Chem., Ber, 76, 848-857 (1972).
- 34) C. D. Beachem: Metall. Mater. Trans., 3, 441-455 (1972).
- 35) S. P. Lynch: Acta Metall., 36, 2639-2661 (1988).
- 36) 小若正倫, 新版 金属の腐食損傷と防食技術, アグネ承風社, (1995).

- 37) エネルギー基本計画 (令和7年2月), 経済産業省資源エネルギー庁HP, https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20250218_01.pdf.
- 38) GX 実現に向けた基本方針〜今後10年を見据えたロードマップ〜令和5年2月, 経済産業省資源エネルギー庁HP, <https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/gx/data/01.pdf>.
- 39) 松島 徹: Zairyo-to-Kankyo, 44, 683-689 (1995).
- 40) 天谷 尚: Zairyo-to-Kankyo, 65, 326-332 (2016).
- 41) 神吉恭平, 荒井勇次, 天谷 尚, 宮尾悠希, 神谷裕紀, 松尾大輔, 近藤桂一, 相良雅之: 日本製鉄技報, 422, 10-16 (2023).
- 42) C. De. Waard, D. E. Milliams: Corrosion, 31(5), 177-181 (1975).
- 43) R. Jasinski: Corrosion, 43(4), 214-218 (1987).
- 44) T. Ilurten, S. Gunvaldsen, R. Tunold, F. Blaker, P. G. Lunde: J. Electroanal. Chem, 180 (1-2), 511-526 (1984).
- 45) C. A. Palacios, J. R. Shadley: Corrosion, 49, 686 (1993).
- 46) B. R. Linter, G. T. Burstein: Corros. Sci., 41, 117-139 (1999).
- 47) G. A. Zhang, Y. F. Cheng: Electrochim. Acta, 56, 1677-1685 (2011).
- 48) S. Nesic: Corros. Sci., 49 (12), 4308-4338 (2007).
- 49) S. Nesic, J. Postlethwaite, S. Olsen: Corrosion, 52 (4), 280-294 (1996).
- 50) D. Fonseca, M. R. Tagliari, W. C. Guaglianoni, S. M. Tamborim, M. F. Borges: Int. J. Corrosion, 2024, 5537767.
- 51) A. Kahyarian, S. Nesic: J. Electrochem. Soc., 166, C3048 (2019).
- 52) A. Dugstad, M. Halseid, B. Morland: Energy Procedia, 63, 2547-2556 (2014).
- 53) Y. M. Gunaltun, Y. Sun, K. Geoge, S. Nesic: CORROSION/2003, paper no. 3327, 1-27 (2003).
- 54) W. Li, B. Brown, D. Young, S. Nesic: CORROSION, 70 (3), 294-302 (2014).
- 55) B. Brown, S. Nesic: CORROSION/2003, paper no. 1559, 1-21 (2012).
- 56) F. Pessu, R. Barker, A. Neville: CORROSION, 70 (3), 294-302 (2014).
- 57) J. Han, B. N. Brown, S. Nesic: CORROSION, 66 (9), 095003-1-12 (2010).
- 58) T. C. Almeida, M. C. E. Bandeira, R. M. Moreira, O. R. Mattos: Corros. Sci., 120 239-250 (2017).
- 59) M. G. R. Mahlobo, K. Premilall, P. A. Olubambi: Mater. Sci. Eng., 272 012032 (2017).
- 60) F. M. Song: CORROSION, 66 (6), 095004-1-14, (2010).
- 61) K. Li, Y. Zeng, J.-L. Luo: Corros. Sci., 184 109350 (2021).
- 62) K. Li, Y. Zeng: Constr. Build. Mater., 362, 129746 (2023).
- 63) C. Sun, X. Yan, J. Sun, J. Pang, W. Zhao, X. Lin: Corros. Sci., 209 110729 (2022).
- 64) B. H. Morland, T. Norby, M. Tjelata, G. Svenningsen, CORROSION, 75 (11), 1327-1338 (2019).
- 65) X. Yue, M. Zhao, L. Zhang, H. Zhang, D. Li, M. Lu: RSC Adv., 8, 24679-24689 (2018).
- 66) S. A. Abubakar, S. Mori, J. Summer: Metals, 12, 1397 (2022).
- 67) K. Majchrowicz, T. Brynk, M. Wiczorek, D. Miedzinska, Z. Pakiel: Eng. Fail. Anal., 104 471-479 (2019).
- 68) C. Sun, X. Yan, J. Sun, J. Pang, W. Zhao, X. Lin: Corros. Sci., 209 110729 (2022).
- 69) F. Yanagimoto, K. Shiotani, Y. Sakakibara, Y. Watanabe, E. Tada, Int. J. Hydrog. Energy, 120 89-100 (2025).
- 70) Z. Chao, H. Huan, X. Li, Y. Fan, Z. Yuqi, L. Jie, Mater. Res. Express, 085802 (2024).

- 71) A. W. Loginow, E. H. Phelps, Corrosion, 18, 299t-309t (1962).
- 72) C. D. Kim, B. E. Wilde, E. H. Phelps, Corrosion, 31 (7), 255-262 (1975).
- 73) B. E. Wilde, Corrosion, 37 (3), 131-141 (1981).
- 74) D. C. Deegan and B. E. Wilde, Corrosion, 29 (8), 310-315 (1973).
- 75) D. C. Deegan and B. E. Wilde, R. W. Stachle, Corrosion, 32 (4), 139-143 (1976).
- 76) F. F. Lyle Jr., R. T. Hill, Corrosion, 34 (10), 349-354 (1978).
- 77) L. Lunde, R. Nyborg, Corrosion, 43 (11) 680-688 (1987).
- 78) R. Nyborg, L. Lunde, Process Safety Progress, 15 (11), 1996-41 (1996).
- 79) C. A. Farina, U. Grassini, Electrochim. Acta, 32 (6) 977-980 (1987).
- 80) 今川博之, 日本金属学会誌, 40 (12), 1250-1263 (1976).
- 81) 今川博之, 日本金属学会誌, 40 (12), 1256-1263 (1976).
- 82) 今川博之, 日本金属学会誌, 41 (3), 211-218 (1977).
- 83) 今川博之, 日本金属学会誌, 41 (3), 218-225 (1977).
- 84) 今川博之, 日本金属学会誌, 41 (10), 992-998 (1977).
- 85) 今川博之, 日本金属学会誌, 42 (2), 185-190 (1978).
- 86) 今川博之, 溶接学会誌, 48 (3), 176-181 (1979).
- 87) 中井揚一, 上杉康治, 倉橋速生, 鉄と鋼, 67 (14), 2226-2233 (1981).
- 88) 中井揚一, 上杉康治, 倉橋速生, 鉄と鋼, 67 (14), 2234-2241 (1981).
- 89) P. B. Ludwigsen, H. Arup, Corrosion, 32 (11) 430-432 (1976).
- 90) 川本輝明, 圧力技術, 22 (2), 100-107 (1980).
- 91) 榎本弘毅, 圧力技術, 18(6), 295-300 (1980).
- 92) 橋本 薫, 安田恭野, 三浦進一, 塩谷和彦, 赤井隆文, Zairyo-to-Kankyo, 73, 57-60 (2024).
- 93) 河原崎琢也, 榑原洋平, 篠崎一平, 中山 元, Zairyo-to-Kankyo, 72, 312-317 (2023).
- 94) 菅森陽一, 臼杵博一, 加茂孝浩, 猪狩玄樹, Zairyo-to-Kankyo, 74, 113-116 (2025).
- 95) D. A. Jones, B. E. Wilde, Corrosion, 33 (2), 46-50 (1977).
- 96) B. E. Wilde, C. D. Kim, Corrosion, 38 (3), 168-170 (1982).

水素関連機器向け材料に関する 報告事例と開発動向とニーズに関して

Case Studies, Recent Developments, and Material Requirements for Hydrogen-Related Equipments

川崎重工業株式会社

東 誠
奥村健太郎

2025年10月27日(第257回・大阪)

2025年11月17日(第258回・東京)

一般社団法人 日本鉄鋼協会

目 次

1. はじめに	103
2. 国際水素サプライチェーンの構築に向けた取り組み概要	104
3. 水素関連機器の使用環境・使用材料と規格に関して	108
3.1 水素関連機器の使用環境・使用材料例	108
3.2 水素関連機器に関する国内外の規格・ガイドライン	109
4. 鉄鋼材料の水素ガス中における材料強度評価	113
4.1 はじめに	113
4.2 水素プレチャージの要否と水素脆化への影響因子	113
4.3 低ひずみ速度引張試験(SSRT)	114
4.4 疲労試験	115
4.5 疲労き裂進展試験	115
4.6 破壊靱性試験	117
5. 水素関連機器に対する材料ニーズと技術開発動向	118
5.1 規格・ガイドラインにおける認可材料の拡大	118
5.2 使用環境・発生応力を考慮した規格・ガイドラインの整備	118
5.3 水素適合性の予測技術の確立	119
6. おわりに	119
参考文献	120
キーワード	
Pressurized Hydrogen, Liquified Hydrogen, Hydrogen Compatibility, Mechanical Testing, Hydrogen embrittlement	

1. はじめに

2016年11月、パリ協定が発効し、世界は低炭素社会から脱炭素社会へと大きく舵を切った。

日本では、2017年に世界で初めての水素国家戦略として「水素基本戦略」¹⁾が策定された。さらに、2020年10月、日本政府による「2050年カーボンニュートラル宣言」や各国のカーボンニュートラル関連の政策により、国内外において、再生可能エネルギーの導入や水素・CCUSなどによる脱炭素化などカーボンニュートラル市場規模は年々拡大し続けている。

2023年に改訂された水素基本戦略²⁾の中で、S(Safety:安全性)+3E(Energy Security:エネルギー安全保障、Economic Efficiency:経済効率性、Environment:環境統合)を前提として、日本の水素導入目標は、2030年に最大300万トン/年、2050年に2,000万トン/年程度に加え、2040年に1,200万トン/年程度を目指すことが追記された。

また、2024年5月には、水素の社会実装を強力に推進していくための法律「水素社会推進法」³⁾が成立し、低炭素水素等の導入拡大に向けた制度が講じられている。

水素はカーボンニュートラル社会の実現に向けて期待されるクリーンエネルギーであり、エネルギーの「つくる」「はこぶ」「ためる」「つかう」の各分野で、国内外で様々な研究開発、商用規模を想定した大規模な実証プロジェクトなどが盛んに進められている。これにともない、水素関連機器に関しても製品開発が着実に進展している。

本稿では、まず国際水素サプライチェーンの構築に向けた近年の取り組みを概説する。続いて、水素関連機器における材料使用実績や、近年整備が進んできている規格・ガイドラインの概略について紹介する。その後、水素関連機器の設計に必要な鉄鋼材料の水素ガス中における材料強度評価について具体的な検討事例を示す。最後に、水素関連機器に対する材料ニーズと技術開発動向について述べる。

2. 国際水素サプライチェーンの構築に向けた取り組み概要

水素の製造から利用に至るまでの一連のサプライチェーンの構築に向けて、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「水素社会構築技術開発事業／大規模水素エネルギー利用技術開発／未利用褐炭由来大規模海上輸送サプライチェーン構築実証事業」において、世界初の液化水素輸送船「すいそ ふろんていあ」(表1、図1)、液化水素荷役実証ターミナル「Hy touch 神戸」(表2、図2)が建造、建設され、2021年度に日豪間において世界で初めて液化水素の大量海上輸送の実証が行われた^{4) 6)}。

上記実証に続き、「競争的な水素サプライチェーン構築に向けた技術開発事業／大規模水素サプライチェーンの構築に係る技術開発／液化水素輸送・荷役システムの国際標準化に向けたデータ取得」において、様々な積荷条件、海象条件および気象条件での航行を目的に、日豪間往復航行を3度繰り返し、液化水素を搭載して延べ57,000kmの外洋航行を達成した⁷⁾。

「すいそ ふろんていあ」の液化水素貯蔵タンクの断熱性能は、1日あたりで蒸発する液の比率BOR(Boil of Rate)にて、0.3%/日、「Hy touch 神戸」の液化水素貯蔵タンクでは0.06%/日という高い断熱性能を達成している⁸⁾。

表1 液化水素運搬船「すいそふろんていあ」の概要^{4) 6)}

主要寸法	全長 116m 型幅 19m 型深さ 10.6m
総トン数	約 8,000
推進方式	ディーゼル電気推進
航海速力	約 13 ノット
航続距離	約 11,300 海里
最大乗船定員	25 名
船籍/船級	日本/日本海事協会
貨物タンク容積	1,250m ³ ×1基
タンクタイプ	独立型タイプCタンク (蓄圧式)
タンク構造	横置き円筒型二重殻
タンク防熱方式	真空二重断熱
タンク材料	SUS304L (タンク) GFRP (内部支持材)
タンク最大設計圧力	0.5MPaA
タンク最小設計温度	-253° C (20K)



図1 液化水素運搬船「すいそ ふろんていあ」(提供: HySTRA)^{4) 6)}

表2 神戸液化水素荷役実証ターミナル「Hy touch 神戸」概要^{4) 6)}

機器名称	主要寸
液化水素タンク	容積 2,500m ³ 直径 19m 構造 球形真空二重殻
ローディングアームシステム	口径 6 インチ 構造 真空二重断熱 その他 緊急離脱機構
BOG 処理設備 (BOG: Boiling Off Gas)	BOG 圧縮機 BOG ホルダー ベントスタック
その他設備	ローリー受入設備 等

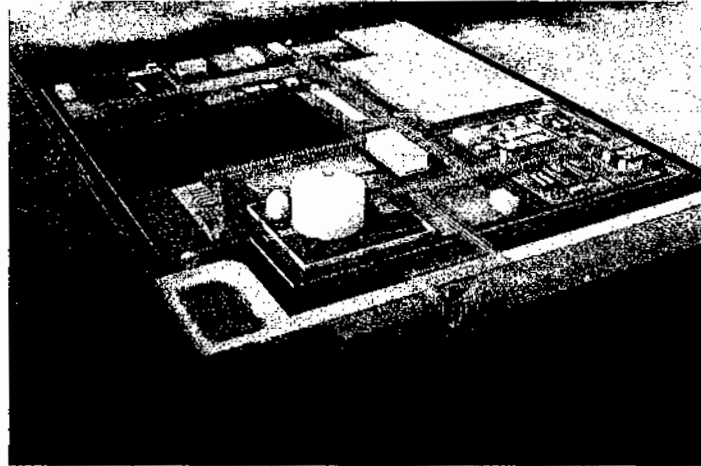


図2 神戸液化水素荷役実証ターミナル「Hy touch 神戸」^{4) 6)}

さらに、商用規模の液化水素基地が、「グリーンイノベーション基金事業／大規模水素サプライチェーンの構築／水素輸送技術等の大型化・高効率化技術開発・実証／液化水素サプライチェーンの商用化実証」において、川崎市扇島地区に建設予定である。同基地には、液化水素貯蔵容量 50,000m³(約 3,550 トン)の地上式平底円筒形タンクに加え、液化機、ローリー出荷設備、水素パイプラインが設置される予定であり(表3、図3)、2025年5月に建設工事が開始された。また、液化水素運搬船の新規建造も予定されている(表4、図4)⁹⁾。

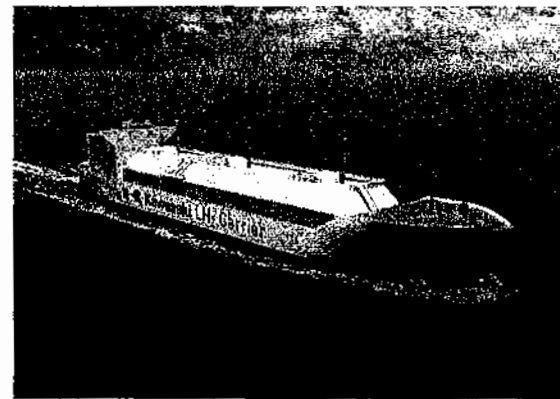
表3 国内基地仕様⁹⁾

項目	仕様
主要機器	液化機、液化水素タンク、ローディングアームシステム (LAS)、気化器、液化水素ポンプ、ボイルオフガス圧縮機、リターンガスブロフ、弁類、計器類(レベル計)
主要機器概略仕様	・ 液化機 : 25ton/日以上 x 2基 ・ 液化水素タンク : 5万m³平底円筒地上式 ・ LAS : 6インチ(液2本、ガス1本) 液水荷役レート : 1,400 m³/h以上 ・ 気化器 : 30,600Nm³/h x 2基 ・ 液化水素ポンプ : 3.2t/h (6MPaG) (2系統) (送ガス用) 700m³/h x 1基 (船への移送用)

図3 国内基地概要(イメージ図 日本水素エネルギー網より提供)⁹⁾表4 液化水素運搬船仕様⁹⁾

項目	仕様
主要寸法(length×breadth×depth)	約255×35×20m
喫水	8.5m
船速	18.0ノット(時速33.3km)
タンク容量	40,000m ³ (タンク基数: 3)
推進機関	電気推進船(発電機でモーターを駆動) ・ディーゼル発電機 ・水素燃焼二元燃料ディーゼル発電機※1 (水素BOGを船の推進用燃料として利用可能)

※1 GI基金事業「船用水素エンジン及びMHFSの開発」で実証中の実機を洋上試験用に搭載予定

図4 液化水素運搬船(イメージ図)⁹⁾

「つかう」の分野では、水素の大量需要が見込まれる発電分野での製品開発・実証が進められている。NEDO 助成事業「水素 CGS 活用スマートコミュニティ技術開発事業」にて、当社製 1MW 級ガスタービン「M1A-17 型」をベースとした水素 CGS (コージェネレーションシステム) 実証設備が神戸ポートアイランドに建設され、2017 年 12 月に設備が完成した。2018 年 3 月より、水素と天然ガスの混焼及び水素専焼による熱電供給の実証試験を開始し、2018 年 4 月には、世界で初めて水素専焼運転に成功した。さらに、近隣公共施設へ電力約 1.5MW、蒸気約 1 トン/時を同時供給し、水素エネルギーによる熱電供給を達成した¹⁰⁾。

また、NEDO 助成事業「ドライ低 Nox 水素専焼ガスタービン技術開発・実証事業」において、神戸ポートアイランドの実証設備へ搭載し、2020 年 5 月に世界初となるドライ方式での水素専焼運転に成功している。

2022 年 6 月には、豪州から輸送した液化水素を、神戸液化水素荷役実証ターミナルから神戸ポートアイランドの水素 CGS 実証設備へローリーで輸送し、水素ガスタービンによる発電実証が実施された。これにより、「つくる」「はこぶ」「ためる」「つかう」のサプライチェーンが一つにつながるモデルケースの実証が行われた¹⁰⁾。

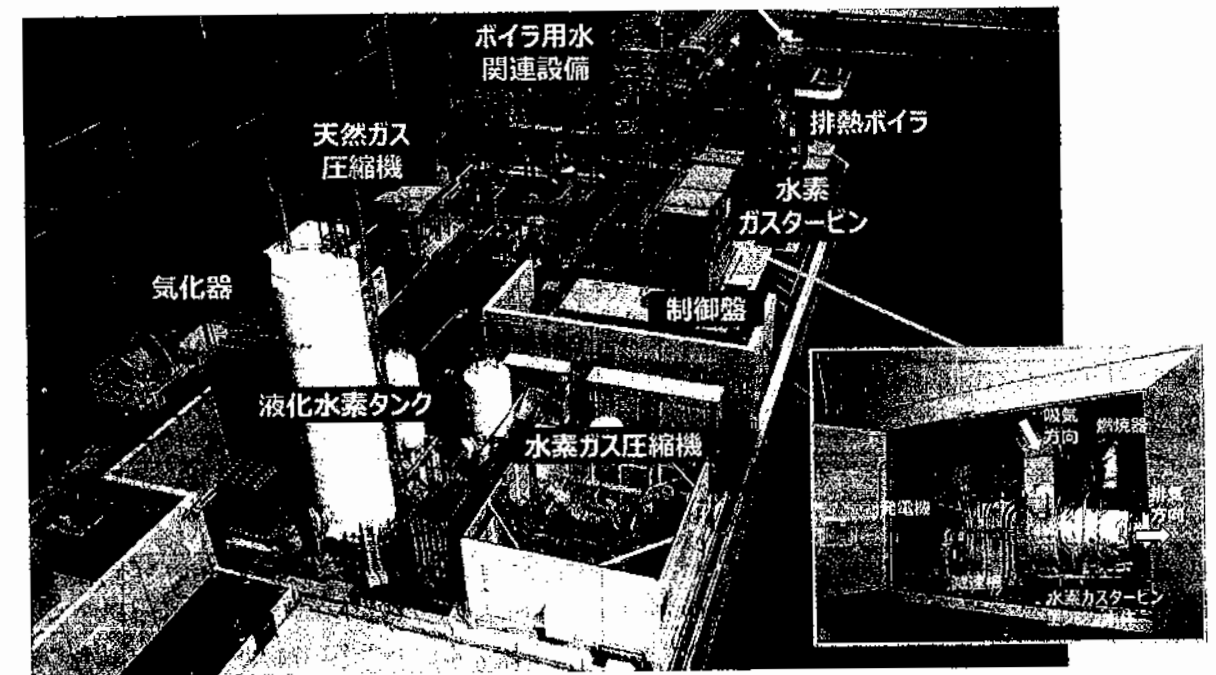


図5 水素 CGS 実証設備

3. 水素関連機器の使用環境・使用材料と規格に関して

3-1 水素関連機器の使用環境・使用材料例

4章で詳述するが、水素ガス中では、大気中と比較して強度や延性が低下する可能性があるため、水素ガス中で使用される部品については水素の影響を考慮する必要がある。そのため、各種材料試験が行われており、その結果をもとに、これまで国内外で数多くの水素関連機器が製造されてきている。使用材料が公表されている水素関連機器の代表例を表5に示す^{19)~20)}。なお、以降の材料記号について規格名が明瞭な場合は、「JIS SUS304L」のように規格名を併記した。一方で、規格名が不明瞭な場合や規格に特別な指定がない場合は規格名の記載を省いた。液化水素貯槽設備の内槽など液化水素と接する部材には、低温靱性なども考慮して、SUS304L、SUS316L、XM19 や SUH660 などのオーステナイト系の鉄鋼材料が使用されている。一方で、カードルなど常温の水素ガスに接する部材には、オーステナイト系のステンレス鋼のみならず、フェライト系やマルテンサイト系の鉄鋼材料（クロムモリブデン鋼、炭素鋼など）も使用されている。

表5 国内外で製造された水素関連機器の使用環境・使用材料の代表例

環境	水素関連機器	使用材料	備考
極低温 低圧力	種子島宇宙センター 液化水素貯槽設備	内槽：SUS304L 外槽(常温)：炭素鋼 内外槽間配管：SUS304L/TP	12)
	ケネディ宇宙センター 33,000gallon 液化水素タンク	内槽：SA240 304L 外槽(常温)：SA240 A-36 carbon steel	13)
	ケネディ宇宙センター 4,700m ³ 液化水素タンク	内槽：SA240 Grade304 stainless steel 外槽(常温)：SA516 Grade 70 carbon steel	14)
	すいそ ふろんていあ	JIS SUS304L	15)
	液化水素用バルブ	JIS SUS304L、JIS SUS316L	16)
極低温 高圧力	液化水素昇圧型水素ステーション (昇圧ポンプ、高圧蒸発器、配管、弁類)	ASME TPXM-19 ASME XM-19 JIS SUH660	17)
常温 低中圧力	単瓶容器(充てん圧力 14.7MPa 充てん容量 7~10Nm ³)	マンガン鋼2種	18) 19)
	カードル(充てん圧力 14.7MPa、 充てん容量 70~300Nm ³)		
	単瓶容器(充てん圧力 19.6MPa 充てん容量 7~10Nm ³)	クロムモリブデン鋼	18) 19)
	カードル(充てん圧力 19.6MPa、 充てん容量 70~300Nm ³) トレーラ(充てん圧力 19.6MPa、 充てん容量 2000~3200Nm ³)		
	パイプライン	ASTM A524、ASTM A106B、X52、X42	20)
常温 高圧	水素ステーション	JIS SUS316/316L(Ni 当量、伸びに規定) XM-19、SUH660	21)

3-2 水素関連機器に関する国内外の規格・ガイドライン

液化水素や水素ガスは宇宙産業から使用されはじめたが、近年は、燃料電池自動車などのコンシューマープロダクトにも使用されるようになってきており、このような用途の拡大に伴って、いくつかの産業界で水素利用に関する規格やガイドラインが整備されてきている。このような規格やガイドラインの中には、水素脆化を考慮した材料選定に関する記載もあり、認可された材料のリストや水素適合性の評価基準についても記載されたものも存在する。水素関連機器の材料選定においては、設計者の省力化が実現されるため、水素脆化に配慮した安全材料選定を行う上で規格やガイドラインに記載された認可された材料のリストは非常に貴重である。ただし、これらのリストに記載されていない材料が水素適合性を有さないという訳ではなく、リストに記載するために必要な材料データがそろっていない材料も存在するため、各規格・ガイドラインの改訂動向を確認する必要がある。

水素関連機器に関する国内外の規格・ガイドラインおよび認可された材料の代表例を表6に示す^{21)~31)}。規格・ガイドラインによっては非鉄金属も認可されているため、鉄鋼材料に限定せず非鉄金属についても記載した。なお、単純化して記載しているため、詳細は、各規格を確認いただきたい。

オーステナイト系ステンレス鋼や鋳鋼に着目すると、水素ステーション向けなどの国内の規格である一般高圧ガス保安規則や KIKS 0220 では Ni 当量が一定以上の JIS SUS316、JIS SUS316L のみが材料リストに記載されている²¹⁾²²⁾。一方で、海外の規格である ASME Section VIII Div. 1、AD 2000-Merkblatt、ASME B31.12 などでは、316、316L だけでなく、304 や 304L も材料リストに記載されており、その他、304N、304LN、316N、316LN などの N 添加高強度ステンレス鋼や CF3、CF8、CF3M、CF8M などのオーステナイト系ステンレス鋳鋼も使用可能とされている^{23)~25)}。

次にフェライト系やマルテンサイト系の炭素鋼や合金鋼に着目すると、国内規格では、JIS SCM435 と JIS SNCM439 のみが使用可能な材料リストに記載されており、KIKS 0220 では引張強度をそれぞれ、800~900MPa、840~900MPa の範囲に調整することが求められている²⁶⁾²⁷⁾。一方で海外の規格・ガイドラインである AIAA G-095、ASME STP/PT-003 では材料記号に特定の制限はなく、引張強度 127ksi (876MPa) 以下など引張強度で使用可否を区分している²⁸⁾²⁹⁾。

以上は、圧延材や鍛造材、管材、鋳造材などの母材部に関する材料リストである。一方で、大型構造物は溶接によって製造されることも多いが、溶接継手の材料の組み合わせについて認可した規格・ガイドラインは少ない。ただし、一例として、国内のガイドラインである JPEC レポート No. 230304 では、母材部の JIS SUS316L の Ni 当量(平均の式)が 28.5%以上に制限されるものの、JIS SUS316L/YS309LMo 溶接継手が使用可能と記載されている³⁰⁾。

一方で、規格によっては使用可否判断が異なる事例も存在する。たとえば、ニッケル基合金である Inconel 625 は EIGA DOC 121 において、水素ガスパイプラインで使用実績があるとされており、また、発電用火力設備の技術基準の解釈でも使用可能とされているが、ASME STP/PT-003 では使用不可とされている²⁷⁾²⁸⁾³¹⁾。これは、水素脆化は、材料、環境、応力の 3 因子がそろって初めて発現することが背景にあると考えられ、環境や強度設計条件が異なることで使用可否の判断が食い違う事例が存在することはありえる。そのため、別の水素関連機器の規格やガイドラインを参照する場合は、自身が設計する機器の環境や強度設計条件との差異を精査することが重要になる。

次に、水素関連機器に関する国内外の規格およびガイドラインにおける水素適合性評価基準を表7に示す^{22)26)31)~35)}。表7に記載の規格・ガイドラインはあくまでも代表例であるが、全てのものが水素適合性の判定方法として低ひずみ速度引張試験(SSRT)を採用している。SSRT は材料の水素適合性を判定するスクリーニング手法として有効であり、例えば海外のガイドラインである ANSI/CSA CMC1 は SSRT の相対切欠き引張強度比と相対絞り比を判定指標とし、いずれかの値が 0.90 以上のオーステナイト系ステンレス鋼、またはアルミニウム合金を用いる場合、水素脆化を加味した設計変更を不要としている³³⁾。一方で相対切欠き引張強度比と相対絞り比が 0.90 未満となる場合は、水素脆

化する材料だと判定され、水素ガス環境中での疲労特性や破壊靱性を評価し、それを強度設計に反映することが求められている。

水素適合性評価の対象を一部の鉄鋼材料に限定する規格・ガイドラインも存在するが、多くのものは全ての金属材料を対象としている。ここで、水素脆化には温度依存性が存在するため、水素適合性の評価試験については機器の使用温度範囲の中で最も水素脆化が厳しくなる温度で実施することが求められている。この温度依存性については、鉄鋼材料を中心に数多くの研究が行われており、それらの知見をもとに海外の規格・ガイドラインである ANSI/CSA CHMCI や SAE J2579 などでは、オーステナイト系ステンレス鋼であれば 220~230K 程度、炭素鋼や合金鋼であれば室温近傍で、水素適合性の評価試験を実施することが要求されている²⁹⁾³³⁾。

水素適合性評価基準についてもその対象は母材が中心であるが、国内のガイドラインである液化水素運搬船ガイドラインと JPEC レポート No. 230304 溶接継手の材料の組み合わせについて記載がある³⁰⁾。液化水素運搬船ガイドラインは母材同様に SSRT を判定方法としているが、その基準は母材とは異なり引張強度のみを基準としている。JPEC レポート No. 230304 はオーステナイト系ステンレス鋼の溶接継手のみを対象としているが、SSRT 試験結果で判定する方法とは別にデルタフェライトの形態とオーステナイト相の Ni 当量の測定という材料組織特性を基準とした水素適合性評価も認められている。

表 6 水素関連機器に関する国内外の規格・ガイドラインおよび認可された材料の代表例

規格(対象機器)	環境(温度・ガス圧)	材料	備考
一般高圧ガス保安規則 (水素ステーション)	-45~+250℃/~82MPa	JIS SUS316、SUS316L(high-Ni)	21)
	~40MPa	JIS SCM435	
	-253~+120℃/~82MPa	JIS SUH660	
	-253~+200℃/~82MPa	JIS XM-19	
	-40~+100℃/~25MPa	JIS C3604、C3771	
KIKS 0220 (水素ステーション)	詳細割愛	JIS SUS316、SUS316L	22)
	詳細割愛	JIS SCM435 (引張強度: 800~900MPa) SNCM439 (引張強度: 840~900MPa)	
	-253~+120℃	JIS SUH660	
	-253~+200℃	JIS XM-19	
	詳細割愛	JIS A6061	
ASME Section VIII Div. I (圧力容器)	詳細割愛	ASME 304、304L、304N、304LN、316、316L ASME CF3、CF8、CF3M、CF8M、他	23)
AD 2000-Merkblatt (圧力容器)	詳細割愛	EN 1.4301(304)、1.4307(304L)、1.4311(304LN) EN 1.4401(316)、1.4432(316L)、1.4406(316LN) EN 1.4308(SCS13)、1.4408(SCS14)、他	24)
ASME B31.12 (配管・バルブ)	詳細割愛	ASTM 304、304L、304N、316、316L、316N ASTM CF3、CF8、CF3M、CF8M、他	25)
SAE J2579 (燃料電池自動車)	-40~+80℃ ~70MPa	JIS SUS316、SUS316L、SUS304 JIS A6061、他	26)
BIGA DOC 121 (パイプライン)	-40~+175℃ 1~21MPa	API X42、X46、X52 Gray Cast Iron 304、304L、316、316L CF3、CF8、CF3M、CF8M Incoloy 825、Inconel 625 Stellite 6、他	27)
ANSI/AIAA G-095 (ロケット)	詳細割愛	アルミニウム合金、オーステナイト系ステンレス 銅合金、PTFE、他	28)
発電用火力設備の技術基準の解釈 (発電用設備)	~20MPa	鉄鋼材料、非鉄金属各種(詳細割愛)	29)
ASME STP/PT-003 (タンク、配管)	20MPa~	OK: 引張強度 876MPa 以下の鉄鋼材料 6061、7075-T6、純チタン、他 NG: 引張強度 986MPa 以上の鉄鋼材料 Inconel 625、Hastelloy C-276	30)
JPEC レポート No. 230304 (水素ステーション)	-45℃~ ~100MPa	JIS SUS316L(high-Ni)/YS309LMo 溶接継手	31)

表7 水素関連機器に関する国内外の規格およびガイドラインにおける水素適合性評価基準

規格(対象機器)	対象材料	判定方法例	備考
液化水素運搬船ガイドライン (船舶)	限定なし	○母材の場合 SSRT(引張強度、降伏強度、伸び、絞り) ○溶接継手の場合 SSRT(引張強度)	32)
KHKS 0220 (水素ステーション)	JIS SUS316、SUS316L JIS SCM435、SNCM439	引張特性(降伏比、伸び、絞り) 吸収エネルギー ○JIS SUS316、SUS316L の場合 SSRT(引張強度、降伏強度、伸び、絞り) Ni 当量 ○JIS SCM435、SNCM439 の場合 引張強度≧900MPa など	22)
SAE J2579 (燃料電池自動車)	限定なし	SSRT(降伏強度、引張強度、加工硬化特性、伸び) 疲労特性	26)
ANSI/CSA CHMC1 (燃料電池自動車)	限定なし	SSRT(切欠き引張強度、絞り) 切欠き疲労特性、破壊靱性	33)
NASA TM-2016-218602 (ロケット)	限定なし	SSRT(切欠き引張強度)	34)
JPEC-TD0003 (水素ステーション)	低合金鋼	SSRT(引張強度)	35)
JPEC レポート No. 230304 (水素ステーション)	オーステナイト系ステンレス鋼の溶接継手	(Case1) デルタフェライトの形態、オーステナイト相の Ni 当量 (Case2) SSRT(強度、延性)	31)

4. 鉄鋼材料の水素ガス中における材料強度評価

4.1 はじめに

水素関連機器に使用される鋼製の部品では、鋼中に侵入した水素によって鋼の強度や延性が低下(水素脆化)することから、部品に使用される材料の選定や、部品の強度設計においては水素の影響を考慮する必要がある³⁶⁾。一方で評価方法としては、水素ガス中における低ひずみ速度引張試験(Slow Strain Rate Tensile Test, SSRT)³⁰⁾、疲労試験³⁷⁾³⁸⁾、疲労き裂進展試験³⁹⁾⁴⁰⁾、破壊靱性試験⁴¹⁾⁴²⁾が代表的なものとして挙げられる。液化水素関連機器では、3章で述べたように、極低温となる部分にはオーステナイト系ステンレス鋼が多く使用される。また、より広範に機器システムを考えれば、極低温とならない室温近傍で使用される機器・部品も実用上は多く存在し、低温靱性への配慮が不要なこれらの部分に対しては高価なステンレス鋼を必ずしも使用する必要はなく、炭素鋼や低合金鋼が使用できる可能性もある。水素社会の実現に向けては、経済性が高く、サプライチェーンが既に構築されている汎用鋼の機械的特性に及ぼす水素の影響を適正に把握することで、材料選定や強度設計の合理化を図っていくことが重要である。また、3章に記載した通り、特定の水素関連機器においては、規格・ガイドラインで水素適合性の試験が要求されている場合があるが、まだルールが整備途上の業界も存在する。特に水素脆化する材料を使用する場合は、許認可のために試験を実施するだけでなく、安全な設計をするために、適切な条件で破壊強度評価を実施することが重要になる。

以上のような背景を念頭に置き、液化水素関連機器への適用が想定されるオーステナイト系ステンレス鋼を中心に、各種材料特性に関する報告事例を述べ、それらに基づく、部品に使用される材料選定や、部品の強度設計への方向性について述べる。

4.2 水素プレチャージの要否と水素脆化への影響因子

各論に入る前に、水素関連機器向けの材料特性評価にあたってしばしば議論、話題となる鋼材に対して予め水素を導入(水素プレチャージ)する必要性について考えてみる。本報告において対象として述べた液化水素運搬船や液化水素タンクなどの液化水素関連機器では、基本的には室温以下の温度域で運用され、水素圧力も 100MPa 級の高圧水素関連機器と比較すれば約 1~2 オーダー低い。このような運用条件を想定した場合、例えば長期間運用された 304 および 304L ステンレス鋼製の液化水素ローリーを解体調査した結果、母材および溶接部に含まれる水素量は ppm オーダーであった⁴³⁾。すなわち、未使用のオーステナイト系ステンレス鋼に含まれる水素量と同オーダーであり、経時的な鋼中への水素侵入量は極めて小さいことを示唆する結果である。以上の理由から、本報告では、数 10ppm オーダーで水素をプレチャージした材料で水素適合性を評価することは過剰な評価と考え、液化水素関連機器の実態に即した水素をプレチャージしていない材料を水素ガス中において塑性変形させた場合の結果を対象に論ずることとする。液化水素関連機器で長期間使用しても鋼材への水素侵入量が小さかった理由としては、鋼材表面の酸化皮膜は、一般的に室温近傍では優れた水素侵入抑制効果を発揮すること⁴⁴⁾や、極低温では水素侵入の障壁を超えるにあたって、温度の助けを借りにくいといったことが想定される。

水素脆化への影響因子については、温度、水素圧力、水素純度(特定の不純物ガス成分濃度)、試験速度、応力レベルが挙げられる。温度については、一般的に室温近傍で水素の影響が最も顕著になる⁴⁵⁾ことが知られており、オーステナイト系ステンレス鋼では室温以下から 200K 程度の温度域における水素の影響が議論されている⁴⁶⁾。水素圧力については、後述するように、高圧側と比較すれば低圧側で機械的特性に及ぼす水素の影響は小さくなるが、単純に水素圧力に比例しないような傾向も報告されている。水素純度については、酸素をはじめとした不純物の影響が報告されている。例えば、鋼の水素ガス中疲労き裂進展特性(Fatigue Crack Growth, FCG)に対して、水素ガス中に 100~1,000ppm 以上

の酸素が含まれると、水素によるFCGの加速が抑制されることが知られている⁴⁶⁾。これは、水素より酸素の方がき裂先端に吸着しやすく⁴⁷⁾、酸素が鋼中への水素侵入を抑制するものと理解されている。そのため、材料の水素適合性試験を実施する場合、試験容器のガス置換プロセスを適正な手順とし、水素ガス純度が5N以上⁴⁸⁾の環境(高純度水素ガス)で試験が行われることが通例である。試験速度については、水素ガス中におけるFCG特性については、図6に示すとおり、低周波数側において上限値を示した後に、さらに低周波数側では減速するケースも確認³⁹⁾されており、単純ではない。この現象の一つの理解として、き裂先端の水素濃度勾配に注目し、極低周波数側では鋼内部への水素拡散が進行し、水素濃度勾配が小さくなる可能性⁴⁹⁾⁵⁰⁾が示されている。また、応力レベルが高い場合に機械的特性への影響が大きくなることが報告されている⁵¹⁾が、4.4節に述べるように実用上の関心は、応力レベルの低い疲労限度以下が多いことには留意する必要がある。

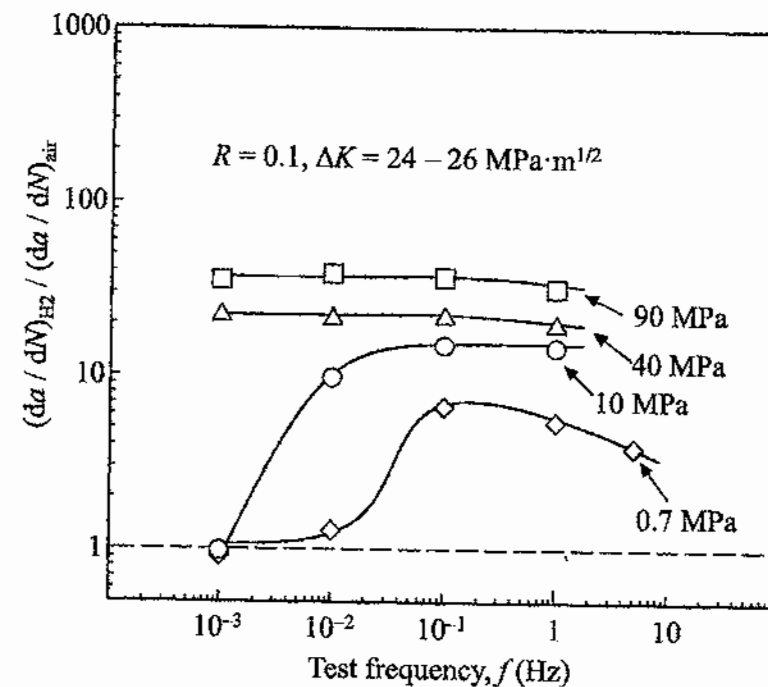


図6 JIS SCM435(引張強さ828MPa)の水素ガス中におけるFCG加速率の周波数依存性³⁶⁾

4.3 低ひずみ速度引張試験(SSRT)

オーステナイト系ステンレス鋼では、図7に示すとおり、SSRT結果の相対絞り比(水素ガス中の絞り値と非水素ガス環境の絞り値の比, Relative Reduction of Area, RRA)をNi当量との関係として整理されることが多い³⁰⁾。RRAが1に近いほど水素の影響が小さいが、RRAが低くとも、後述するように、Ni当量が相対的に高い304ステンレス鋼についても水素ガス中において、き裂は安定的に進展することが確認されており、あくまで材料の水素適合性評価を行う上でのスクリーニング的な位置づけであると考えられる。

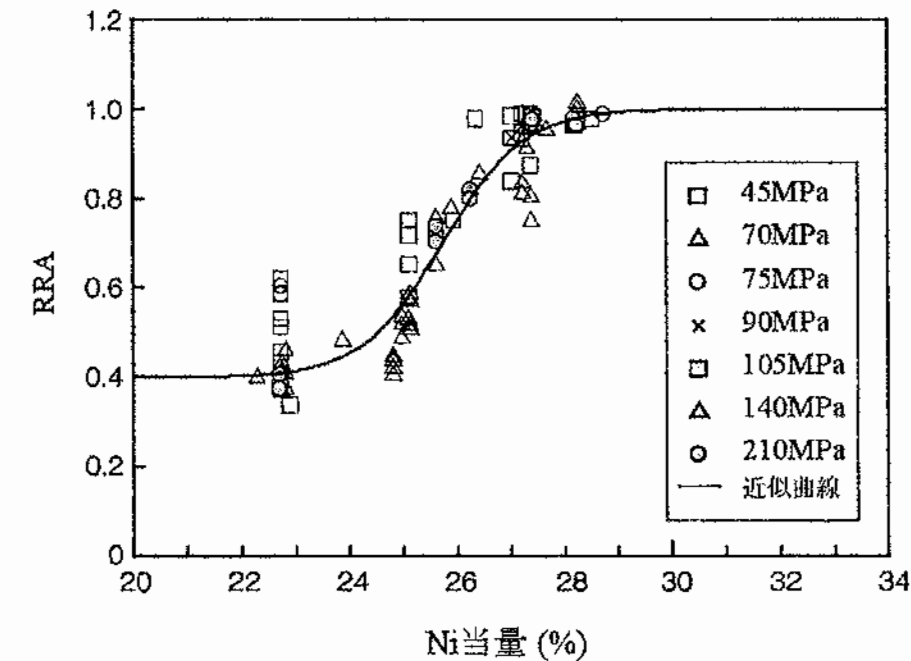


図7 オーステナイト系ステンレス鋼の相対絞り比(RRA)に及ぼすNi当量の影響³⁰⁾

4.4 疲労試験

実用の機器では、無限寿命設計の部品が大半であり、鋼の疲労限度(もしくは下限界応力拡大係数範囲)に及ぼす水素ガスの影響を明らかにすることは重要である。オーステナイト系ステンレス鋼では、200K~室温の水素ガス中におけるJIS SUS304、JIS SUS316の疲労特性が取得されており、疲労限度に及ぼす水素の影響は小さいことが確認されている³⁰⁾。鋼の室温における疲労限度に対しては、少なくとも引張強さが1,000MPa以下の鋼については水素の影響が小さいことが報告されている⁵²⁾が、今後は、水素ガス中においても停滞き裂⁴⁹⁾が存在するかという視点でも、より広範な鋼種や強度レベルでのデータ拡充が望まれる。水素ガス中の疲労試験では、大規模な試験設備を必要としない中空式の試験方法も注目されている。この方法を用いて、液化水素関連機器特有の低温水素ガス中における疲労特性⁵³⁾に関する知見を蓄積していくことは基礎と応用の両面で意義のあることであると考えられる。

4.5 疲労き裂進展試験

JIS SUS304について、室温・20MPaおよび115MPaの水素ガス環境におけるASTM D647³⁹⁾に基づいた疲労き裂進展試験(Fatigue Crack Growth, FCG)に関する報告事例を図8(a)に示す⁴⁰⁾。大気中と比較して、水素ガス中におけるFCGは約10倍加速することが確認されている。また、図6に示したJIS SCM435(引張強さ828MPa)と同様に、JIS SUS304でも加速率(水素/大気)の周波数依存性には上限値(upper limit)が見られ³⁶⁾、サイクル依存型のき裂進展が確認されている。適切な加速率を考慮することで、水素ガス中における有限寿命設計も可能となる。したがって、5.2節におけるSSRT結果においては、JIS SUS304は水素の影響を受ける結果となっているものの、き裂進展抵抗の観点からは水素の影響は限定的であり、このようなケースになる材料については水素ガス中で使用できる可能性が高い。一方で、100MPa級の高圧水素ガス環境において、引張強さ900MPaを超える低合金鋼で確認されているような時間依存型⁵⁴⁾の不安定なき裂進展となる場合、強度設計に対する水素の影響を考慮することが難しく、有限寿命設計となる場合の使用は難しくなる可能

性がある。

また、Type304SSの水素ガス中疲労き裂進展速度に及ぼす水素圧力の影響に関する報告事例を図9に示す⁵⁵⁾。水素圧力が1MPa程度までは、比例的に疲労き裂進展速度が増加する一方で、約1MPa以上では、疲労き裂進展速度の変化は小さくなった。304ステンレス鋼は、高圧水素中において安定なき裂進展し、1MPa未満の低圧側においてはさらに水素の影響が小さくなることを示す結果であり、100MPa級の高圧水素関連機器と比較して低圧で使用する液化水素関連機器では、このような水素圧力依存性を考慮することで、より過不足のない材料選定、強度設計に繋がると考えられる。

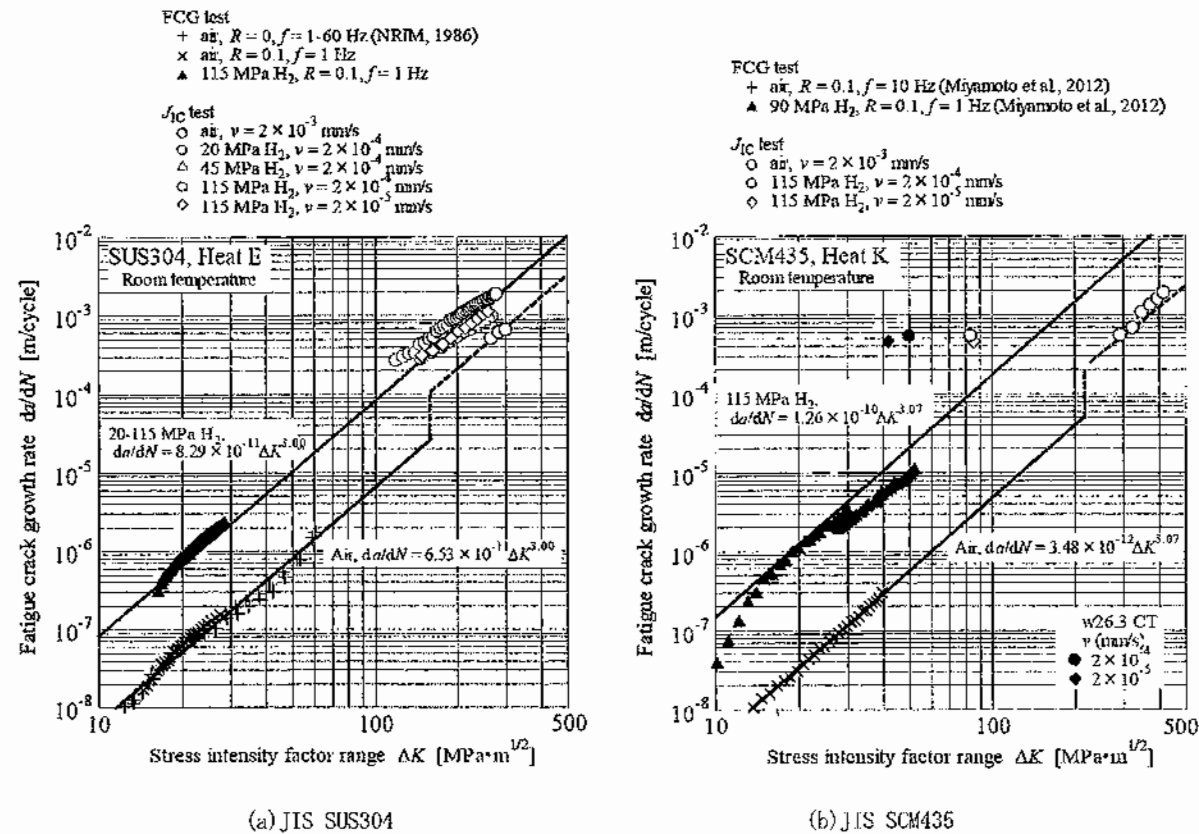


図8 水素ガス中における(a) JIS SUS304 および(b) JIS SCM435 の疲労き裂進展試験結果⁴⁰⁾

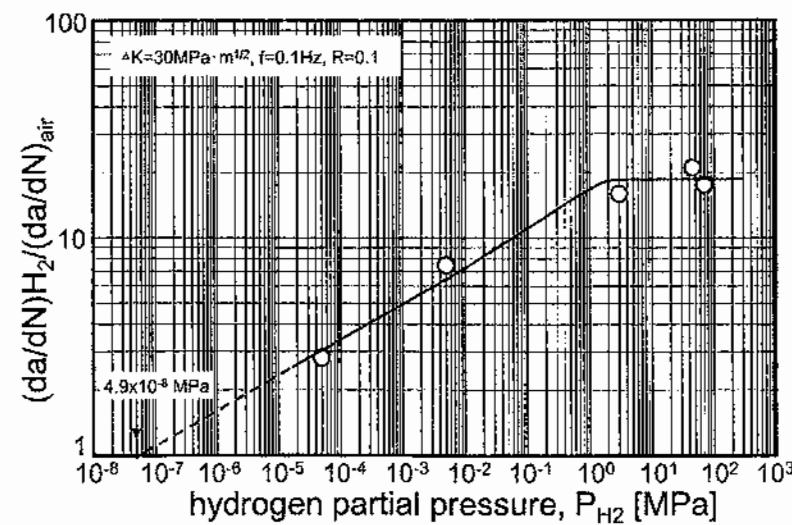


図9 Type304SS の疲労き裂進展速度の水素分圧依存性⁵⁵⁾

4.6 破壊靱性試験

JIS SUS304 の室温・水素ガス環境における ASTM E1820⁴⁰⁾ に基づいた弾塑性破壊靱性試験結果を図10に示す⁴⁰⁾。大気中と比較して、水素ガス中におけるき裂進展抵抗の低下は見られるものの、JIS SCM435 とは異なり水素ガス中においてもき裂進展抵抗が確認されている(安定したき裂進展挙動)。また、図8には、FCG 試験結果に加えて、図10の荷重-開口変位の関係から求めたJ積分値とき裂長さとの関係(R 曲線)から求められたK 値(J 値からの換算値)とそれに対応するき裂進展速度も図示されている。その結果、弾塑性破壊靱性試験結果から得られた水素ガス中におけるき裂進展速度は、水素ガス中FCG 試験結果から得られたき裂進展速度の延長線におおよそ位置している。これは、JIS SUS304 については、弾塑性破壊靱性試験結果から得られる破壊靱性値は JIS SCM435 の水素ガス中で得られたような不安定破壊する閾値を示しているのではなく、FCG と同じ機構で進展している過程のき裂進展抵抗を捉えているに過ぎない可能性を示している。これらの結果から、オーステナイト系ステンレス鋼は、水素ガス中において不安定なき裂進展を示す材料ではなく、JIS SUS304 のように、サプライチェーンが既に構築され、溶接性にも優れた汎用鋼について、液化水素関連機器特有の低温水素ガス中での特性についても理解を深めながら、使用できるようにしていくことは水素社会を早期に実現していくために、必要な取り組みの一つであると考えられる。

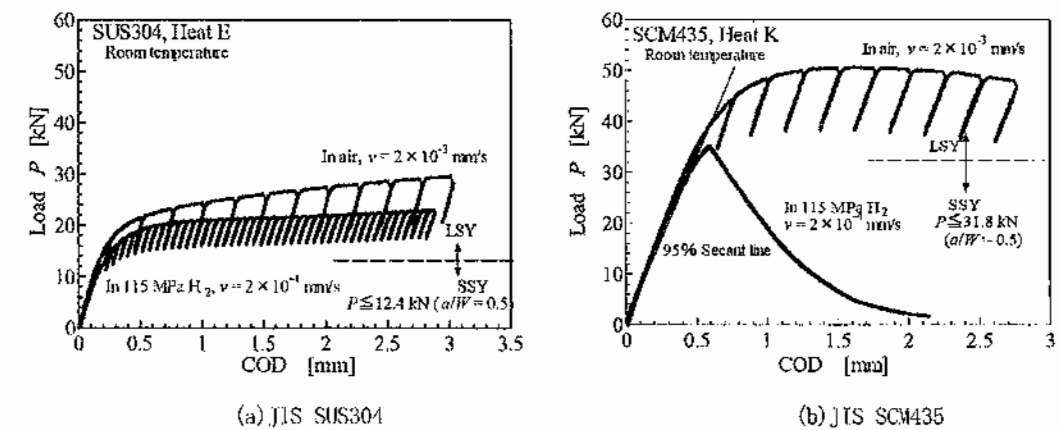


図10 水素ガス中における(a) JIS SUS304 および(b) JIS SCM435 の荷重と開口変位との関係⁴⁰⁾

5. 水素関連機器に対する材料ニーズと技術開発動向

水素社会の実現に向けて、水素関連機器に使用される材料には、安全性や信頼性を確保しつつ、機器の低コスト化を進めるという大きな課題がある。しかし、水素脆化という現象が存在するため、開発においては4章に記載したような材料試験を実施しなければならないが、極低温や水素ガス環境の材料試験は実施費用が高く、開発コスト自体が高くなっているという課題もある。このような背景から水素関連機器の開発における材料分野のニーズと技術開発動向を以下に記載する。

5.1 規格・ガイドラインにおける認可材料の拡大

3章に記載した通り、特定の水素関連機器では使用可能な材料が制限されているケースがある。例えば、高圧水素環境で使用できる材料は、高圧ガス保安法により限定されており、現状では、JIS SUS316 もしくは JIS SUS316L (Ni 当量、伸び)、JIS XM-19、JIS SUH660 が鉄鋼材料として使用が認められている。また、液化水素温度下で使用可能な材料としては SUS304L や SUS316L などのオーステナイト系ステンレス鋼の使用が認められている。

しかし、水素関連機器の製造メーカーとしては、現在認可されている材料だけでなく、より高強度な材料やより低コストの材料も使用したいという意向がある。具体的には Ni 鋼や SUS304N、SUS304LN、SUS316N、SUS316LN などの N 添加高強度ステンレス鋼や CF3、CF8、CF3M、CF8M などのオーステナイト系ステンレス鋳鋼である。これらの強度特性を網羅的に取得するには多額の費用がかかるため、製造メーカー 1 社で実施するにはハードルが高い。これについては、現在 NEDO プロジェクトにおいて材料評価が実施されており、その結果を踏まえて国内の認可材料が拡大することが期待される⁵⁹⁾。

5.2 使用環境・発生応力を考慮した規格・ガイドラインの整備

極低温となる液化水素関連機器においては、低温靱性の観点から、鉄鋼材料であれば、オーステナイト系ステンレス鋼を使用することが多い。一方で、広範な水素燃料供給システムでは、低温にならず、室温近傍の水素ガス中において使用される機器・部品も存在し、これらに対しては炭素鋼・低合金鋼を適用していくことで、水素関連機器の低コスト化、ひいては水素社会の実現に向けた開発の加速に繋がると考えられる。100MPa 級の水素ガス中では、引張強さ 900MPa を超える低合金鋼は、時間依存型(粒界破面)の不安定なき裂進展を示す⁵⁰⁾可能性があることから、少なくとも高圧水素関連機器においては、鋼の強度レベルが制限されている^{29) 30)}。

ただし、水素燃料供給システムは、10MPa 未満の水素ガス中であることが多く¹⁰⁾、これに対して高圧水素関連機器の制限である引張強さ 900MPa を適用することは過剰に安全側の対応となっている可能性がある。実際、引張強さが 1045MPa の低合金鋼(34CrMo4)についても、45MPa の水素ガス中において疲労き裂進展試験を実施した結果、サイクル依存型のき裂進展を示す結果も既に報告されており⁵⁰⁾、水素圧力レベルに応じた適正な強度レベルの制限が必要と考えられる。鉄鋼材料の熱処理条件を工夫することで、引張強さ 900MPa の壁を乗り越えようとする取り組み⁵⁹⁾も、最新の動向としては報告され始めている。また、パイプライン用鋼では、水素ガス中に微量の酸素が混ざると水素脆化が抑制される⁵⁰⁾ことも知られており、水素ガスの純度が厳しくない水素移送システムにおいては、水素脆化抑制の目的で系に対して積極的に酸素等を微量添加することも一案と考える。

以上のように同じ材料であっても使用環境や発生応力によって水素脆化の発現の有無や発現の程度が異なるため、材料の水素適合性評価については使用環境と発生応力を考慮することが理想的である。4章に記載した規格・ガイドラインにおける水素適合性評価の一部は判定基準が厳しく、どのような応力レベルにおいても水素脆化をしないことを確認することが判定基準になっているものも存在する。これまでは水素脆化しにくい・しない材料で水素関連機器が製造さ

れてきたことが多いが、今後は水素脆化する材料について、その影響を適正に考慮して使用するケースが増えていくと予想される。そのため、規格・ガイドラインの水素適合性評価も単一の基準ではなく、使用環境や発生応力ごとに区別した柔軟な判定基準に変化することが期待される。

5.3 水素適合性の予測技術の確立

近年、計算機の性能向上により機械学習や深層学習の技術が急速に進歩・発展してきた。そして、鉄鋼材料の分野にも機械学習や深層学習を適用した研究開発事例が増加してきており、鉄鋼材料の特性予測やマイクロ組織の判定など様々な用途に用いられている⁵⁹⁾。機械学習や深層学習をうまく用いることができれば、材料開発は加速するため、鉄鋼材料の水素脆化の領域にも機械学習や深層学習を適用させていくことが期待されており、近年何件か研究開発事例が報告され始めている⁶⁰⁾。

これまでも記載してきた通り、水素脆化は材料、環境、応力の3因子がそろって初めて発現するため、材料選定においては、この3因子の情報を入力した結果として、水素脆化するのか、どの程度水素脆化するのか、を出力するシステムが構築できれば、水素適合性の材料試験を省略できることになり、水素関連機器の設計者としては恩恵が大きい。例えば、文部科学省 データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト、極限環境対応構造材料研究拠点(RISME)⁶⁰⁾では、低合金鋼を対象に降伏応力、化学成分、熱処理条件、マイクロ組織写真、水素圧力、負荷力学条件を入力すれば、疲労き裂進展特性が出力される機械学習モデルの構築が進められている。最終的にはこのようなモデルの精度が向上し、材料試験ではなく機械学習モデルの出力をもとに認証機関から認可が得られるような形になれば理想的である。

6. おわりに

水素はカーボンニュートラル社会の実現に向けて期待されるクリーンエネルギーであり、国内外で大規模な実証プロジェクトは着実に進んでいる。水素社会の実現に向けて、水素関連機器に使用される材料には、安全性や信頼性を確保しつつ、機器の低コスト化を進めるという大きな課題がある。水素関連機器それぞれに適した規格やガイドラインが整備され適切な材料選定ができるようになることが重要であると考えられる。また、近年、急速に進歩・発展している機械学習や深層学習を利用し、効率的に材料開発ができるのではないかと考える。

参考文献

- 1) 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議：水素基本戦略（平成29年12月26日）
https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/advanced_systems/hydrogen_society/data/hydrogen_basic_strategy.pdf
- 2) 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議：水素基本戦略（令和5年6月6日）
https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene-shinene/suiso-seisaku/pdf/20230606_2.pdf
- 3) 脱炭素成長型経済構造への円滑な移行のための低炭素水素等の供給及び利用の促進に関する法律（水素社会推進法）
<https://laws.e-gov.go.jp/law/506AC0000000037>
- 4) 安田 恵子：日本マリンエンジニアリング学会誌，第58巻，第1号（2023），13
<https://doi.org/10.5988/jime.58.13>
- 5) 中嶋 朋子：水素エネルギーシステム，Vol.48，No1（2023），52
<https://doi.org/10.50988/hess.48.1.52>
- 6) 相馬 一夫，玉村 琢之，吉山 孝，水向 健太郎，平井 宏宣，中島康広，新井 祐介，横山 清英，ワイルドソニア：日本エネルギー学会機関紙 えねるみくす，102（2023），413
<https://doi.org/10.20560/jieenermix.102.4.413>
- 7) 競争的な水素サプライチェーン構築に向けた技術開発事業／大規模水素サプライチェーンの構築に係る技術開発／液化水素輸送・荷役システムの国際標準化に向けたデータ取得 NEDO 水素・アンモニア成果報告会 2025
<https://www.nedo.go.jp/content/800030673.pdf>
- 8) 川崎重工業プレスリリース（2023年12月11日） 液化水素貯蔵タンクの優れた断熱性能を証明
https://www.khi.co.jp/news/detail/20231211_1.html
- 9) グリーンイノベーション基金事業／大規模水素サプライチェーンの構築／水素輸送技術等の大型化・高効率化技術開発・実証 液化水素サプライチェーンの商用化実証 NEDO 水素・アンモニア成果報告会 2025
<https://www.nedo.go.jp/content/800030675.pdf>
- 10) NEDO，世界初，市街地で水素100%による熱電供給達成 https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100945.html
- 11) 堀川 敦史，KRONIGER Daniel，岡田 邦夫，足利 貴，山口 正人，荻野 智行，青木 茂樹，FUNKEL Harald H.-W. KUSTERER，Karsten WIRSUM，Manfred：日本燃焼学会誌，第64巻207号（2022）41
<https://doi.org/10.20619/jcombsj.64.207.41>
- 12) 清水 政司，溶接学会誌，第64巻，第3号（1995），178 <https://doi.org/10.2207/qjjs1943.64.178>
- 13) ASME SECTION VIII RECERTIFICATION OF A 33,000 GALLON VACUUMJACKETED LH2 STORAGE VESSEL FOR DENSIFIED HYDROGEN TESTING AT NASA KENNEDY SPACE CENTER Proceedings of the ASME 2015 Pressure Vessels & Piping Conference, PVP2015-45625 <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20150022486/downloads/20150022486.pdf>
- 14) J. Pesmile, A. Swanger, J. Jacobson, W. Notardonato: Advances in Cryogenic Engineering: Proceedings of the Cryogenic Engineering Conference (CEC) 2021, 19-23 July 2021, Virtual Conference, USA
- 15) 稲津 昌平：日本マリンエンジニアリング学会誌，第54巻 第5号（2019），38
- 16) 吉田 幸孝：水素エネルギーシステム Vol.30，No2（2006），23 <https://doi.org/10.50988/hess.30.2.23>
- 17) 山田 春昭：水素エネルギーシステム Vol.45，No3（2020），165 <https://doi.org/10.50988/hess.45.3.165>
- 18) 日本産業・医療ガス協会，水素ガス移動基準 JIMGA-T-S/58/09 2009
- 19) みずほ情報総研，平成27年度未利用エネルギー等活用調査（水素発電に関する安全性調査），平成28年3月。
- 20) 佐野 尊：季報エネルギー総合工学，第41巻，第3号（2018）12
- 21) 高圧ガス保安協会，高圧ガス保安法令関係例示基準資料集（一般高圧ガス保安規則関係）第10次改訂版，（2024）。
- 22) 高圧ガス保安協会，超高圧ガス設備に関する基準，KIKS 0220，（2020）。
- 23) The American Society of Mechanical Engineers (ASME). ASME Boiler and Pressure Vessel Code Section VIII Div.1 (2023).
- 24) Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter (AD). Materials for low temperatures Ferrous materials, AD 2000-Merkblatt W10. (2016)
- 25) The American Society of Mechanical Engineers (ASME). Hydrogen Piping and Pipelines. ASME B31.12. (2023).
- 26) Society of Automotive Engineers (SAE International). Standard for Fuel Systems in Fuel Cell and Other Hydrogen Vehicles, SAE J2579. (2023).
- 27) EUROPEAN INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION AISBL(EIGA). HYDROGEN PIPELINE SYSTEMS, EIGA IGC DOC 121. (2014).
- 28) American Institute of Aeronautics and Astronautics. Guide to Safety of Hydrogen and Hydrogen Systems, ANSI/AIAA G-095A-2017. (2017).
- 29) 経済産業省，発電用火力設備の技術基準の解釈の一部を改正する規定，2021206 保局第1号，（2022）
- 30) The American Society of Mechanical Engineers (ASME). HYDROGEN STANDARDIZATION INTERIM REPORT For Tanks, Piping, and Pipelines. ASME STP/PT-003. (2005).
- 31) カーボンニュートラル燃料技術センター（JPEC）．高圧水素中で使用するためのステンレス鋼の溶接技術指針，JPEC レポート No.230304. (2023).
- 32) 日本海事協会．液化水素運搬船ガイドライン(第3.0版)，（2024）。
- 33) Canadian Standards Association (CSA). Test Method for Evaluating Material Compatibility in Compressed Hydrogen Applications - Phase I - Metals, ANSI/CSA C11C1. (2014).
- 34) J. A. Lee. Hydrogen Embrittlement. NASA/TM-2016-218602. (2016).
- 35) カーボンニュートラル燃料技術センター（JPEC）．水素スタンドで使用する低合金鋼製圧縮水素用設備（密閉器および圧縮機）に関する技術文書，JPEC-TD0003. (2020).
- 36) 山辺 純一郎，松永 久生，松岡 一郎：溶接学会誌 85巻4号（2016），332
<https://doi.org/10.2207/jjws.85.332>
- 37) Yuhei Ogawa, Hisao Matsunaga, Junichiro Yamabe, Michio Yoshikawa, Saburo Matsuoka: International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018), 20133 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.026>
- 38) Takashi Iijima, Hirotochi Bhoiki, Junichiro Yamabe, Bai An: Proceedings of the ASME 2018 Pressure Vessels & Piping Division Conference PVP2018, PVP2018-84267 (2018)
<https://doi.org/10.1115/PVP2018-84267>
- 39) American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard test method for measurement of fatigue crack growth (B647) (2010).
- 40) 松岡 一郎，吉田 聡子，飯島 高志，濱田 繁，松永 久生，山辺 純一郎：日本機械学会論文集，85巻，872号（2019），1
<https://doi.org/10.1299/transjsme.18-00415>
- 41) American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness (E1820) (2019).
- 42) 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO），水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET）サブタスク6 低温材料の開発，成果報告書，1999.

- 43) Akihito Nagao, Shusaku Takagi, Nobuyuki Ishikawa, Mitsuo Kimura: Proceedings of the International Hydrogen Conference - IHC 2016: Materials Performance in Hydrogen Environments, ASME Press, 2017, 462
- 44) 大谷 南海男: 鉄と鋼, 60 巻, 2 号 (1974), 304 <https://doi.org/10.2355/letsutohagane1955.60.2.304>
- 45) 福山 誠司, 係 東昇, 張 林, 文 才, 横川 清志: 日本機械学会誌, 67 巻, 9 号 (2003), 456
<https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.67.9.456>
- 46) BP Somerday, P Sofronis, KA Nibur, C San Marchi, R Kirchheim: Acta Mater. 61 (16) (2013), 6153
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.001>
- 47) Katsuyuki Fukutani, et al., Properties of Molecules Closely Related to Vacuum Technology, J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 59, Issue 6, p.145-155(2016). <https://doi.org/10.3131/jvsj2.59.145>
- 48) 山辺純一郎: 高圧水素ガス中で使用される部材の水素脆化と強度設計, 日本溶接協会 FQA2 小委員会, 2016 年 10 月 14 日
- 49) 吉川 倫夫, 松尾 尚, 堤 紀子, 松永 久生, 松岡 一郎: 日本機械学会論文集 80 巻 817 号 (2014) 1
<https://doi.org/10.1299/transjsme.2014smm0254>
- 50) Junichiro Yamabe, Michio Yoshikawa, Hisao Matsunaga, Saburo Matsuoka: International Journal of Fatigue, Vol. 102 (2017), 202 <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.04.010>
- 51) 柳田隆弘, 工藤 起夫, までりあ 33 巻 7 号 (1994) 932 <https://doi.org/10.2320/materia.33.932>
- 52) Hisao Matsunaga, Overview of materials for hydrogen service, PVP2023 Hydrogen-Materials Interactions 101: Introduction to materials for hydrogen service, July 20th
- 53) Toshio Ogata: AIP Conference Proceedings 1435, (2012), 39 <https://doi.org/10.1063/1.4712078>
- 54) Atsuki Setoyama, Yuhei Ogawa, Masami Nakamura, Yuya Tanaka, Tingshu Chen, Motomichi Koyama, Hisao Matsunaga, International Journal of Fatigue, Vol. 163(2022)107039
<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2022.107039>
- 55) Kenichi Koide, Takao Minami, Toshiro Auraku, Akihiro Iwase, Hiroyuki Inoue: ISIJ International, 55 巻, 11 号 (2015) 2477 <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-056>
- 56) 競争的な水素サプライチェーン構築に向けた技術開発事業/共通基盤整備に係る技術開発/中空試験片を用いた低温高圧水素環境での材料特性評価に係る研究開発 NEDO 水素アンモニア成果報告会 2025
<https://www.nedo.go.jp/content/800030723.pdf>
- 57) B. Somerday, Paolo Bortot, John Felbaum: Proceedings of the ASME 2015 Pressure Vessels and Piping Division Conference PVP2015, PVP2015-45424 (2015).
<http://doi.org/10.1115/PVP2015-45424>
- 58) T. Redarce, K. Iwata, Y. Ogawa, K. Tsuzaki, A. Shibata, H. Matsunaga: International Journal of Fatigue, Volume 193, April 2025, 108814, <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2025.108814>
- 59) 筒井 和政, 難波 時永, 木原 研吾, 平山 純一, 松尾 翔平, 伊藤 真: 鉄と鋼 109 巻 6 号 (2023) 464
<https://doi.org/10.2355/letsutohagane.TETSU-2022-098>
- 60) 文部科学省 データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト, 極限環境対応構造材料研究拠点 (RISMC), <https://rismc.org/research.html>

海洋構造物としての洋上風力発電の普及に寄与する 支持構造用鋼材と利用技術

Structural Steel and Utilization Technology for Offshore Wind Power

J F E スチール株式会社

難波 隆 行

2025年10月27日 (第257回・大 阪)

2025年11月17日 (第258回・東 京)

一般社団法人 日本鉄鋼協会

目 次

1. はじめに.....	125
2. 風力発電の歴史と現状.....	125
2.1 風力発電の歴史.....	125
2.2 海外の洋上風力の状況.....	126
2.3 国内の洋上風力の状況.....	126
2.4 風力発電設備の種類と特徴.....	128
2.4.1 着床式.....	128
2.4.2 浮体式.....	129
2.5 試設計.....	129
2.6 製作・施工概要.....	129
2.6.1 モノパイルの製作.....	129
2.6.2 施工概要.....	130
3. 支持構造への要求性能.....	131
3.1 法規.....	131
3.2 構造設計の基本方針（着床式）.....	132
4. 洋上風力発電の普及に寄与する鋼材.....	132
4.1 洋上風力発電設備の支持構造物用鋼板.....	132
4.2 HAZ 靱性に優れた厚鋼板.....	133
4.3 SEP 船向け極低温靱性仕様の厚鋼板.....	135
4.4 ボルト用鋼.....	137
5. 構造物の製作と耐久性向上技術.....	137
5.1 溶接技術.....	137
5.1.1 サブマージーク溶接法.....	137
5.1.2 狭間先 CO ₂ 溶接.....	139
5.1.3 エレクトロスラグ溶接.....	141
5.1.4 電子ビーム溶接法.....	141
5.1.5 水素低減プロセス.....	142
5.2 溶接継手の疲労寿命向上技術.....	142
5.2.1 溶接止端部処理による疲労強度向上技術.....	142
5.2.2 溶接ままでの疲労改善技術.....	144
5.3 防食技術.....	146
6. おわりに.....	148
参考文献.....	149

キーワード

Offshore wind, Support structure, Steel plate, Bolt, Welding, Fatigue, Corrosion protection, Structural design

1. はじめに

洋上風力発電は日本が大きなポテンシャルを有するエネルギー源として経済省の「グリーン成長戦略」の柱に位置付けられており、水素やアンモニアなどのクリーンエネルギーの生産手段としても期待されている。洋上風力発電は風況に依存し発電量変動するため、エネルギー安定供給の手段として、また送電系統の整備にもコストが掛かることから、送電能力を上回る発電力の活用観点において、水電解装置による水素製造との組み合わせが有効である。洋上風力発電のエネルギーを送電する代わりに、水素に変換して運搬することも検討されている¹⁾。(図1)

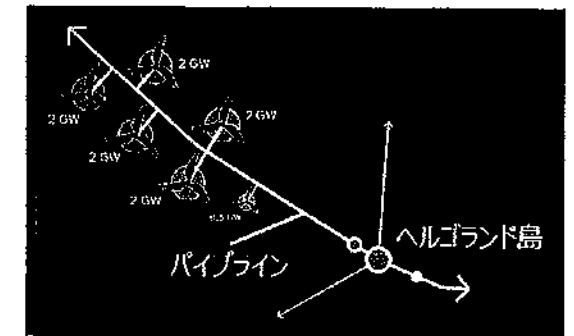


図1 洋上風力と水電解装置の配置（イメージ）¹⁾

一方で洋上風力発電設備では、海洋環境における腐食への対応や、日本特有の地震荷重への対応が強く求められる。さらに部材製作コスト削減に加え、洋上での現場施工の観点から支持構造の軽量化が普及の鍵となる。本稿ではこれらの背景に基づき、カーボンニュートラル社会の実現に向けた最先端の鉄鋼関連技術の一例として、洋上風力発電設備の支持構造に求められる鋼板、溶接技術、疲労強度向上技術、防食技術、ならびに風、波、地震を考慮した支持構造の設計について解説する。

2. 風力発電の歴史と現状

2.1 風力発電の歴史

古代から、風力は人の暮らしに利用されており、紀元前 3600 年ごろには、エジプトで揚水や灌漑に風車が用いられていたという記録が残っている。風力が発電に用いられるようになったのは、1880 年代のイギリス、アメリカ、デンマークが始まりであり、1887 年にイギリスの J. Blyth が陸上の垂直軸風車により出力 3kW（キロワット）を発電し、バッテリーに蓄えて 25 年間運転したという記録がある。1930 年代には、ソ連が 100kW の大型の風力発電機である WIN D-30 風車を開発しており、以降も、アメリカで 1941 年に 1,250kW のスミス・パトナム風車が、1979 年に 2,000kW の Mod-1 風車が開発されるなど、陸上風力発電機は時代とともに大型化した²⁾。

着床式洋上風力発電設備の開発は、年間を通して安定した偏西風の吹く欧州で始まり、1991 年にデンマークにおいて世界で初めて洋上風力発電所が建設された。以降、イギリス、デンマーク、オランダ、ベルギーで相次いで洋上風力発電所が建設されており、現在でも、ヨーロッパが世界で最も洋上風力発電が普及している地域となっている³⁾。発電機の容量は年々大型化し、近年の洋上風力発電では 15,000kW の発電機が開発されている⁴⁾。浮体式洋上風力発電は、2009 年北海で始まった。その後、欧州、北米、アジアで実用化を目指した試験がおこなわれ、2020 年代に入って本格的な実用化段階に入っている⁵⁾。

日本での風力発電開発プロジェクトは、1960 年代の北海道開拓地の電力供給に使用された山田風車（200W×2,000 基以上）に始まり、1973 年の石油危機を契機に、通産省（当時）が主導した総予算 4,400 億円の新エネルギー技術開発計画（通称サンシャイン計画）にて 100kW（図2）や 500kW（図3）の風車の実証事業がおこなわれ、1979 年に設立された新エネルギー総合開発機構 NEDO（New Energy and Industrial Technology Development Organization）により開発が推進された。NEDO により、2008 年に洋上風力発電実証研究が開始され、2011 年に浮体式洋上風力発電実証研究が開始された。2019 年には洋上風力発電の導入促進を目的とした海域利用の各種法規が施行され、洋上風力発電の本格的な導入が始まった⁶⁾。



図2 100kW 実証機（三宅島）⁶⁾



図3 500kW 試験機（竜飛岬）⁶⁾

2.2 海外の洋上風力の状況

2010年代に入ってから、海外では大規模な洋上風力発電所（ウィンドファーム）の建設が開始された。洋上風力発電所の例として、2019年に運用開始されたイギリスの Hornsea Project 1（風車174基、設備容量1,218MW（メガワット））や2021年に運用開始されたデンマークの Kriegers Flak（風車175基、設備容量605MW）などがある。2010～2020年の10年間で、洋上風車のローター直径は90mから200mまで大きくなり、現在開発中の15MW風車は直径236mに至っている⁷⁾（図4）。

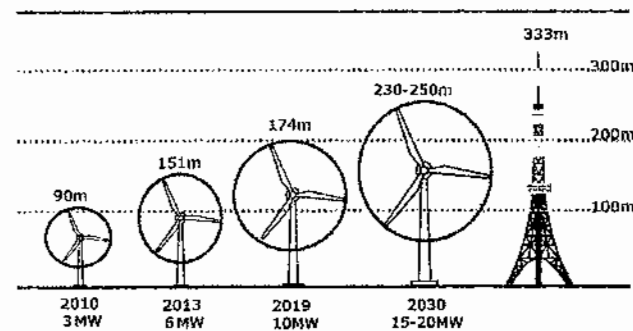


図4 洋上風車の大型化⁸⁾

2023年の世界の新設洋上風車の発電量は10.9GW（ギガワット）であり、累計で75.2GWが洋上風力で発電されている。新設洋上風車の発電量は2028年まで年率25%で増加、2028年以降は年率15%で増加する見込みであり、2028年には2023年の約3倍となる32.8GWの洋上風力発電量の増加が見込まれている。新設洋上風車の発電量は、2029年に年間40GWを超え、2033年に66GWに達し、2033年の洋上風力発電の総容量は486GWに達すると予想されている⁹⁾。

欧州に目を向けると、2023年段階で、陸上238GW、洋上84GWが設置されている⁹⁾。2023年に設置された欧州の陸上および洋上風車の発電容量を見ると、容量的には陸上風力発電の割合が高く、総発電量の79%が陸上風力発電となる。2024年以降も、陸上、洋上風力発電とも継続的に導入が進み、2028年以降は洋上風力発電の設置割合が増加、2030年には新設洋上風車の発電容量が陸上風力発電と同程度となるとの予測がある。

2023年の風力発電のコストは、ドイツで\$95/MWh、英国で\$114/MWhであり、風力発電のコストは火力発電より30～50%低くなっている。ただし、これは欧州での風力発電の主体が着床式風車であることが影響していると思われる。浮体式風車は、2026～27年頃に技術的には商用化段階に入れると思われるが、着床式に比べて浮体式はコストが高いこと、海底への固定方法が完全には確立していないことなどから、実際に商用化されるのは2029～30年頃とみられている⁹⁾。2033年の浮体式洋上風力発電の総容量は31GWであり、洋上風力発電全体の6%程度と予想されている。ただし、浮体式の各型式（2.4節にて後述）に一長一短ある¹⁰⁾ことや国内の状況（次節2.8）を踏まえると、浮体式の普及時期には不透明感が残されている。洋上風力の発電コストメリットは、今後の着床式に対する浮体式の普及比率に依存するものと思われる。

2.3 国内の洋上風力の状況

日本は領海と排他的経済水域（EEZ）とを合わせて447万km²、世界第6位の海域面積を占有しており（図5）¹¹⁾、

洋上風力発電のポテンシャルは大きい。EEZを含めた洋上風力発電の潜在的発電可能量は年間9,000TWh（テラワットアワー、ワットアワーWhは3.6kJのことである）以上であり、これは2022年の全国の電力需要量の約10倍である。占有海域の多くは深水域であり、将来は浮体式が主体となると考えられている¹²⁾が、まずは設置コストを抑えられる着床式にて事業化が進められている。

2013～2023年の10年間で、風力発電の累積導入量は約2倍に増加しており、2024年7月の時点で、国内で53基（着床式51基、浮体式2基）の洋上風力発電設備が稼働している¹³⁾。2023年4月に日本は運転期間30年の洋上風力発電所を排他的経済水域（EEZ）に建設することを決定した。また、浮体式洋上風力技術研究組合（FLOWRA）が設立され、浮体式洋上風力発電の開発をおこなっている⁵⁾。

政府による洋上風力発電の導入目標は、2030年までに10GW、2040年までに30～45GWである¹⁴⁾。洋上風力発電に適した海域を、促進区域、有望区域および準備区域のそれぞれに設定し（図6）、促進区域における洋上風力発電の事業者公募をラウンドと呼んでいる。現在、第1ラウンドの4カ所、第2ラウンドの4カ所の事業者が決まり、洋上風力発電所建設に向けた検討・設計が進められている。また、第3ラウンドの2カ所は事業者が決定している状況にある¹⁶⁾。浮体式風車の本格的な普及は当初2030年頃と見込まれていたが、NEDOの実証事業が2030年まで予定されるなど、想定からの遅れが生じており、当面は着床式が主体となる見通しである。

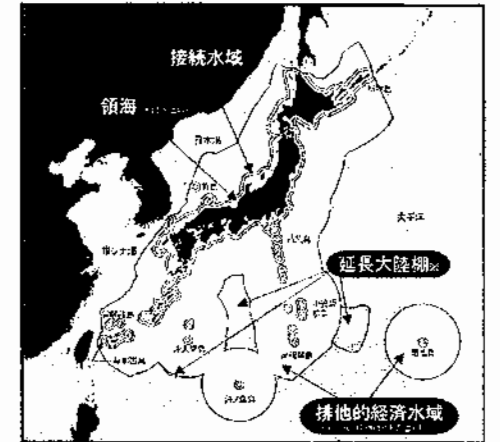


図5 日本の排他的経済水域（EEZ）¹¹⁾

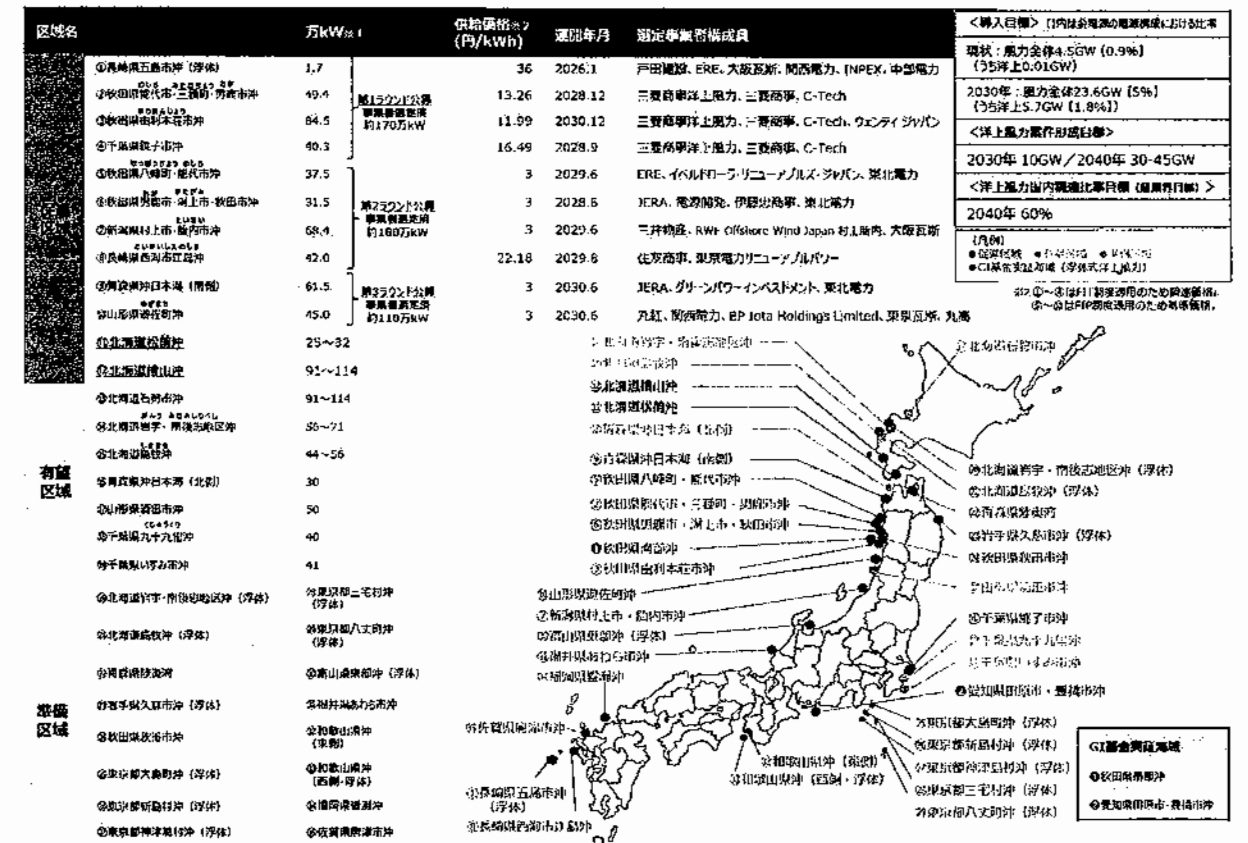


図6 洋上風力発電導入予定区域¹⁵⁾

2.4 風力発電設備の種類と特徴

洋上風力発電設備の支持構造として、主に水深と海底面状況に応じて、複数の形式が提案・実証されている⁸⁾(図7)。施工性、コスト面を考慮すると、水深の浅い海域では着床式、水深が深い海域では浮体式が適していると考えられる¹⁰⁾。以下の各型式の特徴を述べる。

	着床式			浮体式			
	モノパイル型	重力型	ジャケット型	バージ型	TLP型	コンパクトセミサブ型	スパー型
長所	・施工が低コスト ・海底の整備が原則不要	・保守点検作業が少ない	・比較的水深に対応可能 ・設置時の打設不要	・構造が単純で低コスト化可能 ・設置時の施工が容易	・係留による占有面積が小さい ・浮体の上下方向の揺れが抑制される	・港湾施設内で組立が可能 ・浮体動揺が小さい	・構造が単純で製造容易 ・構造上、低コスト化が見込まれる
短所	・地盤の厚みが必要 ・設置時に汚濁が発生	・海底整備が必要 ・施工難易度が高い	・構造が複雑で高コスト ・軟弱地盤に対応不可	・暴風時の浮体動揺が大。安全性等の検証が必要	・係留システムのコストが高い	・構造が複雑で高コスト ・施工効率、コストの観点からコンパクト化が課題	・浅水域では導入不可 ・施工に水深を要し設置難

図7 洋上風力発電の構造様式とその特徴⁸⁾

2.4.1 着床式

a) 重力型

構造物の安定性を自重で確保するものであり、捨石などで形成されたマウンド上に、風車基礎が設置される。基礎の接地箇所の応力伝達により、風車設備の自重、ならびに外力により生じる転倒モーメントを支持する。保守点検作業の必要性は少ないとされるが、一方で詳細な海底調査、マウンド製作などの海底整備が必要で、施工難易度が高い。

b) モノパイル型

海底整備が原則不要であり施工が低コストとなるが、摩擦支持力を確保できる地盤厚が必要となる。通常、モノパイル径の数倍の根入れ深さを要する。自重はパイルの周面摩擦による支持、転倒モーメントはモノパイルと地盤間の圧縮力で支持される。海底地盤は、打撃工法が適用できる硬度が望ましいが、硬過ぎる場合は先行掘削に対応することも可能である。大型の鋼管向けの製造工場・設備の他、敷設用の大型ハンマー、作業船が必要となる。主流である水平軸風車ではタワーの垂直度が発電効率に影響するため、タワーの垂直度確保を目的として、モノパイル上にトランジションピースが設置されることが多い。

c) ジャケット型

モノパイルよりも幅広い形状となり耐荷重・剛性が高い。そのためモノパイルと比較して軽量化が可能であり、比較的深い水深にも対応可能である。一方、接合箇所が多く製作コストが高くなる。ジャケット本体は、ピンパイルで海底地盤に固定される。近年設計されるサイズでは固有振動数が3P(風車回転数Pの3倍)に近接するとの指摘がある。両者が近接すると共振し風車の寿命を縮めるため、配慮が必要である。

2.4.2 浮体式

水深の深い箇所に設置可能であり、適用可能な海域は広い。一方、着床式よりも大型化し、係留が必要であることからコストがかかる。地盤に直接固定されないため、地震力が発電設備の設計に与える影響が小さく、耐震性への配慮が必要となる国内普及の妨げにはならない¹⁰⁾。日本の広いEEZを考慮すると、発電量を飛躍的に拡大するために期待される形式である。

2.5 試設計

本2.5節および次節では、国内でも大型ウインドファーム建設に向け設計が進められているモノパイル型を対象として、設計・製作・施工の概要を記述する。

今後の国内プロジェクトで採用予定である15MWクラスの風車(図8)におけるモノパイル構造を、TMCP385、SM520のそれぞれで試設計した。水深30m、モノパイル外径10m、根入れ深さ50mの条件で、地盤を3層に分け、地盤とモノパイルの相互作用を考慮可能なバネ梁モデルを作成し、定格運転時の波・風外力に加え、レベル2地震動を受ける際の構造安全性を照査した。図9はモノパイル断面設計後のそれぞれの使用鋼板に対する時刻歴応答解析結果である。固有周期の違いによりTMCP385のケースでやや曲げモーメントが小さくなっている。モノパイルの断面は主に耐震設計が疲労強度のいずれかで決定されるが、疲労強度に余裕があり耐震設計が断面寸法を律則するケースでは、TMCP385の使用は、モノパイルの鋼重を16%、工期を18%、製作コストを12%低減することが確認されている(図10)。

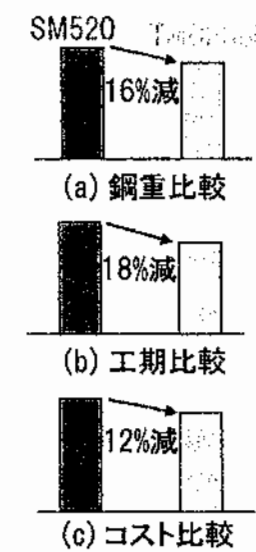
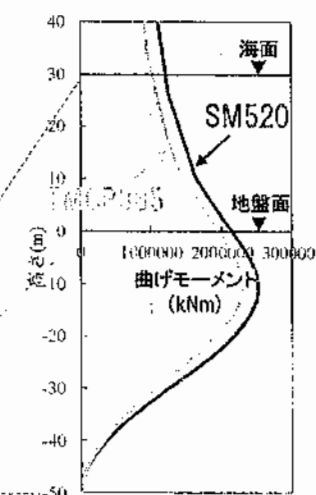


図8 対象構造 図9 時刻歴応答解析結果(最大曲げモーメント)

図10 結果比較

2.6 製作・施工概要

2.6.1 モノパイルの製作

洋上風力発電設備には多くの部材が必要となるが、支持構造として特に大型部材となるモノパイルの製作について述べる。モノパイルとは、着床式の洋上風力発電設備で風車を支える大径の鋼管である。最新の15MW級風車を搭載するモノパイルは、最大板厚120mm、直径約10m、長さ約100m、重量約2000トンの超大型構造物である。

モノパイルは、直管部とコンカル部からなる。モノパイルの製作は、大単重厚鋼板の板継ぎ接合から始まる。鋼板を接合して長尺とし、これを曲げ加工と溶接により単管を製作する。単管どうしを円周溶接して中管とし、さらに複数の中管を接合して長管に仕上げ、研削と塗装を経てモノパイルが完成する。

モノパイル1本あたりの溶接長は約1kmにも達する。使用する鋼板を大単重鋼板とすることで、長さ方向、周方向の溶接量を削減することができる。またTMCP鋼は割れ感受性の低いことが特長であり、これを用いることで溶接予熱温度を低下させることができる。これによって、製作時間の短縮、施工コストの削減、温室効果ガス発生の抑制が可能となる。¹⁸⁾

国内では、JFEエンジニアリングが岡山県岡山市にモノパイルの製作工場を建設し、2024年4月より操業を開始している¹⁹⁾(図11)。工場は100m長のモノパイルが効率良く製造、搬送出来るようレイアウトされている。

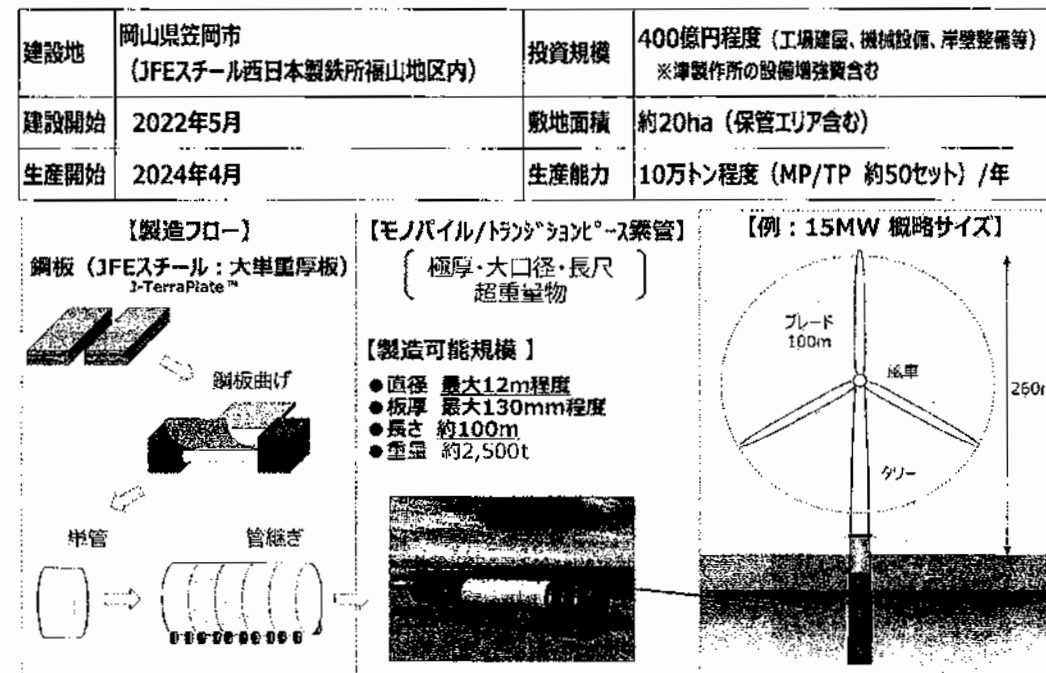


図11 モノパイル製作所の概要¹⁹⁾

2.6.2 施工概要

工場で作製された風車部材は、基地港湾に集められる。基地港湾は設置海域に近いことが望ましいが、大型資材をストック可能な広い敷地を有する港湾は限られており、その整備も洋上風力発電普及の鍵となる。

建設現場に曳航されたモノパイルを海底地盤に打設し、モノパイル上部にトランジションピースを差し込み、二重管とした隙間にグラウト材を注入する。ただしトランジションピースは、その機能をモノパイル側に一体化させ、省略することがある。タワーは、トランジションピースとフランジを介してボルト接合される。

海上での施工はSEP船(自己昇降式作業台船: Self Elevating Platform)が担う。SEP船は、作業プラットフォームと昇降用レグから構成されており、レグを着床させ安定させたプラットフォームで洋上風力発電設備の建設を行うものである。国内では大手総合建設業者が中心となりSEP船を建造しており²⁰⁾、清水建設のBLUE WIND(図12)は世界でも最大級の揚重能力を持つ²⁰⁾。SEP船の大型化に伴い、レグに用いられる鋼板は高強度化、厚肉化している。SEP船の他に、5,000tonクレーンを有する大型基礎



図12 SEP船「BLUE WIND」²⁰⁾

施工船を五洋建設とSeatriumが建造中である(2028年5月完成予定)²¹⁾。モノパイルの輸送・洋上設置は作業船の揚重制限内で行われるため、施工可能な重量内でモノパイルを設計する必要がある。また洋上風力発電の経済性を考える場合、モノパイル製造コストに加え、大型作業船建造コストも含めた設置施工コストも大きく関わってくる。

3. 支持構造への要求性能

経産省の資料²²⁾によると、国内において風力発電設備を主要な電力供給源とする目標が掲げられている。しかし国内での大型構造物の設置には、日本特有の日本特有の地形、気象環境への対応が必要であり、急峻な海底勾配や岩盤の影響²³⁾を考慮するとともに、多発する地震、台風を考慮した設計が求められる。平常時の電力安定供給のみならず、災害時にも耐え得る支持構造の強靱さが不可欠であり、風力発電の普及に向けた合理性との両立が必須となる。

本章では、着床式洋上風力発電設備の設置、支持構造の安全性確保に関連する法規制の概要、ならびに設計で考慮すべき技術ポイントについて記述する。

3.1 法規

国内では、電気事業法に則り発電設備を設置する必要がある。以前は高さ15mを超える風車を支持する工作物は建築基準法と電気事業法のそれぞれにおいて安全規制が課されていた。しかし、2014年4月1日から風力発電設備は建築基準法の工作物の対象外²⁴⁾となり、建築基準法における構造強度に係る基準を電気事業法へ取込む形で、電気事業法で規定²⁵⁾されることとなった。(表1)

表1 風力発電設備の法規上の取り扱い(陸上風車の場合)

	2014年3月まで	2014年4以降
建築基準法	風力発電施設も対象 ※ 使用材料の根拠	構造安全法の規定 電気事業法へ移行
電気事業法	建築基準法と併用	一本化 使用材料は確認必要

また、洋上風力発電設備に関しては港湾法に基づく基準に適合する必要がある。加えて、a) 港湾区域に設置する場合、公募対象設備等に関する告示を、b) 一般海域では、海洋再生可能エネルギー発電設備に関する基準を、満足する必要がある。

従来、条例で定められていた海域占用年数は3~5年が多かった。再エネ海域利用法では、発電事業期間に加え、環境アセスメント、施工、撤去期間を考慮して海域の占用期間が30年とされた。そのため、20年は必要となる発電事業が可能となった。公募対象となる海域の地盤調査、風況観測といった合理的な設計、運用に必要な情報は、従前は入札するコンソーシアムが個別に調査していたが、事業リスク削減や公正な競争環境整備を目的として、政府が調査を主導するセントラル方式が採用されている。

2018年3月に経済産業省と国土交通省により、『洋上風力発電設備に関する技術基準の統一解説』が発行された。その後、2020年3月に改訂版²⁶⁾が発行されている。これは適合性審査のガイドラインであり、電気事業法と港湾法による審査手続きの合理化を目的に取りまとめられた。国内外の11の設計基準が参照基準となっている²⁷⁾。

タワーや支持構造といった構造上主要な部分に使用する鋼板は炭素鋼に限り、平成12年建設省告示第1446号に掲げる日本産業規格(JIS)に適合するもの、国土交通大臣の認定を受けたもの、経済産業省電力安全課長の確認を受けたものであること、とされている²⁸⁾。

その他、発電用風力設備に関する技術基準を定める省令に適合する材料として、<ボルト、ナット、座金のセット>、<アンカー用ボルト、ナット、座金のセット>、<風車タワー用フランジ>、等が、経済産業省のホームページ「材料の

発電用風力設備に関する技術基準適合に係る性能評価一覧」に記載されている。

3.2 構造設計の基本方針（着床式）

洋上風力発電設備の設計供用期間は20年以上を想定する。これは、『JIS C1400-1：風車—第1部 設計要件』で風車の設計寿命を20年以上と定めていることによる。

以下、『洋上風力発電設備に関する技術基準の統一解説』²⁶⁾の内容を抜粋して記述する。洋上風力発電設備の支持構造は、自重、積載荷重、積雪および風圧、ならびに地震その他の振動および衝撃に対して構造上安全でなければならない。DLC (Design Load Combinations) の考え方にに基づき、風、波、積雪を考慮したうえで、稀に発生する地震動、港湾施設の技術上の基準に規定されるレベル1地震動（港湾レベル1地震動）等の作用により損傷せず、発電設備としての機能を満足するものとする。加えて、極めて稀に発生する地震動の作用、設計津波の作用により、倒壊、崩壊しないものとする²⁶⁾。2.5節に一例を示した通り、地震応答解析は地盤—支持構造連成系を模したバネ梁モデルを用い、工学的基礎面への加速度入力により行われる。

洋上風力発電設備の支持構造の設計では、短期的な荷重のみでなく、風、波などの繰り返し作用による疲労に対する照査が必要である。疲労損傷の照査に用いる疲労曲線の例として、DNV-RP-C203 や EN1993-1-9 の疲労曲線を参照できる²⁶⁾。風車の回転と構造体との共振による繰り返し荷重の増幅を避ける目的で、構造体の固有振動数を、風車回転数（1P）、と3枚ブレードがタワー前を通過する振動数（3P）から意図的に外す設計が行われる²⁶⁾。

溶接接合は工場製作される支持構造部材（タワー、トランジションピース、モノパイル、ジャケットなど）のほとんどの接合部で採用される接合方法であるが、特に水中での溶接は難易度が高く、避けられる傾向がある。ボルト接合は品質のばらつきが小さい接合方法であり、タワーの現地接合に用いられる。運搬可能なサイズに分割製作されたタワー部材の端部にフランジを接合しておき、現地でボルト接合し一体化させる。モノパイル型の場合、その他の接合方法としてグラウト接合が用いられることが多い。モノパイルにトランジションピースを被せ、両者の隙間にグラウト材を注入し固定する。

また、海洋環境に設置されることから、電気防食または被覆防食による適切な防食設計²⁶⁾が必要である。また、被覆防食工法にはいくつかの種類があり、環境条件、耐用年数、経済性、施工性等を考慮して、適切な工法を選定する必要がある。潮位平均干潮面（新月と満月の前後数日間の干潮位を平均したもの）の下1mより上の構造には被覆防食工法、平均干潮面以下の海中と海底土中部分には電気防食工法を適用するのが一般的である。海底近傍の部材では、波浪の流れによる海底砂の移動により生ずる部材表面の摩擦作用により、鋼板の腐食速度が大きくなることもある。

材料に関しては、作用応力、劣化、設計供用期間、形状、施工性、経済性、環境に及ぼす影響等を考慮²⁶⁾することに加えて、脆性的な破壊を防ぐため靱性も同時に求められる。

4 洋上風力発電の普及に寄与する鋼材

4.1 洋上風力発電設備の支持構造用鋼板

塩害や波の衝撃、強風といった過酷な環境下で稼働する洋上風力発電設備に対し、長期的な安全性と安定稼働を確保するため、その構造を構成するタワーおよび基礎には高品質な鋼板が要求される。近年、発電量拡大等を目的とした洋上風車の大規模化が著しく、その支持構造物であるモノパイルにも大規模化が求められている。最近では直径8m以上、モノパイル単体重量も1000トン以上の超大型鋼管構造となっており²⁹⁾、鋼板の極厚化のニーズがある。また、これら基礎構造物の製作効率向上の観点から、鋼板の大単重化も必要となる。このようなニーズに対応するため、例えば、垂直未凝固曲げ連続鋳造機としては世界最大となるスラブ厚460mmでの鋳造が可能な新型設備が導入されている³⁰⁾。

経済産業省と国土交通省が策定した「洋上風力発電設備に関する技術基準の統一解説（改訂版）」²⁶⁾において、支持構造物には、作用、劣化、設計供用期間、形状、施工性、経済性、環境に及ぼす影響等を考慮して、適切な材料を選

定することが明記されている。この中で、モノパイル型、重力型、ジャケット型といった着床式洋上風車の場合、建築基準法に準拠したJIS規格材の他に、国土交通大臣認定材が使用可能となっている。

表2に着床式の洋上風力発電設備に適用可能な溶接構造用厚鋼板の一覧を示す。国内の代表的なモノパイル用鋼板であるSM520（JIS規格材）では、板厚の増加に伴い降伏点の規格下限値が減少する。それに対し、板厚によらず降伏点が高い鋼板として、TMCP355、385およびYP440級の厚鋼板が国内の鉄鋼メーカー各社よりラインナップされている。いずれも国土交通大臣認定を取得済みでF値（基準強度）が保証されており、風力発電設備への適用が可能である。また、構造物の耐震性を考慮して降伏比は80%以下となっている。図13²⁹⁾に示すように、これら3鋼種は、板厚上限の100mmまで降伏点の下限値が一定であり、高強度化による板厚低減、鋼重削減を通じて、更なる風車の大規模化への寄与が期待される。

一例として、SM520とHBL385を用いてモノパイルを製作した場合、HBL385の方がF値が高いために板厚を薄くでき、第2章で述べた通り、モノパイルの重量を16%軽減することが出来る。また、溶接性の向上を反映して製作工期が約18%短縮された結果、製作コストを12%低減できることも明らかとなっている¹⁸⁾。

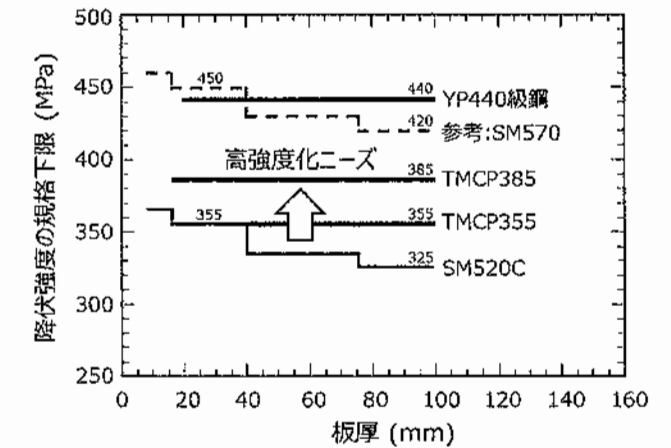


図13 SM520とTMCP355、385、YP440の降伏点の比較

表2 JIS SM520および日本鉄鋼連盟製品規定TMCP355、TMCP385、YP440級鋼の機械的性質

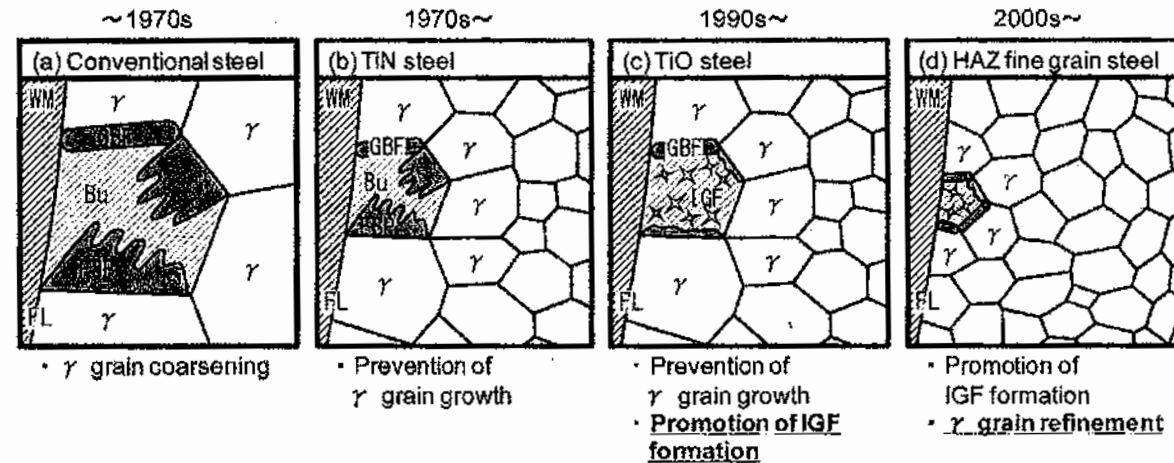
規格	メーカー	規格名	板厚 (mm)	降伏点または耐力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	降伏比 (%)	vE ₀ (J)	F値 (MPa)
JIS G3106	—	SM520	~100	≥365 (t≤16) ≥355 (16<t≤40) ≥335 (40<t≤75) ≥325 (75<t≤100)	520~640	—	≥27	355 (t≤40) 335 (40<t≤75) 335 (75<t≤100)
TMCP355	日本製鉄	BT-HT355	40~100	355~475	520~640	≤80	≥27	355
	JFEスチール	HBL355						
	神戸製鋼	KCL A355						
TMCP385	日本製鉄	BT-HT385	12~100	385~505	550~670	≤80	≥70	385
	JFEスチール	HBL385						
	神戸製鋼	KCL A385						
YP440級鋼	日本製鉄	BT-HT440SP	19~100	440~540	590~740	≤80	≥47	440
	JFEスチール	HBL440						
	神戸製鋼	KCL A440						

4.2 HAZ 靱性に優れた厚鋼板

洋上風力発電設備の大規模化が進み、使用される鋼板も厚肉・高強度化している。しかし、高強度化は一般には靱性の低下を招く。また、厚肉・高強度化を達成するためには、通常は多くの合金元素の添加が必要となり、溶接に際して予熱が必要になるなど、溶接施工性を大きく低下させる。また、鋼板が厚肉であるほど、その溶接には多大な工数を要し、高エネルギーで溶接可能となる大入熱溶接を用いると、溶接熱影響部の組織粗大化により靱性が劣化してしまう。このように、鋼板の厚肉・高強度化は、HAZ（溶接熱影響部：Heat Affected Zone）靱性の確保という観点からは不利な方向性である。構造物の大規模化を可能にする背景には、TMCP（加工熱処理：Thermo-Mechanical Controlled Process）の活用や、厚肉・高強度でも十分なHAZ靱性を確保可能な鋼板の開発がある。図14³¹⁾に鋼板の引張強さに及ぼす制御圧延と加速冷却の影響を示す。TMCPは制御圧延と加速冷却を組み合わせることで、溶接性確保に有利な低炭素、低合

金成分であっても、熱処理無しで高強度と高靱性が確保できる製造方法であり、洋上風力発電用途に限らず、高性能厚板の製造には不可欠な技術である。

一方、マイクロアロイニング技術を駆使した HAZ 組織の微細化によって、高靱化を指向する技術開発も進められてきた。図 15³²⁾ にその歩みを示す。1970 年代、 γ 粒成長を抑制する熱的に安定な微細粒子として、数十～数百 nm サイズの TiN を積極的に活用した厚鋼板が実用化された。1990 年代には、 γ 粒内におけるフェライト変態核としても作用し得る TiO 鋼が用いられるようになり、オキサイドメタラジ-の概念が提唱された。さらに、2000 年以降は Mg や Ca を含有する酸化物や硫化物を鋼中に微細分散させ、溶融線近傍の γ 粒成長を強力にピン止めする技術も開発された。



WM: Weld Metal, FL: Fusion Line, γ : Austenite, GBF: Grain Boundary Ferrite, FSP: Ferrite Side Plate, IGF: Intra Granular Ferrite, Bu: Upper Bainite

図 15 HAZ 高靱化技術の歩み³²⁾

中島らは、HAZ 靱性の確保と HAZ 軟化（継手強度の低下）の抑制を両立するため、Mn、Cu、Ni などの合金元素添加量を最適化し、硬質第 2 相である MA の分散制御を実施した。すなわち、図 16³³⁾ に示す①HAZ 粗粒域では、HAZ 靱性を低下する MA を低減させ、②の軟化域では、HAZ の硬化に寄与する MA をむしろ積極的に分散させることで、優れた溶接性および大入熱溶接部特性を兼ね備える YP390 F 級鋼を開発している。また、本間らは、浮体式の洋上風力発電設備への適用を想定した大入熱溶接用 TMCP 鋼に関する検討を行っている。供試材の成分ならびに HAZ 組織をそれぞれ表 3 と図 17³⁴⁾ に示す。NK 船級船体用高強度 TMCP 鋼である KD36-TM、KE36-TM のうち、HAZ 高靱化技術を適用した KE36-TM では、溶接継手 FL（溶接線近傍：Fusion Line）近傍のマイクロ組織が微細化することを確認した。また、図 18³⁴⁾ に示す溶接継手靱性と溶接入熱との関係からわかるように、高エネルギー大入熱溶接条件下においても、微細な HAZ 組織を有する KE36-TM では、優れた靱性の確保が可能とされている。

図 19³⁵⁾ に、洋上風力発電設備支持構造物で一般的に用いられる X 開先サブマージアーク溶接継手を想定し、全厚 60mm の溶接に要するアークタイムとパス数を試算した結果を示す。入熱を 3kJ/mm から 10kJ/mm まで高めることで、アークタイムは 66%削減可能となり、更に 20kJ/mm まで高めると 86%もの削減効果が見込まれる。従って、大

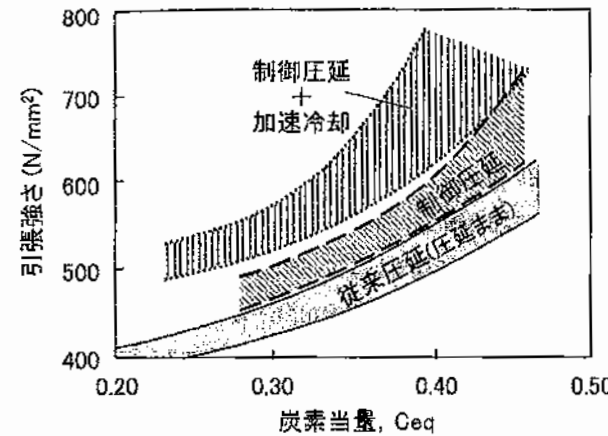


図 14 鋼板強度に及ぼす炭素当量と TMCP の効果³¹⁾

入熱溶接用 TMCP 鋼の適用は、高い入熱下での靱性確保を背景に、溶接施工を大幅に効率化することが可能である。

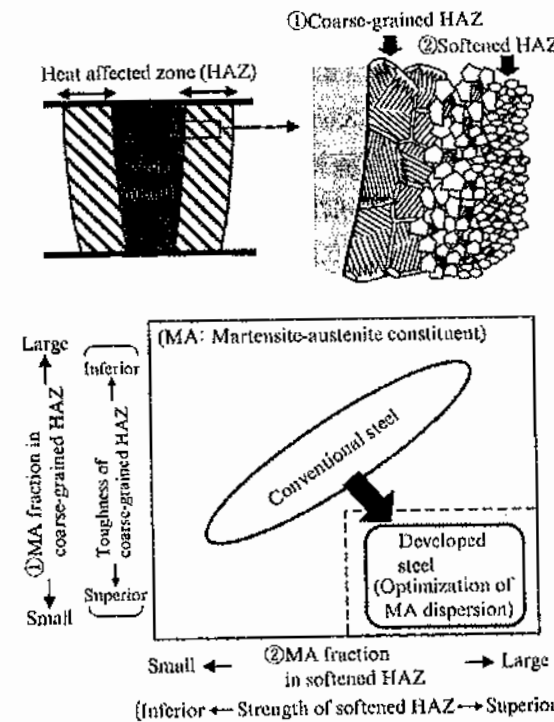


図 16 MA 制御による HAZ 高靱化技術³³⁾

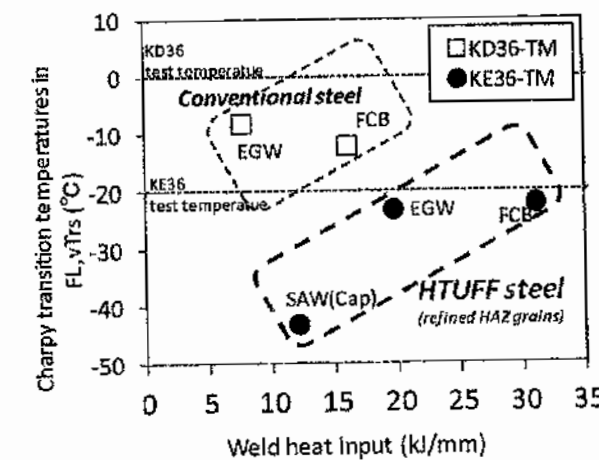


図 18 FL の破面遷移温度 (vTrs) と溶接入熱の相関³⁴⁾

表 3 鋼板の化学成分³⁴⁾

No.	Steel standard	Thickness (mm)	C	Si	Mn	P	S	Others	Ceq
A	KD36-TM	25	0.13	0.22	1.18	0.011	0.003	Nb, Ti	0.33
B	KE36-TM	40	0.11	0.29	1.30	0.010	0.002	Nb, Ti	0.33
C	KE36-TM	50	0.12	0.29	1.31	0.008	0.002	Nb, Ti	0.34

Ceq = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15

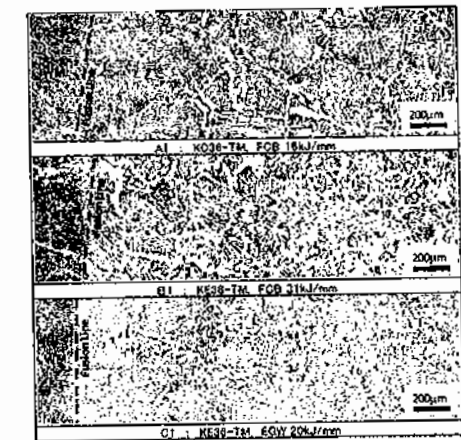


図 17 溶接継手 FL 近傍のマイクロ組織³⁴⁾

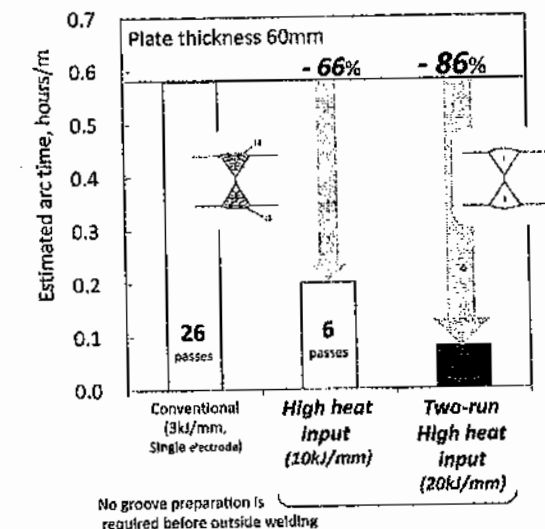


図 19 大入熱溶接によるアークタイム削減効果³⁵⁾

4.3 SEP 船向け極低靱性仕様の厚鋼板

着床式洋上風力発電設備の支持構造および風車の施工やメンテナンスは、効率的な施工が期待される SEP 船（自己昇降式作業台船：Self Elevating Platform）での作業が主流となっている。SEP 船は、風車や基礎の設置工事や大規模なメンテナンスを行う際に用いられる大型の船である。船体を昇降させるための柱脚（レグ）をもち、レグを海底に固定して船体を海面から持ち上げることにより、波浪の影響を受けずに作業を行うことを可能とする。また、広いデッキ面積を有しており、複数基分の風車のブレードやタワー、基礎を搭載して設置海域に輸送できるため、帰港することなく一度に複数の風車を設置することができる。特に洋上風力発電が盛んな欧州では、15MW を超える大型風車のブ

プロジェクトも具体化してきている中、1,500 トン程度であった 2010 年代の最大吊り上げ重量の 2 倍を超える、3,200 トンの SEP 船も建造されている¹⁰⁾。国内でも、2022 年にクレーンの最大揚重能力が 2,500 トン、最高揚重高さが 158m で世界有数の作業性能を備えた SEP 船も完成²⁰⁾、国内の洋上風力発電市場の急速な拡大に対応すべく、大手総合建設業者による SEP 船の建造が活発化している。

SEP 船に装備される個々のレグには、SEP 船の大型化、設置環境の氷海域拡大を背景として、高強度化、厚肉化および厳しい低温靱性が求められている。それに対し、現在、YP690N/mm² 以上の高強度と -60℃ の低温靱性を両立する板厚 210mm の極厚材が製造可能となっている。開発鋼の一例として、表 4³⁶⁾ に化学成分を示す。極低温変形時のマルテンサイト中の転位易動度増加を目的とした Ni の添加に加え、熱間圧延ならびに熱処理条件の厳格管理による旧 γ 粒径の微細化によって、低温靱性の改善を指向している。母材の機械的性質および溶接継手性能をそれぞれ表 5、6³⁶⁾ に示す。母材の強度、伸びならびに -60℃ でのシャルピー衝撃特性は、良好な特性を呈している。また、溶接継手性能についても、2 種類の入熱量に対し、いずれも母材規定値を満足する優れた継手強度および溶接部靱性となっている。

表 4 YP690 鋼の化学成分³⁶⁾

Thickness (mm)	C	Si	Mn	P	S	Other elements	CET
210	0.13	0.21	1.12	0.006	0.0004	Cu, Ni, Cr, Mo, V, B	0.43

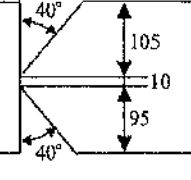
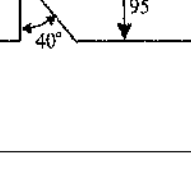
CET = C + (Mn + Mo)/10 + (Cr + Cu)/20 + Ni/40

表 5 YP690 鋼の機械的性質³⁶⁾

Thickness (mm)	Position, Direction	Tensile properties			Charpy impact properties
		YS (N/mm ²)	TS (N/mm ²)	El (%)	vE-60°C (J)
210	1/4t-L	769	849	21	225
	1/4t-T	762	847	21	165
	1/2t-L	750	843	20	210
	1/2t-T	736	843	21	166

YS: Yield strength, TS: Tensile strength, El: Elongation, vE: Absorbed energy

表 6 YP690 鋼の溶接継手性能³⁶⁾

Thickness (mm)	Welding procedure			Tensile properties TS (N/mm ²)	Charpy impact properties	
	Method	Groove shape	Welding condition		Position	vE-60°C (J)
210	SAW		Welding consumable: US-80LT (4.0φ), PFH-80AK* Heat input: 50 kJ/cm	819	WM	86
					FL	93
					HAZ: 2 mm	180
					HAZ: 5 mm	177
	GMAW		Welding consumable: MGS-88A (1.2φ)* Heat input: 15 kJ/cm	930	WM	89
					FL	77
					HAZ: 2 mm	202
					HAZ: 5 mm	140
					HAZ: 20 mm	176

TS: Tensile strength, vE: Absorbed energy
WM: Weld metal, FL: Fusion line, HAZ: Heat affected zone

* Kobe Steel, Ltd.

4.4 ボルト用鋼

洋上風力発電設備において使用されるボルトは、主にタワー接合用フランジボルトとタワー基礎を支えるアンカーボルトの 2 種類に分類される³⁷⁾。これらのボルトは、強度等を確保するために焼入れ焼戻し処理が施されており、フランジボルトは防錆対策として溶融亜鉛鍍金が行われる。国内の風力発電設備の建設においては、JIS に定められたボルト、国土交通省の大径認定を受けたボルトならびに経済産業省の材料認証を受けたボルト³⁸⁾ が使用可能である。大径認定試験では、引張試験などを通じて所定のスペックを満たす必要がある。特にフランジボルトに関しては、時間経過による緩み（軸力減少）を測定するリラクゼーション試験も実施される。

タワー接合用フランジボルトのサイズは M36 から M72 まであり、強度区分は 10.9 の六角ボルトが材料認証を受けている³⁸⁾。ここで、M36 はねじ部の呼び径が 36mm であることを示し、強度区分 10.9 は引張強さが 1,000MPa 以上、降伏応力が引張強さの 90%（すなわち 900MPa）であることを意味する。使用される鋼材はボルトのサイズによって異なり、比較的小径の M36 および M39 では主に SCM440H が採用される。一方、径が大きい M42 から M72 では、焼入れの際に中心部まで硬度を確保することが難しくなるため、ニッケルを多く含み焼入性に優れる SNCM439 が選ばれる。

アンカーボルトについては、M36 から M56 のスタッドボルトが材料認証を受けている³⁸⁾。強度区分 8.8 のものが主流であるが、一部の M36 および M39 のボルトでは 10.9 のものも使用されている。強度区分 10.9 ではなく強度区分 8.8 のボルトが主に使用される理由は、遅れ破壊の発生可能性を低減するためである³⁷⁾。鋼種は、サイズや強度区分にかかわらず SCM440H が採用されている。

このように、洋上風力発電設備のボルトおよびこれに使用される鋼材は、国による審査で承認を受けており国内における洋上風力発電の安全を支えている。

5 構造物の製作と耐久性向上技術

発電効率の向上を目的に洋上風力発電設備の大型化が進んでいる。それに伴い構造部材の厚肉・大径・長尺化が求められる。構造部材を製造する上で溶接工程は避けられない。とくに基礎構造物のモノパイルの最大板厚は 100 mm を超え、モノパイル製作工程における溶接長は 1 km 以上に及ぶこともある。そのため溶接施工効率の向上は重要な課題の一つである。そこで本章では、洋上風力発電設備に用いられる溶接技術および耐久性向上技術に関して、近年の動向を踏まえて解説する。

5.1 溶接技術

5.1.1 サブマージアーク溶接法

サブマージアーク溶接法（以下、SAW）は、開先内に事前に散布したフラックス中に溶接ワイヤを送給し、フラックスに覆われた状態で母材／溶接ワイヤ間にアークを発生させて溶接する手法である。散布したフラックスは、溶接中のアーク熱により溶融してスラグとなり、溶融池を大気から保護する。SAW の溶接ワイヤは太径であり、大電流での溶接が可能となることから、溶接施工効率が高い。また自動溶接のため、作業者の技量によらず長時間にわたって一定の溶接品質が得られる。これらの特徴から、モノパイルの溶接工程に適した溶接技術の一つであると言える。

溶接施工効率をさらに向上させるために、開先の狭開先化が有効な手段の一つである。しかしながら狭開先では、溶接後のスラグ剝離作業が困難になる傾向がある。溶接角変形を生じるとさらにスラグ剝離が困難になり、スラグ巻き込みや融合不良の要因となる。そこで、フラックス設計の最適化により狭開先における良好なスラグ剝離性を実現し、さらに良好なじん性を得られるフッ化物・塩基性酸化物系のボンドフラックスが開発されている³⁹⁾。このフラックスを用いて狭開先 SAW 試験を行い、溶接継手の諸性能を評価した。表 7 の試験条件のもと、表 8 に記載の溶接条件で溶接を实

施した。開先形状と施工要領は図 20 に示す。高能率化のため、図 21 に示す通り二電極の溶接とし後攻極には直径 2.4mm のツインワイヤを適用した。溶接継手の断面マクロは欠陥なく良好であった。溶接金属の化学成分と機械的特性を表 9 および表 10 に示す。溶接継手として、十分な室温強度と -60℃ における衝撃特性を確保できている。

表 7 試験条件³⁹⁾

Electrode	FAMILIARC™US-29HK, Leading electrode(L):4.0 mm dia. Trailing electrode(T):2.4 mm dia.×2 wires
Flux	TRUSTARC™PF-H55LT-N
Base metal	JIS G 3106 SM490A, 80 mm ² ×(150+150) mm ² ×800 mm ²

表 8 溶接条件³⁹⁾

	No. of passes	Welding parameter ^{*1}	Heat input (kJ/mm)
1st side	1	Single, DCEP, 600 A-30 V-600 mm/min	1.8
	2	Single, DCEP, 650 A-30 V-600 mm/min	2.0
	3-8	Tandem, L: DCEP, 650 A-30 V T: AC, 600 A-32 V-700 mm/min	3.3
2nd side	1	Single, DCEP, 600 A-30 V-600 mm/min	1.8
	2-21	Tandem, L: DCEP, 650 A-30 V T: AC, 600 A-32 V-700 mm/min	3.3

*1 Preheat and inter pass temperature: 100~147℃

表 9 溶接金属の化学成分 (mass%)³⁹⁾

C	Si	Mn	P	S
0.09	0.30	1.78	0.014	0.003

*1 Location: Center of weld metal

表 10 溶接金属の機械的性質³⁹⁾

Location	Tensile properties ^{*2}			Notch toughness ^{*2}		
	0.2 %PS (MPa)	TS (MPa)	El. (%)	Absorbed energy (J)		
				[-60℃]		
7 mm beneath 2nd side	496	618	33	112	121	156
				123	127	147
40 mm beneath 2nd side	580	634	28	162	181	194
				181	152	196
73 mm beneath 2nd side	591	664	28	128	130	184
				179	146	185

*1 PWHT condition: as-welded

*2 Tensile test specimen: round tensile specimen, Dia.=6.0 mm, G.L.=24 mm

Impact test specimen: 10×10 mm square shape, 2 mm V notch based on AWS B4.0

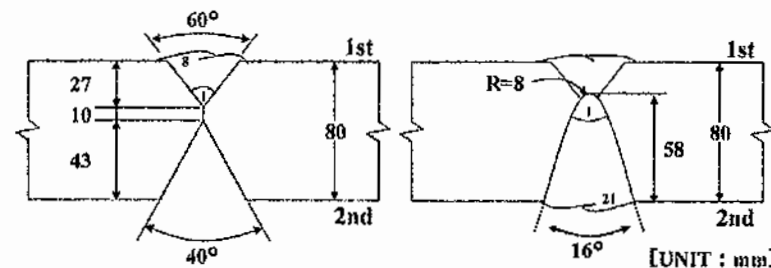


図 20 開先形状と施工要領³⁹⁾

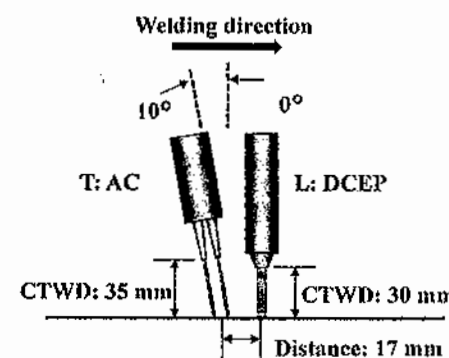


図 21 2電極溶接時の電極配置³⁹⁾

また高能率化のために溶接時の溶着量を増加させる技術として、LSO (Long Stick Out)方式がある⁴⁰⁾。通常の SAW ではワイヤ突出し長を 25~35mm 程度に調整するが、LSO 方式ではこれを最大 160mm まで延ばす。標準的なノズルと LSO ノズルを図 22 に示す。LSO ノズルのコンタクトチップ先端からノズル下端までは、円筒形のセラミックス製のガイドが挿入されており、溶接電流経路と絶縁されている。溶接中は、ガイド内を通るワイヤにジュール発熱による温度上昇が生じ赤熱状態で溶融池に挿入されるため、溶着量が増加する。これにより標準ノズルと比べて約 1.8 倍の溶着量が可能となり、図 23 に示すように溶接パス数を減らすことができ生産性が向上する。またフラックス消費量も削減され、より効率的な SAW が実現できる。本技術を活用した継手の特性を評価するため、JIS Z 3351 の YS-S5 系溶接ワイヤと JIS Z 3352 の Z 区分のフラックスを用いて溶接を行った。図 24 に示すように溶接条件を適切に選択することにより、狭開先である 8° や 16° の U 開先、あるいは V 開先において -40℃ で 100J 以上の吸収エネルギーを得られている。このことから溶接時の溶着量を増加させつつ、十分な低温靱性を確保できていると言える。

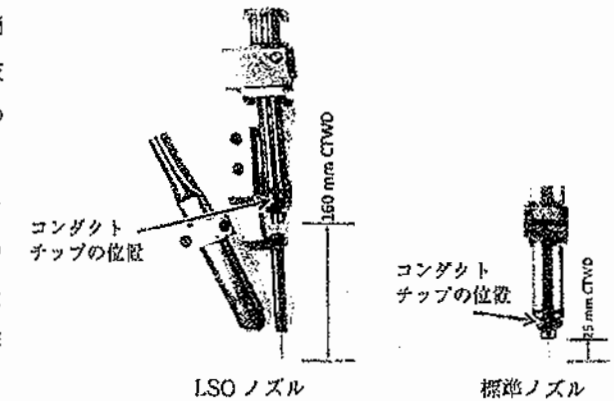


図 22 LSO ノズルと標準ノズル⁴⁰⁾

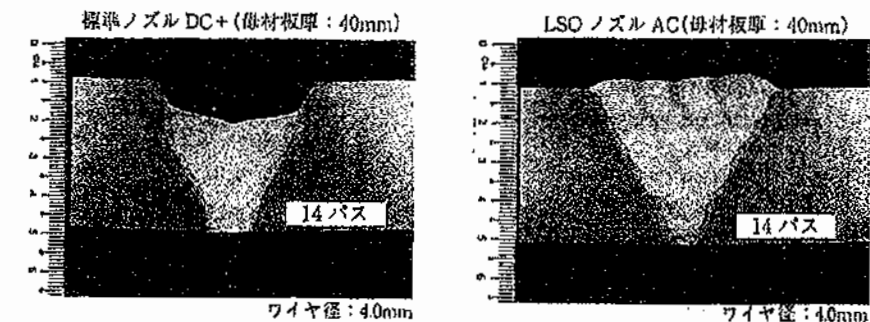


図 23 LSO ノズルと標準ノズルの溶接断面比較 (単電極)⁴⁰⁾

ワイヤ: OESD3(Φ4.0)
フラックス: OP128TT

U16_R13 開先
母材板厚: 36mm
合計 12 パス (30kJ/cm)
シャルピー衝撃値
172 J @ -40℃

V75° 開先
母材板厚: 24mm
合計 10 パス (30kJ/cm)
シャルピー衝撃値
258 J @ -40℃

U16_R8 開先
母材板厚: 80mm
合計 23 パス (30kJ/cm)
シャルピー衝撃値
233 J @ -40℃

U8_R8 開先
母材板厚: 80mm
合計 18 パス (30kJ/cm)
シャルピー衝撃値
243 J @ -40℃

図 24 LSO ノズルを用いた溶接金属の断面マクロと吸収エネルギー⁴⁰⁾

5.1.2 狭開先 CO2 溶接

洋上風力発電設備の支持構造となるモノパイルは板厚 100mm を超える鋼板が用いられる。厚板の溶接では、一般的に 40° ~60° 程度の開先が用いられるが、板厚が大きくなると開先断面面積も大きくなり、溶接に多大な時間を要す

る。そのため、厚肉の溶接効率化手法として、開先の断面積を小さくするために狭開先化が検討される。狭開先溶接としては、GTAW、GMAW、SAWなどの溶接法が適用可能であるが、SAWと比べると、GMAWは単位時間あたりの溶着量は劣るが、入熱量が小さいために母材への熱影響が少なく機械的性質の劣化を抑制しやすいことや、パス毎のスラッグ剥離が不要で溶接の自動化に適しているといった特徴がある。また、フラックスが不要で溶接姿勢に制約が少なく、設備が安価であることも利点である。

従来、GMAWによる狭開先溶接では、特に開先内へのスパッタ付着が溶接施工性に悪影響を及ぼすため、スプレー移行を促すことによりスパッタが少なくなる混合ガスがシールドガスに用いられてきた。近年では、炭酸ガスを用いてもスプレー移行となりスパッタ量が低減できる技術である「J-STAR® Welding」⁴¹⁾ (図25)の適用検討が進んでいる。

「J-STAR® Welding」は、溶接ワイヤをマイナス極とする「正極性溶接 (DCEN: Direct current electrode negative)」として、アーク安定剤として微量のREM (Rare earth metal: 希土類金属) を添加した溶接ワイヤを用いることで、安定した円錐状アークの形成と微細かつ連続化したスプレー溶滴移行の実現により、スパッタ発生量の大幅な低減と深溶込みを得ることができる溶接方法である。

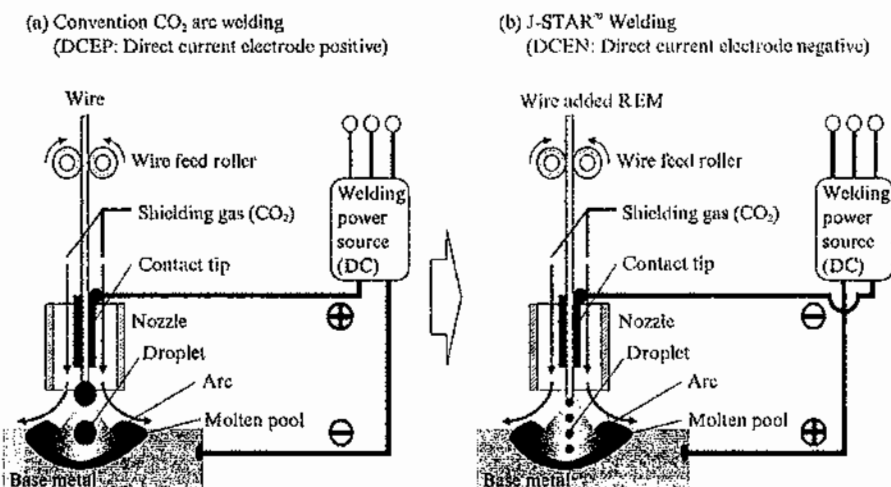


図25 従来CO2溶接(左)とJ-STAR®Welding(右)の比較⁴¹⁾

また、狭開先溶接では一般的に初層で裏当てが用いられるが、裏当て金を残存させることが認められない構造物の場合には、裏当て金を除去した後に、その部分を溶接で埋め戻す必要がある。そのため、被溶接物の反転作業もしくは上向き姿勢での溶接を余儀なくされることがある。このような溶接箇所に対し、セラミック裏当てを利用して裏波ビードを形成することにより、片面から溶接を完了することができる片面狭開先溶接技術が開発されている (図26)。ウィービング幅を確保できない狭開先溶接においては、非導電性のセラミック上でのアークの維持は困難であるが、溶接電流・電圧・溶接速度の調整により、アーク直下に導電性確保のための溶融池を確保し、セラミック上でもアークの安定維持を可能としている。

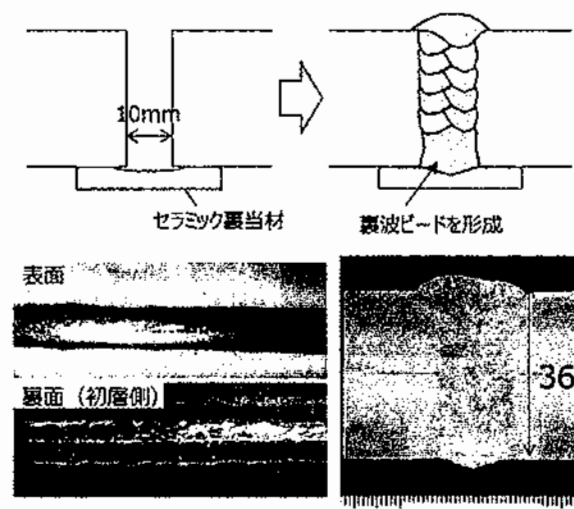


図26 片面狭開先溶接技術⁴²⁾

5.1.3 エレクトロスラグ溶接

エレクトロスラグ溶接法 (ESW) は、溶融スラグの電気抵抗発熱を熱源とし、母材およびワイヤを溶融して溶接金属を形成する溶接法である。大入熱で高溶着であることから、建築分野におけるボックス柱製作時のダイアフラムの立向溶接などに適用されている⁴³⁾ (図27)。洋上風力発電設備の支持構造物でも、縦方向の溶接への適用が検討されている (例えば39)。

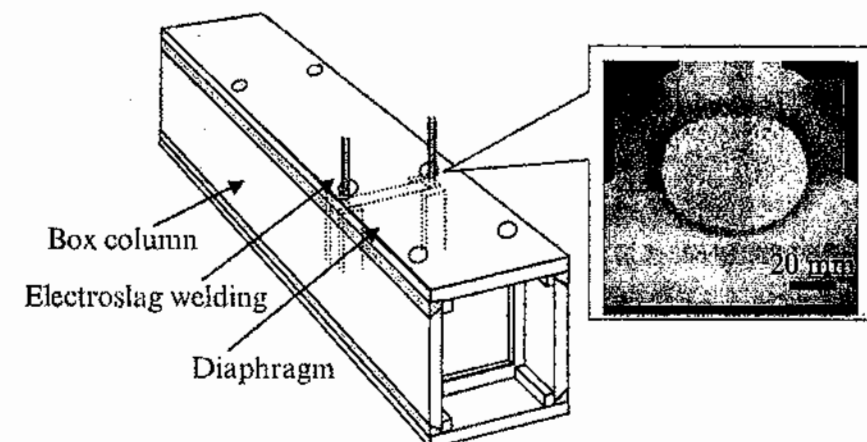


図27 ボックス柱とエレクトロスラグ溶接継手の模式図⁴³⁾

山口ら³⁹⁾は表側に水冷摺動銅板、裏側に裏当て材を当て、開先内でフラックスを溶融させ、溶融したスラグ浴の電気抵抗発熱を熱源としてフラックス入りワイヤを溶融させる溶接法 (SESLA 溶接) を提案している。図28, 29に示すように、SM490Aの鋼板を用いた評価では、強度は入熱量の増大により低下するが、70kJ/mm までであれば特性規格値を満足し、靱性の低下は認められなかったと報告している。

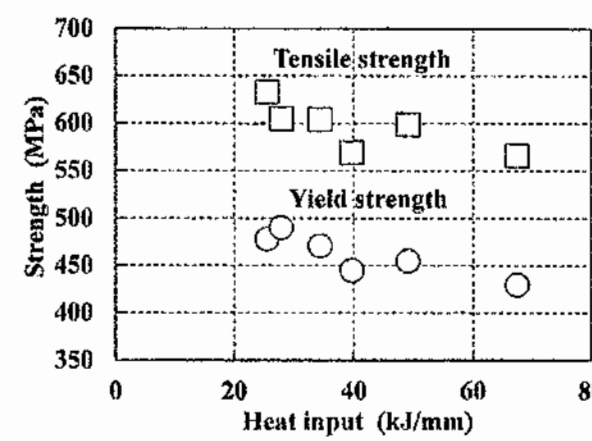


図28 SESLA 溶接法による入熱と強度の関係³⁹⁾

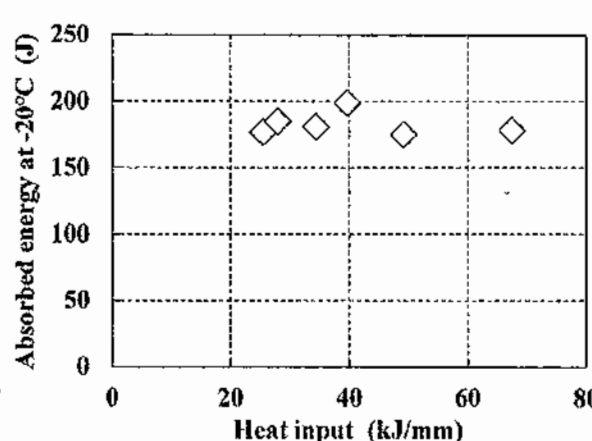


図29 SESLA 溶接法による入熱と靱性の関係³⁹⁾

5.1.4 電子ビーム溶接法

極厚鋼板の溶接を高効率化するために、電子ビーム溶接 (EBW) の適用も検討されている。EBWは、電子銃のフィラメントから放出される熱電子を加速して被対象物に照射し溶融させる溶接法である。エネルギー密度が高いため、深溶け込みが得られると同時に、変形や金属組織の変化の抑制が可能である。一方で、原理上、0.1Pa 程度の高真空下で行うことが必要であり、大型構造物への適用には課題があった。

この課題を解決するべく、Punshonら⁴⁴⁾は100Pa程度の低真空下で行う減圧EBW溶接法を提案している (図30)。この方法は、簡素な排気装置で済み、通常のEBWで数時間を要する排気時間を減圧EBWでは数分に短縮できること

から、大型構造物の製作に用いられる可能性がある。



図 30 減圧 EBW、多層 SAW を行った鋼板の断面マクロ組織 (板厚 100 mm) ⁴⁰⁾

5.1.5 水素低減プロセス

鋼板の厚肉化および高張力化に伴い、溶接部の低温割れ感受性の増加が課題となる。低温割れは、溶接施工による高残留応力部に拡散性水素が集積し、水素脆化を引き起こすことで発生する。一般的な防止技術としては、予熱、パス間温度、直後熱などの熱管理があるが、これらは溶接施工の能率を低下させる要因となる。ガスシールドアーク溶接においては、フラックスコアードワイヤ (FCW) の表面潤滑剤、製造時のフラックス初期保有水分、製造後のフラックスの吸収水分などが水素源として挙げられる。これらの水素源から溶融金属への移行を抑制するために、特殊トーチ (図 31) を用いた低水素プロセスが開発されている ⁴⁵⁾。このプロセスでは、2 策ノズル式トーチシステムを使用し、溶接ワイヤから遊離した水素を含むガスを吸引ノズルから溶接系外に排出することで、溶接金属への水素吸収が抑制されることが確認されており (図 32)、低温割れ感受性抑制の効果が期待されている。

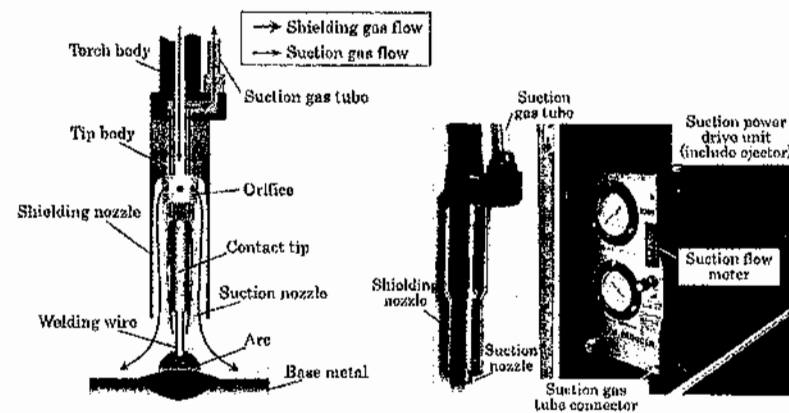


図 31 低水素プロセス用溶接トーチ (左: トーチ内部、右: 装置外観) ⁴⁵⁾

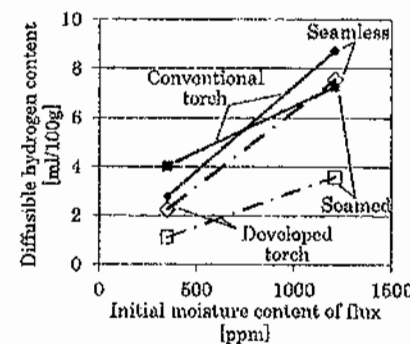


図 32 フラックスの水分に対する開発トーチの効果 ⁴⁵⁾

5.2 溶接継手の疲労寿命向上技術

5.2.1 溶接止端部処理による疲労強度向上技術

洋上風力発電設備には風、波浪による外力が繰返し作用するため、形状不連続部および溶接止端部での応力集中部における疲労破壊が懸念される。応力集中部で懸念される疲労破壊への対策として、グラインダー処理、ハンマーピーニング処理、UIT 処理などがある。グラインダー処理 ⁴⁶⁾ は図 33 に示すように溶接止端部の形状を滑らかにすることで溶接止端部の応力集中を低減し、溶接部の疲労強度を向上させる手法である。



図 33 溶接ままとグラインダー処理 ⁴⁶⁾

ハンマーピーニング処理は、溶接止端部への硬質ツールの打撃により、溶接止端部を滑らかな一定形状にすると同時に、圧縮残留応力を与えることで溶接部の疲労強度を向上させる効果がある。溶接止端部への打撃には図 34 に示す汎用のエアツール ⁴⁸⁾ を使用する。また、溶接止端部への打撃を実施する従来のハンマーピーニング処理とは異なり、溶接止端部付近の母材部を打撃する母材打撃ハンマーピーニング処理もある。図 35 (a), (b) にそれぞれ従来のハンマーピーニング処理 ^{48, 49)}、母材打撃ハンマーピーニング処理 ⁴⁸⁾ を示す。溶接止端部を直接ピーニングする場合だけでなく、止端近傍に対する母材打撃ハンマーピーニングも疲労寿命改善に効果があることが指摘されている。図 36 は母材打撃ハンマーピーニングの疲労強度向上効果を検討したものである ⁴⁸⁾。溶接継手に 3 点以上母材打撃ハンマーピーニング処理することで、疲労等級が溶接ままの場合よりも 2 等級向上している。それぞれの寿命改善原理を鑑み、対象物ごとのピーニング箇所の適正選択が今後の課題である。



図 34 ハンマーピーニングに用いるエアツール ⁴⁸⁾

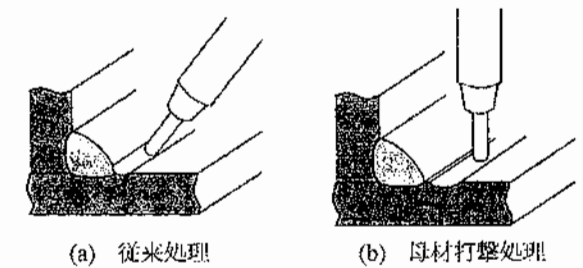


図 35 ハンマーピーニング処理 ⁴⁸⁾

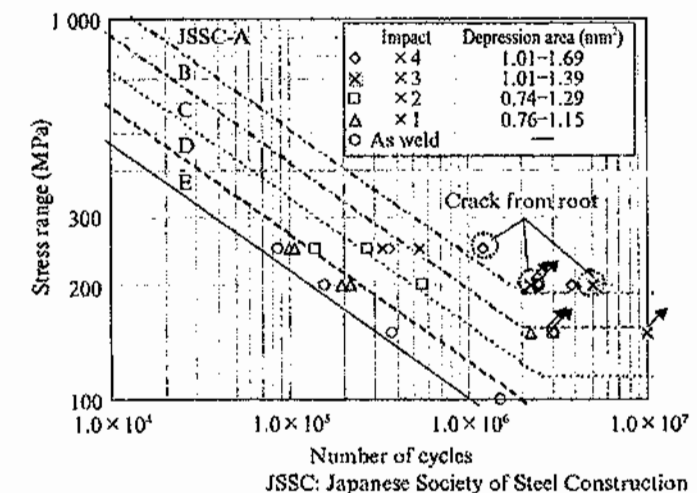


図 36 疲労試験結果 ⁴⁸⁾

ハンマーピーニング処理の類似技術として、UIT (Ultrasonic Impact Treatment^{50, 51, 52)}) 処理がある。UIT 処理は超音波振動により溶接止端部を打撃し、打撃箇所圧縮残留応力を発生させる処理である。UIT 装置は図 37 に示すようにジェネレーター、ハンドツール、冷却装置からなっている ⁵⁰⁾。ハンドツール内部において、ジェネレーターで発

生させた電気信号をもとに磁歪材料を用いたトランスデューサーで超音波振動を発生させる。その超音波振動をウェーブガイドに伝達、増幅し、ツール先端部で軸方向に数十 μm の振幅を持つ超音波振動とし、さらにその先のピンへ振動を伝える構造となっている。また、超音波振動の発生に伴いハンドツールが発熱するため、ハンドツール内は水冷されている。

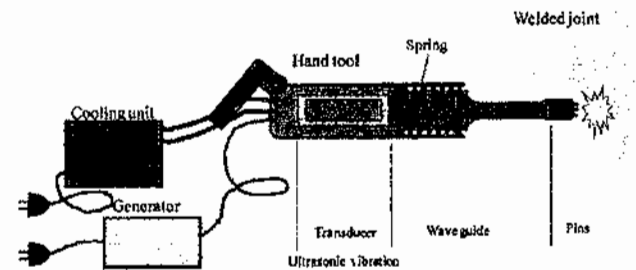


図 37 UIT 装置の概要⁵⁰⁾

この UIT 処理の浮体式洋上風力発電設備に対する適用性を検討するために、図 38 に示す大型構造モデル試験体⁵¹⁾に対してその効果が検証されている。試験体は降伏応力が 460MPa 級、板厚が 25mm、50mm の鋼板が用いられている。試験体の溶接はフラックス入りワイヤを用いたガスシールドアーク溶接で、シールドガスは 100%CO₂ である。試験体は計 4 体であり、2 体はブラケット端の角回し溶接まま、残りの 2 体は同ブラケット端における角回し溶接の水平部材側、ブラケット側両方の溶接止端部に UIT 処理を実施している。載荷は応力比 $R=0.1$ の片振りである。疲労試験結果⁵¹⁾を図 39 に示す。図 39 より、UIT 処理した試験体の疲労強度は溶接ままの試験体と比較して 2 倍以上となったと報告されている。

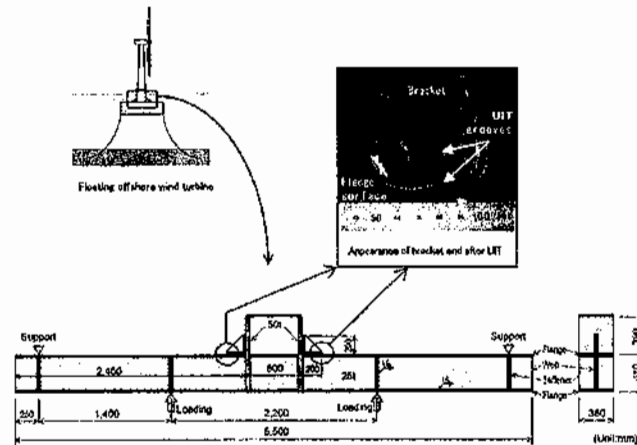


図 38 大型構造モデル試験体⁵¹⁾

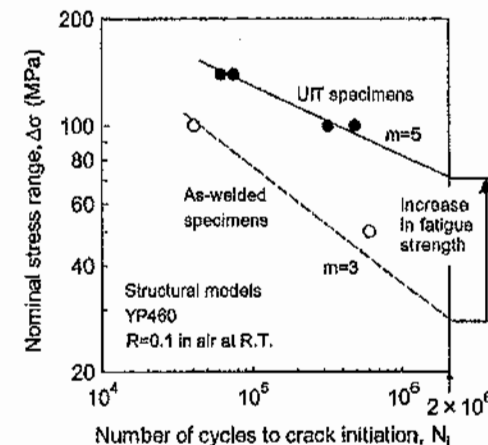


図 39 大型構造モデル試験体の疲労試験結果⁵¹⁾

以上より、洋上風力発電設備に対して、グラインダー処理、ハンマーピーニング処理、UIT 処理のように溶接後の追加処理を実施することで溶接部の疲労強度が向上することが期待される。

5.2.2 溶接ままでの疲労改善技術

溶接継手の疲労特性は、母材に比較して疲労寿命が短くなるとともに、明確な疲労限を示さない点の特徴である。波

劣寿命が短くなる理由は、溶接金属のビード止端形状に起因する応力集中に加えて、溶接残留応力が存在するためである。高強度の鋼板を使用しても、溶接残留応力が増加するため溶接継手の疲労寿命は改善されない。したがって溶接継手の疲労寿命改善対策として、上記で概説したグラインダー処理やピーニング処理が広く用いられている。しかしながら、これらの対策手法は、溶接施工後の追加施工であり、工数の増加、施工効率の低下につながる。さらに、溶接以外の装置も必要となり施工者にとって負担となる。そのため、溶接したままの状態でも実現できる溶接継手の耐疲労性能向上技術が望まれる。それに応える技術として、低変態温度溶接材料 (Low Transformation Temperature, LTT 材料) を用いる溶接方法⁵²⁾やまわし溶接部のビードを分割する分割まわし溶接 (FLExB®溶接) など新しいアプローチとして提案されている⁵⁴⁾。

溶接継手の疲労強度を向上には、引張の溶接残留応力の低減が有効であるとの考えから、溶接金属冷却時の変態膨張を利用し、残留応力を引張から圧縮に変化させることのできる低変態温度溶接材料が提案されている。鋼板の溶接では、溶接部の局所加熱・冷却により溶接部近傍の材料には収縮を生じ、引張残留応力が発生する。繰返し外力に溶接部近傍の引張残留応力が重畳すると、外力による応力比を上昇させることになり、疲労損傷の駆動力が増加する。一般に材料は冷却時には収縮するが、鉄鋼材料の場合、オーステナイト (fcc) からフェライト (bcc) へ相変態時に発生する変態膨張が冷却収縮に重畳することになる (図 40)。この相変態膨張を有効に活用して^{55, 56)}、溶接により生じた張残留応力を低減、もしくは圧縮の残留応力に変化させることのできる低変態温度溶接材料が開発されている。低変態温度溶接材料 (10Cr-10Ni) を用いて溶接することで、溶接部には圧縮残留応力が誘起され、図 41 に示すように疲労強度が向上することが報告されている⁵⁷⁾。本技術は国土交通省の新技术情報提供システム (NETIS) に登録されており、さらには船舶構造への実適用も進んでおり⁵⁸⁾、日本海事協会により溶接施工法として承認されている。

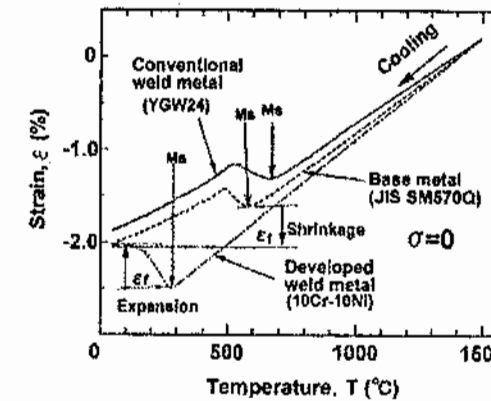


図 40 低変態温度溶接材料による圧縮ひずみ導入メカニズム⁵⁵⁾

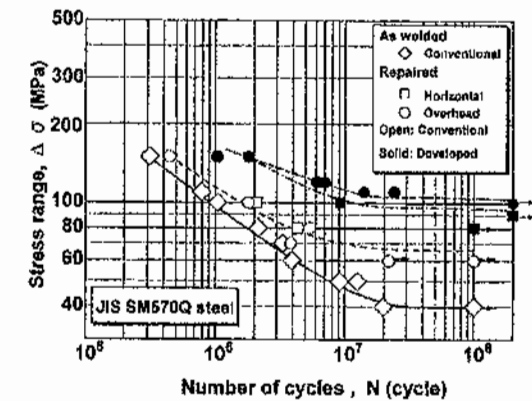


図 41 大型構造モデル試験体の疲労試験結果⁵⁷⁾

面外ガセット溶接を対象とした疲労強度改善手法である分割まわし溶接では、一般的なまわし溶接と異なり、面外ガセット溶接継手のガセット短辺およびガセット長辺で分割して溶接を行う。分割まわし溶接手法はまず、ガセットの短辺 (図 42 の①) と長辺 (図 42 の②、③) とを断続的に隅肉溶接し、長辺の両溶接ビードをガセット長辺方向に延伸させることを特徴としている⁵⁹⁾。分割まわし溶接では、長辺溶接をガセット長辺方向に延伸させ、その延伸ビードの長さを制御することで、延伸させたビードに挟まれた領域の応力が延伸ビードに流れることにより、ガセット短辺部に入る応力が低下する効果があることが、図 43 に示すように有限要素解析により明らかにされている⁶⁰⁾。さらに、ガセット短辺部への応力集中の緩和が実際に疲労強度をどの程度改善するかが、面外ガセット溶接継手の疲労試験で検証されている。図 44 に分割まわし溶接ガセット継手の S-N 線図を一般的なまわし溶接ガセット継手と比較して示している。図には JSSC の疲労等級も併せて示している。道路橋示方書⁶¹⁾ではガセット継手の疲労等級は D 等級とされているが、分割まわし溶接を用いると、1 等級アップが可能であるとされている。本技術は国土交通省の新技术情報提供システム (NETIS) に登録されており、低変態温度溶接材料と同様に溶接ままでの疲労強度改善技術として橋梁等の

インフラ分野のみならず、船舶や浮体式構造物への適用拡大も期待される。

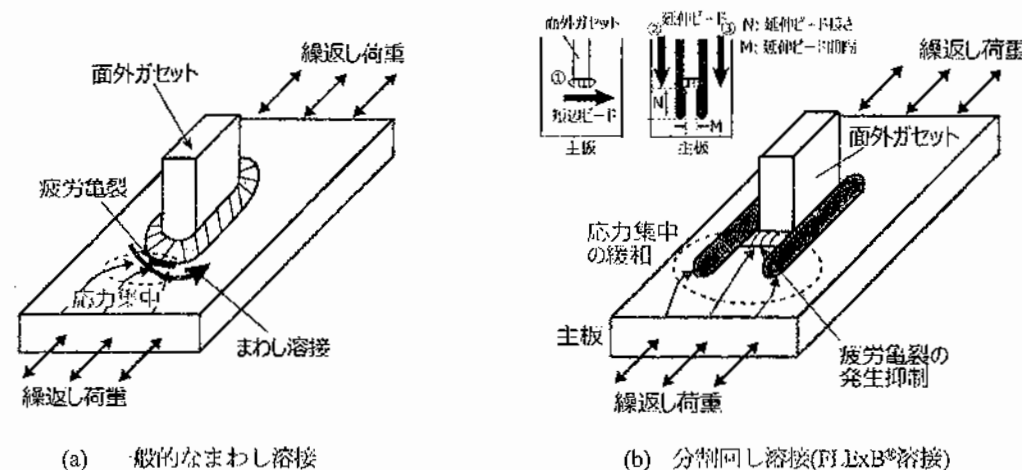


図 42 分割回し溶接の概要⁶⁰⁾

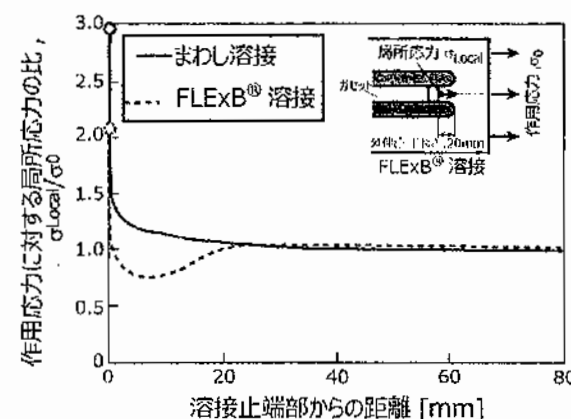


図 43 分割回し溶接の疲労強度向上メカニズム⁶⁰⁾

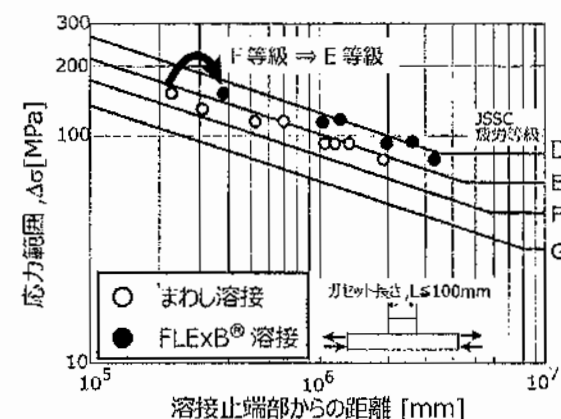


図 44 分割回し溶接の疲労試験結果⁶⁰⁾

5.3 防食技術

海上や海中に設置される洋上風力発電設備は、一般的な陸上風力発電設備以上に、高い防錆性が要求されることから、耐久性を向上させる防食技術が重要となる。

初めに港湾構造物を中心に鋼構造物に用いられる一般的な防食技術について説明する⁶⁰⁾。対象となる防食箇所に応じて、環境条件、耐用年数、経済性、施工性等を考慮して、適切な工法を選定する。

被覆防食は、被覆材によって鋼板を腐食環境因子から遮断して腐食を抑制する方法である。複雑形状への施工が可能、新規製造では施工が容易、膜厚が薄くて軽量、比較的安価といった特徴がある。防食材の種類には主なものとして塗装と有機被覆がある。

塗装は、期待耐用年数 20 年程度の海洋厚膜エポキシ塗装系のものが一般的であり、鋼板への下塗りとして、プライマー、ジンクリッチ系塗料を塗布し、その上に塗装を行うものである。また、ガラスフレークにより環境遮断性を高めた海洋エポキシガラスフレーク塗装系もある。

有機被覆は、期待耐用年数 30 年程度の超厚膜形被覆のものであり、通常の塗装では困難な 1~3mm の厚さを少ない回数で塗布することができ、高い耐久性を有する。塗装による防食方法に比べ、施工や補修の手間がかかり、施工コ

ストが高い傾向があるが、耐食性に優れることから、長期の防食性を期待できる。有機被覆は使用する材料に応じて分類されている。超厚膜形エポキシ樹脂系被覆は、エポキシ樹脂とアミン系化合物から成る 2 液効果形材料による被覆であり、超厚膜形ポリウレタン樹脂系被覆は、ポリオール樹脂とイソシアネートから成る 2 液効果形材料による被覆である。

電気防食は、流電陽極方式と外部電源方式に分かれる。流電陽極方式は、陽極と鋼板間に生じる電位差によって流れる電流により、防食する方法である。陽極には海中の鋼板よりも電位が卑な金属 (Al 合金、Zn 合金、Mg 合金、純金属を含む) が用いられる。外部電源方式では、別途電源を準備し、鋼板をマイナス側、Pt 合金などの難溶性金属をプラス側に接続し、防食電流を強制的に鋼板側に流して防食する方法である。

流電陽極方式は、メンテナンスが容易、小規模や独立した施設では電源、電源のない場所で使用できる等のメリットがある。一方でデメリットは、防食電流の調整ができない、陽極寿命に達した際に取り換えが必要、陽極が構造物に対して死荷重となることである。

外部電源方式は、防食電流を任意に調整できる、高流速下等の変化の激しい特殊な環境にも対応できる、構造物に対する死荷重が少ない等のメリットがある。一方でデメリットは、電源のない場所で使用できない、維持電力費や定期的なメンテナンスが必要、配線設備が損傷しやすい、過防食や隣接構造物への影響、水素や塩素ガスが多く発生することである。

また腐食代を考慮することで防食を実施する方法もある。主に土中の鋼管杭等を使用される概念であり、設計供用期間中における腐食に伴う鋼板の厚さ減少を予測し、予め必要な鋼板の厚さを確保するよう鋼板を厚く設計する方法である。

洋上風力発電設備等の海洋構造物の腐食環境として、『港湾の施設の技術上の基準・同解説』では、海面に垂直方向の鋼板の腐食速度の分布および腐食速度の標準値が設定されている²⁰⁾。なお、海底砂の移動で生ずる部材表面の摩擦作用により、鋼板の腐食速度は標準的速度よりも大きい場合もあることに留意する。腐食環境は海上大気から海底土中部までを 5 つに区分でき、腐食速度が最も大きい箇所は、酸素を含む水膜で濡れている飛沫帯である。なお、一般的に干満帯は海中上部との間でマクロセルを形成し、カソードとなるため腐食速度は小さい。しかしながら、塗装を行った場合はマクロセルが形成されにくく、塗装が損傷した箇所における腐食速度は飛沫帯と同様に大きくなる。

現在日本で稼働している洋上風力発電設備 (茨城県鹿島港) に関連する防食技術に着目すると、塗装と電気防食による方法が併用されている。また洋上風力発電設備のみでは実績が少ないことから、環境や構造が類似する日本近海に設置された海洋構造物の防食技術に着目すると、海上大気部と飛沫帯には被覆防食が多く、海中や海底土中には電気防食のみ、または電気防食と塗装を組み合わせる場合が多い。

また従来、モノパイルの内面側は外部から遮蔽され、酸素が欠乏することから腐食は進展しないと考えられていたが、実績は異なっていることが近年把握されてきており、水中での顕著な腐食検知や海底から水面に近づくほど腐食が激しくなる傾向が確認されている。

また、トランジションピースは腐食環境が厳しい海面付近に設置されることから、極めてグレードの高い重防食塗料が用いられ、例えば、世界的な重防食塗料メーカーのアクゾノーベル社の重防食塗料として以下がある⁶⁰⁾。Interzone® 954 (2 液型変性エポキシ防護塗料、標準膜厚 300+300=600μm、スブラッシュゾーン補修用、電気防食による塗膜剥離に耐性あり)、Interzone® 954 (低 VOC 遮断型防食塗料、10% のガラスフレークを配合し強化、標準膜厚 300+300=600μm)、Interzone® 1000 (最高位の重防食塗料、低 VOC 型 2 液性厚膜ガラスフランクエポキシ塗料、83% のガラスフレークを配合、標準膜厚 500+500=1000μm)。

なお、Interzone® 1000 は北海で 40 年間稼働した海洋構造物のスブラッシュゾーンに塗布され、塗膜に摩耗や欠損が生じなかったことが確認されている。また、航行する船舶からの視認性を高めるため、スブラッシュゾーンは黄色に塗装することが法律で決められている。

上記は一般的な港湾構造物や一部の洋上風力発電設備を参考に、防食技術に関する情報を整理した。ここで、今後の

洋上風力発電設備における防食技術を検討するにあたって、一般港湾構造物等と異なる特有の課題を以下に示す⁶³⁾。

一般的な港湾構造物が用いられる沿岸部の港湾区域と比べて、洋上風力発電設備は沖合部や外洋等の気象および海象条件が厳しくなる区域に建設される場合もある。そのため、従来用いられてきた沿岸部での防食方法では防食が十分となる可能性も考えられ、必要に応じて洋上風力発電設備の建設海域での予備試験調査を実施することが望ましい。

また電気防食は、波浪の高い場所では分極しにくいことが確認されており、洋上風力発電設備を外洋海域に建設する場合には、初期の防食電流密度を内湾域より高めることが「海域における土木構造物の電気防食指針(案)・同解説」(建設省土木研究所・(財)土木研究センター)に指針としてまとめられている。同様の考え方は、汚染海域や潮流の速い海域に対しても適用されている。

なお鋼構造物の内面側の腐食については、酸素供給の有無がポイントとなる。一般的に、港湾構造物における鋼管杭やジャケット等の内面は密閉空間とされ、酸素の供給が遮断されることから腐食は進行しないと考えられる。

しかしながら、洋上風力発電設備における基礎のモノパイルは、ケーブル配線や補修時に使用する開口部が存在し、モノパイル内面を完全な閉鎖系とみなすことは難しい。そのため、被覆防食、電気防食、腐食代のいずれかまたはその組み合わせで保護するとされるが、モノパイル内面の防食仕様は欧州においても確立には至っていない。

また電気防食を行う場合は、発生する可能性のある塩素や水素ガス、土壌性の嫌気性バクテリアの影響も考慮する必要がある。

洋上風力発電設備における防食方法は、一般的に電気防食や被覆防食が使用されるが、モノパイル内面については洋上風力発電設備の供用期間は最長30年程度であることを考慮すると、建設海域での腐食速度を適切に評価できれば、腐食代を考慮する方法も十分使用できる。

6. おわりに

本稿では洋上風力発電の普及に寄与する最新の鉄鋼関連技術を紹介した。国内の着床式洋上風力発電設備は、極めて稀に発生する地震、台風といった外力に対する安全性確保が必要となるが、鉄鋼材料の面でも進んだ施工、船舶建造技術を有しており、合理的生産技術と融合することで普及促進が期待される。カーボンニュートラル社会の実現に向けた一助となれば幸甚である。

参考文献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁: 水素社会実現に向けた社会実装モデルについて, 2021.8
- 2) 日本風力発電協会JWPAホームページ (https://jwpa.jp/kaze/rashin_04.html 参照日: 2025.8.20)
- 3) 洋上風力発電ナビホームページ (<https://www.o-wp.net/rokisi/> 参照日: 2025.8.20)
- 4) コスモエコパワーホームページ (<https://cosmo.eco-power.co.jp/business/knowledge/> 参照日: 2025.8.20)
- 5) Global Wind Energy Council: GLOBAL OFFSHORE WIND REPORT 2024, 2024.6
- 6) 飯野光政, 牛山泉: 技術史教育学会誌, 21(2020), No.2, pp.23-32
- 7) 石原孟: JSSC, No.50 (2022), pp.7-8
- 8) 資源エネルギー庁: 排他的経済水域 (EEZ) における洋上風力発電の実施に係る国際法上の諸課題に関する検討会資料, 2022.10.6
- 9) Wind Europe: Wind energy in Europe- 2023 Statistics and the outlook for 2024-2030, 2024.2
- 10) みずほリサーチ&テクノロジーズ株式会社: 諸外国における浮体式洋上風力発電設備および作業船に関するニーズ動向等の調査業務報告書, 2023.3
- 11) 海上保安庁ホームページ (<https://www1.kaiho.mlit.go.jp/ryokai/gainenzu.html> 参照日: 2025.8.20)
- 12) 中村博子: 第71回JFEエネルギーウェビナー資料, 2024.5.14
- 13) 日本能率協会総合研究所: マーケティング・データ・バンク, 2024.7
- 14) 経済産業省: 洋上風力の産業競争力強化に向けた官民協議会資料, 2020.12.15
- 15) 経済産業省: 第39回交通政策審議会港湾分科会環境部会洋上風力促進小委員会 資料, 2025.8
- 16) 伊東卓雄: 日本風力エネルギー学会誌, 47 (2023), pp.430-432
- 17) 佐藤郁: KANRIN 日本船舶海洋工学会誌, No.96 (2021), pp.48-53
- 18) 高橋哲雄, 志賀弘明, 海老原俊広: 第27回橋に関するシンポジウム論文報告集, pp.31-40, 2024.8
- 19) JFEエンジニアリング: ニュースリリース「日本初の洋上風力着床式基礎(モノパイル)製造拠点竣工」, 2024.4.1
- 20) 清水建設: ニュースリリース「SEPG「BLUE WIND」が台湾の洋上風力発電建設市場の拡大に貢献」, 2023.9.4
- 21) 五洋建設: ニュースリリース「大型基礎施設船(HLV: Heavy Lift Vessel)の建造について」, 2025.1.27
- 22) 経済産業省資源エネルギー庁: 今後の再生可能エネルギー政策について, 2025.6.3
- 23) 高澤大志: 溶接技術, 70 (2022), No.4, pp.55-58
- 24) 経済産業省電力安全課: 発電用風力設備の風車を支持する工作物に係る建築基準法及び電気事業法から電気事業法への審査一本化に伴う手続き等について, 2014.3.18
- 25) 経済産業省電力安全課: 発電用風力設備に関する技術基準を定める省令及びその解釈に関する逐条解説, 2023.3.20
- 26) 洋上風力発電施設検討委員会: 洋上風力発電設備に関する技術基準の統一的理解, 2020.3
- 27) 片山能輔, 大塚敦郎, 森下和帆: 洋上風力基礎設計技術の現況と展望, 溶接学会誌, 91 (2022), pp.28-35
- 28) J. Twidell and G. Gaudiosi, 日本風力エネルギー学会(翻訳): 洋上風力発電, 2011.11
- 29) 鈴木伸一: JSSC 会誌, No.53 (2023), pp.16-17
- 30) 鎌田航平, 原田洋平, 西村隆: JFE 技報, No.55 (2025), pp.49-54
- 31) 廣田実, 山口徹雄, 鈴木孝彦: 溶接学会誌, 82 (2013), pp.237-240
- 32) 重田元一: 新日鉄住金技報, No.409 (2017), pp.23-26
- 33) 中島孝一, 長谷和邦, 衛藤太紀: JFE 技報, No.33 (2014), pp.7-12
- 34) 本間竜一, 笠森陽一, 井上健裕, 野々嶋明, 大川鉄平, 西村誠二: 新日鉄住金技報, No.400 (2014), pp.52-59
- 35) 川田裕之, 本間竜一, 加茂孝浩, 米澤隆行, 金子道郎, 久積和正, 小杉知佳, 奥島基裕, 武川啓之: 日本製鉄技報, No.422 (2023), pp.83-93

- 36) JFE スチール: JFE 技報, No.46 (2020), 83-84.
- 37) 橋本篤: 特殊鋼, 63 (2014), 36.
- 38) 経済産業省ホームページ:
(https://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/sangyo/electric/detail/furyoku.html, 参照日: 2025 年 6 月 17 日)
- 39) 山口幸祐, 加納寛: 神戸製鋼技報, 72 (2023), pp.44-48
- 40) 吉田健: 溶接技術, 2(2024), pp.41-45
- 41) 角博幸, 片岡時彦, 木谷靖: JFE 技報, No. 34, 2014.8
- 42) 高山充志: 溶接学会誌, 第93巻第2号, 2024
- 43) 早川直哉, 角博幸, 大井健次: JFE 技報, No.34, 2014.8
- 44) C. S. Punshon: 溶接学会誌, 74 (2005), pp.36-39
- 45) 迎井直樹, 丸山徳治, 鈴木励一: 溶接学会論文集, 36 (2018), pp.86-93
- 46) 笹石和雄, 堀淵脩司: 土木学会論文集, 67 (2011), pp.294-306
- 47) 三木千寿, 穴見健吾, 谷英樹, 杉本一郎: 溶接学会論文集, 17 (1999), pp.111-119
- 48) 中野隆, 中西克佳, 森影康: JFE 技報, 34 (2014), pp.71-76
- 49) 穴見健吾, 三木千寿, 谷英樹, 山本晴人: 土木学会論文集, 647 (2000), pp.57-68
- 50) 島貫広志, 田中隆人: 新日鉄住金技報, 400 (2014), pp.100-108
- 51) 本間竜一, 菅森陽一, 井上健裕, 獅々堀明, 大川鉄平, 西村誠二: 新日鉄住金技報, 400 (2014), pp.52-59
- 52) 野瀬哲郎, 島貫広志: 日本機械学会論文集, 74 (2008), pp.167-168
- 53) 志賀千晃, 平岡和雄, 大沢直樹, 谷野忠和, 矢島浩: 溶接構造シンポジウム 2014, 講演論文集, pp.143-146, 2014
- 54) 高木芳史, 崎本隆洋, 植田圭治, 伊木聡, 森影康, 半田恒久: 溶接構造シンポジウム 2023, 講演論文集, 2023
- 55) 日本鉄鋼協会高強度鋼板の疲労強度向上研究部会: 溶接用鋼の疲労強度向上に関する基礎検討, pp.79-100, 1995
- 56) 太田昭彦, 渡辺修, 松岡一祥, 志賀千晃, 西島敏, 前田芳夫, 鈴木直之, 久保高宏: 材料とプロセス, 10, 1997
- 57) 鈴木直之, 太田明彦, 前田芳夫: 溶接学会論文集 21(2023), pp.62-67
- 58) 岡田公一, 大沢直樹, 麻寧緒, 堤成一郎, 村川栄一, 平岡和雄, 松崎拓也, 志賀千晃, 矢島浩: 日本船舶海洋工学会講演論文集 26(2018), pp.245-249
- 59) 崎本隆洋: 溶接技術, 73 (2), pp.47-51, 2025.2
- 60) 高木芳史, 崎本隆洋, 植田圭治, 森影康, 半田恒久, 伊木聡: 溶接学会論文集, 43(2025), pp.328-336
- 61) 日本道路協会: 道路橋示方書・同解説II鋼橋・鋼部材編, 2017.11
- 62) 沿岸技術研究センター・電気防食工業会: 洋上風力発電設備支持構造物の防食工法テクニカルレポート, 2022
- 63) 福永勇介, 吉田倫夫, 小林厚史, 川瀬義行: 日本海水学会誌, 78 (2024), pp.11-15
- 64) 日野裕介: 塗装技術, 62 (5), pp.49-53, 2023.5

カーボンニュートラル社会に向けた 鋼材ソリューションの考え方と開発事例

Approaches and Development Cases of Steel Solutions
toward Carbon-Neutral Society

日本製鉄株式会社

小 薄 孝 裕

2025年10月27日(第257回・大阪)

2025年11月17日(第258回・東京)

一般社団法人 日本鉄鋼協会

目 次

1. 緒言	153
2. CO ₂ 貯蔵・輸送・貯留における鋼材ソリューション	154
2.1 液化CO ₂ タンク用鋼板	154
2.1.1 緒言	154
2.1.2 CO ₂ の特徴	154
2.1.3 液化CO ₂ タンクの現状と今後の見通し	154
2.1.4 タンク用鋼材に要求される特性	155
2.1.5 タンク用鋼材ソリューションの一例	156
2.2 CO ₂ 輸送用ラインパイプ	157
2.2.1 緒言	157
2.2.2 CO ₂ ラインパイプ輸送に関する規格	157
2.2.3 CO ₂ ラインパイプに要求される特性と鋼材ソリューションの一例	158
2.3 CO ₂ 地下貯留用鋼管	160
2.3.1 緒言	160
2.3.2 超臨界CO ₂ 環境における耐食性	161
2.3.3 不純物を含む超臨界CO ₂ 環境下での耐食性	162
3. 高圧水素輸送・利用における鋼材ソリューション	163
3.1 水素輸送用ラインパイプ	163
3.1.1 緒言	163
3.1.2 水素ラインパイプの国際規格	163
3.1.3 水素ラインパイプに要求される特性と鋼材ソリューションの一例	164
3.2 高圧水素用配管	165
3.2.1 緒言	165
3.2.2 高圧水素ガス環境下での鋼材の耐水素脆化特性評価手法	166
3.2.3 高圧水素ガス環境下で使用可能な鋼材	166
3.2.4 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の耐水素脆化特性確保指針	167
3.2.5 高強度と耐水素脆化特性を両立する鋼材ソリューションの一例	170
3.3 高圧水素蓄圧器	170
3.3.1 緒言	170
3.3.2 蓄圧器適合性評価方法	171
3.3.3 低合金鋼の水素脆化特性	172
3.3.4 低合金鋼の耐水素脆化特性を向上させる組織設計	173
4. 結言	174
参考文献	174
キーワード	
Welding, Carbon steel, Plate, Stainless steel, steel for low temperature service, tubular product, Corrosion resistance, Numerical model, Simulation, Visualization, Plasma, Diagnostics, Measurements, Spectroscopy, Spectrum	

1. 緒言

カーボンニュートラル社会とは、温室効果ガスの排出量と吸収量をバランスさせ、地球全体での排出を実質ゼロにすることを旨とする社会のことである。特に、二酸化炭素(CO₂)を中心とした温室効果ガスの排出削減は地球温暖化の進行を止めるために不可欠であると考えられており国際的な課題となっている。そのため、日本を含む多くの国々は、2050年までにカーボンニュートラルを達成することを目標に掲げており、単なる環境政策ではなく経済、産業、社会構造全体の転換に挑戦する必要がある。

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、石炭、石油等の従来の化石燃料に依存したエネルギー構成から、太陽光発電、風力発電、水力発電、地熱発電等の再生可能エネルギーの利用比率が増加し、エネルギーキャリアとして水素、アンモニア等の増加が予想されている。日本では、第7次エネルギー基本計画によると、再生可能エネルギー比率は2040年までに4~5割に拡大し、中でも太陽光発電の導入増加が見込まれている。また、エネルギーキャリアとして水素(アンモニア含む)は2040年に1200万トン、2050年に2000万トンの導入が見込まれており、水素製造・輸送・利用全体のサプライチェーンの構築が進んでいくと考えられる²⁾。

しかしながら、再生可能エネルギー等を用いて製造されるグリーン水素が普及するまでの移行過渡期では、天然ガス等の水蒸気改質によって製造し、その製造中に発生するCO₂を分離回収して貯留するブルー水素が重要な役割を占めると考えられる。もちろんながら、製鉄や発電等の産業や、日常生活から排出されるCO₂も分離回収して貯留する必要がある。いわゆるCCUS(Carbon dioxide Capture, Utilization & Storage)は重要な技術である。日本においても苫小牧地域、首都圏、東新潟地域等、数か所でCCS事業化に向けた取り組みが進められている³⁾。

図1は水素・アンモニアサプライチェーンの模式図を示す。水素製造、輸送、利用やCO₂回収、輸送、貯蔵または貯留を実現するためには新しい様々なインフラが必要となり、それぞれの使用環境において、強度、靱性、耐疲労特性、耐食性(耐応力腐食割れ性含む)、溶接性など様々な特性を高いレベルで満足する鋼材が必要となる。本章では、その中でも直近の技術発展が期待されるCO₂の液化貯蔵の大型化や輸送及び貯留のための圧入管、及び将来の水素普及の柱となる高圧水素利用に向けた鋼材の研究開発状況について解説する。

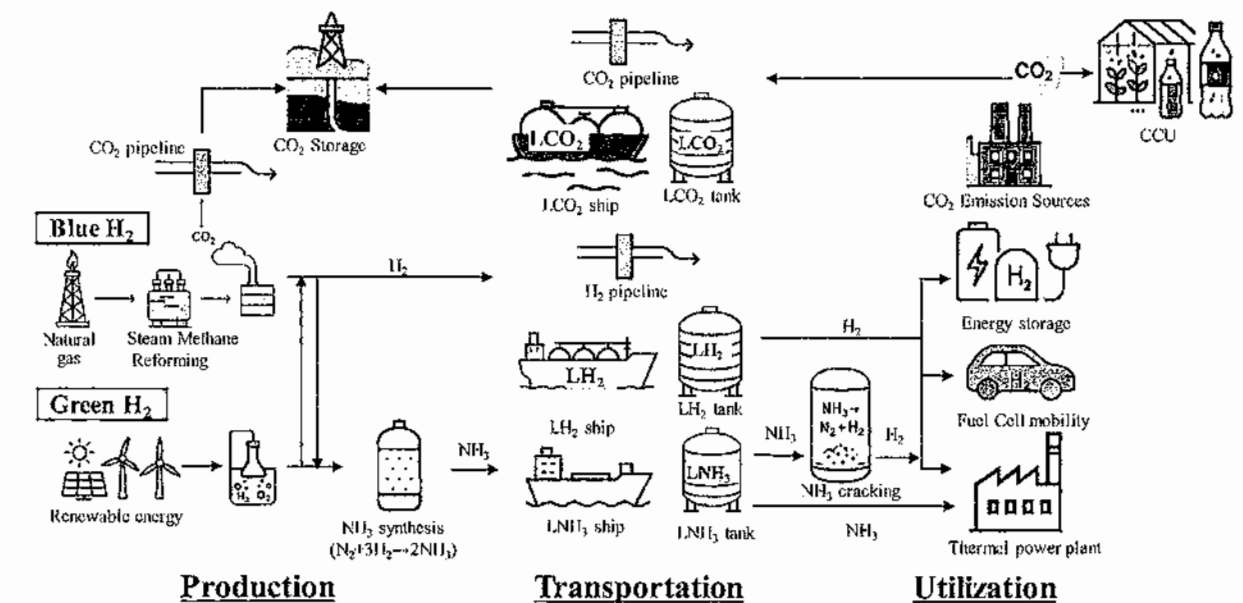


図1 水素・アンモニアサプライチェーンの模式図(CCUS含む)

2. CO₂貯蔵・輸送・貯留における鋼材ソリューション

2.1 液化 CO₂タンク用鋼板⁴⁾

2.1.1 緒言

2021年の世界のCO₂排出量は約366億トンであり、電力・熱関連が4割弱、産業由来が2割強を占めている。IEA(International Energy Agency)によると、カーボンニュートラル達成には2050年に約60億トン規模(日本でも1.2~2.4億トン規模)のCCSが必要である^{5,6)}。CCSの主要な工程は、排ガス等からのCO₂の分離回収、液化、一時貯蔵、輸送、昇圧、地下貯留である。CO₂の輸送手段としては、パイプライン輸送と船舶輸送が考えられるが、CO₂の排出源と貯留地が一定以上離れる場合は、CO₂を液化して船舶で輸送する方がコスト面で有利との試算がある^{7,8)}。図2は船舶輸送の場合のCCSバリューチェーン例の模式図を示す。

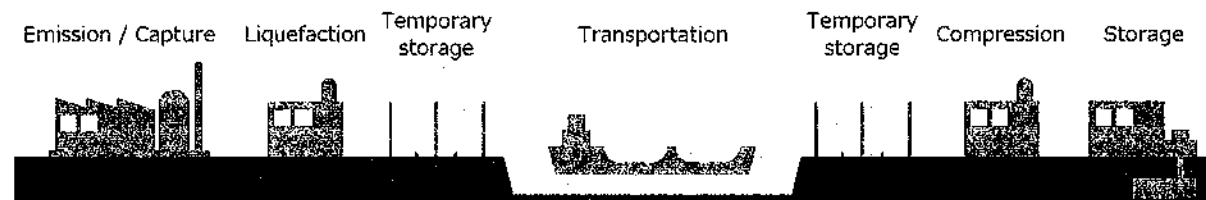


図2 CCSバリューチェーン例の模式図⁴⁾

一方、CCS用途の液化CO₂輸送船は存在せず、食品産業向けのCO₂輸送に使用される小型船が数隻ある程度である。また、そのCO₂タンクサイズは1,000~2,000m³程度の「中温中圧」仕様であり、今後のCCS需要拡大に伴う大量のCO₂輸送と貨物容量当たりのコスト削減には「低温低圧」または「常温昇圧」仕様のCO₂タンクの開発・実用化も必要となる。

本節では、液化CO₂タンクの現状と今後の見通しについて紹介した後、想定される鋼板への要求特性について概説する。また、「中温中圧」及び「低温低圧」仕様の大型液化CO₂タンク製造に必要な鋼材ソリューションについて紹介する。

2.1.2 CO₂の特徴

図3はCO₂の状態図を示す。CO₂は常温常圧では気体であり、-56.6℃、0.518MPaで3重点を有すること、固体/気体の相境界である昇華線を持つことが特徴である。またCO₂は、LPGやLNGと異なり、大気圧下では液体にならない。そのため、CO₂を液化するためには3重点の圧力である0.518MPa以上に加圧する必要がある。このため、液化CO₂タンクは加圧式タンクとする必要があり、図3中に例示しているように「中温中圧」や「低温低圧」設計となる。

2.1.3 液化CO₂タンクの現状と今後の見通し

上述の通り、現在の液化CO₂タンクは設計圧力が2MPa程度の「中温中圧」仕様であり、タンク容積は

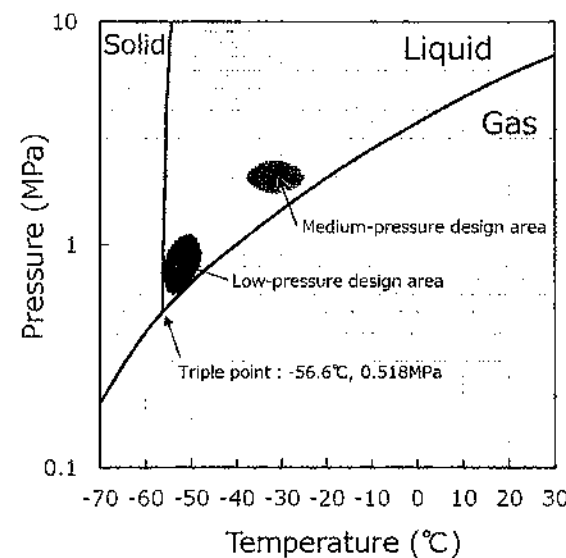


図3 CO₂の状態図と液化CO₂タンク設計圧力-温度範囲の例示⁴⁾

1,000~2,000m³程度である。CO₂船舶輸送を含む先駆的な欧州のCCSプロジェクトNorthern Lightsでは、既に輸送技術として確立している「中温中圧」仕様が採用された¹⁰⁾。また、「常温昇圧」仕様の液化CO₂タンクとしては、日本郵船株式会社、Knutsen NYK Carbon Carriers AS(以下、KNCC)、JFE商事株式会社の3社がLCO₂-BPシステム(CO₂を常温(0~10℃)・昇圧状態(3.5~4.5MPa)で液化・貯蔵・輸送する技術)で使用される液化CO₂輸送船カーゴタンクと陸上一時貯蔵タンクの製造体制を確立している¹¹⁾。

一方、圧力を3重点直上の0.7~1.0MPa程度まで低下した「低温低圧」仕様のタンクも検討されている。液化CO₂タンクの大規模化の観点では設計圧力が低い方が有利のため、「低温低圧」仕様のタンクは更なる大型化を可能にする技術として期待されている。低圧での輸送システムは現時点で未確立の技術であり、意図しないCO₂の固体化を防ぐ安定操業技術などの技術開発が必要だが、今後NEDOの実証プロジェクトで中圧から低圧までを含む輸送システムの技術開発、実証試験が進められる予定である¹²⁾。

2.1.4 タンク用鋼材に要求される特性

タンクの圧力や容積といった設計要件と鋼板に要求される特性は、種々の規格規定により関係づけられる。例えば設計圧力と設計温度は図3に示す状態図の気液相境界に従って決定される。また、タンクの設計圧力、容積に対して必要な鋼板の板厚と強度については、例えば船用タンクを例にすると、日本海事協会の鋼船規則から内圧を受ける円筒鋼板の所要厚さ T_r (mm)として以下の式(1)で計算される¹³⁾。

$$T_r = \frac{PR}{fJ - 0.5P} + \alpha \quad \dots(1)$$

ここで、 f (N/mm²)は許容応力、 α (mm)は腐食予備厚、 P (MPa)は設計圧力、 J は継手効率、 R (mm)は胴の内半径である。タンクの形状を幾何学的に規定すると式(1)をタンク容積と関連づけることができる。LPGやLNGといった地上タンクの液化ガス貯蔵指針にも上式と同型の関係式の記載があり、タンクの設計要件と鋼板の特性の関係が規定されている^{14,15)}。

図4は、タンクの設計要件と鋼板に要求される特性の関係を示す。タンク設計圧力とタンク容積が定まれば、鋼板の特性(板厚、強度、靱性保証温度)が決まる。ただし、タンクに対してPWHT(Post-Weld Heat Treatment: 溶接後熱処理)が要求される場合がある。例えば船用タンクでは設計温度が-10℃より低いIMOタイプCタンク、陸上タンクでは鋼板板厚が38mmより大きい場合にPWHTが要求される^{16,17)}。その場合は、PWHT実施後に所定の鋼材特性を満足することが要求される場合がある。そこで図4に示すフローに従って、「中温中圧」、「低温低圧」仕様の液化CO₂タンクに必要な鋼板特性を検討した。

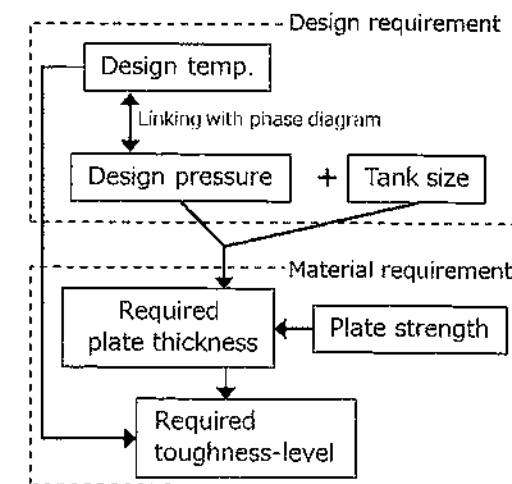


図4 タンクの設計要件と鋼板要求特性の関係⁴⁾

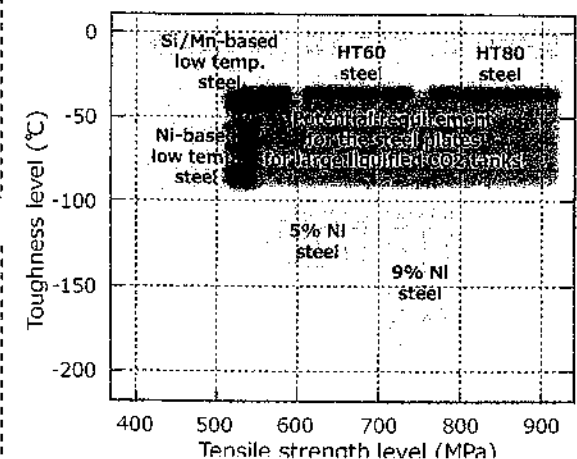


図5 CO₂タンク用鋼板に期待される強度-靱性保証温度⁴⁾

図5に鋼板の強度と靱性保証温度の観点で、大型液化CO₂タンク用の鋼板に期待される特性をまとめた。強度範囲はTS500MPa~900MPa程度、靱性保証温度の範囲は-30℃~-100℃程度と想定される。強度、板厚、低温靱性、そしてコストを高度にバランスさせた最適な鋼板が求められる。

2.1.5 タンク用鋼材ソリューションの一例

① 「中温中圧」仕様

例えば設計圧力2.0MPaの場合、図3から設計温度は-30~-35℃程度と考えられる。高強度鋼ほど式(1)中の許容応力 f が増加するため、一定の胴板厚において高強度鋼ほどタンク内半径、すなわちタンクの容積を大きくすることが出来る。Northern Lightsでは板厚50mm、TS770MPa級のEN10028 P690QL2鋼により、容積3750m³(設計圧1.9MPa、設計温度-35℃)の液化CO₂タンクが搭載された¹⁰⁾。

このような中圧大型タンク用高張力鋼として、これまで圧力容器、橋梁、鉄骨等の幅広い用途に適用されている表1、2に示すWEL-TEN®780が提案されている⁴⁾。TS780MPa級の高強度と良好な低温靱性を両立させるべく、合金元素の添加量の最適化、焼入れ性の調整が行われている。また、一般にPWHT後の脆化割れが懸念されるため、脆化割れ抑制を狙って不純物であるPやSが低減されている。

表1 WEL-TEN®780の規格⁴⁾

Spec.	Tensile test (1/4t-Transverse)			Charpy impact test (2mm-V)	
	YS (MPa)	TS (MPa)	EL (%)	Test temp. (°C)	Absorbed energy (J)
WEL-TEN®780 (Ex.: thickness 50mm)	≥685	780/930	≥16	-25	≥47

表2 WEL-TEN®780の化学成分規格値⁴⁾

(板厚 50mm の場合)													
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	B	Ceq	
≤0.16	≤0.55	≤2.00	≤0.020	≤0.015	≤0.50	≤2.00	0.80~0.60	0.10	0.05	0.005	0.005	0.60	
Ceq = C+S/24+Mn/6+N/40+Cr/5+Mo/4+V/14													
When necessary, additional elements may be added.													

② 「低温低圧」仕様

例えば設計圧力0.7MPaの場合、図3から設計温度は-55~-50℃程度まで低温化する。設計圧力の低下によって式(1)中の P が低下するため、一定の胴板厚においてタンク内半径 R 、すなわちタンクの容積を大きくすることが容易となる。ただし、低温低圧仕様の方が同一板厚で必要となる靱性保証温度は低温化するため、極低温で優れた靱性を有する鋼板が必要となる。

このような低圧大型タンク用高張力鋼として、これまで液化石油ガスなどの貯蔵運搬容器や化学工業用の圧力容器等に適用されている表3、4に示すN-TUF®490が提案されている⁴⁾。母材強度はTS610MPa級であり、母材靱性はWES3003を満足している。また、良好な極低温靱性を確保するため、合金元素の添加量の最適化や適切な製造プロセスによる金属組織の最適化が行われている。

表3 N-TUF®490の規格⁴⁾

Spec.	Tensile test (1/4t-Transverse)			Charpy impact test (2mm-V)	
	YS (MPa)	TS (MPa)	EL (%)	Test temp. (°C)	Absorbed energy (J)
N-TUF®490 (Ex.: thickness 50mm)	≥490	610/740	≥21	According to WES3003	

表4 N-TUF®490の化学成分規格値 (mass%)⁴⁾

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
≤0.16	0.15-0.35	0.90-1.60	≤0.030	≤0.030	≤0.60	≤0.40	≤0.30	≤0.08
When necessary, additional elements may be added.								

2.2 CO₂輸送用ラインパイプ

2.2.1 緒言

CO₂の輸送手段としては、2.1節で紹介した船舶輸送に加えて、パイプライン輸送も考えられる。すでに世界のCO₂パイプラインの総長は約9,500kmとされており、その約90%が米国に集中している¹⁸⁾。その理由として、米国ではCO₂を油田に圧入して原油を増産するEOR(Enhanced Oil Recovery)が積極的に実施されており、産業集積地と油田を結ぶCO₂パイプラインが存在し、CO₂を低コストで輸送するための手法としてすでに確立されている。そのため、すでに技術レベルとして成熟しているCO₂パイプラインは特に陸上での短距離輸送に関し、今後のCCSバリューチェーン構築において新たな敷設が増加すると考えられる。

本節では、CO₂パイプラインに必要なCO₂ラインパイプの要求特性と鋼材ソリューションを紹介する。

2.2.2 CO₂ラインパイプ輸送に関する規格

CO₂は図3からもわかるように常温常圧下では気体である。しかしながら、常温でも高圧化することで液化する特徴を有しているため、輸送効率の点からパイプラインでのCO₂輸送は、超臨界流体(温度≥30.98℃、圧力≥7.37MPa)や直近では液体と気体の中間のような性質を持つDense phaseと言われる高密度相(温度:約20~30℃、圧力:約5~7MPa)で運ばれることが多い。特にDense phaseは輸送効率が高く、超臨界よりも圧力が低く、ガスよりも漏洩リスクが低いため、将来のパイプラインでのCO₂輸送の主流となると考えられる。

パイプラインの既存規格(ISO 13623、ASME B31.4、ASME B31.8、EN 1594等)で包含されていないCO₂特有の物理的・化学的性質に対応する追加要件を補完すべく、ISO 27913"Carbon dioxide capture, transportation and geological storage - Pipeline transportation systems"が2024年に出版された¹⁹⁾。ISO 27913は国際標準化機構(ISO)によって制定された規格であり、CO₂の回収、輸送、地質貯留に関連するパイプライン輸送システムの設計・運用に関する技術的指針が示されている。以下に本規格の要約を示す。

主な目的

- CO₂のパイプライン輸送における安全性、信頼性、環境保護の確保
- 輸送されるCO₂の品質管理と、異なる供給源からの混合に関する指針
- 陸上および海上の剛性金属製パイプラインに適用
- ガス相および高密度相のCO₂に対応

適用範囲

- CO₂の回収地点から地質貯留施設までの輸送
- 石油増進回収(EOR)などの産業利用も含む
- 新設および既存パイプラインのCO₂輸送への転用

特徴

- 高圧・高密度のCO₂輸送における材料選定、設計基準、運用条件を明確化
- 健康・安全・環境(HSE)に関するリスク評価と管理手法を含む
- 国際的なCCSプロジェクトにおける技術的整合性の確保

また、ノルウェー船級協会(DNV)は、特に高圧・高密度のCO₂輸送における安全性と信頼性を確保するために材料選定、設計基準、運用条件、破壊制御などの観点から、実務的かつ経験に基づいた指針を示す推奨実践規格(Recommended Practice)DNV-RP-F104"Design and operation of carbon dioxide pipelines"を出版した²⁰⁾。本規格はISO 27913に対してより実務的で柔軟な設計判断を可能にするため、CO₂パイプラインにおける破壊制御(Running Ductile Fracture Control)のための設計基準や実験データと産業経験に基づいた柔軟で実用的な設計手法を提示している。

これらの規格では、CO₂ が相境界を超えると特性が変化するため多相流を避けるとともに、炭酸ガス腐食を抑制するために十分な脱水に加えて腐食リスクのある不純物(H₂O、H₂S、SO_x、NO_x 等)の管理上限が規定されている。また、高圧で輸送される高密度相または超臨界相の CO₂は、管の破損時に急激な減圧と相変化を伴い、延性破壊が連鎖的に伝播するリスクがあるため、不安定性破壊に影響する不純物(H₂、N₂、O₂、Ar、CH₄、CO)の管理上限も規定されている。表 5 は ISO 27913:2024 Annex A で規定される CO₂ の組成を示す。

表 5 ISO 27913:2024 Annex A で規定された CO₂ 中不純物のガイドライン

成分	Gas phase	Dense phase
CO ₂	> 95.0 mol%	
H ₂ O	≤ 50 ppm	≤ 100 ppm
H ₂ S	≤ 5 ppm	≤ 55 ppm
SO _x	≤ 10 ppm	≤ 1 ppm
NO _x	≤ 10 ppm	≤ 1.5 ppm
H ₂	≤ 1.0 mol%	≤ 1.0 mol%
N ₂	≤ 4.0 mol%	
O ₂	≤ 10 ppm	≤ 10 ppm
N ₂ + H ₂ + Ar + CO + CH ₄	< 5.0 mol%	

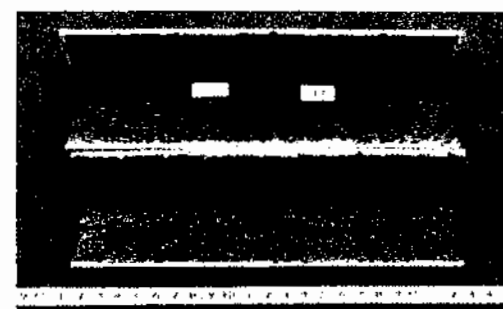
* SO_x、NO_x、O₂ が十分に低い場合、緩和可能

2.2.3 CO₂ラインパイプに要求される特性と鋼材ソリューションの一例

ISO 27913 や DNV-RP-F104 を踏まえると、CO₂ラインパイプに要求される特性は以下の 2 点が主である。

① 耐炭酸ガス腐食性

ラインパイプで輸送する CO₂ が十分脱水されていない場合、湿潤環境となるため炭酸ガス腐食が発生する。炭酸ガス腐食は弱酸性環境にも関わらず腐食速度が大きい。図 6 は実井戸で発生した炭酸ガス腐食の一例を示す²¹⁾。炭素鋼では、全面腐食だけではなく、鋼材表面に形成される FeCO₃(炭酸鉄)スケールが局所的に破壊して発生する選択腐食(メサコロージョン)も発生する。炭酸ガス腐食に対して最も有効な手法は Cr 添加である。図 7 は炭酸ガス腐食に及ぼす Cr 量の影響を示す²¹⁾。腐食速度は Cr 量の増加によって著しく減少し、耐炭酸ガス腐食性が著しく向上する。そのため、CO₂ の脱水が困難な場合は、耐炭酸ガス腐食抑制のため例えば 13%Cr を含有するマルテンサイト系ステンレス鋼等の適用が望ましい。逆に CO₂ の十分な脱水が可能であれば API 5L 規格の炭素鋼も使用可能となる。



After 1 year production
Temperature: 118°C, CO₂: 0.2 MPa

図 6 炭酸ガス腐食の一例²¹⁾

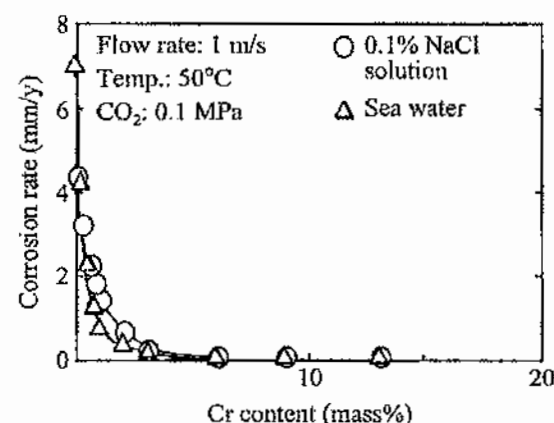


図 7 炭酸ガス腐食に及ぼす Cr 量の影響²¹⁾

一方、CO₂ が十分脱水されず、且つ不純物として H₂S、SO_x、NO_x を含む場合、硝酸/硫酸や亜硝酸/亜硫酸を形成し、強い酸性環境となり腐食を加速させる。特に H₂S を含む場合、その触媒作用から鋼中への水素侵入を促進して水素脆性を引き起こす。そのため、微量の H₂S が混入する場合は安全側として API 5L 規格の中でも「S」マークの付いた X65S 等の耐サワー環境に対応した炭素鋼を使用することが望ましい。

② 不安定延性破壊

高圧ガスパイプラインの安全性の課題は不安定延性破壊である。不安定延性破壊とは、延性材料において、ある限界を超えると急激に破壊が進行する現象であり、延性破壊でありながら破壊の進行が制御できないという特徴を有する。すなわち、何らかの事故でパイプラインにき裂が発生した場合、ガスの高い圧力を駆動力としてき裂が数百 m 以上の長距離にわたって数百 m/s の高速で伝播する。図 8 は天然ガスと CO₂ の減圧曲線と鋼材のき裂伝播速度の比較模式図を示す。通常の天然ガスパイプラインでは、適切な鋼材が使用されていれば、き裂進展とともにガス圧が低下するためき裂は停止する。しかしながら、Dense phase のような高圧の CO₂ の場合、図 3 に示すように圧力の低下とともに気液相分離が生じ、図 8 中の青丸で示すように生成した気相によって圧力低下が生じにくくなるため非線形の減圧曲線となり、き裂が停止しない現象が生じる。

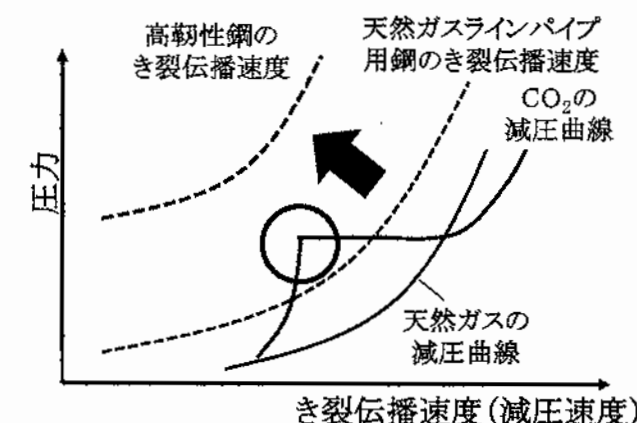


図 8 天然ガスと CO₂ の減圧曲線と鋼材のき裂伝播速度の比較模式図

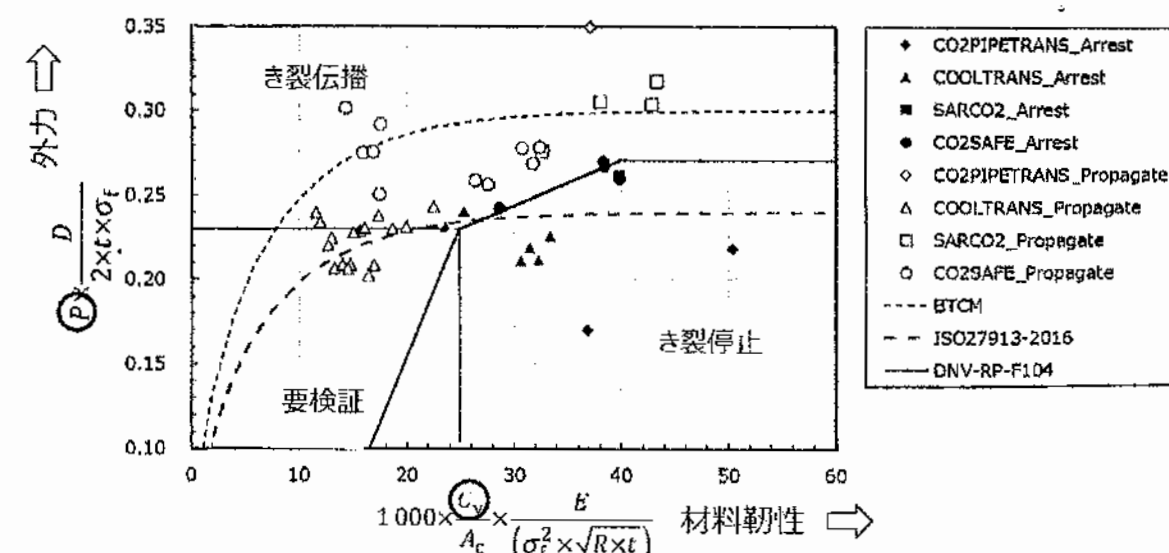


図 9 DNV-RP-F104 に基づく高速延性破壊停止の推定基準²²⁾

図9は、過去の多くの実管バースト試験結果を DNV-RP-F104 に規定されている設計式に基づいて整理した高速延性破壊停止の推定基準を示す^{22, 23)}。ここで、 P はき裂先端の圧力(MPa)、 D はパイプ外径(mm)、 t は肉厚(mm)、 σ_t は流動応力(降伏応力と引張強さの平均値)(MPa)、 C_v はシャルピー吸収エネルギー(J)、 A_c はシャルピー試験片の断面積(80mm²)、 E はヤング率(MPa)、 R はパイプの内径の 1/2(mm)である。ある CO₂ 圧力下で高速延性破壊を停止させるためには、図9中の横軸中に含まれている C_v 、すなわちシャルピー吸収エネルギーの高い高靱性鋼が必要であり、CO₂ パイプラインでは、天然ガスパイプラインに比べて高いシャルピー吸収エネルギーを有する鋼材が要求される。なお、強度グレードが X70 以上の場合は実管でのバースト試験が必要となる。CO₂ 大量輸送のために必要な高強度且つ大径ラインパイプが必要となり、例えば JFE スチール株式会社は鋼板製造時の緻密な組織制御によって高いシャルピー吸収エネルギーを確保した API 5L X80 UOE 鋼管を開発している¹⁷⁾。

2.3 CO₂ 地下貯留用鋼管^{24, 25)}

2.3.1 緒言

貯留する CO₂ は、火力発電所や石油・天然ガス精製工場、水素製造設備、化学プラント等から排出された CO₂ を分離回収設備を通じて 95% 以上の純度で高純度化したものである。CO₂ の分離回収方法としては、分離膜等を用いた膜分離法、物理吸着法に加えて化学吸着法の中で最も実用化が進んでいるアミン吸収法がある。アミン吸収法とは、排出 CO₂ ガスを吸収塔に導入してモノエタノールアミン等のアミン水溶液と接触させることで、CO₂ をカルバミン酸などの形で吸収させる。その後、CO₂ を吸収したアミン溶液を再生塔に送り、加熱(100~120℃程度)して CO₂ を放出させて高純度で回収するとともにアミン溶液を再生させる方法である²⁶⁾。回収された CO₂ は、貯留サイトまで船舶やパイプラインにて輸送され、石油・天然ガス採掘と同様に入れ子構造型にケーシング及びチュービング鋼管からなる圧入井内を通過して地下深くに圧入される。具体的には、石油・天然ガスの 2 次回収を目的とした EOR における圧入ガスとしての利用や、地層中 Caprock と呼ばれるシール層の下層に存在する帯水層や空隙の多い砂岩層に圧入され、長時間をかけて炭酸鉱物化して固定化される。

一方、圧入される CO₂ は常温常圧では気体で空気中に存在し、空気より重い。図10は CO₂ の状態図を示す。31.1℃、73.8 bar(井戸深さにして約 800 m 以上に相当)で臨界点を迎え、それ以上の温度・圧力環境では超臨界状態となり、CO₂ 超臨界流体の密度は 0.5~0.8 g/cm³ で水よりも軽く、粘度は 0.03~0.08 cp と気体に近い流動性を有する。圧入される CO₂ は超臨界状態が一般的であり、特に井戸底では高温高圧且つ高濃度の CO₂ に晒されるため、炭酸ガス腐食の懸念が石油・天然ガス生産井よりも高い。また、CO₂ の水への溶解度は、常温常圧の場合でも酸素の 10 倍ほど溶解しやすい性質を有しており、H⁺を生成して地層水を酸性化することで激しい腐食環境となると想定される。さらに、CCS の場合は排出源由来の不純物ガス(SO_x、NO_x、O₂ 等)を含んでいるため、これらに直接接触するチュービング鋼管では、石油・天然ガス採掘で使用されるチュービング鋼管よりも優れた耐食性が必要となる。

本節では、CO₂ 地下貯留用鋼管、特に CO₂ と直接接触するチュービング鋼管に求められる耐食性等と鋼材ソリューションについて紹介する。

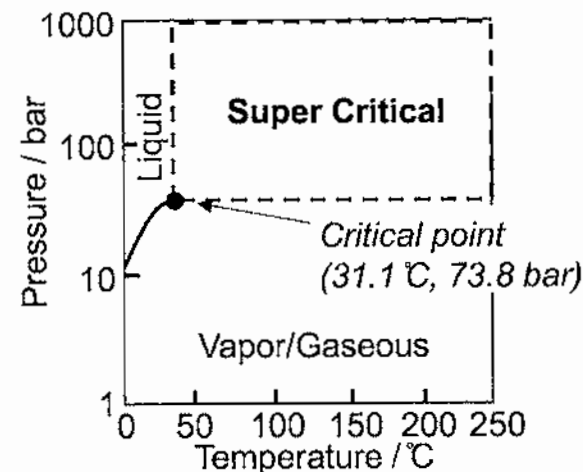


図10 CO₂ の状態図²⁵⁾

2.3.2 超臨界 CO₂ 環境における耐食性

日本製鉄株式会社や JFE スチール株式会社は図11及び図12に示すように、これまでに油井管材料として CO₂ 分圧、H₂S 分圧、井戸温度に応じた材料選定チャートを作成し、最適な油井管材料を提案している^{27, 28)}。圧入する CO₂ は CO₂ 分圧が 0.02MPa を超える超臨界状態であり、水に触れると炭酸イオン(CO₃²⁻)として溶け込み低 pH の溶液を形成するため、炭素鋼や低合金鋼では激しい減肉を回避できない(43 kppm Cl⁻、80 barCO₂、60℃の環境で 48 時間の浸漬試験)ため²⁹⁾、13%Cr 鋼のようなステンレス鋼を使用すべきであると考えられる。

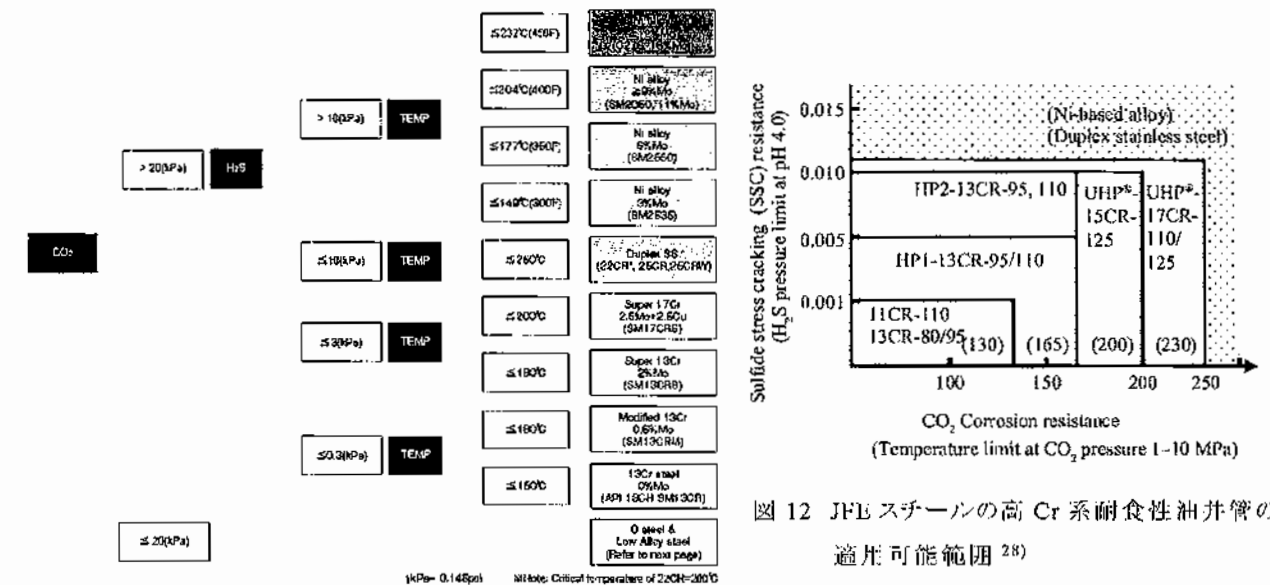


図12 JFE スチールの高 Cr 系耐食性油井管の適用可能範囲²⁸⁾

図11 CO₂/H₂S による日本製鉄の油井管材料の選定フローチャート²⁷⁾

一方、ステンレス鋼は表面に 2~3 nm の Cr 主体の不働態皮膜を形成することで耐食性を有している。不働態皮膜の健全性を示す指標の一つとして脱不働態化 pH(pH_d)があり、環境 pH が鋼材が有する脱不働態化 pH を下回る場合は不働態皮膜が十分に形成されない。CO₂ の圧入は臨界点以上の高温高圧環境(10~30MPa 程度)が想定されているため、環境中に溶解する CO₂ の量は増加して環境の pH はさらに低下する。そのため、CCS チュービング用の鋼管としては脱不働態化 pH が小さい高合金鋼を選定することが望ましい。表6は各種高合金油井管材料の脱不働態化 pH を示す。

表6 各種高合金油井管材料の脱不働態化 pH

UNS No.	Chemical composition range (mass%, Fe balance)										Tested environment	pH _d Value
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	W	N	Nb		
S42000	0.15~0.30	≤1.00	0.25~1.00	≤0.25	≤0.50	12.0~14.0	—	—	—	—	3%NaCl, 25℃ 1 barCO ₂	3.0~3.1 ³⁰⁾
S41426	≤0.03	≤0.50	≤0.50	—	5.0~6.5	11.5~13.5	1.5~3.0	—	—	—	10%NaCl, 50℃ 1 bar N ₂	2.81 ³¹⁾
S42625	≤0.05	≤0.50	≤1.80	0.5~1.5	5.0~7.0	14.0~16.0	1.5~3.5	—	—	≤0.2	20%NaCl+0.5%C H ₃ COONa with 10%H ₂ S +Balance CO ₂ gas	3.2~3.5 ³²⁾
S42825	≤0.05	≤0.50	≤1.80	≤3.0	3.0~5.0	16.0~18.0	1.5~3.5	≤1.5	—	≤0.2		3.0 ³²⁾
S82551	≤0.03	≤0.80	≤1.50	2.0~3.0	4.5~6.5	24.5~26.5	0.75~2.00	—	0.10~0.35	—	5%NaCl, 100℃ 130 bar CO ₂	<2.6 ³⁵⁾
S31803	≤0.03	≤1.00	≤2.00	—	4.5~6.5	21.0~23.0	2.5~3.5	—	0.08~0.20	—	20%NaCl, 25℃ 1 barCO ₂	1.5~1.6 ³³⁾
S39274	≤0.03	≤0.80	≤1.00	0.2~0.8	6.0~8.0	24.0~26.0	2.5~3.5	1.5~2.5	0.24~0.32	—	5%NaCl, 200℃ 1 bar N ₂	<2.0 ³⁴⁾

2.3.3 不純物を含む超臨界 CO₂ 環境下での耐食性

排出 CO₂ ガスは排出源由来の不純物として、石炭火力発電所等の化石燃料由来の場合: O₂ や CO、SO_x、NO_x、セメントプラントの場合: O₂ や SO_x、製鉄所の場合: CO、天然ガス精製の場合: H₂S 等を含有している。CO₂ は前述の通り水に溶解して地層水を低 pH 化するが、SO_x、NO_x も CO₂ と同様に水に溶解して水中で H⁺ イオンを放出するため低 pH 化を進行させる。また、O₂ は同様に水に溶解して酸化剤として働くため、鋼材の孔食やすき間腐食を引き起こす可能性がある。さらに H₂S は触媒として鋼材中への水素侵入を促進するため鋼材の水素脆化も引き起こす可能性がある。各種不純物は精製段階で一定レベルまで削減されるが、完全な除去は精製コストの増加を招くため、表 5 に示すように微量の不純物を含有する可能性がある。以下では主に CO₂ 圧入環境での各種ガス混入の腐食について述べる。

① O₂ の影響

O₂ は鋼材の孔食やすき間腐食を引き起こすことが知られている。図 13 は O₂ を含有する超臨界 CO₂ (全圧 13MPa-CO₂ バランス、100℃) と平衡した 5%NaCl 環境下にて 96 時間浸漬後の S41426 及び S39274 の外観写真を示す³⁵⁾。スーパーマルテンサイト系ステンレス鋼 S41426 は 2% O₂ 含有環境下にて pitting が発生したが、スーパー二相ステンレス鋼 S39274 は 4% O₂ 含有環境下においても Pitting は発生せず、優れた耐孔食性を有することが報告されている³⁵⁾。そのため、圧入する CO₂ に一定量以上の O₂ を含む場合は、S41426 以上の優れた耐食性を有する鋼材を使用する方が望ましい。

② SO₂ の影響

SO₂ は水に溶解して亜硫酸を生成し、H⁺ イオンを放出することで地層水を低 pH 化させることが知られている³⁶⁾。図 14 は SO₂ を含有する超臨界 CO₂ (全圧 13MPa-CO₂ バランス、100℃) と平衡した 5%NaCl 環境下にて 96 時間浸漬後の S41426 及び S39274 の外観写真を示す。CO₂ 圧入環境では、0.02% の微量 SO₂ が混入した場合でも pH は 2.6 となるため、スーパーマルテンサイト系ステンレス鋼 S41426 は激しく腐食する。また、0.5% の SO₂ が混入した場合は pH が約 1.9 となるが、スーパー二相ステンレス鋼 S39274 は優れた耐食性を有することが報告されている³⁵⁾。そのため、圧入する CO₂ に一定量以上の SO₂ を含む場合は、S41426 以上の優れた耐食性を有する鋼材を使用する方が望ましい。

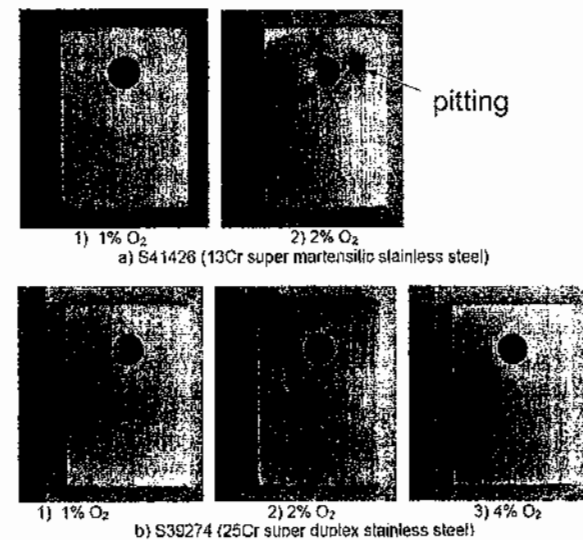


図 13 O₂ を含む環境下での浸漬試験後表面²⁵⁾
(全圧 13MPa-CO₂ バランス、100℃、5%NaCl、96Hr)

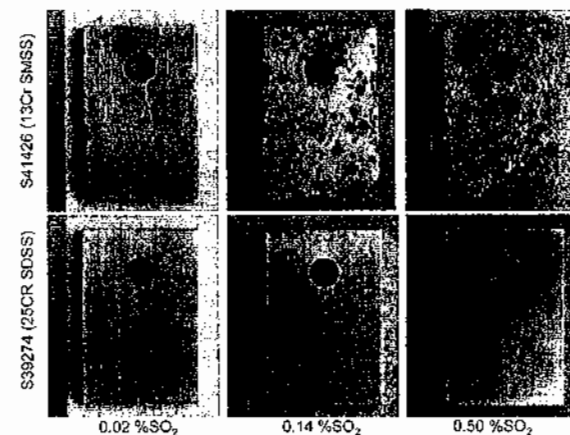


図 14 SO₂ を含む環境下での浸漬試験後表面²⁵⁾
(全圧 13MPa-CO₂ バランス、100℃、5%NaCl、96Hr)

③ NO₂ の影響

NO₂ は水に溶解して亜硝酸を生成するがほとんど水に溶解しない。しかしながら、酸化力の強い強酸のため、孔食やすき間腐食のリスクを増大させる可能性がある。また、SO₂ と共存する場合、SO₂ を酸化して H₂SO₄ の生成を促進する触媒作用を有することも報告されている³⁷⁾。そのため、NO_x のような強力な酸化剤は極力除去することによって他の不純物の許容上限値を緩和させることができると考えられる³⁸⁾。

④ H₂S の影響

H₂S は常温での SSC(Sulfide Stress Cracking; 硫化物応力割れ)や高温での SCC(Stress Corrosion Cracking; 応力腐食割れ)感受性を増大させる。そのため、石油・天然ガス生産時と同様に環境中に含有する H₂S 濃度に応じた鋼材選定が必要となるが、CO₂ 圧入環境は石油・天然ガス生産環境と比べて pH が低くなるため、H₂S を含有する超臨界 CO₂ 環境下での耐食データの蓄積が期待されている。

3. 高圧水素輸送・利用における鋼材ソリューション

3.1 水素輸送用ラインパイプ

3.1.1 緒言

水素の輸送手段としては、図 1 に示すように液化水素での船舶輸送に加えて、陸上では高圧水素ガスでのパイプライン輸送が適している。European Hydrogen Backbone によれば、2040 年までに欧州で 53,000km の水素パイプラインの敷設が見込まれている³⁹⁾。水素は非常に軽く拡散速度が速いため、水素ガスを 1MPa 以上に高圧化して輸送する必要がある。その場合、ラインパイプの強度設計が必要になるが、水素ガスの高圧化による鋼材への侵入水素量の増加に起因した破壊靱性の低下が懸念される⁴⁰⁾。水素分子(H₂)は鋼材表面に接すると触媒作用等によって水素原子(H)に解離するが、高圧化することで鋼材表面に接する水素分子数が増加するため、より多くの水素原子が生成する。水素原子は非常に小さく、金属の結晶格子内に拡散しやすい性質を有しており、高圧化することで水素の化学ポテンシャルが上昇して鋼材内部への水素原子の侵入が促進される。水素原子の拡散は温度に加えて圧力にも依存するため、高圧化することで水素原子の拡散が急速に進行し、金属内部の転位、空孔、粒界、応力集中部等の欠陥部位に局所的に高濃度の水素が蓄積し、原子間の結合を弱体化させる。その結果、高濃度の水素が蓄積した欠陥部位では微小き裂が生じやすくなり、破壊靱性が低下するためである。これらは HELP(Hydrogen Enhanced Localized Plasticity)や HEDE(Hydrogen Enhanced Decohesion)という理論によって説明される⁴¹⁾。

本節では、水素パイプラインに必要な不可欠な水素ラインパイプに要求される特性と鋼材ソリューションについて紹介する。

3.1.2 水素ラインパイプの国際規格

水素ガスを扱う配管・パイプラインの設計・評価に関する国際規格として、ASME B31.12-2019 があり、特に水素脆化や破壊安全性に関する評価手法が明確に定義されている⁴²⁾。図 15 は ASME B31.12 にて規定されている破壊安全性評価の模式図を示す。ラインパイプ内面に微小欠陥がある場合、高圧水素ガス輸送時の圧力変動によって疲労き裂が進展し、水素脆化によってき裂が進展するかどうかを判断するための破壊靱性値 K_{II} を超えた場合に不安定破壊に至る。そのため、ラインパイプとして使用する鋼材には、ASME BPVC Section VIII、Division 3 Article KD-10 に基づき、水素中破壊靱性試験による破壊靱性値 K_{II} や、水素中疲労き裂進展試験によるき裂進展速度 da/dN の評価が必要となる⁴³⁾。

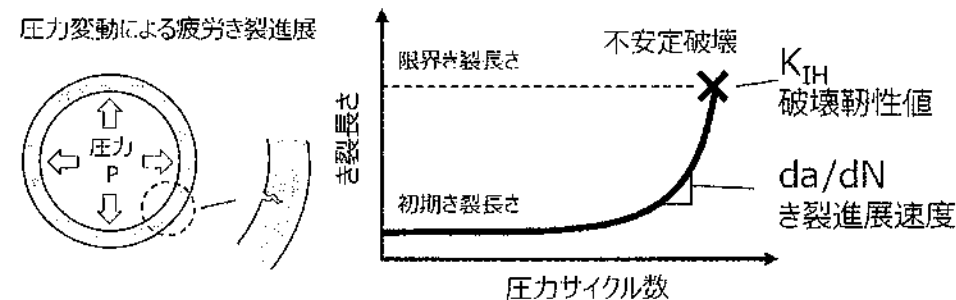


図 15 ASME B31.12 に基づく水素ラインパイプの破壊安全性評価の模式図

3.1.3 水素ラインパイプに要求される特性と鋼材ソリューションの一例

2024 年時点にて水素ラインパイプに要求される特性は、鋼材の K_{IH} が ASME B31.12 に規定されている最小破壊靱性値 (= 55MPa $\sqrt{m}$) を超えること、疲労き裂進展速度 da/dN については ASME B31.12 に規定されている評価曲線 (Design curve) に比べて遅いことである。

図 16 は、石川らが API 規格 X65 の UOE 鋼管 (外径 914.4mm、肉厚 28.6mm) 母材部に対して実施した高圧水素中疲労き裂進展試験結果を示す⁴⁰⁾。パイプ内面近傍の T-L 方向から採取した CT (Compact Tension) 型試験片を用いて ASTM E647 に準拠した疲労き裂進展試験であり、水素圧力条件は 5.5MPa および 21MPa、応力比 (R) は 0.1、周波数 1Hz での試験結果である。

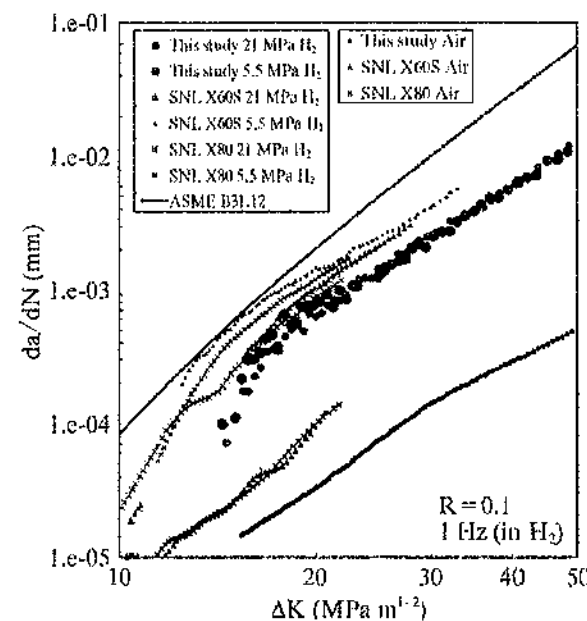


図 16 X65 ラインパイプの水素中疲労き裂進展試験結果⁴⁰⁾

本図中では、ASME B31.12 の設計曲線および Sandia National Laboratory のデータベースと比較されている。X65 の UOE 鋼管は、高圧水素環境下で大気中より 10 倍以上速いき裂進展を示すものの、5.5MPa と 21MPa では進展速度に大差なく、且つ ASME B31.12 の設計曲線および Sandia National Laboratory のデータベースと比較してもき裂進展速度は遅い。

次に水素中破壊靱性であるが、ASME B31.12 では水素中破壊靱性試験方法としては ASTM E1681 に準拠したボルトロード法が採用されている。本試験は予き裂を導入した試験片に対しボルトやくさびなどで一定荷重を加えた状態で高圧水素ガス環境中に 1,000 時間保持し、時間経過によるき裂進展有無を観察する手法である。

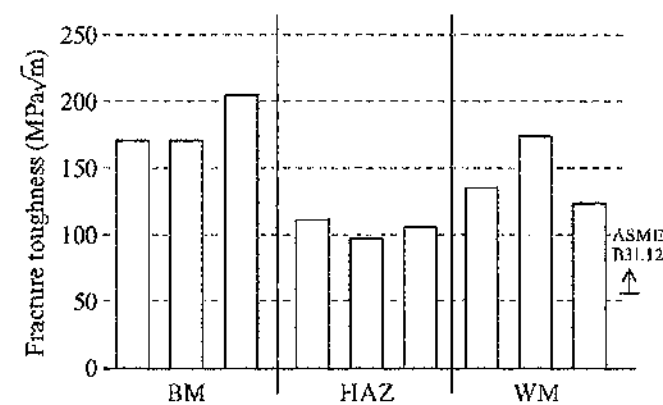


図 17 X65 ラインパイプの水素中破壊靱性試験結果⁴⁰⁾

図 17 は、石川らが API 規格 X65 の UOE 鋼管を用いてライジングロード法で水素中破壊靱性を評価した結果を示す⁴⁰⁾。延性材料を用いてボルトロード試験を実施する場合は非常に厚い試験片が必要のため、ASTM E1820 の条件を満たすことが難しい場合がある。本検討では代替手法として ASTM E1680 に準拠したライジングロード法が採用されている。試験片はパイプ内面近傍の母材 (BM) と内側シーム溶接部を含む溶接金属 (WM) にノッチを配置したものに加えて、溶接熱影響部 (HAZ) : 粗粒 HAZ を横断するようにノッチを配置した CT (Compact Tension) 型試験片 (厚さ 1/2 インチ) を用いており、水素圧力条件は 21MPa である。母材に対して X65 の UOE 鋼管溶接金属 (WM) や溶接熱影響部 (HAZ) の水素中破壊靱性値は母材 (BM) と比べて低いが、ASME B31.12 に規定されている最小破壊靱性値 (= 55MPa $\sqrt{m}$) に比べて十分高い値を有している。このように、微細なベイナイト均一組織を有する X65 ラインパイプは水素パイプラインの破壊安全性を確保することが可能である^{44, 45)}。また、大野らは API 5L X52 および X70 炭素鋼厚板を用いて最大 20MPa の高圧水素環境中でのボルトロード法やライジングロード法による破壊靱性値の評価や水素中疲労き裂進展特性も評価している⁴⁶⁾。

3.2 高圧水素用配管

3.2.1 緒言

日本の CO₂ 排出量の約 20% は運輸部門からであり、その約 85% を占める自動車業界は、2014 年に CO₂ 排出ゼロである燃料電池車 (Fuel Cell Vehicle, FCV) を国内市場に投入した。そのため、足下の水素利活用による普及拡大を担うのは、FCV の普及と FCV に水素を供給する水素ステーションの整備である。2025 年 8 月時点で、日本国内における水素ステーションの運用数は約 155 箇所にとどまっております⁴⁷⁾、グリーン成長戦略における 2030 年までに 1000 箇所の建設目標に対しては FCV の累積販売台数と水素ステーション基数は伸び悩んでいる。そのため、更なる普及拡大には FCV が有する長い航続距離のメリットを活かすべく、国内の広範な地域に水素ステーションネットワークを構築することが必要であり、さらにそれを達成するためには水素ステーションの建設コスト低減が期待されている。

図 18 は水素ステーションの構成を示す。水素ステーションは、都市ガスや LP ガスを用いて水蒸気改質等で製造した水素 (オンサイト方式) 又は外部で製造してカードル等で運搬・貯蔵された圧縮水素/液化水素 (オフサイト方式) を所定の圧力まで圧縮機で昇圧して蓄圧器にて貯蔵し、FCV

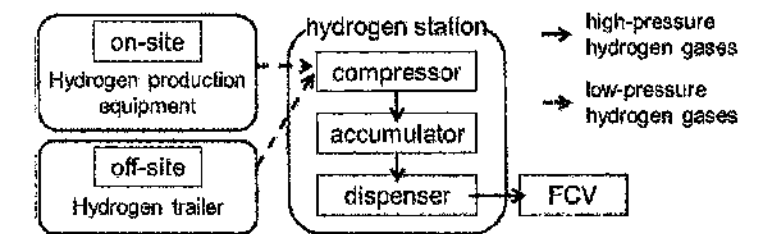


図 18 水素ステーションの構成⁶¹⁾

タンク温度上昇を防止するために FCV に充填する前に水素をプレクーラーで冷却、その後流量・圧力を制御しながらディスペンサーを介して FCV に供給する流れである。高圧水素蓄圧器については 3.3 節で紹介する。水素ステーションには FCV への水素補給をガソリン車並みの時間で完了することが要求されており、水素ガスを超高圧化して充填する必要がある。そのため、現在は 70MPa 級の高圧水素ステーションが主流であるが、水素ステーションに使用される鋼材は、水素ガス圧力の増加により侵入する水素量が増加するため、水素吸収に伴う機械的性質の劣化や破壊を引き起こす水素脆化が問題となる。

一方、高圧水素ステーションでのトラブルの多くを占めているのは配管の機械式継手からの水素の微小漏洩である。そのため、高圧水素配管の接続を機械式継手から溶接継手に変更することで信頼性の向上が期待される。加えて、建設コスト低減の観点からは溶接後熱処理 (Post Weld Heat Treatment, PWHT) せずに溶接継手を適用できることが望ましい。しかしながら、一般的に溶接金属や HAZ は溶接施工によって凝固偏析や組織変

化が生じるため、母材に対して溶接継手の耐水素脆化特性が低下する可能性がある。

本節では、このような高圧水素用配管に焦点を当て、高圧ガス環境下で使用可能な鋼材と溶接金属を主とするオーステナイト系ステンレス鋼溶接継手の耐水素脆化特性の技術指針を紹介する。また、高圧水素用配管の鋼材ソリューションの一例として、現在の高圧水素ステーションで使用されている高強度と耐水素脆化特性を両立するステンレス開発鋼を紹介する。

3.2.2 高圧水素ガス環境下での鋼材の耐水素脆化特性評価手法

鋼材が高圧水素ガスに曝される場合、水素ガス圧の増加により鋼材に侵入する水素量が増加するため、鋼材の延性や強度等が低下して水素脆化が生じる場合がある。FCV や水素ステーションで使用可能な鋼材を選定するためには、高圧水素ガス環境下での耐水素脆化特性の評価が必要となるため、2003 年より新エネルギー・産業技術総合開発機構 (New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO) が先導する各種の国家プロジェクトが開始した。その中で、評価手法として有効なものが極低ひずみ速度引張試験 (Slow Strain Rate Test, SSRT) である⁴⁸⁾。水素脆化は拡散と転位等への水素の集積に時間を要するため、通常の引張試験よりも遅いひずみ速度で引張試験を実施する必要がある。

図 19 は SSRT の構成を示す。圧力容器中に高圧の水素ガスや大気中・不活性ガス (Ar や N₂) を所定の圧力で封入し、所定のひずみ速度で試験片を引張破断させる。試験片には丸棒や板状の引張試験片を使用する。得られた高圧水素ガス中の引張強さ、破断伸び、破断絞り等を大気中または不活性ガス中の特性と比較し、高圧水素ガス環境下での耐水素脆化特性を評価する。ひずみ速度は 10⁻⁴/s 以下とすることで高圧水素ガスの影響が顕著となる⁴⁹⁾。

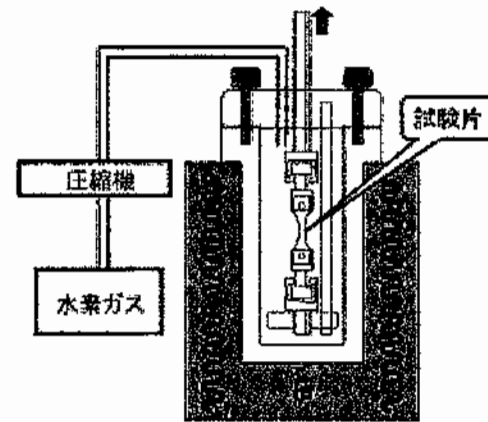


図 19 SSRT 試験機の模式図⁶¹⁾

図 20 は大気中及び高圧水素ガス環境中の応力ひずみ曲線を示す。水素脆化しやすい鋼材は、高圧水素ガス中の引張強さ、破断伸びや破断絞りが大気中・不活性ガス中のそれらと比べて小さくなる。そのため、大気中や不活性ガス環境中に対する高圧水素ガス環境中での比である相対破断強度 (Relative Tensile Strength, RTS)、相対破断伸び (Relative Elongation, REL) や相対破断絞り (Relative Reduction of Area, RRA) を用いて、高圧水素ガス環境下での鋼材の耐水素脆化特性を相対的に評価することが可能である。即ち、RTS、REL、RRA が高い鋼材が高圧水素ガス環境下で優れた耐水素脆化特性を有することを示している。

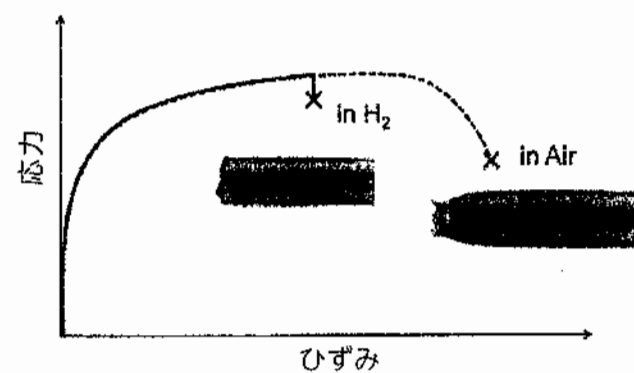


図 20 SSRT で得られる S-S カーブの比較 (模式図)⁶¹⁾

3.2.3 高圧水素ガス環境下で使用可能な鋼材

高圧化した水素ガスを輸送・貯蔵する機器や配管・バルブ類、FCV に搭載されるタンクや水素ステーションで

使用される高圧水素貯蔵容器 (蓄圧器) では、最大で約 100MPa の高圧水素ガスに曝される。これらの機器や部材では金属材料や樹脂材料、炭素繊維等が使用されているが、鋼材は機械的特性、コスト、リサイクル性のバランスに優れるため幅広く使用されている。鋼材の多くは炭素鋼や Cr、Mo 等の含有する低合金鋼であり、後述のように蓄圧器も低合金鋼が用いられている。しかしながら、炭素鋼や低合金鋼は体心立方 (body centered cubic, bcc) 結晶構造のため水素脆化が生じやすいため、水素の拡散が遅く、且つ水素の固溶量が多い面心立方 (face centered cubic, fcc) 結晶構造を有するオーステナイト系ステンレス鋼が使用されている。

図 21 は低合金鋼、各種ステンレス鋼、Ni 基合金の SSRT 結果を示す⁵⁰⁾。水素ガス圧力は 45~90MPa であり試験温度は室温である。縦軸は RRA、横軸は Ni 当量であり、オーステナイト相の安定度を示すパラメータである。高圧水素ガス環境下の耐水素脆化特性は Ni 当量と相関があり、bcc 結晶構造を有する低合金鋼や SUS420、SUS630 等のマルテンサイト系及び析出硬化系ステンレス鋼の RRA は小さく耐水素脆化特性は低い。また、fcc 結晶構造を有する SUS304 や SUS304L は Ni 当量が SUS316 等よりも小さいため、引張変形時に水素脆化しやすいマルテンサイトが生成して RRA が低下する。SUS316 や SUS316L 等の Ni 当量の高いオーステナイト系ステンレス鋼はオーステナイト相の安定度が高いため引張変形時にマルテンサイトが生成せず、RRA ≥ 80% の良好な耐水素脆化特性を示す。そのため、高圧水素ガス配管やバルブ類等で使用可能な鋼材として SUS316、SUS316L が認められている。他方、Ni の含有量が過剰な Ni 基合金は Ni 当量が高いにも関わらず RRA が低下しており耐水素脆化特性が低い。

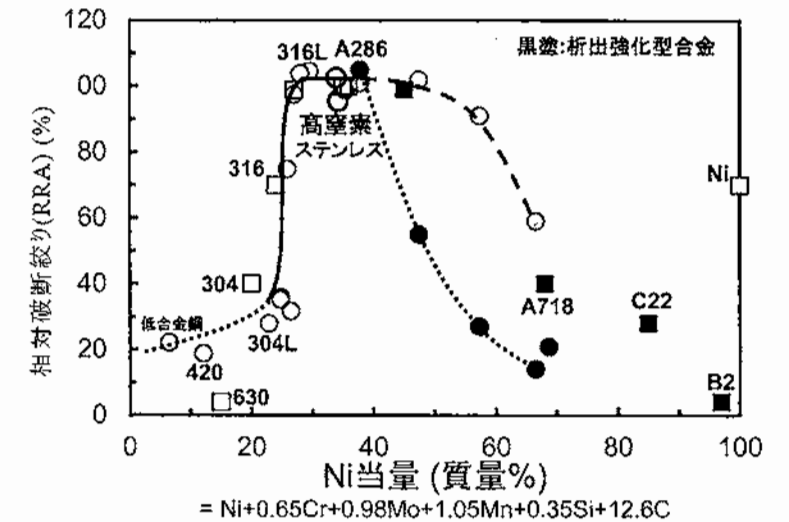


図 21 各種鋼材の高圧ガス環境下での耐水素脆化特性

一方、水素ステーションでは充填する水素を約 -40℃ にプレクーリングすることで急激な圧力上昇による FCV に搭載された高圧水素タンクの温度上昇を抑制している。温度が低下すると高圧水素ガスによる水素脆化が助長されるため、使用される温度範囲に応じて Ni 当量が所定の値以上の SUS316 や SUS316L 系の材料を使用する必要があることが高圧ガス保安協会の一般則列示基準 9.2 で推奨されており、使用温度の範囲に応じて SUS316/SUS316L のミルシートから計算される Ni 当量が所定の数値を満足すること、且つ絞り値 ≥ 75% を満足する必要があった⁵²⁾。特に Ni 当量 ≥ 28.5% を有する SUS316L の市中での流通量は限定的なため、SUS316L の使用範囲を拡大すべく、NEDO「超高压水素インフラ本格普及技術研究開発事業/国内規制適正化に関わる技術開発/新たな水素特性判断基準の導入に関する研究開発」において現行の絞り基準に代わる新たな水素特性判断基準が検討された⁵³⁾。具体的には、高圧水素ガス環境下の基準として絞りではなく伸びが適用できること、伸びについては水素の影響を許容する代わりに裕度を設けること、水素中では大気中と比べて引張強さが低下しないことを新たな水素適合性判断基準として確立され、一般則列示基準 9.2 が 2020 年 11 月に改正された。伸びを基準とすることで絞り値 ≥ 75% の規制が撤廃された。

一方、水素ステーションでは充填する水素を約 -40℃ にプレクーリングすることで急激な圧力上昇による FCV に搭載された高圧水素タンクの温度上昇を抑制している。温度が低下すると高圧水素ガスによる水素脆化が助長されるため、使用される温度範囲に応じて Ni 当量が所定の値以上の SUS316 や SUS316L 系の材料を使用する必要があることが高圧ガス保安協会の一般則列示基準 9.2 で推奨されており、使用温度の範囲に応じて SUS316/SUS316L のミルシートから計算される Ni 当量が所定の数値を満足すること、且つ絞り値 ≥ 75% を満足する必要があった⁵²⁾。特に Ni 当量 ≥ 28.5% を有する SUS316L の市中での流通量は限定的なため、SUS316L の使用範囲を拡大すべく、NEDO「超高压水素インフラ本格普及技術研究開発事業/国内規制適正化に関わる技術開発/新たな水素特性判断基準の導入に関する研究開発」において現行の絞り基準に代わる新たな水素特性判断基準が検討された⁵³⁾。具体的には、高圧水素ガス環境下の基準として絞りではなく伸びが適用できること、伸びについては水素の影響を許容する代わりに裕度を設けること、水素中では大気中と比べて引張強さが低下しないことを新たな水素適合性判断基準として確立され、一般則列示基準 9.2 が 2020 年 11 月に改正された。伸びを基準とすることで絞り値 ≥ 75% の規制が撤廃された。

3.2.4 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の耐水素脆化特性確保指針

前項で述べたように高圧水素ガス環境下で使用可能な鋼材は SUS316、SUS316L である。そこで、PWHT 無で使用可能な溶接指針を明確化すべく、上述の NEDO プロジェクトにおいて、HAZ で Cr 炭化物の析出が生じ

表 7 は Ni 当量 -28.5%を有する SUS316L と YS316L、YS309LMo、YS308L 溶接材料を用いて作製された TIG 溶接継手の SSRT 結果を示す。溶接入熱は 0.4~0.7kJ/mm、パス間温度は 150℃以下であり、PWHT は無しである。また、SSRT 試験片は溶接線直交方向より溶接金属が中心となるように採取され、SSRT は水素ガス下 (-40℃×70MPa) 及び大気下でひずみ速度=3×10⁻⁶/s で試験された。

	YS316L	YS309LMo	YS308L
70MPa H ₂ at -40°C	66.1% (WM/WM)*	94.3 % (WM/BM)*	27.6% (WM/BM)*

表 7 より YS316L や YS308L 溶接材料を用いた場合、RRA は低く、且つ破断箇所が溶接金属であり、溶接金属の耐水素脆化特性が低下した。しかしながら、母材より高い Ni 当量を有する YS309L Mo 溶接材料を用いた場合、RRA は高く、図 22 に示すように $-40^{\circ}\text{C} \times 70\text{MPa}$ 低温高圧水素ガス環境下の SSRT 後溶接金属破面観察からも延性破面であるため、PWHT 無しで良好な耐水素脆化特性を確保可能な溶接材料の一つとして YS309L Mo が有望であることが示唆された。

図 23 は良好な耐水素脆化特性を示した YS309LMo 溶接材料を用いて Ni 当量=28.5%の SUS316L 母材の希釈率を 0 から 100%に変化させた溶接金属の組織観察結果を示す。母材希釈率の増加に従って溶接金属中の δ フェライト量は減少するが、いずれの母材希釈率においても凝固モードは FA モードであった。また、 δ フェライトの組織形態は母材希釈率によらずスケタル状のバミキュラーフェライトが支配的であった^{56, 57)}。

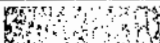
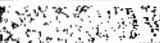
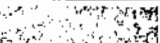
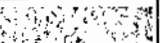
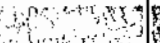
母材希釈率	0%	21.92%	40.64%	59.02%	78.75%	100%
ミクロ組織						
δフェライト量	15.0%	11.0%	10.2%	8.1%	6.5%	5.1%
凝固モード	FA	FA	FA	FA	FA	FA

図 24 は母材希釈率 40.64% の場合の溶接金属の EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 分析結果を示す。Cr や Mo 等が濃化した領域が δ フェライトであるが、その周囲のオーステナイトでは FA モード凝固の特徴である凝固偏析に伴う Ni や Cr 等の元素の貧化領域が観察される。そのため、FA モード凝固するステンレス鋼溶接金属の耐水素脆化特性はフェライト界面近傍のオーステナイトの最小 Ni 含量に依存すると考えられる。

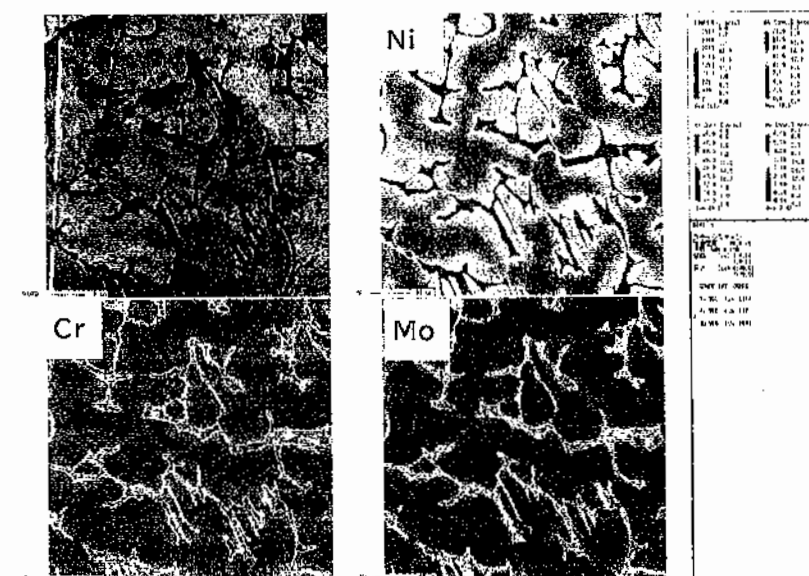


図 25 は、BPMA から算出される溶接金属中オーステナイトの最小 Ni 当量と $-40^{\circ}\text{C}\times 70\text{MPa}$ の高圧水素ガス下の SSRT にて得られた SUS316L 溶接継手の RRA の母材希釈率との関係を示す。白丸は $\text{RRA}\geq 80\%$ 、黒丸は $\text{RRA}<80\%$ を示す。溶接金属中オーステナイトの最小 Ni 当量と母材希釈率には相関があり、母材希釈率の減少するにつれて最小 Ni 当量は増加した。また、母材希釈率が 100%の場合は溶接金属中オーステナイトの最小 Ni 当量が約 27.6%となり、母材の Ni 当量よりも低いため RRA が若干低下するため、母材と同等の Ni 当量を満足するためには母材希釈率 $\leq$ 約 80%となる初層溶接条件が望ましい。

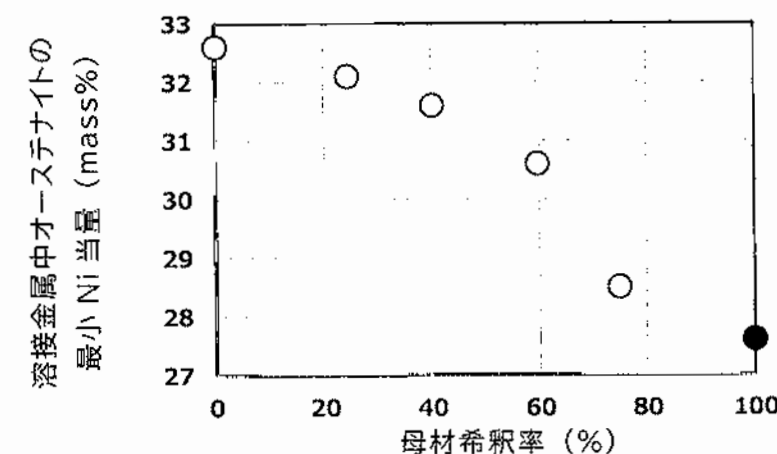


図 25 SUS316L 母材に YS309LMo 溶接材料を用いて作製した溶接金属の RRA、溶接金属中オーステナイトの最小 Ni 当量に及ぼす母材希釈率の影響⁵⁴⁾

高圧水素ガス環境下で PWHT 無しで良好な耐水素脆化特性を有するオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属成分・組織の考え方を整理する。き裂発生は亜腐蝕マルテンサイトの生成が影響するため、その生成挙動と相関がある溶接金属中オーステナイト相の最小 Ni 当量の制御が重要である⁵⁸⁾。そのため、可能な限り凝固偏析による元素分布が小さい FA モード凝固であること、且つ溶接金属中オーステナイト相の最小 Ni 当量が母材の Ni 当量と同等以上である溶接金属組織を得ることが望ましい。また、き裂伝播抵抗は、FA モード凝固では δ フェライトの近傍に形成されるオーステナイトの最小 Ni 当量領域に沿って進展すると仮定する場合、 δ フェライトの $\langle 100 \rangle$ 方向とオーステナイトの $\langle 100 \rangle$ 方向が平行となるスケタル状のパキキュラーフェライトが主体的となる溶接金属組織を得る溶接条件がより一層望ましい⁵⁹⁾。

3.2.5 高強度と耐水素脆化特性を両立する鋼材ソリューションの一例

FCV への水素補給をガソリン車並みの時間で完了するためには、超高圧化した水素ガスを大流量で流す必要がある。SUS316L は高圧水素ガス配管設計の基準となる 0.2% 耐力や引張強さが低いため、水素ガス配管の流量を増加するためには配管肉厚を増加する必要があり、大径厚肉化が不可避である。そのため、SUS316L を冷間加工による加工硬化によって高強度化したものが使用されているが、溶接施工した際に HAZ 軟化が生じるため、ねじ継手が必要である。水素ステーションでは、数百箇所の継手部が存在するため、溶接施工が可能な高強度と高圧水素ガス環境下での優れた耐水素脆化特性を両立する鋼材が求められる。このような背景の下、日本製鉄株式会社では SUS316L の 1.5 倍以上の引張強さ (800MPa) を有し、且つ SUS316L と同等以上の高圧水素ガス環境下での耐水素脆化特性を有する新たな高強度高窒素ステンレス鋼が開発されている⁵⁹⁻⁶¹⁾。また、希少元素である Ni や Mo 等を低減したステンレス鋼として、旧日鉄ステンレス株式会社 (現日本製鉄)^{62, 63)}、愛知製鋼株式会社⁶⁴⁾においても新たなステンレス鋼が開発されている。

3.3 高圧水素蓄圧器

3.3.1 緒言

FCV の普及は今後、距離走行や高積載量が要求される大型車両 (Heavy-Duty Vehicle: HDV) を中心に拡大すると予測されており、HDV 対応の水素ステーションの整備が不可欠である⁶⁵⁾。HDV は、乗用車と比較して 1 回の水素充填量が約 10~15 倍となる。よって、HDV 対応の水素ステーションでは高流量で水素を供給する能力が求められることから、蓄圧器、圧縮機、ディスペンサーなどの水素ステーションを構成する機器に対して従来の乗用車向けの仕様を上回る性能が要求されと考えられる。現段階では HDV 対応の水素ステーションを構成する機器に要求される性能は明確ではないが、例えば、最大 82MPa の高圧水素ガスを一時的に貯蔵する蓄圧器では、より多くの水素を低コストで貯蔵するため、大容量化が有効な手段であると考えられる。その他にも耐久性や設置面積を考慮したコンパクト化が要求されと考えられる。

高圧ガスを貯蔵する容器の構造は、ISO11439⁶⁶⁾等の規格において図 26 に示すような 4 つのタイプに区分されている。Type1 は金属製容器、Type2 は金属製ライナーの胴部に炭素繊維強化プラスチック (Carbon fiber reinforced plastic, CFRP) を円周方向に巻いたフープラップ容器、Type3 は金属製ライナーの胴部に CFRP を円周方向およびハの字方向に FCV 巻いたフルラップ容器、Type4 は Type3 のライナーが樹脂プラスチック

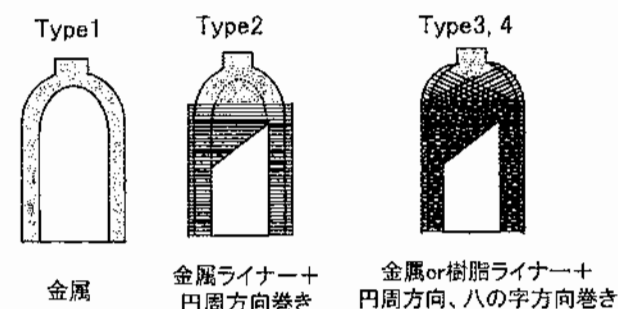


図 26 水素蓄圧器の種類

ライナーになった容器である。このうち、水素蓄圧器の Type1 および Type2 には低合金鋼が使用されており、Type3 および Type4 と比較して高重量であるが、耐久性が高く安価というメリットがある。また、特に Type1 については、水素蓄圧器の設計肉厚や耐久性に低合金鋼の耐水素脆化特性が直結することから、鋼材開発を通じて蓄圧器の性能を向上できる可能性がある。例えば、従来よりも高強度で耐水素脆化特性を両立する鋼材ソリューションがあれば、薄肉設計が可能となり外寸法は変えないまま容量を上げることができる。また、水素環境下の耐疲労き裂進展特性に優れた鋼材であれば、長寿命に設計ができる。

本節では、水素環境下における蓄圧器用低合金鋼の評価方法および性能向上に貢献する鋼材ソリューションについて紹介する。

3.3.2 蓄圧器適合性評価方法

図 21 に示すように、低合金鋼はオーステナイト系ステンレス鋼と比較して安価であるが水素脆化感受性が高い。そのため、オーステナイト系ステンレス鋼と同様の厳しい水素適合性基準を満たすことは困難である。熱処理条件を調整した Cr-Mo 鋼 SCM435 (引張強さ: 825MPa) を用いた検討において、115MPa 水素ガスおよび窒素ガス環境下における低ひずみ速度引張試験 (Slow strain rate test, SSRT) では、水素ガス雰囲気下で最大荷重到達前に試験片側面に水素起因の割れは認められず、ネッキングを伴って破断する挙動が確認されている⁶⁷⁾。これにより、水素による疲労限度の低下が見られないこととあわせて、適切な熱処理を施した SCM435 には、安全係数に基づく公式による設計の適用が可能であるとされている。

図 27 は低合金鋼技術文書⁶⁸⁾に記載されている水素適合性を判定する応力-変位線図の模式図を示す。図 27(a) に示すように、水素ガス中における応力-変位線図が最大荷重点の変位値を超える場合は、水素適合性有りと判定される。一方、図 27(b) のように、最大荷重点到達前に破断が生じる場合は、水素適合性無しと判定される。さらに、低合金鋼技術文書⁶⁸⁾では、水素適合性の判定に加え、蓄圧器に低合金鋼を適用する要件として、蓄圧器の損傷モードにおいて、不安定破断に至る前に水素ガスが漏洩する破断前漏洩が成立すること、蓄圧器の運転圧力に基づく応力解析により等価両振り振幅の 2 倍以上の値が大気中の疲労限度以下であること、さらに水素ガス環境下において蓄圧器の使用回数で破断しないことを検証することが規定されている。また、ASME BPVC Section VIII Division 3, KD-10⁶⁹⁾や超高圧ガス設備に対する基準 (KHKS 0220(2020))⁶⁹⁾では、解析による設計⁷⁰⁾の方法について記載されている。具体的には、破断前漏洩が成立しない部位の使用回数、または破断前漏洩が成立する部位の使用回数にのぼるまでの検査間隔 (許容繰返し数) を決定するために、水素環境下における破断特性および疲労き裂進展特性に基づく疲労き裂進展解析を実施する方法である。

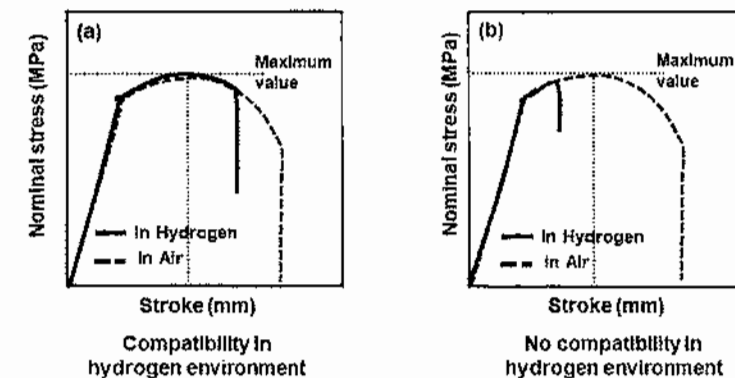


図 27 大気環境および水素ガス環境における SSRT の応力-変位線図より水素適合性を判定する模式図

(a) 水素適合性あり、(b) 水素適合性なし

図 28 は疲労き裂進展解析の概念図を示す。疲労き裂進展解析では、蓄圧器実機の荷重変動を想定して、脆性破壊を引き起こす限界き裂長さを水素環境下破壊靱性特性により決定し、初期想定欠陥から限界き裂長さに至る繰返し数を水素環境下疲労き裂進展特性で評価する。これらの結果に安全係数を考慮した上で、使用回数または許容繰返し数を設定する。

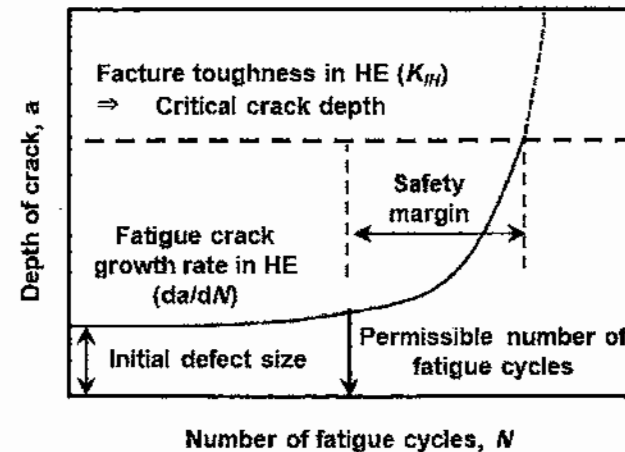


図 28 疲労き裂進展解析の模式図

水素環境下破壊靱性特性の評価方法は、定変位法(ボルトロード法)と変位増加法(ライジングロード法)の2つに大別される。ASME BPVC Section VIII Division 3, KD-10 では、ボルトロードコンパクト試験片において、ボルトの締め込みにより開口変位量を一定に保持した状態で水素ガス環境下に曝露し、き裂進展および停止挙動の破壊靱性(K_{IH})を評価する水素環境下定変位試験法の実施が定められている。一方、KHKS 0220(2020)では、コンパクト試験片に対して、連続的に増加する荷重を負荷し続け、水素ガス環境下の荷重-変位曲線が大気環境下の荷重-変位曲線から分岐するき裂発生点の破壊靱性(K_{IH})を評価するライジングロード試験法の実施が定められている。前者の K_{IH} はき裂の停止点を、後者の K_{IH} はき裂の発生点を評価しているとされており、これまでの知見ではおおむね K_{IH} 値よりも K_{IH} 値のほうが安全側の評価結果になることでおおむね見解が一致している^{71, 72)}。また、水素環境下疲労き裂進展特性は、複数の規格・技術基準で大気中疲労き裂進展試験法の規格である ASTM E647⁷³⁾に準拠した試験を行うことが定められている。

3.3.3 低合金鋼の水素脆化特性

水素中/大気中 SSRT では、焼もどし条件を調整し、異なる強度レベルとした SNCM439 の切欠き試験片を用いた評価において、水素環境下における破断強度は引張強度の増加に伴い低下し、特に大気中の TS が 1000MPa を超えると、破断強度が急激に低下する傾向が確認されている⁷⁴⁾。また、水素環境下疲労試験では低サイクル疲労域において水素による疲労寿命の短寿命化が生じるが、高サイクル疲労域においては水素により疲労寿命は低下せず、特に疲労限度については強度レベルに関わらず低下しないことが報告されている⁷¹⁾。水素環境下破壊靱性試験では、強度レベルが異なる市中材の Cr-Mo 鋼および Cr-Mo-Ni 鋼を用いて、水素環境下定変位試験およびライジングロード試験による評価において、いずれの評価法でも降伏応力の上昇に伴い、 K_{IH} および K_{IH} が低下することが明らかにされている⁷²⁾。また、水素環境下疲労き裂進展試験では、水素により疲労き裂進展速度が、応力拡大係数範囲や水素ガス圧に応じて、数十倍加速することが知られている。

一方、熱処理条件が異なる TS839~908MPa の SA-372 Gr. J(SCM435 同等材)を用いた評価において、水素環境下の疲労き裂進展速度が材料間で差はないことから、ASME BPVC Section VIII Division 3, KD-10 に記載の設計寿命評価が有効であるとされている⁷⁵⁾。さらに、これらの検討により ASME Code case 2938-1⁷⁶⁾や KHKS 0220 では、SA-372(SCM435 同等材)および SA-723(SNCM439 同等材)に限り設計寿命評価に使用可

能なマスターカーブが例示されている。ただし、例えば、SA-723(SNCM439 同等材)では、TS>915MPa の高 ΔK 領域はマスターカーブから逸脱し、水素により顕著なき裂進展速度の加速が起こるため、マスターカーブの適用範囲内を TS≤915MPa に制限をしている⁷⁷⁾。しかしながら、現状、日本国内の規格および技術基準においては、水素蓄圧器に適用する材料への強度制限は設けられていない。

3.3.4 低合金鋼の耐水素脆化特性を向上させる組織設計

低合金鋼の水素脆化特性は強度依存性が高いものの、強度は同等のまま実使用時の耐久性を向上させる、または高強度および耐水素脆化特性を両立するような組織設計が検討されている。

複数の一般流通材の SNCM439(引張強度 880MPa 前後)を用いた調査では、粗大な炭化物系介在物および MnS が破壊起点となり、水素中の破断強度、破断伸びが低下すること、また、疲労限度は変化しないものの、低サイクル疲労域の水素環境下の疲労寿命が低下することが報告されている⁷⁸⁾。SCM435 において、焼入れ時の冷却速度を十分に確保してマルテンサイト単一組織とし、炭化物を均一に分散させた材料は、炭化物が不均一に分散した材料と比較して、水素環境下の破断伸びに優れることが確認されている。この理由として、炭化物が均一に分散することで水素の局所的な集積が抑制されることが考えられている⁷⁹⁾。

一方、油井管や高強度ボルト等の分野では、Mo と V を添加した低合金鋼(以下、Mo-V 添加鋼)が優れた耐水素脆化特性を示すことが広く知られている⁸⁰⁻⁸²⁾。Mo-V 添加鋼が耐水素脆化特性に優れる機構として、微細な Mo-V 系炭化物による水素トラップ効果⁸³⁾、84)、焼もどし抵抗抵抗の向上で高温焼もどしが可能なことによる転位密度低減効果⁸⁵⁾、粒界炭化物の抑制および球状化による粒界破壊抑制効果⁸²⁾が作用していると考えられている。図 29 は Mo-V 添加鋼の成分変化および強度変化材を用いて、低合金技術文書に準拠した水素適合性評価を行い、水素適合性を示す限界引張強度を明らかにした結果を示す⁸⁶⁾。あわせて評価した SCM435 と比較すると、Mo-V 添加鋼の方が高強度で水素適合性を示すことが明らかにされている。また、図 30 はライジングロード試験より得られた Mo-V 添加鋼および SNCM439 の K_{IH} および引張強度の関係を示す。Mo-V 添加鋼と SNCM439 鋼の強度変化材を比較すると、SNCM439 鋼よりも Mo-V 添加鋼の方が強度-靱性バランスに優れることが確認されている。このように、水素ガス環境下において、従来よりも高強度でも優れた耐水素脆化特性を有する材料が見出されつつあることから、組織設計の工夫により、さらなる高強度および耐水素脆化特性の両立、または耐久性向上に資する材料設計の余地があると期待している。

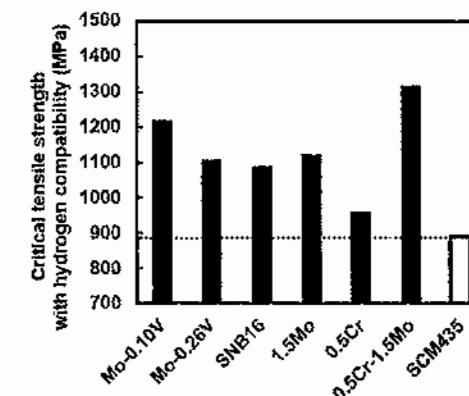


図 29 Mo-V 添加鋼の水素適合性を示す限界引張強度

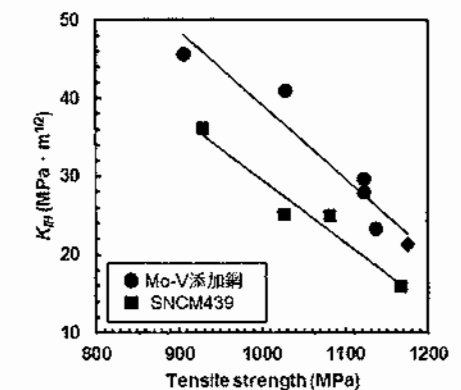


図 30 Mo-V 添加鋼および SNCM439 の K_{IH} と引張強度の関係

4. 結言

カーボンニュートラル社会の実現は、選択肢ではなく、我々に課された責務であると考えている。気候変動の影響が顕在化する中、産業界はその根幹から変革を迫られており、中でも鉄鋼業界は世界のCO₂排出量の大きな割合を占めているため、その責任と可能性は計り知れない。一方、鋼材は社会インフラ、建築、モビリティ、エネルギー分野等のあらゆる領域で使用されている。これらの領域においてカーボンニュートラルを実現するためには、鋼材の選定・設計・使用方法に至るまで、ライフサイクル全体を通じた環境への配慮が求められる。そのため、鉄鋼メーカーは顧客と共に、環境性能を最大化する鋼材ソリューションを創出し、社会全体の脱炭素化を加速させる役割を担っている。だからこそ、これから我々鉄鋼メーカーは鋼材の可能性を見つめ直し、環境と共生する鋼材ソリューションを追求・提供することによって持続可能な社会への道の開拓に貢献していく必要がある。

本章で紹介した事例はごく一部であり、現在も様々な領域で鋼材ソリューションの研究開発が取り組まれているが、困難な課題も多いのが現実である。しかしながら、果敢な挑戦の先に新たな価値が生まれ、持続可能な社会の構築に貢献することができるため、若手研究者・技術者が鋼材の可能性を信じ、情熱をもって困難な課題に挑戦してもらうことが期待される。

最後に、本章の執筆に対してご協力いただいた日本製鉄株式会社 白杵博一氏、藤城泰志氏、近藤桂一氏、神吉恭平氏、山村実早保氏に心より感謝申し上げます。特に、3.3節を執筆いただいた山村実早保氏には改めて深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 2040年度におけるエネルギー需給の見通し(関連資料), 資源エネルギー庁, (令和7年2月), https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20250218_03.pdf, (参照日:2025年7月14日).
- 2) 水素基本戦略, 再生可能エネルギー・水素等関連閣僚会議, (令和5年6月6日), https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene/shinene/suiso_seisaku/pdf/20230606_2.pdf, (参照日:2025年7月14日).
- 3) CCS事業化に向けた先進的取り組み, 経済産業省, (2024年6月28日), <https://www.meti.go.jp/press/2024/06/20240628011/20240628011.html>, (参照日:2025年7月14日).
- 4) 白杵博一, 山村信幸, 中西大貴, 大久保武史, 住谷早俊, 猪狩玄樹, 奥島高裕:日本製鉄技報, 第422号(2023), 45.
- 5) CCUS Net Zero Emissions Guide, IEA, (2023年9月), <https://www.iea.org/reports/ccus>, (参照日:2025年7月14日).
- 6) CCS長期ロードマップ検討会 最終とりまとめ, 資源エネルギー庁, (令和5年3月), https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/ccs_choki_roadmap/pdf/20230310_1.pdf, (参照日:2025年7月14日).
- 7) 2020年度NEDO事業「CCUS研究開発・実証関連事業/苫小牧におけるCCS大規模実施試験」将来計画の検討・準備等報告書, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2021年3月), <https://www.nedo.go.jp/content/100930227.pdf>, (参照日:2025年7月14日).
- 8) 経済産業省「CCS事業コスト・実施スキーム検討WG第三回」CCSバリューチェーンコスト, RITE, (2022年10月31日), https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/ccs_choki_roadmap/jisshi_kento/pdf/003_04.pdf, (参照日:2025年7月14日).

9) 山地憲治:CMC技術書籍・セミナー資料, (2022).

10) Northern Lights FREED Project RE-PM673-00057, Northern Lights JV DA, (2020年), <https://norlights.com/wp-content/uploads/2021/03/Northern-Lights-FREED-report-public-version.pdf>, (参照日:2025年7月14日).

11) 液化CO₂の常温昇圧(EP)輸送向けカーゴタンクの生産体制確立へ〜日本郵船・KNCC・JFE商事がCCSの社会実装に向けて前進〜, JFE商事グループ, (2024年12月3日), <https://www.jfe-shoji.co.jp/wjfecp/wp-content/uploads/2024/12/d6667c2111b1caa9970fc0610a5dac86.pdf>, (参照日:2025年7月14日).

12) 「CCUS研究開発・実証関連事業/苫小牧におけるCCS大規模実施試験」に係る公募要領, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2021年3月31日), <https://www.nedo.go.jp/content/100931132.pdf>, (参照日:2025年7月14日).

13) 鋼船規則D編, 一般社団法人日本海事協会, (2022年12月27日), https://www.classnk.or.jp/hp/pdf/rules/amendments/j-Amendments/22.12.27/050_part_d_j_20221227.pdf, (参照日:2025年7月14日).

14) LPG貯蔵指針 JGA 指-106-21, 日本ガス協会, (2022).

15) LNG地上式貯蔵指針 JGA 指-108-19, 日本ガス協会, (2019).

16) 例えば鋼船規則検査要領N編, 一般社団法人日本海事協会, (2022年12月27日), https://www.classnk.or.jp/hp/pdf/rules/amendments/j-Amendments/22.12.27/080_part_n_j_20221227.pdf, (参照日:2025年7月14日).

17) 例えば 特定設備検査規則別添1 特定設備の技術基準の解釈, 高圧ガス保安協会, (2017).

18) World Energy Outlook 2023, IEA, (2023年10月), <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>, (参照日:2025年7月28日).

19) ISO 27913:2024 Carbon dioxide capture, transportation and geological storage-Pipeline transportation systems, ISO/TC 265, (2024).

20) DNV-RP-F104:Design and Operation of Carbon Dioxide Pipelines, DNV, (2021).

21) 例えば木村光男, 宮田由紀夫, 島本健:JFE技報, 第17号(2007), 42.

22) 産業構造審議会 保安・消費生活用製品安全分科会 二酸化炭素貯留事業安全小委員会(第二回)資料8「ISO 27913:2024 Pipeline transportation systems」, (公財)地球環境産業技術研究機構(RITE), (2024年12月2日), https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/hoan_shohi/carbon_dioxide/pdf/002_08_00.pdf, (参照日:2025年7月28日).

23) G. Michal, E. Otsby, B. J. Davis, S. Roncic, C. Lu:Proceeding of 13th International Pipeline Conference 2020, IPC2020-9421, (2020).

24) 高井宏之, 加茂祐一:JFE技報, 第54号(2024), 13.

25) 神吉恭平, 荒井勇次, 天谷尚, 宮尾悠菜, 神谷裕紀, 松尾大輔, 近藤桂一, 相良雅之:日本製鉄技報, 第422号(2023), 10.

26) RITE Today Vol. 15, (公財)地球環境産業技術研究機構(RITE), (2020年), https://www.rite.or.jp/results/today/pdf/RT2020_all_j.pdf, (参照日:2025年7月28日).

27) SEAMLESS CASING& TUBING, 日本製鉄株式会社ホームページ, https://www.nipponsteel.com/product/catalog_download/pdf/P003en.pdf, (参照日:2025年7月28日).

28)「JFEスチールの高強度高耐食性シーMLS油井用鋼管」:JFE技報, 第29号(2012), 61.

29) S. Hassani: International Journal of Greenhouse Gas Control, 23 (2014), 30.

30) 伝宝幸三, 宮坂明博, 小川洋之: 鉄と鋼, 73(5) (1987), S485.

31) H. Amaya, T. Shinohara, M. Yamamoto, Y. Kudo and K. Asahi: CORROSION/2007, Paper No. 07096, NACE International, Nashville, TN, NACE (2007).

32) T. Kawano, K. Eguchi, Y. Ishiguro, M. Kimura: CORROSION, 72(12) (2016), 1556.

33) A. Miyasaka, T. Ueda, K. Nagai and M. Ueda: ISIJ International, 31(2) (1991), 194.

34) H. Miyuki, T. Shinohara, M. Yamamoto and Y. Kudo: CORROSION/84, Paper No. 293, NACE International, New Orleans, LA, NACE (1984).

35) D. Matsuo, M. Sagara, Y. Arai, H. Amaya and K. Kanki: CORROSION/2022, Paper No. C2022-17602, AMPP, San Antonio, TX, USA (2022).

36) R. T. Potter, M. Fairweather, M. Pourkashanian and R. M. Woolley: International Journal of Greenhouse Gas Control, 36 (2015), 161.

37) B. H. Morland, R. T. Potter, M. Fairweather and M. Pourkashanian: International Journal of Greenhouse Gas Control, 119 (2022), 103697.

38) B. H. Morland and G. Svenningsen: CORROSION/2021, Paper No. C2021-16667, AMPP Virtual Conference, (2021).

39) Extending the European Hydrogen Backbone, European Hydrogen Backbone (2021 年 4 月), <https://www.ehb.eu/files/downloads/European-Hydrogen-Backbone-April-2021-V3.pdf>, (参照日: 2025 年 7 月 30 日).

40) 石川信行, 平田知正: JFE 技報, 第 54 号 (2024), 8.

41) P. Cavaliere: Hydrogen Embrittlement in Metals and Alloys, Springer Nature, Cham, (2025), 335.

42) ASME B31.12-2019: Hydrogen Piping and Pipelines, ASME, (2019).

43) ASME BPVC. VIII, Division 3- Alternative Rules for Construction of High Pressure Vessels, Article KD-10: Special Requirements for Vessels in Hydrogen Service, ASME, (2019).

44) D. Izumi, N. Ishikawa, P. Uranga, N. Isasti, J. M. Ibañe, D. Stalheim, D. Jarreta, D. Martin: ISIJ International, 63 (6) (2023), 1066.

45) N. Ishikawa, T. Sakimoto, J. Shimamura, Wang: Proceedings of the 14th International Pipeline Conference, Paper No. IPC2022-87180, Canada, (2022).

46) T. Amano, M. Yamamura, N. Nakamura, T. Fujishiro, and T. Omura: The 35th International Ocean and Polar Engineering Conference, ISOPE, ISOPE2025-TPC-0809, Seoul/KINTEX Korea, (Presentation only), (2025).

47) 燃料電池実用化推進協議会ホームページ, <http://fccj.jp/index.html>, (参照日: 2025 年 7 月 30 日).

48) 水素の有効利用ガイドブック, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2008).

49) 大村 朋彦, 小林 憲司, 宮原 光雄, 藤 越夫: 材料と環境, 55 (4) (2006), 139.

50) S. Fukuyama, M. Imade and K. Yokogawa: Proceedings of the ASME Pressure Vessels & Piping Conference 2007, Paper No. PVP2007-26820, San Antonio, USA, (2007).

51) T. Omura, J. Nakamura, H. Hirata, K. Jotoku, M. Ueyama, T. Osuki and M. Terunuma: ISIJ International, 56 (3) (2016), 405.

52) 山田敏弘, 小林英男: 高圧ガス, 49 (10) (2012), 885.

53) JPEC レポート No. 210302「高圧水素中で使用するための鋼材に関する NEDO 事業解説」, 一般社団法人石油エネルギー技術センター (2021 年 3 月), https://www.pecj.or.jp/wp-content/uploads/2021/03/JPEC_report_No.210302.pdf, (参照日: 2025 年 7 月 31 日).

54) 小澤孝裕, 大村朋彦, 中村潤, 浄徳佳奈: 溶接学会 2024 年春季全国大会フォーラム (2024).

55) JPEC レポート No. 230304「高圧水素中で使用するためのステンレス鋼の溶接技術指針」, 一般社団法人石油エネルギー技術センター (2023 年 3 月), https://www.pecj.or.jp/wp-content/uploads/2023/03/JPEC_report_No.230304.pdf, (参照日: 2025 年 7 月 31 日).

56) 片山聖二, 松網朗: 溶接学会全国大会講演概要第 37 集, (1985).

57) 井上裕滋, 小関敏彦: 新日鉄技報, 第 385 号, (2006), 56.

58) 平田弘征, 大村 朋彦, 浄徳 佳奈, 中村 潤, 小澤 孝裕: 溶接学会論文集, 31-4, (2013), 246.

59) 中村潤, 浄徳佳奈: ふえらむ, 21-1, (2016), 6.

60) 中村潤, 浄徳佳奈, 大村朋彦, 平田弘征, 小澤孝裕, 照沼正明: まてりあ, 57-2, (2018), 69.

61) 浄徳佳奈, 中村潤, 小澤孝裕, 大村朋彦, 平田弘征: 新日鉄住金技報, 第 409 号, (2017), 40.

62) 桑野正治, 高橋明彦, 藤井秀樹, 大宮慎一: 日本金属学会誌, 77(12), (2013), 593.

63) 桑野正治, 高橋明彦, 藤井秀樹, 大宮慎一: 燃料電池, 12(4), (2013), 70.

64) 窪田和正, 渡邊義典: 日本金属学会誌, 79(3), (2015), 100.

65) Global Hydrogen Review 2024, IEA, (2024 年 10 月), <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>, (参照日: 2025 年 7 月 31 日).

66) ISO 11439:2013 Gas cylinders - High pressure cylinders for the on-board storage of natural gas as a fuel for automotive vehicles, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, (2013).

67) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, R. Kondo, J. Yamabe, S. Matsuoka: International Journal of Hydrogen Energy, 40, (2015), 5739.

68) 一般財団法人 石油エネルギー技術センター: 水素スタンドで使用される低合金製圧縮水素設備(蓄圧器および圧縮機)に関する技術文書, JPEC-TD 0003(2020).

68) JPEC-TD 0003「水素スタンドで使用される低合金製圧縮水素設備(蓄圧器および圧縮機)に関する技術文書」, 一般社団法人石油エネルギー技術センター (2021 年 3 月), https://www.pecj.or.jp/wp-content/uploads/2021/03/com_inf_standard_JPEC-TD00032020.pdf, (参照日: 2025 年 7 月 31 日).

69) KHKS 0220 (2020)「超高圧ガス設備に関する基準」, 高圧ガス保安協会 (令和 2 年), https://www.khk.or.jp/Portals/0/khk/insp/kikaku/atsuryokuyoukikakuiinkai/KHKS0220/bunkakai/KHKS0220_shomentouhyou_sc_gian.pdf, (参照日: 2025 年 7 月 31 日).

70) J. Yamabe, H. Itoga, T. Awane, T. Matsuo, H. Matsunaga, S. Matsuoka: Journal of Pressure Vessel Technology, 138(1), (2016), 011401.

71) 松岡三郎, 松永久生, 山辺純一郎, 濱田繁, 飯島高志: 日本機械学会論文集, 83 (854), (2017), 1.

72) B. P. Somerday, J. A. Campbell, K. L. Lee, J. A. Ronevich, C. San Marchi: International Journal of Hydrogen Energy, 42, (2017), 7314.

73) ASTM E647-15¹「Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates」, ASTM International, <https://www.astm.org/e0647-15e01.html>, (2015), (参照日: 2025 年 7 月 31 日).

74) 和田洋流, 荒島裕信: 日本製鋼所技報, 65, (2014), 36.

75) B. P. Somerday, C. San Marchi, K. Nibur: Proceedings of the ASME 2013 Pressure Vessels & Piping Division Conference, Paper No. PVP2013-97455, Paris, France, (2013).

- 76) ASME BPVC. VIII, Division 3 Code Case 2938-1- Hydrogen Crack Growth Rate Constants, Threshold Stress Intensity Factor K_{III}, and Critical Crack Size Requirements for SA-372 and SA-723 Steels, ASME, (2023).
- 77) C. San Marchi, P. Bortot, J. Felbaum, J. Ronevich, Y. Wada and M. Rana: Proceedings of the ASME 2019 Pressure Vessels & Piping Division Conference, Paper No. PVP2019-93907, San Antonio, TX, USA.(2019).
- 78) 水素利用技術研究開発事業／燃料電池自動車及び水素供給インフラの国内規制適正化、国際基準調和・国際標準化に関する研究開発／燃料電池自動車及び水素ステーション関連機器向け使用可能鋼材の拡大に関する研究開発, 平成 25 年度～平成 29 年度報告書, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2018 年),
<https://www.nedo.go.jp/content/800030724.pdf>, (参照日: 2025 年 7 月 31 日).
- 79) 岡野拓史, 影山泰輔, 高野俊夫: JFE 技報, 第 54 号, (2024), 27.
- 80) 松本資, 中里福和, 櫛田隆弘: 住友金属, 48(4), (1996), 207.
- 81) 大村朋彦, 櫛田隆弘, 中村茂, 阿部俊治, 植田昌克: 鉄と鋼, 91(5), (2005), 478.
- 82) 大村朋彦, 櫛田隆弘, 中村茂, 阿部俊治, 植田昌克: まてりあ, 44(1), (2005), 56.
- 83) 山崎真吾, 高橋稔彦: 鉄と鋼, 83(7), (1997), 454.
- 84) 土田豊: 圧力技術, 52(6), (2014), 323.
- 85) 櫛田隆弘, 松本資, 倉富直行, 津村輝隆, 中里福和, 工藤越夫: 鉄と鋼, 82(4), (1996), 297.
- 86) 山村実早保, 大村朋彦, 中山英介: 日本製鉄技報, 第 422 号, (2023), 50.

育成委員会技術講座WG

主査	玉井 良清	JFEスチール(株)	字佐見 明	日本製鉄(株)
委員	天野 裕介	(株)神戸製鋼所	佐藤 巧	大同特殊鋼(株)
	金藤 泰平	日本製鉄(株)	多田 英司	東京科学大学
	鈴木 進輔	早稲田大学	井司 裕久	JFEスチール(株)
	橘 俊一	JFEスチール(株)	村上 太一	東北大学
	古谷 佳之	物質・材料研究機構		
	森戸 茂一	島根大学		

第 257・258 回西山記念技術講座

カーボンニュートラル社会実現のための
エネルギー材料における科学基盤と開発最前線

Scientific Basis and Cutting-Edge Research in Energy Materials
to Achieve a Carbon-Neutral Society

NMS-ISIJ 257・258

定 価	15,000円(税込)
会員割引価格	8,000円(税込)
発 行 日	2025年10月27日
編 集	一般社団法人 日本鉄鋼協会 育成委員会 技術講座WG
発 行 者	一般社団法人 日本鉄鋼協会 専務理事 小澤 純夫
発 行 所	一般社団法人 日本鉄鋼協会 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町 3-2-10 鉄鋼会館 5 階
印 刷 所	タナカ印刷株式会社

©COPYRIGHT 2025 一般社団法人 日本鉄鋼協会
ISSN 1344-0934

本書に掲載されている記事の無断転載ならびに無断コピーを禁じます。

複写される方へ

本会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を下記協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複写をご希望の方は、同協会より許諾を受けて下さい。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、当該企業等法人が公益社団法人日本複写権センターと包括複写許諾契約を締結している場合にあっては、その必要はありません。(社外頒布用の複写は、許諾が必要です。)

権利委託先: 一般社団法人 学術著作権協会
 〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル
 FAX: 03-3475-5619 E-mail: info@jaacc.jp

なお、著作権の転載・翻訳のような、複写以外の許諾は、直接本会へご連絡下さい。
 また、アメリカ合衆国において本書を複写したい場合は、次の団体に連絡して下さい。

・ Copyright Clearance Center, Inc.
 222 Rosewood Drive, Danvers, MA01923 USA
 TEL. 1-978-750-8400 FAX. 1-978-646-8400