

# 特別講演

□第169回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演  
(平成27年3月19日)

## 鉄鋼のマルテンサイトと水素脆化の研究

Martensite and Hydrogen Embrittlement in Steels



\*脚注に略歴

津崎兼彰 九州大学工学研究院  
機械工学部門 教授  
Kaneaki Tsuzaki

### 1 はじめに

標題で学術功績賞を受賞し、土山聡宏先生に司会いただき、沢山の皆様の前で話をする機会をいただきました。誠にありがたいことと喜んでおります。皆様に感謝いたします。

図1は鉄鋼の生産量の変化に私の研究・所属歴を重ねたものです。私は1976年4月に京都大学の田村今男先生と牧正志先生の研究室に4回生で配属されました。この年の5月に第一回のマルテンサイト変態に関する国際会議 (ICOMAT) が神戸で開催されました<sup>1)</sup>。世界一流の研究者が来学され、それらの方々を遠くから眺めていたのを思い出します。以来、京都大学/MIT/京都大学での21年間は鉄鋼材料におけるマルテンサイト変態を中心とした相変態と組織制御の研究を

行いました。そして、金属材料技術研究所に異動した1997年4月からは高強度鋼の水素脆化に新たに取り組むことになりました。「強度2倍、寿命2倍」の超鉄鋼プロジェクト (2006年までの9年間) の重要テーマの一つが超高力ボルトの遅れ破壊だったからです<sup>2)</sup>。この39年間の私の研究歴を三つのキーワードで表すと、「鉄鋼、マルテンサイト、水素脆化」になります。

私がリーダーを務める研究チームは、この三つのキーワードに丁度マッチする新しい研究プロジェクトを2014年9月から開始しました。我々が日本鉄鋼協会の会長・加藤雅治先生がPOを務められるJST産学共創基礎基盤研究プログラム・技術テーマ:「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」(以下、ヘテロ構造制御)の研究課題の一つとして、私たちの提案が採択されました。今回は折角の機会ですので、「過去よりも未来」ということにして、新しい研究プロジェクトで私たちが何をしようとしているのかをご紹介します。

### 2 技術テーマ「ヘテロ構造制御」への応募の動機

第一に、技術テーマの概要そしてPO加藤先生の方針に感銘を受けました。図2は、「ヘテロ構造制御」のホームページからの引用です<sup>3)</sup>。技術テーマの概要では、「今までの金属学、材料工学の知識の延長線上での取り組みを超えた新たな学術的、技術的な指導原理を構築できる独創的な基礎基盤研究を推進します。」とあります。POの方針の項では、『不均一

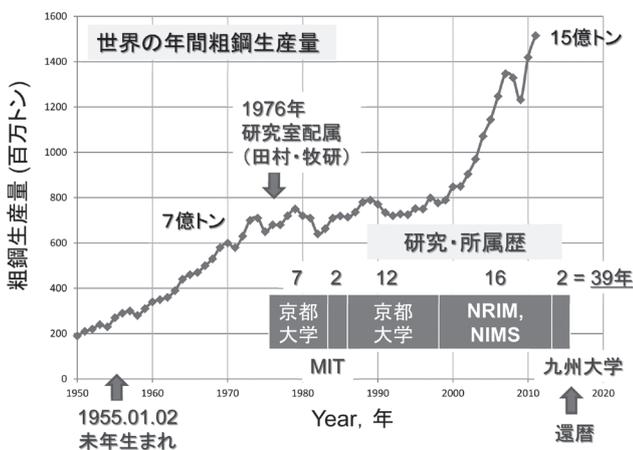


図1 世界の年間粗鋼生産量の推移と津崎の研究所属歴

\* 昭和58年京都大学博士後期課程を修了し、MIT博士研究員を勤めた後、昭和60年京都大学工学部助手に着任、平成3年助教授に昇任し9年3月まで勤めた。平成9年4月より科学技術庁金属材料技術研究所およびNIMSに16年間勤務、平成25年4月より現職。

1. プログラムオフィサー



プログラムオフィサー(PO)  
加藤 雅治  
東京工業大学大学院総合理工学研究科 教授  
専門分野  
構造・機能材料、金属物性・材料

「今までの金属学、材料工学の知識の延長線上での取り組みを超えた新たな学術的、技術的な指導原理を構築できる独創的な基礎基盤研究を推進します。」

2. 技術テーマの概要

本技術テーマでは、革新的な構造用金属材料の創製のための基礎技術と指導原理の構築のための基礎基盤研究を行い、今後数十年～百年にわたる我が国の社会基盤の強化と、製造業の国際競争力の維持・強化に資する成果を得ることを目指します。

本技術テーマでは、金属材料中の様々な不均一性(ヘテロ構造)を積極的に利用することを考えます。そして、強度、延性、じん性、加工性、耐環境性など、構造用金属材料に要求される諸性質の飛躍的な改善、さらには、従来の両立が困難であった複数の機能を同時に向上させるような革新的な材料設計・開発思想を確立することを目指します。今までの金属学・材料工学の知識の延長線上での取り組みを超えた新たな学術的、技術的な指導原理を構築できる革新的な基礎基盤研究を推進します。また、これらの成果が将来的に材料の実用化に貢献できるよう、産業界と研究者との意見交換(産学共同)の結果を基礎基盤研究の推進方針に積極的に反映していきます。

このページのトップ

3. POによる公募・選考・技術テーマ運営にあたっての方針(平成26年度)

構造用金属材料に関する開発および製造技術では、我が国が世界的にみて最先端を走っておりますが、新興国の追い上げは極めて急速です。もし我が国の優位性が失われるようなことがあれば、材料産業のみならず、強い材料産業がベースとなっている製造業の衰退が進み、日本経済が危機的な状況を迎えることにもなりかねません。このような事態を避けるためには、革新的な材料の開発と製造技術に、産学の英知を結集して戦略的に取り組む必要があります。

次世代の構造用金属材料を開発して実用化に導くために、本技術テーマでは「ヘテロ構造」の不均一性(heterogeneity)を積極的に利用することを意味します。均一な組織を作らざるに重点が置かれてきました。そして、材料中に存在する不均一性を積極的に利用することによって、従来の均一な組織の強化に代わり、不均一性から化学的な不均一性まで含まれます。すなわち、相の分布、格子欠陥

「夢がある！」

ヘテロ構造の利用と制御によって、新しい機能が生まれることは、近年、明らかになっております。たとえば、鉄とアルミニウムのような異種金属の接合が、新しい溶接・接合技術によって可能になっております。また、材料の表面近傍に原子で化学組成が構成相を意図的に変化した層状構造を形成し、優れた耐環境性と力学特性の両立が図られております。さらに、軟質相と硬質相の共存によるDR(Dual Phase)鋼や相変態を利用したTRIP(Transformation Induced Plasticity)鋼など、強度と延性の両方に優れた性能を持つ材料も開発されております。また、高密度な格子欠陥を有するヘテロ構造を持つ超微細結晶材料は、常識を超えた特異な力学特性を示すことが明らかになっております。このように、さまざまな材料設計・開発思想を積極的に利用することによって、従来の均一な組織の強化に代わり、不均一性から化学的な不均一性まで含まれます。すなわち、相の分布、格子欠陥

しかし、上記のようなヘテロ構造の利用例においても、特性発現のメカニズムは、まだほとんど解明されておらず、たとえば、金属材料の要求強度の理解で有用な転位運動、今までは十分に大きく均一な結晶中に十分な量の可動転位が存在するといふ細粒の仮定の下の期待されたもので、複相材料や超微細結晶材料では、この仮定が成り立たない可能性があります。したがって、不均一なヘテロ構造を扱う場合、原点に立ち戻って既存の理解を見直し、既存の理解の延長線上にはない、金属学・材料工学にブレークスルーをもたらすような新たな指導原理を構築することが必要になるでしょう。

「不均一なヘテロ構造を扱う場合、原点に立ち戻って既存の理解を見直し、既存の理解の延長線上にはない、金属学・材料工学にブレークスルーをもたらすような新たな指導原理を構築することが必要になるでしょう。」

図2 JST産学共創基礎基盤研究プログラム・技術テーマ「ヘテロ構造制御」のホームページ<sup>3)</sup>

なヘテロ構造を扱う場合、原点に立ち戻って既存の理解を見直し、既存の理解の延長線上にはない、金属学・材料工学にブレークスルーをもたらすような新たな指導原理を構築することが必要になるでしょう。」とあります。素晴らしいテーマ設定と方針です。夢があります。やる気が湧き起こりました。

第二に、示されたキーワードです。すなわち、『水素と金属、組織と力学特性、実験・理論・計算の融合、鉄鋼、チタン合金、アルミニウム合金、複合材料、最先端解析技術、大型共同研究施設(加速器、放射光、中性子、スーパーコンピュータなど)の利用』です。下線の項目には関係が深く、私でも本技術テーマに貢献できそうに思えました。

私の卒業論文のテーマは「炭素鋼ラスマルテンサイトの組織構成に及ぼす炭素量の影響」でした<sup>4)</sup>。以来、鉄鋼材料におけるマルテンサイト変態とマルテンサイト組織の研究は、私の研究活動の「背骨」となっています。鉄鋼材料の最も重要な特性は強度です。しかし、高強度を達成したからといって、その開発材料がすぐに使えるわけではありません。多くの阻害因子を克服しなければなりません。成形性・被削性などと共に大きな障害・課題となるのが水素脆化です。その水素脆化の重要性と奥深さを、私は日本鉄鋼協会「鉄鋼の高強度化部会」(主査: 牧正志先生)で故三澤俊平先生から教えていただきました<sup>5,6)</sup>。そして、研究場所をつくばに移した1997年か

ら、私はその水素脆化研究に本格的に取り組むことになりました。以来研究を継続しています。その私が本技術テーマに貢献するとすれば、「鉄鋼、マルテンサイト、水素」の三つのキーワードを外すことはできません。これらのキーワードで夢のある研究をする。その志をもって研究計画立案を行いました。その研究課題が「鉄鋼における水素/マルテンサイト変態相互作用の定量的・理論的解明と水素利用材料の創製～利用可能な新固溶元素獲得を目指して～」(以下、鉄鋼における水素/マルテンサイト変態相互作用研究)です。

### 3 鉄鋼における水素/マルテンサイト変態相互作用研究の構想

#### 3.1 研究目標

炭素や窒素などの侵入型固溶元素は、鉄鋼材料の特性制御・改善に重要な役割を担っています。一方、同じく侵入型元素である水素は、特性を劣化させる元素として捉えられています。しかし、水素の分布、量、拡散性を正しく把握することで、水素も特性制御に有効利用できると考えます。特に、転位易動度および相安定性に影響する水素に注目します。

鉄鋼材料の幅広い特性の源は、相変態に起因するマイクロ組織の多性にあります。高強度鉄鋼材料にとって、マルテンサ

イト変態は最も重要な相変態ですが、低温でも起こりうる無拡散変態であり変態に関与する転位の易動度によって変態点や変態組織が大きく変化します。すなわち、水素の影響を受けやすい相変態であることが推察できます。事実、従来研究においてマルテンサイト変態の挙動は水素に影響されることが報告されています。しかし従来の報告は定性的であり、水素の効果について定量的な研究データに基づく考察は限られています。またマイクロ組織に関する情報が少ないのが現状です。

本研究では、相変態ではありませんが、マルテンサイト変態と類似の均一せん断変形をとまなう双晶変形についても注目します。そして、炭素や窒素などと同様に、相変態・双晶変形を水素によって有効に制御する指針を提案します。本研究の目標・目的は、水素による脆化を克服した上で、水素を活用した新たな鉄鋼材料を創製することです。これは同時に、「水素」という利用可能な新たな固溶元素を獲得することを意味します。夢があると自負しています。

### 3.2 研究計画と進め方

研究は3段階で構成されます(図3)。第一段階は熱誘起マルテンサイト変態、第二段階は変形誘起マルテンサイト変態について、水素の分布と量そして拡散性に注目して、水素とマルテンサイト変態の相互作用について検討します。そして第三段階では、これまでに得られた知見をよく吟味して、水素利用材料の提案創製に取り組みます。具体的には、あくまで計画段階での一例ですが、第一段階で得られた積層欠陥エネルギーの水素濃度依存性からHCPマルテンサイト変態およびFCC双晶変形を制御し、変態誘起塑性(TRIP)および双晶誘起塑性(TWIP)効果を最適化した材料開発などを想定しています。

ここでは熱誘起マルテンサイト変態を対象にする第一段階の研究について、少し詳しく紹介します。水素量と変態点、変態量の相関を定量的に調査するとともに、水素を含むFCC、BCC、HCP各相の第一原理計算に基づく自由エネルギーの算出、変態に関与する転位の易動度変化による局所ひずみ分布変化の測定、マルテンサイトの形態/結晶学的特徴の観察、ならびに低温二次イオン質量分析法(SIMS)による水素分布の観察を行い、マルテンサイト変態に及ぼす水素の影響についての包括的理解を試みます。

対象合金に何を選ぶかはとても大切です。BCCマルテンサイト変態の研究に対してFe-31Ni合金、HCPマルテンサイト変態の研究に対してはFe-15Mn-10Cr-8Ni合金(全て重量%)のモデル合金を選定しました。理由は次のとおりです。Fe-31Ni合金については、①Ms温度が室温以下、液体窒素温度以上であること、②室温で変形誘起マルテンサイトが現れること、③可能な限り単純な化学組成であることから選定し

ました。Fe-15Mn-10Cr-8Ni合金については、以下の5点に留意しました。①変態を著しく抑える反強磁性変態の開始温度(ネール温度)が十分に低く、②冷却による変態量が大きく、③Ms温度が室温以下ネール温度以上(または液体窒素温度以上)となり、④短範囲規則配列を示すSiを含まず、⑤室温でひずみ時効を示すCやNを含まないことを条件として選定しました。これらを研究チーム内5グループの共通試料とします。

研究第一段階の全体展望、各グループの役割、予想される問題点と解決策を図4に示します。マルテンサイト変態に及ぼす水素の影響については様々な要因が考えられます。それを模式的に示したのが図5です。相安定性、転位易動度、鈴木効果、結晶体積などを通してマルテンサイト変態が影響を受けます。これらの影響は複合的です。研究の遂行には幾つもの困難と課題が想定されます。研究を進める上での課題とその解決策・工夫を紹介します。

**【課題1】** 水素が昇温時に試料から容易に脱離するため水素を含む状態でのマルテンサイト→オーステナイト逆変態点が測定できません。つまり相平衡温度 $T_0$ が実測できません。このため水素による変態開始温度(変態点は水素の脱離が無視できる室温以下の温度域)の変化が、化学的要因によるものか、力学的要因(転位易動度の変化など)によるものか、その分離が困難です。

**【工夫】** FCC、BCC、HCP各相の自由エネルギーを第一原理計算とクラスター展開・変分法から求めます。また、実測されたMs温度からその信頼性を検証して考察を深めます。

**【課題2】** マルテンサイト変態点および変態量の水素濃度依存性を調べるにあたって、熱力学的自由エネルギーの変化に加えて、マルテンサイトの形態および結晶学的特徴が変化する影響を考慮する必要があります。(ex.水素によって転位運動が容易になる等の影響)

**【工夫】** マルテンサイトの結晶学・組織学の観点からの詳細な考察を可能とするために、TEMおよびEBSDを中心とした精緻なマイクロ組織観察を遂行します。

**【課題3】** マルテンサイト変態における母相FCCでの塑性緩和などの影響については、局所ひずみを測定する必要があります。近年、試料表面のランダムパターンを用いた画像相関法(DIC)の発展がありますが、マルテンサイト変態は大きな局所せん断変形を伴い、模様が大きく変化するため、DICによる局所ひずみ測定が困難です。

**【工夫】** メッシュまたはメッシュに対応する図形をFIBなどで微細に描くことで局所ひずみを測定する手法を採用します。

**【課題4】** 変態核の形成および成長は局所で起こるため、試料中水素の全量(平均量)を測定しても定量的な議論ができません。また、局所での水素分析としてはSIMSが有効ですが、

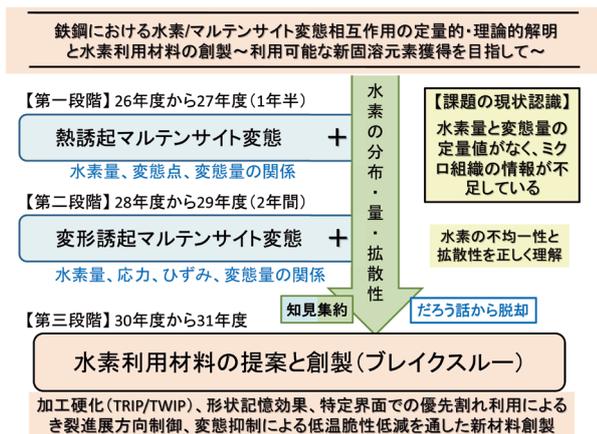


図3 3段階で構成される「鉄鋼における水素/マルテンサイト変態相互作用研究」

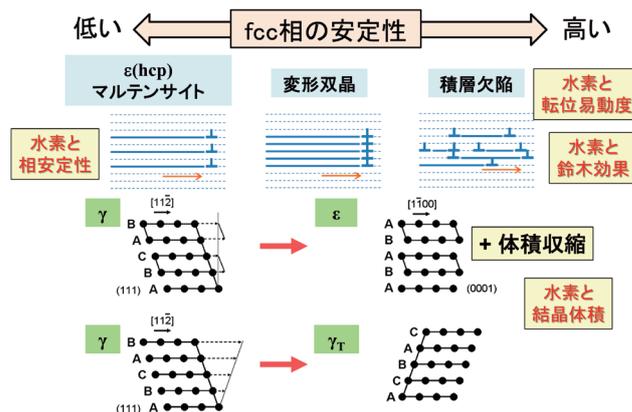


図5 マルテンサイト変態に及ぼす水素の影響についての様々な要因。FCC→HCPマルテンサイト変態が起こるFe-Mn系を例に。

Overview of Stage 1

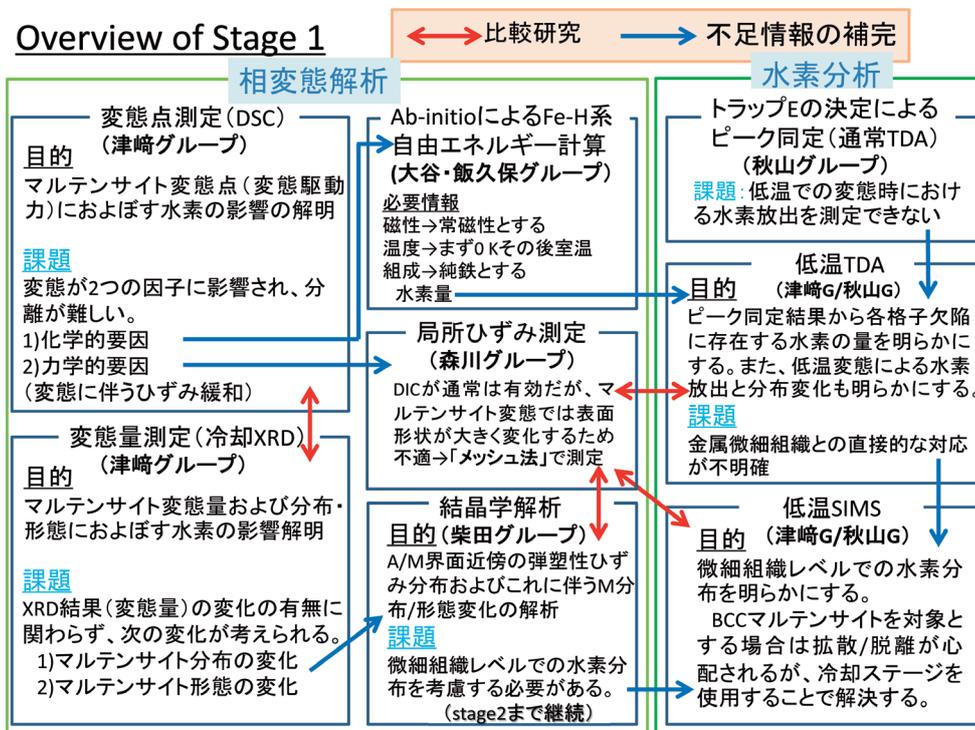


図4 「鉄鋼における水素/マルテンサイト変態相互作用研究」の第一段階の全体展望

定量性に問題があります。

『工夫』 低温SIMSによる分布観察とTDA昇温脱離分析による特定トラップサイトに存在する水素の定量測定を組み合わせることで課題解決を図ります。

3.3 研究の独創性・新規性

マルテンサイト変態と水素の関係を理解するためには、以下の情報が必要です。①これまで可視化が不十分であった空間的な水素分布の定量、②未だ明確な値が与えられていない鉄鋼の基本相(γ-FCC、α-BCC、ε-HCP)の自由エネルギー

の依存性、③複雑なマルテンサイトの微細構造、ならびに、④局所ひずみ解析(応力緩和塑性ひずみ)です。本研究では、自由エネルギーの水素濃度依存性を得るために、温度依存性も考慮可能な第一原理計算手法を有する大谷(東北大)・飯久保(九工大)グループ、マルテンサイトの形態・結晶学的解析手法で最先端である京都大の柴田グループ、精度の高い局所ひずみ解析法を有する九州大の森川グループ、そして水素の定量において水素研究をけん引するNIMSの秋山グループの協力のもと本研究を遂行します。相安定性、偏析、局所ひずみ、微細構造はマルテンサイト変態

を議論する上で本質的に重要ですが、これらに及ぼす水素の影響について精緻に議論されたことはありません。水素影響下におけるマルテンサイト変態の包括的理解を通して、鉄鋼材料における水素利用の指導原理確立を目指すことが本研究の独創性であり、新規性です。

誤解を恐れずに言えば、マルテンサイト変態の研究者はこれまで水素／マルテンサイト変態相互作用に関する研究をしてこなかった。マルテンサイト変態の専門家の眼から見た研究がなかった。ここに注目したのが本研究提案です。

## 4 おわりに

学術功績賞の受賞記念講演でJST産学共創プログラム「ヘテロ構造制御」プロジェクトの新たな研究課題を紹介しました。私が今回このような研究提案を出来たのは日本鉄鋼協会が39年間育てていただいたおかげです。特に次の二つに感謝します。

第一に仲間と人脈です。「鉄鋼、マルテンサイト、水素」のキーワードで夢のある研究をする。その志をもって研究計画立案を行いました。夢があるということは、困難もあるということです。その困難を克服するための工夫について共同研究者の小山元道さんと何度も話し合いました。そして、現在の日本における第一線の研究者を揃えることができれば、課題を克服して夢に到達できるとの手応えを得ました。そして、幸いにも、課題克服に必要な研究者陣である大谷・飯久保グループ、秋山グループ、柴田グループ、森川グループ（北から南へ）の皆様から参画を賛同いただきました。これらの方々には日本鉄鋼協会のフォーラムや研究会活動の中で知り合った研究仲間です。この仲間があったからこそ出来た研究提案です。日本鉄鋼協会・材料の組織と特性部会の研究会活動では年に4回程度研究会を開催します。これに春秋の講演

大会を加えると年に6回も会えるのです。お互いを深く知る機会を与えてくださった日本鉄鋼協会に感謝します。

第二に研究提案の場です。この「ヘテロ構造制御」プロジェクトの成り立ちです。構造材料研究を対象にした本ナショプロの実現には、日本鉄鋼協会事務局と加藤雅治先生はじめ多くの日本鉄鋼協会会員の方々のご尽力があったと伺っております。しっかりとした予算の裏付けのある研究の場を作ってくださいました。このことにも感謝いたします。

新しい研究プロジェクトは最長で平成31年度（2019年度）まで継続します。しっかりと成果を出してゆきます。それが日本鉄鋼協会会員として私の出来る一番の務めだと思います。受賞を機にそれをお約束します。引き続きご支援ご鞭撻をお願いいたします。

### 参考文献

- 1) 清水謙一：ICOMATの開催経緯とマルテンサイト変態研究の進展，まてりあ，42（2003），141.
- 2) 長井寿：超鉄鋼—強度2倍×寿命2倍の実力と可能性，日刊工業新聞社，（2006）
- 3) JST，革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築，<http://www.jst.go.jp/kyousou/theme/h22theme01.html>
- 4) 牧正志，津崎兼彰，田村今男：ラスマルテンサイトの組織構成，鉄と鋼，65（1979），515.
- 5) 鉄鋼の高強度化の最前線，鉄鋼の高強度化研究会，日本鉄鋼協会，（1995）
- 6) 鉄鋼の高強度化と信頼性向上，鉄鋼の高強度化研究会，日本鉄鋼協会，（1997）

（2015年5月25日受付）