

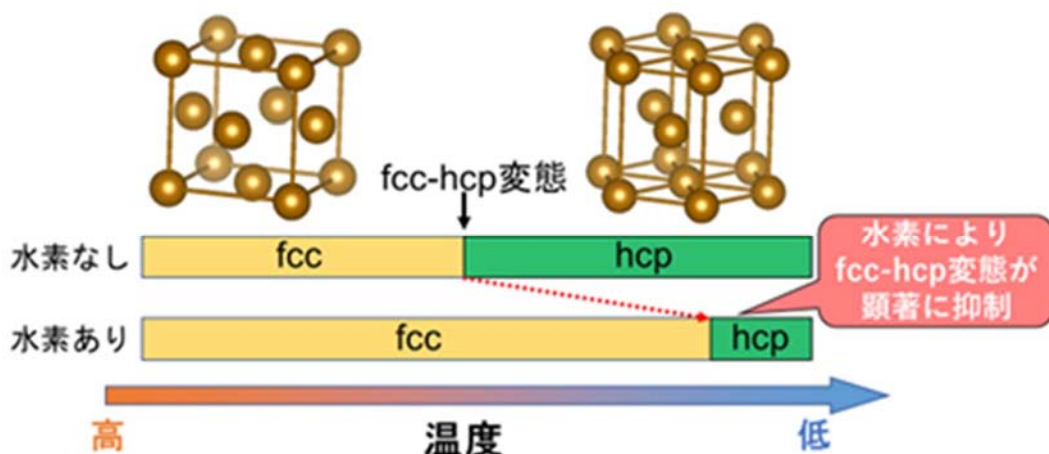
鉄鋼材料において水素による異常な変態抑制効果を発見

-鉄の構造を水素で制御する-

九州工業大学大学院生命体工学研究科の平田 研二（ひらた けんじ）大学院生（現：産業技術総合研究所）、飯久保 智（いいくぼ さとし）准教授および、九州大学大学院工学研究院の小山 元道（こやま もとみち）助教、津崎 兼彰（つざき かねあき）教授、安部 祐司（あべ ゆうじ）大学院生は、九州大学大学院理学研究院の光田 暁弘（みつだ あきひろ）准教授らと共同で、立方晶 fcc 構造を有する鉄鋼において、水素含有量が増加するほど六方晶 hcp 相の生成が抑制されることを世界で初めて発見しました。

鉄鋼の強さと機能性は、結晶構造の制御によって最適化されています。結晶構造は、鉄に添加する元素の種類や量によって変わります。例えば、fcc や hcp などの結晶構造の安定性を制御するために、従来は添加元素として炭素や窒素などが利用されています。水素も多量に存在する元素ですので、これまでに fcc に対する hcp の相安定性が半世紀にわたり調査されてきました。従来研究によると、水素は fcc→hcp 結晶構造変化を「促進」することが定説とされます。

しかし、本研究で水素を含ませた鋼材を作製し、fcc-hcp 変態（用語 1）の挙動を調査したところ、水素が fcc→hcp 結晶構造変化を「顕著に抑制」することが見出されました。これは世界で初めて観測された現象であり、fcc 鋼で水素が fcc-hcp 構造変化に与える影響の常識を打ち破るものです。水素はクリーンな資源として注目が集まっており、水素による鉄鋼の結晶構造制御は、今後、新たな鉄鋼材料創製につながると期待されます。



この研究成果はネイチャー・パブリッシング・グループの学術誌「Scientific Reports」のオンライン版で10月31日（日本時間18時）に掲載されました。

【研究概要】

水素は次世代のクリーンなエネルギー源として積極的な利用が検討され、同時に水素環境に適合したインフラの整備も進められています。高強度で安価な鉄鋼材料は、水素関連インフラの開発に必要な不可欠ですが、水素には金属材料を脆くする”水素脆化”（用語 2）を引き起こすため課題があります。このように水素エネルギー社会を実現するために、水素脆化に対抗する鉄鋼材料の開発が望まれています。

水素脆化には、fcc から hcp への無拡散変態(用語 3)が深く影響することが古くから知られています。fcc に対する hcp の相安定性は半世紀にわたって調査され、水素は fcc-hcp 変態を促進することが定説になっていました。しかし本研究ではその定説に反し、鉄鋼に溶け込んだ水素が fcc-hcp 変態を顕著に抑制することを見出しました。この発見は、水素が fcc-hcp 変態に与える影響のこれまでの常識が覆ることを意味しています。

本研究では Fe-15Mn-10Cr-8Ni (mass%) の fcc 単相合金について調べました。この合金試料を陰極とし、チオシアン酸アンモニウムが 3g/l 添加された 3%塩化ナトリウム水溶液中で電気分解することで、試料中に水素を溶け込ませました（水素チャージ）。ここでは、試料中に溶け込む水素の量を水溶液の温度と、電気分解する時間で調整しました。その結果、室温に比べて 80 °C (353 K)でチャージした試料には約 5 倍の水素が溶け込んでいることが確認されました。

これらの水素が溶け込んだ試料を冷却することで fcc-hcp 変態が起こります。これまでの常識では 80 °C (353 K)で水素チャージした試料では、室温でチャージしたものよりも fcc-hcp 変態が促進されると予測されます。図 1 に室温チャージ (○)、80 °C (353 K)チャージ (●) における hcp の相分率と温度の関係を示しています。また図 1 では水素をチャージしていない試料の結果 (○) も比較しています。

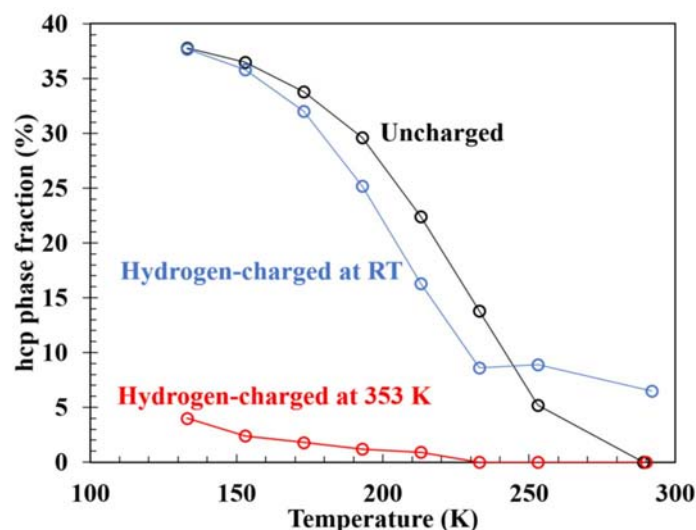


図 1 異なった水素チャージ条件における hcp 相分率の温度依存性

水素チャージしていない試料 (○) や室温で水素チャージした試料 (○) では、温度が低下するほど fcc-hcp 変態が進行し、hcp の相分率が増加していることがわかります。一方で、80 °C (353 K)で水素チャージし水素の含有量が多い試料 (●) では、温度を下げても hcp の相分率はほとんど増加していません。したがって本研究に使用した鉄鋼材料では、溶け込む水素量が増加すると明らかに fcc-hcp 変態が抑制されていることがわかります。

また鉄鋼材料中に溶け込んだ水素は、時間経過に伴い外部に抜け出る性質があります。そこで、いったん 80 °C (353 K) で水素チャージした試料を 45 °C (318 K) の温度で一週間放置し、水素が脱離する前後で hcp 相の相分率を調査しました。その際の X 線回折(用語 4)の測定結果が図 2 です。45 °C (318 K) で一週間放置し水素量が減少した試料では、hcp の相分率が増加していることが確認されました。以上の実験結果より、試料中の水素量が増えるとともに fcc-hcp 変態が抑制されていると結論づけました。

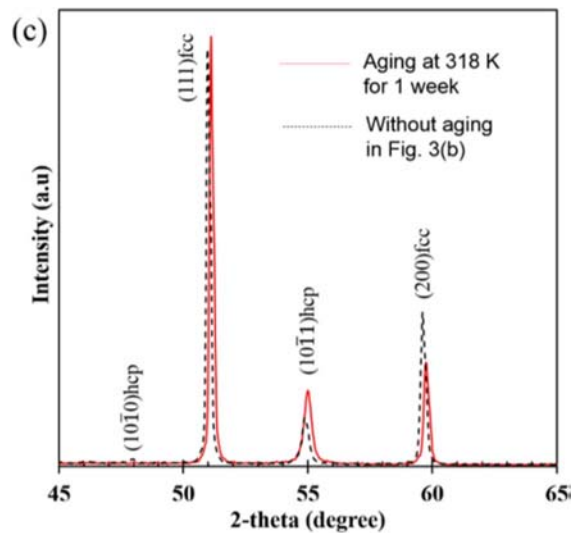


図 2 水素を脱離させた鋼材の X 線回折の測定結果

このように水素の含有量の増加で fcc-hcp 変態が抑制された原因については、引張試験の結果から摩擦応力(用語 5)の増大が示唆されました。また先行研究の理論計算では、fcc 相の熱力学的な安定化が報告されています。これらのことより fcc-hcp 変態の抑制は摩擦応力の増大と fcc 相の熱力学的安定化が主原因であると考えられます。本研究結果は、水素を多く含有した fcc 鉄では水素脆化に影響を与える fcc-hcp 変態を抑制できることを意味しており、水素脆性メカニズム解明に対しても新しい知見を与えることが期待されます。さらには水素関連施設に使用される鋼材の高品質化・高強度化に向けた研究開発に貢献することが期待されます。

【学生へのメッセージ】

研究成果としての重要性もさることながら、その発見から成果に結びつくまでの経緯も興味深いと考えています。今回の結果は、別の目的の予備実験のなかで本学の大学院生により見出されました。結果が定説と異なることについて九州大学の共同研究者から指摘を受け、その重要性に初めて気づきました。その後の検証を何度も繰り返すことによって、実験結果が間違いでないことを確信し、「とても新しい」研究成果として公表することができました。鉄鋼材料のような長い研究の歴史がある材料でも、このようなセレンディピティは身近にあります。毎日の研究の小さな発見を見逃さないでください。開かれた多様な議論ができる場を活用して、見過ごされがちな発見を大きな成果へとつなげ、研究の醍醐味を味わってほしいと思います。

【用語説明】

(1) 変態

昆虫で、成長にともない幼虫－蛹－成虫と形や構造が変わることを変態と呼びますが、金属固体でも条件によって構造が変わります。金属固体の構造は結晶として表現できますが、雪の結晶が色々あるように金属固体の結晶構造にも色々あります。この中で、鉄は温度や圧力条件によって立方晶の fcc や bcc、また六方晶の hcp の結晶構造をとります。この結晶構造の変化のことを変態と呼びます。

(2) 水素脆化

金属材料に水素が溶け込んだ際に延性や靱性が低下し脆くなることがあります。具体的には延性の低下、遅れ破壊、疲労き裂進展の加速が起こります。このような現象を水素脆化と呼びます。

(3) 無拡散変態

結晶中の原子が拡散を伴わずに協働的に移動し、新しい結晶構造となる変態です。

(4) X線回折

物質に照射された X 線が回折を起こす現象のことを言います。この現象を利用して、物質の結晶構造を調べることができます。

(5) 摩擦応力

無拡散変態は、変態過程で結晶構造の局所的な乱れを伴って進行します。その乱れを引き起こすのに必要となる力が摩擦応力と呼ばれます。

【論文名】

題名：An unconventional hydrogen effect that suppresses thermal formation of the hcp phase in fcc steels (日本語訳：fcc 系鉄鋼における hcp 相の熱的形成を抑制する異常な水素の効果)

著者：Motomichi Koyama, Kenji Hirata, Yuji Abe, Akihiro Mitsuda, Satoshi Iikubo, Kaneaki Tsuzaki

ジャーナル名：Scientific Reports

掲載日：2018年10月31日

DOI: 10.1038/s41598-018-34542-0

【特記事項】

本研究は JST 産学共創基礎基盤研究プログラム「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」(20100113)、日本学術振興会科学研究費補助金若手研究(A)(17H04956)ならびに基盤研究(S)(16H06365)の支援により遂行されました。

【研究に関するお問い合わせ先】

・九州工業大学 大学院生命体工学研究科 准教授 飯久保智

電話：093-695-6033 Mail：iikubo@life.kyutech.ac.jp

・九州大学 大学院工学研究院

教授 津崎兼彰 電話：092-802-3059 Mail：ktsuzaki@mech.kyushu-u.ac.jp.

助教 小山元道 電話：092-802-3224 Mail：koyama@mech.kyushu-u.ac.jp

【広報・報道に関するお問い合わせ先】

- ・九州工業大学 総務課広報企画係

電話：093-884-3007 Mail：sou-kouhou@jimu.kyutech.ac.jp

- ・九州大学 広報室

電話：092-802-2130 Mail：koho@jimu.kyushu-u.ac.jp