

鉄鋼組織学発展に見る科学・技術展開条件の考察 (1850～1925年頃までの西欧を基に)

沖 森 麻佑巳*

表1 1850～1900年頃 鋼の時代 の誕生.

1. 緒 言

鉄に様々な元素を添加し出現した鉄鋼材料は多様な組織を有し、強度、靱性、弾性、加工性、美麗性等を特性として、産業社会基盤を支えている。その特性は19世紀後半に出現し発展した鉄鋼組織学によって制御されている。特性に最も大きく影響する成分は炭素Cである。C別に鋼を分類すると、薄板用の低C鋼(～0.10%)、厚板・鋼管・軌条等用の中C鋼(0.11～0.50%)、高C鋼(0.51%～)となる。本論では1850～1925年頃の西欧における鉄鋼組織学の変遷をトレースし、科学や技術の発展に必要な条件を考察する。それを基に重要課題 SDGs が鉄鋼材料に求めている現況と今後を考察する。

1856	H.Bessemer/酸性底吹転炉法で溶鋼を大量に製造, 脱Pに難
1858	P. Martin/平炉法で溶鋼を大量に製造
1859	大島高任/釜石で洋式木炭高炉の稼働に成功
1869	第1回の英国鉄鋼協会大会が開催された
1876	W. Siemens/平炉で鉄鉱石活用した精錬法を開発
1878	S.G.Thomas/塩基性耐火物施工の底吹転炉法, 溶鋼脱Pに成功
1880	官営釜石製鉄所の木炭高炉操業は失敗
1886	田中長兵衛/釜石で小型木炭高炉の操業に成功
1894	野呂/石炭コークス化に成功, 釜石コークス高炉で銑鉄を製造
1901	官営八幡製鉄所の一貫製鉄設備の稼働開始, 立ち上げ失敗
1904	野呂/八幡製鉄所で大型コークス高炉で銑鉄製造
1915	野呂/日本鉄鋼協会を設立、産学協力が体制化された

2. 19世紀後半における鋼の時代の登場

表1のように H. Bessemer(酸性底吹転炉), P. Martin(平炉), S. G. Thomas(塩基性底吹転炉)らの発明によって、鋼の大量生産が可能な「鋼の時代」が始まり、これに呼応して鋼の内部構造を解明する「鉄鋼組織学」の確立が課題になり、多くの研究者・技術者が活動した。英国では王立協会、鉄鋼協会が課題を共有化し活動を支えた。日本では明治期になって大島高任、田中長兵衛、野呂景義らの活動によってコークス高炉の操業技術の確立が進み、1901年に八幡製鉄所が操業を開始した。英国に半世紀遅れで、1915年に野呂が日本鉄鋼協会を設立し、産学が協力し鉄鋼業の発展を推進することになった⁽¹⁾。

3. 鉄鋼組織学の基礎確立のマクロ変遷

図1のように鋼の時代における鉄鋼組織学の発展の主要な流れは、①β鉄論争⁽²⁾⁽³⁾に多くの研究者らが参画し、顕微鏡、温度・熱測定、熱処理、機械・硬度測定、磁気測定など様々な解析手法が登場し、鋼特性の分子レベルの解明、②X線回析法による結晶構造の原子レベルの解明⁽⁴⁾⁽⁵⁾、③基礎熱力学を応用した合金状態図による鋼の新材料の開発、鉄鋼熱力学による鉄鋼化学反応の解明⁽⁶⁾⁽⁷⁾である。

(1) β鉄論争

β鉄論争は Osmond の「鋼の高強度・高硬度の原因は、高温β鉄の急冷下での残存であり、β鉄とα鉄は同素体関係」という「β鉄硬化説」(Allotropist)から1887年に始まった(図2(a))。Osmondは「鉄中に2種類のCarbonがあり、一つはβ鉄中溶けており硬化を担うhardening Carbon, 他は

* 技術士事務所(金属・総合技術監理)(〒292-0042 木更津市清見台南1-19-4)
Consideration on Condition of Deployment of Science and Technology from Development of Metallographic Structure of Steel (Based on Western Europe from 1850～1925); Mayumi Okimori(Professional Engineer; Metallurgy, Comprehensive Technical Supervision, Kisarazu)
Keywords: β iron controversy, dissolved hardening carbon martensite, X ray diffraction, phase diagram, thermodynamics, SDGs, trip steel, high tensile steel, neutron diffraction
2023年1月20日受理[doi:10.2320/materia.62.442]

	1850	60	70	80	90	1900	10	20	25	1950
	・日本刀 ・大島高炉 '59 ・石炭高炉 ・Martin, 平炉 '58 ・坩堝炉 ・Bessmer, 底吹酸性転炉 '56 ・パドル炉 ・Thomas, 底吹塩基性転炉 '78	・明治元年 '68 ・数学物理学会 '77				・釜石高炉 '94	・八幡製鉄所高炉 '01 野呂景義	・鉄鋼協会 '15	・たたら稼働中止 '23 ・金属学会 '21	
相変態の相織	Sorby '63 ・Microscope	Martens ・Spiegeleisen	Sorby '86 Pearlite	Howe '90 Hardinite	Osmond '95 Martensite	Howe '03 Austenite				
相変態温度 熱処理 焼入/焼戻			Le Chatelier '86 ・Pt/(Pt+Rh)熱電対	Arnold '94 ・リカレッセンス		Honda '15 ・リカレッセンス		Bain '30 ・TTT曲線 ・CCT曲線		
固溶硬化 機械強度 硬度 合金成分			Osmond '85~'90 ・β鉄硬化論 Sorby '86 ・C起因硬化論 Austen, Osmond '88~'90 ・合金の原子体積則	R. Hadfield '94 ・炭化物硬化論 ・Mn鋼		Rosenhain '13 ・引張強度 Benedicks '12 ・鋼の相の固溶体論		的場幸雄, 澤村宏 ・鉄鋼熱力学		
状態図 γ相 熱力学	R. Clausius, '50 ・熱力学第1,2規則	Gibbs '75~'78 ・熱力学/自由エネ・相律		Austen '99 ・Fe-C状態図	Roozeboom '00 ・Fe-C状態図, 相律	Honda '19 ・Fe-C状態図		H. Ellingham '44 F. Richardson '49 計算状態図		
磁化率, 磁化 磁気変態				P. Curie '96 ・Curie点		Weiss, '11 ・磁化率 Honda, '15, '19 ・磁化率, Curie点		Honda, '26 ・Fe磁化容易軸		
結晶構造 X線解析				Rontgen '95 ・X線発見		Bragg '14 ・ $2d\sin\theta=n\lambda$	Westgren '21 '22 '28 ・ $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 鉄構造, 高速度鋼 ・Fe ₃ C, Martensite			

図1 1850~1950年頃における鉄鋼組織解明のマクロ的変遷。

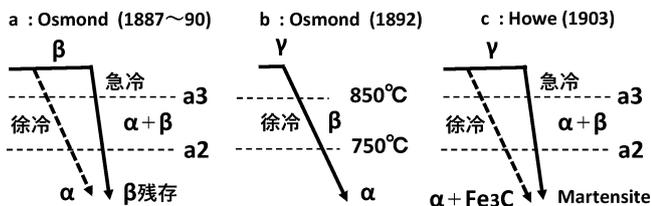


図2 Osmond, Howeによる急冷下での相の出現。

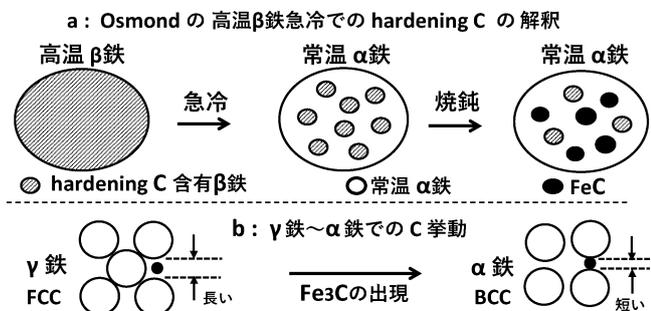


図3 鉄中のCの挙動(Osmondと現在の比較)。

焼鈍でFeと結合して Fe_3C をつくるCarbonである」と考えた(図3(a))⁽⁸⁾。β鉄硬化説に賛同したW. R. Austenは「鋼の焼入で含有成分元素の原子体積がβ鉄の硬化現象を支配する(Austen硬化則)」をOsmondに示唆した。Osmondは様々な成分を有する鋼で実験し「原子体積Vで評価すると、Fe(V=7.2)よりも小さいVをもつ元素を含有する鋼は硬化し、逆に大きいVをもつ元素を含有する鋼は軟化する」ことを明らかにした(表2)⁽⁹⁾。この硬化と軟化の区別がFe-X系状態図のγ相出現の規則性に関係した。1892年になってOsmondは「高温のγ鉄を徐冷すると、変態点 $a_3 = 850^\circ\text{C}$ でβ鉄に、 $a_2 = 750^\circ\text{C}$ でα鉄変態する」という見解を述べた(図2(b))⁽²⁾⁽⁸⁾。彼はLeChatelierが発明したPt/Pt-

表2 鋼の硬化、軟化に影響する合金元素の原子体積。

硬化, β鉄生成	C/3.6	B/4.1	Ni/6.7	Mn/6.9	Cu/7.1	Fe/7.2
軟化, α鉄生成	Cr/7.7	W/9.6	Al/10.5	Si/11.2	P/13.5	S/15.7

Rh熱電対を測定試料に取付け、加熱と冷却における温度(起電力)を測定し、鉄が発生・吸収する時の温度 a_3 点、 a_2 点を、 a_3 点のヒステレシスを明らかにした。β鉄硬化説に対して、R. Hadfield, J. O. Arnoldらは鉄中のC(炭素)そのものが鋼の硬化・軟化を支配するという「炭素硬化説(Carbonist)を主張した⁽¹⁰⁾。Hadfieldは高Mn鋼(13.4%Mn, 1.05%C, 非磁性, 粘りけがあり焼入処理しても普通鋼のように硬化しない)を発明した。Hadfieldは「高Mn鋼に浸C処理して急冷すると磁化が発生する」ことからCが関連すると思ったが、原因を明確にできなかった⁽¹⁰⁾(現在は磁性が生成 Fe_3C に起因することが判明)。Arnoldは浸C処理した鉄中のCの分布、Feと元素(C, S, P, Ni, 他)の化学結合物の拡散などを研究し、 a_3 点にヒステレシスが存在することを確認した。1890年頃のAllotropistとCarbonistは共に、鉄中のCの挙動をミクロな原子レベルの視点で示すことができず、長い論争に決着がつかなかった。現在では、鉄の原子間距離はγ鉄の方がα鉄よりも大きく、自由なCがα鉄よりもγ鉄中に多く取り込まれること、その差分がCementite出現に関与することが示されている(図3(b))。鋼の硬化に関しては1885年にロシアのD. Tshernoffは、 $0.8\%C$ 鋼を高温 $700\sim 750^\circ\text{C}$ 以上から 200°C 以下に、4~5秒で焼入急冷すると鋼が硬化することを示した。1895年にOsmondは「高温のFerrite中のCementiteが温度低下しMartensite, Troostiteに連続的に変化し硬化C(hardening carbon)を含むMartensiteが出現する」と定性的に説明した(図4(a))⁽⁸⁾。Howeは1903年に「高温のγ鉄の急冷でMartensiteが出現する」と述べた(図2(c))。現在ではMartensiteは、γ鉄(面

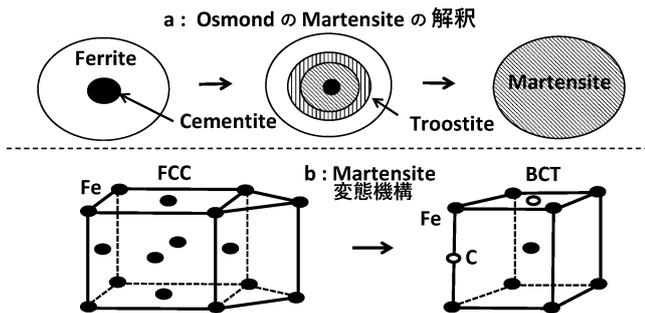


図4 Martensite 生成機構(Osmond と現在の比較).

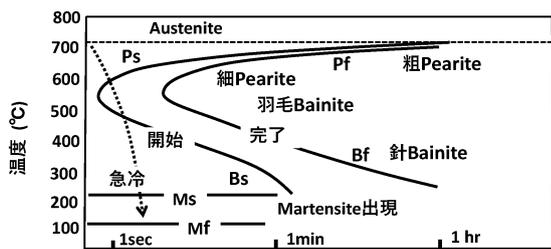


図5 焼入による Martensite 出現の考え方.

心立方格子, FCC)から Fe と C は無拡散で, γ 鉄(体心立方格子, BCC)に変態することが判明している(図4(b)). 鋼の焼入処理では1931年に B. C. Bain が作成した TTT 曲線(等温変態線図)から明らかなように, 急冷で Martensite が出現する(図5). 実現場では CCT 曲線(連続変態線図)を活用し鋼板の熱処理を実行している.

(2) X線回析法による鉄鋼の結晶構造の解明

以上のようなマクロな分子レベルでの解析が進んできたが, 様々な現象の主因が明確にはならなかったので, 1900年前後には原子レベルの構造解析が要求されていた. それに応じて表3のように1895年に W. C. Rontgen が X 線を発見した以降, X 線の実態は W. L. Bragg が粒子説, M. T. F von Laue が波動説を主張した. Laue が ZnS 結晶に X 線照射し斑点像を得て(Laue 法), Bragg が X 線回析のブラッグ則 $2d \sin \theta = n\lambda$ を考案, D. J. W. Debye と P. Scherrer が多結晶の粉末回析法を開発した⁽³⁾. 上記の基盤ができた後にスウェーデンの Arne Westgren が, 高温粉末回析法で鉄結晶の構造($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)を解明し, α 鉄と β 鉄は体心立方構造(BCC)であるとことを明らかにして β 鉄論争に決着をつけた. 彼は X 線回析法を駆使して, 格子定数の変化から γ 鉄中の C は Fe 原子間の空隙部に不規則に分布していること, Martensite は変態後の格子定数測定から BCC であること(現在は体心正方晶 BCT と判明), 格子定数 a, b, c を決定し Fe_3C は斜方晶であることを明らかにした⁽⁴⁾⁽⁵⁾. さらに高速度鋼の複雑な M_6C ・炭化物(Fe_4W_2C, Fe_3W_3C), 窒化物などの構造を X 線回析法によって決定し, 優れた特性を有する特殊鋼の製造が進められることになった.

表3 X線回析学の進展.

1895	Rontgen/陰極線の研究中にX線を発見
1911	Bragg, Laue/X線=ブラッグ粒子説, Laue波動説
1912	Laue/X線に対し結晶格子の回折格子化を予見
1912	Laue/ZnS結晶にX線照射し斑点像: ラウエ法考案
1914	Bragg/X線回析のブラッグ則を考案, $2d \sin \theta = n\lambda$
1916	Debye, Scherrer/多結晶の粉末X線回析法を開発
1921	Westgren/粉末回析法で鉄結晶構造($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)解明 α 鉄と β 鉄は共に体心立方構造(BCC) = β 鉄論争決着
1922	Westgren/ γ 鉄, MartensiteでFe原子間にCが侵入 Westgren/斜方晶 Fe_3C の格子定数a,b,cを決定

表4 1850~1950年の熱力学体系化と鉄鋼熱力学の発展.

1850	Clasius/熱力学の基本第1則, 第2則を数式定量化
1858	Kirchhof/反応温度変化=生成反応物の熱容量の差
1865	Clasius/エントロピー増大則の数式定量化
1875	W.Gibbs/不均質系の平衡で, 化学ポテンシャル μ Gibbs自由エネルギーG, 相律 $F = C - P + 2$
1882	Helmholtz/ヘルムホルツ自由エネルギーAの定量化
1900	Roozeboom/Gibbs相律を活用しFe-C状態図を作成
1901	Lewis/非理想系溶体を扱う活量a(成分濃度)を導入
1932	Randallら/化学物質の自由エネルギー ΔG_0 を測定
1944	Ellingham/ ΔG_0 で反応難易性を判定=エリンガム図
1949	Rchardson/O,C,HのPo2座標で酸化還元難易性判断

(3) 鉄鋼の熱力学と状態図

表4のように産業革命期に蒸気機関を実用化した J. Watt や熱機関の理論化を進めた N. S. L. Carnot らの研究を経て 1850年頃から Clasius, G. R. Kirchhof, J. W. Gibbs, H. Helmholtz らが熱力学の基礎確立を進め, 鉄鋼熱力学へと発展した. 特に Gibbs は不均質系の平衡に関する研究で, 化学ポテンシャル μ , Gibbs 自由エネルギー G, 相律 $F = C - P + 2$ (F = 自由度, C = 成分数, P = 相数)の新しい概念を創出した⁽⁶⁾. 1899年に W. R. Austen が Fe-C 状態図を作成し, 1900年にオランダの H. Roozeboom は相律と 2 相の共存域発見の考え方(自由エネルギー曲線 G の共通接線)を活用してより詳細な Fe-C 状態図を理論的に研究し発表した⁽¹¹⁾. 炭素 C はじめ他の合金成分 X の Fe-X 系状態図の多くの研究から, γ 相の出現には γ 相の開放型, 拡大型, ループ型, 狭小型などの規則性があることが明らかになり実用合金の開発の指針になっている⁽¹²⁾. 現在では当初の実験状態図からコンピューターの発達で計算状態図の時代になり, 汎用的計算ツール CALPHAD, Thermo-Calc, SOLGASMIX, FACT, Fact-Sage, Phase-Field などが開発され, 新合金開発に必須の手段になった. 20世紀になり様々な物質の酸化, 還元反応の Gibbs 自由エネルギー ΔG が測定された. 蓄積データを基に, H. J. T Ellingham や F. D. Richardson らが ΔG vs T で構成される簡単に反応の進行方向を判定できるチャートを考案し, 現在は実現場の技術開発に不可欠なツールになっている⁽⁷⁾.

4. 科学・技術の発展に必要な条件の考察

(1) 発展に必要な基盤条件

以上に述べた鉄鋼組織学の確立変遷をもとに科学技術の発展に必要な条件を考察し整理すると表5のようになる。①社会と産業界のニーズ, ②周辺の科学技術の基盤成熟, ③メタラジー現象の元素, 原子レベルの解明などの「発展に必要な基盤条件」に加えて, ④学会・協会活動による課題の取組み, ⑤自由な討議と情報交換, ⑥技術者・研究者達の向学心・好奇心などの「基盤の周辺を支える条件」が必要になる。

(2) SDGs 視点からの必要条件

この表5を現時点の世界的な重要課題である「SDGs」の視点で見直すと表6となる。表6の「A: 社会と産業界のニーズ」では, SDG13=大気変動, CO₂削減とSDG7=エネルギー, 省エネさらにSDG8, 9=経済成長, 産業, 技術革新などから, 高強度化による車体軽量化, 電気自動車, 水素自動車, 燃料電池車(FCV), Hybrid車の開発が必要になっている。上記のニーズに呼応するべく開発された軽量高強度車用の薄板鋼板, 電気自動車用の電磁鋼板について述べる。「D: 鉄鋼メタラジー新分野拡大」の自動車用薄鋼板については, 図6の引張強度と全伸びの関係図で示す第1世代から第2世代, 第3世代へとバラエティーに富む薄鋼板の開発が積極的に進められている⁽¹³⁾。例えば省エネ自動車には板厚みを薄くすることのできる高強度鋼板が採用され, 加工

誘起変態を有する鋼板は自動車の衝突時にエネルギー吸収することができ, Trip鋼, 高Mn Trip, Twip鋼板が広く適用されている。2040年に50%以上に到達する電気自動車EVには駆動モーター用の無方向性電磁鋼板が必要である。特に高磁束密度化については実現場の圧延では[100]磁化容易方向を出現させる2相域圧延法が開発され⁽¹⁴⁾, 鉄損低減化では0.35mmの薄ゲージ化が可能になっている。このメタラジー新分野拡大を「B: 周辺の科学技術の成熟」が支えており, 例えば材料の直接観察を可能にしてきた電子顕微鏡, EBSD, SEM, TEMを経て, 最近, 新材料開発に適用されている新解析法の「中性子線回折」がある。中性子線はX線と同様にBragg回折則に従い, 中性子線の有効侵入深さは大きく(数mmから数10mm), 結晶構造, 磁気構造などの物質内部の情報を取得できる。結晶格子定数の測定では, 100年前のWestgrenのX線回折は温度を固定した測定であったが, 中性子線回折では温度を連続的に変化させて測定が可能で精密な情報を得ることが可能である⁽¹⁵⁾。さらに図7

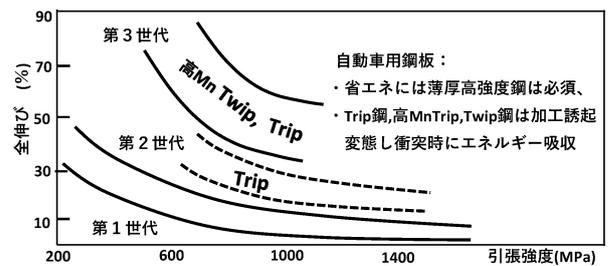


図6 薄板鋼板の引張強度と全伸びのマクロ的關係。

表5 西欧と日本の状況から考察した科学技術発展の必要条件。

1850～1925年頃までの西欧と日本の状況	必要条件
英国は鋼の大量生産時代に入り、鋼の内部構造を解明できる鉄鋼組織学の確立が急務になっていた	① 社会と産業界のニーズ
産業革命を推進し、さらに富国化を推進していた英国は、長期に蓄積した科学技術を基盤にした	② 周辺の科学技術の基盤の成熟
西欧は鉄鋼組織学の確立には、まず元素レベルの次に原子レベルの構造把握が必要になっていた	③ メタラジー現象の元素, 原子レベルの解明
英国は19世紀後半には王立協会, 鉄鋼協会などの学会と産業界が課題を共有化し対応策を模索した	④ 学会・協会活動による課題の取組み
西欧のβ鉄論争でAllotropist, Carbonistが学会活動で自由に論争し課題の解決法が発見された	⑤ 自由な討議と情報交換
西欧では研究者Osmond, Arnold, Westgrenら, 産業人Bessmer, Marten, Thomasらが登場した	⑥ 技術者・研究者達の向学心・好奇心

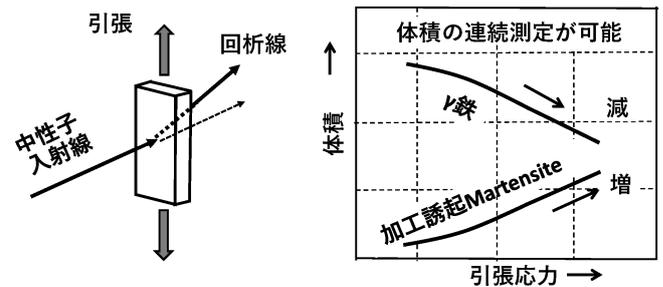


図7 引張試験中の中性子回折による体積の測定の考え方。

表6 最近の社会の動きと鉄鋼材料への要求と対応の事例。

評価の視点	現在の状況
A 社会と産業界のニーズ	<ul style="list-style-type: none"> SDG8, 9: 経済成長, 産業, 技術革新 SDG13 大気変動, CO₂削減 SDG7 エネルギー, 省エネ SDG12 製造責任・使用責任
B 周辺の科学技術の成熟	<ul style="list-style-type: none"> 高強度化 = 車体軽量化 電気自動車, 水素自動車(FCV), Hybrid車, Plug In HV, リスク管理, 企業倫理, 技術者・研究者倫理,
C グローバル時代のデジタル情報制御	<ul style="list-style-type: none"> 材料の直接観察 / 電子顕微鏡, EBSD, SEM, TEM, 中性子線回折等の新技術
D 鉄鋼メタラジー新分野拡大	<ul style="list-style-type: none"> Cpuサイエンス, Dataサイエンス, AI, Big Data活用, DX, 特許情報戦略 自動車用薄鋼板, 電磁鋼板, 耐水素鋼板
E 学会・協会・国の活動	<ul style="list-style-type: none"> 量子線(放射線, 中性子線回折) Proj. 超微細粒鋼, 超鉄鋼, Super Metal, Material Innovation Proj.
F 自由な討議と情報交換	<ul style="list-style-type: none"> 産学共同研究: 天文学と材料学: 隕石組織から磁石開発
G 技術者・研究者達の向学心・好奇心	<ul style="list-style-type: none"> 理系と文系の学際的な連携 SDG8 働きがい → 若手研究技術者の活躍・理工学分野への女性進出・基礎研究開発の充実

