



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

マルテンサイト中の固溶炭素定量化にむけた電気抵抗測定法の適用*

Application of Electrical Resistivity Measurement for Quantification of Solute Carbon in Martensite

増村拓朗

Takuro Masumura

九州大学 大学院工学研究院
材料工学部門
助教

1 はじめに

この度、「私の論文」の執筆機会をいただき、関係各位に深く感謝申し上げます。本稿の対象論文¹⁾は2021年俵論文賞を受賞させていただいたもので、多くの方々のご支援、ご協力の末、執筆することができました。論文タイトルだけを見ると、いまさら電気抵抗かと思われるかもしれませんが、本研究に至った経緯や電気抵抗測定の有用性について知っていただく機会になれば幸いです。

2 研究に至った経緯

本研究は、炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻挙動に関する一連の研究の中の一つである。著者が九州大学の高木節雄教授の研究室の博士1年のときに植森龍治教授が九州大学鉄鋼リサーチセンターに着任され、共同研究が始まった。炭素鋼マルテンサイトを焼戻すと炭化物が析出し、硬さが低下するのが一般的であるが、373 K程度の低温で焼戻しを施すと一旦硬さが上昇してから軟化するという特異な現象が見られる²⁾。その原因、さらにはマルテンサイトの強度を決定づけているものを明らかにしようというのが当初の研究の動機である。複雑な組織を有する炭素鋼マルテンサイトの強度を議論するには、固溶強化、結晶粒微細化強化、粒子分散強化、転位強化をすべて考える必要があり、それらを定量評価することは容易ではない。なかでも、最も基本的かつ重要な「固溶

炭素量」を評価する技術をもっていなかった当研究室では、この課題をまず解決しなければ深い議論ができなかったため、本研究に至った。

3 電気抵抗測定法を選択した理由

金属材料中の溶質原子濃度を測定する手法がいくつか存在する中で電気抵抗測定法（四端子法）を選択した理由は、測定が容易であるため、測定精度が高いため、ある程度大きい試料の平均値が得られるため、高木教授が好んで使っていたためである。本研究を行う数年前にFe-Cu合金の固溶Cu濃度を測定した際、X線回折法による格子定数測定よりも、電気抵抗測定法のほうが精度の高い測定ができたという経緯もある³⁾。そのときに使用した装置は、高木教授がご自身で回路を組んで作製したものであり、今でも現役で使わせていただいている。

電気抵抗測定法で得られるデータは試料平均の比抵抗というスカラー値のみであり、それを溶質原子濃度に変換するにはもう一工夫が必要となる。試料中の電子に対する散乱体の量に依存して比抵抗は変化するため、種々の電子散乱因子を有する試料を作製し、比抵抗との関係をあらかじめ決定しておけば良い。炭素鋼マルテンサイトの場合、考慮すべき因子が多く、固溶元素（炭素などの侵入型元素と、Mn、Siなどの置換型元素）、転位、粒界（ブロック粒界、パケット粒界、旧オーステナイト粒界など）、第二相（炭化物、残留オーステナ

* [今回の対象論文]

増村拓朗, 谷口大河, 浦中祥平, 平嶋一誠, 土山聡宏, 丸山直紀, 白幡浩幸, 植森龍治: 「電気抵抗測定法によるマルテンサイト中の固溶炭素量評価」, 鉄と鋼, Vol.106 (2020), No.11, pp.835-843 (第84回俵論文賞受賞)

イトなど)が比抵抗に与える影響をすべて調査し、最終的に固溶炭素が比抵抗に与える影響を抽出する必要がある。

中でも定量評価が難しいのが固溶炭素である。マルテンサイトは焼入処理中にも自己焼戻しが生じ、オーステナイト域から急冷した焼入れままのマルテンサイトであっても、すべての炭素が固溶しているわけではなく、ほとんどの場合に転位や粒界への偏析や析出が生じている^{4,5)}。つまり、電気抵抗測定法で固溶炭素量を評価する前準備として、まず別の手法で固溶炭素量を測定しておく必要がある。このように書くと、電気抵抗測定ではなく、毎回その手法で測定すれば良いのではないかということにもなるが、簡便かつ精度の高い測定手法が無いのである。簡便とは言えないが、固溶炭素量を見積もる手法として、3次元アトムプローブ (APT: Atom Probe Tomography) 解析が近年発達している。例えば、Maruyama⁵⁾は種々の炭素濃度を有するマルテンサイト鋼の焼入材に対してAPT解析を行い、炭素が密集している領域を切り分けることで「固溶炭素量」と「偏析・析出した炭素量」を分けて評価している。また、炭素濃度が高く、Ms点が低いほど自己焼戻しの程度が抑えられ、固溶炭素量の割合が多くなっていくことを明らかにした。

本研究では、APTにより測定した固溶炭素量と比抵抗の関係性を定式化することで、電気抵抗測定法による固溶炭素量評価を可能とした。マルテンサイト鋼に対する電気抵抗測定は数十年も前から実施されているが、これまでは実際の固溶炭素量が分からなかったため、定性的な議論にとどまっている場合が多い。したがって、APTによる解析が行うことができ、また、デジタルマルチメーターや定電流装置などの測定機器の精度が上がった現在において、あらためて電気抵抗測定法を適用する意義は大きいと言える。

4 本研究の概要

Fig.1はFe-2% Mn-0.5% Si- (0-0.6) % C合金の比抵抗を77 Kで測定した結果を示す(丸印)。白丸はフェライト単相組織であり、黒丸はマルテンサイト組織となっている。炭素量の増加に伴いマルテンサイトの比抵抗は上昇し、これは固溶炭素、格子欠陥、残留オーステナイトの影響である。また、Speich²⁾がFe-C二元合金で行った結果をあわせて示している。MnとSiの影響分、比抵抗が低くなっているが、炭素量依存性は本研究と良く一致している。

炭素量増加に伴う比抵抗上昇量のうち、格子欠陥(転位および大角粒界)と残留オーステナイトの影響を取り除くことで、固溶炭素による比抵抗上昇量を抽出することができる。その値を実際の固溶炭素量と比較することで、目的の「固溶炭素量と比抵抗の関係」を導出した。Fig.2はAPTにより

0.3% C鋼の焼入材を解析した結果を示す。図(a)は全炭素原子マップ、図(b)はクラスター解析⁶⁾により炭素が密集していると判定された領域の炭素原子マップである。解析の結果、密集している領域の炭素、すなわち、偏析・析出した炭素量は0.17%、それ以外のランダムに分布した固溶炭素量は0.13%であることが明らかになった。すべての試料でAPTを実施することはできなかったため、Maruyama⁵⁾が過去に報告した文献値も使用し、固溶炭素量 C_{sol} と固溶炭素により上昇した比抵抗 $\Delta\rho_{sol,C}$ の関係を図示した結果がFig.3である。原点を通る良好な直線関係が得られており、下記のように定式化することができた。

$$\Delta\rho_{sol,C} [m\Omega mm] = 0.25 \times C_{sol} [mass\%] \dots\dots\dots (1)$$

以上のように、マルテンサイト鋼の固溶炭素量の絶対値を求めるには、固溶炭素以外の因子が比抵抗に及ぼす影響を除外して $\Delta\rho_{sol,C}$ を求め、式(1)から C_{sol} を計算すれば良い。

5 応用例

式(1)は当初の目的であった、低温焼戻挙動の解析に最も威力を発揮する。低温焼戻しでは転位密度や粒界密度がほとんど変化しないため、比抵抗変化量をそのまま固溶炭素変化量に変換することができる。Fig.4は0.3% C鋼を373 Kと523 Kで焼戻した際の比抵抗変化および固溶炭素量変化を示す。焼戻しにより比抵抗および固溶炭素量が連続的に減少していく様子が捉えられている。また、373 K低温焼戻しにおいて固溶炭素量変化の測定精度に着目すると、0.01%オーダーという微小な減少量をデータがばらつくことなく測定できている。電気抵抗測定の利点の一つとして、焼戻処理と電

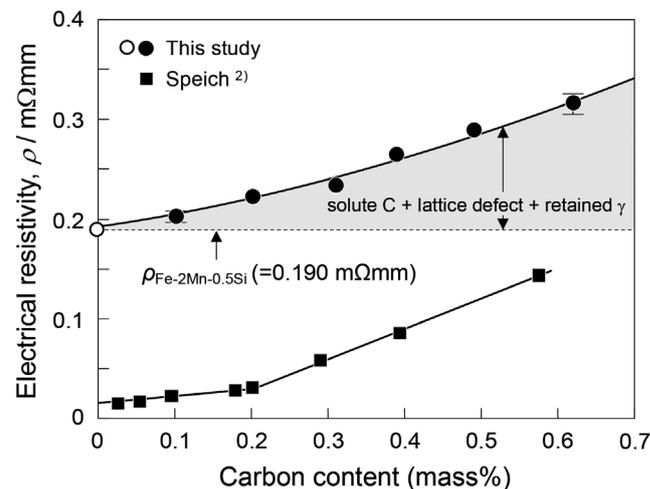


Fig.1 Change in electrical resistivity as a function of carbon content in as-quenched martensite¹⁾.

気抵抗測定を同一試験片で繰り返し行うことが容易であることが挙げられ、その結果、精度の高い焼戻挙動の解析が可能となる。

6 今後の課題と展望

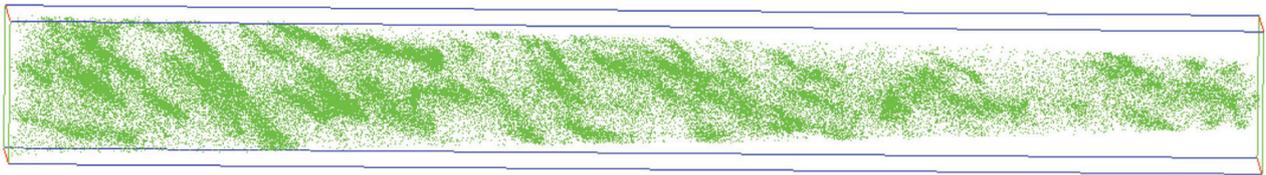
本研究により、電気抵抗測定によりマルテンサイト鋼の固溶炭素量を定量評価できるようになったが、その適用範囲は限られている。例えば、残留オーステナイトが存在するマルテンサイト鋼を焼戻した場合、残留オーステナイト中に炭素が濃化し、残留オーステナイトの比抵抗が変化する影響も

考慮に入れなければならない。また、より高温での焼戻しでは、炭化物中にMnなどが濃化し、母相の組成が連続的に変化していくことも考える必要がある。組織が複雑になればなるほど、比抵抗の値を固溶炭素量まで変換することが難しくなるため、すべての鋼種に対して本手法が有効であるわけではない。そのような場合は、やはりAPTが唯一の固溶炭素量測定手法であり、非常に強力なツールであることに変わりはない。

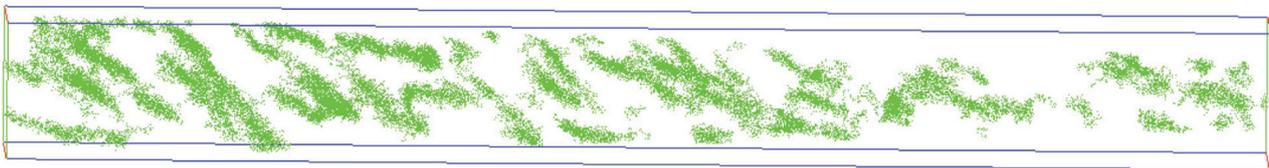
当研究室では、より多くの鋼種に電気抵抗測定を適用できるように、オーステナイト中の炭素が比抵抗に及ぼす影響⁷⁾や、炭化物析出が比抵抗に及ぼす影響などの調査を行っ

(a) Atom map of carbon (whole carbon concentration: 0.30 mass%)

50 nm



(b) Segregated carbon : $d_{\max}=0.8$ nm, $N_{\min}=15$ atoms (segregated carbon concentration: 0.17 mass%, solute carbon concentration: 0.13 mass%)



40 × 41 × 342 (nm³)

Fig.2 Atom maps of whole carbon (a) and segregated carbon (b) analyzed by APT in as-quenched 0.3C steel¹⁾. (Online version in color.)

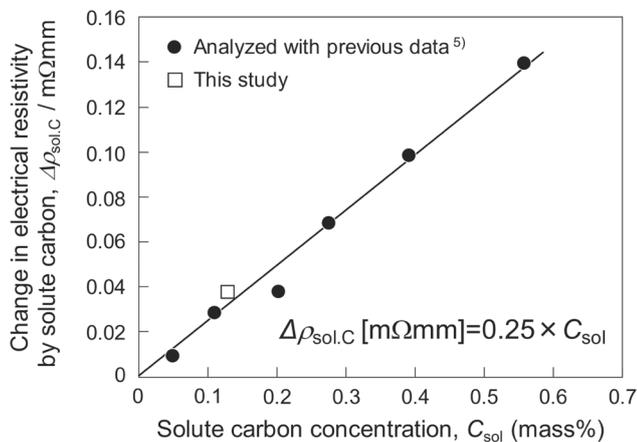


Fig.3 Relationship between change in electrical resistivity by solute carbon and solute carbon concentration in as-quenched martensite¹⁾.

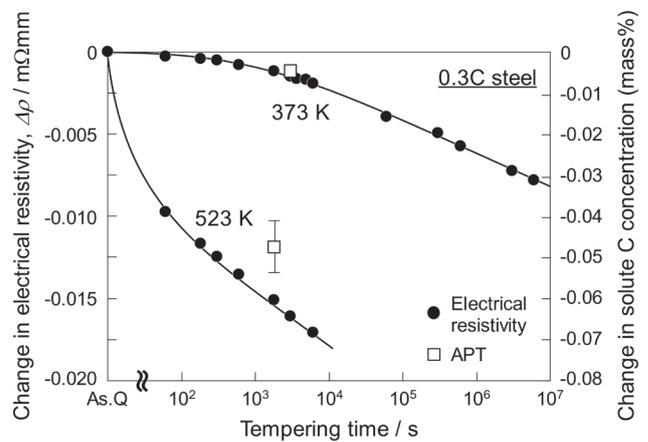


Fig.4 Changes in electrical resistivity and solute carbon concentration as a function of tempering times at 373 K and 523 K in 0.3 C steel¹⁾.

ている。また、多種類の合金元素が含まれる場合、それらの影響を単純に加算して良いのか、母合金の組成に依存して比抵抗の炭素量依存性が変わらないのか、などについては検討できておらず、依然として多くの基礎データが不足しているため、より精度の高い解析を行うために実験を進めていきたい。

7 おわりに

APTという最新の解析手法と対応させることで、電気抵抗測定法という古典的な実験でもマルテンサイト中の固溶炭素量を手軽に定量化できるようになった。本手法が、鉄鋼材料の中でもとくに複雑なマルテンサイト鋼の強化機構の議論の一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) 増村拓朗, 谷口大河, 浦中祥平, 平嶋一誠, 土山聡宏, 丸山直紀, 白幡浩幸, 植森龍治: 鉄と鋼, 106 (2020), 835.
- 2) G.R.Speich: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), 2553.
- 3) M.Asano, T.Masumura, T.Tsuchiyama, S.Takaki, J.Takahashi and K.Ushioda: Scr. Mater., 140 (2017), 18.
- 4) B.Hutchinson, J.Hagström, O.Karlsson, D.Lindell, M.Tornberg, F.Lindberg and M.Thuvander: Acta Mater., 59 (2011), 5845.
- 5) N.Maruyama, S.Tabata and H.Kawata: Metall. Mater. Trans. A, 51 (2020), 1085.
- 6) D.Larson, T.J.Prosa, R.M.Ulfig, B.P.Geiser and T.F.Kelly: Local Electrode Atom Probe Tomography, Springer, Berlin, (2013), 180.
- 7) S.Uranaka, C.Nishimura, I.Hirashima, T.Maeda, T.Masumura, T.Tsuchiyama, Y.Kawamoto, H.Shirahata and R.Uemori: Scr. Mater., 218 (2022), 114791.

(2022年4月14日受付)