

エネルギー分散連続X線回折法による集合組織をもつ鋼の相定量分析

藤野 允克*・松本 義朗*²・前原 泰裕*²

Quantitative Phase Analysis in Textured Steels by Continuous X-ray Diffraction Method with Energy Analysis System

Nobukatsu FUJINO, Yoshiro MATSUMOTO, and Yasuhiro MAEHARA

Synopsis :

X-ray diffraction method is widely used for determining the relative proportions of phases in a multiphase steel specimen. However, the intensities of the particular reflections are influenced by the preferred orientations and it is necessary to use an appropriate method in order to get accurate results when the specimen has preferred orientations in one or more of constituent phases. The continuous X-ray diffraction method with energy analysis system is presented here, in order to determine the volume fractions of α (or α') and γ phases by adequately averaging the intensities of diffraction lines belonging to a large number of diffraction planes with different hkl. The method, so far, has not been investigated for the quantitative phase analysis in textured steels. Results obtained by the method were compared with those obtained by the characteristic X-ray method. The results are as follows : (1) The volume fraction of phases in two-phase synthetic specimens and two-phase stainless steel determined by the continuous X-ray diffraction method agree well with the one by the other methods, and the present method gives a rapid measurement. The determination of volume fractions by the present method, however, is less accurate than the monochromatic one. (2) This continuous X-ray diffraction method is applied to determine the depth-composition profile for the volume fraction of strain induced martensite in cold-worked tube of stainless steel, SUS 304.

1. 緒 言

鋼のフェライト (α) 相, オーステナイト (γ) 相などの相定量にはX線回折法が多く利用される^{1)~7)}が, 集合組織をもつ試料では回折線強度がその影響をうけるため, 測定においては, 十分な考慮が必要である. このような試料に対しては, (1) 極点図からランダム強度を算出する方法⁸⁾⁹⁾, (2) 試料に2軸回転を与えながらランダム強度に近い値を測定する方法¹⁰⁾, (3) 各相から多数の回折線強度を測定し, ランダム強度を算出する方法^{10)~13)}などにより集合組織の影響を小さくすることが行われている.

一方, 連続X線を線源に用いて, 結晶からの回折線を半導体検出器により測定する連続X線回折法 (エネルギー

分散法) は迅速測定, 極端条件下 (例えば, 超高压や極低温) での測定, 測定範囲の拡大, などに利点があり, 格子定数の測定¹⁴⁾, 構造解析¹⁵⁾, 応力測定¹⁶⁾など多方面に利用されつつある. この連続X線回折法では多数の回折線強度が同時に測定できるため, 上記(3)項に準じて, 各相から多数の回折線強度を測定して¹⁷⁾, 集合組織の影響を補正し, 鋼の α 相, γ 相の相定量を行うのが有効と考えられるが, これまでに, この方法による測定例はない.

本報では連続X線回折法による α 相 [あるいはマルテンサイト (α') 相], γ 相の体積率測定法を従来から行われている特性X線回折法と比較したので, その結果を報告する.

昭和54年10月本会講演大会にて発表 昭和55年3月14日受付 (Received Mar. 14, 1980)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

2. 測定原理

2.1 集合組織をもつ試料の体積率算出方法

α 相および γ 相のそれぞれ1個の格子面の回折線強度 I_α, I_γ が³⁾, 集合組織あるいは局部吸収などの影響を受けず, かつ, それぞれの相体積率 V_α, V_γ に比例するとき, 単相のランダム強度を I_α^0, I_γ^0 とすると

$$I_\alpha = V_\alpha \cdot I_\alpha^0, I_\gamma = V_\gamma \cdot I_\gamma^0 \dots \dots \dots (1)$$

となる²⁾.

しかし, 試料中の結晶方位分布がランダムでない場合, すなわち集合組織をもつ場合は(1)式の関係は成り立たない. このため, 一方法として各相それぞれ多数個の格子面からの回折線強度を測定し, それらの強度から算出した体積率を平均化することによつて, 集合組織の影響を補正し, より正確な体積率を測定する方法が採用されている^{11)~13)}.

いま, α 相および γ 相について, それぞれ m, n 本の回折線を測定するとし, それらの回折面指数をそれぞれ $(hkl)_i^\alpha, i=1, \dots, m$ および $(hkl)_j^\gamma, j=1, \dots, n$ 測定回折線強度を $I_{(hkl)_i^\alpha}, I_{(hkl)_j^\gamma}$ とする. 各回折線における単相のランダム強度を $I_{(hkl)_i^\alpha}^0, I_{(hkl)_j^\gamma}^0$ とし, α 相および γ 相, それぞれの体積率を V_α, V_γ とすると

$$mV_\alpha = \sum_i (I_{(hkl)_i^\alpha} / I_{(hkl)_i^\alpha}^0) \dots \dots \dots (2)$$

$$nV_\gamma = \sum_j (I_{(hkl)_j^\gamma} / I_{(hkl)_j^\gamma}^0) \dots \dots \dots (3)$$

となり

$$V_\alpha + V_\gamma = 1 \dots \dots \dots (4)$$

の関係式から, 集合組織の影響を補正したより正確な体積率を求めることが可能になる.

2.2 理論回折線強度

集合組織をもたない単相多結晶材料の任意の回折面による回折線強度は, ディフラクトメータを用いて試料の測定面が平らな場合, 次の式で与えられる²⁾.

$$I = \left(\frac{I_0 \cdot e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32\pi r} \right) \frac{1}{v^2} [|F|^2 \cdot p \cdot (L \cdot P)] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \dots \dots \dots (5)$$

ここで

- I : 回折線の単位長さあたりの積分強度
- I_0 : 入射ビームの強度
- e : 電子の電荷
- m : 電子の質量
- c : 光速
- λ : X線の波長
- r : ディフラクトメータ円の半径
- A : 入射ビームの断面積

v : 単位格子の体積

F : 構造因子

p : 多重度因子

$(L \cdot P)$: ローレンツ・偏光因子

e^{-2M} : 温度因子

μ : 照射部の平均線吸収係数

この式を変形すると

$$I = I_0 \cdot \left(\frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \cdot \left(\frac{A}{32\pi r} \right) \cdot \left(\frac{\lambda^3}{2\mu} \right) \cdot \left[\frac{1}{v^2} |F|^2 \cdot p \cdot (L \cdot P) \cdot e^{-2M} \right] \dots \dots \dots (5)'$$

となる. 特性X線回折法の場合には, 右辺第5項の

$$\left[\frac{1}{v^2} |F|^2 \cdot p \cdot (L \cdot P) \cdot e^{-2M} \right]$$

が³⁾, 連続X線回折法の場合には, 第1, 4, 5項の $I_0, (\lambda^3/2\mu), \left[\frac{1}{v^2} |F|^2 \cdot p \cdot (L \cdot P) \cdot e^{-2M} \right]$ が変数となる. 他

の項は定数であるので

特性X線回折法では

$$I = \text{const.} \cdot R \dots \dots \dots (6)$$

連続X線回折法では

$$I = \text{const.} \cdot I_0 \cdot \left(\frac{\lambda^3}{\mu} \right) \cdot R = \text{const.} \cdot K \dots \dots \dots (7)$$

$$\text{ただし, } R = \left[\frac{1}{v^2} |F|^2 \cdot p \cdot (L \cdot P) \cdot e^{-2M} \right] \dots \dots \dots (8)$$

と置き換えることができる. ここで, ブラッグの式を満足する回折線について, 回折線強度を(6)あるいは(7)式により計算し, (2), (3)式の $I_{(hkl)_i^\alpha}^0, I_{(hkl)_j^\gamma}^0$ に代入することにより

$$\frac{V_\alpha}{V_\gamma} = \frac{\frac{1}{m} \sum_i \{ I_{(hkl)_i^\alpha} / R_i^\alpha \}}{\frac{1}{n} \sum_j \{ I_{(hkl)_j^\gamma} / R_j^\gamma \}} \dots \dots \dots (9)$$

あるいは

$$\frac{V_\alpha}{V_\gamma} = \frac{\frac{1}{m} \sum_i \{ I_{(hkl)_i^\alpha} / K_i^\alpha \}}{\frac{1}{n} \sum_j \{ I_{(hkl)_j^\gamma} / K_j^\gamma \}} \dots \dots \dots (10)$$

となる. 従つて(4)式から, 体積率 V_α, V_γ を求めることができる.

また, 回折条件式は, よく知られたブラッグの式により示され, 連続X線回折法における場合は, X線をエネルギーで表示することにより示すことができる.

$$2d \sin \theta = \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{12.398}{E} \dots \dots \dots (11)$$

ここで

d : 格子面間隔 (Å), θ : ブラッグ角

λ : 波長 (Å), E : X線エネルギー (keV)

h : プランク定数, c : 光速

特性X線回折法では, λ を一定にして, d の差を θ の差とし, 連続X線回折法では, θ を一定にして, d の差を E の差として測定を行う.

2.3 理論回折線強度の算出

α 相および γ 相の回折線のエネルギー, ならびに単相のランダム方位試料の回折線強度について計算を行った. 計算に用いた格子定数の値は α 相, γ 相それぞれ, $a_\alpha = 2.866 \text{ \AA}$, $a_\gamma = 3.585 \text{ \AA}$ である¹⁸⁾. 回折線の波長およびエネルギーは(11)式より, 理論回折線強度は, (8)式の R 値について計算した. 構造因子 F の計算における原子散乱因子 f には, Feの値を用いた.

体心立方格子である α 相では

$$F = \begin{cases} 2f : (h+k+l) \text{ が偶数のとき} \\ 0 : (h+k+l) \text{ が奇数のとき} \end{cases}$$

面心立方格子である γ 相では

$$F = \begin{cases} 4f : h, k, l \text{ が非混合指数のとき} \\ 0 : h, k, l \text{ が混合指数のとき} \end{cases}$$

となる²⁾. 温度因子 $e^{-2M} = e^{-2B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ の B 値には体心立方格子のFeの値0.40¹⁹⁾を α 相, γ 相いずれにも用いた. 連続X線回折法では f および e^{-2M} の値はいずれも $\sin \theta / \lambda (= 1/2d)$ の関数になっており, 同一格子面についての値は, ブラッグ角 θ が異なっても同じ値になる. また, 各格子面の値 R とブラッグ角 θ の関係は, $|F|^2, p$ および e^{-2M} が各格子面について固有の値になるため, R 値は $(L \cdot P)$ すなわち, ブラッグ角 θ のみの関数になる. さらに(7)式の K 値の算出には R 値以外に, λ^3/μ および入射X線強度 I_0 の値を求める必要がある. λ^3/μ の値については, λ は各回折線の波長, また μ は $\mu/\rho = \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \cdot W_i$ の関係²⁰⁾より算出した値を用いた. ここで W_i は元素 i の重量分比である. 密度 ρ については α -Feは7.87 g/cm³, その他のステンレス鋼は7.91 g/cm³の値²¹⁾を用いた. また, I_0 は実験により求めた.

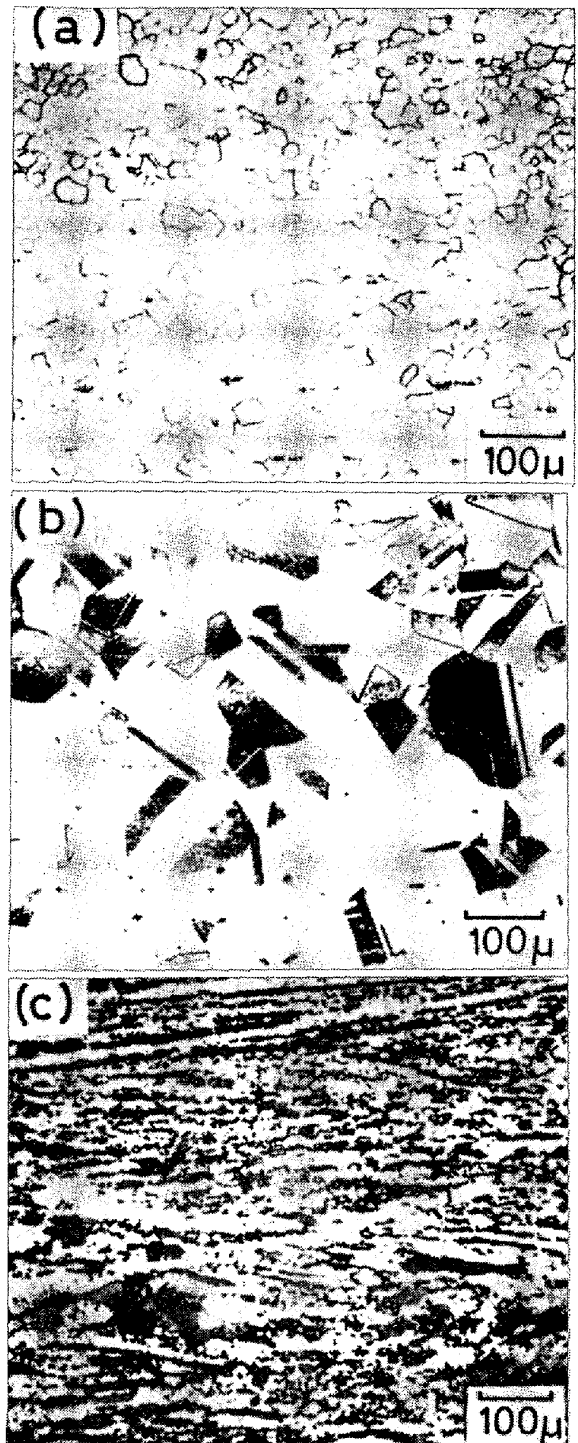
Table 1. History of steels used.

	No.	History	Remarks
Mild steel	F	Cold rolled sheet	$V_\alpha = 100 \%$
SUS 316	G	Hot rolled sheet	$V_\gamma = 100 \%$
Two phase stainless steel	D1' ~ D7	Billet	$\alpha + \gamma$
SUS 304	A1	Drawn tube	Containing strain induced martensite

3. 実験方法

3.1 供試材

計料には冷延鋼板 (α 相), SUS 316 (γ 相), 2相ステンレス鋼, 加工誘起マルテンサイト (α') 相を含有する SUS 304 を用いた. それらの来歴および化学成分をそれぞれ Table 1 および Table 2 に示す. また,



(a) mild steel (No. F), (b) SUS 316 (No. G)
(c) two phase stainless steel (No. D7)

Photo. 1. Optical micrographs.

Table 2. Chemical composition of steels used. (wt%)

	No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Nb	Co
Mild steel	F	<0.01	<0.01	0.33	0.017	0.013	0.04	0.02	0.02	0.02	-	0.01	0.01	-
SUS 316	G	0.02	0.47	1.46	0.027	0.007	0.27	13.85	16.25	2.20	-	-	-	0.22
Two phase stainless steel	D 1	0.035	1.80	1.67	0.027	0.010	0.06	5.42	18.12	2.61	0.05	-	0.04	-
	D 2	0.03	0.52	0.39	0.028	0.008	0.07	6.32	22.60	0.10	0.06	0.49	0.02	-
	D 3	0.03	0.53	0.64	0.034	0.005	0.49	5.10	24.27	1.74	0.07	0.09	0.02	-
	D 4~D 7	0.03	0.52	0.49	0.016	0.010	-	7.90	24.59	0.06	-	-	-	-
SUS 304	A 1	0.07	0.54	1.24	0.034	0.007	0.23	8.25	18.50	0.19	-	-	-	-

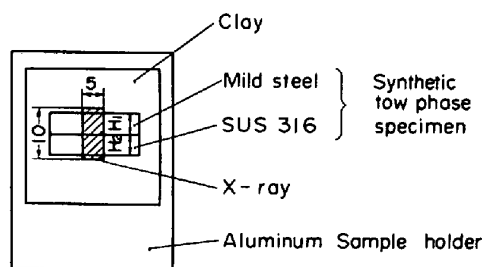


Fig. 1. Synthetic two phase steel and its setting method.

冷延鋼板、SUS 316 および 2 相ステンレス鋼の顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。

冷延鋼板と SUS 316 については Fig. 1 に示すように、おのおの、長方形の平板に切り出し、平面試料になるようにつなぎ合わせ人工 2 相試料を作製した。試料の大きさは、高さが X 線照射面の垂直方向の長さよりも小さくなるようにし、 $H_1 : H_2$ が 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1 の 3 種類に切り出し、つなぎ合わせた後、寸法測定を顕微鏡により行い正確な面積率を求めた。2 相ステンレス鋼については顕微鏡写真 (例を Photo. 1 の (c) に示す) の α 相に相当する黒色部の面積率を数値テレビジョンマイクロスコープにより測定した。測定視野は、試料面における約 10 mm × 10 mm の範囲である。このように測定した人工 2 相試料および 2 相ステンレス鋼の面積率は佐久間ら²²⁾により示されているように体積率と等しい。

3.2 実験方法

3.2.1 特性 X 線回折法

理学電機製の RU-500 型回転対陰極タイプの X 線回折装置を用いた。X 線源には MoK_α 線あるいは CoK_α 線を用いた。測定には K_β 線を除去し、S/N 比を向上させる目的で、グラファイト湾曲単結晶の (0002) 面を用いたモノクロメータを使用した。モノクロメータの回折角 θ_c は、 MoK_α 線および CoK_α 線について、それぞれ 6.08° および 15.47° である。測定条件は、 MoK_α 線では 50 kV-400 mA, CoK_α 線では 40 kV-300 mA の印加電圧および電流に設定した。スリットについては、

発散スリット (DS), スキッタースリット (SS) いずれも $1/4^\circ$, レシービングスリット (RS) およびモノクロメータのレシービングスリット (RS_m) 0.30 mm のものを用いた。ゴニオメータの走査速度は $1^\circ/\text{min}$ とし、試料回転は行わなかった。人工 2 相試料のセッティングは Fig. 1 に示すようにアルミニウム試料板に粘土を用いて行つた。このときの X 線照射面積は約 5 mm × 10 mm である。人工 2 相試料および 2 相ステンレス鋼については MoK_α 線により測定した。積分強度すなわち記録紙上の面積強度とピーク強度には、原点を通る直線関係が得られ、また、REDMOND²³⁾ による実験でも、回折線強度が記録紙上のピーク強度で示し得ることを報告しており、回折線強度には、実験の容易さからピーク強度を用いた。

α' 相を有する SUS 304 の試料については、 CoK_α 線により測定した。また、 α' 相と γ 相の回折線では幅広がり程度が異なるため、ピーク強度を用いると α' 相と γ 相の回折線強度に差が生じる。このため、回折線強度には、記録紙上の面積強度を用いた。

3.2.2 連続 X 線回折法

実験に用いた連続 X 線回折測定システムの基本構成を Fig. 2 に示す。装置の構成としては理学電機製 RU-500 型回転対陰極タイプの X 線回折装置の測定部をエネルギー分光型のけい光 X 線分析計²⁴⁾に置き換えた形式になっている。

X 線源としては、連続 X 線強度が大きいこと、測定回折線のエネルギー領域に特性 X 線をもたないという点からタングステン対陰極が、多く用いられる¹⁵⁾²⁴⁾。しかし、本実験では、所有しているコバルト対陰極を用いた。ただし、測定試料に Mo が含まれている場合には、測定回折線のエネルギー領域に、 MoK_α , K_β のけい光 X 線が発生し、回折線と重なる場合がある。測定回折線の数を多くする目的で、発生する連続 X 線のエネルギー範囲を高エネルギー側に広げ、高面指数の狭い格子面からの回折も生じるように、印加電圧は装置能力の最大値 60 kV に

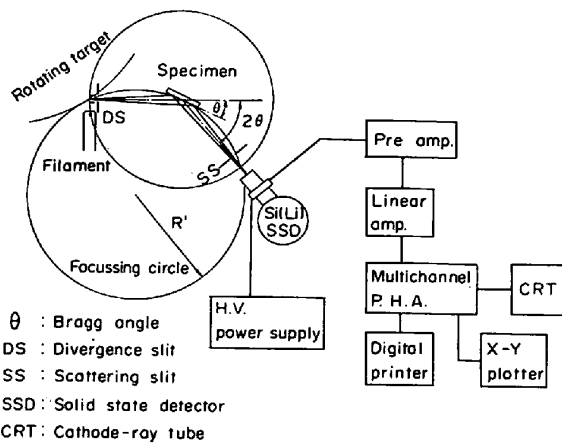


Fig. 2. Basic system for the continuous X-ray diffraction method.

した。電流は 150 mA とした。スリットは発散スリット $1/6^\circ$ 、スキッタースリット 2° とし、レシービングスリットは用いながつた。半導体検出器には ORTEC (U.S.A) 製の Si(Li) 型のものを用いた。分解能は $\text{FeK}\alpha$ (6.4 keV) けい光 X 線検出において、1000 cps で 196 eV である。多重波高分析器 (MCA) は CAMBERA Model 4100 を用い、1 チャンネルあたりのエネルギー幅が 60 eV になるように増幅器のゲインを設定した。また、プリセット (Preset) 時間は 1000 s とし測定した。

入射 X 線強度 I_0 は、ランダム方位試料である粉末の電解鉄を用いてブラッグ角 $\theta = 11^\circ$ における α 相の各回折線強度を測定し、(7) 式の関係式より測定強度を $(\lambda^3/\mu) \times R$ の値で除して求めた。その結果を Fig. 3 に示す。この結果は、Si(Li) 半導体検出器の検出効率が、波長によつて差を生じる²⁵⁾ため、真の X 線の波長分布と異なつてはいるが、本実験においては、この見掛けの X 線

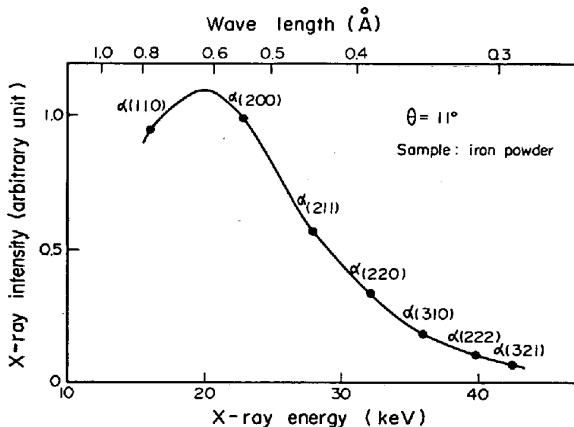


Fig. 3. Relative intensity detected with Si(Li) solid state detector for continuous X-ray spectrum emerging from a X-ray target of cobalt at 60 kV.

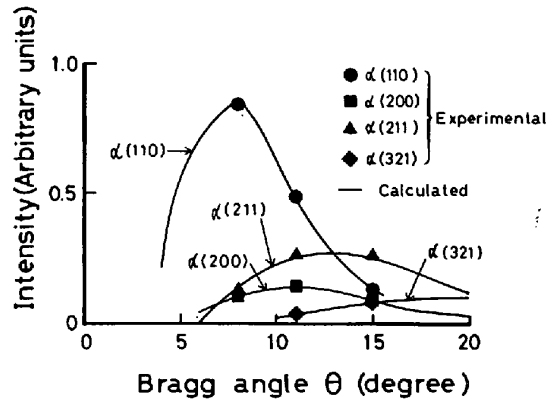


Fig. 4. Relative intensity of X-ray diffraction lines of $\alpha(100)$, $\alpha(200)$, $\alpha(211)$ and $\alpha(321)$ from iron powder for various Bragg angles in continuous X-ray diffraction method.

波長分布を I_0 としして用いた。

実際の測定におけるブラッグ角 θ を決定するため、ランダム方位試料の回折線強度と θ の関係を、 $\alpha(110)$ 、 $\alpha(200)$ 、 $\alpha(211)$ および $\alpha(321)$ の回折線について (7) 式により求めた。この計算結果と粉末の電解鉄による実験結果を Fig. 4 に示す。この結果より、測定に用いる θ は $7 \sim 16^\circ$ 程度の範囲が適正であり、この範囲を外れると、入射 X 線強度の低下あるいは、ローレンツ・偏光因子の値が小さくなることにより、回折線強度は著しく弱くなる。

4. 実験結果

4.1 α 相および γ 相からなる鋼の相定量

特性 X 線回折法においては、 α 相では (110), (200), (211), (310), (222), (321), (420), (332), γ 相では (111), (200), (220), (311), (331), (420), (422), (531) のおのおの 8 本の回折線ピーク強度から体積率を算出した。

連続 X 線回折法においては $\theta = 11^\circ$ のブラッグ角にて相定量を行つた。測定回折線を決定するため、 α 相として軟鋼、 γ 相として SUS 316 をおのおの単独に測定し、回折線のピーク強度において重なりがない回折線として、 $\alpha(110)$ 、 $\alpha(200)$ 、 $\alpha(211)$ 、 $\alpha(321)$ および $\gamma(111)$ 、 $\gamma(200)$ 、 $\gamma(220)$ 、 $\gamma(311)$ 、 $\gamma(420)$ を選んだ。 $\alpha(110)$ と $\gamma(111)$ 、 $\gamma(200)$ と $\text{MoK}\alpha$ については、積分強度においては重なるが、回折線のピーク位置では他方のバックグラウンド強度になり、影響をうけない。このため、回折線強度はピーク位置のカウント数 I_P からバックグラウンド強度 I_B を差し引いた値 $I_P - I_B$ を採用した。バックグラウンド強度 I_B は積分強度に重なりのないものは両側のバックグラウンド強度 I_B の算術平均値、重

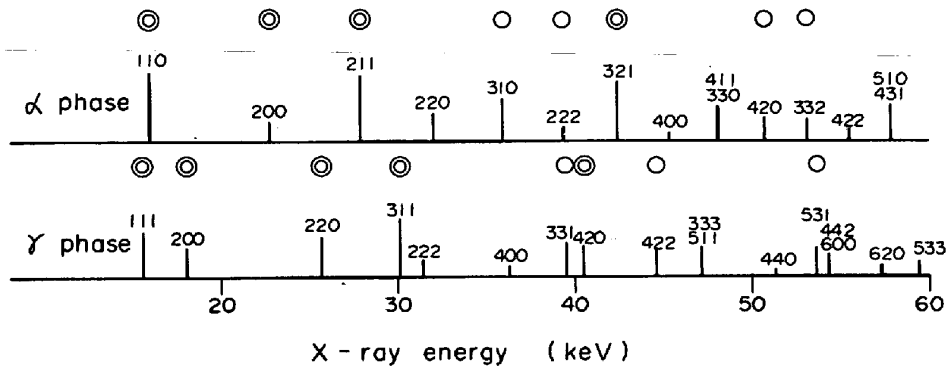


Fig. 5. Calculated results of X-ray intensity R and energy from α and γ phases for continuous X-ray diffraction method at Bragg angle $\theta=11$ degree. \odot , lines used for both continuous and MoK_α monochromatic X-ray diffraction methods; \circ , lines used for MoK_α monochromatic X-ray diffraction method only.

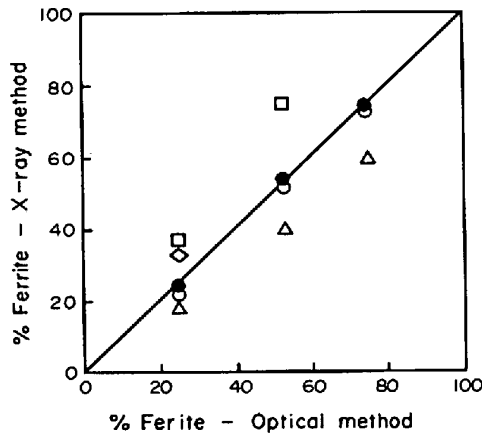


Fig. 6. Percentage ferrite for two phase synthetic specimens by optical method vs. X-ray method. Open marks show results by continuous X-ray diffraction method, e.g., \circ , this method (averaging method); \triangle , $\alpha(110)-\gamma(111)$; \square , $\alpha(200)-\gamma(200)$; \diamond , $\alpha(211)-\gamma(200)$. Closed circles, \bullet , this method (averaging method) by MoK_α monochromatic X-ray diffraction method.

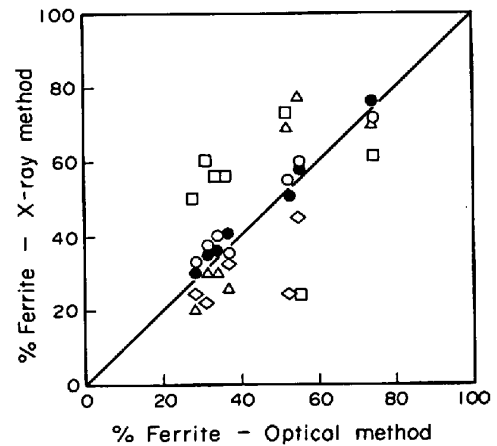


Fig. 7. Percentage ferrite for two phase stainless steels by optical method vs. X-ray method. Open marks show results by continuous X-ray diffraction method, e.g., \circ , this method (averaging method); \triangle , $\alpha(110)-\gamma(111)$; \square , $\alpha(200)-\gamma(200)$; \diamond , $\alpha(211)-\gamma(220)$. Closed circles, \bullet , this method (averaging method) by MoK_α monochromatic X-ray diffraction method.

なりをもつものは片側のバックグラウンド強度 I_B の値を用いた。測定に用いたこれらの回折線を先に述べた MoK_α 特性X線回折法の場合と比較し Fig. 5 に示す。

人工2相試料および2相ステンレス鋼の α 相の体積率の測定結果を Fig. 6 および Fig. 7 にそれぞれ示す。連続X線回折法によるものは、 α 相4本、 γ 相5本の測定全回折線および一般によく用いられる回折線の組み合わせ、 $\alpha(110)-\gamma(111)$ 、 $\alpha(200)-\gamma(200)$ 、 $\alpha(211)-\gamma(220)$ から算出した結果を、 MoK_α 特性X線回折法によるものは α 相8本、 γ 相8本の回折線から算出した結果を示した。連続X線回折法において、測定全回折線より算出した α 相の体積率は顕微鏡測定による値とよく一致しているのに対し、 α 相、 γ 相各1本ずつの回折線強度より

算出した値は顕微鏡測定による値と大きな差を生じているものがあり、その差は最大30%程度である。

また、回折線の組み合わせ数を増すとどのように平均値が収束するかを MoK_α 特性X線回折法と連続線X回折法の場合とを比較して Fig. 8 に示した。試料は α 相の顕微鏡測定値が25%の人工2相試料と、53%および73%の2相ステンレス鋼を選んだ。また、 α 相の体積率の算出には Fig. 5 に示す低い面指数のものから順に用いた。連続X線回折法および特性X線回折法いずれも回折線の組み合わせ数が α 相、 γ 相おのおの3、4本ずつ程度の使用で顕微鏡測定値にかなり一致しており、特性X線回折法での α 相8本、 γ 相8本と比較し、 α 相4本、 γ 相4本の連続線X回折法が妥当であることがわか

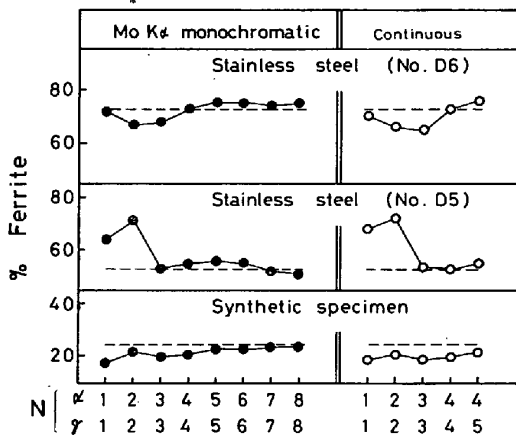


Fig. 8. Percentage ferrite by MoK α monochromatic vs. continuous X-ray diffraction method. N denotes the number of diffraction lines used for the calculation. Intensities for calculating ferrite content are used in order of hkl as shown in Fig. 5. Broken lines are the volume fractions determined by optical method.

る。

この結果より、連続X線回折法によつても、特性X線回折法と同様に、 α 相、 γ 相各数本ずつの回折線の強度から体積率を正確に定量できることが確認できた。ただし、正確さは特性X線回折法に比較し、やや劣る。

4.2 加工誘起変態マルテンサイト量の測定

SUS 304 の押伸管に発生した加工誘起変態マルテンサイト量 ($V_{\alpha'}$) の測定を行つた。本測定においては α' 相は体心正方晶であるため、(101)-(110), (002)-(200), (112)-(211) などの二重線(あるいは三重線)が生じ²⁶⁾²⁷⁾、これらの二重線は分離していない。かつ、押伸加工による歪みをうけているので、 α' 相の回折線は α 相のものより幅が広がっている。このため、 α' 相の回折線と γ 相の回折線が重ならず、おのおの、単独に測定できる回折線は 2 相ステンレス鋼のときよりも減少する。連続X線回折法、特性X線回折法いずれも α' (002-200), α' (112-211), および γ (200), γ (220), γ (311) の回折線強度を測定した。ただし、 α' 相の理論回折線強度には α (200), α (211) の値を用いた。また、回折線強度の測定においては α' 相と γ 相の回折線の幅広がり程度が異なるので、ピーク強度を用いたのでは、 α' 相と γ 相の回折線強度に差を生じる。このため、回折線の強度は、特性X線回折法では記録紙上でプランメータにより測定した面積強度を用いた。またX線源としては、回折線の分離を向上させるため CoK α 線を用いた。連続X線回折法では、回折線強度は回折線の積分カウント数 I_P からバックグラウンドのカウント数 I_B を差し引いた値

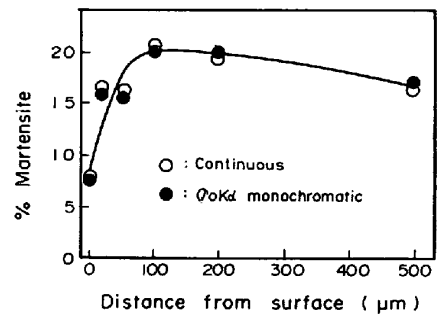


Fig. 9. Depth-composition profile of strain induced martensite in SUS 304 drawn tube by continuous or CoK α X-ray diffraction method.

を用いた。圧下量 34% の押伸加工における押伸管の内面の表面部から 500 μ m までの深さ方向の分布を測定した。測定は、表面部から順次、20, 50, 100, 200 および 500 μ m の深さまで電解研磨を行い測定した。その結果を Fig. 9 に示す。連続X線回折法における測定値と特性X線回折法の測定値には大差はなく、 α' 相の発生量は、表面層付近では、かなり少なく、約 100~200 μ m 付近で最も多くなり 500 μ m 付近まで、ゆるやかに変化している。

5. 考 察

集合組織をもつ鋼のX線回折法による相定量において、各相から複数本の回折線を選び、その強度から平均的な相体積率を求めることにより特性X線回折法、連続X線回折法共に各相 1 本ずつの回折線を用いた場合よりもはるかに正確な定量値を得られることがわかつた。

しかし、特性X線回折法による測定値は顕微鏡組織による測定値と比較すると最大 2% 程度、連続X線回折法では 3% 程度の差が生じる試料もあるので、測定値に誤差を生じる要因について考察する。

その要因には、集合組織のない単相の回折線強度の正確さおよび対象試料の回折線の測定本数があげられる。

(1) 集合組織のない単相の回折線強度

集合組織のない単相の回折線強度は、測定対象鋼種と同鋼種の体積率既知のランダム方位試料により、同一測定条件により、実験的に求めるのが最良である。しかしながら、これらの試料を入手するには困難がともなう。すなわち、各鋼種別に体積率既知の試料を得ること、ランダム方位試料を得ること(粉末試料にする困難さ)などの困難さである。

このため、本報告では理論計算により集合組織のない単相の回折線強度を求めた。理論式は(5)式に示したが、この計算において誤差を生じるものは変数となる R

値および連続X線回折法における入射ビームの強度 I_0 、線吸収係数 μ 、X線の波長 λ である。まず、 R 値については、単位格子の体積 v 、構造因子の中の原子散乱因子 f および温度因子 e^{-2M} が鋼種、入射X線の波長によって変わる。単位格子の体積 v は各相の格子定数より求められる値であり、本来、試料ごとに格子定数は変わる²⁸⁾が、物性定数の平均的な一定の値を用いているため、 v は真の値と違っている。原子散乱因子 f は、試料の含有元素の種類により変わる²⁹⁾し、また、入射ビームの波長が、X線散乱する元素の吸収端波長にほとんど等しいときには、原子散乱因子の値に異状分散による変動 Δf が加わる²⁹⁾。しかし、本報告では含有元素は Fe のみとし、異状分散も計算の項には入れなかつたため真の f と差を生じている。

温度因子 e^{-2M} については、長尾ら³⁰⁾ が示したように、 γ 相のデバイ深度は α 相のものと異なるが、本報告では円山⁷⁾ および GULLEBERG ら¹¹⁾ が行つたように、 α 相、 γ 相いずれも体心立方格子の Fe のデバイ温度より算出した $B=0.40$ の値¹⁹⁾ を用い、 $e^{-2B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2}$ を計算で求めたため、 γ 相のものでは真の値とに差を生じている。

X線の波長 λ は格子定数の関数であり、格子定数の誤差によりやや差を生じる。線吸収係数 μ はX線の波長 λ と含有元素および試料密度の関数であるが、含有元素は各元素の重量比を配分して求めているので誤差の要因としては少ない。ただし、X線の波長 λ の誤差と α 相、 γ 相に同じ密度を用いたことにより、誤差を生じる可能性がある。

入射ビームの強度 I_0 についてはランダム方位試料の粉末電解鉄の回折線強度を理論強度 $(\lambda^3/\mu) \times R$ で除して算出したため、Si(Li) 半導体検出器の検出効率の差により、実際のものとは差が生じているが、体積率の計算においては $I_0 \times (\lambda^3/\mu) \times R$ の値が単相ランダム強度となるため、この誤差による影響は少ない。

以上、集合組織のない単相の回折線強度の誤差要因について考えたが、主に影響するものは温度因子 e^{-2M} および原子散乱因子の値と考えられる。

(2) 回折線の測定本数

各相から複数本の回折線を選び、その強度から平均的な相体積率を求めることにより、集合組織の影響の補正効果は向上する。しかし、連続X線回折法において測定可能な回折線の数は (i) α 相と γ 相の回折線の分離の可否、(ii) 半導体検出型の検出効率、(iii) 入射X線の波長分布の広さにより決まる。すなわち、ブラッグ角が小さいと回折線のエネルギー差が大きくなり、分離しやす

い。ただし、測定回折線の数は減少する。通常の Si(Li) 半導体検出器では、 $\text{FeK}\alpha$ (6.4 keV) けい光X線検出における分解能は 1000 cps で 200 eV 以下であり、回折線のエネルギー範囲 10~50 keV では分解能は若干、低下するが、この程度の分解能を有していれば、ブラッグ角 $\theta=11^\circ$ 程度では $\alpha(110)$ と $\gamma(111)$ のピークの分離は可能である。しかし、 $\text{MoK}\alpha$ 特性X線回折法で分離可能な、 $\alpha(222)$ と $\gamma(331)$ などの分離は不可能である。

また、Si(Li) 半導体検出器では検出効率において、60 keV 程度以上の高エネルギー側では検出効率は 10% 以下に減少するため (Ge(Li) 半導体検出器では減少が少ない)、事実上、高エネルギーのX線の検出は不可能である。また、通常、X線回折に用いられるターゲットの印加電圧では、発生するX線のエネルギーは最大 60 keV 程度である。これらの条件から測定可能なX線の波長は最短波長で 0.3 Å 程度であり、測定可能な回折線の数も決まる。ただし、 α' 相を含む試料では、回折線が二重線になり γ 相の回折線との分離が、困難になるため測定可能な回折線の数は減少する。

2相ステンレス鋼での測定において、 α 相 4 本、 γ 相 5 本の回折線を測定したが、 Mo 特性X線回折法の α 相 8 本、 γ 相 8 本と比較すると少なく、 Mo 特性X線回折法の測定値より正確さは劣つたものと考えられる。

一方、体積率の測定値に影響を与える因子として他に回折線の種類によるX線の浸透深さの差があげられる。2相ステンレス鋼については深さ方向に相の体積率差がないのでこの影響はないが、加工誘起変態マルテンサイトのように、体積率が深さ方向に分布をもつ場合にはX線の浸透深さの考慮が必要である。いま、表面層による回折線強度が試料全体による回折線強度の 95% になる浸透深さを $\text{CoK}\alpha$ 、 $\text{CuK}\alpha$ 、 $\text{MoK}\alpha$ の特性X線および連続X線について計算した結果を Table 3 および Table 4 に示す。ただし、 α' 相は α 相として扱つた。測定した α' 相の (200)、(211)、 γ 相の (200)、(220)、(311) の回折線についての浸透深さの範囲は、 $\text{CoK}\alpha$ 特性X線回折法では Table 3 に示すように 16.0~26.5 μm 、連続X線回折法では、測定に用いた $\theta=11^\circ$ で計算すると 11.3~46.3 μm であり、20~100 μm ピッチ程度の測定を行つた Fig. 9 の結果は、ほぼ正しい分布の傾向を表していると考えられる。

また、連続X線回折法では、ブラッグ角および回折線の種類による変動が大きいため、測定においてはこの点を考慮する必要がある。

また、測定時間については、人工2相試料および2相ステンレス鋼の測定において、 $\text{MoK}\alpha$ 特性X線回折法

Table 3. Penetration depth, X for monochromatic X-ray diffraction methods.

Phase	hkl	d (Å)	$\theta = 5^\circ$			$\theta = 10^\circ$			$\theta = 15^\circ$		
			λ (Å)	μ/ρ (g/cm ²)	x (μm)	λ (Å)	μ/ρ (g/cm ²)	x (μm)	λ (Å)	μ/ρ (g/cm ²)	x (μm)
α	110	2.027	0.353	5.24	31.7	0.704	34.5	9.3	1.049	111.4	4.4
	200	1.433	0.250	1.84	90.2	0.498	13.1	25.3	0.742	40.4	12.2
	211	1.170	0.204	0.604	274	0.406	7.48	44.2	0.606	22.7	21.6
	220	1.013	0.177	0.444	373	0.352	5.21	63.6	0.525	15.4	32.0
	310	0.906	0.158	0.399	415	0.315	3.75	88.0	0.469	11.3	43.0
	321	0.766	0.133	0.339	490	0.266	2.09	159	0.397	6.95	70.9
γ	111	2.070	0.361	5.55	29.8	0.719	36.9	9.0	1.071	120.0	4.1
	200	1.793	0.313	3.66	45.2	0.623	24.8	13.3	0.928	75.3	6.5
	220	1.268	0.221	1.06	156	0.440	9.55	34.5	0.656	28.8	17.1
	311	1.081	0.188	0.472	351	0.138	6.13	53.8	0.560	18.5	26.6
	222	1.035	0.180	0.453	366	0.360	5.50	60.0	0.536	16.4	30.0
	400	0.896	0.156	0.394	420	0.311	3.61	91.4	0.464	11.0	44.6
	420	0.802	0.140	0.356	465	0.278	2.59	127	0.415	8.01	61.4
422	0.732	0.128	0.344	481	0.254	1.95	169	0.379	6.26	78.6	

Table 4. Penetration depth, X for continuous X-ray diffraction method.

Phase	hkl	d (Å)	MoK α		CoK α		CuK α	
			$(\mu/\rho)_{Fe} = 38.3$		$(\mu/\rho)_{Fe} = 59.5$		$(\mu/\rho)_{Fe} = 32.4$	
			θ (degree)	x (μm)	θ (degree)	x (μm)	θ (degree)	x (μm)
α	110	2.027	10.1	8.7	26.1	14.1	22.4	2.2
	200	1.433	14.3	12.4	38.5	20.0	32.5	3.2
	211	1.170	17.7	15.1	49.7	24.5	41.2	3.9
	220	1.013	20.5	17.5	61.8	28.3	49.5	4.5
	310	0.906	23.1	19.5	80.0	31.6	58.3	5.0
	321	0.766	27.6	23.1	—	37.4	—	5.9
γ	111	2.070	9.9	8.6	25.5	13.8	21.9	2.2
	200	1.793	11.5	9.9	29.9	16.0	25.5	2.5
	220	1.268	16.3	14.0	44.8	22.6	37.5	3.6
	311	1.081	19.2	16.4	55.7	26.5	45.5	4.2
	222	1.035	20.1	17.1	59.6	27.7	48.2	4.4
	400	0.896	34.1	19.8	84.8	31.9	59.3	5.1
	420	0.802	26.3	22.1	—	35.7	74.1	5.7
422	0.732	29.1	24.2	—	39.1	—	6.2	

では 1 h 30 min 程度要するのに対して、連続X線回折法では特性X線回折法のようにスキャンニングすることがないため、20 min 程度の短時間の測定が可能であった。

6. 結 言

集合組織をもつ鋼の α 相 (あるいは α' 相) および γ 相の2相の体積率を定量するために、各相から複数本の回折線強度を測定し、集合組織の影響を補正する方法を連続X線回折法に適用し、従来から行われている特性X線回折法と比較し次の結果を得た。

(1) 連続X線回折法によつても、人工2相試料および2相ステンレス鋼の相定量を正確に行えることを確認した。ただし、正確さは、特性X線回折法によるものより、やや劣る。また、測定時間は20 min程度であり、

特性X線回折法による所要時間、1 h 30 min程度と比較し、迅速測定が可能である。

(2) 応用として、オーステナイト系ステンレス鋼管 (SUS 304) に発生した加工誘起変態 マルテンサイトの深さ方向の体積率の分布を測定し、連続X線回折法による測定値は特性X線回折法によるものと大差がないことがわかった。

最後に、本研究の機会を与えられ、発表を許可された住友金属工業(株)取締役中央技術研究所長西岡邦夫博士、終始ご指導をいただいた同本社技監白岩俊男博士、同中央技術研究所副所長邦武立郎博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 大和久重雄: 熱処理, 17 (1977), p. 194
- 2) B. D. CULLITY: Elements of X-ray Diffraction (松村訳) (1956), [アグネ社]
- 3) 白岩俊男, 藤野允克: 住友金属, 18 (1966), p. 76
- 4) R. L. MILLER: Trans. ASM, 57 (1964), p. 1892
- 5) B. L. AVERBACH et al.: Trans. ASM, 42 (1950), p. 112
- 6) 円山 弘: 分析機器, 9 (1972), p. 648
- 7) 円山 弘: 熱処理, 17 (1977), p. 41
- 8) P. R. MORRIS: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1586
- 9) C. R. HOUSKA and V. RAO: Met. Trans, 9A (1978), p. 1483
- 10) S. L. LOPATA and E. B. KULA: Trans. AIME, 233 (1965), p. 288
- 11) R. GULLBERG and R. LAGNEBORG: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1482

- 12) J. DURNIN and K. A. RIDAL: JISI, 206 (1968), p. 60
- 13) J. BURKE and D. W. HARVEY: JISI, 208 (1970), p. 779
- 14) B. GIESSEN and G. GORDON: Science, 159 (1968), p. 973
- 15) 西川恵子: 日本結晶学会誌, 20 (1978), p. 300
- 16) 長尾真人, 楠本 韶, 伊藤吉保: 材料, 26 (1977), p. 19
- 17) V. P. BANERJEE and P. CHARBIT: Science-Zeitschrift, 45 (1971), p. 549
- 18) たとえば日本金属学会: 金属データブック(1974) [丸善]
- 19) International Tables for X-ray Crystallography, III (1962) [Kynoch Press]
- 20) H. A. LIEBHAFSKY, H. G. PFEIFFER, E. H. WINSLOW, and P. D. ZEMANY: X-rays, Electrons and Analytical Chemistry (1972) [John Wiley & Sons]
- 21) 古賀逸策: 基礎工学必携, (1964), p. 126 [東京大学出版会]
- 22) 佐久間健人, 西沢泰二: 日本金属学会報, 10 (1971), p. 279
- 23) J. C. REDMOND: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16 (1944), p. 95
- 24) 白岩俊夫, 藤野允克, 小田泰雄, 山中和夫: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1910
- 25) J. C. RUSS: Energy Dispersion X-ray Analysis, (1971), p. 13, p. 104 [ASTM]
- 26) たとえば西山善次: マルテンサイト変態 (基本編), (1971) [丸善]
- 27) R. S. ROBERTS: Trans. AIME, 197 (1953), p. 203
- 28) たとえば内藤武志: 熱処理, 17 (1977), p. 211
- 29) J. DURNIN and K. A. RIDAL: JISI, 206 (1968), p. 60
- 30) 長尾節夫, 加藤 弘: 第 11 回材料強度に関する討論会予講集(日本材料学会材料強度部門委員会) (1974), p. 31