

論文

UDC 620.186.8 : 548.73 : 669.15'24'26-194.56 : 65.011.56

X線回折による結晶粒度自動測定技術の開発*

星野 和夫 **・伊東建次郎 **・藤岡外喜夫**

円山 弘***・荒木 宏侑***・熊沢 昭二***

Measurement of the Grain Size by X-ray Diffraction

Kazuo HOSHINO, Kenjiro ITO, Tokio FUJIOKA, Hiromu MARUYAMA,
Hiroyuki ARAKI, and Shoji KUMAZAWA

Synopsis:

We have developed the technique by which the grain size of austenitic stainless steels can be measured nondestructively and rapidly by utilizing the fact that the numbers of spots along Debye Scherrer rings relate to the numbers of grains in the area irradiated by X-ray.

The principle and results of this study are as follows.

1) It is shown theoretically that the numbers of spots along Debye Scherrer rings diffracted by X-ray relate to those of grains in the irradiated area. Thus the diameter of grains, d can be counted in principle but this can not be done by a simple method. The relative standard deviation (D) of X-ray intensities which are measured at the points distributed along Debye Scherrer rings is theoretically shown to be related to the diameter of grains and its reliability is proved experimentally.

2) The precision of proportional relation between D and d depends on sampling numbers. Larger sampling numbers give the higher precision. The number of points for intensity measurement along Debye Scherrer rings is limited by the limitation of the space, and consequently the number is enlarged by changing the measuring positions.

3) The value of D are affected by the preferred orientation and mixture of large grains. These effects should be corrected in order to enhance the precision and this can be done mathematically.

1. 緒 言

金属材料の結晶粒の大きさが材料特性の利害得失に及ぼす影響は使用環境や用途によつて異なる。結晶粒が粗いと靱性を損ねたり、塑性変形を受けたときオレンジピールと称する肌あれが発生したりする。一方、結晶粒が細かいと常温での強度は上昇するが高温での強度は低下する。また常温では十分な延性が得られない場合もある。

オーステナイト (γ) 系ステンレス鋼においても例外ではなく、実用途に供されるときはその用途に応じて結晶粒をコントロールした材料が供給されている。

しかし、 γ 系ステンレス鋼は、SUS321 のような Cr カルバイドの析出に対しての安定化鋼や極低炭素以外は 600~900°C の範囲で鋭敏化する¹⁾ ことおよび再結晶温

度が高い²⁾ ことなどから一般に 1000~1100°C で焼鈍されるので、結晶粒が粗大化しやすい条件下にある。したがって、焼鈍に際しては温度と通板速度のきびしい管理が必要とされ充分なる注意が払われている。

しかし、実際に焼鈍ラインを通板された材料の結晶粒の大きさが判明するには、かなりの時間的遅れを余儀なくされている。なぜならば、現在実施されている結晶粒度の測定方法は、被測定物である材料を機械的か化学的に鏡面研磨しその後適当な液で化学腐食し結晶粒界を観察することによつて実施されている。このような過程をへて検出された組織をもとにして結晶粒の大きさを導きだす方法としては JIS G0551, G0552 に比較法と切断法が規定されている。前者は簡便であるが一種の官能試験であるために個人誤差が生じやすい。後者は誤差は少ないが、結晶粒界の数を読みとるのにかなりの労力と時

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 6 月 15 日受付 (Received June 15, 1977)

** 日新新鋼(株)周南製鋼所 (Shunan Works, Nisshin Steel Co., Ltd., 4976 Tonda Shin-nanyo-City 746)

*** 理学電機(株) (Rigaku Corporation)

間を要する。最近では結晶粒界の数の測定を光学系を通じて得られる情報をもとに読みとり自動的に結晶粒度を算出する装置が市販されている。

しかし、この装置はあくまでも組織が検出されたあとでの情報処理装置であり、鋼帯および鋼板の製造工程中に迅速に結晶粒度を求めるまでには至っていない。そこで筆者らは、焼鈍酸洗ラインで非破壊的かつ迅速に結晶粒度を測定する装置および技術の開発をすすめてき測定可能な段階に至ったので、その原理および結果について報告する。

2. 測 定 原 理

2.1 基本的測定原理

結晶方位がランダムでかつ微細な結晶粒をもつ材料のX線回折像は、一般に連続に近いデバイリングを与え、同一X線光学系のもとで大きな結晶粒をもつ材料のX線回折像は斑点状のデバイリングを与えることはよく知られている。このことから、デバイリングの斑点の状態を定量的に観察することにより、結晶粒径が定量的に測定されることが容易に推察される。

Photo. 1 に結晶粒径の異なる二つの試料によるデバイリングを示した。同一X線光学系のもとでは、結晶粒径が小さいときデバイリングの中の斑点の数が多く、径が大きいときはその逆にデバイリングの斑点の数は少なくなる。したがって、デバイリングの中の斑点の数を数

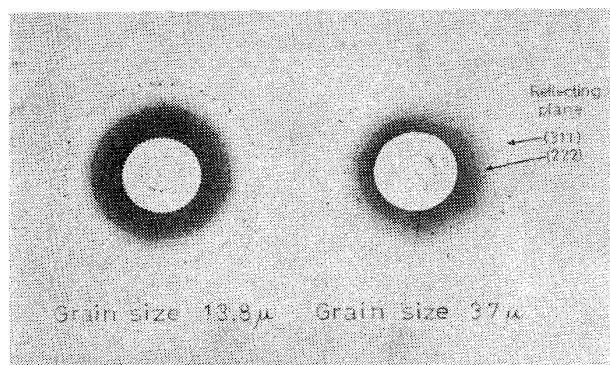


Photo. 1. Debye Scherrer patterns of stainless steel of different grain size.

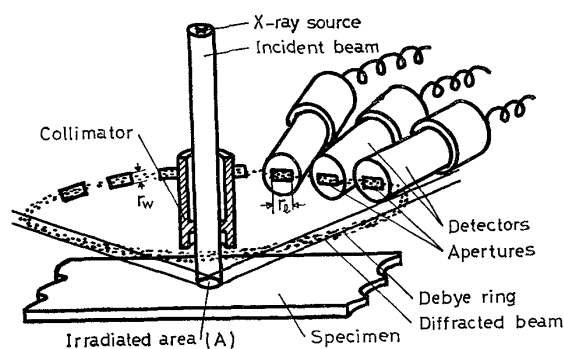


Fig. 1. Schematic diagram of the measuring principle.

えることにより結晶粒径が測定される。しかし、この方法は迅速測定という面では目的を達成しない。

Fig. 1 に本研究で用いる迅速でかつ非破壊的な結晶粒度測定法の原理図を示した。いま、X線に照射された試料の面積を A 、そこに存在する結晶粒の径を d とし、X線の侵入深さを x とすれば、X線に照射された領域(A)内に存在する結晶粒の数の平均値 $(\bar{N}_{ir})$ は近似的に(1)、(2)式で与えられる。

$$\bar{N}_{ir} = Ax/d^3 \quad (x \gg d) \quad (1)$$

$$\bar{N}_{ir} = A/d^2 \quad (x \ll d) \quad (2)$$

X線の侵入深さ x は回折に寄与する有効厚さを示し、Fig. 1 のように X 線が垂直入射する場合(3)式となる³⁾。

$$x = Kx \cdot \sin \phi / \mu(1 + \sin \phi) \quad (3)$$

$$\text{ただし、} Kx = \ln \{1/(1 - Gx)\}, \phi = 2\theta - 90^\circ$$

ここで、 μ は線吸収係数であり、 Gx は無限厚さの試料に対して何パーセントまでの回折強度を有効厚さとするかを示す値である。Table 1 に Gx を 90, 95, 99% にしたときの $\text{CoK}\alpha$, $\text{CrK}\alpha$ による γ 系ステンレス鋼の有効厚さを示した。

X線に照射された領域A内の結晶粒のうち、回折条件を満たす結晶粒の数の平均値 $(\bar{N}_{dg})$ は(4)式で与えられる⁴⁾。

$$\bar{N}_{dg} = \bar{N}_{ir} \cdot P/2 \cdot \cos \theta (\phi + \eta) \quad (4)$$

ここで、 P は多重度因子、 θ は Bragg 角、 ϕ は試料か

Table 1. Effective penetration depth according to measuring conditions.

X-ray	Reflecting plane (hkl)	Diffraction angle 2θ ($^\circ$)	Linear absorption coefficient (cm^{-1})	Depth of X-ray penetration (μ)		
				90%*	95%*	99%*
$\text{CoK}\alpha$	311	111.5	895	6.9	9.0	13.8
$\text{CrK}\alpha$	220	128.7	836	10.6	13.8	21.2

* : The diffracted X-rays intensity ratio to the one of the sample having infinite thickness.

らX線源をみた立体角、そして η 回折線の自然幅と試料のひずみによる因子である。

いま、X線源として $\text{CoK}\alpha$ を用い平均して 14μ 以上の結晶粒径をもつ γ 系ステンレス鋼の(311)反射を観測した場合、近似的には試料の表面層にある結晶粒による回折斑点のみが観測されていることになる。したがって、(2)、(4)式を用いて計算される回折斑点の数がデバイリング上に現われることになる。

デバイリングの円周に沿って長さ r_e 、その直角方向に回折線の半価幅より十分大きな幅 r_w をもつアパーチャを置いたとき、アパーチャの中に入る斑点の平均的な数($\bar{N}_g$)はデバイリング全周の長さを L_D とした場合、(5)式となる。

$$\bar{N}_g = \bar{N}_{dg} \cdot r_e / L_D \quad \dots\dots\dots (5)$$

また(2)、(4)、および(5)式から N_g と結晶粒径との間に、(6)式の関係が成り立つ。

$$\bar{N}_g = K^2 \cdot A \cdot r_e / d^2, \text{ または } d = K \sqrt{A r_e} \cdot 1 / \sqrt{\bar{N}_g} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{ただし, } K = \sqrt{P/2 \cdot L_D \cdot \cos \theta (\phi + \eta)}$$

一方、Fig. 1 に示したようにデバイリングの円周に沿って同一サイズの n 個のアパーチャを並べ、それぞれのアパーチャ内に入る斑点の数を $N_{g1}, N_{g2}, \dots, N_{gi}, \dots, N_{gn}$ とすると、 N_{gi} は結晶粒がランダム方位である仮定から回折斑点の分布もランダムでありPoisson分布に従う⁵⁾。したがって、 n 個のアパーチャによる斑点の数の相対標準偏差(D_g)は(7)式となる。

$$D_g = 1/\bar{N}_g \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (N_{gi} - \bar{N}_g)^2 / n} = 1/\sqrt{\bar{N}_g} \quad \dots\dots\dots (7)$$

(7)式における N_{gi} 、 $\bar{N}_g$ は簡単に実測しえないが、それぞれのアパーチャを通過する斑点によるX線強度の計数値 N_{si} は容易に実測できる。この N_{si} は N_{gi} に比例することからX線の発生機構からくる統計変動を無視して考えると N_{si} の相対標準偏差(D)は D_g に等しくなり、(8)式で表わされる。

$$D_g = D = 1/\bar{N}_s \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (N_{si} - \bar{N}_s)^2 / n} \quad \dots\dots\dots (8)$$

また、(6)、(7)、(8)式から(9)式が得られる。

$$d = K \cdot \sqrt{A \cdot r_e} \cdot D \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9)式は回折斑点の粒状性からくるX線強度の相対標準偏差を求めることにより、結晶粒径を求めうることを意味している。

2.2 原理の適用と誤差について

前述の原理は次のような仮定の上に成り立っている。

⑧ 1つの試料内では結晶粒径は等しく、回折に寄与する結晶粒は試料表面に存在するもののみであり、かつそれ

らの結晶粒による回折斑点は等しい回折強度を与える。

⑨ 試料は集合組織をもたない。すなわち、デバイリングの円周にそって回折斑点はランダムに分布している。

しかし、実用材料はこれらの仮定を完全には満足しえない。実際面においてこの測定原理が実用材料にどれくらい適用できるか、また適用するにはどのような対策をとるべきかについて検討をくわえる。

この検討に用いたX線光学系をFig. 2に示す。 N_{si} の測定はデバイリングの円周に沿って n 個のアパーチャを置くかわりに1個のアパーチャを用い、試料を試料面内で約 15° づつ回転させることにより行ない、その測定回数を24とした。供試材としてTable 2に示した結晶粒径をもつSUS 304を用いた。

2.2.1 X線照射野(コリメータサイズ)とアパーチャサイズが検量線におよぼす影響

(9)式の妥当性および比例定数 K を検討するためにコリメータサイズとアパーチャサイズの組合せを変えて実験を試みた。Fig. 3は0.3, 1.0, 1.4mm ϕ のコリメータにそれぞれ20, 8.9, 5.7mmのアパーチャ(r_e)を組合せたときの実験結果を示す。 D_m はバックグラウンドを含んだ計数値の相対標準偏差であり、 d は切断法により求めた結晶粒径である。この実験結果から次のことがいえる。

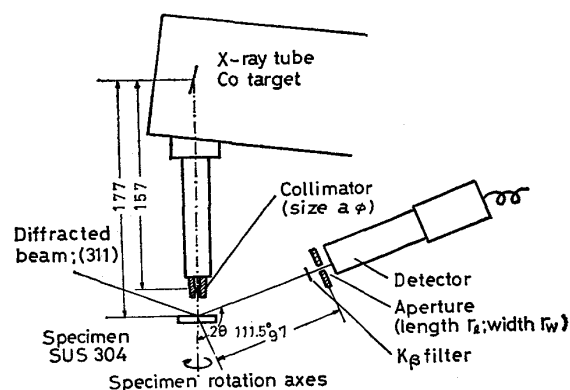


Fig. 2. X-ray optics employed for the experiment.

Table 2. Specimen No., grain size No. and grain size of the specimens used for measurement.

Specimen	Grain size No.	Grain size (μ)
1	11.2	8.4
2	9.7	13.8
3	9.0	17.5
4	7.8	26.4
5	6.9	37.0
6	5.2	66
7	4.4	87

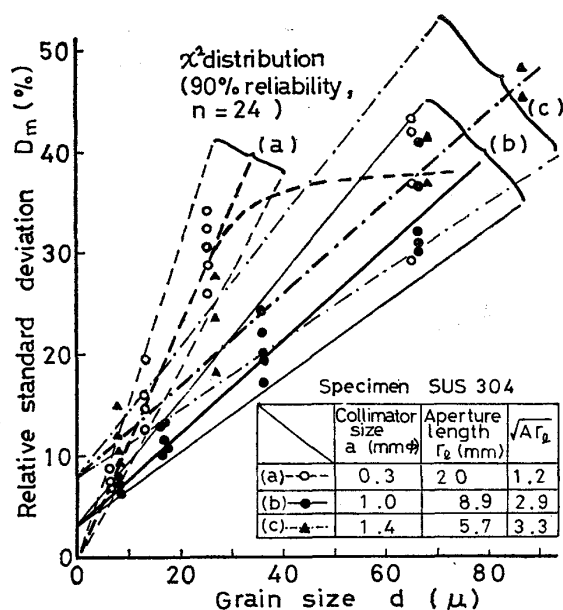


Fig. 3. Difference of the calibration curve due to difference in combination of the aperture length with the collimator size.

① d と D_m との検量線の勾配は、(9) 式の $\sqrt{Ar_e}$ の値によつて異なるが、完全な正比例関係を示さない。したがって、 D_m の d 依存性は実験値で求める必要がある。

② D_m と d の正比例関係は検量線の全領域になく、 d のある限られた範囲内に存在する。この比例関係の成り立つ範囲は検量線の勾配が低いほど長い。この現象はコリメータサイズと r_e の値の組合せに依存していると考えられる。この現象をさらに明確にするために、コリメータサイズ 0.8, 1.2 mmφ, アパーチャ長さ (r_e) 2.7 mm 組合せについて実験し、検量線が直線領域からはずれる限界の結晶粒径 ($d_{max.}$) について検討した。その結果を Fig. 4 に示した。縦軸は検量線が直線域からはずれる限界の結晶粒径であり、横軸は使用したコリメータサイズである。Fig. 4 より、アパーチャの長さ、コリメータサイズが小さいと直線領域が狭く、アパーチャの長さ、コリメータサイズが大きくなるとその直線領域が広がることがわかる。この原因として、一つのアパーチャが何個以上の斑点をとらえているかによると考えられる。同一光学系のもとで回折斑点をフィルムに撮影し検討した結果、一つのアパーチャ内に最低 3~4 個の回折斑点が通過すれば検量線は直線領域を保持しうることがわかった。

③ d と D_m との比例定数が小さくなるにしたがつて、検量線は零点を通らなくなると同時に、この切片の値が大きくなる。切片の値が大きき場合、小さな結晶

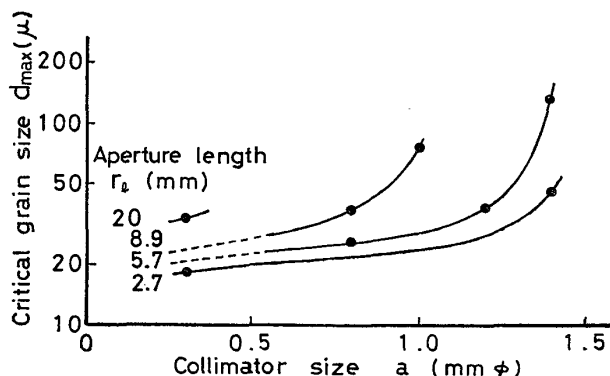


Fig. 4. The relations between the critical grain size ($d_{max.}$) with which the calibration curve deviates from the linear region, and the collimator size and the aperture length.

粒径において D_m のバラツキ幅が大きくなる。これは測定原理の項で無視した X 線の発生機構からくる統計変動、バックグラウンドの統計変動および集合組織からくる影響などに起因すると考えられ、次項にてこれらの因子がどのように影響しているかについて検討する。

2.2.2 バックグラウンド、回折強度および集合組織による影響

バックグラウンドの計数値 (N_b) に対する相対標準偏差 (D_b) と回折線の平均計数値 ($\bar{N}_s$) からくる相対標準偏差 (D_x) は D の測定に必ず附随してくる。また、材料に集合組織がある場合、集合組織により回折線の計数値にバラツキが生ずる。この集合組織による相対標準偏差 (D_t) も考慮する必要がある。 D , D_b , D_x および D_t は互に独立であるから、実測される相対標準偏差 (D_T) は (10) 式で与えられる。

$$D_T = \sqrt{D^2 + D_b^2 + D_x^2 + D_t^2} \dots\dots\dots (10)$$

使用する X 線光学系と測定条件がきまると、 $\bar{N}_s$, N_b の値は測定試料の粒径の差異にもとづく変化にはほとんど関係なくきまつてくる。したがって、 D_b , D_x は試料間の粒径に関係なく一定の値とみなせる。また、集合組織も試料間の粒径に関係なく一定の集積度を示すとする、 D_t も一定の値になる。

Fig. 5 は $\sqrt{D_b^2 + D_x^2 + D_t^2} \equiv D_1$ がそれぞれ 10%, 15% の値を示すとき D に対し D_T がどのような影響を及ぼすかを示したものである。 D_1 の値は D が大きいときには D_T に大きな影響を与えないが D が小さいとき D_T に大きな影響を及ぼすことになる。

この計算値にもとづいて Fig. 3 の実験結果を考察すると (a) は見掛け上零点を通る検量線になつてはいるが、実際は零点近傍で検量線は直線ではなく曲線になり、零点

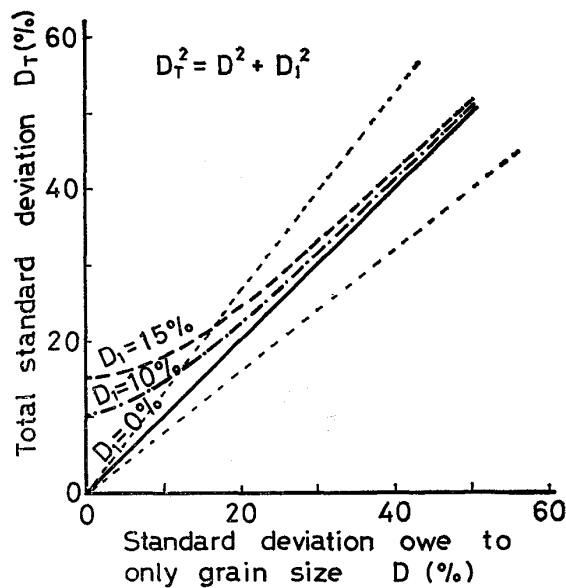


Fig. 5 Estimation of effects on the total standard deviation (D_T) by the standard deviations (D_1) other than that due to the grain size.

を通らないものと思われる。(b), (c) は小さな結晶粒度において D より D_1 が大きな値になり、零点を通らない検量線になつている。また、(c) は (b) より D_1 の影響が大きく作用して D_m のバラツキとして現われたものと推察される。

2.2.3 サンプルング数による誤差

相対標準偏差の精度は (8) 式にみられるように n の大きさ、すなわち個々の計数値のサンプル数をいくらにするかによつて大きく支配される。サンプルング数に依存する D の誤差は χ^2 分布から評価できる。サンプルング数に対する χ^2 分布から求めた標準偏差推定値の誤差を Fig. 6 に示した。

サンプルング数を増していくと急激に誤差が少なくなってくる。したがつて高い精度を要求する測定ではサンプルング数を多くすることが不可欠の要素である。

3. 装置、供試材および実験方法

3.1 装置

結晶粒度測定装置として試作した装置のブロックダイヤグラムを Fig. 7 に示した。大別して、X線発生装置部、測定ヘッド部、計数演算処理部、架台部の4要素から構成されている。

X線発生装置はX線管電圧波形がコンスタントポテンシャルタイプの2kW型を用いた。

測定ヘッド部はX線源、コリメータ、アパーチャおよび計数管からなっており、これらがすべてヘッド部のベ

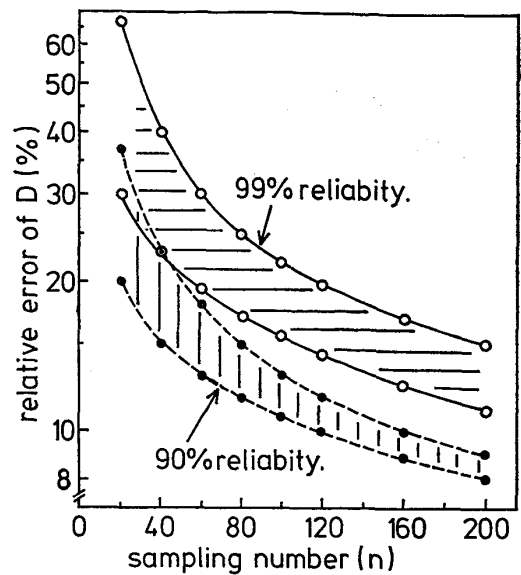


Fig. 6. The relation between the sampling number and reliability of standard deviation calculated from χ^2 distribution.

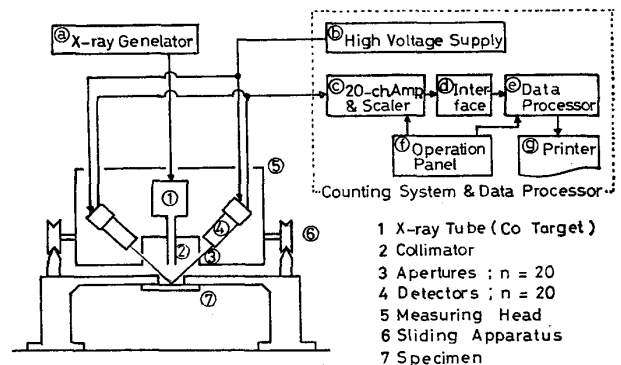


Fig. 7. Block diagram of the measuring system of the grain size of stainless steel.

ースの上に組み付けられた一体構造になつている。X線光学系は完全な固定光学系であり、コリメータの径およびアパーチャの長さは、前項の検討にもとづきそれぞれ $0.8\text{ mm}\phi$ 、 9.4 mm (デバイリングに沿つて 6°) とした。アパーチャの位置は、X線管球に Co 対陰極を用い、 γ 系ステンレス鋼の (311) による K_α 回折線のみを受光する角度位置に固定した。アパーチャの幅は試料の合金成分の固溶量の変動にもとづいて生ずる回折角の変化および試料位置に若干の変化があつても回折線の積分幅が全部受光できるように配慮し、 2.6 mm とした。アパーチャの数は (8) 式の n に相当し、精度を高めるためには多いことが好ましいが寸法上の制約から 20 個とした。

$n=20$ では精度が悪い。この欠点を補うためには測定箇所を増してサンプルング数を大きくする方法を採用す

Table 3. Fabrication history of measuring specimens and groups separated by total percentage of cold rolled reduction. The figure in bracket shows number of specimens.

Moulding	Hot rolling	Times of intermediate annealing	Total percentage of cold rolled reduction	Groups
Ingot [7]	Steckel mill [18]	None [55]	≤55% [12]	I
			55~65% [21]	II
Continuous casting [110]	Tandem mill [99]	Once or twice annealing [62]	≥65% [22]	III
			≤64% [8]	IV
			64~74% [17]	V
			74~84% [32]	VI
			≥84% [5]	VII

る。架台車はこの目的のために設けたもので、測定試料に対し一定の距離を保持しながら水平移動できる機構になっており、多くの位置での測定を可能ならしめている*。

計数管はアルゴンを封じた比例計数管であり、20 個のアーチャーに対応して 20 個配置してある。

計数演算処理部は 20 個の計数管がそれぞれ独立に検出した X 線強度をマルチチャンネルスケーラでそれぞれ独立に計数し、インタフェースを介して順次読み出し、あらかじめ指定したプログラムにしたがって演算処理を実行し、結果をプリントアウトする。

演算の内容は測定モードにより以下に示すことが可能になるシステムになっている。

(1) 計数管補正モード

比例計数管は計数管窓（マイカ）厚、計数管ガス圧に若干の相違があることが多く、必ずしも 20 個の計数管が同じ計数効率を示さない。また、長時間使用することによる劣化の度合も等しいとは限らない。したがって、それぞれの計数管について計数効率の補正を定期的に行なっておく必要がある。

この補正は後述する標準試料を用いて各計数管の補正係数を求め、コンピュータに記憶させ、粒度測定時にそれぞれの計数管固有の補正係数を測定値に乗じて行なう。

(2) 測定モード

粒径測定を実行するモードであり基本的には (11)、(12)、(13) 式にしたがった演算を行なう。

$$D_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{I_i}{C_i} - \bar{I} \right)^2}{n_c - 1}} \times \frac{100}{\bar{I}} \dots \dots \dots (11)$$

$$d = \frac{D_m - B_j}{A_j} \dots \dots \dots (12)$$

$$G. S. N = 17.283 - 2.885 \ln d \dots \dots \dots (13)$$

ただし、 I_i : i 番目の計数管による計数値

$\bar{I}$: n_c 個の計数管による平均計数値

C_i : i 番目の計数管の補正係数

n_c : 計数管の数

A_j : 検量線の勾配 (j : 検量線の種類)

B_j : 検量線の切片の値

G. S. N. : JIS 規格で示される粒度番号

(3) 計数値直接読み取りモード

計数系を検査するためのモードであり、任意の計数管から計数値を直接読み取ることができる。

3.2 供試材および実験方法

周南製鋼所の No. 4 連続焼鈍酸洗ライン⁶⁾を通板された SUS304 のうちで、特に結晶粒度の管理を必要としている板厚 2.0 mm 以下のコイルから無作為に抽出した 117 コイルのカット・サンプルを測定対象とした。これらのコイルの製造履歴の概要を Table 3 に示す。

標準試料は鋭敏化 (650°C で 1 h 保持) した SUS304 をスト劳斯溶液 (JIS G0575) で粉末化した。この微粉末を 100 kg/mm² で圧縮したのち、1000°C で 30 min 間焼結し再度加圧した。あとの加圧は粉末焼結板に存在する粒度情報をひずみを賦与することによって消去するためである。

Fig. 7 に示した架台の下に上述のカット・サンプルあるいは標準試料をセットし高さを調整したあとに、各計数管による X 線強度の計数値と (11) 式より計算された D_m をプリントアウトした。1 回のプリントアウト終了後、架台車を約 2 mm 水平移動し、照射位置を変えて測定した。この測定を 10 回繰り返したのち、算術平均した D_m を $\bar{D}_m$ とした。

測定にあたっては管電圧 35 kV、管電流 30 mA、測定時間は 2 s である。各比例計数管ともあらかじめ検討したプラトー領域の電圧 (1550~1700 V) を Fig. 7 の分圧器⑥で分圧して印加した。本実験を通じて X 線計数値は最高 7000 cps であり、計数の数え落し率は 3% 以内である。

* 同一照射位置で測定を繰り返すことは、X 線の統計変動内での D_m のバラツキであり、サンプリング数を多くすることにならない。

測定に供したサンプルの最近接した箇所から結晶粒径測定用小片を採取した。650°C, 1h 保持の鋭敏化を施したのち、エメリーペーパーとバフで鏡面研磨仕上げし10% シュウ酸電解腐食 (JIS G0571) で組織を検出した。このときの研磨と電解腐食による表面除去量はすべてのサンプルで15~25 μ の範囲である。結晶粒度の算出は JIS G0552 の切断法によった。

4. 実験結果および考察

4.1 測定位置に関する検討

本手法は前述したように、入射X線、被測定物、計数管の3者の幾何学的条件の制約を著しく受ける。あらかじめ故意にサンプル位置を基準点より変動させ、その量がX線強度の計数値と D_m に及ぼす影響を検討した。その結果を Fig. 8 に示す。この場合、X線の照射位置は平面内で固定されており測定ヘッド部に対し垂直方向に高さのみが変化している。測定に際し測定時間は8sとしX線強度の計数値は20個の計数管による計数値の平均値で、バックグラウンドの強度も含めている。 D_m は20個の計数管内での相対標準偏差であり、(11)式における $n=20$ に相当する。基準点よりずれるにしたがつて回折X線の一部がアパーチャによつてカットされるため計数値が低下し、バックグラウンドの寄与率が高くなつて D_m の低下をまねく。この計数値と D_m の低下の現象は必ずしも左右対称となっていない。基準点に対しサンプル位置が偏倚する場合、一側では K_{α_2} による回折線がカットされはじめるので、計数値はゆるやかな減少となるが、+側では K_{α_1} の回折線がカットされはじめるので急激な低下となつて観察される。一方、 D_m は K_{α_1} , K_{α_2} の回折線そのものに粒度情報をもっているた

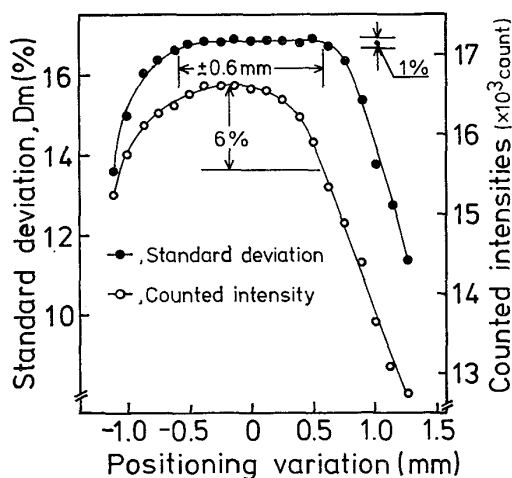


Fig. 8. Effect of positioning variation, which is deviated from standard position on standard deviation and counted intensities.

めに、サンプル位置の偏倚に対し幅広い許容領域がある。いまかりに測定試料の高さ方向の位置のずれが測定ごとに ± 0.6 mm の範囲で変動するとすれば、計数値は6%低下するが、 D_m は1%の相対誤差を生じるにすぎない。この場合、計数値の低下はアパーチャの幅をひろげることによつて免がれるが、アパーチャの幅がひろくなると計数値に及ぼすバックグラウンドの寄与率が大きくなり、 D_m と d との感度が鈍くなることが考えられる。試料の測定時の架台の移動にともなう高さ変動は、基準点に対し ± 0.2 mm 以内におさまっていたので高さ変動にともなう誤差は無視しうると考える。

4.2 測定結果および考察

117個のサンプルについて求めた $\overline{D_m}$ と結晶粒径 (d) との関係を Fig. 9 に示す。117個のサンプルをすべて1つの母集団とみなし最小二乗法で、 $\overline{D_m}$ と d との関係を求めると $\overline{D_m} = 0.66d$ となる。破線は、この $\overline{D_m}$ と d との関係式で求まる d を中心にして JIS で規定されている結晶粒度番号に換算して、 ± 0.5 の範囲*を示すものである。図中の $a_k \sim d_k$ ($k=1 \sim 3$) は以降の検討において、各付号ごとに同じ原因で類似の挙動をとるものであるため、本図でその位置を明確にした。 $\overline{D_m}$ と d とは良い相関を示しているが、 ± 0.5 の範囲からはずれるデータも一部見受けられる。Fig. 9 では製造工程が種々異なるにもかかわらず、117個を1つの母集団として取り扱っている。たとえば冷延率の大きさで分類した I ~ VII 別に眺めると冷延率の低い I, IV の $\overline{D_m}$ は検量線の下側に存在し、冷延率の高い II, VII の $\overline{D_m}$ は検量線の上側に存在する。すなわち、 $\overline{D_m}$ と d との間には I ~ VII 別

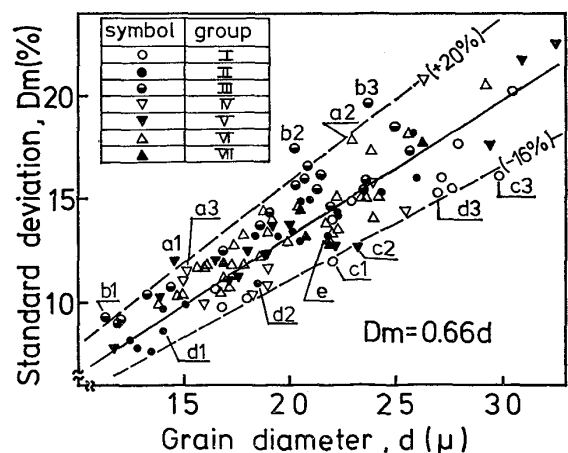


Fig. 9 Relation between standard deviation and grain diameter.

* 0.5 という値は特別な意味をもたないが、結晶粒測定の JIS G0551 の比較法が JIS G0552 の切断法に対し、測定値の約 95% が ± 0.5 以内におさまっているという経験から設定したものである。

に異なつた関係式が得られ、それぞれの関係式のもとでは全数 ± 0.5 の範囲内におさまる。

これまで扱ってきた根拠をなす理論はすべてデバイリングが円周方向に均一であること、すなわち結晶方位は全くランダムであることを前提としている。しかし、測定の対象が冷延鋼板であることから集合組織は無視しえないと考えられる⁷⁾。

試料面内で揺動させている試料に X 線を垂直入射させ、試料法線に対し角度 $34.25^\circ (= \pi/2 - \theta)$ をなす回折面 (311) の反射強度を β (面内) 回転して求めたものを Fig. 10 に示す。Fig. 10 の計数値の変化は垂直入射によつて形成される (311) 面のデバイリングの円周方向にそつての強度変化を示している。この場合、試料は揺動されているために結晶粒径に関する情報は含まれていない。計数値の変化は集合組織に起因するものである。b2 はデバイリングにそつての計数値の変化は大きい、e の計数値の変化は小さい。この計数値の変化の大きさは、冷延率の大きさに依存している。本結晶粒測定方法はデバイリングにそつての強度のパラツキを利用して、計数値には粒度情報と集合組織情報を含んでいることになり、Fig. 9 のように製造履歴の異なるものを一つの母集団とみなすと、集合組織に起因する強度のパラツキが情報の中に入り、 $\overline{D_m}$ と d の関係を乱す。したがつて集合組織に影響を与える因子を抽出し、その因子を類別して各々について $\overline{D_m}$ と d の検量線を作成すれば、より信頼しうる検量線が作成しうる。しかし、それらの因子を具体的にどのように類別するかまた各因子の相乗効果をどのように分割するかという点が不明である*。また検量線の数を増すことは煩雑さがともない本研究の最終目的としているオン・ライン測定という立場からは好ましくない。

この集合組織が及ぼす $\overline{D_m}$ への影響をキャンセルする

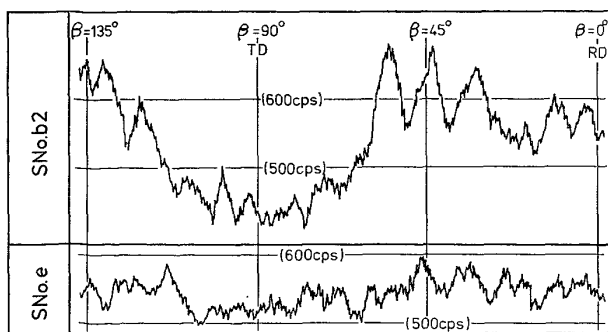


Fig. 10. Variation of the counted intensities of b2 and e along Debye ring.

* γ 系ステンレス鋼の場合、機械的性質、成形性などの面に集合組織が及ぼす影響が少ないため製造上の因子と集合組織の関係についての報告は少ない。

ためにアウト・プットした個々の計数値をもとに 95 個のサンプルについて Fig. 11 のような処理を行なつた。Fig. 9 に示した $\overline{D_m}$ は、Fig. 11 における列方向に求めた D_{ij} ($j=1\sim 10$) を行方向に算術平均した D_J に相当する。この D_{ij} ($j=1\sim 10$) そのものに集合組織による影響も含まれているので、 D_J もその影響を受ける。Fig. 11 においてまず行方向 D_{ij} ($i=1\sim 20$) を求め列方向に算術平均すると、Fig. 10 における β 回転でのある一点でのみ D_{ij} ($i=1\sim 20$) を求めていることから集合組織の情報は混入されていないと考えられる。このようにして求めた D_J と d との関係を Fig. 12 に示す。この場合、計数値のうちでバックグラウンドに相当する強度はカットして計算したので、最小二乗法で求めた $\overline{D_m}$ と d との関係式の係数は Fig. 8 の場合よりも大きくなっている。この処理によつて、Fig. 9 で ± 0.5 よりはずれていた b_k 系、 c_k 系が ± 0.5 以内におさまつたが、新たに d_k 系が範囲外にでた。ただ、この検量線は a_k 系のデータが係数を若干大きくしており、 a_k 系のデータがないとすれば d_k 系は ± 0.5 以内におさまる。

この a_k 系の $\overline{D_m}$ の異常性の原因および解決方法を次に検討する。Photo. 2 は a2 と e の光学顕微鏡組織である。a2 は母集団の大半の試料と異なり粒径の大きな結晶粒が混在しているのが特徴的である。切断法でほぼ

Number of counting system, i 20-----i-----1	Times of measurement, j (=1~10)							D _j
	1	2	3	----- j -----	10			
1	I ₁₋₁	I ₁₋₂	I ₁₋₃	----- I _{1-j} -----	I ₁₋₁₀		D _{1j}	
2	I ₂₋₁	I ₂₋₂	I ₂₋₃	----- I _{2-j} -----	I ₂₋₁₀		D _{2j}	
3	I ₃₋₁	I ₃₋₂	I ₃₋₃	----- I _{3-j} -----	I ₃₋₁₀		D _{3j}	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	
i	I _{i-1}	I _{i-2}	I _{i-3}	----- I _{i-j} -----	I _{i-10}		D _{ij}	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	
20	I ₂₀₋₁	I ₂₀₋₂	I ₂₀₋₃	----- I _{20-j} -----	I ₂₀₋₁₀		D _{20j}	
D _J	D _{i1}	D _{i2}	D _{i3}	----- D _{ij} -----	D _{i10}			

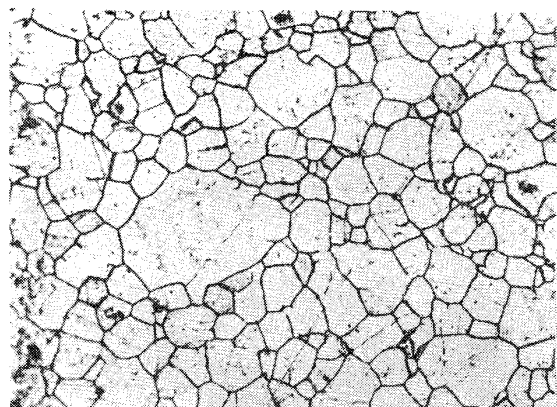
$$(D_J) \quad D_{ij} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{20} (I_{ij} - \overline{I_{ij}})^2}{(20-1)}} \times \frac{100}{\overline{I_{ij}}}$$

$$\overline{I_{ij}} = \frac{\sum_{j=1}^{20} I_{ij}}{20}, \quad D_J = \frac{\sum_{j=1}^{10} D_{ij}}{10}$$

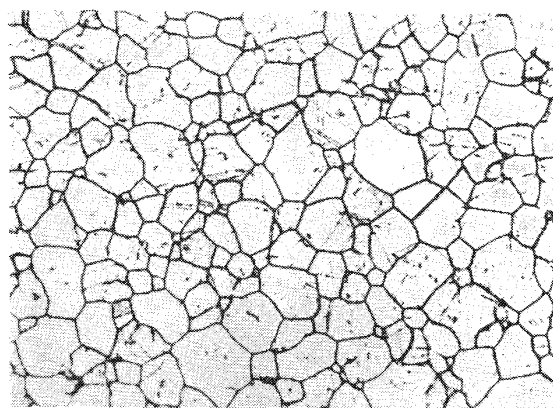
$$(D_I) \quad D_{ij} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{10} (I_{ij} - \overline{I_{ij}})^2}{(10-1)}} \times \frac{100}{\overline{I_{ij}}}$$

$$\overline{I_{ij}} = \frac{\sum_{j=1}^{10} I_{ij}}{10}, \quad D_I = \frac{\sum_{j=1}^{20} D_{ij}}{20}$$

Fig. 11. Calculating method to remove the effect of texture.

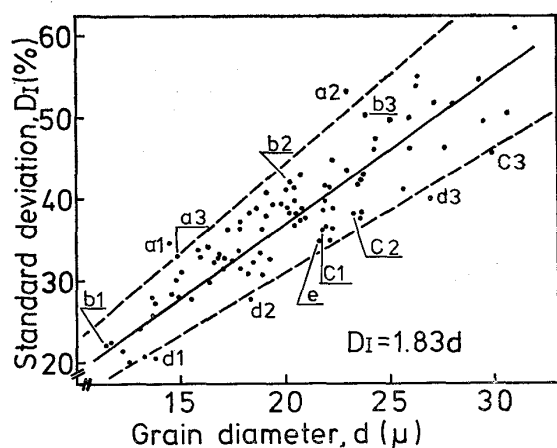


Sample No. a2



Sample No. e (×200)

Photo. 2. Microstructure of sample a2 and e. The sample is sensitized at 650°C×1 h.

Fig. 12. Relation between standard deviation corrected texture, D_I and grain diameter.

同じ粒径と判断された $a2$ と e の結晶粒径と計数値の相対比 ($I_i/\bar{I}$) の分布を Fig. 13 に示す。結晶粒径の分布は結晶粒の断面を円とみなし 4μ 間隔で類別し、各サイズに属する個数を測定した。相対計数強度比は、集合組織の影響を取り除くため、各計数管ごとの 10 回の計数値より計算しうる平均の計数値を各計数管での $\bar{I}$ として算出したものである。 e の結晶粒径のヒストグラムは正規分布に近いが、 $a2$ の場合は 18μ 以上の粒径の結晶粒が約 5% 混在している。一方、 e の相対計数強度比のヒストグラムも正規分布に近いが、 $a2$ では相対計数強度比が 2 以上を示す場合が約 6% 存在しており、粗大結晶粒の混在率とよく対応する。以上の結果より a_k 系の場合は平均結晶粒径に対し粗大結晶粒が存在し、たまたま粗大結晶粒によつて回折されたところの計数値が高く、この現象が $\bar{D}_m$ を大きくし粒度情報を乱していると考えられる。

この現象は程度の差はあるが、各試料ともに共通していることである。Fig. 11 で用いた行方向に求める方法

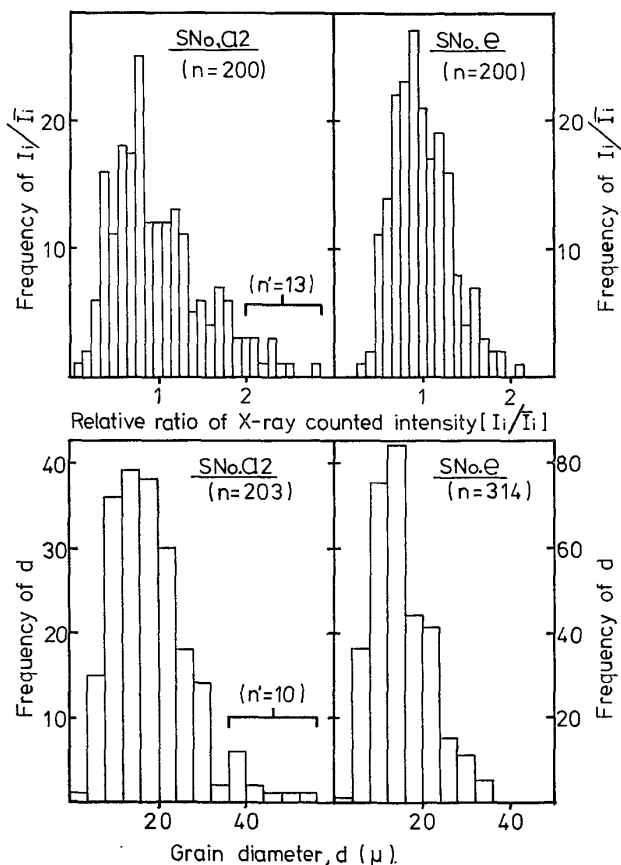


Fig. 13. Frequency of grain diameter and relative ratio of X-ray counted intensity.

で、 i 行目の 10 回の測定で求められる相対標準偏差を D_i とする。

一方、10 回の測定計数値のうち最高値をカットした 9 回の測定値から求まる相対標準偏差を D_i^* とする。この D_i と D_i^* との差 ΔD_i が D_i に対しどれくらい大きさを占めるかを検定する。もし ΔD_i が $\delta \cdot D_i$ よりも大きいときは、最も大きい計数値を示したものは粗大結晶粒の情報が入っているとみなし、 i 行目の相対標準偏

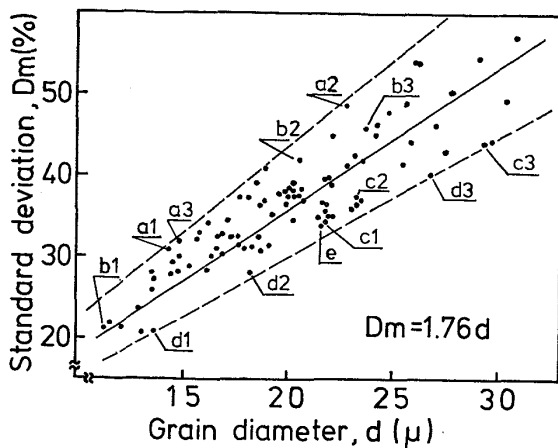


Fig. 14. Relation between standard deviation and grain diameter.

差は D^* とする。もし ΔD_i が $\delta \cdot D_i$ よりも小さいときは、粗大結晶粒の情報は無いとして、 D_i を i 行目の相対標準偏差とみなす。各々の“行”でこの検定を行なったあとに列方向に算術平均すると、粗大結晶粒の混在によつて生ずる相対標準偏差への影響はある程度除外されると同時に、 D_i が除外され D^* が採用される回数の多い材料は逆に粗大結晶粒が混在している材料であると判定しうる。ただこの検定過程での係数 δ をいくらにするか理論的に導き出せない。そこで Fig. 12 に示した全測定値が、結晶粒度番号で ± 0.5 以内におさまるべくするための δ の値を計算すると、 $\delta = 0.43$ という値が得られた。この処理によつて得られた D と d との関係を Fig. 14 に示す。

(11) 式で表示しうる相対標準偏差に対し集合組織および粗大結晶粒の混入によるバラツキを補正すれば、精度よく結晶粒径を測定しうる事がわかる。

5. 結 言

γ 系ステンレス鋼の結晶粒度を非破壊的かつ迅速に測定する技術を開発することを目的とし、X線回折によつて得られるデバイリングの斑点の数に注目して検討を行なった。

本研究で用いる原理が実際面で適用可能か否かの予備実験を行なったのち、結晶粒度測定装置の専用機を試作した。この試作機を用いて SUS304 の商用材について結晶粒度を測定した。

この研究を通じて得られた主な結果は次のとおりであ

る。

(1) デバイリングの円周に沿つて分割された各位置で強度を計数し、計数値の相対標準偏差 (D) を求めると、この D は結晶粒径 (d) とよく対応する。

(2) D と d との対応をよくするには、 D を求める際のサンプリング数を大きくとらねばならない。この場合、デバイリングの円周に沿つて分割された各位置での強度を計数しうる数は装置上の制約をうけ、サンプリング数は 20 個となつた。サンプリング数を多くするためには、同一サンプルで X 線照射位置を変え測定を繰り返すことによつて目的を達成する。

(3) 測定を繰り返すために移動するときの計数管と被測定物との距離の変動は D の精度に影響してくるが、 $\pm 0.6 \text{ mm}$ 以内であれば相対誤差は 1% 以内である。

(4) D と d との対応に直線性をもたらすためには、一つのアパーチャに少なくとも 3~4 個の斑点が入るようにアパーチャサイズを決定しなければならない。

(5) 材料のもつ集合組織が D の値を大きくするが、集合組織の集積度は製造履歴に影響されるので、集合組織の影響を補正する必要がある。この補正は計算のみで容易に行なえる。

(6) 粗大粒が混在していると D を大きくする。粗大粒による影響も計算のみで補正ができる。また同時に計算上での情報をもとにして、材料における混粒状態の存在を検出、指示しうる。

最後に本研究および開発に際し、いろいろ便宜を図つて載しました日新製鋼(株)周南製鋼所所長山村隆将常務取締役役に心からお礼申し上げます。

文 献

- 1) 例えば, R. STICKLER and A. VINCKIER: Mem. Sci. Rev. Met., 60 (1963), p. 489
- 2) 例えば, ステンレス鋼便覧 (1973), p. 87 [日刊工業]
- 3) B. C. CULLITY: 松村源太郎訳; X線回折要論, (1970), p. 272 [アグネ]
- 4) 林 建吉, 鳥居太始之: “微小焦点 X 線回折ならびに細束 X 線回折技術” 日本材料学会 X 線材料強度部門委員会 (1970)
- 5) W. J. PRICE, 門口晃沢: 放射線計算 (S. 41), p. 62 [コロナ]
- 6) 志賀一法, 北島邦男: 日新技報, 25 (1971), p. 10
- 7) S. R. GOODMAN, H. HU: Trans. AIME, 233 (1965), p. 103