

© 1991 ISIJ

技術報告

不均一組織をもつ鉄鋼材料の微小部 X 線 回折による評価

前田千寿子*・丸田慶一*²・古君 修*³・森戸延行*⁴

Microbeam X-ray Diffraction from the Cross-section of Metallic Materials with Inhomogeneous Structure

Tizuko MAEDA, Keiichi MARUTA, Osamu FURUKIMI and Nobuyuki MORITO

Synopsis :

The accuracy in the determination of lattice parameters of diffraction patterns by means of microbeam X-ray diffraction method has been studied with a curved position sensitive proportional counter for the cross-sectional measurements of partially crystallized Fe-B-Si amorphous ribbons and sintered Ni-Cu-Mo alloyed steels after case-hardening.

It was found that the accuracy of lattice parameters was 0.2% when the parallel X-ray beam with 50 μm width was used. The sizes of X-ray spots at the specimen surface were two or three times as large as those of the collimeters.

The crystalline phases formed in a thick amorphous ribbon by rapid quenching of $\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{8.5}$ alloy liquid were $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ and Fe_2B . The critical thickness of glass formation in the present quenching condition was about 40 μm .

Standard deviation of the dimensional change in the sintered compacts of Ni-Cu-Mo alloyed steel powders became smaller when Ni content increased, because microstrain in the martensitic structure became smaller with Ni content after case-hardening.

Key words : microbeam X-ray diffraction; cross-section; Fe-B-Si amorphous alloy; crystallization; partially pre-alloyed Ni-Cu-Mo alloyed steel powder; dimensional change.

1. 緒 言

X 線回折法は、非破壊で簡単にしかも逆格子空間分解能のすぐれた回折測定が行えるので、物質同定はもとより格子定数、集合組織、残留応力などマクロな構造評価方法として広く定着している。しかし X 線は収束させることが困難で、たかだか数 mm の領域の測定しか行うことができないため、試料断面、介在物や欠陥部などの局所領域の測定に適用されることはなかった。

近年、回転対陰極による高出力 X 線源と位置敏感比例検出器 (PSPC) を組み合わせた微小部 X 線回折装置が開発され¹⁾²⁾、数 10 $\mu\text{m}\phi$ の微小領域からのカウンター法による X 線回折が可能になった。この結果、従来は組織観察から推定したり、電子線回折から判定するしかなかった組織と結晶構造の対比が行えるようになった。とくに内部で不均一な組織をもつ試料では、

断面からの微小部 X 線回折測定が有効な方法と考えられる。本報では、不均一な組織をもつ試料の構造変化を調べるため、試料断面の X 線回折測定を試みた。

始めにとりあげた Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯は、優れた軟磁性を有し、液体急冷法により工業的規模で製造できることから、電力用変圧器の鉄芯として開発された素材である。 casting・製板の過程で一部分でも結晶化が進んでいると、薄帯は脆化し巻き鉄芯への組立加工が困難になるだけでなく、磁気特性も大幅に劣化するため、薄帯 casting時に生じる結晶化挙動を調べることは、安定な薄帯製造条件を把握する上で不可欠である。非晶質薄帯の結晶化は厚み方向に不均一に生じる場合があるため^{3)~5)}、薄帯断面からの X 線回折測定が最適であると考えられる。一般的な casting操業過程での製板における、冷却ロールと薄帯間の熱伝達係数を把握するため、部分結晶化させた試料を castingし、薄帯断面の X 線回折測定から結晶

平成 3 年 3 月 18 日受付 (Received Mar. 18, 1991)

* 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)ハイテク研究所 (High-Technology Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*³ 川崎製鉄(株)ハイテク研究所 工博 (High-Technology Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*⁴ 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

化の生じる臨界厚みと結晶化物の同定を行った。

次にとりあげた Ni-Cu-Mo 系焼結鋼は、強度と靱性が高く、各種機械部品を用途として開発された素材である。焼結体の強度と靱性を高めるために、原料粉として鉄粉粒子に合金元素を拡散で付着させた複合金鋼粉を用い、成形・焼結後さらに浸炭焼入れ・焼もどし処理を施す。この際、焼結部品には強度、靱性だけでなく高い寸法精度が要求されるので、焼結体の熱処理による寸法変化を調べ、寸法精度支配因子を解析することが重要である。複合金鋼粉焼結体は多相焼結組織を形成するので、寸法精度は、浸炭焼入れ後のマトリックス組織の均一性からの影響を受けると考えられる。マトリックス組織の均一性、すなわち焼入れ時に生じる微視的な歪みの分布が寸法精度に及ぼす影響を調べるため、焼入れ後の焼結体断面の X 線回折から微視的な歪みの分布を測定した。

試料断面において詳細な測定を行うためには、格子定数の測定精度と試料上での X 線照射領域の把握が必要である。本実験で用いた微小部 X 線回折装置におけるこれらの値も測定した。

2. 試料および実験方法

2.1 微小部 X 線回折装置の構成

装置は、1 次元湾曲型 PSPC を用いた微小部 X 線回折装置（理学電機(株)製）²⁾ である。ディフラクトメータの構成を Fig. 1 に示す。X 線源は 10 kW Cr 回転対陰極を使用した。PSPC で検出した回折 X 線は多重波高分析器 (MCA) で位置・波高分析した後、Si 標準試料により位置・角度変換を行った。X 線の細束化はシングルピンホールコリメーターで行った。

2.2 部分結晶化 Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯

試料は、1623 K に保持した $\text{Fe}_{92}\text{B}_3\text{Si}_5$ (wt%) ($\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{8.5}$ (mol%)) 溶融合金を、スリット状ノズルから

27 m/s で回転する Cu 合金製内部水冷冷却ロール直上に射出して、超急凝固させた幅 100 mm の薄帯である。

非晶質相形成の臨界冷却速度が既知の合金において、溶湯と冷却ロール間の熱接触を一定に保ったまま非晶質相形成の臨界厚さを求めることができれば、この操作条件における熱伝達係数が算出できる⁶⁾。非晶質相形成の臨界厚さは、合金組成および冷却速度に依存して変化する⁷⁾が、本実験においては合金組成を固定し、薄帯の板厚を変えることにより冷却速度だけを変化させた。熱伝達係数一定の条件で試料厚を変えるために、ノズル開口部形状に変化を与え、幅方向に薄帯厚の変化する試料を作成した。幅方向の断面 (C 断面) の X 線回折パターンを測定するため、試料は Cu 箔で巻いた後、C 断面が観察面となるよう樹脂に埋め込み、バフ研磨した。

X 線回折測定は、Fig. 1 に示す ω 軸に試料 C 断面の厚み方向を合わせ、 ω を 20° に固定して行った。

2.3 Ni-Cu-Mo 系複合金鋼粉焼結体

合金組成のうち Ni を 4.4~7.6 wt% と変化させ、Cu 1.6 wt%, Mo 0.5 wt% と一定にした複合金鋼粉を供試鋼粉とした。これらの鋼粉に黒鉛粉を 0.3 wt%, 潤滑材としてステアリン酸亜鉛を 1 wt% 添加し、圧力 690 MPa で外径 60 mm、内径 20 mm、厚さ 5.5 mm のリング状試験片に成形し、1403 K で 30 min 焼結した。さらに 690 MPa で再圧縮し寸法を一定にした後、1123 K で 45 min カーボンポテンシャル 0.9 wt% の条件で浸炭処理を行い、333 K の油中に焼き入れた。

焼結体の焼入れ時の寸法精度は、焼入れ前後の寸法変化率 (試験片外径の直角二方向の寸法変化率の平均値) と、寸法変化のばらつき (直角二方向の寸法変化率差の絶対値) で評価した。各 Ni 添加量の試料について、前者は 10 試料の平均値を、後者は 10 試料の標準偏差を求めた。浸炭性を調べるため、試料外径表面から内部へ約 0.5 mm 間隔で化学分析により C 量を測定した。

リング断面の X 線回折パターンを測定するため、試料はリング表面に垂直に切断後、断面をエメリー研磨し、10% アセチルアセトン系電解液を用いた SPEED 法⁸⁾により腐食した。マルテンサイト組織中の微視的な歪みは、マルテンサイトの (110), (200) および (211) ピークの半価幅から半定量的に評価した。オーステナイトの (111) ピークがマルテンサイト (110) ピークに一部重なるので、X 線回折パターンは $30\text{ }\mu\text{m}\phi$ コリメーターを用い、マトリックス組織のみを測定した。その際、 ω 軸をリング厚み方向に合わせ、リング厚みの中央を直径方向に約 1 mm 間隔で外径から幅中心まで測定した。なお ϕ , χ 揺動は、測定部位が動く可能性があるため本実験では

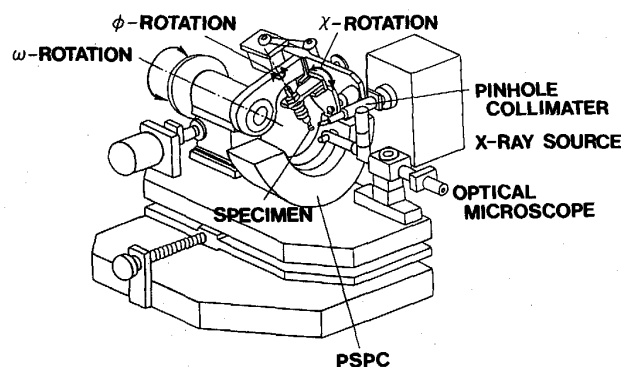


Fig. 1. Schematic diagram of a microbeam diffractometer with a Position Sensitive Proportional Counter (PSPC).

使用しなかった。

3. 結果および考察

3.1 格子定数の測定精度

湾曲型 PSPC における格子定数の精度は、おもに PSPC の位置-角度分解能と位置再現性、測定位置の設定精度、使用するコリメーターサイズから決まる。

Fig. 2 は、PSPC の直上に置いた 50 μm 幅スリットを通した $\text{CrK}\alpha$ 線のピークである。50 μm 幅の $\text{CrK}\alpha$ ビームに対し半価幅で 0.12° の位置-角度分解能 ($\Delta 2\theta_{pa}$) である。Fig. 3 は、Si 粉末標準試料の (111)~(331) ピークから測定した。50 $\mu\text{m}\phi$ コリメーターによる PSPC の位置直線性を示す。サンプリング期間は約 7 か月、繰返し回数は 20 回である。最小二乗法から MCA 4096 チャンネルに対する位置-角度関係は (1) 式となる。

$$2\theta = Y/25.8 + 8.372 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、Y は位置 (チャンネル)、 2θ は変換角度 (deg) である。位置直線性のずれを、Si の (111) と (331) を結ぶ直線をひき、間にある (220)~(400) 各ピーク位置の直線からのずれ率で評価したところ、 $\pm 0.2\%$ 以内で

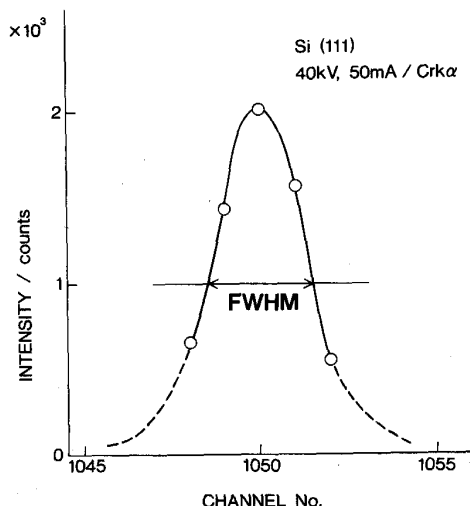


Fig. 2. Profile of the parallel $\text{Cr K}\alpha$ beam through the slit width of 50 μm on the PSPC.

Table 1. The accuracy of lattice parameters in the microbeam X-ray diffraction method by the PSPC with parallel X-ray beam of width 50 μm .

Lattice plane of Si	111	220	311	400	331
$2\theta(\text{deg})(\text{Cr K}\alpha)$	42.832	73.205	88.722	114.967	133.531
Average position (Ch)	886.8	1672.5	2075.2	2752.6	3233.4
Standard deviation σ (Ch)	6.7	1.5	2.3	7.3	9.7
Positioning error $\Delta 2\theta_s$ (deg)	0.26	0.06	0.09	0.28	0.38
Defocusing error $\Delta 2\theta_{df}$ (deg)	0.007	0.010	0.010	0.009	0.008
Resolution $\Delta 2\theta_{pa}$ (deg)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
Total error $\Delta 2\theta$ (deg)	0.39	0.19	0.22	0.41	0.51
$\Delta d/d$ (%)	0.87	0.22	0.20	0.23	0.19

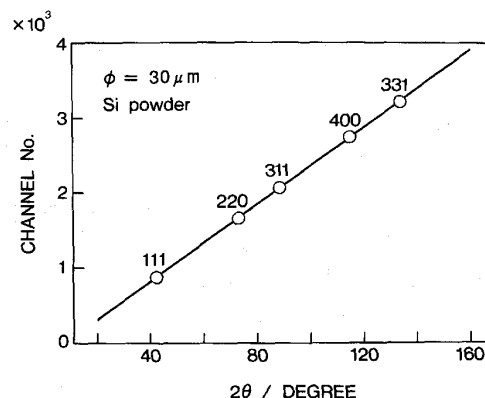


Fig. 3. Linearity of PSPC channel numbers for diffraction angles obtained from diffraction patterns of a Si standard sample.

あった。

PSPC の位置再現性を Table 1 に示す。Si (220), (311) が現れる 70°~90° (2θ) 付近の位置の標準偏差 σ が最も小さい。換言すれば (1) 式から求められる位置再現性 ($\Delta 2\theta_s$) は最も良い。

次に測定位置が PSPC の曲線中心からずれるために生じる角度誤差を見積もった。測定位置の誤差は、おもに測定位置を決定するための光学顕微鏡の焦点深度から生じると考えられる。Fig. 4 は、顕微鏡の焦点深度に対する PSPC 上での回折ビーム位置のずれを示す模式図である。焦点深度を ΔR 、PSPC アノード半径を R とすれば、PSPC 上での回折ビームのずれ角 ($\Delta 2\theta_{df}$) は、(2) 式となる。

$$\Delta 2\theta_{df} = (\sin 2\theta / \sin \omega) \cdot (\Delta R / R) \cdot (180 / \pi) \dots\dots\dots (2)$$

使用した倍率 $\times 200$ のとき焦点深度 ΔR は約 5 μm 、アノード半径 R は 82.5 mm である。Si 標準試料の各ピーク位置でのずれ角を Table 1 に示す。

以上まとめると、50 $\mu\text{m}\phi$ の平行な X 線ビームの測定精度は、位置-角度分解能 $\Delta 2\theta_{pa}$ 、位置再現性 $\Delta 2\theta_s$ 、焦点深度による角度ずれ $\Delta 2\theta_{df}$ を合計した $\Delta 2\theta$ で評価できる。(3) 式から、 $\Delta d/d$ に換算した値を Table 1 に示す。

$$|\Delta d/d| = (\Delta 2\theta_{pa} + \Delta 2\theta_s + \Delta 2\theta_{df}) / 2 \tan \theta \cdot (\pi / 180) \dots\dots\dots (3)$$

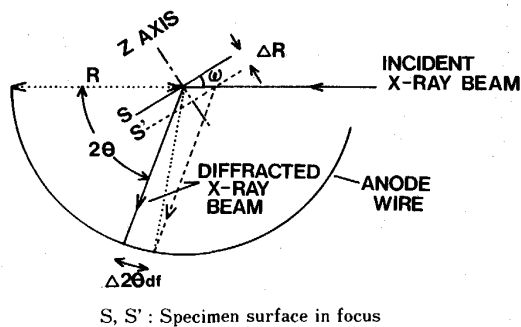


Fig. 4. Schematic diagram for the error of diffraction angle, $\Delta 2\theta_{df}$ caused by the depth of focus of the optical microscope, ΔR .

2θ が 40° 付近の低角度側で測定精度が劣るが、それ以外は 0.2% の精度であることがわかった。

3.2 Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯の結晶化と X 線スポットの試料上での拡がり

Photo. 1 は非晶質薄帯試料の C 断面の光顕写真である。厚さは約 20~60 μm まで変化している。Fig. 5 は、C 断面の厚さ 60 μm の位置を表面から厚さ方向に 10 μm 間隔で測定した、10 $\mu\text{m}\phi$ のコリメーターによる X 線回折パターンである。この位置では、 α -Fe とごくわずかな Fe_2B への結晶化が生じている。この試料は共晶組成であるが、 α -Fe が初晶で晶出したと推定される。この α -Fe は、(110) ピーク、(200) ピークともに格子面間隔が純鉄より 0.4~0.5% 小さい。使用した 10 μm のコリメーターの試料上での拡がり、次に述べるように 50 μm より小さいので、少なくとも 0.2% の格子定数の精度は保証される。773 K における B の α -Fe に対する固溶限は 0.002 wt% 程度で⁹⁾、室温ではさらに小さいので、固溶 B の格子定数への影響はほとんどない。よって α -Fe の格子定数の減少は、Si の固溶が原因であると考えられる。以上の結果は、この組成の非晶質合金薄帯を焼鈍したときに生じる結晶化と一致する⁵⁾¹⁰⁾。

Fig. 5 の Cu ピークは、試料を巻くのに用いた Cu 箔からのもので、X 線スポットが試料からはみ出ていることを示す。このピーク強度の変化から ω 軸方向の X 線スポットのサイズを求めた。Fig. 6 は、10 $\mu\text{m}\phi$ および 30 $\mu\text{m}\phi$ のコリメーターで測定した。厚さ方向の Cu ピークの強度変化である。Cu 箔の結晶配向性の影響を緩和させるため、ピーク強度として (111), (200), (220) ピークの積分強度の和を用いた。10 $\mu\text{m}\phi$ コリメーターでは、薄帯表面から 10 μm 内部 (10 μm , 50 μm 深さ位置) で Cu 箔からの回折ピークが現れている。測定位置を中心として薄帯厚み方向 (ω 軸方向) に X 線スポットが

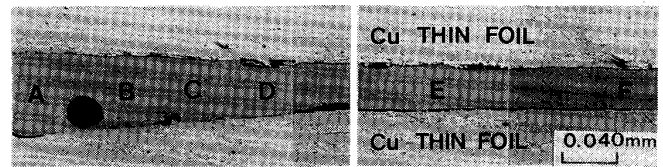


Photo. 1. Cross sectional micrograph of $\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloy ribbon.

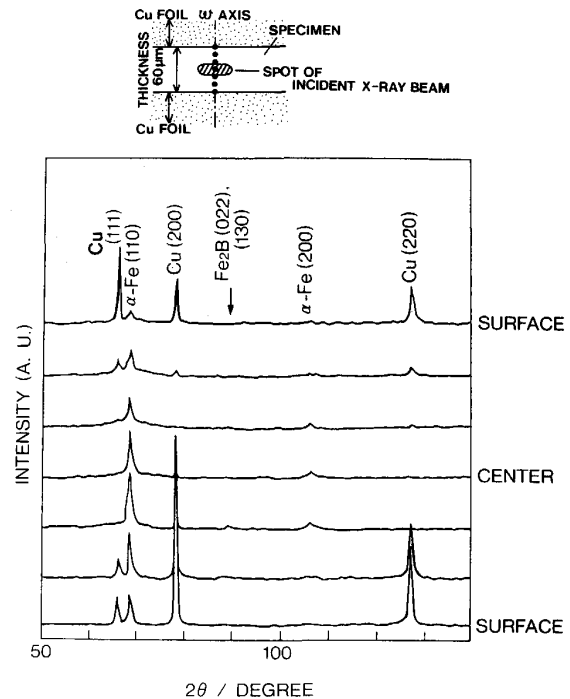


Fig. 5. Change in X-ray diffraction patterns obtained from the cross-section of $\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloy ribbon 60 μm thick.

対称に拡がるとすれば、 ω 軸方向の X 線スポットサイズは 20 μm 以上である。さらに 20 μm 内部 (20 μm , 40 μm 深さ位置) では Cu 箔からの回折ピークが認められないので、40 μm 以下である。同様に求めた 30 $\mu\text{m}\phi$ のコリメーターによる X 線スポットは、60 μm よりやや大きい。なお、Fig. 6 で Cu 箔のトータル回折強度が、薄帯厚み中心 (30 μm 深さ位置) に対して非対称であるのは、Cu 箔の集合組織が場所により異なるためと考えられる。

Fig. 7 は、真上からみた X 線光学系の模式図である。管球ターゲット上の焦点サイズ f の X 線が、ピンホール径 ϕ_c ($\phi_c \neq 0$) のシングルピンホールコリメーターにより発散されたとき、試料上での ω 軸方向の最大拡がり a_x は、近似的に (4) 式から求められる。

$$a_x = L_2 \cdot (f \sin \xi + \phi_c) / L_1 - f \sin \xi \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで ξ はターゲットからの X 線取出し角、 L_1 は焦点からピンホールまでの距離、 L_2 は焦点から試料面まで

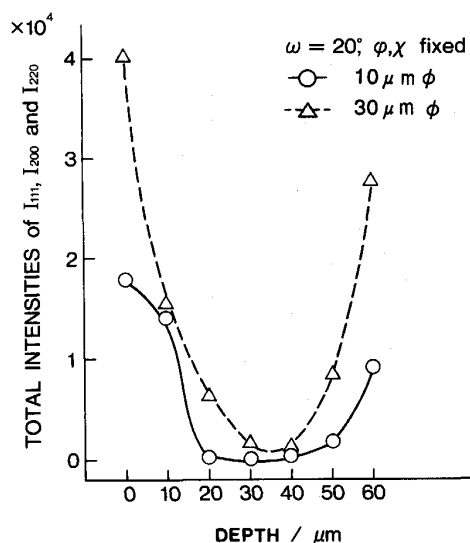


Fig. 6. Change in the diffraction peak intensities of an amorphous ribbon specimen surrounded with Cu thin foil (Fig. 5).

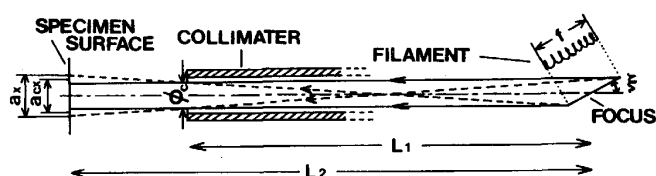


Fig. 7. A projection of an incident X-ray beam through the collimator.

の距離である。(4)式による計算値を Fig. 8 に示す。 $10\text{ }\mu\text{m}$ コリメーターによる試料上での ω 軸方向の最大拡がり は $50\text{ }\mu\text{m}$, $30\text{ }\mu\text{m}$ コリメーターでは $71\text{ }\mu\text{m}$ となる。

Fig. 9 は、試料位置においた X 線フィルムで撮影した X 線スポットの黒化度パターンである。X 線ビームの強度はほぼ台形に分布しており、スポット周縁部からの強度の占める割合は小さい。このため(5)式に示すように、実効サイズ a_{cx} として試料に照射される X 線の空間分布を台形近似し、その半価幅を用いるのが実際的と考えられる。

$$a_{cx} = \phi_c + (a_x - \phi_c)/2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

Fig. 8 の点線は実効サイズの計算値である。これによれば、 $10\text{ }\mu\text{m}$ $30\text{ }\mu\text{m}$ のコリメーターでそれぞれ $30\text{ }\mu\text{m}$ および $50\text{ }\mu\text{m}$ である。断面測定から求めた実測値は、いずれのコリメーターにおいても計算値とほぼ合致するので、X 線スポット径は、実効サイズ(5)式と最大サイズ(4)式によって算定できることがわかった。

一方 ω を 20° に固定したときの ω 軸と直角方向の X 線スポット径 (a_y , 実効サイズ a_{cy}) は、Fig. 8 に示すように $10\text{ }\mu\text{m}$ コリメーターで $58\sim 85\text{ }\mu\text{m}$, $30\text{ }\mu\text{m}$ コリメーターで $117\sim 146\text{ }\mu\text{m}$ と算定される。

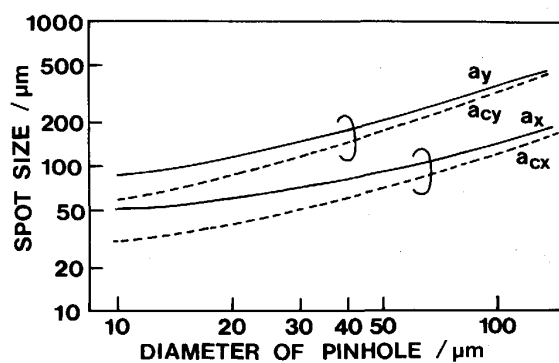


Fig. 8. Calculated X-ray spot sizes.

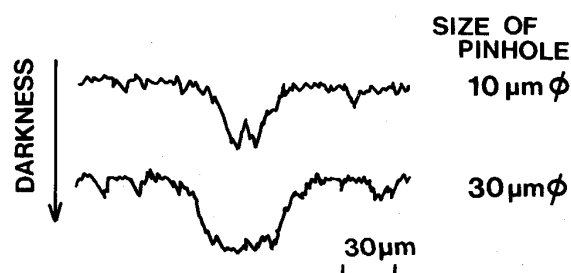


Fig. 9. Profiles of line analysis of darkness of the spot on the X-ray film exposed by the collimated X-ray beam.

リメーターで $117\sim 146\text{ }\mu\text{m}$ と算定される。

3.3 結晶化発生の臨界厚さ測定

Fig. 10 は、X 線スポットを厚さ中心に合わせて測定した Photo. 1 A~F における回折パターンである。薄帯幅方向の X 線照射領域を小さくするため、コリメーターは $10\text{ }\mu\text{m}$ を使用した。 ω を 20° に固定したので、薄帯幅方向 (Photo. 1 では長手方向) の X 線スポットサイズは約 $70\text{ }\mu\text{m}$ と推定される。このため、測定間隔の狭い A~D 位置では、中点付近で測定領域にわずかな重なりがある。

厚さ $45\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ の位置における回折パターンには、きわめて弱い Cu のピークの他に結晶化による $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2B の回折ピークが認められる。これに対し、厚さが $40\text{ }\mu\text{m}$ より薄い位置では、 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2B の回折ピークは認められない。ただし $10\text{ }\mu\text{m}$ コリメーターによる薄帯厚さ方向の X 線スポットサイズが約 $30\text{ }\mu\text{m}$ であるから、仮に $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚の位置で結晶化が薄帯表層に生じたとしても、それらの結晶化は検出されない可能性がある。そこで厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ の D 点で、薄帯厚み方向に $10\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で回折測定を行ったが、いずれにも結晶ピークは見いだされなかった。

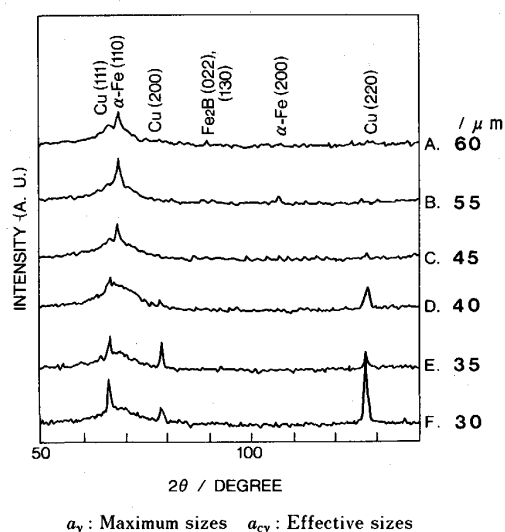


Fig. 10. X-ray diffraction patterns (A~F in Photo. 1).

以上から、本実験で用いた急冷条件では、45 μm よりも厚くなると、非晶質合金薄帯の casting 時に結晶化が生じることが明らかである。すなわち、非晶質相形成の臨界厚さは、約 40 μm であるといえる。

非晶質相形成の臨界厚さは、 casting 条件、換言すれば冷却速度を支配する薄帯と冷却ロール間の熱伝達係数に依存する。本実験のような液体急冷法における熱伝達は、溶湯と冷却ロールとの間に熱伝達抵抗のある中間冷却型であると考えられる⁷⁾。薄帯の厚みが薄いので、薄帯内の温度分布を一樣とみなして、融点近傍での冷却速度は(6)式で近似できる。

$$\partial T / \partial t = (-h / C_p \rho d) \cdot (T - T_{cr}) \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 T はノズルから噴出された溶湯温度、 T_{cr} は冷却ロールの表面温度、 C_p 、 ρ 、 d はそれぞれ溶湯の比熱、密度、厚さである。 h は、冷却ロールと溶湯間の熱伝達係数である。

本実験で用いた casting 条件では、非晶質相形成の臨界厚さが 40 μm 、 $T - T_{cr}$ が約 1000 K であるから、熱伝達係数 h は約 $4.19 \times 10^4 \text{ J/m}^2 \text{ sK}$ となる。ただし、非晶質形成の臨界冷却速度として、理論 CCT 曲線から求められた $\text{Fe}_{79}\text{B}_{11}\text{Si}_{10}$ 非晶質合金の値 $10^{5.3} \text{ K/s}$ ¹¹⁾ を用いた。一方単ロール法で Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯を製板する場合の熱伝達係数としては、 $8.37 \times 10^4 \text{ J/m}^2 \text{ sK}$ ¹²⁾、 $50.23 \times 10^4 \sim 209.30 \times 10^4 \text{ J/m}^2 \text{ sK}$ ¹³⁾ が、実測値として報告されている。後者は、液体急冷法で多く測定されている数字より 1 桁程度大きく、前者の値がより一般的であると考えられるが、本実験で用いた casting 条件における熱伝達係数はこの値よりもさらに小さい。このことから、溶湯と冷却ロールの間の接触をさらに向上させる余地、すなわち熱伝達係数をより増加させる casting 条件が実

現可能であり、そのような casting 条件を適用することにより、非晶質薄帯の厚さを 40 μm 以上とすることが可能であることを意味する。

単ロール法において非晶質合金の熱伝達係数を推定する場合、冷却速度の実測が困難であり、また結晶質合金のようにデンドライトアーム間隔や共晶ラメラ間隔など凝固組織と冷却速度との関係が必ずしも明らかではない。このため非晶質合金では数学的モデルに基づいて推算する方法が報告されているのみである¹⁴⁾。本報で行った、板厚偏差をつけた薄帯断面の微小部 X 線回折測定は、溶湯温度、射出圧力、ロール周速、冷却ロール面性状等、板厚以外の操作条件を一定にしたままで非晶質相形成の臨界厚さを評価できるので、熱伝達係数などの casting 条件を検討する上で有益な方法である。

3.4 Ni-Cu-Mo 系複合金鋼粉焼結体の熱処理後の寸法精度とマトリックス組織の均一性

Ni 添加量と浸炭焼入れ後の寸法変化率の関係を Fig. 11 に示す。Ni 添加量が増加するほど寸法変化率が小さい。Fig. 12 は Ni 添加量の異なる試料において、試料外径から内部へ浸炭焼入れ後の C 量の分布を測定した結果である。C 量は外径表面に近いほど高くなっているが、表面から約 4 mm の位置（試料全長の 1/5）では添加量の 0.3 wt% とほとんど同じ値を示すので、試料表層における C 量の増分は、浸炭によるものである。Ni は $\gamma\text{-Fe}$ 中の C の固溶限を低下させるため¹⁵⁾、Ni 量の増加により、浸炭による固溶 C の増加が抑制され、浸炭による C 量の増分は Ni 添加量が多いほど小さくなる。その結果、Ni 添加量の多い試料のほうがマルテンサイト変態による体積膨張が小さくなり¹⁶⁾、寸法変化率が小さくなったと考えられる。

Ni 添加量と浸炭焼入れ後の寸法変化のばらつきの関係を Fig. 13 に示す。寸法変化のばらつきも、Ni 添加量の増加とともに減少する。これは次に述べるマトリックス中の微視的な歪みが要因であると考えられる。

Photo. 2 はリング状焼結体の焼入れ後の断面組織で、Fig. 14 はマトリックス組織（黒色部）と白色部の X 線回折パターンである。160° 以上における回折強度の低下は PSPC の検出範囲を超えたためである。 $\gamma\text{-Fe}$ は白色部で強く、マトリックスではほとんど検出されない。白色部が残留オーステナイト相 (γ) であることがわかる。マトリックスのマルテンサイト相 (α') は、bct 構造への変態にともなう (002) および (112) ピークの分離が認められないことから、bcc 構造である。マルテンサイトは、固溶 C 量が約 0.3 wt% 以上になると一般に bct 構造に変化する¹⁷⁾。しかし Fig. 12 からわか

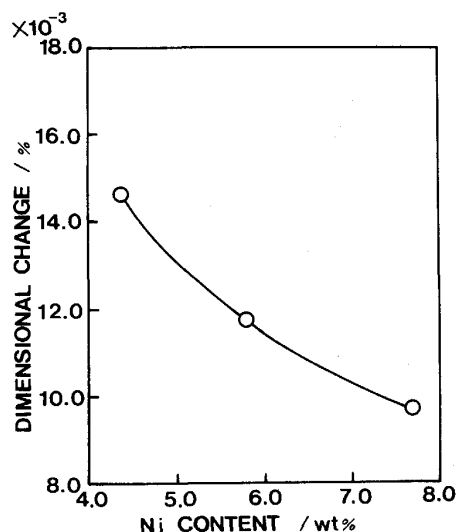


Fig. 11. Dimensional change of the sintered compacts after the case-hardening for Ni content.

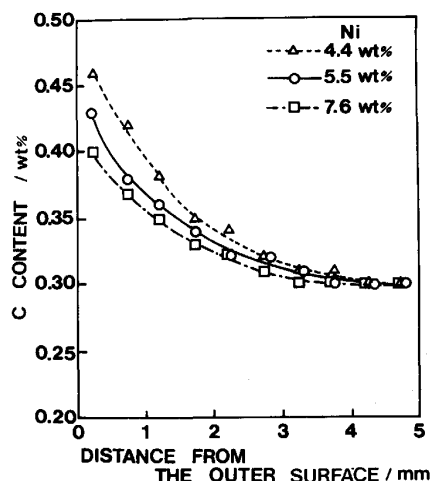


Fig. 12. Distribution of C content of the sintered and case-hardened compacts.

るように、浸炭後の C 量は 0.3~0.46 wt% である。本実験におけるマルテンサイト相が bct 構造とならなかった理由は、油焼入れ過程で生じる自己焼もどし効果、あるいはベイナイト変態のために C が微細析出し、固溶 C 量が 0.3 wt% 以下となったためであると考えられる。仮に C 量が 0.46 wt% であるとしてその約 50% が Fe_3C として析出したとしても、析出セメンタイトは 4 wt% にも満たないので、微小部 X 線回折では C 析出物を検出できなかったと推定される。

寸法変化のばらつきが著しく異なった、Ni 添加量 4.4 wt% および 4.9 wt% 材のマルテンサイト相の各ピーク半価幅の分布を Fig. 15 に示す。高指数面からの回折ピークのほうが半価幅の変動が大きいのは、高指数面ほど微視的な格子歪み Δd に対する 2θ の変化が大き

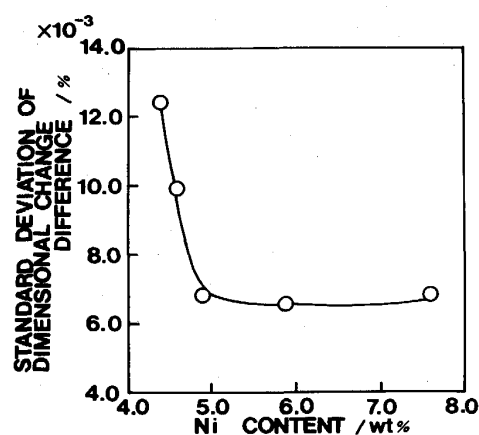


Fig. 13. Standard deviation of dimensional change difference of the sintered and case-hardened compacts for Ni content.

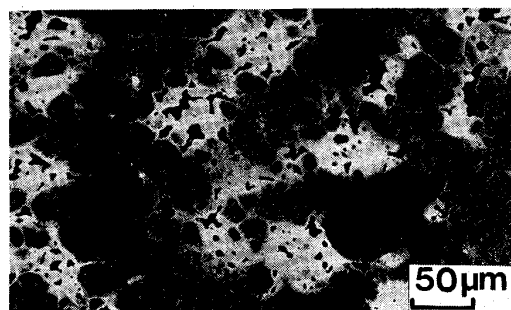


Photo. 2. Structure of cross section of 5.5Ni-1.5Cu-0.5Mo sintered compact after the case-hardening.

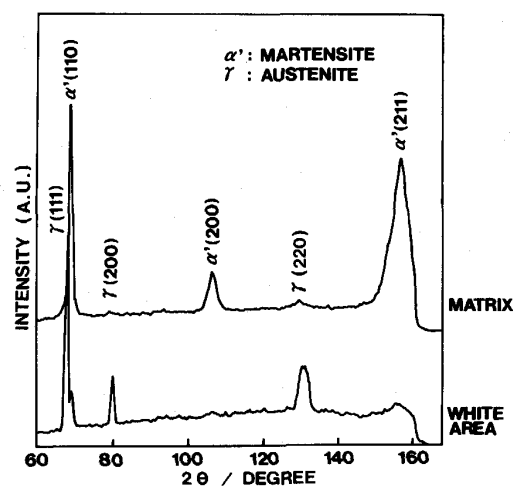


Fig. 14. X-ray diffraction patterns measured at the white and the matrix areas (Photo. 2).

く、感度が良くなるためである。いずれのピークにおいても、寸法変化のばらつきが大きい 4.4 wt% Ni 材のほうが半価幅の変動が大きいことから、浸炭焼入れ後の寸法変化のばらつきは、マルテンサイト組織中の微視的な歪みが形状変化の主要因であると考えられる。

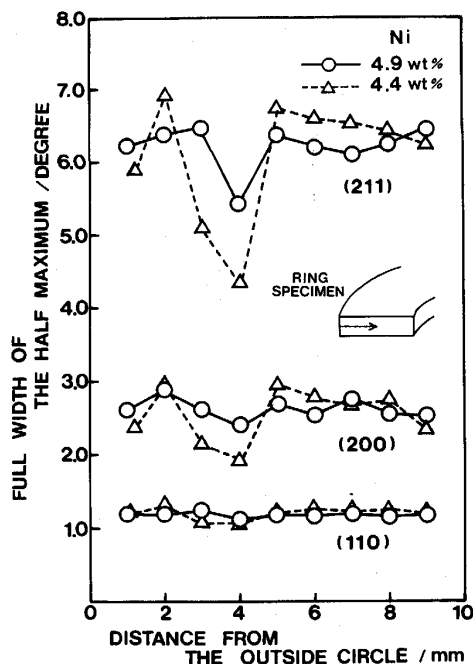


Fig. 15. Distributions of full width of half maximum intensity of (100), (200) and (211) peaks in the cross sections of the sintered and case-hardened compacts.

4.4 wt% Ni 材のほうが 4.9 wt% Ni 材に比べてマルテンサイト組織中の微視的な歪みが小さい理由は、次のように考えられる。Ni は焼入れ性を向上させる元素であるから、4.4 wt% Ni 材のほうが 4.9 wt% Ni 材に比べてベイナイト組織が多い。ベイナイトはフェライトとセメンタイトの混合組織であるから、ベイナイト中の固溶 C 量は母相マルテンサイトより少なく、変態による体積膨張率が小さい。この結果ベイナイト相の周囲には微視的な歪み場が形成され、Ni 量の少ない 4.4 wt% 材において微視的な歪みの分布が大きく、したがって寸法変化のばらつきも大きくなったといえる。

Fig. 15 において、いずれの試料の半価幅の分布も、外径表面から約 1/5 内部 (4 mm 位置) で最小となっている。マトリックス組織中の微視的な歪みとして、過飽和固溶 C や格子欠陥以外に、試料焼入れ時に生じる熱応力や変態応力による不均一な歪みが存在する。これらの応力は合金量、C 量、焼入条件、試料形状等によって方向や大きさは異なるものの、試料表面と内部では応力の方向が逆転するため¹⁸⁾、外径と中心の間で応力がゼロとなる領域が存在する。Fig. 15 の歪みの極小位置は、このような場所に対応すると考えられる。

微小部 X 線回折による断面測定結果から、複合合金鋼粉の焼結体熱処理部品の寸法をより高精度化するには、焼入れ時のマトリックス組織を Ni 量の増加で均一化することが有効であることが明らかになった。

5. 結 論

1 次元湾曲型 PSPC を用いた微小部 X 線回折装置の測定精度を求め、不均一な組織をもつ鉄鋼材料の断面測定に適用した。

(1) 50 μm 幅の平行な X 線ビームを使用すると、格子定数の測定精度は $2\theta \sim 40^\circ$ の低角度側を除くと、0.2% である。

(2) 実測した ω 軸方向の X 線スポットの拡がりは、10 $\mu\text{m}\phi$ コリメーターで 20~40 μm であり、30 $\mu\text{m}\phi$ コリメーターで 60 μm よりやや大きい。いずれも試料上ではコリメーター径の 2~3 倍に拡がる。

(3) X 線スポット拡がりの計算値は、上記実測値とほぼ一致した。

(4) 微小部 X 線回折により、Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯の casting 時に生じる結晶化物の同定と結晶化の臨界厚み、および Ni-Cu-Mo 系複合合金化鋼粉焼結体の浸炭焼入れ後のマトリックス組織中の微視的な歪みの分布が測定できた。

文 献

- 1) 三浦 仁: X 線分析の進歩, 15 (1984), p. 135 [アグネ]
- 2) 荒木宏祐: 材料科学, 24 (1988), p. 33
- 3) G. HERZER and H. R. HILZINGER: J. Mag. Mag. Mat., 62 (1986), p. 143
- 4) M. A. GIBSON and G. W. DELAMORE: Mat. Sci. Tec., 4 (1988), p. 700
- 5) J. C. RAWERS, R. A. McCUNE and A. ADAMS: J. Mat. Sci. Lett., 7 (1988), p. 958
- 6) アモルファス金属の基礎 (増本 健編) (1982), p. 16 [オーム社]
- 7) 同上, p. 23
- 8) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 1068
- 9) 増本 健, 井上明久, 木村久道: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 730
- 10) A. BROWN, J. D. GARNISH and R. W. K. HONEYCOMBE: Met. Sci., 8 (1974), p. 317
- 11) H. A. DAVIES: Amorphous Metallic Alloys, ed. by F. E. LUBORSKY (1983), p. 19 [Butterworths]
- 12) H. JONES: Proc. Conf. on Metallic Glasses, Budapest (1980), p. 28 [Kultura Foreign Trade Co.]
- 13) S. C. HUANG and H. C. FIEDLER: Mater. Sci. & Eng., 51 (1981), p. 39
- 14) 宮沢憲一: 新日本製鉄: 鉄鋼基礎共同研究会 鉄鋼の急速凝固部会提出資料 (1989 年 3 月)
- 15) G. V. RAYNOR and V. G. RIVLIN: Phase Equilibria in Iron Ternary Alloy, ed. by The Institute of Metals, London (1988), p. 192
- 16) 田中 実: 金属熱処理技術便覧 (1961), p. 135 [日刊工業新聞社]
- 17) 西山善次: マルテンサイト変態基礎編 (1971), p. 12 [丸善]
- 18) 菅原 猛: 日本機械学会誌, 49 (1946), p. 128