研究論文

鋼の残留オーステナイト定量の標準試料に関する研究

斎藤　雄治*

Standard Reference Material Using Quantitative Analysis of Retained Austenite in Steels

SAITO Yuji*

抄　　録

X線回折による鋼の残留オーステナイトの定量のための固体の標準試料を作製した。市販のSUS430の粉末（フェライト相）とSUS310Sの粉末（オーステナイト相98.5vol%）を用いて，SUS310S粉末が5，10および20wt%となるように調合した混合粉末について，樹脂硬化や放電プラズマ焼結によって成形して作製した。作製した試料について，X線回折によって表面の任意の10箇所に対してオーステナイトの定量を行い，定量値とそのばらつきの大きさを求めた。その結果，多くの試料において定量値は試料中のオーステナイト量とよく一致した。

1．緒　　言

X線回折による残留オーステナイトの定量は，マルテンサイト相（α相）とオーステナイト相（γ相）の回折X線強度分布（以降，回折線）の積分強度から求める方法（直接比較法）がよく用いられている。この方法から得られる定量値は，計算に用いる定数や回折線の積分範囲によって変わるため，それらの条件の妥当性を調べるための標準試料があると便利である。

ここで，オーステナイト定量用の標準試料については National Bureau Standards[1] があるが，国内では販売されていないようである。

本論文では，二種類のステンレス鋼の粉末（SUS430 とSUS310S）を使って種々の質量比で調合した混合粉末について，樹脂硬化および放電プラズマ焼結によって試料を作製するとともに，X線回折によってオーステナイトの定量を行った。

2．X線回折によるオーステナイト相の定量

ここでは，直接比較法によるオーステナイト相の定量方法について説明する。いま，オーステナイト相の定量値をV，マルテンサイト相（以降，α相）およびオーステナイト相（以降，γ相）の積分強度をそれぞれI_αおよびI_γとすると，Vは次式から求まる[2]。

$$V = I_\gamma / \{(R_\gamma / R_\alpha)\, I_\alpha + I_\gamma\} \quad \cdots\cdots (1)$$

ここに，R_αおよびR_γは，X線管球の種類（特性X線の波長），α相およびγ相の回折面・格子定数によって決まる定数である。Cr管球とMo管球に対するR_αおよびR_γの理論値については文献[3]に詳しく載っている。

ここで，式 (1) の積分強度の求め方について説明する。図1に示すように，回折角x_0，x_1，・・・，x_n，x_{n+1}に対するX線強度y_0，y_1，・・・，y_n，y_{n+1}をステップ角cの間隔で回折線を測定する場合を考える。この場合，積分強度Iは

$$I = c \sum_{i=1}^{n} z_i \quad \cdots\cdots (2)$$

と表せる。ここで，z_iはX線強度を回折線の両端の点(x_0, y_0)と(x_{n+1}, y_{n+1})を結んだ直線でバックグラウンド補正した値で

$$z_i = y_i - E_i y_0 - F_i y_{n+1} \quad \cdots\cdots (3)$$

ここに

*　中越技術支援センター

$E_i = (x_{n+1} - x_i)/(x_{n+1} - x_0)$ …… (4)

$F_i = (x_i - x_0)/(x_{n+1} - x_0)$ …… (5)

で，添字 i は 1 ～ n の値をとるものとする。図 1 について，X線強度をバックグラウンド補正した回折線を図 2 に示す。

α相とγ相について回折線を測定し，それらの回折線から式 (2) によって積分強度を求めて式 (1) に代入することによって，オーステナイト相を定量することができる。

なお，X線による測定値はX線強度固有の統計変動によってばらつくが，同一条件で測定したときのオーステナイト相の定量値のばらつきの大きさは，一回の測定で解析的に求めることができる[4]。

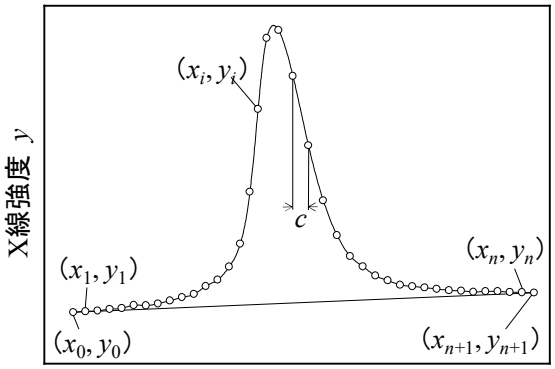


図 1　X 線強度 y と回折角 x の関係

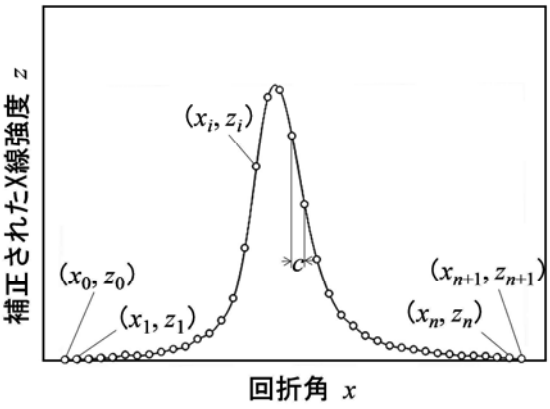


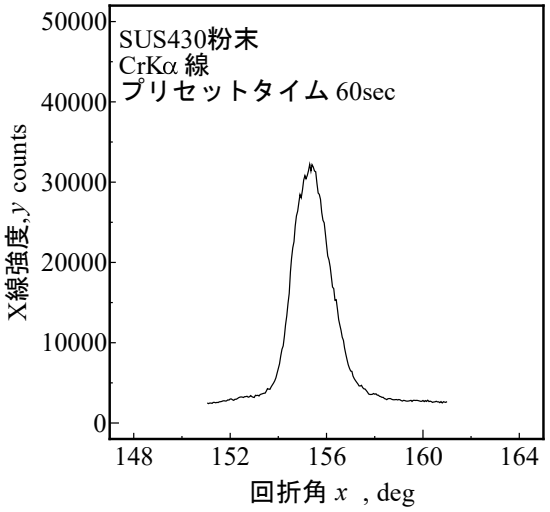
図 2　バックグラウンド補正された X 線強度 z と回折角 x の関係

3．オーステナイト定量のための試料の作製

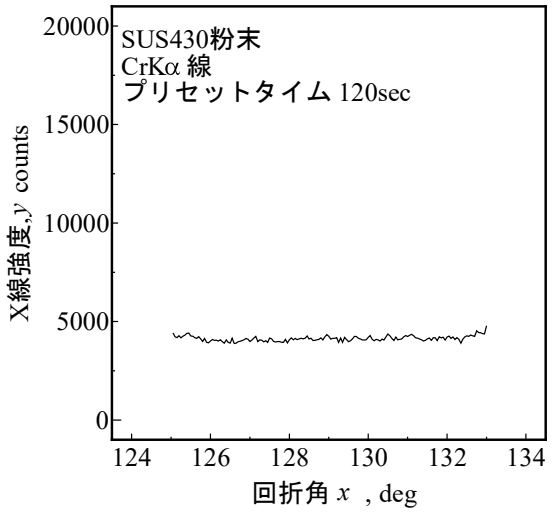
3.1　試料の作製に用いた粉末

試料の作製には市販の SUS430 と SUS310S の粉末を用いた。図 3 と図 4 に納入状態の SUS 430 粉末と SUS310S 粉末の回折線をそれぞれ示す。

これらの図において，(a) はα相の (211) 面のピーク付近，(b) はγ相の (220) 面のピーク付近を測定したものである。

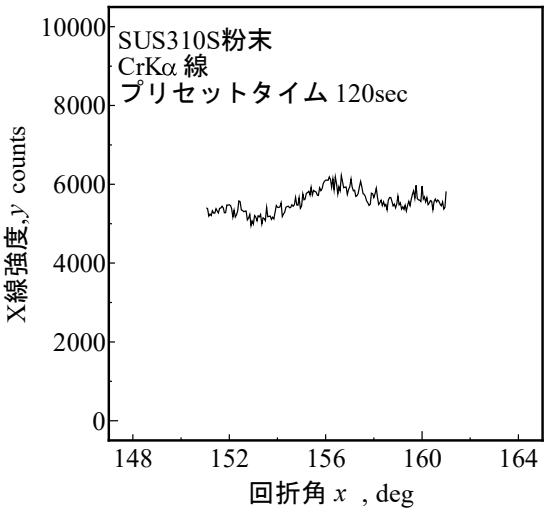


(a)　α 相 (211) 面

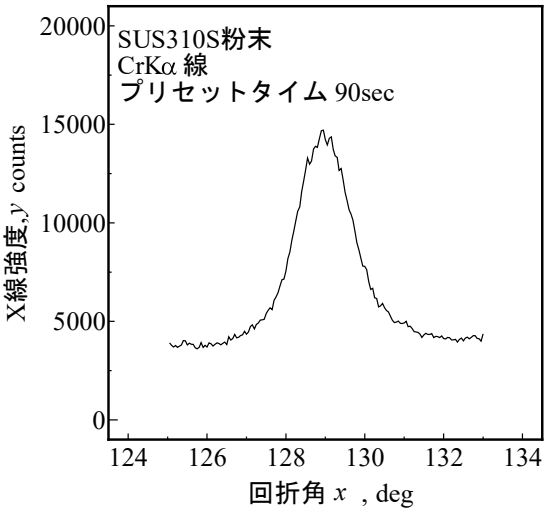


(b)　γ 相 (220) 面

図 3　SUS430 粉末の回折線



(a)　α 相（211）面



(b)　γ 相（220）面

図 4　SUS310S 粉末の回折線

図 3 によって， SUS430 粉末はα相からなり，図 4 によって，SUS310S粉末は少量のα相を含むγ相からなることが分かる。

SUS310S粉末について，α相とγ相の回折線からγ相を定量した結果，3 回の平均値として 98.5vol%を得た。

3.2　樹脂硬化による試料の作製

SUS430 とSUS310Sの粉末を用いてSUS310S

図 5　作製した樹脂硬化による試料

粉末が 5，10および20wt%となるように調合した混合粉末2gにエポキシ樹脂5gを加えて混合した後，直径 30mm の樹脂型に入れて硬化させた。エポキシ樹脂には（株）ストルアス製　エポフィックスを用いた。

樹脂の硬化後，表面を 320 番， 500 番，1000 番の耐水紙やすりで順に研磨して試料とした。作製した試料を図 5 に示す。試料の大きさは直径 30mm，厚さ約 5mm である。

以下では， SUS310S粉末が 5，10および 20wt%の樹脂硬化による試料をそれぞれ樹脂 5，樹脂10および樹脂20と呼ぶことにする。

3.3　焼結による試料の作製

SUS430 とSUS310Sそれぞれ単体の粉末 25g と， SUS310S粉末が 5，10および20wt%となるように調合した混合粉末 25g について，放電プラズマ焼結法によって図 6 に示す焼結体を作製した。焼結は，真空中で25MPaの圧力を加えながら1000℃まで20℃/minの速度で昇温して行った。成形用の型には黒鉛型を用いた。

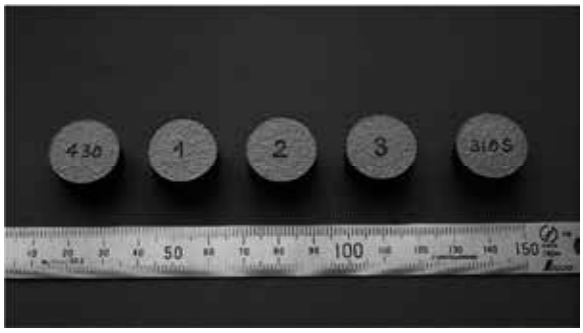


図 6　作製した焼結体

以下では，SUS310S粉末が 5，10および20wt%の焼結による試料をそれぞれ焼結 5，焼結10および焼結20と呼ぶことにする。

表 1 に JIS R1634 によって測定した焼結による試料の密度を示す。測定した密度は SUS430 およびSUS310Sの密度（ 7.7×10^{-3}kg/cm^3 および 7.98×10^{-3}kg/cm^3 ） [4] に近い値をとった。

ここで，焼結 5 について断面の金属組織を観察した結果を図 7 に示す。腐食液には塩酸 - ピクリン酸 - アルコール溶液（配合：塩酸 10ml ，ピクリン酸1g，エチルアルコール 80ml ）を用いた。図 7 によって，表面から約0.5mmの深さまで組織が異なることが分かる。この組織変化は黒鉛型からの浸炭によるものと考えられたため，十分な余裕をみて，焼結体を厚さ方向に約 3mm 除去後に鏡面研磨して試料とした。

表 1　焼結による試料の密度

試料	密度，$\times10^{-3}$kg/cm^3
SUS430	7.57
焼結 5	7.60
焼結 10	7.60
焼結 20	7.63
SUS310S	7.73

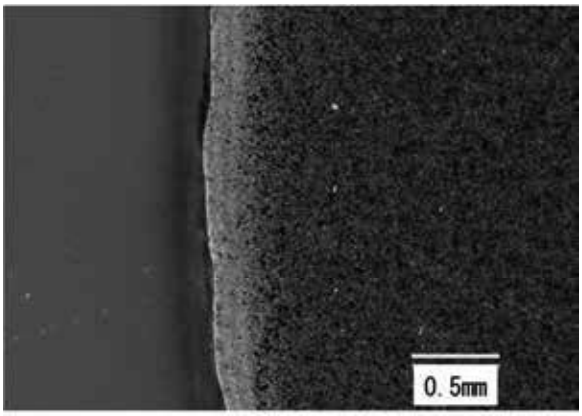


図 7　焼結 5 の断面の金属組織

表 2　X 線による定量条件

	α 相	γ 相
X 線管球	Cr	
Kβ フィルタ	V	
管電圧	30kV	
管電流	10mA	
コリメータ	2×2mm^2	
プリセットタイム	60s	240s
回折面	(211)	(220)
sin$^2\psi$	0（±3deg 揺動）	
ステップ角	0.05 deg	

4．X 線回折による定量実験

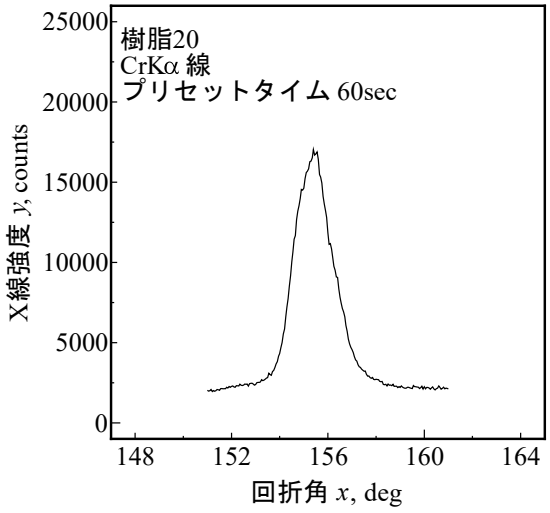
4.1　樹脂硬化による試料の定量方法

（株）リガク製 X線応力測定装置 PSPC-MSF-3M を用いて， CrKα 線で α 相の (211) 面と γ 相の (220) 面の回折線を表 2 の条件で測定した。各試料の表面について，任意の10箇所を定量して平均値とばらつきを表す標準偏差を求めた。

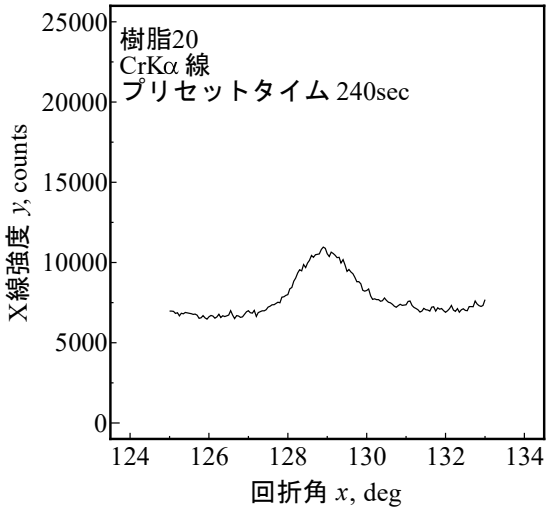
回折線強度はバックグラウンドで補正した。バックグラウンド補正の範囲は， α 相の (211) 面は 152 ～160deg，と γ 相の (220) 面は 125 ～133degとした。 R_γ/R_α については， SUS430 粉末の (211) 面の回折線のピーク位置とSUS310S粉末の (220) 面のピーク位置から求めた値0.27を用いた。

4.2　焼結による試料の定量方法

X線回折による回折線の測定は 4.1 節と同様に行った。測定条件も表 2 と同じである。バックグラウンド補正の範囲は， α 相の (211) 面は 148 ～163deg， γ 相の (220) 面は 126.5 ～132degとした。 R_γ/R_α については， SUS430 粉末の焼結体の (211) 面の回折線のピーク位置とSUS310S粉末の焼結体の (220) 面のピーク位置から求めた値0.27を用いた。



(a)　α相（211）面



(b)　γ相（220）面

図 8　樹脂20の回折線

表 3　樹脂硬化による試料の X 線回折による定量値と95%信頼限界

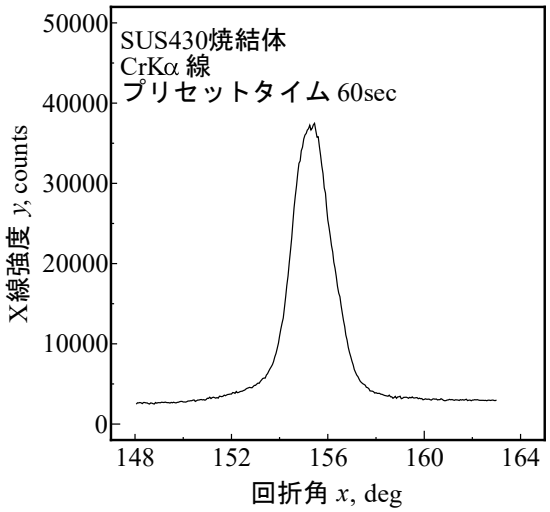
試料	オーステナイト量, vol%	X 線回折による定量値, vol%
樹脂 5	4.8	5.3±2.2
樹脂 10	9.5	9.1±1.6
樹脂 20	19.1	18.8±1.6

5．X 線回折による定量実験の結果および考察

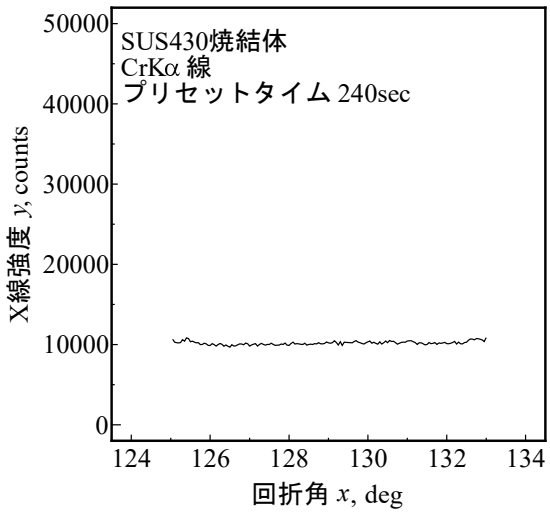
5.1　樹脂硬化による試料の定量結果

樹脂20について測定した回折線の一例を図 8 に示す。図において，(a) はα相の (211) 面，(b) はγ相の (220) 面に対するピークである。

このような回折線から得られた樹脂硬化による試料のオーステナイト定量値を表 3 に示す。表中のオーステナイト量は，SUS310S および SUS430 の密度 7.98×10^{-3}kg/cm^3 および 7.70×10^{-3}kg/cm^3 [5]を用いて vol% に変換した値である。



(a)　α相（211）面



(b)　γ相（220）面

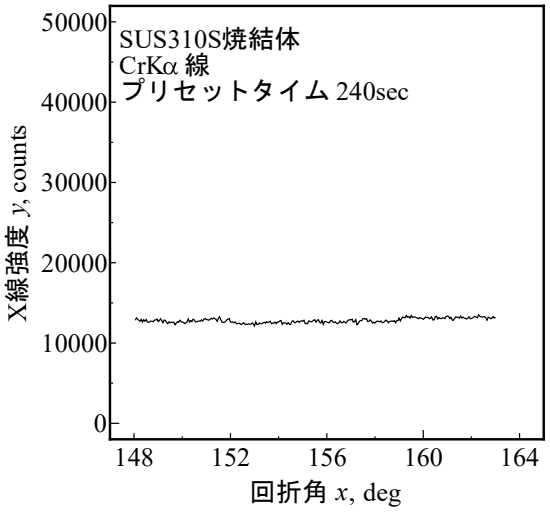
図 9　SUS430焼結体の回折線

変換の際，SUS310Sは98.5vol%のγ相と1.5vol%のα相で，SUS430は全てα相であるとしている。また，表中のX線回折による定量値には，10箇所の平均値とばらつきを表すt分布の95%信頼限界を示す。いずれの試料についても，X線回折による定量値は信頼区間の範囲でオーステナイト量と一致しているが，信頼限界は後述の表4に示す焼結による試料の結果に比べてやや大きくなっている。これは，樹脂硬化による試料についてはX線回折にあずかる体積中に存在する粉末粒子数が少ないためと考えられる。

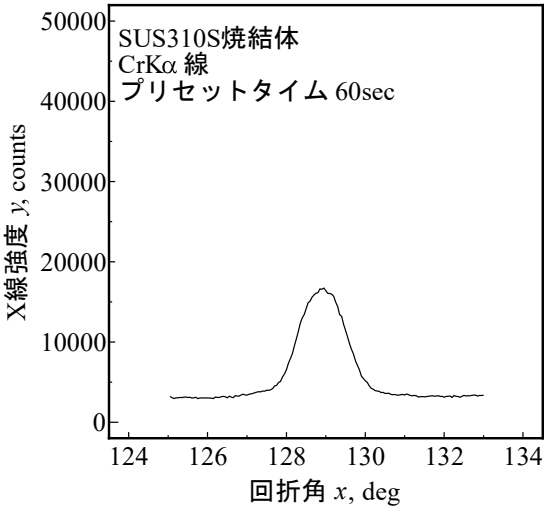
5.2　焼結による試料の定量結果

図9にSUS430焼結体，図10にSUS310S焼結体の回折線をそれぞれ示す。各図において(a)はα相の(211)面のピーク付近，(b)はγ相の(220)面のピーク付近を測定したものである。図9によってSUS430焼結体はα相のみからなり，図10によってSUS310S焼結体はγ相のみからなることが分かる。ここで，SUS310Sは図4に示す粉末の状態では少量のα相が認められたが，焼結後では消失していることが分かる。

焼結20について，測定した回折線の一例を図11に示す。

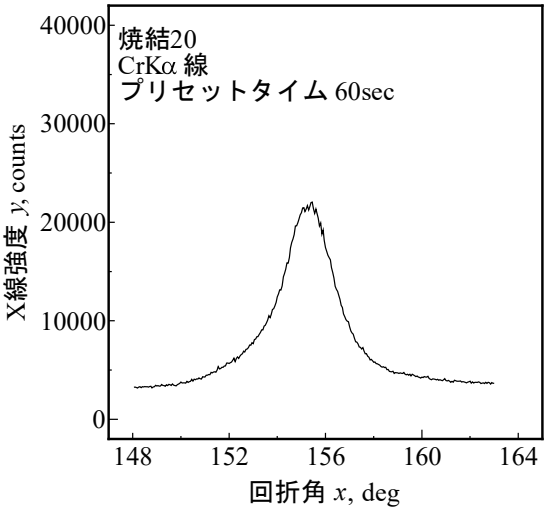


(a)　α相（211）面

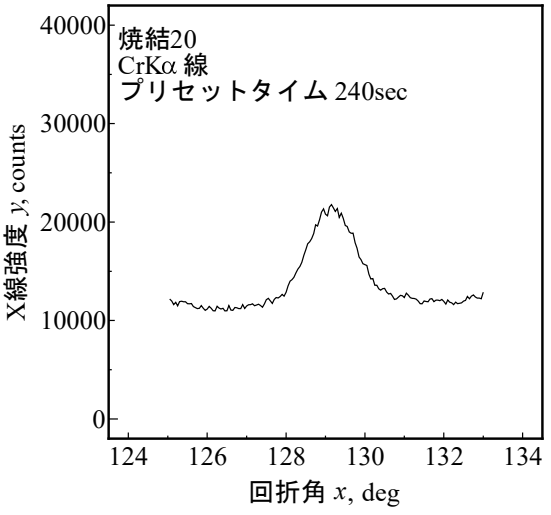


(b)　γ相（220）面

図10　SUS310S 焼結体の回折線



(a)　α相（211）面



(b)　γ相（220）面

図11　焼結20の回折線

表 4　焼結による試料のX線回折による定量値と95%信頼限界

試料	オーステナイト量, vol%	X 線回折による定量値, vol%
焼結 5	4.8	4.9±1.2
焼結 10	9.7	8.5±1.0
焼結 20	19.4	20.1±1.5

図において， (a) はα相の (211) 面， (b) はγ相の (220) 面に対するピークである。
図 8 に示す樹脂20の回折線に比べて高強度になっており，また，α相の (211) 面に対する回折線が広いことが分かる。ここで，回折線が広がる理由としては，結晶の微細化や，微視的な欠陥の増加が挙げられる。

このような回折線から求めた焼結による試料のオーステナイト定量値を表 4 に示す。表中のオーステナイト量は，SUS310Sおよび SUS430 の密度 7.98 および7.70 ($\times 10^{-3}$kg/cm^3)[5]を用いて vol% に変換した値である。変換の際，SUS310Sは全てγ相で， SUS430 は全てα相であるとしている。また，表中のX線回折による定量値には，10箇所の平均値とばらつきを表す t 分布の95%信頼区間を示している。X線回折による定量値は，焼結10ではオーステナイト量に比べて小さく，焼結 5 と焼結20ではオーステナイト量と信頼区間の範囲で一致した。焼結10において定量値がオーステナイト量と一致しない原因としては，粉末の混合が不均一であったことが考えられる。

なお，本報告書の実験結果については当所のホームページに掲載している[6)~8)]。

6．結　　言

(1) 残留オーステナイトの標準試料について，樹脂硬化および焼結による作製方法を示した。

(2) X 線による定量値は，樹脂硬化による試料については， 3 個中 3 個ともオーステナイト値と信頼区間の範囲で一致し，焼結による試料については， 3 個中 2 個が信頼区間の範囲で一致した。

参考文献

1) G. E. Hicho and E. E. Eaton，“ A Standard Reference Material Containing Nominally Five Percent Austenite (SRM 485A) ”， NBS Special Publication，260-76，1982.
2) 円山弘，“残留オーステナイトのX線測定方法”，熱処理，第17巻， 4 号，1977, pp.198-204 .
3) 高橋利夫，“X線回折法による残留オーステナイトの定量と炭素濃度測定”，東北工業技術研究所技術資料，第23号，1999, pp.130-138 .
4) 斎藤雄治，“X線回折による残留オーステナイト定量値のばらつきに関する研究”，工業技術研究報告書， No.47 ，2018, pp.29-35 .
5) ステンレス協会編，ステンレス鋼便覧－第 3 版－，日刊工業新聞社，1995， pp.1427-1428.
6) http://www.iri.pref.niigata.jp/topics/H31/31kin2 .html ， SUS310S と SUS430 の混合粉末を用いたオーステナイトの定量について「新潟県工業技術総合研究所ホームページ」，2020年 3 月 6 日.
7) http://www.iri.pref.niigata.jp/topics/H31/31kin4 .html ，残留オーステナイト定量用の標準試料の試作（その 1 ）「新潟県工業技術総合研究所ホームページ」，2020年 3 月 6 日.
8) http://www.iri.pref.niigata.jp/topics/H31/31kin10.html ，残留オーステナイト定量用の標準試料の試作（その 2 ）「新潟県工業技術総合研究所ホームページ」，2020年 3 月 6 日.