研究論文

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

斎藤　雄治*

Study on the Deviation of the Retained Austenite Content Using X-Ray Diffraction

SAITO Yuji*

抄　　録

X線回折を利用した鋼の残留オーステナイトの定量は，マルテンサイト相とオーステナイト相の回折線プロファイルの積分強度から求める。ここで，X線で得られる測定値はX線強度固有の統計変動によってばらつくので，残留オーステナイトの定量値もばらつく。本研究では，残留オーステナイトの定量値のばらつきの大きさを一回の測定から解析的に求める方法を提案し，この方法を用いて一回の測定から求めた定量値の標準偏差と，多数回繰り返し測定した定量値の標準偏差がほぼ一致することを実験により示した。さらに，導入した装置にこの方法を組み込み，刃物鋼の残留オーステナイトの定量を行った。

1. 緒　　言

鋼の焼入れで残留するオーステナイトは，低温焼戻しで使用する部品や製品において，耐摩耗性や疲労強度を低下させたり，寸法の経年変化の要因となる一方，適量の残留オーステナイトは靭性を高めることも知られている。このため，部品や製品に求められる特性に応じた残留オーステナイト量のコントロールが重要になっている。

残留オーステナイトの定量は，顕微鏡組織を観察する方法やX線回折を利用した方法が知られている。顕微鏡組織による定量は現場的であるが，客観的評価は難しい。一方，X線回折による定量は専用の装置が必要となるが，測定条件が決まれば作業者に関係なく同じ結果が得られる利点がある。

ところで，X線による測定値はX線強度固有の統計変動によりばらつきを生じることが分かっている。X線回折による残留オーステナイトの定量は，マルテンサイト相とオーステナイト相の回折線プロファイルの積分強度を使って求めるため，X線強度固有の統計変動によってばらつくと考えられる。しかしながら，このばらつきについて検討した事例は見受けられない。

ここで，積分強度の統計変動によるばらつきの大きさは，栗田が提案した理論[1)]により一回の測定から解析的に求めることができる。本研究では，マルテンサイト相とオーステナイト相の積分強度のばらつきの大きさから，残留オーステナイトの定量値のばらつきの大きさを求める方法を提案した。これにより，残留オーステナイトの定量値のばらつきの大きさを一回の測定で求めることができる。本研究では，上記の方法で得られる定量値のばらつきの大きさと，同一条件で多数回測定したときの定量値のばらつきの大きさを比較し，ほぼ一致する結果を得た。

なお，残留オーステナイトの定量においては，マルテンサイト相とオーステナイト相の回折線プロファイルの測定時間を変える場合があるた

*　県央技術支援センター

め，本研究ではその場合についても定量値のばらつきの大きさを求める方法を示した。

2. 積分強度の信頼限界

2.1 積分強度とその標準偏差の求め方

図 1 に示すように，回折角 x に対する回折 X 線強度 y_0，y_1，・・・，y_n，y_{n+1} をステップ角 c の間隔で測定した場合を考える。いま，バックグラウンド強度 y_b を回折線の両端の点（x_0, y_0）と（x_{n+1}, y_{n+1}）を結んだ直線で表すと

$$y_{bi} = E_i y_0 + F_i y_{n+1} \quad \cdots\cdots(1)$$

ここに

$$E_i = \frac{x_{n+1} - x_i}{x_{n+1} - x_0} \quad \cdots\cdots(2)$$

$$F_i = \frac{x_i - x_0}{x_{n+1} - x_0} \quad \cdots\cdots(3)$$

となる。ここに，添字 i は 0〜n+1 の値をとることを表す。

いま，図 2 に示すように，X 線強度 y をバックグランドと LPA 因子で補正した値を z で表すと，z は次式となる。

$$z_i = l_i\left(y_i - E_i y_0 - F_i y_{n+1}\right) \quad \cdots\cdots(4)$$

ここに，l_i は LPA 因子の逆数である。

回折線プロファイルの積分強度 I は，i=0〜n+1 の点（x_i, z_i）より計算した積分値として次式のように表される。

$$I = \int z(x)dx \quad \cdots\cdots(5)$$

式(5)の積分値は近似的に次式から計算される。

$$I = c\sum_{i=1}^{n} z_i \quad \cdots\cdots(6)$$

ここで，y の統計変動によって生じる積分強度 I のばらつきの大きさを表す分散 σ_I^2 は，誤差伝播の法則により次式で求められる [2]。

$$\sigma_I^2 = \sum_{i=0}^{n+1}\left(\frac{\partial I}{\partial y_i}\right)^2 \sigma_{yi}^2 \quad \cdots\cdots(7)$$

ここで，次式が成り立つ [3]。

$$\sigma_y^2 = y \quad \cdots\cdots(8)$$

式(8)を式(7)に代入すると次式となる。

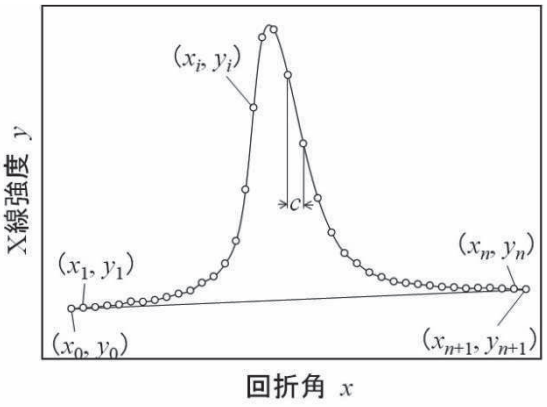

図 1　X 線強度 y と回折角 x の関係

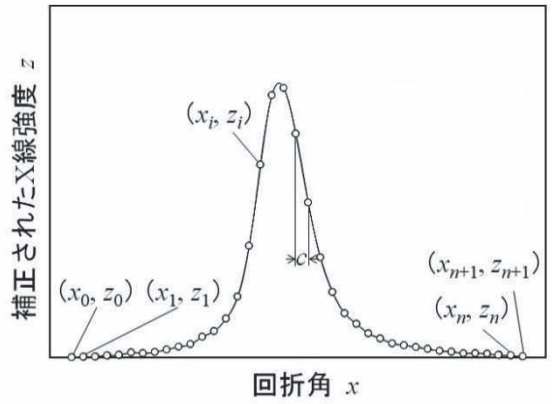

図 2　バックグラウンド補正された X 線強度 z と回折角 x の関係

$$\sigma_I^2 = \sum_{i=0}^{n+1}\left(\frac{\partial I}{\partial y_i}\right)^2 y_i \quad \cdots\cdots(9)$$

式(9)に式(4)と(6)を代入して $\partial I/\partial y_i$ を求める。今後は簡単のため，i=1〜n までの和を取ることを単に Σ と表す。はじめに，i=0 については

$$\frac{\partial I}{\partial y_0} = -c\Sigma l_i E_i \quad \cdots\cdots(10)$$

となり，i=1〜n については

$$\frac{\partial I}{\partial y_i} = -c l_i \quad \cdots\cdots(11)$$

となる。また，i=n+1 については

$$\frac{\partial I}{\partial y_{n+1}} = -c\Sigma l_i F_i \quad \cdots\cdots(12)$$

となる。式(10)〜(12)を式(9)に代入すると

$$\sigma_I^2 = c^2\left[\left(\Sigma l_i E_i\right)^2 y_0 + \Sigma l_i^2 y_i + \left(\Sigma l_i F_i\right)^2 y_{n+1}\right] \cdots\cdots(13)$$

を得る。

式(6)と(13)において，X線強度すなわちプリセットタイムを k 倍にすると，c，E_i，F_i は変わらないが y_i や z_i は k 倍になるため，I は k 倍になり，I の標準偏差 σ_I は $\sqrt{k}$ 倍になる。なお，LPA 因子補正を行わない場合は $l_i = 1$ と置けばよい。

3. 残留オーステナイトの定量値の信頼限界

3.1 残留オーステナイトの定量値とその標準偏差の求め方

いま，残留オーステナイトの定量値を 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 とし，回折角，回折面および物質の種類に依存する定数を R とすると，V は次式から求まる[4]。

$$V = \frac{I_\gamma}{RI_\alpha + I_\gamma} \cdots\cdots(14)$$

ここで，誤差伝播の法則[2]を使うと，V のばらつきの大きさを表す分散 σ_V^2 は

$$\sigma_V^2 = \left(\frac{\partial V}{\partial I_\alpha}\right)^2 \sigma_{I\alpha}^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial I_\gamma}\right)^2 \sigma_{I\gamma}^2 \cdots\cdots(15)$$

と表せる。ここに，$\sigma_{I\alpha}^2$ と $\sigma_{I\gamma}^2$ はα相とγ相の積分強度の分散を表す。式(15)において $\partial V/\partial I_\alpha$，$\partial V/\partial I_\gamma$ を計算すると

$$\frac{\partial V}{\partial I_\alpha} = -\frac{RI_\gamma}{\left(RI_\alpha + I_\gamma\right)^2} \cdots\cdots(16)$$

$$\frac{\partial V}{\partial I_\gamma} = \frac{RI_\alpha}{\left(RI_\alpha + I_\gamma\right)^2} \cdots\cdots(17)$$

となる。式(15)に式(16)と(17)を代入して

$$\sigma_V^2 = \frac{R^2}{\left(RI_\alpha + I_\gamma\right)^4}\left(I_\gamma^2\sigma_{I\alpha}^2 + I_\alpha^2\sigma_{I\gamma}^2\right) \cdots\cdots(18)$$

を得る。式(18)において，α相とγ相のX線強度すなわちプリセットタイムをそれぞれ k 倍にすると，R は変わらないが，I_α と I_γ は k 倍になり，$\sigma_{I\alpha}$ と $\sigma_{I\gamma}$ は $\sqrt{k}$ 倍になるため，σ_V は $1/\sqrt{k}$ 倍になることが分かる。

3.2 実験方法

純鉄粉末（325メッシュ）とSUS304粉末（100メッシュ以下）を同体積で混合したものを試料とした。ここで，純鉄粉末はフェライト相で，SUS304粉末は若干磁性を持つためγ相と少量のα相からなると考えられる。ここで，フェライト相とα相はきわめて近い結晶構造をもつため，実験で用いたX線応力測定装置で測定すると一つの回折線プロファイルとして測定されるため，本報告書ではフェライト相もα相と呼ぶことにする。以上のことから，この試料についてはα相に比べてγ相が若干少ないと考えられるため，オーステナイトの定量値は50%弱となると予想される。

測定は3種類のプリセットタイム（7，30，120s）について，α相とγ相の回折線プロファイルを表1の条件で50回繰り返し測定した。得られた回折線プロファイルについて積分強度を式(6)から求め，その標準偏差を式(13)から求めた。積分強度の計算には，回折線プロファイルのデータのうち α 相は150～165deg，γ 相は127～132degの回折角の範囲を用いた。X線強度はバックグラウンドで補正した。さらに，得られた積分強度とその標準偏差を用いて，オーステナイトの定量値とその標準偏差を式(14)と

表1 オーステナイトの定量の測定条件

測定装置	（株）リガク製 X 線応力測定装置 PSPC-MSF-3M	
測定する相	α 相	γ 相
管球	Cr	
Kβ フィルタ	V	
管電圧, kV	30	
管電流, mA	10	
コリメータ, mm	2×2	
回折面	(211)	(220)
ψ 角, deg	0	
2θ 角, deg	142-170	114-142
ステップ角, deg	0.05	
プリセットタイム, s	7, 30, 120	

式(18)から求めた。計算に用いた R は 0.3 とした。一回ごとの測定から求まるオーステナイトの定量値の標準偏差と，50 回の測定から求まるオーステナイトの定量値の標準偏差を比較した。

3.3　実験結果および考察

図 3 と図 4 に，測定した回折線プロファイルの一例を示す。図 3 は α 相で，図 4 は γ 相である。図 3 は回折角 156deg 付近に，図 4 は回折角 129deg 付近に強度のピークがあることが分かる。

図 5〜図 7 に，プリセットタイムを 7，30 および 120s で 50 回ずつオーステナイトを定量した結果を示す。これらの図には，50 回の定量値の平均値と 95%信頼区間を示した。また，一回ごとの測定から式(18)を使って計算した定量値とその 95%信頼区間をエラーバーで示した。これらの図より，エラーバーの中に 50 回測定した平均値がほぼ含まれていることが分かる。また，50 回の定量値の 95%信頼区間の幅とエラーバーの幅がほぼ同じであることが分かる。

表 2 に，各プリセットタイムに対して
①50 回のオーステナイトの定量値の平均値とそ

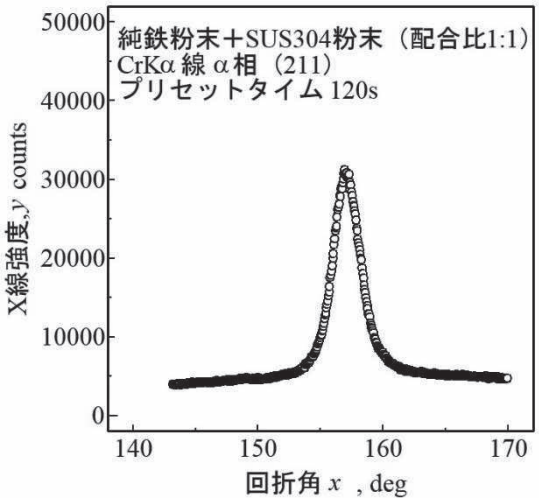

図 3　測定した回折線プロファイルの一例（α 相）

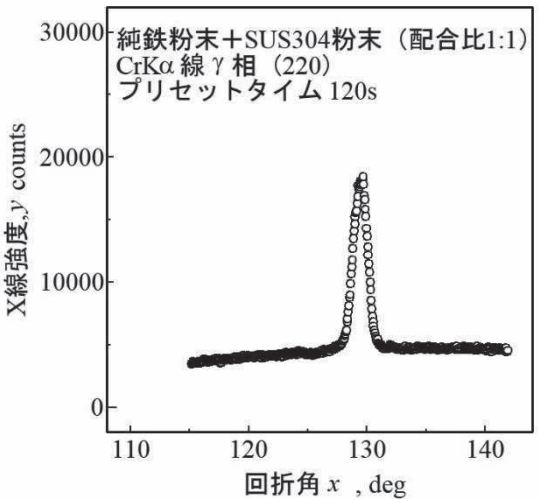

図 4　測定した回折線プロファイルの一例（γ 相）

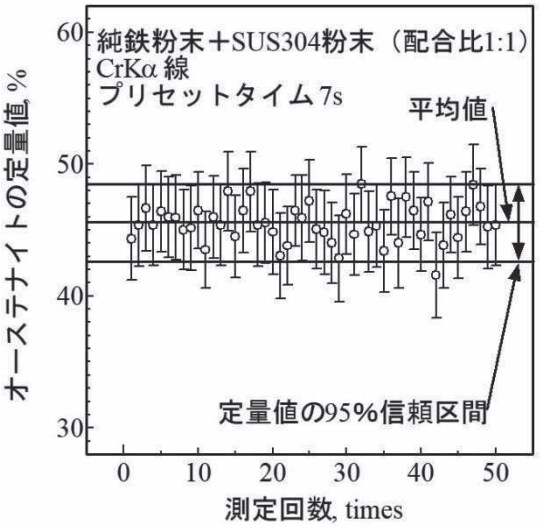

図 5　オーステナイト定量値の統計変動（プリセットタイム 7s）

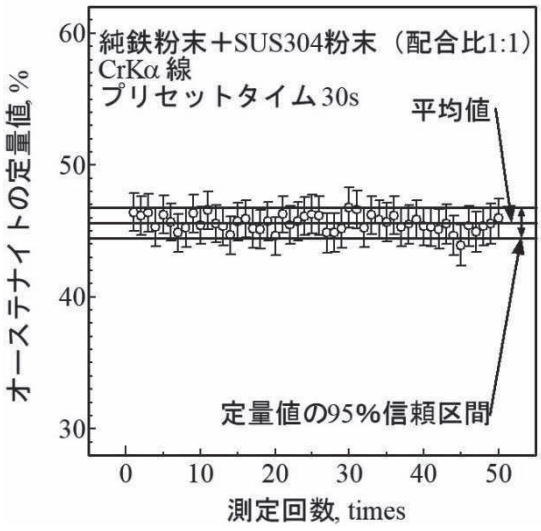

図 6　オーステナイト定量値の統計変動（プリセットタイム 30s）

の 95%信頼限界
②25 回目のオーステナイトの定量値とその 95%信頼限界
を示した。なお，②については 50 回の測定結果の代表として 25 回目の測定結果を示した。
表より，①と②いずれもプリセットタイムの平方根にほぼ比例して信頼区間の幅が小さくなっていることが分かる。また，同一のプリセットタイムにおいて，②は①に近い値を取っていることが分かる。これらの結果より，式(18)を使って一回の測定からオーステナイト体積率のばらつきを評価することは有効と考えられる。

4. 刃物鋼の残留オーステナイトの定量

4.1 α相とγ相の回折線プロファイルの測定でプリセットタイムを変えた場合の強度補正

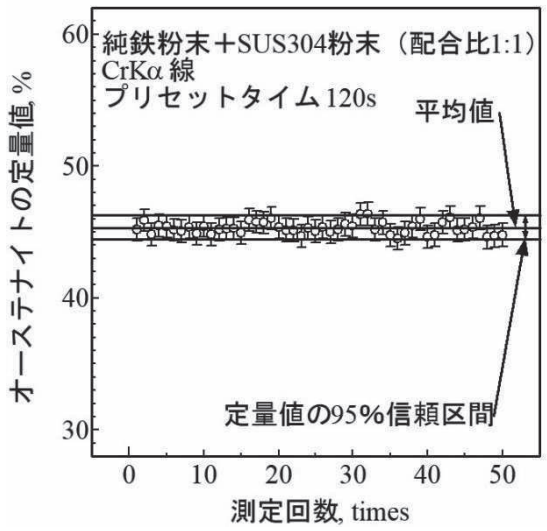

図 7 オーステナイト定量値の統計変動（プリセットタイム 120s）

表 2 オーステナイトの定量値とその 95%信頼区間

プリセットタイム, s	①50 回のオーステナイト定量値の平均値とその 95%信頼限界, %	②25 回目のオーステナイト定量値とその 95%信頼限界, %
7	45.5±2.9	47.2±3.1
30	45.6±1.2	46.2±1.5
120	45.3±0.9	45.0±0.9

一般に鋼の残留オーステナイト量はマルテンサイト量に比べて少ないため，α相とγ相の回折線プロファイルの測定においてプリセットタイムを変える場合がある。残留オーステナイトを求める式(14)はα相とγ相の回折線プロファイルを同一のプリセットタイムで測定する場合を想定している。このため，α相とγ相でプリセットタイムを変えた場合，見かけ上，同じプリセットタイムのデータになるよう，α相とγ相のいずれか一方の X 線強度の補正が必要となる。ここでは，X 線強度の補正を行った場合の積分強度とその標準偏差の求め方を説明する。

さて，バックグラウンド補正，LPA 補正および N 倍に強度補正したときの X 線強度 z は，式(4)に計数 N を付けて

$$z_i = Nl_i\left(y_i - E_i y_0 - F_i y_{n+1}\right) \quad \cdots\cdots(19)$$

と表せる。式(19)を式(9)に代入すると，補正された積分強度が求まる。

また，式(9)に式(19)と式(6)を代入して計算すると，補正された積分強度の分散が次式のように求まる。

$$\sigma_I^2 = c^2 N^2\left[\left(\Sigma l_i E_i\right)^2 y_0 + \Sigma l_i^2 y_i + \left(\Sigma l_i F_i\right)^2 y_{n+1}\right] \quad (20)$$

式(20)において，N を k 倍にすると I の標準偏差 σ_I^2 も k 倍になることが分かる。

4.2 実験

用いた材料は炭素工具鋼 SK85（大きさ：20×20×2mm）で，これを焼入れ（850℃に 15 分保持後に水冷），焼戻し（180℃に 2 時間保持後に空冷）後，1000 番の耐水紙ヤスリで 20×20mm の表面の酸化スケールを除去して試験片とした。

測定は，表 3 の条件でα相とγ相の回折線をそれぞれ 10 回繰り返し測定した。プリセットタイム（測定時間）は，表 1 の最下行に示したα相とγ相の時間を組み合わせた。

得られた回折線プロファイルを強度補正およびバックグラウンド補正して積分強度を計算した。強度補正については，係数 N を

$$N = \frac{\alpha\text{相のプリセットタイム}}{\gamma\text{相のプリセットタイム}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(21)$$

から求め，γ 相の X 線強度を式(19)で補正した。積分強度の計算には，回折線プロファイルのデータのうち，α 相は 142～170deg，γ 相は 126～132deg の回折角の範囲を用いた。さらに，積分強度の値を使って残留オーステナイトの定量値とその標準偏差を式(14)と式(20)から求めた。計算に用いた R は 0.3 とした。

一回ごとの測定から求まる残留オーステナイトの定量値の標準偏差と，10 回の残留オーステナイトの定量値の標準偏差を比較した。

表 3　残留オーステナイトの定量の測定条件

測定装置	（株）リガク製 X 線応力測定装置 PSPC-MSF-3M	
測定する相	α 相	γ 相
管球	Cr	
Kβ フィルタ	V	
管電圧, kV	30	
管電流, mA	10	
コリメータ, mm	2×2	
回折面	(211)	(220)
ψ 角, deg	0	
2θ 角, deg	142-170	114-142
ステップ角, deg	0.05	
プリセットタイム, s	30, 60	30, 120, 240

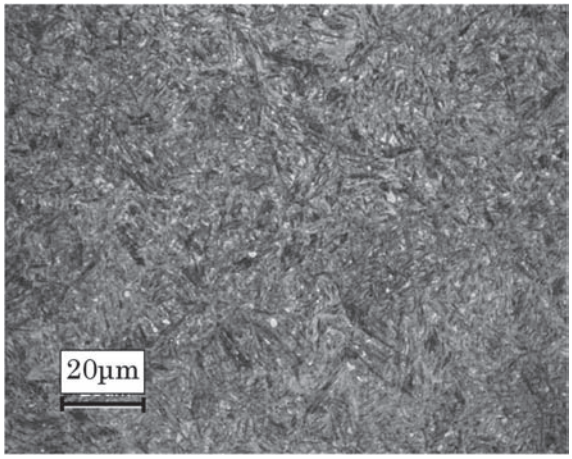

図 8　試験片の金属組織

4.3　実験結果および考察

図 8 に，残留オーステナイトの測定後に測定面を鏡面研磨および硝酸アルコール溶液（配合：HNO_3 3ml，エチルアルコール 97ml）で腐食した試験片の金属組織を示す。基地は焼戻しマルテンサイト組織となっているが，一部に白色の残留オーステナイト組織が認められる。

図 9 と図 10 に，試験片の α 相と γ 相の回折線プロファイルの測定結果の一例を示す。図 9 は回折角 156deg 付近に，図 10 は回折角 129deg 付近に，それぞれ強度のピークがあることが分かる。また，γ 相は α 相に比べてピーク強度が小さいため，積分強度がかなり低いことが分かる。

表 4 に，α 相と γ 相の種々のプリセットタイムの組み合わせに対する

①残留オーステナイトの定量値の 10 回の平均値とその 95%信頼限界

②5 回目の測定の残留オーステナイトの定量値の 95%信頼限界

を示した。なお，②については 10 回の測定結果の代表として 5 回目の測定結果を示した。表より，①と②の信頼区間の幅がほぼ同じになっていることが分かる。また，この試験片は残留オーステナイトの定量値が小さいため，γ 相のプリセットタイムを大きくすることが定量値のばらつきを小さくするのに有効であることが確

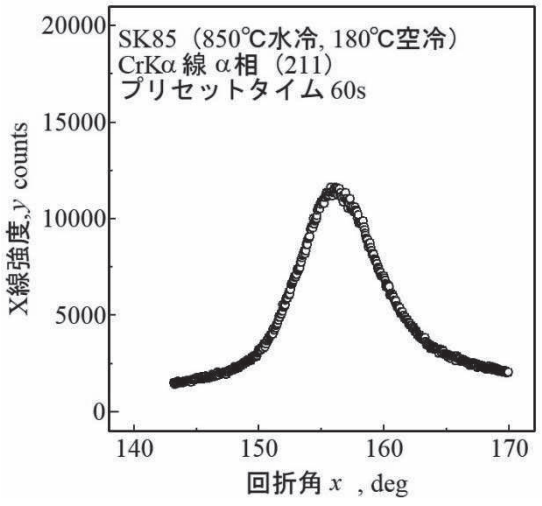

図 9　測定した回折線プロファイルの一例（α 相）

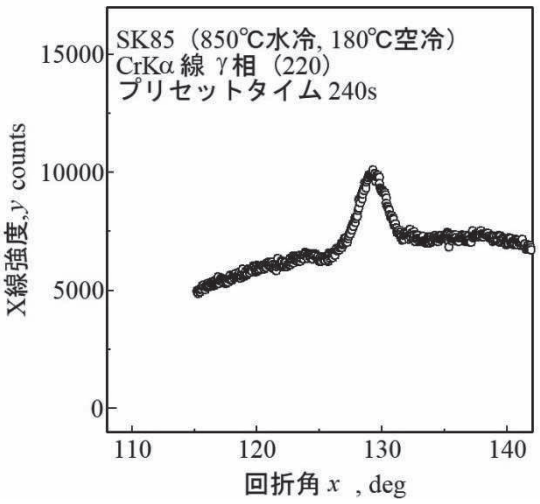

図 10　測定した回折線プロファイルの一例（γ相）

表 4　残留オーステナイトの定量値とその 95% 信頼区間

プリセットタイム, s		①10 回の残留オーステナイト定量値の平均値とその 95% 信頼限界, %	②5 回目の残留オーステナイト定量値とその 95%信頼限界, %
α相	γ相		
30	30	6.6±1.7	7.1±1.6
30	120	6.7±0.8	7.1±0.8
60	240	6.6±0.6	6.1±0.6

認できる。

なお，本報告書の実験結果については当研究所のホームページに掲載している [5)～8)]。

5. 結　　言

（1）X 線固有の統計変動による残留オーステナイト定量値の標準偏差を一回の測定で求める方法を示した。

（2）上記（1）の方法を市販の X 線応力測定に適用して粉末や鉄鋼材料のオーステナイトの定量を行った結果，一回の測定から求めた定量値の標準偏差は，多数回繰り返し測定した定量値の標準偏差とほぼ一致した。

（3）上記（1）について，α 相と γ 相の回折線プロファイルの測定でプリセットタイムを変える場合の強度補正の方法を示した。

参考文献

1）栗田政則ほか，重心法による X 線応力測定に関する統計学的解析，材料，31 巻, 345 号, 1982，pp.609-615.

2）栗田政則，定時計数法による X 線応力測定における応力定数および弾性定数の統計学的解析，日本機械学会論文集，55 巻，511 号，1989，pp.590-597.

3）三浦功・菅浩一・俣野恒夫，放射線計測学, 1970，pp.325-328，裳華房.

4）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.

5）http://www.iri.pref.niigata.jp/topics/H29/29kin9.html，X 線回折における積分強度のばらつきについて「新潟県工業技術総合研究所ホームページ」，2018 年 1 月 10 日.

6）http://www.iri.pref.niigata.jp/topics/H29/29kin10.html，X 線回折における強度補正と統計変動について「新潟県工業技術総合研究所ホームページ」，2018 年 1 月 10 日.

7）http://www.iri.pref.niigata.jp/topics/H29/29kin12.html，X 線回折における残留オーステナイト体積率のばらつきについて「新潟県工業技術総合研究所ホームページ」，2018 年 1 月 10 日.

8）http://www.iri.pref.niigata.jp/topics/H29/29kin15.html，X 線回折における残留オーステナイトの統計変動（マルテンサイト相と残留オーステナイト相の測定時間が異なる場合）「新潟県工業技術総合研究所ホームページ」，2018 年 1 月 10 日.