

Automatic Inverse Pole Figure Measurement in Steel by Energy-Dispersive X-Ray Diffraction



片山 道雄
Michio Katayama
鉄鋼研究所 分析物性
研究部 主任研究員(課
長補)



清水 真人
Masato Shimizu
鉄鋼研究所 分析物性
研究部 主任研究員(課
長)・工博



前田 千寿子
Chizuko Maeda
鉄鋼研究所 分析物性
研究部

1 緒 言

近年、半導体検出器 SSD (Solid state detector) の分解能の向上により、多重波高選別器 MCA (Multichannel pulse-height analyzer) と組合わせたエネルギー分散型 X 線回折 EDXRD (Energy dispersive X-ray diffraction) への適用が急激に増加しつつある。本法の特徴は、従来の角度分散型 X 線回折 ADXRD のように試料と検出器を角度走査しなくても、任意の角度 (2θ) に固定するだけで複数の回折パターンが同時に得られることである¹⁾。また、その際試料から蛍光 X 線も励起されるので、元素分析も可能である。

ここでは、鉄鋼材料の集合組織を迅速かつ簡便に得ることを目的として、最近、当社で開発した全自動逆極点図測定システムを紹介し²⁾、本システムを用いた、深絞り用冷延鋼板の集合組織と特性評価あるいは鋼板の深さ方向の集合組織分布測定³⁾、さらに、同時に励起される蛍光 X 線を利用した表面処理鋼板めっき層の厚さ測定およびその被膜厚さに応じた一定深さの集合組織測定⁴⁾について述べる。

2 測定原理と構成

2.1 エネルギー分散型 X 線回折

Bragg の式と、波長 (λ) とエネルギー (E) の関係式とから直ちに (1) 式が得られる。

$$E = \frac{hc}{2d \sin \theta} = \frac{6.199}{d \sin \theta} \quad (1)$$

ここで、 θ は試料と入射 X 線のなす角をあらわす。

要旨

白色 X 線を用いた全自動集合組織測定システムを開発した。本システムは高分解能の Ge 半導体検出器と多重波高選別器および自動サンプルチェンジャーと計算機を組合わせた当社独自の方法である。これにより、以下の効果が得られた。(1) 集合組織の大量 (max. 100 枚)、迅速 (10 面/〜5 分) および無人測定、(2) 冷延鋼板の深絞り性と集合組織の関係による r 値評価技術の確立、(3) 鋼板表面から深さ方向の集合組織分布の非破壊測定、(4) 回折と同時に励起される蛍光 X 線による Zn めっき層の厚さ測定、(5) また、Zn めっき厚さに応じた主要回折面の一定深さ測定による高精度集合組織測定法の確立。

Synopsis:

Energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) has been performed by measurement of diffracted white X-rays with the aid of a solid state detector (SSD) connected to a multichannel pulse-height analyzer (MCA). In this method, the fluorescent X-ray spectrum and several Bragg reflections can be recorded simultaneously.

The newly developed measurement system has been applied to (1) a swift and automatic texture analysis in steel specimens and (2) depth profile measurement of reflection intensities of cold and hot rolled steels and study on coated steel surface.

この方法では、特性 X 線回折のように検出器を角度走査しなくても、 E と d (格子面間隔) の関係から、測定エネルギー範囲内の複数の回折面 (hkl) 強度が同時に得られる。Fig. 1 にその概念図を示す。

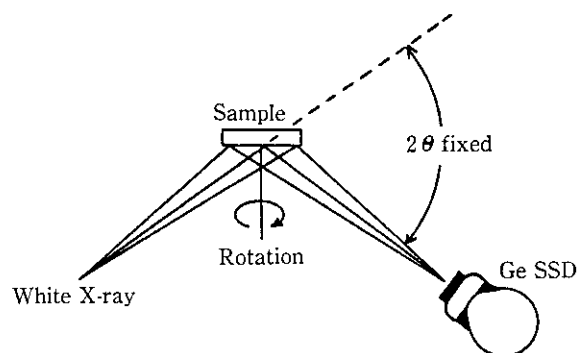


Fig. 1 Principle of the energy-dispersive X-ray diffraction method

2.2 測定システムの構成

Fig. 2 にエネルギー分散型 X 線回折による全自動逆極点図測定

* 昭和62年9月9日原稿受付

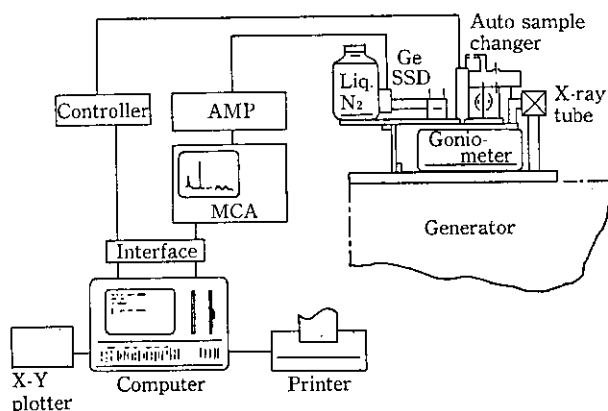


Fig. 2 Schematic representation of the energy-dispersive diffraction system

システムの構成を示す。本システムでは、2 kW Cr 管球、オートサンプルチェンジャー、回転試料台、Ge-半導体検出器 (Ge-SSD)、ゴニオメータ、多重波高選別器 (MCA 4096 ch.)、計算機およびそれに付属するプリンターと X-Y プロッターからなっている。

試料を挿入 (max. 100 枚) したカセットをオートサンプルチェンジャーにセットして、計算機のスタート・キーを押すことにより測定および解析がすべて自動で行われる。最初の試料が回転試料台に挿入されると、試料面法線を軸に一定速度で回転が始まり、X線が照射される。回折X線は、Ge-SSDで計測された後、MCAにて種々のエネルギーに選別され、4096チャンネルの内蔵ディスプレイに逐次積算結果が表示される。このようにして一定時間計数が終了すると、全回折パターンが読み取られ、MCA クリア後、さらに、インターフェースを介して試料交換指令が出される。試料交換後、次の測定が再び開始される。計算機では、読み込まれたデータのスムージング、バックグラウンドの計算と減算が行われ、さらに、Geのエスケープピークの重なり補正がなされる。このようにして得られたピーク強度および積分強度はフロッピーディスクに記憶される。通常、 $2\theta=30^\circ$ で測定すると α -Feの主要回折面である(110)から(420)まで10面の回折パターンが得られる。この処理に要する時間は約200秒で、次の試料の測定中に行われ、最高100枚の試料が無人で測定および解析される。このようにして、全試料の測定が完了すると、フロッピーディスクに記憶されていたピーク強度および積分強度はすべて無方向性標準試料 (不規則試料) との強度比として計算されプリンターに出力される。さらに、高面指数の測定が必要な場合、あらかじめ計算機に指定しておくことにより、自動的に設定角度を高角度に変えて再び最初の試料から測定される。一方、逆極点図は任意の試料についてバッチ処理により作図される。

3 本システムの検討

3.1 半導体検出器 (Ge-SSD と Si(Li)-SSD)

Fig. 3 に種々のエネルギーに対する SSD の検出効率を示す。通常、分析電頭、オージェ電子分光分析あるいはエネルギー分散型蛍光X線分析のように元素分析を目的とする機器では、低エネルギー (0.1~10 keV) の検出に有利な Si(Li)-SSD が用いられる。一方、X線回折のように多数の回折面 $\{hkl\}$ を必要とする場合、高エネルギー (10~50 keV) 側に検出効率の優れた Ge-SSD を使用するのが有利である。本システムでは後者が使用されている。

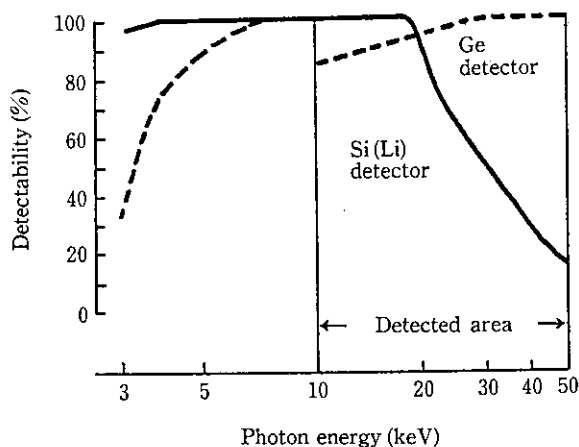


Fig. 3 Detectability of SSD vs. photon-energy

3.2 種々の妨害ピーク

X線回折パターンを測定する際に、回折線以外に種々の妨害ピークを考慮する必要がある³⁾。SSD に使用されている Ge のエスケープピーク、X線管からの固有線、試料からの蛍光X線とサムピークなどがあり、試料および SSD を設定 (θ - 2θ) する際に注意しなければならない。本システムのように、X線管に Cr、試料が Fe 系であると、まず Cr K α (5.4 keV), Cr K β (5.9 keV), Fe K α (6.4 keV), Fe K β (7.1 keV) は設定角度に関係なく固有線として現われる。いずれのスペクトル線も 10 keV 以下なので、回折線がそれ以上の高エネルギー側で得られるよう 2θ を設定すれば、重なりは避けられる。次に、Ge のエスケープピークであるが、測定される回折線強度が強いほど、また、低エネルギーであるほど Fig. 4 に示すようにその寄与率は大きくなり、50 keV から 20 keV では約 1% から 8% になる⁴⁾。したがって、あらかじめ各回折線ごとに重なりの有無を確認し、重なりのある場合にはその割合に応じて差し引く必要がある。本システムでは、得られた積分強度から計算機により自動的に差し引くようになっている。また、Fe の K α , K β のサムピークは 13.5 keV (K α +K β), 12.8 keV (K α +K α) になり、 $2\theta=30^\circ$ 設定の場合、 α -Fe の (110) と (200) の間に現われ、重なりはない。また、測定材料あるいは目的によってフィルターを使用するのも S/N を向上させるのに効果がある。

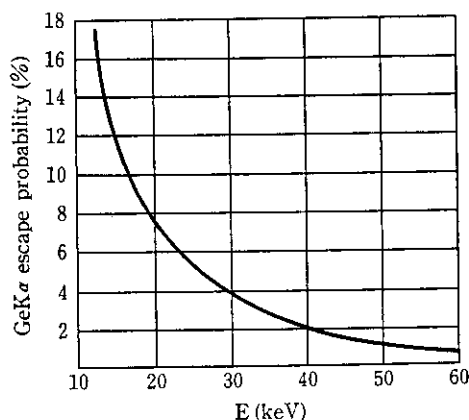


Fig. 4 Escape probability of GeK α vs. photon-energy

3.3 α -Fe の回折パターン

Fig. 5 に $2\theta=30^\circ$ で 5 分間測定した不規則試料 (α -Fe) の回折パターンを示す。左端の 3 本のピークは X 線管からの $\text{Cr K}\alpha$ および試料からの $\text{Fe K}\alpha$ と $\text{K}\beta$ であるが、逆極点図測定の際にはこれらのピークはカットされる。 α -Fe の低面指数 10 本の回折パターンの中で最も強い (211) のピーク強度/バックグラウンドの比は 34, (222) は 4 であった。また、同条件で得られた (110) 回折強度を 100% としたとき、(200) が 58%, (211) が 181%, (222) が 21% である。一方、従来の特性 X 線回折 ($\text{Mo K}\alpha$) による強度比は (200) が 16%, (211) が 33%, (222) が約 3% であり、相対的な強度比が大きく向上している。これは、使用する白色 X 線には、20 keV から 40 keV にかけてピークがあり、この強度分布の影響による。

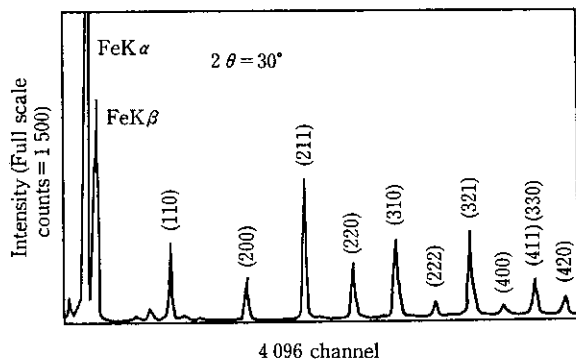


Fig. 5 Diffraction spectrum of a randomly oriented steel sheet

3.4 Ge-SSD および MCA の直線性

Fig. 6 に試料からの全計数強度と α -Fe の主要回折面の強度との関係を示す。数え落しは、増幅器の時定数 (TC) に著しく影響される。TC を短くすると直線性は良くなるが分解能は落ちる。逆に、TC を長くすると分解能は向上するが直線性は悪くなる。したがって、測定目的に応じて適切な TC を選ぶことが肝要である。本測定条件では、全計数強度が 3000 cps 以下では、各回折面の強度に差があってもそれらは直線関係にある。一方、全計数強度が 3000 cps 以上になると各々の回折強度との比例関係はみられなくなる。しかしながら、この範囲において数え落しがあっても、各々が同じ割合いで生じているので、各回折面の強化比は実用上一定となっている。また、回折強度比の変動係数 (CV) は 3%~4% である。

3.5 繰返し測定誤差

同一試料を用いて、従来の $\text{Mo K}\alpha$ による ADXRD 法と本システムとで α -Fe の主要回折面の繰返し ($n=11$) 測定を行った。Table 1 に測定値の変動係数 (CV) を示す。両測定法において、測定のつど試料を着脱させる条件で行ったが、CV は 2~4% の範囲内におさまっており、両測定法で得られた値はほとんど差がない。

3.6 特性 X 線回折と白色 X 線回折の比較

Fig. 7 に 5 種類の冷延鋼板の主要回折面について、従来の ADXRD 法と本システムとで 3 回の繰返し測定した結果を示す。不規則試料との強度比の値を示したもので、相関係数 0.975~0.992 の範囲内で分散は 6%~9% となり、従来法で得られた値とよく一致している。

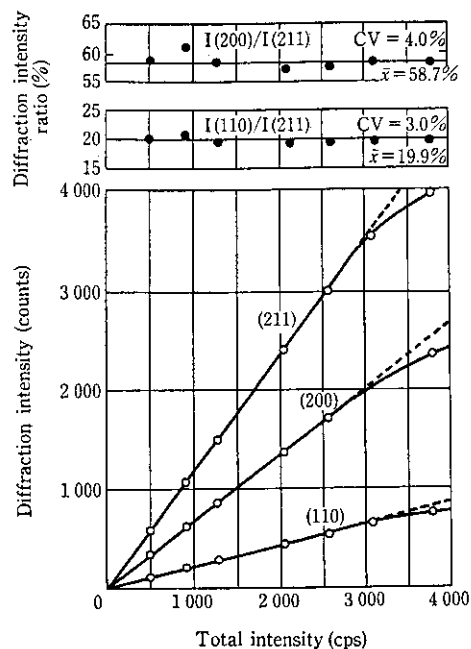


Fig. 6 Efficiency of Ge SSD-MCA

Table 1 Coefficients of variation, CV, calculated from two methods

	CV (%), $n=11$			
	(110)	(200)	(211)	(222)
Characteristic X-ray ($\text{Mo K}\alpha$)	2.8	2.2	2.4	4.1
White X-ray (Cr)	2.6	3.4	1.8	3.8

$$\text{CV} (\%) = \sigma / \bar{x} \times 100$$

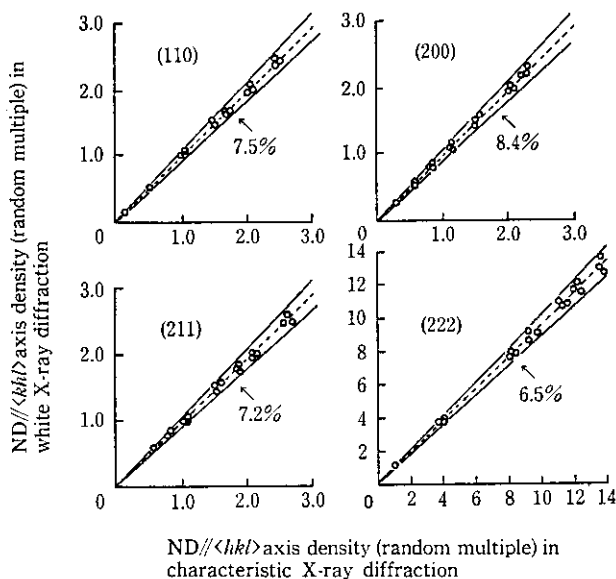


Fig. 7 Correlation between diffraction intensities obtained by the EDXRD method and by the ADXRD method

3.7 逆極点図の作成

鋼板材料には、とくに、集合組織の形成を制御して、製品価値を高めているものがある。その代表的な材料に、深絞り用鋼板とか電

4.2 深さ方向の集合組織分布

冷延鋼板の前工程である熱延鋼板の集合組織測定も重要である。熱延鋼板は、一般的に深さ方向に著しい集合組織変化をもつ。表層では(110)が強く、他の(200)、(211)および(222)などは弱い。中心層で逆の傾向になり<110> fiber textureを生じている。このように表層部と中心層とで集合組織が異なる場合、従来のADXRD法では、使用するエネルギーが一定なので、X線の侵入深さを制御することができなかった。したがって、順次表面を研削して、厚さ方向の集合組織を測定する必要があった。ところが本システムでは、適用エネルギーの範囲内において、X線の侵入深さを任意に変えることができる。Fig. 11に一例として、冷延鋼板の深さ方向の集合組織分布を示す。図から明らかなように、侵入深さが変わっても強度比がほとんど変化しないことから、本試料は測定範囲内の深さ方向に集合組織の偏りが少ないことが明らかである。

一方、熱延鋼板に対し、X線侵入深さを変えて測定した結果の一例をFig. 12に示す。表層から10 μ m前後に(110)の集積が見られるが、(200)は逆に中心層に向け漸増の傾向にある。このような(110)の集積は、他の知見とともに熱延条件や成分バランスが関係することが判明している。

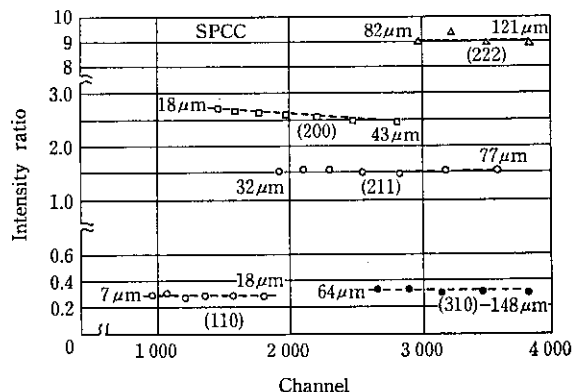


Fig. 11 $\{hkl\}$ //ND reflection intensities of a cold rolled sheet at various diffraction angles (Penetration depths are shown.)

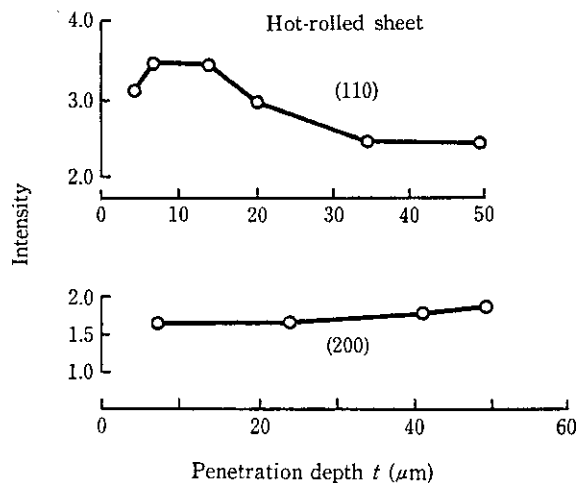


Fig. 12 Depth profiles of $\{hkl\}$ //ND reflection intensities in a hot-rolled steel sheet

5 Zn めっきの集合組織測定

5.1 Zn めっき層の厚さ測定

本システムでは、X線回折線の他に蛍光X線も得られることを前述した。Fig. 13に熔融ZnめっきのX線回折パターンと同時に得られるZn K α , K β の蛍光X線スペクトルを示す。Znの膜厚測定には、Zn K α (8.63 keV)を用いた。前もって数種の膜厚の違ったZnめっき層の断面を顕微鏡で厚さを求め、その試料を用いて検量線を作成した。Fig. 14にZnめっきの厚さ測定用検量線を示す。ここで得られた厚さの情報は、単に厚さ測定のみではなく、Znめっき層の集合組織の測定にも有効に活用される。

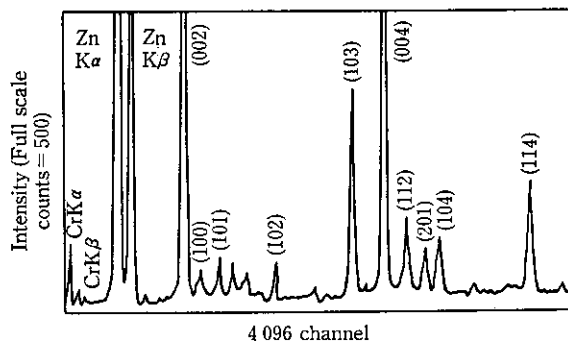


Fig. 13 Fluorescent X-ray spectrum and diffraction pattern of Zn by EDXRD

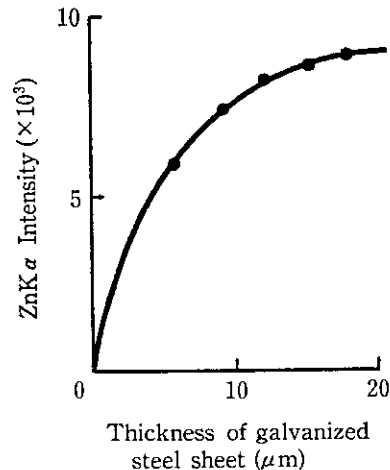


Fig. 14 Intensities of fluorescent X-ray of Zn K α in several kinds of plating thickness of the hot-dip galvanized steel sheet

5.2 一定深さ集合組織測定

熔融Znめっきは、製造条件によりスパンクル(模様)が変化し、耐食性あるいは光沢性が異なり、集合組織が影響していることが知られている。ところが、Znめっき層の厚さはニーズによって異なり、5 μ mから50 μ mになるものもある。したがって、EDXRD法による 2θ を固定した集合組織測定では、Table 3に示すように、回折面によりX線侵入深さが異なるので誤差の原因になる。したがって、集合組織を測定する試料は、前述のZnめっき層の厚さ測定の検量線から、まず、めっき厚さが算出される。そうして、本システ

Table 3 Penetration depths in EDXRD of Zn

(hkl)	2 θ (deg.)	t(μ m)
(002)	22.0	5
(100)	22.0	6
(101)	22.0	8
(102)	22.0	11

Table 4 X-ray energy values and diffraction angles calculated from individual penetration depth of principal lattice planes of Zn

Penetration depth (μ m)	Lattice plane (hkl)	Interplaner spacing (d)	Energy (E)	Diffraction angle (2 θ)
5	(002)	2.47	13.0	22.2
	(100)	2.31	12.2	25.5
	(101)	2.09	11.6	29.6
	(102)	1.68	10.0	43.2
10	(002)	2.47	19.0	15.2
	(100)	2.31	18.5	16.7
	(101)	2.09	17.0	20.1
	(102)	1.68	15.4	27.7
15	(002)	2.47	23.8	12.1
	(100)	2.31	22.8	13.6
	(101)	2.09	21.7	15.7
	(102)	1.68	19.4	21.9
20	(002)	2.47	28.2	10.2
	(100)	2.31	26.8	11.5
	(101)	2.09	25.8	13.2
	(102)	1.68	23.0	18.4

μの特徴である回折面に応じたエネルギーを選択する。Table 4にZnの主要回折面に対し、めっき厚さに応じて一定深さになるエネルギーと設定角度の関係を示す。表から明らかなように、めっき層が薄くなるほど低エネルギーを用いるため2 θ は高角度に設定し、めっき層が厚くなるほど2 θ は低角度に設定する必要がある。Fig. 15に一例として、3種類の厚さの違ったZnめっき層の主要回折面に対し、侵入深さ補正をしない測定結果と侵入深さを一定にした測定値をZn粉末との強度比で示す。めっき厚さが6.8 μ mでの2 θ 固定測定では、厚さ補正測定に比べ(102)~(002)にかけて約33%から15%強度比が小さい。このことは、高面指数ほど高エネルギー

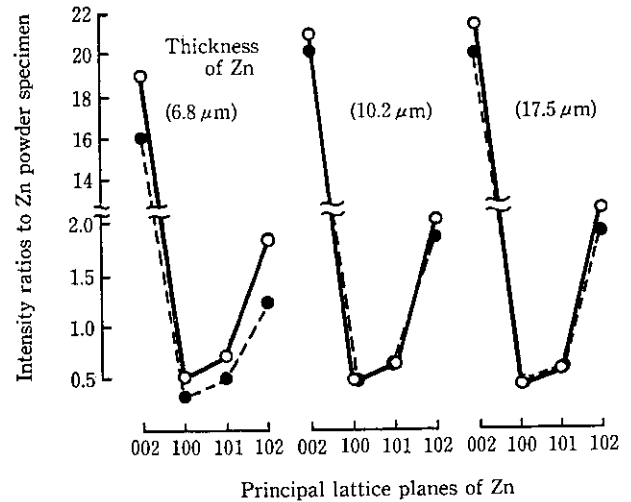


Fig. 15 Intensity ratios to Zn powder specimen measured by EDXRD in hot-dip galvanized steel sheets (○ fixed penetration depth measurements, ● fixed scattering angle measurements)

ーが回折に寄与しているにもかかわらず、めっき層が薄いために、回折強度として得られていないものと思われる。めっき厚さが10.2 μ mでは顕著な違いは見られない。17.5 μ mでは、(002)と(102)に差が見られるが、(100)および(101)は差がない。2 θ 固定測定では、このくらいのめっき厚さになるとX線が十分に侵入していないことが考えられる。(002)が界面近傍に偏っている可能性もあり、さらに検討する必要がある。

6 結 言

従来の角度分散型X線回折ADXRD法にかわるエネルギー分散型X線回折EDXRD法により、大量、迅速処理が可能な全自動集合組織測定システムを開発し、以下の成果があった。

- (1) 超深絞り用鋼板の開発に際し、製造条件と集合組織の関係を短期間で明らかにした。
- (2) 得られるエネルギー範囲において、非破壊で深さ方向の集合組織分布測定法を確立した。
- (3) さらに同一の装置で励起される蛍光X線を用いて、Znめっき鋼板の膜厚測定を可能にし、その厚さに応じた一定深さの集合組織の高精度測定が可能であることを明らかにした。

最後に、本システムは理学電機株式会社との共同開発によるもので、ここにお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) L. Gerward, S. Lehn and G. Christiansen: *Texture of Crystalline Solids*, 2 (1976), 95
- 2) 片山道雄, 清水真人, 小西元幸, 北川 孟, 森本一三: 鉄と鋼, 70 (1984) 5, S564
- 3) 片山道雄, 清水真人, 小西元幸, 北川 孟, 森本一三: 第21回X線材料強度シンポジウム, 日本材料学会, (1984), 117
- 4) M. Shimizu, M. Katayama, and H. Kitagawa: "Experimental Techniques of Texture Analysis", Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, (1986), p. 107-114
- 5) 黒崎和夫: 分光研究, 29 (1980) 4, 233
- 6) Rolf Woldseth: "X-ray Energy Spectrometry", (1973), [KEVEX Co.]
- 7) B. D. Cullity (松村訳): 「X線回折要論」, (1956), [アグネ社]
- 8) R. S. Buns and R. H. Heyer: *Sheet Met. Ind.*, 35 (1958) 372, 261
- 9) 松藤和雄, 下村隆良: 鉄と鋼, 56 (1970) 1, 28