X 線応力測定法の基礎と最近の発展

5. 新素材への適用[†]

鈴木 賢治* 日下一也**

The Fundamental Principles and Techniques of X-Ray Stress Measurement and Current in the Field

V : Application to Advanced Materials

by

Kenji SUZUKI* and Kazuya KUSAKA**

Key words : X-ray stress measurement, Ceramics, Thin film, Advanced materials, Residual stress

1 はじめに

新素材の代表であるセラミックスは、高温強度、耐磨耗性、耐食性、低比重などの金属材料にない優れた特徴をもっている。製造方法の進歩により、構造材としての優れた性能をもつようになってきた。近年は、単一相だけでなく複合化により強度の著しい改善も実現している。¹⁾ 一方、X線応力測定法は構造材としてのセラミックスだけでなく、表面改質材や電子部品への応用などますます広がりを見せている。これらの新素材の製造プロセスの改善、製品の評価など多くの面にX線応力測定法の適用の必要性が強く求められている。

セラミックスの応力測定は難解に見えるが、焼結されたセラミックスは、等方性を有する多結晶体であり、鉄鋼材料と全く同じ $\sin^2\psi$ 法が適用できる。この点では、セラミックスのX線応力測定は容易である。また、信頼性の高い測定条件を利用すれば、精度のよいX線応力測定も十分に可能である。しかしながら、X線応力測定法を薄膜や優先方位のある材料に適用するには、対象材料の特徴にあわせてX線応力測定法を柔軟に適用することが大切である。

本講では、まず基礎事項としてセラミックスのX線応力測定法と残留応力について述べ、後半では応用としてコーティング膜のX線応力測定について述べる。

2 セラミックスのX線応力測定法

2.1 特性X線と回折の選択

X線応力は、応力測定方向に ψ 角を傾け、回折ピークの回折角 2θ を測定し、 $2\theta\sin^2\psi$ 線図を作成することにより得られる。このX線応力測定の原理は、以下の式で与えられる。²⁾

$$\sigma_X = K \cdot M \quad (1)$$

$$K = -\frac{E_X}{2(1+\nu_X)} \cot \theta_0 \left(\frac{\pi}{180} \right) [\text{MPa/deg}] \quad (2)$$

$$M = \frac{\partial 2\theta_\psi}{\partial \sin^2 \psi} [\text{deg}] \quad (3)$$

ただし、 K は応力定数、 M は $2\theta\sin^2\psi$ 線図の傾き、 E_X および ν_X はX線弾性定数である。すなわち、X線測定される応力 σ_X は、応力定数 K に $2\theta\sin^2\psi$ 線図の傾き M を乗じて得ることができる。なお、角度の測定単位は[deg]であるが、微分の関係より角度は[rad]を用いるので、角度の単位の換算に注意することが必要となる。なお、式中に断りのない場合の単位は[rad]である。

X線応力測定はX線の回折現象を利用するので、応力測定に用いる特性X線と対象となるセラミックスの回折格子面の組合せを決定することが必要である。そのためには、

1. 孤立ピークであること
2. 回折角 2θ が高回折角にあること
3. 回折強度が強いこと

を基準に特性X線と回折格子面の組合せを選定する。具体的には、式(1)に示されるように、応力定数 K の値が小さいほど、同じ応力値に対する $2\theta\sin^2\psi$ 線図の傾き M が大きくなり、測定精度が向上するので、 2θ が 140° 以上が指標となる。また、回折強度が大きききれいな回折曲線が得られるピークであれば、応力測定に好都合となる。これらの基準で回折ピークを調べてみると、実際にはかなり限定されてくる。

アルミナについては $\text{Fe-K}\alpha_1$ 特性X線による 2.1.10 回折、窒化ケイ素については $\text{V-K}\alpha$ 特性X線による 4 1 1 回折がよい組合せとなる。アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、窒化ケイ素 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)、炭化ケイ素 ($\alpha\text{-SiC}$ (6H)) およびジル

[†] 原稿受理 平成 10 年 7 月 13 日 Received July 13, 1998

* 正 会 員 新潟大学教育人間科学部生活環境講座 〒950-2181 新潟市五十嵐 2 の町, Dept. of Tech. & Living Sci., Niigata Univ., Igarashi-2-no-cho, Niigata, 950-2181

** 正 会 員 徳島大学工学部機械工学科 〒770-0081 徳島市南常三島町, Dept. of Mech. Eng., Tokushima Univ., Minamijosanjima-cho, Tokushima, 770-0081

表 I. 代表的セラミックスの信頼性の高い回折条件とX線弾性定数と応力定数

材料(結晶系) 格子定数	機械的弾性定数 $E/(1+\nu)$	特性X線	回折	回折角 $2\theta_0$ (deg)	X線弾性定数 $E_X/(1+\nu_X)$ (GPa)	応力定数 K (MPa/deg)	かさ密度 ρ (g/cm ³)	文献
α -Al ₂ O ₃ (三方晶) a=0.4758 nm c=1.2991 nm	304 GPa	Fe-K α_1	2.1.10 *	152.02	343	-746	3.91	共通 ³⁾
	$E = 378$ GPa $\nu = 0.24$	Cr-K α	2 2 0	148.73	318	-777		
	266 GPa $E = 324$ GPa $\nu = 0.216$	Cu-K α_1 Fe-K α_1	1 4 6 2.1.10	136.11 152.02	312 252	-1097 -548	3.70	鈴木 ⁴⁾
β -Si ₃ N ₄ (六方晶) a=0.7603 nm c=0.2909 nm	252 GPa	V-K α	4 1 1 *	152.91	265	-557	3.22	共通 ³⁾
	$E = 320$ GPa $\nu = 0.27$	Cu-K α_1	3 2 3	141.26	264	-811	3.22	田中 ⁵⁾
ZrO ₂ (正方晶) a=0.50966 nm c=0.51772 nm 3mol% Y ₂ O ₃	166 GPa $E = 216$ GPa $\nu = 0.302$	Cr-K α	1 3 3	153.07	141	-294	6.06	鈴木 ⁶⁾
6H-SiC (六方晶) a=0.3083 nm c=1.5119 nm	361 GPa	Fe-K α_1	2 1 3	156.08	388	-717	3.11	田中 ⁷⁾
	$E = 414$ GPa $\nu = 0.146$	Cu-K α_1	2.0.15	146.50	329	-864		

*印はセラミックス小委員会で推奨する高精度測定のための回折条件

コニア (t-ZrO₂) の特性X線, 回折格子面, 回折角 2θ などについて表 I にまとめた. 表 I に示してある * 印は, 日本材料学会 X 線材料強度部門委員会に設置されたセラミックス小委員会で推奨する特性X線と回折格子面⁸⁾であり, その他に示している条件も比較的信頼性の高い組合せである. これらの回折条件と値を利用することで, 信頼性の高いX線応力測定が十分に可能である.

2・2 X線弾性定数と応力定数

応力定数 K は, 式 (2) に示すように X 線弾性定数 $E_X/(1+\nu_X)$ を含んでおり, この X 線弾性定数は, 材料および回折格子面に固有の値である. そのために, 回折格子面に対応する X 線弾性定数を用いなければならない. 表 I を見ても明かなように, 同一材であっても回折格子面により X 線弾性定数が異なり, 回折面依存性⁹⁾がある.

表 I には比較のために, かさ密度の異なる 2 種類のアルミナの値を示した. かさ密度の小さい下段のアルミナは, 機械的弾性定数も上段のアルミナより小さくなり, X 線弾性定数も低くなる. このように, 同じ材料の同一回折格子面を利用した場合でも応力定数が異なる. これは, セラミックスの機械的弾性定数が, 焼結方法や純度, 気孔率などの影響を受けることによる. ゆえに, セラミックスの応力定数は, 回折面依存性に加えて機械的弾性定数の影響も受けるので, 測定に際しては注意する必要がある. ただし, 表 I に示した機械的弾性定数, またはかさ密度の値が等しければ, 表に示した応力定数を心配なく利用できる.

また, セラミックスの単結晶の弾性定数が求められるならば, 実物の X 線弾性定数を推定すること¹⁰⁾も可能である. その他, X 線弾性定数や測定値をまとめた文献^{11), 12)}も参考になる.

2・3 セラミックスのX線応力測定の留意点

X 線応力測定を行う試料面は, バフ研磨などを施し, 加工の影響による残留応力を取り除いておくことが必要である. セラミックスの応力測定の手順と留意点をまと

めると以下ようになる.

1. 特性X線と回折面の選択

前述のことを考慮し, 精度のよい条件を選択する.

2. 回折曲線の測定と確認

- 回折曲線がきれいであること.
- セラミックスは鉄鋼材料と比較して X 線回折強度が小さいので, 目安としてバックグランド除去後の回折曲線のピーク高さが 1000 カウント以上になるようにすること.
- 鉄鋼材料と異なりセラミックスの回折線の広がり少ないので, およそ 80 点のデータ点数で回折曲線を測定するように条件を設定する.
- $K\alpha_1, \alpha_2$ の二重線の問題. 波長 $K\alpha_2$ による回折曲線の頂点が, 波長 $K\alpha_1$ の回折曲線の半値値に現れるときは, 半値幅中点法を利用できないので, 5 分の 4 価幅中点法などを用いて回折角を決定すること.

3. X線応力測定

試験片の応力測定方向, 試験片の設定位置を確認して, $\sin^2 \psi$ を 0 ~ 0.6, ステップ 0.1 にて X 線測定する. 各 ψ で回折曲線に異常がないかを確認する.

4. $2\theta\text{-}\sin^2 \psi$ 線図を作成

$2\theta\text{-}\sin^2 \psi$ 線図の直線性がよいこと, データのバラツキが少ないことを確認する.

5. 応力値の決定

式 (1) により応力値を決定する.

精度のよい測定ができない場合は, 上記の手順のどこかに問題があることが多い. また, 精度向上のためには, 3 回測定した平均から $2\theta\text{-}\sin^2 \psi$ 線図を作成するとバラツキが少ない.

なお, $2\theta\text{-}\sin^2 \psi$ 線図の直線性が得られず非線形になる場合は, X 線侵入深さ^{13), 14)}と表面の急激な応力勾配とが関係している. この非線形を利用して, 応力解析する

図1 X線弾性定数測定用の負荷治具

図2 応力を負荷したときの $\sin^2\psi$ 線図

ことも試みられている。^{15), 16)}

2・4 X線弾性定数の測定

セラミックスのX線弾性定数を実測する必要がある場合は、はり形状の試験片を用意して、図1に示すような曲げ負荷治具により試験片に曲げ応力 σ_A を負荷して、 2θ - $\sin^2\psi$ 線図を作成する。この場合、式(1)のX線応力 σ_X は、負荷応力 σ_A になる。図2に、負荷応力 σ_A を種々に選んで、 $\sin^2\psi$ 線図を作成した例を示す。

σ_A に対する $\sin^2\psi$ 線図の傾き M の変化からX線弾性定数

$$\frac{1+\nu_X}{E_X} = \frac{\cot\theta_0}{2} \cdot \frac{\partial M}{\partial \sigma_A} \quad (4)$$

が求められる。つまり、図3に示すように、負荷応力と傾き M は直線関係になり、その直線の傾きからX線弾性定数 $E_X/(1+\nu_X)$ が求められる。

また、 $2\theta_{\psi=0}$ - σ_A の関係¹⁷⁾は

$$2\theta_{\psi=0} = -\frac{2(1+\nu_X)}{E_X} \tan\theta_0 \cdot \sigma_A \sin^2\psi + \frac{2\nu_X}{E_X} \tan\theta_0 \cdot \sigma_A + 2\theta_0 \quad (5)$$

で与えられるので $\psi = 0$ のとき、 $\sin^2\psi$ 線図の縦軸切片の $2\theta_{\psi=0}$ の値と負荷応力の関係を図3に示す。この直線関係の傾きから次式が得られ、

$$\frac{\nu_X}{E_X} = \frac{\cot\theta_0}{2} \cdot \frac{\partial 2\theta_{\psi=0}}{\partial \sigma_A} \quad (6)$$

X線弾性定数 ν_X/E_X を求めることができる。

図3 負荷応力に伴う M と $2\theta_{\psi=0}$ の変化

図4 急冷したアルミナの残留応力分布

以上のように、対象材料の機械的弾性定数を測定し、負荷応力を試験片に与え、 $\sin^2\psi$ 線図を測定することにより、誰でも信頼性のあるX線弾性定数を求めることができる。理論的には、式(5)の関係から明らかなように、各負荷の 2θ - $\sin^2\psi$ 線図の直線は、 $\sin^2\psi = \nu/(1+\nu)$ で交わる(図2参照)。これらの直線が一点に交わらない場合は、曲げ負荷された試料の設定位置がずれて、回折角 $2\theta_0$ がシフトすること、負荷が正確でないために正しい傾き M が得られないこと、などの原因が多い。

3 セラミックスの残留応力と強度評価

図4は、1500℃からシリコンオイルに投入し急冷したアルミナの残留応力分布を測定した例¹⁸⁾である。

バフ研磨により表面を除去して逐次X線応力測定して得られた結果である。熱処理による残留応力は、表面から深くまで圧縮の残留応力が生じており、表面に急激な応力勾配は生じていない。このように急冷残留応力により表面の圧縮残留応力に相当する曲げ強度の向上ができた。アルミナを強化することができ¹⁹⁾、その熱処理の評価にX線応力測定が利用できる。最近では、測定される材料も圧電セラミックス²⁰⁾、アパタイト^{21), 22)}などの電子材料、生体材料にもX線応力測定が広がっている。

図5は、ジルコニアの研削残留応力の分布をバフ研磨により表面除去して逐次測定した結果²³⁾である。湿式研削では、研削方向に対して垂直方向、平行方向の残留応力が共に圧縮となっている。しかし、乾式研削されたジ

図5 部分安定化ジルコニアの残留応力分布

ルコニアではほとんど圧縮の残留応力が表面に存在しない。曲げ試験結果をみると、湿式研削はいずれの方向も圧縮残留応力により強化されているが、乾式研削の曲げ強さは、ラップ材の曲げ強さと比較して2分の1まで低下していた。このことから研削加工におけるジルコニアの変態強化機構は、研削加工時の冷却剤の有無によって大きく左右されていることがわかった。

セラミックスと金属の接合による残留応力は常に重要であるが、X線測定はこの問題に対する唯一の測定法ともいえる。これらの研究^{24), 25)}も精力的に行われており、許ら²⁶⁾は、接合材の繰返し疲労による残留応力の変化を測定し、強度評価に応用し、有限要素解析の結果の信頼性を保証している。

このようにX線残留応力により、熱処理や製造プロセスを明瞭に把握することができ、セラミックスの製造や品質管理においてX線残留応力測定は、重要な役割を果たしている。

4 優先配向を持たない多結晶薄膜

4・1 等二軸応力状態を仮定したX線応力測定

近年、種々のコーティング技術を利用した薄膜形成による表面改質材料の開発が盛んに行われている。また、はく離や割れのように残留応力が起因となる問題も発生している。²⁷⁾このような背景から、薄膜の残留応力測定について精力的な研究が行われている。

本講座の第1講²⁸⁾で述べられた $\sin^2\psi$ 法は、残留応力の代表的な測定法であり、等二軸応力状態でランダムな結晶配向を有する薄膜に対して有効な手段である。たとえば、三谷ら²⁹⁾はこの手法を用いて銀蒸着膜の残留応力を測定した。また、西田ら³⁰⁾はアルミナ溶射皮膜の残留応力を測定した。両研究とも、膜には引張残留応力が存在することを明らかにした。

4・2 膜厚を考慮した応力解析

薄膜の場合はバルク材と異なり、膜厚を考慮した応力解析が必要である。三軸解析の提案もある³¹⁾が、深さ方向にひずみ勾配が存在する場合には、X線の吸収を考慮した重み付平均値の概念³²⁾を適用する必要がある。すな

わち、 i 方向の応力成分が式(7)のように深さ z に関する一次式で表される場合、格子ひずみの重み付平均値 $\langle\sigma_i\rangle$ は式(8)で与えられる。³³⁾

$$\sigma_i = \sigma_{i0} + A_i \cdot z \quad (i = 1, 2) \quad (7)$$

$$\langle\sigma_i\rangle = \frac{\int_0^t \sigma_i I(z) dz}{\int_0^t I(z) dz} = \sigma_{i0} + A_i \cdot W_i \quad (8)$$

$$W_i = T - \frac{t}{e^{t/T} - 1}$$

ここで、 t は膜厚、 T は有効X線侵入深さ、 A_i は i 方向での深さ方向の応力勾配、 σ_{i0} は表面応力値、そして、 W_i は膜厚 t を含んだ重み係数となる。

以上のことを考慮すると、薄膜に対するX線応力測定の基礎式は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \langle 2\theta_{\phi\psi} \rangle = & -\frac{2(1+\nu)}{E} \tan \theta_0 [(\sigma_{10} + A_1 W_1) \cos^2 \phi \\ & + (\sigma_{20} + A_2 W_2) \sin^2 \phi] \sin^2 \psi \\ & + \frac{2\nu}{E} \tan \theta_0 [\sigma_{10} + \sigma_{20} + (A_1 + A_2) W_i] + 2\theta_0 \end{aligned} \quad (9)$$

すなわち、 $\phi = 0^\circ$ 、 $\phi = 90^\circ$ 方向のX線応力測定を行い、それぞれに対して $2\theta \cdot \sin^2 \psi$ 線図を求め、 σ_{10} 、 σ_{20} 、 A_1 、 A_2 、 θ_0 の最適値を得ることにより、応力分布の解析が可能となる。最適なパラメータを求める方法としてTaylor微分補正法³⁴⁾がよく使用される。

鈴木ら³³⁾は厚さ58 μm の窒化ケイ素板に曲げ負荷を与え、深さ方向に応力分布を持たせた試験片のX線応力解析を行った。このとき、試験片には式(7)で表される応力分布を負荷した。 σ_{10} 、 σ_{20} 、 A_1 および A_2 の値は、それぞれ333MPa、90MPa、-11.5MPa/ μm および-3.10MPa/ μm であった。図6は得られた $\sin^2 \psi$ 線図である。図中の曲線は、膜厚を考慮した重み係数 W_i を利用して応力勾配の解析をした結果であり、測定値とよい一致を示している。また、彼らは $\sin^2 \psi$ 線図が受ける膜厚の影響のシミュレーションを行い、薄膜の応力測定において膜厚を考慮することの重要性を明確にした。

5 優先配向を有する薄膜

5・1 c軸配向した稠密六方晶薄膜の応力測定³⁵⁾

最近の新素材において、ある特定面が優先配向した結

図6 曲げ負荷を与えられた薄板の $2\theta \cdot \sin^2 \psi$ 線図

図7 粉末 AlN およびガラス基板上に製膜された AlN から得られた回折線図形

図9 AlN 膜の X 線残留応力測定結果

図8 稠密六方晶のステレオ投影図; (a) 00-1 標準ステレオ投影, (b) 粉末試料のステレオ投影

図10 Al 膜から得られる回折線図形

晶組織を持つ薄膜が多く認められる。たとえば、表面弾性波素子などの電気材料として期待されるスパッタリング生成した AlN 膜 (HCP 結晶) は、基板面法線方向に c 軸が優先配向する。

図7は Cr-Kα 線を用いて測定された粉末 AlN およびスパッタリング生成された AlN の回折線図形である。粉末 AlN の場合、種々の hkl からの回折が得られており、結晶粒がランダム配向していることを示している。それに対して、AlN 膜の場合、00-2 回折 ($2\theta = 54.7^\circ$) のみが確認できる。これは、稠密六方格子の基底面 (00-1) が膜面に平行に配列していることを示している。すなわち、結晶の c 軸が膜面法線方向にそろった配向特性を持っていると言える。

このような場合、等二軸応力状態を仮定すると各格子面法線ひずみと応力の間に次式が得られる。

$$\varepsilon_{33(hkl)}^L = \{(s_{11}^* + s_{12}^* - 2s_{31}^*) \sin^2 \psi_{hkl} + 2s_{31}^*\} \sigma \quad (10)$$

s_{ij}^* はマトリックス表示による単結晶の弾性コンプライアンスである。これより、格子ひずみは $\sin^2 \psi$ に対して直線上に整理され、この直線の勾配を実験的に求めることにより残留応力が求められる。この方法の特徴は、 $\sin^2 \psi$ 法と違って異なる回折線のひずみを測定して応力評価をすることである。

次に、AlN を例にとって c 軸配向膜に対する実際の測定例を以下に示す。図8 (a) は稠密六方晶の 00-1 標準ステレオ投影図であり、種々の格子面法線方向がそれぞれの点 (極) として表されている。(a) 図は一つの単

結晶についての投影図である。配向膜の場合、通常、結晶は柱状晶として成長しており、膜表面から見ると粒径の小さい微結晶の集合体で構成され、それらの面内方位は c 軸の周りに 2π の自由度をもったランダム方位になっている。したがって、十分な広さの領域に X 線を照射した場合、回折に寄与する結晶が多くなるので、(b) 図のように連続した円周上に各結晶の極点がのることになる。そこで X 線入射角を $\psi = 0^\circ$ から傾けていくと、膜面内の任意の方位角 ϕ の方向に順次異なる hkl 回折を得ることができる。 ψ 角を変化させると図8 (b) に見られるように、10-3, 10-2, 10-1 などが結晶構造で定まる角度に出現する。十分強度の得られる回折線を使ってそれぞれの格子ひずみを測定すれば、式 (10) に示されるように $\sin^2 \psi$ 線図上で直線になることが分かる。用いた回折線としては上述に加えて 00-2 の 4 つが選ばれている。ただし、異なる回折線であるからそれぞれの回折角も異なり、ここでは 2θ が 54.7° から 107.6° までの広範囲に広がっている。

これらの結果から得られる $\sin^2 \psi$ 線図を図9に示す。各 ψ 角での 3 回ずつの測定点にばらつきが見られるが、直線近似が可能である。異なる ψ 角において測定される回折線は同じものではなく、これが $\sin^2 \psi$ 法とは全く違う点である。したがって、グラフの縦軸は格子面間隔や 2θ ではなく、すべての面についての共通な因子である格子ひずみを尺度として用いる必要がある。これには各回折線について粉末標準試験片の回折を測定しておき、

図 11 [111] 配向を有する Al 膜の X 線残留応力測定³⁹⁾

$$\varepsilon = \frac{d_{(hk\cdot l)} - d_{0(hk\cdot l)}}{d_{0(hk\cdot l)}} \quad (11)$$

を評価しなければならない。ここで、 $d_{(hk\cdot l)}$ は膜の各 $(h\ k\cdot l)$ 面の格子面間隔、 $d_{0(hk\cdot l)}$ は粉末の格子面間隔である。

図 9 は基板温度 T_s を変えてスパッタリング生成した AlN 膜の格子ひずみ測定結果³⁶⁾ である。それぞれほぼ直線に近似することができ、その勾配から図中に示した応力値が求められる。

5・2 優先配向を有する立方晶薄膜の応力測定

シリコンウエハ上にスパッタリングした Al 薄膜^{37)~40)}、ステンレス基板上にスパッタリングした Mo 薄膜⁴¹⁾、鋼板にめっきした Cr 薄膜⁴²⁾、PVD 法で作製した TiN 薄膜^{43)~46)} はいずれも立方晶であり [111] が膜面法線に一致する配向組織を有している。また、TiN でも製膜の方法によって配向性は異なり、ダイナミックミキシング法および CVD 法で製膜された TiN 膜は [100] 配向を示す^{47), 48)}。さらに、CVD 法で製膜された TiC 膜は [110] 配向を示す⁴⁹⁾ など、製膜方法と製膜条件により配向性はさまざまに変化するようである。

まずはじめに Al を例にとって [111] 配向膜に対する実際の測定例を以下に示す。図 10 は Cr-K α で Al 膜から得られた回折線図形であり、111 回折と 222 回折が観測されている。³⁹⁾ もちろん、粉末試料を使えばこれら二つの回折線の間に 200, 220 および 311 回折が出現するはずである。HCP 結晶に対して BCC 結晶の場合は結晶構造の対称性から同一の $h\ k\cdot l$ 面を使うことが可能になる場合がある。

立方晶では [111] 面は 70.5° で互いに交差しているの、たとえば、Al の [111] 配向膜のときには、222 回折を使うと $\psi = 0^\circ$ と 70.5° に回折の極大が現れる。これら二つの ψ 角で応力測定した例が図 11³⁹⁾ であり、Al 膜のスパッタリング生成したままの状態と加熱後徐冷および急冷した状態で残留応力を求めたものである。2 点での測定ではあるが、結晶が配向しているので回折強度が粉末試料に比べて一段と大きく、測定精度は十分に保たれるのが特徴である。

111 回折および 311 回折の 2 種の回折線を用いる場合、前者は $\psi = 0^\circ$ と 70.5°、後者は $\psi = 29.5^\circ$ および

58.5° に現れ、これらの回折線を使って応力測定をすることができる。等二軸応力状態を仮定すると以下の式で表されるように、それぞれの格子面の法線ひずみ ε が $\sin^2\psi$ に対して線形になる。⁵⁰⁾

$$\varepsilon_{33}^L = \frac{1}{2}s_{44}\sigma\sin^2\psi + \frac{1}{3}(2s_{11} + 4s_{12} - s_{44})\sigma \quad (12)$$

この場合は異なる回折面を用いているので、前述のようにそれぞれの回折面の d_0 を粉末試料により決定し、共通に評価できる ε と $\sin^2\psi$ の関係として整理する必要がある。

また、ダイナミックミキシング法および CVD 法により作製された TiN 膜は [100] 配向特性を持つことが確認されている。^{47), 48)} この場合、 $\psi = 24.2^\circ$ および 72.5° で現れる 311 回折を用いて上記で示した 2 点法により応力測定が可能となる。

さらに、CVD 法で作製した TiC 膜は [110] 方向が膜面法線方向に一致している組織を有している。このような膜の等二軸を仮定した残留応力は、江尻ら⁴⁹⁾ によって導かれた次式で計算される。

$$\frac{\varepsilon_{33}^L}{\sigma} = \frac{1}{2}(s_0^* \cos^2\gamma + s_{44}^*)\sin^2\psi + \frac{1}{2}s_0^* + 2s_{12}^* \quad (13)$$

$$s_0^* = s_{11}^* - s_{12}^* - \frac{1}{2}s_{44}^*$$

ここで、 s_0^* および s_{ij}^* は立方晶単結晶の弾性コンプライアンスである。また、 γ は単結晶の $[00\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$, $[110]$ を軸とする結晶座標系から、試験片の長手、幅および板厚方向を軸とする試料座標系に変換するときの回転角である。 γ は使用する回折面に依存する値なので、 $\varepsilon_{33}^L/\sigma$ は $\sin^2\psi$ 線図に対して完全な直線性を示さない。しかし、同一回折線を使用する場合は [111] 配向の時と同様に二点法が適用できる。通常は $\psi = 13.3^\circ$ および $\psi = 49.5^\circ$ で現れる 331 回折線、あるいは $\psi = 18.4^\circ$ および $\psi = 50.8^\circ$ で現れる 420 回折線が使用される。また、異なる回折線を使用して応力測定を行う場合、 $\varepsilon_{33}^L/\sigma$ は $\sin^2\psi$ 線図に対して完全な直線性を示さないの、非線形パラメータを求めることにより応力が求められる。最適なパラメータを求める方法としては、前述の Taylor 微分補正法³⁴⁾ があり、詳しくは文献⁴⁹⁾ に述べられている。

6 おわりに

本講では、新素材であるセラミックスおよび薄膜の X 線応力測定法について紹介した。セラミックスの場合は、多くの回折線が得られることから、応力測定における回折線の選定方法や X 線弾性定数の測定方法など基礎的事項について簡単に述べた。薄膜の場合は結晶構造や応力分布の違いから、それぞれに適した X 線応力測定法が提案されており、測定方法や測定例について簡単に述べた。セラミックスや薄膜の残留応力についての研究が始まってからまだ 10 年程度しか経過しておらず、不明な点が多く残されている。今後、さらに種々のアプローチからの研究が必要である。

参考文献

- 1) 西方良一, 浦田佳孝, 塩野剛司, 西川友三, 粉末および粉末冶金, **37**, 357 (1990).
- 2) 鈴木賢治, 坂井田喜久, 田中啓介, 日本材料学会第124回X線材料強度部門委員会研究討論会資料, p.28 (1998).
- 3) 日本材料学会X線材料強度部門委員会, セラミックスおよびセラミックス複合材料のX線応力測定, p.62 (1994).
- 4) 鈴木賢治, 田中啓介, 材料, **37**, 586 (1988).
- 5) 田中啓介, 服部光芳, 田中 拓, 材料, **44**, 1110 (1995).
- 6) 鈴木賢治, 田中啓介, 坂井田喜久, 小島 学, 日本機械学会論文集, **A-59**, 1353 (1993).
- 7) K. Tanaka, Y. Yamamoto, N. Mine and K. Suzuki, Proc. 32nd Japan Congress Mater. Res., 199 (1989).
- 8) 日本材料学会X線材料強度部門委員会, X線応力測定法標準(1997年版), p.1 (1997).
- 9) 日本材料学会編, “X線応力測定法”, p.129 (1981) 養賢堂.
- 10) K. Tanaka and Y. Akiniwa, JSME Int. J., Ser. A **41-2**, 280 (1998).
- 11) 西沢英和, 田中啓介, 材料, **37**, 857 (1988).
- 12) 田中啓介, 機械の研究, **40**, 265 (1988).
- 13) 吉岡靖夫, 佐々木敏彦, 倉元眞實, 非破壊検査, **34**, 52 (1985).
- 14) カリティ, 村松源太郎訳, “X線回折要論”, p.12 (1980) アグネ.
- 15) K. Suzuki, K. Tanaka, Y. Sakaida and S. Machiya, Inter. Con. Mater. Mech. '97, Ed. by H. Nakamura, p.765 (1997).
- 16) 坂井田喜久, 田中啓介, 幾原雄一, 鈴木賢治, 日本機械学会論文集, **A-63**, 1581 (1997).
- 17) 鈴木賢治, 坂井田喜久, 田中啓介, 日本材料学会第124回X線材料強度部門委員会研究討論会資料, p.59 (1998).
- 18) 鈴木賢治, 田中啓介, 峰 典明, 山本雄司, 材料, **39**, 590 (1990).
- 19) H. P. Kirchner, R. M. Gruver and R. E. Walker, J. Am. Ceram. Soc., **56**, 17 (1975).
- 20) 田中啓介, 坂井田喜久, 野村博之, 向井寛克, 日本材料学会第33回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, p.189 (1997).
- 21) 秋庭義明, 田中啓介, 鈴木幸司, 日本材料学会第31回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, p.65 (1995).
- 22) 但野 茂, 東藤正浩, 柴野純一, 鶴飼隆好, 日本機械学会論文集, **A-63**, 542 (1996).
- 23) 鈴木賢治, 田中啓介, 坂井田喜久, 材料, **43**, 779 (1994).
- 24) S. Tanaka, “Residual Stress-III”, ed. by H. Fujiwara, T. Abe and K. Tanaka, p. 887 (1992) Elsevier Applied Science.
- 25) 荒居善雄, 小林英男, 日本機械学会論文集, **A-59**, 627 (1993).
- 26) 許 張旭, 小林英男, 日本機械学会論文集, **A-62**, 2675 (1996).
- 27) K. Tominaga and Y. Shintani, Japanese J. of Applied Phys., **28**, Supplement, 7 (1989).
- 28) 後藤 徹, 大谷真一, 材料, **47**, 1188 (1998).
- 29) 三谷英機, 福良二郎, 真空, **18**, 168 (1975).
- 30) M. Nishida, T. Hanabusa and H. Fujiwara, Surf. Coat. Technol., **61**, 47 (1993).
- 31) 佐々木俊彦, 倉元眞實, 吉岡靖夫, 非破壊検査, **45**, 237 (1993).
- 32) 英 崇夫, 藤原晴夫, 西岡一水, 材料, **30**, 247 (1981).
- 33) 鈴木賢治, 田中啓介, 坂井田喜久, 日本機械学会論文集, **A-63**, 1243 (1997).
- 34) T. R. McCalla, (三浦功・田尾陽一訳), “計算機のための数値計算法概論”, p.225 (1972) サイエンス社.
- 35) 英 崇夫, 富永喜久雄, 藤原晴夫, 材料, **42**, 90 (1993).
- 36) 英 崇夫, 日下一也, 富永喜久雄, 藤原晴夫, 材料, **42**, 627 (1993).
- 37) M. A. Korhonen and C. A. Paszkiet, Scripta Met., **23**, 1449 (1989).
- 38) 河野有美子, 山本 浩, 太田与洋, 片山道雄, 日本材料学会第29回X線材料強度に関する討論会講演論文集, p.45 (1992).
- 39) K. Kusaka, T. Hanabusa, M. Nishida and F. Inoko, Thin Solid Films, **290-291**, 248 (1996).
- 40) 田中啓介, 石原啓策, 井上 馨, 材料, **45**, 1138 (1996).
- 41) M. Zaouali, J. L. Lebrun and P. Gergaud, Surf. Coat. Technol., **50**, 5 (1991).
- 42) 倉元眞實, 小林裕一, 長沢潤一, 非破壊検査, **35**, 636 (1988).
- 43) H. U. Baron and V. Hauk, Z. Metallkde, **79**, 127 (1988).
- 44) 内山休男, 羽板雅之, 小林和男, 松竹寛康, 馬場恒明, 表面技術, **44**, 413 (1993).
- 45) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, **44**, 1121 (1995).
- 46) S. Ejiri, T. Sasaki and Y. Hirose, Thin Solid Films, **307**, 178 (1997).
- 47) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, **45**, 1119 (1996).
- 48) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 日本材料学会第33回X線材料強度に関する討論会講演論文集, p.56 (1998).
- 49) 江尻正一, 林 政, 佐々木敏彦, 広瀬幸雄, 材料, **46**, 750 (1997).
- 50) 田中啓介, 石原啓策, 井上 馨, 材料, **45**, 945 (1996).