優先方位を有する多結晶材料の X 線応力解析†

江尻 正一* 佐々木 敏彦**
宮野 正晴*** 広瀬 幸雄**

X-Ray Stress Analysis for Polycrystalline Materials with Preferred Orientation

by

Shouichi EJIRI*, Toshihiko SASAKI**, Masaharu MIYANO***
and Yukio HIROSE**

The commonly used X-ray stress measurement, so-called $\sin^2\psi$ method, is valid for the stress determination from the X-ray diffraction data. However, the method fails if the samples are anisotropic because the method is constructed from some assumptions, one of which is that the samples are regarded as isotropic and homogeneous polycrystalline materials. Therefore, in order to be applicable the polycrystalline materials with $\langle HKL \rangle$ preferred orientation, the method was improved by the introduction of the rotation symmetry about the normal axis to the X-ray diffraction plane in this paper. The basic equation in the X-ray stress measurement i.e. the X-ray stress - lattice strain relation was derived for $\langle HKL \rangle$ preferred orientation in result. Then, the method applied to a centrifugal casting part, and was discussed in comparison with the $\sin^2\psi$ method.

Key words : X-ray diffraction, Residual stress, Preferred orientation, Polycrystalline materials, Casting parts

1 緒言

多結晶質から成る工業材料は、構成要素である結晶粒の方位分布によって優先方位を有する異方性材料となり得る。PVD や CVD によって製膜された窒化チタン膜は、製膜条件によって試料表面法線方向に $\langle 111 \rangle$ や $\langle 110 \rangle$ 配向を有する。¹⁾ また、鋳造合金は、凝固する際、 $[100]$ のような低指数の方位が熱流方位に一致して成長した異方性材料である。²⁾

そのような多結晶材の残留応力状態を非破壊的に測定する方法として X 線応力測定法が有効であるが、通常、X 線応力測定法として適用される $\sin^2\psi$ 法は、X 線照射領域において各結晶粒の方位が無秩序であることを仮定している。³⁾ よって、異方性材料に対して従来の $\sin^2\psi$ 法を適用し、残留応力状態を決定することに困難性を伴う。

そこで、本研究では異方性材料として優先方位を有する多結晶材料に注目した。一方向に多くの結晶粒の方位 $\langle HKL \rangle$ が配向している材料に対して、優先方位および回折面法線回りの回転対称性を考慮することにより、有効な X 線応力と測定格子ひずみの関係の導出を目指した。その結果、 $\langle HKL \rangle$ 優先方位を有する材料に対する X 線応力測定法の基礎式を得た。また、優先方位材料として建設機械足回りのフローティング・シールド部品である鋳造合金を採用し、その試料に対する X 線回折実験を通して、優先方位を有する材料に対する X 線応力測定法の解析および考察を行った。

2 優先方位材料の X 線応力解析

2・1 X 線応力・ひずみ関係式

まず、試料の直交座標系 (S 系) として、試料表面内に原点 O を定め、試料表面法線方向に S_3 軸、試料長手方向に S_1 軸、そして、それらと直交する方向を S_2 軸とする右手座標系を張る。次に Fig. 1 に示すように、この S 系を Euler 角 $(\phi, \psi, 0)$ だけ回転させ、回転後の新 S_3 軸 (L_3 軸) が hkl 回折面の法線方向に一致するように実験室座標系 (L 系) を定める。このとき、S 系から L 系への座標変換行列 ω_{ij} は

$$\omega_{ij} = R_{ij}(\phi, \psi, 0) \quad (1)$$

で与えられるとする。但し、 $R_{ij}(a, b, c)$ は次式

$$R_{ij}(a, b, c) = \begin{pmatrix} -\sin a \sin c + \cos a \cos b \cos c & \cos a \sin c + \sin a \cos b \cos c & -\sin b \cos c \\ -\sin a \cos c + \cos a \cos b \sin c & \cos a \cos c - \sin a \cos b \sin c & \sin b \cos c \\ \cos a \sin b & \sin a \sin b & \cos b \end{pmatrix} \quad (2)$$

で与えられる Euler 角 (a, b, c) による変換行列である。

単結晶のひずみ成分 ε_{ij}^C と応力成分 σ_{ij}^C に対する一般化された Hooke 則

$$\varepsilon_{ij}^C = S_{ijkl}^C \sigma_{kl}^C \quad (3)$$

に、ひずみ成分、応力成分の各変換則：

$$\varepsilon_{33}^L = \gamma_{3i} \gamma_{3j} \varepsilon_{ij}^S, \quad \sigma_{ij}^C = \pi_{ki} \pi_{lj} \sigma_{kl}^S \quad (4)$$

を代入することによって、回折面法線方向のひずみ成分

† 原稿受理 平成 10 年 10 月 12 日 Received Oct. 12, 1998

* 学生会員 金沢大学大学院 〒920-1192 金沢市角間町, Graduate Student, Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

** 正会員 金沢大学大学院自然科学研究科 〒920-1192 金沢市角間町, Dept. of Mat. Sci. & Eng., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

*** (株)リケン 〒360-8522 熊谷市末広, Riken Co. Ltd., Suehiro, Kumagaya, 360-8522

$$\gamma'_P = \arctan \left[\frac{\omega_{3i}(R\omega'_{1i} - \omega'_{2i})}{\omega_{3j}(\omega'_{1j} + R\omega'_{2j})} \right] \quad (23)$$

$$R = \frac{\varepsilon_{3ij}\gamma'_{3i}\gamma'_{3j}}{\gamma_{3k}\gamma_{3k}\gamma'_{33} - \gamma_{33}}$$

ここで、Eddington のイプシロン記号として次式で定義される ε_{ijk} を用いた。⁶⁾

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 \\ -1 \\ 0 \end{cases} \text{ if } (ijk) \begin{cases} \text{forms an even} \\ \text{forms an odd} \\ \text{does not form} \end{cases} \text{ permutation of } (123). \quad (24)$$

この特定値 γ'_P 値を式 (7) の $\pi_{ij} = R_{ki}(\phi', \psi, 0)R_{kj}(\alpha', \beta', \gamma')$ に代入することにより

$$(\pi_{ij})_{\gamma'=\gamma'_P} = (\sin^2 \psi_c)^{-1} [\omega_{3i}\gamma'_{3j} + \omega'_{3i}\gamma'_{3j} - (\omega_{3i}\gamma'_{3j} + \omega'_{3i}\gamma'_{3j}) \cos \psi_c + \varepsilon_{ikl}\omega_{3k}\omega'_{3l}\varepsilon_{jmn}\gamma'_{3m}\gamma'_{3n}]_{\gamma'=\gamma'_P} \quad (25)$$

$$\cos \psi_c \equiv \omega_{3i}\omega'_{3i} = \gamma_{3i}\gamma'_{3i}$$

を得る。したがって、式 (16) および (17) により平均化されたX線の弾性コンプライアンスを得ることができるため、式 (19) は

$$\overline{\langle \varepsilon^L_{33} \rangle} = (S^X_{33ij})_{\gamma'=\gamma'_P} \sigma^S_{ij} \quad (26)$$

で表すことができる。したがって、各 ψ 角における測定格子ひずみ値に対して最小自乗法による線形パラメータ推定を適用することにより、応力成分が決定できる。

(2) 一方、優先方位 $[HKL]$ と回折面法線方向 $[hkl]$ が一致している場合、優先配向軸回りに対して横等方性を有するため、 $\langle \bar{M}_{ij} \rangle$ を求めることが可能である。式 (7) 中の $\pi_{ij} = \omega_{ki}R_{kj}(\alpha, \beta, \gamma)$ を式 (17) に代入し、 $f(\gamma) = 1$ として平均化を行う。その結果、

$$\overline{\langle \bar{M}_{ij} \rangle} = \Gamma \delta_{ij} + (1 - 3\Gamma)\omega_{3i}\omega_{3j} \quad (27)$$

を得る。よって、式 (19) は、Reuss の準等方近似モデルに対する $\sin^2 \phi$ 法の基本式 (平面応力状態) :

$$(\varepsilon^L_{33})^R = s_1^R \sigma_{ii}^S + \frac{s_2^R}{2} \omega_{3i}\omega_{3j} \sigma_{ij}^S = s_1^R (\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S) \quad (28)$$

$$+ \frac{s_2^R}{2} (\sigma_{11}^S \cos^2 \phi + \sigma_{22}^S \sin^2 \phi + \sigma_{12}^S \sin 2\phi) \sin^2 \psi$$

$$\begin{cases} s_1^R = S_{11}^C + S_0^C \Gamma \\ \frac{s_2^R}{2} = S_{11}^C - S_{12}^C - 3S_0^C \Gamma \end{cases} \quad (29)$$

$$\Gamma \equiv \gamma_{31}^2 \gamma_{32}^2 + \gamma_{32}^2 \gamma_{33}^2 + \gamma_{33}^2 \gamma_{31}^2 \quad (30)$$

に一致する。

2・3 複数の優先方位を示す材料

すべての結晶粒が同一方向に同一の方位をもつとは限らない。そこで、方位 $\langle HKL \rangle_i$ が方向 (ϕ', ψ) に一致する結晶粒の数が、結晶粒方位分布 $g_i(\phi', \psi)$ として決定可能であれば、他のすべての方位と共に加重平均をとることにより、次式のように測定格子ひずみが求まる。

$$\varepsilon^L_{33} = \sum_{i=1}^n g_i(\phi', \psi) \overline{\langle \varepsilon^L_{33} \rangle}_i \quad (31)$$

3 数値計算例

3・1 $\{111\}$ および $\{100\}$ 回折面に対する $\sin^2 \phi$ 線図 $\{hkl\}$ が $\{111\}$, $\{100\}$ の場合、式 (8), (17) および (19) によりX線応力・ひずみ関係として

$$M_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{3} \delta_{ij} & \text{for } \{111\} \\ \omega_{3i}\omega_{3j} & \text{for } \{100\} \end{cases} \quad (32)$$

$$\varepsilon^L_{33} = \begin{cases} \left[\left(\frac{1}{3} S_0^C + S_{12}^C \right) \delta_{ij} + \frac{1}{2} S_{44}^C \omega_{3i}\omega_{3j} \right] \sigma_{ij}^S & \text{for } \{111\} \\ [S_{12}^C \delta_{ij} + (S_{11}^C - S_{12}^C) \omega_{3i}\omega_{3j}] \sigma_{ij}^S & \text{for } \{100\} \end{cases} \quad (33)$$

を得る。式 (33) は $\sin^2 \psi$ 線図において線形性を有する。Fig. 3 は、 $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ および $\langle 211 \rangle$ 理想方位を有する材料に対して、それぞれ $\{111\}$ および $\{100\}$ 回折面における M_{11} - $\sin^2 \psi$ 関係を示している。このように、いかなる理想方位を有する材料に対しても、 M_{11} 値は Reuss 準等方近似式 (28) の直線 ($\Gamma = 1/3$, $\Gamma = 0$) 上に位置している。したがって本田、⁷⁾ Dölle⁸⁾ らが提案したように、 $\{111\}$, $\{100\}$ 回折面でX線応力測定を行えば集合組織の影響を考慮しなくとも、通常の $\sin^2 \psi$ 法と同様に応力値を求めることができる。

3・2 $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 理想方位材料に対する $\sin^2 \psi$ 線図

理想方位軸が試料表面法線方向に一致し、等2軸応力状態

$$\sigma_{ij}^S = \sigma^S (\delta_{1i}\delta_{1j} + \delta_{2i}\delta_{2j}) \quad (34)$$

を仮定すると、X線応力・ひずみ関係は次式で与えられる。

$$\overline{\langle \varepsilon^L_{33} \rangle} = \overline{\langle S^X_{3311} + S^X_{3322} \rangle} \sigma^S \quad (35)$$

$$\overline{\langle S^X_{3311} + S^X_{3322} \rangle} = (S_{11}^C - S_{12}^C) \sin^2 \psi_c + 2S_{12}^C + 2S_0^C (\gamma_{31}\gamma'_{31}\gamma_{32}\gamma'_{32} + \gamma_{32}\gamma'_{32}\gamma_{33}\gamma'_{33} + \gamma_{33}\gamma'_{33}\gamma_{31}\gamma'_{31}) \quad (36)$$

$$\cos \psi_c = \omega_{33} = \gamma_{3i}\gamma'_{3i} \quad (37)$$

特に、 $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ 理想方位に対しては、等2軸応力状態の式 (33) と同形式となり、田中、⁵⁾ 英⁹⁾ らの結果と一致する。Fig. 4 には、試料表面法線方向に $\langle 110 \rangle$ 理想方位を有する材料に対する $\{hk0\}$ 回折面の $M_{11} + M_{22}$ 値を示す。Fig. 4 で示されたように複数の $\{hk0\}$ 回折面を測定し、その回折強度の極値における回折角を $\sin^2 \psi$ で整理することにより、次式のように、その比例関係から応力算出可能である。

$$\sigma^S = \frac{2}{S_{44}^C} \cdot \frac{\partial \varepsilon^L_{33}}{\partial \sin^2 \psi} \quad (38)$$

4 $\langle 110 \rangle$ 優先方位を有する材料への適用

4・1 測定試料

本研究で用いた試験片は、断面が Fig. 5 で示す形状をもつリング状 (内径 30cm) の鉄系遠心铸造部品である。その化学成分を Table I に記した。なお、X線回折実験では、研削加工された摺動面において測定を行った。このとき、使用したX線回折装置は平行ビーム法に基づいた装置で、配向性測定には側傾法、応力測定には並傾法

Fig. 3. M_{11} vs. $\sin^2 \psi$ for {100} and {111} diffraction of <100>, <111>, <110> and <211> fiber models.

Fig. 4. $M_{11} + M_{22}$ vs. $\sin^2 \psi$ for {hk0} diffraction of <110> fiber models.

を用いた。Table II に、その測定条件を示した。

4・2 X線回折測定

最初に、試験片の結晶配向性を調べるためにX線回折ディフラクトメータを用いて、 ϕ を 45° おきに回転させ、各 ψ 角における α -Fe220回折線の最大強度を計測した。Fig. 6に、補間法による回折強度分布の結果を示す。ここでの回折強度分布値は、各回折角 2θ における回折強度分布をGauss分布型の曲線によって近似を行い¹⁰⁾、そのときの最大回折強度をバックグラウンドの強度値に対する百分率で算出した値である。さらに、Fig. 7に方位 $\phi = 0$ および 180° における回折強度値を示した。 ψ の負値は、試料表面法線方向からリング中心方向へ傾けたことを表わし、正值は逆方向へ傾けたことを表わす。回折強度値に対してGauss近似を行い、次式で表わされる分布関数

$$I(\psi) = 17.12 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\psi - 8.29}{8.51} \right)^2 \right] \quad (39)$$

を得た。以上により、測定面は試料表面法線方向から外径方向に角 8.29° 傾いた方向に<110>優先方位を有する。回折強度分布により算出された傾角 8.29° は、Fig. 5で示したように研削加工された摺動面の傾角 8° と一致している。したがって、凝固の際、試料表面法線方向に<110>の結晶方位が成長し、さらに傾角 8° の研削加工を行ったため、摺動面法線から 8.29° だけ傾いた<110>配向の回折強度が測定されたと考えられる。

Fig. 5. Sectional view along the radial direction for the sample.

Table I. Main chemical compositions of the sample (Wt. %).

Fe	C	Cr	Mo	Si	Others
75.41	3.28	16.79	2.14	0.91	1.47

Table II. Condition of X-ray diffraction.

X-ray tube	Fe-K α , Cr-K α
Diffraction plane	α -Fe220, α -Fe211
Diffraction angle	145.7, 156.4deg.
Tube voltage, current	30kV, 10mA
Step width	Peak 0.5, B.G. 1.0deg.
Peak determination	Gaussian fitting
Fixed time	5sec.
Scanning method	ϕ -constant method

さらに、この強度分布 (39) を近似利用することによって、 $\phi = 180^\circ$ における<110>優先配向材に対するX応力—ひずみ関係を求めた。

$$\epsilon_{33}^L(\psi) = \frac{1}{I(8.29)} \left[I(\psi_c - \psi) (\epsilon_{33}^L(\psi))^{(100)} + [I(8.29) - I(\psi_c - \psi)] (\epsilon_{33}^L(\psi))^R \right] \quad (40)$$

ここで、 $(\epsilon_{33}^L)^{<110>}$ および $(\epsilon_{33}^L)^R$ は<110>理想配向材 (26) およびReussの準等方モデル (28) のひずみである。 α -Fe211回折面における $\sin^2 \psi$ に対する異方性項の因子 M_{ij} とひずみの関係を数値解析によって求め、Fig. 8およびFig. 9に示した。 α -Feの弾性定数は文献値 (S_{11}^c , S_{12}^c , S_{44}^c) = (7.67, -2.83, 8.57) TPa⁻¹により引用した。<110>優先配向材は、<100>および<111>配向材と異なり、非線形性を示した。

次に、 ψ 角を変化させて、 α -Fe211の回折強度と回折角 2θ の変化をCr-K α 線により計測した。このときの回折強度は、<110>との結晶学的方位関係をみたとす $\sin^2(30-8.29) = 0.13$, $\sin^2(54.7-8.29) = 0.53$ の2点で極値を有した。 $\sin^2 \psi$ 線図はFig. 10に示すように、強い非線

Fig. 6. Diffraction intensity distribution of $\alpha\text{Fe}220$ on the sliding surface. The intensity unit is arbitrary and is denoted by the percentage of the background intensity.

Fig. 7. Diffraction intensity curve for the zenith angle ψ in two azimuth angles $\phi = 0$ and 180° .

型性を示した。比較検討のため、Reussの準等方近似モデルを適用すると、 $+374.1\text{MPa}$ の引張応力値を得た。なお、無ひずみ状態の回折角は、試験片の非測定箇所を研磨した際の粉末の回折角で代用した。その回折角は 155.071° であった。Fig. 10中のひずみに対する $\sin^2\psi$ 線図における破線の曲線は、平面主応力状態を仮定したとき、式(40)に基づいて最小二乗法の線形パラメータ推定法によって算出したひずみ値である。そのとき、応力パラメータは $(\sigma_{11}^S, \sigma_{22}^S) = (-160.8\text{MPa}, -2.55\text{GPa})$ であった。この値は単なる適合パラメータ値であるため、材料の応力状態を調べるためには複数の ϕ 角における回折角を測定する必要がある。

5 結果および考察

優先方位を有する立方晶・多結晶材に対して、X線応力測定の基本式であるX線応力と測定回折面法線方向のひずみ関係を回折面の回転対称性と配向軸の回転対称性を考慮して重み回転平均操作によって求めた。このことは、すべての結晶が回折現象に寄与してはいわけではなく、回折面対称性を考慮することにより、特定の結晶が選択されていることを示す。さらに、配向軸の回転対称性を導入することにより、回折面回転対称性により選択された結晶のうち、さらに規定されたことを示す。すなわち、配向方向および回折面法線方向が既知であれば、回折現象に寄与した結晶主軸は完全に決定される。

Fig. 8. Relation between M_{11} , M_{22} and $\sin^2\psi$ for $\langle 110 \rangle$ preferred orientation, $\langle 110 \rangle$ ideal orientation and isotropic Reuss model denoted by curves, circles and lines, respectively.

Fig. 9. Simulated diagrams between lattice strain and $\sin^2\psi$ for $\langle 110 \rangle$ preferred orientation in uni-axial stress states.

Fig. 10. Distribution of diffraction angle and intensity for $\sin^2\psi$ for $\alpha\text{Fe}211$.

遠心铸造部品をX線回折法により測定した。 $\alpha\text{Fe}220$ の回折強度分布から試料表面法線方向に対して試料の優先方位は 8.29° 傾いていた。 $\alpha\text{Fe}211$ 測定における $\sin^2\psi$ 線図は非線型性を示した。

今後の研究課題として、複数の ϕ 角におけるX線応力測定を行い、応力状態を決定する。また、結晶粒間の相互作用を組み入れたX線応力・ひずみ関係を得る必要が

ある。本実験では試験片に $\langle 110 \rangle$ 優先方位のみが存在しているとして解析を行ったが、より正確な解析を行うためには、他の結晶方位の影響を調べる必要がある。

6 結 言

(1) 試料に対して任意の方向に優先方位を有している多結晶材に対する X 線応力測定法の定式化を行い、基本式である X 線応力と測定格子ひずみの関係式を得た。その際、優先方位軸と回折面法線回りの回転対称性に注目し、加重平均を導入した。

(2) 理想配向を有する材料に対して、 $\sin^2 \psi$ 線図は離散的であることを示した。 $\langle 110 \rangle$ 理想配向材の場合、複数の $\{hk0\}$ に対する $\sin^2 \psi$ 線図は線形であること示した。したがって $\sin^2 \psi$ 線図の傾きにより応力値が算出可能である。

(3) 理想配向材に対するひずみ値に対して、配向分布を適用することにより、優先配向配向材に対する $\sin^2 \psi$ 線図は連続値を示した。

(4) 遠心铸造部品中の αFe220 および 211 を X 線回折で測定した結果、 $\langle 110 \rangle$ 優先方位を示し、 $\sin^2 \psi$ 線図に

非線形性が計測された。

(平成 10 年 7 月 23 日 日本材料学会第 34 回 X 線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 江尻正一, 林 政, 佐々木敏彦, 広瀬幸雄, 材料, **46**, 750 (1997).
- 2) 須藤 一, “残留応力とゆがみ” (1988) 内田老鶴圃.
- 3) 日本材料学会編, “X 線応力測定法 (改)” (1981) 養賢堂.
- 4) 八代 勉, 非破壊検査, **30**, 571 (1981).
- 5) 田中啓介, 石原啓策, 日本機械学会論文集, **A-61**, 1971 (1995).
- 6) 松信八十男, “変形と流れの力学”, p.12 (1981) 朝倉書店.
- 7) 本田和男, 細川智生, 皿井孝明, 非破壊検査, **26**, 539 (1977).
- 8) H. Dölle and V. Hauk, Z. Metallkunde, **69**, 410 (1978).
- 9) 英 崇夫, 富永喜久夫, 藤原晴夫, 材料, **42**, 90 (1993).
- 10) 若林三記夫, 中山 守, 玉村謙太郎, 丸谷哲史, 材料, **39**, 620 (1990).