アルミナおよび窒化ケイ素の弾性係数の シンクロトロン放射光による測定[†]

吉 岡 靖 夫^{*} 秋 田 貢 一^{**} 鈴 木 裕 士^{***}

Elastic Constants of Alumina and Silicon Nitride Measured by Using Synchrotron Radiation Source

by

Yasuo YOSHIOKA^{*}, Koichi AKITA^{**} and Hiroshi SUZUKI^{***}

The x-ray elastic constants of sintered polycrystalline alumina and silicon nitride were measured for various hkl diffractions by using x-rays from synchrotron radiation source (SR). The use of x-rays from the SR enables measurements to be taken at higher and constant Bragg angle 2θ on many hkl diffractions and thus it is possible to measure the stress or the elastic constant with high accuracy. The measurements were carried out on seven hkl diffractions for alumina and four ones for silicon nitride. The results on the alumina were compared with the analytical values obtained from the elastic constants of a single crystal based on the Reuss and Voigt models. The measured values of $E/(1+\nu)$ of alumina approximately agreed with the analytical values by the Reuss model and this means that the analytical value on any hkl diffraction can be used as the x-ray elastic constant. On the other hand, the experimental values of silicon nitride were slightly larger than the mechanical value, however, its maximum difference was within 7%.

Key words : X-ray stress analysis, Elastic constant, Synchrotron radiation source, Alumina, Silicon nitride, hkl diffraction, Reuss model, Voigt model

1 緒 言

セラミックスが強度部材として使われるようになってから X 線によって残留応力を測定する機会が多くなってきている。ところがその際にいつも問題になるのが、応力を決定するための X 線の弾性係数としてどのような値を用いたのか、そして、それはどのようにして算出されたのかである。これはセラミックスは材料そのものが金属と異なり多孔性物質であり、試料毎にかき密度も異なり弾性係数の値に幅が存在すると、弾性係数も金属に比べて大きく、すなわちひずみ感度が低く、かつ格子定数が多いので、数多くの hkl 回折が僅かな角度間隔で並び、目的とする hkl 回折の測定が必ずしも容易ではないことなどに原因の一端が存在すると考える。

日本材料学会 X 線材料強度部門委員会においても過去にアルミナと窒化ケイ素の共同測定を行っているが¹⁾ 結果を見ると測定者の違いによるバラツキが相当に見られる。この結果はたとえ材料は同じロットのものを使って同一の hkl 回折を測定しても、測定者や実験条件によって結果が左右されることを示唆していると考えられる。また異なる hkl 回折で測定する場合、回折角の違いによりひずみ感度が異なるための誤差も無視できない。

そこで、出来るだけこれらの要因を取り除くために放

射光からの X 線による弾性係数の測定を行った。

シンクロトロン放射光からの X 線の特長は、単一波長で任意の波長に設定ができることと、平行性が高く高輝度であることなどであり、応力あるいは弾性係数の基準値を測定することが可能と考える。この特長を生かして、出来るだけ多くの hkl 回折での弾性係数を測定してアルミナについては単結晶からの計算値を比較を行った。また、窒化ケイ素については過去の測定結果との比較を行った。

2 測 定 試 料

弾性係数測定に用いた試料は寸法は $10 \times 4 \times 60 \text{ mm}^3$ で表面はラップ研磨がされているアルミナおよび窒化ケイ素の曲げ試験片である。機械的性質を Table I に示す。

Table I. Mechanical properties of specimen.

	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄
Bulk density (g/cm ³)	3.92	3.23
Fracture toughness (MPa m ^{1/2})	4.4	6
Bending strength (MPa)	354	935
Young's modulus (GPa)	378	320
Poisson's ratio	0.24	0.27
Roughness Rz (μm)	0.76	0.15

[†] 原稿受理 平成 12 年 10 月 6 日 Received Oct. 6, 2000

^{*} 正 会 員 武蔵工業大学工学部エネルギー基礎工学科 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤, Dept. of Energy Sci. and Eng., Musashi Inst. of Tech., Setagaya-ku, Tokyo, 158-8557

^{**} 正 会 員 東京都立大学大学院工学研究科機械工学専攻 〒192-0397 八王子市南大沢, Dept. of Mech. Eng., Tokyo Metropolitan Univ., Minami-Ohsawa, Hachioji, 192-0397

^{***} 学生会員 東京都立大学大学院 〒192-0397 八王子市南大沢, Graduate Student, Tokyo Metropolitan Univ., Minami-Ohsawa, Hachioji, 192-0397

3 実 験

3・1 曲げ試験

付加応力は曲げにより与えた。曲げ応力はX線材料強度部門委員会標準の4点曲げ負荷装置²⁾を用いて与え、試験片裏面に貼付したひずみゲージでひずみを測定した。なお、この種の小さな試験片と曲げ装置での実験では試験片表裏で生じる応力が異なることが懸念されたので、X線測定に入るまえに表裏両面のひずみを測定したが、ひずみ測定値は殆ど同じ値を示したので、X線測定では裏面のひずみゲージのみで付加応力を測定した。その際の弾性係数はTable Iの値を用いた。

3・2 X線測定

測定に用いたシンクロトロン放射光は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 (PF) のもので、使用したビームラインはBL-3Aである。このビームラインでは0.27 - 0.124nm (4.5-10KeV) 程度の単色X線が取り出せるので応力測定に最適のステーションである。

応力測定 (弾性係数測定) では回折角 (2θ) が 180° に近い程、ひずみ感度が高くなるので、 $2\theta = 154^\circ$ に希望のhkl回折のピークが出るように波長を調節して測定を行った。³⁾ 測定したhkl回折はアルミナが7回折、窒化ケイ素が4回折であり、各hkl回折と波長の組み合わせをTable IIに示す。この方法では、例えば146回折は通常はCu-K α 線で測定して回折角が 136.3° に生じるが、放射光による測定で 154° に回折線が生じるようにするため約74%ひずみ感度が向上する。

測定は1次元PSPC方式のゴニオメータを用いて行った。試料上での照射面積は $1.5 \times 2\text{mm}^2$ であり、 $\sin^2\psi$ の範囲は0-0.5までを測定した。

4 測定結果と考察

4・1 回折プロファイルの例

アルミナの12 10回折の例をFig. 1に示す。付近に他の回折がない単一ピークで回折強度も比較的大きいので、SN比の高いプロファイルが得られている。この1210回折をFeK α 線で測定すると、 $2\theta = 152^\circ$ に表れるので比較的精度の高い測定が可能であり、現に多くの測定結果が出されている。¹⁾

Table II. Wavelength when an hkl diffraction peak appears at $2\theta = 154$ degrees.

Al ₂ O ₃		Si ₃ N ₄	
hkl	$\lambda(\text{nm})$	hkl	$\lambda(\text{nm})$
146	0.1618	323	0.1591
410	0.1752	212	0.2447
324	0.1769	411	0.2511
229	0.1789	321	0.2612
12 10	0.1944		
226	0.2032		
220	0.2318

Fig. 1. An example of 1210 diffraction profile of alumina.

次に324回折のプロファイルの例をFig. 2a)に示す。左側に229回折の小さなピークと右側すぐ近くに0114回折と410回折の2つのピークがある。324回折はCoK α 線で $2\theta = 160^\circ$ に表れるが過去の測定データは見当たらない。しかし放射光であれば回折線幅が狭く0114回折を無視してバックグラウンドを引くことが可能なのでピーク位置の測定が可能となった。

同様なことは410回折にも当てはまる。410回折はFig. 2a)の324回折の右側に表れているが波長を僅かに小さくしてFig. 2b)のように 154° に移動させて測定する。ただ、この場合、この410回折より強度の高い324

Fig. 2. Examples of diffraction profiles of alumina.

a) 324 (upper) b) 410 (lower).

回折が左端にあるため, そのまま測定を行うと 324 回折の方がピークが大きくなり, 結果として SN 比が悪化して測定が困難になる. そこで 324 回折が生じる部分の PSPC の窓を鉛板で覆い 324 回折が生じないようにして測定したのがこのプロフィールである. このような測定も放射光であれば可能であり, 計 7 つの回折で弾性係数を測定することが出来た.

窒化ケイ素についても同様な方法を用い, 4 つの回折で測定を行った.

4・2 アルミナの弾性係数測定結果

アルミナの測定では $\sin^2\psi$ 線図の直線性が良好なものと, そうでないものとの両方に別れたので, 各々の代表例を示す.

まず直線性の良好なものとして Fig. 3 に 1210 回折の $\sin^2\psi$ 線図を示す. この測定では, 個々の応力荷重段階での $\sin^2\psi$ 線図の直線性はほぼ良好で, またお互いの直線間の交点の位置もほぼ同じである. これらの直線の勾配を求め, 負荷応力値に対してプロットを行い, その勾配より弾性係数 $E/(1+\nu)$ を求めた. その結果を Fig. 4 に示す. 直線性は良好で弾性係数は 316 GPa と測定された.

次いであまり良くない例として 146 回折の $\sin^2\psi$ 線図と勾配-応力図をそれぞれ Fig. 5, Fig. 6 に示す. 個々の $\sin^2\psi$ 線図の直線性は悪くはないが, 直線間の交点がばらばらであり弾性係数 E/ν は求めることが出来ないが, M-s 線図の直線性は 1210 回折と同じように良好であり弾性係数 $E/(1+\nu)$ は問題なく測定が可能であった.

Fig. 3. $\sin^2\psi$ diagrams for 1210 diffraction of alumina.

Fig. 4. M- σ relation for 1210 diffraction of alumina.

Fig. 5. $\sin^2\psi$ diagrams for 146 diffraction of alumina.

Fig. 6. M- σ relation for 146 diffraction of alumina.

同種の測定を他の 5 つの回折についても行い, Reuss の応力一定モデルによる計算値と比較を行った. 結果を Fig. 7 に示す. 図中に示した信頼区間は 68.3% の値である. Reuss モデルによる計算は下記の関係式によっておこなった.⁴⁾

$$\left(\frac{1+\nu}{E}\right)_x = \frac{1}{2}(2S_{11} - S_{12} - S_{13}) - \frac{1}{2}(5S_{11} - S_{12} + 5S_{13} + S_{33} - 3S_{44})w^2 + \frac{3}{2}(S_{11} - 2S_{12} + S_{33} - 3S_{44})w^4 + 3S_{14}\nu w(3u^2 - v^2) \quad (1)$$

ここで

(u, v, w)

$$= \frac{2}{\{4\lambda^2(h^2 + kh + k^2) + 3l^2\}^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda h, \lambda k + \frac{\lambda h}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}l \right) \quad (1')$$

S_{ij} は弾性コンプライアンス, $\lambda = c/a$ である.

また, 同モデルによる機械的弾性係数は次式で表され, 図中に破線で示す.

$$\left(\frac{1+\nu}{E}\right)_M = \frac{1}{2}(2S_{11} - S_{12} - S_{13}) - \frac{1}{2}(5S_{11} - S_{12} - 5S_{13} + S_{33} - 3S_{44}) + \frac{3}{10}(S_{11} - 2S_{13} + S_{33} - 3S_{44}) \quad (2)$$

Fig. 7. Elastic constant $E/(1+\nu)$ for alumina ceramics.

Voigt モデルによる X 線弾性係数は次式であり、図中に一点鎖線で表す。

$$\frac{1+\nu}{E} = \frac{15}{7c_{11} + 2c_{33} - 5c_{12} - 4c_{13} + 12c_{44}} \quad (3)$$

一般には X 線弾性係数は Kroener モデルのように Voigt モデルと Reuss モデルの間にあるとされている。Voigt モデルによる弾性係数は 332GPa であり Reuss モデルによる機械的弾性係数 305GPa を上回っている。実測結果は Reuss モデルに近いことが示されている。この結果だけで結論するのは問題はあるものの、アルミナの応力測定に当たっては Reuss の応力一定モデルによる計算値を使っても大きな誤差は生じないものと考え、さらに最近設定された X 線応力測定標準セラミックス編²⁾によれば、持ち回り測定で得られた 1210 回折の弾性係数は 343GPa であり今回の測定値 337GPa とは 3% の差しかなく、これからも Reuss モデルの妥当性が証明されよう。

4・3 窒化ケイ素の弾性係数測定結果

窒化ケイ素について行った実験の内 411 回折についての結果を Fig. 8 ($\sin^2\psi$ 線図) と Fig. 9 (M- σ 線図) を示す。アルミナと比べて曲げ強度が約 2 倍あるため、約 2 倍の応力を負荷出来るため $\sin^2\psi$ 線図の直線性も良好で、直線間の交点も、ほぼ 1 点に集中している。また M- σ 線図の直線性も同じく良好である。この傾向は他の 323, 212 および 321 回折でも見られた。測定した弾性係数の値を Table III に示す。窒化ケイ素の場合、単結晶の弾性コンプライアンスやスティフネスが明らかではないので、Reuss や Voigt モデルによる計算値との比較が出来ない。機械的な弾性係数は 252GPa であるが、この値と比較すると X 線測定値はやや大きめではあるが、測定誤差等を考慮すると殆ど変わりがないと言えよう。また、応力測定標準²⁾での 411 回折の弾性係数は 265GPa であり今回の測定値 260GPa とは殆ど変わらない。ただ、田中ら⁵⁾の特性 X 線による測定では、回折面依存性が存在

Fig. 8. $\sin^2\psi$ diagrams for 411 diffraction of silicon nitride. Fig. 9. M- σ relation for 411 diffraction of silicon nitride.

Table III. Elastic constants of silicon nitride.

h k l	(1+ν)/E (10 ⁻³ /GPa)	E/(1+ν) (GPa)
411	3.85	260±5
321	3.7	270±8
323	3.89	257±9
212	3.86	259±1
Mech.	3.97	

するとしている。それによれば、hkl 面の法線と c 軸のなす角を ϕ としたときパラメータ $\omega = \cos\phi$ の二乗に対して弾性コンプライアンスをプロットすると ω^2 の二次曲線で近似出来るとしている。

さらに最近では、多結晶での各回折における測定値より、単結晶の弾性係数を算出する試みを行っている。⁶⁾

そこで、田中らの実測値と今回の測定値の比較を試みた結果を Fig. 10 に示す。田中らは $\cos^2\phi$ が 0 から 0.9 と広い範囲で測定を行っているのに対し、今回の実験は

Fig. 10. Relation between X-ray compliances and $\cos^2 \phi$ for silicon nitride.

0.2 および 0.7 の近辺の測定に留まっているため、正確な比較をするには至らないが、測定値は機械的弾性コンプライアンスをやや下回るようである。そうして今回の測定値と田中らの測定値の間に有意と考えられる顕著な差はないものとする。

したがって、現段階で窒化ケイ素の残留応力測定を行う場合には、機械的弾性係数の値を用いても 10% 以下の誤差で測定値が得られるものとする。

ただ、より正確な値を必要とする場合には、 $\cos^2 \phi$ の範囲を出来るだけ広くとり、数多くの hkl 回折での測定を行うことが必要である。その場合、放射光を使うことは各 hkl 回折での測定精度をほぼ同じにすることが可能なので、誤差に関しては研究室 X 線源での測定に比較して格段に優れた結果が得られるものとする。

5 結 言

放射光からの単色 X 線を用いて、アルミナおよび窒化ケイ素の X 線の弾性係数を多くの hkl 回折について測定した。得られた結論は以下の通りである。

(1) アルミナについては 7 種の回折について弾性係数測定を行った結果、今回の測定値は Reuss の応力一定モデルで計算した値にほぼ一致した。これより、通常の X 線源を用いて測定を行う場合にも Reuss モデルによる計算値を用いても大きな誤差が生じないものとする。

ただ、アルミナは曲げ強度が低く、大きな応力を負荷できないので放射光を使っても精度上満足に行く測定が出来たとは言い難く、何らかの方法で大きな応力を負荷しての実験を実現させることが重要である。

(2) 窒化ケイ素については 4 種の回折について同じく

測定を行った結果、何れも機械的弾性係数を僅かに上回る測定値が得られたが回折による有意差を見出し得なかった。

終わりに今後放射光を用いて応力測定および弾性係数測定を行うにあたって、今回の測定での問題点、将来の測定に対する希望を記し、大方のご参考としたい。

今回の測定は限られた時間で測定を行うため検出器に位置敏感型比例計数管 PSPC を用いたが、弾性係数を精密測定する場合には、必ずしも適しているとは言い難い。それは X 線光学上、 $\theta 2\theta$ 法が採用できないので同一結晶からの回折が得られず、特にアルミナでは $\sin^2 \psi$ 線図のパラッキが目立った。このため ν/E の測定は断念せざるを得なかった。したがって ν , E の個々の値を測定出来なかった。弾性係数の基準値を求めるのであればこれら個々の測定値も必要であろう。

この問題を克服するには次には平行ビーム形式のゴニオメータでしかも受光側にモノクロメータを装着した 0 次元検出器を備えた装置を設置して測定を行うべきであろう。

本研究は高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設 (PF) の BL-3A で行った (受理番号: 98G038)。また、ビームの調整には同所田中雅彦氏、森 丈晴氏にお世話になった。記して謝意を表す。また本研究の一部は平成 10 年度文部省科学研究費補助金 (基盤研究 C2: 課題番号 1065009) によって行った。

参 考 文 献

- 1) 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).
- 2) 日本材料学会, “X 線応力測定法標準 —セラミックス編—”, p.79 (2000).
- 3) 吉岡靖夫, 松井久明, 師岡利政, 長谷川賢一, 中島哲夫, 材料, **35**, 755 (1986).
- 4) 田中啓介, 松井英治, 栗村隆之, 秋庭義明, 材料, **36**, 792 (1987).
- 5) 田中啓介, 服部光芳, 田中 拓, 材料, **44**, 1110 (1995).
- 6) 田中啓介, 鈴木賢治, 坂井田喜久, 秋庭義明, 伊藤登史政, 日本材料学会第 35 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, p.213 (1999).