

X線2次元検出器を用いた表面処理膜の応力測定技術

－結晶配向した薄膜中残留応力の高精度測定－

鷹合滋樹* 安井治之*

結晶配向性が強い表面処理膜の残留応力の測定精度向上のため、X線2次元検出器を用いた測定法(2D法)のCVD-TiC膜に対する有効性を検証した。その結果、膜からのX線回折像では回折強度に異方性が見られるものの、2D法を適用することで応力計算に十分な回折データを取得できる。また、試料に引張応力を負荷して膜の応力を変化させた際の増分を測定したところ、1次元検出を用いた測定法(1D法)で得られた測定値の標準偏差は±500MPaと極めて大きく、膜の応力増分の測定が困難であった。これに対して2D法では、測定値の標準偏差が±50MPa程度と小さく応力増分との良い一致が得られ、CVD-TiC膜中には約2700MPaの大きな圧縮残留応力が含まれていたことがわかった。

キーワード：表面処理膜，結晶配向，X線応力測定法，X線検出器，非破壊試験，炭化チタン

Development of a Stress Measurement Technique for Thin Film by Using 2D X-ray Detector - A High Precision Residual Stress Measurement Technique for Textured Thin Films -

Shigeki TAKAGO and Haruyuki YASUI

The purpose of the study was the improvement of the residual stress measurement technique for textured thin films of chemical vapor deposition (CVD) TiC, using a 2-dimensional (2D) X-ray detector. The residual stress measurement accuracy of pre-oriented crystal was examined. As a result, although the X-ray diffraction intensity of the film was inhomogeneous, we were able to obtain an X-ray diffraction image of the CVD-TiC film in order to calculate the stress, using many diffraction cone distortions of radial angle ψ and azimuthal angle ϕ . Stress in the CVD-TiC film measured while under tensile stress was compared with the offset stress. In the 1D method, the standard deviation was very large (500 MPa). Moreover, the stress was not equal to the change of the applied load. On the other hand, in the 2D method, the standard deviation was very small (50MPa). Furthermore, the change of the stress corresponded to the change of applied stress. The residual compressive stress in the CVD-TiC was confirmed as 2700 MPa.

Keywords : Thin film, Textured structure, X-ray stress measurement, X-ray diffraction detector, Titanium Carbide

1. 緒 言

機械部品の残留応力は疲労強度に影響を及ぼすことが知られており、図1に示すようなX線回折法を用いて測定されている¹⁻⁴⁾。しかし、この方法は鉄鋼材料など微細結晶材料に対しては有効であるものの、表面処理膜のように強い結晶配向性を有する場合は、一部の結晶からしか回折が得られず、精度良い測定ができない。1次元あるいは0次元X線検出器による汎用的な方法($\sin^2\phi$ 法)では、応力計算に必要な回折情報が不足し、測定が難しいとされている⁵⁾。

一方、表面処理膜の密着力に対しては、膜中の残留応力が大きく影響することが知られている⁶⁻⁸⁾。そのため、表面処理膜の残留応力を精度良く測定すること

が、耐久性を高める大きな課題の一つとなっている。そこで本研究では、X線2次元検出器を用いて広域の回折データを収集する応力測定(以下2D法と記す)に着目し、強い結晶配向性を持つCVD-TiC膜の応力測定に対する有効性の検証を行った。

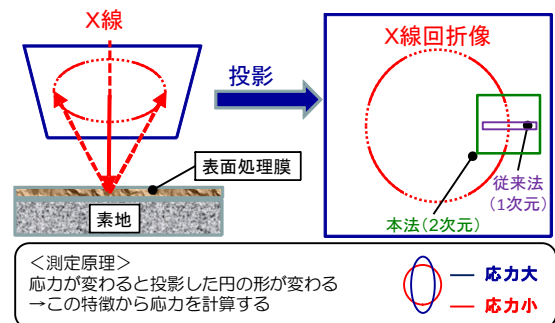


図1 X線回折法による応力測定

*機械金属部

2. 実験方法

試料はCVD(Chemical Vapor Deposition : 化学的蒸着)法により作製した炭化チタン膜(TiC:膜厚 $3\mu\text{m}$)を用い、素地は鉄鋼系材料である。この膜は冷間鍛造金型やプレス金型のかじり防止のためによく使われている。図2に示す試験片は、長さ $140\times$ 幅 $10\times$ 厚さ 3mm の板材であり、全面にTiCコーティングを施した。

2次元検出器(Bruker・PSPC型)で計測したX線応力測定(2D法)では、直径 0.8mm の照射コリメータを通したCu-K α 特性X線を用いた。測定の外観および光学系図(入射X線と試料座標系との関係)を図3に示す。2次元検出器は、通常の1次元検出器よりもはるかに多くの情報が得られる。そのため、1枚の回折像だけで応力解析に必要な情報を得ているが、応力成分の持つ複数の方向からの回折像を撮影し、回折像毎に、その方位での角度ひずみを計測することで測定精度を向上させた。本測定では、X線入射角 ψ を2水準、試料回転角 ϕ を7水準とし、得られた回折線を波形解析してピーク位置を決定し、それらの相関関数から応力を計算している⁹⁻¹¹⁾。

X線の侵入深さは、試料照射面積に比べ小さいため平面応力状態と仮定して、次式で得られる。

$$\varepsilon_{\phi,\psi} = S_1 \left[\begin{array}{c} \sigma_{11} + \sigma_{22} \\ \sigma_{22} \sin^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi \end{array} + \frac{1}{2} S_2 [\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi] \right] \sin^2 \psi \quad (1)$$

ここで、 S_1, S_2 は弾性定数であり、次式であらわされる。

$$S_1 = \frac{E}{1+\nu}, \quad S_2 = -\frac{E}{\nu} \quad (2)$$

E はヤング率、 ν はポアソン比である。

以上の関係式から、 ϕ 、 ψ 角それぞれのひずみ $\varepsilon_{\phi,\psi}$ を計測し、それらのデータから、最小自乗法で近似し、応力成分 σ を算出した。

主なX線測定条件を表1に示す。また、従来法との比較のため、1次元検出器を搭載した汎用の残留応力測定機((株)リガク・PSPC-MSF)を用い、 $\sin^2 \psi$ 法¹⁻⁴⁾(以下1D法と記す)による測定を行った。

測定値の検証では、四点曲げ治具を用いて試験片に引張り変形を与えることでTiC膜の応力を変化させ、この時の応力増分を1D法と2D法で測定した。なお、負荷応力は試料の裏面に貼ったひずみゲージの出力から算出した。

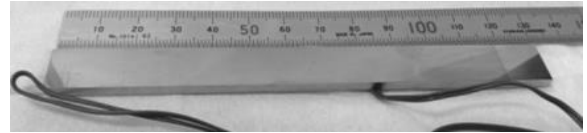
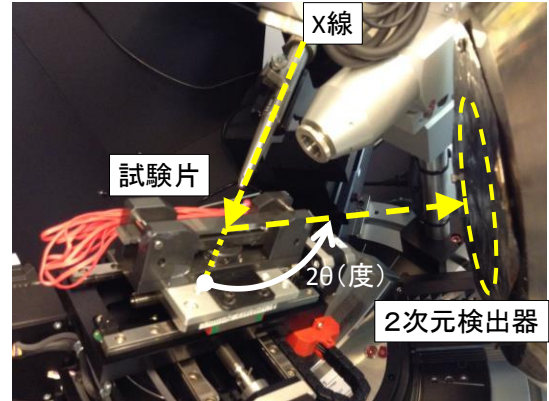
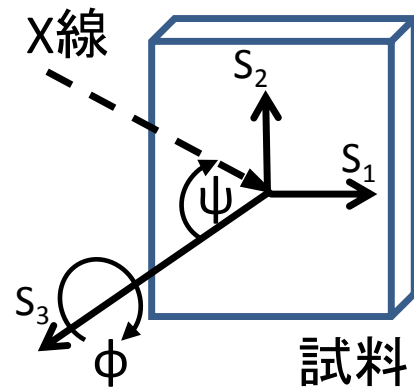


図2 試験片



(a) 測定の外観



(b) 入射X線と試料座標系の関係

図3 2D法の装置外観とX線光学系

表1 X線測定条件

特性X線(波長)	Cu-K α (0.154nm)
照射コリメータ径	直径 0.8mm
X線検出器	2次元検出器(PSPC型)
照射時間	180秒/枚
入射角 ψ , ϕ	$\psi = 20, 50 \text{ deg.}$ $\phi = 0, \pm 30, \pm 60, \pm 90 \text{ deg}$ (計 14枚)

3. 実験結果および考察

3.1 X線回折像

図4に2次元検出器で得られたX線回折像の一例を示

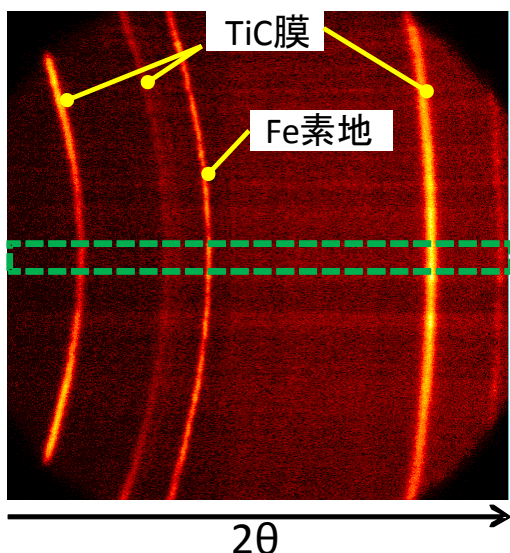


図4 2次元検出器で撮影した回折像
(2θ : $30\sim 70^\circ$, 入射角: 0°)

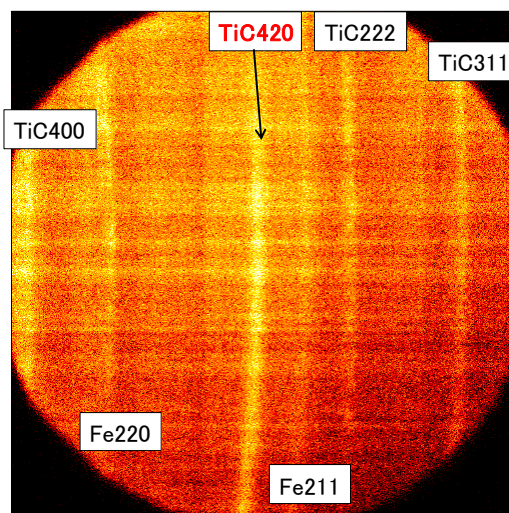


図6 応力測定に用いたX線回折像
($2\theta = 90\sim 120^\circ$, $\phi = 50^\circ$)

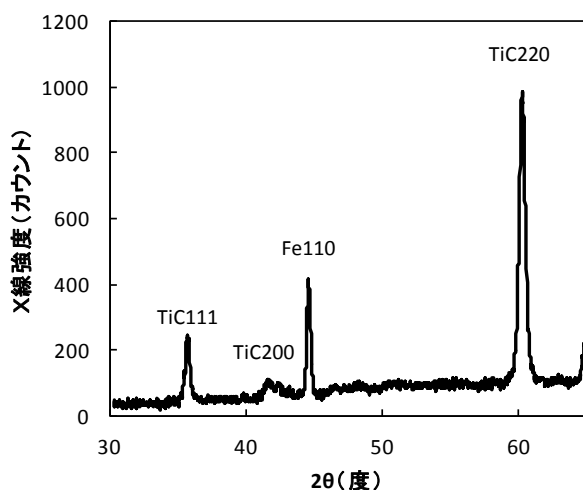


図5 図4中破線枠内におけるX線強度波形

す。これは試料面法線に対するX線入射角 $\phi = 0^\circ$ の結果である。強い結晶配向性を持つTiC膜では、同一線上の場所によって明るさが異なる(回折強度分布が不均一)ことがわかる。1D法では、点線で囲んだ部分しか測定しておらず、そのため図5に示すように、X線回折強度波形におけるTiCのピーク強度が部分的に小さくなる。 $2\theta = 42^\circ$ 付近のTiC200のピークは理論上、最大強度が得られるはずであるが、ここでは回折強度が著しく弱い。このような場合、結晶の歪み状態を決定できないので、応力の計算精度が著しく低下する。これに対して、本研究による2D法では、見えている場所の回折像のデータを選択できるため、応力計算に必要なピーク位置の測定精度は高いことになる。

図6は実際の応力測定に用いた 2θ 角範囲のX線回折

像である。先の図4と比べると、応力変化に対するX線回折像変化の感度を高めるため、より高角度側の 2θ 角を($90\sim 120^\circ$)計測している。応力方向とのなす角(θ)が大きい格子面の方が応力を受けた際の回折像の変化(応力感度)が大きくなるため、極力 $2\theta = 180^\circ$ に近い回折面が選ばれている。図の中央に見える明るい線はTiC420($2\theta = 105^\circ$)の回折像であり、この回折像全体を用いて、応力計算を行った。また、この回折像計測の際の入射角は 50° に設定し、配向性の強い結晶構造でも回折像が強くなるよう調整し、回折像の強度の不均一性を改善させた。なお、回折像のS/N比が低いのは、先に述べた相対強度が低角度側の 2θ 角に比べて、低下しているためである。応力計算では、この入射角 $\phi = 50^\circ$ と同様、強いX線が得られた $\phi = 20^\circ$ の2種類のデータを基本とし、試料面内角 ϕ を複数箇所とる(ϕ は一定)ことによって、応力計算に用いる十分な回折データを取得した。

3. 2 測定応力の検証結果

図7にX線で測定した応力と4点曲げで与えた負荷応力の関係を示す。ここでは比較として、1D法で測定したデータも併記した。図中プロットの縦線は3回繰り返し測定時の標準偏差を示している。そして、残留応力を初期値とする負荷応力の変化量を加味した応力値を真値として実線で示した。この図より、2D法の方が測定応力のばらつきが小さく、その増加量が与えた負荷応力とほぼ等しいことから、強い結晶配向性を持つ

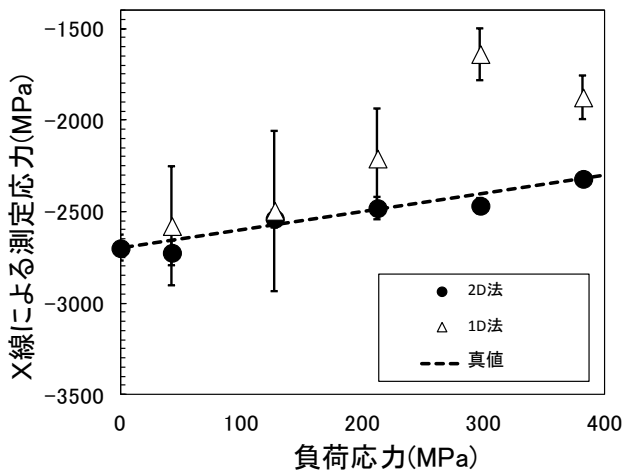


図7 X線による測定応力と負荷応力の関係

TiC膜に対する2D法の有効性が示された。これに対して、1D法では、各測定値のバラツキが大きく、最大で1000MPa以上の差異が発生していることから、信頼性が乏しいといえる。

また、負荷応力ゼロ時の測定値はTiC膜の残留応力を示しており、成膜時に膜-基材間の機械的性質、結晶構造および熱膨張係数の差異によって発生したものと考えられる。本試験片の場合、約2700MPaの比較的大きな圧縮残留応力を生じていることが確認された。

このように2D法では、従来、測定が難しかった配向性の強い表面処理膜でもX線回折像を広域から得られるため、測定値の信頼性が高いことがわかった。残留応力は、膜の密着性にとって重要な因子とされており⁷⁾、この測定技術の高精度化により、表面処理膜の評価手法として今後の活用が期待できる。

4. 結 言

本研究では、冷間鍛造金型に用いられるCVD-TiC膜など結晶配向性が強い表面処理膜の残留応力測定精度の向上に対する、X線2次元検出器を用いた測定法(2D法)の有効性を検証した。得られた知見をまとめると次のとおりである。

(1)CVD処理により成膜したTiC膜からのX線回折像は回折強度が不均一であるが、2次元検出器を用いることで応力計算に用いる十分な回折データを取得でき

る。

(2)CVD処理により成膜したTiC膜について、2D法で測定すると測定値の標準偏差が±50MPa程度と極めて小さく、求めた応力と加えた引張応力の増加量に良い一致が見られ、本手法の妥当性が示された。

(3)1次元検出を用いる1D法では、各測定値のバラツキが大きく、標準偏差は最大で±500MPaと極めて大きかった。

(4)2D法は配向性の強い表面処理膜の応力を精度よく計測でき、CVD-TiC膜中には約2700MPaの大きな圧縮残留応力を生じていることがわかった。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、貴重な試験片をご提供いただいたフジタ技研(株)に感謝します。

参考文献

- 1) 日本材料学会, 改著 X線応力測定法. 養賢堂, 1990, 244p.
- 2) 理学電機(株) X線研究所, X線回折ハンドブック. 理学電機(株), 2000, p.103-105.
- 3) JIS K 0131 : 1996. X線回折分析通則. 日本規格協会, p.17-18,
- 4) JIS B 2711 : 2013. ばねのショットピーニング. 日本規格協会, p.20-24
- 5) 田中啓介, 鈴木健二, 秋庭義明, 残留応力のX線評, 養賢堂, 2006, pp.217-410.
- 6) 市村博司, 池永 勝, 薄膜の基礎と応用. 日刊工業新聞社, 2005, 108p.
- 7) 岩村栄治, 薄膜の応力・密着性・剥離トラブルハンドブック. 情報機構, 2011, 225p.
- 8) 森河務, 中出卓雄, 横井昌幸, めっき皮膜の密着性とその改善方法. 表面技術, 2007, 58, p.267-274.
- 9) Bob Baoping He, Powder diffraction. 18(2), 2003, pp.71-85,
- 10) Bob Baoping He, proceeding of ATEM'03, JSME-MMD, 2003, OS04W0057.
- 11) DIN EN 15305: 2009. Non-destructive testing - Test method for residual stress analysis by X-ray diffraction; EN 15305, 2009. 85p.