

トライアルユース課題実施報告書

実施課題番号：2003A0831-RI-np

実験課題名：セラミックス被膜及び基板中の残留応力の深さ方向プロファイル

実験責任者所属機関及び氏名：三菱マテリアル（株） 土屋 新

使用ビームライン：BL19B2

以下、実験結果について報告

背景

セラミックスコート超硬工具は主に鉄鋼材料の加工に幅広く使用されているが、加工工程の高効率化のために工具の使用条件は年々厳しいものへとシフトしている。その結果、WC 基体クリープ変形によるコーティング層の剥離が生じ易くなり、セラミックス被膜の耐剥離性向上が近年では重要な課題となっている。膜の剥離現象には膜／基体界面近傍の残留応力が大きく影響すると言われているが、これまでは界面近傍のみの応力を知ることができなかつたため、膜全体あるいは基体の X 線侵入深さ内の平均値で応力を評価していた。本研究は、最近実用化されつつある応力深さ分布測定法を用いて、界面近傍の残留応力値を決定し、膜構造、組成と応力の関係を明らかにすることで、耐剥離性に優れたコーティング被膜開発への寄与を目指している。

これまでに、代表的なセラミックス層である TiCN と WC 基体の間に適度な熱膨張係数を有する中間層を形成すると、TiCN 層の基体側界面近傍の残留応力を抑制できることが、X 線侵入深さ一定の応力深さ分布測定法によって明らかにされてきた。この侵入深さ一定法はある程度配向した膜に対しても適用可能であるが、得られる応力深さプロファイルのばらつきが大きくなるという欠点があり、詳細な応力値を決定する上で障害となっていた。ばらつきの原因としては、測定光学系の問題、試料側の問題など複数の可能性が考えられ、その解消は簡単ではないが、今回の実験では、ソーラースリットの影響と試料面内応力分布の影響という 2 つの要因を排除することを試みた。

実験目的

試料後段にアナライザ結晶を設置し、さらに X 線照射面積を一定とした、侵入深さ一定の応力深さ分布測定を行ない、応力深さ分布のばらつきを低減し、より精確な応力深さプロファイルを決定する。

実験方法および結果

2003A 期において発散角 0.2 度のソーラースリットを使用して、照射面積可変の測定を行なった試料の内、TiC 中間層を形成させたサンプルの応力深さプロファイルを再測定した。今回は試料とシンチレーションカウンタの間に Ge(111)アナライザ結晶を設置し、さらに試料測定面上での照射面積が 9 mm ϕ で一定となるように入射スリットサイズの制御を行なった。応力深さ測定法は 2003A 期同様侵入深さ一定法を採用した。光のエネルギーは信号強度と侵入深さを考慮して 11KeV を使い、TiCN (331)面を測定した。

アナライザ結晶を使用した際の光学系のセッティング状態を確認するために LaB₆ 粉末の標準試料を用いた。 $\theta / 2\theta$ 測定で得られた LaB₆(410) ピークプロファイルを Fig.1 に示す。比較のために今回の測定データではないが、ソーラースリットで LaB₆(421)を 9KeV で測定したプロファイルも併記した。ソーラースリットの方がエネルギーが低く入射スリットも 0.2X2mm と狭いため、試料に照射されるフラックスは低いが、回折強度は 4 倍以上強い。ICDD カードによる強度比は(421)と(410)でほぼ同等である。

この程度の回折強度では応力測定に必要な精度の測定は

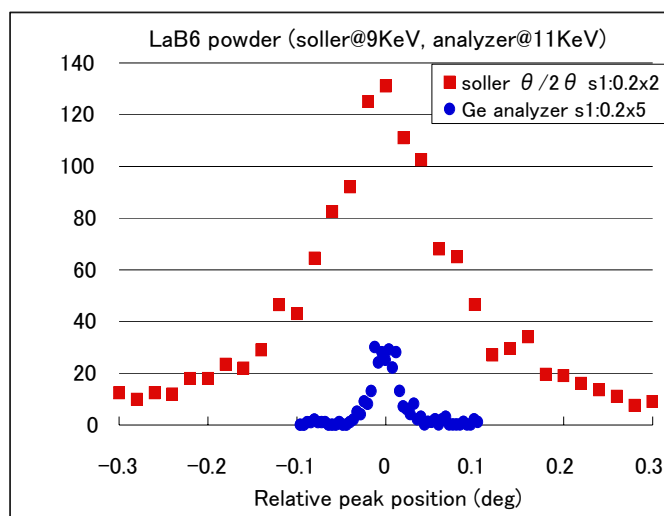


Fig.1 アナライザとソーラースリットの比較
(LaB₆ 標準試料)

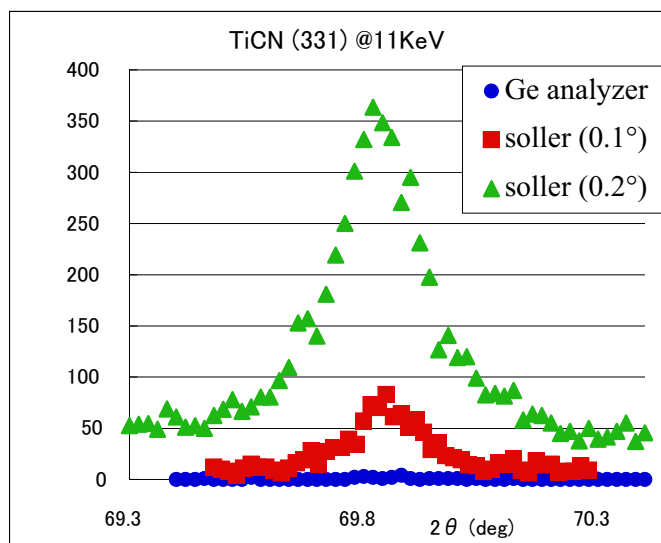


Fig.2 アナライザとソーラースリットの比較
(TiCN(331))

難しいため、TiCN 試料で強度をチェックし、アナライザ使用の可否を判定することにした。Fig.2 に今回の測定試料を用いて、アナライザとソーラスリットの回折強度を比較したデータを示す。凡例中の括弧内はソーラスリットの発散角を表わす。入射スリット等の条件は同一であるが、アナライザを使用した場合は、回折強度がほとんど得られない状態であった。

TiCN 試料においてもアナライザを使用した場合は必要な回折強度が得られなかったため、以降の実験においてアナライザを使用することは諦め、代わりに従来通りの発散角 0.2 度のソーラスリットを用いることとした。以下の TiCN の測定データは全てこのソーラスリットを使用して得られたものである。

TiCN 応力測定時の侵入深さは約 3 から 15 ミクロンの範囲で 10 種類設定した。各侵入深さにおいて、 ψ 角を変えて 5 点の測定を行なった。Fig.3 に幾つかの侵入深さにおける $\text{Sin}^2 \psi$ 線図を示す。侵入深さが深い測定では直線性が良好であるが、浅い測定では直線からの逸脱が大きい。

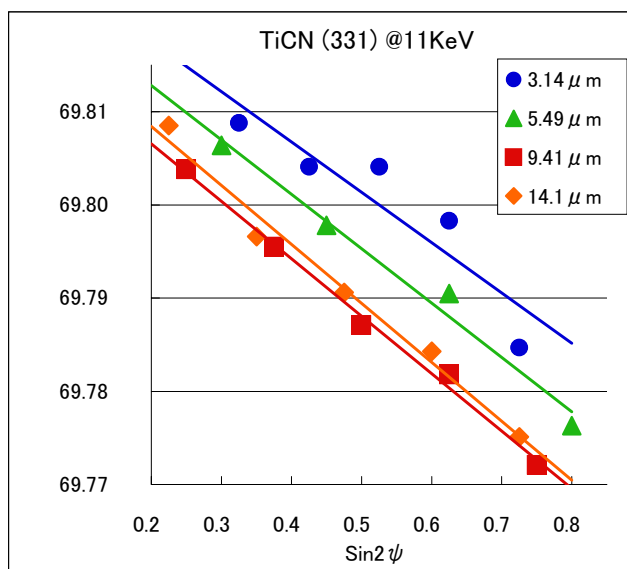


Fig.3 $\text{Sin}^2 \psi$ 線図の例

各侵入深さのデータを直線近似して傾きを求め、応力を計算すると Fig.4 が得られる。Fig.4 の横軸は X 線侵入深さであるので、これを試料の深さに変換すると Fig.5 のようになり、TiCN 中間層上に形成した TiCN 層の応力深さ分布は、表面では低く、約 200MPa またはそれ以下であ

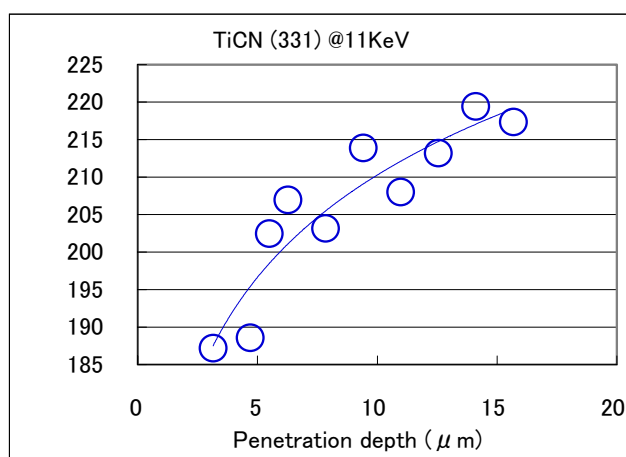


Fig.4 TiCN 層応力深さ分布
(照射面積一定)

るが、WC 基体との界面に向かって単調に増加し、界面近傍では約 250MPa 程度にまで増加することがわかる。

考察

Fig.2 のアナライザを使用した例では TiCN のピーク強度がほとんど得られていない。事前の予想ではアナライザ使用時はソーラースリットに比べて約 1/7 から 1/10 の強度減衰を見込んでいたが、実際に

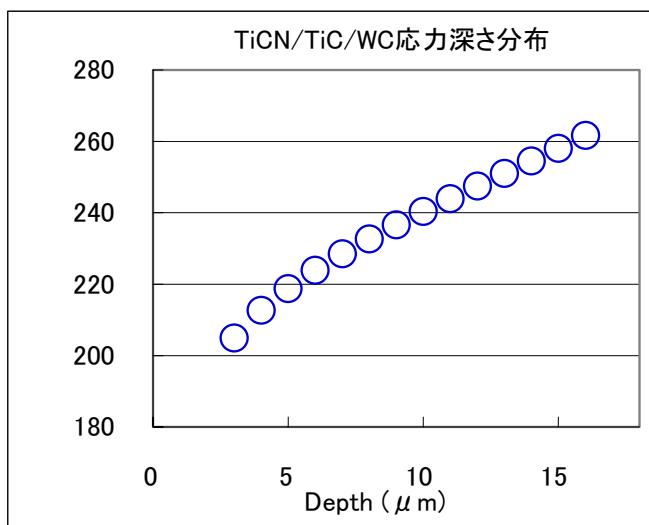


Fig.5 TiCN 層の応力深さ分布
(横軸試料深さ)

測定してみるとアナライザからの回折強度は予想以上に弱いことが判明した。その主な理由は TiCN の結晶性にあると考えられる。今回使用した Ge(111)結晶の半値幅は千分の数度程度であるのに対し、TiCN の半値幅はその数十倍あると思われる。従って本来の TiCN の回折線の一部のみが Ge で反射されるに留まったため、強度が得られなかったものと推察される。グラファイトと Ge 等半導体の中間程度の半値幅を有する結晶をアナライザとして使用できれば、現実的な回折強度を得ることが期待できる。

Fig.3 の $\text{Sin}^2\psi$ 線図には、 $\text{Sin}^2\psi$ が 0.5 から 0.6 の間に、微弱ではあるが上に凸になるという、系統的な非線形性が観察される。この非線形性は配向の影響である可能性がある。これまでの照射面積を一定としない測定でも同様の傾向が見られる場合があったが、今回ほど明瞭ではなかった。照射面積を一定としたことで応力面内分布の影響がキャンセルされ、配向の影響が明確になったのではないと思われる。侵入深さが浅い測定でばらつきが大きい理由は入射スリットを狭くしたために X線強度が弱くなり、統計変動が抑え切れていないものと考えられる。

Fig.4 だけを見ると深さプロファイルのばらつきはまだ大きいように見えるが、照射面積が一定ではない以前の測定結果と比較すると、Fig.6 のようになる。エネルギーは同一ではないが、同一試料の同一回折面を測定した結果であり、深さプロファイルのばらつきはかなり抑えられていることがわかる。応力値の測

定再現性は悪い場合には 5MPa 程度あるので、今回のばらつきは測定再現性に近い程度になっている。これ以上ばらつきを低減させるには、配向の考慮、統計変動の抑制、試料セッティングエラーの見積等、全般的な見直しが必要になると思われる。

前回の 2003A 期の結果では、

Fig.6 の△や□で示されるように、応力が界面近傍で減少したり、表面近傍で増加する傾向が見られていた。

今回は低エネルギーでの表面近傍の測定は行っていないが、単一のエネルギーで測定された範囲では同様の傾向はみられていない。従って、2003A 期に得られた界面や表面近傍での応力の増減は、試料の応力面内分布の影響により発生した偽りの応力深さ分布である可能性がある。

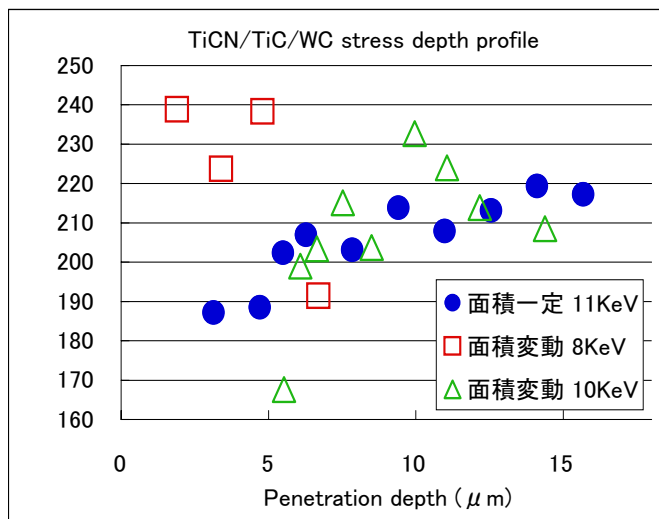


Fig.6 照射面積一定と照射面積変動測定結果の比較

まとめ

侵入深さ一定法を用いた応力深さ分布測定において、応力深さプロファイルのばらつきを軽減するため、アナライザ結晶の使用および照射面積を一定とした測定を試みた。アナライザ結晶は十分な回折強度が得られず使用を断念せざるを得なかったが、照射面積一定測定は深さプロファイルのばらつきを低減させる効果が見られた。

照射面積一定で得られた TiCN 層の応力深さプロファイルは、表面から WC との界面に向かって単調に増加しており、これまでの測定で得られていた表面および界面近傍における応力の局所的な増減はみられなかった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり (財) 高輝度光科学研究所の廣沢氏、佐藤氏ならびに小宮氏、梅咲氏、利用支援室の方々には多大なご援助、ご協力を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。