

文章编号: 1001-4888(2024)05-0580-10

# 基于掠入射二维 X 射线衍射的 陶瓷应力实验表征方法\*

王硕<sup>1</sup>, 王宗<sup>1</sup>, 孙容<sup>1</sup>, 张若飞<sup>1</sup>, 李伟杰<sup>1</sup>,  
丛熙<sup>1</sup>, 聂志华<sup>2</sup>, 仇巍<sup>1,3</sup>, 富东慧<sup>1,3</sup>

(1. 天津大学 机械工程学院力学系, 天津 300354; 2. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081;

3. 天津市现代工程力学重点实验室, 天津 300354)

**摘要:** 陶瓷材料被广泛应用于航空航天关键部件的防护涂层以及功率半导体的封装材料。陶瓷材料在服役过程中受环境因素的影响会产生较大的残余应力, 这是其破坏失效的主要原因。因此, 发展适用于陶瓷材料应力的无损检测方法对其服役安全具有重要意义。X 射线衍射 (XRD) 技术是一种无损、高精度的应力测试方法, 在分析材料失效和优化制备工艺方面具有重要作用。然而, 目前常用的 X 射线衍射应力分析方法和装置难以满足陶瓷材料应力快速且精准的测量需求。为此, 本文提出了一种基于掠入射二维 X 射线衍射 (GI-XRD<sup>2</sup>) 原理, 采用低衍射角衍射环单次曝光的二维 X 射线衍射应力快速表征方法, 并搭建了前向衍射的实验装置。本文基于大气等离子喷涂 (APS) 技术制备了 8wt. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub> (8YSZ) 陶瓷样品, 通过实验验证了提出方法的有效性、适用性, 并分析了其在兼容性、效率、灵敏度等方面相比当前其他相关方法与仪器的特点与优势。

**关键词:** 掠入射二维 X 射线衍射; 陶瓷材料; 实验应力分析; 低衍射角衍射环

中图分类号: O348.6

文献标识码: A

DOI: 10.7520/1001-4888-24-036

## 0 引言

陶瓷材料因其耐高温、抗腐蚀和高硬度等优异性能, 在航空航天和半导体等领域中扮演着重要的角色, 被广泛应用于热障涂层等防护涂层的制造以及功率半导体的封装<sup>[1-2]</sup>。然而, 陶瓷材料在复杂的服役过程中会产生较大的残余应力, 进而影响陶瓷材料的服役性能甚至导致材料失效<sup>[3-4]</sup>, 因此实现陶瓷材料残余应力的无损检测对其服役安全和寿命预测具有重要意义。

在已有的应力无损检测方法中, X 射线衍射 (XRD) 是目前适用范围较广的无损分析技术之一, 具有测量精度高、重复性好等优点<sup>[5-7]</sup>。目前,  $\sin^2\psi$  法是 XRD 定量检测 (特别是金属材料) 残余应力最常用的方法<sup>[8-10]</sup>, 包括我国在内的多个国家已制定相关技术标准和规范<sup>[11]</sup>。一些研究中, 例如 JORDAN 等<sup>[12]</sup>、HAMACHA 等<sup>[13]</sup> 和 CHEN 等<sup>[14]</sup>, 也将  $\sin^2\psi$  法用于热障涂层等陶瓷材料的应力表征。然而, 在利用  $\sin^2\psi$  法进行应力表征时, 需要多次甚至连续调控 XRD 光源和/或探测器的位置和倾角以探测所需的 X 射线衍射信息<sup>[15-16]</sup>, 这不但给确保原位测量机械控制提出了较高要求, 而且测量过程较为复杂, 测试时间动辄以小时计, 难以满足针对陶瓷材料及其构成的功能器件 (如热障涂层) 开展应力快速而

\* 收稿日期: 2024-02-27; 修回日期: 2024-04-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (12125203, 12021002, 12041201)

通信作者: 富东慧 (1972-), 男, 博士, 高级工程师。主要研究领域: 实验固体力学。Email: testfu@tju.edu.cn

精准分析的实验需求。

近年来,随着 X 射线面探测器技术的突破,基于二维 X 射线衍射 (XRD<sup>2</sup>) 的应力分析方法和装置得到快速发展<sup>[17-20]</sup>。例如,TAIRA 等<sup>[21]</sup>基于单次曝光和高衍射角衍射环提出了一种 XRD<sup>2</sup> 应力分析方法,即  $\cos\alpha$  法,并利用该方法测量了碳素钢疲劳裂纹尖端的残余应力。相比于传统  $\sin^2\psi$  法, $\cos\alpha$  法利用整个衍射环的晶格应变信息进行应力分析,不需要旋转光源和探测器,测试时间控制在分钟量级,这极大提高了测试效率<sup>[22-23]</sup>。为了满足工程中的应力无损检测需求,日本 Pulstec 公司在 2012 年研发出第一台基于  $\cos\alpha$  法的商业应力分析仪  $\mu$ -360<sup>[17]</sup>,LEE 等<sup>[24]</sup>利用该仪器对原位拉伸加载下的碳钢和铝合金试样进行了实验分析,发现  $\cos\alpha$  法与两点  $\sin^2\psi$  法的应力测量精度相当。

基于  $\cos\alpha$  法的应力分析仪具有结构简单、便携性好等优点<sup>[25]</sup>,但该类仪器采用背向衍射光路,这不仅限制了面探测器的尺寸,还使得仅少数高衍射角度的衍射峰可用于应力分析,导致其适用的材料体系和构件范围较小,只适用于在高衍射角度具有较强衍射峰的钢铁、铝合金等金属材料,以及这类材料制成的大平面、小曲率结构件(如压力容器、油气管道)等。相比于钢、铝合金等金属材料,陶瓷的材料体系成分更加复杂,并且适用于应力表征的衍射峰多集中在低衍射角度<sup>[14]</sup>,无论是传统  $\sin^2\psi$  法还是  $\cos\alpha$  法都难以满足其应力快速且精准的测量需求。

针对陶瓷等非金属材料表面应力的快速精准表征,本文提出了一种基于掠入射二维 X 射线衍射 (GI-XRD<sup>2</sup>) 原理,通过单次曝光采集低衍射角衍射环的应力表征方法,并基于上述方法搭建了前向衍射的 GI-XRD<sup>2</sup> 实验装置。本文对大气等离子喷涂 (APS) 制备的陶瓷样品开展应力表征实验,利用所搭建装置原位采集了样品不同载荷下的衍射环并采用所提出的方法分析应力,将实验结果与理论预期相对比,验证了所提出方法的有效性和适用性。

## 1 材料与实验

### 1.1 样品制备

首先,制备了标定样品,具体制备流程如下:以一块  $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 3\text{mm}$  的玻璃片为基体,其中心有一个直径为  $30\text{mm}$ 、深度为  $1\text{mm}$  的圆形凹槽;将纯度  $99.999\%$  的  $\text{CeO}_2$  粉末(山东德胜新材料有限公司)放入圆形凹槽中,并用一个无凹槽的玻片将粉末压实并刮去多余粉末,得到标定样品如图 1(a) 所示。

然后,采用大气等离子喷涂 (APS) 技术制备了  $8\text{wt.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  稳定  $\text{ZrO}_2$  (8YSZ) 材料,喷涂参数见表 1。具体制备流程如下:将 8YSZ 粉末(天津开发区欣特涂层技术有限公司)通过 APS 技术喷涂在尺寸为  $30\text{mm}\times 5\text{mm}$  的铝合金基底上,形成  $2.1\text{mm}$  厚的陶瓷层;将喷涂后的样品浸入  $20\text{wt.}\%$  的  $\text{NaOH}$  水溶液中溶解铝合金基底,待陶瓷层与基底完全分离后,将剥离基底的陶瓷层用去离子水进行水浴超声清洗;对陶瓷层进行切割、打磨,形成尺寸为  $15\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$  的 8YSZ 样品,如图 1(b) 所示。

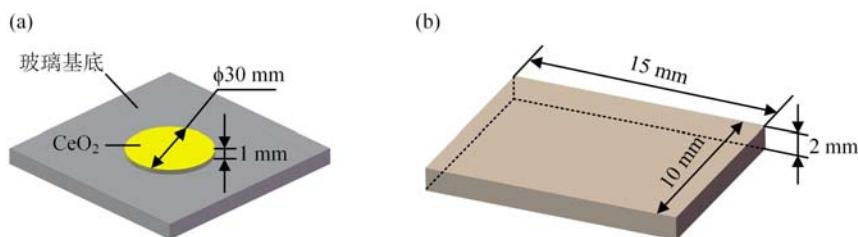


图 1 (a) 标定样品示意图;(b) 8YSZ 样品

Fig. 1 (a) schematic diagrams of the calibration specimen; (b) schematic diagrams of the 8YSZ specimen

### 1.2 实验装置

针对陶瓷材料应力的快速精准表征,本文设计的掠入射二维 X 射线衍射 (GI-XRD<sup>2</sup>) 光路如图 2(a) 所示。图中,单色准直的 X 射线以  $\omega$  的掠入射角照射到样品表面,掠入射角  $\omega$  为  $5^\circ$ ;样品产生的前向衍射光被面探测器采集,形成衍射环;面探测器表面与入射光方向保持垂直。

表1 APS技术制备8YSZ材料的喷涂参数  
Tab.1 Spraying parameters of the 8YSZ specimen prepared by APS

喷涂参数	数值
电流/A	630
电压/V	72
气体流量/(L·min <sup>-1</sup> )	Ar: 47 H <sub>2</sub> : 50
喷涂距离/mm	120
喷枪枪口速度/(mm·s <sup>-1</sup> )	750
喷涂温度/°C	170

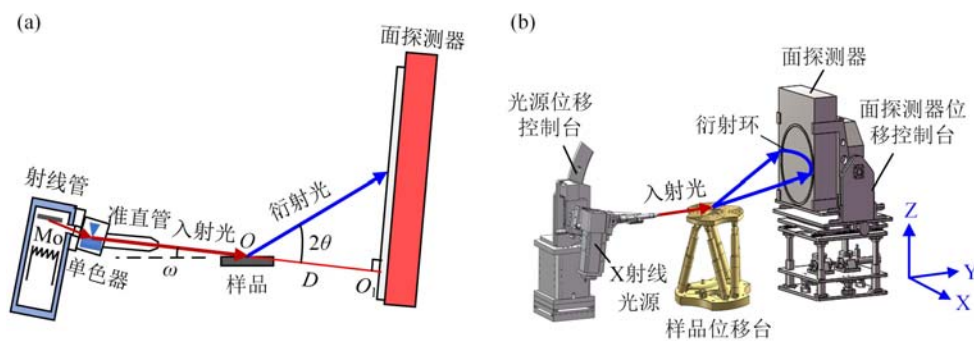


图2 (a) GI-XRD<sup>2</sup> 光路;(b) GI-XRD<sup>2</sup> 装置

Fig.2 (a) GI-XRD<sup>2</sup> optical path; (b) GI-XRD<sup>2</sup> instrument

根据图2(a)所示光路搭建的GI-XRD<sup>2</sup>装置主要包括X射线光源、光源位移控制台、样品位移台、面探测器以及面探测器位移控制台5个部分,如图2(b)所示。X射线光源包括密封射线管、石墨单色器、准直管以及水冷、控制台等辅助装置。X射线光源采用了波长较短的Mo靶材密封射线管(XJ10-60N,丹东通达科技有限公司),这使得材料的大部分衍射环集中在低衍射角度,有利于面探测器接受尽可能多的衍射环用以分析应力;通过配合石墨单色器(TSM-2,丹东通达科技有限公司)和准直管,该光源能够产生波长为0.071nm的MoK<sub>α</sub>单色准直X射线光,光束直径约为0.5mm。光源位移控制台由XY平移台、Z轴三维平移台、 $\omega$ 旋转位移台和径向位移台串联组成,用于调节X射线入射光的入射角度 $\omega$ (角度调节范围:0°~15°)、操作距离(即准直管出口到样品之间的距离,调节范围:45mm~95mm)、 $\omega$ 为0°时的光束高度(调节范围:385mm~415mm)以及入射到样品上光斑的中心位置O(X和Y方向的调节范围:-30mm~30mm)。面探测器采用德国MarXperts公司生产的Mar345型探测器,该面探测器提供100 $\mu$ m和150 $\mu$ m两种像素模式,探测区域直径为345mm。面探测器位移控制台由Z轴升降台(Z方向调节范围:-40mm~40mm)、XY二维平移台(X和Y方向调节范围:-50mm~50mm)和俯仰位移台(角度调节范围:0°~15°)串联组成,用以调节面探测器的俯仰角度(与 $\omega$ 保持一致)、面探测器到样品上入射光斑中心位置O的距离D和X射线光束中心在靶面上的位置O<sub>1</sub>。样品位移台采用六自由度位移台(H-840,普爱纳米位移技术上海有限公司),用以调节样品的俯仰角和测点位置。样品位移台X、Y方向最大调节范围为-50mm~50mm,Z方向最大调节范围为-25mm~25mm,倾角 $\theta_x$ 、 $\theta_y$ 最大调节范围为-15°~15°,倾角 $\theta_z$ 最大调节范围为-30°~30°。

应力表征实验前,首先采用GI-XRD<sup>2</sup>装置采集标定样品的衍射环以标定距离D和位置O<sub>1</sub>。其中,密封射线管电压为40kV、电流为30mA,面探测器曝光时间为120s;然后,利用自制单轴加载装置沿8YSZ样品纵向进行步进压缩加载,如图3(a)所示。压缩实验中,首先沿样品纵向施加50N的预加载力使其保持稳定;然后缓慢施加单轴步进压缩载荷,加载步长为100N,最大载荷为650N;每一步载荷下,利用GI-XRD<sup>2</sup>装置原位采集样品的衍射环,如图3(a)所示;实验中密封射线管电压为40kV、电流为

30mA,面探测器曝光时间为 20s。

8YSZ 样品尺寸如图 1(b)所示,8YSZ 样品为长厚比较大的薄片,对其沿长度方向进行单轴压缩加载,在实际的加载过程中会发生偏心压(即压缩与弯曲的组合),受力如图 3(b)所示。样品表面测点在载荷方向上的应力  $\sigma_{11}$  不仅包括由压缩引起的应力  $\sigma_N$ ,还包括由弯矩引起的应力  $\sigma_M$ 。如图 3(b)所示,加载过程中样品的受力包括两端轴心压缩载荷  $F_N$ ,  $y$  方向弯矩  $M_y$ ,  $z$  方向弯矩  $M_z$ 。为了消除实验中弯矩  $M_z$  对样品上表面造成的应力,测点选择样品上表面中心附近的位置。本文在样品上下表面沿加载方向粘贴了电阻应变片 1 和 2,  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  是其对应的应变值,如图 3(b)所示。实验中将应变片按半桥互补方式接入应变仪,以测量加载过程中由  $M_y$  在样品表面引起的弯曲应变  $\epsilon_M$ ,如图 3(b)所示。建立偏心压情况下载荷与表面应力之间的修正关系为

$$\sigma_{11} = \sigma_N + \sigma_M = F_N \left[ \frac{1}{A} + E\epsilon'_M \right] \quad (1)$$

式中:  $A$  和  $E$  分别为样品的横截面面积和弹性模量;  $\epsilon'_M$  为弯曲应变  $\epsilon_M$  对载荷  $F_N$  的导数。

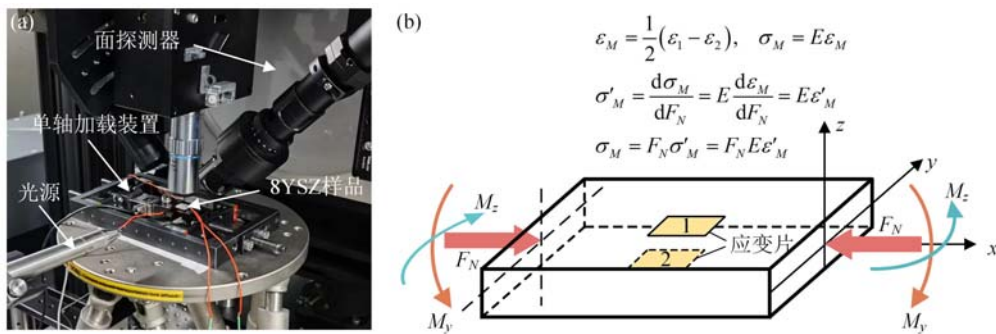


图 3 (a) 单轴压缩加载实验照片; (b) 等效载荷示意图

Fig. 3 (a) photograph of uniaxial compression experiment; (b) schematic diagram of equivalent loadings

## 2 应力表征模型

本文提出了基于 GI-XRD<sup>2</sup> 光路的应力表征模型,其坐标系的建立过程具体如下。几何衍射如图 4 所示,样品坐标系为  $S_1-S_2-S_3$ ,  $S_3$  轴垂直于样品表面,  $S_1$  和  $S_2$  轴位于样品表面;将样品坐标系绕  $S_1$  轴顺时针旋转  $\omega$  角,得到光路坐标系  $X-Y-Z$ ;设入射光与  $Y$  轴正方向重合,其延长线与探测面的交点  $O_1$  为 X 射线光束中心;以  $O_1$  为极点,  $O_1x$  为极轴,建立极坐标系  $r-\gamma$ ,  $r$  坐标表示极径,  $\gamma$  坐标表示极角。

如图 4 所示,  $s_0$  为入射光方向的单位矢量,  $s$  为衍射光方向的单位矢量,  $\{hkl\}$  晶面不同方向的衍射光将形成衍射环,  $H_L^{(hkl)}$  是衍射环对应的衍射矢量,即  $\{hkl\}$  晶面的法线向量,将形成衍射矢量环。根据布拉格衍射定律<sup>[20]</sup>,  $s_0$ 、 $s$  和  $H_L^{(hkl)}$  满足:

$$H_L^{(hkl)} = \frac{s - s_0}{\lambda} \quad (2)$$

式中,  $\lambda$  为入射光的波长。

根据几何关系,光路坐标系下  $s_0$  与  $s$  表示为

$$\begin{aligned} s_0 &= [0 \quad 1 \quad 0]^T \\ s &= [\sin 2\theta \cos \gamma \quad \cos 2\theta \quad \sin 2\theta \sin \gamma]^T \end{aligned} \quad (3)$$

式中,  $2\theta$  为  $\{hkl\}$  晶面的衍射角。标定距离  $D$  和  $O_1$  的位置后,衍射角由式(4)计算获得

$$2\theta = \arctan \frac{r}{D} \quad (4)$$

将式(3)代入式(2),并将  $H_L^{(hkl)}$  单位化得到单位衍射矢量  $h_L^{(hkl)}$  的表达式如下

$$h_L^{(hkl)} = \frac{H_L^{(hkl)}}{|H_L^{(hkl)}|} = [\cos \theta \cos \gamma \quad -\sin \theta \quad \cos \theta \sin \gamma]^T \quad (5)$$

将单位衍射矢量  $h_L^{(hkl)}$  转换到样品坐标系下,得到单位衍射矢量在样品坐标系下的表达式  $h_S^{(hkl)}$ :

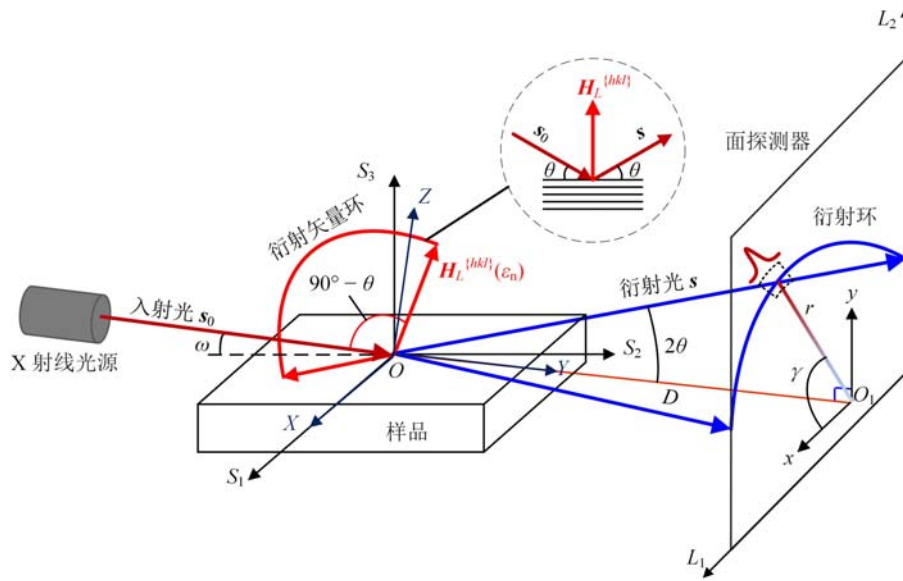


图4 应力表征模型示意图

Fig. 4 Schematic diagram of stress analysis model

$$\mathbf{h}_S^{(hkl)} = \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{bmatrix} = \mathbf{A} \mathbf{h}_L^{(hkl)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \omega & \sin \omega \\ 0 & -\sin \omega & \cos \omega \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta \cos \gamma \\ -\sin \theta \\ \cos \theta \sin \gamma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta \cos \gamma \\ \sin \omega \cos \theta \sin \gamma - \sin \theta \cos \omega \\ \sin \omega \sin \theta + \cos \omega \cos \theta \sin \gamma \end{bmatrix} \quad (6)$$

式中: \$h\_1\$、\$h\_2\$ 和 \$h\_3\$ 分别为样品坐标系下 \$\mathbf{h}\_S^{(hkl)}\$ 的方向余弦; \$\mathbf{A}\$ 为光路坐标系到样品坐标系的变换矩阵。

根据布拉格衍射定律,样品坐标系下 \$\mathbf{h}\_S^{(hkl)}\$ 方向的晶格应变 \$\epsilon\_n^{(hkl)}\$ 为

$$2d \sin \theta = \lambda, \quad \epsilon_n^{(hkl)} = \ln \frac{d}{d_0} = \ln \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} \quad (7)$$

式中: \$d\$ 和 \$\theta\$ 分别为应力作用下 \$\{hkl\}\$ 晶面的晶面间距和布拉格角; \$d\_0\$ 和 \$\theta\_0\$ 分别为无应力时 \$\{hkl\}\$ 晶面的晶面间距和布拉格角<sup>[11]</sup>。

根据弹性力学中应变张量的坐标变换公式<sup>[20]</sup>,可以导出样品坐标系下 \$\mathbf{h}\_S^{(hkl)}\$ 方向的宏观正应变 \$\epsilon\_n\$ 与应变张量分量 \$\epsilon\_{ij}\$ 之间的关系式为

$$\epsilon_n = h_1^2 \epsilon_{11} + h_2^2 \epsilon_{22} + h_3^2 \epsilon_{33} + 2h_1 h_2 \epsilon_{12} + 2h_2 h_3 \epsilon_{23} + 2h_1 h_3 \epsilon_{13} \quad (8)$$

假设晶格应变 \$\epsilon\_n^{(hkl)}\$ 与宏观应变 \$\epsilon\_n\$ 相等,并将式(7)代入式(8),可以得到 \$\mathbf{h}\_S^{(hkl)}\$ 方向的晶格应变 \$\epsilon\_n^{(hkl)}\$ 与样品坐标系下应变张量分量 \$\epsilon\_{ij}\$ 之间的关系:

$$\epsilon_n^{(hkl)} = \ln \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} = h_1^2 \epsilon_{11} + h_2^2 \epsilon_{22} + h_3^2 \epsilon_{33} + 2h_1 h_2 \epsilon_{12} + 2h_2 h_3 \epsilon_{23} + 2h_1 h_3 \epsilon_{13} \quad (9)$$

假设被测材料为各向同性,基于广义胡克定律可以得到应变张量分量 \$\epsilon\_{ij}\$ (\$i, j=1, 2, 3\$) 与应力张量分量 \$\sigma\_{ij}\$ (\$i, j=1, 2, 3\$) 之间的关系式为

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{12} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & -\frac{\nu}{E} \\ -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} \\ -\frac{\nu}{E} & -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} \\ & & & \frac{1+\nu}{E} \\ & & & & \frac{1+\nu}{E} \\ & & & & & \frac{1+\nu}{E} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_{11}}{E} - \frac{\nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})}{E} \\ \frac{\sigma_{22}}{E} - \frac{\nu(\sigma_{11} + \sigma_{33})}{E} \\ \frac{\sigma_{33}}{E} - \frac{\nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})}{E} \\ \frac{(1+\nu)\sigma_{12}}{E} \\ \frac{(1+\nu)\sigma_{23}}{E} \\ \frac{(1+\nu)\sigma_{13}}{E} \end{bmatrix} \quad (10)$$



式中,  $E$  和  $\nu$  为材料的弹性模量和泊松比。

将式(10)代入式(9), 得到任意应力状态下某  $\{hkl\}$  晶面晶格应变  $\epsilon_n^{\{hkl\}}$  与应力分量  $\sigma_{ij}$  之间的关系为

$$\epsilon_n^{\{hkl\}} = \ln \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} = f_{11} \sigma_{11} + f_{22} \sigma_{22} + f_{33} \sigma_{33} + f_{12} \sigma_{12} + f_{23} \sigma_{23} + f_{13} \sigma_{13} \quad (11)$$

式中,  $f_{ij}$  ( $i, j=1, 2, 3$ ) 为 X 射线应力因子, 其表达式为

$$\begin{aligned} f_{11} &= \frac{[(1+\nu)\cos^2\theta\cos^2\gamma - \nu]}{E} \\ f_{22} &= \frac{[(1+\nu)(\sin\omega\cos\theta\sin\gamma - \sin\theta\cos\omega)^2 - \nu]}{E} \\ f_{33} &= \frac{[(1+\nu)(\sin\omega\cos\theta + \cos\omega\cos\theta\sin\gamma)^2 - \nu]}{E} \\ f_{12} &= \frac{2(1+\nu)(\cos\theta\cos\gamma\sin\omega\cos\theta\sin\gamma - \cos\theta\cos\gamma\sin\theta\cos\omega)}{E} \\ f_{23} &= \frac{2(1+\nu)(\sin\omega\cos\theta\sin\gamma - \sin\theta\cos\omega)(\sin\omega\sin\theta + \cos\omega\cos\theta\sin\gamma)}{E} \\ f_{13} &= \frac{2(1+\nu)(\cos\theta\cos\gamma\sin\omega\sin\theta + \cos\theta\cos\gamma\cos\omega\cos\theta\sin\gamma)}{E} \end{aligned} \quad (12)$$

当样品处于单轴应力状态时, 对式(11)进行化简可得

$$\epsilon_n^{\{hkl\}} = \ln \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} = f_{11} \sigma_{11} \quad (13)$$

将式(12)中的 X 射线应力因子  $f_{11}$  代入式(13), 可得

$$\sigma_{11} = \frac{E \cdot \ln \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta}}{(1+\nu)\cos^2\theta\cos^2\gamma - \nu} \quad (14)$$

实验测得  $\{hkl\}$  晶面不同方位角  $\gamma$  的衍射角  $2\theta$  后, 代入式(12), 可以获得  $m$  组 X 射线应力因子  $f_{11}^j$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ), 将其代入式(13)可得应变函数  $\epsilon_{nj}^{\{hkl\}}(\sigma_{11})$ , 从而得到残差平方和 SSE 为

$$\text{SSE} = \sum_{k=1}^m \langle \epsilon_{nj}^{\{hkl\}} - \epsilon_{nj}^{\{hkl\}}(\sigma_{11}) \rangle^2 = \sum_{j=1}^m \langle \epsilon_{nj}^{\{hkl\}} - f_{11}^j \sigma_{11} \rangle^2 \quad (15)$$

式中,  $\epsilon_{nj}^{\{hkl\}}$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ) 为实验测得不同方位角  $\gamma$  所对应的晶格应变值。

根据最小二乘线性回归原理, 为了使 SSE 达到最小, 将式(15)对  $\sigma_{11}$  进行求导并使其结果为 0, 即可求得应力分量  $\sigma_{11}$ 。这种应力求解方法本文称为“线性回归法”。实际上若将不同方位角  $\gamma$  的衍射角  $2\theta$  代入式(14), 直接计算得出多个结果并取平均也可以得到  $\sigma_{11}$ , 本文称该方法为“代数算法”。本文在实验结果与分析部分分别将这两种方法计算的  $\sigma_{11}$  值与理论预期值进行了对比。

当样品处于平面应力状态时, 对式(11)进行简化可得

$$\epsilon_n^{\{hkl\}} = \ln \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} = f_{11} \sigma_{11} + f_{22} \sigma_{22} + f_{12} \sigma_{12} \quad (16)$$

同理, 实验测得  $\{hkl\}$  晶面不同方位角  $\gamma$  的衍射角  $2\theta$  后, 基于最小二乘多元线性回归原理, 将残差平方和分别对  $\sigma_{11}$ 、 $\sigma_{22}$  和  $\sigma_{12}$  求偏导, 并使其结果都为 0, 即可得到应力分量  $\sigma_{11}$ 、 $\sigma_{22}$  和  $\sigma_{12}$ 。

### 3 实验结果与分析

图 5(a) 为标定样品的实测衍射环和理论衍射环(在 X 射线标准衍射卡片数据库中  $\text{CeO}_2$  标准衍射卡片的编号为 PDF # 34-0394)。在图 5(a) 所示的实测衍射环上选取若干个像素点作为数据样本, 利用最小二乘法对  $D$  和  $O_1$  的位置进行拟合, 直至实测衍射环与理论衍射环重合。拟合得到的  $D$  为 277.37mm,  $O_1$  距面探测器底端  $L_1$  轴的距离为 8.51mm, 距左端  $L_2$  轴的距离为 170.56mm。以  $O_1$  为原点、面探测器像素尺寸  $100\mu\text{m}$  为单位, 计算极径  $r$  和对应的衍射角  $2\theta$ , 并按式(17)沿  $\gamma$  方向对实测衍射环的强度分布函数  $I(2\theta, \gamma)$  进行积分, 得到一维的实测衍射谱, 其中各衍射峰峰位与其理论值重合,

如图 5(b)所示。

$$I(2\theta) = \int_0^{180^\circ} I(2\theta, \gamma) d\gamma \quad (17)$$

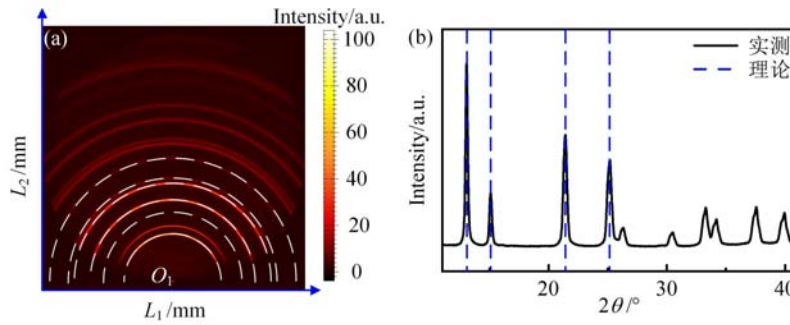


图 5 标定实验结果: (a)实测衍射环(实线)和理论衍射环(虚线);  
(b)实测衍射谱和理论衍射角

Fig. 5 Results of calibration specimen: (a) measured diffraction rings (solid curve) and theoretical diffraction rings (dotted curve); (b) measured diffraction spectrum and theoretical diffraction angles

图 6(a)为 8YSZ 样品的衍射环,由图可以看出高衍射角度的衍射环强度较低,难以应用于陶瓷材料的应力表征。沿  $\gamma$  方向对 8YSZ 样品的衍射环强度进行积分后,得到其一维衍射图谱,如图 6(b)所示。在 20s 曝光时间下,图 6(b)中(101)、(002)/(110)、(112)/(200)、(103)/(211) 晶面衍射峰的强度较高,并且(101)晶面的衍射峰的衍射强度最高,峰形较好且为单峰。因此,本文选取(101)晶面的衍射环对 8YSZ 样品的应力进行分析。

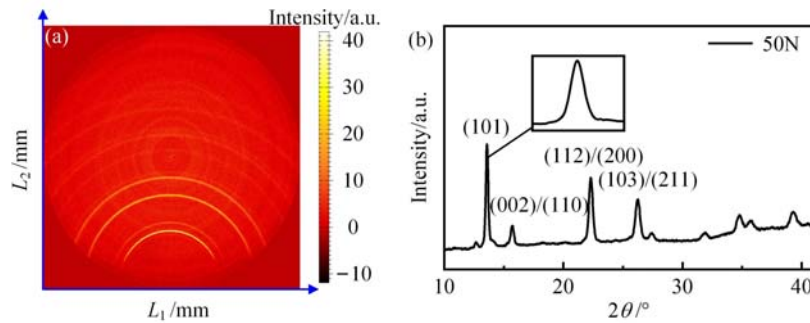


图 6 (a) 8YSZ 样品的衍射环; (b) 8YSZ 样品的衍射谱

Fig. 6 (a) diffraction rings of the 8YSZ specimen; (b) diffraction spectrum for the 8YSZ specimen

图 7(a)给出了 8YSZ 样品随载荷增加的表面弯曲应变数据,由图可以看出弯曲应变随载荷的增加呈单调线性增加的趋势,对数据进行线性拟合得出图像的斜率  $\epsilon_M'$  为  $-1.89\mu\epsilon/N$ ,拟合优度为 0.99。将  $\epsilon_M'$  代入式(1),计算得到各载荷状态下样品表面的加载应力。进一步,选取方位角  $\gamma$  为  $30^\circ \sim 60^\circ$  和  $120^\circ \sim 150^\circ$  的(101)晶面衍射环,沿  $\gamma$  方向均匀划分为 12 段衍射弧,步长为  $5^\circ$ ,并以每段  $\gamma$  的中值作为该段衍射弧的方位角。然后,沿  $\gamma$  方向对各个衍射弧的强度进行积分,这样每步载荷可以得到 12 个  $\gamma$  方位角的衍射峰。最后,利用式(18)所示的皮尔森 VII 函数对所有衍射峰进行拟合,得到衍射峰峰位对应的衍射角  $2\theta$ 。

$$y = y_0 + H \left[ 1 + 4(2^{1/m} - 1) \left( \frac{x - x_c}{\omega} \right)^2 \right]^{-m} \quad (18)$$

式中:  $y_0$  为衍射峰的基线强度;  $H$  为峰强比例系数;  $m$  为峰形参数;  $\omega$  为衍射峰的半高宽;  $x_c$  为衍射峰的峰位,即衍射峰所在的衍射角。

以预加载下(50N)拟合得到的衍射角  $2\theta_0$  为初始值,取  $E$  为 3.5GPa,  $\nu$  为 0.23<sup>[26]</sup>,并将每步载荷下拟合的 12 个衍射角  $2\theta$  代入式(12)和式(14),分别利用线性回归法和代数计算法得到不同载荷(取预加载载荷为零点)下的实测应力和标准误差,如图 7(b)所示。由图可见,各载荷下采用线性回归法得到

的实测应力值接近于加载应力值(最大误差为 26%)。同时,相比于代数计算法,线性回归法得到的实测应力更加接近于样品表面的加载应力,标准差也更小,从而验证了本文所提出方法的有效性和适用性。

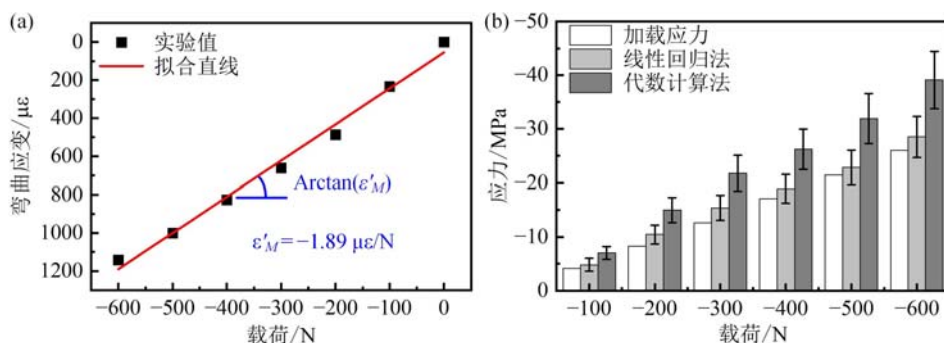


图 7 (a) 步进载荷下实测的弯曲应变;(b) 不同算法得出的实测应力

Fig. 7 (a) bending strains under step-by-step loadings; (b) measured stresses calculated by different methods

图 8 给出了实测应力与加载应力之间的关系,其中实测应力采用线性回归算法得出。对实测应力数据进行线性拟合,拟合直线的斜率为  $1.07 > 1$ , 拟合优度  $R^2$  为 0.99。拟合直线的斜率略大于 1,说明采用本文方法得出的实测应力比加载应力稍大,将加载应力作为理论值,则计算实测应力的平均误差为 14%,误差水平与当前大多数 XRD 系统基本持平。由图 8 可见,随着以 4.33MPa 为步长的加载应力逐渐增大,实测应力单调增加且相邻两步之间实测应力差可分辨,说明本文提出的方法及其装置,对所测材料的仪器应力灵敏度能够达到 4.33MPa,明显优于目前  $\cos\alpha$  法应力灵敏度验证实验的结果 25MPa<sup>[24]</sup>。同时,本文实验单次测量的曝光时间仅需 20s,远低于传统  $\sin^2\psi$  法,证明了本文提出方法在灵敏度、精度以及测试效率方面的优势。

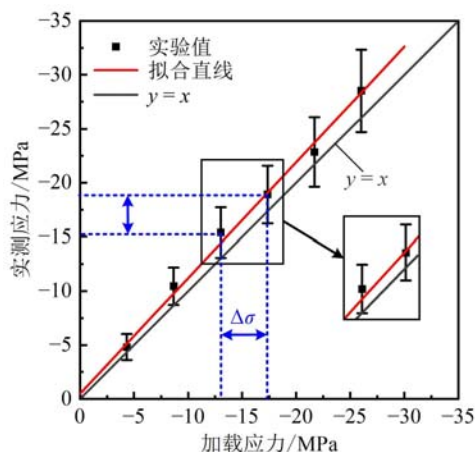


图 8 实测应力与加载应力对比

Fig. 8 Comparison of measured stress with applied stress

综上所述,本文所提出的基于单次曝光的测量方法不需要旋转光源和探测器或样品,测量过程简单,从而也可以提高陶瓷材料实验应力分析的效率。同时,通过前向衍射的低衍射角度衍射环对陶瓷材料进行应力分析,不仅能够适应复杂形貌的结构件样品,还可以兼容各种力、电、环境及耦合载荷,从而避免了陶瓷材料高衍射角衍射峰强度低、峰形复杂导致的 XRD 应力测量效率和应力分辨率较低的问题。本文所提出的方法有望为陶瓷材料或结构部件的失效分析提供精准、高效的应力分析手段。

### 4 结论

本文针对陶瓷材料表面应力的快速精准表征,提出了基于掠入射二维 X 射线衍射(GI-XRD<sup>2</sup>)的应力快速表征方法,并搭建了前向衍射的实验装置。通过实验标定了实验装置的基础参数,并探测了单轴步进压缩加载下 8YSZ 陶瓷的表面应力,其结果与理论预期吻合度较高,验证了本文所提出的方法及装置的有效性。实验结果表明,本文提出的 XRD 应力分析方法仅需要单次曝光且采用材料的低衍射角信息,相比当今通用技术与商用仪器,在测量的实验效率、兼容性、实用性等方面具有其独特优势,且其应力灵敏度也达到了相当的水平,有望为陶瓷等非金属材料的失效分析和工艺改善提供一种应力分析手段。



## 参考文献:

- [1] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. *Science*, 2002, 296(5566):280—284.
- [2] YIN X W, KONG L, ZHANG L T, et al. Electromagnetic properties of Si-C-N based ceramics and composites [J]. *International Materials Reviews*, 2014, 59(6):326—355.
- [3] WANG S, ZHANG S J, WANG Z, et al. Characterization of stress in a thermal barrier coating during CMAS corrosion using  $Ce^{3+}$  photoluminescence spectroscopy[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(10):6014—6025.
- [4] SUN J Y, GABANI D, SILBER C, et al. Evaluation of chip-package interaction by means of stress sensors[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2022, 22(13):12959—12966.
- [5] LUO Q, JONES A H. High-precision determination of residual stress of polycrystalline coatings using optimised XRD- $\sin^2\psi$  technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(5):1403—1408.
- [6] TAI M, KINOSHITA K. X-ray diffraction analysis of clamping force for high-strength bolts[J]. *Measurement*, 2022, 204:112099.
- [7] AO S, LI C, HUANG Y, et al. Determination of residual stress in resistance spot-welded joint by a novel X-ray diffraction[J]. *Measurement*, 2020, 161:107892.
- [8] PARK S, KIM I, KIM Y I, et al. Residual stress analysis of additive manufactured A356.2 aluminum alloys using X-ray diffraction methods[J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2023, 61(7):534—544.
- [9] 金鹏, 李喜德. 残余应力分析方法比较: X 射线衍射法与应力释放法[J]. *实验力学*, 2017, 32(5): 645—651 (JIN Peng, LI Xide. Comparison of residual stress analysis methods: X-ray diffraction method vs stress release method[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2017, 32(5):645—651 (in Chinese))
- [10] SHU X P, LI K, LI Y, et al. Experimental investigation on brazing residual stress distribution in 304L stainless steel core plate[J]. *Journal of Constructional Steel Research*, 2022, 193:107257.
- [11] GB/T 7704—2017, 无损检测 X 射线应力测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017 (GB/T 7704—2017, Non-destructive testing—practice for residual stress measurement by X-ray[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017 (in Chinese))
- [12] JORDAN D W, FABER K T. X-ray residual stress analysis of a ceramic thermal barrier coating undergoing thermal cycling[J]. *Thin Solid Films*, 1993, 235(1-2):137—141.
- [13] HAMACHA R, DIONNET B, GRIMAUD A, et al. Residual stress evolution during the thermal cycling of plasma-sprayed zirconia coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 80(3):295—302.
- [14] CHEN Q, MAO W G, ZHOU Y C, et al. Effect of Young's modulus evolution on residual stress measurement of thermal barrier coatings by X-ray diffraction[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(23):7311—7315.
- [15] 巴发海, 刘宇希. 残余应力 X 射线测试结果准确性的影响因素[J]. *无损检测*, 2020, 42(11): 6—9 (BA Fahai, LIU Yuxi. Factors affecting the accuracy of residual stress X-ray testing results[J]. *Nondestructive Testing*, 2020, 42(11):6—9 (in Chinese))
- [16] 吕克茂, 巴发海, 吕东艳. 新版 GB/T 7704 关键问题解析[J]. *理化检验(物理分册)*, 2017, 53(7):457—465 (LÜ Kemao, BA Fahai, LÜ Dongyan. Interpretation of key issues about new version of GB/T 7704[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing*, 2017, 53(7):457—465 (in Chinese))
- [17] TANAKA K. The  $\cos\alpha$  method for X-ray residual stress measurement using two-dimensional detector [J]. *Mechanical Engineering Reviews*, 2019, 6(1):378.
- [18] SOYAMA H, KUJI C, KURIYAGAWA T, et al. Optimization of residual stress measurement conditions for a 2D method using X-ray diffraction and its application for stainless steel treated by laser cavitation peening[J]. *Materials*, 2021, 14(11):2772.
- [19] TAKAKUWA O, SOYAMA H. Optimizing the conditions for residual stress measurement using a two-dimensional XRD method with specimen oscillation[J]. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2013, 3:8—18.
- [20] HE B B. *Two-dimensional X-ray diffraction*[M]. New York: Wiley, 2018.

- [21] TAIRA S, TANAKA K, YAMASAKI T. A method of X-ray microbeam measurement of local stress and its application to fatigue crack growth problems[J]. *Journal of the Society of Materials Science*, 1978, 27(294):251–256.
- [22] RAMIREZ-RICO J, LEE S Y, LING J J, et al. Stress measurement using area detectors: a theoretical and experimental comparison of different methods in ferritic steel using a portable X-ray apparatus[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(11):5343–5355.
- [23] TANAKA K. X-ray measurement of triaxial residual stress on machined surfaces by the  $\cos\alpha$  method using a two-dimensional detector[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2018, 51:1329–1338.
- [24] LEE S Y, LING J J, WANG S H, et al. Precision and accuracy of stress measurement with a portable X-ray machine using an area detector[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2017, 50:131–144.
- [25] 全威, 张祁. 便携式单次入射  $\cos\alpha$  法 X 射线应力仪的原理及适用性[J]. *理化检验(物理分册)*, 2019, 55(10):690–697 (TONG Wei, ZHANG Qi. Principles and applicability of portable XRD residual stress analyzers using single exposure  $\cos\alpha$  method[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing*, 2019, 55(10):690–697 (in Chinese))
- [26] ZHOU Y C, HASHIDA T. Coupled effects of temperature gradient and oxidation on thermal stress in thermal barrier coating system[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2001, 38(24-25):4235–4264.

## A method for analyzing the stress of ceramic material based on grazing incidence two-dimensional X-ray diffraction

WANG Shuo<sup>1</sup>, WANG Zong<sup>1</sup>, SUN Rong<sup>1</sup>, ZHANG Ruofei<sup>1</sup>, LI Weijie<sup>1</sup>,  
CONG Xi<sup>1</sup>, NIE Zhihua<sup>2</sup>, QIU Wei<sup>1,3</sup>, FU Donghui<sup>1,3</sup>

(1. Department of Mechanical, School of the Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300354, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

3. Tianjin Key Laboratory of Modern Engineering Mechanics, Tianjin 300354, China)

**Abstract:** Ceramic materials are widely used as protective coatings for critical components in aerospace, as well as packaging materials for power semiconductors. However, residual stress caused by environmental factors during the services of the ceramic components is the main reason for structural failure. Therefore, the development of the non-destructive testing method for the stress analysis is of great significance to the service safety of ceramic material. X-ray diffraction (XRD) is a non-destructive and high-precision technique of experimental stress analysis. However, existing XRD methods and devices for stress analysis are difficult to meet the demand for rapid and accurate detection of stress in ceramic materials. This work proposed a grazing incidence two-dimensional X-ray diffraction (GI-XRD<sup>2</sup>) method, which analyzed the surficial stress of ceramic material by detecting diffraction rings at low diffraction angles with only a single exposure. Based on the above method, an GI-XRD<sup>2</sup> instrument was established. The experiments in this paper, using 8wt. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> (8YSZ) ceramics prepared by the atmospheric plasma spraying (APS) technique as samples, verified the validity and applicability of the proposed method. Then, its advantages in compatibility, efficiency, and sensitivity were discussed by comparing it with other relevant methods and instruments.

**Keywords:** grazing incidence two-dimensional X-ray diffraction (GI-XRD<sup>2</sup>); ceramic material; experimental stress analysis; diffraction rings at low diffraction angles