薄膜 X 線回折法によるセラミックスの 研削加工変質層の解析*

——部分安定化シリコニアの表層部に形成された単斜晶の含有率分布の推定——

水谷 勝己** 村田 一夫** 田中 芳雄***

Analysis of Ground Surface Layer of Ceramics
by Thin Film X-ray Diffraction Technique

—Distribution of Volume Fraction of Monoclinic Generated by Grinding of Y-TZP—

Katsumi Mizutani, Kazuo Murata and Yoshio Tanaka

An estimation method is proposed for determining the distribution of volume fraction of a phase which is transformed from a matrix phase in the surface layer during grinding. The method utilizes the fact that contribution of diffracted X-rays on a certain layer of the material to the total intensity of diffraction varies with the incident angle of X-rays in the thin film X-ray diffraction technique. The method is applied to analyzing the surface layer of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) ground by diamond wheel. It is found that the volume fraction of monoclinic generated by grinding becomes the maximum near the ground surface and decreases gradually in the deeper layer up to a few microns. The maximum volume fraction and the existing depth of the monoclinic become small with decrease in the average grain size of diamond wheels and in work feed speed.

Key words damaged surface, grinding, Y-TZP, monoclinic, ceramics, thin film X-ray diffraction

1. 緒 言

研削加工されたセラミックスの表層部には時として塑性変形や相変態が生じ、また残留応力や微細き裂などか発生し変質層を形成する。高強度、高しん性である部分安定化シリコニアセラミックス (Y-TZP) では相変態が変質層の形成に大きな役割を演じる。この材料は研削によって正方晶から単斜晶への変態が加工面付近で生じ、その際の局所的な体積膨張に起因して大きな残留応力や曲げ変形が生じる。そして、その残留応力や曲げ変形の大きさは変態した単斜晶の分布状態 (単斜晶の含有率の表層から内部にかけての分布) によって著しい影響を受ける¹⁾。このため、加工によ

って相変態が生じる材料の残留応力や曲げ変形などを根本的に究明する上で、その原因となる相変態組織の深さ方向の分布状態を把握することか重要となる。

一般に、表層部に存在するいくつかの相の含有率を X 線回折によって求める場合、各相の X 線回折強度が混合物中のその相の含有率に依存することを利用する。しかし、通常の $\theta-2\theta$ 法で得られる回折強度は比較的深い X 線侵入深さ内で平均化されたものであるため、加工変質層の深さ方向の分布状態を把握するのには適さない。最近、入射 X 線を試料面に低角度で入射させ X 線の侵入深さを極力浅くする薄膜 X 線回折法 (低角度一定入射法) か開発され、薄膜層の解明に効果的であることか報告されている²⁾。

本研究では、この薄膜 X 線回折法を援用して表面層に 2 相か混在する材料中のそれぞれの相の含有率の深さ方向分布を推定する方法を提案する。この方法を Y-TZP を研削加工することによって正方晶の一部か単斜晶に変態した加工変質層の分析に適用し、具体的

* 原稿受付 平成元年 6月12日 昭和63年度精密工学会関西地方定期学術講演会 (昭和63年 7月19日) にて発表

** 正会員 大阪府立産業技術総合研究所 (大阪市西区江之子島2-1-53)

*** 正会員 大阪府立大学工学部 (堺市百舌鳥梅町4丁804)

Fig.1 X-ray diffraction from thin surface layer in specimen

に単斜晶の含有率の深さ方向分布を推定する。さらに、種々の条件で Y-TZP を研削し、相変態に及ぼす加工条件の影響を調べる。

2. 表層内 2 相の含有率の深さ方向分布の推定

2.1 薄膜 X 線回折法を用いた場合の試料表層部の回折強度寄与係数

X 線回折法によれば、図 1 に示すように単相からなる試料に入射した X 線の一部は試料表面から深さ X の位置にある薄層 dX から回折され、その部分からの回折強度 dI_D は、次式で与えられる³⁾。

$$dI_D = \frac{I_0 S}{\sin \alpha} e^{-\mu \{1/\sin \alpha + 1/\sin(2\theta - \alpha)\} X} dX \quad (1)$$

ただし、 I_0 ：吸収のないときの試料の単位体積当りの X 線回折強度、 S ：入射 X 線束の断面積、 μ ：試料の線吸収係数、 α ：試料表面に対する X 線の入射角、 θ ：回折角

実際に測定される回折強度は、この dI_D の試料表面から内部までに対する積分量（全回折強度 I_D ）である。いま dI_D/I_D をとると次のようになる。

$$\frac{dI_D}{I_D} = \beta e^{-\mu \beta X} \mu dX \quad (2)$$

ただし、

$$\beta = 1/\sin \alpha + 1/\sin(2\theta - \alpha)$$

ここで無次元量 $\beta e^{-\mu \beta X}$ を回折強度寄与係数と定義する。この値は深さ X の増加によって指数関数的に減衰するため表面で大きく、深くなれば小さくなる。いま、X 線の入射角 α を回折角 θ に比べて小さく設定する薄膜 X 線回折法を用いることにより、X 線の距離減衰を強く働かせ、試料表面層の浅い部分でより大きな回折強度寄与係数を持つようににすることができる。しかも α の設定を変えることによってこの係数に関し種々の分布のものを得ることができる。

Fig.2 The distribution of $\beta e^{-\mu \beta X}$ determining X-ray intensity diffracted from monoclinic(111) in Y-TZP

図 2 に Y-TZP 単斜晶に対する $\alpha = 2^\circ, 3^\circ, 5^\circ, 10^\circ$ の場合の回折強度寄与係数 $\beta e^{-\mu \beta X}$ の分布を示す。ここで単斜晶の回折角 θ を 14.1° (CuK α 線を用いた場合)、 ZrO_2 の線吸収係数 μ を 611 cm^{-1} とした。ただし μ は Zr, O_2 のそれぞれの質量吸収係数、密度をもとに計算により求めている。同図によると、 α が 2° のとき表面に近い層で回折強度寄与係数が非常に高く $3^\circ, 5^\circ, 10^\circ$ となるにつれそこでの寄与係数が下がり、より深い層での寄与係数が順次増加するようになっている。

Y-TZP 正方晶の場合には回折角 θ が 15.15° となるが単斜晶の θ との差はわずかで図 2 とほぼ同様な寄与係数分布が得られる。

図 2 のように α が違うことによって回折強度寄与係数の分布が異なることを利用して、表面層に存在する相の含有率の分布を求めることができる。

2.2 推定方法

試料表面近傍において 2 相の結晶が存在する場合の 2 相の含有率の深さ方向の分布を種々の α における回折強度から推定する方法について、Y-TZP 研削加工変質層内の正方晶と単斜晶の含有率の分布を例にとりあげ述べる。

ここで、Y-TZP の正方晶と単斜晶の 2 相をそれぞれ T 相、M 相と表記する。これらの相は試料の幅方向には含有率が一定であるとする。また、T 相 + M 相の混合層中の表面から深さ X の位置にある T 相の体積含有率を $C_T(X)$ 、M 相の体積含有率を $C_M(X)$ とする。この T 相、M 相が混在するときの回折強度 I_T, I_M は、式 (1) の右辺にそれぞれの含有率 $C_T(X), C_M(X)$ を乗じたものを X の全域で積分することにより求められ

る。この両者を比の形で表せば、

$$\frac{I_M}{I_T} = \frac{\int_a^\infty C_M(X) e^{-\mu \{1/\sin \alpha + 1/\sin(2\theta_M - \alpha)\}} X dX}{\int_a^\infty C_T(X) e^{-\mu \{1/\sin \alpha + 1/\sin(2\theta_T - \alpha)\}} X dX} \quad (3)$$

となる。

ただし、 θ_T : T相の回折角、 θ_M : M相の回折角で他の記号は式(1)の場合と同様である。

また、深さ X のどの位置においてもT相とM相の体積含有率の和は1と仮定すると、

$$C_T(X) + C_M(X) = 1 \quad (4)$$

となる。これは深さ X のどの位置においても成り立つと仮定しており、 X に関する恒等式である。

さて、 $C_T(X)$ 、 $C_M(X)$ をそれぞれ X の n 次の多項式で近似して表現すると、 $n+1$ 個の係数が定められれば含有率分布が求められる。このために $n+1$ 個の相異なる α について I_M/I_T を測定によって求め、これを式(3)の左辺の値とし、さらに $C_T(X)$ 、 $C_M(X)$ の多項式を式(3)、(4)に代入すれば多項式の係数に関する線形の連立方程式ができる。これを解くことによって $C_T(X)$ 、 $C_M(X)$ が求められる。

2.3 Y-TZP単斜晶の含有率の深さ方向分布

前述の2相の含有率分布の推定法を用いて、Y-TZPの研削加工変質層を形成する単斜晶の表面からの含有率の分布を求める。 I_M/I_T を測定する薄膜X線回折装置は、X線回折装置(理学電機(株)、PMG-A2)に薄膜測定アタッチメント(理学電機(株)、2651-A1)をつけたもので、0.6mm(試料の深さ方向)×10mm(幅方向)の帯状のスリットを通ったX線を $1^\circ \sim 10^\circ$ の一定の角度 α で試料に入射させ、試料は入射X線と α の角度を保った面内で回転する構造となっている。

2相の含有率の分布を求めるために適切な α の組を選定する必要がある。このためには一般に材料の種類や解析したい表面からの深さが問題となる。ここではY-TZPの研削面を扱っているので解析したい深さを研削によって生じる変態層深さ程度として数 μm とした。採用すべき適切な α の組についてはある程度試行錯誤的に決定する必要があるが、Y-TZPの研削面に対して各相の含有率の分布を三次曲線で近似することにすれば、先に示した図2の結果から $\alpha = 2^\circ$ 、 3° 、 5° 、 10° を組み合わせることで表層の回折情報を都合よく抽出することが可能であると考えられる。

Fig.3 X-ray diffraction profiles for the ground surface of Y-TZP by thin film X-ray diffraction technique of various incident angle α

Fig.4 Illustration for measurement of the X-ray intensities diffracted from monoclinic(111) and tetragonal(111)

Table 1 The X-ray intensity ratio of I_m in monoclinic to I_T in tetragonal for four kinds of incident angle α

α	2°	3°	5°	10°
I_m/I_T	0.1125	0.1083	0.0993	0.0808

Fig.5 The distribution of volume fraction of monoclinic in the surface layer of ground Y-TZP, $C_m(X)$

図3にダイヤモンド砥石を用いて平面研削したY-TZP試料の加工面の薄膜X線回折法による回折曲線を示す。X線はCuK α 線を使用し、入射角 α は2°, 3°, 5°, 10°の4種類を選んだ。なお、正方晶、単斜晶の2相が存在するZrO₂では、 I_m/I_T が単斜晶(11 $\bar{1}$)面と正方晶(111)面の回折強度比でほぼ表し得ることから⁴⁾、これらの2つの回折面のみに注目して $2\theta=27^\circ\sim 33^\circ$ の範囲を取り扱っている。回折曲線から各面の回折強度を求めるために図4に示す方法を取る。それは対象とする回折曲線からバックグラウンドを取り除いて積分することでありSchmidの方法⁴⁾とほぼ同じである。ただ、回折曲線のうち他の面の影響を受けているA部については反対側にあるB部を反転させたもので代用している。図3の回折曲線から求めた各 α における単斜晶と正方晶の回折強度比 I_m/I_T は表1のごとくであり、これらを式(3)に代入し、前述の方法を用いて $C_T(X)$, $C_m(X)$ を求めた。変態相である単斜晶に注目すればその含有率の深さ方向分布 $C_m(X)$ は図5のごとくであった。この

ときの $X=0$ の位置は解析的に決定されている。実際の試料表面には凹凸が存在するため、その $X=0$ は凹から凸にかけてのあるところに位置するものとなる。この点を考慮し、図中に試料の表面粗さを研削方向(Y_1 と記す)と研削方向に垂直な方向(Y_2 と記す)について示す。

さて、このようにして推定された結果が妥当であるかどうかを検証する必要がある。これには含有率の深さ方向分布が適確に測定できる他の方法の結果と比較するのが望ましいが、そのような方法は見あたらないため、ここでは軽度のラッピングにより表層を1 μm ずつ除去し、その時々 $C_m(X)$ を前述と同様の手法で求め、ラッピング前の $C_m(X)$ と比較した。図6にそれぞれの分布曲線 $C_m(X)$ を示す。同図によると、表面除去後のそれぞれの分布曲線の形状は、元の分布曲線を1 μm ずつ切断したと考えた場合のものとよく一致しており、本手法による含有率の深さ方向分布の推定結果はほぼ妥当なものであると思われる。

3. Y-TZP研削面の変態加工変質層の解析

Y-TZPの研削加工変質層を形成する単斜晶の含有率の深さ方向分布と残留応力や曲げ変形との関係は既に明らかにされている¹⁾。そのため、ここではより本質的と考えられる単斜晶の含有率の深さ方向分布に及ぼす砥石粒度や砥石切込み深さ、被削材送り速度などの研削条件の影響を調査する。

まず、ダイヤモンド砥石の粒度の影響を調査する。使用砥石は、#140, #400, #800, #1500のレジノイドボンドダイヤモンド砥石で、砥石周速、砥石切込み深さ、被削材送り速度などの加工条件を一定にした。実

Fig.6 The distributions of volume fraction of monoclinic in a ground Y-TZP, $C_m(X)$; the surface layer in (a) is removed 1 μm in (b), 2 μm in (c) by lapping

Table 2 Mechanical properties of Y-TZP

Bending strength	1200 MPa
Young's modulus	206 GPa
Poisson's ratio	0.31
Fracture toughness	12 MPa · m ^{1/2}
Hardness	HV 13 GPa

Table 3 Grinding conditions

Wheel	SDC140P100B SD400P100B SD800P100B SD1500P125B
Wheel size	250(D) × 8(W)
Peripheral wheel speed V_h	1600m/min
Work speed V_w	2.5m/min
Wheel depth of cut Δ	4 μ m
Cross feed f_c	1.5mm/step
Grinding fluid	Yushiroken SC25

験に使用したY-TZP試料は 3mol% の Y_2O_3 を含む ZrO_2 パウダから常圧焼結した $30 \times 30 \times 0.75$ tの形状のもので、研削されていない状態では正方晶から成ることを確認している。その機械的性質は表2のごとくである。砥石のツーリングはメタルボンドダイヤモンドカップツールを共削りすることによって行い、ドレッシングはWAのスティック砥石の研削、さらにはダイヤモンド砥石とわずかなすきを設けて設置した超硬合金製の平板の間にA砥粒を流し込むラッピングにより行った。ダイヤモンド砥石粒度、スティック砥石粒度、ラッピング砥粒径の組合せは、#140-#220-65 μ m, #400-#500-35 μ m, #800-#1000-15 μ m, #1500-#2000-15 μ m である。研削は表3に示す条件で行い、試料片面を全面加工した。図7に粒度の異なる4種のダイヤモンド砥石によって研削されたY-TZPの単斜晶の含有率の深さ方向分布を示す。いずれの場合にも共通する特徴は、表面から少し深いところで最大の含有率を示し、それよりも深くなれば含有率が漸減しある深さで零となることである。そのため単斜晶の含有率の最大値 C_{nmax} 、存在深さ X_{cn} を含有率分布の代表的な量と定め、砥石粒度によるこれらの変化を調査した。砥石粒度を平均の砥粒径 D_{av} で表したときの D_{av} と C_{nmax} 、 X_{cn} の関係を図8に示す。 D_{av} が #140 に相当するものから小さくなれば C_{nmax} 、 X_{cn} とも減少し、これらの減少は D_{av} の減少に対して比例的ではなくより急速に減少するものとなっている。図8の結果は砥石切込み深さ、被削材送り速度を砥粒径の小さい砥石に適合する条件で一定にした場合のも

Fig.7 The distributions of volume fraction of monoclinic in the surface layers of Y-TZP ground by four diamond wheels of different grain size, $C_n(X)$ ($V_h=1600$ m/min, $V_w=2.5$ m/min, $\Delta=4$ μ m, $f_c=1.5$ mm/step)

Fig.8 Maximum volume fraction of monoclinic, $C_n(X)$ and existing depth of monoclinic, X_{cn} versus average grain size of diamond wheel, D_{av} .

Fig.9 Maximum volume fraction of monoclinic, $C_m(X)$ and existing depth of monoclinic, X_{cn} in #140 diamond wheel

のである。実際の研削では砥粒径の大きい砥石に対してはより過酷な条件が選択されるため、砥粒径の大きい砥石と小さい砥石を用いた場合の変質の程度の差は図8の場合よりも大きいものと見なされる。なお、図5、図7において試料表面での単斜晶の含有率は最大値よりもやや減少しており少し奇異に感じられる。この原因として、試料表面では研削熱によって一種の焼きなまし状態になっていること、研削砥粒と試料の接触応力による変態が必ずしも表面で最大とならないこと、さらにはX線回折に表面あらさの影響が含まれることなどの可能性が考えられるがいまのところ不明である。

つぎに、砥石切込み深さ Δ と被削材送り速度 V_w を変化させた場合の単斜晶の含有率の深さ方向分布を調査した。大きな変質を試料に与える #140 の砥石を用い、加工能率に関する砥石単位幅あたりの材料除去率 ΔV_w が $100\text{mm}^2/\text{min}$ の一定となるようにして Δ と V_w の組合せを $5\mu\text{m}-20\text{m}/\text{min}$ 、 $10\mu\text{m}-10\text{m}/\text{min}$ 、 $15\mu\text{m}-$

$6.7\text{m}/\text{min}$ 、 $20\mu\text{m}-5\text{m}/\text{min}$ と定めた。他の条件は前述の砥石粒度を変えた場合と同様である。図9に C_{mmax} 、 X_{cn} と Δ 、 V_w の関係を示す。 C_{mmax} や X_{cn} は Δ の減少にもかかわらず V_w の増加にともなって増大している。これは、試料表層部における単斜晶への変態に対して砥石切込み深さが変化することの影響は小さく、被削材送り速度の影響が大きいことを示すものである。その結果、残留応力や曲げ変形も被削材送り速度の増加にともない増大するものとなる¹⁾。

4. 結 言

- (1) 薄膜X線回折によって測定される種々の入射角における2相の回折強度比をもとに、2相の結晶からなる試料表層部のそれぞれの相の含有率の深さ方向分布を推定する方法を提案した。
- (2) Y-T Z P研削加工変質層を形成する単斜晶の含有率の深さ方向分布はその含有率が表面近傍で最大となり、それより深くなると漸減しある深さで零となる。
- (3) 平面研削されたY-T Z P表層部での単斜晶の含有率の最大値およびその存在深さは砥粒径の小さな砥石を用いた場合には大きなものに比べて大幅に減少する。また、砥石切込み深さの変化には鈍感で被削材送り速度の増加とともに大きくなる。

参 考 文 献

- 1) 水谷勝己, 村田一夫, 田中芳雄: 部分安定化ジルコニア薄板の研削による残留応力と曲げ変形, 精密工学会誌, 55, 4(1989)703.
- 2) 片山道雄, 清水真人: 薄膜X線回折法の応用, 日本材料学会第23回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集(1986)47.
- 3) B.D.カリティ (松村源太郎訳): 新版X線回折要論, アグネ(1986)122.
- 4) H.K.Schmid: Quantative Analysis of Polymorphic Mixes of Zirconia by X-ray Diffraction, J.Am. Ceram.Soc., 70, 5(1987)367.