ZrO₂-Y₂O₃ の強じん化に対する相変態と 仕上げ面粗さの寄与について*

田 中 武 司** 磯 野 吉 正** 上 田 智***

A Study on Contribution of Phase Transformations and Surface Roughness to the Toughening of ZrO₂-Y₂O₃

Takeshi TANAKA, Yoshitada ISONO and Satoru UEDA

Zirconia is regarded as the structural materials of machine element which provide the distinct properties of tenacity by the martensitic transformation from a tetragonal phase to the monoclinic or rhombohedral phases under the plastic deformation and the brittle fracture. The present paper makes clear the relationships between both fracture modes and the phase transformations. In several machining processes which form the surface with both fracture modes, it is experimentally examined how the surface roughness and the phase transformation influence to the toughening of ZrO₂-Y₂O₃. The phase transformation plays an important role in grinding and shotpeening, but the surface roughness influences much to the toughening of ZrO₂-Y₂O₃ in oscillated wet-lapping. In grinding, a tetragonal phase equivalently transforms to the monoclinic and rhombohedral phases, but a monoclinic phase is mostly presented in oscillated wet-lapping and shotpeening. It was made clear that the plastic deformation related to the transformation of tetragonal phase to a rhombohedral phase, as well as the brittle fracture related to the transformation of tetragonal phase to a monoclinic phase.

Key words : ZrO₂-Y₂O₃, phase transformation, surface roughness, grinding, oscillated wet-lapping, shotpeening

1. 緒 言

Y₂O₃で部分安定化されたZrO₂を加工すると、その表面にマルテンサイト変態が起こるといわれている¹⁾。正方晶から単斜晶へ相変態することにより膨張し、圧縮残留応力が生じ、強じん化することが分かっている²⁾。ところで、この材料は主としてダイヤモンドホイールにより仕上げられ、研削加工面には塑性変形やぜい性破壊がみられるが、このような破壊形態が相変態とどのような関係にあるかはまだ明らかにされていない。

そこで、加工面を塑性変形やぜい性破壊で造る各種の加工法において、ZrO₂-Y₂O₃の強じん化に仕上げ面粗さと相変態がどれくらいの割合で影響するかを実験的に検討してみた。そして、正方晶から単斜晶あるいは菱面体晶への相変態が強じん化に占める割合をZrO₂-Y₂O₃の熱処理から割出し、その影響割合から破壊形態と相変態の相関性を考察しようとするものである。

2. 試料と実験方法

2.1 ZrO₂-Y₂O₃の試料

ZrO₂-Y₂O₃の微粉末は第一稀元素(株)製のHSY-3.0である。共沈法により造られ、Y₂O₃を3 mol%ドーパした原料である。これにバインダーとエタノールを混合し、アルミナ製ポットミルで3 h 混練し、原料スリップを造る。調整された粉末を313 Kで72 h かけて乾燥し、粉砕する。およそ200 μmの粒径にした顆粒を45×30 mmのダイスに入れ、20 MPaの一軸圧力を加えて成形する。さらに、150 MPaの静水圧下で均等に圧力をかけ、成形体とする。これを673 Kで5 h 保持し、脱脂を行う。このようにして得た成形体を焼結炉で300 K/hで加熱し、

1773 Kで3 h 保持、200 K/hで冷却して常圧焼結体を得る。

1個の常圧焼結体からJIS R1601に規定した3点曲げ試験片が4本得られる。焼結体間の曲げ強さのばらつきを少なくするために、2本を未加工、残りの2本を加工し、強さはそれぞれ10本の値の平均をとり、比較した。強じん化の傾向は曲げ強さの大小で判断した。正方晶(111)と単斜晶($\bar{1}11$), (111)の積分強度から、式(1)により単斜晶の体積含有率 V_m を求めた³⁾。

$$V_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_t(111) + I_m(111)} \quad (1)$$

面粗さを0.1 μm R_{max}にポリシングした未加工試料のX線回折パターンから、単斜晶量(以後m相量と記す)は1.3 vol%でほとんど無く、正方晶量(以後t相量と記す)は98.7 vol%という結果を得た。これを未加工の基準試料とした。曲げ強さは755.6 MPaであった。

2.2 研削加工の方法

表1に示す平面研削条件で、ビトリファイドボンダダイヤモンドホイールによる加工を行った。SD140/170L100Vのホイールを用い、強じん化に及ぼす研削速度の影響を検討し、切込み深さの影響は37.7 m/sのホイール速度の下で行った。同速度の下で、粒度の影響も検討した。研削は試料の長手方向に行い、研削面は曲げ試験片の引張り側とした。

2.3 湿式揺動ラッピング加工の方法

磁歪振動方式の揺動式ラッピング機を用い、表2に示す条件の下で、遊離砥粒による加工を15 h 行った。

Table 1 Conditions of surface grinding

Wheel speed	V m/s	4.7 9.4 18.9 37.7
Wheel		
SD325/400L100V		○
SD140/170L100V		○ ○ ○
SD50/60L100V		○
Table speed	v m/s	0.17
Cross feed	f mm/str.	3
Wheel depth of cut	t μm	1 5 10
Coolant		Yushiroken SC-18

* 原稿受付 平成5年12月10日

** 正 会 員 立命館大学理工学部(草津市野路町1916)

*** 正 会 員 松下電器産業(株)(門真市松葉町2-7)

Table 2 Conditions of wet-lapping

Grain size	#800 #240 #100
Lap	#80 #36
Lapping pressure MPa	0.01
Workpiece speed m/s	0.01

Table 3 Conditions of shotpeening

Grain	GC
Grain size	#800 #240 #80
Shot speed m/s	510
Shotpeening time s	1200

2. 4 ショットピーニング加工の方法

圧縮空気をノズルより噴出する際に生じる負圧を利用して、ショットを吸い込み、加速し、加工物に衝突させる。表3はショットピーニングの加工条件を示す。

3. 実験結果と考察

3. 1 各種加工面の破壊形態

図1(a)~(e)はZrO₂-Y₂O₃の加工面の電子顕微鏡による観察結果を示す。ホイール速度が37.7 m/s、切込み深さが1 μmの条件の下で、SD140/170L100Vにより研削加工した面の状態(図1(a))では、剥離の無い塑性変形面と、き裂の入ったぜい性破壊面が見られる。同じ条件で研削速度を4.7 m/sに下げると、切りくずはむしれ形になり、加工面が盛り上がるようになる(図1(b))。また、砥粒粒径を大きくすると、加工面には大きな横き裂が入るようになった(図1(c))。切込み深さを1 μmから5, 10 μmに変えても加工面の状態に差はなく、同図(a)のような面となる。

湿式揺動ラッピング加工を施した加工面を示す図1(d)には、塑性変形面がほとんど見られず、ぜい性破壊面となっている。同様な面が図1(e)に示すショットピーニング加工面にも見られ、ほぼぜい性破壊面となっている。

3. 2 破壊形態とX線回折パターンに関連性

焼結体はt相量がほぼ98.7 vol%を占めている。加工を施すことにより、表面に相変態が起こり、X線回折パターンがい

Fig.1 SEM observation of machined surfaces

かに変わるかを観測してみた。図2(a),(b),(c)は、各種加工法の違いによるX線回折パターンの変化を示す。同図(a)は砥粒粒径を変えて研削したときの变化を示し、加工によるマルテンサイト変態が見られ、m相量は砥粒粒径が大きくなるにつれて増える傾向にある。しかし、#50/60の砥粒では、m相量は逆に少なくなっている。3.1節で述べたように、加工面に入った大きな横き裂のため、応力緩和が起こったことによると思われる。また、4.7 m/sの研削速度では、塑性流動により母材が研削溝の両側に盛り上がるようになり、かつ、切りくずの一部は加工面に付着するようになる。塑性変形が著しいものと思われる。この場合、t相量は減少しているが、m相量は増加しないという結果を得ている。一方、図2(b),(c)では、t相量の急減に伴い、m相量の急増が見られる。衝撃力が加わる加工ほど、ぜい性破壊が著しく、m相量の増加に結びついているこ

Fig.2 Changes of X-ray diffracted patterns

Fig.3 Influences of structural and superficial changes on toughening

とが推察される。このことは研削速度が大きいほど衝撃的な力が加工面に加わり、明りょうなm相量のピークが見られることと符合すると思われる。

3.3 強じん化に及ぼす相変態と面粗さの影響割合

ダイヤモンドホイールの砥粒粒度を変えて、試料を研削し、面粗さと曲げ強さ、m相量の関係を求めた結果を図3に示す。基本となる焼結体のm相量は1.3 vol%、面粗さは0.1 μm、曲げ強さは755.6 MPaであった。砥粒粒径を大きくすると、面粗さは大きくなり、曲げ強さは大きくなるが、同時にm相量も多くなる。#50/60の粒度では、面粗さは9.9 μmへと増したが、m相量は6.5 vol%へと減り、結局曲げ強さは772 MPaに減った。

湿式揺動ラッピング加工において求めた同様な結果を図4に示す。GC砥粒の粒度が#800、#240、#100へと小さくなるにしたがい、面粗さは2.7、5.1、7.4 μmへ、m相量は10.9、25.3、31.6 vol%へと増加し、同時に曲げ強さは784.2、857.0、864.4 MPaと増す。砥粒粒径を大きくすると、#100を境として、直線的に増加する領域①と、m相量が30 vol%前後で限界となる領域②に分かれる。領域②の直線上で#36の砥粒では先端半径が大きく、食込みにくくなり、面粗さが5.2 μmと小さくなる。m相量は31.2 vol%でほとんど変わらず、それゆえ、曲げ強さは902.6 MPaと大きくなった。#80では面粗さは7.9 μmと大きく、m相量が30.4 vol%とやや少ないぶん、曲げ強さは845.3 MPaと若干減少している。

ショットピーニング加工の実験結果を図5に示す。ショットの粒径を#800、#240、#80へと増すと、面粗さは1.8、4.3、6.4 μmへと増し、m相量も5.6、9.8、22.3 vol%と増える。同時に測定した曲げ強さは882.1、863.8、937.1 MPaへ焼結体に比べて増加している。

さて、いずれの加工においても、面粗さが増すにもかかわらず、曲げ強さが増し、強じん化が見られる。加工面における微細なき裂集合体²⁾と大きなクラックのまわりに、マルテンサイト変態による膨張が生じ、発生した圧縮残留応力により表面が強じん化されるものと思われる²⁾。他方、大きなクラックは逆

Fig.4 Influences of structural and superficial changes on toughening

に強度を低下させるものと思われ、面粗さが大きくなれば、クラックも大きくなると思われる。本質的には、強さの増加分(強じん化)は圧縮残留応力の大きさとクラックの長さの関数として表す必要があると思われるが、実験測定上の困難さもあり、ここでは測定上の容易さから、t相からm、r相(菱面体晶はZrO₂の表面を加工したときのみ準安定的に生じる⁴⁾)への相変態量と面粗さの大きさの関数として表すものとした。そこで、相変態量による影響割合を ε_{m+r} 、面粗さによる影響割合を γ とし、加工後の曲げ強さCa. σ_b を次式で表すものとした。

$$\text{Ca. } \sigma_b = \sigma_0 \{1 + \varepsilon_{m+r} + \gamma\} \quad (2)$$

ここで、 σ_0 は未加工のZrO₂-Y₂O₃の曲げ強さで、本実験では755.6 MPaである。実験結果より ε_{m+r} と γ を求め、両因子が強じん化にどれくらいの割合で影響するかを検討した。例えば、#140/170のホイールで研削したのち、加工面をポリシングし、面粗さを未加工面と同じ程度にした試料と、それと同じm相量をもつ試料の曲げ強さを図3から読みとり、両試料の強さの大小を比較した。その結果を表4に示す。

Table 4 Influences of phase transformation and surface roughness

	V_m vol%	R_{max} μm	σ_b MPa
Base	1.3	0.1	755.6(Ex.)
Polishing	7.2	0.1	832(Ex.)
Data from Fig.3	7.2	4.8(De.)	811(De.)

(Ex.) : Experimental data

(De.) : Derived data from Fig.3

面粗さは同じなので、曲げ強さの変化がm相量の差によるものと考え、割合を求めると、 $\{(832-755.6) \times 100 / 755.6\} / (7.2-1.3) = 1.71 \text{ \% / vol\%}$ となり、 ε_{m+r} は $1.71(V_m-1.3)/100$ となる。しかし、実際はr相量 V_r の差も曲げ強さの変化に寄与しているわけで、上式の代わりに、 $\{[10.1(V_m+V_r-1.3)/100] / (7.2+V_r-1.3)\}$ として、 ε_{m+r} を求めるべきであるが、r相がt相とほぼ同じ回折角で現れ、同定が不可能となり、計算ができない。それゆえ、ここでは、 V_m を媒介変数として、Ca. σ_b を求めることにしたが、この点に関しては今後の検討が必要と

Fig.5 Influences of structural and superficial changes on toughening

思われる。ただし、 V_r は基本となる焼結体の r 相量、 V_r は加工後表面に存在する r 相量である。

次に、表4で同じ m 相量で曲げ強さが減るのは面粗さの差によるものと考え、割合を求めると、 $\{(832-811) \times 100 / 811\} / (0.1-4.8) = -0.55 \text{ \%} / \mu\text{m}$ となり、 γ は $-0.55(R_{\text{max}} - 0.1) / 100$ となる。ゆえに、

$$\text{Ca. } \sigma_b = \sigma_0 \{1 + 1.71(V_m - 1.3) / 100 - 0.55(R_{\text{max}} - 0.1) / 100\} \quad (3)$$

式(3)より ε_{m+r} 、 γ と $\text{Ca. } \sigma_b$ を計算した結果を表5に示す。強じん化に対し相変態は正の効果、面粗さは負の効果を及ぼし、実験値の強度増加の割合 Inc.Ex. は、 ε_{m+r} と γ から求めた強度増加の割合 Inc.Ca. とよい一致をみている。研削加工においては、強靱化に対して粗さよりも相変態が大きく影響することが推察される。

Table 5 Degree of influences by phase transformation and surface roughness in grinding
 $V = 37.7 \text{ m/s}$, $t = 5 \mu\text{m}$

Wheel	Ex. σ_b MPa	Inc.Ex. %	ε_{m+r} %	γ %	Inc.Ca. %	Ca. σ_b MPa
Base	755.6	0.0	0.0	0.0	0.0	755.6
SD325/400	792.7	4.9	7.9	-2.1	5.8	799.2
SD140/170	833.5	10.3	13.7	-3.0	10.7	836.1
SD50/60	772.0	2.2	8.9	-5.4	3.5	782.1

Inc.:Increase, Ex.:Experiment, Ca.:Calculation

切込み深さ、ホイール周速度、試料の加工方向（引張り応力に対して垂直か水平方向）などを変えると、式(3)の関係が適用されるかを検証する必要もあり、表6に実験と計算結果の一例を示す。それらの間にはほぼよい一致をみている。ただし、4.7 m/s では、研削溝の盛り上がりが著しく、そのぶん面粗さが大きく、負の効果が大きくでる。また、相変態は少なく、その結果、 $\text{Ca. } \sigma_b$ は 749.2 MPa となり、実験値とは合わなかった。別途、図3の領域②における適合式を作る必要があるが、通常 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の研削において、このような低速の研削は例外的であり、領域①における式で影響割合を算出した。

同様の手順で、湿式揺動ラッピング加工において導いた計算式は式(4)のようである。

Table 6 Degree of influences by phase transformation and surface roughness in grinding
Wheel : SD140/170L100V, $t = 5 \mu\text{m}$

Wheel speed m/s	Ex. σ_b MPa	Inc.Ex. %	ε_{m+r} %	γ %	Inc.Ca. %	Ca. σ_b MPa
4.7	804.3	6.5	3.9	-4.8	0.9	749.2
9.4	794.6	5.2	7.5	-4.0	3.5	782.5
18.9	806.4	6.7	10.4	-3.2	7.2	810.3
37.7	833.5	10.3	13.7	-3.0	10.7	836.1

$\text{Ca. } \sigma_b = \sigma_0 \{1 + 1.08(V_m - 1.3) / 100 - 2.56(R_{\text{max}} - 0.1) / 100\} \quad (4)$
式(4)で ε_{m+r} 、 γ 、 $\text{Ca. } \sigma_b$ を計算した結果を表7に示す。曲げ強さの実験値の増加割合 Inc.Ex. は計算値 Inc.Ca. とほぼ一致しており、本加工では強じん化に相変態と同じ位に面粗さも影響することがうかがえる。

Table 7 Degree of influences by phase transformation and surface roughness in oscillated wet-lapping

Grain	Ex. σ_b MPa	Inc.Ex. %	ε_{m+r} %	γ %	Inc.Ca. %	Ca. σ_b MPa
GC#800	782.1	3.5	10.4	-6.9	3.5	781.7
GC#240	851.9	12.7	25.9	-12.8	13.1	854.7
GC#100	852.8	12.1	32.7	-18.7	14.0	861.7
GC#80	824.7	9.1	31.4	-20.0	11.4	842.2
GC#36	899.0	19.0	32.3	-13.1	19.2	900.9

さらに、ショットピーニング加工において導いた計算式は式(5)のようである。

$$\text{Ca. } \sigma_b = \sigma_0 \{1 + 1.93(V_m - 1.3) / 100 - 0.17(R_{\text{max}} - 0.1) / 100\} \quad (5)$$

式(5)で ε_{m+r} 、 γ 、 $\text{Ca. } \sigma_b$ を計算した結果を表8に示す。ショットピーニング加工では、図1(e)に示すように、ぜい性破壊面がみられ、また、図5に示すように、 m 相量も多い。それに伴って、曲げ強さも大きくなり、結果として、強じん化に及ぼす相変態の影響は非常に大きいと言わざるをえない。

Table 8 Degree of influences by phase transformation and surface roughness in shotpeening

Grain	Ex. σ_b MPa	Inc.Ex. %	ε_{m+r} %	γ %	Inc.Ca. %	Ca. σ_b MPa
GC#800	882.1	16.7	8.3	-0.29	8.01	816.1
GC#240	863.8	14.3	16.4	-0.71	15.7	874.2
GC#80	937.1	24.0	40.5	-1.1	39.4	1053.4

3.4 単斜晶と菱面体相の影響割合

加工による相変態は t 相から m 相と r 相への2種が考えられるが、 r 相の体積含有率 V_r を求める方法が確立できず、どちらの相変態が強度増加の要因となっているかは特定できなかった。 r 相は加工面にのみ生成すること、 r 相と t 相はほぼ同じ角度で回折されることなどのため、2つの結晶相を区別することは難しいと思われる。加工前後のX線回折パターンの違いを図2でみると、加工後のパターンでは t 相の回折角の低角度側に半値幅の広がりが見られるので、 t 相の r 相への変態がここに強くでているものと考えられる。

ところで、加工により変態生成した r 相は熱処理によって t 相に逆変態するので⁴⁾、 r 相の影響をなくすことにより、 m 相による相変態の影響割合のみを得ることができると考えられる。加工した $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の熱処理実験から r 相が t 相へ逆変態し、かつ、 m 相量は余り変化しない 1073 K を熱処理温度とした。強じん化に及ぼす m 相と r 相の影響割合を熱処理により分離した結果の一例を表9に示す。

Fig.6 Changes of X-ray diffracted patterns

Table 9 Separation of phase transformation by heat treatment

Machining process	ε_{m+r} vol%	ε_m vol%	ε_r vol%
Grinding SD140/1701100V V=37.7 m/s, t=5 μ m v=0.17 m/s	13.7	7.0	6.8
Wet-lapping #240	25.9	20.3	5.6
Shotpeening #240	16.4	11.3	5.1

研削加工では、t 相から m 相と r 相への相変態がほぼ 50% ずつ強じん化に寄与していることがうかがえる。湿式揺動ラッピング加工では大半 t 相から m 相への相変態が、ショットピーニング加工では t 相から m 相への相変態が 70% 程度強じん化に寄与している。研削加工では塑性変形とぜい性破壊、湿式揺動ラッピング加工とショットピーニング加工では、ぜい性破壊による材料除去が主であることを考えると、破壊形態と相変態形式とに明白な相関性があるものと思われる。

3.5 破壊形態と相変態の関連性

3.4 節において、m 相あるいは r 相への変態が破壊の形態に依存することが推察された。このことをさらに検証するために、以下のような実験を行った。未加工面をダイヤモンドポイントで低速単粒引っかきし、ぜい性破壊のない塑性流動面を造る。この面の X 線回折パターンは、図 6 に示すように、t 相近傍で r 相のみへの変態が見られる。さらに、GC 砥粒の一般ビトリファイド砥石で ZrO₂-Y₂O₃ を研削すると、ぜい性破壊面はみられず⁵⁾、また、図 7 の研削面の X 線回折パターンは、① m 相のスペクトルのピークがないこと、② t 相から r 相への相変態に起因するブロードなパターンになることを示している。GC 砥石による研削では V_m は 1.3 vol% で、 R_{max} が 1.6 μ m と増している。曲げ強さは 759.7 MPa で、未加工に対してやや増加している。ここで、熱処理によって r 相を除去すると、曲げ強さは 747.3 MPa となる。式(3)による計算値 749.4 MPa に近い値となることから、r 相の強じん化に及ぼす影響がみられる。このように塑性変形面では m 相への変態はみられず、主として r 相への変態が生じているものと思われる。このことは研

Fig.7 Changes of X-ray diffracted patterns

削加工では m 相と r 相への変態が半々、湿式揺動ラッピング加工とショットピーニング加工では r 相への変態が少なく、m 相への変態が大半であることと符合しているといえる。

なお、強じん化は瞬間的な力の作用により起こる相変態に基づくとしているが、研削加工においては研削熱による膨張、収縮も考えられ、これに基づく強じん化も今後の検討課題として残されているのはもちろんのことである。

4. 結 論

ZrO₂-Y₂O₃ の加工面を電子顕微鏡で観察し、X 線回折パターンを求め、t 相から m 相と r 相への変態量と面粗さの強じん化への寄与を検討した結果から、次のような結論を得ることができる。

- (1) ZrO₂-Y₂O₃ の加工による強じん化に対して、研削加工では相変態の影響は大きく、湿式揺動ラッピング加工では面粗さの影響も大きくでる。ショットピーニング加工では相変態の影響がほとんどである。
- (2) 研削加工では正方晶から単斜晶、菱面体晶への相変態は半々で、湿式揺動ラッピング加工、ショットピーニング加工では正方晶から単斜晶への相変態が多くを占める。
- (3) 塑性変形は正方晶から菱面体晶へ、ぜい性破壊は正方晶から単斜晶への相変態に強く関係している。

参 考 文 献

- 1) 堀 三郎：強靱ジルコニア，内田老鶴園，(1990) 1～13.
- 2) T.K.Gupta：Strengthening by Surface Damage in Metastable Tetragonal Zirconia, J. Am. Ceram. Soc., 66, 1-2(1980) C-117.
- 3) R.C.Garvie and P.S.Nicholson：Phase Analysis in Zirconia Systems, J. Am. Ceram. Soc., 55, 6(1972) 303.
- 4) H.Hasegawa：Rhombohedral Phase Produced in Abraded Surface of PSZ, J. Mat. Sci. Lett., 2, 91 (1983) 3.
- 5) 田中武司，羽室由光：ZrO₂-Y₂O₃の定圧研削における接線抵抗の理論解析—有気孔ビトリファイドボンドダイヤモンドホイールの研削作用(その1)—，精密工学会誌，59, 11 (1993) 1821.