インデンテーション法によるジルコニアセラミックスの 残留応力値の推定[†]

徳 田 太 郎* 木 戸 光 夫**

Estimating Residual Stress Value by Vickers Indentation in Zirconia Ceramics

by

Tarou TOKUDA* and Mitsuo KIDO**

For measuring the residual stress on ceramics, X-ray method is frequently used, but Vickers indentation method (ID method) is also as it can be applied easily. Recently, this method was adopted as a standard test method by the Society of Materials Science, Japan (JSMS-SD-4-01), but it is not recommended for materials that induced transformation occurs during processing. ID method can be applied on Al_2O_3 and Si_3N_4 ceramics, and the authors reported the precise test conditions for these materials.

In this study, ID method was applied for estimating the residual stress on ZrO_2 ceramics, which shows phase transformation by stress. SiC was tested for reference. The residual stress value obtained by ID method on ZrO_2 was close to the value by X-ray method, when the indentation load was 294N. For estimating the residual stress on ZrO_2 by ID method, the influence of the phase transformation by the indentation shall be added onto the original residual stress, when the indentation small. The influence became smaller when the indentation load was large. It was found that ID method is effective for estimating the residual stress on ZrO_2 ceramics, if the applied indentation load is between 294N and 490N.

Key words: Ceramics, Residual stress, Fracture toughness, Vickers indentation, X-ray diffraction, ZrO_2

1 緒 言

近年、耐食性、耐熱性および耐摩耗性に優れた構造用セラミックスが工業的に広く用いられている。^{1), 2)}なかでも、ジルコニアセラミックスは高じん化機構^{3), 4)}を発現するため、機械・構造用部材としてとくに注目されている。ところで、研削加工などによってセラミックス内に生じる残留応力は、その強度に大きく影響を及ぼすことが知られている。²⁾とくに、ジルコニアセラミックスは被加工表面が変態を起こし、局部的な体積膨張によって大きな残留応力を生じる。また、炭化珪素セラミックスは高温環境中で使用していると大きな残留熱応力⁵⁾が発生し、それが重大な破壊原因になるとされている。このように、セラミックスを実際に構造用部材として安全使用するためには残留応力の値を把握しておくことが重要である。

一般にセラミックスの残留応力測定には、X線法が多く用いられているが、簡易な測定法としてはピッカース硬さを用いたインデンテーション法^{6)~10)}があり、すでにこの方法は、日本材料学会の学会標準 (JSMS-SD-4-01)¹¹⁾として規定されている。

ところで著者らは、前報¹²⁾でインデンテーション法による残留応力推定の際の条件・有効性などについてアルミナおよび窒化珪素セラミックスを用いて調べ報告した。

引き続き本報では、加工誘起変態を起こす、ジルコニアセラミックス (以下ジルコニアと略称) における残留応力値の推定法について検討し、インデンテーション法 (以下ID法と略称) 適用の可否について種々検討した。また、参考までに高温構造材料として注目されている炭化珪素セラミックス (以下炭化珪素と略称) についても同様に調べ検討した。

2 インデンテーション (ID) 法による 残留応力値の推定式

前報¹²⁾で述べたように、表面残留応力値 σ_{RO} は、残留応力の影響を受けたときの見かけ上の破壊じん性値を K_{CA} 、材料本来の破壊じん性値を K_C とすると、次式で表わされる。^{11), 13), 14)}

$$\sigma_{RO} = \frac{K_C - K_{CA}}{\sqrt{\pi a} \sqrt{\lambda} M_R} \phi(\lambda) \quad (1)$$

ここで、 λ は b/a (a は表面でのき裂長さの半長、 b はき裂深さ)、 $\phi(\lambda)$ は第二種完全だ円積分、¹⁵⁾ M_R は λ 、 b/t (t は試験片厚さ) および残留応力分布によって決まる応力拡大係数の補正係数である。

ところで、ジルコニアに生じる残留応力を、便宜上たとえば①焼結時の熱応力、②研削などの機械加工によって生じる残留応力および相変態によって生じる残留応力

[†] 原稿受理 平成 14 年 11 月 18 日 Received Nov. 18, 2002

* 学生会員 広島工業大学大学院 〒731-5193 広島市佐伯区三宅, Graduate Student, Hiroshima Inst. of Tech., Saeki-ku, Hiroshima, 731-5193

** 正 会 員 広島工業大学大工学部機械システム工学科 〒731-5193 広島市佐伯区三宅, Dept. of Mech. Systems Eng., Faculty of Tech., Hiroshima Inst. of Tech., Saeki-ku, Hiroshima, 731-5193

に分類してみる。また、ID法で残留応力値を推定する場合、上記①、②の残留応力にさらに③圧子押し込み時の相変態によって生じる残留応力が付加されるため、得られた推定値はインデンテーションに関係のない本来の値(①および②)に③の影響も含んだ形で推定されることになる。これに対し、X線法による測定値は、③の影響が含まれないため、①および②のみの残留応力を測定することになる。このように、ID法でジルコニアの残留応力を推定・評価する場合、圧子押し込み時の相変態^{4), 16)~18)}の影響(すなわち③)が含まれるため、X線法で得られた値と一致しなくなる。¹²⁾ジルコニアの場合にこのID法を適用すれば、こうした相変態の影響も含んだ形で残留応力値を推定することになるので、著者らは前報¹²⁾でジルコニアの場合の評価について、以下のような式を定義した。

$$\sigma_{RO} = \frac{K_C - K_{CA}}{\sqrt{\pi a} \sqrt{\lambda} M_R} \phi(\lambda) + \sigma_{AD} \quad (2)$$

ここで、 σ_{AD} は圧子押し込み時の相変態による残留応力分(前述③)である。すなわち、上述のようにジルコニアの場合は、従来の評価式(1)に圧子押し込み時の相変態の影響分(σ_{AD})を単純に加算して評価する。従って、ID法で残留応力値を推定する場合には、得られた実験結果から圧子押し込み時の相変態の影響分(σ_{AD})を差し引いた値で評価・推定する必要がある。本報では、とくにこの圧子押し込み時の相変態の影響分を除くID法についても種々検討した。

3 実験方法

3.1 試験片

供試材は、市販のジルコニア(ニッカトー(株)製部分安定化ジルコニア YTZ)であり、参考として炭化珪素(旭硝子(株)製 Roiceram-HS)も一部用意した。試験片形状は $3 \times 4 \times 40$ mmの板状曲げ試験片とし、表面をエメリー紙で鏡面仕上げした後、アセトン中で脱脂し試験に供した。Table Iに諸特性(曲げ強度は大気中、三点曲げ法により測定)を示す。なお、ジルコニアについては、表面の残留応力を除去させるために、手研磨後大気中で焼なまし(温度1173~1473Kで1.8ks間保持後空冷)を行った。

3.2 X線測定

各試験片表面の残留応力測定には、X線回折装置(マックスサイエンス(株)製 M21X)を用いた。ジルコニアの応力測定はCr-K α により(133)面で、炭化珪素はCu-K α により(2.0.15)面で、いずれも平行ビームスリット系による平傾法で行った。なお、回折角は半価幅中点法により決定した。残留応力値は $\sin^2\psi$ 線図の傾きMより求め、 ψ は0~50°までを10°間隔で6点設定した。その各条

件をTable IIに示す。また、単斜晶の測定には、Cr-K α を使用し、単斜晶の正方晶に対する体積含有率^{3), 19)}は、ピークの積分強度を計算することにより求めた。

3.3 インデンテーション(ID)法

破壊じん性値はJIS R 1607に基づくID法により求めた。そのときの押し込み荷重 P は9.8, 49, 98, 196, 294, 490Nの6種類を選び、保持時間は15s一定とした。圧痕き裂の形状・寸法は、試料表面を手研磨後、光学顕微鏡($\times 450$ 倍)で観察・測定し、さらに式(1)により残留応力を計算した。なお、圧子押し込みにより生じたき裂の形状は、本実験で行ったすべての荷重について、炭化珪素の場合にはメジアン型^{11), 20)~22)}ジルコニアの場合にはパルムクビスト型^{23), 24)}であった。ここで、圧痕き裂がパルムクビスト型の場合、一般にJIS R 1607で提唱されている K_C の評価式は適用できないので、前者は式(3)^{11), 22)}を、後者は(4)²⁴⁾を用いて破壊じん性値を算出した。すなわち、各材料の焼なまし前・後の破壊じん性値はこれらの式に代入して求め、それを式(1)(評価式)の分母の K_{CA} に等しいものとして代入し、残留応力(推定値)を求めた。

$$K_C = \alpha_m E^{0.5} P^{0.5} c^{-0.5} (a/c)^{-1.5} \quad (3)$$

$$K_C = \alpha_p E^{0.4} P^{0.6} c^{-0.7} (l/c)^{-0.5} \quad (4)$$

なお、式(3)および(4)の α_m および α_p は補正係数、²²⁾ P は押し込み荷重、 E は縦弾性係数、 a は表面におけるき裂長さの半長、 c は圧痕の対角線長さの半長、さらに l は $(a \sim c)$ である。また、実際に計算に用いた補正係数 α は $\alpha_m = 0.026$ 、 $\alpha_p = 0.011$ である。なお、JIS R 1607では式(3)から妥当な破壊じん性値が得られるための条件として、 $a/c \geq 2.5$ であることが規定されている。なお参考までに、本研究におけるジルコニアおよび炭化珪素の a/c をTable IIIに示してある。

4 実験結果および考察

4.1 ID法で求めたジルコニアの残留応力値

著者らは前報¹²⁾で、ID法を適用する際に必要な“基準 K_C 値”を以下のような方法で決定した。すなわち、手

Table II. Condition of residual stress measurement with X-ray diffraction method.

Material	ZrO ₂	SiC
Characteristic X-ray	Cr-K α	Cu-K α
Diffraction angle	154.69	146.5
Diffraction plane	(133)	(2.0.15)
Filter	Ni	V
Tube voltage	30 [kV]	
Tube current	20 [mA]	

Table I. Mechanical properties of materials.

Material	Bending strength σ_{b3} [MPa]	Hv (9.8[N])	Density ρ [Mg/m ³]
ZrO ₂	1000	1280	6.00
SiC	226	1370	3.02

Table III. a/c ratio of ZrO₂ and SiC.

Material		Indentation load P [N]					
		9.8	49	98	196	294	490
a/c	ZrO ₂	—	1.34	1.98	2.44	2.72	3.31
	SiC	2.66	3.12	—	—	—	—

研磨した試験片について、種々の温度で焼なましを行い、残留応力が最も大きく減少したときの焼なまし温度を基準 K_C 値を求めるための前処理法とした。一方、本研究におけるジルコニアについても前報¹²⁾と同様な方法で基準 K_C 値を決定し、それをもとに残留応力値の推定を行った。手研磨後、焼なましした試験片の残留応力および単斜晶の体積割合が焼なましによってどのように変化するかについて調べた。その結果を Fig. 1 に示す。なお、焼なまし前の結果（手研磨後、焼なましを行わなかったもの）も併記してある。これによると、両者とも焼なましにより減少しており、温度 1473K で最も減少した。よって、この焼なまし温度をジルコニアの場合の基準 K_C 値決定の前処理法とした。なお、評価式 (1) における補正係数 M_R の値についても前報¹²⁾と同様な方法で算出した。ただし、 M_R の算出にあたっては、実際にジルコニアの残留応力の深さ分布を X 線法で測定し、応力分布の汎用的表示式²⁵⁾ (Fig. 2 の図中に示す式) が実測値と一致するように各係数 A , B , C および D を定め、 M_R を計算した（ここで、 $\xi = 1 - z/b$ (b はき裂深さ（残留応力が存在している深さ）、 z は表面からの深さ）、 σ_R は残留応力値である）。その結果を Fig. 2 に示す。これより、ジルコニアの係数 M_R （計算値）は 1.053 であった。

そこで、得られた基準 K_C 値をもとにして ID 法でジルコニアの残留応力値を求めた。その結果を Fig. 3 に示す（測定値は各荷重で 20 回ずつ試験したものの平均で表す）。これより、前報¹²⁾のアルミナや窒化珪素の結果と同様、ジルコニアの場合も推定した残留応力値 σ_{ID} （以下、推定値と略称）の押し込み荷重依存性が認められた。これは、前報¹²⁾における結果と同様、X 線法は測定深さが一定であるのに対して、ID 法では、押し込み荷重によって深さ方向の測定領域が異なってくるためと考えられる。この結果を、X 線法による応力測定値 σ_{X-ray} （以下、X 線測定値と略称）と比較し、実験的¹²⁾に係数 M_R を求めたものを Fig. 4 に示す。なお、アルミナおよび窒化珪素の

Fig. 2. Relation between the residual stress ratio (σ_R / σ_{R0}) and $\xi (= 1 - z/b)$ on ZrO_2 .

Fig. 3. Relation between indentation load and estimated residual stress by indentation method on ZrO_2 .

Fig. 1. Change of residual stress and monoclinic content in annealing temperature.

平均値も回帰曲線で同図に併記してある。これより、ジルコニアの場合、押し込み荷重が 294N（図中併記）で計算値 $M_R \approx 1.053$ となり両者がよく一致し、さらに、アルミナや窒化珪素よりも高い押し込み荷重でよく一致していることがわかる。しかしながら、低い押し込み荷重ではアルミナや窒化珪素とは異なり、非常に高い M_R 値となった。これは、圧子押し込み時の相変態の影響であると考えられる。すなわち、相変態によって起こった圧縮残留応力が圧痕き裂の進展を抑制したため、推定値が大きくなり、X 線測定値を大幅に上回ったものと思われる。以上より、低い押し込み荷重では相変態の影響が加わりやすいが、高い押し込み荷重では相変態の影響が加わりにくいものと思われる。

4・2 圧子押し込み時の相変態による残留応力の変化

4・1 節で述べたようにジルコニアに ID 法を適用した場合、残留応力の推定値に圧子押し込み時の相変態の影響

Fig. 4. Change of magnification factor M_R in indentation load.

響分が、とくに低荷重下で加わりやすい。ところで、ジルコニアに圧子を押し込んだ場合、荷重が低いと圧痕周りの相変態によってき裂が発生しにくい²⁶⁾ことが知られており、本研究においても、とくに低荷重側（たとえば 49N 以下）で同様な結果が得られた。これは Fig. 5 の模式図のように、押し込み荷重が低い場合と高い場合とでは、相変態分の体積割合（圧痕体積 V_i に対する相変態域の体積 V_m の割合）が異なるためと考えられる。すなわち、荷重が低い場合には相変態分の体積割合 (V_{m1}/V_{i1}) が大きいため、圧子押し込みによる相変態の影響分は大きく現われるが、逆に荷重が高い場合には相変態分の体積割合 (V_{m2}/V_{i2}) が小さいため、相変態の残留応力に対

Fig. 5. Schematic illustration of difference in phase transformation zone and indentation zone in indentation load on ZrO_2 .

Fig. 6. Applying to the ID method in the state which added bending stress in specimen.

する影響分が小さくなる。そこで、この圧子押し込み時の相変態の影響分（残留応力の一部に対応するものとして応力 σ_{AD} と表示する）を検討するために、既知の応力に対して ID 法による応力推定さらに両者の対応について検討を行った。すなわち、試験片に一定の曲げモーメントを Fig. 6 に示す、四点曲げにより負荷させた状態で、試験片表面（引張り応力側）に圧子を押し込み、発生した圧痕き裂を測定した。そして、式 (4) により K_{CA} を求め、それを式 (1) に代入し、表面応力（推定値 σ_{ID} ）を求めた。また、同様にその表面応力を X 線法により測定し、得られた両者間の値を比較して相変態の影響分 σ_{AD} を予測した。ID 法で行った結果を Fig. 7 に示す（測定値は各 10 回ずつ行ったもので、その平均（記号○、◆、□印）を表す）。ただし、同図左側縦軸は各負荷曲げ応力 σ_n に対して得られた推定値 σ_{ID} を同じくその X 線測定値 σ_{X-ray} で除した値（以下残留応力比 ϕ とする）でまとめたものであり、両者の値が一致した場合は残留応力比 $\phi = 1$ になる。また、 σ_n が小さい場合には σ_{AD} 値が負となる場合があり、誤差によるものとも捉えられるが、絶対値 σ_{X-ray} に対してどれくらいの差があるかが重要なので

Fig. 7. Relation between nominal bending stress and residual stress ratio ϕ on ZrO_2 .

両者の値を絶対値で整理し表示してある。なお、X線測定値 $\sigma_{X\text{-ray}}$ を負荷応力値 σ_n で除した値 ($\sigma_{X\text{-ray}}/\sigma_n$) も右側縦軸に併記してある。これより、ID法による推定値 σ_{ID} は各負荷応力 σ_n 値とも全体的にX線測定値 $\sigma_{X\text{-ray}}$ より小さい ($\phi < 1$) ことがわかる。また、押し込み荷重が低いほど ϕ は小さく (σ_{ID} は低く) なる傾向がわかる。これは、Fig. 8に示すように、もともと圧子押し込み時の相変態による圧縮残留応力 σ_{AD} は、試験片表面 (凸側の) 引張り応力に比べかなり小さい上に、互いに逆方向の応力として作用したため一部 σ_{ID} 値が打ち消された可能性も考えられる (詳しくは今後検討する必要がある)。いずれにせよ近似的に、推定値 σ_{ID} は負荷応力 σ_n に対して σ_{AD} だけ差し引かれた値 (たとえば式 (5)) と考えられるため、X線測定値 $\sigma_{X\text{-ray}}$ よりも小さく (残留応力比 $\phi < 1$) になったものと考えられる。以上より、ID法による推定値は、各負荷応力とも相変態の影響によって小さくなり、しかもその程度は押し込み荷重が低いほど大きくなることがわかった。

$$\sigma_{ID} = \sigma_n - \sigma_{AD} \quad (5)$$

4・3 補正係数 $M_R \doteq 1$ になるときの各材料の圧子押し込み荷重

参考までに、炭化珪素についてもID法による残留応力値の推定が可能かどうかを検討した。すなわち、4・2節と同様な方法 (試験片に曲げ応力を負荷した状態で、ID法により応力値を推定する方法) で応力値の推定を行い、さらにX線測定値と比較した。ただし、ID法で炭化珪素の応力値を推定するにあたり、基準 K_C 値は焼結後バフ研磨処理した面で、ID法により得られた破壊じん性値を用いた。その結果をFig. 9に示す。なお、結果は省略しているが各負荷応力 σ_n に対してX線測定値 $\sigma_{X\text{-ray}}$ はほぼ同じ値であった。これより、押し込み荷重 $P = 49$ Nの場合にのみ、両者はよく一致している ($\phi \doteq 1$ または $M_R \doteq 1$ である) ことがわかる。なお、荷重 $P = 98$ N以上になると圧痕の周りが剥離¹⁾してしまい、き裂の読みとりが困難であったので、98N以上ではID法による残留応力の推定は不可能と判断した。

Fig. 8. Schematic illustration of influence in phase transformation zone exerting on the estimated value of the ZrO_2 specimen.

Fig. 9. Relation between nominal bending stress and residual stress ratio ϕ on SiC.

ID法による残留応力値推定について、押し込み荷重の適用範囲を各材料別にまとめてみた。すなわち、Fig. 10は M_R がほぼ1 ($\phi \doteq 1$) になる場合の押し込み荷重 P を4種類の材料についてまとめたものである。アルミナや窒化珪素については、共に適用可能な最小荷重が98Nで一致しており、それ以上の荷重でも同じで一致し、適用可能であることが前報¹²⁾よりわかった (図中矢印で示す)。一方、ジルコニアの場合、前述したように294Nで両者が一致し、それ以上の荷重でも同じく適用は可能である。したがって、ID法でセラミックスの残留応力値を推定するには、材料によって押し込み荷重の大きさを選択する必要があるが、本研究結果では、アルミナ、窒化珪素およびジルコニアはすべて $P = 294$ N以上の荷重で適用可能であるといえる (図中網掛部分が相当する。なお、図中矢印は、本実験範囲外の荷重を示しているが、これより、荷重が大きい程両者は一致する傾向にあり、適用

Fig. 10. Indentation load on several ceramics when M_R is set to about 1.

可能であると判断し、付記したものである)。ただし、炭化珪素の場合は、本研究範囲内では荷重が小さい $P = 49\text{N}$ の場合にのみ両者は一致する結果が得られたが、それを超えた荷重では、前述のように圧痕周りが剥離するため測定が困難であった。よって、炭化珪素の適用可能な荷重 $P = 49\text{N}$ のみに限定される結果となったが、より詳細については今後の検討課題としたい。

5 結 言

加工誘起変態を起こす、ジルコニアセラミックスの残留応力を推定する方法にインデンテーション法 (ID 法) を適用した場合の問題点について種々検討した。その結果以下のことがわかった。

(1) ID 法でジルコニアの残留応力を推定した結果、その値は、押し込み荷重が 294N 以上で X 線測定値とほぼ一致した。

(2) ID 法でジルコニアの残留応力値を推定する場合、押し込み荷重が低いと、推定残留応力値に対して圧子押し込み時の相変態の影響が加わりやすいので注意が必要である。なお、荷重が高いと逆に相変態の影響は加わりにくい。

(3) ID 法でセラミックスの残留応力値を推定するには、一般に押し込み荷重を大きな値 (本研究結果では、 $294 \sim 490\text{N}$) にすれば、アルミナ、窒化珪素およびジルコニアセラミックスの各材料に対して、ID 法の適用が有効であることがわかった。

最後に本研究の遂行にあたり、多大なご指導・ご助言を頂いた広島国際学院大学工学部元家勝彦教授に心から謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 佐々木茂美, 越智保雄, 石井 明, 河合 真, 倉 員温, 材料, **39**, 442 (1990).
- 2) 栗田政則, 小野伸幸, 井原邦夫, 矢田敏夫, 材料, **37**, 423 (1988).
- 3) L. Ruiz and M. J. Readey, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 2331 (1996).
- 4) 田中啓介, 栗村隆之, 秋庭義明, 鈴木賢治, 中川平三郎, 日本機械学会論文集, A-55, 318 (1989).
- 5) 日本セラミックス協会編, “セラミックス先端材料—強度と微構造—”, p.146 (2000) オーム社.
- 6) D. B. Marchall and B. R. Lawn, J. Mater. Sci., **14**, 2001 (1979).
- 7) D. B. Marchall, B. R. Lawn and P. Chantikul, J. Mater. Sci., **14**, 2225 (1979).
- 8) 星出敏彦, 奥村和雅, 井上達雄, 材料, **40**, 217 (1991).
- 9) H. Abe, K. Ikeda, H. Nakashima, F. Yoshida and K. Koga, J. Ceram. Soc. Jpn., **108**, 416 (2000).
- 10) K. Zeng and D. Rowliffe, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 524 (1994).
- 11) 日本材料学会, “圧子圧入法によるセラミックスの残留応力測定法学会標準”, p.11 (2001).
- 12) 徳田太郎, 土手高広, 王 栄光, 木戸光夫, 材料, **52**, 82 (2003).
- 13) E. Takakura and S. Horibe, J. Mater. Sci., **27**, 6151 (1992).
- 14) T. Hoshide, Mater. Sci. Res. Int., **4**, 294 (1998).
- 15) 星出敏彦, “基礎強度学”, p.43 (1998) 内田老鶴圃.
- 16) 大石 学, 松田幸久, 野口健一, 正木孝樹, 材料, **44**, 715 (1995).
- 17) 金 炳男, 若山修一, 川原正言, M. J. Mayo, 日本機械学会論文集, A-61, 1074 (1995).
- 18) 村田一夫, 水谷勝己, 田中芳夫, 材料, **41**, 624 (1992).
- 19) W. J. Batchelor, T. R. Finlayson and G. L. Kelly, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 2477 (1996).
- 20) C. B. Ponton and R. D. Rawlings, Mater. Sci. Technol., **5**, 865 (1989).
- 21) A. Pajares, F. G. Uiberteau, R. W. Steinbrech and A. D. Rodriguez, Acta metal. Mater., **43**, 3649 (1995).
- 22) 日本工業規格 JIS R 1607, ファインセラミックスの破壊じん性値試験 (1995).
- 23) M. Ashizuka and E. Ishida, J. Ceram. Soc. Japan., **104**, 673 (1996).
- 24) A. G. Evans and E. A. Charles, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 371 (1976).
- 25) Y. Murakami, “Stress Intensity Factors Handbook”, p.725 (1986) JSMS.
- 26) 内田 悟, “セラミックスの変態強化”, p.200 (1992) 内田老鶴圃.