超音波パルス透過法による Si_3N_4 セラミックスの均一性評価

山川 晃・三宅雅也・石崎幸三*

住友電気工業(株)伊丹研究所, 664 兵庫県伊丹市昆陽北 1-1-1

*長岡技術科学大学機械系材料設計大講座, 940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Examination of Homogeneity in Si_3N_4 Ceramics by Ultra-Sonic Pulse Transmission Method

Akira YAMAKAWA, Masaya MIYAKE and Kozo ISHIZAKI*

Itami Laboratory, Sumitomo Electric Industries Ltd., 1-1-1, Koyakita, Itami-shi, Hyogo 664

*Department of Materials Science and Engineering, School of Mechanical Engineering, Nagaoka Gijutsu Kagaku Daigaku (Nagaoka University of Technology), Kamitomioka 1603-1, Nagaoka 940-21

[Received July 26, 1993; Accepted December 15, 1993]

Homogeneity of Si_3N_4 ceramics has been evaluated by attenuation and velocity of longitudinal ultra-sonic pulse. The Si_3N_4 ceramics examined are rolling rollers used in a copper wire milling machine with dimension of 200 mm outer diameter and 100 mm height, and sintered with 8 wt% Al_2O_3 and 2 wt% MgO additions. Ultra-sonic employed was low frequency waves of 3 MHz and 10 MHz. High attenuation and low ultra-sonic velocity are observed for Si_3N_4 rolling rollers, which had cracks during milling process. Voids are found at the location where the attenuation and sound velocity changed. Defects can be found by this method non-destructively not only for sintered ceramics but also for cold isostatically pressed green bodies.

Key-words: Silicon nitride, Ultra-sonic pulse, Detection of defects, Homogeneity, Rolling roller

1. 緒 言

窒化ケイ素 (Si_3N_4) セラミックスは、高温強度が高くまた軽量・高耐食性・高耐摩耗性等の優れた特性を持ち、高温エンジン部材などへの応用が期待されている¹⁾。しかし、塑性変形せず、靱性が低く、突発的に破壊するため、構造材料として広く実用化するためには、破壊に対する信頼性を確保することが不可欠である。 Si_3N_4 セラミックスには気孔、クラック、異物、粗大粒子など応力が負荷された場合に破壊の起点になる欠陥と、粒界ガラス相など高温雰囲気、腐食性雰囲気中でセラミックスの性能を劣化させる欠陥があり、これらの欠陥が Si_3N_4 セラミックスの信頼性を低下させている。

Si_3N_4 セラミックス中のこれらの欠陥を検出するために、多くの研究がなされている。 Si_3N_4 の粒界相を非破壊で評価する手段として、著者らは低温における Si_3N_4 セラミックスの比熱を測定し、粒界ガラス相を定量的に評価する方法を提案した^{2),3)}。また、破壊の起点となる欠陥については、 Si_3N_4 セラミックスでは金属材料に比べけた小さい数十 μm の大きさの欠陥を検出することが必要とされている。そのため、焼結体内部の気孔・クラック・異物等

の欠陥を非破壊で検出する⁴⁾ために、超音波、X線、レーザー⁵⁾、Acoustic Emission (AE)⁶⁾、浸透探傷を用いた方法等が研究されている。

これらの非破壊検査法の中で、超音波を用いた欠陥検出法は既に金属材料に適用され、一般的な方法となっている。セラミックスを対象としては、超音波顕微鏡⁷⁾あるいは超音波探傷機が欠陥検出のために実用化されている。これらの方法では照射した超音波が焼結体内部の欠陥で反射された反射波を検知し、欠陥の位置と大きさを決定する。そのため、欠陥の検出分解能を上げるにはより高い周波数の超音波を用いることが必要とされる。しかし高い周波数の超音波を用いるほど、超音波の透過深さが小さくなり、検査可能な部品の大きさが制限される。これに対し、セラミックスの健全性を評価する方法として、比較的低周波数の超音波縦波パルスを用い、その透過減衰率を測定する方法が提案されている⁷⁾。この方法では欠陥の位置と大きさは正確に測定できないが、短時間で大型のセラミックス焼結体の健全性を評価できる利点がある。既に東江ら⁸⁾により超音波パルス透過法を用いて、研削砥石の結合度むらの評価が行われている。また、海野と篠崎^{9),10)}は超音波パルス法で研削砥石の超音波伝播速度、動弾性係数を測定し、砥石性能との関係を調べている。しかし、これらの方法を工業製品として実用されている Si_3N_4 焼結体に適用し、 Si_3N_4 セラミックス内部の均一性を評価した報告はみられない。

Si_3N_4 セラミックスは既に様々な用途に使用され、図1に示す銅線材圧延加工用ロールとしても実用化され、従来から使用されている合金鋼製圧延ロールに比べ10倍以上の寿命が得られている¹¹⁾。 Si_3N_4 圧延ロールは焼結体内部に欠陥が存在した場合、圧延加工中に発生する応力により突然破壊する場合がある。しかし、 Si_3N_4 セラミックス圧延ロールは100 mmの厚みがあり、内部に存在する欠陥を従来の超音波探傷法を用いて非破壊で検出することは困難であった。

そこで本研究では、銅線材圧延用 Si_3N_4 セラミックスロールを評価対象とし、 Si_3N_4 セラミックスを透過した超

Fig. 1. Example of Si_3N_4 rolling rollers.

音波パルスの減衰量及び音速を測定することにより、大型 Si_3N_4 焼結体の均一性評価が可能か否かについて調べた。また、焼結前の成形体中に成形に起因した欠陥等が導入される場合があるが、成形体の均一性評価法に関する報告は少ない。そこで、超音波パルス透過法を用いて、成形体の均一性評価についても同時に検討した。

2. 実験方法

2.1 Si_3N_4 焼結体及び成形体作製条件

Si_3N_4 原料粉末として市販品（シュタルク製 H1, 炭素 0.5 重量%, 酸素 1.7 重量%, 比表面積 $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$, α 率 $> 90\%$ ）を用い、焼結助剤として酸化マグネシウム (MgO) 粉末（試薬一級, 平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ ）を 2 重量% 及び酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末（住友化学工業製 AKP25, 平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ ）を 8 重量% 添加した。配合した原料粉末はエタノール溶媒中で自作の Si_3N_4 ボール ($6 \text{ mm}\phi$) を用い、アトリションミルにより 12 時間混合した。乾燥して得た混合粉末はゴム型に充填し、ゴム型内を真空引きした後、冷間静水圧プレス (CIP) を用いて外径約 250 mm, 内径約 100 mm, 高さ約 140 mm の寸法に静圧成形した。成形圧力は約 150 MPa とした。成形体は堅型旋盤で超硬合金製バイトチップを用いて、外径 240 mm, 内径 100 mm, 高さ 120 mm の寸法に仕上げ加工した。焼結は窒素気流中で行い、室温から焼結温度までを 2.5 K/min で昇温し、 1750°C で 3 時間保持した。焼結容器は高純度グラファイト製のつぼの内面に BN 粉末をスプレーして用いた。

焼結体はダイヤモンド研削砥石を用いて全面を研削加工し、外径 200 mm, 内径 80 mm で高さ 100 mm の銅線材圧延用 Si_3N_4 セラミックスロールを製作した¹¹⁾。圧延ロールは、銅線材の圧延加工に 8 時間以上使用したロール (A ロール) と、圧延加工途中に加工された銅線材の表面に傷が入り圧延加工を停止したロール (B ロール) を用いた。使用後の B ロールには使用前に観察されなかったクラックが発生していた。

Si_3N_4 セラミックスの成形体の均一性評価用試料は、上記の Si_3N_4 セラミックスロールを製作する途中に CIP により成形し、成形中にクラックが発生した成形体から、クラック部を含んだ長さ 100 mm, 幅 50 mm, 厚さ 10 mm の板状試験片を切り出して使用した。

2.2 超音波パルス透過試験法

超音波パルス透過試験機は、島田理工業製超音波材料試験機 UMI-300 型を用いた。図 2 に超音波パルス透過試験法の原理を示す。評価する試料に超音波パルスを入射すると、超音波は試料中を直進し、試料内部で吸収あるいは試料内部に存在する種々の界面でその一部が反射される。通常、超音波探傷法では、試料内部の欠陥と試料との界面で反射された反射波を検出し、欠陥の位置と大きさを計測する。本研究では、吸収、反射されず試料を透過した超音波パルスの強度を測定し、入射させた超音波パルスの強度と透過した超音波パルスの強度差を減衰量とした。

試験方法は図 3 のブロックダイアグラムに示した。試料として用いた Si_3N_4 セラミック圧延ロールを試料支持台に載せ、測定個所の上下から外径 6 mm の超音波端子を厚さ約 1 mm のネオプレンゴムを介して押し付けた。超音波端子の押し付け圧力は上部 5 kg, 下部 2 kg のバランスイェイトにより負荷した。圧延ロールの測定面全面に 10 mm 間隔で格子状にラインを引き、ラインで囲まれた 163 個に分割された 10 mm 角の部分それぞれの中央部で超音波の減衰量及び透過速度を測定した。

使用した超音波パルスは縦波を用い、周波数は 3 MHz 及び 10 MHz とし、パルス長は 0.02 s とした。超音波の減衰量は、各測定個所における入射超音波の強度と試料を透

Fig. 2. Schematic of ultra-sonic pulse transmission method principle.

Fig. 3. Block diagram of measuring apparatus for ultra-sonic pulse transmission method.

過した超音波パルスを増幅器で適切な強度に増幅した後の超音波強度の差（見掛けの減衰量）とした。増幅率は減衰量が10 dB 程度になるように設定した。同一形状の試料では、増幅率を一定とすることによって、試料間の超音波の減衰量の比較あるいは分布状態を評価できる。高さ寸法がすべて同一である Si_3N_4 セラミックス圧延ロールでは、異なる試料でも超音波減衰量及びその分布状態を比較することにより焼結体を評価することが可能である。

超音波の透過速度の測定は減衰量と同様の測定方法で行った。超音波パルスの発信時から受信時までにかかる時間を測定し、測定試料高さで除した値を超音波速度とした。

Si_3N_4 セラミックス成形体での超音波パルスの減衰量測定は、 Si_3N_4 セラミックス圧延ロールの減衰量測定法に準じて行った。成形体は一般に相対密度が50%程度で気孔が多く、超音波パルスは気孔で吸収、反射されるため、成形体を透過中の超音波減衰量は非常に大きい。本研究では、周波数が3 MHzの超音波パルスを用い、超音波検出器の増幅率を約70 dB に設定して、超音波パルスの減衰量を測定した。

3. 結果

3.1 Si_3N_4 圧延ロールの評価

図4に銅線材の圧延加工に8時間使用可能であった Si_3N_4 圧延ロール（A ロール）の超音波パルス減衰量の分布を示す。超音波パルスの周波数は3 MHzを用いた。ロール全体の平均減衰量は12.2 dB が得られ、その標準偏差 σ_{n-1} は0.266 dB であった。減衰量の分布幅は小さく、A ロールは焼結体の全体にわたって均一な減衰量を持つことが分かった。平均減衰量よりも、 $3\sigma_{n-1}$ (0.798 dB) 以上大きいあるいは小さい減衰量を示した個所は圧延ロール外周部及び内周部で合計5箇所検出された。

図5は銅線材の圧延加工開始後1時間でクラックが入り、使用を中止したロール（B ロール）について、A ロールと同じ条件で測定した減衰量の分布を示す。大部分

の測定個所において減衰量は11 dB から20 dB の値が得られているが、クラックが発生した部分では超音波の減衰が非常に大きく、透過した超音波の検出はできなかった。ま

Fig. 5. Attenuation distribution of the rolling roller cracked during operation measured by 3 MHz.

Fig. 6. Ultra-sonic velocity distribution of the rolling roller cracked during operation measured by 3 MHz.

Fig. 4. Attenuation distribution of the successfully used rolling roller measured by 3 MHz. Attenuation of white zone are between 11.934 dB and 12.466 dB.

Fig. 7. Attenuation distribution of the rolling roller cracked during operation measured by 10 MHz.

Fig. 8. Attenuation distribution of the Si_3N_4 green body ($100\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 5\text{ mm}$) cracked during cold isostatic pressing measured by 10 MHz.

た29個所で20 dB以上の減衰量を示しており、15個所で11 dB以下の減衰量を示した。この結果はBロールがAロールに比べて焼結体全体にわたって超音波の減衰量が不均一であることを示している。

図6はBロールにおける超音波速度の分布を示す。図5と比較すると、超音波の減衰量が大きな個所と、超音波速度が遅い個所により一致が見られる。

図7はBロールについて、超音波パルスの周波数を3 MHzから10 MHzに上げて測定した超音波減衰量の分布を示す。3 MHzで測定した図5とはほぼ同一個所で大きな減衰量が得られた。

3.2 Si_3N_4 成形体の評価結果

図8は焼結前のCIP成形時にクラックが入った Si_3N_4 圧延ロール用成形体から板状に切り出した試料について、超音波減衰量の分布を測定した結果を示す。成形クラックが認められた部分での超音波の減衰量が特に大きくなっていることが分かる。

4. 考 察

4.1 超音波透過法による焼結体の均一性評価

銅線材の圧延加工に8時間使用した Si_3N_4 セラミックス圧延ロール(Aロール)の超音波透過法による超音波の減衰量は、ロール全体にわたって均一な減衰量が得られており、均一で欠陥の少ない焼結体からなっていると考えられる。ロールの外周部及び内周部で5個所減衰量の比較的大きな部分が認められたが、焼結体に欠陥が存在した場合圧延中に破壊すると考えられるため、欠陥以外の原因によると考えられる。焼結体の端部では入射した超音波の一部がロール内外周部表面で反射するため、発信子に対向した受信子への到達超音波量が減少し、見掛け上超音波の減衰量が大きく測定されたことが考えられる。

Bロールには、焼結体中に不均一な組織からなる低強度部分があり、銅線材圧延加工に使用中、圧延時の応力によりその部分からクラックが入ったものと考えられる。超音波の大きな減衰量は焼結体の中央部で、ほぼ三つのまとまった個所で計測され、クラックが発生した部分を含めて、

4個所に欠陥が存在していたと考えられる。超音波による減衰率及び透過速度を測定後、ロールを切断し、クラック発生部及び超音波の減衰が大きかった部分を観察したところ、いずれの部分でも焼結途中のガス発生による¹²⁾と考えられる粗大な気孔が集合している状態が観察されており、超音波の減衰量が大きくなった理由はこの気孔により超音波が減衰したためであると考えられる。

Bロールの超音波透過速度の分布を測定した結果、減衰量の大きな個所と同じ個所で小さな透過速度が測定された。物質中での超音波の透過速度は、その物質の弾性率と密度に依存することから、透過速度が低く測定された部分は正常な部分に比べて密度が低く、弾性率が小さくなった部分であると考えられる。気孔で超音波は減衰されるため、超音波の減衰量の大きな部分と超音波の透過速度の小さい部分は一致したものであろう。

本研究で用いた超音波パルスの周波数の違いによる検出感度の違いは明瞭にできなかったが、より微細な欠陥を検出するためには高い周波数の超音波パルスを用いることが有効であると考えられる。今後、超音波透過法における欠陥の種類、大きさなどの周波数依存性を明らかにすることで、欠陥検出限界あるいは欠陥の種類を分離する可能性を明らかにする必要があると考えられる。

4.2 超音波透過法による成形体の均一性評価

本研究で用いた超音波の周波数は3 MHzで、通常の超音波探傷に用いる超音波に比べて低いこと、更に超音波は透過させただけで入射面の裏面を検出面としたため、超音波探傷法に比べ透過距離が短く、成形体に超音波パルスを透過させてその減衰量を測定できたと考えられる。

Si_3N_4 セラミックスは原料粉末を成形した後焼結して製造されるが、焼結性の高い微粒 Si_3N_4 粉末を用いるため成形が難しく、成形時に粉末の滑り等によるクラックあるいは気孔等が発生することが多い。これらの成形体中の欠陥を評価する方法としては、X線の透過により欠陥を検出する、あるいは屈折率の大きな液体を成形体に浸透させて成形体を透光性にして、内部の欠陥を検出する方法¹³⁾が行われている。超音波パルス透過法は、これらの方法で問題になる、X線の取り扱いに関する問題、あるいは液体を浸透させるための成形体の汚染といった問題がなく、極めて実用性が高い方法であると考えられる。

5. 結 言

Si_3N_4 -8重量% Al_2O_3 -2重量% MgO セラミックスからなる、外径200 mmで高さ100 mmの銅線材用圧延ロールに10 MHz, 3 MHzの超音波パルスを透過させ、超音波パルスの減衰量及び超音波速度を測定した。その結果以下の結論を得た。

(1) 銅線材の圧延加工に使用中にクラックが発生した Si_3N_4 セラミックス圧延ロール内部には気孔の多い部分が存在し、透過超音波パルスの減衰量は大きく増加するとともに音速の減少が見られる。

(2) 超音波の減衰が激しい Si_3N_4 セラミックスの成形

体についても、クラックなどの欠陥があった場合、透過超音波パルスの減衰量は大きくなる。

(3) Si_3N_4 セラミックスの焼結体及び成形体に超音波パルスを透過させ、超音波の減衰量及び速度を測定することにより、 Si_3N_4 セラミックスの均一性を非破壊で評価することが可能である。

文 献

- 1) R. Katz, *Science*, 208, 841-47 (1980).
- 2) K. Watari, K. Ishizaki and K. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 244-46 (1991).
- 3) T. Hamasaki and K. Ishizaki, "Quantitative Evaluation of Grain Boundary Phase by Cryogenic Specific Heat Measurements", in "Grain Boundary Controlled Properties of Fine Ceramics", Ed. by K. Ishizaki et al., Elsevier Applied Science, London (1992) pp. 53-61.
- 4) "特集 セラミックスの非破壊検査", セラミックス, 24, 181-226 (1989).
- 5) 大図秀行, 留野 泉, セラミックス, 24, 217-22 (1989).
- 6) 岩崎秀夫, 材料科学, 19, 273-79 (1983).
- 7) 山中一司, 第6回超音波エレクトロニクスシンポジウム予稿集 (1985) p. 137.
- 8) 東江真一, 海野邦昭, 篠崎 攘, 精密機械, 50, 926-31 (1984).
- 9) 海野邦昭, 篠崎 攘, 精密機械, 36, 538-44 (1970).
- 10) 海野邦昭, 篠崎 攘, 精密機械, 38, 485-88 (1972).
- 11) 本吉健也, 三宅雅也, 本多正明, 山川 晃, 村田謙二, 白石 肇, 小野文夫, 作田正男, 住友電気, No. 129, 107-13 (1986).
- 12) 山川 晃, 三宅雅也, 柳井知宏, 石崎幸三, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 262-67 (1994).
- 13) 宮下雅頼, 加藤善二, 内田 希, 植松敬三, 斉藤勝一, 日本セラミックス協会1990年年会講演予稿集 (1990) p. 544.