β -サイアロン焼結体の表面研削傷の酸化に伴う変化及びその強度に及ぼす影響

岸 和司・梅林正気

九州工業技術試験所, 841 佐賀県鳥栖市宿町

Change of Surface Grinding Flaw of β -Sialon with Oxidation and Its Influence on Bending Strength

Kazushi KISHI and Seiki UMEBAYASHI

Government Industrial Research Institute, Kyushu, Shuku-machi, Tosu-shi, Saga 841

[Received April 19, 1991; Accepted August 22, 1991]

β -sialon sintered body was fabricated from a spray dried mixture of α - Si_3N_4 and $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ solution by hot-pressing. The bending specimens with the size of 3 mm $\times$ 3 mm $\times$ 30 mm were ground using a #600 diamond wheel. Change of grinding flaws by oxidation at 1400°C for 100h was observed by an optical microscope. Change of bending strength with oxidation and polishing after oxidation was examined. Grinding flaws consisted of surface flaws with depth of 5 μm and cracks with depth of more than 20 μm following the flaws. The surface flaws changed to a smooth and dense oxide layer by oxidation. However, the cracks were supposed to remain with the original size even after oxidation, though they were filled with the oxide. The strength of sample after oxidation was about 1000 MNm^{-2} , that of sample after removing the oxide layer by polishing was about 1200 MNm^{-2} , and that of sample heat treated at 1200°C 2 h in air after polishing was about 1400 MNm^{-2} , all increased comparing with as-ground sample. These increase of strength was supposed to be a result from the decrease of depth of the cracks as fracture origins. To evaluate essential strength of β -sialon, it is necessary to remove the cracks by polishing or milder machining at least more than 25 μm .

Key-words : β -sialon, Aluminum-iso-propoxide, Oxidation, Grinding flaw, Bending strength

1. 緒 言

β -サイアロン (β -sialon) 焼結体は耐酸化性、高温強度に優れ、窒化ケイ素 (Si_3N_4) 系焼結体及び炭化ケイ素 (SiC) 系焼結体とともに高温構造材料としての実用化が期待されている¹⁾。著者らは、先に、均一な組織を持つ焼結体においては、試片表面の研削加工損傷が強度に大きな影響を及ぼすこと、試片を空气中で再加熱処理すると試片表面の研削条痕が鈍化すること及び試片表面が酸化膜で覆われることにより強度が増加すること、を示した^{2)~4)}。しかし、再加熱処理を行っても焼結体内部にまで進展した亀裂が破壊発生源となる場合が多く、再加熱処理によって研削加工損傷の強度に及ぼす影響を完全に除去することは困難であった³⁾。

一方、 β -sialon の酸化は、焼結体表面に生成する酸化膜

を通して酸素が拡散することによって進行する^{5),6)}。したがって、研削条痕のような加工損傷と焼結体内部にまで進展した亀裂とでは、酸化の程度が異なると考えられる。すなわち、表面近くの研削条痕は、酸化の比較的初期の段階で酸化膜に覆われてしまうか、あるいは、傷の深さまで酸化が進行し傷そのものがなくなると考えられるのに対し、内部にまで進展した亀裂は十分酸化されないと考えられる。 β -sialon 焼結体について、酸化に伴う研削加工損傷の変化、特に、破壊発生源となるような焼結体内部に進展した亀裂の変化について調べた報告は見られない。

本報告では、 β -sialon 焼結体に酸化処理を施した後、研磨して表面の加工損傷の酸化に伴う変化を観察した結果について述べる。更に、酸化膜を研磨によって取り去ることにより、加工損傷が焼結体強度に与える影響をより小さくすることができると考えられることから、酸化後の試片を研磨して酸化膜を除き、曲げ強度を調べた結果について述べる。

2. 実験方法

東ソー製 Si_3N_4 (α - Si_3N_4 , TS-7, α 率90%, 平均粒径 0.6 μm) 及び半井化学薬品製アルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, 試薬 1 級) を用い、 $z=0.5$ 組成の β -sialon 焼結体を作製した。製造条件等は、前報²⁾と同じである。得られた焼結体から約 4 $\times$ 4 $\times$ 30 mm の試片を切り出し、試片の各面を #600 のダイヤモンドホイールで平面研削して、約 3 $\times$ 3 $\times$ 30 mm の曲げ試片とした。平面研削は、テーブル送り 0.6 m/min, 研削幅 2 mm, 切り込み深さ 2 μm で行った。ついで、カンタルスーパー炉を用いて曲げ試片を、1400°C で 100 時間酸化した。酸化後の曲げ試片を 6 μm のダイヤモンドディスク (レジンボンド, 3M 製) を用いて表面研磨しながら、逐次、マイクロメーターで寸法を測定し、光学顕微鏡で観察した。また、ビッカース圧子でラジアル亀裂を導入した試片を 1400°C, 100 時間酸化後、同様に研磨しながら光学顕微鏡で観察した。

酸化後及び酸化後研磨した試片の曲げ強度を測定した。曲げ強度の測定は、スパン 20 mm の 3 点曲げ試験機を用い、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min で行った。曲げ試

験後の試片の破断面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

3. 結果及び考察

得られた焼結体のかさ密度は 3.14 g/cm^3 , 生成相は β -sialon 及び $\text{O}'\text{sialon}$, 硬度は約 16 GPa , IM 法⁷⁾によって測定した K_{IC} は約 $3 \text{ MNm}^{-3/2}$ で, 前報³⁾におけるものとほぼ同じであった。また, 酸化生成物として同定できたのは α -クリストバライトのみであった。

3.1 酸化後の試片表面の観察

酸化後の試片表面は, 均質で滑らかな約 $7 \mu\text{m}$ の酸化膜で覆われており, 光学顕微鏡及び SEM では平滑な面が観察されたのみで, 従来の粉末同士を混合して得た β -sialon 焼結体^{5), 6)}や, Si_3N_4 焼結体^{8), 9)}で報告されているような酸化膜中の気泡や亀裂の生成は見られなかった。

図 1 に, 研削面(a), 酸化後約 $10 \mu\text{m}$ 研磨した試片の表面(b), 及び約 $15 \mu\text{m}$ 研磨した面(c), の光学顕微鏡写真を示した。約 $10 \mu\text{m}$ 研磨した面では, 表面の凸部は研磨により酸化膜が除かれ, 凹部には酸化膜が残っている状態で, 研削条痕が明瞭に観察された。また, 研削条痕の凸部すなわち焼結体基質と凹部の酸化膜の境界は比較的丸みをおびており, 研削だけの面で見られる亀裂を伴うような鋭

い凹凸は見られなかった。このことから, 研削条痕の部分は酸化の進行に伴って酸化膜に変化し, 研磨することによってほぼ完全に取り除くことができると考えられる。しかし, 図中矢印で示したように, 2 本あるいはそれ以上の研削条痕にまたがって酸化膜が大きく広がった部分が多く見られた。このような部分は, 約 $15 \mu\text{m}$ 研磨して研削条痕を除いた面(c)でも所々に見られた。これらのことから, 研削によって生じる加工損傷は平均的な研削条痕の大きさよりかなり大きいこと, また, 加工損傷は, それぞれの研削条痕とそれに伴う亀裂が個々に存在するのではなく, 複数の研削条痕に伴う亀裂が互いにつながって更に大きな加工損傷を形成している可能性があること, が考えられる。

図 2 に研削加工による加工損傷の拡大を模式図で示した。図中 a から a' のように, 複数の加工損傷に伴う亀裂が焼結体中でつながると全体の亀裂の大きさは拡大して行くと考えられる。更に, 研削中になんらかの原因 (例えば砥粒の脱落等) で粗大な加工損傷が生じた部分では, 引き続き研削加工を行うと亀裂は成長し続ける可能性がある。また, このような部分の近傍で同じように粗大な加工損傷が生じれば, 亀裂が合体して更に成長する可能性がある。このことが, 酸化膜を研磨した試片の表面で, 所々で酸化膜が局部的に広がった部分が見られたことの原因であると考えられる。

図 3 にビッカース圧痕 (10 kgf, 15 s で圧入) を 1400°C ,

Fig. 1. Optical micrographs of sample surfaces (a) As-ground, (b) Polished $10 \mu\text{m}$ after oxidation at 1400°C for 100 h, (arrows indicated wide spots of oxide layer), (c) Polished $15 \mu\text{m}$ after oxidation at 1400°C for 100 h.

Fig. 2. Schematic illustration of grinding flaw.

Fig. 3. Optical micrographs of Vickers indentations (a) Before oxidation; bright field image, (b) Same as (a); dark field image, (c) Polished $15 \mu\text{m}$ after oxidation at 1400°C for 100 h; bright field image, (d) Same as (c); dark field image.

100時間酸化後約15 μm 研磨した試片の光学顕微鏡写真を酸化前の圧痕と比較して示した。酸化前では、圧痕の四隅から発生したラジアル亀裂が明瞭に見られ、また暗視野像(b)ではこれらの亀裂の間に表面と平行な方向に入ったラテラル亀裂が見られた。酸化後研磨した試片の明視野像(c)では、圧痕の四隅でラジアル亀裂が消失したように見られたが、暗視野像(d)では酸化前のラジアル亀裂がそのまま存在していることが明瞭に見られた。なお、ラジアル亀裂中に気泡を伴い局部的に酸化膜が厚くなった部分が見られたが、これらは、亀裂の開口部に存在した空気が酸化物によって閉じ込められて気泡を生成し、その気泡の周辺を局部的に酸化したことによると考えられる。

図4に、酸化後約20 μm 研磨した試片の面取りを行っていない角の部分を光学顕微鏡写真で示した。図中矢印で示したような、焼結体内部に進展した亀裂は酸化生成物で塞がれているものの、亀裂そのものは酸化前とほぼ同じ状態で存在していた。

これらのことから、焼結体内部に進展した亀裂では、酸化はなかなか進行しないこと、したがって、このような亀裂が存在する場合、酸化が進行しても亀裂は酸化物で塞がれるだけで、その大きさそのものはほとんど変化しないこと、が推定される。

以上のことから、試片表面の研削条痕は酸化されて平滑な酸化膜となり、研磨によって取り除くことができること、しかし、焼結体内部に進展した亀裂は、酸化物で塞がれはするものの、ほぼ初期の大きさのまま残存していること、が考えられる。

3.2 試片の曲げ強度

図5に研削のみの試片、1400°Cで100時間空气中で酸化した試片、1400°Cで100時間酸化後表面を約25 μm 研磨した試片、及びこの研磨後の試片を更に1200°C、2時間空气中で再加熱した試片の曲げ強度を示した。研削のみの試片の強度は約850 MNm^{-2} 、酸化後の試片の強度は約1000 MNm^{-2} 、酸化後研磨した試片の強度は約1200 MNm^{-2} 、研磨後の試片を更に1200°Cで2時間再加熱した試片の強度は約1400 MNm^{-2} であった。

図6に研削のみの試片の破壊発生源を光学顕微鏡写真で

Fig. 4. Optical micrographs of a polished corner of oxidized specimen, (an arrow indicates a crack filled with oxide).

Fig. 5. Room temperature strength of samples.

Fig. 6. Optical micrograph of fractured surface of as-ground sample (an arrow indicates a fracture origin, $\sigma_f = 826 \text{ MNm}^{-2}$).

示した。破壊発生源はいずれも焼結体内部に進展した亀裂で、その深さは20 μm 以上と推定される。なお、これらの破壊発生源のSEMによる観察では、破面全体が平坦な面として見られ、図6に示した亀裂は明瞭には観察できなかった。

図7に酸化後の試片の破断面の光学顕微鏡写真を示した。焼結体の表面は7~8 μm の均質な酸化膜で覆われており、酸化膜中や酸化膜と焼結体基質の境界部分には気泡の生成はまったく見られなかった。酸化後の試片の破壊発生源はいずれも焼結体基質と酸化膜の境界部分で、図で示したように、その部分から焼結体基質及び酸化膜の双方に放射状に破壊した跡がみられた。また、その部分では、図中矢印で示したような、亀裂と思われる部分が見られるのみで、粗大粒子や気孔等の組織の不均質は見られない。したがって、焼結体内部に進展した亀裂に酸化膜と基質の熱膨張係数の違いによる残留応力が作用し、破壊発生源となっていると考えられる。

酸化後研磨した試片の強度は約1200 MNm^{-2} で、曲げ試験に供した試片3本の内1本が約10 μm の黒色斑点状の内部欠陥から、他の2本が表面から破断していた。研磨後更に再加熱した試片の強度は約1400 MNm^{-2} で、3

Fig. 7. Optical micrographs of fractured surface of the sample oxidized at 1400°C for 100 h in air (arrows indicate fracture origins, $\sigma_f=1025 \text{ MNm}^{-2}$).

Fig. 8. Optical micrographs of fractured surface of the sample polished after oxidation at 1400°C for 100 h in air (arrows indicate fracture origins, $\sigma_f=1326 \text{ MNm}^{-2}$).

本の内 2 本が酸化後研磨した試片と同様の内部欠陥から、1 本が表面から破断していた。破壊発生源となった内部欠陥については前報³⁾で考察したように、噴霧乾燥した粒子の内 Al_2O_3 成分が多くなったものから局部的に z 値の大きな sialon 結晶粒が生成した部分であると考えられる。図 8 に酸化後研磨した試片で、表面から破断した試片の破壊発生源を光学顕微鏡写真で示した。研削のみの試片 (図 6) のような焼結体内部に進展した亀裂の存在は明確では

ないが、図中矢印で示したように、写真上で前後に段差がある部分が破壊発生源となっており、この部分に研削加工に伴う亀裂が存在していたことを示唆している。

3.1 節で述べたように、研削加工を施した試片には所々に焼結体内部に進展した亀裂を伴う粗大な加工損傷が存在し、1400°C で 100 時間酸化後研磨した試片でも、この亀裂は酸化物で塞がれた形で残存していると考えられる。更に、 β -sialon 焼結体の K_{IC} は約 $3 \text{ MNm}^{-3/2}$ と小さく、研削によって生じる亀裂は、図 6 に示したように、焼結体内部まで深く進展していると考えられる。酸化後研磨した試片では、研磨によってこの亀裂が短くなり、強度が増加したと考えられる。しかし、本実験で行った $25 \mu\text{m}$ の研磨ではこれらの亀裂をすべて取り除くことはできず、残存した亀裂が破壊発生源となったと考えられる。また、研磨後更に再加熱した試片では、亀裂と研磨面との境界部分が酸化膜で覆われて滑らかになり、更に強度が増加したと考えられるが、破壊発生源は研磨のみの試片と同様の亀裂であったと考えられる。

一般に曲げ試片の表面の評価は表面粗さの測定によって行われているが、触針法による表面粗さの測定では加工損傷に伴う鋭い亀裂の深さ及び大きさを測定することは困難であると考えられる。また、同一条件で研削加工を施したとしても、それによって生じる加工損傷の大きさは、3.1 節で述べたように、かならずしも一定であるとは考えられない。したがって、同法によって曲げ試片の引張り面の全面を測定し、破壊の発生源となるような、最大の加工損傷を特定することはほとんど不可能であると考えられる。したがって、表面粗さと強度の測定値の関係を調べることで、焼結体が本来持つ強度を正しく評価することは困難であると考えられる。セラミックス、特に、本実験で使用した β -sialon 焼結体のような破壊靱性値の小さい材料では、焼結体内部にまで進展する深い亀裂を生じないような穏やかな加工法で焼結体の荒加工面を相当量除去する必要があると考えられる。

4. まとめ

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を出発原料として得た β -sialon 焼結体を 1400°C で 100 時間空气中で酸化し、酸化後の表面を研磨しながら観察し、表面の研削加工損傷の酸化に伴う変化を調べた。また、酸化後及び酸化後研磨して酸化膜を除いた試片の強度を測定し、加工損傷の強度に及ぼす影響を調べた。

表面では複数の研削条痕にまたがって酸化膜が大きく広がった部分が多く見られ、加工損傷は、研削条痕とそれに伴う亀裂が個々に存在するのではなく、複数の研削条痕に伴う亀裂が互いにつながって更に大きな加工損傷を形成していると考えられる。また、試片表面の研削条痕は酸化されて表面で平滑な酸化膜となり、研磨によって取り除くことができるが、焼結体内部に進展した亀裂は、酸化物で塞がれはするものの、ほぼ初期の大きさのまま残存していると考えられる。

酸化後約25 μm 研磨して酸化膜を除いた試片の強度は約1200 MNm^{-2} であった。この試片3本の内、焼結体内部に進展した亀裂から破断した試片は2本であった。

本研究の結果、試片表面の加工損傷と焼結体強度の関係を正しく評価するためには、焼結体内部に達する亀裂を生じないような穏やかな加工法で焼結体の研削面を少なくとも25 μm 以上除去する必要があると考えられる。

文 献

- 1) K. H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).
- 2) 岸 和司, 梅林正気, 谷 英治, 小林和夫, 窯協, **94**, 179-82 (1986).
- 3) 岸 和司, 梅林正気, 谷 英治, 小林和夫, 窯協, **95**, 630-37 (1987).
- 4) K. Kishi, S. Umebayashi and E. Tani, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2780-84 (1990).
- 5) M. H. Lewis and P. Barnard, *J. Mater. Sci.*, **15**, 443-48 (1980).
- 6) 長谷川安利, 広田和士, 山根典子, 三友 護, 鈴木弘茂, 窯協, **89**, 148-55 (1981).
- 7) 新原皓一, セラミックス, **20**, 12-18 (1985).
- 8) Y. Hasegawa, H. Tanaka, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 292-97 (1980).
- 9) C. C. Wu, K. R. McKinney, R. W. Rice, W. J. McDonough and S. W. Freiman, *J. Mater. Sci.*, **16**, 3099-104, (1981).