レーザ加熱による窒化けい素セラミックスの き裂の修復*

岸 本 幸 宏** 渡 辺 将 臣***

Cracks Repair with Laser Irradiation in Sintered Silicon-Nitride

Yukihiro KISHIMOTO and Masami WATANABE

Repairing of minute cracks on a surface of the advanced ceramics is one of the important technology for practical use, since the cracks decrease the flexural strength. This paper describes the repairing method for sintered silicon-nitride based on heating with pulsed YAG laser irradiation. Laser heating for 20 seconds in atmosphere of nitrogen gas increases surface temperature to 1600-1750°C. A controlled surface flaw introduced with Vickers indentation, depth of which is 100 μm , disappeared after the laser heating, and the flexural strength at room and elevated temperatures became the value of a specimen without surface flaw. This method is applicable for repairing cracks on the ground surface with diamond grinding wheels. The repairing with laser irradiation is thought to be caused by resintering with the sintering aids and by boundary consolidation with crystallization silicon-nitride-yttrium-oxide.

Key words: YAG laser, heating, sintered silicon-nitride, controlled surface flaw, cracks, ground surface, flexural strength, resintering, consolidation

1. 緒 言

高硬度、高強度材料であるファインセラミックスは、耐熱性、耐摩耗性および耐食性などに優れており、なかでも、窒化けい素セラミックスは、曲げ強さ、熱衝撃強さおよび破壊じん性のバランスがとれた素材であることから、エンジン部品を中心に高温用部材への実用化研究が活発にすすめられている。

セラミックスは、焼成時に18%前後の体積収縮を起こすため、寸法精度を必要とする機械構造用部品として使用するには2次加工が不可欠であり、現在のところ、ダイヤモンドホイールによる研削加工がその中心となっている。しかしながら、セラミックスはぜい性材料であるため、研削加工時に砥粒により誘起される局所的応力を転位による塑性変形で緩和することができないことから、研削面はぜい性的破砕面となりやすく、き裂を主とする加工欠陥が発生し、機械的強度が

低下する。

通常、この加工欠陥は仕上げ研削あるいは研磨加工により除去され強度の回復が図られる。しかし、仕上げ研削、研磨加工は加工単位が微小であるため多大な時間を必要とし、また複雑形状部への適用は機械性能の点から制約を受ける場合が多い。

これらの問題を解決するため加工現象、研削機構、被研削特性および加工方法などに関する多くの研究が行われ、ファインセラミックスの高効率高品位加工技術が報告されている。

本研究では、2次加工後の機械構造用セラミックスの高品位化を図るため「高温加熱によるき裂の修復」を提案し、非接触でワークを局所加熱することができ、また生産ラインの自動化、無人化運転を容易に実現できるレーザビームを利用し、セラミックスの高温加熱実験を行った。本報では、半楕円状のき裂を導入した窒化けい素セラミックスをYAGレーザで局所加熱し、き裂の顕微鏡観察と常温および高温曲げ試験から、レーザ加熱によるき裂の修復の可能性を検討した。また、ダイヤモンドホイールで研削加工した窒化けい素セラミックスをレーザ加熱し、曲げ強さの回復に与えるレーザ加熱の効果を調べたので報告する。

*原稿受付 平成4年9月10日

**正 会 員 神奈川県工業試験所(横浜市金沢区昭和町3173)

***神奈川県工業試験所(現、日本溶接協会)

2. 実験方法

2.1 供試材と曲げ試験片の作成

供試材は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系助剤を使用した平均粒径 $2\mu\text{m}$ の常圧焼結窒化けい素セラミックス(以下、SSNと称す)である。表1に物性値を示す。この供試材を使用し、2種類の4点曲げ試験片(a)、(b)を作成する。

(a)はき裂を導入した試験片である。はじめに、メッシュサイズ200番のダイヤモンドホイールで厚さ2mm、幅3mm、長さ40mmの形状に研削加工した後、試験面と試験面エッジのC面取りを $9\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリによる布パフで行い、表面粗さ R_{max} が $0.1\mu\text{m}$ 以下の鏡面に仕上げ、研削加工で発生した表面欠陥の影響を排除する。

この試験面の中央にビッカース圧子を用いて、荷重49, 98N、保持時間10秒で半楕円状のき裂(Controlled Surface Flaw 以下、CSFと称す)を導入する。ビッカース圧子を使用してCSFを導入した場合、試験片表面に生じた塑性変形域が、CSFに対して引張りの残留応力を与えるため¹⁾、圧痕深さの3倍以上²⁾を目安に $3\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリによる布パフで表面層を除去する。

(b)は、研削加工による表面欠陥を持つ試験片である。試験片(a)と同様に形状加工をした後、SDC-200-N-100-Bのダイヤモンドホイールを使用し、試験面を試験片の長手方向と直角にホイール周速1760m/min、工作物送り速度10m/min、切込み $20\mu\text{m}$ 、クロス送り3mm/passの条件で研削加工し、最後に $3\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリによる布パフで試験面エッジのC面取りを行う。なお、この時の研削面粗さは $R_{\text{max}}2.9\mu\text{m}$ である。

以下、試験片(a)をCSF試験片、(b)を研削試験片と称す。

2.2 レーザ照射条件

窒化けい素セラミックスは大気圧下において、加熱温度 1800°C 以上、あるいはレーザパワー密度 $20\text{kW}/\text{cm}^2$ 以上の条件で分解、蒸発を起こす。CSF試験片および研削試験片へのレーザ照射条件を表2に、照射方法を図1に示す。

実験には、平均出力600Wのパルス発振のYAGレーザ加工機を使用し、試験片上のレーザビームスポット径を4mmとして、試験面への酸化膜の生成を防ぐため、窒素ガス雰囲気中でレーザを照射する。

CSF試験片に対しては、CSFにビームの中心を合わせ、20秒間レーザを照射する。

研削試験片に対しては、試験片の一端に10秒間レー

Table 1 Physical properties of SSN

Young's modulus GPa	Poisson's ratio ν	Vickers hardness GPa(49N)	Density g/cm ³	Decomp. temperature °C
276	0.29	14.7	3.2	1800

Table 2 YAG laser irradiating conditions

Rep. rate Hz	Pulse width ms	Power density kW/cm ²	Defocus ab	Irrad. time s	Atmosphere
30	5	5.3	1.4	20	Nitrogen gas

Table 3 Test method of 4points flexural strength

Testing method	Specimen size mm	N number	Testing temperature °C
JISR1601, 1604	$2 \times 3 \times 40$	3-8	20, 800, 1000, 1200

Fig. 1 YAG laser irradiating method

ザを照射した後、試験片を $1\text{mm}/\text{s}$ の速度で長手方向に送り、レーザビームが他端に到達後、5秒間レーザを照射し続け、試験面全面をレーザ加熱する。

なお、レーザ照射時の温度測定には、赤外線放射温度計を使用し、計測用センサーを試験面に対し斜め30度の方向に設置し、レーザ照射中の表面温度の変化を連続的に測定した。

2.3 試験片の顕微鏡観察と4点曲げ試験

CSFと研削加工欠陥に対するレーザ加熱の影響を調べるため、レーザ加熱前後の表面観察と破面観察には、光学顕微鏡(OM)、走査型電子顕微鏡(SEM)および走査型超音波顕微鏡(SAM)を使用する。

また、レーザ加熱が機械的強度に与える影響を調べるため、表3の試験条件で常温および高温4点曲げ試験を実施した。なお、高温曲げ試験では設定温度到達後、試験片を5分間保持する。

Fig. 2 OM micrograph of CSF by Vickers indentation (load:49N, time:10s)

Fig. 3 SEM micrograph of fracture surface at CSF

Fig. 4 OM and SAM micrograph of CSF

3. 実験結果

3.1 CSFの顕微鏡観察

図2はビッカース圧子を使用し、荷重49N、保持時間10秒で導入したCSFのレーザ加熱前後のOM写真である。圧痕の対角線に沿って発生した長さ200 μm前後

Fig. 5 Effects of laser heating on flexural strength of CSF specimen

のCSFは、20秒間のレーザ加熱により閉塞している。なお、レーザ照射時の加熱部中心温度は1750℃である。

図3はCSFを起点に破断したCSF導入試料とCSF導入後20秒間レーザ加熱した試料の破面のSEM写真である。レーザ加熱前の圧痕下には、深さ100 μm前後のメディアンクラックが発生しているが、レーザ加熱後の圧痕下には、メディアンクラックが見られないことから、レーザ加熱でCSFは消滅している。

図4はビッカース圧子押込み後、ポリシングで圧痕深さの3倍を目安に表面層を研磨除去したCSF試験片のレーザ加熱前後のOM写真とSAM写真である。ポリシングによりOM観察が不可能となったCSFは、SAM観察から長さ190 μm前後であることがわかる。一方、20秒間のレーザ照射後、OMによる表面観察が可能となったCSFは、SAMによる表面下の探傷では観察されず、レーザ加熱により消滅していることが確認できた。

3.2 CSF試験片の常温・高温曲げ強さ

レーザ加熱によるき裂の消滅が機械的強度に与える影響を調べるため、深さ20, 50, 100 μmのCSFを導入したCSF試験片を作成し、レーザ加熱後曲げ試験を行った。

セラミックスに2次元的なき裂が存在している場合曲げ強さ S とき裂深さ C の関係は、

$$S = K_{IC} / Y C^{1/2} \quad (1)$$

ただし、 K_{IC} ：応力拡大係数、 Y ：形状係数で与えられ、曲げ強さはき裂深さの平方根に逆比例し低下する。

図5は、深さの異なる3種類のCSF試験片(○)、およびレーザ加熱した試験片(●)の常温4点曲げ試験結果である。図中、実線は式(1)で示した曲げ強さとき裂深さの理論曲線であり、 K_{IC} は1S法により求めた

図において、供試材の素材強度が650MPaであることから、試験片には11 μ m前後の潜在欠陥が存在していることが考えられる。図から深さの異なるCSFの導入にともない低下した曲げ強さは、レーザ加熱によりいずれも素材強度まで回復することがわかる。また、レーザ加熱した試験片の破断はCSF導入位置と一致せず、すべてレーザ未照射部で発生しており、試験結果からCSFはレーザ加熱により完全修復し、本実験では、深さ100 μ mのCSFに対しても効果があることが明らかとなった。

前記したように、SSNはエンジン、タービン部品を中心に高温用部材への利用が期待されている材料である。そこで、高温雰囲気におけるCSFのレーザ修復の有効性を調べるため、深さ100 μ mのCSFを導入したCSF試験片を使用し、800、1000、1200℃における高温4点曲げ試験を実施した。

図6は、深さ100 μ mのCSF試験片(○)、100 μ mのCSF導入後レーザ加熱した試験片(●)およびポリシングで加工欠陥を除去した試験片(△)の高温4点曲げ試験結果である。深さ100 μ mのCSF試験片は、すべてCSFを起点に破断し、その曲げ強さは、1000℃で最大値を示した。これは、高温曲げ試験中に試験片表面に酸化膜が生成し、CSFの被覆あるいはCSF先端の鈍化が発生すること、またCSF先端に作用する残留応力が解放されることによると考えられる。しかしながら、これらの作用は、ポリシングで加工欠陥を除去した試験片の1000℃における曲げ強さとの比較から、CSFの修復に直接寄与しないことがわかる。これに対し、CSF導入後レーザ加熱した試験片の曲げ強さは、すべての試験温度において、ポリシングで加工欠陥を除去した試験片の曲げ強さと同等の値を示したことから、レーザ加熱によるCSFの修復は高温雰囲気においても有効であることが確認できた。

3.3 研削試験片の常温・高温曲げ強さ

CSF試験片を用いたき裂のレーザ加熱シミュレーション実験から、レーザ加熱によりき裂が修復し曲げ強さが回復することが明らかとなった。そこで、研削加工を施した試験片を使用し、加工欠陥に対するレーザ加熱の効果を調べた。

図7は研削試験片(○)、研削加工後レーザ照射により表面温度を1600℃(□)および1750℃(●)に加熱した試験片、ポリシングで加工欠陥を除去した試験片(△)の常温、高温4点曲げ試験結果である。図から加工欠陥の発生で低下した研削試験片の曲げ強さは、レーザ加熱により素材強度まで回復することがわかる。また、この曲げ強さの回復は、加熱温度が1750℃の場合には、

Fig. 6 Flexural strength at elevated temperature of CSF specimen after laser heating

Fig. 7 Flexural strength of ground specimen after laser heating

すべての曲げ試験温度においてポリシング試験片と同等の曲げ強さを示すが、加熱温度が1600℃の場合には試験温度が800℃を越えると強度の低下が著しくなり、1200℃ではレーザ加熱を施さない研削試験片と同一の曲げ強さに低下した。

以上の結果から、レーザ加熱は研削加工欠陥に対しても有効であり曲げ強さが回復すること、また、高温雰囲気における曲げ強さは、レーザ照射時の表面温度に影響されることが明らかとなった。

4. 考 察

SSNは共有結合性が強いいため、き裂の発生で結合が切断された場合、Si-N結合として再生しなければ、雰囲気中のH₂Oと反応しSi-OHで表面が覆われる。したがって、酸化物の再加熱処理でみられるような解離部の再生によるヒーリングはほとんど起こらず、酸化により生成する液相でき裂が鈍化、被覆されると言われている³⁾。

Fig. 8 Flexural strength of ground specimen after annealing in 1100°C, latm, air

図8は大気炉を使用し、SSN研削試験片を1100°C、1時間の条件で加熱処理したときの常温4点曲げ試験結果である。加熱処理により試験片表面に酸化膜が生成し曲げ強さは回復する。しかしながら、加熱温度が低い場合あるいは加熱処理時間が短い場合、強度の回復率は低下し、また高温曲げ試験においては、酸化膜生成による強度回復の効果はないものと考えられる。

これに対し、レーザビームによる局所加熱では、き裂を主とする加工欠陥が修復し、常温、高温曲げ強さは完全に回復している。レーザ加熱は窒素ガス雰囲気中における20秒という短時間の処理であることから、強度回復の原因が酸化膜生成によるき裂の鈍化、被覆であることは考えられない。

図9は窒素ガス雰囲気中でSSNに50秒間レーザを照射したときのSEM写真である。レーザ照射50秒後の表面には生成物が見られる。この生成物はEPM Aによる微小部分分析から助剤である Al_2O_3 、 Y_2O_3 および粒界に存在する SiO_2 であることがわかった。

以上のことから、レーザ加熱によるSSNのき裂の修復原因に関しては、表面温度が1600~1750°Cとなることから、

- (1) 1200°C以上の加熱では粒界ガラス相が熔融する。
- (2) 1400°C以上の加熱では液相生成による溶解析出型焼結が起こる。
- (3) 1700°C以上の加熱では液相中に $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ が結晶化し、粒界相が強化される。

という3つの作用が寄与していることが考えられる。

SSNの焼結機構は、 Si_3N_4 の表面に存在する SiO_2 と焼結助剤の Al_2O_3 、 Y_2O_3 の反応により得られるNを含んだ液相中に、 Si_3N_4 が溶解して析出する溶解析出型である。液相の大部分はそのまま冷却すればガラス相となるが、焼結後あるいは焼結中に酸素分圧の低い雰囲気中で1700°C以上に加熱すると、ガラス相が不安定となり $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ を主とする結晶化により、粒界相が強化され強度の高い焼結体得られる⁴⁾。レーザ照射時の表

(a) Before laser irradiation (b) After laser irradiation(50s)

Fig. 9 SEM micrograph of SSN surface after laser irradiation for 20 s

面温度はSSNの焼結温度であり、また、レーザ加熱による曲げ強さの回復は高温雰囲気において有効かつ加熱温度で効果の程度が異なることから、き裂修復に関しては(2)と(3)の寄与率が高いものと考えられる。

5. 結 言

C S Fおよび研削加工欠陥を導入したSSNを使用し、レーザ加熱によるき裂の修復を検討した結果、以下の項目が明らかとなった。

- (1) レーザ加熱で深さ100 μmのC S Fは消滅し、曲げ強さは回復した。
- (2) この曲げ強さの回復は、高温曲げ試験においても有効であった。
- (3) レーザ加熱による曲げ強さの回復は、研削加工欠陥に対しても効果があり、高温雰囲気における曲げ強さは、加熱温度に影響される。
- (4) レーザ加熱によるき裂の修復は、溶解析出型の焼結と粒界相への $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ を主とする結晶化が寄与していると考えられる。

参 考 文 献

- 1) T. Fett: Fracture of Ceramics with Surface Flaws Introduced by Knoop Indentation, J. Mater. Sci., 19, (1984) 672.
- 2) J. J. Petrovic, R. A. Dirks, L. A. Jacobson and M. G. Mendivatta: Effects of Residual stresses on Fracture from Controlled Surface Flaws, J. Amer. Ceram. Soc., 59, (1976) 177.
- 3) 岸 和司, 梅林正気, 谷 英治, 小林和夫: β -サイアロンの強度に及ぼす再加熱処理の効果, 窯業協会誌, 95, (1987) 630.
- 4) 奥田 博, 平井敏雄, 上垣外修己: ファインセラミックステクノロジーシリーズ6, 構造材料セラミックス, オーム社, (1987).