

知 識 編

1. セラミックス製造時の各種物性の測定

セラミックスは、ガラス、電融物のように熔融するものを除いて、ほとんどが粉体を出発原料として混合、成形、焼成などのプロセスを経て製造されるものである。これらは非平衡的な反応を取り扱うため、原料粉体の各種特性と反応途中の各種パラメーターを正確に把握し、あるいは規定しておくことが重要である。

一般に、ファインセラミックスの特性を十分に発揮させるために最も重要なことは、粒径が小さく十分ち密であって、強度のバラツキが少なく、均質で種々の欠陥がほとんどない焼結体を作ることにある。このためには目的とする形状、特性に応じて原料の選択から前処理、混合、成形、焼成、加工の製造プロセスを厳密に制御することにより、最終的に得られる製品の微細構造を制御することが必要である。

(1) 成形体の物性測定

セラミックス成形法には金型プレス法、ラバープレス法、押出成形法、射出成形法、鋳込成形法など各種あるが、いずれの方法もセラミックス粉末をち密に固め、焼結を容易にすることである。

成形体では出来るだけち密で、均質なものを作るよう管理出来れば良い。そこで管理項目には以下が考えられる。

① 成形体のち密性

巨視的：密度測定、X線透視法、微少硬度測定

微視的：電子顕微鏡、水銀ポロシメーター

② 成形体強度

圧縮強度、曲げ強度

③ 脱バインダー性

示差熱天秤測定

(2) 焼結体の物性測定

焼結体の物性測定は後述する各種物性の測定と重複するものであるが、ここでは製造時の管理項目として重要なものを挙げておく。

① 焼結体のち密性：密度測定、X線透視法、収縮率

② 焼結時の変化：そり（曲がり）、割れ

2. セラミックスの微構造

(1) セラミックスの構造

実際のセラミックスの機械的性質は一般に金属材料より劣っている場合が多い。理想的な結晶を破壊する時の仕事、すなわち破壊強度は結晶を構成している原子間距離を無限距離に引き離すのに必要な力に相当する。これらを計算によって求めると現想強度は金属の数倍も大きいはずである。

しかし実際には金属材料より劣っていることが多い。この原因の1つは、セラミックス材料には強度を低下させる様に働く欠陥の多いことである。

その他材料の機械的特性はその材料を構成している材質の結晶構造に影響されるだけでなく、その材料の組織によっても著しく影響される。この場合組織とは材料を構成している結晶、ガラス相などの無定形相、気孔、き裂その他の空隙などの形、大きさ、分布量、分布状態などを意味する。さらに結晶相の種類、結晶構造、欠陥などを含めてこれらを一般に微構造と呼んでいる。材料の機械的性質はその微構造によって支配されることになるが、セラミックスの場合は特にその影響が著しい。

材料の微構造は使用する原料や配合、更にはその製造方法によっても変化することは注目すべきである。すなわち同じ材質をもつセラミックスでも、原料の粒径によったり又製造方法、特に焼結温度によっても大きく微構造は変化し、それに伴って機械的性質は大きく変わる。

微構造の試験方法は種々あるが各種平衡図を使ったり間接方法と直接的に見る方法がある。その方法としては、X線回折法、偏光顕微鏡観察、反射顕微鏡観察、透過型及び走査型電子顕微鏡観察が最も一般的に用いられる方法で、このほか電子線回折、中性子線回折、蛍光顕微鏡、X線顕微鏡、X線マイクロアナライザー、イオンマイクロアナライザー、オージェ走査型顕微鏡などいろいろな方法が用いられる。これらを全て網らすることは装置も高価で又その操作も非常に複雑なものも多い。

(2) 電子顕微鏡の試料づくり (エッチング)

粒界をより良く見ようとすれば、粒を浮き出させる方法、化学的に浸食する方法の2種類がある。前者をサーマルエッチング法、後者をケミカルエッチング法と呼ぶ。

①. サーマルエッチング法

- a セラミックス表面を良く研削、研磨する。サンプルが鏡面になるまでラップする。
- b セラミックスを電気炉内に入れ、焼成温度の100℃下で30分焼成する。
- c サンプルを冷却後とり出す。
- d 金属薄膜を蒸着する。

②. ケミカルエッチング法

- a セラミックスサンプルを処理液（例フッ酸中）に、加熱しながら所定時間浸漬する。
- b とり出して良く洗滌する。

処理液はセラミックスの種類により変わってくるので、適当なものを文献等を参考にしながら選択する。

注) 処理液は化学的に安定なセラミックスを浸食しようとするため、その浸食性は激しく、肌等を激しく浸すためその取り扱いには十分に注意すべきである。

3. セラミックスの機械的性質

セラミックスの機械的性質には種々の項目がある。機械部品としてセラミックスが用いられる場合、これらの機械的性質の測定が重要になってくる。

機械的性質としては以下の項目が挙げられる。

抗折強度、引張強度、破壊じん性、クリープ特性、静的・動的疲労特性、弾性率、硬度、摩擦、摩耗特性、表面あらさ、衝撃性

まず強度評価であるが、セラミックスの場合は一般に抗折試験が行なわれる。抗折強度は圧縮と引張りの中間的な値を示し、破壊強度はその引張り強度の約2倍であり、又圧縮強度の約1/4~1/6である。

またセラミックスは硬脆材料であり、破壊点に至るまでフックの法則に従う弾性体であり、常温では金属の様に降伏点を超えて伸展することはなく降伏点が破壊点となる。したがってセラミックスを使用する場合には設計にかなりの安全係数をとるのが一般的である。

またセラミックスは荷重か除々に加えられた時はかなりのロードに耐えられるが急激に加えられるすなわち衝撃力に対してはずっと小さいエネルギーで破壊する。

セラミックスの微構造と特性の関係は前半でも述べた様にある程度の相関は関係づけられるか、明確なものはまだ出来ていない。一般に結晶粒子が細かいほど機械的強度は増大すると考えて良い。

セラミックスは一般的に硬度は高い。そこで耐摩耗性があると言われている。

耐摩耗性の因子には硬度、粒径、結晶の大きさ、気孔率、表面のあらさ等が挙げられよう。

(1) 曲げ強さ試験法

ファインセラミックスの曲げ強さ試験法はJIS R 1601 (1981) に規定されている。この規格は、機械部品、構造材料などの高強度材料として使用されるファインセラミックスの常温における3点及び4点曲げ強さ試験方法について規定するとなっている。

以下、ここでは、4点曲げ強さについて説明する。

試験片を一定の距離に配置された2支点上に置き、支点間の中央から左右に等しい距離にある2点に分けて荷重を加えて折れた時の最大曲げ応力を言う。試験片、測定方法は3点曲げ強さと同じだが支持具等が異なる。図1に示す。

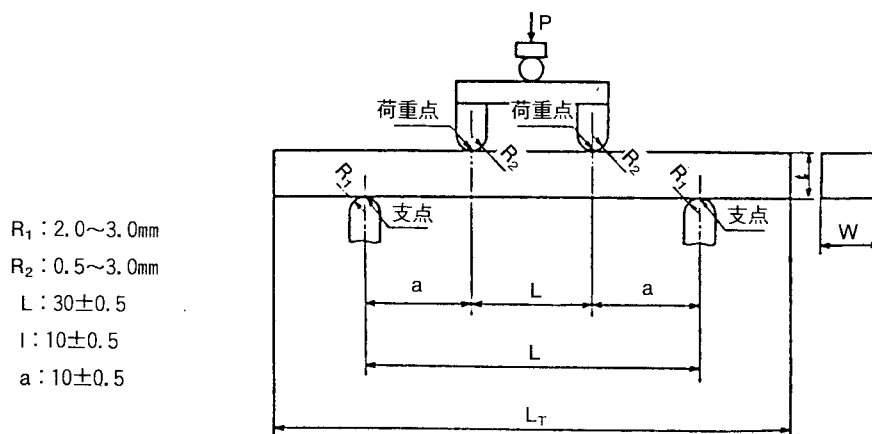


図1 JIS R1601 4点曲げ

(2) 表面あらさ試験法

表面あらさ試験法は JIS-B 0601 に規定がある。

① 表面あらさ

工業用品の表面あらさを表わすのは中心線平均あらさ (Ra) 最高高さ (Rmax)

十点平均あらさ (Rz) があるが、中心線平均あらさが最も国際的であり頻度が高いので用いられることが多い。

② 中心線平均あらさ (Ra)

中心線平均あらさは、あらさ曲線からその中心線の方向に測定長さ l の部分を抜きとって、その抜き取り部分の中心線を X 軸、たて倍率の方向を Y 軸とし、そのあらさ曲線を $y=f(x)$ で表わした時

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx \quad (\text{単位マイクロメートル})$$

(3) 硬さ試験法

硬度という意味を正確に表わすことは困難で定義の明確なものはない。従って測定法も一定していないが、一般的にいわれていることは、物質の硬さは基本的には物質間の結合力を物質の分子間又は原子間の距離の逆数に比例すると言われている。セラミックスを測定する際に利用されている硬度測定法は以下の通りである。

① ビッカース硬度 (JIS Z2244-1981)

対面角 136° のダイヤモンド四角錐を用いてピラミット形の圧痕をつけた時の荷重と対角線の長さから硬度を求める。

② ロックウェル硬さ (JIS Z2245-1981)

ダイヤモンド円錐圧子を用い、まず基準荷重を加えて押し、次いで試験荷重とし、再び基準荷重に戻した時の、前後 2 回の基準荷重における凹みの深さより硬度を算出する。

③ ショア硬度 (JIS Z2246-1981)

先端にダイヤモンドを取りつけた一定の形状と重さの重錐を、一定の高さから垂直に落下させた時のはねあがりの高さから算出する。

④ ブリネル硬度 (JIS Z2243-1981)

直径 D mm の鋼球を測定する面に荷重 P kg で押しつけた時にそこに生じた凹みの面積より硬さを算出する。

⑤ モース硬度

二個の鉱物を互いに引っかけて、そのいずれが損傷したかを比較観察する。そしてモース硬度表より硬さを求める。

⑥ ヌーブ硬度

原理的には①のビッカース硬度と同じだが稜角が $170^\circ 30'$ と 130° の四角錐となっている。

4. セラミックスの電氣的性質

先きにも述べた様に、一般にセラミックス材料は金属材料とは対照的に、常温では電氣的絶縁対の通性をもっているが、高温では電気伝導性を増加するのが特性である。しかし近年出現したファインセラミックス材料には特殊な電氣的性質をもっているものが数多くある。近年電子工業の発展とともに、電気伝導性を利用する電気絶縁体、半導体のみならず、誘電性・圧電性・焦電性・磁性・イオン導電性等があげられ、その応用素子、装置としては基板、着火素子、磁気テープ、ガスセンサー、電波フィルター等非常に多く、コンピューター、テープレコーダー、TV、電子レンジ等の応用製品も数え挙げればきりが無い。

上記特性の測定の為には、特殊な装置が必要であるので、ここでは測定の容易な電気伝導性を測かることについて述べる。物質は電気伝導性の大きさ及び電気伝導の機構により良伝導体、半導体、絶縁体に大別される。良伝導体は一般的に金属であり、温度上昇とともに抵抗は増加する。しかし最近になって、従来では絶対温度（ -273°C ）付近でしか抵抗0の超伝導物質が存在しえなかったものか、セラミックス焼結体を用いることで -200°C 付近まで超伝導現象が現われ、将来は常温でもその可能性があるとの研究も進んでいることは特筆すべきことである。

半導体は各種金属のハロゲン化物、ゲルマニウム、珪素の様に共有化合物的なものが例としてあげられる。

絶縁体とは電子が満ちたバンドと伝導バンドが離れているための伝導バンドに電子が励起されにくいと、抵抗が非常に大きいものを言う。常温では一般のセラミックスは絶縁体にあたる。

電気伝導性をセラミックスと金属をサンプルにして比較測定すれば、セラミックスが金属に較らべ一般に電気が非常に流れにくいものだということが理解できるだろう。電気伝導性は言いかえれば、絶縁抵抗の大なるものが電気伝導性が悪く、逆に小なれば電気伝導性は良いということである。

絶縁抵抗の測定には試料を2極間におき直流電圧 V を印加し、試料に電流 I が流れる時、絶縁抵抗は V/I となる。この電流 I は厳密には試料内部を通る電流 I_V と試料表面に沿って流れる電流 I_S とに分けられ、各々測抵し、体積固有抵抗、表面固有抵抗と分離される。

5. セラミックスの熱的性質

セラミックスの特性のうち過去から着目されて応用されてきたものは、この熱的性質である。高温中でセラミックスを使用したり、セラミックスを使用する高温装置の設計に欠くことの出来ない基本資料となるものである。この熱的性質としては融点、比熱、熱伝導性、熱膨張性、熱衝撃抵抗性等があげられる。

一般にセラミックスは高温材料として用いるため、ほとんど 2000°C 以上の超高温である。測定は高温のため非常に難しい。

逆に比熱〔単位質量あたりの物質の熱容量で1gの物質を 1°C 上昇させるのに必要な熱量（カロリー）〕は0.2~0.3程度で一般には小さい。

セラミックスが熱を伝導する性質が大きいか、小さいかということは、断熱、蓄熱、伝熱の面から

みて非常に重要な因子となる。一般に金属の場合の熱伝導は電子の移動による電子伝導であるがセラミックスの様に絶縁体が多い場合は格子の振動による振動伝導であるとされている。セラミックスの場合この熱伝導性を最も大きく変化させるのは内部組織構造すなわち気孔含有率である。気孔の増大とともに熱伝導度は急激に減少する傾向となる。

セラミックスの熱伝導率は大きいものから小さいものまであり現状では大きな方の窒化アルミニウムで0.5 cal/cm. sec°Cから、低い方のジルコニアの0.007 cal/cm. sec°Cと100倍近くものひらきがある。

熱伝導率の測定方法には定常熱流法、比較法、周期熱流法等がある。周期熱流法はサンプルの一端に熱センサーをはりつけ、反対側より赤外線をパルスの照射し温度変化をセンサーにて感知し、コンピューター等で計算する方法である。

表1 主要なファインセラミックスの特性値及び金属との比較

項目	単位	部分安定化 ジルコニア	アルミナ	窒化ケイ素	炭化ケイ素	超硬合金 87.5-2.5-10 WC TiC Co	鉄	銅	アルミ ニウム	
密度	(g/cm ³)	6.05	3.9	3.2	3.2	14.1	7.86	8.93	2.67	
融点	(°C)	2,700	2,050	1,900	2,600	—	1,535	1,083	660	
曲げ強度	(kg f/mm ²)	室温	120	30~50	60~60	50~60	160~180	—	—	—
		1200°C	20	10~20	30~50	50	—	—	—	—
引っ張り 強度	(kg f/mm ²)	ブロック状 繊維 ワイスカー	室温	60~80 70~140	20~40 100~180 2100	60~80	30~50 250~450 2100	—	20~40 1300 300	—
			室温	2.0	4.0	3.0	4.5	5.7	2.1	1.1
ヤング率	(×10 ⁴ kg f/mm ²)	室温	2.0	4.0	3.0	4.5	5.7	2.1	1.1	0.7
		室温	91.5	91~93 9.0	92~94 9.2	93~95 9.2	90 9 ⁺	4.5	3.0	2.9
熱膨張係数	(×10 ⁻⁵ /°C)	10	8	3	4	5	12	17	23	
熱伝導率	(cal/cm·sec°C)	0.007	0.07	0.04	0.25	0.16	0.13	0.92	0.49	
熱衝撃抵抗	(ΔT°C)	360	210	550~800	400	—	—	—	—	
破壊靱性	(kg f/mm ^{3/2})	19~25	8~13	11~19	9~14	—	—	—	—	

(出所) メーカーカタログ、理化学辞典、ファインセラミックスハンドブックなど
 出典 「ファインセラミックス産業の現状と施策」61.4 通産省

熱膨張あるいは収縮は高温で使用されるセラミックスの膨張しろ、熱衝撃抵抗、金属とセラミックスやガラスの接合、金属線の封入など多くの技術面において重要な因子である。その数値としては安定化ジルコニアの様に 110×10^{-7} (1/°C) から低熱膨張のコーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) の 20×10^{-7} と5倍以上のひらきがある。

熱膨張率の測定方法は直接法と間接法とがあり、又その測定器も押棒式示差熱膨張計、光干渉式熱膨張計、望遠測微式による直読熱膨張計等がある。

熱衝撃とは固体表面における急激で苛酷な温度変化を意味し、この様な熱衝撃によって生ずる熱応力のため生ずる弱化又は破壊に耐える性質を熱衝撃抵抗性と言う。この時、熱応力のため固体がリン片状に剥裂する現象を熱的スポーリングと呼んでいる。熱衝撃抵抗性は製品の大きさ、熱媒体の状態、熱膨張性、弾性、機械的強度、熱伝導性などにより左右されるが、その他に製品の形状にも影響される。

従って定量的な急熱急冷抵抗値を材質の特性として定義することは非常に困難で不可能に近いがあ

る程度の傾向はある。

測定方法は種々考えられるが急熱、急冷試験法が一般的である。セラミックスは一般に圧縮応力に強くても引張り応力には弱い。従って急冷により表面から亀裂が入り割れることが多いためである。急熱・急冷試験方法には大別して水冷法と空冷法がある。

6. 非破壊検査

(1) 概 論

①. 非破壊検査の意義

セラミックスの製造工程は、金属のそれと比べると複雑で長く、各工程で欠陥が発生しやすい状態にある。その結果としてセラミックス製品は性能のばらつきが大きい。それで

- a 各工程毎に製品を非破壊的に検査して不良品を排除し、それ以後の無駄な工程を省いてコストダウンを計ること。
- b 各工程毎の非破壊検査によって、欠陥の多く発生する工程をつきとめ、欠陥発生原因の追求を行う。欠陥発生原因の解明によって、工程の改善を行い、不良品の絶滅を期する。
- c 非破壊検査によって製品の性能保証を行う。

などが是非必要となる。

②. セラミックスに発生しやすい欠陥

不純物の混入、気泡、クラック、密度の不均一、成分化のばらつき、組織の局部的異常などがある。

③. 非破壊検査の方法

金属の非破壊検査に従来から使用されてきた検査法のうち、浸透探傷検査、X線透過検査、超音波探傷検査などがセラミックスの検査に用いられて、成果を上げている。

ただし軟鋼などの場合には1mm程度以下の欠陥は無視できるのに対して、セラミックスの場合は数10 μm の微小欠陥が破壊に進展するといわれているので、そのような微小欠陥の検出には、金属に対する非破壊検査法では不十分なことが多い。例えば、浸透探傷試験では数 μm のクラックまで検出できるが、表面に開口していないと検出できない。X線透過検査では試験片の厚さの1~2%の大きさが検出の限界といわれる。超音波探傷検査では数10 μm までの検出能力はあるが、形や大きさが分らない、などである。

微小欠陥の検出能力の改善のために、X線透過法では微小焦点法、CT法などが、超音波探傷法では超音波顕微鏡などが開発されている。

(2) 浸透探傷検査

①. 原理

試験片を染料を含んだ浸透液に浸した後、表面の浸透液をふきとると、欠陥部にだけ浸透液が残るので、欠陥が見やすくなる。

②. 探傷方法

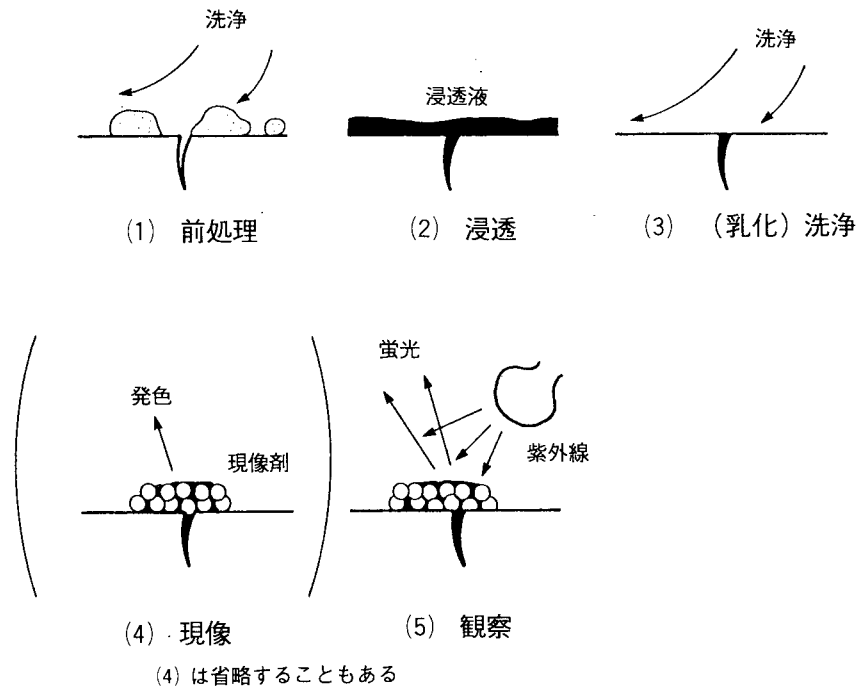


図2 浸透探傷試験の手順

a 前処理

必要ならば洗條する。

b 浸透

試験片を浸透液に浸す。少量ならばスプレーやはけ塗りも行われる。浸透液は赤色染料または蛍光染料を溶剤に溶かしたものである。溶剤は水性と油性があり、セラミックスに対しては水性のものが多く使用される。試験片にもよるが、5分位浸した後、次の洗浄に移る。

c 洗浄

水性浸透液を使用した場合は水道水で洗浄できる。油性浸透液を使用した場合は界面活性剤を混入した洗浄液で洗い流す。洗浄後60～80℃に設定した熱風炉に入れて乾燥させるか、または自然乾燥させる。ただしこのあと湿式現像を行うときは、乾燥させないで現像に移る。

欠陥が比較的大きいときは、この段階で欠陥を発見できる。微細な欠陥の場合は次の現像処理を行う。

d 現象

カオリン・ケイ酸など無機酸化物の粉末でできた現像剤を、試験片にふりかけると、欠陥の中に浸透していた浸透液が、毛細管現象によって現像剤の表面に浸み出して、実際の欠陥より大きく見せる。

湿式現像と乾式現像がある。湿式現像にはまた、湿式現像剤を用いる方法と速乾式現像剤を用いる方法がある。

- i 湿式現像剤を用いる方法 現像粉末を分散させた水の中に、試験片を浸漬し、ただちに引上げる。次に熱風乾燥炉に入れて乾燥させる。乾燥と共に欠陥の中に浸透していた浸透液が表面に浸み出して、明瞭な欠陥模様が見えてくる。この現像剤を用いるときは、前の洗浄処理のあと乾燥させないで直ちに現像処理に移る。
 - ii 速乾式現像剤を用いる方法 現像剤は揮発性の溶剤に分散させてあり、これをはけ塗りまたはスプレーで探傷面に均一に付着させる。速乾性であるから短時間で自然に乾燥し、乾燥と共に欠陥模様が現われる。
 - iii 乾式現像剤を用いる方法 この現像法は蛍光浸透液を浸透させたときのみ適用される。現像粉末を試験片にふりかけるか、試験片に現像粉末をまぶしておく。この方法では現像剤は欠陥部にのみ付着するので、時間と共に像がにじまないという長所がある。
- e 観察
- 染色浸透液は通常赤色で、現像剤は白色であるから、明るい部屋で白地に赤く欠陥像が観察できる。
- 蛍光浸透液の場合は、暗室の中で試験片に紫外線を照射すると、欠陥部からにじみ出た浸透液が黄緑色の蛍光を発する。周囲が暗黒の中で発光するので染色浸透液の場合より検出感度が高い。

(3) X線透過検査

X線は物質をよく透過するが、透過の程度は物質によって著るしく異なる。この透過力の差を利用して試験片のX線透過像をつくる。

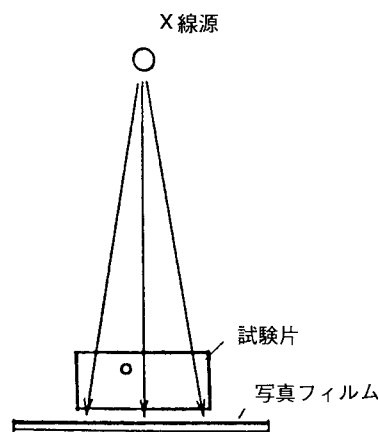
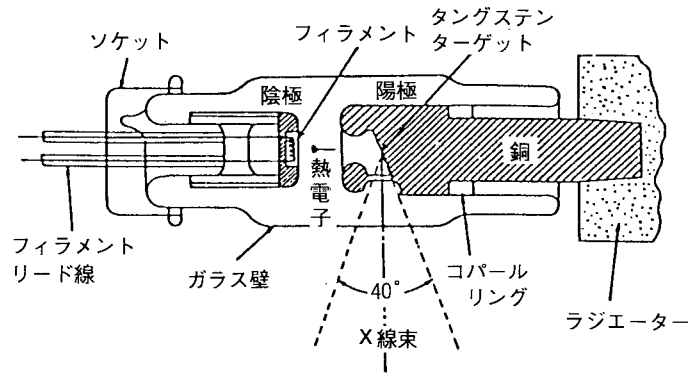


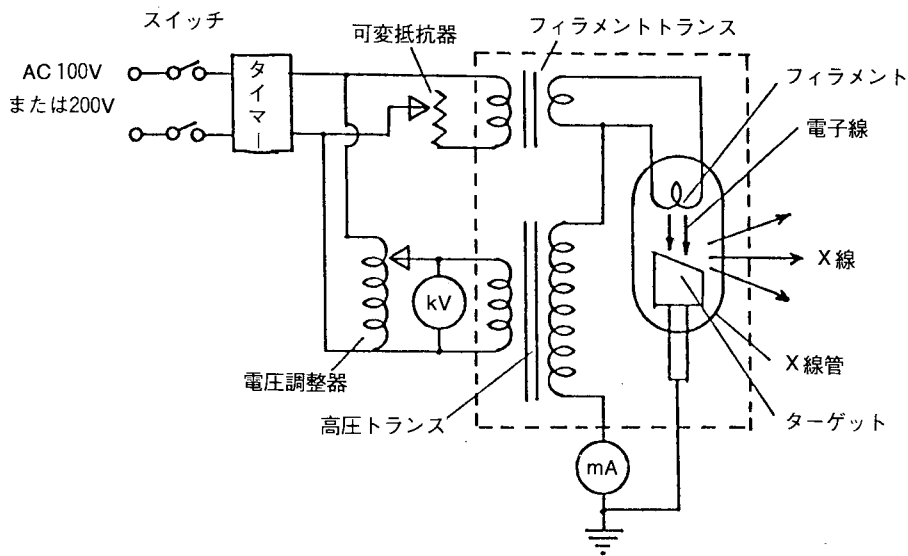
図3 X線透過検査の原理

① X線の発生方法

通常は高速度の電子を重金属に衝突させ、その際に発生するX線を使用する。図4 (a)は一般的なX線管の断面図である。X線管は大きな真空管で内部にタングステン線を巻いてつくったヒラメントと、同じくタングステンのターゲットがある。ヒラメントに電流を流してそれを加熱すると、それから電子がとび出す。ヒラメントはターゲットに対して負の高電圧にしてあるので、電子はターゲットに引きつけられて、これに高速度で衝突する。



(a) X線管の構造



(b) X線発生装置の構成

図4 X線発生装置

* 出典) 日本非破壊検査協会：エックス線作業主任者用テキスト

② X線の性質

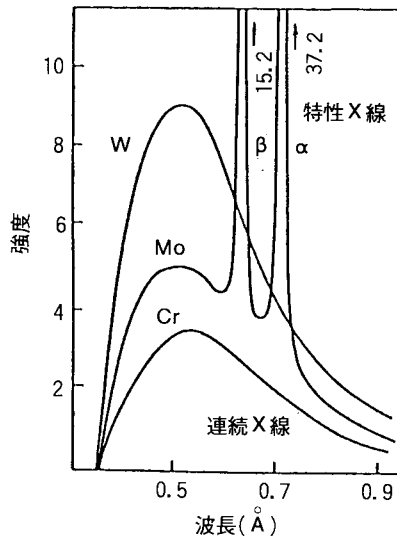


図5 X線スペクトル

* 出典) 理学電機：X線回折の手引

a X線のスペクトル

前項の方法で発生したX線のスペクトル(波長と強度の関係)は図5のようになっていて、特性X線と連続X線とから成っている。特性X線はターゲットの物質によってきまる一定の波長をもっている。タングステンターゲットの場合の特性線が図に現われていないが、タングステンの特性X線は、 0.21Å と $1.0\sim 1.6\text{Å}$ の範囲にあつて前者は管電圧を70kV以上にしないと現われず、後者はこの図の範囲からはみ出している。

連続X線の波長は広い範囲に分布している。X線管にかかる電圧を高くすると連続X線の強度が大きくなり、波長の分布は短かい方に移っていく。波長分布の長波長側は長く続いているが、短波長側は限界がはっきりしている。この最短の波長はX線管電圧と次の関係がある。

$$\lambda_{\min}[\text{Å}] = \frac{12.4}{V[\text{kV}]} \quad (6.1)$$

波長の単位は Å ($= 1 \times 10^{-8}\text{cm}$)である。

b X線の吸収

X線は物質に当たると散乱されたり、吸収されたりして、物質の中を直進するX線は物質の厚さと共に次第に弱くなる。直進して透過するX線の強さは次の式で表わされる。

$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho x} \quad (6.2)$$

I は透過X線の強さ、 I_0 は透過前のX線強度、 x は物質の厚さ[cm]、 μ は線吸収係数[1/cm]、 ρ は物質の密度、 μ/ρ は質量吸収係数[cm^2/g]である。線吸収係数、質量吸収係数はX線の波長と物質(元素)によって変わる定数である。いくつかの物質の質量吸収を図6に示す。概して波長が長い程、また重い元素吸収が大きい。

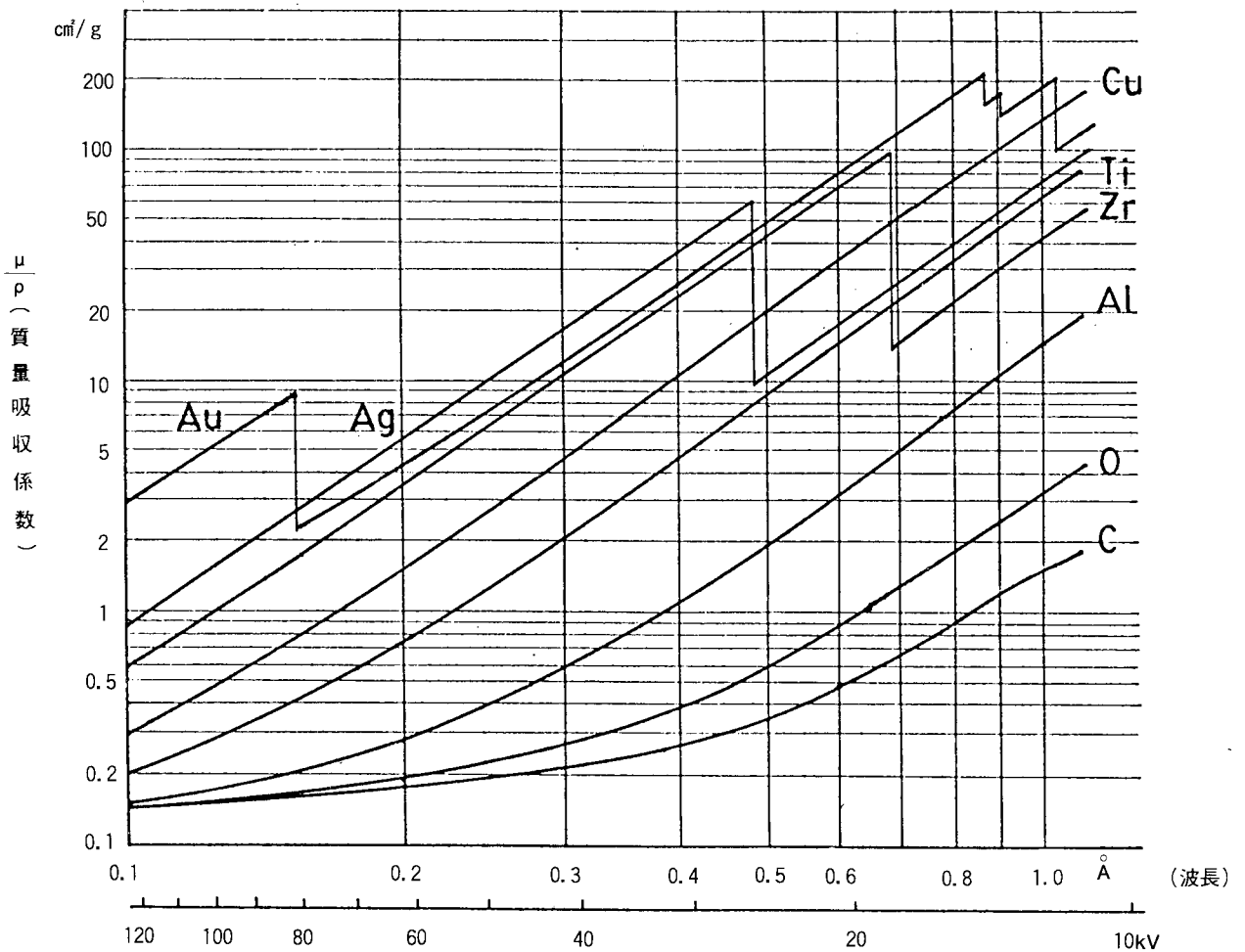


図6 質量吸収係数

③. X線の測定法

a 蛍光板

X線があるかどうか、人間の目で見るとするには蛍光板が使われる。これは台紙にタングステン酸カルシウムなどの蛍光物質を塗ったもので、X線があたると黄緑色に発光する。蛍光板の像をテレビカメラに撮影して、X線テレビシステムを構成することもできる。

b 写真フィルム

X線用写真フィルムは、感光乳剤を厚くしたり、フィルムの両面に感光乳剤を塗ったりして、X線に対する感度を向上させたものである。

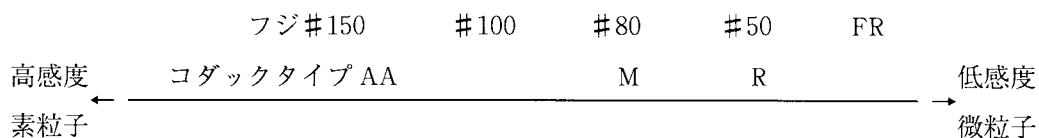


図7 市販X線フィルムの例

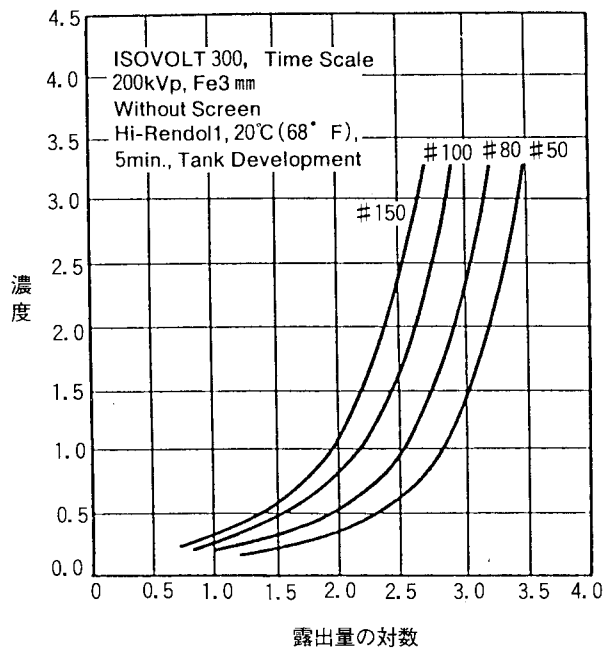


図8 X線フィルムの特性曲線の例^{*})

写真フィルムの特性は図8のように表わされる。横軸はフィルムに当たったX線量Eを $\log_{10}E$ で目盛っている。したがって横軸目盛0でX線量1とすれば、目盛1.0、2.0、3.0のところでは、それぞれ10、100、1000のX線量が与えられることになる。縦軸は濃度Dでフィルムの黒さである。現像したX線フィルムに一樣な強さ L_0 の光を当てて、そのうちLの強さの光が透過したらその部分の濃度Dは次の式で表される。

$$D = \log_{10}\left(\frac{L_0}{L}\right) \quad (6.3)$$

わかりやすくいえば、当たった光の10%を通す部分の濃度は1.0、1%を通す部分は濃度2.0、0.1%を通す部分は濃度3.0となる。

図8で特性曲線が左にあるもの程、感度が高いといえる。また特性曲線の勾配を γ （ガンマ）と呼ぶ。 γ の大きいフィルムはコントラストの強いフィルムである。

c ガス電離形検出器

電離箱、ポケット線量計、比例計数管、ガイガー計数管などこの仲間である。金属円筒の中心に細い心線が張ってあって、この金属円筒と心線との間に電圧がかけられている。管の中には空気または特殊なガスが入っている。

X線が管の中に入って吸収されると、

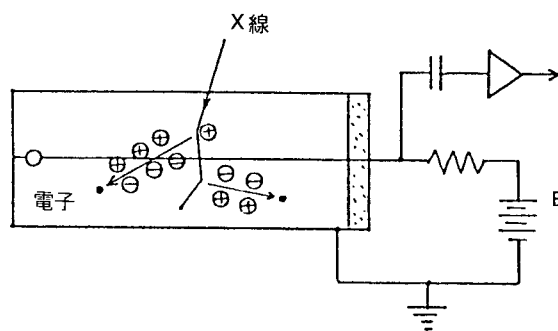


図9 ガス電離形検出器

多数の気体分子が電離される。負のイオン（電子）は心線に引きつけられて、その結果心線に電流が流れる。この電流を増幅して計測するとX線の強さがわかる（電離箱）、心線の電圧を高く（数100V～2000V）すると、電離した電子が心線に向かう途中で他の分子を電離して電子の数を次々に増やす。いわゆるガス増幅が起きて、心線に流れる電流パルスが大きくなり、たった1個のX線が入射しても計数できるようになる（比例計数管、ガイガー計数管）。

④. 検査方法

a 通常の方法

i. 配置

X線管、試験片、写真フィルムを図6-9のように配置する。

ii. 写真の解像力

図10 から分かるように、写真フィルム上では欠陥像に

$$d = f \cdot \frac{L_2}{L_1} \tag{6.4}$$

のぼけが生ずる。厚みのある試験片で小さな欠陥を検出する必要があるときは、上式によってX線源と試験片との距離 L_1 を大きくしなければならない。

iii. 欠陥像のコントラスト

図11 のように試験片の健全部を透過したX線の強度を I_1 、欠陥を含む部分を透過し

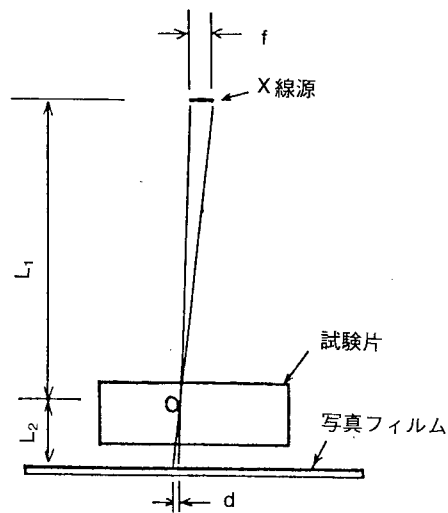


図10 X線透過検査における、X線源、試験片、写真フィルムの配置

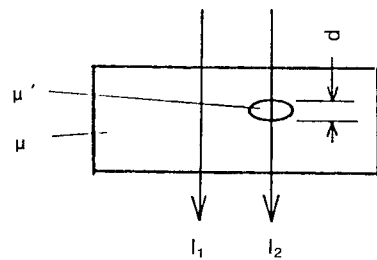


図11 欠陥像のコントラスト

たX線の強度を I_2 とすると、式 (6.2) によって

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-(\mu - \mu')d} \quad (6.5)$$

となる。特に欠陥が空洞であるときは $\mu' \doteq 0$ として

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-\mu d} \quad (6.6)$$

となる。小さな欠陥をよく検出するためには、 μ を大きく、したがって長波長のX線で、すなわち低い管電圧で写真をとる必要がある。しかしあまり低い電圧では母材でのX線の吸収が大きくなって実用的な時間で写真がとれなくなる。また試験片の中で何回も反射されて、欠陥像の上にまわり込んでくる散乱X線が、試験片が厚くなるにつれて多くなり、像のコントラストを悪くする。

この方法で検出できる欠陥の大きさは、例えば線状欠陥の場合、母材厚さの1%位の直径のものまでである。それより小さな欠陥に対しては画像処理技術などを応用して改善する必要がある。

iv. X線 TV 法

写真フィルムの代わりにX線に感応する撮像管を使って、ブラウン管上で透過像を即時観察できる装置も開発されている。

b 微小焦点X線法

例えば $10 \mu\text{m}$ の欠陥を見たい時は、通常法では L_2/L_1 の比を小さくすればよい。写真フィルムも解像力の高いものを使用する。しかし解像力の高いフィルムは低感度である。得られたフィルムは光学顕微鏡で拡大して観察しなければならない不便もある。撮像管の解像力もそれ程よくないのでTV法もこのような微小欠陥の検出には使えない。

それで最近微小焦点X線法が行われるようになった。この方法ではX線源の大きさを $5 \sim 10 \mu\text{m}$ にして、試験片を拡大投影する。図12から分かるように試験片は写真フィルム上に $(L_1 + L_2)/L_1$ 倍に拡大される。欠陥像のぼけも $f \cdot (L_2/L_1)$ と拡大されるが、欠陥自体も拡大されているので、ぼけの大きさを像の倍率で割れば

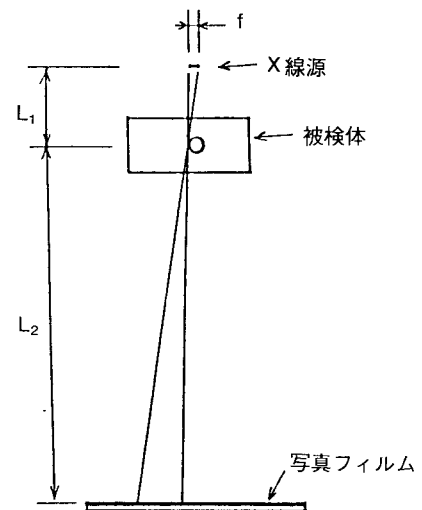


図12 微小焦点X線法

$$\frac{f(L_2/L_1)}{(L_1+L_2)/L_1} = \frac{f \cdot L_2}{L_1+L_2} \doteq f \quad (6.7)$$

となって、欠陥像のぼけはほぼX線源の大きさと同じになる。

この方法ではX線TV法を用いることもできる。

また、試験片と写真フィルムが遠いので、散乱X線の影響が少なくなる長所がある。

c X線コンピュータトモグラフィ (X線CT)

今まで述べた方法では一方向からX線をあてて、透視するだけであるから、2つの欠陥像が重なってしまうこともある。2方向から透視すれば2つの欠陥は分離して見える。しかし欠陥がもっと沢山あるときは、その分布状況はまだよくわからない。

X線コンピュータトモグラフィでは、上の方法を発展させて、あらゆる方向から試験片を透視して、そのデータをコンピュータで合成して、試験片の精密な断面像を作る。図14のように点状X線源から、紙面と垂直方向には薄い、扇状にX線を発射して試験片にあて、試験片の背後に並べられた小さなX線検出器の列でX線強度を測定して、直ちにコンピュータのメモリに記録する。次にX線管と検出器列を同時に試験片を中心にして少し回転して同様の測定を行う。この操作をくりかえしてあらゆる方向からの透視データを収集する。

この方法は医用診断装置として発展して、セラミックスの非破壊検査にも使用されはじめている。

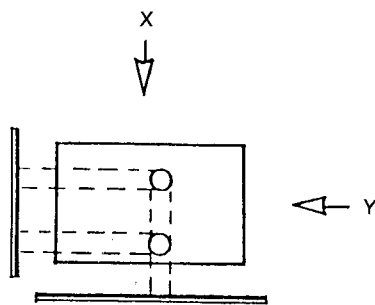


図13 2方向からのX線照射

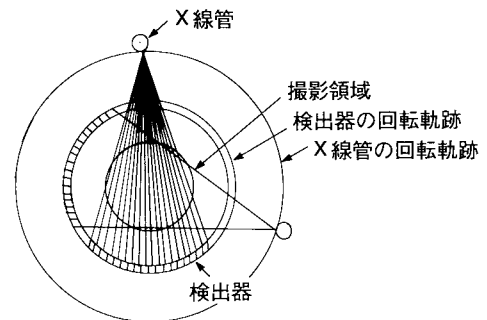


図14 コンピュータトモグラフィの原理¹⁾

出典、コロナ社、ME技術マニュアル

⑤. X線の管理

a X線の人体への影響

X線は被曝時には何も感じないが、後になってやけど、ただれ、痛み、はきけなどの症状が現われる。被曝量が多いと傷害が永続的なものになったり、死亡することもある。遺伝的な影響も生ずる。

b X線の防護

X線は危険なものであるから、使用時には被曝しないよう極力努めなければならない。X線の防護には次の3つの方法しかない。

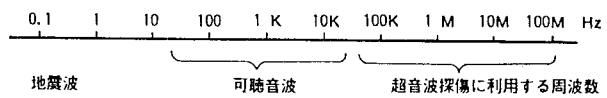
i. X線源と人体との間に、しゃへい物をおく。

- ii. X線源と人体との距離を大きくとる。
- iii. 放射線を受ける時間を短くする。

学校などでは、コンクリートまたは鉛板入りの壁と扉で囲まれた照射室の中にX線装置を設置して、その操作を照射室外から行うか、X線しゃへいボックス内にX線管球を入れてある装置を使用するのがよい。

c X線の管理

X線の防護に関しては労働省令「電離放射線障害防止規則」に細かく定められている。一般に上記のボックス形X線装置（ボックスによってX線がしゃへいされ、その扉が開いているときはX線の発生ができないほどの安全機構がついている）以外のX線装置の取扱いには「X線作業主任者」の資格が必要である。



(4) 超音波探傷検査

図15 音波の周波数による分類

①. 原理

人間の耳に聞きとれない高い周波数の音波を超音波という。超音波のパルス（非常に短時間の音）を試験片に投入すると、内部に欠陥がある場合はそこで反射されて帰ってくる。反射波が帰ってくるまでの時間と方向、反射波の大きさを測って欠陥の位置と大きさを知ることができる。

音波には図16に示されているように5種類の波がある。セラミックスの検査には主として縦波、時に横波が使われる。

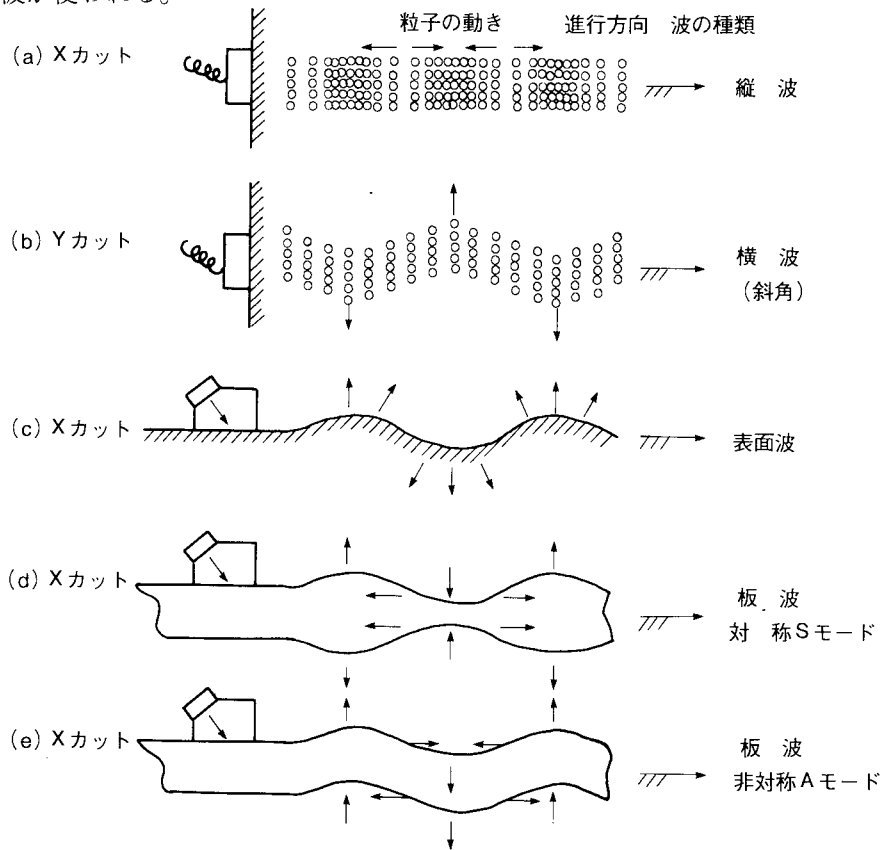


図16 超音波の種類¹⁾

②. 超音波の発生と検出

圧電効果を利用して発生させる。水晶のような圧電物質は、機械的な圧力を加えて歪ませると、その表面の電圧が現われる。逆に水晶を2枚の電極にはさんで電圧をかけると変形する（図17）。したがって交流電圧を加えれば振動して音波源となり、逆に超音波が来るとその振動が電圧に変えられるから、圧電物質の音の発信と受信の両方に使うことができる。圧電物質として水晶の他、チタン酸バリウム、ジルコン酸鉛、硫酸リチウム、ニオブ酸鉛などのセラミックスも使用されている。

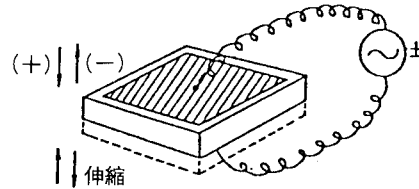


図17 振動子の動作^{*2)}

出典 *1)*2) 日刊工業、非破壊検査便覧

③. 超音波の性質

a 指向性

振動子の直径に比べて波長が短いため指向性が強くなる。振動子前面の音の強さは、振動子前面では複雑な分布を示すが、遠ざかるにつれて一様な分布になる。振動子から遠く離れたところでの音の拡がりの角度（半角）は表3のようにになっている。超音波はほとんど直進すると考えてよい。

表2 いろいろの物質中での音速

物質名	密度 g/cm ³	縦波音速 m/sec	横波音速 m/sec
変圧器油	0.92	1390	
水	1.00	1480	
グリセリン	1.25	1920	
アクリル樹脂	1.18	2720	1460
水晶	2.65	5750	
鉄	7.70	5850	3230
アルミニウム	2.69	6260	3080
窒化ケイ素（常圧焼結）	3.05	9620	5450
アルミナ（常圧焼結）	3.79	10360	6130
炭化ケイ素（ホットプレス）	3.17	11780	7480

表3 いろいろな物質の中での超音波の波長、指向角

物質名	縦波波長			横波波長			指向角 (10mmφ円形振動子の場合)					
	mm			mm			縦波(°)			横波(')		
	5MHZ	10MHZ	25MHZ	5MHZ	10MHZ	25MHZ	5MHZ	10MHZ	25MHZ	5MHZ	10MHZ	25MHZ
水	0.296	0.148	0.0592				2.1	1.0	0.4			
変圧器油	0.278	0.139	0.0556				1.9	1.0	0.4			
グリセリン	0.384	0.192	0.0768				2.7	1.3	0.5			
アクリル樹脂	0.544	0.272	0.109	0.292	0.146	0.0584	3.8	1.9	0.8	2.0	1.0	0.4
アルミニウム	1.25	0.626	0.250	0.616	0.308	0.123	8.4	4.4	1.7	4.3	2.2	0.9
水晶	1.15	0.575	0.230				8.1	4.0	1.6			
アルミナ(常圧焼結)	2.07	1.04	0.414	1.226	0.613	0.245	14.6	7.3	2.9	8.6	4.3	1.7
炭化ケイ素(ホットプレス)	2.36	1.18	0.471	1.496	0.748	0.300	16.7	8.3	3.3	10.5	5.2	2.1
窒化ケイ素(常圧焼結)	1.92	0.962	0.385	1.09	0.545	0.218	13.5	6.7	2.7	7.6	3.8	1.5

b 境界面での反射・屈折

i. 垂直入射の場合の反射率・透過率

超音波が垂直に入射する場合、縦波が入射するときは縦波が、横波が入射するときは横波が反射される。そのときの振幅反射率、振幅透過率は、

$$\text{振幅反射率 } R = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad \text{振幅透過率 } T = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad (6.8)$$

Z_1 、 Z_2 はそれぞれ、入射側、透過側の物質の音響インピーダンスで

$$Z = \text{密度} \times \text{音速}$$

である。表6、3にいくつかの物質の境界面での反射率を示す。

音の強さを音による圧力(音圧)で表すことも多いが、音圧の反射率、透過率は次の式で表される。

$$\text{音圧反射率 } Y = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad \text{音圧透過率 } t = \frac{2Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (6.9)$$

ii. 斜め入射の場合の入射角と反射角、入射角と屈折角の関係

入射波は縦波か横波のどちらか一方の波であっても、反射波と透過波(屈折波)は図18のように両方の波を含んでいる。ただし液体の中では横波は存在しない。

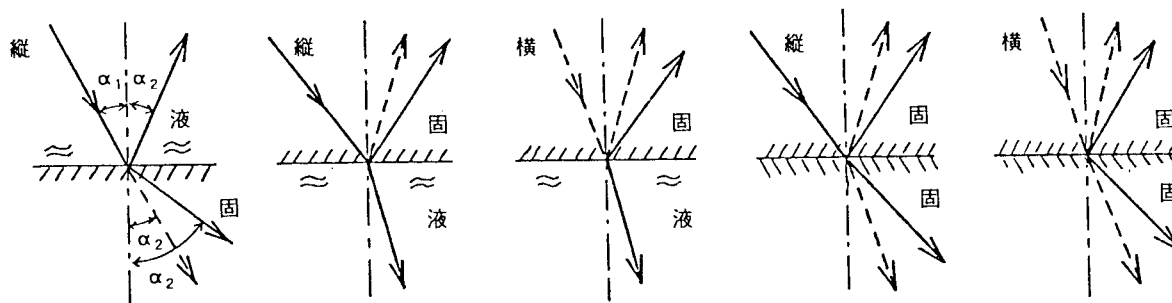


図18 いろいろの場合の反射、屈折 (→縦波、→横波)

表 4 各種物質の境界における反射率（垂直入射・縦波、％）

物質名	縦波に対する 音響インピー ダンス $\times 10^6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{S}}$	空 気	変 圧 器 油	水	グ リ セ リ ン	ア ク リ ル 樹 脂	ア ル ミ ニ ウ ム	窒 化 ケ イ 素 （常 圧 焼 結）	炭 化 ケ イ 素 （ホ ッ ト プ レ ス）	ア ル ミ ナ （常 圧 焼 結）	銅
銅	45.3	100	95	94	90	87	46	21	9.7	7.1	0
アルミナ（常圧焼結）	39.3	100	94	93	88	85	40	15	2.6	0	
炭化ケイ素（ホットプレス）	37.3	100	93	92	88	84	38	12	0		
窒化ケイ素（常圧焼結）	29.3	100	92	90	85	80	27	0			
アルミニウム	16.8	100	86	84	75	68	0				
アクリル樹脂	3.21	100	43	37	14	0					
グリセリン	2.40	100	30	24	0						
水	1.48	100	7.2	0							
変圧器油	1.28	100	0								
空気	0.00045	0									

入射角と反射角または屈折角の間には、光の屈折の場合と同じ

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{C_1}{C_2} \quad (6.10)$$

の関係が成立する。ただし α_1 ：反射角、 α_2 ：反射角または屈折角、 C_1 ：入射波の音速、 C_2 ：反射波または屈折波の音速である。この関係は異種の波の間にも成立する。図19に例を示す。例えば水からアルミナに入射する場合、水中とアルミナの中では音速の比が大きいために、大きく屈折する。入射角が約 8° 以上になると縦波は (6.10) 式を満たせなくなって全部反射する。入射角が約 14° 以上になると横波も全反射する。

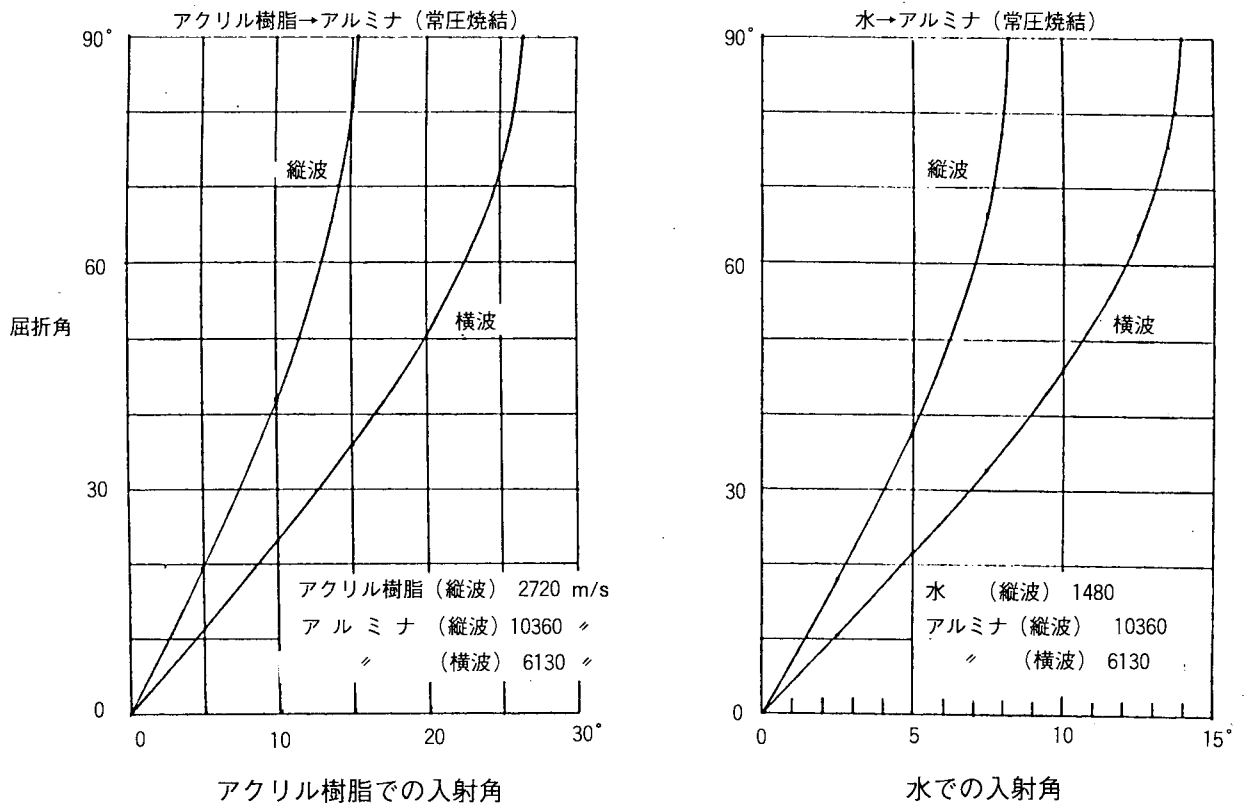


図19 水、アクリル樹脂から縦波がアルミナに向かって入射したときの、入射角と屈折角の関係

iii. 斜め入射の場合の反射率、透過率

斜め入射の場合の反射率、透過率は計算式は複雑なので省略するが、反射率の1例を図20に示す。縦波が金属の内部から表面に向ってきた場合の表面での反射率である。反射率が1に満たない分は横波として反射されている。

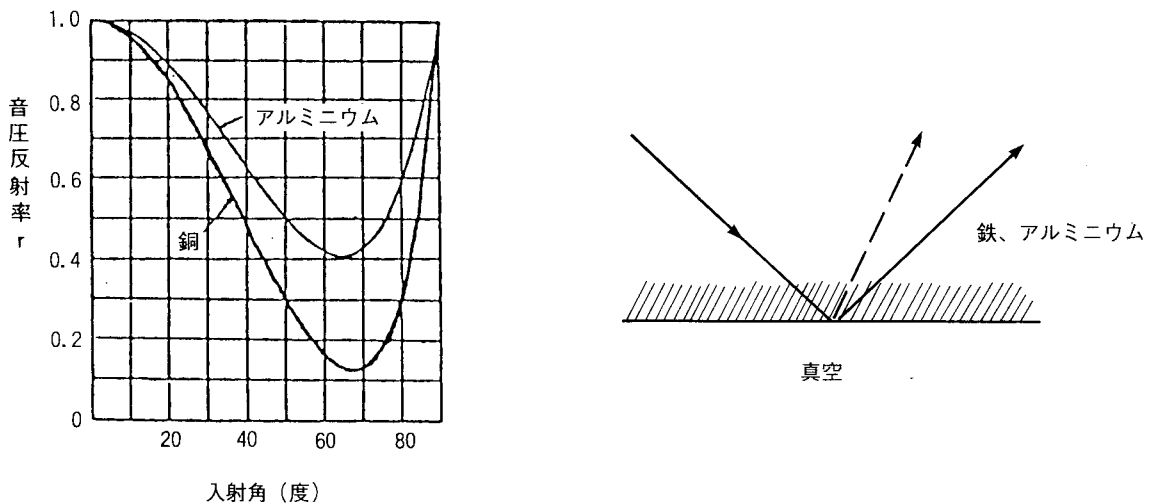


図20 縦波の斜め入射の場合の縦波の反射率^{*)}

*)出典 日本非破壊検査協会：超音波探傷試験 A

④. 検査方法

a 通常法

セラミックスの場合は検出しなければならない欠陥が小さいので、解像力の向上のため、金属材料の検査の場合より高周波 (10MHz ~ 50MHz) の超音波が用いられる。音響レンズによって超音波収束することも行われる。

簡単な装置の構成例を図21に示す。この装置では試験片と探触子 (超音波の発信と受信を兼ねた圧電素子と音響レンズを1個のケースに収めたもの) を水中に入れ、探触子を水平面内でX-Y方向に走査し、これと同期してX-Yプロッタのペンを動かす。欠陥からの反射超音波を検出したときは、プロッタのペンを上げるようにすれば欠陥部が白く抜けた模様をかくことができる。

図21で、同期信号発生回路では一定間隔 (例えば1 KHz) でパルスが発生する。高電圧パルス発振回路でそのパルスを受けると、数100Vのパルスを1個発生する。このパルスは圧電素子に送られ、それによって圧電素子はその厚さで定まる固有振動数で振動する。この振動が超音波として発信される。発信された超音波は、欠陥その他で反射されて戻り圧電素子で受信される。受信された信号波形は減衰、増幅、平滑されて、ブラウン管の垂直偏向板に加えられる。

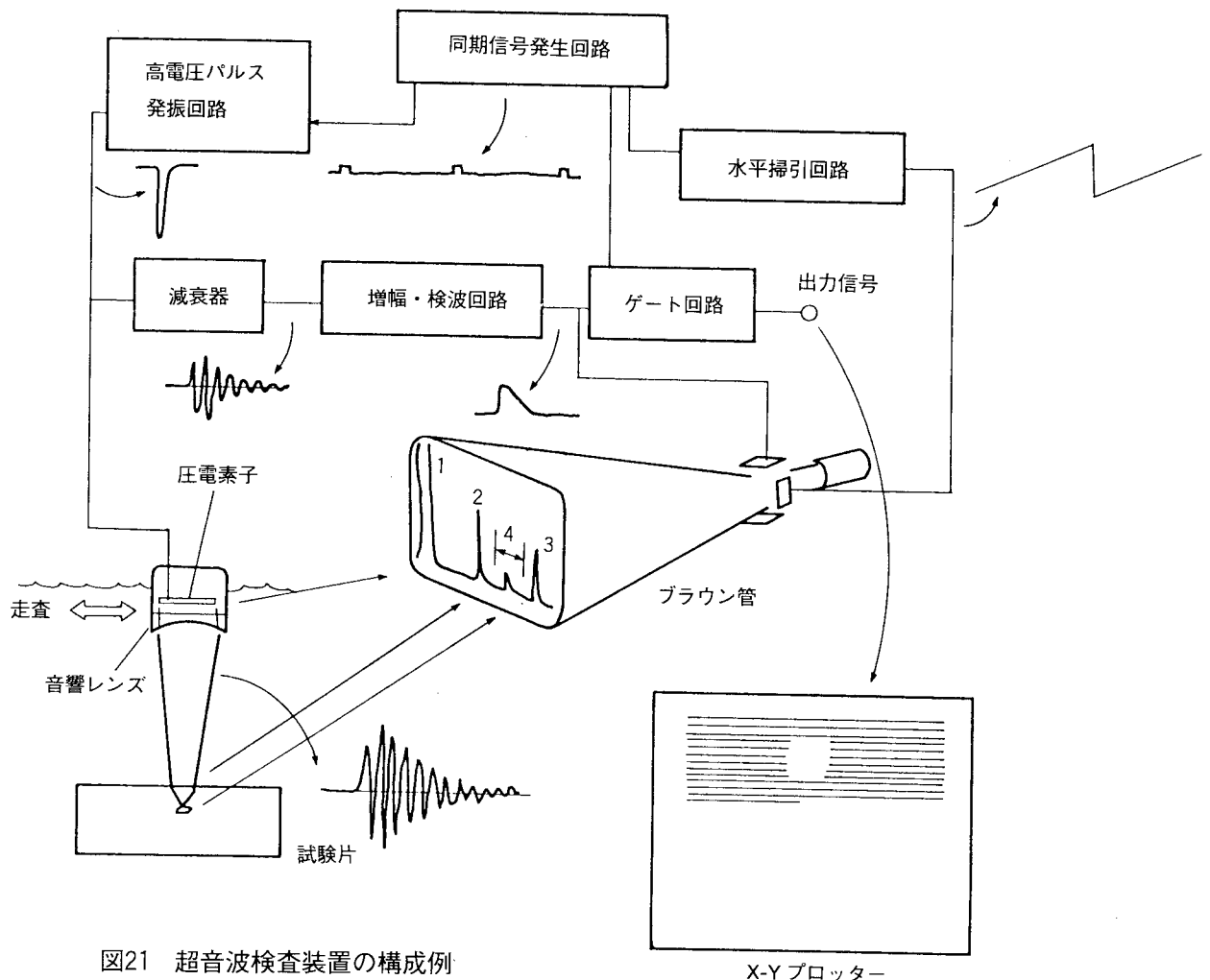


図21 超音波検査装置の構成例

一方、横軸掃引回路は同期信号発生回路からのパルスを受けて、鋸歯状波電圧を発生し、ブラウン管の電子ビームを水平方向に掃引する。このようにしてブラウン管上には、例えば図21の中に示されているような波形が現われる。この場合ピーク4が欠陥からの反射である。このように受信信号の中には不要の信号も混っているので、例えばブラウン管上の矢印で示した範囲の信号のみ通過させるようなゲート回路を通して、信号をX-Yプロッタに送る。

図22はセラミックス用の超音波検査装置の例で、X-Yプロッタの代わりにブラウン管上に欠陥模様を表示するほか、種々の機能がもりこまれている。

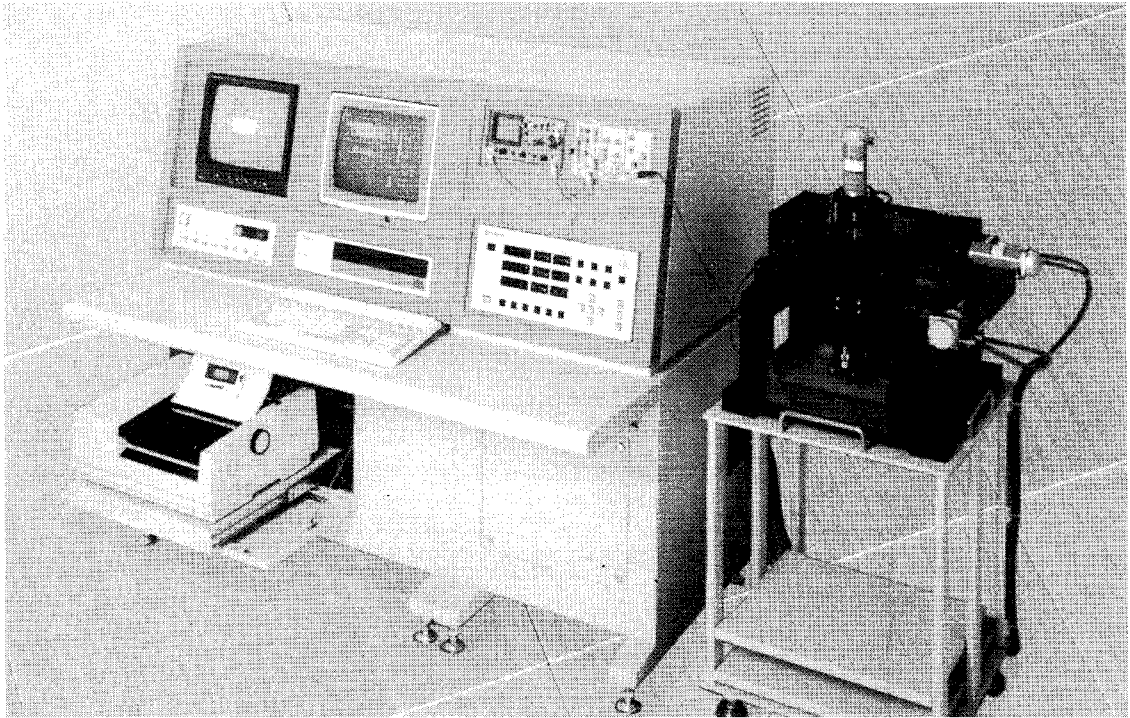


図22 セラミックス超音波検査装置の例（日立建機 AT5000）

b 超音波顕微鏡

図23のような配置で、ZnOなどの圧電素子から発射された超音波をサファイヤなどでつくった音響レンズで試験片上に収束し、反射波を記録しながら、試験片上を走査する。解像力を上げるために100MHz ~ 1000MHzの非常に高い周波数の超音波が用いられる。超音波を試験片上で1 μm 以下に収束できる。表面と表面から100 μm 位迄に存在する欠陥を検出することができる。

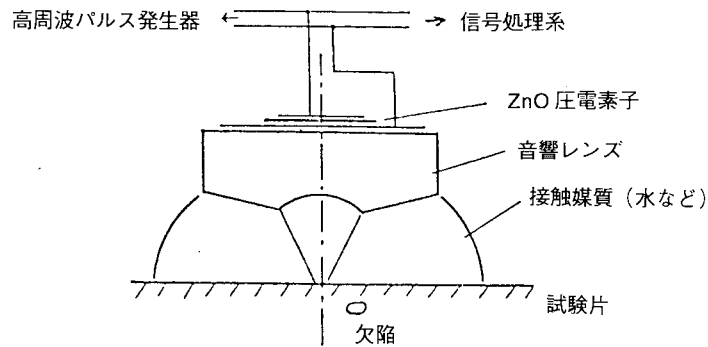


図23 超音波顕微鏡の原理図

c レーザー走査型超音波顕微鏡

図24のように試験の斜め下から100MHz くらいの連続した縦波超音波を送ると、試験片には横波だけが入って、これが試験片の表面に小さなさざ波を作る。試験片の表面または内部に欠陥があるとさざ波の模様に変化が生ずる。このさざ波模様はプラスチック製のカバーに伝わる。カバーの下面には金の蒸着が施してあって光をよく反射するようにしてある。上からレーザー光でこの金蒸着面を走査することによって、さざ波模様を観察する。

この方法で $10\mu\text{m}$ くらいの表面クラック、数 $10\mu\text{m}$ の内部空孔が検出できる。

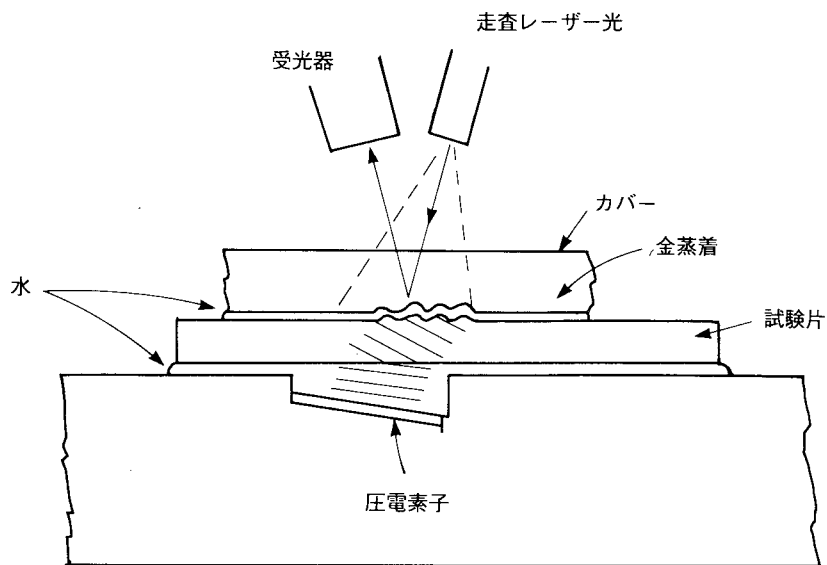


図24 レーザ走査型超音波顕微鏡の原理

資料1 浸透探傷検査（判明した欠損例と染色浸透液）

浸透探傷検査には、染色浸透探傷法と蛍光浸透探傷法の2種類がある。染色浸透探傷法は主として赤色の染料を欠陥に浸透させる方法で簡便である。蛍光浸透探傷法は蛍光染料を浸透させるので、暗室で紫外線を照射しないと欠陥の観察ができないが、探傷感度は高い。

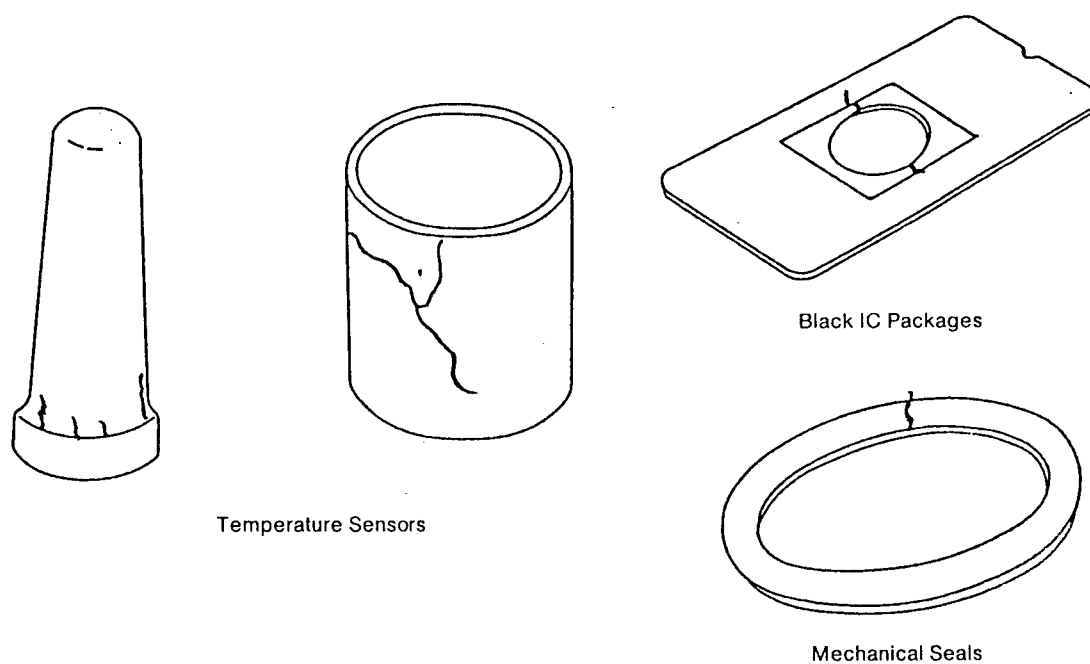


図25 浸透探傷検査で判明した欠陥

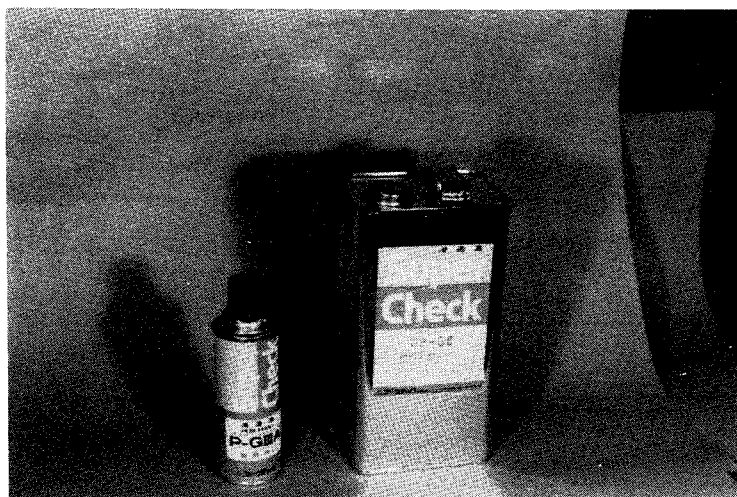


図26 染色浸透液

資料2 X線照射室、X線発生装置及び露出線図の例

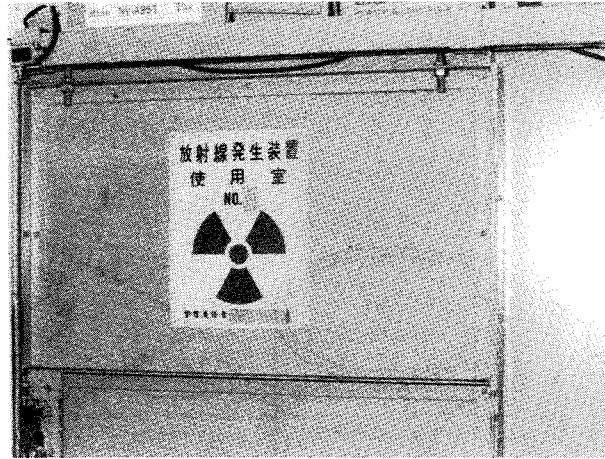


図27 X線照射室

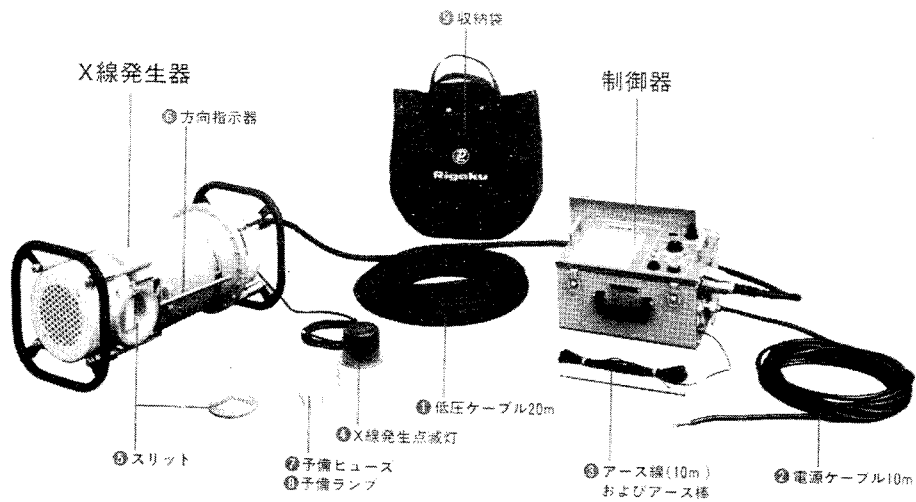
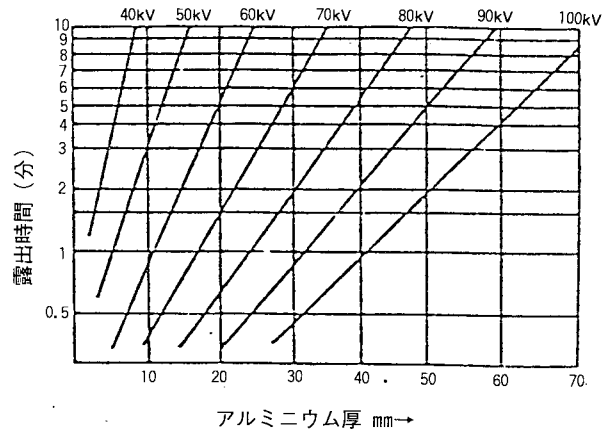
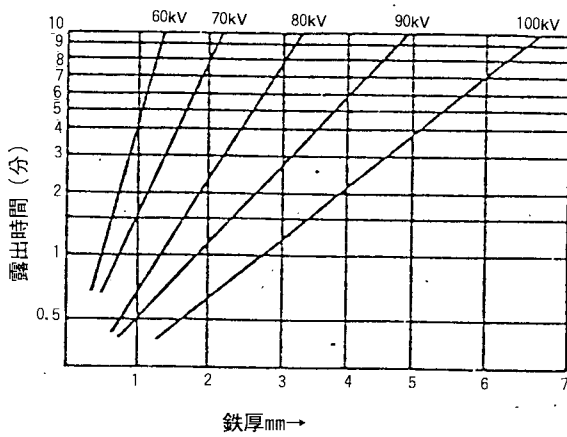


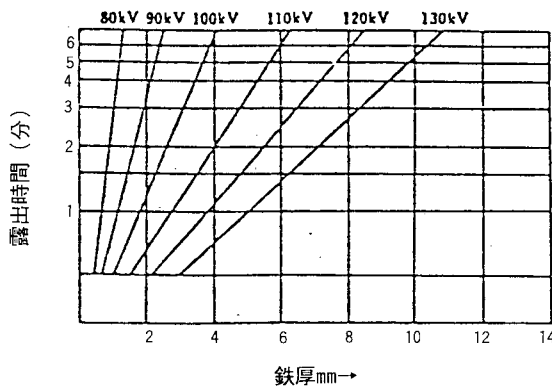
図28 X線発生装置

試験片の材質、厚さ、検出しようとする欠陥の大きさによって、X線の撮影条件が大きく異なるので、試験片の種類によって、X線装置を選択する必要がある。逆にすでにX線装置が設置されていれば、それに適した試験片を選べばよい。図29の3種の露出線図を目安にしてX線装置または試験片の選択ができる。これらの露出線図は、機種によって違うし同一機種でも経時変化があるので、あくまでも目安である。アルミナ、窒化ケイ素、マグネシアなどは大体アルミニウムと同じと考えられる。ジルコニアはその1.5倍の厚さの鉄と同じ位である。すなわちジルコニア10mm厚の板に対しては鉄15mmに対する撮影条件がおおよそ適用できる。例えばアルミナ10mm厚の試験片に対して40~60kVp、ジルコニア5mm厚の試験片に対して100kVp~200kVpのX線装置が適当であろう。



フィルム：フジ#100
 増感紙：なし
 フィルム焦点距離：60cm
 フィルム濃度：1.5
 現像（タンク）：20℃ 5分

(a) RIGAKU 100GS-Bの露出線図



フィルム：フジ#100
 増感紙：Pb0.03（鉛箔増感紙0.03mm）
 フィルムX線焦点距離：60cm
 フィルム濃度：1.5
 現像（タンク）：20℃ 5分

(b) RIGAKU 130G-Bの露出線図

図29 露出線図の例（理学電機カタログより）