

超音波スペクトロマイクروسコピーによる 微小領域の弾性特性評価

井原 郁夫*

1. はじめに

所望の材料加工を達成するためには、被加工材料の特性はもちろんのこと、加工工具の特性をも的確に把握しておかねばならない。特に切削や塑性変形をとまなうハードな機械加工に際しては、被加工材料と工具材料の両者の力学的性質に関する情報が不可欠となる。この意味で、新素材の創製ならびにその加工技術の進展は材料評価技術の支援なしには成し得ないと言える。

材料の力学特性評価に関して、その巨視的評価はかなり成熟している。すなわち、種々の材料試験法が既に規格化されており、また、X線や超音波などを用いた非破壊評価手法も確立されている。これに対して、力学特性の微視的評価はまだ緒についたばかりである。しかし、近年のハードウェアの進歩により、評価領域の大きさは次第に小さくなりつつある。力学特性評価における空間分解能の向上には二つの重要な工学的意義がある。一つは、将来的にマイクロマシンなどで使用されるであろう極微小構造材料の評価への適用である。もう一つは、材料の巨視的特性と微視的特性との関連を明らかにすることにより、信頼性の高い力学構成則を構築することである。多岐にわたる工業的ニーズに対応すべく創製されている種々の複合材料に対しては、従来の経験的・巨視的構成則でその力学挙動を正確に予測することはもはや困難であるため、その微視構造を考慮した応力-ひずみ関係を明らかにすることが望まれている。これらの観点から、力学特性の局所的評価技術の開発が急務となっている。また、局所領域という点では、材料の表面層の評価もまた重要である。この背景には、材料表面が常に外力や環境の影響を直接的に受けるクリティカルな場所であるということに加え、種々の表面改質層や加工変質層の評価への要望がある。

本研究は上記の局所的評価のニーズに応えるべく超音波法によるアプローチを行ったものである。超音波は弾性波として材料中を伝搬し、その伝搬挙動（音速や減衰特性）は材料の力学特性と密接に関連している。これに着目し、市販の超音波顕微鏡をはじめとする種々の計測手段を用いて空間分解能の高い超音波計測を行うことで、局所領域における新しい材料情報を得ようとする試みが精力的に成されている⁽¹⁾⁽²⁾。そこでは主にレーリー波に代表される弾性表面波の挙動を指標として表面層における種々の材料評価が成されているが、その計測信号の基本となっているのは材料表面の超音波反射率である。そこで本研究では、この超音波反射率の局所的計測を行うとともに、その周波数解析ならびに逆解析手法を交えることで、より多彩かつ信頼性の高い局所的力学特性評価を目指した。ここでは、

その測定手法と、いくつかの構造材料に対する適用例を概説する。

2. 超音波スペクトロマイクروسコピー

超音波スペクトロマイクروسコピーとは、局所領域の超音波スペクトラムを解析することにより材料を評価しようとする手法である⁽¹⁾⁽²⁾。それを達成するにはいくつかの手段があるが、ここでは、超音波斜入射法を採用した。

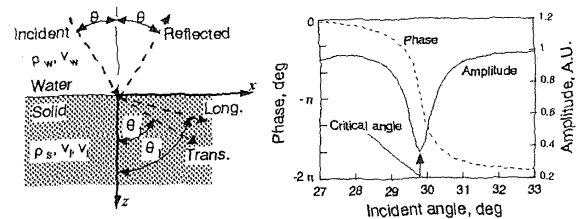
2.1 評価原理

図1(a)に示すような液体/固体界面における液中からの平面波の反射を考える。このとき、入射波と反射波の振幅の比として表される超音波反射率 R は、一般に複素数で表され、反射率 R の位相と強度は入射角 θ の変化とともに図1(b)のような挙動を示す。この図において、入射角が 30° 付近で約 2π radの急激な位相変化と強度の低下が観察される。これはその角度付近での表面波の励起によるものであり、位相変化の最も急峻となる入射角度が表面波の臨界角 θ_c に相当する。このとき、表面波速度 v_{SAW} はこの臨界角 θ_c と水の音速 v_w を用いてスネルの法則より

$$v_{SAW} = v_w / \sin \theta_c \quad \dots \dots \dots (1)$$

として求められる。なお、この v_{SAW} は反射率の強度変化から求めることもできる⁽³⁾。

反射率は、材料が異方性の場合には測定面内の方位角 ϕ に依存し、また、材料がなんらかの膜構造を有する場合には周波数に依存する。したがって、式(1)より求められる表面波速度もまた、方位角依存性 $v_{SAW}(\phi)$ ならびに周波数依存性 $v_{SAW}(f)$ を示すことになり、それらを指標として異方性材料や表面膜構造材料の弾性特性や構造を評価することができる^{(4)~(6)}。さらに、反射率の強度変化の周波数依存性より表面波の減衰特性を評価することもできる⁽⁷⁾。この減衰特性は材料の結晶粒径、微細組織、ポロシティ、微小き裂などを評価するための指標として用いることができる。このように、通常は、反射率から音速や減衰特性を求



(a) 固体/液体界面での平面波の反射と屈折 (b) 入射角変化にともなう反射率の位相と強度の変化

図1 反射率による表面波臨界角の評価

め、それを材料評価のための指標として用いるが、反射率自体を指標として用いることもできる⁹⁾。

2. 2 測定装置

本研究では、一對の音響レンズによる超音波斜入射法を援用した測定装置を用いた。この装置は超音波顕微鏡をはじめとする他の表面波測定手段と比べ、(1) 微小領域における超音波反射率の絶対計測が可能であり、その理論解析を交えて表面波挙動の詳細な評価ができる、(2) 高帯域インパルス波を用いることでスペクトロスコピー的評価が容易となる、という特徴がある。図2は反射率の測定に用いた超音波スペクトラム顕微鏡⁹⁾の構成図を示す。反射率は、平面レンズによりインパルス波を試料面上に照射し、その反射波を球面レンズにより受信することにより測定される。このとき、平面レンズによる高い角度分解能と、球面レンズによる高い空間分解能が得られる。すなわち、球面レンズの集束性と圧電体面での電気的位相干渉により焦点領域からの特定方向の反射波のみが検出される。この反射波信号は材料表面の超音波反射率に比例するので、各入射角に対する反射波信号をフーリエ解析することにより、反射率の位相と強度を周波数 f と入射角 θ の関数として得ることができる。本研究では入射角 20° から 40° の範囲で反射率を測定した。現有装置では、周波数帯域は $10\sim 150\text{MHz}$ において表面波速度を約 0.07% の精度で測定できる。また、空間分解能は周波数に依存するが、約 $20\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 程度である。

3. 適用例

3. 1 傾斜機能コーティング膜の弾性特性分布⁽¹⁾

近年、組成や構造を材料内部で連続的に変化させた材料、いわゆる傾斜機能材料 (functionally gradient materials: FGM) が、極端環境用材料として注目されている。FGMの材料設計、強度や機能の評価あるいはそのための数値計算などにおいては、FGMの物性を正確に把握しておく必要がある。特に、FGMの熱的あるいは機械的負荷時の損傷メカニズムを解明するためには、その弾性特

性に関する情報が必要となる。FGMは複合材料とみなせるのでその特性を理論的に予測することも可能であるが、何よりその実測が望まれる。しかし、既存の弾性評価手法では測定の空間分解能が不十分であるため、FGMの傾斜層の弾性特性を実測することは困難である。そこで、前述の超音波斜入射法をこのFGMの弾性特性分布の評価に適用する。

試験片には、遮熱特性向上を目的としたプラズマ溶射による傾斜組成コーティング材を用いた。基材はNi超硬合金(IN738LC)で、プラズマ溶射時に部分安定化ジルコニア($\text{ZrO}_2\text{-}8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$: PSZ)粉末とCoNiCrAlY粉末の供給割合を 20% 単位で段階的に変えることにより傾斜コーティング層を形成した。両粉末の粒径は約 $17\mu\text{m}$ である。溶射は電圧 68V 、電流 685A 、溶射距離 275mm 、速度 200mm/s 、Ar減圧中で行い、その後、Ar中 1393K で 2h 保持して拡散熱処理した。なお、トップコート部(PSZ 100%)は大気中で溶射した。図3に試験片の寸法形状を、図4にその断面写真を示す。表面波速度の測定はこの断面上で行った。

表面波速度の測定方向は図4の x 方向とし、超音波センサーを z 方向に $30\mu\text{m}$ 間隔でリニア走査することにより、傾斜領域の反射率を逐次測定し、それを基に表面波速度 v_{SAW} の分布を求めた。測定周波数は 80MHz で、このときの z 方向の空間分解能は約 $40\mu\text{m}$ である。測定は図3に示すA、B、Cの3カ所で行った。

図5は測定した v_{SAW} の分布である。傾斜領域において v_{SAW} が顕著に変化しているが、測定場所(A、B、C)によるその有意な差は見られない。なお、PSZ 100% の最表面層は大気中溶射により製膜されているため気孔が多く存在する。この層の v_{SAW} の測定結果がばらついているのは、

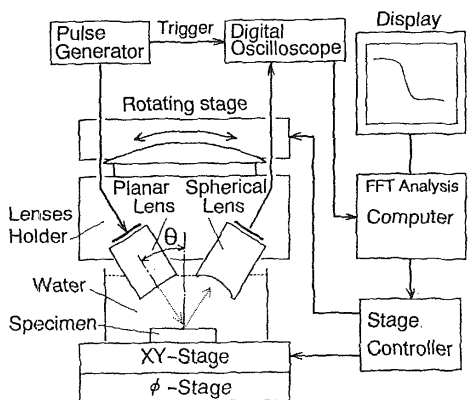


図2 超音波スペクトラム顕微鏡の構成図

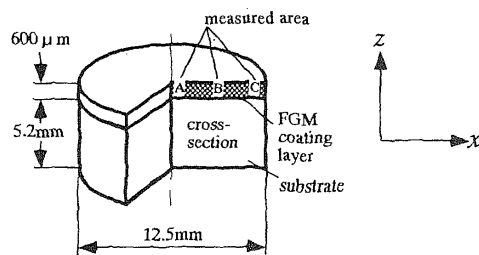


図3 FGM試験片の寸法形状

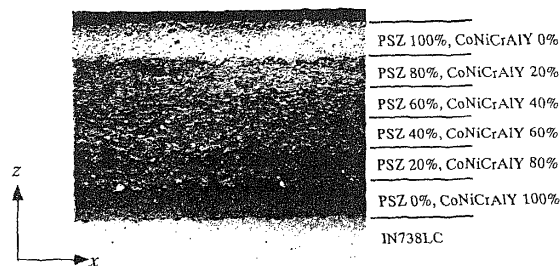


図4 FGM試験片の断面写真、各層の厚さは約 $100\mu\text{m}$

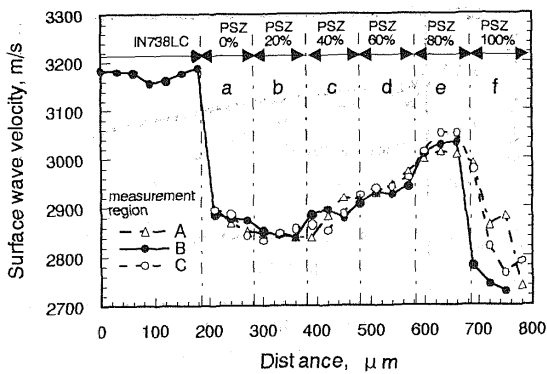


図5 FGM試験片の表面波速度分布の測定結果

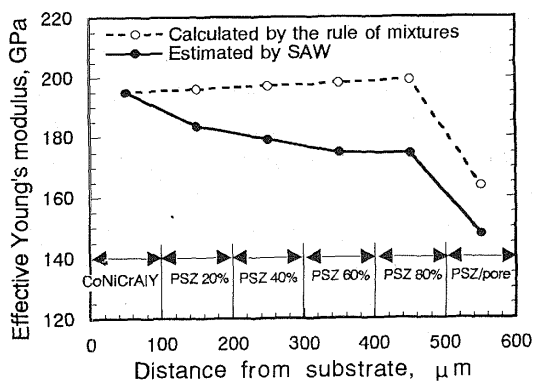


図6 FGMのヤング率分布の推定結果

この気孔による組織不均一性のためである。

図5の v_{SAW} の分布を元に、FGMのヤング率分布を推定した結果を図6に示す。図中には、Hashin-Shtrickmanの複合則理論を用いてPSZ/CoNiCrAlY複合体のヤング率をそれらの混合割合をパラメータとして計算した結果を比較のために示した。図6が示すとおり、傾斜領域のヤング率分布の測定結果は複合則による予測値と一致していない。これは、粉体を出発材とするFGMの分散組織あるいはネットワーク組織の弾性率が、必ずしも複合則理論を満足していないことを示唆している。

ここで得られた弾性率の測定結果に関してはその妥当性の検証（例えば、バルク材料を用いた巨視的測定値との比較）が必要であると考えられるが、少なくとも、厚さ100 μ m程度のコート膜の表面波速度をその断面より直接的に測定できることが示された。もし、膜厚がさらに薄くなりミクロンオーダーになると、このような断面からの直接的測定は極めて困難になる。その場合には、後の3.3節で示すような表面波速度の周波数依存性を利用した薄膜評価法を用いることが効果的である。

3.2 結晶粒の弾性異方性評価

反射率から求めた表面波速度の測定方位角依存性を指標として、異方性材料、例えば単結晶の弾性異方性を評価することができる⁽⁹⁾。ここでは、その局所的測定手法

の長所を生かして、多結晶材料中の一つの結晶粒を測定対象としてその異方性評価を試みる。用いた試験片は冷間圧延後、調質圧延した極低炭素鋼板で、これを1173Kで約60秒間加熱して焼鈍することにより結晶粒を数百 μ m程度の大きさに成長させたものである。図7にその結晶粒写真を示す。なお、これらの各結晶粒は $\langle 111 \rangle // ND$ （試料面法線方向）の強い配向性をもつことがX線回折により確認されている。この試験片を用いて、図8に示すように一つの結晶粒に超音波ビームを照射し、その反射率の方位角依存性を測定した。さらに、その反射率の位相データを用いてレーリー波モードの表面波速度の方位角依存性を求めた結果を図9に示す。図中にはFeの弾性定数より求めた計算結果も示してある。測定結果と計算値とがほぼ一致していることから、このように表面波速度をパラメータとして、多結晶材料中にある特定の結晶粒の異方性をも精

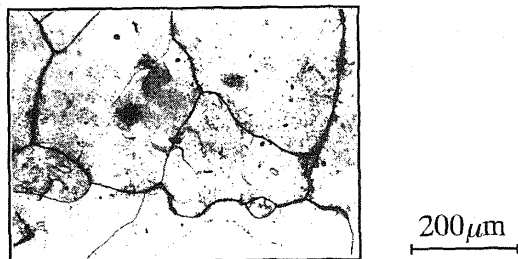


図7 粗大化した炭素鋼結晶粒

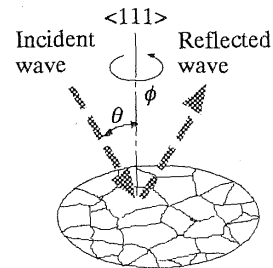


図8 炭素鋼結晶粒の反射率の方位角依存性の測定

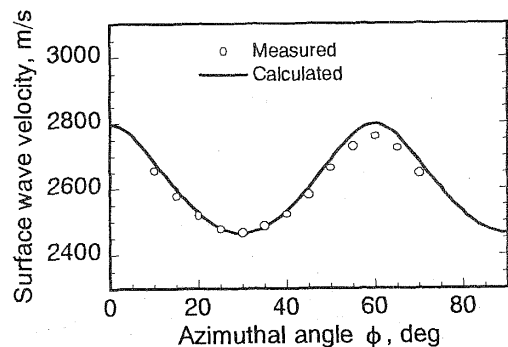


図9 炭素鋼結晶粒の表面波速度の方位角依存性

度よく検出できることがわかる。また、図9の方位角依存性を元に単結晶の弾性定数を同定することも可能である⁽¹²⁾。

3. 3 粒子分散コーティング薄膜の評価

コーティング材料のような表面膜構造を有する材料では、その表面波速度が顕著な周波数依存性(分散特性)を示す。これを利用することで、コーティング薄膜の弾性率、密度、膜厚さらには膜と基盤間の密着状態などを評価することができる。膜特性や膜厚に関しては、表面波速度の分散特性に対して逆解析手法を適用することで定量的な評価が可能である⁽⁷⁾。ここでは、薄膜中に微粒子を分散させることで強度と機能の向上を図った、いわゆる粒子分散コーティング薄膜の弾性特性評価にこの逆解析手法を適用した結果を示す⁽¹⁴⁾。

試験片には、工業的に実用化されている分散メッキ膜の一つであるSiC分散Ni-Pメッキ膜を用いた。これは、無電解Ni-Pメッキ中に微細なSiC粒子を分散させた複合メッキ膜で、Ni-Pマトリクスの優れた機械的特性と耐食性に、SiC粒子による耐摩耗性および摺動性を付加した高強度メッキ皮膜である。ここでは、SiC粒子を分散させた無電解Ni-Pメッキ浴にて約90℃、1時間で成膜した後、約300℃で焼鈍したものを用いた。膜厚は10.0 μm、SiC粒子径は約0.2 μm、メッキ膜中のSiC粒子の体積含有率は約15%である。Ni-Pマトリクスの成分組成はNi-92wt%、P-8wt%である。なお、基盤材は炭素工具鋼SK3である。また、比較のために、同じ条件で作製したほぼ同じ膜厚(10.5 μm)のNi-Pメッキ膜(SiC粒子を含まない)の評価も行った。今後、SiC粒子を分散させたものをNi-P-SiC/Steel、SiC粒子を含まないものをNi-P/Steelと呼ぶ。図10にNi-P-SiC/Steel試験片の断面写真を示す。

図11は反射率測定によって求めた両試験片の表面波速度の分散曲線を示す。この図からわかるように、Ni-P-SiC/SteelとNi-P/Steelの分散曲線は明確に異なっている。両試験片の薄膜マトリクス(Ni-P)の特性は同じと考えられるので、この分散曲線の相違は、SiC粒子の分散の有無に基づくものであるとみなすことができる。SiC粒子径は約0.2 μmとメッキ膜厚10 μmに比べて十分に小さく、それらはメッキ膜中にランダムに分散していると考えられる。また、この粒子径は表面波の

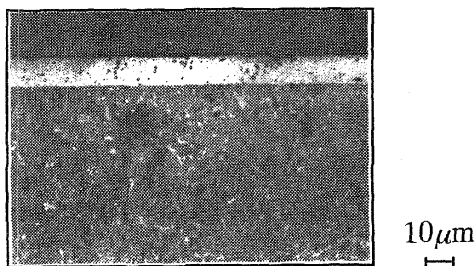


図10 Ni-P-SiC/Steelの断面写真

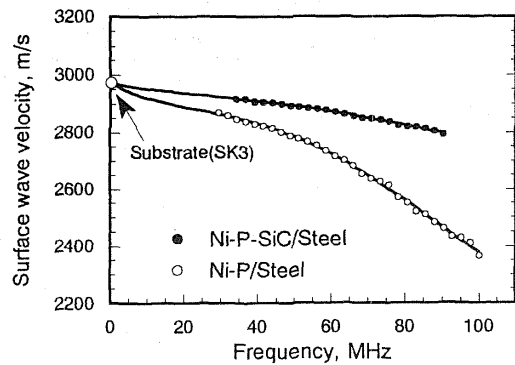


図11 分散曲線の測定結果

波長30~100 μmに対しても十分に小さい。したがって、図11のNi-P-SiC/Steelの分散曲線は、SiC粒子を含むNi-Pメッキ膜の平均弾性率を反映したものであると考えてよい。そこで、この分散曲線に対して逆解析手法を適用し、メッキ膜の弾性率と密度を同定した。表1は独立した10回の逆解析より得られた結果を示す。すなわち、Ni-P-SiC膜およびNi-P膜のヤング率、ポアソン比および密度の同定結果の平均値とその95%信頼限界が示されている。

さて、表1に示した結果より、Ni-P-SiC膜のヤング率はNi-P膜に比べて明らかに大きいことがわかる。この結果は硬いSiC粒子の添加による分散強化を定量的に示すものである。なお、SiC粒子のヤング率は約410 GPa程度であり、Ni-Pマトリクスのそれよりもかなり大きい。また、SiC粒子の密度が約3200 kg/m³程度とかなり小さいことを考慮すると、Ni-P-SiC膜の密度がNi-P膜に比べて小さいことも妥当である。Ni-P-SiC膜の密度の推定値7676.6 kg/m³はSiC粒子の体積含有率から計算される理論密度7525 kg/m³とも近い値となっている。このように、本逆解析により同定した各メッキ膜のヤング率および密度は少なくとも定性的には妥当な値である。

ところで、複合材料の弾性定数の理論的評価法はいくつか提案されている。そこで、ここではself-consistentモデルを用いた等価介在物法により計算した粒子分散材料の平均ヤング率⁽¹⁵⁾と本逆解析結果とを比較することにする。図12は、計算した平均ヤング率のSiC含有率依存性を実験値とともに示したものである。図中には参考としてEshelbyモデルによる計算値も示した⁽¹⁵⁾。ここで用いたような粒子分散複合薄膜の評価

表1 各コーティング膜の特性の同定結果

	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Density (kg/m ³)
Ni-P with SiC	154.8±11.2	0.311±0.027	7676.6±384.3
Ni-P without SiC	117.0±5.1	0.412±0.018	8274.2±263.1

にこれらの理論計算を適用した例はあまり見られないが、少なくとも SiC 粒径が膜厚に比べかなり小さく、その体積含有率がそれほど大きくないことから、計算値はこの薄膜複合材料の平均ヤング率としてほぼ妥当な値を示していると考えられる。弾性表面波による測定値がこれらの理論予測値とほぼ一致していることは興味深い結果である。

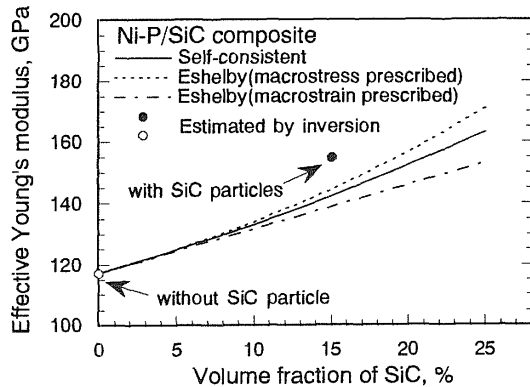


図12 等価介在物法による予測値と実験結果との比較

4. おわりに

超音波スペクトロミクスコピを用いた微小領域の弾性特性評価についてその一端を紹介した。本研究では超音波反射率の局所的測定に基づいた手法を採用したが、他の計測手段を利用することで、さらに多彩な材料評価が可能になり、材料の微視的特性に関する新しい情報を得ることができると期待される。

謝辞

本研究の遂行においてご指導を頂いた東京大学工学部、木原諄二教授ならびに相澤龍彦助教授に感謝する。また、本研究の一部は天田金属加工機械技術振興財団の援助を受けたことを記し謝意を表す。さらに、超音波計測に関してご協力頂いた凸版印刷(株)総合研究所、塚原祐輔氏、中曾教尊氏に感謝する。また、試験片をご提供頂いた新日本製鐵(株)技術開発本部、潮田浩作氏ならびに日本カニゼン(株)東京工場、高島健一氏に感謝する。

参考文献

(1) N. Chubachi, Ultrasonic Micro-Spectroscopy via Rayleigh Waves, *Rayleigh-Wave Theory and Application* (Eds. E.A.Ash and E.G.S.Paige), (1985), 291. Springer-Verlag.
 (2) G. A. D. Briggs, *Acoustic microscopy*, (1992), Clarendon Press.
 (3) 相澤龍彦, 超音波スペクトロスコピー, までりあ, 33-5, (1994), 658.

(4) 井原郁夫, 相澤龍彦, 木原諄二, 表面波による微小領域の非破壊材料評価, 日本機械学会論文集, 59-564A (1993), 1909-1916.
 (5) 井原郁夫, 相澤龍彦, 古口日出男, 木原諄二, 表面波による微小領域の異方性評価, 日本機械学会論文集, 61-584A (1995), 769-776.
 (6) Ikuo IHARA, Tatsuhiko AIZAWA, Hideo KOGUCHI and Junji KIHARA, Estimation of Mean Acoustic Reflection Coefficient of Polycrystalline Aggregate, *Applied Physics Letters*, 66-8(1995), 956-958.
 (7) 井原郁夫, 都倉清文, 相澤龍彦, 古口日出男, 木原諄二, 表面波スペクトロスコピーに基づく逆解析による薄膜特性評価に関する検討, 日本機械学会論文集, 60-579A (1994), 2664-2671.
 (8) Ikuo IHARA, Tatsuhiko AIZAWA, Junji KIHARA and Hideo KOGUCHI, Inverse Analysis with Surface Wave Spectroscopy to Determine Material Properties of Thin Film on Substrate, *Simulation of Materials Processing: Theory, Methods and Applications-NUMIFORM'95*, (1995), 575-580., A.A.Balkema, Rotterdam.
 (9) Ikuo IHARA, Tatsuhiko AIZAWA, Hideo KOGUCHI and Junji KIHARA, Measurement of Ultrasonic Attenuation in Material Surface Layer by Spectroscopy Technique with Ultrasonic Reflectivity Measurement, *JSME International Journal*, 38-3 (1995), 393-399.
 (10) N. Nakaso, K. Ohira, M. Yanaka and Y. Tsukahara, Measurement of acoustic reflection coefficients by an ultrasonic microspectrumeter, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr.*, 41-4, (1994), 494-502.
 (11) 井原郁夫, 武藤睦治, 高橋雅士, 古口日出男, 相澤龍彦, 木原諄二, 弾性表面波による傾斜組成コーティング膜の断面特性評価, 日本機化学会講演論文集, 96-1 (1996), 520-521.
 (12) 井原郁夫, 内田直樹, 古口日出男, 相澤龍彦, 木原諄二, 弾性表面波による異方性材料の弾性定数評価, 日本機械学会講演論文集, 96-10A (1996), 517-518.
 (13) 井原郁夫, 相澤龍彦, 弾性表面波によるコーティング薄膜特性評価への逆解析手法の適用, 超音波TECHNO, 7-9 (1995), 49-54.
 (14) 井原郁夫, 古口日出男, 相澤龍彦, 木原諄二, 石井利正, 粒子分散コーティング薄膜の力学特性評価へのAMS (Acoustic Material Signature) 逆解析の適用, 日本機化学会講演論文集, 95-2 (1995), 11-12.
 (15) S.Nemat-Nasser and M.Hori, *Micromechanics: overall properties of heterogeneous materials*, (1993), 230., North-Holland.

*長岡技術科学大学工学部 機械系 助手