レーザースペックル法による Mo/PSZ 系焼結 複合材料の熱膨張係数の測定

江 莞[†] 川崎 亮
伊達和博 渡辺龍三

東北大学工学部材料加工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 7 (1994), pp. 835-841

Measurement of Thermal Expansion Coefficient of Mo/PSZ Sintered Composites by Laser Speckle Photography

Wan Jiang, Akira Kawasaki,
Kazuhiro Date and Ryuzo Watanabe

Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

A non-contact measurement system for the coefficient of thermal expansion (CTE), as well as the displacement of a rigid body, using laser speckle photography has been constructed which enables to determine precisely a regional CTE variation in a specimen at temperatures as high as 1473 K. Mo/PSZ sintered composites was used for the measurement of the dependence of CTE on temperature and Mo/PSZ mixing ratio.

A double photographic exposure of laser speckle patterns before and after thermal displacement and a re-irradiation of laser beam to the photographic film yield a Young's fringe corresponding to the displacement involved. A stepwise temperature increment method has been employed to get better speckle patterns and for the determination of CTE at high temperature. It has been found that, Au coating is needed to avoid the fading of speckle patterns and thus of the Young's fringes due to laser beam transparency through PSZ. The temperature and composition dependences of CTE of Mo/PSZ composites have been found to be determined with sufficient accuracy. It has been suggested the present method will be applied for the determination of regional CTE variation in functionally gradient materials having graded compositional distributions in themselves.

(Received March 2, 1994)

Keywords: laser speckle photography, Young's fringe, sintered composite, thermal strain, coefficient of thermal expansion, functionally gradient materials

I. 緒 言

熱応力緩和型耐熱傾斜機能材料の材料設計においては、最適熱応力緩和のための組成分布を得るために有限要素法などによる数値計算がなされるが、その際種々の熱的および機械的性質の組成および温度依存性に関するデータが必要となる⁽¹⁾⁽²⁾。そのうち熱膨張係数は上記熱応力緩和設計において最も重要な物性値である。複合材料の熱膨張係数は、一般に構成相それぞれの熱膨張係数、ヤング率、ポアソン比およびそれらの温度依存性に直接依存し、さらに複合組織、分散相の配向性、分散相とマトリックス界面の性状によっても影響を受ける。一方、それら諸因子は製造法に依存する組成に伴う組織の変化に対応して特徴的な表れ方をする。したがって、熱応力緩和設計に適切なデータを供するためにはこれまでの複合則理論による熱膨張係数の計算は必ずしも十分ではなく、精密な実験測定が必要とな

る。また、実際に作製された傾斜機能材料においても熱膨張係数の局所測定が望まれている。ところで、熱膨張係数の測定には一般に押棒式あるいは光学式ディラトメータが使用される。これらの方法は試料全体の平均熱膨張係数を測定する方法であり、先に述べた試料内部の熱膨張係数の場所による変化やその異方性を評価するには必ずしも適さない。本研究では上記測定のため非接触で局所的な面内変位を高い精度で測定することができるレーザースペックル法⁽³⁾の採用を考えた。

レーザースペックル法による高温変位を測定するには、スペックルパターンの変位前後における相関を維持するために実験条件を適切に設定する必要がある。これまでに報告されている面内変位の測定温度は、川崎ら⁽⁴⁾の超硬合金およびセラミックスについての 610 K, Chiang ら⁽⁵⁾のアルミ板についての 741 K, 山口ら⁽⁶⁾のアルミ円板についての 893 K, 角ら⁽⁷⁾のニッケル基耐熱合金についての 1273 K である。本研究では、まず 1473 K までの変位が測定可能であること、対象が焼結複合材料であることの 2 点を目標として測定装置を構築し、また、最適計測条件設定を行った。次いで、Mo/PSZ 系焼結複合

[†] 東北大学大学院生

材⁽⁸⁾(9)を全組成にわたって作製し、それらの熱膨張係数の組成依存性および 1273 K までの温度依存性を局所的な分布を含めて測定した。

II. 実験方法

1. レーザースペックル法

(1) 測定装置

Fig. 1 に測定装置の模式図を示す。本装置は Ar ガスレーザー発振器、ミラーおよびエキスパンダーよりなるレーザー照射系、真空炉を用いた試料加熱系およびリレーレンズと写真乾板よりなるスペックルパターン受像系より構成される。スペックル法⁽³⁾⁽¹⁰⁾はレーザー光が試料表面に照射されたときに生じる表面に固有な干渉パターンであるスペックルパターンを変形前後で 2 重露光し、その微小なズレを計測するものであるため、両パターンの相関が保たれるということが前提条件である。したがって、高温で精度の高い変形測定を行うためには、スペックルパターンの乱れの原因になる酸化などによる表面性状の変化、装置系の振動および対流による大気のじょう乱を押さえるなどの配慮が必要である。本研究では、水冷チャンバを有する高真空炉を用いることにより、高温酸化に伴う試料表面の変質を防止し、真空炉外壁を室温に保つことで周囲大気の流れを押さえた。また、試料観察用窓の石英ガラスの光学特性を一定に保持するために石英ガラス取り付けフランジを水冷した。外部からの振動を防止するため、加熱用高真空炉、レーザー発振器および撮影システムはすべて除振台上にセットした。

(2) 変位測定手順

Fig. 1 に示したようにまずエキスパンダーでビームサイズを増大させたレーザー光を試料に照射し、これによって生じたスペックルパターンを変形前後で 1 枚の乾板に 2 重露光して、一定のずれをもつ 2 つのスペックルパターンを記録する。撮影倍率を知るために 1 mm 間隔の目盛を有するスケールも同時に撮影する。Fig. 2 および Fig. 3 にそれぞれ変位を求めるためのヤング干渉縞の結像および干渉縞のイメージ処理手順の

Fig. 2 Young's fringe reconstruction for the present laser speckle photography.

① Ar gas laser ② slit ③ double-exposed speckle pattern ④ scale image ⑤ high resolution plate ⑥ Young's fringe screen

Fig. 3 Procedure of image analysis for the present laser speckle photography.

f_o^R : real scale spacing, f_{sp} : Young's fringe spacing on screen, f_o^P : scale spacing on photographic plate, λ : wave length of laser, A : distance between photographic plate and screen

Fig. 1 Schematic drawing of the instrumental arrangement for laser speckle photography with high temperature vacuum furnace.

① Ar gas laser ② mirror ③ expander ④ relay lens ⑤ film plate ⑥ heater ⑦ sample ⑧ heat shield ⑨ to vacuo

模式図を示す。2 重露光した乾板にレーザー光を照射すると試料の変位の方向に垂直で互いに平行かつ等間隔な干渉縞が得られる。このとき、変位量は次式で表される⁽¹¹⁾。

$$D = \frac{\lambda \cdot A}{M \cdot F} \quad (1)$$

ここで D はスペックルパターンの変位量、 A は写真乾板とスクリーン間の距離、 λ はレーザーの波長で、 A と λ もともに一定値である。 M はスペックル撮影倍率、 F は干渉縞の間隔である。

縞間隔の測定法は CCD カメラで干渉縞、スケール、および乾板に撮影されたスケールを画像としてコンピュータに入力する。スケールの間隔を基準とすることにより縞間隔 F および

撮影倍率 M はそれぞれ式(2)および(3)によって求められる。

$$F = \frac{f_0^R}{f_{sp}} \quad (2)$$

$$M = \frac{f_0^R}{f_0^P} \quad (3)$$

ここで, f_{sp} , f_0^P および f_0^R はそれぞれ入力画像における干渉縞の間隔, 乾板に撮影されたスケールの間隔および実際のスケールの間隔である。式(2), (3)を式(1)に代入して変位量 D は次式のように表される。

$$D = \lambda \cdot A \frac{f_{sp} \cdot f_0^P}{(f_0^R)^2} \quad (4)$$

周期(間隔の逆数)の算出には, 情報エントロピーを最大にするという前提のもとに有限区間から全体の信号のスペクトル推定を行う最大エントロピー法(MEM)⁽¹²⁾を用いた。周期の決定に MEM を採用した理由は(1)スペクトルの分解能が非常に高い, (2)雑音に対して比較的鈍感である, (3)信号の周期に対してデータ長が小さい場合でもスペクトル推定できる, という利点があるためであり, 本測定におけるような変位量が小さく, スペックル干渉縞の縞数が少ない場合の周波数の算出に特に有効であるからである⁽¹³⁾。

(3) 精度検定のための測定

Mo 焼結体を微動台にのせ, マイクロメーターで 1~100 μm の範囲で剛体変位を与えた。測定は室温および 673, 1073, 1273, 1473 K で行った。このとき 10 K/min の加熱速度で所定の温度まで昇温し, 30 min 保持した。2 重露出の間の時間間隔は 10 min とした。レーザースペックルを絞るためのピンホールサイズの最適値を決定するために直径 1.5 mm, 1.0 mm, 0.4 mm および 0.2 mm のピンホールを用いた。

2. Mo/PSZ 系焼結複合体についての測定

(1) Mo/PSZ 系焼結複合体の作製

原料粉末として平均粒径 0.96 μm の Mo 粉末および平均粒径 0.07 μm の 3 mol% Y_2O_3 -ZrO₂ (3YPSZ) 粉末を用いた。これらの粉末を 20, 40, 60, 80 vol% PSZ の割合で 36 ks ボールミル混合して調製した粉末を 150 MPa で金型成形, ついで 200 MPa で CIP して直径 14 mm, 高さ 30 mm の圧粉体を作製し, HIP 焼結した。HIP 条件は 1773 K, 150 MPa, 60 min である。焼結体から 8 mm $\times$ 8 mm $\times$ 20 mm の角型試料を切り出し測定供試体とした。

(2) 熱膨張係数の測定

複合体の熱膨張測定においては試料を室温から 1273 K まで 10 K/min の加熱速度で段階的に昇温させて所定温度に 30 min 保持し, それぞれステップ前後の温度について 2 重露光したスペックル像を撮影した。

光学系および撮影条件をまとめて記すと, レーザ光源は波長 $\lambda = 0.5145 \mu\text{m}$ のアルゴンレーザー (NEC, GLS-3202), 写真乾板は AGFA-GEVAERT 社の HOLOTEST 8E56 HD, レンズは 1 : 1.0, $f = 85 \text{ mm}$ の Repro-NIKKOR, 撮影公称倍率は $M = 1$, 露光時間は 15 s である。

III. 結果および考察

1. 剛体変位測定による測定精度の検証

(1) レーザースペックル径の影響

レーザースペックル法で求められる変位は干渉縞を再生するレーザースペックル径内の平均変位である。まず再生ビーム径の実用最小限界を検討するためにレーザースペックル径 d を 0.2~1.5 mm まで変化させ, 室温において 20 μm の剛体変位を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。 $d = 1.5 \text{ mm}$ の場合は, 鮮明な干渉縞が得られたが, ビーム径のサイズが小さくなると, 縞像が粗くなり可視度は低下した。したがって, ビーム径のサイズが小さい場合には, 干渉縞の輝度分布にノイズが多数含まれることになる。しかし, 測定値は与えた剛体変位とほぼ一致し, その標準偏差はいずれの場合も $\pm 0.2 \mu\text{m}$ となった。これは最大エントロピー法を用いた方法の有効性を示すものである。以上から最小直径 0.2 mm の領域の局所の変位量が精度よく求まることがわかった。以後再生ビーム径を 0.2 mm とした。

(2) 高温における剛体変位の測定

Fig. 5 に室温, 1073 K および 1473 K における剛体変位について得られた干渉縞を示す。与えた剛体変位は 20 μm である。873 K 以上になると, 試料は暗い赤色になり, さらに温度が高くなると, 発光輝度が大きくなる。しかし, アルゴン・レーザーの波長 (0.5145 μm) 付近に感光帯域がある乾板を使用しているので, 高温においてもスペックルパターンの撮影に支障はなく鮮明なヤングの干渉縞が再生できている。1073 K での干渉縞は室温とほぼ同じであり, 1473 K においても干渉縞の可視度の低下はわずかである。ただし, 1273 K 以上になると, 赤色化した試料からの赤外光の影響は避けられず, 画像濃度が全体的に濃くなる傾向にある。試料の酸化による表面形態の微妙な変化も考えられるが, $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ (10^{-6} torr) の真空雰囲気中で加熱が行われているので, その影響は極めて小さいと見なしてよい。

Fig. 6 に室温および 1473 K における剛体変位の測定結果を

Fig. 4 Measurement of translation of rigid body with various laser beam diameters.

Fig. 5 Young's fringes at different temperatures with mechanical translation, D , of a rigid body.

Fig. 6 Results of translation measurement of rigid body at room temperature and 1473 K. (Diameter of laser beam for fringe reconstruction is 0.2 mm)

示す。両者ともマイクロメータで与えた剛体変位とよく一致しており、標準偏差はすべて $\pm 0.2 \mu\text{m}$ 以下であった。ただし、剛体変位量が $3 \mu\text{m}$ 以下では干渉縞は形成されず、測定不可能であった。高温における測定値の標準偏差が室温の場合と変わらないことから、レーザースペックル法により1473 Kの高温においても十分な精度で剛体変位を測定できることが明らかになった。

2. 高温におけるスペックルパターンの2重露光条件

Fig. 7にMo単相材を用いて、室温とそれぞれ473, 573および673 Kの各温度での2重露光スペックルパターンから得られた干渉縞を示す。温度が上昇するに伴い熱膨張量が増加するので、縞の本数が増えている。しかし、同時に干渉縞が不明瞭になっていく傾向がある。ある温度差以上では、干渉縞の再生そのものが不可能となり、加熱前後におけるスペックルパターンの相関性が消失したことが示唆された。すなわち、試料が等方的に熱膨張するならば試料表面の形状の相似性は保たれるものの、そのサイズは変化することになる。その結果、スペック

Fig. 7 Young's fringes showing thermal displacement of Mo sample during heating at various temperature differences.

ルパターンそのものが変化するので、2重露光前後のパターンの相関性が低下したものと考えられる。この影響は温度差が大きくなるほど顕著に表れることになる。そこで、本実験で目標としている1473 Kに至るまでの熱変位量を測定するために、干渉縞の可視度が劣化しない温度差で逐次温度を上昇させながら昇温前後の温度で2重露光パターンをとる逐次増分方式を試みた。

Fig. 8に温度差を100 Kに設定し、それぞれ473 Kから573 K, 573 Kから673 Kおよび973 Kから1073 Kに段階的に試料を加熱したときの2重露光スペックルパターンから得られたヤングの干渉縞を示す。加熱温度によらず明瞭な干渉縞が得られている。Fig. 9にこの逐次増分方式で得られたヤングの干渉縞より算出した熱変位量と温度の関係を示す。変位量は高さ10 mmの試料上下端2点間の値である。比較のため室温と673 Kでの2重露光により得た結果も示してある。逐次増分方式における各段階での測定値の総和と、室温から直接673 Kに温度上昇させて得られた値との差は約 $0.6 \mu\text{m}$ (相対誤差1.9%)で両測定値は互いによく一致していることがわかる。一般に増分形式で変位を測定すると測定誤差の蓄積によって測定精度は低下するが、スペックル法自体もともと高精度であるために数回程度の増分であれば測定精度の上で十分に対応できると考えてよい。室温から1273 Kまでの熱膨張量から平均熱膨張係数を求めたところ、 $6.31 \times 10^{-6}/\text{K}$ を得た。この値はMoの熱膨張係数の文献値⁽¹⁴⁾とほぼ一致することから、レーザースペックル法で熱膨張係数を測定する場合、温度の逐次増分方式が十分に適用できることがわかった。

3. HIP焼結複合体の熱膨張係数

Fig. 10にMo/PSZ系HIP焼結体の各種組成について、室温から573 Kまで加熱したときの熱変位に対して得られた干渉縞を示す。Moが多い組成では、干渉縞は明瞭に表れているが、80 vol% PSZでは干渉縞は極めて不明瞭であり、PSZ単相については干渉縞は再生されていない。これは2重露光前後でスペックルパターンの相関性が消失したことを意味している。この原因は次のように考えられよう。PSZ焼結体は透光性を有することが知られている⁽¹⁵⁾。したがって、試料表面に照射されたレーザー光の一部はPSZ内部にまで拡散すると考

Fig. 8 Young's fringes showing thermal displacement of Mo sample during heating, obtained from the double-exposed speckle patterns between the indicated temperature ranges. (Temperature difference: 100 K)

Fig. 9 Comparison of the thermal displacement from 298 to 673 K, between direct and stepwise temperature increment measurements.

えられる。焼結体内の欠陥などで散乱・反射されたレーザー光の一部は再び表面から放射される。反射光量の低下に加えて表面からの再放射光との干渉によって、スペックルパターンの相関性は低下するものと考えられる。PSZ 単相材については室温の剛体変位についても干渉縞は得られないことが確認されており、上記現象は温度の影響によるものではない。80 vol% PSZ の試料についてはわずかに干渉縞が見えるが、これは PSZ マトリックス中に分散している Mo 相からのレーザー光の散乱により形成されたスペックルパターンに由来するものと考えられよう。PSZ の透光性に起因する上記現象を回避するために試料表面への Au スパッタリングを試みた。なお、スパッタリングは真空蒸着装置を用いて 800~1000 V, 7 mA, 5 min で行った。

Fig. 11 に Au スパッタリングした試料を Fig. 10 における場合と同じ条件で加熱したときに得られた干渉縞を示す。PSZ 相の含有量に依存せず良好な干渉縞が得られ、可視度が大幅に改善されている。Mo 単相材について Au スパッタリング前後

Fig. 10 Young's fringes for the various volume fraction of PSZ in Mo/PSZ HIPed composites without Au-coating. (Heated from room temperature to 573 K)

Fig. 11 Young's fringes for the various volume fraction of PSZ in Mo/PSZ HIPed composites with Au-coating. (Heated from room temperature to 573 K)

で変位測定したところ全く同じ結果が得られ、Au スパッタリング薄膜は基材の変形を忠実に反映していることが確認された。

Fig. 12 に Au スパッタリングを施した試料を室温から 573 K まで加熱したときの試料軸に沿った熱膨張に伴う積算変位分布を示す。図の横軸は試料の下端から測定点までの距離、縦軸は積算変位量である。変位は下端から 1 mm 毎に測定した。図中の試料の下端 ($x=0$) における変位量は試料台の熱膨張量を表している。各組成とも変位分布はほぼ直線とみなすことができる。これは測定線上で変形が一樣であり、局所的な熱変位量の変動はないことを示している。すなわち、各焼結体の密度は均一であり、熱膨張の変化を与えるような局所的な焼結組織の変化もないと考えられる。

測定温度における各組成の熱ひずみは、Fig. 12 の変位分布を最小二乗法により直線近似し、その勾配から求められる。熱

Fig. 12 Cumulative thermal displacement distributions along specimen axis of HIPed Mo/PSZ composites in heating from room temperature to 573 K. (ϵ : thermal strain)

Fig. 13 Variation in thermal expansion coefficient as a function of temperature for HIPed Mo/PSZ composites.

膨張係数はこの熱ひずみを逐次増分式における測定温度差で除した値となる。Fig. 13 に、このようにして求めた各組成の焼結複合体における熱膨張係数の温度依存性を示す。一般に熱膨張係数は温度の上昇とともに増加する傾向にあるが、PSZ 量の増加に伴いその増加量は減少する。Fig. 14 に 573 K における熱膨張係数と組成との関係を示す。本組成依存性は線形複合則よりやや下になぜていることがわかる。PSZ 単相材の熱膨張係数についての本測定値は $10.71 \times 10^{-6}/K$ であり、これは文献値⁽¹⁶⁾と一致する。なお、熱膨張係数の組成依存性の線形複合則からのずれは Eshelby 法による粒子分散に対する熱応力解析により説明される⁽¹⁷⁾。

IV. 総 括

レーザースペックル法を用いた非接触型の熱膨張係数測定装置を構築し、Mo/PSZ 系焼結複合体についてその測定条件を実験に基づき検討した。結果は次のようにまとめられる。

(1) 水冷ジャケットを有する真空加熱チャンバーを用いることにより高温測定に伴う大気対流や試料表面の酸化等に伴うレーザースペックルパターンの変質を抑制し、剛体変位については最高 1473 K における高温測定を可能にした。

(2) 熱膨張については、温度を段階的に上昇させその前後でのスペックルパターンの相関を維持するいわゆる逐次増分方式をとることにより、精度よく測定できることを示し、室温から 1273 K までの熱膨張係数の組成依存性および温度依存性を決定した。

(3) PSZ あるいは PSZ に富む組成の複合体に対しては、PSZ の透光性がスペックルパターンの形成を妨げるが、その防止策としては Au コーティングが有効である。

(4) 本方法は組成が試料内で傾斜変動する傾斜機能材料内における熱膨張係数の分布の測定法として適している。

Fig. 14 Relation between thermal expansion coefficient and composition for HIPed Mo/PSZ composites.

文 献

- (1) 川崎 亮, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **51**(1987), 525.
- (2) 未踏科学技術協会, 傾斜機能材料研究会: 傾斜機能材料, 工業調査会出版, (1993), 124.
- (3) E. Archbold and A. E. Enoos: Opt. Acta, **19**(1972), 253.
- (4) 川崎 亮, 渡辺龍三, 島田平八, 鈴木英夫: 日本金属学会誌, **50**(1986), 1056.
- (5) F. P. Chiang, R. Anastasi, J. Beatty and J. Adachi: Appl. Optics, **19**(1980), 2701.
- (6) 山口一郎, 小林幸一, 竹森民樹: 非破壊検査, **40**(1991), 542.
- (7) 角誠之助, 金 庚 錫, 山崎正秀, 韓 應 教: 非破壊検査, **37**(1987), 64.
- (8) 渡辺龍三, 川崎 亮, 村橋紀昭: 素材物性学雑誌, **1**(1988), 36.
- (9) 村松裕治, 船見国男, 原田幸明, 星本健一: 日本金属学会誌, **52**(1988), 803.

- (10) 山口一郎：応用物理, **46**(1977), 803.
- (11) 島田平八, 野中 勇：非破壊検査, **26**(1977), 527.
- (12) 南 茂夫：科学計測のための波形データ処理, CQ 出版社, (1985), 166.
- (13) 日野幹雄：スペクトル解析, 朝倉書店, (1972), 83.
- (14) 日本金属学会：金属便覧(改訂5版), 丸善株式会社, (1990), 660.
- (15) セラミックス材料技術集成委員会：セラミックス材料技術集成, 産業技術センター, (1979), 406.
- (16) 奥田 博, 平井敏雄, 上垣外修己：構造材料セラミックス, オーム社, (1987), 135.
- (17) K. Wakashima, M. Otsuka and S. Umekawa: J. Comp. Mater., **8**(1974), 391.