セラミックス複合材料の超音波伝ば速度に及ぼす
気孔率およびセラミックス成分比の影響*高坪 純治^{*1}, 山岡 慎一^{*2}, 白仁田 昭^{*2}Effect of Both Porosity and Ceramic Component Ratio
on Ultrasonic Velocity in Ceramic Matrix CompositeJunji TAKATSUBO^{*3}, Shinichi YAMAOKA and Akira SHIRANIDA^{*3} Chugoku National Industrial Research Institute,
Hiro-Suchiro 2-2-2, Kure-shi, Hiroshima, 737-0197 Japan

In this study, we investigated the propagation of ultrasonic waves in ceramic composite. Providing some samples of Al_2O_3 ceramics, ZrO_2 ceramics and Al_2O_3/ZrO_2 composite with different Al_2O_3 content, the effects of both pores and Al_2O_3 particles on the ultrasonic velocity (P-wave speed) were examined. Resulting from the ultrasonic tests, the following facts were revealed; (1) In the porosity range below 20%, the ultrasonic propagation time increases in proportional to the porosity. (2) The ultrasonic propagation time decreases linearly with the increase in volume fraction of Al_2O_3 . (3) The ultrasonic velocity is independent of the particle size of Al_2O_3 powder. We derived the relationship equations among ultrasonic velocity, Al_2O_3 content and porosity.

Key Words: Ultrasonic Inspection, Nondestructive Inspection, Ultrasound, Ceramics, Composite, Pore, Waveform Analysis

1. 緒 言

セラミックスは比強度、耐熱性、化学安定性などの優れた特性を有することから機能材料として大きく発展してきた。また、最近では、セラミックスの最大の欠点である脆性を克服するために、複合化による高靱化が検討され、構造材料としても注目を集めている⁽¹⁾。

セラミックスや複合材料の非破壊評価手法としては、金属系材料と同様なものが多く使用されている⁽²⁾が、検出すべき組織サイズが金属よりもさらに小さいことや物性に及ぼす影響因子が多いことなどの理由から、まだ標準的な方法が存在していないのが現状である⁽³⁾。また、これまでは、欠陥や気孔、分散粒子、強化繊維などの個々の組織不均質を単独に検出評価する方法について多くの研究^{(4)~(11)}がなされてきたが、不均質が複合して存在する場合の検査方法についてはほとんど言及されていない。多種多様のセラミックス複合材料の開発が進む中、異種不均質が混在する場合の非

破壊検査法の確立が重要な課題になってくる。

本研究では、異種不均質を検出するための基礎的検討として、まず、成分比の異なる二成分系セラミックス複合材料および気孔率の異なる単一系セラミックスを用いて、セラミックス成分比および気孔率が超音波の伝ば速度に及ぼす影響を分析した。さらに、その結果をふまえて、セラミックス分散粒子と気孔が混在する場合にそれぞれの体積率を推定する方法を理論的に検討した。

2. 実験方法

2.1 試料 実験には、アルミナ、ジルコニアの単一系セラミックスと、アルミナ/ジルコニアの二成分系セラミックス複合材料を用いた。各試料の成分比と原料粉体の平均直径および気孔率を表1に示す。表中の気孔率はアルキメデス法で測定した。A材では、アルミナ成分比を変えて、アルミナ分散量が超音波の音速に及ぼす影響を検討した。また、B材では、アルミナ成分比を固定したままでアルミナ粉体の粒径を変え、粒径が音速に及ぼす影響を調べた。C材およびD材は、それぞれ単一系のアルミナおよびジルコニアであり、焼成温度を変えることによって気孔率の異なる試料を作製し、気孔率と超音波伝ば速度の関係を調べ

* 原稿受付 1998年8月10日。

^{*1} 正員、工業技術院中国工業技術研究所(〒737-0197 呉市広末広2-2-2)。^{*2} 品川白煉瓦(株)(〒705-0001 備前市伊部707)。
E-mail: takatsub@cniri.go.jp

た。試料の形状は、直径 30 mm、板厚約 10 mm の円板である。SEM によるアルミナ/ジルコニア複合材料の組織観察像の代表例を図 1 に示す。黒っぽく見える部分がアルミナである。

2・2 超音波計測系 試料をはさんで一對の超音波センサ(日本マテック社製, DB 11 および DB 26)を取付け, 発信器(クラウトクレーマ社製, HIS-1)から出力された短パルス電圧を送信側センサに与えて超音波を発振させ, 各試料の板厚方向を伝ばした超音波を受信側センサで検出した。超音波センサの公称周波数は送信側 100 MHz, 受信側 75 MHz である。検出波形はディジタルオシロスコープ(ソニーテクトロニクス社製, TDS 744 A)を介してコンピュータに収録した。

3. 実験結果

3・1 成分比の影響 各試料を伝ばした超音波の検出波形を図 2 に示す。A 1~A 6 の波形は、アルミナ成分比を 0 wt.%~100 wt.%まで変化させたときの超音波観測波形である。アルミナ成分比が変わっても波形そのものにはほとんど変化がないが、伝ば時間はアルミナ成分比が増加するに従って減少することがわかる。超音波伝ば時間とアルミナ成分比の関係をグラフにして図 3 に示す。縦軸の t_{unit} は単位伝ば時間(音速の逆数)を表す。図 3 には、アルミナ成分比として重量比 [wt.%] および体積率 [vf.%] の 2 種類をと

って伝ば時間との関係を示したが、超音波の伝ば時間は、重量比ではなく体積率と線形関係にあることがわかる。この結果は、粒子分散形複合材料における著者らの理論⁽⁹⁾⁽¹²⁾からも推測できる。さて、図 3 の結果より、超音波の単位伝ば時間とアルミナ体積率の関係を表す実験式を次のように記述することができる。

$$t_{\text{unit}} = (1 - \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3})/V_{\text{ZrO}_2} + \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}/V_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdots \cdots (1)$$

ただし、 $\phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ はアルミナの体積率(0~1)である。また、 V_{ZrO_2} および $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は、それぞれジルコニアおよび

Sample A2(Al_2O_3 20wt%)

Sample A5(Al_2O_3 80wt%)

10 μm

Table 1 Test samples

Sample	Content (wt%)		Powder Diameter (μm)		Porosity (%)
	Al_2O_3	ZrO_2	Al_2O_3	ZrO_2	
A1	0	100	0.46	0.71	0
A2	20	80	"	"	"
A3	40	60	"	"	"
A4	60	40	"	"	"
A5	80	20	"	"	"
A6	100	0	"	"	"
B1	20	80	0.46	0.71	0
B2	"	"	2.6	"	"
B3	"	"	4.4	"	"
B4	"	"	10.8	"	"
C1	100	0	0.46	-	35.1
C2	"	"	"	-	26.1
C3	"	"	"	-	17
C4	"	"	"	-	10.8
C5	"	"	"	-	6.5
C6	"	"	"	-	2.8
C7	"	"	"	-	0.8
D1	0	100	-	0.71	24.2
D2	"	"	-	"	17.3
D3	"	"	-	"	11.7
D4	"	"	-	"	7
D5	"	"	-	"	4.3
D6	"	"	-	"	0.1
D7	"	"	-	"	0

Fig. 1 SEM images of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composite

Fig. 2 Detected waves passing through each sample

アルミナの縦波音速であり、本実験で測定した音速は $V_{\text{ZrO}_2} = 7010 \text{ ms}^{-1}$ および $V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10890 \text{ ms}^{-1}$ である。

3・2 粉体粒径の影響 図2において、B1～B4の波形は、アルミナ重量比を20 wt.%に固定したままで、アルミナ原料粉体の粒径を0.46, 2.6, 4.4, 10.8ミクロンと四とおりに変えて作製したアルミナ/ジルコニア複合材料の超音波伝ば波形である。本実験は超音波の波長が粉体粒径や結晶粒径に比べてかなり大きい場合についてのものであるが、このような場合には粉体粒径が超音波の伝ば速度および波形に及ぼす影響を無視できるものと考えられる。

3・3 気孔率の影響 図2に示すC1～C7およびD1～D7の波形はそれぞれ気孔率の異なるアルミナおよびジルコニアを伝ばした超音波の観測波形である。これより、気孔率と超音波伝ば時間の関係をグラフにすると図4のようになる。気孔率20%程度までは、いずれの材料においても超音波伝ば時間は気孔率に比例して増加していることがわかる。これらの結果より、気孔率20%以下では、超音波の単位伝ば時間 t_{unit} と気孔率 ϕ の関係を表す実験式を次のように記述することができる。

Fig. 3 Relationship between Al_2O_3 content and unit propagation time in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composite

Fig. 4 Relationship between porosity and unit propagation time in both Al_2O_3 and ZrO_2

$$(t_{\text{unit}})_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (1 + C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \phi) / V_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$(t_{\text{unit}})_{\text{ZrO}_2} = (1 + C_{\text{ZrO}_2} \cdot \phi) / V_{\text{ZrO}_2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ および C_{ZrO_2} は比例係数であり、図4の気孔率20%以下のデータを用いて、最小二乗法により比例係数を決定すると、 $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.39$ 、 $C_{\text{ZrO}_2} = 1.59$ となる。

なお、上記結果は、気孔の寸法が超音波の波長に比べて十分小さく、かつ気孔が無数に存在する場合のものであることを付記しておく。

3・4 二成分系における単位伝ば時間と気孔率の関係 式(1)はアルミナ/ジルコニアの二成分系セラミックスにおいて、気孔率が零のときの単位伝ば時間とアルミナ体積率の関係を表す式であるが、任意の気孔率のときにも単位伝ば時間とアルミナ体積率の間に同様の線形関係が成立すると考えられるので、 $t_{\text{unit}}(\phi)$ を気孔率 ϕ のときの単位伝ば時間とすれば、

$$t_{\text{unit}}(\phi) = (1 - \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot (t_{\text{unit}})_{\text{ZrO}_2} + \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot (t_{\text{unit}})_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \dots\dots\dots (4)$$

なる関係が成立すると考えられる。式(4)に式(2)、(3)を代入すれば、

$$t_{\text{unit}}(\phi) = (1 - \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot (1 + C_{\text{ZrO}_2} \cdot \phi) / V_{\text{ZrO}_2} + \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot (1 + C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \phi) / V_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \dots\dots\dots (5)$$

が得られる。ただし、気孔率が ϕ なるアルミナ/ジルコニア複合材料においては、アルミナ部分およびジルコニア部分の気孔率も ϕ であると仮定した。式(5)より、気孔率 ϕ をパラメータにして単位伝ば時間 t_{unit} とアルミナ体積率 $\phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の関係をグラフにすれば図5のようになる。気孔率が既知の場合、図5を利用すれば、単位伝ば時間を測定することにより、アルミナ成分比を推測することができる。また、式(5)より、セラミックス成分比をパラメータにして単位伝ば時間と気孔率の関係をグラフにすれば、図6が得られる。図6を利用すれば、セラミックス成分比が既知の場合に、単位伝ば時間を測定することにより気孔率を推定する

Fig. 5 Porosity dependence of $t_{\text{unit}} - \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

ことができる。

通常、セラミックス成分比は既知の場合が多いので、本手法は二成分系複合材料における気孔率の検出に有効な手法だといえる。なお、気孔率もセラミックス成分比も未知の場合に超音波法で両者を定量検出するためには、もう1個独立した関係式が必要になる。この点に関しては今後の研究課題である。

4. 理 論

図7に示すように、ジルコニアをマトリックスとしてその中にアルミナ粒子と気孔が混在した複合材料に縦波超音波が入射したモデルを考える。超音波を波動の性質をもった粒子のように考え、個々の超音波粒子は、超音波センサの周波数特性とマトリックスの波動伝ば特性のみによって決まる波形(気孔およびアルミナ粒子を含まない場合の伝ば波形)を運ぶものと仮定する。入射した超音波粒子は、最初は同時性をもって進むが、気孔やアルミナ粒子にぶつくと、図7に示すように、前者では気孔をう回するために、また後者ではアルミナ粒子内を透過するために、伝ば時間にわずかなばらつきが生じる。そして、これらの衝突を繰返して到達した超音波粒子は、最終的に伝ば時間が大

きくばらついたものになる。また、これらの超音波粒子が運んだ波形を時間を追って重ね合わせた波形が最終的な伝ば波形になると考える。なお、ここでは、気孔に衝突した超音波はすべてう回し、セラミックス粒子に衝突した音波は全て透過すると仮定した最も単純なモデルを想定する。

いま、球状の不均質を考え、図8に示すように、1個の不均質によって生じる伝ば時間遅れを、アルミナ粒子(透過波)の場合には $d\tau_t$ 、気孔(う回波)の場合には $d\tau_c$ 、とすると、すでに報告⁽¹²⁾ しているように、

$$d\tau_t = 4r(1/V_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 1/V_{\text{ZrO}_2})/3 \cdots \text{分散粒子} \quad \cdots \cdots (6)$$

$$d\tau_c = r(\pi\beta/\alpha - 2)/(2V_p) \cdots \text{気孔} \quad \cdots \cdots (7)$$

なる関係がある。ただし、 r は不均質の等価半径、 β は気孔形状係数で $\beta = (\text{気孔の周囲長さ})/(2\pi r)$ 、 α は音速比で $\alpha = V_c/V_p$ 、 V_c はう回波の音速、 V_p はマトリックスの縦波音速である。なお、ここでは分散粒子の形状は真球と仮定した。式(6)、(7)は1個の不均質粒子によって生じる伝ば時間遅れであるが、図9に示すように、半径 r の球状不均質が体積率 ϕ で等間隔に分布したモデルを考えると、距離 L だけ伝ばしたときの平均伝ば遅れ時間 t_p は、不均質がアルミナ粒子だけの場合には、

$$t_p = 3\phi_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot L \cdot d\tau_t / (4r) \\ = \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot L \cdot (1/V_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 1/V_{\text{ZrO}_2}) \quad \cdots \cdots (8)$$

となる⁽⁹⁾⁽¹²⁾。ただし、 $\phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ はアルミナの体積率であ

Fig. 6 Ceramics content ratio dependence of $t_{\text{unit}} - \phi$

Fig. 7 Propagation of ultrasonic rays in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Fig. 8 Ultrasonic rays around an inhomogeneity

Fig. 9 Theoretical distribution of inhomogeneities

る。なお、この場合は、アルミナの縦波音速 $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ($=10\,890\text{ ms}^{-1}$) のほうがジルコニアの縦波音速 V_{ZrO_2} ($=7\,010\text{ ms}^{-1}$) よりも大きな値となるので、式(8)の伝ば遅れ時間 t_p は負の値になり、これは逆に早く伝ばすることになる。ところで、単位伝ば時間 t_{unit} と伝ば遅れ時間 t_p との関係は

$$t_{\text{unit}} = 1/V_{\text{ZrO}_2} + t_p/L \quad \cdots \cdots (9)$$

で表されるから、式(8)を式(9)に代入して整理すれば、

$$t_{\text{unit}} = (1 - \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3})/V_{\text{ZrO}_2} + \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}/V_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \cdots \cdots (10)$$

となり、実験式(1)に一致した式が得られる。

一方、不均質が気孔だけの場合、平均伝ば遅れ時間 t_p は、すでに報告⁽⁸⁾ しているように、

$$t_p = 3\phi \cdot L \cdot d\tau_c / (4r) \\ = 3\phi \cdot L \cdot (\pi\beta/\alpha - 2) / (8V_p) \quad \cdots \cdots (11)$$

となる。ここで、単位伝ば時間 t_{unit} と伝ば遅れ時間 t_p および気孔率が零のときのマトリックスの音速 V_p の関係は

$$t_{\text{unit}} = 1/V_p + t_p/L \quad \cdots \cdots (12)$$

で表されるから、マトリックスがジルコニアの場合には、式(12)に式(11)と $V_p = V_{\text{ZrO}_2}$ なる関係を代入して、

$$(t_{\text{unit}})_{\text{ZrO}_2} = [1 + 3\phi\{\pi\beta_z/(2\alpha_z) - 1\}/4]/V_{\text{ZrO}_2} \\ \cdots \cdots (13)$$

が得られる。ただし、 β_z および α_z はそれぞれ、ジルコニアがマトリックスのときの、気孔形状係数および回波の音速比である。マトリックスがアルミナの場合も同様に、

$$(t_{\text{unit}})_{\text{Al}_2\text{O}_3} = [1 + 3\phi\{\pi\beta_A/(2\alpha_A) - 1\}/4]/V_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ \cdots \cdots (14)$$

なる関係が得られる。ただし、 β_A および α_A はそれぞれ、アルミナがマトリックスのときの、気孔形状係数および回波の音速比である。

さて、式(10)は、気孔率が零のときの、セラミックス成分比と超音波単位伝ば時間の関係を表す式であるが、任意の気孔率のときにもセラミックス成分比と単位伝ば時間の間には線形関係が成り立つと推定されるので、式(10)の $1/V_{\text{ZrO}_2}$ および $1/V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ にそれぞれ式(13)、(14)で表される $(t_{\text{unit}})_{\text{ZrO}_2}$ および $(t_{\text{unit}})_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を代入して、

$$t_{\text{unit}} = (1 - \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3})[1 + 3\phi\{\pi\beta_z/(2\alpha_z) - 1\}/4]/V_{\text{ZrO}_2} \\ + \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}[1 + 3\phi\{\pi\beta_A/(2\alpha_A) - 1\}/4]/V_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ \cdots \cdots (15)$$

が得られる。式(15)は、セラミックス複合材料の超音波伝ば時間と気孔率およびセラミックス成分比の関係を表す理論式であり、

$$C_{\text{ZrO}_2} = 3\{\pi\beta_z/(2\alpha_z) - 1\}/4 \quad \cdots \cdots (16)$$

$$C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3\{\pi\beta_A/(2\alpha_A) - 1\}/4 \quad \cdots \cdots (17)$$

と置けば実験式(5)に一致する。なお、実験式(5)は、気孔率が20%以下の場合に成立する線形則を表す式であり、そこでは $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ および C_{ZrO_2} は一定値であるが、式(16)および式(17)における気孔形状係数 β_z および β_A を気孔率に応じて変化する変数だと考えれば、式(15)は気孔率が20%以上でも成立すると考えることができる。実際、各種セラミックスの気孔形状を顕微鏡観察してみると、気孔率が20%以下ではほぼ球に近い形をしており、気孔率が20%を超すと気孔同士が合体して気孔率の増加とともにだんだんと複雑な形になっていくことが観察される。

ところで、すでに報告⁽⁸⁾ しているように、気孔率が20%以下の場合、アルミナでは $\beta_A/\alpha_A = 1.73$ ($\beta_A = 1.23$, $\alpha_A = 0.71$, ただし α_A は超音波が気孔を1/4周回すると仮定したときの値)なる実験結果が得られている。一方、式(17)に3・3節で得られた実験値 $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.39$ を代入して β_A/α_A を求めてみると、 $\beta_A/\alpha_A = 1.82$ となり、アルミナの β_A/α_A に関して単一系と二成分系のセラミックスではほぼ同一の値が得られている。

5. 結 言

アルミナ/ジルコニア複合材料を用いて、アルミナ成分比、アルミナ粉体粒径、および気孔率が超音波伝ば速度に及ぼす影響を検討した。得られた結果を以下に要約する。

(1) アルミナ/ジルコニア複合材料において、アルミナ体積率(または、ジルコニア体積率)と超音波伝ば時間は線形関係にある。

(2) 超音波伝ば時間はアルミナ粉体粒径にほとんど無関係に決まる。ただし、これは超音波の波長が粉体粒径や結晶粒径に比べてかなり大きい場合の結果である。

(3) アルミナおよびジルコニアの単一系セラミックスにおいては、気孔率20%以下の範囲で、超音波伝ば時間は気孔率に比例して増加する。

(4) アルミナ/ジルコニア複合材料の超音波伝ば時間と気孔率およびセラミックス成分比の関係を表す実験式と理論式を導いた。

文 献

- (1) 向後保雄, CMCの強化機構, 精密工学会誌, 60-6(1994), 780-783.
- (2) 日本非破壊検査協会編, 新非破壊検査便覧, (1993), 1271, 日刊工業新聞社.

- (3) 山下亮, 複合材料の非破壊検査, 非破壊検査, **42**-12(1993), 641-654.
- (4) Rosh, D. J., Stang, D. B., Swickard, S. M., DeGuire, M. R. and Dolhert, L. E., Review, Modeling and Statistical Analysis of Ultrasonic Velocity-Pore Fraction Relations in Polycrystalline Materials, *Mater. Evaluation*, **49**-7(1991), 883-888.
- (5) Simpson, W. A. and McClung, R. W., An Ultrasonic Evaluation of Silicon Carbide Whisker-Reinforced Ceramic Composites, *Mater. Evaluation*, **51**-3(1993), 391-395.
- (6) Cohen, Y. B., Mal, A. K. and Lih, S. S., NDE of Composite Materials Using Ultrasonic Oblique Insonification, *Mater. Evaluation*, **51**-11(1993), 1285-1296.
- (7) Kautz, H. E., Acoust Ultrasonic Decay in Metal Matrix Composite Panels, *Res. Nondestr. Evaluation*, **8**-1(1996), 39-50.
- (8) 高坪純治・山本茂之, セラミックス多孔体の音波伝ばカニズム, *機論*, **60**-577, A(1994), 2132-2137.
- (9) 高坪純治・山本茂之・渡部晶・兎谷一広, 確率論的波動伝ば解析による金属基複合材料の分散粒子の測定, *機論*, **62**-597, A(1996), 1270-1277.
- (10) 座古勝・廣瀬貞雄・裏垣博・高橋浩, 超音波による複合材料中の欠陥検出ならびに画像化に関する研究, *機論*, **61**-592(1995), 2648-2654.
- (11) Mihara, T., Park, Y. C., Lee, G. C. and Date, K., Nondestructive Evaluation of Metal Matrix Composite by Ultrasonic Measurement, *Proc. 3rd Jpn. Int. SAMPE Symp.*, **2**(1993), 2276-2281.
- (12) 高坪純治, 粒子分散形金属基複合材料の不均質応答関数, *機論*, **64**-621, A(1998), 1146-1151.