

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560817

研究課題名(和文)高温その場観察・計測技術による繊維強化セラミックスの構造最適化

研究課題名(英文)Structural optimization of fiber-reinforced ceramics by in-situ observation and strain measurement

研究代表者

垣澤 英樹(Kakisawa, hideki)

東京大学・先端科学技術研究センター・准教授

研究者番号：30354137

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：輻射光を光学フィルタで遮蔽しながら紫外光照明で高温観察を行える光学顕微システムを構築し、室温から1400℃までコントラストの低下を生じずに材料表面を観察した。画像相関法に必要な、1400℃で安定な微細なランダムパターンを作製する方法を確立した。開発した技術を用いて多結晶Al₂O₃の1400℃までの熱ひずみを測定することに成功した。高温下で試験片に負荷できるシステムの構築を行った。開発した装置を用いて織物繊維強化セラミックスの熱ひずみを測定し、織物の完全組織内で不均一なひずみが生じていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：An UV optical microscopic system for high temperature observation to from room temperature to 1400℃ free from the effect of thermal radiation is developed using a band-pass filter and UV illumination. Random patterning method for stable micro-pattern available to 1400℃ in digital image correlation is established. Coefficient of thermal expansion of polycrystalline Al₂O₃ is measured at high temperature using the developed system. A system for applying load to the sample at high temperature is developed. It has been proven that the non-uniform thermal strain is induced in a single complete weave of woven fiber-reinforced ceramics.

研究分野：複合材料

キーワード：高温観察 セラミックス 複合材料 高温ひずみ測定

1. 研究開始当初の背景

CO₂ 排出低減や化石燃料の枯渇からエネルギーを有効に活用する必要性が高まり、熱機関の燃焼温度向上や加熱炉の効率化、高温構造体の軽量化などのためにセラミックスマトリックス複合材料 (CMC) の適用が本格化しつつある。CMC の中で全てが酸化物からなる Al₂O₃ 繊維強化 Al₂O₃ 系マトリックス複合材料 (Al₂O₃/Al₂O₃) は 1000~1200 °C 程度の温度域で耐熱金属材料に取って替わることが期待されている。実用的に用いられようとしている Al₂O₃/Al₂O₃ の組織は直径 10 μm 程度の Al₂O₃ 繊維を 500~1000 本束ね織物状にしたものを Al₂O₃ マトリックス中に複合化した構造になっている。

一般的に、CMC がクリープや熱サイクルにより容易に破損しないメカニズムは繊維の織物構造や構造の不均一性に起因し、マトリックス中で 10⁻⁶ m オーダーのマイクロクラックの発生や繊維とマトリックスの界面の剥離と滑りなどによって生じることが知られている。しかし、このような現象が高温環境下でどのように生じるかは明らかになっていない。理論的な解析も行われてはいるが、多くの仮定が導入されており、結果の信用性には疑問がある。特に、CMC 特有の特性発現機構に対する繊維織物構造を含む組織の最適化はいまだに答えが得られてはいない。

このような背景から、申請者は、Al₂O₃/Al₂O₃ の表面観察を高温下で可能にする方法について検討していた。高温になると材料自身の熱放射により、カメラの露光時間を短くしても表面を撮影することができなかった。Al₂O₃ の放射特性を調べたところ、高温になるにつれて可視から赤外にかけての放射光が急激に増加する一方で、400 nm 以下の紫外光の放射率はほとんど変化しないことが明らかになった。そこで、材料自身が発する放射光を光学フィルタにより遮断し、波長が 400 nm 以下の紫外光を照明に用いて紫外光領域で感度を持つカメラで観察を行えば、放射光に邪魔をされずに高温下で Al₂O₃/Al₂O₃ の変形、破壊挙動をその場観察できるのではないかと考えた。さらに、温度に関わらず明るさやコントラストの安定した鮮明な画像を取得できれば、デジタル画像相関法 (DIC) を適用することが可能になり、ひずみ分布の定量的な測定が可能になるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

紫外光照明とバンドパスフィルタを用いて大気中、高温 (最高 1400 °C) で光学的 in-situ 観察を可能にし、DIC を組み合わせることに

より、高温で光学顕微観察およびひずみ計測が可能で光学系システムを設計・開発する。開発したシステムを用いて、織物構造を持つ CMC の高温下での変形挙動を調べる。CMC の高温変形に及ぼす組織不均一性の影響を明らかにする。

3. 研究の方法

市販のデジタルビデオマイクロスコープ (VH-Z50W、キーエンス) 可視~赤外光を遮断し、紫外光を透過するバンドパスフィルタ (U340-25: シーシーエス) 紫外線用 CCD カメラ (BU-56EMU: ビットラン) 紫外線光源 (USH-500SC2: ウシオ電機) からなる装置を構築した。紫外線用 CCD カメラは 1004 × 1002 pixels の解像度で、紫外光領域で 20% 以上の量子効率を持つ。ビデオマイクロスコープは可変倍率をもち、最高倍率時の視野は 769 × 767 μm である。光源は 365 nm にピークを有する定格ランプ入力 500 W の高圧 UV 水銀ランプである。バンドパスフィルタは 300 ~ 400 nm に透過領域を持ち、328 nm で最大の 76.7% の透過率を持つ。

開発した装置の有効性を確認するため、ビッカース圧痕を観察した。表面を鏡面研磨した多結晶 Al₂O₃ 板上に押し込み荷重 98N でビッカースインデンテーションを行い、圧痕の 4 つの頂点からき裂を発生させた。その後、インデンテーションによって導入された残留応力を取り除くため、白金ヒータの小型炉で昇温速度 50 °C/min で 1400 °C まで大気中で予備加熱し 20 min 保持した。その後、降温速度 -50 °C/min で 23 °C まで冷却した。予備加熱を行った試料を再び同条件で昇温、保持、冷却を行い、開発したシステムで連続的に in-situ 観察した。25~1400 °C で得られた観察画像の Waber コントラストを測定した。比較のため、フィルタを用いず、可視光照明を用いた通常の光学顕微観察システムでの観察も行った。

システムの空間分解能を検証するため、得られた観察画像からき裂長さおよびき裂開口変位 (COD) の測定を行った。COD を測定する際には、以下のような処理を行った。圧痕頂点を原点、き裂の進展方向を y 方向として x-y 座標系を定義し、エッジレスポンス関数 (ERF) $E(x)$ を

$$E(x) = \frac{1}{y_1 - y_0} \int_{y_0}^{y_1} I(x, y) dy \quad (1)$$

と定義する。ここで、 $I(x, y)$ は Sobel operator で画像処理した後の強度、 y_0 、 y_1 は y 軸上の 2 点である。すなわち、 $E(x)$ は y_0 、 y_1 間の強度

の平均値に相当する。この ERF を x について微分したラインスプレッド関数 (LSF) を用いて空間分解能を評価することができる。LSF は光学試験用ソフト (Quick MTF 1.15, developed by O. V. Kurtsev) を用いて計算した。LSF のピークの間隔を COD として測定し、走査型顕微鏡 (SEM) で測定した COD と比較した。

DIC に必要なスペックルパターンを材料表面に作製する方法を検討した。光学顕微鏡観察レベルのディメンジョンで高温で安定なパターンを得るため、多結晶 Al_2O_3 基板上に、(1) 市販の耐熱ペイントをノズル径 0.8mm のエアブラシで噴霧したもの (Pattern A)、(2) Al_2O_3 粉末 (粒径 30 ~ 40 nm) と無機バインダの混合スラリーをノズル径 0.18mm のエアブラシでスプレー噴霧したもの (Pattern B)、(3) 機械研磨用ダイヤモンドスラリー (3 μm) で鏡面研磨した表面を研削したもの (Pattern C) の 3 種のパターンを作製した。作製したパターンは画像内の輝度変化の大きさを表す Mean intensity gradient (MIG, δ_f) を用いて評価した (δ_f の値が大きいほどよい DIC の結果が期待できるとされている)。

現実の測定で生じる誤差 (例えば、光源の照度のばらつきや雰囲気熱揺らぎなど) を含まない、DIC 自体の変位測定精度を調べるため、以下の実験を行った。開発した装置を用いて、得られたパターンを室温で撮影 (解像度: 502 pixels \times 501 pixels、倍率: 1.1 $\mu\text{m}/\text{pixel}$) した。画像処理ソフトを使用し、撮影した画像を x および y 方向に 0.1 ~ 1 ピクセル平行移動させることにより仮想的な変位を生じさせ、画像相関法を用いてその仮想変位を測定した。DIC で測定された変位の平均値 d_m と実際の仮想変位 d_a の差

$$E_m = d_m - d_a \quad (2)$$

を Mean bias error (MBE) と定義し、MBE と仮想変位の関係を調べた。相関を評価する基準として、ゼロ規格化した差の二乗和 (ZNSSD: Zero-normalized sum of squared differences) を用い、サブセットサイズは 20 \times 20 ピクセルおよび 65 \times 65 ピクセルの 2 通りで行った。

パターンを形成した Al_2O_3 板を真空中で昇温速度 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1400 $^\circ\text{C}$ まで加熱し、800 $^\circ\text{C}$ 、1000 $^\circ\text{C}$ 、1200 $^\circ\text{C}$ 、1400 $^\circ\text{C}$ で板の表面を撮影した。撮影中、炉の観察窓とレンズの間に一定速度の送風を行い、熱揺らぎの抑制を図った。撮影した画像から DIC を用いて熱ひずみを測定し、熱膨張係数を計算した。サブセットサイズは 29 \times 29 ピクセルとし、相関を評価する基準として、ZNSSD を用いた。

開発した技術を用いて、CMC の織物完全

単位レベルのディメンジョン (10⁻³ m オーダー) での高温観察を行った。CMC には PIP 法で作製された炭素繊維強化 SiC (平織り) を用い、赤外線反射炉で 50 $^\circ\text{C}/\text{min}$ で 600 $^\circ\text{C}$ まで加熱し、サブセットサイズ 80 \times 80 pixels で熱ひずみ分布の二次元マッピング測定を行った。

4. 研究成果

フィルタを用いず、可視光照明を用いた通常の光学顕微鏡観察システムでビッカース圧痕の観察を行った場合、温度の上昇とともに輻射光の影響により画像が不鮮明となり、露光時間 30ms では 1100 $^\circ\text{C}$ 以上ではまったく圧痕を識別できなくなった。露光時間を 1ms まで短縮しても 1400 $^\circ\text{C}$ では不鮮明な画像となった。これに対し、開発した装置で観察した場合は、1400 $^\circ\text{C}$ でも露光時間 30ms で明瞭に圧痕を観察することができた。得られた画像の Waber コントラストを計算した結果、1400 $^\circ\text{C}$ までコントラストの低下が生じないことが確認できた。

予備加熱後に COD と圧痕中心からの距離の関係を SEM で測定した結果、COD はき裂先端から圧痕の頂点に近づくにつれ増加し、頂点の手前 4 μm 程度の距離で最大となった。この領域での COD は約 1.2 μm であった。予備加熱を行った試料を再び加熱しながら開発した装置でき裂の観察を行った結果、23 $^\circ\text{C}$ では LSF はシャープな極大値と極小値をもっていた。極大値と極小値を取る x の値の差を COD として測定を行った結果、23 $^\circ\text{C}$ での COD は 1.2 μm で、SEM 観察から得られた値とよく一致していた。同様に 1400 $^\circ\text{C}$ でもシャープな極大値と極小値が見られ、1400 $^\circ\text{C}$ でも空間分解能は保持されていることが確認された。1400 $^\circ\text{C}$ で測定された COD も 1.2 μm であった。予備加熱で残留応力が解放されていたため、加熱中に COD が変化しなかったのは妥当な結果と考えられる。以上から、室温から 1400 $^\circ\text{C}$ まで少なくとも 1 μm 程度の COD を正確に測定する能力を有することが確認された。

予備加熱後のき裂長さを 23 $^\circ\text{C}$ で測定した結果、平均値は 143 μm であった。この値は SEM を用いて測定された値とよく一致しており、室温では開発したシステムでき裂先端まで観察が可能であることを確認した。加熱中のき裂長さを測定した結果、1400 $^\circ\text{C}$ で測定されたき裂長さは冷却後に測定された長さよりも短かった。1400 $^\circ\text{C}$ では、雰囲気熱揺らぎによってき裂先端部の COD が小さな領域が観察できなくなり、き裂が実際よりも短く測定されたと考えられる。

Pattern A、B、C の MIG を計算した結果、

それぞれ 17、38、37 であった。Pattern A は他のパターンと比較して粗大な不規則形状の斑点からなっており、斑点の数は 2 桁程度少なかった。Pattern B は数 μm ~ 30 μm (数 ~ 30 ピクセル) 程度の不規則形状の斑点が分散していた。Pattern C は、10 μm (10 ピクセル) 以下の不規則形状の斑点が多数分散しており、特に Pattern B と比較して 3 ピクセル以下の斑点が多く存在していた。一方で 30 ピクセルを超える大きな斑点はほとんど観察されなかった。

MBE は 1 ピクセルの周期をもつ正弦関数となり、仮想変位が 0.25 ピクセルおよび 0.75 ピクセル付近で最大となった。これはサブピクセルレベルの変位の補間エラーによるものであり、従来から報告されている現象である。Pattern B および Pattern C はサブセットサイズに関わらず最大の MBE がそれぞれ約 0.03 ピクセルおよび約 0.02 ピクセルであった。一方、Pattern A はサブセットが 65 × 65 ピクセルでは MBE の最大値は約 0.03 ピクセルであったが、20×20 ピクセルでは 0.06 ピクセルとなった。同等の MIG を持つ Pattern B と Pattern C の測定精度の違いは、Pattern C の方が 3 ~ 30 ピクセルの幅広いサイズ分布の斑点をより多く持っているためであると考えられた。Pattern A は、サブセットサイズが 20 × 20 ピクセルではサブセットに含まれる斑点の数が十分でなかったため、精度が低下したと考えられる (Pattern A の斑点の平均径は 31 ピクセルであった)。

加熱後のパターンを観察した結果、Pattern A は、斑点内部で焼成が起り、斑点内にき裂が生じていた。Pattern B および Pattern C は加熱後も外観、サイズ分布ともに変化は見られず、MIG もほとんど変化しなかった。以上から、Pattern B および Pattern C は光学顕微鏡観察レベルで 1400 度まで安定な DIC 用スペックルパターンとして利用可能であると考えられた。なお、Pattern C は CMC に適用する場合は繊維の損傷も懸念されるため、Pattern B が CMC の高温顕微 DIC 用パターンとして最適であると決定した。

Pattern B を用いて 800 °C、1000 °C、1200 °C、1400 °C における熱ひずみ ε^T を測定した結果、温度の上昇とともに熱ひずみが増加する様子が測定された。 ΔT の温度変化が生じた時の熱膨張係数 α は

$$\alpha \sim \varepsilon^T / \Delta T \quad (3)$$

で与えられる。得られた熱ひずみから計算した熱膨張係数の値は a 軸および c 軸方向の熱膨張係数の理論値 (それぞれ理論上の最大値と最小値を与える) の間に納まっており、 10^{-4} オーダーのひずみを 1400 °C で測定できるこ

とを確認した。以上のように、光学顕微鏡観察レベルのディメンジョンで室温から 1400 °C まで連続的にひずみを測定することが可能な装置を初めて実現することに成功した。

CMC の加熱中の熱ひずみを測定した結果、織物の完全組織内で不均一なひずみが生じていた。バンドル部の径方向と長手方向のひずみ量は、炭素繊維の CTE の異方性を反映し、それぞれ $6.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ および $2.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ と大きく異なっていた。測定されたバンドル内の異方性の度合いは報告されている繊維の異方性よりも小さかった。これは、バンドルが等方性の SiC マトリックスによって拘束されているためであると考えられた。一方、単体では等方性であるマトリックスの熱ひずみもバンドルの影響を受け、 $5.13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ および $4.72 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ とやや異方性を持った値が測定された。また、織目の下側に位置するバンドルの織目近傍に引張りひずみが集中していた。これは、熱膨張によって織目の上側 (表面) に位置するバンドルを押し上げることにより、織目で湾曲していたバンドルが真っ直ぐになったため、見かけ上引張りひずみが集中したと考えられた。以上から、開発した装置を用いて、CMC の高温での変形、ひずみ分布を織物構造のディメンジョンで測定できることを確認した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Yali Dong, [Hideki Kakisawa](#), Yutaka Kagawa, "Optical system for microscopic observation and strain measurement at high temperature," MEASUREMENT SCIENCE & TECHNOLOGY 25, 025002 (2014), 査読あり.

DOI: 10.1088/0957-0233/25/2/025002

Yali Dong, [Hideki Kakisawa](#), Yutaka Kagawa, "Development of new observation system used for deformation measurement of ceramics matrix composites at high temperature," CERAMIC TRANSACTIONS 244, 81-88 (2014), 査読あり.

DOI: 10.1002/9781118889770.ch8

Yali Dong, [Hideki Kakisawa](#), Yutaka Kagawa, "Development of microscale pattern for digital image correlation up to 1400 °C," OPTICS AND LASERS IN ENGINEERING 68, 7-15 (2015), 査読あり.

DOI: 10.1016/j.optlaseng.2014.12.003

[学会発表] (計 5 件)

Yali Dong, [Hideki Kakisawa](#), Yutaka Kagawa, "Microscopic Surface Patterning for DIC Strain Measurement at High Temperature," 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012年9月, 名古屋大学.

Yali Dong, Hideki Kakisawa, Yutaka Kagawa, “High Magnification Optical Microscopic System for Surface Observation and Strain Measurement at High Temperature: Application to High Temperature Coatings,” Materials Science & Technology 2012 Conference & Exhibition, Oct. 2012, Pittsburgh, US.

Hayato Suzuki, Hideki Kakisawa, Yutaka Kagawa, “Effect of Extrinsic Factors on Rumpling Behavior of TGO Layer formed by oxidation of PtAl bond coat,” 37th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Jan. 2013, Daytona, US.

Yali Dong, Hideki Kakisawa, Yutaka Kagawa, “Development of new observation system used for deformation measurement of ceramics matrix composites at high temperature,” PACRIM 10, The American Ceramic Society, Jun. 2013, San Diego, US.

Hideki Kakisawa, “Microscopic high temperature observation in heat gradient conditions,” The 4th international symposium on micro and nano technology, Shanghai, China.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

6 . 研究組織

(1)研究代表者

垣澤英樹 (KAKISAWA, Hideki)

東京大学・先端科学技術研究センター・准教授

研究者番号：3 0 3 5 4 1 3 7