

共鳴超音波スペクトロスコピーによる熱成長酸化薄膜の 弾性異方性の解明

岩手大学 理工学部システム創成工学科 足立寛太

Elastic Anisotropy of Thermally Grown Oxide Layer Studied by Resonant Ultrasound Spectroscopy

Kanta Adachi

Faculty of Science and Engineering, Iwate University

本研究では、超音波共鳴法を用いて熱成長酸化物層の全ての弾性定数を決定し、その弾性異方性を解明することに取り組んだ。まず、薄膜形状の試料に対して板厚共鳴周波数から面外弾性定数を決定するために、2種類の電磁超音波センサを作成した。これらのセンサを用いて、熱成長酸化物層の基材である CoNiCrAlY 自立膜の板厚共鳴周波数を計測し、その面外弾性定数を正確に決定することに成功した。また、熱成長酸化物層 / CoNiCrAlY 皮膜 / 熱成長酸化物層から成る三層試験片の板厚共鳴周波数を測定することにも成功したが、熱成長酸化物層の膜厚の薄さに起因して、熱成長酸化物層の面外弾性定数を決定することはできなかった。従って、均質な組織を持つ熱成長酸化物層を均一に厚く形成する方法の確立が今後の課題である。

In this study, we tried to investigate the elastic anisotropy of thermally grown oxide layers by measuring the complete set of elastic constants using resonant ultrasound spectroscopy. Two types of electromagnetic acoustic transducers were built to determine the out-of-plane elastic constants from through-thickness resonance frequencies. We succeeded in accurately determining the out-of-plane elastic constants of a free-standing CoNiCrAlY coating, on which thermally grown oxide layers grow, by measuring through-thickness resonance frequencies with the self-build electromagnetic acoustic transducers. These transducers allowed us to measure through-thickness resonance frequencies of a triple-layered plate consisting of a thermally grown oxide layer, CoNiCrAlY coating, and thermally grown oxide layer. However, the measurements failed to provide reliable elastic constant data for the thermally grown oxide layers due to their extremely thin thickness. Future work should focus on establishing a method to grow homogeneous and uniformly thick thermally grown oxide layers.

1. はじめに

燃料効率の向上の観点から、航空機エンジンや発電プラントなどで使用されるガスタービン機関の作動温度は年々増加しており、それらの高温部材には遮熱コーティングの適用が不可欠となっている。一般的に、遮熱コーティングは耐酸化性や耐食性に優れる金属ボンドコートと遮熱性に優れるセラミックトップコートから構成され、Ni 基や Co 基の超合

金基材の表面に施工される。ガスタービン機関の運転中、遮熱コーティングは高温酸化雰囲気に曝され、金属ボンドコートとセラミックトップコートの界面に熱成長酸化物層が生成することが知られている。高温環境下での長期使用による熱成長酸化物層の成長はセラミックトップコートのはく離を助長すると考えられており¹⁻³⁾、遮熱コーティングの長寿命化には熱成長酸化物層の機械的性質を正確に把握することが重要となる。特に、熱成長酸化物層内に発生する大きな圧縮応力がセラミックトップコートのはく離の主な原因であると考えられているため、遮熱コーティングの損傷機構の解明には熱成長酸化物層の弾性特性を正確に理解することが重要である。

熱成長酸化物層はその形成メカニズムから膜厚方向(面外方向)とその垂直方向(面内方向)に弾性異方性を示すため、独立な弾性定数は5つ存在する。しかし、熱成長酸化物層は厚さが高々数10 μm の薄膜形状であるため、従来の機械的試験による弾性特性の評価は困難であり、弾性定数に関する報告は極めて少ない。特に、面外弾性定数は実験値・計算値とも一切報告されておらず、遮熱コーティングの強度計算を行う上で大きな問題となっている。

そこで本研究では、超音波共鳴法⁴⁻⁶⁾を用いて熱成長酸化物層の全ての弾性定数を正確に決定することを目的とした。これにより熱成長酸化物層の弾性異方性が明らかになれば、遮熱コーティングの詳細な強度計算が可能となり、その損傷機構の解明に大きく貢献すると期待できる。また、熱成長酸化物層の弾性異方性の解明は、弾性異方性の制御による応力緩和に基づく高耐久性遮熱コーティングの設計の推進にも繋がると期待される。

2. 実験方法

2.1 試験片

本研究では、熱成長酸化物層の弾性定数計測用の試験片として、熱成長酸化物層(上面)/CoNiCrAlY皮膜/熱成長酸化物層(下面)から成る三層試験片を作成した。まず、鋼板上にCoNiCrAlY合金を高速フレイム溶射し、ワイヤ放電加工によりCoNiCrAlY自立膜を切り出した。その後、この自立膜に対して熱処理を施し、試験片の各表面上に熱成長酸化物層を生成した。均質な組織を持つ熱成長酸化物層を均一に形成するために、真空雰囲気下で1200 $^{\circ}\text{C}$ 、3時間の予備熱処理の後、大気雰囲気下で1200 $^{\circ}\text{C}$ 、100時間の熱処理を行った。側面(4面)の熱成長酸化物層は研磨により除去した。作成した試験片の断面SEM画像を図1に示す。CoNiCrAlY皮膜の表面に約4 μm の厚さの熱成長酸化物層が均一に形成していることが分かる。本研究ではSEM画像から上面および下面の熱成長酸化物層の厚さを決定した。CoNiCrAlY皮膜の厚さは、ノギスにより測定した三層試験片の厚さから各熱成長酸化物層の厚さを引くことにより決定した。作成した試験片の面内寸法は19.0mm \times 17.3mmであり、CoNiCrAlY皮膜と熱成長酸化物層(上面および下面)の厚さはそれぞれ、0.67mm、3.67 μm (上面)、3.90 μm (下面)である。

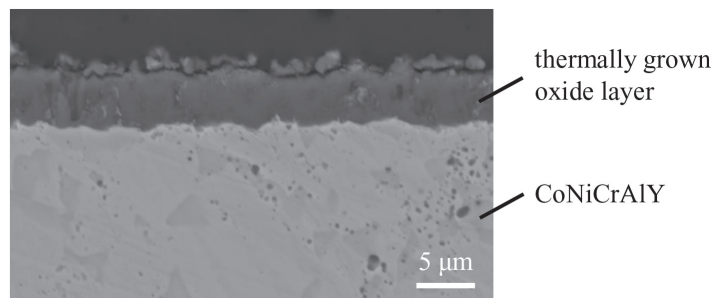


Fig. 1 SEM image of cross-sectional microstructure of triple-layered specimen.

2.2 超音波共鳴法

超音波共鳴法は共鳴周波数の計測・逆解析から弾性定数を決定する方法であり、数 mm 程度の一つの微小試料から全ての弾性定数を決定可能、どのような弾性異方性をもつ材料に対しても適用可能、といった優れた利点を持つ。この手法では直方体形状に切り出した試料の共鳴周波数を測定し、それらの値と計算値(試料の寸法、密度、弾性定数に依存)の誤差が最小になるような弾性定数の組を逆解析により求めることにより、その固体材料の持つ全ての弾性定数を決定する。しかし、熱成長酸化物層のように試料が薄膜形状の場合、超音波共鳴法で測定できる共鳴振動は主に曲げ振動やねじり振動に限られ、それらの振動モードは面外弾性定数にほとんど依存しないため、共鳴周波数の逆解析により面外弾性定数を精度良く決定することは困難である。そこで、本研究では面外弾性定数を板厚共鳴周波数から個別に決定し、それら以外の弾性定数を共鳴周波数の逆解析から求めることにより、この問題の解決を図る。

本研究では、3点支持型の共鳴スペクトル測定装置を用いる。超音波センサは2本の圧電振動子と1本の支持棒から構成され、試料をこれらの先端に設置して共鳴スペクトルを計測する。各共振ピークにローレンツ関数をフィッティングすることで、試料の共鳴周波数を決定する。この装置では、試料を保持しないため、ほぼ理想的な自由振動の共鳴周波数を計測することができる。

板厚共鳴周波数の計測には電磁超音波センサ⁷⁾を使用する。薄膜形状の試料の板厚共鳴周波数は通常の超音波共鳴法で利用する周波数帯(2MHz以下)よりも高い周波数帯に存在するため、従来の圧電振動子型の超音波センサは板厚共鳴周波数の測定には適さない。電磁超音波センサは電磁気的な作用により共鳴振動の励起と検出を行うため、数10MHz以上の周波数帯まで測定可能であり、薄膜形状の試料の板厚共鳴周波数も正確に測定することができる。

3. 結果と考察

3.1 電磁超音波センサの作成

電磁超音波センサは永久磁石とコイルから構成される。コイルを試料に近づけ高周波電流を流すと、試料表面付近に渦電流が流れる。渦電流は永久磁石からの静磁場と相互作用を起し、ローレンツ力を通じて試料内に超音波を励起する。発生した超音波により試料内の電磁場は乱され、この乱れを打ち消そうと試料内部で電磁場が生じる。この電磁場をコイルにより受信することで、試料内を伝播する超音波を検出する。

電磁超音波センサでは、永久磁石とコイルの幾何学的な関係を工夫することにより、特定の超音波モードを選択的に励起・検出することができる。本研究では縦波と横波の板厚共鳴ピークを正確に同定するために、「横波垂直入射用電磁超音波センサ」と「縦波・横波垂直入射用電磁超音波センサ」の二種類のセンサを作成した。それぞれのセンサの概略図を図2に示す。横波垂直入射用電磁超音波センサでは、磁極方向が異なる一対の永久磁石をトラック状に巻いた渦巻きコイルの上に設置する。この場合、試料表面と平行な方向にローレンツ力が発生し、横波が発生する。縦波・横波垂直入射用電磁超音波センサでは、円形に巻いた平面コイルの上に一つの永久磁石を設置する。この場合、静磁場は永久磁石から放射状に生じるため、試料表面に平行なローレンツ力および垂直方向のローレンツ力が発生し、横波と縦波が同時に発生する。

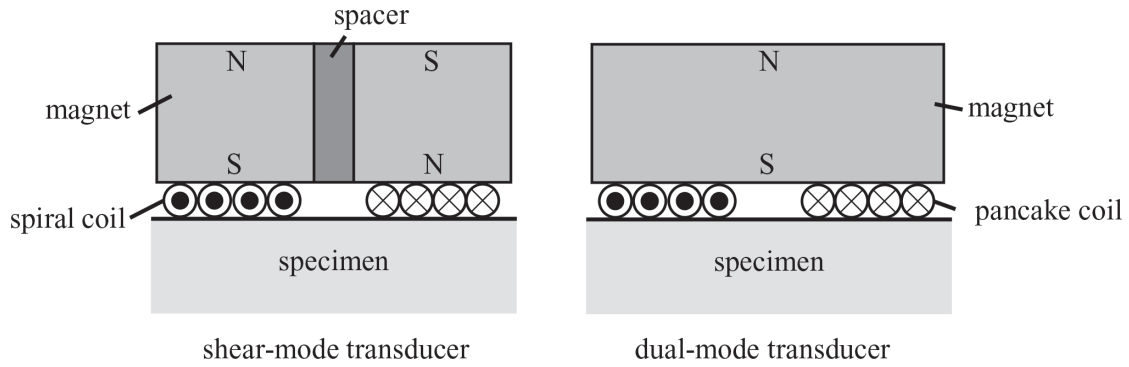


Fig. 2 Schematic of two types of electromagnetic acoustic transducers.

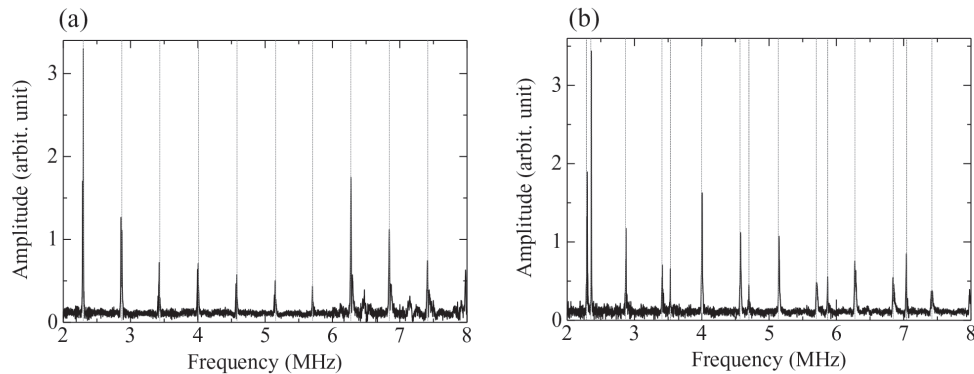


Fig. 3 Resonance spectra for polycrystal copper measured using (a) shearmode and (b) dual-mode transducers. Red and blue lines represent shear-wave and longitudinal-wave resonance peaks, respectively.

作成した電磁超音波センサにより測定した共鳴スペクトルを図3に示す。試料は、約 $15\text{mm} \times 12\text{mm} \times 2\text{mm}$ の多結晶銅を使用した。予想通り、横波垂直入射用電磁超音波センサにより測定した共鳴スペクトルでは横波の板厚共鳴ピークのみが観測され、縦波・横波垂直入射用電磁超音波センサにより測定した共鳴スペクトルでは縦波と横波両方の板厚共鳴ピークが観測された。従って、本研究では、横波垂直入射用電磁超音波センサによる測定結果を用いて横波の板厚共鳴ピークを同定し、その結果を基にして縦波・横波垂直入射用電磁超音波センサによる測定結果から縦波の板厚共鳴ピークを同定した。板厚共鳴周波数から算出した面外垂直弾性定数(C_L)と面外せん断弾性定数(C_S)の値はそれぞれ $C_L=198.2 \pm 1.5\text{GPa}$ (縦波の2~6次の板厚共鳴周波数から算出した値の平均値)、 $C_S=45.7 \pm 0.1\text{GPa}$ (横波の4~8次の板厚共鳴周波数から算出した値の平均値)であり、文献値⁸⁾($C_L=199.2\text{GPa}$ 、 $C_S=47.8\text{GPa}$)と良く一致している。以上より、自作した2種類の電磁超音波センサを組み合わせることで、縦波と横波の板厚共鳴周波数を正確に決定可能であることを確認した。

3.2 熱成長酸化物層の面外弾性定数計測

熱成長酸化物層の面外弾性定数を決定するために、まず CoNiCrAlY 自立膜の面外弾性定数を計測した。試料は、熱成長酸化物層 / CoNiCrAlY 皮膜 / 熱成長酸化物層から成る三層試験片から熱成長酸化物層を研磨により除去することで作成した(寸法: $18\text{mm} \times$

17mm×0.8mm、密度：7266kg/m³)。共鳴スペクトルの測定結果を図4に示す。板厚共鳴周波数から算出した C_L と C_S の値はそれぞれ $C_L=262.9\pm 0.4$ GPa(縦波の2~3次の板厚共鳴周波数から算出した値の平均値)、 $C_S=75.5\pm 0.3$ GPa(横波の1~4次の板厚共鳴周波数から算出した値の平均値)となった。文献値が存在しないため計測値の直接的な検証はできないものの、次数間の値のばらつきが1%以下であること、および、熱処理条件から推定される値⁹⁾と定性的に一致していることから本計測結果は妥当であると考えられる。

次に、この測定結果を用いて、熱成長酸化物層の面外弾性定数の決定に取り組んだ。試料は、熱成長酸化物層/CoNiCrAlY皮膜/熱成長酸化物層から成る三層試験片(2.1節参照)を使用した。共鳴スペクトルの測定結果を図5に示す。三層試験片に対しても、横波垂直入射用電磁超音波センサと縦波・横波垂直入射用電磁超音波センサによる測定結果を組み合わせることにより、縦波と横波の板厚共鳴ピークを正確に同定可能であることが分かる。そこで、板厚共鳴周波数から熱成長酸化物層の面外弾性定数の算出を試みたが、合理的な値を得ることができなかった。この原因として、CoNiCrAlY皮膜に比べて熱成長酸化物層が薄すぎることが挙げられる。今回使用した三層試験片では、CoNiCrAlY皮膜の膜厚に対する熱成長酸化物層の膜厚の割合はわずか1.2%であり、密度も熱成長酸化膜層の方が低い(2000kg/m³~4000kg/m³程度)。結果として、熱成長酸化物層の面外弾性定数は

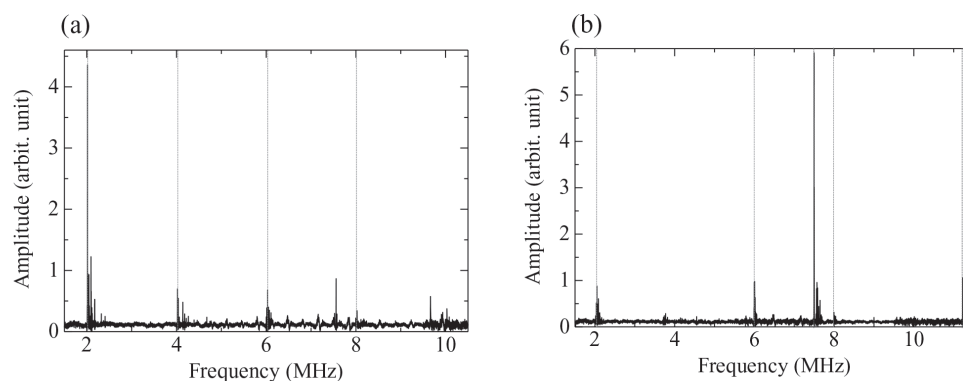


Fig. 4 Resonance spectra for free-standing CoNiCrAlY measured using (a) shear-mode and (b) dual-mode transducers. Red and blue lines represent shear-wave and longitudinal-wave resonance peaks, respectively.

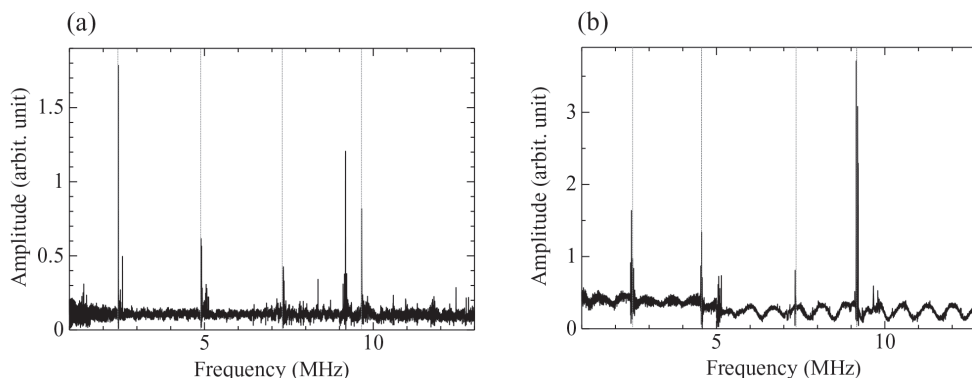


Fig. 5 Resonance spectra for triple-layered plate measured using (a) shear-mode and (b) dual-mode transducers. Red and blue lines represent shear-wave and longitudinal-wave resonance peaks, respectively.

三層試験片の板厚共鳴周波数にほとんど寄与しないため、板厚共鳴周波数からこれらの値を決定するためには非現実的な精度での板厚共鳴周波数計測が必要となる。この問題を解決する方法として、熱成長酸化物層の膜厚を大きくすることが考えられる。しかし、弾性定数計測の観点から、均質な組織を持つ熱成長酸化物層を均一に形成できる条件下で膜厚を大きくする必要があり、そのような方法に関する詳細な調査は今後の課題である。

4. 結論

本研究では、横波垂直入射用電磁超音波センサと縦波・横波垂直入射用電磁超音波センサの2種類の電磁超音波センサを作成し、薄膜形状の試料に対して縦波と横波の板厚共鳴周波数を正確に計測することができる手法を構築した。作成したセンサを用いて熱成長酸化物層の基材である CoNiCrAlY 自立膜の板厚共鳴周波数を計測し、その面外弾性定数を決定することに成功した。この結果を用いて熱成長酸化物層の面外弾性定数の決定を試みたが、熱成長酸化物層の膜厚の薄さに起因して、合理的な値を得ることはできなかった。そのため、均質な組織を持つ熱成長酸化物層を均一に厚く形成する方法の確立が今後の課題である。

5. 謝辞

本研究は、2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) S. Guo and Y. Kagawa, *Scr. Mater.* 50, 1401-1406 (2004).
- 2) J. Kwon, J. Lee, H. Kim, Y. Jung, U. Paik, and K. Lee, *Mat. Sci. Eng. A* 429, 173-180 (2006).
- 3) A. H. Heuer, A. Reddy, D. B. Hovis, B. Veal, A. Paulikas, A. Vlad, and M. Ruhle, *Scr. Mater.* 54, 1907-1912 (2006).
- 4) A. Migliori, J. Sarrao, W. Visscher, T. Bell, M. Lei, Z. Fiskl, and R. Leisure, *Physica B* 183, 1-24 (1993).
- 5) J. Maynard, *Phys. Today* 49, 26-31 (1996).
- 6) R. Leisure and F. Willis, *J. Phys. Condens. Matter* 9, 6001-6029 (1997).
- 7) M. Hirao and H. Ogi, *Electromagnetic Acoustic Transducers: Noncontacting Ultrasonic Measurements using EMATs; second edition*, Springer Japan, Tokyo, 2016.
- 8) H. Ledbetter, C. Fortunko, and P. Heyliger, *J. Mater. Sci.* 10, 1352-1353 (1995).
- 9) K. Adachi and H. Waki, *J. Therm. Spray Technol.* 28, 1017-1024 (2019).