

繰返しパルスレーザー照射法を用いた高温環境下における 金型用硬質膜の密着耐久性評価

中央大学 理工学部 精密機械工学科
教授 米津 明生

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017023)

キーワード：金型用硬質膜，密着性，レーザー衝撃波

1. 研究の背景と目的

高い生産性を有するプレス加工は、様々な分野の部品製造に長年利用され、重要な基盤技術となっており、その際に使用される金型表面には耐摩耗性や高硬度といった長期信頼性が常に求められている。これら特性を付与する目的で、金型表面には硬質コーティング膜が使用されている。低摩擦係数の硬質膜は、潤滑剤を不要とするドライプレス加工や、精密なプレス成型用の金型に用いられる。しかしながら成形や塑性加工プロセスにおいては、摩擦や繰返し接触負荷が作用すること、また熱応力のサイクルによって、これらコーティング薄膜の損傷や剥離が発生することが報告され¹⁾²⁾、そのような材料強度問題が本材料加工の成否を握っていると言っても過言ではない。すなわち、硬質膜の剥離（界面破壊）が発生すると、機能性低下や露出した基材の損傷を引き起こす要因となる。

従って、材料加工の信頼性において硬質コーティング膜の密着強度および密着耐久性の定量的な評価が必須であるが、既存の試験手法の多くは皮膜に接触して試験を行うため、接触させる材料や接触状態の影響を受けてしまい、再現性の良い定量的な評価を行うのは容易ではない³⁾⁴⁾。最近では、パルスレーザー誘起の弾性波を利用した非接触式の密着力評価手法が開発されている⁵⁾⁶⁾。この手法はレーザー衝撃試験（Laser Shock Adhesion Test : LaSAT）と呼ばれており、レーザーアブレーションを用いて基材背面から強力な弾性波を伝播させ、皮膜と基材間の界面に引張応力を付与し剥離を発生させる。また、計測した膜表面の面外変位波形から波動伝播シミュレーションを実施し、界面に付与された応力を算出する。これにより、コーティング膜の密着強度の定量的な評価が期待できる。そこで、本研究では既存 LaSAT⁹⁾を改良し、高速かつ高サイクルの繰返し負荷試験が実現できる技術開発を行うことを主目的とし、皮膜の密着強度に加えて密着耐久性を評価できるようにした。さらには、高温環境での試験も行えるような環境を整えた。

2. 実験方法

2.1 Laser Shock Adhesion Test (LaSAT)

Fig. 1 に本研究で採用した LaSAT の概要および駆動のメカニズムを示す。LaSAT ではレーザーアブレーション発生のために基材背面にエネルギー吸収層（Grease）を、ま

たこれを拘束するために拘束層（Glass）を設ける。本研究ではエネルギー吸収層にシリコンオイルと黒鉛粉末の混合液を、拘束層にサファイアガラスを採用した。凸レンズによって集光した Nd:YAG パルスレーザー（波長 1064 nm、パルス幅 5 nm、レーザー径 2.5 mm）は透明な拘束層を透過し、エネルギー吸収層へ到達する。この際、エネルギー吸収層の急激な体積膨張（レーザーアブレーション）により基材背面に大きな圧縮成分を持つ弾性波が励起される。この圧縮の弾性波は基材内を伝播して膜表面に到達すると、自由端反射によって反転し大きな引張成分を持つ弾性波となる。この弾性波が再び界面に到達した際、界面に強力な引張応力が付与されて剥離が発生する。このとき、皮膜表面は微小に振動するため、膜表面の面外変位波形をレーザー超音波干渉計（波長 532 nm、連続発振、レーザー径 100 μm）によって取得し、これを基に波動伝播シミュレーションを行うことで、界面に付与された引張応力を算出する。また、LaSAT を硬質コーティング膜に適用した本研究では、剥離が発生しても皮膜は粉碎されずに残っており、膜表面からの観察で剥離を判定することはできなかった。従って、剥離の判定及び剥離発生タイミングの同定には、膜表面の面外変位波形の変化を観察するために相関係数を用いた⁹⁾。これは、剥離が存在すると弾性波が界面で反射や回折をするために面外変位波形が変化し、波形の類似性が低下するという現象を利用したものである。

本研究においては、密着強度のみならず密着耐久性を評価するために繰返しレーザー衝撃試験を実現する。しかしながら、従来の LaSAT では、レーザー照射 1 回、すなわちレーザーアブレーション 1 回でエネルギー吸収層が消滅してしまい、繰返しレーザー照射試験を行うことができなかった。そこで、本研究では試験環境を改良し、ローラーポンプを用いて常にエネルギー吸収層を循環させ、迅速な充填を可能にした。これに合わせて DAQ デバイスおよび LabVIEW Signal Express (National Instruments 社製)を用いてトリガー信号を Nd:YAG パルスレーザーに入力し、2.5 秒間隔で繰返しレーザー照射試験を実現した。

さらには、高温環境での試験を実現するために加熱機構を開発した。測定箇所のみ非接触で加熱できるような誘導加熱装置である。その外観写真を Fig.2 に示す。加熱目標温度は 300 度とし、回路パーツの MOS FET やトランジスタ、加熱用コイルなどを購入し、ほぼ自作で回路を組み上

げた。その結果、約 60 秒間で 276.2 度まで上昇することを確認し、今後は加熱用コイルを改良することでさらなる温度上昇を実現する。Fig.1 のように本技術はレーザーを用いているため非接触式の強度実験法であり、さらには加熱装置も非接触法のため、サンプル寸法や設置など柔軟に対応できる特徴を有している。

2.2 供試材

炭素鋼 SKD11 平板 (50 mm×70 mm×厚さ 5 mm) を基材として、この表面に無電解 Ni-P めっき膜を製膜し、本供試材とした。これは、硬質膜のモデル材であり、めっき後の熱処理によって表面硬度が上昇することなどが知られている^{7,8)}。なお、成膜前の基材表面は鏡面まで研磨を施した。そして、パルスレーザー照射側、すなわち基材背面側および側面にはマスキングを施し、片面のみに厚さ 25 μm となるように Ni-P を製膜した。具体的には、市販のめっき液を 93 度に加熱して浸漬し、6 時間経過後に取り出して、純水およびアルコール洗浄を施した。成膜後の表面硬度は 792 HV であった。

3. 波動伝播シミュレーション

LaSAT では、基材内を伝播してきた弾性波が、膜の自由表面や音響インピーダンスの異なる界面で反射して後続の弾性波と干渉するため、理論的には界面に付与された引張応力を算出することは困難である。そのため、有限差分時間法 (FDTD 法) を用いた波動伝播シミュレーションから界面引張応力の算出を行った。FDTD 法で用いたモデルの物性値を Table 1 に示す。実際の LaSAT における入力音源はパルスレーザー照射によって誘起されるレーザーアブレーションであるが、これは複雑な物理現象であって厳密な説明は困難なため、実験的に直接求めることは不可能である。そこで、応答関数法を用いて実際の実験の入力音源を逆合成積的に求めた^{9,10)}。具体的には、あらかじめ FDTD 法によって特定の入力音源に対する出力 (膜表面の面外変位波形) の応答関数を求めておき、これに基づいて実際の実験で得られた面外変位波形を逆合成積することで実験の入力音源を求めた。最後に求められた入力音源を用いて再度 FDTD 解析を行い、界面引張応力を算出した。詳細な方法は文献^{9,10)}に記載されている。

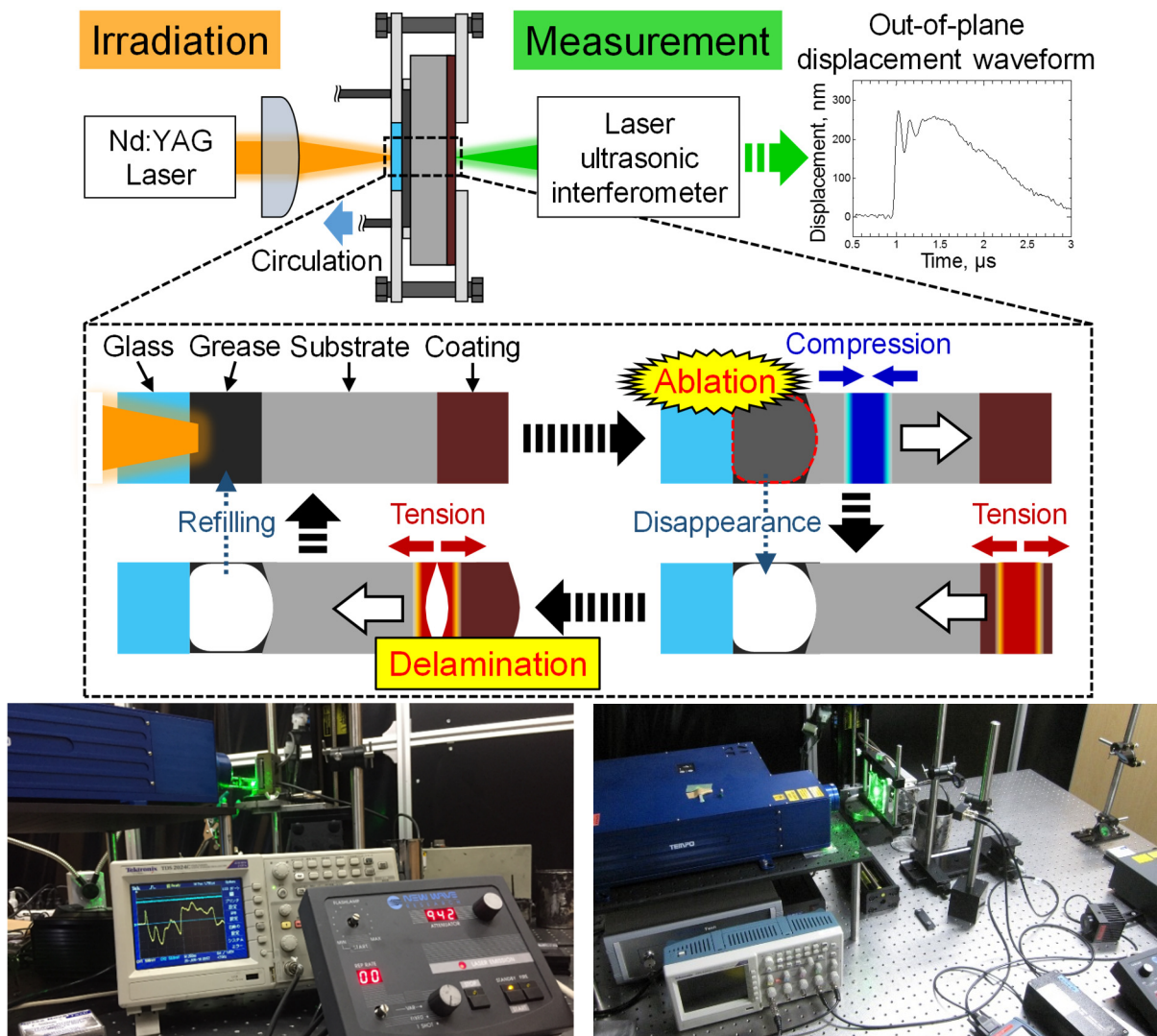


Fig.1 レーザー衝撃試験による硬質膜の密着強度評価法の模式図と写真

Material	SKD11 substrate	As-plated Ni-P coating	Heat-treated Ni-P coating
Young's modulus E GPa	207	174	198
Density ρ kg/m ³	7700	8850	8850
Longitudinal wave speed C_L m/s	6016	6263	5658
Transverse wave speed C_s m/s	3216	2659	2911
Poisson's ratio ν	0.30	0.39	0.32

Table1 モデルの物性値

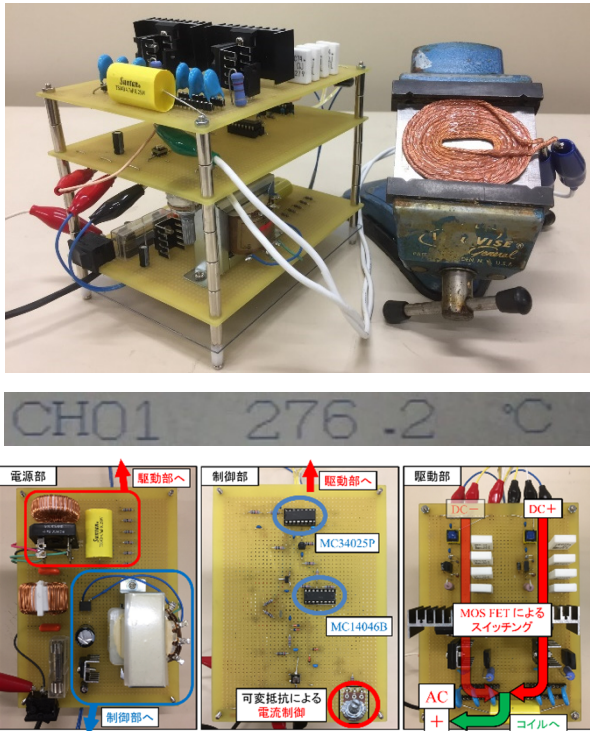


Fig. 2 誘導加熱装置の写真

4. 試験結果

4.1 密着強度評価

はじめに基材と皮膜間の密着強度評価について述べる。供試材にレーザーエネルギー110 mJおよび120 mJを繰返し照射した際の面外変位波形の推移をそれぞれ Fig. 3 (a)と(b)に示す。レーザーエネルギー110 mJの照射では1回目, 3回目, 5回目ともに波形は変化しないが, レーザーエネルギー120 mJの照射では5回目に波形が変化し

とが分かる。そこで, Fig. 4 (a)に110 mJおよび120 mJの波形の相関係数の推移を示す。120 mJでは5回目の照射時に相関係数が低下しているが, これは前述の通り剥離の存在などによって弾性波の伝播に変化が生じたことによるものであるから, 4回目の照射時に剥離が発生したと判定できる。これが相関係数を用いた剥離判定および剥離タイミング同定手法である。相関係数が低下する前後の光学顕微鏡による断面観察像をそれぞれ Fig. 5 (a)及び(b)に示す。界面近傍に明確な差異が確認でき, Fig. 5 (b)では剥離している様子が伺えることから, 本手法は有効であると言える。

以上の方法より, それぞれ120 mJと180 mJ数回のレーザー照射で剥離した。つぎに, 取得した面外変位波形を用いてFDTD法による波動伝播シミュレーションを実施した。熱処理無しの試験片に120 mJのレーザーを照射した場合の結果の中から, 伝播時間825, 850, 875, 900 nsの弾性波の伝播挙動をFig. 6に示す。この結果より, 先頭の青色の圧縮成分が反転し赤色の引張成分となって界面に到達していることが伺える。シミュレーションの結果, 剥離発生時の界面に付与された最大引張応力, すなわち密着強度は, 熱処理無しの試験片で139.5 MPa, 熱処理有りの試験片で264.4 MPaと算出された。これにより, 熱処理によって密着強度が上昇することが分かった。

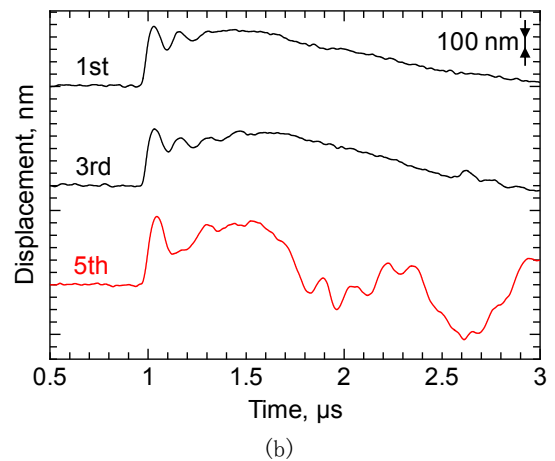
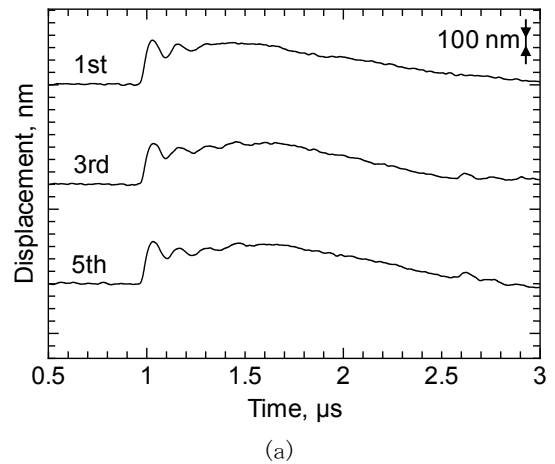


Fig. 3 110 mJおよび120 mJ照射時の波形の推移

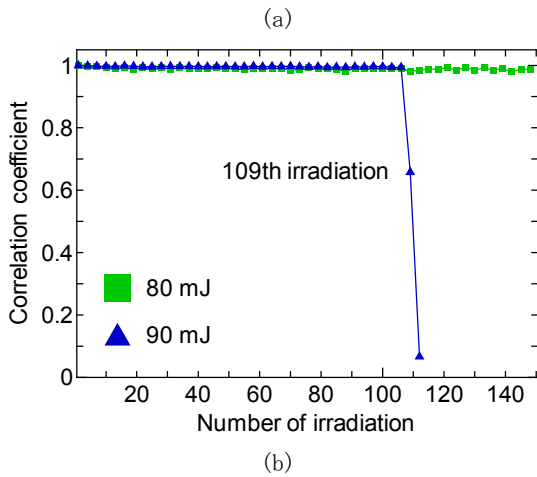
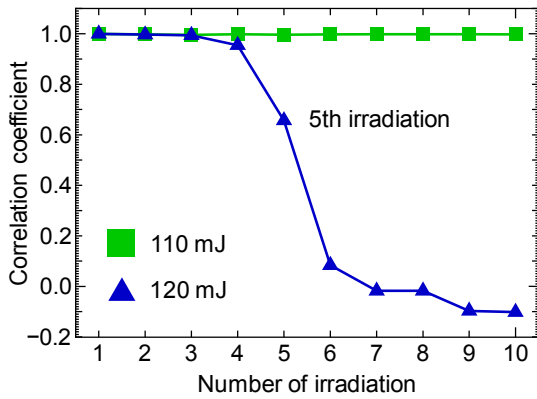
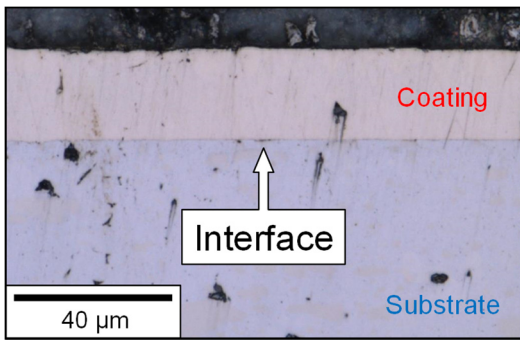
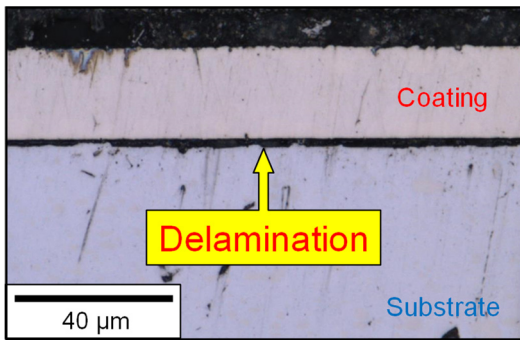


Fig. 4 120 mJ および 90 mJ 照射時の相関係数



(a)



(b)

Fig. 5 相関係数低下前後の試験片の断面観察像

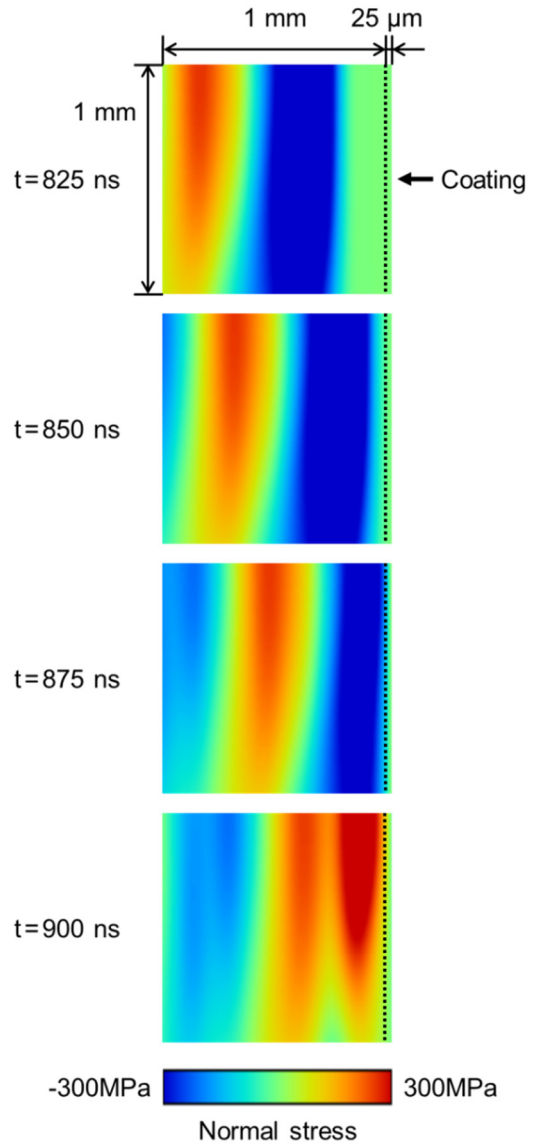


Fig. 6 弾性波の伝播挙動の計算結果

4・2 密着耐久性評価

つぎに繰返し負荷に対する密着耐久性評価について述べる。Fig.4 (b)にレーザーエネルギー80 mJ および 90 mJ の波形の相関係数の推移を示す。90 mJ では 109 回目の照射時に相関係数が低下していることから、108 回目の照射時に剥離が発生したと判定できる。同様な方法でレーザーエネルギーを変化させながら試験を行い、50 点の異なる箇所において剥離発生までの繰返し照射回数を記録し、さらには密着強度を算出した。得られた結果を Fig.7 に示す。この結果、界面応力が低下すると剥離の寿命が伸びることがわかった。すなわち、このような硬質膜と基材の異種材料界面の密着強度においても、バルクの均質材料の疲労強度と同様の傾向を示すことが明らかとなった。したがって、硬質膜を金型で繰返し使用する場合、その密着耐久性評価は重要であり、本開発技術は迅速に評価できると言える。

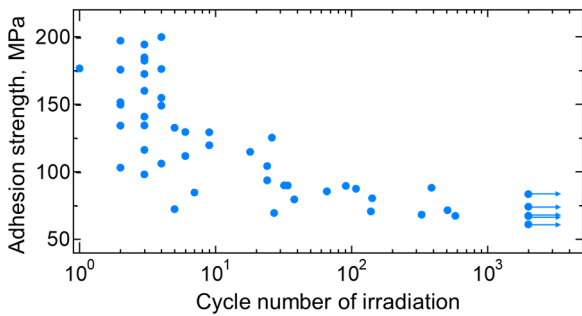


Fig. 7 繰返し照射回数と密着強度

5. 結言

本研究では、レーザー衝撃試験（Laser Shock Adhesion Test : LaSAT）を援用して硬質コーティング膜の密着強度および密着耐久性を非接触で定量的に評価した。はじめに、LaSAT を改良することで繰返し引張応力を付与できる試験環境を構築した。また、剥離の判定及び剥離タイミングの同定には膜表面の面外変位波形の相関係数を用いる手法を採用し、有限差分時間法（FDTD 法）による波動伝播シミュレーションから界面に付与される引張応力を算出した。最後に、密着耐久性評価を行うために繰返しレーザー照射試験を実施し、レーザーエネルギーを変化させながら各点で繰返し照射回数と密着強度の関係を調べた。以上の試験結果より、鉄鋼基材上に製膜された無電解 Ni-P めっき膜の密着強度の定量評価を実現し、さらにはその疲労強度特性を評価できた。このような界面材料に繰返し負荷を加えると、均質なバルク材料の疲労強度特性と同様の傾向を示すことが分かった。

謝 辞

本研究は、平成 29 年度公益財団法人天田財団（AF-2017023）の支援によって行われました。記して謝意を表します。また、協力いただいた中央大学大学院生の金森公平君に感謝いたします。

参考文献

(1) J. Liu, X. Wang, H. Li, and W. Yang, "Delamination mechanism maps for coatings/substrates system subjected to adhesive contact loads," *Thin Solid Films*, vol. 626, pp. 159–167, Mar. 2017.

(2) B. D. Beake, T. W. Liskiewicz, A. Bird, and X. Shi, "Micro-scale impact testing - A new approach to studying fatigue resistance in hard carbon coatings," *Tribology International*, Apr. 2019.

(3) G. Skordaris, O. Lemmer, K.-D. Bouzakis, S. Kombogiannis, P. Charalampous, and E. Bouzakis, "Fatigue strength of diamond coating-substrate interface assessed by inclined impact tests at ambient and elevated temperatures," *Diamond Related Materials*, vol. 50, pp. 77–85, 2014.

(4) J. L. Mead, M. Lu, and H. Huang, "Inducing stable interfacial delamination in a multilayer system by four-point bending of microbridges," *Surface Coatings Technology*, vol. 320, pp. 478–482, Jun. 2017.

(5) H. Ito, S. Kiminami, H. Cho, "Evaluation of adhesion quality of oxide scale on low carbon steel at high temperature using a laser spallation technique," *Transactions of the JSME (in Japanese)* 81 (2015) 1-12.

(6) G. Bégué et al., "Laser Shock Adhesion Test (LASAT) of EB-PVD TBCs: Towards an industrial application," *Surface Coatings Technology*, vol. 237, pp. 305–312, Dec. 2013.

(7) A. Lelevic and F. C. Walsh, "Electrodeposition of Ni P alloy coatings: A review," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 369, pp. 198–220, Jul. 2019.

(8) J. Naderi and A. A. D. Sarhan, "Measure and evaluate the hardness of the electrodeposited Nickel-Phosphorous (Ni-P) thin film coating on carbon steel alloy for automotive applications," *Measurement*, vol. 139, pp. 490–497, Jun. 2019.

(9) Y. Watanabe, S. Fujisawa, A. Yonezu, and X. Chen, "Quantitative evaluation of adhesion quality of surface coating by using pulse laser-induced ultrasonic waves," *Surface Coatings Technology*, vol. 286, no. 286, pp. 231–238, Jan. 2016.

(10) Y. Watanabe, A. Yonezu, and X. Chen, "Measurement of Interfacial Fracture Toughness of Surface Coatings Using Pulsed-Laser-Induced Ultrasonic Waves," *Journal of Nondestructive Evaluation*, vol. 37, no. 1, p. 2, Mar. 2018.