

# ナノ秒時間分解 X 線回折測定による レーザーピーニングメカニズムの解明

熊本大学 パルスパワー科学研究所  
准教授 川合 伸明  
(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017231)

キーワード：レーザーアブレーション，時間分解 X 線分光，レーザー誘起衝撃波

## 1. 研究の目的と背景

レーザーピーニングは、パルス幅が数十ナノ秒以下のパルスレーザーを金属材料の表面に集光照射することによりアブレーションを生じさせ、その反作用として生じる衝撃応力波を利用してピーニング処理を行う技術である。発生した衝撃波により金属材料表面で塑性変形が生じ、圧縮残留応力の付与や加工硬化などが引き起こされる。その結果、疲労強度が向上し、応力腐食割れの発生や進行が抑制される。レーザーピーニングは、ショットピーニングに代表される他のピーニング処理と比較し、より深い領域まで残留応力を付加できることや、制御性に優れることなどから、高い安全性が求められる航空産業や原子力産業を中心に利用が広がっている。

レーザーピーニングの有効性そのものは、さまざまな材料へのレーザー照射実験や、実構造物への適用を通して揺るぎないものとなっている<sup>1),2)</sup>。しかしながら、残留応力付与や微細構造変化などレーザーピーニング効果の評価は事後観察によるものがほとんどであり、ピーニング効果の形成メカニズムは未だ十分に解明されていない。そのため、レーザー照射条件においても経験則に依る部分が大きく、処理条件の最適化がなされているとは言い難いのが現状である。

レーザーピーニングのメカニズムが未だ十分に解明されていない理由として、その塑性変形過程が静的な荷重条件におけるものと大きく異なることが挙げられる。ひずみ速度が  $10^{-1}$  /s 程度の静的な荷重条件における塑性変形過程は、付与される応力場に追従・同調して転位に代表される欠陥の生成・運動が生じる准平衡過程である。一方、パルスレーザー誘起の衝撃波を利用して塑性加工を加えるレーザーピーニングプロセスでは、ひずみ速度は  $10^5$  /s 以上にも達する。このような超高ひずみ速度変形下では、降伏応力が静的荷重時と比較し数倍も大きくなるなど、変形挙動が大きく異なることが知られている。これは、塑性変形を支配する転位の運動速度より、応力・ひずみを伝える衝撃波の伝播速度が早くなることに起因しており、転位の運動は急激な応力場変化に対する時間緩和現象として塑性変形に寄与することになる。このような変形機構を解明するためには、km/s オーダーの衝撃波速度で伝播する応力・ひずみの時間変化過程を明らかにする必要がある。分子動力学法などを用いた数値シミュレーションによる検

討<sup>3)</sup>が進んでいる一方、実験的な調査は未だ十分に進んではいない。しかしながら、レーザーピーニングは、高い安全性が求められる構造体の表面強化技術として重要なだけでなく、非接触処理・局所処理といった特徴と部品の軽量化・小型化の背景とが相まって、小型で薄い金属部品の高強度化技術としても期待されており、そのプロセスの最適化が強く望まれている。また、レーザー誘起の塑性変形現象は、パルスレーザーを利用した材料合成や加工・成形など、様々なレーザープロセッシングの技術発展においても重要な要素であり、レーザー誘起衝撃波による塑性変形機構の実験的解明は重要な技術課題であるといえる。

以上の背景から本研究では、放射光パルス X 線とパルスレーザーを同期させることによる、ポンプ・プローブ型のナノ秒時間分解 X 線回折実験を行い、パルスレーザー誘起衝撃変形に伴う格子ひずみおよび微細構造の時間変化過程のナノ秒時間分解で明らかにし、レーザー照射条件や物質（結晶構造）の違いが塑性変形過程に与える影響を評価することにより、パルスレーザー誘起衝撃変形における塑性変形ダイナミクスを実験的に検証することを目的とする。

## 2. 研究方法

本実験における時間分解 X 線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光施設である PF-AR の NW14A ビームラインで行った。図 1 に NW14A ビームラインに構築されたポンプ・プローブ型時間分解 X 線分光システム<sup>4)</sup>の概略図を示す。同システムでは、X 線パルスセレクターと X 線シャッターにより放射光 X 線パルス列から 1 パルス (パルス幅 100 ps) のみを取り出すことが可能となっている。NW14A ビームラインに設置されている装置部は、PF-AR の蓄積リングを周回している電子バンチの周回周波数を基準に制御されており、ポンプ光となるパルスレーザーと X 線パルスとのディレイ調整は 100 ps 以下のジッターで任意に設定可能となっている。X 線のエネルギー値およびエネルギー幅も調整可能である。本研究ではピークエネルギー値を 16 keV とし、多結晶金属を対象とした実験ではエネルギー幅  $dE/E=1.5\%$  の単色 X 線を、単結晶材料を対象とした実験ではエネルギー幅  $dE/E=15\%$  の白色 X 線を用いた。X 線は試料面に対して垂直に照射され、その照射サイズは水平方向 0.45 mm×鉛直方向 0.25

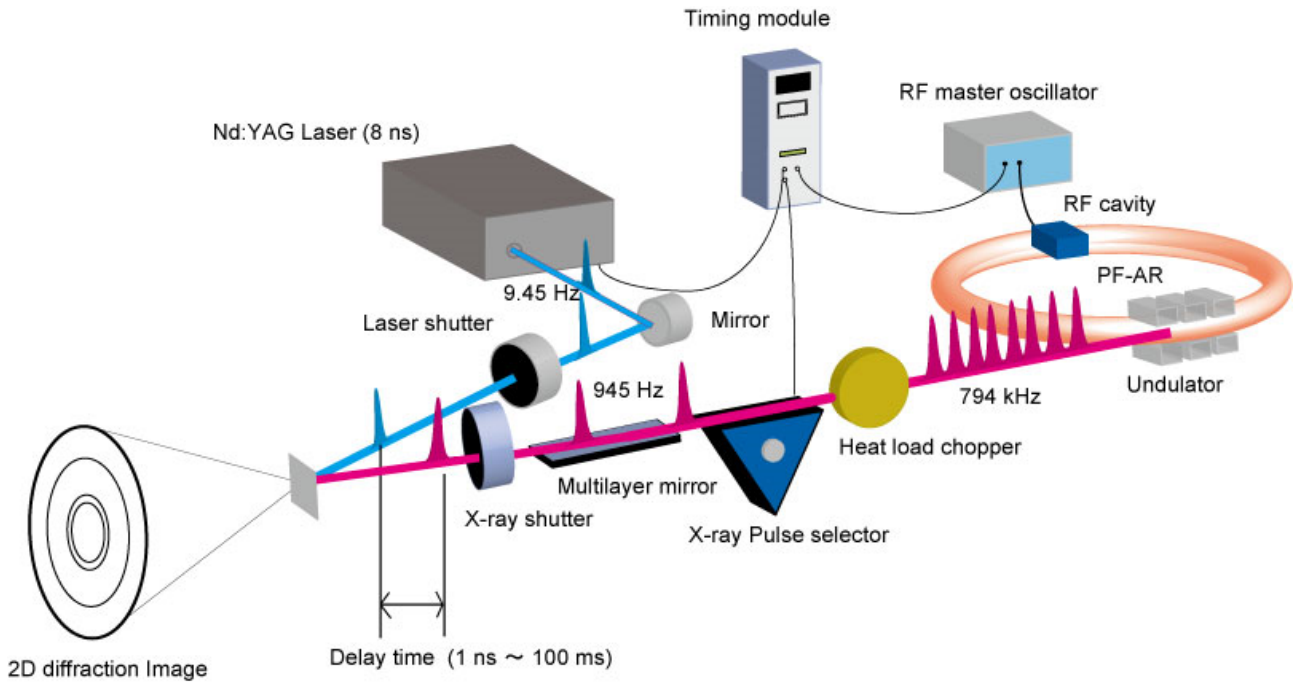


図1 PF-AR NW14A ポンプ・プローブ型時間分解 X 線回折・散乱測定システム

mm である。試料で回折した X 線を、試料裏面に配置された 2 次元 CCD 検出器で検出することにより、透過ラウエ回折像を取得した。レーザー誘起衝撃波発生用のポンプ光には、レーザー強度 1 J/pulse、パルス幅 10 ns、波長 1064 nm の Nd:YAG レーザーおよび、レーザー強度 16 J/pulse、パルス幅 12 ns、波長 1064 nm の Nd:ガラスレーザーを用いた。実験配置上、レーザー照射軸は X 線照射軸から 15° 傾けられているが、レーザー照射面および照射中心は X 線パルスのそれと一致するように調整されている。レーザーの集光径は X 線照射サイズより大きい 500  $\mu\text{m}$  とした。本研究では 2 種類の材料を対象に実験を行った。1 つは純アルミニウムであり、一般的な多結晶金属材料におけるレーザーアブレーションに伴う塑性変形進展の評価を目的とした。もう 1 つは、 $\text{CaF}_2$  単結晶であり、衝撃波伝播方向と結晶方位の関係が変形過程に与える影響を評価することを目的とした。尚、単結晶試料の入手性、リファレンスとなる単結晶バルク体の衝撃圧縮データの存在<sup>[5]</sup>などの理由から、単結晶実験の試料として  $\text{CaF}_2$  を選定し、(100)および(111)にそって切り出されたもの（以後それぞれ  $\text{CaF}_2[100]$ 、 $\text{CaF}_2[111]$ と表記）を使用した。いずれの試料も形状は 5-mm 角の板状であり、厚みは純アルミニウム試料では 50  $\mu\text{m}$ 、 $\text{CaF}_2$  試料では 100  $\mu\text{m}$  である。 $\text{CaF}_2$  試料では、試料のレーザー照射面側にアブレーターが必要となるため、1 J/pulse のレーザー照射時には 6- $\mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を、16 J/pulse のレーザー照射時には 25- $\mu\text{m}$  厚の PET フィルムを用いた。各アブレーターにレーザーを集光照射することによりアブレーションさせ、その反作用として衝撃波を試料内部に伝播させた。いずれの実験においても、

厚み方向に対して十分に広い領域に平面衝撃波を伝播させることにより、マクロには 1 軸ひずみ圧縮状態が達成される条件とした。

### 3. 研究成果

#### 3.1 レーザー誘起衝撃波による純アルミニウムの微細構造変形過程<sup>[6]</sup>

本実験で用いたアルミニウム箔材の初期微細構造を EBSD により調べた。その結果、結晶粒に配向は見られないこと、結晶粒径は数十  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$  の範囲で分布していることが分かった。図 2 (a)にレーザー照射前の試料で測定された透過 X 線回折像を示す。多結晶試料であるため、X 回折像は Debye-Scherrer リングを形成していることが分かる。回折リング内に確認される回折スポットは、それぞれ試料内における比較的大きい結晶粒からの回折点である。Debye-Scherrer リングを形成している回折面は、内側から(111)、(200)、(220)、(311)である。図 2 (b)に 1 J/pulse のレーザー照射後 30 ns に取得された X 線回折像を示す。レーザー照射前の回折像と比較し、Debye-Scherrer リング内の回折スポットの数が減り、アジマス方向（円周方向）にブロードな回折像が新たに現れることにより、スムーズに連続したリングパターンを形成していることが分かる。回折像のブロードニングは、レーザー誘起衝撃波により試料内に生じる転位ネットワークやサブグレインの形成、結晶粒の微細化および回転といった塑性変形プロセスに起因するものと考えられる。そこで、回折ピーク形状の時間変化を基に、試料に生じたひずみ量や結晶粒の微細化についての定量評価を試みた。

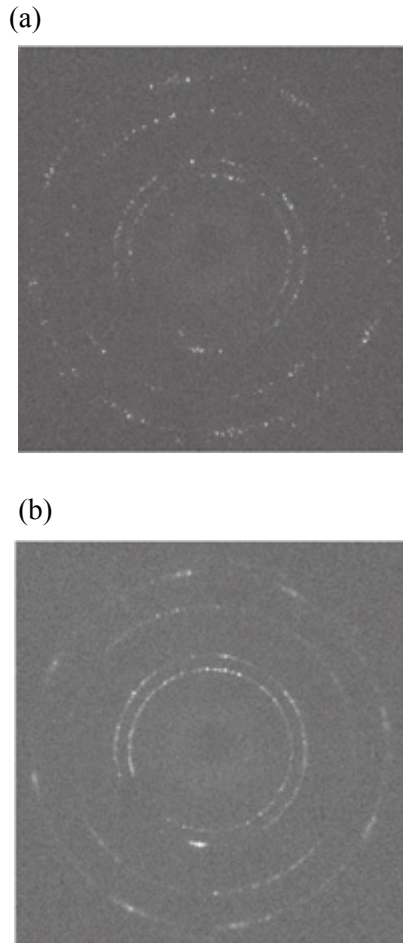


図2 純アルミニウム試料の2次元透過X線回折像  
(a)レーザー照射前, (b) 1J/pulse レーザー照射後 30 ns

レーザー照射タイミングに対して様々な遅延時間で測定された X 線回折パターンに対し、各回折スポットにおける半値幅を計測しその分布の変化を調査した。その結果、レーザー照射タイミングから X 線回折測定までの遅延時間が遅くなるにしたがい、つまり試料内をレーザー誘起衝撃波が伝播していくにしたがい、半値幅が大きくなっていくつまり、回折ピークがブロード化していくことが明らかとなった。この回折ピークのブロード化はレーザー誘起衝撃波が試料全体を伝播するまで継続する。この回折スポットの半値幅分布を基に、レーザー誘起衝撃波伝播により変化する平均結晶子サイズおよび不均一格子ひずみの導出を行った。平均結晶子サイズおよび不均一格子ひずみの導出には Williamson-Hall 法<sup>7)</sup>を用いた。Williamson-Hall プロットを行うに際して、測定された4つの回折面(111), (200), (220), (311)すべての値を用いた。今回は、衝撃波によるピークブロードニングが最大となった状態での評価を行い、衝撃波が試料全体を通過したタイミング(本実験ではレーザー照射後 9 ns) で取得された X 線回折像に対して解析を行った。解析の結果、結晶子サイズ  $D = 33 \text{ nm}$ 、不均一格子ひずみ  $\epsilon = 0.21 \times 10^{-2}$  と求められた。この結果から、衝撃波面背後の応力場により、 $\mu\text{m}$  サイズの結晶粒が  $\text{nm}$

サイズにまで微細化されていることが示唆される。衝撃荷重下におけるアルミニウムの転位密度  $\rho$  は、塑性変形による微細ひずみと結晶粒サイズと関係付けられ、以下の式で求められる<sup>7,8)</sup>。

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\epsilon}{Db}$$

ここで、 $b$  はバーガースベクトルで、アルミニウムでは  $0.286 \text{ nm}$  である。Williamson-Hall 法により求められた結晶子サイズ  $D$  と不均一格子ひずみ  $\epsilon$  の値をそれぞれ用いると、転位密度  $\rho = 0.77 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  となる。見積もられた転位密度は、衝撃荷重下における FCC 金属の分子動力学シミュレーション<sup>9)</sup>により求められた値より 2~4 桁低い値となっている。その一方、転位の運動を考慮した Meyers による転位密度モデル<sup>10)</sup>とは良い一致を示す。これまで行われてきた、衝撃実験後に回収された試験片に対する事後測定による解析では、Meyers モデルよりも更に低い転位密度であった。このことは、これまでに行われてきた衝撃回収実験では、試料の回収過程において衝撃波により導入された転位の消滅が生じてしまい、衝撃誘起の塑性変形機構を正しく評価できていない可能性を示唆している。つまり、衝撃波により材料に生じる塑性変形の機構評価において、実時間測定が非常に重要であることが明らかになったと言える。本研究で実施された、ポンプ・プローブ型時間分解 X 線回折法は、レーザー衝撃波誘起の塑性変形過程を *in situ* で評価することができる非常に強力なツールである。今後は、今回1条件だけであったレーザー照射条件を変化させ、また結晶構造の異なる金属材料を用いるなどし、実験を継続していくことにより、多結晶金属材料のレーザー衝撃波誘起の塑性変形機構を明らかにしていきたいと考えている。

### 3・2 レーザー誘起衝撃波による単結晶 $\text{CaF}_2$ 単結晶の弾性応答および塑性応答

図3に  $\text{CaF}_2$  単結晶に対して実施したレーザー衝撃圧縮下実時間 X 線回折実験において測定された、透過ラウエ回折像を示す。図中の(a), (b)はレーザー照射前の状態であり、(c), (d), (e), (f)はレーザー照射後 4 ns の状態で取得された回折像である。また、(c), (d)におけるレーザー強度は 1 J/pulse であり、(e), (f)では 16 J/pulse である。 $\text{CaF}_2[100]$ ,  $\text{CaF}_2[111]$ いずれの試料においても、レーザー強度が 1 J/pulse の条件においては、2 $\theta$  方向(径方向)高角度側(外側)に新たな回折点が現れていることが分かる。本実験で行った白色 X 線によるラウエ回折では、結晶構造に異方的なひずみが生じた時に回折点が移動する。(c), (d)に見られるように全ての回折点が一樣に高角度側にシフトしている状態は、結晶構造が一軸方向に縮んでいることに相当する。このことから、この衝撃圧縮条件では、結晶格子というミクロの状態でも一軸ひずみ状態が達成されており、応力・ひずみ緩和の生じていない弾性変形領域の格子応答

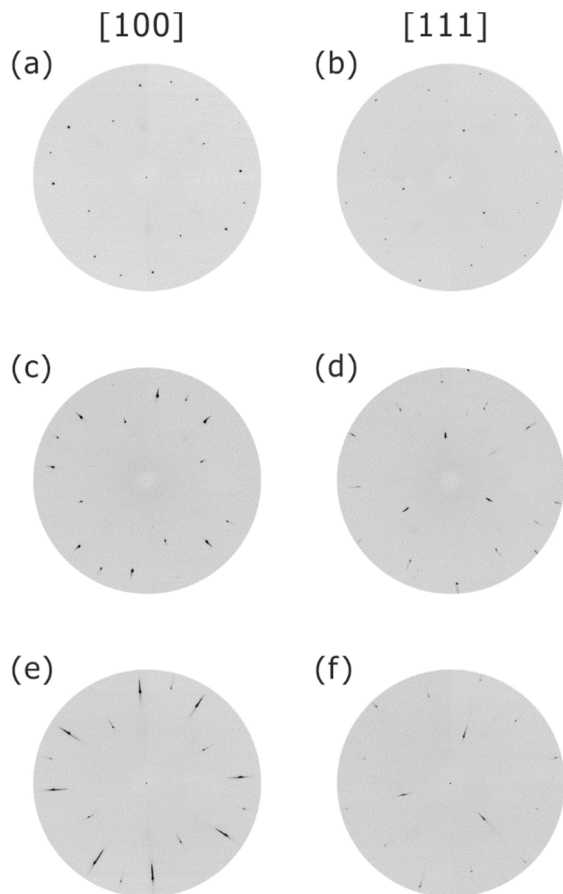


図3 CaF<sub>2</sub>[100]試料((a), (c), (e))および CaF<sub>2</sub>[111]試料((b), (d), (f))で測定された2次元ラウエ回折像。(a), (b):レーザー照射前。(c), (d):1J/pulse レーザー照射後4 ns。(e), (f):16J/pulse レーザー照射後4 ns。

を観測した結果であるといえる。一方、(e), (f)においては、全ての回折点がシフトとブロードニングが混在している状態となっている様子が分かる。加えて、シフトの方向が回折点により異なっている様子も観察できる。これらの結果から、16 J/pulse の照射条件における衝撃圧縮状態では、マクロには一軸ひずみ状態ではあっても、結晶格子レベルではもはや一軸ひずみを維持することができず、結晶子の回転や不均一変形により応力・ひずみ緩和が生じている、つまり降伏後の塑性ひずみが生じている状態の格子応答を観測した結果であると言える。

本実験により、衝撃圧縮下における降伏前後の状態における格子応答の様子を、X線回折により観測することに成功した。しかし、本測定は透過法であるがゆえに、回折画像は衝撃波伝播方向のひずみ分布状態が重畳したものとなっている。今後は、レーザー速度干渉計を用いた衝撃波

プロファイル計測を実施することにより、衝撃波伝播方向におけるマクロなひずみ分布状態の情報を取得し、本回折画像と比較することにより、格子ひずみの衝撃波伝播方向における空間分布ならびに、その時間発展を明らかにしていきたいと考えている。また、塑性変形領域においては、各回折点のシフト方向の違いから、結晶の回転やすべりの方向を明らかにし、結晶方向と衝撃波伝播方向の関係も含めた、塑性変形のメカニズム解明に繋げていく予定である。

#### 4. 結言

本研究では、ポンプ・プローブ型時間分解 X 線分光システムを活用し、パルスレーザー照射によるレーザーアップレーションにより材料内部に生じる格子レベルの変形過程を実時間で観測することを試みた。アルミニウムを対象に行った実験では、レーザー誘起衝撃波の伝播により結晶粒が  $\mu\text{m}$  サイズから  $\text{nm}$  サイズに微細化されていることが確認され、衝撃波面の背後で激増する転位密度の評価にも成功した。CaF<sub>2</sub>単結晶に対して行った実験では、放射光の特徴を利用した白色 X 線によるラウエ回折測定を行うことにより、衝撃波に対する結晶格子レベルでの弾性応答と塑性応答とを分離して実時間観察することに成功した。レーザー誘起の変形過程を実時間計測で評価することが可能である本実験手法は、レーザーピーニングに代表される様々なレーザー加工技術における変形機構・加工機構の解明に非常に有用であるといえる。

#### 謝辞

KEK PF-AR NW14A ビームラインでの時間分解 X 線回折実験の実施にあたり、KEK 物質構造科学研究所の柳光平氏、足立伸一氏、野澤俊介氏、深谷亮氏、船守展正氏、筑波大学の高木壮太氏、興野純氏、東京工業大学フロンティア材料研究所の中村一隆氏に協力を頂いた。

#### 参考文献

- [1] Y. Sano et al., Mater. Sci. Eng. A **417**, 334 (2006).
- [2] O. Hatamleh et al., Int. J. Fatigue **29**, 421 (2007).
- [3] L. A. Zependa-Ruiz et al., Nature **550**, 492 (2017).
- [4] K. Ichiyangi et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 231918 (2007).
- [5] T. Sekine et al., Phys. Chem. Minerals **38**, 305 (2011).
- [6] K. Ichiyangi et al., Sci. Rep. **9**, 7604 (2019).
- [7] G. K. Williamson et al., Phil. Mag. **1**, 34 (1956).
- [8] R. E. Smallman et al., Phil. Mag. **2**, 669 (1957).
- [9] E. M. Bringa et al., Nat. Mater. **5**, 805 (2006).
- [10] M. A. Meyers et al., Acta Mater. **51**, 12111 (2001).