

# レーザー誘起超音波を利用したコーティング材料の界面強度特性評価

## Characterization of Interfacial Strength of Coating Materials using Laser induced Ultrasonic Waves

精密工学専攻 55号 渡邊耀介  
Yousuke Watanabe

### 1. 緒言

コーティング(皮膜)材料は、耐摩耗性や摺動性の向上、高温や腐食などの耐環境性改善といった材料の高機能化に貢献している。しかしながら、高温・低温の温度サイクル変動による熱応力や皮膜端部の応力集中により、皮膜が剥離する事例が数多く報告されている。したがって、コーティング技術の信頼性の一つとして皮膜の密着性の確保、すなわち定量的に界面強度評価を行うことが重要である。界面強度評価法として、ピーリング試験、ピン引張試験、スクラッチ試験、バルジ試験や4点曲げ試験など数多くの手法が提案されている。しかしながら、いずれの手法も定量化や信頼性に問題がある場合があり、普遍的な評価手法が確立されていない。その理由として、計測する皮膜に触れながら試験する“接触式”の方法に基づくため、皮膜の力学的特性(弾性率、硬さ等)の影響を受け、真の界面強度の評価が困難になる。これらの問題に対応して、レーザースポレーション法の研究が進められている<sup>(1)</sup>。この手法は、高エネルギーパルスレーザーを駆動力として援用することで、非接触かつ短時間で実施可能な手法となりうる。また、皮膜の物性の影響を受けにくいため、多様なコーティング材料の界面強度特性評価を行える可能性が高い。そこで本研究では、非接触かつ短時間で行える高エネルギーパルスレーザーを援用したパルスレーザースポレーション法の構築を行う。そして、コーティング材料の様々な界面強度特性を明らかにすることを目的とする。

### 2. 界面強度の評価法

#### 2.1 実験方法

##### 2.1.1 レーザースポレーション法

Fig.1 にレーザースポレーション試験法の概略図を示す。本手法は、Q-switch Nd:YAG レーザーにより生成したパルスレーザーを平凸レンズにより集光して、試験片背面(基材面)側へ照射する。基材背面側には Fig.1 の拡大図にあるように、拘束板と基材の間にエネルギー吸収層となるグリース層を設け、そこにパルスレーザーを照射することにより、アブレーションを誘発する。アブレーション過程において、グリース層は気化およびプラズマ化による消失を起し、急峻な断熱膨張・収縮によって、基材に圧縮および引張の応力成分を含んだ弾性波を励起する。そして、生成した弾性波を皮膜/基材内部に伝播させる。はじめ、弾性波は圧縮波を主として伝播するが、コーティング膜の自由表面で反射する際に位相が逆転し、膨張波(引張波)として再び皮膜/基材内に伝播する。これにより、材料内部では弾性波の反射・干渉が発生するため、大きな応力を界面に付与することが出来る。そして、界面応力がコーティング材料固有の界面強度に達すると剥離が発生する。また、図のようにレーザー超音波干渉計を用い

て、パルスレーザー照射点の裏面に到達する弾性波挙動(面外変位波形)の測定を行う。この測定した波形を基に剥離の検出や、レーザーアブレーションのダイナミクスを求めた。

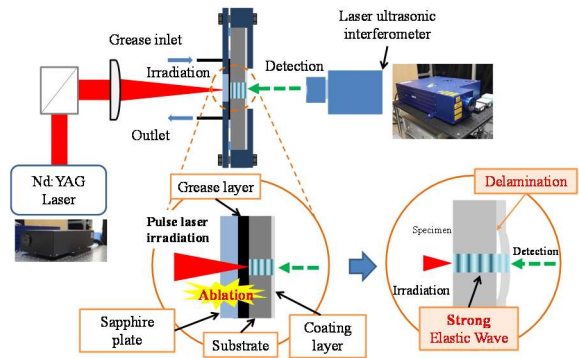


Fig.1 Experimental setup of laser spallation technique.

##### 2.1.2 レーザー超音波スキャンニング法

本研究では、コーティング材料の剥離を可視化するために、レーザー超音波伝播に基づく新たなスキャンニング技術を構築し、剥離箇所の同定を行った。界面に剥離が存在する場合、伝播する超音波は反射や回折により、皮膜の密着部分とは伝播挙動が変化する。それにより生じる面外変位波形の変化(面外変位の差)を画像化することで剥離箇所を同定する。本研究では、低エネルギーのパルスレーザーを基材背面に照射し、2軸ステージを利用して、X軸およびY軸の2軸移動をコントロールすることで、指定した領域のスキャンを行う。そして、コーティング膜表面の面外変位波形をレーザー超音波干渉計でスキャンニング計測し、各点の面外変位波形を集積することで、面外変位分布の画像化を行う。

#### 2.2 供試材

供試材は、市販されている準安定オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304, 50 mm×75 mm×t3 mmの基材)を鏡面仕上げした後、電気メッキ法によりニッケルを50 μm成膜したものを用いた。SUS304の物性値について、ヤング率 $E=197$  GPa, 密度 $\rho=8000$  kg/m<sup>3</sup>から計算した縦波速度 $C_L=4962$  m/sとし、Niメッキの物性値<sup>(2)</sup>について、ヤング率 $E=174$  GPa, 密度 $\rho=8908$  kg/m<sup>3</sup>から計算した縦波速度 $C_L=4420$  m/sを用いた。

#### 2.3 実験結果

##### 2.3.1 相関係数を用いた剥離検出結果

界面に剥離が存在する場合、弾性波の圧縮応力成分は剥離部を透過する。一方、引張応力成分は剥離部をさらに引きはがす方向に作用することから、界面部で反射が起こる。つまり、弾性波は応力成分によって界面を透過できない非線形現象が発生し、剥離部で応力波の反射・回折などの相互作用が起こる。そのため、レーザースポレーション試験中に剥離が

生じた場合、レーザー超音波干渉計で計測する面外変位波形が変化し得る可能性がある<sup>(1)</sup>。そこで、本研究では、各照射エネルギーで同一点に対して10回の照射を行い、照射するたびに、測定波形の詳細を観察した。具体的には、レーザー超音波干渉計により測定した1回目の面外変位速度波形を基準として、その後の照射波形と比較することで、波形の類似度を相関係数によって定量評価する。そして、相関係数が著しく低下した際に剥離が発生したと予測し、剥離発生の限界レーザーエネルギーを決定した。

Fig.2に20 mJと26 mJのレーザーエネルギーでスポレーション試験を行った際の照射1回目と10回目の測定波形を示す。なお、試験条件については、常温でエネルギー吸収のグリース層を100 μm、照射レーザー径を1 mm、照射レーザーエネルギーを10 mJ~30 mJ間で2 mJずつ上昇させて試験を行った。Fig.2(a)のように20 mJ照射時の測定波形には変化が見られず、相関係数も高い値を示している。一方、Fig.2(b)のように26 mJ照射時の測定波形は、初期に到達するP<sub>1</sub>波が、照射1回目に比べ、照射10回目では小さくなっており、相関係数も大幅に減少していることが分かる。P<sub>1</sub>波の大幅な減少は、剥離発生に起因するもので、弾性波が剥離部分を透過できないことが原因と考えられる。また、Fig.3にレーザー照射回数と相関係数の変化を示す。比較のために、10 mJおよび20 mJで照射した際の相関係数も併記した。それぞれの相関係数の遷移を比較すると、10 mJ、20 mJの照射では、相関係数は一定の値を示すのに対し、26 mJの照射時は照射2回目以降の相関係数が極めて低くなっている。つまり、照射

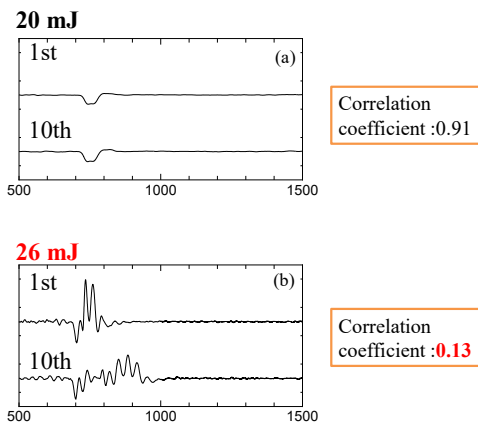


Fig.2 Out-of-plane displacement velocity waveform comparison of between 1<sup>st</sup> irradiation and 10<sup>th</sup> for 20 mJ(a) and 26 mJ(b) of laser energy.

1回目以降で剥離が発生したと考えられる。したがって、剥離発生の限界レーザーエネルギーは26 mJと考えられる。

### 2.3.2 スキャニングによる剥離の可視化

剥離箇所を非破壊的に同定するため、レーザー スポレーション試験の前後にレーザー超音波スキャニングを実施した。測定条件は、レーザーエネルギーを20 mJに設定し、グリース層の無い状態である。また、スキャン領域は約5 mm四方であり、X軸、Y軸のそれぞれの辺を30分割した合計900箇所(空間分解能170 μm)の面外変位波形を測定した。各測定波形において同一時間の変位をつなぎ合わせて、画像化した。Fig.4にスキャニング結果を示す。レーザー スポレーション試験前(Fig.4(a))では、コーティング面が一様に变形しており、剥離や損傷がないことを示している。一方、26 mJでのレーザー スポレーション試験後の結果(Fig.4(b), (c))では、中央付近から円形に広がるような変位分布を示していることが分かり、この円形部分を剥離領域と考えた。

次に、レーザー スポレーション試験箇所の断面観察を行った。Fig.5にスポレーション試験を行っていない断面(Fig.5(a))と、26 mJでのスポレーション試験後(Fig.5(b))の断面写真をそれぞれ示す。スポレーション試験を行っていない箇所(Fig.5(a))の界面はよく密着していることが観察できる。一方、26 mJでのスポレーション試験後(Fig.5(b))では、界面に剥離が発生していることが確認できた。以上より、剥離発生のレーザーエネルギーを26 mJと決定した。

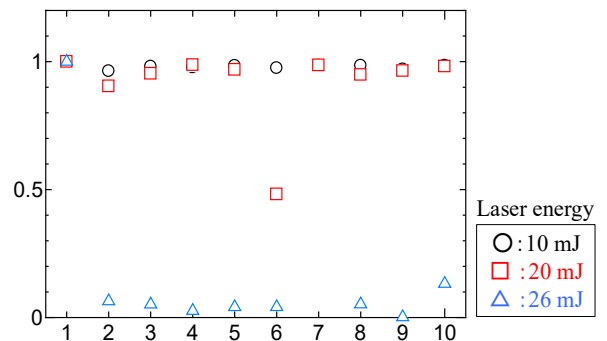


Fig.3 Correlation coefficients between 1st and others at laser energy 10 mJ, 20 mJ and 26 mJ.

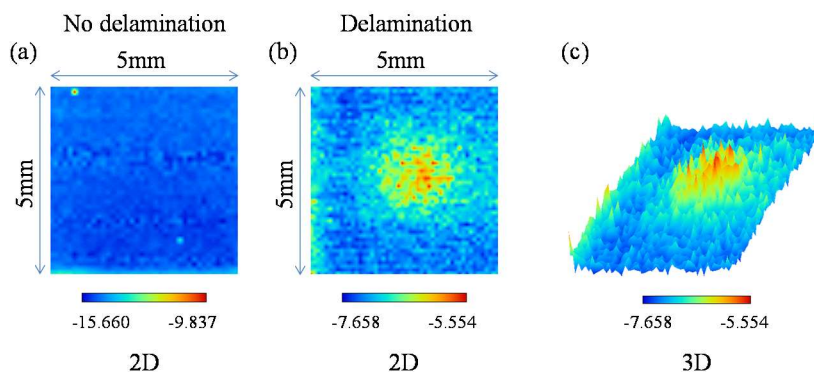


Fig.4 Out-of-plane displacement map on the coating surface (a)before laser spallation test and (b)after laser spallation test with laser energy of 26 mJ. The color bar scale is nm.

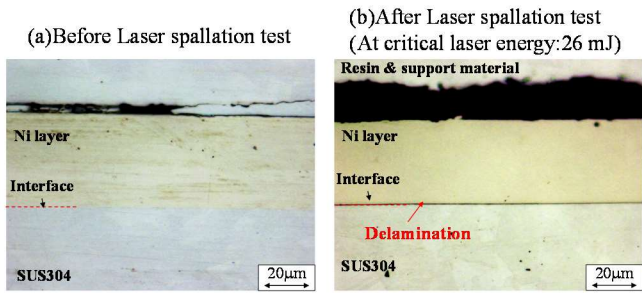


Fig.5 Cross-sectional view of (a) before laser spallation test and (b) after laser spallation test at critical laser irradiated.

### 2.3.3 FDTD(有限時間差分)法を用いた波動伝播解析

界面強度を推定するために、FDTD(有限時間差分)法を用いた弾性波伝播シミュレーション法を構築した。Fig.6 に 2 次元の対称解析モデルを示す。このモデルは Ni/SUS の 2 層モデルであり、各々の材料定数は 2.2 節に示した値を用いた。また、界面の材料定数は Ni と SUS の平均値を用いて計算を行っている(ヤング率  $E=185.5$  GPa, 密度  $\rho=8454$  kg/m<sup>3</sup>, ポアソン比  $\nu=0.3$ , 縦波速度  $C_L=4691$  m/s, 横波速度  $C_S=2909$  m/s)。モデル厚さ(板厚)は、実験で使用した試料と同じく、基材厚さを 3 mm, Ni メッキの厚さを 50  $\mu\text{m}$  とした。境界条件は右端を Mur の吸収条件, 左端を対称軸とし, 上面と下面は自由境界である。また, 入力音源(アブレーションのダイナミクス)は, 臨界パルスレーザーエネルギー(26 mJ)の照射一回目の測定波形から, 応答関数法<sup>(1)</sup>によって推定した。そして, 推定した実験の入力音源を用いて, 再度 FDTD 解析を行うことで試験片内部の応力分布を検討した。Fig.7 に解析結果の応力履歴から, 各点のミセス応力  $\sigma_m$  の最大値のプロット結果

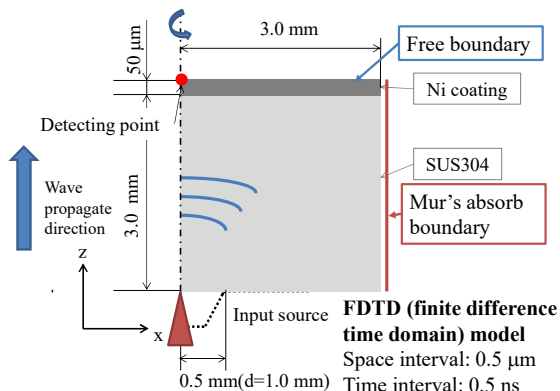


Fig.6 Numerical model for two dimensional FDTD simulation.

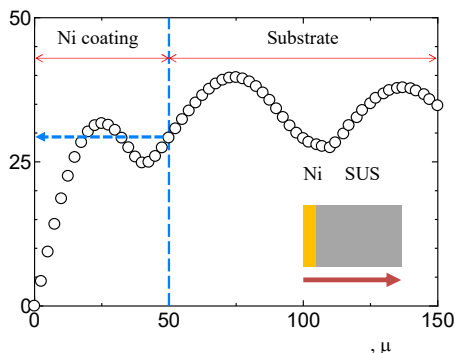


Fig.7 Profile of maximum equivalent stress as a function of distance from the Ni layer surface estimated by numerical simulation using a FDTD method.

を示す。Ni/SUS の界面である 50  $\mu\text{m}$  地点を青色の点線で示している。この地点での最大応力値は 29 MPa であり, 本手法における界面強度とした。

## 3. 界面破壊靱性の評価法

### 3.1 剥離進展実験

界面破壊靱性値を推定するために, 剥離進展の実験を行った。この実験では, はじめにスポレーション試験で初期剥離部分を生成させる。その後, レーザー超音波スキャニング法で, 初期剥離の大きさを測定する。そして, 初期剥離部分と同一箇所に, 異なるレーザー照射径で再度スポレーション試験を行い, 初期剥離部分を進展させる。なお, 剥離進展の有無をレーザー超音波スキャニングの画像から検討する。これにより, 剥離が進展する照射レーザーエネルギーを決定した。

本研究では, 直径 1 mm の初期剥離に対して, 剥離進展の実験を行った。実験の条件は, グリース層を 100  $\mu\text{m}$ , 照射レーザー径 2.2 mm, 照射レーザーエネルギーを 20 mJ から上昇させていった。Fig.8 に初期剥離のスキャニング結果と, 30 mJ および 28 mJ での再照射実験後の結果を示す。30 mJ で照射した後のスキャニング結果(Fig.8(b))では, 初期剥離領域(Fig.8(a))が進展している結果が得られた。一方, 28 mJ で照射した後のスキャニング結果(Fig.8(c))では, 初期剥離の進展は見られなかった。したがって, 本研究の剥離進展のレーザーエネルギーを 30 mJ と決定した。

### 3.2 FDTD 解析を援用した界面破壊靱性値の評価

本研究では FDTD 法を用いて, 剥離先端の応力場を評価した。本解析では, 界面の接合条件を変えて, 剥離による界面(開口)状態を模擬した。つまり, モデル内の初期剥離領域に界面の接合条件<sup>(2)</sup>を挿入し, 剥離先端の応力場を評価する。この解析モデルを用いて, 初期剥離量 1.0 mm, 照射レーザー径 2.2 mm, レーザーエネルギー 30 mJ で行った剥離進展試験を模擬した解析を行った。Fig.9 には, 初期剥離の先端近傍における波の進行方向応力  $\sigma_z$  のコンター図を示す。図から分かるように, 剥離先端周辺の応力が非常に高くなっている。つまり, 剥離先端では応力集中が起こっており, この応力集中が剥離進展の駆動力となっていると考えられる。

解析より得られた剥離先端の応力場を式(1-3)に示す外挿式<sup>(3)</sup>に代入し, 剥離先端の応力拡大係数を算出した。

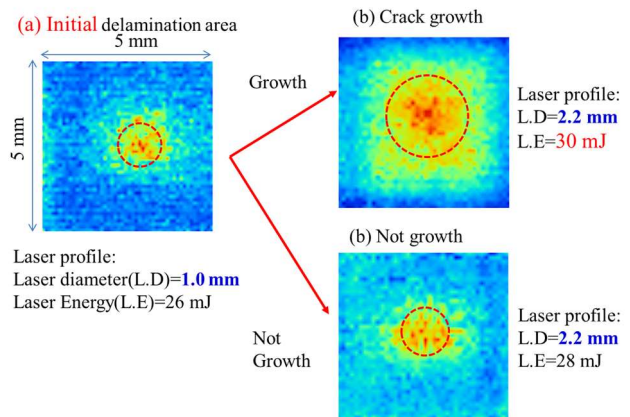


Fig.8 Out-of-plane displacement map on the coating surface (a)initial delamination area, (b)crack growth (at 30 mJ irradiated) and (c)not growth (at 28 mJ irradiated).



$$K_1 = \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{2\pi r} (\sigma_y \cos Q + \tau_{xy} \sin Q) \quad (1)$$

$$K_2 = \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{2\pi r} (\tau_{xy} \cos Q - \sigma_y \sin Q) \quad (2)$$

$$Q = \varepsilon \ln \left( \frac{r}{2a} \right) \quad (3)$$

$r$ は剥離先端からの距離、 $a$ は初期剥離の半径を示している。界面上の各接点におけるそれぞれの応力成分を、式(1)および(2)の外挿式に代入し、応力拡大係数  $K_1$ ,  $K_2$  の導出を行った。Fig.10 に、応力拡大係数が最大値を示した時刻における各接点の応力拡大係数  $K_1$  と  $K_2$  をプロットした。グラフに示すように、直接外挿線を描き、この時の外挿線の  $y$  切片から応力拡大係数  $K_1$  および  $K_2$  を決定した。以上の作業を各時刻において計算し、応力拡大係数  $K_1$  および  $K_2$  の時刻歴を求めた結果を Fig.11 に示す。図のように応力波は伝播するため、応力拡大係数も時間とともに変動する。これより、応力拡大係数  $K_1$  は、670 ns 付近で最大値(0.11 MPa $\sqrt{m}$ )を取っていた。また、 $K_2$  は  $K_1$  に比べ、非常に小さな値を取っており、レーザースポレーション試験による剥離進展は  $K_1$  が支配的であることを示している。以上より、0.11 MPa $\sqrt{m}$  を界面破壊靱性値とした。この推定値を検証するため、別途行った初期剥離量 1.5 mm、照射レーザー径 3.0 mm の試験について、同様の手順で界面破壊靱性値の評価したところ、応力拡大係数  $K_1$  は 0.10 MPa $\sqrt{m}$  であり、上述の初期剥離量 1.0 mm、照射レーザー径 2.2 mm で評価した値( $K_1=0.11$  MPa $\sqrt{m}$ )とよく一致していることから、本手法の有効性を示した。

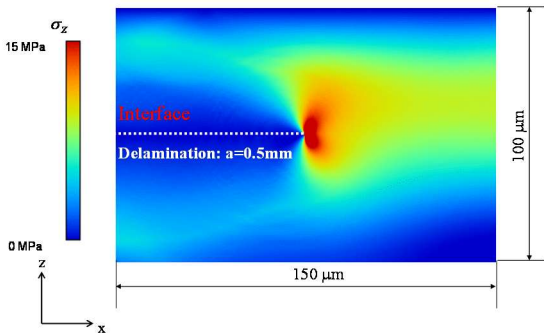


Fig.9 Contour map of normal stress around crack tip with 1.0 mm initial delamination (at 30 mJ irradiation).

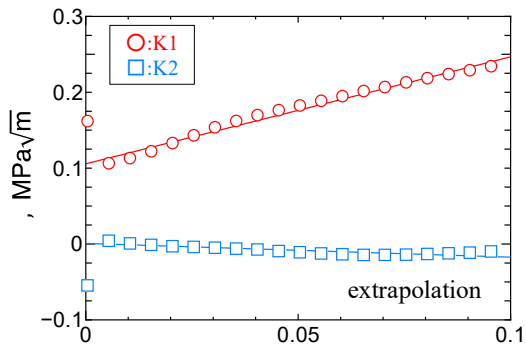


Fig.10 Relationship between stress intensity factor and distance from crack tip with initial delamination of 1.0 mm diameter.

## 4. 結言

本研究では、レーザー誘起超音波を利用したコーティング材料の界面強度特性を評価した。コーティング材料の界面強度特性を定量的に評価する方法として、非接触かつ短時間で行うことが可能なパルスレーザースポレーション法の構築を行った。また、FDTD(有限時間差分)法を用いた弾性波伝播シミュレーションプログラムを作成し、波動伝播挙動に基づいて界面強度特性を評価した。以下に得られた結果を示す。

- (1) コーティング材料の膜/基材界面強度を評価する手法として、レーザー誘起超音波を用いたレーザースポレーション法を構築した。剥離発生時のレーザーエネルギーを決定するために、レーザー照射裏面の面外変位波形を計測し、計測波形の類似度を相関係数により定量的に評価した。剥離の発生により、波動伝播挙動が変化するため、計測波形の相関係数が減少し、剥離検出が行えた。
- (2) レーザー超音波スキャンニングにより、剥離発生に伴う超音波伝播挙動の変化を捉え、剥離形状を非破壊かつ非接触で可視化した。上記(1)の相関係数を用いた剥離検出法と併せて、剥離発生時の臨界パルスレーザーエネルギーを正確に求めることを可能にした。
- (3) 界面強度を評価するために、FDTD(有限時間差分)法による波動伝播シミュレーションを構築し、膜表面や界面などの境界からの反射を考慮した解析モデルを構築した。また、応答関数法により、実験のアブレーションダイナミクス(入力波)を推定し、その入力波形で再度解析を行うことで、界面応力を定量的に評価した。
- (4) 界面破壊靱性値を評価するために、スポレーション法による剥離進展の実験を行った。剥離進展の臨界レーザーエネルギーは、レーザー超音波スキャンニングの画像から決定した。初期剥離を界面の接合条件により模擬したFDTDモデルを用いて、弾性波伝播解析を実施し、剥離先端の応力場を算出した。算出した応力場に外挿法を適用して、剥離先端の応力拡大係数を計算することで、界面破壊靱性値を評価した。

## 参考文献

- (1) H.Ito et al, Transactions of the JSME, 81 (2015) 1-12.
- (2) J.-L. Bucaille et al, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 239-245.
- (3) 結城良治ら, 界面の力学, 培風館, 1993

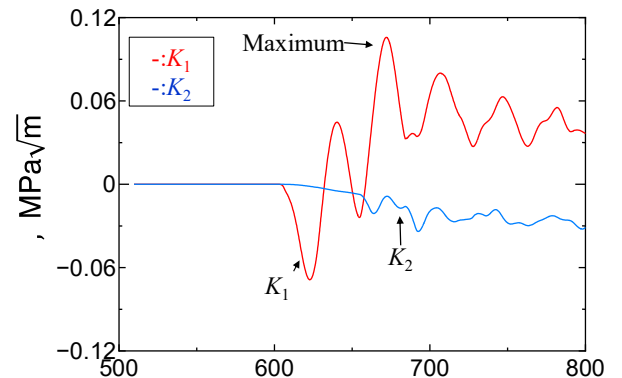


Fig.11 Transit of stress intensity factor  $K$  at the interface with initial delamination of 1.0 mm diameter.