

# レーザー衝撃波による金型用硬質膜の密着力評価と耐久性の向上

中央大学 理工学部精密機械工学科 米津 明生

## 1. はじめに

高い生産性を有するプレス加工などの金型技術は、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いる。その金型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るため、金型表面には様々な硬質コーティング膜が使用されている。例えば、DLC(ダイヤモンドライクカーボン)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。その他として、硬質めっきや TiN 膜など様々な薄膜が金型の長寿命化や機能性の向上を目的として用いられている。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、また熱ひずみ(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、そのような材料強度問題が本加工の信頼性の成否を握っている。すなわち、長期信頼性をもたらす金型用硬質膜の密着力評価と耐久性の向上が不可欠である。

従って、安全かつ効率的に使用するためには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。

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<sup>(1)(2)</sup>。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。

## 2. 目的

上述の背景のもと、本研究では LaSAT<sup>(3)</sup>を改良することで迅速に高サイクルな繰返し負荷試験を可能にし、硬質皮膜の密着強度に加えて密着耐久性(硬質膜の剥離寿命)を評価できる技術開発を目的とした。そのために、金型用の硬質膜を試験対象とし、炭素鋼 SKD11 平板を基材として、その表面に無電解 Ni-P めっき膜を製膜したものを供試材とした。成膜条件の詳細は後述するが、市販されてい

る硬質めっき膜であり、汎用性の高い一般的な硬質膜である。併せて、熱処理(アニール)を行うことで、硬質膜の特性や密着力の変化についても考察することを本研究の目的とした。

## 3. 実用的な価値、実用化の見込など

上述のように、硬質コーティング膜は、加工工具や機械部品の耐摩耗性や耐熱性、耐食性などの機械的性質や寿命を改善する目的で幅広く使用されているが、実使用に際しては衝撃力や摩擦力が繰返し負荷されることで剥離(界面破壊)が発生し、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。そこで、本研究によって金型部品で使用される硬質膜の密着強度を定量的に測定する技術を開発できれば、コーティング膜の比較や、成膜条件の最適化、寿命延命など硬質膜の信頼性、ひいては金型部品の長寿命化に資すると考えられ、実用的な価値は大きい。本報告書の最後には、めっき膜の熱処理の影響を記述しているが、めっき後の熱処理によって密着強度が上昇し、その耐久性も向上することが定量的に明らかとなった。これは、本開発の LaSAT によって初めて明らかになった現象であり、従来のスクラッチ試験や引張試験の測定では明らかにできなかった点である。したがって、このような知見が今後の成膜開発に展開できればと考えている。

## 4. 研究内容の詳細

### 4.1 試験手法及び供試材

Fig. 1 に本研究で援用した 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

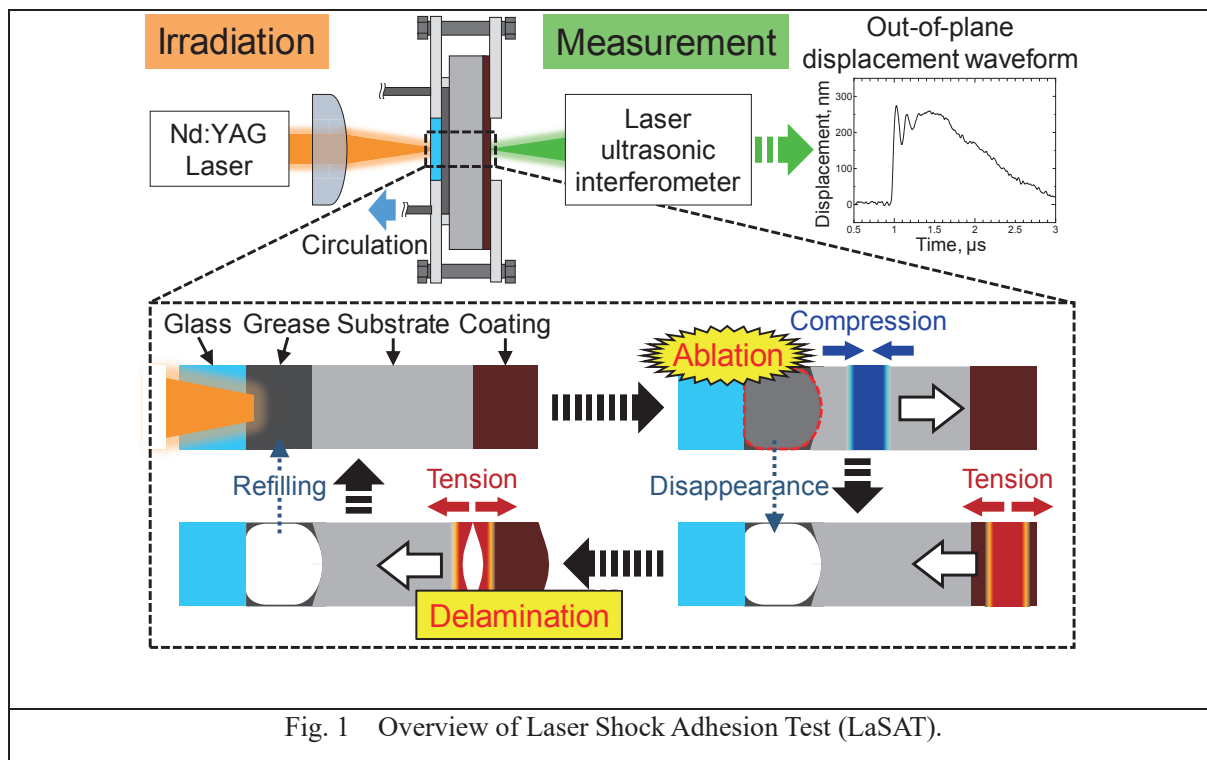


Fig. 1 Overview of Laser Shock Adhesion Test (LaSAT).

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  $\mu\text{m}$ )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,先行研究(2)においても有効性が実証されている,膜表面の面外変位波形の相関係数を用いた手法を採用した.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行う必要があった.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.

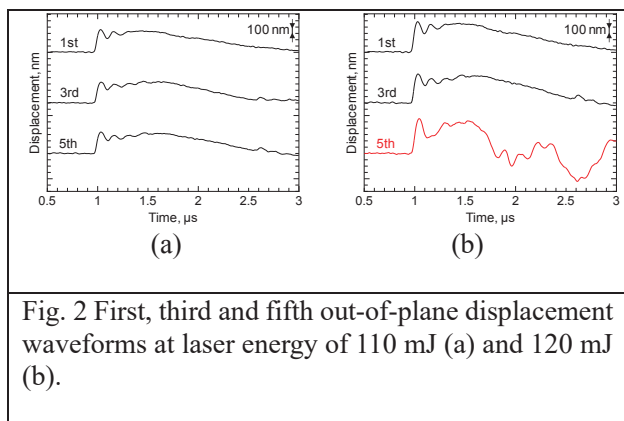
供試材は,炭素鋼 SKD11 平板(50 mm $\times$ 70 mm $\times$ 厚さ 5 mm)を基材として,この表面に無電解 Ni-P めっき膜を製膜し供試材とした.パルスレーザー照

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  $\mu\text{m}$ となるように製膜した.一般的に無電解 Ni-P めっき膜は製膜後の熱処理によって表面硬度を上昇させていることから,本研究では熱処理を施さないもの(熱処理無し)と熱処理(300 $^{\circ}\text{C}$ , 3 時間,空冷)を施すもの(熱処理有り)の 2 種類の供試材を用いた.なお,それぞれの膜表面に微小押し込み試験を行った結果,熱処理によって表面硬度が 792 HV から 1163 HV へ上昇することが分かった.

#### 4.2 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.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解明は困難なため,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.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<sup>(3)(4)</sup>に記載されている。



### 4.3 密着強度の結果

はじめに基材と皮膜間の密着強度評価について述べる。熱処理無しの供試材にレーザーエネルギー110 mJ 及び 120 mJ を繰り返し照射した際の面外変位波形の推移をそれぞれ Fig. 2 (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たことが分かる。そこで, Fig. 2 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. 3 (a)及び(b)に示す。界面近傍に明確な差異が確認でき, Fig. 3 (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, 熱処理無しと有りの試験片は, 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, 900ns の弾性波の伝播挙動を Fig. 4 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。

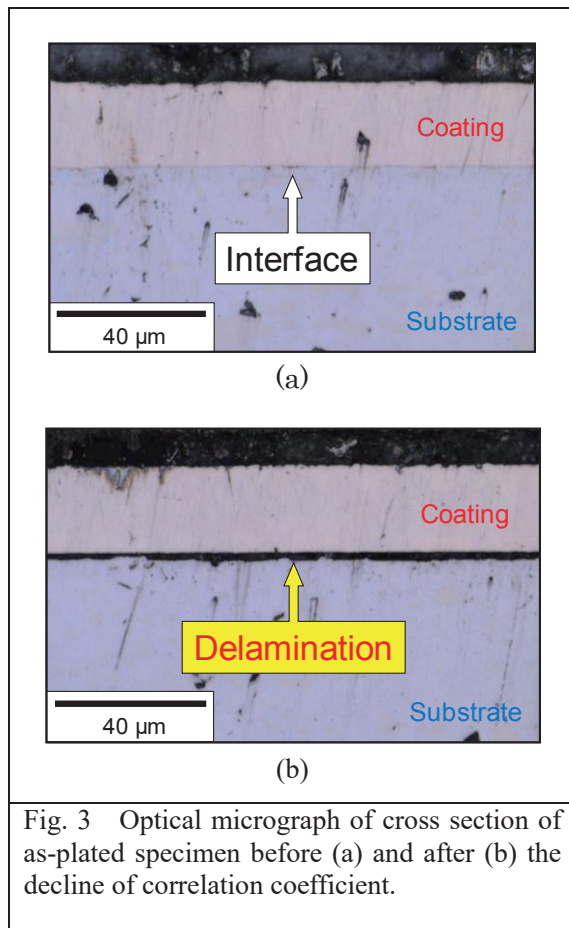


Fig. 3 Optical micrograph of cross section of as-plated specimen before (a) and after (b) the decline of correlation coefficient.

つぎに繰り返し負荷に対する密着耐久性評価について述べる。Fig. 5 (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, 熱処理無し・有り各 50 点において剥離発生までの繰り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.6 に示す。

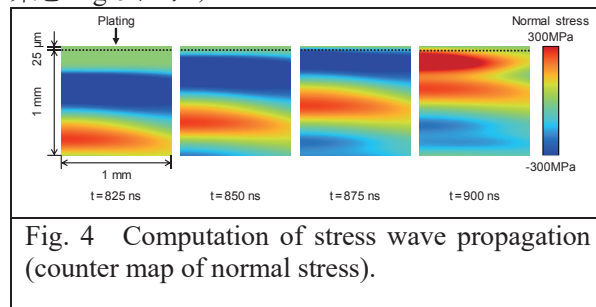


Fig. 4 Computation of stress wave propagation (counter map of normal stress).

この結果より, 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が熱処理によって上昇することが分かった。また, 異種材料界面の密着強度



が単一材の疲労強度と同様の傾向を示すことも明らかとなった。

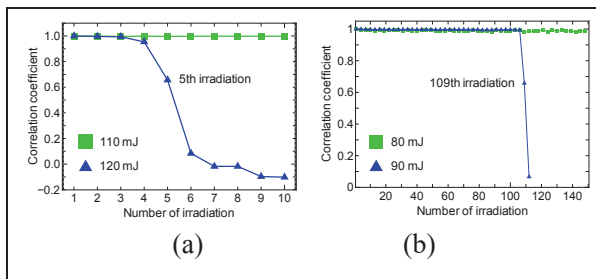


Fig. 5 Transition of correlation coefficient at laser energy of 120 mJ (a) and 90 mJ (b).

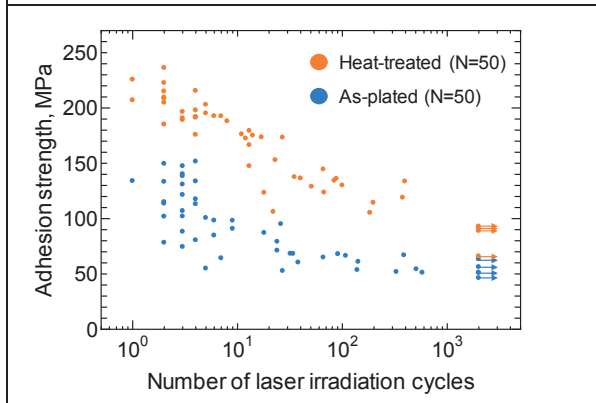


Fig.6 Relationship between the adhesion strength and the number of laser irradiation cycles until delamination.

#### 4. 4. 密着強度に及ぼす熱処理の影響

前述のように熱処理によって密着強度が上昇した原因を調べるために、剥離面の観察および分析を行った。別途、丸棒基材を用意し、その底面(φ12 mm)に LaSAT 試験と同一のめっき膜を製膜し、単軸引張負荷によりめっき膜の界面を露出させた。すなわち、めっき膜表面にもう一本の相手材底面を接着させ、単軸引張試験を行った。めっき膜の界面を剥離させ、露出した剥離面を観察・分析した。これらの剥離面に対し、SEM を用いて EDX 元素分析を実施した。熱処理無し、熱処理有りの試験片の剥離面の観察・分析結果を、それぞれ Fig. 7 と Fig. 8 に示す。どちらも点線で囲った領域に局所的に鉄成分が存在していることが伺える。また熱処理有りの剥離面の方が熱処理無しの剥離面よりも、より大きな鉄成分がより多く付着していることが確認できる。この範囲の EDX 元素分析結果よりニッケル、リンおよび鉄元素の存在比を原子数%で算出した結果、熱処理無しと熱処理有りで剥離面における鉄元素の存在比は、0.6%から 1.7%へ上昇していた。以上より、熱処理有りの試料の方が熱処理無しよりも鉄原子の存在割合が高くなる傾向で、これはめっき

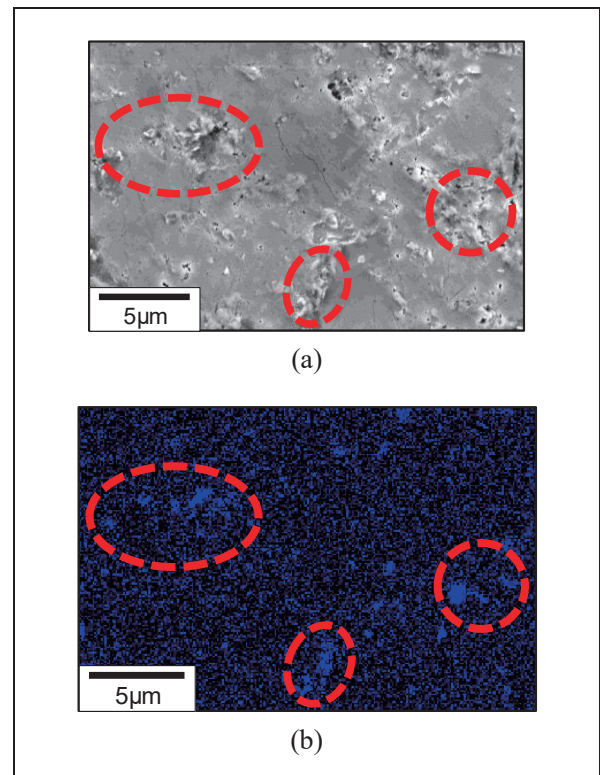


Fig. 7 SEM image (a) and EDX map of Fe element (b) of delamination surface of as-plated specimen.

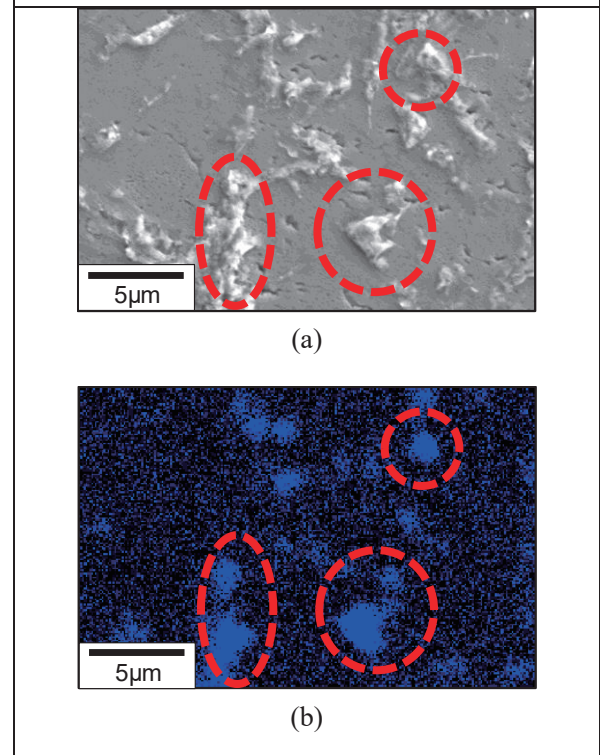


Fig. 8 SEM image (a) and EDX map of Fe element (b) of delamination surface of heat-treated specimen.

膜の剥離時に、より多くの基材成分(Fe)を奪い取るようになったと考えられる。これは剥離に対する抵抗力が上昇したことを意味しており、熱処理によって密着強度が上昇した結果を支持している。

## 5. 結 言

本研究では、レーザー衝撃試験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、既存の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、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は、熱処理によって上昇すること、さらにこのような界面材料に繰返し負荷を加えると、単一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。

以上の知見は、本開発のLaSATによる定量的な評価によって、初めて明らかになった現象であり、従来のスクラッチ試験や引張試験による密着力測定では困難であった点である。したがって、このような知見や技術が今後の成膜開発に展開できればと幸いである。

## 謝 辞

本研究は、公益財団法人金型技術振興財団の援助を受けて実施された。記して謝意を表します。

## 参考文献

- (1) 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.
- (2) G. Begue, et al., "Laser Shock Adhesion Test (LASAT) of EB-PVD TBCs: Towards an industrial application," Surface & Coatings Technology, vol. 237, pp. 305-312, 2013..
- (3) Y. Watanabe, S. Fujisawa, A. Yonezu, X. Chen, "Quantitative evaluation of adhesion quality of surface coating by using pulse laser-induced ultrasonic wave," Surface & Coatings Technology, vol. 286, pp. 231-238, 2016.
- (4) Y. Watanabe, A. Yonezu, X. Chen, "Measurement of interfacial fracture toughness of surface coatings using pulsed-laser-induced ultrasonic waves," Journal of Nondestructive Evaluation, Vol.37,2 (2018) pp.1-11