

高出力パルスレーザー超音波を用いた接合界面の疲労強度評価システムの開発

代表研究者： 中央大学工学部 精密機械工学科 教授 米津 明生

共同研究者： コロンビア大学 地球環境工学科 教授 Xi Chen

1. 緒言

各種コーティング材や異種接合材料は、様々な構造材料の高機能化に貢献しており、例えばコーティング材は耐摩耗性や摺動性の向上、高温や腐食などへの耐環境性改善などが挙げられるが、皮膜の強度や密着力が材料全体の寿命を決定するため、構造材料の長寿命化や補修による延命化に対して信頼性の高いコーティング膜や接合技術の開発が不可欠である。したがって、コーティング膜や異種材料接合の界面強度ならびにその疲労強度に関する研究が重要である。そこで、本研究では強力なパルスレーザー誘起による超音波を利用した新たな非接触式界面強度評価法を確立し、界面疲労強度の評価法へと拡張することを目的とした。本報告では前半の成果内容に重点を置き、鉄鋼材料表面に生成する酸化皮膜を対象として評価法の確立を目指した内容を記す。

炭素鋼などの一般的な鉄鋼材料は高温環境において酸化皮膜を形成しやすく、エロージョンコロージョンや、不十分なデスケリングによるスケール傷、ブリスタリングなど酸化皮膜生成に関する損傷事例が数多く報告されている。したがって、鉄鋼材料の信頼性の一つとして酸化皮膜の密着強度すなわち界面強度を定量的に評価することは重要である。界面強度を評価する手法として、ピン引張試験、スクラッチ試験、四点曲げ試験、など数多くの手法が提案されている。しかしながら、これらの手法は、定量性や信頼性に欠ける場合があり、界面強度における普遍的な手法として十分とは言い難い。その理由として、これらの手法は接触式で、測定において皮膜側の力学特性（硬さやヤング率）が影響してしまうため、真の界面強度を求めるのが困難となっているためである。そこで、新たな界面強度評価手法としてレーザー誘起超音波を用いた研究が現在進められている⁽¹⁾⁽²⁾。この手法は皮膜を有する基材表面にパルスレーザーを照射し、材料内部に弾性波を励起することではなく離を引き起こす手法であり、非接触かつ多様な皮膜に対して試験を行えることから注目されている。そこで、本研究ではレーザー誘起超音波を用いて鉄鋼材料表面に生成された酸化皮膜の密着強度及び界面破壊靱性値の評価を行った。それにより、生成された酸化皮膜の組織が皮膜界面の強度特性に及ぼす影響を明らかにした。

2. 界面強度評価

2. 1 レーザー誘起超音波法

Fig. 1 にレーザー照射試験の概要図を示す。本手法では、レンズにより集光したパルスレーザー（波長 1064 nm, パルス幅 3-5 ns）を試験片背面に充填したエネルギー吸収層（グリース層）に照射することでアブレーション現象を誘発させる。グリース層が、レーザー

の持つ高いエネルギーを吸収しプラズマまで急激に状態変化することにより、急激な体積膨張を引き起こし、基材内部に圧縮成分の弾性波を励起する。パルスレーザーの立下りとともにプラズマは体積収縮を起こし、それに伴う基材の弾性回復によって引張応力が生成される。こうして励起された弾性波は圧縮波を主として伝播するが、基材から皮膜へと伝播し最表面で自由端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・干渉が発生し、大きな応力を界面に付与することが出来る。そして界面に付与された応力が、材料固有の界面強度に到達するとはく離が発生する。また本手法では、はく離発生タイミングの同定や数値解析による正確な界面強度推定を行うために、皮膜最表面の面外変位波形をレーザー超音波干渉計により計測した。

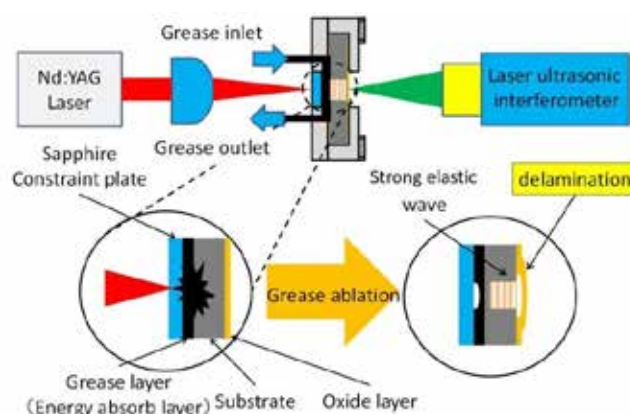


Fig. 1 Experimental setup of laser irradiating technique

2. 2 試験片の作成

供試材は、市販されている一般構造用圧延鋼材（SS400）を 50 mm×75 mm×3 mm のサイズに加工したものを使用し、700°C の大気炉で高温酸化させることにより酸化皮膜の作成を行った。本研究では、700°C の大気炉中の加熱時間を 20 分と 120 分の 2 パターンに分け、それぞれの時間保持した後、空冷して室温まで戻すことで、2 種類の異なる高温酸化条件での酸化皮膜作成を行った。本材料を 570°C 以上で加熱した場合、高温酸化や共析変態を起こすことで、ウスタイト (FeO)、マグネタイト (Fe_3O_4)、ヘマタイト (Fe_2O_3) からなる多層構造を有する酸化皮膜を生成することが知られている⁽³⁾。Fig. 2(a)および(b)に酸化皮膜の断面を観察した SEM 画像を示す。この観察結果から、酸化皮膜は加熱時間 20 分と 120 分どちらにおいても FeO と Fe_3O_4 からなる多層構造を有していることが分かった。Fig. 2(c)および(d)に加熱時間 20 分および 120 分の断面構造のイラストを示す。基材 Fe 側から Fe_3O_4 シーム、 FeO 、 Fe_3O_4 の層が SEM 像からも確認できた。しかし、既往研究⁽⁴⁾で報告されているように表層には、 Fe_2O_3 を有しているはずであるが、本 SEM 像では確認することが出来なかった。これは 1 μm 以下で非常に薄いためと思われる。Table 1 に各膜

厚の測定結果を示す。その結果、20分加熱した試験片に比べて120分の試験片では、すべての層において膜厚の増加が確認された。

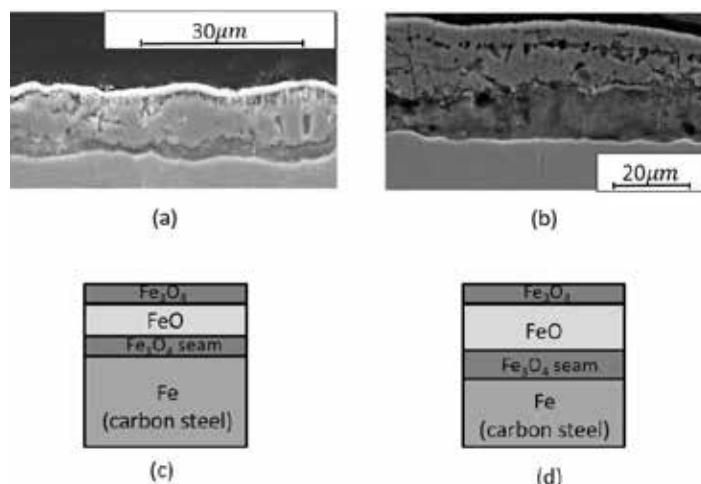


Fig. 2 SEM observations of cross-sectional oxide films for (a)700°C-20 min and (b)700°C-120 min. Schematic of cross-section of films of 700°C-20 min(c) and 700°C-120 min(d)

Table 1 Thickness of oxide films

Heating condition	Fe_3O_4 [μm]	FeO [μm]	Fe_3O_4 [μm]	Total thickness [μm]
700°C 20min	1.66±0.321	8.89±1.13	3.25±0.532	13.8±1.98
700°C 120min	2.78±1.46	15.8±1.08	10.5±1.73	29.0±4.27

2. 3 実験結果

2. 3. 1 はく離界面の特定

Fig. 2 のとおり、本研究で作成した酸化皮膜は多層構造を有しているため XPS (X 線光電子分光) とレーザー走査型顕微鏡を用いて、はく離界面の同定を行った。Fig. 3 に XPS による表面化合物の分析結果を示す。Fig. 3(a) はレーザー照射試験前のものであり、 Fe_2O_3 のピークを検出したことから、本研究の酸化皮膜の表面には SEM では観察することが出来なかった Fe_2O_3 が存在すると考えられる。一方、Fig. 3(b) にはレーザー照射試験後に露出したはく離部を有する試験片の分析結果を示す。その結果 Fe_3O_4 のピークが確認できたため、レーザー照射試験によるはく離界面は Fe_2O_3 - Fe_3O_4 界面か FeO - Fe_3O_4 界面のどちらかであることが特定できた。

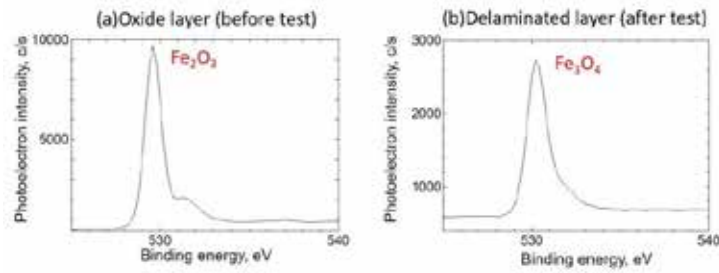


Fig. 3 Narrow scanning spectra of as filmed and delaminated specimen by using XPS measurement

次に、Fig. 4にはレーザー走査型顕微鏡を用いて、Fig. 3(b)の試験片のはく離露出箇所の高差プロファイルを測定した結果を示す。最表面の Fe_2O_3 とはく離部の Fe_3O_4 との膜厚さが約 $11\ \mu\text{m}$ であることが分かった。これと Table 1 の膜厚測定結果とを比較することで、本試験における酸化皮膜のはく離は $FeO-Fe_3O_4$ 界面で起きていることが分かった。

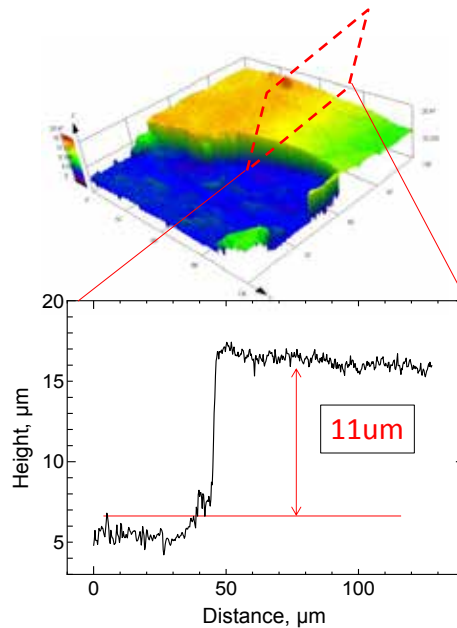


Fig. 4 Height profile around delamination area observed by laser scanning microscope

2. 3. 2 はく離発生 of レーザーエネルギーの特定

Fig. 1 の装置を用いて界面強度を推定するが、はく離が発生するレーザーエネルギー（下限値）を実験的に求める必要がある。そこで、本研究では、同一箇所に対して各エネルギー10回のレーザー照射を行い、測定波形の変化を詳細に観察した。これは既往研究の方法⁽¹⁾⁽²⁾に基づいている。波形の変化が確認できなかった場合は、そのレーザーエネルギー

でははく離しないと判断し、レーザーエネルギーを上昇させ再度照射する方法で、はく離の臨界エネルギーを実験的に特定する。また、本研究では、レーザー超音波干渉計により取得した面外変位波形を相関係数で比較⁽¹⁾⁽²⁾することにより波形の変化を定量的に評価した。Fig. 5 に 20 分加熱した試験片においてレーザー照射試験を行った際の波形変化を、Fig. 6 に照射回数に対する各レーザーエネルギーの相関係数の変化を示す。なお試験条件としては、レーザー照射径を 2.2 mm 程度に設定し、レーザーエネルギーを 20 mJ から段階的に上げて照射した。その結果 80 mJ までは波形の変化がなく、Fig. 6(a)の相関係数は高い値を示した。一方、90 mJ において相関係数は照射回数を増すごとに低下し、1 回目と 10 回目を比較すると波形が変化していることが分かる。したがってはく離の臨界エネルギーは 90 mJ であると推定した。同様に Fig. 6(b)の相関係数の変化から 120 分加熱した試験片におけるはく離の臨界エネルギーは 60 mJ であると推定した。

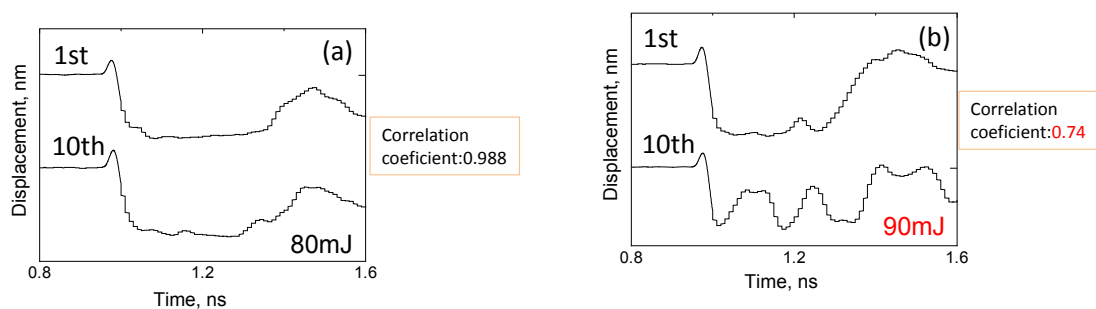


Fig. 5 Out-of-plane displacement waveform with comparison of between 1st irradiation and 10th ones for 80 mJ and 90 mJ of laser energy

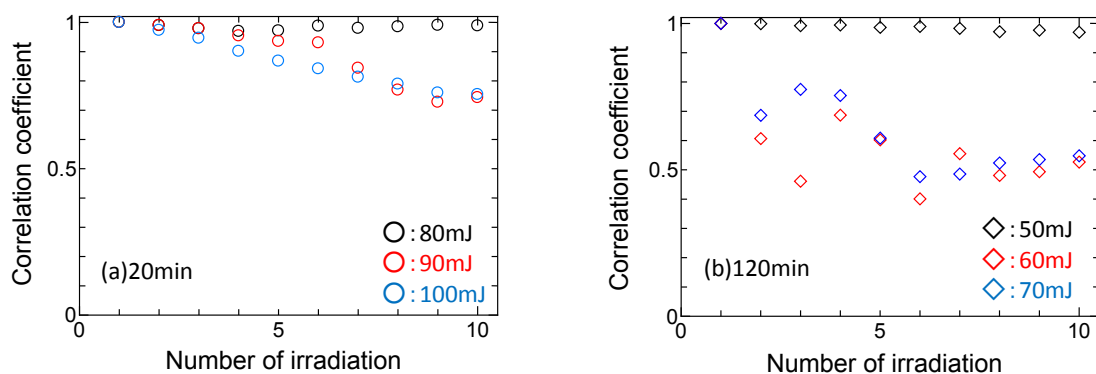


Fig. 6 Correlation coefficients between 1st and others at each laser energy; (a)Specimen 700°C-20 min (b)Specimen 700°C-120 min

2. 4 FEM (有限要素法) を用いた波動伝播解析

界面強度を推定するために、Fig. 7 に示す 2 次元軸対象の FEM (有限要素法) モデルを用いた波動伝播シミュレーションを行った。材料定数について、酸化スケールの物性値を直接測定することは困難なため、ポアソン比を 0.3 と仮定し、各層の焼結材から求めた値⁽⁶⁾を用いた。また、入力音源は、実験により求めた臨界エネルギーにおける測定波形から応答関数法⁽²⁾⁽⁶⁾により推定したものをを用いた。そして、推定した入力音源を用いて、再度 FEM 解析を行うことにより試験片内部の垂直応力分布を検討した。Fig. 8 に試験片内部に伝播する応力分布を示す。Fig. 8 は解析モデルを 800 μm 四方に切り取ったもので、進行方向の垂直応力に注目したものである。Fig. 8(a) は弾性波が界面に到達する前で、この弾性波は Fig. 8(a) (b) のように界面を透過して膜表面まで伝播する。伝播した波は、膜表面で自由端反射により位相反転を起こして再び材料内部へと伝播する。この波が Fig. 8(c) のように後続の波と干渉を起こすことで、界面にて強い引張応力が作用する。Fig. 8(d) は界面応力が最大値を示すタイミングである。

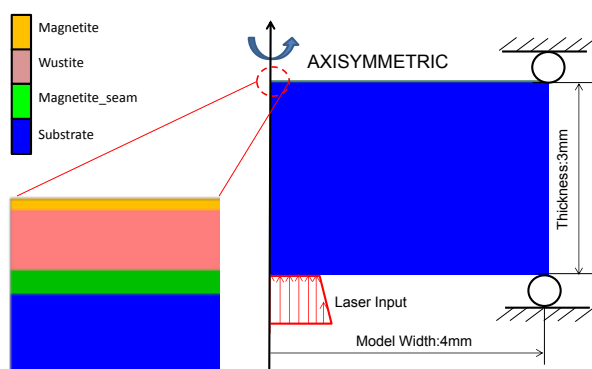


Fig. 7 Numerical model for axisymmetric FEM simulation

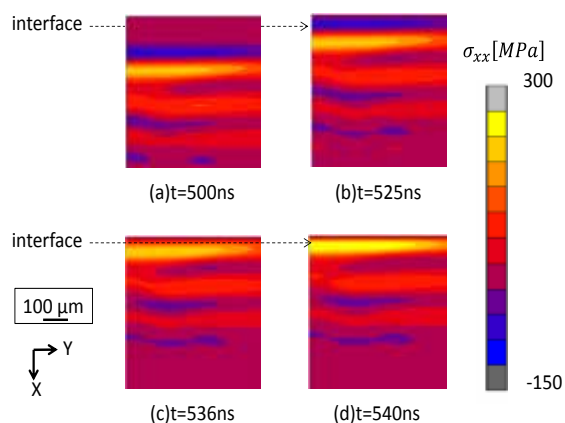


Fig. 8 Visualization of wave propagation
(a) Before arrival at interface (b) Arrival at free surface (c) Reflection and interference (d) Peak stress at interface

次に膜厚方向 (深さ) と最大垂直応力 (x 方向応力) をまとめた結果を Fig. 9 に示す。図中には、20 分加熱の結果と 120 分加熱の結果の 2 種類を示している。Fig. 9 の横軸は酸化皮膜表面を原点とし、それぞれのはく離箇所 (自由表面からの距離) を点線で示した。すなわち、Table 1 より 20 分加熱試験片では 10.7 μm 、120 分加熱では 18.6 μm である。これより、両試験片の界面応力の結果は比較的近い値を示すことが分かった。

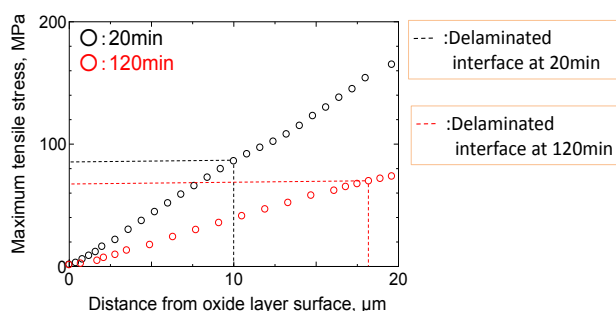


Fig. 9 Comparison of maximum tensile stresses at delaminated interface in the specimen of 20 min and 120 min

3. 界面破壊靱性値評価

3. 1 はく離進展実験

界面の破壊靱性値を推定するために、はく離進展試験を行った。この試験では始めにレーザー照射試験により初期はく離を生成し、その初期はく離径を測定する。その後、同一箇所異なる照射径で再度レーザー照射試験を行い、初期はく離を進展させる。これより、はく離が進展するときの限界レーザーエネルギーを決定する。試験条件として、本研究ではレーザー照射径 2.2 mm、レーザーエネルギー 150 mJ において初期はく離 1.1 μm を生成し、レーザー直径を 3 mm 程度に拡大した状態で再度同一箇所にレーザー照射試験を行うことではく離進展試験を行った。Fig. 10 に進展前の初期はく離の状態とレーザーエネルギー 140 mJ 及び 150 mJ で照射した後の表面画像を示す。レーザーエネルギーを段階的に上昇させた結果、140 mJ までにはく離が進展しなかった (Fig. 10(c))。その後 150 mJ で照射した際には、初期はく離 (Fig. 10(a)) と比べてはく離径が大きくなっていることが確認できた (Fig. 10(b))。したがって、本実験におけるはく離進展の臨界エネルギーを 150 mJ と決定した。今後は FEM によりき裂先端の応力場を算出し、応力拡大係数を計算することにより、界面破壊靱性値を推定⁽²⁾する予定である。

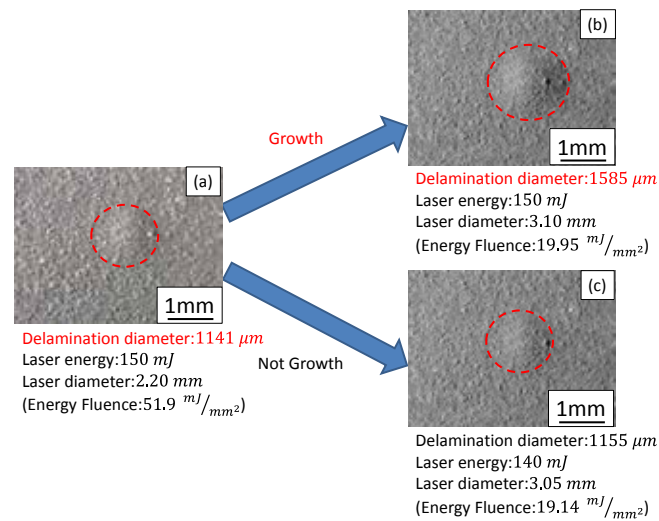


Fig. 10 Observation images of bulge shape with delamination progression using digital microscope

4. 結言

本研究では、非接触方式であるレーザー誘起超音波を用いて界面強度評価ならびに繰返し負荷に対する疲労強度評価法を開発し、鉄鋼上に生成する酸化皮膜のはく離強度を検討した。そして、界面強度評価を正確に行うために、FEM（有限要素法）を用いた波動伝播シミュレーションを行い、応力解析から酸化皮膜の界面強度評価を行った。以下に得られた結果を示す。

- 1) 炭素鋼を大気炉中で 700°C 程度で加熱した結果、最表面側から Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 、 Fe_3O_4 の 4 層の多層構造組織を有する酸化皮膜を形成することが分かった。また、加熱時間の増加に伴い各膜厚の増加も確認できた。
- 2) パルスレーザー照射によって酸化皮膜をはく離させた。そして、XPS（X線光電子分光）による表面元素分析およびレーザー走査型顕微鏡を用いた結果、 FeO - Fe_3O_4 界面ではく離することが分かった。
- 3) レーザー照射試験において、はく離の臨界レーザーエネルギーを特定するために、酸化皮膜の面外変位波形を計測した。その波形の変化からはく離発生を特定した。
- 4) 酸化皮膜の界面強度を定量的に評価するために、FEM（有限要素法）による波動伝播シミュレーションを行った。その結果、異なる膜厚の酸化皮膜の界面強度は、ほぼ一致した。
- 5) 酸化皮膜の界面破壊靱性値を評価するために、はく離進展試験を行った。初期はく離を有する試験片にさらにレーザーを照射してはく離を進展させた。今後は FEM を用いてはく離のき裂先端の応力拡大係数を算出することで界面破壊靱性値の評価を行う予定である。

- 6) 本報告では割愛したが、繰返しレーザー照射の試験法も確立し、繰返し負荷を受ける界面の強度評価の実現可能性を示した。詳細は「本研究の成果」の文献に示されている。

謝 辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2016 年度技術研究助成により行われた。ここに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) Y. Watanabe, A. Yonezu, X. Chen, Measurement of interfacial fracture toughness of surface coating using pulsed-laser-induced ultrasonic wave, Journal of Nondestructive Evaluation, **37**, 2 (2018) pp.1-11.
- (3) 梶山正孝, 金属の高温酸化とその対策, 金属表面技術, **10** (1959)323-328.
- (4) M.Takeda, Influence of Cr Content and Heating Conditions on the Microstructure and Adhesion of Scales in Cr Steels, KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, Wire Rod and Bar Steels, **56** (2006) pp.22-25.
- (5) 武田実佳子, 鉄鋼材料製造工程に生成するスケールの性状と高温物性に関する研究, 大阪大学, (2010), 博士論文

本研究の成果

1. Hiroki Watanabe, Takeshi Yamada, Yusaku Saito, Akio Yonezu, Interfacial strength evaluation of oxide films on carbon steel by using the laser shock adhesion test, under review.
2. Yousuke Watanabe, Akio Yonezu, Xi 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
3. Takeshi Yamada, Hiroki Watanabe, Yusaku Saito, Akio Yonezu, Non-contact measurement of coating adhesion by using pulsed laser irradiation, ASME2017 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, Technical Presentation (IMECE2017-71178), p.169, Tampa, Florida, U.S.A. 11/9(2017)
4. Yousuke Watanabe, Shoichi Fujisawa, Hiroki Watanabe, Akio Yonezu, Evaluation of interfacial fracture strength and toughness by using laser-induced ultrasonic waves, ASME2016 International Mechanical Engineering Congress & Exposition,

Technical Presentation (IMECE2016-66378), p.160, Phoenix, Arizona, U.S.A. 11/17(2016)

5. Yousuke Watanabe, Shoichi Fujisawa, Akio Yonezu, Characterizations of Interfacial Strength and Crack Growth of Surface Coating by Using Laser Ultrasonic Wave, The 10th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength: APCFS2016 (JSME-MMD), pp.91-92, Track04-6, Toyama, Japan, 9/20, 2016.
6. 渡邊耀介, 米津明生, レーザー誘起超音波を用いたメッキ膜の界面強度評価と剥離検出法, 日本機械学会 2016 年度年次大会, J0410405.pdf, 九州大学, 9/14 (2016)
7. 渡邊弘樹, 渡邊耀介, 米津明生, レーザー超音波と数値解析法を用いたコーティング膜の界面破壊靱性評価, 日本非破壊検査協会, 第 24 回超音波による非破壊評価シンポジウム, 東京都立産業技術研究センター青梅本部, pp.37-38, 1/26(2017)
8. 山田剛史, 渡邊耀介, 渡邊弘樹, 米津明生, 繰返しパルスレーザー照射法によるコーティング膜の界面強度評価, 日本機械学会, 関東学生会第 56 回学生員卒業研究発表講演会, 講演番号 1211.pdf (2017-3) 3/16, 東京理科大
9. 山田剛史, 渡邊弘樹, 齋藤佑朔, 米津明生, パルスレーザー照射法によるコーティング膜の界面強度評価, 日本材料学会関東支部 2017 年度学生研究交流会, 発表番号 P3-6, p.30, 上智大学, 10/28(2017) » 日本材料学会関東支部学生研究交流会優秀講演賞
10. 渡邊弘樹, 山田剛史, 齋藤佑朔, 米津明生, レーザー誘起超音波を用いた酸化皮膜の界面強度評価, 日本機械学会 関東支部第 24 期総会・講演会, OS0718.pdf (2018-3) 3/18, 電気通信大学