減圧プラズマ溶射における移行アークを用いた 基材の前処理効果[†]

伊藤 義 康* 斉藤 正 弘**

本多 啓 三** 宮崎 松 生**

Effect of Transferred Arc Treatment on Substrate Surface for Low Pressure Plasma Spraying

by

Yoshiyasu ITOH*, Masahiro SAITOH**, Keizo HONDA**
and Matuo MIYAZAKI**

Low pressure plasma spraying is well suited for high-temperature protective coatings. In this coating process, coating adhesion is an important problem, and so surface roughness and cleaning achieved by the transferred arc method with negative substrate polarity have to be investigated in order to improve adhesion. In this paper, an experimental investigation was conducted to clarify the effect of the transferred arc treatment on the bonding strength of coatings. As a result, it was verified by SEM micrographs that the oxide scales could be removed by the transferred arc and the surface roughening effect was remarkable. It was also confirmed that grid blasting before the transferred arc treatment was effective for the uniformity of surface cleaning and roughening, and the thicker preoxidizing treatment was undesirable for the reason of insufficient surface cleaning. Namely, it was clear that the bonding strength of coatings was improved constantly by the grid blasting before the transferred arc treatment.

Key words: Low pressure plasma spraying, Transferred arc, Surface treatment, Pretreatment, Bonding strength, Cathode

1 緒 言

減圧プラズマ溶射法は優れた皮膜特性が得られることから、苛酷な環境で使用される高温部品の耐食コーティングプロセスとして実用化されている。このプロセスでは、あらかじめチャンバー内を真空引きした後、低圧の不活性ガス雰囲気中でプラズマ溶射が行われる。そのために、大気中プラズマ溶射と比較すると溶射材料や基材の酸化、窒化が防止でき、清浄な溶射皮膜を形成できると共に、減圧下でのプラズマジェットは超音速流となり、ち密で密着性の良好な溶射皮膜を形成できることが知られている¹⁾。この減圧プラズマ溶射では、現在、移行アークによる高品位の溶射施工前処理が行われている。

移行アークは被溶射材が陰極となるようにプラズマ溶射ガンとの間に電圧をかけて発生させたものであり、被溶射材表面の清浄化、活性化と粗面化に使われている。アークの陰極点での挙動については、従来より多くの研究²⁾が行われている。陰極点は被溶射材表面の酸化皮膜部分に生じ易く、当初は陽イオンが陰極降下電

圧で加速され陰極点に衝突して酸化物を破壊するといわれ、スパッタ・クリーニングとも呼ばれていた。しかし、その後、陰極点では高電流密度のために被溶射材の極く表面層が高温となり、局所的な溶融と蒸発が生じ、清浄化、粗面化が行われるモデルが提案された³⁾。移行アークにおける、このような陰極点の挙動は、溶射施工の前処理の観点からの有効性が実験的に確認されつつある^{4), 5)}。現在、減圧プラズマ溶射施工において、移行アークによる被溶射材の前処理は必須技術として定着している。しかし、その定量的評価は文献に認められる程度で必ずしも十分に行われているとはいえないのが現状である。

以上より、本研究では移行アークによる被溶射材表面の清浄化、粗面化、活性化特性について実験的検討を加え、減圧プラズマ溶射皮膜の密着強度について定量的評価を行うことを目的とする。

2 実験方法

実験に供した被溶射材は直径 25 mm、板厚 5 mm の熱間圧延オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304

[†] 原稿受理 平成 4 年 10 月 29 日 Received Oct. 29, 1992

* 正 会 員 (株)東芝重電技術研究所 〒230 横浜市鶴見区末広町, Toshiba Co. Heavy Apparatus Eng. Lab., Tsurumi-ku, Yokohama, 230

** (株)東芝重電技術研究所 〒230 横浜市鶴見区末広町, Toshiba Co. Heavy Apparatus Eng. Lab., Tsurumi-ku, Yokohama, 230

Table I. Chemical compositions of substrate used.

Materials	Chemical compositions (wt %)																	
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	W	Mo	Cu	Fe	Co	Al	Ti	B	Zr	Nb	Ta
SUS304*	0.06	1	0.5	.032	.018	8.21	18.21	—	—	—	Bal.	—	—	—	—	—	—	—
IN738LC**	0.10	0.01	0.02	.001	.001	Bal.	15.8	2.46	1.78	0.01	0.06	8.11	3.45	3.60	.012	.033	0.92	1.92

*: Solution heat treatment; 1050°C, 12 min. water cooled.

**: Solution heat treatment; 1120°C, 2 hrs. Ar gas cooled.

Age heat treatment ; 843°C, 24 hrs. Ar gas cooled.

Table II. Chemical compositions of plasma-sprayed powder.

Powder	Chemical compositions (wt %)												
	Ni	Co	Cr	Al	Y	C	Fe	P	S	Se	O ₂	N ₂	Others
CoNiCrAlY -400 mesh	32.55	Bal.	20.89	8.66	0.45	.012	0.13	<.01	<.01	<.005	.035	.005	<.10

と精密鍛造で作成した Ni 基超合金 IN738LC である。各材料の化学組成と熱処理条件を Table I にまとめて示す。この円盤状基材は表面を鏡面研磨仕上げし、脱脂した後に、プラスト装置によりホワイトアランダム (WA #24) で粗面化処理を施し、移行アークで前処理を施した後に、減圧プラズマ溶射を施した。ただし、移行アークによる基材表面の清浄化、粗面化特性と、溶射皮膜の密着性に及ぼす基材表面状態の影響を明らかにするため、基材表面の鏡面仕上げ後に強制酸化 (1000°C, 1 H, 大気中) 処理を施した場合、プラストによる粗面化処理を省略した場合、移行アーク処理を省略した場合などについても試験片を製作した。施工には減圧プラズマ溶射装置 (Plasma Technik A-2000V) を使い、移行アークによる前処理 (50 V, 490 A, 2.5 kPa), 予熱処理 (843K), 減圧プラズマ溶射 (64 V, 685 A, Ar 雰囲気気圧 6 kPa) は一定条件で実施した。なお、移行アーク処理は、肉眼により試験片の表面状況を観察しながら処理が定常状態に達するまで 7~13 min. 間実施した。溶射に使用した材料は粒度 -400 mesh の CoNiCrAlY 合金粉末であり、Table II に粉末の化学組成を示す。

基材表面の清浄化、粗面化状況については、表面 SEM 観察、粗さ測定を行い考察を加えた。さらに減圧プラズマ溶射試験片については、断面組織観察を行うと共に、Fig. 1 に示す試験片を作成し、密着性試験 (ピンテスト) を実施した。Fig. 2 には一例として、鏡面仕上げを実施した IN738LC 基材表面の SEM 観察結果を示す。SUS304 基材の場合は鏡面仕上げにより表面粗さ $R_{max}=0.12 \mu\text{m}$ 程度の平滑面が得られた。しかし、IN738LC 基材の場合には、局部的に硬い炭化物が析出しているために同じ仕上げ加工でも $R_{max}=1.81 \mu\text{m}$ であった。

Fig. 3 には鏡面仕上げを施した IN738LC 基材表面を、プラストで粗面化した場合の SEM 観察結果を示

す。鋭角なアルミナ粒子が圧縮空気により吹きつけられることで、基材表面には微細な切削傷がランダムにつけられ、粗面化される。SUS304 基材の場合についても、同様の表面状況が観察された。Table III には、プラスト処理面の粗さ測定結果を示す。硬い炭化物の析出した IN738LC 基材に比べて、硬さの低い

Fig. 1. Specimen geometry for bonding strength test.

Fig. 2. SEM micrographs of IN738LC specimen surface after mirror-finished.

Fig. 3. SEM micrographs of IN738LC specimen surface after grid-blasting.

SUS304 基材の方が, プラスト処理により若干ではあるが粗面化が進む傾向にある。

3 基材の表面性状に及ぼす移行アーク処理の影響

3・1 表面 SEM 観察結果

Fig. 4 には, SUS304 基材表面を移行アーク処理した場合の表面性状を SEM 観察した結果を示す。(a) には, 平滑な鏡面仕上げ面を直接移行アークで処理した結果を示す。外観上, 金属光沢が消え, 直径 $2\mu\text{m}$ 以下の小さなディンプルが基材表面全体に広がり, 所々に直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度のクレータが観察される。

(a) Mirror-finished.

Table III. Surface roughness after grid-blasting.

SUS 304		
	R_{max}	42.35
	R_z	33.34
	R_a	3.63
IN738LC		
	R_{max}	37.01
	R_z	30.24
	R_a	5.43

このクレータ内にはディンプルが認められないことから, クレータはディンプルが生じた後に形成されたもの

(b) Grid-blasting.

(c) Pre-oxidation.

Fig. 4. SEM micrographs of SUS304 specimen surface after transferred arc treatment.

のと考えられる。(b)には鏡面仕上げ面にブラスト処理を施し、その後、移行アーク処理を施した場合の結果を示す。粗面化は(a)に比べてより顕著となり、複雑な凸凹が観察される。一見すると(a)の表面性状とは大きく異なるように見えるが、基本的には直径 $2\mu\text{m}$ 程度以下の小さなディンプルと、直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度の大きめのクレータから構成されている点とは同じである。また、移行アーク処理が基材全面に均等に施されたことが確認された。一方、(c)には鏡面仕上げした基材について、大気中で 1000°C 、1Hの強制酸化処理を施した後に、移行アークで表面処理した場合の結果を示す。強制酸化処理により SUS304 基材の表面には、 $10\sim 150\mu\text{m}$ 程度に膜厚のばらついた酸

化物層が形成された。陰極点はこの酸化物層に形成され、酸化物層が破壊されて表面の粗面化が進む。しかし、得られた表面性状は全体的に不均質であり、(c)図のように部分的に酸化物層の残留が認められた。しかし、ミクロ的には、直径 $2\mu\text{m}$ 程度以下のディンプルと、直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度のクレータから構成されている。このように酸化物層が厚い場合には、移行アーク処理では簡単に酸化物層を除去できないようである。

Fig. 5 (a), (b), (c)には、同様の試験を IN738LC 基材について実施した場合の SEM 観察結果を示す。図から明らかなように、SUS304 基材の場合と類似した表面状況が得られた。すなわち、(a)から明らかなように、Fig. 2 で認められた炭化物の析出相は、移行アーク処理に関しては大きな影響を及ぼしていないようである。すなわち、移行アークによる表面性状は、直径 $2\mu\text{m}$ 程度以下のディンプルと、その後形成された直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度のクレータから構成されている。ただし、SUS304 基材の場合と比較して、ディンプルは若干小さめで、クレータの発生個数は少なめとなる傾向が認められた。(b)から明らかなようにブラスト処理後に移行アーク処理を施した場合は、粗面化は(a)に比べてより顕著となり、複雑な凸凹が観察される。一方、(c)で示すように強制酸化した後に移行アーク処理を行った場合には、(a)で示した鏡面仕上げ面を移行アーク処理した場合と、(b)に示したブラスト処理後に、移行アーク処理を施した場合の、中間的な表面性状を示すことが明らかである。これは、IN738LC 基材の表面には、最大でも $15\mu\text{m}$ 程度の強

(a) Mirror-finished.

(b) Grid-blasting.

(c) Pre-oxidation.

Fig. 5. SEM micrographs of IN738LC specimen surface after transferred arc treatment.

制酸化物層しか形成されないこと, SUS304 に比べて酸化物層の厚さが比較的均一に形成されることが影響していると考えられる。

3・2 表面粗さ測定結果

Table IV には SUS304 基材表面を移行アーク処理した場合の, 表面粗さ測定結果についてまとめて示す。平滑な鏡面仕上げ面は, 移行アーク処理により粗面化されることは明らかである。しかし, 鏡面仕上げ面にブラスト処理を施した場合の表面粗さと, その後, 移行アーク処理を施した場合の表面粗さには, 大きな差は認められない。すなわち, 移行アークのみによる粗面化が不十分な場合には, 移行アーク処理の前に基材表面を粗面化しておくのが有効である。強制酸化処理を施した面は, 移行アーク処理により顕著に粗面化さ

Table IV. Surface roughness of SUS304 after various surface-finish.

Mirror - finished	0.5 μ m 1mm (μ m) R_{max} 0.12 R_z - R_a 0.00
Mirror - finished + Transferred-arc	5 μ m 1mm (μ m) R_{max} 7.08 R_z 3.96 R_a 0.11
Grid-blasting + Transferred-arc	10 μ m 1mm (μ m) R_{max} 37.54 R_z 33.73 R_a 4.45
Pre-oxidation + Transferred-arc	50 μ m 1mm (μ m) R_{max} 137.52 R_z 109.04 R_a 17.86

Table V. Surface roughness of IN738LC after various surface-finish.

Mirror - finished	0.5 μ m 1mm (μ m) R_{max} 1.81 R_z 0.73 R_a 0.04
Mirror - finished + Transferred-arc	5 μ m 1mm (μ m) R_{max} 10.38 R_z 7.15 R_a 0.37
Grid-blasting + Transferred-arc	10 μ m 1mm (μ m) R_{max} 44.97 R_z 35.48 R_a 4.39
Pre-oxidation + Transferred-arc	50 μ m 1mm (μ m) R_{max} 11.23 R_z 9.39 R_a 1.16

れるが, 酸化物層が一部残留する可能性がある。

Table V には IN738LC 基材表面を移行アーク処理した場合の, 表面粗さ測定結果を示す。SUS304 基材の場合と比較すると, 析出した炭化物により鏡面仕上げ面は粗くなることが分かる。移行アーク処理後も表面は同様に粗くなっている。また, ブラスト処理を施した場合の表面粗さと, その表面を移行アーク処理した場合の表面粗さには, 顕著な差は認められない。SUS304 基材の場合と比較して表面粗さが著しく異なるのは, 強制酸化処理面を移行アーク処理した場合であり, 表面粗さは一桁小さい。これは, SUS304 基材と IN738LC 基材との酸化物層のでき方の差によるものと考えられる。

4 皮膜の密着強度に及ぼす移行アーク処理の影響

Fig. 6 には SUS304 基材に関し, 前章で示した各種下地処理を施した後に CoNiCrAlY 合金を減圧プラズマ溶射した場合の, 皮膜の密着性試験結果を示す。試験片は, いずれの下地処理条件についても, それぞれ 5 本ずつ製作した。従来より, 大気中プラズマ溶射の場合には, 皮膜の密着性が下地処理の表面粗さに大きな影響を受けることが知られている⁶⁾。

Fig. 6 の横軸には各試験片の下地処理段階での表面粗さ, 縦軸には減圧プラズマ溶射皮膜の密着強度を示す。図から明らかな様に, 強制酸化処理後に移行アーク処理を施した試験片を除き, 皮膜の密着強度は基材の表面粗さが粗くなるほど向上する傾向がある。鏡面仕上げ面と, 鏡面仕上げ面を移行アーク処理した場合とで, 表面粗さについては Table IV で示すような差が認められるものの, 密着強度には大きな差は認められない。さらに両試験片共に溶射段階で皮膜のはく離を生じる場合が認められ, 密着強度が低く, ばらつき

Fig. 6. Variation in bonding strength with surface roughness by various surface-finish.

Fig. 7. Oxide scales remained at interface between IN738LC and CoNiCrAlY.

も大きいことが明らかとなった。以上から、減圧プラズマ溶射でも皮膜の密着性は基材の表面粗さに影響され、粗面化が十分でなければ、溶射中に皮膜はく離を生じる可能性のあることが分かる。

ブラスト処理後に移行アーク処理を施した場合に、皮膜の密着強度は 100 MPa 以上の高い値を示した。これは、ブラスト処理により被溶射材表面が粗面化され、移行アークによる表面の清浄化と活性化が十分に、しかも均等に施されたためと考えられる。

一方、強制酸化後に移行アーク処理を施した場合には、基材表面が粗面化されるものの皮膜の密着強度は十分ではない。これは前章でも示したように、移行アーク処理により十分に酸化皮膜が除去されていないことが原因と考えられる。Fig. 7 には IN738LC 試験体について基材と皮膜の界面近傍を観察した結果の一例を示す。観察する断面によっては基材の強制酸化時に形成された酸化物が、移行アーク処理により完全には除去されていないのが認められる。

5 移行アークによる清浄・粗面化メカニズム

移行アークによる基材表面の清浄化、粗面化は、アーキング時の陰極点の挙動により決定される。この陰極点の形成は電極の電子放出特性により左右され、陰極点の温度が高いほど、陰極点前面の電界強度が強いほど大となる。陰極点近傍の距離 d の範囲では陰極電圧降下と呼ばれる急激な電圧降下 V_k があり、陰極点前面の電界強度 E_k は次式で表される。²⁾

$$E_k = -(4/3) \cdot (V_k/d) \quad (1)$$

この電界強度は陰極材料、形状と雰囲気ガスにより大きな影響を受ける。

Fig. 4 (a), Fig. 5 (a) は平滑な鏡面仕上げ面を直接移行アーク処理した場合の結果である。直径 $2 \mu\text{m}$ 以下のディンプルが基材表面全体に広がり、所々に直径 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度のクレータが観察される。この表面形成メカニズムは、Fig. 8 (a) で示すように薄い酸化物で覆われた陰極表面では、同時多発的に小さな陰極点が生じ、局所的な溶融、蒸発のため小さなディンプルが初

(a) Oxide removal (1st step)

(b) Surface roughening (2nd step)

Fig. 8. Model for transferred arc treatment.

期に形成されることから始まる。³⁾ これは陰極表面に低誘電率の酸化物層が存在すると電位差 V_k が大きくなり電界強度が強くなるために、電子の電界放出が生じ易くなるためと考えられる。生じた陰極点は酸化物層を破壊しながら、基材表面全体を清浄化し、小さなディンプルが多数形成される。清浄化の完了後も移行アーク処理を継続すると、表面の微小な凹凸形状等により、電界強度が強い所に Fig. 8 (b) で示すように陰極点が生じ、高電流密度による溶融、蒸発のために大きなクレータが形成されると考えられる。

Fig. 4 (b), Fig. 5 (b) は、ブラスト処理後に、移行アーク処理を施した結果である。基材表面に直径 $2 \mu\text{m}$ 程度以下のディンプルと、直径 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度のクレータが形成されるメカニズムは、Fig. 8 (a), (b) と同じである。しかし、ブラスト処理を施した粗面の凸部は電界が集中するために、電子の電界放出は容易であり、低電流密度でのディンプル形成が促進されると考えられる。基材表面全体の酸化物除去後は、数多く形成された凸部の電界集中のため、Fig. 8 (b) で示すように陰極点が生じ、高電流密度による溶融、蒸発で大きなクレータが数多く形成される。このような観点から、移行アーク処理促進のためには、ブラスト処理などによる事前の粗面化が有効である。Fig. 4 (c), Fig. 5 (c) は強制酸化処理面を、移行アーク処理した結果である。強制酸化処理により SUS304 基材の表面には、 $100 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度に膜厚のばらついた酸化物層が形成される。この酸化物層に電圧 V_k がかかる場合には、皮膜厚さ d が小さくなるほど電界強度が強くなる。したがって、酸化物層の薄い箇所に、Fig. 9 (a) で示すように同時多発的に陰極点が生じ、ディンプルが多数形成され酸化物層が部分的に除去される。その後、Fig. 9

Fig. 9. Model for transferred arc treatment in lack of uniformity of oxide film thickness.

(b)のように凸部での電界集中効果,あるいは酸化物層による高電界強度のために,単独の陰極点が形成される。したがって,厚い酸化物層ほど除去は後回しになる。さらに,酸化物層が厚くなると電界強度も弱くなることから,部分的に酸化物が残留する可能性が生じる。IN738LC 基材の場合にも, Fig. 7 で示したように酸化物の残留が認められた。したがって,強制酸化処理は十分に薄く,均一膜厚の酸化物が形成される場合にのみ有効な方法であるといえる。

6 結 論

減圧プラズマ溶射における基材表面の清浄・粗面化効果と,皮膜の密着強度について実験的検討を加えた。

(1) 移行アークにより被溶射材表面の酸化物除去と粗面化は2ステップで行われる。陰極点は酸化物層に生じやすく酸化物層が破壊され小さなディンプルが形成され,つぎに高電流密度による局部的な溶融・蒸発によって大きなクレータが生じ粗面化が行われる。

(2) 移行アークにより被溶射材表面の十分な清浄化と,粗面化を均一に行うためには,ブラスト処理などにより被溶射体表面を予め粗面化しておくことが有効であり,皮膜の密着強度も著しく改善される。

(3) 移行アークにより基材表面が粗面化されるほど,減圧プラズマ溶射皮膜の密着強度は向上する傾向を示す。SUS304 基材への CoNiCrAlY 溶射皮膜の密着強度として 100 MPa 以上の高い値がピンテストで得られた。

(4) 酸化皮膜が極端に厚い場合,酸化皮膜の厚さに大きなばらつきがある場合には,移行アークにより必ずしも十分な酸化物除去が行えない場合がある。

参 考 文 献

- 1) 伊藤義康, 齊藤正弘, 宮崎松生, 本多啓三, 杉山貞夫, 機械の研究, 44-2, 257 (1992); 機械の研究, 44-3, 369 (1992).
- 2) 安藤弘平, 長谷川光雄, “溶接アーク現象”, p. 80, p. 141 (1970) 産報出版
- 3) A. E. Guile, B. Juttner, IEEE Trans. on Plasma Sci., 8-3, 259 (1980).
- 4) R. Henne, M. V. Bradke, G. Schiller, W. Schnurnberger, W. Weber, Proc. 12th Int. Thermal Spraying Conf. 175, 112 (1989).
- 5) A. Itoh, K. Takeda, M. Itoh, and M. koga, 高温学会溶射部会資料, Y-90-6-6 (1990).
- 6) 伊藤義康, 柏谷英夫, 機械の研究, 41-6, 701 (1989).