減圧プラズマ溶射皮膜の密着力に及ぼす逆極性移行アーク処理の影響*

本多 啓三**, 千田 格***, 布施 俊明**, 村上 俊明***, 小林紘二郎****

Effect of reverse transferred arc treating on bonding strength in low pressure plasma spraying*

by Keizoh Honda**, Itaru Chida***, Toshiaki Fuse**,
Toshiaki Murakami***, Kojiro F. Kobayashi****

Bonding strength of coating to substrate in low pressure plasma spraying was investigated and the effect of reverse transferred arc treating before spraying was studied. The results are summarized as follows,

- (1) For the bonding strength test in low pressure plasma spraying, instead of the conventional adhesive, vacuum brazing process using Ag-Cu-In-Ti active filler metal at 1023 K was proposed and the propriety has been confirmed.
- (2) By the above test method, it was proved that the bonding strength of low pressure plasma sprayed coating is over 100 MPa. However, the bonding strength of coating pretreated by blasting before spraying fell down and fluctuated when the average roughness, Ra of the substrate surface was less $2\text{ }\mu\text{m}$.
- (3) Reverse transferred arc treating after blasting has enhanced the bonding strength of low pressure plasma sprayed coating, especially when the roughness, Ra of substrate before spraying is less than $2\text{ }\mu\text{m}$. It is considered that the projections formed on the substrate surface by reverse transferred arc treating were buried into coating and performed the pile effect.

Key Words: Low pressure plasma spraying, Bonding strength, Reverse transferred arc, Active filler metal, Ag-Cu-In-Ti alloy, Cathode spot, Roughness, Projection, Blasting

1. 緒 言

減圧プラズマ溶射皮膜は基材に対する密着力が優れるため、一般に ASTM-C-633 や JIS H8664 に示される接着剤による引張試験では正確な密着力を得ることが難しい¹⁾。そのため減圧プラズマ溶射皮膜の密着力については、厚膜の溶射層から引張試験片を切り出して評価する方法²⁾やピンテスト法等が用いられているが、試験片製作やデータの再現性に問題があり、減圧プラズマ溶射皮膜の密着力を簡便にかつ的確に得る方法は今だ確立されていないのが現状である。そこで本研究では ASTM-C-633 で示される引張試験法をもとに、接着剤に代えてろう付け法を採用した減圧プラズマ溶射皮膜の密着力評価法を検討した。

通常の大気プラズマ溶射と同様に、減圧プラズマ溶射の前処理として基材表面の清浄化及び粗面化を目的としたブラスト処理が溶射に先だって行われる。これに加えて減圧プラズマ溶射では、当該装置に備えられた移行アーク電源により溶射ガンノズルと基材間で逆極性移行アークを発生させる、逆極性移行アーク処理が一般に行われる³⁾。

逆極性移行アーク処理は従来よりアルミニウム合金の GMA 溶接, GTA 溶接において、陰極点のクリーニング作用として良く知られている⁴⁾。陰極点は仕事関数の小さい酸化物上に選択的に発生し、瞬時的・局所的な溶融あるいは蒸発を生じ、結果的に酸化物が除去される^{5,6)}。

これに対し減圧プラズマ溶射においても、逆極性移行ア

ーク処理による基材表面の清浄化、すなわち溶射界面の活性化を試みた例が示されている⁷⁾。さらに逆極性移行アークによる基材表面の粗面化効果についても着目され、密着力に及ぼす影響が検討されつつある⁸⁾。しかし、逆極性移行アーク処理前の基材面粗さの影響が十分に考慮されていないことや、上述のように減圧プラズマ溶射皮膜の密着力評価法自体が確立されていないために、逆極性移行アーク処理が減圧プラズマ溶射皮膜の密着力に及ぼす影響は必ずしも明確にされているとは言い難い。

そこで先に提案したろう付け法による密着力評価法を用い、溶射前のブラスト処理及び逆極性移行アーク処理が溶射のままの減圧プラズマ溶射皮膜の密着力に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

実験に供した基材は Ni 基超合金 IN738LC の精密鍛造材である。化学組成を Table 1 に示す。基材には特に熱処理は行わず、鍛造のままで溶射に供した。組織観察用には $50\times 30\times 5\text{ mm}$ の平板試験片を、引張試験用には Fig. 1 に示す ASTM-C-633 に準拠した 25.4 mm 径の丸棒形状の試験片を用いた。溶射粉末には粒径 $10\sim 44\text{ }\mu\text{m}$ の CoNi-CrAlY 合金を用いた。溶射粉末の化学組成を Table 2 に示す。

2.2 実験方法

処理前の基材表面粗さが逆極性移行アーク処理に及ぼす影響を明らかにするために、アルミナ粒子によるブラスト処理を行った。用いたアルミナ粒子はホワイトアルミナ #24, #80, #120, #220 の 4 種である。各アルミナ粒子の外観を Fig. 2 に示す。平均粒径はそれぞれ $700\text{ }\mu\text{m}$, $170\text{ }\mu\text{m}$, $110\text{ }\mu\text{m}$, $50\text{ }\mu\text{m}$ である。ブラスト処理条件は、エア圧力 4.4 Pa 、ブラスト距離 100 mm 一定とし、試験片の被処理面全面が均一に処理されるまでブラスト粒子を投射した。

*原稿受付 平成 7 年 9 月 7 日 平成 6 年春季全国大会で発表、平成 7 年 2 月溶接冶金研究委員会で発表

**正 員 ㈱東芝重電技術研究所 Member, Heavy Apparatus Eng. Lab. Toshiba Corporation

*** ㈱東芝重電技術研究所 Heavy Apparatus Eng. Lab. Toshiba Corporation

****正 員 大阪大学工学部 Member, Faculty of Eng. Osaka University

Table 1 Chemical compositions of substrate used.

Substrate	(mass%)															
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	W	Mo	Cu	Fe	Co	Al	Ti	B	Zr
IN738LC	0.12	0.02	0.01	0.001	0.003	Bal.	15.90	2.52	1.61	0.01	0.19	8.23	3.43	3.31	0.009	0.04

Table 2 Chemical compositions of spraying powder.

Powder	(mass%)									
	Ni	Co	Cr	Al	Y	C	O ₂	N ₂	H ₂	Others
CoNiCrAlY	31.27	Bal.	20.33	8.20	0.51	0.14	0.020	0.006	0.0022	<0.25

Fig. 1 Specimen geometry for bonding strength test.

Fig. 2 Appearance of Al₂O₃ blasting particles: av. diameter (a) 700 μm, (b) 170 μm, (c) 110 μm, (d) 50 μm.

本実験の試験片製作手順を Fig. 3 に示す。脱脂並びにブラスト処理した基材を減圧チャンバー内で移行電流25 A にて逆極性移行アーク処理後、プラズマアークによる予熱を行った。予熱温度についてはすでに既報¹⁾において、1073 K の予熱を行うと溶射工程中のプラズマフレーム加熱との相乗効果により溶射皮膜界面に数 μm 程度の拡散層が形成され、72 MPa 以上の優れた密着力（接着剤を用いる ASTM-C633 に準拠して測定）の得られることが示されている。そこでこれにしたがって予熱温度を1073 K とし、基材がこれに達していることを熱電対にて確認した後、CoNiCrAlY 合金粉末の減圧プラズマ溶射を実施した。こ

Fig. 3 Specimen coating sequence in low pressure plasma spraying.

Table 3 Low pressure plasma spraying parameters.

Plasma current	750A
Plasma gas/flow rate	Ar, $0.75 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{s}$ H ₂ , $0.13 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{s}$
Powder feed rate	0.33g/s
Ambient gas/pressure	Ar, 6.5kPa
Spraying distance	275mm

こでは比較のために逆極性移行アーク処理を行わないで溶射する試験片も製作した。溶射条件を Table 3 に示す。皮膜厚さはいずれも250 μm とした。

3. 実験結果および考察

3.1 減圧プラズマ溶射皮膜の密着力評価法の提案

前述のように、従来の接着剤に代えてろう付け法により減圧プラズマ溶射皮膜を高強度に接合し、その密着力を定量的に評価する方法を試みた。ろう付け法の選定に当たっ

Table 4 Chemical compositions of brazing filler metal.

	(mass%)			
Brazing filler metal	Ag	Cu	In	Ti
	59.7	26.8	12.4	1.1

Vacuum pressure: 1×10^{-3} Pa

Fig. 4 Brazing heat cycle for bonding strength test.

Fig. 5 Cross section of brazed specimen with sprayed coating.

ては、1) ろう付け工程が皮膜の密着力に及ぼす影響を抑えるため、ろう付け温度が溶射前の予熱温度 (1073 K) 以下であること、2) 未溶融粒子等のために凹凸が著しい溶射皮膜の表面を十分ぬらすことができること、3) 接合法が簡便で再現性が高いこと、等に配慮し活性金属ろう付け法を採用した。さらに減圧プラズマ溶射による CoNiCrAlY 皮膜のぬれ性およびろう付け性について予備試験にてろう材比較を行い、ろう付け温度 1023 K の Ag-Cu-In-Ti 合金を選定した。ろう材の化学組成を Table 4 に示す。皮膜の接合に用いるろう付け熱サイクルは、Fig. 4 に示すごとく真空度 1×10^{-3} Pa 以下の真空炉において 1023 K に 1.8 ks 保持した後、炉冷とした。ろう付け自体の接合強度を測定するために、Fig. 1 に示した形状の炭素鋼からなる引張試験片一對を、皮膜無しで直接にろう付けした。試験片 6 本について、得られた密着力は 249~322 MPa の範囲にあった。従来の接着剤では最大で 70 MPa 程度であることから、十分な接合強度の改善が認められた。

これらの結果を踏まえ、減圧プラズマ溶射皮膜を有する引張試験片についてろう付けを行った。ろう付けに当たっては皮膜周辺をろう材が覆うことの無いよう、皮膜を形成した IN738LC 試験片を上側に、ろう材をその下に配置して真空炉に挿入した。得られた断面組織を Fig. 5 に示す。さらにろう材元素 Ag, Cu, In, Ti の EPMA 線分析を行った。分析結果を Fig. 6 に示す。活性金属ろうは皮膜の凹凸

Fig. 6 Brazing elements distributions adjacent to braze interface in bonding strength specimen.

Broken on the coating interface
Bonding strength : 124.2MPa

Fig. 7 Fracture surface appearance after bonding strength test.

に対しても十分なぬれを呈し、Ag, Cu, In は皮膜表面から数 μm に渡って侵入あるいは拡散しているのが認められた。ここで試験的に減圧プラズマ溶射皮膜の密着力測定を行ったところ、124.2 MPa であった。引張試験後の破断面を Fig. 7 に示す。破断位置は溶射皮膜-基材間の溶射界面であり、本提案の密着力評価法の妥当性が確認された。またろう付け後の引張試験片より皮膜を機械的に剥離し皮膜裏面の EDX 分析を行ったが、皮膜裏面からはろう材の成分は検出されなかった。これにより、ろう材が皮膜の貫通孔を介して皮膜裏面に到達し基材と直接に接合していないことが確かめられた。

以上の結果より、Ag-Cu-In-Ti 合金の低融点活性金属ろう材を 1023 K にて真空ろう付け後これを引張試験する方法は、減圧プラズマ溶射における溶射界面の密着力評価法として有効であることが明らかとなった。

3.2 逆極性移行アーク処理が密着力に及ぼす影響

次に、低融点活性金属ろう付けを用いた密着力評価法を

Fig. 8 Bonding strength results of coatings by low pressure plasma spraying.

Fig. 9 Fracture surface appearance after bonding strength test and analysed region identification.

適用して、逆極性移行アーク処理が皮膜の密着力に及ぼす影響を検討した。通常、大気溶射と同様に減圧プラズマ溶射においても、基材表面の粗面化による機械的密着力を期待して溶射前にプラスト処理が行われる。そこで、Fig. 3 に示した試験片製作手順に従い、逆極性移行アーク処理の有無と共に、プラスト処理に用いるアルミナ粒子の粒径を変化させて減圧プラズマ溶射皮膜の密着力を測定した。

得られた密着力試験結果を Fig. 8 に示す。プラスト処理のみの場合、アルミナ粒子の平均粒径が細くなると密着力の低下あるいはばらつきが顕著である。これに対して、プラスト処理後に逆極性移行アーク処理を行った場合、アルミナ粒子の平均粒径が細かいときも高い密着力が得られた。Fig. 8 において、矢印を付記したデータを除き試験片の破断位置は溶射皮膜と基材の界面であり、得られた密着力の測定結果は妥当とみなされる。一方、矢印を付記したデータは、溶射界面以外で破断が生じたもので、比較的高い密着力を示した試験片に散見される。一例を Fig. 9 に示す。破断経路を明らかにするために、破断面の a, b, c, d, e, f について SEM 観察および EDX 分析を実施した。SEM 観察結果を Fig. 10 に、EDX 定性分析結果を Fig. 11 に示す。EDX 分析結果から、a, d の位置は皮膜内部であることが明らかである。一方、Fig. 9 の IN738LC 側の破

Fig. 10 SEM image of each region on fracture surfaces.

Fig. 11 EDX analysis of each region on fracture surfaces.

断面上に残された皮膜の一部が a 側に開口していることから、破断は a, d の位置より発生し、伝播したものと推定される。すなわち、溶射界面の密着力が高いために、皮膜の層間より亀裂が発生したものと考えられる。

b, e の SEM 像には機械加工による条痕が認められる。EDX 分析結果からも破断位置は鉄基の基材とろう材の界面と考えられる。さらに c, f の EDX 分析ではろう材と皮膜の主要元素が全て検出された。そこで c, f について定量分析を行った。結果を Table 5 および 6 に示す。活性金属ろう材中の Ti が高濃度に濃縮されている⁹⁾点を除いて、皮膜及びろう材の成分元素がほぼ添加量にしたがって検出

Table 5 EDX analysis results of ‘c’ region on fracture surface.

(mass%)			
Brazing elements		Coating elements	
Ag	14.9	Co	21.2
Cu	14.1	Ni	20.7
Ti	13.8	Cr	6.9
In	3.6	Al	4.8
Sum	46.4	Sum	53.6

Table 6 EDX analysis results of ‘f’ region on fracture surface.

(mass%)			
Brazing elements		Coating elements	
Ag	14.2	Co	24.5
Cu	8.2	Ni	20.0
Ti	6.2	Cr	17.4
In	4.1	Al	5.4
Sum	32.7	Sum	67.3

Fig. 12 Schematics of fracture path in high bonding strength specimen.

Fig. 13 Relationship between bonding strength and average roughness, Ra, of substrate surface before coating.

Fig. 14 SEM images of treated substrate surface before coating.

考えられる。

次に逆極性移行アーク処理の効果を明らかにするため、Fig. 8 の密着力測定結果を溶射前の基材表面の中心線平均粗さ (Ra) で整理した。得られた結果を Fig. 13 に示す。前処理としてブラストのみを用いた場合、溶射前の基材表面の面粗さが Ra 2 μm 以下では、皮膜の密着力は著しく低下あるいはばらつく。一方、ブラスト処理と逆極性移行アーク処理を併用した場合、基材表面の面粗さが Ra 2 μm 以下で密着力はさらに上昇し、逆極性移行アーク処理の効果は特に顕著であった。この原因を明らかにするために溶射前の基材表面の SEM 観察を行った。結果を Fig. 14 に示す。ブラスト処理のみの基材表面はアルミナの粒子径にかかわらず、いずれも切り立った研削面を呈した。一方、ブラスト処理後逆極性移行アーク処理を施したとき、用いたアル

された。

以上の結果から、Fig. 9 に示した破断試験片の破断経路を検討した。模式図を Fig. 12 に示す。溶射界面の密着力が比較的高い場合、微小な層間欠陥が試験片周辺に露出するなど、相対的に皮膜の層間強度が弱いために皮膜層間から亀裂が発生し、その後せん断により皮膜が破壊したものと

Fig. 15 Cross sections of treated substrate before coating.

ミナ粒子径が大きい場合はブラスト研削面の溶融凝固が特徴的であるが、アルミナ粒子径が110および50 μm の場合、処理面に直径10 μm 程度の突起が認められた。そこで最も細かな平均粒径50 μm のアルミナを用いた処理面について、断面観察を行った。SEM像をFig. 15に示す。ブラスト処理後に逆極性移行アーク処理を施した処理面には直径10 μm 程度のきのこ状の突起が随所に認められた。これらの突起は、Fig. 14および15の観察結果から局部溶融凝固部と考えられる。

鋼のGMA溶接において、陰極点形成域の母材表面に数 μm 程度の微小なクレータ群が観察されたとの報告がある⁶⁾。またタングステン等の熱陰極元素材料に発生した陰極点は固定されて動かないが、Ni等の非熱陰極材料では陰極点は陰極表面上において連続して不規則運動を行うことがよく知られている¹⁰⁾。しかも陰極表面に残存する痕跡は表面状態や面粗さあるいは表面傷によって影響されること、また陰極点個々の電子放出サイトは直径100 nm程度、その寿命は10 ns から1 μs の範囲であることが指摘されている¹¹⁾。

これらの知見から、ブラスト処理により微小な研削痕が形成された基材上に逆極性移行アーク処理が行われると、基材表面に発生した陰極点の走査により基材のごく表層において局部的に瞬時に溶融を生じ、Fig. 15のような突起が形成されるものと考えられる。

以上のようにブラスト処理と逆極性移行アーク処理を併用したとき、本実験範囲内において基材表面の面粗さが比較的小さい(Ra 2 μm 以下)場合に皮膜の密着力が著しく改善されるのは、陰極点によって基材表面に形成された突起が皮膜に埋め込まれてアンカー効果を生ずることによるものと考えられる。

4. 結 言

減圧プラズマ溶射皮膜の密着力とこれに及ぼす逆極性移

行アーク処理の影響について検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) 減圧プラズマ溶射における皮膜と基材間の溶射界面における密着力測定法として、既存規格の接着剤法に代えてAg-Cu-In-Ti合金をろう材とし1023 Kにて真空中で付着する方法を提案し、その妥当性を明らかにした。

(2) 本提案の密着力測定法により、減圧プラズマ溶射皮膜の密着力は100 MPa以上の高い値を呈することが確認された。しかし、前処理としてブラストのみを用いた場合、溶射前の基材表面の面粗さがRa 2 μm 以下のとき、皮膜の密着力は著しく低下あるいはばらつく。

(3) ブラスト処理と逆極性移行アーク処理を併用すると、減圧プラズマ溶射皮膜の密着力を高めることができる。その併用効果は、特に溶射前の基材面粗さがRa 2 μm 以下のときに顕著である。これは、陰極点の走査によって基材表面に形成された突起が皮膜に埋め込まれてアンカー効果を生ずるためと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 本多啓三, 千田格, 斉藤正弘, 伊藤義康, 杉山貞夫, 小林紘二郎: 減圧プラズマ溶射の皮膜形成過程に及ぼす予熱の影響, 溶接学会論文集, 第12巻(1994)第3号, p. 379.
- 2) 井藤三千寿, 林和範, 武田紘一: 低圧プラズマ溶射皮膜の接合強度, 日本溶射協会第45回学術講演大会講演論文集, (1986) p. 6.
- 3) E. Muhlberger and R.D. Kremth: System and method for plasma coating, US-Patent 4 328 257, May 4 (1982).
- 4) K. Honda, T. Fuse, M. Mizutame, H. Yamamoto: Gas tungsten arc welding of aluminum in asymmetric wave AC with transistor inverter controlled, XII-929-86 (1986), IIW Doc.
- 5) 牛尾誠夫, 池内健二, 中田一博, 田中学, 立通秀治: アルミニウム合金のGTA溶接における陰極点の観察, 第111回溶接アーク物理研究委員会資料, (1993).
- 6) 松田福久, 牛尾誠夫, 才川至孝, 丸山裕, 荒谷雄: 9%Ni鋼の共金溶接のためのGMA溶接に関する研究, 溶接学会誌, 第52巻(1983)第3号, p. 306.
- 7) R. Henne, M.V. Bradke, G. Schiller, W. Schnurnberger, W. Weber: Vacuum plasma spraying of oxide electrocatalytic materials, Proc. of 12th Int. Thermal Spraying Conf., (1989) paper No. 112.
- 8) A. Itoh, K. Takeda, M. Itoh, M. Koga: Pretreatment of substrates by using reversed transferred arc in low pressure plasma spray, Proc. of 3rd National Thermal Spray Conf., 245 (1990).
- 9) 鈴木暁男, 山崎敬久, 高橋邦夫, 恩沢忠夫: ダイヤモンドの活性金属ろう付界面組織とその形成過程, 溶接学会論文集, 第13巻(1995)第1号, p. 39.
- 10) ランカスター編著: 溶接アークの物理, p. 135(1990), 溶接学会溶接アーク物理研究委員会.
- 11) 同上, p. 184.