ジルコニア溶射皮膜の密着性に与える残留ブラスト材の影響*

桑嶋 孝幸^{*,†},森田 侑輝^{**},脇 裕之^{***}

Influence of Residual Blast-materials on Adhesion of Plasma-sprayed Yttria-stabilized Zirconia Coatings*

Takayuki Kuwashima^{*,†}, Yuuki Morita^{**}, Hiroyuki Waki^{***}

The bonding mechanism of thermal sprayed ceramic coating was not clear due to the complicated profile of blasted surface and microstructure of the coating. The objective of this study is to investigate the influence of residual blast-material on the adhesive strength of yttria-stabilized zirconia coatings sprayed by atmospheric plasma spraying. Stainless steel was used as a substrate, and blasted in three different pressures and five different blast angles by fused alumina abrasives with three different particle sizes. Three powders with different particle sizes were used as spray materials. Our observation revealed that roughness of blasted substrate were constant in each blasting material independent of blast angle, though mass of residual blast-material increased with increasing the blasting pressure. Interestingly, the tensile adhesive strength increased with increasing the mass of residual blast-material in each spray materials under the condition of the same roughness. Tensile residual stress was high at near the interface, and the residual stress of acute blast angle was higher than that of right angle. It was convinced that the residual stress reduced the adhesive strength in the case of acute angle. Therefore, it was concluded that residual blast-material did not almost affect the adhesive tensile strength.

Keywords : bonding strength, residual blast-material, blast angle, residual stress, YSZ coating, root mean square slope, indentation test

1.緒 言

セラミック溶射皮膜は、耐熱性、断熱性、耐摩耗性などの 表面機能を金属基材に付与するために様々な部位で用いられ ている.しかし、下地層との物性の差が大きいため、必然的 に界面近傍で損傷が生じやすい.例えば、本研究で扱うプラ ズマ溶射ジルコニア皮膜は遮熱コーティングとしてガスター ビンブレードなどの高温部品に適用されているが、界面に熱 成長する酸化物との線膨張係数差による熱応力などをメカニ ズム¹⁾として、剥離が発生することが知られている.ジルコ ニア溶射皮膜の信頼性を確保するためには、溶射皮膜の密着 性を把握することが重要である.

一般に、溶射皮膜の下地に対する密着力の主因はアンカー

効果によるものと知られている²⁾. そのため、溶射の前処理 として、ブラスト処理による粗面化が不可欠である. その下 地の粗さが、溶射皮膜の密着性に大きな影響を与えることは 周知のことである. しかし、下地の粗さが及ぼす影響の系統 的な研究は数少なく、密着機構については明快ではない. 例 えば、セラミック皮膜の密着性について、多くの研究は算術 平均粗さRaで検討されており³⁻⁶⁾, Ra以外のパラメータで検 討されたもの⁷⁻⁹⁾ はほとんど無い. また、溶射皮膜の密着性 が表面粗さに相関する場合^{3-5, 7-9)} や相関しない場合^{6, 10)} な ど様々な結果が報告されていた. そこで筆者らは、剥離箇所 を明確にすることで、密着性と表面粗さとの相関を正確に検 討し、Raよりも基材の凹凸の勾配、すなわち表面積がジルコ ニア溶射皮膜の密着性と強く相関することを明らかにした¹¹⁾.

** Graduate school of Arts and Sciences, Iwate University (4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan)

[※] 原稿受付 2019年12月16日 「日本溶射学会第108回, 109回(2018年度春季, 秋季)全国講演大会(2018年6月7日, 2018年11月20日) にて発表」

^{*} 地方独立行政法人岩手県工業技術センター(〒020-0857 岩手県盛岡市北飯岡2丁目4-25)

^{**} 国立大学法人岩手大学大学院(〒020-8551 岩手県盛岡市上田4丁目3-5)

^{***} 国立大学法人岩手大学理工学部 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4丁目3-5)

^{*} Iwate Industrial Research Institute (2-4-25 Kitaiioka, Morioka, Iwate 020-0857, Japan)

^{***} Faculty of Science and Engineering, Iwate University (4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan)

[†]Corresponding author, E-mail: kuwashima@pref.iwate.jp

ただし、ブラスト処理により、基材の粗面化と同時に、ブラ ストするグリットが基材に残留することが知られている。前 報¹¹⁾では、表面積の増加とともに、残留グリットが増加して いたため、残留グリットの影響は課題として残っていた.

丸山らは、グリットの基材への残留過程¹²⁾や、基材表面を 溶解することで残留グリットを定量的に評価し、その除去 性¹³⁾について報告している。Mellaliら¹⁴⁾はブラスト表面の 画像を解析することで残留グリットの量を評価した。しかし、 残留グリットと溶射皮膜の密着性の関係を調査した研究は数 少ない、宮崎、丸山ら¹⁵⁾は、ブラスト時間をコントロールして、 残留グリットと密着性の関係を検討している。天田ら¹⁶⁾は、 ブラスト角度をコントロールして、残留グリットと密着性の 関係を考察している。しかし、残留グリットが溶射皮膜の密 着性を低下させる報告^{5,17)}や低下させない報告^{15,16)}があ り、残留グリットが密着性に与える影響は未解明である。溶 射皮膜の信頼性、密着性向上のためには、ブラスト時に必然 的に残留するグリットが溶射皮膜の密着性に与える影響を理 解することが重要である。

本研究では、様々なブラスト条件(粒サイズ,圧力,角度) でブラスト処理を行い、表面粗さが一定で、グリットの残留 量だけが変化する表面を形成した.この際、グリットの残留 量は蛍光X線分析により、定量的に評価した.次に、巨視的 な引張密着試験を系統的に実施し、界面の密着性を得た.こ の際、EPMA分析と蛍光X線分析から破断箇所を正確に把握 した.一方、微視的なインデンテーション試験により界面近 傍の密着性(界面破壊靭性)を得た.以上の様に、破断箇所 を把握して、表面積が一定で残留グリットだけを変化させ、 残留グリットが密着性に与える影響を調査した.

2. 実験方法

2.1 供試材およびブラスト処理

金属基材はSUS304で,幅50mm,長さ60mm,厚さ5mmの板状と直径25mm,長さ20mmの円柱状の試験片を用いた. 板状試験片は、皮膜組織観察や後述するインデンテーション 試験に、円柱状試験片は引張密着試験に用いた.両試験片の 皮膜厚さは300 µmとなるようにパス数を調整した.

基材はアセトン洗浄を行った後に、ブラスト処理を行なっ た. ブラスト方法の概略図をFig.1に示す.用いたブラスト材 は,褐色アルミナ((株)不二製作所製)で粒度の異なる三種 類を用いた.それぞれの粒度範囲をTable 1に示す.ブラス トは、吸引式ブラスト装置(厚地鉄工(株)製B-2)を用いて Table 2に示すようにブラスト圧力を0.3,0.5,0.7MPaの三水 準で、ブラスト角度は所定の角度で保持するジグを用いて30°、 50°、60°、70°、90°の五水準で基材表面に対して均一にな るように行った.すなわち、粒度の異なるブラスト材、ブラ スト圧力とブラスト角度との組み合わせで17種類のブラスト 処理を行い試験片とした.

前述したブラスト条件で前処理を行った基材に対して粒度の異なる三種類のYSZ粉末, Metco 204C-NS, Metco 204B-



Fig.1 Schematic illustration of blasting method.

Table 1 Blasting materials.

| Blasting material | Size[µm] |
|-------------------|----------------|
| A-24 | 600~710 |
| A-60 | $212 \sim 250$ |
| A-120 | 90~106 |

 Table 2
 Blasting conditions

| Pressure[MPa] | | 0.3, | 0.5, | 0.7 | |
|---------------|-----|------|------|-----|----|
| Angle θ[°] | 30, | 50, | 60, | 70, | 90 |
| Distance[mm] | | | 100 | | |
| Time[sec] | | | 40 | | |

NS, Metco 6600 (以下, それぞれ204C, 204B, 6600と記す) を使用した. 粉末の粒度範囲を**Table 3**に示す. 使用に際し ては, 乾燥炉で十分に乾燥して使用した. 溶射は大気プラズ マ溶射装置を使用した¹¹⁾.

| Table 3 Spray Materials | | | |
|---------------------------------|----------|--|--|
| YSZ $(ZrO_2-8Y_2O_3)$ | Size[µm] | | |
| Metco 6600 | -75+15 | | |
| Metco 204B-NS | -75+45 | | |
| Metco 204C-NS | -147+45 | | |

2.2 ブラスト処理表面評価

2.2.1 表面粗さパラメータ

試験片表面の粗さは、触針式粗さ測定機((株)小坂研究所 製の表面形状・粗さ測定機DSF600)で測定した。触針先端半 径は2 μ m、測定長さは12.5mmである。測定データから算術 平均粗さ(以下, Raと記す)および二乗平均平方根傾斜(以下, $R\Delta q$ と記す)を求めた¹¹⁾. Raは高さ方向のみの指標である のに対して、 $R\Delta q$ は横方向の情報も含み、表面積に比例する パラメータである。測定は一つの試料につき中央部付近の三 カ所を測定して平均値を求めた.

2.2.2 ブラスト材の残留量評価

試験片表面のブラスト材残留量を評価するために波長分散 型の蛍光X線分析装置((株)ブルカージャパン(株)製S-8 Tiger)を使用してAlの特性X線強度を測定した.この測定 面積は直径18mmである.

2.3 密着性評価方法

2.3.1 引張密着強度試験

引張密着強度試験は前述した円柱状試験片を用いて,溶射 後の試験片と同形状の基材を接着材で接着して試験片とし た.接着剤は,エポキシ系接着剤(スリーエムジャパン(株) 製DP-460オフホワイト)を使用した.密着強度試験は,ユニ バーサルジョイントを介して万能材料試験機に固定し,引張 速度1mm/minで行った.測定は一つの条件につき三本行い, 平均値を求めた.

引張密着試験の破断箇所は,基材と皮膜界面近傍で所々, 基材に溶射皮膜の残留が確認された.皮膜残留状態の観察の ために,表面のSEM観察と面分析をFE-EPMA分析装置(日 本電子(株)製JXA-8530F)で行った.

2.3.2 インデンテーション試験

皮膜の破壊靱性値を前報¹¹⁾と同じ界面破壊靭性評価法で 評価した.これは、ある力Pを界面に圧入したときに発生す る半楕円表面き裂の全長から界面の破壊靭性を得るものであ る.

試験片は,前述した板状試験片をエポキシ樹脂に埋め込み, 樹脂が硬化した後,精密切断機で切断し,それをエポキシ樹 脂で包埋し,自動研磨機でバフ研磨まで行った.

インデンテーション試験のダイヤモンド圧子押込は、マイ クロビッカース硬さ計((株)ミツトヨ製HM-221)で押込荷重 2×9.81Nで行い,発生したき裂長さを、レーザー顕微鏡(レー ザテック(株)製OPTELICS HYBRID)で測定した.測定は 一つの試料につき五カ所測定して平均値を求めた.

2.4 残留応力評価

皮膜表面の残留応力を測定した.測定はパルステック工業 (株)製ポータブル型X線残留応力測定装置 µ-X360を用いた. この装置は cos a 法によって残留応力を測定するものである. Table 4に測定条件と残留応力計算に用いたX線弾性係数¹⁸⁾ を示す.皮膜厚さを変えた溶射試験片を準備し、皮膜表面の 面内方向の残留応力を評価した.膜厚は約10, 30, 300 µmで ある.ピッチやパス数を調整して所定の膜厚を得た.

 Table 4
 X-ray conditions and X-ray elastic constants for stress measurements

| Characteristic X-ray | Cr-Kα |
|--------------------------|-----------|
| Diffraction angle[°] | 153.8218) |
| E_X [GPa] | 14318) |
| $\nu_{\rm X}[{\rm GPa}]$ | 0.26718) |

3. 実験結果

3.1 ブラスト圧力とブラスト粒の影響

ブラスト圧力と残留ブラスト材との関係をFig.2に, ブラス ト圧力と二乗平均平方根傾斜RΔqの関係をFig.3に示す. ブ ラスト圧力が高くなる,またはブラスト材の粒度が粗くなる ほど,アルミニウムのX線強度は増加,すなわちブラスト材 の残留量は増えていることが分かる.ブラスト材のサイズが 大きくなるほど炭素鋼基材への残留量が増える結果^{13,14)}が 報告されており,これらの結果は,それと一致している.た だし,残留ブラスト材の増加のみならず,RΔqも同時に増加 していることに注意が必要である.



Fig.2 Relationship between blasting pressure and mass of residual blast-material.



Fig.3 Relationship between blasting pressure and root mean square slope $R \Delta q^{(11)}$

次にブラスト残留量と引張密着強度との関係をFig4に,二 乗平均平方根傾斜 $R \Delta q$ と引張密着力との関係をFig.5に示す. これらの図から,残留量が増えても引張密着強度は増加して いることが分かる.これはZnAl金属皮膜について宮崎,丸山 らが報告している結果¹⁵⁾と一致している.

以上の様に、ブラスト角度90°の実験結果だけでは、引張 密着力に対する表面粗さと残留ブラストの影響を分離して検 討できていない、そこで、本研究ではこれらを分離して、残 留ブラスト材の影響について検討する.

3.2 ブラスト角度の影響

Fig.6にブラスト角度を変えて処理した基材表面の反射電子 線像を,Fig.7に蛍光X線分析装置でブラストの残留量を測定



Fig.4 Relationship between mass of residual blast-material and tensile adhesive strength.



Fig.5 Relationship between root mean square slope $R \Delta q$ and tensile adhesive strength.¹¹



Fig.6 Back scattered electron images of substrate surface after blasting.



Fig.7 Relationship between blast angle and mass of residual blast-material.

した結果を示す.写真中で黒っぽく見えているのがブラスト 材のアルミナである.これらの写真からブラスト角度が増加 するに従ってブラスト材の残留量が増えていることが分かる. Fig.7からもブラスト角度の増加に伴ってA-60, A-120共にブ ラスト材の残留量は増加していて反射電子線像の結果と一致 している.この結果は、ブラスト角度が大きくなるほど、軟 鋼やチタン合金への残留グリットが増える報告^{16,19)}と一致 している. 次にブラスト処理した基材表面部の断面写真をFig.8に示 す.表面の形状を比較しても、ブラスト角度による顕著な差 は見られないことが分かる.ただし、鋼基材に対してブラス ト角度が変化すると、断面の投錨形状が変化するという報 告^{20,21)}もあるが、本研究ではそのような傾向は見られなかっ た.

ブラスト角度と算術平均粗さRa, 二乗平均平方根傾斜 $R\Delta q$ との関係をそれぞれ**Fig.9**, **Fig.10**に示す. ブラスト角度が変 わってもRa, $R\Delta q$ はほぼ一定となっていることが分かる. 鋼 基材において先行研究^{20–22)} でRaが一定である報告があり, この結果と一致している. しかし, 鉄基材について低角度で 大きくなる場合²³⁾ やチタン合金やステンレスなどについて低 角度でRaが小さい場合^{19, 24–25)}もある. 本研究では, 粗さを 保ったまま, ブラスト材の残留量を変化させることができた.

3.3 残留ブラスト材と密着強度

次にブラスト角度を変化させて前処理を行った基材へプラ ズマ溶射した皮膜の引張密強度について述べる. Fig.11に3 種類の溶射材料のブラスト材残留量と引張密着強度との関係 を, Fig12に破壊靱性値との関係を示す. 引張密着力との関



Fig.8 SEM images of cross section of blasted substrates.



Fig.9 Relationship between blast angle and arithmetic surface deviation *Ra*.



Fig.10 Relationship between blast angle and root mean square slope $R \Delta q$.



Fig.11 Relationship between mass of residual blast-material and tensile adhesive strength.



Fig.12 Relationship between mass of residual blast-material and interfacial fracture toughness (K_c) .

係では204Bは、右上がりの傾向が見られる。204C,6600も 若干の右上がりの傾向が見られる。これらの結果は、軟鋼に アルミナ皮膜を被覆した天田らの結果²¹⁾と一致している。一 方、界面破壊靱性値との関係では、全ての溶射材料でブラス ト材の残留量が増加しても一定の値となっている。

4. 考察

残留ブラスト材の引張密着力や界面破壊靱性値との関係に ついて考察する.前報¹¹⁾で皮膜の破壊する場所によって密着 力や界面破壊靱性値への影響が異なることを報告した.破断 の模式図をFig.13に示す.引張密着強度試験では204B-NS, 204C-NSは、ほとんどが皮膜と基材界面で破壊していたが、 6600は基材界面よりわずかに皮膜側で破壊していた. 界面破 壊靱性試験では,全ての皮膜で,き裂の発生箇所は皮膜内で あった. Fig.12で界面破壊靱性値がブラスト材の残留量によ らず一定であったのは,界面から離れた皮膜内で破壊が起こっ ているためである.

ブラスト角度が大きいほど密着強度が高い理由についての 研究報告はほとんどない.天田ら²¹⁾は、ブラスト角度が大き くなると投錨形状が形成されることが密着性を高くする要因 と指摘している.しかし、本研究では、ブラスト角度の変化 による断面形状の顕著な違いは見られなかったため、残留応 力の観点から考察する.

Fig.14に皮膜表面の残留応力測定結果を示す.皮膜厚さは, 界面近傍の変化を見やすくするために皮膜厚さの1/2乗でま







Fig.14 Residual stress of each sprayed coating.

とめている. データ範囲は広いが,各20点の平均値を示して おり,平均値には明確な傾向が現れている. すなわち皮膜厚 さが30μm以上の厚い場合は,溶射材料依存やブラスト角度 依存に大きな差は認められない.一方,皮膜厚さが最も薄い 10μmの測定結果,すなわち界面近傍の皮膜の面内方向の引 張残留応力は高く,かつブラスト角度30°の方が90°よりも高 い. *Ra*, *R*Δ*q*はブラスト角度を変化させてもほぼ同じであっ たことから,両者の差は残留応力の差が影響していて,引張の 残留応力はアンカー効果を低下させたと考えられる. そのた め,ブラスト角度が大きくなるに伴い,引張密着強度が高く なったと考えられる. なお,溶射粉末の粒径による差はあま り見られないことが分かる. 204Bの引張密着強度は比較的高 いため,残留応力の影響が表れやすかったと考えられる.

ブラスト材が多く残留している90°で,引張の残留応力が 低くなった原因として,ブラスト材がAl₂O₃であるので,線 膨張係数がジルコニア溶射皮膜と同様に低いことが一因とも 考えられるが,明確な原因は不明である.

5. 結 言

(1) ブラスト圧力が高くなる、またはブラスト材の粒度が粗いほど、残留ブラスト材は多くなった。また、ブラスト角度が直角に近いほど、残留ブラスト材が多くなった。

- (2) ブラスト角度が変わっても, Ra, R (4, ほぼ一定であった.
- (3) 粗さを一定に保った状態で、ブラスト角度が直角に近づく(残留ブラスト材が増える)ほど、引張密着強度は高くなる傾向を示した。
- (4)残留応力が原因で、ブラスト角度を変化させた際の密着 性に差が生じたと考えられた.すなわち、残留ブラスト 材は密着性にほとんど悪影響を与えないことが分かった.

謝辞

本研究は、(一社)日本溶射学会研究助成の補助を受けて実施したものである.ポータブル型X線残留応力測定装置はパルステック工業(株)のご厚意によって使用させいただいた. ここに記して関係各位に謝意を表します.

文 献

- A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit: Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, Prog. Mater. Sci., 46, 5 (2001), 505-553.
- 2) 溶射工学便覧, 日本溶射協会, (2010), 3-7.
- M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud: Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings, Surf. Coat. Technol., 81, (1996), 275-286.
- D. Sen, N.M. Chavan, D.S. Rao, G. Sundarajan: Influence of Grit Blasting on the Roughness and the Bond Strength of Detonation Sprayed Coating, J. Therm. Spray Technol., 19, 4 (2010), 805-815.
- S.K. Asl, M.H. Sohi: Effect of grit-blasting parameters on the surface roughness and adhesion strength of sprayed coating, Surf. Interface Anal., 42, (2010), 551-554.
- 6) R.S. Lima, D. Nagy, B.R. Marple: Bond Coat Engineering Influence on the Evolution of the Microstructure, Bond Strength, and Failure of TBCs Subjected to Thermal Cycling, J. Therm. Spray Technol., 24, 1-2 (2015), 152-159.
- S. Amada, H. Yamada: Introduction of fractal dimension to adhesive strength evaluation of plasma-sprayed coatings, Surf. Coat. Technol., 78, (1996), 50-55.
- 深沼博隆,大野直行:溶射皮膜の密着強度に与える基材表面 粗さと温度の影響,日本溶射協会全国講演大会講演論文集, 76,(2002),22-23.
- 9) Y. Ding, H. Li, Y. Tian: Bristle Blasting Surface Preparation in Thermal Spraying, J. Therm. Spray Technol., 28, (2019), 378-390.
- 10) G. Marot, P. Démarécaux, J. Lesage, M. Hadad, S.

Siegmann, M. H. Staia, : The interfacial indentation test to determine adhesion and residual stresses in NiCr VPS coating, Surf. Coat. Technol., **202**, (2008), 4411-4416

- 11) 桑嶋孝幸, 森田侑輝, 脇裕之: ジルコニア溶射皮膜の密着性 と表面粗さパラメータの関係, 溶射, 56, 3 (2019), 107-113.
- 丸山徹,宮崎智也,小林武:ブラスト処理におけるグリットの基材への残留過程,日本溶射協会全国講演大会講演論文集, 90,(2009),5-6.
- T. Maruyama, K. Akagi, T. Kobayashi: Effect of Blasting Parameters on Removability of Residual Grit, J. Therm. Spray Technol., 15, 4 (2006), 817-821.
- 14) M. Mellali, A. Grimaud, A.C. Leger, P. Fauchais, J. Lu: Alumina Grit Blasting Parameters for Surface Preparation in the Plasma Spraying Operation, J. Therm. Spray Technol., 6, 2 (1997), 217-227.
- 15) 宮崎智也,丸山徹,小林武:溶射基材のブラスト処理におけ る残留グリット量と密着強さとの関係,日本溶射協会全国講 演大会講演論文集,89,(2009),23-24.
- S. Amada, T. Hirose, T. Senda : Quantitative evaluation of residual grits under angled blasting, Surf. Coat. Technol., 111, (1999), 1-9.
- 17) B.J. Griffiths, D.T. Gawne, G. Dong: The erosion of steel surfaces by grit-blasting as a preparation for plasma spraying, Wear, 194, (1996), 95-102.
- 18) 鈴木賢治,町屋修太郎,田中啓介,坂井田喜久:熱遮へいコー ティング膜の変形特性のX線的研究,日本機械学会論文集A 編,67,660 (2001),1325-1331.

- 19) M.F. Bahbou, P. Nylén, J. Wigren : Effect of Grit Blasting and Spraying Angle on the Adhesion Strength of a Plasma-Sprayed Coating, J. Therm. Spray Technol., **13**, 4 (2004), 508-514.
- 20)石川量大,戸部省吾:溶線式フレーム溶射法によるアルミニウム溶射皮膜の密着性に及ぼすブラスト角度と溶射角度の影響,溶射,40,3 (2003),107-112.
- S. Amada, T. Hirose : Influence of grit blasting pretreatment on the adhesion strength of plasma sprayed coatings: fractal analysis of roughness, Surf. Coat. Technol., 102, (1998), 132-137.
- 22) K. Bobzin, M. Öte, T.F. Linke, J. Sommer, X. Liao: Influence of Process Parameter on Grit Blasting as a Pretreatment Process for Thermal Spraying, J. Therm. Spray Technol., 25, 1-2 (2016), 3-11.
- 23) 窪堀俊文,前田崇行,乾保之,生田稔郎:基材の傾斜がブラ スト加工に及ぼす影響.溶射,43,4 (2006),115-121.
- 24) K.P. Chander, M. Vashista, K. Sabiruddin, S. Paul, P.P. Bandyopadhyay : Effects of grit blasting on surface properties of steel substrates, Mater. Design, **30**, (2009), 2895-2902.
- 25) H. Begg, M. Riley, H.V. Lovelock : Mechanization of the Grit Blasting Process for Thermal Spray Coating Applications: A Parameter Study, J. Therm. Spray Technol., 25, 1-2 (2016), 12-20.