

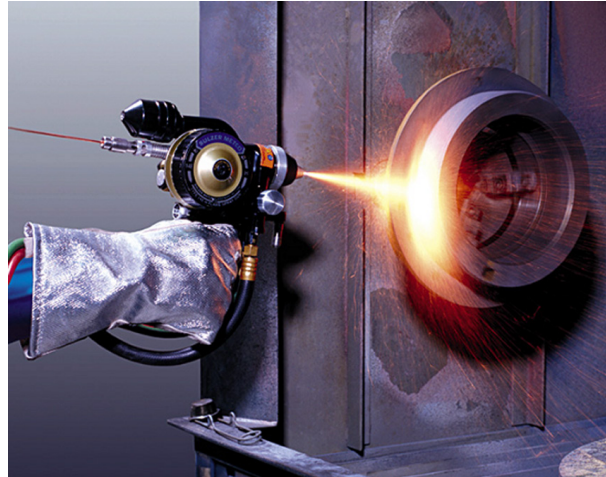
熱溶射皮膜の 微細構造検査 用試料作製

アプリケーション ノート

熱溶射は、腐食保護を目的とした「金属化」基材のために1900年代初頭に亜鉛を利用して発明されました。50年代と60年代のプラズマスプレーガンの開発は、皮膜材料のセラミックと耐火金属などの高温材料の使用を商業的に実現可能にしました。現在の熱溶射方法にはフレームとプラズマの各溶射に加え、最も多様で困難な用途に対応した多数の異なる溶射材料を使用した高速と爆発溶射が含まれます。

熱溶射皮膜は、基材が本来備えていない特定の表面品質を付与するために適用されます。したがって、ある部分の堆積強度は基材によって与えられ、皮膜が腐食、摩耗、熱の各耐性などの優れた表面品質を付与します。

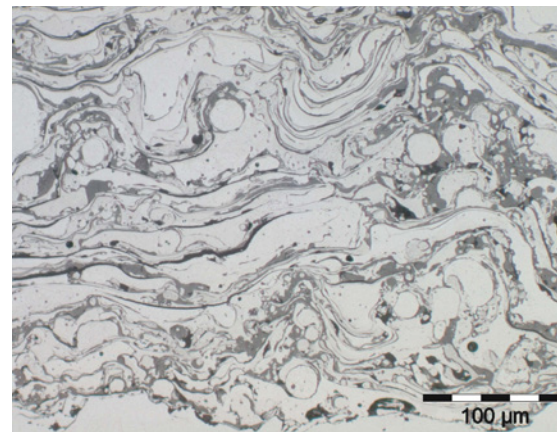
そのため、熱溶射皮膜は新しい切断面や修復された切断面、ジェットエンジン、ガスタービン、コンプレッサ、ポンプの部品のために航空宇宙と発電産業において幅広く使用されています。幾つかの皮膜特性は主に金属、セラミック、カーバイド、複合材料、様々な材料の混合物を使用した熱溶射によってのみ作成できます。



熱溶射皮膜の金属組織学には次のように幾つかの目的があります:

- 品質検査のための溶射条件の定義、監視、管理。
- 不具合分析。
- 新製品の開発。

手順には通常、溶射される部分に対する工程を定義、最適化するためにテストクーポンを皮膜することが含まれます。その後、このテストクーポンの切断面は皮膜の厚さ、サイズ、多孔性の分布、酸化物、亀裂、基材への付着性、境界面の汚染、未熔融粒子の存在を評価するために金属組織学的に準備、検査されます。



灰色の酸化物と円形の未熔融粒子を示す電気アーク金属溶射皮膜

微細構造検査用試料作製時の課題

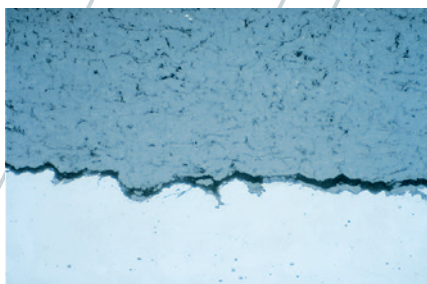
切断:試料のクランピングと切断ホイールの使用を原因とした皮膜内の亀裂や、基材からの層間剥離があります。

埋込み:埋込み用樹脂の不十分な浸透。

研磨・琢磨:軟質材料のスミアリングと脆性材料のブルアウトのために、実際の多孔性の確立と評価は困難です。

ソリューション:

- 高精度な切断。
- エポキシ樹脂を使用した真空含浸。
- 熱溶射皮膜に適した標準的で再現可能な試料準備方法。



プラズマ溶射皮膜と基材間の亀裂。切断に由来する亀裂 500x

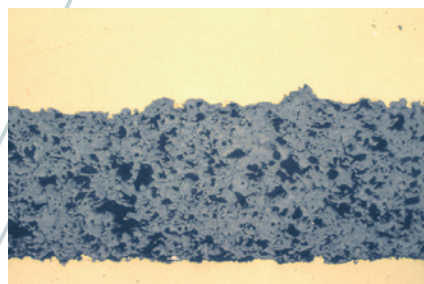


図1:十分研磨されなかったセラミック溶射皮膜 200x

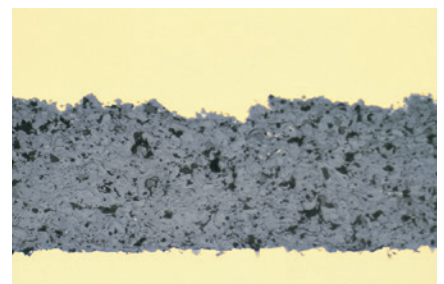
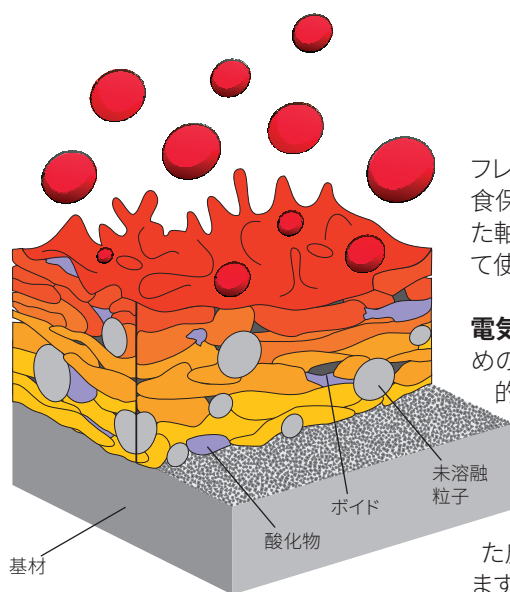


図2:適切に研磨された図1と同じ皮膜 200x

熱溶射皮膜の溶射方法と用途



溶射工程時皮膜材料、ワイヤ、粉末はスプレーガン内の熱源の高温で溶け、フレイムやプラズマジェットによって加速され、基材に向かって投射されます。熔融状態と半熔融状態の粒子の流れが基材に当たり、皮膜を形成します。粒子が母材に衝突すると、それらは表面に機械的に結び付き、変形して急速に冷却します。単独の粒子の結合は機械的な絡み合い、または幾つかの場合、金属結合や拡散によって行われます。高速の粒子は結合の改善と皮膜密度の向上につながります。基材への良好な付着のためには、スプレー前に表面がサンドブラストによって粗化、脱脂、洗浄されていることが不可欠です。

様々なスプレー手法は熱源で異なる温度と異なる粒子速度を呈します。特定の用途に対しては、経済的な側面を考慮する必要があります。以下に主要な溶射手法を簡単に説明し、その結果としての皮膜に関する最も有名な用途の幾つかを示します：

フレイム溶射は熱溶射皮膜を適用するための最古の手法です。皮膜材料は、酸素燃料のガス炎に送り込まれるワイヤまたは粉末のいずれかです。熔融状態で噴霧化された粒子が、スプレーガンノズル経由で制御された流れに射出されます。比較的低い粒子速度を原因とした酸素暴露の増加のため、これらの皮膜内の酸化物含有量は相対的に高くなります(図3)。付着性と密度は中程度になります(密度を向上させるためのその後のヒュージングが可能です)。

図3:
フレイム溶射皮膜。Ni5Al

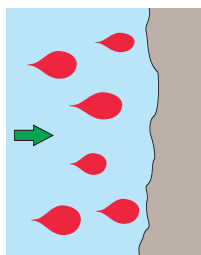
フレイム溶射皮膜は構造物、部品の腐食保護や摩耗保護、表面の強化、摩耗した軸の修理、小型部品やシミの皮膜として使用されます。

電気アーク溶射 は、ワイヤを溶融するための皮膜材料で作成された2つの連続的な消耗品ワイヤ電極間で生じる電気アークの熱を利用します。ワイヤは圧縮空気のジェットの前面で交差します。アークの熱がワイヤを溶融する一方で、圧縮空気が溶融した皮膜材料の飛沫を基材上に噴射します。高いアーク温度と粒子速度が、この皮膜にフレイム溶射皮膜よりも優れた結合強度と密度を付与します。しかしながら、圧縮空気の利用により、アーク溶射皮膜の酸化物の割合はより高くなります(図4)。

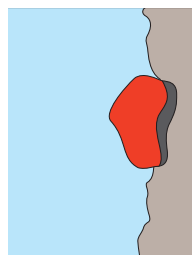
アークワイヤ溶射の利点は広い面積や大量生産用途に適した高い堆積率です：例としては、腐食耐性のある亜鉛やアルミニウム皮膜を施した橋梁、洋上の構造物などの大きな構造物、工学部品の再利用、銅やアルミニウムなどの導電性皮膜を施した電気部品筐体への溶射などがあります。

爆発溶射 の場合、少量のカーバイド粉末、燃料ガス、酸素が閉鎖された管に供給され、爆発させます。爆発は音速の数倍で粉末を射出し、極度の高い運動エネルギーによってそれを母材上に発射します。これらの皮膜は基材に対して卓越した密度、完全性、付着性を持ちます。この方法は工程条件により、主に耐摩耗性皮膜のための航空宇宙産業における、カーバイド皮膜の用途に限定されます。

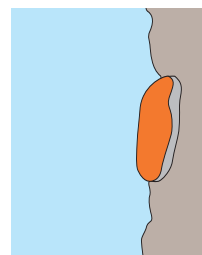
層形成の原理



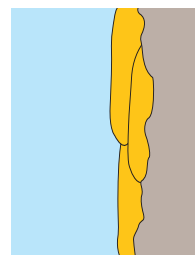
溶融皮膜材料の投射液滴



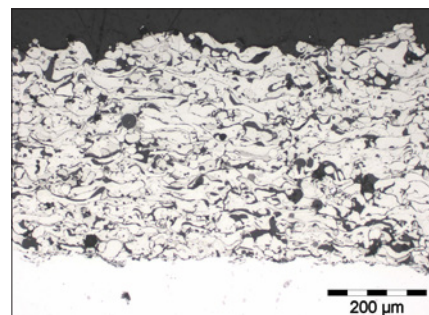
基材への衝撃



基材に対する熱拡散



皮膜材料の固化と収縮



耐摩耗性のためにモリブデンをフレイム溶射された真鍮シンクロナイジングリング

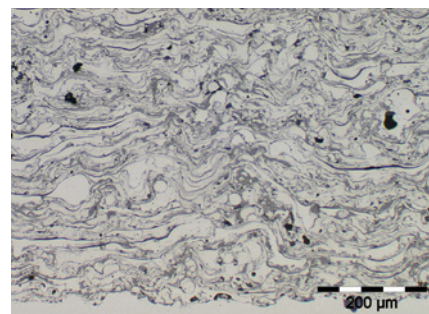
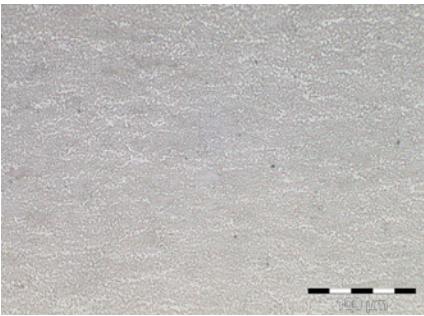


図4: 電気アークワイヤ溶射された金属皮膜FeCrSiNiとMn

高速フレイム溶射(HVOF) 燃料ガスと酸素がチャンバ内に供給され、その内部での燃焼が超音速のフレイムを生成し、それが速度を高めるノズルに強制的に押し込まれます。皮膜材料の粉末が流れに供給され、粒子の極度の速度が基材に衝突する際に非常に密度の高い、強力な皮膜を作成します(図5)。基材に衝突する際の粒子の高い運動エネルギーが、粒子が完全に溶融されていないくても、十分な機械的結合を保証します。そのため、この溶射方法は特にカーバイドを使用した皮膜の溶射に非常に適しています。

熱溶射皮膜の試料準備における課題

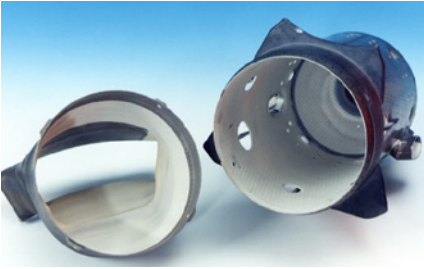
図5: WC/12CoのHVOF皮膜



典型的用途はエアエンジンのタービン部品とバルブのタングステンカーバイド皮膜、耐酸化性のためのニッケルクロム皮膜です。

プラズマ溶射 は、熱溶射皮膜に対する最も一般的な方法で、空気プラズマ溶射(APS)や制御雰囲気中の溶射として応用されています。スプレーガンの陰極と同心ノズル間で電気アークが形成されます。電極に沿って高い流速を持つガスの混合物がアークによってイオン化され、プラズマを形成します。このプラズマの流れはノズルから押し出され、皮膜材料の粉末がそのプラズマジェットに注入されます。プラズマジェットの熱と速度が、基材上に推進され、皮膜を形成するように粒子を急速に熔融して、加速します。プラズマ溶射皮膜はフレーム溶射皮膜よりも密度の高い構造を持ちます(図3と6を比較)。

プラズマ溶射には、セラミックや耐火金属など高い融点を持つ材料を溶射できるという利点があります。これは高品質の皮膜に適した汎用的な溶射方法で、牽引面の皮膜、タービン燃焼室の熱障



APS熱障壁皮膜、ボンディングコートNiCrAlY、トップコート $ZrO_2 + Y_2O_3$ を使用した燃焼室

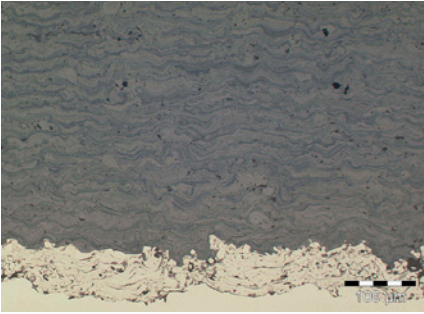
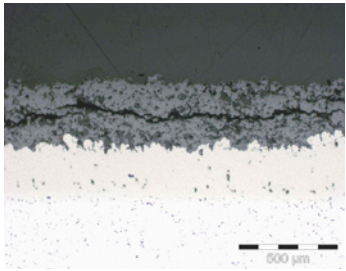


図6: NiCrボンディングコートと酸化チタントップコートを使用したAPS皮膜

壁皮膜、翼、ブレード、移植に適した生体適合性を備えたハイドロキシアパタイト皮膜、印刷ロールのセラミック皮膜を含む幅広い用途に利用されます。

切断:切断面作成のための溶射皮膜された母材のクランピングは、脆性皮膜に亀裂を発生させ、非常に軟性な皮膜

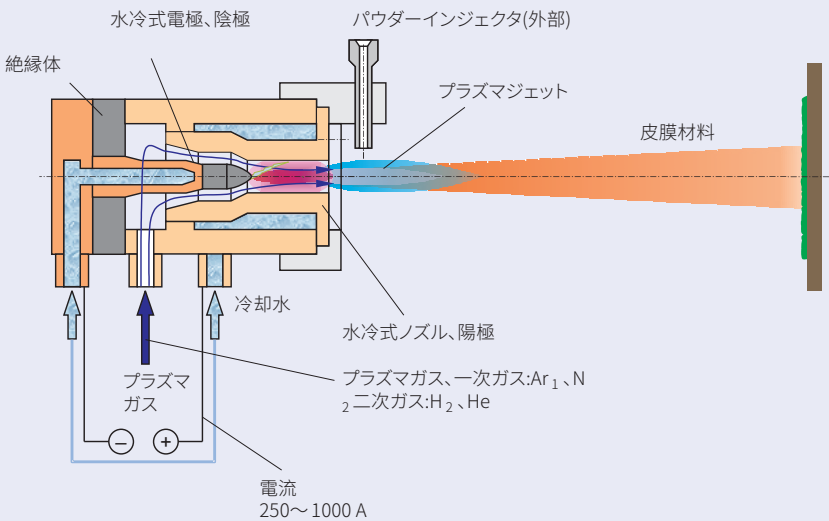


切断によって生じた亀裂

を圧縮させる可能性があります。**埋込み:**高い収縮率を持つ冷間埋込み用樹脂は、基材に対して弱い付着性を持つ皮膜に破損を発生させる可能性があります。収縮の際間を原因として、皮膜が樹脂によって支持されないことで、研磨や琢磨時に皮膜の層間剥離につながる可能性があります。

研磨・琢磨:エッジ部のダレは平坦でない研磨につながり、皮膜密度の誤った解釈につながる可能性があります。(図7)皮膜と基材の浮き彫りは、誤解される可能性のある影を生成します。(図8)

金属組織学的に試料準備された溶射皮膜の実際の多孔性を評価する方法は、依然として議論の対象になります。それは、金属組織学的な研磨と琢磨が適切



プラズマスプレーガンの略図

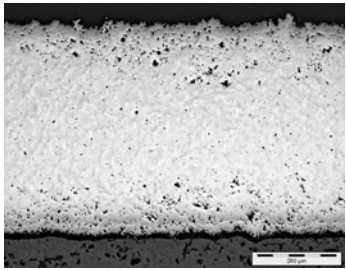


図7: 皮膜中央の低い多孔性を示唆する不適切な研磨

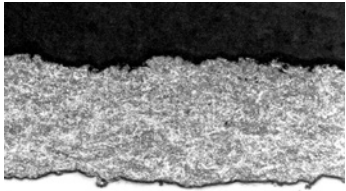
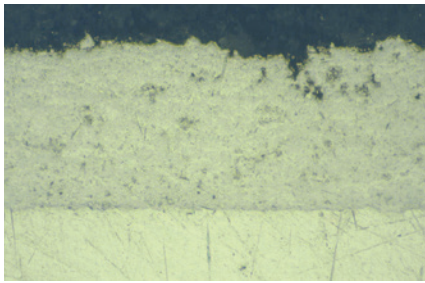
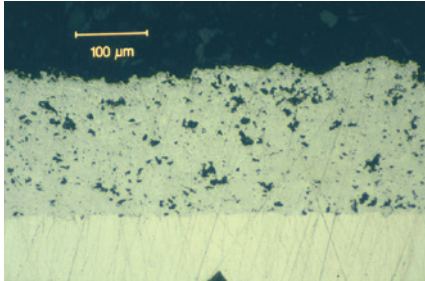


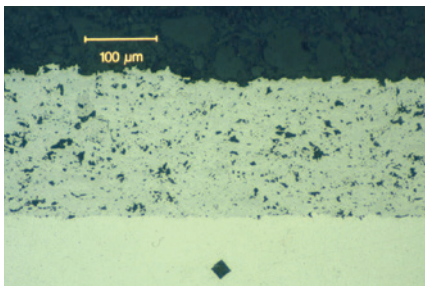
図8: 樹脂/皮膜の境界面で暗線を示す浮き彫り研磨を含むWC/Co溶射皮膜。誤った解釈につながる可能性があります。



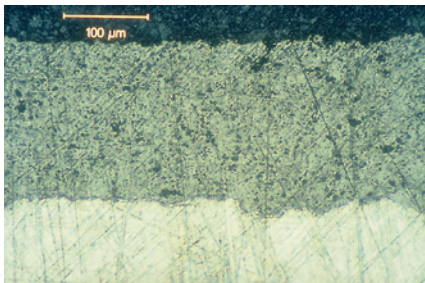
a) 精研磨後の金属溶射皮膜



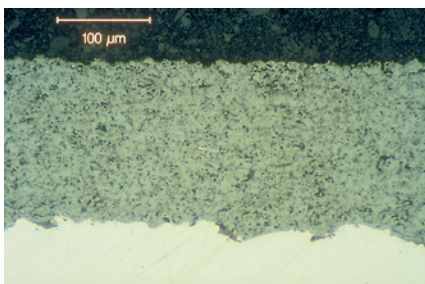
b) 3 μmで研磨されたa)と同じ皮膜



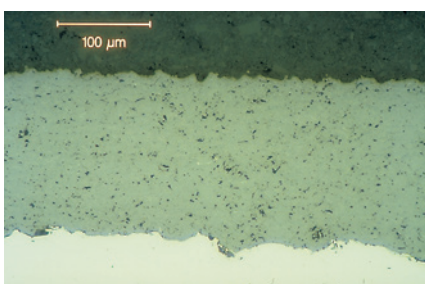
c) 仕上げ研磨後のb)と同じ皮膜



d) 精研磨後のセラミック溶射皮膜

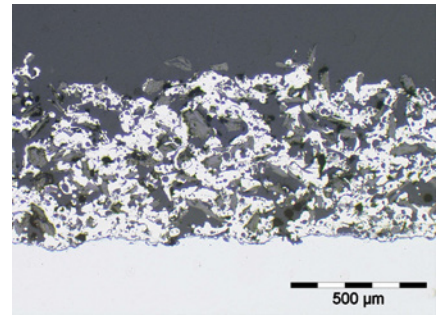


e) 3 μmで研磨されたd)と同じ皮膜



f) 仕上げ研磨後のe)と同じ皮膜

15%のグラファイトを含む
ニッケルフレーム溶射皮膜



に実施されない場合、皮膜構造の一部ではない人工的疵を発生させる可能性があります。例えば、より軟質な金属が研磨時に金属や金属/セラミック皮膜内部の微細孔でスミアリングを起こし、それが適切に研磨されない場合、実際の多孔性を隠蔽してしまう可能性があります(図a-cを参照)。セラミック皮膜は比較的脆性で、研磨時、粒子が表面から脱落します。徹底的に研磨されない場合、これらの脱落した粒子は高い多孔性の不適切なくぼみを残します(図d-f)。

熱溶射皮膜の試料準備に対する推奨事項

特殊な組み合わせを使用した多くの異なる溶射材料があるため、適切な溶射と基材材料を把握することが重要です。それにより、材料が機械的摩耗状態どのように機能するかを円滑に評価することが可能になります。異なる溶射工程は異なる皮膜密度や構造を生じさせるため、予想される多孔性と酸化物含有量を評価するために、特定の試料に対して使用される溶射方法を把握することも役立ちます。

切断:切断ホイールの選択は通常金属である基材の材料に基づきます。皮膜の脆性粒子が硬質の切断ホイールによって引きずり出されるため、より緩い結合(軟質)のホイールは、より密度の高い結合(硬質)のホイールよりも望ましいです。このことは特にセラミック皮膜を持つ部品を切断する場合に重要です。皮膜がセラミックの場合でも、それは横断面積全体のわずかな比率だけを構成しているため、ダイヤモンド切断ホイールで切断する必要はありません。通常、軟質な酸化アルミニウムホイールを使用して切断が可能です。セラミック皮膜が非常に厚く、高い密度の場合、レジンボンドダイヤモンド切断ホイールを代わりとして使用できます。



クランプと試料の間に発泡スチロールの薄片を使用すると、脆性で非常に軟質な皮膜の損傷を防ぐのに役立ちます。不具合分析の試料など、テストクーボン以外の破片を切断する場合、切断ホイールが基材から皮膜ではなく、皮膜から基材に向かって切断されるように母材を切断機にクランプしていることを確認することが重要です。皮膜の結合は主に機械的なものであるため、切断ホイールの抵抗を原因として基材から剥離する可能性があります。

特に脆性質の薄い皮膜は最初に冷間埋込み用エポキシ樹脂を使用して真空含浸した後、精密切断し、研磨・琢磨のために再埋込みすることが可能です。これは切断中に皮膜に対する最大限の支持を可能にします。

仕上げ研磨後の皮膜内の亀裂発生は、切断の結果である場合やそうでない場合があります。試料の再研磨、琢磨が推奨されます。通常、亀裂の原因が切断の場合、それは消えますが、皮膜に固有の亀裂の場合、再び現れるか、皮膜のその他の領域に現れます。

埋込み:溶射皮膜は熱間圧縮埋込み時に非常に損傷しやすいため、エポキシ樹脂(プロントフィックス、エポフィックス、カルドフィックス-2)を使用した冷間埋込みが推奨されます(図9と10)。



一般的に全ての皮膜に対して真空含浸が推奨されます。含浸の深さは多孔の開口度合いと空孔の相互接続によって異なります。

非常に多孔性の皮膜は、より高い密度の皮膜よりも簡単に真空含浸できます。10%未満の多孔性の皮膜は正常に真空含浸することができません。透明または半透明の埋込み樹脂で充填されたボイドは皮膜の構造要素と区別することが困難な場合があるため、蛍光染料(エポダイ)と冷間埋込み樹脂を混合することが役立ちます。顕微鏡でロングパスブルー

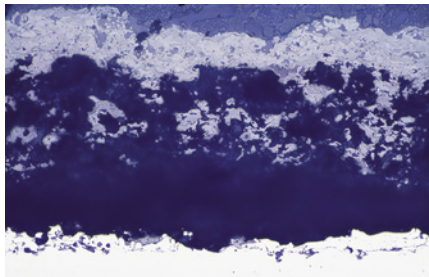


図9:熱間加圧埋込みを原因としたセラミック溶射皮膜に対する損傷 200x

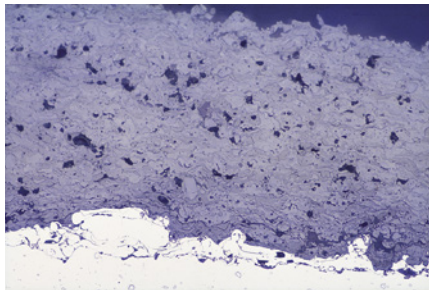


図10:冷間埋込みされた図9と同じ皮膜 200x

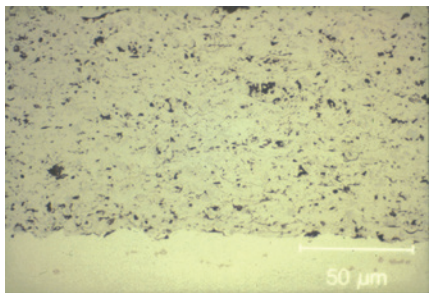


図11:WC/Coプラズマ溶射皮膜(明視野)

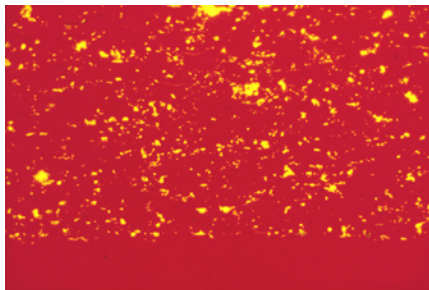


図12:蛍光照明の図11と同じ皮膜

フィルタとショートパスオレンジフィルタを使用して表示すると、蛍光染料は真空含浸によって樹脂が充填されたポイドを黄色に染色します(図11と12)。セラミックは半透明で皮膜全体が蛍光で表示されるため、残念ながらこの方法は常にセラミック皮膜に対して利用できる訳ではありません。

研磨・琢磨:面出しは原則として、脆性粒子の破碎による人為的な多孔性の生成を防止するために、最も粒の細かいSiCフォイル/研磨紙から開始する必要があります。ダイヤモンド(例: MD-ピアノ220)でより効率的に面出しされる非常に密度の高いまたは厚いセラミック皮膜は、例外になる可能性があります。高

い試料容量または大型部品のためにまとめて検査される必要がある場合、その迅速性によって砥石を使用した面出しが優先される場合があります。使用する方法に関係なく、最初の準備手順は粗研磨による新たな損傷を発生させずに、切断から生じるあらゆる亀裂の除去を目標にする必要があります。



平坦度を維持し良好な材料除去率を確保するには、複合材料精研磨円板上のダイヤモンドを使用した精研磨の実施が望ましいです。セラミック皮膜の場合、精研磨円板MD-アレグロ、金属皮膜の場合、MD-ラルゴが推奨されます。絹布(MD-デュアまたはMD-ダック)での徹底的な研磨は、試料の平坦度を維持し、スミアリングのある金属の除去を保証します。

金属皮膜は、軟性布上の1 μmのダイヤモンドまたはコロイドシリカ(OP-Uノンドライ)のいずれかで精研磨できます。過度の浮き彫りを発生させるため、金属溶射皮膜の研磨に対するコロイドシリカ懸濁液OP-Sノンドライの使用は、推奨されません。しかしながら、OP-Sノンドライは構造に対して良好なコントラストを付与するため、セラミック皮膜の仕上げ研磨に適しています。

試料作製方法を確立するための試行段階においては、シリコンカーバイドとダイヤモンド研磨の両方を試行して、より適切な面出し方法を見つけ出すことが可能です。同じことは、1 μmダイヤモンドがコロイドシリカに対して望ましい場合がある仕上げ研磨手順にも当てはまります。

一般的に可能な場合、全ての皮膜に標準的な手順を常に使用することが推奨されます。自動準備装置では、一貫した結果と卓越した再現性を保証する試料準備パラメータの制御が可能です。試料準備条件を一定に維持することで多くの場合、微細構造の不意の相違が試料準備工程ではなく溶射工程における相違を反映していることが推定できます。

熱溶射皮膜の標準的試料作製方法

研磨

工程		P G	FG
	作業面	研磨フォイル/ 研磨紙	MD-ラルゴ
	砥粒	種類	SiC
		サイズ	#220
	懸濁液/ 潤滑剤	冷却水	ダイヤモンド アレグロ/ラルゴ9*
	rpm	300	150
	荷重[N]/試料	30	30
	時間(分)	平面まで	5

研磨

工程 D		P 1	DP 2**
	作業面	MD-Dac	MD-Nap
	砥粒	種類	ダイヤモンド
		サイズ	3 μ m
	懸濁液/ 潤滑剤	ダイヤモンド Dac3*	ダイヤモンド Nap B 1*
	rpm	150	150
	荷重[N]/試料	30	20
	時間(分)	5	1

ホルダ内にクランプされた直径30 mmの6個の埋込み試料に対して有効。

備考:

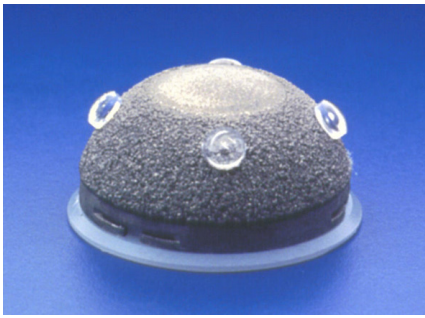
*ダイヤモンド懸濁液はそれぞれDP-懸濁液、P、9 μm、3 μm、1 μmと置き換え可能で、青色の潤滑剤と一緒にご使用ください。

**このダイヤモンド研磨工程は代替的にコロイドシリカ(金属の場合、OP-Uノンドライ、セラミック皮膜の場合、OP-Sノンドライ)を使用した30～60秒間の研磨手順で置き換え可能です。

上記表に記載された試料準備方法には、最も一般的な皮膜に対して使用されてきた実績があります。データはホルダ内にクランプされた直径30 mmの6個の埋込み試料に対するものです。ダイヤモンド懸濁液は、それぞれDP-懸濁液9 μm、3 μm、1 μmと置き換え可能で青色の潤滑剤と一緒に適用できます。

エッチング:一般的に特定の材料に推奨されるエッチング液がその材料の溶射皮膜にも使用できます。基材と皮膜材料が類似しているほど、エッチングの腐食がより平坦になることが期待できます。

Struers ApS
 Pederstrupvej 84
 DK-2750 Ballerup, Denmark
 Phone +45 44 600 800
 Fax +45 44 600 801
 struers@struers.dk
 www.struers.com



溶射皮膜された寛骨
 臼カップシェル

制御雰囲気中で溶射された皮膜にはほとんど酸化物が含まれない、または全く含まれないため、皮膜構造の識別が困難です。そのため、これらの種類の皮膜は化学エッチングによってコントラストを高める必要があります。

ニッケルやコバルトベース超合金に真空溶射された皮膜は、その基材に使用されるのと同じ溶液でエッチング、または10%のシュウ酸を使用して電解エッチングできます。

モリブデンを含む皮膜の構造は、次のエッチング液を使用することで明らかにできます：

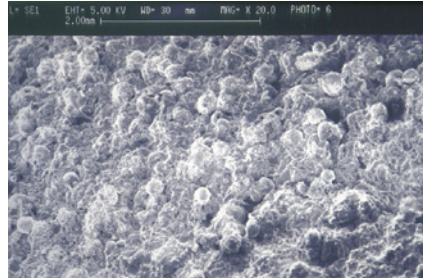
水 50 ml
 過酸化水素(3%) 50 ml
 アンモニア 50 ml

注意:化学試薬を使用した作業を実施する場合、推奨される安全措置に必ず従ってください。

概要

熱溶射皮膜は、母材に対する特定の表面品質や機能の付与または改善のために幅広く使用されています。異なる溶射方法は異なる皮膜特性をもたらす、それらは主に腐食、熱、摩耗の各耐性のために適用されます。溶射皮膜の金属組織学的検査には、多孔性、酸化物および未溶融粒子、基材に対する付着性の評価が含まれます。不適切な研磨・琢磨手順は実際の多孔性の評価に影響を与える可能性があります。金属組織学的準備が系統的に実施され、その結果が再現可能であることが非常に重要です。皮膜内の亀裂を防止するために、適切な切断ホイールを使用した高精度な切断が推奨されます。その後、エポキシで埋込みを行う必要があります。粗研磨は皮膜に最も多くの損傷を発生させるため、可能な限り最も細かい粒径で実施する必要があります。浮き彫りを防止するために、剛体円板上のダイヤモンドを使用した精研磨が推奨されます。その後、絹布上でのダイヤモンド研磨が続きます。

金属皮膜は機械的な摩耗状態において、セラミック皮膜と異なる挙動を示すことを意識することが特に重要です。そして、ダイヤモンド研磨はその実際の多



寛骨臼カップシェルの溶射された表面のSEM顕微鏡写真

孔性を明らかにするのに十分長くする必要があります。

推奨される試料準備手順は経験に基づいており、一般的な熱溶射皮膜の大多数に対して卓越した結果をもたらします。しかしながら、特定の独自開発の皮膜に対しては、研磨時間を調整する必要がありますことに注意が必要です。

アプリケーションノート

熱溶射皮膜の金属組織学的試料準備

エリザベス・ワイトマン、アンネ・グエスニエル、Struers A/S,
 Copenhagen, Denmark
 ブリジット・ダクロス、Struers S.A.S., Champigny, France

謝辞

弊社はその協力と資料の提供に対して、Sulzer Metco AG, Wohlen, Switzerlandに感謝しています。また、弊社に幅広い知識と以下の画像を提供してくれた、J・ホフシュラッサー氏とP・アムビュール氏に特に感謝しています: 1ページの溶射工程の写真と大型の顕微鏡写真; 図2ページの粒子運動の原理、シンクロナイジングリングの写真と顕微鏡写真、3ページの燃焼室の写真と全ての顕微鏡写真、4ページのニッケルフレーム溶射皮膜の顕微鏡写真。弊社はZimmer, Inc.USAのリチャード・コンプトン氏に6ページの寛骨臼カップシェルの写真とSEM顕微鏡写真の提供に感謝しています。

参考文献

Metallographic preparation of thermally sprayed orthopaedic devices Richard C. Compton, Zimmer, Inc., USA, Structure 28, 1995(「溶射された整形外科器具の金属組織学的試料準備」, リチャード・C・コンプトン, Zimmer, Inc. 米国, ストラクチャ28, 1995年) Summary Report of the Plasma Spray Coatings Symposium at Struers, Copenhagen, May 25th to 27th, 1988(Struersでのプラズマ溶射皮膜シンポジウムの概要レポート, コペンハーゲン, 1988年5月25日~27日) Universal metallographic procedure for thermal spray coatings, S. D. Glancy, Structure 29, 1996(「熱溶射皮膜に対する普遍的な金属組織学的手順」, S・D・グランシー, ストラクチャ29, 1996年) Materialographic characterization of modern multilayer coating systems used for hot-gas components in large gas turbines for static power generation, A. Neidel, S. Riesenbeck, T. Ulrich, J. Völker, Chunming Yao, Siemens Power Generation, Berlin, Structure 2/2004(「静的発電のための大型ガスタービンにおける高温ガス部品に使用される現代的多層皮膜システムに関する微細構造特性」, A・ナイデル, S・リーゼンベック, T・ウルリヒ, J・フェルカー, チュンミング・ヤオ, Siemens Power Generation, ベルリン, ストラクチャ2/2004)