

アルミニウム溶射皮膜の特性に関する研究*

Researches in Characteristic of sprayed Aluminium

馬 込 正 勝¹⁾ 岡 純 一 郎²⁾
Masakatsu MAGOME Junichiro OKA

I will report on two or three findings I have made by observing the phenomenon of characteristic of sprayed aluminum.

The results may be summarized as follows:

The size of the particles of sprayed aluminum are reduced in size the mean values in to gun nozzle and its a corpuscle. But, the particles is irregular right and left in gun nozzle.

Adhesion energy grow big to the order of the surface of sprayed aluminum layer, layer of middle and the neighborhood of base metal.

The base metal it can be considered that there is no effect of thermal. Abhesion force of sprayed coating and base metal lie in so far as a yield point. But, destruction of sprayed coating not above yield point.

1. 結 言

最近、表面処理技術の一分野として溶射が工業的に多く利用されている。溶射は熱源（酸素、可燃ガス、アーク、プラズマ）で溶射材料（線、棒、粉末）を溶融し、高速で熔融金属を飛散させ母材に積層し、耐食、耐摩耗、耐熱、断熱、絶縁、高温時における耐薬品性、耐摩耗等の目的で皮膜を形成するものである。溶射が工業的に使用されている種類には亜鉛、アルミニウム、肉盛（鋼）、自溶合金、セラミック、プラスチック等がある。これらの溶射皮膜は使用する目的によってそれぞれ使い分けられる。

これまでに鉄鋼構造物を保護するために塗装及び亜鉛、アルミめっき等の表面処理方法が実施されてきた。これらの方法にはそれぞれ特徴もあるが、耐用年数に限度がある。これにかわって溶射が利用されている。

本報告はアルミニウム溶射が防食設計の一つとして多く利用されていることからアルミニウム溶射皮膜の表面の情報を得、基礎的資料を蓄積する目的で行った。

2. 実験方法

2.1 溶射粒子の形状測定

アルミニウム溶射材料（Al: 99.8%）、線径： $\phi 3.1\text{mm}$ を使用し、溶射方法は火炎溶射で行った。溶射条件は溶射角度： 90° 、酸素—アセチレン（流量：酸素 44l/min、アセチレン 40l/min、空気 53l/min）の条件下でアルミニウム溶射粒子を水中採取容器の中に吹き込、ろ過沈殿させ乾燥後 100個を抽出し、二軸平均径によって粒子の大きさを求めた。溶射粒子の採取は中央、左側、右側の3点の範囲についても同時に測定した。

※昭和57年 月 日原稿受理

1), 2) 大阪産業大学工学部交通機械工学科

2.2 正規分布の適合度検定

帰無仮説⁴⁾として「粒子の大きさの分布が正規分布である」という仮説をたてる。

$$t_i = (a_i - \bar{x}) / \sigma \dots \dots (1)$$

p_i は t_i を正規分布表 (0, 1) で求め各 p_i を求める。

a_i = 各データ \bar{x} = 平均 σ = 標準偏差

$$\Delta p_i = p_i - p_{i-1} = 1 \dots \dots (2)$$

$$\hat{m}_i = \Delta p_i \cdot n \dots \dots (3)$$

5.0より小さい値は次の階級に合併して $\hat{m}_i \geq 5$ にする。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{n_i - \hat{m}_i}{\hat{m}_i} \dots \dots (4)$$

m は $m_i \geq 5$ となるように合併した時の階級数

上記の式によって統計量を近似的にカイ 2 乗分布に従って分布し、その自由度は階級数 $(n) - 3$ での 5% 点は $\chi^2_{n-3}(0.05)$ である。これによって正規分布を検定した。

2.3 溶射粒子の偏平度と溶射粒子のぬれ性

溶射粒子のぬれ性を判定する方法として、溶射粒子の高さ及び幅の測定によってぬれの判定を行う方法が用いられている。溶射粒子のぬれ性を求めるために 2.1 の実験方法と同じ方法を採用した。試験片は S S 材を使用した。ブラスト条件はブラスト材：SG70#, 加圧式、ノズル径： $\phi 6$ mm, 距離：250mm, 圧力：6kg/cm², 時間：30秒であった。

溶射皮膜の断面を顕微鏡写真によって、溶射粒子の H および B を求め、次式によって接触角 θ を求めた。

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2H}{B} \dots \dots (1) \quad \begin{array}{l} H: \text{溶滴の高さ} \\ B: \text{溶滴の幅} \end{array}$$

また真の接触角を ϕ で表わせば $\cos \phi = R \cos \theta$ の関係があり、(1)式に代入すると

$$W_{ad} = \gamma_L (1 + R \cos \theta) \text{ erg/cm}^2 \dots \dots (2)$$

いま、アルミニウム表面張力を 750°C のとき 520dyne/cm とすると付着エネルギーが求まる。

3. 実験結果及び考察

3.1 溶射粒子の付着分布を求めるために、溶射粒子の中央、左右の大きさを測定した。これらの資料を参考に測定値の信頼性を検討した代表的な結果を Table 1 に示す。この結果から、溶射粒子は正規分布であることがわかる。溶射粒子の中央、左右側について求めた結果を Fig. 1, Fig. 2 に示す。Fig. 1 は中央, Fig. 2 は左右側を示す。中央平均値 40 μ , 左側平均値 87 μ , 右側平均値 90 μ であり、明らかなように中央は左右に比較して粒子が小さいことがわかる。また溶射粒子は本実験下では中央の場合が溶射粒子の大きさが安定していることがわかる。溶射粒子中央は溶射ガンノズルの中央部であるために燃焼温度が周囲に比較して高く、かつ酸化を受けにくい状態である。また溶射材料が溶融された瞬間に、空気によって微細化される。このため、溶射粒子は安定されるとともに粒子の形状が小さくなると考えられる。溶射粒子の左右側は周囲が酸素と化合し酸化物が形成されやすくなると同時にガス炎周囲の燃焼温度が低下される。また溶射粒子の飛行速度が遅くなるためであると考えられる。

3.2 溶射距離が溶射粒子に与える影響

溶射距離によって溶射粒子形状変化があるかを求めたのが Fig. 3 である。Fig. 3 で示している溶射粒子の大きさは平均値で表わしたものである。溶射粒子の大きさは中央、左右値いずれの場合において

Table 1 Measurement results of sprayed aluminum particles

class	$t_i = \frac{a_i - \bar{x}}{\sigma}$	$p_i = \text{pr}(t_i)$	$\hat{m}_i = u \triangleleft p_i$	n_i	$m_i - \hat{m}_i$	$(n_i - m_i)^2$	$\frac{(n_i - \hat{m}_i)^2}{m_i}$
$\infty - 0.020$	-2.520	0.006	0.006				
0.020 - 0.025	-2.029	0.021	0.015	2	-4.2	17.64	2.845
0.025 - 0.030	-1.539	0.062	0.041				
0.030 - 0.035	-1.049	0.147	0.085	6	-0.52	6.29	0.753
0.035 - 0.040	-0.559	0.288	0.141	16	1.9	3.61	0.256
0.040 - 0.045	-0.069	0.472	0.184	17	-1.4	1.96	0.107
0.045 - 0.050	0.422	0.664	0.192	16	-3.2	10.24	0.533
0.050 - 0.055	0.918	0.821	0.157	16	0.3	0.09	0.006
0.055 - 0.060	1.402	0.910	0.089	15	5.1	26.01	2.920
0.060 - 0.065	1.892	0.971	0.061				
0.065 - ∞		1.000	0.020	12	3.9	15.21	1.880
							9.282

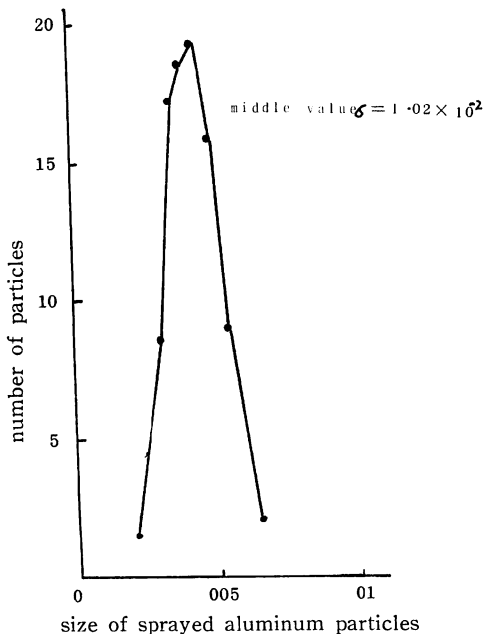


Fig.1 The size of the sprayed particles (middle value)

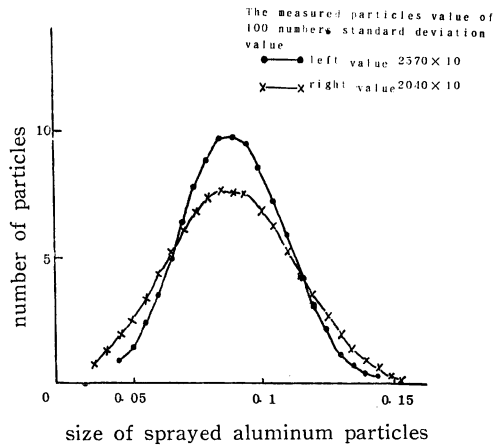


Fig.2 The size of the sprayed particles (right and left value)

も溶射距離が大きくなると粒子の形状が大きくなる傾向にある。また、傾きは中央値に比較して左右値はゆるやかになっている。溶射距離が広がると中央値の粒子形状が大きくなる。これは粒子の酸化速度の影響に作用されるのではないかと考えられる。また、左右の溶射粒子の大きさは距離が広がっても変化がないのは溶射粒子測定範囲が3ヶ所であるために、中央値と左右側の測定距離が広がらず、飛行溶射粒子の幅が狭められたためである。すなわち、実際溶射を施工する場合、使用目的に応じて溶射皮膜の厚さが限定されて

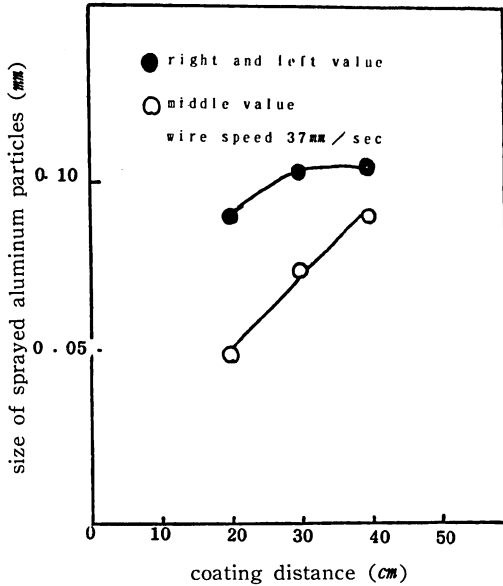


Fig. 3 The size of the sprayed particles (Influence of coating distance)

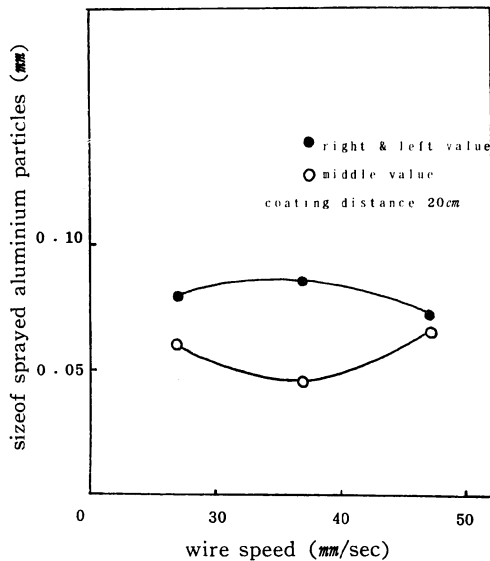


Fig. 4 The size of the sprayed particles (Influence of wire speed)

いるが、1回の溶射で完全に溶射皮膜を形成するよりも数回溶射ガンを移動させながらアルミニウム溶射皮膜を形成することが良いと思われる。

3.3 搬線速度が溶射粒子に与える影響

Fig. 4 に、溶射粒子の平均値と搬線速度の関係を示す。Fig. 4 より搬線速度によって溶射粒子形状が影響されることがわかる。搬線速度が遅いと中央値の溶射粒子の大きさは大きくなり、左右側と同じ傾向になる。これは、搬線速度が遅いためガンの中のノズル内で溶射材料が溶融され、断続的に溶射粒子が飛行するためである。また、搬線速度が大きくなると中央の溶射粒子は大となる。これは溶射材料が未溶融状態になり、完全な溶滴にならない状態で、粒子が飛行するためである。したがって粒子の形状に差が生じると考えられる。左右側は中央値に近くなるものは未溶融の溶滴幅が広がるためにその分布が均一に生じたものと考えられる。

3.4 母材の熱分布

溶射施工時に、アルミニウム溶射が母材に与える熱的影響はどの程度であるかを知る必要がある。

Fig. 5 に温度分布を示した。溶射温度と溶射時間の

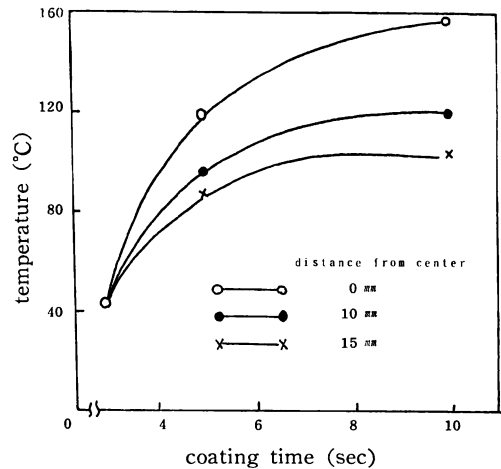


Fig. 5 Temperature distance of base metal

関係は放物線の傾向を示す。溶射時間が短い間は、温度上昇が激しく時間が長くなるにつれて温度上昇も緩やかになる。したがってある時間を区切り、溶射による温度上昇より放熱の要素が大きいため、溶射施工時の温度は溶射時間10秒で最大約60°Cである。しかし、実際は溶射ガンの移動速度にもよるが、溶射時間は短いので母材の温度は約86°C以下におさえるとよいことがわかる。したがって母材に対する熱影響はないといえる。

3.5 溶射粒子と付着エネルギー

Table 2 はアルミニウム溶射粒子の偏平度から付着エネルギーを求めたものである。これは、溶射皮膜の断面顕微鏡写真により、溶射粒子の高さと幅を測定することによって求めたものである。C₁は溶射皮膜の表面粒子、C₂は溶射皮膜と母材の中間粒子、C₃は母材近傍の粒子をそれぞれ測定したものである。Table より付着エネルギーは強いことがわかる。つまり偏平度が大きくなると付着エネルギーは大きくなる。

Table 2 Adhesion energy

Measured point	b	h	H	θ	$\cos\theta$	$\cos\phi$	Wad erg/cm ²
C ₁	16.50	2.5	6.6	33°43′	0.832	2.460	1818=1.8×10 ³
	14.00	3.5	4.0	53°08′	0.600	1.800	1456=1.5×10 ³
	39.50	3.5	11.3	20°04′	0.939	2.817	1985=2.0×10 ³
	20.00	2.5	8.0	28°04′	0.882	2.646	1896=1.9×10 ³
	40.50	3.5	11.6	19°38′	0.942	2.826	1990=2.0×10 ³
	21.50	7.0	3.1	66°08′	0.405	1.215	1152=1.2×10 ³
Ave.	21.83	3.75	7.43	36°47′	0.767	2.294	1716=1.7×10 ³
C ₂	41.00	3.9	10.50	21°31′	0.930	2.790	1971=2.0×10 ³
	32.00	4.0	8.0	28°04′	0.882	2.646	1896=1.9×10 ³
	18.50	4.5	4.1	51°50′	0.618	1.854	1484=1.5×10 ³
	65.50	4.9	13.4	17°04′	0.956	2.868	2011=2.0×10 ³
	26.50	3.0	8.8	25°28′	0.903	2.709	1929=1.9×10 ³
	19.00	3.5	5.4	40°24′	0.762	2.286	1709=1.7×10 ³
Ave.	33.75	3.97	8.37	30°43′	0.695	2.526	1833=1.8×10 ³
C ₃	69.0	7.0	9.9	22°57′	0.921	2.763	1957=2.0×10 ³
	33.5	5.5	6.1	36°19′	0.806	2.413	1777=1.8×10 ³
	39.0	3.0	13.0	17°31′	0.954	2.662	2008=2.0×10 ³
	35.0	2.5	14.0	16°44′	0.958	2.874	2014=2.0×10 ³
	64.5	5.5	11.7	19°24′	0.943	2.829	1991=2.0×10 ³
	32.5	3.0	10.8	20°58′	0.934	2.802	1977=2.0×10 ³
Ave.	45.58	4.12	10.92	22°19′	0.919	2.757	1954=2.0×10 ³

溶射前に母材をブラスト材によりブラストしその効果によって母材表面が加工硬化を受け塑性変形する。したがって母材の硬さは著しく増加する。それと同時にブラストされた表面は活性化⁵⁾され酸化物が生成しやすい状態で溶射粒子は大気中下において母材と衝突する。母材と溶射皮膜の近傍が付着エネルギーが高いのは溶射粒子が圧縮空気によって強制的に吹きとばされているために母材と粒子が衝突されるエネルギーが高いためであり、それ以降の溶射粒子は積層になるために、エネルギーが吸収され偏平度が小さくなると考えられる。これらのことと、ブラスト面が活性化⁵⁾されるために粒子の密着が高いためではないかと考えられる。

3.6 溶射皮膜の密着性

母材に溶射皮膜を形成後、母材に静的な応力が作用した場合に溶射皮膜がどの程度の追従するかを調べた結果を Fig.6, Fig.7 に示す。母材と溶射皮膜の密着性が小さいならば、機械的な力の作用が働くと溶射皮膜ははく離を起こす可能性がある。実際に溶射皮膜が厚くなるとはく離を起こす場合がある。Fig.6 は応力と割れの関係を示す。割れの個数は試験片の中心に10×10mmの面積を定め、その

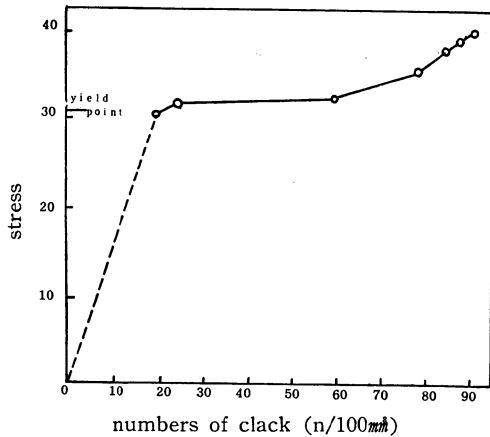


Fig. 6 Relation of stress and clack

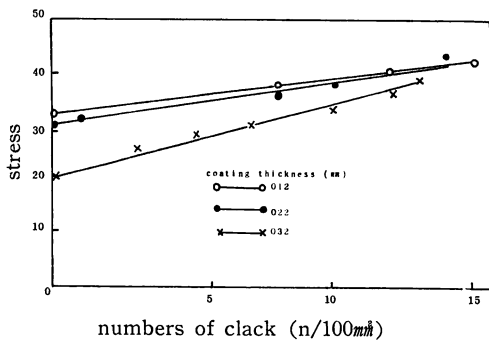


Fig. 7 Relation of stress and clack

中での割れの数をもとめたもので、ここでは割れの大きさは無視している。また割れは荷重を停止させた状態で写真により判定した。Fig. 6 よりこの材料の降伏点は $30\text{kg}/\text{mm}^2$ であるので溶射皮膜の割れは降伏点までは割れが生じないことがわかる。また割れ表面は母材に凹凸があるかのように微細な割れが発生しており、応力が増加しても破断応力になるまで割れは進展するがはく離するようなことは認められない。Fig. 7 は応力を増加させた時に溶射皮膜厚さが違えば割れがどのように発生するかを調べたものである。Fig. 7 より溶射皮膜厚さが薄ければ応力の影響は少ないが、厚くなると応力の影響を受けることがわかる。このことより、溶射皮膜厚さには限度があることがわかる。したがってこの結果において、溶射皮膜厚さを厚くする場合にはボンディングコートをする必要がある。

4. 結 言

アルミニウム溶射の特性を調べた結果、次のことがわかった。

- (1) 溶射粒子の形状はガンノズルの中央部が小さく、そして微細化されていることがわかった。左右側は粒子の不安定性になる。
- (2) 付着エネルギーは表面層、中間層、母材近傍の順に大きくなっている。
- (3) アルミニウム溶射皮膜が母材に与える熱影響

はほとんどないといえる。

(4) 溶射皮膜と母材の引張における密着性は降伏点までである。しかし溶射皮膜のはく離は降伏点以上でもない。

最後に、本研究を遂行するに当たり、本学産業研究所より特別研究費を交付されましたので必要経費の一部に充当させて戴きました。またご指導いただきました大阪府立大学名誉教授 美馬善文先生、工学部渡辺正紀教授に深甚なる謝意を表します。

参 考 文 献

- 1), 2) 橋口, 植野, 馬込: 橋梁と基礎 Vol. 15, No. 12(81)
- 3) 溶射便覧: 日刊工業新聞社
- 4) 稲葉著: 基礎数学統計学通論
- 5) 美馬, 植野, 馬込: 日本溶射協会誌 Vol. 13, No. 2(77)