

ワイヤーク溶射における溶融粒子の酸化に及ぼすアトマイジングガスの影響

渡辺隆行 薄井宗光[†]

東京工業大学原子炉工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 1 (1999), pp. 98-102
Special Issue on Recent Development of Thermal Plasma Materials Processing

Effect of Atomizing Gas on Oxidation of Droplets in Wire Arc Spraying

Takayuki Watanabe and Munemitsu Usui[†]

Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550

Wire arc spraying is one of the most economical thermal plasma coating processes. The disadvantage of wire arc spraying is larger porosity and larger oxide content of the coatings. The purpose of this study is to reduce the oxidation of droplets, and to investigate the effect of atomizing gas on the droplet formation. Lower oxidation at the electrodes results in the stability of the arcing process, and in a decrease in production of AlO in gas phase. The stable arcing process resulting from the lower oxidation leads to the improvement of the coatings. Argon used as the atomizing gas leads to the smallest diameter of the droplets. This is due to the highest temperature of the atomizing gas. Oxidation during the droplet flight is stronger than that at the droplet formation from the electrodes. Argon or nitrogen used as the atomizing gas cannot decrease the oxide content of the droplets.

(Received July 15, 1998; In Final Form September 2, 1998)

Keywords: arc spraying, aluminum, electrode, coating, droplet, oxidation

I. 緒 言

ワイヤーク溶射は連続的に送給される2本のワイヤを電極とし、その先端間に直流アークを発生させ、電極を溶融させる溶射方法である(Fig. 1)。溶融した電極を圧縮ガスにより吹き飛ばし、溶融粒子を生成し、それを基板に付着および積層することにより溶射被膜を形成する。ワイヤーク溶射の長所は、電極そのものが溶融するので、大量溶射が可能なことである。そのために施工時間を大幅に短縮することができる。溶射量はフレーム溶射に比べておよそ3倍程度大きい。またワイヤーク溶射では、ほとんどの入力エネルギーが電極の溶解に使われるので、エネルギー効率が各溶射法の中で最高でおよそ90%である。また、ワイヤーク溶射ではノズル等において水冷を必要とせず、電気と圧縮空気のみを必要とするので、運転経費が安いことも大きな長所である。プラズマ溶射に比べてワイヤーク溶射は初期コストがおよそ5分の1、運転コストはおよそ9分の1であり、経済的に有利な溶射方法である。例えば Sampson⁽¹⁾は飛行機部品に対するワイヤーク溶射の経済的な優位性をプラズマ溶射と比較して検討している。また溶射材として2本の異なる

る材料を用いることにより、それらからなる合金の被膜を作成することも可能である。

一方、ワイヤーク溶射によって作製した被膜は、プラズマ溶射と比べて空隙率が高く、また酸化物の割合が高いという欠点がある。ワイヤーク溶射の被膜の品質が悪いのは、ワイヤの溶融速度に合わせて、その供給速度を制御することがむずかしく、溶融粒子の生成の制御が不完全であるからである。我々はワイヤーク溶射における電極間距離の変動現象と溶射被膜の特性との関連を見いだした⁽²⁾⁽³⁾。ワイヤーク溶射をさらに広い分野で用いるためには電極における物理現象と溶融粒子の生成現象を調べ、それらの現象を制御することにより、溶射被膜の品質を向上させることが必要である。

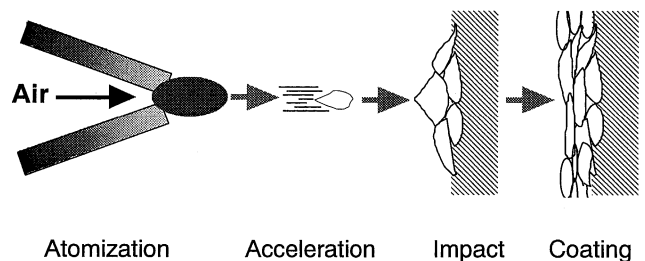


Fig. 1 Model of wire arc spraying.

[†] 東京工業大学大学院生(Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

溶融粒子の酸化を抑制するために、本研究ではアトマイジングガスの種類による溶融粒子の生成現象の相違について検討した。溶融粒子の酸化は電極における生成時と飛行中の両方において起こると考えられるので、それぞれの酸化現象について考察することを目的とする。通常のワイヤアーク溶射では空気をアトマイジングガスとして用いるが、溶射被膜の酸化物の減少を目的として窒素をアトマイジングガスとして用いた研究⁽⁴⁾や、二酸化炭素を用いた研究⁽⁵⁾がある。しかし溶融粒子の酸化現象について考察を行った研究はまだ行われていない。

II. 実験装置および方法

本研究で用いた実験装置図を Fig. 2 に示す。溶射装置はワイヤ供給機、電源装置、コントローラ、および溶射ガンから成っており、スルザーメテコ社製 4R-Arc Spray System を用いた。ワイヤには直径 1.6 mm のアルミニウムを用い、またアトマイジングガスには空気、酸素、窒素、アルゴンを用いた。実験条件を Table 1 に示す。

電極における酸化現象を調べるために、電極間距離の変動現象、および電極から発生する気体化学種の同定を行った。電極間距離の変動現象は電圧の変動として表されるので、電圧の変動現象を解析することにより、電極の特性を解析することができる。電極間のアーク電圧をデジタルオシロスコー

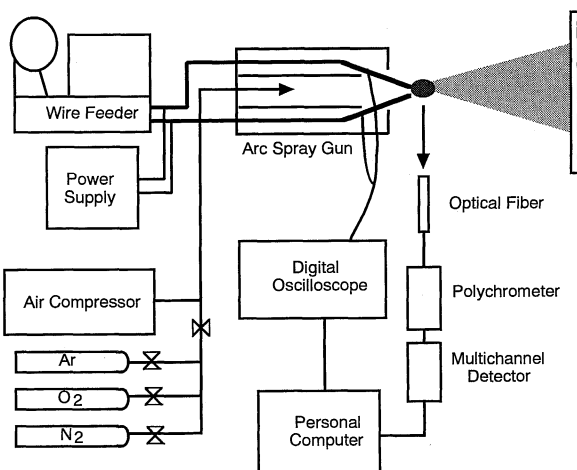


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1 Experimental conditions.

Wire	aluminum
Wire diameter	1.6 mm
Wire feed rate	58 g/min
Atomizing gas	air, O ₂ , N ₂ , Ar
Atomizing gas pressure	300 kPa
Atomizing gas flow rate	600 L/min
Arc current	150 A
Arc voltage	30 V
Nozzle diameter	3 mm

プにより測定し、パーソナルコンピュータにより電圧変動の特性を解析した。この測定において、サンプリングは電圧の変動周期より十分速い 50 kHz で行い、また測定時間は 0.2 s (サンプリング数は 10000) とした。

電極から生成した気体化学種の同定は、日本分光製マルチスペクトロフォトメータ MD-100 を用いた分光測定によって行った。この装置はポリクロメータとマルチチャンネルディテクタにより、電極から発生した蒸気の発光スペクトル強度を測定する装置である。本実験では電極近傍の Al の発光スペクトルと、AlO の発光スペクトルを測定した。アトマイジングガスの種類によって電極近傍の温度が異なるので、これらのピーク強度の絶対値では、気体酸化物の割合を検討することができない。解離や電離を考慮すると、アルゴンの場合には見かけの比熱あるいは比エンタルピーが他のアトマイジングガスと比べて小さいので、アークの温度が高く、発光強度が強くなる。この Al と AlO のピーク強度比によって電極近傍における気体酸化物の発生量を検討した。電極における酸化が激しい場合には、このピーク強度比が大きくなると考えられるので、ピーク強度比を測定することにより、電極における酸化現象を推測した。

また溶融粒子の粒径分布の測定を行うために、溶融粒子を氷に吹き付けることにより固化した粒子を捕集した。このときのワイヤ先端と氷との距離は 150 mm である。捕集した 500 個の粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真により粒径分布を測定した。またこの粒子表面の酸化物の割合を測定するために X 線回折測定を行った。X 線として CuK α 線 (154.06 pm) を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 電極近傍の酸化現象

アトマイジングガスとして酸素、空気、窒素、アルゴンを用いた場合のアーク電圧の変動現象を Fig. 3 に示す。アーク電圧はおよそ 1 kHz 程度で周期的に変動しており、その変動幅および周期がアトマイジングガスにより大きく異なっている。酸素をアトマイジングガスとして用いた場合には変動幅が最大であり、また電圧の波形が大きく乱れている。アルゴンの場合には変動幅が非常に小さくなり、安定した電圧変動を示している。

アーク電圧の変動現象を評価するために 2 つの指標を用いた。電極間距離の変動幅を示す値である電圧変動の標準偏差と、電極間距離の変動周期を示す周波数である。特に標準偏差は電極間距離の安定性を示しており、標準偏差が大きいということは、電極間距離の変動幅が大きくなることを示し、アークが不安定になることを示唆していると考えられる。電圧変動の標準偏差と周波数に対するアトマイジングガスの影響を Fig. 4 に示す。標準偏差は酸素 > 空気 > 窒素 > アルゴンの順で小さくなる。よってこの順でアークの安定性が向上していると考えられる。この理由は電極の酸化による

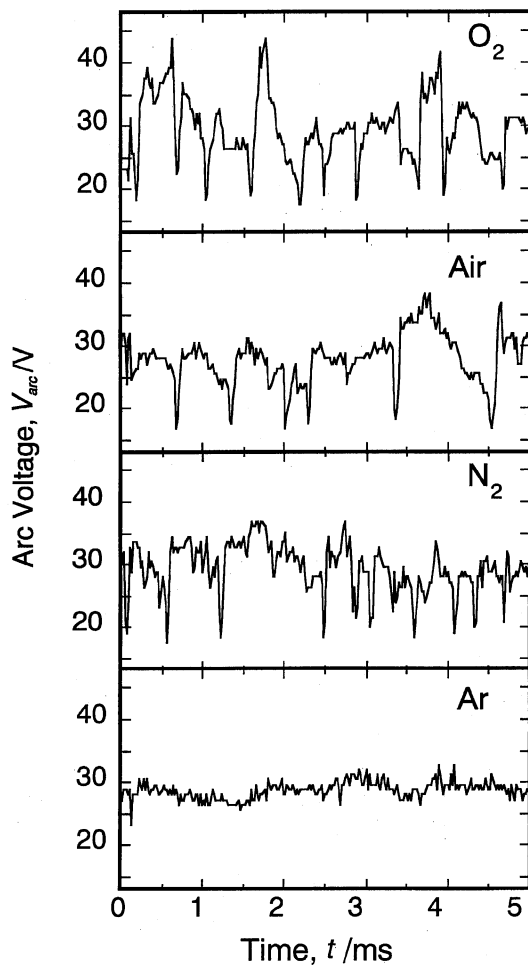


Fig. 3 Arc voltage fluctuation; O₂ air, N₂ and argon used as an atomizing gas.

局所発熱により、電極の溶融が局所的に不安定となり、電極間距離の変動が不安定になることによって説明できる。アルゴンの場合には電極の酸化が起きにくいため電極間距離の変動が安定化されている。

なおアルゴンの場合の周波数は、電圧変動が微小なので正確な周波数は求められなかった。周波数も電極現象の特性に関係があると考えられるが、今回の研究では両者の明確な関係を見出すことはできなかった。

電極近傍におけるアークの分光測定により、電極から発生する気体酸化物の割合を測定した。電極近傍のスペクトルチャートの一例を Fig. 5 に示す。電極から蒸発した Al の発光スペクトルと、電極で酸化されて生じた AlO の発光スペクトルが測定されている。これらの Al(309.27 nm) と AlO(280.46 nm) のピーク強度比によって電極における気体酸化物の発生量を検討した。またアークの発光強度が時間変動するので、スペクトルの発光強度を 20 ms 間測定し、さらにこれを 20 回繰り返すことにより、発光強度の平均値を測定することにした。この Al のピーク強度と AlO のピーク強度の比を Fig. 6 に示す。酸素 > 空気 > 窒素 > アルゴンの順で、

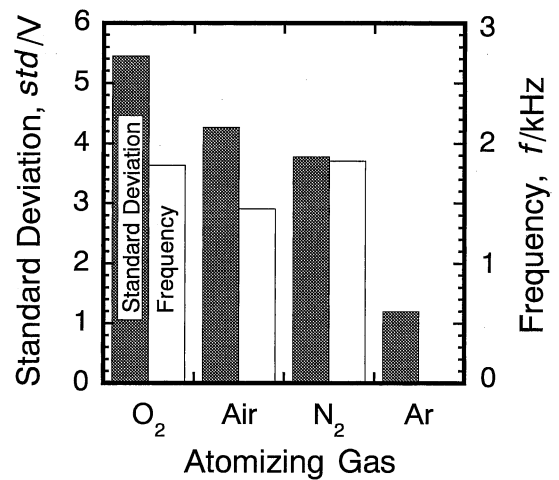


Fig. 4 Effect of an atomizing gas on the amplitude and frequency of voltage fluctuation.

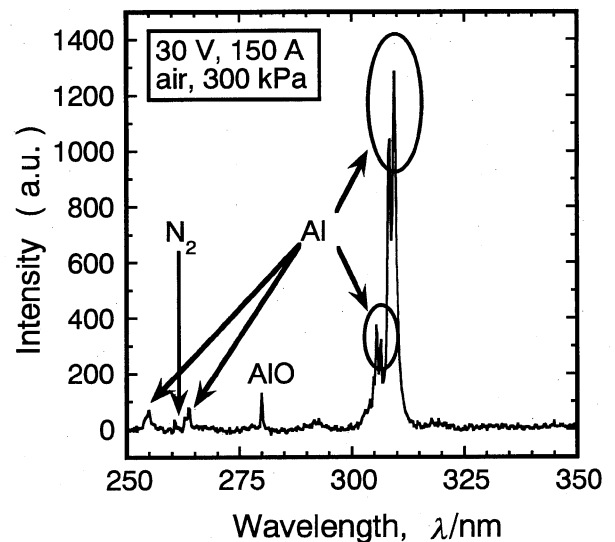


Fig. 5 Spectrum chart of an arc with aluminum wires and with air used as an atomizing gas.

電極近傍の気体酸化物の発生量が抑制されている。このことから、この順で電極における酸化物の生成量が抑制されていると考えられる。これは Fig. 4 に示した電極間距離変動の安定性の結果と一致している。なお窒素やアルゴンでも気体酸化物が発生しているのは、周囲からの空気の取込みがあるからである。

2. 粒子中の酸化物の割合

X線回折により粒子を解析した結果、アルミニウムとγアルミナの存在が確認された。 $2\theta=44.778^\circ$ における Al(200) のピークと $2\theta=45.902^\circ$ における γ-アルミナ(400) のピークの強度比を求め、アトマイジングガスによる影響を Fig. 7 に示す。アルミナの割合はアルゴンの場合が最大で

あり、同様に電極における酸化が弱い窒素でも、空気や酸素の場合よりアルミナの割合が多い。これは電極における酸化の強さとは異なった結果である。溶融粒子の酸化は電極における発生時と飛行中の両方において起こると考えられるが、これらの結果から電極からの生成時における溶融粒子の酸化現象は重要ではなく、溶融粒子の飛行中の酸化現象が重要であることが示されている。

3. 粒子の粒径分布

飛行中の溶融粒子の酸化物の割合は、その表面積に影響されるので、各アトマイジングガスにおける粒子の粒径分布を測定した。捕集した粒子の SEM 写真では、アルゴンの場合には球形を保っている粒子の割合が少なかった。各アトマイジングガスにおける500個の粒子に対して測定した粒径累積分布図を Fig. 8 に示す。また平均粒径(50%径)に対するア

トマイジングガスの影響を Fig. 9 に示す。酸素>空気>窒素>アルゴンの順で粒径は小さくなる。この順で溶融粒子の全表面積が大きくなり、溶融粒子の飛行中の酸化が強くなると考えられる。

ここでワイヤアーク溶射における溶融粒子径を推算する。この推算には数 μm から数百 μm の液滴を生成するアトマイザなどの噴霧における粒径を求める関係式⁽⁶⁾を適用する。

$$D = 83.14 \frac{d_N}{u} \left(\frac{\gamma}{\rho_G} \right)^{0.25} \left(1 + 3.31 \frac{\mu_L}{\sqrt{\rho_L \gamma d_N}} \right) \quad (1)$$

ここで D は平均粒径である。 d_N はノズル径であり、ここではワイヤ径(1.6 mm)を用いた。アルミニウムの表面張力 γ は次式で与えられる⁽⁷⁾。

$$\gamma = 0.914 - 3.5 \times 10^{-4} (T - 933.45) \quad (2)$$

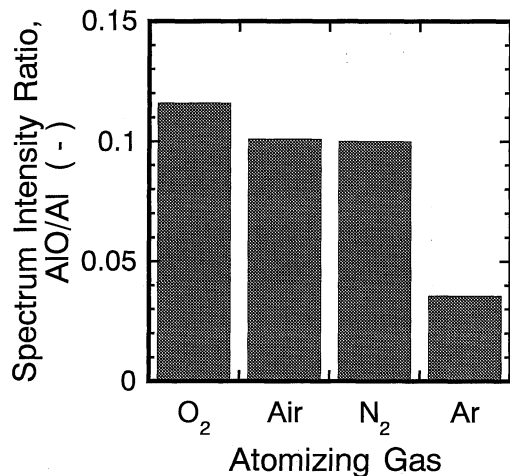


Fig. 6 Effect of an atomizing gas on spectrum intensity ratio of AlO to Al.

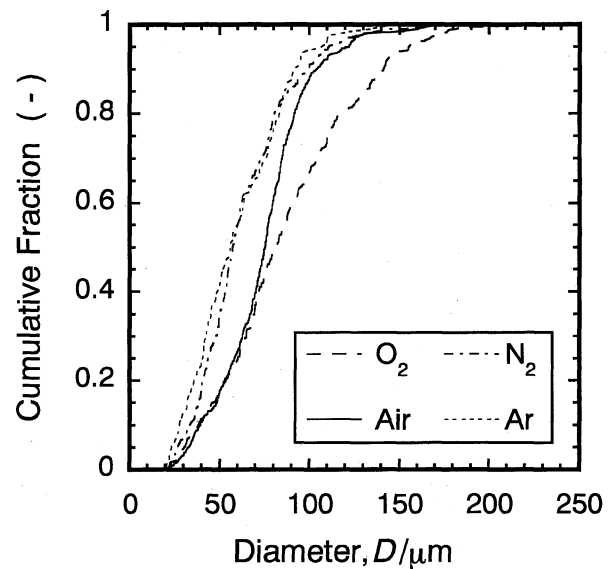


Fig. 8 Cumulative fraction of droplets with different atomizing gases.

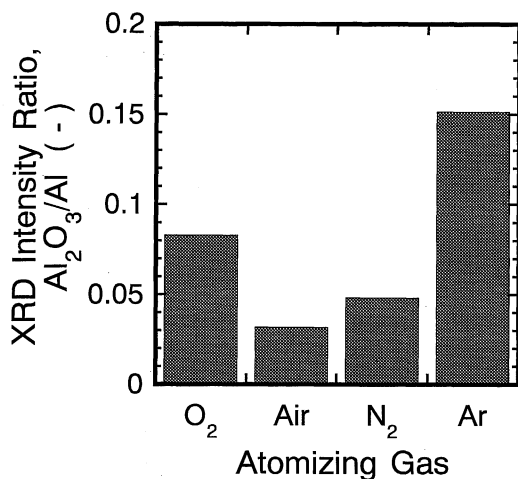


Fig. 7 Effect of an atomizing gas on the XRD intensity ratio of Al₂O₃ to Al.

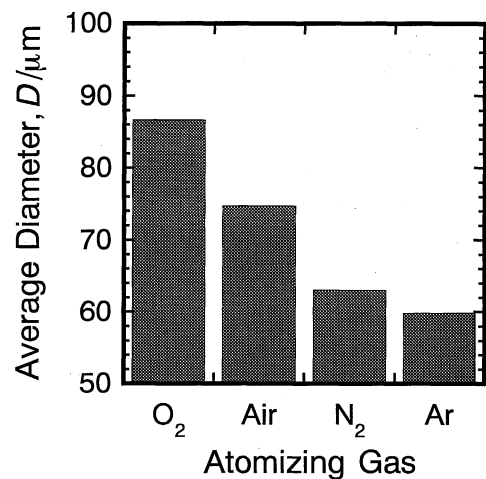


Fig. 9 Effect of an atomizing gas on the average droplet diameter.

アルミニウムの電極先端における温度は 1800 K 程度⁽⁸⁾であるので、そのときの表面張力は 0.61 N/m となる。また密度 ρ_L は $2.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、粘性係数 μ_L は $5.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。アトマイジングガスとして空気を用いた場合について粒径を推算する。 ρ_G はアトマイジングガスの空気の密度 ($4.48 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$) である。またワイヤアーク溶射のノズル部分では音速になるとして、アトマイジングガスの流速 u を式 (3) より求める。

$$u = \sqrt{\kappa RT} \quad (3)$$

ここで κ は比熱比、 R は気体定数である。アークの平均温度の 6000 K における空気の音速は $1.34 \times 10^3 \text{ m/s}$ となる。これらの値を用いると、電極から生成する溶融粒子の直径は $1.9 \times 10^2 \mu\text{m}$ となる。この粒径の概算値は実験値のほぼ 2.5 倍である。これは実際は衝撃波の生成があることが主な理由である。また溶融粒子の表面が酸化されることによって、式 (2) により推算した表面張力が影響されることも考えられる。本実験条件では式 (1) の右辺最後の括弧の項はほぼ 1 となるので、アトマイジングガスの流速 u 、アトマイジングガスの密度 ρ_G 、表面張力 γ が粒径に対して大きな影響を与えることになる。

次にアルゴンをアトマイジングガスとして用いた場合に粒径が最小になる理由を考察する。 u は式 (3) より温度の 0.5 乗、 ρ_G は温度の -1 乗に比例すると考えてよいので、式 (1) より D はアトマイジングガス温度の -0.25 乗の関数になる。よってガス温度が高くなると、粒子径が小さくになると考えられる。つまりアルゴンの場合には他のアトマイジングガスより温度が高くなるので、溶融粒子の直径は小さくなり、溶融粒子の全表面積が大きくなり、飛行中に生成する酸化物が多くなると推察できる。

溶融粒子中の酸化物の割合は、電極における酸化ではなく、飛行中の酸化が大きな要因である。溶射被膜中の酸化物を減少させるためには、電極における酸化を抑制するだけでは不十分であり、粒子の飛行中の酸化を抑制することが必要である。

IV. 結 論

ワイヤアーク溶射は各方面で利用されているが、よりよい溶射被膜を得ることができれば、今後のワイヤアーク溶射の新しい展開が期待できる。本研究ではアルミニウムワイヤを用いたアーク溶射において、アトマイジングガスの種類によ

る溶融粒子の酸化現象の相違について調べ、以下の結果を得た。

(1) アトマイジングガスに酸素を用いると、電極間距離の変動が不安定になり、また電極近傍における気体酸化物の発生量が多くなった。逆にアルゴンを用いると電極間距離の変動が安定になり、また電極近傍における気体酸化物の発生量が少なくなった。これらのことから電極における酸化現象は電極間距離の変動現象に対して大きな影響を与えると考えられる。溶射被膜の特性を向上させるには電極間距離の変動現象を安定化することが必要であり、電極の酸化を抑制することが重要である。

(2) アルゴンをアトマイジングガスとして用いた場合に溶融粒子の粒径が最小になった。これはアーク温度が高いことが理由のひとつとして考えられる。

(3) 溶融粒子の酸化現象は、電極における生成時よりも、粒子の飛行中における酸化が重要である。よって電極における酸化を抑制するために、窒素やアルゴンをアトマイジングガスとして用いても、溶射被膜中の酸化物生成を減少させることはできない。溶射被膜中の酸化物の割合を減少させるためには、粒径を大きくすればよい。しかし溶射被膜の空隙率等も考慮し、適切な粒径分布を持った溶融粒子の生成現象を制御することが大切である。

最後に、本研究の一部は財団法人日本板硝子材料工学助成会平成10年度(第20回)の研究助成を受けた。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- (1) E. R. Sampson: Proc. 5th National Thermal Spray Conf., ASM International, (1993), p. 257.
- (2) T. Watanabe, X. Wang, E. Pfender, J. Heberlein and W. Herwig: Proc. 9th National Thermal Spray Conf., ASM International, (1996), p. 577.
- (3) T. Watanabe, X. Wang, E. Pfender and J. Heberlein: Thin Solid Films, **316**(1998), 169.
- (4) X. Wang, J. Heberlein, E. Pfender and W. Gerberich: Proc. Inter. Thermal Spray Conf., ASM International, (1995), p. 111.
- (5) X. Wang, J. Heberlein, E. Pfender and W. Gerberich: Proc. 8th National Thermal Spray Conf., ASM International, (1995), p. 31.
- (6) Y. Tanasawa and S. Toyoda: Tech. Rep. Tohoku Univ., **19**(1955), 135.
- (7) 日本金属学会編: 金属データブック改訂3版, 丸善, (1993), p. 16.
- (8) 川瀬良一, 暮石正義: 溶接学会論文集, **2**(1984), 412.