NAS 電池用 Al 円筒容器内面への溶射前処理としての 量産用ブラスト加工条件の最適化

Optimal Blast Condition for the Inner Surface of Mass Produced NAS Battery Cylindrical Aluminum Cell Containers as Pretreatment of Thermal Spraying

安藤孝志*・原田良夫**

Takashi ANDO and Yoshio HARADA

(Received August 8, 2006)

The relationship between roughness caused by blasting and adhesion of spray coatings on aluminum container substrates was studied through various experiments as part of measures for improving the adhesion of the 75mass%Cr-Fe alloy plasma spray coating for sulfidation corrosion resistance, which is applied on the inner surface of cylindrical Al containers of high-temperature type NAS batteries. Surface roughness of $\mu\text{mRa}2.8 - 7.3$ was acquired by using Al_2O_3 particle size #100 ($212 - 75 \mu\text{m}$) to #46 ($600 - 250 \mu\text{m}$) grit. In order to achieve uniform roughness and a clean surface, a combination of blasting when the nozzle was being inserted from the top of the container, and air blowing when the nozzle was being removed was done. It was determined that when Al_2O_3 particles of size #100 grit was used, a good anchoring shape was formed throughout with a roughened surface of $\mu\text{mRa} 2.8$. When the internal surface of 3000 Al cylindrical containers were continually blasted using particle size #100 grit, the initial surface roughness of $\mu\text{mRa}3.7 - 3.9$ only deteriorated to about $\mu\text{mRa}2.6$. A 75mass%Cr-Fe alloy spray coating was applied to the Al cylindrical containers that were roughened using particle size #100 grit. This coating showed cracks by a bending test, but no peeling occurred. This coating was examined by a tensile strength test and showed good adhesion at $64 - 66 \text{ MPa}$.

Through experiments, it was proven that spray coatings formed on the Al cylindrical containers after receiving optimal blasting with particle size #100 grit had good adhesion and corrosion resistance after being used for NAS batteries that stored electrical power for about nine years.

Key Words: Sodium-Sulfur Battery, Al Cylindrical Containers, High-Cr-Fe Alloy Coating, Inner Surface Blasting, Abrasive, Surface Roughening, Coating Adhesion

1. 緒言

ナトリウム－硫黄電池（以下、NAS 電池と略記）は、 $570 \sim 620\text{K}$ の高温で作動し、単位重量当たりおよび単位容積当たりの充放電容量が大きいこと、開発当初は電気自動車用の動力源として研究され、わが国では電力貯蔵用として、大容量電気の負荷平準化システムの高効率化と総電力コストの低減に貢献することが期待されている高温型二次電池である²⁾。

Fig.1 は、NAS 電池の断面構造の一例を示したものである。この電池は負極活物質に金属ナトリウム (Na)、正極活物質に硫黄 (S)、電解質として Na イオン伝導性を有する固体電解質 ($\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$) から構成され、電池全体は Al 円

筒容器に格納されている。Al 円筒容器は電池の作動時には正極として作用するため、溶融状態の S や多硫化ナトリウム (Na_2S_x) などの正極活物質と直接接触して激しい腐食性の環境に曝されることとなる。この対策として我々は 75mass%Cr-Fe 合金のプラズマ溶射皮膜の適用化研究を進め $50 \sim 70 \mu\text{m}$ 皮膜によって硫化反応を防止できることを明らかにした^{3,4)}。

一方、NAS 電池の実用環境を考慮すると、熱膨張係数の大きい Al 容器 ($24 \times 10^{-6}/\text{K}$) の内面に、熱膨張係数の小さい高 Cr-Fe 合金溶射皮膜 ($7 \sim 9 \times 10^{-6}/\text{K}$) を施工した電池では、高温型二次電池特有の温度変化、例えば昇降温時および充放電サイクル反応に伴う吸発熱現象の繰り返しによる温度変化などによって、皮膜 / Al 基材の界面では絶えず

* 日本ガイシ株式会社 NAS 事業部 (〒467-8530 名古屋市瑞穂区須田町 2-56)
2-56, Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya, 467-8530 Japan)

** トーカロ株式会社 溶射技術開発研究所 (〒674-0093 明石市二見町南二見 14-3)
14-3, Minamifutami, Futami-cho, Akashi, 674-0093 Japan)

- ①－ ②＋ ③Al container
 ④Sprayed coating ⑤Sulfur electrode(S, Na_2S_x)
 ⑥Alpha alumina ring ⑦Beta alumina tube
 ⑧Sodium electrode(Na)

Fig.1 Construction of sodium-sulfur cell.

大きなせん断応力の発生が予想されるので、このような熱的環境に適用される溶射皮膜は、成膜時から高い密着性を有することが必要である。

本報告は、NAS 電池用 Al 円筒容器の内面に施工する高 Cr-Fe 合金プラズマ溶射皮膜の密着性向上対策の一環として、溶射前処理用の最適ブラスト加工条件を確立することを目的とし、また電池の量産化の立場から、 Al_2O_3 グリットの粒度と Al 基材の粗面化状態の変化ならびに、その上に形成した溶射皮膜の密着性の評価について検討した。次いで NAS 電池用 Al 円筒容器の内面に対して、実験によって得られた最適ブラスト処理条件を適用して溶射皮膜を形成し、電池の作動環境下でその耐久性を検証した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 ブラスト加工実験

2.1.1 供試基材

供試基材として、電池用に製作された JISH4000 規定の A3003 製 (Si:0.6% 以下, Fe:0.7% 以下, Mn:1.0 ~ 1.5%, Zn:0.1% 以下, Al: 残部 mass%) の Al 円筒容器 (以下, Al 容器) を用いた。本 Al 容器は展伸材で非熱処理型の Al-Mn 合金に属し、寸法 (直径:89mm, 厚さ:1.8mm, 長さ:495mm) 硬さ Hv:55 ~ 60 の性状を有するものである。

2.1.2 ブラスト装置とブラスト条件

ブラスト加工は不二製作所製のブラスト装置 (ニュー

Table 1 Particle size and size distribution of alumina grit.

Particle size	#100	#80	#60	#46
Particle size	212	300	425	600
distribution (μm)	-75	-125	-180	-250

Before blasting

Fig.2 SEM photographs of four kinds of alumina grits.

マブラスター、直圧式) を用いた。ブラスト用研削材には、日本研磨材工業(株)製の白色溶融アルミナグリット (名称:WHITE ABRAX, 略号:WA) を用いた。実験に用いた4種類のアルミナグリット (以下、グリットと略記) 粒度分布を Table 1 に示し、Fig.2 に各粒度のグリットの外観 SEM 像を示した。なお、粒度分布はブラスト材メーカーの製品の表記であり、そのグリットの硬さは Hv:1800 ~ 1900 である。

Al 容器内面に対するブラスト加工方法の概要図を Fig.3 に示し、その最適ブラスト条件を Table 2 に示した。ブラスト加工では、Al 容器を縦方向にセットし、容器を回転させつつブラストガン先端のノズルよりブラスト材料を容器内面に吹きつけながら所定の速度で容器の下方に移動 (往路:ブラスト加工) させて粗面化した後、ブラスト材の供給を止めて往路よりも早い速度でブラスト加工された表面に圧縮空気を吹きつけながらブラストガンを容器の上方に移動 (復路:エアブロー) し、粗面化された表面の残留グリットや Al 基材の研削粉などを除いて清浄化している。使用したノズルの材質は超硬製 (WC-Co)

Table 2 Blasting conditions.

Blasting pressure (Mpa)	0.37-0.41
Blasting distance (mm)	48
Blasting angle (°)	45
Jet amount of avrasive (kg/min)	4.2
Blasting pass	1
Nozzle material	WC-Co
Nozzle diameter (ϕ mm)	5.0

Fig.3 Schematic of blasting process carried out in this experiment.

で、ノズル直径（口径）は5.0mmとした。その硬さは Hv: 約 1850 であった。

2.1.3 ブラスト加工面の調査

ブラスト加工後の Al 容器の内面を、次のような項目について調査した。

- (1) 表面と断面の観察: 表面の観察は走査電子顕微鏡 (SEM: 日本電子(株)製 JSM-T220A) を用い、断面観察は光学顕微鏡 (OM: オリンパス光学工業(株)製 PMG-Ⅲ) を用いて行った。
- (2) 表面粗さの測定: 表面粗さの測定には表面粗さ測定機 (株式会社ミットヨ製、サーフテスト 301) を用い、Al 容器の長手方向に沿って行った。得られた粗さ曲線より中心線平均粗さ (μmRa) を求めた。

Table 3 Plasma Spraying conditions.

Spraying gun		Conditions
Plasma power	kW	14.8-15.1
Current	A	350-365
Voltage	V	40-42
Plasma gas		
Ar	L/min	39-41
H ₂	L/min	4.4-4.6
Spraying process		Returned pass
Stand-off distance	mm	48-50
Coating thickness	μm	60-80
Preheating temperature of Al container	K	503

- (3) ブラスト加工面の形状調査: 粗面化された加工面の凹凸形状とその分布状態を、走査型レーザ顕微鏡 (Lasertec 社製, 1LM21D) を用いて、3 次元的に調べた。

2.2 溶射皮膜の密着性

2.2.1 溶射法と成膜用材料

溶射に先駆けて、ブラスト加工された Al 容器は高周波誘導加熱装置によって 503K に予熱した。溶射法は Al 容器を回転させつつ、溶射ガンを Al 容器の上部から素早く下方に移動（以下、往路溶射）させた後、ゆっくりと溶射ガンを上方に移動（以下、復路溶射）させながら所定厚さ（60 ~ 80 μm /1 パス）の皮膜を形成させる高速溶射法である⁵⁾。

Table 3 に Al 容器内面に対するプラズマ溶射条件を示す。

実験に用いた溶射材料は NAS 電池用として開発した Cr を約 75mass% 含む低炭素鋼系の高 Cr-Fe 合金粉末であり⁴⁾、熔融粉碎法により製造されたもので、粉末粒度は 50 ~ 10 μm である。Table 4 に化学成分、Fig.4 に粉末の外観 SEM 像を示した。

2.2.2 溶射皮膜の表面性状と密着性

ブラスト加工面に形成した溶射皮膜の密着性は、曲げ試験法と JIS H 8666 規定の密着力測定法により調査した。

- (1) 溶射後の皮膜の密着性評価: 皮膜の密着性は Fig.5 に示す方法で実施した。すなわち
 - (a) Al 容器の中央部から幅 20mm の輪切り状試験片を採取する。
 - (b) 輪切り状試験片を 2 等分に切断する。
 - (c) 2 等分した試験片を扁平化する。

Table 4. Chemical composition of sprayed Cr-Fe alloy powder (mass%).

Cr	Fe	O	C	Si	P
75.2	23.4	0.56	0.03	0.40	0.01

〈Particle size: 50–10 μm 〉

(Fused and crushed powder)

Fig.4 SEM photographs of sprayed powder.

Fig.5 Method of bending test.
(Adhesion test of sprayed coating)

(d) 皮膜が外側になるように 90° に折り曲げる。

皮膜の折り曲げ部を実体顕微鏡 (ニコン (株) 製 SMZ-U) を用いて観察し、皮膜粒子のクラックからの剥離や脱落の有無で評価した。また、量産化における品質管理を考慮して、3000 本の連続溶射を行った Al 容器から 2 本抜き取り、同様な方法で密着強さを測定した。溶射皮膜の密着強さの測定には、精密万能試験機 (島津製作所製, AGG 型) を用い、引張速度 1mm/min とし、JIS H 8666 に基づき実施した。

- (2) 長期間運転後の皮膜の密着性評価: 実用電池として、593K で約 9 年間運転 (充放電サイクル: 約 3000 回, ヒートサイクル: 14 回) された電池を解体し、Al 容器内面

Fig.6 Relationship between particle size of alumina grit and surface roughness of Al substrate.

の皮膜全域について X 線透視装置 (フィリップス社製, MG-161 型) を用い、皮膜の剥離、ふくれ等の欠陥の有無を観察した後、Al 容器の中央部から試料を採取して、皮膜を 90° に折り曲げる方法で密着性を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 グリットの粒度と粗面化の状態

グリットの粒度と Al 容器基材の表面粗さとの関係を **Fig.6** に示し、その代表的な表面粗さのチャート **Fig.7** に示した。Al 基材の表面粗さは、グリットが粗粒になるほど大きくなる。**Fig.8** および **Fig.9** に Al 容器基材の表面組織と断面組織を示す。グリットが粗粒になるほど Al 基材表面の凹凸差が大きくなり、ブラスト加工の効果が顕著になるが、粗面 (凹凸) の間隔が広くなり、やや不均一な粗面状態となる。一方、グリットが細粒になるほど Al 基材表面の凹凸差は小さくなるものの、緻密で均一な粗面状態となることがわかった。

このように平滑な表面を粗面化することにより、溶射皮膜の密着力の向上に必要な単位面積当たりの有効付着面積を増加させるブラスト加工の効果がよく認められる。なお、**Fig.8** の未ブラスト容器 (No blasting) の表面にも不均一で極浅い凹凸が見られている。この凹凸は Al 容器製作時の冷間引抜き加工により発生した加工傷である。

Fig.10 は、粗面形状をレーザ顕微鏡で調べた結果である。粗面化表面の凸部は赤、その他は青の立体像で表示されて

Fig.7 Surface roughness charts of blasted Al substrate.

Fig.8 Surface microstructures of blasted Al substrate. (SEM)

Fig.9 Cross sectional microstructures of blasted Al substrate. (OM)

Fig.10 Surface morphologies of blasted Al substrate by laser 3D profile microscopy.

Fig.11 Surface roughness of Al substrate after continuous blasting.

いるが、凹凸の形状は3次元的に複雑な状態を呈しているものの、その高低差に片寄りはなく均一に混ざり合った状態を呈しており、本ブラスト加工による粗面状態の均一性が認められた。

3.2 量産化ブラスト加工における粗面状態の変化

これまでの結果を元に、緻密で均一な粗面が得られた #100 (細粒) のアルミナグリットを用いて Al 円筒容器 3000 本の連続ブラスト加工を実施し、容器内面の表面粗さの変化を調べ、その結果を Fig.11 に示した。

ブラスト加工による Al 容器内面の表面粗さは、ブラスト加工開始直後で $3.7 \sim 3.9 \mu\text{mRa}$ と最も高い値を示し、その後は加工本数の増加につれてゆるやかに低下し 3000 本後の表面粗さは $2.7 \mu\text{mRa}$ であった。この結果より 3000 本の連続ブラスト加工による Al 容器内面の表面粗さの低下値は約 $1.3 \mu\text{mRa}$ と非常に小さく、研削材として用いた粒度 #100 のアルミナグリットは量産用として十分適用可能であることが確認された。

このようなブラスト加工面のゆるやかな表面粗さの低下原因としては、(1) 繰返し使用によってグリットが丸味を帯びた形状となり、研削効果が減少したことによるものと、(2) ノズル口径 (内径) が磨耗して拡がり、グリットの噴射が散乱することによる衝撃力の低下によるものの 2 通り

Fig.12 Coating surface appearances after bending test for continuous spraying of 3000 pieces.

が考えられる。そこで、3000 本加工後のグリットの形状とノズル形態を調べた結果、グリットには角張った鋭角を有する部分が多く残存しており、その形状変化はあまり大きくなかった。一方、ノズル口径の磨耗はやや激しく、最大直径で約 2.2mm 拡がりが認められたことから、後者の現象が研削効果減少の主原因と推定される。

3.3 ブラスト加工による粗面化と溶射皮膜の密着性

3.3.1 曲げ試験による皮膜の密着性評価

連続 3000 本の Al 容器をブラスト加工した際、約 300 本ごとに抜き取った Al 容器に対して、高 Cr-Fe 合金のプラズマ溶射皮膜を施工した後、Fig.5 に示した曲げ試験要領により皮膜の密着性を調査した。Fig.12 は曲げ試験後の皮膜の外観状況を示したものである。皮膜に多数のクラックの発生は認められるものの、剥離や粒子の脱落はなく、良好な密着性を有していることが確認された。なお、参考までにブラスト加工しない Al 容器に施工した溶射皮膜 (Reference) は曲げ試験によって大きく剥離しており、ブラスト加工の効果は明瞭に認められた。

3.3.2 引張試験による皮膜の密着性評価

約 300 本ごとに抜き取り溶射された Al 容器から 1 本目と 3000 本目の Al 容器について、引張試験により、皮膜の密着強さを求めた。その結果を Table 5 に示す。溶射皮膜の密着強さは 1 本目と 3000 本目についてほぼ同等な値を示

Table 5 Adhesive strength of sprayed coating.

Blasting pieces (N)	Adhesive strength (MPa)			Average
	1	2	3	
1	68	64	65	66
3000	60	67	66	64

し、平均で 65MPa であり、プラズマ溶射皮膜としては高い値であった⁶⁾。

3.3.3 長期間使用された電池用 Al 容器の溶射皮膜の密着性の検証

約 9 年間電力貯蔵用電源として使用された電池の溶射皮膜の X 線像と 90° 曲げ試験後の皮膜外観を Fig.13 に示した。この試験では、皮膜にクラックが存在すると白色の線が鮮明に観察され、また皮膜に剥離やふくれなどがあると広い範囲にわたって白色の X 線透過度の相違による反射映像現象が認められる。Fig.13 に示す溶射皮膜全域の X 線像には皮膜の剥離、ふくれ等の欠陥は観察されず、また、曲げ試験後の皮膜にもクラック部からの剥離は見られなかった。なお、黒い帯状の映像は、2.2.1 項記載の往路溶射でラセン状に付着した皮膜の存在を示すもので欠陥ではない^{3,4)}。この結果から、溶射皮膜の密着性は長期間運転された電池においても維持されていることが検証された。

4. 結言

高温型 NAS 電池の Al 円筒容器内面に施工する硫化腐食防止用の 75mass%Cr-Fe 合金プラズマ溶射皮膜の密着性向上対策の一環として、Al 容器基材に対するブラスト加工の粗面化と溶射皮膜の密着性の関係について実験検討し、次の結果を得た。

- (1) 供試材として NAS 電池用の Al 円筒容器を用い、粒度 #100 (212~75 μm) ~ #46 (600 ~ 250 μm) Al_2O_3 グリットによって得られる表面粗さ μmRa は 2.8 ~ 7.3 の範囲にあり、円筒容器の上部からブラスト用ノズルを挿入する往路でブラスト加工し、引上げる際の復路でエアブローする操作を組合せることによって、均等な粗面化と清浄面が得られた。特に粒度 #100 の Al_2O_3 グリットで形成される $\mu\text{mRa}2.8$ の粗面は、全方位に対して良好なアンカー形状を呈することが確認された。
- (2) 粒度 #100 のグリットを用いて連続 3000 本の Al 円筒容

Fig.13 Sprayed coating surface appearances by X-ray and coating appearance after bending test.

器の内面にブラスト加工を行っても、初期の表面粗さ $\mu\text{mRa}3.7 \sim 3.9$ が、 $\mu\text{mRa}2.6$ 前後に低下する程度であり、Al 円筒容器に対する溶射前処理用量産化プロセスとして適用可能である。

- (3) 粒度 #100 のグリットを用いて粗面化した Al 円筒器内面に施工した 75mass%Cr-Fe 合金溶射皮膜は、曲げ試験によって皮膜にクラックが発生しても剥離することがなく、また引張試験では 64 ~ 66MPa の高い密着力が計測され、良好な溶射用下地処理としての性能を有していることが確認された。
- (4) 粒度 #100 のグリットを用いた最適ブラスト加工条件で形成した溶射皮膜の Al 円筒容器は、電力貯蔵用電池として約 9 年間使用された後においても、優れた密着力と耐食性を維持していることが実証された。

参考文献

- 1) DENKI-KAGAKU BINRAN (4th eds) MARUZEN (1993) 448.
- 2) T. Isozaki, Y. Kurashima, T. Kawaguchi, T. Mima and S. Atsumi: NGK Review No57 (1998) 1-4.
- 3) A. Okuno, Y. Harada and T. Ando: Thermal Spray 41(2004) 1-6.
- 4) T. Ando, and Y. Harada: Thermal Spray 42(2005) 68-74.
- 5) A. Okuno, Y. Harada and T. Ando: Development of Plasma Sprayed Corrosion Protection Coatings for Sodium-Sulfur Battery Cell Containers Proceedings of ITSC 2004 in Osaka, May (2004) 8.
- 6) 蓮井 淳: 新版 溶射工学, 産報出版, (1996)160.