高 Cr-Fe 合金プラズマ溶射粒子の偏平挙動と NAS 電池用 Al 円筒容器内壁面への皮膜の密着性に及ぼす予熱温度の影響

安藤 孝志¹ 伊藤 伸夫¹ 戸越健一郎² 原田 良夫²

¹日本ガイシ株式会社 NAS 事業部

²トーカロ株式会社溶射技術開発研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 3 (2007), pp. 354-360

© 2007 The Japan Institute of Metals

Effects of Preheating Temperature of NAS Battery Al Cylinders on the Flattening Behaviors of High Cr-Fe Alloy Plasma Spray Particles and the Adhesion of Internally Sprayed Coatings

Takashi Ando¹, Nobuo Itoh¹, Kenichiro Togoe² and Yoshio Harada²

¹Sodium Sulfur Battery Division, NGK Insulators, LTD., Nagoya 467-8530

²Thermal Spraying Technology of R&D Laboratories Tocalo Co. LTD., Akashi 674-0093

In order to improve the adhesion of 75 mass% Cr-Fe alloy plasma spray coatings, which provide sulfide corrosion resistance for the inner surface of NAS battery high-temperature type Al cylinders, the Al substrate temperature and the flattening behavior of the plasma spray particles were studied. Also, experiments were conducted to study how changes in the preheating temperature of the Al cylinder affected the spray coating's adhesion. The splat morphology of the spray particles changed significantly in relation to the preheating temperature of the Al substrate, from splash shaped to disk shaped as the preheating temperature increased. It was especially evident that the splat morphology of the particles changed sharply at over 433 K, forming disk shaped with excellent adhesion splats to the substrate. In addition, as the preheating temperature was increased, fewer coating defects such as blisters and peeling were seen on the spray coating. A good correlation was found between the flatness of the spray particles and the adhesion of the coating formed by changing the preheating temperature of the Al cylinder. When the preheating temperature was set at over 433 K, coating with good adhesion were formed. It was therefore shown that by studying the flattening behavior of the plasma spray particles, could be found an effective method for improving the adhesion of plasma spray coating.

(Received October 11, 2006; Accepted December 19, 2006)

Keywords: sodium-sulfur battery, aluminum cylindrical container, preheating temperature, high chromium-iron alloy coating, spray particle, particle flattening behavior, coating adhesion

1. 緒 言

溶射法は、プラズマ炎、燃焼炎などの熱源によって熔融可能な金属(合金)、セラミック、およびサーメットなどの粉末材料を皮膜化できるうえ、成膜速度が大きい特徴がある¹⁾。

この溶射法が保有する自由度の大きい成膜材料種の選択性と生産性に優れた特性は、多くの工業分野における表面改質技術および新製品開発のための有力な表面改質手段として注目され、成膜機構に関する基礎研究から応用開発に至る多方面からの研究が盛んに行われている。しかし、その一方で溶射皮膜の特性、品質に影響する因子は 200²⁾、ときには 500³⁾ にも達するとの報告があるほど、同一熱源、同質の成膜材料を用いても、気温、湿度、基材温度などのわずかな環境条件が変化しただけでも、皮膜の性能が変化するなどの側面がある。このため、多量生産用の製品に溶射法を適用する場合には、皮膜品質を保証するための細部に渡る生産技術用の溶射条件を確立することが極めて重要である。

筆者らは先に、Fig. 1 に示すような断面構造を有する大型の高温型二次電池に属するナトリウム-硫黄電池(以下、NAS 電池)の開発に際して、電池の正極と格納を兼務する Al 製円筒容器(以下、Al 容器)の内壁面に 75 mass% Cr-Fe 合金プラズマ溶射皮膜(以下、高 Cr-Fe 合金皮膜)を形成させ、熔融状態の Na₂Sx, S などの正極活物質による硫化腐食作用に耐えるとともに、正極としての機能を発揮する皮膜の開発に成功した⁴⁻⁶⁾。

NAS 電池は、通常 570~590 K で作動して充放電反応を行うが、開発計画では充放電サイクル: 4500 回以上、電池寿命: 15 年以上に設定されている⁷⁾。このため、熱膨張係数の大きい Al 容器(24×10⁻⁶ K⁻¹)の内壁面に形成された熱膨張係数の小さい高 Cr-Fe 合金皮膜(7~9×10⁻⁶ K⁻¹)の組合せでは、電池の昇降温時はもとより、日常的に繰り返される充放電反応に伴う発熱と吸熱による温度変化(±30~35 K)に際し、両者の界面に大きなせん断応力の発生が予想される。このため、NAS 電池用の溶射皮膜は耐硫化腐食性とともに、高い密着強さを有することが要求されている。

①Negative Terminal, ②Positive Terminal,
③Al container, ④Sprayed coating,
⑤Sulfur electrode (S, Na₂Sx),
⑥Alpha alumina ring, ⑦Beta alumina tube,
⑧Sodium electrode (Na).

Fig. 1 Construction of sodium-sulfur cell.

溶射皮膜の密着性に関係する因子は非常に多いが、多量生産を前提とする NAS 電池用 Al 容器の内壁面への施工に限定すれば、熱源としてのプラズマ発生条件、溶射材料の粒径、施工面の表面粗さ、溶射角度と溶射速度などとともに、施工面の予熱温度の制御が生産プロセス上の重要な管理項目となる。

一方、溶射皮膜を構成する堆積粒子の素過程を概観すると、皮膜の密着性に大きな影響を与える粒子は、成膜の初期に基材表面に衝突し、扁平化する粒子（スプラット）の形態にあることがうかがえる。これまでに溶射粒子のスプラットの挙動については、成膜機構解明の立場からの多くの研究がある。例えば L. Bianchi⁸⁾ らは、基材温度と溶射粒子の飛行速度による Al₂O₃, ZrO₂ スプラットの挙動、V. Pershin⁹⁾ らはステンレス鋼基材の予熱温度と Ni スプラットの形態変化、T. Haure¹⁰⁾ らは Al 基材の予熱温度と Al スプラットの挙動などを観察している。また、わが国では福本¹¹⁾ らが、ステンレス鋼基材の温度と Ni 等各種金属ならびに各種セラミックス材料のスプラットの関係を精力的に研究し、スプラットがスプラッシュ状態からディスク状に変化する基材の遷移温度の存在を明らかにしている。しかし、これらのスプラットに関する研究は、セラミックや純金属の挙動が中心であり、特に融点の高い高 Cr-Fe 合金溶射材料と予熱温度の許容設定範囲の狭い Al 基材を対象としたスプラットの形態と皮膜の密着性を論じた研究は見当たらない。

本報告は、高 Cr-Fe 合金溶射粒子の扁平挙動に及ぼす Al 基材温度の影響を調査した後、NAS 電池用 Al 容器本体を用いて、予熱温度と溶射皮膜の密着性の関係について実験検討した結果を取りまとめたものである。

2. 実験方法

2.1 供試基材

2.1.1 スプラット捕集用基材とその捕集方法

スプラット捕集用基材は、JIS H4000 規定の A3003 製板材 (Si : 0.6% 以下, Fe : 0.7% 以下, Mn : 1.0~1.5%, Zn :

Fig. 2 Schematic diagram of particle collecting apparatus.

0.1% 以下, Al : 残部 mass%) から、寸法 : 50 mm × 50 mm × 厚さ 5 mm のスプラット捕集板と、寸法 : 50 mm × 25 mm × 厚さ 5 mm の平板 2 枚を切り出した。これらの平板をスプラット捕集板の上に高さ 10 mm のスペーサを介して小さい 2 枚の板を 0.8 mm 幅のスリットを構成するように組み立てた。その後、スプラット捕集用試料を Fig. 2 に示すように、高 Cr-Fe 合金溶射粒子を噴射中のプラズマ溶射ガンの先端部を素早く移動させることによって、スリット部を通過した溶融粒子のみを捕集板の表面に付着させる方法を採用した¹²⁾。なお、スプラット捕集板の表面は、鏡面仕上げ (0.3 μmRa) とした。

2.1.2 Al 円筒用基材

NAS 電池用の Al 容器本体 (JIS H4000 規定の A3003, 寸法 : 直径 89 mm, 長さ 495 mm, 厚さ 1.8 mm) を供試基材とし、内壁面は Al₂O₃ 粒子によるブラスト粗面加工を行った後、プラズマ溶射法によって、膜厚 50~70 μm の皮膜を形成させた。

2.2 溶射用材料の組成と形状

溶射用粉末材料の化学組成を Table 1 に示し、粉末の外観 SEM 像を Fig. 3 に示した。溶射用材料は、NAS 電池用として開発した Cr を約 75 mass% 含む低炭素系の高 Cr-Fe 合金粉末⁴⁾ であり、熔融粉碎法により製造されたもので、その粉末粒度は 50~10 μm である。

2.3 溶射法と溶射条件

スプラットの捕集および Al 容器の内壁面に対する皮膜の形成には、大気プラズマ溶射法 (装置 : スルザーメテコ社製 A3000, 溶射ガン : スルザーメテコ社製 F210) を用いた。また Al 容器の内壁面の溶射に際しては、Fig. 4 に示すように 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させた後、ゆっくりと溶射ガンを上方に移動

Table 1 Chemical composition of sprayed high 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)

Fig. 3 SEM photographs of high Cr-Fe alloy powder (Crushed powder).

Fig. 4 Schematic of thermal spraying process carried out in this experiment and observation position.

(復路溶射/1パス)させながら所定の厚さの皮膜を形成させる高速溶射法を用いた⁴⁻⁶⁾。なお、Fig. 4 に示すように、溶射中は、Al 容器の一個所を空冷した。この空冷の目的は、溶射時におけるプラズマ熱源の強熱による Al 容器の変形と、Al 材質の軟化を防止するためである。Table 2 にプラズマ溶射条件を示した。

2.4 供試材の予熱方法と予熱温度

スプラット捕集用基材および Al 容器本体の予熱は、大気中で高周波誘導加熱装置(富士電波工機製)を用いて行った。

Table 2 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
Stand-off distance	mm	50
Preheating temperature of Al container	K	288–503

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

スプラット捕集用の基材温度は、273 から 503 K の間で 6 通りに変化させた。また Al 容器本体の予熱温度は、288 K (R.T) から 503 K の間で、約 20 K 間隔で変化させた。予熱時間は、20 秒～30 秒、予熱温度のばらつきは、スプラット用基材で ± 3 K、Al 容器では上下方向に約 20 K の温度差が認められた。

2.5 調査項目と測定方法

2.5.1 スプラットの観察方法

Al 基材表面に捕集したスプラットは、走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製 JSM-T220A) を用いて、表面から見た偏平状態と断面形状を観察した。

2.5.2 Al 容器の内壁面に形成された皮膜の観察と測定方法

(1) 皮膜断面の観察と気孔率の測定方法

皮膜断面の観察は、光学顕微鏡 (OM: オリンパス光学工業製 PMG-III) を用い、皮膜断面の気孔率は皮膜の代表的な位置について、画像処理 (装置: 三谷商事製, ソフト名: ウィンループ) して求めた。

(2) 溶射皮膜の欠陥検査

溶射皮膜形成後の Al 容器全長を、工業用 X 線透視装置 (フィリップス社製 MG-161 型) を用いて、皮膜のはく離、クラック、“ふくれ”等の欠陥の有無を調べた。

(3) 溶射皮膜の密着性評価

皮膜の密着性は、Fig. 5 に示すように Al 容器から試料を採取し、皮膜を平板状に伸ばし、さらに皮膜面を外側にした状態で 90°C に折り曲げてクラックを発生させた後、そのクラック部位を実体顕微鏡 (ニコン製 SMZ-U 型) を用いて観察する方法で評価した。この評価方法は、量産中の Al 容器内壁面への溶射皮膜の品質管理試験方法として採用しているもので⁴⁻⁶⁾、密着性の高い皮膜では、折り曲げ部において、クラックが発生するのみであるのに対して、密着性の低い皮

膜では、クラックとともに、はく離や皮膜粒子の脱落現象が起こることによって、両者を定性的に判別することができる方法である。

3. 実験結果および考察

3.1 高 Cr-Fe 合金スプラットの扁平挙動に及ぼす予熱温度の影響

3.1.1 スプラットの扁平形態に及ぼす予熱温度の影響

Al 基材温度の違いによる粒子の扁平形態 SEM 像を Fig. 6 に示した。基材温度が 273 K と 293 K では、粒子は扁平状を示さず、その表面に丸みをもつ粒子として付着しており、また粒子周辺の基材面には、衝突粒子の飛散による極微細な粒状粒子が多数観察され、基材面との濡れ性が非常に悪い状態を呈している。基材温度が 353 K になると、粒子は扁平傾向を示し、基材面と接触した中心部から外側に向かって細長く伸びた扁平形態(スプラッシュ状スプラット)を示した。温度が 433 K 以上に上昇すると、粒子の扁平形態は急激に変化し、ほぼ円盤状の扁平形態(ディスク状スプラット)を形成し、また飛散粒子も著しく減少して、全面が基材面とよく濡れた状態にあることを示している。さらに温度が上昇し、503 K になると粒子の濡れ性はより向上し、飛散粒子もほとんどなくなり真円に近いディスク状スプラットを形成し、基材面に対して全面的に密着した状態となる。また、その最外周部は中心部に比べ、やや盛り上がっているように観察された。

3.1.2 スプラットの断面形状に及ぼす予熱温度の影響

Al 基材温度の違いによる扁平粒子の断面状況を Fig. 7 に示す。基材の温度が 293 K では、粒子は基材面とのすき間が多く観察され、また粒子は球状化しており、基材面との濡

Fig. 6 Flat configuration (SEM) of high Cr-Fe alloy sprayed particles with different Al substrate preheating temperatures.

れ性が非常に悪い状態にあることが確認された。スプラッシュ状スプラットを形成する 353 K では、粒子は扁平状を示し、基材面との濡れ性はやや向上しているものの、中心部から細長く伸びている粒子には、基材面とのすき間が多く見られ、密着していないことが分かった。ディスク状スプラットを形成する 433 K 以上の温度では、粒子は基材面とよく濡れ、全面が密着した状態にあることが確認された。また、扁平粒子の厚さは、約 1~4 μm であり非常に薄く、均等に拡がり、その最外周は盛り上がった形状であることが再確認された。

以上の結果から、高 Cr-Fe 合金溶射粒子のスプラット挙動は、基材温度の影響を強く受け、293 K では球状化して基材との密着性に乏しい形態を示すのに対して、433 K 以上の温度では、ディスク状を呈するとともに、基材との濡れ性がよくなり、皮膜の密着性の向上に寄与する状況が観察された。

3.2 Al 容器の予熱温度と高 Cr-Fe 合金溶射皮膜の性状

3.2.1 溶射皮膜の一般性状に及ぼす予熱温度の影響

Al 容器の予熱温度と皮膜厚さおよび皮膜の気孔率との関係を Fig. 8 に示し、各温度での代表的な皮膜断面組織を Fig. 9 に示した。皮膜の厚さは 55~65 μm の範囲内であ

Fig. 7 Cross section structure (SEM) of high Cr-Fe alloy sprayed particles with different Al substrate preheating temperatures.

Fig. 8 Relationship between preheating temperature of Al container and coating thickness, porosity of coating.

り、均等な膜厚を示し、また、皮膜の気孔率も 3.0~4.0% の範囲で変動は小さく、光学顕微鏡で観察される皮膜そのもののマイクロ組織性状に対する温度の影響は認められなかった。しかし、Al 容器の予熱温度の影響は、皮膜の密着性に大きく現れ、予熱温度が 288~363 K の範囲内では、ほぼ全面にわたって皮膜が基材と分離し、383 K でも局所的な皮膜のはく離が認められた。その一方で、予熱温度が 403~503 K に上昇すると、皮膜のはく離は全く観察されず、良好な密着状態を呈していた。

以上の結果から、Al 容器の予熱温度は、皮膜のマイクロ組織に変化を与えることが少なく、密着性に大きな影響を及ぼし、またこの原因が成膜の初期過程において、Al 容器面に衝突した溶射粒子のスプラットの形態に大きく依存していることが明らかとなった。

3.2.2 溶射皮膜の密着性に及ぼす予熱温度の影響

Fig. 10 に溶射皮膜の X 線像を示す。Al 容器の内壁面に形成された皮膜は、Al 容器の予熱温度が 288 から 343 K の間で広範囲にわたってのはく離し、363 から 403 K で少量のクラックが見られ、413 K では極少量の“ふくれ”が観察された。温度が 433 K 以上では、皮膜に欠陥は観察されず、良好な密着性が得られた。Fig. 11 に 90° 曲げ試験後の皮膜外観を示した。曲げ試験後の皮膜は、予熱温度 288 から 343 K の間で、折り曲げられた皮膜のはく離はほぼ全域がはく離し、温度が上昇するにつれ、はく離部分の面積が徐々に少なくなり、433 K 以上で皮膜にはく離は観察されず、高い密着性が認められ、溶射皮膜の X 線像の結果とよく一致した。また、皮膜のはく離部の面積は、Al 容器の“くびれ”部位から離れるに従い少なくなる傾向を示した。

これまでの結果 (Fig. 10, Fig. 11) をまとめて Table 3 に示した。溶射皮膜の密着性は、Al 容器の予熱温度に大きく影響され、皮膜の欠陥 (はく離、クラック、ふくれ) は予熱温度の上昇につれて減少した。また Al 容器の温度が 433 K 以上では皮膜に欠陥の発生は認められず、Al 容器内壁面に対して高い密着性が得られていることを確認した。

Fig. 9 Cross sectional microstructures of sprayed high Cr-Fe alloy coatings after polished.

以上の X 線像の評価および皮膜の曲げ試験結果から、良好な密着性を有する皮膜の形成が可能な Al 容器の最低予熱温度は 433 K であることが明らかとなった。この予熱温度

Fig. 10 Observation result by using X-ray irradiation onto high Cr-Fe alloy coatings with different Al container preheating temperatures.

は、Fig. 9 の皮膜断面のミクロ組織観察から得られた最低予熱温度の 403 K に比較すると、30 K 程度の温度差が認められるものの、その差はわずかである。ミクロ組織観察は、観察部が局部的に限定される一方、微視的な変化の有無まで判別できる試験方法の性格が、最低予熱温度の判定を低温側へ移動させた原因と考えられる。Al 容器の予熱温度が高いほど、具体的には 433 K 以上の予熱を行うことによって、高い密着性を有する皮膜の形成が可能であることが判明し、定性的ながら生産技術上の有力な知見が得られた。なお、今後、Al 容器の予熱温度と溶射皮膜の密着強さの関係を定量的に調査する予定である。

Fig. 12 は、Al 容器の予熱温度と溶射皮膜形成後の Al 容器の温度変化を測定したものである。溶射ガンが Al 容器の内壁部を上下移動するのに要する時間は、約 25 秒前後であるが、予熱温度の低い Al 容器では、溶射後は 400 K 以上にまで温度が上昇し、逆に予熱温度が高くなると空冷が効果的

Fig. 11 Appearance (OM) of high Cr-Fe alloy coatings after bending tests with different Al container preheating temperatures.

Table 3 Presence of peeling and cracking of sprayed coating.		
Preheating temperature of Al container (K)	X-ray observation	OM Observation
288	×	×
313	×	×
343	×	×
363	△	×
383	△	×
403	△	△
413	△	△
433	○	○
453	○	○
473	○	○
503	○	○

Peeling, Cracking: ○ Not present, △ Small amount present, × Present.

に作用する結果 Al 容器からの放熱量が多くなって、皮膜形成後は温度が低下していることが分かった。高い密着性を有する皮膜が得られる最低予熱温度の 433 K 付近では、溶射

Fig. 12 Relationship between preheating temperature of Al container and Al container temperature of after spraying.

前後における Al 容器の温度はほとんど変化せず、プラズマ熱源による入熱量と Al 容器の外側からの放熱量がほぼ平衡状態にあることがうかがえる。電池用の Al 容器は軽量であるものの、融点が低く予熱温度が高くなると、容器の変形や機械的強度の低下などの問題が懸念されたが、予熱温度の高温側では、Al 容器が冷却される方向にあることは、予熱温度の管理に重点を置いた生産技術の確立が可能となり、多量生産上の有効な知見が得られた。

4. 結 言

高温型 NAS 電池の Al 円筒容器内壁面に施工する耐硫化腐食防止用の 75 mass% 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、溶射皮膜の密着性に及ぼす基材の予熱温度の影響について、溶射粒子の偏平挙動との関係から実験検討し、下記の結果を得た。

(1) 溶射粒子の偏平形態は、予熱温度の違いにより大きく

変化し、温度が上昇するにつれて、スプラッシュ状からディスク状に変化し、433 K 以上で溶射粒子の偏平形態が急激に変化して、Al 基材面によく濡れて、高密着状態のディスク状スプラットを形成することが認められた。

(2) Al 円筒容器内壁面に形成された溶射皮膜は、予熱温度が上昇するにつれ、ふくれやはく離などの皮膜欠陥は減少し、433 K 以上で良好な密着性を有する溶射皮膜が形成された。

(3) 予熱温度による溶射粒子の偏平挙動と Al 円筒容器の予熱温度による溶射皮膜の密着性には、相関性が認められ、Al 円筒容器の予熱温度をディスク状スプラットが得られる 433 K 以上とすることにより優れた密着性を有する溶射皮膜が形成された。また、溶射粒子の偏平挙動を調べることは、密着性の高い溶射皮膜を形成するための有効な技術手段であることが確認された。

本研究の実施および実験結果の検討に際しては、豊橋技術科学大学、教授 工学博士 福本昌宏先生から、懇切なご指導を頂いたことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) *Thermal Spray Hand-Book*: Ed. JTSC (SHINGIJUTSU KAIHATSU CENTER 1986) 25.
- 2) E. C. Oswecki: *Peoc*. 3rd NTSC (1990) 109-112.
- 3) T. Yoshida: *Proc. JIM. Autumn Meetings* (1994) 84.
- 4) A. Okuno, Y. Harada and T. Ando: *Thermal Spray* **41** (2004) 1-6.
- 5) T. Ando and Y. Harada: *Thermal Spray* **42** (2005) 68-74.
- 6) T. Ando and Y. Harada: *J. Japan Inst. Metals* **70** (2006) 213-219.
- 7) K. Furuta, A. Bitou and M. Shohmura: *NGK Review* No. 60 (2004) 10-24.
- 8) L. Bianchi and F. Blein: 1994 *Thermal Spray Industrial Applications* (ASM International, U.S.A., 1994) 569-574.
- 9) V. Pershin, M. Lufitha, S. Chandra and J. Mostaghimi: *J. Thermal Spray Technology* **12** (2003) 370-376.
- 10) T. Haure, A. Denoirjean, P. Tristant and H. Hidaigo: *Proc. ITSC 2004 Poster Session Paper* No. 54.
- 11) M. Fukumoto, S. Kato and I. Okane: *J. Japan. Inst. Metals* **58** (1994) 1191-1195.
- 12) N. Mifune and Y. Harada: *Mater. Trans.* **45** (2004) 1788-1793.