

平成 22 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高温環境下における高機能溶射皮膜の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成 23 年 9 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 財団法人大阪科学技術センター

目次

第1章	研究開発の概要	
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	… 2
1-2	研究開発体制	… 6
1-3	成果概要	… 9
1-4	当該研究開発の連絡窓口	… 11
第2章	窒化物系溶射皮膜の研究開発	
2-1	窒化物系溶射材料の開発	… 13
2-2	窒化物系溶射施工条件の開発	… 14
2-3	試験片へ形成した窒化物系溶射皮膜の検証	… 17
	a) 高温環境下での耐摩耗性	… 17
	b) 高温環境下での耐熱性（反応性）	… 22
	c) 表面研削加工後の表面粗さ	… 22
2-4	第2章のまとめ	… 22
第3章	硝子粉末攪拌装置への窒化物系溶射皮膜の施工及び検証	
3-1	硝子粉末攪拌装置への窒化物系溶射施工	… 24
3-2	硝子粉末攪拌装置へ形成した窒化物系溶射皮膜の検証	… 24
3-3	第3章のまとめ	… 24
第4章	全体総括	
4-1	研究開発成果	… 26
4-2	研究開発後の課題及び他分野への展開	… 26

第 1 章

研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

液晶ディスプレイ製造装置及び太陽電池、電気自動車用リチウムイオン電池の製造に関する分野は、非常に大きな市場規模に急成長し、我が国の国際競争力の強化が急務になっている。これらの分野の製造技術に欠かせないのが硝子やリチウム材などの粉末材料の焼成・攪拌工程であり、近年、液晶ディスプレイの高性能化により、攪拌する硝子粉末の粒径が微細化の傾向にある。

上記の液晶ディスプレイの製造に用いられる硝子粉末の微細化に伴い川下製造業者のニーズとして、これまでの常温環境下から高温環境下での硝子粉末攪拌装置の長寿命化が求められている。

これまでは、液晶ディスプレイ用硝子製造メーカーにおいて微細な硝子粉末を常温環境下で攪拌しており、上記の従来技術として硝子粉末攪拌装置への耐摩耗目的で、**アルミナ溶射皮膜仕様**が採用されていたが、高温環境下におけるアルミナ溶射皮膜では物性が低下し早期摩耗が生じる。

そこで、**焼結体貼付け仕様**が採用された。この焼結体は、高温環境下での耐熱衝撃性、耐摩耗性、耐食性に優れた特徴を有するため、硝子粉末攪拌装置に採用されているが、この焼結体の貼付けでは使用する接着剤が高温環境下に耐えられず、接着剤の溶出・焼結体の剥離などの課題がある。

1-1-2 研究開発の目的

本研究開発は、上記の従来技術の課題を克服する高温環境下での耐熱衝撃性、耐摩耗性、耐反応性に優れた**窒化物系溶射皮膜仕様**の研究開発を行なうことを目的としている。

1-1-3 研究開発の目標

本研究開発は、川下製造業者での実際の製造工程に基づき、高温環境下での微細な硝子粉末の攪拌に耐え得る窒化物系溶射皮膜を実用化するものであり、本件の高度化目標は、以下の通り硝子粉末攪拌装置の長寿命化である。

【本件の高度化目標】

高温環境下にて、窒化物系溶射皮膜で、現在の常温時のアルミナ溶射皮膜と同等以上の稼働が可能であること

本件の高度化目標の達成のために、窒化物系溶射皮膜の研究開発を実施し、従来よりも耐熱衝撃性、耐摩耗性、耐反応性に優れた高機能溶射皮膜の実用化を行なう。これらを実現するために2つのサブテーマを挙げ、それぞれの概要を記す。

サブテーマ①：窒化物系溶射皮膜の研究開発

本件の高度化目標の実現のために、プラズマ溶射法に適した窒化物系の溶射材料の開発を行なう。更に、それらを用いた溶射施工条件を開発するためにテストピースへ施工し、形成された窒化物系溶射皮膜の検証を行なう。このサブテーマ①により形成される窒化物系溶射皮膜の目標値は、以下の通りである。

【表 1. サブテーマ①における目標値】

目標項目	目標値
a) 高温環境下での耐摩耗性（摩耗量）	$9.31 \times 10^{-14} \text{m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 以下
b) 高温環境下での耐熱性（反応性）	硝子粉末と反応しない(凝着しない)
c) 表面研削加工後の表面粗さ	Ra : $3.0 \mu\text{m}$ 以下

サブテーマ②：硝子粉末攪拌装置への窒化物系溶射皮膜の施工及び検証

サブテーマ①で得られたテストピースでの検証結果から窒化物系溶射材料及び溶射施工条件の仕様を選定し、実際に川下製造業者にて使用される硝子粉末攪拌装置へ溶射施工を行ない、使用寿命を検証する。この使用寿命が、本件の高度化目標値を満たすことを目的とする。

1-1-4 研究開発の概要

この従来技術よりも、高温環境下での耐熱衝撃性、耐摩耗性、耐食性に優れた窒化物系溶射皮膜を硝子粉末攪拌装置へ実用化するために2つのサブテーマを挙げ、各々の概要を記す。

サブテーマ①：窒化物系溶射皮膜の研究開発

前述の高度化目標の実現のために、下記の①-1、①-2、①-3の開発を行なう。

①-1. 窒化物系溶射材料の開発

プラズマ溶射法に適合した窒化物系溶射材料の開発を行なう。これまでの株式会社シンコーメタリコンでの基礎研究及び実績データを基に窒化物系溶射材料の結晶構造、添加剤の成分・比率及び粒度の異なる窒化物系溶射材料の開発を行なう。

実際には、後述の①-2.にて溶射施工条件の開発を行ない、①-3.にて形成された窒化物系溶射皮膜の検証結果及びこれまでの実績データから仕様の調整・追加等の見直しを図ることとなる。

①-2. 窒化物系溶射施工条件の開発

前述①-1.にて開発を行なった窒化物系溶射材料の特性に適合する溶射施工条件を、これまでの株式会社シンコーメタリコンの溶射施工に関するノウハウと基礎研究での施工実績を融合して導き出す。そのためにテストピースへテスト溶射を行なう。①-2.では、溶射皮膜として安定形成することにポイントを絞る。そのため、溶射フレーム速度を上げ、過度に熔融しない方向で、各溶射施工パラメータを設定する。

安定した溶射皮膜の形成を確認したテストピースについて、①-3.にて形成した窒化物系溶射皮膜の特性を検証する。ただし、溶射皮膜として形成したとしても、明らかに過度の脱落が生じる等の溶射皮膜としての問題がある場合は、①-3.の検証を行なわないこともある。

①-3. 試験片へ形成した窒化物系溶射皮膜の検証

前述の①-1.及び①-2.にて形成した窒化物系溶射皮膜が表1.のサブテーマ①における目標値を満たしているか検証を行なう。

検証には、以下のa)～c)の方法を用いる。

a)高温環境下での耐摩耗性

高温摩擦摩耗試験を行なう。試験球を回転する平板形状の溶射皮膜へ押し当て、溶射皮膜の摩耗痕の断面積及び摺動円の半径・荷重・試験球の回転距離から摩耗量を算出し、窒化物系溶射皮膜が試験条件を同一にした窒化物系焼結体仕様の摩耗量の実績値($9.31 \times 10^{-14} \text{m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)と比較し同等以下

であるかを検証する。

b) 高温環境下での耐熱性(反応性)

硝子粉末をテストピース上に置き、加熱炉を用いて高温環境下での硝子粉末との反応性を検証する。

c) 表面研削加工後の表面粗さ

従来技術のアルミナ溶射仕様では、溶射後に表面研削加工し摩擦係数を抑えることにより、耐摩耗性を向上させている。本件も同仕様の表面研削加工を実施し、検証する。

サブテーマ② : 硝子粉末攪拌装置への窒化物系溶射皮膜の施工及び検証

サブテーマ①で得られたテストピースでの検証結果から窒化物系溶射材料及び溶射施工条件の仕様を選定し、実際に川下製造業者にて使用される硝子粉末攪拌装置へ施工し検証することにより、形成された窒化物系溶射皮膜が本件の高度化目標を満たすことを目的とする。

②-1. 硝子粉末攪拌装置への窒化物系溶射施工

サブテーマ①にて開発した窒化物系溶射材料及び溶射施工条件を用い、川下製造業者にて使用される硝子粉末攪拌装置へ窒化物系溶射施工及び表面研削加工(Ra:3.0 μm以下)を行なう。

②-2. 硝子粉末攪拌装置へ形成した窒化物系溶射皮膜の検証

前述の②-1にて形成した窒化物系溶射皮膜が本件の高度化目標を満たしているか検証を行なう。

1-2 研究開発体制

1-2-1 研究組織及び管理体制

本プロジェクト事業の管理・運営は、財団法人大阪科学技術センターが実施する。

本プロジェクト事業が適切かつ効果的に運営され、所期の目的が達成されると共に大きな成果が得られるよう、また、適切な経費の執行がなされるようプロジェクトの運営・管理を行う。

事業管理者の所在地及び研究実施場所は、以下の通りとする。

・事業管理者

【財団法人大阪科学技術センター】

(最寄り駅：大阪市営地下鉄本町駅)

〒550-0004 大阪府大阪市西区靱本町 1-8-4

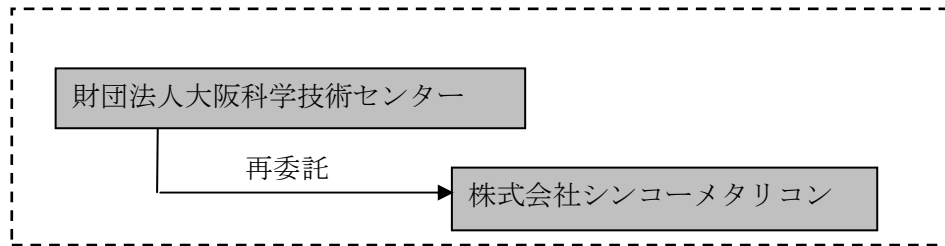
・研究実施場所

【株式会社シンコーメタリコン】

(最寄り駅：西日本旅客鉄道東海道本線草津線三雲駅)

〒520-3222 滋賀県湖南市吉永 405

(1) 研究組織（全体）



総括研究代表者(PL)

所属：株式会社 シンコーメタリコン

役職：技術部 技術課 部長

氏名：吉田 満

副総括研究代表者(SL)

所属：株式会社 シンコーメタリコン

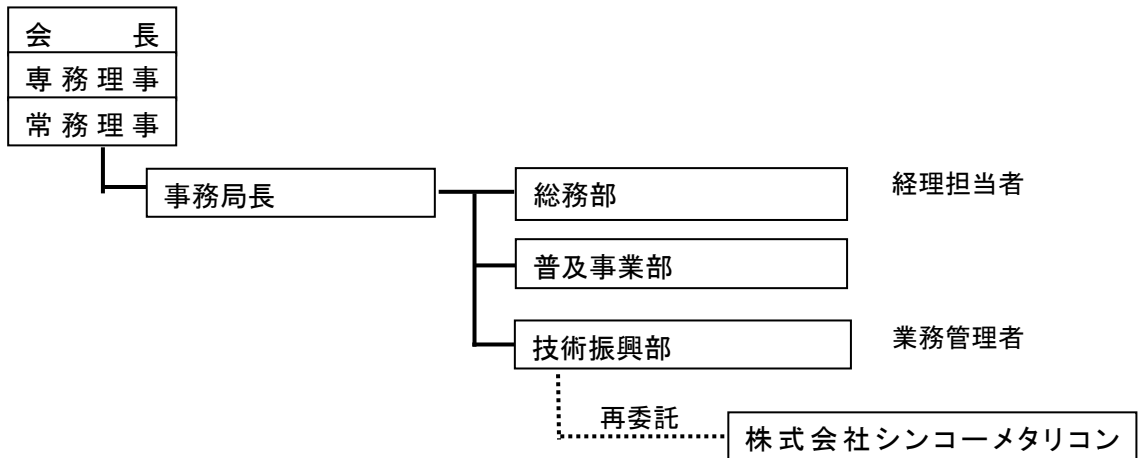
役職：技術部 技術課 課長

氏名：大塚 正

(2) 管理体制

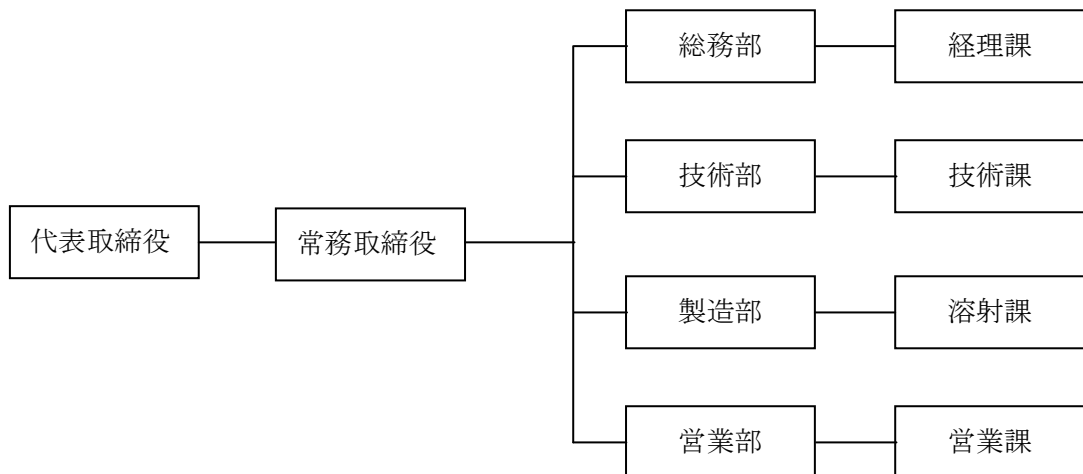
・事業管理者

【財団法人大阪科学技術センター】



・再委託先

【株式会社シンコーメタリコン】



(3) プロジェクトの管理員及び研究員

・事業管理者

【財団法人大阪科学技術センター】

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
脇坂 啓司	技術振興部 副部長	③
本間 克己	技術振興部 調査役	③
吉田 守	技術振興部 参事	③

・再委託先

【株式会社シンコーメタリコン】

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
吉田 満	技術部 部長	①、②
大塚 正	技術部 技術課 課長	①、②
近藤 元幸	技術部 技術課 主任	①、②
小本 隆	製造部 溶射課 課長	①、②
谷 将志	製造部 溶射課 係長	①、②

1-3 成果概要

本研究開発では、高温環境下での耐熱衝撃性、耐摩耗性、耐食性に優れた窒化物系溶射皮膜を硝子粉末攪拌装置へ実用化することを目的としている。本研究開発では、この目的達成のために、2つのサブテーマを挙げている。各々のサブテーマ別に得られた成果は次の通りである。

サブテーマ①. 窒化物系溶射皮膜の研究開発

①-1. 窒化物系溶射材料の開発

窒化物系溶射材料は、A相・B相・C相の3種類の結晶構造を有する窒化物系溶射材料を開発し、各々の結晶構造について、添加剤の成分・比率の異なる計22種類の仕様の窒化物系溶射材料の開発を行なった。(秘匿情報のため、結晶構造の種類に関しては記号A, B, Cで表す)

その中で結晶構造においては、A相とC相に比べ、B相の窒化物系溶射材料は、溶射皮膜として成膜しにくい及び形成された溶射皮膜も粗く、また脱落も多いため、粒子間結合力が低く、窒化物系溶射材料としては適切ではないことを確認した。

その後、残りのA相とC相の窒化物系溶射皮膜の検証を進めたところ、①-3.のa)高温環境下での耐摩耗性の検証において、A相の窒化物系溶射皮膜の方が高温環境下に対して優れていることを確認した。

一方、添加剤においては、酸化物a(秘匿情報のため、添加剤に関しても記号で表す)を用いた仕様が最も安定して溶射皮膜を形成し、且つ形成した溶射皮膜においても脱落の少ないことを確認した。更に、酸化物aの添加比率を段階的に変化させて検証したところ、窒化物系と酸化物aの添加比率を50%ずつにした仕様が最も脱落が少なく粒子間結合力が強固であることを確認した。

これらの結果から、本件の高度化目標を満たす窒化物系溶射材料としてA相の結晶構造を有する50%酸化物aを添加させた仕様の窒化物系溶射材料を開発し、この仕様を最適な窒化物系溶射材料として確定した。

①-2. 窒化物系溶射施工条件の開発

①-1.にて開発した窒化物系溶射材料を用いて、溶射施工条件の開発を行なった。溶射施工パラメータとしては、特に使用するプラズマガスの種類及び使用量が形成する窒化物系溶射皮膜に影響を与えていることを確認した。窒素ガスとヘリウムガスのどちらをプラズマガスに用いた方が窒化物系溶射皮膜の成膜に優位であるか検証したところ、成膜量においては大きな差異は見られなかったものの、窒素ガスにて形成させた窒化物系溶射皮膜の方が脱落が少なく、常温での摩耗試験においても耐摩耗性が優れていることを確認した。更に窒素ガスの使用量が多いほど成膜量が増加する傾向にあることを確認した。これらの内容を踏まえ、窒化物系溶射に最適な溶射施工条件を開発し、確定した。

①-3. 試験片へ形成した窒化物系溶射皮膜の検証

①-1. 及び①-2. にて開発した窒化物系溶射材料及び溶射施工条件を用い、テストピースへ形成した窒化物系溶射皮膜について、下記の a)～c)の検証項目を満たしているか検証を行なった。

a) 高温環境下での耐摩耗性

高温摩擦摩耗試験機を用い、高温環境下に対して、形成した溶射皮膜の耐摩耗性の検証を行なった。

既に前述の①-1. 及び①-2. の段階で、溶射施工時の安定性、成膜量及び形成した溶射皮膜の脱落・粒子間結合力の結果から絞り込みを進めており、検証した窒化物系溶射皮膜の仕様は、A相とC相の結晶構造を有し、共に添加剤として酸化物 a を 50%添加した 2 仕様の窒化物系溶射材料を用いたもので行なった。両者は、常温時には脱落や粒子間結合力に大きな差異は見られなかったが、高温環境下での高温摩擦摩耗試験では耐摩耗性に大きな差異が確認できた。明らかに A 相の窒化物系溶射材料を用いた仕様の方が優れており、この A 相の仕様の方で **a) 高温環境下での耐摩耗性**の目標設定値(耐摩耗性)を満たしていることを確認した。

b) 高温環境下での耐熱性(反応性)

形成した窒化物系溶射皮膜上に硝子粉末を置き、加熱炉を用いて、高温環境下での硝子粉末との反応性の検証を行なった。

これも既に前述の①-1. 及び①-2. の段階で、溶射施工時の安定性、成膜量及び形成した溶射皮膜の脱落・粒子間結合力の結果から絞り込みを進めており、前述の **a) 高温環境下での耐摩耗性**と同じく、A相とC相の結晶構造を有し、共に添加剤として酸化物 a を 50%添加した 2 仕様の窒化物系溶射材料を用いて検証を行なった。

更に、加熱前後の窒化物系溶射皮膜の結晶構造を X 線回折により検証し、相変移の有無を確認した。

どちらの仕様ともに、加熱処理による硝子粉末の凝着や反応は確認されず、更に、加熱前後の結晶構造の相変移は見られなかった。

両仕様ともに、**b) 高温環境下での耐熱性(反応性)**の目標設定を満たしていることを確認した。

c) 表面研削加工後の表面粗さ

形成した窒化物系溶射皮膜の表面を研削加工し、目標設定値である表面粗さ 3.0 μ mRa 以下を得られるか検証を行なった。

これについても、前述と同様の 2 仕様の窒化物系溶射材料を用い検証を行ない、両仕様ともに、**c) 表面研削加工後の表面粗さ**の目標設定値を満たしていることを確認した。

サブテーマ②. 硝子粉末攪拌装置への窒化物系溶射皮膜の施工及び検証

②-1. 硝子粉末攪拌装置への窒化物系溶射施工

サブテーマ①にて開発した窒化物系溶射材料及び溶射施工条件を用い、川下製造業者にて使用される硝子粉末攪拌装置へ窒化物系溶射施工及び表面研削加工を行った。表面研削加工後に表面粗さを測定し、サブテーマ①のテストピースと同様に表面粗さが $3.0 \mu\text{mRa}$ を満たしていることを確認した。

②-2. 硝子粉末攪拌装置へ形成した窒化物系溶射皮膜の検証

前述の②-1.にて形成した窒化物系溶射皮膜が本件の高度化目標を満たしているか検証を行ない、本件の高度化目標値を満たしていることを確認した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

〒550-0004 大阪市西区靱本町1丁目8番4号

(財)大阪科学技術センター

技術振興部 TEL: 06-6443-5322 Fax: 06-6443-5319

脇坂 啓司 Email: wakisaka@ostec.or.jp

本間 克己 Email: honma@ostec.or.jp

吉田 守 Email: yoshida@ostec.or.jp

第2章

窒化物系溶射皮膜の研究開発

第2章 窒化物系溶射皮膜の研究開発

プラズマ溶射に適した窒化物系溶射材料の開発を行ない、それを用いた最適な溶射施工条件を確立し、テストピースに対して溶射皮膜の形成及び検証を行なった。

2-1. 窒化物系溶射材料の開発

以下に本研究開発にて開発した計 22 種類の窒化物系溶射材料を示す。

まず、初めに No. 1～No. 12 までの試作開発を行ない、結晶相の絞り込みを行なった。その後、絞り込みを行なった 2 種類の結晶相について、No. 13～18 にて添加剤の種類を増やした仕様で試作開発を行なった。No. 19～22 は初めの酸化物 a を添加させた試作材料 (No. 1～12) が良好だったため、更に添加剤の比率を追加した。また、添加剤の酸化物 a の結晶構造には、A 相を用いた。詳細な内容は、後述の 2-2. 窒化物系溶射施工条件の開発にて示す。

【表 2. 開発した窒化物系溶射材料の仕様一覧表】

No.	試作材料名	窒化物系 結晶相	添加剤	成分(添加剤の比率)	
				窒化物系	添加剤
1	A100	A 相	無し	100%	0%
2	A 92a		酸化物 a	92%	8%
3	A 75a			75%	25%
4	A 50a			50%	50%
5	B 100	B 相	無し	100%	0%
6	B 92a		酸化物 a	92%	8%
7	B 75a			75%	25%
8	B 50a			50%	50%
9	C 100	C 相	無し	100%	0%
10	C 92a		酸化物 a	92%	8%
11	C 75a			75%	25%
12	C 50a			50%	50%
13	A 50b	A 相	酸化物 b	50%	50%
14	A 50c		酸化物 c	50%	50%
15	A 50d		酸化物 d	50%	50%
16	C 50b	C 相	酸化物 b	50%	50%
17	C 50c		酸化物 c	50%	50%
18	C 50d		酸化物 d	50%	50%
19	A 25a	A 相	酸化物 a	25%	75%
20	A 10a			10%	90%
21	C 25a	C 相	酸化物 a	25%	75%
22	C 10a			10%	90%

2-2. 窒化物系溶射施工条件の開発

前述の 2-1. **窒化物系溶射材料の開発**により開発した窒化物系溶射材料を用いて、この 2-2. **窒化物系溶射施工条件の開発**では窒化物系溶射材料に適合する溶射施工条件を導き出すために試験片へ溶射施工を行なっている。

また、ここでのテスト溶射は、安定して窒化物系溶射皮膜の形成が可能であるか(形成される溶射皮膜の成膜量)を重要ポイントとして定めている。

更に、当初は、後述の 2-3. **試験片へ形成した窒化物系溶射皮膜の検証**にて、形成した全ての窒化物系溶射皮膜に対して高温環境下での耐摩耗性試験や耐熱性(反応性)試験等の評価を行なうことも検討していたが、窒化物系溶射皮膜として形成しても、明らかに形成が不安定であるものや成膜量が著しく低いもの、溶射皮膜の断面観察を行なった上で溶射皮膜粒子の脱落が多く粒子間結合力が低いもの等は、2-2. **窒化物系溶射施工条件の開発**の段階で、実機での採用は不可能と判断し、除外することで、選定及び絞り込みを行なっている。

溶射施工パラメータとしては、プラズマガスの種類及び使用量が安定した窒化物系溶射皮膜の形成及び成膜量に影響を与えることを検証した。プラズマガスは、窒素とヘリウムの 2 種とし、ガス流量を変化させて窒化物系溶射材料への有利性を検証した。

窒化物系溶射皮膜としては、全てヒュームとなり、全く成膜しなかった仕様は、『**成膜しなかった**』と記述し、他には、成膜はしたものの、爪で擦るとボロボロと脱落した仕様は、『**著しく脱落が多い**』、爪で擦っても脱落はそれほどしないが溶射皮膜の断面検証時の研磨時に明らかに粒子間結合力が低いため、脱落が多い仕様は、『**断面研磨時に脱落が多い**』とし、それ以外の断面検証時まで脱落が見られない仕様については、『**成膜した**』と記述する。

溶射皮膜の断面観察においては、断面研磨機を用い、溶射皮膜断面を鏡面にした後、光学顕微鏡にて観察し断面状態の検証を行なった。

<窒化物系材料に酸化物 a を添加させた仕様の結果>

・ A 相の窒化物系材料に酸化物 a を添加させた溶射材料による施工結果

A 相の結晶構造を有する窒化物系材料に酸化物 a を添加させた窒化物系溶射材料を確認したところ、A50a の窒化物系溶射材料が最も脱落が見られず、粒子間結合力が強く、安定して溶射皮膜として形成していることを確認した。

・ B 相の窒化物系材料に酸化物 a を添加させた溶射材料による施工結果

前述の A 相に続き、B 相の結晶構造を有する窒化物系材料に酸化物 a を添加させた窒化物系溶射材料を確認したところ、『成膜しなかった』または、成膜したとしても『断面研磨時に脱落が多い』という結果になり、窒化物系溶射材料としての優位性は低いことを確認した。

・ 21 相の窒化物系材料に酸化物 a を添加させた溶射材料による施工結果

A 相、B 相に続き、C 相の結晶構造を有する窒化物系に酸化物 a を添加させた窒化物系材料を確認したところ、C 50a が粒子間結合力も強く、安定して溶射皮膜として形成していることを確認した。

<窒化物系材料に酸化物 a 以外の添加剤を用いた仕様の結果>

・ A 相の窒化物系材料に酸化物 a 以外の添加剤を用いた溶射材料による施工結果

A 相の結晶構造を有する窒化物系材料に酸化物 b、酸化物 c、酸化物 d の 3 種類の添加剤を用いた窒化物系溶射材料のテスト溶射を実施した。なお、前述の酸化物 a を添加剤として用いた窒化物系溶射皮膜の形成結果から、B 相の結晶構造を有する仕様は適正ではないと判断しテスト溶射は実施しなかった。更にプラズマガスは、これまでのテスト施工結果から窒素ガスを使用する仕様で施工を行なった。

【表 3. A 相-酸化物 a 以外添加の窒化物系溶射材料の成膜量】

No.	試作材料名	結晶相	プラズマガス (流量 : scfh)	1 パス当たりの成膜量 ($\mu\text{m} / \text{Pass}$)
13	A 50b	A 相	窒素(40~100)	成膜しなかった (プラズマトーチが小さい)
14	A 50c		窒素(90)	断面研磨時に脱落が多い 20.1 $\mu\text{m}/\text{pass}$
15	A 50d		窒素(90)	断面研磨時に脱落が多い 18.0 $\mu\text{m}/\text{pass}$

新たに 3 種類の添加剤を用いて、窒化物系溶射皮膜としての優位性を検証したが、前述の酸化物 a を添加剤とした仕様にて形成した窒化物系溶射皮膜よりも、明らかに脱落が多く、実機評価できない結果となった。

・C相の窒化物系材料に酸化物 a 以外の添加剤を用いた溶射材料による施工結果

A相と同様にC相の結晶構造を有する窒化物系材料に添加剤として酸化物 b、酸化物 c、酸化物 d の 3 種類を用いた窒化物系溶射材料のテスト溶射を実施した。

【表 4. C相-酸化物 a 以外添加の窒化物系溶射材料の成膜量】

No.	試作材料名	結晶相	プラズマガス (流量 : scfh)	1 パス当たりの成膜量 ($\mu\text{m} / \text{Pass}$)
16	C 50b	C 相	窒素(40~100)	成膜しなかった (プラズマトーチが小さい)
17	C 50c		窒素(40~100)	著しく脱落が多い
18	C 50d		窒素(40~100)	著しく脱落が多い

C相についても、3種類の添加剤を用いて、窒化物系溶射皮膜としての優位性を検証したが、前述のA相と同様に酸化物 a を添加剤とした仕様にて形成したものよりも、明らかに脱落が多く、実機評価できない結果となった。

<窒化物系溶射材料及び窒化物系溶射施工条件の開発結果 >

前述の 2-1. 窒化物系溶射材料の開発及び 2-2. 窒化物系溶射施工条件の開発の結果から、窒化物系材料が 100%の仕様では、溶射皮膜として形成できないことを確認した。

また、結晶構造は A 相と C 相を有した仕様が B 相よりも優位であることを確認した。

添加剤においては、計 4 種類の添加剤にてテスト溶射を行なったが、酸化物 a を使用した仕様が最も脱落が少なく粒子間結合力の高い、且つ安定した溶射施工が可能であった。溶射時のプラズマガスにおいては、窒素ガスとヘリウムガスとの差異は、形成される窒化物系溶射皮膜の結晶構造からは違いが見られなかったが、同一溶射材料の脱落の程度や断面状態、耐摩耗性等から窒素ガスの方が脱落の少ない、緻密な皮膜形成が成されており、これは、窒化物成分のため、溶射皮膜として形成される際に窒素ガス中で熔融または半熔融した方が優位であることが推測される。

これらの結果を踏まえ、2-3. 試験片へ形成した窒化物系溶射皮膜の検証においては、A相とC相の窒化物系材料に酸化物 a を 50%添加した『A50a』及び『C 50a』の窒化物系溶射材料を用い、窒素ガスを用いて施工した 2 仕様に絞り込み、検証を行なうこととする。

2-3. 試験片へ形成した窒化物系溶射皮膜の検証

試験片へ形成した窒化物系溶射皮膜における検証項目は、以下の a)～c) の 3 項目である。既に前述までの 2-1. 窒化物系溶射材料の開発及び 2-2. 窒化物系溶射施工条件の開発の段階で絞り込みを進めており、溶射施工時の安定性、成膜量及び形成した溶射皮膜の脱落・粒子間結合力等の確認結果から、形成する窒化物系溶射皮膜の仕様は、A 相と C 相の結晶構造を有し、共に添加剤として酸化物 a を 50% 添加させた窒化物系溶射材料『A50a』と『C 50a』の 2 仕様に加えプラズマガスとして窒素ガスを使用した仕様に絞り込んでおり、この 2 仕様について、a)～c) の項目の検証を行なった。

a) 高温環境下での耐摩耗性

高温摩擦摩耗試験機を用い、高温環境下に対して、形成した窒化物系溶射皮膜の耐摩耗性の検証を行なった。

試験方法としては、高温環境下と同条件まで昇温させた環境下にて、試験球を回転する平面形状の窒化物系溶射皮膜に押し当て、溶射皮膜の摩耗痕の断面積及び摺動円の半径・荷重・試験球の回転距離から摩耗量を算出し、設定した目標値を達成しているか検証した。

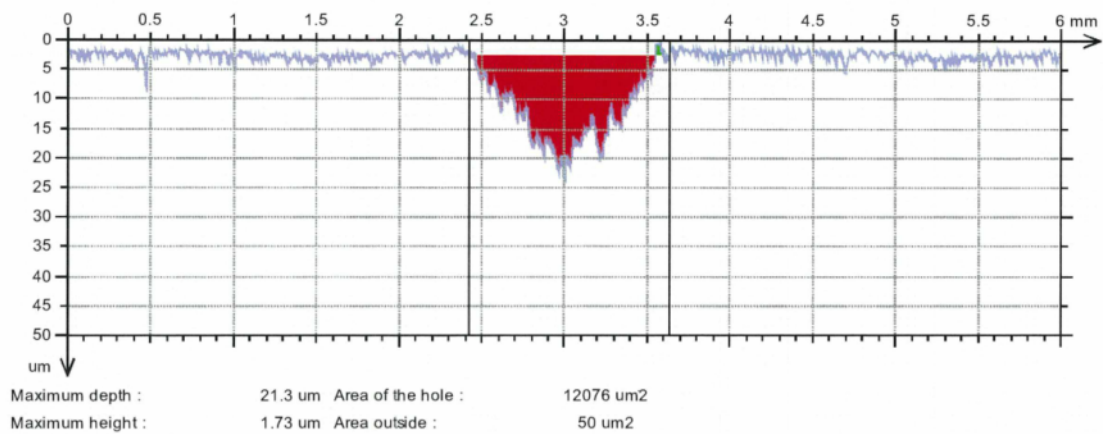
＜高温摩擦摩耗試験の結果① …『A50a』による窒化物系溶射皮膜＞

高温摩擦摩耗試験の試験結果を以下に示す。

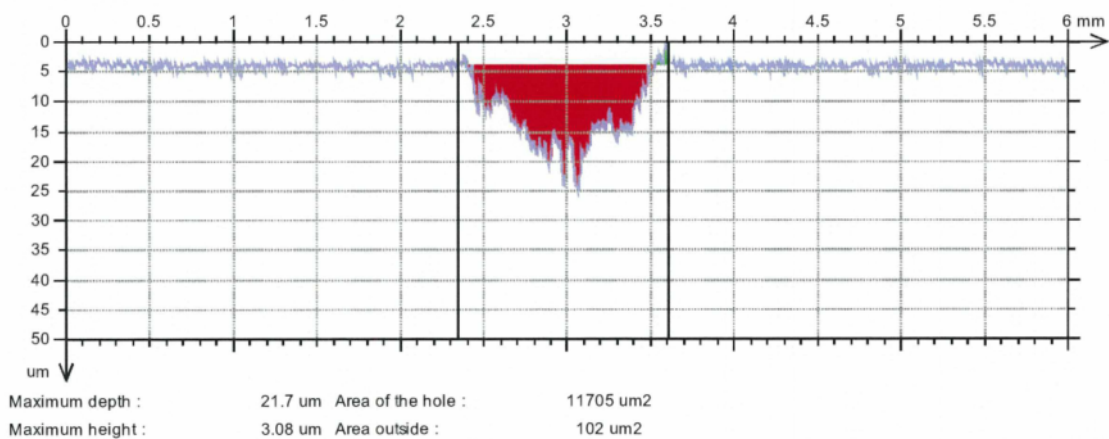
測定箇所は、#1～#4の4箇所とし、その4箇所の平均値から摩耗量(目標値として掲げた単位は【 $\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 】であるが、表中の比摩耗量は【 m^2/N 】となっている。どちらも、同じ意味)を算出している。

『A50a』にて形成した窒化物系溶射皮膜の比摩耗量は、 7.39×10^{-14} 【 $\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 】であった。この値は、本研究開発にて耐摩耗性の目標値として掲げた 9.31×10^{-14} 【 $\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 】以下の値を示しており、目標を達成していることを確認した。

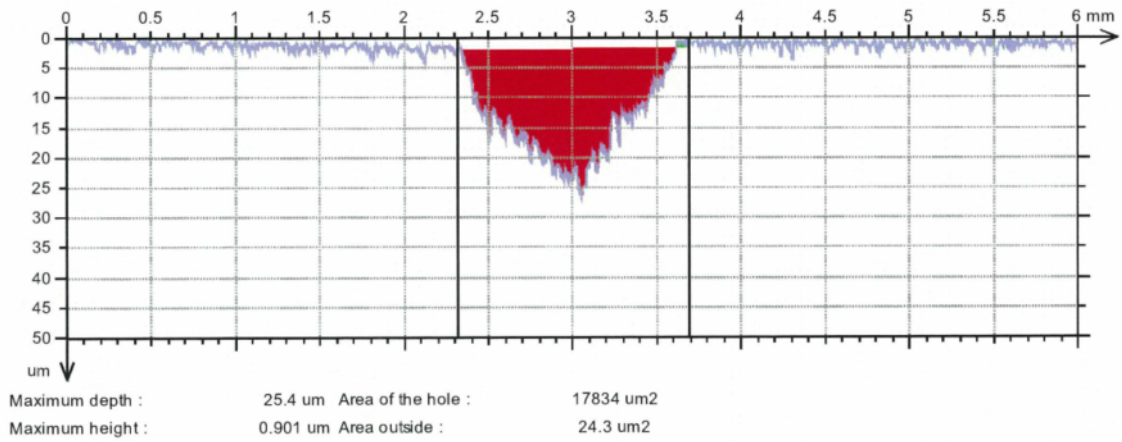
#1 : 12076 μm^2



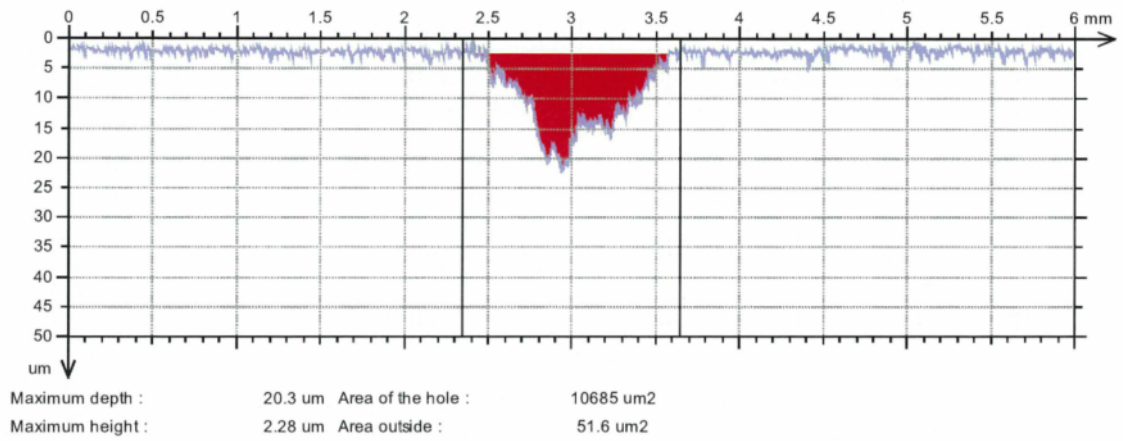
#2 : 11705 μm^2



#3 : 17834 μm^2



#4 : 10685 μm^2



【表 5. 『A 50a』 の摩擦摩耗試験結果】

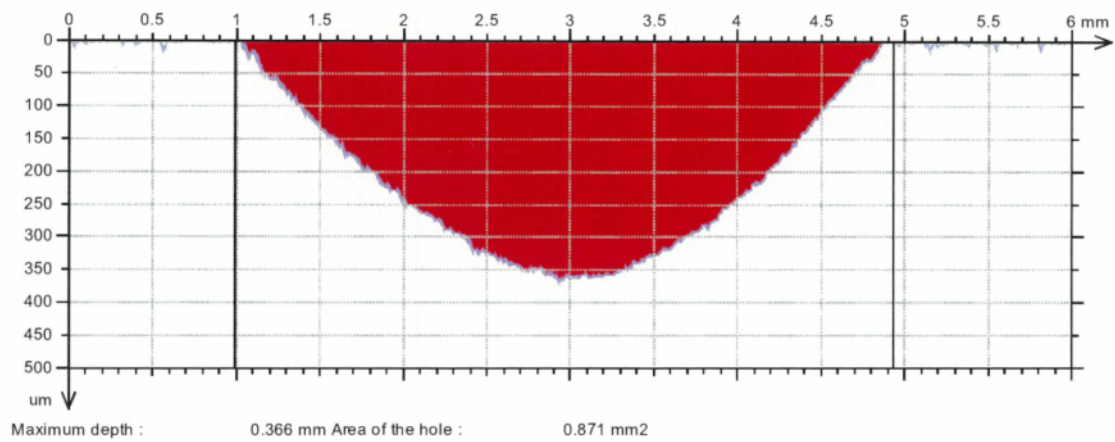
項目	測定・算出結果
S1[μm^2]	12076
S2[μm^2]	11705
S3[μm^2]	17834
S4[μm^2]	10685
平均	13075
摩耗体積[m^3]	7.39×10^{-10}
比摩耗量[m^2/N]	7.39×10^{-14}

＜高温摩擦摩耗試験の結果② … 『C50a』による窒化物系溶射皮膜＞

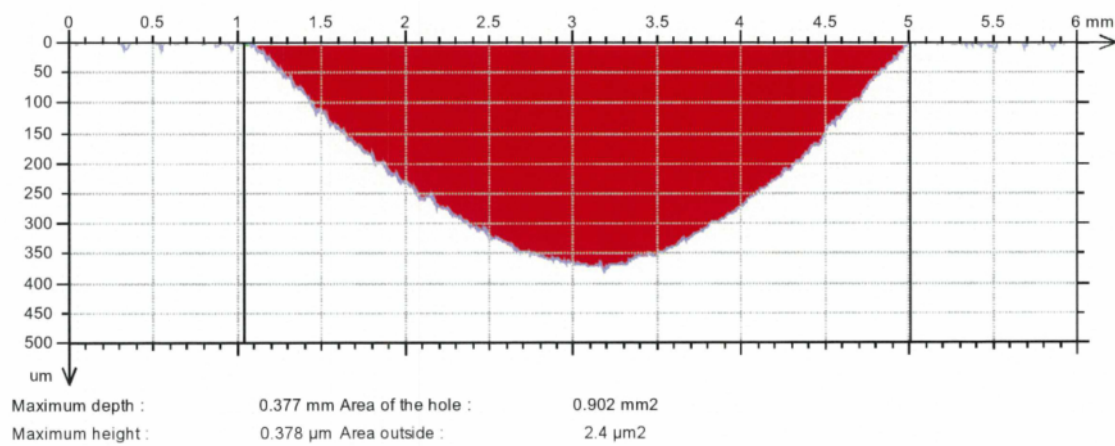
前述の『A50a』と同様に『C50a』についても、測定箇所を4箇所とし、その4箇所の平均値から摩耗量を算出した。

『C50a』にて形成した窒化物系溶射皮膜の比摩耗量は、 1.32×10^{-13} $[\text{m}^3/\text{N} \cdot \text{m}]$ であった。摩耗痕を示す以下の赤色の断面積からも、明らかに前述の『A50a』より摩耗量が多いことが確認できる。この値は、本研究開発にて耐摩耗性の目標値として掲げた 9.31×10^{-14} $[\text{m}^3/\text{N} \cdot \text{m}]$ の値より耐摩耗性が低い結果となっており、目標を達成していないことを確認した。

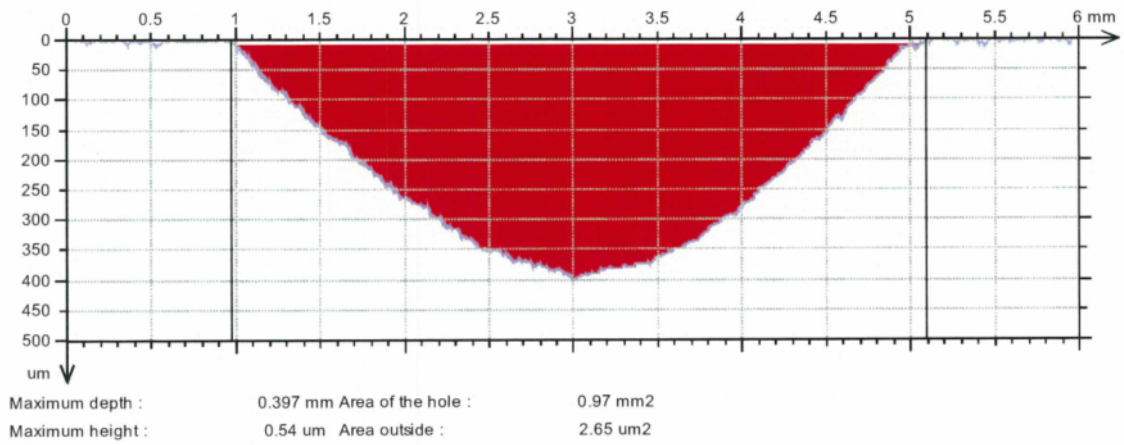
#1 : 871000 μm^2



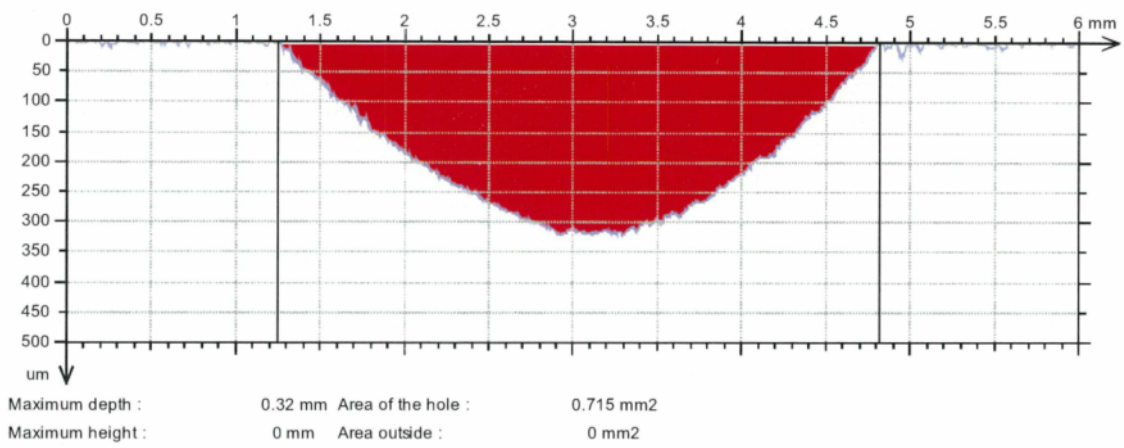
#2 : 902000 μm^2



#3 : 970000 μm^2



#4 : 715000 μm^2



【表 6. 『C 50a』の摩擦摩耗試験結果】

項目	測定・算出結果
S1[μm^2]	871000
S2[μm^2]	902000
S3[μm^2]	970000
S4[μm^2]	715000
平均	864500
摩耗体積[m ³]	4.89×10^{-8}
比摩耗量[m ² /N]	4.89×10^{-12}

b) 高温環境下での耐熱性（反応性）

硝子粉末を窒化物系溶射皮膜の上に置き、加熱炉を用いて高温環境下での窒化物系溶射皮膜の耐熱性及び硝子粉末との反応性を検証した。

<耐熱性(反応性)試験の結果①>

試験の結果を以下に記す。初めに硝子粉末を配置した箇所及び配置しなかった箇所の窒化物系溶射皮膜の表面状態を走査型電子顕微鏡にて確認したが、特に変化は見られなかった。また、『A 50a』及び『C 50a』ともに、加熱試験による窒化物系溶射皮膜と硝子粉末との反応及び凝着は確認されなかった。

c) 表面研削加工後の表面粗さ

従来技術のアルミナ溶射施工では、溶射後に表面研削加工を行ない、摩擦係数を抑えることにより、耐摩耗性を向上している。ここでは同様に、形成した窒化物系溶射皮膜に表面研削加工を行ない、触針式表面粗さ計を用いて、本研究開発に掲げた目標値を満たしているか検証を行なった。

検証した『A 50a』及び『C 50a』ともに、本研究開発にて掲げた目標項目を達成していることを確認した。

2-4 第2章のまとめ

下記の表の通り、当初計画していた目標値を達成した。この目標値を達成した仕様にて、第3章の硝子粉末攪拌装置への窒化物系溶射皮膜の施工及び検証に進むこととする。

【表 7. 第2章窒化物系溶射皮膜の研究開発の目標達成結果】

目標項目	目標値	達成状況
高温環境下での耐摩耗性（摩耗量）	高温摩擦摩耗試験にて摩耗量 $9.31 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 以下	・高温摩擦摩耗試験にて、摩耗量 $7.39 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ であることを確認し、目標を達成した。
高温環境下での耐熱性（反応性）	加熱試験にて硝子粉末と反応及び凝着しない	・加熱後に硝子粉末と反応及び凝着していないことを確認し、目標を達成した。 ・走査型電子顕微鏡にて、加熱前後の溶射皮膜の表面状態を確認し、変化は見られなかった。
表面研削加工後の表面粗さ	$Ra : 3.0 \mu\text{m}$ 以下	・触針式表面粗さ計にて、表面研削加工後の表面粗さを測定し、 $Ra : 3.0 \mu\text{m}$ 以下であることを確認し、目標を達成した。

第 3 章

硝子粉末攪拌装置への 窒化物系溶射皮膜の施工及び検証

第3章 窒化物系溶射皮膜の研究開発

第2章にて得られた試験片の検証結果から、窒化物系溶射材料及び溶射施工条件の仕様を選定した。本章では、実際に川下製造業者にて使用される硝子粉末攪拌装置へ施工し、形成された窒化物系溶射皮膜が本件の高度化目標を満たしているか検証した。

3-1. 硝子粉末攪拌装置への窒化物系溶射施工

第2章にて開発した窒化物系溶射材料及び溶射施工条件を用い、川下製造業者にて使用される硝子粉末攪拌装置へ窒化物系溶射施工及び表面研削加工を行ない、完成した。

3-2. 硝子粉末攪拌装置へ形成した窒化物系溶射皮膜の検証

前述の通り、川下製造業者にて使用される硝子粉末攪拌装置へ形成した窒化物系溶射皮膜が本件の高度化目標を満たしているか検証した。

高度化目標の稼働時間経過後に硝子粉末攪拌装置の内部及び関連パーツを検証したところ、窒化物系溶射皮膜が残存しており、川下製造業者からのニーズである高温環境下において、耐摩耗性、耐熱衝撃性、耐食性を有していることを確認した。

3-3. 第3章のまとめ

前述の第2章にて開発した窒化物系溶射材料及び溶射施工条件を用いて、本章では、川下製造業者が使用する硝子粉末攪拌装置へ窒化物系溶射施工及び表面研削加工を施し、高温環境下において、実機評価を行ない、高度化目標を満たしていることを確認した。

第4章 全体総括

4-1 研究開発成果

一般に、窒化物系材料は安定した熔融状態を持たないことから原材料の熔融を前提とする溶射法での成膜は極めて困難であるとされてきたが、本研究開発成果として、溶射法に適合する窒化物系溶射材料を開発し、更に、その開発した窒化物系溶射材料に適合する溶射施工条件を開発することにより、この窒化物系溶射皮膜の形成及び実機評価を実現することが出来た。

この窒化物系溶射皮膜の特性は、高温環境下に耐え得る耐熱性を有し、且つ高い耐摩耗性を有した溶射皮膜である。これまでの各種の溶射皮膜では、このような特性を有していることは皆無であったため、今まで溶射が適用されていなかった他の事業（アプリケーション）への展開についても活用可能であると考えられる。

更に、本研究開発にて取り組んだ窒化物系材料以外にも、同様に安定した熔融状態を持たないことを理由に、溶射法に取り入れることができない特性の材料は、数多く存在する。そのような材料についても、本研究開発成果を水平展開することで、新たに溶射法として取り入れることが出来る可能性が見出せた。これも、本研究開発の大きな成果と言える。

4-2 研究開発後の課題及び他分野への展開

今後の課題として、溶射施工費用の低コスト化が挙げられる。特に今回の窒化物系溶射材料は、特殊仕様であるため、この製造コストの低下が量産及び今後の事業展開において、非常に重要なポイントとなる。

その他の分野においても、これまで焼結体でしか実用化されなかった窒化物系材料が本研究開発にて得られた研究開発結果により、溶射特性を活かした広範囲の複雑形状にも対応可能となり、これまで溶射自体が採用されなかった分野の新たな技術シーズになるものと確信している。

以上