

平成 27 年度

革新的ものづくり産業創出連携促進事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「太陽電池材料の製造における高硬度化・ち密化を実現した  
ボロンカーバイド(B<sub>4</sub>C)溶射皮膜の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成 28 年 11 月

担当局 近畿経済産業局

補助事業者 一般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	… 2
(2) 研究目標	… 4
(3) 研究開発の取り組み評価	… 5
(4) 当該研究開発の連絡窓口	… 9
第2章 本編	… 10
1.高硬度化・ち密化を実現したボロンカーバイド溶射皮膜の研究開発	… 11
1-1.ボロンカーバイド溶射材料の開発	… 11
1-2.新たな溶射法の開発	… 11
1-3.最適な溶射施工条件の開発	… 12
1-4.ボロンカーバイド溶射皮膜の検証(試験片)	… 17
2.太陽電池材料の粉碎・攪拌装置への施工及び検証	… 19
2-1.太陽電池材料の粉碎・攪拌装置への溶射施工	… 19
2-2.ボロンカーバイド溶射皮膜の検証(太陽電池材料の粉碎・攪拌装置)	… 20
第3章 全体総括	… 21
1.研究開発成果	… 22
2.研究開発後の課題	… 22
3.事業化展開	… 22

# 第 1 章

## 研究開発の概要

## (1) 研究開発の背景

近年、太陽電池及び二次電池に関する分野は、市場規模の拡大に向け、常に技術革新が要求されており、我が国の国際競争力の強化が急務となっている。これらの分野の製造技術に欠かせないのが電池の原料となる粉末材料を微細に粉砕し攪拌する工程である。

この工程において、川下製造業者では、生産効率を高め、低コスト化及び電池エネルギーの高効率化を実現するため、短時間に大量の電池材料粉末を効率良く、均一に微細化を行なう必要があるが、高効率な粉砕・攪拌を実現する反面、生産性の向上に伴い高負荷が攪拌ミル内部にかかり、攪拌ミル内部へは、更なる高度な耐摩耗性が要求されることとなった。この耐摩耗性が低下すると、単に攪拌ミルの使用寿命が短くなるだけでなく、攪拌ミル基材の摩耗金属粉が発生し、それが不純物として電池材料粉末へ混入するため、製品品質に重大な影響を及ぼすことになる。このため、川下製造業者からは、この攪拌ミル内部における耐摩耗性の課題を克服し、電池材料粉末の高品質化及び粉砕・攪拌装置の長寿命化による大幅な低コスト化が求められている。

これまでの研究開発の動向について、以下に示す。

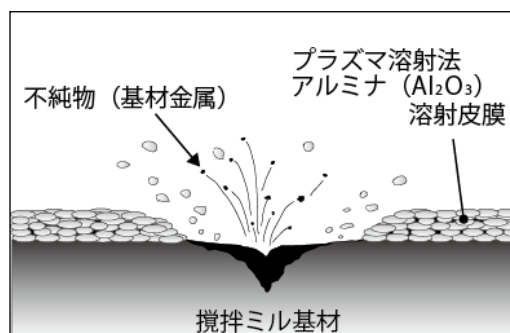
### ①従来技術「アルミナ( $Al_2O_3$ )溶射皮膜」とその課題

攪拌ミル内部には、攪拌ミル(ステンレス)基材の摩耗による不純物の混入防止のため、数ある表面改質技術の中からプラズマ溶射法によるアルミナ溶射皮膜(有効皮膜厚み  $200\mu m$ 【図 1.】)が採用されてきたが、耐摩耗性の不足により早期に摩耗が生じるため 320 時間程度の使用が限界である。

耐摩耗性に優れた WC サーメット溶射皮膜等も存在するが、溶射皮膜の成分が粉砕・攪拌装置にて製造される電池材料粉末へ混入しても支障が無い成分に限定されるため、一部のセラミック溶射皮膜に限られている。

また、溶射皮膜を厚くすることも可能ではあるが、残留応力による割れや密着力の低下が懸念され抜本的な対策に至っていない。

#### 従来技術



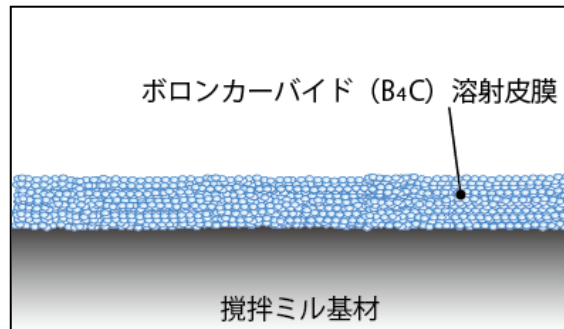
【図 1. 従来までのプラズマ溶射法によるアルミナ溶射皮膜】

### ②新技術「ボロンカーバイド( $B_4C$ )溶射皮膜」

本件は、ダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素(CBN)に次ぐ高硬度であり、溶射皮膜として最高硬度となる可能性のある、従来にはない大幅に耐摩耗性を向上させた『ボロンカーバイド(以下  $B_4C$ (※1))溶射皮膜』を開発し、従来技術の課題克服を目指す。【図 2.】

加えて、本件の  $B_4C$  は電池材料粉末に混入しても支障が無い成分である。

### 新技術



【図 2. 本件にて開発するボロンカーバイド溶射皮膜】

#### ③高硬度でち密な「ボロンカーバイド( $B_4C$ )溶射皮膜」実現のための課題

この大きな可能性を秘めている『 $B_4C$  溶射皮膜』は、未だ耐摩耗性用途での実用化には至っていない。その理由は、この『 $B_4C$ 』の材料特性が高硬度及び高融点であるが故に従来までの溶射法では十分な塑性変形が得られずに溶射皮膜の高硬度化・ち密化の実現に至っていない。更に『 $B_4C$ 』の比重がアルミナの約 3 分の 2 と非常に軽く、従来までの乾燥した粉末材料では溶射施工時の流動性の確保も困難である。

#### ④課題克服のための取り組み

本件では、これらの課題である溶射材料の十分な塑性変形を得ること及び溶射皮膜の更なるち密化を実現するために、新たな溶射法及び溶射材料の開発を行なうことにより、高硬度化・ち密化を実現したボロンカーバイド( $B_4C$ )溶射皮膜の形成を目指す。

#### ⑤弊社での基礎研究(これまでの取り組み)

これまでも弊社では、この新たな溶射法において『アルミナ溶射皮膜』での基礎研究を進めている。この基礎研究においては、従来よりも、ち密なアルミナ溶射皮膜の形成が確認できる。この基礎研究の実績データを基に本件の『 $B_4C$  溶射皮膜』の開発を進める。

##### ・プラズマ溶射法によるボロンカーバイド( $B_4C$ )溶射皮膜

また『 $B_4C$  溶射皮膜』においても、一般的なプラズマ溶射法による基礎研究を進めており、ち密な溶射皮膜形成及び成膜効率に課題はあるものの、 $320\mu\text{m}$  までの『 $B_4C$  溶射皮膜』の形成を確認している。

## (2) 研究目標

本研究開発は、前述のように従来にはない耐摩耗性を向上させた『**B<sub>4</sub>C 溶射皮膜**』の研究開発を行なうことを目的としている。

以下に本研究開発の目標を示す。

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、高度な耐摩耗性が要求される使用環境において、電池材料粉末の粉碎・攪拌に耐え得る『**B<sub>4</sub>C 溶射皮膜**』を実用化するものであり、本件の高度化目標は、この電池材料粉末の粉碎・攪拌装置の長寿命化である。この高度化目標を達成することにより、電池材料粉末の高品質化及び粉碎・攪拌装置の長寿命化に伴うマシンダウンタイムの短縮による大幅な低コスト化が実現する。

### 【本件の高度化目標】

電池材料粉末の粉碎・攪拌装置において、『**B<sub>4</sub>C 溶射皮膜**』で 1500 時間以上の稼働が可能であること

この高度化目標の達成のために『**B<sub>4</sub>C 溶射皮膜**』の研究開発を実施し、従来よりも大幅に耐摩耗性を向上させた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. 高硬度化・ち密化を実現したボロンカーバイド溶射皮膜の研究開発

本件の高度化実現のため、従来にはない高硬度化・ち密化を実現した B<sub>4</sub>C 溶射皮膜を目指す。この B<sub>4</sub>C 溶射皮膜を実現させるために B<sub>4</sub>C 溶射材料、新たな溶射法の確立及び最適な溶射施工条件を開発する。その後、試験片へ溶射皮膜を形成し目標設定値を満たしているか検証を行う。このサブテーマ1により形成される B<sub>4</sub>C 溶射皮膜の目標は、以下の通りである。

【表 1. サブテーマ1における目標】

目標項目	目標
a) 断面気孔率 (画像解析法)	従来よりも、大幅にち密化し、気孔率を低減する。 (従来までのアルミナ溶射皮膜:10%程度)
b) 断面硬度 (ビッカース硬度試験法)	従来よりも、大幅に高硬度化する。 (従来までのアルミナ溶射皮膜:Hv 900 程度)
c) 粒子間結合力 (ブラストエロージョン試験)	従来よりも、大幅に摩耗量を減少する。 (従来までのアルミナ溶射皮膜:6.90×10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> 程度)

## サブテーマ 2. 太陽電池材料の粉砕・攪拌装置への施工及び検証

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最適な  $B_4C$  溶射材料、新たな溶射法の確立及び最適な溶射施工条件を選定し、実際に川下製造業者にて使用される粉砕・攪拌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 1500 時間以上を満たすことを目的とする。

### (3) 研究開発の取り組み評価

この従来にはない耐摩耗性に優れた  $B_4C$  溶射皮膜を電池材料粉末の粉砕・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。

#### 1. 高硬度化・ち密化を実現したボロンカーバイド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. ボロンカーバイド溶射材料の開発

本件にて開発する新たな溶射法に適合した  $B_4C$  溶射材料開発のために、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  $B_4C$  溶射材料仕様パラメータの異なる材料をサーベイし最適な  $B_4C$  溶射材料の開発を行なう。

本件の溶射材料において要求される最も重要な要素として、溶射材料を安定供給させるための流動性の確保が挙げられる。

この流動性を確保するために前述の項目を組み合わせた試作材料を製作し、試作評価後、仕様選定の絞り込みを行なう。更に 1-2. 新たな溶射法の開発や 1-3. 溶射施工条件の開発を行うことで更に仕様選定の絞り込み進めた上で、1-4. にて形成された  $B_4C$  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. 新たな溶射法の開発

開発した溶射材料を溶射施工時のフレームへ供給し、安定した溶射施工が可能となるように開発を行う。これまでの基礎研究から本件は、適切な溶射材料投入ノズル径と絞り形状となる燃焼室チャンバーが重要なポイントであることを見出しており、最適な選定を行う。

前述の  $B_4C$  溶射材料との相性とも関連するため、 $B_4C$  粒子の閉塞や堆積等の課題が確認された際には、適宜、フィードバックを行う。

##### 1-3. 最適な溶射施工条件の開発

前述 1-1 及び 1-2 にて開発を行なった  $B_4C$  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。

1-3. では、安定した溶射施工が可能であるかが重要なポイントとなる。

この 1-3. にて絞り込んだ仕様に対して、1-4. にて B<sub>4</sub>C 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、著しく成膜効率等の溶射皮膜としての問題がある場合は、1-4. の検証を行なわないこともある。

#### 1-4. ボロンカーバイド溶射皮膜の検証(試験片)

前述の 1-1, 1-2, 1-3 にて形成した B<sub>4</sub>C 溶射皮膜が表 1. のサブテーマ①における目標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)断面気孔率

試験片に形成した B<sub>4</sub>C 溶射皮膜断面の気孔率を画像解析法にて測定し、この気孔率の測定値が、事前に設定した目標を満たしているかを検証する。

##### b)断面硬度

B<sub>4</sub>C 溶射皮膜断面の硬度をビッカース硬度計にて測定し、このビッカース硬度値が事前に設定した目標を満たしているかを検証する。

##### c)粒子間結合力

前述の a) 断面気孔率及び b) 断面硬度の目標設定値を達成した試験片について、形成した B<sub>4</sub>C 溶射皮膜の粒子間結合力をプラストエロージョン試験法により検証し、減少体積が事前に設定した目標を満たしているかを検証する。

この試験は、実際の川下製造業者の使用環境を想定しており、耐摩耗性を評価する上では、後述 2-2. の実際の太陽電池材料の粉碎・攪拌装置での溶射皮膜の検証に次ぐ重要な検証として位置付けている。そのため、a) 断面気孔率及び b) 断面硬度の測定を行い、これらの測定結果を目安に c) 粒子間結合力の検証に進む

上記の a)～c)による検証データを基にフィードバックが必要な項目及び進め方を検討する。

## 2. 太陽電池材料の粉碎・攪拌装置への施工及び検証

前述の 1. で得られたテストピースでの検証結果から選定した B<sub>4</sub>C 溶射皮膜の仕様を実際に川下製造業者にて使用される粉碎・攪拌装置へ施工し、形成された B<sub>4</sub>C 溶射皮膜が、実際の川下製造業者の使用環境に対し本件の高度化目標を満たしているかを検証する。

### 2-1. 太陽電池材料の粉碎・攪拌装置への溶射施工

前述の 1. にて開発された B<sub>4</sub>C 溶射皮膜の形成を川下製造業者にて使用される粉碎・攪拌装置へ行なう。



## 2-2. ボロンカーバイド溶射皮膜の検証(太陽電池材料の粉砕・攪拌装置)

前述の 2-1 にて形成した B<sub>4</sub>C 溶射皮膜が本件の高度化目標 1500 時間以上の稼働を満たしているか検証する。

### (4) 研究開発体制 (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、一般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、研究開発推進委員会にて成果報告と議論を実施した。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・管理を行なった。

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

【一般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丁目8番4号

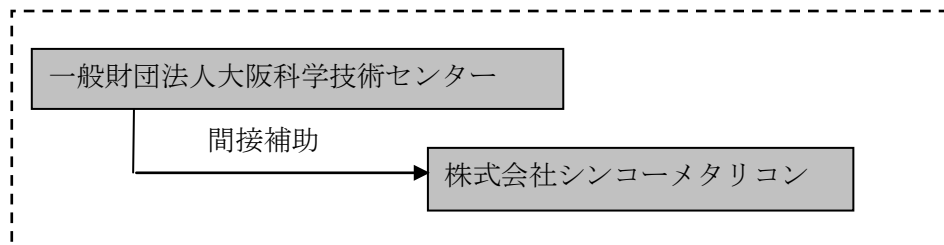
#### ・研究実施場所

【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

### ○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：取締役技術部 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

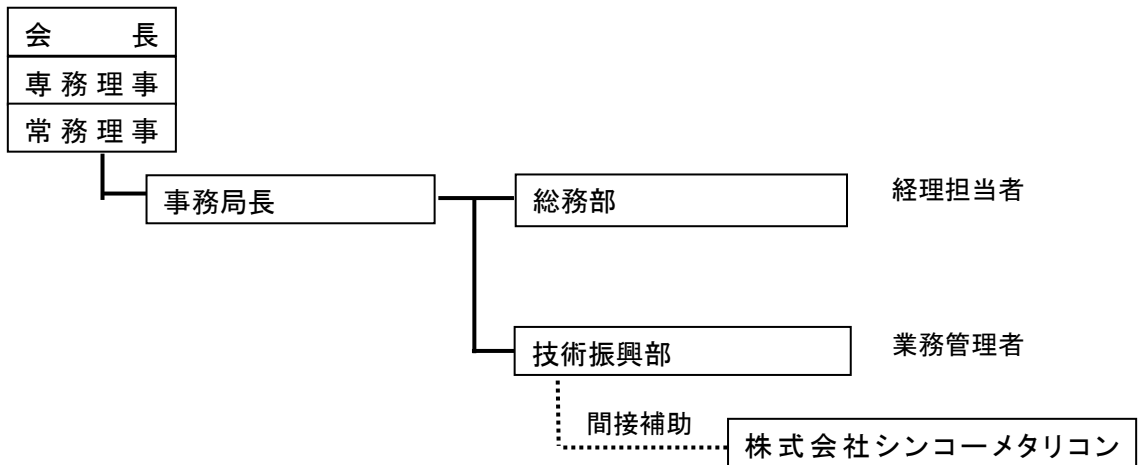
役職：技術部 技術課 課長

氏名： 大塚 正

○管理体制

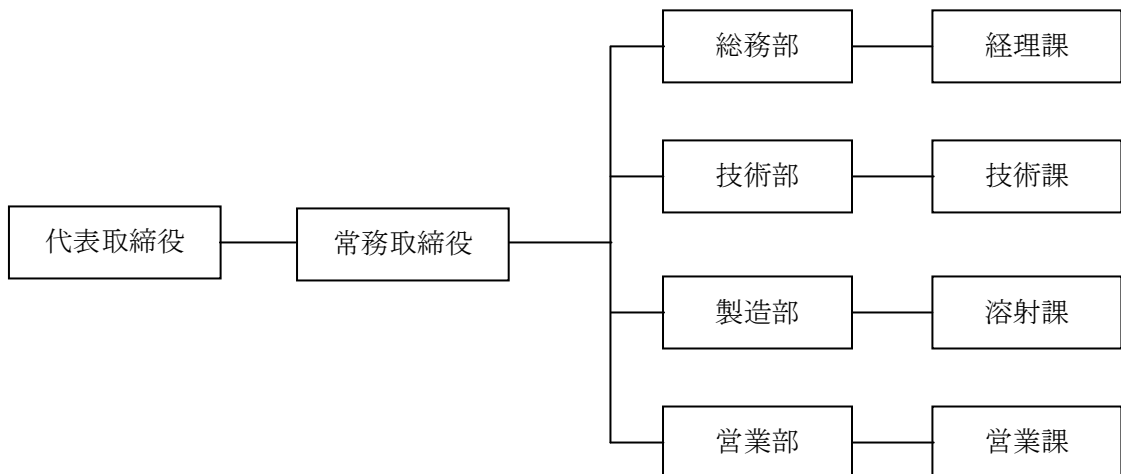
・事業管理機関

【一般財団法人大阪科学技術センター】



・間接補助事業者

【株式会社シンコーメタリコン】



○プロジェクトの管理員及び研究員

・事業管理者

【一般財団法人大阪科学技術センター】

氏名	所属・役職
小島 一哉	常務理事・技術振興部長
森山 昌己	技術振興部・副部長
川口 満	技術振興部・副部長
田中 健一	技術振興部・調査役
中山 幸子	技術振興部

・間接補助事業者

【株式会社シンコーメタリコン】

氏名	所属・役職
吉田 満	取締役技術部 部長
大塚 正	技術部 技術課 課長
近藤 元幸	技術部 技術課 係長
綾野 道雄	取締役製造部 部長
小本 隆	製造部 溶射課 課長

○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

一般財団法人 大阪科学技術センター

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

川口 満 Email: : m.kawaguchi@ostec.or.jp

田中 健一 Email: : kenichi.tanaka@ostec.or.jp

## 第 2 章

### 本論

## 1. 高硬度化・ち密化を実現したボロンカーバイド溶射皮膜の研究開発

本件の新たな溶射法に適合する  $B_4C$  溶射材料の開発、及び最適な溶射施工条件を開発し、試験片へ溶射皮膜を形成し検証を行なった。

### 1-1. ボロンカーバイド溶射材料の開発

これまで、弊社にて進めてきた基礎研究結果を基に、 $B_4C$  溶射材料の各仕様パラメータから、形成する  $B_4C$  溶射皮膜の特性に関連する重点項目を抽出し、この抽出した項目に目標を設定した。(以下の項目は、その抽出した項目からの抜粋である。)

#### <目標設定項目>

- ・  $B_4C$  粒子径 …  $B_4C$  粒子径は、設計目標は、従来までのプラズマ溶射法に対して、微細な粒子径の狙いで設定を行なった。
- ・ 流動性 … 本件にて開発するボロンカーバイド溶射材料において、この『流動性』が、量産時の溶射材料の安定供給に大きな影響を及ぼす最も重要なパラメータとなる。言い換えれば、本件では、この優れた『流動性』を得るために、その他の各パラメータの仕様選定を行なっており、本件では、この『流動性』に目標設定値を定め、目標設定値を満たしているかの確認を行った。

上記に関して、各種パラメータの異なる計 18 種類の  $B_4C$  溶射材料を試作し、溶射施工に進める前の段階で、流動性について検証を行なった。

その結果、 $B_4C$  粒子径の異なる 2 種類の仕様を選定した。この選定した  $B_4C$  溶射材料を用いて、後述の開発を進めた。

### 1-2. 新たな溶射法の開発

前述のボロンカーバイド溶射材料の仕様を選定を行なった後、この溶射材料を安定供給するために最適な溶射材料投入ノズル及び燃焼室チャンバーの仕様について最適な選定を行う。前述の  $B_4C$  溶射材料との相性とも関連するため、 $B_4C$  粒子の閉塞や堆積等の課題が確認された際には、適宜、フィードバックを行なうこととした。

なお、本件では設計開発当初、溶射材料投入ノズルは内部供給仕様を予定していたが、 $B_4C$  粒子の比重(≒ $2.5g/cm^3$ )が一般的なセラミック粒子(アルミナの比重(≒ $3.8g/cm^3$ ))よりも軽く、 $B_4C$  粒子がノズル内部へ詰まりやすく、また当初の想定よりも溶射フレームへの投入に影響を与えることがわかった。そこで外部供給仕様を選定した。

更に、本件では、この外部供給を選定することにより、溶射ガンの構造をシンプルにすることができ、且つ溶射材料の供給量を多く設定することが可能となった。

後述の 1-3. に記載するが溶射材料の供給量を目標設定値よりも多く供給することが可能となり、この外部供給仕様により、前述の 1-1. ボロンカーバイド溶射材料の開発にて仕様を選定した B<sub>4</sub>C 溶射材料を供給経路から投入し検証したところ、安定して連続供給できることが確認できた。

この外部供給仕様を選定することにより、構造上、ノズルを閉塞することもなく、更に燃焼室のチャンバー形状についても、B<sub>4</sub>C 粒子の堆積を抑制するための絞り形状の調整を行う必要もなくなり、絞り形状のテーパ角度は標準となる 15° を選定することが可能となった。

### 1-3. 最適な溶射施工条件の開発

前述の 1-1. にて開発し、選定した 2 仕様の B<sub>4</sub>C 溶射材料を用い、且つ、1-2. にて開発した外部供給仕様の溶射ガンを用いて、各種パラメータから最適な溶射施工条件を導き出すために試験片へ溶射施工し、目標設定項目を満たす最適な溶射施工条件の開発を進めた。

以下に溶射施工条件に関して挙げた目標設定項目を記述する。(表 2.)

【表 2. 本件の溶射施工条件における目標設定】

開発項目	目標設定
a)作業性	安定した溶射施工が可能であること
b)溶射距離	溶射距離を 100mm 以上確保すること
c)溶射材料の供給量	B <sub>4</sub> C 粒子の供給量を@20g/min.以上確保すること
d)成膜効率	40%以上確保すること(従来までのアルミナ溶射皮膜:30%程度)

上記を開発項目及び目標設定として掲げているが、この中で、溶射材料の供給量及び成膜効率は、最終の高度化目標値とは直接の関係はないものの、事業化を目指すにあたって、施工コストとして大きく影響を及ぼす項目となるため、目安として、この段階において確認した。その後、後述の 1-4. にて形成した溶射皮膜を検証し、この検証結果をフィードバックしながら、開発する B<sub>4</sub>C 溶射材料と溶射施工条件の最適化を実現する。

なお、選定した 2 種類の B<sub>4</sub>C 溶射材料については、両者を比較して、B<sub>4</sub>C 粒子径の小さい仕様を『試作溶射材料①』とし、B<sub>4</sub>C 粒子径の大きい方の仕様を『試作溶射材料②』と表記する。

この溶射施工条件の開発では、まず選定した 2 種類の B<sub>4</sub>C 溶射材料が、溶射材料の供給量の目標設定値となる@20g/min.以上確保できているか、安定して脈動することなく供給可能であるかを検証した。また、その際に溶射距離を 100mm に固定して成膜効率の確認を行ない、目標設定値となる 40%以上確保できているか検証した。

また、量産時の幅広い分野への様々な基材形状への展開も考慮し、溶射距離を

100mm , 110mm , 120mm として成膜効率の差異を検証した。

上記の検証を行なうことにより、B<sub>4</sub>C 溶射材料に適合した溶射施工条件の開発を進めた。具体的な検証結果は、以下の通りである。

・試作材料①：粉末供給量と成膜効率との関連検証結果

溶射材料の供給量を@14g/min.から@2g/min.ずつ増加させて、@14~24g/min.の範囲でテスト溶射を実施し、作業性(安定して溶射施工が可能であること)と溶射材料の供給量(B<sub>4</sub>C 粒子の供給量を@20g/min.以上確保すること)及び成膜効率(40%以上確保すること)が目標値を満たしているか検証を行なった。

詳細は、後述の表に示すが、@14~20g/min.の範囲では、溶射材料の供給量に対して、供給時の脈動も見られず、20分間以上安定して溶射施工が可能であることを確認した。

また、成膜効率についても、@14~20g/min.までは溶射材料の供給量の増加に伴い、成膜効率も増加し、脈動が見られた@22g/min.及び@24g/min.では成膜効率の低下が見られた。これは、脈動により溶射フレームへ供給される溶射材料が不均一になったことが起因しているものと考えられる。これらの内容を踏まえ、前述の溶射施工時における開発項目に対する目標設定値を満たしていることを確認した。(表 3.)

【表 3.試作材料①：粉末供給量と成膜効率との関連検証結果】

No.	溶射距離	溶射材料供給量	作業性	成膜効率 (@30 秒/pass × 2pass = 1 分間測定)																																								
		狙い値																																										
		g/min.		試験片重量増加分 (実測値 N=2)	(a)試験片重量 増加分(平均)	(b)溶射材料供給 量	((a)/(b)) 成膜効率																																					
1	100	14	○:問題無し	4.782	4.852	14	35%																																					
				4.921				2	↑	16	○:問題無し	5.352	5.181	16	32%	5.009	3	↑	18	○:問題無し	7.268	7.099	18	39%	6.929	4	↑	20	○:問題無し	8.404	8.317	20	42%	8.230	5	↑	22	△:少し脈動が 見られる	8.123	8.286	22	38%	8.449	6
2	↑	16	○:問題無し	5.352	5.181	16	32%																																					
				5.009				3	↑	18	○:問題無し	7.268	7.099	18	39%	6.929	4	↑	20	○:問題無し	8.404	8.317	20	42%	8.230	5	↑	22	△:少し脈動が 見られる	8.123	8.286	22	38%	8.449	6	↑	24	△:少し脈動が	7.924	7.823	24	33%		
3	↑	18	○:問題無し	7.268	7.099	18	39%																																					
				6.929				4	↑	20	○:問題無し	8.404	8.317	20	42%	8.230	5	↑	22	△:少し脈動が 見られる	8.123	8.286	22	38%	8.449	6	↑	24	△:少し脈動が	7.924	7.823	24	33%											
4	↑	20	○:問題無し	8.404	8.317	20	42%																																					
				8.230				5	↑	22	△:少し脈動が 見られる	8.123	8.286	22	38%	8.449	6	↑	24	△:少し脈動が	7.924	7.823	24	33%																				
5	↑	22	△:少し脈動が 見られる	8.123	8.286	22	38%																																					
				8.449				6	↑	24	△:少し脈動が	7.924	7.823	24	33%																													
6	↑	24	△:少し脈動が	7.924	7.823	24	33%																																					

			見られる	7.721			
--	--	--	------	-------	--	--	--

・試作材料②：粉末供給量と成膜効率との関連検証結果

前述の試作材料①と同様に、溶射材料の供給量を@14~24g/min.の範囲でテスト溶射を実施し、作業性と溶射材料の供給量の確保及び成膜効率の検証を行なった。

検証結果として、概ね、前述の試作材料①と同様の傾向が見られたが、若干ではあるがB<sub>4</sub>C粒子径の大きい試作材料②の方が脈動が生じやすいことを確認した。ただし、十分に安定して溶射施工はできることから、引き続き、この試作材料②による検証も進めることとした。(表4.)

【表4.試作材料②：粉末供給量と成膜効率との関連検証結果】

No.	溶射距離	溶射材料供給量	作業性	成膜効率 (@30秒/pass × 2pass = 1分間測定)			
		狙い値					
		g/min.		試験片重量増加分 (実測値 N=2)	(a)試験片重量 増加分(平均)	(b)溶射材料 供給量	((a)/(b)) 成膜効率
1	100	14	○:問題無し	4.592	4.736	14	34%
				4.879			
2	↑	16	○:問題無し	5.680	5.840	16	36%
				5.999			
3	↑	18	○:問題無し	7.442	7.585	18	42%
				7.727			
4	↑	20	△:少し脈動が見られる	7.919	7.806	20	39%
				7.692			
5	↑	22	△:少し脈動が見られる	8.103	8.276	22	38%
				8.449			
6	↑	24	×:少し脈動が見られる	7.924	7.685	24	32%
				7.445			



以下は、2種類の試作材料の成膜効率の比較データとなる。(図3.)

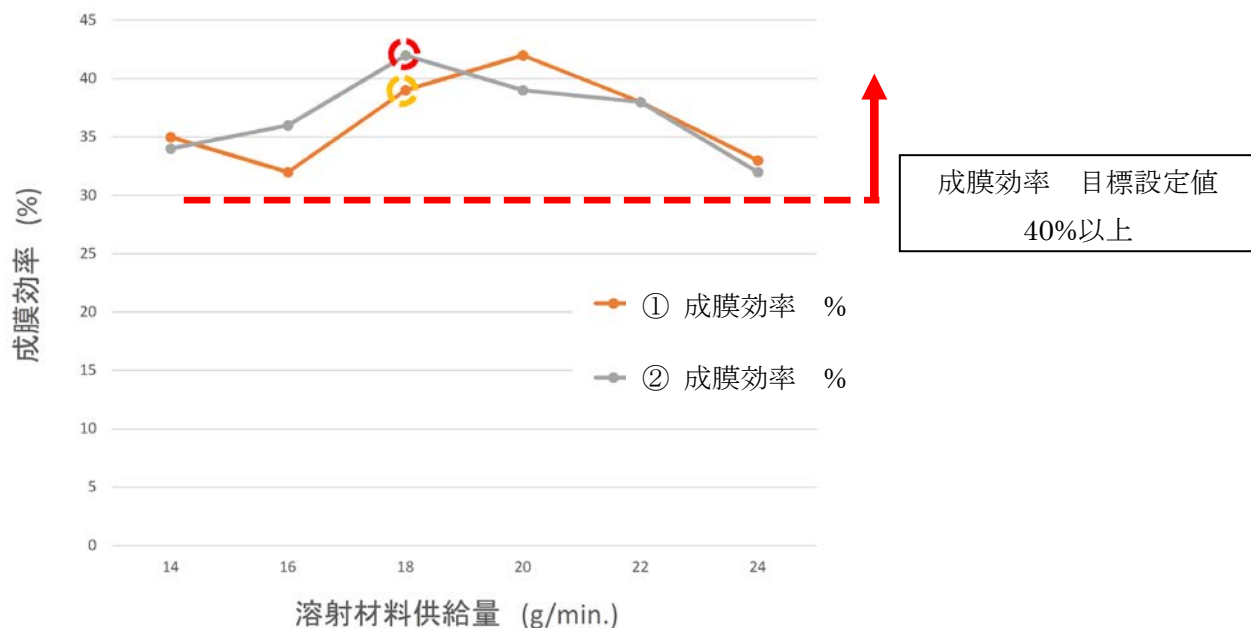


図3. 粉末供給量と成膜効率との関連検証結果(2種類の試作材料による比較)

・溶射距離と成膜効率との関連検証結果(試作材料①及び試作材料②)

前述の溶射材料の供給量と合わせて溶射距離と成膜効率との関連性についても検証を行なった。実用化を進めるにあたり、基材形状によっては溶射距離 100mm 以上で施工する場合もあり、参考データとして溶射距離を 110mm、120mm に設定し、試作材料①と②を用いて成膜効率との関連を検証した。詳細は、後述の表に示すが、溶射距離を 100mm から 110mm、120mm と長くなるほど成膜効率の低下が確認された。特に①、②の両者の試作材料の大きな違いは見られなかった。(表5.) (表6.)

【表5. 試作材料①：溶射距離と成膜効率との関連検証結果】

No.	溶射距離	溶射材料供給量	作業性	成膜効率 (@30 秒/pass × 2pass = 1 分間測定)			
		狙い値		試験片重量増加分(実測値 N=2)	(a)試験片重量増加分(平均)	(b)溶射材料供給量	((a)/(b)) 成膜効率
		g/min.					
1	100	18	○:問題無し	7.268	7.099	18	39%
				6.929			
2	110		○:問題無し	6.201	6.411	18	36%
				6.620			
3	120		○:問題無し	5.388	5.550	18	31%

				5.712			
--	--	--	--	-------	--	--	--

【表 6. 試作材料②：溶射距離と成膜効率との関連検証結果】

No.	溶射距離	溶射材料供給量		作業性	成膜効率 (@30 秒/pass × 2pass = 1 分間測定)			
		狙い値	g/min.		試験片重量 増加分(実測 値 N=2)	(a)試験片重量 増加分(平均)	(b)溶射材料 供給量	((a)/(b)) 成膜効率
1	100	18		○:問題無し	7.442	7.585	18	42%
					7.727			
2	110			○:問題無し	6.443	6.316	18	35%
					6.188			
3	120			○:問題無し	5.501	5.261	18	29%
					5.021			

以下に、前述の 2 種類の試作材料の溶射距離と成膜効率の比較データを示す。(図 4.)

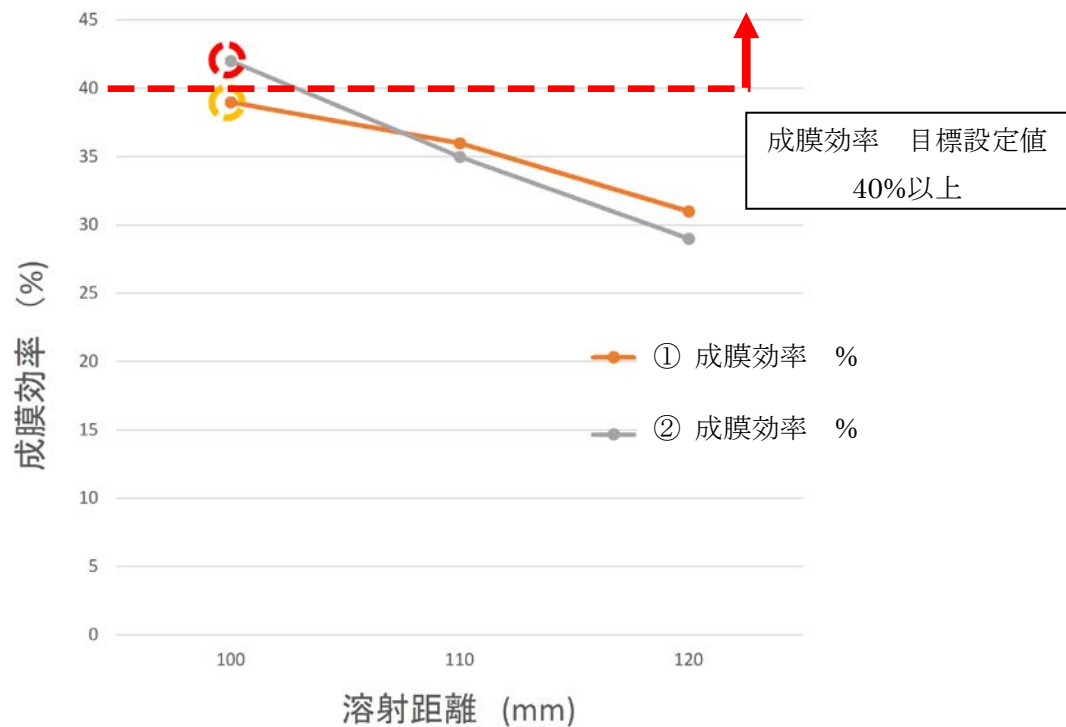


図 4. 溶射距離と成膜効率との関連検証結果(2 種類の試作材料による比較)

### 【1-3. 最適な溶射施工条件の開発のまとめ】

選定した B<sub>4</sub>C 溶射材料①,②を用いて、最適な溶射施工条件の開発を行なった結果、試作材料①及び試作材料②ともに開発項目として掲げた作業性、溶射距離、溶射材料の供給量、成膜効率において、各々、当初の目標設定値を満たしていることを確認した。

この中で、溶射材料の供給量は、B<sub>4</sub>C 粒子の供給量を@20g/min.以上確保し、溶射施工が可能であることとしていたが、供給量を上げての溶射施工は可能であるものの、実用化の際の成膜効率や安定性を重視し、本件では溶射材料の供給量@18g/min.に設定した。そこで、後述の 1-4.では、下の表 7.の施工条件にて試験片を作成し検証を進めた。

【表 7. 選定した溶射施工条件】

No.	溶射距離	溶射材料供給量
		狙い値
		g/min.
試作材料 ①	100mm	18
試作材料 ②	↑	↑

また、この 1-3.においては、溶射施工時の基材過熱(オーバーヒート)の防止や実際に溶射施工を行なう製品(太陽電池材料の粉碎・攪拌装置)の内面形状が複雑であるため、ロボットティーチングの観点から溶射距離 100mm を確保したいと考え、本件の検証では 100mm~120mm と幅を持たせ、検証を行なった。

また、溶射施工時間の短縮による施工コストの低減を目的とし、溶射材料の供給量を脈動させることなく、目標設定値を設定しているものの、上限値までの検証も併せて行なった。

### 1-4. ボロンカーバイド溶射皮膜の検証(試験片)

前述の 1-3.にて形成した B<sub>4</sub>C 溶射皮膜が事前に設定した目標を満たしているかを検証した。

【表 8. 試験片へ形成した B<sub>4</sub>C 溶射皮膜の目標設定】

開発項目	目標設定
a)断面気孔率 (画像解析法)	従来よりも、大幅にち密化し、気孔率を低減する。 (従来までのアルミナ溶射皮膜:10%程度)
b)断面硬度 (ピッカース硬度試験法)	従来よりも、大幅に高硬度化する。 (従来までのアルミナ溶射皮膜:Hv 900 程度)
c)粒子間結合力 (プラストエロージョン試験法)	従来よりも、大幅に摩耗量を減少する。 (従来までのアルミナ溶射皮膜:6.90×10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> 程度)

以下に各開発項目の検証結果を示す。

**a) 断面気孔率（画像解析法）**

形成した溶射皮膜の断面気孔率を画像解析法にて測定した。選定した試作材料①、②の  $B_4C$  溶射材料ともに気孔が少なく、ち密な溶射皮膜を形成しており、断面気孔率も、ともに目標設定値を満たしていることを確認した。

特に試作材料①、②の両者を比較すると、大きな差異は見られなかったが、若干、 $B_4C$  粒子径の小さい試作溶射材料①の方が断面気孔率の低い結果となった。

**b) 断面硬度（ビッカース硬度試験法）**

形成した溶射皮膜の断面硬度をビッカース硬度試験法にて測定した。こちらも、前述の断面気孔率と同様に選定した試作材料①、②の  $B_4C$  溶射材料ともに、10 点平均で測定を行なった。両者とも目標設定値を満たしていることを確認した。

**c) 粒子間結合力（ブラストエロージョン試験法）**

形成した溶射皮膜の粒子間結合力をブラストエロージョン試験法にて測定した。

ブラストエロージョン試験とは、溶射皮膜の表面に加圧した人造研削材（本件では褐色アルミナ材料 AF54 を使用）を空気で吹き付けて溶射皮膜の容積の減少を測定することで、粒子間結合力を検証する方法であり、本件では、下のブラストエロージョン試験機にて測定を行なった。



写真 1. ブラストエロージョン試験機(全体)



写真 2. 研削材投入口部

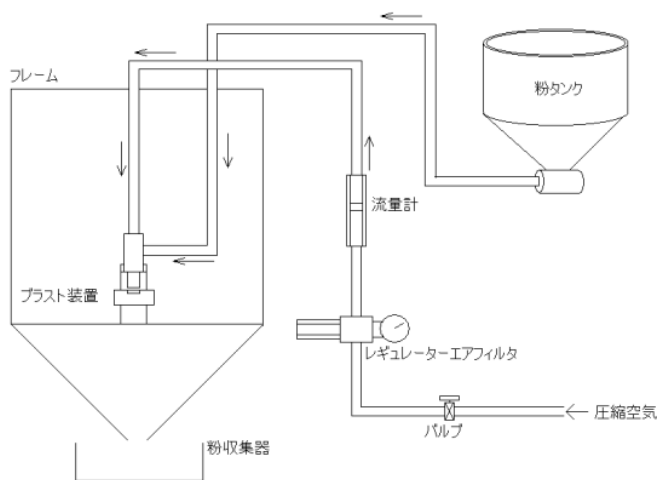


図 5.ブラストエロージョン試験機の概要



写真 3. 試験片の取付け部

こちらにも、断面気孔率及び断面硬度と同様に選定した試作材料①、②の  $B_4C$  溶射材料について、ともに  $N=3$  で測定を行ない、目標設定値を満たしていることを確認した。

#### 【1-4. ボロンカーバイド溶射皮膜の検証(試験片)の各検証結果のまとめ】

前述までの検証結果を以下に示す。

選定した2種類の試作材料①及び試作材料②ともに『断面気孔率』、『断面硬度』、『粒子間結合力』の各開発項目において、目標設定値を満たすことを確認した。

上記の結果からも、試作材料①と試作材料②において、大きな差異は見られず、わずかに断面気孔率において、試作溶射材料②の方がポーラスではあるものの、同等と判断しても差し支えない程度の差異となった。

ただし、溶射材料を安定して供給する点において、粒子径の大きい試作溶射材料②の方は、溶射材料の供給量を増やすと脈動が見られており、更に量産を想定した場合、試作溶射材料①の方が購入費用は安価な傾向にあることから、『試作溶射材料①』を選定し、次の2. 太陽電池材料の粉砕・攪拌装置への施工及び検証を進めることとした。

## 2. 太陽電池材料の粉砕・攪拌装置への施工及び検証

### 2-1. 太陽電池材料の粉砕・攪拌装置への溶射施工

川下製造業者からの支給品である粉砕・攪拌装置の内面へ前述までに開発した  $B_4C$  溶射皮膜の施工を行なった。

なお、前述までに試験片を用いて開発した溶射施工条件を可能な限り再現するために、ロボットティーチングに時間をかけて、溶射距離を 100mm キープ及び溶射角度を可能な限り  $90^\circ$  となるように施工を行なった。

## 2-2. ボロンカーバイド溶射皮膜の検証(太陽電池材料の粉碎・攪拌装置)

前述にて、開発した  $B_4C$  溶射皮膜を施工した粉碎・攪拌装置を実際に川下製造業者にて使用し、本件の高度化目標値となる 1500 時間以上の使用寿命を有するか検証を行なった。

1500 時間の使用後に粉碎・攪拌装置内面を川下製造業者にて確認したところ、 $B_4C$  溶射皮膜の剥離による粉碎・攪拌装置基材の露出が見られず、結果、攪拌ミル基材の摩耗金属粉が発生せず、電池材料粉末への混入も見られなかったことを確認し、高評価が得られた。

このことから、川下製造業者からのニーズとして、本件の高度化目標として掲げる 1500 時間以上の使用寿命を満たしていることを確認した。(従来までのプラズマ溶射法による  $Al_2O_3$ (アルミナ)溶射皮膜の使用寿命は、約 320 時間)

# 第 3 章

## 全体総括

## 1.研究開発成果

本研究開発にて、高強度でち密なボロンカーバイド溶射皮膜を開発し、これを太陽電池材料製造分野の粉砕・攪拌装置内面に施工することにより、従来技術を凌駕した高度化目標値を満たす 1500 時間以上の使用寿命を実現した。これは、市場ニーズを反映した生産性・性能についても満足いくものであると考えます。

更に、本件の研究開発成果においては、従来にはない高強度でち密な溶射皮膜を形成することが可能なことから、各種産業用ロールやその他の分野においても、市場ニーズに合致したものであると考えます。今後は、これらの分野での実機評価も具体的に進めていき、これらの結果も踏まえ、設備投資等の事業化に向けた生産・普及体制の整備を進めていく予定です。

## 2.研究開発後の課題

現時点で、本件のボロンカーバイド溶射材料の価格は、従来技術でプラズマ溶射法によるアルミナ溶射材料と比較すると高価なため、施工コスト上昇が課題として挙げられます。この課題を克服するため、溶射材料メーカーに対して、安価なボロンカーバイド粒子の入手先の見直し、ボロンカーバイド溶射材料の製造コスト低減を進めています。

もう一点、これは、作業性に関する課題となりますが、ボロンカーバイド溶射材料の保管・管理をどのようにするのが、今後、事業化を進める上で課題になってくると考えております。本件のボロンカーバイド溶射材料は、通常の粉末材料とは若干、異なる製法で製造されるため、従来にはない保管・管理を行なう必要があります。この課題に対しても、弊社では、溶射材料メーカーと打ち合わせを重ねており、実用化に向けて進めています。

## 3.事業化展開

### (1) 想定している具体的なユーザー、マーケット及び市場規模等に対する効果

#### 【想定している具体的な川下製造業者のニーズの状況と対応方針、及び新技術による効果】

##### ① 太陽電池及び二次電池に関する事業

本研究開発にて実現したボロンカーバイド溶射皮膜にて、従来のプラズマ溶射皮膜の 5 倍の寿命を持つコーティング技術を各種粉砕攪拌装置に適用していく。この新技術による費用対効果を既存のアルミナ溶射皮膜仕様の粉砕攪拌ミルへ順次適用していく。

##### ② 各種産業用ロールに関する事業

光学フィルム製造装置を製造・販売する東芝機械㈱へ展開するものである。光学フィルム製造装置には多くの光学フィルムロールが用いられ、それには耐摩耗性が求められアルミナや酸化クロム等のセラミックを用いたプラズマ溶射法が採用されている。

これに対して、本研究開発での成果物であるち密なセラミック皮膜を採用することで対応する。この新技術による費用対効果から既存のプラズマ溶射法や硬質クロムメッキ仕様のロールへ順次適用していく。

### その他の事業分野への取り組み

本研究開発の成果である高硬度化・ち密化に伴う大幅な耐摩耗性の向上により、これまで他の表面改質技術及び従来までの溶射法が採用されていた事業(製紙機械・産業機械分野



のロール、自動車分野のシンクロナイザーリング・ピストンバルブ、産業機械分野のスリーブ・シャフト、航空機分野のローターシャフト・熱交換器、鉄鋼分野のハースロール・シンクロール等)に対して波及的な切り替えを見込んでおり、対応する。

#### 【想定するマーケット及び市場規模(現状、今後の動向)】

##### ① 太陽電池及び二次電池に関する事業

これらの分野は、2020年度までに新成長戦略21の国家戦略プロジェクトにおける『再生可能エネルギー関連市場の成果目標 10兆円』に関する分野である。且つ『グリーン・イノベーションによる環境・エネルギー大国戦略(日本型低炭素社会の構築)』に合致する産業分野であり、大きな成長が見込まれる分野である。

特に、国内においては、東日本大震災と福島第一原子力発電所の事故は、これまでのエネルギー政策の根本的な見直しと消費者のエネルギーに対する考え方を大きく変えることになり、分散電源の重要性、再生可能エネルギーの早期拡大などへの期待の高まりが反映され、今後大きな伸びが予測される。

##### ② 各種産業用ロールに関する事業

光学フィルムは多種多様であり、液晶及びプラズマディスプレイに多く用いられてきた。最近液晶ディスプレイの大型化や高精細化に伴う品質の向上また、有機ELディスプレイへの適用など需要の伸びが見込まれ光学フィルムに対する高品質化や低コスト化が強く求められている。一方で価格競争の面から生産工場の中国進出などから設備投資が増えこれらの新設備への光学ロール需要が高まっており、この分野の市場は益々の拡大が予想される。

以上