

平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「温・熱間プレス成形金型寿命向上のための
高温潤滑剤及び製造装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 地方独立行政法人
東京都立産業技術研究センター

目次

1	研究開発の概要	1
1.1	背景および目的、目標	1
1.2	研究の概要	1
2	成果概要	3
2.1	高温潤滑剤の開発	3
2.2	貝殻焼成カルシウム製造装置の開発	3
2.3	微粒化・潤滑剤製造装置の研究開発	3
2.4	当該研究開発の連絡窓口（所属・氏名・電話・FAX・E-mail）	3
3	高温潤滑剤の研究開発	4
3.1	試験金型の設計・製作	4
3.2	増ちょう剤・増ちょう率の研究実験	5
3.3	腐食防止剤の調査・研究開発	6
3.4	添加剤・分散剤の研究開発	7
3.5	常温・高温性能試験及び高温摩擦・摩耗試験	8
4	材料原価低減のための貝殻焼成カルシウム製造装置の開発	10
4.1	はじめに	10
4.1.1	平成 22 年度の研究内容	10
4.1.2	平成 23 年度の研究内容	11
4.2	貝殻焼成カルシウム製造装置の開発	12
4.3	加水燃料燃焼方法の研究・開発	12
4.4	焼成炉温度制御方法および効率の良い搬入搬出機構の開発	13
4.5	焼成炉燃焼システムの品質向上のための研究	14

5	微粒化・潤滑剤製造装置の研究開発	15
5.1	はじめに	15
5.1.1	平成 22 年度の研究内容	15
5.1.2	平成 23 年度の研究内容	15
5.2	微粒化・潤滑剤製造装置の研究開発	16
5.3	潤滑剤の特性変化の調査	17
6	全体総括	18
6.1	研究成果（目標達成状況）	18
6.1.1	高温潤滑剤の研究開発成果	18
6.1.2	貝殻焼成カルシウム製造装置の研究開発成果	18
6.1.3	微粒化・潤滑剤製造装置の研究開発成果	18
6.2	研究成果の展開	19
6.2.1	温・熱間プレス用高温潤滑剤の普及	19
6.2.2	開発した高温潤滑剤のコスト	19
6.2.3	貝殻焼成カルシウム製造装置の展開	19

1 研究開発の概要

1.1 背景および目的、目標

本事業の目的は、超高張力鋼板の温・熱間プレス成形における金型寿命向上のための、トライボロジー効果の高い、高温潤滑剤及び製造装置を開発することである。

高温潤滑剤は、ホタテ、カキ等の貝殻を高温で焼成させ、酸化カルシウムを製造し、水酸化処理した粉末を主原料として用いる。これにより、大量に廃棄され、問題になっている漁業系廃棄物の資源化、有効利用も推進させる。

また、低価格の高温潤滑剤を実現させるため、ホタテ、カキ等の貝殻焼成を低コストで製造できる、貝殻焼成カルシウム製造装置の開発も行う。

1.2 研究の概要

今日の自動車産業における課題に「環境負荷低減」と「安心、安全化」がある。環境負荷低減のためには「軽量化による燃費の向上」、安全性を高めるためには「高強度化」を図ることが必要である。そこで、「軽量化」と「高強度化」を実現するために「超高張力鋼板」が注目されている。

超高張力鋼板は強度が高いので、従来材に比べて減肉・減量しても十分な強度を確保しつつ、軽量化を図ることができる。しかし、強度が高いため加工性が低い。

超高張力鋼板のプレス成形では、成形荷重が高いことと、成形荷重除荷後の弾性回復によるスプリングバックが大きくなる。また、常温での成形加工においては、延性に乏しく、破断しやすいという問題もある。そこで、超高張力鋼板を加熱しながら加工することで、成形荷重の低下、スプリングバックの低減が期待され、500℃以上での温・熱間プレス成形技術が求められるが、有効な潤滑剤が無いため、成型不良や、金型の寿命低下などが問題となってくる。

現在利用されている潤滑剤には、グラファイト (C)、二硫化モリブデン (MoS₂)、窒化ほう素 (BN) があるが、作業環境の問題や、高温での性能劣化、価格などが普及の障害となっている。表 1. 1 にこれらの比較をまとめた。

そこで、これらの問題を解決するために、貝殻焼成カルシウム系粉末による潤滑剤を検討する。炭酸カルシウムが主成分の貝殻を、約 900℃で焼成すると酸化カルシウム

表 1.1 各潤滑剤の高温安定性と価格の比較

	グラファイト (C)	二硫化モリブデン (MoS ₂)	窒化ほう素 (BN)
高温安定性	500℃まで	400℃まで	高温でも安定
価格	¥1,500-/kg	¥5,800-/kg	¥20,000-/kg

に変化する。さらに、製粉機で粉末にすると白色のなめらかなパウダーが得られる。この白色粉末は、約 900℃で焼成されているため、900℃までの高温にさらされても安定しており、高温潤滑剤としての利用の可能性がある。

また、貝殻焼成カルシウム系粉末を体積分率 30%程度混合した潤滑油を用いて従来の潤滑剤と摺動特性を比較したところ、表 1.2 に示すような良好な結果を得た。

本事業では、これら貝殻焼成カルシウム系粉末の特性とその製造技術の開発により、

表 1.2 潤滑油添加剤の比較

潤滑油添加剤	ゴーリング荷重	摩擦係数
二硫化モリブデン	2000kgf	$\mu=0.13$
水酸化カルシウム	3200kgf	$\mu=0.08$

低コストの高温潤滑剤を実現していくものである。

従来の貝殻焼成炉は、電気炉を主体としたもので 300kg の貝殻を酸化カルシウムにするために 7 時間程度必要であった。一方、重油炉を用いた場合には、150kg の貝殻を 1 時間 30 分程度で処理できることがわかっている。さらに、重油に 25~30%水を混合した加水燃料を併用した場合には、重油炉と同程度の処理時間に対して、全体の製造コストは電気炉に比べて約 45%、重油炉に比べても約 25%削減が可能である。さらに、貝殻焼成炉への処理品搬入搬出作業に対して、短時間での入れ替え作業ができるシステムを開発することで、1 日あたりの処理量を 150kg×4 バッチまで高められる。これにより貝殻焼成パウダーの製造コストを引き下げることが可能となる。

そこで、本件では、加水燃料を用いた貝殻焼成炉を製作し、従来の電気炉に比べて低コストの貝殻焼成パウダーを製造するシステムを開発する。

高温潤滑剤は、温・熱間プレス成形の用途に応じて、高粘度タイプと低粘度タイプの 2 種類を研究開発する。

高粘度タイプは、グリースまたはペースト状を想定しており、貝殻焼成パウダーが沈殿しないので、ある程度の粒子径パウダーを適度に分散させることが可能である。一方、低粘度タイプは、貝殻焼成パウダーが沈殿、分離することが予想されるため、パウダーの粒径の制御、スラリー化や分散の制御などが必要である。また、低粘度タイプのプレス金型への供給方法として、エアゾールタイプの試作と、加圧噴霧装置による噴霧供給方法を行う。

2 成果概要

低燃費の軽量ボディ自動車のための、薄くて強度の高い超高張力鋼板が注目されている。しかし、強度が高いため一般のプレスでは成形できず、温・熱間プレスが研究されている。しかしながら、温・熱間プレスにおいて使用可能な高温潤滑剤としては、高価な窒化ホウ素（BN）に頼らざるを得ないのが現状である。

本研究開発では、温・熱間プレスで必要な高温でも使用可能な潤滑剤とその製造装置の開発を行う。開発する高温潤滑剤は貝殻焼成カルシウムを利用し、低コスト化を図る。また、貝殻焼成カルシウム製造のための装置についても、重油燃焼効率を改善することで、焼成コストを従来の炉より大幅に低減することを目標とした。

本研究開発において検討した3項目について、以下にその成果概要を述べる。

2.1 高温潤滑剤の開発

高温潤滑剤の成分を検討した結果、サブミクロンサイズの貝殻焼成カルシウム（貝粉）を5mass%含むスラリーに、0.5mass%の鍛造用潤滑剤を添加することで、900℃の熱間成形で良好な成形性を確認することができた。

また、被加工物の腐食を防止するために、強アルカリである貝粉スラリーを中和する添加剤として、無害なクエン酸を用いることで排出基準を満たすことを見出した。

2.2 貝殻焼成カルシウム製造装置の開発

燃焼効率改善のため、微粒化噴霧ノズルを開発し、燃料削減率33%を達成した。また、連続焼成方式を採用することで1日あたり650kgの貝殻焼成が可能となり、従来の電気炉に対して約半分の焼成コストを達成することができた。

2.3 微粒化・潤滑剤製造装置の研究開発

分散スラリー化装置を用い、サブミクロンの貝粉を含有する高温潤滑剤が製造可能であることを確認し、被加工物に塗布するための加圧噴霧装置及びエアゾールの試作が完了した。

2.4 当該研究開発の連絡窓口（所属・氏名・電話・FAX・E-mail）

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

開発本部 開発企画室 三尾 淳

TEL : 03-5530-2528

FAX : 03-5530-2458

E-mail : kaihatu@iri-tokyo.jp

3 高温潤滑剤の研究開発

3.1 試験金型の設計・製作

試験金型はSKD61製で、ハイブリッド処理（ショットピーニング）及びエジソンハード熱処理を施した。作製した試験金型の外観を、図3.1に示す。

金型表面へのショットピーニング処理は、加工硬化および圧縮残留応力付与によって疲労強度や耐摩耗性を向上させる他、表面に形成される微細凹凸が油だまりとして機能することで摺動特性向上にも効果を発揮する。

温・熱間プレス金型へのショットピーニング処理については、固体潤滑剤を適用した上で高温摺動特性を評価し、その有効性を十分に検証する必要がある。

このように表面に微細な凹凸形状を付与した金型に対し、貝殻焼成カルシウムを原料とした固体潤滑剤を用いた場合の高温摺動特性を検討した。また、そのメカニズム解明のため、FEMによる弾塑性解析を行った。

FEM解析はAbaqus Explicit Lagrangianを用い、2次元平面ひずみ1/2モデルにて行った。解析モデルは高温ドロビーボード試験条件を模擬した。摺動面近傍のメッシュイメージを図3.2に示す。工具の表面形状は、レーザー顕微鏡によって測定したハイブリッドショット後の表面粗さに基づいて決定した。また、表面テクスチャー凹部の貝粉を弾性体としてモデル化し、押付荷重の一部を分担するよう定義した。鋼板-工具接触部の摩擦は単純クーロン摩擦則を用いて表現し、解析条件として必要となる局所的な摩擦係数は、高温ドロビーボード試験結果に基づき0.30とした。ただし、貝粉の播潰による潤滑作用を表現するため、鋼板-貝粉接触部においてのみせん断摩擦則を用い、限界せん断応力を17.9MPaとした。本モデルの要素数は21363、節点数は22455である。押付荷重は4、10および20kNの3水準とし、合計3通りの解析ケースにて工具表面凸部の押付ならびに引抜時の弾塑性変形を解析した。

FEM解析で得られた見掛け摩擦係数(μ^*)と押付荷重の関係を図3.3に示す。 μ^* は、ドロビーボード試験に倣って押付荷重と引抜荷重から算出した値である。なお、押付荷重ゼロにおける μ^* に代えて、解析条件として与えた局所的な摩擦係数(0.30)をプロットした。また、比較のため、ハイブリッドショ

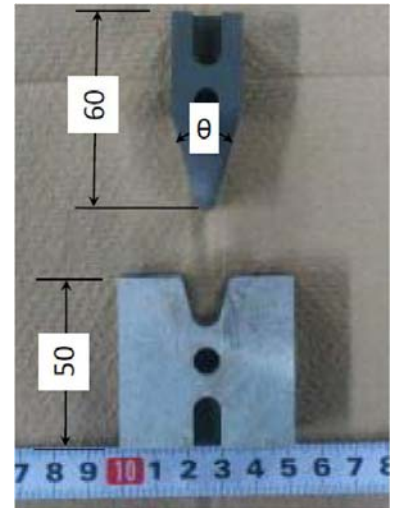


図 3.1 試験金型の外観

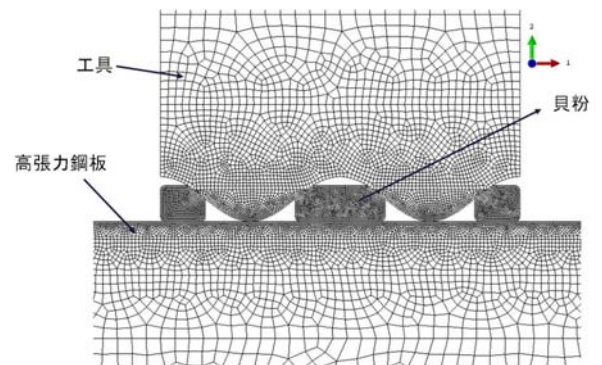


図 3.2 解析メッシュイメージ(貝粉モデル)

ットおよび窒化処理を施した金型試料と貝粉添加潤滑剤を用いた場合の高温ドロビード試験結果を併記した。

図に示すように、4kN の低押付荷重時の μ^* は 0.295、20 kN の高押付荷重時では 0.275 の値をとった。0.30 を初期値とすると、押付荷重増加に伴い μ^* はわずかに減少する傾向にあり、高温ドロビード試験結果とよく一致していた。この結果から、貝粉添加潤滑剤による高温摺動特性向上のメカニズムは、表面テクスチャー凹部への充填による荷重分散作用ならびに高押付荷重時の貝粉播潰によるすべり潤滑作用から成っていることが予想される。

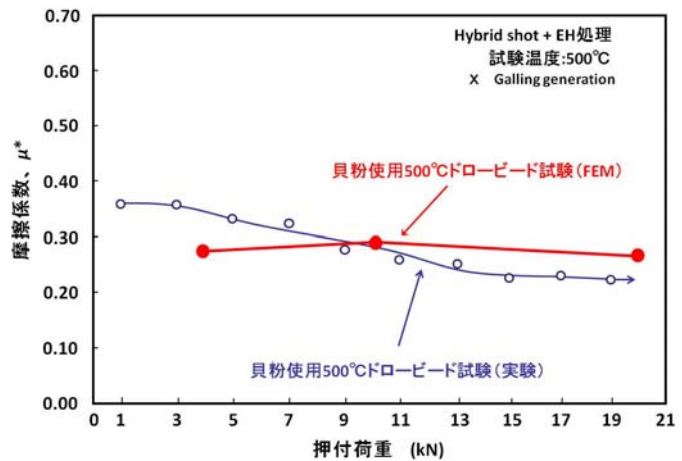


図 3.3 見掛け摩擦係数 (μ^*) と押付荷重の関係

3.2 増ちょう剤・増ちょう率の研究実験

貝粉添加潤滑剤の塗布性を調べるために、エアブラシを用いたスプレー塗布にて塗布の成否と鋼板試験片への密着度を評価した。

表 3.1 に、水に固体潤滑剤として貝粉を混合して作成したスラリーの組成を示す。増ちょう剤を添加せず、貝粉粒径とその添加量を変化させた潤滑剤 No.1~No.10 によって貝粉のスプレー塗布性を評価した。

貝粉はホタテの貝殻に焼成加水処理し、熱をとって製造されたものである。その化学組成は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ である。これをボールミルにより平均粒径を $13\mu\text{m}\sim 0.15\mu\text{m}$ としてから使用した。エアブラシの吹付け条件は表 3.2 のとおりである。

貝粉添加潤滑剤の塗布性を、貝粉粒度と貝粉

表 3.1 潤滑剤の組成

No.	固体潤滑剤	貝粉平均粒径(μm)	貝粉添加量(mass%)
1	貝粉	13	25
2			5.0
3		9.4	25
4		8.8	25
5		5.8	25
6			12.5
7			10
8		0.15	25
9			10
10			5.0

表 3.2 吹付け条件

	吹付け圧力	ノズル径
条件①	0.2MPa	0.3mm
条件②	0.3MPa	0.5mm

添加濃度を変えて評価した実験結果を図 3.4 に示す。貝粉添加量 25mass%において、平均粒径 13 μm 、9.4 μm で条件①、条件②とも塗布が可能であり、8.8 μm では条件①のみで塗布可能であった。また、5.8 μm 、0.15 μm ではどちらの条件ともノズルに詰まりが生じ、塗布不可能であった。塗布不可能となった理由はいずれも、粘性が高いことによるものであるとみられる。

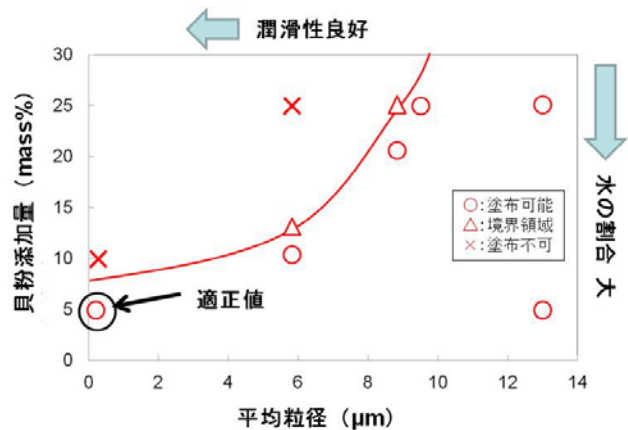


図 3.4 貝粉スラリーの状態

平均粒径 5.8 μm の貝粉において貝粉濃度 12.5mass%では条件①のみで塗布可能であり、10 mass%では条件①、条件②とも塗布が可能であった。

平均粒径 0.15 μm の貝粉において貝粉濃度 25mass%、10mass%ではどちらの条件とも塗布不可能であり、5mass%で条件①、②とも塗布可能であった。

貝粉添加量が同じ場合、貝粉粒径が低下するにつれスプレーによる塗布が難しくなることが分かる。スプレー塗布において潤滑剤の粘度が高くなると、吹付けができなくなる。また、同じ貝粉粒径であっても、貝粉の添加量を下げることによって吹付けが可能となるのは、貝粉添加量の減少が潤滑剤の粘度を下げるためであると考えられる。また、貝粉粒径を低下することで高い摩擦係数低減効果が得られることから、貝粉粒径が低いものが望ましい。

以上のことから、貝粉添加潤滑剤の貝粉粒径を 0.15 μm 、貝粉添加量を 5mass%とすることが最適と判断した。

3.3 腐食防止剤の調査・研究開発

水酸化カルシウム水溶液は、pH12.5 の強アルカリを示す。この強アルカリ性は、直接触れると皮膚が荒れるだけでなく、使用環境周辺の金属や樹脂部品にも多少の劣化を及ぼす可能性がある。水質汚濁防止法の排水基準からも、排出時には、pH5.8~8.6に中和されていることが必要である。そこで、アルカリ側から中和したときの目標値を pH8.6 未満とし、水酸化カルシウム水溶液の中和を試みることにした。

中和剤には、金属の腐食を促進する塩素 (Cl) を含まないことと、環境負荷が小さいこと

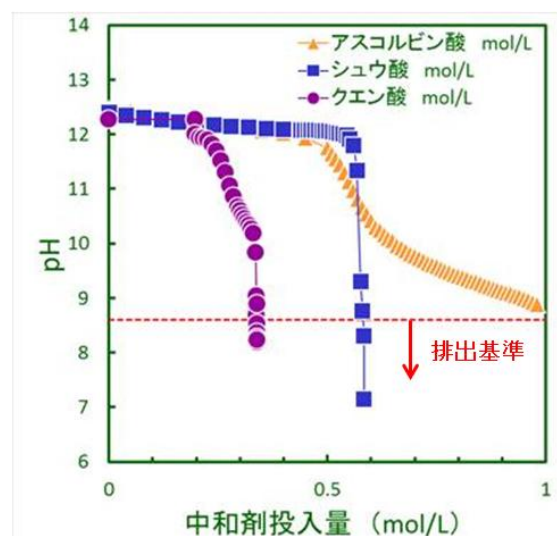


図 3.5 中和剤投入量とpHの関係

2 条件から、有機酸を用いることとし、アスコルビン酸、シュウ酸、クエン酸、ステアリン酸、プロピオン酸、吉草酸、リノール酸、オレイン酸を候補とした。このうち、ステアリン酸、プロピオン酸、吉草酸、リノール酸、オレイン酸は、いずれも脂肪酸で、特にリノール酸とオレイン酸は、水への溶解度がない。ステアリン酸、プロピオン酸、吉草酸、は水への溶解度はあるもののごくわずかで、この中で最も溶解度が高い吉草酸でも 2.4 g / 100 mL で、実用的ではなかった。このため、アスコルビン酸、シュウ酸、クエン酸を用いて、中和実験を行った。投入量と pH の関係を図 3.5 に示す。

アスコルビン酸では、投入量の増加に伴い中和作用が徐々に弱くなり、1 mol / L 投入しても目標値 pH8.6 には到達できなかった。最も少ない投入量で pH8.6 に到達したのは、クエン酸であった。クエン酸は、アスコルビン酸やシュウ酸よりも価格も安く、食品添加物としても利用されるものなので、環境負荷も小さく最も利用しやすい中和剤であった。

3.4 添加剤・分散剤の研究開発

分散剤として、①ポリビニルアルコール (PVA)、②ポリイミド、③ユシロンフォーヂ (熱鍛用潤滑剤)、の 3 種類について検討した。

ポリビニルアルコールは、200°C 程度で分解するため、500°C の高温摩擦試験においては試験片を十分に保護することができなかった。

ポリイミドは、平成 23 年度までの検討である程度の効果を示したものの、経時変化により使用不能になるため、製品化には不向きと判断した。

ユシロンフォーヂは、平成 23 年度までの検討において高温でも良好な効果を示したため、平成 24 年度はユシロンフォーヂを使用して詳細な検討を行った。

ユシロンフォーヂ添加量 0mass% では、表面に塗布された貝粉添加潤滑剤は高温摩擦試験において鋼板の接触による力で容易にはがれ、固体潤滑被膜は形成されなかった。表面付着性はユシロンフォーヂ添加量 0.5 及び 2mass% において良好であり、固体潤滑被膜が形成された。ユシロンフォーヂ添加量 5mass% では固体潤滑被膜の剥離が生じはじめ、それ以上になると固体潤滑被膜が収縮し、試験鋼板表面から剥離した。

ユシロンフォーヂ添加量と摩擦係数の関係を高温摩擦試験で求めた結果を図 3.6 に示す。試験温度は 500°C とした。増ちょう剤添加量 0.5mass% の潤滑剤の摩擦係数が 0.73 と最も低く、2mass% のものが 1.17 と最も高かった。よって、貝粉添加材の最適な組成は、

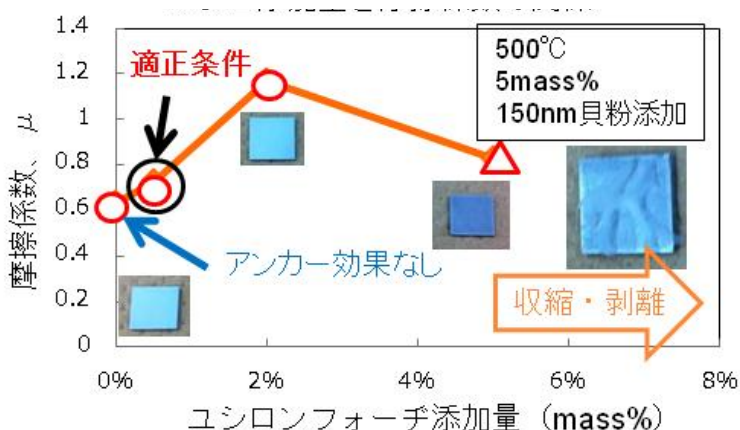


図 3.6 ユシロンフォーヂ添加量と摩擦係数の関係

貝粉 5mass%、ユシロンフォーヂ 0.5mass%と結論できる。

3.5 常温・高温性能試験及び高温摩擦・摩耗試験

これまでの結果から最適な組成であると評価された貝粉高温潤滑剤の性能を評価するため、貝粉を窒化ホウ素(BN)、グラファイトと置換した(表 3.3) 高温潤滑剤を比較材として高温ドロビーボード試験に供した。

表 3.3 高温潤滑剤の組成

No.	固体潤滑剤	固体潤滑剤平均粒径 (μm)	固体潤滑剤 添加量 (mass%)	ユシロンフォーヂ 添加量(mass%)
11	貝粉	0.15	5	0.5
15	BN	8		
16	グラファイト	3.3		

プレスでの高圧面下までの摩擦特性を調べるため、500°Cにてドロビーボード摺動試験を行った。試験の概略を図 3.7 に示す。潤滑剤条件は貝粉添加潤滑剤、グラファイト添加潤滑剤、BN 添加潤滑剤および無潤滑とした。金型には SKD61 を使用し、引抜鋼板には 980MPa 級の鋼板(900×20×1.2mm)を用いた。高温潤滑剤は、引抜鋼板にスプレー塗布した。引抜速度は 200mm/s とし、上治具と下治具の間に設定温度まで熱した引抜鋼板を挟み込み、所定の押付荷重を付与した状態で引き始めた。1 回目の押付荷重は 1kN とし、その後、焼付きが発生するまで 2kN ずつ段階的に増加させた。焼付きが発生した時の荷重をゴーリング発生荷重とし、各押付荷重における引抜荷重から摩擦係数を求めた。その際、金型は変えず、潤滑剤を塗布した引抜鋼板は各押付荷重ごとに新しいものを使用した。

500°Cでのドロビーボード摺動試験で得られた摩擦係数と押付荷重の関係を図 3.8 に示す。

ここで、貝粉添加潤滑剤である貝粉+熱間鍛造用潤滑剤+水を貝粉、CaO+熱間鍛造用潤滑剤+水の潤滑剤を CaO、BN+熱間鍛造用潤滑剤+水の潤滑剤を BN、グラファイト+熱間鍛造用潤滑剤+水の潤滑剤をグラファイトと略す。

貝粉の場合、摩擦係数はどの押付荷重においても無潤滑およびBNよりも低減した。グラファイトの場合、どの押付荷重においてもグラファ

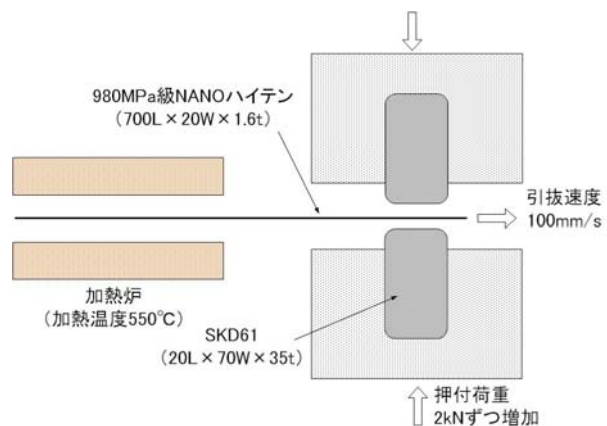


図 3.7 高温ドロビーボード試験の模式図

イト以外より低減した。ゴーリング発生荷重は、無潤滑の場合で 9kN、BN の場合で 11kN であったが、貝粉とグラファイトでは測定限界まで保った。

つまり、グラファイトには若干及ばないものの、貝粉により摺動性が向上することが確認された。

この結果をもとに、3.2 項で作成した V 曲げ試験金型を用いて表 3.4 に示す条件で高温成形試験を行った。

高温成形（高温 V 曲げ）試験の概念を図 3.9 に示す。鋼板を所定の加熱温度で加熱後、V 曲げを行った。成形後、除荷するとスプリングバックが生じて曲げ角 30° よりも、曲げ加工後の角度 θ' は大きくなる。この程度が小さく、 30° に近いほど成形性が良好である。

図 3.10 に、各加熱温度における、曲げ加工後の角度 θ を示す。室温において潤滑油を用い 440MPa 級鋼を曲げ加工した場合、 θ' は 37° 前後となった。これに対して、500 及び 900 度において貝粉潤滑剤を用いて

980MPa 級鋼を曲げ加工した場合には、 θ' は 35° 前後となり、440MPa 級鋼の曲げ加工よりもスプリングバックが小さくなることが確認された。

これにより、本研究開発で製造した高温潤滑剤の有効性が明らかとなった。

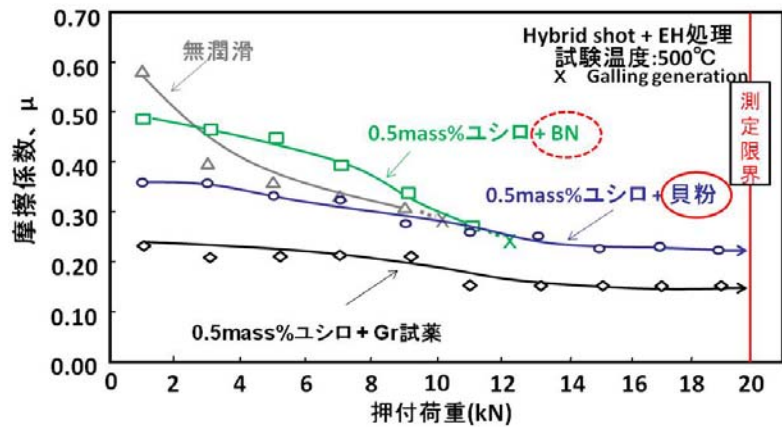


図 3.8 高温ドロ－試験の模式図

表 3.4 高温 V 曲げ試験条件	
曲げ角	$\theta = 30^\circ$
鋼板試料	980MPa 級鋼 (板厚: 1.4mm)
潤滑剤	水 + 5mass% 貝粉 + 0.5mass% ユシロンフォーチ
試験温度	① R.T. (室温) ② 570°C (加熱温度) ③ 900°C (加熱温度)

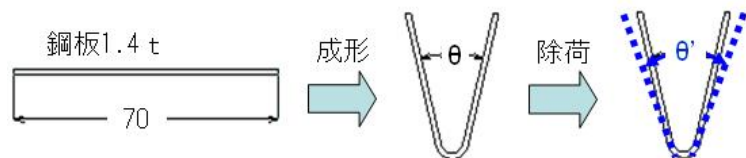


図 3.9 高温成形（高温 V 曲げ）試験の概念図

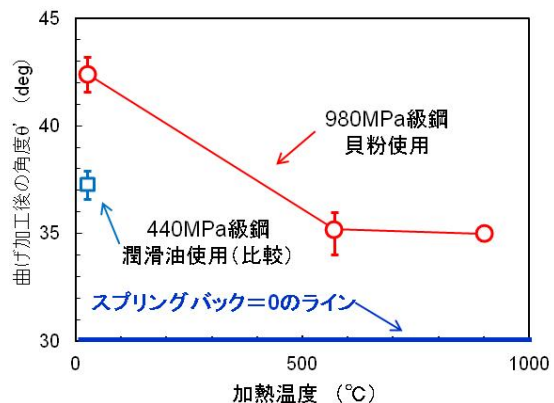


図 3.10 高温成形（高温 V 曲げ）試験結果

4 材料原価低減のための貝殻焼成カルシウム製造装置の開発

4.1 はじめに

4.1.1 平成 22 年度の研究内容

手持ち実験設備を使用し、燃焼率向上のための加水燃料燃焼室最適形状、1 バッチ 150kg のホタテ貝殻を 2 時間で焼成させるための焼成方法および焼成炉形状の追求予備実験を繰り返し、試作機設計に反映させた（図 4.1）。

また、焼成炉の熱計算を実施し、焼成に必要な重油消費量を算出した。

- ①据置炉では貝殻が積み重なり熱伝導の関係から焼成時間 2 時間では 150kg、100%CaO にする事は無理と判断、貝殻の配置が常に移動するロータリーキルン炉で設計試作した。
- ②貝殻 150kg 焼成するための重油消費量は据置炉では 16G/h(60.5L/h 提案値)必要であったが設計ロータリーキルン炉は 8.5~12G/h で済む事が分かった。

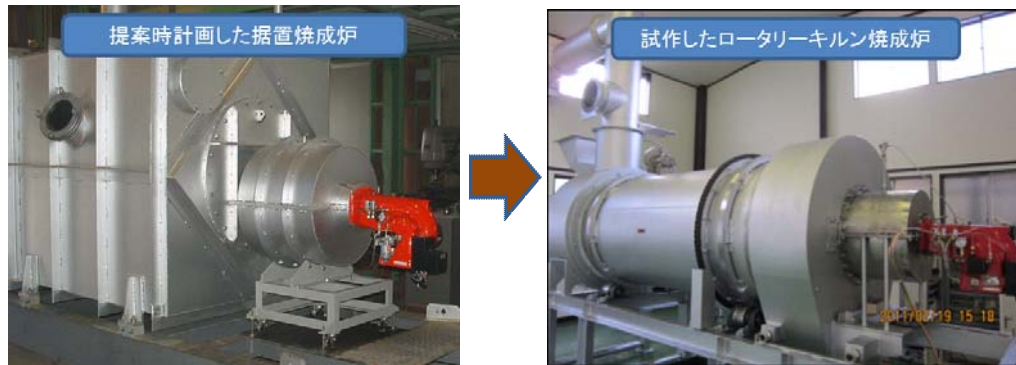


図 4.1 貝殻焼成カルシウム製造装置

- ③加水燃料燃焼室内部構造はバーナー側 60°、焼成炉側 45° にすると燃料同一使用量で内壁温度が一番高い結果となった。そのため加水燃料燃焼室の内部構造は同テーパ角で設計試作した。
- ④2 ノズルオイルバーナーに使用する圧力噴霧ノズルの噴霧角は 30°、45°、60°、80°、90° があり、各ノズルで燃焼させた結果、噴霧角 60° の内壁温度が一番上昇した結果を踏まえ、60° を選択した。
- ⑤圧力噴霧ノズルの噴霧量は使用号数（ガロン数）とオイルポンプの圧力で決定する加水燃料の定量を一度に噴霧させると加水燃料燃焼室の内壁温度が下降し、加水燃料が不完全燃焼する事が分かった。
- ⑥加水燃料オイルポンプをインバータで回転を可変させ、徐々に定量噴霧させ不完全燃焼が発生しない設定が可能か燃焼実験を通し求めた。
比例の設定の場合、3 分で定量噴霧させるように設定すると不完全燃焼が発生しない状態が得られた。

4.1.2 平成 23 年度の研究内容

貝殻焼成カルシウム製造装置は 2 ノズルオイルバーナー、加水燃料燃焼室、貝殻焼成炉（ロータリーキルン炉）から構成され、2 ノズルオイルバーナーの重油噴霧ノズルから噴霧された重油粒子は燃焼し、加水燃料燃焼室を加熱する。加水燃料燃焼室の内壁温度が約 700℃（500～900℃任意設定）になると、2 ノズルオイルバーナーの加水燃料噴霧ノズルから加水燃料を噴霧燃焼させ、貝殻焼成炉の炉内温度を 900℃以上に上昇させる。貝殻投入ホッパーから貝殻 150kg を数回に分け、約 5 分で投入を終える。投入された貝殻は貝殻焼成炉で回転しながら約 1 時間 15 分～1 時間 20 分焼成する。焼成した貝殻は排出口へ移動し、排出ホッパーから排出トレイへ排出される。1 バッチの焼成作業は現在 144 分要しており、120 分の目標には到達しなかった。

原因はバッチ焼成方式にある。焼成した貝殻の排出口から排出ホッパーへの移動は炉内温度を 600℃程度に下げた後、排出口門を人手で開く必要がある。そのため炉内温度が 950℃から 600℃程度に下降するまでのロス時間が発生する。また、次の焼成用貝殻 150kg を投入した後、炉内温度を 950℃に上昇安定させるまでの時間が必要のため、1 バッチ 135 分程度が限界である事が分かった。

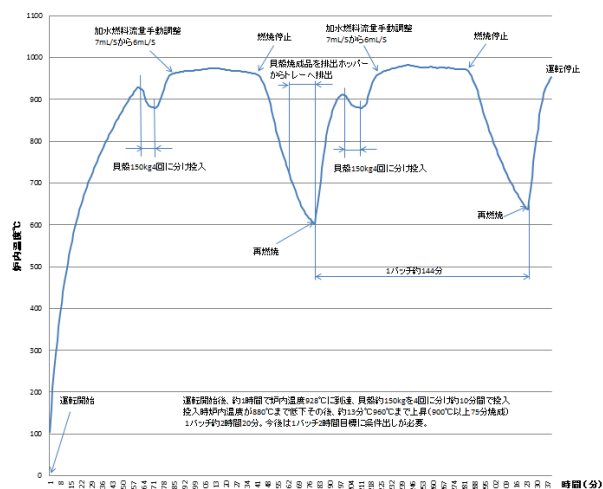


図 4.2 貝殻焼成カルシウム製造装置運転結果

表 4.1 2 ノズルオイルバーナー単体燃焼

項目	ノズル噴霧角	ノズル・デフューザ距離	空気比	火炎長	火炎径	判定
1	60°	4mm	無煙に調整	1100mm	320mm	○
2		8mm	無煙に調整	1100mm	180mm	×
3	80°	4mm	無煙に調整	1100mm	300mm	×
4		8mm	無煙に調整	1200mm	200mm	×

①貝殻を短時間で焼成させるためのオイルバーナー火炎長・火炎径の追求。

貝殻を短時間で焼成させるためには、焼成炉長手方向中央付近まで火炎が届き、且つ火炎径を太くする必要がある。2 ノズルオイルバーナーの火炎挙動を調査するため、大気解放で燃焼させる燃焼スタンドを製作し、2 ノズルオイルバーナー単体燃焼の場合の火炎長・火炎径などを調査した。3 項は火炎色の黄橙色が多く、火炎温度が低いと判断×とした。

②加水燃料燃焼室付 2 ノズルオイルバーナー燃焼の火炎長・火炎径の調査

燃焼スタンドに加水燃料燃焼室付 2 ノズルオイルバーナーを取付け、火炎長・火炎径等の調査を行った。2 ノズルオイルバーナー条件は項目 1 を用いて行った。

③加水燃料燃焼室の耐久性向上のための設計試作

加水燃料燃焼室の内壁はキャストブル耐火物を使用して製作しているが、1500～1600℃、流速 20～25m/s、の火炎に晒されている。耐久性向上のための構造や使用する耐火材料の再検討を行い、設計試作を行なった。

加水燃料燃焼室は円周方向 2 分割構造で 1 次試作を行なったが、同構造はキャストブル耐火物の流し込む姿勢は構造上、内面が天側、外面が地側となり、キャストブル耐火物含有アルミナ成分が充填途中で地側にたまり均一性が失われ、内面（火炎側）のアルミナ成分が不足すると考えられる。

そのため、内面にアルミナ成分が集まるように木枠を作り、内面を地側にした 4 分割製造方法で 2 次試作を行なった。

また、耐摩耗性はキャストブル耐火物曲げ強度と比例関係にある。曲げ強度の大きいキャストブル耐火物は熱伝導率が良く加水燃料燃焼室の外筒温度が上昇する問題点があるが、内面耐久性向上を優先させる事にした。そのためアルミナ含有率が高く、且つ曲げ強度の大きい低セメントキャストブル GIBRAM を選定した。

その結果、外周温度は 450℃と 150℃上昇したが 6 か月経過しても肌荒れは無く安定している事が確認された。

4.2 貝殻焼成カルシウム製造装置の開発

燃料削減のための燃焼効率の高い加水燃料および燃焼方法の研究、焼成品の安定した品質を得るための焼成制御の実現、焼成炉燃焼システムの品質向上のための研究、提案値である 150kg/2 時間、1 日 600kg の貝殻焼成実現のための研究を実施した。

4.3 加水燃料燃焼方法の研究・開発

貝殻焼成炉の焼成用熱源として一般ボイラー等に使用されているオイルバーナーを使用している。オイルバーナーはガンタイプと呼ばれるもので、圧力噴霧ノズルで噴霧燃焼させるもので、圧力 0.75MPa、燃料動粘度 2.7mm²/S の時、使用ノズルの定格量が ±2.5% の誤差範囲で噴霧される。

A 重油の動粘度は 10℃で 7 mm²/S、60℃で 2.7mm²/S と温度によって大きく変化し、動粘度が変わると噴霧流量と噴霧粒径も変化する。噴霧粒径は一般に 30～130 μ m とバラツキがあると言われており、大きい噴霧粒子は局部的に燃え残りが発生し、噴霧粒子の燃焼率は 70%程度と言われている。

そのため、噴霧粒径を小さくし燃焼率を 100%に近づける方法の検討を行い、空気の運動エネルギーで油滴を 40 μ m 以下にする微粒化噴霧ノズルの研究開発を行った。

試作した微粒化噴霧ノズルは2流体が同軸で噴霧できる構造で、A重油、加水燃料を別々のポートから供給し、それぞれ単独で噴霧燃焼する事が出来る。すなわち加水燃料燃焼に不具合が生じた場合は即座にA重油燃焼に切り換えられる構造となっている。

A重油単独 30L/h 噴霧させた時、空気噴霧圧力 0.3MPa、空気流量 230L/min の時の噴霧粒子は 35~40 μ m 程度であった。

圧力噴霧ノズルの最大噴霧粒径 120 μ m、微粒化ノズルの最大噴霧粒径 40 μ m と仮定した場合、40/120=1/3 に微粒化した事になり、総表面積は 3 倍となり空気中の酸素との結合面積が増加し、燃焼し易くなる。また粒子数は 3³、27 倍に増加、粒子質量は 1/27 となり、広範囲に分散し単位体積当たりの粒子濃度は上がる。そのため、燃焼炎は伝播し易く、燃焼率は大幅に上がると推定される。

更に、重油の微細化を高めるために、重油微細能力の高い W/O 可溶化型加水燃料の開発も行った。同加水燃料は重油が水粒子を包む形のミセルが形成されており、微粒化ノズルから噴霧された 40 μ m 以下の加水燃料粒子は火炎に晒されると、低沸点の水粒子の方が先に瞬間的に気化膨張する。水粒子の瞬間膨張で、取り囲む重油分は飛散微細化され、燃焼が促進するため、燃焼率は更に向上する。

W/O 可溶化型加水燃料の特許調査では添加剤は 4~10 種類を使用して製造する事になっている。添加剤毎に送液ポンプや電磁バルブ、逆止弁などが必要で、添加剤の種類が多いとコストアップとなり故障率も上昇し、安定性も低下する。本開発品は添加剤 2 種類で製造しており、反応に要する時間も少なく済むため、リアルタイムに加水燃料が製造できる特長を持っている。

微粒化ノズルと組み合わせ、換算蒸発量 712kg/h、ボイラー効率 88%以上の小型ボイラーで燃焼させ、ボイラー効率を求めた所、重油消費量計算で 113%、添加剤発生熱量を加味した場合でも 98%と非常に良好な結果を得た。

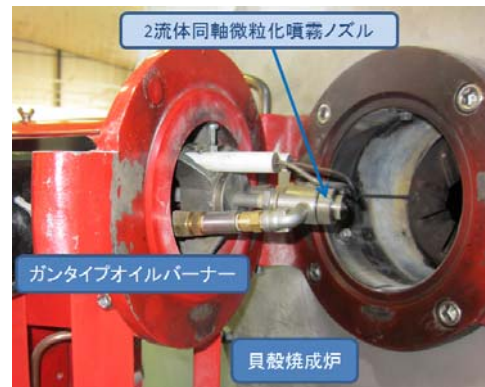


図 4.3 オイルバーナー微粒化ノズル実装写真

4.4 焼成炉温度制御方法および効率の良い搬入・搬出機構の開発

焼成炉の内部構造を連続投入による連続焼成式に改造を行った。内部構造は 3 重の堰を設け、最初の 150kg の貝殻は 90 分で 50kg が焼成品として自動的に排出され、100kg は炉内に滞留する方法とした。貝殻は連続的に手動で供給する事により、次の 90 分から焼成品は 150kg 排出される事になり、1 日 650kg の供給量を焼成し、排出する事を確認した。また、焼成中に貝殻が一部粉体化し、排気と一緒に大気に放出する事が分かり、アルカリ汚染が懸念されるため、焼成炉にサイクロン式高温集塵機を取付け、焼成炉の制御および連続焼成運転を実施した。

貝殻投入による焼成炉内温度降下は少ないため、一定温度にするための制御ロス時間はほとんど無い。炉内温度は 970~980℃の範囲で安定しており、炉内温度変動幅が少ないために貝殻焼成品の品質は安定する。

A 重油の燃料消費量は昨年度 12G/h(45.4L/h)、本年度は 10G/h(37.8L/h)を目標に燃料削減率 20%を目指している。開発した微粒化ノズル付オイルバーナーと W/O 可溶化型加水燃料を使用し炉内温度設定値 975℃で流量制御を実施した。炉内温度変動幅は±25℃以内を目標にしている。

試運転は燃料消費量 10G/h で焼成が可能か確認するため、9.5G/h 一定で燃焼させ、炉内温度が 1100℃以上になる事を確認後 975℃に設定し流量制御を行った。

その結果、炉内温度は 2 サイクル目から 965~980℃の範囲で安定している事が確認された。また、A 重油平均消費量は 7.3G/h と目標値 10G/h を大幅に下回り、冬場でも 8G/h 程度と推定される良好な結果となった。

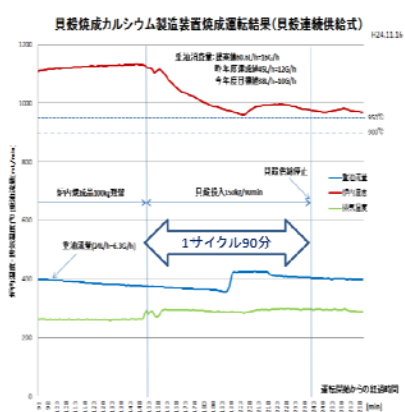


図 4.4 燃焼サイクル



図 4.5 サイクロン式集塵機

4.5 焼成炉燃焼システムの品質向上のための研究

平成 22、23 年度までは圧力噴霧ノズルと O/W 乳化型加水燃料を使用していたため、加水燃料燃焼室が無ければ、加水燃料は燃焼しなかったが、開発した微粒化ノズルと W/O 可溶化加水燃料を使用すると、燃焼安定性に若干難があるものの加水燃料燃焼室を使用しなくても燃焼が可能である事が分かった。その後、微粒化ノズル付オイルバーナーのフード部分の形状を変える事により、立ち消えの無い燃焼が実現した。



平成 23 年度 平成 24 年度

図 4.6 焼成炉の改良

5 微粒化・潤滑剤製造装置の研究開発

5.1 はじめに

5.1.1 平成 22 年度の研究内容

高温潤滑剤の主原料は貝殻焼成カルシウムパウダーとなる。そのため、貝殻焼成水酸化カルシウムパウダーを購入し、水を溶媒として分散・スラリー化を行った場合の微粒化状態の確認、エアゾール化の研究試作を実施した。

溶媒、水とした場合の分散・スラリー化装置の水酸化カルシウムパウダー添加割合が 20wt%近くになるとスラリー圧力が大きく変動するため、潤滑剤を開発する時の水酸化カルシウムパウダーの添加割合は 15wt%以下が望ましい事が分かった。

また、市販の貝殻焼成水酸化カルシウムパウダーの粒径は 1~100 μm 程度に分布しているため、微粉碎機に掛け正規分布で 30 μm 程度にしてから分散・スラリー化装置に掛ける方がサブミクロンにするまでのスラリー化時間が短く出来る事も分かった。

エアゾール容器は水酸化カルシウム水溶液の水素イオン濃度が pH12.5 程度を示したため、アルミ缶は腐食の恐れがあり、ブルキ缶 520ml を選択した。

水酸化カルシウムスラリー化水溶液を原液とした場合の充填割合は 60~70%であり、300ml 前後を液化ガスはジメチルエーテル(DME)、圧縮ガスは代表的な炭酸ガス(CO₂)および窒素ガス(N₂)を用い、充填圧力 0.4、0.5、0.6MPa でエアゾール化を試みた。

その結果、表 4.2 に示すように、低圧力充填の方が原液の吹付状態に均一性がある事が確認された。

表 4.2 エアゾール試作品の吹付能力

No.	原液 (g)	液化ガス (g) ⇒ DME	圧縮ガス (MPa)	吹き付け能力
1	330.0		CO ₂ 0.50 MPa	△
2	297.5	52.5	CO ₂ 0.40 MPa	○
3	330.0		N ₂ 0.60 MPa	×
4	297.5	52.5	N ₂ 0.54 MPa	△

5.1.2 平成 23 年度の研究内容

①エアゾール化噴射剤の検討

昨年度のエアゾール缶の試作では圧力容器は溶液が強アルカリ (pH12.5 程度) と言う事もあり、ブリキ缶を使用し噴射剤の液化ガスはエーテル系のジメチルエーテル、圧縮ガスは窒素ガス、炭酸ガスを使用し行っている。それらの噴射剤の特性について調査し、エアゾール化時、腐食など圧力容器への影響を調査した。

その結果、圧縮ガスの使用が最も良いと判断した。

②エアゾール化容器の検討

潤滑剤エアゾール化の圧力容器としてブリキ缶とアルミ缶が考えられる。ブリキ缶は鉄の表面積が錫めっきの表面積に比べ小さいため、鉄がアノード電極となった場合、孔食が発生する可能性がある。アルミ缶は酸化被膜が表面を覆うため、耐食性があり水素イオン濃度 pH4~9 の範囲でアルミと直接反応しない内容物であれば安定しており、腐食が発生しないと考えられる。貝殻焼成カルシウムパウダーは強アルカリ (pH12.5 程度) でアルミ缶には向かないが、エアゾール化は河川への混入を考え、水質汚濁防止法施行規則に則り、pH8.6 以下を考えているため、アルミ缶で対応出来ると考えている。

③微粉碎機の特性

微粉碎は 1kg/5 分で実施した。レーザ回折/散乱粒子径分布測定装置 LA300 (堀場製作所製) にて粒度を測定した結果、 $28.6\mu\text{m}$ までの粒径が 90% を占め、 $40\mu\text{m}$ までの粒径で 97% を占めるため問題ない事が分かった。

5.2 微粒化・潤滑剤製造装置の研究開発

エアゾール化、ステンレス加圧噴霧装置噴霧ともぬれ性や均一性は良好で、 350°C に加熱しても変化は見られなかった。

①試作潤滑剤のエアゾール化試作

焼成貝粉 (酸化カルシウム) を 5wt%、溶媒水に分散・スラリー化装置でサブミクロンに分散スラリー化させ、分散剤ユシロンフォーヂを 0.5wt% 添加したものと無添加の水溶液を製造し、エアゾール化を実施した。

クエン酸による中和実験中で未だ水素イオン濃度 pH8.6 に達していないため、エアゾール容器はブリキ缶 520ml を選択した。圧縮ガスは炭酸ガス (CO_2) を使用し、液化ガス (ジメチルエーテル DME) を使用したものと炭酸ガスのみについて充填圧力 0.45、0.5、0.55MPa でエアゾール化を行った。

②エアゾール品のぬれ性・均一性の確認

噴霧対象物にステンレス製トレーを使用し、約 0.5m 離れた距離から噴霧した。噴射剤に使用した炭酸ガス+ジメチルエーテル、炭酸ガス単独とも噴霧液 (潤滑剤) のぬれ性や均一性は変わらなかった。

また、焼成貝粉 (酸化カルシウム) を 5wt%、溶媒水に分散させた水溶液は 350°C に加熱しても状態は変化なかったが、分散剤ユシロンフォーヂを 0.5wt% 添加した水溶液の噴霧は約 350°C にすると若干のひび割れが認められた。しかし再度同一の過熱実験を行った所、状態に変化は認められなかったため、添加物の影響では無く、噴霧の仕方 (均一性) が原因と判断した。

以上の結果から試作したエアゾール品は金型に均一に噴霧出来、且つぬれ性も良好



図 4.7 試作したエアゾール品

と判断する。

③ステンレス加圧噴霧装置によるぬれ性・均一性の確認

エアゾール化で分散剤ユシロンファーズを添加、無添加でぬれ性や均一性に差が無かったため、試作したステンレス加圧装置には焼成貝粉（酸化カルシウム）を5wt%溶媒、水に分散させた水溶液だけを充填し、トレーに噴霧しエアゾール品とぬれ性や均一性が同一になるか比較テストを行った。

エア圧力と液圧力は0.2MPaで、噴霧距離はエアゾール品と同様、約0.5mから噴霧させた。エア圧力0.1MPaでは噴霧均一性に難があった。そのため、エア圧力、液圧力とも0.2MPaで噴霧角約30°にて噴霧させた。試作したステンレス加圧噴霧装置は潤滑剤を金型に均一に噴霧する事が出来ると判断した。



図 4.8 試作した加圧噴霧装置

5.3 潤滑剤の特性変化の調査

製品化を念頭に、製造時の特性が一定期間維持されることを確認するため、水酸化カルシウム粉末5wt%を、分散スラリー化装置で50分間分散直後の試料を(A)、分散後4か月経過したものを(B)、分散後6か月経過したものを(C)として、経時変化を比較、検討した。

走査型電子顕微鏡を用いて、分散粒子の形状を観察した結果を図4.9に示す。分散粒子は、表面に小さな鋭い突起が多数形成されている。4か月後、6か月後のいずれにおいても、小さな鋭い突起が表面に形成されている状況に変化がないことから、経時変化も起こっていないと判断した。

リングオンプレート式摩擦係数測定装置による摩擦係数の測定結果からも、分散直後の $\mu=0.31$ に対して、6か月後では $\mu=0.34$ とほとんど変化していない。

以上から、粒子形状および摺動特性のいずれにおいても経時変化はなかった。

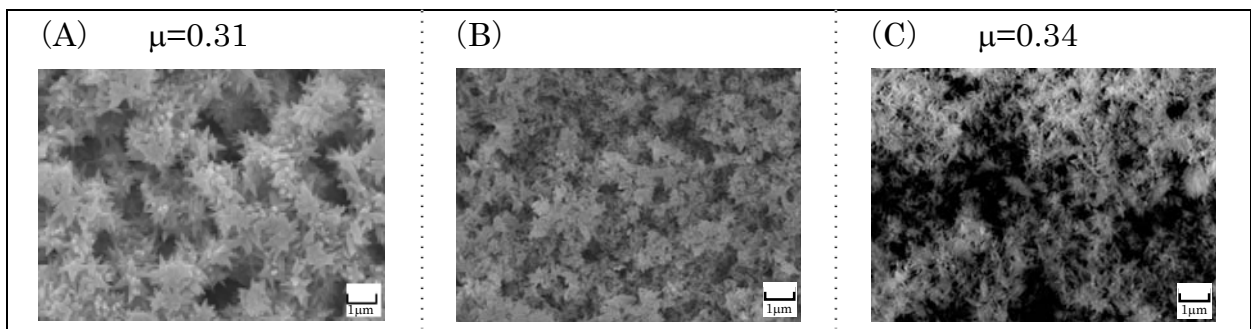


図 4.9 (A) 分散直後から (B) 4 か月後、(C) 6 か月後の分散粒子の走査型電子顕微鏡観察写真

6 全体総括

6.1 研究成果（目標達成状況）

6.1.1 高温潤滑剤の研究開発成果

本研究では、FEM 解析にて高温ドロワービード試験を模擬したあと、実際に高温ドロワービード試験を実施することで、効果的な貝殻粒径やその添加量、ならびに増ちょう剤の添加量を見出した。具体的には、貝殻粒径 $0.15\mu\text{m}$ の貝粉の添加量を $5\text{mass}\%$ とし、さらに、増ちょう剤添加量 $0.5\text{mass}\%$ の組み合わせとなる高温用の貝粉添加潤滑剤が望ましいという知見を得た。

開発した高温潤滑剤は、高温摺動試験において摩擦係数が目標とする 0.2 にわずかに達しなかったものの、金型寿命向上のために必要な摩擦係数を充分に実現することになった。さらに開発した高温潤滑剤を利用して、温・熱間プレス成形（高温 V 曲げ）試験の実施では、 980MPa 級鋼の超高張力鋼板に開発高温潤滑剤を塗布したことで、市販の潤滑油を利用した 440MPa 高張力鋼板の曲げ加工よりもスプリングバックが小さくなることも確認でき、これまで困難であった、超高張力鋼板のプレス加工の事業化実現に近づくことが出来た。

6.1.2 貝殻焼成カルシウム製造装置の研究開発成果

材料減価低減のための貝殻焼成カルシウム製造装置については、コスト低下及び大量生産を目指し、燃料の開発並びにロータリーキルン式の焼成炉の開発を行った。

燃料としては、従来電気炉で焼成されていた貝殻焼成を、重油を主体とした加水燃料を採用し、より効率的な燃焼を行う加水燃料の開発を行った。また、開発した加水燃料を最大限の燃焼効率に引き上げるため、A 重油と、加水燃料との 2 流体が、それぞれ単独で燃焼可能なノズルを開発することで、燃焼の制御を可能とするとともに、ノズルに微粒化機構を設けることで、加水燃料の燃焼を促して燃焼率を大幅に上げることに成功した。さらに、貝殻焼成製造装置に送り出し機構として、搬入・搬出機構を設けることで、1 日 4 バッチ（約 650kg ）の連続運転が可能となった。連続運転実施により、炉内温度が定温化するため、安定した貝殻焼成カルシウムの製造も実現した。

6.1.3 微粒化・潤滑剤製造装置の研究開発成果

貝殻焼成カルシウム製造装置によって生成された貝殻焼成カルシウムについては、高速破砕機、微粉碎機を利用して平均粒径を調整後、開発した分散・スラリー化装置を利用して、上記の高温潤滑剤の開発で得られた配合比の結果から、水と、貝粉、増ちょう剤を混合した水溶液でサブミクロン化させることで高温潤滑剤の製造を可能とした。同じく開発したステンレス加圧噴霧装置に充填し、高温潤滑剤のぬれ性（密着性）や均一性を調査し、良好な結果を得ることができた。また、同潤滑剤を、エアゾール化した場合においても、同様に良好な結果を得ることができた。

6.2 研究成果の展開

6.2.1 温・熱間プレス用高温潤滑剤の普及

前述の研究の概要でも述べたが、現在の自動車産業界において、超高張力鋼板の熱・温間プレス成形は川下事業者によって研究開発の段階にあるが、業界標準として利用されている技術ではなく、その実現が求められている。潤滑剤が黒（グラファイト）から白（透明）へという業界の方針があるものの、白色（透明）の潤滑剤について潤滑性能が追い付いていないという意見もアドバイザーから得られた。

今回の研究開発では、貝粉の粒径、配合比、さらに増ちょう剤の配合比の組み合わせにより、プレス試験によって一定の潤滑特性が高温潤滑剤としての利用に効果があるという結果が得られた。しかし、実際に自動車産業界にこの技術を採用してもらうためには、さらに多くの実験を繰り返す必要がある。

現在、様々な自動車部品メーカーに、高温潤滑剤の供給を行いプレス実験への利用を実施している。本潤滑剤については、さらに補完研究を行いながら自動車用超高張力鋼板のプレス成形への採用を目指し、今後自動車部品メーカーへの供給を行っていきたい

さらに、応用展開として、マグネシウム成型や、銅板熱処理の離型剤としての利用も検討している。

6.2.2 開発した高温潤滑剤のコスト

本研究開発における高温潤滑剤のコストについて、スプレー缶として製造した場合の費用を計算した結果、販売価格（試算値）は 600～900 円（1000 円以内での販売が可能）が見込まれる。

試算値ではあるが、熱温度 800℃以上の 420ml BN（窒化ホウ素又はボロンナイトライド）スプレー缶（鉄缶）が定価 3,400 円で販売されているのと比較しても、本潤滑剤の低価格化が実現できたと言える。

6.2.3 貝殻焼成カルシウム製造装置の展開

貝殻焼成カルシウム製造装置についても、1 日 650kg の貝殻焼成カルシウムの製造が可能になるとともに、さらに 1 日あたりの A 重油の平均消費量は提案時の 12G/h を大きく上回る 7.3G/h となった。以上より、従来の北海道や青森県にて実施されているよりも、効率的な貝殻焼成カルシウムの焼成が可能となった。

今後の製品化に向けて、貝殻の自動供給システムや焼成品の自動排出搬送システム等の開発を補完的に行いながら、技術移転も含め、事業化を検討していきたい。

さらに、応用展開として、製造装置における燃焼効率の向上による重油利用量の削減（従来よりも 33%削減）と、重油削減に伴う CO₂ 排出量の削減を利用し、ボイラーの熱源や、プラント熱源への利用など更なる発展を進めていきたい。

以上