

平成31年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「高炉用回転式PCバーナーに使用するランスパイプの高耐熱・耐摩耗
性を実現する世界初のアルミナ拡散表面処理技術の研究開発」

研究開発成果等報告書

令和2年5月

担当局 九州経済産業局
補助事業者 公益財団法人大分県産業創造機構

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
- 1-2 研究開発体制（研究組織及び管理体制）
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- 2-1 残留応力の均一化
- 2-2 サイズアップ
- 2-3 アルミナ被膜の密着強度
- 2-4 高温耐熱性試験
- 2-5 高温耐摩耗性試験
- 2-6 排ガスの無害化
- 2-7 材料粉末の再利用回数の限界値を特定

最終章 全体総括

- 3-1 複数年の研究開発成果及び事業化展開
- 3-2 事業化への販売戦略

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

PC バーナーとは、製鉄所の高炉（鉄の製造における溶鉱炉）の羽口（はぐち）と呼ぶ箇所から、補助燃料となる低品位で安価な石炭の微粉炭（以下 PC（Pulverized Coal）という）を吹き込む設備で、高炉の外周上に等間隔に数十台設置されている設備である。その中で弊社特許製品である回転式 PC バーナー（特許第 5105293 号）は、PC アタックと呼ばれる羽口の損傷事故を減らすことに初めて成功した。

回転式 PC バーナーは顧客満足度も非常に高く、現在、国内横展開及び海外展開を目指している。また多方面で高く評価され、「平成 25 年度 九州地方発明表彰 中小企業庁長官奨励賞」、「第 11 回 大分ビジネスプラングランプリ 最優秀賞」、「第 12 回 おおいたビジネス オブ ザ・イヤー」等、数多くの賞を受賞した。

■回転式 PC バーナーの特許：【取得特許】第 5105293 号（日本）、10-1761084（韓国）、番号未付与（ロシア）等

しかし川下企業である日本製鉄（株）では、生産拠点集約化による価格競争力の強化及び生産能力向上の目的で、設備の「長寿命化」及び「高効率燃焼・蓄熱性向上」の技術開発が課題となっており、高炉の心臓部である PC バーナーもその1つとなっていた。

そこで、回転式 PC バーナーの貢献により PC アタックによる羽口の損傷事故を減らすことには成功したが、PC バーナーは、使用環境が高温で大変過酷であるため、パイプ部分（ランスパイプという）の先端部の消耗が激しく、すぐに高温酸化及び異常摩耗してしまう。したがって、長寿命化が以前から望まれていたが、新しい表面処理技術の開発が行われていなかった。将来的には、安価な低品位炭である PC の吹き込み量増加操業等、低コスト生産の目的で高炉の操業条件はさらに過酷になると予想され、PC バーナーのランスパイプにおいても新しい表面処理技術の創出が必要であり、製鉄所等これら川下企業からの具体的なニーズの提供により、本格的に高耐熱・耐摩耗性に優れた、新たな拡散表面処理技術を確立する必要があった。

研究開発の取り組み及び目標

前述の課題を解決すべく、本研究開発により、高耐熱・耐摩耗性を実現するアルミナ拡散表面処理技術を確立する。

なお研究開発に使用する特許については、弊社が特許取得した大気雰囲気中におけるカロライズ方法「金属表面の耐熱・耐摩耗処理方法（特許第 6274530 号）」が基礎となっている（後述）。

残留応力の均一化

拡散表面処理技術によるアルミナ被膜形成の課題は、複雑な形状において均一に被膜が形成できないということである。

原因は被処理物が製造される工程において、大きな歪み（残留応力）が素材に残っており、それが拡散スピードの不均一性に影響しているからである。

ランスパイプの場合、パイプの外側と内側の歪み量が違うため、不均一なアルミナ被膜になってしまう。

よって、まずは前処理としてのパイプの歪み量（残留応力）の均一化を研究開発した。

目標：長さ500mmのパイプにおいて、パイプの外側、内側における残留応力の均一化

サイズアップ

実際のPCバーナーのランスパイプにおいて、現状必要な表面処理範囲は、長手方向で500mmである。

したがって、ラボレベル（10mm）から実用長さである500mmまでサイズアップすることが必要条件になる。

目標：長さ500mm

HV1000（HVとは硬さの単位）

アルミナ被膜厚さ100 μ m

アルミナ被膜の密着強度

形成されたアルミナ被膜は剥離しづらく、高い密着強度を有している必要がある。したがって、密着強度の評価を「薄膜の付着性試験方法（マイクロインデンテーション試験法：JIS R 3255）」に準拠して行った。

目標：長さ500mm剥離しない

高温耐熱性試験

PCバーナーは、使用環境が高温で大変過酷であるため、ランスパイプの先端部の消耗が激しく、すぐに高温酸化してしまう。

したがって、高温耐熱性が必要不可欠であるが、実際の高炉の温度を模擬することは困難であるため、試験可能範囲を上限として、従来品との比較試験によって評価した。

目標：従来品と同等以上の高温耐熱性を有すること

高温耐摩耗性試験

PC バーナーのランスパイプの内側は、補助燃料である PC が吹き込まれるため、絶えずエロージョン（摩耗）が発生している。

したがって、高温耐摩耗性試験も必要不可欠であり、本試験も試験可能範囲を上限として、従来品との比較試験（加速試験）をすることによって評価した。

目標：長さ500mm 30秒の耐久性

排ガスの無害化

カロライズ方法（反応）は、塩化水素が発生するため、実際の製品の生産に移行した際、環境面で注意する必要がある。

したがって、排ガスの測定並びに無害化の検討を行った。

目標：塩化水素 80mg/Nm³ 未満

材料粉末の再利用回数の限界値を特定

カロライズ方法では、多量の粉末を使用する。具体的には Fe-Al 合金粉末（フェロアルミ）であるが（以下カロライズ粉末という）、1回の表面処理で毎回カロライズ粉末を廃棄しては、コストの面で折り合いがつかない。

そこでカロライズ方法において、カロライズ粉末は多数回使用可能であるという報告がある。（上田重朋, 1958 金属表面処理技術 「アルミニウム浸透法における Fe-Al 合金粉末浸透剤の影響について」）

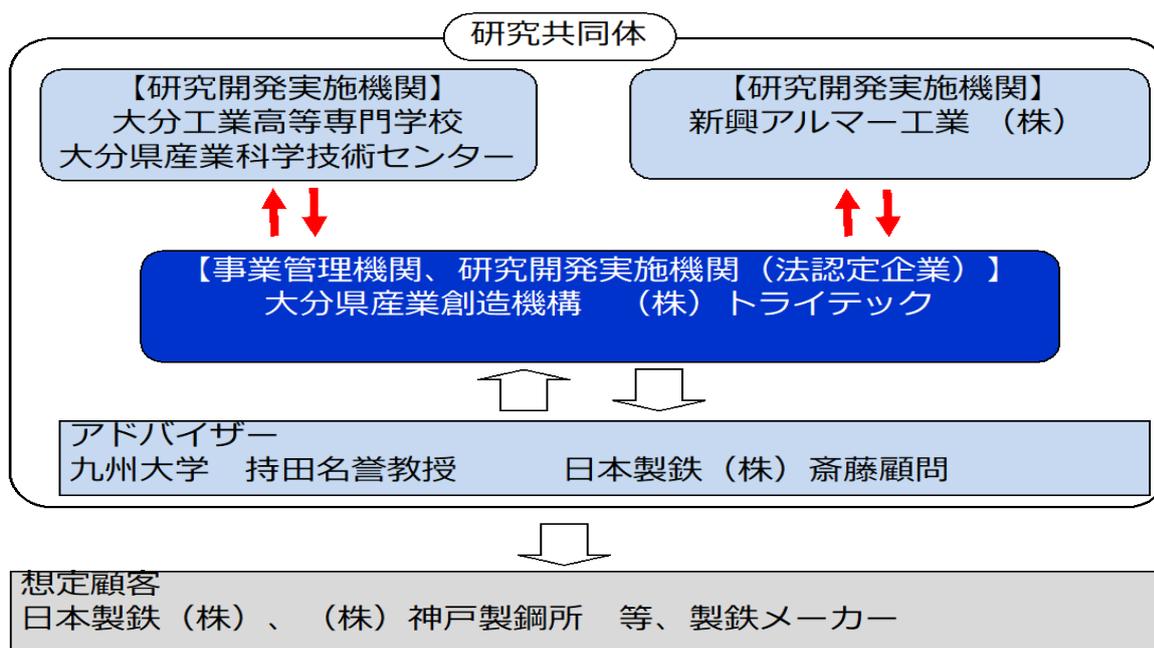
したがって、カロライズ粉末の複数回使用を検討するにあたり、再利用回数の限界値を特定する。

目標：5回以上

1-2 研究開発体制（研究組織及び管理体制）

本プロジェクトの研究実施機関は以下の通りである。本プロジェクトの事業が適切かつ効果的に運用され、目標値に達成し成果が得られるように、研究開発推進委員会にて議論を展開し、また適切な経費の執行がされるように運用、管理も行なった。

■研究実施機関



総括研究代表者 (PL)	所属：株式会社トライテック 氏名：森 順二
副総括研究代表者 (SL)	所属：大分工業高等専門学校 氏名：松本佳久 教授

1-3 成果概要

本研究開発では、PC バーナーのランスパイプにおける表面改質を行い、高耐熱・耐摩耗性を有するアルミナ被膜を形成するための拡散表面処理技術を確立し、従来品と同等以上の物性値となるべく高度化目標を掲げた。そして以下の研究開発を行った成果として、この高度化目標を実現した。

残留応力の均一化

パイプの外側、内側において均一なアルミナ被膜を形成するために、固溶化熱処理を行い残留応力の均一化を行った。

その結果、目標値を満たしていることを確認した。

サイズアップ

前述の残留応力均一化処理を施したパイプに対して、弊社が特許取得した大気雰囲気中におけるカロライズ方法（特許第 6274530 号）を基礎として、最適なアルミナ被膜形成技術の開発を行った。

その結果、目標値を満たしていることを確認した。

アルミナ被膜の密着強度

アルミナ被膜の密着強度試験の試験方法は、マイクロ・ナノインデーターを使用し、「薄膜の付着性試験方法（マイクロインデンテーション試験法：JIS R 3255）」に準拠して行い、目標値を満たしていることを確認した。

高温耐熱性試験

高温耐熱性試験について、試験可能範囲を上限として、従来品との比較試験によって評価した。その結果、本開発技術のアルミナ被膜層は問題なく健全であり、さらに従来品を上回る物性値を得ることができ、目標値を満たしていることを確認した。

高温耐摩耗性試験

高温耐摩耗性試験についても、試験可能範囲を上限として、従来品との比較試験（加速試験）によって評価した。その結果、目標値を満たしていることを確認した。

排ガスの無害化

カロライズ反応で発生するガスを採取し、測定、検証した結果、目標値を満たしていることを確認した。

材料粉末の再利用回数の限界値を特定

カロライズ反応後の粉末を回収し、かつ繰り返し反応させることにより、再利用回数の限界値を検証し、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

株式会社トライテック

代表取締役 竹崎 博

電話：097-578-6156

FAX：097-578-6157

E-mail：takezaki@trytec.jp

第2章 本論

2-1 残留応力の均一化

一般に被処理物が製造される工程において大きな歪み（残留応力）が素材に残っていた場合、表面改質拡散スピードの均一性に影響する。ランスパイプの場合、パイプの外側と内側の歪み量が違うため、不均一なアルミナ被膜になってしまう。よって、パイプの歪み量（残留応力）の均一化を研究開発した。

目標：長さ500mmのパイプにおいて、パイプの外側、内側における残留応力の均一化

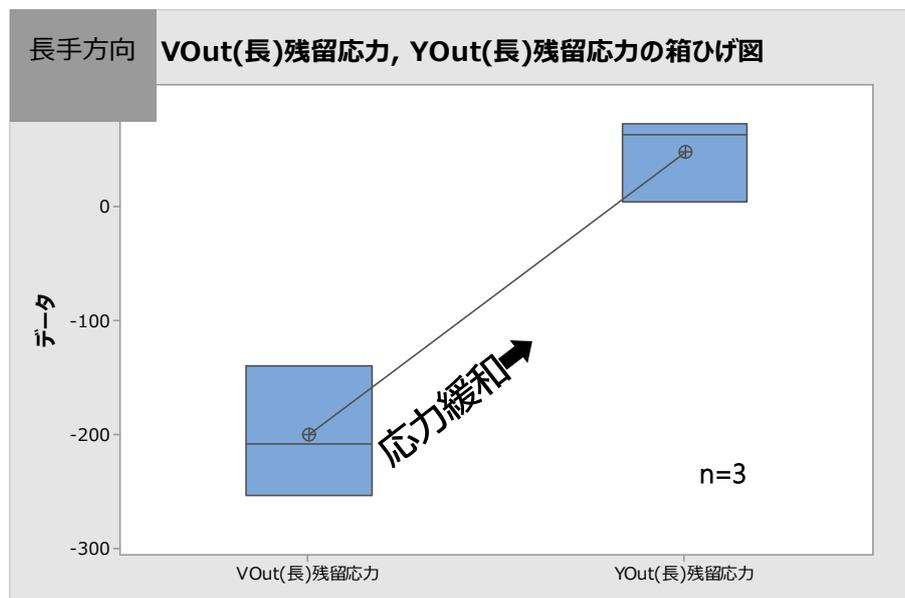
■固溶化熱処理法

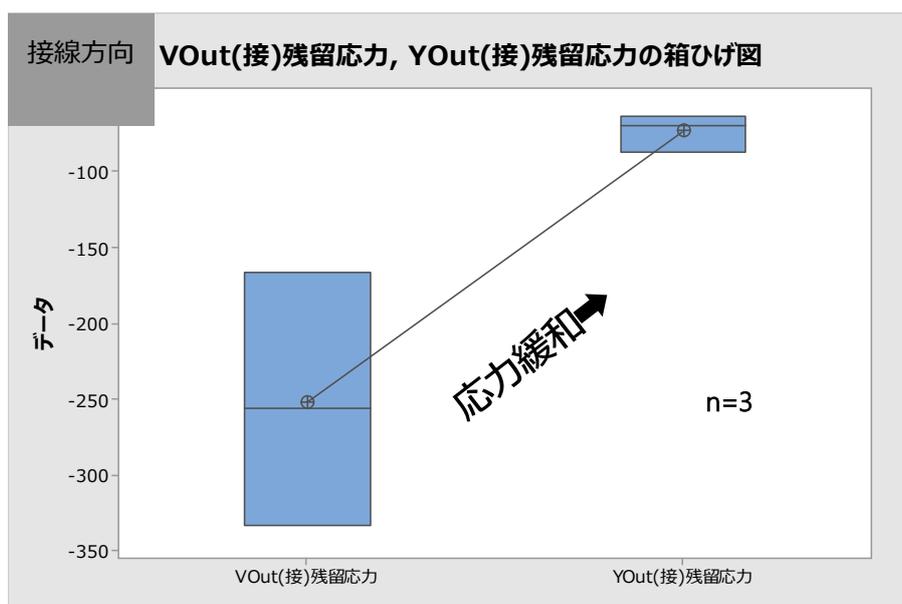
残留応力の均一化を図る方法として、固溶化熱処理を試験した。固溶化熱処理とは、溶体化処理とも呼ばれ、真空中などで金属を固溶化温度まで加熱した後、一旦合金成分を固体の中に溶かし込み固溶させ、析出物を出さないように急冷する方法で、これにより本来のパイプ製造時（購入時）に残留している歪みを除去する金属学的手法である。

本研究においても、真空中においてパイプに固溶化熱処理を行い、熱処理後の残留応力値を測定した。

<結果>

図1に固溶化熱処理後の残留応力値を示す。パイプの長手方向及び接線方向、双方において明らかに残留応力が減少できることを確認した。





2-2 サイズアップ

実際の PC バーナーのランスパイプにおいて、現状必要な表面処理範囲は、長手方向で500mm 必要である。
したがって、ラボレベル（10mm）から実用長さである500mm までサイズアップの研究開発を行った。

目標：長さ500mm

HV1000（HVとは硬さの単位）

アルミナ被膜厚さ100 μ m

■アルミナ被膜形成熱処理

前述 2-1 の残留応力の均一化を前処理として施した、パイプにおいて、弊社が特許取得した大気雰囲気中におけるカロライズ方法（特許第 6274530 号）を基礎として、最適なアルミナ被膜形成技術の研究開発を行った。

なおカロライズ方法とは、Fe-Al 合金粉末（フェロアルミ）と塩化物の添加剤等を混合した粉末（以下カロライズ粉末という）に被処理物（パイプ）を埋没させ、温度：600～1250℃、保持時間30分以上で熱処理をすることにより（図2に概略図を示す）、以下の反応が起こり、被処理物の表面に拡散層が形成できる方法である。

また本研究開発においては、熱処理工程は多段（プロセス）熱処理としている。

カロライズ反応式

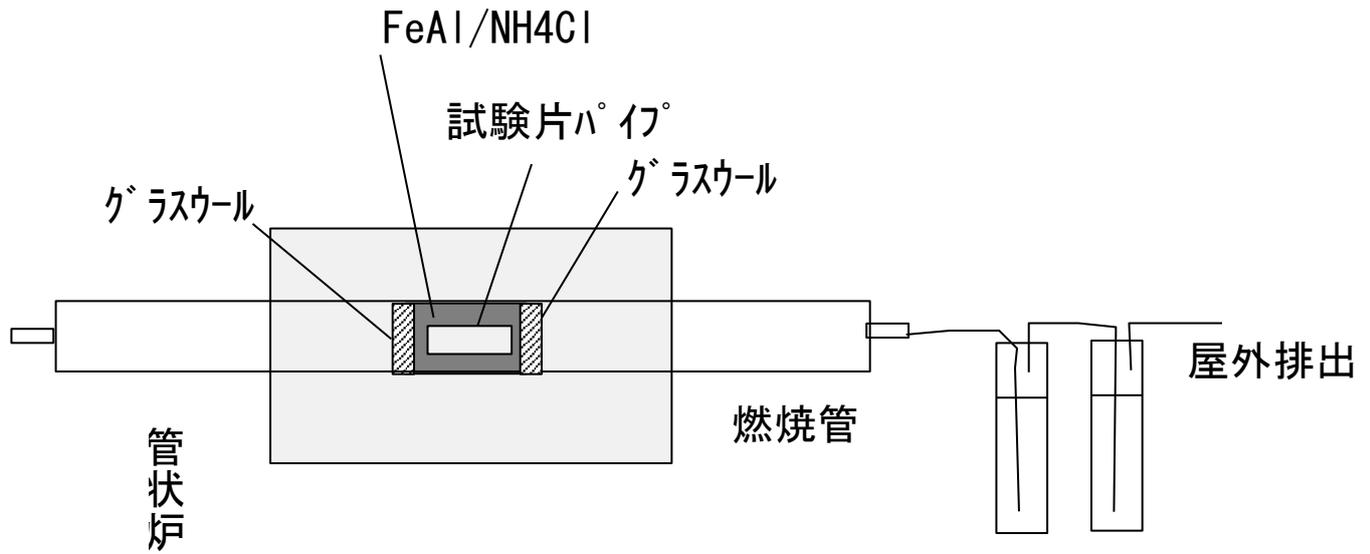


図2 熱処理概略図

<結果>

熱処理後の試験片において、断面組織観察 (SEM,EDS) 及びヴィッカース硬さ (HV) 測定を実施した結果、アルミナ被膜厚さが100 μm 、HV が1000以上のアルミナ被膜が形成できていることを確認した。

したがって、残留応力の均一化 (前処理) により、長さ500mm のパイプにおいてもアルミナ被膜が均一化できることを確認した。

2-3 アルミナ被膜の密着強度

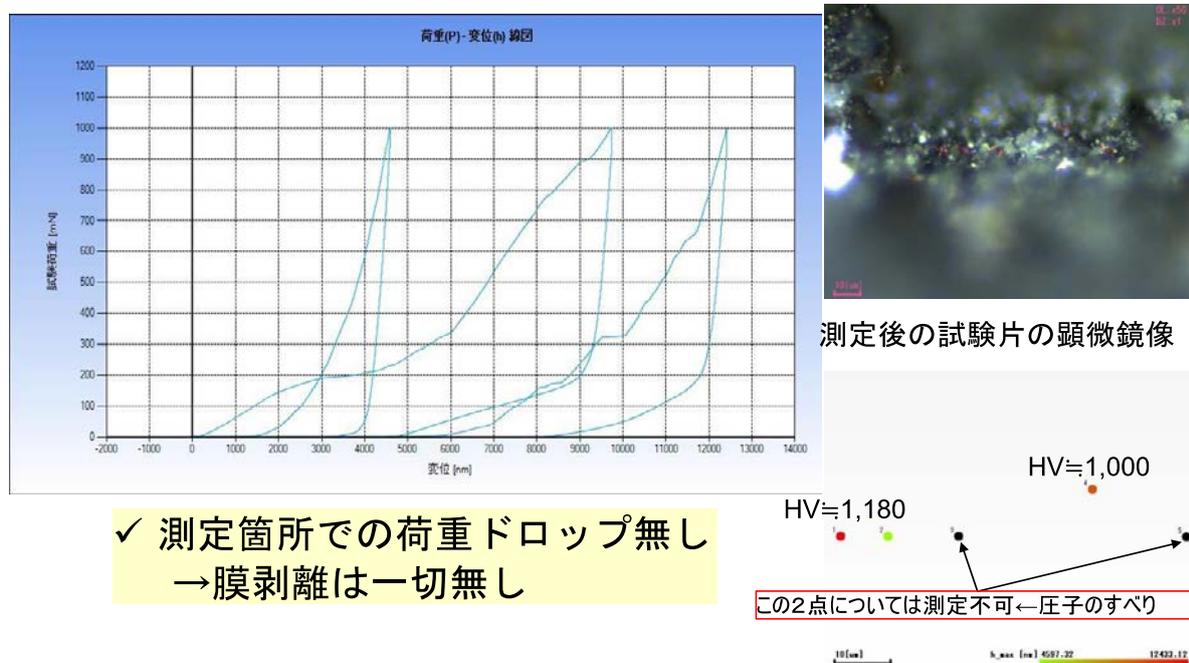
形成されたアルミナ被膜が剥離しづらく、高い密着強度を有している必要がある。したがって、密着強度の評価を「薄膜の付着性試験方法 (マイクロインデンテーション試験法: JIS R 3255)」に準拠して行った。

目標: 長さ500mm 剥離しない

<結果>

図3に示すように荷重ドロップがなく、密着性の高い被膜である結果が得られた。アルミナ被膜の剥離がないことを確認した。

(なお剥離が発生すると図4のような荷重ドロップが見られる)



✓ 測定箇所での荷重ドロップ無し
→ 膜剥離は一切無し

図3 アルミナ被膜の密着強度試験

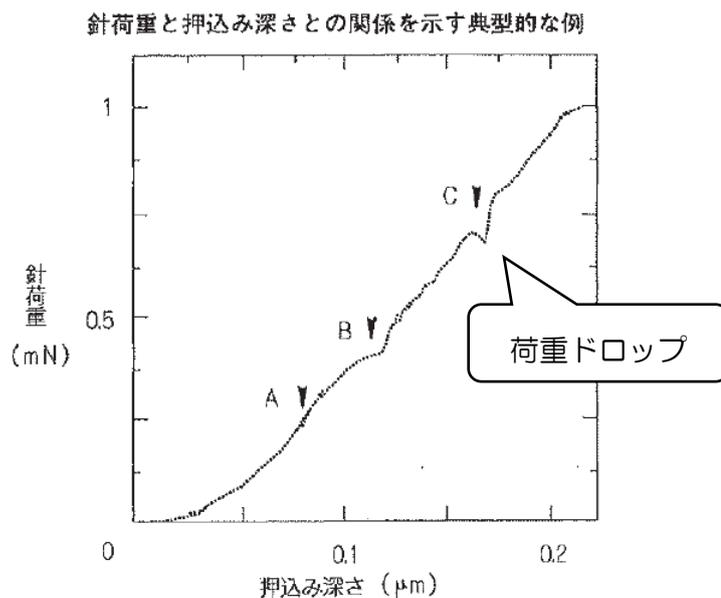


図4 剥離発生時の荷重ドロップチャート (参考)

2-4 高温耐熱性試験

PCバーナーは、使用環境が高温で大変過酷であるため、ランスパイプの先端部の消耗が激しく、すぐに高温酸化してしまう。

したがって、高温耐熱性が必要不可欠であるが、実際の高炉の温度を模擬することは困難であるため、試験可能範囲を上限として、従来品との比較試験によって評価した。

目標：従来品と同等以上の高温耐熱性を有すること

■高温耐熱性試験

図5に示すようにマッフル炉によって高温耐熱性試験（従来品との比較試験）を実施した。試験条件は1,100℃×20日間、大気中保持（途中10日目に確認）で実施した。



図5 高温耐熱性試験

<結果>

従来品は20日間経過後アルミナ被膜が剥離した。原因は高温下に曝されていたことにより様々な元素が動き回りポイドと呼ばれる穴が発生し、そのポイドが増加することで亀裂進展を招き、その結果アルミナ被膜が剥離してしまったと考える。開発品は、20日間経過してもアルミナ被膜に変化が見られず健全なアルミナ被膜を維持していた。

これにより高温耐熱性において従来品の物性値を上回る結果を得ることが確認できた。

ではなぜ開発品が従来品の性能を上回ったかを検証するため、試験終了後の解析（SEM）を行った。

その結果、被膜の剥離要因は拡散層の熱膨張差であり、開発品はアルミナ被膜の層がクッション構造となっていたため、アルミナ被膜と母材でとの熱膨張差を緩和し、それによって剥離せず、高温耐熱性に優れていたという結論に至った。

2-5 高温耐摩耗性試験

PCバーナーのランスパイプの内側は、補助燃料であるPCが吹き込まれるため、絶えずエロージョン（摩耗）が発生している。

したがって、高温耐摩耗性試験も必要不可欠であり、従来品との比較試験（加速試験）をすることによって評価した。

目標：長さ500mm 30秒の耐久性

■高温耐摩耗性試験

図6に試験装置構成を示す。

本試験装置により試験片表面を一旦昇温し、高温耐摩耗性試験を実施した。試験完了後の試験片の表面温度は下がるが、実際のPCバーナーのランスパイプ内側の使用温度を十分模擬している。

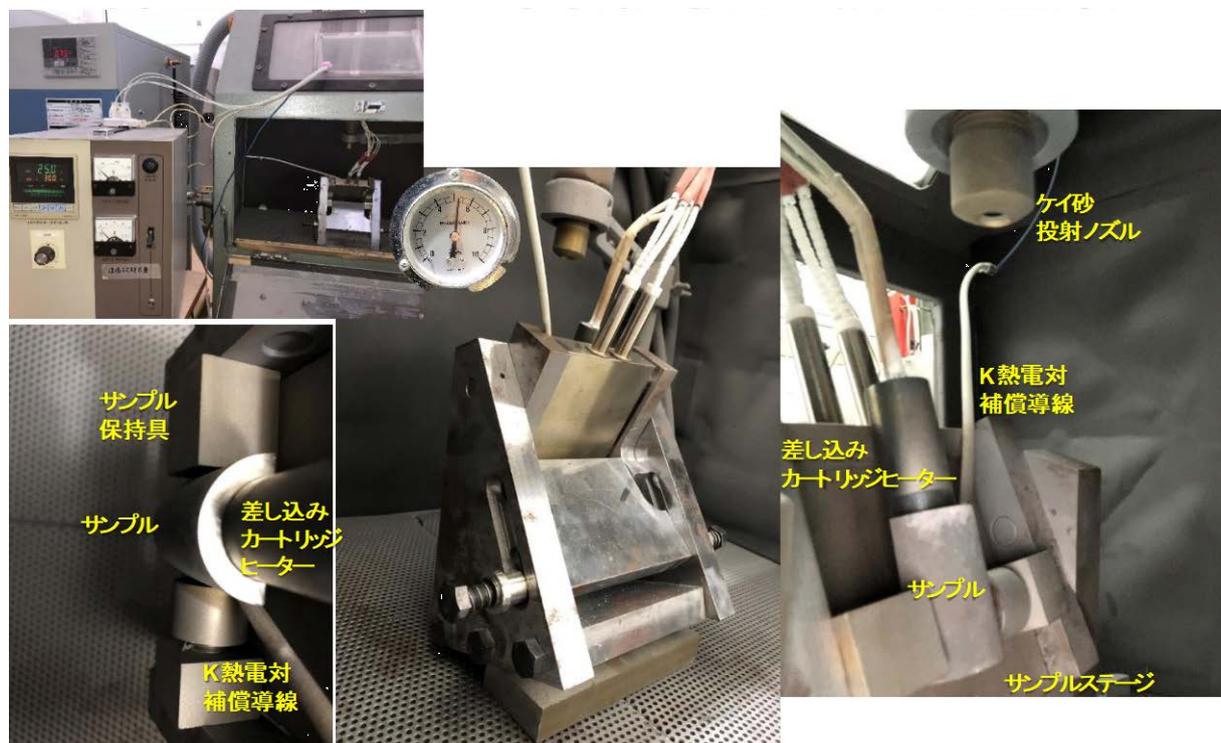


図6 高温耐摩耗性試験装置

<結果>

図7に高温耐摩耗性試験結果を示す。開発品 A は、従来品と比較して摩耗量 (g) が少ない、つまり耐摩耗性が優れているという結果を得ることができた。

したがって、長さ500mm 30秒の耐久性も確認することができた。

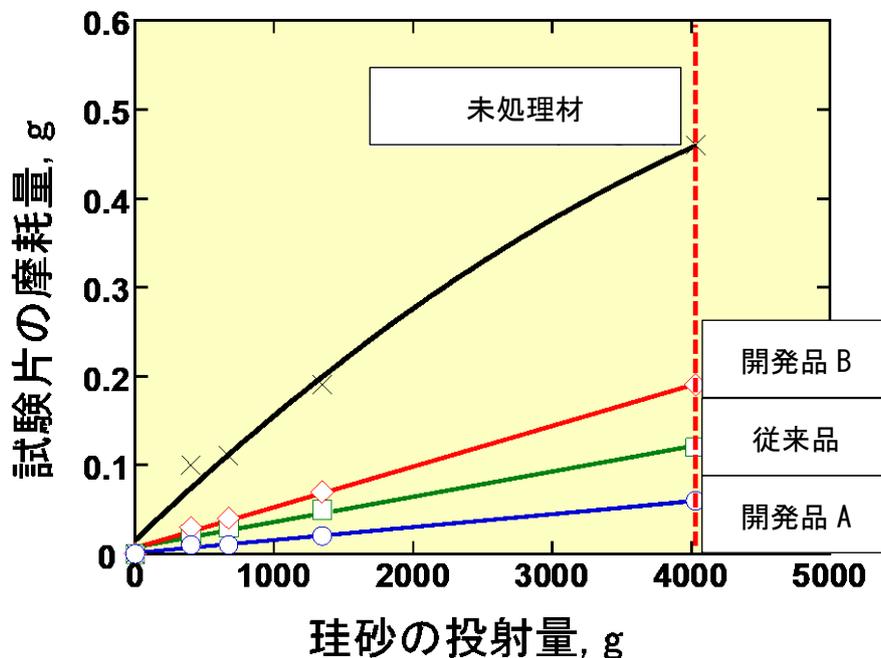


図7 高温耐摩耗性試験結果 (試験片の摩耗量 g)

2-6 排ガスの無害化

カロライズ方法 (反応) は、塩化水素が発生するため、実際の製品の生産に移行した際、環境面で注意する必要がある。

したがって、図8に示す分析装置構成により、排ガスの測定並びに無害化の検討を行った。

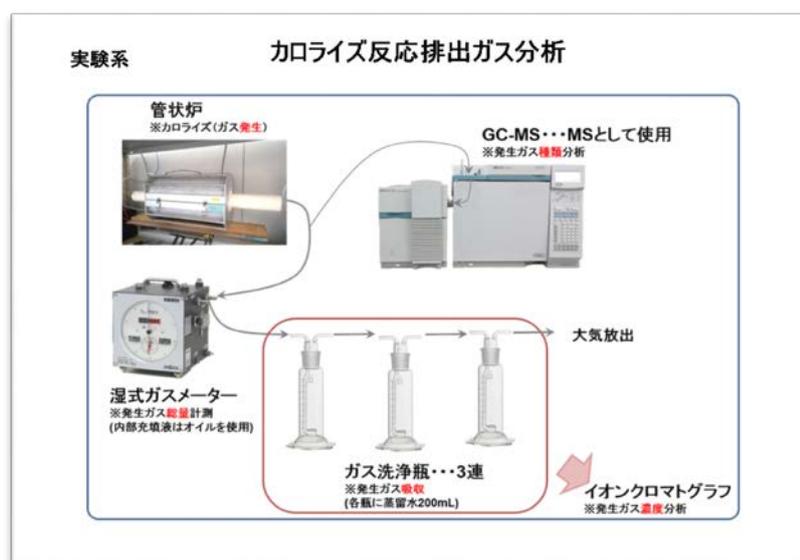


図8 排出ガス分析装置構成

<結果>

図9に示すようにオンラインで反応生成ガスの生成量及びガス分析を行い、塩化水素ガスが目標値未満になることを確認した。

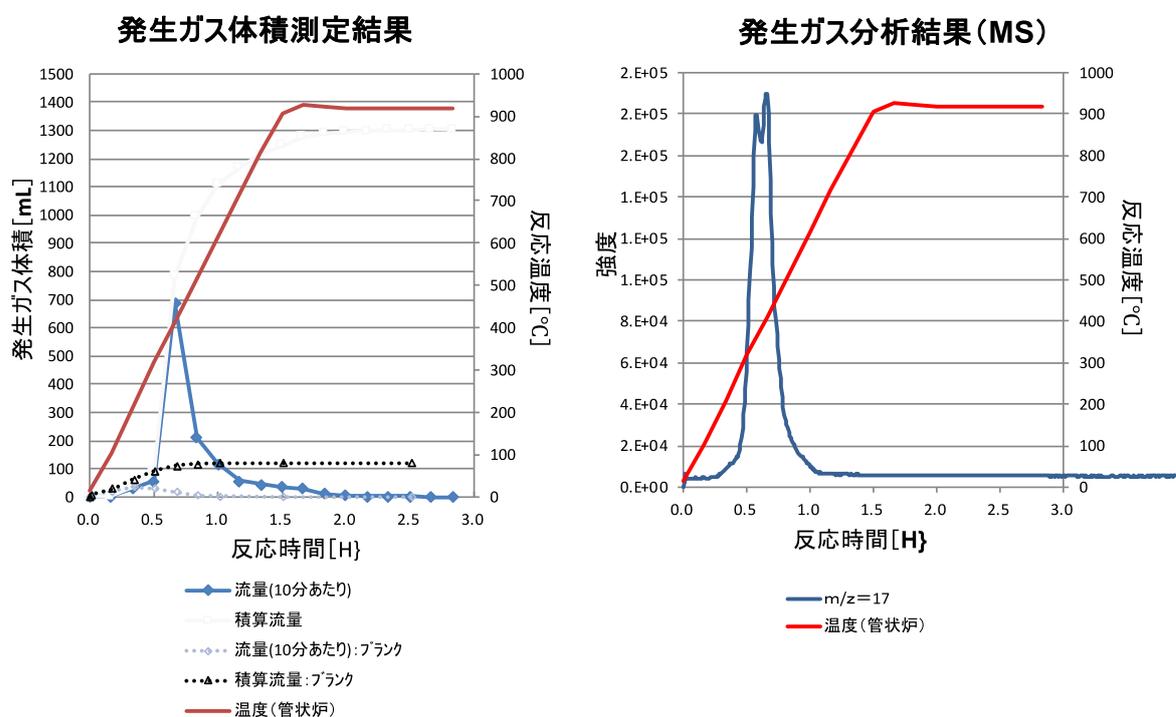


図9 排ガス分析結果

2-7 材料粉末の再利用回数の限界値を特定

カロライズ方法では、多量のカロライズ粉末を使用する。1回の表面処理で毎回カロライズ粉末を廃棄しては、コストの面で折り合いがつかない。そこでカロライズ方法において、カロライズ粉末は多数回使用可能であるという報告（上田重朋，1958 金属表面処理技術 「アルミニウム浸透法における Fe-Al 合金粉末浸透剤の影響について」）にしたがって、カロライズ粉末の複数回使用を検討し再利用回数の限界値を特定した。検証方法としては、カロライズ粉末を繰り返し使用した場合のアルミナ被膜等の被膜厚さの推移で検証した。

目標：5回以上

<結果>

図10に1回～5回、カロライズ粉末を使用した際の、アルミナ被膜の被膜厚さの推移を示す。パイプの外側、内側共に、多少のバラツキは見られるが、アルミナ被膜厚さの減少は見られなかった。したがって、再利用回数5回以上を確認することができた。

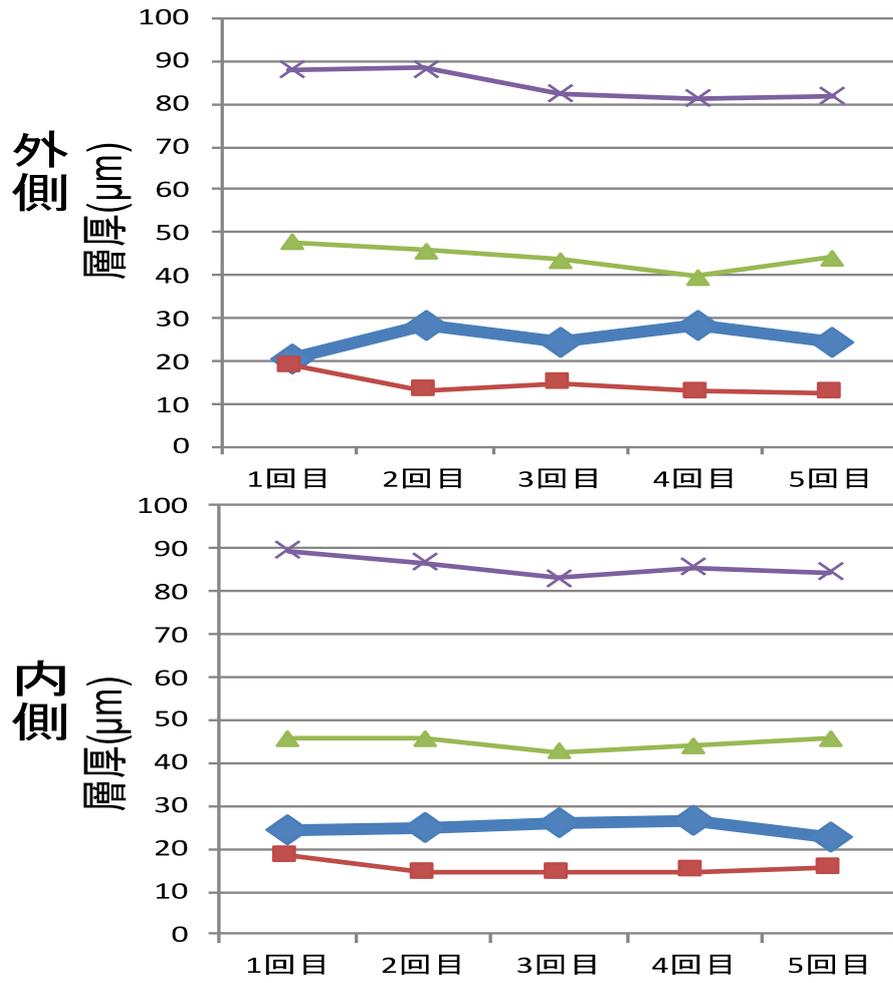


図10 カロライズ粉末の繰り返し数とアルミナ被膜厚さの推移

最終章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果及び事業化展開

本事業において、高炉用回転式 PC バーナーに使用するランスパイプの高耐熱・耐摩耗性を実現するアルミナ拡散表面処理技術の研究開発を行った。

研究開発の結果（成果）として、従来品と比較して、耐熱性及び高温耐摩耗性の物性値を上回ることができた。製造コストも従来品の約 1/2 以下の低コストであることを確認しており、コストメリットも非常に高い。さらに、本研究開発技術について、専門の特許調査会社に特許調査を依頼した結果、日本、欧、米、韓国で先行技術が見つからなかったとの報告を受けた。よって本事業において、革新的な高耐熱・耐摩耗性を実現するアルミナ拡散表面処理技術を確立できたと言える。

3-2 事業化への販売戦略

今後の事業化については、川下企業にて試作品を実際の製鉄高炉で実機テストすることになる。実機テストで問題がないことが確認できたら順次国内の高炉に導入し、国内展開及び海外展開への適用を進める。そして本研究開発技術は、製鉄分野だけでなく様々な分野、例えば高耐熱・耐摩耗性を必要とする航空・宇宙分野への応用展開も期待が持てる技術であるため、高炉への適用状況を確認しながら、展示会への出展などを通じ販売促進活動を進めていく予定である。