

Ultra-high-temperature and ultra-low-oxygen atmosphere  
controlled furnace for development of materials technology  
2600°C級超高温連続無酸化炉の実用新技術

Susumu TAKAHASHI  
Kiichi KANDA

*Reprinted from*  
**Journal of Advanced Science**  
**Vol.14, No.3, 2002**

**SAS, Society of Advanced Science**

## Ultra-high-temperature and ultra-low-oxygen atmosphere controlled furnace for development of materials technology

### 2600°C級超高温連続無酸化炉の実用新技術

Susumu TAKAHASHI and Kiichi KANDA

*Kanto Yakin Kogyo CO., LTD, 2543 Shinomiya Hiratsuka Kanagawa 254-0014 JAPAN*

*TEL: 0463-55-1083 FAX: 0463-55-5130 e-mail: 9Kiichi.Kanda@k-y-k.co.jp*

( Received 19, August 2002 Accepted 13, September 2002 )

Metallurgical processing at 2600°C is developed under a special clean N<sub>2</sub> or Ar atmosphere in a new type of continuous open furnace. The furnace can be used for sintering of various non-oxide ceramics, and diffusion bonding between alloys and ceramics, furthermore between various high temperature materials with no use of flux and without high compressed condition such as HIP technology. The novel technology at thus ultra high temperature depends on development of C/C composite conveyor belt. Many metal oxides (for example SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) are dissociated to metal and oxygen in the atmosphere kept under an ultra low oxygen pressure. The principle is different from the case of the hydrogen reduction of oxides as known commonly. Thus there are no explosion such a hydrogen. Therefore higher safety is warranted in spite of open furnace. The great advantage yield is an inline system that heat treating process put among industrial machining line.

**Keywords:** Ultra high temperature sintering, Ultra low oxygen atmosphere, Continuous Diffusion bonding, Nonoxide ceramics sintering, Silicon carbide.

## I. INTRODUCTION

安全かつ連続的に2000°C以上の無酸化雰囲気中で種々の冶金学的操作を行うことは、多くの材料技術者や研究者にとって大きな夢であった。一方、航空宇宙産業にとって重要な材料であり、またカーボンロッドとしてレジヤ産業においても広く利用されている炭素繊維の製造では、初めから2500°C以上無酸化の超清浄雰囲気が要請され、最近では3000°C焼成が望まれているほどである。すなわち、雰囲気中の酸素分圧は極限まで低減され、ほとんど酸素のない常圧不活性雰囲気中で炭素繊維は製造されている。この様な雰囲気のもとで、連続的に多くの興味ある非酸化物系セラミックスの焼結および合成、難接合材料の接合、高融点金属の処理などができれば画

期的技術が開拓される。これはC/Cコンポジットコンベアベルトの開発によって可能になった。ここでは超高温無酸化性の原理とこれを利用したこの炉（オキシノン炉：Oxynon furnace）の特長を述べると共に、実際に試験してきた種々の材料の応用例を紹介する。

## II. PERSPECTIVE FOR OXYNON FURNACE

### II-A. Fundamental design and development of the furnace

オキシノン炉の開発は上に述べたように炭素繊維製造炉に注目し、『炉の構造物にグラファイトを利用した熱処理炉の試作研究』に端を発している（昭和59年度神奈川県技術奨励補助金）。この試作炉の特徴は炉壁に

従来のような耐火レンガを使わず、炭素質レンガで構築した点である。この炉中に窒素、アルゴンなどの不活性ガスを通じ、2000℃以上にすると2~6ミクロンの太さの炭素繊維製造が可能となる。この極細の繊維が酸化されずに製造されるのは、炉中の酸素および水分は極めて微量になっているはずである。これを新材料開発および新技術として実用的に広く利用するために重要なことは、処理部材を炉中で連続的に搬送する技術であるが、これは『高温用搬送ベルトの試作』(昭和63年度神奈川県先端技術奨励補助金)により、2600℃以上まで使用できるC/Cコンポジットベルトの開発に成功し、オキシノン炉の連続化が可能になった。

## II-B. Higher safe design of the furnace

炉壁に耐火レンガを一切使わず、炭素質のみで構築されているため、炉内雰囲気酸素に汚染されることはない。また、炉内に送る不活性ガス中に微量の酸素や酸化性酸素化合物(ppmオーダー)があれば、それは、炉内の炭素質に反応しほとんどすべてが一酸化炭素(CO)に変化して炉外に排出される。この反応は高温になればなるほど活発となり、酸化の懸念は払拭される。この反応で、炭素構築物の微小部分がCOに転化され消耗するが、適切な炉構造の設計と雰囲気ガス中の微量酸素の基本的排除により、長時間にわたり全く爆発の危険性無く安全に運転できる。

また、この炉は炭素質レンガで囲まれた均熱部の長いトンネル形状が基本でそこに不活性ガスが流される。この中で無機質の長い繊維を連続焼成し、炭素繊維とする場合は、炉外的一端から中空で巻き取れば良いが、セラミックスや金属部品を連続処理する場合は、炉内に連続搬送装置を組み込まなければ利用できない。

オキシノン炉は超高温においてこの方式を実現し、従来不可能であった超高温・無酸化連続雰囲気処理を優れた作業効率と経済性を実現することができた。

## II-C. Continuous conveyor of works at 2600℃ in the furnace

上述の通りオキシノン炉の利点を最大に引き出すには、少なくとも1600℃以上での処理部材の炉内連続搬送である。これはC/Cコンポジットコンベアベルト(関東冶金工業特許)使用により克服できた。Figure 1にC/Cコンポジットコンベアベルトと構成部品を示した。

従来の炉内搬送用耐熱鋼ベルトコンベアの最高使用温度は、1130~1150℃であった。それも温度が高いほどクリープにより強度が低下して使用に耐えなくなる。C/Cコンポジットベルトはこの点を克服した。Table 1に両者の特性を比較して示した。<sup>1</sup>

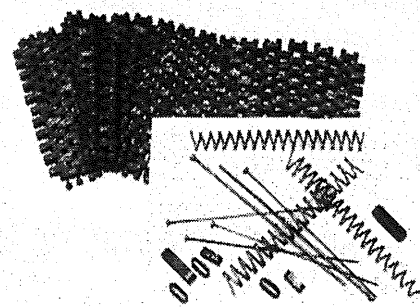


Fig.1. C/C composite conveyor belt and its parts.

Table 1. Comparison of performance in conveyor belt between a C/C composite and a heat resistance steel.

Performance	C/C	HR Steel	
Usable temperature (Max °C)	2600	1150	
Conveyor belt weight (kg)	4~8	20~24	
Friction coefficient	~0.1	~0.6	
Creep	non	remarkable	
Expansion coefficient (K <sup>-1</sup> )	4×10 <sup>-6</sup>	1.6×10 <sup>-5</sup>	
Tensile strength (200mm wide) (Kg)	R·T	560	1029
	1100(°C)	674	36
	2600(°C)	840	-

C/C : C/C composite belt

HR Steel : Heat resistance steel

R·T : Room temperature

C/Cコンポジットベルトの最大の特長は、軽量であるばかりでなく、高温になるほど強度が増す点にある。これが2600℃の高温においても高荷重に耐え、多目的に使用でき、且つ品質が安定で省エネルギーの超高温処理の新技術を可能にした。

また、炉温は1600℃まではタングステン/レニウム<sup>5-26</sup>熱電対により、1600℃以上は放射型温度計を使用して測定制御している。

## II-D. Principle of the oxyxon furnace

### II-D.1. Dissociation of metal oxides in inert gas atmosphere

オキシノン炉の無酸化性は、水素ガスや一酸化炭素の還元作用という従来の常識概念とは全く原理を異にしている。この原理は、エリンガム状態図<sup>2,3</sup>と呼ばれる金属精錬の原理を簡単なグラフに現した図に基づいている。Fig.2は金属と酸化物との間の代表的な図である。

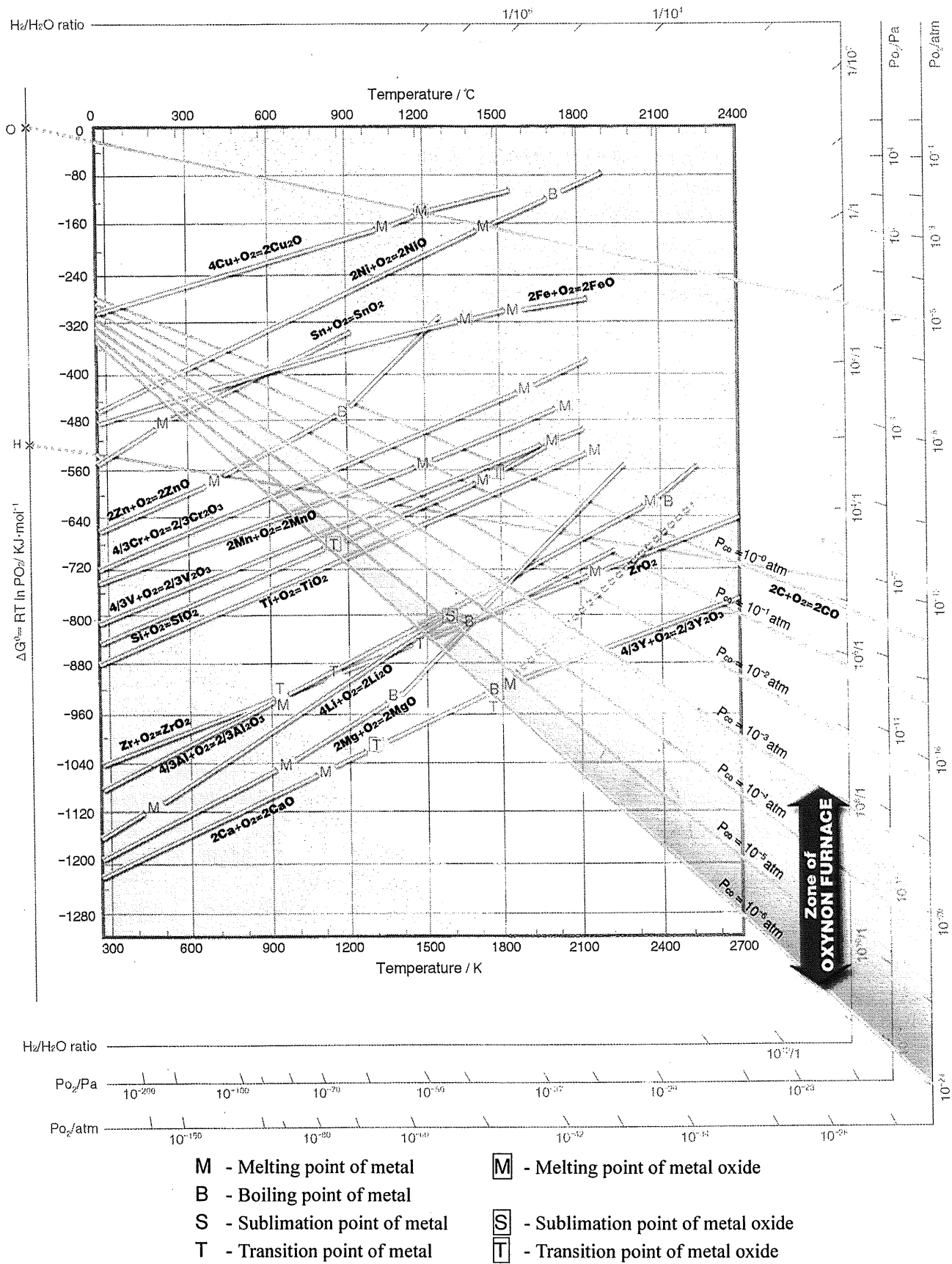


Fig.2. Free energy of metal oxide formation.<sup>2</sup>

温度と酸素分圧とをパラメーターとして取って示した図である。

さて、市販されている高純度の不活性ガス中の酸素濃度は 0.2ppm 程度である。この様な純度のガスの中で銅の酸化物を 1000°C に加熱するとこの酸化物は酸素と金属銅に分かれること（熱解離）がエリンガム図に示されている。この温度で、縦軸に取った標準生成自由エネルギー ( $\Delta G$ ) が低い（マイナスの）酸化物は酸素と金属に解離しない。但し、温度を 1000°C に保持し酸素圧を更に低くすれば、低自由エネルギーの酸化物も解離させることができる。これがオキシノン炉の原理である。

ところが従来の耐火レンガを使用した炉では、例えば、酸素が 0.2ppm の純度のガスを使用しても、炉中の酸素分圧を 10ppm 以下にすることは工業的に不可能である。また、不活性ガスはその名の通り酸化物を熱解離する力はないので、低酸素分圧の作業環境を達成する最も明快な手段として、長く真空加熱法が賞用されてきた。一方また、従来の雰囲気炉では水素や他の還元性ガスを使用し、炉中雰囲気の還元力を高める努力が成されてきたのである。この概念を一掃したのがオキシノン炉である。炉壁を炭素質のみにした結果、常圧の不活性ガス中において真空法ではとても到達不可能な低酸素分圧 ( $10^{-20}$  気圧以下) の作業環境を容易に達成できたのである。この分圧下で金属酸化物が高温に加熱されれば、それらほとんどは酸素と金属とに解離する。例えば、この雰囲気を Fig. 2 のエリンガム図に照らして、1200°C の温度を決めれば、Cr 酸化物は元より、Mn、Si、Ti のような通常還元されにくい酸化物も酸素を放出して、金属が遊離する。つまり、これらの金属の表面が裸でむき出され、高温無酸化の状態が扱えることになる。

## II-D.2. Physical chemistry in oxynon furnace atmosphere

さて、それではなぜこの様な極低酸素分圧が真空でなく大気圧下で実現できるかを物理化学的見地からその原理を以下に解説する。

不活性ガス中の微量酸素および外乱として混入してくる酸素は超高温の炭素質炉壁によりほとんどが次式のように CO に変化してしまう。



(1) 式の平衡定数 ( $K_1$ ) は

$$K_1 = P_{CO} / [C] P_{O_2}^{1/2} \quad (2)$$

但し、炭素は固体であるので  $[C]=1$ 。  $P_{CO}$  と  $P_{O_2}$  はそれぞれ一酸化炭素と酸素の分圧 (気圧) である。  $K_1$  と絶対

温度 ( $T$ ) とは次の関係にある。

$$\text{Log} K_1 = (5840/T) + 4.58 \quad (3)$$

(3) 式から  $K_1$  が求まり、(2) 式から

$$P_{O_2} = (P_{CO} / K_1)^2 \quad (4)$$

つまり、ある温度で一酸化炭素の分圧が判かれば、(4) 式の  $K_1$  から、平衡する酸素分圧が分かる。また一方、ガスとしての酸素の自由エネルギーは 1 気圧を基準として次式のように変化する。

$$\Delta G = 2.303RT \text{ Log} P_{O_2} \quad (5)$$

これをエリンガム図と関連させ、平衡 CO 分圧を一群の線で併記したのが Fig. 2 である。特定の一酸化炭素分圧と平衡する酸素分圧は、該当する一酸化炭素分圧線を欄外右の補助に延長して求まる。例えば、オキシノン炉を定常運転している場合、炉内の CO は 100ppm 以下であるが、例えば、温度 1500°C で 100ppm (0.0001 気圧) の CO と平衡する酸素分圧は  $10^{-23}$  気圧である。これは Fig. 2 中の E 点に相当する。この熱力学的な条件下では、E 点より上に位置するアルミナ、チタニア、シリカなどの難還元性酸化物も、酸素と金属に解離する。ここにオキシノン炉を利用した新しい技術への挑戦の原点がある。

この様な観点から酸素分圧の測定が必要であるが、超低酸素圧の測定は工業的に実際的ではなく、先程の平衡原理から CO 分圧を測定すれば良い。これには、赤外線 CO 濃度分析計 (堀場製作所製、VA I-300) が利用でき、実績を上げている。

以上、オキシノン炉の設計思想と原理を述べてきたが、この炉の実用、応用および新技術開拓の指針として、従来の製造冶金技術の概念をこえたこの炉の優れた性能をここに改めて箇条書きにする。

- ① 2600°C 以上のベルト搬送の連続処理ができる。
- ② 可爆性のない不活性雰囲気のみで処理できるので安全である。
- ③ 炉圧を常圧稼働できるので、処理金属の蒸発を真空法よりも抑えることができる。
- ④ 炉中の酸素分圧を極低圧 (約  $10^{-23}$  気圧) に保持できるので、極めて難還元性の金属酸化物をも、熱解離させ、金属を無酸化状態で取り扱うことができる。

## III. APPLICATION OF THE OXYNON FURNACE<sup>4</sup>

### III-A. Continuous sintering of automobile steel gear (0.6%C) without decarburization

自動車工業界において粉末焼結は複雑形状部品も精度よく、且つ経済的に生産できる利点から広く実施されてきた。しかし、強度の面で合金素材からのものに及ばない問題も残されていた。特に、鉄鋼粉末焼結の場合は、脱炭が最大の課題である。この脱炭防止のため、従来はやむなく真空や可燃性のRXガス(CO、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>の混合ガス)中で焼結されてきた。

日本の代表的な自動車会社の歯車生産ラインも、0.6%炭素鋼粉を原料にしてRXガス中の焼結で製造していたが、脱炭が防止できず、余分な工程の復炭処理を施すという歩留まりの問題を抱えていた。この焼結にオキシノン炉を用いた結果、無脱炭で450個/時間の連続稼働生産が可能になったばかりでなく、この処理工程に全く爆発の危険が無くなったため、この工程を、機械加工ラインにインライン化でき生産の一貫性が整い、製品の良化と共にコストダウンにも貢献した。

### III-B. Continuous sintering of stainless steels and titanium alloys

ステンレス鋼の焼結は工業的に非常に困難で、特に18Cr-8Ni系といわれるオーステナイトステンレス鋼粉末は難しく、やむなく真空炉が多用されている。タングステン合金も1300°C以上で通常焼結されるが、爆発性の水素中か真空炉が利用されている。特に炭化タングステンの焼結は超合金の製造に欠かせない方法であるが、常に脱炭のおそれが付きまとい、原料粉に混ぜる炭素粉末の加減に経験者の勘に頼る面を残している。このような問題をオキシノン炉は払拭し、連続焼結処理を可能にしたばかりでなく、常圧不活性ガス中の処理であるため、高温で蒸発しやすい合金中の金属(ステンレス鋼の場合はCr)の蒸発を抑えることができた。これは、将来需要が高まると予想される各種のステンレス鋼の粉末焼結の期待に十分応えられる道を開いた。

### III-C. Diffusion bonding of alloys under nonflux and touch contact condition

拡散接合技術は多くの航空宇宙部品の製造に利用されているが、アルゴン雰囲気下などで圧力をかけるHIPなどによるバッチ方式である。また、特に金属表面の酸化被膜が強固で還元されにくい材料の場合、接合材料どうしを強く押しつけるなどの操作も必要とする上、連続生産は不可能である。このような不利益はオキシノン炉が解決した。例えばステンレス鋼はその表面の酸化被膜が邪魔して、フラックスなしではロー接合ができないが、オキシノン炉中では、前述の原理でCr酸化物が熱解離し、ステンレスの金属地肌がむき出しになるので、極めて容易に他の合金や金属との拡散接合が可能である。ここにも、将来に新技術の沃野が開けているといつて良い。

### III-D. Reaction sintering of Si-C system<sup>5, 6</sup>

オキシノン炉は有機物を燃焼させずに、蒸し焼きにするため金属粉末を混ぜて処理すれば、その金属の炭化物が反応により生ずる。オキシノン炉を用いてシリコン粉末と木質の大鋸屑との混合物を1600~2400°Cの間で反応させた。この結果、ポーラスな炭化ケイ素が形成された。炭化ケイ素は高温の電氣的諸特性が優れ電子材料として期待されてもいるが、多孔質合体を反応焼結し、それらの諸特性を系統的に検討した。<sup>6</sup>その結果、多孔質のSi・C焼結体がえられ、その触媒的特性のひとつを活性炭と比較した結果を紹介する。Table 2は各種Si・C焼結体のアンモニア吸着量の比較である。活性炭の吸着量が約14.6(ml/5gr)に対し、Si/C比5/5、1600°Cの焼結体が活性炭に匹敵することが分かった。従来のSiC焼結体フィルターはSiC粉末を改めて焼結した物であるが、オキシノン炉の利用は、これらの直接連続反応焼結を可能にした。

この様にオキシノン炉の利用は、セラミックスの焼結および反応焼結をとおして新材料の開発に大きな可能性を持っている。

Table 2. NH<sub>3</sub> adsorptability of various reaction sintered Si・C bulk and an activated charcoal as a standard material (5g of samples used).

Si/C Ratio	Sintering temperature (°C)	Adsorped volume of NH <sub>3</sub> (cm <sup>3</sup> /5g)				A standard activated charcoal (14.6cm <sup>3</sup> /5g) Average values in measurements
		Number of measurement				
		I	II	III		
7/3	1600	6	5	6	5.7	
	1800	11	12	9	10.6	
	2000	6	5	6	5.7	
5/5	1600	18	15	18	16.0	
	1800	12	7	11	10.0	
	2000	8	7	9	8.0	
3/7	1600	12	10	10	10.7	
	1800	11	12	13	12.0	
	2000	5	8	13	8.7	

## IV. SUMMARY

2600°C級超高温雰囲気連続炉(オキシノン炉)の解説と原理・応用について述べてきた。特に焼結分野では耐熱鋼の使用限度から由来する1150°Cの工業生産の限界温度を遥かに越えた条件のもとでの新技術開発の手段と可能性を提示することができた。

また、炭化ケイ素の連続反応焼結では、ポーラスな焼結形成体を得ることができ、触媒担体としての利用など

新しい道を開いた。この焼結体は弊社製造販売のガス浸炭炉内のガス攪拌ファンに付随させるコージライト担体触媒と比較したが遜色ないことが認められた。

また、耐熱性が高い点から脱臭吸着剤として、再生利用ができる点、活性炭より利用価値が広い面もあることが分かった。この多孔質 SiC を粉体化し再度適切な温度で焼結すれば高密度化し、優れた伝導性セラミック構造体の製作も可能と思われる。

最後に、オキシノン炉の具体的な用途開発分野を列挙してあとがきとする。

1. 金属材料の焼結  
普通鋼、クロム鋼、ステンレス鋼、高合金鋼、Ti などの非鉄合金系の新素材など。
2. セラミックスの焼成および反応焼結  
特に非酸化物系セラミックスである炭化物、窒化物、ホウ化物に最適である。また、酸化物系に対しては、炉内の酸素分圧を自由に制御することにより、従来より幅広くひと味違った技術的手法が可能である。
3. 金属のロウ接  
普通鋼、合金鋼、ステンレス鋼、非鉄合金
4. 金属、セラミックスの拡散接合

その他多様な用途が考えられるが、2002年3月には、アメリカのペンシルヴァニア州立大学に納入したオキシノン炉が研究用として利用される態勢になっており（9月より）、多くの研究者が従来行えなかった実験を企画し、順番を待っている状態にある（同大学の先端技術センター）。<sup>7</sup>今後以上の成果をもとに、新たな分野での技術開拓を目下進めている。オキシノン炉の試験的利用に興味を持つ諸賢のご要望があれば、ご一報頂ければお応え致す所存です。

## REFERENCES

- 1 T. Isikawa and T. Nagaoki, "New graphite industry" Kindai Henshuusha Japan, p.149 (1982) .
- 2 F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes; Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making from 0°C to 2400°C, JISI 160, (1948) 261-270.
- 3 L. Darken and R. Gurry ; " Physical Chemistry of Metals " , McGraw-Hill, London, (1953) .
- 4 C. Irikura, S. Miki and K. Kanda, Proceedings in 37th meeting Japan Soc. Heat Treat. 1993, p.23-24.
- 5 M. Tada and K. Kanda. Proceedings in 39th meeting Japan Soc. Heat Treatment . 1994, p.11-12.
- 6 K. Gemma, K. Ai, A. Sano, K. Kanda and E. Watanabe, RSP. Report in Kanagawa Industrial Technology Research Institute, 1999, p.31-44.
- 7 Inter. J. Powder Metall., 33 (2002) p.13.