

特集：技術解説

雰囲気炉のための炉気再思三考（前編）
雰囲気炉のための炉気再思三考（後編）

「工業加熱」2015年3月号
2015年5月号から増刷り

雰囲気炉のための炉気再思三考（前編）

神田 輝 一*

1. はじめに

熱処理とは“加熱+冷却の連続プロセスがひとまとまりとなり素材の性質を変化させる処理”のことである。この意味からすれば鋼の熱処理にとどまらず、焼結、焼成及びろう付等の熱プロセスも熱処理の範疇に入る。最近よく話題になる炭素繊維も熱処理により製造されているのである。そして熱処理を遂行するのが熱処理炉である。

熱処理炉において、炉内に何らかの雰囲気を入れて被処理物と雰囲気の相互作用により被処理物の表面を改質又は保護する炉が雰囲気熱処理炉である。

熱処理の三大要素は温度、時間及び雰囲気である。温度、時間は温度計や時計で安易に測定し制御できるが雰囲気については全成分を測定し制御することが困難である。このため雰囲気理論は難しく熱処理雰囲気のみの特化した書籍はあまり見受けられない。¹⁾そして従来の雰囲気は暗黙のうちに鋼に対して論じられているものがほとんどである。

本報では、前編として雰囲気炉に使用される雰囲気についておさらいを含め再考察し、次に後編として、酸化・還元をエリンガム図の観点から化学平衡論的に再考する。最後に炉内酸素分圧の視点から古い技術を見直し新たな発想のもと開発した雰囲気炉について解説する。

この技術解説を最後まで読んで頂ければ全ての雰囲気が炉内の残留酸素分圧に換算でき雰囲気検討の糧になることが理解できると思う。

2. 熱処理雰囲気

表1に一般に言われている化学特性による雰囲気の分類を示す。この分類は厳密にいうとかなり不確実である。その理由として、

- (1) 不活性ガスと中性ガスの分類が曖昧で窒素ガスを不活性ガスに含める場合もある。窒素ガスはクロムやチタン等の窒素と親和力の大きな元素に対しては不活性ではない。
- (2) 不活性ガスと中性ガス及び還元性ガスの分類も定かではなく、アンモニア分解ガス(25% N₂+75% H₂)や水素(H₂)のように還元性ガスを中性ガスの区分に入れる場合もある。
- (3) アルゴンガス等の不活性ガスは還元性がないと考えられているが、後述するオキシノン[®]雰囲気では100%窒素ガス又はアルゴンガス雰囲気のみで金属酸化物を金属に還元することができる。
- (4) 還元性ガスに一酸化炭素(CO)が含まれるが、クロム(Cr)、シリコン(Si)、チタン(Ti)などの難還元金属には酸化性雰囲気となる。
- (5) 脱炭性ガスが酸化性ガスのみであるが、湿潤水素は鋼に対し酸化はしないが酸化性ガス以上に強脱炭雰囲気になる。

以上のような混乱を防ぐために筆者は、下記の提案をしたい。

- 被処理品の材質によって還元性・酸化性を議論する。

* 関東冶金工業株式会社 取締役(工博)技術開発室室長 K. Kanda

- 雰囲気中ガス種に酸素原子 (O) が含まれれば酸化・脱炭雰囲気になり得る。例えば一酸化炭素 (CO), 湿潤水素 (H₂+H₂O) など。
- 雰囲気中に炭素原子 (C) を含む分子 (CO, CO₂, CH₄ など) が含まれれば浸炭・脱炭のカーボンポテンシャルを考慮する必要がある。
- 雰囲気炉に導入する前の加熱されていない気体を単にガス (又は導入ガス) と呼び、そのガスが炉中に入り所定温度に加熱され再平衡したガスを雰囲気 (又は雰囲気ガス) と呼ぶ。

以上の定義により (1) ~ (5) の不確実性が明確になる。なお (3) のオキシノン[®] 雰囲気については後編で述べる。

表 1 化学特性による雰囲気の種類

性質	種類
不活性ガス	アルゴン (Ar), ヘリウム (He)
中性ガス	窒素 (N ₂)
酸化性ガス	酸素 (O ₂), 空気, 水蒸気 (H ₂ O), 炭酸ガス (CO ₂), 燃焼排ガス
還元性ガス	水素 (H ₂), 一酸化炭素 (CO), 炭化水素 (CH ₄ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ など)
脱炭性ガス	酸化性ガス
浸炭性ガス	一酸化炭素 (CO), 炭化水素 (CH ₄ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ など) 都市ガス, メタノール (CH ₃ OH), エタノール (C ₂ H ₅ OH) エーテル (C ₄ H ₁₀ O) などの分解ガス
窒化性ガス	アンモニアガス (NH ₃)

3. 導入ガスの種類

雰囲気に用いられる導入ガスには、水素や窒素のようにガスボンベから減圧弁を経て直接ガス状態で、あるいは液体容器から蒸発器・減圧弁を経てガスの状態で直接炉内に導入し雰囲気とする単体ガス (純粋ガスともいう) と呼ばれる産業ガスがある。一般に単体ガスは、カーボン元素 (C) を含まないため、あとで述べる炭素平衡を考慮する必要がなく取り扱いやすく管理しやすい導入ガスといえる。

次に、都市ガス、メタン、プロパン、ブタンのような炭化水素系のガスと適量の酸化性ガス (一般には空気) とを目的とする比率 (空燃比) で混合し高温下の変成筒と呼ばれる反応筒中で燃焼させ CO+CO₂+H₂+H₂O+N₂ 混合ガス中の各成分分圧を調整する変成処理という操作を行い雰囲気熱処理として用いる変成ガスがある。

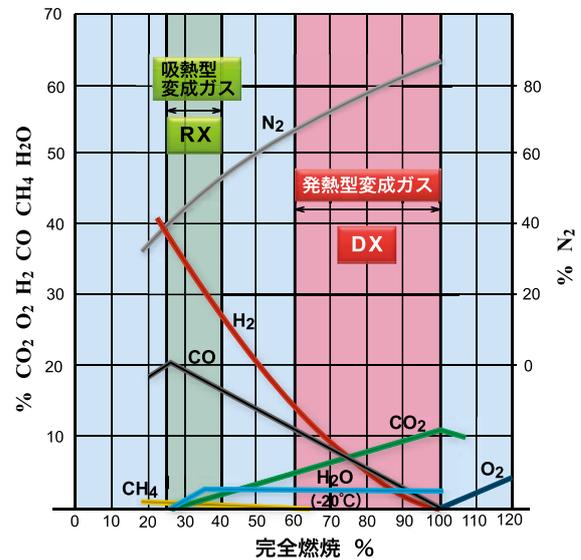
この方法で作られたガスは熱処理用ガスとして最も多く使用されている。その理由は安価で、自由に炭素平衡を制御できるからである。一方、雰囲気制御要素が多くなり知識と経験が必要となる。

その代表は発熱型変成ガス (DX[®], NX[®]) と吸熱型変成ガス (RX[®]) とがある。

発熱型ガスは、空燃比を 100 ~ 65 % 程度で燃焼させ燃焼排ガス中の水蒸気 (H₂O) 量を除去調節し雰囲気として用いられる DX 雰囲気, そして DX ガスから二酸化炭素 (CO₂) を吸着除去し、ほとんど二酸化炭素と水蒸気がない雰囲気として用いられる NX 雰囲気とがある。これらのガスは空燃比が割合と高い状態で燃焼させるため発熱反応であり発熱型変成ガスという。

それに対し吸熱型変成ガスは空燃比を約 50 % 以下とし、ほとんど不完全燃焼性のガスである。すなわち空気量が少ない状態で変成させ、生成ガス中に二酸化炭素、水蒸気をほとんど含まないので、この反応は吸熱反応である。すなわち加熱しないと反応が進まない。

各種炭化水素の空燃比とガス組成との関係を図 1 に示す。また各種変成導入ガスの代表的な組成と適応例を表 2 に示す。



Air/CH ₄	2.4	3.8	5.7	7.6	9.5	11.4
Air/C ₃ H ₈	7.1	9.5	14.3	19.1	23.8	28.6
Air/C ₄ H ₁₀	9.5	12.4	18.6	24.8	30.9	37.1

図 1 各種炭化水素の空燃比とガス組成との関係 (模式図)

表 2 各種変成ガス概略組成と適応例 (代表例)

名称	商標	ガス組成						反応性	適用例
		CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂		
吸熱型変成ガス	RX	0.3	23	30	0.6	0.01	残り	強還元性, 浸炭性	浸炭, 光輝加熱 (中高炭素鋼)
発熱型変成ガス	DX (リッチ)	7.5	10	10	0.8	-	残り	還元性, 脱炭性	光輝加熱 (低炭素鋼)
	DX (リーン)	13	1.0	1.0	0.8	-	残り	酸化性, 脱炭性	鋼の酸化皮膜形成
	NX	0.05	1.0	1.0	-	-	残り		中性加熱
アンモニア分解ガス	AX	-	-	75	-	-	残り	強還元性, 弱脱炭性	光輝加熱
メタノール分解ガス		0.2	33	残り	0.8	0.5	-	強還元性, 浸炭性	浸炭

3.1 完全燃焼

炭化水素系のガスの一般的な完全燃焼反応式は



で表せる。

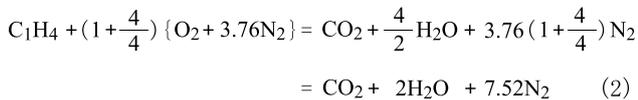
ここで $(n + \frac{m}{4}) \{O_2 + 3.76N_2\}$ の項は完全燃焼に必要な空気量である。

すなわち、空気 = 酸素 21 % + 窒素 79 % であり、空気 = (酸素 1 + 窒素 3.76) から由来する。

完全燃焼反応の係数は手計算でも求めることができるがこの式を覚えておくと便利である。また、パソコンの表計算ソフトにこの式を入力しておけば、いつでもどこでも素早く完全燃焼成分を表すことができる。

次に式 (1) の具体例を示す。

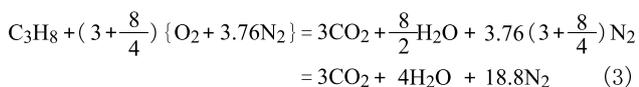
(メタンの場合)



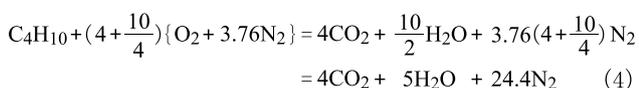
この式の意味するところは、メタン 1 モルに対し空気を $(n + \frac{m}{4}) \{O_2 + 3.76N_2\}$ すなわち $2 \times (1 + 3.76) = 9.52$ モル混合し完全燃焼させると炭酸ガス 1 モル、水蒸気 2 モル、そして窒素が 7.52 モル生成することを表す。すなわちメタン 1 m³N を完全燃焼させるには、空気が 9.52 m³N 必要である。この完全燃焼に必要な空気量を理論空気量という。また、理論空気量よりも空気が過剰になると生成ガス中に残留酸素が残留することになり、これより少ない場合は、不完全燃焼になり一酸化炭素および水素が混入することになる。また式 (2) からメタン 1 m³N を完全燃焼で変成させた場合変成ガス量は 10.5 m³N (1 + 2 + 7.52) 発生することもわかる。

なお式 (2) よりその変成ガス成分はおおよそ二酸化炭素 9.5 %、水蒸気 19.0 %、窒素 71.5 % となる。以下その他代表的原料の完全燃焼反応式を示す。

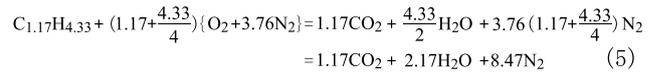
(プロパンの場合)



(ブタンの場合)



(都市ガス 13A の場合)



ただし、都市ガス成分は容量%で、メタン (89.60 %) + エタン (5.62 %) + プロパン (3.43 %) + ブタン (1.35 %) として計算した。

3.2 不完全燃焼

一般的に完全空燃比より空気量が少ない場合を不完全燃焼と呼ぶ。すなわち完全空燃比を 100 % とするとその空気量よりも少ない 100 % 以下で燃焼するとき燃焼排ガス成分が完全燃焼で生じる二酸化炭素 (CO₂)、水蒸気 (H₂O) 及び窒素 (N₂) のほかに一酸化炭素 (CO) 及び水素 (H₂) を含むようになる。この時、一酸化炭素が分解し“すす”を発生する場合もある。

本解説では、還元性ガスある CO および H₂ 成分のみを生成し酸化性ガスである CO₂ および H₂O を全く含まない燃焼を全不完全燃焼と定義した。これを式 (6) に示す。



なお、一般的な不完全燃焼である還元ガス + 酸化性ガスを併せ持つ CO₂ + CO + H₂O + H₂ 成分を部分不完全燃焼とし完全燃焼の空燃比 100 % に対し空燃比 X % の燃焼と定義した。このほうが熱処理雰囲気を扱うに当たっては便利である。

変成ガスには発熱型ガス (DX, NX) と吸熱型ガス (RX) の 2 種類に大別できる。

発熱型ガスは、空燃比を 100 ~ 65 % 程度で燃焼させ燃焼排ガス中の水蒸気 (H₂O) 量を調節して雰囲気として用いられる DX 雰囲気、そして DX ガスから二酸化炭素と水分を吸着しほとんど二酸化炭素と水分がない雰囲気として用いられる NX 雰囲気とがある。空燃比が割合と高い状態で燃焼させ発熱するので発熱型ガスという。

それに対し吸熱型ガスは完全空燃比を 50 % 以下とした不完全燃焼性のガスである。二酸化炭素、水蒸気をほとんど含まない空気量が少ない状態で変成させるため、この反応は吸熱反応である。すなわち加熱しないと反応が進まないため加熱変成筒を用いる。

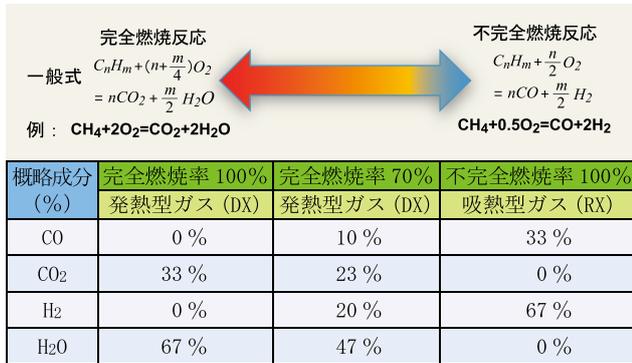
3.3 発熱型変成ガス

発熱型変成ガスは完全空燃比を 100 % としその

空燃比を 60 % から 95 % 程度減らし、還元性ガスである一酸化炭素および水素を含有させた変成ガスである。すなわち、式 (1) の完全燃焼ガスに式 (6) の全不完全燃焼ガスをある割合で混合させたものが変成成分になると考えてよい。

この関係を図 2 にて説明する。

図 2 発熱型ガスの説明図

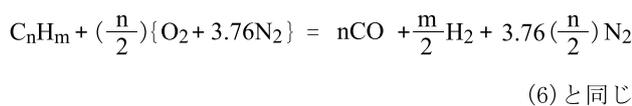


例えば、完全燃焼空気比率 70 % の発熱型変成ガス成分は、
 $0.7 \times (\text{完全燃焼成分}) + 0.3 \times (\text{不完全燃焼成分})$
 = 完全燃焼空気比率 70 % の成分となる。

3.4 吸熱型変成ガス

吸熱型変成ガス成分は理論的には炭化水素系ガスと空気とを高温加熱変成筒を用いニッケル触媒下で反応させ一酸化炭素と水素に窒素を含む変成ガスである。

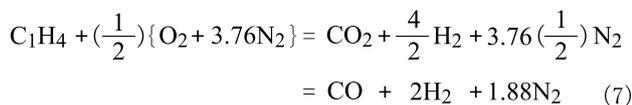
その炭化水素系ガスの全不完全燃焼反応式は



で表せる。

次に上式の具体例を示す。

(メタンの場合)

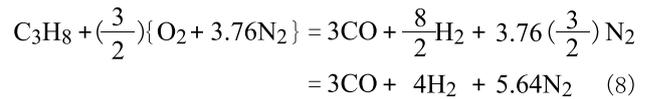


この式の意味は、メタン 1 モルに対し空気を $(\frac{1}{2})\{O_2 + 3.76N_2\}$ すなわち $(0.5 \times (1 + 3.76)) = 2.38$ モル混合し不完全燃焼させると一酸化炭素 1 モル、水素 2 モルそして窒素が 1.88 モル生成することを表す。すなわちメタン 1 m³ を不完全燃焼させるには、空気が 2.38 m³ 必要であることが解る。過剰になると生成ガス中に二酸化炭素および水蒸気が混入してくる。また、以上の空気量よりも空気

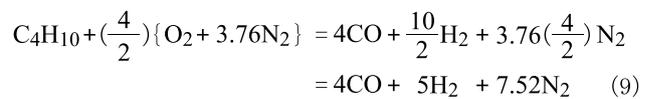
が少ない場合は、燃料過多になり煤を発生する。また式 (7) からメタン 1 m³ を不完全燃焼で変成させた場合変成ガス量は 4.88 m³ 発生することもわかる。

なお、式 (7) より変成ガス成分はおおよそ二酸化炭素 20 %、水蒸気 40 %、窒素 40 % となる。以下その他代表的原料の全不完全燃焼反応式を示す。

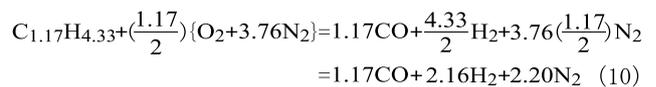
(プロパンの場合)



(ブタンの場合)



(都市ガス 13A の場合)



以上の反応はニッケル触媒下 1050 °C から 1100 °C 程度で変成させるのが一般的であるが、そのほか白金触媒を用いて 1000 °C 以下で変成させる低温触媒法もある。

変成に際して平衡反応の関係から少量の二酸化炭素と水分が混合する。変成の際に空気量が過剰になると生成ガス中に二酸化炭素および水蒸気が多く混入してくる。また、式 (6) よりも空気量が少ない場合は、燃料過多になり煤を発生する。煤は触媒の表面を覆い触媒機能を低下させる。この場合、煤をバーンアウトする必要がある。

この吸熱型変成ガスは主に高炭素鋼の光輝熱処理、浸炭雰囲気熱処理及び焼結やろう付に使用され、平衡炭素濃度すなわちカーボンポテンシャル制御が重要なカギを握る。

そのほか、メタノールで代表されるように液体で供給され熱分解して使用する、いわゆる分解ガスの三種類に大別される。

なお、メタノール分解ガスについては炭化水素系の原料ガスや単純ガスの入手が困難な場所での雰囲気ガス用には最も適しており 3.1 項で詳細を述べる。

以上導入ガスをまとめると図 3 になる。これらのガスは、主に鋼の光輝処理、浸炭処理及び焼結やろう付に用いられる。

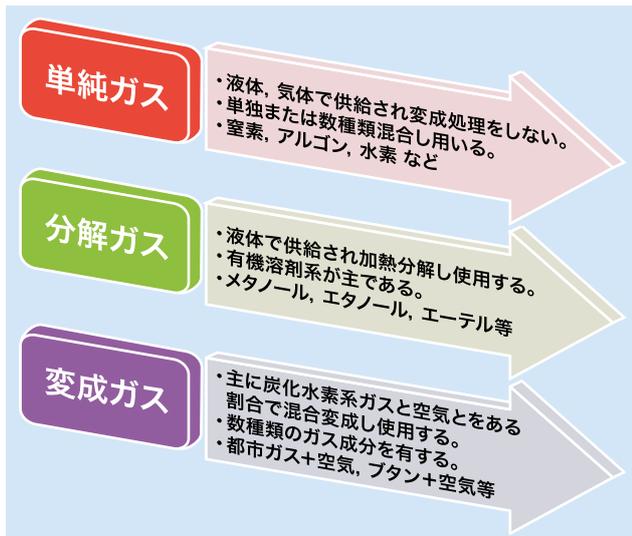


図3 導入ガスの種類と分類

また、炉中雰囲気鋼に対して化学性の性質から分類すると、(1)酸化性雰囲気、(2)還元性雰囲気、(3)不活性雰囲気、(4)浸炭性雰囲気、そして(5)窒化性雰囲気に分類できる。

酸化性雰囲気は、酸素(O₂)、水蒸気(H₂O)に代表されるように酸素原子(O)を含み燃焼し発熱しないガスである。

還元性のガスは、水素(H₂)やプロパン(C₃H₈)に代表されるように燃焼し発熱するガスで、使用を誤ると爆発する危険なガスである。

工業的に用いられている不活性ガスは、窒素(N₂)ガスとアルゴン(Ar)ガスがあり、最近では、冷却用に熱伝導率の大きなヘリウム(He)をガス冷却として用いる研究も行われているが、高価なため、実用化までは至っていないと聞いている。ここで注意が必要なガスに窒素ガスがある、このガスは、アルゴンガス、ヘリウムガスのような金属にも反応しない不活性ガスとは異なり、チタン(Ti)やクロム(Cr)と反応し窒化物を作るので注意が必要である。

浸炭性ガスには、必ずカーボン(C)原子が含まれておりこのカーボンが鋼に拡散浸透するガスである。

窒化性ガスは、アンモニア(NH₃)に代表され鋼の表面で原子状の活性な窒素が生成されこれが金属の表面から侵入し窒化物を形成するガスである。

以上をまとめて、図4に鋼に対する化学性による雰囲気の種類を、表3に鋼に対する化学特性による雰囲気の種類を示した。

酸化性	酸素、水蒸気、二酸化炭素、亜硫酸ガスなど
還元性	水素、一酸化炭素、アンモニア分解ガス、メタン、プロパン、ブタン、メタノールなど
中性	窒素、希ガス(アルゴン、ヘリウム)
浸炭性	一酸化炭素、メタン、プロパン、ブタン、メタノールなど
窒化性	アンモニアガス

図4 鋼に対する化学性による雰囲気の種類

表3 化学特性による雰囲気の種類

分類	雰囲気の種類	名称	化学記号 (一般名称)	比重 (空気=1)	ボンベの色	可燃性	容器内の状態
1	酸化性	酸素	O ₂	1.11	黒		液とガス体
		空気		1.00			
		水蒸気	H ₂ O	0.62			
		二酸化炭素	CO ₂	1.53	緑		液とガス体
2	還元性	水素	H ₂	0.07	赤	あり	ガス体
		アンモニア	NH ₃	0.60	白	あり	液とガス体
		アンモニア分解ガス	(AX)			あり	ガス体
		発熱型ガス	(DX)			あり	ガス体
		浸炭性ガス(分類3)				あり	
3	浸炭性	一酸化炭素	CO	0.97	ねずみ	あり	ガス体
		メタン	CH ₄	0.56		あり	液とガス体
		プロパン	C ₃ H ₈	1.55		あり	液とガス体
		ブタン	C ₄ H ₁₀	2.11		あり	液とガス体
		都市ガス	(13A)	0.66		あり	ガス体
		メタノール		0.79		あり	液体
		エタノール				あり	液体
		エーテル				あり	液体
4	脱炭性	酸化性ガス(分類1)				なし	
		発熱型ガス	(DX)			あり	
		湿潤水素	H ₂ O+H ₂			あり	液体
5	中性	窒素	N ₂	0.97	ねずみ	なし	
		アルゴン	Ar	1.38	ねずみ	なし	液とガス体
		ヘリウム	He	0.14	ねずみ	なし	液とガス体
6	窒化性	アンモニア	NH ₃	0.60		あり	液とガス体

3.5 メタノール分解ガス

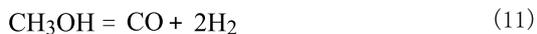
メタノール等のアルコール類を熱分解して一酸化炭素と水素との混合ガスを得る方法は滴注式浸炭雰囲気炉として古くから知られ広く利用されている。

ところが、メタノールには浸炭能力がなくキャリヤガスとしてしか使えないといった“常識”の嘘があった。

そこで著者らは、研究を重ねその常識を打ち破った。

すなわち、メタノールは完全に分解すると強浸炭雰囲気ガスになるのである。

メタノールを完全に分解した場合、平衡計算を考慮しなければ下記の式のようにCO 33% + H₂ 67%に分解することになる。



上記の分解が実現すれば、それだけで充分浸炭雰囲気ガスとして使用できることは理論的にも明らかである。また、メタノール分解ガスはプロパン、ブタン、メタン変成の吸熱型変成ガス (RX) よりもCO 濃度及びH₂ 濃度が高いため、浸炭速度 (加炭能力) が大きいことが予想される。しかし、この分解反応は、金属熱処理の現場で十分な分解が果たされていないことがあり、そのように未熟な分解しかできない場合は、炭素、水分、メタンそして炭酸ガスを生成し雰囲気浸炭の障害になり、そのままでは浸炭ガスとして使用することができない。よって、エタノールや炭化水素ガスのエンリッチガスを添加することで炭素平衡の補正を行わなければならない。我々は、メタノールの未分解反応を避け、ほぼ完全に分解することを見出した。ここに概要を述べる。

図5にメタノールの各分解反応の温度に対するギブスエネルギー量を示した。

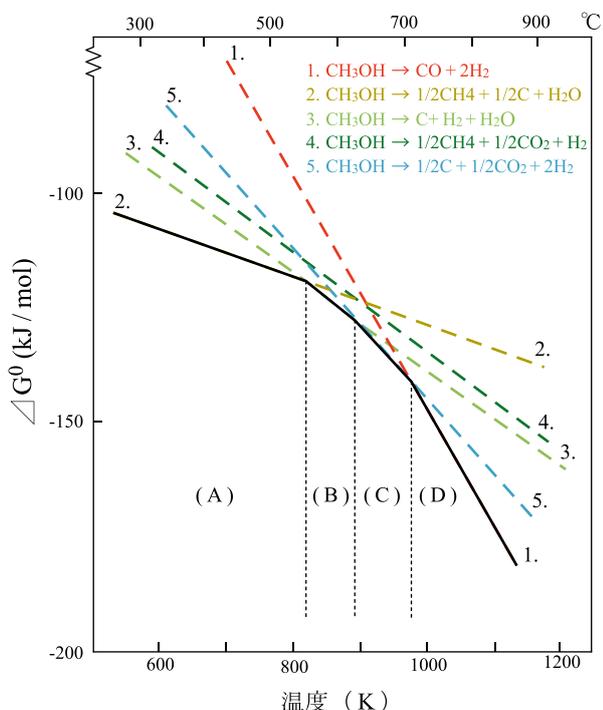
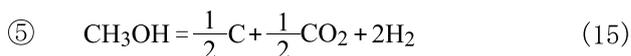
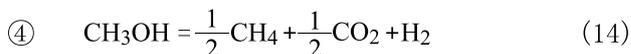
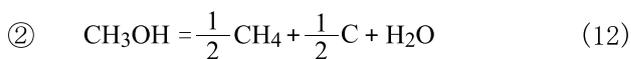
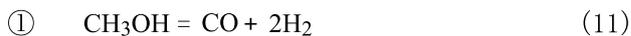


図5 メタノールにおける各分解反応の温度に対するギブスエネルギー量

ここでは5つのメタノール分解反応が考えられる。すなわち



以上の5つの反応のうち完全分解は式 (11) のみである。

ところが、ギブスエネルギー量による考察では、560℃付近までである (A) の領域では、式 (12) が優先し、560～610℃付近の領域 (B) では、式 (13) が優先し、610～700℃付近の (C) 領域では式 (15) が優先することがわかる。700℃以上の (D) の領域で初めてメタノールが完全分解することになる。各温度域で優先する反応を太線の実線で示した。すなわちメタノールの完全分解である式 (11) の温度域は700℃以上であり実務的には850℃以上に可及的速やかに急昇温させる必要があることが解る。その方法として下記の構造の分解炉を作成した。

- (1) 加熱された管等を流路として、その中にメタノールを流して、最低でも850℃まで昇温できる構造とした。
- (2) メタノールは熱分解の進行に伴ってその体積に大きな膨張が生じることに着目した。メタノールが分解して、組成中のメタンと炭酸ガスがそれぞれ容量1%以下であり、かつその組成中に炭素の生成が見られない良好なメタノール分解ガスとなる時、メタノールの分解ガスの体積は少なくとも8倍になることが、実験を繰り返して判明した。

このような熱分解に伴って急膨張するメタノール分解ガスを、その全長にわたって断面積の変わらない細長の流路中で流そうとすると、ガスにかかる圧力が上昇して、その分解が抑制されてしまうことになる。本構造では、流路の断面積をメタノールの流れる方向に沿って流路の入口から出口に向かって次第に大きくし、その出口の断面積を入口のそれより少なくとも8倍とした。

実際に作製した分解炉は、全長が4.5mの細長いステンレス鋼管をメタノールが分解する流路とした。流路は螺旋状をなし、螺旋の中心を通る加熱筒によって930℃に加熱した。このステンレス鋼管の入口から液体メタノールを6 dm³/時間の量滴下し、出口から分解ガスを得たが、この入口側の断面積を1 m²とし出口側を10 m²とした。この時出口側の分解ガスの温度は900℃で、その組成は、メタン(CH₄) 0.75%、炭酸ガス(CO₂) 0.37%を含み、残部が水素(H₂)と一酸化炭素(CO)とからなり良好な浸炭熱処理雰囲気ガスとして使用できた。この雰囲気ガスはメッシュベルト式浸炭炉でネジ類を浸炭処理する場合通常10 mm以下の積み厚でベルトに積載されるが、20 mm積載されても全体に上下差がなく均一な浸炭層が得られ生産性が向上した。

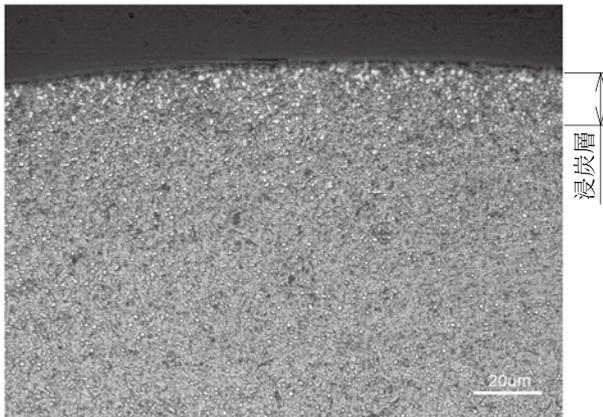


図7 SUJ2製非処理のメタノール浸炭顕微鏡写真

また、この雰囲気はメッシュベルト式浸炭炉においてエンリッチガスを添加しなくても浸炭能力があり、820℃のエンリッチ効果が期待できない温度でカーボンポテンシャル1.2にて浸炭処理し被処理品の表面に炭化物の多い組織が得られ、耐磨耗性を向上できた。

このメタノール分解筒を備えた浸炭炉の外観図を図6に示す。また、SUJ2製の被処理品の断面写真を図7に示す。これからもわかるように軸受鋼の表面に内部の炭化物以上の炭化物が形成され耐磨耗性の向上が図れた。^{2) ~ 3)}

このようにメタノールは炭化水素ガスにはみられない優れた特徴があり今後利用価値が増大すると思われる。

以上雰囲気についておさらいを含め解説した。

次報では金属の酸化還元について炉内酸素分圧を中心議題として解説し、今まで述べた全ての雰囲気において炉内残留酸素分圧で酸化及び還元が考察できることを述べる。最後に、この雰囲気理論を基に新たに開発した雰囲気炉についても解説する。

参考文献

- 1) 内田 荘祐：ガス熱処理，日刊工業新聞社（1961）
- 2) 渡邊 恵美，高橋 進，神田 輝一，安岡 由雄：熱処理技術協会，第49回講演大会，講演概要集，P.5～6（1999）
- 3) 特許 4340822

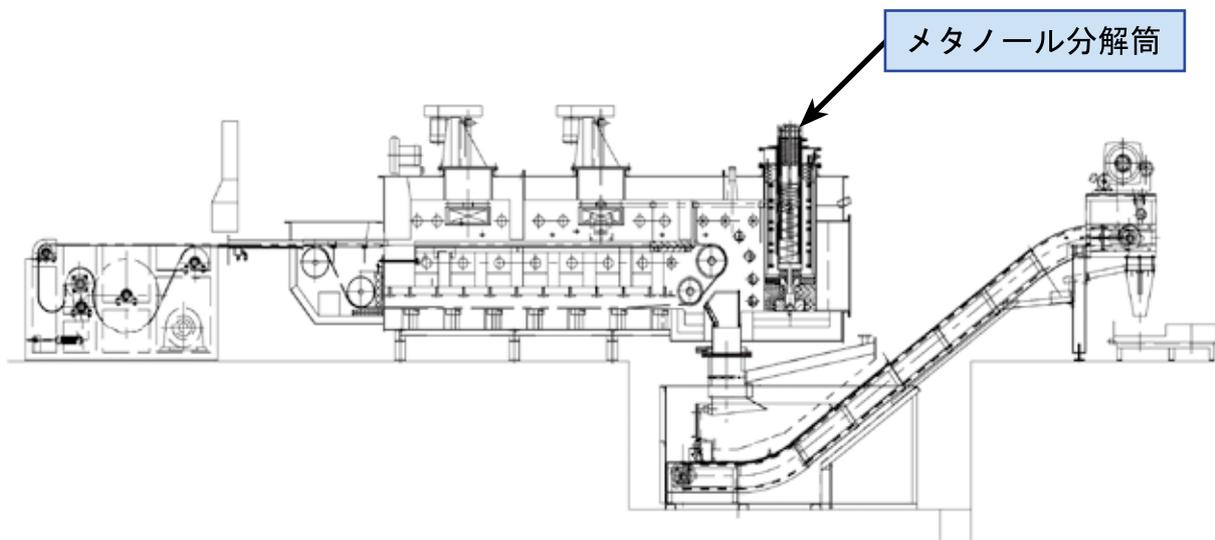


図6 メタノール分解筒を備えたメッシュベルト式浸炭炉外観図

雰囲気炉のための炉気再思三考（後編）

神田 輝 一*

後編のはじめに

前編では雰囲気炉に使用される雰囲気について復習を含め考察した。特に3項ではメタノール分解ガスに関する雰囲気利用の理論と実際について詳細を述べた。後編では4項から金属の酸化・還元について化学熱力学を用い酸素分圧の観点から解説し、最後に古い技術を再思三考し雰囲気理論に則った新しいタイプの雰囲気炉を開発したので解説する。

4. 金属の酸化・還元

“100%の窒素雰囲気中で鋼を熱処理すると酸化する。”とか“アルゴン雰囲気中で熱処理をすると炭素鋼が脱炭する。”などということが高名な学会等で述べられることがある。これは全く“常識の嘘”であり、窒素雰囲気中の微量酸素(O₂)及び水分(H₂O)が酸化作用を誘発し、アルゴン雰囲気中の水分や酸素が脱炭を引き起こすのである。すなわち金属を酸化させ炭素鋼を脱炭させえる元素は酸素(O)を含む分子であり決して純窒素や純アルゴンは酸化雰囲気とはなりえないのである。

但し、世の中に純窒素や純アルゴンは存在せず高純度ガスといっても微量の酸素や水分を含有している。

工業的には雰囲気中に含まれる酸素を含む元素(例えば O₂, H₂O, CO, CO₂ など)の分圧が金属の酸化・還元を支配するのである。人間にとって酸素(O₂)は必要元素であるが雰囲気熱処理には有害になる場合がほとんどである。すなわち酸素を

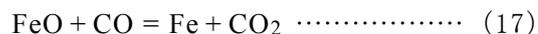
制することが雰囲気炉操業の真髄であるといっても過言ではない。

4.1 酸化・還元熱力学

金属の酸化とは金属表面が酸素と結合し金属酸化物を生成する現象である。

一方、金属酸化物の還元とは、金属表面が酸素と結合した状態から酸素を脱離する現象である。その方法には大別して二つある。

一つは式(16)の酸化鉄の水素(H₂)による還元のように還元剤を用いる方法である。この還元剤となる雰囲気ガスには式(17)のように一酸化炭素(CO)も含まれる。



他の一つは低酸素分圧下で式(18)に示す“熱かい離”現象を利用する方法である。



いずれの方法においても原理を突き詰めれば、被処理品表面の酸素分圧を下げるのが大きな要因になる。

これらの関係の概念図を図8～図10に示す。

図8は鉄を大気中で1000℃に加熱したとき鉄の表面が空気中に存在する21%の酸素により酸化し酸化鉄(FeO)になる模式図である。

図9はその酸化した鉄を水素雰囲気で1000℃に加熱したときの模式図で、酸化鉄の酸素が雰囲気中の水素(H₂)と反応し水(H₂O)を生成し還元

* 関東冶金工業株式会社 取締役(工博)技術開発室室長 K. Kanda

されるさまを示している。これは裏を返せば、雰囲気中の酸素を水素が食って雰囲気中の酸素分圧を下げている結果だと言ってもよい。

図 10 は酸化鉄を酸素のほとんどない低酸素分圧の雰囲気にて加熱すると酸化鉄が不安定になり酸素を離脱し“熱かい離”するさまを示した模式図である。この熱かい離する炉中の酸素分圧と温度は金属の種類によって異なる。

酸素のほとんどない雰囲気を可能にするのが、炉内を真空手段で吸引し炉中を低酸素分圧にする真空炉である。いわば真空も広い意味での雰囲気と言えらる。

また、驚くことに我々は真空手段を用いず炉内圧が常圧で炉内酸素分圧を極限まで低い空間を作り出すことに成功し、この雰囲気炉をオキシノン[®]炉と命名した。詳細は、のちに述べる。

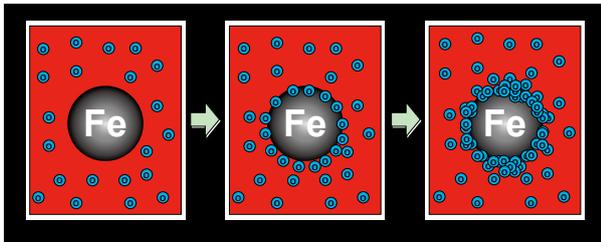


図 8 鉄の大気雰囲気による酸化模式図

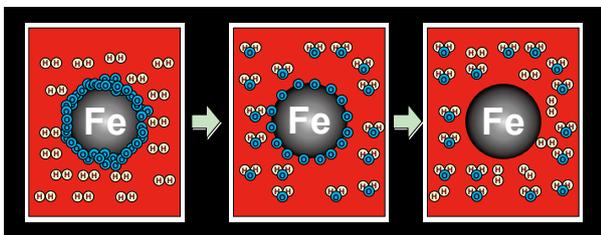


図 9 酸化鉄の水素による還元模式図

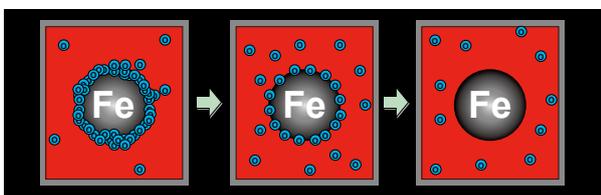


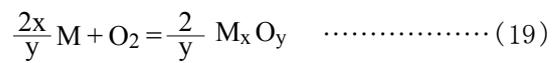
図 10 酸化鉄の熱かい離による還元模式

4.2 平衡酸素分圧

金属と一口で言っても様々な種類の金属があり、金や銀のように空気中で赤熱しても還元する易還元金属（貴金属）もあれば、シリコン（Si）、チタン（Ti）、そしてアルミ（Al）のように還元が難しい難還元金属が存在する。

一般には、水素（H₂）のように還元力の強い原料ガスは高価である。すなわち還元しやすい金属酸化物（易還元金属）の還元はこの高価な雰囲気ガスを多量に用いれば容易に光輝熱処理ができるがコストが高く割に合わないことになる。そのような理由で、被熱処理金属に最適な雰囲気用混合ガスを選択することは生産技術的に重要なことである。

一般に金属酸化物 M_xO_y の酸素 1 モルあたりの生成反応は式 (19) のように表すことができる。式の意味は、ある金属 M の $\frac{2}{y}$ モルが 1 モルの酸素と化学反応し $\frac{2}{y}$ モルの M_xO_y なる金属酸化物を生成する反応を表している。



この反応の平衡定数は式 (20) になる。

$$K = \frac{a_{M_x O_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} \cdot P_{O_2}} \quad \dots\dots\dots (20)$$

但し、a : 活量を示す。

ここで、雰囲気熱処理炉は炉内圧が、ほぼ一気圧で室温以上の処理であるため活量 a は 1 として問題なく、 $a_{M_x O_y}^{2/y} = 1$ 、 $a_M^{2x/y} = 1$ となる。

すなわち式 (20) は式 (21) のように単純な酸素分圧の逆数になる。

$$K = \frac{1}{P_{O_2}} \quad \dots\dots\dots (21)$$

式 (21) より

$$P_{O_2} = \frac{1}{K} \quad \dots\dots\dots (22)$$

ここで P_{O₂} は平衡酸素分圧といわれ、純金属及び純粋酸化物と平衡にある酸素の分圧であり平衡定数の逆数となる。

平衡酸素分圧よりも炉内雰囲気中の酸素分圧が高ければ、式 (19) の反応は右に進み酸化が進行する。また逆に炉内雰囲気の酸素分圧が式 (22) の平衡酸素分圧よりも低ければ反応は左に進み金属酸化物は還元することになる。つまり、金属が還元するか酸化するかは、雰囲気炉内の酸素分圧に左右されることになる。これらの関係のある金属を例にとり図 11 から図 13 に模式的に示した。

図 11 は炉内の酸素分圧と、式 (22) の平衡酸素分圧がちょうど釣り合っており、この状態では式 (19) の反応は左にも右にも進行しない。すなわ

ち酸化も還元もしない平衡状態を表す。

図 12 は炉内の酸素分圧が、式 (22) の金属 - 金属酸化物平衡酸素分圧よりも高く、この雰囲気では金属は酸化する。すなわち式 (19) において反応は右に進むことになる。

一方、図 13 は炉内の酸素分圧が、式 (22) の金属 - 金属酸化物平衡酸素分圧よりも低くこの雰囲気では反応は左に進み金属は還元する。

ここで標準ギブズエネルギーを表すファンツホッフの式 (23) と式 (22) から式 (24) が導き出せる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}} \quad \dots\dots\dots (24)$$

すなわち

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (25)$$

となる。ここで P_{O_2} はある純金属 - 純酸化物が共存する平衡酸素分圧であり、上式 (25) は、

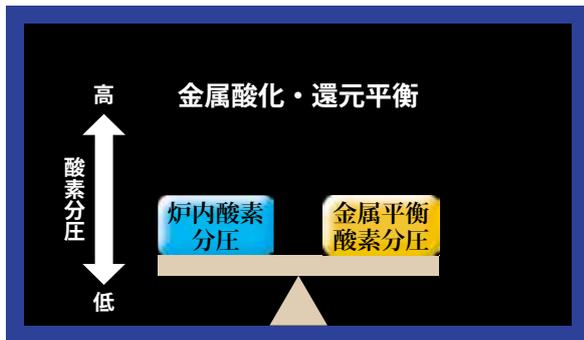


図 11 酸化・還元平衡状態の模式図



図 12 酸化雰囲気の模式図



図 13 還元雰囲気の模式図

ある金属の標準ギブズエネルギー ΔG° が平衡酸素分圧の関数となり、雰囲気論ずる場合に最も利用価値の高い式となる。式 (25) で示される量 $RT \ln P_{O_2}$ を“酸素ポテンシャル”という場合もあり、雰囲気炉を取り扱う技術者にとってこの呼び方がわかりやすいと考える。

金属酸化物上の平衡酸素分圧は“かい離圧”とも呼ばれ、そのかい離圧より低い雰囲気中の酸素分圧の場合は金属が安定であり還元性の雰囲気である。一方、かい離圧より高い雰囲気中の酸素分圧の場合では金属は酸化し酸化物が安定になり酸化が進む。

式 (25) より、各金属の ΔG° の値がわかれば様々な金属の平衡酸素分圧 (かい離圧) を見積もることができる。

4.2.1 ΔG° の求め方

ある金属の ΔG° を求めることは、平衡定数を確定化でき、ある温度での平衡酸素分圧を求めることができる大変重要な作業である。

ΔG° の求め方にはいろいろな方法があり例えば、

- ① 熱力学データブックに掲載の $(G_T^\circ - H_0^\circ) / T$ の数値を利用し求める。
- ② 熱力学データブックに掲載の標準ギブズエネルギー ΔG° から求める。
- ③ 比熱などの値から求める。
- ④ 熱力学データブック等から ΔH° 及び S° を読み取り $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ の式で求める方法。

以上のような様々な方法があるが、① 及び ② の方法では、すべての金属のデータは網羅されてなく不便である。また、③ の方法は計算がやや煩雑になる。しかし精度は良いという利点もある。

本解説では最も簡単で計算も安易な方法 ④ を採用する。精度的には ①～③ に比較し劣るが、熱処理雰囲気を見積もり判定するにはこの方法で十分であると考えている。

筆者が最も参考に行っているデータ集は、JANAF¹⁾ である。

次にこの方法を述べる。標準ギブズエネルギーは、反応熱 (標準エンタルピー) と反応系の標準エントロピーの変化で次のように表せる。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \dots\dots\dots (26)$$

ここで、各物質の ΔH° 及び S° の値は多くの便覧等に出ているので計算で式 (26) の左辺 ΔG° は

簡単に求めることができる。ここでいう“標準”とは、温度 25 °C、圧力 0.1 MPa (1 気圧) での値である。

上式の式 (25) 及び式 (26) はゆめゆめ忘れないでほしいし、使いこなしてほしい。

両式を用いて様々な金属の平衡酸素分圧を求める方法を数例、熱力学データの表を用い説明する。

この表はさまざまな熱力学データが一目瞭然に分かり雰囲気熱処理用に使いやすくまとめて工夫をした。

他の興味がある金属についても、この表に基づき数値を入れていけばどのような金属でも求めることができるので、表計算ソフトを利用し個々に自分のデータベースを作成しておくことをお勧めする。

【例 1】 2Fe+O₂=2FeO

代表的な鉄の酸化物 FeO について表 4 に示す。

表 4 2Fe+O₂=2FeO 反応の熱力学データ

		係数	ΔH° [kJmol ⁻¹]	係数	ΔS° [JK ⁻¹ mol ⁻¹]
生成系	FeO	2	-272	2	60.8
			-544		121.6
反応系	O ₂	1	0	1	205
			0		205
	Fe	2	0	2	27.3
生成系 - 反応系			0		54.6
		kJmol ⁻¹	-544		-0.138
		Jmol ⁻¹	-544,000		-138

$$\therefore \Delta G^{\circ} = -544,000 + 138T [\text{Jmol}^{-1}]$$

温度 (°C)	K (平衡定数)	ΔG° [Jmol ⁻¹]	P _{O₂} [atm] 酸素分圧
500	3.57 × 10 ²⁹	-437,326	2.80 × 10 ⁻³⁰
600	2.20 × 10 ²⁵	-423,526	4.55 × 10 ⁻²⁶
700	9.92 × 10 ²¹	-409,726	1.01 × 10 ⁻²²
800	1.88 × 10 ¹⁹	-395,926	5.31 × 10 ⁻²⁰
900	1.04 × 10 ¹⁷	-382,126	9.62 × 10 ⁻¹⁸
1000	1.30 × 10 ¹⁵	-368,326	7.69 × 10 ⁻¹⁶
1100	3.08 × 10 ¹³	-354,526	3.25 × 10 ⁻¹⁴

ここでは最初の例題でもあるので、表の見方を説明する。

上段の表は、熱力学データの ΔH° と S° から、標準ギブズエネルギー変化を算出する表である。ここで ΔH° は生成のエンタルピー変化であり $\Delta_f H^{\circ}$ と記されている文献もある。

求めた生成系 - 反応系の ΔH° と ΔS° の変化か

らギブズエネルギー ΔG° を求め、その結果が上段の下の \therefore に示してある。

下段の表は、求めた ΔG° 関数に代表的な温度を代入し、各温度での ΔG° を求め、K (平衡定数) 及び P_{O₂} (酸素分圧) を求めた表である。

具体例として、900 °C における平衡酸素分圧の求め方を詳細に述べる。



式 (27) の平衡定数は下式で示される。

$$K_{(27)} = \frac{a_{\text{FeO}}^2}{a_{\text{Fe}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \dots\dots\dots (28)$$

ここで、a は活量であり、 a_{FeO} 、 a_{Fe} は 1 になる。すなわち

$$K_{(27)} = \frac{1}{P_{\text{O}_2}} \dots\dots\dots (29)$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{1}{K_{(27)}} \dots\dots\dots (30)$$

ここで鉄の酸化の反応式 (27) の標準ギブズエネルギー変化 (ΔG°) を求める。標準ギブズエネルギー変化の求め方はいろいろあるがここでは最も簡易的方法である標準エンタルピー変化 ΔH° と標準エントロピー変化 ΔS° とを用い式 (31) により算出することとする。

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \dots\dots\dots (31)$$

ΔH° 及び S° の値は、各種熱力学データに記載されているが、筆者は JANAF¹⁾ からのデータを利用している。このデータ集から表 4 のようなデータシートを作成し式 (31) を求めると

$$\Delta G_{(27)}^{\circ} = -544,000 + 138T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \dots\dots (32)$$

となる。また、平衡定数と標準ギブズエネルギーには、

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \dots\dots\dots (33)$$

なる関係があり、式 (33) より

となり

$$\ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT} \dots\dots\dots (34)$$

が成り立つ。

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right) \dots\dots\dots (35)$$

式(35) に式 (32) と T=1173(900 °C)、R=8.314(J・mol⁻¹) を代入し、900 °C における K₍₁₁₇₃₎ を求めると、K₍₁₁₇₃₎ = 1.04 × 10¹⁷ となり、これから、P_{O₂} = 9.62 × 10⁻¹⁸ (atm) が求まる。

すなわち炉内の酸素分圧が P_{O₂} = 9.62 × 10⁻¹⁸

(atm) よりも大きければ反応は右に進み鉄は酸化鉄が安定になる。

また、炉内の酸素分圧が $P_{O_2} = 9.62 \times 10^{-18}$ (atm) よりも小さければ反応は左に進み酸化鉄は還元され鉄が安定になる。

この関係を模式図にすると図 14 のようになる。

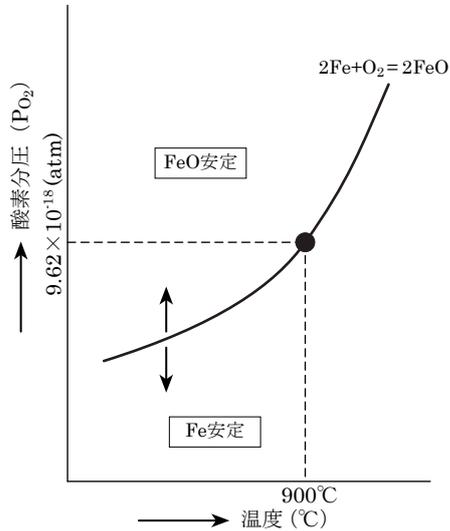


図 14 鉄の酸化還元と酸素分圧との関係模式図

次にアルミの酸化物 Al_2O_3 について計算を試みる。

【例 2】 $4/3 Al + O_2 = 2/3 Al_2O_3$

アルミは難還元金属の代表格である。人類がアルミを発見できたのは、高々 100 年ほど前のことである。銅や鉄に比較し発見が遅れたのは炭(炭素)を用い還元できなかったからである。昔、山師といい鉱山を見つけることを生業としている人がいた。この人たちは、山に入り採掘した鉱石と木炭を混ぜ百草と火吹き竹でその混合物を赤熱し、金属光沢のある物質を探し求めた。この原理は木炭を還元剤として用いたもので、昔の山師は現在の冶金技術者である。昔、この技をもってしてもアルミは還元できず発見が遅れたのである。

アルミの熱力学データは表 5 に示す。この表から 900 °C における平衡酸素分圧は 1.43×10^{-39} (atm) であり充分酸素分圧を低くしないと還元できないことが理解できる。

次の【例 3】では、金属ではないが重要な炭素(グラファイト)における酸化・還元熱処理学データを挙げておく。

【例 3】 $2C + O_2 = 2CO$

グラファイトの酸化・還元反応式で、熱力学

的データを表 6 に示す。

この表から 900 °C における平衡酸素分圧は 5.98×10^{-20} (atm) である。

表 5 $4/3 Al + O_2 = 2/3 Al_2O_3$ 反応の熱力学データ

		ΔH^0 [kJmol ⁻¹]		ΔS^0 [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	
		係数		係数	
生成系	Al_2O_3		-1,675.7		51.0
		0.67	-1,117.1	0.67	34
反応系	O_2		0		205
		1	0	1	205
		Al	0		28.3
		1.33	0	1.33	37.7
生成系-反応系		kJmol ⁻¹	-1,117.1		-0.2087
		Jmol ⁻¹	-1,117,133		-208.7

$$\therefore \Delta G^0 = -1,117,133 + 208.7 T \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$$

温度 (°C)	K (平衡定数)	ΔG^0 [Jmol ⁻¹]	P_{O_2} [atm] 酸素分圧
500	3.88×10^{64}	-955,782	2.58×10^{-65}
600	8.73×10^{55}	-934,909	1.15×10^{-56}
700	1.18×10^{49}	-914,036	8.49×10^{-50}
800	3.03×10^{43}	-893,162	3.30×10^{-44}
900	7.00×10^{38}	-872,289	1.43×10^{-39}
1000	8.65×10^{34}	-851,416	1.16×10^{-35}
1100	3.97×10^{31}	-830,542	2.52×10^{-32}

表 6 $2C + O_2 = 2CO$ 反応の熱力学データ

		ΔH^0 [kJmol ⁻¹]		ΔS^0 [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	
		係数		係数	
生成系	$2CO$		-110.5		198
		2	-221	2	396
反応系	O_2		0		205
		1	0	1	205
		C	0		5.7
		2	0	2	11.4
生成系-反応系		kJmol ⁻¹	-221		0.18
		Jmol ⁻¹	-221,000		180

$$\therefore \Delta G^0 = -544,000 + 180 T \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$$

温度 (°C)	K (平衡定数)	ΔG^0 [Jmol ⁻¹]	P_{O_2} [atm] 酸素分圧
500	2.07×10^{24}	-359,831	4.83×10^{-25}
600	4.03×10^{22}	-377,791	2.48×10^{-23}
700	1.76×10^{21}	-395,751	5.67×10^{-22}
800	1.38×10^{20}	-413,711	7.24×10^{-21}
900	1.67×10^{19}	-431,671	5.98×10^{-20}
1000	2.82×10^{18}	-449,631	3.55×10^{-19}
1100	6.16×10^{17}	-467,591	1.62×10^{-18}

これまでの鉄，アルミそしてグラファイトを含め代表的な他の金属の 900 °C における平衡酸素分圧を大きい順に表すと表 7 のようになる。

表 7 から分かることは，900 °C においてグラファイト (C) の平衡酸素分圧より大きい解離圧を持つ，鉄，ニッケル，銅はグラファイト (炭素) を還元剤として還元でき，逆にグラファイトより小さな平衡酸素分圧を持つクロム，マンガン，チタン及びアルミはグラファイトを還元剤として用いることは成立しないことを表す。

表 7 900°C における各種金属・酸化物の平衡酸素分圧(気圧)

反応式	900°C における平衡酸素分圧 (atm)
$4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$	6.15×10^{-8}
$2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$	2.50×10^{-12}
$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	9.62×10^{-18}
$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	5.98×10^{-20}
$4/3\text{Cr} + \text{O}_2 = 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3$	6.87×10^{-25}
$2\text{Mn} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$	3.11×10^{-27}
$2\text{Ti} + \text{O}_2 = 2\text{TiO}$	9.02×10^{-39}
$4/3\text{Al} + \text{O}_2 = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$	1.43×10^{-39}

4.3 エリンガム図

エリンガム図という言葉は初めて聞く人もいるかと思うが，この図は 1944 年英国の物理学者エリンガム氏が提案作成したものであり以前から精錬等の業界で一部使用されていたが，熱処理関連業で話題にのぼるようになったのは最近のことではないかと思う。筆者が勤務している関東冶金工業 (株) のホームページには 15 年も前からこれを掲載している。その当時は，エリンガム図で Web 検索してもほとんど見当たらなかった。しかし最近ではかなりの件数がヒットするようになりエリンガム図の利用価値が多くなったことを物語っている。

このエリンガム図を読み取り使いこなせれば，雰囲気熱処理関連の技術者にとっては，鬼に金棒である。

式 (19) のように， O_2 の係数が常に 1 になるように反応式をそろえておけば，式 (25) の関係が常時使える。そこで O_2 の係数を 1 になるようにした場合の反応式に対応する $RT \ln P_{\text{O}_2}$ すなわち ΔG_x° と T との関係を図に表したものがエリンガム図である。また，各温度における金属 - 金属酸化

物反応式の平衡線をエリンガム線と呼ぶ。上式の ΔG_x° の式は

$$\Delta G_x^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = b - aT \dots\dots\dots (36)$$

であり，一般的な一次関数の形 $Y = aX + b$ になる。すなわち，縦軸が標準ギブズエネルギー (酸素ポテンシャル)，横軸が温度の一次関数で表せる。

エリンガム線上 P_{O_2} の値は平衡酸素分圧 (かい離圧) であり， M と $M_x\text{O}_y$ は共存する。炉内雰囲気エリンガム線より上側の領域では，

$$\text{炉内酸素分圧} > \text{平衡酸素分圧}$$

となり，反応は，反応式の右側に自然に進みこの領域では酸化物が安定な領域である。

反対に，雰囲気がエリンガム線より下側の領域では，

$$\text{炉内酸素分圧} < \text{平衡酸素分圧}$$

となり，反応は，反応式の左側に自然に進みこの領域では金属が安定な領域となる。

図 15 には金属熱処理にとって重要と思われるエリンガム線図を示した²⁾。最近では様々な熱力学や物理化学の書籍にエリンガム図が掲載されているので参考にすると良い。ここで注意を要することは元の熱力学データが文献により若干相違するのでその値も少しずれる図も見受けられるが熱力学的平衡論で酸化・還元の概算の値を見積もるには若干の相違は問題にならない。

ここで，エリンガム図の副尺について述べる。

4.3.1 P_{O_2} 目盛

ある温度での平衡解離圧 P_{O_2} を求めるには，その温度と交わるエリンガム図の左縦軸の値標準ギブズエネルギー (酸素ポテンシャル) を読み取り，計算より求めることができるが，副尺として， P_{O_2} 目盛りがあると直接読み取ることができ便利である。

$$P_{\text{O}_2} = 1[\text{atm}] \text{ の線は } (RT \ln 1) \times T$$

$$\Rightarrow RT \ln P_{\text{O}_2} = 0$$

$$P_{\text{O}_2} = 10^{-1}[\text{atm}] \text{ の線は } (RT \ln 10^{-1}) \times T$$

$$\Rightarrow RT \ln P_{\text{O}_2} = -1 \times 19.14 T = -19.14 T \text{ [J/mol]}$$

$$P_{\text{O}_2} = 10^{-2}[\text{atm}] \text{ の線は } (RT \ln 10^{-2}) \times T$$

$$\Rightarrow RT \ln P_{\text{O}_2} = -2 \times 19.14 T = -38.28 T \text{ [J/mol]}$$

$$P_{\text{O}_2} = 10^{-3}[\text{atm}] \text{ の線は } (RT \ln 10^{-3}) \times T$$

$$\Rightarrow RT \ln P_{\text{O}_2} = -3 \times 19.14 T = -57.42 T \text{ [J/mol]}$$

というように Y 軸を $\Delta G^\circ = RT \ln P_{\text{O}_2}$ ，X 軸を T とした一次式の直線がそれぞれの酸素分圧 (P_{O_2})

に見合って次々に引けることになる。これが P_{O_2} 目盛である。

4. 3. 2 P_{CO}/P_{CO_2} 目盛

次に次式から P_{CO}/P_{CO_2} 目盛を作ることができる。

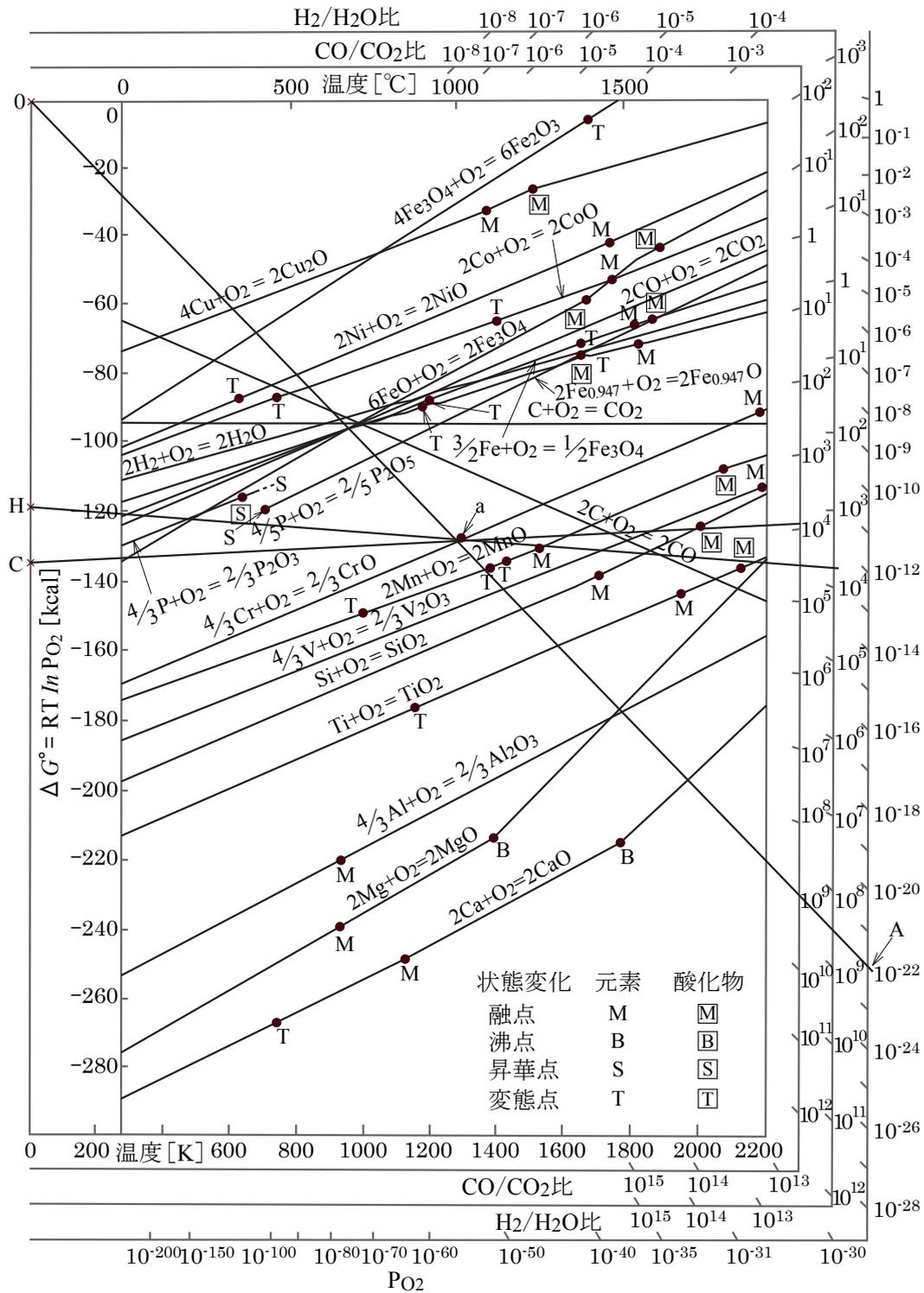
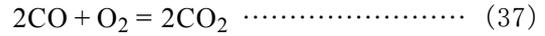


図 15 代表的エリンガム図

熱力学データ表 8 により

$$\Delta G_{(37)}^{\circ} = -566,000 + 173T \quad \dots\dots (38)$$

式 (37) の平衡定数は $K_{(37)} = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}$ であり、

$\Delta G_{(37)}^{\circ} = -RT \ln K_{(37)}$ の関係より

$$\Delta G_{(37)}^{\circ} = 2RT \ln \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right) + RT \ln P_{O_2} \quad \text{ゆえに}$$

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G_{(37)}^{\circ} - 2RT \ln \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right) \quad \dots (39)$$

式 (39) の左辺はエリンガム線図の Y 軸になることが分かる。そして式 (39) の右辺に様々な比 $\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)$ の値を代入することにより Y 軸の切片が $\Delta G_{(37)}^{\circ}$ である T の関数 $RT \ln P_{O_2}$ の一次式の直線が引けることになる。これが副尺の $\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)$ 目盛である。

表 8 $2CO+O_2=2CO_2$ 反応の熱力学データ

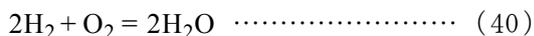
		係数	ΔH° [kJmol ⁻¹]	係数	ΔS° [JK ⁻¹ mol ⁻¹]
生成系	CO ₂	2	-393.5	2	214
			-787		428
反応系	CO	2	-110.5	2	198
			-110.5		396
	O ₂	1	0	1	205
			0		205
生成系 - 反応系			-566		-0.173
			-566,000		-173

$$\therefore \Delta G^{\circ} = -566,000 + 173T \quad [\text{Jmol}^{-1}]$$

温度 (°C)	K (平衡定数)	ΔG° [Jmol ⁻¹]
500	1.63×10^{29}	-432,271
600	6.76×10^{24}	-414,971
700	2.24×10^{21}	-397,671
800	3.29×10^{18}	-380,371
900	1.47×10^{16}	-363,071
1000	1.54×10^{14}	-345,771
1100	3.14×10^{12}	-328,471

4.3.3 P_{H_2}/P_{H_2O} 目盛

同様に次式から P_{H_2}/P_{H_2O} 目盛も作成することができる。



熱力学データ表 9 により

$$\Delta G_{(47)}^{\circ} = -483,600 + 89T \quad \dots\dots\dots (41)$$

式 (40) の平衡定数は $K_{(40)} = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}$ であり、

$\Delta G_{(40)}^{\circ} = -RT \ln K_{(40)}$ の関係より

$$\Delta G_{(40)}^{\circ} = 2RT \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) + RT \ln P_{O_2} \quad \text{ゆえに}$$

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G_{(40)}^{\circ} - 2RT \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) \quad \dots (42)$$

式 (42) の左辺はエリンガム線図の Y 軸になることが分かる。そして式 (42) に様々な $\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)$ の値を代入することにより Y 軸の切片が $\Delta G_{(40)}^{\circ}$ で T の関数 $RT \ln P_{O_2}$ の一次式の直線が引けることになる。これが副尺 $\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)$ の目盛である。

ここで重要なことは CO-CO₂ 系及び H₂-H₂O 系の雰囲気ガスを含め全ての雰囲気ガスが酸素分圧 (P_{O₂}) で換算できるということである。

エリンガム図の詳細は参考文献³⁾を参考にしていただきたい。

表 9 $2H_2+O_2=2H_2O$ 反応の熱力学データ

		係数	ΔH° [kJmol ⁻¹]	係数	ΔS° [JK ⁻¹ mol ⁻¹]
生成系	H ₂ O(g)	2	-241.8	2	189
			-483.6		378
反応系	H ₂	2	0	2	131
			0		262
	O ₂	1	0	1	205
			0		205
生成系 - 反応系			-483.6		-0.089
			-483,600		-89

$$\therefore \Delta G^{\circ} = -483,600 + 89T \quad [\text{Jmol}^{-1}]$$

温度 (°C)	K (平衡定数)	ΔG° [Jmol ⁻¹]
500	1.07×10^{28}	-414,803
600	1.94×10^{24}	-405,903
700	2.06×10^{21}	-397,003
800	7.83×10^{18}	-388,103
900	7.71×10^{16}	-379,203
1000	1.57×10^{15}	-370,303
1100	5.62×10^{13}	-361,403

5. 金属材料の光輝熱処理

以上述べたように、金属材料を無酸化・無脱炭等被処理品表面の改質層がなくかつ光輝に熱処理する方法を光輝熱処理という。これを実現するためには、炉内酸素ガスの分圧をその温度で平衡する金属酸化物の平衡かい離圧以下に保つ必要がある。そのためには、炉内を真空または雰囲気ガスで置換し、酸化物のかい離圧以下に炉内雰囲気を維持する必要がある。

真空炉を使用する場合、真空炉内を純度の高い不活性ガスで置換し、酸素分圧を下げた状態にしてから真空ポンプを稼働させる必要がある。

なお、微量に残存する酸素はエリンガム図の下位に位置するケイ素 (Si)、チタン (Ti)、マグネシウム (Mg) 等の酸素 (O_2) との親和力の強い金属を炉内に置き酸素のゲッター材として残存酸素と反応させ除去する操作を実施する場合もある。

雰囲気炉に不活性ガスを使用する場合にも全く同様であるが、熱処理炉の金属製レトルトあるいはマッフルには機密性の高いものを使用することは当然であるが、液体状態から発生する高純度の不活性ガスをもってしても製造原理的に 0.2 ppm (2×10^{-7} 気圧) 程度の微量酸素が混入するために、このままではほとんどの金属は酸化雰囲気となり、一般には不活性ガス中に水素 (H_2) を添加する方法が多用されている。しかしこの水素が金属製レトルトやマッフルの表面の酸化物との還元反応から水蒸気 (H_2O) を発生しエリンガム図の下位に位置する金属の無酸化加熱に必要な酸素分圧が得られず、目的を達することができないので注意が必要である。

水素炉やアンモニア (NH_3) の分解ガス雰囲気炉も上に述べた注意は必要である。なお、還元性ガスである一酸化炭素 (CO) を含む変成ガスは、浸炭・脱炭現象に注意が必要で目的に合ったカーボンポテンシャルを制御する必要がある。

以上述べた、水素や一酸化炭素を含む雰囲気ガスの欠点を克服したのが、我々が開発したオキシノン® 炉である。これは炉内雰囲気に不活性ガスのみを使用し、レトルトやマッフルをグラファイト製にし、外乱として混入する酸素を微量の一酸化炭素に改質し不活性ガスと共に炉外に排出することにより炉内の酸素分圧を真空炉と同等あるいはそれ以下で稼働できる無酸化熱処理炉である。

以下にその詳細を述べる。

5.1 オキシノン® 炉の雰囲気理論

オキシノン® 炉の無酸化 (還元性) 処理雰囲気理論は、水素や一酸化炭素ガスの還元性作用という従来の概念とは全く異なる原理を利用している。

その基礎となる原理は図 16⁴⁾ に示すカーボンベットである。カーボンベットは 1950 年代熱処理雰囲気の研究に盛んに使用された古い技術であるが、この古い技術を三思再考し新しい雰囲気炉を開発したのがオキシノン® 炉ということになる。

カーボンベットの原理は、赤熱した反応筒中に当時は木炭を充填し入口側に空気を通すと空気は改質されて出口側に CO ガスリッチの還元性雰囲気 ($N_2 + CO$) が得られるというものである。

現在では、導入ガスとして空気の代わりに不活性 (中性) ガスを使用し木炭の代わりに炉の構築物として人造黒鉛を用い、その他工夫を凝らしたグラファイトマッフルを備えた新しいタイプの雰囲気炉が開発できたわけである。この炉を我々はオキシノン® 炉と命名した。

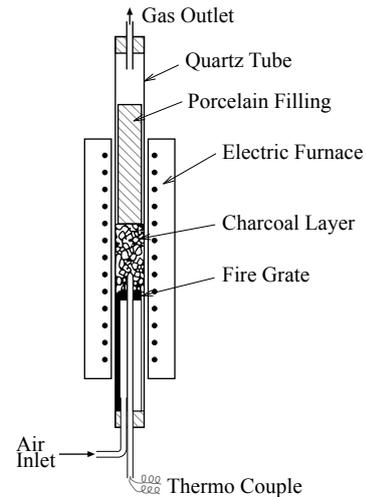


図 16 カーボンベット

本炉を運転する際には炉内の酸素分圧を知る必要があるが、酸素分圧の大きさは 10^{-15} Pa (10^{-20} 気圧) 以下と極めて低いため常温 950°C 以上で直接これを計測することは不可能である。そこで以下に述べる手法を用い計測の容易な炉内の一酸化炭素分圧の測定値からこれを推測する。

本炉の炉内構築物である断熱材及び耐火物はすべてグラファイトで構築されている。その結果として、不活性 (中性) ガス中の微量酸素及び外乱として混入してくる酸素は赤熱したグラファイト

(C) と反応し一酸化炭素 (CO) に改質される。その関係は式 (43) による。



ただし、式 (43) に関わる平衡定数 $K_{(43)}$ は次式 (44) で見積もられる。

$$K_{(43)} = P_{CO} / (\langle C \rangle \cdot P_{O_2}^{1/2}) \dots\dots\dots (44)$$

ここに、 $\langle C \rangle$ は固体グラファイトの活量を表し $\langle C \rangle = 1$ となる。 P_{CO} と P_{O_2} は、それぞれ一酸化炭素と酸素の分圧である。また $K_{(43)}$ と絶対温度 T とは次の関係にある。

$$\ln K_{(43)} = (13,290 / T) + 10.8 \dots\dots\dots (45)$$

式 (45) から $K_{(43)}$ が求まるので、この値を用いて式 (44) から P_{O_2} を具体的に求めることができる。すなわち、測定により一酸化炭素分圧 P_{CO} がわかれば、この一酸化炭素分圧 P_{CO} と平衡する酸素分圧 P_{O_2} が式 (44) より得られことになる。

表 10 に式 (44), (45) に基づいて得られる炉内一酸化炭素分圧 P_{CO} とそれと平衡する炉内酸素分圧 P_{O_2} の計算結果を示す。ただし表中の分圧の単位は Pa である。また記号 T は雰囲気温度を示す。例えば、炉内温度 1673 K (1400 °C) において炉中一酸化炭素分圧を測定した値が 10 Pa の場合推定される炉内酸素分圧は、 5.6×10^{-20} Pa (5.6×10^{-25} 気圧) と推定できる。

表 10 炉内酸素分圧と一酸化炭素分圧との関係

T	1273K(1000°C)	1473K(1200°C)	1673K(1400°C)
	炉内 CO 分圧 [Pa] と O ₂ 分圧 [Pa] の関係		
1 Pa	3.9×10^{-24}	6.6×10^{-23}	5.6×10^{-22}
3 Pa	3.5×10^{-23}	5.9×10^{-22}	5.1×10^{-21}
10 Pa	3.9×10^{-22}	6.6×10^{-21}	5.6×10^{-20}
100 Pa	3.9×10^{-20}	6.6×10^{-19}	5.6×10^{-18}
1000 Pa	3.9×10^{-18}	6.6×10^{-17}	5.6×10^{-16}

表 10 の炉内酸素分圧は、熱力学平衡計算より求めたもので、この値が実際の炉中雰囲気を示しているかを、ジルコニヤ酸素計を炉中に挿入し、この計器の測定限界の 1273 K (1000 °C) にて炉内酸素濃度を測定した。合わせて、炉内 CO 分圧も測定した。

その結果、炉内一酸化炭素分圧が 3 Pa でジルコニヤ酸素計は、 6.0×10^{-23} を示した。これは CO

分圧から平衡計算より酸素分圧を求めると 3.5×10^{-23} となり酸素計で直読した値とほぼ一致しており表 10 の値はほぼ信頼できる値と判断できる。

以上のことから炉壁をグラファイトのみとすれば、常圧の不活性 (中性) ガス雰囲気において真空法では到達不可能な低酸素分圧の作業環境を達成できることが分かる。このような雰囲気下で金属酸化物が高温に加熱されれば、それらはほとんど酸素と金属に熱かい離するため不活性ガスのみで脱炭・浸炭、そして酸化もしない還元性雰囲気になるのである。

この原理を図 17 のエリンガム図により説明する。なお、図中の記号 M は金属の融点、 \square は金属酸化物の融点、T は金属の変態点、 \square は金属酸化物の変態点をそれぞれ表している。また、左の縦軸は酸素ポテンシャル (標準ギブスエネルギー) を、横軸は温度を示し、さらに P_{O_2} と明示した右の縦軸及び横軸は酸素分圧 [Pa] を示す。

図中の破線 A は高純度の不活性ガスをを用い金属製マッフル炉の中に高純度の不活性ガスを導入した場合の炉内酸素分圧が 10^{-1} Pa (1 ppm) の状態を示している。これから明らかなように高純度の不活性ガスを使用しても 1200 K (927 °C) 以上で酸化銅が銅に熱かい離し還元する程度で、これよりも酸素ポテンシャルの低い酸化物は全く熱かい離しない。

そこで、酸素分圧を低減する手段として真空法

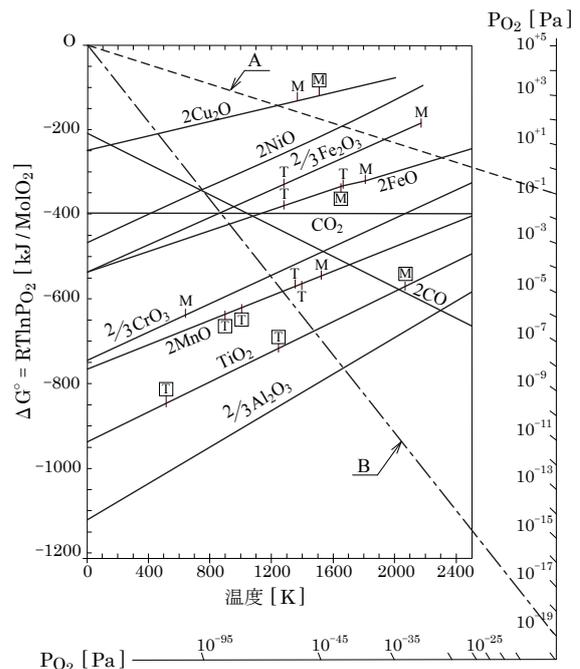


図 17 エリンガム図によるオキシノン理論説明図 (1)

が多く用いられている。また雰囲気炉においては水素や一酸化炭素などの還元性ガスを含む雰囲気が用いられてきた。

しかしながら、このような方法では上述したような様々な不具合を生じる可能性が極めて高く、作業環境にも爆発等の問題がある。これに対し本炉では不活性ガスのみの大気圧雰囲気下で、酸素分圧を 10^{-15} Pa 以下にすることが可能である。例えば炉内酸素分圧が 10^{-18} Pa の場合について考えれば、同図の一点鎖線 B より上にある酸化物はその交点以上の温度ですべて熱かい離し金属に還元することになる。この雰囲気で 1600 K (1327 °C) に加熱された Cr, Mn の酸化物はもちろん Ti のように酸化物が安定な金属まで熱かい離により還元させ得ることが分かる。

一方、雰囲気としての酸素ポテンシャルは 1 気圧を基準として次式のように変化する。

$$\Delta G^\circ = 2.030 RT \log P_{O_2} \dots\dots\dots (46)$$

ここで、 ΔG° は標準ギブズエネルギー変化を、R は気体定数を表す。また、 P_{O_2} は純金属及び純粋酸化物と平衡にある酸素の分圧（平衡酸素分圧）であり、かい離圧と呼ばれ、酸化物の安定性の尺度である。かい離圧が低い金属ほど酸化物が安定で難還元金属と呼ばれる。逆にかい離圧が高い金属ほど還元しやすい易還元金属と呼ばれる。

これをエリンガム図と関連させ、平衡一酸化炭素分圧を一群の線で併記したものが図 18 である。

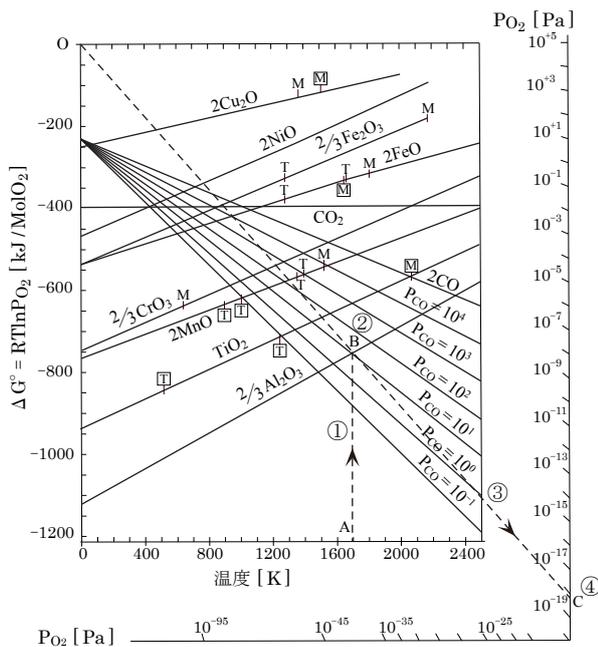


図 18 エリンガム図によるオキシノン理論説明図 (2)

特定の一酸化炭素分圧と平衡する酸素分圧は、次に示す例示のようにして求めることができる。例えば炉内の温度を 1700 K (1427 °C) として 10 Pa の CO と平衡する酸素分圧を知るには図に示すように点 A (1700 K に相当) から立ち上げた垂線①と $P_{CO} = 10^1$ の交点 B ②を求め、さらに原点 O と交点 B を結ぶ線を延長した線③と P_{O_2} 軸との交点 C ④から 8×10^{-19} Pa と求められる。

オキシノン® 炉の詳細については文献^{5)~9)}を参考にしていただきたい。

以上述べたオキシノン® 炉を使用すると

- (1) 炉内構造物に、酸化物断熱材、酸化物耐火材及び金属構造物を一切使用せず、黒鉛系の材料で炉内を構築した。
- (2) C/C ベルトの採用により 2873 K (2600 °C) 以下の高温下でベルト搬送による連続加熱処理が可能である。
- (3) 爆発・燃焼性のない不活性雰囲気のみで加熱処理ができるので安全である。
- (4) 不活性雰囲気中で処理するため、被処理品の浸炭・脱炭現象が生じない。
- (5) 炉圧を常圧稼働できるので、加熱処理金属の蒸発を真空法よりも抑えることができる。
- (6) カーボンポテンシャル等の雰囲気制御が不要である。
- (7) 炉中の酸素分圧を極低圧 (10^{-15} Pa 以下) に保持できるので、極めて難還元性の金属酸化物を熱かい離させ、金属を無酸化状態で取り扱うことができる。

等の利点があり雰囲気理論に則った新しいタイプの雰囲気炉であると言える。

最後にオキシノン® 炉を稼働するにあたっての注意点は、窒化ガスは、窒素と親和力の大きいチタン (Ti)、クロム (Cr) 等は不活性雰囲気にとはならず窒化物を形成するので窒化ポテンシャルも考慮する必要がありアルゴンガスを使用する。

6. 終わりに

雰囲気炉の雰囲気について酸素分圧を主眼に置きおさらいから応用まで述べた。紙面の都合上浸炭雰囲気、窒化雰囲気に関し述べることができなかつたが、本報の内容をまとめると以下のとおりである。

- (1) 酸化・還元の雰囲気は、どのような雰囲気でも炉内酸素分圧すなわち酸素ポテンシャルで考察することができる。
- (2) エリングラム図は、雰囲気炉に携わる技術者にとって力強い味方になる。
- (3) C原子を含まない雰囲気(H₂, N₂, Ar等)には酸素ポテンシャル、窒化ポテンシャルを考慮する。
- (4) C原子を含む雰囲気(CO, CO₂, CH₄等)では、酸素ポテンシャル、浸炭ポテンシャル、窒化ポテンシャルを考慮する。
- (5) 雰囲気理論を三思再考し新しいタイプの雰囲気炉が開発できた。

最後に、長年にわたり雰囲気炉の実務についてとことん教授頂き、オキシノン[®]炉の生みの親でもある関東冶金工業株式会社 高橋進先代会長(故人)に謹んで深甚なる感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud: JANAF Thermochemical Tables Third Edition Part I, II; Volume 14 /1985, Supplement No. 1
- 2) 滝島延雄: 熱処理における雰囲気について; 工業加熱, (一社) 日本工業炉協会, Vol. 34, No2, P4, (1997)
- 3) 神田輝一: 雰囲気熱処理の基礎と応用; 日刊工業新聞社 (2014. 5)
- 4) 河上益夫, 内田荘祐: 金属学会誌; 木炭の冶金反応に関する物理化学的研究(1), Vol. 18, No3, P133, (1954)
- 5) 関東冶金工業(株): 技術資料, OXYNON[®] FURNACE technical document, (2003)
- 6) 高橋 進, 神田輝一: 2600℃級超高温連続炉の実用新技術; Journal of Advanced Science, Vol. 14, No3, (2002)
- 7) 神田輝一: 雰囲気連続炉(オキシノン炉)の開発と実用新技術; Journal of Advanced Science, Vol. 16, No1, (2004)
- 8) 神田輝一, 橋本 巨: 高温連続無酸化雰囲気炉の開発と接合新技術への応用; 日本機械学会論文集, 72 巻, 719 号, C 編 (2006)
- 9) 神田輝一: グラファイトマッフルを備えた新しいタイプの雰囲気連続炉; 素形材, (一財) 素形材センター, Vol. 55, No11, P38-42, (2014)

