

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

関東冶金工業(株) 神田輝一

カーボンペットとエリンガム図という古い技術および考え方を基に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を開発した。この炉は還元ガスである水素や一酸化炭素ガスを使用せず、また真空炉に見るような機械的に炉内酸素分圧を下げることなく、不活性ガスのみを使用し物理化学的に炉内の酸素分圧を下げるものである。本報ではこの雰囲気炉の原理と特徴とを述べ最後に実用化の可能性について解説する。

1. はじめに

物を加熱・冷却する熱プロセスは熱処理と呼ばれ鋼の熱処理作業に留まらず、焼結やろう付等の加熱・冷却のプロセス全てが熱処理の範疇に入る。

その熱処理のなかで、金属表面を無酸化で加熱・冷却する光輝熱処理は工業的に重要な役割を占めている。光輝熱処理の方法としては①雰囲気熱処理、②真空熱処理、③塩浴熱処理に大別される。

雰囲気熱処理は炉中を何らかの雰囲気気で満たし被処理材と雰囲気ガスとの相互反応により光輝熱処理を実現する方法であり、この雰囲気炉には還元ガスである水素ガスを用いる水素炉およびプロパンガスに代表される炭化水素系ガスを変成し、水素ガスおよび一酸化炭素ガスの還元性ガスを含む混合ガスを利用する発熱型雰囲気 (DX[®]) 炉や吸熱型雰囲気 (RX[®]) 炉が一般に知られている。この方法は爆発性でかつ中毒性のガスを用いるという欠点がある。

真空熱処理は真空容器内を真空ポンプで吸引し負圧下で光輝熱処理を行う方法である。しかしこの方法では高温で蒸発し易い金属が飛散してしまう欠点がありメッシュベルト式の連続炉構造を取るのが困難である。

一方、塩浴熱処理は、最近では廃液処理の問題であり見受けられなくなったが、塩化ナトリウム (NaCl) 等に代表される中性塩浴中の液体中で加熱し光輝熱処理を行う方法である。

以上いずれの方法においても共通する点は被処理品の表面を酸素 (空気) と遮断しその中で熱処理すると

いうことであり酸素を制することが光輝熱処理の真髄である。人間が生きていくためには空気は絶対に必要であるが、光輝熱処理では害になるのである。

本解説は雰囲気理論に則り新しいタイプの雰囲気炉を開発したのでその原理と構造、そして実用について解説する。

2. 金属の酸化還元

金属の酸化とは金属の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、還元はその酸化金属が酸素を吐き出し金属になる現象である。還元方法は二つに大別される。

一つは還元剤を用いる方法で、中学時代の理科で水素 (H₂) は還元剤であると習ったかと思う。これは式 (1) で代表されるように酸化鉄中の酸素が水素と反応し水蒸気を生成し鉄になる還元反応である。



これを模式図的に表すと図1のようになる。これが

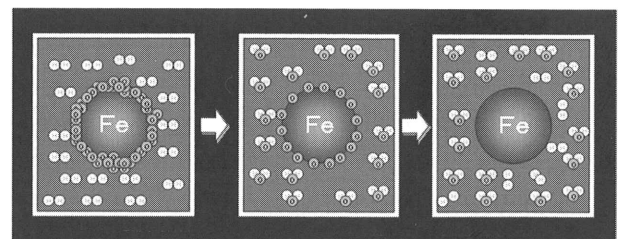


図1 酸化鉄の水素による還元模式図

第一の方法である。還元ガスの代表例は水素 (H₂) および一酸化炭素 (CO₂) である。

次に第二の方法は式 (2) のように低酸素分圧中で金属酸化物を加熱すると酸素が解離 (乖離とも書く) し還元できるというもので、真空熱処理の原理であり図 2 に模式した。



酸化するか還元するかを平衡論的判定は炉内の温度と酸素分圧できまり、金属の種類によって異なる。この時の酸素分圧を平衡酸素分圧という。

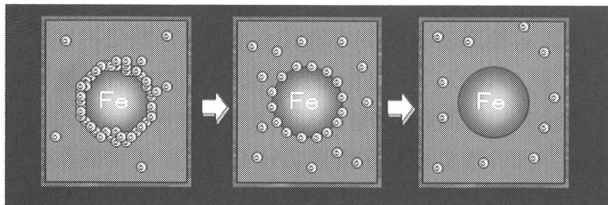


図 2 鉄の熱乖離模式図

900℃における代表的な金属の平衡酸素分圧 [Pa] を表 1 に示す。表中上部に位置する金属ほど還元し易い金属で下部の金属ほど難還元金属である。この表の中で炭素の酸化・還元反応があるがそれより上の金属酸化物は炭素 (炭) を還元剤として還元できる金属であり、大昔から発見され使用されている金属である。一方、アルミ等その炭素酸化反応式の下部にある金属は発見されてから 100 年程度と新しい金属である。これらの相違は金属酸化物が炭素 (炭) で還元できるかどうか起因する。

表 1 900℃における代表的な金属の平衡酸素分圧

反応式	900℃における平衡酸素分圧 [Pa]
4Cu+O ₂ =2Cu ₂ O	6.15 × 10 ⁻³
2Ni+O ₂ =2NiO	2.50 × 10 ⁻⁷
2Fe+O ₂ =2FeO	9.62 × 10 ⁻¹³
2C+O ₂ =2CO	5.98 × 10 ⁻¹⁵
4/3Cr+O ₂ =2/3Cr ₂ O ₃	6.87 × 10 ⁻²⁰
2Mn+O ₂ =2MnO	3.11 × 10 ⁻²²
2Ti+O ₂ =2TiO	9.02 × 10 ⁻³⁴
4/3Al+O ₂ =2/3Al ₂ O ₃	1.43 × 10 ⁻³⁴

本報では、真空手段を用いず大気圧下の雰囲気中で水素を使用せず不活性ガスのみを用い式 (2) の方法で金属を無酸化で光輝熱処理できる新しい雰囲気炉を開発した。以下その雰囲気理論と炉の構造を述べ最後にこの炉を用いた可能性の実例を述べる。

我々はこの加熱設備をオキシノン (OXYNON[®]) 炉と名づけた¹⁾。

3. オキシノン炉の雰囲気理論^{2), 3)}

オキシノン炉の雰囲気理論は、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った原理を利用している。その大きな特徴は、真空手段を取らず不活性ガスのみで常圧で炉内の酸素分圧を極限まで下げられるということである。

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] 以下と極めて低いので直接これを計測することは不可能である。そこで計測の容易な炉内の一酸化炭素分圧の測定値を用いてこれを推測する。

本炉の炉内構造物である断熱材およ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 (3) による。



ここで平衡定数 K_1 は次式で見積もられる。

$$K_1 = P_{\text{CO}} / (<C> \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}) \quad (4)$$

ここに、<C> は固体炭素の活量を表し、<C> = 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り K_1 と絶対温度 T とは次の関係にある。

$$\ln K_1 = (13230/T) + 10.8 \quad (5)$$

式 (5) から K_1 が求まるので、この値を用いて式 (4) 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 P_{CO} と平衡する酸素分圧 P_{O_2} が式 (4) より得られる。

表 2 に式 (4)、(5) 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℃) において炉中一酸化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^{-18} [Pa] と推定できる。

表 2 の炉内酸素分圧は、熱力学平衡計算より求めた

表 2 各温度における炉内 CO 分圧と O₂ 分圧の関係

P_{CO}	T		
	1273K (1000℃)	1473K (1200℃)	1673K (1400℃)
	炉内 CO 分圧と O ₂ 分圧の関係		
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}

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1273K (1000℃) 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} [Pa] 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} [Pa] となり酸素計で直読した値とほぼ一致しており表2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、常圧の不活性ガス中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わかる。この原理は古くはカーボンベットの技術⁴⁾に由来する。

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解離する。

この原理を図3のエリンガム図により以下に示す。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 Tは金属酸化物の変態点をそれぞれ表している。また、左の縦軸は自由エネルギーを、横軸は温度を示し、さらに P_{O_2} と明示した右の縦軸および横軸は酸素分圧を示す。ここで初めてエリンガム図という言葉が出てきたが、詳細は拙著⁵⁾を参考にされたい。エリンガム図は無酸化処理を目的とし考察するとき役に立つ線図であり、これを自分のモノにすると鬼に金棒である。

図中の破線Aは高純度の不活性ガスをを用い金属製レトルトあるいは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] 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1200K (927℃) で酸化銅が銅に熱

解離し還元する程度で、これよりも自由エネルギーの低い酸化物は全く熱解離しない。そこで、酸素分圧を低減する手段として真空法が従来多く用いられてきた。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不具合を生じる可能性が極めて高い。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] 以下に下げることが可能となる。例えば炉内酸素分圧が 10^{-19} [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解離して金属に還元することになる。この雰囲気下で1600K (1327℃) に加熱されたFe、Cr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解離により還元させ得ることがわかる。

一方、各種金属の平衡酸素分圧はギブスエネルギーとして次式のように表すことができる。

$$\Delta G^0 = 2030 RT \text{ Log } P_{O_2} \quad (6)$$

ここで、 ΔG^0 は標準ギブスエネルギー変化を、 R は気体定数を表す。また、 P_{O_2} は各種純金属および純粋酸化物と平衡にある酸素の分圧であり、解離圧と呼ばれ、酸化物の安定性の尺度である。解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。逆に解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、炉内一酸化炭素分圧を一群の線で併記したものが図4である。

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1700K (1427℃) として10 [Pa] のCOと平

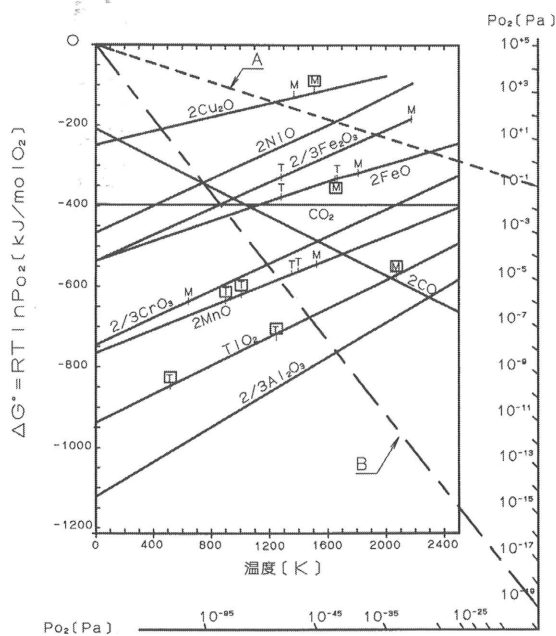


図3 エリンガム図

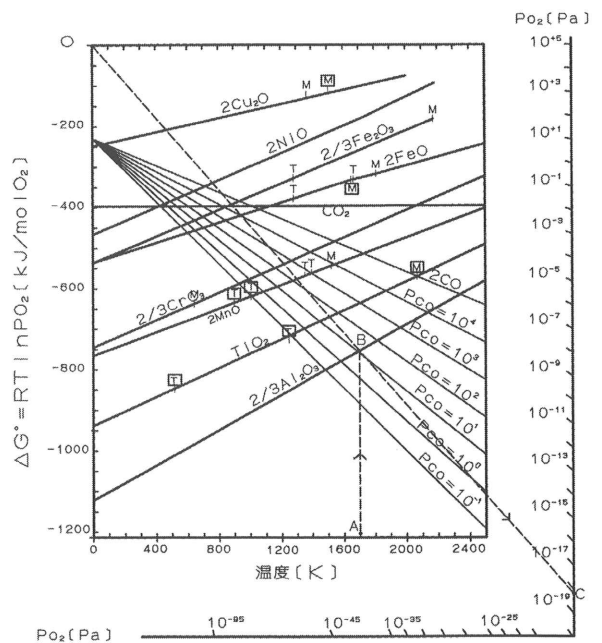


図4 エリンガム図と炉内CO分圧との関係説明図

衡する酸素分圧を知るには図に示すように点A(1700Kに相当)から立ち上げた垂線と $P_{CO}=10^1$ の交点Bを求め、さらに原点Oと交点Bを結ぶ線を延長した線と P_{O_2} 軸との交点Cから 8×10^{-19} [Pa]と求められる。

4. 連続オキシノン炉の構造と特徴

図5に前述の考えに従って設計・試作した炉の横断面図を示す。

ここでA部は入口側従動駆動装置および製品積載エリアであり、これにより製品をベルトに載せ炉内に送り込む部分である。

B部は、炉内雰囲気と外界の空気とを置換する前室と呼ばれる区域である。

C部は、約800℃まで昇温できる予熱室である。

D部は、加熱炉であり、この炉の場合、最高温度2600℃まで昇温することができる。このため、搬送用ベルトはC/Cコンポジット製を用いた。また駆動装置も図に示すように特別なものを使用した。

以上述べたオキシノン炉の特徴は

- (1) 炉内構造物に、酸化物断熱材、酸化物耐火材およ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) 2873K (2600℃)以上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) 可爆性のない不活性雰囲気のみで加熱処理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) 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解離させ、金属を無酸化状態で取り扱うことができる。

等の利点があり新しいタイプの雰囲気炉であると言える。

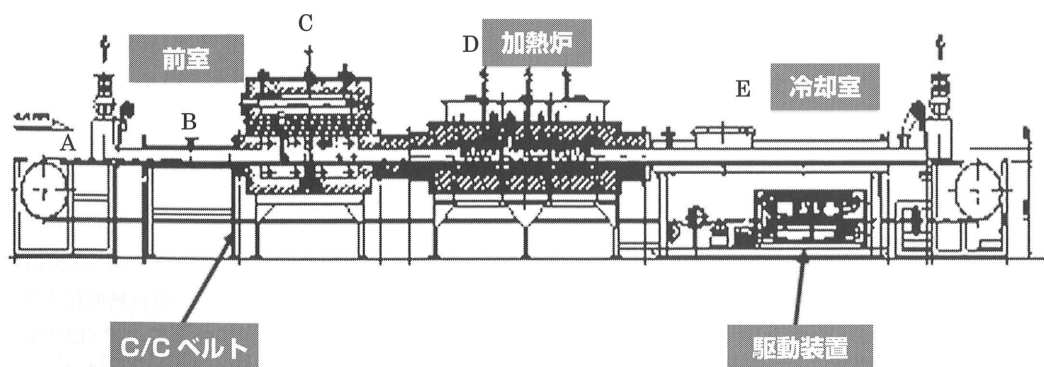


図5 オキシノン炉の横断面図と構成

5. オキシノン炉を使用した処理の実例

5.1 炭素鋼の焼結^{1),2)}

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、か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、強度の面で製鋼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爆性のRX[®]雰囲気ガス(CO、H₂、N₂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なくなったため、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、製品の良化とともにコストダウンにも貢献した。図6に代表的な鉄系焼結品を示す。

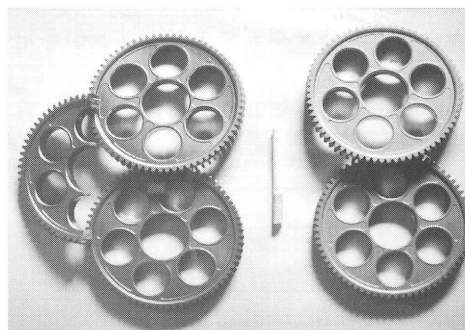


図6 鉄系焼結品

5.2 ステンレス鋼の焼結²⁾

ステンレス鋼の焼結は工業的に非常に困難で、特に高クロム系の粉末は難しく、やむなく真空炉が多用されている。タングステン-ニッケル合金も1400℃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硬合金

の製造に欠かせない方法であるが、常に脱炭のおそれがつ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、連続雰囲気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。

5.3 ステンレスのろう付^{3), 6)}

図7は台湾に納入されオキシノン炉で生産されている熱交換器である。従来、真空炉を使用し、1バッチ600分かけてろう付されていたものが、50個/時間、処理され現在では月産3万個以上の熱交換器を生産して世界各国に輸出されている。

この場合の雰囲気ガスはステンレスの窒化を防ぐためアルゴン雰囲気を使用している。高価なアルゴンガスの使用量を減らすため、特別な構造を出入り口を持っている。

その他、最近話題の自動車用ステンレス製EGRクーラも国内自動車部品メーカーでオキシノン炉を用い生産されている。

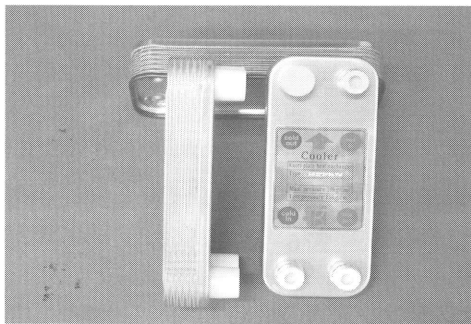


図7 ステンレスろう付製品

5.4 アルミ製熱交換器のろう付^{7)~10)}

最近、600℃付近でろう付するアルミの熱交換器のろう付炉にもこのオキシノン炉の能力が発揮できることが判明した。

アルミのろう付は、非腐食性フラックスを使用し、そのフラックスの酸化およびアルミの保護のため窒素雰囲気が満たされ酸素濃度が50ppm以下の金属マッフルの中でろう付処理がされている。600℃付近の加熱なので対流加熱が理想であるが、対流加熱にするところの低酸素雰囲気が保持できないという欠点があった。

ところが驚くことに、マッフルをグラファイトのオキシノン炉タイプにすると、対流加熱でも炉内の酸素濃度が、10ppm以下に維持することができ対流加熱が実現できるため加熱能力がアップし従来製品の処理量を2倍以上にすることが可能になった。

なお、最近トレンドになっているノンフラックスアルミろう付においてもこの炉が有効に機能することがわかった。現在実用炉の開発に向け研究開発中である。

その他、軽金属のチタンについてもろう付ができることを確認した^{11), 12)}。

6. まとめ

以上述べたように不活性雰囲気のみで連続的に熱処理ができる新しいタイプの連続雰囲気炉（オキシノン[®]）について述べた。今回紹介することができなかったが、セラミックスを含めこの炉を使用し世界中でいろいろな分野の製品が製造され産業界に貢献している。

熱処理雰囲気は目には見えないが非常に重要なアイテムである。この雰囲気の見える化にも取り組み成功を取めた。紙面の都合上述することができなかったが文献1)にこれを含め雰囲気について系統的にまとめ解説しているので興味のある読者は読んでいただきたい。

参考文献

- 1) 関東冶金工業(株)：技術資料, OXYNON[®] FURNACE technical document, 2009-10
- 2) 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, 16 (1) (2004) p7-11
- 3) 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, C編, 72 (719) (2006-07) p2332-2329
- 4) 河上益夫, 内田荘祐：木炭の冶金反応に関する物理化学的研究；金属学会誌, B15 (8) (1951) p46-49
- 5) 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)
- 6) 神田輝一：雰囲気連続炉（オキシノン炉）の開発とそれを用いたろう付新技術；工業加熱：日本工業炉協会誌, 42 (4) (通号 250) (2005-07) p25-31
- 7) 神田輝一, 小西英一郎：新型ろう付炉によるアルミニウムの高速ろう付技術の開発；軽金属溶接：軽金属溶接協会誌, 42 (9) (通号 501) (2004-09) p440-455
- 8) 神田輝一, 橋本巨：低酸素雰囲気炉によるアルミニウムろう付の研究；軽金属溶接：軽金属溶接協会誌, 45 (9) (通号 537) (2007-09) p431-437
- 9) 神田輝一：グラファイトマッフルを備えたアルミろう付炉の開発；工業加熱：日本工業炉協会誌, 50 (5) (通号 299) (2013-09) p1-8
- 10) 神田輝一：最新アルミニウムろう付設備；軽金属溶接：軽金属溶接協会誌, 52 (3) (通号 615) (2014-03) p98-105
- 11) 神田輝一, 有賀正, 橋本巨：連続無酸化雰囲気炉による工業用純チタンのろう付；軽金属：57 (12) (2007) p578-582
- 12) 神田輝一：連続無酸化雰囲気炉によるチタンのろう付け；チタン：日本チタン協会 [編]；59 (2) (2011-04) p126-133