

雰囲気炉における炉気の可視化と雰囲気管理 (第一報)

神田輝一*

1. はじめに

熱処理とは“加熱と冷却の連続工程が対をなし材料の性質を変化させる処理”といえる。この意味からすると鋼の熱処理にとどまらず、焼結、焼成及びろう付等の熱加工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るのである。そして熱処理を実施する設備が熱処理炉である。

熱処理炉において、炉内に何らかの雰囲気を導入し被処理物と雰囲気ガス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。

本報では、エリンガム図を用いた各種雰囲気炉における炉気の可視化と雰囲気管理について述べる。

第一報では、まず熱処理雰囲気の概要を述べ、次に雰囲気の可視化の原理とエリンガム図について解説し、最後に雰囲気可視化炉の構成について述べる。第二報以降では各種雰囲気炉の炉気の可視化の実務について述べる。

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酸素ポテンシャルに換算でき、そ

れをエリンガム図上に見える化できることが理解できると思う。

2. 热処理雰囲気

熱処理の三大要素は温度、時間そして雰囲気である。図1-1に示すように温度、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。このため雰囲気管理は抽象的であり難しいとされている。



図1-1 热処理の三大要素

* 関東冶金工業株式会社 技術開発室 K. Kanda

表 1-1 に一般に言わさ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 (Cr) やチタン (Ti) 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 (Ar) 等の不活性ガスは還元性がないと考えられているが、オキシノン® 雰囲気では 100% 窒素 (N₂) 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) 脱炭性ガスは酸化性ガスのみといわれているが、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・酸化性雰囲気を議論する。
- ◎ 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。

表 1-1 化学特性による雰囲気の分類

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

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（以下導入ガスと表す）と呼び、その導入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。

すべての雰囲気を後述する酸素ポテンシャルで論じる。

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® 雰囲気については第二報で詳細を述べる。

3. 導入ガスの種類

雰囲気炉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やタンク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内で燃焼させ 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熱処理雰囲気として用いる変成ガスがある。

この方法で作られた導入ガスは雰囲気熱処理用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®) と吸熱型変成ガス (RX®) とがある。

発熱型変成ガス (DX®) 雰囲気の可視化については第三報で詳細を述べる。

4. エリンガム図

エリンガム図は 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精錬等の業界で以前から使われていたが、熱処理関連で利用されるようになったのはつい最近のことではないかと思う。これはエリンガム図の利用価値が大きいことを示している。

これを読み取り使いこなせば、雰囲気熱処理

関連技術者にとっては、鬼に金棒である。

4.1 平衡酸素分圧

金属と言ってもさまざまな種類の金属があり、金 (Au) や銀 (Ag) のように空気中で加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。

一般に金属酸化物 M_xO_y の酸素 1 モルあたりの生成反応は式 (1-1) のように表すことができる。

この式は、純金属 M が 1 モルの酸素と化学反応し 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 $K_{(1-1)}$ は式 (1-2) になる。

$$K_{(1-1)} = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} \cdot P_{O_2}} \quad (1-2)$$

但し、 a は活量を、 P_{O_2} は酸素分圧を示す。

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 として良いので、 $a_{M_xO_y}^{2/y} = 1$, $a_M^{2x/y} = 1$ となる。

すなわち式 (1-2) は式 (1-3) のように単純な酸素分圧の逆数になる。

$$K_{(1-1)} = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (1-3)$$

式 (1-3) より

$$P_{O_2} = \frac{1}{K_{(1-1)}} \quad (1-4)$$

ここで P_{O_2} は平衡酸素分圧といわれ、純金属および純粋酸化物と平衡にある酸素の分圧である。

この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 (1-1) 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 (1-4) 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。

4.2.1 エリンガム図の副尺

(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線の左縦軸の値 $RTlnP_{O_2} (\Delta G_x^o)$ 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。

$$P_{O_2} = 1 [\text{atm}] の線は (Rln 1) \times T \Rightarrow RTlnP_{O_2} = 0$$

$$P_{O_2} = 10^{-1} [\text{atm}] の線は (Rln 10^{-1}) \times T$$

$$\Rightarrow RTlnP_{O_2} = -1 \times 19.14 T = -19.14 T [\text{J/mol}]$$

$$P_{O_2} = 10^{-2} [\text{atm}] の線は (Rln 10^{-2}) \times T$$

$$\Rightarrow RTlnP_{O_2} = -2 \times 19.14 T = 38.28 T [\text{J/mol}]$$

$$P_{O_2} = 10^{-3} [\text{atm}] の線は (Rln 10^{-3}) \times T$$

$$\Rightarrow RTlnP_{O_2} = -3 \times 19.14 T = 57.42 T [\text{J/mol}]$$

というように次々とし、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}) に見合って引けることになる。

ここで一般に Y 軸の $\Delta G^o = RTlnP_{O_2}$ を標準自由エネルギーと呼ぶ。

(2) P_{CO} / P_{CO_2} 目盛

同様に次式から P_{CO} / P_{CO_2} 目盛を作成することができる。



熱力学データより

$$\Delta G^o = -560,000 + 173 T \quad (1-6)$$

式 (1-5) の平衡定数はで $K = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}$ あり、

$\Delta G^o = -RTlnK$ の関係より

$$\Delta G^o = 2RTln\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right) + RTlnP_{O_2} \quad \text{ゆえに}$$

$$RTlnP_{O_2} = \Delta G^o - 2RTln\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right) \quad (1-7)$$

式 (1-7) の左辺はまさにエリンガム線図の Y 軸になることがわかる。そして式 (1-7) に様々な $\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)$ 比の値を代入することにより T の関数 $RTlnP_{O_2}$ の一次式の直線が引けることになる。

(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。



熱力学データより

$$\Delta G^o = -483,600 + 89 T \quad (1-9)$$

式 (4-26) の平衡定数は $K = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}$ であり、

$\Delta G^o = -RTlnK$ の関係より

$$\Delta G^o = 2RTln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) + RTlnP_{O_2} \quad \text{ゆえに}$$

$$RT\ln P_{O_2} = \Delta G^\circ - 2RT\ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (1-10)$$

式(1-10)の左辺はエリンガム線図のY軸になることがわかる。そして式(1-10)に様々な($\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$)の値を代入することによりTの関数である $RT\ln P_{O_2}$ の一次式の直線が引けることになる。

代表的な金属のエリンガム図を図1-2に示す。ただし右下がりの茶色線はカーボンが酸化するか還元するかの線でありこの線と交差する金属はその温度以上でカーボンにより還元可能である。

エリンガム図については文献1に詳細解説されている。

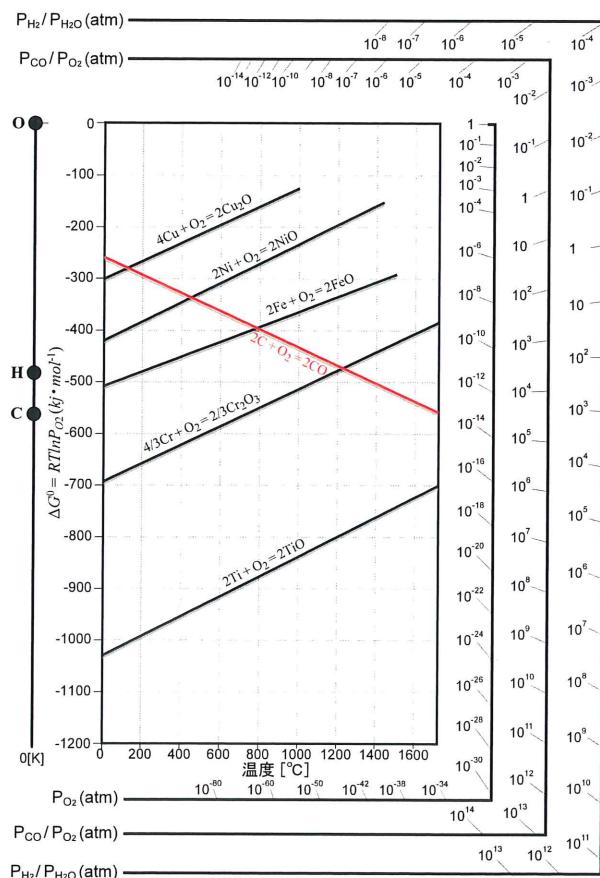


図1-2 代表的金属のエリンガム図

4. 可視化の原理とエリンガム図

エリンガム図は横軸に温度、縦軸に標準ギブスエネルギーを取る。ここで縦軸の標準ギブスエネルギーは、

$$\Delta G^\circ = RT\ln P_{O_2}, \quad (1-11)$$

で表せる。すなわち標準ギブスエネルギー変化とTの関係を図に表したもののがエリンガム図であることは先に述べた。

エリンガム図を用いれば雰囲気成分から各種金属が酸化するか還元するかを読み取れるが、その都度、線を引き酸素分圧を読み取る必要がある。

このエリンガム図を利用しパネル上に現在の標準ギブスエネルギーを表示し、雰囲気の見える化を実現させた。

エリンガム図の見方を模式図1-3によって説明する。この模式図は鉄(Fe)について示しており、赤く塗りつぶした領域に雰囲気があると鉄は酸化反応が進む。逆に、青く塗りつぶした領域に雰囲気を保持すると還元域に入り酸化鉄は還元する。

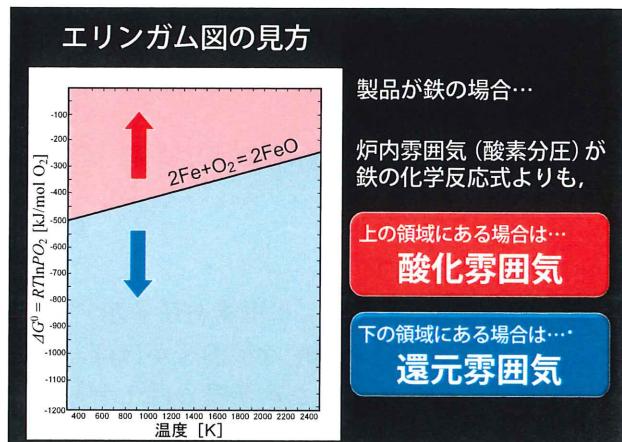


図1-3 エリンガム図の見方

この縦軸の ΔG° を標準生成ギブスエネルギーといい ΔG_f° で表す場合もある。また、式(1-11)は酸素分圧の関数となっておりこれを酸素ポテンシャルと呼ぶ場合もある。なお、文献によっては標準反応ギブスエネルギーと書いてある場合も見かける。

すなわち、 ΔG° の名称は、

- ① 標準ギブスエネルギー
- ② 標準ギブスエネルギー変化
- ③ 標準生成ギブスエネルギー
- ④ 標準生成自由エネルギー
- ⑤ 酸素ポテンシャル

以上のように書籍及び文献等でいろいろな名称で呼ばれているため混乱を招く結果となっているが、雰囲気熱処理においては酸素ポテンシャルのほうが親しみやすいと考える。

すなわち、エリンガム図の縦軸は、

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ = \text{酸素ポテンシャル}$$

であり、本解説では以降、酸素ポテンシャルと呼ぶことにする。

なお、文献1)～文献2)にエリンガム図の詳細及び ΔG^o (酸素ポテンシャル)の計算の詳細が記載されている。

5. 霧囲気可視化炉の構成

熱処理炉の霧囲気をリアルタイムに見える化した熱処理システムは、下記の構成を所有する。すなわち、

- A) 被処理材料を熱処理する霧囲気熱処理炉
- B) 霧囲気ガスを供給するガス供給装置
- C) センサからの情報をもとにガス供給装置の制御を行う制御システム

そして図1-4の制御システムの詳細なブロック図に示すように各センサからの情報を参照し、熱処理炉内の霧囲気の酸素ポテンシャルを算出する酸素ポテンシャル演算部Dを有し酸素ポテンシャルを霧囲気温度に対応してエリンガム図上に表示する表示データ生成部Eと管理範囲を含む表示データを生成する表示部Fから構成されている。

6. まとめ

以上、熱処理霧囲気とエリンガム図の概略を解説し、最後にエリンガム図を利用した霧囲気炉の炉気可視化について原理原則を述べた。

なお、このシステムに関しては国内及び海外での特許取得済みである。

第一報以降は、具体的な霧囲気炉の炉気の可視化について実例を挙げて説明する。

— 参考文献 —

- 1) 神田輝一：霧囲気熱処理の基礎と応用；日刊工業新聞社(2014.5)
- 2) 神田輝一：霧囲気炉のための炉気再思三考(後編)；工業加熱、(一社)日本工業炉協会、Vol. 52. No3, (2015.5)

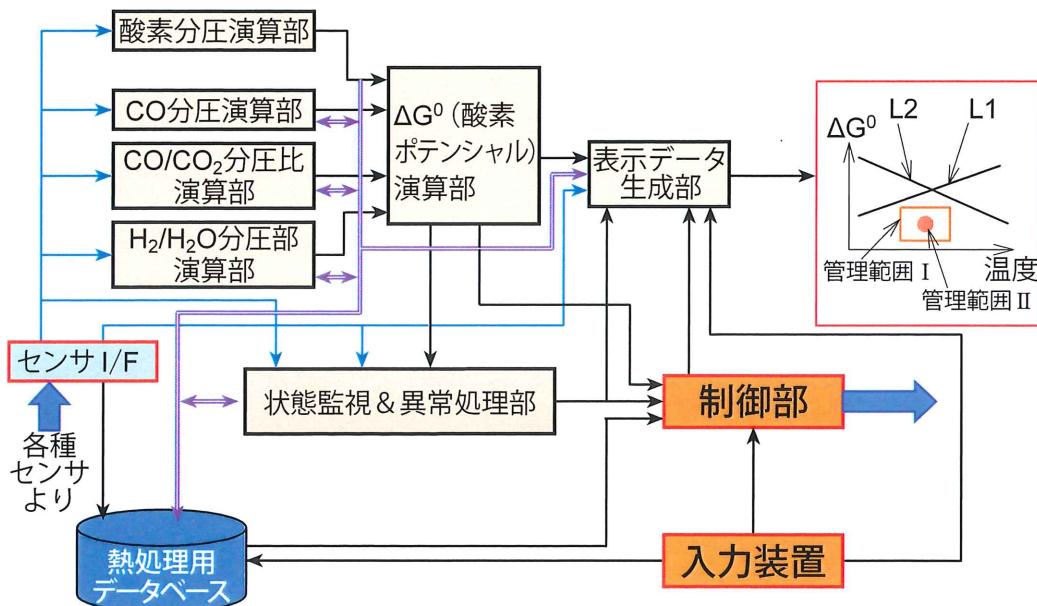


図1-4 制御システムの詳細なブロック図



雰囲気炉における炉気の可視化と雰囲気管理 (第二報)

坂本 夏美*

1. はじめに

あらゆるものがネットにつながる IoT (Internet of Things) という言葉も聞き慣れてきたが、スマートホンを活用した炉の稼働状況の遠隔監視、また故障予知や制御・設備保全を高めていくものまで IoT の波は多岐に亘っている。

どのようにしてこの IoT の流れを取り込み、設備の機械化・自動化を進め、省エネ・生産性 UP に繋げていくのかは各社の大きな課題である。その中で我々が目を付けたのは、炉の「雰囲気」を見る化することである。これまで連続炉の運転管理、特に炉内雰囲気のパージ状況の判断などは、専ら熟練者に頼っていたのが現状である。炉の扱いに不慣れなオペレータであっても、雰囲気の状態をより見やすく、理解しやすく表示することによって、安定した運転管理が行える環境を作ることが必須であると考えた。

第一報では、炉気の可視化の原理とエリンガム図の成り立ちについて述べている。エリンガム図とはある雰囲気中において、所定の金属が酸化と還元のどちらの反応に進むのか読み取ることがで

きるグラフをいう。逆にいえば、どのような状態の雰囲気を選べば光輝熱処理を行えるのかを示す指標となる。

我々は、エリンガム図を利用した雰囲気炉の炉気可視化システムを開発した。このシステムにより、表示装置上にエリンガム図と管理範囲、及び熱処理炉の運転状態を表示することができ、熱処理炉の雰囲気の状態をエリンガム図の観点からリアルタイムで監視することができる。

第二報の本報では実際の設備でどのように実施及び活用することができるか、オキシノン炉(低酸素分圧雰囲気連続炉)を例に解説する。

2. オキシノン[®]炉(低酸素分圧雰囲気連続炉)とは

写真 2-1 にオキシノン炉の全体図を示す。オキシノン炉とは、炉内雰囲気に不活性ガスのみを使用し、炉内圧は常圧のままで炉内の酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー)を 10^{-20} [Pa] 以下まで下げるができるオリジナルの熱処理設備である。その名の通り、炉内の雰囲気中に酸素がほとんど存在しない。そのイメージを図 2-1

* 関東冶金工業株式会社 技術開発室 N. Sakamoto

に示すが、オキシノン炉の炉内雰囲気残留酸素分子量は、1個以下／500ccになる。

以下にオキシノン炉の特徴を述べる。



写真 2-1 オキシノン® 炉外観全体図



図 2-1 オキシノン® 炉内の酸素量のイメージ
(500 ccあたりの酸素分子数の比較)

(1) 炉内構造物

炉内構造物はグラファイト系材料で構成されている。金属酸化物で構成された耐火レンガは低酸素分圧雰囲気中にさらされると、酸素を遊離して雰囲気に悪影響を及ぼす。そのため、本炉の炉内構造物である耐火物及び断熱材をすべてグラファイト系材料で構築することで、炉内雰囲気への酸素汚染を抑制している。また、アルミナ等の耐火レンガは1500 °C以上では相対比強度が極端に低下するのに対し、グラファイトは2400 °Cまで徐々に強度が増す傾向にあり、この点もグラファイト系材料を採用した要因の一つである。

(2) 炉内雰囲気

オキシノン炉の場合、炉内の雰囲気は不活性ガスの窒素(N₂)またはアルゴン(Ar)を使用する。炉内構造物をグラファイト系材料とすることで、炉内に供給される不活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)と反応して一酸化炭素(CO)に改質され炉

外に排出される。その結果炉内酸素分圧は極限まで下がるのである。その関係を図2-2及び式(2-1)に示す。



図 2-2 グラファイト系炉内構造物の役割



ここで平衡定数 $K_{(2-1)}$ は次式で見積もられる。

$$K_{(2-1)} = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2}} \quad (2-2)$$

P_{CO} と P_{O_2} はそれぞれ一酸化炭素と酸素の分圧を表している。また、 $K_{(2-1)}$ と絶対温度 T とは次の関係にある。

$$\ln K_{(2-1)} = \left(\frac{26581.7}{T} \right) + 21.6 \quad (2-3)$$

式(2-3)より $K_{(2-1)}$ を求め、この値を用いて式(2-2)より P_{O_2} の値を具体的に求めることができる。すなわち、炉内の一酸化炭素分圧 P_{CO} を測定し式(2-2)を用いて算出することで、その一酸化炭素分圧と平衡する酸素分圧を求めることができる。

表2-1に式(2-2), (2-3)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。表中の分圧の単位は[Pa], 記号[T]は雰囲気温度を示す。これによると例えば、炉内温度1400 °Cにおいて炉中の酸素分圧を測定した値が10 [Pa]の場合、炉内酸素分圧は、 5.6×10^{-20} [Pa] (5.6×10^{-25} atm)と推定できる。

表 2-1 炉内酸素分圧と一酸化炭素分圧との関係

P _{CO}	1273 K(1000 °C)	1473 K(1200 °C)	1673 K(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}

このように雰囲気中の酸素分圧が極限まで少くなり、金属酸化物などの表面から酸素が吐き出される熱解離現象を発生させることで被処理材料

を還元し、光輝熱処理を実現している。これにより水素などの爆発性ガス、COなどの燃焼性のガスを使用することなく、不活性ガスのみで安全に光輝熱処理を実施できる技術を確立した。

グラファイト系炉内構造物はその微少部分が一酸化炭素に転化することになるが、適切な炉構造の設計と遊離酸素の少ない雰囲気ガスを使用することにより、長期間にわたり安全な運転を行うことが可能である。

(3) 炉内圧力

オキシノン炉の炉内圧力は大気圧とほぼ同じ常圧で操業する。酸素分圧を低減する手段として真空法が有効であるが、蒸着の表面処理に利用されることもあるように、高温真空下では図2-3に示すように、Crは1000°Cで蒸発し始めてしまう。一方、オキシノン炉では大気圧とほぼ同じ常圧で熱処理が行えるため、2600°Cまで脱Cr現象はほとんど見られない。

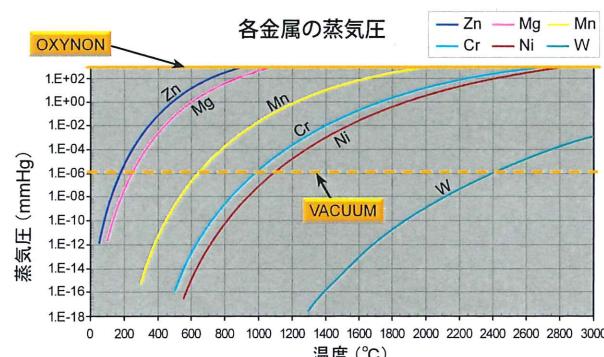


図2-3 各金属の蒸気圧

(4) 使用可能温度域

オキシノン炉は、炉内構造物にグラファイト系材料の耐火物・断熱材及びヒーターを採用したことで、2500°Cの高温域でも安定した操業が可能である。

(5) 搬送ベルト

連続炉では種々の搬送方式が採用されているが、オキシノン炉は原則としてベルト方式を採用している。1150°C以下の温度領域では耐熱金属製ベルト(以下金属ベルト)を使用することもできるが、1150°C以上の高温域ではその強度を保つことが難しい。この課題を解決するために、高温域ではC/Cコンポジット製ベルト(以下C/Cベルト)を採用了した。

C/Cベルトと金属ベルトの比較を表2-2に示す。C/Cベルトの質量は金属ベルトの約1/4であり、最高使用温度は2600°Cの超高温域に到達する。高温引張強度においては1100°Cでの比較で金属ベルトの約18倍の負荷荷重に耐えることができる。

その他、C/Cベルトは熱膨張係数及び摩擦係数も金属ベルトより低く、クリープが生じにくいため、高温・高荷重での搬送に適している。

表2-2 C/Cベルトと金属ベルトの比較

名称	耐熱(金属)ベルト	C/Cベルト
ベルト写真		
最高使用温度	1150°C	2600°C
ベルト自重	24 kg/m ²	5.2 kg/m ²
摩擦係数	0.6	0.1
クリープ	有	無
膨張係数	16×10^{-6}	4×10^{-6}
引張強度	常温 1100°C 2500°C	1029 kg 35.7 kg —
		560 kg 674 kg 840 kg

3. オキシノン®炉の炉気の可視化コンセプト

オキシノン炉における課題として、炉内の酸素分圧が 10^{-20} [Pa]と極低圧の状態が継続的に保持されるため、通常酸素分圧の測定に用いられる[ppm]オーダーの酸素濃度計では正確な値を測定することができない。超低濃度用[ppb]オーダーの酸素濃度計は高価なため、導入へのハードルが高い。そのため前述したように、炉内の一酸化炭素分圧(P_{CO})を[ppm]オーダーの一酸化炭素濃度計を使用して測定し式(2), (3)を用いて算出することで、その一酸化炭素(P_{CO})と平衡する酸素分圧(P_{O_2})を算出し求めている。

しかしながら、ある一瞬の雰囲気中の一酸化炭素分圧(P_{CO})を元にその都度計算を行う手間や、エリンガム図の副尺から数値を読み取る煩雑さがあった。酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー) ΔG° を縦軸に、そして現在の熱処理温度を横軸にとり、エリンガム図のパネル上に点として常時表すことにより、現在の処理温度と雰囲気の状態をリアルタイムに確認することができる。

4. オキシノン[®] 炉における酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー)算出方法

酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー)の求め方には何通りかのアプローチ方法があり、炉の特性、処理内容によってどの計算式を使用するか選択してほしい。オキシノン炉における酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー)は、炉内酸素分圧より次の通り算出できる。

$$\Delta G^o = R T \ln P_{O_2} \quad (2-4)$$

$CO-O_2$ 間反応より



ΔH^o 標準エンタルピ変化と ΔS^o 標準エントロビ変化を確認する。

$$\Delta G^o_{(2-5)} = \Delta H^o - T \Delta S^o = -221000 + 179.6 T \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2-6)$$

$$\Delta G^o = R T \ln P_{O_2} = \Delta G^o_{(2-5)} - 2 R T \ln P_{CO} \quad (2-7)$$

ここで、 ΔG^o : 酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー), R : 気体定数 8.314 [J/k·mol], T : 絶対温度 [K], P_{O_2} : 酸素分圧, P_{CO} : 一酸化炭素分圧である。

5. オキシノン[®] 炉の見える化システム

5.1 システムフローチャート

図 2-4 はオキシノン炉見える化システムフローチャートであり炉内構造物である耐火物・断熱材及びヒーターをすべてグラファイト系材料で構築し、不活性ガスを保護ガスとして用いた炉の炉内雰囲気を監視するシステムを示す。

炉内温度を測定している熱電対を接続している温度調節計、一酸化炭素濃度計からのセンサ情報を参照して酸素分圧(P_{O_2}) 及び ΔG^o を演算処理装置(シーケンサ)にて演算し、表示装置(タッチパネル)に表している。

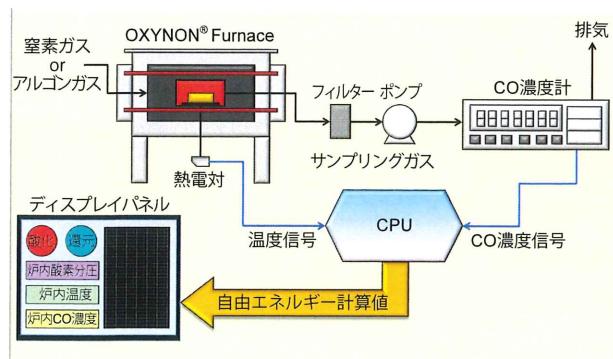


図 2-4 オキシノン[®] 炉見える化システムフローチャート

5.2 画面構成

5.2.1 エリンガム図画面

図 2-5 及び図 2-6 は炉内雰囲気を監視するためのエリンガム図画面である。グラフは横軸に温度、縦軸に酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー)をとる。デジタル標記には、雰囲気監視をしている炉内温度(°C)、一酸化炭素濃度[ppm]及びシーケンサにて演算処理された全圧 1 atm とした時の炉内酸素分圧[atm]と酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー)[kJ·mol⁻¹]が表示される。酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー)はエリンガム図上に点の形で常時プロットされる。

炉内雰囲気がエリンガム線より上側の領域では、炉内酸素分圧 > 平衡酸素分圧となり、反応は反応式の右側に自然に進み(酸化反応)、酸化物が安定な領域となる。反対に、雰囲気がエリンガム線より下側の領域では、炉内酸素分圧 < 平衡酸素分圧となり、反応は反応式の左側に自然に進み(還元反応)、金属が安定な領域となる。

熱処理温度 1200 °C、不活性雰囲気の際の

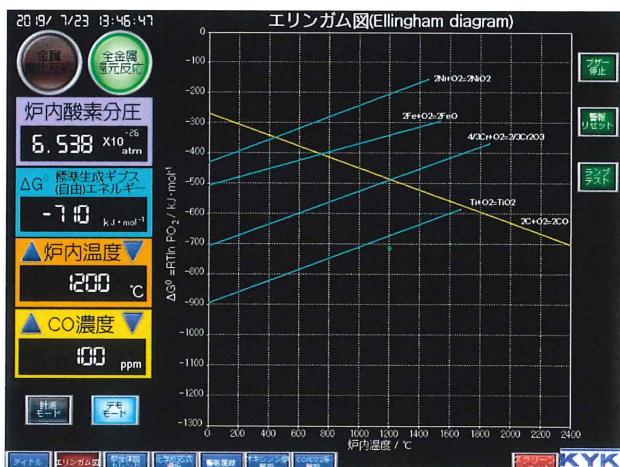


図 2-5 オキシノン[®] 炉エリンガム図／通常画面

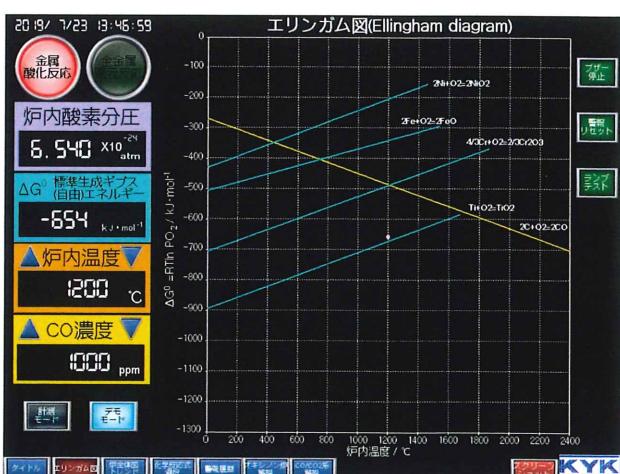


図 2-6 オキシノン[®] 炉エリンガム図／アラーム画面

$Ti + O_2 = TiO_2$ で示した直線では、図 2-5 に示すように CO 濃度が 100 [ppm] の場合、炉内の雰囲気が Ti のエリンガム線より下側の領域にいるため、還元方向に反応が進むことになる。一方、図 2-6 に示すように、CO 濃度が 1000 [ppm] となり炉内雰囲気が悪化すると炉内の雰囲気が Ti のエリンガム線より上側の領域に移動するため、酸化方向に反応が進むことがわかる。

5.2.2 金属酸化物の化学反応式選択画面

図 2-7 は化学反応式の表示有無を選択するための画面である。通常のエリンガム図には、図 2-8 に示すように、多様な金属酸化物及び酸化物系のセラミックスの酸素ボテンシャル（標準生成ギブスエネルギー）がグラフ化されているが、中には被熱処理品には含まれていない元素も記載されている。そのため、製品に関係ある化学反応式のみを自由に選択できるように改良した。例えばステンレス系材料及びチタン系材料の異種金属接合を行う場合であれば、Fe, Cr, Ni, Ti などに対して雰



図 2-7 化学反応式選択画面



図 2-8 多数化学式選択時オキシノン® 炉エリンガム図画面
(図 2-7 に対応)

囲気がどのような状態であるか分かれば、安定した管理を行うための指標にできる。図 2-9 に Fe, Cr, Ni, Ti のみを選択した化学反応式選択画面を示す。図 2-5 及び図 2-6 がこれに対応するエリンガム図画面となる。

また、標準で組み込まれている元素以外でも、希望があれば追加することができ、前述したように ON/OFF で画面表示の有無の選択もできる。多品種に対応できるように、被処理材料ファイルとして炭素鋼、合金元素を含む鋼など材料の指定のみで元素選択を連動させることも可能である。



図 2-9 化学反応式選択画面 (図 2-5 及び図 2-6 に対応)

5.2.3 管理範囲

管理範囲は段階を持たせて指示することで、的確に炉の状況を把握することができる。例えば、

- ① 第一範囲：正常な運転領域
- ② 第二範囲：正常は運転範囲から外れているが許容範囲となる運転領域
- ③ 第三範囲：管理範囲を逸脱し製品に不良が発生する可能性がある、または熱処理炉の運転を停止する必要がある領域

この際の閾値は、炉内制御温度及び酸素ボテンシャルのそれぞれで設定できる。

これらの閾値はプロセス制御ファイルとして具体的な熱処理名と共に登録しておくことで、被処理材料を選択する際、自動的に入力される。

上記のように雰囲気見える化するのみであれば、温度センサ、CO 濃度計などの各種センサ、演算処理装置 (CPU)、無線 LAN などの通信回線、制御部などで構成できる。

5.2.4 雰囲気制御

下記機能も搭載することが可能である。

- ① 適正な管理範囲を定め、入力した閾値から炉内雰囲気が外れることがあった場合、警報で周囲に異常を知らせる。
- ② 警報情報は通信回線を介して離れた場所にある端末装置にリアルタイムに送信する。
- ③ 何らかの異常が発生した際に、ガス量及び温度制御によって、雰囲気を閾値内に戻し安定させるようフィードバック制御が働く。または炉を安全に停止させることができる。

具体的には、製品に付着した加工油などによりCO濃度が上昇し、雰囲気が悪化した際には、流量調整バルブを制御し不活性ガスの流量を大きくする。これにより、発生しているCOガスを希釈し、より早く炉外へ排出することで雰囲気の状態を改善することが可能である。また、炉内の雰囲気が閾値内に戻り、一定時間安定した運転を確認した後不活性ガス量を規定値に戻すことで、最低限の負担で異常雰囲気に晒される製品を減少させることができる。さらに、雰囲気異常をいち早く察知し搬送装置を制御することで、新たな被処理品の投入を抑制できる。

事前に設定したプロセス条件を選択すれば、雰囲気量や附属のヒーター及び搬送装置を一括管理することが可能であり、安全性の向上と共に省エネに大きく貢献することができる。

7.まとめ

雰囲気の見える化パネルは、だれでも雰囲気の状態がわかるようにとの目的で開発が始まった。

なぜその雰囲気での熱処理が必要なのか、これまで一部感覚で引き継がれてきたものをより理論的・多角的にとらえるきっかけとしても利用価値があるのではと期待している。

今回は、オキシノン炉（低酸素分圧雰囲気連続炉）を題材に解説したが、雰囲気の見える化システムは多様な雰囲気に対応している。指定の分析装置とパネルさえあれば、どのような炉でも雰囲気を見える化することができる。「温度」「時間」に加え「雰囲気」についてもデータを蓄積することで、ノウハウが見える形で蓄積され、技術力の向上に繋がることを確信して、更なる改良に励みたい。

—参考文献—

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）

神田輝一：雰囲気炉のための炉気再思三考（後編）；工業加熱，（一社）日本工業炉協会，Vol. 52. No3, (2015.5)

雰囲気炉における炉気の可視化と雰囲気管理 (第三報)

二 宮 崇*

1. はじめに

雰囲気炉において光輝熱処理を行う場合、炉内雰囲気中の残留酸素分圧(P_{O_2})が大きな影響を与える。酸素分圧を下げる還元性ガスとして水素(H_2)及び一酸化炭素(CO)分圧があり、酸素分圧を上げる酸化性ガスは水蒸気(H_2O)及び二酸化炭素(CO_2)がある。この酸化性ガスと還元性ガス分圧のバランスにより光輝熱処理が成り立っている。

一般に酸化性のガスはコストが安く、還元性のガスはコストが高いため被処理品の材質により適切な雰囲気を選択することが肝要である。

光輝熱処理炉に供給されるガスとして窒素(N_2)などの中性ガス、そして水素(H_2)等の還元性ガスなどボンベやタンクで供給される単純ガス(産業ガス)がある。一方、炭化水素系ガスと空気より変成された導入ガスも多用されている。これらの導入ガスが炉内温度で再平衡し所定成分の割合となり雰囲気ガス組成となる。所定の熱処理温度で、この雰囲気ガスと被処理品とが反応し表面の特性を付与することとなる。これが雰囲気熱処理である。

ここで酸素分圧を下げる作用がある還元性ガスの一種である変成ガスにおいて成分中の一酸化炭素(CO)がステイニング(煤の析出)や浸炭を起こす可能性がある。また同じく還元性ガスである水素を多用するとランニングコストが高くなり好ましくない。

一方、酸化性ガスが多いと酸化や脱炭の原因となる。このため熱処理炉内の雰囲気ガス成分を精度良く制御し、炉中雰囲気の状態をリアルタイムに高精度で可視化する必要があるが、熱処理の三大要素¹⁾である温度及び時間は可視化できても、雰囲気については可視化が困難だと言われていた。このため、雰囲気に関しては、作業者の知識と長い経験が必要とされ、雰囲気熱処理作業を難しくしていた。

本報告では鋼の雰囲気熱処理で最も多く使用されている発熱型変成ガス(DX[®])雰囲気の可視化について述べる。

2. 発熱型変成ガス(DX[®]ガス)

発熱型変成ガス(以下DXガスと表記)は、空燃

* 関東冶金工業株式会社 技術開発室 T.Ninomiya

比を 100 ~ 65 % 程度で燃焼させ燃焼排ガス中の水蒸気 (H_2O) 量を除去調節し雰囲気として用いられる。

DX ガスは空燃比が割合が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(以下 RX® ガスと表記)は空燃比を約 50 % 以下とし、不完全燃焼性の高いガスである。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混合ガスである。この反応は吸熱反応であり加熱しないと反応が進まない。

空気と各種炭化水素の燃焼において、空燃比又は完全燃焼率(100%を完全燃焼とする)に対するガス組成(二酸化炭素 CO_2 、酸素 O_2 、水素 H_2 、一酸化炭素 CO 、メタン CH_4 、水蒸気 H_2O)との関係を図 3-1 に示す。

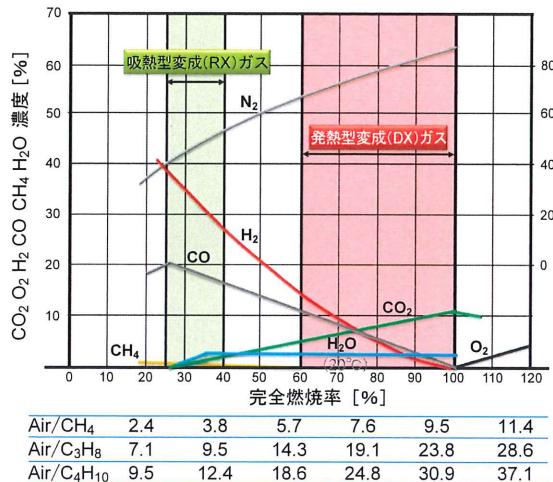


図 3-1 変成ガスの成分

例えば完全燃焼率が 100 % の場合、プロパン (C_3H_8) の体積 1 に対して、空気の体積 23.8 の比率で燃焼させることで完全燃焼となり、同様にブタン (C_4H_{10}) の体積 1 に対して空気の体積 30.9 の比率で燃焼させることにより完全燃焼となる。

完全燃焼率 100 % の場合、燃焼反応が完結する完全燃焼反応となり酸化性ガスである CO_2 と H_2O と中性ガス N_2 のみとなるが、完全燃焼率を減少させると、燃焼が最後まで完結しないため中間生成物として還元性ガスである CO 、 H_2 も生成されることになる。それゆえ、完全燃焼率を減少させていくと還元性ガスが増大することになる。

このように燃焼反応により生成された DX ガスを含む各種変成導入ガスの代表的な組成と適応例を表 3-1 に示す。

図 3-2 に炭化水素と空気を混合させ、DX ガスを生成する DX 変成炉の構成を示す。都市ガス、メタン (CH_4)、プロパン (C_3H_8)、ブタン (C_4H_{10}) 等の炭化水素ガスと空気を混合させ、ガス変成装置(変成バーナ)で発熱化学反応を生じて燃焼し、さらに燃焼した高温の変成ガスは熱交換器等の水冷装置により約 40 °C まで冷却、更に冷凍脱水機で脱湿され供給される。

表 3-1 代表的な変成ガスの成分

名称	略称	ガス組成 (%)					反応性	適用性
		CO_2	CO	H_2	H_2O	CH_4		
吸熱型変成ガス	RX	0.3	22.9	30.3	0.6	0.05	残り	強還元性 漫炭性
発熱型変成ガス	DX (rich)	7.5	9.8	10.5	0.8	—	残り	還元性 脱炭性
	DX (lean)	10.2	2.2	2.0	0.8	—	残り	還元性 脱炭性
ANMONIA 分解ガス	NX	0.1	2.2	2.0	—	—	残り	還元性
	AX	—	—	75	—	—	残り	強還元性

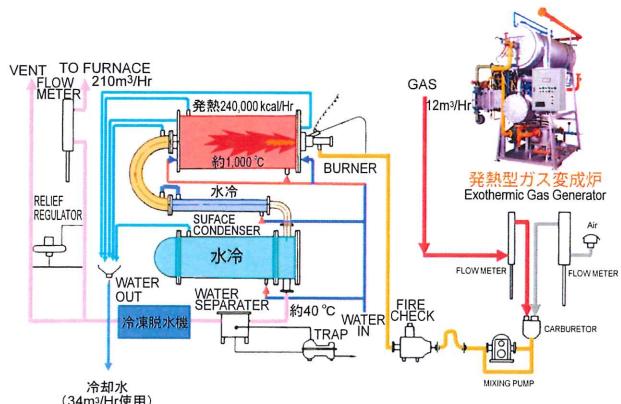


図 3-2 DX ガス変成炉

3. DX 雰囲気炉の炉気の可視化コンセプト

雰囲気炉の炉気を制御し、雰囲気と温度により被熱処理材の表面で発生する化学反応を推測し、最適な状態を構築できれば品質の良い製品を生産することができる。

DX ガス雰囲気炉における課題として、酸化性ガスが多いと表面に酸化や脱炭が発生し、また還元性ガスが多いとステイティング(すす)及び浸炭が発現する。これらに起因する品質の悪化が懸念される。そのため最適な炉内雰囲気成分をエリングガム図上に管理範囲として定め、解決することを試みた。これにより製品表面が光輝加熱され、熱処理の過程で表面の変質層がないため熱処理後表面層を除去する工程(酸洗い、切削、エッチング、研磨等)を省略することができる。

4. エリンガム図

図3-3のエリンガム図は横軸を炉内温度、縦軸を標準生成ギブス(自由)エネルギーとしたグラフである。標準生成ギブスエネルギーとは、ある物質がその温度、圧力(大抵は1気圧)で安定かつ単純な純分子から反応によって他の複雑な化合物になるときの自由エネルギー変化量を意味する。ある酸素分圧下において、金属が酸化されずに存在できるか、金属酸化物を還元するためにどのような還元性ガスをどの程度の温度で作用させればよ

いかを知ることができる。

エリンガム図上に雰囲気ガスに含まれる一酸化炭素と二酸化炭素の濃度、炉内温度をセンサより測定し、演算処理した標準生成ギブスエネルギーの値をグラフ上にプロットすることによる炉中雰囲気の可視化を通じ、雰囲気ガス成分をより精度よく制御することができる。なお、本報では標準生成ギブスエネルギーを酸素ポテンシャルとも呼ぶこととする。

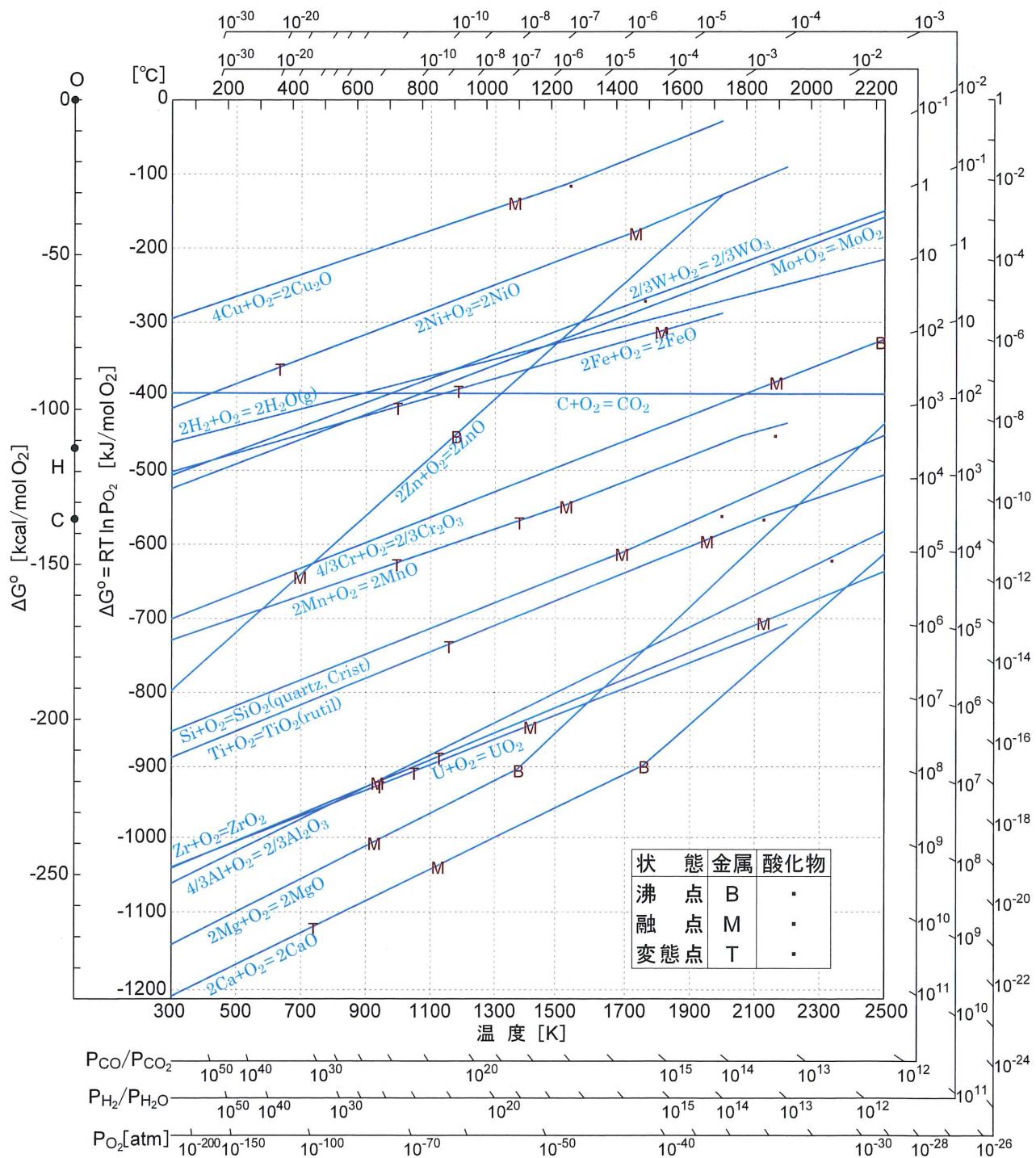


図3-3 エリンガム図

5. DX 霧囲気炉における酸素ポテンシャル（標準生成ギブスエネルギー）算出方法

酸素ポテンシャル（標準生成ギブスエネルギー）は、炉内酸素分圧より次の通り算出できる。

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2} \quad (3-1)$$

ΔG° ：酸素ポテンシャル（標準生成ギブスエネルギー）

R : 気体定数 8.314 [J/k·mol],

T : 絶対温度 [K]

CO - CO₂ - O₂ 間反応より



JANAF の熱化学データ²⁾ から

ΔH_0 標準エンタルピ変化と ΔS_0 標準エントロピ変化を確認する。

$$\Delta G_{(3-2)}^\circ = \Delta H_0 - T \Delta S_0 = -566000 + 173 T \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (3-3)$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2}$$

$$= \Delta G_{(3-2)}^\circ - RT \ln P_{O_2} (P_{CO}/P_{CO_2}) \quad (3-4)$$

P_{CO} : CO 分圧（濃度）

P_{CO_2} : CO₂ 分圧（濃度）

炉内酸素分圧 P_{O_2} （全圧 1 atm）は下記の通りとなる。

$$P_{O_2} = \exp \left(\frac{G^\circ - 2RT \ln \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)}{RT} \right) \quad (3-5)$$

6. DX ガス霧囲気炉見える化システム

DX ガス霧囲気見える化システムとは、DX ガスを保護ガスとして用いた炉の炉内霧囲気を監視する関東冶金工業のシステムである。なお、このシステムは RX ガス炉でも使用することができる。

図 3-4 に DX 霧囲気炉中の霧囲気の見える化システム構成のブロック図を示す。炉内温度を測定する温度センサである熱電対からの情報と一酸化炭素と二酸化炭素濃度測定装置からのセンサ情報を参照して ΔG° を演算処理装置（シーケンサ）にて演算し、表示装置（タッチパネル）にエリンガム図、酸素ポテンシャル（標準生成ギブスエネルギー） ΔG° 、酸素分圧、一酸化炭素と二酸化炭素の濃度、選択された熱処理ゾーンの温度等を表示する。

熱処理用データベースは、被処理材料の材料情報、熱処理に関するプロセス情報、管理範囲に関する情報、熱処理装置の運転に関するログ情

報等を記憶管理するデータベースである。運転中の熱処理炉の状態を表示するとともに ΔG° が管理範囲に入るように炭化水素ガスの流量を手動または自動制御することによって、酸化や脱炭を生じることなく、光輝処理等の熱処理を高精度かつ効率的に制御することが可能な熱処理システムである。

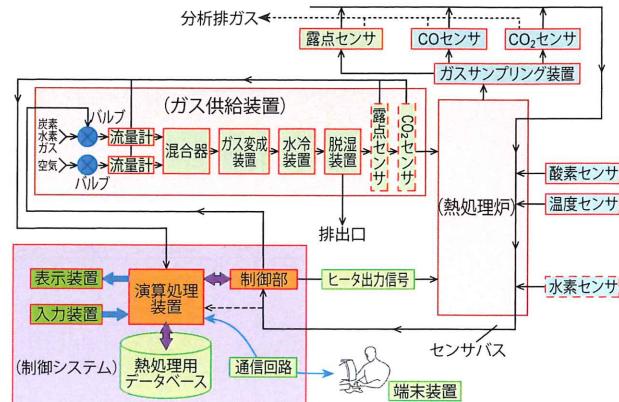


図 3-4 DX ガス霧囲気見える化システム

ガス供給装置は、DX 変成炉（図 3-2）と同様の機能をブロック図にしたものである。炭化水素ガス、空気の流量を流量計で確認しながら流量調整バルブにより流量調整し、混合器（ミキサー）により混合する。混合された炭化水素ガス、空気は、ガス变成装置（変成バーナ）で発熱化学反応を生じて燃焼され、その後熱交換器等の水冷装置により約 40°C まで水冷、更に冷凍脱水機等の脱湿装置にて脱湿し、熱処理炉に炉内霧囲気として DX ガスを供給する。

画面構成は以下の通り。

6. 1 エリンガム図画面

図 3-5 は炉内霧囲気を監視するためのエリンガム図画面である。炉内温度 [°C]、一酸化炭素(CO)

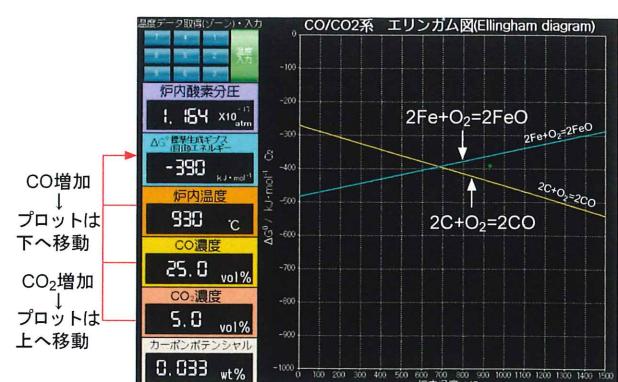


図 3-5 エリンガム図画面

濃度 [vol%]、二酸化炭素 (CO_2) 濃度 [vol%] 値よりシーケンサにて演算処理した酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー) [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{O}_2$] と全圧 1 atm とした時の炉内酸素分圧 [atm] を表示する。

エリンガム図により、製品が雰囲気ガスにより酸化するか還元するかを金属酸化物の化学反応式選択画面より選択された直線と炉内温度に対する酸素ポテンシャル(標準生成ギブスエネルギー)値との位置関係、具体的には金属酸化物の直線より上の領域にあるときは、金属は酸素と結合する酸化反応となり、直線より下の領域にあるときは、金属酸化物は還元される(酸素と結合しない)還元反応となる。各金属は上方にある金属酸化物に対してゲッター作用が働き、金属酸化物を金属に還元できることも確認できる。また、直線は金属の融点まで表示している。

6.2 エリンガム図の管理範囲

図 3-6 はエリンガム図を利用した炉内雰囲気の管理範囲を説明するための図である。熱処理炉の正常運転範囲として設定することにより、管理範囲内に入りていれば熱処理が正常に処理されていると判断し継続運転を行うが、管理範囲を外れた場合は熱処理炉で何らかの異常が発生していることをオペレータは警報ランプ、アラーム(警報)により認識できる。管理範囲内では緑ランプで正常であることを示すが、管理範囲外では赤ランプでアラームを発生させて通知する。エリンガム図上のプロットも緑色から桃色へ変わる。適切な管理範囲を定めることにより、不良品が大量に発生するのを未然に防止することができる。

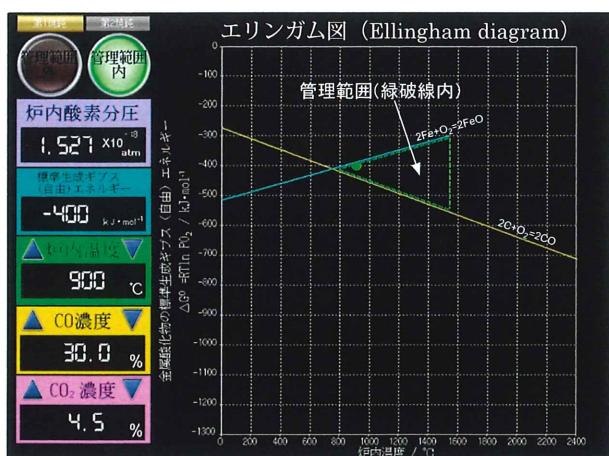


図 3-6 エリンガム図の管理範囲

図 3-7 に示すようにエリンガム図内に酸化鉄 (FeO) と一酸化炭素 (CO) を生成する化学反応式を表示させると鋼(炭素鋼)に対して酸化・還元・脱炭の観点から 4 つの領域に分類することができる。

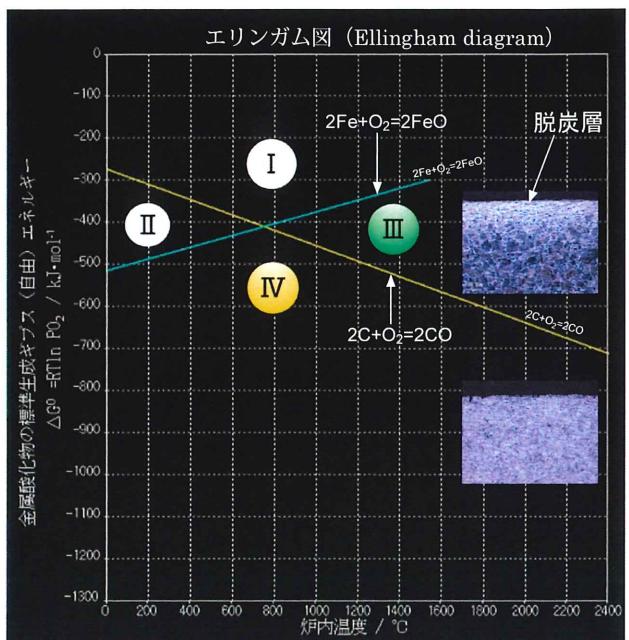


図 3-7 鋼(炭素鋼)の酸化・還元・脱炭反応

I 域；酸化・脱炭

$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ の反応式は、鉄の酸化が進行する方向(右)へ進む。

$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ の反応式は、炭素が酸化する方向(右)へ進み、鋼表面の炭素濃度が減少する脱炭反応が生じる。

II 域；酸化・無脱炭

$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ の反応式は、鉄の酸化(酸化スケール)が進行する方向(右)へ進む。

$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ の反応式は、一酸化炭素が還元する方向(左)へ進み、鋼は酸化されるが脱炭反応は生じない。

III 域；無酸化・脱炭

III 域は、DX ガス雰囲気が適している。

$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ の反応式は、酸化鉄が還元する方向(左)へ進む。

$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ の反応式は、炭素が酸化する方向(右)へ進み、鋼表面の炭素濃度が減少する。(脱炭)

IV 域；無酸化・無脱炭

光輝熱処理のIV 域は、RX ガス雰囲気が適している。

$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ の反応式は、酸化鉄が還元する方向(左)へ進む。

$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ の反応式は、一酸化炭素が還元する方向(左)へ進み、鋼表面の炭素濃度が維持され場合によっては浸炭により増加する。

このように管理範囲として最適である領域を設定することができる。

6.3 炉全体図・ヒストリカルトレンドグラフ画面

図3-8は炉全体図とヒストリカルトレンドグラフ(センサ情報の時間に対する変化)を表示する画面一例である。温度データ取得・設定のために選択された熱電対の位置は、炉全体図において緑色ランプ表示される。センサ情報はヒストリカルトレンドグラフにて制御・監視に必要なサンプリング時間、例えば1秒毎に表示画面上で更新される。

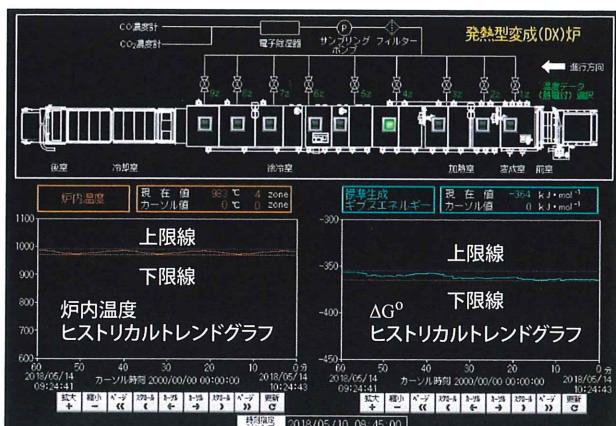


図3-8 炉全体図・ヒストリカルトレンドグラフ画面

6.4 グラフ設定画面

図3-9はヒストリカルトレンドグラフ内に表示される上下限線の設定、ロギングの開始終了時刻を設定する画面である。標準生成ギブスエネルギー、炉内温度のヒストリカルトレンドグラフ内にグラフ設定画面で設定した上限線と下限線を図3-8における破線で表示することができる。ロギングの



図3-9 グラフ画面

タイマー設定として、ロギングの開始時刻・曜日、終了時刻・曜日を設定後、開始時刻になるとセレクトスイッチが停止から開始へ切り替わりロギングが開始される。タイマー設定以外にも手動操作によりロギングを開始／停止することもできる。

7. まとめ

DX 雰囲気見える化システムを導入することにより下記の事項が実現できた。

- ・エリンガム図の観点から金属酸化物生成の監視及び予測
- ・センサ情報をリアルタイムに数値計算・分析
- ・炉内雰囲気情報の一元化(1つの画面に必要な情報を集約)

また、IoT(Internet of Things)炉として遠隔地からの雰囲気の監視準備のため、VNCサーバー・クライアントを導入し、エリンガム図画面を離れた場所から監視した。その他 IoT やソフトウェアによる「いつもと違う動き」を見抜く分析、故障の予測、自動運転等の技術進歩に遅れないよう精進していきたい。

一参考文献

- 1) 神田輝一: 雰囲気熱処理の基礎と応用 (2014)
- 2) NIST-JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition (1998)