

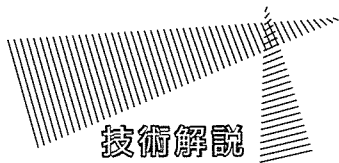
特集：技術解説

進化する滴注式ガス浸炭法

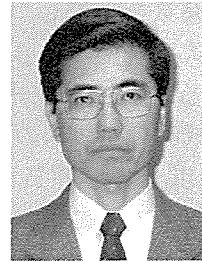
オリエンタルエンジニアリング株式会社

河田 一喜

「工業加熱」Vol. 48 No.1 (2011) 別刷



進化する滴注式ガス浸炭法



河田 一喜 *

概要

滴注式ガス浸炭法は、メタノール分解ガスをキャリアガスとしプロパンエンリッチする方式が確立されたことにより飛躍的に雰囲気制御性が向上し、本来持っている高CO、高H₂雰囲気をを用いた高速、均一浸炭特性等の優れた浸炭特性により国内外において変成炉式ガス浸炭法に代わりガス浸炭法の主流になりつつある。また、滴注式ガス浸炭法は、浸炭炉において真空排気機構採用、断熱構造の改良等により省エネルギー化、安全性、品質が向上し、しかもCO₂排出量が極めて少なく環境にも優しい特徴をもっている。

1. はじめに

現在、最も多く適用されているガス浸炭法としては、変成炉式ガス浸炭法と滴注式ガス浸炭法とがある。両方式とも今から35年以上前に海外から技術導入されたガス浸炭法である。海外から技術導入された滴注式ガス浸炭法は、液体だけによる2液炉内混合方式あるいは滴注流量調節を利用した雰囲気制御のために変成炉式ガス浸炭法に比べて制御性に問題があり、あまり普及しなかった。一方、弊社は海外技術導入することなく、独自にメタノール分解ガスをキャリアガスとしプロパン

エンリッチする方式を確立したことにより飛躍的に雰囲気制御性を向上させることができた。現在、弊社の滴注式ガス浸炭炉の国内シェアは約90%である。そのような弊社独自で開発した国産の滴注式ガス浸炭法は変成炉が必要なく、浸炭炉で直接キャリアガスを発生でき、生産性が高く、しかも品質に優れるということで国内外において、近年、再度脚光を浴びてきている。中国は、元々ロシアから導入したケロシンを原料とするピット型滴注式ガス浸炭炉を古くから使用していた。そのため滴注式は中国にとっては受け入れやすい方式であった。弊社から直接あるいは弊社の合弁会社から導入されたメタノールをベースとしプロパンエンリッチ方式の滴注式ガス浸炭炉が、ケロシン方式あるいは変成炉方式に比べて品質安定性と生産性が高いということで爆発的に普及している。また、今後発展が確実視されているインドにおいても、メタノールを使った滴注式ガス浸炭がガス浸炭の主流になりつつある。さらに、2009年アメリカで開催されたASM国際熱処理会議においても滴注式ガス浸炭が高速で、しかも浸炭特性に優れるということで論文発表されている¹⁾。そこで、多くの利点を有する滴注式ガス浸炭法の原理及び特徴について報告する。

* オリエンタルエンジニアリング株式会社 取締役 研究開発部 部長 博士(工学) 技術士(金属部門) K. Kawata

2. 滴注式ガス浸炭法の海外での評価

ドイツの文献によれば、ガス浸炭はその雰囲気組成によって浸炭速度が異なることが報告されている。図1²⁾に示すように、雰囲気中のCO濃度とH₂濃度が適度な比率のメタノール分解ガスである滴注式ガス浸炭雰囲気の炭素移行係数(β)が、プロパン変成ガスに比べて約2.3倍であることが示されている。また、イプセン社(ドイツ)のEdenhoferは表1³⁾に示すようにガス浸炭に使う各種の雰囲気を調査し、メタノールを使ったいわゆる滴注式ガス浸炭のβが最も高くなることを報告している。この滴注式ガス浸炭のβの値は、プロパン変成吸熱型ガスの約2.5倍で、しかもCO濃度が40%以上の雰囲気にも比べても高いことが示されている。このことは、βを大きくするには

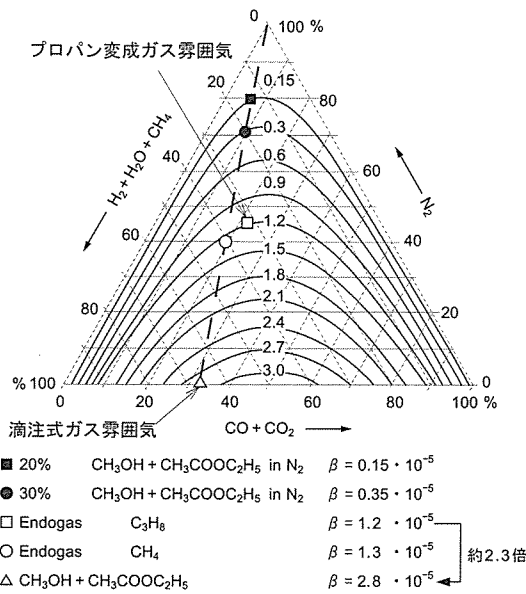


図1 各種雰囲気ガスにおける炭素移行係数β²⁾

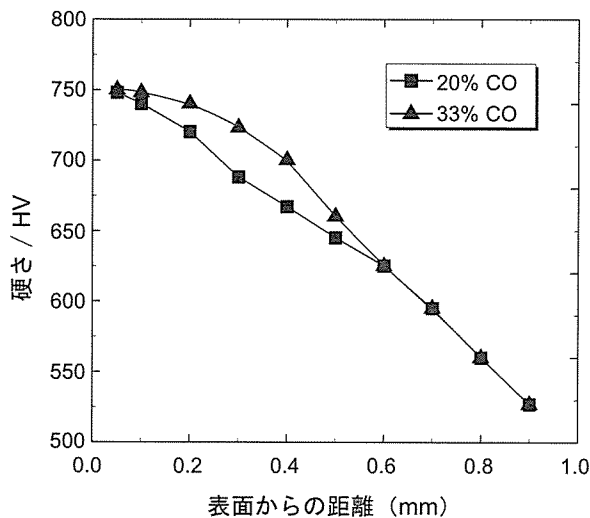


図2 33% COと20% CO雰囲気で浸炭処理した部品の硬さ分布¹⁾

雰囲気中のCO濃度だけでなく、H₂濃度も重要で、CO:33%、H₂:67%辺りに最適なガス組成があり、滴注式ガス浸炭の雰囲気組成が最も高速になることがわかる。

また、ASM国際熱処理会議(2009年アメリカ)において、Raman Ramchandranは「メタノール雰囲気は高速で高性能浸炭を提供する」と題し発表している¹⁾。そこには、図2¹⁾に示すようにCO:33%の滴注式ガス浸炭とCO:20%の変成炉式ガス浸炭で処理した部品の硬さ分布を比較し、有効硬化層深さは同じであってもCO:33%雰囲気の方が表面近傍の硬さが高いため部品の耐摩耗性が向上すると報告している。その他、滴注式ガス浸炭は、変成炉式ガス浸炭に比べて浸炭速度が速いため20%のサイクルタイム削減ができ、粒界酸化が少なく疲労強度が向上すると述べている。また、既存設備を滴注式に改造することで、製品品質の向上と大幅なランニングコストの削減が達成でき、結果的に最終ユーザーに大きな利益をもたらすとも述べている。

3. ガス浸炭法開発の経緯

ガス浸炭法開発の方向は、断続操業が困難で設備費が高く、浸炭効率が低く大量にCO₂を排出する従来の変成炉式ガス浸炭法からいかに進化させるかに向かっている。まず、最初の開発として浸炭炉以外の変成炉をなくし、ガス浸炭炉で直接キャリアガスを発生させる方式である直接ガス浸炭法が国内外で発表された^{4,5)}。しかし、約1000℃という高温のNi触媒を介しての変成炉内のガス反応を直接ガス浸炭炉内で起こすには限界

表1 各種雰囲気ガスにおける炭素移行係数βの平均値³⁾
(950℃, CP:1.15%)

Type of atmosphere	CO (vol%)	H ₂ (vol%)	β (cm/s × 10 ⁻⁵)
Endothermic gas (from natural gas)	20	40	1.25
Endothermic gas (from propane)	23.7	31	1.15
Methanol + 40% N ₂	20	40	1.25
Methanol + 20% N ₂	27	54	2.12
Natural gas/air	17.5	47.5	1.30
Propane/air	24	35.5	1.34
Acetone/air	32	34.5	1.67
Isopropanol/air	29	41.5	1.78
Natural gas/CO ₂	40	48.7	2.62
Propane/CO ₂	54.5	39.5	2.78
Methanol	33	67	2.85
Acetone	25	75	2.55
Isopropanol	20	80	2.25

約2.5倍

があり、現在はそのような方式の直接ガス浸炭法の適用はかなり限定されている。その後、そのような直接ガス浸炭法に問題があるということで、変成炉を使って原料ガスに炭化水素と空気の代わりにCO₂やO₂を添加することにより高COのキャリアガスを生成させる方式^{6~8)}に移行していった。しかし、このような方式は、変成炉内での吸熱反応が大きくスーティング対策等のために触媒、ヒータ等の改良が必要で、ランニングコストアップも問題になる。また、拡散期のカーボンポテンシャル(CP)を下げるための手段も必要になる。

滴注式ガス浸炭法は、変成炉を必要としないため直接ガス浸炭法と言ってよく、しかも、メタノールの分解反応によりCO:33%, H₂:67%という安定した組成のキャリアガスを発生できる。原料に空気を使用していないためN₂ガスで希釈されない濃い浸炭ガスが発生できる利点がある。そのことにより、浸炭速度が速く、浸炭均一性に優れる特徴がある。

3.1 滴注式ガス浸炭法と変成炉式ガス浸炭法との違い

変成炉式ガス浸炭法の原理を図3に、また、滴注式ガス浸炭法の原理を図4にそれぞれ示す。変成炉式ガス浸炭は、浸炭炉とは別に変成炉を必要とする。この変成炉に空気と原料ガス(炭化水素ガス)を一定の比率で供給し、変成炉内で1000~1100℃に加熱されたNi触媒により吸熱型変成ガス(キャリアガス)を発生させ、浸炭炉に導入する。原料ガスに各種の炭化水素ガスを用いた場合に発生する吸熱型変成ガス組成例を表2に示す。この変成ガスだけでは、カーボンポテンシャル(CP)が低いので、エンリッチガスとしてC₃H₈等の炭化水素ガスを直接浸炭炉に導入する。このように、変成炉式ガス浸炭のキャリアガス成分は、CO:20~24%, H₂:31~38%, N₂:41~44%と浸炭反応に関係ないN₂ガスが多く含まれており、浸炭反応に必要なCO濃度及びH₂濃度が低いことがわかる。

一方、滴注式ガス浸炭法は、変成炉式ガス浸炭法に用いる変成炉は必要なく、直接浸炭炉に液体のメタノール(CH₃OH)を滴注し式(1)のような分解反応により瞬時にCO:33%, H₂:67%という気体を発生させてキャリアガスとする。滴注式ガス浸

炭法も変成炉式ガス浸炭法と同様にCPを制御するためにエンリッチガスとしてC₃H₈等の炭化水素ガスを直接浸炭炉に導入する。滴注式ガス浸炭法のキャリアガス成分は、変成炉式ガス浸炭法のそれより浸炭反応に寄与するCO濃度及びH₂濃度が高い。そのことにより、前述したガスから固体への質量移動速度すなわち炭素移行係数(β)が2.3~2.5倍大きいため浸炭速度が速く、しかもロット内及び単体内の浸炭層均一性に優れるという特徴を有する。

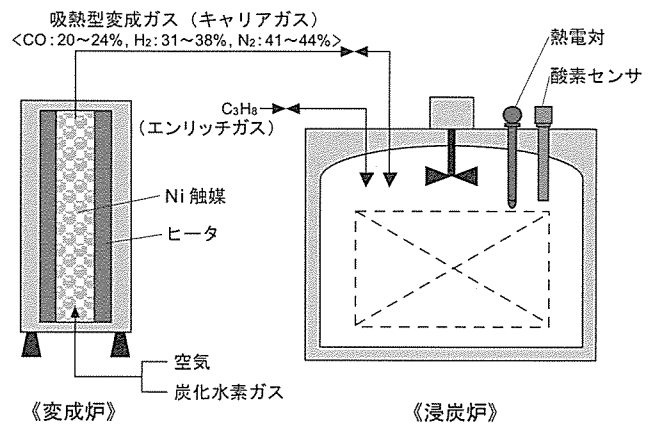
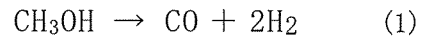


図3 変成炉式ガス浸炭法の原理図

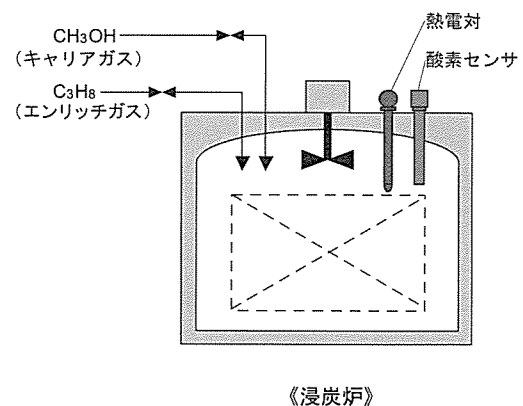


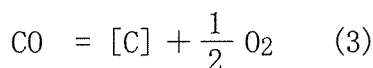
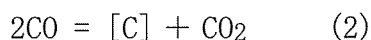
図4 滴注式ガス浸炭法の原理図

表2 吸熱型変成ガス組成例

原料ガス	(vol %)					
	CO	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	露点
LNG (13A)	20.9	38.0	41.0	0.18	< 0.02	+0.5℃
プロパン (C ₃ H ₈)	23.4	32.3	43.2	0.18	< 0.04	-4.0℃
ブタン (C ₄ H ₁₀)	24.5	31.2	44.2	0.18	< 0.04	-4.5℃

3.2 滴注式ガス浸炭法の雰囲気制御

式 (1) より 1 モルのメタノールより、1 モルの CO ガスと 2 モルの H₂ ガスが発生する。すなわち、CO:33%、H₂:67%という一定組成のキャリアガスが生成する。そのことにより、CO 濃度が 33%一定であれば、式 (2) より CO₂ を赤外線分析計により分析制御すればカーボンポテンシャル (CP) を制御することができる。また、式 (3) より O₂ を酸素センサにより分析制御すれば CP を制御することもできる。



このような滴注式ガス浸炭法に、C₃H₈ と CO₂ を添加してさらに CO 濃度を上げたり、N₂ を添加して CO 濃度を下げたりすることにより、用途に応じてフレキシブルに雰囲気ガスを調整することができる。また、NH₃ を添加すれば浸炭窒化処理も容易に行うことができる。すなわち、滴注式ガス浸炭法は N₂ ベース浸炭、変成炉式ガス浸炭及び高 CO 雰囲気浸炭の全ての雰囲気をカバーできる。

3.3 滴注式ガス浸炭炉の構造と特徴

滴注式ガス浸炭炉には、ピット型炉、バッチ型炉、メッシュベルト式連続炉、ローラーハース式連続炉、トレープッシャー式連続炉等各種のタイプがあり量産稼働している。弊社は、業界に先駆けてガス浸炭炉にフレームカーテンレスを実現できる真空排気機構を装備し、現在ではバッチ炉、連続炉に多く採用している。

一例として、従来、ピット炉でしか処理できなかった長尺物に対応可能な前室真空パージ機構付きバッチ型滴注式ガス浸炭炉の概略図を図 5 に示す。この炉の特徴は以下のようなになる。有効寸法は W 760 × H 1200 × L 1200 mm で、処理質量が 1000 kg/gross である。そのため、長尺物についてもピット炉の代替として処理できる。ピット炉と違って雰囲気ガス中で焼入れするため炎・黒煙が発生しなく、処理品の仕上り肌も光輝である。前室は真空パージ後室素腹圧できるためフレームカーテンレスで安全で環境にも優しい。炉停止中も炉内に空気が入らないため、シーズニング時間が極めて短く、断続操業も容易にできる。気密性

に優れているため、炉内供給ガスも少なく、CO₂ 排出量も大幅に削減できる。真空パージ式のため焼入油の酸化劣化が少なく、しかも、真空炉と違って通常のコールド油からホット油まで使えるという焼入油の選択幅が広い。

以上のような前室真空排気機構付きバッチ型ガス浸炭炉は、長尺物だけでなく大型歯車等の大質量物にも対応できるものもあり、ユーザーに既に納入され稼働している。納入実績のなかで最も大きい炉は、有効寸法が W 1200 × H 1010 × L 1800 mm で、最大処理質量:5000 kg/gross である。

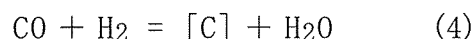
さらに、弊社は滴注式ガス浸炭炉の最も新しいタイプとして前室だけでなく加熱室も真空排気できる新型高機能ガス浸炭炉 (N-BBH) も開発している⁹⁾。その特徴は以下のようなになる。

- ① 短時間昇温と優れた温度分布を実現
- ② 浸炭速度が真空浸炭と同等以上に速い
- ③ 装置・ランニングコストが安い
- ④ 粒界酸化や表面不完全焼入れ層を従来の 1/2 以下に低減
- ⑤ 仕上がり肌が光輝である
- ⑥ 前室、加熱室の真空排気構造により安全性が高い
- ⑦ シーズニングが全く必要なく断続操業も可能
- ⑧ ガス使用量が少なく、CO₂ 排出量を従来の 90%以上削減
- ⑨ 攪拌、噴流、その他特殊油槽内機構により低歪を実現

図 6 に新型高機能ガス浸炭炉 (N-BBH) の概略図⁹⁾を示す。

4. 浸炭速度とばらつき

ガス浸炭炉内では、前述の式 (2) や式 (3) 以外にも式 (4) のような反応や各種のガス反応が起こっているが、式 (4) の反応が最も浸炭速度を速くすることが世界の多くの研究者によって報告されている。



式 (4) より浸炭反応には、炉内の CO 濃度と H₂ 濃度が重要であることがわかる。炉内のカーボンポテンシャル (CP) が同じであっても高 CO 濃度、

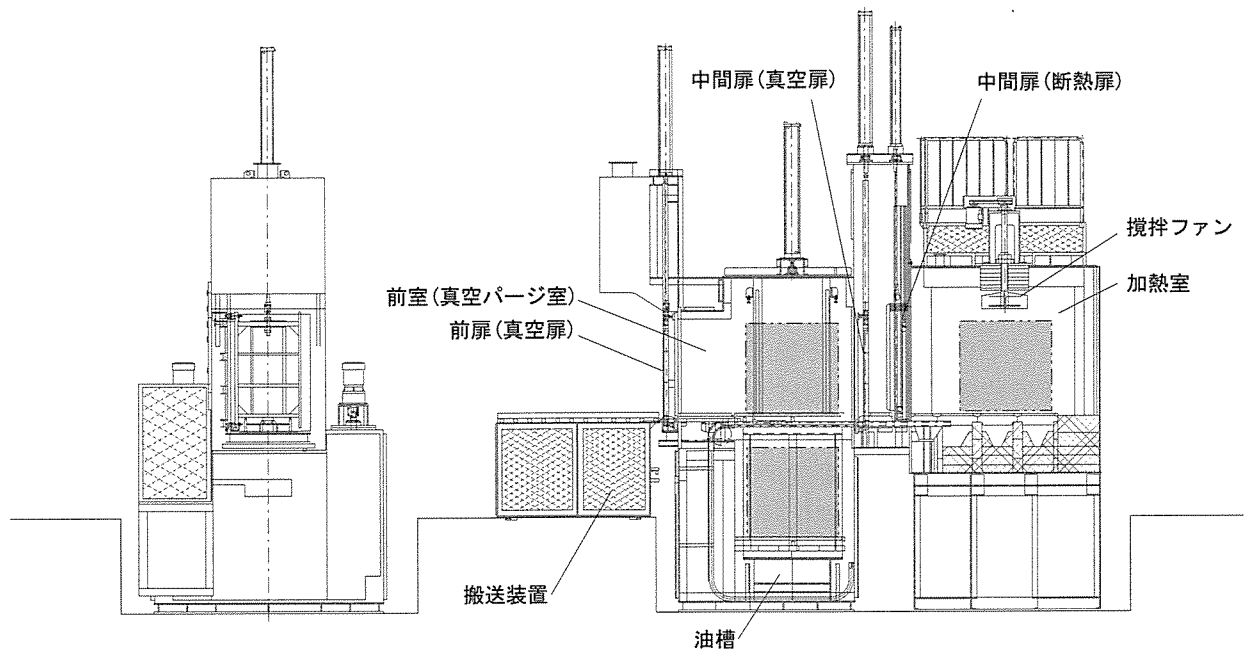


図5 真空排気機構付きバッチ型ガス浸炭炉の概略図

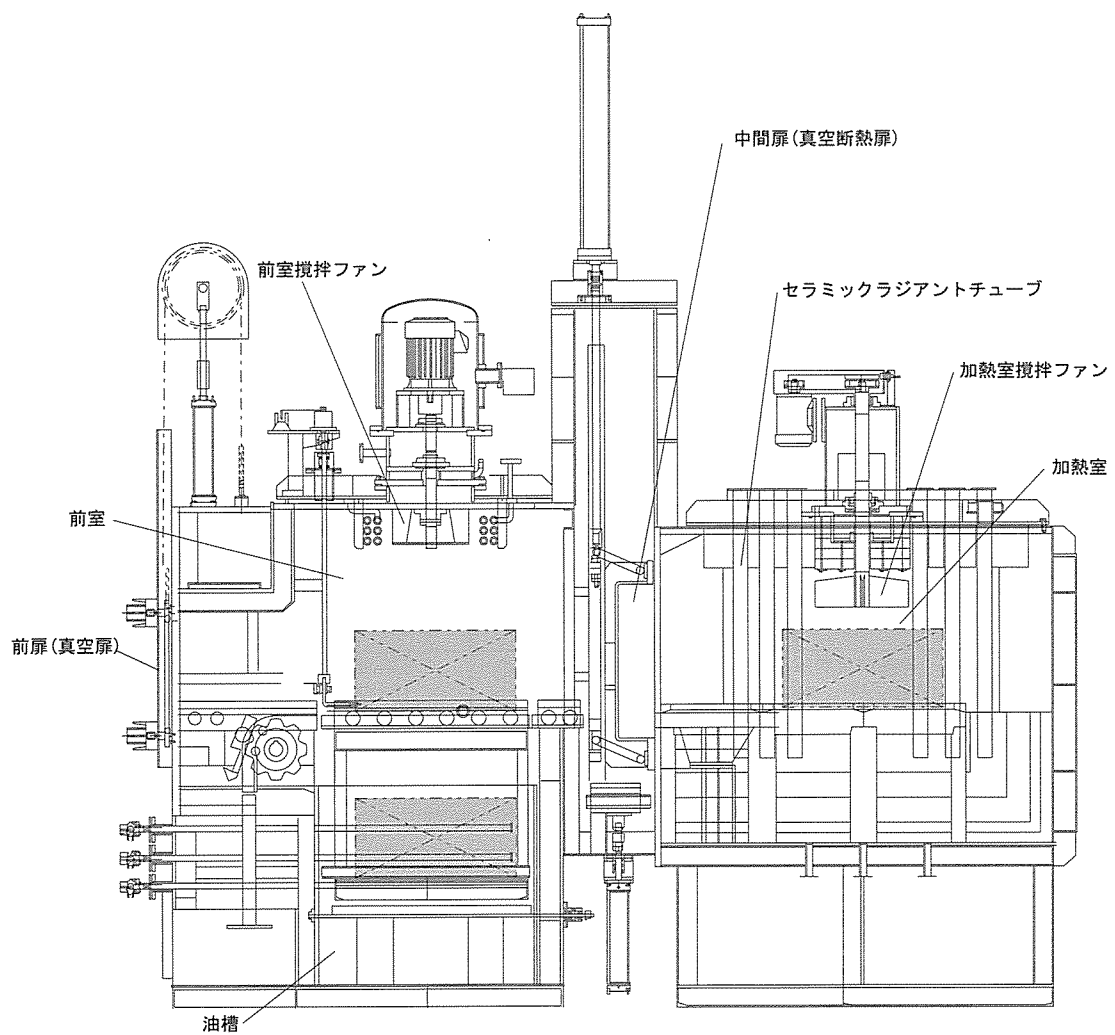


図6 新型高機能ガス浸炭炉(N-BBH)の概略図⁹⁾

高 H₂ 濃度の雰囲気は炭素移行係数が大きく浸炭速度が速くなる。そのため、前述したように図 1 及び表 1 から炉内の CO 濃度と H₂ 濃度が高い滴注式ガス浸炭は、変成炉式ガス浸炭に比べて炭素移行係数が約 2.5 倍大きく浸炭速度が速い。

同じバッチ型ガス浸炭炉を使って、図 7 のような同じ処理条件にて変成炉式ガス浸炭及び滴注式ガス浸炭処理を行った場合の有効硬化層深さ及び表面炭素濃度のロット内ばらつきを表 3 に示す。また、図 8 に両者の代表的位置における TP の硬さ分布を示す。

これらより、滴注式ガス浸炭は変成炉式ガス浸炭に比べて浸炭速度が速く、有効硬化層深さ及び表面炭素濃度の炉内ばらつきが小さいことがわかる。

また、滴注式ガス浸炭は高 CO 濃度のために高 CP にしてもスーティングしづらい特性により、飽和炭素濃度近くまで CP を上げて処理できる。そのために、高い炭素移行係数 (β) と合わせて高 CP によりさらに浸炭速度を速くすることができる。図 9 に各ガス浸炭法の浸炭速度の比較を示す。

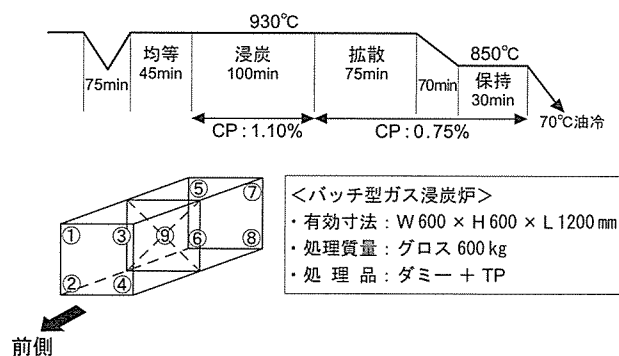


図 7 浸炭処理条件と TP セット位置

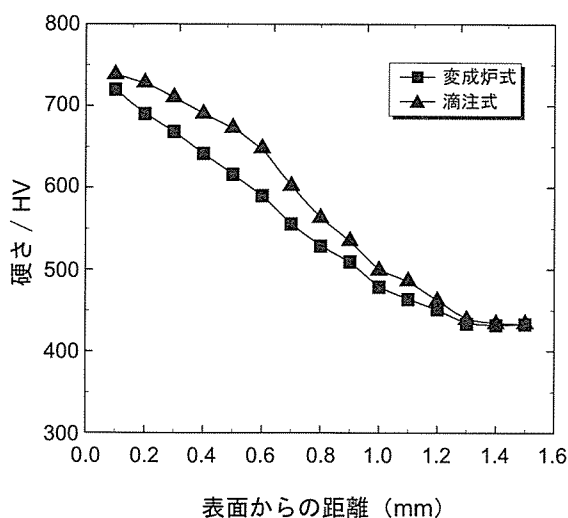


図 8 変成炉式ガス浸炭及び滴注式ガス浸炭した TP の硬さ分布 (TP: SCM415, ϕ 16 × 20mm)

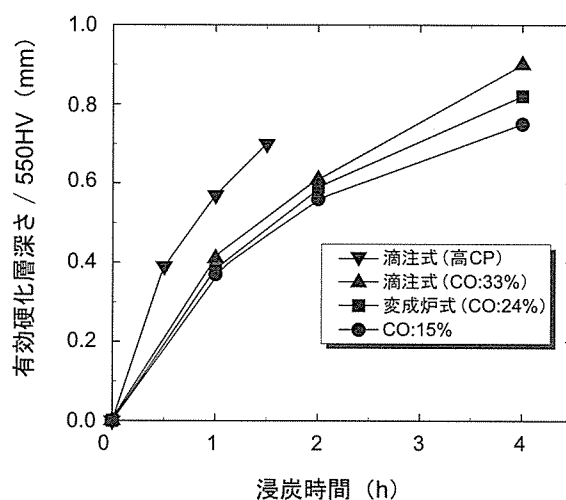


図 9 各ガス浸炭法の浸炭速度比較 (930°C, CP:1.0%)

表 3 変成炉式ガス浸炭と滴注式ガス浸炭における有効硬化層深さと表面炭素濃度のロット内ばらつき (TP: SCM415, ϕ 16 × 20mm)

浸炭法 TP 位置	変成炉式ガス浸炭		滴注式ガス浸炭	
	有効硬化層深さ (550HV, mm)	表面炭素濃度 (wt%)	有効硬化層深さ (550HV, mm)	表面炭素濃度 (wt%)
1	0.78	0.78	0.81	0.79
2	0.77	0.73	0.82	0.76
3	0.73	0.75	0.83	0.79
4	0.68	0.74	0.85	0.76
5	0.72	0.76	0.83	0.74
6	0.78	0.73	0.83	0.74
7	0.72	0.74	0.84	0.75
8	0.77	0.71	0.85	0.74
9	0.73	0.67	0.85	0.74
平均値	0.74	0.73	0.83	0.76
ばらつき	0.10	0.11	0.04	0.05

滴注式ガス浸炭は変成炉式ガス浸炭に比べて同じCPでも高β雰囲気のために浸炭速度が速く、また、高CPにすることによりさらに高速になっている。

5. 浸炭層均一性

各ガス浸炭法の細穴内面浸炭性を調査した結果を図10に示す。滴注式ガス浸炭はCO濃度の低い変成炉式ガス浸炭に比べて細穴内面浸炭性に優れていることがわかる。細穴内面浸炭性はCO:33%以上にしても改善される傾向がなく、CO:33%、H₂:67%辺りに最適なガス組成があることが判明した。このように滴注式ガス浸炭は細穴内面浸炭性に優れているため、ディーゼルエンジン用ノズルの浸炭処理にも採用されている。また、歯車の浸炭においても、変成炉式ガス浸炭に比べて滴注式ガス浸炭の方が歯先、歯面、歯底の浸炭層深さの差が小さく浸炭層均一性に優れる。さらに、このような細穴内面浸炭性に優れているということは、治具に処理品を密にセットしても均一に浸炭できるということを示している。実際には、変成炉式ガス浸炭に比べて1ロット当たりの処理量を約30%多くでき、生産性を向上できる利点がある。

6. 粒界酸化

滴注式ガス浸炭は変成炉式ガス浸炭に比べて浸炭速度が速いため、同じ浸炭深さを得るためには短時間で処理できる。そのため、その時間短縮により粒界酸化を減少させることができる。さらに、浸炭炉も前室及び加熱室の両方が真空排気できるタイプの炉(N-BBH)を使えば、真空、窒素の利用によりさらに粒界酸化及び表面不完全焼入れ層を図11に示すように低減できる。

7. 炉内ガス導入量及びCO₂ガス排出量

滴注式ガス浸炭はフレームカーテン式の開放型バッチ炉で比べても変成炉式ガス浸炭よりキャリアガス使用量も約1/4以下と少なく、CO₂排出量も少ない。また、フレームカーテンレスの前室真空パージ機構付きバッチ型滴注式ガス浸炭炉を使えば、CO₂排出量も少なくできる。最新式の前室及び加熱室の両方が真空排気できるタイプの滴注式ガス浸炭炉(N-BBH)を使えば、さらに炉内導入ガス量及びCO₂排出量を90%以上削減できる。図12に各ガス浸炭炉のCO₂排出量の比較を示す。

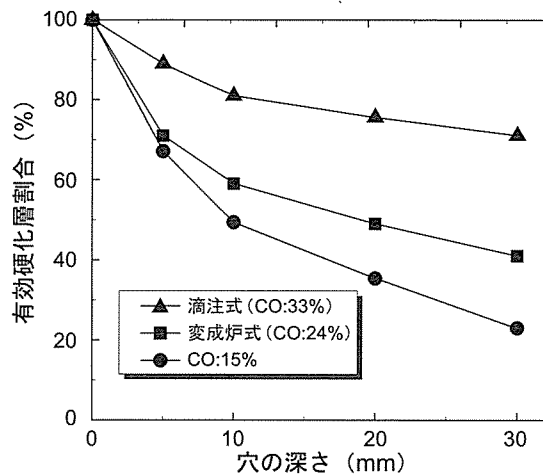


図10 各ガス浸炭法の細穴内面浸炭性 (止り穴: φ5×35mm, 930℃, CP:1.0%)

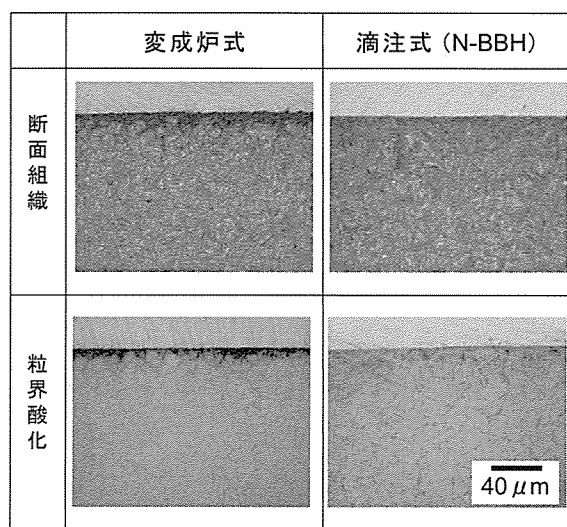


図11 従来型変成炉式ガス浸炭炉と滴注式ガス浸炭炉(N-BBH)により浸炭処理したSCM415の断面組織と粒界酸化の比較

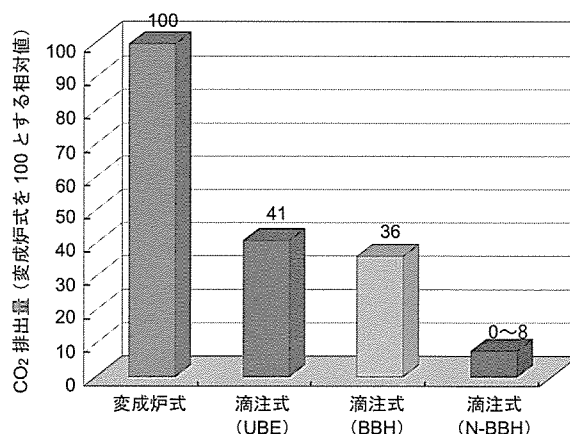


図12 各ガス浸炭炉のCO₂ガス排出量の比較 (UBE: 通常開放炉, BBH: 前室真空排気機構付き炉, N-BBH: 前室及び加熱室真空排気機構付き炉)

8. まとめ

滴注式ガス浸炭の変成炉式ガス浸炭に比べての特徴をまとめると以下のようになる。

- (1) 変成炉が不要になるため設備費と管理費が安価になる。
- (2) シーズニング時間が短く、断続操業も可能になる。
- (3) 高CO₂、高H₂雰囲気により浸炭速度が速いため、生産性が高い。
- (4) 浸炭層均一性に優れるため、1ロット当たりの処理品充填量の変成炉式ガス浸炭に比べて多くできるためコストダウンが図れる。
- (5) 粒界酸化及び表面不完全焼入れ層を低減できる。
- (6) ガス使用量が少なく、CO₂排出量を削減できるため省エネルギーで環境に優しい。
- (7) 真空排気機構採用により安全性を高くできる。
- (8) N₂ ベース浸炭、変成炉式ガス浸炭及び高CO₂雰囲気浸炭の全てをカバーできる。

<参考文献>

- 1) R. Ramchandran: Proceedings of the 25th ASM Heat Treating Society Conference, September 14-17, Indianapolis, USA, (2009) 132-134.
- 2) F. Neumann and U. Wyss: Härtereit-Tech. Mitt., 49, 4 (1994) 255.
- 3) B. Edenhofer: Heat Treatment of Metals, 22, 3 (1995) 55.
- 4) 内藤武志, 中広伊孝: 熱処理, 37, 6 (1997) 329-335.
- 5) W. Göhring und C. H. Luiten: Härtereit-Tech. Mitt. 43, 4 (1988) 236-240.
- 6) 下里吉計: 熱処理, 44, 5 (2004) 311-314.
- 7) 山口和嘉: 熱処理, 44, 5 (2004) 301-310.
- 8) 横瀬敬二, 雪竹克也: 熱処理, 44, 5 (2004) 281-288.
- 9) 河田一喜: 工業加熱, 46, 6 (2009) 6-11.