

速度論的解析モデルに基づいたガス浸炭の制御法の提案

Proposal for Controlling Gas Carburizing on the Basis of Kinetics Model

石神 逸男* 水越 朋之** 横山 雄二郎**
 Itsuo Ishigami Tomoyuki Mizukoshi Yujiro Yokoyama
 星野 英光** 三浦 健一*** 浦谷 文博****
 Hideaki Hoshino Ken'ichi Miura Fumihiko Uratani

(2007年6月15日 受理)

キーワード：ガス浸炭, 解析モデル, 数値解析, 炭素濃度分布, リアルタイム制御

1. はじめに

自動車や建設機械などの動力伝達部品の代表的な表面処理法である浸炭には厳しい品質保証が要求される。そのため、この技術における大気汚染対策や省エネルギー・省資源については、どちらかと言えば二次的な問題として取り扱われてきた。しかしながら、最近の環境保護や資源問題に対する関心の高まりを背景として、これまでの主流であったガス浸炭法に対して、その改良やプロセスそのものが根本的に異なった浸炭法の出現が強く求められている。

このような課題に対処するため、我々は新しい浸炭プロセスの開発や処理パターンを改良する際の支援システムを確立することを目的とした研究を行ってきた。具体的には、様々な方式の浸炭に適用できる解析モデルを考案し、その解析結果を制御機器と連結させ、炭素濃度分布を監視指標としたリアルタイム制御システムを構築することを目指した。

本稿では、ガス浸炭の挙動を忠実に表現できる解析モデルを提示するとともに、それを用いた新しい制御法について提案する。また、今後の展開に際しての課題などについても述べる。

なお、ガス浸炭とはプロセスがまったく異なる真空浸炭への取り組みについてはすでに報告した¹⁾。

2. 現行のガス浸炭法の制御法と問題点

ガス浸炭法では、例えば、炭素濃度が0.8 mass%の浸炭能力(カーボン・ポテンシャル： C_p)を有する雰囲気中で鋼を加熱保持しておく、いつかは鋼表面の炭素濃度が0.8 mass%で、鋼内部に向かって漸減する炭素濃度分布が得られるという平衡論の考え方に基

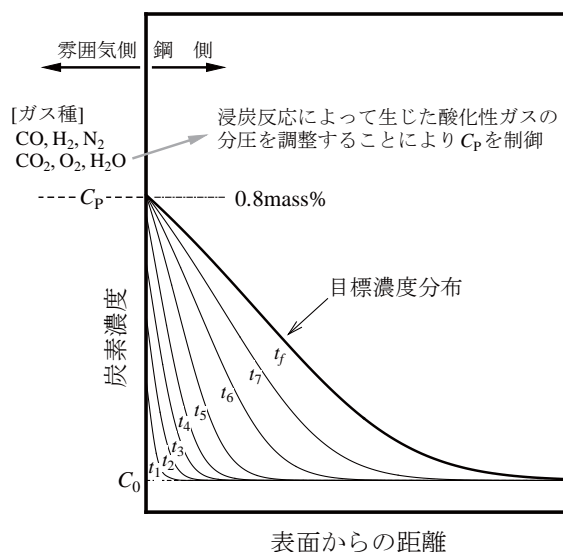


図1 ガス浸炭における炭素濃度分布の基本的な制御方法

* 次長
 ** 機械金属部 金属材料系
 *** 機械金属部 金属表面処理系
 **** 元 機械金属部 金属表面処理系

いている(図1参照)。

ガス浸炭には変成炉と浸炭炉が用いられる。変成炉ではプロパン、ブタンあるいは天然ガスなどの炭化水素系ガスに適量の空気を混合した後、Ni触媒を充填したレトルト内で高温加熱してCO、H₂、N₂を主な成分とする搬送ガス(商標:RXガス)に変成する。このガスを浸炭炉に供給するが、浸炭炉に必要な最大量を常に確保しておくために過剰に変成し、余剰ガスはブリーダーから排出・燃焼させている。

このようにして得られた搬送ガスは浸炭炉に送られるが、搬送ガスのC_pは0.3 mass%程度しかないので、炭化水素系のエンリッチ・ガスを加えて所定のC_pを有した雰囲気調整する。その際、浸炭反応によって生じる酸化性ガス(H₂O、CO₂、O₂)がC_pを低下させるため、それらをエンリッチ・ガスで浸炭性ガスに再生し、酸化性ガスの分圧を一定に維持しなければならない。例えば、搬送ガスの原料にプロパンを用いた場合、炭素肌焼鋼に対するC_pを1223 Kで0.8 mass%とするには酸素分圧を4.11 × 10⁻¹⁵ Paに調整する必要がある²⁾。このように、きわめて微量な酸素でもC_pに大きく影響するため、炉内への大気侵入を防ぐのに、炉内圧を大気圧よりも若干高めにして材料挿入扉などの隙間から炉内ガスを絶えず噴出・燃焼させている。このようなプロセス原理上、ガス浸炭では大量のエネルギーや原料ガスを無駄に消費しており、試算によると鋼へ侵入する炭素は原料ガスの1割にも満たないと言われている³⁾。当然のことながら、大気汚染の大きな原因ともなっている。

3. 浸炭挙動を表す速度論的解析モデル

上述のように、現行のガス浸炭法では平衡論に基づいた制御を行っており、そのことに由来する課題を解決するには平衡論以外の取り組みが必要である。浸炭は炭素が鋼中へ侵入・拡散する物質移動現象であり、平衡論と速度論のいずれも考慮しないと本質的に把握することは困難な場合が多い。このような観点から、まず、ガス浸炭の速度論的解析モデルを考案し、その精度を検証することにした。

鋼中における炭素の拡散現象は次式のフィックの第2法則で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここで、Cは鋼表面からの距離xの位置における炭素濃度、tは時間、Dは炭素の拡散係数である。

次に、浸炭開始直前の状態(初期条件)は

$$t=0 \text{ において、すべての } x \text{ について } C=C_0 \quad (2)$$

となる。ただし、C₀は鋼母材の炭素濃度である。

さらに、雰囲気と鋼との境界での状況(境界条件)は、炭素が雰囲気から鋼中へ流入する速度(炭素流入速度)をFとすると、次式で表される。

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad , \quad x=0 \quad (3)$$

浸炭法にはガス浸炭以外にも真空浸炭やプラズマ浸炭などがあるが、浸炭方式が異なると、炭素が雰囲気から鋼中へ流入する状況、すなわち、浸炭反応の挙動が異なってくる。それゆえ、境界条件の式(3)はそれぞれの方式に応じてもっと具体的な表現で与えなくてはならない。

ガス浸炭には次に示すような種々の反応が関与している。Cは鋼中に固溶した炭素を表す。



したがって、雰囲気から鋼中への炭素流入は上記の複数の反応を通じて行われていると考えるのが合理的である。その場合の境界条件は、例えば、次のような形で与えられる⁴⁻⁶⁾。

$$F = \sum_i^n k_i f_i (P_{\text{CO}}, P_{\text{H}_2}, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{O}_2}) \times \left(\frac{a_g - a_s}{a_s^m} \right) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

ここで、k_iは各反応の速度定数、P_Xはガス種Xの分圧、a_gとa_sはそれぞれ雰囲気と鋼表面における炭素の活量である。

4. 実験方法

(1) 浸炭処理

浸炭はマッフル構造の箱形バッチ式生産用炉を用い、ブタンガスを変成した搬送ガスによって行った。

試料は炭素肌焼鋼 S15CK(C₀ = 0.175 mass%)で、寸法・形状および化学組成は既報¹⁾のとおりである。浸炭条件はC_pを0.8 mass%と1.2 mass%、温度を1173 Kと1223 K、時間を1.8 ~ 14.4 ksとした。浸炭の熱処理線図を図2示す。まず、鋼を搬送ガス中で所定温度まで昇温・均熱してからエンリッチを開始し(図中の点A)、C_pが0.8 mass%のときは0.9 ks、1.2 mass%のときは1.8 ksで所定のC_p(図中の点B)に到達するように調節した。以下で述べる浸炭時間はエンリッチ開始からの時間であり、例えば、C_pが1.2 mass%で浸炭時間1.8 ksのデータはC_pが絶えず増加し続けたときのものである。なお、通常の処理では、浸炭終了後に濃度分布調整のための拡散処理が施されるが、本

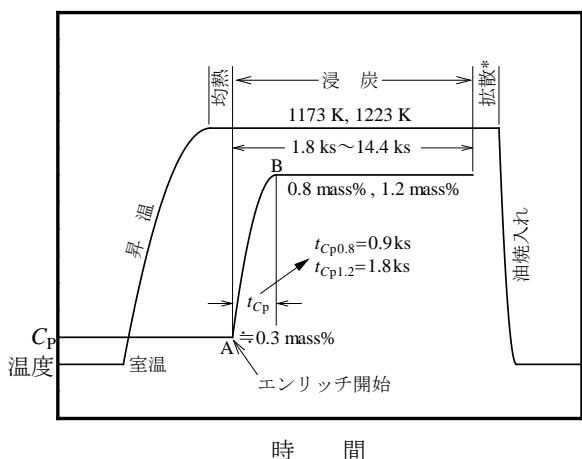


図2 ガス浸炭の熱処理線図

* 焼入れまでの約 0.18ks 間に多少の拡散が起こる.

稿では解析モデルの精度検証とその応用を主な内容としたため、意図的な拡散処理は行わず、浸炭終了後そのまま油焼入れを行った実験に基づいて記述する。ただし、浸炭が終了してから鋼が油中浸漬されるまで約 0.18 ks を要し、この間にわずかな拡散が起きていると考えられる。

(2) 炭素濃度分布の測定

炭素濃度分布 (C-x 曲線) は平面研削とスパーク放電発光分光分析の繰り返しによって求めた。定量化のための検量線は 0.01 ~ 1.69 mass% の炭素濃度を有する 10 種類の炭素鋼および低合金鋼から作成した。この検量線を用いて同じ鋼種の熱処理状態を種々変えた試片で求めた分析値は同一試片の繰り返し分析の精度に近く、浸炭層内の組織変化による分析誤差は生じないものと判断できた⁷⁾。

5. 解析モデルとその精度検証

(1) 浸炭反応の律速段階

図3に C_p を 1.2 mass%，温度を 1173 K として浸炭時間 t_c を変えたときの炭素濃度分布を示す。この図からガス浸炭を支配している過程を考察する。

まず、ガス浸炭における炭素輸送は次のような過程を経て行われる⁸⁾。

- ① ガス雰囲気中での化学反応
- ② 境膜内での浸炭ガスの鋼表面への拡散ならびに生成ガスの鋼表面から雰囲気中への拡散
- ③ 鋼表面での浸炭ガスと鋼との化学反応
- ④ 鋼表面から鋼内部への炭素の拡散
- ⑤ 鋼内部での化学反応 (例えば、炭化物形成などともなった反応拡散)

ところで、表面濃度が常に一定に保たれ、拡散係数

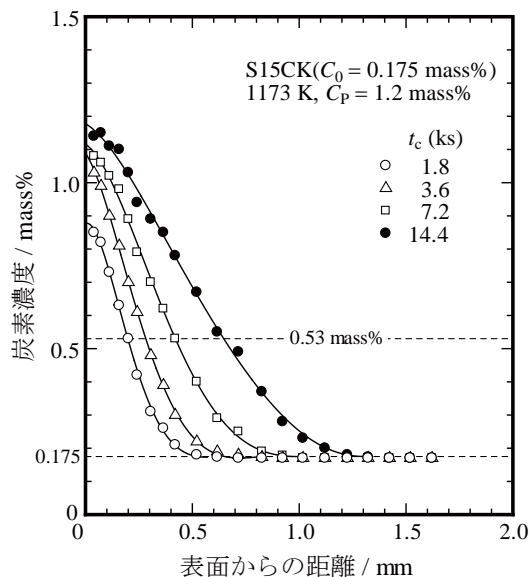


図3 ガス浸炭した S15CK の炭素濃度分布

D が濃度依存性を示さないときの濃度分布は、表面からの深さ x の位置における炭素濃度を C_x 、表面濃度を C_s とするとき、誤差関数あるいは相補誤差関数を用いて次のように表される⁹⁾。

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt_c}}\right) = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt_c}}\right) \quad (8)$$

浸炭速度が前記④の炭素拡散に律速されている場合、 C_s は浸炭開始後瞬時にして C_p に達し、また一定温度では D は定数とみなせるから、 A を定数とするとき、ある特定の濃度 C_x を示す深さ x_c と浸炭時間 t_c の関係は次式で表される。

$$x_c = A t_c^{1/2} \quad (9)$$

すなわち、炭素拡散律速ではある特定の炭素濃度を示す深さは浸炭時間の平方根に比例する。後述の解析モデルを用いた計算によると、この関係は D が濃度依存性を示す場合も成立する。図3の炭素濃度分布から 0.53 mass% (炭素肌焼鋼において、焼入油の冷却能も考慮した実用的な意味での有効硬化層深さにおける炭素濃度に相当¹⁰⁾) を示す深さ $x_{0.53}$ を読み取り、 t_c の平方根に対してプロットすると図4の○印のようになる (●印は後述の解析モデルによる計算値)。浸炭が鋼中の炭素拡散に支配されているときの各点は破線で示した原点を通る直線上に位置するはずであるが¹¹⁾、長時間側の 14.4 ks を除くといずれも直線よりも下方に偏倚しており、この段階では前述した境膜内における各ガスの双方向拡散、あるいは鋼表面での化学反

*1) 浸炭終了時から油中浸漬までの約 0.18 ks 間に拡散が起きているとした場合は、拡散律速を仮定した計算結果であっても $t_c - x_{0.53}$ 線の延長線は原点を通っておらず、厳密には式 (9) が成立しない (図4の実線)。

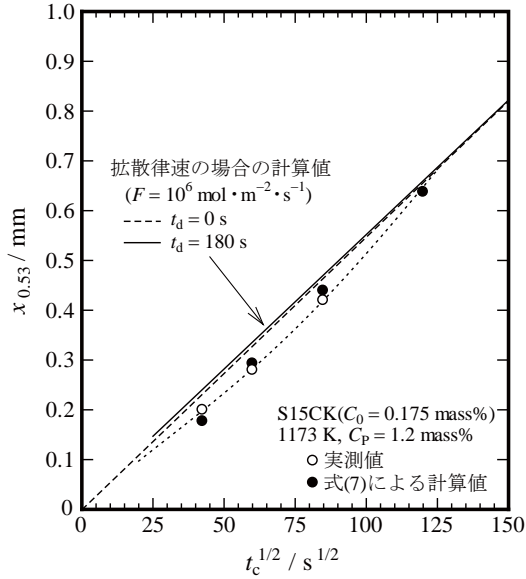


図4 浸炭時間 t_c の平方根に対する $x_{0.53}$ の変化

応が律速していると考えられる。なお、図4のすべての計算結果は炭素拡散係数の濃度依存性を考慮しており、C.Wellsらのデータ¹¹⁾を回帰分析した次式を用いた。

$$D_0 = (4.725 - 5.374W_C + 1.779W_C^2) \times 10^{-5} \quad (10)$$

$$Q = 154.5 - 21.04W_C - 3.285W_C^2 \quad (11)$$

ここで、 D_0 は頻度因子 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)、 Q は活性化エネルギー ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 W_C は固溶炭素濃度 (mass%) であり、 R を気体定数 ($8.31447/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 T を温度 (K) とするとき、拡散係数 D は次式で与えられる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (12)$$

(2) 従来の方法による解析結果

ガス浸炭における F について、従来は次のような形で与えているものが多い¹²⁾。

$$F = \alpha(a_g - a_s) \quad (13)$$

$$F = \beta\rho(C_p - C_s) \quad (14)$$

ここで、 α は反応速度係数、 β は有効反応速度定数、 ρ は鋼の密度である。

例えば、式(14)を用いて計算を行うにあたって、 β の推奨値は $2 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で^{*)}、炉内雰囲気の流れ状態に応じて ± 2 桁のオーダーで変化するとされている。しかし、その範囲はあまりにも広いため、図3から β 値を求めることにした。まず、図3の $C-x$ 曲線について積分した炭素流入量 M を回帰分析することによって次式が得られる。

*2) 文献¹²⁾では β の単位は s^{-1} となっているが、 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ が正しいと思われる。また、 β を求めるにあたって、同文献には $(C_p - C_s)$ の単位が示されていないが、mass%ではなく割合とした。

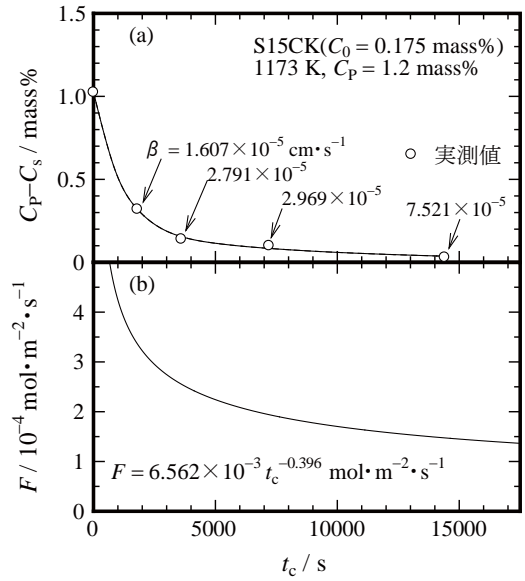


図5 浸炭時間 t_c ともなう炭素濃度差 ($C_p - C_s$) および炭素流入速度 F の変化

$$M = 1.0865 \times 10^{-2} t_c^{0.604} \quad (15)$$

ここで、 M ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)、 t_c (s) であり、 F ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) は (dM/dt_c) で与えられる。

$$F = 6.562 \times 10^{-3} t_c^{-0.396} \quad (16)$$

式(14)と式(16)から β が求まるが、その結果を図5に示す。 $(C_p - C_s)$ が非常に小さい浸炭後期を除いた浸炭期では推奨値に近い値となっている。そこで、 C_p を1.2 mass%とし、1223 Kで1.8 s、1173 Kで7.2 ksの浸炭を行ったときの $C-x$ 曲線について、式(14)の β 値を種々変えて計算した結果を実測分布と比較したところ、それぞれ図6と図7のようになった。図6では $\beta = 5 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、図7では $\beta = 4 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ のときに実測分布に比較的近い曲線が得られているが、精度はあまり高くない。これらの β 値は確かに指摘された変動幅内にあり、 β が各炉の固有値であれば、あらかじめ β 値を求めておくことでこの解析法を参考的に用いることはできる。しかしながら、 β は境膜の厚さや境膜内の物質移動にかかわる値であり、炉内の雰囲気攪拌の程度や材料の積載状態に応じてガスの流動状況が変化するため、同一炉であっても毎回の処理ごとに β 値が変わるはずである。しかも、図5に示したように、 β 値は浸炭時間によっても変動する。したがって、精度の高い解析を行うには信頼できる β 値あるいは反応速度係数 α をあらかじめ求めておく必要があるが、それでも、不慮の炉気変動が生じた場合にはその値自体が意味をなさなくなる。ましてや、炉内への大気混入などで雰囲気組成に不測の変化が起こった場合などへの対応はまったく不可能であり、雰囲気変動を利用した新しいプロセスによる浸炭法の開発などには

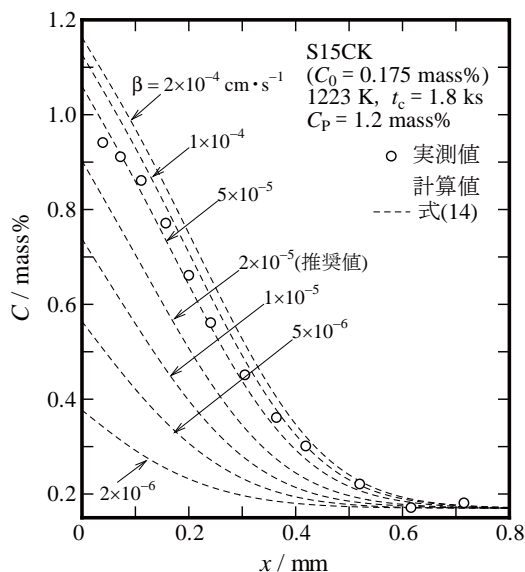


図6 炭素濃度分布に対する式(14)の解析精度

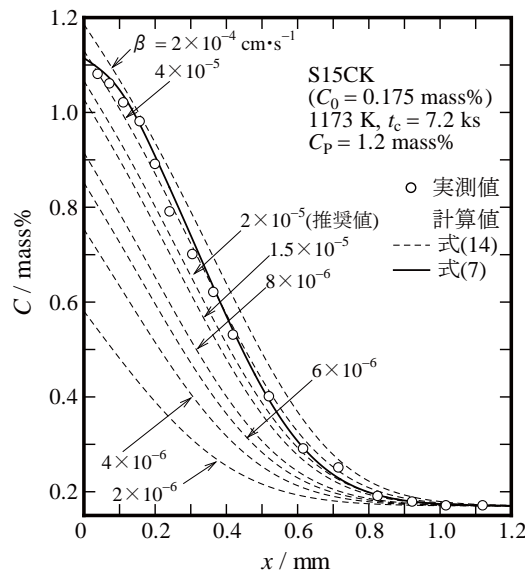


図7 炭素濃度分布に対する式(14)と(7)の解析精度

まったく活用できない。

(3) 複数の浸炭反応を考慮した解析結果

浸炭層の管理指標は表面炭素濃度，有効浸炭層深さならびに全浸炭層深さである。例えば，表面炭素濃度は表面硬さに顕著に反映するものであり，耐摩耗性を重視する浸炭では厳密に制御する必要があるが，表面近傍における式(14)の計算精度はかなり低い。

これに対して，本研究では雰囲気組成を境界条件に組み入れることによって雰囲気変動にも追従可能な解析法を検討した。ガス浸炭におけるFについて，反応(4)～(6)を考慮した式(7)を境界条件として拡散方程式を解いた結果を図7に実線で示した。式(14)よりもはるかに高精度の解析が可能で，表面炭素濃度も実測値とほとんど一致している。ここで，計算に必要な式(7)の k_i と f_i にはH. J. Grabkeが整理したデータを採用し¹³⁾，反応(4)～(6)に対する式(7)中の $a_s^{m_i}$ をそれぞれ $m_i = 0, 1, 0$ として計算を行った¹³⁾。また，意図的な拡散は行わなかったが，焼入れするまでの0.18 ks間に拡散が起こったものとした。さらに， C_p が浸炭開始から設定値に達するまでの詳細な経時データが得られなかったので， C_p が0.3 mass%から1.2 mass%(図2の点Aから点B)までの時間に対して一次関数的に増加すると仮定して計算を行った。ただし，本稿の他の解析結果は，図4の●値も含めて，すべて二次関数的な C_p 増加(図2で点Bを頂点とする放物線)を仮定している。図3の実測濃度分布に対する解

析結果を図8に示す。浸炭時間が短いときには C_p の経時変化に推定値を用いた影響が大きく表れ，表面近傍での不一致が見られるが，それ以外の計算結果はかなりよく一致している。また，温度， t_c および C_p を種々変化させた場合もある程度の精度で解析することができた(図9参照)。今回は C_p 値の経時変化のみをデータとし，それからガス組成を逆算する方法で解析したが，通常ガス浸炭炉は C_p を監視・調整するためのガス分析装置を保有しているので，その分析値を式(7)に逐一投入しながら解析すれば精度がさらに向上することはもちろん，リアルタイム制御への応用が可能となり，雰囲気安定を最優先にするという制約から解放された制御法につなげることができる。また，大気汚染対策や省エネルギー・省資源に対しては，従来とはまったく異なったプロセスの浸炭法の開発も必要であるが，その際にも，既報¹⁾の解析法と本解析法は有効な支援技術になるものと思われる。

6. 本解析モデルの適用性を高めるために

(1) 精度低下の要因例

前章(3)節では，本解析法がガス浸炭の挙動を忠実に表現することができた例について述べた。しかしながら，表1に示すように，今回の一連のデータでは計算結果と一致しないものもあった。ただし，それらは浸炭時間が延長しているにもかかわらず，表面炭素濃度や有効浸炭層深さが減少するなど，明らかに不合理な実験値を示している試片群(No.311～No.314およびNo.321～No.324)の場合であり，むしろ実験精度

*3) R. Collinらは反応(4)，(5)，(6)に対してそれぞれ $m_i = 0, 1, 1$ としているが⁴⁾，反応(6)の速度は非常に遅く，いづれを採用しても結果に大きな相違はないと思われる。

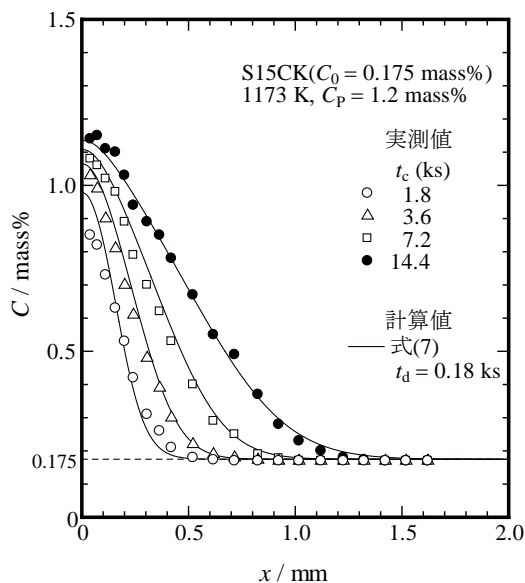


図8 図3の炭素濃度分布に対する式(7)の解析結果

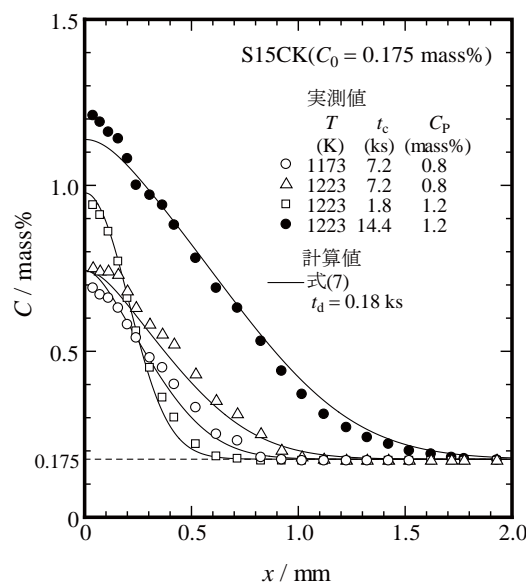


図9 炭素濃度分布における分析値と計算値の比較

がそれほど良好でなかったことが原因と考えられる。図8は各特性値がもっとも合理的な経時変化を示していると思われる実験データ(No.331～No.334)に対する解析結果である。

ガス浸炭は成熟した表面熱処理法であるにもかかわらず、いまだに様々なトラブルが発生する技術でもある。その一例を図10に示す。これは“ガス浸炭した処理品の表面硬さが安定せずに困っている”との技術相談を受けて調査した結果である。4台の生産炉に被処理品と同時に清浄な鋼箔を挿入して浸炭を行い、そ

の鋼箔の炭素濃度 C_F と硫黄濃度を分析し、硫黄濃度に対して C_F が設定 C_p 値よりどれだけ低下していたかを示す。 C_p 値が同レベルの試片群では、硫黄濃度が高くなるほど炭素濃度が減少する傾向が見られ、減少の程度は設定 C_p 値が高いときほど大きかった。硫黄濃度の変動は被処理品に残留した油分の程度を反映したものであると思われるが、硫黄分が浸炭反応を阻害することは既知のことである¹⁴⁾。このように解析モデルに想定外の因子が関わったときは精度が見かけ上低下する。解析モデルに考慮されていない現象が発現しない

表1 ブタンから変成した搬送ガスを用いてS15CKを浸炭したときの諸特性値と計算結果との一致度

試片 No.	C_p (mass%)	T (K)	t_c (ks)	C_s (mass%)	M (mol·m ⁻²)	$x_{0.53}$ (mm)	$x_{+0.04}$ (mm)	計算結果との一致度
311	0.8	1173	1.8	0.60	0.6275	0.09	0.40	△
312	0.8	1173	3.6	0.64	0.7487	0.13	0.49	△
313	0.8	1173	7.2	0.71	1.374	0.28	0.73	○
314	0.8	1173	14.4	0.69	1.498	0.27	0.87	×
321	0.8	1223	1.8	0.54	0.5527	0.04	0.39	×
322	0.8	1223	3.6	0.59	0.8979	0.13	0.63	×
323	0.8	1223	7.2	0.77	1.918	0.39	0.95	○
324	0.8	1223	14.4	0.67	1.864	0.33	1.14	×
331	1.2	1173	1.8	0.88	1.006	0.20	0.42	△
332	1.2	1173	3.6	1.06	1.531	0.28	0.56	○
333	1.2	1173	7.2	1.10	2.297	0.42	0.77	○
334	1.2	1173	14.4	1.17	3.547	0.65	1.07	○
341	1.2	1223	1.8	0.95	1.394	0.26	0.54	○
342	1.2	1223	3.6	1.00	1.835	0.34	0.70	△
343	1.2	1223	7.2	1.21	3.624	0.65	1.08	△
344	1.2	1223	14.4	1.21	4.565	0.82	1.48	○

C_p : カーボン・ポテンシャル設定値, t_c : 浸炭時間, $x_{0.53}$: 炭素濃度0.53mass%を示す位置までの深さで、炭素鋼では有効浸炭層深さに相当¹⁰⁾, $x_{+0.04}$: 母材炭素濃度より0.04mass%だけ高い濃度を示す位置までの深さで、全浸炭層深さに相当¹⁰⁾

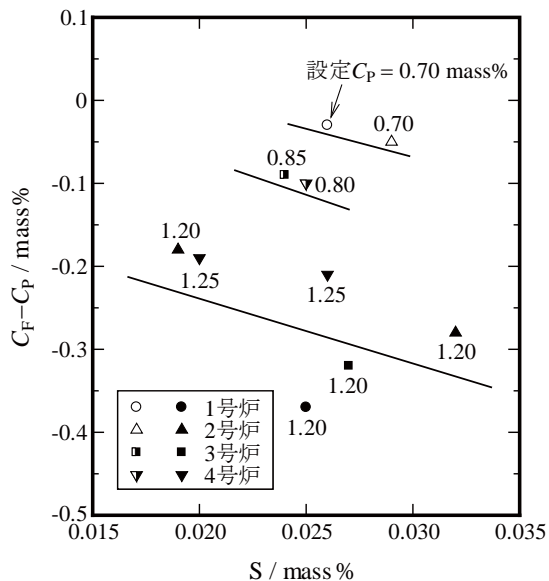


図 10 ガス浸炭した鋼箔の硫黄と炭素の濃度の関係

ように作業者が留意することが重要である。

(2) 汎用性の拡張

これまでに述べた結果は、解析に必要なデータとして H. J. Grabke がまとめた実験式¹³⁾を用いたものであるが、実は浸炭後に意図的な拡散処理を行った場合に対する解析では計算がオーバーフローした。これについて検討したところ、反応(4)の速度定数が大きすぎると考えられた。これに対しては R. Collin らのデータ⁴⁾を用いると問題なく解析することができる¹⁵⁾。

また、本稿では解析に必要な諸データが整っている炭素肌焼鋼について述べたが、この鋼は焼入性が低く、実際には焼入性を向上させる Cr, Mo, Ni などを含む低合金肌焼鋼 (SCM, SNCM あるいは SCr 材) がよく使われる。その場合、これらの合金元素は式(7)の表面炭素の活量 a_s に影響をおよぼすが、F. Neuman らの Solubility Factor¹⁶⁾ を考慮することで正確に解析できることを確かめている¹⁵⁾。

さらに、合金元素は炭素拡散係数に対してほとんど影響しない^{17,18)}、逆に影響する¹⁹⁾との相反する報告があるが、我々の実験では影響を無視しても精度よく解析できた¹⁵⁾。ただし、真空浸炭の場合は、炭素肌焼鋼 S15CK と低合金肌焼鋼 SNCM815 を同一条件で処理しても炭素濃度分布が明らかに異なっていた。ガス浸炭と真空浸炭におけるこの相違は、真空浸炭では浸炭時の表面炭素濃度を固溶限まで高めた後、真空下の拡散で目標値まで減少させる飽和値調整法²⁰⁾を採用しているが、炭素拡散係数の濃度依存性は高濃度ほど顕著に現れること¹¹⁾が原因の一つと推定している。拡散係数の D_0 と Q を系統的に変えて解析した $C-x$ 曲線を

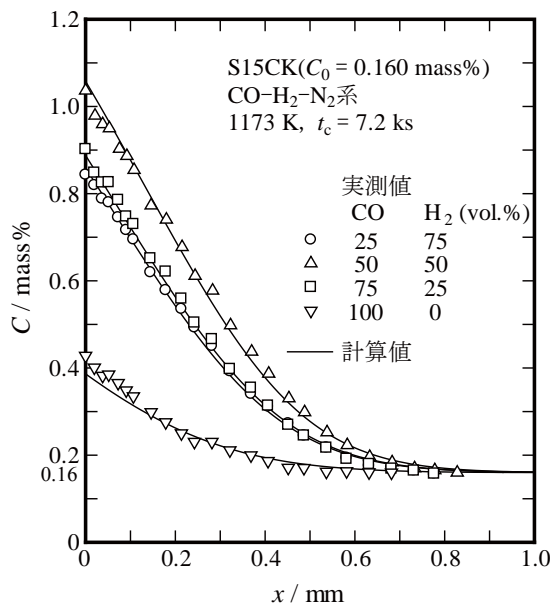


図 11 CO-H₂-N₂ 系雰囲気中で浸炭したときの炭素濃度分布に対する解析精度

実測値に合致させる方法²¹⁾によって拡散係数を求めることを試みたところ、実用に支障のない精度は確保できそうであり²²⁾、現在さらに詳細な検討を加えている。

(3) 浸炭機構の正確な把握の必要性

ガス浸炭では炭化水素系ガスから変成した CO, H₂, N₂ を主成分とする搬送ガスを用いることはすでに述べたが、実験的に混合した CO-H₂-N₂ 系混合ガス中で浸炭を行ったときに本解析モデルが適用できない例を紹介する。

図 11 は CO-H₂-N₂ 系混合ガス中で (CO+H₂): N₂ = 1 : 1 とし、CO と H₂ の割合を種々変化させて浸炭したときの炭素濃度分布である²³⁾。この実験では透明石英管を用いた堅型の反応炉の上方から混合ガスを導入し、下方から排出している。この反応ではこれまで述べたガス浸炭の解析モデルを用いることはできない。その理由は鋼と雰囲気との界面に酸化性ガスが存在せず、その場合には、式(7)の f_i の P_{H_2O} , P_{CO_2} , P_{O_2} を 0 とすればよいわけではなく、酸化性ガスは a_g にも関係してくるからである。例えば、反応(4)が平衡状態にあるときは次の関係が成立している²⁾。

$$\Delta G_4^\circ = -RT \ln K_4 = -RT \ln \frac{a_g P_{H_2O}}{P_{CO} P_{H_2}} \quad (4a)$$

$$\Delta G_4^\circ = -127821 + 18.7443 T \log_{10} T + 78.4082 T \quad (4b)$$

ここで、 ΔG_4° は反応にともなう標準自由エネルギー変化 (J), K は平衡定数である。

反応(4)が起こると、H₂O が生成するが、この実験では反応ガスを反応管の上方から下方へ一方向に流し

ているため、生成した H_2O は反応界面から絶えず除去されており、カーボン・ポテンシャルの概念が適用できない浸炭反応となっている。この反応では表面炭素濃度が炭素固溶限に達するまでの炭素流入速度は常に一定に保たれており、真空浸炭における化学反応律速¹⁾と同じ挙動を示していた²³⁾。その場合の F は浸炭ガス組成から推定することはできず、実測する必要がある。その実測値を式 (3) に投入して計算を行ったところ、図 11 の実線で示すように、高い精度で解析することができた。なお、図 11 で $CO : H_2 = 1 : 1$ のときに浸炭速度が最大となっているが、このことは R. J. Fruehan がすでに報告しており²⁴⁾、最近になって高濃度 CO による迅速浸炭法として実用化されている²⁵⁻²⁷⁾。

ガス浸炭は確かに $CO-H_2-N_2$ 系混合ガスによる浸炭ではあるが、本稿の解析モデルでは、カーボン・ポテンシャルの概念が存在するということが前提である。もし、図 11 の実験で H_2O が反応界面に存在するような状況、例えば、反応ガスが滞留したり、循環する状況で浸炭を行ったときは酸化性ガスが反応に参与するようになる。当然のことながら、その場合は本稿のガス浸炭モデルを用いなくてはならない。

7. おわりに

本研究に携わることになったきっかけは、真空浸炭が開発された当初“真空浸炭はガス浸炭よりもはるかに迅速な処理が可能である”と強調されすぎている印象を受けたからである。プロセスがまったく異なる浸炭技術を単に現象面だけで論じているように思えた。そこで、両者に対する速度論的解析モデルを考案し、解析結果を種々検討することによって、浸炭速度の相違は炭素固溶限、炭素拡散係数の濃度依存性および浸炭ガスの種類などに応じて異なり、必ずしも真空浸炭が迅速であるとは言えないことを示した⁵⁾。

これまでのガス浸炭ではカーボン・ポテンシャルを管理指標とした平衡論に基づく制御が行われており、この方法では雰囲気安定維持が最優先にされてきた。本解析モデルは雰囲気変動にも追従しうる構成になっており、炭素濃度分布を管理指標とする新たな制御法につなげられるもので、これまでの様々な課題を解決できると考えている。その観点に立ち、意図的に雰囲気組成を変動させたときの解析に着手したが²⁸⁾、それ以降の検討により、その精度をはるかに向上させることができている¹⁵⁾。

現在は、浸炭炉への搬送ガスの供給量を大幅に低減

させる処理方法や CO_2 排出がない密閉型浸炭炉の開発に向けて検討している。具体的には、各ガス成分の分析値をリアルタイムに取り込みながらの解析を試みているが、高い精度でその場解析ができることを確認している。

参考文献

- 1) 石神逸男, 水越朋之, 横山雄二郎, 星野英光, 三浦健一, 浦谷文博: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.16 (2002) p.35.
- 2) 石神逸男: 熱処理, **37** (1997) p.319.
- 3) 内藤武志: OE 技術通信, 第 9 号, オリエンタル エンヂニアリング株式会社, (2001) p.2.
- 4) R. Collin, S. Gunnarson and D. Thulin: J. Iron Steel Inst., **210** (1972) p.785.
- 5) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 綱澤榮二: 日本熱処理技術協会 第 24 回学術講演大会予稿集, (1987) p.29.
- 6) Y. Yokoyama, T. Mizukoshi, I. Ishigami and T. Usui: Materials Science Forum, **522-523** (2006) p.589.
- 7) 浦谷文博, 石神逸男, 辻 新次, 吉仲 平: 大阪府立工業技術研究所報告, No.87 (1985) p.46.
- 8) R. Collin, M. Brachaczek and D. Thulin: J. Iron Steel Inst., **207** (1969) p.1122.
- 9) J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1975) p.32.
- 10) *Metals Handbook*, 9th ed., Vol.4, Heat Treating, ASM, Metals Park, Ohio (1981) p.277.
- 11) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl: Trans. AIME, **188** (1950) p.553.
- 12) *ASM Handbook*, Vol.4, Heat Treating, ASM International Handbook Committee (1995) p.315.
- 13) H. J. Grabke: Arch. Eisenhüttenwes., **46** (1975) p.75.
- 14) R. J. Fruehan: Met. Trans., **4** (1973) p.2129.
- 15) 水越朋之, 星野英光, 横山雄二郎, 平田智丈, 石神逸男: 日本熱処理技術協会 第 57 回講演大会講演概要集, (2003) p.43.
- 16) F. Neuman and B. Person: Härtereitechn. Mitt., **23**, Nr.4 (1968) S.296.
- 17) 邦武一郎: 日本金属学会会報, **3** (1964) p.466.
- 18) 西沢泰二: 日本金属学会会報, **12** (1973) p.408.
- 19) M.A. Krishtal: *Diffusion Processes in Iron Alloys*, Keter Press, Israel Program for Scientific Translations, (1970) p.101.
- 20) J. Wünnig, G. Leyens and G. Woelk: Härtereitechn. Mitt., **31**, Nr.3 (1976) S.132.
- 21) 鈴木 茂: まてりあ, **38** (1999) p.559.
- 22) 石神逸男, 横山雄二郎, 三浦健一, 星野英光, 浦谷文博: 日本熱処理技術協会 第 50 回講演大会講演概要集, (2000) p.39.
- 23) 横山雄二郎, 石神逸男, 浦谷文博: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.13 (1999) p.48.
- 24) R. J. Fruehan: Met. Trans., **4** (1973) p.2123.
- 25) 中津裕之, 下里吉計, 紙谷 守: 日本熱処理技術協会 第 55 回講演大会講演概要集, (2002) p.31.
- 26) 下里吉計, 紙谷 守, 中津裕之: 工業加熱, **40**, 4 (2003) p.22.
- 27) (社) 日本工業炉協会: THERMOTEC 2005 GUIDE BOOK, (2005) p.41, p.63.
- 28) 石神逸男: (財) 谷川熱技術振興基金事業報告書, **23** (1999) p.28.