高温連続無酸化雰囲気炉の開発と接合新技術への応用*

神 田 輝 一^{*1}, 橋 本 巨^{*2}Development of High-Temperature and Low-Oxygen Atmosphere
Controlled Furnace and Its Application to Metal Jointing TechnologyKiichi KANDA^{*3} and Hiromu HASHIMOTO^{*3} Kanto Yakin Kogyo CO., LTD.,
3-20-48 Shinomiya, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 254-0014 Japan

Metal joining by brazing or by diffusion bonding is mostly practiced at temperatures up to around 1573K. At such temperatures, atmosphere furnaces or vacuum furnaces are required to avoid metal oxidation while heating. The drawbacks of atmosphere furnaces are their use of explosive gasses including hydrogen and that metal conveyance belts are not usable above 1423 K. In this study, a non-oxidizing continuous furnace, which uses only inert gas atmospheres and is combined with a carbon/carbon composite conveyance belt that can run up to 2873 K, was developed and applied to metal jointing technology. The principle and features of the furnace, process of furnace development, and applications of the furnace to the brazing and diffusion bonding of stainless steel are reported with some experimental data.

Key Words: Heat Treatments, Furnace, Surface Treatment, Thermal Equilibrium, Low Oxygen Atmosphere, Brazing, Diffusion Bonding

1. 緒 言

現在一般的に使われている金属接合用のろう付及び拡散接合の温度域は、1573K 前後の高温域が多い。このような温度下では金属を酸化させずに加熱するために雰囲気炉が真空炉が使用されている。雰囲気炉においては炉内に還元性の気体である水素や一酸化炭素を含む可燃性の気体を使用している。一方、真空炉においては真空容器中を真空ポンプで吸引し、負圧下で低酸素分圧を実現させて無酸化処理をしているために金属の蒸発が生じ、炉としての機能が損なわれる。さらに、炉の構造上ベルト搬送が困難であるなどの問題を有している。

そこで、本研究では従来の炉が抱えている上記の問題を克服するために(i)可燃性気体を用いず不活性気体のみを使用、(ii)炉内圧力を常圧とし、さらに炉内酸素分圧を 10^{-5} Pa 以下まで下げることが可能、(iii)ベルト搬送が可能、(iv)2873K までの温度が許容さ

れる、などの特長を有した新たな炉（以下オキシノン炉と称する）を開発し、その結果を活かし接合技術への応用を試みた。本報では、これらの一連の研究の第1報として、まず炉の原理と特長並びにその開発過程と本炉のステンレスろう付と拡散接合への応用例について報告する。

2. 高温雰囲気連続炉の開発

2.1 オキシノン炉の開発経緯 現在カーボン繊維業界では 2273K 以上の高温雰囲気炉が多用されている。オキシノン炉の開発はこの炭素繊維製造炉で用いられている手段に注目し、これに新たな工夫を加えたものである。この高温雰囲気炉の特長は炉壁に従来の工業炉のようなセラミックス製の耐火レンガを使わず、炭素質断熱材を使用した点にある。

本研究では、このような技術に立脚して 2873K まで使用できる CC コンポジットベルトを新たに開発し、これにより高温雰囲気炉の連続化を実現した。

2.2 CC ベルトによる炉中搬送 一般に連続炉内の処理物搬送に利用されている金属ベルトの耐熱温度は、最高で 1423K 程度とされており、現に金属ベルトを用いたろう付炉及び焼結炉では 1393K 前後で

* 原稿受付 2005 年 9 月 20 日。

^{*1} 正員、関東冶金工業(株) (〒254-0014 平塚市四之宮 3-20-48)。^{*2} 正員、フェロー、東海大学工学部 (〒259-1292 平塚市北金目 1117)。

E-mail: kiichi.kanda@k-y-k.co.jp

運転されている。これ以上の温度になると、金属ベルトの使用が不可能となる。オキシノン炉の搬送においては常温から 2873K まで強度低下のない炭素系の材料を使用したベルトコンベヤー（以下 C/C コンポジットベルトと称する）を採用している。その製造にあたっては、まず靴紐製造機で芯部のカーボン繊維の周囲を負の熱膨張係数を有するアラミド繊維で巻回し、フェノール樹脂を含浸させながら型に巻きつけ、これを 573K で不融化处理後 873K、1273K を経て 2773K で焼成し、螺旋状の本体を製作する。次にこれを市販の C/C 棒と組み合わせメッシュベルトを製造する。このベルトの最大の特長は、軽量であるばかりでなく高温になるほど強度が増す点にある。これにより 2873K の高温においても高荷重に耐え、多目的に使用できかつ品質が安定で省エネルギーの点でも優れた処理が可能である。

図 1 に本研究で新たに開発した C/C ベルトの構成写真を、また表 1 に従来の耐熱金属ベルトと C/C ベルトとの比較を示す。

Fig1 C/C composite conveyor belt and its parts

Table1 Comparison of performance between a C/C belt and a heat resistance belt

Performance		C/C belt	Herat resistance steel belt
Usable temperature (Max K)		2873	1423
Conveyor belt weight (kg/m ²)		4~8	20~24
Friction coefficient		~0. 1	~0. 6
Creep		non	remarkable
Expansion coefficient (K ⁻¹)		4×10 ⁻⁶	1. 6×10 ⁻⁵
Tensile strength (200mm wide) (Kg)	R· T	560	1029
	1373(K)	674	36
	2873(K)	840	-

表 1 から C/C ベルトの質量は耐熱鋼の約 1/4、耐熱温度は 2873K で耐熱鋼の 1423K に比べ 2 倍以上の耐熱性があり高温強度は 1373K で耐熱金属の約 18 倍である。また摩擦係数も低く高温クリープもないので、金属ベルトに比較して高温下でより大きい負荷荷重に耐えることができる。

2.3 本炉の雰囲気理論

オキシノン炉の無酸化性は、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。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 10⁻¹⁵Pa 以下と極めて低いいため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て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及び耐火物はすべて炭素質で構築されている。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一酸化炭素に変化し、その関係は式 (1) による。

ただし、式(1)に関わる平衡定数 K は次式で見積もられる。

$$K = P_{CO} / ([C] P_{O_2}^{1/2}) \quad (2)$$

ここに、炭素は固体であるので $[C]=1$ 、 P_{CO} と P_{O_2} はそれぞれ一酸化炭素と酸素の分圧(気圧)である。また K と絶対温度 T とは次の関係にある⁹⁾。

$$\log K = (5840/T) + 4.58 \quad (3)$$

式(3)から K が求まるので、この値を用いて式(2)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(2)より得られる。表 2 に式(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。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。

Table2 Calculated oxygen partial pressure P_{O_2} (Pa) in equilibrium with furnace CO

T P _{CO}	1273K	1673K	1873K
2	1.86×10 ⁻²³	2.90×10 ⁻²¹	1.61×10 ⁻²⁰
10	4.64×10 ⁻²²	7.24×10 ⁻¹⁹	4.03×10 ⁻¹⁹
100	4.64×10 ⁻²⁰	7.24×10 ⁻¹⁸	4.03×10 ⁻¹⁷
1000	4.64×10 ⁻¹⁸	7.24×10 ⁻¹⁶	4.03×10 ⁻¹⁵

以上のことから炉壁を炭素質のみとすれば、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解離する。この原理を図2のエリング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、 $\square$ 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。

図中の破線Aは酸素分圧が 10^{-15} 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 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ガス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緒言で述べ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常圧雰囲気、酸素分圧を 10^{-15} Pa 以下に下げることが可能である。例えば炉内酸素分圧が 10^{-15} 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 に加熱された Fe, Cr の酸化物はもちろん Mn, 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。

Fig2 Ellingham diagram

一方、気体としての酸素の自由エネルギーは1気圧を基準として次式のように変化する。

$$\Delta G = 2 \cdot 303RT \log P_{O_2} \quad (4)$$

これをエリングム図と関連させ、平衡一酸化炭素分圧を一群の線で併記したものが図3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。

Fig3 Ellingham diagram for CO partial pressure added

例えば炉内の温度を 1700K として 10^{-1} 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 (1700K に相当) から立ち上げた垂線①と $P_{CO}=10^{-1}$ の交点 B②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 C④から 3×10^{-15} Pa と求められる。

以上、オキシノン炉の設計思想と原理を述べてきたが、この炉の特長を、まとめると以下ようになる。

- (i) 2873K 以上の高温下でベルト搬送による連続処理が可能である。
- (ii) 可燃性のない不活性雰囲気のみで処理できるので安全である。
- (iii) 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。
- (iv) 炉圧を常圧稼働できるので、処理金属の蒸発を真空法よりも抑えることができる。
- (v) 雰囲気制御が不要である。
- (vi) 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。

Fig4 Cross sectional side view of oxynon furnace

2. 4 炉の構造 図4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 部は入口側駆動装置であり、これにより製品をベルトに載せ炉内に送る。B 部は前室で、ここで大気と炉中雰囲気とを置換させる。C 部は加熱室で製品を所定の温度に加熱する。D 部は雰囲気中で製品を冷却する部屋で水冷ジャケット構造になっている。また、不活性ガスが上部より均一に噴出するよう噴出口が設けてある。E 部は出口の雰囲気シールを目的とした置換室、F 部は駆動装置で、これによりベルトを駆動させる。G は出口側駆動装置で、ここで製品を取り出す。H は炉内温度を測定するための熱電対である。I はテンションローラーでベルトに張力を持たせる役目をする。J 部はベルトダクトでこれによりベルトの吸湿を防ぐ。K 部はブラシでベルトに付着した汚れ等を除去する。その他に、雰囲気をシールする目的から入口置換室および出口置換室にはステンレスのカーテンが付帯している。

図5に加熱炉中心部及び端子部の縦断面図を示す。ここで記号 L はグラファイト断熱材を、M はヒーターターミナルボックスを、N は水冷ジャケットを、O はグラファイトヒーターを、P はグラファイト製インナーマッフルを、Q は絶縁されたヒータースリーブを、R はグラファイト製アウターマッフルをそれぞれ示している。雰囲気ガスの導入はヒーターターミナルボックス M から導入されて炉内に入る系統、冷却部 D より直接導入される系統、および炉の出入り口から導入される系統の3系統からなる。

以上に示したように、本炉では一切酸化セラミックスの構築物は使用されず、グラファイト系材料のみで構築されている点が従来の炉と大きく異なる。

Fig5 Sectional view of furnace structure

3. オキシノン炉によりステンレスろう付された部材の表面硬度と耐食性

ステンレス鋼中には難還元金属であるクロムが含まれている。この酸化皮膜を除去し、表面エネルギーを大きくすることがステンレスろう付の必要十分条件である。このため従来から還元力のある水素を使用する雰囲気ろう付炉が一般に使用されている。また、最近では水素を使用しない安全な真空ろう付炉も利用されている。しかしながら、真空ろう付ではステンレス中のクロムを加熱蒸発させる脱クロム現象を生じ、耐熱・耐食性を劣化させる欠点がある。これに対しオキシノン炉によるステンレスろう付では、前述のごとく水素を全く使用しないので、常圧の不活性雰囲気でろう付が可能である。本研究では本炉を使用して、主として SUS410 と SUS304 へのろう付を試みたので、その実験方法並びに結果について以下に述べる。

Fig6 Before brazing schematic diagram

Fig7 After brazing schematic diagram

Table. 3 Test materials ingredient

	C	Ni	Cr
SUS410	>0.15	—	12.53
SUS304	>0.08	8.21	19.25

3. 1 実験方法 本研究で使用したろう付用 T・P を図 6 に、ろう付後の様子を図 7 に示す。

図中 A はパイプ材で寸法は $\phi 34 \times \phi 31 \times 34h$ 、B は底板で寸法は $50 \times 50 \times 1t$ 、黒丸は銅ろう材を示す。供試材成分は表 3 に示すとおりである。

実験に際して加熱温度を 1393K、有効加熱炉長を 1029mm に設定し、炉長間を 5 分間で通過させ、アルゴンと窒素の比率を様々に変化させたときの雰囲気中における試料表面の観察を行い、合せて表面からの硬度を測定した。

3. 2 実験結果及び考察 図 8 に種々の窒素分圧下でろう付したときの SUS410 板表面のマイクロ組織を示す。ここで観察される窒素存在下での析出物は EPM 分析により窒素酸化物であることが確認されている。また、図からこの析出物は窒素比率が高くなるほど多く析出していることがわかる。

図 9 に SUS410 材の断面のマイクロ組織を示す。窒素雰囲気中で加熱した SUS410 板では、窒素ガスの割合が増加するほどより内部まで粗大なラス状組織が形成されていることがわかる。また、粗大ラス状組織の内側にはラス状組織と白色の等軸粒が混在した微細粒組織が観察される。このような組織変化は窒素が表面から拡散したことに起因すると推測される。そこで、粗大なラス状組織の形成過程を三元系状態図に基づいて考察する。ろう付温度である 1393K では炭素量の増加に伴ってフェライト単相、フェライト+オーステナイト 2 相混合、オーステナイト単相組織へと変化する。供試材の炭素量から熱処理中にフェライト+オーステ

(A) Original

(B) N₂100% (C) N₂70%+Ar30%(D) N₂50%+Ar50% (E) N₂30%+Ar70%

(F) Ar100%

Fig8 Microstructure of SUS410 plate surface

(A) N₂100%(B) N₂100% (C) N₂70%+Ar30%(D) N₂50%+Ar50% (E) N₂30%+Ar70%

(F) Ar100%

Fig9 Microstructure of SUS410 plate section

ナイト混合組織を呈していると考えられる。すなわち、図9において内部に観察される微細ラス状組織が、オーステナイトに相当し、白色の等軸粒がフェライトと考えられる。さらに、ラス状組織はオーステナイトが、冷却中にマルテンサイト変態したものと考えられる。

窒素は炭素と同様にオーステナイト安定化元素である。したがって、熱処理中に板の表面から窒素が拡散するとフェライト+オーステナイト混合組織からオーステナイト単相組織へと変化する。オーステナイト単相域ではフェライトの存在による粒成長抑制効果が作用しないので粗大粒組織となる。この粗大オーステナイトが冷却中にマルテンサイト変態する結果、粗大なラス状組織を形成したと考えられる。窒素ガスの割合が高いほどより内部にまで粗大なラス状組織が観察される理由は、より内部にまで窒素が拡散した結果であると考えられる。表面付近と内部との間には窒素濃度勾配があるので、窒素ガスの割合が高いほど表面近傍での窒素濃度が高くなる。したがって、これに呼応して硬さも高い値を示すと考えられる。しかしながら、図10に示す硬さ分布の計測結果では、窒素ガスの割合が50%の場合に表面近傍での硬さが最も高くなり、それ以上に窒素ガスの割合が増加すると逆に硬さが低下するという興味ある傾向を示している。窒素の濃度が高くなると残留オーステナイト量が増加して硬さが低下することなどが原因の一つとして考えられるが、この点については今後さらに検討を加えていきたい。

Fig10 Hardness distribution for SUS410

なお、図10に示す結果から、表面硬度がビッカース硬度で500以上となる窒素50%+アルゴン50%の雰囲気では、ステンレス鋼の耐摩耗性向上が期待される。一方、窒素100%の状態では、オーステナイトが出現することから、耐食性の向上が期待される。

次にSUS304に対する結果について述べる。図11に様々な窒素分圧下でろう付したときのSUS304板表面のミクロ組織を示す。図からオーステナイト系ステンレス鋼の場合には、窒素ガス中で熱処理することにより板の表面に析出物が観察される。X線回折法を用いてこれらの析出物の結晶構造解析を試みたが、析出物からの回折ピーク強度が極めて微弱なために明瞭な回折パターンを得ることができなかった。しかしながらEPMA分析の結果からこれらの析出物がクロムの窒化物であると考えられる。ステンレス鋼中に析出するクロム窒化物としては Cr_2N や CrN と考えられるが結晶構造の同定方法については今後さらに検討を加えていく予定である。これらの析出物は板の表面に多数観察されるものの板の内部に向かっては、粒界部分にわずかに観察されるのみであった。

図12にSUS304材表面からの硬さ分布を示す。図から板の表面に向かって硬さが増加し、窒素ガスの割合が高いほど高い値を示すことがわかる。析出物や組織の変化がほとんど認められないことから、この硬さの上昇は窒素の固溶強化によるものと考えられる。このことよりステンレス鋼の耐摩耗性向上と機械的強度の向上が期待される。なお、表面の観察と合せて308K

恒温槽における5%塩水噴霧試験を770時間行なった。その結果100%アルゴン雰囲気の場合は全く錆が発生していないのに対し窒素気体を混合したものは窒素気体の割合を増すほど錆の発生が多く観察された。これは窒化クロムの形成によりクロム濃度が減少したことで耐食性が低下したものと考えられる。

図13はステンレス(SUS316)製熱交換器ろう付炉用オキシノン炉のヒートパターンを示したものである。参考のために従来、真空炉でろう付されていたヒートパターンも合わせて示しておく。図からオキシノン炉による処理では、従来の処理時間に比べて50%近く処理時間を短縮できることがわかる。なお、耐食性を考慮して、雰囲気はアルゴン気体100%を用いた結果、オキシノン炉によりろう付された製品は真空炉でろう付された製品に比べて耐食性が向上した。これはオキシノン炉でのろう付では金属クロムの蒸発が抑えられたことによるものである。

Fig11 Microstructure of SUS304 plate surface

Fig12 Hardness distribution for SUS304

なお、本炉ではアルゴン気体の消費量を抑えるため、装置の入口並びに搬出口に、アルゴン気体が空気より比重が大きいことを利用したアルゴン溜まりを設けていることを付記しておく。

Fig13 Comparison of heat time of oxyon and vacuum furnace

4. オキシノン炉の拡散接合への応用

近年地球環境保護の立場からエンジン始動時から排ガスを浄化する必要が高まっている。従来のガソリンエンジン用排ガス浄化用担体には貴金属を担持させたセラミックス製担体を使用されているが、セラミックス触媒コンバーターは熱伝導率が悪く、耐振動性にも劣る欠点があった。

この対策として熱伝導率が良く耐振動性にも優れているメタル担体製触媒コンバーターの使用が増加している。このメタル担体はアルミニウムを含有する耐熱ステンレス製ハニカム構造のコア部とそれを保持するフェライト系ステンレス外筒とで構成されており、これらを接合するために、耐熱性ニッケルろう材を用いて真空炉でバッチろう付されている。しかしながら、この方法では使用するろう材が高価であり、ろう付処理もバッチ式のため生産性が悪くコスト高となってしまう欠点があった。そこで連続炉であるオキシノン炉を用い、ろう材を使用しない拡散接合を試みたので、以下にその方法と結果を示す。

4. 1 実験方法

実験は以下の手順で行なった。まず厚さ 50 μm のアルミ含有フェライトステンレス (Fe-20Cr-5Al) の平板と波板とを重ね巻きして、外径 61mm のハニカムコアを製作し、次に厚み 1.5mm、径 60mm の SUS630 材の外筒に圧入した。この材料の熱膨張係数はコア部については $15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であり、外筒部は $11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ である。この熱膨張の違いを利用して 1523K—60 分の加熱により拡散接合を行なった。雰囲気はアルゴンを使用し、マクロ組織および機械的性質を調査した。

4. 2 実験結果

図 14 にハニカム接合部のマクロ写真を示す。

Fig. 14 Macro photograph in diffusion joint part of metal-supported catalyst

一方、表 4 は外筒のみを支持した拡散接合法で作成したメタル担体を、室温で直径 20mm、50mm のポンチにてハニカムコア体を押し抜いたときの押し抜き強度とろう付法で製作したメタル担体の押し抜き強度とを比較した結果である。接合法と比較すると拡散接合法がろう付法に比べて強度的に優れている。これは、ろう付法の場合ろう材の異種金属が母材に溶融拡散して強度を劣化させているためと思われる。これに対して拡散接合の場合には、異種金属の拡散がないため強度が高く耐食性にも有利であると思われる。

本研究で作成したメタル担体に触媒を担持し、1273K で 30 分間加熱した後、空冷で 10 分間冷却を行なった結果、300 時間試験後においてセル変形および箔の破断は観察されなかった。また、振動周波数を 20~500Hz、加速度を 30G として 20 時間試験した結果、本研究のメタル担体にはハニカムのずれ、接合部の破断等の不具合等は認められなかった。

Table. 4 Strength comparison

	Punching strength		Remarks
	Punch dia. 20mm	Punch dia. 50mm	
Diffusion bonding	7kN	15kN	Diffusion bonding
Brazing	5kN	10kN	Brazing

4. 結 言

本論文では従来にない新しいタイプの炉を開発し、その特長を活かした接合技術への応用を試みた。主な結論をまとめると以下のとおりである。

〔I〕本炉の開発に関して；

- (1) 不活性気体が 100% の状態で酸素分圧を 10^{-5} Pa まで下げることができた。
- (2) 水素気体のような可燃性気体を使用しない方式であるため安全が飛躍的に向上した。
- (3) 炉内圧力が常圧であるため金属の蒸発が抑制できた。
- (4) C/C ベルトの採用により、2600℃までのベルト搬送連続炉が可能となった。

〔II〕本炉の特長を活かした接合問題への応用に関して；

- (1) 本炉の利用によりステンレスの接合が不活性気体の雰囲気下で可能となった。
- (2) フェライト系ステンレスのろう付においては、雰囲気気が Ar50%+N₂50% で表面硬度の向上が著しいことから、これを利用して耐摩耗性の向上を図ることが可能と考えられる。
- (3) オーステナイトステンレスのろう付においては、窒素気体の添加により耐摩耗性の向上が期待できる。一方、アルゴン気体の添加により耐腐食性向上が期待できる。その際アルゴン濃度は 100% が望ましい。
- (4) 本炉の利用によりろう材を全く使用しない拡散接合が可能となった。

文 献

- (1) Metallurgical Thermochemistry, Kwabashewski&Evans, (1967).