

Title	低炭素社会の実現に寄与する少量ガスによる鋼の新規浸炭熱処理法の開発に関する研究
Author(s)	水越, 朋之
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/57554
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	みづ こし とも ゆき 水 越 朋 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 23823 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	低炭素社会の実現に寄与する少量ガスによる鋼の新規浸炭熱処理法の開発に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 確井 建夫 (副査) 教 授 南埜 宜俊 教 授 藤本 慎司 准教授 小野 英樹

論 文 内 容 の 要 旨

ガス使用量の大幅な削減とガス浸炭熱処理の良好な制御性維持の両立を念頭に、少量ガスによる工業的なガス浸炭熱処理を実現するための技術的課題を解決し、低炭素社会の実現に寄与する新しい熱処理法の確立を目指した。そのために以下の2つの課題に取り組んだ。(1) 少量キャリアガスでの不安定なガス浸炭熱処理雰囲気条件下において処理された各種鋼の炭素濃度分布を、精度よく数値計算予測するため、必要なガス浸炭モデルを構築し、要求された炭素濃度分布にするための熱処理制御の基盤を確立する。(2) 少量キャリアガス条件下において、ガス浸炭炉内の雰囲気ガス組成変動を最小限に抑える方策を考案し、これを工業的規模で実証する。

第1章では、工業的に実施されている鋼のガス浸炭熱処理の現状について述べた後、その問題点を整理した。その上で、本研究の目的とその内容を説明した。

第2章では、変動する雰囲気条件下で浸炭熱処理された各種鋼に適用できる炭素濃度分布数値計算モデルを確立するため、表面反応・拡散混合律速モデルを構築し、その妥当性を工業炉による低合金鋼の浸炭熱処理において検討した結果、以下の結論を得た。(1) 構築した炭素濃度分布数値計算モデルは、急激に変動する処理雰囲気条件下の浸炭熱処理において、良好な精度で炭素濃度分布を計算できる。(2) 構築した炭素濃度分布数値計算モデルは、Thermo-Calcを用いて炭素活量および炭素拡散係数に及ぼす合金元素の影響を考慮することで、低合金鋼の浸炭熱処理後の炭素濃度分布を精度よく計算できる。

第3章では、CO-CO₂-N₂混合ガス雰囲気における各種低合金鋼のガス浸炭反応速度を、試験片質量変化測定法で計測し、浸炭反応速度定数に及ぼす合金元素の影響を検討した結果、以下の結論を得た。(1) CO-CO₂-N₂混合ガス雰囲気による低合金鋼のガス浸炭反応速度定数のガス組成依存性は、Feのそれと同じである。(2) CO-CO₂-N₂混合ガス雰囲気による低合金鋼のガス浸炭反応速度定数の温度依存性は、Feのそれと有意差が認められ、温度変化に対する反応速度定数の変化は、Feの場合より小さい。(3) 合金元素としてのMoは、CO-CO₂-N₂混合ガス雰囲気による浸炭反応速度定数を大きくする因子と思われる。(4) 処理温度における酸化物標準生成自由エネルギー変化が、雰囲気の酸素ポテンシャルより低い元素を合金元素として含む低合金鋼の浸炭反応速度定数は、Feの浸炭反

応速度定数より小さい。(5) Feに対する低合金鋼の浸炭反応速度定数の低下は、浸炭熱処理条件下において低合金鋼表面に生成する合金元素の酸化物が、低合金鋼表面における浸炭反応を阻害するためと考えられる。

第4章では、ガス浸炭炉内雰囲気ガス組成変動に関する数値計算モデルを構築し、その妥当性を実験的に検討した。さらに、構築した計算モデルを用いて、キャリアガスを全く流さない条件でガス浸炭熱処理を実施した場合の炉内雰囲気ガス組成変動について計算予測を行い、工業的な浸炭熱処理において、キャリアガス流量を著しく削減する場合の課題について検討を行った結果、以下の結論を得た。(1) 構築した数値計算モデルは、エンリッチガス添加時のバッチ型ガス浸炭炉内の雰囲気ガス組成変動を良好に予測できる。(2) 炉内に導入するキャリアガス流量を減少させると、同時に導入したエンリッチガスの熱分解率が增加する。(3) ガス浸炭熱処理においてキャリアガス流量を著しく削減した場合、エンリッチガス添加時に炉内H₂濃度の著しい上昇、および炉内CO濃度の著しい低下が起こると予測される。(4) 標準的なキャリアガス流量以下の条件で、工業的ガス浸炭熱処理炉内の雰囲気を安定させるためには、エンリッチガス添加時の炉内H₂濃度の上昇を抑制する何らかの対策が不可欠である。

第5章では、市販されているガスフィルターの中から、良好なH₂選択透過性が期待できるガスフィルターを選定し、ガス透過特性を評価した。これを用いて、炉内からH₂を選択的に排出できる機能を有した、工業規模の浸炭熱処理炉を新規に考案、試作し、少量のキャリアガスでも標準的なキャリアガス流量の場合と同様の浸炭熱処理が行えるかについて検討した結果、以下の結論を得た。(1) 芳香族ポリイミド中空糸ガスフィルターは、ガス浸炭炉内混合ガスからH₂のみを選択的に排出するフィルターとして用いることができる。(2) ガス浸炭試作炉による浸炭熱処理では、キャリアガスを同規模のガス浸炭炉の標準的な流量に比べ、75%以上削減した条件下でも、炉内H₂を選択的に排出することで炉内雰囲気ガス組成を安定化できる。(3) 考案した新型工業ガス浸炭炉による浸炭熱処理では、炉内H₂を選択的に排出することで、キャリアガス流量を同規模のガス浸炭炉の標準的な流量に比べ、75%以上削減した条件下においても、標準的な工業ガス浸炭熱処理と同品質レベルの処理が可能である。

第6章では、石英管を反応容器とした小型のガス浸炭熱処理実験装置を用い、高温の浸炭性ガス雰囲気中で純鉄を加熱し、純鉄表面に生成される煤の形態観察を行い、浸炭炉内雰囲気制御に影響を及ぼすとされる煤の生成挙動について検討を行った結果、以下の結論を得た。(1) CH₄を含むガス、あるいはCOガス中で加熱された鉄表面に生成する固体炭素は、炭化水素ガスあるいはCOガスの分解によって生成した炭素の直接的な堆積によるものだけでなく、浸炭反応により鉄中に浸入した炭素の析出によるものも存在する。(2) CH₄を含むガス、あるいはCOガス中で加熱された鉄表面に生成される固体炭素の形態は、鉄の形態の影響を受け、ミクロンオーダーの微細な突起状態の鉄の場合、生成される固体炭素の形態は、粒状、あるいは繊維状となる傾向が認められる。(3) CH₄を含むガス、あるいはCOガス中で加熱された鉄表面に生成される繊維状の炭素は、中空構造の、いわゆるカーボンナノチューブである。

第7章では、各章で得られた結論を踏まえ、本研究を以下のように総括した。少量キャリアガスでの不安定なガス浸炭熱処理雰囲気条件下において処理された各種鋼の炭素濃度分布を、精度よく数値計算予測するため、必要なガス浸炭モデルを整備し、要求された炭素濃度分布にするための熱処理制御の基盤を確立することができた。また、少量キャリアガス条件下においても、ガス浸炭炉内の雰囲気ガス組成変動を最小限に抑える方策として水素ガスの選択的排出機構を備えた新型炉を考案し、これを工業的規模で実証することができた。これにより低炭素社会の実現に寄与する新しい鋼のガス浸炭熱処理法を開発することができた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ガス使用量の大幅な削減とガス浸炭熱処理の良好な制御性維持の両立を念頭に、少量ガスによる工業的なガス浸炭熱処理を実現するための技術的課題を解決し、低炭素社会の実現に寄与する新しい熱処理法の確立を目指し、以下の2つの課題に取り組んでいる。①少量キャリアガスでの不安定なガス浸炭熱処理雰囲気条件下において処理された各種鋼の炭素濃度分布を、精度よく数値計算予測するため、必要なガス浸炭モデルを構築し、要求された炭素濃度分布にするための熱処理制御の基盤を確立している。②少量キャリアガス条件下において、ガス浸炭炉内の雰囲気ガス組成変動を最小限に抑える方策を考案し、これを工業的規模で実証している。

本論文で得られた成果の要約は以下の通りである。

(1) 変動する雰囲気条件下で浸炭熱処理された各種鋼に適用できる炭素濃度分布数値計算モデルを確立するため、表面反応・拡散混合律速モデルを構築し、その妥当性を工業炉による低合金鋼の浸炭熱処理において検討した結果、以下の結論を得ている。構築した炭素濃度分布数値計算モデルは、急激に変動する処理雰囲気条件下の浸炭熱処理において、良好な精度で炭素濃度分布を計算できる。構築した炭素濃度分布数値計算モデルは、熱力学計算ソフトThermo-Calcを用いて炭素活量および炭素拡散係数に及ぼす合金元素の影響を考慮することで、低合金鋼の浸炭熱処理後の炭素濃度分布を精度よく計算できる。

(2) CO-CO₂-N₂混合ガス雰囲気における各種低合金鋼のガス浸炭反応速度を、試験片質量変化測定法で計測し、浸炭反応速度定数に及ぼす合金元素の影響を検討した結果、以下のことを示している。CO-CO₂-N₂混合ガス雰囲気による低合金鋼のガス浸炭反応速度定数のガス組成依存性は、純鉄のそれと同じである。CO-CO₂-N₂混合ガス雰囲気による低合金鋼のガス浸炭反応速度定数の温度依存性は、純鉄のそれと有意差が認められ、温度変化に対する反応速度定数の変化は、純鉄の場合より小さい。合金元素としてのMoは、CO-CO₂-N₂混合ガス雰囲気による浸炭反応速度定数を大きくする因子である。処理温度における酸化物標準生成自由エネルギー変化が、雰囲気の酸素ポテンシャルより低い元素を合金元素として含む低合金鋼の浸炭反応速度定数は、純鉄の浸炭反応速度定数より小さい。純鉄に対する低合金鋼の浸炭反応速度定数の低下は、浸炭熱処理条件下において低合金鋼表面に生成する合金元素の酸化物が、低合金鋼表面における浸炭反応を阻害するためと考察している。

(3) ガス浸炭炉内雰囲気ガス組成変動に関する数値計算モデルを構築し、その妥当性を実験的に検討している。さらに、構築した計算モデルを用いて、キャリアガスを全く流さない条件でガス浸炭熱処理を実施した場合の炉内雰囲気ガス組成変動について予測計算を行い、工業的な浸炭熱処理において、ガス流量を著しく削減する場合の課題について検討を行った結果、以下の結論を得ている。構築した数値計算モデルにより、炭化水素ガス添加時のバッチ型ガス浸炭炉内の雰囲気ガス組成変動を良好に予測できる。炉内に導入するキャリアガス流量を減少させると、同時に導入した炭化水素ガスの熱分解率が增加する。ガス浸炭熱処理においてキャリアガス流量を著しく削減した場合、炭化水素ガス添加時に炉内H₂濃度の著しい上昇、および炉内CO濃度の著しい低下が起こることが予測できる。キャリアガスの標準的な流量以下の条件で、工業的ガス浸炭熱処理炉内の雰囲気を安定させるためには、炭化水素ガス添加時の炉内H₂濃度の上昇を抑制する何らかの対策が不可欠である。

(4) 市販されているガスフィルターの中から、良好なH₂選択透過性が期待できる芳香族ポリイミド中空糸ガスフィルターを用い、ガス透過特性を評価している。これを用いて、炉内からH₂を選択的に排出できる機能を有した、工業規模の浸炭熱処理炉を新規に考案、試作し、少量のキャリアガスでも標準的なキャリアガス流量の場合と同様の浸炭熱処理が行えるかについて検討した結果、以下の結論を得ている。このガスフィルターは、ガス浸炭炉内混合ガスからH₂のみを選択的に排出するフィルターとして用いることができる。ガス浸炭試作炉による浸炭熱処理では、キャリアガスを同規模のガス浸炭炉の標準的な流量に比べ、75%以上削減した条件下でも、炉内H₂を選択的に排出することで炉内雰囲気ガス組成を安定化できる。考案した新型工業ガス浸炭炉による浸炭熱処理では、炉内H₂を選択的に排出することで、キャリアガス流量を同規模のガス浸炭炉の標準的な流量に比べ、75%以上削減した条件下においても、標準的な工業ガス浸炭熱処理と同品質レベルの処理が可能である。

(5) 石英管を反応容器とした小型のガス浸炭熱処理実験装置を用い、高温の浸炭性ガス雰囲気中で純鉄を加熱し、純鉄表面に生成される煤の形態観察を行い、浸炭炉内雰囲気制御に影響を及ぼすとされる煤の生成挙動について検討を行った結果、以下の結論を得ている。CH₄を含むガス、あるいはCOガス中で加熱された鉄表面に生成する固体炭素は、炭化水素ガスあるいはCOガスの分解によって生成した炭素の直接的な堆積によるものだけでなく、浸炭反応により鉄中に浸入した炭素の析出によるものも存在する。CH₄を含むガス、あるいはCOガス中で加熱された鉄表面に生成される固体炭素の形態は、鉄の形態の影響を受け、ミクロンオーダーの微細な突起状態の鉄の場合、生成される固体炭素の形態は、粒状、あるいは繊維状となる傾向が認められる。CH₄を含むガス、あるいはCOガス中で加熱された鉄表面に生成される繊維状の炭素は、中空構造の、いわゆるカーボンナノチューブである。

以上のように、本論文は少量ガスでの不安定なガス浸炭熱処理雰囲気条件下において処理された各種鋼の炭素濃度分布を、精度よく数値計算予測するため、必要なガス浸炭モデルを整備し、要求された炭素濃度分布にするための熱

処理制御の基盤を確立している。また、少量ガス条件下においても、ガス浸炭炉内の雰囲気ガス組成変動を最小限に抑える方策として、水素ガスの選択的排出機構を備えた新型炉を考案し、その有効性を工業的規模で実証している。これにより低炭素社会の実現に寄与する新しい鋼のガス浸炭熱処理法を提案しており、材料工学とガス浸炭熱処理技術に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。