

技術論文

窒化ポテンシャル制御を適用した窒化処理の生産技術開発

Development of Manufacturing Technology for Nitriding Processes Using Nitriding Potential Control

梅田 孝彰

Takaaki Umeda

宮部 一夫

Kazuo Miyabe

窒化処理はその優れた摺動特性、熱処理変形の少なさから建設機械の主要なコンポーネント部品に採用されており、個々の部品は要求特性に応じた適切な条件で処理されている。しかし、これまでの窒化処理では雰囲気制御方法、条件の設定手法に技術的課題があった。近年、 H_2 センサをはじめとする計装技術の開発が進み、Lehrer 状態図を用いた窒化条件の決定方法が確立されたことから、その課題が克服可能となった。本報告では、量産工程への窒化ポテンシャル制御の導入による最適窒化条件の決定とガス使用量の削減について報告する。

Nitriding is used on main component parts of construction machinery because it provides excellent sliding properties and smaller deformation under thermal treatment. These parts are processed under specific conditions that are appropriate for their various requirements. On the other hand, conventional nitriding processes had technical issues in controlling atmospheres and setting conditions. These issues, however, can now be solved because the method of determining nitriding conditions using Lehrer phase diagram has been established thanks to the recent advances in the instrumentation technology such as H_2 sensors. This paper describes the determining procedure of the optimum nitriding conditions when introducing the nitriding potential control to mass production processes and reports the resulting reduction in the amount of gasses used.

Key Words: 窒化, ポテンシャル, K_N , H_2 センサ, 化合物層, 拡散層

1. はじめに

ガス窒化処理は炉内にアンモニア(NH_3)ガスを導入し500～580℃に加熱することで鋼に窒素を浸透拡散させる熱処理プロセスである。拡散した窒素は鉄-窒素化合物から成る高硬度な化合物層と窒素が固溶した拡散層を形成し、鋼の疲労強度、摩耗特性を向上させる。

窒化部品は2つの代表的な特徴を有し、1つ目は化合物層に由来する優れた摺動特性、2つ目は変態温度以下の低い処理温度に由来する熱処理変形の少なさである。特に後者は、同じ薄肉の部品を処理した場合、変態点より高い温度で処理される浸炭処理では熱処理後に歪矯正などの工程が必要であるのに対し、窒化処理ではその工程が不要になり工程を簡略化できるメリットがある(図1)。

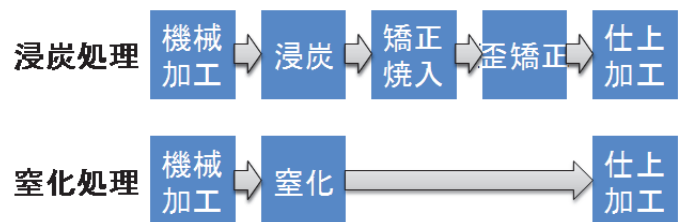


図1 浸炭処理と窒化処理の工程比較

上記特徴からコマツでは摺動特性が要求される油圧シヨベルの油圧ポンプピストン(図2)、薄肉で高い寸法精度が要求されるブルドーザーのトランスミッションギヤ(図3)に窒化処理を実施している。

一方、そのプロセスは浸炭処理と比較して、処理雰囲気(炉内のガス組成)の制御方法、条件の設定手法に技術的課題が存在していた。本報告では、窒化ポテンシャル制御の導入による、最適窒化条件の決定とガス使用量の削減について報告する。



図2 油圧ショベルの油圧ポンプピストン



図3 ブルドーザーのトランスミッションギヤ

2. 窒化処理による生成相

図4に窒化部品の組織写真、図5にFe-N二元系状態図¹⁾を示す。窒化処理はFe-Nの共析温度592℃より低い温度で行われ、ε相、γ'相から成る厚さ5~20μmの化合物層、α相から成る厚さ0.5mm程度の拡散層が生成する。

化合物層の最表面に生成するε相はFe_{2.3}Nの組成をもち7.7-11.1mass%の窒素を含む。別名ポーラス層と呼ばれ、脆く微細な空隙が鎖状に連結した構造を示す。その特性については2つの見解があり、使用初期になじみ面を形成し摩耗に有利に働くという説と、剥離により摩耗を助長するという説がある。そのため部品に求められる特性に応じて適切に管理された雰囲気で厚さが制御され、場合によっては機械加工により除去される。その内部に生成するγ'相はFe₄Nの組成を持ち5.9mass%の窒素を含み、緻密な構造を有することから良好な摺動特性を示す。

拡散層のα相へは592℃で最大0.1mass%の窒素が固溶し、それによる固溶硬化、さらに鋼中に含まれる合金元素が微細な窒化物を形成することによる析出硬化が生じる。硬化する深さが化合物層より深く、深さ方向への硬度はこの拡散層が主な役割を担う。

これら窒化で生じる化合物層、拡散層は窒化条件により生成状態が変化し、部品の硬度、摺動特性が大きく変化する。そのため個々の部品の要求特性に応じた適切な条件で処理する必要がある。

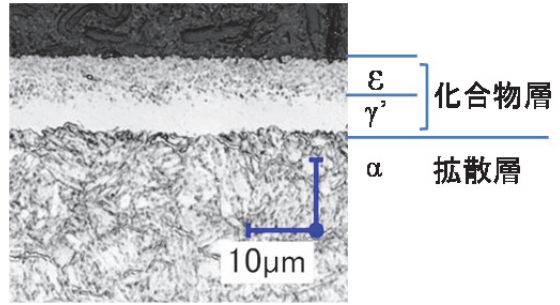


図4 窒化部品の組織写真

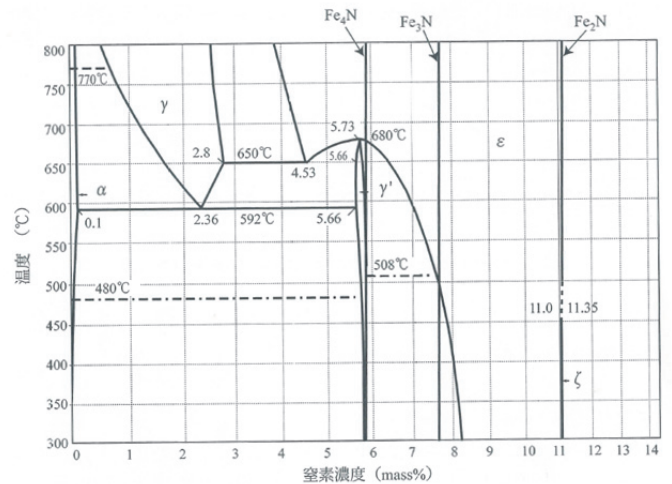
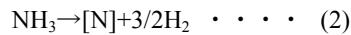
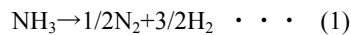


図5 Fe-N二元系状態図

3. 雰囲気制御

ガス窒化では鋼への窒素供給源としてNH₃を使用する。炉内では2つの反応が生じており、1つ目は(1)式で示されるNH₃の熱分解反応、2つ目は(2)式で示される鉄の触媒作用による[N]の解離生成である。



処理温度では(1)式のようにNH₃は熱分解し、生じる窒素原子はすぐに窒素分子になるため鋼へは拡散しない。一方、(2)式で示される鉄の触媒作用によって生じる発生期の[N]は表面から鋼材内部に浸透拡散する²⁾。

炉内では上記の2つの反応が同時に生じており、常にNH₃を炉内に導入し続けることでNH₃を含む窒化雰囲気を維持し、鋼へ窒素を供給する。

安定した窒化品質を得るためには、炉内雰囲気を所望の値に保つ必要がある。しかし、処理中は炉内の温度、処理物への窒素拡散状態によって雰囲気が変化するため、常にNH₃の導入量を調整する必要がある。

旧来は、雰囲気中のNH₃が水に溶解しやすい性質を利用したデソシオメータによる測定と導入量調整が行われてきた(図6)。しかし、間欠測定で人による導入量調整が必要であり自動化できない点が課題であった。

近年は、NH₃濃度を自動測定可能な赤外線吸収方式のNH₃濃度分析計³⁾、さらには、センサを炉体に直接挿入しH₂濃度を自動測定可能な熱伝導性式H₂センサ⁴⁾が開発され、演算器、マスフローコントローラ(MFC)と組み合わせることで、連続的に雰囲気気を測定し、導入量を自動で制御する方法が確立された(図7)。

これらの計装技術の発達により、これまでできなかった高精度な雰囲気制御が可能となった。



図6 デソシオメータ外観

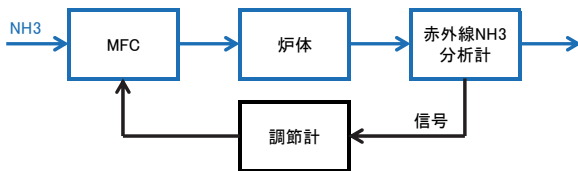


図7 制御方法模式図

4. Lehrer状態図による条件設定

これまでは炉内雰囲気を表す指標としてNH₃濃度が用いられてきた。ASMのMETALS HANDBOOK⁵⁾には処理中に温度とNH₃濃度を变化させる二段窒化プロセスが紹介されており、その条件として一段目：500-525℃/NH₃70-85%、二段目：550-565℃/NH₃15-35%と紹介されている。この二段窒化プロセスは二段目の温度を高くしNH₃濃度を下げることで、材料内部への窒素拡散を促進しε相の生成厚さの抑制をねらうとされているが、NH₃濃度と生成相の関係は必ずしも明らかでなかった。

その後Lehrerにより鉄とNH₃の平衡が研究され、NH₃濃度から導かれる窒化ポテンシャルK_Nと平衡する生成相の関係がLehrer状態図⁶⁾⁷⁾により明らかにされた(図8)。

(3)式で定義される窒化ポテンシャルK_NはNH₃濃度により雰囲気気の窒化能力を表す指数として利用される。

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \dots (3)$$

K_N：窒化ポテンシャル
 P_{NH₃}：アンモニアの分圧
 P_{H₂}：水素の分圧

例えば、二段窒化の一段目条件として紹介されている500℃/NH₃70%を(3)式から計算すると窒化ポテンシャルK_N6.7と計算され、Lehrer状態図から最表面にεが生成することが予測される。さらに、εを生成させたまま、その生成量を少なく抑えたい場合は窒化ポテンシャルK_Nをε/γ'境界のK_N2付近まで下げることで目的の相が得られることが予測できる。

Lehrer状態図を利用することで、所望の生成相を得るために必要な条件、すなわち温度とK_N(NH₃濃度)を事前に検討することが可能となった。さらに、Lehrer状態図からねらいとする相を得るために必要最低限のK_Nを知り、最適な条件を設定することが可能となった。

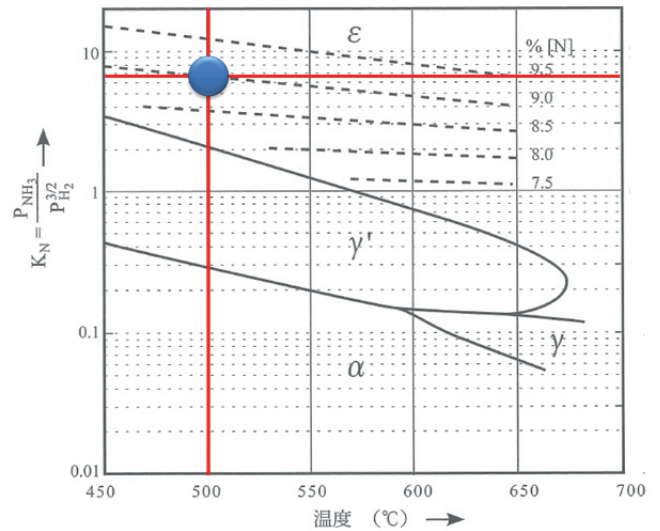


図8 Lehrer状態図

5. K_N変更による必要ガス流量の予測

K_Nの変更による必要NH₃ガス流量の予測を行った⁸⁾。炉内のNH₃濃度モデルを図9と置き、

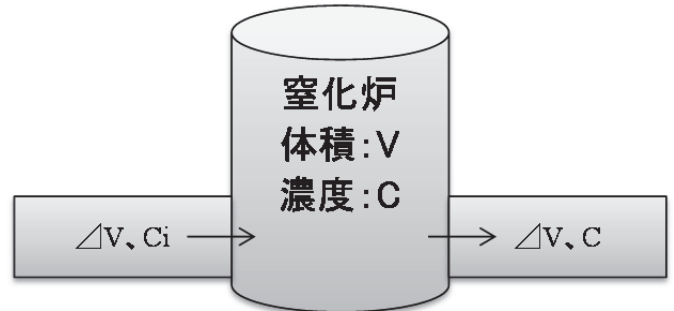


図9 炉内NH₃濃度モデル

ガス置換による NH₃ 濃度変化を(4)式

$$\frac{dc}{dt} = \frac{c_i - c}{V} \frac{dV}{dt} \dots (4)$$

C_i: 導入NH₃濃度

C: 炉内NH₃濃度

V: 炉体積

(1)式からなるガスの分解反応による NH₃ 濃度変化を(5)式と置き,

$$\frac{dc}{dt} = -k \frac{P_{NH_3}^{\frac{3}{2}}}{P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} - k \frac{c}{\left[\frac{3}{4}(1-c)\right]^{\frac{3}{2}}} \dots (5)$$

k: 反応速度定数

P_{H₂}: $\frac{3}{4}(1-C)$

(4)(5)式を足し合わせることで炉内NH₃濃度を求める(6)式を得た.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{c_i - c}{V} \frac{dV}{dt} - k \frac{c}{\left[\frac{3}{4}(1-c)\right]^{\frac{3}{2}}} \dots (6)$$

炉に固有の反応速度定数 k は、ある流量で得られる既知の NH₃ 濃度からあらかじめ算出し、(6)式を Δt ごとに逐次計算することで炉内の NH₃ 濃度すなわち窒化ポテンシヤル K_N が計算できる。

二段窒化の一段目の窒化ポテンシヤルを K_N6.7 から ε/γ' 境界付近まで低減した時の NH₃ 流量を予測すると、時間当たりの流量を約 80%削減できることが予測でき、K_N の低減がガス流量抑制に有効であることが予測された。

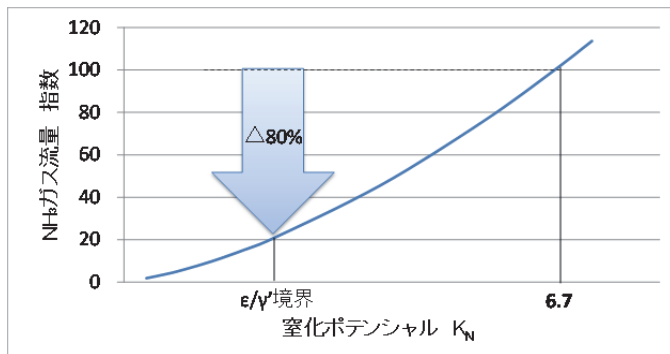


図 10 時間当たりのガス流量変化

以上の背景から、新規計装技術を用いた雰囲気制御と Lehrer 状態図による条件設定を組み合わせた窒化ポテンシヤル制御を導入することで、ワーク表面に生成する化合物層を事前に予測することが可能となった。それにより目標の品質を得るための最適な窒化条件を決定し、ガス使用量を削減することをねらいに、実炉での品質確認に着手した。

6. 品質の確認

窒化ポテンシヤル制御を用いて φ30 の丸棒形状のテストピースを処理した。テストピースには SCM435H をベースに窒化物生成元素を添加した窒化用鋼を用い、処理に

は有効寸法 φ1200×1200 のピット型ガス窒化炉を用いた。処理条件は先に紹介した二段窒化条件の一段目部分の K_N を ε 相領域内で大中小と変化させる条件とした (図 11)。

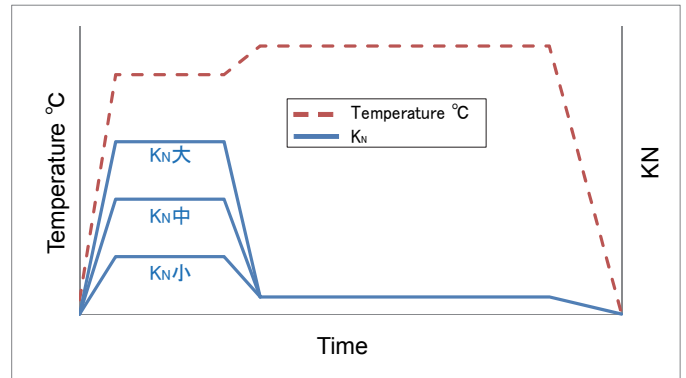


図 11 処理パターン

その結果、図 12 に示す深さ 50μm 位置の硬度はポテンシヤルによらず一定で、図 13 拡散層の硬度分布、図 14 窒素濃度分布共に K_N の大小で優位な差は認められなかった。図 15 化合物層構成、図 16 組織写真からは K_N の低下とともに ε 相比率が低下していることが確認され、Lehrer 状態図から予測される品質と一致した。

以上から、二段窒化一段目の K_N を ε 領域内で低減しても拡散層の硬度分布は変化せず、化合物層厚さが規格を満足する範囲で K_N が低減できることが確認された。

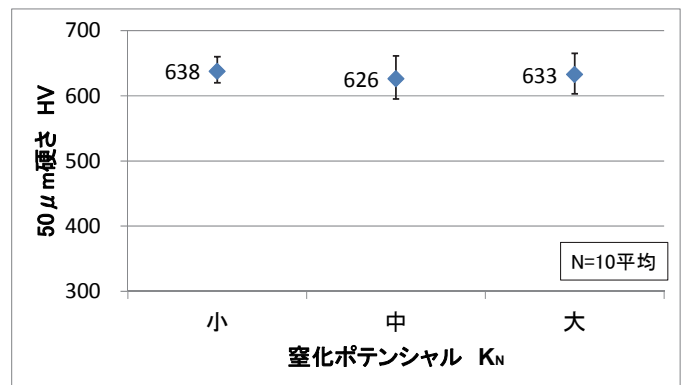


図 12 50μm 硬度 (N=10 平均)

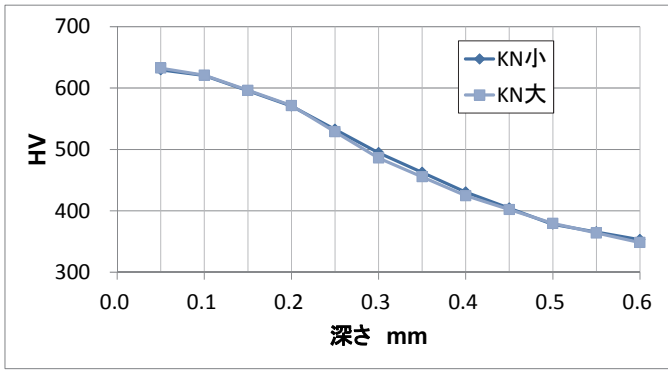


図 13 拡散層の硬度分布 (N=10 平均)

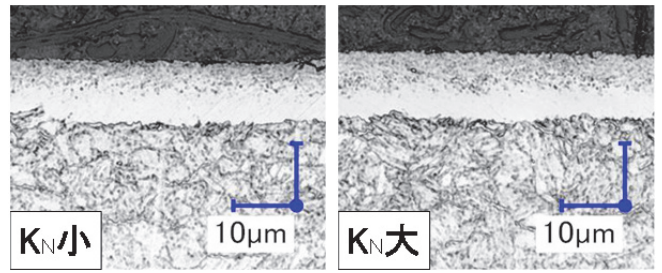


図 16 組織写真

7. 考察

テストピースにおいて拡散層の硬度分布に変化が生じなかった理由を考察する。拡散層中の硬度はそこに拡散した窒素の濃度に依存し、窒素の拡散速度は同材質、同温度の時、活性窒素の濃度勾配によって決まる。

図 17 に ϵ 領域で窒化処理したときの相生成と窒素濃度の変化を模式的に示す。

I. 処理初期、 NH_3 から解離した窒素は α 相中に固溶しその濃度を高めていく。

II. α 相中の窒素濃度が処理温度での飽和量に達すると γ' 相が生成する。

III. 同様に γ' 相が飽和すると ϵ 相が生成する。鋼表面の窒素濃度は雰囲気のパテンシャル K_N と平衡状態となる。

処理が進み γ' 化合物が生成されると、 α 相は γ' 相を通して窒素供給を受ける。そのため α 相中の窒素拡散は γ' と α 相の濃度差に依り、 γ' 生成後は雰囲気のパテンシャル K_N の影響を受けなくなると考えられる。

K_N 低減時の窒素濃度の模式図を図 18 に示すと、 K_N の低減は ϵ 相中の窒素濃度のみに影響し、 γ' と α 相の濃度差に変化がないことが読み取れる。これが図 14 の窒素濃度分布に差が生じず同等の硬度分布が得られた理由と考えられる。

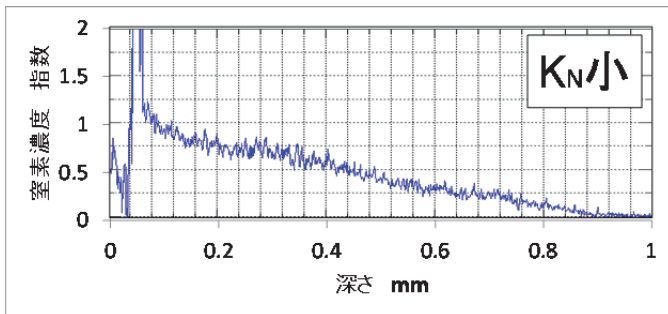
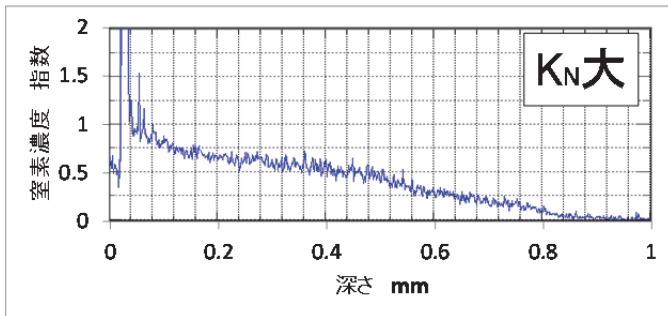


図 14 窒素濃度分布

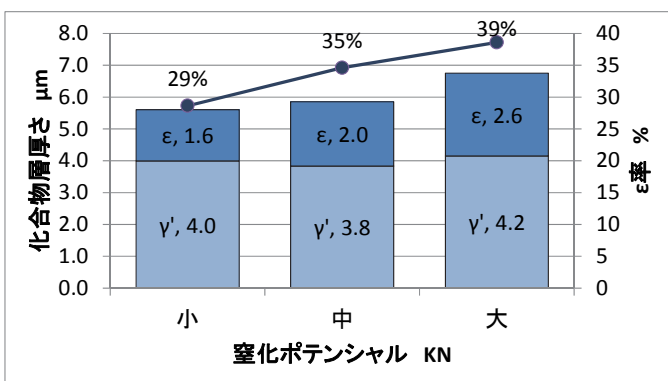


図 15 化合物層構成 (N=3 平均)

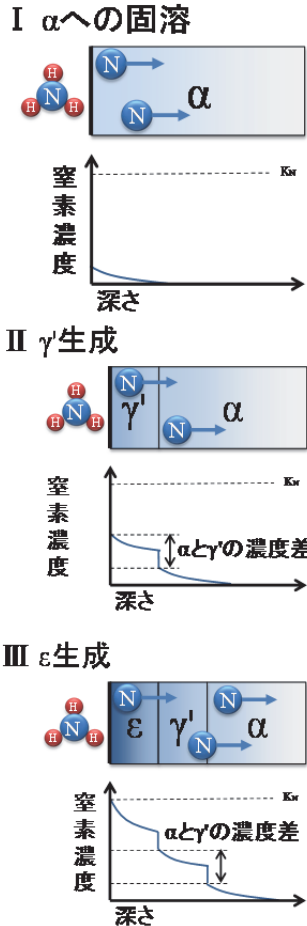


図 17 窒化処理による生成相と窒素濃度の模式図

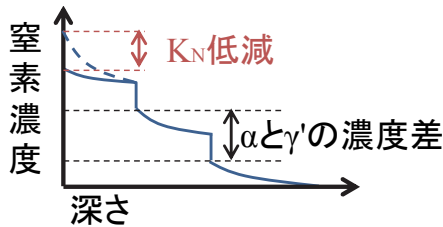


図 18 K_N 低減時の窒素濃度模式図

8. 量産工程への適用

量産工程への窒化ポテンシャル制御の導入事例を紹介する。トランスミッションギヤの窒化工程において、現状の硬度分布と生成相を維持したまま、 K_N の最適化を実施した。

その結果、処理中の NH_3 ガス流量が減少し、プロセス上必要な炉内の置換を含む 1 チャージあたりのガス使用量を 46%減少することに成功した (図 19)。

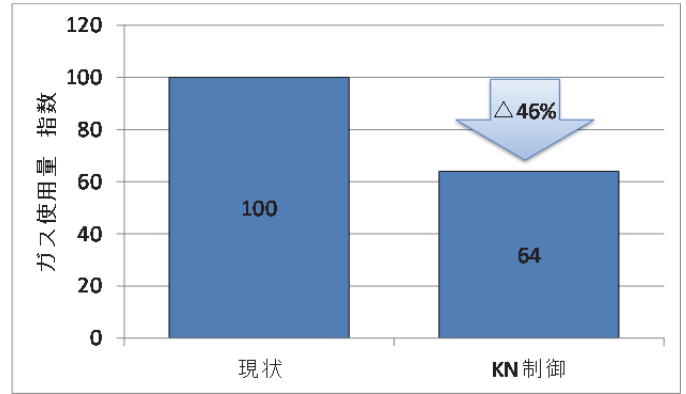


図 19 ガス使用量の比較

9. おわりに

建設機械のトランスミッションギヤを製造する窒化工程に雰囲気制御技術と Lehrer 状態図による条件設定を組み合わせた窒化ポテンシャル制御を導入した。それにより、ワーク表面に生成する化合物層を事前に予測し、目標の品質を得るための最適な窒化条件が決定可能となった。その結果、現行の硬度分布を維持したまま化合物層を制御することに成功し、 NH_3 ガス使用量の削減を達成した。

参考文献

- 1) Dieter Liedtke : 鉄の窒化と軟窒化, (2011)
- 2) 清岡鐘一 : ガス窒化, 熱処理第10巻1号 (1970)
- 3) 藤原雅彦 : 窒化処理におけるアンモニア濃度連続測定装置, 熱処理45巻5号(2005)
- 4) 河田一喜 : 窒化ポテンシャル制御システム付きガス軟窒化炉, 熱処理49巻2号(2009)
- 5) METALS HANDBOOK 8th edition vol2 Heat treating, cleaning and finishing
- 6) Lehrer, E : Z.Elektrochemie 36 (1930)
- 7) Spies, H.-J : Harterei-Techn.Mitt 58 (2003)
- 8) 倉部兵次郎 : 浸炭窒化処理におけるアンモニアガスの挙動, 鉄と鋼第9号 (1973)

筆者紹介



Takaaki Umeda

うめだ たかあき
梅田 孝彰 2009年、コマツ入社。

現在、生産本部 栗津工場生産技術部所属



Kazuo Miyabe

みやべ かずお
宮部 一夫 1994年、コマツ入社。

現在、生産本部 生産技術開発センター

コンボ・熱処理 Gr GM

【筆者からひと言】

本取り組みにより、主要コンポーネントのコスト改善に貢献できた。本技術をベースに化合物層制御による品質向上、窒化系処理と他の熱処理を組み合わせた複合熱処理による機能向上など、更なる熱処理技術開発を行い、コンポーネントを内製するコマツの競争力向上に寄与したい。