

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本國 2000年11月29日 特願 2000-363742 有

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( )

### 【發明之詳細說明】

### 【產業上之應用領域】

本發明係有關藉由氮化處理鐵系金屬，而賦予鐵系材料耐磨損性或疲勞強度之鹽浴氮化處理耐蝕性之改良。

### 【習知技術及發明欲解決之問題】

在鐵或鋼之表面生成氮化層，藉由提高表面硬度，使其耐磨損性、疲勞強度等材料特性提高之鹽浴氮化處理已廣為人所利用，由該方法所得到之氮化層，其材料表面硬度提高，使鐵系元件在增加耐磨損性或疲勞強度的同時，亦具有防止鐵部件腐蝕損耗之機能，因此，僅要求具一般程度耐蝕性之物件，在經氮化處理後即可完成。

但，在充滿競爭之表面硬化技術下，若要求其具有與鍍硬質鉻同等之耐蝕性時，則需要更進一步之處理。

有關經氮化處理之鐵材其耐蝕性改良，有特開昭 56-33473、特開昭 60-211062、特開平 05-263214、特開平 05-195194、特開平 07-62522、特開平 07-224388 等先案可供參考。

特開昭 56-33473 及特開平 07-22438 中提高耐蝕性之方法，有氮化+氧化浴處理之組合處理法被提出；由該組合處理所得之耐蝕性，以鹽水噴霧實驗所做之評價與鍍硬質鉻者作一比較，其結果為相同或在其之上。

但，由氧化浴組合處理所得之耐蝕性能，其變動較大，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明( )

是以從品質管理上(下限值管理)之觀點看來仍不宜使用。

因此，在氮化處理+氧化浴處理後，又有將其浸於蠟中之方法、或聚合物塗層(polymer coating)方法等，各自被提出於特開平 05-195194、特開平 05-263214 中。

上述兩種方法，在利用蠟或聚合物塗層處理，降低摩擦係數提高耐磨損性的同時，以蠟或聚合物塗層將氧化物層封孔或覆蓋，使其達到耐蝕性之改善與安定化。

這兩種方法皆是利用氮化處理，使耐磨損性、疲勞強度等材料特性與耐蝕性之改善及安定化成為可能。

但，加上氮化工程後之氧化浴處理，再追加浸漬或塗層之處理工程，由於考慮到設備投資、生產性、成本等要因，通常不容易被接受，因此又有以下之提案。

特開平 07-62522 中提出一種在氮化鹽浴之氮化處理時，藉由陽極電解在氮化物層上同時形成氧化物層，改良之具耐蝕性鐵金屬部件氮化方法，該方法係一種以單一鹽浴處理取代習知 2 階段程序，亦即取代氮化處理+氧化處理之技術，在生產性及成本皆有益處。

惟該方法中，以處理之部件作為陽極，對向電極為陰極進行電解處理，藉由於對向電極中之陰極反應，使鹽浴成分之氰酸(cyanic acid)還原生成氰化物，而產生鹽浴中之氰化物濃度比無電解浴濃度高之問題。

又，為作適當處理，而必須將處理部件各部位之電流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

密度控制在一定範圍內，因此不僅需細心考慮到對向電極之設置或處理部品之配設，依部件之形狀，例如對筒狀品內面或深穴、袋穴等之處理不易，因此對處理對象之部件亦有相當限制。

在該背景下，以單一工程且不需併用電解處理，即可得到耐蝕性良好之耐磨損鐵系部件氮化處理法之發展工作深受期望。

### 【解決問題之方法】

在由陰離子成分之  $\text{CNO}^-$  及  $\text{CO}_3^{--}$ 、陽離子成分之  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  三元系構成之鹽浴所做氮化處理中，如特開昭 58-77567 中清楚地記載出當副產品之氰化物浴中含有量較低時，氮化層表面與材料之密著度不足，生成污點狀之黑色表面皮膜，形成小毛病，且可知該污點狀表面皮膜即為磁鐵礦 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )。

本案發明者對於由陰離子成分之  $\text{CNO}^-$  及  $\text{CO}_3^{--}$ 、陽離子成分之  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  三元系構成之鹽浴，在與上述同樣副產品之氰化物之浴中含有量較低的範圍內，將鋼板作氮化處理時，與  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  二元系之鹽浴不同，生成與質底密著性優越之黑色皮膜；處理後鋼板之耐蝕性以鹽水噴霧實驗進行評價，顯示出到發生為止需 200 小時以上之耐蝕性，而判斷該密著性優越之黑色皮膜具有保護材料之功能。

在鹽浴中氰化物含有量較低之範圍內，關於在最表面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

形成氧化皮膜之理由，本案發明者做出以下之推斷。

1. 由於具還原性之氰化物含量低，在藉由能強化鹽浴氧化力之氰酸鹽引起氮化反應的同時，在鐵表面生成氧化之氧化物。
2. 由於具有溶解鐵作用之  $CN^-$  濃度較低，是以使於鐵表面生成之鐵氧化物溶解之鹽浴能力亦低下，因此與氮化並行之下，在 1. 中於氧化物之最表面形成皮膜。

經上述鹼三元系鹽浴處理之鋼板皮膜，在 X 線繞射下作一解析。

其結果，可清楚知道在含鋰之鹼三元系鹽浴中生成之表面皮膜為鐵鋰複合氧化物。

鐵鋰複合氧化物可列舉出： $Li_2Fe_3O_4$ 、 $Li_2Fe_3O_5$ 、 $Li_5Fe_5O_8$ 、 $LiFe_5O_8$ 、 $LiFeO_2$ 、 $Li_5FeO_4$ 、 $Li_2Fe_{2.4}O_{4.6}$  等，由表面皮膜在 X 線繞射下之分析結果，可確認有標底線之化合物。

鋰鐵複合氧化皮膜與材料間密著性佳亦為耐蝕性良好之理由。

在  $Na^+$  及  $K^+$  二元系之鹽浴下，相對於在鋼板上生成與材料間缺乏密著性之污點狀皮膜（磁鐵礦  $Fe_3O_4$ ），在由  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  三元系所構成之鹽浴中，較能形成與材料間具良好密著性之保護性鐵鋰複合氧化物皮膜，有關其理由本案發明者做出以下之推論。

在  $Na^+$ 、 $K^+$  二元系鹽浴中，藉由鹽浴之氧化作用於鋼

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

板表面形成者為磁鐵礦 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )，但由於  $\text{Na}^+$  及  $\text{K}^+$  兩陽離子之離子半徑皆過大，因此無法得到構成氧化物層之成分，磁鐵礦之構成元素為  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{O}^{2-}$ ，由於僅和陽離子有關因此在形成氧化皮膜時，要同時滿足電荷之中和與晶格構成定位間之整合係相當困難的，而形成不管是微觀上或巨觀上皆多缺陷之皮膜。

相對於此，在由  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  三元系所構成之鹽浴中，形成於鋼板表面者為鐵鋰複合氧化物，且因其  $\text{Li}^+$  之離子半徑過小，便以氧化鐵皮膜之成分進入，形成鐵鋰複合氧化物。

由於  $\text{Li}^+$  為 1 價之陽離子，在形成氧化皮膜時，對滿足電荷之中和與晶格構成定位間之整合有極重要之作用，而其結果為形成少缺陷之皮膜，且可得知  $\text{Li}^+$  在常溫下依然能於氧化物中移動。

### (1) 實施例 1

由陰離子成分之  $\text{CNO}^-$  及  $\text{CO}_3^{--}$ 、陽離子成分之  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  之三元系構成之鹽浴中，在副產品之氰化物其浴中含有量低之範圍內，藉由將鋼板進行氮化處理，並確定在氮化的同時可產生與材質間密著性優越之耐蝕性皮膜，為了確定實用過程之可能性，而實施需調查連續操作性之處理負荷實驗。

由於預測出若無法將副產品之氰化物維持於浴中含有量低之範圍內，則無法產生所需之鐵鋰複合氧化皮膜，因此，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

應將氰化物生成用之  $\text{CNO}^-$  浴中作增量含有量，從習知標準值之 35 重量% 減少至維持氰化物浴中含有量於低範圍內之 15 重量%，實施每 2 級距之處理負荷實驗；該鹽浴組成如表 1 所示。

表 1

鹽浴組成	S 2-1	S 2-2
$\text{Li}^+$ (莫耳%)	31	31
$\text{Na}^+$ (莫耳%)	26.5	26.5
$\text{K}^+$ (莫耳%)	42.5	42.5
$\text{CNO}^-$ (重量%)	35	15
$\text{CO}_3^-$	平衡	平衡

在起泡用(bubbling)而裝配有空氣配管之直徑 350mm× 深度 500mm 之鈦製坩堝中，將如 S2-1 所示鹼組成比例之碳酸鹽混合物融解 60kg，使融解後之碳酸鹽混合物保持在 550 °C，使用特公昭 54-7502 中記載之化合物蜜弄(三聚二氰亞胺 mellon)，將碳酸鹽轉換成氰酸鹽，且其  $\text{CNO}^-$  含量為既定之 35 重量%。

為求其均質化，將如上述所調製出之鹽浴自底部以 150L/Hr 之速度將空氣吹入，並使其維持在 580°C，為獲得由作為被處理材料之炭素鋼 S15C 材丸棒(20mm  $\phi$  × 5mmt)及冷間壓延鋼板 SPCC 材(50mm× 100mm× 0.8mm)組成之處理面

## 五、發明說明( )

積，而使用 60mesh 之金屬鐵粉（表面積為  $8 \text{ m}^2/120\text{g}$ ）進行處理負荷實驗，將炭素鋼 S15C 材及冷間壓延鋼板 SPCC 材以  $580^\circ\text{C}$  浸漬 90 分鐘，經水冷處理後，以自來水洗淨，乾燥後作評價實驗。

將金屬鐵粉每隔 90 分鐘添加 120g 進行操作，一天重複 5 次，在第 5 次操作時則進行炭素鋼 S15C 材及冷間壓延鋼板 SPCC 材之處理，作鹽浴之取樣以達到分析目的。

在一天的作業結束時，將浴中之固形物去除，而該處理負荷實驗必須連續實施 8 天。

在另一個相同形狀之坩堝中，減少蜜弄（三聚二氰亞胺）添加量並將  $\text{CNO}^-$  含量變為 15 重量%，且其他條件相同之下調製成如 S2-2 之鹽浴，與 S2-1 同樣實施處理負荷實驗，在 S2-1 與 S2-2 之鹽浴中，隨著處理負荷實驗浴中氰化物量之變化如圖 1 所示。

其中，可確定的是 S2-1、S2-2 之浴中在開始時其氰化物之含有量皆為零。

而在 S2-1、S2-2 浴中，隨著處理負荷的進行，浴中氰化物之含量亦漸增。

S2-1 浴中在第 3 天時為 0.4 重量%，第 8 天則將近達到 1.7%，依然顯示出增加之傾向。

相對於此，S2-2 浴在第 3 天時為 0.26 重量%，第 7 天則達到高峰值 0.54 重量%，而在第 8 天達到平衡。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

在觀察評價實驗用之處理後炭素鋼 S15C 材與冷間壓延鋼板 SPCC 材之成果外觀時，在 S2-1 浴之處理中，到第 3 天之處理為止，S15C 材、SPCC 材皆呈現黑色之外觀，而在第 4 天之處理後可判斷皆已成為氮化層外觀之灰色，在第 8 天時則達到灰色之成果。

相對於此，在 S2-2 浴中經過處理之評價實驗用實驗片 S15C 材、SPCC 材，在第 1 天至第 8 天為止，所有的實驗片皆呈黑色之外觀。

將經 S2-1、S2-2 處理之評價用實驗片作 JIS Z2371 之鹽水噴霧實驗，其結果如表 2 所示。

表 2 耐蝕性實驗結果 (JIS Z2371 之鹽水噴霧實驗至產生為止之期間)

處理	材料	處理天數							
		第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 4 天	第 5 天	第 6 天	第 7 天	第 8 天
S2-1	S15S	> 200	> 200	> 200	48	24	24	24	24
	SPCC	> 200	> 200	> 200	72	24	24	24	24
S2-1	S15C	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
	SPCC	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200

其中，耐蝕性實驗結果與成果外觀之間有著顯著的關係，呈現黑色外觀者皆顯示出良好之耐蝕性。

本案發明者為使本發明實用化，而將 S2-2 浴轉作長時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

間流動測試，長期實驗與實施例 1 相同地，使用金屬鐵粉與鐵系實驗片進行處理負荷，而消耗之鹽浴成分則依常法補充，以維持構成鹽浴之各成分於一定範圍內使實驗得以進行，原則上一周內進行五天之處理工作，於週末不作處理，維持浴溫持續曝氣(aeration)。

在 2 個月內之流動測試中，副產品之氰化物量大概在 0.5 重量%前後不一，而處理外觀為黑色，鹽水噴霧實驗之性能到生鏽為止則須 200 小時以上。

但，長時間流動實驗在進入第 3 個月開始，實驗片之上部與外緣部雖呈現黑色，然而其中央部與下部則開始產生灰色之完成現象，到最後實驗片全體皆呈現灰色，鹽水噴霧實驗之效果則在 24 小時左右，成果不佳，儘管鹽浴中之氰化物量依然維持在 0.5 重量%前後，在 X 線繞射下實驗片表面之鐵鋰複合氧化皮膜仍無法被認同。

本案發明者在 S2-2 之長時間流動浴中，儘管已將鹽浴成分與副產品之氰化物含量控制在一定範圍內，然而對於最初產生之鐵鋰複合氧化皮膜為何無法生成之原因，利用在直徑 110mm×150mm 之鈦製坩堝中將長時間流動鹽浴均分，調查其原因的同時亦檢討使鐵鋰複合氧化皮膜生成作用再生之方法。

### (2) 實施例 2

無法生成鐵鋰複合氧化皮膜之原因，係由鹽浴中不純

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

物蓄積所引起或是由別的要因所引起，必須從各個角度來探討，其中，取出一部份之長時間流動鹽浴，將取出部分以新的建浴用鹽浴劑補充時，觀察需要多少置換比例尚能使鐵鋰複合氧化皮膜之生成作用再生。

由其結果可確定的是僅需以 15 重量%之新的建浴用鹽浴劑置換，即可使鐵鋰複合氧化皮膜之生成作用再生。

亦即，上述長時間流動鹽浴之 15 重量%在以新的建浴用鹽浴劑置換後之鹽浴中，炭素鋼 S15C 材與冷間壓延鋼板 SPCC 材以 580°C 浸漬 90 分鐘再經處理，處理後之實驗片呈現鐵鋰複合氧化皮膜特有密著性良好之黑色外觀，由此可判斷氧化皮膜形成作用已回復，這些處理實驗片以 JIS Z2371 之鹽水噴霧實驗進行評價時，到生鏽為止所需時間皆超過 200 小時。

但，當以鹽浴中不純物之蓄積為原因時，若不以更高比例加以置換則鐵鋰複合氧化皮膜之生成作用則無法再生。

本案發明者推論氧化皮膜生成作用再生之原因，不在於取出之鹽浴，而在補充新的鹽浴劑，並調查其要因，因而將重點放在建浴用鹽浴劑中所含之水份，將其保存於無特別作氣體管理之實驗室內，與這次實驗所使用相同組群之建浴用鹽浴劑，置於保持在 300°C 之乾燥容器內 5 小時（依此操作乾燥重量差為 3 重量%），使用鹽浴劑中揮發掉游離水後之物，置換長時間流動鹽浴之 15 重量%調製成鹽浴；將該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

鹽浴以炭素鋼維持在 580°C，S15C 材與冷間壓延鋼板 SPCC 材作 90 分鐘之浸漬處理後，與置換前之浴相同，由無生成氧化皮膜之灰色外觀氮化層可得知氧化皮膜生成作用並無再生。

本案發明者由此推論出在鹽浴組成物中，由於水分的作用使鹽浴之鹽基性度，亦即如第 6 頁 1. 中所述  $pO^{2-}$  往鹽基性移動，使鹽浴之氧化力增強，而鹽浴之氧化皮膜生成能力得以再生。

因此，在無法生成鐵鋰複合氧化皮膜之長時間流動鹽浴中，添加 NaOH 0.3 重量%，將炭素鋼 S15C 材與冷間壓延鋼板 SPCC 材以 580°C 浸漬 90 分鐘處理後，使鹽浴之氧化皮膜生成作用產生劇烈改善，以生成黑色之氧化皮膜。

同樣地，在無法生成鐵鋰複合氧化皮膜之長時間流動鹽浴中，添加如表 1 所記莫耳%之 NaOH、KOH、LiOH 混合物 0.3 重量%，在炭素鋼 S15C 材與冷間壓延鋼板 SPCC 材以 580°C 浸漬 90 分鐘處理後，鹽浴之氧化皮膜生成作用將與單獨使用 NaOH 之情況相同地劇烈恢復。

在上述長時間流動鹽浴中，由氫氧化鹼引起氧化皮膜生成機能恢復實驗之處理中，將生成黑色氧化皮膜之實驗片以 JIS Z2371 鹽水噴霧實驗進行評價，發現其至生鏽為止所需時間皆超過 200 小時。

由這些事實本案發明者對於在 S2-2 之長時間流動浴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

中，即使已將鹽浴成分及副產之氟化物含量控制在一定範圍內，但仍無法生成最初應產生之鐵鋰複合氧化皮膜，關於其理由做出以下之推論。

長時間流動實驗中，實驗片上部及外緣部雖呈黑色，但其中央部及下部卻開始呈完成現象之灰色，推論係由於長時間流動實驗第3個月起，正值實驗室所在地之關東地方進入12月乾季，然而冒泡所使用之氣體並無作特別的濕度調整，僅就當地大氣使用，因此供給鹽浴之水份量減少，隨之鹽浴氧化力亦低下，而無法生成鐵鋰複合氧化皮膜。

因此，本發明中鹽浴起泡所使用之氣體必須為絕對濕度  $1 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{kg}$  乾空氣以上，又以使用具有  $2 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{kg}$  乾空氣以上絕對濕度之氣體為宜，有助於在氮化的同時，於鐵材表面上形成安定性之鐵鋰複合氧化皮膜。

供給予鹽浴中之水份有助於強化本發明所使用之鹽浴氧化力，因此，由液體之水份供給、或氣體之水蒸氣供給雖可得到相同效果，但伴隨注入高溫熔融鹽時會發生危險之安全性考量則為不理想。

綜合以上所述，副產品氟化物於鹽浴中之蓄積量越低則對鐵鋰複合氧化皮膜的形成越有利，又為減輕對環境之影響應將鹽浴中之氟化物蓄積量維持在最低範圍。

然而，於鹽浴中添加 NaOH、KOH、LiOH 等，可使鹽浴之氧化力更為增強（推測出可藉由鹽浴之鹽基性度增高，使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

浴中氰酸鹽之氧化作用增強)，即使鹽浴中之氰化物蓄積量作為  $\text{CN}^-$  超過 2 重量%，亦能在氮化的同時於鐵材表面形成鐵鋰複合氧化皮膜。

但，過度使用鹼氫氧化物將助長氮化作用主體之氰酸鹽的分解（當鹽浴之鹽基性度增高時，浴中氰酸鹽之氧化作用增強，分解亦加速），因此仍應控制在適當範圍內，因此，鹽浴中之氰化物蓄積量以作為  $\text{CN}^-$  之 2 重量%以內，最好是維持在 1 重量%以內為理想。

### (3) 實施例 3

在實施例 2 之長時間流動浴中，對於失去鐵鋰複合氧化皮膜形成作用原因之探究與恢復方法作一檢討，並記述其過程如下。

無庸置疑，本發明之處理乃基於商業需求而實施，因此必須要求能以一定品質持續供給。

因此，本案發明者於鹽浴之建浴或成分補給所使用之鹽浴劑，乃使用水合物或含游離水之鹽浴劑，且攪拌鹽浴用之起泡過程中除使用加濕之氣體外，亦就本發明中，對氮化鹽浴之氧化皮膜形成作用具有決定性影響之鹼氫氧化物，該如何使用才能在氮化的同時安定地形成耐蝕性優越之氧化皮膜，進行檢討。

對實施例 2 中長時間流動鹽浴之氧化皮膜形成作用恢復具必要性之鹼氫氧化物，其添加量有 NaOH 單獨使用、及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

依照表 1 記載之莫耳%混合之 NaOH、KOH、LiOH 之溶融鹽浴 0.3 重量%。

但，對於在氮化的同時具有氧化皮膜形成作用之鹽浴，由繼續實驗之結果可明顯得知，藉由每次處理加料於鹽浴中添加 0.005~0.05 重量%之鹼氮氧化物，即能以一定之品質持續供給。

為在氮化的同時生成鐵鋰複合氧化皮膜，必須將副產氰化物之浴中含量維持於低範圍，亦即作為  $CN^-$  於 2 重量%以下，又理想為 1 重量%以下，如此一來，即可有效控制氰化物之增量性物質  $CNO^-$  含量於較低範圍內。

本案發明者在 S-2 系之鹽浴組成中，依據  $CNO^-$  含量觀察氮化能，發現即使在最小之 5 重量%亦能得到一般標準之氮化層厚度，但若考慮到連續處理時則以 10 重量%以上為理想。

習知氮化鹽浴中  $CNO^-$  含量約在 35 重量%左右，而在操作時達到平衡之  $CN^-$  含量，會因處理物品形狀不同鹽之析出量亦不同，因此無法一概而論，以 1~2 重量%之範圍為多，因此， $CNO^-$  之上限為 35 重量%，而為維持  $CN^-$  含量於 1 重量%以下又以 25 重量%為理想。

### (4) 實施例 4

對形成正常之氮化層來說鹽浴組成是很重要的。

近年來，由於熱歪小氮化處理之要求，而有可於 450°C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

中進行處理之浴組成，其中氰酸鹽之熔點較碳酸鹽低，而以鋰、鈉、鉀之碳酸鹽三元狀態圖之凝固溫度為 500°C 以下之莫耳% 形成之鹼組成比為主體，調製成  $\text{CNO}^-$  含量 10% 之氮化鹽浴樣本，測定其凝固點，結果如表 3 所示。

表 3 含 10% 氰酸之三元系鹽浴凝固溫度

成分	氮化鹽浴						
	S1	S2	S3	S4	S5	C1	C2
$\text{Li}^+$ (莫耳%)	25.0	31.0	20.0	45.0	40.0	30.0	30.0
$\text{Na}^+$ (莫耳%)	45.0	26.5	20.0	25.0	45.0	10.0	55.0
$\text{K}^+$ (莫耳%)	30.0	42.5	60.0	30.0	15.0	60.0	5.0
$\text{CNO}^-$ (重量%)	10	10	10	10	10	10	10
凝固溫度°C	420	378	388	406	427	483	476

將炭素鋼 S15C 材與冷間壓延鋼板 SPCC 材，於維持在 580°C 之如表 3 組成之鹽浴浸漬 90 分鐘，將所得到之氮化處理試片剖面於光學顯微鏡下觀察，調查其化合物層厚度與化合物層中之多孔層生成狀態，結果如表 4 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

表 4 氮化鹽浴與化合物層

素材	氮化鹽浴						
	S1	S2	S3	S4	S5	C1	C2
SPCC	CL10 $\mu$	CL11 $\mu$	CL 8 $\mu$	CL10 $\mu$	CL11 $\mu$	CL4 $\mu$	CL15 $\mu$
	PZ 0 $\mu$	PZ 0 $\mu$	PZ 0 $\mu$	PZ 0 $\mu$	PZ 1 $\mu$	PZ0 $\mu$	PZ 8 $\mu$
S15C	CL12 $\mu$	CL12 $\mu$	CL10 $\mu$	CL13 $\mu$	CL12 $\mu$	CL6 $\mu$	CL19 $\mu$
	PZ 0 $\mu$	PZ 0 $\mu$	PZ 0 $\mu$	PZ 0 $\mu$	PZ 1 $\mu$	PZ0 $\mu$	PZ 8 $\mu$

CL：化合物層厚度 PZ：化合物層中之多孔層厚度

由表 3 及表 4 之結果可知，氮化鹽浴之凝固點溫度低於 450°C，且氮化能即化合物層厚度在一般標準以上，化合物層性狀即多孔層少之 S1、S2、S3、S4、S5 可視為於本發明範圍內；相對於此，C1 及 C2 由於凝固點溫度高於 450°C，且 C1 之氮化性能低劣、C2 多孔層過厚化合物層性狀不佳，於氮化處理為不適當之組成。

由以上結果可知，作為鹼組成比如圖 2  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  及  $\text{K}^+$  三元素之碳酸鹽狀態圖中，在 500°C 之凝固點溫度等高線圍繞的範圍內，且  $\text{Na}^+$  及  $\text{K}^+$  之莫耳比係在 2：8~8：2 範圍內之某比例，是為鹼組成比中浴組成之理想。

## (5) 實施例 5

## 〈摩擦損耗實驗〉

將 SPCC 材在實施例 1 之處理負荷實驗第 8 天時，以 580°C × 90 分處理後，準備作為實驗片。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

將同組群之 SPCC 材於生產工廠之擴散滲氮 (Tufftride)TFI 浴中，以  $580^{\circ}\text{C} \times 90$  分鐘處理後，作為比較材。

以 SRV 實驗機測定臨界燒結負荷，而以耐摩擦損耗性  $n = 3$  進行評價。實驗條件如下所述。

保持時間：60 秒

階段負荷：50N / 50 秒

折動距離：2 mm

折動數：50 Hz

使用油：機器油基油

表 5

處理步驟	燒結負荷 (N)
實施例	1000、950、1000
比較例	750、850、900

由表 5 之結果可知，依照本發明之步驟，處理材料具有較習知步驟至少同等以上之耐摩擦損耗性能。

〈輝光放電光譜複製圖〉

在實施例 1 之處理負荷實驗第 8 天時，將 SPCC 材以  $580^{\circ}\text{C} \times 120$  分鐘處理後，作如圖 3 所示之 GDS 深度剖面圖。

可清楚得知在最表層有約 2~3 微米之鐵鋰氧化物皮膜存在，而其下有約 10 微米之氮化層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

圍繞範圍內，而  $\text{Na}^+$  及  $\text{K}^+$  之莫耳比係於 2:8~8:2 之範圍內，而陰離子成分之  $\text{CNO}^-$  含量為 5~35 重量%。

5. 如申請專利範圍第 3 項中所述之方法，其中副產品之氰化物，其鹽浴中之蓄積量需保持在作為  $\text{CN}^-$  之 2 重量%以下。
6. 如申請專利範圍第 3 項中所述之方法，其中鹽浴之溫度為 450~650°C。
7. 一種改良之具耐蝕性耐磨損性鐵系元件，係以申請專利範圍第 3 項所述方法，在最表層生成鐵鋰複合氧化物層，並於其下形成氮化層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

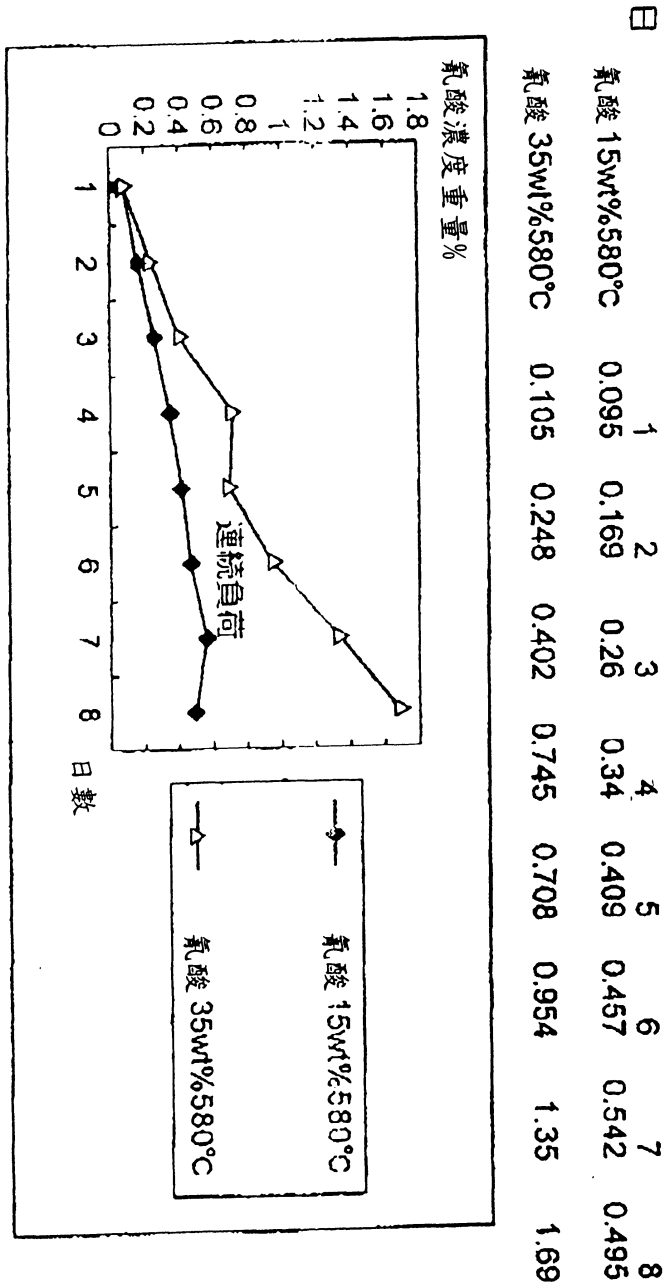
公告本

A9  
B9  
C9  
D9

圖式

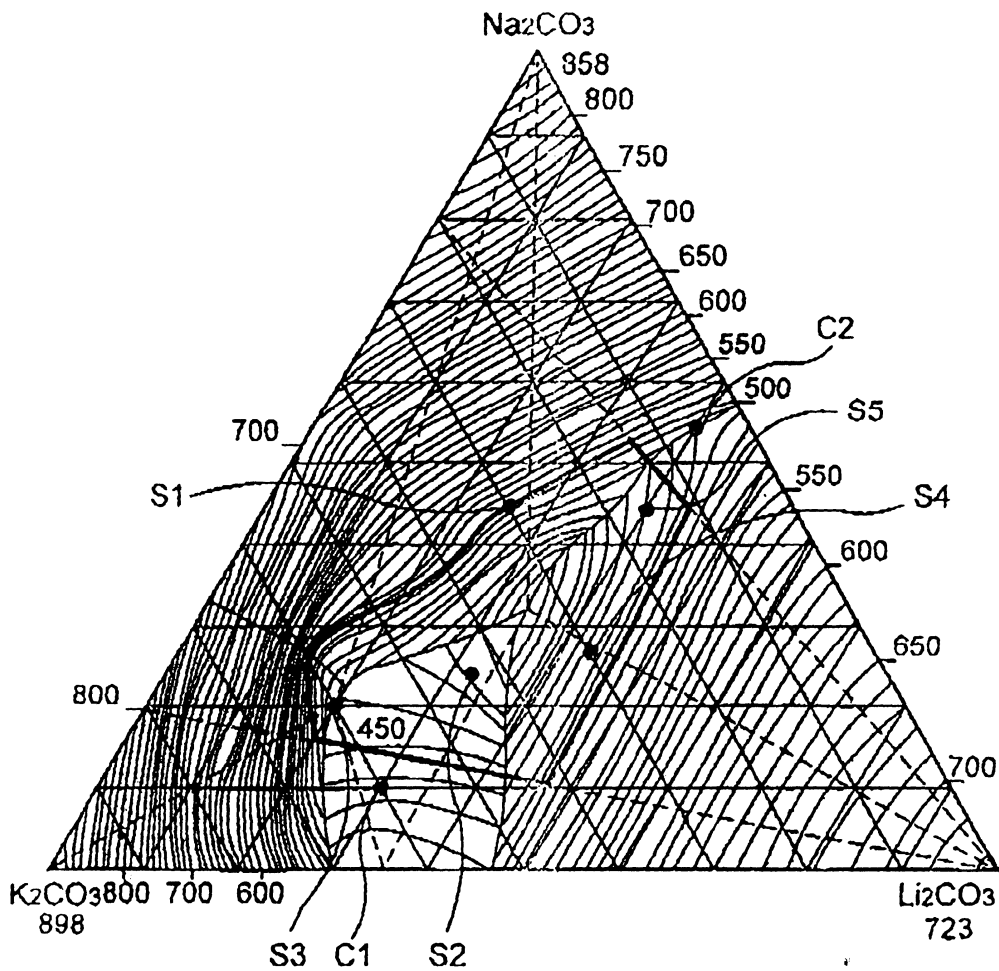
(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

氟酸濃度與反應生成氣量之關係



第一圖

圖式



(莫耳比)

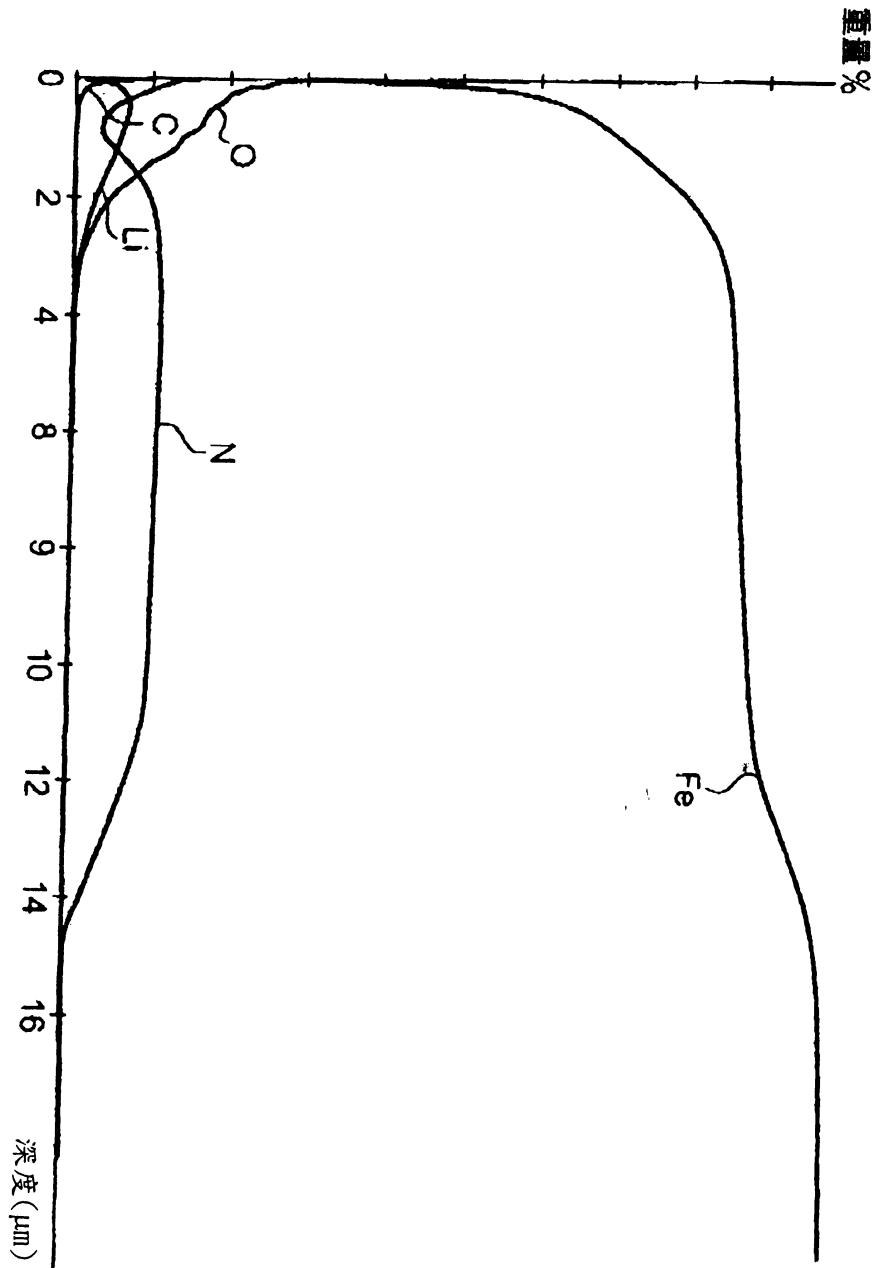
材料	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
S1	45	30	25
S2	26.5	42.5	31
S3	20	60	20
S4	25	30	45
S5	45	15	40
C1	10	60	30
C2	55	5	40

第二圖

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

圖式



第三圖

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

# 公告本

9月30日修正  
補充

申請日期	90.11.22
案號	90128976
類別	C23C8/50

A4  
C4

557330

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	改良之具耐蝕性鐵系材料鹽浴氮化方法及鐵系元件
	英文	IMPROVED SALT BATH NITROGENATING METHOD FOR CORROSION-RESISTANT IRON MATERIAL AND IRON UNITS
二、發明 創作人	姓名	(1)佐藤 德雄 (2)澤野 豊 (3)山村 鐵也 (4)黑澤 一吉 (5)中村 文英 (6)天滿屋 元博
	國籍	均日本
	住、居所	(1)日本國神奈川縣鎌倉市大船3-15-34 (2)日本國山梨縣中巨摩郡敷島町中下條518-11 (3)日本國神奈川縣川崎市多摩區三田1-15-6-202 (4)(5)(6)均日本國東京都中央區日本橋1-15-1 日本巴卡萊近沽股份有限公司內
三、申請人	姓名 (名稱)	(1)巴卡熱處理工業股份有限公司 (2)日本巴卡萊近沽股份有限公司
	國籍	均日本
	住、居所 (事務所)	(1)日本國東京都中央區日本橋2-16-8 (2)日本國東京都中央區日本橋1-15-1
	代表 姓名	(1)田宮 正信 (2)里見 菊雄

裝

訂

線

修正  
92年3月7日

## 五、發明說明( )

## 【發明之效果】

藉由實施本發明，僅單獨以氮化工程而不需並用電解處理即可得到耐蝕性優越之耐磨損鐵系材料。

## 【圖示之簡單說明】

第一圖係本發明中處理負荷實驗浴中氰化物量之變化圖。

第二圖係本發明之  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  及  $\text{K}^+$  三元素之碳酸鹽狀態圖。

第三圖係本發明之 GDS 深度剖面圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A  
B  
1992年3月7日  
修正  
補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

改良之具耐蝕性鐵系材料鹽浴氮化方法及鐵系元件

摘 要

本發明係有關一種改良之具耐蝕性鐵系材料鹽浴氮化方法及鐵系元件，藉由氮化處理鐵系金屬，而賦予鐵系材料耐磨損性或疲勞強度之鹽浴氮化處理耐蝕性之改良。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： IMPROVED SALT BATH NITROGENATING METHOD FOR CORROSION-RESISTANT IRON MATERIAL AND IRON UNITS )

The present invention relates to an improved salt bath nitrogenating method for the iron group materials with resistance to corrosion and the iron group units. In the improved salt bath nitrogenating process, wearability or fatigue strength is conferred on the treated iron group material by the nitrogenation treatments.

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六 公告專利範圍

修正  
12月8日  
補充

1. 一種改良之具耐蝕性鐵系材料鹽浴氮化方法，其特徵為係一種在含有陽離子成分  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  及  $\text{K}^+$ 、陰離子成分  $\text{CNO}^-$  及  $\text{CO}_3^{--}$  之熔融鹽中，浸漬鐵系材料，於其表面形成氮化層之方法，並藉由於熔融鹽浴中添加自氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀中選出之 1 種或 2 種以上，使鐵系材料表面生成氮化層，且同時在最表層形成鐵鋰複合氧化物層。
2. 一種改良之具耐蝕性鐵系材料鹽浴氮化方法，其特徵為係一種在含有陽離子成分  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  及  $\text{K}^+$ 、陰離子成分  $\text{CNO}^-$  及  $\text{CO}_3^{--}$  之熔融鹽中，浸漬鐵系材料，於其表面形成氮化層之方法，並藉由使用作為鹽浴之建浴或成分補給用鹽浴劑之水合物或含游離水之鹽浴劑，使鐵系材料表面在生成氮化層的同時，於其最表層形成鐵鋰複合氧化物層。
3. 一種改良之具耐蝕性鐵系材料鹽浴氮化方法，其特徵為係一種在含有陽離子成分  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  及  $\text{K}^+$ 、陰離子成分  $\text{CNO}^-$  及  $\text{CO}_3^{--}$  之熔融鹽中，浸漬鐵系材料，於其表面形成氮化層之方法，並藉由攪拌鹽浴用之起泡器打入具有  $1 \times 10^{-2} \text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{kg}$  乾空氣以上絕對濕度之氣體，使鐵系材料表面在生成氮化層的同時，於其最表層形成鐵鋰複合氧化物層。
4. 如申請專利範圍第 3 項中所述之方法，其中熔融鹽浴之陽離子為  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  及  $\text{K}^+$ ，而這些 3 元素在 3 元素碳酸鹽之狀態圖中，係屬於  $500^\circ\text{C}$  凝固點溫度等高線之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線