(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C23C 8/26

(45) 공고일자 2000년12월15일
(11) 등록번호 10-0274299
(24) 등록일자 2000년09월08일

(21) 출원번호 10-1993-0001316
(22) 출원일자 1993년02월01일
(65) 공개번호 특1994-0007209
(43) 공개일자 1994년04월26일
(30) 우선권주장 92-246758 1992년09월16일 일본(JP)

(73) 특허권자 다이도산소가부시키가이샤 아오키 히로시
일본국 오사카후 오사카시 주오쿠 히가시 신사이바시 1초메 20-16
(72) 발명자 다하라마사아키
일본국 오사카후 다카츠키시 미야노카와하라 5초메 35-4
센보쿠야하루오
일본국 오사카후 돈다바야시시 후지사와다이 1초메 3-306-404
기타노겐조
일본국 오사카후 가와시나가노시 오야마다초 1498-1
하야시다타다시
일본국 오사카후 사카이시 우에노시바무코우가오카초 5-743
미나토테루오
일본국 와카야마켄 하시모토시 시로야마다이 3초메 38-2
(74) 대리인 김명신

심사관 : 이한욱

(54) 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법

요약

본 발명은 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법에 관한 것으로 오스테나이트계 스테인레스제품을 불소가스분위기 중에 유지해서 그표면에 불화막을 형성시켜, 계속해서 질화시키기 때문에 생성하는 질화경화층이 치밀하고 균일하게 되어 상기 제품의 표면경도가 대폭으로 향상하게 되며, 또 상기 질화에 즈음해서 450 ℃ 이하의 온도에서 처리하기 때문에 오스테나이트계 제품이 본래 가지는 고내식성이 질화에 의해서 손상되지 않고 고내식성을 유지하게 되는것을 특징으로한다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

오스테나이트계 스테인레스 제품의 질화방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 질화처리에 이용하는 노 구성도,

제2도는 본 발명에 의해 질화처리된 오스테나이트계 스테인레스재의 전류밀도와 전압과의 곡선도,

제3도는 본 발명에 의해 질화처리된 오스테나이트계 스테인레스재의 전류밀도와 전압과의 곡선도,

제4도는 본 발명에 의해 질화처리된 오스테나이트계 스테인레스재의 전류밀도와 전압과의 곡선도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고도의 내식성 및 높은 표면경도를 구비한 오스테나이트계 스테인레스 제품의 질화방법에 관한 것이다.

종래부터 스테인레스제품, 특히 크롬 함유량이 약 18 중량 % (이하 「%」 라고 한다.)이고 니켈 함유량이 약 8 %인 18-8 계 스테인레스제품은 고내식성 및 우수한 가공성을 가지고 있기 때문에 가장 넓게 사용되고 있다. 단, 이것들의 소재는 담금질 경화성을 구비하고 있지 않고 가공경화성에 의한 경도의 향상도 크지 않다. 이 때문에 높은 마찰강도가 요구되는 부품의 소재로서 응용되는 것은 맞지 않고, 일반적으로 예를들면 담금질 경화성을 가지는 마르텐사이트계 스테인레스제품으로 대용되는 경우가 많다. 그러나 최근에는 상기 18-8 계 스테인레스제품을 질화경화해서 경도를 향상시킨 것도 증가하고 있다. 이 스테인레스

제품의 질화 온도는 통상, 550 ~ 570 ℃ 정도로 설정되고 저온에서도 480 ℃ 정도로 설정된다.

그렇지만, 상기 마르텐사이트계 스테인레스제품 및 18-8 계 스테인레스 질화제품 어느쪽의 경우도 미처리인 오스테나이트계 스테인레스제품에 비해서 내식성이 대단히 낮다고 하는 결점을 지니고 있다. 특히, 상기 질화경화한 18-8계 스테인레스제품에 대한 내식성 약화는 본 발명자들의 연구 결과 다음과 같은 원인에 의한 것이라고 생각된다. 즉 형성된 질화층속에 결정 Cr 질화물(CrN, Cr_2N 등)이 생성됨에 의해 고용(固溶) Cr 농도가 대폭으로 저하하고 스테인레스 본래의 내식성 유지기능을 완수해야 하는 부동태피막의 형성에 필요불가결한 활성 Cr이 전무가 되어버리기 때문이다. 따라서 스테인레스제품에 질화처리를 실시한 경우 내식성을 희생시키지 않을 수 없고 이 때문에 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화경화에서의 경도의 향상에 의한 응용은 한정된 것으로 되어 있었다.

본 발명은 이와같은 사정을 감안한 것으로 뛰어난 내식성을 구비하고, 또한 높은 표면 경도를 구비한 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법의 제공을 그 목적으로 한다.

상기의 목적을 달성하기 위해 본 발명은 불소계 가스분위기하에 있어서 오스테나이트계 스테인레스제품을 가열 상태로 유지해, 계속해서 이것을 질화 분위기하에 있어서 450 ℃ 이하의 가열상태로 유지해서 오스테나이트계 스테인레스제품의 표면층을 질화층으로 형성하는 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법을 제 1 의 요지로 해서 상기와 같이 해서 오스테나이트계 스테인레스 제품의 표면층을 질화층으로 형성한 후, HNO_3를 포함하는 산용액에 접촉시켜 그 표면을 청정화하는 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법을 제 2 의요지로 한다.

즉, 본 발명자들은 스테인레스제품이 본래 가지는 내식성을 손상하지 않고 또한 고경도인 스테인레스제품을 얻기 위해 일련의 연구를 거듭했다. 그 연구의 과정에서, 앞에 말한바와 같이 종래의 질화처리에 있어서 스테인레스 표면을 경화시키는 원동력이 되는 결정 Cr 질화물은, 한쪽으로는 활성 Cr 농도를 저하시켜 스테인레스제품이 가지는 내식성을 잃게 해버린다. 즉 형성된 질화층 중에 결정 Cr 질화물 (CrN,Cr_2N 등)이 생성하는 것에 의해 고용 Cr 농도가 대폭으로 저하하고, 스테인레스본래의 내식성 유지기능을 완수해야 하는 부동태피막의 형성에 필요불가결한 활성 Cr이 전무하게 되어 버리는 것을 밝혀냈다. 그리고 더욱 연구를 거듭한 결과, 이와같은 현상은 450 ℃ 를 넘은 가열온도하에서 질화경화처리를 행한 경우에 현저했고 이것을 피하기 위해서는 스테인레스제품을 불화처리해서 N 원자를 침투시키기 쉬운 상태에서 450 ℃ 이하의 가열 온도에서 질화처리를 행하면 비커즈 경도 Hv = 900 ~ 1200 정도의 높은 표면 경도를 가지는 질화층을 형성할 수 있고 더욱이 종래의 고온질화처리의 경우에 비해서 상대적으로 내식성의 약화를 작게 할 수 있는 것을 발견해 본 발명에 도달했다. 또한, 420 ℃ 이하의 온도에서 처리해 형성된 질화층 중에서 X 선 회절법에 의해서 분석한 결과 결정질의 Cr 질화물과 철질화물은 확인 안되고 양호한 내식성을 가지는 질화경화층의 형성요인은 비결정질의 질화물의 생성에 의한 것이 판명되었다. 또 상기와 같이 표면층을 질화층으로 형성한 후 HNO_3를 포함하는 산용액으로 청정화처리(후처리)하면 한층 바람직스럽다. 이와같이, 본 발명에 대한 질화방법에는 상기와 같은 후처리도 포함할 수 있는 취지이다.

다음에 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명에 의한 오스테나이트계 스테인레스제품은 불소계 가스 분위기하에 있어서 오스테나이트계 스테인레스제품을 가열상태로 유지하고 계속해서 이것을 질화분위기하에 있어어 특정 온도이하의 가열상태로 유지해서 오스테나이트계 스테인레스제품의 표면층을 질화층으로 형성하는 것에 의해 얻을 수 있다. 또 이와같이 해서 표면층을 질화층으로 형성한 후 HF 를 포함하는 산용액에 접촉시켜 그 표면을 청정화하면 한층 적합하다.

상기 오스테나이트계 스테인레스제품의 재료인 오스테나이트계 스테인레스재로서는 가장 대표적인 스테인레스제품인 18-8계 오스테나이트계 스테인레스 재료가 사용되지만 더욱 높은 내식성이 요구되는 경우는 활성크롬양을 증가시킬 수 있도록, 크롬을 22 % 이상 함유하고, 또한 상온에서 오스테나이트 조직을 가지는 스테인레스가 이용된다. 또한, 몰리브덴을 1.5 % 이상 포함하는 오스테나이트계 스테인레스재료를 이용해도 상기와 같은 높은 내식성을 얻을 수 있다. 이 몰리브덴의 첨가는, 상기 18-8 계 오스테나이트계 스테인레스 재료에 대해서, 한층 내식성을 향상시키게 된다. 또한, 본 발명에 이용하는 오스테나이트계 스테인레스재료에는 몰리브덴을 1.5 %이상, 크롬을 22% 이상 함유하는 오스테나이트 - 페라이트 이상계(二相系) 스테인레스재(SUS 329 J_1 , SUS 329 J_2)도 포함된다. 이와같은 오스테나이트-페라이트 이상계 스테인레스재에 상기 처리를 실시하는 것에 의해서도 상기와 같은 높은 내식성을 얻을 수 있게 된다.

이 경우에는 질화후, 질화층의 최표면을 HNO_3 · HF, HNO_3 · HCl과 같은 강산(혼산)에 침적해서 표면으로부터 두께 3㎛ ~ 5㎛를 제거하면 내식성이 한층 향상한다. 침적온도는 상온이어도 좋지만 필요에 응해서 40℃ ~ 50 ℃ 까지 가열한다.

상기 오스테나이트계 스테인레스제품을 그 안에 넣어서 처리하는 불소계가스 분위기에 이용하는 불소계 가스로서는 NF_3, BF_3, CF_4, HF, SF_6, C_2F_6, WF_6, CHF_3, SiF_4 등으로 구성되는 불소화합물 가스를 들 수 있지만 단독으로 혹은 함께 사용할 수 있다. 또 이것들 이외에 분자내에 F를 포함하는 다른 불소화합물가스도 상기 불소계 가스로서 이용할 수가 있다. 또 이와 같은 불소호합물가스를 열분해 장치로 열분해시켜 생성시킨 F_2 가스와 미리 만들어진 F_2 가스도 상기 불소계 가스로서 이용할 수 있다. 이와 같은 불소화합물 가스와 F_2 가스는 경우에 따라서 혼합사용된다. 그리고 상기 불소화합물 가스, F_2 가스등의 불소계 가스는 그것만으로 이용하는 것도 가능하지만 일반적으로는 N_2 가스등의 불활성 가스로 희석되어 사용된다. 이와 같은 희석된 가스에 대한 불소계가스 자신의 농도는 예를들면 10000~100000ppm 이고 바람직하게는 20000 ~ 70000 ppm , 보다 바람직하게는 30000~50000 ppm 이다. 이 불소계 가스로서 가장 실용성을 구비하고 있는 것은 NF_3이다.

상기 NF_3는 상온에서 가스상이고 화학적 안정성이 높고 취급이 용이하다.

본 발명에서는 우선, 상기 농도의 불소계 가스 분위기하에, 상기 질화되어 있지 않은 오스테나이트계 스

테인레스 제품을 넣어 가열상태에서 유지하고 불화처리한다. 이경우, 상기 가열유지는 오스테나이트계 스테인레스제품을, 예를들면 300 ~ 550 ℃ 의 온도로 가열유지하는 것에 의해 행해진다. 그리고, 불소계 가스 분위기 안에서의 상기 오스테나이트계 스테인레스제품의 유지 시간은 제품의 종류와 제품의 형상치수, 가열온도 등에 따라 적당한 시간을 선택하면 좋고, 통상은 십수분 내지 수십분으로 설정된다. 오스테나이트계 스테인레스제품을 이와같은 불소가스 분위기하에서 처리하는 것에 의해 「N」 원자가 스테인레스제품의 표면에서 내부로 침투할 수 있게 된다. 이 이유에 관해서는 현단계에서는 충분하게 분명하지는 않지만 대략 다음과 같이 생각할 수 있다. 즉 오스테나이트계 스테인레스제품의 표면에는 질화작용을 하는 「N」 원자의 침투확산을 저해하는 부동태피막(예를들면 산화피막)이 형성되어 있다. 이 부동태 피막이 형성된 오스테나이트계 스테인레스를 상기와 같이 불소계 가스 분위기하에 두고 가열상태로 유지하면, 상기 부동태 피막이 불화막으로 변환한다. 이 불화막은 부동태 피막에 비해서 질화작용을 가지는 「N」 원자의 침투가 용이하게 되기 때문에 오스테나이트계 스테인레스 제품의 표면은 상기 불화처리에 의해서 「N」 원자의 침투가 용이한 표면상태로 형성된다. 따라서 이와같은 「N」 원자의 침투가 용이한 표면상태로 되어있는 오스테나이트계 스테인레스제품을 후술하는 바와같이 질화분위기하게 있어서 가열상태에서 유지하면 질화가스속의 「N」 원자가 오스테나이트계 스테인레스제품중에 표면에서 일정깊이로 균일하게 침투하기 때문에 깊고 균일한 질화층이 형성된다고 생각된다.

상기와 같이, 불소처리에 의해 「N」 원자가 침투하기 쉬운 상태로 되어있는 오스테나이트계 스테인레스제품은 다음에 질화 분위기하에 있어서 가열상태로 유지되어 질화처리된다. 이 경우 질화분위기를 만드는 질화가스로서는 NH_3 만으로 되는 단체 가스가 이용되고 또 NH_3 와 탄소원을 가지는 가스(예를 들면 RX 가스)와의 혼합가스, 예를들면 NH_3와 CO와 CO_2와의 혼합가스도 이용된다. 양자를 혼합사용하는 것도 행할 수 있다. 통상은 상기 단체가스, 혼합 가스에 N_2 등의 불활성 가스를 혼합해서 사용한다. 경우에 따라서는 이들 가스에 H_2 가스를 추가로 혼합해서 사용하는 것도 행해진다.

이와 같은 질화분위기하에 있어서 상기 불화처리가 이뤄진 오스테나이트계 스테인레스제품이 가열상태로 유지된다. 이 경우 가열상태의 유지는 종래보다도 저온도하, 450℃ 이하로 설정된다. 특히 바람직하게는 380 ~ 420 ℃이다.

이것이 본 발명의 최대의 특징이다. 즉 450 ℃를 넘으면 결정 CrN 이 질화층중에 생성해서 활성 Cr 농도가 저하해 스테인레스가 가지는 내식성의 약화가 발생하기 때문이다. 특히 420 ℃~380 ℃의 온도범위에서 질화처리하는 것에 의해 모재(母材)가 되는 오스테나이트계 스테인레스 자신이 가지는 뛰어난 내식성과 같은 정도의 내식성을 얻을 수 있게 된다. 또한 370 ℃ 의 질화처리 온도에서는, 24 시간 질화처리해도 질화경화층이 깊이 10 ㎛ 이하에 지나지 않고 공업적 가치가 희박하다. 질화처리 시간은, 통상은 10~20 시간으로 설정된다. 이 질화처리에 의해 상기 오스테나이트계 스테인레스제품의 표면층이 치밀하고 균일한, 두께 10~50 ㎛ , 일반적으로는 20~40㎛의 질화층(전체가 한층으로 된다)으로 형성된다. 이것에 의해 오스테나이트계 스테인레스제품의 모재의 경도가 Hv = 250 ~ 450 인 것에 대해서 표면경도는 비커즈 경도로 Hv = 900 ~ 1200에 달하게 된다. 이때에 형성되는 질화층의 두께는 기본적으로 질화온도와 질화처리시간에 의존하고 있다.

그런데, 앞에 말한 불화온도가 300 ℃ 미만에서는 불소계가스인 NF_3의 반응효율이 나쁘고 불화온도 550 ℃를 넘으면 불화반응이 너무 심각해서 머플(muffle)로의 로재의 소모가 심하게 되기 때문에 공업적 프로세스로서 적절하지 않다. 또 NF_3의 효율유지상 불화온도와 질화온도와의 차는 가능한한 작게 하는 것이 바람직하다.

상기와 같은 불화처리 및 질화처리는 예를들면 제 1 도에 나타내는 바와 같은 금속성의 머플로에서 행해진다. 즉 머플로내에 있어서, 우선 불화처리를 하고 계속해서 질화처리를 행한다. 제 1 도에 있어서, '1' 이 머플로, '2' 는 그 바깥면, '3' 은 히터, '4' 는 내용기, '5' 는 가스도입관, '6' 은 배기관 , '7' 은 모터, '8' 은 팬, '11' 은 철망성의 바구니, '13' 은 진공펌프, '14' 는 배가스처리 장치, '15,16' 은 봄베, '17' 은 유량계, '18' 은 밸브이다. 이 로(1)내에 오스테나이트계 스테인레스제품(10)을 넣고, 봄베(16)를 유로에 접속해 NF_3 등의 불소계 가스를 로(1)내로 도입해서 가열하면서 불화처리를 하고, 계속해서 배기관(6)에서 그 가스를 진공펌프(13)의 작용으로 인출 배가스처리장치(14)내에서 무독화해서 외부로 방출한다. 다음에 봄베(15)를 유로에 접속해 로(1)내에 질화가스를 도입해서 질화처리를 행하고 그 후 배기관(6), 배가스처리장치(14)를 경유해서 가스를 외부로 배출한다. 이 일련의 작업에 의해 불화처리와 질화처리가 이뤄진다.

특히, 상기 불화처리를 행함에 있어서 불소계 가스로서 NF_3 를 이용하면 적합하다. 즉, 상기 NF_3 는 상온에서 반응성이 없고 가스상으로 취급하기 쉬운 물질이기 때문에 작업도 용이하고 또 배가스의 무독화도 용이하게 된다.

또한 상기와 같이 450 ℃ 이하의 저온영역에서 질화하는 경우, 경우에 따라서는 질화층의 최표층부에서 극히 얇은 고온 산화피막이 형성된다. 이 고온 산화피막은 시간이 경과함에 따라 수분을 흡수하여 붉은녹 발생의 원인이 된다. 이 제거(청정화)는 나사재와 같이 복잡한 형상으로 형성되는 제품에서 연마 등의 물리적인 제거를 행하는 것이 곤란하기 때문에 상기 제거가 문제가 된다. 물리적인 제거가 불가능한 경우에는 $HNO_3 \cdot HF$ 등의 혼합강산에 의한 제거가 유효하다.

480℃ 이상의 질화온도로 형성되는 경화층은 내식성이 극히 나쁘기 때문에 강산 침적에 의해 간단히 소실되어 버리기 때문에 이것은 채용할 수 없지만 본 발명에 관한 오스테나이트계 스테인레스제품은 내식성이 모재에 가깝기 때문에 이와 같은 침적에 의해서도 대부분의 경화층을 남겨서 산화스케일을 제거할 수 있다.

또한 스케일제거는 HNO_3 단독으로는 60℃~70℃ 로 상승해도 달성하기 어렵다.

상기와 같은 $HNO_3 \cdot HF$ 혼합강산 처리에 의해 붉은녹 발생의 원인이 되는 고온산화 피막의 제거가 이루어지고 양호한 내식성을 가지는 질화경화층이 얻어지게 된다. 특히 이것은 오스테나이트 - 페라이트 이상계

스테인레스재 및 SUS 304 계와 같은 준안정형의 재료로부터 가공성형한 부품, 예를들면 나사재에 유효하다. 이들에서는 가공 마르텐이 생성하는 것과 표층부가 복잡한 형상인 것으로부터 연마처리를 할 수 없는 것으로부터 유효하다. 상기 나사재에는, 협의의 나사만 아니고 각종의 나사, 볼트, 너트, 핀, 부쉬, 리벳 등이 포함된다. 또 혼합된 강산은 상기와 같은 $HNO_3 \cdot HF$ 만이 아니고 $HNO_3 \cdot HCl$ 등의 다른 혼합산을 들 수 있다. 그리고 상기 처리는 침적뿐만이 아니고 스프레이 등에 의해서 내뿜어 처리하는 것도 포함된다.

또한, 상기 혼합된 강산 용액에 의해서 고온산화피막을 제거하는 경우에는 그 최표층부를 3 ~ 5 ㎛ 정도 제거하면 산화피막의 완전제거가 가능해 진다.

[실시예 1]

고용화 처리를 실시한 대로의 SUS 316 판재(크롬 함유량 17.7% , 니켈함유량 13% , 몰리브덴 2 %) 를 준비하고 이것을 제 1 도에 나타내는 머플로(1)내에 넣어서 로(1)내를 충분히 진공퍼지한 후 300 ℃ 로 승온했다. 그리고 그 상태에서 불소계가스(NF_3 10 vol % + N_2 90 vol%) 를 넣어서 로(1)내를 대기압 상태로 하고, 그 상태에서 40분간 유지 불화처리했다. 다음에, 상기 불소계 가스를 로(1)내에서 배출한 후, 질화가스(NH_3 50 vol% + N_2 25 gol% + H_2 25 vol%)를 도입해 로(1)내를 420℃로 승온하고, 그 상태에서 12 시간 유지해서 질화처리하고 꺼냈다.

이와같이 해서 질화처리된 상기 SUS 316 판재의 표면경도를 조사한 바, 비커즈 경도로 Hv = 980 ~ 1050 에 달해있고 질화경화층의 두께는 18 ㎛이었다.

또 이 질화처리된 SUS 316 판재의 내식성을 전기화학적으로 조사하기 위해 애노드 분극곡 시험(JIS G 0579 에 준함.)에 제공했다. 그 결과를 제 2 도에 나타낸다. 상기 제 2 도로부터 부동태영역근방(파선 X)에서의 부동태 유지 전류의 레벨을 비교하면 질화처리제 판재(곡선 A)는 질화처리되지 않은 모재(곡선 B)와 비교해서 거의 약화되어 있지 않음을 알 수 있다.

[비교예 1]

질화처리온도를 500 ℃로, 또한 질화처리시간을 8 시간으로 바꾸었다. 그 이외는 실시예 1과 같이 해서 SUS 316 판재를 불화처리 및 질화처리했다. 이와 같이 질화처리된 상기 SUS 316 판재의 표면경도를 조사한바 비커즈 경도로 Hv = 250 ~ 1280 에 달하고 있고 질화경화층의 두께는 40 ㎛이었다.

또 이 질화처리된 SUS 316 판재의 내식성을 전기화학적으로 조사하기 위해 상기와 같이 애노드 분극곡 시험에 제공했다. 그 결과를 제 3 도에 나타낸다.

상기 제 3 도에서 부동태 영역근방(파선 X)에서의 부동태 유지전류밀도 레벨의 차수를 비교하면 질화처리제 판재(곡선 C)는 질화처리되지 않은 모재(곡선 D)와 비교해서 3 자리수 이상의 차를 가지고 내식성이 현저하게 약화해 있음을 알 수 있다.

또한, 상기 실시예 1 제품 및 비교예 1 제품은 JIS 2371에 기초하여 염수분무시험(SST)에 제공한 경우, 비교예 1 제품은 1.5 시간에서 녹이 발생했다. 이것에 대해서, 실시예 1 제품은 320 시간을 넘어도 녹이 생기지 않았다. 이와같이 실시예 1 제품 및 비교예 1 제품의 쌍방모두 질화처리했음에도 불구하고 실시예 1 제품에 녹이 생기지 않았던 것은 실시예 1 제품의 질화경화층이 비정질에 가까운 구조로 되어 질화처리 전의 모재조직이 완전한 오스테나이트 조직으로 되기 때문에 Cr 활성량이 충분히 잔존하고 있기 때문이라고 생각된다.

[실시예 2]

SUS 316 판재(크롬함유량 17.8 %, 니켈함유량 12 %, 몰리브덴 2%)의 가공판재(내부경도 Hv = 310~320)를 준비하고, 이 표면을 1000 번의 에메리(emery) 페이퍼와 버프 연마에 의해서 마무리했다. 계속해서 이것에 실시예 1과 같이 불화처리를 실시한 후 실시예 1과 동일하게 390 ℃에서 36 시간 질화처리했다.

이 샘플의 표면경도는 Hv = 1050~1150 으로 경화층의 두께(깊이)는 18㎛이었다. 또한, 이 샘플을 SST 시험에 제공한 바, 600 시간을 지나도 녹이 나지 않았다.

[실시예 3]

Cr을 24.9 %, Ni를 19.1 %을 함유하는 SUS 310 판재의 냉간압연품(내부경도 Hv = 370~390)을 준비했다. 이것을 실시예 1과 동일한 방법에 의해 불화처리 및 질화처리를 했다. 이와같이 해서 질화처리된 상기 SUS 310 판재의 표면경도를 조사한 바 비커즈 경도로 Hv = 1050 ~ 1100 에 달하고 있고, 질화경화층의 두께는 15㎛이었다. 계속해서, 이 질화처리된 SUS 310 판재의 내식성을 전기화학적으로 조사하기 위해 상기와 같이 애노드 분극곡 시험(JIS G 0579)에 제공했다. 그 결과를 제 4 도에 나타낸다. 상기 제 4 도로부터 부동태 영역근방(파선 X)에서의 고식(高蝕)전류밀도 레벨을 비교하면, 질화처리제 판재(곡선 E)는 질화처리하지 않은 모재(곡선 F)와 비교해서 1 자리수 정도의 차이고 양호한 내식성을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

또한, 상기 실시예 3 제품을 SST 시험을 했다. 그 결과 680 시간을 넘어도 녹은 생기지 않았다. 이것은, 실시예 3 제품은 냉간가공에 기인한 표면에 결함을 많이 가지고 있어도 질화처리후도 안정하게 부동태 피막을 유지하는데 충분한 Cr 활성량이 잔존하고 있기 때문이라고 생각된다.

[실시예 4]

Cr을 24.9 %, Ni를 19.1 %를 함유하는 상기 실시예 2 제품과 같은 SUS 310 판재의 냉간압연품(내부경도 Hv = 370 ~ 390)을 실시예 2와 같이 연마한 후 제 1 도에 나타내는 열처리로에 넣어 로내를 충분히 진공퍼지해서 400 ℃로 승온했다. 이 상태에서 불소계가스(NF_3 5 vol% + N_2 95 vol%)를 단위시간당 로 용적(11 리터)의 10 배의 유량으로 10분간 불어넣었다. 그 후 같은 온도에서 질화가스(NH_3 50 vol% + N_2 25 vol% + H_2 25%)를 도입해 8 시간 경과시켰다.

그 후 질화가스를 차단해서 불소계 가스를 10분간 불어 넣은 후 다시 질화가스로 8 시간 질화처리를 행했다. 이와같이 해서 질화처리된 SUS 310 판재의 표면경도는 상기 실시예 2 제품과 대략 같았지만 경화층의 두께(깊이)는 20㎛이었다.

또한, SST 시험을 한 결과 680 시간을 지나도 녹은 생기지 않았다.

[실시예 5]

Cr을 22.7 % Ni을 13 % 함유하는 오스테나이트계 스테인레스 압연재(SUS 309)를 준비했다. 이 샘플을 모재로 하여 실시예 1과 같은 방법에 의해 불화처리 및 질화처리했다. 이와같이 해서 질화처리된 상기 오스테나이트계 스테인레스의 표면 경도를 조사한 바 비커즈 경도는 Hv = 1030 ~ 1090 이었고 질화경화층의 두께는 18 ㎛이었다. 계속해서 이것을 SST 시험에 제공했다.

그 결과 680 시간을 넘어서도 녹은 생기지 않았다.

[실시예 6]

Cr 함유량이 19 %, Ni 함유량이 9% 인 오스테나이트계 스테인레스재(XM 7)를 이용해서 탭핑(tapping)나사 및 소켓 스크류를 압조성형했다. 이 샘플을 실시예 1 과 같은 방법에 의해 불화처리 및 질화처리했다. 이와같이 해서 질화처리된 상기 오스테나이트계 스테인레스재의 표면경도를 조사한 바, 비커즈 경도로 Hv = 1150 ~ 1170 에 달해 있고 질화경화층의 두께는 16 ㎛이었다. 계속해서 이 질화처리된 오스테나이트계 스테인레스나사 및 소켓 스크류를 SST 시험에 제공했다. 그 결과 24 시간에서 붉은점녹이 발생했다. 그리고 붉은점녹이 발생한 후, 추가로 48 시간 SST 시험으로 유지했지만 녹의 발생정도는 비교예 1 제품의 녹 발생 정도와 비교해서 현저하게 경미했었다.

[실시예 7]

실시예 6에서 준비한 탭핑나사 및 소켓 스크류를 실시예 1과 같은 방법으로 불화처리 및 질화처리를 했다. 단, 질화온도를 380 ℃ 이상으로, 또 질화 처리 시간을 20시간으로 바꾸었다. 이와같이 해서 질화처리된 샘플의 표면 경도는 Hv = 980 ~ 1020 ㎛ 이고, 질화경화층의 두께(깊이)는 12㎛이었다. 또한, SST 시험에서는 40 시간에서 붉은점녹이 발생했지만 계속해서 48 시간 경과해도 녹발생의 정도는 비교예 1 제품인 500 ℃ 질화처리 제품 보다도 훨씬 경미했다.

이상의 실시예에서 밝힌 바와같이 450 ℃이하의 온도에서 질화처리하는 것에 의해 450 ℃를 넘은 온도에서 질화처리한 경우에 비교해서 상대적으로 내식성의 향상을 볼 수 있었지만, 예를들면, 그 정도는, 질화처리전의 모재의 가공상태와 재료성분, 처리온도등에 의해서 영향받는다. 일반적으로 오스테나이트계 스테인레스제품은 어떤 가공이 실시되고 재료강도를 부가해서 제공하기 때문에 표면결함이 많이 발생하고 있다. 그리고, 예를들면 SUS 304와 같은 18 - 8계 스테인레스재의 경우 적용조건에 따라서는 예를들어 400℃ 이하의 질화처리를 행해도 내식성의 유지는 충분하지 않은 것도 생각할 수 있고, 이와같은 경우에서는 현재 내열강으로서 사용되고 있는 상기 18 - 8계 스테인레스재 보다도 크롬을 다량으로 함유하는 오스테나이트계 스테인레스재 혹은 몰리브덴을 1.5 % 이상 함유하는 오스테나이트계 스테인레스재를 이용해 상기와 같이해서 질화처리하는 것에 의해서 모재에 가까운 내식성을 기대할 수 있게 된다.

[실시예 8]

실시예 6, 실시예 7에서 얻어진 질화처리제의 오스테나이트계 스테인레스재(XM 7)제의 탭핑나사, 소켓 스크류에 대해서 35℃의 6 %의 HF를 포함하는 15 %의 HNO_3 용액에 1 시간 침적해서 표면 고온산화층의 제거(청정화)를 행했다. 계속해서 제거를 끝낸 제품에 대해서 SST 시험에 제공했다. 그 결과 실시예 6 및 실시예 7에서는 24 시간에서 발생한 붉은점녹이 480 시간 경과해도 발생하지 않았다. 또한 상기 탭핑나사 등의 산세정전의 표면경도는 Hv = 1150 ~ 1170, 경화층의 깊이는 16 ㎛이었지만, 처리 후는 경도 Hv = 950 ~ 960, 경화층 깊이는 12 ㎛가 되어 있었다. 한편 비교예 [1]에 나타내는 500 ℃에서 질화한 316 재의 경우, 같은 산세정의 결과 40 ㎛의 경화층이 모두 소실해서 표면경도는 모재의 경도를 나타내고 있었다.

[실시예 9]

실시예 6의 오스테나이트계 스테인레스재에 대신해 크롬함유량이 23 %, 몰리브덴을 2 % 함유하는 오스테나이트 - 페라이트 이상계 스테인레스재(SUS 329 J_1)를 이용해서 탭핑나사 및 소켓 스크류를 압조성형했다. 이 샘플을 실시예 1과 같은 방법에 의해 불화처리 및 질화처리를 했다. 이와같이 해서 처리된 제품의 표면경도를 조사한 바 비커즈 경도로 Hv = 1180 ~ 1200에 달하고 있고 질화층의 두께는 27 ㎛이었다. 계속해서 이 질화처리된 제품에 대해서 실시예 8과 같은 HF를 포함하는 혼합산에 동일하게 침적해 표면산화층을 제거한 바 질화경화층의 두께가 22 ㎛이고, 표면경도는 Hv = 940 ~ 950 이었다. 그리고 이것을 SST 시험에 제공했다. 그결과, 480 시간 경과해도 붉은점 녹이 생기지 않았다.

이상과 같이 본 발명은 불소계 가스 분위기 하에 있어서 오스테나이트계 스테인레스제품을 가열상태로 유지하는 것에 의해 오스테나이트계 스테인레스 제품의 표면의 부동태 피막을 불화막으로 변환시켜, 그 후 질화분위기하에 있어서 450 ℃ 이하의 가열상태로 유지하는 것에 의해 질화처리해서 오스테나이트계 스테인레스제품의 표면층을 질화경화층으로 형성한다. 즉, 발명자들의 연구에 따르면 오스테나이트계 스테인레스는 Cr 등의 「N」 원자와 반응해서 단단한 금속간 화합물을 생성하기 쉬운 원소를 함유하고 있고 질화경화시에도 앞에 형성된 불화막은 「N」 원자를 투과시키기 때문에 질화처리시에 「N」 원자가 오스테나이트계 스테인레스 제품의 표면층에 소정의 깊이, 균일한 상태로 침투한다. 그 결과 오스테나이트계 스테인레스제품의 표면층에만 치밀하고 균질한 질화경화층을 소정의 깊이로 형성하는 것이 가능해지고 그 표면 경도가 대폭으로 향상하게 된다. 더욱이 본 발명에서는 종래의 고온 처리에 비교해 저온인 450 ℃ 이하의 온도에서 질화처리를 행하기 때문에 오스테나이트계 스테인레스 제품이 본래 가지는 특성인 고내식성의 약화가 억제되고 고경도와 고내식성 쌍방의 특성을 구비한 오스테나이트계 스테인레스제품을 얻을 수 있다. 이와같은 내식성의 유지는 특히 18 - 8 계 스테인레스 제품 이상으로 크롬을 함유하는 예를들면 SUS 310 과 같은 내열강으로서 일반적으로 사용되는 오스테나이트계 스테인레스재료와 몰리브덴을 1.5 %

이상 함유하는 오스테나이트계 스테인레스재료와 몰리브덴을 1.5 % 이상 크롬을 22 % 이상 함유하는 오스테나이트 - 페라이트 이상계 스테인레스 재료를 모재로 사용하는 경우에 현저하다. 몰리브덴을 포함하는 경우 크롬농도는 18 % 전후 이어도 내식성의 약화는 볼 수 없다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

불소계 가스 분위기 하에서, 오스테나이트계 스테인레스제품을 가열상태로 유지하고, 계속해서 이것을 질화 분위기하에 두고 450 ℃ 이하의 가열상태로 유지해서 오스테나이트계 스테인레스제품의 표면층을 질화층으로 형성하는 것을 특징으로하는 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법에 의해, 오스테나이트계 스테인레스제품의 표면층을 질화층으로 형성한 후 HNO_3를 함유하는 혼합강산 용액에 접촉시켜 그 표면을 청정화하는 것을 특징으로하는 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 오스테나이트계 스테인레스제품이, 크롬 함유량이 22 중량 % 이상인 오스테나이트계 스테인레스재료를 이용하여 이루어지는 가공제품인 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 오스테나이트계 스테인레스제품이 몰리브덴을 1.5 중량 % 이상 포함하는 오스테나이트계 스테인레스재료를 가공한 가공제품인 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법.

청구항 5

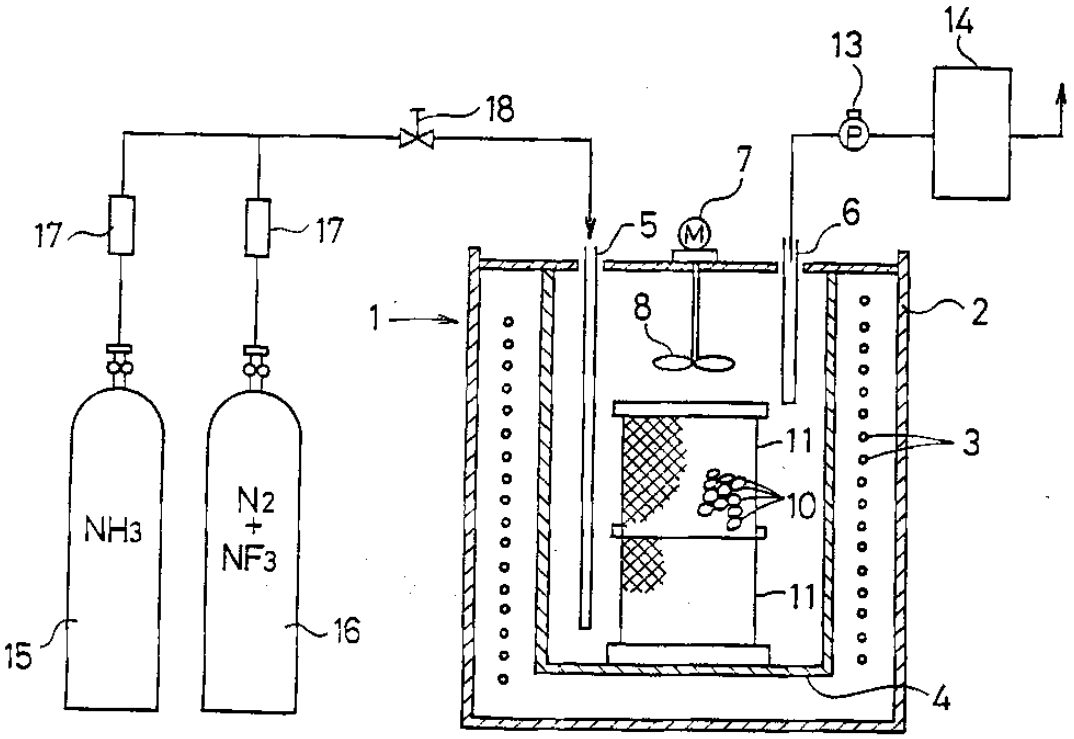
제1항 또는 제2항에 있어서, 오스테나이트계 스테인레스제품이, 몰리브덴을 1.5 중량 % 이상 포함하고 크롬을 22 중량 % 이상 포함하는 오스테나이트 - 페라이트 이상계 스테인레스재료를 가공한 가공제품인 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법.

청구항 6

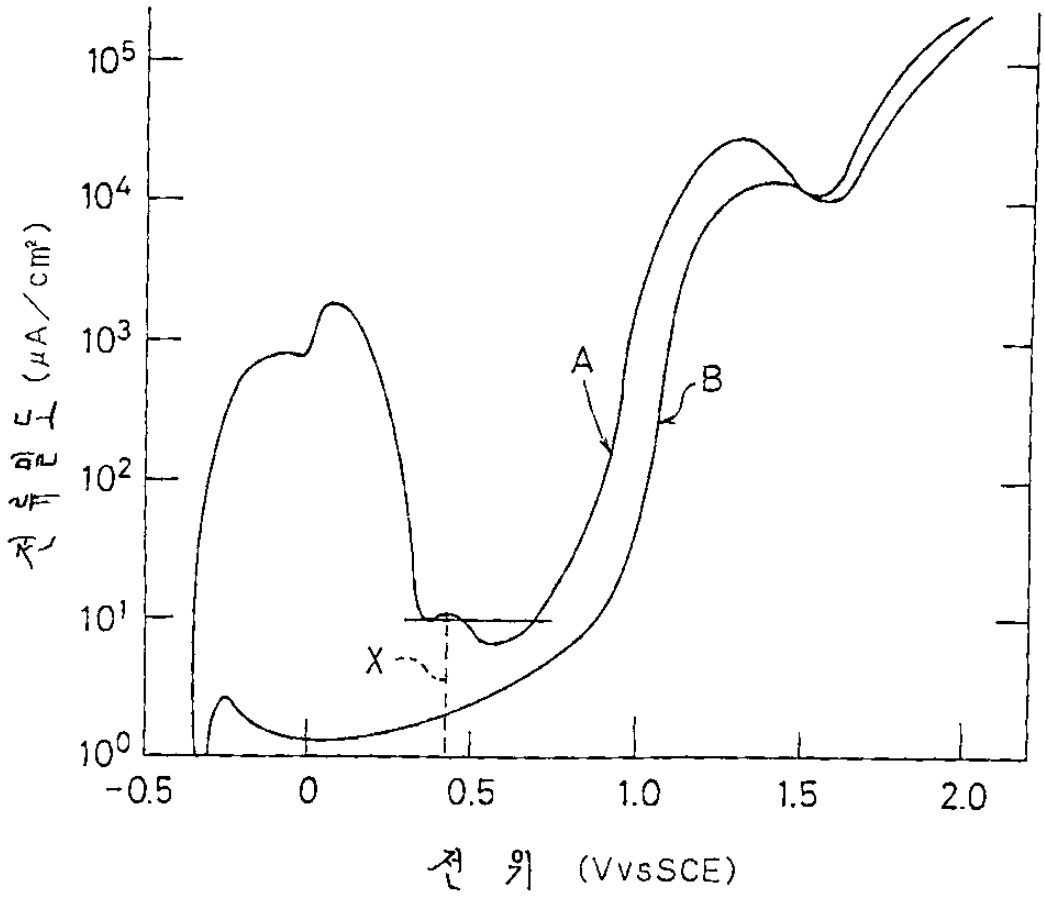
제1항 또는 제2항에 있어서, 오스테나이트계 스테인레스제품이 스테인레스 나사류인 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스제품의 질화방법.

도면

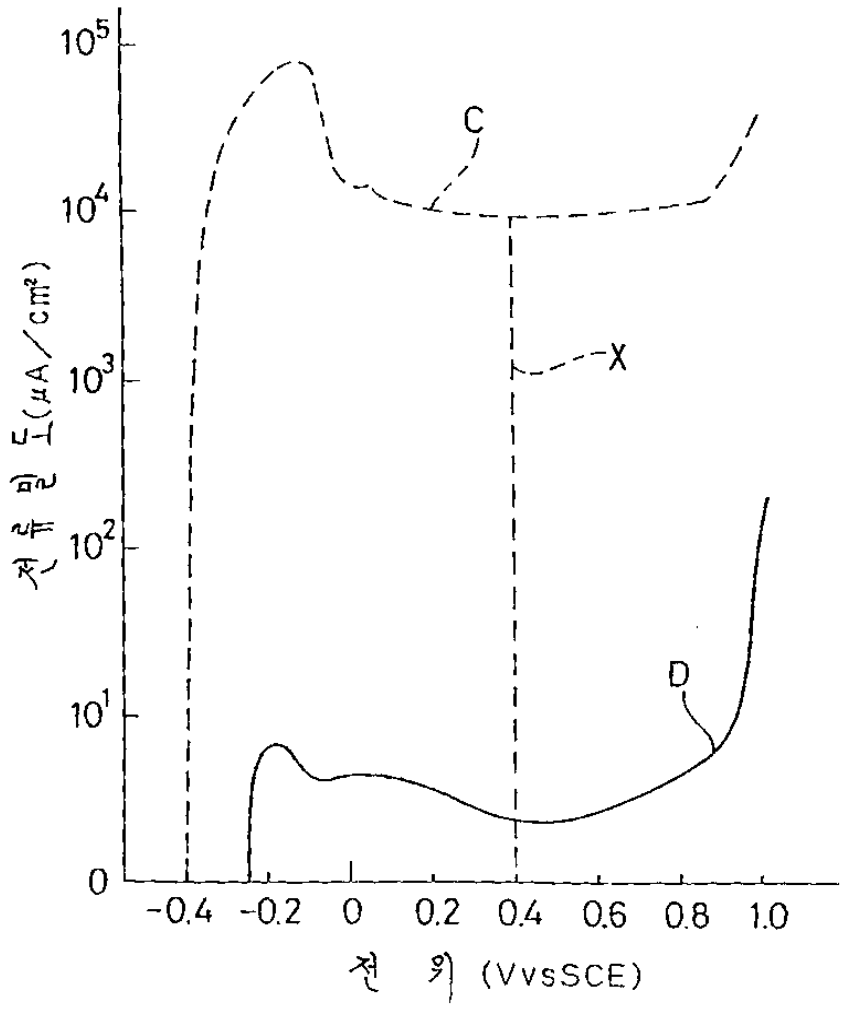
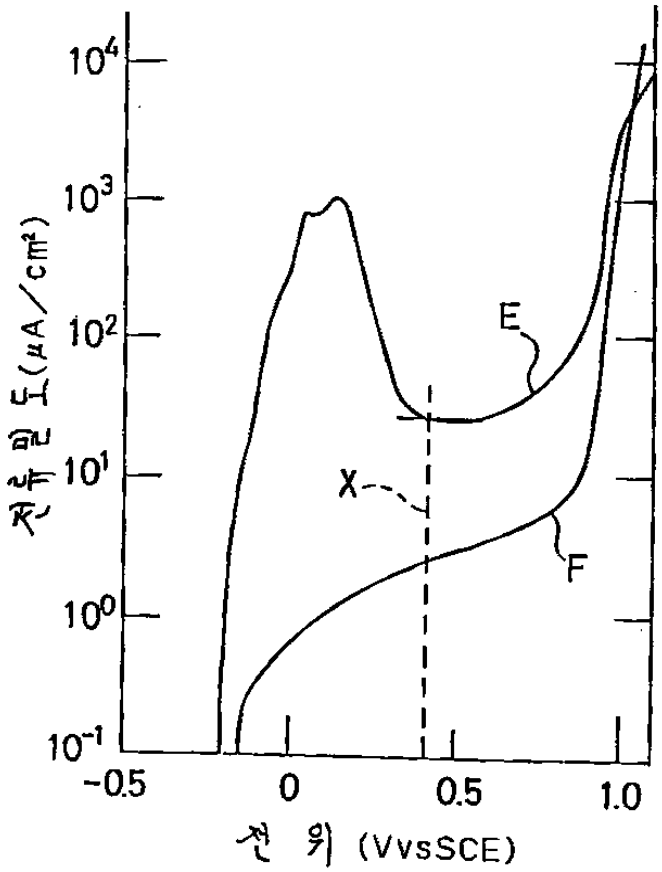
도면1


13
14
18
17
17
7
5
6
1
8
2
11
3
10
11
NH3
N2
+
NF3
15
16
4

도면2


10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
-0.5
0
0.5
1.0
1.5
2.0
A
B
X
전 위 (VvsSCE)

도면3


10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
0
전류밀도(μA/cm²)
C
X
D
-0.4
-0.2
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
전 위 (VvsSCE)

도면4