

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-91906  
(P2004-91906A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C</b> 8/52	C 2 3 C 8/52	4 D O 7 5
<b>B 0 5 D</b> 1/18	B 0 5 D 1/18	
<b>B 0 5 D</b> 5/00	B 0 5 D 5/00 Z	
<b>B 0 5 D</b> 7/14	B 0 5 D 7/14 I O I Z	
<b>C 2 3 C</b> 8/80	C 2 3 C 8/80	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁)		

(21) 出願番号	特願2002-258619 (P2002-258619)	(71) 出願人	000111845 パーカー熱処理工業株式会社 東京都中央区日本橋2-16-8
(22) 出願日	平成14年9月4日(2002.9.4)	(71) 出願人	000229597 日本パーカライズニング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
		(74) 代理人	100077698 弁理士 吉田 勝広
		(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
		(74) 代理人	100107788 弁理士 吉田 広志
		(72) 発明者	永栗 宏 東京都中央区日本橋2-16-8 パーカ ー熱処理工業株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 耐食性を強化された金属部材の塩浴室化方法

(57) 【要約】

【課題】 塩浴室化処理の後に特定組成の塩浴で置換洗浄することにより、複雑形状の部品に関しても洗浄工程の湯洗で被処理物上の溶融塩を完全に溶解除去でき、特定組成の塩浴で置換洗浄することによる耐食性のレベルの更なる向上。

【解決手段】 カチオン成分として  $Li^+$ 、 $Na^+$  および  $K^+$  を、アニオン成分として  $CO_3^{2-}$  と  $CO_3^{--}$  を含む塩浴中に金属部材を浸漬してその表面に窒化層を形成させるに際し、上記塩浴に水酸化アルカリ、結合水、自由水あるいは湿潤空気などの添加または注入により塩浴の酸化力を強化して、金属部材表面に窒化層と同時にその最表面に酸化物層を形成させる方法において、窒化塩浴処理の次工程でアルカリ硝酸塩を含有する塩浴に浸漬することを特徴とする耐食性を強化された金属部材の塩浴室化方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カチオン成分として  $Li^+$ 、 $Na^+$  および  $K^+$  を、アニオン成分として  $CNO^-$  と  $CO_3^{2-}$  を含む塩浴中に金属部材を浸漬してその表面に窒化層を形成させるに際し、上記塩浴に水酸化アルカリ、結合水、自由水あるいは湿潤空気などの添加または注入により塩浴の酸化力を強化して、金属部材表面に窒化層と同時にその最表面に酸化物層を形成させる方法において、窒化塩浴処理の次工程でアルカリ硝酸塩を含有する塩浴（以下「置換洗浄塩浴」という）に浸漬することを特徴とする耐食性を強化された金属部材の塩浴室化方法。

## 【請求項 2】

置換洗浄塩浴に浸漬後、水冷、油冷または空冷することにより冷却した後、湯洗する請求項 1 に記載の金属部材の塩浴室化方法。 10

## 【請求項 3】

置換洗浄塩浴が、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムおよび硝酸リチウムから選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 1 または 2 に記載の金属部材の塩浴室化方法。

## 【請求項 4】

置換洗浄塩浴に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムから選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 1 または 2 に記載の金属部材の塩浴室化方法。

## 【請求項 5】

置換洗浄塩浴に、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムおよび亜硝酸リチウムから選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 1 または 2 に記載の金属部材の塩浴室化方法。 20

## 【請求項 6】

置換洗浄塩浴に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムから選ばれた少なくとも 1 種と、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムおよび亜硝酸リチウムから選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 1 または 2 に記載の金属部材の塩浴室化方法。

## 【請求項 7】

置換洗浄塩浴の温度が、 $300 \sim 550$  である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の金属部材の塩浴室化方法。

## 【請求項 8】

湯洗後に水稀釈性樹脂をコーティングする請求項 2 に記載の金属部材の塩浴室化方法。

## 【請求項 9】

水稀釈性樹脂の酸価が  $20 \sim 300$  の範囲である請求項 8 に記載の金属部材の塩浴室化方法。 30

## 【請求項 10】

水稀釈性樹脂のコーティング質量が、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  である請求項 8 に記載の金属部材の塩浴室化方法。

## 【請求項 11】

処理された金属製品の最表面にある黒色の酸化物層の一部を研磨により研削し、黒色光沢仕上げとする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の金属部材の塩浴室化方法。

## 【請求項 12】

洗浄排水中にシアン化物を全く含まない請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の金属部材の塩浴室化方法。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、金属を窒化することにより金属部材に耐摩耗性や疲労強度を付与する塩浴室化処理に付随して得られる、処理金属部材の耐食性を強化する方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

金属、とりわけ、鉄や鋼の表面に窒化層と窒素拡散層を形成させることにより、これらの材料の耐摩耗性や疲労強度などの材料特性を向上させる塩浴室化処理は広く利用されてい 50

る。この塩浴室化処理は普通鋼だけでなくステンレス鋼などの合金鋼、さらにはインコネルなどに代表されるニッケル基合金（いわゆるスーパーアロイ）にも適用される。

【0003】

上記方法によって得られた窒化層と窒素拡散層は、素材の表面硬度を高くして金属部材の耐摩耗性や疲労強度を向上させると同時に、金属部材の腐食損耗を防止する機能も有している。従って通常レベルの耐食性が要求されるケースでは、通常の塩浴室化処理で処理を完了することができる。しかしながら、競合する表面硬化技術の一つである硬質クロム並みの耐食性が要求される用途では、さらなる処理が必要であった。このような窒化された金属部材の耐食性改良については種々の考案が為されている（特許文献1～6参照）。

【0004】

さらに耐食性を向上させるために、窒化処理＋酸化浴処理が提案されている（特許文献7～8参照）。この組合せ処理により得られる耐食性は、塩水噴霧試験による評価で硬質クロムめっきと比較して同等またはそれ以上とされている。しかしながら、塩浴室化処理と酸化浴処理の組合せで得られる耐食性能は変動幅が大きく、品質管理（下限値管理）の見地から採用を見送られるケースがあった。そのため窒化処理＋酸化浴処理の後、さらに処理品にワックスを含浸する方法や、ポリマーコーティングする方法などがそれぞれ提案されている（特許文献9～10参照）。

【0005】

上記の2つの方法は、ワックスあるいはポリマーコーティング処理することにより、摩擦係数を低下させて耐摩耗性を向上させると同時に、ワックスやポリマーコーティングで酸化物層を封孔あるいは被覆することによって耐食性の改善と安定化（再現性の向上）を図ったものである。これら2つの方法は、窒化処理による耐摩耗性や疲労強度などの材料特性と耐食性の改善と再現性の向上を同時に可能にするものである。

【0006】

しかし、窒化工程後の酸化浴処理に加えて、含浸あるいはコーティング処理工程を追加することは、設備投資、生産性およびコストなどの要因から、容易に受け入れられるものではない。

【0007】

そこで本発明者らは金属部材、とりわけ鉄系部材を塩浴により窒化処理するに際して、窒化と同時に最表面にバリア性に優れた酸化物層を形成させる方法を考案し、耐摩耗性や疲労強度などの材料特性を向上させると同時に硬質クロムめっきを凌駕する耐食性を付与することに成功し出願した（以下先願発明という）（特許文献11参照）。

【0008】

上記方法は、カチオン成分として $Li^+$ 、 $Na^+$  および $K^+$  を、アニオン成分として $CNO^-$ 、と $CO_3^{2-}$  を含む熔融塩中に金属部材を浸漬してその表面に窒化層を形成させるに際し、塩浴の酸化力を水酸化アルカリの添加、結合水、自由水あるいは湿潤空気などにより強化して、鉄系部材表面に窒化層を形成させると同時にその最表面に酸化物層を形成させるものである。

【0009】

この酸化物層は鉄リチウム酸化物層からなる $0.5 \sim 5 \mu m$ 程度の薄層であるが、腐食環境要因である塩素イオンなどに対し優れたバリア機能を有しており、窒化された金属部材の耐食性を飛躍的に向上させる。従ってこの先願方法は、硬質クロムめっきに代わる高耐食性表面硬化法として広く利用されることが期待される。

【0010】

耐食性金属材料として広く使用されているステンレス鋼においても表面硬度を向上させる必要のある用途では塩浴室化、イオン窒化およびガス窒化などが実施される。しかしながら、これらの窒化処理では、表面の不動態化皮膜が破壊されステンレス鋼本来の耐食性が損なわれるという欠点があった（特許文献12参照）。このため本来の耐食性を要求されるステンレス鋼の表面硬化には、メッキ皮膜の密着性不良などの問題を抱えながらも硬質クロムめっきが施されてきた。

10

20

30

40

50

## 【0011】

先願方法は、ステンレス鋼表面を窒化すると同時に最表面に密着性が良好で耐食性のある鉄クロムリチウム酸化物層を形成することができる。従って硬質クロムめっきに代わるステンレス鋼の表面硬化法として実用化が期待される。

## 【0012】

【特許文献1】：特開昭56-33473号公報

【特許文献2】：特開昭60-211062号公報

【特許文献3】：特開平05-263214号公報

【特許文献4】：特開平05-195194号公報

【特許文献5】：特開平07-62522号公報

10

【特許文献6】：特開平07-224388号公報

【特許文献7】：特開昭56-33473号公報

【特許文献8】：特開平07-22438号公報

【特許文献9】：特開平05-195194号公報

【特許文献10】：特開平05-263214号公報

【特許文献11】：特願2001-361544明細書

【特許文献12】：特開2001-214256公報

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

従来法ならびに先願方法によって、普通鋼とステンレス鋼上に形成される表面改質層の断面模式図を図1と図2にそれぞれ示す。先願方法によって形成される最表層の鉄リチウム酸化物層あるいは鉄クロムリチウム酸化物層は極めて薄い層であるが、腐食環境要因である塩素イオンなどのバリア効果に優れており窒化された材料の耐食性の向上に寄与する。図中に示される化合物層は高い硬度を有し、金属とりわけ鉄系部材に優れた耐摩耗性を付与する。その下の窒素拡散層は鋼中に窒素が固溶した層であり、窒素の固溶にともなう圧縮応力により部材の疲労強度を大幅に改善する。

20

## 【0014】

窒素拡散層を得るためには、窒化处理された部材を少なくとも300以上の温度から急冷する必要がある。先願方法による塩浴室化処理の場合も、通常の塩浴室化処理と同様450～650で実施されるが、処理品の残留歪みや窒素拡散層での $\gamma$  (Fe<sub>4</sub>N)析出抑制などを考慮して、窒化处理後の冷却は以下のような3種類の方式のいずれかで行われ、目的とする材料特性を得るために適した冷却法が選択される。

30

塩浴室化処理 水冷 湯洗 乾燥

塩浴室化処理 油冷 湯洗 乾燥

塩浴室化処理 空冷 湯洗 乾燥

## 【0015】

冷却速度は水冷が最も速く、窒素拡散層での $\gamma$  (Fe<sub>4</sub>N)析出抑制を重視する場合に採用される。これに対し空冷は冷却速度が最も緩やかであり、残留歪みの抑制を重視する場合に選択される。油冷は冷却速度と歪みのバランスを考慮して選択される。残留歪み回避と $\gamma$  (Fe<sub>4</sub>N)析出抑制の両方を得るために400前後まで空冷しその後、水冷する方法が取られることがある。

40

## 【0016】

従来の塩浴室化浴の組成の一例としては、例えば、CNO<sup>-</sup>：35質量%、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>：18質量%、Li<sup>+</sup>：3.5質量%、Na<sup>+</sup>：18質量%、K<sup>+</sup>：22.5質量%、およびCN<sup>-</sup>：3質量%（以下「塩浴C」と称す）が挙げられ、先願方法の塩浴室化浴組成の例としては、CNO<sup>-</sup>：15質量%、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>：40質量%、Li<sup>+</sup>：4質量%、Na<sup>+</sup>：18質量%、K<sup>+</sup>：22.5質量%、およびCN<sup>-</sup>：0.5質量%（以下「塩浴N」と称す）が挙げられる。

## 【0017】

先願方法の塩浴は、窒化と同時に最表層に酸化物層の形成を可能とするため、還元性物質

50

でかつ鉄酸化物に対して溶解作用を有する  $CNO^-$  を可及的に少なくすべく、シアン形成の元物質である  $CNO^-$  の含有量を最少レベルに低減した処方設計としている。その結果、水に対して比較的溶解度の小さい炭酸塩の占める割合が、従来の浴と比較して大きくなっている。

【0018】

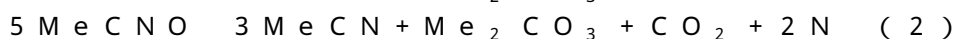
被処理品は塩浴室化処理の後、処理品を冷却するために水冷（あるいは油冷または空冷）され次工程で湯洗される。従来の塩浴は水に対して溶解性のよいシアン酸塩が大きな割合を占めているので被処理品に付着していた溶融塩は水により容易に溶解洗浄されるのに対し、先願方法の塩浴においてはシアン酸塩と比較して溶解度の低い炭酸塩が大きな割合を占めているため、被処理品に付着して持出された溶融塩は、単純形状の部品の場合は水によって溶解洗浄されるものの、複雑形状の部品においては完全には洗浄されずに被処理品上に残留する傾向がある。被処理品上に溶融塩が付着残留することは、一般的に許されることではない。特に微量とはいえ、塩浴中に副生したシアン化物が存在する塩浴室化浴の場合、溶融塩の被処理品上への残留は許容されない。

10

【0019】

先願方法の塩浴組成において、削減されたシアン酸塩分が炭酸塩で置き換えられている理由は次の通りである。塩浴による鋼の窒化反応は、塩浴中に浸漬された鋼表面での、下記(1)または(2)式によるシアン酸塩の分解により生じた発生期のNの鋼中への固体拡散によることが知られている。

20



(ここでMeは1価のアルカリ金属を示す。)

【0020】

上記(1)または(2)の反応より生成したシアン化物は塩浴室化処理に際して標準的に実施されている塩浴の空気攪拌(エアレーション)により下記の反応で有効なシアン酸塩に酸化および還元されるので有効成分といえる。



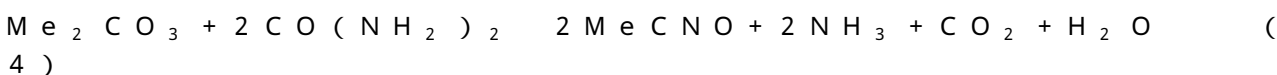
【0021】

これに対し前記(1)または(2)式の反応で生成する炭酸塩は塩浴室化処理に伴い蓄積する。特開昭51-50241号公報に記載の技術が発明される以前は、処理によって減少するシアン酸をシアン酸アルカリで補給していたが、無用な炭酸塩が蓄積するため、塩浴の一部を廃棄しなければ新たなシアン酸アルカリの補給は困難であった。特開昭51-50241号公報に記載の発明は、塩浴中に存在する役立たない炭酸塩を含窒素有機化合物と反応させて有効なシアン酸塩に直接還元させることにより、有害なシアン化物を含む古老塩を汲出すことなく、塩浴中のシアン酸塩濃度を維持することを可能にした。

30

【0022】

含窒素化合物として尿素を使用した場合のシアン酸還元反応式は次の通りである。



以上の説明により  $MeCN / MeCNO / Me_2CO_3$  の塩浴組成の必然性、すなわち、 $MeCNO$  削減分を  $Me_2CO_3$  で置換えた理由が理解されるであろう。

40

【0023】

そこで本発明者らは、先願方法の塩浴についてその洗浄方法を見出すべく鋭意検討した。その結果、塩浴室化処理の後に特定組成の塩浴で置換洗浄することにより、複雑形状の部品に関しても洗浄工程の湯洗で被処理品上の溶融塩を完全に溶解除去できることを見出すとともに、特定組成の塩浴で置換洗浄することにより耐食性のレベルをさらに向上できることを見出した。その過程は次の通りである。

【0024】

本発明者らは、前記塩浴Nおよび塩浴Cの2種の塩浴室化浴を用いて、エンジンバルブを所定の治具にセットし処理した。工程は下記の通りである。

50

アルカリ洗浄 湯洗 乾燥 予熱 塩浴室処理 水冷 湯洗 乾燥

【0025】

処理後それぞれの処理品上のソルト残留を検査したところ、従来の塩浴（塩浴C）で処理したエンジンバルブではソルト残留が全く認められなかったのに対し、先願方法の塩浴（塩浴N）で処理したエンジンバルブでは傘部に少量のソルトが残留していただけでなく、処理品が塩浴から出た後にステム下部に形成される氷柱状ソルトが水冷とそれに続く湯洗工程で溶解しきれずに残留した。

【0026】

処理品のセットのために使用した治具に関しても、塩浴Cでの処理ではソルト残留が認められなかったのに対し、塩浴Nによる処理においては、治具へのソルト残留が目視で認められた。次に塩浴Nと塩浴Cの水に対する溶解速度の比較を行った。それぞれの塩浴から少量のソルトを汲出し、放冷固化させたのち乳鉢で粉碎、篩で#4メッシュアンダー#50メッシュアップの粒度の部分を試料として分取、溶解速度試験に供した。

10

【0027】

50mlの水をマグネットスターラで攪拌しながら温度を50℃に維持した状態に、上記のようにして準備した塩浴の粉末試料1gを添加して完全に溶解するまでの時間をそれぞれの塩浴試料につき測定した。その結果、塩浴Nの試料は完全に溶解するまでに592秒を要したのに対し、塩浴Cの試料の場合は182秒で完全に溶解し、先願方法の塩浴の場合、水への溶解速度は著しく遅いことがこの結果からも明らかとなった。先願方法の塩浴Nの洗浄性が、従来浴の塩浴Cと比較して劣る理由はその低い水溶性にある。

20

【0028】

先願方法の塩浴Nの洗浄後ソルト残り現象のもう一つの要因として、処理品を塩浴から引き上げ、次工程の水冷まで移動する間の降温による付着ソルトの凝固が挙げられる。先に記述したエンジンバルブのステム下部に形成される氷柱状ソルト残り現象はその典型的な事例である。

【0029】

しかしながら、付着ソルトの凝固を避けるため、処理品を塩浴から引き上げてから次工程の水冷までの移動所要時間を短縮するには限界がある。生産コストならびに環境への負荷を低減させるために、処理品や治具に付着した溶融ソルトの持出しを最小量に抑制しなければならず、ソルト切りのために必要なドレーン時間が確保されなければならない。

30

【0030】

塩浴Nに代表される先願方法の塩浴の凝固点はその塩浴組成により異なり、凝固現象もシャープではないが、概ね350～430℃の範囲にある。本発明者らは、この問題を解決するため、処理品に付着して持出された窒化塩浴ソルトを次工程で、より高い水溶性を有する溶融塩で置換させる方法について検討した。

【0031】

その結果、水に易溶でかつ低い融点（凝固温度）を示すアルカリ硝酸塩を含む溶融塩でのソルト置換が、洗浄性の改善に効果的であることが明らかとなった。さらにはこのアルカリ硝酸塩を含む溶融塩ソルト置換処理により処理品の耐食性が著しく向上することが見出された。そしてさらに処理品に付着して持込まれた窒化塩浴ソルトのCN<sup>-</sup>がアルカリ硝酸塩によって酸化分解され無毒化されることも明らかとなった。

40

【0032】

【課題を解決するための手段】

本発明は、カチオン成分としてLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>およびK<sup>+</sup>を、アニオン成分としてCN<sup>-</sup>とCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を含む塩浴中に金属部材を浸漬してその表面に窒化層を形成させるに際し、上記塩浴に水酸化アルカリ、結合水、自由水あるいは湿潤空気などの添加または注入により塩浴の酸化力を強化して、金属部材表面に窒化層と同時にその最表面に酸化物層を形成させる方法において、窒化塩浴処理の次工程で置換洗浄塩浴（アルカリ硝酸塩を含有する塩浴）に浸漬することを特徴とする耐食性を強化された金属部材の塩浴室化方法を提供する。

50

## 【 0 0 3 3 】

## 【 発明の実施の形態 】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明は、特許文献 1 に記載の先願方法をさらに改良するものである。先願方法の内容は前記詳細に説明の通りであり、また、後述の実施例にも具体的に説明されている。本発明では、先願方法で課題であった処理後の処理品の表面に付着残存する塩浴の塩を、以下に説明する水溶性の高い塩からなる塩浴で処理して置換するとともに、その他の顕著な効果が得られるものである。

## 【 0 0 3 4 】

本発明を主として特徴づける置換洗浄塩浴に使用するアルカリ硝酸塩としては、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムおよび硝酸リチウムを挙げることができる。これらアルカリ硝酸塩の単塩組成でも使用可能であるが、これら 3 塩から選択した 2 塩の共晶点あるいはその近傍組成の 2 成分系、または 3 塩の共晶点あるいはその近傍組成からなる 3 成分系を選択することにより、各単塩よりも著しく低い融点を得られ、より低い温度域での適用が可能となるとともに、同一処理温度であればより長い時間のドレーンが可能となるので、次工程へのソルト持出しをより少なくすることができる。従って置換洗浄塩浴としてアルカリ硝酸単塩の使用も可能であるが、複数のアルカリ硝酸塩を併用する方がより有利である。

## 【 0 0 3 5 】

本発明者らはこれら置換洗浄塩浴に、さらに水酸化アルカリまたはアルカリ亜硝酸塩のいずれか一つまたは両方を添加することにより、処理品に付着した窒化ソルトの洗浄性と処理品の耐食性が強化されることを見出した。水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムが挙げられ、アルカリ亜硝酸塩としては亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムおよび亜硝酸リチウム（一水塩）を挙げることができる。

## 【 0 0 3 6 】

置換洗浄塩浴への水酸化アルカリの添加は、置換洗浄塩浴の融点を低下させると同時に、そのアルカリ融解作用により処理品に付着している窒化ソルトを融解剥離させる効果がある。置換洗浄塩浴へのアルカリ亜硝酸塩の添加は水酸化アルカリの添加と同様に置換洗浄塩浴の融点を低下させるだけでなく、置換洗浄塩浴の酸化力を強化して、先願方法の塩浴窒化浴によって最表層に形成される鉄リチウム酸化物層の封孔に寄与し、処理品の耐食性を著しく改善する。

## 【 0 0 3 7 】

置換洗浄塩浴への水酸化アルカリとアルカリ硝酸塩の同時添加は、置換洗浄塩浴の洗浄性と処理品の耐食性を相乗的に向上させることから、最も望ましい構成である。置換洗浄塩浴の処理は塩浴の融点（凝固点）以上で実施することができるが、窒化塩浴ソルトを置換洗浄し、窒化塩浴ソルトに含まれる  $CN^-$  を酸化分解するためには 200 以上であることが必要である。ただし、550 を越えると硝酸塩の分解が始まるので置換洗浄塩浴の温度は 550 以下とすべきである。

## 【 0 0 3 8 】

一方、鋼中の窒素固溶濃度は温度に比例するので固溶窒素を  $\epsilon$  ( $Fe_4N$ ) として析出させずに、耐疲労強度を発現する窒素拡散層（窒素固溶層）を得るためには、窒化処理された部材を少なくとも 300 以上の温度から急冷する必要がある。従って置換洗浄塩浴の温度は 300 ~ 550 の範囲であることが望ましい。

## 【 0 0 3 9 】

本発明の置換洗浄工程は、下記のようにいずれの冷却方式の場合でも塩浴室窒化処理の次工程で実施される。

塩浴室窒化処理	置換洗浄処理	水冷	湯洗	乾燥
塩浴室窒化処理	置換洗浄処理	油冷	湯洗	乾燥
塩浴室窒化処理	置換洗浄処理	空冷	湯洗	乾燥

## 【 0 0 4 0 】

塩浴室窒化処理の後、処理品に付着して持出された窒化塩浴ソルトには 0 . 5 質量 % 程度の

10

20

30

40

50

CN<sup>-</sup>が含まれており、置換洗浄処理のない工程の水冷槽では処理に伴い20～200 ppm程度の全シアン（窒化塩浴中では遊離シアンとして存在しているが、水冷槽では鉄シアノ錯体と遊離シアンが混在している）が検出される。水冷槽の水は次工程の湯洗槽に持ち込まれるため、この湯洗水を排水する際には、鉄シアノ錯体と遊離シアンを無毒化する高度な排水処理を実施する必要がある。

#### 【0041】

これに対し本発明のアルカリ硝酸塩を含む置換洗浄処理を組み入れたプロセスでは、処理品に付着して持ち込まれた窒化塩浴ソルトに含まれているCN<sup>-</sup>が、置換洗浄浴によって炭酸ガスと窒素ガスに酸化分解され完全に無毒化される。このための工程の水冷槽では全シアンは全く検出されず、ラインから排出される湯洗水にも全シアンは全く存在しないので中和処理のみで排水することが可能となる。

10

#### 【0042】

冷却後の湯洗の後あるいは乾燥の後、水稀釈性樹脂を浸漬あるいはスプレーなどの方法でコーティングすることにより処理品の耐食性を著しく向上させることができる。この目的に使用する水稀釈性樹脂の酸価は20～300の範囲である必要がある。樹脂酸価が20未満では、素材金属との密着性が不足し十分な湿潤耐食性が得られない。300を超えると水感受性が強すぎて耐水性が低下しそれに伴い耐食性が低下する。水稀釈性樹脂のコーティング質量は0.1～5 g/m<sup>2</sup>の範囲が望ましい。0.1 g/m<sup>2</sup>未満ではバリア効果が不十分で十分な耐食性が得られない。5 g/m<sup>2</sup>を超えると耐食性向上の効果は飽和しこれ以上のコーティングは経済的な不利をもたらす。

20

#### 【0043】

図1と図2に示されているように、本発明の窒化方法では表面改質層の最表層に0.5～5 μmの厚さの黒色酸化物層が形成される。カメラ、OA機器、自動車部品、事務機など広い分野で鉄系部品の黒色仕上げのニーズがある。特に黒塗装では得られない高級感が要求されるケースでは、化学処理による黒染め処理（化染法）により表面にマグネタイトを形成させる処理が行われているが、この処理単独では耐食性は期待できないため、防錆油などの処理が必要となり用途が限定されていた。

#### 【0044】

本発明の窒化方法により鋼の最表面に形成される酸化物層は素材との密着性に優れ耐食性を有する黒色皮膜であり、塗油などの特別の処理をすることなく、そのまま実用に供することが可能である。また、この黒色皮膜はバフ研磨などによっても容易に剥離せず、黒色の外観を維持しかつ実質的に耐食性を低下させることなしに光沢仕上げすることが可能である。

30

#### 【0045】

##### 【実施例】

以下実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、実施例は単に例示のために記すものであり、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

##### [1] 第1実施例

エンジンバルブ（材質：SUH11）を所定の治具にセットし、窒化塩浴として先願方法の窒化塩浴：塩浴N（前記）を、置換洗浄浴として表1に記載の塩浴B1～B4をそれぞれ用いて下記の工程で処理した。比較例として下記工程（6）の置換洗浄処理を割愛した処理を行った。また、下記工程（9）の乾燥後の処理品と処理に際して使用した治具フレームのソルト残りを目視観察し洗浄性を評価した。

40

#### 【0046】



## [塩浴窒化処理工程]

- (1) アルカリ洗浄 洗浄剤：PK-5190  
(パーカー熱処理工業製)  
濃度：4質量%  
処理条件：70℃×10分
- (2) 水洗 処理条件：40℃×5分
- (3) 乾燥 処理条件：100℃×10分
- (4) 予熱 処理条件：400℃×20分
- (5) 塩浴窒化処理 窒化塩浴：塩浴N  
処理条件：580℃×30分  
<ドレーン>2分  
(窒化塩浴上空間に保持)
- (6) 置換洗浄処理 置換洗浄浴：表1参照  
処理条件：400℃×15分  
<ドレーン>2分  
(置換洗浄浴上空間に保持)
- (7) 水冷 処理条件：40℃×5分
- (8) 湯洗 処理条件：50℃×10分
- (9) 乾燥 処理条件：100℃×10分

10

20

## 【0047】

表1：置換洗浄浴組成（質量%）

浴No.	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	NaOH	NaNO <sub>2</sub>
B1	55	45	—	—
B2	52	43	5	—
B3	—	55	—	45
B4	—	52	5	43

30

40

## 【0048】

&lt;洗浄性の評価&gt;

本発明で用いる置換洗浄浴B1～B4を用いて処理されたエンジンバルブは目視観察の結果、いずれもエンジンバルブの傘部にソルト残りは全く認められなかった。また、窒化塩浴から出た後のドレーン過程でステム下部に形成された氷柱状ソルトは、水冷工程で完全に溶解し水冷槽から引き上げた時点では消失していた。これに対し置換洗浄処理工程を省略した比較例のエンジンバルブは、目視観察の結果、傘部にソルト残りが認められ、ステム下部に氷柱状のソルトが残留した。

## 【0049】

50

処理品のセットのために使用した治具に関しても、本発明の B 1 ~ B 4 の置換洗浄での処理に用いた治具では、ソルト残留が全く認められなかったのに対し、置換洗浄処理工程を省略した比較例に使用した治具ではソルト残留が目視で認められた。

【 0 0 5 0 】

[ 2 ] 第 2 実施例

0 . 8 t × 5 0 w × 1 0 0 l m m の鋼板 ( 材質 : S P C C ) を下記の工程で塩浴室化処理し、鋼表面に窒化層を形成させると同時に最表面に鉄リチウム酸化物層を形成させた。工程 ( 6 ) の置換洗浄処理については表 1 の B 1 ~ B 4 の塩浴をそれぞれ使用した。上述の本発明に対し工程 ( 6 ) の置換洗浄処理を省略した処理を比較例とした。

【 0 0 5 1 】

上記の処理 ( 比較例を含む ) を施された鋼板はいずれも黒色の外観を呈していた。これらの処理品の断面を研磨およびエッチングして光学顕微鏡で観察した結果、いずれの試料についても 1 5 μ m 前後の窒化鉄層 ( 化合物層 : 白層 ) とその上の最表面に 2 μ m 前後の酸化物層 ( 黒層 ) が確認された。

【 0 0 5 2 】

[ 塩浴室化処理工程 ]

- |            |   |
|------------|---|
| (1) アルカリ洗浄 | 洗浄剤 : PK-5190<br>(パーカー熱処理工業製)<br>濃度 : 4 質量%<br>処理条件 : 7 0 ° C × 1 0 分       |
| (2) 水洗     | 処理条件 : 4 0 ° C × 2 分  |
| (3) 乾燥     | 処理条件 : 1 0 0 ° C × 5 分  |
| (4) 予熱     | 処理条件 : 3 5 0 ° C × 2 0 分  |
| (5) 塩浴室化処理 | 窒化塩浴 : 塩浴 N<br>処理条件 : 5 8 0 ° C × 9 0 分<br><ドレーン> 1 0 秒<br>(窒化塩浴上空間に保持)     |
| (6) 置換洗浄処理 | 置換洗浄浴 : 表 1 参照<br>処理条件 : 4 0 0 ° C × 1 5 分<br><ドレーン> 1 0 秒<br>(置換洗浄浴上空間に保持) |
| (7) 水冷     | 処理条件 : 4 0 ° C × 2 分  |
| (8) 湯洗     | 処理条件 : 5 0 ° C × 2 分  |
| (9) 乾燥     | 処理条件 : 1 0 0 ° C × 1 0 分  |

【 0 0 5 3 】

上記の処理を施した鋼板の耐食性を評価するため J I S Z 2 3 7 1 による塩水噴霧試験を実施した。その結果を表 2 に示す。

10

20

30

40

表2：耐食試験結果（錆発生までに要した時間）

処理No.	置換洗浄浴処理	処理品
		鋼板（SPCC）
比較例	なし	240時間
本発明1	B1	408時間
本発明2	B2	480時間
本発明3	B3	504時間
本発明4	B4	816時間

10

## 【0054】

## [3] 第3実施例

10 × 150 mmの磨棒鋼（材質：S20C）を下記の（9）までの工程で塩浴室化処理した。鋼表面に窒化層を形成させると同時に最表層に鉄リチウム酸化物層を形成させた。工程（6）の置換洗浄処理については表1のB1～B4の塩浴をそれぞれ使用した。上述の本発明に対し工程（6）の置換洗浄処理を省略した処理を比較例とした。

20

## 【0055】

上記の処理（比較例を含む）を施された処理品はいずれも黒色の外観を呈していた。これらの処理品の断面を研磨、エッチングして光学顕微鏡で観察した結果、いずれの試料についても15 μm前後の窒化鉄層（化合物層：白層）とその上の最表面に2 μm前後の酸化物層（黒層）が確認された。

## 【0056】

上述の本発明処理品と比較例処理品の半数に（10）のバフ研磨を施し面粗度をRaで0.2 μmに仕上げた。上記の処理（比較例を含む）を施された磨棒鋼はいずれも黒色の外観を呈し、バフ研磨後も黒色外観は維持された。バフ研磨により酸化物層は約0.3 μm減少した。

30

## 【0057】

## [塩浴室化処理工程]

- (1) アルカリ洗浄 洗浄剤：PK-5190  
(パーカー熱処理工業製)  
濃度：4質量%  
処理条件：70℃×10分
- (2) 水洗 処理条件：40℃×2分
- (3) 乾燥 処理条件：100℃×5分
- (4) 予熱 処理条件：350℃×20分
- (5) 塩浴室化処理 窒化塩浴：塩浴N  
処理条件：580℃×90分  
<ドレーン>10秒  
(窒化塩浴上空間に保持)
- (6) 置換洗浄処理 置換洗浄浴：表1参照  
処理条件：420℃×15分  
<ドレーン>10秒  
(置換洗浄浴上空間に保持)
- (7) 水冷 処理条件：40℃×2分
- (8) 湯洗 処理条件：50℃×2分
- (9) 乾燥 処理条件：100℃×10分
- (10) バフ研磨 1パス

10

20

30

40

50

## 【0058】

上記の処理を施した磨棒鋼の耐食性を評価するためJIS Z 2371による塩水噴霧試験を実施した。その結果を表3に示す。

表3：耐食試験結果（錆発生までに要した時間）

処理No.	置換洗浄浴処理	処理品（磨棒鋼：S20C）	
		バフ研磨なし	バフ研磨あり
比較例	なし	120時間	96時間
本発明1	B1	336時間	312時間
本発明2	B2	408時間	408時間
本発明3	B3	432時間	408時間
本発明4	B4	744時間	720時間

## 【0059】

## [4] 第4実施例

0.8t×50w×100lmmのステンレス鋼板（材質：SUS304）を下記の工程で塩浴室化処理し、鋼表面に窒化層を形成させると同時に最表層に鉄クロムリチウム酸化

物層を形成させた。工程(6)の置換洗浄処理については表1のB1～B4の塩浴をそれぞれ使用した。上述の本発明に対し工程(6)の置換洗浄処理を省略した処理を比較例とした。

【0060】

窒化塩浴として従来の窒化浴(塩浴C)を用い、置換洗浄処理を省略した以外は下記記載の工程に則り0.8t×50w×1001mmのステンレス鋼板(材質:SUS304)を処理したものを従来の窒化塩浴比較例とした。

【0061】

これらの処理品の断面を研磨およびエッチングして光学顕微鏡で観察した結果、塩浴Nで処理されたステンレス鋼板はいずれも最表層に約3μmの黒色の酸化物層がありその下に約50μmの黒層(CrN+Fe<sub>2</sub>N)、さらにその下に約10μmの白層(Fe<sub>2</sub>N+Cr<sub>2</sub>N)が観察された。これに対し塩浴Cを用いた試料では約50μmの黒層(CrN+Fe<sub>2</sub>N)とその下に約10μmの白層(Fe<sub>2</sub>N+Cr<sub>2</sub>N)が観察されたが、最表面に酸化物層は認められなかった。

【0062】

[塩浴窒化処理工程]

(1) アルカリ洗浄 洗浄剤:PK-5190

(パーカー熱処理工業製)

濃度:4質量%

処理条件:70℃×10分

(2) 水洗 処理条件:40℃×2分

(3) 乾燥 処理条件:100℃×5分

(4) 予熱 処理条件:350℃×20分

(5) 塩浴窒化処理 窒化塩浴:塩浴Nまたは塩浴C  
(比較例)

処理条件:580℃×90分

<ドレーン>10秒

(窒化塩浴上空間に保持)

(6) 置換洗浄処理 置換洗浄浴:表1参照  
処理条件:400℃×15分  
<ドレーン>10秒

(置換洗浄浴上空間に保持)

(7) 水冷 処理条件:40℃×2分

(8) 湯洗 処理条件:50℃×2分

(9) 乾燥 処理条件:100℃×10分

【0063】

上記の処理を施したステンレス鋼板の耐食性を評価するためJIS Z 2371による塩水噴霧試験を実施した。その結果を表4に示す。

表4：耐食試験結果

処理No.	窒化塩浴	置換洗浄浴処理	錆発生時間
比較例	塩浴C	なし	6時間
比較例	塩浴N	なし	96時間
本発明1	↑	B1	504時間
本発明2	↑	B2	720時間
本発明3	↑	B3	768時間
本発明4	↑	B4	1200時間

10

## 【0064】

## [5] 第5実施例

0.8t×50w×1001mmの鋼板(材質:SPCC)を表1の置換洗浄浴B1を用いて第2実施例の処理工程の工程(8)と工程(9)の間で、水希釈性樹脂HYTEC S-3121(東邦化学製:酸価150)を不揮発分が5質量%になるように希釈調整した液に浸漬して0.7g/m<sup>2</sup>の樹脂コートを得た。この試片の耐食性を評価するためにJIS Z 2371による塩水噴霧試験を実施した。樹脂コートの効果を見るため樹脂コートなしのB1処理品を比較のため塩水噴霧試験に供した。

20

## 【0065】

表5：耐食試験結果(錆発生までに要した時間)

処理No.	水希釈性樹脂コート	処理品
		鋼板(SPCC)
本発明1	なし	408時間
本発明2	HYTEC S-3121	1056時間

30

## 【0066】

## 【発明の効果】

以上の如き本発明によれば、塩浴室化処理の後に特定組成の塩浴で置換洗浄することにより、複雑形状の部品に関しても洗浄工程の湯洗で被処理物上の溶融塩を完全に溶解除去することができるとともに、特定組成の塩浴で置換洗浄することにより耐食性のレベルをさらに向上できる。

また、アルカリ硝酸塩を含む溶融塩ソルト置換処理により処理品の耐食性が著しく向上するとともに、処理品に付着して持込まれた窒化塩浴ソルトのCN<sup>-</sup>がアルカリ硝酸塩によって酸化分解され無毒化されるので、水冷槽では全シアンは全く検出されず、ラインから排出される湯洗水にも全シアンは全く存在しないので中和処理のみで排水することが可能となった。

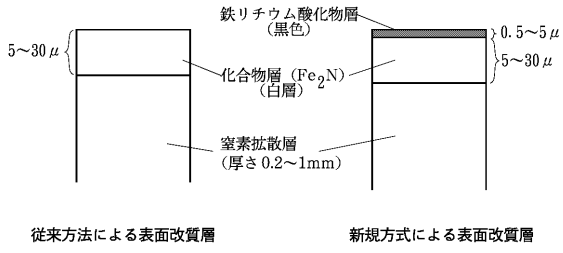
40

## 【図面の簡単な説明】

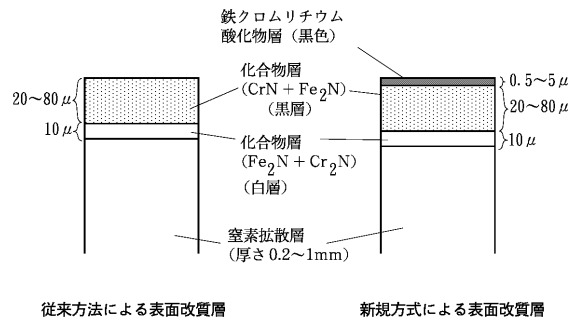
【図1】表面改質層の構成(断面模式図):普通鋼

【図2】表面改質層の構成(断面模式図):ステンレス鋼

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 澤野 豊  
東京都中央区日本橋 2 - 1 6 - 8 パーカー熱処理工業株式会社内
- (72)発明者 山村 鉄也  
東京都中央区日本橋 2 - 1 6 - 8 パーカー熱処理工業株式会社内
- (72)発明者 八代 國治  
東京都中央区日本橋 2 - 1 6 - 8 パーカー熱処理工業株式会社内
- (72)発明者 中村 文英  
東京都中央区日本橋 1 - 1 5 - 1 日本パーカライジング株式会社内
- (72)発明者 天満屋 元博  
東京都中央区日本橋 1 - 1 5 - 1 日本パーカライジング株式会社内
- Fターム(参考) 4D075 AB01 BB65Z BB77Z BB93Z CA02 CA33 CA47 DA06 DB02 DB04  
EA05 EB01