

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0097736 (43) 공개일자 2017년08월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C23C 8/80 (2006.01) C23C 8/34 (2006.01) C23C 8/58 (2006.01)		(71) 출원인 에이치.이.에프. 프랑스, 42160 앙드레지유-보탱, 존느 인듀스트리 엘레 수드 루에 베노잇 푸레르니롱
(52) CPC특허분류 C23C 8/80 (2013.01) C23C 8/34 (2013.01)		(72) 발명자 맥디니에르, 피에르-루이스 프랑스 42100 생-에티엔 뒤 앙투안느 뒤라푸르 2 데부슈-제니, 마리에-노엘 프랑스 42480 라 푸일루즈 알레 데 플로렌타인 3
(21) 출원번호 10-2017-7020140		(74) 대리인 양영준, 서정애
(22) 출원일자(국제) 2015년12월15일 심사청구일자 없음		
(85) 번역문제출일자 2017년07월19일		
(86) 국제출원번호 PCT/FR2015/053511		
(87) 국제공개번호 WO 2016/102813 국제공개일자 2016년06월30일		
(30) 우선권주장 1463252 2014년12월23일 프랑스(FR)		

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **질화 또는 질화침탄, 산화 및 이어지는 함침에 의한 스틸 부품의 표면 처리 방법**

(57) 요약

본 발명은 ε 및/또는 γ' 상을 갖는 철 질화물로 이루어진 적어도 8 마이크로미터의 두께를 갖는 화합물 층을 형성하는데 적합한 질화 또는 질화침탄 단계, 0.1 내지 3 마이크로미터의 두께를 갖는 산화물 층을 생성하는데 적합한 산화 단계, 및 실온에서 적어도 5분 동안 함침 배스에 소킹함으로써 함침시키는 단계를 포함하며, 상기 배스는 적어도 70 중량% ± 1%의, C9 내지 C17 알칸 분획에 의해 형성된 탄화수소의 혼합물로 이루어진 용매, 10 내지 30 중량% ± 1%의, C16 내지 C32 알칸 분획에 의해 형성된 적어도 1종의 파라핀 오일, 및 0.01 내지 3 중량% ± 0.1%의 농도를 갖는 합성 페놀계 첨가제와 같은 적어도 1종의 첨가제로 이루어진 것인, 동일한 높은 내마모성 및 내부식성을 부여하도록 스틸 부품을 표면 처리하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C23C 8/58 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

* ε 및/또는 γ 상의 철 질화물로 형성된 적어도 8 마이크로미터 두께의 조합물 층을 형성하도록 구성된 질화 또는 질화침탄 단계,

* 0.1 내지 3 마이크로미터에 포함되는 두께의 산화물 층을 생성하도록 구성된 산화 단계 및

* 주위 온도에서 적어도 5분 동안 함침 배스(bath)에 침지시키는 것에 의한 함침 단계로서, 상기 배스는 적어도 70 중량% (최근접 1%까지)의, C9 내지 C17 알칸의 세트에 형성된 탄화수소 혼합물로 형성된 용매, 10 중량% 내지 30 중량% (최근접 1%까지)의, C16 내지 C32 알칸의 세트에 이루어진 적어도 1종의 파라핀 오일 및 0.01 중량% 내지 3 중량% (최근접 0.1%까지)에 포함되는 농도의 합성 폐놀계 첨가제 유형의 적어도 1종의 첨가제로 형성된 것인, 함침 단계

를 포함하는, 스틸 부품에 높은 내마모성 및 내부식성을 제공하는 스틸 부품의 표면 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 합성 폐놀계 첨가제가 화학식 $C_{15}H_{24}O$ 의 화합물인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 함침 배스가 90 중량% $\pm$ 0.5 중량%의 용매, 10 중량% $\pm$ 0.5 중량%의 파라핀 오일 및 0.01 중량% 내지 1 중량% $\pm$ 0.1 중량% 미만의 화학식 $C_{15}H_{24}O$ 의 합성 폐놀계 첨가제로 형성된 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 함침 배스가 칼슘 또는 나트륨 술포네이트, 포스파이트, 디페닐아민, 아연 디티오포스페이트, 니트라이트, 포스포르아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 침지 작업에 이어서 자연 건조 또는 베이킹에 의해 가속되는 건조의 작업이 후속되는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 질화 또는 질화침탄 단계를 14 중량% 내지 44 중량%의 알칼리 금속 시아네이트를 함유하는 용융 염의 배스에서 550℃ 내지 650℃의 온도에서 적어도 45분 동안 수행하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 질화/질화침탄 배스가 14 중량% 내지 18 중량%의 알칼리 금속 시아네이트를 함유하는 것인 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 질화/질화침탄 처리를 590℃의 온도에서 90분 내지 100분 동안 수행하는 것인 방법.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 질화/질화침탄 처리를 630℃의 온도에서 대략 45분 내지 50분 동안 수행하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 질화침탄 단계를 암모니아를 함유하는 500℃ 내지 600℃의 기체상 매질에서 수행하는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 질화 또는 질화침탄 단계를 저압에서 적어도 질소 및 수소를 포함하는, 플라스마를 형성하는 이온성 매질에서 수행하는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 질화 또는 질화침탄 단계를 적어도 10 마이크로미터 두께의 조합물 층을 형성하도록 수행하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 산화 단계를 알칼리 금속 니트레이트, 알칼리 금속 카르보네이트 및 알칼리 금속 히드록시드를 함유하는 용융 염의 베스에서 수행하는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 산화 단계를 430℃ 내지 470℃의 온도에서 15 내지 20분 동안 수행하는 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 산화 단계를 알칼리 금속 히드록시드, 알칼리 금속 니트레이트 및 알칼리 금속 니트라이트를 함유하는 수성 베스에서 수행하는 것인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 산화 단계를 110℃ 내지 130℃의 온도에서 15 내지 20분 동안 수행하는 것인 방법.

청구항 17

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 산화 단계를 450℃ 내지 550℃의 온도에서 30 내지 120분 동안, 대부분이 수증기로 이루어진 기체상 매질에서 수행하는 것인 방법.

청구항 18

적어도 8 마이크로미터의 조합물 층, 0.1 내지 3 마이크로미터에 포함되는 두께의 산화물 층 및 촉감이 건조한 함침 층을 포함하는, 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 방법에 의해 취득된 높은 내마모성 및 내부식성을 갖는 스틸 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 함침 처리에 의해, 양호한 내부식성을 갖는 철계 금속(ferrous metal) 부품, 실제로는 스틸 또는 스틸 합금을 표면 처리하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 보다 일반적으로, 본 발명은 사용 중에 기계적 기능을 제공하도록 구성되고 고강도, 및 긴 내부식성 및 내마모성을 갖는 것이 요구되는 임의의 유형의 기계 부품에 적용된다. 이것은 예를 들어 자동차 또는 항공 분야에서 사용되는 수많은 부품의 경우이다.

배경 기술

[0003] 스틸의 기계 부품의 내부식성을 개선하기 위해서, 다양한 처리가 제안되었고, 이것은 질화 또는 질화침탄 단계(용융 염의 베스(bath)에서 또는 기체상 매질에서), 종종 이에 이어서 마감 층의 산화 및/또는 침착 단계를 포함한다. 질화 및 질화침탄은 조합-확산에 의해 질소 (및 질소 및 탄소 각각)를 제공하는 열-화학 처리이며; 표

면에는 철 질화물 (여러 상이 가능함)로부터 형성된 조합물 층이 형성되고, 그 아래에는 확산에 의해 질소가 존재한다는 것이 상기되어야 한다.

[0004] 따라서, 문서 EP- 0 053 521에서는, 주로 내부식성 및/또는 마찰 계수를 개선시키는 것이 요구되는 피스톤 로드를 위해, 엡실론(Epsilon) 상 층을 형성하도록 구성된 질화침탄 처리, 및 아크릴계 수지, 알키드, 말레산 에스테르, 에폭시드, 포름알데히드, 페놀 수지, 폴리비닐-부티랄, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리우레탄, 실리콘, 폴리비닐 에테르 및 우레아-포름알데히드를 포함하는, 수지 (문서에서는 매우 폭넓은 범위를 언급함)로부터 형성된 마감 층, 유리하게는 아연 인산염 및 크롬산염 (내부식성을 개선하기 위해), 및/또는 실리콘, 왁스, 폴리-테트라-플루오로-에틸렌, 몰리브덴 중아황산염, 그래파이트 또는 아연 스테아르산염 (마찰 계수를 감소시키기 위해)으로부터 선택된 충전제 첨가제로 엡실론 상 층을 커버하는 것으로 이루어진 마감 처리를 제안하였다. 어떤 정확한 결과도 주어지지 않고; 좋은 예는 아연 스테아르산염 또는 크롬산염 또는 왁스를 함유하는, 아크릴계/에폭시드/아미노 수지의 시스템이라는 것이 간단히 명시되어 있다.

[0005] 문서 EP - 0 122 762에서는 질화 (엡실론 상에서의, 상기와 같이) 단계, 이어서 기체상 산화 단계, 이어서 지방족 탄화수소 및 2a족 금속 비누, 바람직하게는 칼슘 및/또는 바륨의 비누를 함유하는 왁스성 물질 (캐스트롤 (Castrol) V425)의 적용 단계를 포함하는, 내부식성 스틸 부품의 제조 방법을 기술한다. 염수 분무에서 내부식성은 대략 250시간이었다.

[0006] 출원인은 보다 더 좋은 내부식성을 얻는 것에 관한 처리 방법 자체를 제공하였다.

[0007] 문서 EP - 0 497 663에서는, 딥 콤팩트 부계층 및 다공성이 잘-조절된 표면층을 포함하는 질화된 층 및 마지막으로 플루오로에틸렌-프로필렌 (FEP), 또는 심지어 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 또는 심지어 플루오린화 또는 규소-함유 폴리우레탄의 중합체 또는 공중합체, 또는 폴리아미드-폴리아미드의, 3 내지 20 μm 에 포함되는 두께의 중합체의 침착물을 얻기 위해서, 전형적으로 나트륨, 칼륨 및 리튬 시아네이트로 구성된 용융 염의 베스에서 철계 금속 부품에 질화를 실시하고, 이어서 용융 염 베스 또는 산화 이온화 분위기에서 산화를 실시하는 것으로 이루어진 방법이 제공된다. 이러한 방법을 사용하여, 내부식성은 개선되었고 대체로 부식이 나타난 임의의 흔적 없이 잠재적으로 500 내지 1000시간의 염수 분무 (SS) 노출이 가능해졌음을 시험에서 보여주었다.

[0008] 그 다음, 문서 EP - 0 524 037에 의해, 부품이 바람직하게는 시아네이트 이온계 용융 염의 베스에서 질화되고 이어서 산화되고 마지막으로 소수성 왁스로 함침된 것인 처리 방법이 제안되었다. 질화에 이어서 산화는 콤팩트 딥 부계층 및 다공성이 잘-조절된 표면층으로 구성된 층의 형성을 야기한다. 함침 왁스는 500 내지 10000에 포함되는 고분자량 및 액체 상태에서 10 내지 73 mN/m에 포함되는 표면 장력의 유기 화합물이다. 고체 상과 표면 층과 액체 상태의 왁스 사이의 접촉각은 0 내지 75 도에 포함된다. 보다 구체적으로, 왁스는 천연 왁스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리에스테르의 합성 왁스, 및 플루오린화 합성 왁스, 또는 개질된 석유 잔류물로부터 선택된다. 이 용액은 철계 금속 부품의 내부식성 및 마찰 특성을 동시에 개선시키는 것을 가능하게 한다. 그렇게 처리된 부품은 양호한 마찰 특성과 조합하여 표준화된 염수 분무에 대해 양호한 내부식성을 갖는다.

[0009] 특허 EP - 0 560 641에서는 황-함유 층을 함유하는 용융 염의 베스에서의 질화 작업, 용융 염의 베스에서의 질화 작업에 이어서 통상적인 황화 처리에 의해, 또는 금속의 침착에 이어서 통상적인 황화 작업에 의해 진행되는 인산염 처리에서 비롯되는 특정 표면 특징을 획득하는 것을 가능하게 하는 내부식성 및 내마모성을 개선하도록 스틸 부품을 인산염 처리하는 방법을 기술한다. 그렇게 처리된 부품의 내부식성의 값은, 염수 분무에의 노출 후에, 대략 900 내지 1200시간이다.

[0010] 특허 EP - 1 180 552는 마모 및 부식 둘 다에 적용되고 양호한 윤활에 도움이 되는 조도를 갖는 기계 부품의 표면 처리에 관한 것이며, 여기서 질화는 특정 범위 내에 있지만 황-함유 층이 부재하는 알칼리 금속 카르보네이트 및 시아네이트를 함유하는 용융 염의 질화 베스에서 부품의 500°C 내지 700°C의 액침에 의해 수행되고, 이어서 산화는 200°C 미만의 산화 수용액에서 수행된다.

[0011] 문서 W02012/146839는 마감 처리를 필요로 하지 않으면서 적절한 조도를 야기하는 질화 처리에 관한 것이었고; 이는 특정 양의 알칼리 금속 클로라이드, 알칼리 금속 카르보네이트, 알칼리 금속 시아네이트 및 시아나이드 이온을 갖는 스틸의 기계 부품의 질화를 위한 용융 염의 베스를 기술한다. 염수 분무에서 측정된 내부식성은 240 내지 650시간에 포함되었다.

[0012] 철계 물질의 기계 부품을 질화 또는 질화침탄 처리하고, 이어서 산화시킨 것에 마감 처리 (바니시 또는 왁스의 침착, 또는 인산염 처리)를 부가한 사실은 흔히 내부식성이 개선될 수 있게 하지만, 일반적으로는 처리의 종료 시, 원하는 크기 치수의 획득을 곤란하게 하는 크기 증가를 수반한다는 점에 주목해야 한다. 부수적인 기준으

로, 특정 마감 처리는 그렇게 처리된 부품의 표면이 접촉할 수 있는 표면 상에 적은 오일을 전달하는 경향이 있고 주변 환경의 먼지를 포착하는 경향을 갖는다는 사실을 초래하고; 이는 오버몰딩과 같은 보완 단계와 거의 양립할 수 없는 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 매우 높은 수준의 내부식성뿐만 아니라 내마모성을 달성하면서, 현행 함침 베스를 사용한 것보다 양호한, 간단하고, 안전하고, 효율적이고 합리적인 방식으로 이러한 결점을 완화시키는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 이러한 문제점을 해결하기 위해서,

[0015] - ϵ 및/또는 γ ' 상의 철 질화물로 형성된 적어도 8 마이크로미터 두께의 조합물 층을 형성하도록 구성된 질화 또는 질화침탄 단계,

[0016] - 0.1 마이크로미터 내지 3 마이크로미터에 포함되는 두께의 산화물 층을 생성하도록 구성된 산화 단계 및

[0017] - 주위 온도에서 적어도 5분 동안 함침 베스에 침지시키는 것에 의한 함침 단계로서, 상기 베스는 적어도 70 중량% (최근접 1%까지)의, C9 내지 C17 알칸의 세트에 형성된 탄화수소 혼합물로 형성된 용매, 10 중량% 내지 30 중량% (최근접 1%까지)의, C16 내지 C32 알칸의 세트에 이루어진 적어도 1종의 파라핀 오일 및 0.01 중량% 내지 3 중량% (최근접 0.1%까지)에 포함되는 농도의 합성 페놀계 첨가제 유형의 적어도 1종의 첨가제로 형성된 것인, 함침 단계

[0018] 를 포함하는, 스틸 기계 부품에 높은 내마모성 및 내부식성을 제공하도록 상기 부품을 표면 처리하는 방법을 설계하고 개발하였다.

발명의 효과

[0019] 상기 정의된 층을 형성하도록 질화 또는 질화침탄 및 산화가 충분한 효율로 수행되었다는 것을 조건으로, 본 발명에 따른 베스에서의 함침은 오일, 산 및 에탄올을 기재로 하는 통상적인 베스에 비해 내부식성에서의 실질적인 개선을 초래한다는 것이 명백해졌다. 더욱이 함침 처리 후에, 부품은 촉감이 건조하고 (이것은 상대본체(counterbody) 표면 상으로의 오일의 전달이 없음을 의미함), 따라서 주변으로부터 먼지를 포착하는 경향이 없고 오버몰딩과 같은 후-처리를 진행할 수 있는 것으로 나타났다.

[0020] 따라서 본 발명의 방법에 의해 수득된, 본 발명에 따른 부품, 즉 높은 내마모성 및 내부식성을 갖고, 적어도 8 마이크로미터의 조합물 층, 0.1 내지 3 마이크로미터에 포함되는 두께의 산화물 층 및 촉감이 건조한 함침 층을 포함하는 스틸 부품을 인정할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 주위 온도의 개념은 정밀한 온도를 나타내는 것이 아니라 처리가 온도 제어 없이 수행되고 (따라서 베스를 가열하거나 또는 이를 냉각시킬 필요가 없음), 심지어 1년 동안에 클 수도 있는 정도, 예를 들어 15°C 내지 50°C에서 달라지더라도, 주변에 의해 유도된 온도에서 처리가 수행될 수 있다는 사실을 나타낸다.

[0022] 유사하게, 질화/질화침탄 단계는 수득된 조합물 층의 두께가 적어도 10 마이크로미터가 되도록 수행된다.

[0023] 유리하게는, 합성 페놀계 첨가제는 화학식 $C_{15}H_{24}O$ 의 화합물이다.

[0024] 또한 유리하게는, 함침 베스는 칼슘 또는 나트륨 술포네이트, 포스파이트, 디페닐아민, 아연 디티오포스페이트, 니트라이트, 포스포르아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를 추가로 포함한다. 이러한 첨가제 염의 양은 유리하게는 5% 이하이다.

[0025] 더욱 특히, 베스는, 바람직하게는, 90 중량% $\pm$ 0.5 중량%의 용매, 10 중량% $\pm$ 0.5 중량%의 파라핀 오일 및 0.01 중량% 내지 1 중량% $\pm$ 0.1 중량% 이하의 화학식 $C_{15}H_{24}O$ 의 합성 페놀계 첨가제로 형성된다.

[0026] 유리하게는, 함침은 대략 15분의 시간 동안 침지시킴으로써 수행된다.

- [0027] 이러한 침지 단계에 이어서 유리하게는 자연 건조 또는 베이킹에 의해 가속되는 건조의 작업이 후속된다.
- [0028] 제1 유리한 옵션에 따르면, 질화/질화침탄 단계는 550℃ 내지 650℃의 온도에서 적어도 45분 동안 14 중량% 내지 44 중량%의 알칼리 금속 시아네이트를 함유하는 용융 염의 베스에서 수행되고; 바람직하게는, 이러한 질화/질화침탄 베스는 14 중량% 내지 18 중량%의 알칼리 금속 시아네이트를 함유한다. 유리하게는, 이러한 처리는 590℃의 온도에서 90분 내지 100분 동안 수행되고; 변형에 따르면, 또한 유리하게는, 용융 염의 베스에서의 질화/질화침탄 처리는 630℃의 온도에서 대략 45분 내지 50분 동안 수행된다.
- [0029] 제2 유리한 옵션에 따르면, 질화/질화침탄 단계는 암모니아를 함유하는 500℃ 내지 600℃의 기체상 매질에서 수행된다.
- [0030] 제3 유리한 옵션에 따르면, 질화/질화침탄 단계는 저압에서 적어도 질소 및 수소를 포함하는 매질 중의 이온성 매질 (플라즈마)에서 수행된다.
- [0031] 유리하게는, 산화 단계는 알칼리 금속 히드록시드, 니트레이트, 및 카르보네이트를 함유하는 용융 염의 베스에서 수행된다.
- [0032] 특히 유리한 옵션에 따르면, 용융 염의 산화 베스는 알칼리 금속 니트레이트, 알칼리 금속 카르보네이트 및 알칼리 금속 히드록시드를 함유한다. 이 경우에, 430℃ 내지 470℃의 온도에서 15 내지 20분 동안 산화 단계를 수행하는 것이 유리하다.
- [0033] 또 다른 유리한 옵션에 따르면, 산화는 알칼리 금속 히드록시드, 알칼리 금속 니트레이트 및 알칼리 금속 니트라이트를 함유하는 수성 베스에서 수행된다. 이 경우에, 110℃ 내지 130℃의 온도에서 15 내지 20분 동안 산화 단계를 수행하는 것이 유리하다.
- [0034] 변형으로서, 산화 단계는 450℃ 내지 550℃의 온도에서 30 내지 120분 동안 대부분 수증기로 이루어진 기체상 매질에서 수행된다.
- [0035] 이러한 다양한 선호는 예시적인 비제한적 실시예를 통해 수행되었던 다양한 시험에서 발생한다.
- [0036] 보다 구체적으로, 이들 시험은 자체 공지된, 여러 유형의 질화 또는 질화침탄 처리, 자체 공지된 여러 유형의 산화 처리, 및 여러 유형의 함침을 조합함으로써 수행되었다. 이들 시험은 평활한 구역 및 날카로운 에지를 갖는 철계 금속 부품 상에서 수행되었다. 더욱 특히, 시험은 평활한 구획 및 스테디드 구획을 갖는, 어닐링되고 분쇄된 XC45 스틸의 플루트 샤프트 상에서 수행되었다.
- [0037] 총, 5개의 질화 또는 질화침탄 처리를 시험하였다. 이들 처리 중 3개는 용융 염 베스, NITRU1 내지 NITRU3에서의 처리이고, 이는 문서 EP - 1 180 552에 의해 교시된 질화침탄 처리에 따른 질화침탄의 예에 상응하며:
- [0038] * 더 낮은 범위의 바람직한 온도 및 바람직한 평균 처리 시간 (45분 내지 50분)에 놓여 있는 NITRU1 처리,
- [0039] * 최대 처리 시간 (바람직한 구역 밖에서, 즉 90분 내지 100분)을 갖는 것을 제외하고 동일한 더 낮은 범위의 바람직한 온도에 놓여 있는 NITRU2 처리 및
- [0040] * 바람직한 평균 처리 시간 (45분 내지 50분)과 더 높은 범위의 바람직한 온도에 놓여 있는 NITRU3 처리를 포함한다. 이들 처리의 파라미터는 하기 표 1에 제시되어 있다.

	CN의 양 % (중량 기준)	CNO의 양 % (중량 기준)	온도 (°C)	처리 시간 (분)	처리 층의 두께 (마이크로미터)
NITRU 1	1 내지 3	14 내지 18	590	>=45	<8
NITRU 2	1 내지 3	14 내지 18	590	>= 90	>8
NITRU 3	1 내지 3	14 내지 18	630	>= 45	>8

[0041]

- [0042] 보다 일반적으로, NITRU1 처리는 8 마이크로미터 미만의 두께의 조합물 층을 초래하고, 한편 NITRU2 및 NITRU3 처리는 두께가 이 임계값을 초과하고, 보다 바람직하게는 적어도 10 마이크로미터 기술을 가진 층을 초래한다는 점에 주목할 수 있다. 층의 두께에 효율적인 범위가 10 내지 25 마이크로미터인 것으로 보이도록, 실제로, 25 마이크로미터를 초과하는 것을 찾는 것은 불필요한 것으로 보일 것이다.
- [0043] 일반적으로, 이들 3개 처리는 550℃ 내지 650℃ (바람직하게는, 590℃ 내지 630℃)의 온도에서 적어도 45분 동안의 (120분, 또는 심지어 90분을 초과한다면 유용한 것으로 보이지 않을 것임) 14 중량% 내지 44 중량%의 알칼리 금속 시아네이트 (바람직하게는 14 중량% 내지 18 중량%)를 함유하는 용융 염의 배스에서의 처리에 상응한다.
- [0044] 이들 처리 중 또 다른 것은 기체상 매질, NITRU4 (적어도 8 μm , 유리하게는 10 내지 25 μm 에 포함되는 조합물 층 두께를 목표로 함)에서의 통상적인 처리이고, 이들 처리 중 또 다른 것은 이온성 매질 (플라즈마), NITRU5 (적어도 8 μm , 유리하게는 10 내지 25 μm 에 포함되는 조합물 층 두께를 목표로 함)에서의 통상적인 처리이다.
- [0045] 보다 구체적으로, 기체상 매질에서의 NITRU4 처리는 암모니아를 포함하는 제어된 분위기하에 대략 500 내지 600℃의 온도에서 이루어졌다. 처리 시간은 적어도 8 마이크로미터, 바람직하게는 10 마이크로미터 초과 조합물 층 두께를 보장하도록 확립되었다.
- [0046] NITRU5 처리에 관해서는, 이는, 저압에서 (즉 대기압 미만, 전형적으로는 0.1 기압 미만의 압력에서) 적어도 질소 및 수소를 포함하는 혼합물 중의 이온성 매질 (플라즈마)에서 수행되었다. 처리 시간은 적어도 8 마이크로미터, 바람직하게는 적어도 10 마이크로미터의 조합물 층 두께를 보장하도록 또한 확립되었다.
- [0047] 상기에서, 나타난 처리 층의 두께는 (질소뿐만 아니라 탄소에 대한) 확산 층을 고려하지 않았다.
- [0048] 이러한 다양한 질화/질화침탄 처리에 따라, 상이한 조합물 층이 수득되었다:
- [0049] - 염 배스 NITRU1 내지 NITRU3을 사용한 ϵ 상의 질화물 (Fe_{2-3}N), 또는 ϵ 및 γ' 상의 질화물 ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$).
- [0050] - 기체상 NITRU4에서의 처리를 사용한 ϵ 및 γ' 상의 질화물 ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$),
- [0051] - 플라즈마 상 NITRU5에서의 처리를 사용한 ϵ 및 γ' 상의 질화물 ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$).
- [0052] 처리 NITRU2 내지 NITRU5만이 적어도 8 마이크로미터, 유리하게는 10 내지 25 마이크로미터의 조합물 층 두께를 초래했다.
- [0053] 5개 질화 처리 NITRU1 내지 NITRU5 각각의 경우, 3개 유형의 산화 처리가 실행되었다:
- [0054] 1) "유형 1" 산화 (또는 Ox1), 즉 NaNO_3 (35 내지 40 중량%), 카르보네이트 (Li의 카르보네이트, K의 카르보네이트, Na의 카르보네이트) (15 내지 20 중량%), NaOH (40 내지 45 중량%)를 함유하는 이온성 액체 매질에서 - 450℃의 온도 - 15분의 처리 시간.
- [0055] 2) "유형 2" 산화 (또는 Ox2), 즉 KOH (80 중량% 내지 85 중량%), NaNO_3 (10 중량% 내지 15 중량%) 및 NaNO_2 (1 내지 6 중량%)를 함유하는 수성 매질에서 - 120℃의 온도 - 15분의 처리 시간.
- [0056] 3) "유형 3" 산화 (또는 Ox3), 기체상 매질 (수증기 중 처리)에서 - 500℃의 온도 - 60분의 처리 시간.
- [0057] Ox1 및 Ox2 산화는 염 배스에서의 산화 및 상기 언급된 문서 EP1180552의 수성 산화에 각각 실질적으로 상응하고, 한편 이온화된 매질에서의 질화침탄 (NITRU5) 및 산화 Ox3에 대한 처리 파라미터는 문서 EP0497663의 실시예 9에 실질적으로 상응한다.
- [0058] 산화는 0.1 내지 3 마이크로미터에 포함되는 두께의 산화 층을 수득하도록 수행되었다.
- [0059] 마지막으로, 산화 작업 후에, 2개 유형의 함침을 수행하였다.
- [0060] 1) 주로 C9 내지 C17 알칸의 세트에 이루어진 탄화수소 혼합물로 형성된 용매 (90 중량%/-0.5 중량%), C16 내지 C32 알칸의 세트에 이루어진 파라핀 오일 10 중량%/-0.5 중량% 및 화학식 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ 의 합성 페놀계 첨가제 0.1 중량% 내지 1 중량%/-0.1 중량%를 함유하는 배스에서의 "함침 1" (또는 Imp1)로 표기되는 새로운 함침. 이러한 함침은 대략 15분 동안의 액침의 침지에 이어서, 자연 건조 또는 베이킹에 의해 가속되는 건조가 후속됨으로써 이루어졌다.

[0061] 2) 주로 오일 (60 내지 85 중량%), 산 (6 내지 15 중량%) 및 에탄올 (1 내지 5 중량%)을 함유하는 배스에서의, "함침 2" (또는 Imp2)로 표기되는 통상적인 함침. 이러한 함침은 대략 15분 동안의 액침의 침지에 이어서, 자연 건조 또는 베이킹에 의해 가속되는 건조가 후속됨으로써 이루어졌다.

[0062] 산화의 유형 및 함침의 유형을 조합함으로써, 8개 처리가 정의되었고, 하기 표 (산화의 부재는 "0x0"에 의해 표기됨)에 따라, 1 내지 8로 나타냈다.

	산화 유형	함침 유형
처리 1	Ox1	Imp2
처리 2	Ox1	Imp1
처리 3	Ox2	Imp2
처리 4	Ox2	Imp1
처리 5	Ox3	Imp2
처리 6	Ox3	Imp1
처리 7	산화 없음 (Ox0)	Imp2
처리 8	산화 없음 (Ox0)	Imp1

[0063]

[0064] 이들 처리 1 내지 8을 상기 언급된 질화/질화침탄 처리와 조합함으로써 샘플을 제조하였다. 염수 분무에서 표준 ISO 9227 (2006)에 따라 내부식성의 시험을 수행하였다. 결과는 하기 표에 요약되어 있다: 각 시험에 있어서, 최소 10개 부품을 시험하였다. 시간 (시간으로 나타냄)은 100%의 부품에 대하여 부식의 임의의 흔적의 완전한 부재에 상응한다.

[0065] 함침 처리 1은 임의의 치수 변동을 초래하지 않았다는 것이 명백해졌다. 게다가, 부품의 표면은 촉감이 건조하였고; 이것은 이들 부품의 표면이 먼지를 포획하는 경향을 갖지 않는다는 것을 의미하고, 또한 이들 부품이 오버몰딩과 같은 후-처리와 양립가능하다는 것을 의미한다.

	질화 없음	NITRU 1	NITRU 2	NITRU 3	NITRU 4	NITRU 5
처리 1 Ox1+Imp2	96h	360h	912h	792h	384h	72h
처리 2 Ox1+Imp1	96h	960h	1368h	1368h	1008h	576h
처리 3 Ox2+Imp2	96h	312h	576h	792h	504h	72h
처리 4 Ox2+Imp1	96h	360h	1056h	1056h	720h	360h
처리 5 Ox3+Imp2	96h	192h	456h	552h	312h	24h
처리 6 Ox3+Imp1	96h	264h	888h	792h	552h	72h
처리 7 Ox0+Imp2	96h	96h	456h	384h	48h	48h
처리 8 Ox0+Imp1	96h	120h	504h	624h	360h	336h

[0066]

[0067]

이 표는 우선 새로운 합침 처리 (합침 1 - 짝수의 처리)가 통상적인 합침 (합침 2 - 홀수의 처리)의 경우에 비해 주목할 만한 개선을 제공한다는 것을 보여준다.

[0068]

산화-합침 처리는 질화/질화침탄이 없는 경우에 약간 문제가 된다는 점에 주목할 수 있다 (내부식성은 제1 칼럼에서, 96h에 남아 있음).

[0069]

처리 NITRU5는 합침 2 처리 (통상적인)가 임의의 질화가 없는 경우보다 낮은 내부식성을 초래함을 보여주는 경향이 있다.

[0070]

유형 1 합침의 장점은, 산화 3 (기체상 매질에서 - 처리 5 및 6)의 경우에, 개선은 통상적인 합침의 경우에 비해 내부식성이 대략 3배 (약 50시간만큼의 증가)가 되므로, 특히 질화침탄 NITRU5의 경우에 볼 수 있고; 그러나 이것은 산화가 매우 부정적인 효과를 갖는 경우이다.

[0071]

모든 다른 NITRU5 경우에, 내부식성에서의 증가는 적어도 대략 200시간이다. 따라서, 수성 매질에서의 산화 (산화 2 - 처리 3 및 4)와 조합된 또는 산화의 부재 (처리 7 및 8) 하의 NITRU5의 경우에, 새로운 합침은 대략 300시간의 내부식성에서의 증가를 초래하고; 이온성 액체 매질에서의 산화 (산화 1 - 처리 1 및 2)와 조합된 NITRU5의 경우에, 증가는 심지어 대략 500시간이었다.

[0072]

처리 NITRU1과 관련하여, 새로운 합침의 유익한 효과는 존재하지만, 백분율로 포함하여, 통상적인 합침 (처리 3 내지 8, 부식을 견디는 능력이, 절대 값으로, NITRU5를 사용한 것보다 양호함에도 불구하고)에 비해 중간 정도인 점에 주목할 수 있다. 그러나, 내부식성이 1000시간의 임계값에 접근하면서, 이온성 매질에서의 산화 (처리 1 및 2)의 경우에, 600시간의 매우 큰 증가를 주목할 수 있다. 적어도 8 마이크로미터 두께의 조합물 층의 상태는 유형 1의 산화의 경우에 저하될 수 있다는 것이 그로부터 추론할 수 있는 것으로 보인다.

[0073]

이제 처리 NITRU4를 검토해 보면, 산화의 부재하의 NITRU5 처리 (처리 7 및 8)와 동일한 코멘트로 이어진다. 다른 한편으로는 유형 2의 산화 (수성 매질에서 - 처리 3 및 4) 및 유형 3의 산화 (기체상 매질에서 - 처리 5 및 6)의 경우에 적어도 200시간의 내부식성의 증가가 발견되었다. 그러나 유형 1의 산화 (고온에서 이온성 매질에서의 산화 - 처리 1 및 2)의 경우에 매우 주목할 만한 증가가 관측되었는데, 내부식성이 1000시간의 임계값을 초과하면서 거의 600시간만큼 개선되었기 때문이다.

[0074]

이제 적어도 8 마이크로미터 두께 (또는 심지어 10 마이크로미터)의 조합물 층 얻기 위해 주의를 기울였던 용융

염의 베스에서의 질화/질화침탄의 처리를 검토해 보면, 새로운 합침은 매우 고수준의 내부식성을 초래하는 것으로 밝혀졌다.

- [0075] 산화가 부재하는 경우에, 새로운 합침은, 특히 NITRU3의 경우에 상당한 개선을 제공하였다.
- [0076] 산화가 존재하는 경우에, 내부식성에서의 개선은 유형 2 및 3의 산화 (처리 3 내지 6)에 대해서 NITRU3 처리의 경우 적어도 250시간이었고 NITRU2 처리의 경우 심지어 450시간이었다. 유형 2 산화 (처리 3 및 4)를 사용하면 1000시간의 임계값을 초과하는 내부식성이 획득되었다.
- [0077] 유형 1 (특히 1 및 2)의 산화를 사용하면, 새로운 합침에 의해 제공되는 증가는 놀랄 만큼 높는데, 매우 높은 임계값, 대략 1370h에 이르기 위해 NITRU2의 경우 456시간이었고 NITRU3의 경우 심지어 576h이었기 때문이다.
- [0078] 따라서, 다음과 같이 나타난다:
- [0079]
 - 새로운 합침은, 질화/질화침탄 및 산화의 처리가 무엇이든지, 통상적인 합침에 비해 내부식성에 개선을 제공한다.
- [0080]
 - 이러한 개선은 특히 주목할 만하고 적어도 8 마이크로미터 (NITRU2 및 NITRU3), 바람직하게는 10 내지 25 마이크로미터의 조합물 층을 야기하는 염의 베스에서의 질화침탄 처리의 경우 매우 높은 내부식성의 값을 초래하고,
- [0081]
 - 이러한 개선은 특히 주목할 만하고 용융 염 베스에서의 산화 (유형 1)의 경우에 염 베스 (NITRU1 내지 NITRU3) 또는 기체상 (NITRU4)에서의 질화침탄의 경우 매우 높은 내부식성의 값을 초래하고,
- [0082]
 - 이러한 개선은 적어도 8 마이크로미터 두께 (NITRU2 및 NITRU3)의 층을 야기하는 염 베스에서의 질화침탄 및 유형 1 또는 2의 산화를 조합함으로써, 특히 염 베스에서의 산화 (유형 1)의 경우에 매우 고수준의 내부식성을 초래한다.
- [0083] 상기 결과는 샘플의 평활한 구역에서 측정되었다.
- [0084] 또한 조도(asperity)를 나타내는 구역 (이 경우에는 스테디드 구역)에서의 측정은 유형 1의 합침 및 적어도 8 마이크로미터의 조합물 층을 야기하는 염 베스에서의 질화침탄, NITRU2 및 NITRU3과 조합된, 액체 매질 1 및 2에서의 산화 처리로 더 양호한 결과가 획득된다는 것을 보여주었다.
- [0085] 새로운 합침은 평활한 표면 상에서, 액체 매질에서의 산화로, NITRU2 및 NITRU3에 동등한, 탁월한 결과를 산출하지만, 평활하지 않은 구역 상에서, 새로운 합침은 이들 동일한 두 유형의 질화침탄에 대해 매우 양호한 결과를 제공하며, NITRU2를 사용한 것보다 NITRU3을 사용한 것에서 약간 더 양호한 것으로 보였다.
- [0086] 요약하면, 상기 결과는 합침 1 베스가 질화/질화침탄의 NITRU2 및 NITRU3 처리로 시너지의 놀라운 효과를 갖되, 단 질화/질화침탄에 이어서 유형 1 또는 2 산화가 수행되어야 하고, 산화 처리가 유형 1인 경우에 최적의 결과가 얻어지는 것으로 보임을 보여주었다.
- [0087] 합침 베스 1과 용융 염의 베스에서의 질화/질화침탄 처리와의 조합에 대해 발견된 내부식성에서의 증가의 정도는 8 마이크로미터 초과 두께의 조합물 층 (NITRU2 및 NITRU3)을 초래하고 용융 염의 베스에서의 산화 1 처리는 여전히 이해되지 않는 이들 세 유형의 처리 사이의 놀라운 시너지의 존재에서 비롯되었다.
- [0088] 시험에서 고려되는 합침의 특정 조성은 보다 일반적인 조성에 들어가며, 즉 베스는 적어도 70 중량% (최근접 1%까지)의, C9 내지 C17 알칸의 세트로 형성된 탄화수소 혼합물로 형성된 용매, 10 중량% 내지 30 중량% (최근접 1%까지)의, C16 내지 C32 알칸의 세트로 이루어진 적어도 1종의 파라핀 오일 및 주위 온도에서 0.01 중량% 내지 3 중량%에 포함되는 농도의 합성 폐놀계 첨가제 유형의 적어도 1종의 첨가제로 형성된 것이다.
- [0089] 용매의 양은 바람직하게는 80 중량% 내지 90 중량%에 포함되고, 유사하게, 파라핀 오일의 양은 바람직하게는 10 중량% 내지 20 중량%에 포함된다. 용매의 알칸의 세트는 바람직하게는 C9 내지 C14이다.
- [0090] XC45 스틸 샘플에 기초하여 상기 언급된 결과가 얻어졌지만, 사용된 물질에 따라 처리 파라미터를 적응시키고, 그에 따라 상기 언급된 교시내용을 따르는 것은 통상의 기술자의 능력 내에 있다.