

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C23C 8/26

(45) 공고일자 1999년08월02일

(11) 등록번호 10-0213670

(24) 등록일자 1999년05월15일

(21) 출원번호	10-1992-0012368	(65) 공개번호	특1993-0002535
(22) 출원일자	1992년07월11일	(43) 공개일자	1993년02월23일
(30) 우선권주장	91-08946 1991년07월16일 프랑스(FR)		
(73) 특허권자	쌍트르 스테파노와 드 르썬슈 메카니끄 이드로메카니끄 에 프로뜨망 쥐. 엘. 뵈띠 프랑스공화국 42160 앙드레지유-부떼옹 존 앙뒤스트리엘 쉬드 뤼 브노이-푸르네롱		
(72) 발명자	무르네 실비 프랑스공화국 42240 뽕-모리스-영-구르구와 구르그와 와라 죠셉 프랑스공화국 42170 뽕-뤼스뜨/뽕-랑베르 슈맹드 구뜨리온		
(74) 대리인	장용식		

심사관 : 이한욱

(54) 철계금속 부품의 내식성과 마찰 특성을 동시에 개선시키기 위한 처리방법

요약

사용중에 심한 마찰과 부식을 겪는 정밀한 철계금속 부품을 바람직하게는 CN^- 시안네이트 이온에 기초한 용융염욕에서 질화처리하고, 바람직하게는 용융산화 알칼리염욕에서 산화처리하고 그 다음에 소수성 왁스로 함침한다. 질화처리와 산화처리 단계 후에 조밀 딥 서브-레이어와 두께가 5 내지 $25\mu\text{m}$ 이고 직경이 0.2 내지 $3\mu\text{m}$ 범위의 관통기공을 나타내는 기공성 표면 서브레이어로 이루어진 층이 형성된다. 함침왁스는 500 내지 10,000사인인 고분자량이고, 액상상태에서 표면장력이 10 내지 75mN/m 사이이고 고상인 표면층과 액상인 왁스 사이의 접촉각이 0 내지 75° 사인인 유기화합물이다.

명세서

[발명의 명칭]

철계금속 부품의 내식성과 마찰 특성을 동시에 개선시키기 위한 처리방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 철계금속 부품의 내식성과 마찰 특성을 동시에 개선시키기 위한 처리방법과 결과로서 얻은 처리된 철계금속 부품에 관한 것이다.

철계금속 부품에 마찰 특성과 내식성을 모두 제공하기 위해서는 일반적으로 2개의 별개의 처리를 연속해서 수행하는데, 제1처리는 부품에 마찰특성을 제공하기 위한 것이고 제2표면처리는 내식성을 확보하기 위한 것이며 예컨대 아연을 도금한 다음에 크로메이트 처리하는 것이다.

이들 처리에 의해 획득되는 마찰 및 내식 특성은 종종 상용부품용으로는 충분하다.

그러나, 점증하는 보다 우수한 기술적 성능이 부품 특히 동시에 여러가지의 요건(마찰, 마모 특히 마찰 마모, 충격, 부식)을 포함하는 심한 부담이 가해지는 부품에 요구되는 어떤 작용에 대해서는 종래의 공정에 의해 제공되는 특성으로는 불충분하다.

예컨대, 이것은 잠금기구용으로 의도된 부품, 어떤 타입의 볼트와 정밀나사 작은 나사(machine screw), 힌지핀, 잭과 완충로드, 및 게임볼 또는 보울(bowl)에 적용된다. 관련 산업은 특히 자동차산업, 공공토목사업, 재료취급, 생산재, 가정용기구 및 수압장치 등이다.

우수한 마찰 특성과 우수한 내식성은 질화처리한 다음에 산화함으로써 철계금속부분에 제공될 수 있다는 것이 공지되어 있다.

이것은 철계금속 부품을 질화하는 공지의 방법, 특히 프랑스 특허출원 제2 171 993호와 프랑스 특허출원 제2 271 307호에 설명된 바와 같이 용융 시아네이트와 카보네이트의 욕으로 질화처리하는 공지의 공정과 마찰계수를 줄이고 마모와 소착(seizure)에 대한 내성을 향상시킴으로써 부품의 마찰 특성을 개선하는, 이온화된 질소분위기에서의 질화에 의해 달성된다.

이미 질화된 부분이 산화된다면, 질화에 의해 획득된 마찰 특성은 보존되면서 질화된 표면에서 변화가 야기되고 이들 부분의 내식성은 향상된다는 것 또한 공지되어 있다. 이러한 목적에서, 프랑스 특허출원 제2 525 637호에는 용융산화염욕내에서의 특히 효과적인 산화처리가 제안되어 있다. 내식성에 관한 비교할 수 있는 결과가 산소를 포함하는 가스의 이온화된 분위기에서의 산화공정에 의해서 획득된다.

그러나, 이런 형태의 방법은 상기의 적용을 위해서는 불충분한 마찰특성과 내식성을 질화되고 그 다음에 산화된 산화공정에 의해서 획득된다.

이러한 부족한 점은 질화와 산화처리를 행하고 최종 피복을 도포함으로써 극복될 수 있다는 것을 발견하였다.

본 발명은 통상 많은 부품은 특히 조립되기 전에 세척된다는 발견에 기초하며, 한편 그것들은 그러한 세척을 필요로 하지 않기 때문에 종래의 세척을 건디는 표면처리를 행할 필요가 없다는 것은 잘 알려져 있다.

본 발명의 한가지 양태에 따라 질화, 산화 및 피복 단계를 포함하는 부품의 내식성과 마찰 특성을 모두 개선하기 위한 철계금속 부품의 처리방법이 제공되는데 상기 방법은 질화처리와 산화처리 단계 후의 조밀한 딥 서브-레이어(deep sub-layer)와 기공이 많고 두께가 5 내지 25 μm 이고 직경이 0.2 내지 3 μm 범위의 관통기공을 나타내는 표면 서브-레이어로 이루어진 층을 형성하기 위한 질화와 산화를 수행하고, 분자량이 500 내지 10,000인 탄소질유기화합물이고, 액상에서 표면장력이 10 내지 73mN/m이고 고상인 표면 레이어와 액상의 왁스 사이의 접촉각이 0 내지 75° 인 소수성 왁스를 산화층상에 함침시키는 것으로 구성되어 있다.

본 발명의 다른 양태에 따라, 질화와 산화 후에 조밀한 딥 서브-레이어와 기공이 많고 두께가 5 내지 25 μm 이고 관통기공 범위가 0.2 내지 3 μm 이고, 분자량이 500 내지 10,000인 탄소질 유기화합물이고 액상에서 표면장력이 10 내지 73mN/m이고 고상인 표면 레이어와 액상의 왁스 사이의 접촉각이 0 내지 75° 인 소수성 왁스가 함침되어 있는 기공이 많은 가상의 서브-레이어를 가지고 있는 처리된 철계금속 부품이 제공되어 있다.

다른 특성에 있어서, 표면 서브-레이어는 Fe_{2-3}N (철 ϵ 질화물)고상을 60% 이상 함유하며 550 내지 650HV 0.1의, 경도와 0.3내지 1.5 μm CLA의 조도를 나타낸다.

함침 왁스는 다음 목록으로 부터 선택된다 :

천연왁스, 또는 인조폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 플루오르화왁스, 또는 변종석유 잔유물.

본발명법은 부품이 복잡한 형태이더라도 공업생산 직렬 부품에서 조차도, 처리된 부품상에 고도의 기술적 성능을 부여하는 도구에 저렴하고 용이함의 장점을 제공한다.

더욱이, 마찰, 마찰마모, 충격 및 습식부식에 의한 시효에 대해서 이 방법에 의해 처리된 표면의 보호효과는 종래에 사용한 해결책에 비해 상당한 비율로 증가되었고 오랫동안 이런 형태의 악화에 건디는 것을 돕는다. 이들결과는 실시예에서 추가로 전개될 것이다.

질화층의 조성, 그 두께 및 경도는 필연적인 취하없이 마모에 건디도록 조정되는데 그 이유는 그러한 경우에 반복되는 충격의 영향으로 질화층이 깨지기 때문이다. 철/질소 평형 상태도의 조밀육방정 조직의 Fe_{2-3}N 상은 벽개면에서의 높은 원자밀도 때문에 우수한 변형능을 제공하며 따라서 마찰에 이상적으로 적용될 수 있다.

표면조도, 왁스의 분자량과 표면장력 및 고상과 액상 사이의 접촉각의 결합된 효과에 있어서, 지적된 간격은 왁스 함침의 최대 효과를 낳는 것인데, 그 이유는 이런 상황에서 왁스는 단지 지나치게 즉 매우 비범하고 결과적으로는 의도한 적용을 위한 예외적인 조건으로 밖에 제거될 수 없기 때문이다.

개선된 내식성은 왁스 만의 효과가 아니라는 것을 실험으로 알 수 있는데 그 이유는 왁스를 다른 표면에 도포하여도, 비록 유기화합물의 점착성에는 이롭다고 알려져 있지만 단지 내식성이 훨씬 낮아질 뿐이기 때문이다.

한편, 왁스를 빼면 마찰 특성 및 충격 강도의 견지에서 질화의 효과가 감소되는데 그 이유로 왁스가 리바운드(rebound)효과를 저하시키는 경향이 있기 때문이다.

본 발명의 특히 흥미로운 배열에 있어서, 질화처리를 프랑스 특허출원 제2 171 993호에서와 같이 알칼리금속인 K, Na, Li의 카보네이트와 시아네이트 즉 1 내지 35중량%의 음이온 CO_3^{2-} 와 35내지 65중량%의 음이온 CN^- 및 알칼리 양이온의 총무게에 있어서 알칼리금속의 중량비가 Na^+ : 25 내지 42.6%, K^+ : 42.6 내지 62.5%, Li^+ : 11.3 내지 17.1%로 이루어진 용융염욕내에서 수행한다.

더욱이, 질화염욕은 또한 프랑스 특허출원 제2 271 307호와 같이 황원소의, 함량이 0.001 내지 1중량%인 황화합물을 포함한다.

이것은 이종원소(hetero-element)의 확산에 기인한 함침된 표면의 서브-레이어의 형성을 정확하게 제어하는 것과 철/질소 평형상태도의 Fe_{2-3}N 상의 상당한 비율 즉 60%이상의 출현을 촉진하는 것을 가능하게 한다.

내식성을 이미 개선하는 것 이외에 정확하게 제어한다면 산화처리는 고상의 표면 특성을 이상적으로 조절하여 왁스 함침의 최대 효과를 이룩하도록 한다.

본원 발명자는 국부적으로 전기적 쌍극자를 형성하는 강한 전자도너 또는 억셉터의 혼합층이 존재한다는 것에 동의 한다고 믿을 만한 훌륭한 이유를 가지고 있다. 사실 이런 경우에 화학결합력이 생기는데 이것은 국부적으로 모세관력(capillary force)을 증대시킨다.

이것을 달성하기 위해서 산소는 물론 황의 존재가 표면 서브-레이어에서 허가된다.

바람직한 배열에 따라, 산화는 프랑스 특허 제2 525 637호에서와 같이 일반적으로 350내지 450℃의 온도 범위에서 용융염욕내에서 수행된다. 본 발명의 특성과 다른 장점들은 실험으로 설명된 하기의 설명으로부터 보다 더 잘 나타날 것이다.

[실시예 1]

XC 38 강인 직경 35mm의 링과 30×18×8mm인 판으로 이루어진 시편을 조합하여 사용한다.

이들 시편을 용융염욕에서 질화하는데 염욕은 프랑스 특허출원 제2 171 993호와 2 271 307호에서와 같이 나트륨, 칼륨 및 리튬 시아나이드와 카보네이트와 CN^- 시아나이드 이온 37 중량%와 약 10ppm의, S^{2-} 이온을 포함하며 욕온도는 $570 \pm 15^\circ\text{C}$ 이고 부품의 침지 시간은 90분 이었다.

중량조성으로 황질화층은 약 87%의 철 ϵ 질화물(Fe_{2-3}N), 약 10%의 τ' 질화물(Fe_4N), 잔부는 산화철, 황화철 및 산화화철로 이루어져 있다. 경도는 600HV 0.1이다.

구조적으로 술포나이트라이드화 층은 8 μm 두께의 조밀 딥 서브-레이어와 7 μm 두께의 기공성 표면 섭즈-레이어를 포함하여 두께가 15 μm 이고 기공의 직경은 1 내지 2.5 μm 의 범위이고 최대 기공밀도부는 1.5 내지 2 μm 의 범위이다.

질화욕에서 부품을 꺼내서 프랑스 특허출원 제2 525 637호에서와 같이 $420 \pm 15^\circ\text{C}$ 의 온도인 염욕에 20분간 침지시킨다.

상기 처리후에 부품의 질화층은 6%의 τ' 질화물을 포함하는 ϵ 질화물로 이루어지며 모든 산화화물은 산소가 표면으로 부터 2 내지 3미크론 삼입되어 있는 마그네이트 산화철(Fe_2O_4)로 변환된다.

표면조도는 0.6 μ CLA이다.

표준 염 미스트내에서의 내식성은 질화된 부품의 경우에는 50 내지 60시간이고 질화된 후에 산화된 부품의 경우에는 200 내지 250 시간이었으며 처리전의 부품은 단 몇시간 후에 변성된 부식을 나타내었다.

회전력을 슬라이딩 속도 0.55m/s로 초기값 10 daN으로 부터 직선적으로 하중을 증가시키면서 직사각형 판에 지지하는 마찰테이스트에서 질화된 부품에 대해 시험시간 30분에 이르렀고 두 부품의 점증적인 마모는 50 μm 였고 마찰계수는 0.40이었다. 질화된 다음에 산화된 부품에 있어서 이들 수치는 각각 45분의 시험시간, 40 μm 인 점증적인 마모 및 0.30인 마찰계수로 바뀌었다.

그렇게 질화된 다음에 산화된 부품에 대한 함침을 150℃의 용융된 폴리에틸렌 왁스에 2분간 침지하여 수행하였다. 용융왁스욕에서 꺼내서 부품을 청결하고 건조한 천으로 닦았다.

점성이 있는 상의 표면장력은 32mN/m이었고 고상, 여기서는 술포나이트라이드 처리된 후에 산화된 층과 점성이 있는 상 사이의 접촉각은 41° 였다.

내식성은 2000h를 초과하였고 한편 마찰시험은 50분간 계속될 수 있었고 점증적 마모는 단지 25 μm 이고 마찰계수는 0.18이었다.

동일한 종류의 실험이 암모니아 분위기 내에서 기체적인 방법 또는 질소분위기에서의 이온법중 어느한 방법에 의해 질화된 부품에 행해졌다. 비교결과를 얻었다.

마찬가지로, 질소/탄소 매체내에서 예컨대 염욕내 또는 기체점에 의해 열화학적 질탄화처리(nitrocarburizing treatment)를 행함으로써 탄소취하 효과를 제한하는데 실제로는 표면의 확산층내에서 3%로 제한된다.

열화학적 처리에 후속한 산화는 염욕내에서 뿐아니라 단순한 또는 이온화된 가스법에 의해 수행될 수 있다는 것이 확인되었다.

최종 피복은 부품을 용융왁스의 욕이 아닌 용해된 상태에서 상기 왁스를 함유하는 용매내에 침지함으로써 수행될 수 있다.

일련의 실시예는 실제산업을 대표하는 전형적인 부품에 본발명을 적용하는 것을 후술한다.

[실시예 2]

질화처리는 프랑스 특허출원 제2 171 993호와 2 271 307호에 설명된 조건에 따라서 형태가 복잡하고 각인되어 있고 편칭된 벤트 시트금속의 자동차 잠금부품에 대해 수행된다.

질화처리를 끝낸 후에 부품은 프랑스 특허출원 제2 525 637호에 설명된 조건에 따라 산화처리 된다. 왁스 함침은 백색알콜에 70g/l의 비율로 용해된 상기 왁스에 부품을 침지함으로써 술포네이트 변성 석유유도형의 왁스를 사용해서 수행된다.

이렇게 제어된 부품은 자동차 제조업자에 의해 요구되는 모든 요건 특히 백청(white rust)없이 적어도 200 시간 동안 그리고 적청(red rust)없이 적어도 400 시간 동안 염미스트에서의 내식성을 충족시키며 처리된 부품은 염 미스트에 노출되기 전에 120℃의 온도에서 1시간 동안 가열된다.

아연 또는 아연/니켈 합금을 도포한 다음에 크롬처리하는 것으로 이루어진 이런 형태의 적용에 현재까지 일반적으로 사용되는 용액은 상기의 요건을 충족시키지 못한다는 것이 발견되었다.

동시에 부품의 내식성이 개선됨에 따라, 수십회의 문의 개폐동작 후에도 잠금장치는 매우 부드럽게 작동하였고 마모가 관찰되지 않았으며 개폐동작중 몇몇 동작은 과잉응력과 충격효과를 내기에 충분히 급하게 행해졌다.

[실시예 3]

실시예 2와 동일한 조건으로 진동하는 와이퍼의 서포트이고 탄소강으로 만들어진 윈드스크린 와이퍼 샤프트를 처리하였다.

실시예 1에서와 같은 내식성에 대한 요건들이 여기서도 충족되었고 오일이 함침된 소결된 링에 대한 마찰이 매우 만족스러운 상태에서 발생되었다.

전해 니켈을 도금하는 것인 현재까지의 해결책은 두가지 결점을 나타내었다: 즉 불충분한 내식성과 부품 집합체에 해로운 날카로운 에지상의 과잉의 두꺼운 도금의 존재.

[실시예 4]

여전히 상기 실시예와 동일한 조건에서 20 CDV 5 강으로 제조되었고 나무를 30mm 드릴링하고 그 다음에 강을 태핑으로 6mm 드릴링하도록 설계된 태핑나사를 처리하였다.

종래의 침탄/퀀칭/아연 전기도금과 비교해서 조립후에 나사의 가시부분(말하자면 헤드와 관통단부)뿐만 아니라 나무와 접촉하고 강과 저촉하는 나사부분에서도 마찰계수의 상당한 감소와 내마모성의 실질적인 개선과 내식성의 명백한 향상을 발견하였다.

[실시예 5]

본 실시예는 35 CD 4강으로 제조된 트럭엘레베이터와 같은 엘레베이트 미문(tail gate)또는 포크-리프트 트럭에서 발견되는 것과 같은 힌지핀에 관한 것이다.

퀀칭/소결 열처리 후에 중크롬 아연도금을 채택하는 종래의 해결책과 비교해서 중요한 개선은 부품의 수 소 취화의 위험없이 힌지의 다이내믹한 작동에 있어서 마찰계수와 매우 우수한 내식성을 발견하였다.

[실시예 6]

본발명은 게임볼 또는 보울 특히 보씨 볼 또는 보울로 알려진 프랑스 게임 배탕고에 적용된다. 이런 볼 또는 보울은 직경면을 따라 용접된 합금강 25 CD 4로 만들어진 2개의 반구형 컵으로 제조된다. 수치에 맞게 연마한 후에 열처리하여 전체적으로 110 daN/mm^2 특성의 경도를 나타내도록 열처리한다. 그 다음에 전기 4항의 실시예와 같이 동일한 표면처리를 한다.

전문가의 의견에 따르면 이렇게 해서 얻어진 볼 또는 보울은 공식적인 챔피언전 또는 경기에 참가한 정상급 선수들에게 특히 인기가 있는 일련의 특징 즉 마찰계수와 표면 규칙성을 나타낸다. 이것들은 특히 매우 우수한 내식성, 규정에 틀림없이 부합되는 매우 낮은 마모성이 있는데, 이것은 경기에 의한 중량감소가 표시된 중량보다 15g 이상 작지않고, 손상되지 않고 충격을 견딜 수 있고 광택성 흑색인 매력적인 외관을 갖는다는 것을 의미한다.

이런 종류의 응용에 있어서, 최종 왁스칠은 경기자 자신이 계속할 수 있다는 것은 명백하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

질화, 산화 및 피복 단계를 포함하는 부품의 내식성과 마찰특성을 모두 개선시키기 위한 철계금속 부품의 처리방법에 있어서, 질화처리와 산화처리 단계 후에 조밀한 딥 서브-레이어와 기공이 많고 두께가 5 내지 $25\mu\text{m}$ 이고 직경이 0.2 내지 $3\mu\text{m}$ 범위인 관통기공을 나타내는 표면 서브-레이어로 이루어진 층을 형성하기 위한 질화 및 산화를 수행하는 단계; 및 분자량이 500 내지 10,000인 탄소질 유기화합물이고 액상에서 표면장력이 10 내지 73mN/m 이고, 액상의 왁스와 표면 레이어의 고상 사이의 접촉각이 0 내지 75° 인 소수성 왁스를 산화된 부품상에 함침시키는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 철계 금속 부품의 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 표면 서브-레이어는 고상 $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ 을 60%이상 포함하고 경도가 550 내지 650 HV 0.1 사이이고, 조도가 0.3 내지 $1.5\mu\text{CLA}$ 범위인 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 질화처리 단계를 CN^- 시아네이트 이온을 함유하는 용융염욕내에서 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 질화처리 단계를 이온화 질소분위기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 질화처리 단계를 알칼리금속 K, Na, Li의 카보네이트와 시아네이트, 즉 1 내지 35중량 %의 음이온 CO_3^{2-} , 35 내지 65중량%의 음이온 CN^- , 및 알칼리 양이온의 총중량에 있어서 알칼리금속의 중량비가 Na^+ : 25 내지 42.6%, K^+ : 42.6 내지 62.5%, Li^+ : 11.3 내지 17.1%로 필수적으로 이루어진 용융염욕에서 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 질화처리를 표면 서브-레이어 내에서 탄소함량이 3% 이하가 되도록 하기 위한 양 만큼의 선택된 탄소질 화합물의 존재하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 질화처리를 표면 서브-레이어 내에서 탄소함량이 3% 이하가 되도록 하기 위한 양 만큼의 선택된 탄소질 화합물의 존재하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 화학적 황화반응이 질화처리 단계와 동시에 수행되며, 상기 화학반응은 질화매체에 황화합물을 첨가함으로써 진행되는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 산화단계를 용융산화 알칼리염욕내에서 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 산화단계를 단순한 기체법으로 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 산화단계를 이온화 기체법으로 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 산화를 350 내지 450℃의 온도 범위에서 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 왁스 함침단계를 부품을 용융왁스에 침지함으로써 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 왁스함침단계를 용매에 용해된 왁스 용액에 부품을 침지함으로써 수행하는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 왁스는 천연왁스, 인조왁스 및 변종석유 잔유물로 이루어진 군으로 부터 선택되는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 인조왁스는 플루오르화, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에스테르왁스로 이루어진 군으로 부터 선택되는 것을 특징으로 하는 처리방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 왁스 함침단계가 금속부품을 사용하는 도중에 반복되는 것을 특징으로 하는 처리방법.