

(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2011-195947

(P2011-195947A)

(43) 公開日 平成23年10月6日(2011.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 8/26 (2006.01)	C 2 3 C 8/26	4 K 0 2 8
C 2 1 D 1/06 (2006.01)	C 2 1 D 1/06 A	
C 2 1 D 1/76 (2006.01)	C 2 1 D 1/76 G	
C 2 3 C 8/38 (2006.01)	C 2 3 C 8/38	
C 2 3 C 8/50 (2006.01)	C 2 3 C 8/50	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-73132 (P2010-73132)	(71) 出願人	510084954
(22) 出願日	平成22年3月26日 (2010. 3. 26)		ドン・エー・ユニバーシティー・リサーチ
(31) 優先権主張番号	10-2010-0023622		・ファウンデーション・フォー・インダストリー・アカデミー・コーオペレーション
(32) 優先日	平成22年3月17日 (2010. 3. 17)		大韓民国、プサン 604-714、サハ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ーグ、ハダン-2ドン、840
		(74) 代理人	100091683
			弁理士 ▲吉▼川 俊雄
		(72) 発明者	ヤン ヒー キム
			大韓民国 604-050 プサン、サハ
			ーグ、ダデードン 1552、デウー ア
			パートメント 105-1201
		Fターム (参考)	4K028 AA02 AB01 AC08 BA02 BA12

(54) 【発明の名称】 耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 傷がよく生じなくて耐摩耗性及び耐食性に優れて、色相が美麗で装飾性に優れるだけでなく、使用後素材および部品を再処理することが可能で再使用することができ、省資源が可能で製造費用を低減することができる高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 オーステナイト系ステンレス鋼で製造された素材や部品を窒化熱処理及び表面加工工程を経た後、酸化処理を実施して優れた耐食性、高い表面硬度及び多様なカラーを有する高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) オーステナイト系ステンレス鋼材に窒化熱処理を実施する段階、
(b) 窒化熱処理を実施した前記鋼材に対して表面加工工程を実施する段階、および
(c) 表面加工工程を実施した前記鋼材に対してカラー酸化被膜層を形成するための酸化熱処理を実施する段階を含むことを特徴とする高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

【請求項 2】

前記窒化熱処理はガス法、塩浴法又はプラズマ法で 300～450℃の温度範囲で 1～30 時間実施して表面に S-相の窒化層を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

10

【請求項 3】

前記表面加工工程はサンディング、ショットピーニング、バッフィング、ラッピング、ポリッシング及びベーパーショットの中で選択されたいずれか一つの方法で実施することを特徴とする請求項 1 に記載の高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

【請求項 4】

前記カラー酸化被膜層を形成するための酸化熱処理の段階は 150～600℃温度範囲の酸化性ガス雰囲気中で 10 秒～20 時間の間実施することを特徴とする請求項 1 に記載の高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

20

【請求項 5】

前記酸化性ガス雰囲気は酸素、空気、水蒸気及び二酸化窒素で構成されるグループで選択されたいずれか 1 種または 2 種以上の混合ガスであるか、またはこれらガスに窒素をさらに含むガスであることを特徴とする請求項 4 に記載の高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

【請求項 6】

前記カラーステンレス鋼材に対して、使用の後、前記表面加工工程及びカラー酸化処理を再び実施して再使用することができることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項による方法で製造される高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はオーステナイト系ステンレス鋼材及びその製造方法に係るもので、より詳しくはオーステナイト系ステンレス鋼で製造された素材や部品を窒化熱処理(nitriding)及び表面加工工程を経た後、酸化処理を実施して優れた耐食性、高い表面硬度及び多様なカラーを有する高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材及びその製造方法に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

耐食性が重要視される分野に使用されるオーステナイト系ステンレス鋼(austenitic stainless steel)はクロム 18 重量%、ニッケル 8 重量%を含有した鉄を基本にした素材として、一般的に 18-8 ステンレス鋼と呼ぶ。またこの 18-8 ステンレス鋼に 1～3 重量%の Mo を含有したオーステナイト系ステンレス鋼も汎用的に使用される。

これらオーステナイト系ステンレス鋼は S T S 304、S T S 316、S T S 310 等用途や特性によって多くの鋼種が K S に規格化されており、耐食性に優れて生活用品、家庭及び事務室用品、装身具、美容器具、食品産業及び化学産業などに広く使用されている。一方、現代社会で色相を用いて生活の中で多様な美観を作り出そうとする欲求が高まって

50

いる。

このようなステンレス鋼に対する従来のカラー形成方法は例えば次のようなものがある。

CVD法やPVD法によってステンレス鋼の表面に形成されたTi又はZrの硬質膜は硬度は高いが母材との密着力が低くて剥離が生じることができて、主に金色系統の単一色相のみが具現可能だということが短所である。また母材であるステンレス鋼に匹敵する程度の耐食性を提供することができないことも問題である。

一方、イギリスのINCO法(UKpat、275、781)はステンレス鋼を酸性Cr溶液に浸漬させてFe、Ni、Crの酸化物からなった厚さ1μm内外の酸化物層を形成してこの酸化物層によって現れる光の干渉作用によって様々な色が発現されるのに、この際形成される酸化物層の厚さは数百Å程度に過ぎないので被膜の厚さが薄くて表面硬度が低くて傷が生じやすい。

ステンレス鋼を高温の酸化性雰囲気中で酸化処理すると金色、褐色及び青色等の色相を付与することができるがこの際形成される厚さÅ程度の酸化被膜は前記INCO法と同様に傷が生じやすい。

また、前記の方法らは母材の硬度を高めることはできないので大きな荷重が作用する用途としては使用することが困難である。

一方、前記のカラー形成方法によるカラー素材は使用中にカラー酸化被膜層の剥離が発生したり又は変色される場合これを再処理して再び使用することができないので廃棄しなければならない問題もある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は前記の全ての問題点を考慮して提案されたものであり、本発明の目的は傷がよく生じなくて耐摩耗性及び耐食性に優れて、色相が美しく装飾性に優れるだけでなく、使用後素材および部品を再処理することが可能で再使用することができるので省資源が可能で製造費用を低減することができる高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

このような目的を達成するために、本発明によると、(a)オーステナイト系ステンレス鋼材に窒化熱処理を実施する段階；(b)窒化熱処理を実施した前記鋼材に対して表面加工工程を実施する段階；および(c)表面加工工程を実施した前記鋼材に対してカラー酸化被膜層を形成するための酸化熱処理を実施する段階を含むことを特徴とする高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法が提供される。

本発明で窒化熱処理ということは、ステンレス鋼材の表面に高硬度の窒素過飽和固溶体(nitrogen supersaturated solid solution)とその下部に窒素拡散層を形成するためにガス法、プラズマ法又は塩浴法で、300～450℃の温度範囲で1～30時間熱処理を実施することができ、この際ステンレス鋼材の表面に形成される窒素過飽和固溶体の相組成は好ましくはS-相(S-phase)であることを特徴とする。

前記表面加工工程は窒化熱処理の際、表面に生成された酸化物を除去して0.1～5μmRaの表面粗度を形成するためのものでサンディング、ショットピーニング、バッフィング、ラッピング、ポリッシング又はベーパーショット等を実施することができる。

前記カラー酸化被膜層の形成は表面加工を実施したステンレス鋼の素材や部品の表面に多様で美しいカラーを具現するためのもので、150～600℃の酸化性ガス雰囲気中で10秒～20時間の間維持して実施して、この際酸化性ガス雰囲気は酸素、空気、水蒸気又は二酸化窒素の中で選択されたいずれか1種もしくはこれら2種以上の混合ガスである。また、これらガスに窒素ガスを混合して使用することもできる。

【発明の効果】

【0005】

前記のようになされた本発明の高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼の素材及び部品は次のような効果を提供する。

第一、傷がよく生じなくて耐摩耗性及び耐食性に優れた素材および部品を提供することができる。

第二、色相が美麗で装飾性に優れた素材および部品を提供することができる。

第三、使用後、素材および部品を再処理して再使用することができるので省資源が可能で製造費用を低減することができる。

【発明を実施するための形態】

【0006】

まず、本発明はオーステナイト系ステンレス鋼で製造された素材や部品に対してガス法、プラズマ法又は塩浴法で300～450℃の温度範囲で1～30時間の間窒化熱処理を実施するのに、この際形成された窒素過飽和固溶体の厚さは1～30μm、硬度は1000～1800HVであり、相組成はS-相になるようにすることが望ましい。

高い耐食性を持つステンレス鋼材に対して450℃を超過する温度で窒化熱処理を実施する場合、次のような理由で耐食性が低下される。

ステンレス鋼の高い耐食性は鋼の表面に形成されているクロムの不動態皮膜によるもので、450℃超過温度範囲で窒化熱処理を実施すると鋼の表面にクロム窒化物(CrN, Cr₂N等)が析出されて、このようなクロム窒化物の近傍では鋼に固溶されたクロムの量が低下される。従って、クロム窒化物の近傍ではクロムの不動態皮膜が形成されないか又は形成される量が足りなくなる、クロム窒化物が腐食環境に対していわゆる鋭敏化現象が生じて耐食性が低下される。

従って、仮に450℃以下で窒化熱処理を行うと、表面にこのようなクロム窒化物が析出されずS-相の窒素固溶体が形成されるのにこのS-相の窒素固溶体はステンレス鋼の固有の耐食性を低下させずに1000HV以上の高い表面硬度を有する。

特に、400℃以下の温度範囲で窒化熱処理を実施して形成されたS-相は窒化熱処理を実施しない場合と類似した水準の耐食性を持つもので知られている。

S-相の特性については多くの研究があるのに、格子常数が0.378nmの面心立方体(FCC、Face Centered Cubic)であり、ここに窒素が最大22原子%固溶された窒素過飽和固溶体である。

一方、ステンレス鋼材の窒化熱処理によって耐食性が向上される理由としては、(a)ステンレス鋼の表面にて窒素の不動態皮膜の形成が促進されるからだということと(b)活性化されたステンレス鋼の表面に窒素の濃度が増加されたからだということ等を挙げられる。ところで、450℃超過温度で窒化熱処理を実施するとこのS-相の代わりにCrNが析出されて耐食性を低下する。従って、窒化熱処理は300～450℃の温度範囲で1～30時間の間実施してS-相の厚さが1～30μmになるようにすることが望ましい。

これより低温で窒化熱処理を実施すると、窒素原子の拡散速度が著しく低いので十分な厚さのS-相と窒素拡散層を得ることができず外部の高荷重を支えることができない。さらに、長時間窒化熱処理を実施すると所望の厚さのS-相と窒素拡散層を得ることができるが経済的でない。

前記窒化熱処理はガス法、プラズマ法又は塩浴法で実施することができるのに、ここで窒化熱処理ということは純粋窒化雰囲気で実施する純窒化熱処理(nitriding)と純粋窒化雰囲気に炭素を含む混合雰囲気で実施する窒化浸炭熱処理(nitrocarburizing)とを含む広義の意味で使用する。

前記窒化熱処理の工程の中ガス法による窒化熱処理は次の方法で実施することができる。

まず、窒化熱処理に先立って、窒素原子の浸透を容易にするためにフッ化処理を実施する。このフッ化処理に使用するフッ素系ガスとしてはNF₃、BF₃、CF₄、HF、SF₆、C₂F₆及びWF₆等で構成されるフッ素化合物ガスがあるのに、これらを単独もしくは混合して使用したり、もしくはここに窒素ガスを希釈して使用することもできる。

フッ化処理は窒化熱処理温度である300～450℃の熱処理炉にステンレス鋼の素材や部品を装入した後フッ素系ガス雰囲気を作り、この雰囲気下で維持して実施する。このよ

10

20

30

40

50

うなフッ素系ガス雰囲気中でステンレス鋼の素材や部品の維持時間はその形状や寸法によって適当な時間で設定するのに普通は数分～数十分の範囲内で設定する。

このフッ化処理によって、窒素原子がステンレス鋼の表面層に浸透しやすくなるのに、この理由は次のようだ。

ステンレス鋼材の表面は窒化作用を起こす窒素原子の浸透拡散を阻害する不動態皮膜が形成されている。このような不動態皮膜が形成されているステンレス鋼材を前記のようなフッ素系ガス雰囲気下で加熱すると前記不動態皮膜がフッ化膜に変換される。このフッ化膜は前記不動態皮膜に比べ窒素原子の浸透が容易なのでステンレス鋼は窒化が容易な表面状態で転移されて深くて均一な窒化層が形成され得る条件を造成する。

窒化熱処理は前記のように、フッ化処理によって窒素原子の浸透が容易な状態になったステンレス鋼を300～450℃の温度のガス窒化雰囲気で維持することによって実施される。この場合、ガス窒化雰囲気は純粋NH₃、又はNH₃と吸熱性ガス又はNH₃とCO₂の混合ガスが使用されるのに、一般的には前記ガスに窒素ガスが混合されて使用される。

10

又はアンモニアガスと炭化水素系の混合ガスを使用して窒化熱処理を実施することもできるのに、この場合炭化水素系ガスによる表面活性化の効果で前記のように窒化熱処理の前にフッ素系ガスで前処理を実施しなくてもガス窒化熱処理を実施することができる。

塩浴窒化はNaCN、KCN、NaCNO、KCNO、K₂CO₃及びNa₂CO₃等の混合溶融塩にステンレス鋼を一定の時間浸漬してCN⁻又はCNO⁻の窒化、又は窒化浸炭反応によって窒化熱処理を実施する工程である。

20

プラズマ窒化は真空チャンバー内にステンレス鋼を装入して一定の圧力まで減圧した後窒素、水素及び炭化水素などの反応ガスを所定の割合で混合して真空チャンバーに導入すると真空チャンバーの壁は陽極になって、ステンレス鋼は陰極になるように電圧を印加するとグロー放電が発生して窒化反応が進行される。

この際、反応ガスを導入する前にステンレス鋼の表面をスパッタリングで活性化させる予備処理を行うことが重要である。スパッタリングは例えば、300～450℃の温度領域で0.5～5 torr程度のArと水素の混合ガス雰囲気で行ってグロー加熱して、高温のガスイオンを金属表面に衝突させて、最表面の酸化被膜や吸着汚染層を除去する工程である。この予備処理の操作が十分ではないと、形成される窒化層が不十分であるか、または全然窒化層が形成されない場合もある。

30

前記300～450℃の温度領域で窒化熱処理を実施して形成されるS-相はステンレス鋼の固有の耐食性を低下させずに1000HV以上の高い表面硬度を有するステンレス鋼を提供する。

続いて、前記窒化熱処理を実施した素材及び部品に対して表面加工工程を実施する。

窒化熱処理の際工程によって、例えば窒化熱処理の完了の後高温で熱処理で外に取り出して空気と接触すると、空気中の酸素によってステンレス鋼の表面に酸化物が生成されるのに、このような酸化物は後述する酸化によるカラー酸化被膜層の形成に妨げになるのでこれを除去する必要がある。

また、酸化被膜の形成によるカラー具現は酸化層の表面から反射された光と酸化層を透過して母材の表面から反射された光との干渉現象によるもので、表面が粗過ぎる場合光の乱反射によって所望の美しい色相を得ることができない。

40

従って、表面加工工程でステンレス鋼の表面の酸化物を除去して表面粗度を調節するのに、この際表面加工の後の粗度は0.1～5 μm Raの範囲とすることが好ましく表面加工工程はサンディング(sanding)、ショットピーニング(shot peening)、バッフィング(buffing)、ラッピング(lapping)、ポリッシング(polishing)又はベーパーショット(vapor shot)等で実施することができる。

その次、前記表面加工工程を実施したステンレス鋼に対してカラー酸化被膜を形成するための酸化処理を実施する。

酸化によるカラー具現は酸化層の厚さによって独特のカラーを形成するもので、酸化処理は150～600℃の酸化性ガス雰囲気下で10秒～20時間の間酸化して実施すること

50

ができる。この際、使用される酸化性ガスは酸素、空気、水蒸気及び二酸化窒素を単独またはこれらを２種以上混合して使用することができる。もしくは、これらガスに窒素を含むこともできる。

酸化処理の温度が１５０℃未満であるか又は酸化処理の時間を１０秒未満にした時は酸化処理が行われないので所望のカラーを得ることができず、酸化処理の温度が６００℃より高いか又は酸化処理の時間が２０時間を超過する場合には窒化熱処理の際に形成されたＳ-相がフェライト、ＣｒＮ及びオーステナイト相で分解して耐食性が低下され硬度が急激に低くなる。

一方、低温では長時間の酸化処理で、または高温では短時間の酸化処理で同一の水準の厚さを有する酸化物層が形成されて同一のカラーを得ることができる。

即ち、高周波熱処理のように８００℃の高温で数秒～数十秒の間短時間加熱しても低温で長時間加熱した時と同一の色相を得ることができる。

前記酸化処理の際、酸化温度、時間および酸化雰囲気によって形成される酸化物層の厚さが異なることになり、(数十ないし数百Å内外)この酸化物層の厚さに相応する色相が得られる。

一方、使用中にカラー酸化被膜層の剥離または変色が発生する場合、表面加工工程で前記カラー酸化被膜層を除去して再び酸化処理を実施してカラーを付与して再使用してもよい。

本発明による高耐食性及び高硬度のカラーオーステナイト系ステンレス鋼の素材及び部品は表面硬度が高くて高荷重に耐えることができ、摩擦によって傷がよく生じないので長時間使用してもその美しい色相が維持される。且つ窒化熱処理の時形成されたＳ-相による優れた耐食性で腐食環境に曝される洗濯機部品、水栓、トイレ用品、建築内外装材及びクルーズ船舶の装飾品などに使用すればよい。

また、本発明によるカラー素材及び部品は使用中にカラー酸化被膜層の剥離が発生したり変色したりしても再使用することができるので省資源が可能で製造費用を低減することができる利点がある。

以下、本発明を実施例を通じてより具体的に説明する。

<実施例１>

ＳＴＳ３０４、ＳＴＳ３１６及びＳＴＳ３１０素材で外径３０mmφ、厚さ１mm、長さ３００mmのパイプを製作した。このパイプを４００℃で設定したピット型炉に装入して炉内の空気をＮ２で置換した後フッ素系ガス(ＮＦ₃ ８嵩%とＮ₂ ９２嵩%の混合ガス)を注入してこの状態で２０分間維持した。次いで、前記フッ素系ガスをＮ₂で置換した後４００℃の窒化性ガス(ＮＦ₃ ６０嵩%、ＣＯ₂ １０嵩%及びＮ₂ ３０嵩%)の雰囲気中で１５時間の間窒化処理をした後空冷した。

このように窒化処理をした時、ＳＴＳ３０４、ＳＴＳ３１６及びＳＴＳ３１０素材の化合物層の厚さは各々１５μm、１８μm、１４μmだったし、化合物層の硬度は各々１０１０HV、１０７０HV、１１００HVだった。且つ塩水噴霧試験で(ＫＳＤ ９５０２)耐食性を評価した結果６００時間でも発錆がなかった。

前記のような窒化処理パイプをバッフィングを実施してその表面粗度を１．２μmRaにした後４８０℃の空気雰囲気中で５時間の間維持した結果、黄金色の色相を得たし材質別の色相の差は大きくなかった。

<実施例２>

ＳＴＳ３０４及びＳＴＳ３１６素材で厚さ５mm、直径２０mmの円盤形状の試験片を製作してプラズマ窒化を実施した。プラズマ窒化の条件はＮ₂ ８０嵩%とＨ₂ ２０嵩%の混合ガスを導入して５torrで減圧して試験片は陰極にして約５００Vを印加して、グロー放電状態で１３時間の間実施することにした。この際、試験片の温度は３９０℃として、窒化処理の後高真空下で常温まで炉冷した。

前記のようにプラズマ窒化を実施した時、化合物層の厚さはＳＴＳ３０４及びＳＴＳ３１６に対して各々１２μm、１４μmだったし化合物層の硬度は各々１０２０HV、１２００HVだった。これを塩水噴霧試験で(ＫＳＤ ９５０２)耐食性を評価した結果６００

10

20

30

40

50

時間でも発錆がなかった。

この試片を表面粗度が $0.9\ \mu\text{mRa}$ になるようにポリッシングした後、 450°C の酸素50 嵩%と空気50 嵩%の混合ガス雰囲気中で5時間の間酸化処理した結果、金色の色相を得た。

<実施例3>

S T S 3 1 6 及び S T S 3 1 0 で製造された直径 11mm のボールに対して塩浴室化を実施した。塩浴室化は 450°C で維持される NaCN 45重量%、 Na_2CO_3 45重量%及び $(\text{NaK})_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 15重量%で構成される混合熔融塩に8時間の間浸漬する方法で実施した。このように塩浴室化を実施した時化合物層の厚さはS T S 3 1 6 及び S T S 3 1 0 に対して各々 $22\ \mu\text{m}$ 、 $19\ \mu\text{m}$ だったし、化合物層の硬度は二つの素材が全て1000HV程度だった。

この後、この塩浴室化されたボールに対してバレル研磨を実施した。バレル研磨の条件はボール100個に対して水500cc、直径 3mm の研磨石800cc及びコンパウンド30ccの割合で混合した混合液に浸して回転数は200prmとして20分間遠心バレルを実施することにした。

この研磨されたボールを 500°C の酸素60 嵩%と窒素40 嵩%の混合ガス雰囲気中で5時間の間酸化を実施した結果金色の色相を得たし、塩水噴霧試験で耐食性を評価した結果700時間後にも発錆がなかった。

以上のように、本発明はたとえ限定された実施例によって説明されたが、本発明が属する技術分野における通常の知識を持つ者により本発明の技術思想と下記に記載される特許請求範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能である。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
<i>C 2 3 C</i>	<i>8/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i>	<i>8/14</i>	
<i>B 2 4 C</i>	<i>1/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 4 C</i>	<i>1/10</i>	A
<i>C 2 3 C</i>	<i>8/34</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i>	<i>8/34</i>	
<i>C 2 3 C</i>	<i>8/16</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i>	<i>8/16</i>	