



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월10일
(11) 등록번호 10-2466065
(24) 등록일자 2022년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 8/02 (2006.01) C23C 8/22 (2006.01)
C23C 8/26 (2006.01) C23C 8/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 8/02 (2013.01)
C23C 8/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7005436
(22) 출원일자(국제) 2015년07월30일
심사청구일자 2020년07월24일
(85) 번역문제출일자 2017년02월24일
(65) 공개번호 10-2017-0037646
(43) 공개일자 2017년04월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/042785
(87) 국제공개번호 WO 2016/019088
국제공개일자 2016년02월04일
(30) 우선권주장
62/031,338 2014년07월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US04844949 A*
US05443662 A
US20120111456 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스와겔로크 컴패니
미국 오하이오주 44139-3492 솔론 솔론 로드
29500
케이스 웨스턴 리저브 유니버시티
미국 44106 오하이오주 클리블랜드 유클리드 애비뉴
10900
(72) 발명자
윌리엄 피터 씨
미국 오하이오주 44121 클리블랜드 헤이즈 에디슨
로드 3495
막스 스티븐 브이
미국 오하이오주 44118 유니버시티 헤이즈 사우스
벨보어 블르바드 2439
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 이철환

(54) 발명의 명칭 자가 부동태화 금속의 향상된 활성화

(57) 요약

이전의 금속 성형 공정의 결과로서 베일비층(Beilby layer)을 형성하는 하나 이상의 표면 영역을 갖는 자가 부동태화 금속(self passivating metal)으로 이루어진 공작물은 무산소 질소 할로겐화물 염을 가열함으로써 생성된 증기에 공작물을 노출시킴으로써 후속 저온 가스 경화를 위해 활성화된다.

(52) CPC특허분류

C23C 8/26 (2013.01)

C23C 8/32 (2013.01)

(72) 발명자

언스트 프랭크

미국 오하이오주 44118 클리브랜드 헤이츠 코리돈
로드 3074

아가포노바 안나 브이

미국 오하이오주 44122 비치우드 세다뷰 드라이브
2184

명세서

청구범위

청구항 1

이전의 금속 성형 공정의 결과로서 베일비층(Beilby layer)을 형성하는 하나 이상의 표면 영역을 갖는, 자가 부동태화 금속(self passivating metal)으로 이루어진 공작물을, 후속 저온 침탄, 침질탄화 또는 질화 처리를 위해 활성화하는 프로세스로서:

상기 공작물을, 무산소 질소 할로겐화물 염을 증기로 전환하기 위한 온도로 무산소 질소 할로겐화물 염을 가열함으로써 생성된 증기와 접촉하게 노출시키는 단계

를 포함하며, 상기 공작물은 탄화물 석출물의 형성을 방지하기 위해 550°C 이하의 온도에서 상기 공작물을 활성화하기 위한 시간 동안 상기 증기에 노출시키는 것인 프로세스.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 무산소 질소 할로겐화물 염은, (1) 그 무산소 질소 할로겐화물 염에 상온에서 물에 대해 적어도 5몰/리터의 용해도를 제공하는 할로겐화물 음이온을 포함하고, (2) 적어도 하나의 질소 원자를 함유하고, (3) 산소를 함유하지 않으며, 그리고 (4) 대기압에서 350°C의 온도로 가열될 때에 기화하는 이온성 화합물을 포함하는 것인 프로세스.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 무산소 질소 할로겐화물 염은, 염화암모늄, 불화 암모늄, 염화 구아니디늄, 불화 구아니디늄, 염화 피리디늄, 불화 피리디늄 또는 그 혼합물을 포함하는 것인 프로세스.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 무산소 질소 할로겐화물 염은, 염화암모늄, 염화 구아니디늄 또는 그 혼합물을 포함하는 것인 프로세스.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 무산소 질소 할로겐화물 염은 염화암모늄을 포함하는 것인 프로세스.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 무산소 질소 할로겐화물 염은 염화 구아니디늄을 포함하는 것인 프로세스.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 공작물은 스테인리스강으로 이루어지는 것인 프로세스.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 스테인리스강은 AISI 316 스테인리스강으로 이루어지는 것인 프로세스.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 공작물과 상기 무산소 질소 할로겐화물 염은 폐쇄 시스템에서 함께 가열되는 것인 프로세스.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 공작물은 질소 원자가 그 공작물의 표면 내로 확산하게 하는 시간 및 온도 조건 하에서 상기 증기에 노출되어, 질화물 석출물의 형성 없이 공작물을 질화 처리하는 것인 프로세스.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 무산소 질소 할로겐화물 염은 탄소를 함유하며, 상기 공작물은 질소 원자와 탄소 원자 모두가 그 공작물의 표면 내로 확산하게 하는 시간 및 온도 조건 하에서 상기 증기에 노출되어, 질화물 석출물 또는 탄화물 석출물의 형성 없이 공작물을 침질탄화 처리하는 것인 프로세스.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 공작물을 증기와 접촉하게 노출시키는 단계와 동시에 또는 그 이후에, 상기 공작물이 저온 침탄 처리, 저온 질화 처리 및 저온 침질탄화 처리로 이루어진 군으로부터 선택된 저온 가스 경화 처리를 받게 하여, 질화물 또는 탄화물 석출물의 형성 없이 상기 공작물의 표면에 경화된 표면층을 형성하는 단계를 더 포함하며, 상기 저온 가스 경화 처리는 상기 공작물을 상기 증기와는 다른 추가적인 가스와 접촉시킴으로써 수행되며, 상기 추가적인 가스는 질화를 위한 질소 원자를 생성하도록 분해될 수 있는 화합물, 침탄을 위한 탄소 원자를 생성하도록 분해될 수 있는 화합물, 및 침질탄화를 위한 질소 및 탄소 원자 모두를 생성하도록 분해될 수 있는 화합물 중 적어도 하나를 함유하는 것인 프로세스.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 공작물은 그 공작물이 활성화된 후에만 상기 추가적인 가스와 접촉하는 것인 프로세스.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 공작물이 활성화된 후에 그 공작물을 대기중 산소에 노출시키는 것을 더 포함하는 것인 프로세스.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 무산소 질소 할로겐화물 염은 염화물인 것인 프로세스.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 공작물의 활성화는 활성화용 노에서 수행되며, 상기 활성화용 노와는 다른 열처리용 노에서 상기 저온 가스 경화가 이루어지며, 상기 공작물은 상기 활성화용 노와 상기 열처리용 노 간에 운반되는 중에 대기중 산소에 노출되는 것인 프로세스.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 무산소 질소 할로겐화물 염은 염화물인 것인 프로세스.

청구항 18

프로세스로서:

무산소 할로겐화물 염을 가열하여 증기를 생성하는 단계; 및

자가 부동태화 금속으로 이루어지고 표면의 적어도 일부분 상에 베일비층을 갖는 공작물을 상기 증기에 노출시키는 단계로서,

노출 온도는 상기 공작물에 탄화물 석출물의 형성을 방지하기 위해 550°C 이하이며,

상기 노출은 질화 및 침질탄화를 위해 상기 공작물을 활성화시키도록

상기 공작물을 상기 증기에 노출시키는 단계; 및

상기 공작물이 활성화된 동안 상기 공작물을 질화 또는 침질탄화시키는 단계

를 포함하는 프로세스.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 질화 또는 침질탄화시키는 단계는 상기 무산소 할로겐화물 염과는 상이한 질소 함유 화합물로부터 얻어진 가스와 상기 공작물을 접촉시키는 것을 포함하는 것인 프로세스.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 질소 함유 화합물로부터 얻어진 가스와 상기 공작물을 접촉시키는 것은 상기 활성화 중에 이루어지는 것인 프로세스.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 질소 함유 화합물로부터 얻어진 가스와 상기 공작물을 접촉시키는 것은 상기 활성화가 시작할 때에 이루어지는 것인 프로세스.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 노출시키는 단계는, 상기 질소 함유 화합물로부터 얻어진 가스와 상기 공작물을 접촉시키는 것과 동시에 이루어지는 것인 프로세스.

청구항 23

제19항에 있어서, 상기 질소 함유 화합물로부터 얻어진 가스와 상기 공작물을 접촉시키는 것은 상기 노출 후에 이루어지는 것인 프로세스.

청구항 24

제19항에 있어서, 상기 질소 함유 화합물은, N/C 화합물, 적어도 하나의 질소-탄소 결합 및 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물을 포함하며,

상기 1종 이상의 화합물은, 1기압 25℃에서 고체 또는 액체인 것인 프로세스.

청구항 25

프로세스로서:

무산소 할로젠화물 염을 가열하여 증기를 생성하는 단계; 및

자가 부동태화 금속으로 이루어지고 표면의 적어도 일부분 상에 베일비층을 갖는 공작물을 상기 증기에 노출시키는 단계로서,

노출 온도는 상기 공작물에 탄화물 석출물의 형성을 방지하기 위해 550℃ 이하이며,

상기 노출은 질화 및 침질탄화를 위해 상기 공작물을 활성화시키도록

상기 공작물을 상기 증기에 노출시키는 단계; 및

상기 활성화와 동시에 상기 공작물을 질화 또는 침질탄화시키는 단계를 포함하는 프로세스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 우선권 주장하는 2014년 7월 31일자로 출원한 특허 가출원번호 제62/031,338호의 이익을 청구하며, 그 전체 개시 내용은 본 명세서에 참조로 인용한다.

배경 기술

[0003] **종래의 침탄 처리**

[0004] 종래의 (고온) 침탄 처리는 성형된 금속 물품의 표면 경도를 향상시키기 위해 널리 이용되고 있는 산업 프로세스이다("케이스 하드닝(case hardening)"). 통상의 상업적 프로세스에서, 공작물을 고온(예를 들면, 1,000℃ 이상)의 탄소 함유 가스와 접촉시키고, 이에 의해 가스의 분해에 의해 유리된 탄소 원자가 공작물 표면 내로 확산한다. 경화는 확산된 탄소 원자와 공작물 내의 하나 이상의 금속이 반응하여, 별도의 화학적 화합물, 즉 탄화물을 형성하고, 이어서 그 탄화물을 공작물 표면을 형성하는 금속 매트릭스 내에 별개의 극도로 경도가 높은 결정질 입자로서 석출시킴으로써 이루어진다. Stickels의 "Gas Carburizing"(pp 312-324, Volume 4, ASM

Handbook, © 1991, ASM International) 참조.

- [0005] 스테인리스강은 대기에 노출되자마자 즉시 크롬 산화물의 불투과성 층을 형성하기 때문에 내식성을 갖는다. 그 강은 자가 부동태화(self-passivating)한다고 한다.
- [0006] 스테인리스강이 통상적으로 침탄 처리될 때, 그 강의 크롬 함량이 표면 경화를 담당하는 탄화물 석출물의 형성을 통해 국부적으로 고갈된다. 그 결과, 표면에 보호 크롬 산화물을 형성하도록 크롬 탄화물 석출물을 바로 접하게 둘러싸는 표면 부근 영역의 크롬이 불충분하다. 그 강의 내부식성이 손상되기 때문에, 스테인리스강은 종래의 (고ds) 침탄 처리에 의해서는 거의 표면 경화 처리되지 않는다.
- [0007] **저온 침탄 처리**
- [0008] 1980년대 중반에, 스테인리스강을 표면 경화 처리하는 기법이 개발되었는데, 그 경우, 공작물을 통상 550℃ 이하의 저온의 탄소 함유 가스와 접촉시킨다. 그러한 온도에서, 침탄 처리가 너무 오래 지속되지 않는다고 하면, 가스의 분해로 유리된 탄소 원자가 탄화물 석출물을 형성하는 일 없이 공작물 표면 내로 통상 20 내지 50 μm의 깊이까지 확산된다. 그럼에도, 비정상하게 경도가 높은 표면(표면층)이 얻어진다. 탄화물 석출물이 생성되지 않기 때문에, 그 강의 내부식성은 손상되지 않고, 심지어 개선된다. "저온 침탄 처리"로 불리는 그러한 기법은 US 5,556,483, US 5,593,510, US 5,792,282, US 6,165,597, EPO 0787817, JP9-14019 (공개9-268364) 및 JP9-71853(공개9-71853)을 비롯한 다수의 문헌에 기술되어 있다.
- [0009] **질화 및 침탄질화 처리**
- [0010] 침탄 처리에 추가하여, 질화 및 침탄질화처리가 다양한 금속의 표면 경화에 이용될 수 있다. 질화 처리는, 표면 경화를 위한 탄소 원자를 생성하도록 분해되는 탄소 함유 가스를 이용하는 대신에, 표면 경화를 위한 질소 원자를 생성하도록 분해되는 질소 함유 가스를 이용한다는 점을 제외하면, 본질적으로 침탄 처리와 동일한 방식으로 작용한다.
- [0011] 하지만, 침탄 처리와 마찬가지로, 질화 처리가 고온에서 금속 냉각(rapid quenching) 없이 달성된다면, 경화는 확산 원자의 별개의 화합물, 즉 질화물의 형성 및 석출을 통해 이루어진다. 한편, 질화 처리가 저온에서 플라즈마 없이 달성된다면, 경화는 금속의 결정격자 내로 확산된 질소 원자에 의해 금속의 결정격자 상에 가해지는 응력을 통해 석출물의 형성 없이 이루어진다. 침탄 처리의 경우와 같이, 스테인리스강은 그 강 내의 크롬이 확산 질소 원자와 반응하여 질화물을 형성하게 할 때에 그 강의 고유의 내부식성을 잃기 때문에 통상 종래의 (고온) 또는 플라즈마 질화 처리에 의해 질화 처리되지 않는다.
- [0012] 침탄질화 처리에 있어서, 공작물은 질소 및 탄소 함유 가스 모두에 노출되고, 이에 의해 질소 원자와 탄소 원자 모두가 표면 경화를 위해 공작물 내로 확산된다. 침탄 및 질화 처리와 마찬가지로, 침탄질화 처리는, 질화물 및 탄화물 석출물의 형성을 통해 경화가 이루어지는 고온에서 달성될 수 있거나, 금속의 결정격자 내로 확산한 침입형(interstitially) 용해 질소 및 탄소 원자에 의해 금속의 결정격자에 생성되는 급격하게 국부적인 응력장(stress field)을 통해 경화가 이루어지는 저온에서 달성할 수 있다. 편의상, 그러한 3가지 프로세스 모두, 즉 침탄 처리, 질화 처리 및 침탄질화 처리 모두를 본 개시에서는 포괄적으로 "저온 표면 경화" 또는 "저온 표면 경화 프로세스"로서 부른다.
- [0013] **활성화(Activation)**
- [0014] 저온 표면 경화에 수반되는 온도가 너무 낮기 때문에, 탄소 및/또는 질소 원자는 스테인리스강의 크롬 산화물 보호 코팅을 뚫고 들어가지 못할 것이다. 따라서, 그러한 금속의 저온 표면 경화는 그 단계보다 앞서 활성화("탈부동태화(depassivation)") 단계를 통상 먼저 수행하는데, 그 단계에서는 공작물을 200 내지 400℃의 고온에서 HF, HCl, NF₃, F₂ 또는 Cl₂ 등의 할로젠 함유 가스와 접촉시켜, 강의 산화물 보호 코팅이 탄소 및/또는 질소 원자의 통과에 대해 투과성을 갖게 하고 있다.
- [0015] 본 명세서에서 참조로 그 개시 내용을 인용하는 Somers 등의 WO 2006/136166(US 8,784,576)에서는 스테인리스강의 저온 침탄 처리를 위한 수정된 프로세스를 개시하고 있는데, 이 경우 아세틸렌이 침탄 가스 내의 활성화 성분으로서 이용, 즉 침탄 프로세스를 위한 탄소 원자를 공급하는 소스 화합물로서 이용된다. 그 문헌에 나타난 바와 같이, 할로젠 함유 가스를 이용하는 별도의 활성화 단계는 아세틸렌 소스 화합물이 강을 탈부동태화시키기에 충분한 반응성을 갖기 때문에 불필요하다. 따라서, 그 문헌의 침탄 처리 기법은 자가 활성화(self-activating)로서 간주될 수 있다.

[0016] 본 명세서에서 참조로 그 개시 내용을 인용하는 Christiansen 등의 WO 2011/009463(US 8,845,823)에서는 스테인리스강을 침질탄화 처리하기 위한 유사한 수정된 프로세스를 개시하고 있는데, 이 경우 요소, 포름아미드 등의 "N/C 화합물"이 침질탄화 프로세스를 위해 필요한 질소 및 탄소 원자를 공급하는 소스 화합물로서 이용된다. 그 문헌의 기법도 역시 할로겐 함유 가스를 이용한 별도의 활성화 단계가 불필요하다고 할 수 있기 때문에 자가 활성화로서 간주될 수 있다.

[0017] **표면 준비 및 베일비층(Beilby Layer)**

[0018] 저온 표면 경화는 흔히 복잡한 형상을 갖는 공작물에 대해 행해진다. 그러한 형상을 만들어내기 위해, 절삭 단계(예를 들면, 소잉, 스크래핑, 머시닝) 및/또는 단련 처리 단계(wrought processing step)(예를 들면, 단조, 인발, 굽힘 등)의 몇몇 형태의 금속 성형 공정이 통상 요구된다. 그러한 단계의 결과로, 결정 조직에서의 구조적 결함은 물론 윤활유, 수분, 산소 등의 오염물이 종종 금속의 표면 부근 영역으로 도입된다. 그 결과, 복잡한 형상을 갖는 대부분의 공작물에서, 소성 변형에 의해 유발된 필요 이상으로 미세한 결정립 조직과 상당한 오염 수준을 갖는 결함이 많은 표면층을 통상 생성한다. 두께가 2.5 μ m에 이를 수 있고 베일비층(Beilby layer)으로서 알려진 그 층은 스테인리스강 및 기타 자가 부동태화 금속의 응집성 크롬 산화물 보호층 또는 기타 부동태화층 바로 아래에서 형성된다.

[0019] 상기한 바와 같이, 저온 표면 경화를 위해 스테인리스강을 활성화시키는 전통적인 방법은 할로겐 함유 가스와의 접촉에 의해서이다. 이러한 활성화 기법은 본질적으로 베일비층에 의해 영향을 받지 않는다.

[0020] 하지만, 이러한 점은 아세틸렌 또는 "N/C 화합물"과의 접촉에 의해 공작물이 활성화되는 Somers 등과 Christiansen 등의 상기한 문헌에서 개시하는 자가 활성화 기법에 대해서도 그렇다고 할 수는 없다. 오히려, 복잡한 형상의 스테인리스강 공작물이 표면 경화를 시작하기 전에 베일비층을 제거하기 위해 전해 연마, 기계적 폴리싱, 화학적 에칭 등에 의해 표면 처리되지 않는다면, 그 문헌들의 자가 활성화 표면 경화 기법은 전혀 효과가 없거나, 다소 효과가 있다하더라도 기껏해야 표면 영역들 간에 불규칙하고 일관성 없는 결과를 생성하는 것을 경험하였다. 따라서, 현실적 문제로서, 그 자가 활성화 표면 경화 기법들은 먼저 베일비층을 제거하기 위해 공작물을 전처리하지 않는다면 복잡한 형상의 스테인리스강 공작물에 이용될 수 없다.

발명의 내용

[0021] 본 발명에 따르면, 종래의 공지의 자가 활성화 저온 표면 경화 프로세스에 있어서의 이전의 금속 성형 공정에서 비롯된 베일비층을 갖는 자가 부동태화 금속에 실시될 때의 문제점은, 공작물을 활성화시킬 뿐만 아니라 저온 표면 경화를 위해 필요한 질소 원자와 선택적으로 탄소 원자를 공급하는 소스 화합물로서 무산소 질소 할로겐화물 염을 선택함으로써 극복할 수 있는 것으로 확인되었다.

[0022] 특히, 본 발명에 따르면, 저온 질화 및 저온 침질탄화 처리는, 질화를 위한 질소 원자(침질탄화를 위해서는 탄소 원자도 함께)를 공급하는 데에 이용되는 소스 화합물이 무산소 질소 할로겐화물 염이라면, 질화 또는 침질탄화 처리될 공작물이 이전의 금속 성형 공정에서 비롯된 베일비층을 갖는 자가 부동태화 금속으로 이루어지더라도 자가 활성화가 이루어질 수 있는 것으로 확인되었다.

[0023] 따라서, 본 발명은 하나의 실시예에서, 이전의 금속 성형 공정의 결과로서 베일비층을 포함하는 하나 이상의 표면 영역을 갖는 자가 부동태화 금속으로 이루어진 공작물을, 후속 저온 침탄, 침질탄화 또는 질화 처리를 위해 활성화하는 프로세스를 제공하되, 이 프로세스는 그 공작물을, 무산소 질소 할로겐화물 염을 증기로 전환하기에 충분히 높은 온도로 무산소 질소 할로겐화물 염을 가열함으로써 생성된 증기와 접촉하게 노출시키는 것을 포함하며, 그 공작물은 질화물 및/또는 탄화물 석출물을 형성하는 온도보다 낮은 활성화 온도에서 공작물을 활성화하기에 충분한 시간 동안 그 증기에 노출된다.

[0024] 게다가, 다른 실시예에서, 본 발명은, 이전의 금속 성형 공정의 결과로서 베일비층을 형성하는 하나 이상의 표면 영역을 갖고 자가 부동태화 금속으로 이루어진 공작물을 동시에 활성화시키고 질화 처리하는 프로세스를 제공한다. 이 프로세스는 그 공작물을, 무산소 질소 할로겐화물 염을 증기로 전환하기에 충분히 높은 온도로 무산소 질소 할로겐화물 염을 가열함으로써 생성된 증기와 접촉하게 노출시키는 것을 포함하며, 그 공작물은 질소 원자가 공작물의 표면 내로 확산하게 하기에는 충분히 높지만 질화물 석출물을 형성하는 온도보다는 낮은 질화 온도에서 그 증기에 노출시키며, 이에 의해 질화물 석출물의 형성 없이 공작물을 질화 처리한다.

[0025] 또 다른 실시예에서, 본 발명은, 이전의 금속 성형 공정의 결과로서 베일비층을 형성하는 하나 이상의 표면 영역을 갖고 자가 부동태화 금속으로 이루어진 공작물을 동시에 활성화시키고 침질탄화 처리하는 프로세스를 제공

하되, 이 프로세스는 그 공작물을, 탄소 함유 무산소 질소 할로겐화물 염을 증기로 전환하기에 충분히 높은 온도로 탄소 함유 무산소 질소 할로겐화물 염을 가열함으로써 생성된 증기와 접촉하게 노출시키는 것을 포함하며, 그 공작물은 질소 및 탄소 원자가 공작물의 표면 내로 확산하게 하기에는 충분히 높지만 질화물 석출물 또는 탄화물 석출물을 형성하는 온도보다는 낮은 침탄질화 온도에서 그 증기에 노출시키며, 이에 의해 질화물 또는 탄화물 석출물의 형성 없이 공작물을 침탄질화 처리한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 정의 및 용어

[0027] 상기한 바와 같이, 전통적(고온) 표면 경화와 1980년대 중반에 처음으로 개발된 새로운 저온 표면 경화 간의 근본적인 차이는 전통적(고온) 표면 경화에서는 경화가 경화되는 금속의 표면에 탄화물 및/또는 질화물 석출물의 형성의 결과로서 이루어진다는 점이다. 반면, 저온 표면 경화에서는 경화가 금속의 표면 내로 확산된 탄소 및/또는 질소 원자의 결과로서 금속의 표면에서의 금속의 결정격자에 가해지는 응력의 결과로서 이루어진다. 전통적(고온) 표면 경화 처리에서 표면 경화를 담당하는 탄화물 및/또는 질화물 석출물이 저온 침탄 처리에 의해 표면 경화된 스테인리스강에서 발견되지 않으며, 또한, 저온 표면 경화는 스테인리스강의 내부식성에 악영향을 미치지 않기 때문에, 저온 침탄 처리에서 표면 경화가 강의 (오스테나이트) 결정 조직 내로 확산된 침입형 용해 탄소 및/또는 질소 원자에 의해 생성된 급격한 국부적 응력장의 결과로서만 발생한다는 것은 독창적인 생각이었다.

[0028] 하지만, 최근의 보다 수준 높은 분석 연구에서는 그 체적의 일부 또는 전부가 페라이트상으로 이루어진 합금에 대해 저온 표면 경화가 수행되는 경우, 몇몇 형태의 종래에 알려지지 않은 질화물 및/또는 탄화물 석출물이 페라이트상 내에 소량으로 형성될 수 있는 것으로 드러났다. 구체적으로, 최근의 분석 연구에서는 대체로 페라이트상 조직을 나타내는 AISI 400계열의 스테인리스강에서 그 합금이 저온 표면 경화될 때에 이전에 알려지지 않았던 소량의 질화물 및/또는 탄화물이 석출할 수 있다고 제시하고 있다. 마찬가지로, 최근의 분석 연구에서는 페라이트상과 오스테나이트상 모두를 함유하는 듀플렉스 스테인리스강에서 저온 표면 경화될 때에 이전에 알려지지 않았던 소량의 질화물 및/또는 탄화물이 그 강의 페라이트상 내에 석출할 수 있다고 제시하고 있다. 이전에 알려지지 않았던 새로이 발견된 질화물 및/또는 탄화물 석출물의 정확한 성질은 여전히 알려져 있지 않지만, 그러한 "준평형(para-equilibrium)" 석출물을 바로 접하게 둘러싸는 페라이트 매트릭스에서는 그 크롬 함량이 고갈되지 않는다는 점이 알려졌다. 그 결과, 내부식성을 담당하는 크롬이 금속에 걸쳐 균일하게 분포된 채로 유지되기 때문에 그 스테인리스강의 내부식성이 손상되지 않은 채로 유지된다.

[0029] 따라서, 본 개시를 위해, "본질적으로 질화물 및/또는 탄화물 석출물이 없는" 공작물 표면층, "질화물 및/또는 탄화물 석출물의 형성 없이" 표면 경화된 공작물, 또는 "질화물 및/또는 탄화물 석출물이 형성되는 온도보다 낮은 온도"라고 언급하고 경우, 이는 전통적(고온) 표면 경화 프로세스에서 표면 경화를 담당하는 한편, 그 석출물을 바로 접하게 둘러싸는 금속 매트릭스에서 크롬 함량의 고갈의 결과로서 내부식성을 손실시키기에 충분한 크롬 함량을 갖는 형태의 질화물 및/또는 탄화물 석출물을 지칭한다는 점을 이해해야 할 것이다. 그러한 언급은 AISA 400 스테인리스강, 듀플렉스 스테인리스강 및 기타 유사한 합금의 페라이트상에서 소량으로 형성될 수 있는 이전에 알려지지 않았던 새로이 발견된 질화물 및/또는 탄화물 석출물을 지칭하는 것은 아니다.

[0030] 합금

[0031] 본 발명은 질소 및 탄소 원자의 통과에 대해 투과성이 없는 응집성의 고크롬 산화물 보호층을 공기에 대한 노출 시에 형성하는 의미에서 자가 부동태화하는 임의의 금속 또는 금속 합금에 실행될 수 있다. 그러한 금속 합금은 공지되어 있고 예를 들면 저온 표면 경화 프로세스에 관한 이전의 특허 문헌에 기술되어 있으며, 그 예로는 US 5,792,282, US 6,093,303, US 6,547,888, EPO 0787817 및 일본 특허 문헌 9-14019(공개9-268364)가 있다.

[0032] 특히 중요한 합금은 스테인리스강, 즉 5 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 40중량%의 니켈과, 공기에 노출될 때에 표면에 크롬 산화물의 보호층을 형성하기에 충분한 크롬, 통상은 약 10% 이상의 크롬을 함유하는 강이다. 바람직한 스테인리스강은 10 내지 40중량%의 Ni과 10 내지 35중량%의 Cr을 함유한다. 보다 바람직하게는 AISI 301, 303, 304, 309, 310, 316, 316L, 317, 317L, 321, 347, CF8M, CF3M, 254SMO, A286 및 AL6XN 스테인리스강 등의 AISI 300 계열의 강이다. AISI 400 계열 스테인리스강, 특히 Alloy 410, Alloy 416 및 Alloy 440C도 특히 중요하다.

[0033] 본 발명에 의해 처리될 수 있는 다른 종류의 합금으로는 공기에 노출될 때에 응집성 크롬 산화물의 보호층을 형성하기에 충분한 크롬, 통상의 약 10% 이상의 크롬을 역시 함유하는, 니켈계, 코발트계, 및 망간계 합금이

있다. 니켈계 합금의 예로는 몇 가지 예를 들자면 Alloy 600, Alloy 625, Alloy 825, Alloy C-22, Alloy C-276, Alloy 20 Cb 및 Alloy 718이 포함된다. 그러한 코발트계 합금의 예로는 MP35N 및 Biodur CMM을 포함한다. 그러한 망간계 합금의 예로는 AISI 201, AISI 203EZ 및 Biodur 108을 포함한다.

[0034] 본 발명이 실행될 수 있는 또 다른 종류의 합금으로는 티타늄계 합금이 있다. 야금 분야에서 잘 알려진 바와 같이, 그 합금은 질소 및 탄소 원자의 통과에 대해 불투과성인 응집성의 티타늄 산화물 보호 코팅을 공기에 대한 노출시에 형성한다. 그러한 티타늄계 합금의 특징으로는 Grade 2, Grade 4 및 Ti 6-4 (Grade 5)를 포함한다.

[0035] 본 발명에 따라 처리되는 금속의 특정 상은, 본 발명이 오스테나이트, 페라이트, 마르텐사이트, 듀플렉스(예를 들면, 오스테나이트/페라이트) 등을 비롯하여 이들에 한정되지 않는 임의의 상 조직의 금속에 실시될 수 있다는 의미에서 중요하지 않다.

[0036] **무산소 질소 할로겐화물 염을 이용한 활성화**

[0037] 본 발명에 따르면, 자가 부동태화 금속으로 이루어지고 그 적어도 하나의 표면 영역에 베일비층을 갖도록 복잡한 형상을 갖는 공작물이 동시 및/또는 후속 저온 표면 경화를 위해 무산소 질소 할로겐화물 염을 가열함으로써 생성된 증기와 공작물을 접촉시킴으로써 활성화(즉, 탈부동태화)될 수 있다. 놀랍게도, 그러한 증기는 표면 경화를 위해 질소 원자와 선택적인 탄소 원자를 공급함과 아울러, 자가 부동태화 금속의 표면을 상당한 베일비층의 존재에도 불구하고 용이하게 활성화시키는 효력을 갖는다는 점을 발견하였다. 또한, 매우 놀랍게도, 본 발명자들은 그러한 식으로 활성화된 공작물은 종래에 가능하였던 것보다 훨씬 짧은 시간에 표면 경화될 수 있다는 점을 발견하였다. 예를 들면, 활성화 및 이에 후속한 저온 표면 경화를 위한 종래의 프로세스에서 적절한 케이스(표면 경화된 층)를 달성하는 데에 24 내지 48시간이 걸린 반면, 활성화 및 이에 후속한 저온 표면 경화를 위한 본 발명의 프로세스는 2시간만큼 작은 시간에 상응하는 케이스를 달성할 수 있다.

[0038] 이론에 의해 한정하고자 하는 것은 아니지만, 무산소 질소 할로겐화물 염은 공작물 표면과의 접촉 전에 및/또는 그 접촉의 결과로서 분해되어 할로겐화물 이온과 질소 이온 모두를 생성하는 것으로 여겨진다. 할로겐화물 이온은 공작물 표면을 효과적으로 활성화시키는 것으로 여겨지는 반면, 질소 이온은 공작물 표면 내로 확산되어 저온 질화를 통해 그 표면을 경화시키는 것으로 여겨진다. 무산소 질소 할로겐화물 염이 탄소도 함유하는 경우, 무산소 질소 할로겐화물 염이 분해될 때에 탄소 원자도 유리되며, 그 탄소 원자도 질소 원자와 함께 공작물 표면 내로 확산된다. 이 경우, 공작물의 표면은 저온 침탄질화를 통해 경화된다.

[0039] 따라서, 무산소 질소 할로겐화물 염이 본 발명에 따른 활성화에 이용되는 경우, 활성화에 이용되는 무산소 질소 할로겐화물 염이 질화에 필요한 질소 원자를 공급할 것이기 때문에 질화 프로세스를 위해 추가적인 질소 함유 화합물을 공급할 필요가 없다는 의미에서 활성화와 질화가 동시에 이루어진다는 점을 이해할 것이다. 마찬가지로, 탄소 함유 무산소 질소 할로겐화물 염이 본 발명에 따른 활성화에 이용되는 경우, 탄소 함유 무산소 질소 할로겐화물 염이 침탄질화에 필요한 질소 및 탄소 원자를 공급할 것이기 때문에 침탄질화 프로세스를 위해 질소와 탄소를 모두 함유하는 추가적인 화합물 또는 화합물들을 공급할 필요가 없다는 의미에서 활성화와 침탄질화가 동시에 이루어진다.

[0040] 한편, 무산소 질소 할로겐화물 염의 결과로서 발생하는 질화, 침탄, 및 침탄질화를 증진시키길 원한다면, 질화를 위한 질소 원자를 생성하도록 분해될 수 있는 추가적인 질소 함유 화합물, 침탄을 위한 탄소 원자를 생성하도록 분해될 수 있는 추가적인 탄소 함유 화합물, 침탄질화를 위한 질소 및 탄소 원자 모두를 생성하도록 분해될 수 있는 탄소 및 질소 원자 모두를 함유하는 화합물 또는 이들의 임의의 조합이 그 시스템에 추가될 수도 있다. 본 발명의 몇몇 실시예에서, 그러한 추가적인 질소 함유 및/또는 탄소 함유 화합물은 공작물의 활성화가 완료된 후에 추가될 것이다. 본 개시의 맥락에서, 그러한 기법을 "후속" 저온 질화, 침탄 및/또는 침탄질화 처리로서 지칭한다. 본 발명의 다른 실시예에서, 그러한 추가적인 질소 함유 및/또는 탄소 함유 화합물은 공작물의 활성화가 종료되기 전에 또는 활성화의 시작과 동시에 추가될 수 있다. 본 개시의 맥락에서, 그러한 기법을 "동시" 저온 질화, 침탄 및/또는 침탄질화 처리로서 지칭한다.

[0041] 상기한 것을 표현하는 다른 방식은 본 발명의 활성화와 동시이나 활성화의 완료 후이냐에 따라 공작물이 공작물 표면에 경화된 표면, 즉 "케이스(case)"를 형성하는 종래의 방식으로 저온 침탄, 저온 질화 또는 저온 침탄질화 처리를 받을 수 있다는 점이다. 당업계에서 자명한 바와 같이, 이는 질화를 위한 질소 원자, 침탄을 위한 탄소 원자 또는 침탄질화를 위한 질소와 탄소 원자 모두를 생성하도록 분해될 수 있는 가스상의 화합물과 공작물을 질화물 석출물 또는 탄화물 석출물의 형성을 피하는 모든 조건 하에서 접촉시킴으로써 행해진다. 편의상, 그러

한 저온 경화 프로세서를 본 개시에서는 적어도 몇몇 부분에서 "저온 가스 경화" 또는 "저온 가스 경화 프로세스"로서 지칭한다.

[0042] 본 발명에 따른 활성화 및 표면 경화에 이용될 수 있는 무산소 질소 할로겐화물 염은, (1) 그 무산소 질소 할로겐화물 염에 상온에서 물에 대해 적어도 5몰/리터의 용해도를 제공하는 할로겐화물 음이온을 포함하고, (2) 적어도 하나의 질소 원자를 함유하고, (3) 산소를 함유하지 않으며, 그리고 (4) 대기압에서 350°C의 온도로 가열될 때에 기화하는 임의의 이온성 화합물을 포함한다. 이와 관련하여, 종래 기술에서 활성화 가스로서 이용되어 온 무산소 질소 및 불소 함유 화합물, 즉 NF₃은 이온성이 아니고 따라서 염도 아니라는 점에서 본 개시의 맥락에서의 무산소 질소 할로겐화물 염이 아니라는 점을 유념해야 할 것이다.

[0043] 이를 위해 유용한 무산소 질소 할로겐화물 염의 특정 예로는, 염화암모늄, 불화 암모늄, 염화 구아니디늄, 불화 구아니디늄, 염화 피리디늄 및 불화 피리디늄을 포함한다. 염소산 암모늄 및 과염소산 암모늄 등의 산소 함유 질소 할로겐화물 염은 분해시에 유리되는 산소 원자가 활성화(탈부동태화)를 방해하기 때문에 피해야 한다. 게다가, 염소산염 및 과염소산염은 고온으로 가열될 때에 폭발할 수도 있다는 추가적인 이유로 피해야 한다.

[0044] 본 발명에 따라 공작물의 활성화를 달성하기 위해, 공작물은 무산소 질소 할로겐화물 염이 가열에 의해 기화될 때에 생성되는 증기에 노출된다(즉, 접촉한다). 이는 대기압에서, 대기압 이상에서, 또는 고진공(hard vacuum), 즉 1torr(133 Pa (파스칼)) 이하의 총 압력은 물론 저진공(soft vacuum), 즉 3.5 내지 100 torr (~500 내지 ~13,000Pa(파스칼))의 총 압력을 비롯한 대기압 이하의 압력에서 행해질 수 있다.

[0045] 상기한 바와 같이, 그러한 접촉이 발생할 때에 일어나는 정확한 메커니즘은 본 명세서를 작성하고 있는 현재로서는 명확하지 않다. 하지만, 명확한 것은 공작물의 표면이 적절한 활성화 온도에서 적절한 길이의 시간 동안 그러한 증기와 접촉한다면 동시 및/또는 후속 침탄, 질화 및 침탄질화를 위해 효과적으로 활성화(즉, 탈부동태화)된다는 점이다.

[0046] 이와 관련하여, 저온 표면 경화 프로세서에서, 공작물이 너무 높은 온도에 노출된다면, 원치 않는 질화물 및/또는 탄화물 석출물이 형성된다는 점을 잘 이해할 것이다. 게다가, 질화물 및/또는 탄화물 석출물을 형성하는 일 없이 공작물에 허용 가능한 최대 표면 경화 온도는, 수행될 저온 표면 경화 프로세스의 특정 형태(예를 들면, 침탄, 질화 또는 침탄질화), 표면 경화될 특정 합금(예를 들면, 니켈계 대 철계 합금), 및 공작물 표면 내에 확산된 질소 및/또는 탄소 원자의 농도를 비롯한 다수의 변수에 의존할 수 있다는 점을 이해할 것이다. 예컨대, 본 출원인에게 양도된 US 6,547,888을 참조할 수 있다. 또한, 저온 표면 경화 프로세스를 실행하는 데에 있어서, 질화물 및/또는 탄화물 석출물의 형성을 피하기 위해 표면 경화 온도가 너무 높게 되는 것을 피하도록 주의할 기울여야 한다는 점 또한 잘 이해할 것이다.

[0047] 따라서, 마찬가지로, 본 발명의 프로세스를 실행하는 데에 있어, 활성화 중에 공작물이 노출되는 온도도 원하지 않는 질화물 및/또는 탄화물 석출물이 형성될 정도로 너무 높지 않도록 보장하기 위해서도 역시 주의를 기울여야 한다. 일반적으로, 이는 활성화 중에 공작물이 노출되는 최대 온도는 처리될 특정 합금에 의존하여 500°C, 바람직하게는 475°C 또는 심지어 450°C를 초과하지 않아야 함을 의미한다. 또한, 예를 들면, 니켈계 합금이 표면 경화되는 경우, 그 합금들은 보다 높은 온도에 도달할 때까지 질화물 및/또는 탄화물 석출물을 형성하지 않기 때문에, 최대 활성화 온도는 약 500°C만큼 높을 수 있다. 한편, 스테인리스강 등 철계 합금이 표면 경화되는 경우, 그 합금들은 높은 온도에서 질화물 및/또는 탄화물 석출물의 형성에 대해 민감해지는 경향이 있기 때문에, 최대 활성화 온도는 약 450°C로 제한되는 것이 바람직하다.

[0048] 최소 활성화 온도와 관련하여, 무산소 질소 할로겐화물 염 및 공작물 자체 모두의 온도가 무산소 질소 할로겐화물 염이 활성화될 공작물 표면과 접촉할 때에 기화 상태에 있을 정도로 충분히 높아야 한다는 점을 제외하면, 실질적인 하한은 없다.

[0049] 최소 활성화 시간과 관련하여, 많은 경우에, 본 발명의 프로세스는 공작물이 전체 저온 열 경화 프로세스 동안 무산소 질소 할로겐화물 염의 증기에 계속 노출되도록 수행될 것이다. 이들 경우에, 저온 열 경화 프로세스가 종료될 때까지 활성화가 계속 발생하기 때문에 최소 활성화 시간은 없다.

[0050] 하지만, 열 경화 프로세스가 종료되기 전에 무산소 질소 할로겐화물 염 증기와 공작물의 접촉이 종료되는 경우, 그 접촉은 공작물과 그 증기 간의 접촉이 종료되기 전에 공작물이 효과적으로 활성화되도록 충분히 오래 지속되어야 한다. 그 시간은 사례에 기초하여 일상적인 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 하지만, 일반적으로 말해, 그 접촉은 적어도 약 10분, 보다 통상적으로 적어도 약 15분, 적어도 약 20분, 적어도 약 30분, 적

어도 약 45분 또는 적어도 약 1시간 지속되어야 한다.

[0051] 특정 공작물의 활성화에 이용되는 무산소 질소 할로겐화물 염의 양은 그 할로겐화물 염이 이용되고 있는 용도에 좌우된다. 그 염이 단지 활성화를 위해서만 이용되는 경우에, 이용되는 양은 효과적인 활성화를 달성하기에 충분한 정도로만 필요하다. 한편, 그 염이 활성화를 위해서는 물론 질화에 필요한 질소 원자의 일부 또는 전부 (또는 침탄질화를 위해 필요한 탄소 원자와 질소 원자 모두의 일부 또는 전부)를 공급하기 위해 이용되는 경우에, 그 이용되는 양은 두 용도 모두를 충족시키기에 충분해야 한다. 그 양은, 무산소 질소 할로겐화물 염을 주로 활성화를 위해 사용한 이하의 처리에 13 및 14를, 무산소 질소 할로겐화물 염을 활성화와 질화 모두를 위해 사용한 처리에 1 내지 3을 비교함으로써 알 수 있는 바와 같이 상당히 달라질 수 있다.

[0052] **열 경화(Thermal Hardening)**

[0053] 본 발명의 프로세스의 공작물이 충분히 활성화되고 나면, 그 공작물은 저온 질화, 침탄 및/또는 침탄질화 처리하는 확립된 방법에 의해 열 경화될 수 있다. 다시 말해, 공작물이 처리되는 반응기는 물론, 경화 반응을 위해 반응기 내에서 노출되는 반응 가스의 화학적 조성, 시간, 온도 및 압력의 측면에서 활성화되고 난 후 그 공작물이 처리되는 방식은 모두 통상적이다. 몇몇 경우에, 상기한 바와 같이, 공작물은 열 경화 프로세스의 일부 또는 전체 동안 무산소 질소 할로겐화물 염의 증기에 계속해서 노출될 수 있다. 다른 경우에, 원한다면, 그 노출은 예를 들면 열 경화가 완료되기 전에 반응기로의 무산소 질소 할로겐화물 염 증기의 흐름을 중단시키는 등에 의해 종료될 수 있다. 어느 상황에서도, 열 경화는, 질화물 및/또는 탄화물 석출물 또는 기타 자가 부동태화 금속의 경우에는 그 유사물의 형성을 피하는 방식으로 원하는 깊이의 케이스(즉, 경화된 표면층)를 공작물에 생성하는 방식으로 달성된다.

[0054] 따라서, 수행되는 특정 열 경화 프로세스가 질화 처리인 경우, 그 공작물은 질소 원자가 공작물의 표면 내로 확산하게 하기에는 충분히 높지만 질화물 석출물을 형성하는 온도보다는 낮은 질화 온도에 노출시키며, 이에 의해 질화물 석출물의 형성 없이 공작물을 질화 처리한다. 따라서, 수행되는 특정 열 경화 프로세스가 침탄 처리인 경우, 그 공작물은 탄소 원자가 공작물의 표면 내로 확산하게 하기에는 충분히 높지만 탄화물 석출물을 형성하는 온도보다는 낮은 침탄 온도에 노출시키며, 이에 의해 탄화물 석출물의 형성 없이 공작물을 침탄 처리한다. 그리고, 수행되는 특정 열 경화 프로세스가 침탄질화 처리인 경우, 그 공작물은 질소 및 탄소 원자가 공작물의 표면 내로 확산하게 하기에는 충분히 높지만 질화물 석출물 또는 탄화물 석출물을 형성하는 온도보다는 낮은 침탄질화 온도에 노출시키며, 이에 의해 질화물 석출물 또는 탄화물 석출물의 형성 없이 공작물을 침탄질화 처리한다.

[0055] 특히 흥미로운 기법에서, 활성화와 열 경화는, 폐쇄 시스템에서, 즉 활성화 및 열 경화 프로세스 전체 과정 동안 어떠한 물질의 유입 또는 유출에 대해서도 완전히 밀봉된 반응 용기 내에서 본 발명에 따라 이루어진다. 활성화와 열 경화가 적절히 이루어지도록 보장하기 위해, 충분한 양의 질소 할로겐화물 염 증기를 활성화될 필요가 있는 공작물의 표면, 특히 상당한 베일비치를 갖는 그 표면 영역과 접촉시키는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라 활성화와 열 경화 모두에 이용되는 질소 할로겐화물 염이 통상은 입상 고체이기 때문에, 그 접촉이 적절히 이루어지도록 보장하기 위한 용이한 방안은 그 표면을 입상 고체로 코팅 또는 기타 방식으로 피복하고, 이어서 공작물과 무산소 질소 할로겐화물 염의 가열을 시작하기 전에 반응 용기를 밀봉하는 것이다. 또는, 무산소 질소 할로겐화물 염은 적절한 액체 내에 용해 또는 분산되어, 그러한 식으로 공작물 상에 코팅될 수 있다.

[0056] 이러한 기법은, 도관을 위한 페룰 및 이음쇠 등의 많은 수의 작은 공작물을 수용하는 대형 배치(batch)들이 동일 반응 용기에서 동시에 열 경화되는 경우에 특히 편리하다.

[0057] 폐쇄 시스템을 이용하는 상기한 기법은 어떤 점에서는 Minemura 등의 US 8,414,710에 개시된 기법과 닮았는데, 그 경우에 표면 경화될 자가 부동태화 금속 공작물이 벨라민 수지, 요소 수지, 아닐린 수지 또는 포르말린 수지 등의 아미노 수지로 코팅되고, 이어서 가열되어 그 공작물을 동시에 탈부동태화 및 열 경화시킨다. 하지만, 그 문헌에 개시한 열 경화 프로세스는 종래의 고온 및 플라즈마 보조 질화 및 침탄 프로세스이다. 게다가, 질소 할로겐화물 염은 개시하거나 제안하고 있지도 않다. 본 발명의 기법은, 질소 할로겐화물 염이 베일비치를 갖는 자가 부동태화 금속을 활성화시키는 데에 뿐만 아니라, 탄화물 및/또는 질화물 석출물의 형성 없이 그 금속을 표면 경화시키는 데에도 이용되고 있다는 점에서 Minemura 등의 특허와는 상이하다. Minemura 등의 특허의 아미노 수지는 그러한 용도로 기능하지 않은 것으로 여겨진다.

[0058] 이러한 점에서, Minemura 등의 특허의 아미노 수지보다 본 발명의 무산소 질소 할로겐화물 염에 더 유사한 기타 질소 및 탄소 함유 화합물은 본 발명의 목표를 달성하는 측면에서 유효하지 않은 것으로 확인되었다. 따라서,

예를 들면, 구아니디늄 카보네이트, 시아누르 산, 이미다졸 및 칼슘시아나미드는 이들이 본 발명의 무산소 질소 할로겐화물 염과 많은 점에서 유사하지만, 베일비층을 갖는 AISI 316 스테인리스강으로 이루어진 공작물을 동시 저온 침탄 처리를 위해 성공적으로 활성화시키지 못할 것이라는 점을 확인하였다.

[0059] 활성화와 열 경화가 전술한 바와 같이 폐쇄 시스템에서 수행되는 본 발명의 기법은 또한 어떤 점에서는 Bessen의 US 3,232,797에 개시된 기법도 닮았는데, 그 경우에는 강제 스트립을 염화 구아니디늄을 포함한 구아니디늄 화합물로 코팅하고, 이어서 가열하여 구아니디늄 화합물을 분해시켜 그 강제 스트립을 질화 처리한다. 하지만, 그 특허에서 질화되는 얇은 강제 스트립은 질소 및 탄소 원자의 통과에 대해 불투과성인 강력한 접착성을 갖는 응집성 산화물 보호 코팅을 형성한다는 의미에서의 자가 부동태화가 아니다. 따라서, 그 특허에서 개시하는 기법은, 질소 및 탄소 원자의 통과에 대해 불투과성인 스테인리스강 및 기타 자가 부동태화 금속이 저온 열 경화 프로세스의 일부로서 무산소 질소 할로겐화물 염의 증기와와의 접촉에 의해 그 원자들에 대한 투과성이 부여되는 본 발명과는 관련성이 거의 없다.

[0060] **선택적 N/C 화합물**

[0061] 상기한 바와 같이, Christiansen 등의 WO 2011/009463(US 8,845,823)에서는 "N/C 화합물"을 가열하여 분해시킴으로써 생성되는 증기에 스테인리스강 및 기타 자가 부동태화 금속을 노출시킴으로써 그 금속을 저온 침탄질화 처리할 수 있다고 교시하고 있다. 그 문헌에서 추가로 기술하고 있는 바와 같이, N/C 화합물의 분해로 생성된 증기가 그러한 금속도 활성화시키는 것으로 확인되었기 때문에, 할로겐 함유 가스에 의한 별도의 활성화 단계는 필요하지 않다고 말하고 있다. 하지만, 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명자들은 침탄질화될 공작물의 표면이 베일비층을 포함한다면 그러한 화합물은 활성화를 유효한 방식으로 달성할 수 없다는 점을 발견하였다.

[0062] 한편, 본 발명의 선택적인 특징에 따르면, 활성화 프로세스 동안 N/C 화합물 중 1종 이상을 반응 시스템에 포함함으로써 본 발명의 활성화 과정이 증진될 수 있는데, 이러한 기법에 의해 특히 양호한 결과가 달성될 수 있는 것으로 확인되었다. 추가로 또는 대안적으로, 그러한 N/C 화합물은 또한 후속 침탄질화 처리를 위해 필요한 추가적인 질소 및 탄소 원자의 일부 또는 전부를 공급하는 데에 이용될 수도 있다. 이와 관련하여, "후속" 침탄질화 처리를 위해 필요한 추가적인 질소 및 탄소 원자는, 공작물의 활성화가 본질적으로 완료된 후에 발생하는 침탄질화 동안에 소비되는 탄소 및 질소 원자를 지칭하는 것으로 이해해야 할 것이다.

[0063] 그러한 선택적 특징에 이용될 수 있는 적절한 N/C 화합물은, (a) 질소와 탄소 원자 모두를 함유하고, (b) 적어도 하나의 질소 탄소 간 결합을 포함하고, (c) 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하고, 그리고 (d) 20°C의 온도 및 1대기압(0.1MPa)의 압력에서 고체 또는 액체 상태로 존재하는 것들을 포함한다. 이를 위해 유용한 특정 화합물로는 요소, 아세트아미드 및 포름아미드를 포함하며, 요소가 바람직하다.

[0064] 본 발명의 그러한 특징을 실시하는 데에 이용될 수 있는 선택적 N/C 화합물의 양은 그 화합물을 활성화의 증진에만 이용하고자 하는 지 또는 그 화합물을 후속 침탄질화 처리를 위해 질소 및 탄소 원자를 공급하는 데에도 이용하고자 하는 지에 좌우된다. 게다가, 그 시스템에 포함된 무산소 질소 할로겐화물 염의 양이 활성화에 필요한 것보다 많은지, 만일 그렇다면, 그 초과량이 어떠한지 지에 좌우된다.

[0065] 여하튼, 선택적 N/C 화합물을 활성화의 증진에만 이용하고자 하는 전자의 상황에서, 이용되는 선택적 N/C 화합물의 양은 통상 이용되는 무산소 질소 할로겐화물 염의 양의 5 내지 150중량%, 보다 통상적으로 25 내지 125중량%, 심지어는 50 내지 100중량%일 수 있다.

[0066] 후자의 상황에서는 이용될 수 있는 선택적 N/C 화합물의 양은 또한 후속 침탄, 질화 또는 침탄질화 처리를 위해 필요한 탄소 및/또는 질소 원자의 일부를 공급하는 데에 추가적 소스 화합물이 이용되는 지에 좌우된다. 여하튼, 본 발명자들은 그 상황에서는 활성화 및 후속 침탄질화 처리 모두에 이용되는 N/C 화합물의 양은 활성화에 이용되는 무산소 질소 할로겐화물 염의 양을 0.5 내지 1,000배, 보다 통상적으로는 1 내지 100배, 1.5 내지 50배, 2 내지 20배, 또는 2.5 내지 15배만큼 초과하는(또는 그에 관련이 있는) 것이 바람직하는 것을 확인하였다. 이러한 점에서, 본 발명자들은 본 발명의 선택적 특징을 실시하는 데에 있어서 N/C 화합물이 무산소 질소 할로겐화물 염을 초과하여 사용된다면 특히 양호한 결과가 달성되는 것을 확인하였는데, 그 초과량은 통상은 이용되는 무산소 질소 할로겐화물 염의 양의 2 내지 20배, 보다 통상적으로 2.5 내지 15배, 심지어는 3 내지 11배이다.

[0067] **대기중 산소에 대한 공작물의 노출**

[0068] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 공작물은 공작물의 활성화가 실질적으로 완성된 후에 대기중의 산소에

노출된다.

- [0069] 앞서 언급한 바와 같이, 스테인리스강 및 기타 자가 부동태화 금속을 저온 침탄 및/또는 침탄질화를 위해 활성화시키는 전통적인 방식은 공작물을 할로겐 함유 가스와 접촉시키는 것이다. 이러한 점에서, 상기한 US 5,556,483, US 5,593,510 및 US 5,792,282에서 기술하는 바와 같은 당해 분야에서의 몇몇 초기 연구에서는, 활성화에 이용되는 할로겐 함유 가스가 불소 함유 가스, 특히 HF, F₂ 및 NF₃으로만 제한되었다. 이는 다른 할로겐 함유 가스, 특히 염소 함유 가스가 이용되는 경우, 활성화와 열 경화 사이에 대기중의 공기에 노출되자마자 공작물이 다시 부동태화되기 때문이다. 반면, 불소 함유 가스가 활성화에 이용되는 경우, 재부동태화는 발생하지 않는다.
- [0070] 불소 함유 가스는 매우 반응성이 크고, 또한 매우 부식성이 크고 고가여서, 그러한 문제를 피하도록 그 가스의 사용을 피하는 것이 바람직하다. 한편, 활성화를 위해 염소 함유 가스를 이용하면, 사실상 활성화와 열 경화 사이에 대기 중에 공작물을 노출시키지 않을 것을 요구하며, 이는 또한 현실적 문제로서 활성화와 열 경화를 동일한 노(반응기)에서 수행해야 하게 한다. 따라서, 열 경화를 위해 자가 부동태화 금속을 활성화시키는 것과 관련하여, 불소계 활성제를 이용하는 것과 염소계 활성제를 이용하는 것 간에 내재하는 상충 문제(trade-off)가 존재한다는 점, 즉 불소계 활성제는 바람직하지 못한 부식과 경비를 수반하는 반면, 염소계 활성제는 현실적 문제로서 활성화와 열처리를 동일 노로 제안한다는 점을 알 수 있다.
- [0071] 본 발명의 또 다른 특징에 따라, 본 발명에 의해 제작된 활성화된 공작물은, 활성화에 이용되는 무산소 질소 할로겐화물 염이 불화물 보다는 염화물인 경우더라도 대기중의 산소에 노출될 때에 쉽게 다시 부동태화되지 않는 것이 확인되었기 때문에 그러한 상충은 깨어졌다. 즉, 염소계 무산소 질소 할로겐화물 염은, 대기중 공기에 노출될 때에 쉽게 다시 부동태화되지 않는 활성화된 공작물을 생성한다는 측면에서 노출이 24시간 또는 그 이상으로 지속되더라도 불소계 무산소 질소 할로겐화물 염과 동일한 방식으로 본 발명에서 작용한다는 점을 확인하였다.
- [0072] 그 결과, 저온 열 경화를 위해 공작물을 활성화시킬 때에 한편으로는 불소계 활성제를 사용하는 것과 다른 한편으로는 동일한 노에서 활성화와 열 처리를 수행하는 것 간에 선택할 필요가 더 이상은 없다. 반면, 본 발명을 실시하는 경우, 활성화와 열처리는 원한다면 염소계 활성제를 이용하더라도 대기중 공기에 대한 공작물의 노출을 피하기 위한 예방 조치를 취하지 않고도 완전히 별개인 2개의 상이한 노에서 수행될 수 있다. 이러한 기법, 즉 별개의 활성화용 노와 열처리용 노를 이용하는 것은 노의 작동과 자본 비용 양자 모두의 측면에서 본질적으로 단순하며, 이에 따라 전체 프로세스가 수행하는 데에 비용이 덜 들게 한다.
- [0073] 상기한 바와 같이, 본 발명의 특징에 따른 대기중 산소에 대한 노출은 공작물의 활성화가 실질적으로 완료된 후에 언제든지 이루어질 수 있다. 이것이 의미하는 것은 실시의 측면에서 대기중 산소에 대한 노출이 발생할 때에 실질적인 재부동태화를 겪지 않을 정도로 충분히 공작물이 활성화될 때까지 노출이 지연되어야 한다는 것이다. 다시 말해, 부적절히 활성화된 공작물의 사용으로 인한 후속 저온 열 경화 프로세스의 공정에 대한 주요한 부정적인 영향이 야기될 정도로 일찍이 노출이 이루어져서는 안 된다. 이러한 제약 외에는 본 발명에서 대기중의 공기에 대한 공작물의 노출은 후속 저온 열 경화 프로세스가 시작된 후를 비롯하여 언제든지 이루어질 수 있다.
- [0074] 하지만, 대기중의 공기에 대한 노출은 활성화와 저온 열 경화 사이에 활성화용 노부터 공작물을 꺼내 별개의 열 경화용 노로 옮기는 일반적인 결과로서 발생할 것이다.
- [0075] **처리예**
- [0076] 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해, 이하의 처리예를 제공한다.
- [0077] **예 1:**
- [0078] AISI 316 스테인리스강으로 이루어진 1/2인치(1.27cm) 직경의 기계 가공 상태 그대로의 페룰의 절단부를 12mm 직경 210mm 길이의 진공(1 내지 2Pa) 유리 앰플 내에 10g의 염화 구아니디늄과 함께 봉입하였다. 그 앰플은 노에서 50K/min의 속도로 720K(447℃)로 가열되어 염화 구아니디늄을 휘발시켰다. 720K에서 2시간 후에, 앰플을 노로부터 꺼내어 급속 냉각시켰다. 후속한 단면 절단 페룰의 야금학적 분석에서는 1000 비커스(29g의 압입 하중)의 표면 부근 경도(near surface hardness)를 갖는 37μm 깊이의 침탄질화 케이스의 확산 형성이 드러났다.
- [0079] **예 2 및 3:**

- [0080] 예 1을 두 번째 및 세 번째 반복하였다. 두 번째의 경우, 케이스 깊이는 38 μ m이고 표면 부근 경도는 1300 비커스인 것으로 확인되었다. 세 번째의 경우, 케이스 깊이는 36 μ m이고 표면 부근 경도는 1200 비커스인 것으로 확인되었다. 이들 예는 본 발명의 기법이 상당히 재현성이 있음을 입증한다.
- [0081] **예 4:**
- [0082] 공작물(즉, 가공 상태 그대로의 페룰의 절단부)이 0.01g의 NH₄Cl와 0.11g의 요소와 함께 봉입되고 유리 앰플은 길이가 220mm이었고, 그 앰플은 120분 동안 450 $^{\circ}$ C로 가열되었다는 점을 제외하면, 예 1을 반복하였다. 이 예는 4회 별개로 수행되었다. 얻어진 침질탄화 공작물은 모두 약 1200 비커스의 표면 부근 경도와, 각각 15 μ m, 18 μ m, 18 μ m 및 20 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가졌다.
- [0083] **예 5:**
- [0084] 공작물이 0.01g의 염화 구아니디늄과 0.11g의 요소와 함께 봉입되었다는 점을 제외하면, 예 4를 반복하였다. 이 예도 4회 별개로 수행되었다. 얻어진 침질탄화 공작물은 모두 약 1100 비커스의 표면 부근 경도와, 각각 20 μ m, 21 μ m, 22 μ m 및 18 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가졌다.
- [0085] **예 6:**
- [0086] 공작물이 0.01g의 염화 피리디늄과 0.11g의 요소와 함께 봉입되었다는 점을 제외하면, 예 4를 반복하였다. 이 예는 단 1회만 수행하였으며, 약 900 비커스의 표면 부근 경도와 13 μ m의 균일한 케이스 깊이를 갖는 침질탄화 공작물을 생성하였다.
- [0087] **예 7:**
- [0088] 공작물을 요소 0.09g와, 10중량%의 염화 피리디늄, 10중량%의 염화 구아니디늄, 80중량%의 NH₄Cl을 포함한 혼합물 0.03g와 함께 봉입하였고, 그 공작물을 먼저 60분 동안 250 $^{\circ}$ C로 가열한 후에 120분 동안 450 $^{\circ}$ C로 추가 가열하였다는 점을 제외하면, 예 6을 반복하였다. 제작된 침질탄화 공작물은 약 850 비커스의 표면 부근 경도와, 14 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가졌다.
- [0089] **예 8:**
- [0090] 공작물이 825 Incoloy 합금으로 이루어진 점을 제외하면, 예 7을 반복하였다. 제작된 침질탄화 공작물은 약 600 비커스의 표면 부근 경도와, 12 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가졌다.
- [0091] **예 9:**
- [0092] 공작물이 625 Incoloy 합금으로 이루어진 점을 제외하면, 예 8을 반복하였다. 제작된 침질탄화 공작물은 약 600 비커스의 표면 부근 경도와, 10 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가졌다.
- [0093] **예 10:**
- [0094] 625 Inconel 합금의 1/4인치의 기계가공 상태 그대로의 페룰을 12mm 직경 210mm 길이의 진공 유리 앰플 내에 0.093g의 요소, 0.003g의 염화 구아니디늄 및 0.024g의 NH₄Cl와 함께 봉입하고 120분 동안 500 $^{\circ}$ C로 가열하였다. 이 실험은 2회 수행되었다. 제작된 두 침질탄화 공작물 모두 약 1100 비커스의 표면 부근 경도를 가진 한편, 그 공작물 중 하나는 14 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가졌고 다른 하나는 11 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가졌다.
- [0095] **예 11:**
- [0096] 공작물이 825 Incoloy 합금의 1/2인치의 기계가공 상태 그대로의 페룰의 절단부로 이루어진 점을 제외하면, 예 10을 반복하였다. 제작된 두 침질탄화 공작물 모두 약 1250 비커스의 표면 부근 경도를 가진 한편, 각각 20 μ m 및 22 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가졌다.
- [0097] **예 12:**
- [0098] 3개의 별개의 공작물, 즉 AISI 316 스테인리스강으로 이루어진 1/2인치(1.27cm) 직경의 기계가공 상태 그대로의 페룰의 절단부를 포함한 첫 번째 공작물, 625 Inconel 합금의 1/4인치의 기계가공 상태 그대로의 페룰을 포함한 두 번째 공작물, 그리고 825 Incoloy 합금의 1/2인치의 기계가공 상태 그대로의 페룰의 절단부를 포함한 세 번째 공작물을 함께 12mm 직경 120mm 길이의 개방단을 갖는 유리 실린더 내에 넣었다. 게다가, 0.63g의 염화 구아니디늄, 5.0g의 NH₄Cl 및 19.4g의 요소도 개방단을 갖는 유리 튜브 내에 넣었다. 이어서, 그 튜브를 470 $^{\circ}$ C에

서 120분 동안 가열하였다.

- [0099] AISI 316 스테인리스강 페룰로부터 얻어진 침질탄화 제품은 12 μ m의 깊이를 갖는 균일 케이스 깊이와 약 1000 비커스의 표면 부근 경도를 가졌다. 625 Inconel 합금의 기계가공 상태 그대로의 페룰로부터 얻어진 침질탄화 제품은 8 μ m의 깊이를 갖는 균일 케이스 깊이와 약 800 비커스의 표면 부근 경도를 가진 한편, 825 Incoloy 합금의 기계가공 상태 그대로의 페룰로부터 얻어진 침질탄화 제품은 11 μ m의 깊이를 갖는 균일 케이스 깊이와 약 1200 비커스의 표면 부근 경도를 가졌다.
- [0100] 이 예는 대기 공기로 개방된 노에 의해서도 질소 염화물 염 활성화와 저온 요소 기반 침탄질화 처리가 동시에 진행됨을 보여준다. 다시 말해, 대기 공기 중의 산소는 저온 침탄질화 처리를 위해 자가 부동태화 금속의 유효한 활성화를 거의 방해하지 않았다.
- [0101] **예 13:**
- [0102] AISI 316 스테인리스강으로 이루어진 1/2인치(1.27cm) 직경의 기계가공 상태 그대로의 페룰의 절단부를 각각 포함한 2개의 별개의 공작물을 동일한 2mm 직경 120mm 길이의 앰플에 봉입하였고, 또한 그 앰플에는 0.13g의 NH₄Cl도 수용하였다. 그 앰플은 1 내지 2Pa의 압력까지 배기시켜 밀봉하여, 60분 동안 350 $^{\circ}$ C로 활성화용 노에서 가열하였다. 이어서, 그 앰플을 냉각시키고 깨뜨려 개방하였으며, 그 내의 두 공작물을 서로 수마일 떨어져 위치한 2개의 별개의 침탄처리용 노로 개방 분위기에서 운반하였다.
- [0103] 개방 분위기에서 약 24시간 동안 노출된 후에, 각 공작물은 450 $^{\circ}$ C에서 16시간 동안 침탄 가스와 접촉함으로써 저온 침탄 처리를 받았다. 제1 침탄처리용 노에서 이용된 침탄 가스는 27%의 아세틸렌, 7%의 H₂ 및 66%의 N₂로 이루어졌다. 한편, 제2 침탄처리용 노에서 이용된 침탄 가스는 50%의 아세틸렌과 50%의 H₂로 이루어졌다.
- [0104] 제1 침탄 처리용 노에서 제작된 침탄 공작물은 약 1000 비커스의 표면 부근 경도와, 20 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가진 한편, 제2 침탄 처리용 노에서 제작된 침탄 공작물은 약 750 비커스의 표면 부근 경도와, 20 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가졌다.
- [0105] 이 예는 공작물의 활성화에 이용되는 무산소 질소 할로겐화물 염이 염소계이더라도, 활성화된 공작물은 본질적으로 대기중의 산소에 대한 노출에 영향을 받지 않음을 보여준다.
- [0106] **예 14:**
- [0107] 2개의 공작물을 수용한 앰플이 350 $^{\circ}$ C에서 90분 동안 가열되었다는 점을 제외하면, 예 13을 반복하였다. 제1 침탄 처리용 노에서 제작된 침탄 공작물은 약 1000 비커스의 표면 부근 경도와, 20 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가진 한편, 제2 침탄 처리용 노에서 제작된 침탄 공작물은 약 800 비커스의 표면 부근 경도와, 20 μ m의 균일한 케이스 깊이를 가졌다.
- [0108] 이상, 본 발명의 몇몇 실시예에 대해서만 설명하였지만, 본 발명의 사상 및 범위로 부터 벗어나지 않고 수많은 수정이 이루어질 수 있다는 점을 이해할 것이다. 그러한 수정 전부는 이하의 청구 범위에 의해서만 한정되는 본 발명의 사상 및 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.