

강 표면에 내마모성 Vanadium Carbide층 형성에 대하여

김 선 규
금속공학과

<요 약>

탄소를 함유하고 있는 철강재를 Fe-V분말을 포함하고 있는 용융 붕사욕에 침적하여 900-1000°C로 가열하면, 철강재 표면에 Vanadium Carbide층이 형성된다. 철강재 조성과 가열온도등이 Vanadium Carbide층의 성장속도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 경도와 내마모성도 아울러 조사하였다.

Formation of Wear-Resistant Vanadium Carbide Layer on the Surface of Steels

Kim, Sun Kyu
Dept. of Metallurgical Eng.

<Abstract>

When steels containing carbon are heated at 900-1000°C in a fused borax bath containing Fe-V powder, the carbide layers of vanadium are formed on the steel surfaces. Effects of steel composition and the treating condition on the growth rate of vanadium carbide layers were investigated. Hardness and wear-resistant properties of such layers were also tested.

I. 서 론

탄화물 형성원소를 함유한 용융염중에 침적하여서 피처리재 표면에 탄화물 형성원소를 확산 침투시켜서 내마모성을 향상시키는 방법은 오래전부터 연구되어 왔다. Cambell 등은 BaCl₂, CrCl₂와 Cr으로 된 용융염류 중에 침적하는 방법을 연구하였고, 이 방법에 의하여 얻어진 시편의 표면층에 탄화물 만으로 된 층이 형성된 것을 알았다.¹⁾ 또한 A. N. Minkevich 등은 TiO_x 분말을 첨가한 NaCl욕에서는 Ti 확산에 의하여 TiC를 함유한 층이 형성된 것을 보고 했다.^{2,3)} 한편 Toyota에서는 붕사를 주재료

하는 방법을 연구하였다. 용융붕사욕을 사용하는 표면처리법으로서는 용융붕사중에 열해리혹은 전리해서 생긴 B₂O₃를 적당한 첨가원소에 의해 환원시켜 그에 의해 생긴 붕소를 피처리물 표면에 확산시키는 Boriding법이 있다.⁴⁾ Toyota에서는 탄화물 형성원소를 함유한 용융붕사욕에 피처리재를 침적시켜 피처리재 표면에 탄화물의 층을 형성시키는 방법을 연구하였다.⁵⁾

본 연구에서는 ferro-vanadium분말을 포함하고 있는 용융 붕사욕을 사용하여 국내 현장에서 많이 사용되고 있는 강종에 vanadium carbide층을 형성시키는 반응의 속도론적 고찰을 하고 이층의 경도및 내마모성도 조사하였다.

II. Vanadium Carbide 생성기구

용융 봉사층의 Fe-V입자로 부터 Vanadium이 열해리 되어서 나와 있게되는데 이 Vanadium이 강재 내의 Carbide과 결합하여 강재 표면에서 Vanadium Carbide를 생성하게 되며 이 과정이 반복되어 층은 성장하게 된다고 Arai등은 규명하였다.⁵⁾ Fig. 1에 VC의 생성기구가 나타나 있다.

III. 실험방법

본 실험에서 사용한 재료는 치구 및 공구에 많이 쓰이는 SKH9, SKS3, S45C, SKD61을 피처리재로 선택하였다. 이들 강재의 화학조성이 Table 1에 나타나 있다.

Table. 1 Chemical composition of steel samples(%)

	S	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	W
SKH9	0.8-0.9	0.4	0.4	0.03	0.03	3.8-4.5	4.5-5.5	1.6-2.2	5.5-6.7
SKS3	0.9-1.0	0.35	0.9-1.20	0.03	0.03	0.5-1.0	-	-	0.5-1.0
SKD61	0.32-0.42	0.8-1.2	0.5	0.03	0.03	4.5-5.5	1.0-1.5	0.8-1.20	-
S45C	0.42-0.48	0.15-0.35	0.60-0.90	0.03	0.035	-	-	-	-

이강재를 2.5cm × 4cm × 1cm의 cubic sample을 만들었다. 용융 하기위한 도가니는 자재 도가니(12φ)를 썼으며 Fe-V는 분쇄하여서 -50mesh의 분말을 사용하였다. 자재도가니에 강재 시편을 넣고 봉사와 Fe-V분말을 섞어서 시편을 덮고서 예열후에 머플로에 넣어서 용해하였다. 이때 머플로의 온도는 도가니를 넣기 전에 정해진 온도에 유지되었었다. 강재 시편은 꺼내어서 유냉한 후 100°C 온수에 넣어 시편에 부착된 용융 봉사를 제거하였다. 봉사(Na₂B₄O₇)의 사용량은 250g이었고 Fe-V 분말의 사용량은 50g이었다. 용융 봉사를 제거한 시편은 건조하여서 확산층의 두께를 측정하였다.

IV. 실험결과 및 검토

실험에서 얻은 시편의 탄화물층의 두께(y)와 시간(t)과의 관계를 도시하여 보면 포물선 관계가 있는것을 알 수 있다.

$$y^2 = kt \tag{1}$$

여기에서 k는 속도상수이다.

$$k = A \exp(-E/RT) \tag{2}$$

A는 선지수율, E는 활성화 에너지, R은 가스상수

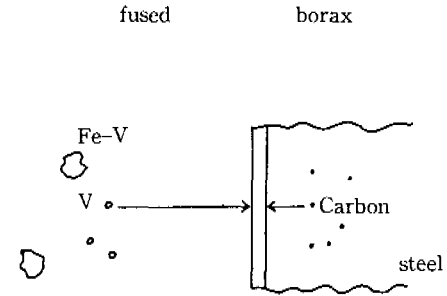


Fig. 1 Mechanism of formation of vanadium carbide layer on steel

이고 T는 온도이다.

(2) 식의 양변을 대수를 취하면

$$\ln k = \ln A - E/RT \tag{3}$$

따라서 lnk vs. 1/T의 plot(Arrhenius plot)을 하면 기울기에서 활성화에너지를 구할 수 있고 종축과의 외삽에서 선지수율을 구할 수 있다.

본 실험의 data는 선형복귀 방법을 써서 A와 E를 구하였다.

실험에서 Fe-V분말의 첨가량을 결정하기 위하여 Fe-V첨가량을 변화시키면서 확산층의 두께를 측정 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Fe-V분말이 20wt.% 이상에서는 확산층의 두께에서 크게 차이가 없으므로 Fe-V 분말 20 wt.%를 다음실험에서 부터 사용하였다.

SKH9, S45C, SKS3와 SKD61에 대한 탄화물층의 두께와 시간과의 관계, 두께제곱치와 시간과의 관계, lnk vs. 1/T의 plot이 Fig. 3에서 Fig. 14까지 각기 나와있다. 위의 plot에서 얻어진 활성화 에너지와 선지수율이 Table 2에 나와 있다.

Fig. 3, Fig. 6, Fig. 9과 Fig. 12에서 보는 바와 같이 확산층의 두께(y)와 시간(t)과의 관계는 포물선 관계가 있는것을 알 수 있었다. 이러한 포물선

관계가 존재하는 다른 경우의 예는 금속의 산화에서 산화층을 통한 이온의 확산이나 전자의 이전이 반응 속도를 지배하는 경우이다.¹⁾ 본 실험의 경우는 금속모재에서의 탄소의 확산에 의해서 반응속도가 지배되고 있다고 사료된다.

각 온도에서 강중에 따라 확산층이 생성되는 속도를 비교해 보면 900°C에서 S45C와 SKD61은 비슷하였고 SKH9은 조금 크고 SKS3의 경우 가장 크다는 것을 알 수 있다.

Table. 2 Activation energy and pre-exponential factor for SKH9, S45C, SKS3 and SKD61

	SKH9	S45C	SKS3	SKD61
Activation energy (KJ/mole)	297.7	333.9	210	357.1
Pre-exponential factor (cm ² /sec)	23.2	1486.5	0.069	8174

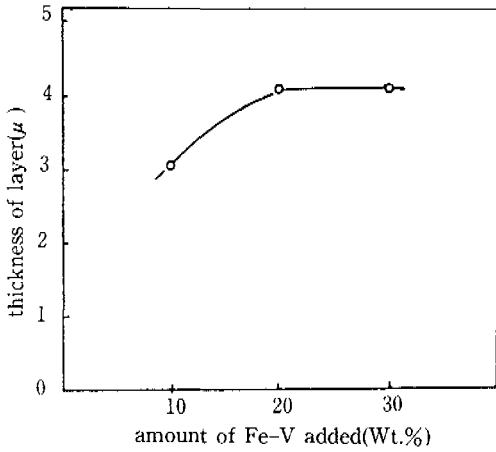


Fig. 2 Effect of amount of Fe-V on the thickness of VC layer (SKH9 treated for 6 hr. at 1000C)

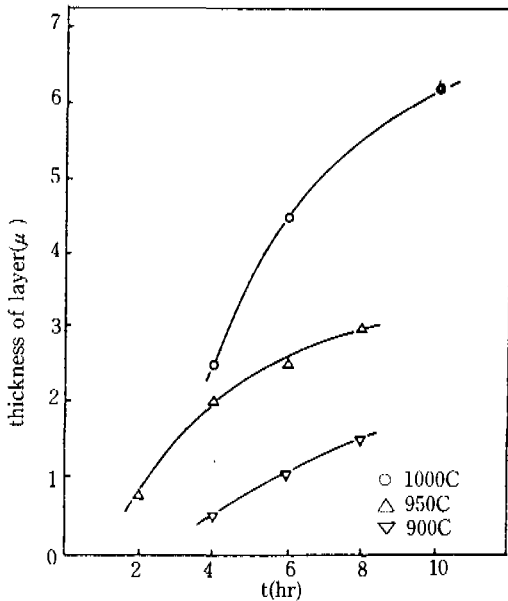


Fig. 3 Thickness of VC layer vs. time(SKH9)

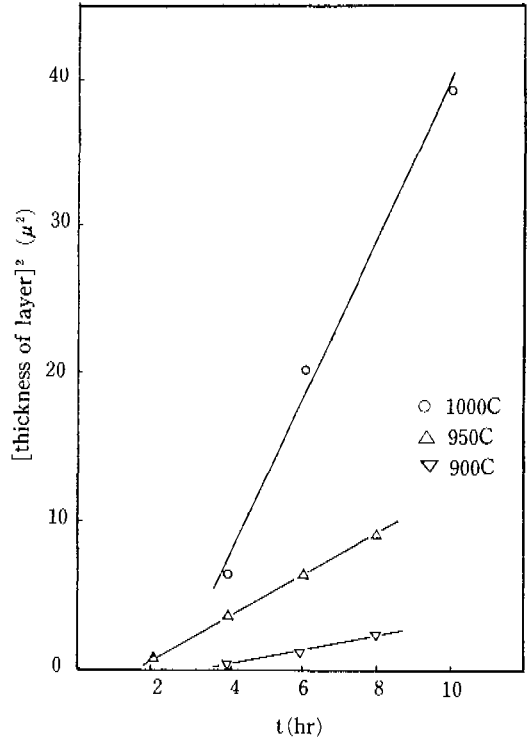


Fig. 4 Square of thickness of VC layer vs. time(SKH 9)

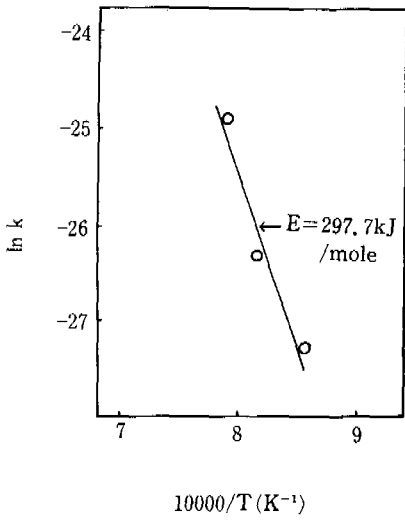


Fig. 5 Plot of ln k vs. 1/T (SKH 9)

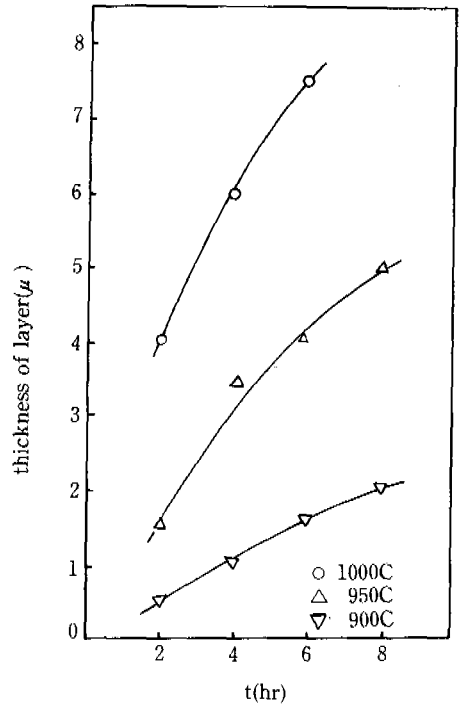


Fig. 6 Thickness of VC layer vs. time (S45C)

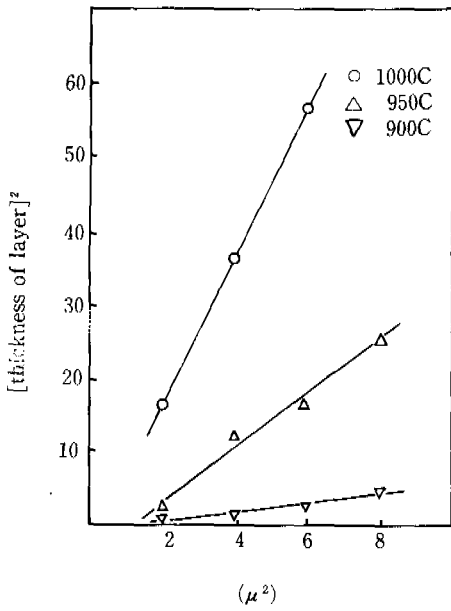


Fig. 7 Square of thickness of VC layer vs. time (S45C)

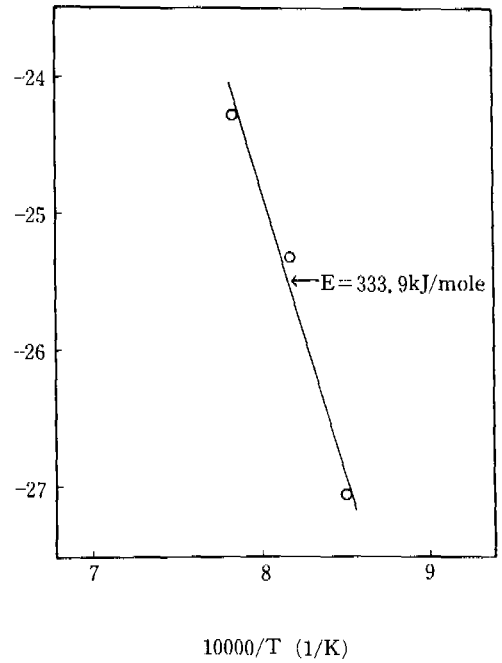


Fig. 8 Plot of ln k vs. 1/T (S45C)

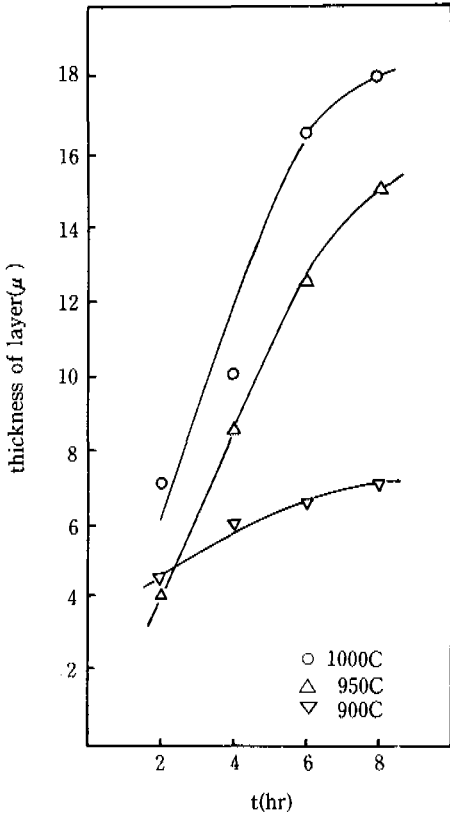


Fig. 9 Thickness of VC layer vs. time(SKS3)

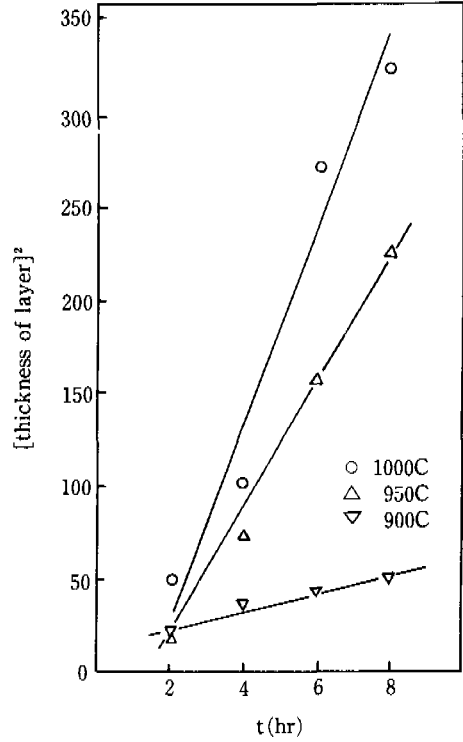


Fig. 10 Square of thickness of VC layer vs time(SKS 3)

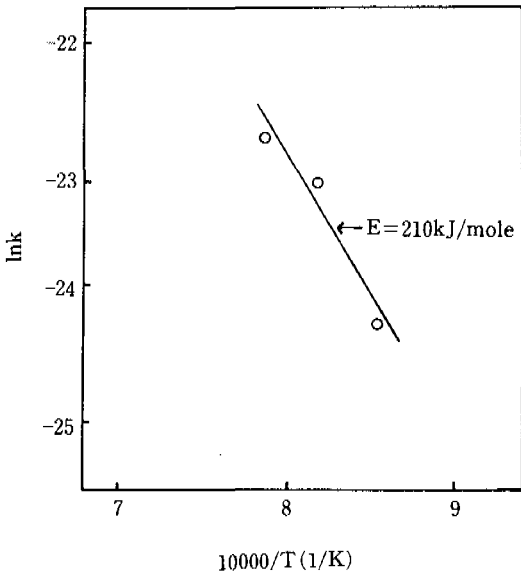


Fig. 11 Plot of ln k vs. 1/T(SKS 3)

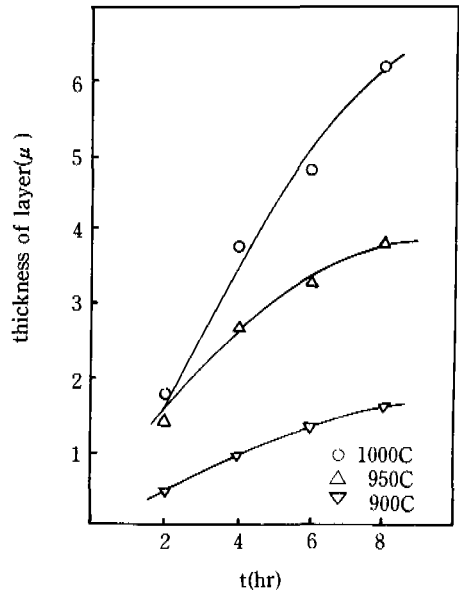


Fig. 12 Thickness of VC layer vs. time(SKD 61)

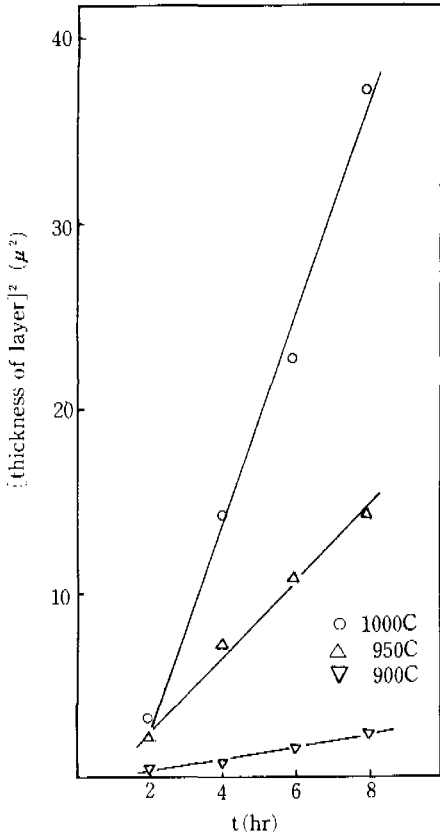


Fig. 13 Square of thickness of VC layer vs. time(SKD 61)

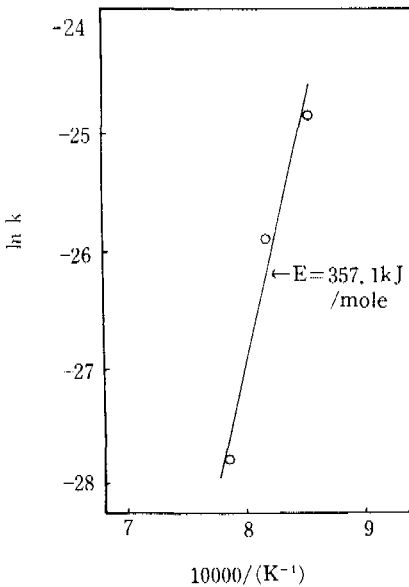


Fig. 14 Plot of ln k vs. 1/T(SKD 61)

950°C에서는 SKH9과 SKD61은 비슷하고 S45C는 조금크고 SKS3의 경우 가장 크다. 1000°C에서는 SKH9과 SKD61은 비슷하였고 S45C는 조금크고 SKS3가 가장 크다. 따라서 모재의 C량이 VC층 생성속도에 영향을 미치는. 950°C와 1000°C에서는 일부 일치 하지는 않지만 대체로 C량이 클수록 VC층의 생성속도가 커진다고 생각된다.

위의 실험결과에서 각 강재마다 활성화 에너지와 선지수율을 구하였으므로 처리 온도와 시간이 주어지면 각 강재의 표면에 생성되는 VC층의 두께의 예측이 (1) 식을 이용하여 아래와 같이 가능하다.

SKH9의 경우

$$y = (23.2 \exp(-297,700/RT)t)^{1/2} (\text{cm}) \quad (4)$$

S45C의 경우

$$y = (1486.5 \exp(-333,900/RT)t)^{1/2} (\text{cm}) \quad (5)$$

SKS3의 경우

$$y = (0.069 \exp(-210,000/RT)t)^{1/2} (\text{cm}) \quad (6)$$

SKD61의 경우

$$y = (8174 \exp(-357,100/RT)t)^{1/2} (\text{cm}) \quad (7)$$

처리된 시편을 절단, 연마하여 nital액에 부식시킨후 전자현미경 사진을 찍은 결과가 Fig. 15에 나와 있다(모재는 SKS3, VC층의 두께 16μ). 비슷한 VC층은 다른 강재에서도 볼 수 있었다. Fig. 15에서 보듯이 탄화물층은 표면에서부터 모재와의 경계까지 치밀하고 균일하게 형성되어 있음을 볼 수 있다.

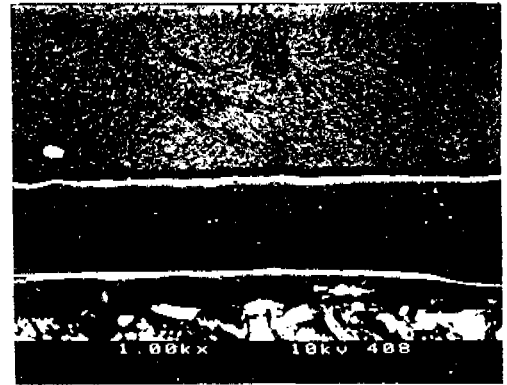


Fig. 15 SEM Micrograph of VC layer (X1000)

SKS3 모재에 VC층의 두께 약 18μ 얻은 시편으로 Vickers 경도를 찍었는데 너무나 강하여 정확한 값을 구할 수는 없었고 Hv 2100 이상이였다. 이는 크롬 도금층의 경도 Hv 900~1000, 초경합금의 경도 Hv 1800~2000에⁷⁾ 비하여 훨씬 높은 경도이다.

본 실험에서 얻은 VC층이 형성된 SKH9 강재와

아부 처리 안된 SKH9 강재와 열처리되고, 크롬도금 되고, 무선헤 니켈 도금된 SKH9 강재를 마모시험 한 결과가 Fig. 16에 나타나 있다. 마모시험은

Tokyo Testing Machine 5AT-6을 사용하였다.

Fig. 16에서 보는 바와 같이 VC층이 형성된 경우 가장 내마모성이 우수 하였다.

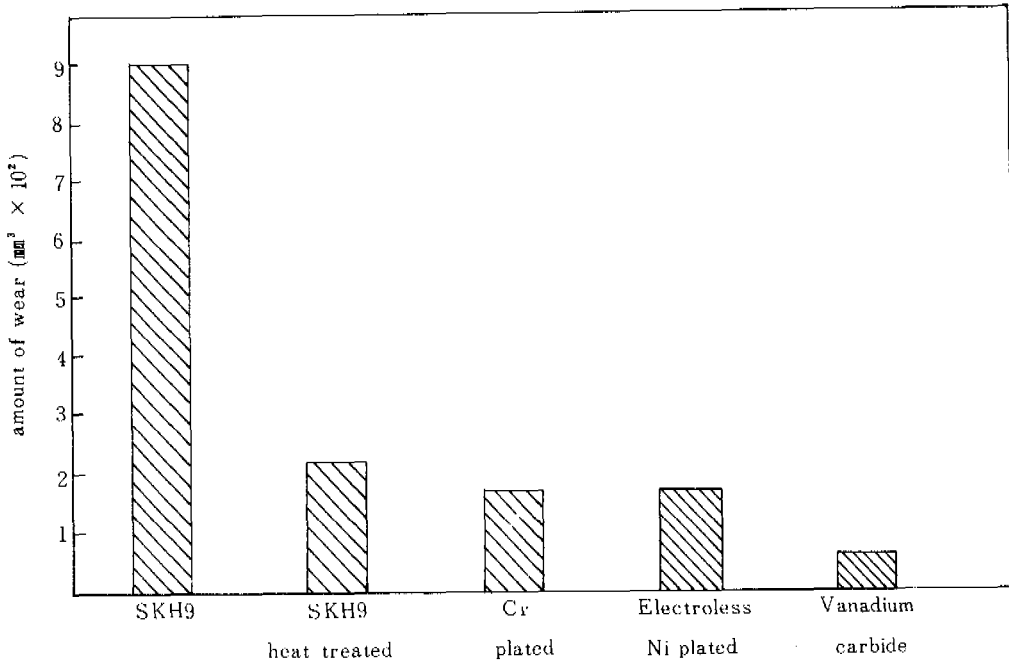


Fig. 16 Result of wear tests(testing condition:speed of rev. 0.065 m/sec, final load 2.1kg, wear distance 66.6m room temp., no lubrication)

V. 결 론

산업현장에서 지구 및 공구에 많이 쓰이는 SKH9, SKS3, S45C, SKD61 강종을 ferro-vanadium 분말을 함유하고 있는 용융분사속에 침적하여서 강재표면에 vanadium carbide층을 형성하는 실험을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 피처리재의 C량이 vanadium carbide층 생성 속도에 영향을 미치며 대체로 C량이 클수록 VC 생성속도가 커진다.
- 2) vanadium carbide층의 두께를 다음의 식에 의해서 예측이 가능하다.
 - $y = (23.2 \exp(-297,700/RT)t)^{1/2}$ (cm) (SKH9 강)
 - $y = (1486.5 \exp(-333,900/RT)t)^{1/2}$ (cm) (S45C 강)
 - $y = (0.069 \exp(-210,000/RT)t)^{1/2}$ (cm) (SKS3 강)
 - $y = (8174 \exp(-357,100/RT)t)^{1/2}$ (cm) (SKD61 강)

강)

- 3) vanadium carbide층의 경도는 크롬도금층의 경도, 초경합금의 경도 보다 훨씬 높았으며 마모시험 결과 열처리, 크롬도금, 무선헤 니켈도금된 재료보다 내마모성이 우수하였다.

References

1. I.E. Campbell, V.D. Barth, R.F. Hoeckelman and B.W. Ghonser, J.Electrochem. Soc., 96, 262(1949)
2. A.N. Minkevich, V.S. Serebrennikova and G.D. Kuznetsov, Steel in USSR, Nov., 916(1971)
3. A.W. Schelechten et al., J.Electrochem. Soc. 103 17(1957)
4. 금속 표면처리 편람 편집위원회, 금속 표면처리 편람(서울:세화, 1985), 1175
5. Tohru Arai et al., Jap. J. of Metal, 39,247(1975)
6. H.H. Uhlig Corrosion and Corrosion Control(New York:John Wiley & Sons, 1971)188
7. J. Edwards, Recent Developments in Metal Finishing, KIMM(Changwon:1985), 30