WC-Co 용사층의 마모 특성
(Wear and Erosion Behavior of Plasma Sprayed WC-Co Coatings)

산업과기연 *김형준, 권영각, 장래웅

1. 서 론

WC-Co 분말을 용사시키는 방법은 항공 분야나 일반 공업용으로 abrasion, adhesion, 그리고 particle erosion 등의 내마모용으로 널리 상업적으로 쓰이고 있다. 그러나, carbide 계통의 분말을 plasma 용사시키면 복잡한 화학적, 물리적 반응에 의하여 적절한 용사층을 얻기가 힘들다. 특히 plasma의 높은 온도와 WC의 반응에 의한 탄소의 감소는 피할 수 없는 문제로서 그러한 문제를 줄이기 위하여 high energy plasma (HEP), 그리고 high velocity oxygen-fuel (HVOF) 방법 등이 개발되어 사용되고 있다.

용사층의 마모 특성은 WC-Co 합금과는 판이하며, starting 분말의 조성, 제작 과정, 그리고 크기에 따라 마모 특성 또한 변한다고 보고되고 있다. 일반적으로 미세한 많은 WC를 용사후에도 유지하는 구조가 마모 특성이 우수하고, 그밖의 tungsten carbide인 W_2C, W_3Co_3C, 그리고 W_6Co_6C 등은 너무 brittle 하여 피하여할 구조로 알려져 있다. 한편, 경도, 기공도, 표면 조도, 그리고 접착력 등에 따른 마모 특성은 상관 관계가 정립되어 있지 않다.

2. 실험 방법

2-1. 용사 시험 및 접착력 시험

WC-12%Co 분말 (Metco 71VF-NS) 대기중 plasma 용사는 Metco 9MR system을 이용하여 grit brasting 처리한 6mm 두께의 SS41 후판에 행하여졌다. Spray rate (53-68g/min)와 spray 거리 (70-100mm)를 변화시켜 multiple pass에 의하여 110-130μm의 용사층을 얻었다.

용사층의 접착력을 adherence test system (Sebastian IV, Quad)을 사용하여 ASTM 633-79에 의거하여 각 조건당 5번씩 측정하여 평균을 구하였다.

2-2. Abrasive wear test

본 실험에 사용된 마모 시험 장치는 소위 low stress three body abrasion 시험 장치로서 ASTM Standard G65-85의 procedure B를 따랐으며, 다른 점은 Ottawa standard sand 대신 백사장 모래를 50 mesh sieve와 70 mesh sieve를 사용하여 걸러서 사용했고, 모래 feeding rate가 standard인 250-350 g/min가 아닌 150-180g/min 였다. 참고 문헌에 따르면 모래 feeding rate가 떨어질 경우 마모량도 감소된다고 보고되고 있다.

마모 시편은 30mm X 60mm X 5mm(t)로서 마모 시험 전과 시험 후의 무게를 0.1mg까지 측정하였으며, 각 조건 당 3개의 시편을 측정하였다. 시험 모래는 10분간 3번 사용 후 새 모래로 교환하였다. 좀 더 상세한 실험 방법은 참고 문헌 ASTM Standard G65-85 "Standard Practice for Conducting Dry Sand/Rubber Wheel Abrasion Test"를 참조하면 된다.

2-3. Adhesive wear test

마찰 마모 시험은 ring-on-square의 형태로 *EFM-III* (Orientec) 마찰 마모 시험기를 사용하였다. 이 시험은 용사 처리된 square 시편이 steel ring 아래에서 회전되는데, 윤활유 없이 상온 공기중에서 행하여졌다. Steel ring 재질은 quenched and tempered된 S45C (HV_{200}=330)로서 시험전에 약 R_a=0.1μm, R_t=1μm로 연마되었다. 전체 접촉 면적은 2cm^2이며, 접촉면 중앙에서의 sliding 속도는 0.24 m/sec였다. 모든 마모 시험은 200 rpm의 속도와 20Kg의 하중으로 행하여졌다. WC-12%Co 용사층은 20분 간격으로 총 60분간 행하여졌으며, 시간에 따른 무게 감량과 마찰 계수를 측정하였다. 무게 감량은 0.01mg까지 측정하였다. 한편, 모든 마찰 마모 시편은 시험전에 #500 emery paper로 연마하여 같은 조도 조건을 가지도록 하였다.

2-4. Erosion test

Erosion 시험은 blasting 기계를 이용하여 상온에서 3Kg/cm^2의 압력으로 행하여졌다. 사용된 분말은 45-90μm의 알루미나로서 Nozzle과 시편과의 거리는 3cm로 고정시켰으며, 'Double rotating disk' 방법으로 측정한 분사되는 분말의 속도는 약 30m/sec였다. 사용된

nozzle의 직경은 4.5mm였으며 1분간 약 250g 정도의 분말이 사용되었다. 그리고, 30초의 시간 간격으로 시편의 무게 감량을 0.1mg까지 측정하였고, 총 2분간 시험하였다. 알루미나 분말이 분사되는 방향과 시편 표면이 이루는 각도는 각각 40°, 60°, 그리고 90°로 설정하여 실험하였다. 한편, 90°로 실험하였을때 시편 표면에서 마모된 면적은 약 2cm²였으며, 분사되는 알루미나는 단 1회만 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 용사층 특성

본 실험 조건에서 얻은 전형적인 용사 피복의 특성을 Table 1에 정리하였다. 결론적으로 용사층의 내부 구조는 각각 다른 화학 조성을 가지는 lamellae 등의 불균일한 층으로 구성되어진다. 모든 접착력 시험후 파면은 100배의 광학 현미경 관찰 결과 용사층과 모재의 계면에서 일어나지 않고, 용사층과 용사층의 사이에서 일어남을 알수 있었으며, 따라서 측정된 접착력은 용사층과 계면 사이의 접착력이 아닌 각각 용사층의 cohesive strength로 사료된다. Cohesive strength가 작아짐에 따라 lamella층을 따라 brittle fracture가 현저해짐을 쉽게 구별할수 있었다.

경도값과 기공도는 polishing 방법에 따라 현저하게 차이가 나는데, 그 이유는 SiC paper를 이용한 평이한 연마 작업으로는 tungsten carbide particle이 pullout되는 현상이 심각하기 때문이다. 기공의 면적 분율과 평균 기공 크기는 같은 경향을 보여주고 있으며, #B 시편이 다른 시편에 비하여 현저하게 기공도가 떨어지며 이에 따라 경도값도 저하된 것으로 사료된다.

3-2. Abrasive 마모 시험

#D 시편은 마모 현상이 선택적인 matrix의 제거와 carbide의 파괴에 의하여 일어나는 것처럼 보인다. 한편 용사층 #C, #B, #A로 넘어감에 따라, 즉 cohesive strength 값이 작아짐에 따라 lamellae fracture 현상이 점점 두드러지며, #A 시편에 이르러서는 사진에서 보는 것과 같은 cleavage fracture 흠을 군데군데 발견할수 있었다. 각 시편에 대한 마모량은 Table 24에 나타냈는데 그 정도는 역시 결합력에 크게 의존함을 알수있다.

3-3. Adhesive 마모 시험

Table 2에 각각 마모 시험 결과를 정리하였으며, 마찰 계수는 마지막 40분에서 60분 시험 간격에서 얻은 결과이다. 문헌에서는 보통 마찰 계수값이 1 이하인 점에 비하여, 본 실험에서 얻은 상대적으로 높은 마찰 계수 값은 마모 시험시 상대적으로 높은 표면 조도에 의한 것으로 추정된다.

#D 시편의 경우 시간이 지남에 따라 오히려 약간의 무게 증가를 보여주고 있는 반면 다른 시편들은 시간에 따른 무게 감소가 거의 일정하게 일어나고 있음을 볼수있다. 한편, 용사층 마모 표면을 먼저 살펴보면, 시편 A, B, C의 순으로 steel이 용사층 표면에 달라붙는 양이 적어지며, 마모 현상은 matrix가 먼저 선택적으로 제거되고 carbide가 파손되는 형태를 보이고 있다. 시편 D의 경우는 많은 마모 파편들이 그대로 용사층 표면에 들러 붙어 있어서 화살표로 보여주는 조그만 steel 조각들이 용사층 표면에 박혀있는 것이 EDS 분석에서 확인되었다. 이러한 많은 파편들이 붙어 있음으로 해서 시간이 지남에 따라 무게 감소가 아닌 무게 증가 현상을 가져온다고 짐작된다. 한편, 문헌에 의하면 많은 파편중에 cobalt oxide 등이 윤활유의 역할을 하여 마찰 계수의 감소를 가져온다고 보고되고 있다.

상대 마모재인 steel 마모 표면을 살펴보면, 시편 A, B, C의 순으로 용사층이 steel 표면에 붙는 양이 적어지며, 시편 D에 이르러서는 거의 모든 표면이 steel로만 구성되어 있는 것처럼 보인다. X-ray mapping 분석에 의하면 용사층 (2% carbon) 보다 모재에 (0.1% carbon) 더 많은 탄소 분포를 보이는데 그 이유는 절대적인 양에 있어서는 모재가 용사층보다 더 많은 탄소를 함유하기 때문이라 사료된다. 결론적으로 시편 A, B 등은 용사층이 steel 표면에 많이 달라붙어서 마찰 마모 시험시 용사층과 용사층의 마모 현상으로 인하여 용사층의 무게 감량이 현저하고, 시편 C, D로 갈수록 용사층이 steel 파면에 붙는 양이 적어져서 마찰 마모 시험시 steel과 용사층간의 마모 현상으로 상대적으로 무게 감량이 적어진다고 사료된다. 이는 Table 2에서 나타낸 steel 표면 EDS 분석에서 경향을 확실하게 보여주고 있다. 같은 맥락으로 steel의 무게 감소 현상도 설명될수 있으며, 또한 용사층이 steel 표면에 많이 부착되어 있기 때문에 #A, #B 시편의 경우 steel의 무게 감소 현상이 저하되었다.

용사층의 여러가지 물성들과 마모 현상을 연관해서 살펴보면 용사층의 내마모성은 용

사층의 cohesive strength와 가장 밀접한 관계를 지녔다고 사료된다. 즉 cohesive strength가 증가할수록 용사층의 내마모성도 상승을 보이고 있다. 문헌에 의하면 용사층에서 lamellae 사이의 crack은 이미 많이 존재하거나 crack이 전파하기가 쉬워서, 용사층의 내마모성은 median crack의 전파 속도에 좌우되어서 마찰 마모 시험시 보통 bulk ceramic (하중의 9/8승에 비례) 물질과 다른 하중의 2/3승에 비례한다고 보고되고 있다. 그러나, crack의 전파 속도가 하중의 2/3승에 비례한다는 것은 같은 cohesive strength를 지닌 물질에 적용이 가능하고, 같은 하중, 서로 다른 cohesive strength를 지닌 용사층의 경우는 lamellae 사이의 crack 전파 속도를 나타내는 cohesive strength가 내마모성에 가장 큰 영향을 준다고 사료된다.

Figure 1에 DSRW 마모율과 ring-on-square 마모율을 접착력에 대하여 상관 관계를 보여주고 있으며, DSRW 마모 시험이 ring-on-square 마모 시험에 비하여 20배 이상 severe한 마모율을 보이고 있다. Ring-on-square 마모 시험에서 거의 같은 접착력에서 시편 #D가 현저하게 낮은 마모율을 보이는 이유는 마모 파편이 많이 시편에 남아있기 때문이다.

3-4. Erosion 마모 시험

Figure 2에 erodent의 입사 각도에 따른 마모량 변화를 보여주고 있는데 입사 각도가 90°에서 60°로 작아짐에 따라 마모량이 증가함을 보이고 있고, 40°에서는 #B 시편의 경우 마모량이 다시 약간 적어짐을 보여주지만 입사각이 작아짐에 따라 microcutting mode가 증가하여 마모량이 증가되는 것으로 추정된다.

대부분의 마모 표면이 erodent의 indentation과 그에 따른 소성 변형에 의한 platelet 형태와 약간의 microcutting를 보이고 있다. 단지 표면 경화 열처리 시편과 다른 점은 화살표에서 보여주는 splat debonding, 혹은 splat fracture를 보이고 있다. 즉 각각의 lamellae가 erodent에 의해 impact되면서 깨진 형태를 군데군데 발견할수 있다. 그러므로, erosion 마모 시험에서도 마찬가지로 용사층내의 결합력 차이에 의한 splat debonding mechanism이 주요 인자이며, 용사층을 erosion 시험했을때 주요 인자로 간주되는 기공에 의한 splat fracture는 주요 인자가 아닌 것으로 사료된다.

4. 참고 문헌

(1) Proc. of the International Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, U.S.A., 28 May-5 June, 1992.
(2) Proc. of the National Thermal Spray Conference, Cincinnati, Ohio, U.S.A., 24-27 October, 1988.
(3) Proc. of the 3rd National Thermal Spray Conference, Long Beach, California, U.S.A., 20-25 May, 1990.
(4) Proc. of the 4th National Thermal Spray Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A., 4-10 May, 1991.
(5) Proc. of the National Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, U.S.A., 14-17 September, 1987, p.345-351.
(6) Proc. of the 11th International Thermal Spraying Conference, Montreal, Canada, 8-12 September, 1986.
(7) J. Subrahmanyam, M. P. Srivastava and R. Sivakumar, Mater. Sci. Eng., 84(1986), p.209-214.
(8) M. Cartier, L. McDonnell and E. M. Cashell, Surf. Coat. Technol., 48(1991), p.241-248.
(9) A. Tronche and P. Fauchais, Mater. Sci. Eng. A, 102(1988), p.1-12.
(10) A. Tronche and P. Fauchais, Mater. Sci. Eng., 92(1987), p.133-144.
(11) Tong Zhaohe, Ding Chuanxian and Yan Dongsheng, Wear, 155(1992), p.309-316.
(12) V. Ramnath and N. Jayaraman, Mater. Sci. Technol., 5(1989), p.382-388.
(13) D. Tu, S. Chang, C. Chao and C. Lin, J. Vac. Sci. Technol., A3(1985), p.2479-2482.
(14) M. E. Vinayo, F. Kassabji, J. Guyonnet and P. Fauchais, J. Vac. Sci. Technol., A3(1985), p.2483-2489.
(15) B. Q. Wang, G. Q. Geng and A. V. Levy, Surf. Coat. Technol., 43/44(1990), p.859-874.

Table 1. Properties of atmospheric plasma sprayed WC-12%Co coating

Sample #	Bond strength (Kg/cm^2)	Carbon (wt.%)	Microhardness (HV200)	Surface roughness (μm)		Porosity (Area %)	(Mean pore size) (μm)
				As-sprayed	After ground		
A	588 (551-619)	1.62	873 (787-985)	4.63	3.35	3.87	2.19
B	757 (716-822)	1.97	739 (671-821)	5.18	3.61	8.03	2.51
C	884 (832-927)	2.11	840 (752-946)	4.71	3.88	3.78	2.07
D	886 (812-934)	2.05	842 (742-951)	4.47	3.58	4.91	2.21

Table 2. Abrasive and adhesive wear test results for plasma sprayed WC-12%Co coating

Sample #	DSRW		Ring-on-square				
	Wear rate (mg/min)	Coating loss (mg/hr.)	Coating surface analysis (Wt.%)	Steel loss (mg/hr.)	Steel surface analysis (Wt.%)	Friction coefficient Average	Range
A	18.1 18.7 18.9	38.4	Fe 1.6 Co 8.7 W 89.7	13.5	Fe 44.4 Co 3.2 W 52.4	2.09	1.96-2.18
B	9.8 10.5 10.9	24.7	Fe 3.4 Co 10.0 W 86.6	26.9	Fe 58.4 Co 2.4 W 39.1	2.03	1.94-2.10
C	8.5 8.6 8.7	4.6	Fe 9.5 Co 9.5 W 81.0	67.2	Fe 92.9 Co 0.4 W 6.5	1.78	1.70-2.09
D	8.0 8.1 8.2	0.4	Fe 18.2 Co 8.2 W 73.7	60.1	Fe 98.4 Co 0.4 W 1.5	1.72	1.55-1.84

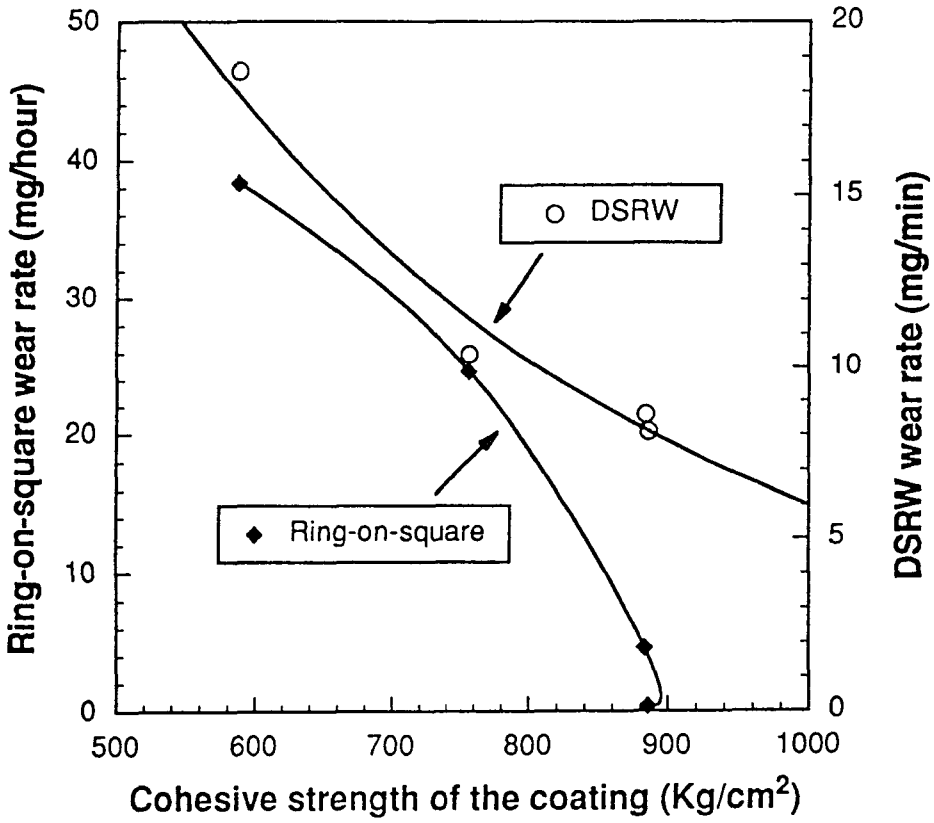

Fig. 1. Results of wear rate on cohesive strength of the coating from plasma sprayed WC-12%Co coating

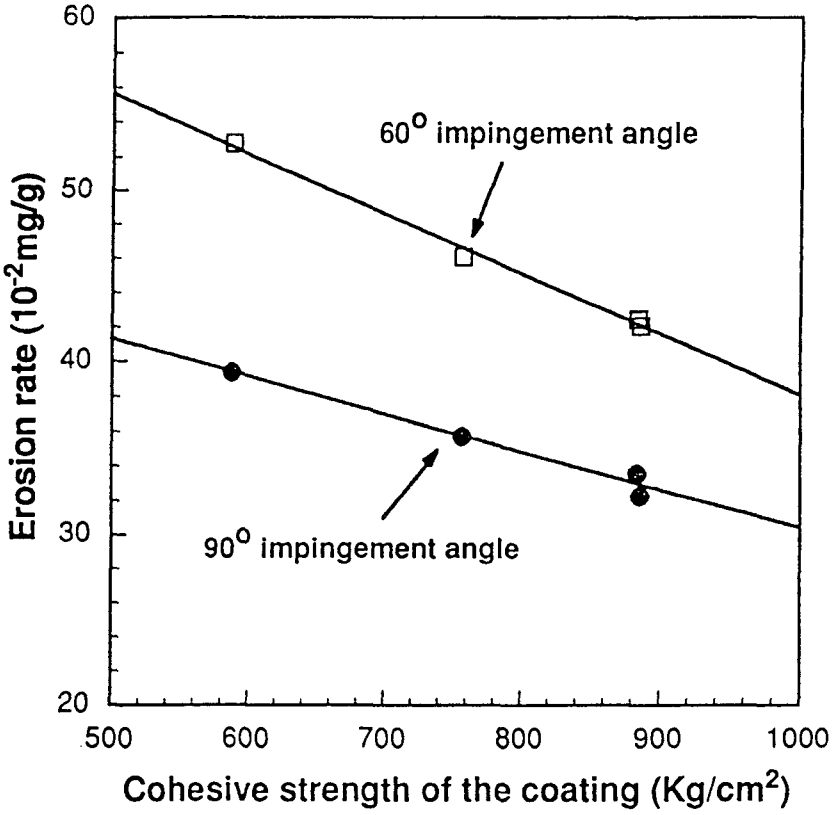

Fig. 2. Erosion wear rate showing the dependence on the cohesive strength of coating