

研究論文

## 氣孔 制御한 WC 熔射皮膜의 耐摩耗 및 耐蝕性에 관한 研究

朴正植\* · 梁炳模\*\* · 李在官\*\*\* · 金鍾徹\*\*\*\* · 朴景采\*\*

### Study on Wear and Corrosion Resistance of Porosity Controlled Thermal Sprayed WC Coatings

J.S. Park\*, B.M. Yang\*\*, J.K. Lee\*\*\*, J.C. Kim\*\*\*\* and K.C. Park\*\*

**Key words** : Thermal Spraying(용사), Dipping(침지), Electroplating(전착), Porosity Control(기공 제어), Thermal Sprayed Coatings(용사 피막)

#### Abstract

Thermal sprayed porous WC coatings on steel have given good protection against abrasion, but poor corrosion protection. Therefore, porosity of thermal sprayed porous WC coatings sealed by the dipping in molten Cu and the electroplating of Cu for improvement of corrosion resistance and electrochemical properties of sealed WC coatings were examined. As a result, it was found that porosity control in thermal sprayed porous WC coatings by dipping in molten Cu was good for improvement of corrosion resistance. Wear characteristic of sealed and unsealed WC coatings by dipping in molten Cu were almost identical and excellent. Corrosion resistance of sealed thermal sprayed WC coatings were much superior to that of porous sprayed WC coatings.

#### 1. 서 론

용사는 고온의 열원을 이용하여 분말, 선재, 봉상의 금속 및 세라믹을 용융 또는 반응융 상태로 표면에 피복하는 일종의 표면처리법이다<sup>1-3)</sup>. 피막 형성재료의 적절한 선택은 우수한 방식성, 방청성, 내마모성, 내열성 그리고 전기적 성질 등 소기의

목적을 달성할 수 있다. 용사는 다른 표면처리공법에 비해 피막 형성 속도가 월등히 빠르고 제작 가능한 피막의 종류도 광범위하다. 또한 피막은 상호 용융되어 강력한 결합을 형성하는 등 많은 장점을 가지고 있다. 이와 같은 우수한 특성으로 인해 동일한 재료에서 어떤 처리로도 얻어질 수 없는 2~3배의 우수한 내마모성을 가지는 재료를 얻을 수 있다<sup>4)</sup>.

초경합금은 주기율표의 제 4A, 5A, 6A 족에 속

\* 정회원, 대구보건전문대학 용접공업과

\*\* 정회원, 경북대학교 대학원 금속공학과

\*\*\* 비회원, 아시아야금

\*\*\*\* 비회원, 부산동명전문대학 금속과

하는 9종의 금속 탄화물을 대상으로 이들의 분말을 Fe, Co, Ni 등의 철족 금속을 이용하여 소결 결합시킨 것으로서, 특히 WC계 초경합금은 탁월한 기계적 성질로 절삭공구, 내마모공구 및 내충격공구 등에 폭넓게 사용되고 있다.

한편 내마모용으로 사용되는 WC는 탁월한 내마모성을 보이지만, 용사를 하면 피막 내부에 기공이 많이 존재하며 이러한 기공은 용사 피막에 관통으로 존재하게 되어 모재가 우선 부식되어 박리현상이 일어나므로 피막의 수명에 치명적이다<sup>8,9</sup>. 이러한 피막은 내마모를 목적으로 제작된 피막일지라도 가혹한 환경하에서 일정 이상의 내식성을 가지는 것이 절대적으로 필요하나, 지금까지 내마모성 피막의 내식성에 관한 연구는 등한시되어 왔다.

본 연구에서는 우수한 피막 제조를 목적으로, 제작된 용사 피막의 기공을 내식성이 우수한 Cu를 이용하여 제어하고, 이들 피막의 내마모성 및 내식성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 용사 장비는 METCO製 가스 용사 장치인 5P-II gun, 용사 분말은 표 1에 나타낸 조성의 자용성 Co 합금을 혼합한 WC 분말(METCO 35C, 입도 약 100 $\mu$ m), 그리고 모재는 냉간압연강판(저탄소강 0.04% C)을 사용하였다. 열원은 산소와 아세틸렌이 1:1인 중성 불꽃을 사용하고, 분사는 고속의 air jet를 사용하였다. 이 때 사용된 본 실험에서의 최적 용사 조건은 표 2와 같다. 이하 본 연구에서는 상기의 조건으로 제작한 용사 피막을 WC 용사 피막이라 한다.

용사전 모재의 예비 처리로는 탈지후 alumina sand를 이용하여 블라스팅을 하였다. 블라스팅 조건은 표 3과 같다. 그리고 용사전 모재는 수증기의 응결과 잔류응력을 없애기 위해 약 100~110°C 정도로 예열하였다.

위와 같은 방법으로 제작한 용사 피막은 침식 및 전기화학적 방법에 의해 기공 제어를 하였다. 이때 기공 제어를 위해 사용된 금속으로는 내식성

Table 2. Spray conditions for thermal sprayed WC coatings.

Substrate	Mild steel
Nozzle type	P7-G
O <sub>2</sub> flow rate	34 l/min
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> flow rate	34 l/min
Air pressure	70 psi
Powder feed rate	13 g/min
Spraying distance	63 mm
Preheating temperature	100-110°C
Rotating speed	100 rpm
Transfer speed	210 mm/min
Spraying angle	80-90°

Table 3. Grit blast and blasting condition.

grit	alumina sand
grit size	0.4~1.6mm
blasting pressure	5.4kg/cm <sup>2</sup>
nozzle diameter	7.6mm
blast distance	135~140mm
blast angle	90°
blasting time	90sec

Table 4. Bath compositions and electrodeposition conditions.

Bath composition	CuSO <sub>4</sub>	200 g/l
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500 cc/l
Electrodeposition condition	temperature	20°C
	current density	1 A/dm <sup>2</sup>
	anode	Pt
	time	10 min

이 우수한 Cu를 사용하였다. 표 4는 용사 피막의 기공 제어를 위하여 전기화학적 전착법에 사용된 실험 조건이다. 이와 같이 제작된 피막은 광학현미경, 주사전자현미경, X-선 회절 분석기 등을 이용하여 조직 관찰 및 성분 분석을 하였다.

피막의 마모특성은 JIS K7218용 규정 Block-회전 원판 마모시험법(大越式 迅速 摩耗試驗)으로 대기중의 무윤활상태에서 비마모량으로 조사하였다<sup>7-10</sup>. 상대재는 SUJ2제 회전 원판(Hv 750, 직경 50 mm)을 사용하였고, 마모 조건은 마찰 하중 30 N, 마찰 거리 5,000m, 마찰속도 2 m/sec였다. 피막의 내식특성은 전기화학적 분극 곡선을 이용하여 조사하였다. 사용된 기기는 EG & PARC社의

Table 1. Chemical compositions of used powders. (unit : wt%)

Co	Fe	Si	Cr	Ni	Mo	B	C	W
31.50	1.60	2.75	12.68	19.25	4.20	2.00	1.75	bal.

potentio/galvanostat(model 275)를 사용하였으며, 전해액은 1/20M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{wt}\% \text{NaCl}$ , 표준전극은 calomel electrode, 상대전극은 carbon electrode, 주사속도는 10mV/sec, 시험온도는 15~20°C로 하였다. 이때 마모특성 및 내식특성 시험에 사용된 Cu 침지처리 용사시편은 표면의 Cu도금층을 연마제거한 뒤 사용하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 WC 용사 피막의 조직

사진 1은 WC 용사 분말 및 전술한 용사 조건을 사용하여 제작한 WC 용사 피막의 주사전자현미경 조직 사진이다. (a)의 용사 분말은 구형을 이루고 있음을 알 수 있다. (b)의 용사 피막은 내부에 다수의 기공을 함유하고 있으며, 공기 압력이나 용사 조건을 달리함으로써 기공 제어는 어느 정도 할 수 있으나 완벽하게 제거할 수는 없었다. 피막 내부의 기공은 2차원적으로는 고립 기공처럼 보이나 3차원적으로는 피막 표면에서 모재까지 관통 기공을 다수 함유하고 있으며 이러한 기공이 곧 부식의 통로 역할을 하게 된다<sup>9)</sup>.

그림 1은 WC 용사 분말 및 상기 용사 조건으로 제작한 용사 피막의 X-선 회절 결과이다. 여기서 (a)는 용사 분말의 분석 결과이며, (b)는 용사 피막의 분석 결과이다. 여기서 용사 분말은 구상으로 WC, Co, Ni 및 Cr이 존재하고, 용사 피막은 WC, Co, Ni, Cr 및 용사에 의해 WC가 탈탄되어 생성된  $\text{W}_2\text{C}$ 가 존재하고 있음을 알 수 있다.

#### 3.2. 용사 피막의 기공 제어

Cu는 비교적 귀(貴)한 자연 전위를 가지고 있기 때문에 내부식성에 강한 특성을 가지고 있다. 따라서 피막으로서는 음극으로 작용하는 것을 막기 위해 시편 전체가 완전히 밀봉되어야 한다. 본 연구에서는 용사 피막은 내마모성 및 내식용으로 사용될 경우 침지용 금속은 마모에 의해 소모되므로 피막의 기공 내부까지 충분한 깊이로 충전되어야만 한다<sup>10)</sup>.

사진 2는 (a)WC 용사 피막, (b)전기화학적 전착법 및 (c)1100°C의 용융 Cu에서 2분간 침지에 의해 기공 제어한 용사 피막의 단면을 관찰한 것

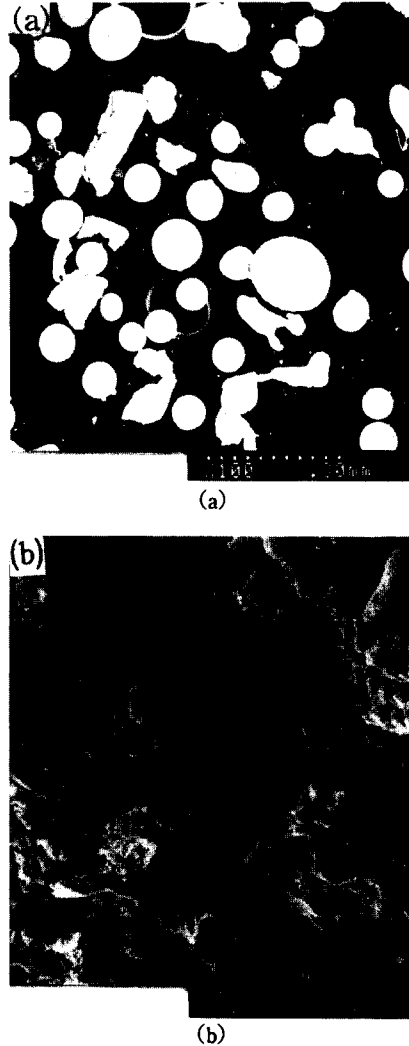


Photo. 1 Microstructures of (a) WC powders and (b) thermal sprayed WC coatings.

이다. 무처리한 WC 용사 피막에서는 미세기공과 커다란 기공이 존재하고 있는데 비해서, 전기화학적 전착처리에 의해 기공 제어할 경우 표면의 미세기공이 어느 정도 충전되어 있지만 큰 기공은 완전히 채워지지 않고 있음을 알 수 있다. 그러나 침지처리할 경우에는 Cu가 이들 기공들에 완전히 채워졌음을 알 수 있다. 이것은 용융 Cu에 침지할 경우 용융 Cu는 산소의 용해도가 높아<sup>11)</sup> 용사 피막에 형성된 기공들 사이의 공기중 산소를 용해하여 모세관 현상에 의해 Cu가 미세 기공으로 침투한 것으로 여겨진다.

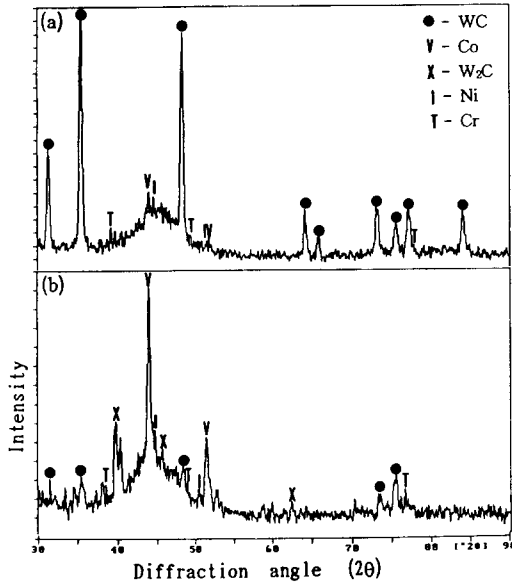


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) WC powders and (b) coated specimen.

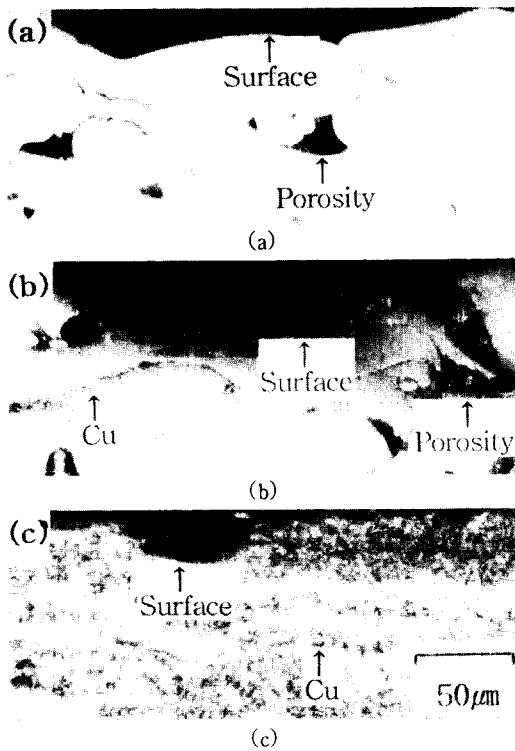


Photo. 2 Cross sectional microstructures of thermal sprayed (a) WC coatings (b) after Cu electroplating and (c) dipped with molten Cu.

### 3.3 내식성 및 마모 특성

그림 2는 모재와 WC 용사 피막의 분극 현상을 나타낸 것이다. WC 용사를 실시한 경우 용사 피막은 다공질을 형성했다. 이들 기공은 침지액 안에서 이온들의 통로가 되어 음극 반응시에 수소의 출구 역할을 하고, 양극 반응 시에는 황산염이나 염화물 등 여러 가지 부식 생성물의 침적 장소가 된다. 특히 양극 반응시에 1차 부동태 지역은 용사 피막과 모재 모두 매우 좁은 구간의 전위에서만 관찰되었고, 그 부동태 피막은 매우 불안정한 특성을 나타냈다. 그러나 2차 부동태 지역은 1차 부동태 지역보다 비교적 안정된 특성을 나타냈으며, WC 용사 피막의 경우는 부동태 영역이 매우 넓게 나타났으며 이는 용사 피막의 기공 내부에 부식 생성물이 축진되고 이것이 이온의 이동 속도를 저하시키기 때문으로 생각된다. 즉 용사에 의해 모재의 부식 속도가 완화되기는 하지만 모재의 부식을 완전히 막을 수 없음을 알 수 있다.

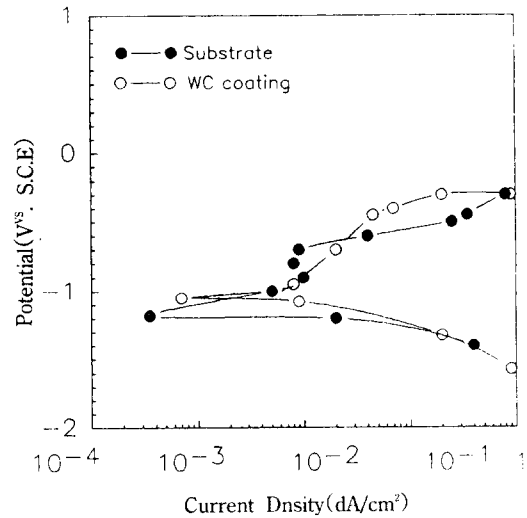


Fig. 2 Polarization curves of substrate steel and thermal sprayed WC coatings in 1/20M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing 3.0wt% NaCl.

그림 3은 WC 용사 피막과 Cu를 전기화학적으로 전착시킨 WC 용사 피막의 분극 곡선을 나타낸 것이다. 사진 2의 조직으로부터 전착시킨 WC 용사 피막은 Cu가 일부 전착되어 있고 기공이 다소

많이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 전착 시킨 용사 피막의 분극 곡선에서 부식 전위는 모재 및 WC 용사 피막의 경우와 비슷하며, 봉공효과와는 미약함을 알 수 있다. 이것은 본 실험 조건에서는 Cu의 전착이 일부 이루어졌으나 완전한 기공 제어는 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다.

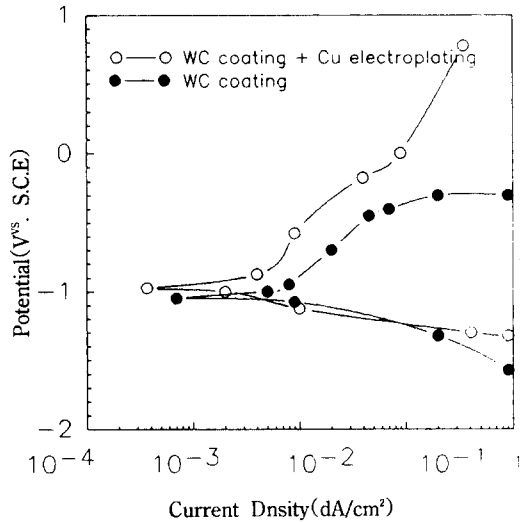


Fig. 3 Polarization curves of WC and Cu electroplated thermal sprayed WC coatings in 1/20M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing 3.0wt% NaCl.

그림 4는 모재, 순수한 Cu 및 용융 Cu에 침지한 WC 용사 피막의 분극 곡선을 나타낸 것이다. 용융 Cu에 침지한 용사 피막의 부식 전위가 모재보다 귀한 쪽으로 상당히 이동되어 있고, 분극 곡선이 모재보다는 Cu의 분극 곡선과 유사하고 2차 부동태 영역이 매우 확장되어 있음을 알 수 있다. 이것은 모재는 거의 부식되지 않고 용융침투된 Cu와 용사 피막이 부식된다는 것으로, 용사 피막의 기공이 Cu에 의해 완전히 밀봉되어 모재의 부식을 보호하고 있음을 알 수 있다. 또한 용융 Cu에 침지한 피막의 경우에는 2차 부동태 영역이 매우 넓은 영역에 걸쳐 나타났으며, 부동태화를 잘 일으키지 않는 것보다 좋은 내식성을 갖는다고 판단된다<sup>10)</sup>.

그림 5는 각각의 WC 용사 피막에 대한 마모 시험 결과를 나타낸 것이다. 모재와 비교하여 용사 피막의 마모 특성이 현저히 향상됨을 알 수 있다. 특히 용융 Cu에 침지한 피막, Cu를 전착한 피막

및 용사 피막 자체의 마모 특성은 거의 동일한 값을 나타내고 있다.

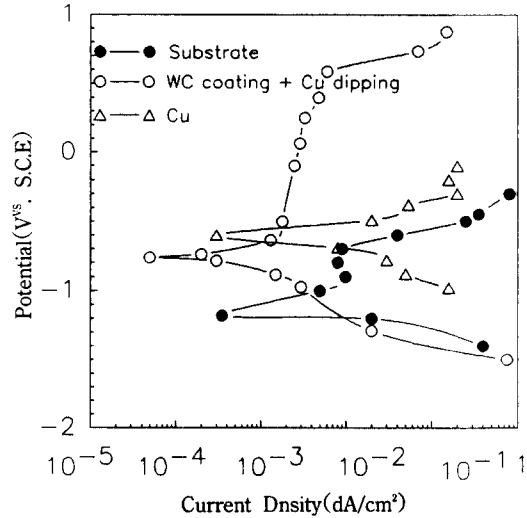


Fig. 4 Polarization curves of steel, Cu and thermal sprayed WC coatings sealed with molten Cu in 1/20M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing 3.0wt% NaCl.

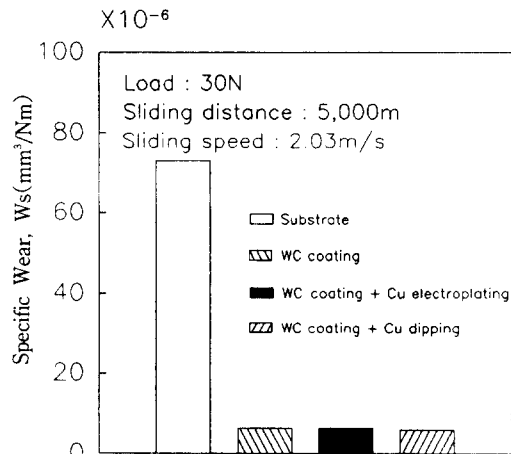


Fig. 5 Specific wear of substrate steel and thermal sprayed WC coatings.

사진 3은 그림 5와 같이 마모시험후 각 WC 용사 피막의 마모 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 사진 (a)는 용사 피막에 대한 마모 시험 결과로, 그 표면은 용사 피막이 피상의 입자 상태로 마모됨으로서 용사한 상태의 조직과 유사했다. 사진 (b)는 피막에 Cu를 전착한 경우로, 전착되었던 Cu



(a) Thermal sprayed WC coatings.



(b) Thermal sprayed WC coatings followed by electroplating with Cu.



(c) Thermal sprayed WC coatings dipped in molten Cu.

**Photo. 3** Surface morphologies of wear tested specimens.

가 마모된 표면에 일부 응착되어 있음을 볼 수 있다. 그러나 이와 같이 일부 응착된 Cu는 마모 특성의 향상에는 큰 역할을 하지 못하였다. 사진 (c)는 용사 피막을 Cu에 침지한 시편의 조직으로, 용사 피막이 Cu와 망상 조직 모양으로 응착되어 있음을 알 수 있다. 이 응착된 Cu는 그림 5에서 알 수 있듯이 마모시험중 마모 특성을 향상시키지는 못했다. 이것은 Cu와 WC 용사 피막의 경도 차가 너무 커서 연성이 좋은 Cu는 WC 용사 피막의 마모 특성에 기여하지 못했기 때문으로<sup>14, 15)</sup> 판단된다.

#### 4. 결 론

자용성 Co 합금을 혼합한 WC 용사 분말을 이용하여 제작한 용사 피막의 내식성 및 내마모성 향상을 위한 기공 제어를 목적으로 용융 Cu에 침지하거나 Cu를 전착시킨 용사 피막에 대한 조직 및 내식, 내마모성시험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

침지에 의해 기공 제어한 WC 용사 피막은 기공을 제어하지 않은 피막 및 전착에 의해 기공 제어한 피막보다 내식성이 매우 향상되었다. 그리고 이들 피막들의 마모 특성은 거의 동일하였다. 이 기공 제어한 피막의 특성은 내식성 및 연성이 우수한 Cu가 용사 피막의 기공을 완전히 밀봉하였기 때문이라고 판단된다. 따라서 WC 용사 피막의 기공 제어로는 용융 Cu를 이용한 침지 방법이 양호하다고 사료된다.

#### 후 기

본 연구는 산학협동재단 1993년도 연구비 지원에 의해 수행된 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 佐佐木良次, 吉壽壽爾: 세라믹스 용사의 現狀と 將來, 溶射技術, Vol.8, (1988), pp.44.
2. 堺英輔, 納富啓: 플라즈마 용사技術의 應用, 日本溶接學會誌, Vol.54, (1985), pp.164.
3. 蓮井淳: 最近의 溶射技術, 日本溶接學會誌, Vol. 58, (1989), pp.106.

4. 黒田一昭：水プラズマ 溶射による セラミック 코팅, 溶接技術, Vol.35, (1985), pp.37.
5. Y.Arata, A.Ohmori, G.Q.Zhou and J.Xue : Studies on Corrosion Behavior of Ceramic Sprayed Stainless Steel, Trans. JWRI, Vol.13, (1984), pp. 27.
6. R.A.Miller : Failure Mechanism of Thermal Barrier Coatings Exposed to Elevated Temperatures, Thin Solid Films, Vol.95, (1982), pp.265.
7. 中平 宏 , 原田 良夫, 谷 和美, 小林圭史 : 連続 熔融亞鉛めっき浴中ロール保護皮膜の開発, 日本 金屬學會會報, Vol.31, (1992), pp.446.
8. 朴成斗, 李暎浩, 中田一博, 松田福久 : 大韓熔接 學會誌, Vol.11, No.2, (1993), pp.74
9. B. N. Pramila Bai and S. K. Biswas : J. Mater. Sci., Vol.19, (1984), pp.3588
10. B. N. Pramila Bai and S. K. Biswas : Asle Trans., Vol.29, (1986), pp.116
11. B. N. Pramila Bai and S. K. Biswas : Acta. Metall., Vol.39, No.5, (1991), pp.833
12. E.A.Brandes and G.B.Brook : Smithells Metals Reference Book, 7th Edition.
13. 양부영, 김규영, 신정철 : 염수용액내에서의 진 공증착 아연-주석 합금 코팅강판의 전기화학적 거동에 관한 연구 (I), 한국부식학회지, Vol. 22, (1993), pp.233.
14. 伊藤 普 : Ni-P 合金による高融点金屬の燒結過程, 日本金屬學會誌, Vol.35, (1975), pp.345.
15. 坂口茂也, 伊藤 普, 中村良三 : 高クロム鑄鐵溶 浸超硬合金の諸性質, 粉體 および 粉末冶金, Vol.32, (1986), pp.78.