

## 플라즈마 용사된 WC-12%Co 피복층의 접합강도에 관한 연구

이의길\* · 김한삼\*\* · Christopher C. Berndt\*\*\*

\* 대전산업대학 금속공학과

\*\* 인하공업전문대 금속과

\*\*\* 뉴욕주립대 재료과학공학과

### A Study on the Bond Strength of Plasma Sprayed WC-12%Co Coating

Eui-Gil Lee\*, Han-Sam Kim\*\* and Christopher C. Berndt\*\*\*

\* Dept. of Metallurgical Engineering, Taejon National University of Technology, Taejon 300-172, Korea

\*\* Dept. of Metallurgical Engineering, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

\*\*\* Dept. of Materials Science and Engineering, SUNY at Stony Brook, NY 11794-2275, USA

#### Abstract

The development of new spraying processes has increased the demand for high quality protective coatings. Many thermal spraying processes have been developed to obtain coatings for a wide spectrum of materials and substrates. The plasma spray process was used to deposit coatings of WC-12%Co powders on mild steel substrate, and the characteristics of as-sprayed and vacuum heat treated coatings have been investigated. The variations of microhardness and bond strength in WC-12%Co coatings after heat treatment under vacuum circumstance have been investigated. The effects of phases and morphologies of WC-12%Co coatings have been investigated by utilizing X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The microhardness and bond strength of the coatings were increased with increasing the temperature in the temperature range of 700°C~1000°C. The bond strength was obtained 49 MPa after vacuum heat treatment at 1000°C.

(Received August 7, 2000)

Key Words : Plasma spraying, Bond strength, WC-12%Co

#### 1. 서 론

용사기술은 1910년경 스위스의 Schoop<sup>1)</sup>에 의해 개발된 이래 초기에는 아연이나 납과 같은 저융점 물질을 용융시켜 압축공기를 이용하여 피복하였다. 최근에는 금속 표면에 탄화물계, 산화물계 등의 세라믹을 피복하여 고온부식, 마모 및 산화 등의 가혹조건에서도 견딜 수 있는 플라즈마 용사가 개발되었다<sup>2)</sup>. 플라즈마 용사법은 중심부의 온도가 14,000K 이상되는 플라즈마 화염을 500~600m/sec로 분출시킬 수 있어 세라믹과 같은 고용점의 물질에 대한 용사가 가능하며, 기판을 비교적 저온으로 유지할 수 있을 뿐만 아니라 재

료의 크기, 형상에 제약이 없고 피복의 두께제어가 용이하며 작업이 신속하다. 또한 분위기의 제한이 적고 대기 중에서도 쉽게 산화되지 않는 용사를 실시할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 용사피막의 치밀성, 모재와의 밀착성이 다른 용사방법보다도 양호하고 고강도의 두꺼운 코팅을 넓은 면적의 모재에 단시간에 형성시킬 수 있어 그 용도도 고품질, 고신뢰성이 요구되는 방향으로 넓혀가고 있다<sup>3~5)</sup>.

본 연구에서는 상용되는 고경도의 코팅재료 중에서 저가의 탄화물로 대표적인 것인 탄화텅스텐으로서 WC-Co는 WC의 매우 높은 경도 (1290 Hv~2400 Hv)와 Co 바인더의 높은 WC 함유가능성 (최고 90 wt.%)과 인성 제공 등으로 인해 다양한 마모분위기에

가장 널리 사용되고 있다. 플라즈마 용사 피복층은 여러 분야에서 잠재적으로 크게 활용이 기대되는 표면처리 방법 중 하나이다. 그러나 플라즈마 용사법에 의한 세라믹 피복층의 접합강도는 높지 않기 때문에 그 이용에 있어서 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 용사 후에 후처리로서 진공열처리를 실시하여 피복층의 접합강도 등의 기계적 특성을 향상시키고자 하였으며, 그에 따른 피복층의 미세구조, 미소경도 등을 검토하여 공업적 기초 자료로서 활용하고자 하였다.

### 2. 실험방법

본 연구에서는 Miller사의 PC100 thermal spray system을 사용하여 표 1과 같은 조건에서 피복층을 형성시켰으며, 용사에 사용된 분말은 세라믹은 WOKA GmbH사의 탄화텅스텐 (8812-Co type), 본드코팅층은 NiCr (PRIXAIR사의 NI-107)합금 분말을 사용하였다. 사용한 시편은 기계구조용강으로 널리 사용되고 있는 저탄소강을 ASTM C633.69의 접착력시험용 시편과 동일한 크기인 직경 25.4mm, 두께 25.4mm의 원주형으로 제작하였다. 플라즈마 용사를 실시하기 전에 모재 표면의 이물질들을 제거하고 모재와 용착금속간의 접착력을 향상시키기 위하여 알루미늄 분말로 용사층과 모재와의 거리를 100mm, 경사각을 60°로 하여 1분간 그릿블라스팅을 실시하여 표면에 요철을 형성한 후 100℃~200℃ 정도로 예열처리를 실시하였다<sup>6)</sup>. 또한 금속기지와 코팅층 사이에 내산화성, 내식성이 강한재료인 NiCr 분말을 사용하여 본드코팅층을 형성하여 열팽창계수 차이에 의한 응력의 감소와 접합강도를 증가시키기 위해 본드코팅을 실시하였다<sup>7-9)</sup>. 본드코팅을 실시한 후 최종적으로 WC-12%Co 분말을 사용하여 코팅층을 형성하였다. 용사된 피복층의 진공열처리가 플라즈마 용사층에 미치는 영향을 검토하기 위해서 진공열처리를 실시하였다. 진공열처리는 700℃~1000℃의 온도범위에서 진공열처리로서 소정의 온도에서 2시간을 유지시켰으며 모재 및 접합코팅층의 산화를 최소화하기 위해서 10<sup>-5</sup>

torr의 진공분위기 하에서 진공열처리를 실시하였다. 용사한 후 및 열처리 온도 증가에 따른 피복층의 X-선 회절분석은 Phillips사의 PW1710 X-선회절분석기를 사용하였고, 시편의 조직을 검사하기 위해 시편을 코팅면과 코팅면에 수직으로 절단하여 연마한 후 주사전자현미경으로 단면 및 표면의 미세조직을 관찰하였다. 미소경도는 AKASHI MVK-EIII 마이크로 경도 시험기로 배율 X550, 하중 300g, 하중시간 15초의 조건으로 7군데를 측정하여 최고값과 최저값을 버린 나머지 5개를 평균하여 측정하였다. 접합강도는 ASTM C.633-69에 명시되어 있는 방법으로 시편을 가공하여 표면에 피복층을 형성시킨 시편을 3M사의 2214 Adhesive Epoxy를 사용하여 지그에 접착시킨 후 인장시험기로 조건당 10회 이상 측정을 하였으며, 이때 인장속도는 1 mm/min이었다.

### 3. 실험결과 및 고찰

표 1과 같은 용사조건으로 용사하였을 경우 WC-12%Co 피복층의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과 사진 1과 같다. 피복층 표면의 입자 (splat)는 분말이 플라즈마 화염 속에서 용융이 되어 모재의 표면에서 응고할 때와 같이 넓게 퍼져 있으며 각각의 입자들이 적층으로 쌓여서 피복층을 이루고 있는 것을 알 수 있다. 각각의 입자에는 작은 기공들이 많이 존재하고 있으며 입자와 입자사이에도 큰 기공을 형성하고 있다. 또한 용사 후에 입자들이 급냉으로 생기는 잔류응력에 의해 입자내에 미세한 균열이 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 용사 피복층에 존재하는 기공과 균열은 피복층의 기계적 성질에 크게 영향을 미치게 되기 때문에 열처리 등과 같은 후처리를 실시하여 제어할 필요가 있다.

WC-12%Co 분말을 용사하여 얻은 피복층과 700℃~1000℃에서 진공열처리를 실시한 피복층의 상에 대

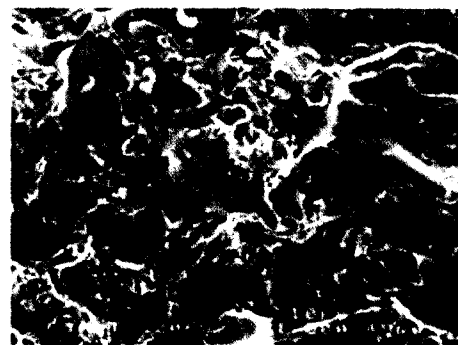


Photo 1 SEM surface morphology of plasma sprayed WC-12%Co coating

Table 1 Parameters for plasma spraying

Parameter		Condition
Plasma gas	Ar	50 psi
	He	100 psi
Plasma power level	Current (A)	900
	Voltage (V)	24
Spray distance		80 mm
Gun speed		1000 mm/sec

한 X-선회절분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1의 (a)는 WC-12%Co분말을 X-선회절분석 결과로써 전형적인 WC의 회절선이 나타났으며,  $Co_3W_3C$ 의 주회절선은 약하게 나타났다. (b)의 경우 용사한 후의 피복층의 결과로써 회절선의 강도는 (a)의 WC 분말에 비하여 현저히 낮았으며,  $2\theta = 34 \sim 45^\circ$  부근에서 비정질의 브로드한 회절선이 관찰되었다. 이것은 용사분말이 용사중에 용융된 상태로 모재에 충돌하여 피질 때 급속응고로 인해 결정화가 완전히 이루어지지 않았기 때문이며 WC,  $W_2C$  및 복합탄화물인  $Co_3W_3C$ 로 구성되어 있음을 알 수 있다. 대기 중에서 플라즈마 용사를 실시하면 WC는  $W_2C$ 로 열분해가 이루어지고 이러한 취성이 매우 높은  $W_2C$ 가 형성이 되면 피복층의 내마모성과 내식성 등의 저하를 가져오게 된다. 따라서 이것을 방지하기 위해서 용사한 후에 용사 피복층에 진공열처리를 실시하여 WC를 형성시키는 용사후 후처리에 관한 연구가 이루어졌다. (c)는  $700^\circ C$ 에서 진공열처리를 실시한 결과로서 진공열처리를 실시하지 않은 피복층과 같은 상이 나타났지만 회절선의 강도는 성장하는 것을 알 수 있었다. (d)-(f)의 경우처럼 진공열처리 온도가 증가함에 따라  $W_2C$ 의 회절선이 사라졌으며, WC의 회절선은 점차 성장한 반면,  $Co_3W_3C$ 의 회절선은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이와 같이 진공열처리 온도가 증가할수록 WC의 상이 증가하는 것은 고온의 플라즈마 화염에서 WC가 열분해한 후에 급냉으로 완전한 결정상을 나타내지 못했던

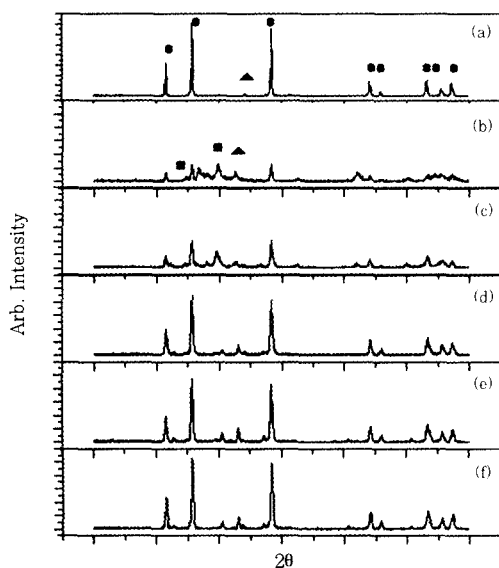


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of plasma sprayed WC-Co coatings at various heat treatment temperature. (● : WC, ■ :  $W_2C$ , ▲ :  $Co_3W_3C$ ) (a) WC-12%Co powders (b) As-sprayed (c)  $700^\circ C$  (d)  $800^\circ C$  (e)  $900^\circ C$  (f)  $1000^\circ C$

피복층이 진공열처리의 효과로 인하여 결정화가 이루어지고  $W_2C$ 가 WC로 이루어지는 것으로 판단된다.

진공열처리 온도변화에 따른 용사 피복층의 미소표면경도와 미소단면경도의 변화를 그림 2에 나타내었다. 진공열처리를 실시하지 않은 용사상태의 피복층의 표면경도는  $692\text{ Hv}$ , 단면경도는  $845\text{ Hv}$ 이었으며 단면경도가 더 높게 나타났다. 이 피복층의 표면경도의 경우 진공열처리를 실시한 결과 진공열처리 온도가 증가함에 따라  $800^\circ C$ 까지는 표면경도가 급격히 증가하였으며  $800^\circ C$ 에서  $1000^\circ C$  범위에서의 표면경도의 변화는 크게 나타나지 않았다. 이와 같이 진공열처리 온도가 증가함에 따라 미소경도가 증가하는 현상은 용사 후의 피복층은 그림 1의 (b)와 같이 급냉에 의해 결정화가 완전히 이루어지지 않고 강도를 저하시키는 복합탄화물이 생성되었으며, 용사 중에 피복층에 기공이 많이 존재하여 치밀화가 이루어지지 않았기 때문에 낮은 미소경도가 얻어졌다. 그러나 진공열처리 온도가 증가함에 따라 복합탄화물상이 감소되어 WC의 상이 발달하고 또한 진공열처리 효과에 의해 피복층의 기공이 감소하기 때문이라 생각되며, 따라서 이는 각각의 처리 조건에 대응한 피복층내의 미세조직의 변화를 생기게 하여 조직의 변화, 즉 적층입자 상호의 결합의 증대가 피복층의 경도에 지배적인 역할을 함에 따라 미소경도가 증가하는 것이다. 반면에 피복층의 단면경도의 경우 표면경도에 비하여 진공열처리 온도의 증가에 따른 피복층의 단면경도는 상대적으로 크게 증가하지 않는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 용사 피복층의 단면조직이 적층구조를 가지고 있어 용사한 후의 미소경도가 표면경도 보다 높게 나타났지만 진공열처리를 실시한 후의 조직의 변화는 표면보다도 단면이 상대적으로 크게 변화하지 않았기 때문에 단면의 미소경도 변화가 크지 않은 것으로 사료된다.

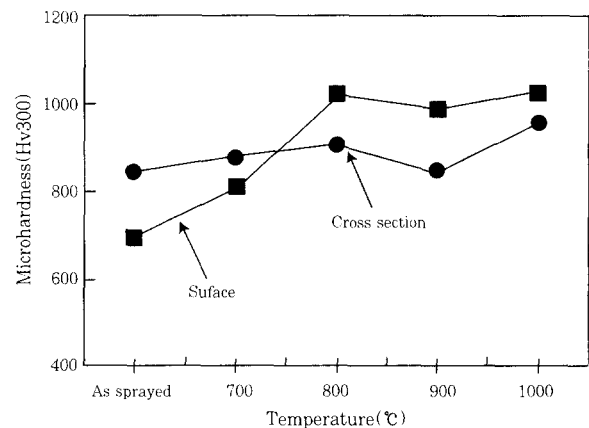


Fig. 2 Relationship between microhardness and heat treatment temperature.

용사층의 접합강도를 크게 나누면 접착강도와 결합강도로 구별한다. 접착강도는 탄화물 피복층과 본드코팅계면에서의 파괴를 말하며, 결합강도는 탄화물 피복층 자체 내에서의 파괴가 일어나는 경우이다. 그러나 실제로는 앞의 파괴형태 이외에 본드코팅층과 탄화물 피복층의 혼합된 파괴와 에폭시층에서의 파괴 형태도 일어나고 있다<sup>10)</sup>. 에폭시에서의 파괴는 본드코팅층과 탄화물 피복층의 접합강도가 에폭시의 강도보다 클 경우와 용사된 시편과 지그 사이에 에폭시를 바를 때 시편과 지그와의 접착부분이 수평을 유지하지 못할 경우에 주로 일어난다. Shigeyasu<sup>11)</sup>의 경우 알루미늄을 용사하여 접합강도를 실시한 경우 모재와 피복층 사이의 계면에서 파괴가 일어나는 접합강도의 경향이 나타났지만, 본 연구에서는 접합강도 시험 시에 주로 WC-12%Co 피복층에서 파괴가 일어나는 결합강도의 경향을 나타내었다. 이때 WC-12%Co 피복층에서 100% 파괴가 일어난 시편의 결과만을 선택하였다. 진공열처리에 따른 용사 피복층의 접합강도의 변화에 대한 결과를 그림 3에 나타내었다. 진공열처리를 실시하지 않은 피복층의 접합강도는 약 24MPa로 낮은 접합강도를 나타내었으며, 진공열처리 온도가 증가하여 700℃에서 800℃까지는 접합강도가 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 900℃에서 다소 감소하는 경향을 나타내었지만 1000℃에서 열처리한 시편의 경우 다시 접합강도가 증가하여 약 49MPa이었다. 이 결과는 진공열처리를 실시하지 않은 시편에 비하여 접합강도가 2배 이상이 향상된 것을 알 수 있었다. 이와 같이 진공열처리로 인하여 접합강도가 향상되는 것은 진공열처리에 의해서 피복층이 물리적 또는 화학적인 변화가 생겨 피복층에 존재하는 잔류응력이 완화되고 확산에 의하여 입자들간의 경계면이 소실되며 입자들이 치밀하게 되어 입자간의 결합력이 향상될 뿐만 아니라 피복층의 상변화에 의해서 결합강도가 증가하는 것으로 사료된다.

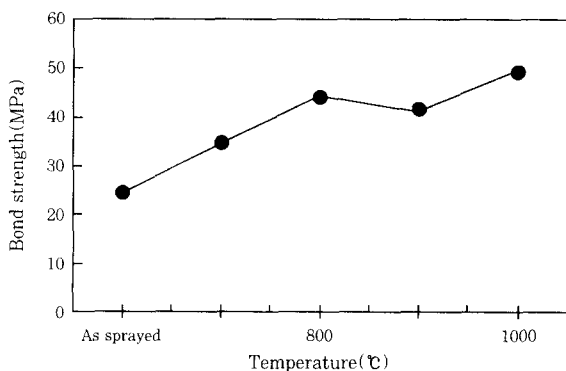


Fig. 3 Relationship between bond strength and heat treatment temperature.

접합강도를 측정된 후의 피복층의 파면을 검토하기 위하여 주사전자현미경 관찰한 결과를 사진 2에 나타내었다. 사진 2의 (a)는 플라즈마 용사한 후에 진공열처리를 실시하지 않은 시편의 접합강도 시험을 실시한 피복층의 접합강도를 실시하여 얻어진 파면의 미세조직이다. 피복층의 파면은 입자 (splat)를 따라서 계면 파괴가 이루어진 관계로 다른 조건의 시편과는 다르게 깨끗한 입자들이 많이 보였다. 이 파면을 용사한 후의 표면의 미세조직인 사진 1과 비교해 보면 큰 조직의 변화를 볼 수 없었다. 따라서 진공열처리를 실시하지 않은 시편의 접합강도가 진공열처리를 실시한 시편의 접합강도보다도 낮은 접합강도 값을 나타낸 것은 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 입자들간의 결합력이 크지 않기 때문인 것을 알 수 있다. 사진 2의 (b)와 (c)의 경우 각각 900℃와 1000℃에서 진공열처리를 실시한 시편의 경우로서 접합강도 시험 후에 파면이 (a)에 비해서 요철이 많은 형태를 보여주고 있다. 또한 900℃보다는 1000℃에서 진공열처리를 실시한 시편이 더 넓은 면적에서 요철이 많은 형태를 보여주고 있으며, 이것은 입자 (splat)를 따라서 나타나는 계면

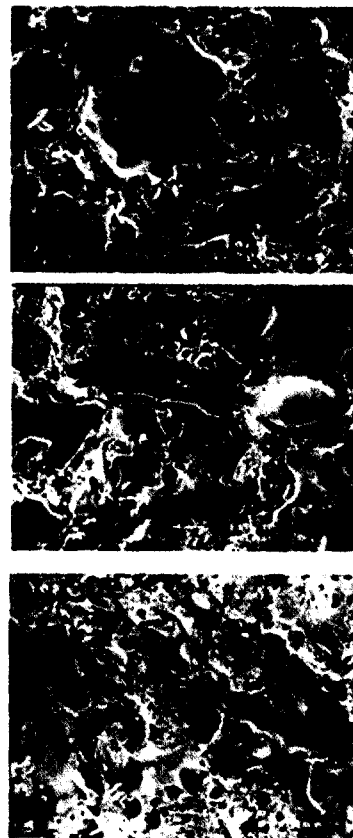


Photo 2 Fractographs of plasma sprayed WC-12%Co coatings at various temperatures after bond strength test. (a) as-sprayed (b) 900℃ (c) 1000℃

파괴현상이 사라지고 확산에 의하여 입자 (splat)들 간의 계면강도가 증가한 것을 알 수 있었다. 이와 같이 더 넓은 면적에서 파면이 사라지는 현상은 진공열처리에 의해서 각 용사 입자간에 확산이 활발이 이루어지고 이로 인하여 입자들의 결합력이 증가되어 피복층의 결합강도가 향상되는 것으로 판단된다. 사진 3은 1000℃에서 진공열처리한 피복층의 단면을 WC-12%Co 피복층과 NiCr 본드코팅층의 계면을 EDX 분석을 실시하여 각 성분의 확산을 검토한 결과이다. 우측은 WC-12%Co 피복층이고 좌측은 NiCr 본드코팅층으로써 사진에서 알 수 있는 바와 같이 Ni과 Cr 성분의 경우 본드코팅층과 WC-12%Co 피복층의 계면이 분명하게 나타나고 있는 것으로 보아 Ni과 Cr 성분이 WC-12%Co 피복층으로 확산이 이루어지지 않는 것으로 생각된다. 그러나 WC-12%Co 피복층의 Co의 경우 Ni과 Cr 성분과 다르게 계면이 다소 불분명한 것으로 보아 Co가 NiCr 본드코팅층으로 확산되어 들어가는 것으로 사료된다.

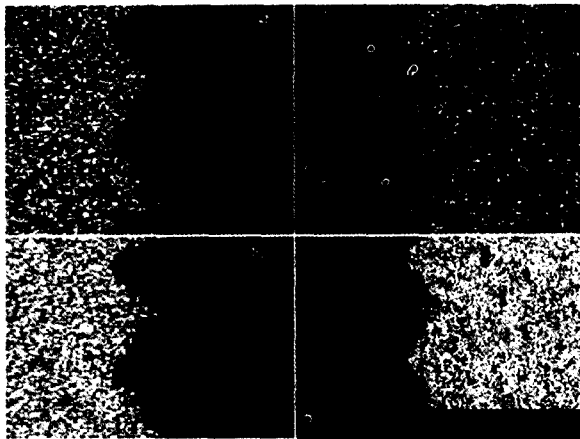


Photo 3 EDX analysis of cross-sectional microstructure of the coating.

#### 4. 결 론

플라즈마 용사법에 의해 내마모성이 우수한 WC-12%Co 분말을 저탄소강의 모재에 용사한 후 용사파

복층의 접합강도 등의 기계적 특성을 향상시키고자 진공열처리를 실시한 결과를 요약하면 다음과 같다. WC-12%Co 분말을 플라즈마 용사후에 생긴 피복층은 탈탄현상에 의하여 WC, W<sub>2</sub>C 및 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C상이 생성되었고, 진공열처리를 실시함으로써 W<sub>2</sub>C상은 사라졌으며, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C상은 감소하였고 WC상이 증가하는 현상이 나타났다. WC-12%Co 피복층의 표면경도 및 단면경도는 진공열처리 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 접합강도 시험을 실시한 WC-12%Co 피복층의 파괴는 주로 WC-12%Co 피복층에서 이루어졌으며 열처리를 실시하지 않은 WC-12%Co 피복층의 접합강도는 약 24 MPa이었고, 1000℃에서 진공열처리를 실시한 시편의 접합강도는 49 MPa로 2배 이상 향상되었다.

#### 후 기

이 논문은 1997년도 대전산업대학교 교내학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 伊佐重輝: 金屬材料, 15(1985) 78
2. S.Safai and H.Herman: Mater. Sci. Tec., 20(1981) 183
3. 納富 啓, 武田恭之: 三菱中工技報, 27(1990) 362
4. 精密工學會: 表面改質技術, 日刊工業新社, 182
5. 關 元治, 石川量大: 日本機械學會誌, 82(1979) 270
6. METCO: "Thermal Spraying Coatings", I.W.S.Co., (1990) 39
7. 서동수, 이흥로: 대한금속학회지, 22(1989) 185
8. 배종규, 박승욱, 정인상: 금속표면처리, 22(1985) 90
9. 工藤唯輔: 化學裝置, 10(1985) 90
10. C.C.Berndt: J. mater. Eng., 12(1990)151
11. Shigeyasu Amada, Hiroshi Yamada: Introduction of fractal dimension to adhesive strength evaluation of plasma sprayed coatings, Surface & Coatings Technology, Vol.78,(1996), pp.50-55