

研究論文

분무건조법에 의한 용사용 WC-17%Co 복합분말제조 및 HVOF(High Velocity Oxy-Fuel) 용사특성

설동욱* · 김병희** · 임영우** · 정민석* · 서동수***

Fabrication of WC-17%Co Composite Powder for Thermal Spray by Spray-Drying Method and HVOF Thermal Spray Characteristics

D. W. Sul*, B. H. Kim**, Y. W. Rheem**, M. S. Jeong* and D. S. Suhr***

Key Words : WC-Co Composite Powder, Thermal Spray, HVOF Thermal Spray, Spray Drying, Coating

Abstracts

In this study, WC-17wt%Co composite powder for thermal spray was fabricated by spray drying method. The agglomerated composite powder had spheroidal morphology and the particle size distribution was 20~60 μ m. WC and Co were distributed homogeneously. However, the strength of the spray-dried agglomerate was low due to the pores within the agglomerate.

Therefore, the spray-dried agglomerate was broken down during HVOF thermal spray and the microstructure was inhomogeneous with many pores within the coating layer. And the decomposition of WC to W and W₆C_{2.54} was accelerated.

The strength and flowability of the agglomerate were greatly improved by sintering heat treatment(1100°C, 1 hour, Ar atmosphere), and then the coating layer showed dense and homogeneous microstructure with well-developed splats. The hardness of the coating layer was Hv₃₀₀ = 1072.

* 비회원, 충남대학교 재료공학과

** 학생회원, 충남대학교 재료공학과

*** 정회원, 충남대학교 재료공학과

1. 서 론

용사기술(Thermal Spray Coating Technology)은 고온의 화염에 의하여 용사재료를 용융시키고 고속으로 가속시킨 후, 용융된 입자를 모재에 충돌시켜 부착시키는 표면처리기술이다. 현재까지 개발되어 공업적으로 응용되고 있는 용사방법은 아크용사, 가스용사, 상압 플라즈마용사, 저압 플라즈마용사, 폭발용사 등이 있으며, 최근에는 HVOF(High Velocity Oxy-Fuel) 용사법이 개발되었다.¹⁾

HVOF 용사법은 프로필렌, 아세틸렌, 프로판, 수소 등의 연료와 산소를 혼합하여 연소시킴으로써 2700°C 정도의 고온을 얻을 수 있으며, 용사건의 nozzle design을 개량함으로써 1370 m/sec (Mach 4)의 화염속도를 얻을 수 있게 되었다. 따라서 용융된 분말이 고속으로 모재표면에 적중되기 때문에 모재와의 접착력이 우수하고 치밀한 코팅층을 얻을 수 있는 장점이 있다.²⁾

내마모성을 증대시키기 위하여 공업적으로 광범위하게 사용되고 있는 용사재료는 Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 등의 산화물계와 WC, Cr-C₂ 등의 탄화물계로 분류할 수 있으며,³⁾ 탄화물계의 용사재료가 산화물계의 용사재료보다 높은 경도를 가짐으로써 우수한 내마모성을 갖는다. 그러나 탄화물들은 고온에서 분해되기 쉽고 취성이 큰 단점이 있어 순수한 탄화물상태로는 용사가 불가능하다. 따라서 고온에서의 내식성과 내산화성이 우수한 금속 Ni 또는 Co를 첨가하여 세멘트(cermet) 형태의 복합분말을 제조하여 사용함으로써 모재와의 접합강도와 코팅층의 인성을 증대시키고, 탄화물의 분해를 방지하여 코팅층의 특성을 향상시키고 있다.^{4,5)}

이와 같은 탄화물-금속 복합분말을 제조하는 방법으로는⁶⁾ 1) 탄화물분말과 금속분말을 단순히 혼합하는 방법, 2) 탄화물분말 표면에 금속을 무전해 방법으로 코팅하는 방법, 3) 혼합된 탄화물분말과 금속분말을 소결한 후, 분쇄하는 방법, 4) 탄화물분말과 금속분말이 혼합된 slurry를 분무건조하여 조립분말을 만드는 방법, 5) 분무건조된 조립분말을 소결하는 방법 등이 있다. 상기와 같은 제조방법에 따라 복합분말의 입형, 입도분포, 분말의 유

동성, 탄화물과 금속의 분포상태가 달라져 용사조건 및 용사층의 특성이 달라지게 된다.

본 연구에서는 내마모부품의 코팅에 광범위하게 응용되고 있으나 전량 수입에 의존하고 있는 고가의 WC-Co계 용사분말의 국산화를 시도하였다. 탄화물분말과 금속분말이 균일하게 혼합된 복합분말의 제조가 가능하고, 구형의 입형을 갖는 조립분말을 제조함으로써 분말의 유동성을 향상시킬 수 있는 분무건조방법을 이용하여 용사용 WC-17% Co 복합분말을 제조하였다. 또한 소결열처리가 조립분말의 분말특성과 HVOF 용사된 코팅층의 미세구조 및 기계적특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 금속모재

직경 25mm, 두께 5mm의 coin type으로 가공된 SM45C를 아세톤으로 탈지하고, 80 mesh alumina grit로 blasting한 후, 초음파 세척하여 금속모재로 사용하였다. blasting 금속모재의 표면조도는 최대 4μm 이었다.

2.2. 원료분말 및 slurry 제조

WC 분말의 입형은 Fig. 1(a)와 같이 미세한 1차 입자들이 응집된 형상을 이루고 있으며, Laser 입도분석기(FRITSCH., PARTICLE SIZER ANALYSETTE)로 측정한 평균입자크기는 0.89μm이었다. 한편 Co 분말의 입형은 Fig. 1(b)에 보이는 바와 같이 사슬형으로 응집되어 있으며, Laser 입도분석기로 측정한 평균입자크기는 13.72μm이었다.

상기와 같이 두 가지 원료분말의 입도에 큰 차이가 있을 경우에는 균질한 혼합이 어렵다. 따라서 WC 분말과 Co 분말의 균질한 혼합을 위하여 입자크기가 큰 Co 분말을 48 시간동안 attrition milling 하여 WC 분말과 유사한 입도분포를 갖도록 하였으며, milling 후 Co 분말의 평균입자크기는 0.68 μm 이었다. 이때 사용한 볼은 볼의 마모에 의한 Co 함량의 변화를 배제하기 위하여 용사용 분말의 조성과 동일한 조성을 갖는 WC-17%Co 볼을 사용

하였으며 불의 직경은 5mm였다.

분무건조에 사용된 slurry는 WC 분말과 분쇄된 Co 분말을 WC-17wt%Co 조성비에 맞도록 평량한 후, 균질한 혼합을 위하여 2시간 동안 attrition milling하였다.

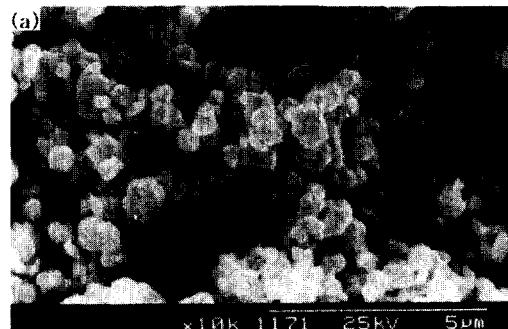


Fig. 1 SEM micrographs of the raw powders.
(a) WC (b) Co

2.3 분무건조

disc형 분무건조기 (Dong-Jin, DJE-003R)를 사용하여 조립분말을 제조하였으며, 분무건조 조건은 Table 1과 같다.

2.4 조립분말의 소결열처리

분무건조된 조립분말은 일반적으로 slurry내의 수분증발로 인하여 기공을 많이 함유하게 된다. 이러한 기공의 존재는 조립분말의 건조강도를 떨어뜨려 조립분말이 고속의 화염층을 비행하는 동

Table 1. Conditions for Spray Drying

solid content	0.59 g/cc
slurry temperature	25 °C
inlet air temperature	240°C
outlet air temperature	120°C
atomizer disc rotation speed	10,000 RPM
slurry feeding speed	25 ml/min
chamber pressure	-19.6 dPa

안 다시 분리되어 코팅층의 미세구조를 불균일하게 만드는 원인이 되며, 탄화물의 분해를 촉진시킨다. 따라서 조립된 분말은 1100°C, Ar 분위기에 1시간동안 소결열처리하여 치밀화를 유도하였다.

2.5 조립분말의 특성분석

분무건조상태와 소결열처리 후의 조립분말에 대한 입형과 WC 및 Co 분포상태를 관찰하기 위하여 SEM 및 EDAX를 이용하였으며, 소결열처리에 따른 결정상의 변화를 조사하기 위하여 XRD를 이용하였다. 조립분말의 평균입자 크기는 line method로 구하였다. 또한 분말의 유동도는 호율 유량계 (ASTM B 212)를 사용하여 측정하였으며, 20 g의 분말이 완전히 유출되는 시간을 5회 반복하여 측정한 후, 평균값을 구하였다.

2.6 HVOF 용사 및 용사층의 특성평가

본 연구에서 사용한 HVOF 장치는 Metco 사의 수소를 연료하는 hybrid-Diamond Jet 용사장치를 이용하였으며, 용사조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Parameters for HVOF Thermal Spray

oxygen gas pressure (bar) /flow (SLPM)	11.7/229.8
hydrogen gas pressure (bar) /flow (SLPM)	9.65/681.4
air pressure (psi) /flow (SLPM)	90/784
powder feed rate (kg/hour)	3.15
gun-to-work distance (cm)	20
rotation speed (m/sec)	225

조립분말의 소결열처리 유무에 따른 코팅층의 표면 및 단면 미세구조와 코팅층내의 WC와 Co의 성분분포를 SEM과 EDAX로 분석하였으며, 결정상을 분석하기 위해 XRD를 이용하였다. 또한 코팅층의 기계적특성은 micro-Vickers hardness를 측정하여 평가하였으며, 하중 300g으로 5회 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분무건조된 조립분말의 분말특성

용사용분말의 분말특성에는 분말의 형상, 입도분포, 평균입자크기, 밀도, 화학조성 등이 있으며, 이러한 분말특성에 따라 코팅층의 미세구조 및 물성이 좌우된다. 특히 분말의 형상 및 입자크기는 분말의 유동성을 지배하며 균일한 코팅층을 얻기 위하여는 분말의 유동성이 양호하여야 한다. 일반적으로 구형의 입형과 입자크기가 조대할 때 분말의 유동성이 향상된다. 본 연구에서 사용한 출발원료 WC의 평균입도는 $0.89\mu\text{m}$ 으로 미세하여 유동성이 나빠 균일한 분말공급이 불가능하였다. 특히 Co 분말은 습식방법으로 제조되어 Fig. 1(b)와 같이 사슬형으로 응집되어 있으며, 평균입도는 $13.72\mu\text{m}$ 으로 유동성이 매우 나빴다.

한편 용사분말의 입자크기에 따라 분말을 용융시키기 위하여 필요한 용융열이 달라지게 된다. 입자크기가 적을 경우에는 용융입자가 과열되고 용융된 입자내의 가스용해도가 증가하게 되며, 이들이 용고될 때 가스용해도 차이에 의하여 코팅층내에 미세기공이 형성된다. 특히 고온에서 분해가 일어나는 탄화물계의 용사재료일 경우에는 과열도에 따라 분해가 촉진되어 코팅층의 물성이 나빠진다.⁷⁾ 입자크기가 클 경우에는 유동성은 향상되나 불완전하게 용융되어 코팅층내에 많은 기공을 형성시키고 splat과 splat 사이의 접합강도를 떨어뜨려 불균일한 미세구조를 갖는 코팅층을 형성시키는 원인이 된다.⁸⁾

따라서 본 연구에서는 구형의 입형과 입도분포를 조절할 수 있는 분무건조기를 이용하여 조립분말을 제조하였으며, Table 1의 분무건조 조건으로 분무건조된 복합조립분말의 SEM 미세구조는 Fig.

2와 같다. 조립분말의 입형은 Fig. 2에 보이는 바와 같이 대부분 구형을 이루고 있으나, 일부 불규칙한 형상을 갖는 입자가 존재함을 알 수 있다. 조립분말의 입도분포는 $20\sim60\mu\text{m}$ 이었으며, line method로 구한 평균입자크기는 $35.8\mu\text{m}$ 이었다. 한편 조립분말은 매우 거친 표면형상을 보이고 있으며, 이와 같은 원인은 인성이 있는 Co 분말이 attrition milling 과정에서 관상으로 분쇄됨으로써 응집이 불완전하게 되었기 때문이다.

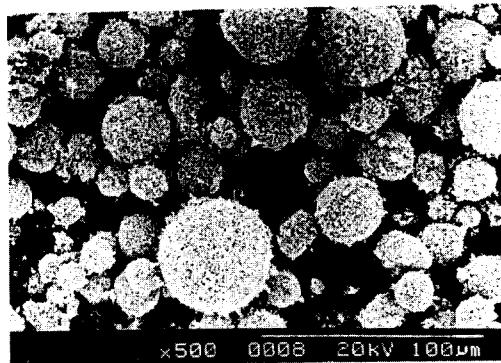


Fig. 2 Morphology of the spray dried WC-17%Co agglomerate.

Fig. 3 (a)는 분무건조된 조립분말의 단면 미세구조로 조립분말내에는 slurry 용액내의 수분증발에 의하여 생성된 많은 기공이 존재하였으며, 조대한 입자크기와 불규칙한 입자형상이 치밀화를 저해한 것으로 생각된다. Fig. 3 (b), (c)는 W 및 Co의 EDAX의 element mapping 결과로 WC와 Co가 조립분말내에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

3.2 소결열처리

분무건조상태의 조립분말은 건조강도가 낮아 powder feeding nozzle을 통하여 조립분말을 화염에 투입시킬 때, 고속의 화염과 충돌하면서 미세한 분말로 비산되어 화염중에 혼입되지 못함으로써 용사효율이 떨어지게 된다. 용사효율은 시편에 용착된 용사분말량과 공급된 용사분말량과의 비로 정의한다. 따라서 용사효율을 높이기 위해 분무건

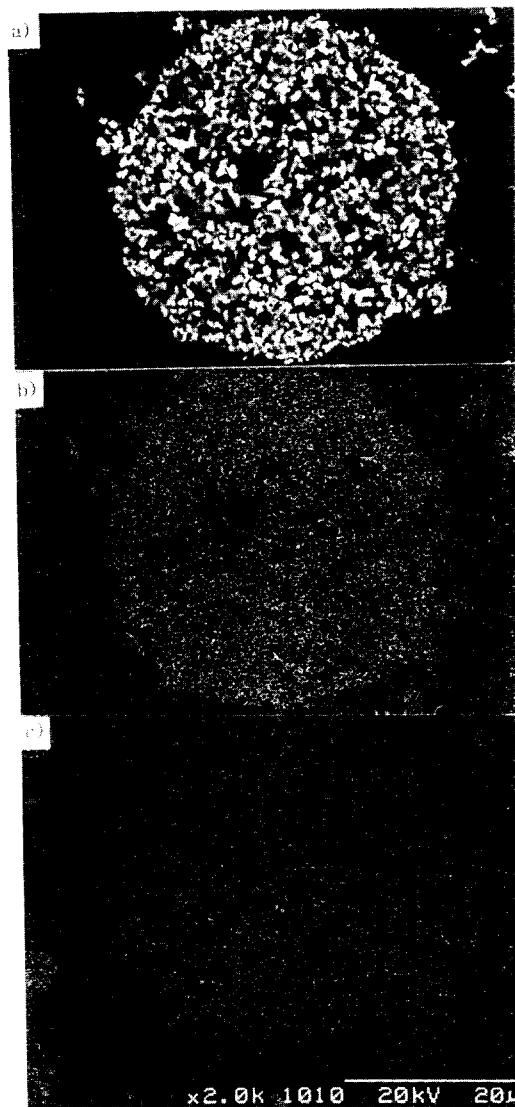


Fig. 3 Cross-sectional morphology of the spray dried WC-17%Co agglomerate and EDAX element mapping.
 (a) cross section (b) W mapping
 (c) Co mapping

조된 조립분말을 1100°C , Ar 분위기에서 1시간동안 열처리하여 치밀화 시켰다. 열처리후 조립분말은 Fig. 4의 미세구조에서 보이는 바와 같이 소결수축으로 인하여 입도분포는 $10\sim50\mu\text{m}$ 로 감소되

었음을 알 수 있으며, line method로 구한 평균입자크기는 $24.9\mu\text{m}$ 이었다. 또한 입자의 표면형상은 분무건조 상태보다 매끄럽게 변화된 것을 알 수 있다. 분무건조상태와 소결열처리된 조립분말의 유동도는 각각 0.25 sec/g 과 0.15 sec/g 로써, 소결열처리에 의하여 유동도가 향상되었다. 이와 같은 유동도의 향상은 소결열처리에 의하여 조립분말의 표면형상이 매끄러워지고 밀도가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.

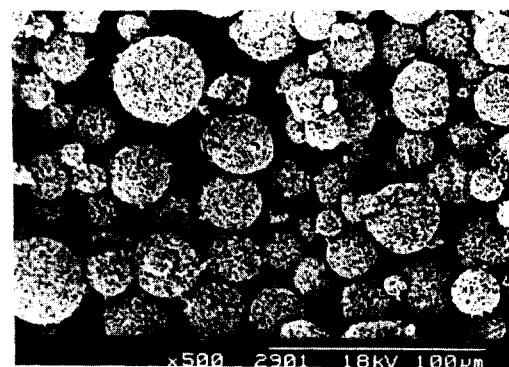
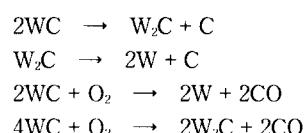
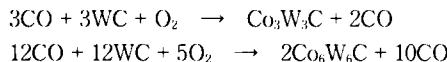


Fig. 4 Morphology of the heat treated WC-17%Co agglomerate.

Fig. 5는 분무건조상태와 소결열처리된 조립분말의 XRD 분석결과이다. 분무건조된 조립분말의 경우에는 Fig. 5(a)와 같이 출발원료인 WC(육방정)과 Co(입방정+육방정)로 부터의 회절 peak가 함께 나타나고 있으며, 이는 두 가지 분말이 기계적으로 혼합되어 있음을 알 수 있다. 입방정 Co는 450°C 이상에서 안정하나 환원법으로 제조된 분말의 경우에는 실온에서도 고온안정상인 입방정과 저온안정상인 육방정이 혼재하여 나타난다. 그러나 소결열처리후에는 WC와 Co의 고상반응에 의하여 Fig. 5(b)와 같이 $\text{Co}_3\text{W}_2\text{C}$ (ϵ 상)과 $\text{Co}_6\text{W}_5\text{C}$ (η 상)이 생성되었다. 이러한 화합물의 생성은 다음과 같은 화학반응식으로부터 유추할 수 있다.⁹⁾





즉 열처리과정에서 탄화물의 열분해 및 노내에 존재하는 미량의 산소에 의하여 탄화물의 분해(decarburization)가 일어나고, Co와 반응하여 새로운 $\text{Co}_2\text{W}_2\text{C}$ (ϵ 상) 및 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (η 상)가 생성된 것으로 생각된다.

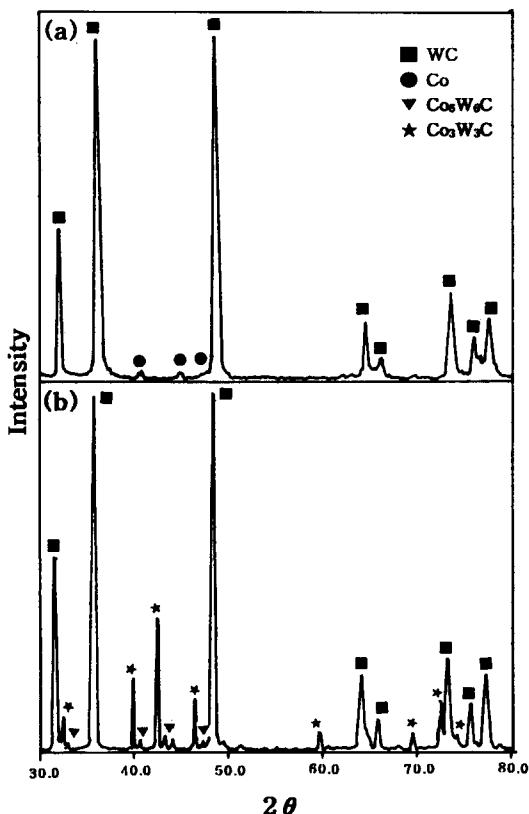


Fig. 5 XRD analysis of the WC-17%Co agglomerated powders.

(a) spray dried (b) heat treated

3.3 HVOF 용사층의 특성

Fig. 6은 분무건조상태의 조립분말 및 소결열처리된 분말을 사용하여 HVOF 용사된 코팅층 표면의 미세구조이다. 분무건조상태의 조립분말을 사용하여 용사된 시편의 경우에는 Fig. 6(a)와 같이 splat이 형성되지 않고, 수 μm 입자크기의 분말들

이 부착되어 있는 형상을 보이고 있다. 이와 같은 형상은 건조강도가 낮은 조립분말을 분말공급장치(powder feeding system)를 통하여 고속의 화염중에 혼입시키는 과정 또는 조립분말이 화염중을 비행하는 동안 부셔져서 WC 입자와 Co 입자로 분리된 상태로 용융되어 모재표면에 개개의 입자로 부착되었기 때문이라고 판단된다. splat이란 한 개의 용사분말이 고온, 고속의 화염에 의하여 용융, 가속된 후, 모재에 충돌되면 넓게 퍼지면서 판상의 형태로 응고된 것이다. 반면에 소결열처리된 분말을 사용하여 용사된 시편의 경우에는 조립상태가 부셔지지 않고 용융되어 Fig. 6(b)와 같이 비교적 잘 발달된 splat 형상을 보이고 있다.

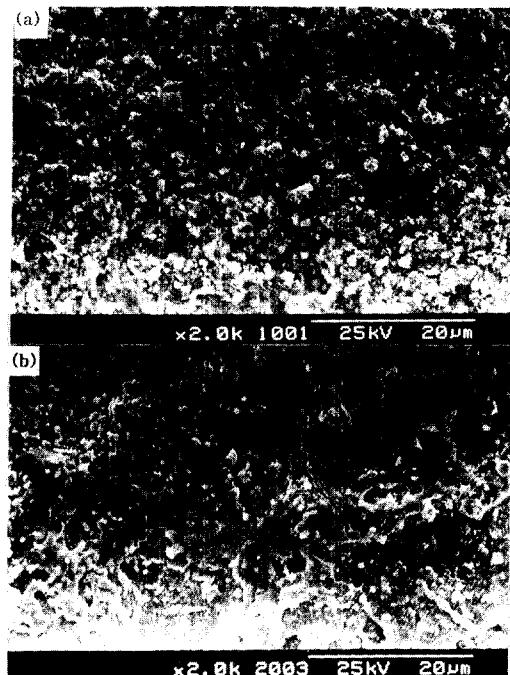


Fig. 6 SEM micrographs of the coating surface.

(a) spray dried (b) heat treated

Fig. 7은 조립분말의 열처리 유무에 따른 용사층 단면의 미세구조이다. Fig. 7(a)는 열처리하지 않은 분말로 용사한 용사층의 단면미세구조로 접합상태가 양호하지 못하며 splat과 splat 사이에 많은 기공이 존재한다. 이와 같은 미세구조의 형성은

용사층의 표면미세구조에서 관찰된 바와 같이 조립분말이 용사중에 깨어지면서 미세한 WC 입자와 Co 입자로 분리되어 용융되기 때문에 용융입자의 질량이 적어져 충돌에너지가 감소함으로써 splat 형성이 불완전하게 되었기 때문인 것으로 생각된다. 반면에 열처리된 조립분말을 이용하여 용사한 경우에는 조립분말이 소결됨으로써 강도가 높아져 용사중에 조립분말이 깨어지지 않고 용융되어 잘 발달된 splat 형성에 충분한 충돌에너지를 갖음으로써 Fig. 7(b)와 같이 코팅층과 모재와의 접착상태가 매우 양호하며 용사층내에 기공이 거의 없는 매우 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었다.

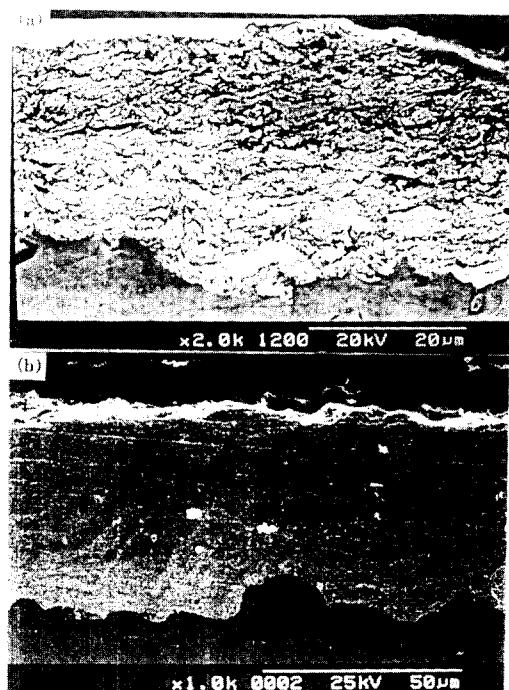


Fig. 7 SEM micrographs of the cross-sectional coating layer.
(a) spray dried (b) heat treated

Fig. 8은 열처리 유무에 따른 용사층의 XRD 결과상 분석결과로써 Fig. 5에 보인 초기 용사분말의 결정상과는 많은 변화가 있음을 나타내고 있다. 즉, 비열처리 분말로 용사한 경우 WC 입자가 W과 $W_{2}C_{34}$ 로 거의 분해(decarburization) 되었으며, 이

와같이 WC의 분해가 많이 일어난 것은 두가지의 원인을 생각할 수 있는데, 하나는 용사 과정에 분말의 조립상태가 부서져 미세한 WC입자가 고온의 연소가스에 노출됨으로써 탄화물의 분해반응이 촉진되었기 때문이며, 다른 하나는 수소를 연료한 HVOF의 경우에는 수소에 의해 WC 환원이 촉진되기 때문에 분해가 많이 일어난 것이라 생각된다. 이와 같은 탄화물의 분해와 환원은 구조용재료로서 요구되어지는 내마모 특성 및 경도특성의 기능을 발휘할 수 없게 된다. 반면 열처리 분말은 일부 WC 입자가 W로 분해가 일어났으나, 비열처리 분말에 비해서는 분해 정도가 낮은 결과를 보이고 있다. 이와같은 현상은 열처리에 의한 치밀화로 인하여 고속의 화염중에서도 입자 불리가 일어나지 않았기 때문으로 생각된다. 또한 열처리과정 중에 WC와 Co의 상호 확산반응에 의하여¹⁰⁾ 생성된 $Co_3W_3C(\epsilon\text{상})$, $Co_6W_6C(\eta\text{상})$ 의 상이 남아 있고, WC 상도 존재하게 되어 우수한 내마모 특성을 나타낼 수 있을 것으로 생각된다. 그리고 $40^{\circ}(=2\theta)$ 부근의

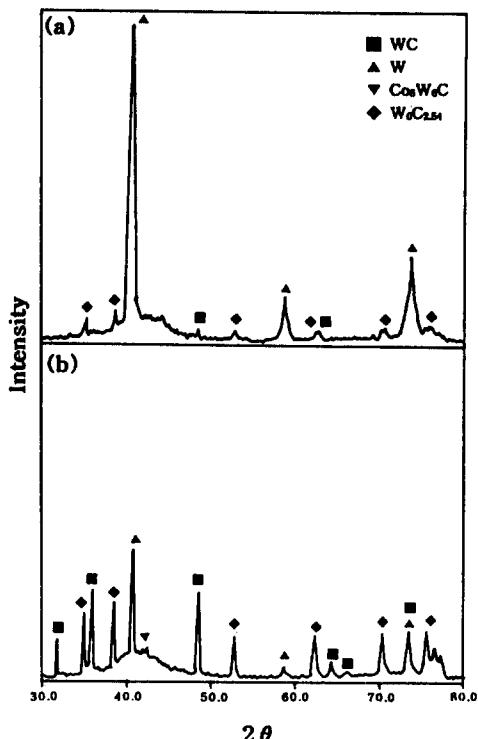


Fig. 8 XRD analysis of the HVOF coatings.
(a) spray dried (b) heat treated

peak의 broadening은 T. E. Nerz^[11]의 연구결과에서 보인 것처럼 Co가 용사과정중에 비정질상태로 되기 때문이다.

HVOF 용사된 WC-17%Co 코팅층의 기계적특성 평가를 위하여 micro vickers hardness를 측정하였다. 분무건조상태의 조립분말을 이용하여 용사된 코팅층의 경우에는 경도값의 산란이 심하여 측정이 곤란하였으며, 예상되는 경도값보다 매우 낮은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과의 원인은 splat과 splat 사이의 불량한 접합, 코팅층내에 존재하는 많은 기공, 높은 경도값을 갖는 WC 탄화물의 분해 및 환원에 기인한 것으로 판단된다. 반면에 소결열처리된 조립분말을 이용하여 용사된 경우에는 평균 경도값이 Hv=1072로 매우 높게 나타났으며, 시판되고 있는 WC-17%Co 용사분말을 이용하여 용사된 코팅층의^[12] 경도값(Hv=1095)과 유사한 값을 나타내었다.

4. 결 론

분무건조법으로 제조된 WC-17%Co 조립분말과 소결열처리에 따른 분말특성변화 와 HVOF 용사 특성을 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. 분무건조법으로 제조된 조립분말은 구형의 입형과 $20\approx60\mu\text{m}$ 의 입도분포를 나타내었으며, WC와 Co가 균일하게 분포하고 있었다. 그러나 건조과정에서 생성된 많은 기공으로 인하여 건조강도가 낮아 용사용 분말로는 적합하지 않았다.
2. 소결열처리에 의하여 조립분말의 유동도, 강도, 밀도가 향상됨으로써 HVOF 용사된 코팅층은 splat이 잘 발달된 치밀하고 균일한 미세조직을 나타내었으며, 코팅층의 경도값은 $\text{Hv}_{300} = 1072$ 였다.
3. 열처리과정에서 WC 와 Co 간의 반응으로

$\text{Co}_4\text{W}_3\text{C}(\varepsilon\text{상})$ 과 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}(\eta\text{상})$ 이 생성되었으며, 이와 같은 상들은 용사후에도 코팅층에 존재하였다. 따라서 열처리조건에 따른 상변화과정과 코팅층의 특성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 요구된다.

참 고 문 헌

1. D. W. Parker and G. L. Kutner, Advanced Materials and Proc., Vol. 4, 1991, pp68-74
2. R. Elsing, O. Knotek and U. Blting, Surf. and Coat. Technol., 41, 1990, pp147-156
3. C. Richard, Proc. of the 5th National Thermal Spray Confer., 1993, pp7-11
4. M. R. Dorfman, Proc. 12th Int. Thermal Spray Confer., 1989, pp108
5. K. G. Shaw, Proc. of the 7th National Thermal Spray Confer., 1994, pp20-24
6. 일간공업신문사, 세라믹스용사와 응용, 1990, pp107-126
7. R. Suryanarayanan, Plasma Spraying, World Scientific, 1993,
8. Joachim Beczkowiak, 제3회 용사기술 Workshop, 1996, pp17-21
9. X. Provot and H. Bunlet, Proceeding of the 1993 National Thermal Spray Confer., 1993, pp159-166
10. W. Mileyki, Proc. 7th Int. Metal Spraying Confer. 1973, pp24-33
11. T. E. Nerz, Thermal spray coating, ASM International, 1991, pp
12. G. Burbezat and A. R. Nicoll, Wear, No. 162-164, 1993, pp529-537