

# 지르코니아 충전이 지르코니아계 용사코팅층의 마모마찰에 미치는 영향

## Effect of Sealing Process on the Tribological Behavior of the Plasma Spray Zirconia Based Coatings

신중환, 임대순, \*안효석  
고려대학교 재료공학과  
\*한국과학기술연구원

### Abstract

High temperature wear behavior of plasma sprayed zirconia based coating sealing with zirconia sol were investigated for high temperature wear resistance application. The zirconia powders containing 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 mol% of  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for plasma spray were made by spray drying method. As-sprayed coating was sealed by zirconia-sol to fill up the pore and crack in coating. wear test were performed at temperature ranges from room temperature to  $600^\circ\text{C}$ . The microstructural changes of before and after sealing process were examined by SEM, XRD and EPMA. After sealing process, the porosity was decreased and micro-hardness was increased. The wear properties of coating after sealing process were improved by sealing of pores and cracks. The behavior of wear amount and coefficient of friction were same tendency to before sealing process.

Key words : *Plasma spray coating, Sealing, Zirconia,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Wear*

### 1. 서론

산업이 발전함에 따라 고온이나 고압 등 다양한 분위기에서 견딜 수 있는 고기능의 성질을 구비한 재료가 요구되기 때문에 고온에서의 단열, 내마모, 내부식성이 좋은 세라믹스 재료의 개발이 요구되고 있다. 그러나 세라믹스는 고분자 및 금속 재료에 비해 부품의 성형이 어렵고 기계가공이 어려운 특징을 갖고 있기 때문에 금속도재에 세라믹 코팅을 하여 열적, 기계적 성능을 향상시키고자 하는 노력 등이 활발하다<sup>1)</sup>. 일반적으로 세라믹스의 코팅 방법에는 PVD 코팅, CVD 코팅, thermal spray 코팅, sol-gel 코팅 그리고 electrochemical 코팅 방법 등이 있다. 그 중 thermal spraying 방법 중에 하나인 플라즈마 용사

법은 고온의 플라즈마 내에서 용융상태의 코팅재를 빠른 속도로 분사시켜서 기판에 증착시키는 방법으로, 코팅 물질 및 대상물이 다양하고 수십 mm 두께까지의 코팅이 가능하여 경제적인 코팅이 가능하여 산업용 부품에 많이 응용되는 기술이다.

세라믹 코팅을 열엔진 부품에 응용할 경우 세라믹 재료의 낮은 열전도도로 인해서 1mm 두께 이내의 코팅층으로도 코팅층이 없을 때와 비교하여 금속 기판의 온도를 약  $50\sim 300^\circ\text{C}$  가량 낮출 수 있다는 보고가 있다<sup>2)</sup>. 그 결과로 높은 작동 온도를 가능하게 하여 열효율을 높일 수 있게 된다. 열전도도가 낮고 열팽창계수가 금속과 비슷한 지르코니아 등을 중심으로 피스톤 라이너와 피스톤링 등의 부품에 필요한 성질인 코팅층의 단열성, 고온에서의 인성 및

경도 등에 대한 기본적인 연구가 많이 진행되고 있다<sup>3,4)</sup>. 본 실험실에서는 용사코팅된 지르코니아의 상온 및 고온에서의 마모 거동 및 열처리, 분위기의 효과에 대해 연구한 바가 있다<sup>5-7)</sup>.

본 연구에서는 기계적, 열적 성질이 우수하고 열팽창율이 금속과 비슷하다고 알려진<sup>8)</sup> yttria를 포함하는 부분안정화 지르코니아와 이에 저마찰 특성을 보인다고 보고되어지고 있는 MoS<sub>2</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 플라즈마 용사코팅을 한 후, 지르코니아를 졸-겔 법에 의하여 충전시켰다. 충전 길과를 알아보기 위하여 XRD 및 EPMA 분석을 행하였으며, 기계적 강도로서 경도 변화를 측정하였다. 이렇게 제작된 시편을 상온에서부터 600℃까지 마모실험을 행하여 상온 및 고온에서의 마모 마찰거동이 어떻게 변화하는지 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

실험목적에 적합한 고온용 저마찰재로서 금속과의 열팽창율이 비슷하여 모재와 코팅층의 열팽창계수의 차이에 의한 응력을 최소화 할 수 있고, 내열 및 단열특성, 그리고 내식성이 우수한 지르코니아를 선택하였다<sup>8-9)</sup>. 또한 마찰특성의 향상을 위해 저마찰재의 특성을 보이는 것으로 보고되어진 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MoS<sub>2</sub> 분말을 약 0에서 10 mol%까지로 2.5 mol% 단위로 첨가하였다. 코팅을 행하기 위한 기판 재료로는 열엔진의 실린더 라이너로 사용되는 주철을 사용하였으며, 지름이 30mm 두께가 5mm인 ring 형태와, 가로 30mm 세로 20mm 두께 5mm 인 plate를 사용하였다.

플라즈마 용사코팅은 사용분말의 모양과 크기가 중요한 변수로 작용하기 때문에<sup>10)</sup> 원하는 형태와 크기의 분말을 얻기 위해서 spray drying으로 실험에 사용할 분말을 제작하였다. 3mol%의 yttria가 포함된 PSZ에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MoS<sub>2</sub>를 첨가한 spray drying을 통하여 granulation 시켰다. 여기서 얻어진 분말 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

위에서 얻어진 분말을 사용하여 플라즈

마 용사코팅을 하였다. 플라즈마 용사의 전처리로서 모재에 grit blasting 이는 표면 거칠기를 증가시켜 모재와 코팅층간의 접합강도를 증가시킨다. 전처리한 모재를 고정시켜 Ni-Cr-Al 계 분드코팅을 한 후 세라믹 코팅을 하였다. 이렇게 얻어진 시편의 표면 제어를 위하여 표면 연마를 실시하였다.

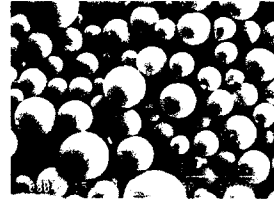


Fig. 1 The SEM image of zirconia powders made by spray drying methods.

용사코팅은 코팅 자체의 특성으로서 높은 기공율과 균열을 가진다. 이러한 특성은 마모특성에 많은 영향을 주리라 생각되어 이를 졸-겔 공정으로서 충전시키는 실험을 행하였다<sup>11)</sup>. 지르코니아 졸을 Fig. 2와 같은 방법으로 제작한 후, dipping과 초음파 처리를 하고 500℃에서 열처리하는 공정을 반복함으로써 코팅 내에 존재하는 기공 및 균열을 매우고자하였다. 이러한 충전 공정은 10회에 걸쳐 반복 실시되었다.

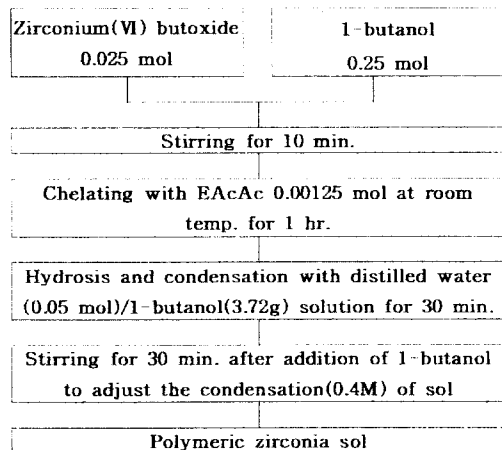


Fig. 2 Flowchart for preparation of polymeric zirconia sol.

이렇게 준비된 시편의 마모특성을 평가하기 위해 사용된 마모시험기의 개략도는 기 발표된 논문에 소개하였다<sup>5,7)</sup>. 마모시험은 상온, 200, 400 및 600°C에서 실시하였으며, 하중은 0.8N으로 고정하였으며, 10 mm/sec의 왕복속도로 1시간 동안 마모시험을 하였다. 이러한 실험 결과를 충전 처리를 거치지 않은 시편과 비교 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

용사코팅된 시편을 졸-겔 법에 의해 충전 처리한 후, 충전 물질인 지르코니아의 존재를 확인하기 위하여 지르코니아가 포함되어 있지 않은 ceria( $\text{CeO}_2$ )에 알루미늄이 10 mol% 포함된 용사코팅 시편에 10회 충전처리를 하였다. 이 시편의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 충전 처리하기 전에 나타나지 않았던 30도와 50도 부근의 지르코니아 peak이 충전 처리 후에는 관찰되어졌다. 또한 단면에 지르코니아의 존재를 확인하기 위하여 EPMA 분석을 향하였는데 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과는 졸이 내부까지 침투해 들어가, 충전 처리된 지르코니아가 기판의 표면에서뿐만 아니라 내부에서도 관찰됨을 알 수 있었다.

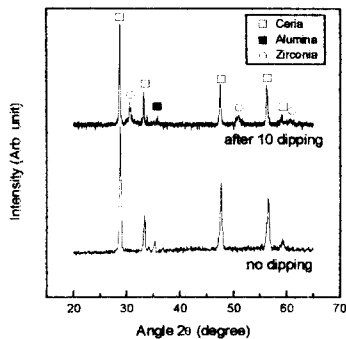


Fig. 3 The XRD peak patterns of samples before and after dipping process on ceria + alumina(10 mol%) substrates.

지르코니아에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{MoS}_2$ 를 첨가한 시편을 졸-겔법에 의하여 지르코니아를 10

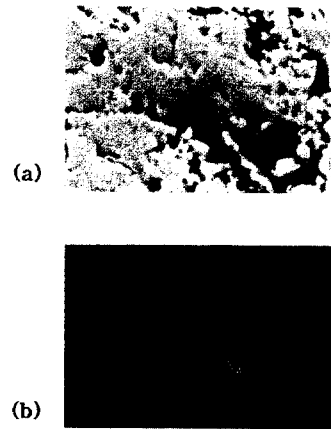


Fig. 4 Cross-sectional views of ceria based coatings after dipping process; (a) Image of coating and (b) EPMA mapping of Zr ions aut same area of (a)

회 충전시킨 시편의 미세경도의 변화치를 충전 실험을 하지 않은 시편과 비교하였는데, 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 미세경도 측정은 Simazu사의 HMV-2000을 사용하였으며, 100g의 하중을 10초간 유지하

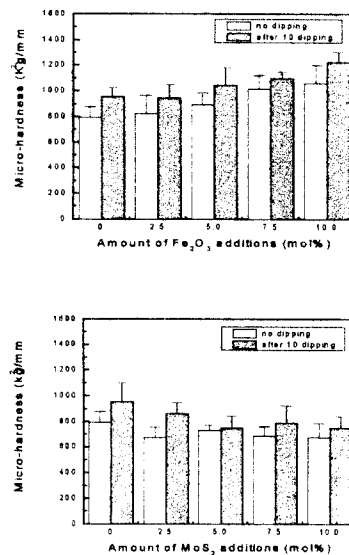


Fig. 5 The microhardness changes of zirconia based coatings before and after dipping process with different amount of additives.

여 측정하였으며, 20회 반복 실험하여 최대치 및 최소치를 제외한 나머지의 평균값으로 계산하였다. Fig. 5에서  $Fe_2O_3$ 가 첨가된 시편은  $Fe_2O_3$ 의 함량이 증가할수록 경도 값은 증가하였으며, 충전 실험을 한 경우 충전 실험을 하지 않은 시편과 비교해 약 10% 정도의 경도 값이 증가하는 경향을 나타내었다.  $MoS_2$ 가 첨가된 시편의 경우  $MoS_2$ 의 함량이 증가할수록 경도 값은 감소하였으며, 충전 실험을 한 경우가 하지 않은 시편에 비해 경도 값이 증가하는 경향을 보였다. 충전 실험을 한 경우 충전 물질인 지르코니아가 기공 및 균열을 메워 전체적인 기계적 특성이 향상된 모습을 보이기 때문이라 생각되어진다.

마모실험은 충전 처리를 한 plate 시편과 충전 처리를 하지 않은 ring 시편을 사용하였다. 마모실험을 한 후 그 마찰계수 값의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.  $Fe_2O_3$ 가 첨가된 시편의 경우는 지르코니아와 비슷한 경향의 마찰계수 값을 가지는데 반하여,  $MoS_2$ 가 첨가된 시편은 지르코니아와 다른 경향을 나타내었다. 지르코니아의 마모거동은 저온 열화 현상과 monoclinic과 tetragonal의 상변화로 설명된 바 있다<sup>2,12-13</sup>. 이러한 경향은 Fig. 7의 충전 처리를 하지 않은 시편과 같은 모습을 나타내었다. 충전 처리를 한 시편과 충전 처리를 하지 않은 시편을 비교할 경우, 충전처리에 의해 마찰계수 값이 전체적으로 감소하는 경향을 보였다.  $Fe_2O_3$ 를 첨가한 시편의 경우보다는  $MoS_2$ 를 첨가한 시편에서 더 큰 변화치를 보이는데 이 이유는 다음의 결과에서 좀 더 자세하게 설명하겠다.

Fig. 8과 9는 각각 충전 처리를 한 시편과, 충전 처리를 하지 않은 시편의 plate의 마모량을 나타낸 것이다. Fig. 8에서 plate의 마모량은 마찰계수와 비슷한 경향으로서  $Fe_2O_3$ 가 첨가된 시편의 경우에는 400°C까지는 증가하다 그 후 감소하는 경향을 보였으며,  $MoS_2$ 가 첨가된 시편의 경우에는 계속적으로 증가하는 모습을 보였다. 이러한 모습은 충전 처리하지 않은 시편과 같은 모습을 보이거나, 그 결과를 비교하면 마

모량이 감소하는 모습을 보였다. 그러나 그 결과치는  $Fe_2O_3$ 에서 보다는  $MoS_2$ 에서 더 큰 차이를 보였다. 이러한 이유는 Fig. 10과 11에서 나타나는 ring 부분의 마모 넓이와 비교로서 그 이유를 알 수 있다. Ring 부분의 마모넓이는 전체적인 모습은 마찰계수나 plate의 마모량과 같은 경향을 보이거나, 그 값의 비교하면  $Fe_2O_3$ 에서는 충전 처리 한 경우가 더 향상된 값을 보이거나  $MoS_2$ 를 첨가한 경우에는 오히려 더욱더 많은 마모량을 보인다. 이는 충전으로 인한 plate 시편의 경도치의 상승과, 400°C 이상의 온도에서 분해되는 황으로 인해 상대재인 ring의  $MoS_2$  시편이 약화됨으로 설명할 수 있다. 또한 plate 시편에 존재하는 충전물질인 지르코니아의 존재 또한 이러한 경향에 영향을 줄 것으로 생각되어진다.

충전 실험을 한 경우의 마모부위의 SEM 사진을 Fig. 12에 나타내었다. 이 경우는 충전에 의한 지르코니아의 마모형태를 보여준다. Polymeric 졸 형태로 충전된 지르코니아가 마모 실험중에 roll 모양으로 말린 형태로 존재하여, 마모실험 중에 마찰계수 및 마모량을 감소시킨 것으로 보인다.

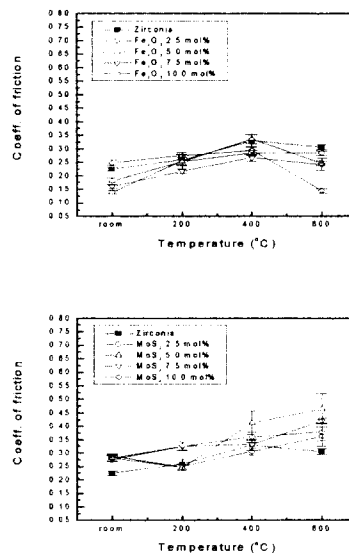


Fig. 6 The coefficient of friction changes of  $Fe_2O_3$  and  $MoS_2$  added zirconia coatings after dipping process with various temperature.

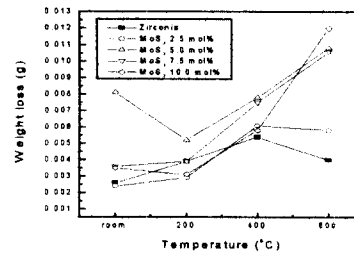
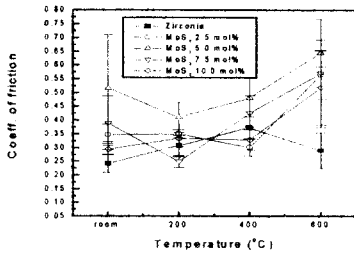
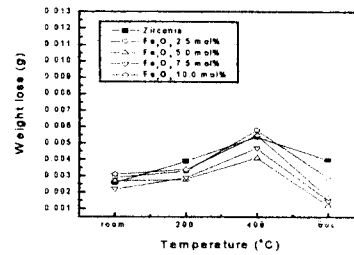
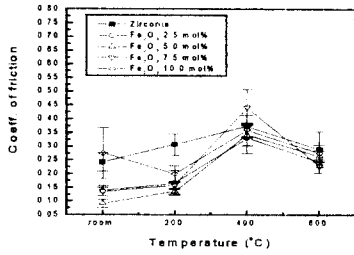


Fig. 7 The coefficient of friction changes of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoS<sub>2</sub> added zirconia coatings before dipping process with various temperature.

Fig. 9 The weight loss changes of plate specimen before dipping process with various temperature.

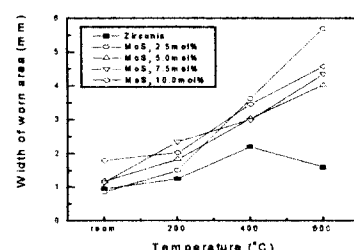
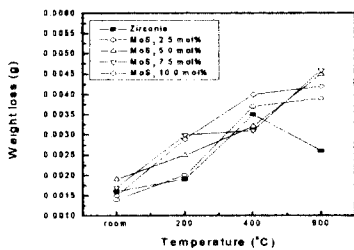
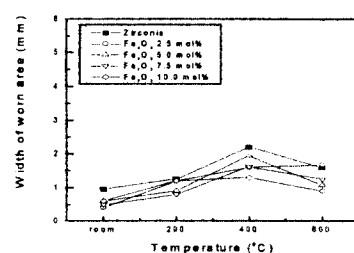
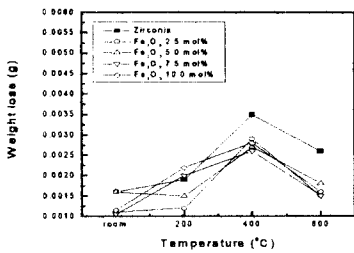


Fig. 8 The weight loss changes of plate specimen after dipping process with various temperature.

Fig. 10 The width of worn area changes of ring specimen after dipping process with various temperature.

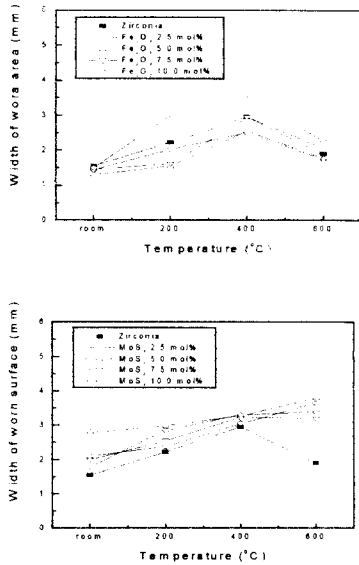


Fig. 11 The width of worn area changes of ring specimen before dipping process with various temperature.



Fig. 12 The SEM images of wear debris of zirconia + MoS<sub>2</sub> (7.5 mol%) coatings after dipping process at 200°C

#### 4. 결론

플라즈마 용사법을 이용하여 부분안정화 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>-3mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MoS<sub>2</sub>를 각각 0에서 10 mol%까지 첨가하여 제조된 코팅에, 지르코니아 졸을 이용하여 충전 처리하여 시편을 제작한 후, 온도를 상온에서부터 600°C까지 올리면서 마모실험을 한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

지르코니아 졸로 충전 처리한 시편의 경우 충전 횟수에 따라 기공율이 감소하였

으며, 이러한 결과는 졸이 코팅의 표면뿐만 아니라 내부에도 침투하여 기공의 충전효과에 의해 기공율이 감소한 것이다. 그리고 충전 처리한 시편의 경우 충전 처리를 하지 않은 시편과 비교해 경도 값이 10% 이상 증가하는 것을 알 수 있었다.

지르코니아에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편의 경우 plate 부분의 충전 처리를 통하여 마찰계수 및 마모량을 감소시켰으며, MoS<sub>2</sub>를 첨가한 시편의 경우에는 마찰계수 및 마모량을 감소시키나 상대재로 사용된 ring 부분에는 많은 마모가 일어났다. 이것은 충전 효과에 의해 파괴원인으로 작용하는 기공 및 균열의 감소로 설명되어질 수 있으며, MoS<sub>2</sub>의 경우는 황의 분해에 의한 상대재의 약화로 인해 고온에서 상대적으로 상대재인 ring의 마모가 심화되었다.

#### 5. 참고문헌

1. R. J. Bratton and S. K. Lau, "Zirconia Thermal Barrier Coatings", *Advances in Ceramics*, v3, 226-240 (1981)
2. E. Ryshkewitch and D. W. Richerson, "In Oxide Ceramics", Academic press, 537-538 (1985)
3. R. C. Bradt, "High Temperature Fracture Toughness Measurements and Aging Process of PSZ", in *Fracture Mechanics of Ceramics*, v6, Plenum Press, 371-381 (1983)
4. S. G. Seshadri and S. M. Kune, "Mechanical Behavior of PSZ at Elevated Temperature", *Cer. Eng. Sci. Proc.*, 7, 784-794 (1987)
5. 김장엽, 임대순, 안효식, "플라즈마용사법에 의한 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅의 고온에서의 마모", *한국요업학회지*, 30(12), 1059-1063 (1993)
6. 김장엽, 임대순, "플라즈마 용사된 부분안정화 지르코니아 코팅의 상온 마모거동에 미치는 열처리 온도 및 분위기의 영향", *한국요업학회지*, 31(10), 1176-1180 (1994)
7. H. S. Ahn, J. Y. Kim and D. S. Lim, "Tribological Behavior of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings", *Wear*, 203-204, 77-87 (1997)
8. J. R. Brandon and R. Taylor, "Thermal Properties of Ceria and Yttria Partially Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings", *Surf. Coat. Tech.*, 39/40, 143-151 (1989)
9. T. A. Taylor and D. L. Appleby, "Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Coating : Structure Property Relationships", *Surf. Coat. Tech.*, 43/44, 470-480 (1990)

10. R. Kamo and W. Bryzik, "High Temperature Lubrication of Adiabatic Engine", *Int. Tribology Conf.*, 1231-1236 (1995)
11. K. Moriya, H. Tomino, Y. Kandaka, T. Hara, A. Ohmori, "Dipping of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings by Sol-Gel process", *Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference* 20-24 June, 1994, Boston, Massachusetts, p549-553.
12. K. Komvopoulos and H. Li, "The Effect of Tribofilm Formation and Humidity on the Friction and Wear Properties of Ceramic Materials", *J. Tribol.*, v114, 131-140 (1992)
13. T. Sato and M. Shimada, "Crystalline Phase Change in Yttria-Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing", *J. Am. Cer. Soc.*, 20, C212-C213, (1985)