

**열처리가 지르코니아계 용사코팅층의  
마모특성에 미치는 영향**  
**Effect of Annealing Process on the Tribological Behavior of the  
Plasma Sprayed Zirconia Based Coatings**

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

**Abstract**

High temperature wear behavior of plasma sprayed zirconia based coating with annealing were investigated for high temperature wear resistance application. The zirconia powders containing 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 mol% of  $Fe_2O_3$  for plasma spray were made by spray drying method. As-sprayed coating was annealed at 500°C, 10 cycle. Wear test were performed at temperature ranges from room temperature to 600°C. The microstructural changes of before and after sealing process were examined by SEM and XRD. After annealing process, the microstructure was stabilized and micro-hardness was increased. The wear properties of coating after annealing process were improved by stabilizing of microstructure. The behavior of wear amount and coefficient of friction were same tendency to coefficient of friction.

Key words : *Plasma spray coating, Tempering process, Zirconia,  $Fe_2O_3$ , 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 금속모재에 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 용사법은 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 50~300°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 용사코팅

된 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  $Fe_2O_3$ 를 첨가하여 플라즈마 용사코팅을 한 후, 500°C에서 30분간 10회 열처리시켰다. 열처리 후의 상변화를 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였으며, 기계적 강도로서 경도 변화를 측정하였다. 이렇게 제작된 시편을 상온에서부터 600°C까지 마모실험을 행하여 상온 및 고온에서의 마모 마찰거동이 어떻게 변화하는지 조사하였다.

## 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  $Fe_2O_3$  분말을 약 0에서 10 mol%까지로 2.5 mol% 단위로 첨가하였다. 코팅을 행하기 위한 기관 재료로는 열엔진의 실린더 라이너로 사용되는 주철을 사용하였으며, 지름이 30mm 두께가 5mm인 ring 형태와, 가로 30mm 세로 20mm 두께 5mm인 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  $Fe_2O_3$ 를 첨가한 시편을 spray drying을 통하여 granulation 시켰다. 여기서 얻어진 분말 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 분말의 대략적으로 40 $\mu$ m 내외의 크기를 가짐을 알 수 있었다.

위에서 얻어진 분말을 사용하여 플라즈

마 용사코팅을 하였다. 플라즈마 용사의 전처리로서 모재에 grit blasting 공정을 행하였는데, 이는 표면 거칠기를 증가시켜 모재와 코팅층간의 접합강도를 증가시키기 위한 공정이다. 전처리한 모재를 고정시켜 Ni-Cr-Al 계 본드코팅을 한 후 세라믹 코팅을 하였다. 이렇게 얻어진 시편의 표면 제어를 위하여 다이아몬드 휠 및 다이아몬드 paste를 이용하여 표면 연마를 실시하였다.

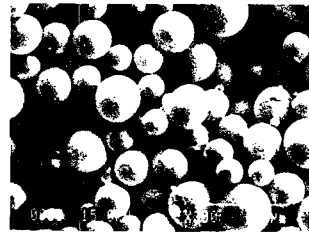


Fig. 1 The SEM image of zirconia powders made by spray drying methods.

코팅 후처리로서 500°C에서 30분간 10회 반복하여 마모 실험을 위한 시편을 제조하였다. 본 실험은 실린더 라이너의 적용을 위한 실험으로 실린더 라이너의 상부는 일반적으로 500°C 정도의 온도에서 작동한다고 알려져 있다<sup>11)</sup>. 이러한 응용에 적용하기 위하여 500°C로 열처리를 행하였으며, 이에 대한 자세한 공정은 Fig. 2에 나타내었다.

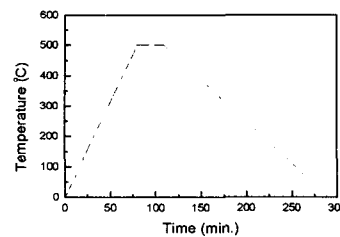


Fig. 2 Schedule of annealing

이렇게 준비된 시편의 마모특성을 평가하기 위해 사용된 마모시험기의 개략도는 기 발표된 논문에서 소개하였다<sup>5-7)</sup>. 마모실험은 상온, 200, 400 및 600°C에서 실시하였으

며, 하중은 0.8N으로 공정하였으며, 10 mm/sec의 왕복속도로 1시간 동안 마모실험을 하였다. 이러한 실험 결과를 충전 처리를 거치지 않은 시편과 비교 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

열처리 온도는 열엔진의 작동온도라고 알려진 500°C에서 이루어 졌으며, 이때의 상변태를 관찰하기 위하여 상온에서부터 600°C까지 열처리한 시편의 XRD 분석을 실시하였다. 온도 변화에 따른 상변태는 monoclinic (111), (111)과 tetragonal (111)면의 peak intensity를 측정하여 Garvie 등<sup>12)</sup>이 제안한 식에 의하여 monoclinic(m)과 tetragonal(t)의 intensity비(m/t)를 계산하여 관찰하였다. 이 결과는 Fig. 3에 나타내었는데, 상온에서 400°C까지는 계속적으로 monoclinic 상이 증가하였고, 그 이후에는 감소하는 경향을 나타내었다. 상온에서 400°C까지는 지르코니아의 저온 열화현상으로 인하여 m/t 비가 증가하는 경향을 나타내고, 400°C 이상의 온도에서는 m→t로의 변태가 쉽게 일어나는 반면 냉각시의 t→m으로의 변태가 억제되어 코팅 중에 적은 양의 monoclinic 상이 존재하는 것으로 보고되고 있다<sup>13-15)</sup>. 본 실험에서는 m→t 변태가 일어나는 400°C 이상의 온도에서 열처리하여 코팅이 tetragonal 상으로 안정화됨을 확인하였다.

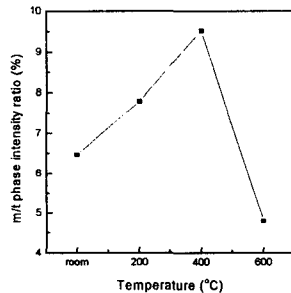


Fig.3 Monoclinic/tetragonal phase intensity ratio change at various temperature.

열처리에 따른 경도변화를 관찰하기 위하여 지르코니아 시편을 4회부터 10회까지

열처리하여 단면의 미세경도를 측정하여, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 미세경도의 측정은 일본 Simazu사의 HMV-2000 미세 경도기를 사용하였으며, 100g의 하중으로 10초간 유지하여 측정하였다. 이러한 조건에서 25회 반복 실험하여 얻은 결과중 최대 및 최소치를 제외한 나머지의 평균값으로 계산하였다. Fig. 4에서 단면의 미세경도치는 열처리 한 경우에 열처리하지 않은 시편과 비교하여 증가하는 경향을 보였으며, 횟수에 따라 점진적으로 증가하는 모습을 보였다. Fig. 5에서는 지르코니아 및 지르코니아에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편에 대한 열처리 전후의 미세경도의 변화치를 나타내었다. 열처리 전과 후의 경도값을 비교하였을 경우 열처리 후에 경도치가 증가하는 경향을 나타내었다. 경도값의 증가는 열처리로 인한 상변태에 의해 코팅이 안정화되었기 때문이라고 생각되어진다.

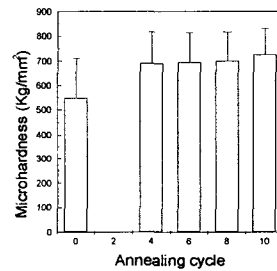


Fig. 4 The microhardness changes of zirconia coatings before and after annealing process with different annealing cycles.

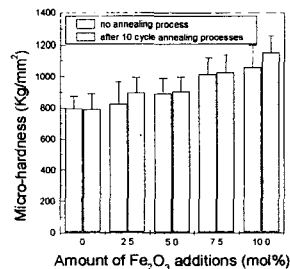


Fig. 5 The microhardness changes of zirconia based coatings before and after annealing process with different amount of additives.

마모실험은 열처리 한 plate 시편과 열처리를 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 지나 더 낮은 마찰계수 값을 유지하였다. 지르코니아의 마모거동은 부분 안정화 지르코니아의 저온 열화현상과 monoclinic과 tetragonal의 상변태로 설명된 바 있다<sup>2,13-15</sup>. 이러한 경향은 Fig. 7의 열처리를 하지 않은 시편과 같은 모습을 나타내었다. 이는 열처리로 인하여  $m \rightarrow t$ 의 상변태가 일어났지만 마모 실험을 행한 부위에서 부분적인 상변태에 의해 이러한 결과가 나타나 열처리하지 않은 시편과 동일한 경향을 보인 것으로 생각되어진다. 열처리를 한 시편과 열처리를 하지 않은 시편을 비교할 경우, 열처리에 의해 마찰계수 값이 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 열처리에 의해 코팅이 안정화되어 마찰계수가 감소한 것으로 생각되어진다.

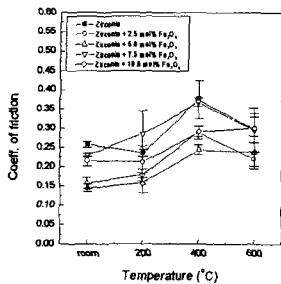


Fig. 6 The coefficient of friction changes of  $Fe_2O_3$  added zirconia coatings after annealing process with various temperature.

Fig. 8과 9는 각각 열처리를 한 시편과, 열처리를 하지 않은 시편의 plate의 마모량을 나타낸 것이다. Fig. 8에서 지르코니아에  $Fe_2O_3$ 가 첨가된 plate의 마모량은 마찰계수와 비슷한 경향으로서 400°C까지는 증가하다 그 후 감소하는 경향을 보였다. 이러한 모습은 열처리하지 않은 시편과 같은 모습을 보이니, 그 결과를 비교하면 마모량

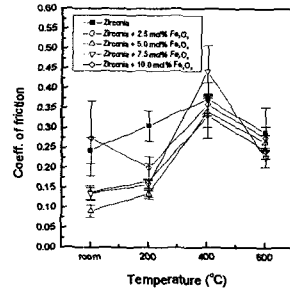


Fig. 7 The coefficient of friction changes of  $Fe_2O_3$  added zirconia coatings before annealing process with various temperature.

이 마찰계수와 마찬가지로 감소하는 모습을 보였다. 그러나 지르코니아의 경우에는 plate의 마모량이 계속적으로 증가하는 모습을 보였다.  $Fe_2O_3$ 가 첨가된 시편의 경우에는 첨가제 자체가 어느 정도의 안정화제 역할을 하는데 부분적으로 분해되어 상변태가 일어나는 반면, 지르코니아의 경우는 열처리에 의해 안정화되어 계속적인 마모량이 증가된 것으로 생각되어진다. Fig. 10과 11에서는 열처리를 한 시편과, 열처리를 하지 않은 시편의 ring 부분의 마모 넓이를 나타내었다. Ring 부분의 마모넓이는 전체적인 모습은 plate의 마모량과 같은 경향을 보이고, 지르코니아의 경우는 마모 넓이가 계속적으로 증가하는 모습을 나타내었다.

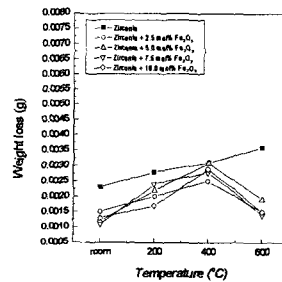


Fig. 8 The weight loss changes of plate specimen after annealing process with various temperature.

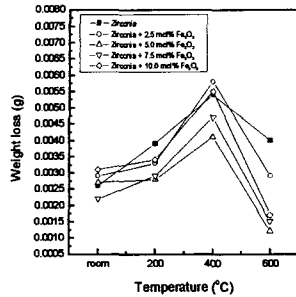


Fig. 9 The weight loss changes of plate specimen before annealing process with various temperature.

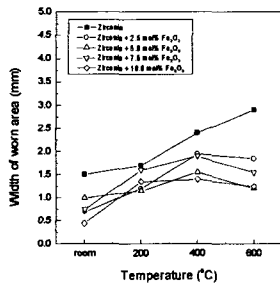


Fig. 10 The width of worn area changes of ring specimen after annealing process with various temperature.

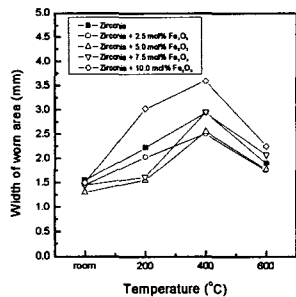


Fig. 11 The width of worn area changes of ring specimen before annealing process with various temperature.

#### 4. 결론

플라즈마 용사법을 이용하여 부분안정화 지르코니아( $ZrO_2-3mol\% Y_2O_3$ )에  $Fe_2O_3$

를 0에서 10 mol%까지 첨가하여 제조된 코팅에, 500°C에서 30분간 10회 반복 열처리하여 시편을 제작한 후, 온도를 상온에서부터 600°C까지 올리면서 마모실험을 한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

열처리한 시편의 경우 열처리 횟수에 따라 점차적으로 경도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 열처리에 의하여 코팅이 안정화되었기 때문이라 생각된다.

지르코니아에  $Fe_2O_3$ 를 첨가한 시편의 경우 plate 부분의 열처리를 통하여 마찰계수 및 마모량을 감소시켰으며, 열처리하지 않은 시편과 같은 경향을 나타내었다. 지르코니아의 경우에는 마모량 및 ring 부분의 마모가 온도가 증가할수록 계속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 열처리에 의해 tetragonal 상이 안정화되었기 때문이라 생각되어진다.

#### 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, 안효석, "플라즈마용사법에 의한  $ZrO_2-Y_2O_3$  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. B. J. Taylor and T. S. Eyre, "A Review of Piston Ring and Cylinder Liner Materials", *Tribology Int.*, 4, 79-89 (1979)
  12. R. C. Garvie and S. M. Kune, "Mechanical Behavior of PSZ at Elevated Temperature", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7, 784-794 (1987)
  13. M. Li and Z. Chi, "Transformation from a Metastable Tetragonal Structure into a Monoclinic in Zirconia Powder", *Advances in Ceramics*, 24, 243-250 (1988)
  14. 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)
  15. 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)