

분말 열처리가 지르코니아 용사코팅층의 마모특성에 미치는 영향

Effect of Heat Treatment of powder on the Tribological Behavior of the Plasma Sprayed Zirconia Coating

신종한, 임대순, *안효석
고려대학교 재료공학과
*한국과학기술연구원

Abstract

The 3 mol% yttria stabilized zirconia (3-Y PSZ) powder was heat treated at 500°C to evaporate the polymer binder and stabilize the tetragonal phase. The wear experiments were carried out on a ring-on-plate type reciprocating wear tester at selected temperatures within the range room temperature to 600°C. The results show that the heat treatment of powder decreases the wear rate due to the reduction of microcracks and pores in coatings and the stabilization of the tetragonal phase. Powder heat treatment enhanced the quality of the coating layer by removing remnant gases during coating process and the powder heat treatment at which tetragonal phase is stable diminished phase ratio of monoclinic. These two effects improved wear resistance characters.

Key words : *Plasma spray coating, Heat treatment, PSZ, Wear*

1. 서론

플라즈마 용사 코팅은 고온의 열원을 이용하여 용융된 입자를 기판에 고속으로 충돌시켜 증착시키는 방법이다. 이러한 기술은 내마모 특성이나 내부식 그리고 열 차폐 특성을 요구하는 응용분야에 적용되고 있다. 플라즈마 용사 코팅은 증착하는 코팅의 두께를 조절하기 용이하며 복잡한 모양의 부품에도 쉽게 적용 가능하다는 장점이 있어 그 응용 범위가 점차 넓어지고 있으나, 공정 상 각각의 용융 입자의 증착과 같은 특성으로 인해 발생하는 코팅층간의 결합력 및 코팅 층의 균질성, 기공의 존재 등의 문제를 가지고 있다¹⁻²⁾.

용사코팅에 적합한 분말로는 하소 및 분쇄에 의해 제조된 분말, 분무건조에 의해 제조된 분말, 분무건조에 의해 제조된 분말을 플라즈마나 플래임 처리하여 밀도를 증진시킨 분말 등이 있다. 이 중 용사코팅시 흐름성이나 용사능력이 가장 뛰어난 분말은 플라즈마 처리하여 밀도를 증진시킨 분말이지만 이는 분무건조 후에 분말을 플라즈마에 노출시킨 후 급속 냉동시키는 등 복잡한 공정을 필요로 한다³⁾. 일반적으로 분무건조시에 첨가되는 고분자 물질들은 500°C 이하의 온도에서 모두 휘발한다⁴⁻⁵⁾.

지르코니아는 열팽창 계수가 금속과 비슷하며, 내마모 특성이 우수하고 열전도도가 낮아 열차단용 코팅재나 내마모

코팅재로 사용되고 있거나 그 응용이 고려되고 있다⁶⁻⁸⁾. 특히 3 mol% 이트리아가 포함된 부분 안정화 지르코니아(3Y-PSZ)는 높은 인성 및 고강도, 고경도 특성을 가지고 있어 내마모 코팅 재료로 응용 가능성이 증가하고 있다. 그러나 지르코니아는 우수한 특성을 가지고 있음에도 불구하고 온도 변화에 따라 상변태가 일어나 부품에의 응용에 문제가 되고 있다. 일반적으로 부분안정화 지르코니아는 tetragonal에서 monoclinic으로의 변태가 일어나는 저온 열화 현상이 200~400°C에서 최대값을 보이고⁹⁻¹⁰⁾, 이로 인해서 굽힘 강도, 밀도, 내마모 특성이 감소되며 이러한 문제로 지르코니아 코팅의 응용이 제한되는 것으로 알려져 있다¹¹⁻¹²⁾.

이러한 문제를 해결하고자 bulk 상태의 시편의 경우에 안정화제를 첨가하거나, 소결 온도를 조절하거나, 고온 질화 처리나 열처리하여 상변화를 조절하였다¹³⁻¹⁴⁾. 그러나 이러한 방법들은 용사코팅에서 응용하기가 어렵다. 비교적 낮은 온도에서의 열처리의 경우 본 연구실에서 실험한 결과 용사 코팅층을 500°C 정도 온도에서의 열처리한 결과 tetragonal 상의 안정화되는 결과를 얻은 바 있다. 그러나 이를 용사코팅전의 분말에 응용한 경우는 없다.

따라서 본 연구에서는 용사코팅에 사용되는 분말을 건조분무시 첨가되는 고분자 물질이 분해되며 tetragonal 상이 안정화되는 온도인 500°C에서 열처리를 행하여 코팅층의 기계적 특성 및 상변화를 관찰하고자 하였다. 또한 이러한 열처리가 용사코팅층의 내마모 특성에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다.

2. 실험방법

코팅을 행하기 위한 기판 재료로는 열엔진의 실린더 라이너로 사용되는 주철을 사용하였으며, 지름이 30mm 두께가 5mm

인 ring 형태와, 가로 30mm 세로 20mm 두께 5mm 인 plate를 사용하였다.

플라즈마 용사코팅은 사용분말의 모양과 크기가 중요한 변수로 작용하기 때문에¹⁵⁾ 원하는 형태와 크기의 분말을 얻기 위해서 spray drying으로 실험에 사용할 분말을 제작하였다. 3Y-PSZ 분말에 소포제 및 분산제, 바인드를 첨가하여 24시간 동안 습식 볼 밀링한 후 분무건조기를 통하여 granulation 시켰다. 여기서 얻어진 분말 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 분말은 대략적으로 40 μ m 내외의 크기의 과립형을 나타내었다.



Fig. 1 The SEM image of 3Y-PSZ powder made by spray drying methods.

위에서 얻어진 분말을 열분석을 통하여 분무 건조를 위해 첨가된 첨가 조제가 완전히 제거되는 온도인 500°C에서 1시간 동안 열처리를 행하였다.

열처리된 분말과 이 과정을 거치지 않은 분말을 사용하여 플라즈마 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 분드코팅을 한 후 세라믹 코팅을 하였다. 이렇게 얻어진 시편의 표면 제어를 위하여 다이아몬드 휠 및 다이아몬드 paste를 이용하여 표면 연마를 실시하였다.

이렇게 준비된 시편의 마모특성을 평가하기 위해 사용된 마모시험기의 개략도는 기 발표된 논문¹⁶⁻¹⁷⁾에 소개하였다. 마모시험은 상온, 200, 400 및 600°C에서 실시하였

으며, 하중은 10N으로 유지하였으며, 10 mm/sec의 왕복속도로 1시간 동안 마모실험을 하였다. 마모실험 후 마찰계수 및 마모량을 비교하여 분말 열처리 특성을 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

분무 건조된 3Y-PSZ 분말을 열분석하여 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 구형의 분말을 제조하기 위하여 분무 건조시 첨가된 조제들은 500°C이하에서 대부분 제거됨을 알 수 있었다. 이러한 조건에 의해 열처리된 구형 분말의 SEM 사진이 Fig. 3에 보인다. Fig. 3(b)를 살펴보면 500°C의 열처리에 의해 구형분말의 외형적 변화는 발생하지 않음이 관찰되어졌다. Fig. 3(c)와 (d)의 3만배로 확대한 사진을 비교하면 열처리된 분말에서 더욱 조밀한 구조를 보임을 알 수 있었다. 이는 분말에 존재하는 고분자계의 첨가제가 제거된 결과로 보인다. 이러한 변화는 용사 코팅층의 밀도 및 기공에 영향을 미치리라 생각되어진다. 이러한 영향을 관찰하기 위하여 용사코팅층의 단면을 SEM을 통하여 관찰하였다. Fig. 4는 열처리한 분말과 열처리하지 않은 분말을 사용하여 용사코팅한 코팅층의 단면을 분석한 결과이다. Fig. 4(a)의 열처리하지 않은 분말을 사용한 코팅층에 비해 Fig. 4(b)의 열처리한 분말을 사용한 코팅층의 경우 내부에 존재하는 기공이나 균열이 적게 보인다. 일반적으로 분무건조공정에서 첨가되는 첨가제가 용사코팅시 용융될 때 용융입자 내부에 존재하고 이 용융입자가 기판에 증착될 때 가스 형태로 빠져나가는 것으로 알려져 있다. 이러한 과정으로 인해 용사코팅층의 균열 및 기공이 증가하게 되는데, 이러한 역할을 하는 첨가제를 열처리를 통하여 제거함으로써 이러한 균열 및 기공을 감소시킨 것으로 생각되어진다.

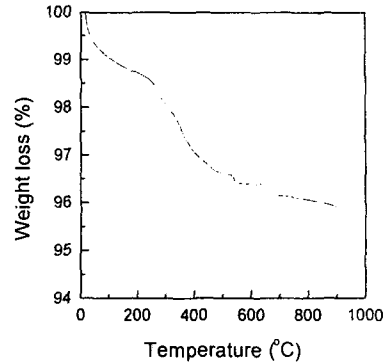


Fig. 2 TG of the spray-dried 3Y-PSZ powder

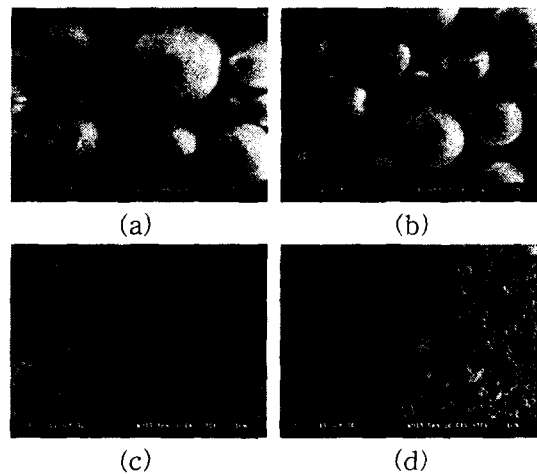


Fig. 3 The SEM image of 3Y-PSZ powder made by spray drying methods; (a) untreated ($\times 800$), (b) heat treated ($\times 800$), (c) untreated ($\times 30000$) and (d) heat treated ($\times 30000$)

분말 열처리를 통한 코팅층의 변화는 직접적으로 코팅층의 기계적 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 기계적 특성의 변화를 측정하기 위하여 코팅층의 단면의 미세경도를 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5에서 분말의 열처리가 코팅층의 경도를 10%이상 증가시킴을 알 수 있었다. 이는 위에서 언급된 코팅층의 균열 및 기공의 감소에 의해 얻어진 결과라고 생각되어진다.

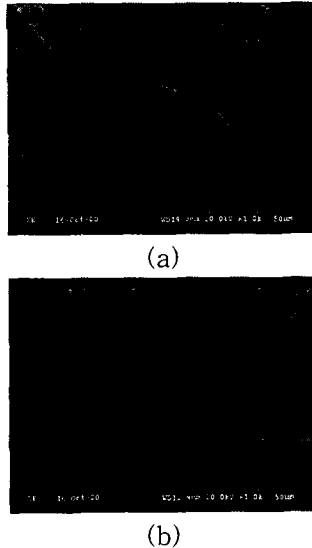


Fig. 4 The cross-sectional SEM images of (a) untreated and (b) heat treated plasma sprayed 3Y-PSZ coatings.

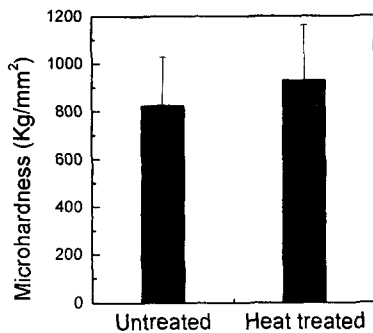


Fig. 5 The microhardness of 3Y-PSZ coatings with untreated and heat treated powders.

분말 열처리에 의한 용사코팅층의 변화가 마모 실험에서 어떠한 영향을 미치는지를 관찰하기 위하여 마모 실험을 행하였다. Fig. 6과 7은 각각 상온에서부터 600℃까지의 온도에서 실험실 분위기에서 마모 실험하여 마찰계수 및 마모량을 나타낸 그림이다. Fig. 6과 7에서 전체적인 마찰계수 및 마모량의 경향을 살펴보면 400℃까지는 증

가하는 경향을 보이며 600℃에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 일반적으로 저온열화현상으로 설명되어진다⁹⁻¹⁰⁾. 저온열화현상은 부분 안정화 지르코니아의 경우 대략 400℃이하의 온도에서 tetragonal에서 monoclinic 상으로의 변태를 일으키는 현상을 말하는데, 일반적으로 tetragonal에서 monoclinic으로의 상 변태 시 약 3% 정도의 부피 증가가 일어나고 monoclinic상 주위로 microcrack이 많이 발생하게 되는데, 이 현상이 반복적인 마찰, 마모가 아닌 경우에는 균열의 진행을 더디게 하여 인성을 증가시키는 역할을 하지만 반복적인 마찰, 마모의 경우에는 이 microcrack이 오히려 안 좋은 영향을 나타낸다고 보고되어지고 있다¹⁷⁾. 이러한 영향에 의해 400℃까지는 마찰계수 및 마모량이 증가하고 그 이후의 온도에서는 tetragonal이 안정화되어 마모량 및 마찰계수가 감소한 것으로 생각되어진다.

분말 열처리 전후를 관찰하면 600℃를 제외하고는 전체적으로 마찰계수 및 마모량이 분말 열처리에 의해 감소하는 경향을 나타내었다. 마찰계수 값에서는 큰 차이를 보이진 않았지만 마모량의 경우 400℃까지 온도 범위에서는 큰 차이를 나타내었다. 이는 앞에서 언급한 코팅층의 안정화에 의해 전체적인 마모 특성이 향상되어진 것으로 생각되어진다. 그러나 이러한 코팅층의 안정화 이외에도 분말의 열처리는 코팅층의 상변화에도 영향을 미칠 것으로 생각되어져 코팅층의 XRD 분석을 행하였다. Fig. 8은 분말을 열처리하여 코팅한 시편과 그렇지 않은 시편을 XRD 분석하여 그 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 분말을 열처리한 시편의 경우에서 monoclinic peak의 강도가 현저하게 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 tetragonal이 안정한 500℃의 온도에서 분말을 열처리한 것이 상을 tetragonal로 안정화 시켜 코팅층에서도 tetragonal의 비율이 높게 나타난 것으로 생각되어진다. 정확한

monoclinic 상의 분율을 측정하기 위하여 Garvie 등¹⁸⁾이 제안한 식에 의하여 monoclinic(m)과 tetragonal(t)의 intensity 비(m/t)를 계산하여 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 분말을 열처리하여 코팅한 시편의 경우 monoclinic 분율이 20% 이상 낮음을 알 수 있었다. 이러한 상 변화는 위에서도 언급하였듯이 코팅층의 tetragonal 상으로의 안정화에 기여하여 코팅층의 내마모 특성을 향상시킨 것으로 생각되어진다.

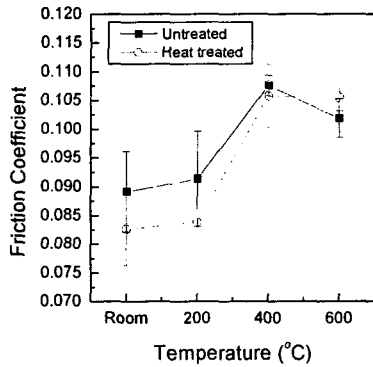


Fig. 6 The friction coefficient of 3Y-PSZ coatings with power preparation.

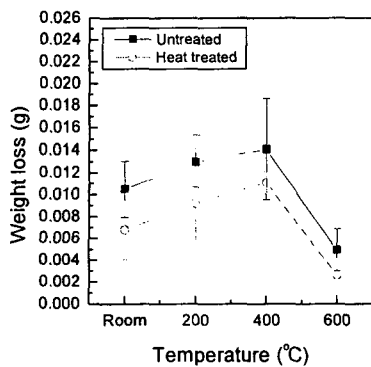


Fig. 7 The wear loss of 3Y-PSZ coatings with power preparation.

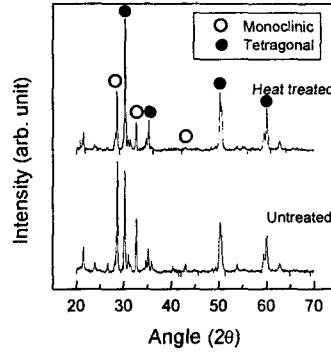


Fig. 8 XRD patterns of 3Y-PSZ coating in $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ region as function of the powder preparation.

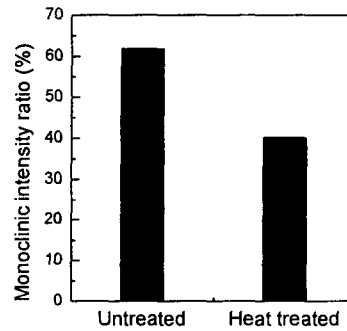


Fig. 9 Monoclinic intensity fraction (%) of 3Y-PSZ coating as function of the powder preparation.

4. 결론

건조 분무된 3Y-PSZ 분말을 500°C에서 열처리하여 용사코팅한 후 시편을 제조하여 온도를 상온에서부터 600°C까지 올리면서 마모실험을 한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

분말을 열처리하여 얻은 코팅의 경우 열처리하지 않은 분말을 사용한 경우보다 경도가 10% 이상 향상되었다. 이는 분말 열처리에 의한 분무건조시 필요한 첨가조

제가 제거되어 코팅층의 기공 및 균열의 감소로 인한 코팅층의 질의 향상에 의한 것이다.

마모결과를 비교하면 열처리한 분말을 사용하여 코팅한 경우가 마찰계수 및 마모량이 낮게 나타났다. 이러한 이유는 앞에서 설명한 코팅층 질의 향상 이외에도 분말 열처리가 tetragonal 상을 안정화시켜 마모 특성의 향상에 영향을 미쳤기 때문이라 생각되어진다.

5. 참고문헌

1. R. J. Bratton and S. K. Lau, "Zirconia Thermal Barrier Coatings", *Advances in Ceramics*, v3, 226-240 (1981)
2. H. S. Ahn, J. Y. Kim and D. S. Lim, "Tribological Behavior of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings", *Wear*, 203-204, 77-87 (1997)
3. L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1st edn, 1995, p. 28
4. S. Baklouti, T. Chartier and J. F. Baumard, "Binder Distribution in Spray Dried Alumina Agglomerates", *J. Euro. Cera. Soc.*, 18, 2117-2121 (1998)
5. T. Tsuneto, Y. Murasawa, M. Nagata and Y. Kubota, "Thermogravimetry/Mass Spectrometry Analysis of the Process for Removing Binder Polymer from Ceramics Obtained by Injection Molding", *J. Anal. and App. Pyrol.*, 33, 139-147 (1995)
6. R.J. Bratton and S.K. Lau, "Zirconia Thermal Barrier Coatings", *Advances in Ceramics*, 3, 226-240 (1981)
7. E. C. Subbarao, "Zirconia-an Overview". *Advances in Ceramics*, 3, 1-24 (1981)
8. 안효석, 김장엽, 임대순, "플라즈마용사 세라믹 코팅의 실린더 라이너 적용을 위한 마찰 마모 특성 연구", *한국자동차공학회*, 1, 7-15 (1993)
9. T. Sato and M. Shimada, "Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C212-C213 (1985)
10. T. Sato, Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air", *J. Mater. Sci.*, 20, 1466-1470 (1985)
11. R. C. Bradt, "High Temperature Fracture Toughness-Measurements and Aging Process of PSZ", in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6, Plenum Press, 1983, 371-381
12. S. G. Seshadri and S. M. Kune, "Mechanical Behavior of PSZ at Elevated Temperatures", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7, 784-794 (1987)
13. W. M. Kriven, "Possible Alternative Transformation Toughens to Zirconia : crystallographic Aspects", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(12), 121-130 (1988)
14. N. Claussen, "Stress-induced Transformation of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices", *J. Am. Ceram. Soc.*, 61(1-2), 85-56 (1978)
15. R. Kamo and W. Bryzik, "High Temperature Lubrication of Adiabatic Engine", *Int. Tribology Conf.*, 1231-1236 (1995)
16. 김장엽, 임대순, 안효석, "플라즈마용사법에 의한 ZrO₂-Y₂O₃ 코팅의 고온에서의 마모", *한국요업학회지*, 30(12), 1059-1063 (1993)
17. 김장엽, 임대순, "플라즈마 용사된 부분안정화 지르코니아 코팅의 상온 마모거동에 미치는 열처리 온도 및 분위기의 영향", *한국요업학회지*, 31(10), 1176-1180 (1994)
18. R. C. Garvie and S. M. Kune, "Mechanical Behavior of PSZ at Elevated Temperature", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7, 784-794 (1987)