

## 지르코니아계 용사 코팅층의 Erosion 특성

### Erosion properties of plasma sprayed zirconia Based coatings

신종한, 임상규, 임대순  
고려대학교 재료공학과

#### Abstract

Zirconia powder containing 3 mol% yttria(3Y-PSZ) with and without  $Fe_2O_3$  addition was coated on the cast iron substrate by plasma spraying method. The erosion experiments were performed at temperatures from 25°C to 600°C. A gas blast type erosion tester was used to examine erosion behavior of the specimens. The results of 3Y-PSZ coatings showed that the erosion rate had maximum value at 400°C. It coincided with the results of phase transformation tetragonal phase to monoclinic phase caused by low temperature thermal degradation. The tensile stress relaxation and the micro-hardness improvement significantly influenced on the erosion rate at 600°C. In the case of  $Fe_2O_3$  added 3Y-PSZ coatings, the erosion rate of tested at 25°C showed maximum value at 5.0 mol%  $Fe_2O_3$  added coating. This tendency is caused by the improvement of mechanical properties and the tensile residual stress. The erosion rate at 200°C and 400°C showed significantly decrease by  $Fe_2O_3$  addition. This decrease is believed to be the stabilization of the tetragonal phase and the increase of micro-hardness.

**Key words:** Zirconia,  $Fe_2O_3$ , Erosion, Phase transformation, Residual stress

#### 1. 서론

플라즈마 용사 코팅은 고온의 열원을 이용하여 용융된 입자를 기판에 고속으로 충돌시켜 증착시키는 방법이다. 이러한 기술은 내마모 특성이나 내부식 그리고 열차폐 특성을 요구하는 다양한 재료에 응용 가능하다. 플라즈마 용사 코팅은 증착하는 코팅의 두께를 조절하기 용이하며 복잡한 모양의 부품에도 쉽게 코팅을 할 수 있다는 장점이 있어 그 응용 범위가 점차 넓어지고 있으나, 공정상 각각의 용

융 입자의 증착과 같은 특성으로 인해 발생하는 코팅층간의 결합력 및 코팅층의 균질성, 기공의 존재 등과 같은 단점을 가지고 있다[1].

지르코니아는 열팽창 계수가 금속과 비슷하며, 내마모 특성이 우수하고 열전도도가 낮아 열차단용 코팅재나 내마모 코팅재로 사용되고 있거나 그 응용이 고려되고 있다[2,3]. 특히 3 mol% 이트리아가 포함된 부분 안정화 지르코니아(3Y-PSZ)는 높은 인성 및 고강도, 고경도 특성을 가지고 있어 내마모 코팅 재료로 응용 가

능성이 증가하고 있다. 그러나 지르코니아는 우수한 특성을 가지고 있음에도 불구하고 온도 변화에 따라 상변태가 일어나 부품에의 응용에 문제가 되고 있다. 고온에서 내마모용 부품으로 응용을 하기 위해서는 온도 변화가 기계적 특성에 미치는 영향과 마모 거동의 이해뿐만 아니라 고온 erosion 특성의 이해가 필요하다. 지르코니아계 세라믹스의 고온에서의 마모에 대한 연구 결과에 의하면 고온마모는 실험온도를 변화시키기에 따라 상변화와 연계하여 마모량이 변화하였다. 또한, 200~400℃에서 수분이 지르코니아의 저온에서의 급격한 마모량의 변화에 영향을 미침이 보고된바 있다[4]. 그러나 이러한 변화가 지르코니아의 erosion 특성에 미치는 영향에 대해서는 아직 보고되어지지 않고 있다.

기계용 부품의 수명을 단축시키는 요인은 여러 가지가 있으나, 항공용 분야 등의 환경에서는 고체입자에 의한 기계적 에너지에 의해 물질이 떨어져 나가는 erosion이 그 주요인이 될 수 있다[5,6]. 고체 입자에 의한 erosion 연구는 적외선 미사일 광학 창이나 가스터빈의 compressor blade 등 직접적으로 sand 및 dust에 의해 손상을 받는 부품의 수명향상을 위한 연구로서 뿐만 아니라 내마모 특성이 요구되는 부품의 파괴 거동 및 신뢰성의 평가의 도구로서 아주 유용하다. Erosion 특성 향상을 위한 노력의 일환으로 충돌각도, particle 크기 및 모양, 충돌속도 등의 영향에 대한 연구가 있었다[7,8]. 그러나 erosion은 여러 인자에 의해 지배되고 메카니즘이 다르기 때문에 공통적인 유추관계를 도출하기가 힘들다. 또한 실제 세라믹 재료가 고온에서 사용되는데도 불구하고 이에 대한 연구가 많이 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 상온 및 고온용 erosion tester를 사용하여, 플라즈마 용사법으로 제

조된 지르코니아 코팅의 고온 erosion 특성을 온도를 변화시켜 관찰하고자 하였다. 또한 지르코니아에 안정화제로서  $Fe_2O_3$ 를 첨가하여 지르코니아 코팅층의 tetragonal 상을 안정화시키고 기계적 특성을 향상시키고, 이러한 변화가 erosion 특성에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용한 분말은 3 mol% 이트리아를 포함하는 지르코니아 분말(Tosho사 3Y-PSZ)을 사용하였다. 또한 기계적 특성의 향상 및 3Y-PSZ 상의 안정화를 위해  $Fe_2O_3$  powder를 0에서 10 mol% 까지 2.5 mol% 단위로 첨가하였다. 코팅을 하기 위한 기관재료로는 열 엔진의 실린더 라이너로 사용되는 주철을 사용하였으며 외경이 30mm, 두께가 5mm인 링 형태와 가로 30mm, 세로 20mm, 두께 5mm인 기관 형태의 시편을 가공 제작하였다.

플라즈마 용사코팅은 사용분말의 모양과 크기가 중요한 변수로 작용하기 때문에[9] 원하는 형태와 크기의 분말을 얻기 위해서 분무건조법으로 실험에 사용할 분말을 제작하였다. 3Y-PSZ 분말에 소포제 및 분산제, 바인더를 첨가하여 24시간 동안 습식 볼 밀링 한 후 분무건조기를 통하여 granulation 시켰다. 여기서 얻어진 분말 사진을 Fig. 1에

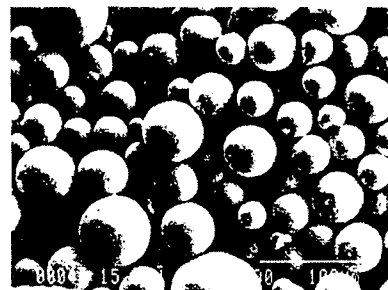


Fig. 1 The SEM image of powders made by spraying drying process.

나타내었다. 분말은 대략적으로  $40\mu\text{m}$  내외의 크기로 용사코팅에 적합한 과립형을 나타내었다.

위에서 얻어진 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 본드코팅을 한 후 세라믹 코팅을 하였다. 이렇게 얻어진 시편의 표면 제어를 위하여 다이아몬드 휠 및 다이아몬드 paste를 이용하여 표면을 연마하여 거칠기를 일정하게 유지하였다.

Erosion 실험을 위해 사용된 기기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 이 기기는 gas-blast형 고온 erosion 시험기이다. 공기

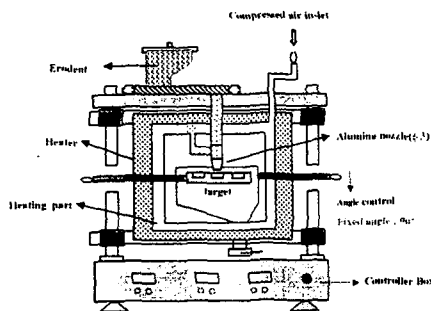


Fig.2 Schematic diagram of erosion tester

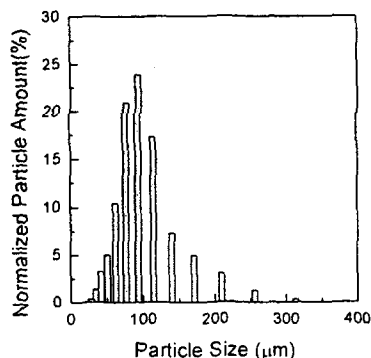


Fig. 3 Particle size distribution of SiC erodent.

압축기로 압축된 공기는 furnace 내에 있는 가열 부를 지나면서 예열되게 되는데, 예열된 공기는 노즐을 통해 erodent를 가속화시킨다. 이때 사용된 erodent (SiC particle)는 angular type의 분말로 평균  $90\mu\text{m}$ 의 크기를 가진다. Erodent로 사용된 SiC 입자의 분포도를 Fig. 3에 나타내었다. 압축된 공기에 의해 가속된 SiC는 알루미늄 노즐을 지나 시편과 충돌하게 된다. 시편과 분사용 노즐사이의 거리는 10mm로 고정하였으며, 노즐의 내경은 3mm로 가공되었다. 또한 충돌각을  $90^\circ$ 로 고정하고 온도에 따른 미세구조의 변화를 보고자  $25^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 erosion 실험을 하였다. Erosion rate는 시편의 손실된 무게에 erodent의 총 무게를 나누어준 값으로 계산하였다.

실험 온도에 따른 상변화를 살펴보기 위해 X선 회절기를 사용하여 30KV, 30mA,  $\text{CuK}\alpha = 1.5428\text{\AA}$ 의 조건으로  $2\theta = 27 \sim 33^\circ$  영역의 monoclinic (111),  $(11\bar{1})$ 면과 tetragonal (111)면의 피크를 조사하였다.

기계적 특성의 변화를 관찰하기 위하여 미세경도를 측정하였다. 미세경도는 일본 Shimadzu 사의 HMV-2000을 사용하였으며, 100g의 하중으로 10초간 유지하여 25회 측정 후 최대값 및 최소값을 제외한 나머지의 평균값으로 미세경도를 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 지르코니아 코팅의 erosion 특성

지르코니아 용사 코팅을 온도에 따라  $25^\circ\text{C}$ 에서  $600^\circ\text{C}$ 까지의 온도에서 erosion 실험을 하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Erosion 실험에서 충돌각은  $90^\circ$ 로 고정하였으며, erodent의 양은 70g을 사용하였다. 또한 공기압은 10psi로 고정하여 실험하였다.

Fig. 4의 결과에서 erosion rate는 25°C에서 400°C의 실험에서 점차 증가하여 400°C의 실험에서 최대값을 보이며 600°C의 실험에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

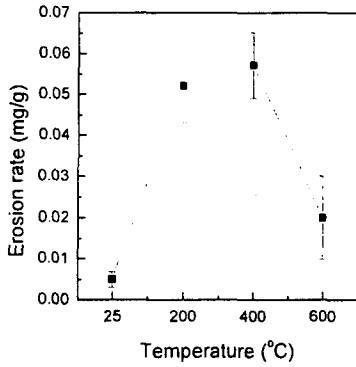


Fig. 4 The changes of erosion rate at various test temperature.

지르코니아의 온도에 따른 특성 변화는 tetragonal 상에서 monoclinic 상으로의 상변화와 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다. 상변화와 마모량의 관계를 알아보기 위하여 상온에서 600°C까지의 온도에서 열처리한 시편의 표면을 X선 회절기를 통하여 상변화를 관찰하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 25°C에서 400°C까지의 온도에서는 monoclinic 상의 비율이 증가하다 600°C에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 코팅층 속에 포함된 정확한 monoclinic 상의 비율을 측정하기 위하여 Garvie[10]등이 제안한 식에 의해 monoclinic (111), (11 $\bar{1}$ ) peak와 tetragonal (111) peak의 intensity비를 계산하여 그 비율을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 monoclinic 상의 비율은 400°C의 온도에서 열처리한 코팅에서 최대값을 나타내었다. 이러한 상변화는 erosion test의 결과와 일치한다.

상변화와 erosion rate의 관계는 부분

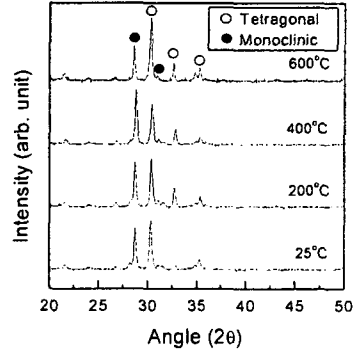


Fig. 5 XRD patterns of 3Y-PSZ coating in  $2\theta = 20\sim 50^\circ$  region.

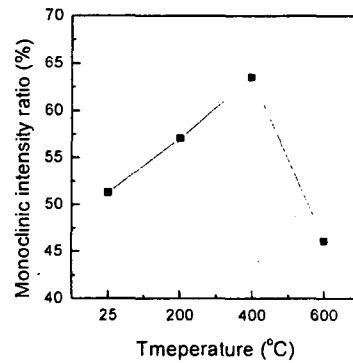


Fig. 6 The changes of monoclinic intensity ratio at various test temperature.

안정화 지르코니아의 저온 열화 현상으로 설명 가능하다[11,12]. 부분 안정화 지르코니아의 저온 열화 현상은 대략 400°C이하의 온도에서 tetragonal 상에서 monoclinic 상으로의 변태를 일으키는 현상을 말한다. 일반적으로 tetragonal 상에서 monoclinic 상으로의 상변태 시 약 3% 정도의 부피 증가가 일어나고 monoclinic 상 주위로 microcrack이 많이 발생하게 되는데, 이 현상은 일반적으로 crack의 진행을 더디게 하여 인성을 증가시키는 역할을 하지만 반복적인 마찰, 마모의 경우에는 이

microcrack이 오히려 안 좋은 영향을 나타낸다고 보고되어지고 있다[4]. 이러한 결과는 반복적으로 erodent가 코팅의 표면에 충돌하는 erosion 실험에서도 같은 영향을 미친 것으로 생각되어진다. 이러한 영향에 의해 tetragonal 상에서 monoclinic 상으로의 상변화가 증가하는 400℃까지는 erosion rate가 점차적으로 증가하고 그 이후의 온도에서는 tetragonal이 안정화되어 erosion rate가 감소한 것을 알 수 있다.

Erosion rate는 시편의 기계적 특성에 많은 영향을 받으므로 코팅의 기계적 특성을 관찰하기 위하여 미세경도를 측정하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 열처리하지 않은 시편의 경우에는 대략 650Kg/mm<sup>2</sup> 정도의 미세경도 값을 나타내었으며, 열처리 온도가 증가할수록 경도값은 증가하여 600℃에서 열처리한 경우 약 750Kg/mm<sup>2</sup>의 미세경도 값을 나타내었다. 600℃의 열처리에 의해 약 15%의 경도값이 증가하였다. 이러한 모습을 나타내는 이유는 Fig. 8의 XRD 결과를 살펴보면 알 수 있다. 일반적으로 용사코팅 후에 용사코팅 표면에는 인장응력이 걸리게 된다<sup>13)</sup>. Fig. 8은 2θ가 33° ~38° 사이의 XRD 분석 결과로 tetragonal (200) peak을 나타내는데, 열처리 온도가 증가할수록 peak이 왼쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. XRD peak이 오른쪽으로 이동하는 것은 표면에 인장응력이 생성됨을 나타내는 것이다. 600℃의 온도에서 열처리한 시편의 경우에는 거의 지르코니아 분말과 비슷한 위치를 나타내는데 이는 열처리를 통하여 용사코팅에 의해 생성된 표면의 인장 응력이 해소되었다는 것을 나타내는 것이다. 이러한 응력 해소에 의하여 미세경도가 증가하고 erosion rate에 영향을 미쳐 600℃의 erosion rate가 감소한 것으로 생각되어진다.

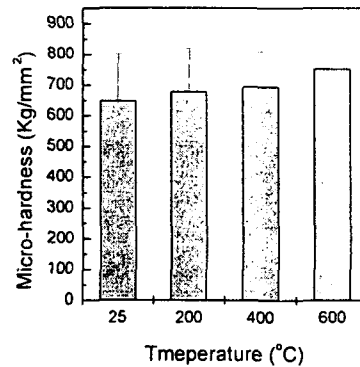


Fig. 7 The microhardness changes of 3Y-PSZ coatings at various heat treated temperature.

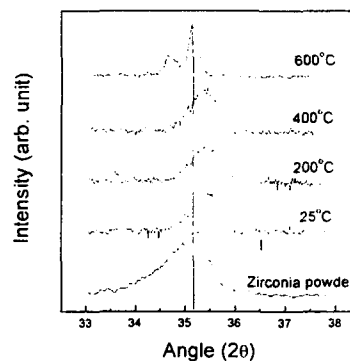


Fig. 8 XRD patterns of 3-YSZ coating in 2θ =33° ~38° region as function of heat-treated temperature.

이러한 결과는 본 연구실에서 실험한 3Y-PSZ 용사코팅층의 마모 실험 결과와 일치하였다.

### 3.2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 erosion 특성

3Y-PSZ 분말에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편을 상온에서 erosion 실험하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이때의 erodent로 사용한 SiC의 양은 170g 이었다. Fig. 9에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

를 첨가할수록 erosion rate는 증가하여 5.0 mol%를 첨가한 시편에서 최대값을 나타내며, 그 이후에는 감소하는 경향을 나타내었다. 온도에 따른 erosion rate를 알아보기 위하여  $Fe_2O_3$ 를 5.0 mol%와 10.0 mol%를 첨가한 시편의 결과를 3Y-PSZ 코팅의 결과와 비교하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10의 결과는 70g의 erodent를 사용한 결과이며,  $Fe_2O_3$ 를 첨가한 시편은 3Y-PSZ 코팅과 같은 경향을 나타내었으며, 200°C와 400°C의 결과에서 낮은 erosion rate를 나타내었다.

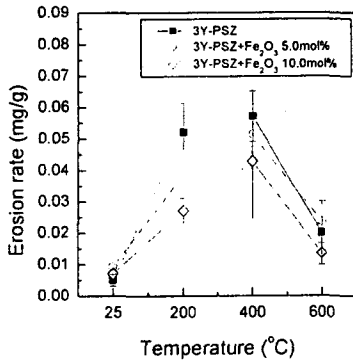


Fig. 9 The changes of erosion rate at various test temperature with various  $Fe_2O_3$  addition.

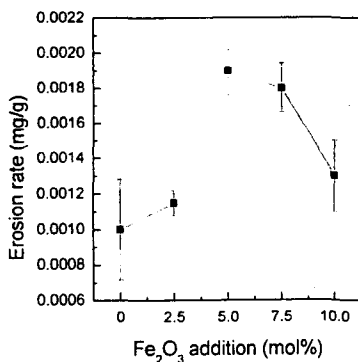


Fig. 10 The changes of erosion rate at 25°C as function of the  $Fe_2O_3$  addition.

본 연구실에서 같은 시편을 마모 실험하였을 경우 전 온도구간에서  $Fe_2O_3$ 를 5.0 mol% 첨가한 시편에서는 3Y-PSZ 코팅에 비해 낮은 마모량을 나타내었다. 그리고 10.0 mol%의  $Fe_2O_3$ 를 포함한 시편에서는 3Y-PSZ 코팅과 거의 같은 마모량이나 그보다 높은 마모량을 나타내었다[14,15].

그러나 erosion 결과에서는 5.0 mol%의 상온 및 600°C의 실험에서 3Y-PSZ 코팅에 비해 높은 마모량을 나타내었으며, 10.0 mol%의  $Fe_2O_3$ 를 포함한 코팅이 5.0 mol%를 포함한 시편에 비해 좋은 erosion 특성을 나타내었다. 이러한 결과를 나타내는 이유는 코팅층의 기계적 특성으로 설명 가능하다.  $Fe_2O_3$ 를 첨가한 코팅의 미세경도 및 인성을 측정하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서  $Fe_2O_3$ 의 첨가량이 늘어날수록 코팅층의 미세경도 및 인성이 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 기계적 특성의 향상에 의해  $Fe_2O_3$ 를 5.0 mol% 이상 첨가하였을 경우 erosion rate가 감소한 것으로 생각되어진다.

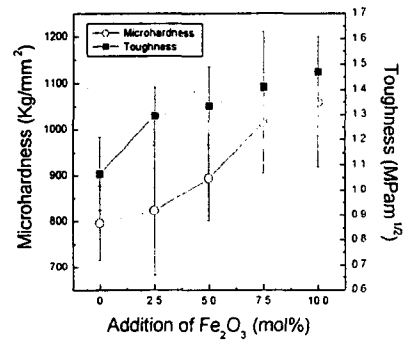


Fig. 11 The microhardness and the toughness changes as function of the  $Fe_2O_3$  addition.

상온실험에서  $Fe_2O_3$ 를 5.0 mol%까지 첨가한 시편에서 erosion rate가 증가하는 요인

은 코팅층에 존재하는 잔류응력으로 설명 가능하다. Tetragonal (200) peak의 XRD 결과를 Fig. 12에 나타내었는데 여기에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 첨가됨에 따라 tetragonal (200) peak가 오른쪽으로 이동함을 알 수 있다. 코팅층에서 XRD peak이 오른쪽으로 이동하는 것은 표면에 길이방향으로 인장응력이 걸리는 것을 나타낸다[13]. 길이 방향으로 인장응력이 증가하여 코팅층의 crack 발생율을 높여 5.0 mol% 가지의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  첨가량에서는 erosion rate가 증가한 것으로 생각된다.

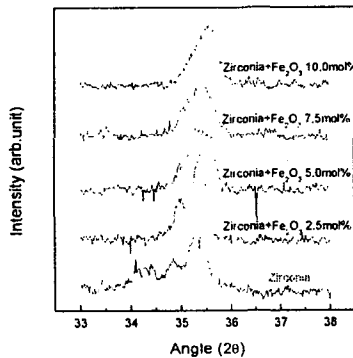


Fig. 12 XRD patterns of 3-YSZ based coating in  $2\theta=33^\circ \sim 38^\circ$  region as function of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  addition.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 코팅에서 200°C와 400°C의 실험에서 erosion rate가 감소하는 것은 앞에서 언급한 마모 실험 결과[14,15]와 같이 3Y-PSZ의 tetragonal에서 monoclinic으로의 상변화에 의한 저온 열화 현상을 줄여 낮은 erosion rate를 나타낸 것으로 생각되어진다.

#### 4. 결론

플라즈마 용사 코팅하여 시편을 제조한 후 25°C에서 600°C까지 erosion 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

3Y-PSZ 코팅의 erosion rate는 상온에

서 400°C까지는 점차적으로 증가하여 400°C에서 최대값을 나타내며 600°C에서 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 나타내는 이유는 지르코니아의 monoclinic 상과 tetragonal 상의 상변태에 따른 저온 열화현상으로 설명되어졌다. 또한 열처리에 의한 상의 안정화와 코팅층의 미세경도의 증가로 인하여 600°C에서는 erosion rate가 감소하는 경향을 나타내었다.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 3Y-PSZ 코팅의 상온에서의 erosion rate는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 5.0 mol% 첨가된 시편에서 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 코팅층에 존재하는 잔류응력과 기계적 특성의 변화로 설명하였다. 또한 200°C와 400°C의 온도에서 3Y-PSZ 코팅에 비해  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 코팅이 낮은 erosion rate를 가지는 이유는 tetragonal 상의 안정화로 설명하였다.

#### 5. 참고문헌

1. L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1st edn, 1995, p. 28
2. R. J. Bratton and S.K. Lau, "Zirconia Thermal Barrier Coatings," *Advances in Ceramics*, 3, 226-240 (1981)
3. E. C. Subbarao, "Zirconia-an Overview," *Advances in Ceramics*, 3, 1-24 (1981)
4. 김장엽, 임대순, 안효석, "플라즈마 용사된 부분안정화 지르코니아 코팅의 고온에서의 마모 거동," 한국요업학회, 30(12), 1051-1057 (1993)
5. T.E. Fischer, and H. Tomizawa, "Interaction of Tribochemistry and Microfracture in the Friction and Wear of Silicon Nitride," *Wear*, 105, 29-45 (1985)
6. W. Zhu and Z. Y. Mao, "Study of Erosion by Relatively Soft Particles," in K.C. Ludema(ed), *Wear of Materials*, ASME, New York, 1987, pp 787-796
7. Ruff, A.W. and S.M. Wiedehorn, ed., "Erosion by Solid Particle Impact," *Treatise on Materials Science and Technology*, ed., C.M. Preece, Vol. 16, 1979, Academic Press, NY. 69.

8. Routhort, J. L., Scattergood, R. O. and Key, E. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 635-40, (1980)
9. R. Kamo and W. Bryzik, "High Temperature Lubrication of Adiabatic Engine", *Int. Tribology Conf.*, 1231-1236 (1995)
10. R. C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(6), 303-305 (1972)
11. 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)
12. M. Li and Z. Chi, "Transformation from a Metastable Tetragonal Structure into a Monoclinic in Zirconia Powder", *Advances in Ceramics*, v24, 243-250 (1988)
13. A. Mehner, H. Klumper-Westkamp, F. Hoffmann and P. Mayr, "Crystallization and Residual Stress Formation of Sol-Gel-Derived Zirconia Films," *Thin Solid Films*, 308-309, 363-368 (1997)
14. J. H. Shin, D. S. Lim and H. S. Ahn, "Tribological Behavior of the Plasma Sprayed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Added Zirconia Based Coatings," *J. of the KSTLE* 16(2), 84-90 (2000)
15. J. H. Shin, D. S. Lim and H. S. Ahn, "Effect of Annealing Treatment and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on the High Temperature Tribological Behavior of the Plasma Sprayed Zirconia Coating," *Surf. and Coat. Techn.*, 133-134, 403-410 (2000)