

압입 시험에 의한 플라즈마 세라믹 용사코팅의 특성 평가

최세영, 채영훈*, 김석삼**

경북대학교 기계공학과 대학원, *경북대학교 트라이볼로지 연구소, **경북대학교 기계공학부

Evaluation of the characteristics of plasma sprayed ceramic coatings by Indentation test

Se-Young Choi, Young-Hun Chae*, Seock-Sam Kim**

*Graduate School, Department of Mechanical Engineering,
Kyungpook National University, Taegu, Korea*

**Engineering Tribology Research Institute in Kyungpook National University, Taegu, Korea*

***School of Mechanical Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea*

Abstract-The most controversial topics in plasma sprayed ceramic coating system are recently mechanical properties such as bond strength, cohesive strength, toughness and so on. Determination of bond strength of coatings is one of the most important problems. In the industry, the bond strength of coating system has been estimated by Pull-off test(ASTM standard C633-79). But, without a fixed jig and specimen, it is impossible to obtain the bond strength. Therefore, it is necessary to study the critical fracture load on interface of the coating by indentation test. Because the critical fracture load plays an important role in evaluating the bond strength for plasma sprayed ceramic coating system.

So, we have estimated critical fracture load in plasma sprayed ceramic coating system, and it was shown that inverse relationship between the cross-section hardness of coating and the critical fracture load(P_c). In case of the high load(1kgf, 2kgf) in $Al_2O_3+13\%TiO_2$, it was found that the critical point(P_{co}), which the coating was broken on.

Key words - Plasma thermal spray, Bond strength, Cohesive strength, Indentation test, Critical fracture load(P_c), Critical point(P_{co})

1. 서 론

최근 산업체에서 기계부품으로 쓰이는

금속 재료 자체의 경도, 내식성, 내마멸성 등의 성질을 개선하기 위한 방법으로 금속에 여러 가지 화학성분을 첨가하거나 금속표면에 코팅을 하는 기술 등이

발달되어 있다. 따라서 이러한 코팅된 재료의 특성을 평가하는 방법과 기술도 함께 발전하고 있다. 현재 코팅의 특성을 평가하기 위해 주로 사용되는 풀-오프 시험(ASTM standard C633-79)[2]과 스크래치 시험은 실험 방법이나 표준화된 규격이 까다롭고 시간이 많이 걸리기 때문에 산업체에서 정량적인 데이터를 구축하기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 마이크로 비커스 경도기를 이용하여, 앞에서 언급한 풀-오프 시험이나 스크래치 시험보다 비교적 간단한 방법으로 세라믹 코팅된 재료의 특성을 평가하고자 한다[8].

본 연구는 모재와 코팅사이 단면에 마이크로 비커스 압입자를 눌러 하중에 따른 크랙 거동을 살펴보았으며, 하중과 크랙 길이와의 관계로부터 크랙이 발생하는 임계 압입 하중 P_c 를 구하였다[6, 7].

그리고 코팅재료별 임계 압입 하중의 차이가 코팅재료의 물성치와 어떤 관계가 있는지 분석하였으며, 압입 하중이 계속 증가하면서 코팅 내부에 어떤 변화가 나타나는지 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시험편

본 실험에 사용된 시험편은 Table 1에서 보는 바와 같이 기계 구조용강 SM45C에 4가지 종류의 세라믹을 플라즈마 용사방식(Air Plasma Spray)을 사용하여 준비하였으며, $Al_2O_3+30\%ZrO_2$ 시험편에는 본드코팅이 있는 것과 없는 것으로 실험을 하였다.

코팅 하기 전 모재 표면에 샌드 블래스팅(sand blasting)작업을 할 때, 블래스팅 압력은 0.245MPa로 하여 모재의 표면 거칠기를 5~6 μm Ra가 되게 하였다[11]. 코팅 후 시험편에는 모재와 코팅사이 잔류 응력이 존재하므로 500 $^{\circ}C$, 1시간동안 열처리하였고[10], 마이크로 비커스 압입 실험을 위해 다이아몬드 절단기(Diamond saw, ISOMET)를 사용하여 시험편을 절반으로 잘랐다.

그리고 압입 실험시 절반으로 잘린 시험편의 고정을 위해서 경화제를 사용하여 마운팅을 하였고, 시험편 단면에 그라인딩(grinding)과 연마작업을 하여 표면을 매끄럽게 하여 압입시험을 원활히 할 수 있게 준비하였다[9].

Table 1 Plasma spray parameter of ceramic coatings

	Al_2O_3	ZrO_2	$Al_2O_3+13\%TiO_2$	$Al_2O_3+30\%ZrO_2$
Plasma parameter	Power(Kw)	39	40	39
	Volts(V)	56	57	56
	Current(A)	700	700	700
	Ar(l/min)	55	60	60
	H ₂ (l/min)	8	8	8
	Powder gas(l/min)	10	10	10
	Feed rate(θ /min)	28	28	26
	Distance(mm)	80	80	60



Figure 1 Surface of Al₂O₃+13%TiO₂ coating's cross-section

Table 2 Micro-hardness of Coatings

Coatings	단면 Hardness (Hv ₁₀₀ , Kgf/mm ²)	Single-crystal Hardness[3] (Hv ₁₀₀ , Kgf/mm ²)
Al ₂ O ₃	844 ~ 936	2600 ~ 2720
ZrO ₂	476 ~ 532	1200
Al ₂ O ₃ + 13%TiO ₂	960 ~ 1092	-
Al ₂ O ₃ + 30%ZrO ₂ Bond (80%Ni+20%Cr)	782 ~ 809 458 ~ 466	- -

연마 작업을 마친 코팅 단면은 Fig. 1에서 보는 것처럼 플라즈마 용사에 의해 스플레이트가 적층되어 있는 것을 볼 수 있다. Table 2에서는 위 그림과 같은 코팅 단면에 마이크로 비커스 경도기를 이용하여 하중이 100gf일 때 코팅의 경도를 측정하였다.

2.2 이론공식

코팅과 모재 사이의 접착강도는 Fig. 2에서 보는 것처럼 경계면에 압입자를 눌러 하중과 크랙길이의 관계로 평가하였다. 이러한 실험방법은 Choulier[6]이 구체적인 하중과 크랙길이의 관계를 (1), (2)식으로 제시하였다.

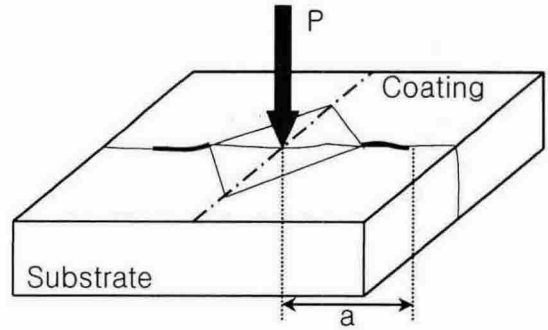


Figure 2 Schematic diagram of indentation test

$$a = aP^n \quad \text{-----(1)}$$

(1)식의 양변에 자연로그를 취하면,

$$\ln a = \ln a + n \ln P \quad \text{-----(2)}$$

와 같은 식이 되고, 따라서 하중과 크랙길이 사이의 일차방정식이 유도된다.

여기서, a는 크랙이 생성되기 전에는 압입 대각선의 1/2이고, 크랙생성 후에는 Fig. 2에 나타난 것처럼 대각선 길이의 1/2과 한쪽 크랙길이의 합을 나타낸다. 여기서, n은 코팅 두께에 대한 함수이며, a는 상수이다.

크랙 생성 전과 생성 후의 일차방정식의 기울기가 다르므로 두 일차방정식이 나타난다. 이 두 방정식의 교점은 코팅과 모재 사이 경계면에서 크랙이 발생하기 시작하는 임계 압입 하중이라고 하였다.

2.3 실험장치 및 실험조건

실험장치는 Fig. 3에 보여진 것처럼 마이크로 비커스 경도기를 사용하였다. 이 경도기는 하중 1gf에서 2kgf까지 줄 수 있으며, 압입 속도, 하중유지 시간을 조절할 수 있다.

압입 속도와 하중 유지 시간은 길면 길수록 일정한 경도가 나타나므로 이번 실험에서도 속도를 최대한 줄이고, 유지 시간을 60초로 최대한 늘렸다.

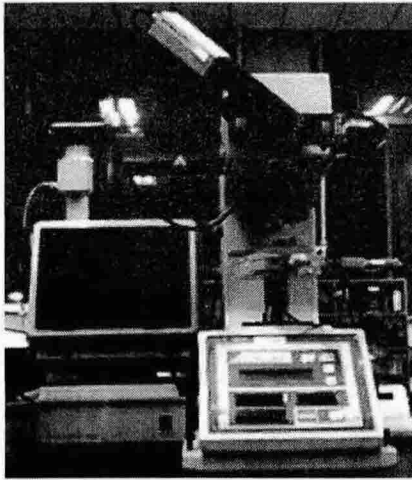


Figure 3 Micro-Vickers Hardness Tester (MVK-H200, Akashi)

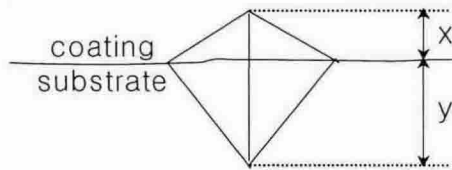


Figure 4 Geometrical schematization of an indent at the interface

압입 시험시 하중은 10gf, 25gf, 50gf, 100gf, 200gf, 300gf, 500gf, 1kgf 및 2kgf 순으로 증가시켰으며, 각 하중에 대한 길이 a 를 측정하였다.

또한, Fig 4에서 보는 것처럼 하중 100gf 에서 코팅 재료에 따른 x, y 길이를 각각 측정하여 x, y 비율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 임계 압입 하중에 대한 특성

3.1.1 코팅 재료별 임계 압입 하중

압입 시험에서 플라즈마 용사 코팅한 재료

들의 하중과 a 에 대한 관계 그래프를 Fig. 5~9에 나타내었다. 크랙이 발생된 후 기울기가 발생되기 전보다 증가함을 볼 수 있다. 이러한 증가치는 크랙의 길이와 관계되며, 두 방정식의 교점에서 크랙이 발생되었다고 할 수 있다.

Fig. 5~9와 같이 용사된 세라믹 코팅재료의 경우 비교적 낮은 하중에서 크랙이 발생하였으며, 본드코팅이 있는 코팅재료의 경우 높은 하중에서도 크랙이 일어나지 않았다. 따라서 본드코팅이 접착강도에 상당한 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

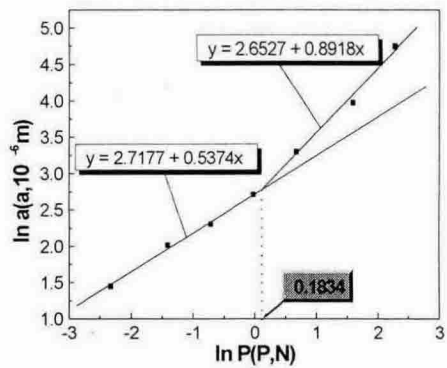


Figure 5 The graph of relationship between $\ln a$ and $\ln P$ for Al_2O_3 coating

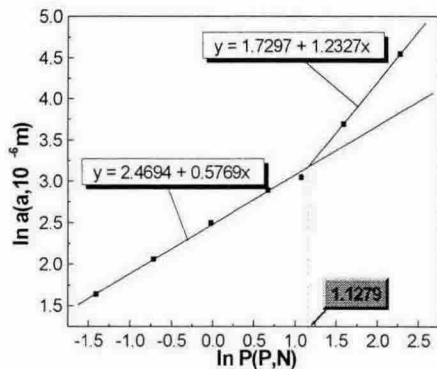


Figure 6 The graph of relationship between $\ln a$ and $\ln P$ for ZrO_2 coating

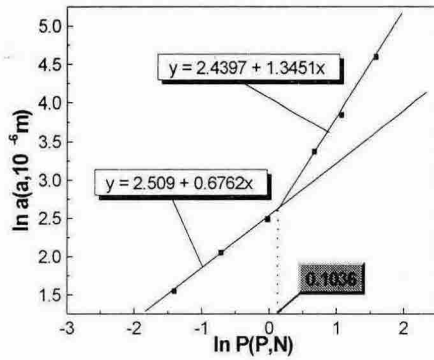


Figure 7 The graph of relationship between $\ln a$ and $\ln P$ for $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ coating

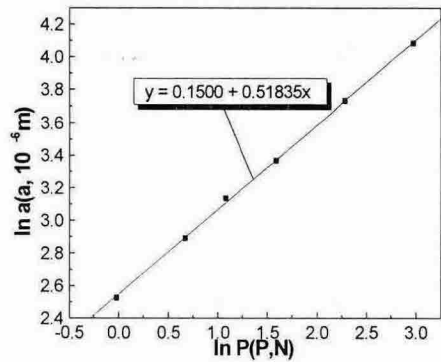


Figure 9 The graph of relationship between $\ln a$ and $\ln P$ for $\text{Al}_2\text{O}_3+30\%\text{ZrO}_2(\text{with bond})$ coating

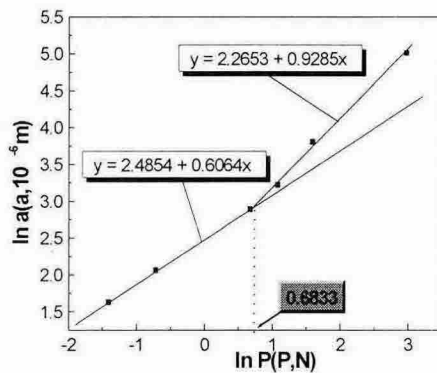


Figure 8 The graph of relationship between $\ln a$ and $\ln P$ for $\text{Al}_2\text{O}_3+30\%\text{ZrO}_2(\text{without bond})$ coating

3.1.2 코팅 단면의 재료별 경도와 임계 압입 하중과의 관계

Table 3은 코팅 재료별 임계하중과 x 값을 나타내었다. Fig. 10~11은 코팅 단면의 경도에 따른 임계하중의 변화를 그래프로 나타내었으며, 임계하중이 높을수록 코팅 단면의 경도는 낮고, 크랙이 발생하기 전의 $x : y$ 비율에서 x 의 값은 높음을 알 수 있었다.

3.2 압입 하중이 증가함에 따라 코팅내부의 파괴현상에 의한 크랙 길이 증가치의 변화

Table 3 Critical fracture load and $x : y$ ratio

Coatings	Hardness of coating's cross-section (HV_{100} , Kgf/mm^2)	Critical fracture load $P_c(\text{N})$	$x : y$ ratio, before a crack was produced
Al_2O_3	844 ~ 936	1.2013	0.6453:1
ZrO_2	476 ~ 532	3.0891	0.7748:1
Al_2O_3+ 13% TiO_2	960 ~ 1092	1.1091	0.5809:1
$\text{Al}_2\text{O}_3+30\%\text{ZrO}_2$ (Without Bond)	782 ~ 809	1.9804	0.7084:1
$\text{Al}_2\text{O}_3+30\%\text{ZrO}_2$ (With Bond)	458 ~ 466	-	0.7997:1

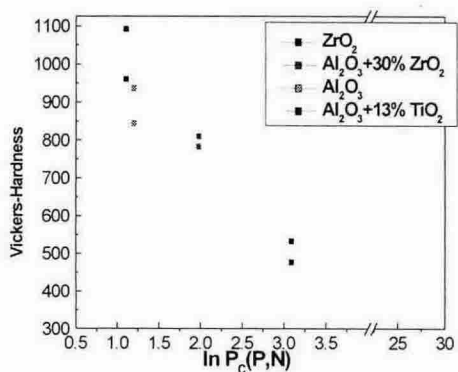


Figure 10 The relationship between coating's cross-section Hardness and P_c

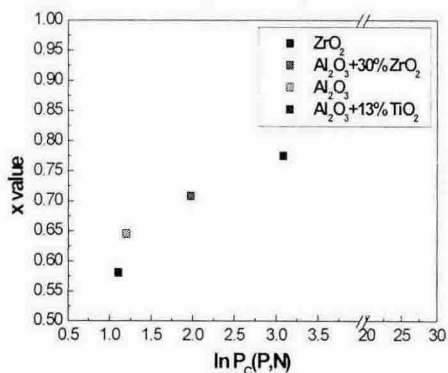
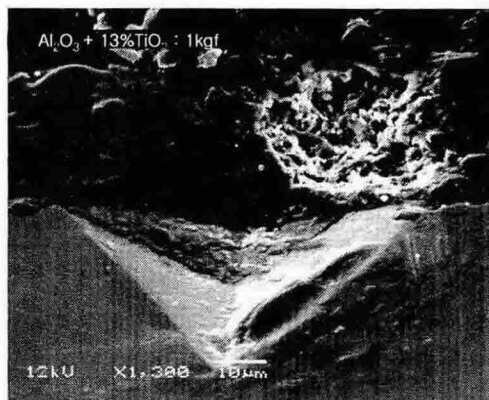


Figure 11 The relationship between x value and P_c
 실험한 시험편 중 경도가 가장 높은 Al₂O₃+13%TiO₂의 경우 1kgf 이상 하중에서 Fig. 12에서 보는 것처럼 코팅 내부가 판 모양으로 심하게 부서지고, 크랙이 내부에 많이 생성됨을 볼 수 있다. 따라서, 경계면에서의 크랙길이의 증가치가 다소 줄어들어 Fig. 13과 같은 그래프가 나오게 되었다.

Fig. 13으로부터 코팅 내부가 심하게 부서지기 시작하는 압입 하중 P_{co}는 5.2788N임이 구해지며, 이러한 수치로부터 코팅의 또 다른 특성 평가 방법을 예측할 수 있다.



(a) under 1kgf



(b) under 2kgf

Figure 12 Fracture appearance of Al₂O₃+13%TiO₂ coating under high loads(1kgf and 2kgf)

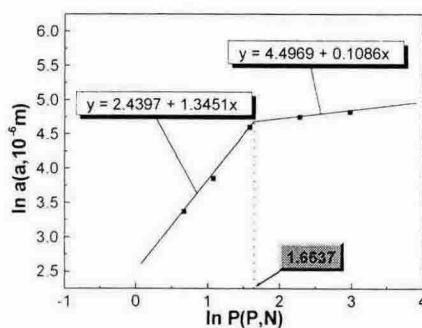


Figure 13 The other equation under 1kgf and 2kgf on Al₂O₃+13%TiO₂ coating

4. 결 론

본 연구에서는 마이크로 비커스 경도기를 이용하여, 모재와 세라믹 코팅사이의 임계 압입 하중을 평가하였다.

그리고 코팅의 단면 경도에 따른 임계 압입 하중의 변화를 알아보았으며, 압입된 자국 및 크랙 길이 측정을 위하여 SEM(JEOL-5600)을 사용한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 임계 압입 하중은 $Al_2O_3+13\%TiO_2$, Al_2O_3 , $Al_2O_3+30\%ZrO_2$ (without bond), ZrO_2 순으로 증가하였으며, 코팅 단면의 경도가 증가할수록 임계하중은 감소함을 알 수 있었다.

2. $Al_2O_3+13\%TiO_2$ 의 경우 하중이 5.2788N이상 될 때 코팅 내부의 파괴가 일어나기 시작하는 P_{co} 라는 새로운 임계하중을 알아내었다. P_{co} 는 코팅 내부 결합력과 관계가 있을 것으로 판단된다.

5. 후 기

본 연구는 한국과학재단 산학협력연구(2001-30400-012-1)지원으로 수행하였습니다. 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

1. Serope Kalpakjian, "Manufacturing process for engineering materials", Second edition, 1991.
2. Peter J. Blau, Scott D. Henry, Grace M. Davison, Theodore B. Zorc, Dawn R. Levick, "ASM Handbook", Vol. 18, pp.414-418, 1994.
3. James F. Shackelford, "CRC Materials science and engineering handbook", Third Edition, pp.722-724, 2001.
4. Kenneth Holmberg, Allan Matthews, "Coatings Tribology", 1994.
5. I. J. McColm, "Ceramic Hardness", pp.145-171, 1990.
6. D.Choulier, These de doctorat, Universite de technologie Compiegne, 1989.
7. D.Chicot, P.Demarecaux, J.Lesage, "Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests", Thin solid film, Vol. 283, pp.151-157, 1996.
8. M.H.Staia, E.Ramos, A.Carrasquero, A.Roman, J.Lesage, D.Chicot, G.Mesmacque, "Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17%Co thermal sprayed coatings", Thin solid film, Vol. 377-378, pp.657-664, 2000.
9. 서보현, 김태형, 김석삼, "SiO₂와 TiO₂가 첨가된 Cr₂O₃ 용사코팅의 마찰, 마멸 특성", 한국윤활학회 제 34회 추계학술대회, pp.69-77, 2001.
10. 박 찬, 채영훈, 김석삼, "지르코니아 용사코팅층의 상변화에 따른 마멸특성", 한국윤활학회 제 34회 추계학술대회, pp.322-330, 2001.
11. Shigeyasu Amada, Hiroshi Yamada, "Introduction of fractal dimension to adhesive strength evaluation of plasma-sprayed coatings", Surface & coatings technology, Vol.78, pp.50-55, 1996.