

Fe₂O₃가 첨가된 지르코니아계 용사코팅층의 마모마찰 특성

신종한 · 임대순 · 안효석*

고려대학교 재료공학과
*한국과학기술연구원

Tribological Behavior of the Plasma Sprayed Fe₂O₃ Added Zirconia Based Coatings

Jong-han Shin, Dae-soon Lim and Hyo-suk Ahn*

Department of Material Science and Engineering, Korea University

*Korea Institute of Science and Technology

Abstract—High Temperature wear behavior of plasma sprayed zirconia coatings containing up to 10 mol% of Fe₂O₃ were investigated. The wear test results showed that the addition of Fe₂O₃ particles to zirconia improved the wear resistance and lowered the coefficient of friction. Optimum concentration of Fe₂O₃ was about 5 mol%. Similar degradation behavior was observed at about 400°C for both zirconia and Fe₂O₃ added zirconia coatings. The results indicated that stabilization of tetragonal phase and changes in mechanical properties such as hardness and toughness were responsible for tribological behavior of plasma sprayed zirconia contain Fe₂O₃.

Key words—Wear, plasma spray coating, ZrO₂, Fe₂O₃, tribological behavior.

1. 서 론

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 금속 모재에 세라믹 코팅을 하여 열적, 기계적 성능을 향상시키고자 하는 노력 등이 활발하다[1]. 일반적으로 세라믹스의 코팅 방법에는 PVD (physical vapor deposition) 코팅, CVD (chemical vapor deposition) 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 두

께까지의 코팅이 가능하여 경제적인 코팅이 가능하여 산업용 부품에 많이 응용되는 기술이다.

세라믹 코팅을 열엔진 부품에 응용할 경우 세라믹 재료의 낮은 열전도도로 인해서 1 mm 두께 이내의 코팅층으로도 코팅층이 없을 때와 비교하여 금속 기판의 온도를 약 50~300°C 가량 낮출 수 있다는 보고가 있다 [2]. 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 [3,4]. 이러한 이유로 열적 특성 및 고온에서의 기계적 특성에 대한 연구 외에도 고온에서의 마모마찰 거동의 이해가 필요하다. 이에 따라 용사코팅 된 지르코니아의 상온 및 고온에서의 마모거동 및 열처리, 분위기의 효과에 대해 연구보고가 있었다[5-7].

본 연구에서는 지르코니아 분말에 일반적으로 저

마찰제로 알려진 Fe₂O₃분말을 첨가하여[8] 플라즈마 용사코팅을 한 후 상온에서부터 600°C까지 마모실험을 행하여 고온에서의 마모 마찰거동이 어떻게 변화하는지 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

고온용 저마찰제로서 금속과의 열팽창율이 비슷하여 모재와 코팅층의 열팽창계수의 차이에 의한 응력을 최소화 할 수 있고, 내열 및 단열특성 그리고 내식성이 우수한 zirconia를 선택하였다. 마찰특성의 향상을 위해 저마찰제로 특성을 보이는 것으로 보고되어진 Fe₂O₃ 분말을 10 mol% 까지 2.5 mol% 단위로 첨가하였다. 코팅을 행하기 위한 기판 재료로는 열엔진의 실린더 라이너로 사용되는 주철을 사용하였으며, 지름이 30 mm, 두께가 5 mm인 링 형태와 가로 30 mm, 세로 20 mm, 두께 5 mm인 플레이트 형태를 사용하였다.

플라즈마 용사 코팅은 사용분말의 모양과 크기가 공정의 중요한 변수로 작용하기 때문에 원하는 형태와 크기의 분말을 얻기 위해서 spray dryer를 이용하여 분말을 제조하였다. 3 mol%의 이트리아가 포함된 PSZ(partially stabilized zirconia)에 Fe₂O₃ 첨가한 후 spray drying 방법을 통하여 granulation 시켰다. 분말의 입도는 PSA(particle size analyzer)를 이용하여 측정하였다.

위 방법으로 제조된 분말을 사용하여 플라즈마 용사 코팅을 행하였다. 플라즈마 용사의 전처리로서 모재에 grit blasting을 행하였다. 이는 표면 거칠기를 증가시켜 모재와 코팅층간의 접합강도를 증가시킨다. 전처리한 모재를 고정시켜 Ni-Cr-Al계 bond coating을 한 후 세라믹 코팅을 행하였다. 플라즈마 용사에 의해 얻어진 시편은 표면이 매우 거치므로 diamond wheel 및 6 μm 크기의 diamond paste로 표면을 연마하여 표면 거칠기를 일정하게 유지하였다.

용사된 코팅의 마모 마찰 특성을 평가하기 위해 사용된 마모시험기의 개략도는 기 발표된 논문[5]에 소개되었다. 이 실험 기기는 상온에서 1000°C 까지 온도 조절이 가능하고 석영관 내에서 ring형 시편이 plate 상단에서 힘을 받으며, plate가 왕복운동을 하여 시편의 미끄럼 마찰이 일어날 수 있도록 되어있다. 두 시편의 마찰력에 의해 발생하는 torque가 마모실험장치에 장착된 load cell에 전달되며, 발생하는

전압변화가 indicator를 통해 측정되어 컴퓨터에 기록되어 마찰계수 값으로 환산된다.

마모실험은 상온, 200, 400 및 600°C의 온도를 유지하며 대기 분위기 중에서 행하였다. 하중은 0.8N으로 고정하였으며, 10 mm/sec의 왕복속도로 1시간 동안 총 왕복거리 36 m의 마모실험을 행하였다. 마모실험 후 링과 플레이트 시편 사이의 미끄럼에 의해 마모가 진행됨에 따라 선접촉 되었던 부분의 넓이가 증가하게 된다. 상대적인 마모의 정도는 링 부분의 마모넓이로 나타내었다.

플라즈마 용사 코팅의 실험전과 실험 후의 미세구조의 변화를 살펴보기 위하여 200, 400, 600°C에서 열처리한 시편 및 마모부위에 대한 구조를 X 선회절기(XRD)를 이용하여 분석하였다. 또한 Fe₂O₃의 첨가량에 따른 기계적 특성의 변화를 관찰하기 위하여 미세경도 및 인성을 측정하였다. 미세경도 및 인성은 일본 Shimadzu 사의 HMV -2000을 사용하였다. 0.98N의 하중으로 10초간 유지하여 25회 측정된 다음 최대값 및 최소값을 제외한 나머지의 평균으로 미세경도를 측정하였고, 균열을 측정하여 Charles & Evans 식으로 인성을 측정하였다[9].

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 spray drying 방법을 통하여 제조된 과립

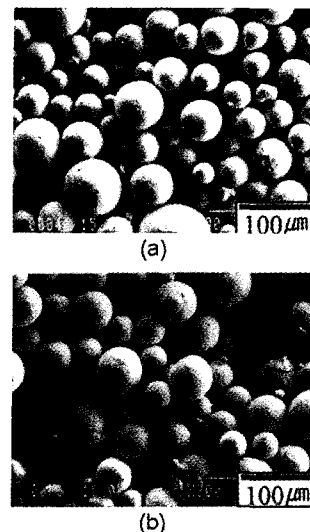


Fig. 1. Scanning electron micrographs of spray dried powders : (a) Zirconia, (b) Zirconia + 10.0 mol% Fe₂O₃.

형태 분말의 전형적인 SEM 사진이다. Fig. 1의 (a)는 지르코니아 분말의 SEM 사진이며, (b)는 지르코니아에 각각 Fe_2O_3 가 10 mol% 첨가된 분말의 SEM 사진이다. 용사코팅 시 분말의 흐름성이 코팅층의 두께화 균질성에 영향을 미치는 중요한 인자이므로 흐름성을 높이기 위한 최적조건은 약 40~50 μm 크기의 구형 입자라는 연구 결과가 있다[10]. Fig. 1에 보이는 대부분의 분말은 과립 형태로 이루어져 있었으며, 분말의 크기는 대략 40~60 μm 로 플라즈마 용사코팅을 위한 적절한 크기를 가짐을 알 수 있었다. 이를 확인하기 위하여 spray drying 법에 의해 제조된 부분안정화 지르코니아 분말의 입도를 PSA를 통하

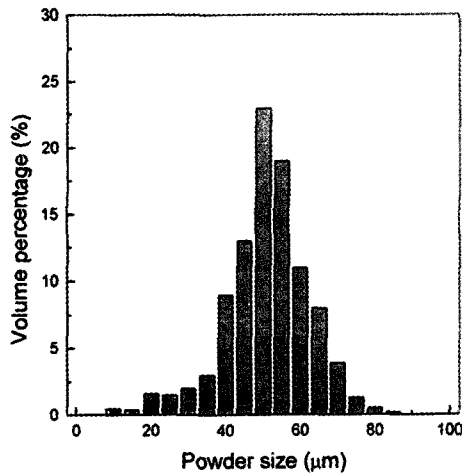


Fig. 2. Particle size distribution of spray dried zirconia powder.

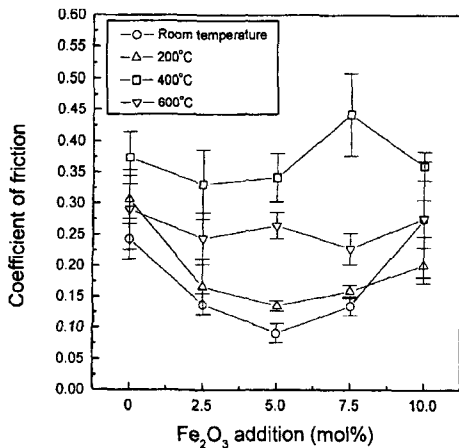


Fig. 3. The coefficient of friction as function of Fe_2O_3 addition at different temperature.

여 분석하였는데, 이 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보면 분말들의 평균 크기는 50 μm 내의 였으며, 전체적으로 40~60 μm 크기에 대부분의 분말이 집중해 존재하고 있음을 알 수 있었다.

지르코니아에 Fe_2O_3 를 첨가하여 용사코팅한 시편을 상온에서 600°C까지의 온도에서 마모실험을 하여 그 결과를 Fig. 3에서 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3은 Fe_2O_3 첨가량에 따른 마찰계수의 변화를 온도별로 나타낸 것이며, Fig. 4는 각각 Fe_2O_3 첨가량에 따른 링 부분의 마모 넓이를 온도별로 나타낸 것이다. Fig. 3의 마찰계수 변화를 관찰하면, Fe_2O_3 가 첨가됨에 따라 마찰계수가 대체적으로 감소하는 모습을 보였다. 또한 온도별로 살펴보면 400°C에서 마찰계수가 최대값을 나타내었으며, 상온과 200°C에서 0.1에서 0.15의 낮은 마찰계수를 나타내었다. Fe_2O_3 의 첨가량에 따른 마찰계수의 변화를 관찰하면 5.0 mol% 첨가된 코팅에서 가장 낮은 값을 나타내었으며, 그 이상의 첨가량에서는 마찰계수가 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 4는 Fe_2O_3 의 첨가량에 따른 링 부분의 마모 넓이를 각 온도별로 나타낸 것이다. 마찰계수와 마찬가지로 첨가량에 따라서는 Fe_2O_3 의 첨가량이 5.0 mol%에서 최소값을 보였으며, 온도에 따라서는 400°C에서 최대값을 나타내었다.

일반적으로 지르코니아에 산화물이 첨가되면 지르코니아의 tetragonal 상을 안정화시킨다고 알려져 있다 [11]. Fig. 5에서 Fe_2O_3 를 첨가한 경우에도 monoclinic이 tetragonal로 안정화되는 모습을 보여주고 있

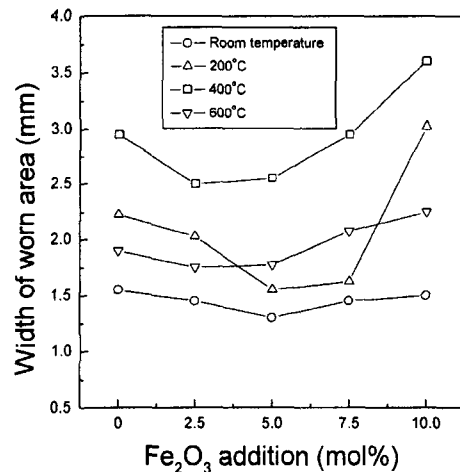


Fig. 4. Width of worn area for Fe_2O_3 added zirconia ring specimen at different temperature.

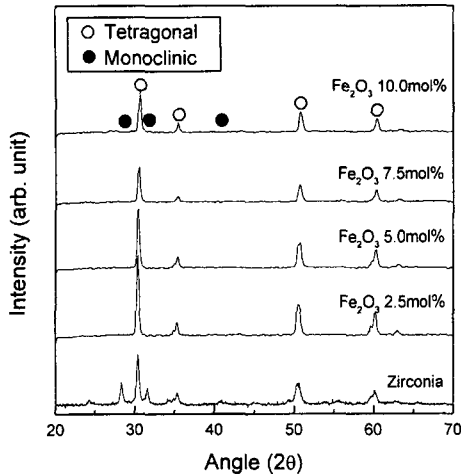


Fig. 5. XRD pattern of zirconia based coatings in $2\theta = 20\sim 70^\circ$ region.

다. 또한 이러한 모습은 Fe₂O₃와 지르코니아의 열팽창 차이에 의하여 monoclinic이 억제된다는 보고가 있는데 이러한 억제효과도 tetragonal 상이 안정화되는 결과에 영향을 미쳤으리라 생각된다. 이와 같은 monoclinic 상의 억제는 내마모 특성의 향상에 기여하리라 생각된다.

Fe₂O₃의 첨가량이 기계적 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 미세경도를 측정된 다음 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 지르코니아는 대략 800kg/mm² 정도의 미세경도를 나타내었으며, Fe₂O₃의 첨가량이 증가할수록 미세경도 값은 점차 증가하여 Fe₂O₃가 10 mol%일 때 약 1060kg/mm²의 미세경도를 나타내었다. 이러한 이유는 Fe₂O₃가 첨가된 시편의 XRD 분석 결과인 Fig. 7을 통하여 알 수 있다. Fig. 7에서 보여지듯이 Fe₂O₃가 첨가될수록 XRD peak이 높은 각도로 이동하는 모습을 보였다. 이는 첨가된 Fe₂O₃에 의하여 결합 길이가 감소되었음을 의미한다. 이로 인하여 탄성 계수가 증가하는 것을 나타낸다. 반경 0.69Å의 Fe³⁺ 이온이 반경 0.79Å의 Zr⁴⁺ 이온에 치환되면 지르코니아간의 결합길이가 감소됨을 예측할 수 있다. 이는 Fe₂O₃ 첨가에 의해 지르코니아의 탄성계수가 증가되었다는 보고와 일치하는 것이다[12]. 결합길이의 감소는 탄성계수의 증가와 함께 미세경도 증가에 기여하게 된다. 지르코니아에 Fe₂O₃가 첨가됨으로써 결합길이의 감소에 의해 미세경도가 증가하고, 또한 tetragonal 상이 안정화됨으로 인해서 마모 특성이 향상되어 지르코니아에 비

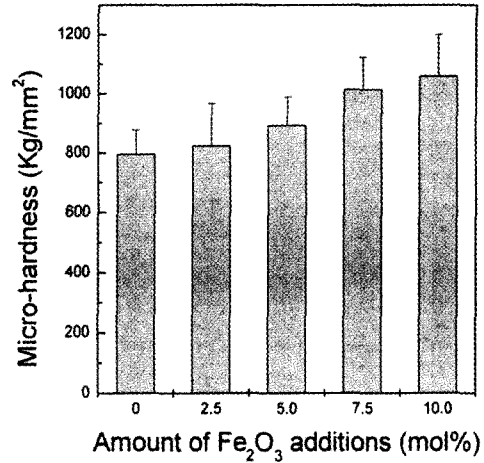


Fig. 6. The microhardness changes of the zirconia based coatings as function of Fe₂O₃ addition.

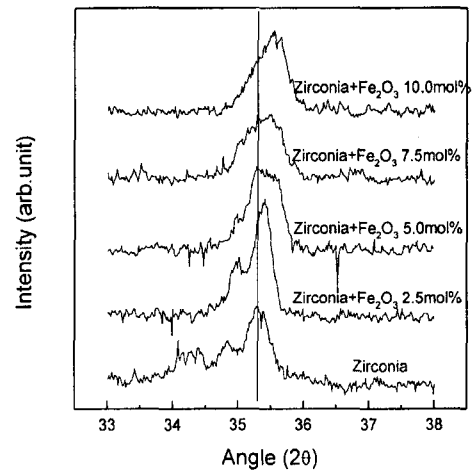


Fig. 7. XRD pattern of Fe₂O₃ added zirconia coatings in $2\theta = 33\sim 38^\circ$ region.

해 뛰어난 마모 특성을 나타낸 것으로 보인다.

지르코니아에 Fe₂O₃의 첨가량에 따른 마찰계수 및 마모량에서 약 5.0 mol%가 첨가된 코팅에서 최소값을 보이며 그 이후의 첨가량에서 증가하는 모습을 보이는 이유는 파괴인성의 변화로 설명 가능하다. Fe₂O₃ 첨가량이 증가하면 지르코니아 상과 Fe₂O₃ 상 사이의 열팽창계수 차이에 의한 국부적 잔류응력 분포와 이 부분에서의 microcrack의 발생 및 크랙의 굴절 등에 의해 인성 증가가 일어난 것으로 보인다. 따라서 Fig. 8의 인성 증가 결과는 Fe₂O₃ 첨가에 따라 국부적인 잔류응력 분포의 차이를 보임을 간접적으

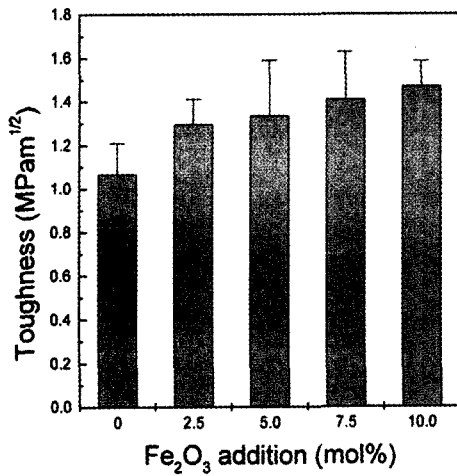


Fig. 8. The toughness changes of the zirconia based coatings as function of Fe₂O₃ addition.

로 증명하는 것이다. 이와 같은 국부적 응력 분포의 차이와 microcrack 등의 발생은 인성증가에 기여하나 응력 하에서의 반복적인 미끄럼 운동에서는 마모량 증가에 기여하리라 생각되고 이를 뒷받침하는 연구 보고가 있었다[13]. 앞에서 설명한 상의 안정화와 미세경도의 향상에 의해 마찰계수 및 마모량이 감소하는 요인과 국부적 잔류응력 등에 의한 microcrack의 발생 등으로 인하여 마찰계수 및 마모량이 증가하는 요인이 겹쳐져 5.0 mol%가 첨가된 코팅에서 가장 좋은 마모 특성을 나타낸 것으로 보인다.

온도에 따른 마모량의 변화를 관찰하기 위하여 지르코니아와 가장 좋은 마모 특성을 나타낸 지르코니아에 Fe₂O₃가 5.0 mol% 첨가된 시편의 마모 결과를 온도에 따라 도식하여 Fig. 9에 나타내었다. 온도에 따른 마모 결과는 상온에서 400°C로 갈수록 점차적으로 마찰계수 및 마모량이 증가한 모습을 보였다. 그리고 그 이후의 온도에서는 급격하게 감소하는 모습을 나타내었다. 이러한 결과를 나타내는 이유는 기 발표 논문에서와 같이 지르코니아의 저온 열화현상으로 설명할 수 있다. Fig. 10은 지르코니아의 온도에 따른 상변화를 XRD를 통하여 분석한 결과이다. Garvie 등[14]이 제안한 식에 의하여 온도 변화에 따른 monoclinic (111), ($\bar{1}$ 11)과 tetragonal (111) 면의 peak intensity를 측정하여 monoclinic 분율을 계산하였는데, 이 결과는 기 발표된 논문[6]에서와 같이 400°C까지는 monoclinic 상이 증가하였으며, 그 이후의 온도에서는 감소하는 경향을 보였다. 400°C 이하

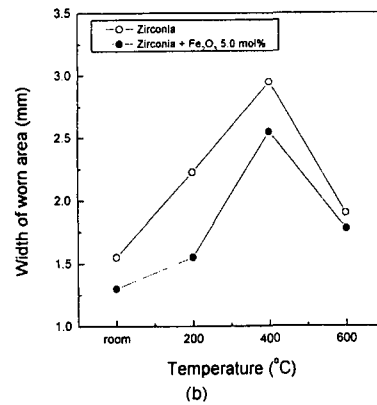
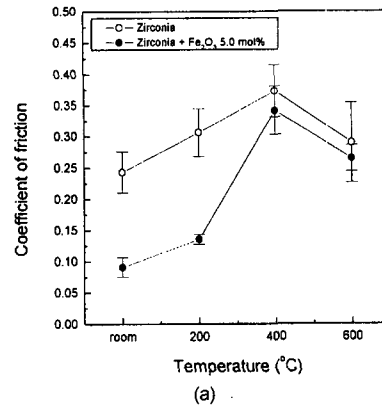


Fig. 9. Tribological behavior of zirconia and 5.0 mol% Fe₂O₃ added zirconia coating as function of temperature; (a) coefficient of friction and (b) width of worn area.

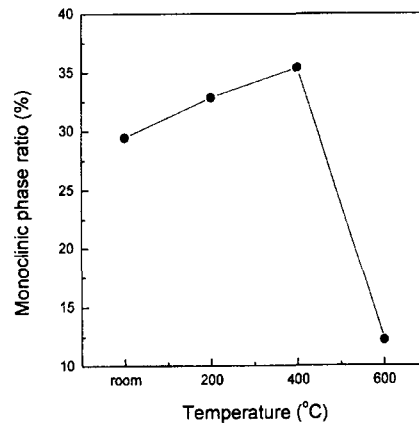


Fig. 10. Monoclinic phase ratio (%) as function of annealing temperature for zirconia coating.

의 온도에서는 코팅이 공기 중에 존재하는 수분과 반응하여 안정화제가 감소함으로써 monoclinic으로

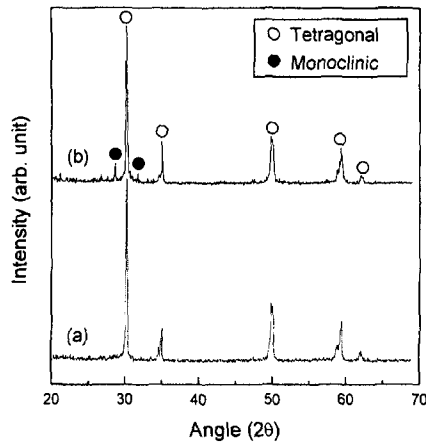


Fig. 11. XRD pattern of zirconia and 5.0 mol% Fe₂O₃ added zirconia coatings in $2\theta=20\text{--}70^\circ$ region ; (a) before wear test and (b) after wear test at 400°C.

의 상변태가 일어나고 microcrack 및 macrocrack을 발생시키기 때문에 마모량 및 마찰계수 값이 증가하는 모습을 보인 것으로 생각되어진다 [15-16]. 또한 상이 안정화 되어있어 monoclinic이 관찰되지 않는 Fe₂O₃가 첨가된 코팅 또한 지르코니아와 같은 경향을 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과를 설명하기 위해 Fe₂O₃가 첨가된 시편을 상온에서 600°C까지의 온도에서 마모 실험한 다음 그 표면을 XRD를 통하여 분석하였다. XRD 분석 결과 마모 실험 전에는 나타나지 않았던 monoclinic peak이 400°C의 마모 표면에서는 관찰되어졌다(Fig. 11). 즉, 마모실험 중에 실험부위에서 부분적으로 monoclinic으로의 상변태가 일어나고, 국부적인 monoclinic의 상변태가 앞에서 설명한 저온열화 거동에 기여하여 이것이 마모량 및 마찰계수에 영향을 미쳐 지르코니아와 같은 경향을 보인 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

주철위에 플라즈마 용사법을 이용하여 부분안정화 지르코니아(ZrO₂-3mol% Y₂O₃)에 Fe₂O₃를 0에서 10 mol%까지 첨가하여 제조된 시편을 온도를 상온에서부터 600°C까지 올리면서 마모실험을 행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

Fe₂O₃가 첨가된 지르코니아 코팅의 경우 지르코니아에 비해 마모량 및 마찰계수가 감소하는 모습을 보였다. 이는 Fe₂O₃가 첨가됨에 따라 tetragonal 상이

안정화되고 결합길이의 감소에 의한 경도의 증가 때문이라 생각된다. 또한 첨가량에 따른 마모 특성의 변화는 Fe₂O₃의 첨가량에 따라 국부적인 잔류응력이 발생하고 microcrack 등에 의해 마모 특성에 나쁜 영향을 미쳐 Fe₂O₃의 첨가량이 5.0 mol%이상에서 마모량 및 마찰계수가 증가하는 모습을 보였다.

지르코니아의 마모량을 온도에 따라 나타낸 결과를 보면, 400°C까지는 점진적으로 증가하다 그 이후의 온도에서 감소하는 모습을 보였다. 지르코니아에 Fe₂O₃가 첨가된 코팅에서도 같은 경향을 나타내었다. 이러한 모습을 보인 이유는 지르코니아의 저온 열화 현상으로 설명 가능하며, tetragonal 상이 안정화된 Fe₂O₃가 첨가된 시편에서도 마모 부위에서 부분적으로 상변태가 일어나고 이로 인하여 마모량 및 마찰계수가 변화하는 것으로 생각되어진다.

감사의 글

본 연구는 중점국가연구사업(대형기계 설비요소 기술개발 사업)의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. J. Bratton and S. K. Lau, "Zirconia Thermal Barrier Coatings," *Advances in Ceramics*, v3, 226-240 (1981).
2. E. Ryskewitch 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," *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 ZrO₂-Y₂O₃ 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. Q. F. He, S. Z. Guo and W. Liu, "Analysis of

- Chemical Valence of the Elements of the Oxidized Surface Layer of a Thermally Sprayed NI-CR Coating under Fretting," *Sur. Coat. Tech.*, V106 N2-3, 91-93 (1998).
9. A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Cer. Soc.*, 59, 371-373 (1976).
 10. D. K. Das, and R. Sivakumar, "Modelling of the Temperature and Velocity of Ceramic Powder Particles in Plasma Frame-II Zirconia," *Acta metall. Mater.*, Vol.38, No.11, 2193-2198(1990).
 11. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Improvement to the Thermal Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polysrystals by Alloying with Various Oxide," *Advances in Ceramics*, V 24A, 29-37 (1988).
 12. M. A. Ewada, A. A. Higazy B. Bridge and M. M. Sekkina, "Elastic Constants of the Iron Oxide Doped Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Mat. Sci.*, 24, 3660-3666 (1989).
 13. M. Watanabe and S. Iio, "Aging Behavior of Y-TZP," *Advances in Ceramics*, V12, 391-398 (1988).
 14. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Cer. Soc.*, 20, 303-305, (1972).
 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).
 16. T. Sato and S. Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Mater. Sci.*, 20, 1466-1470, (1985).