

MoS₂ 및 Fe₂O₃ 첨가제가 지르코니아계 용사코팅층의 마모마찰 특성에 미치는 영향

Effect of MoS₂ and Fe₂O₃ Additives on the Tribological Behavior of the Plasma Sprayed Zirconia Based Coatings

신종한, 임대순, *안효석

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원

Abstract

High Temperature wear behavior of plasma sprayed ZrO₂ and MoS₂, Fe₂O₃ coatings were investigated for high temperature wear resistance applications. The MoS₂, Fe₂O₃ added powders containing 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 mol% of MoS₂, Fe₂O₃ for plasma spray were made by spray drying method. Wear test were performed at temperature ranges from room temperature to 600°C. The microstructural change of coatings and the worn surface were examined by SEM and XRD. In ZrO₂ coating, the coefficient of friction and wear amount of room temperature to 400°C was increased with temperature and decreased with temperature over 400°C. The coefficient of friction and wear amount of MoS₂ added coatings were increased with temperature, but those of Fe₂O₃ added coatings had lower coefficient of friction and higher wear resistance than ZrO₂ coating.

Key words: Wear, Plasma spray coating, ZrO₂, MoS₂, Fe₂O₃, Coefficient of friction

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 활발하다¹⁾. 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 두께까

지의 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 있다²⁾. 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)}. 본 실험실에서는 용사코팅된 지르코니아의 상온 및 고온에서의 마모거동 및 열처리, 분위기의 효과에 대해 연구한 바가 있다⁵⁻⁷⁾.

본 연구에서는 기계적, 열적 성질이 우수하고 열팽창율이 금속과 비슷하다고 알려진⁸⁾ 이트리아를 포함하는 부분안정화 지르코니아와 이에 저마찰 특성을 보인다고 보고되어지고 있는 MoS₂와 Fe₂O₃를 첨가하여 플라즈마 용사코팅을 한 후 상온에서부터 600°C까지 마모실험을 행하여 고온에서의 마모 마찰거동이 어떻게 변화하는지 조사하고자 하였고, 또한 고온에서 마모마찰거동에 미치는 온도에 따른 구조변화를 살펴보았다. 이러한 변화가 일어나는 메카니즘을 이해하고자 X선 회절 분석(XRD), 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 손상 부위관찰 등을 관찰하였다.

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 zirconia를 선택하였다. 또한 마찰특성의 향상을 위해 저마찰재로 특성을 보이는 것으로 보고되어진 Fe₂O₃와 MoS₂ powder를 약 0에서 10 mol% 까지로 2.5 mol% 단위로 첨가하였다. 코팅을 행하기 위한 기판 재료로는 열엔진의 실린더 라이너로 사용되는 주철을 사용하였으며, 지름이 30mm, 두께가 5mm인 ring 형태와 가로 30mm, 세로 20mm, 두께 5mm인 plate를 사용하였다.

플라즈마 용사 코팅은 사용분말의 모양과 크기가 공정의 중요한 변수로 작용하기 때문에 원하는 형태와 크기의 분말을 얻기 위해서 spray drying으로 실험에 사용할 분말을 제조하였다. 3 mol%의 yttria가 포함된 PSZ(partially stabilized zirconia)에 Fe₂O₃ 및 MoS₂ 첨가한 후 spray drying을 통하여 granulation 시켰다. 이 granulation 시킨 powder를 Fig. 1에 나타내었다.

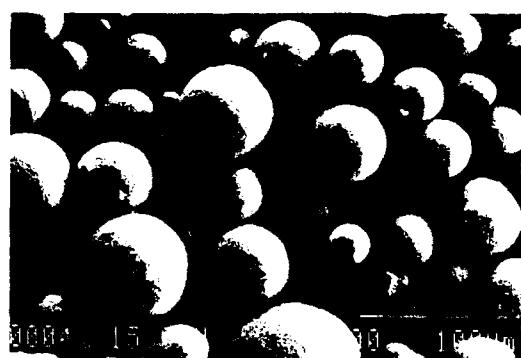


Fig. 1 Scanning electron micrographs of spray dried powders.

위에서 제조한 powder를 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. 세라믹코팅은 Table 1에 준하여 코팅을 실시하였다.

코팅된 시편을 마모실험하기 위해서는 표면 거칠기를 제어해야 한다. 플라즈마 용사에 의해 얻어진 시편은 표면에 매우 거칠다는 특징을 갖는다. 마모실험에서는 초기 표면 거칠기의 영향이 크므로 표면 거칠기를 제어하기 위하여 diamond wheel 및 diamond paste로 표면을 연마하여 표면 거칠기를 일정하게 유지하였다.

Table 1. Plasma spraying conditions

Parameters	Values	Parameters	Values
Gun type	9MB	Preheat temperature	400~500 °C
Nozzle	GH/732A	Gun traverse rate	0.66m/s
Gas pressure	Ar : 100psi	Secondary gas pressure	H ₂ : 50psi
Power amperage	500	Spray distance	2"50~3"
Voltage	60~70V	Spray rate	2.7Kg/h

용사된 코팅의 마모 마찰 특성을 평가하기 위해 사용된 마모시험기의 개략도는 기 발표된 논문⁵⁾에 소개하였다. 이 실험기는 상온에서 1000°C 까지 온도 조절이 가능하고 석영관 내에서 ring 형 시편이 plate 상단에서 힘을 받으며 plate가 왕복운동을 하여 시편의 미끄럼 마찰이 일어날 수 있도록 제작하였다. 두 시편의 마찰력에 의해 발생되는 torque가 마모실험장치에 장착된 load cell에 전달되며, 발

생하는 전압변화가 indicator를 통해 측정되어 컴퓨터에 기록되어 마찰계수 값으로 환산되도록 하였다.

마모실험은 상온, 200, 400 및 600°C에서 대기 분위기에서 행하였으며, 하중은 0.8N으로 고정하였으며, 10mm/sec의 왕복속도로 1시간 동안 총 왕복거리 36m의 마모실험을 행하였다. 모든 실험 조건은 Table 2에 나타내었다.

플라즈마 용사 코팅의 실험전과 실험후의 미세구조의 변화를 살펴보기 위하여 200, 400, 600°C에서 열처리한 시편들을 X선회절기를 사용하여 구조를 분석하였고, SEM을 통하여 마모된 표면을 관찰하였다.

Table 2. Wear test conditions

Parameters	Values
Temperature	Room temp., 200°C, 400°C, 600°C
Applied load	0.8N
Sliding speed	10mm/sec
Sliding distance	36m
Experimental time	1hr
Environment	Air

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 자르코니아의 상온 및 고온에서의 마모실험

자르코니아를 상온에서 600°C까지 마모실험을 한 결과를 Fig. 2에서 나타내었는데, 이 결과는 기존의 김 등이 발표한 결과^{5,7)}와 같이 마찰계수 및 마모량이 상온에서 400°C까지는 온도가 증가할수록 증가하였고, 600°C의 실험에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

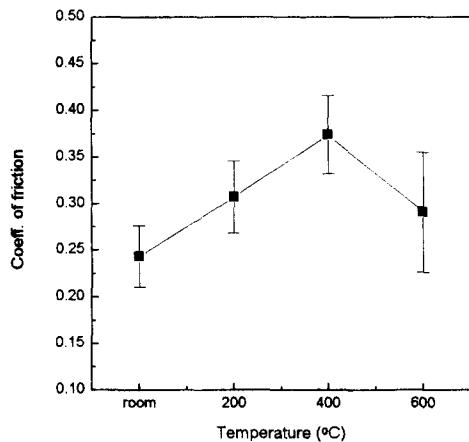


Fig. 2 The coefficient of friction of zirconia at various temperature.

이전에 발표된 결과⁵⁻⁷⁾와의 경향성을 비교하기 위하여 상온에서 600°C까지의 X선 회절 peak을 분석을 행하였다. $2\theta = 27\text{--}33^\circ$ 영역에서의 관찰하여 monoclinic 상의 분율과 tetragonal 상의 분율의 비를 관찰하였는데 이 결과는 김 등의 논문⁵⁻⁷⁾과 같이 400°C에서 최대의 monoclinic 상의 양을 나타내었다. 이는 마모량이 이 온도에서 최대의 값을 나타내는 것과 같은 모습을 나타내었다. 이 결과는 상온에서 400°C까지의 온도 영역에서 monoclinic 상이 증가하는 것은 200~400°C 영역의 실현온도에서 공기중에 존재하는 수분에서 OH^- 가 분리하여 지르코니아 코팅의 표면에 흡착하여 표면에 존재하는 이트륨과 결합하여 $\text{Y(OH}_3)$ 를 생성하여 지르코니아 코팅내의 안정화제를 감소시킴으로써 tetragonal에서 monoclinic으로의 상변화를 촉진시켜 microcrack 및 macrocrack을 발생시키는 Y-PSZ의 열화 현상과 비슷한 경향을 나타낸다^{9,10)}. 또한 400°C 이상의 온도 영역에서의 monoclinic 상의 감

소는 3mol%의 Y_2O_3 를 포함하는 지르코니아의 경우, 온도영역이 약 600~1000°C에서는 tetragonal-cubic 고용체가 안정한 영역이므로 그 온도 영역에서 안정한 상인 tetragonal로의 전이를 일으킨다는 Z. Chi 등의 결과로 설명된다¹¹⁾. Monoclinic에서 tetragonal로의 상전이는 3% 정도의 부피 수축을 동반하고 이로 인해 열팽창이 줄어들고 열충격과 기계적 특성을 증가시키므로, 이것으로 600°C에서의 낮은 마모량을 설명할 수 있다²⁾.

3.2. Fe_2O_3 및 MoS_2 가 첨가된 시편의 상온 및 고온에서의 마모실험

Fig. 3과 Fig. 4은 지르코니아에 각각 Fe_2O_3 및 MoS_2 를 첨가한 시편을 대기분위기에서 상온에서 600°C까지 1시간 동안 실현한 마찰계수 값을 평균한 값이다. Fig. 7에서 Fe_2O_3 를 첨가한 시편의 경우는 대체적으로 지르코니아 시편보다 낮은 마찰계수 값을 가지며, 지르코니아의 경우와 같이 400°C까지는 마찰계수 값이 증가하고 그보다 고온에서는 감소하는 경향을 보였다. 그러나 Fig. 8의 MoS_2 가 첨가된

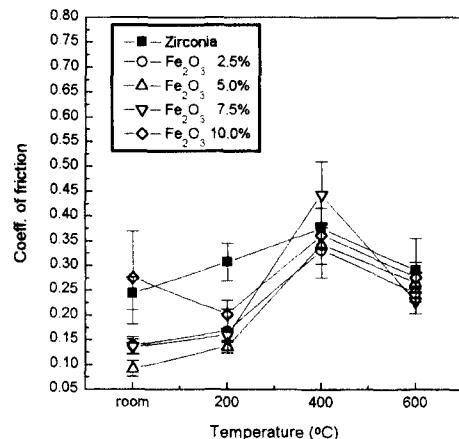


Fig. 3 The coefficient of friction of Fe_2O_3 added specimen at various temperature.

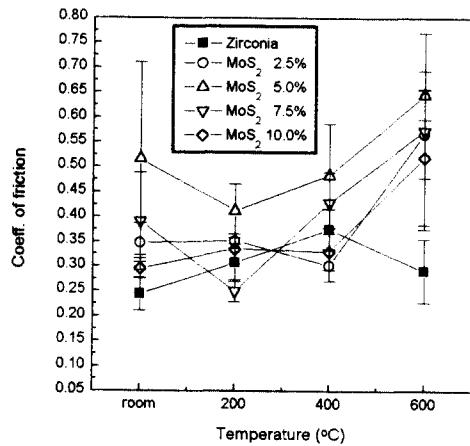


Fig. 4 The coefficient of friction of MoS_2 added specimen at various temperature.

시편의 경우는 지르코니아보다 높은 마찰계수 값을 나타내었으며, 경향에서도 지르코니아와 다른 계속적으로 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 지르코니아에 각각 Fe_2O_3 및 MoS_2 를 첨가한 시편의 마모량을 온도에 따라 나타낸 것이다. 마찰계수와 마찬가지로 Fe_2O_3 가 첨가된 시편의 경우는 마모량이 지르코니아보다 낮은 값을 나타내었으며, 상온에서 400°C까지는 증가하는 그리고 400°C 이후에서는 감소하는 지르코니아와 비슷한 경향을 나타내었다. 그러나 MoS_2 가 첨가된 시편의 경우는 지르코니아보다 상대적으로 높은 마모량을 나타내었을 뿐만 아니라 400°C 이상의 온도에서 감소하지 않고 계속적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

온도에 따른 이들 시편과 구조의 관계를 살펴보기 위하여 역시 X 선 회절 분석을 행하였다. Fe_2O_3 및 MoS_2 를 10.0% 첨가된 시편을 200~600°C까지 열처리한 시편을 $2\theta = 27\sim 44^\circ$ 영역에서 X 선 회

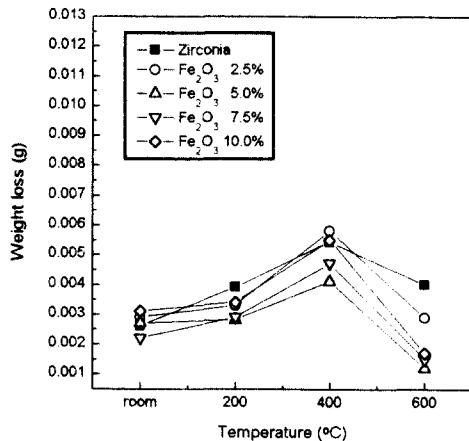


Fig. 5 The weight loss of plate at various temperature (Fe_2O_3 added specimen).

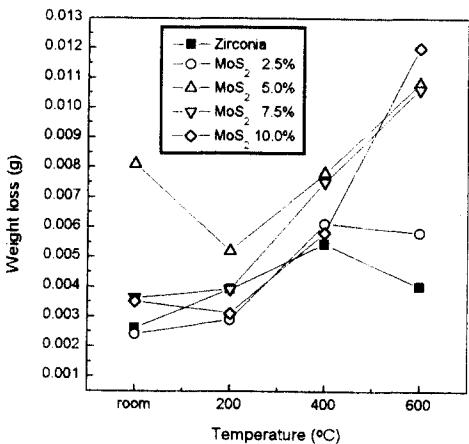


Fig. 6 The weight loss of plate at various temperature (MoS_2 added specimen).

절 peak을 관찰하여 각각 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 상온에서의 경우는 두 조성 모두 첨가제의 영향으로 조성에 관계없이 첨가제의 영향으로 인해 tetragonal상이 안정하게 나타났다. 온도를 올리는 경우는 Fe_2O_3 를 첨가한 시편은 거의 peak의 변화가 관찰되어지지 않았는데 반하여 MoS_2 를 첨가한 시편의 경우는 41° 부근의 MoS_2 의 peak이 점차 감소하고 600°C

에서는 monoclinic의 peak도 관찰되어졌다. 이것으로 Fe_2O_3 의 경우는 지르코니아를 안정화 시켜 더 낮은 마찰계수를 나타내나, MoS_2 의 경우는 고온일수록 불안정하고 마모부위에서 monoclinic으로의 전이를 촉진시켜 높은 마찰계수 값과 열충격과 균열 등에 의하여 많은 마모량을 가지는 것으로 생각되어진다.

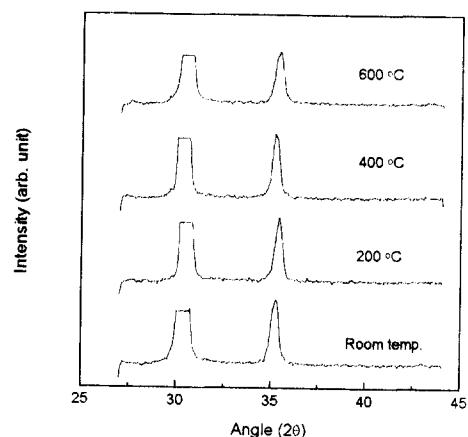


Fig. 7 XRD pattern of 10% Fe_2O_3 added specimen in $2\theta = 27\sim 44^\circ$ region at various temperature.

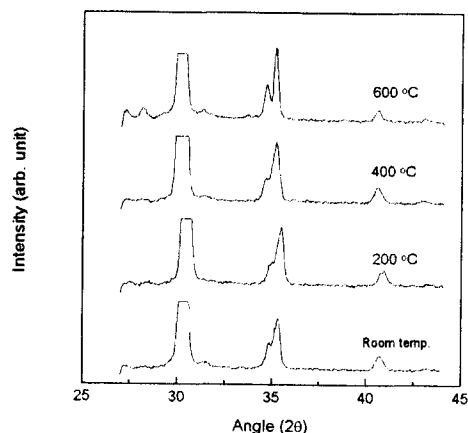


Fig. 8 XRD pattern of 10% MoS_2 added specimen in $2\theta = 27\sim 44^\circ$ region at various temperature.

4. 결론

주철위에 플라즈마 용사법을 이용하여 부분안정화 지르코니아(ZrO_2 -3mol% Y_2O_3)에 Fe_2O_3 및 MoS_2 를 각각 0에서 10mol% 까지 첨가하여 제조된 시편을 온도를 상온에서부터 600°C까지 올리면서 마모실험을 행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

지르코니아에 Fe_2O_3 및 MoS_2 를 첨가한 시편을 상온에서 600°C까지 마모실험을 행한 결과를 보면, Fe_2O_3 를 첨가한 시편의 경우는 지르코니아와 비슷한 경향을 나타내면서 지르코니아 본다 낮은 마찰계수 및 적은 마모량을 나타내었다. MoS_2 를 첨가한 시편의 경우는 지르코니아보다 높은 마찰계수와 많은 마모량을 나타내었으며 약 400°C 이후에서 마모량이 떨어지는 지르코니아와 다른 400°C 이후에도 계속 마모량이 증가하는 경향을 보였다. 이는 Fe_2O_3 를 첨가한 시편의 경우는 tetragonal상을 안정화 시켜 crack의 발생억제로 설명되었고, MoS_2 를 첨가한 시편의 경우는 온도를 올릴수록 MoS_2 의 분해로 인해 monoclinic 상이 생성되고 이로 인해 crack등의 발생에 의해 마찰계수 및 마모량이 증가한다고 설명되었다.

4. 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 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. 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. Satoand and M. Shimada, "Crystalline Phase Change in Yittria-Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing", J. Am. Cer. Soc., 20, C212-C213, (1985)
 - 10. T. Satoand S. Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of Yittria-Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air", J. Mater. Sci., 20, 1466-1470, (1985)
 - 11. M. Li and Z. Chi, "Transformation from a Metastable Tetragonal Structure into a Monoclinic in Zirconia Powder", Advances in Ceramics, v24, 243-250 (1988)