

플라즈마 코팅재료의 파괴인성과 마모 거동

하선호*, 이동우*, 아따 울 레만*, 압들 와지*, 송정일#

Characterization of Fracture Toughness and Wear Behavior for Plasma Ceramic Coated Materials

Sun-Ho Ha*, Dong-Woo Lee*, Atta Ur Rehman*, Abdul Wasy*, Jung-Il Song#
(Received 12 July 2013; received in revised form 5 August 2013; accepted 16 August 2013)

ABSTRACT

Zirconia is well known in industrial applications for its mechanical characteristics. DLC (diamond-like carbon) have high elastic modulus, high electric resistivity, high dielectric constant, high wear resistance, low friction coefficient, bio compatibility, chemically inert and thermally stable. Because of all these physical and chemical properties these types of coatings have become key procedure for thin coating. Friction coefficient of DLC films is already evaluated and the current work is a further advancement by calculating the fracture toughness and wear resistance of these coatings. In the present study DLC thin film coatings are developed on ZrO₂ alloy surface using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method. Vicker hardness test is employed and it was concluded that, DLC coatings increase the Vickers hardness of ceramics.

Key Words : PECVD(플라즈마 화학 기상 증착), Fracture Toughness(파괴인성), Indentation(압입), ZrO₂(지르코니아)

1. 서 론

기계 공업에서 세라믹 박막 코팅은 최적의 구조와 열 물성에 대한 효과적인 해결책이다. 광범위한 금속 및 세라믹 제품들에서 표면 세라믹 코팅기술의 중요성이 높아지고 있는데, 세라믹 박막 코팅은 경도가 높고 부식, 산화, 마모방지 효과가

뛰어나기 때문이다. 기지재료에 세라믹 코팅을 하기 위해 전기화학적 코팅, RF 도금 코팅, sol-gel 코팅, 플라즈마 코팅 등과 같은 몇몇의 기술을 사용 하는데^[1-3], 그 중 저렴한 가격과 높은 증착률을 가지는 플라즈마 용사법이 가장 효과적인 방법이다^[4].

Diamond-like carbon (DLC) 코팅은 매우 높은 탄성계수, 경도, 전기저항성, 유전을 그리고 화학적 안전성 등 물리적, 화학적 성질이 다이아몬드와 유사하기 때문에 많은 관심을 받고 있는데, 이러한 코팅제품은 광학, 전기, 방열, 의료기기 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 많은 문헌에서 다양한 증착 방법에 따른 DLC 박막 코팅의 경도

* Department. of Mechanical Engineering,
Changwon National University

C. A : Department of Mechanical Engineering,
Changwon National Univ.
E-mail : jisong@changwon.ac.kr

와 탄성 계수에 대한 내용을 다루고 있지만 대부분 파괴인성에 관한 내용은 언급하지 않고 있다. 경도가 높은 초경코팅 제품의 경우 취성이 높기 때문에 균열에 의한 손상을 쉽게 입는다. 따라서 경도와 파괴인성(KIC)의 평가는 초경코팅 평가에 있어서 매우 중요한 요소이다.

파괴인성(KIC)은 재료가 균열의 성장에 저항하는 능력인데, 몇몇 연구에서는 V형 노치 박(CNB) 기술^[5], 단일 모서리 빔 (SEPB)^[6], 단일 모서리 노치 빔 (SENB)^[7], 양쪽 캔틸리버 빔 (DCB), 모서리 균열 하중을 받는 빔(ELS)의 KIC 를 측정했다. 하지만 대부분의 경우 실험의 편의성으로 인해 비커스(Vickers) 압입 균열 실험법을 가장 보편적으로 사용한다.

또한 내마모성은 코팅의 주요 목적 중의 하나이기 때문에 코팅재료의 내마모성 평가 역시 중요한 요소이다.

본 연구에서는 금속 및 세라믹 기지재료에 각기 다른 조건으로 박막 코팅을 실시 한 후, 파괴인성을 에너지 해방이론에 의하여 계산하고, 마찰마모 특성을 평가 하였다.

2. 관련 이론

2.1 용사 기술(Spraying techniques)

2.1.1 용사코팅(Thermal spraying)

용사코팅은 대부분의 금속, 탄화물, 세라믹, 플라스틱재료에 고성능 코팅이 가능하다. 용사법은 금속이나 세라믹 등의 재료를 가열하여 녹이거나

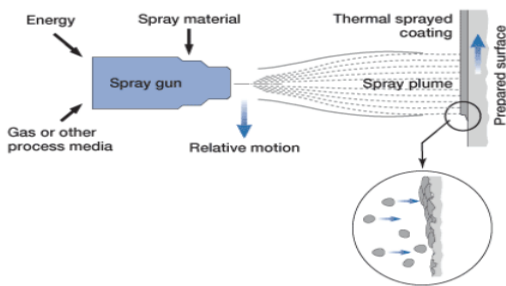


Fig. 1 Schematic diagram of thermal spraying process

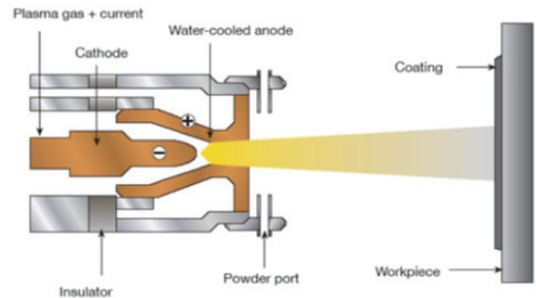


Fig. 2 Schematic diagram of plasma spraying process

혹은 연하게 하여 이것을 미립자 상태로 만들어 공작물의 표면에 충돌시켜서 부서진 입자를 응고, 퇴적시킴으로써 피막을 형성하는 가공법이다. Fig. 1은 용사코팅의 모식도이다.

2.1.2 플라즈마 용사(Plasma spraying)

플라즈마 용사는 모재위에 금속과 비금속 재료가 용융된 상태 혹은 반 용융된 상태로 용착하는 공정이다. 대기압 하에서 8,000K를 넘는 온도에서 플라즈마 켓(DC 아크) 혹은 고주파 방전(RF 방전)은 재료를 용해시키며, 분말 재료들이 플라즈마(RF 방전 또는 고주파 방전) 혹은 플라즈마 켓 속으로 주입되어 거기서 가속되고 모재 위에 평편하게 분사되고 응고 전에 용융되어 박막 코팅된다. Fig. 2는 플라즈마 용사의 모식도이다.

2.1.3 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

CVD는 기체 상의 성분들이 substrate표면에서 화학적으로 반응하여 안정한 고체 박막을 형성하는 박막증착법이다. CVD는 박막 증착 과정에 기체 성분들간은 화학결합이 수반된다. PECVD는 chamber내에 플라즈마를 형성시켜 반응을 원활히 하고, 증착을 돕는 박막 합성 방법이다. Fig. 3은 PECVD의 모식도이다.

2.2 Vickers 경도 시험

Vickers 경도 시험은 경도를 시험할 재료의 표면에 압입자를 압입한 후, 압흔의 모서리에서 균

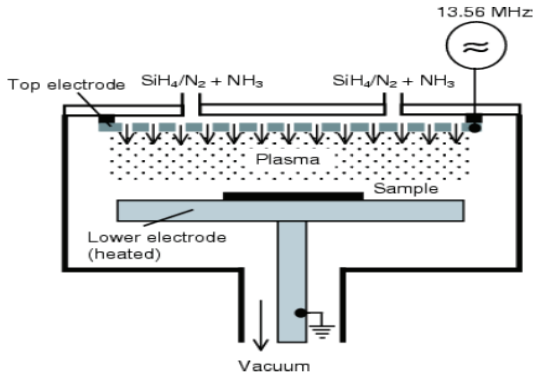


Fig. 3 Schematic diagram of PECVD process

Table 1 Mechanical Properties of ZrO₂

Type	Value
Vickers hardness	1300-1500
Tensile strength (MPa)	200-250
Bending Strength (MPa)	1000-1500
Young's modulus (MPa)	2.0x10 ⁵
Poisson's ratio	0.3
Fracture toughness (MPa·m ^{1/2})	8-15

열이 발생하는데 이 균열의 길이를 측정하여 파괴인성을 계산한다. 균열의 길이는 재료의 취성 정도와 압입 하중에 의하여 결정된다. Vickers 경도계는 인덴터에 초기하중을 가한 상태에서 최종하중까지 증가시킨 다음, 최종하중이 걸린 상태에서 일정 시간 동안 압입하여 측정한다. 시편의 표면에 압입시험을 실시 한 후, 광학현미경으로 정사각형 압흔의 대각선 길이를 한다. Vickers 경도 HV는 식 (1)과 식 (2)의 하중 F와 피라미드형 접촉 면적 A의 관계식으로 계산한다. Fig. 4는 Vickers 경도 시험의 모식도이다.

$$H_v = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad (1)$$

$$H_v = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

여기서, 앞의 식 (1)과 식 (2)에서 d는 압흔의 대각선 길이이고, F는 작용 하중이다.

2.2 Vickers 압입 파괴인성

일반적으로 Vickers 압입시험으로 균열은 Fig. 5에서와 같이 Palmqvist균열(균열이 압흔 모서리에 서만 발생하는 경우)과 radial-median균열(균열이 압흔 주위 전체로 발생하는 경우) 두 가지 형상으로 나타나는데 파괴인성은 다음의 식 (3)과 식 (4)를 이용하여 계산할 수 있다.

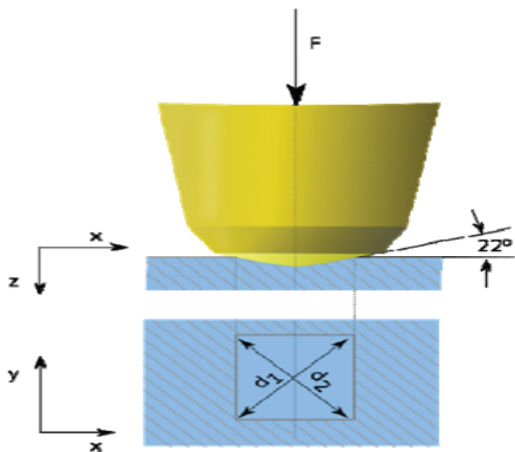


Fig. 4 Schematic drawing of Vickers indentation

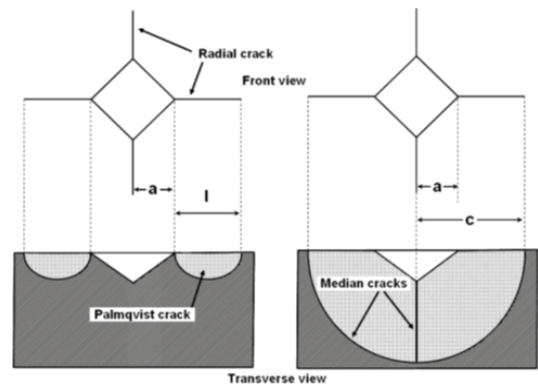


Fig. 5 Schematic Vickers indentation crack (a) palmqvist and (b) radial-median

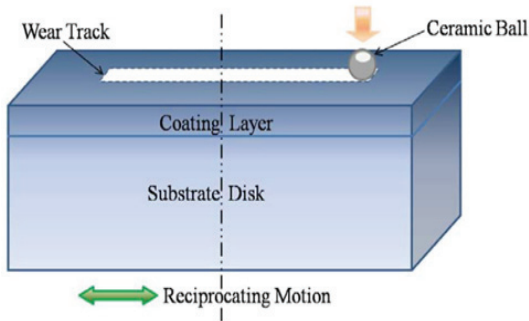


Fig. 6 Schematic of dry reciprocating wear test

$$K_{C(R-M)} = 0.016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3)$$

$$K_{C(P)} = 0.0089 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{2/5} \frac{P}{al^{1/2}} \quad (4)$$

2.2 왕복운동 마모 시험

마모란 마찰, 연마 등의 기계적 작용에 의해 재료가 표면으로부터 점차 이탈되어 가는 것을 말하는데, 시험의 종류로는 왕복 운동 마모 시험, 평판 회전 마모 시험 등이 있다. 마찰계수는 식 2.5를 이용하여 계산한다. Fig. 6은 왕복 운동 마모 시험의 모식도이다.

$$\text{Friction Coefficient} = \frac{\text{Friction Force}}{\text{Normal Load}} \quad (5)$$

3. 연구 방법

3.1 시편 준비

본 연구에서 파괴인성 측정실험의 모재는 세라믹의 일종인 ZrO_2 를 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시편의 치수는 10 x 10 x 55 mm 이다. Table 1은 ZrO_2 의 대표적인 기계적 물성을 보여준다^[8]. DLC코팅은 PECVD법 으로 2000°C의 온도에서 모재의 한 면(10 mm x 55mm)에 실시하였다. ZrO_2 표면에 세가지 조건(DLC박막의 두께 6.4, 40.4, 53.2 μm)으로 코팅을 하였다. 또한 마모실험에서는 Al_2O_3 와 ZrO_2 를 모재로 하여 각각 다른 두께(50, 250 μm)로 TiO_2 를 코팅하였다.

3.2 Vickers 경도 시험

Vickers 경도계는 인텐터의 하중을 1 kg에서 50 kg까지 증가시킬 수 있는데, 본 연구에서는 Vickers 경도 시험을 위해 DLC박막 코팅된 ZrO_2 에 2 kgf의 하중을 가한 후, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 정사각형의 압흔 및 균열의 길이를 측정하고 식 (1)과 식 (2)을 이용하여 경도를 계산한다.

3.3 Vickers 압입 파괴인성

Vickers 압입 파괴인성은 시편에 50 kgf, 30 kgf, 20 kgf의 하중을 가하여 생성된 균열의 길이를 SEM을 이용하여 측정 한 후, 식 (3)과 식 (4)를 이용하여 파괴인성을 계산한다.

3.4 왕복운동 마모 시험

왕복운동 마모 실험에서는 200 N의 하중을 가하여 2시간동안 실험을 실시 하였다. 왕복 운동의 직선 길이는 10 mm이고, 진동수는 1 Hz이며, 실험은 상온의 대기 중에서 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 미세구조 특성

Fig. 7은 ZrO_2 를 모재로 하여 DLC코팅을 실시한 시험편의 SEM 이미지와 SEM 이미지로 측정 한 DLC박막의 두께를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 박막의 두께는 위치마다 조금씩 차이를 보이는데 평균 40.4 μm 인 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 8은 ZrO_2 와 ZrO_2 를 모재로 하여 DLC코팅

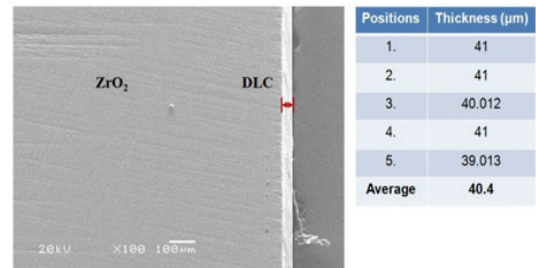


Fig. 7 Thickness of DLC coatings

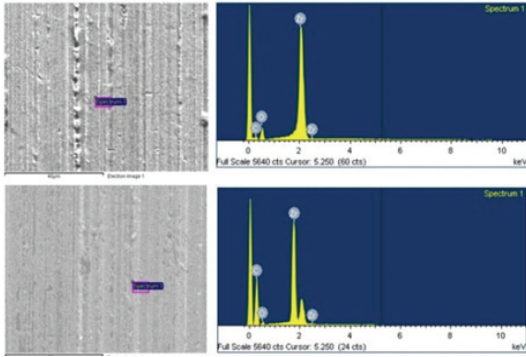


Fig. 8 Surface characterization of (a) ZrO_2 (b) ZrO_2/DLC investigated by SEM/EDS

Table 2 Ultimate Analysis of ZrO_2 and ZrO_2/DLC by EDS

Material	Element	Weight(%)
Zirconia(ZrO_2)	Zr	41.9
	O	32.9
	C	25.1
Zirconia(ZrO_2)/DLC	Zr	15.5
	O	9.4
	C	75

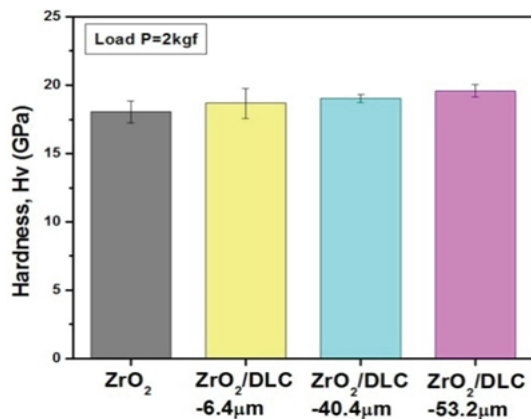


Fig. 9 Vickers hardness for ZrO_2 and ZrO_2/DLC of various thicknesses under applied load 2kgf

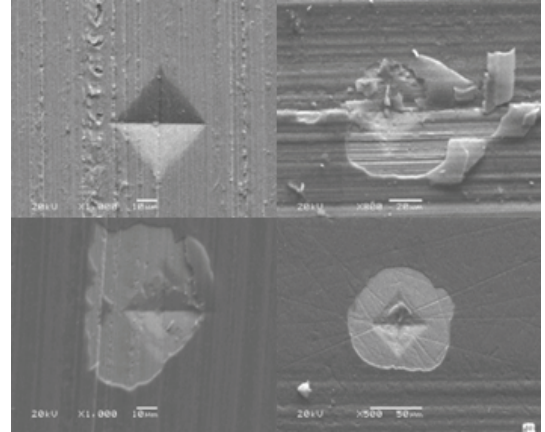


Fig. 10 An indentation left on (a) ZrO_2 , (b) $ZrO_2/DLC-6.4\mu m$, (c) $ZrO_2/DLC-40.4\mu m$, (d) $ZrO_2/DLC-53.2\mu m$ coatings surface under applied load 2kgf

을 실행한 시험편의 SEM/EDS검사를 실시한 이미지이다. 그리고 Table 2는 물질의 조성비를 나타내고 있다.

4.2 Vickers 경도 시험

Vickers 시험은 인텐터의 크기에 따라 계산하므로 보다 정밀한 측정을 하기 용이하다. 경도에 관계없이 한 종류의 인텐터로 모든 재료에 사용 가능하다^[10].

Fig. 8은 SEM과 EDS를 이용한 ZrO_2 , ZrO_2/DLC 의 표면 특성이다. Fig. 9는 2 kgf하중 하에서 ZrO_2 와 각기 다른 두께의 ZrO_2/DLC 의 Vickers 경도를 보여준다. 이 그림에서 박막의 두께가 증가할수록 경도가 증가하는 것을 볼 수 있다. ZrO_2 기지재료와 비교하여 DLC박막의 두께가 6.4 μm , 40.4 μm , 53.2 μm 인 경우 경도는 각각 3.37%, 5.54%, 8.48% 증가 하였다. Fig. 10은 ZrO_2 와 ZrO_2/DLC 표면의 압흔을 보여주는데 같은 하중 하에서 박막의 두께가 얇을수록 박막의 박리가 심하게 나타났다.

4.3 Vickers 압입 파괴인성

Fig. 11은 식 (3)과 식 (4)를 이용한 파괴인성 값

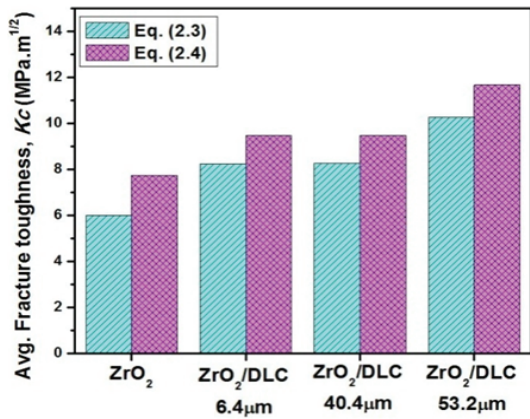


Fig. 11 Average fracture toughness values of ZrO₂, ZrO₂/DLC-6.4µm, ZrO₂/DLC-40.4µm, ZrO₂/DLC-53.2µm materials

을 나타낸 그래프이다. 시험편의 Young's modulus는 20 kgf, 30 kgf, 50 kgf의 하중 하에서 205 GPa이다.

50 kgf, 30 kgf, 20 kgf 하중 하에서 Vickers 압입 시험에 의한 ZrO₂ 표면 균열의 평균 길이는 각각 191.6 µm, 124.5 µm, 76.9 µm이다. Fig. 11은 20 kgf와 50 kgf 하중 하에서 ZrO₂ 표면 압흔상을 중심으로 한 반원형의 영역에서 median half penny crack이 발생하였음을 보여준다. 20 kgf보다 50 kgf의 하중 하에서 ZrO₂표면에 보다 큰 균열이 발생하였다. 20 kgf하중 하에서 보다 작은 압입 흔적과 균열을 생성하였다. 그러므로 높은 하중에

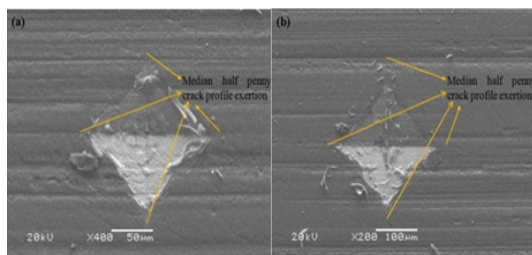


Fig. 12 Topography of the Vickers diamond indentation on ZrO₂/DLC-53.2µm coating surface produced by (a)20kgf (b)50kgf load, illustrating a median half-penny crack geometry

비해 비교적 낮은 K_{IC} 값을 가진다.

Fig. 11은 실험으로 얻어진 결과를 이용하여 파괴인성을 계산한 결과이다. 그래프에서는 전체적으로 식 (3)을 이용한 파괴인성보다 식 (4)를 이용한 파괴인성이 높다는 것을 보여준다.

문헌에 따르면 ZrO₂의 평균 파괴인성은 8 에서 12 MPa·m^{1/2}이다^[11]. Fig. 6 에서 ZrO₂의 파괴인성은 (3)식에서 6.2 MPa·m^{1/2}, (4)식에서 8.1 MPa·m^{1/2}임을 보여주는데, 이는 참고 문헌과 비슷한 값이다.

DLC 박막 코팅이 재료의 파괴인성을 향상 시켰는데, 6.4 µm 두께의 DLC박막 코팅된 ZrO₂의 평균 파괴인성은 8.2 에서 9.73 MPa·m^{1/2}이다. 53.2 µm에서 최대 파괴인성 값 10.3 MPa·m^{1/2}, 11.7 MPa·m^{1/2}를 얻었다. Fig. 12는 52.3 µm 두께의 DLC박막 코팅재료에 20 kgf와 50 kgf의 하중으로 압입 시험을 한 균열의 윤곽을 나타낸다. 같은 조건에서 박막의 두께가 얇은 다른 시편에 비해 균열의 길이가 짧다.

4.3 왕복운동 마모 시험

박막의 두께가 다른 세라믹 재료 Al₂O₃/TiO₂에 왕복 직선운동 마모실험을 실시하였다. Fig. 13은 마모실험 결과이다.

왕복운동 마모 시험은 상대재료인 볼의 직선운동에 의한 마찰에 따라 측정되기 때문에 실험결과 는 파형을 나타낸다.

Fig. 14는 Al₂O₃와 ZrO₂를 모재로 하여 각각 TiO₂를 50 µm, 250 µm의 두께로 코팅한 시편에 200 N 하중으로 실시한 왕복운동 마모 실험의 마모량과 마찰계수를 나타낸 그래프이다.

Al₂O₃를 모재로 TiO₂ 코팅을 실시한 시편의 경우 50 µm보다 250 µm에서 마모량은 2 µm정도 증가하였지만 마찰계수는 감소하는 경향을 보였다. 또한 ZrO₂를 모재로 TiO₂코팅을 실시한 시편의 경우 50 µm보다 250 µm에서 마모량과 마찰계수가 Al₂O₃를 모재로 TiO₂코팅을 실시한 시편의 경우 보다 비교적 큰 편으로 감소하였다.

두 가지 경우에서 마모량은 상대적인 차이를 보였지만 마찰계수는 두 가지의 경우 모두 비교적 두꺼운 코팅 층에서 감소하는 경향을 보였다. 이

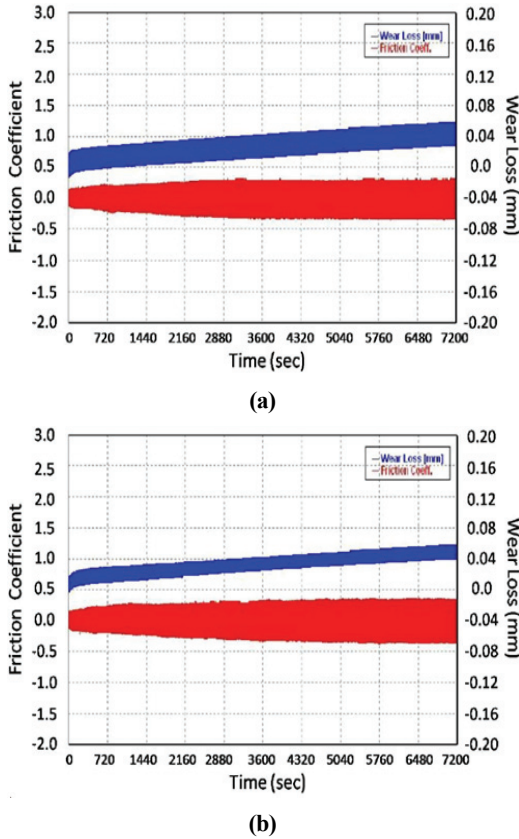


Fig. 13 Wear loss and friction coefficient for the wear test of Al_2O_3/TiO_2 under different thickness layers (a)50 μm (b)250 μm

는 TiO_2 코팅 층의 두께가 두꺼울수록 마찰계수 감소에 효과적이라는 사실을 확인 할 수 있다.

5. 결 론

Diamond like carbon(DLC)은 거의 모든 재료에 코팅이 가능하고, 높은 전기 저항성, 높은 경도, 내마모성, 낮은 마찰계수 등 여러 우수한 특성을 가지고 있다. 본 연구에서 세라믹 재료에 PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)를 이용한 DLC 코팅이 효과적이라는 것을 입증하였다.

DLC 코팅된 시편의 파괴인성을 측정하기 위해 Vickers 압입 시험을 실시했고, DLC 코팅된 시편

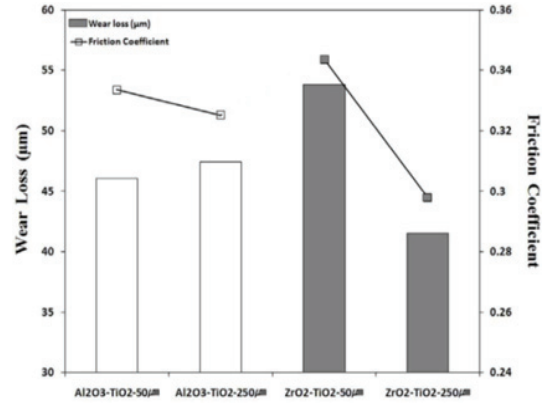


Fig. 14 Wear friction coefficient and wear loss of various thicknesses for different ceramic coating materials under applied load 200N

에서 파괴인성의 증가를 확인 할 수 있었다. $ZrO_2/DLC-6.4 \mu m$, $ZrO_2/DLC-40.4 \mu m$, $ZrO_2/DLC-53.2 \mu m$ 시험편에서 식 (3)과 (4)를 사용하여 계산한 평균 파괴인성 값이 기지재료 ZrO_2 와 비교하여 DLC 박막 코팅의 두께가 6.4 μm , 53.2 μm 에서 각각 37.4%, 71%증가 하였다.

Al_2O_3 와 ZrO_2 를 모재로 하여 각각 50 μm , 250 μm 의 두께로 TiO_2 코팅된 시편에 200 N의 하중으로 마모 실험을 실시하였다. 그 결과 250 μm 의 세라믹 코팅 재료에서 마찰계수가 감소하는 경향을 보였다.

본 연구를 통해 DLC코팅이 재료의 파괴인성을 증가시키는 역할을 하였고, 세라믹 코팅이 마찰계수 감소에 효과적이라는 사실을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2012-0009455). 그리고 본 연구의 저자 중 일부는 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것(No. 2011-0002804)으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. Bhushan, "Nanomechanical properties of solid surface and thin films, in: B. Bhushan (Ed.), Handbook of Micro/Nanotribology", CRC Press, Boca Raton, Florida, 2nd ed, pp. 433-524, 1999.
2. B.K. Gupta, B. Bhushan, "Mechanical and tribological properties of hard carbon coatings for magnetic recording heads", Wear, Vol. 190, pp. 110-122, 1995.
3. X. Li, B. Bhushan, "Micro/nanomechanical and tribological characterization of ultra-thin amorphous carbon coatings", Journal of MATERIALS RESEARCH, Vol. 14, pp. 2328-2337, 1999.
4. J. Kopeckil et al, "Plasma Spraying Technique For The Deposition Of a-Si/ μ c-Si." 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain, 2010.
5. W. Meidong, L. Shaw, "Effects of the powder manufacturing method on microstructure and wear performance of plasma sprayed alumina-titania coatings." Journal Surface & Coatings Technology. 202, pp. 34-44, 2007.
6. K. Tsukuma, M. Shimada, "Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP)", Journal of Materials Science. 20, pp. 1178-1184, 1985.
7. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B.A. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness", Journal of the American Ceramic Society. 64, pp. 533-538, 1981.
8. S. Pathak, S.R. Kalidindi, B. Moser, C. Klemenz, N. Orlovskaya, "Analyzing Indentation Behavior of LaGaO₃ Single Crystals using Sharp Indenters.", Journal of the European Ceramic Society. 28, pp. 2039-2047, 2008.
9. K.M. Liang, R. Torrecillas, G. Orange, G. Fantozzi, "Determination of K_{ISCC} by indentation in ceramics", Journal of Materials Science. 25, pp. 5077-5080, 1990.
10. R. Smith, G.E. Sandland, "An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Vol. I, pp. 623-641, 1922.
11. H. J. Hucek, "Structural alloys handbook", 1985.