

지르코니아 용사코팅의 상변화에 따른 마멸특성

박찬, 채영훈, 김석삼*

경북대학교 기계공학과 대학원, *경북대학교 기계공학부

Wear characteristics of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coating as phase transformation

Chan Park, Young-Hun Chae, Seock-Sam Kim*

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

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

Abstract- The plasma-sprayed 8%Y₂O₃-Zirconia coating was studied to know the relationship between phase transformation and wear properties after several heat treatment. Wear tests were carried out with ball on disk on 50N, 70N, 90N. The specimen in this study was cast iron and tests were performed on room temperature. The transformation of phase and residual stress was measured by x-ray diffraction method(XRD) and worn surface were observed by SEM.

Key words - Wear, Friction, Zirconia, residual stress, Phase transformation,

1. 서 론

최근 산업소재 분야 전반에 걸쳐 극한 환경하에서 기계부품을 사용하게 됨에 따라 마멸, 부식 및 산화에 대한 저항성이 우수한 재료가 요구되고 있는 추세이다. 구조용 세라믹 재료는 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 재료로서 산업 구조용 재료로써 적용되어 왔으나 생산의 고비용과 특유한 기계적인 취성으로 인해 기계부품 재료로서의 응용은 제한된 범위에서만 이용되어져 왔다. 이에 최근에는 세라믹의 장점과 모재로 사용되는 강의 장점만을 취한 세라믹코팅이 많이 이용되고 있다.

지르코니아(zirconia, ZrO₂)은 구조용 재료로서 높은 강도 및 인성을 겸비하고 있

어 많은 연구가 활발하게 진행되고 있으며 또한 일정수준 이상의 단열효과와 열팽창계수 차이에 의한 열응력을 최소화시킬 수 있는 낮은 열전도도, 높은 용점(약 2706℃), 높은 열팽창계수의 특성을 가지고 있어 발전소 가스터빈과 항공기의 제트엔진 및 자동차의 실린더, 피스톤, 밸브 같은 고온에서 사용되는 재료들에 적용되는 단열코팅 시스템의 재료로서도 많은 연구가 진행되고 있다[1-4]. 지르코니아는 고상에서 동질이상(polymorphism) 현상을 보이는 재료로서 CaO, MaO, Y₂O₃, CeO₂ 등을 고용시키면 고온에서 존재하는 단사정구조와 정방정구조가 고온상에서 저온까지 존재하게 된다. 일반적으로 6-8% Y₂O₃로 안정화 시킨 지르코니아 단열 코

팅의 열피로 특성이 가장 우수한 것으로 보고되고 있으나 이러한 우수한 기계적 특성에도 불구하고 6-8% Y_2O_3 로 안정화시킨 지르코니아의 응용에서 가장 큰 문제점은 약 200°C-400°C 온도범위에서 장시간 노출시 정방정에서 단사정으로의 상변태가 일어나 재료의 강도와 마모저항성이 급격히 떨어지는 저온열화가 일어난다는 것이다[5-10]. 따라서 본 논문에서는 자동차 실린더 라이너에 널리 사용되고 있는 주철(cast iron) 표면에 8% Y_2O_3 를 혼합한 지르코니아를 용사하여 시험편을 제작한 후 상온에서 800°C까지 온도범위에서 시험편을 열처리를 하고 각각의 열처리 온도에 따른 상변화 특성이 시험편 내부에 존재하는 잔류응력과 마멸기구에 미치는 영향에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험

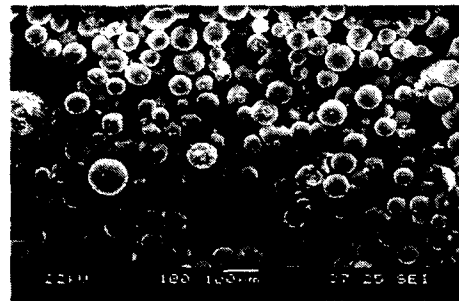
2.1 시험편

본 연구에 사용된 시험편은 자동차 실린더 라이너에 널리 사용되고 있는 GC200 주철(cast iron), 상부시험편은 SiC를 사용하였다. 모재의 형상과 크기는 직경20mm, 두께5mm의 원판으로 가공하였다. 사용된 모재의 기계적 특성은 Table 1에 나타낸 바와 같다

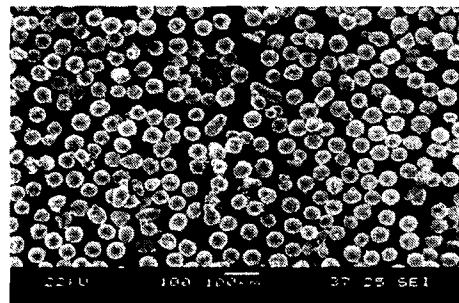
Table 1 Mechanical and thermal properties of specimen

Density (g/cm^3)	7.2-5.7
Hardness (GPa)	> 216
Coefficient of thermal expansion (20°C/°C)	10×10^{-6}
Thermal conductivity ($Cal/cm^2 \cdot cm \cdot s \cdot ^\circ C$)	0.11-0.137
Specific heat ($Cal/g \cdot ^\circ C$)	0.13

사용된 탑 코팅 분말은 ZrO_2 -8% Y_2O_3 을 사용하였고 NiCrAlY 본드코팅을 적용하였다. Fig. 1는 코팅에 사용된 분말의 SEM사진이다. (a) ZrO_2 분말은 구상형을 가지고 있고 본드코팅 재료로 사용된 (b) NiCrAlY은 가스무화(gas atomization)의 방법으로 만든 것으로 낮은 내부 기공율과 구의 형상을 가지고 있다. 그 조성은 Table 2에 나타낸바와 같다.



(a) 8% Y_2O_3 ZrO_2 powder



(b) NiCrAlY powder

Fig. 1 SEM micrograph of coating powder

Table 2 Chemical composition of coating powder

Coating powder	Component(wt%)
ZrO_2 -8% Y_2O_3	92% ZrO_2 8% Y_2O_3
NiCrAlY	Ni 23% Cr 10% Al 11%Y

2.2 실험장치

본 실험에서 사용한 시험기는 회전운동에 의해 미끄럼 마찰운동을 하는 마찰·마멸시험기(TOYO BALDWIN Co. EFM-3-E)를 사용하였으며 시험기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 시험편에 가해지는 축하중과 마찰력 혹은 마찰토크(friction torque)는 로드셀(load cell)에 의해서 측정된다. 축하중과 마찰토크는 시험기의 로드셀에서 나오는 전압신호를 증폭기와 아날로그/디지털 변환기(A/D converter)로 변환시켜 1초 단위로 컴퓨터에 입력하였다. 볼의 접촉점은 디스크의 회전중심에서 5mm 편심이 되도록 고안하여, 디스크면에 직경이 10mm인 마멸트랙(wear track)이 발생하도록 하였다.

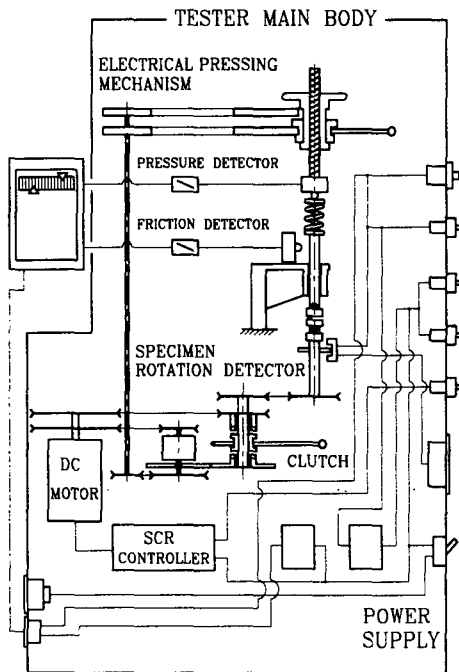


Fig. 2 Schematic diagram of testing apparatus

2.3 실험방법

본 실험에서는 볼 온 디스크타입(ball-on-disk type)으로 상대 시험편인 세라믹 볼을 회전하는 시험편 디스크 위에 접촉시켜 일정한 하중으로 가압하면서 마찰·마멸시험을 수행하였다.

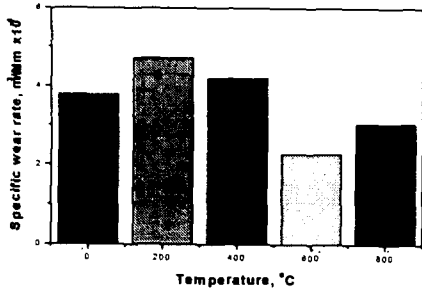
마찰·마멸 실험 조건은 미끄럼속도를 100rpm로 일정하게 유지하였고 하중을 50N, 70N, 90N으로 변화시켜 실험하였으며, 실험전 지르코니아의 상변화와 잔류응력 변화를 측정하기 위하여 열처리 작업을 수행하였다. 열처리 온도는 200, 400, 600, 800°C이며 최고 온도까지 가열시킨 후 1시간 동안 온도를 유지시킨 다음 가열로에서 노냉 시켰다. 실험순서는 초음파세척→건조→열처리→초음파세척→건조→마찰·마멸시험→초음파세척→건조→마멸량측정→현미경관찰의 순으로 수행하였다.

마멸실험이 완료된 후 시험편의 마멸현상을 미시적으로 관찰을 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하였으며, X-선 회절기(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 열처리후 발생된 상변화와 잔류응력의 변화를 관찰하였다.

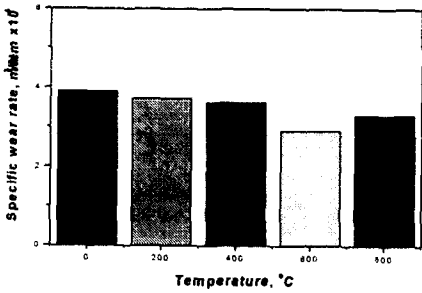
3. 실험결과

3.1 비마멸율

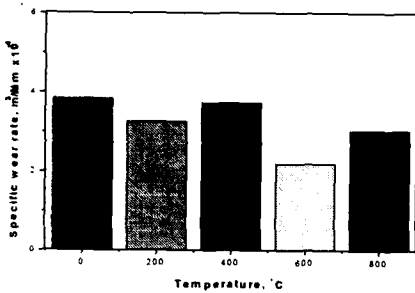
Fig. 3은 각각의 열처리 온도에 따른 하중별 마멸율을 나타낸 그래프이다. 열처리하지 않은 시험편과 200°C, 400°C에서 열처리한 시험편보다 600°C, 800°C에서 열처리한 시험편에서 우수한 내마멸특성을 관찰할 수 있다.



(a) Load 50N



(b) Load 70N



(c) Load 90N

Fig. 3 specific wear rate vs. annealing temperature

Fig. 4는 하중 50N에서 미끄럼거리의 변화에 대한 비마멸율의 변화를 열처리 온도에 따라 나타낸 그래프이다. 미끄럼거리의 증가에 따라서 비마멸율은 점차 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 실험의

초기에 불과 디스크의 점접촉시 마멸면 내의 접촉점에서 큰 접촉압력을 나타낸다. 초기의 점접촉형태의 마멸과정후 마멸이 진행됨에 따라서 접촉면의 진실접촉면적이 점차 넓어지게 된다. 그 결과 불과 시험편에 가해지는 접촉압력이 감소하게 되고 미끄럼거리의 증가에 따라서 비마멸율이 점차 감소하게 된다. 거리에 따른 비마멸율은 실험초기에는 200°C에서 열처리된 시험편에서 가장 큰비마멸율은 보였으나 미끄럼거리의 증가에 따라 열처리 하지 않은 시험편과 200°C, 400°C에서 열처리한 시험편에서 거의 비슷한 마멸경향을 보였다. 600°C에서 열처리된 시험편에서는 초기 안정된 마멸과정을 보인후 마멸율이 안정화 되었다.

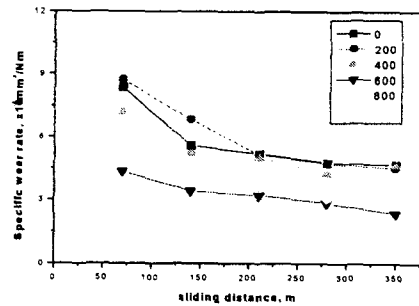
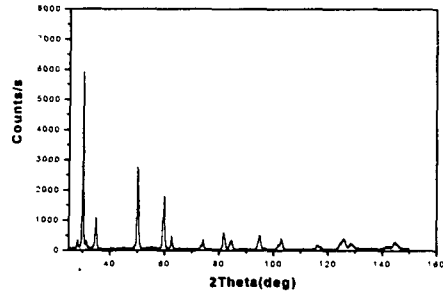


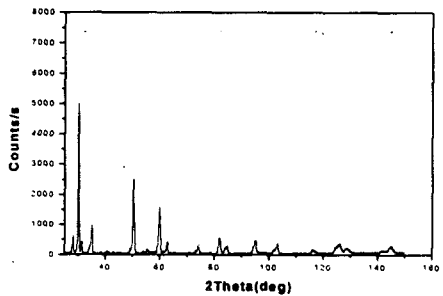
Fig. 4 Variation of specific wear rate under 50N vs. sliding distance

3.2 열처리 온도에 따른 상변화

Fig. 5는 열처리 전과 600°C에서 열처리 후 $2\theta = 25-150^\circ$ 범위에서의 X-선 회절 패턴을 나타내고 있다. 본 실험에서 사용되어진 플라즈마 용사를 이용한 지르코니아 코팅층에서는 단사정, 정방정계뿐만 아니라 소수의 등축정계도 관찰되었다.



(a) before annealing



(b) after annealing at 600°C

Fig. 5 XRD patterns of 8%Y₂O₃-ZrO₂ coating in 2θ=25-150° region

Fig. 6는 2θ=28-33°의 영역을 확대한 X-선 회절패턴을 나타내고 있다. 2θ가 28°, 35° 부근에 있는 peak의 변화는 열처리 온도에 따른 단사정구조(m)의 변화량을 나타내며 2θ가 30° 부근에 있는 peak의 변화는 정방정구조(t)의 변화량을 보여주고 있다. 200°C, 400°C에서는 열처리 하지 않은 시험편보다 t상에서 m상으로의 상변화가 상대적으로 증가하는 경향을 보여주고 있으며, 이는 수증기가 포함된 열처리 분위기에서는 300°C의 온도에서도 상변태가 일어난다는 Yasada와 Sato[11]의 보고와 일치한다. 반면에 600°C, 800°C의 열처리 분위기에서는 열처리 하지 않은 시험편보다 t상이 증가한 것을 관찰할 수

있었다.

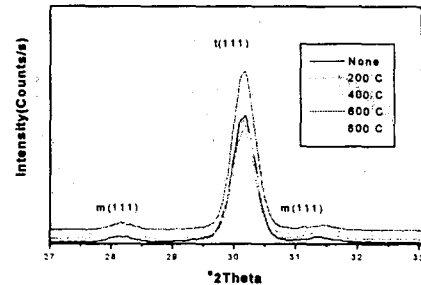
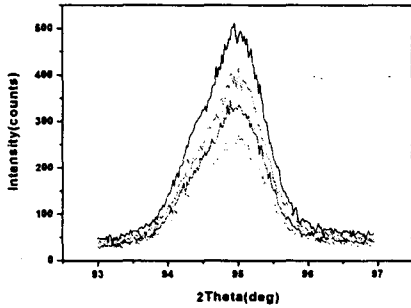


Fig. 6 X-ray pattern change depending on difference temperature in 2θ=27-33°

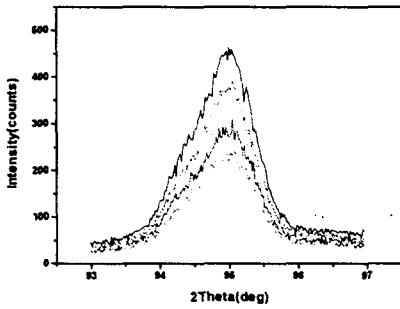
3.3 잔류응력 측정결과

잔류응력 발생의 중요한 원인으로는 높은 온도에서의 코팅작업이후 냉각과정에서 발생되어지는 경우와 모재와 코팅층간의 열적, 탄성학적 차이에서 발생하는 경우가 있다. 강도가 높은 코팅(hard coating)에서 잔류응력의 발생은 모재와 코팅층의 응착강도와 미세경도, 마멸저항성에 많은 영향을 미치며 코팅두께를 제한하는 중요한 요소이다. 본 논문에서는 강한 우선방위를 나타내지 않는 고각도의 회절각, 강한 intensity를 가진 94.97°의 peak를 선정하였다. Fig. 7는 2θ=94.97°에서의 각각의 열처리 온도에 대한 XRD 회절패턴을 보여주고 있다.

코팅층은 입사각(ψ)의 변화에 따라 회절각도 분포의 피크위치가 이동하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 여기서 peak의 변화는 2θ에서 hkl 면의 d-spacing의 변화를 나타낸다. 이로부터 각 코팅층에서 발생되어진 잔류응력의 존재를 확인할 수 있다. 본 실험에서 사용되어진 ZrO₂-8%Y₂O₃ 코팅층에서는 플라즈마 용사후 인장잔류응력이 존재하였다.



(a) before annealing



(b) after annealing at 600°C

Fig. 7 XRD patterns in $2\theta = 93-97^\circ$

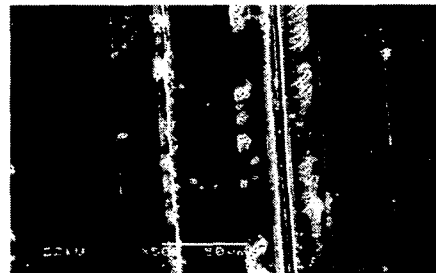
각각의 열처리 온도에 따른 잔류응력의 값은 Table 3에 나타낸 바와 같다. 열처리 온도가 올라갈수록 인장잔류응력이 감소하는 특징을 나타내고 있다. 코팅상에 존재하는 잔류응력의 감소는 코팅의 접착강도와 열사이클 저항성을 향상시키는 중요한 요소로써 작용한다.

Table 3 Volume of residual stress

Annealing temperature(°C)	Volume of residual stress(MPa)
None	110.7
200	92.5
400	71.0
600	45.1
800	37.4

3.5 마멸면과 마멸입자의 미시적 관찰

코팅의 미시적 파괴현상을 규명하기 위하여 SEM을 이용하여 마멸면의 형상을 관찰하였다. Fig. 8는 상온에서 수직하중 70N으로 마찰·마멸 시험후 마멸면을 보여주는 SEM사진이다. Fig 8. (a)에서는 마멸이 진행되는 동안 기공과 같은 결합부에서 응력집중현상이 발생되면서 미끄럼방향으로 응착마멸(adhesive wear)이 발생한 것을 보인다. 일반적으로 플라즈마 용사시 용융된 코팅분말들이 공기에 노출되어 그 표면이 산화막으로 덮인 상태로 증착되면서 코팅내부에 미세한 기공들이 발생한다. Fig 8. (b)에서는 마멸이 진행되면서 기공과 같은 결합부에서 새로운 스플레이트 면이 나타나는 것을 보여주고 있다.



(a)



(b)

Fig. 8 SEM photograph of worn surface for annealing at 200°C

Fig 9은 400℃에 열처리한 시편에 대해 70N의 하중을 가했을 때의 SEM사진이다.

지르코니아 코팅의 마멸특성인 취성과 파괴를 잘 나타내고 있다. 수직하중이 움직이면서 심한 소성변형과 표면균열들이 발생하였다. 소성유동의 흔적과 판상으로 입자가 탈락된 흔적을 볼 수 있다.

Fig 10은 수직하중 90N에서의 SEM사진이다. 코팅 가장자리 부분에서 점차적으로 마멸이 진행되는 과정을 볼 수 있다.

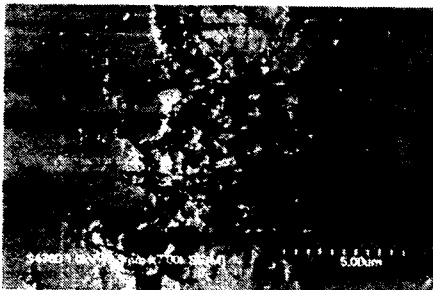


Fig. 9 SEM photograph of worn surface at 400°C

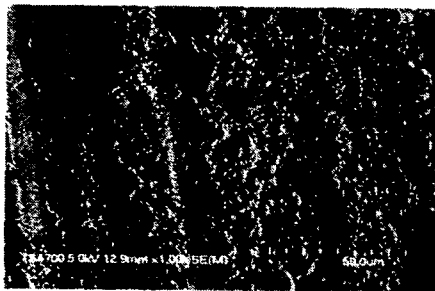


Fig. 10 SEM photograph of worn surface at 600°C

4. 고찰

8%Y₂O₃-ZrO₂코팅한 시편을 200, 400, 600, 800℃에서 열처리한 시편과 열처리하지 않은 시편의 내마멸성을 평가하였다. 열처리 온도에 따른 내마모성시험 결과, 열처리 하지 않은 시편은 모든 하중

에 대하여 거의 같은 결과를 나타내었으나 200℃, 400℃의 비마멸률 변화는 적용되는 하중에 따라 차이를 나타내었다. 600℃, 800℃에서 열처리한 시편에서 보다 우수한 내마모성특성을 나타내었다. 미끄럼 거리에 따른 비마멸률 변화에서 마멸의 초기 상태에서는 불과 코팅표면간의 점접촉으로 인한 높은 접촉압력에 의해 마멸율의 변화가 급격히 발생했다. 그러나 150m가 지나면서 모든 코팅에서 마멸률이 저하되는 것을 알 수 있었다. 이는 마멸이 진행되면서 진실접촉면이 증가하고 따라서 접촉압력이 감소하여 마멸량이 감소되었다고 추정된다. 이러한 열처리 온도에 따른 마멸특성변화는 열처리 온도에 따른 세라믹 코팅층의 상변화에 기인된 것이라 사료되어 각각의 열처리온도와 코팅층의 상변화의 관계를 알아보기 위하여 X-선회절기(X-ray Diffraction)분석을 하였다.

Fig. 6에서 200℃, 400℃에서 열처리되어진 시편에서는 단사정계에서 정방정계로의 상변화가 열처리하지 않은 시편에 비하여 상대적으로 많았으며, 600℃, 800℃에서 열처리한 시편에서는 정방정상이 안정화되었다. 이러한 결과는 정방정에서 단사정 혹은 입방정으로의 상변태는 1400℃이상으로 열처리하여야만 가능하다는 보고와는 상치되나 수증기가 존재하는 환경에서는 약 300~400℃에서도 상변태가 일어난다는 Yasada, Sato의 보고와는 일치하다. 열처리 온도에 따라 발생되어진 상변태에 의해 코팅내부에 미세균열을 형성하게되고 이 균열생성은 세라믹코팅의 경도 감소와 마모특성저하, 모재와 본드코팅층사이의 결합력의 약화에도 기인한 것으로 사료된다.

플라즈마 용사코팅의 내마멸성을 다른

관계성에 의해 조사하기 위하여 내부 잔류응력의 관점에서 관찰하였다. 열처리하지 않은 코팅층에서는 110.7MPa의 잔류인장응력이 발생하였으며 이는 용사과정에서 모재의 온도와 냉각과정 그리고 코팅과 모재간의 열적·기계적 물성치의 차이에 의해 발생된 것으로 추정된다. 코팅층에 생성되어진 초기 잔류응력은 각각의 열처리온도가 올라감에 따라 92.5MPa, 71.0MPa, 45.1 MPa, 37.4MPa로 감소하였다. 이러한 코팅층 내부에 존재하는 잔류응력은 코팅내부 접촉과피 현상인 스펠레이션(spallation)의 원인이 되는 것을 알수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 최근 발전소 가스터빈과 항공기의 제트엔진, 자동차의 실린더 등에 사용되고 있는 8%Y₂O₃-ZrO₂을 주철표면에 플라즈마 용사한 시험편에 대한 미끄럼 마찰·마모실험을 수행하였다. 실험전 200, 400, 600, 800℃에서 시험편을 열처리하였으며 수직하중 50, 70, 90N, 속도 100rpm으로 실험을 수행하였다. 상변태 및 잔류응력변화를 측정하기 위하여 X-ray 회절기(XRD)를 이용하였고 SEM을 이용하여 마멸기구를 관찰하였다.

본 논문에서 얻은 결과는 다음과 같다.

(1) 200℃, 400℃에서 열처리한 시험편에서는 열처리 하지 않은 시험편에 비하여 보다 많은 단사정계에서 정방정계로의 상변화가 일어났고 600℃, 800℃에서 열처리한 시험편에서는 열처리 하지 않은 시험편에 비하여 정방정상이 안정화 되었다.

(2) 단사정계에서 정방정계로의 상변화

가 일어나는 200℃, 400℃에서 열처리한 시험편보다 정방정계가 안정화된 600℃, 800℃에서 열처리한 시험편에서 비마멸특성이 우수한 것으로 나타났다.

(3) 열처리하기전 지르코니아 코팅층에는 10.7MPa의 잔류인장응력이 존재하였으면 열처리 온도가 증가하면서 2.5MPa, 71.0MPa, 45.1MPa, 37.4MPa로 감소하였다.

참고문헌

1. V. Aronov, "Friction induced strengthening mechanisms of magnesia partially stabilized zirconia", *Journal of Tribology*, 109, pp. 531-536, 1987.
2. W. M. Rainforth, R. Stevens, "A transmission electron microscopy study of wear of magnesia partially stabilized zirconia", *Wear*, 162, pp. 322-331, 1993.
3. R. H. Hannink, M. J. Murray, H. G. Scott, "Friction and wear of partially stabilized zirconia", *Wear*, 100, pp. 355-366 1984.
4. M. Woydt, K. H. Habig, "High temperature tribology of ceramics", *Tribology International*, 22, pp. 75-87, 1989.
5. H. J. Kim, Y. G. Kweon, "Thermal fatigue and hot hardness behaviors of plasma sprayed zirconia coating on gray cast iron", *J. Kor. Inst. Met&Mater*, 34, pp. 407-414, 1996.
6. T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, "Stabilization of tetragonal phase in polychystalling zirconia", *J. Mater.* 12, pp. 2421-2426
7. H. K. Kim, C. H. Lee, "The

relationship between the life-time & the structure properties of CeO₂ stabilized Zirconia TBCs" J. Kor. Inst. Met&Mater, 37, pp. 91-100, 1999.

8 G. S. A. Theunissen, A. J. Awinnubst, A. J. Burggraaf, "Effect of dopants on the sintering behavior and stability of tetragonal zirconia ceramics", J. Eur. Ceram. 29, pp251-263, 1992

9. F. F. Lange, "Effect of temperature and alloy on fracture toughness, J. Mater. Sci, 17, pp255-262, 1982

10. 한국과학기술연구원, "지르코니아의 소력 및 고온 안정성에 관한연구", 1996.

11. T. Sato, M. Shimada, J. Am. Ceramic, Soc. 68, pp356, 1985