

<논문> SAE NO. 933754

**플라즈마용사 세라믹코팅의  
실린더라이너 적용위한 마찰 마모특성연구**  
Tribological Behaviour of Plasma Sprayed Ceramic Coatings for  
the Application to the Cylinder Liner in Engines

안 효 석,\* 김 장 엽,\*\* 임 대 순\*\*\*  
H. S. Ahn, J. Y. Kim, D. S. Lim

**ABSTRACT**

In this experimental investigation, various plasma-sprayed zirconia contained coatings and a kind of alumina-zirconia coating were studied to gain a better understanding of their tribological behaviour under dry contact condition in a reciprocating motion at temperature of 200°C. Particular attention was made for finding appropriate coatings in cylinder liner/piston ring application with an emphasis on the antiwear property. In order to identify the wear mechanism, SEM(Scanning Electron Microscope), optical micrograph, and roughness tester were used.

Alumina-zirconia and 8% yttria-zirconia were found to be most appropriate for the application to the cylinder liner/piston ring and, especially, alumina-zirconia exhibited highest wear-resistance and also showed good friction characteristics. Wear mechanisms of ceramic coatings were identified.

주요기술용어 : Ceramic coatings(세라믹 코팅), Plasma Spraying(플라즈마 용사), Friction and wear(마찰과 마모) Cylinder liner(실린더라이너), Piston ring(피스톤링)

**1. 서 론**

80년대 이후 에너지절약과 자원절약의 요구가 크게 증대함에 따라 단열화 자동차엔진의 개발에 대한 열의가 가속되어 세라믹재를 이용한 단열엔진을 개발하여 선박, 탱크와 트럭의 디젤엔진에 적용코자 하는 시도가 진행되어 왔으나<sup>1)</sup> 벌크 세라믹재(bulk ceramics)의 직접 적용은 주철재와의 접합기술의 한계와 가공기술의 제약등에

의해 실용화가 되고 있지 않은 형편이다. 이에 따라 박막 또는 후막 형태로 세라믹재를 주철 등의 모재에 코팅하여, 세라믹재와 주철 등 코팅재와 모재 각각의 우수한 기계적, 물리적 성질만을 선택적으로 보유한 소재의 개발이 필요하며 이를 위해 플라즈마용사에 의한 세라믹코팅 기술의 활용에 관심이 모아지고 있다.

플라즈마용사에 의한 세라믹코팅의 자동차에 의 응용 중 연소실코팅과 관련해서는 피스톤크

\* 한국과학기술연구원, Tribology연구실  
\*\* 고려대학교 재료공학과 대학원  
\*\*\* 고려대학교 재료공학과

라운, 실린더헤드, 밸브헤이스(valve face), 배기관 코팅과 같이 내열 내부식성 향상을 목표로 한 코팅이 일부 적용되고 있으며<sup>2,3)</sup> 주재료로는 부분안정화 지르코니아(partially stabilised zirconia ( $ZrO_2$ ): 8% mole yttria zirconia, 20% mole yttria zirconia, 7% weight yttria zirconia)를 사용하여 미국 일본등에서 선박 및 자동차의 디젤엔진에 단일엔진을 목표로 적용한 결과 열효율향상(열손실 30% : 절감/Ford Motor),<sup>4)</sup> 연료절약(5~17% : Lawrence Berkeley Lab의 보고)<sup>5,6)</sup> 출력향상(10% : Toyota Motor)이 이루어진 조사결과가 보고되고 있으며<sup>4)</sup> 최근 천연가스용 엔진에도 적용하는 연구가 진행중이며 가솔린엔진에의 적용은 실차적용예로 미국의 APS Materials에서 Ford V-8 엔진의 피스톤 윗면에 코팅을 한 결과 출력, 토크의 향상과 연료절약이 가능하다는 보고가 있으나<sup>3)</sup> 계속 심화된 연구가 필요하다.

더욱이 단일/내열과 함께 내마모성이 동시에 요구되는 부위 즉, 엔진의 실린더 내벽이나 피스톤링과 같은 부분에 대해서는 단일/내열성과 내마모성을 동시에 갖는 코팅의 선택과 이에 대한 마찰 마모 특성의 연구가 필요하며 이와 관련하여 각종 부분안정화지르코니아와 알루미늄/지르코니아 코팅의 적용 가능성 규명이 요구된다.

이미 저자중 일부에 의해 8%이트리아에 의한 부분안정화 지르코니아의 플라즈마용사 코팅에 대한 마모특성이 분석되었으며 이와 아울러 코팅두께는 200에서 300 $\mu$ m 범위에서 선택하는 것이 코팅비용과 코팅층 효율을 감안할 때 가장 적합함이 밝혀졌다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 세라믹코팅의 적용을 실린더라이너에 국한시켜 실린더라이너에의 적용이 가능할 수 있는 세라믹스를 선택하여 플라즈마용사 코팅한 후 이들의 마모특성을 조사하였다. 실린더라이너만을 코팅했을 경우 단일효과보다는 내마모성과 마찰특성의 개선에 관심을 기울여야 한다. 즉, 플레이트 시편과 디스크 시편의 접촉쌍(mating pair, friction pair)으로 현재 엔진에 사용되고 있는 주철/크롬도금 피스톤링 쌍과 동일한 주철/크롬도금과 세라믹코팅된 주철/크롬도금에 대해 마모시험을 실시하여 이것들의 실용가능성을 조사하였다.

## 2. 플라즈마용사 방법에 의한 코팅 시편 제조 및 코팅층 특성

코팅을 위한 모재로는 일반 디젤/가솔린엔진의 실린더라이너의 재료로 사용되는 FC25 주철을 플레이트(plate)로 사용하였고 디스크(disc)의 경우 쇠삭강인 SUM24L을 사용하였다. 이들의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

세라믹코팅을 위한 모재 시편은 Fig.1에 도식적으로 나타낸 바와 같으며 시편의 제작은 규정치수로 절삭가공을 행한 후 모든면을 연마처리하였다. 연마처리를 하여 얻어진 시편은 용사하기 전까지 녹의 발생 방지를 위해 방청제를 뿌려 데시케이터 속에 보관하였다.

사용된 코팅분말은 지르코니아 함유 분말로 Table 2에 나타낸 바와 같이 Amdry사 및 Metco사의 각종분말을 사용하였다. 표에서 한전,

Table 1. Chemical composition of substrate materials  
Plate...FC 25 cast iron

Chem.comp.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	B	Fe
wt %	3.16	2.35	0.66	0.21	0.083	0.19	0.25	0.065	bal

Disc...SUM24L

Chem.comp.	C	Mn	P	S	Pb	Fe
wt %	0.15	0.80~1.15	0.04~0.09	0.26~0.35	0.10~0.35	bal

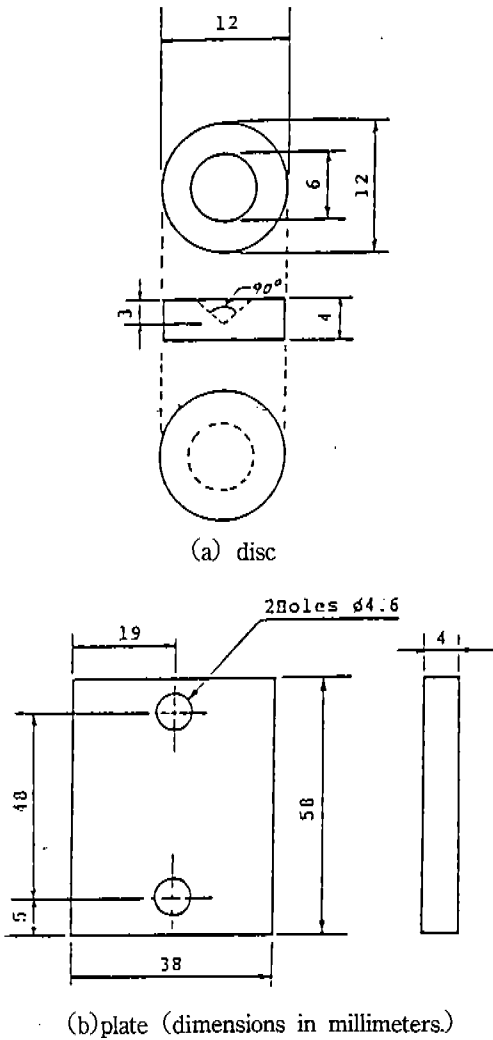


Fig.1 Test specimens

황해, 신화는 각각 플라즈마용사 장비를 사용한 연구소나 업체를 의미한다. Table 2에는 편의상 'Al', 'TB' 등과 같이 약호도 정의하여 앞으로 사용토록 했다.

세라믹코팅층과 금속소재 시편의 결합강도를 증가시키며 마모실험시에 발생하는 응력을 완화시켜 모재와 세라믹코팅층의 결합강도를 유지시켜 줄 목적으로 한전의 경우 METCO 443NS (Ni-Cr-A composite), 황해의 경우 METCO 461분말 (Ni-Cr-Al-Co-Y composite)을 본드 코팅 (bond coating) 재로 사용하였다. 그러나 신

화의 경우에는 본드코팅없이 곧바로 세라믹코팅을 실시하였다. 본드코팅의 두께는 20~50 $\mu$ m로 하였으며 세라믹코팅은 TB(약 500 $\mu$ m)을 제외하고는 모두 300 $\mu$ m 이상으로 하여 표면조도 관리를 위해 사용될 연삭작업에 의한 두께 감소에 대비하였다. 용사조건은 한전과 신화는 Metco사의 지침에 따랐고 황해는 자체적으로 약간의 변화를 주었다.

왕복운동하는 피스톤링을 모사한 디스크시편의 경우, 기존 피스톤링에 사용되는 것과 동일한 크롬도금을 실시하여 플라즈마용사 코팅된 플레이트 시편과 코팅하지 않은 주철재 플레이트 시편의 상대 재료로 이용하였다.

플라즈마용사에 의해 얻어진 코팅층의 표면은 매우 거칠며(5~7 $\mu$ m, Ra) 이는 마모실험에 민감한 영향을 미치게 되므로 표면조도의 차이에서 야기되는 마모량의 차이를 없애기 위해 다이아몬드휠을 사용하여 표면연마가 요구된다. 각 코팅의 연마후 상태와 모재의 표면조도를 Taly-surf-6 모델의 촉침식 표면조도기로 측정하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 표에 나타난 거칠기 중 범위가 주어진 경우에는 디스크의 경우가 상한치 부분의 거칠기를 보이며 플레이트를 하한치쪽에 위치함을 보였다.

코팅층의 두께는 표면연마에 의해 조절하였는데 TB코팅(약 350 $\mu$ m)을 제외한 코든 코팅의 두께를 약 200 $\mu$ m로 고정하였다. Fig.2는 연마한 세라믹코팅 디스크 시편중 대표적인 8%이트리아-92%지르코니아(TB)와 알루미늄-지르코니아(Al)의 코팅층 파단면과 크롬도금층의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 조사한 것이다.

세라믹코팅층의 미세구조는 곧바로 마모특성에 연결되므로 이에 대한 자세한 관찰이 요구된다. Fig.3은 지르코니아계 코팅과 알루미늄-지르코니아 코팅의 파단면을 통해 그 미세구조를 살펴본 것이다. 지르코니아계코팅들은 지금까지 보고된 바와 같이<sup>89)</sup> 공통적으로 라멜라(lamellar) 형태를 보여주며 각 라멜라형 입자내에는 두께 방향으로 기둥구조(columnar grain)를 형성하고 있으며 정방형상(tetragonal phase)으로 형성되어 있다. 이는 용융물질이 냉각되는 과정에서의 열

Table 2. Powder composition of various zirconia coatings.

Designation	coating							
		ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
T B	92% - 8% Zirconia-Yttria Metco사, 한진	92.0	8.0					
A 1	Alumina-Zirconia Metco사, 황해	25.8		71.5	2.5			
118	100% Zirconia Amdry사, 황해	93.88		0.052	0.17		0.27	5.31
142	92% - 8% Zirconia-Yttria Amdry사, 황해	90.10	7.57	0.14	0.20	1.41		
146	80% - 20% Zirconia-Yttria Amdry사, 황해	78.07	19.38	0.56		1.30		
T 1	100% Zirconia Amdry사, 신화	93.88		0.052	0.17		0.27	5.31
T 3	80% - 20% Zirconia-Yttria Amdry사, 신화	78.07	19.38	0.56		1.30		

Table 3. Surface roughness of as ground specimens.

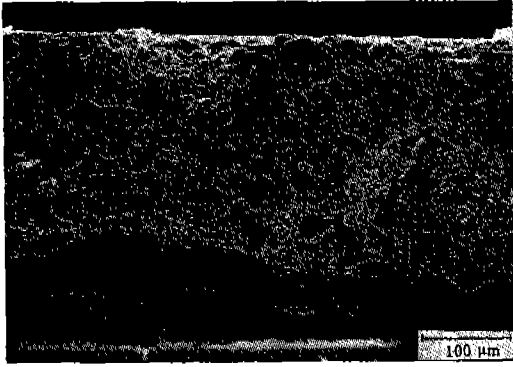
	Coatings	Surface roughness(Ra)
Ceramic coatings	TB	1.0~1.6
	A1	1.0~1.5
	118	1.1~1.7
	142	1.1~1.4
	146	0.8~1.1
	T3	1.2~1.3
Cr-plated disc		0.12~0.16
Metal plate		0.45~0.6

전도와 결정의 핵생성 및 성장으로 부터 기인한 것으로 생각된다. 또한 기공 및 균열들을 관찰할 수 있다. 여기에서 기공들은 윤활유에 접할 경우, 차체에 윤활유를 흡입하여 윤활특성을 발휘하는 다공질베어링 재료와 같은 역할을 어느정도 발휘할 수 있다는 장점도 있으나 재료의 강도가 저하되므로 무윤활시에는 내마모성이 감소된다. 알루미늄-지르코니아 코팅(Fig.3 (d))은 앞의 지르코니아계와는 다른 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다.

즉, 등방성의 경향을 보이며 조직 또한 매우 치밀하다. 이러한 미세조직이 정방형(tetragonal) 기둥구조보다는 내마모성이 우수할 것이라고 예측할 수 있다.

### 3. 실험장치 및 방법

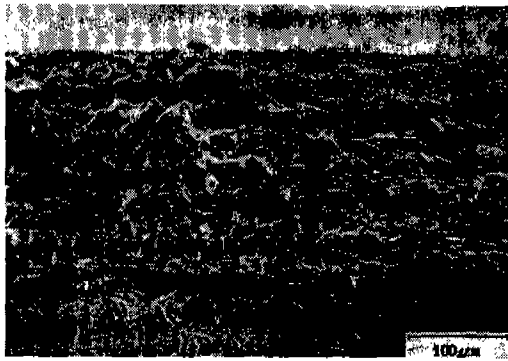
세라믹 코팅층의 마모실험을 위해 사용된 고온왕복동마모시험기(High frequency friction machine)의 주요부위 개략도는 Fig.4와 같다. 본 마



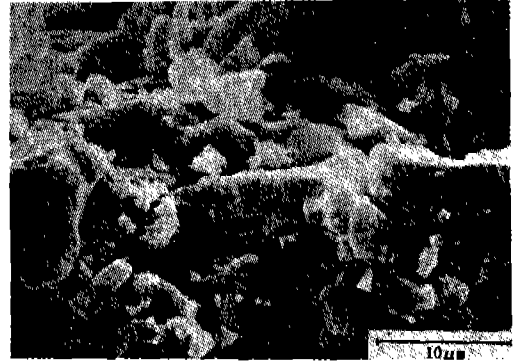
(a) 8wt% yttria-zirconia (TB)



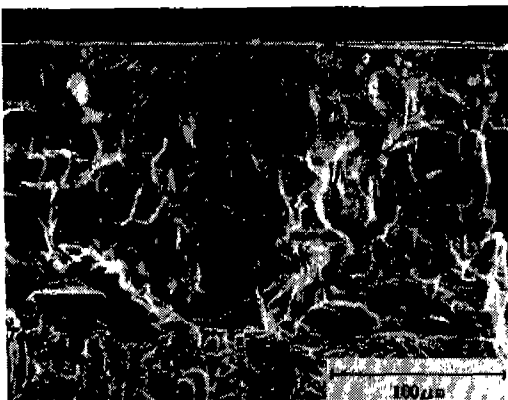
(a) 8% yttria-zirconia



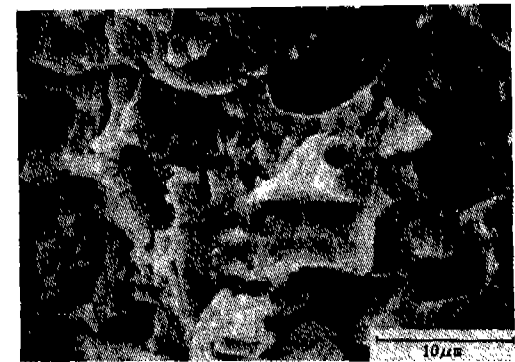
(b) alumina-zirconia (Al)



(b) CaO-zirconia (T3)

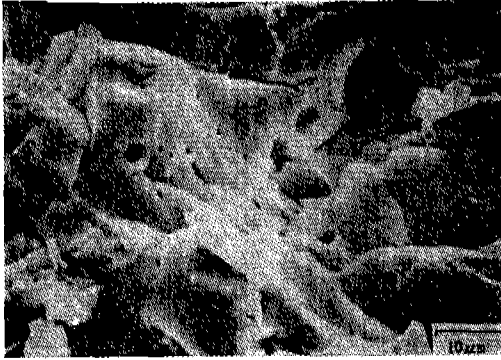


(c) Cr plating



(c) 20% yttria-zirconia

Fig.2 Crosssectional SEM micrographs of coating layers :



(d) alumina-zirconia

Fig.3 SEM micrographs of plasma sprayed coatings

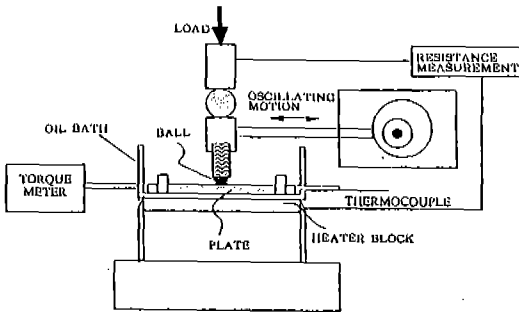


Fig.4 Schematic diagram of the high frequency friction and wear tester.

모시험기는 플레이트 시편의 윗면에 디스크 시편을 올려 놓은 후 디스크의 원주형 홈에 닿아 있는 편에 의해 하중이 전달되도록 설계되어 있으며 모터로부터 발생한 회전운동이 캠을 통하여 왕복운동으로 전환되고 이 캠과 연결되어 있는 디스크를 누르고 있는 편이 왕복운동을 함에 따라 편과 함께 움직이는 디스크가 상대시편인 플레이트 시편위를 15mm의 폭으로 왕복운동을 하게 되어 디스크와 플레이트 사이의 상대운동을 야기시키도록 되어 있다. 또한 고온 마모실험을 행할 수 있도록 플레이트 하부에 가열판(heater block)이 위치하고 있어 600°C 이내의 어떠한 온도로도 실험이 가능하도록 되어 있으며 제어 장치를 사용하여 왕복운동의 진동수도 조절이 가능하게 되어 있다. 마모실험시 시편의 접촉면에 발생하는 마찰력에 의해 시편 chamber를 밑에서 지지하는 flexure가 토오르크를 받으며 토오르크메타를 이용해 전압으로 측정되고 이 값이 PC로 전달된후 PC에서 마찰계수로 환산된다.

마모실험 조건으로는 각종 세라믹코팅 시편에 대해 200°C의 플레이트 시편의 온도하에 진동수와 하중 그리고 마찰거리(마찰시간)를 Table 4와 같이 고정하여 실험을 실시하였다. 플레이트의 온도를 200°C로 한 것은 연소실내 실린더 라이너의 실제온도를 고려한 것이다. 또한 본 실험에서는 열악한 윤활조건을 의미하는 건조마찰(dry contact) 상태에서 실험을 실시하여 가장 접촉조건이 열악한 경우를 시뮬레이션하였다.

Table 4. Wear test conditions

Applied load	80 N
Frequency	20 Hz
Temperature	200 °C
Test duration	90 min (108000 cycles)
Coating thickness	(disc) Plasma : 200 μm, Cr plating : 165 μm (plate) 200 μm * TB(Metco 204NS) : 400 μm
Environment	laboratory air
Humidity	35~50% (mostly around 35%)

90분간의 마모실험 시간중에 마찰접촉 진행에 따른 마모율의 변화를 보다 정확히 구하기 위해 1, 5, 15, 30, 45, 60분 경과시에 실험을 일시 중단시켜 플레이트와 디스크의 마모량을 측정하여 단계별 마모율을 구하였다. 마모량은 마모실험 전후의 시편의 무게를 측정하여 그 무게의 차이로써 구하였다. 무게측정은 시편에 압축공기를 분사하여 잔류마모입자를 제거한 후 측정정도가  $1 \times 10^{-5}$ g인 정밀저울을 이용하였다. 그러나 실제 실험의 경우 시편의 마모에 의한 시편의 무게감소를 측정하려 할 때 대부분의 디스크 시편의 마모량은 측정할 수가 없었는데 이는 실험이 진행될 때 상대 플레이트로 부터의 물질전이부착(material transfer)이 이루어져 오히려 디스크의 무게가 실험전보다도 증가되었기 때문이다. 따라서 모든 실험에 대해 공통적으로 구할 수 있는 플레이트의 마모량의 변화만을 기록하였다. 실험시 실시간에 PC에 기록 저장되는 마찰계수 값은 마모와의 상관관계 및 마찰특성 분석에 이용하였다.

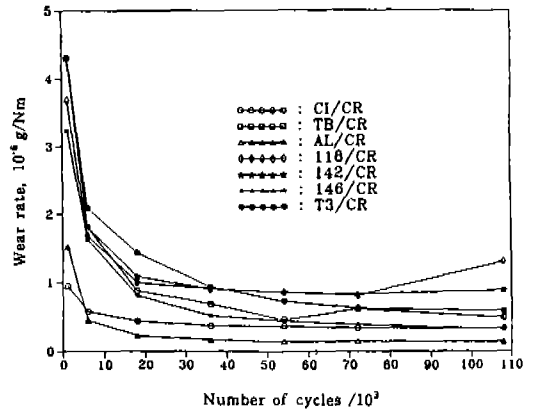
마모실험이 끝난 후 광학현미경과 SEM을 이용하여 마모면을 관찰하고 EDS(Energy Dispersive X-ray Analysis)로 마모면을 조성분석을 하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

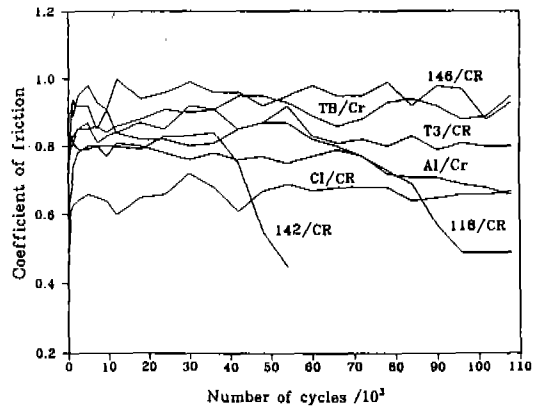
세라믹코팅이 마모에 미치는 영향을 외관적으로 보여주는 것이 작동조건에 대한 마모율의 변화이다.

Fig.5는 크롬도금 디스크와 마찰접촉한 각종 플레이트 시편들의 마모율과 마찰계수(coefficient of friction)를 접촉운동이 왕복회수의 증가에 대하여 살펴본 것이다. 즉 이 실험은 기존의 크롬도금된 피스톤링을 그대로 사용하고 실린더라이너에는 플라즈마용사 세라믹코팅을 적용하였을 때의 마모율과 마찰계수의 변화추이를 조사하고 이를 기존 시스템인 주철/크롬도금쌍과 비교하고자 한 실험이다.

초기마모율에 있어서는 알루미늄-지르코니아(Al)를 제외한 세라믹코팅들의 경우 주철에 비해 매우 높은 마모율을 보이거나 알루미늄-지르코



(a) and coefficient of friction



(b), vs. number of cycles for ceramic-coated plates slid by Cr-plated discs

Fig.5 Wear rate

니아는 비교적 낮은 마모율을 나타냈다. 접촉운동이 계속됨에 따라 알루미늄-지르코니아, 8%이트리아-지르코니아(TB)와 20%이트리아-지르코니아(146) 코팅의 경우 안정화된 마모율이 주철보다도 오히려 낮은 값을 가지게 된다. 특히 알루미늄-지르코니아는 접촉마찰 초기에 곧바로 주철보다도 낮은 마모율을 나타내고 있다. 한편 Metco사 분말 NS204인 8%이트리아-지르코니아(TB)와 거의 같은 화학조성을 가진 Amdry사의 분말 Amdry142의 내마모성이 매우 나쁘다는 사실인데 두 코팅층을 분석해본 결과 '142'의 코팅치밀도, 미세경도가 'TB' 코팅보다 크게 나쁜것으로 밝혀졌으며 이것이 주로 영향을

미쳤으리라 짐작할 수 있다. 한편 같은 Amdry사 분말 20%이트리아-지르코니아를 사용했지만 본드코팅된 '146'이 본드코팅 없는 'T3'보다 내마모성이 월등히 우수했다. 이 경우에는 본드코팅의 존재유무와 함께 두 용사업체의 용사조건의 차이가 영향을 미쳤음을 알 수 있다.

Fig.6은 마찰접촉이 진행됨에 따른 플레이트와 디스크시편 마모면의 거칠기 변화를 살펴본 것이다. 플레이트의 경우 알루미늄-지르코니아를 제외하고는 접촉시작시에 거칠기가 약간 감소하여 표면이 어느정도 길들여지는 단계를 거치는 것으로 생각되나 코팅층의 미세구조가 앞에서

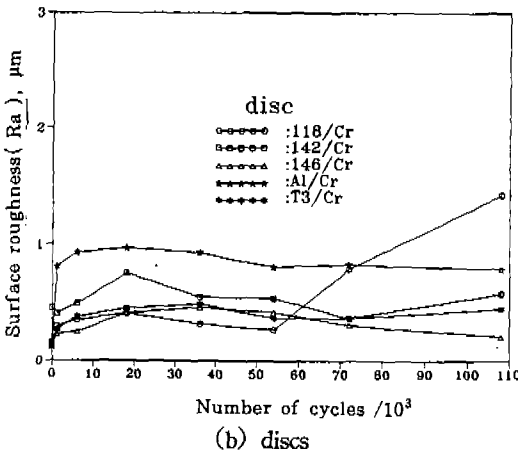
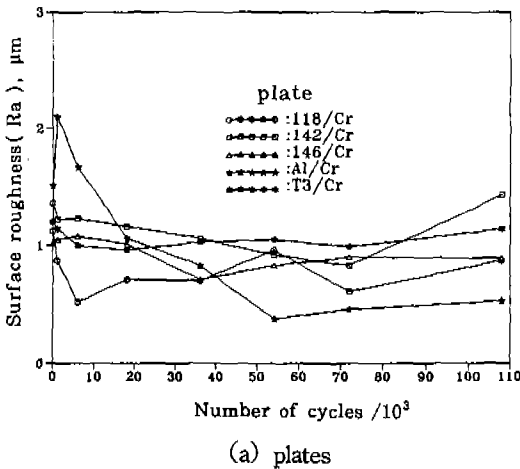


Fig.6 Variation of surface roughness of worn surface in the wear process of ceramic-coated plates/Cr plated disc pairs.

살펴본바와 같이 코팅입자가 라멜라 입자에 기둥구조를 하고 있기 때문에 접촉면의 마모입자가 라멜라 입자단위로 떨어져 나오므로 접촉이 진행되어 안정된 저마모율의 단계에 이르러도 표면거칠기는 크게 낮아지지 않는다. 그러나 알루미늄-지르코니아 코팅은 등방성 구조이므로 일반 재료와 비슷한 마모표면의 변화추이를 보이게 되어 표면거칠기가 크게 개선되고 있어 이것이 이 코팅의 저마모율 및 저마찰계수에 영향을 미쳤음을 짐작할 수 있다. 이 코팅의 저마모율 및 저마찰계수에 영향을 미쳤음을 짐작할 수 있다. 크롬도금 디스크시편의 표면거칠기의 변화를 살펴본 것이 Fig.6 (b)인데 실험후의 표면거칠기가 실험전에 비해 거칠어지기는 하나 심하게 마모된 '118'코팅을 제외하고는 실험초기에 결정된 초기거칠기가 실험이 계속 진행되어도 유지되고 있다. 여기에서 거칠기의 증가는 크롬도금층의 마모에 의한 것이 아니고 상대표면의 물질이 크롬층 위로 옮겨와 형성된 전이부착층(transferred layer)에 기인하는 것으로 생각된다. 전이부착층에 대한 분석은 Fig.10~Fig.14에 나타내었다. 주목할 것은 앞에도 언급했듯이 디스크 시편은 실험진행시 플레이트로 부터의 전이부착 현상이 현저하기 때문에 마모에 의한 무게감소가 측정될 수 없고 오히려 무게가 증가되는 경향이 있었다.

이해를 돕기 위해 정상상태의 마모율과 마모에 의한 재료의 총손실량을 정리하면 Fig.7과 같다. 즉 주철보다 우수한 내마모성을 보이는 세라믹 코팅은 알루미늄-지르코니아, 8%이트리아-지르코니아(TB; Metco사 분말)와 20%이트리아-지르코니아이며 전체 마모손실(Fig.7(b))을 보면 알루미늄-지르코니아의 마모특성이 월등히 우수함을 보이나 'TB'의 경우 마모량은 주철을 약간 상회하고 있음을 알 수 있다.

피스톤링/실린더라이너계에서 발생하는 마찰손실은 엔진부위에서 발생하는 전체 마찰손실의 약 30~40%에 달하므로<sup>10)</sup> 마찰을 감소시키는 것도 매우 중요하다. 따라서 위의 세라믹코팅들의 크롬에 대한 마찰계수를 조사하여 주철/크롬도금 접촉과 비교한 것이 Fig.5(b)이다. 세라믹코팅중에서는 알루미늄-지르코니아의 마찰계수가 역



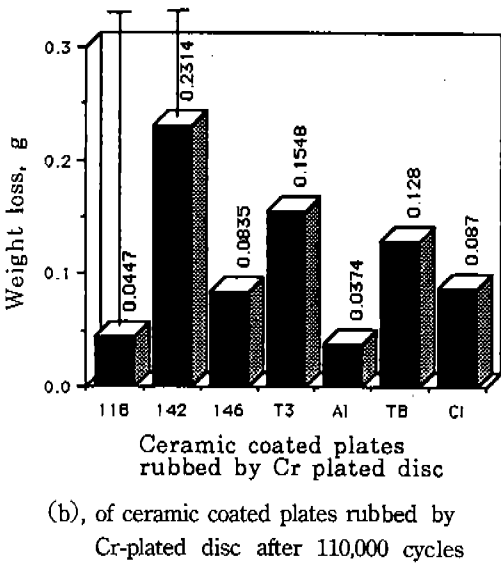
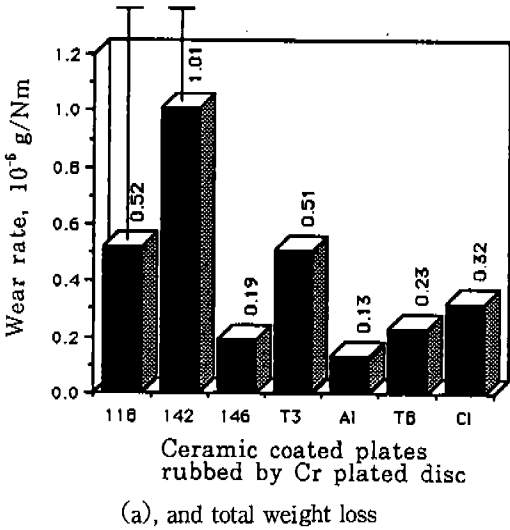


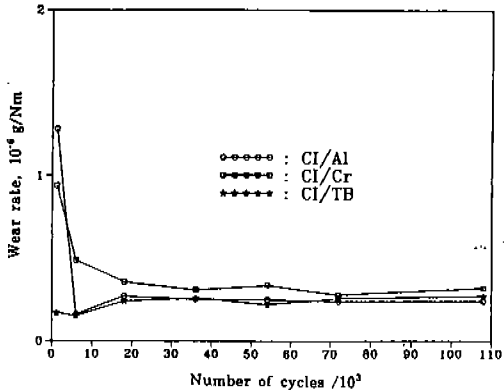
Fig.7 Steady-state wear rate

시 가장 낮게 나타났다. 마모율이 매우 높은 코팅들인 '118', '142'의 마찰계수 값이 과다마모가 발생된 시간대에 낮게 나타나는 경향을 보이는 것은 과다하게 생성된 마모입자들이 마모면 사이에 끼어 양 접촉면간의 응착(adhesion)을 감소시키며 일종의 구름베어링의 역할을 하거나 부분적으로 연삭제(polishing agent)로 작용하는 마모면을 폴리싱하기 때문인 것으로 생각된다.

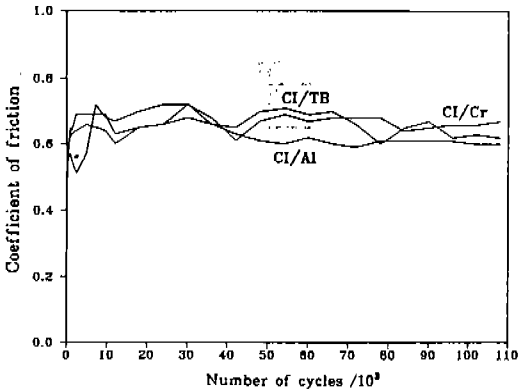
주철과 크롬도금층간의 접촉이 전 기간에 걸쳐 가장 낮은 마찰계수를 보이고 있으나 알루미늄-지르코니아의 경우 점차 그 값이 감소하여 주철/크롬도금과 비슷한 범위의 마찰계수값을 보이고 있다. 그러나 내마모성이 우수한 코팅으로 판명된 8%이트리아-지르코니아(TB)와 20%이트리아-지르코니아(146)의 경우 마찰계수값이 매우 높았다.

지금까지 열거된 실험에서는 플레이트에 세라믹 코팅을 하여 크롬도금 디스크와 마찰접촉시켜 마모정도를 조사하였다. 이와 비교하기 위해 앞의 마찰접촉쌍(friction pair)과 반대되는 조합으로 시편을 제조하여 실험을 실시하였다. 즉 코팅하지 않은 주철 플레이트와 앞의 실험결과 가장 마모특성이 우수한 것으로 판명된 알루미늄-지르코니아(AI)와 내열성과 내부식성이 20%이트리아-지르코니아(146)보다 우수한 8%이트리아-지르코니아(TB)를 디스크에 코팅하여 마찰접촉 실험을 하였다. 이는 기존 실린더라이더 재질인 주철 플레이트와 우수 세라믹이 용사코팅된 피스톤링간의 마찰접촉시의 마찰 마모거동을 조사하여 기존 시스템인 주철/크롬도금쌍과 비교한 것이다. Fig.8은 이 경우에 대한 마모율과 마찰계수의 변화를 나타낸 것이다. 이 경우 역시 알루미늄-지르코니아(AI)와 8%이트리아-지르코니아(TB)가 주철과의 마찰접촉보다 낮은 마모율을 보이며 마찰계수 또한 앞의 경우에서 공통적으로 가장 우수했던 알루미늄-지르코니아(AI)가 0.6정도로 가장 낮았으며 8%이트리아-지르코니아(TB)는 CI/Cr쌍과 거의 비슷하였다. 따라서 알루미늄-지르코니아와 8%이트리아-지르코니아는 상대재료가 주철재이던 크롬도금이던지에 상관없이 우수한 내마모 특성을 발휘하며 특히 알루미늄-지르코니아는 마찰특성 또한 우수함을 알 수 있다.

세라믹코팅의 마모기구를 파악하기 위해서는 기본적으로 마모면의 직접적 관찰이 요구된다. Fig.9는 마모실험전의 시편으로서 용사후의 거친 표면을 Table 3에 보인 범위의 거칠기를 가지게 하기 위해 연삭시켰을 때의 실제 실험시편의 표면의 모습이다. 연삭에 의한 미끄럼자국(fsliding



(a), and coefficient of friction



(b) vs. number of cycles for cast iron plate specimens slid by various ceramic-coated discs.

Fig.8 Wear rate

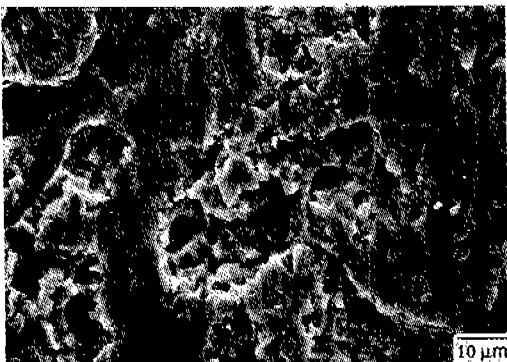
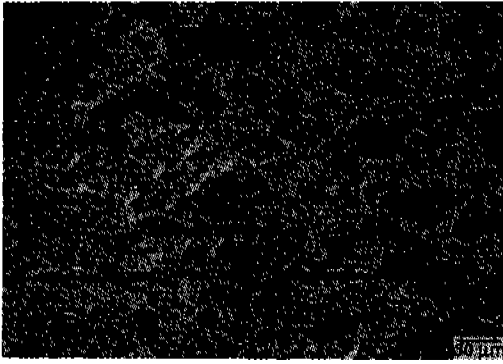


Fig.9 Micrograph of an as ground surface of 'TB' coating.

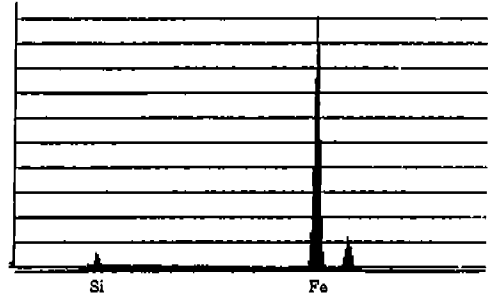
marks)이 선명하며 소성변형된 표면과 미세한 크기의 입자가 형성되어 골짜기에 산재되어 있는것이 보이는데 이는 연삭작용에 의해 column 방향으로 균열이 퍼진 코팅층의 표면부위가 접촉응력에 의해 파단되어 입자를 형성한 것으로 생각된다.

마모표면의 관찰시 지적해야 할 사항은 디스크의 전체 접촉표면이 고르게 플레이트와 접촉되지 않는다는 것이다. 즉, 디스크의 가장자리쪽으로 갈수록 마모흔적이 크게 남으며 디스크 정중앙에는 대부분의 실험에서 갈수록 마모흔적이 크게 남으며 디스크 정중앙에는 대부분의 실험에서 마모흔적이 거의 남지 않았다. 따라서 각 시편을 대표할 수 있는 마모표면의 선택이 용이치 않으므로 디스크의 경우 마모흔적이 중간정도 남은 부위를 선택하여 조사했다.

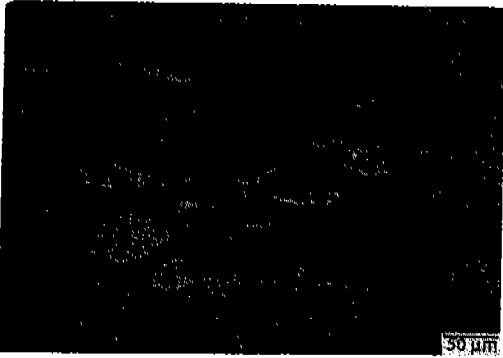
우선 크롬도금된 디스크와 주철 플레이트간의 마모실험에 의한 마모면은 Fig.10과 같이 형성되었다. 마모면에는 비교적 매끈한 면을 가진 어두운색의 층이 산재해 있는 것이 관찰되었다. 이 층을 EDS(Energy dispersive X-ray Analysis)로 조사한 결과는 Fig.11(a)와 같이 주철의 성분외에는 크롬성분이 검출되지 않아 상대표면인 크롬도금층으로 부터의 물질전이부착의 흔적은 찾아 볼 수 없으므로 주철 자체의 소성유동(plastic flow)과 이 소성유동층이 상대 디스크에 의해 폴리형(polishing)되어 매끄러운 면이 형성된 것으로 보인다. 이러한 주철플레이트 마모면의 형상은 주철재와 알루미늄-지르코니아(Al)나 8% 이트리아-지르코니아(TB) 코팅된 디스크간의 접촉 경우에도 거의 비슷하게 관측되었다. Fig.10 (b)는 크롬도금 디스크 표면 가장자리부분의 SEM사진으로서 표면에 광범위하게 층이 형성되어 있는 것을 알 수 있으며 이에 대한 EDS분석은 Fig.11 (b)와 같아, 움직이는 시편인 디스크로의 플레이트 재료의 전이부착은 매우 활발함이 조사되었다. Fig.11 (b)에서 무게 비율로 본 성분비를 보면 크롬성분이 10%정도 검출되고 있어 전이부착시에 부착막과 크롬층간의 확산/용융(diffusion/fusion)현상도 일부 개제되어 단순히 주철성분만으로 전이막이 형성된 것이 아님을



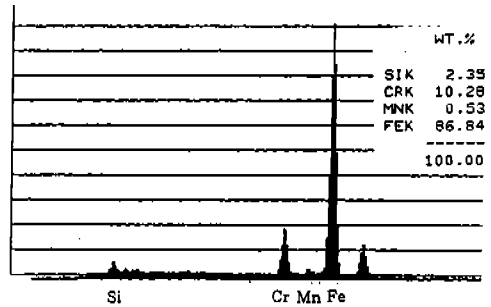
(a) cast iron plates



(a) cast iron plate



(b) Cr-plated disc



(b) Cr-plated disc

Fig.11 EDS analysis of the smooth dark layer in Fig.10.

Fig.10. SEM micrographs of worn surfaces of

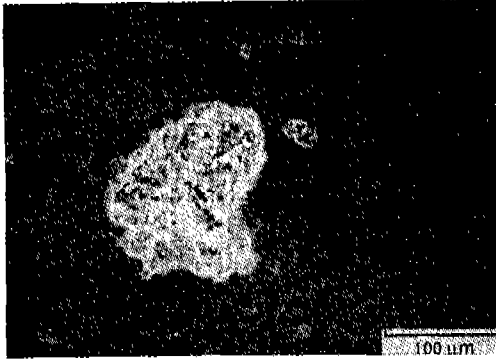
침착할 수 있다. 이 부착막의 두께는 주사현미경내에서 시편을 시료여 코팅 단면을 조사한 결과 5µm 이하로 측정되었다.

Fig.12와 Fig.13은 각각 크롬도금 디스크와 알루미늄-지르코니아(Al) 및 8%이트리아-지르코니아(TB)사이의 마모실험에 의한 마모면을 보여주고 있다. 알루미늄-지르코니아가 코팅된 플레이트의 마모면에는 다른 코팅에 비해 가시적으로 검고 매끈한 층이 매우 넓게 분포하는데 이것에 의해 표면거칠기가 낮게 측정되었으며 또한 안정된 마찰계수와 저마모율에 영향을 미치고 있다고 생각된다.

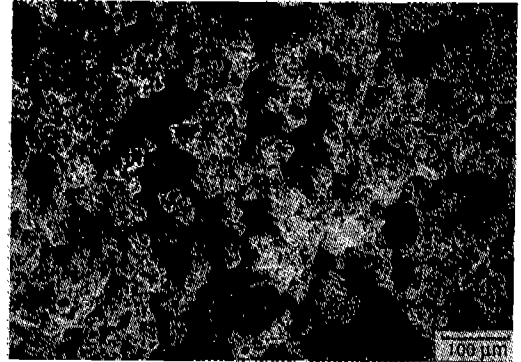
그 성분을 EDS로 분석한 것이 Fig.4(a)인데 약간의 크롬성분이 검출되어 크롬이 플레이트로 일부 전이부착되었음을 알 수 있고 매끄러운층

에서 양쪽 성분이 모두 검출되는 것으로 보아 코팅층과 전이부착된 크롬간에 확산/용융에 의해 기계적 혼합(mechanical mixing)이 일어났을 가능성이 매우 높다.

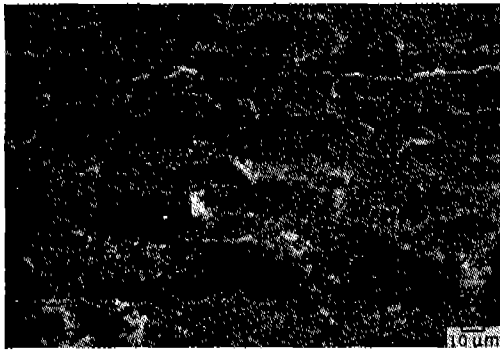
이에 반하여 8%이트리아-지르코니아(TB) 코팅된 플레이트의 경우에는 검고 매끈한 층에 대한 EDS분석 결과가 Fig.5 (b)와 비슷하여 크롬성분을 검출할 수 없어 자체 성분의 소성유동에 의해 형성된 층임이 확인되었다. 마모율이 비교적 높았던 20%이트리아-지르코니아(T3) 코팅의 마모면에도 검고 매끈한 층이 넓게 분포하는데 이는 SEM에서 고배율(3020배)로 관찰한 것이 Fig. 15(a)와 같으며 그 EDS 결과가 Fig.15 (b)로서 역시 코팅표면 자체의 소성유동층이며 접촉부위에 끼인 미세 마모입자와 상대 디스크에 의한 부분적 폴리싱에 의해 매끄러워진 표면이 관찰된다. 이와 같은 현상은 본고에서 모두 다루지는



(a) alumina-zirconia(Al) coated plate



(a) 8% yttria-zirconia(TB) coated plate



(b) Cr-plated disc



(b) Cr plated disc

Fig.12 SEM micrographs of the worn surface of alumina-zirconia coated plate/Cr-plated disc pair.

Fig.13 SEM micrographs of the worn surface of 8%yttria-zirconia(TB) coated plate/Cr-plated disc pair.

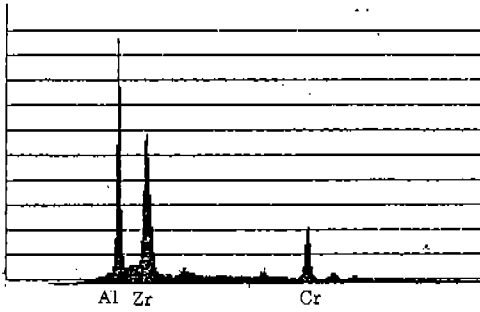
않았지만 다른 지르코니아계 코팅에서도 공통적으로 발견되었다.

따라서 알루미늄-지르코니아 코팅에는 전이부착막이 존재하고 8%이트리아-지르코니아(TB) 등 지르코니아계 코팅에는 자체성분만의 소성 유동이 활발한데 여기에는 앞에 설명한 두 코팅간의 미세구조의 차이가 영향을 미칠것으로 추측되나 이에 대한 자세한 연구가 필요하다.

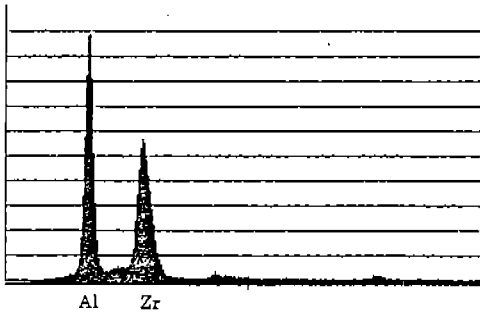
한편 두 코팅류 사이의 마모율의 차이는 겉고 매끄러운 층이 마모되는 정도에 의해 주로 결정될 것이므로 전이부착막의 존재(알루미늄-지르코니아 코팅)와 자체성분만의 소성유동층(이트리아-지르코니아계)의 존재의 차이가 마모율에

영향을 미친 것으로 해석할 때, 지속적인 접촉에 의한 전이부착막의 부분적 또는 전체적 탈착이 소성유동층의 탈착보다 어렵다는 결론에 도달한다.

Fig.12 (b)의 디스크 마모면을 보면 소성유동한 겉고 매끄러운 층이 산재한 것이 관찰되며 이의 EDS 분석결과인 Fig.14 (b)에 의하면 알루미늄과 지르코니아만으로 구성되어 있음을 보여 크롬도 금층위에 상대표면으로 부터의 전이부착이 매우 활발함을 알 수 있다. 디스크로의 전이부착 현상은 지르코니아계 코팅에서도 종류에 따라 정도의 차이는 있으나 공통적으로 발생하고 있음이 확인되었다.



(a) alumina-zirconia coated plate

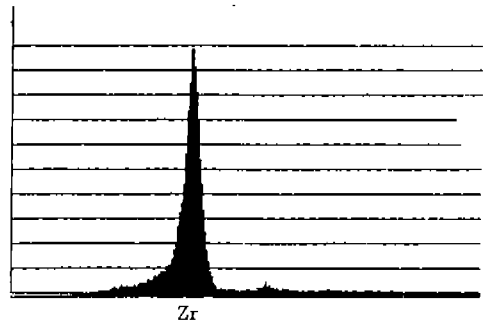


(b) Cr plated disc

Fig.14 EDS analysis of the smooth dark layer in Fig.12.



(a), and its EDS result



(b).

Fig.15 SEM micrograph of a smooth dark layer of 20%yttria-zirconia(T3)

#### 4. 결 론

본 연구는 이미 피스톤크라운과 같이 엔진내의 접촉운동이 없는 부위에 내열, 내부식성능 향상 목표로 일부 적용이 되고 있는 부분안정화 지르코니아의 내마모성능 규명과 이에 따른 활용범위 확대가능성을 제시하였고 알루미늄-지르코니아의 엔진내 요소 적용의 적합성을 보여 주었다.

기계요소중 내연기관 엔진내의 마찰접촉운동 부위인 실린더라이너/피스톤링에 지르코니아에 이트리아등을 첨가한 분말의 플라즈마 용사코팅의 적용가능성을 조사하기 위해 일련의 마찰 마모실험을 통해 피스톤링/실린더라이너 접촉을 고온하의 왕복동 디스크/플레이트 접촉으로 시뮬레이션한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 1) 피스톤링/실린더라이너의 내마모성을 위한 최적코팅은 알루미늄-지르코니아와 8% 이트리아-지르코니아(TB), 20% 이트리아-지르코니아(146)이며 특히 알루미늄-지르코니아는 높은 내마모성과 아울러 마찰특성도 매우 우수하여 주철이나 피스톤링에 코팅을 할 경우, 기존의 주철/크롬도금 피스톤링 마찰접촉보다 두 요소 모두 마찰 마모특성이 향상된다.
- 2) 20% 이트리아-지르코니아(146)와 8% 이트리아-지르코니아(TB)는 내마모성은 우수하나 마찰특성이 좋지 않으며 20% 이트리아-지르코니아(146)는 내열성이 뒤떨어져 엔진에의 적용에는 내열성이 매우 좋은 8% 이트리아-지르코니아가 더 적합하다.
- 3) 코팅 두께는 200µm 정도면 충분함이 확인

되었다.

#### 4) 플라즈마 용사코팅된 세라믹의 주된 마모 기구로는

- (1) 지르코니아계 코팅층 마모면에는 소성 유동과 접촉부위에 끼인 미세 마모입자와 상대 디스크에 의한 부분적 폴리형에 의해 지엽적으로 검고 매끄러운 표면층이 형성되고 이것이 계속된 접촉에 의해 떨어져 나가거나(마모되거나) 디스크로 전이된다.
- (2) 알루미늄-지르코니아 코팅은 상대표면으로 부터의 물질전이에 의한 부착막이 넓게 발생하며 코팅과 부착막간의 기계적 혼합으로 박막층이 형성되며 이것의 부분적 또는 전체적 탈착에 의해 마모가 진행되고 이와 아울러 상대 디스크로의 코팅층 전이도 진행된다.
- (3) 전이부착막의 부분적 또는 전체적 탈착이 소성유동층의 탈착보다 어려워 전이부착막을 가진 알루미늄-지르코니아의 마모율이 가장 낮게 나타난다.
- 5) 정상적인 코팅층들은 접촉초기에 마모율이 급격히 감소하여 마찰접촉이 진행됨에 따라 저마모율 상태에 도달한다.
- 6) 같은 조성의 코팅층도 분말 제조회사별, 코팅조건에 따라 다른 마모, 마찰 특성을 보이므로 실제 활용을 위해서는 이의 제어 인자 규명 등의 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

## 후 기

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업 연구결과와 일부임을 밝힙니다.

## 참 고 문 헌

1. W. Bryzik and R. Kamo, "TACOM/Cummins Adiabatic Engine Program," SAE Paper 830314, 1983.
2. Jm. Guillemot, P. Dehaut and M. Ducos, "Diesel engine combustion chamber insulation by ceramic plasma spraying : Adv. thermal spraying," Proc. Int'l Thermal Spraying Conf. 11th, 1986, pp. 513-521.
3. Thermal barrier coatings for reciprocal engines, Newsletter, Surface Architecture, Vol.2, No.3SP, AN APS-Materials Publication.
4. L. M. Sheppard, "Reliable ceramics for heat engines," Advanced Materials and Processes, Oct. 1986, pp.54-66.
5. S. MacAdam and A. Levy, "The behavior of ceramic thermal barrier coatings on diesel engine combustion zone components," Surface and Coatings Technology, Vol.30, 1987, pp.51-61
6. A. Levy, "The performance of ceramic coatings on diesel engine combustion zone components," ASM Thermal Spray Conf., 1988, pp.1-10
7. H. S. Ahn and O.K. Kwon, "Wear behaviour of plasma-sprayed partially stabilized zirconia on a steel substrate," In press for Wear, 1992.
8. P. D. Harmsworth, R. Stevens, "Microstructure of zirconiayttria plasma-sprayed, thermal barrier coatings," J. Mater. Sci, Vol.27, 1992, pp.616-624.
9. Masaaki Sugiyama and Hiroshi Kubo, "Microstructure of the cubic and tetragonal phase in a  $ZrO_2-Y_2O_3$  ceramic system," Advances in Ceramics, Vol.24B 00.965-973.
10. R. T. Dann, "Auto engines : Goodbye to conventional design," Machine Design, January 1984, pp.62-71.