

## 플라즈마 용사된 부분안정화 지르코니아 코팅의 상온 마모거동에 미치는 열처리온도 및 분위기의 영향

김장엽 · 임대순

고려대학교 재료공학과

(1994년 5월 24일 접수)

### The Effects of the Annealing Temperature and Environments on Room Temperature Wear Behavior of Plasma-Sprayed Partially Stabilized Zirconia Coatings

Jang-Yup Kim and Dae-Soon Lim

Department of Material Science and Engineering Korea University

(Received May 24, 1994)

#### 요 약

플라즈마 용사된 3 mol% 이트리아를 포함하는 지르코니아 코팅을 상온에서 800°C 까지 수분의 함량을 조절한 여러 분위기에서 열처리한 후 상온에서 마모 실험을 하여 코팅의 마모거동을 조사하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 마찰계수값은 0.2에서 0.3 정도로, 마모량은  $3 \times 10^{-4}$  g에서  $18 \times 10^{-4}$  g으로 증가하였다. 마모후의 표면상태는 열처리 온도가 달라짐에 따라 변함을 보여주었는데, 이러한 상온 마모거동은 마모면의 monoclinic/tetragonal(m/t) 비의 변화에 의해 변하고 있음을 알 수 있었다. 실험실, 수분분위기에서 열처리한 시편의 m/t비는 200°C 에서 최대값을 나타냈으며 이보다 높은 온도에서 열처리 함에 따라 감소하였다. 알곤 분위기의 경우에는 최대값을 보이지 않고 열처리 온도가 증가함에 따라 m/t비가 감소함을 보였고, 각 열처리 온도에서 m/t비값은 수분이 최대로 포함된 분위기에서 최대를 보였으며, 코팅층의 인성값 변화는 m/t비와는 반대되는 경향을 보였다. 상온마모 실험결과는 가열되고 냉각됨에 따라 변태되는 monoclinic과 tetragonal상의 양에 차이가 생겨 코팅 내부에 잔유응력이 발생되고, 이 잔유응력이 코팅의 마모거동에 좋지 않은 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The sliding wear behavior of the plasma-sprayed zirconia containing 3 mol% yttria was investigated after the annealing at room temperature to 800°C in various concentrations of humid atmosphere as laboratory, humid, dry argon atmosphere. Both of the friction coefficient and the wear loss increased with increasing temperature up to 800°C. Surface morphology of the worn samples changed with annealing temperature. The change of monoclinic/tetragonal (m/t) x-ray peak intensity ratio effected the wear behavior. The m/t ratio had maximum value at 200°C and decreased with increased temperature in laboratory and humid atmosphere. In argon atmosphere the m/t ratio had no maximum value and decreased with increasing temperature. At all the annealing temperature humid atmosphere had more the m/t ratio value than any other atmosphere. The change of toughness was showed the inversed result of m/t ratio change. The results indicated that the residual stress which was induced by the different amount of phase transformation takes a detrimental role in wear behavior.

#### 1. 서 론

지르코니아는 열팽창 계수가 금속과 비슷하며, 내마모성이 우수하고 열전도도가 낮아 열차단용 코팅재나

내마모성 코팅재로 사용되고 있거나 응용이 고려되고 있다<sup>1-3)</sup>.

지르코니아는 우수한 특성을 갖고 있음에도 불구하고 온도변화에 따라 상변태가 일어나 부품에의 응용에 문

제가 되고 있다. 고온에서 내마모용 부품으로 응용을 하기 위해서는 온도변화가 기계적 특성에 미치는 영향 외에도 마모거동의 이해가 필요하다. 이러한 이유에서 지르코니아계 세라믹스의 고온에서의 마모에 대한 연구가 이루어졌다. 김등의 연구결과에 의하면<sup>4)</sup> 고온마모 거동은 실험온도를 증가시키기에 따라 다른 거동을 나타내는데 온도에 따라 변하는 표면의 수분함량과 관계될 수 있음을 보였다.

여러 연구자들의 발표 결과에 의하면 200~300°C 영역의 온도에서 분위기중 수분의 존재로 인한 지르코니아의 저온 열화 현상인 tetragonal(t)→monoclinic(m)으로의 변태가 최대값을 나타냈다<sup>5,6)</sup>. 위의 온도 범위에서 지르코니아의 굽힘강도, 밀도 등의 기계적 특성이 최소값을 보이는 것도 저온 열화에 의한 t→m으로의 변화 때문으로 연구되었다<sup>7,8)</sup>. 그러나 고온에서의 마모거동은 이와같은 수분의 영향이외에도 상변태, 소성변형 등과 같은 재료성질 등이 상호작용을 일으켜 영향을 끼치기 때문에 어느 변수가 지배적으로 작용하는지를 이해하기 힘들다. 따라서 이들 각각의 변수조절에 의한 마모거동에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 열처리 효과 및 실험중의 수분분위기가 지르코니아의 상온 마모에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용한 분말은 3 mol% 이트리아를 포함하는 지르코니아 분말(Tosho사 Z3Y)을 사용하였다. 용사시 분말의 흐름을 좋게 하기 위해서는 분말의 형태가 구형이어야 하므로 spray drying법에 의해 제조된 평균 입경이 약 40 μm인 분말을 사용하여 코팅을 행하였다. 코팅을 행하기 위한 기관으로는 열 엔진의 실린더 라이너로 사용되는 주철을 사용하였으며 지름이 10 mm disc와 가로 30 mm, 세로 20 mm, 두께 6 mm인 plate를 사용하였다. 코팅과 기관과의 결합력을 증가시키기 위하여 Ni-Cr-Al-Co-Y계 본드 코팅(Metco사 461)을 행하였다.

상온, 200, 400, 600, 800°C 의 온도에서 실험실 분위기 (5.1% humidity), 수증기를 붙여 넣은 상태에서의 분위기 (31.3% humidity), 가스내의 수분 제거를 위해 NaOH와 실리카겔을 통과시킨 알곤 분위기에서 1시간 동안 disc 시편과 plate 시편을 열처리하였다. 각 분위기는 존재하는 수분의 양이 변화하며 각 습도는 열역학적 데이터에 의해 계산되었다.

Disc-on-plate 형태의 마모시험기를 사용하여 실험실 분위기에서 열처리한 disc와 plate 시편에 대해 마모시험을 행하였고<sup>9)</sup>, 분위기 변화에 의한 상변태의 차이가 마모거동에 미치는 영향을 조사하기 위해 200°C, 각 분위기에서 열처리한 시편을 마모실험을 하였다. 마모 실험시 하중은 모든 실험에서 25 N으로 고정하였으며 0.03 mm/sec의 왕복 속도, 왕복 거리 10 mm, 작동 시간 1 시간으로 마모 실험을 행하였다.

플라즈마 용사 코팅의 열처리 전과 후의 미세 구조의 변화를 살펴보기 위하여 상온, 200, 400, 600, 800°C 에서 1시간 열처리된 시편들을 X선 회절기를 사용하여 30 KV, 30 mA, CuKα=1.5418 Å의 조건으로 2θ=27~33° 영역을 0.01°/sec의 step mode로 monoclinic (111), (11 $\bar{1}$ ) 면과 tetragonal (111) 면의 피크를 조사하였다. SEM으로 마모된 표면을 관찰하였고 Vickers 미세 경도기를 사용하여 얻은 데이터를 Charis & Evans식으로 계산하여 인성을 측정하였다<sup>9)</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

열처리 온도 변화에 의한 평균마찰계수값의 변화를 Fig.1에 나타냈다. 상온에서 0.2 정도의 마찰계수값은 200°C 온도 이후에 조금 증가하다 800°C에서는 약 0.3의 값을 보였다. Fig.2는 열처리 온도와 마모량의 관계를 보이고 있다. 열처리 온도의 증가에 따라 마모량이 증가하고 있음을 보였다.

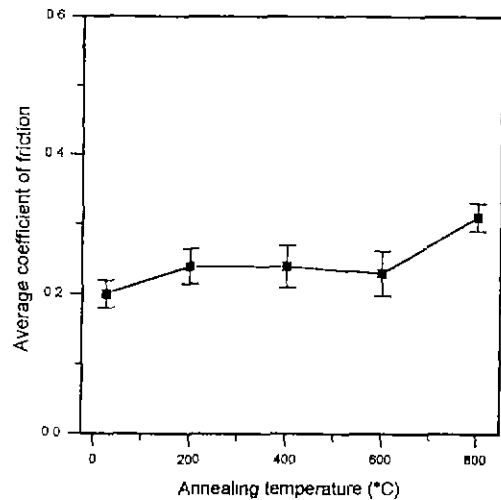


Fig. 1. The changes of average coefficient of friction at various temperature in laboratory atmosphere.

열처리후 마모실험한 시편의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타냈다. 열처리 온도에 따라 마모후의 재료손상부위가

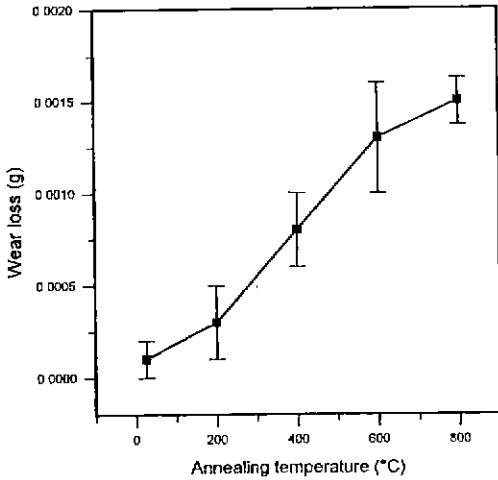


Fig. 2. The changes of wear loss at various annealing temperature in laboratory atmosphere.

서로 다른 형태를 보임을 알 수 있다. 상온마모면에서 보다는 200°C 에서 열처리한 시편의 마모면에 균열이 많이 존재함을 보여주며 그 이상의 온도에서 열처리한 시편의 경우 마모면에 마모입자들이 많이 존재하나 균열은 200°C 에서 보다 감소함을 보여주었다.

열처리 온도 변화에 따른 상변태를 알아보기 위하여 XRD로 monoclinic (111), (11 $\bar{1}$ )과 tetragonal (111) 면의 peak intensity를 얻어 Garvie<sup>10</sup> 등이 제안한 식에 의해 monoclinic(m)과 tetragonal(t)의 intensity비(m/t)를 계산 하였고, 같은 시편의 인성값을 측정하여 Fig. 4에 나타 내었다. 코팅층의 파단면에 압자를 압입하여 인성을 측정하였기 때문에 균열의 진전이 층간경계선을 따라 쉽게 전달되어 일반적인 지르코니아에서의 인성값보다 현저 하게 낮은 값을 보인 것으로 생각된다. 인성값의 역수의 변화와 m/t비의 변화와는 일치하고 있음을 알 수 있다. m/t비를 살펴보면 상온보다 200°C 에서 열처리한 시편의 경우 m/t비는 증가하였고 같은 온도영역에서 인성값은 감소함을 나타냈다 200°C 보다 높은 온도 영역에서는 m/t비가 감소하며 인성값의 경우에는 m/t비와는 달리

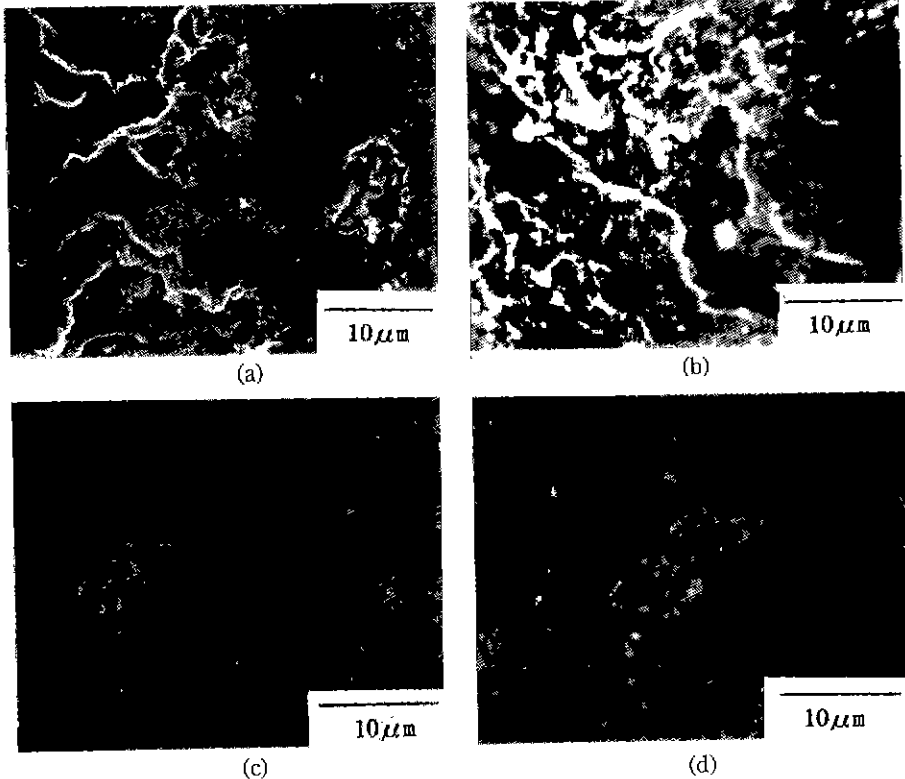


Fig. 3. SEM micrographs of worn disc surface at various annealing temperature (a) room temperature (b) 200°C (c) 400°C (d) 800°C in laboratory atmosphere.

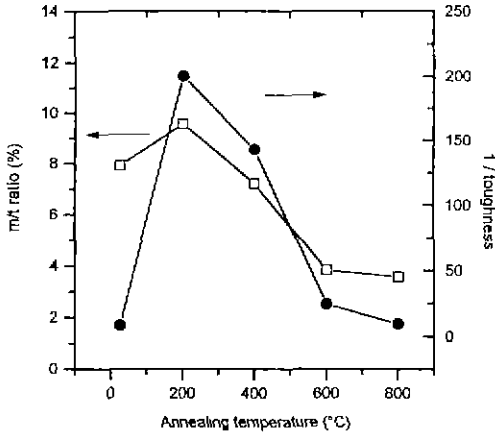


Fig. 4. The changes of m/t intensity ratio and 1/toughness at various annealing temperature in laboratory atmosphere.

증가함을 보였다. 상온에서 200°C 까지의 온도에서의 m/t비의 증가는 Y-TZP의 저온 열화에 의한 monoclinic상의 증가가 그 이유로 생각되며 같은 온도영역에서 인성값이 감소하는 것은 코팅층의 저온 열화로 인해 변태된 monoclinic상에 의해 균열이 발생할 확률이 높아지기 때문으로 고려된다. 200°C 이상의 높은 온도에서 m/t비의 감소는 2~3 mol%의 이트리아를 포함하는 부분안정화 지르코니아의 경우에 가열시에는 200°C 이상의 온도에서 m→t로의 변태가 쉽게 일어나지만 냉각시에는 monoclinic-tetragonal간의 자유에너지 차이가 작고, 두 상간의 평형온도차가 작기 때문에 t→m으로의 변태가 억제된다는 다른 연구자들의 설명과 같이<sup>11)</sup> 초기 열처리 온도가 높을수록 가열과 냉각중에 변태되는 두 상의 양 차이가 커지므로 코팅내에 존재하는 monoclinic상의 양이 적어지는 것으로 생각된다. 같은 온도 영역에서의 인성값의 증가경향은 코팅 내부에의 t→m으로의 변태가 억제되어 코팅 내부에 잔유응력을 발생시키<sup>12)</sup> 이러한 잔유응력에 의해 인성값의 증가를 가져온 것으로 생각된다.

Fig. 5은 인성값과 마모량의 관계를 보여준다 인성값과 마모량은 상온에서 200°C 온도 영역에서는 인성값의 감소에 따라 마모량이 증가함을 보여준다. 상온에서 200°C로 열처리 온도가 증가함에 따라 인성값이 감소하여도 마모량이 증가하는 것은 Y-PSZ의 저온열화에 의한 t→m으로의 변태가 촉진되어 변태된 상에 의해 증강 결합력이 감소되기 때문으로 고려된다. 그 이상의 온도 범위에서는 인성값이 증가하여도 마모량이 증가하고 있음을 보이고 있다. 200°C 보다 높은 온도에서의 인성값과

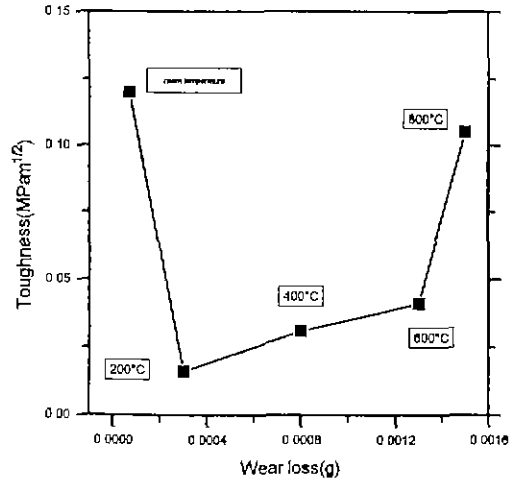


Fig. 5. The wear loss change with toughness changing at various annealing temperature in laboratory atmosphere.

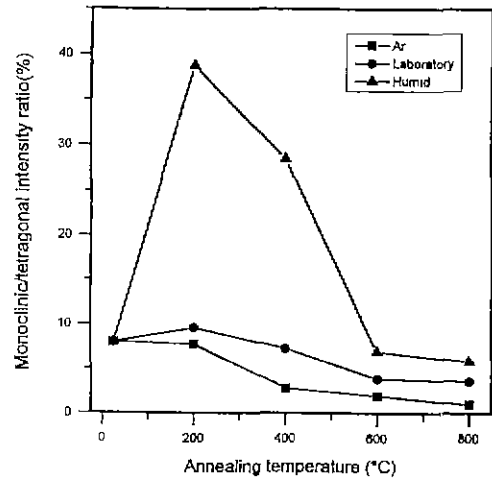


Fig. 6. The changes of monoclinic/tetragonal intensity ratio at various annealing temperature with different atmosphere.

마모량의 증가는 열처리 온도가 높을수록 냉각시에 t→m으로의 변태가 억제되어서 코팅 내부에 잔유응력을 발생시키며 발생된 잔유응력은 균열의 진전을 방해하여 인성값을 올리는 작용을 하나 반복적인 마찰력에 의한 마모에는 나쁘게 작용되고 있음을 알 수 있다.

앞서 설명한 200°C에서 monoclinic상이 증가하는 원인을 알아보기 위하여 수분의 함량이 조절된 건조된 알콘, 실험실, 수분 bubbling 분위기 등에서 열처리한 시편을 XRD로 조사하였다. 각 분위기에서 측정된 각 peak는 위와 동일한 방법으로 계산되어 m/t비의 값을

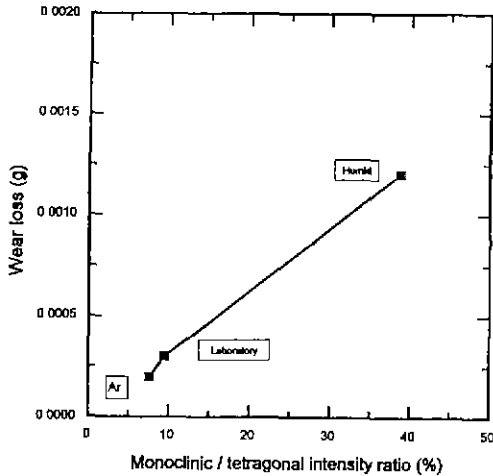


Fig. 7. The changes of wear loss with monoclinic/tetragonal intensity ratio at various atmosphere at 200°C annealing.

Fig. 6에 나타냈다. 다른 여러 분위기에서 열처리한 시편들의 m/t비값의 변화를 살펴보면 수분분위기에서의 경우 200°C에서 m/t비값의 커다란 증가를 보이며 200°C보다 높은 온도 영역에서의 m/t비의 변화거동은 실험실 분위기의 경우와 같이 감소하는 경향을 나타냈다. 건조된 알콘 분위기에서의 m/t비의 변화는 200°C에서의 최대값이 보이지 않으며 더 높은 온도영역에서는 앞선 다른 분위기에서의 경우와 같이 열처리 온도가 높아짐에 따라 m/t비의 값도 감소하고 있음을 알 수 있다. 실험 온도 범위내에서 분위기중에 습도가 높을수록 m/t비의 값이 높으며, 온도가 높을수록 분위기내의 습기가 m/t비값에 미치는 효과는 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 7에 200°C, 각기 다른 분위기에서 열처리한 시편의 m/t비와 상온 마모량의 변화를 나타냈다. 열처리시 수분의 함량이 많은 분위기일수록 m/t비가 증가하고 마모량도 증가함을 알 수 있다. 이는 수분과 이트리아의 반응으로 이트리아의 양이 코팅의 표면에서 감소되어 monoclinic상이 증가하게 되고 상변화에 의해 균열생성이 증가하기 때문으로 생각된다. 수분의 작용이 가장 활발한 200°C에서 열처리한 후 마모실험한 시편의 손상부위에서 균열이 가장 많이 발생한 Fig. 3의 SEM 사진의 결과와 일치한다.

#### 4. 결 론

마찰계수값과 마모량은 열처리 온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 마모량의 증가에 의한 많은 마모 입자의 발생으로 마찰력이 증가하여 마찰계

수값의 증가를 보였다.

Monoclinic(m)/tetragonal(t)비는 상온에서 200°C까지는 증가하고 200°C보다 높은 온도영역에서는 감소하였다. 200°C에서의 m/t비가 최대값을 보이는 이유는 Y-PSZ의 저온 열화로 설명되었다. 200°C보다 높은 온도영역에서의 m/t비의 감소는 열처리중 가열과 냉각중의 t→m간의 변태되는 양의 차이로 설명될 수 있었다.

열처리 분위기중에 존재하는 수분의 양이 증가함에 따라 코팅내부의 변화되는 monoclinic상의 양도 증가함을 보였다. Monoclinic↔tetragonal간의 변태로 발생하는 코팅 내부의 잔유응력은 코팅의 마모거동에 좋지 않은 영향을 미쳐서 잔유응력이 증가하면 마모량도 증가하고 있음을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. R.J. Bratton and S.K. Lau, "Zirconia Thermal Barrier Coatings," *Advances in Ceramics*, 3, 226-240 (1981).
2. E.C. Subbarao, "Zirconia-an Overview," *Advances in Ceramics*, 3, 1-24 (1981).
3. 안효석, 김장엽, 임대순, "플라즈마용사 세라믹 코팅의 실린더 라이너 적용을 위한 마찰 마모 특성연구," 한국자동차공학회, 1, 7-15 (1993).
4. 김장엽, 임대순, 안효석, "플라즈마 용사된 부분안경화 지르코니아 코팅의 고온에서의 마모거동," 한국요업학회, 30(12), 1051-1057 (1993).
5. T. Sato and M. Shimada, "Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C212-C213 (1985).
6. T. Sato, S. Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Mater. Sci.*, 20, 1466-1470 (1985).
7. "High Temperature Fracture Toughness Measurements and Aging Process of PSZ," in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6, (R.C. Bradt, ed.), Plenum Press, 1983, 371-381.
8. S.G. Seshadri and S.M. Kunc, "Mechanical Behavior of PSZ at Elevated Temperatures," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7, 784-794 (1987).
9. I.J. McCollm, in *Ceramic hardness*, 153.
10. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(6), 303-305 (1972).
11. M. Li and Z. Chi., "Transformation from a Metastable Tetragonal Structure into a Monoclinic in Zirconia Powder," *Advances in Ceramics*, 24, 243-250 (1988).
12. M. Watanabe and S. Iio, "Aging Behavior of Y-TZP," *Advances in Ceramic*, 12, 391-398.