

플라즈마 용사된 알루미나-지르코니아 복합체의 고온 마모·마찰 거동

김장엽·임대순·안호석*

고려대학교 재료공학과
*한국과학기술연구원

High Temperature Wear Behavior of Plasma-Sprayed Zirconia-Alumina Composite Coatings

Jang-Yup Kim, Dae-Soon Lim and Hyo-Suk Ahn*

Dept. of Material Science and Engineering, Korea University

*Korea Institute of Science and Technology

Abstract—High temperature wear behaviors of plasma-sprayed ZrO_2 - Y_2O_3 composite coatings were investigated for high temperature wear resistance applications. The composite powders containing 20, 50, 80 vol% of alumina for plasma spray were made by spray drying method. Wear tests with composite coated specimens were performed at temperature ranges from room temperature to 800°C. Wear tests were also carried out with heat treated specimens at room temperature. The microstructural change of coatings and the worn surface were examined by SEM and XRD. Sharp increase of wear loss at high temperature wear test was observed in specimens containing 50 and 80 vol% alumina. Similar trend was observed in the heat treated coatings. The measured residual stress was increased with increased alumina contents and heat treating temperatures. Residual stress induced during heat treatment appeared to be responsible to the observed harmful effect of alumina additions on the high temperature wear.

Key words—GTA, High Temperature Wear, Plasma-Sprayed Coatings.

1. 서 론

세라믹 재료는 내열성, 내부식성, 내마모성 등이 금속재료에 비해 우수하여 고온용 기계부품에 사용되고 있으나 세라믹 재료의 제조 및 가공성 등의 어려움으로 인하여 응용이 일반화되지 못하고 있다. 이러한 세라믹 재료의 제조 및 가공의 어려움을 보완하고자 금속기판위에 세라믹 재료를 코팅하는 방법을 통해 고온에서 사용하는 기계부품에 많이 응용되고 있다[1]. 코팅방법에는 여러가지가 있으나 열 용사법 중 하나인 플라즈마 용사코팅은 코팅의 두께를 조절하기 용이하며 복잡한 모양의 부품에도 쉽게 코팅을 행할 수 있다는 장점이 있으며 코팅후 사용된 부품에 재 코팅을 할 수 있다는 장점 또한 가지고 있다.

열팽창계수가 금속과 비슷한 지르코니아는 열용사법에 의하여 금속기판에 코팅되어 내연기관의 thermal barrier coating, 내마모용 등에 사용되어지고 있다. 지르코니아는 작동온도의 변화에 따라 미세구조의 차이를 보여주며 온도변화에 의한 미세구조의 차이로 인해 인성증가의 효과를 보여준다는 여러 연구자들의 연구결과가 있었다[2,3]. 그러나 지르코니아는 저온에서 수분의 분위기에 의한 열화현상을 나타내며 [4] 이러한 분위기 변화에 의한 고온 및 상온에서의 마모·마찰특성의 변화를 보여주고 있음이 보고된 바 있다[5-7]. 지르코니아의 온도의 변화에 의한 기계적 특성, 마모·마찰 특성의 변화는 내연기관 부품의 응용에 심각한 장애로 생각되어지며 이러한 온도효과를 줄이기 위해 알루미나를 첨가하여 재료의 인성증가효

과를 유지하고 열적 안정성 증대를 고려한 것이 ZTA (Zirconia Toughened Alumina)이다. 지르코니아 모재 내에 알루미나의 첨가량에 따라 재료의 특성이 변화하고 있음이 보고되었다[8,9].

본 연구에서는 고온 내마모 부품에 사용되는 지르코니아계 세라믹을 이용하여 spray drying 법으로 알루미나의 첨가량을 변화시킨 지르코니아-알루미나 복합 분말을 사용하여 플라즈마 용사법에 의해 코팅을 얻었으며, 얻어진 코팅의 고온에서의 마모특성의 변화를 살펴보고자 하였다. 마모실험은 상온~800°C까지 수행하였으며 마모전과 후의 변화를 XRD, TEM, SEM 등을 이용하여 관찰하였다.

2. 실험방법

플라즈마 용사시 분말은 흐름성을 위해 약 50~100 μm 크기의 구형 분말을 요구한다. 이러한 요구 조건에 가깝게 하기 위하여 spray drying법을 이용하여 Daichi 사 HYS-3 지르코니아 분말과 MARUSU 사 알루미나 분말을 사용하여 알루미나 20, 50, 80vol% 조성의 복합체 분말을 제조하였다.

코팅층과 기판과의 접착력을 높이고자 신나에 10분간 세척으로 유기물을 제거한 후 24 mesh 크기의 알루미나 sand로, 공기압 0.05 MPa, nozzle과 기판과의 거리를 60~70 mm로 유지하며 grid blast를 행하였다. 플라즈마 용사코팅은 지름 12.5 mm의 주철 disc 면과 가로 15 mm, 세로 20 mm인 주철 plate 면에 행하였으며 기판과 코팅층간의 접착력 향상을 위해 Ni-Cr-Al composite bond coating 을 증착하였다. 시편의 표면 거칠기가 마모·마찰거동에 영향을 미치므로 as-sprayed 코팅면 각각에 대하여 1 μm diamond paste 까지 표면연마를 행하였다.

각 코팅에 대해 disc on plate 형의 왕복운동하는 고온 마모실험기를 이용하여 마모실험을 행하였으며 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 각 실험의 제반조건은 다음과 같다. 1시간동안의 실험시간과, 하중은 25 N, 미끄럼속도는 10 mm/sec 로 고정하였으며, 실험실 분위기 하에서 무윤활 조건으로 실험온도는 상온, 200, 400, 600, 800°C로 변화하였다. 또한 고온에서 마모실험시와 같은 조건으로 마모실험기 내에서 같이 열처리된 시편을 상온으로 냉각하여 마모실험을 행하였다. 마모실험 전과 후의 무게 차이를 측정함으로써 마

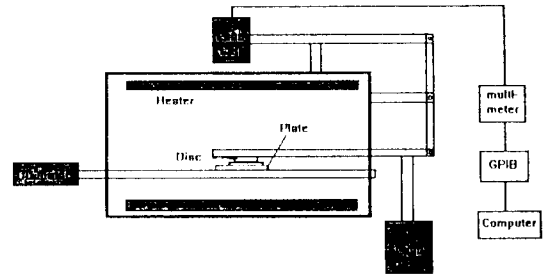


Fig. 1. Schematic diagram of high temperature wear tester.

모거동을 살펴보았다.

구조의 변화는 XRD를 이용하였고 제반조건은 $\text{Cu } K_{\alpha}=1.5406\text{\AA}$, scan speed $1^{\circ}/\text{min}$, 가속전압과 전류는 30KV, 30mA를 이용하였다. 잔류응력 계산을 위하여 2θ 의 범위를 $42\text{--}52^{\circ}$ 로 일정하게 유지하며 tilting 각을 0, 10, 20° 로 변화시키며 응력분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 spray drying 법에 의해 제조된 각 조성의 분말을 보여주고 있다. 각각의 조성 모두 plasma 용사에 적합한 흐름성이 좋은 구형의 50~100 μm 의 균일한 크기의 분말을 얻었음을 알 수 있다.

각 조성 코팅의 실험온도 변화에 따른 마모량의 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 이전 연구에서의 결과인 지르코니아-100vol% 시편(A0)의 경우 상온보다는 200°C에서 마모량의 증가를 보여주고 있으며 400°C, 600°C, 800°C로 실험 온도가 증가함에 따라 다시 마모량이 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 200°C에서 마모량이 최대값을 보여주고 있는 것은 저온영역에서 분위기 상에 존재하는 수분이 지르코니아내에 안정화제로 존재하는 이트리아와 반응하여 $\text{Y}(\text{OH})_2$ 상을 생성하며 지르코니아 내부 안정화제의 양을 감소시킴으로써 tetragonal-monoclinic 으로의 상변태를 촉진시킨다는 지르코니아의 저온 열화에 의해 재료의 마모거동에 좋지 않은 영향을 준다는 연구결과로 알 수 있었다[6,7]. 첨가된 알루미나의 양이 20 vol%의 경우(A20), 마모량은 400°C에서 최대값을 나타내며 A0 시편의 경우와 비슷한 마모 경향을 보여주고 있다. 이는 지르코니아의 저온 열화 현상이 알루미나의 첨가에 의해 완전히 억제되지 못했기 때문인 것으로 생각되

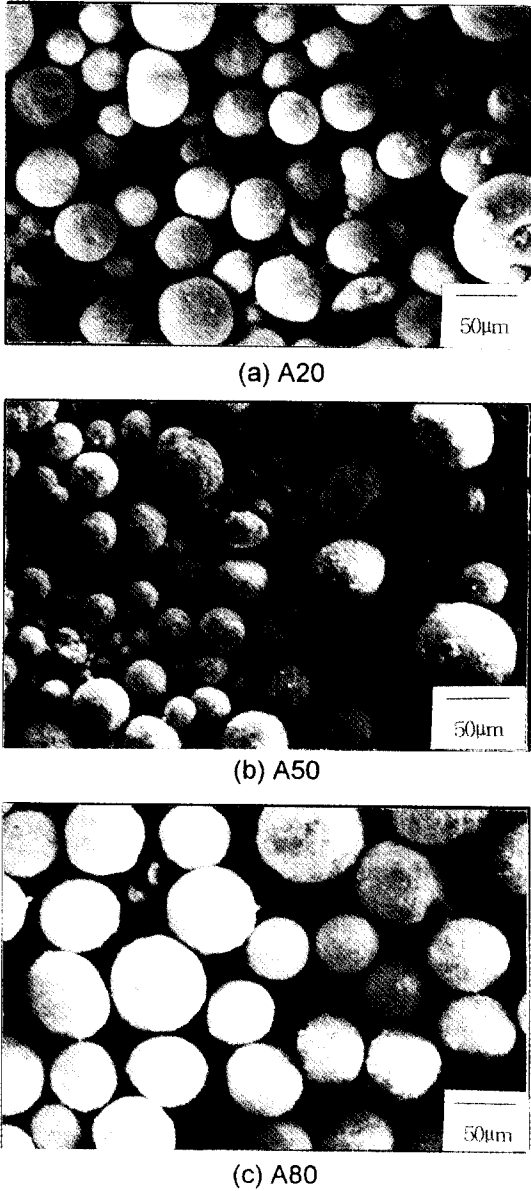


Fig. 2. The micrographs of starting powder with various alumina composition.

어진다. 또한, Fig. 4에 보이는 A20 시편의 마찰계수 값의 변화를 살펴보면 마찰계수는 마모량의 증가와 관계가 있음을 알 수 있다. 마모량의 증가가 관찰되는 400°C에서는 마모실험중의 전 영역에 걸쳐 마찰계수의 진폭의 증가와 함께 마찰계수도 전반적으로 증가함을 보이고 있다. 800°C에서 마찰계수값의 변화 역시 마모량의 감소와 함께 진폭 및 평균값이 감소함을 보

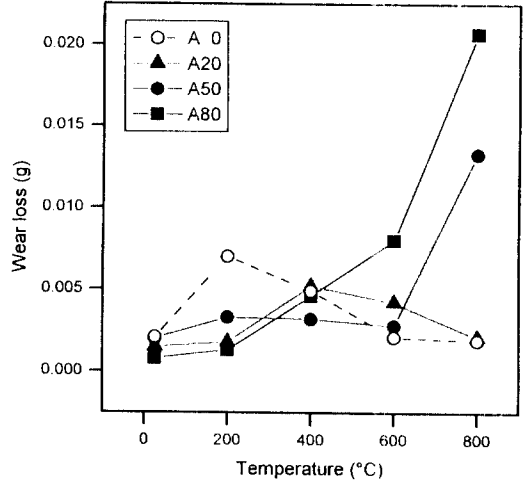


Fig. 3. The wear loss of zirconia-alumina composite coatings as changes of test temperature.

이고 있다. 마찰계수와 마모량의 변화 관계는 코팅층으로 부터 마모입자가 떨어져 나올 때 미끄럼 마찰을 하고 있는 disc와 plate 두 시편사이의 마찰특성을 변화시키는 것으로 생각된다.

지르코니아와 알루미늄의 양이 각각 50 vol% 인 경우 (A50), 온도변화에 따른 마모량의 변화는 앞선 시편들과는 다른 경향을 보여주고 있다. 상온에서 600°C까지는 거의 일정하게 마모되는 경향을 보여주며 800°C에서 갑작스럽게 마모량이 증가하고 있다. 알루미늄의 첨가량이 80vol%인 시편의 경우(A80)에는 마모량의 증가가 400°C이후의 온도에서부터 시작되고 있으며 그 정도도 50vol%의 경우보다 더욱 증가함을 보여주고 있다. 이러한 마모거동의 변화요인으로는 여러가지가 있을 수 있으나 고온에서의 접촉면 반응 및 소성기동 등을 제외하고, 온도 요인만을 고려하고자 마모실험기내에 고온 마모시편과 같은 조건으로 같은 온도, 시간동안 열처리한 후 상온에서 마모 실험을 실시하였다.

Fig. 5에 고온 열처리후 상온 마모실험 결과를 보여주고 있다. A0 시편의 경우에는 열처리 온도 변화에 따라 마모거동의 변화를 보이고 있지 않으나 알루미늄의 첨가량이 증가함에 따라 마모량의 증가가 더 낮은 온도에서부터 시작되고 있음을 알 수 있다. A20 시편의 경우에는 마모량의 증가가 온도 변화에 의해 현저하게 증가함을 보이지는 않으나 A50, A80 시편의 경우에는 열처리 온도가 증가함에 따라 마모량의

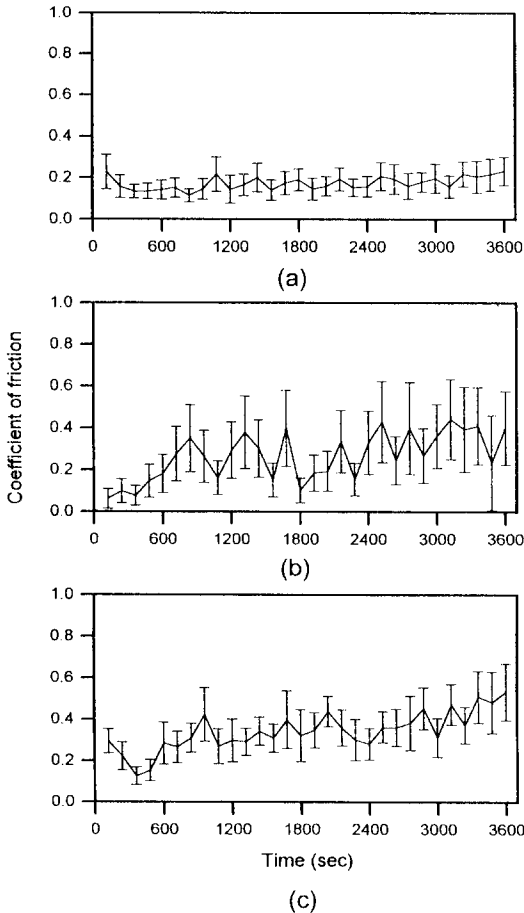


Fig. 4. The dynamic changes of friction coefficient at various test temperature with A20 coatings, (a) room temperature, (b) 400°C, (c) 800°C.

증가가 갑작스럽게 증가하며 그 증가온도는 첨가된 알루미늄의 양이 많을 수록, 고온 마모실험 보다도 낮은 열처리 온도에서 시작되고 있음을 알 수 있다.

이러한 시편들의 마모거동의 차이를 규명하고자 열처리 시편에 대하여 파단면의 파괴모습과 함께 XRD를 이용한 내부응력 변화를 조사하였다. Fig. 6의 열처리한 시편 파단면 SEM 관찰에 의하면, Fig. 6(a) A20 시편의 경우에는 플라즈마 용사코팅의 전형적인 모습인 lamellar 구조를 보이고 있다. Fig.6.(b) A50 시편의 경우, 알루미늄의 첨가에 의해 lamellar 구조가 얇거나 거의 붕괴되었음을 보여주고 있다. 그리고, Fig. 6(c) A80 시편의 경우, 파괴된 부분이 날카롭고, 코팅층내에 lamella 구조를 보이지 않고 있다. 이러한

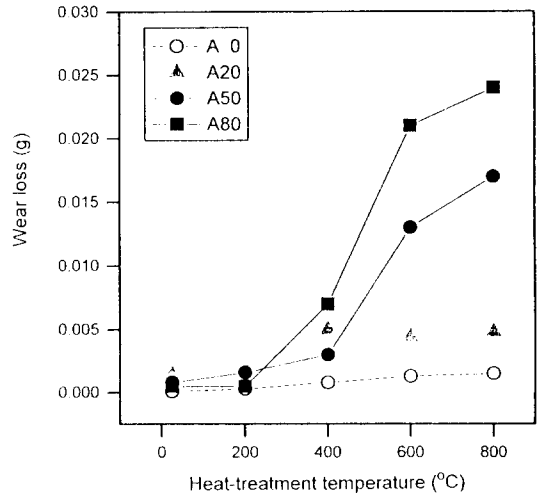


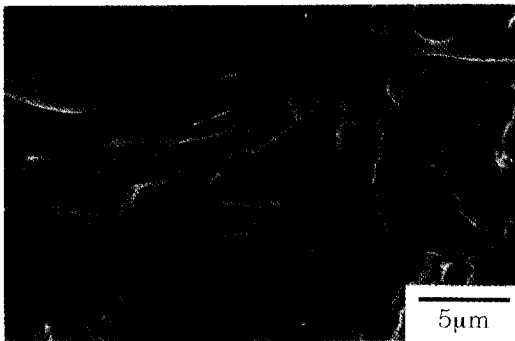
Fig. 5. The wear loss of zirconia-alumina composite coatings at various heat treated temperature.

각 시편들의 파단면 모습의 차이는 코팅층 조성차이와 함께 코팅내부응력 차이에 기인하는 파단면의 모습을 보이고 있음을 알 수 있다. XRD를 통하여 열처리 온도를 달리하여 1시간 열처리 한 여러 조성의 코팅의 내부 잔류응력을 다음식을 이용하여 계산하였다 [10].

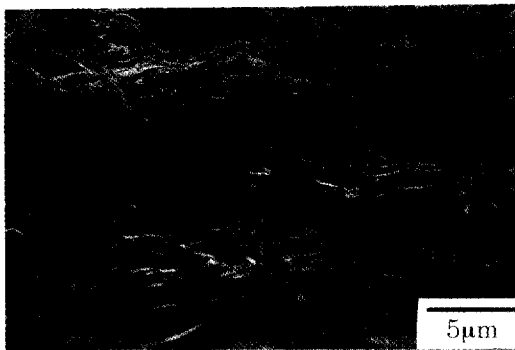
$$\frac{d_{\psi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \delta_{\psi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\delta_{11} + \delta_{22})$$

δ_{ψ} : 잔류응력, $d_{\psi\psi}$: 응력이 존재할 때의 면간 거리
 d_0 : 응력이 없을 때의 면간 거리, ν : poisson 비
 E: Young 율로 정의되었다.

$\nu = 0.23$, $E = 3.32 \times 10^6 \text{ Kg/cm}^2$ 의 값을 이용하고[11], X선 회절분석에 의해 측정된 d 값과 $\sin^2 \psi$ 값을 plot하여 그 기울기로 잔류응력을 측정하여 계산된 결과를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7에 의하면 코팅내부에 알루미늄의 첨가량이 많은 A80 시편의 경우가 모든 온도에서 높은 압축잔류응력을 가지고 있음을 알 수 있고, 또한 같은 조성의 코팅을 비교하였을 때, 열처리 온도가 높은 시편의 경우일수록 내부압축잔류응력이 증가함을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Esper [12] 등의 연구결과에서와 같이 알루미늄 첨가량의 변화에 따라 지르코니아-알루미늄 복합체의 열팽창계수가 변화하고 이러한 열팽창계수의 차이로 인한 내부응력의



(a) A20



(b) A50



(c) A80

Fig. 6. The micrographs of fracture surface of coatings with various alumina compositions.

발생이 더욱 크게 발생한다는 결과로 설명될 수 있다. 압축잔류응력의 증가 결과는 상온 마모실험의 마모량의 증가결과와 비슷한 경향을 보인다. 이러한 결과로 마모량의 증가와 내부압축잔류응력과의 관계를 생각하면, 내부압축잔류응력은 마모거동에 좋지 않은 영향을 미침을 알 수 있다.

이러한 두상간의 열팽창계수의 차이로 인한 내부응

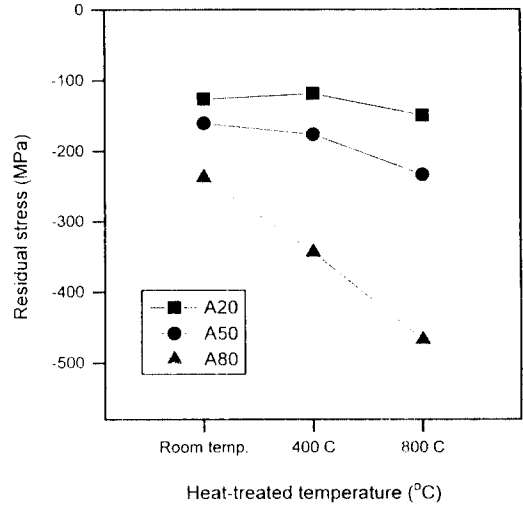


Fig. 7. Residual stress measured by XRD in zirconia-alumina composite coating at various heated temperature and composition.

력의 변화는 고온마모실험시 고온에서의 알루미늄 모재 조성영역의 마모량의 증가 현상은 지르코니아와 알루미늄간의 열팽창계수의 차이가 크기 때문에 고온에서의 마모실험중 두상간의 thermal mismatch 에 의한 균열발생과 관계가 있을 것으로 생각된다. 알루미늄의 첨가에 의해 마모·마찰거동이 변화하는 이유는 지르코니아가 모재로 작용하는 조성에서는 저온열화에 의한 상변태가, 알루미늄 모재 조성의 경우에는 지르코니아와 알루미늄간의 열팽창률의 차이에 의한 내부응력의 증가가 고온에서의 마모거동에 주요 메커니즘으로 작용하는 것으로 보인다.

4. 결 론

플라즈마 용사된 지르코니아-알루미늄 복합체 코팅의 고온 마모 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

지르코니아에 알루미늄의 첨가는 지르코니아의 저온 열화를 억제하여 저온에서의 마모거동을 증가시켜 주었다. 첨가되는 알루미늄의 분율을 변화시켜준 결과 20 vol%의 첨가에 의해서는 저온열화를 방지하기 어려웠으며 저온열화에 의해 발생한 tetragonal-monoclinic 간의 상변태에 의해 마모량의 증가를 가져왔으리라 생각된다. 50 vol%의 알루미늄의 첨가에 의

해 지르코니아 100 vol% 코팅에서와는 달리 상온에서 600°C까지 고온 마모거동을 보이고 있음을 알 수 있었다. 80 vol% 알루미늄의 첨가한 코팅의 경우에 고온에서 마모량의 급격한 증가를 보였다.

고온 열처리후 상온 마모실험 결과에 의하면 고온에서 열처리한 시편일수록 알루미늄의 첨가량이 많을수록 마모량은 증가하며 XRD에 의한 내부잔류응력의 계산에서도 같은 경향을 보였다. 지르코니아가 모재로 작용하는 조성영역에서는 저온열화에 의한 상변태가 마모거동에 영향을 미치는 주요인자이며 알루미늄이 모재인 조성의 경우에는 지르코니아와 알루미늄 간의 열팽창율의 차이에 의한 내부응력의 증가가 고온마모거동의 주요 인자로 작용됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A.S.Grot and J.K.Martyn, "Behavior of Plasma Sprayed Ceramic Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications," Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.60, N8, pp. 807-811, 1981
2. K.Tsukuma, and Y.Kubota, "Thermal and Mechanical Properties of Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal Zirconia polycrystals," in Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, Vol.12, pp. 391-398, 1984
3. S.G.Seshadri, and S.M.Kune, "Mechanical Behavior of PSZ at Elevated Temperatures," Ceram. Eng. Sci. Proc., Vol.7, pp. 784-794, 1987
4. T.Sato, S.Ohtaki, and M.Shimada, "Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," J. Mater. Sci., Vol.20, pp. 1466-1470, 1985
5. 안효석, 김장엽, 임대순, "플라즈마용사 세라믹코팅의 실린더 라이너 적용을 위한 마찰·마모특성 연구," 한국자동차공학 논문집, Vol.1(2), pp. 89-102, 1993
6. 김장엽, 임대순, 안효석, "플라즈마용사법에 의한 ZrO_2 - Y_2O_3 코팅의 고온에서의 마모," 한국요업학회지, Vol.30(12), pp. 1059-1065, 1993
7. 김장엽, 임대순, "플라즈마용사된 부분안정화 지르코니아코팅의 상온 마모 거동에 미치는 열처리 온도 및 분위기의 영향," 한국요업학회지, Vol.31(3), pp. 305-311, 1994
8. A.Leriche, G.Moortgat, and F.Cambier, "Preparation and Microstructure of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics," in Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, Vol.24B, pp. 1033-1041, 1988
9. G.Orange, and G.Fantozzi, "Thermomechanical Properties of Zirconia-Toughened Alumina Materials : Effect of Microstructure and Temperature on Toughening Mechanism," in Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics Vol.24B, pp. 1075-1082, 1988
10. I.C.Noyan, and J.B.Cohen, 'Residual Stress Measurements by Diffraction and Interferometry,' Springer-Verlag, pp. 117-163, 1987
11. Eugene Ryshkewitch, and David W. Richerson, Oxide ceramics, Academic press, pp.149, 1985
12. F.J.Esper, K.H.Friese, and H.Geier, "Mechanical, Thermal and Electrical Properties in the System of Stabilized ZrO_2 (Al_2O_3)/ α - Al_2O_3 ," in Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, Vol. 12, pp. 528-536, 1984