

플라즈마용사법에 의한 $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ 코팅의 고온에서의 마모

김장엽 · 임대순 · 안효석*

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술원 Tribology 연구실

(1993년 8월 19일 접수)

High Temperature Wear of Plasma-Sprayed $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ Coatings

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

Department of Material Science and Engineering, Korea University.

*Tribology Lab. Korea Institute of Science and Engineering.

(Received August 19, 1993)

요 약

플라즈마용사된 8 wt% 이트리아를 포함하는 지르코니아 코팅을 상온 ~800°C 에서 고온마모 실험을 실행하여 코팅의 고온에서의 마모거동을 조사하였다. 실험온도가 상온에서 400°C 까지 증가함에 따라 마찰계수값과 마모량은 증가하였으며 400°C 에서 800°C 까지의 실험 온도범위에서는 마찰계수와 마모량이 모두 감소하였다. 이러한 고온마모 거동 메커니즘을 조사하기 위해서 각 온도에서 마찰력에 의해 손상된 부위를 전자주사현미경, X-선 회절기 등에 의해 관찰 및 분석하였다. 표면상태는 온도에 따라 변함을 보여주었다. 이러한 고온 마모거동은 표면 수분의 증발과 관계있는 것으로 보였다. 마모면과 마모입자내의 m/t비는 온도 증가에 따라 감소하였으며, 모든 실험온도 영역에서 마모입자의 경우가 더욱 컸다. t'-t로의 상전이는 열처리 시편 및 마모 시편 모두 온도가 증가함에 따라 증가하였다.

ABSTRACT

The sliding wear behavior of the plasma sprayed zirconia containing 8 wt% yttria was investigated over a range of room temperature to 800°C. Both of the friction coefficient and the wear loss increased reaching its maximum at about to 400°C. and then decreased again with increasing temperature up to 800°C. The worn surface at elevated temperature were observed and analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffractometer to study the mechanisms of high temperature wear behavior. Surface morphology of the worn samples changes with temperature. Monoclinic (m)/tetragonal (t) x-ray peak intensity ratio of wear debris and worn surface decreased with increasing temperature. Non-transformable tetragonal (t') to metastable tetragonal (t) phase transformation of worn surface increased with increasing temperature. The results indicate that dehumidification and above phase changes are contributing to the high temperature wear behavior of the plasma sprayed $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ coatings.

1. 서 론

산업이 발전함에 따라 우리가 사용하는 재료는 고온 고압 및 다양한 분위기에서 견딜 수 있는 고기능의 성질이 요구된다. 이러한 이유로 고온, 단열, 내마모, 내부식성이 좋은 세라믹스 재료의 연구, 개발이 진행되고 있다. 세라믹스의 성형과 기계 가공 등의 어려움 때문에

금속모재에 세라믹 코팅을 하여 경제적으로 열적, 기계적 성능을 향상하고자 하는 노력들이 활발하다¹⁾.

플라즈마 용사법에 의한 세라믹 코팅을 열엔진 부품에 응용할 경우 재료의 낮은 열 전도도로 인해서 1 mm 두께 이내의 코팅층으로도 코팅층이 없을 때와 비교시 금속 기판의 온도를 50~300°C 가량 낮출 수 있다²⁾. 그러므로 금속 합금 위에 세라믹스로 코팅을 하여 높은 작동온도를

가능하게 하여 열효율을 높일 수 있다. 열전도도가 낮고 열팽창계수가 금속과 비슷한 지르코니아 등을 중심으로 코팅층의 단열성, 고온에서의 인성 및 경도 등에 대한 기본적인 연구가 많이 되고 있다^{3,4)}. 이러한 코팅층의 열 엔진 부품의 응용을 위해서는 위와 같은 기계적 열적 성질의 평가 이외에도 고온 마모, 마찰현상에 대한 이해가 필수적이고 접촉압력, 분위기, 온도 그리고 미끄럼 속도 등에 따른 마모율, 마찰계수 등의 기본적인 데이터를 필요로 하게 된다. 그러나 상대적으로 이러한 고온에서의 마모·마찰연구는 많이 되어 있지 않다.

본 연구에서는 기계적, 열적 성질이 우수한 것으로 알려진^{5,6)} 8wt% 이트리아를 포함하는 부분 안정화 지르코니아 분말을 사용하여 플라즈마 용사코팅을 한 후 실제 열 엔진과 유사한 상황인 고온 마모 조건에서 실험을 행하고 고온에서의 마모·마찰거동이 어떻게 변화되나를 조사하고자 하였고 이러한 변화가 일어나는 메카니즘을 이해하고자 X선 회절분석(XRD), 주사형 전자현미경(SEM) 그리고 투과형 전자현미경(TEM)을 이용하여 손상부위 관찰 및 손상부위와 마모입자의 상을 분석하여 미세구조 변화의 결과로 고온에서의 마모 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

코팅의 기판으로는 엔진의 실린더 라이너와 같은 재

질의 주철을 지름이 10 mm인 disc와 가로 35 mm, 세로 30 mm인 plate를 사용하였다.

금속 기판과 세라믹 코팅(Amdry사) 및 본드코팅용 분말(METCO사)의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

플라즈마 용사의 제반조건은 Table 2에 준하여 세라믹 용사 전문업체에 의뢰하여 코팅을 실시하였다. 마모실험은 시편의 초기 표면거칠기의 영향이 크므로 diamond wheel을 사용하여 표면을 연마 가공하여, 각 disc, plate의 표면거칠기(Ra)값을 1.1~1.4 μm 로 유지하도록 하였다.

2.2. 마모실험

용사코팅의 고온 마모특성을 평가하기 위해 사용된 마모시험기의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 실험기기는 상온에서 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도조절이 가능한 석영관 내에서 disc형 시편이 plate 상단에서 힘을 받으며 왕복운동을 하여 시편의 미끄럼 마찰이 일어날수 있도록 제작되었다. 또한 DC motor의 속도조절로 disc의 왕복속도, 왕복거리를 조절할 수 있다. 두 시편간의 마찰력에 의해 발생하는 torque가 transducer에 전달, 이때 발생하는 전압 변화가 연속적으로 컴퓨터에 기록되어 마찰계수값으로 환산된다. 가해진 하중은 25 N이며 왕복속도 0.5 Hz, 왕복거리 10 mm, 작동시간 1시간에 온도를 상온, 200, 400, 600, 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 실험을 3회씩 실시하여 마모 실험전과 실험후의 시편의 무게 변화로써 마모량을 계산하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Substrate and Powders

Sample	Chemical compositions (wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	B	Fe
metal substrate	3.16	2.35	0.66	0.21	0.08	0.19	0.25	0.06	bal
AMDREY 142 Powder	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	HfO ₂				
	90.10	7.57	0.14	0.20	1.42				
METCO 461 Powder	Ni	Cr	Al	Co	Y				
	bal	17.5	5.5	2.5	0.5				

Table 2. The Plasma Spraying Parameters Used in This Study

Parameters	Values	Parameters	Values
Gun type	7MB/9MB	Powder Required (kg/h/m)	1.3 $\times 10^{-5}$
Nozzle	GH/732A	Preheat Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	400~500
Powder Ports	2	Gun Traverse Rate (m/S)	0.66
Gas Pressure	6.9 MPa	Secondary Gas Pressure	3 $\times 10^5$ MPa
Power Amperage	500	Spray Distance (m)	0.1
Voltage (V)	60~70	Spray Rate (kg/h)	2.7

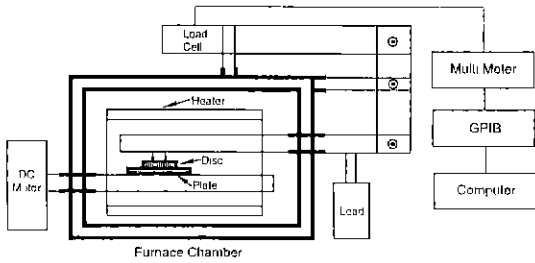


Fig. 1. Schematic diagram of high temperature wear test machine.

2.3. 미세구조 변화

플라즈마 용사 코팅의 실험전과 후의 미세구조의 변화를 살펴보기 위하여 각 조건에서 실험한 시편들을 마모면과 생성된 마모 입자들, 상온, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C 에서 1시간 열처리된 시편들을 X선 회절기를 사용하여 30 Kv, 30 mA, $CuK\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ 의 조건으로 $2\theta = 27 \sim 33 \text{ \AA}$, $73 \sim 76 \text{ \AA}$ 의 영역을 0.02 $\text{\AA}/\text{sec}$ 의 scan speed로 각 피크를 조사하였다.

SEM으로 마모된 표면을 관찰하였고 용사층의 미세구조를 알아보고자 TEM으로 관찰하였다. 이때 TEM 시편의 준비는 lamellae내의 미세 결정립의 관찰을 위해 planar area로 기판부분을 연마하고 dimpling, ion milling의 순서로 시편을 제작하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

플라즈마 용사된 시편의 파단면을 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 코팅의 두께는 약 200 μm 이고 본드 코팅의 두께는 약 50 μm 정도였다. 코팅내에 많은 기공이 존재하며, (b)에서 살펴보면 코팅 제조 공정상의 특징인 높은 냉각속도에 의해서 생성되는 전형적인 층상(lamellae) 구조를 나타내고 있다. 또한 각 lamellae들은 1~4 μm 의 두께로 생성되었다. (c)에 나타난 TEM 사진에서 보이는 lamellae 내의 미세구조는 lamellae 내부에 냉각시 열 이동에 의해 생기는 columnar 형태의 결정립구조를 나타내고 있다.

코팅층의 파단면 관찰결과에는 발생한 균열의 경로가 lamellae들 사이로 발생하고 있음을 보인다. 이는 Harmsworth 등⁷⁾에 의해 발표된, 플라즈마용사 코팅시 분위기 가스의 흡착으로 인한 lamellae들 사이에 존재하는 기공의 존재 때문에 야기되는 lamellae간의 결합력의 감소로 인하여 interlamellar fracture path와 같은 현상을 나타내며 이와같은 현상은 마모 특성에 중요한 변수로

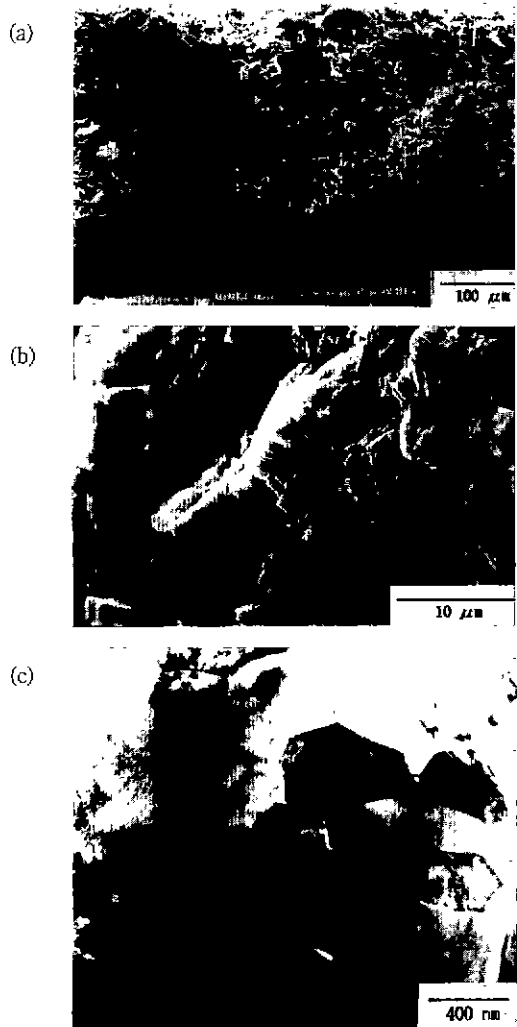


Fig. 2. Electron micrographs of coatings (a) SEM fracture surface (b) SEM fracture surface showing the interlamellae structure (c) TEM planar section through the coating showing columnar structure.

작용될수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 3에 각각의 실험온도에서 시간경과에 따른 마찰계수값의 변화를 나타냈다. 상온에서의 마찰계수값은 실험 초기에 진폭이 크지만 실험이 진행됨에 따라 일정한 값으로 유지됨을 보인다. 상온실험에서는 마찰계수값이 낮은 값을 유지하고 있으며, 실험온도 400°C에서의 마찰계수값은 실험초기부터 마찰계수값이 큰 값을 나타내며 실험이 끝날 때까지 같은 현상을 유지하였다. 800°C에서의 실험에서는 실험초기부터 실험 종료시까지 일정

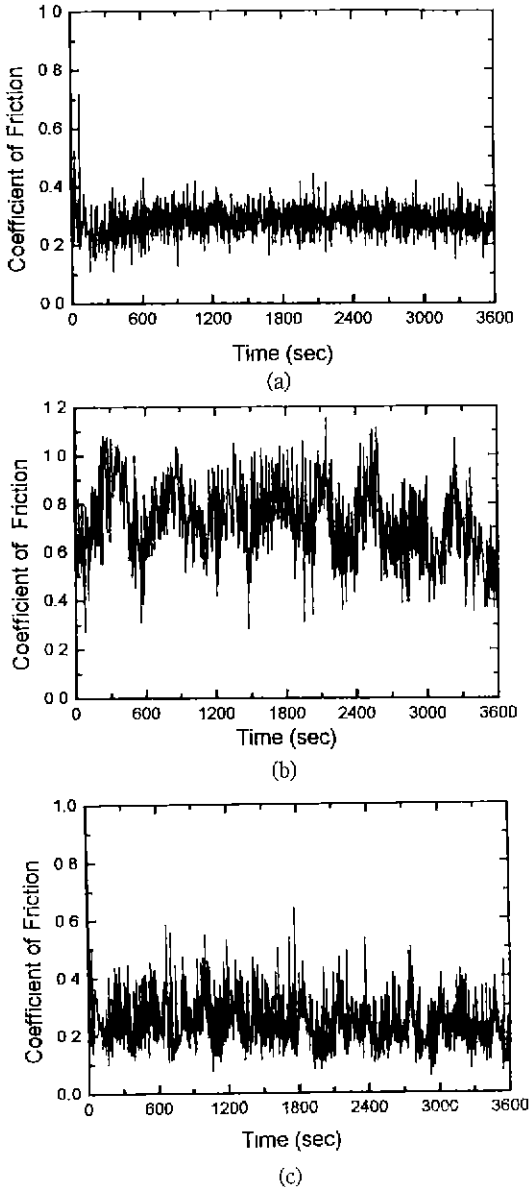


Fig. 3. The dynamic coefficient of friction trace as a function of time generated at (a) room temperature (b) 400°C (c) 800°C .

한 마찰계수값을 유지하고 있다. 실험온도 변화에 따른 마찰계수값의 변화를 비교하기 위하여 각각의 실험온도에서 시간에 따른 마찰계수 변화값을 평균하여 Fig. 4에 나타냈다. 그림에서 보면 마찰계수값의 변화는 상온에서의 실험보다는 200°C 에서의 마찰계수값이 더 낮고 400°C 에서 최대값을 나타내며 실험온도가 증가함에 따라

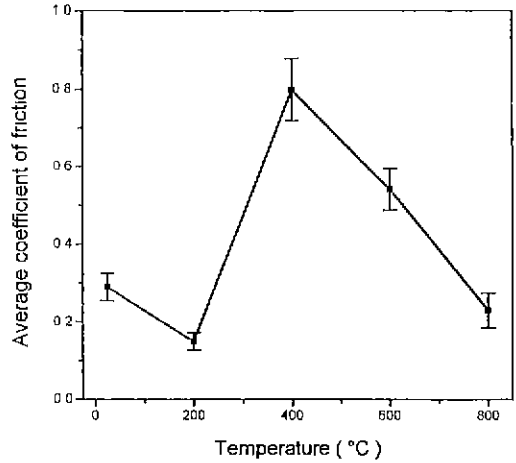


Fig. 4. Average coefficient of friction as a function of temperature.

마찰계수값이 감소함을 알 수 있다. 상온에서 마찰계수가 감소하는 이유는 Gates 등⁸⁾이 알루미늄의 마모에서 보고한 수분과 알루미늄 마모입자가 반응하여 tribofilm을 형성하여 마찰계수를 낮춘다는 결과와 같이 ZrO₂ 마모 입자와 수분의 반응에 의한 tribofilm의 영향으로 설명될수 있다. 생성되는 tribofilm의 형성은 흡착된 수분의 양과 반응온도 등에 따라 영향을 받게 된다. 상온에서 보다 200°C 에서 마찰계수가 감소하는 이유는 tribofilm의 형성이 반응온도의 영향으로 촉진되기 때문으로 생각된다. 400°C 온도 이상에서는 충분한 수분이 공급되지 못해 tribofilm 형성을 막아 마찰계수가 증가되는 것으로 생각된다. 이는 Si₃N₄ 등에 외부의 온도가 200~400°C 영역에서 표면 윤활재로의 역할이 없어짐으로 마찰계수값이 증가하는 결과와 비슷한 경향을 보인다^{9,10)}.

Fig. 5에서의 마모면 SEM 사진을 살펴보면 서로 다른 온도에서의 마찰된 표면상태가 다름을 알 수 있고, 마모된 표면에서의 균열발생으로 lamellae간의 결합이 떨어져 마모 입자가 발생하는 것으로 보인다. 상온에서의 표면상태보다 200°C 에서의 마모면 상태가 더 평평한 것을 볼 수 있는데 이는 200°C 에서의 마찰계수의 낮은 값과 관계있는 것으로 보인다. 400°C 에서는 마모면에 많은 마모입자들이 존재하며, 800°C 에서는 마모면위에 존재하는 마모 입자의 감소와 함께 표면의 굴곡 또한 감소한다. 이 역시 마찰계수값의 감소와 서로 관계됨을 알 수 있다. 특히, 800°C 에서의 마찰된 표면은 국부적 소성변형 형태를 보인다. 즉 400°C 이상에서는 어떤 이유에서든 간에 마찰계수가 감소하고 이에 따라 표면상태도 덜 거친 것을 알 수 있다. Fig. 6에 나타난 마모량과

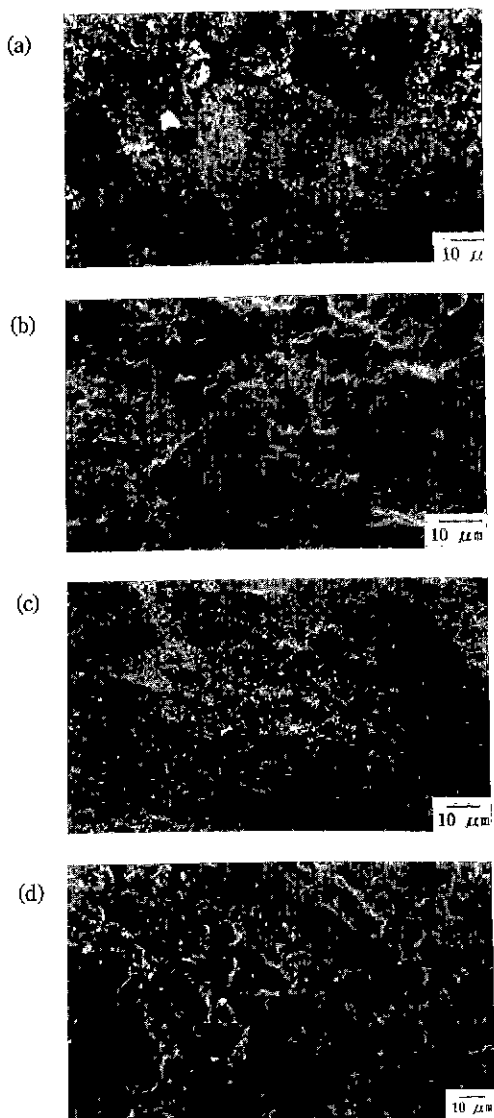


Fig. 5. SEM micrographs of worn disc surface at different temperature (a) room temperature (b) 200°C (c) 400°C (d) 800°C.

온도와와의 관계에서는 앞서 설명한 마찰계수와 온도와의 관계와 유사한 거동을 나타낸다. 400°C 이후에서는 마찰계수와 마모량은 감소하는 경향을 보인다.

마찰계수와 마모량의 온도변화에 따른 변화와 지르코니아 코팅층의 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 마모 실험을 행한 마모면, 생성된 마모입자, 그리고 마모실험을 행하지 않고 열처리만 행한 시편의 표면에 XRD 분석을 하였다. 시편 내에 존재하는 상의 양을 Garvie 등이

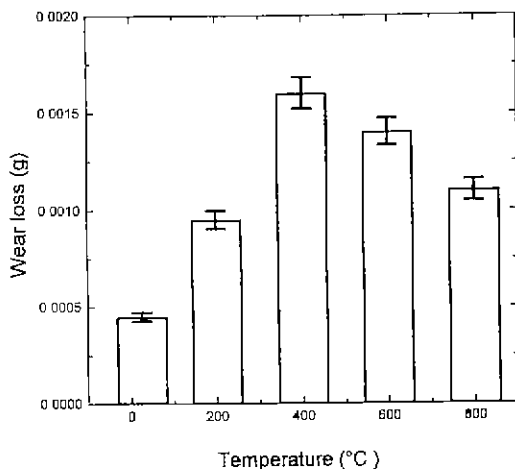


Fig. 6. Graphs of amount of wear loss at different temperature in pastes.

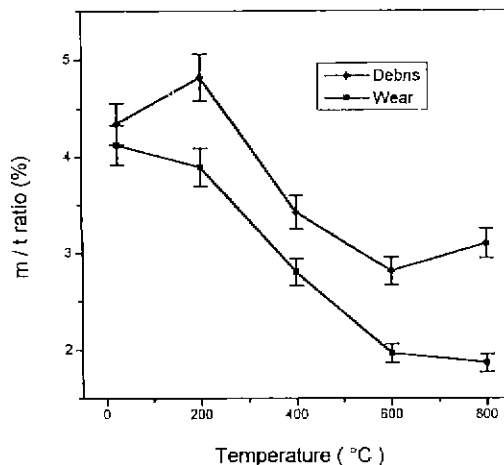


Fig. 7. Phase intensity m/t ratio from XRD trace of worn surface and wear debris generated at different temperature.

제안한 $F_M = I_M / (I_M + I_T)$, $F_T = I_T / (I_T + I_M)$ ¹¹⁾의 공식으로부터 계산할 수 있다. 여기서 F_M , F_T , I_M , I_T 는 monoclinic상의 분율, tetragonal상의 분율, monoclinic상의 XRD 피크 강도, tetragonal상의 XRD 피크 강도를 각각 나타낸다. Fig. 7에 마모된 표면과 마모실험시 발생된 마모입자내의 monoclinic상/tetragonal상(m/t)의 상대비인 I_M/I_T 를 나타내었다. 마모입자의 경우에는 200°C에서 최대의 monoclinic상을 나타내고 있는데, 이는 200~300°C 영역의 실험온도에서 공기중에 존재하는 수분에서 OH^- 가 분리하여 지르코니아코팅의 표면에 흡착하여 표면에 존재하

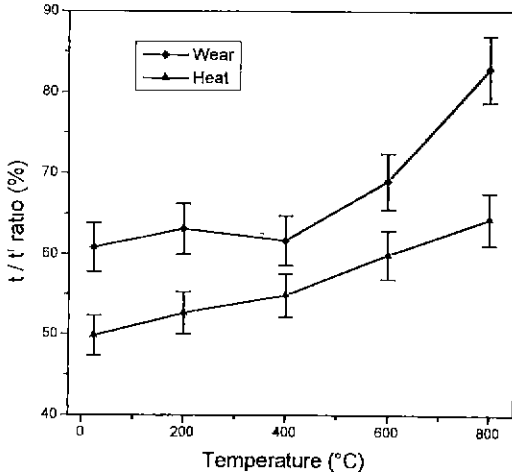


Fig. 8. Phase intensity t/t' ratio of heat treated surface and worn surface at different temperature.

는 이트륨과 결합하여 $Y(OH)_3$ 를 생성하여 지르코니아 코팅내의 안정화제를 감소시킴으로써 tetragonal→monoclinic(t→m)으로의 상전이를 촉진시키고 microcrack 및 macrocrack을 발생시켜 생기는 Y-PSZ 열화현상과 비슷한 경향을 나타낸다^{12,13}. M/t비는 온도가 증가함에 따라 감소하고 있는데, 2~3 mol% 이트리아를 포함하는 지르코니아의 경우, 온도영역이 약 600~1000°C에서는 tetragonal-cubic 고용체가 안정한 영역이므로 t→m의 상전이보다는 그 온도영역에서 안정한 상인 tetragonal로의 전이를 일으킨다는 Zhuonam Chi 등¹⁴의 결과로 설명된다. 전체 실험 온도 동안에 마모된 표면보다는 마모입자에서 monoclinic상이 더 많이 존재하고 있음을 Fig. 7에서 볼 수 있다. 이상에서 설명한 바와 같이 고온 마모후의 시험 분석 결과는 마모 시험 온도가 증가됨에 따라 상대적인 monoclinic상의 비가 감소하고 열역학적으로 안정한 tetragonal상이 증가됨을 보여준다. 이 결과 tetragonal상으로부터 monoclinic상으로의 변화시에 발생하는 미세 균열이 발생될 확률이 감소될 수 있음을 나타낸다. 그러므로 온도가 증가함에 따라 이 논문에서 다루지않은 소성 변형의 증가와 더불어 상변태에 의한 미세균열의 발생요인이 감소하게 되고 이에 따라 마모율도 감소되리라 기대가 된다. 400°C 이후에서의 마모량의 감소결과는 이러한 예상과 일치한다.

지르코니아 코팅의 미세구조는 플라즈마 용사코팅의 제조 공정상의 특징인 높은 냉각속도로 인해 벌크 부분 안정화 지르코니아와는 다른 미세구조를 갖는다¹⁵. 생성

된 non-transformable tetragonal상(t')은 직접적인 t→m으로의 상전이로 인한 부피 팽창을 나타내지 않아 코팅의 열적, 기계적 성질에 좋은 역할을 한다. Fig. 8에 나타난 t/t'비를 보면 실험온도의 증가에 따라 마모면과 열처리면 모두 t상으로의 상 전이가 증가한다. 이는 t' 내에 존재하는 과잉의 이트리아가 열적 활성화에너지가 높은 고온에서 이동이 활발하여 빠져나오기 때문으로 생각된다. 열처리 시편과 마모면의 t/t'비는 전 실험 온도영역에서 t상이 마찰력과 같은 외부응력을 받는 마모면에서 응력에 의해 non-transformable tetragonal→metastable tetragonal(t'→t)로의 상 전이가 촉진되므로 마모면에서의 t상이 열처리 면에서 보다 많이 존재함을 보여준다.

4. 결 론

플라즈마용사된 부분안정화 지르코니아 코팅의 고온 마모 실험 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

코팅 두께 약 200 μm 인 본 실험에 사용된 지르코니아 코팅은 lamellae 구조를 갖는다. lamellae들의 두께는 1~4 μm이고, lamellae들 사이가 fracture path로 작용하며, 각 lamellae들은 columnar 구조를 갖는다.

온도 변화에 따라 마찰계수와 마모량이 모두 변하는 경향을 보이고, 그에 따른 마모 표면상태가 서로 다름을 보여준다. 온도가 상온에서 약 400°C 까지 증가함에 따라 마찰계수 및 마모량 모두 대체로 증가하는 경향을 보였으며 400°C에서 800°C 까지 온도가 증가함에 따라 마찰계수 및 마모량 모두 감소하는 경향을 보였다. 400°C 까지의 마모 증가 결과는 수분의 탈착에 의한 마찰계수 증가 및 t→m상 전이에 의한 미세균열의 상대적인 증가와 관계됨을 보였다. 마모면 및 마모입자 공히 온도가 증가함에 따라 monoclinic상은 감소하는 경향을 보였으며 그 양은 마모입자에서가 더욱 상대적인 비가 많음을 보였다. t'→t로의 상 전이는 열처리 시편 및 마모시편 모두 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였고 마모시편에서 더욱 큰 값을 보였다. 400°C 이상에서의 마모 및 마찰계수의 감소는 이와 같은 현상에 의해서 설명될 수 있었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 과학기술처 시행 특정 연구개발사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERECES

1. R.J. Bratton and S.K. Lau, "Zirconia Thermal Barrier Coatings," *Advances in Ceramics*, Vol. 3, 1981, 226-240.
2. Eugene Ryshkewitch and David W. Richerson, in *Oxide Ceramics*, Academic Press, 1985, 537-538.
3. "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.
4. S.G. Seshadri and S.M. Kune., "Mechanical Behavior of PSZ at Elevated Temperatures," *Ceram. Eng. Sci Proc.*, 7, 784-794 (1987).
5. J.R. Brandon and R. Taylor, "Thermal Properties of Ceria and Ytria Partially Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings," *Surf. Coat. Tech.*, 39/40, 143-151 (1989).
6. T.A. Taylor and D.L. Appleby., "Plasma-Sprayed Ytria-Stabilized Zirconia Coating: Structure-Property Relationships," *Surf Coat. Tech.*, 43/44, 470-480, (1990).
7. P.D. Harmsworth, R. Stevens, "Microstructure of Zirconia-Ytria Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings," *J. Mater. Sci.*, 27, 616-624, (1992).
8. K. Komvopoulos and H. Li, "The effect of Tribofilm Formation and Humidity on the Friction and Wear Properties of Ceramic Materials," *J. Tribol.*, 114, 131-140 (1992).
9. T.E. Fisher and H. Tomizawa, "Friction and Wear of Silicon Nitride at 150°C to 800°C," *J. Am. Lub. Eng. Soc.*, 8-10, 1-7 (1985).
10. T.E. Fisher and H. Tomizawa, "Interraction of Tribochemistry and Microstructure in The Friction and Wear of Silicon Nitride." *Wear*, 105, 29-45 (1985).
11. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(6), 303-305 (1972).
12. Tsugio Sato and Masahiko Shimada. "Crystalline Phase Change in Ytria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing," *J. Am Ceram Soc.*, 20, C212-C213 (1985).
13. T. Sato, S. Ohtaki, M. Shimada, "Transformation of Ytria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Mater. Sci.*, 20, 1466-1470 (1985).
14. Maoqiang Li and Zhuonan Chu. "Transformation from a Metastable Tetragonal Structure into a Monoclinic in Zirconia Powder," *Advances in Ceramics*, Vol. 24, 1988, 243-250.
15. G.N Heintze and R. Mcpherson, "Structures of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings," *Advances in Ceramics*, Vol. 24, 1988, 431-437.