

# 플라즈마 용사된 알루미나-지르코니아 복합체의 고온 마모·마찰 거동

김장엽, 임대순, 안효석\*

고려대학교 재료공학과

한국과학기술 연구원\*

## 1. 서론

세라믹 재료는 내열성, 내부식성, 내마모성등이 금속재료에 비해 우수하여 고온용 기계부품에 사용되고 있으나 세라믹재료의 인성 및 가공성등의 어려움으로 인하여 그 사용에 어려움을 주고 있다. 세라믹재료의 가공의 어려움을 보완하고자 금속기판위에 세라믹 재료를 코팅하여 고온에서 사용하는 기계부품에 많이 응용되고 있다.<sup>(1)</sup> 코팅방법에는 여러가지가 있으나 열용사법중 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 있어 왔다.<sup>(2,3)</sup> 그러나 지르코니아는 저온에서 수분의 분위기에 의한 열화현상을 나타내며<sup>(4)</sup> 이러한 분위기 변화에 의한 고온 및 상온에서의 마모·마찰특성의 변화를 보여주고 있음이 보고된바,<sup>(5,6,7)</sup> 지르코니아의 온도의 변화에 의한 기계적 특성, 마모·마찰 특성의 변화는 내연기관 부품의 응용에 심각한 장애로 생각되어지며 이러한 온도효과

를 줄이기위해 알루미나를 첨가하여 재료의 인성증가효과를 유지하고 열적 안정성을 고려한 것이 ZTA(Zirconia Toughened Alumina) 이다. 지르코니아 모재내에 알루미나 첨가에 의해 재료의 특성이 변하는 것은 여러 연구자들에 의해 보고되어져 있으며 이러한 특성변화는 알루미나의 첨가량에 따라 변화하고 있음이 보고되어져 있다.<sup>(8,9)</sup>

본 연구에서는 고온 내마모 부품에 사용되는 지르코니아계 세라믹을 이용하여 spray drying 법으로 알루미나의 첨가량을 변화시킨 지르코니아-알루미나 복합 분말을 사용하여 플라즈마 용사법에 의해 코팅을 얻었다. 얻어진 코팅의 고온에서의 마모·마찰특성의 변화를 살펴보고자 하였다. 마모·마찰실험은 상온~800℃ 까지 수행하였으며 마모전과 후의 변화를 XRD, TEM, SEM 등을 이용하여 관찰하였다.

## 2. 실험방법

분말직경이 약 50~100 μm 정도의 구형입자가 플라즈마 용사시 분말이 갖추어야할 최적조건이므로 Daichi 사 HYS-3 지르코니아 분말과 MARUSU 사 알루미나 분말을 사용하여 spray drying 법을 이용하여 알루미나 20vol%, 50vol%, 80vol% 조성을 갖고 평균입경은 역 45~150 μm 이내의 크기를 갖는 복합체 분말을 제조하였다.

플라즈마 용사공정은 신나에 10분간 기판의 세척을 거친후 24mesh 의 알루미나에 공기압을 5kg/cm<sup>2</sup>, nozzle 과 기판과의 거리를 60~70mm 로 유지하며 grid blast 를 행하였다. 코팅은 지름 12.5φ 의 disc 면과 가로15mm, 세로 20mm 인 plate 면에 수행되었으며 기판과의 접착력향상을 위해 Nickel-Chromium/Alumimum composite bond coating 을 증착하였다. 시편의 표면거칠기가 마모·마찰거동에 영향을 미치므로 as-sprayed 코팅면 각각에 대하여 1 μm diamond paste 까지 표면연마를 행하였다.

각 코팅에 대해 Ball on Plate 형 고온 마모실험기를 이용하였으며 개략도를 Fig.1.에 나타내었다. 마모실험은 온도를 변화시키며 행하였으며 각 실험의 제반조건을 Table1. 에 표시하였다. 마모실험 전과 후의 무게차이를 측정함으로써 마모거동을 살폈으며 실험중 발생하는 마찰계수값을 연속적으로 computer 를 통하여 계산하였다.

마모실험후 마모손상면을 SEM 을 이용하여 관찰하였으며 XRD 을 이용하여 구조의 변화에 의한 마모거동의 차이를 살피고자 하였고, TEM 을 이용하여 미세구조의 변화를 관찰하고자 하였다.

Table.1 The condition of Wear test

Variable	
Temperature (°C)	room temperature, 200, 400, 600, 800
Applied normal load (N)	25
Test time (sec)	3600
Working velocity(mm/sec)	10

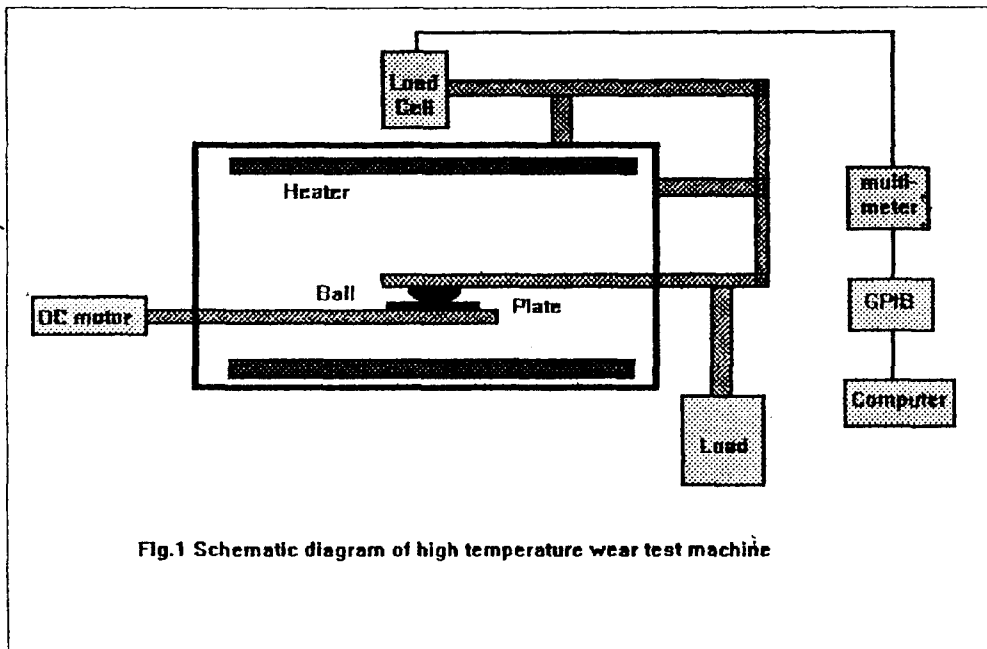


Fig.1 Schematic diagram of high temperature wear test machine

### 3. 결과 및 고찰

Fig.2.에 각 코팅의 실험온도 변화에 따른 마모량의 변화를 보여주고 있다. 지르코니아 100% 시편의 경우 상온 보다는 200℃ 에서의 마모량의 증가를 보여주고 있으며 400℃, 600℃, 800℃ 로 실험 온도가 증가함에 따라 다시 마모량이 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 200℃ 에서 마모량이 최고치를 보여주고 있는것은 여러 연구자들에 의해 보고되어진 지르코니아의 저온열화에 의한 tetragonal-monoclinic 상간의 변화로 발생하는 부피변화에 의해 코팅 내부에 생성되는 균열로 마모거동의 변화를 보여주고 있다는 김 등의 연구결과와 일치하고 있다.<sup>(6,7)</sup> 첨가된 알루미늄의 양이 20 vol%의 경우 최고의 마모량은 400℃ 에서 보여주고 있으며 지르코니아 100% 경우와 거의 일치한 마모거동을 보여주고 있다. as-sprayed 코팅과 마모실험후 시편의 TEM 사진을 살펴보면 마모실험전 보다는 마모 실험후에 코팅 내부에 균열을 더욱 많이 관찰할수 있었으며 이러한 균열의 발생이 마모량의 증가에 중요한 요인으로 작용했으리라 생각된다. 지르코니아와 알루미늄의 양이 각각 50 vol% 인 경우 마모량의 변화모습은 앞선 시편들 과는 다른 모습을 보여주고 있다. 상온에서 600℃ 까지는 거의 일정한 마모량을 보여주고 있으며 800℃ 에서 갑작스런 마모량의 증가를 보여주고 있다. 알루미늄의 첨가량이 80 vol% 인 시편의 경우에는 마모량의 증가가 400℃ 이후의 온도에서 부터 시작되고 있으며 그 정도도 50 vol% 의 경우보다 더 심함을 보여주고 있다.

Fig.3. 에 마찰계수값의 변화에서 조성별 마찰계수값의 변화정도의 차이가 다름을 알수 있는데 마모량이 증가하는 구간에서는 마찰계수값 역시 진폭과 마찰계수값 모두 증가하고 있음을 보여준다. (a) 에서 보이는 20vol% 알루미늄의 경우 200, 400℃ 에서의 마찰계수값은 진폭이 크게변하고 있음을 보여주고 있으며 상온 및 고온에서의 마찰계수값은 실험시간 전반에 걸쳐서 고른 값을 보이고 있다. (b) 에 보이는 50 vol% 알루미늄의 경우에는 상온에서 600℃ 까지 고른 마찰계수값을 보이고 있으나 800℃ 에서는 실험시간 전역에서 진폭이 크게 증가함을 보이며 이러한 진폭의 증가는 마모량의 증가에 의한 영향으로 마모량과 일치하는 변화모습을 보이고 있다. (c) 의 80vol% 경우 400℃ 이상에서 진폭의 변화를 보이며 이또한 마모량의 증가온도와 일치함을 보이고 있다.

온도변화에 의한 미세구조변화를 살펴보기위한 XRD 결과를 Fig.4., Fig.5. 에 나타내었다. Fig.4. 의 지르코니아 100% 시편의 경우 200, 400℃ 마모실험 시편의 경우 monoclinic 상이 보임을 알 수 있으며 이러한 monoclinic 상으로의 변태에 의한 재료의 부피변화가 발생하여 코팅층내에 균열을 발생시켜 발생된 균열에 의해 마모량의 증가를 가져왔다고 생각되어진다. Fig.5. 의 (a) 경우 알루미늄 20 vol%의 첨가에 의해 저온에서의 monoclinic 상으로의 열화현상은 감소시켰음을 알 수 있다. 약간의 monoclinic 상으로의 변태가 400℃에서 보여지고 있으며 이러한 열화에 의해 마모거동이 지르코니아 100%의 경우와 비슷함을 보이고 있다고 생각된다. (b)의 알루미늄 50vol%의 경우 저온열화 현상이 보이고 있지 않음을 알 수 있으며 저온 열화의 상변태 방지로 인한 코팅층의 안정화로 상온에서 600℃까지의 고른 마모량과 일치하는 모습을 보이고 있다. (c)의 80vol%의 알루미늄을 포함하고 있는 경우에도 저온열화 현상은 보이고 있지 않음을 보인다. Esper<sup>(10)</sup> 등의 연구결과에 의하면 알루미늄 첨가량의 변화에 따라 지르코니아-알루미늄 복합체의 열팽창계수가 변화하고 있음을 보고하였는데, 마모실험시 고온에서의 알루미늄 rich 조성영역의 마모량의 증가 현상은 지르코니아와 알루미늄간의 열팽창계수의 차이가 크기때문에 고온에서의 마모실험중 두상간의 thermal mismatch에 의한 균열발생으로 그 이유를 찾을수 있으리라 생각된다. TEM 사진에서의 관찰에서도 균열발생을 관찰할수 있었다. 알루미늄의 첨가에 의해 마모·마찰거동이 변화하는 이유는 여러가지가 있겠으나 지르코니아가 모재로 작용하는 조성에서는 저온 열화에 의한 상변태가 그 요인으로 작용하는것으로 고려되어지고 알루미늄 rich 조성의 경우에는 지르코니아와 알루미늄간의 열팽창율의 차이에 의한 내부응력의 증가와 균열발생으로 그 이유를 찾을수가 있겠다.

#### 4. 결론

플라즈마 용사된 지르코니아-알루미늄 복합체 코팅의 고온 마모·마찰 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

지르코니아에 알루미늄의 첨가는 지르코니아의 저온 열화를 억제하여

저온에서의 마모거동을 증가시켜주었다.

첨가되는 알루미나의 분율을 변화시켜준 결과 20 vol% 의 첨가에 의해서는 저온열화를 방지하기 어려웠으며 저온열화에 의해 발생한 monoclinic-tetragonal 간의 상변태에 의해 코팅층 내부에 균열을 발생시켰으리라 생각된다. 마모는 TEM 사진에서 보았듯이 마모실험중 발생한 균열에 의해 일어나고 있음을 알수 있었다.

50vol% 의 알루미나의 첨가는 상온에서 600℃ 까지 고른 마모거동을 보이고 있음을 알수있었다.

80vol% 의 첨가는 고온에서의 두 재료간의 열팽창 차이에 의한 thermal mismatch 발생하여 균열을 발생시키므로 마모거동에 좋지않은 영향을 미쳤다.

#### 참고문헌

1. A.s.Grot and J.K.Martyn, "Behavior of Plasma Sprayed Ceramic Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications," Am.Ceram.Soc.Bull., 60 [8] 807-811 (1981)
2. K.Tsukuma, Y.Kubota, "Thermal and Mechanical Properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized Tetragonal Zirconia polycrystals." Advances in Ceramics vol 12, 391-398, (1984)
3. S.G.Seshadri and S.M.Kune, "Mechanical Behavior of PSZ at Elevated Temperatures," Ceram.Eng.Sci.Proc. 7, 784-794, (1987)
- 4.T.Sato, S.Ohtaki and M.Shimada, "Transformation of Ytria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," J.Mater.Sci.,20, 1466-1470, (1985)
5. 안효석, 김장엽, 임대순, "Tribological Behavior of Zirconia Ceramics Coatings by Plasma Spray Method for the Application to the Cylinder of Engines," 한국 자동차 공학 논문집, 1(2), 89-102 (1993)

6. 김장엽, 임대순, 안효석, "플라즈마용사법에 의한  $ZrO_2-Y_2O_3$  코팅의 고온에서의 마모," 한국요업학회지, 30(12), 1059-1065 (1993)
7. 김장엽, 임대순, "플라즈마용사된 부분안정화 지르코니아코팅의 상온 마모 거동에 미치는 열처리 온도 및 분위기의 영향," 한국요업학회지, 31(3), 305-311 (1994)
8. A.Leriche, G.Moortgat and F.Cambier, "Preparation and Microstructure of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics," Advances in Ceramics vol 24B, 1033-1041, (1988)
9. G.Orange and G.Fantozzi, "Thermomechanical Properties of Zirconia-Toughened Alumina materials : Effect of Microstructure and Temperature on Toughening Mechanism," Advances in Ceramics vol 24B , 1075-1082, (1988)
10. F.J.Esper, K.H.Friese and H.Geier, "Mechanical, Thermal and Electrical Properties in the System of Stabilized  $ZrO_2(Al_2O_3)/\alpha-Al_2O_3$ ," Advances in Ceramics vol 12, 528-536, (1984)

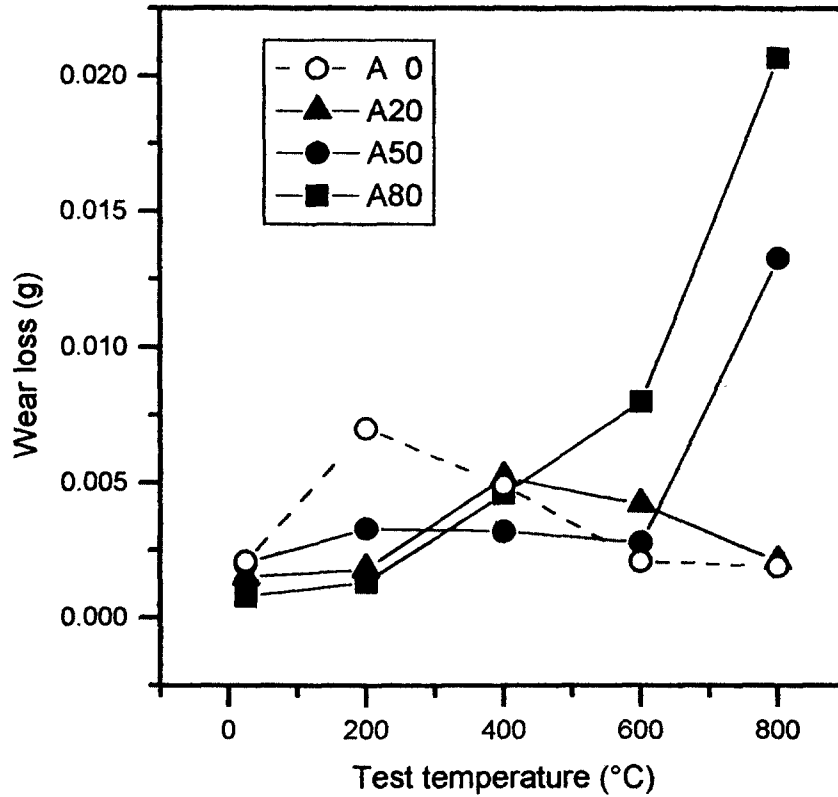
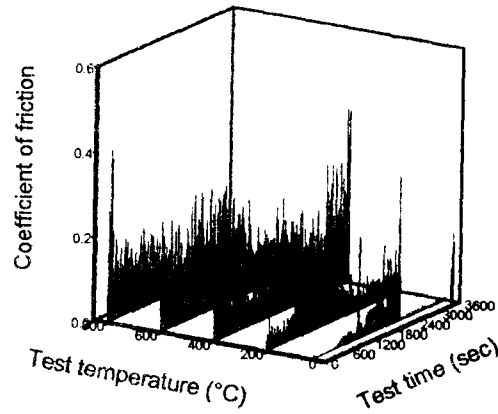
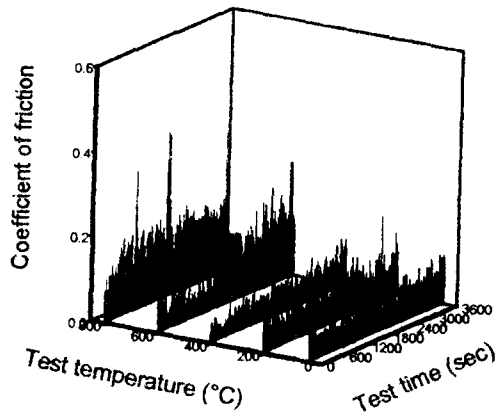


Fig.2. The wear loss of alumina- zirconia composite coatings as changes of test temperature in plate samples.

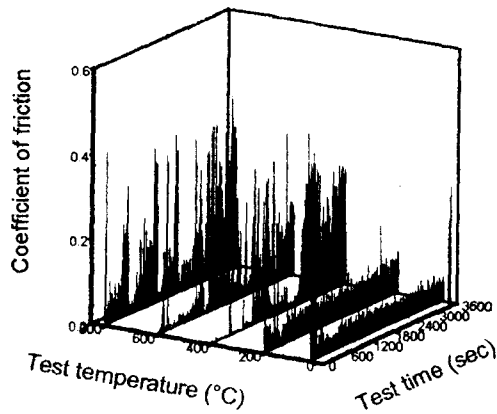




(a) A 20



(b) A 50



(c) A 80

Fig.3 . The coefficient of friction as changes of test time and test temperature  
(a) A 20, (b) A 50, (c) A 80.

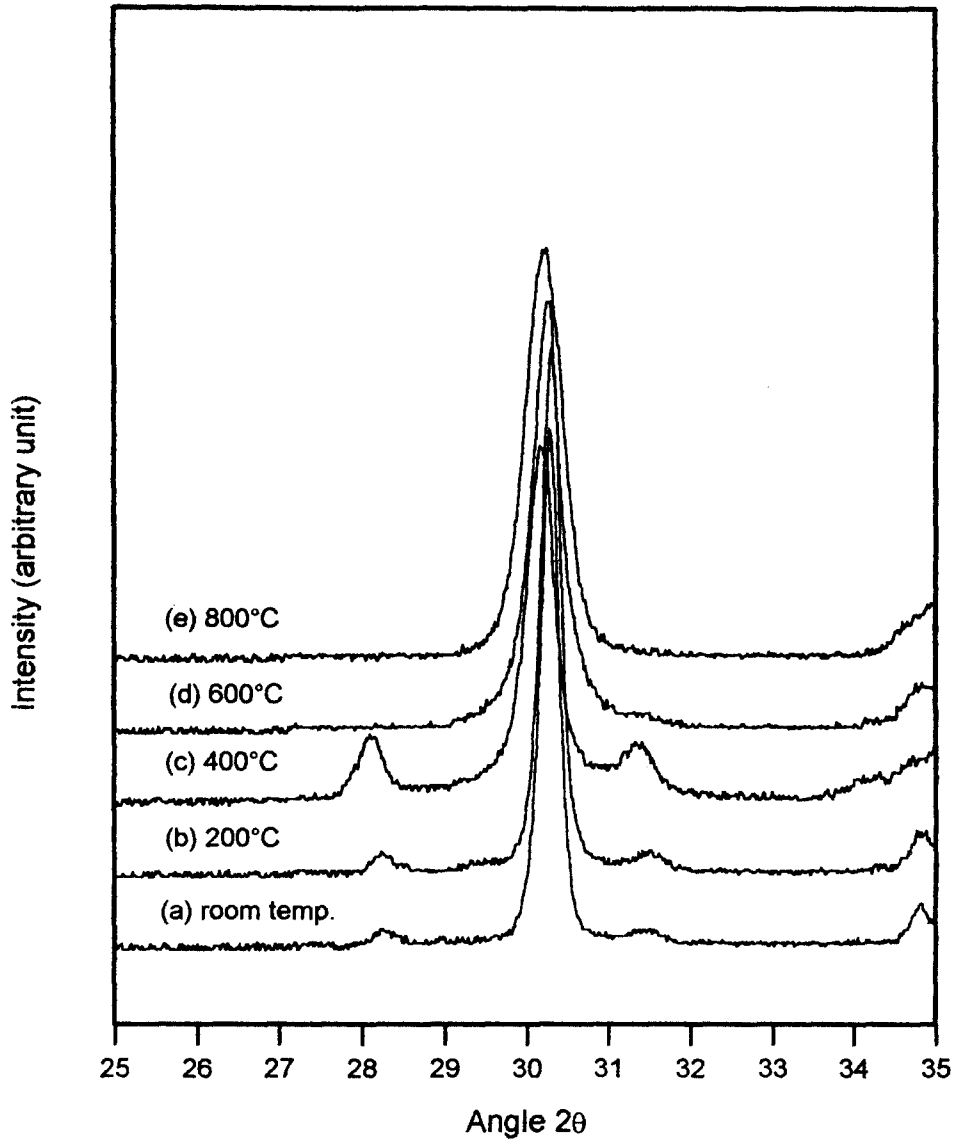


Fig.4. XRD peak pattern of plasma sprayed zirconia coating plate at various test temperature.

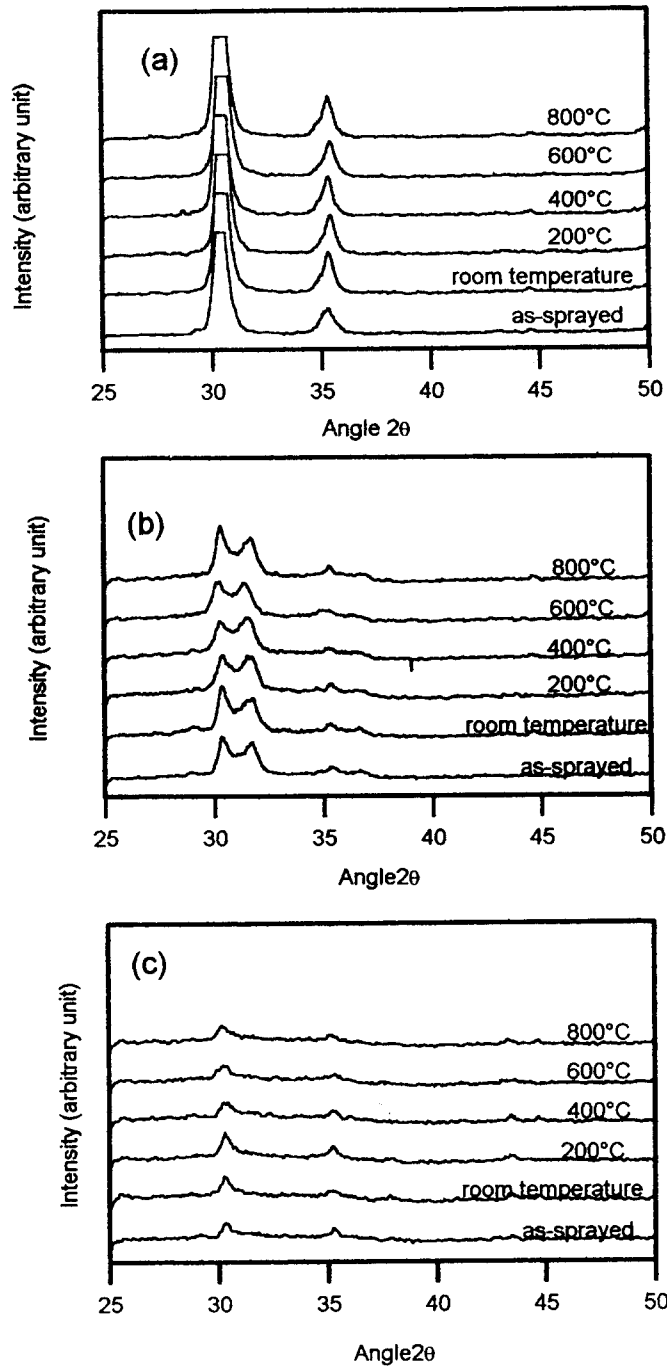


Fig.5. The XRD pattern of  $ZrO_2-Al_2O_3$  coatings at various tesy temperature, (a) A 20, (b) A 50, (c) A 80.