

제 3 차 년 도  
최 종 보 고 서

세라믹스 기계요소의 극한조건 적용을 위한  
마찰마모 메카니즘 연구 (세라믹 코팅)  
(3차년도)

A Study on the Tribological Behaviours of Ceramic Coatings  
for Applications in Extreme Operating Conditions

연구기관  
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

# 제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "세라믹스 기계요소의 극한조건 적용을 위한 마찰/마모 메커니즘 연구(세라믹 코팅)" 사업의 3차년도 보고서(최종보고서)로 제출합니다.

1992년 9월 일

연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구책임자 : 안효석/심현해

(Tribology연구실 선임연구원)

연구원 : 윤의성 (Tribology연구실 연구원)

손동구 (Tribology연구실 연구원)

위촉연구원:임대순(고려대학교 조교수)

유장열 (Tribology연구실 위촉연구원)

김장엽 (고려대학교 대학원생)

홍종혁 (고려대학교 대학원생)

여 백

## 요 약 문

### I. 제 목

세라믹스 기계요소의 극한조건 적용을 위한 마찰 마모 메커니즘 연구(세라믹 코팅) (3차년도)

### II. 연구개발의 목적 및 중요성

일반적으로 기계요소의 손실의 약 80% 이상이 기계요소의 마모에 기인하고 있는 만큼, 사용재료의 내마모성 향상은 기계의 수명, 경제성 및 자원절약적 면에서 그 중요성이 더욱 커지고 있으며 더구나 극한조건하에서의 마모는 기계의 수명에 더욱 직접적인 영향을 끼치게 되므로 극한조건하에서의 기계요소의 내마모성 향상에 대한 요구가 절실한 시점이다. 근래에 들어와서 PSZ(Partially Stabilized Zirconia)등의 재료가 개발되어 열손실을 막고 단열효과를 높일 수 있는 방법이 모색되기 시작하여 현재 이르러서는 지르코니아 등을 이용한 단열/내열 효과를 이용하여 자동차, 선박의 엔진이나 항공기, 발전용 터빈의 일부 요소에 적용되고 있다. 그러나 단열/내열 효과에 대해서는 어느정도 연구진전이 있었지만 단열/내열과 함께 내마모성이 동시에 요구되는 부위 즉, 엔진의 실린더 내벽이나 피스톤 링과 같은 부분에서는 단열/내열성 못지않게 내마모성이 요구되고 있다. 이에 즈음하여 본과제의 2차년도에 부분안정화지르코니아 중 가장 널리 사용되고 있는  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 에 대한 마찰, 마모특성을 코팅두께를 변수로 하여 작용하중과 왕복운동주기,

운동거리의 변화에 대해 규명하였으며 최적코팅두께를 구하였다. 그러나  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 는 상용으로 이용되는 각종 지르코니아중에 하나로서 본과제의 최종목표 달성을 위해서는 여러 사용가능한 지르코니아 코팅에 대한 보다 심도있는 연구가 필요하다.

따라서 본 3차년도에는 각종 부분안정화 지르코니아코팅을 사용하여 피스톤링코팅과 실린더라이너코팅으로의 최적 조합을 구하며 이의 마찰, 마모특성을 규명하여 피스톤링/실린더라이너 코팅의 주된 설계자료를 제시하고자 한다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

피스톤링/실린더라이너 마찰접촉에 대한 시뮬레이션으로 실차시험이 아닐 경우 가능한 한 실제상황과 유사한 분위기하에서의 실험이 요구되므로 엔진 보통 출력시의 피스톤 왕복운동속도와 온도에 접근된 작동조건을 선택하였으며 엔진유회조건은 가장 가혹한 유회상태를 의미하는 건조마찰(dry contact)상태를 적용하였다. 마모 분석 및 평가를 위해 현 엔진의 피스톤링/실린더라이너재료의 마찰 조합을 비롯, 여러가지 마찰조합에 대한 체계적인 실험과 마모표면 관찰, 마모입자 관찰, 코팅층 분석의 일련의 조사가 행해지고 최종 분석후 필요시 보충실험을 실시, 미비점을 보완하였다.

피스톤링/실린더라이너의 단열 및 내열과 내마모 특성 향상을 위한 최적의 플라즈마코팅 조합을 구하기 위해 세종류의 PSZ과  $ZrO_2-Al_2O_3$ 복합재의 용사코팅을 플레이트와 디스크시편에 실시하여 플레이트-디스크 접촉 마모실험(disc-on-plate wear test)을

행하여 각 코팅재의 마찰, 마모특성, 금속학적 특성(코팅 메카니즘)과 피스톤링/실린더라이너 코팅으로서의 적합성을 평가하였다.

실험조건은 실린더라이너의 온도를 고려해 플레이트시편의 온도를 200°C로 고정하였으며 피스톤의 왕복운동속도에 접근된 왕복주기 20Hz에 하중 80N, 왕복운동회수는 정상마모상태(steady-state wear)에 도달하는 단계인 108000회(90분 실험)로 하여 세라믹코팅 플레이트/세라믹코팅 디스크, 세라믹코팅 플레이트/Cr도금 디스크와 주철플레이트(기존 실린더라이너 재질)/세라믹코팅 또는 Cr도금 디스크의 세가지 조합에 대해 실시하였다.

이들의 마모기구를 규명하기 위해 광학현미경, 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) X선회절기(XRD), 미세경도기, 표면조도측정기를 사용하였다.

#### IV. 연구개발의 결과 및 활용에 대한 건의

1. 코팅층의 구조와 미세경도의 마모에 미치는 영향이 규명되었다.
2. XRD와 TEM을 이용해 마모면을 관찰하여 소성변형과 상변태 정도가 분석되었다.
3. 피스톤링/실린더라이너에 적용할 수 있는 최적 코팅은 alumina-zirconia와 8%yttria-zirconia이며 특히 alumina-zirconia는 높은 내마모성과 아울러 내열성도 매우 양호하고 마찰 특성도 매우 우수하였다.
4. 주철에 코팅을 할 경우, 기존의 주철/크롬도금 피스톤링 마찰접촉보다 두 요소 모두 마찰 마모특성이 향상된다.

5. 플라즈마 용사코팅된 zirconia 세라믹의 주된 마모기구가 규명되었다.
8. 마모율은 코팅의 정도에 반비례한다.
9. 안정적인 코팅의 경우 10만번 정도의 접촉후 안정된 정상상태의 저 마모율을 나타낸다.

본 연구는 플라즈마용사코팅을 적용한 연구로 국내에서는 가히 선구적이므로 나아가 일반 기계류의 내구성향상 위한 내마모코팅 기술개발에도 크게 이바지할 것으로 기대한다. 본 연구는 일차적으로 내연기관 디젤엔진 적용을 목표로 하였으나 가솔린엔진 및 앞으로 개발가능성이 큰 천연가스 엔진에도 직접 적용할 수 있다고 본다. 한편 국가적으로 신소재 개발에 박차를 가하는 시점에 즈음하여, 내마모성 코팅응용 신소재의 개발에 본 연구의 기본 기술이 그대로 적용될수 있다고 본다.

향후 본 연구를 확장해 산업체에 응용하기 위해서는 창의성 있는 적절한 파트너기업의 참여와 정부의 부분적 지원이 필요할 것이며 현재의 에너지정책과 환경보호정책 측면에서도 본 연구의 적극 활용이 기대된다.

## SUMMARY

### I. Title

A Study on the Tribological Behaviours of Ceramic Coatings for Applications in Extreme Operating Conditions ( 3rd year )

### II. Objects and significance

As an approach to develop adiabatic engines, application of bulk ceramics have been carried out for the improvement in performance and durability of internal combustion engines. However, it is conceivable to say that direct application of bulk ceramics to engine components reveals its limitation due to the intrinsic inferiority in fracture toughness, brittleness and machinability to conventional metallic materials.

An alternative approach of utilizing ceramics may therefore be the application in terms of coatings and in fact various vacuum coating and thermal spray coating



techniques have been developed and in particular thermal spray coating technique has been widely employed for thermal barrier coatings(TBC) and wear resistant coatings.

Ceramic materials applied as thermal barrier coatings(TBC) have been actively studied and developed since 1970s. To be effective TBCs, materials need to possess not only good thermal insulation and resistance to thermal shock but also exhibit resistant to particulate erosion and corrosion.

Among the TBCs partially stabilized zirconia-based coatings have been used in engines and gas turbines. In order to sustain stability at high temperature by suppressing the transformation, yttria stabilized zirconia can be used. Taking into consideration its good thermal properties and high wear resistance, proved by the results of the 2nd year of this project, the PSZ may be applied to the cylinder liner.

However, more intensified investigation with regard to various zirconia contained coatings is necessary to find out if there is any more appropriate coatings for cylinder liner/piston ring application.

Therefore, a series of experiments and related analyses were carried out to assess tribological behaviours of various zirconia contained coatings under dry contact condition in a reciprocating motion at temperature of 200 °C.

### III. Contents and scope

Although technologies related to ceramic coatings are partly employed in industries their broad application is not at hand. It is mainly due to the insufficient knowledge on tribological characteristics of coatings concerned. Furthermore, in case of PSZ emphasize has only been placed to its thermal toughness property and a study on its wear characteristics is in an absolutely poor stage.

Therefore, the study of wear characteristics of PSZ and zirconia-alumina layer coated on the cast iron plates and steel discs by plasma spray method was made to enable its probable application to mechanical elements in engines taking into consideration its high thermal stability and thermal insulation property.

Experimental investigation was performed under the condition of dry contact in a reciprocating motion and the temperature of 200 °C which reflects the actual engine operating condition. Parameters investigated were variation of friction pairs from self mated ceramic coatings to cast iron plate rubbed against ceramic coated disc.

In order to identify the wear mechanism, XRD (X-ray diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), TEM (Transmission Electron Microscope), optical micrograph, micro-hardness tester, and roughness tester were used.

#### IV. Results and suggestion

1. The influence of microhardness and structure on wear was identified.
2. Plastic deformation and phase transformation were effectively analyzed by XRD and TEM.
3. Alumina-zirconia and 8%yttria-zirconia were found to be most appropriate for application to the cylinder liner/piston ring and, especially, alumina-zirconia exhibited high wear-resistance and heat-

resistance also showed good friction characteristics.

5. Wear mechanism of plasma sprayed zirconia contained ceramic coatings was identified.
6. Wear rate was inversely proportional to the microhardness.
7. Steady-state wear was achieved after around 100000 cycles of oscillating for all stable coatings.

As this study is pioneering in field of plasma spray in Korea, it is expected that the results of this study will contribute to technologies related to the improvement of endurance in general machine elements and to develop anti-wear coating technology. Although this study was basically aimed to apply to internal combustion diesel engines, a direct apply to gasoline engines and natural fueled engines which will be actively developed and commercially used in near future. Also from stand point of current strong national drive in developing new materials this study will contribute to the development of anti-wear coatings as advanced tribological materials.

It is definitely required to obtain financial assistance from both government and associated

industries for further research. Joint-research and development with engine industries will be the best solution for effective extension of this study.

In view of national policies such as energy saving and environmental conservation, an extension of this study and direct application to the development of adiabatic engines are urgently needed.

## CONTENTS

Chapter 1. Introduction	17
Chapter 2. Preparation of Specimens by Plasma Spraying	22
Section 1. Substrate materials	22
Section 2. Plasma spraying	24
Chapter 3. Analysis and Evaluation of Plasma Sprayed Ceramic Coating Layers	29
Section 1. Introduction	29
Section 2. Methods for analysis	30
1. Fractography	30
2. Micro-hardness evaluation	31
3. XRD(X-ray diffraction) analysis	31
4. TEM analysis	32
Section 3. Results and discussion	34
1. Morphologies observed by fractography	34
2. Mechanical characteristics of coating layers	40
3. Analyses by XRD and TEM	40

Chapter 4. Friction and Wear Characteristics	56
Section 1. Experimental test programme	56
1. Friction and wear test machine	56
2. Wear test conditions	58
Section 2. Wear test results	60
Section 3. Evaluation of friction and wear characteristics	71
Chapter 5. Conclusions.	96
References	100
Appendix	104

## 목 차

제 1 장	서론	17
제 2 장	플라즈마용사 방법에 의한 $ZrO_2$ 코팅 시편제조	22
제 1 절	모재시편의 준비	22
제 2 절	플라즈마 코팅	24
제 3 장	플라즈마용사 코팅층의 특성 분석 연구	29
제 1 절	서론	29
제 2 절	코팅층 특성 분석방법	30
1.	Fractography 에 의한 코팅층 관찰	30
2.	재료별 미세경도	31
3.	X-ray diffraction에 의한 코팅층 분석	31
4.	전자투과현미경 (TEM)에 의한 코팅층 분석	32
제 3 절	분석결과 및 고찰	34
1.	Fractography에 의한 $ZrO_2$ 코팅층 morphology 조사	34
2.	코팅층의 기계적 특성	40
3.	XRD 및 전자투과현미경에 의한 코팅층 분석	40
제 4 장	마찰 마모 특성평가	56
제 1 절	마찰 마모 시험	56
1.	마모시험 장치	56



2. 마모시험 조건	58
제 2 절 마모시험 결과	60
제 3 절 마찰 마모 특성고찰	71
제 5 장 결론	96
참고문헌	100
부록	104

## 제 1 장 서 론

일반적인 기계류에 있어서 기계요소의 손실은 약 80% 이상이 기계요소의 마모에 기인하고 있다. 따라서 내마모성의 향상은 기계의 수명, 경제성 및 자원절약적 측면에서 그 중요성이 더욱 커지고 있으며 특히 극한조건하에서의 내마모성은 기계의 수명에 직접적인 영향을 끼치게 되므로 극한조건하에 사용되는 기계요소의 성능과 수명 향상을 위해서는 우선적으로 내마모성 향상에 대한 연구가 절실한 시점이다.

이러한 차원에서 세라믹스 재료의 활용이 점차 활발해 지고 있으나 bulk ceramics의 직접 활용이 기술적으로 어려워 세라믹 코팅 형태로 세라믹재를 활용하여 세라믹재와 주철 등 코팅과 모재 각각의 우수한 기계적, 물리적 성질만을 보유한 신소재의 개발 필요성이 대두하고 있다.

본 연구의 1차년도 연구(1)에서는 다음 사항에 대한 구체적인 내용을 다루었다.

- (1) PECVD법에 의한 TiN 코팅
- (2) PVD법에 의한 TiN 코팅
- (3) 코팅층의 특성조사
- (4) 코팅층의 마찰 마모 메커니즘 고찰

1차년도의 연구결과에 의하면 기지금속의 종류에 관계없이 세라믹스층이 코팅된 경우가 미끄럼마모(sliding wear)에 대한 저항성이 큰 것으로 나타나고 있으며 이때 내마모성을 향상시키는데

중요한 인자로는 코팅층과 모재와의 접합력이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 한편 코팅층과 기지금속과의 접합강도는 코팅의 방법 및 조건에 매우 민감한 것으로 1차년도에 의해서도 알 수 있듯이 PECVD법에 의한 TiN 코팅의 경우 문헌상에 나타난 접합강도보다 훨씬 낮은 접합강도를 나타내고 있어 이의 코팅방법이 최적의 조건이 아니었음을 알 수 있으며 이는 Auger, SIMS 및 ESCA에 의한 코팅층의 분석결과로도 충분히 뒷받침되고 있다. 따라서 가혹한 조건에의 적용을 위해서는 충분한 접합강도와 코팅층의 물성이 Tribology적으로 우수한 특성을 나타내야 하고, 그러기 위해서는 코팅방법의 선정에 신중을 기해야 함을 절실히 깨달을 수 있었다.

그러나 본 연구의 2차년도에 들어 오면서 위의 박막코팅보다 그 적용범위가 훨씬 방대한 플라즈마 용사코팅(plasma spray coating)에 대한 시급한 연구가 외부로부터 요망되었기 때문에 연구방향의 전환이 불가피하였다. 따라서 플라즈마용사에 의한 세라믹 코팅에 대한 연구가 시작되었다.

플라즈마용사에 의한 세라믹코팅은 크게 보수코팅과 제품화 코팅으로 분류할 수 있고 그 응용분야는 인쇄공장의 프린팅로울러, 섬유공장의 인조사직조기계 thread guider, 제철공장의 단조, 압연용 로울러코팅 등에서 부터 컴퓨터 하드디스크 드라이브, 항공기 가스터어빈 압축기의 블레이드, 베인핀, 시일, 연소실 라이너와 자동차의 밸브, 피스톤, 크랭크샤프트, 싱크로나이제이션링, 연료분사 노즐 등이 있다. 이 중에 자동차에의 응용 중 연소실코팅과 관련해

서는 피스톤크라운, 실린더헤드, 벨브페이스(valve face), 배기관 코팅과 같이 내열,내부식성 향상을 목표로 한 코팅이 일부 적용되고 있으며 [2, 3] 주재료로는 부분안정화지르코니아 (partially stabilised zirconia :8% mole yttria zirconia, 20% mole yttria zirconia, 7% weight yttria zirconia)를 사용하여 미국 일본등에서 선박 및 자동차의 디젤엔진에 단열엔진을 목표로 적용한 결과 열효율향상(열손실 30%: 절감/Ford Motor) [4], 연료절약(5~17%: Lawrence Berkeley Lab의 보고) [5,6], 출력향상(10%:Toyota Motor)이 이루어진 조사결과가 보고되고 있으며 [4] 최근 천연가스용 엔진에도 적용하는 연구가 진행중이며 가솔린엔진에의 적용은 실차적용예로 미국의 APS Materials에서 Ford V-8 엔진의 피스톤윗면에 코팅을 한 결과 출력, 토크의 향상과 연료절약이 가능하다는 결론이 내려졌으나 [3] 계속 심화된 연구가 필요한 실정이다.

위의 고찰로 미루어 볼 때 단열/내열효과에 대해서는 어느정도 연구진전이 있다고 결론지어 지지만 단열/내열과 함께 내마모성이 동시에 요구되는 부위 즉, 엔진의 실린더 내벽이나 피스톤링과 같은 부분에 대해서는 단지 단편적인 재료 측면의 연구가 진행되었을 뿐 마찰.마모 관련 연구는 세계적으로 전무한 실정이다. 따라서 단열/내열성과 내마모성을 동시에 갖는 코팅에 대한 마찰 마모 특성의 연구가 시급한 실정이며 특히 PSZ과 alumina/zirconia 코팅의 적용 가능성 규명이 요구된다. 또한 여러 변수에 따른 코팅층 분석연구로 마모메커니즘의 이해, 최적조건의 선택등이 가능하게 되므

로 이의 연구 또한 요구된다.

따라서 본 연구의 2차년도 연구[7]에서는 내연기관 엔진에의 실적용을 위해  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  플라즈마 용사 코팅을 적용해 부분안정화 지르코니아(PSZ) 용사코팅에 대해 하중, 마찰속도, 마찰거리 및 코팅두께를 변수로 하고 무윤활,  $200^\circ C$ 의 조건에서 상대시편을 같은 세라믹 코팅층 및 강으로 하여 왕복운동하에 마모실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

(1)  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 를 코팅한 시편이 상대시편, 마모시험조건에 관계없이 코팅하지 않은 것보다 내마모성이 향상되었다.

(2) C-M조합, C-C조합, M-M조합에 대해 하중과 미끄럼속도 변화에 대한 마모율의 변화와 이에 따른 마모기구가 규명되었으며 마모맵(wear map)을 구하였다.

(3) M-M의 조합인 경우 응착마모가 마모의 주된 역할을 담당하며 C-M의 조합에 있어서는 금속에서 세라믹으로의 전이부착막 형성과 이의 산화에 의한 세라믹 코팅층 지지가 마모량감소에 주로 기여하고 있었다. C-C의 경우 두 운동면이 화학적으로 안정한 면으로 구성되어 있기 때문에 이들의 마모는 표면거칠기와 운동시 발생하는 전단력에 의한 미소파괴(micro-fracture)에 의해 주로 일어났다.

(4) 플라즈마 용사코팅에 의한 세라믹 코팅의 경우 용사비용과 코팅의 성능간의 타협에 의한 최적 두께는  $200\sim 300\mu m$ 이다.

3차년도에서는 이같은 2차년도의 연구결과를 바탕으로 하여 세라믹스 기계요소의 극한조건을 실린더라이너와 피스톤링에의 적용으로 축소시켜 실린더라이너와 피스톤링에의 적용이 가능할 수 있는

세라믹스와 코팅방법을 선택하였다. 세라믹스가 갖는 기능중에서 엔진 (cylinder liner/piston ring)에의 응용에 중요한 것은 고온부를 이루고 있는 곳에서의 내열/단열기능, 접촉면의 내마모성, 내부식성, 윤활기능 등이다. 이중 엔진의 효율을 높이기 위해서 가장 중요한 것은 내열/단열기능과 내마모성이라 할 수 있다.

## 제 2 장 플라즈마용사 방법에 의한 ZrO<sub>2</sub>코팅 시편제조

### 제 1 절 모재시편의 준비

#### 1. 모재시편의 준비

제 2차년도와 동일한 시험장치를 사용하였으므로 시편의 형태는 같으나 본 연구에서는 모재로서 일반 디젤/가솔린엔진의 실린더라이너와 같은재료인 주철을 플레이트(plate)로 사용하였고 디스크(disc)의 경우 SUM24L을 사용하였다. 이들의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

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

세라믹코팅을 위한 모재 시편은 Fig. 1에 도식적으로 나타낸 바와 같으며 이들의 칫수는 마모시험에 사용된 고온왕복동시험기

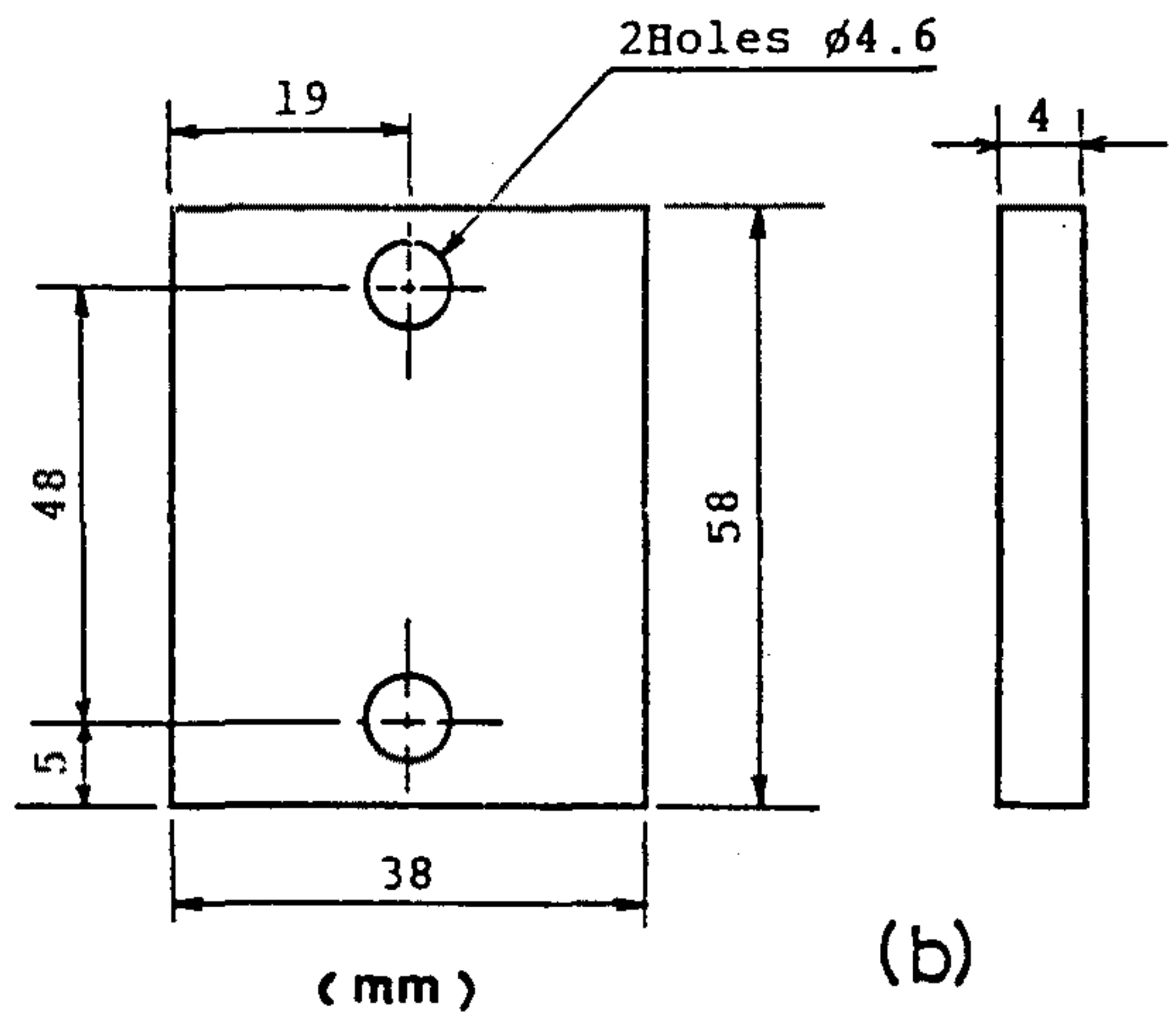
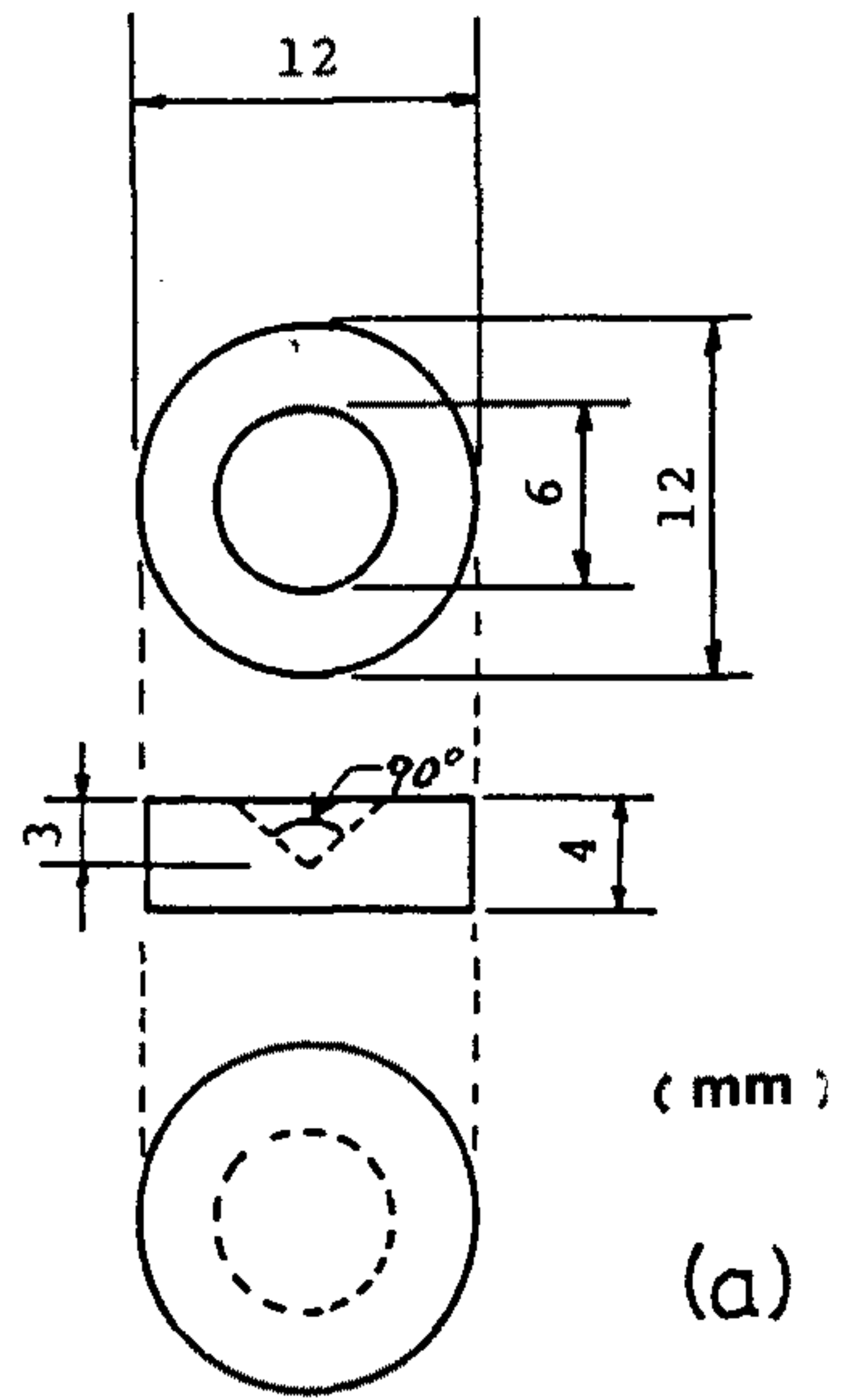


Fig. 1. Test specimens : (a) disc (b) plate



TE177/7568기종의 표준시편 규격을 따랐다. 시편의 제작은 규정 치수로 절삭가공을 행한 후 모든면을 연마처리하였다. 연마처리를 하여 얻어진 시편은 용사하기 전까지 녹의 발생 방지를 위해 방청제를 뿌려 데시케이터 속에 보관하였다.

## 제 2 절 플라즈마 코팅

### 1. 코팅분말의 선택

ZrO<sub>2</sub> 함유 분말로 Table 2에 나타낸 바와 같이 Amdry사 및 Metco사의 각종분말을 사용하였다. 표에서 한전, 황해, 신화는 각각 플라즈마용사 장비를 사용한 연구소와 업체를 의미한다. 세라믹코팅층과 금속모재 시편의 결합강도를 증가시키며 마모시험시에 발생하는 응력을 완화시켜 모재와 세라믹코팅층의 결합강도를 유지시켜 줄 목적으로 한전의 경우 METCO 443NS(Ni-Cr-Al composite), 황해의 경우 METCO 461분말(Ni-Cr-Al-Co-Y composite)을 본드코팅재로 사용하였다.

### 2. 플라즈마용사

플라즈마용사를 위한 전처리로서 데시케이터 속에 보관하던 모재시편을 핵산속에서 초음파세척을 행하여 시편표면의 불순물과 절삭가공 및 연마처리에 존재하게 된 유기물, 그리고 녹방지를 위해 도포했던 방청제를 제거하였으며 세라믹 코팅층과 모재의 접합강도를 증가시키기 위해 행하는 그릿블라스팅( grit blasting)전에 압

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, 한전	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		

축공기를 사용하여 알루미나를 모재 표면에 분사시킴으로써 표면 거칠기를 증가시켰다. 플라즈마용사는 METCO TYPE 9MB 기종을 사용하였다. 본드코팅을 한전과 황해측의 경우 먼저 행한 후에 세라믹코팅을 행하였다. 플라즈마 용사의 제반조건은 METCO사가 제공하는 조건에 준했으며 제2차년도 보고서에 나타낸 바와 같다. 그러나 Al(Alumina-Zirconia)코팅의 용사조건은 업체측의 know-how로 공개되지 않았다.

본드코팅의 두께는 20~50 $\mu\text{m}$ 로 하였으며 세라믹코팅은 TB (500 $\mu\text{m}$ )를 제외하고는 모두 300 $\mu\text{m}$  이상으로 하여 표면조도 관리를 위해 사용된 연삭작업에 의한 두께 감소에 대비하였다.

피스톤링을 모사한 디스크시편의 일부에는 기존 피스톤링에 사용되는 크롬도금을 실시하여 플라즈마용사코팅과의 비교 마모시험에 이용하였다.

### 3 코팅된 시편의 마모시험 시편제작

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

코팅층의 두께는 표면연마에 의해 조절하였는데 TB코팅을 제외한 모든 코팅의 두께를 약 200 $\mu\text{m}$ 로 고정하였다.

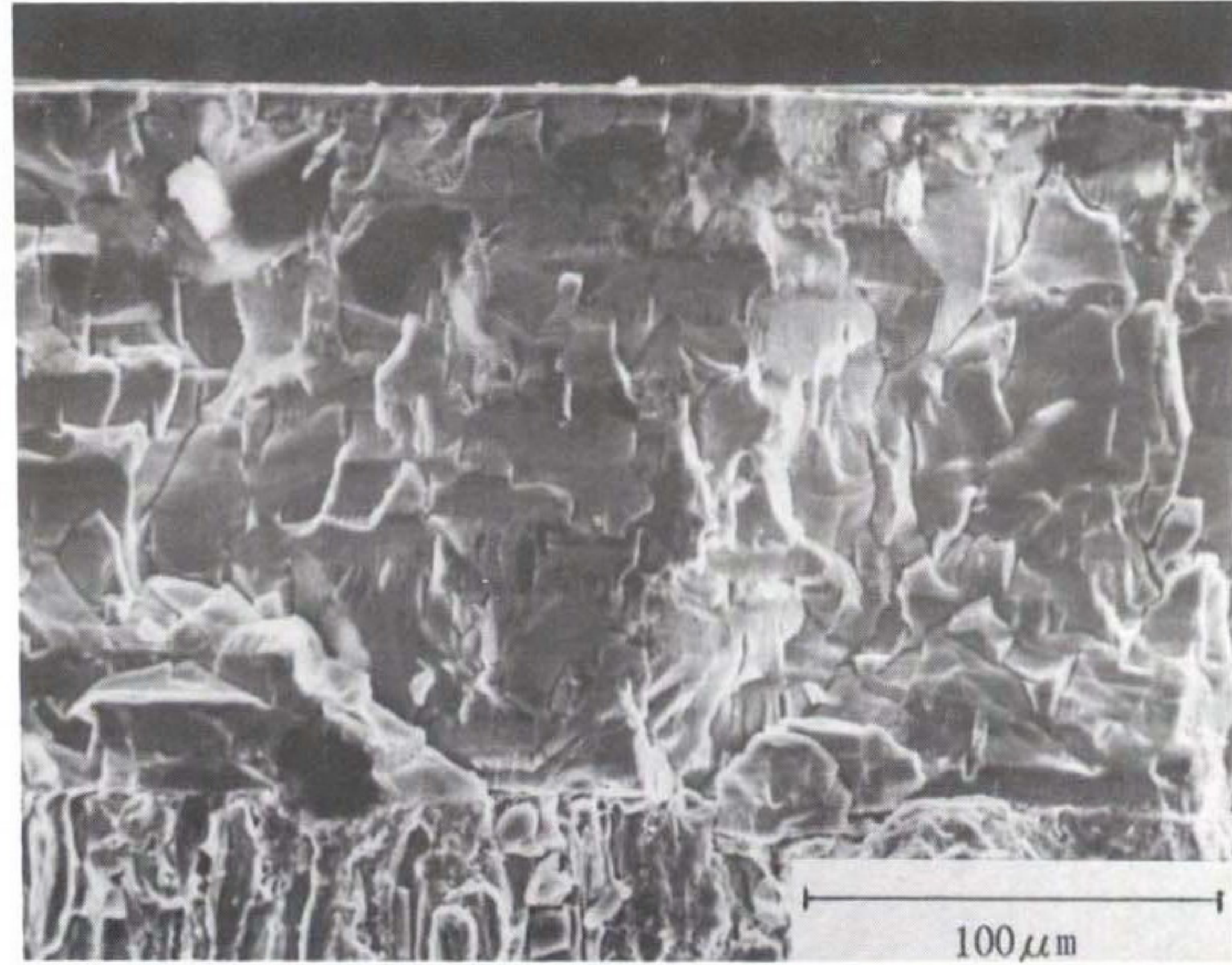
Table 3. Surface roughness of as ground specimens.

	Coatings	Surface roughness
Ceramic coatings	TB	1.0 ~ 1.6
	Al	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

Fig. 2는 연마한 TB 세라믹코팅 디스크 시편의 코팅층 두께 (약 400 $\mu\text{m}$ )를 광학현미경으로 조사한 것과 Cr 도금층의 두께 (약 165  $\mu\text{m}$ )를 SEM을 통해 알아본 것이다. 다른 세라믹코팅의 경우는 Fig. 5 (146:  $\text{ZrO}_2$ -20% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )와 Fig. 6 (Al: 80% $\text{ZrO}_2$ -20% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )에서와 같이 코팅의 두께가 약 200 $\mu\text{m}$ 로 조절되어 있다.



(a)



(b)

Fig. 2. Coating thickness of TB, (a) and Cr-plate, (b).

### 제 3 장 플라즈마용사 코팅층의 특성 분석연구

#### 제 1 절 서론

플라즈마 용사법에 의한  $ZrO_2$  코팅 등은 앞 장에서 설명된대로 고온특성 및 내마모특성이 우수하여 이들의 응용에 기대를 거는 것이다. 그러나 이와같은 응용을 위해서는 모재에의 응착력, 잔유응력, cracking 등 문제에 대한 이해와 해결 방안의 제시가 선행되어야 하기 때문에 이에 대한 연구가 진행되어 오고 있다(8-10). 이들 문제는 코팅한 부품의 수명과 직접적인 관계가 있으며 심한 경우는 코팅층이 떨어져 파괴 될 수 있기 때문이다. 그러나 이들 문제의 해결이 간단하지 않다. 그 이유는 이들의 문제가 발생하는 이유가 용융된 재료가 용사되어 모재에 충돌되어 고용되는 시간이 수 microseconds에 지나지 않아 확산이나 반응을 위해 시간이 충분하지 않아 최적의 결합층을 형성치 못하기 때문이다. 따라서 플라즈마용사의 고유특성인 pore, cracking, 응착력, 잔유응력을 완전히 제거시킬 수는 없으나 용사조건, 코팅재료의 바른 선택으로 코팅층의 미세구조를 제어 함으로써 문제를 최소화할 수 있을 것이다.

이에따라 코팅층의 미세구조와 조성 및 용사조건과의 상관관계를 유추하기위한 연구들이 진행되어 왔다. McPherson 등은 분말의 크기, 밀도, 모양 및 플라즈마아크의 엔탈피등에 따라 온도와 점성등에 영향을 끼치고 이에 따라 미세구조에 영향을 끼침을 보였으며 Shi 등은 탄성계수와 같은 기계적 성질에 기공 및 상의 조성

이 영향을 미침을 보고하였다(11,12). Taylor 등은 기공의 함유에 따라 밀도에 영향을 주고 이 밀도가 증가 함에 따라 경도는 증가하고 침식마모율(erosion rate)은 감소함을 실험적으로 보였다(13). Gupta 등에 의해 주장된 낮은 yttria 비율의 zirconia가 응력의 도움으로 tetragonal상에서 monoclinic상으로 martensitic transformation될 수 있다는 보고에 상반되게 Stecura는 6-9 %의 비교적 높은 yttria를 포함하는 zirconia에서는 주종을 이루는 tetragonal상이 nontransformable로 존재함을 보였다(14,15). Kuttanellur 등도 7.5 wt% yttria에서 nontransformable tetragonal상을 transformable tetragonal상인 t상과 구별하여 t'상으로 부르고 이 상이 코팅의 내구성과 직접적으로 관여된다고 주장하였다(16). 그러나 이와같은 재료의 마모 마찰에 따른 상변태등에 관한 연구는 거의 되어 있지 않다.

그러므로 본 연구에서는 yttria를 중심으로 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 ZrO<sub>2</sub>를 선택하여 마모 마찰시험을 행하고 실험 전후의 코팅층을 fractography, x-ray diffractometer분석, TEM관찰, 코팅층의 미세경도 측정등을 통한 비교로 마모기구의 이해를 돕고 미세구조의 제어등에 의한 내마모성 향상에 기여코자 하였다.

## 제 2 절 코팅층 특성 분석방법

### 1. Fractography에 의한 코팅층 관찰

각 조건에 따라 모재위에 코팅된 시편을 코팅면에 수직으로 모재 부분을 다이아몬드휠로 절단시킨후 파괴시켜 파단면을 SEM을 이용하여 관찰하였다.

## 2. 재료별 미세경도

각 시편들은 디스크를 절단하여 마운팅한 후에 그 cross-section을 substrate-coating 의 계면에서 부터 표면쪽으로 약 40 $\mu$ m 간격으로 압입(indentation)을 실시하였다. Vickers micro hardness 측정기계를 사용하여 100g의 하중으로 15초 동안 압입을 하고, 그 압입자국 길이는 SEM을 이용하여 측정하였다.

## 3. X-ray diffractometer에 의한 코팅층 분석

118, 142, 146 powder를 사용하여 모재위에 플라즈마용사한 시편중 마모실험 안한 시편과 고온왕복동시험기로 200°C, 5Hz의 조건에서 20N, 80N 하중으로 마모실험을 한 시편을 X-ray 시편 holder에 고정시킨 후에 각 peak를 측정하였다.

Rigaku사의 Geigerflex DMAX-수평회절기에서 반사형태(reflection mode)로 실험을 수행하였고, 연속주사법과 스텝주사법을 사용하였는데 연속주사법은  $2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ, 72^\circ \sim 76^\circ$ 의 간격을  $\text{CuK}\alpha(1.5418\text{\AA})$ 을 사용하여 가속전압 30KV, 전류 15mA를 사용하고 scan speed는 2°/min이고, 스텝주사법은  $2\theta = 27^\circ \sim 33^\circ$



의 간격을  $\text{CuK}\alpha(1.5418\text{\AA})$ 을 사용하여 가속전압 30KV, 전류를 15mA를 사용하고 scan speed는  $1^\circ/1000\text{sec}$ 로 실험을 실시하여 각 peak의 intensity를 측정하였다.

#### 4. 전자투과현미경 (TEM)에 의한 코팅층 분석

40N, 5Hz의 조건에서 마모된  $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3(\text{TB})$  디스크 샘플을 Fig. 3에 설명된 순서와 같이 두께 0.5mm의 다이아몬드휠을 사용하여 cutting한 후에 모재부분을 다시 잘라냈다. Planar view를 위한 샘플은 마모된 부분의 반대편에서 #600~ #2000의 sand paper로 모재를 polishing한 후에  $1\mu\text{m}$  diamond paste로 약  $100\mu\text{m}$  이내의 두께까지 모재를 polishing했다. 또한 cross-sectional view를 위한 샘플은 코팅과 모재의 접착을 유지하기 위해 polishing holder에 접착제로 고정시킨 후에 앞의 실험 방법에 따라서 sand paper로 코팅과 모재를 동시에 polishing을 했다 그후에  $1\mu\text{m}$  diamond paste로 두께가  $70\mu\text{m}$  이내로 polishing을 한다. 두 시편 모두  $6\mu\text{m}$  diamond whisker에서부터  $1\mu\text{m}$  diamond paste까지로 dimpling하여 샘플의 두께를  $40\mu\text{m}$  이내로 만들었다. Ion milling은 current를 3mA, voltage를 5KV로 잡고 진공도를 10 ~ 5 mbar로 유지시킨 후 초기에는  $30^\circ$ 의 각도로 약 11시간 동안 시행한 후에  $20^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $8^\circ$ 의 차례로 약 2시간 동안 연속적으로 각도를 줄여 나갔다. 만들어진 시편은 JEOL JEM-1200EX 기종과 JEM CM 30으로 120KV 및 300KV로 관찰하였다.

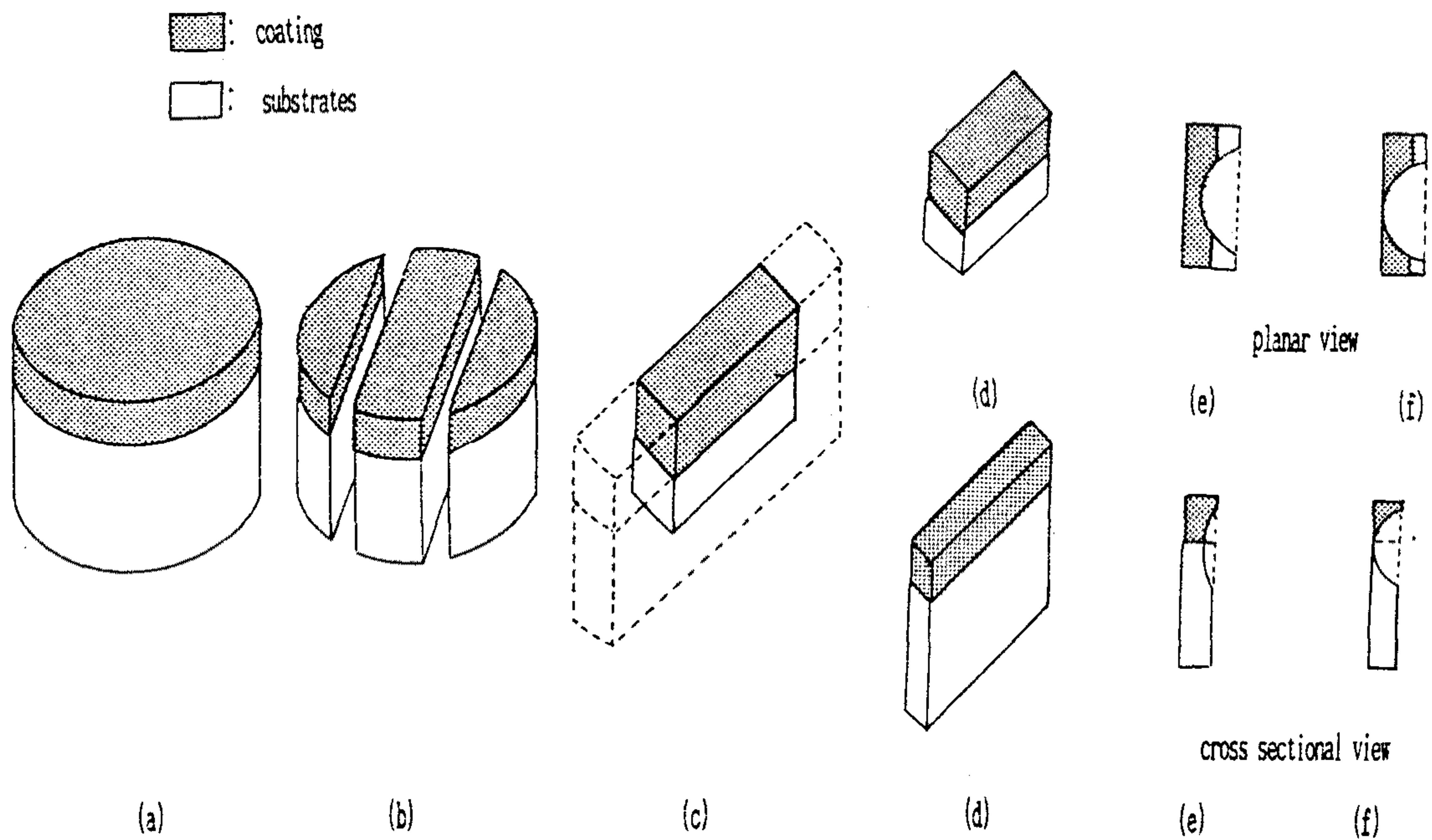


Fig. 3. Schematic diagram for TEM sample preparation.

(a) sample disc, (b) cutting by diamond wheel, (c) slicing,

(d) thinning by mechanical polishing, (e) dimpling, (f) ion milling

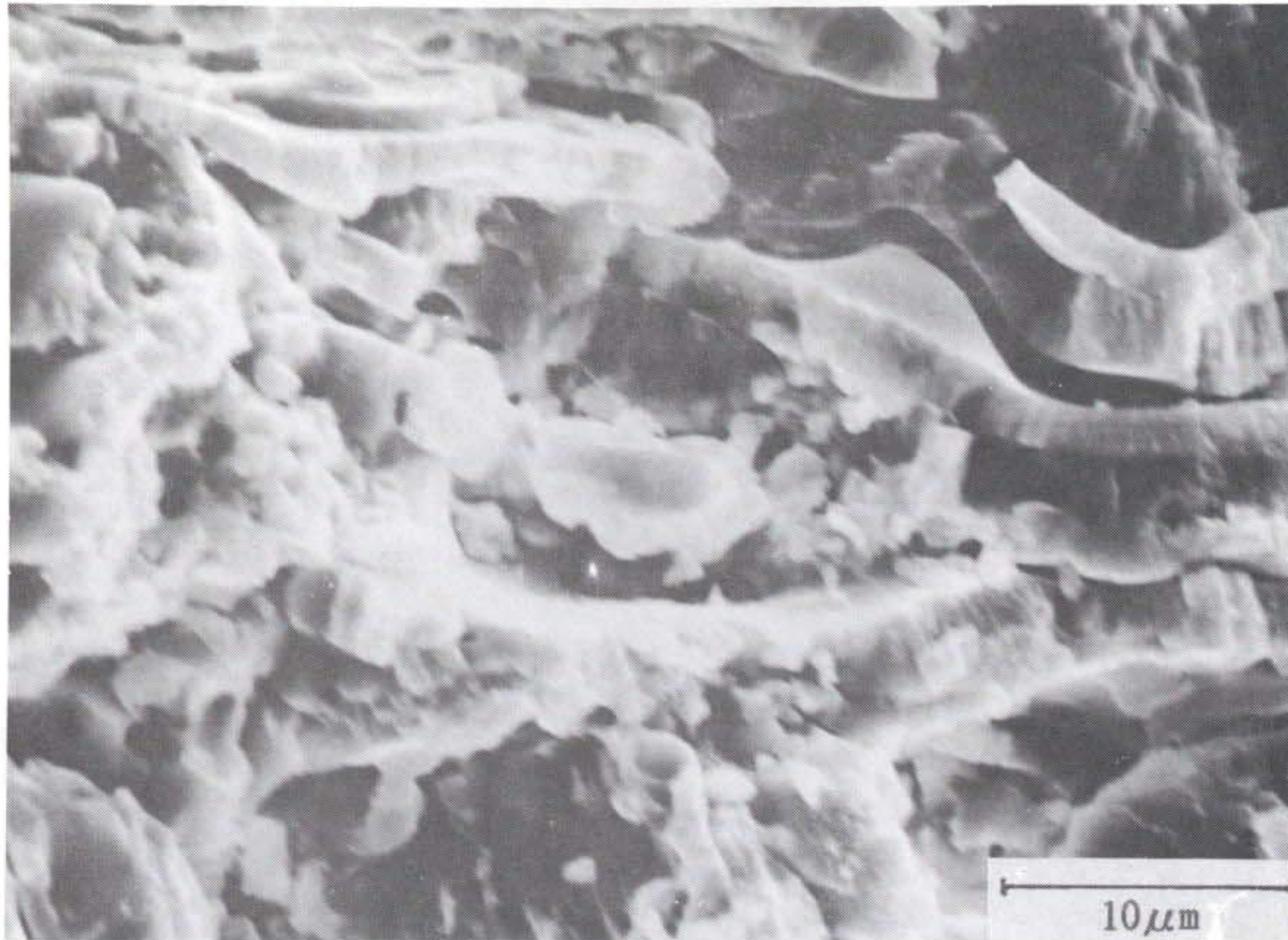
### 제 3 절 분석결과 및 고찰

#### 1. Fractography 에 의한 $ZrO_2$ 코팅층 morphology 조사

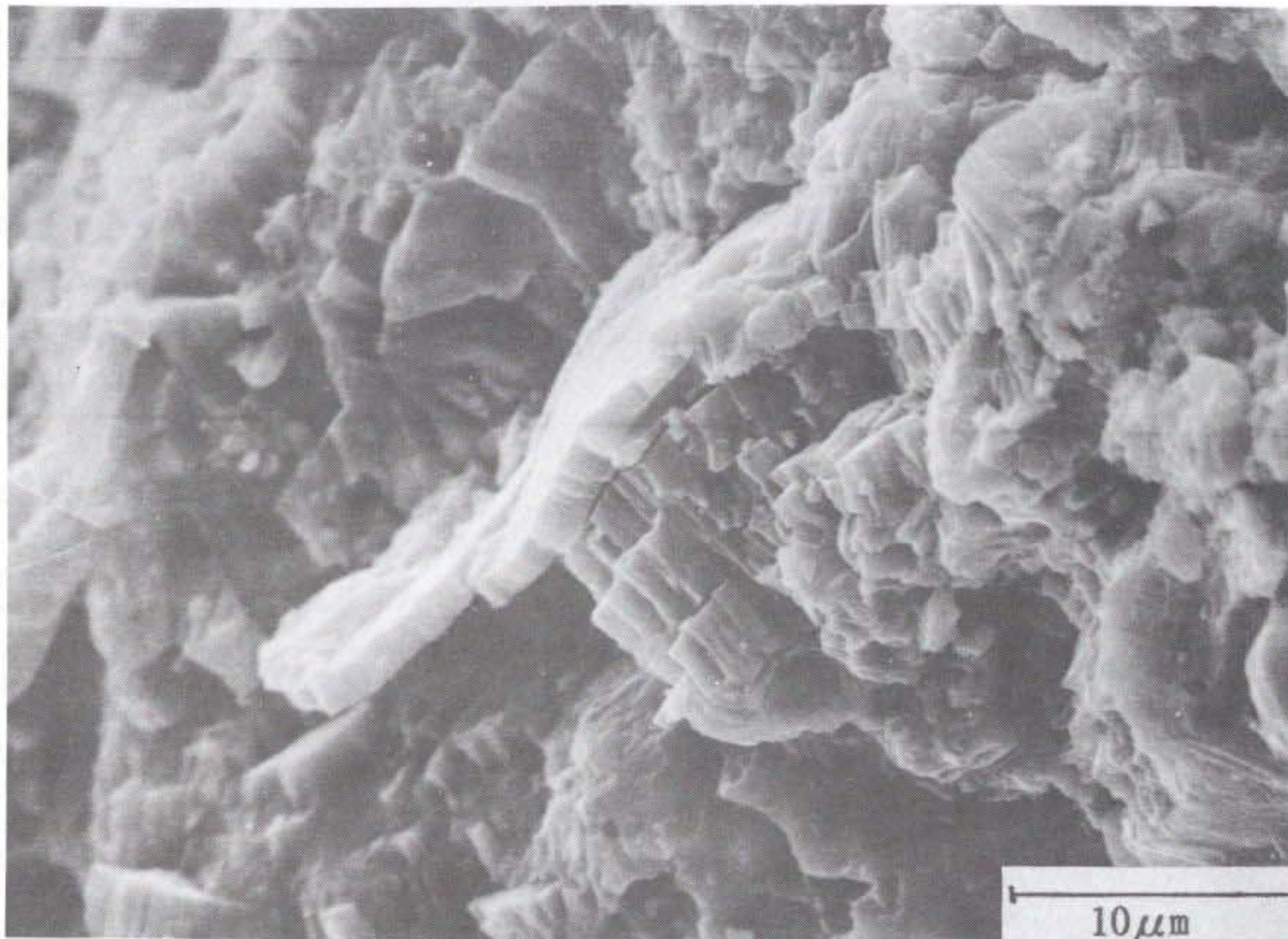
Fig. 4-Fig. 5는 여러 종류의  $ZrO_2$ 를 포함하는 분말을 사용해 플라즈마용사법에 의해 얻어진 코팅층의 파단면을 보여주고 있다. 이 파단면들은 지금까지 보고된 바와 같이 공통적으로 lamellar 형태를 보여준다(17, 18). 이는 용융 물질이 냉각되는 과정에서의 열전도와 결정의 핵 생성 및 성장으로 부터 기인한 것으로 생각된다. 또한 기공 및 crack 들을 관찰할 수 있으며 이러한 코팅층의 미세구조는 마모 마찰 특성에 영향을 끼치리라는 것을 쉽게 짐작 할 수 있다.

Fig. 4의 (a)와 (b)의 미세사진에서 볼 수 있는 것과 같이 비슷한 조성의 분말도 제조회사 및 코팅조건에 따라 다른 미세 구조를 보이고 있다. (b)의 경우가 좀더 치밀한 구조를 보이고 있다. 이러한 관찰 결과는 Fig. 8의 계면으로 부터의 경도변화에서 볼 수 있듯이 (b)의 경우가 보다 높은 경도 값을 보이는 것과 일치한다. 이러한 이유에서 Fig. 7의 Cr 디스크에 의한 마모시험 결과에서 Metco사의 것이 Amdry사의 8wt%  $Y_2O_3$ 보다 작은 마모율을 보이는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 80-20  $ZrO_2-Al_2O_3$ 의 전형적인 코팅층 파단면을 보여준다. 고배율사진에서 볼 수 있는 바와 같이  $Y_2O_3$ 가 함유되어 있는 경우보다 등방성의 경향을 보이며 치밀한 조직을 보여준다. 이러한 미세조직은 Fig. 7의 비교적 저마모율과 관계가 있을 것으로 보여

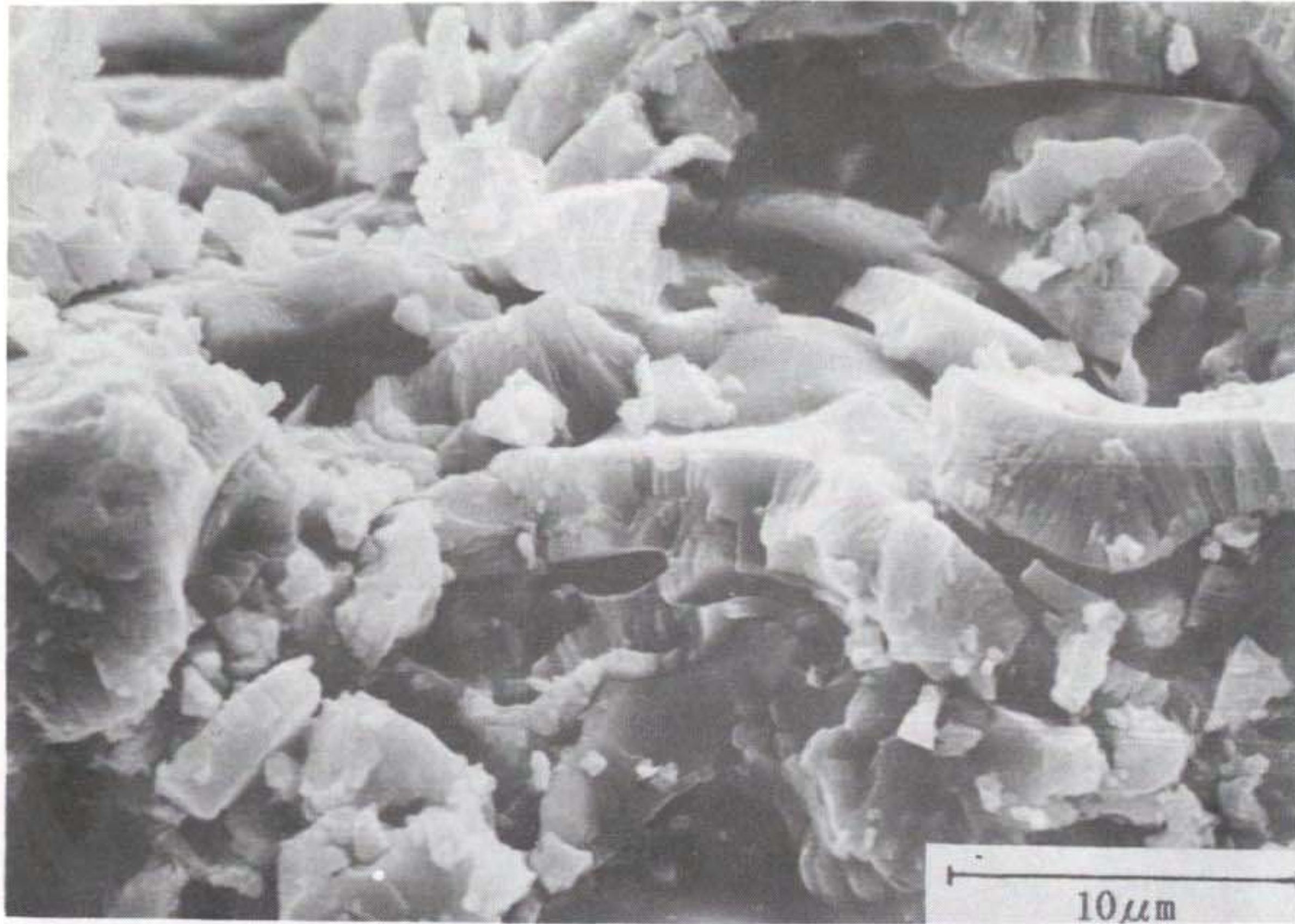


(a)

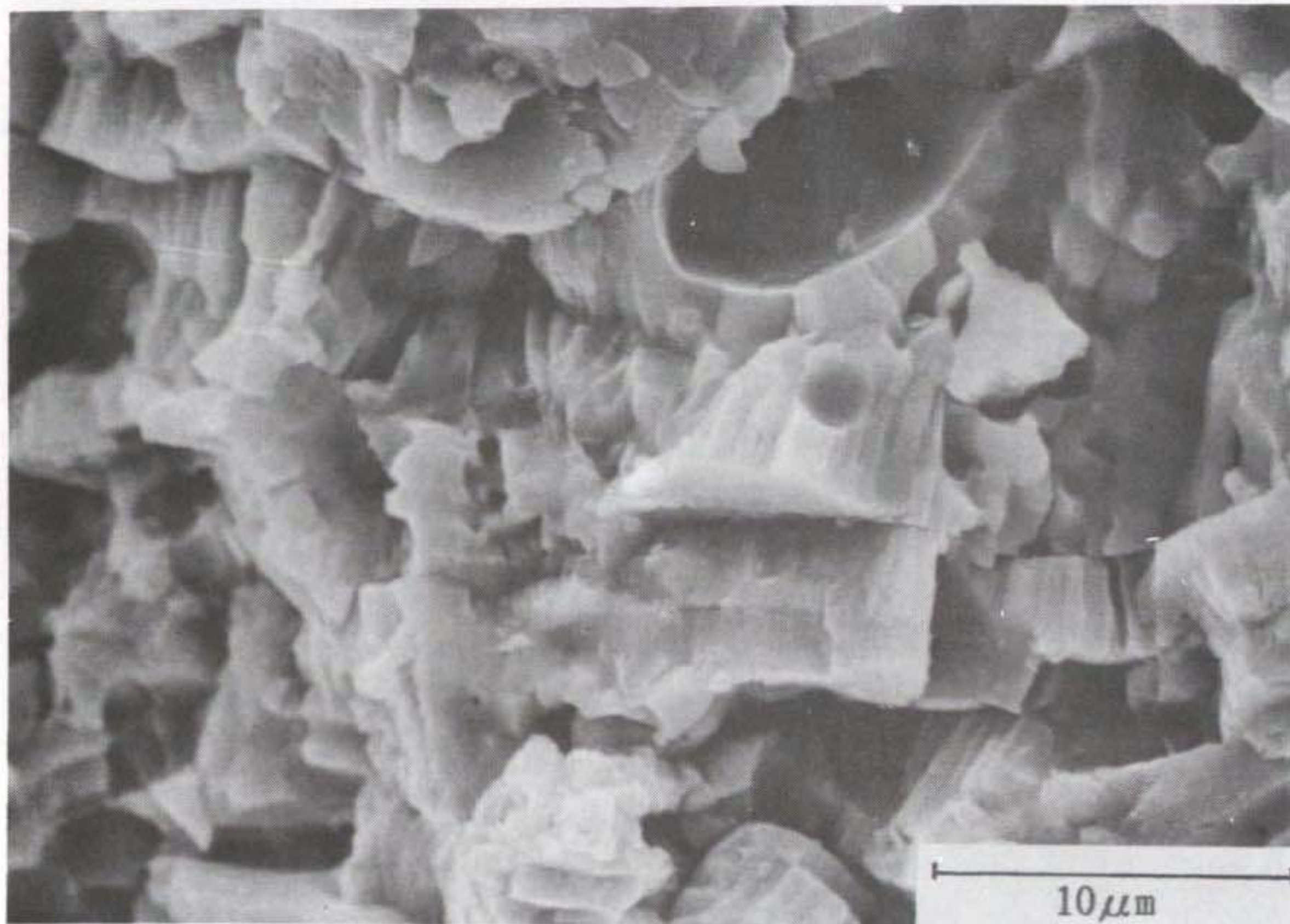


(b)

Fig. 4. SEM micrographs of plasma sprayed coating with (a) 8 wt% yttria-zirconia (142, Amdry), (b) 8 wt% yttria-zirconia (TB, Metco)

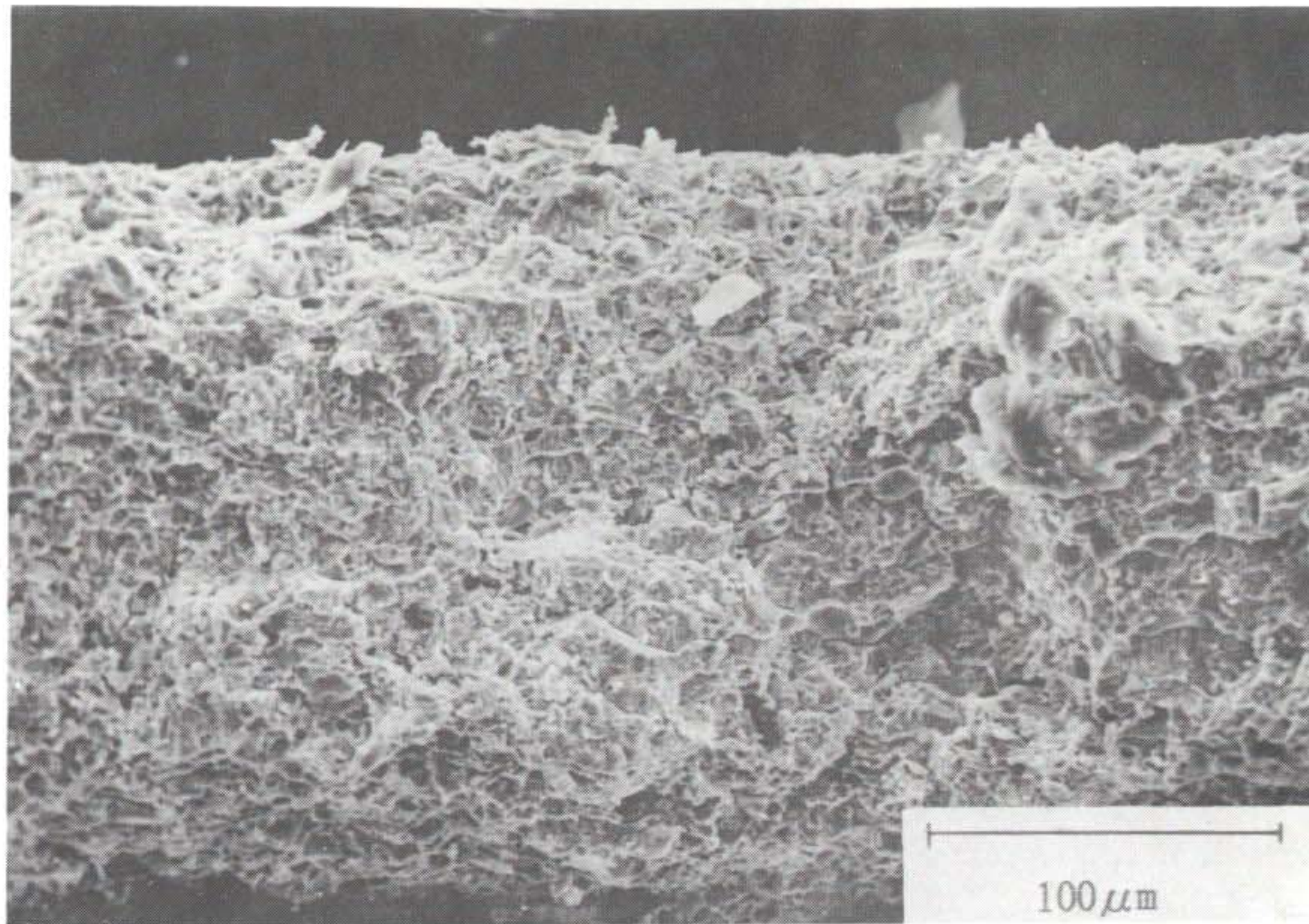


(c)

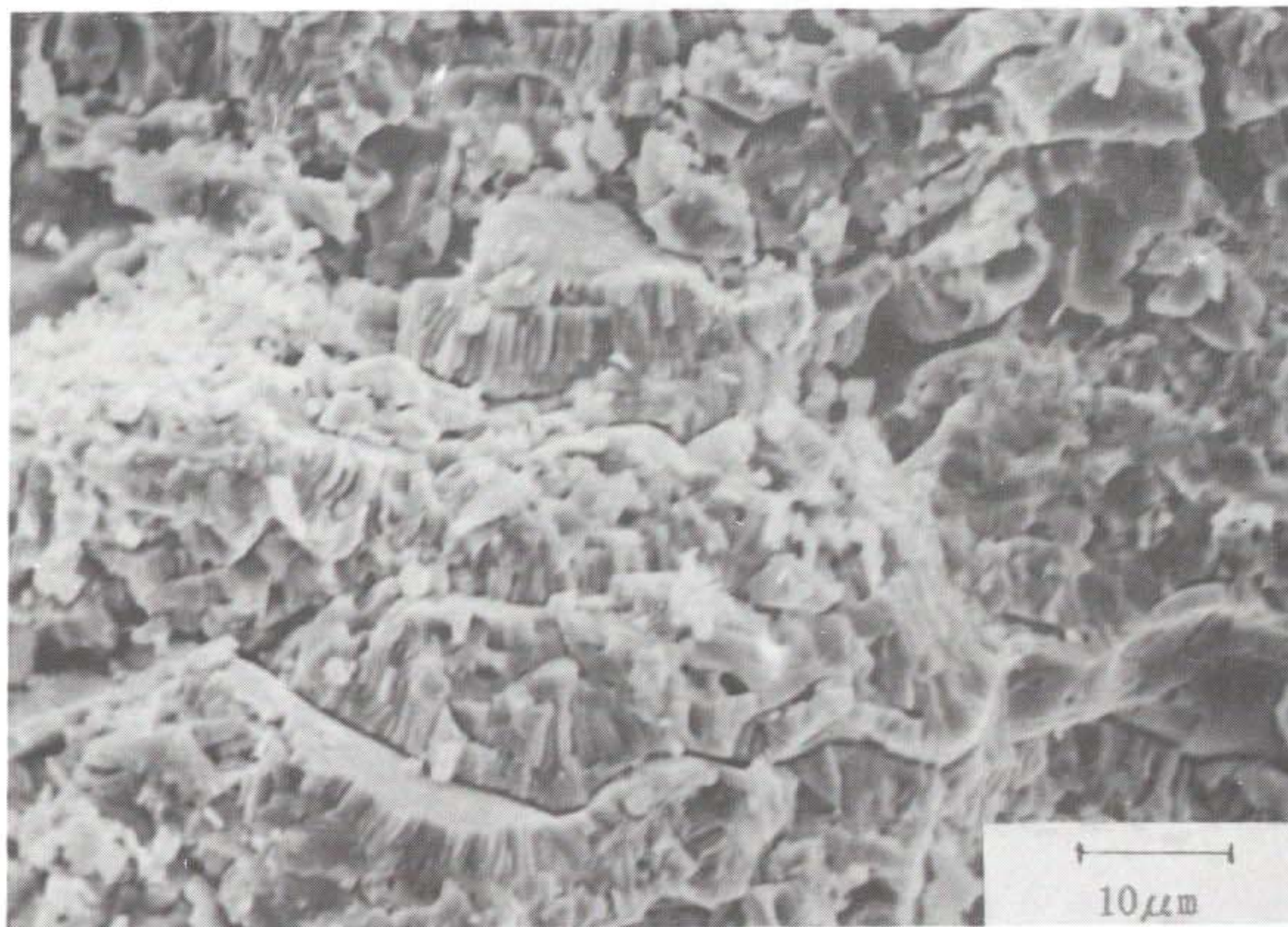


(d)

Fig. 4 (c) CaO-zirconia (T1, Amdry),  
(d) 20 wt% yttria-zirconia (T3, Amdry)

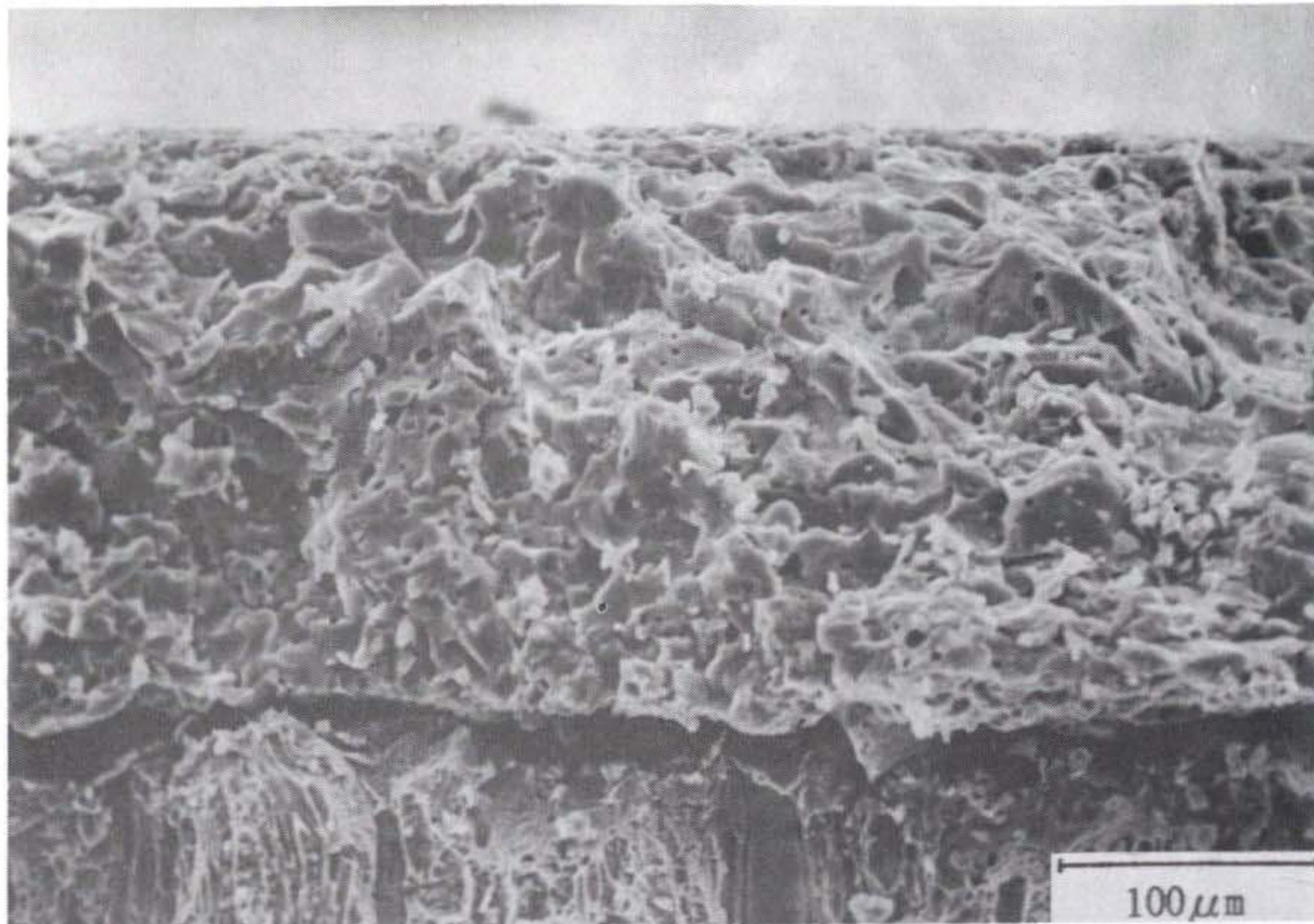


(a)



(b)

Fig. 5. (a) SEM micrographs of 80 wt% zirconia-20 wt% yttria and (b), higher magnification image showing the microstructure.



(a)



(b)

Fig. 6. (a) SEM micrographs of 80 wt% zirconia-20 wt% alumina showing interface between substrate and coat, and (b) higher magnification image showing the microstructure and pores.

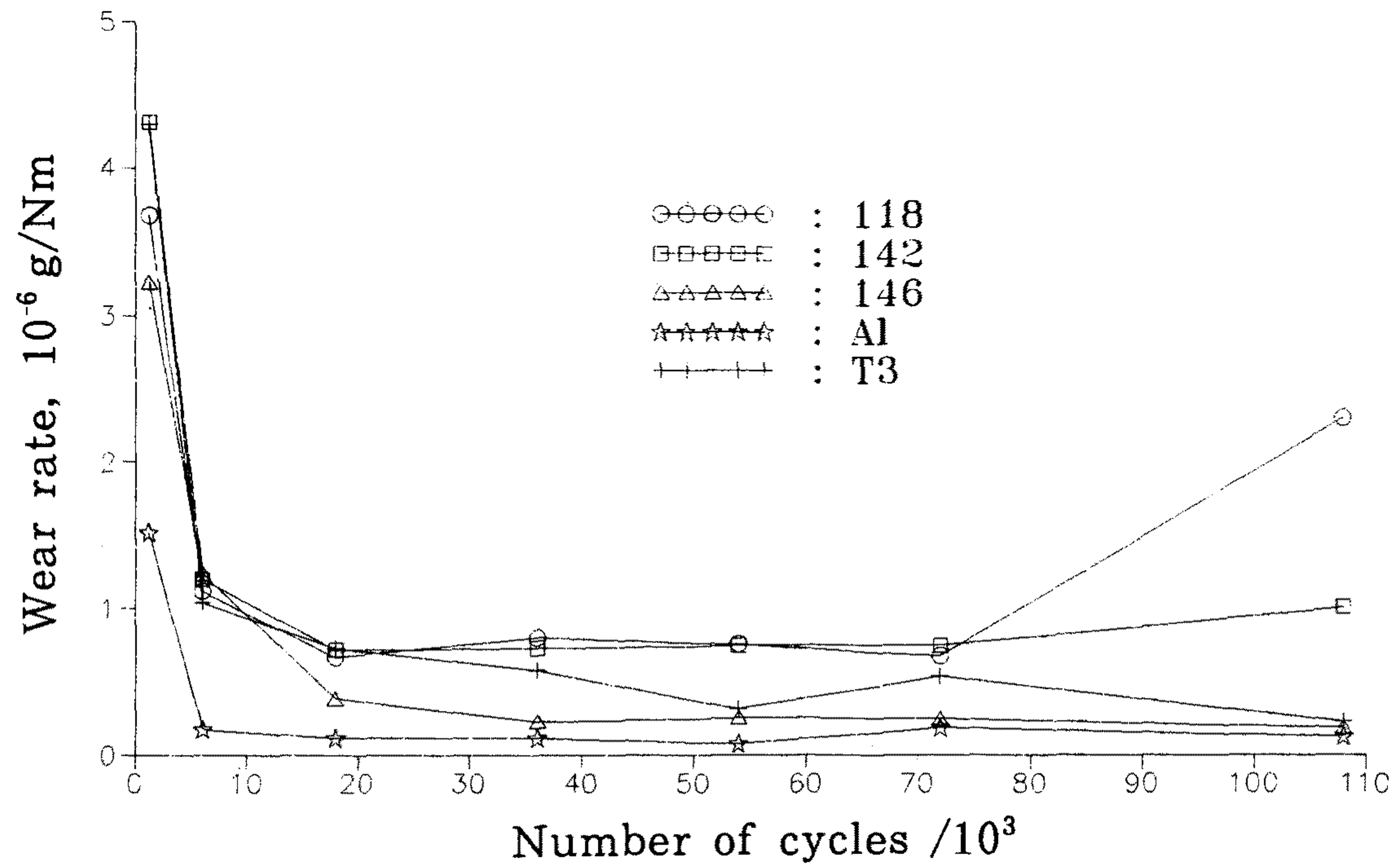


Fig. 7. Wear rate vs. number of cycles for various ceramic coatings rubbed against Cr-plated disc.



한 미세조직은 Fig. 7의 비교적 저마모율과 관계가 있을것으로 보여진다.

## 2. 코팅층의 기계적 특성

Fig. 8의 결과는 모재에 가까와 질수록 경도가 감소하는 경향을 보이며 조성비등에 따라 경도값이 변화 됨을 보인다. 또한 깊이 에 따라 경도값이 오차를 가지며 변화됨을 보여주고 있다. 즉 146과 A1시편이 그러한 경향이 심하다. 이러한 차이는 코팅층의 불균질성및 코팅층의 치밀화 등에 의해 영향을 받은 것으로 생각되며 마모거동에 영향을 주리라 생각된다. 앞에서 설명한대로 TB 시편이 높은 경도를 보이는 것과 같이 같은 조성이라도 분말 제조회사및 코팅조건에 따라 다른 경도를 나타낸다. 또한 표면 근처에서의 경도값은 A1, 146, 118의 순서로 감소함을 보인다. 이러한 경향은 Fig. 7의 초기 마모율이 A1, 146, 118의 순으로 증가함과 일치하여 경도 값이 초기 마모율을 결정할 수 있음을 보여 준다. 그러나 이러한 경향은 마모 cycle이 증가함에 따라 변하는 것으로 보아 조성비 및 다른 미세 구조가 시간이 경과 됨에 따라 개재됨을 보이고 있다.

## 3. XRD 및 TEM에 의한 코팅층 분석

Fig. 9와 같이 전형적인 X-ray diffraction pattern은  $ZrO_2$ 상은 대부분이 tetragonal 형태를 보이며 Fig. 11에서 볼 수 있는 것과 같이 monoclinic상이 소량 존재함을 알수있다. 마모 전

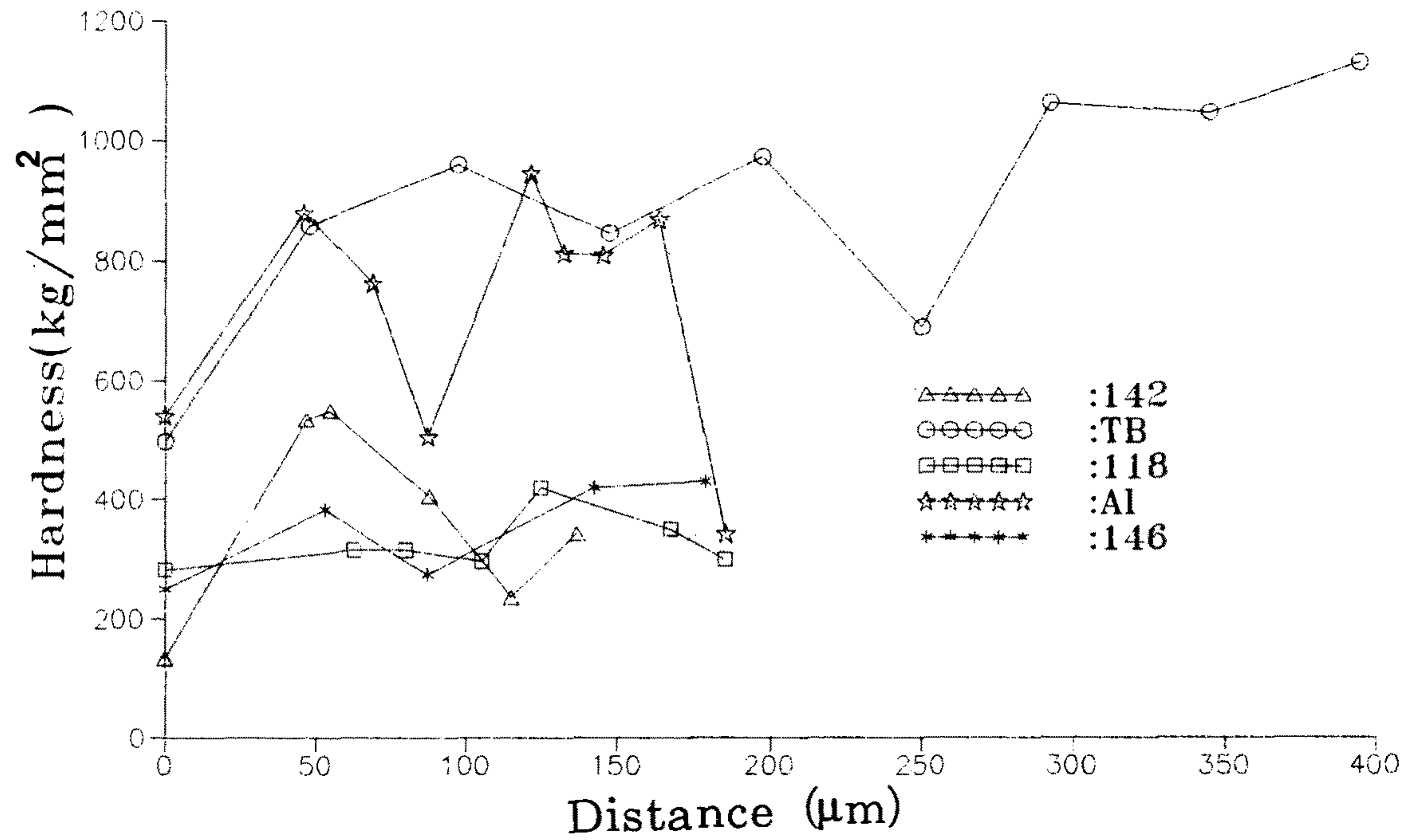


Fig. 8. Micro-hardness of various coating layers plotted against the distance from the interface.

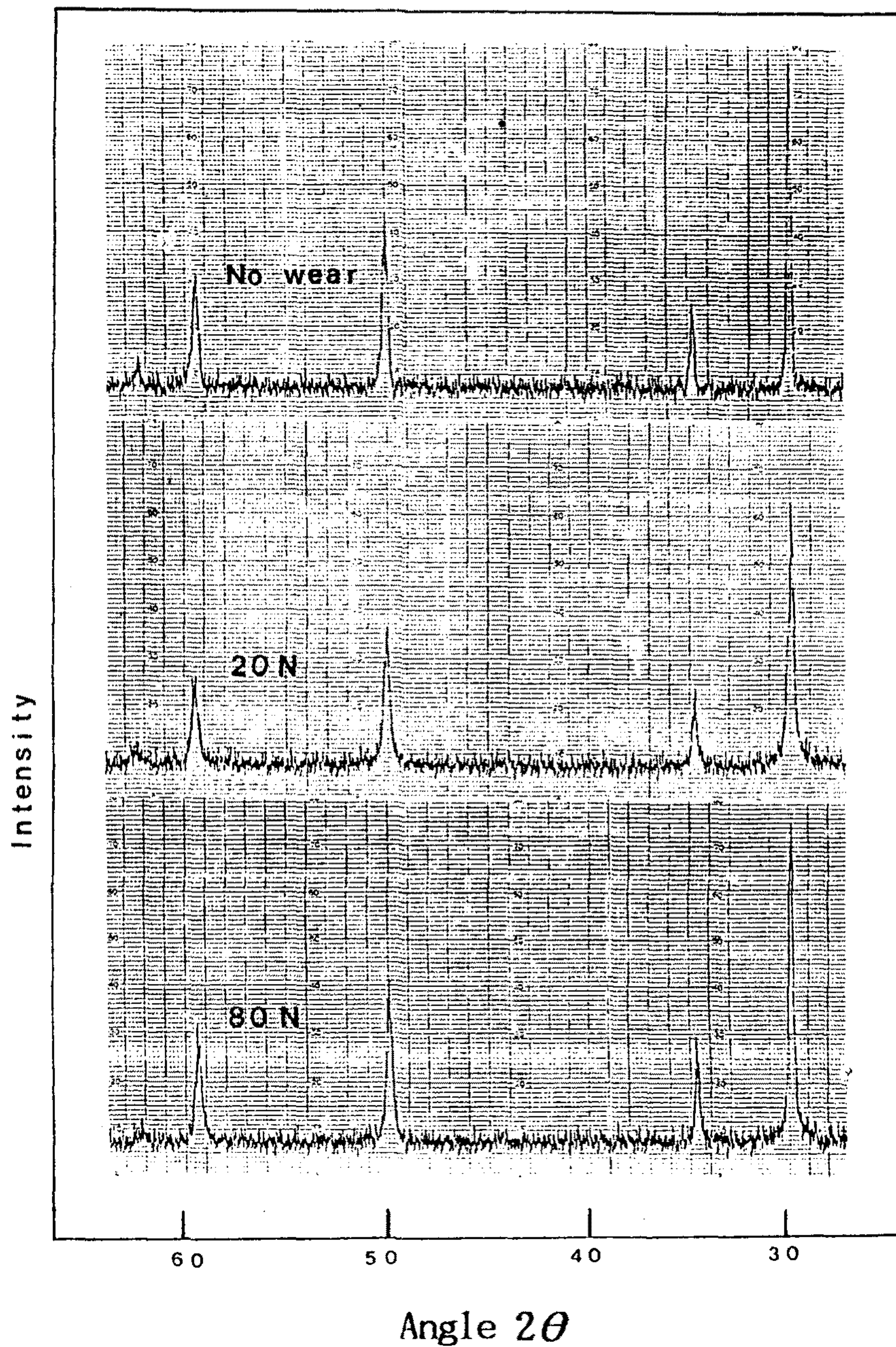


Fig.9. X-ray diffraction pattern of as ground layer and worn surfaces of 20 wt% yttria-zirconia (Amdry146).

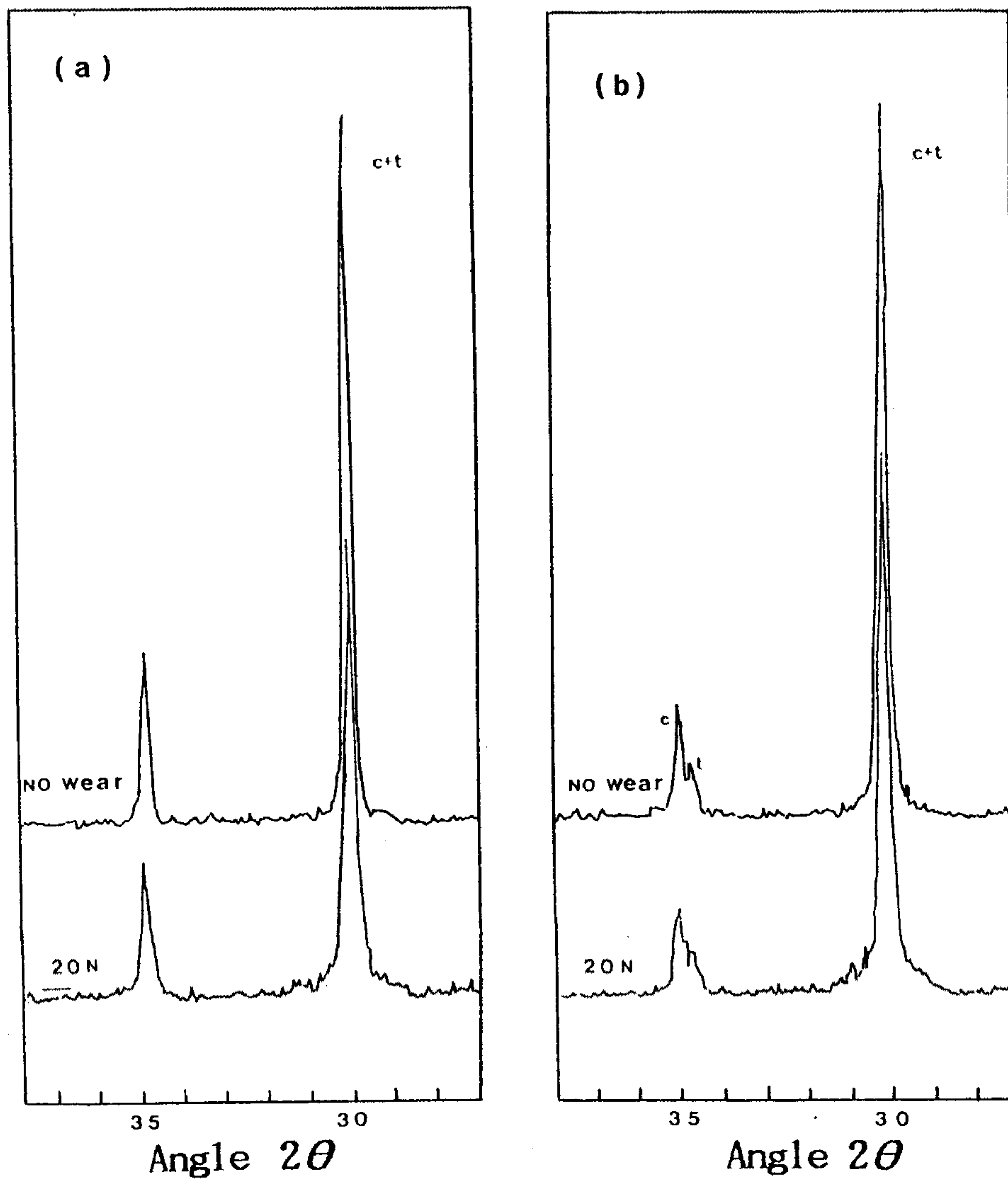


Fig. 10. X-ray diffraction pattern showing variation of half height width of diffraction peak from the (111) face of tetragonal phase in (a) CaO-zirconia (118), (b) 8 wt% yttria-zirconia (TB)

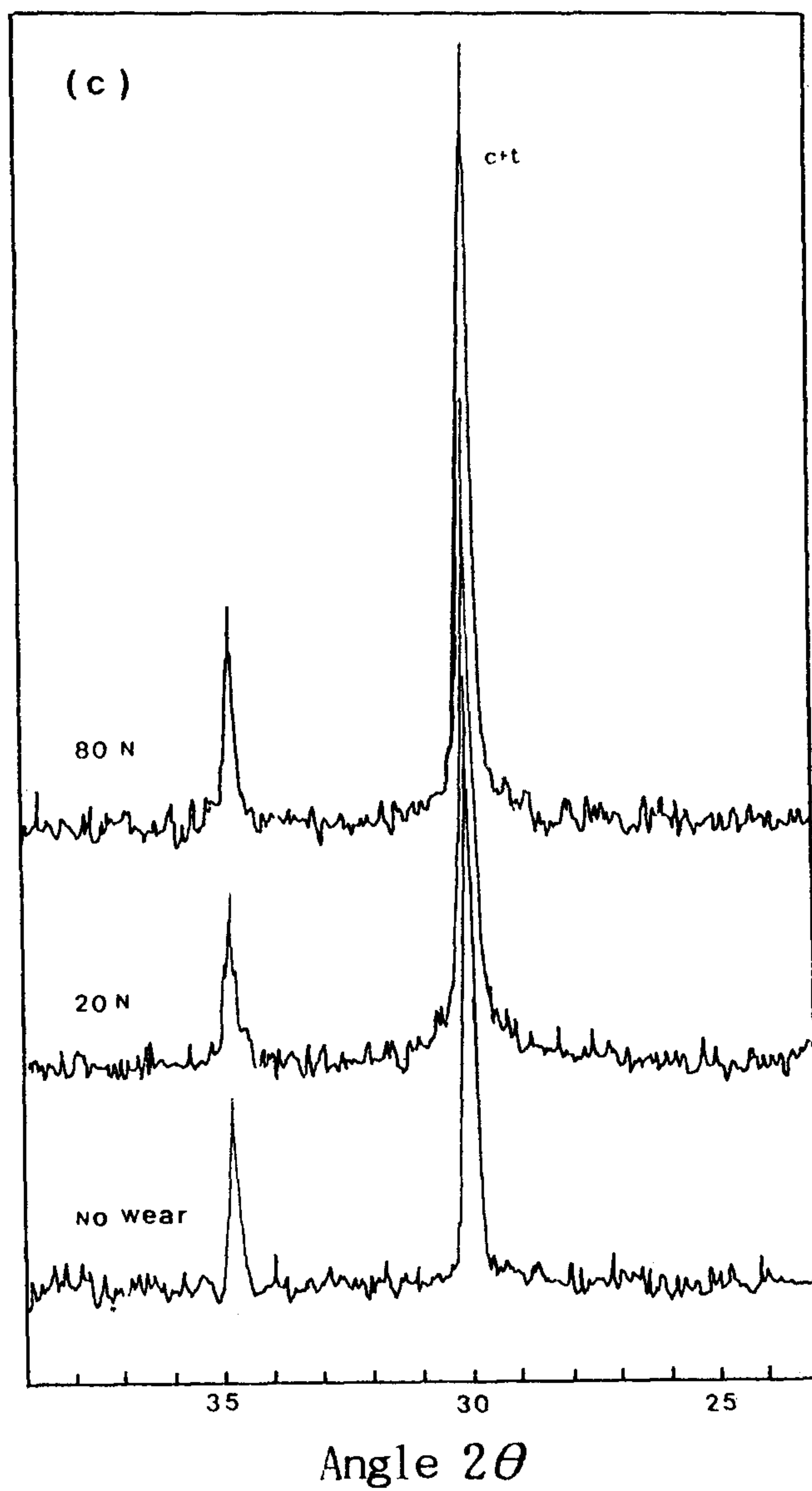
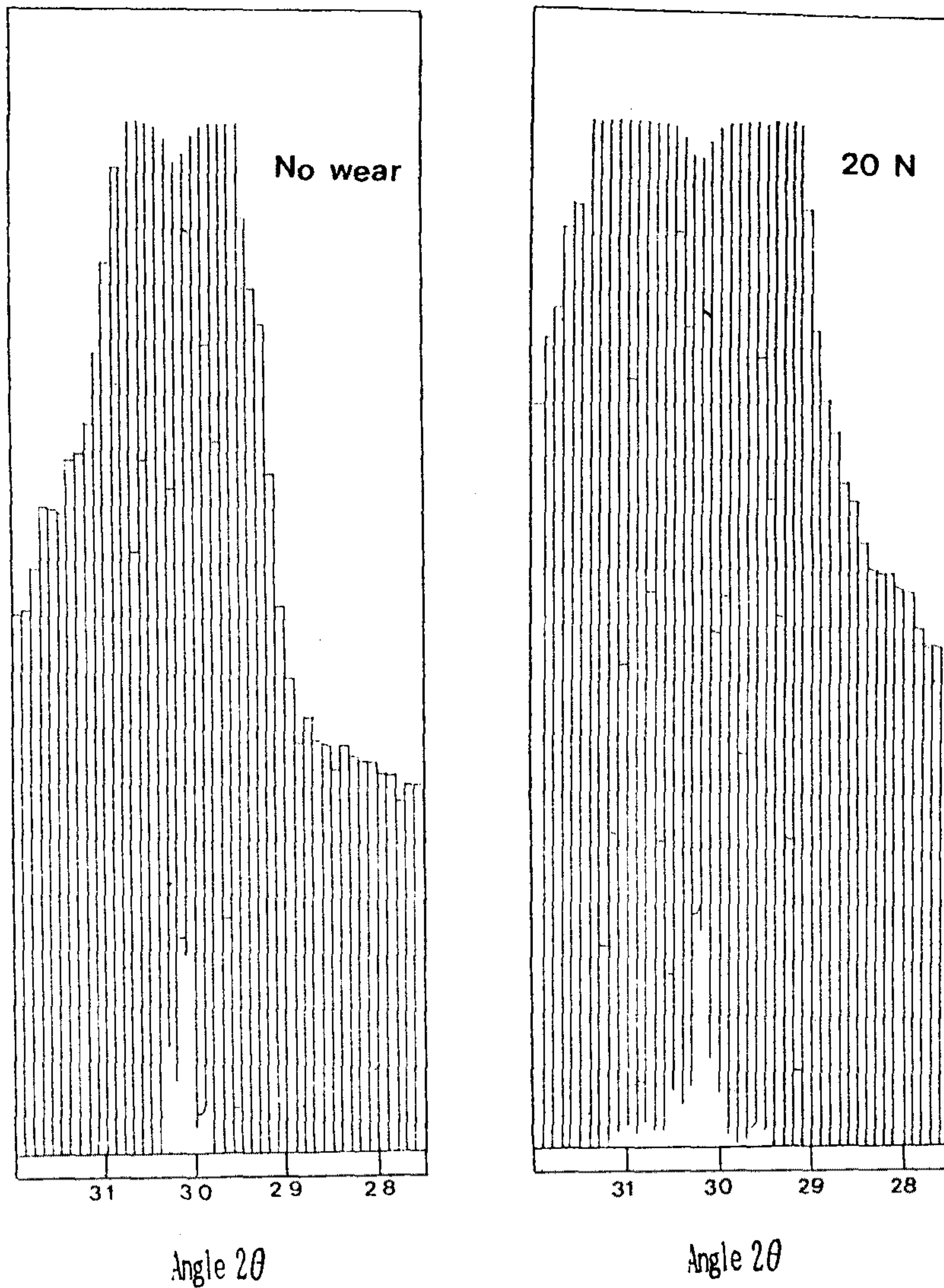


Fig. 10. (c) 20 wt% yttria-zirconia(146)

있는 것과 같이 (111)tetragonal상의 diffraction peak의 폭이 넓어지는 것이다. 이는 strain에 의해 나타나는 현상으로 마모 마찰의 결과로 표면이 국부적으로 변형되었음을 말하고 있다[19]. 마모후의 tetragonal상으로 부터 monoclinic으로의 변태 여부를 조사하기 위해서 Fig.11과 같이 (111)diffraction peak 주위를 step mode로 조사한 결과 28.2° 및 31.5° 부근에서 나타나는 monoclinic상이 마모후에 나타나는 line broadening의 영향으로 겹쳐보여 잘 관찰되지 않고 있으나 고려할 만큼의 상변태는 일어나지 않고 있다.

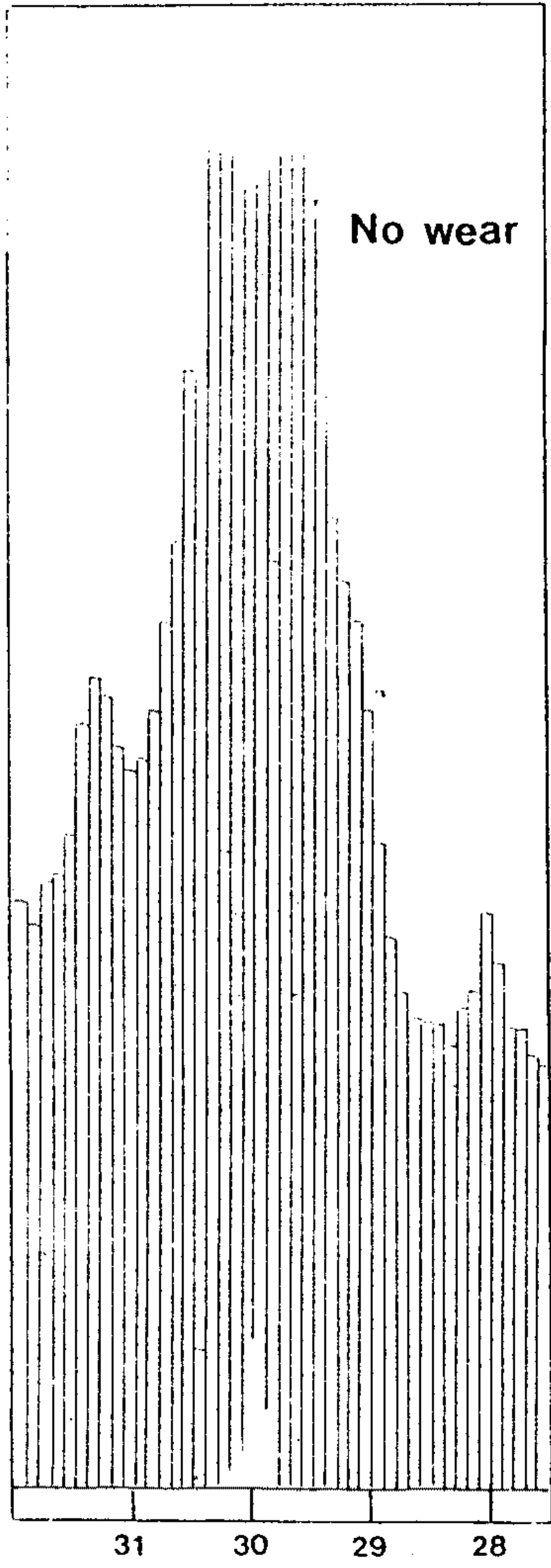
Fig. 12는 마모 전과 후의 (400)영역에서의 t와 t'상의 변화를 나타낸 것이다. Intensity의 차이에서 볼 수 있는 것처럼 마모후에 상대적으로 t'의 peak가 증가하는 경향을 보인다.

전자투과현미경에 의해 마모 전과 후의 코팅층을 조사하였다. Fig. 13에서 보여주는것은 마모 전의 시편의 단면을 관찰 한 것이다. 코팅층은 모재에 수직으로 배열되어 있는 fine columnar grain으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 14에서는 국부적으로 전형적인 t' tetragonal상이 관찰되고 있다. 이는 마모에 의해 국부적인 영향으로 twinned t' 상이 생성된 것으로 추정되며 이는 Fig. 12의 XRD 결과와 일치한다. Fig. 15-Fig. 16은 마모후의 재료 손상부위를 planar view로 보여 주는 것이다. Fig. 15는 columnar grain이 planar section에서 어떻게 보일 수 있나를 보여 주는 것으로 grain의 크기가 서로 다른 분포를 보임을 알 수 있다. Fig. 15(a)와 (b)에서 볼 수 있는 것과 같이 0.4

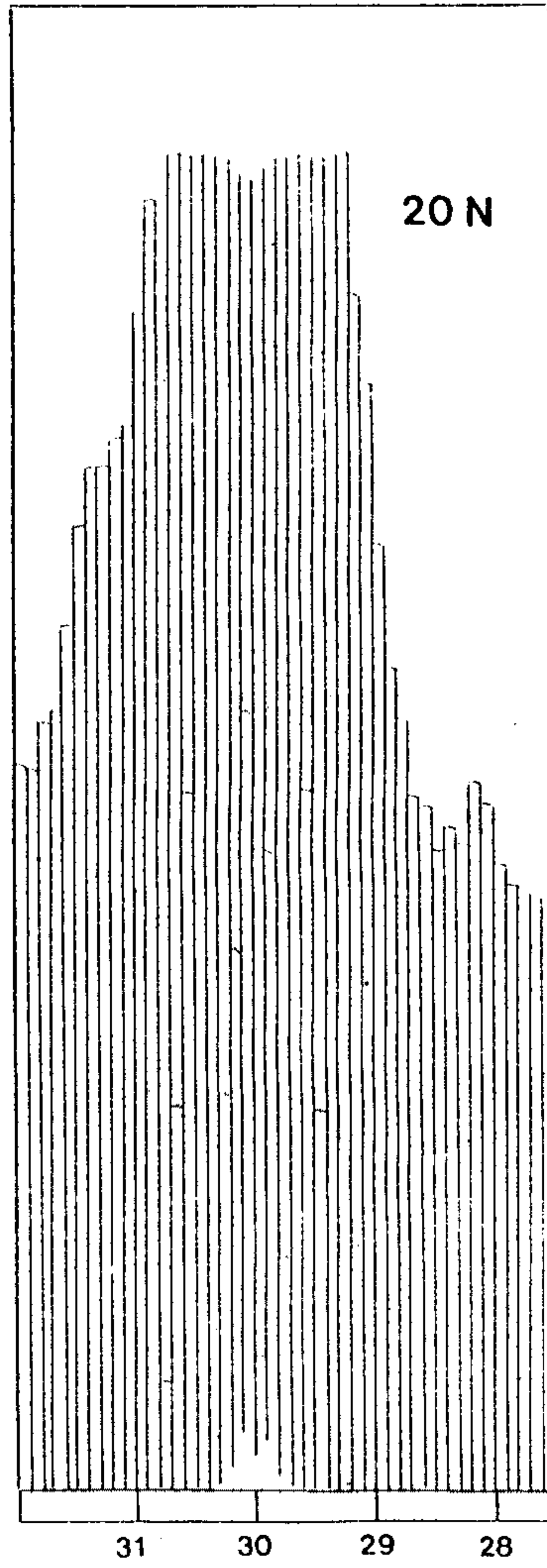


(a)

Fig. 11. X-ray diffraction pattern obtained by step mode  
 (a) 8 wt% yttria-zirconia (TB),  
 (b) 20 wt% yttria-zirconia (142)



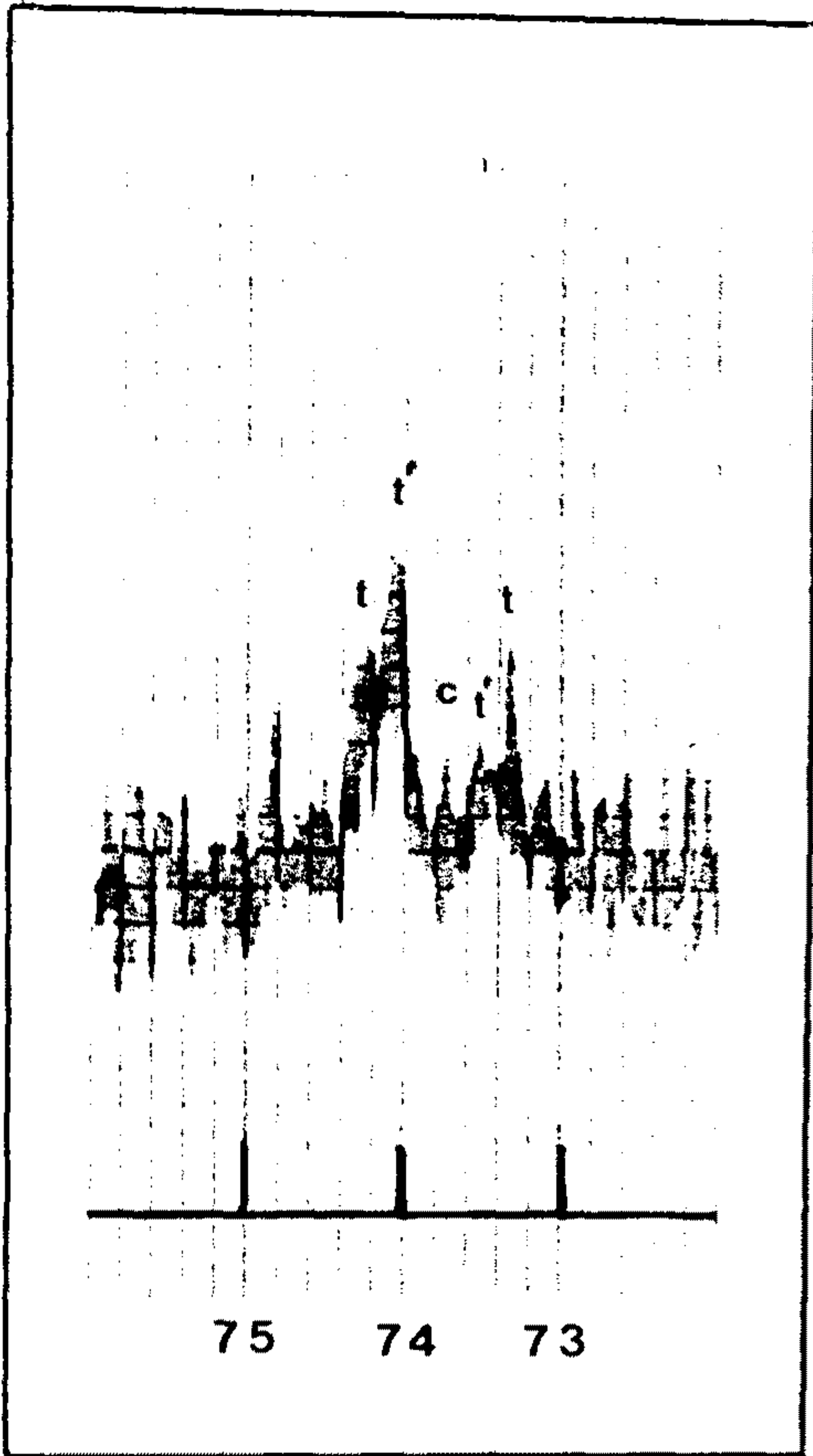
Angle  $2\theta$



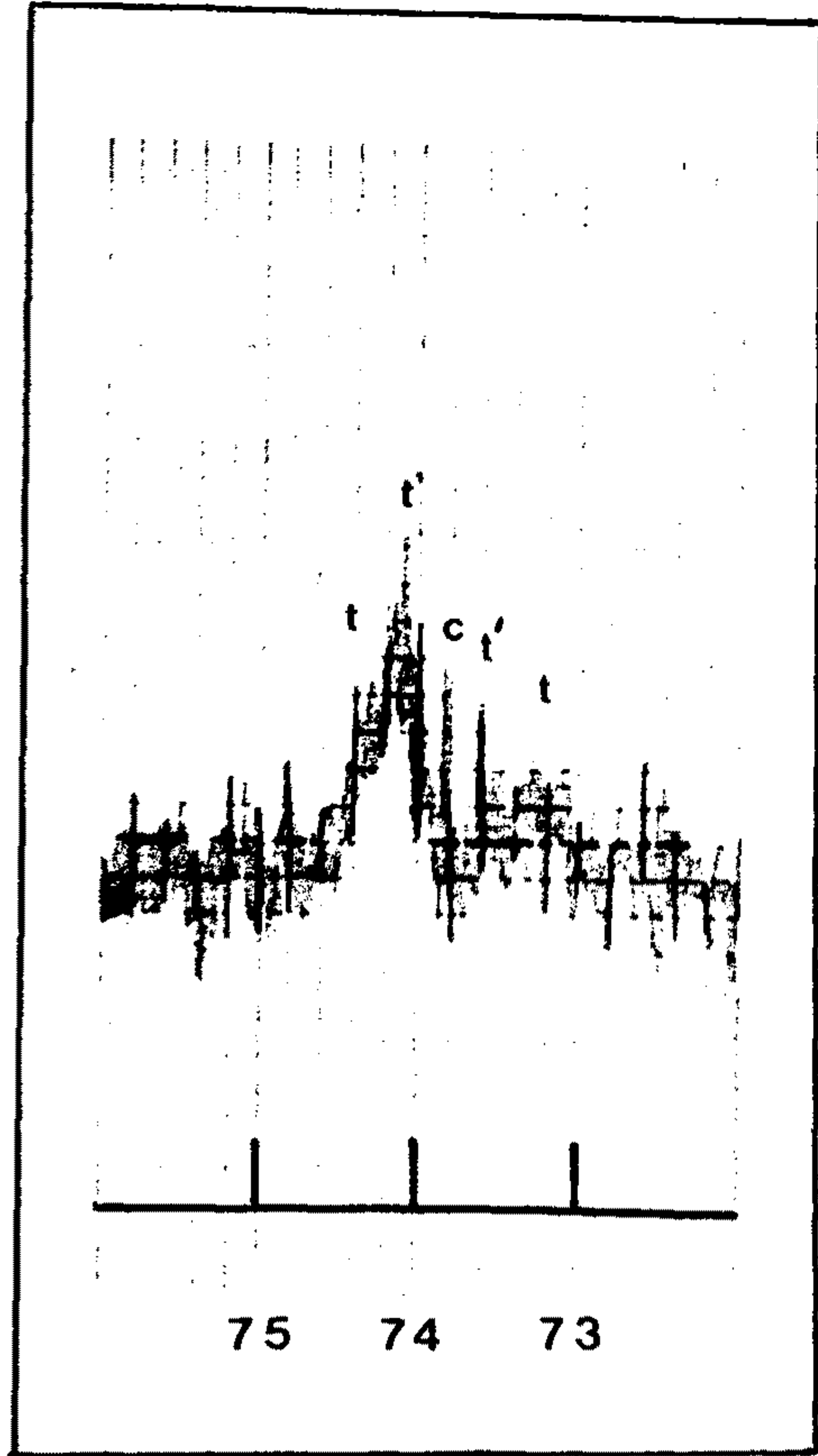
Angle  $2\theta$

(b)





(a)

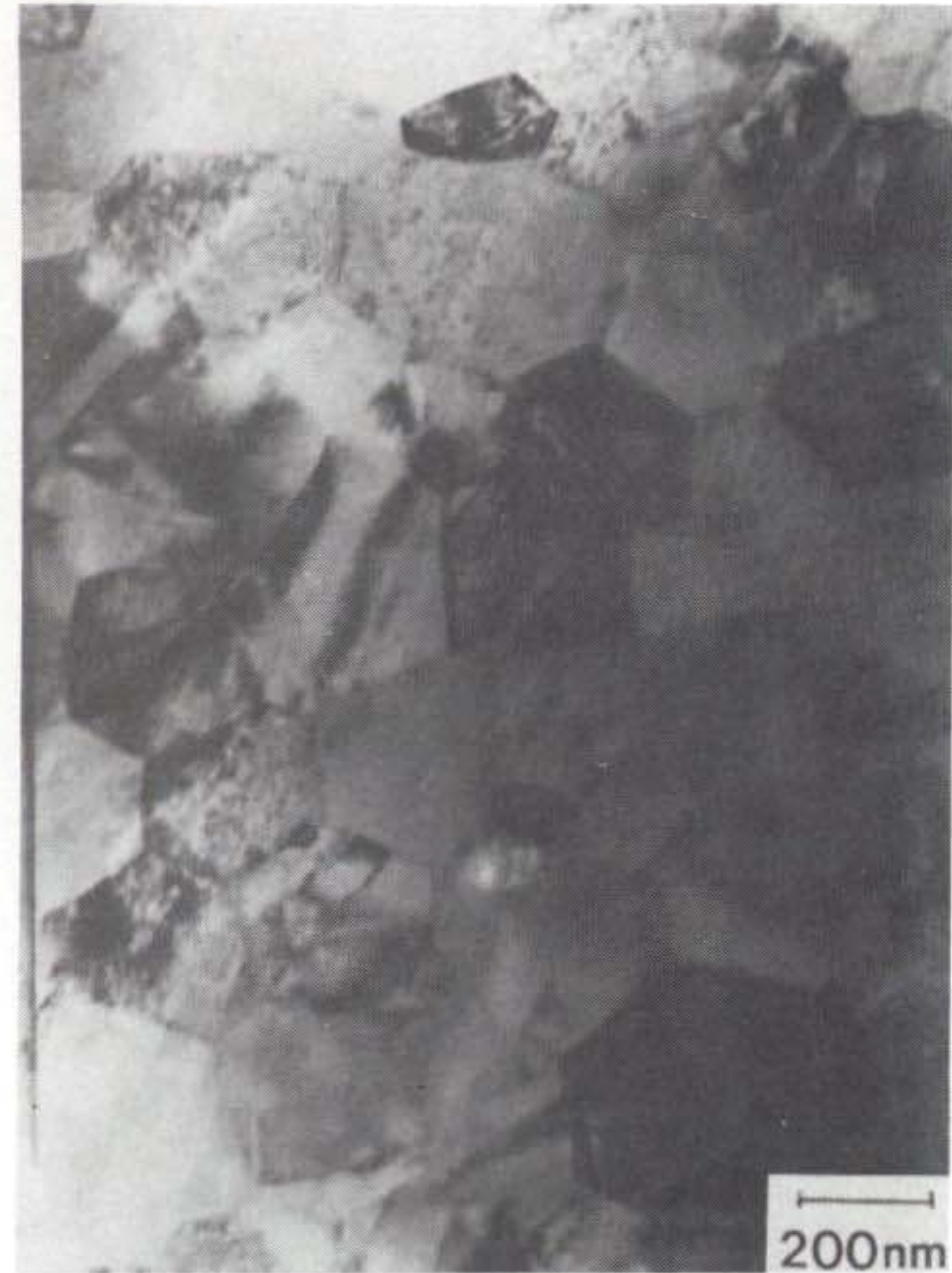


(b)

Fig. 12. XRD pattern of the coating in (400) region.  
 (a) as sprayed coating, (b) worn surface



(b)

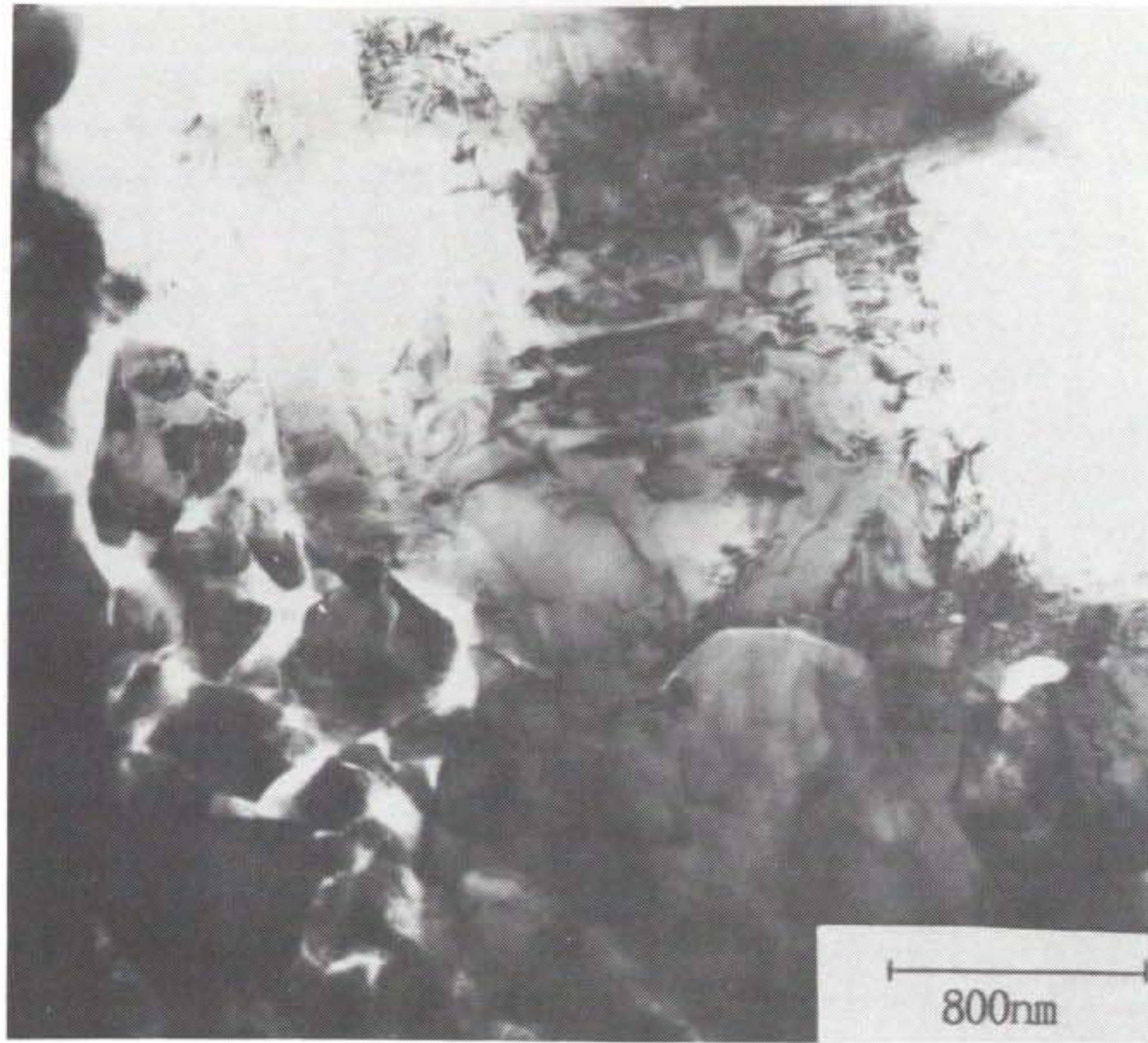


(a)

Fig. 13. TEM micrograph of 8wt% yttria-zirconia layer (TB) showing the preferential interlamellar nature of coating and fine columnar grain structure. (a) planar view, (b) cross-sectional view



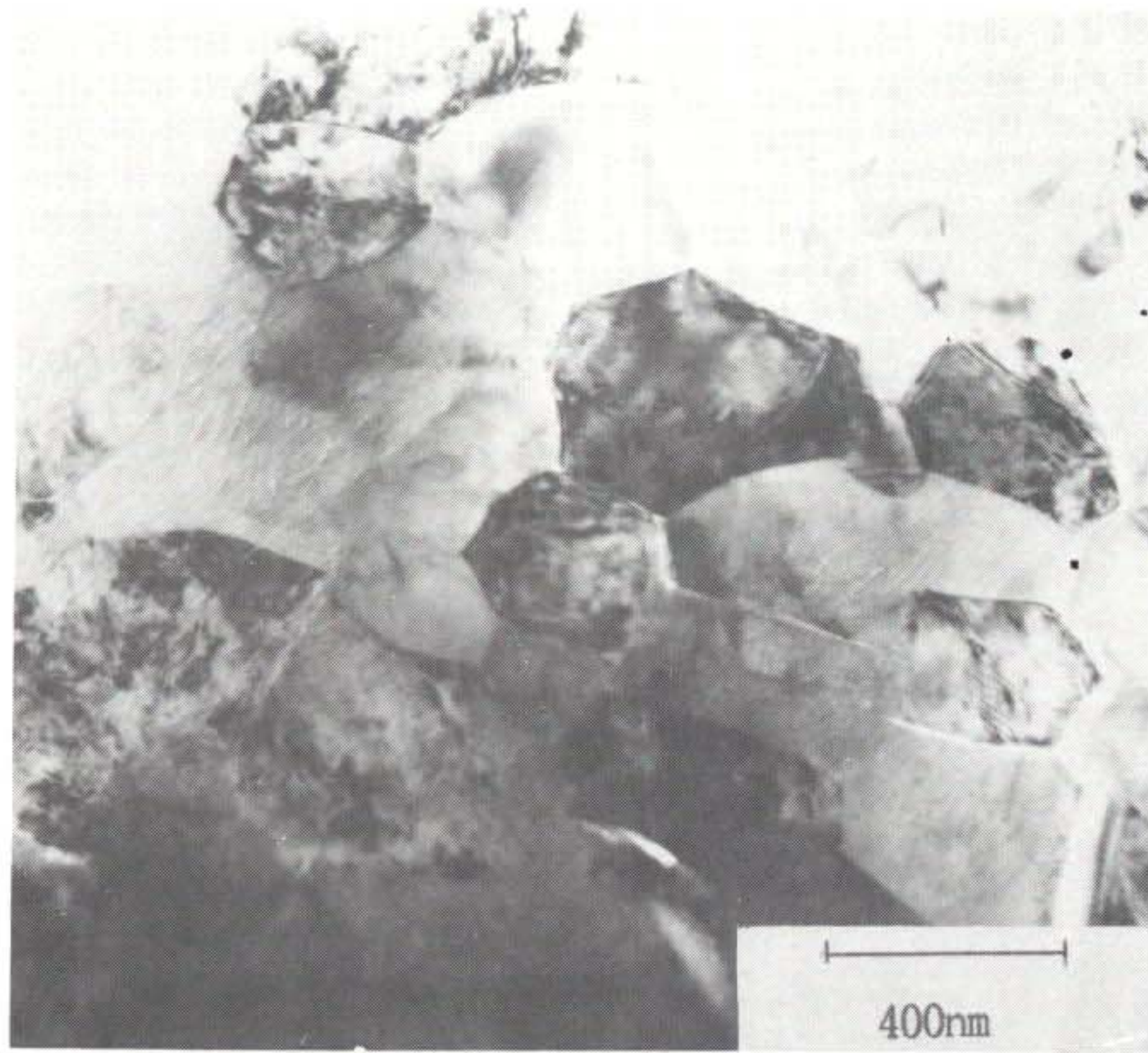
Fig. 14. TEM micrograph showing typical  $t'$  tetragonal phase.



(a)

Fig. 15. TEM micrograph of the worn surface of yttria-zirconia layer.

- (a) Low magnification micrograph showing the grain morphology and damage region,
- (b) High magnification micrograph showing microcrack and dislocation network
- (c) High magnification micrograph showing relatively larger grains.

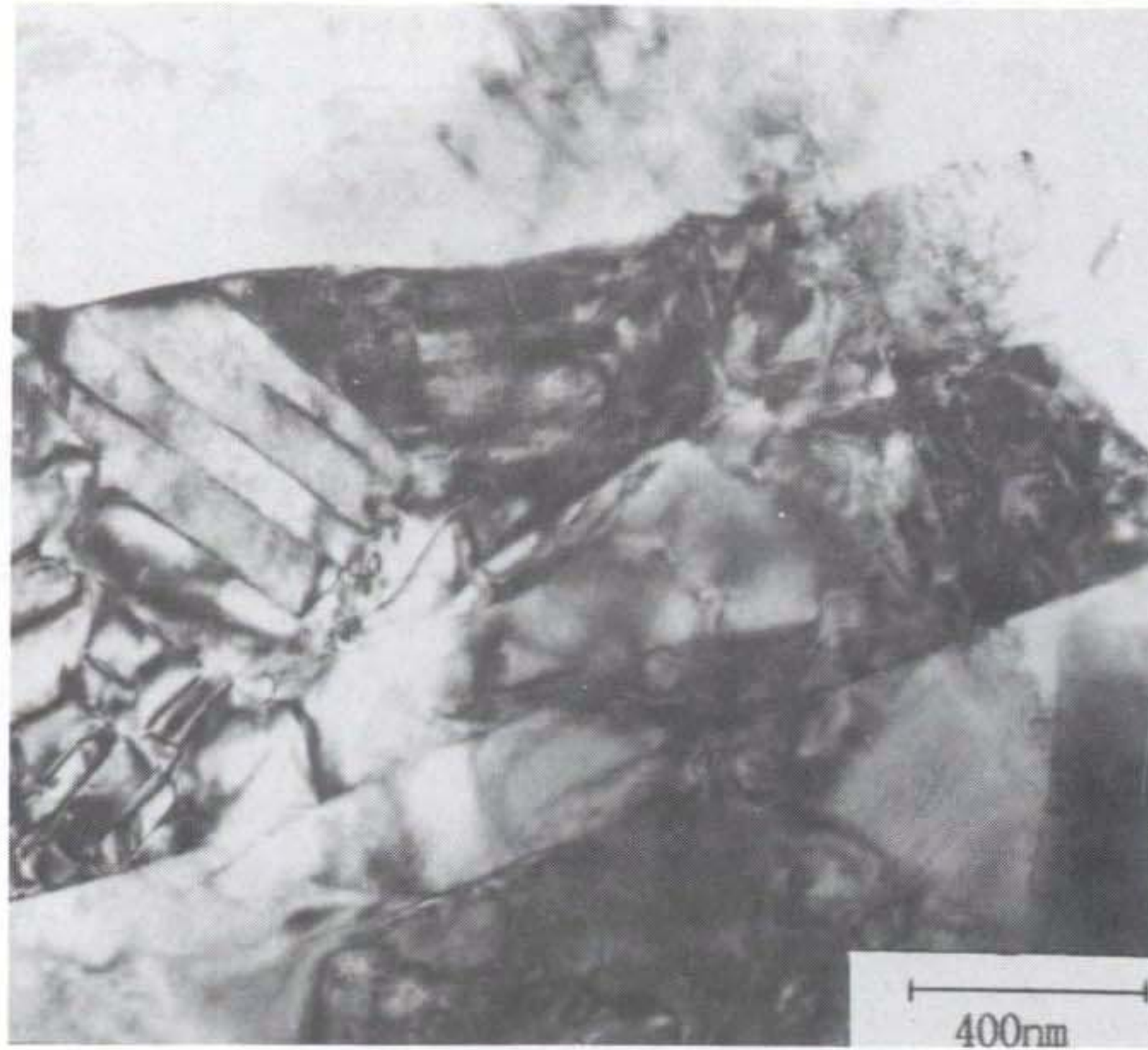


(b)



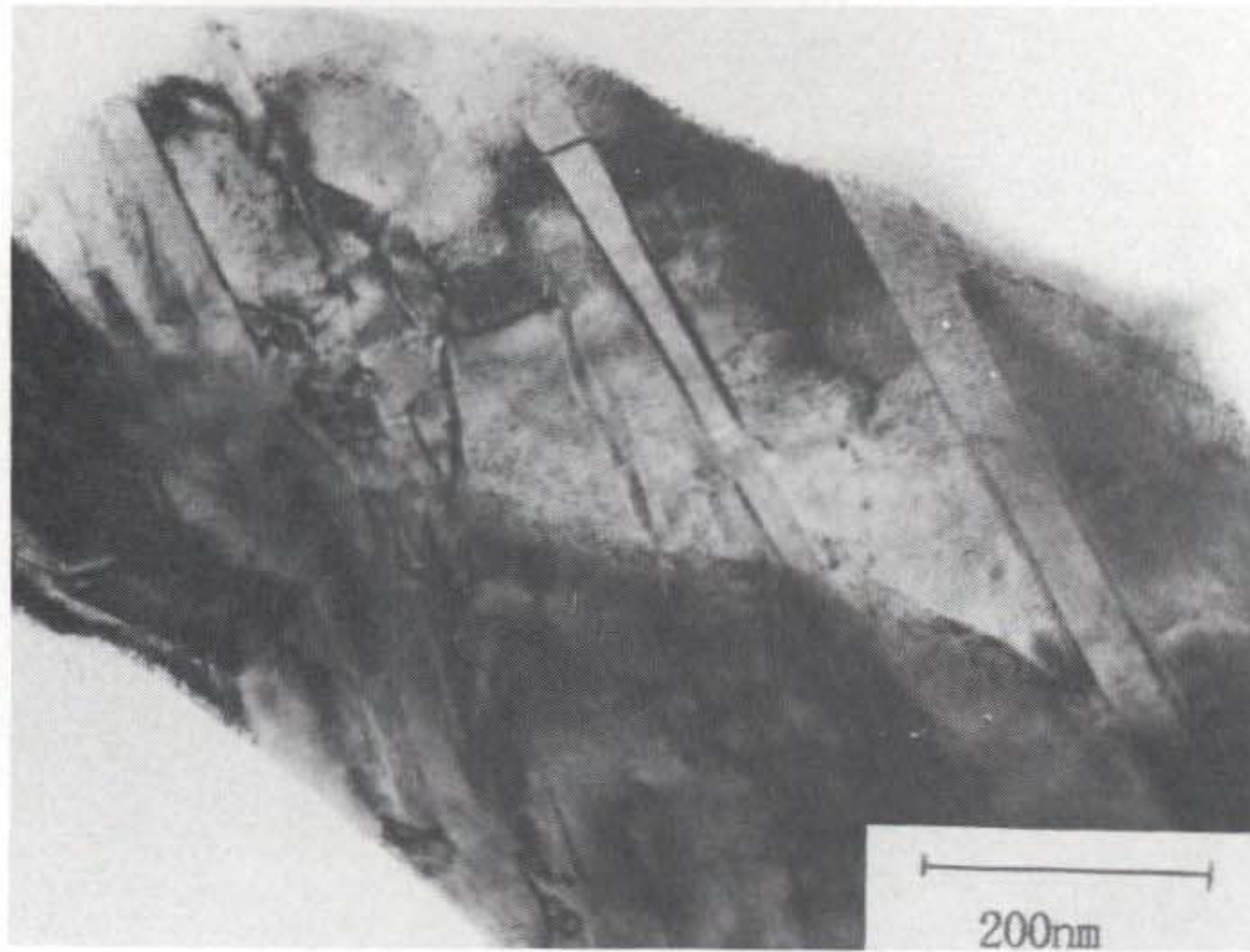
(c)

$\mu\text{m}$ 내외에서 수  $\mu\text{m}$ 까지의 입자크기를 보이며 입계를 따라 microcrack이 발생된 것을 보여 준다. Fig.16은 twinned  $t'$ 을 보여주고 있다. Heuer등이 설명한 것과 같이 4에서 12 wt%까지의 yttria를 포함하는 zirconia를 상온으로 냉각할 때 cubic에서  $t'$ 으로의 변태를 수반하며 일반적으로 twin형성을 수반한다[20]. 이 때 내부응력을 수반하게 되고 응력을 이완하기 위해서 기계적인 twinning이 입자에서 생성되게 된다. 이 결과로 Masaaki 등이 관찰한 비슷한 모양의  $t'$  lath라 불리는 "martensite-like" laths가 c matrix에서 형성되었음을 Fig.14에서 보여주고 있다 [11]. 이와 같이 XRD와 TEM에서 관찰된  $t'$ 상의 관찰은 monoclinic상으로의 변태가 잘 일어나고 있지 않는 XRD 결과를 설명할 수 있다.

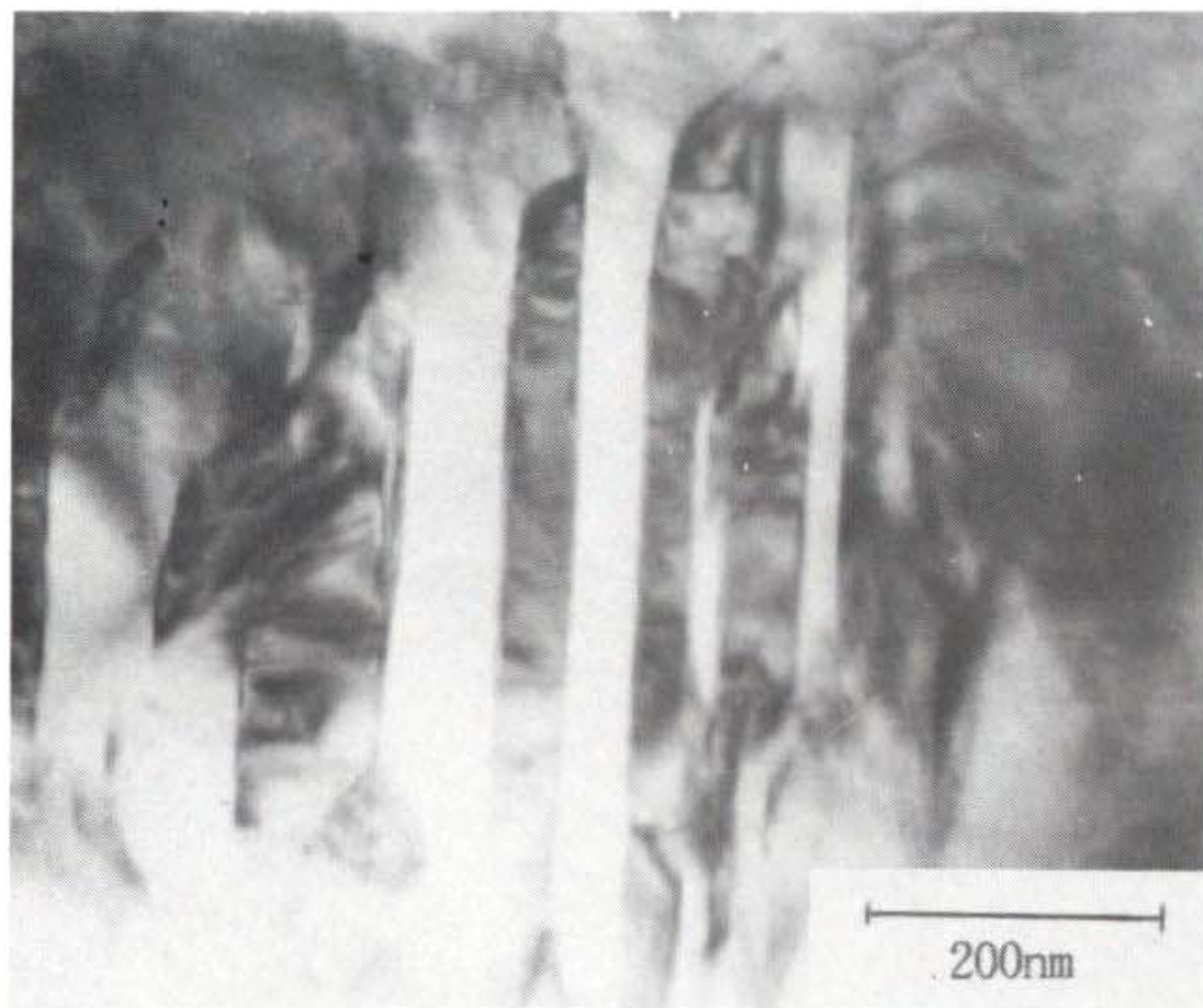


(a)

Fig. 16. TEM micrographs of the worn surface showing twinned structure.



(b)



(c)



## 제 4 장 마찰 마모 특성평가

### 제 1 절 마찰 마모 시험

#### 1. 마모시험 장치

세라믹 코팅층의 마모시험을 위해 사용된 마모시험기는 영국의 Plint & Partners Ltd.에서 제작한 고온왕복동마모시험기 (High frequency friction machine) TE97/7568 모델이며 이의 주요부위 개략도는 Fig.17과 같다.

본 마모시험기는 플레이트시편의 윗면에 디스크 시편을 올려 놓은후 디스크의 원추형 홈에 닿아있는 핀에 의해 하중이 전달되도록 설계되어 있으며 모터로 부터 발생한 회전운동이 캠을 통하여 왕복으로 전환되고 이 캠과 연결되어 있는 디스크를 누르고 있는 핀이 왕복운동을 함에 따라 핀과 함께 움직이는 디스크가 상대시편인 플레이트 시편위를 15mm의 폭으로 왕복운동을 하게 되어 디스크와 플레이트 사이의 상대운동을 야기시키도록 되어 있다. 또한 고온 마모시험을 행할 수 있도록 플레이트 하부에 가열판 (heater block)이 위치하고 있어 600°C 이내의 어떠한 온도로도 실험이 가능하도록 되어 있으며 제어장치를 사용하여 왕복운동의 frequency도 조절이 가능하게 되어 있다. 시편이 위치하는 chamber를 밑에서 지지하는 flexure가 마모시험시 시편의 접촉면에 발생하는 마찰력에 의해 받는 토오크는 토오크메타를 이용해 측정되며 이 값이 PC내의 프로그램을 통해 마찰계수로 환산된다.

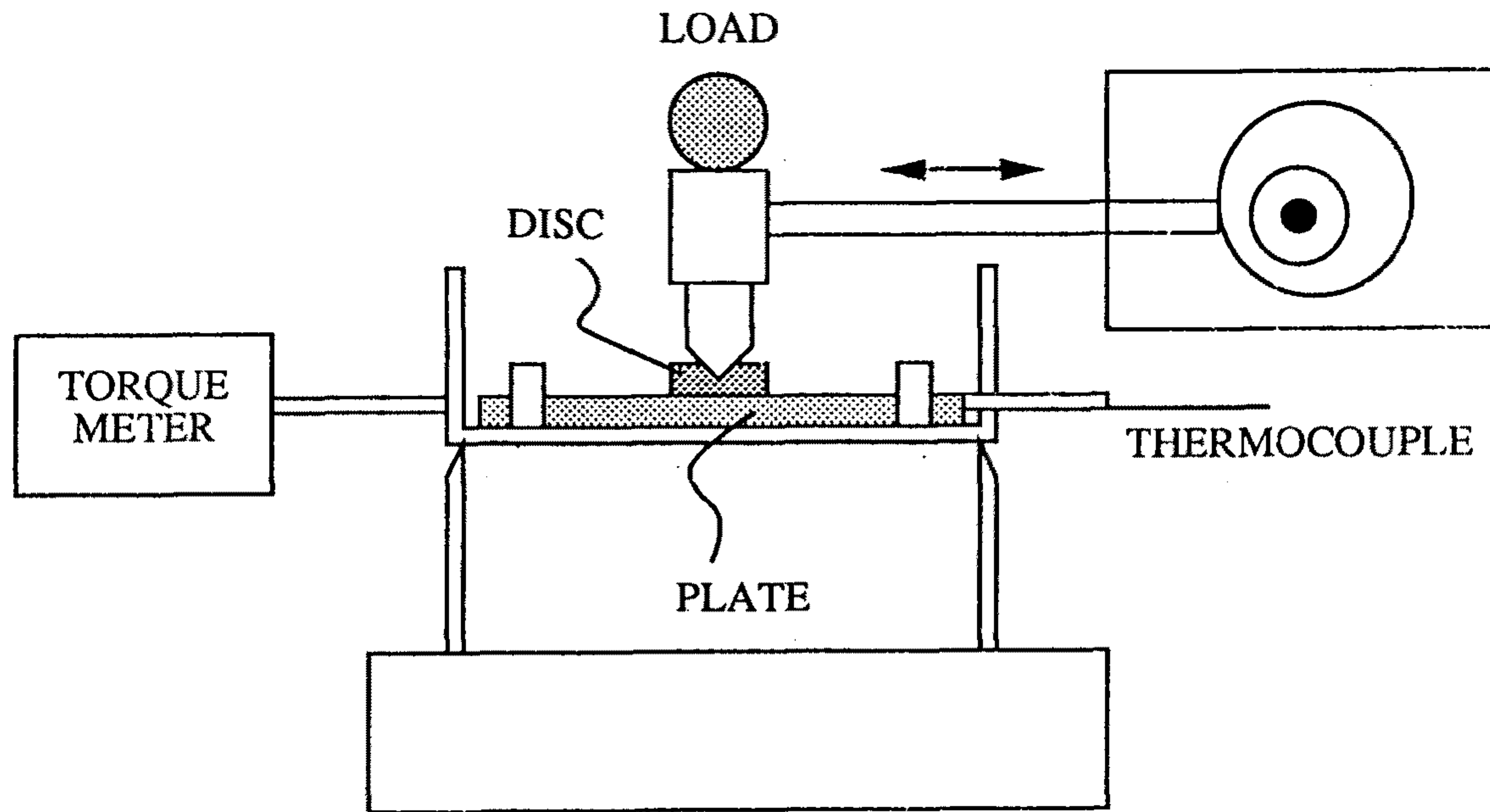


Fig. 17. Schematic view of the high temperature friction test machine.

## 2. 마모시험 조건

앞장에서 언급한 마모시험기를 이용하여 각종 세라믹코팅 시편에 대해 200°C의 플레이트 시편의 온도하에 frequency와 하중 그리고 마찰거리 (마찰시간)를 Table 3과 같이 고정하여 시험을 실시하였다. 또한 본시험에서는 열악한 유회조건을 의미하는 건조마찰 (dry contact)상태에서 시험을 실시하여 가장 심각한 실제상황을 시뮬레이션하였다.

Table 3. Wear test conditions

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

플레이트 시편과 디스크 시편의 접촉쌍(mating pair, friction pair)은 Table 4와 같이 현재 엔진에 사용되고 있는 주철/크롬도금 피스톤링에서 부터 세라믹코팅의 자기자신과의 마찰까지 각종 접촉쌍 조합에 대해 시험을 실시하여 이것들의 실용가능성을 조사하였다.

Table 4. List of mating pairs for wear tests

Plate	Disc
Amdry powders(142, 146, T3) Metco powders(TB, Al)	slide against themselves
Amdry powders(118, 142, 146, T3) Metco powders(TB, Al)	Cr-plated disc
Cast iron plate	Cr-plated disc, TB, Al

90분간의 마모시험 시간중에 마찰접촉 진행에 따른 마모율의 변화를 보다 정확히 구하기 위해 1, 5, 15, 30, 45, 60 경과시에 시험을 일시 중단시켜 플레이트와 디스크의 마모량을 측정하였다.

즉, 디스크 시편과 플레이트 시편에 압축공기를 분사하여 잔류마모 입자를 제거한 후 측정정도가  $1 \times 10^{-5} \text{g}$ 인 자동저울을 이용하여 그 무게를 측정하였다. 마모량은 마모실험 전후의 시편의 무게를 측정하여 그 무게의 차이로써 구하였다. 실험이 끝난 후 생성된 마모입자들을 수집하여 페트리디쉬에 보관하여 마모입자 분석에 이용하였다.

마모실험이 끝난후 광학현미경과 SEM을 이용하여 마모면 및 마모입자의 관찰을 실시하였으며 앞장에서 설명된 바와 같이 XRD, TEM 등을 이용하여 마모실험에 의한 세라믹코팅층의 변화를 살펴보아 마모현상을 규명하고자 하였다.

## 제 2 절 마모시험 결과

세라믹코팅이 마모에 미치는 영향을 외관적으로 보여주는 것이 작동조건에 대한 마모율의 변화이다. 주목할 것은 마모량 측정시 동질쌍간의 접촉을 제외한 접촉쌍들의 경우 그 디스크의 마모량을 측정할 수가 없다는 사실인데 이는 시험이 진행될 때 상대 플레이트로부터의 물질전이부착(material transfer)이 이루어져 오히려 디스크의 무게가 시험전보다도 증가되기 때문이다. 따라서 모든 시험에 대해 공통적으로 구할 수 있는 플레이트의 마모량과 마찰계수의 변화를 기록하였다.

Fig. 18은 같은 코팅재질의 시편끼리 마찰접촉한 경우의 각종 플레이트 시편들의 마모율과 마찰계수의 변화추이를 접촉운동의 왕

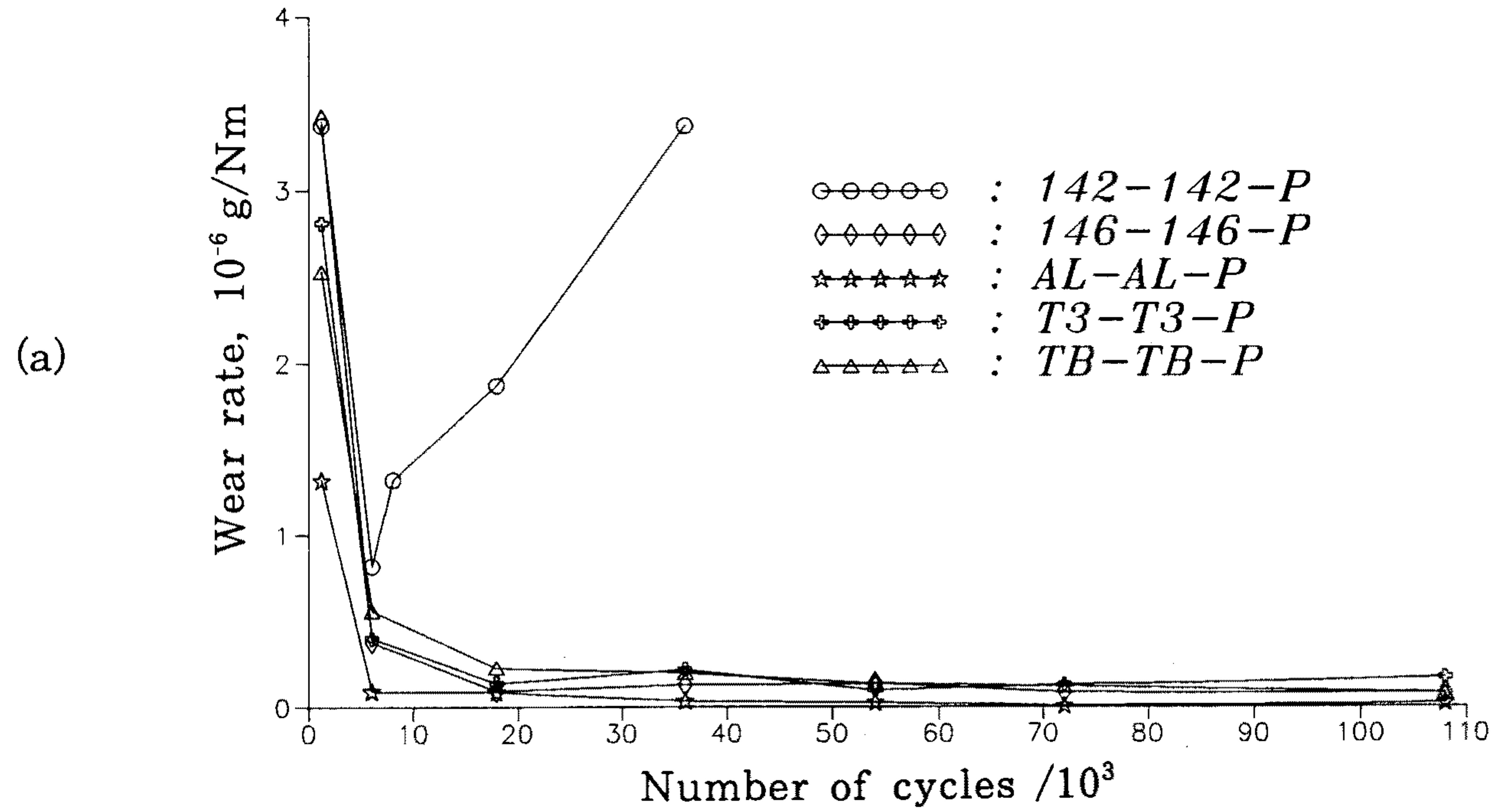
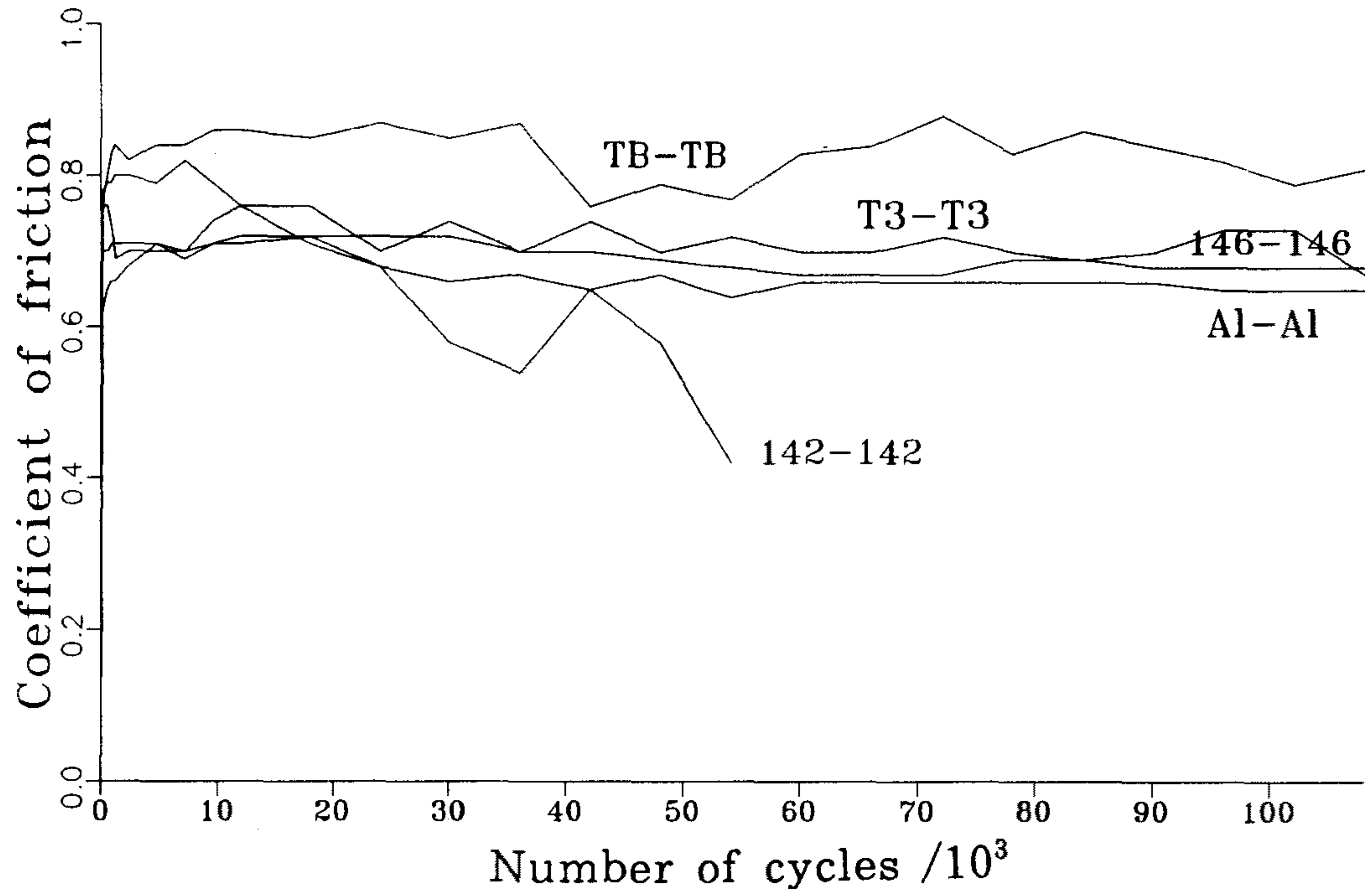


Fig. 18. Wear rate, (a), and coefficient of friction, (b), vs. number of cycles for various plate specimens in self-mating contact of ceramic coats.

(b)



복회수의 증가에 대하여 알아본 것이다. Amdry142 쌍을 제외한 모든 접촉쌍의 경우 마모율은 운동회수 증가에 따라 급격히 감소해 약 2000회 후에는 거의 정상상태(steady-state)의 저마모율을 보이고 있다. 그중에서도 특히 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%ZrO<sub>2</sub> 코팅의 마모율이 현저히 낮으며 92%ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅도 우수한 마모특성을 보였다. 이는 Fig. 21(a)에 소개된 CI/Cr(주철 플레이트와 크롬도금 디스크)쌍의 정상상태 마모율인 0.32 보다도 훨씬 낮은 값이다.

Fig. 19는 동질코팅쌍 접촉시의 정상상태 마모율과 총마모량을 막대그래프로 보여주고 있다. 동질코팅쌍 마모시험의 경우에는 디스크 역시 시험이 진행됨에 따라 다소 마모가 일어나 그 무게가 감소하게 된다. Fig. 19에서와 같이 디스크의 경우 ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅이 가장 마모율이 작고 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%ZrO<sub>2</sub> 코팅 역시 여타 코팅들에 비해 매우 작다는 것을 알 수 있다. 플레이트의 마모량을 조사해 보면 Fig. 19(b)와 같이 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%ZrO<sub>2</sub> 코팅이 가장 작고 92%ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 ZrO<sub>2</sub>-20%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 다소 높게 나타났다. 그러나 디스크의 마모량은 그 마모율과 같은 경향을 보이고 있다. 황해(주)에서 코팅된 142(ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)코팅의 매우 높은 마모율은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 다른 코팅에 비해 코팅층의 조직이 치밀하지 못하고 완전히 용융되지 않고 splat을 형성하였다가 굳어진 조직적 결함에 기인된다고 생각한다.

Fig. 18(b)에 보인 마찰계수 변화를 보면 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%ZrO<sub>2</sub>는 마모초기에는 0.8 정도이나 시간경과에 따라 0.7 이하로 감소하여 거의 일정한 상태를 유지하고 있다. 이에 비해



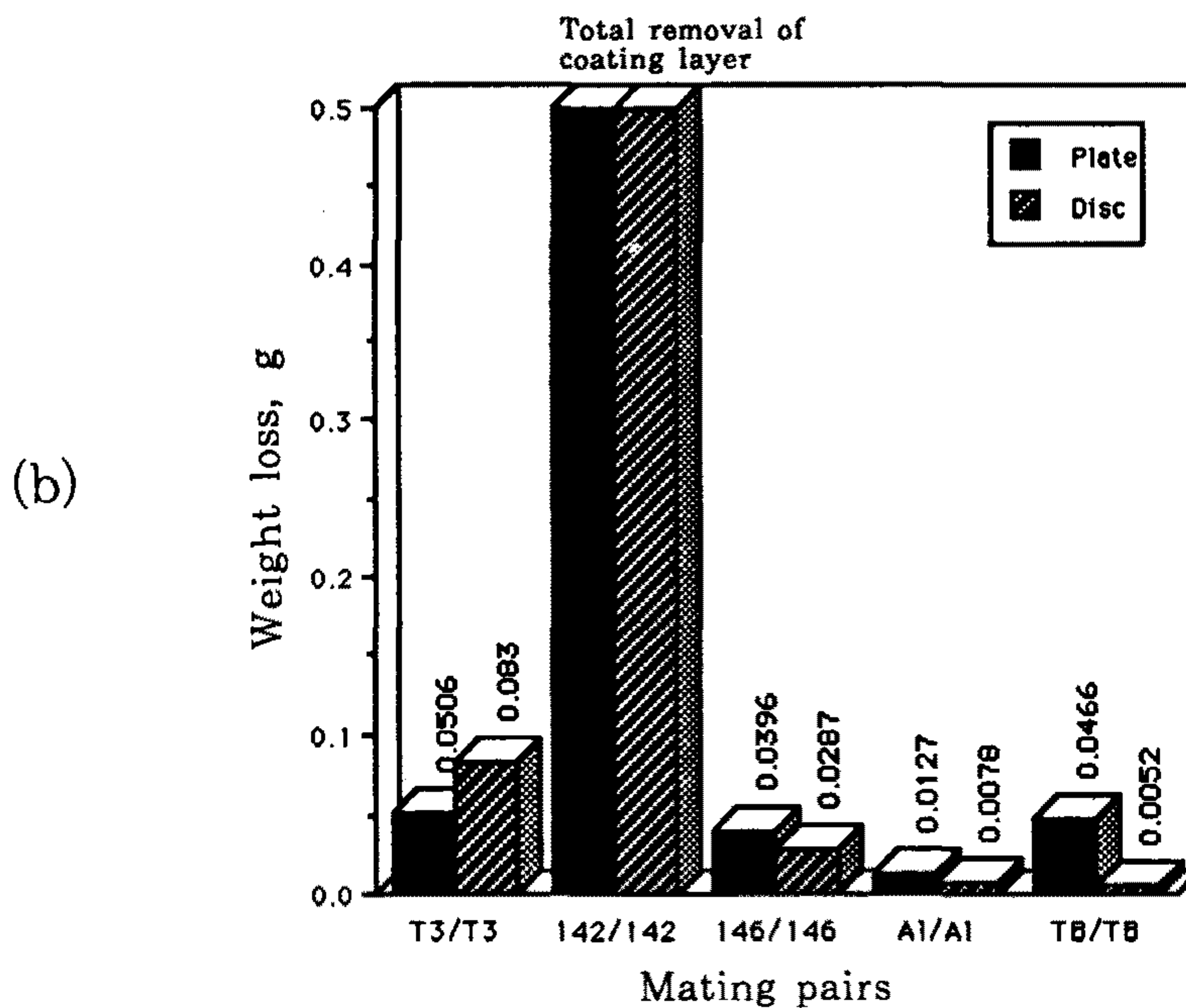
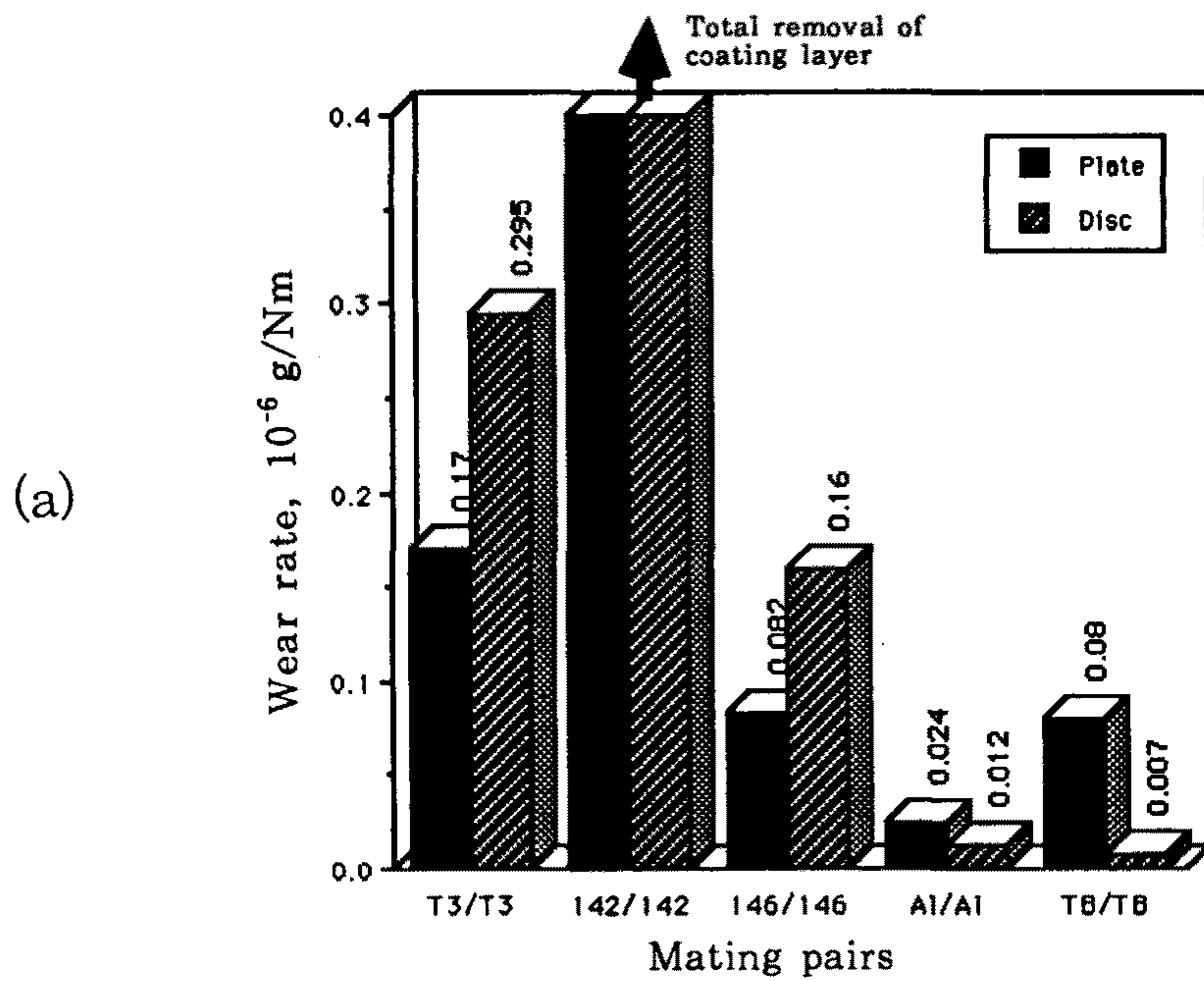


Fig. 19. Steady-state wear rate, (a), and overall weight loss, (b), for self-mating pairs of ceramic coats.

$ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 는 시험 거의 전기간을 통해 0.8 이상의 값을 가지며 변화폭도 가장 크다.

Fig. 20은 크롬도금 디스크와 마찰접촉한 각종 플레이트 시편들의 마모율과 마찰계수(coefficient of friction)를 접촉운동의 왕복회수의 증가에 대하여 알아본 것이다. 즉 이 시험은 기존의 크롬도금된 피스톤링을 그대로 사용하고 실린더라이너에는 플라즈마용사 세라믹코팅을 적용하였을 때의 마모율과 마찰계수의 변화추이를 기존 시스템인 CI/Cr쌍과 비교하고자 한 시험이다.

Fig. 21은 각 접촉쌍들의 정상상태 마모율과 그 값의 폭이 가장 심한 118( $CaO-ZrO_2$ )의 마모율 변화도이다. Fig. 19의 동질코팅쌍 접촉과 비교할 때 마모율이 3배에서 크게는 10배 이상 증가했음을 알 수 있다.

또한 마찰계수도 마모율이 작은 접촉쌍들의 경우에는 동질코팅쌍 경우보다 증가하는 경향을 보였으며  $20\%Al_2O_3-80\%ZrO_2$ 의 마찰계수가 역시 가장 낮게 나타났다. 마모율이 매우 높은 코팅들인 118, 142의 마찰계수 값은 동질코팅쌍 접촉시의 142와 같이 역시 비교적 낮게 나타나는 경향을 보였다. 이것은 과다하게 생성된 마모입자들이 마모면 사이에 끼어 양 접촉면간의 응착(adhesion)을 감소시키며 일종의 고체윤활제의 역할을 발휘하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 22는 주철 플레이트와 앞에서 가장 마모특성이 우수한 것으로 판명된  $20\%Al_2O_3-80\%ZrO_2$  (Al)와  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  (TB)가 코팅된 디스크와 마찰접촉한 경우에 대한 마모율과 마찰계수의 변화

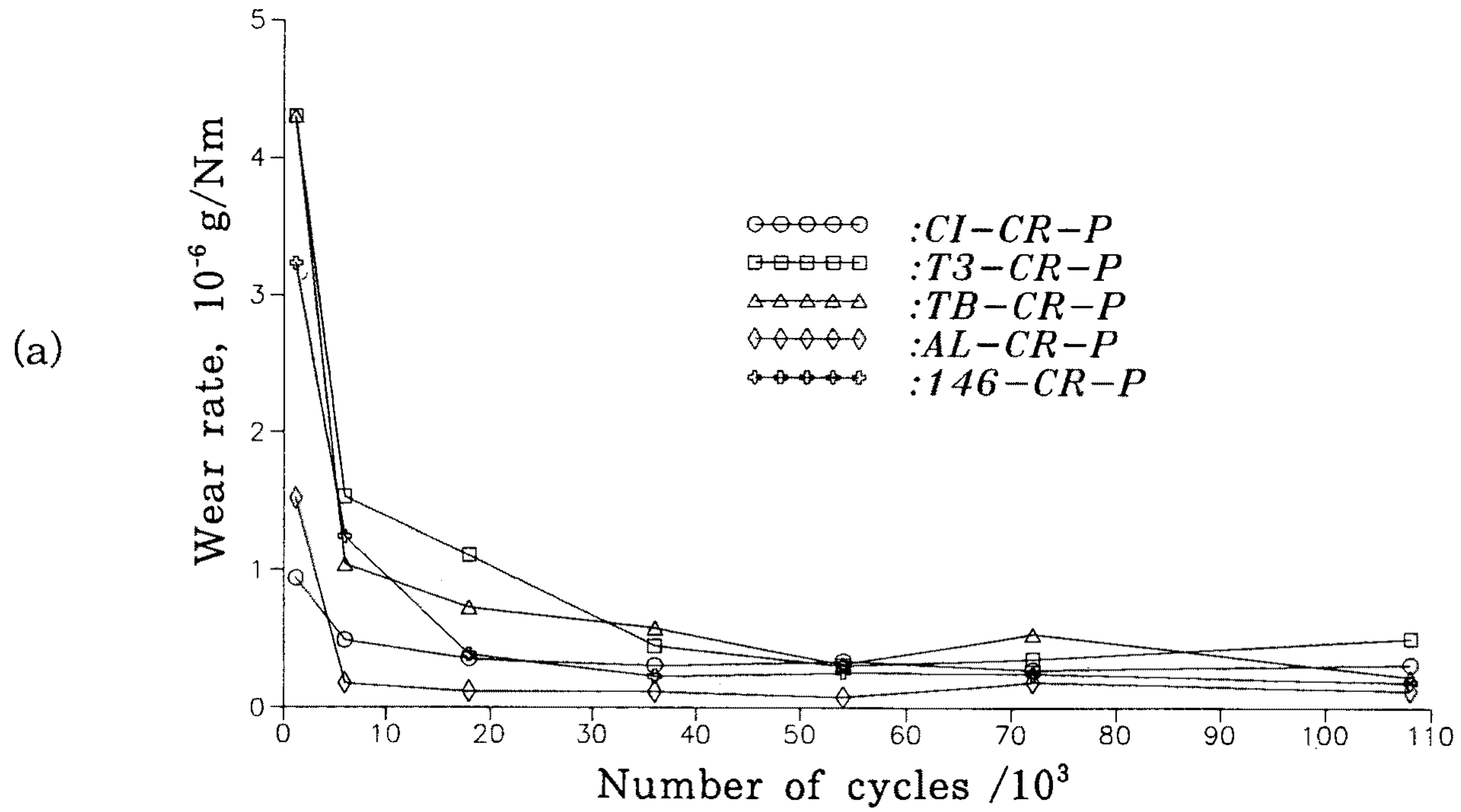
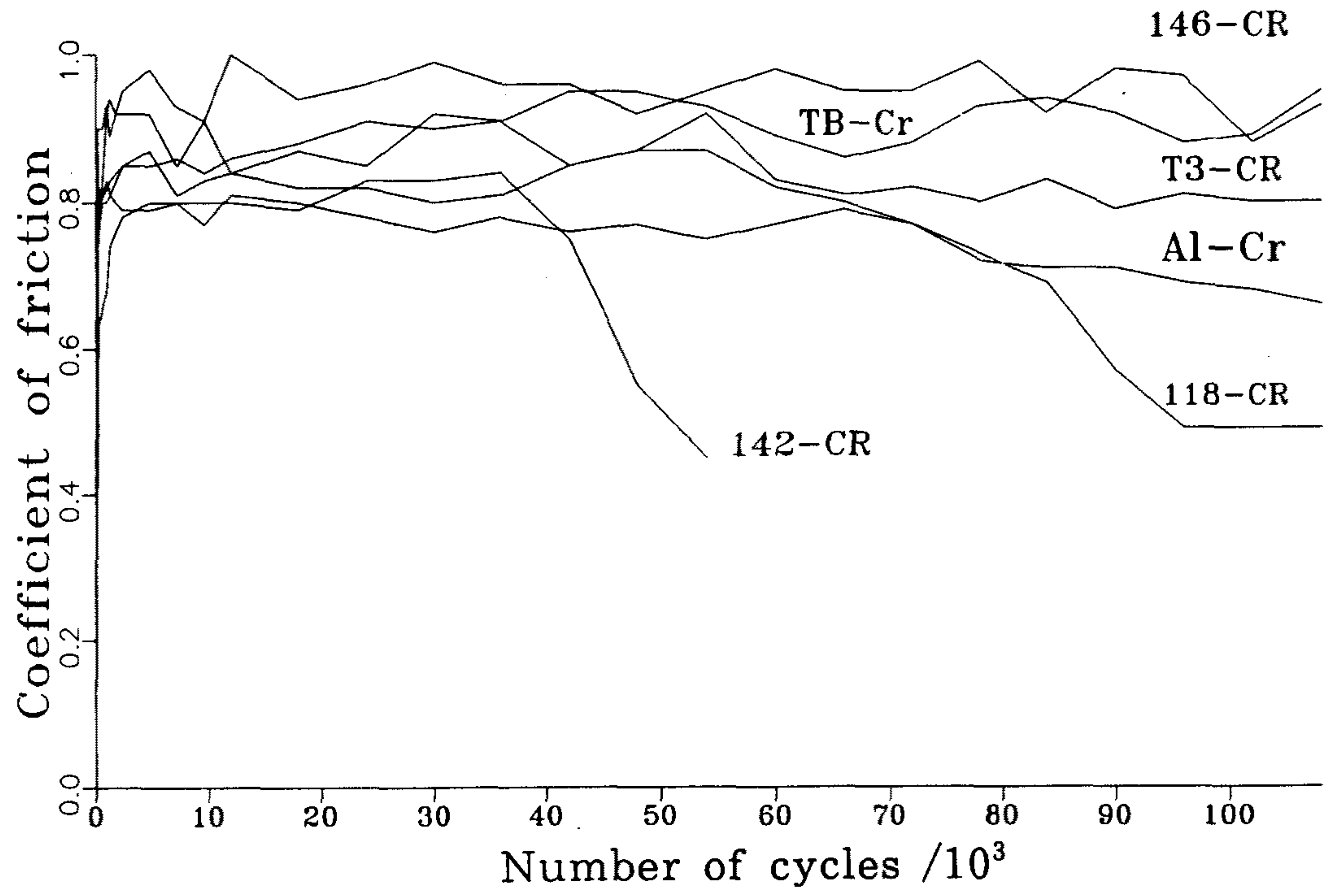


Fig. 20. Wear rate, (a), and coefficient of friction, (b), vs. number of cycles for various plate specimens slid by Cr-plated discs.

(b)



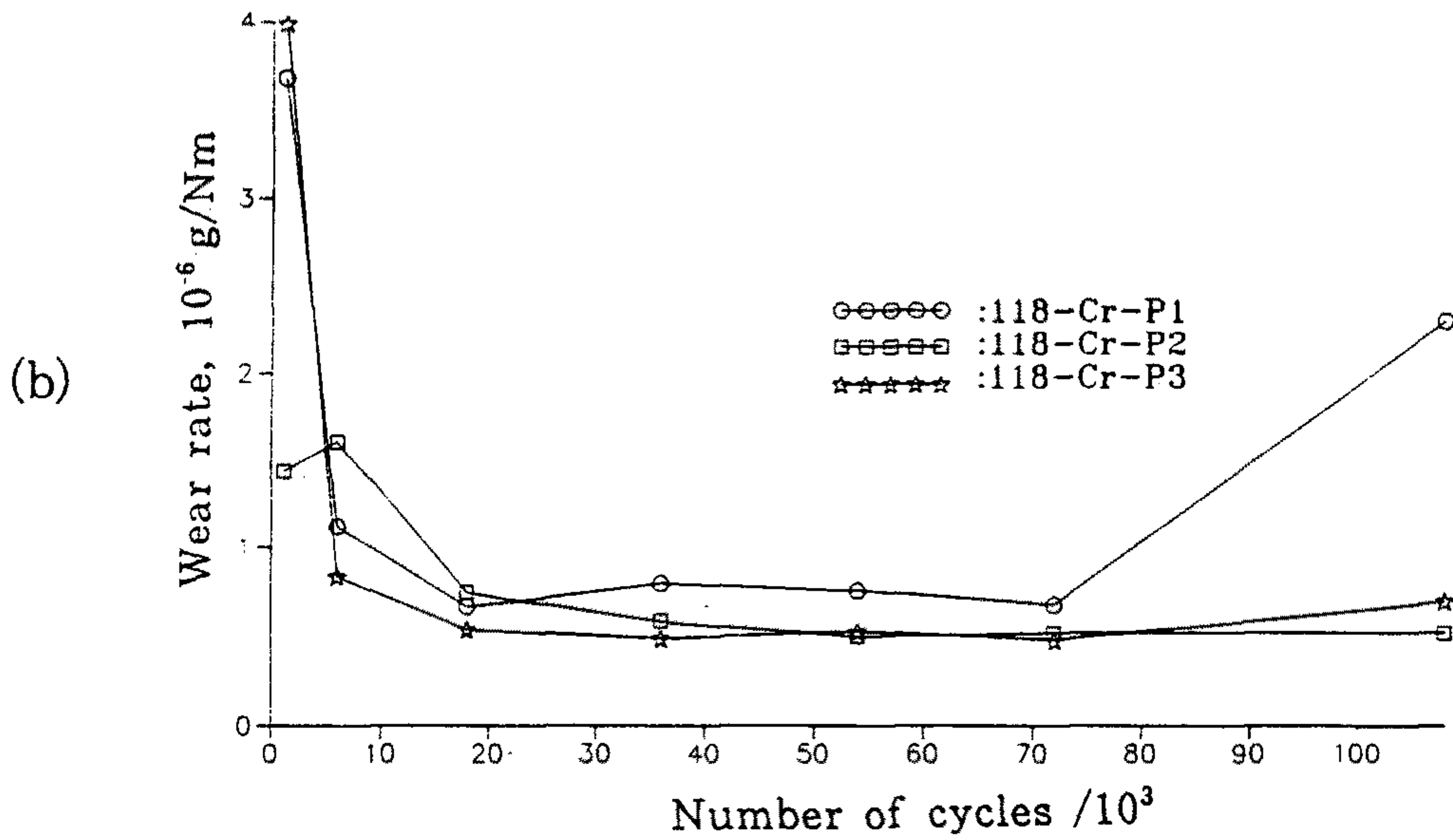
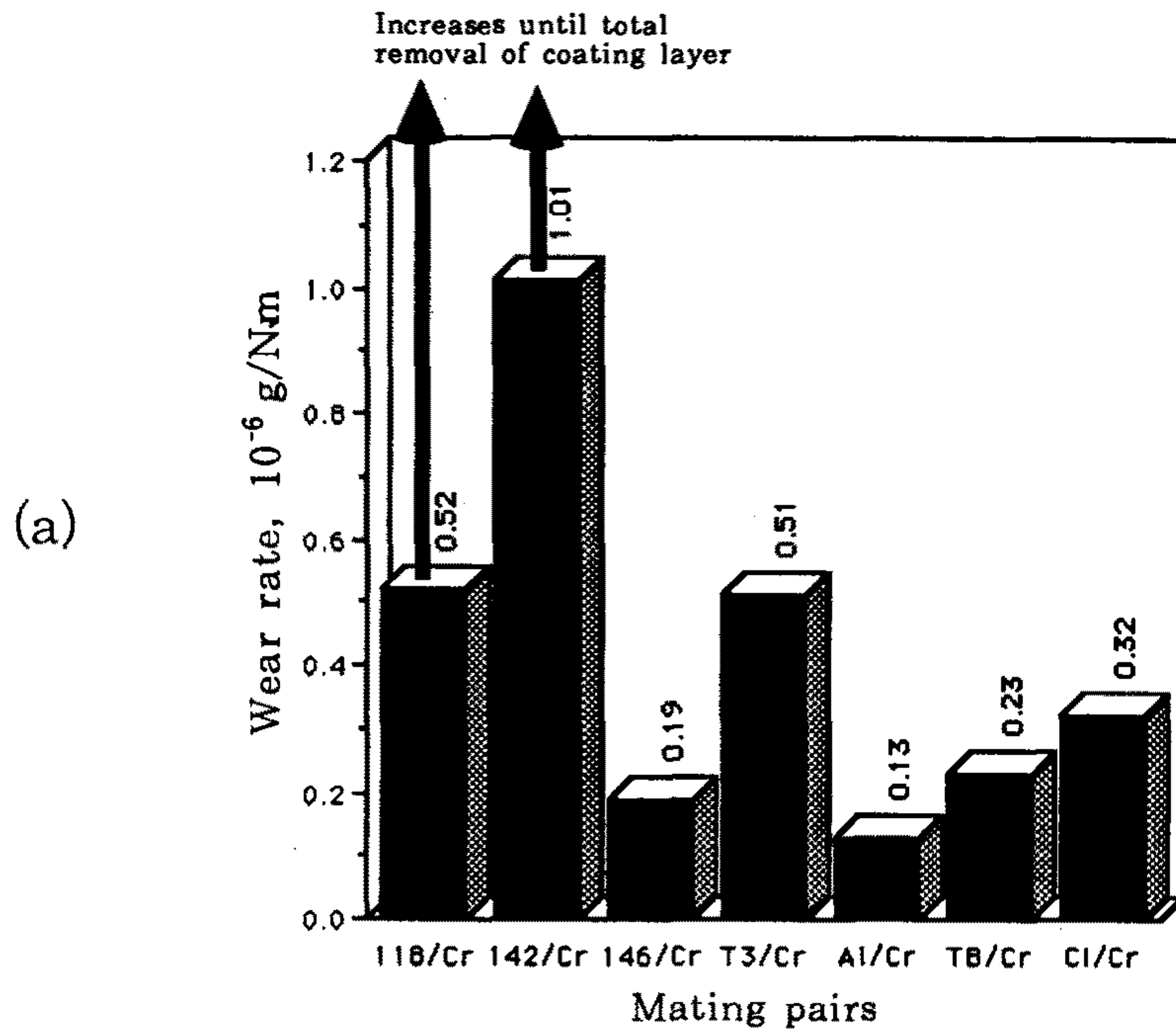


Fig. 21. Steady-state wear rate, (a) and wear rate vs number of cycles, (b) of plates rubbed by Cr-plated disc.

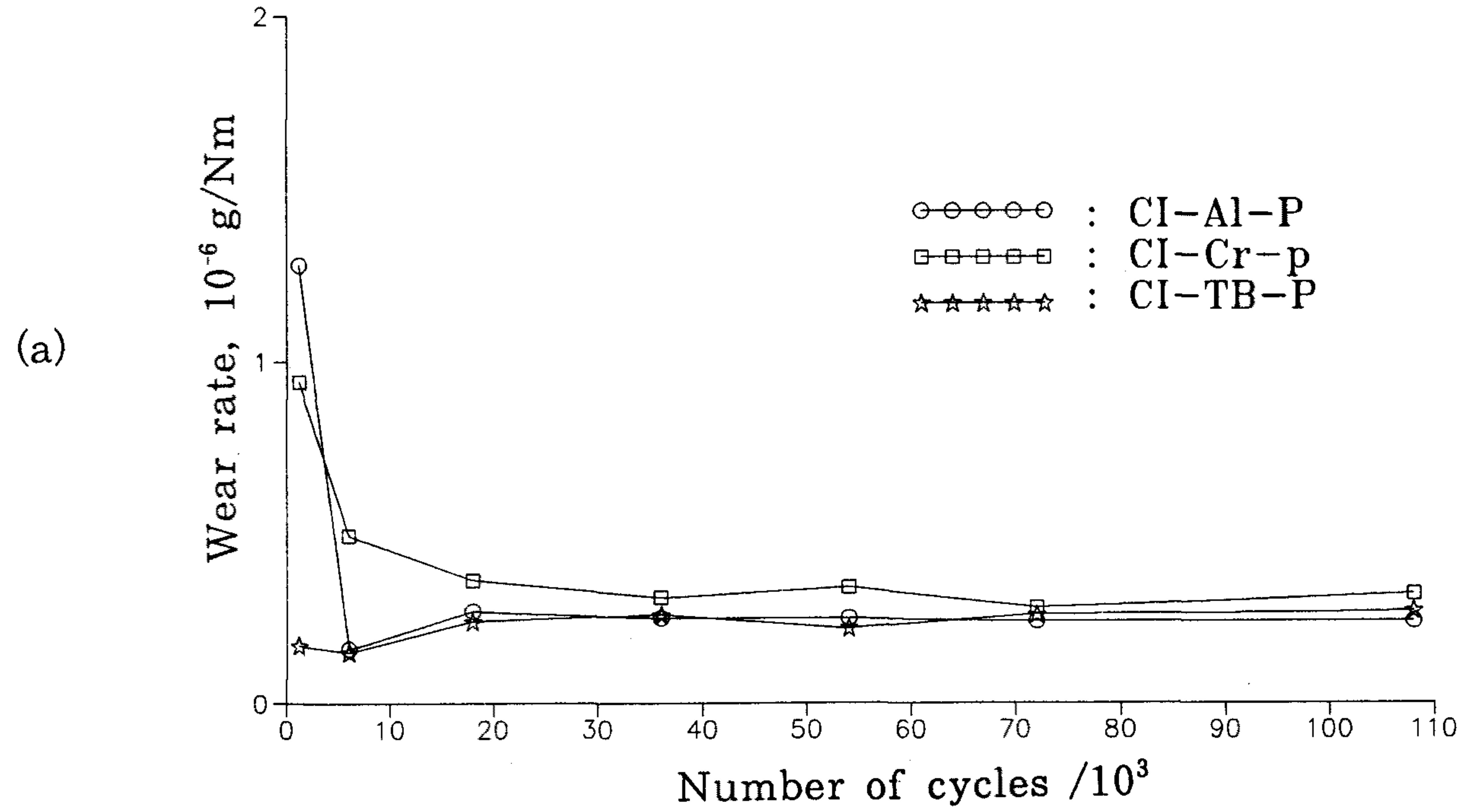
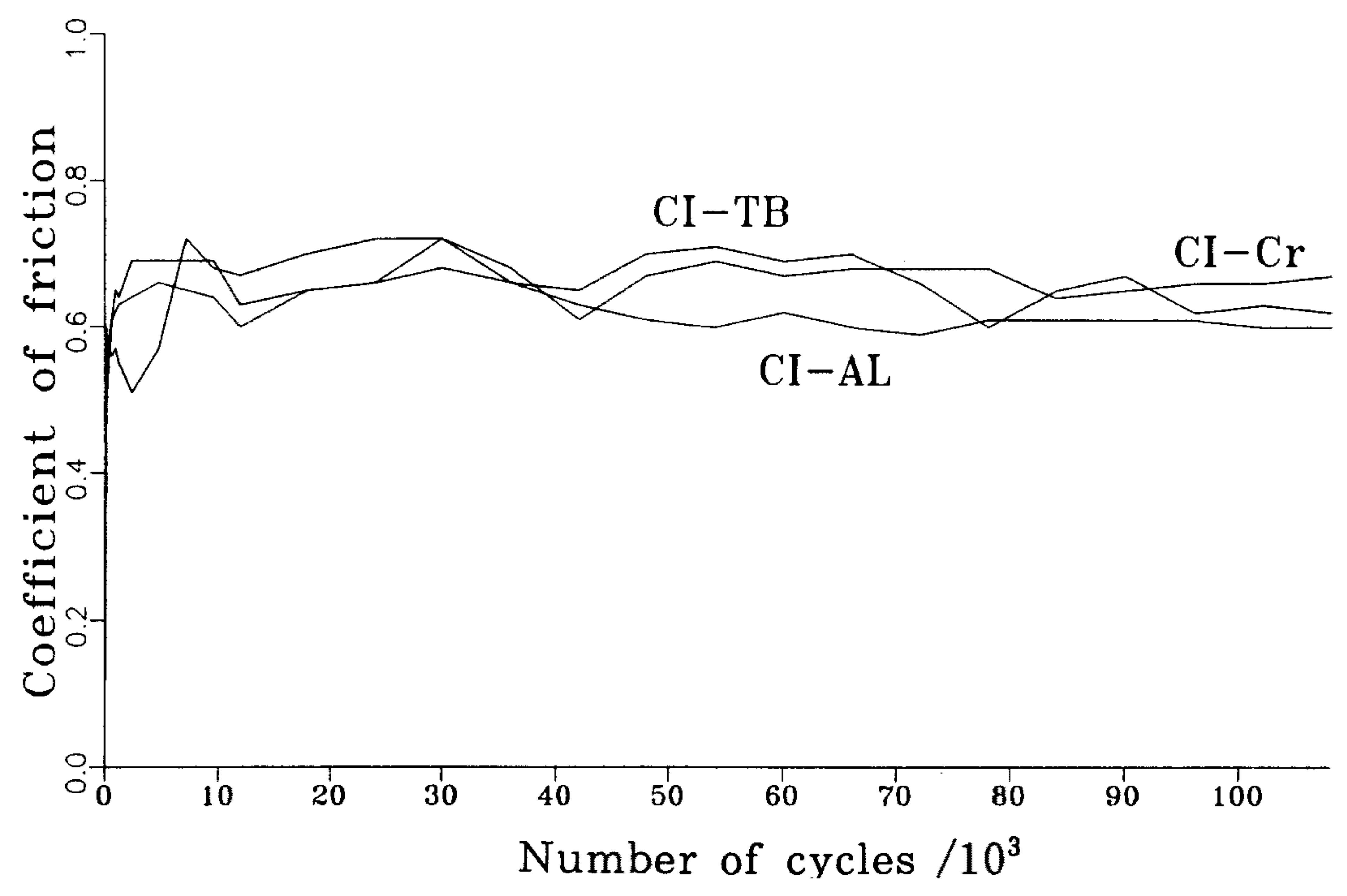


Fig. 22. Wear rate, (a), and coefficient of friction, (b) vs. number of cycles for cast iron plate specimens slid by various discs.

(b)



를 보인다. 즉, 기존 실린더라이너 재질인 주철 플레이트가 우수 세라믹이 용사코팅된 피스톤링과 마찰접촉시의 마찰 마모거동을 기존 시스템인 CI/Cr쌍과 비교한 것이다. 이 경우 역시 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%ZrO<sub>2</sub>(A1)와 ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TB)가 주철과의 마찰접촉보다 낮은 마모율을 보이며 마찰계수 또한 앞의 두가지 경우에서 공통적으로 가장 우수했던 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%ZrO<sub>2</sub>가 0.6으로 가장 낮았으며 ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TB)는 CI/Cr쌍과 거의 비슷하였다.

지금까지의 모든 마모시험에서 시험경과에 따른 표면거칠기 변화에 관한 상세한 자료를 부록에 수록하여 놓았다.

### 제 3 절    마찰 마모 특성고찰

세라믹코팅의 마모기구를 파악하기 위해서는 기본적으로 마모면의 직접적 관찰이 요구된다. Fig. 23은 마모시험전의 시편으로서 거친 용사표면을 연삭시켰을 때의 표면의 모습이다. 연삭에 의한 미끄럼자국(sliding marks)이 선명하며 소성변형된 표면과 미세한 크기의 입자들이 골짜기에 산재되어 있는것이 보이는데 이는 연삭작용에 의해 생성된 것으로 보이는 마모입자와 colum방향으로 균열이 퍼진 코팅층의 표면부위가 접촉응력에 의해 파단되어 입자를 형성한 것으로 생각된다.

마모표면의 관찰시 지적해야 할 사항은 플레이트와 디스크 모두 전체 접촉표면이 고르게 접촉되지 않는다는 것이다. 특히 빠르게 oscillating하는 디스크의 경우 디스크의 가장자리쪽으로 갈수록



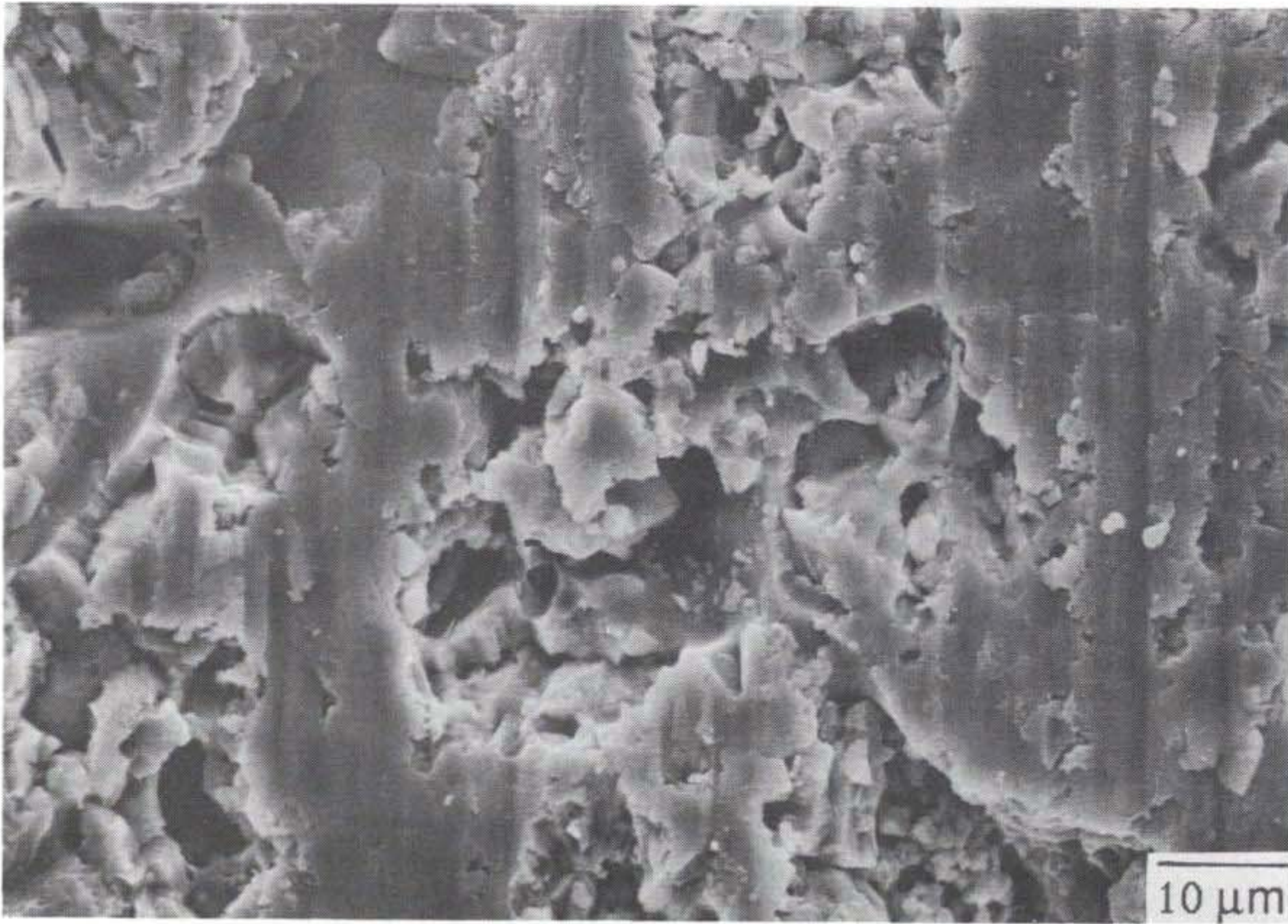
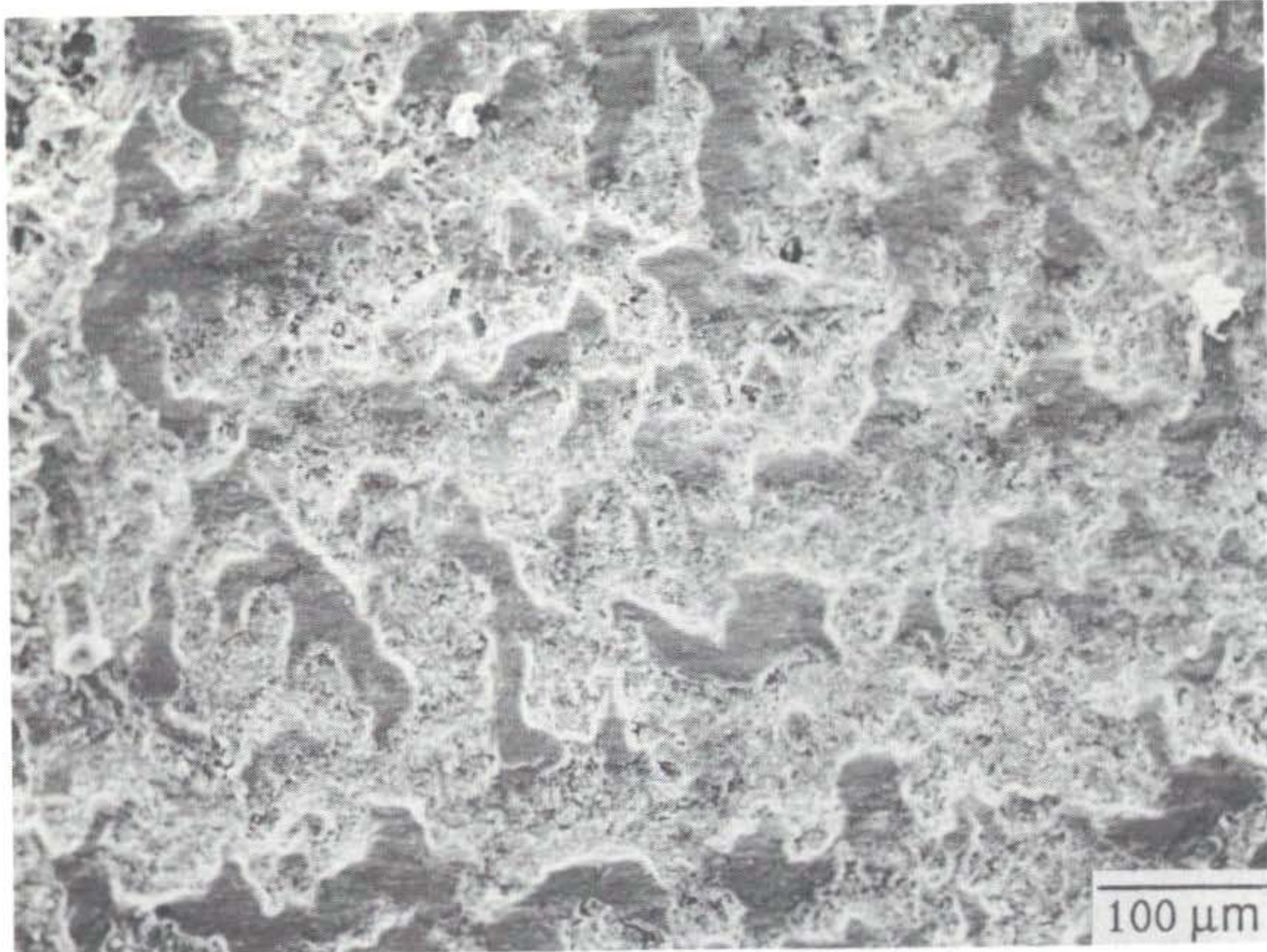


Fig. 23. Micrograph of as ground surface of TB coating.

마모흔적이 크게 남으며 디스크 정중앙에는 대부분의 시험에서 마모흔적이 거의 남지 않았다. 따라서 각 시편을 대표할 수 있는 마모표면의 선택이 용이치 않으므로 마모흔적이 중간정도 남은 부위를 선택했다.

Fig. 24에서 Fig. 26까지는 동질의 세라믹이 코팅된 플레이트와 디스크간의 마찰시험 중에 마모율이 낮았던 세가지 코팅의 마모표면에 대한 주사전자현미경 사진이다. 모든 마모표면 사진에서 공통으로 볼 수 있는 가장 두드러진 현상은 검은색 매끈한 층(smooth dark layer)이 관찰되는 것인데 이는 두가지 유형으로 분리할 수 있다. 첫째는 응착력에 의해 물질전이부착 현상이 발생되어 형성된 전이부착층이며 둘째로는 diffusion과 fusion의 복합과정에 의해 한 표면의 재료가 용융, 확산에 의해 상대표면에 침투하거나 또는 마찰열에 의한 높은 접촉온도가 표면의 용융 및 확산을 유도해 생성된 마찰접촉에 의한 소성유동과 관련된 박막층이다. 물질전이부착층은 모든 마찰접촉쌍(friction pair)에 공히 발생하나 고속왕복운동하는 요소인 디스크로의 물질전이부착이 더욱 빈번할 것이 예상된다. Fig. 24~ Fig. 26의 플레이트 마모면을 보면 검은색 매끈한 층이 거의 비슷하게 형성되어 있으며 연삭에 의한 미끄럼자국은 마모에 의해 제거된 것을 알 수 있다. 디스크의 마모면의 경우에는 146( $ZrO_2-20\%Y_2O_3$ )코팅에 검은색 매끈한 층이 더 넓게 형성되었으며 특히 표면에 많은 균열선이 보이며 반복접촉에 의한 피로마모에 의해 균열된 층이 떨어져 나간 흔적이 보인다. 이는  $ZrO_2-20\%Y_2O_3$ 코팅의 경우 열적 안정성이  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 나

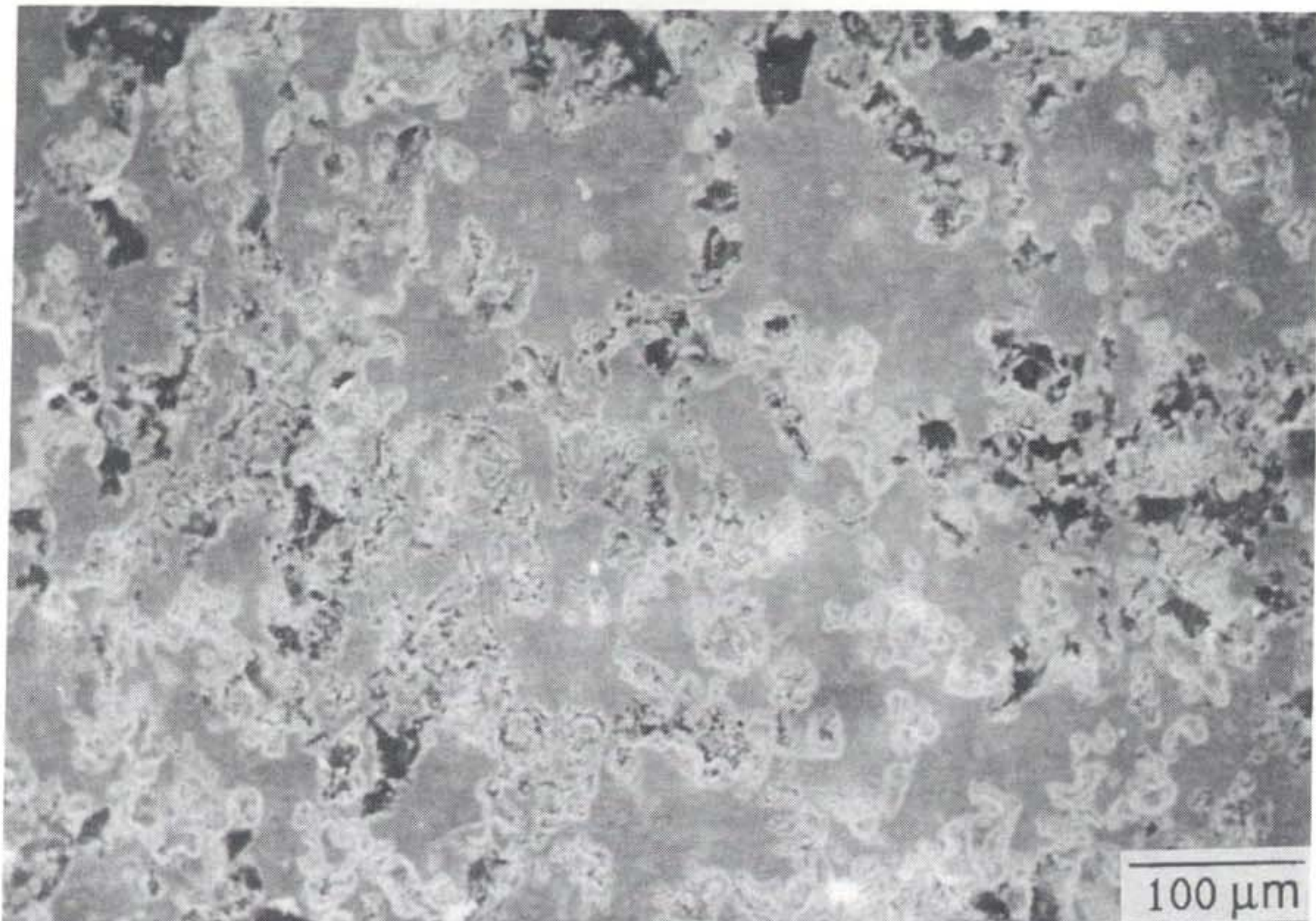


(a)



(b)

Fig. 24. SEM micrographs of worn surface of 20% alumina-zirconia coatings from self-mating pairs. (a) plate, and (b) disc

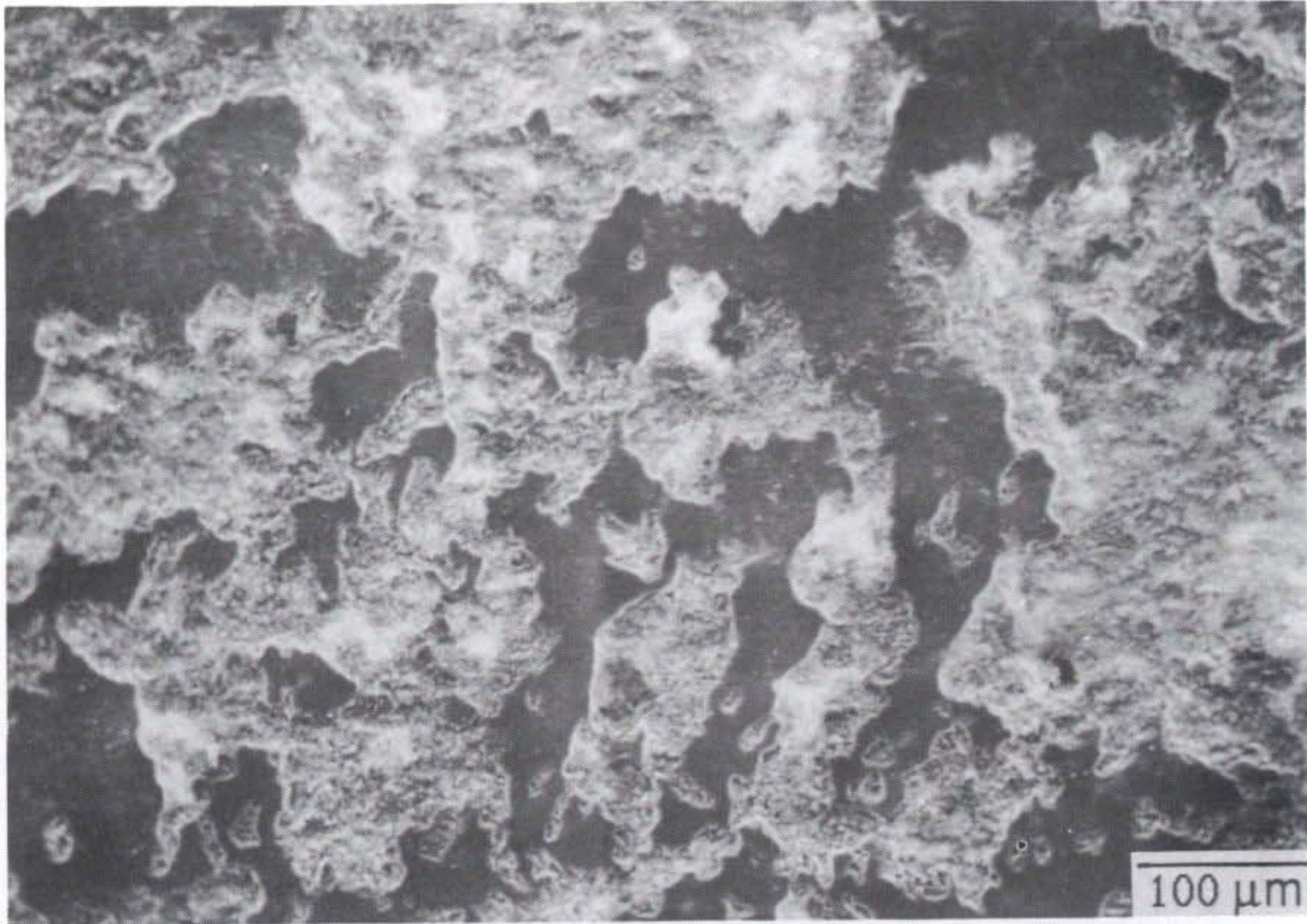


(a)

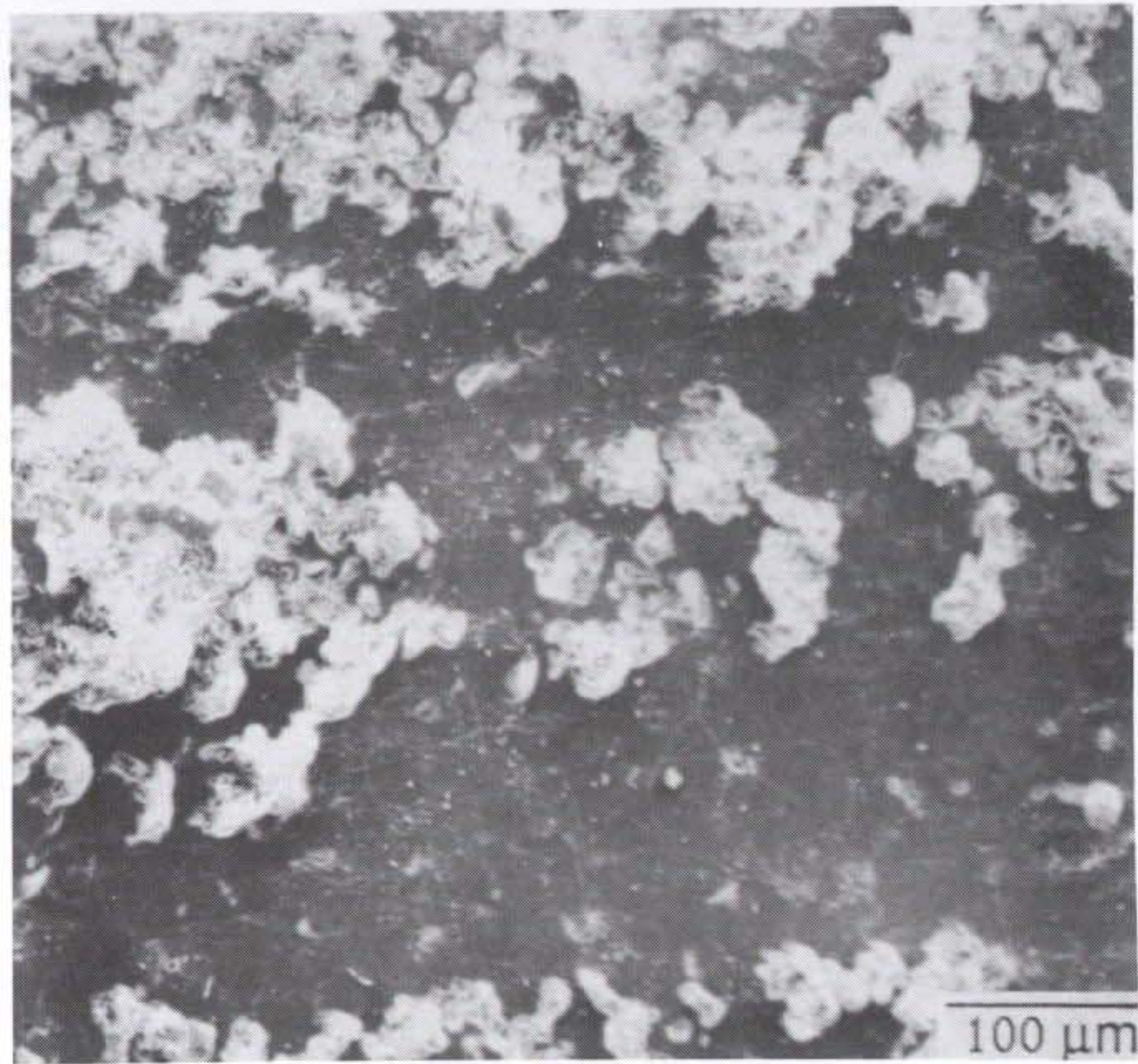


(b)

Fig. 25. SEM micrographs of worn surface of 8% yttria-zirconia (TB) coatings from self-mating pairs. (a) plate, and (b) disc



(a)



(b)

Fig. 26. SEM micrographs of worn surface of 20% yttria-zirconia (146) coatings from self-mating pairs. (a) plate, and (b) disc

ZrO<sub>2</sub>-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅보다 떨어지기 때문으로 생각되며 이에따라 Fig. 19와 같이 디스크의 마모량과 마모율이 높은것으로 보인다.

Fig. 27은 이들 세 코팅 마모면의 표면거칠기 변화를 기록한 것인데 146 디스크는 시험 전후의 거칠기 변화가 크지않고 넓은 검은색 매끈한 층의 효과로 거칠기가 가장 작게 나타나나 플레이트의 경우에는 마찰계수(Fig. 18(b)) 변화와 표면거칠기 변화가 일치해 플레이트의 표면거칠기가 마찰에 미치는 영향을 짐작할 수 있다.

Fig. 28에서 Fig. 30까지는 ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TB)코팅 쌍의 마모시험에서 발생한 마모입자들의 모습을 보여주고 있다. 발생한 마모입자의 유형은 크게 네가지로 분류할 수가 있다. 첫째, Fig. 28(a)의 전이부착막 또는 마찰접촉에 의한 소성유동에 의해 생성된 박막이 반복접촉에 의해 아래의 코팅표면과의 경계부에 균열이 발생, 전파되어 결국 박리(delamination)되어 생성된 Fig. 28(b), Fig. 29(b)에서 볼 수 있는 편상박리마모입자(delaminated wear particles)와 둘째, Fig. 30(c), (d)에 소개된 것과 같이 접촉면에서의 연삭작용에 의해 생성된 연삭마모입자(cutting wear particles/abrasive wear particles), 그리고 세째로 발생한 마모입자가 접촉부위를 벗어나지 못하고 계속되는 진동운동에 의해 잘게 부서진 후 서로 뭉쳐 형성된 conglomerated wear particles 이다. 이와 반대로 발생 마모입자가 반복접촉에 의해 계속 접촉면에서 밀려나가면서 분쇄작용을 거치어 형성되거나 Fig. 23의 연삭표면에 보이는 작은 크기의 돌기들이 마모되어 형성한 미세크기의 마모입자(microfracture particles)가 네번째 유형이다. 이 유형의

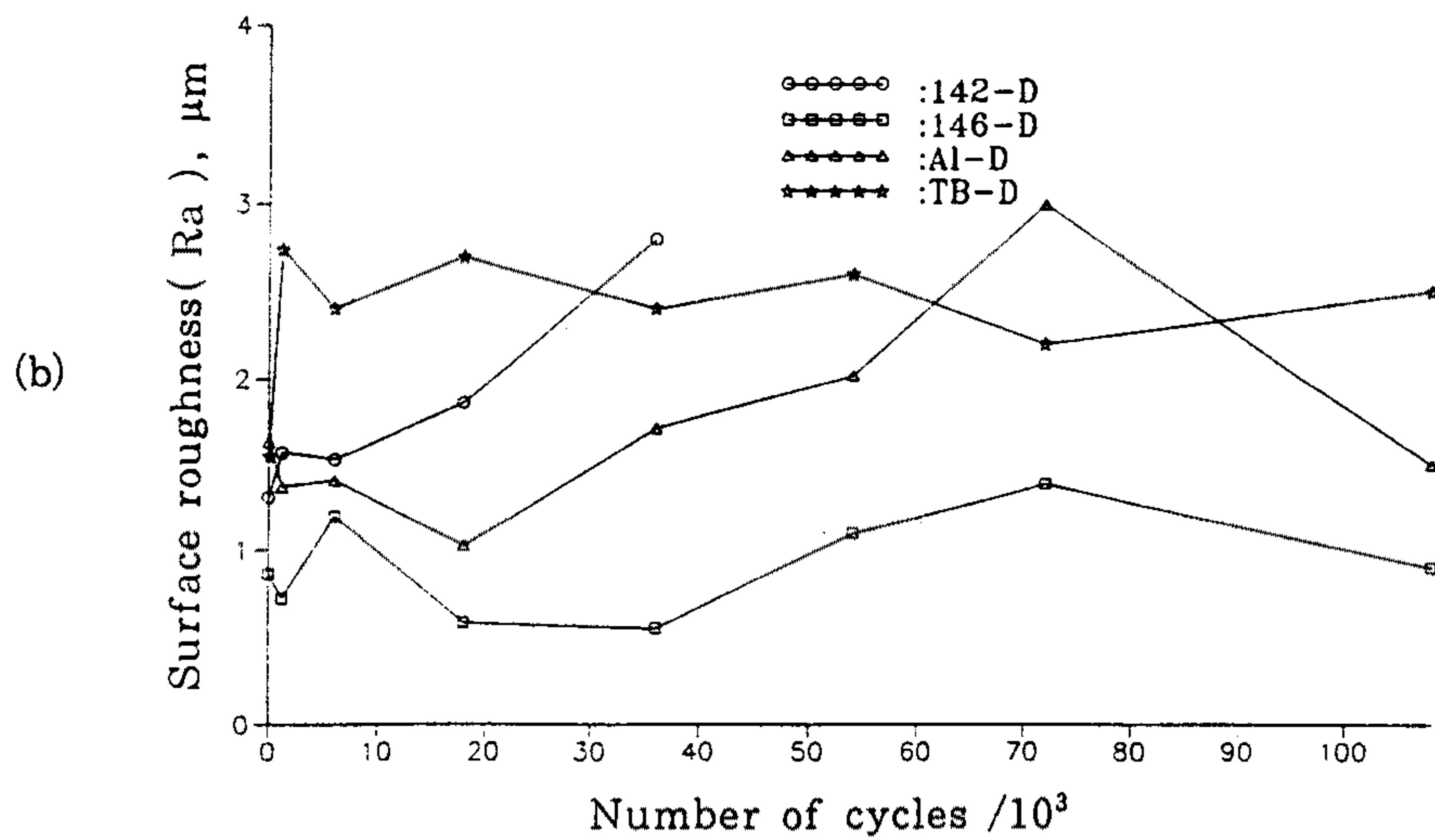
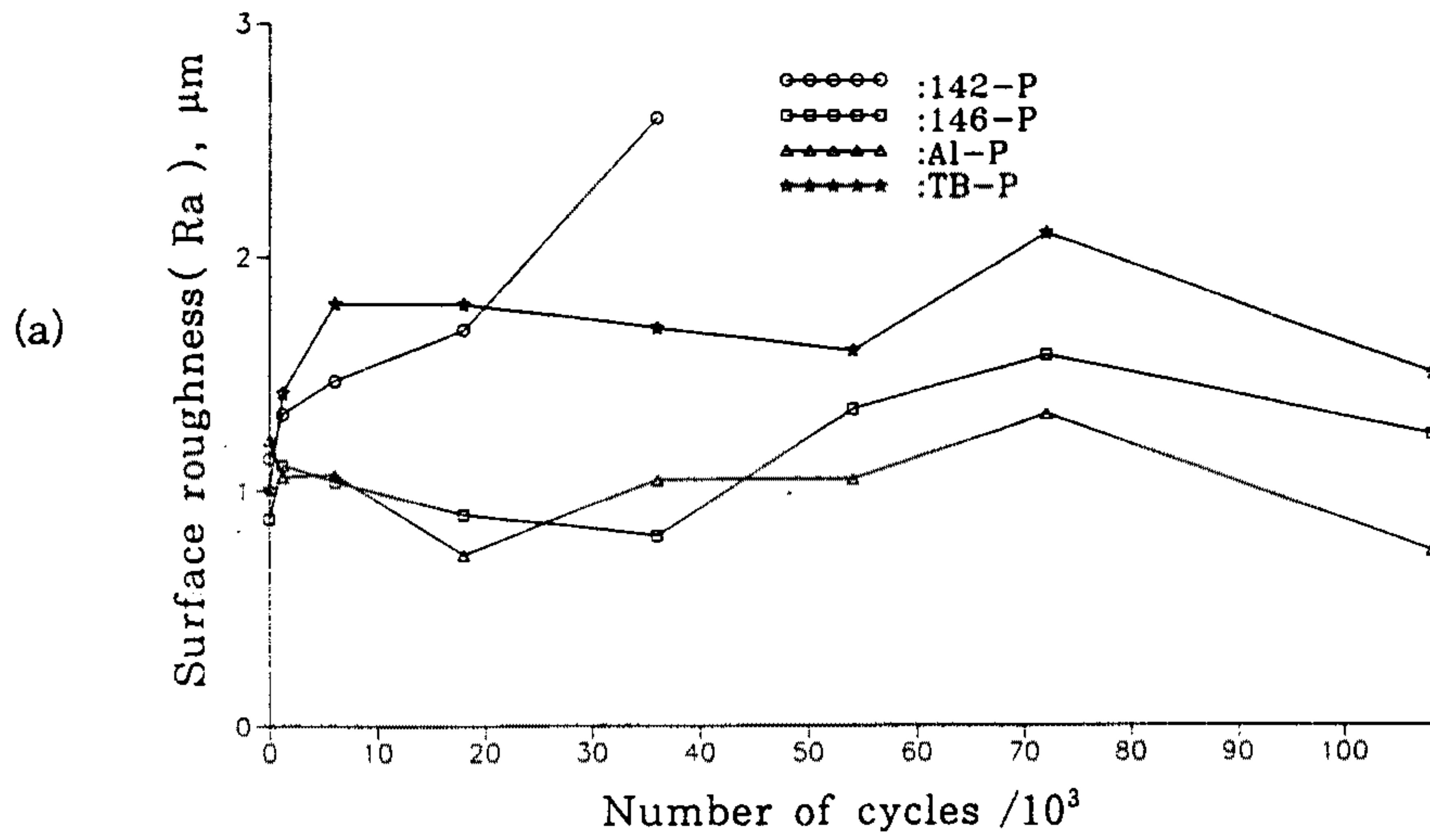
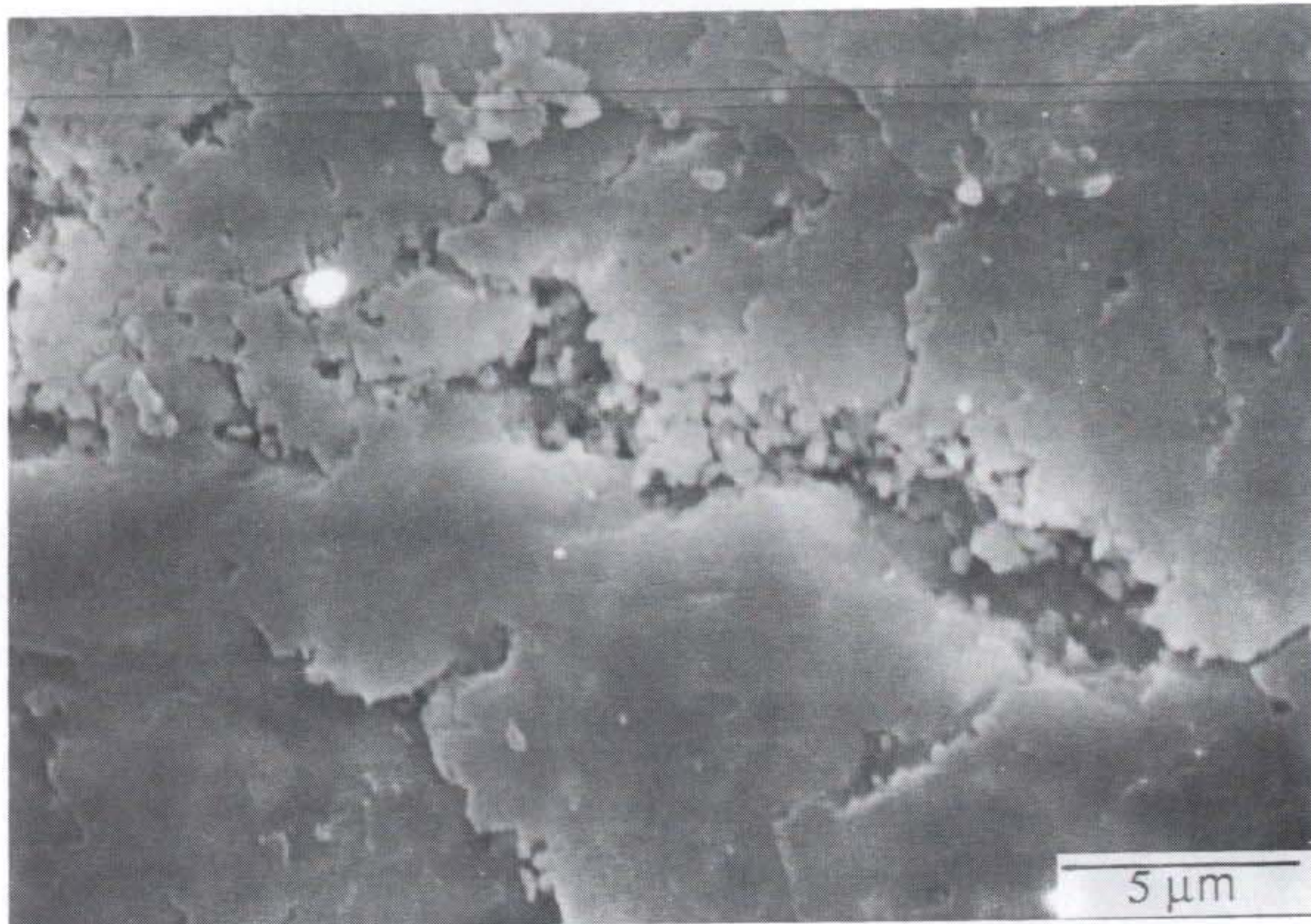
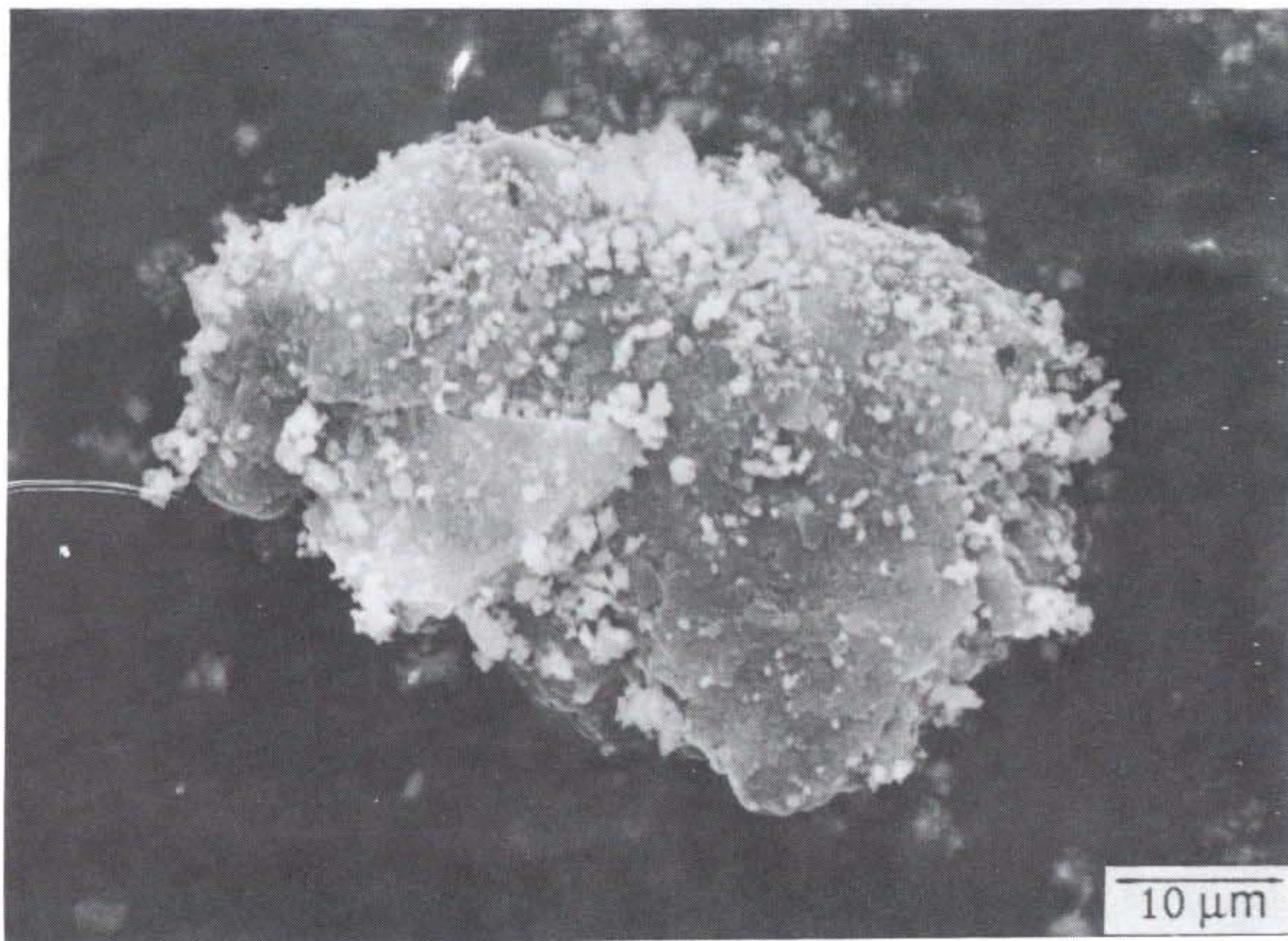


Fig. 27. Variation of surface roughness of worn surface in the wear process for self-mating ceramic pairs.  
 (a) plates (b) discs



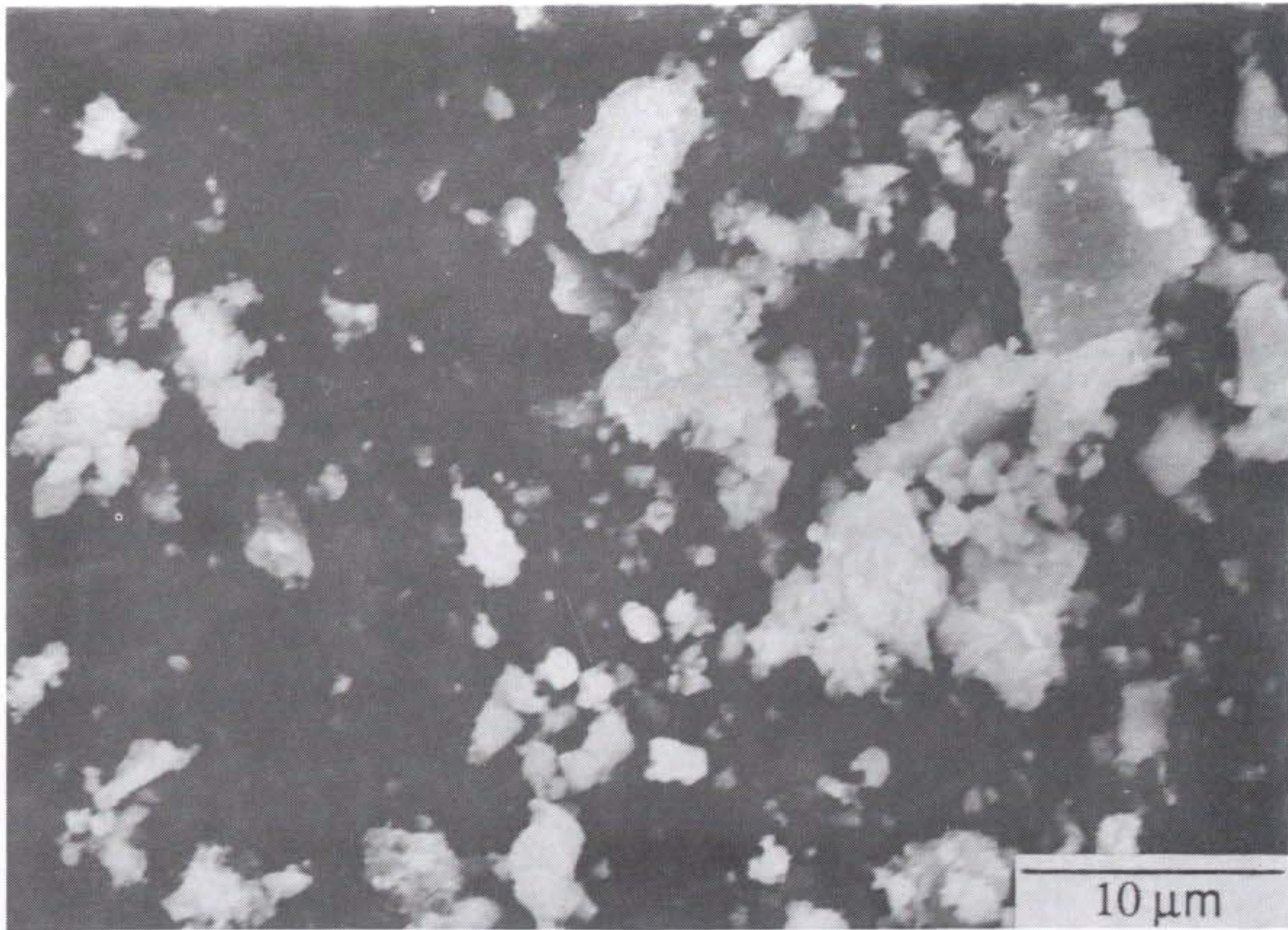
(a)



(b)

Fig. 28. Worn surface of TB coating showing (a) dark smooth layer and (b) delaminated wear particle.



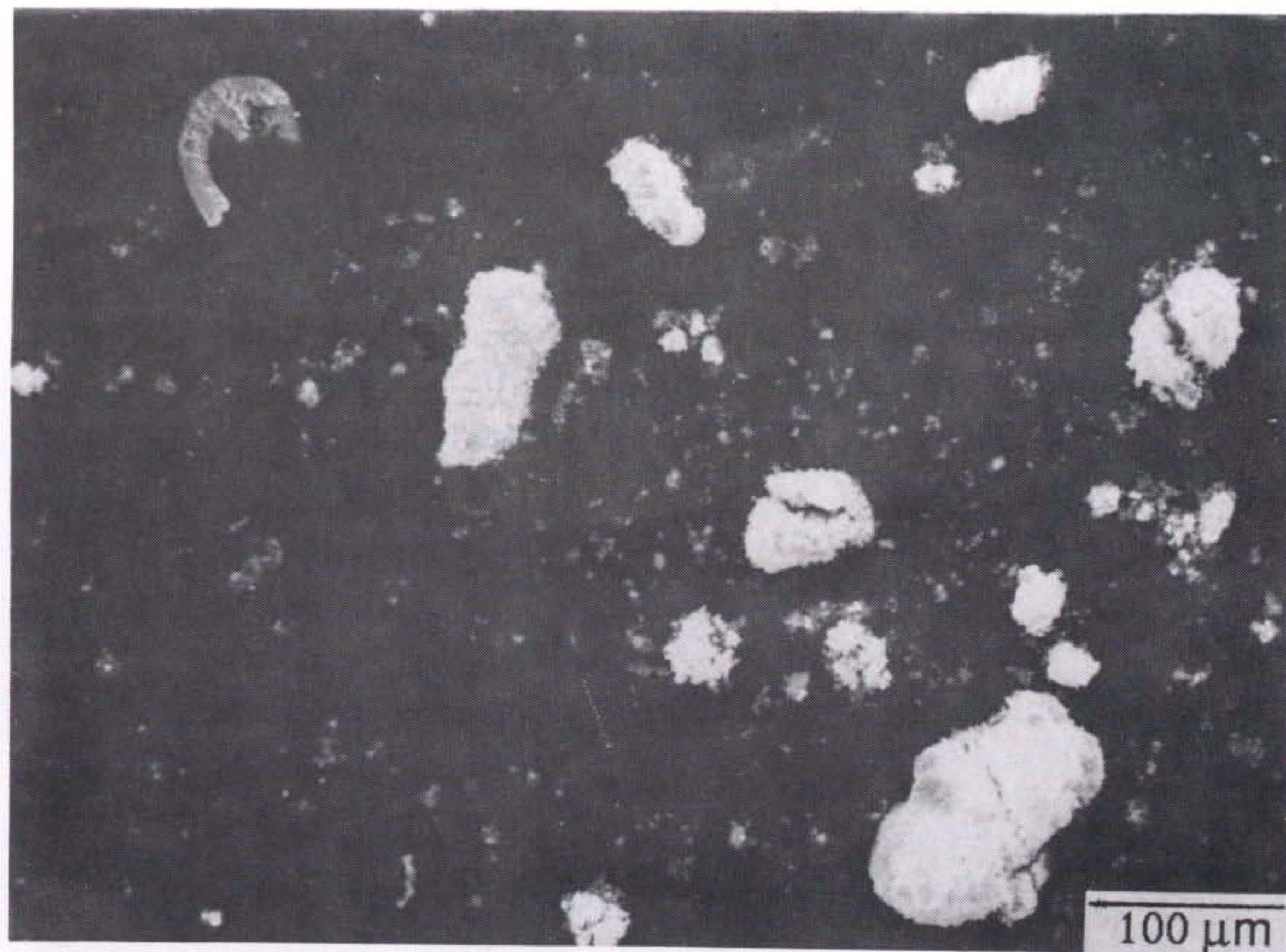


(a)

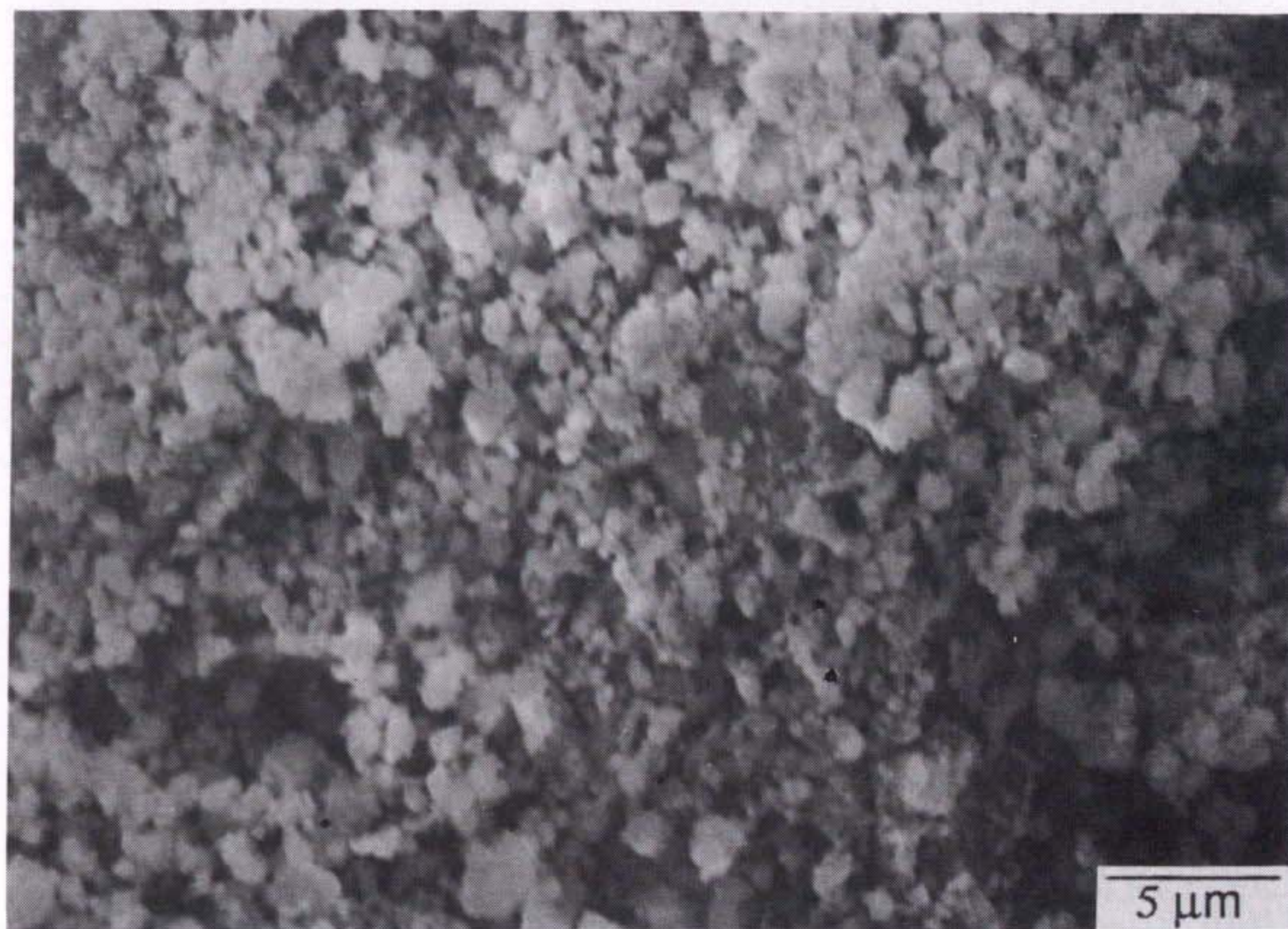


(b)

Fig. 29. Wear particles obtained from TB self-mating pair.  
(a) various particles (b) magnified view of delaminated particles



(a)

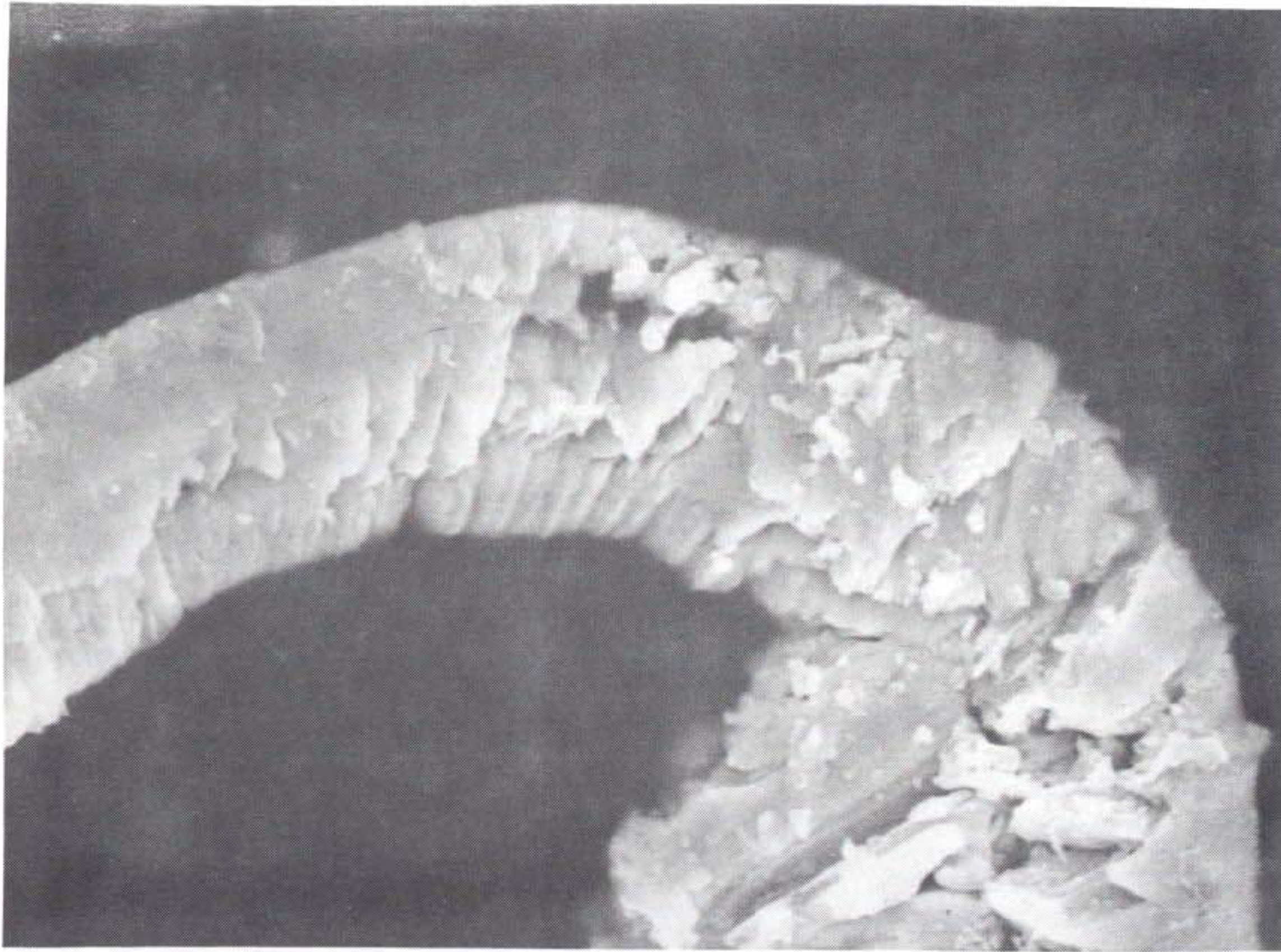


(b)

Fig. 30. Another kinds of wear particles obtained from TB self-mating pair.

(a) cutting wear particles and oxidized particles

(b) magnified view of oxidized particles 'A'



(c)



(d)

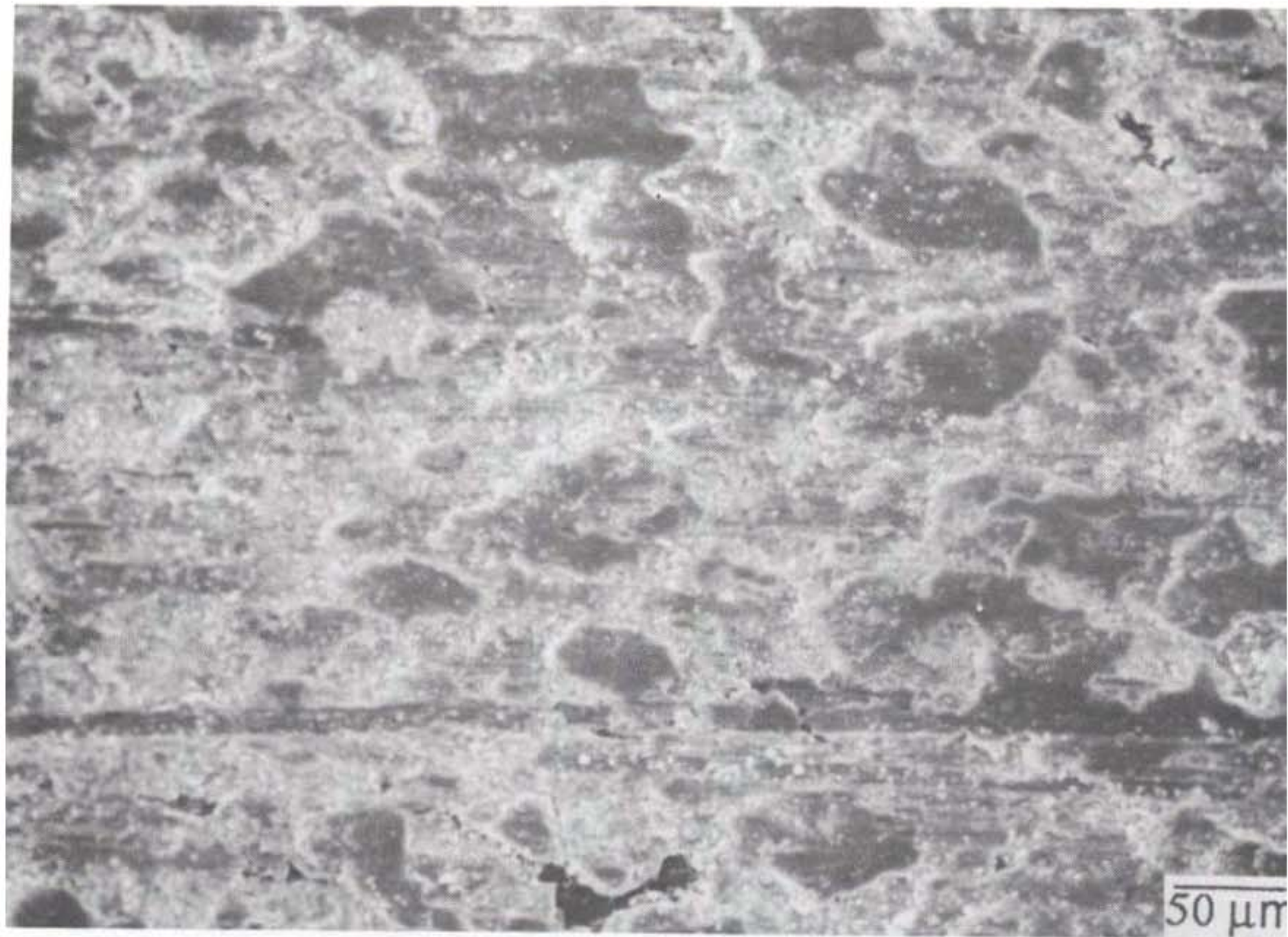
(c) magnified view of cutting wear particles 'B'  
(d) another cutting wear particles

마모입자들은 Fig. 29(a)와 Fig. 30(a)에 보이는 매우 작은 크기의 입자들이다.

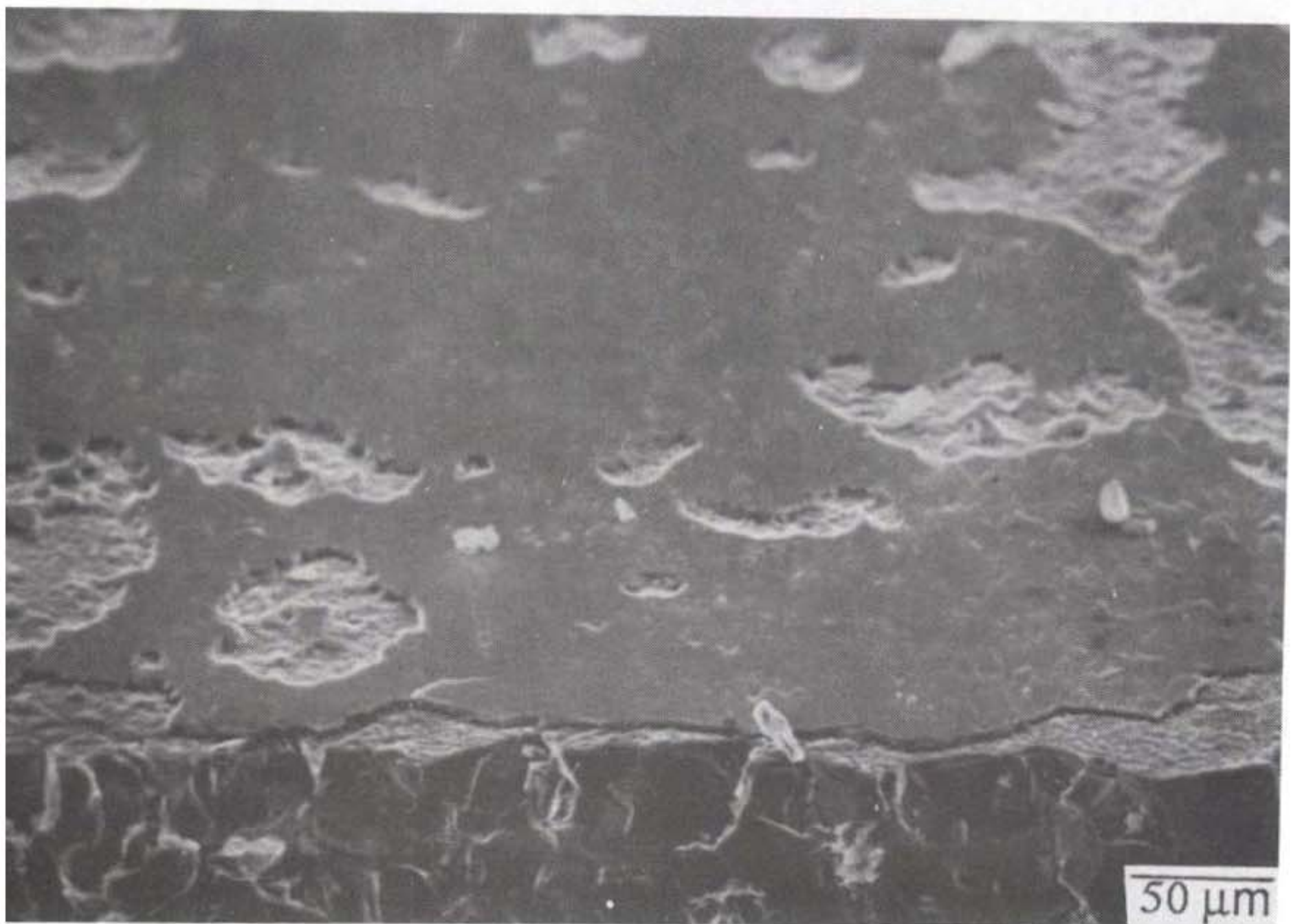
Fig. 30(c)와 (d)의 연삭마모입자를 보면 zirconia 코팅의 columnar 구조가 잘 나타나 있음이 보이나 Fig. 29(b)의 박리마모입자는 열적 효과에 의해 재료가 재용융되어 무정형 또는 등방성을 띠게 된 것으로 생각된다. Fig. 30(b)의 표면에 보이는 미세한 입자들은 산화에 의해 형성된 산화물일 가능성을 배제할 수 없어 이에 대한 정밀분석이 앞으로의 과제라 하겠다.

지금까지 살펴본 동질 코팅쌍간의 마찰접촉과 비교를 위해 두 가지 다른 마찰쌍 조합에 대해서도 분석이 요구된다. 우선 크롬도금된 디스크와 주철 플레이트간의 마모시험에 의한 마모면들은 Fig. 31과 같이 형성된다. 플레이트 마모면의 소성유동막을 EDS조사한 결과는 Fig. 32(a)와 같이 상대표면인 크롬도금층의 물질전이 부착의 흔적은 찾아 볼 수 없으며 디스크가 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%ZrO<sub>2</sub>(Al)와 ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TB)인 경우에도 마찬가지였다. 반면에 움직이는 시편인 디스크로의 전이부착은 Fig. 32(b)와 같이 활발한 것이 입증되었다. 무게비율로 본 성분비를 보면 크롬성분이 10%정도 검출되고 있어 전이부착시에 크롬성분의 diffusion/fusion현상도 일부 복합됨을 짐작할 수 있다. 이 부착막의 두께는 Fig. 31(c)에 의하면 5μm 이하로 보인다.

Fig. 33과 Fig. 35는 각각 주철 플레이트와 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%ZrO<sub>2</sub>(Al)와 ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TB)사이의 마모시험에 의한 마모면을 보여 주고 있다. 일반적으로 관찰되는 마모면의 모습은 앞에



(a)



(b)

Fig. 31. SEM micrographs of worn surfaces of (a) cast iron plate , (b) Cr-plated disc and

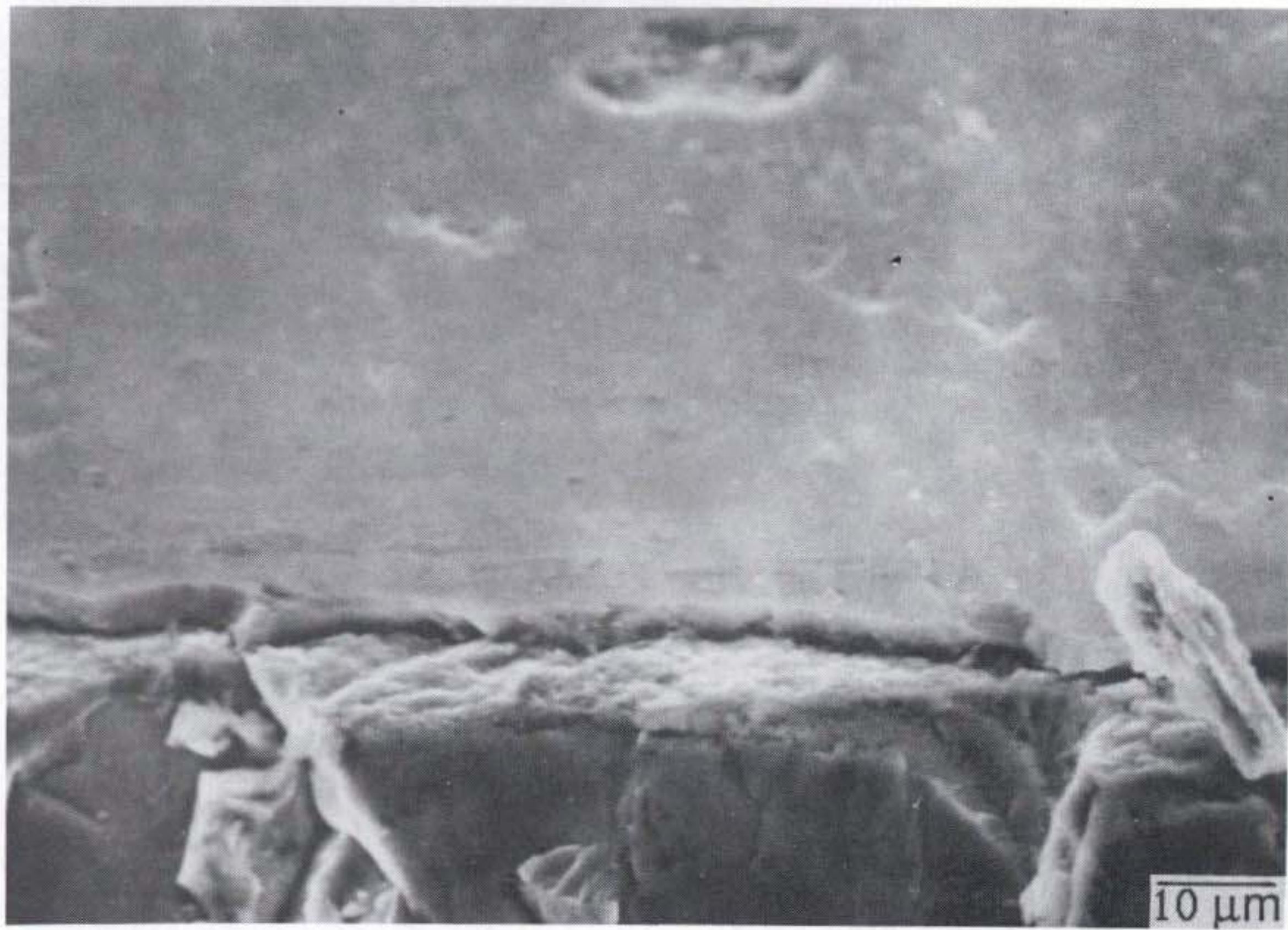


Fig. 31. (c) its magnified view.

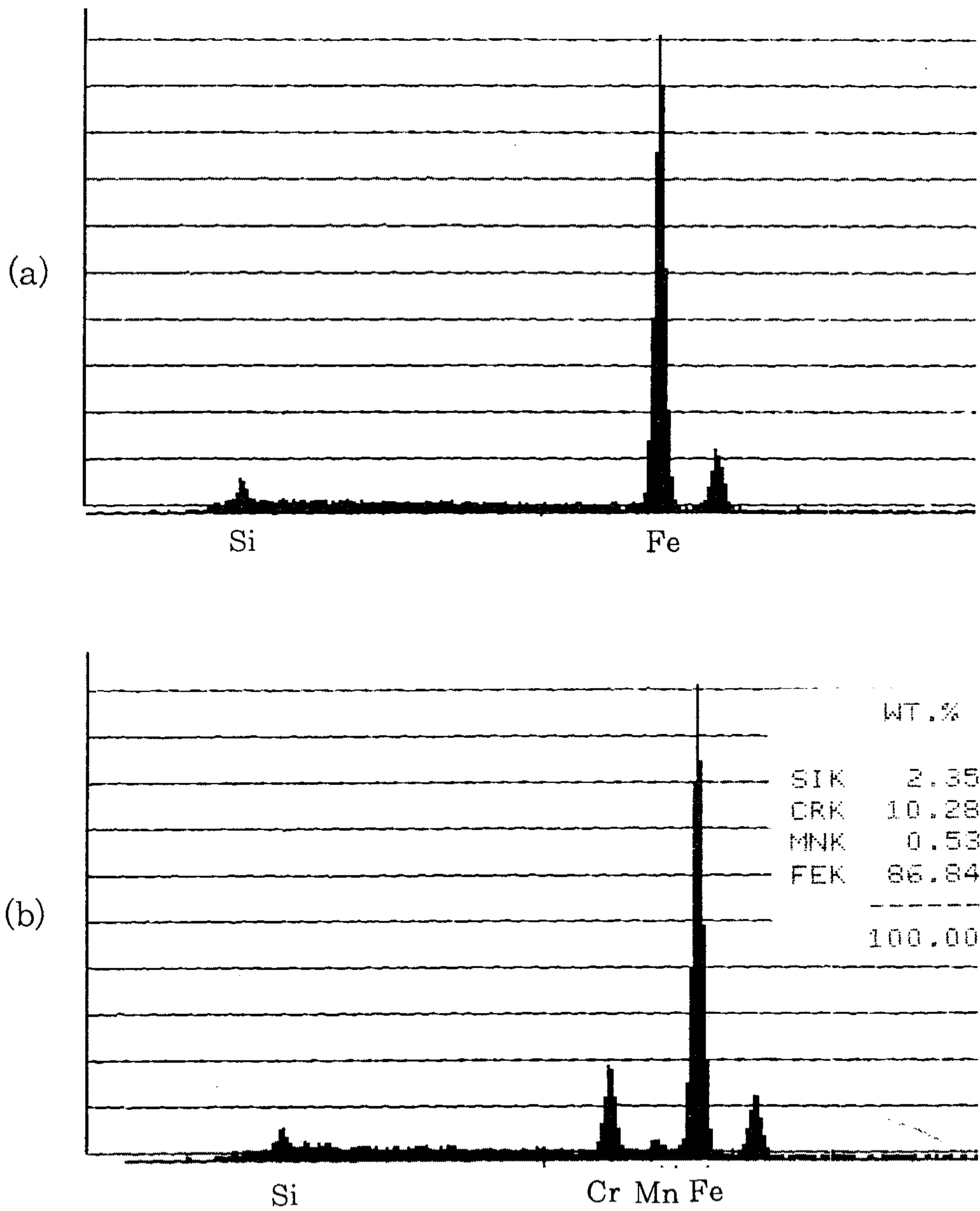
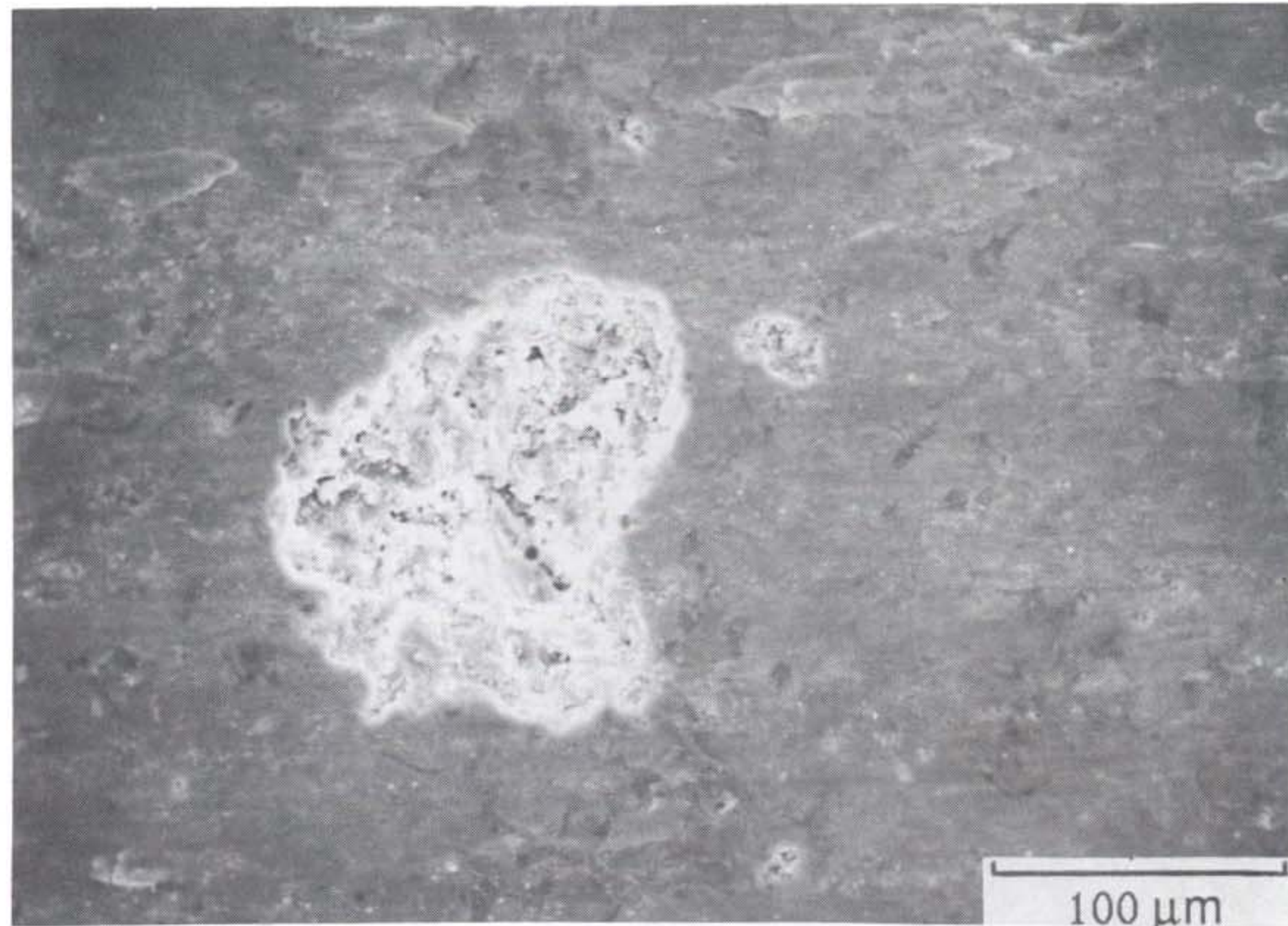


Fig. 32. EDS analysis of smooth dark layer in Fig. 31.  
 (a) cast iron plate (b) Cr-plated disc



(a)



(b)

Fig. 33. SEM micrographs of worn surface from Alumina-zirconia coated plate/Cr-plated disc pair.

(a) Alumina-zirconia (Al) coated plate

(b) Cr-plated disc



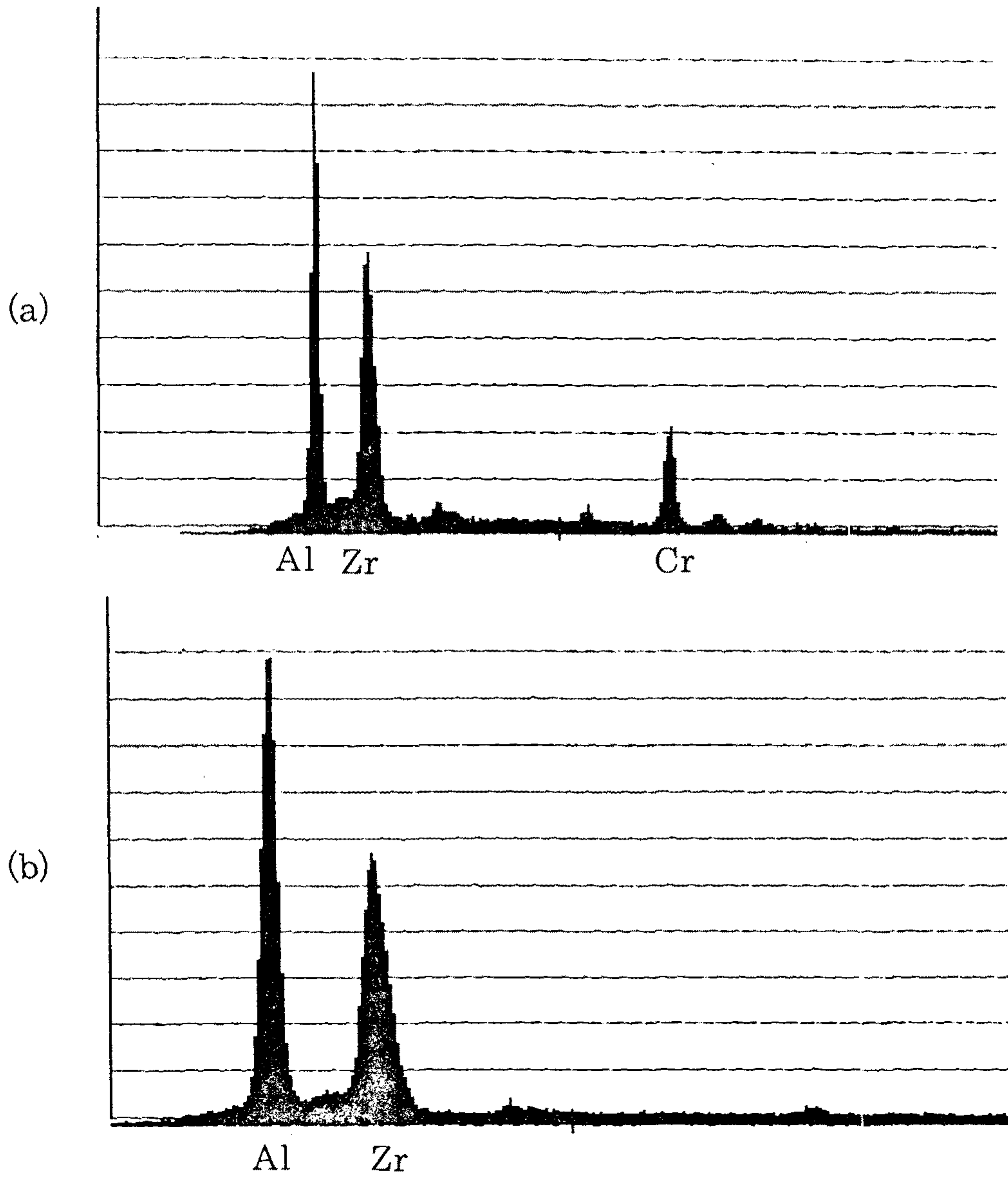
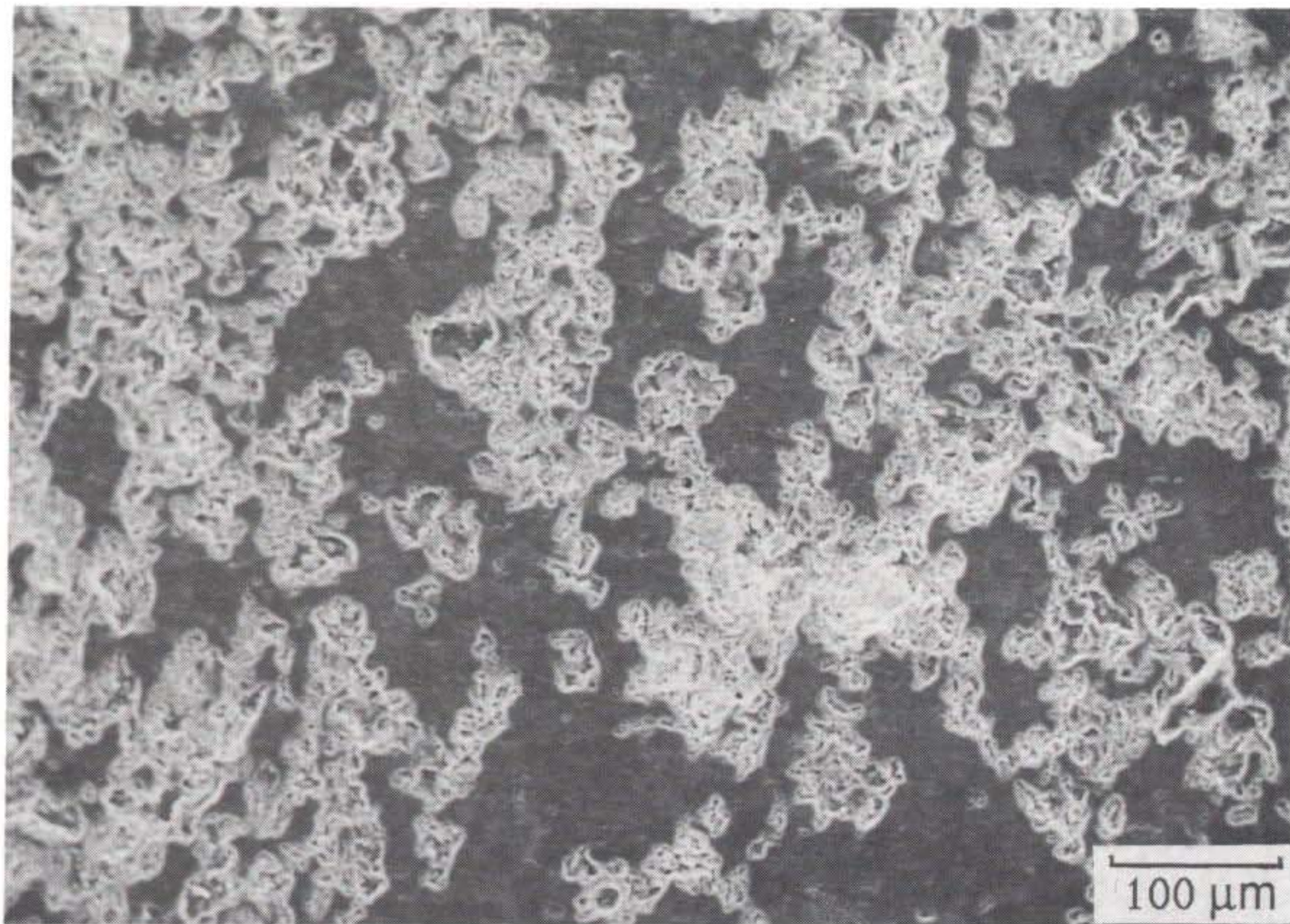
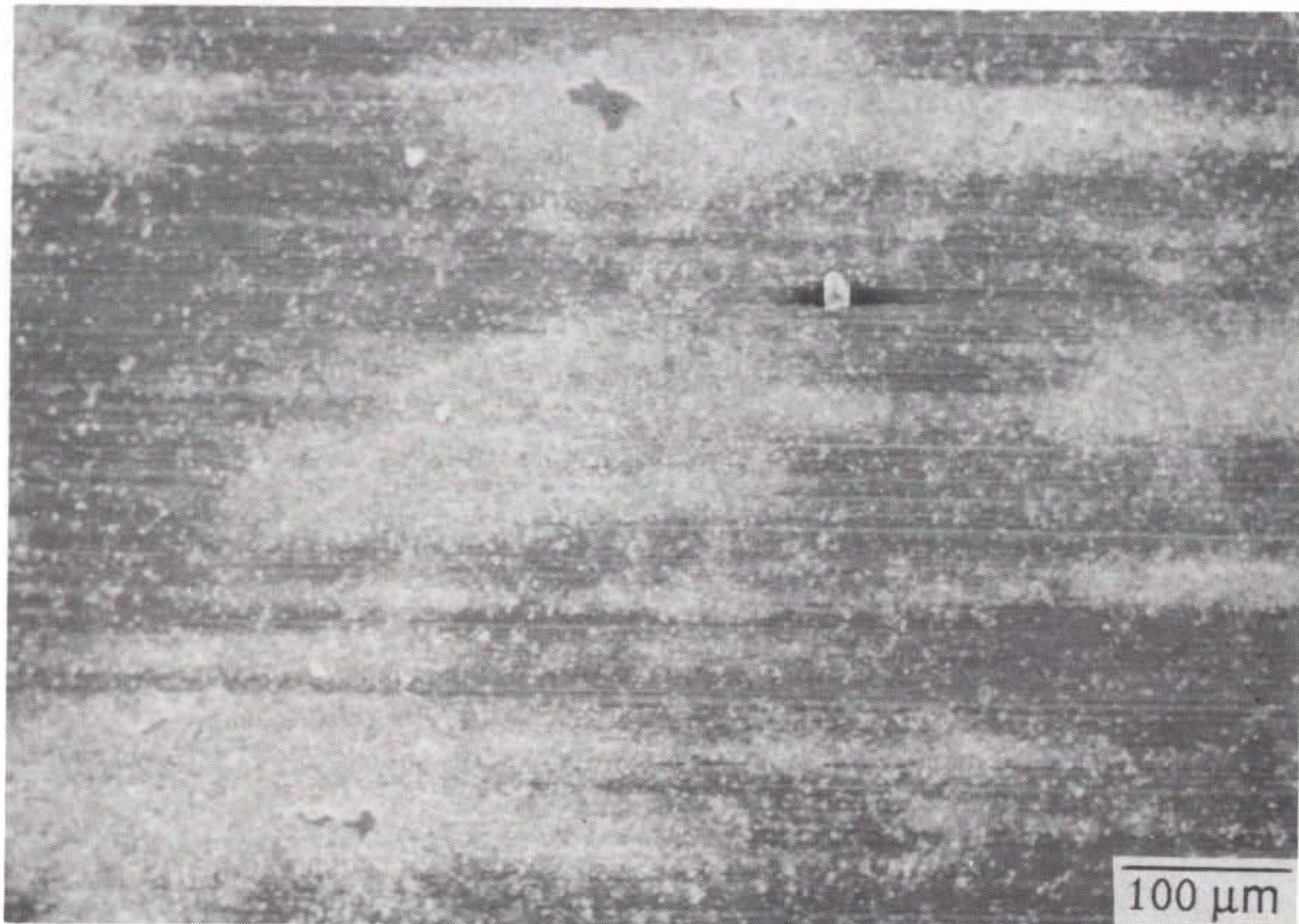


Fig. 34. EDS analysis of smooth dark layer in Fig. 33.  
(a) Al plate (b) Cr-plated disc



(a)



(b)

Fig. 35. SEM micrographs of worn surface from 8%yttria-zirconia (TB) coated plate/Cr-plated disc pair.

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

(b) Cr-plated disc

설면한 동질 세라믹코팅간의 접촉시와 유사함을 알 수 있다. Al세라믹코팅된 플레이트의 마모면에는 다른 코팅에 비해 가시적으로 검고 매끈한 층이 매우 넓게 분포하는데 이것이 안정된 마찰계수와 저마모율에 영향을 미치고 있다고 생각된다. 그 성분을 EDS로 분석한 것이 Fig. 34 (a)인데 약간의 크롬성분이 검출되어 diffusion/fusion이 진행되었음을 알 수 있다. Fig. 33 (b)를 보면 디스크로의 물질전이부착 현상은 활발함이 관찰되며 이의 EDS 분석결과인 Fig. 34 (b)에 의하면 alumina와 zirconia만으로 구성되어 있음이 보인다. 이에 반하여  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ (TB) 코팅된 플레이트의 경우에는 검고 매끈한 층에서 Fig. 36 (a)와 같이 크롬성분을 검출할 수 없어 자체 성분의 소성유동에 의해 형성된 층이며 디스크 마모면의 매끈한 층에서는 Zr과 함께 Cr이 검출되어 diffusion/fusion현상이 개재되었음을 밝혀준다.

Fig. 37은 크롬도금 디스크와 여러 세라믹코팅간의 접촉시험의 진행에 따른 표면거칠기의 변화를 보여준다. 플레이트의 경우, 동질 세라믹코팅쌍간의 접촉시와 마찬가지로  $20\%Al_2O_3-80\%ZrO_2$ 가 시험 진행에 따라 가장 낮은 표면조도를 보여 이것이 본 코팅의 저마모율 및 저마찰계수에 영향을 미쳤음을 짐작할 수 있다. 크롬디스크들의 경우 시험후의 표면거칠기가 시험전에 비해 거칠어지기는 하나 심하게 마모된 118코팅을 제외하고는 시험초기에 결정된 초기 거칠기가 시험진행이 계속되어도 유지되고 있다. 주목할 것은 디스크 시편은 시험진행시 플레이트로부터의 전이부착과 확산/용융 현상이 현저하기 때문에 마모에 의한 무게감소가 측정될 수 없고 오히려

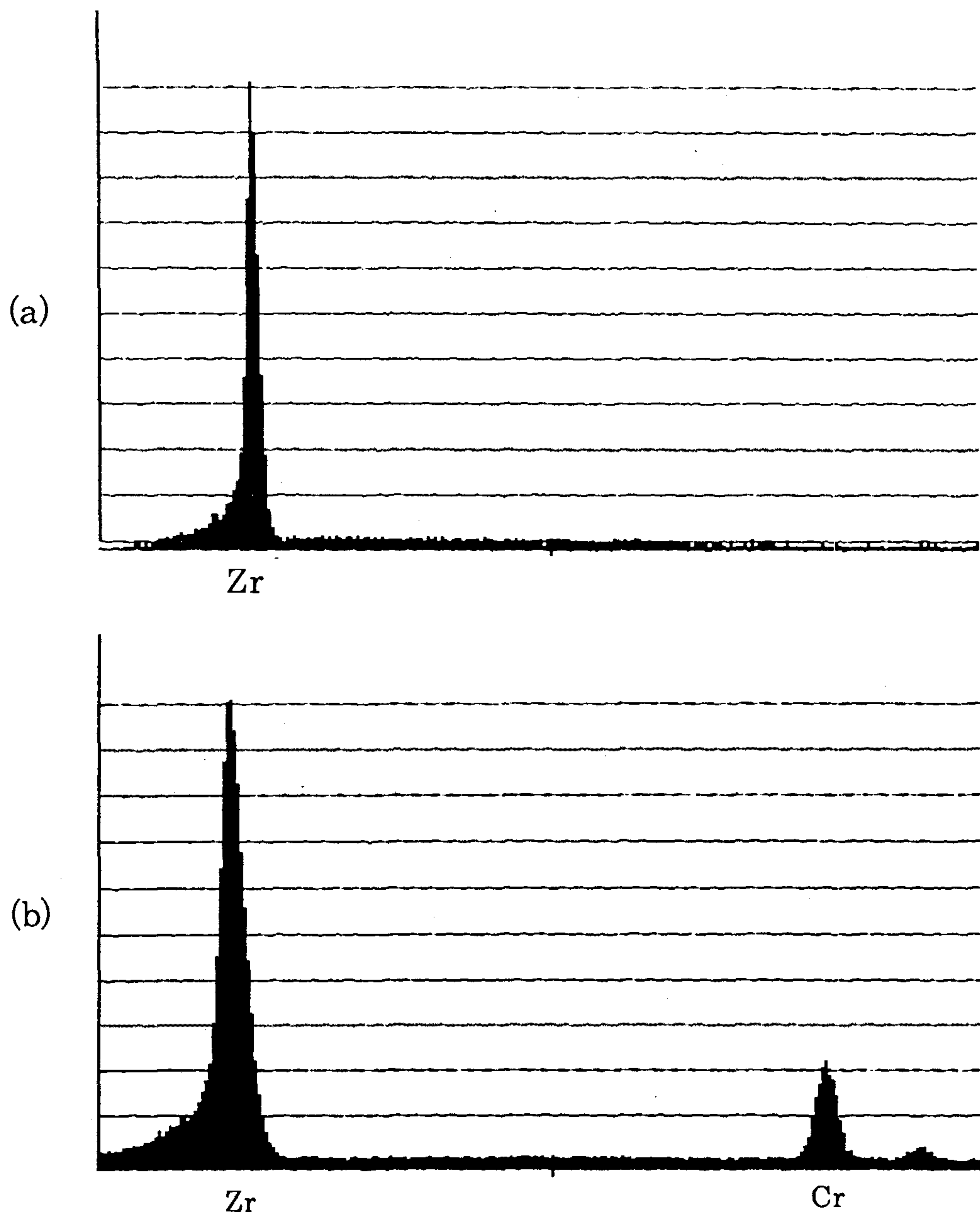


Fig. 36. EDS analysis of smooth dark layer in Fig. 35.  
(a) TB plate ( b) Cr-plated disc

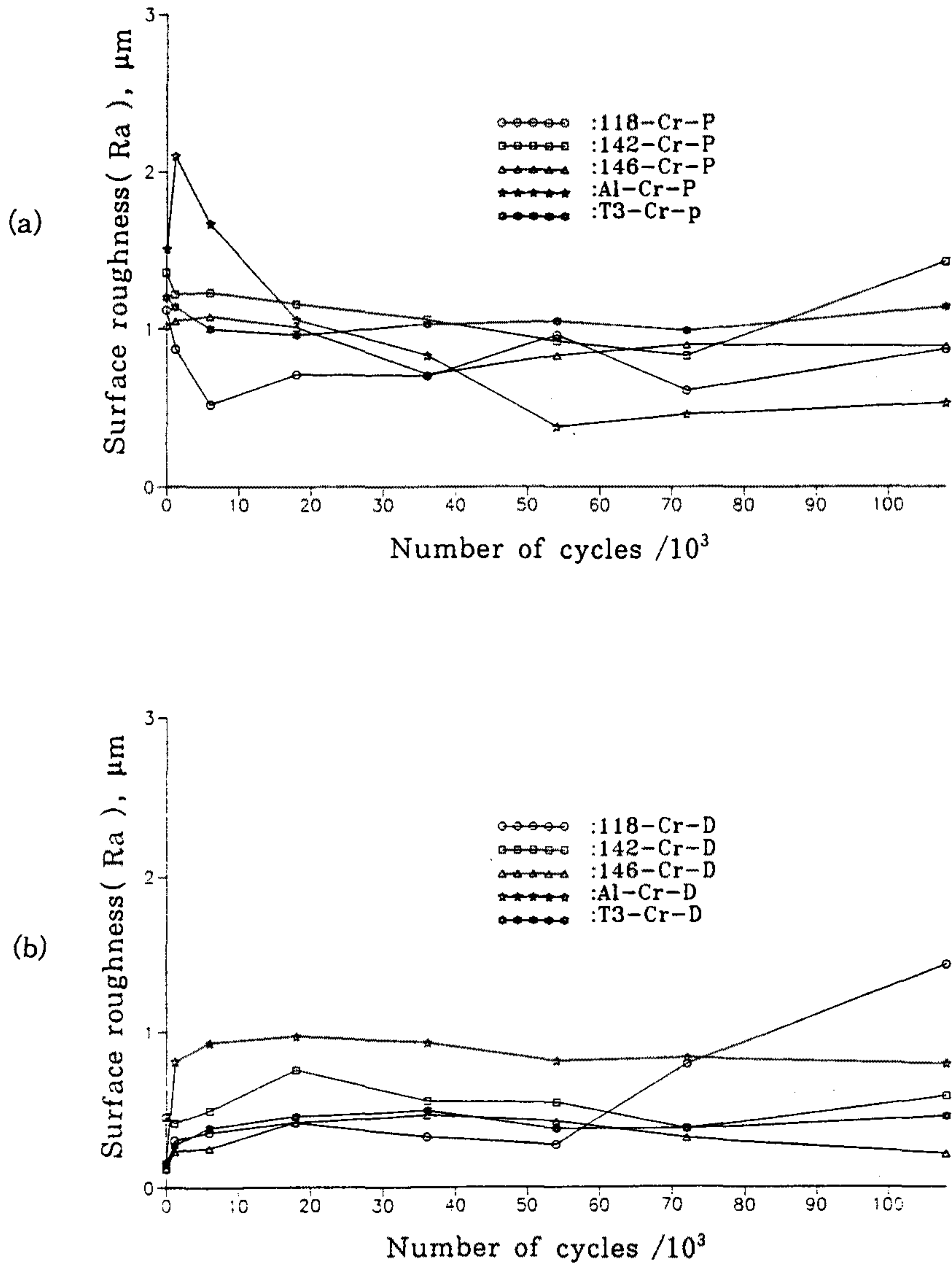


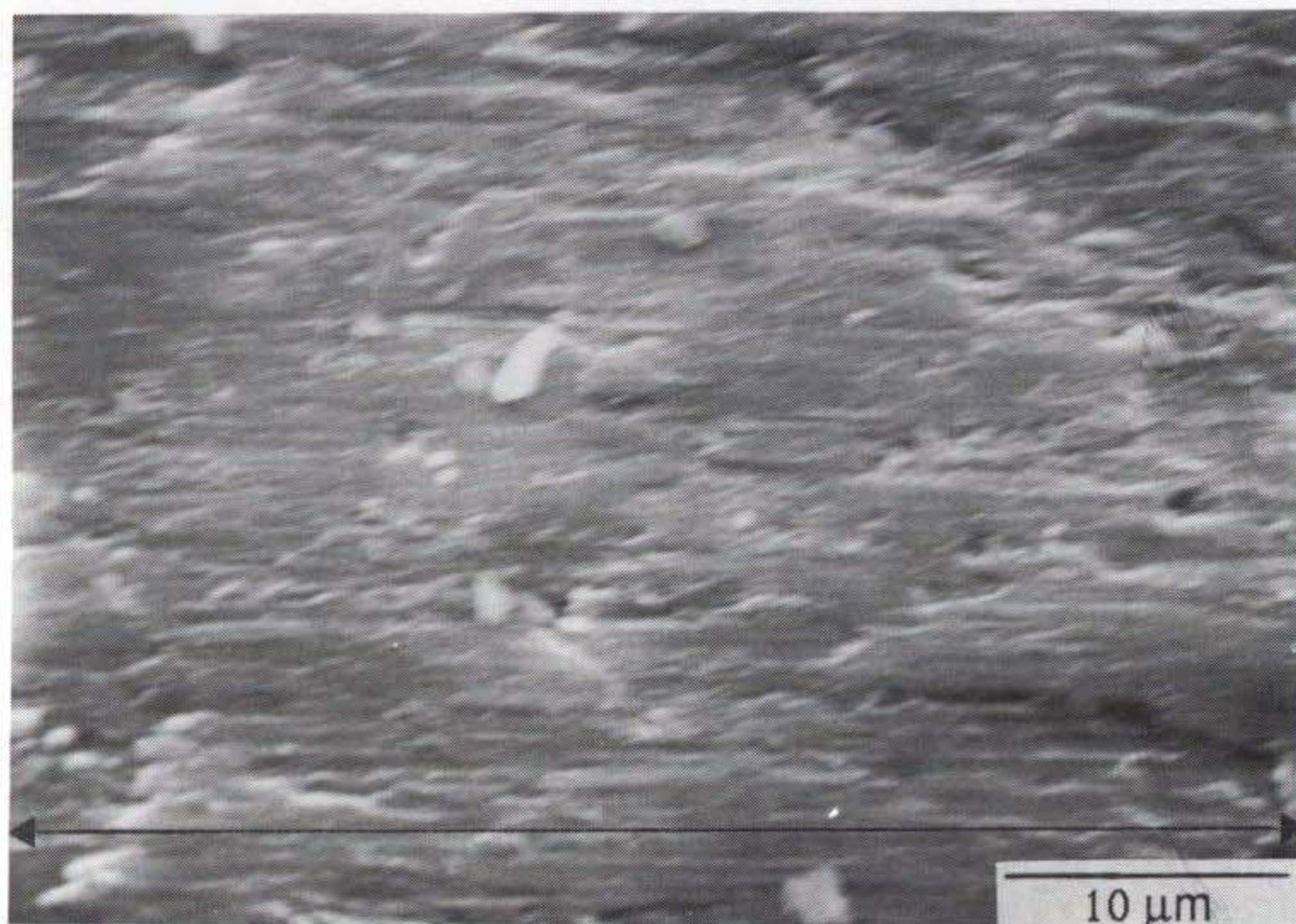
Fig.37. Variation of surface roughness of worn surface in the wear process of ceramic coated plates/Cr-plated disc pairs. (a)plates (b)discs

려 무게가 증가되는 경향이 있었다.

Fig. 27과 Fig. 37에 나타낸 표면거칠기는 5mm 길이의 측정범위를 다이아몬드촉침이 움직여 측정한 거칠기인데 이 방법으로는 마모면내에 존재하는 매끈한 층과 같이 미세한 범위에 대한 거칠기측정이 불가능하다. 이를 극복하기 위해서는 주사전자현미경과 같은 정밀장비내에서 in-situ상태로 미세범위에 대한 측정을 하는 새로운 기술의 적용이 필요하다. 따라서 본 연구진은 SEM 진공실내에서 측정시편에서 방사되는 이차전자(secondary electron)를 이용해 시편거칠기에 의해 결정되는 brightness와 contrast를 분석해 미소표면형상 (microtopography)을 알아내는 기술[21, 22]을 백러시아의 금속고분자연구소(Metal Polymer Research Institute)와 공동개발하였으며 이를 본연구에 적용하였다. Fig. 38은 미세표면거칠기 측정을 위해 사용된 시편의 모습으로 (a)에 보이는 마모면에서 층을 형성한 매끈한 표면(확대한 모습이 (b))의 A 부위와 거칠게 보이는 표면의 B 부위를 각각 분석해 (c)와 (d)에 나타내었다. 즉, 37.5  $\mu\text{m}$  거리의 표면에 대해서 미세표면거칠기 분포도를 위시해 높이분포 등 여러 확률치가 소개되고 있다. 분석결과에 의하면 매끈한 층의 미세표면거칠기는 시험전의 크롬도금층의 표면거칠기와 비슷하나 거친 표면은 크게 거칠어져 있음을 알 수 있다.



(a)

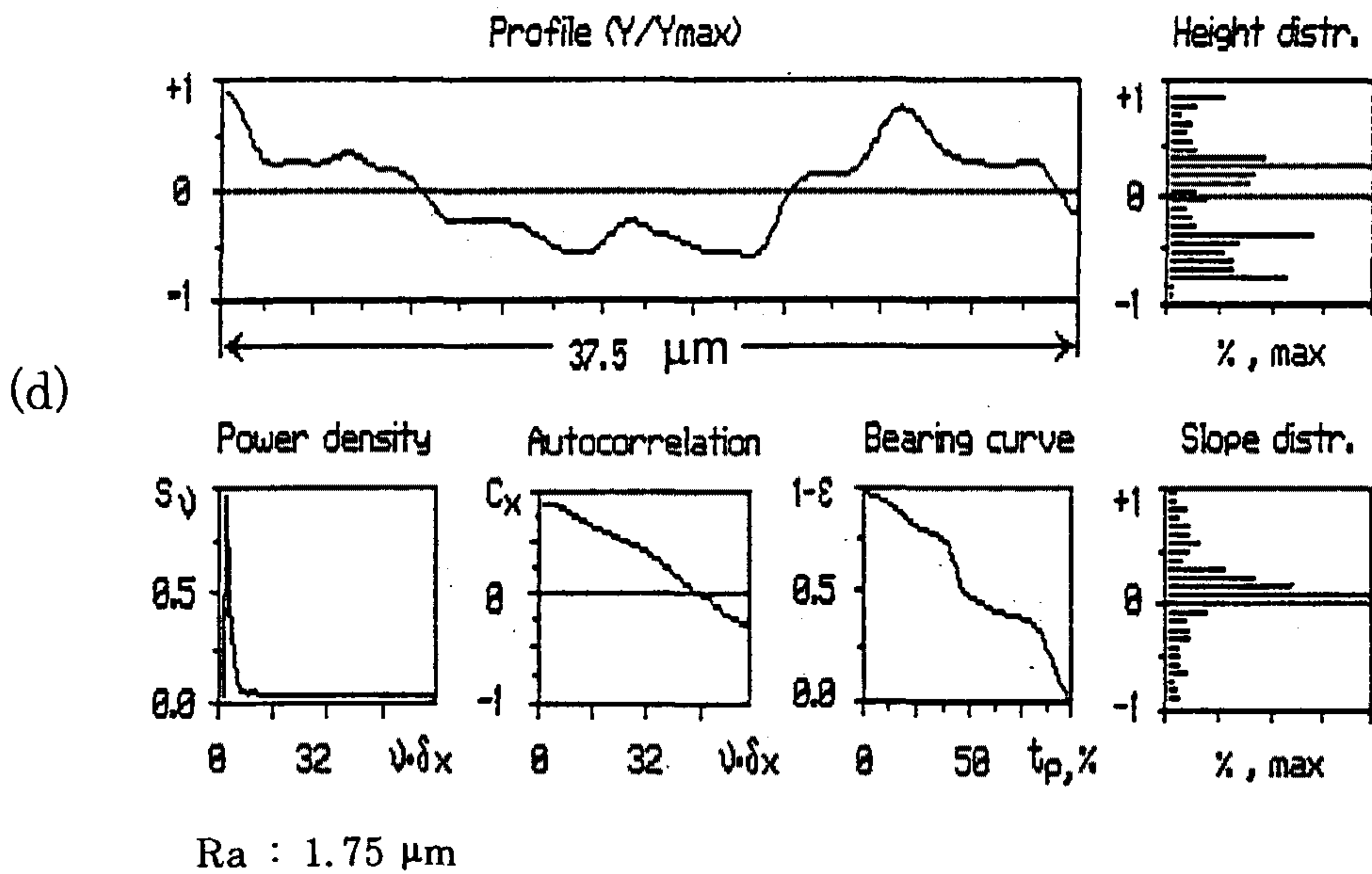
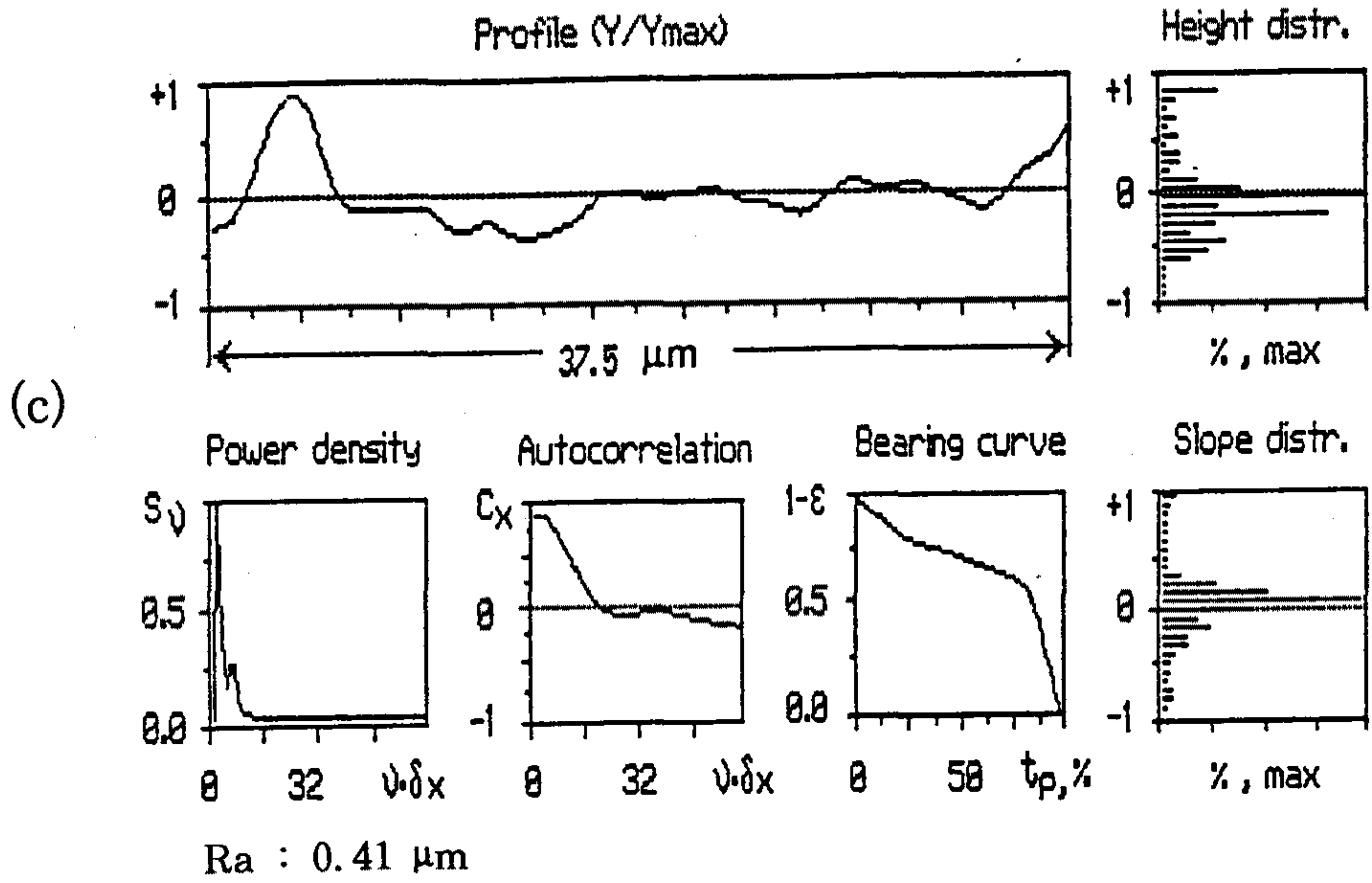


(b)

Fig. 38. Microtopography of worn surface obtained by in-situ measurement in SEM chamber.

(a) worn surface of Cr-plated disc in Al/Cr pair,

(b) magnification of layer in photo(a) showing the vertical line indicating the place of measurement and informations related to surface roughness for smooth layer, (c) and rough surface, (d).





## 제 5 장 결 론

극한조건하의 기계요소중 내연기관 엔진내의 마찰접촉운동 부위인 실린더라이너/피스톤링에 zirconia에 yttria등을 첨가한 분말의 플라즈마 용사코팅의 적용가능성을 조사하기 위해 여러가지의 기계 및 재료학적 분석과 일련의 광범위한 마찰 마모시험을 통해 피스톤링/실린더라이너 접촉을 (고온, 왕복동)디스크/플레이트 접촉으로 simulation한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 같은 조성의 재료를 사용하여도 코팅 조건등에 따라 다른 미세조직의 코팅층을 얻을 수 있으며 이를 평가하는 방법 중 미세경도 측정이 효과적으로 사용 될 수 있음이 판명되었다. 이들 초기의 미세경도 값은 초기의 마모율과 상관관계를 가짐을 보였다.
2. 코팅층의 미세구조는 공정 특성상의 이유로 lamellar 구조를 보이며 기공과 microcrack 들을 함유하여 이들의 효과적인 제어가 내마모성 코팅의 응용에 중요함을 보이고 있다. 20% alumina를 포함하는 재료는 lamellar의 경향을 띄지 않으며 등방성을 띄고 치밀함을 보인다. 이는 재료의 열적 성질때문으로 생각되며 저마모율의 원인으로 생각된다.
3. XRD 결과는 마모후 재료가 표면에서 영구변형이 일어날 수 있음을 보인다. 이는 높은 응력하에서 표면에서의 마찰열때문에 twin, dislocation 등이 생성되었기 때문으로 생각되고 마모부위의 국부적 TEM관찰에서 확인되었다.

4. 조사된 시편에서 마모후의 현저한 상변태는 관찰되지 않았으며 이는 nontransformable t'상이 많이 존재하기 때문인 것으로 분석되었다. 이러한 결과는 yttria를 비교적 많이 함유하는 재료에서 나타나는 현상으로 이를 잘 제어하면 내마모성 향상에 기여하리라 생각된다.

5. 피스톤링/실린더라이너의 최적 코팅은 alumina-zirconia와 8%yttria-zirconia이며 특히 alumina-zirconia는 높은 내마모성과 아울러 내열성도 매우 양호하고 마찰특성도 매우 우수하였다. 주철에 코팅을 할 경우, 기존의 주철/크롬도금 피스톤링 마찰접촉보다 두 요소 모두 마찰 마모특성이 향상된다.

6. 코팅 두께는 2차년도 결과에 의해 200  $\mu\text{m}$ 정도면 충분함이 확인되었다.

7. 플라즈마 용사코팅된 zirconia 세라믹의 주된 마모기구로는

- (1) 응착(adhesion)에 의한 물질전이부착과 이에 의한 박막층 형성으로 주로 디스크에 집중되는 현상임.
- (2) 피로에 의한 전이부착층의 탈착과 탈착된 층이 접촉부위 내에 끼어 분쇄되어 마모입자 형성.
- (3) 소성유동과 상대표면과의 diffusion/fusion에 의한 solid solution에 의한 박막층 형성 및 탈착에 의한 마모입자 형성으로 플레이트에 집중됨.
- (4) 표면층의 소성변형, 표면하부층에서의 균열생성과 전파에 의한 편상박리마모입자 형성 ( delamination).
- (5) 연삭(abrasion)에 의한 코팅층의 입자(grain)와 전이부

착층의 마모 : microcutting

(6) 접촉부위에 끼인 미세 마모입자에 의한 부분적 polishing과 이에 의한 지엽적으로 형성된 매끈한 표면.

(7) 마찰열에 의한 접촉부의 고온화로 산화마모 가속.

8. 마모율은 코팅의 정도에 반비례한다.

9. 안정적인 코팅의 경우 10만번 정도의 접촉후 안정된 정상상태의 저 마모율을 나타낸다.

10. 같은 조성의 코팅층도 분말 제조회사별, 코팅 제조 조건에 따라 다른 마모, 마찰 특성을 보이므로 실제 활용을 위해서는 이의 제어 인자 규명등의 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

11. 본 연구에서 우수한 마모, 마찰 특성을 보여주는  $ZrO_2-Al_2O_3$ 에 대한 강화 메카니즘에 대한 연구를 집중하여 실제 재료로 사용할 수 있도록 하여야 할 것으로 생각된다.

본 연구결과의 의의로서 주목해야 할 것은 이미 피스톤크라운과 같은 엔진의 비접촉운동 부위에 내열, 내부식성능 향상 목표로 일부 적용이 되고 있는 PSZ 중 8% weight yttria-zirconia의 내마모성능 규명과 이에 따른 활용범위 확대가능성 제시와 20% alumina-zirconia의 엔진내 요소 적용의 적합성을 보여준 것이다. 이미 bulk ceramics의 직접 활용이 기술적으로 한계가 있다는 것이 명확해 가는 현시점에 세라믹코팅 형태로 세라믹재를 활용할 필요성이 대두(세라믹재와 주철 등 모재 각각의 우수한 기계적, 물리적 성질만을 보유한 복합응용)됨은 당연하고 따라서 단열/내열

성과 내마모성을 동시에 갖는 코팅에 대한 마찰 마모 특성의 연구가 시급한 실정에, 본 연구의 수행 및 결과는 매우 중요한 의의를 내포한다. 현재까지 국내기술에 의해 선박용 엔진, 트럭, 버스등의 디젤엔진의 성능개선 노력이 미흡한 상황이므로 본 연구결과를 기본으로 디젤 단열엔진 개발 및 기타 대형 엔진류의 성능개선을 위해 세라믹코팅 적용에 박차를 가해야 할 것으로 보인다.

## 참 고 문 헌

1. 안효석 외 "세라믹스 기계요소의 극한조건 적용을 위한 마찰 마모 메커니즘연구(1차년도)" N603(5)-3917-2, 1990.
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) 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, pp54-66.
5. S. MacAdam and A. Levy, "The behavior of ceramic thermal barrier coatings on diesel engine combustion zone components," Surface and Coatings Technology, 30 (1987) 51-61.
6. A. Levy, "The performance of ceramic coatings on diesel engine combustion zone components," ASM Thermal Spray Conf., 1988.
7. 안효석 외 "세라믹스 기계요소의 극한조건 적용을 위한 마찰 마모 메커니즘연구(2차년도)", UCN707-4195-2, 1991.
8. G. N. Heintze and R. Mcpherson, "Futher study of the

- fracture toughness of plasma-spayed coatings,"  
Surface and Coatings Technology, 36(1988) 125-132.
9. R. Elsing, O. Knotek and U. Balting, "Calculation of residual stress in plasma-sprayed coatings," Surface and Coatings Technology, 43/44(1990) 416-425.
10. G. N. Heintze and R. Mcpherson, "Structure of plasma-sprayed zirconia coating," Advances in Ceramics, Vol. 24A, pp. 431-437.
11. R. Mcpherson, "The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma-sprayed coatings," Thin Solid Films, 83(1981) 297-310.
12. Ke-Shun Shi, Zeng-Ying Qian and Ming-Sie Zhuang, "Microstructure and properties of sprayed coatings," J. Am. Ceram. Soc., 71(11) (1988) 924-29.
13. T. A. Taylar, D. L. Appleby, A. E. Weatherill and J. Griffiths, "Plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings : structure-property relationships," Surface and Coatings Technology, 43/44(1990) 470-480.
14. T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki and L. H. Cadoff, " Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia," J. Mater. Sci 12(12) (1977) 2421-2426.

15. Robert A. Miller, Ralph G. Garlick and James L. Smialek, "Phase distributions in plasma-sprayed zirconia-yttria," *Ceramic Bulletin*, 62(12) (1983) 1355-1358.
16. Kuttanellur Muraleedharan, Jandhyala Subrahmanyam, and Sarit B. Bhaduri, "Identification of t' phase in  $ZrO_2$ -7.5 wt%  $Y_2O_3$  thermal barrier-coating," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(5) (1988) C 226 - C 227.
17. P. D. Harmsworth, R. Stevens, "Microstructure of zirconia-yttria plasma-sprayed, thermal barrier coatings," *J. Mater. Sci*, 27 (1992) 616-624.
18. 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 pp965-973.
19. Maoqiang Li and Zhuonan Chi, "Transformation from a metastable tetragonal structure into a monoclinic structure in zirconia powders," *Advances in Ceramics*, Vol. 24A pp243-250.
20. A. H. Heuer, R. Chaim and V. Lanteri, "Review : Phase transformations and microstructural characterization of alloys in the system  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ ," *Advances in Ceramics Vol 24A pp3-20*.

21. O. V. Kholodilov, A. Ya. Grigoryev and N. K. Myshkin, "Reconstruction of true topographies of solid surfaces in scanning electron microscopes using secondary electrons", SCANNING Vol. 9, 156-161 (1987).

22. A. Ya. Grigoryev, "Processing of signals recorded by Everhart-Thornley Detectors based on quantitative analysis of information in scanning electron microscopes", SCANNING Vol. 12, 87-91 (1990).



## 부록

### 1. 시험경과에 따른 마모면의 표면거칠기 관련 자료.

Coating : Al - Al

단위:  $\mu\text{m}$

Plate	S	1	5	15	30	45	60	90
Ra	1.01	1.42	1.8	1.8	1.7	1.6	2.1	1.5
Rq	1.33	1.80	2.3	2.2	2.2	2.1	2.7	1.9
Ry	9.9	11.8	15.0	15.0	14.0	13.0	18.0	14.0
Rtm	8.0	9.4	11.0	10.0	10.0	11.0	13.0	9.0
Rpm	2.8	4.5	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	3.0
Disc	S	1	5	15	30	45	60	90
Ra	1.55	2.74	2.4	2.7	2.4	2.6	2.2	2.5
Rq	2.20	3.47	3.1	3.3	3.0	3.7	3.0	3.1
Ry	17.0	18.8	16.0	17.0	18.0	25.0	18.0	19.0
Rtm	10.5	15.6	13.0	16.0	14.0	19.0	14.0	15.0
Rpm	4.0	7.1	6.0	6.0	6.0	6.0	5.0	7.0

Coating : 146 - 146

단위:  $\mu\text{m}$

Plate	S	1	5	15	30	45	60	90
Ra	0.88	1.11	1.04	0.90	0.81	1.35	1.58	1.24
Rq	1.15	1.44	1.37	1.20	1.08	1.71	1.98	1.57
Ry	7.1	11.8	8.8	6.6	7.2	10.5	11.0	9.1
Rtm	6.6	8.2	7.1	6.3	5.6	7.6	8.9	7.7
Rpm	2.4	2.8	2.2	1.9	2.0	3.0	3.4	3.4
Disc	S	1	5	15	30	45	60	90
Ra	0.86	0.72	1.2	0.58	0.55	1.10	1.39	0.90
Rq	1.11	1.00	1.5	0.77	0.85	1.41	1.70	1.23
Ry	7.6	6.0	10	5.1	7.4	8.7	7.8	9.0
Rtm	5.9	5.5	8	4.4	5.1	7.2	7.2	5.9
Rpm	2.1	1.3	3	1.5	1.6	2.5	3.6	2.1

Coating : 142 - 142

단위:  $\mu\text{m}$

Plate	S	1	5	15	30	45	60	90
Ra	1.14	1.33	1.47	1.69	2.6			
Rq	1.51	1.69	1.88	2.13	3.3			
Ry	10.6	10.5	10.0	12.4	20			
Rtm	8.0	8.3	9.2	10.3	14			
Rpm	2.9	2.7	3.0	4.8	6			
Disc	S	1	5	15	30	45	60	90
Ra	1.31	1.57	1.53	1.86	2.8			
Rq	1.86	1.98	1.96	2.46	3.7			
Ry	14.7	13.0	10.9	13.6	22			
Rtm	9.2	9.9	9.9	12.8	16			
Rpm	2.5	4.1	3.6	5.3	7			

45분 worn out

Coating : TB - TB

단위:  $\mu\text{m}$

Plate	S	1	5	15	30	45	60	90
Ra	1.22	1.06	1.07	0.73	1.05	1.05	1.33	0.74
Rq	1.71	1.50	1.55	1.24	1.44	1.49	1.75	1.07
Ry	17.4	10.5	11.3	10.9	11.5	10.9	10.4	6.8
Rtm	9.8	8.2	8.3	7.1	8.4	8.9	8.9	6.4
Rpm	3.0	2.0	2.5	2.0	2.3	3.6	3.1	1.6
Disc	S	1	5	15	30	45	60	90
Ra	1.63	1.37	1.41	1.03	1.71	2.02	3.0	1.5
Rq	2.11	1.82	1.83	1.48	2.39	2.60	6.3	2.7
Ry	12.5	11.8	9.5	11.4	15.2	15.0	50	26
Rtm	11.8	10.5	8.2	8.2	11.8	12.2	18	13
Rpm	4.2	4.0	2.3	1.9	3.4	4.1	3	4

Coating : 118 - Cr - 2

단위:  $\mu\text{m}$

Plate	S	1	5	15	30	45	60	90	118
Ra	1.12	0.87	0.52	0.71	0.70	0.96	0.61	0.87	
Rq	1.48	1.26	0.82	1.07	1.04	1.46	1.00	1.31	
Ry	9.2	11.3	6.5	7.7	7.5	13.6	8.4	10.2	
Rtm	8.1	6.5	5.1	6.0	6.4	8.6	6.4	7.1	
Rpm	2.7	1.8	1.1	1.6	1.7	2.8	1.5	1.9	
Disc	S	1	5	15	30	45	60	90	Cr
Ra	0.12	0.30	0.35	0.41	0.32	0.27	0.79	1.43	
Rq	0.16	0.38	0.48	0.51	0.41	0.36	1.11	1.79	
Ry	1.11	2.3	2.9	2.5	2.36	2.4	6.7	9.4	
Rtm	0.91	1.8	1.9	2.1	2.02	1.8	5.8	8.6	
Rpm	0.36	1.1	0.8	0.9	0.95	0.9	1.4	4.3	

Coating : T3 - Cr

단위:  $\mu\text{m}$

Plate	S	1	5	15	30	45	60	90	T3
Ra	1.20	1.14	1.00	0.96	1.03	1.05	0.99	1.14	
Rq	1.54	1.45	1.31	1.30	1.42	1.45	1.37	1.47	
Ry	10.3	7.9	8.1	8.6	11.2	10.5	9.9	8.7	
Rtm	9.0	7.1	7.4	7.2	7.7	8.3	7.8	8.0	
Rpm	3.3	2.6	2.0	2.0	2.0	2.7	2.4	2.7	
Disc	S	1	5	15	30	45	60	90	Cr
Ra	0.16	0.27	0.38	0.45	0.49	0.37	0.37	0.45	
Rq	0.20	0.35	0.49	0.61	0.64	0.49	0.52	0.59	
Ry	1.4	2.7	3.1	4.3	4.52	3.1	4.3	4.3	
Rtm	1.1	2.4	2.4	2.7	3.57	2.5	2.6	3.1	
Rpm	0.5	1.4	1.4	1.7	1.94	1.3	1.4	1.8	

Coating : CI - Al

단위:  $\mu\text{m}$

Plate	S	1	5	15	30	45	60	90	CI
Ra	0.59	0.55	0.57	0.35	0.34	0.40	0.44	0.48	
Rq	0.77	0.74	0.97	0.45	0.47	0.51	0.57	0.64	
Ry	5.0	5.8	9.2	3.2	3.6	3.8	3.6	5.1	
Rtm	4.2	4.1	5.3	2.3	2.7	3.0	3.2	3.8	
Rpm	1.8	1.4	1.6	1.0	1.1	1.1	1.6	1.7	
Disc	S	1	5	15	30	45	60	90	Al
Ra	1.0	1.23	1.49	0.98	1.4	1.16	1.02	0.95	
Rq	1.3	1.67	1.93	1.29	1.8	1.45	1.27	1.24	
Ry	8	10.3	14.6	7.9	11	7.8	6.5	7.8	
Rtm	6	8.8	10.5	7.0	8	6.8	6.1	6.7	
Rpm	3	2.9	4.0	1.9	4	2.9	2.4	2.6	

Coating : Al - Cr

단위:  $\mu\text{m}$

Plate	S	1	5	15	30	45	60	90	Al
Ra	1.51	2.1	1.67	1.06	0.83	0.38	0.46	0.53	
Rq	2.04	2.7	2.37	1.63	1.28	0.49	0.86	1.08	
Ry	13.8	16	18.9	14.6	7.4	2.5	11.2	11.3	
Rtm	10.9	14	10.9	8.3	5.8	2.2	4.3	4.8	
Rpm	4.1	5	7.8	3.4	1.7	1.1	1.7	1.4	
Disc	S	1	5	15	30	45	60	90	Cr
Ra	0.15	0.81	0.93	0.97	0.93	0.81	0.83	0.79	
Rq	0.20	0.98	1.23	1.28	1.20	1.05	1.04	1.07	
Ry	2.0	5.0	8.0	7.8	7.3	5.9	5.0	8.1	
Rtm	1.3	4.4	5.8	6.3	6.3	4.8	4.4	5.7	
Rpm	0.7	2.0	2.8	2.8	3.3	2.5	2.3	3.7	

Coating : 146 - Cr

단위:  $\mu\text{m}$

Plate	S	1	5	15	30	45	60	90	146
Ra	1.02	1.05	1.08	1.01	0.71	0.83	0.9	0.89	
Rq	1.41	1.37	1.41	1.46	1.08	1.16	1.3	1.24	
Ry	12.0	8.0	10.9	11.4	7.0	8.2	12	8.3	
Rtm	7.5	6.8	7.4	7.5	6.8	6.4	7	6.4	
Rpm	2.7	1.9	2.1	2.0	1.6	1.7	2	2.2	
Disc	S	1	5	15	30	45	60	90	Cr
Ra	0.12	0.23	0.25	0.41	0.46	0.42	0.31	0.21	
Rq	0.16	0.30	0.35	0.60	0.58	0.55	0.42	0.31	
Ry	1.13	2.02	2.6	4.5	2.9	3.3	3.7	2.1	
Rtm	0.89	1.39	1.5	2.8	2.3	2.6	2.1	1.3	
Rpm	0.36	0.78	0.8	1.7	1.1	1.3	1.3	0.6	

where

Ra : arithmetic mean roughness(CLA)

Rq : root mean square roughness(RMS)

Ry : maximum peak-to-valley height

Rtm : mean of maximum peak-to-valley height

Rpm : mean of maximum height above the mean line