

MoO₃가 첨가된 Cr₂O₃ 플라즈마 용사코팅의 고온 마찰 마멸 특성

여인용^{***}, 안효석^{*}, 임대순^{**}

^{*}한국과학기술연구원 트라이볼로지연구센터

^{**}고려대학교 재료공학과

Friction and wear properties of plasma-sprayed Cr₂O₃-MoO₃ composite coatings at high temperature

I. W. Lyo^{***}, H.-S. Ahn^{*}, D. S. Lim^{**}

^{*}Tribology Research Center, Korea Institute of Science and Technology

^{**}Department of Material Science and Engineering, Korea University

Abstract

Plasma-sprayed Cr₂O₃-based coatings containing MoO₃ were studied to gain a better understanding of the influence of MoO₃ composition in the coatings on their tribological behaviour. A reciprocal type tribo-tester was employed to examine friction and wear behavior of the specimens at high temperature(450°C). The physical characteristics of worn surfaces were investigated by scanning electron microscopy and chemical composition of the coating surfaces was analyzed using a X-ray photoelectron spectrometer. The results showed that friction coefficient of the MoO₃-added coatings were lower than those without MoO₃ addition. The larger protecting layers were observed at the worn surface of plasma spray coated specimens with MoO₃ addition. XPS analysis of the protecting layer indicated that MoO₃ composition was dominantly formed at the surface. MoO₃ composition in the protecting layer appears to be more favorable in reducing the friction.

Key word : plasma-sprayed coatings, Cr₂O₃, MoO₃, friction and wear, protecting layer

1. 서론

플라즈마 용사법을 이용한 세라믹 코팅은 많은 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 세라믹 재료는 타 재료에 비하여 좋은 내열, 내마멸, 내부식 특성을 가지므로 고온, 고압 등 현대 산업에서 요구하는 극심한 환경에 견딜 수 있는 기계부품 개발에 많이 이용되고 있다. 그러나 세라믹 재료는 다른 재료에 비해 성형과 기계가공이 어렵기 때문에 성형과 가공이 용이한 재료의 표면에 코팅을

하여 사용하는 방법이 많이 연구, 응용되고 있다.¹⁾

플라즈마 용사법에 의한 세라믹 코팅의 자동차 엔진 요소에 대한 적용은 피스톤 크라운, 실린더 헤드, 밸브 웨이스, 실린더 라이너 등이 있다. 그 중 실린더 라이너와 피스톤링에 열전도도가 낮고 열팽창계수가 금속과 비슷한 지르코니아를 플라즈마 용사코팅하여 사용하는 연구가 이루어져 왔다.²⁾³⁾ 이러한 연구에서 열효율 향상, 연료절약, 출력향상 등이 보고되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 그러나 산화크

롬(Cr_2O_3)과 같은 다른 세라믹재료에 대한 연구⁷⁾는 미비한 실정이며 산업계에서 요구하는 코팅층의 물성 또한 다양화되고 있어 이에 대한 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 세라믹 재료인 산화크롬에 산화몰리브덴(MoO_3)을 첨가하여 분무건조법으로 복합분말을 제조하였다. 제조된 분말을 이용하여 실제 엔진의 실린더 라이너를 가공한 시편에 플라즈마 용사코팅을 한 후 고온($450^\circ C$)에서 마찰마멸 시험을 수행하였다. 제조된 분말의 입도와 형태를 살펴보기 위해 영상입도분석기와 SEM을 사용하였고 플라즈마 코팅의 미세구조 및 마멸기구를 이해하고자 XPS와 SEM을 이용하여 코팅의 표면과 마멸시험 후 손상된 부위를 조사하였다.

2. 실험방법

이번 실험을 위해 준비된 분말의 조성은 모두 5가지로 하였다. 사용된 분말은 Cr_2O_3 (ALDRICH, 98%)와 MoO_3 (STREM, 99.9%)로서 각각의 혼합 조성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Compositions of powders. (wt%)

	CrO	CrMO5	CrMO10	CrMO15	CrMO20
Cr_2O_3	100	95	90	85	80
MoO_3	-	5	10	15	20

준비된 각 조성의 분말을 1 l 용량의 볼 밀링 용기에 증류수와 알루미늄볼과 함께 혼합하였다. 이때 증류수, 볼, 분말을 부피비로 1:1:1의 비율로 혼합하여 24시간 동안 습식 볼 밀링 작업을 하였다. 이때 볼은 직경 5 mm, 10 mm인 상용 알루미늄볼을 사용하였고 혼합작용을 돕기 위해 소포제와 분산제를 각각 원료분말의 중량대비 0.02, 0.03 wt%첨가하였다. 이렇게 제조된 슬러리에 분무 건조 시 원료 입자간의 결합력 향상을 위하여 PVA를 3 wt%첨가한 후 12 시간동안 볼 밀링 후

분무 건조하여 플라즈마 용사 코팅용 분말을 제조하였다.

Table 2 Chemical composition of substrate materials

Composition (wt%)	C	Si	Mn	P	S
Boron cast iron	3.23	2.07	0.70	0.16	0.08
SS 41	<0.3	-	<1.6	<0.05	<0.05
Composition (wt%)	Cr	Cu	B	Fe	
Boron cast iron	0.19	0.24	0.065	bal	
SS 41	-	-	-	-	

코팅의 모재로 플레이트(plate)의 경우 일반 디젤엔진의 실린더 라이너 재료로 쓰이는 보론 주철을 사용하였고, 디스크(disc)의 경우 SS 41을 사용하였다. 이들의 화학조성은 Table 2에 나타내었다. 모재 시편을 규정치수로 절삭가공한 후 모든 면을 연마 처리하여 시편을 용사하기 전까지 방청제를 뿌려 데시케이터속에 보관하였다.

코팅층과 모재 사이에 METCO사의 443NS(Ni 79.85%-Cr 14.1%-Al 6.1%)분말을 이용하여 20~50 μm 두께로 본드코팅을 한 후 준비된 순수한 산화크롬 분말과 MoO_3 가 첨가된 산화크롬 분말을 이용하여 코팅두께 300 μm 이상으로 코팅을 실시하였다. 플라즈마 용사 코팅의 용사 조건을 Table 3에 나타내었다.

Table 3 The plasma spraying parameters used in this study

	Cr_2O_3 , Cr_2O_3 with MoO_3	443NS
nozzle	430	
Primary gas (Ar, psi)	75	75
Secondary gas (H_2 , psi)	20	20
Power Amperage(A)	500	

Voltage(V)	75	
Spray distance(mm)	80	120
Gun traverse rate(mm/min)	3000	4000
Pass	6	1

용사 코팅 된 표면은 매우 거칠어(R_a 4~6 μ m) 이는 마멸시험 시 민감한 영향을 미침으로 표면조도의 차이에서 오는 마멸량의 차이를 없애기 위해 샌드페이퍼와 다이아몬드 페이스트를 이용하여 시편의 표면조도를 약 R_a 0.2~0.3 μ m로 조정하였다.

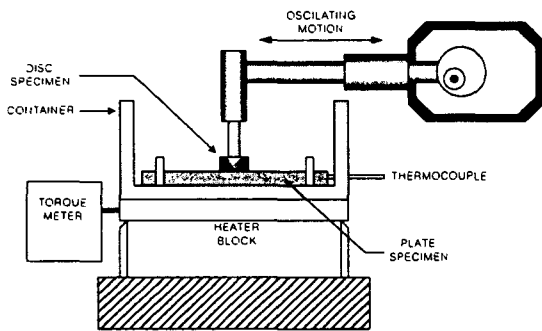


Fig. 1 Schematic diagram of the high frequency friction and wear tester

준비된 시편의 표면에 먼지나 이물질을 제거하기 위해 초음파세척을 한 후 마멸 시험을 하였다. 마멸시험기는 영국의 Plint & Partners사에서 제작한 고온왕복동마멸시험기인 TE77을 사용하였으며 본 시험기는 Fig. 1에서 보듯이 고정되어 있는 플레이트 시편의 윗면에 디스크시편을 올려놓은 후 디스크의 원추형 홈에 닿아 있는 편에 의해 하중이 전달되며 모터로부터 발생한 회전운동이 캠을 통하여 디스크를 상대운동 시킨다. 실험온도는 700 $^{\circ}$ C까지 적용할 수 있으며 DC 모터의 속도 조절로 왕복운동의 진동수를 임의로 조절할 수 있다.

실험조건은 450 $^{\circ}$ C에서 하중 80N, 진동수 20Hz

로 하였고 같은 조성의 플레이트와 디스크를 짝으로 하여 실험하였으며 실험전후의 중량을 미량저울로 측정 비교하여 마멸량을 구하였다.

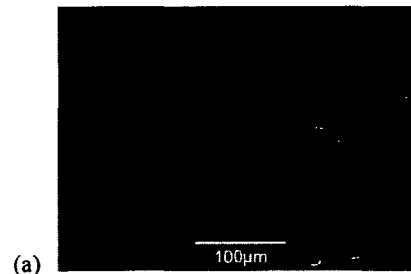
코팅 마멸면의 기계적 특성을 파악하기 위해 미소경도(microhardness)를 측정하였다. 미소경도는 마멸면의 전체적인 구조의 불균질로 인한 측정값의 오차를 줄이고자 하중 100g, 유지시간 10초의 조건으로 코팅표면에 대하여 20회 실시하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균으로 계산하였다. 실험 기기로는 일본 Simazu 사의 마이크로비커스(micro vickers) 경도 측정 장치(HMV-2000)를 사용하였다. 이 기기는 50g~2000g까지 측정이 가능하도록 제작되어져 있다.

마멸시험후의 마멸면을 관찰하기 위해 SEM을 사용하였으며 마멸면의 화학적 조성을 알아보기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. XPS 분석은 Al-K α X-ray radiation(1486.6 eV)을 source로 사용하였다. 단위시간당 스퍼터링 되는 깊이는 SiO₂ 표준시편을 기준으로 할 때 약 80 A/min이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조 및 기계적 특성

플라즈마 용사코팅후 코팅층의 미세구조를 살펴보기 위해 각 조성의 디스크시편을 코팅면의 수직으로 절단하여 경면으로 표면연마후 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 살펴 보았다. 그 사진을 Fig. 2에 나타내었다.



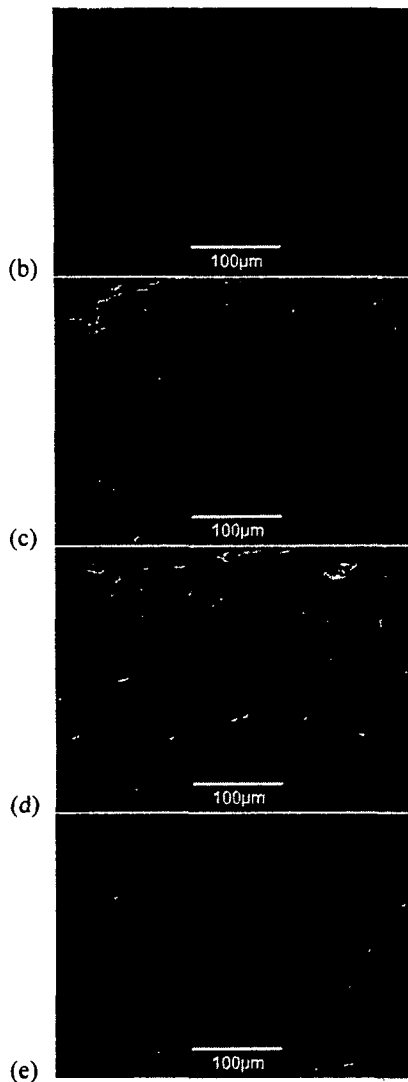


Fig.2 Cross-sectional SEM images of the Cr_2O_3 - MoO_3 coated discs; (a) CrO, (b) CrMO5, (c) CrMO10, (d) CrMO15 and (e) CrMO20

Fig. 2에서 보듯이 작은 기공율을 가지며 균질한 코팅층을 이루고 있다. 정확한 기공율을 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결과에서처럼 모든 조성에서 7~9%의 낮은 기공율을 보이고 있으며 MoO_3 가 첨가된 시편들의 경우 MoO_3 의 첨가량에 따라 기공율이 약간씩 증가하는 경향성을 관찰할 수 있었다.

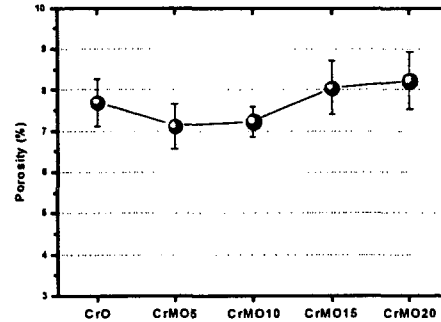


Fig. 3 Porosity values of the plasma splay-coated discs

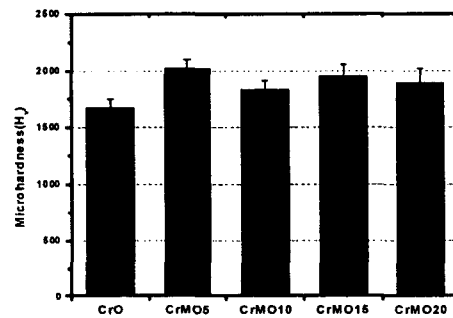


Fig. 4 Vickers microhardness values of plasma spray-coated discs

조성별 코팅층의 미세경도(microhardness)를 측정한 값을 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 보면 MoO_3 를 첨가한 시편은 H_v 1700 ~ 2000 정도의 높은 값을 나타내고 있다. 이는 상용 Cr_2O_3 , ZrO_2 , WC-Co, Cr_3C_2 -NiCr 등이 H_v 1000 ~ 1500의 값을 가지는 것을 감안할 때 본 연구실에서 개발한 용사코팅의 경도가 매우 높음을 알 수 있다.

3.2. 고온마멸시험

MoO_3 의 첨가에 따른 산화크롬 플라즈마 용사코팅의 마찰마멸 특성을 조사하기 위하여 같은 조성의 디스크와 플레이트를 쌍으로 고온에서 마멸시험을 수행하였다. Fig. 5에 각 시편의 마찰계

수를 나타내었다.

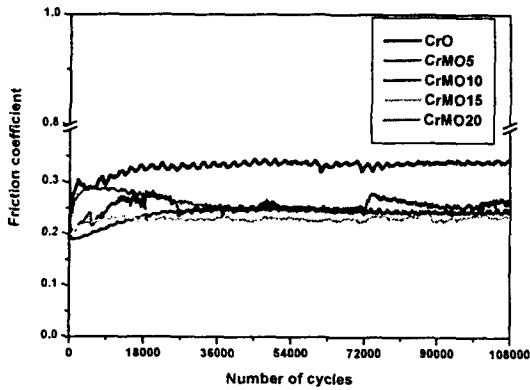


Fig. 5 Coefficient of friction vs. number of cycles for self-mated Cr_2O_3 - MoO_3 coatings

Fig. 5의 마찰계수의 경우 MoO_3 가 첨가된 CrMO5, CrMO10, CrMO15와 CrMO20 시편들이 MoO_3 가 첨가되지 않은 CrO 보다 0.1 정도 낮은 마찰계수값을 나타내고 있었으며 MoO_3 가 첨가된 시편들간의 차이는 크게 나타나지 않고 0.5정도의 마찰계수 값을 나타내고 있었다. 이는 상온에서 실시한 시험과 동일한 결과를 보이고 있다.

고온 실험시 마멸량의 측정이 용이하지 않았다. 그 이유로는 마멸량이 매우 적어 마멸전후의 차이를 측정할 수 없었고 특히 모재의 산화로 인한 시편의 질량증가가 마멸량 정도의 크기로 발생하므로 정확한 마멸량의 측정이 불가능하였다.

이러한 결과를 이해하기 위하여 마멸시험된 디스크의 표면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 6는 마멸시험 후 플라즈마 용사코팅된 디스크의 마멸면을 관찰한 SEM사진이다. Fig. 6 (a)는 연삭마멸된 흔적을 볼 수 있었고 부분적으로 마멸 입자의 소성변형에 의한 막이 형성되고 있음을 관찰할 수 있었다. 반면 Fig. 6 (b)의 경우에는 마멸 표면에 부드러운 얇은 막이 광범위하게 분포되어 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 마멸시험시 형

성된 막이 마찰계수를 떨어뜨리며 마멸량을 감소시키는 효과를 나타낸다.⁸⁾⁹⁾ 특히 첨가된 MoO_3 가 보호막을 생성하는데 도움을 주고 마찰계수를 감소시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.¹⁰⁾

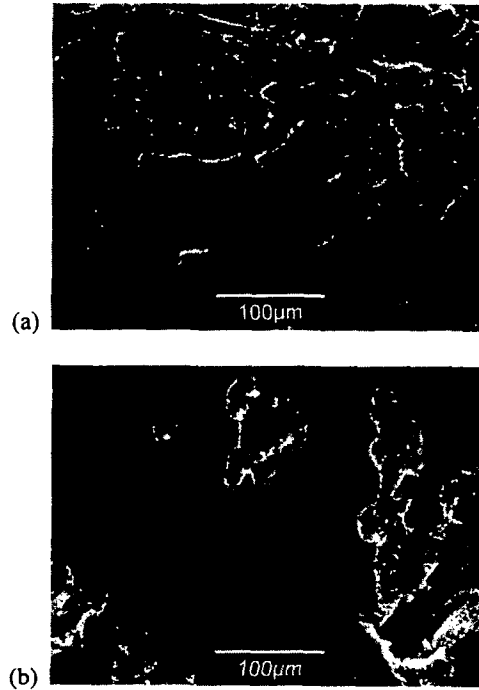


Fig. 6 SEM images of the worn surface of the discs; (a) CrO and (b) CrMO20 from self-mated tests; a) CrO and (b) CrMO20 from self-mated tests

3.3. 마멸면의 XPS분석

마멸시험 후 코팅면에 형성된 막의 물리적 화학적 물성을 살펴보기 위해 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 7 Cr_2O_3 로 이루어진 CrO의 마멸시험 후 형성된 막을 XPS로 분석한 결과이다. XPS 분석시 아르곤 스퍼터링을 5초, 30분 실시하여 표면에서부터 깊이에 따른 성분변화를 살펴보았다.

XPS 분석결과에서 Cr 2p 스펙트럼에 결합에너지 576.6 eV인 Cr^{3+} 피크, 577.5 eV인 Cr^{4+} 피크와 578.9 eV인 Cr^{6+} 피크가 존재하는 것을 알 수 있었다. 이는 각각 CrO_3 , CrO_2 와 Cr_2O_3 를 나타내는 것으로 크로미아 용사코팅의 마멸시험시 Cr_2O_3 가

CrO₂나 CrO₃로 전이되면서 마멸이나 마찰에 긍정적인 효과를 미치는 것을 알 수 있었다.¹¹⁾

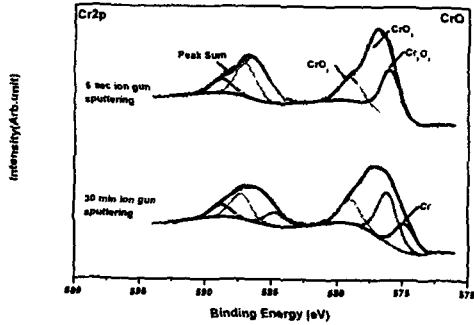


Fig. 7 Cr2p X-ray photoelectron spectra of the worn surface tested of CrO specimen

30분 스퍼터링한 결과를 살펴보면 크롬의 산화물들은 표면과 크게 다르지 않지만 산화물 외에 금속 크롬이 존재하는 것을 알 수 있었다.

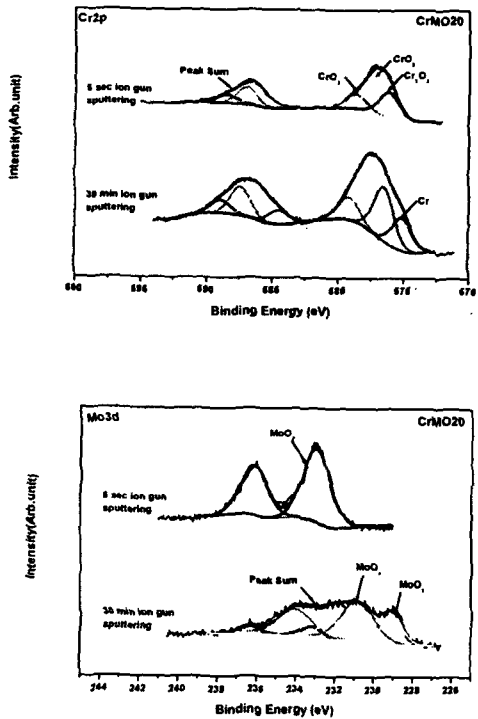


Fig. 8 X-ray photoelectron spectra of the worn surface.:(a) Cr2p and (b) Mo3d of CrMO20

Fig. 8은 MoO₃가 20wt%첨가된 CrMO20시편의 마멸시험후 마멸면을 XPS분석한 결과이다. 우선 (a)에 Cr 2p의 결과를 살펴보면 MoO₃가 첨가되지 않은 CrO에서의 결과와 크게 다르지 않음을 알 수 있었다. (b)에 Mo 3d의 경우에 첨가된 MoO₃가 마멸시험을 통하여 많은 화학적으로 변화가 일어났음을 알 수 있었다. 5초간 스퍼터링한 결과에서 모든 Mo가 결합에너지 233.1 eV를 가지는 MoO₃로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이는 상온시험시 나타나는 결과와는 약간 다른 경향이다. 상온에 비하여 높은 온도에서 마멸시험을 수행하였으므로 표면에서 더욱 산화가 이루어져 상온시험 결과와는 달리 다른 산화물이 존재하지 않고 MoO₃의 존재만이 관찰되었다. 30분 스퍼터링한 결과에서는 MoO₃의 양이 줄어들고 결합에너지 231.1 eV를 가지는 MoO_x(2<x<3)와 결합에너지 229.7 eV를 가지는 MoO₂가 주성분임을 알 수 있었다. 즉 마멸시험중 생성된 막은 MoO₃의 화학적변화에 의하여 MoO₂나 MoO_x가 포함된 물질로 이루어져 있으며 그 표면은 MoO₃로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이러한 조성의 막은 마찰 및 마멸에 상당히 좋은 영향을 미치며¹⁰⁾ 특히 마멸시험시 직접 접촉이 일어나는 표면부위에 집중된 MoO₃의 경우 MoO₃가 가지는 층상구조에 기인한 마찰감소효과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

MoO₃가 첨가된 Cr₂O₃ 플라즈마 용사코팅의 고온 마멸시험 결과는 다음과 같다.

- ① MoO₃가 첨가된 Cr₂O₃분말을 이용하여 저마찰 성능을 가진 플라즈마 용사 코팅을 얻을 수 있었다.
- ② 고온 마멸시험결과 코팅된 접촉쌍의 경우 MoO₃가 첨가된 시편의 마찰계수는 산화크롬만으로 코팅된 시편보다 낮은 값을 얻었다.
- ③ 마멸면에 있어서 직접 접촉이 일어나는 표면

에 MoO_3 가 존재하고 표면하부에는 MoO_3 의 분해로 인한 MoO_x 와 MoO_2 가 관찰되었다.

- ④ MoO_3 을 첨가한 시편의 경우 마멸된 표면에 더욱 광범위한 얇은 막이 형성되며 이 막이 하부 표면을 보호하여 마멸량을 감소시키며 우수한 윤활성능을 가지고 있어 미끄럼 접촉 시 마찰저감효과를 보이는 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) Bratton R.J. and Lau S.K., 1981, "Zirconia Thermal Barrier Coatings", *Advances in ceramics*, Vol. 3, 226~240.
- 2) Ahn H.S., Kwon O.K., 1993, "Wear behavior of plasma-sprayed partially stabilized zirconia on a steel substrate", *Wear*, Vol 162~164, 636~644.
- 3) Ahn H.S., Kim J.Y., Lim D.S., 1997, "Tribological behavior of plasma-sprayed zirconia coatings", *Wear*, Vol 203~204, 77~87.
- 4) Bryzik W. and Kamo R., 1983, "TACOM/Cummins Adiabatic Engine Program", SAE Paper 830314.
- 5) Thermal barrier coatings for reciprocal engines, Newsletter, Surface Architecture, ANAPS-Materials Publication, Vol. 2, No. 3.
- 6) Sheppard L.M., 1986, "Reliable ceramics for heat engines", *Advanced Materials and Processes*, Vol 130, 54~66.
- 7) Cuetos J.M., Fernandez E., Vijande R., Rincon A. and Perez M.C., 1993, "Plasma-sprayed coatings treated with lasers : tribological behavior of Cr_2O_3 ", *Wear*, Vol. 169, 173~179.
- 8) Komvopoulos K. and Li H., 1992, "The effect of tribofilm formation and humidity on the friction and wear properties of ceramic materials", *J. Tribol.*, Vol. 114, 131~140.
- 9) Ahn H.S. and Lee S.K., 1997, "Sliding wear of plasma-sprayed chromium oxide-silica coating", *Proceedings of 1st World Tribology Congress*, 115.
- 10) H.S. Ahn, In-Woong Lyo, Dae-Soon Lim, 2000, "Influence of molybdenum composition in chromium oxide-based coatings on their tribological behavior", *Surface and Coatings Technology* 133~134, pp.351~36
- 11) H.-S. Ahn and O.K. Kwon, 1999, "Tribological behaviour of plasma-sprayed chromium oxide coating", *Wear* 225-229, pp.814 ~ 824.