

MoO₃가 첨가된 Cr₂O₃ 플라즈마 용사코팅의 마찰 마멸 특성

여인용^{***}, 안효석^{*}, 임대순^{**}

^{*}한국과학기술연구원 트라이블로지연구센터

^{**}고려대학교 재료공학과

Friction and wear properties of plasma-sprayed Cr₂O₃/MoO₃ composite coatings

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 coatings were prepared using by spray-dried Cr₂O₃ powder with and without MoO₃ addition. A reciprocal type tribo-tester was employed to examine friction and wear behavior of the specimens at room temperature. The worn surfaces of plasma spray coated specimens were observed by SEM. The results showed that friction coefficient of the MoO₃-added coatings were lower than those without MoO₃ addition. However pure Cr₂O₃ coating showed the lowest wear loss at the self-mated test. The larger protecting layers were observed at the worn surface of plasma spray coated specimens with MoO₃ addition.

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, 내마모, 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 코팅

을 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, 출

력향상 등이 보고되고 있다.^{4)~6)} 그러나 산화크롬(Cr_2O_3)과 같은 다른 세라믹재료에 대한 연구^{7)~10)}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 상온에서 마찰·마모 시험을 수행하였다. 제조된 분말을 이용한 플라즈마 코팅의 미세구조 및 마멸기구를 이해하고자 전자주사현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 코팅의 표면과 마모시험 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 l용량의 볼 밀링 용기에 증류수와 알루미나볼과 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 알루미나볼을 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.

코팅의 모재로 플레이트(plate)의 경우 일반 디젤엔진의 실린더 라이너 재료로 쓰이는 보른 주철을 사용하였고, 디스크(disc)의 경우 SS 41을 사용하였다. 이들의 화학조성은 Table 2에 나타내었다.

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	-	-	-	-	

모재 시편을 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 규정치수로 절삭가공한 후 모든 면을 연마 처리하여 시편을 용사하기 전까지 방청제를 뿌려 데시케이터속에 보관하였다.

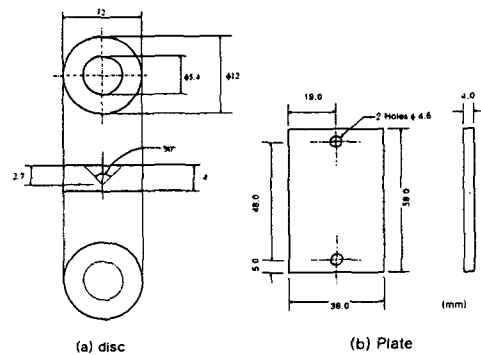


Fig. 1 Test specimens

코팅층과 모재 사이에 METCO사의 443NS(Ni 79.85%-Cr 14.1%-Al 6.1%)분말을 이용하여 20~50 μ m 두께로 본드코팅을 한 후 준비된 순수한 산화크롬 분말과 MoO₃가 첨가된 산화크롬 분말을 이용하여 코팅두께 300 μ m 이상으로 코팅을 실시하였다. 플라즈마 용사 코팅의 용사 조건을 Table 3에 나타내었다.

Table 3 The plasma spraying parameters used in this study

	Cr ₂ O ₃ , Cr ₂ O 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 마모시험 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.

준비된 시편의 표면에 먼지나 이물질을 제거하기 위해 초음파세척을 한 후 마모 시험을 하였다. 마모시험기는 영국의 Plint & Partners사에서 제작한 고온왕복동마모시험기인 TE77을 사용하였으며 본 시험기는 Fig. 2에서 보듯이 고정되어 있는 플레이트 시편

의 윗면에 디스크시편을 올려놓은 후 디스크의 원추형 홈에 닿아 있는 핀에 의해 하중이 전달되며 모터로부터 발생한 회전운동이 캠을 통하여 디스크를 상대운동 시킨다. 실험온도는 700 $^{\circ}$ C까지 적용할 수 있으며 DC 모터의 속도 조절로 왕복운동의 전동수를 임의로 조절할 수 있다.

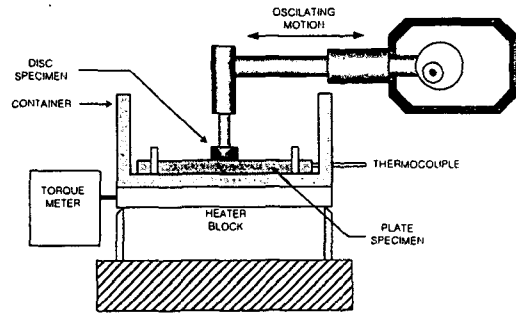


Fig. 2 Schematic diagram of the high frequency friction and wear tester

실험조건은 상온에서 하중 80N, 진동수 20Hz로 하였고 같은 조성의 플레이트와 디스크를 짝으로 하여 실험하였으며 실험전후의 중량을 미량저울로 측정 비교하여 마모량을 구하였다. 또한 조성에 따른 상대재의 마모를 살펴보기 위해 크롬도금된 디스크를 사용하여 각 조건의 플레이트와 같은 조건의 마모시험을 수행하였다.

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 살펴보았다. 그 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보듯이 작은 기공율을 가지며 균질한 코팅층을 이루고 있다. 정확한 기공율을 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

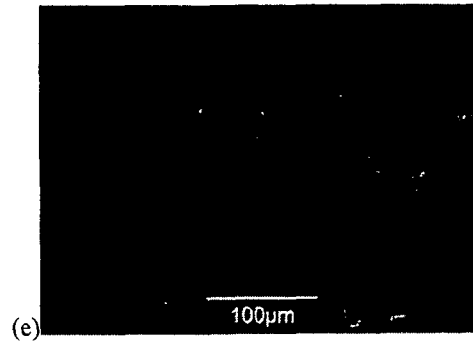
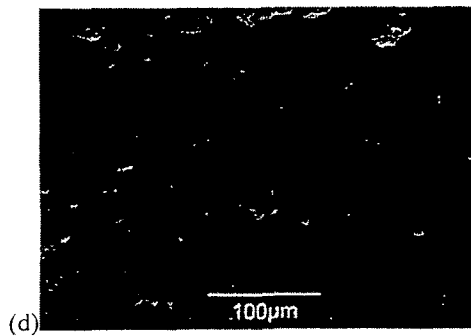
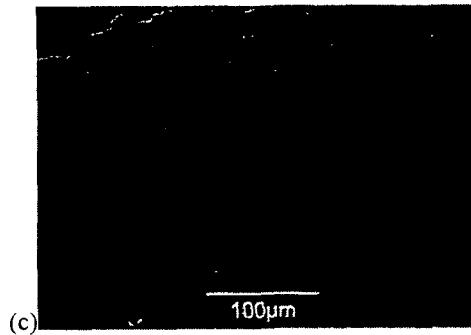
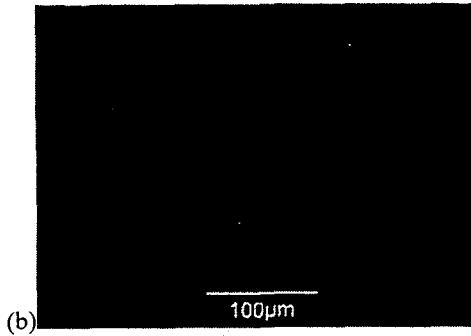
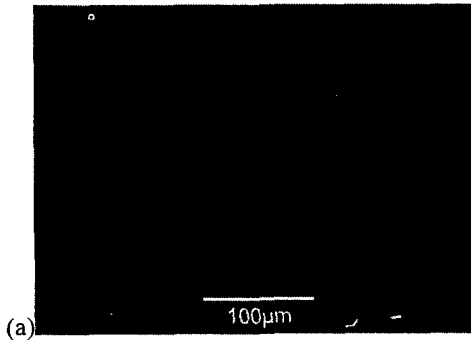


Fig.3 Cross-sectional SEM images of the $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ coated discs; (a) CrO, (b) CrMO5, (c) CrMO10, (d) CrMO15 and (e) CrMO20

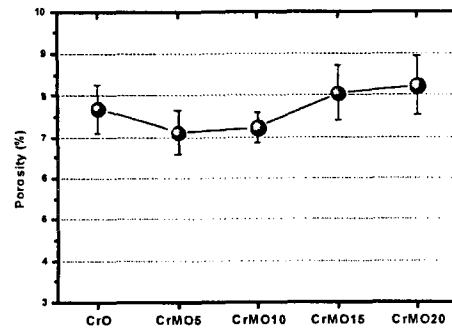


Fig. 4 Porosity values of the plasma splay coated discs

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.

조성별 코팅층의 미세경도(microhardness)를 측정한 값을 Fig. 5에 나타내었다. 미세경도는 마멸면의 전체적인 구조의 불균질로 인한 측정값의 오차를 줄이고자 하중 100g, 유지시간 10초의 조건으로 코팅표면에 대하여 20회 실시하여 최대값과 최소값을 제외

한 나머지 값의 평균으로 계산하였다. 실험 기기로는 일본 Simazu 사의 마이크로비커스(micro-vickers) 경도 측정 장치(HMV-2000)를 사용하였다.

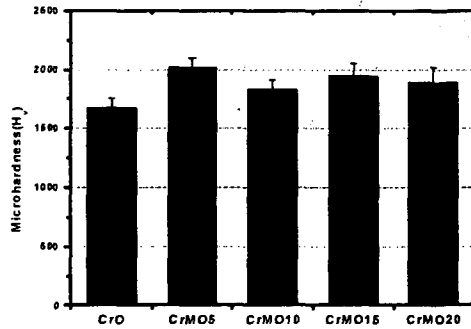


Fig. 5 Vickers microhardness values of plasma spray coated discs

위의 결과에서 보면 MoO₃를 첨가한 시편은 H_v 1700 ~ 2000 정도의 높은 값을 나타내고 있다. 이는 용사코팅층의 미세경도값으로는 비교적 높은 수치를 나타내고 있다.

3.2 상온에서의 마모시험

MoO₃의 첨가에 따른 산화크롬 플라즈마 용사 코팅의 마찰·마모 특성을 조사하기 위하여 같은 조성의 디스크와 플레이트를 쌍으로 상온에서 마모시험을 수행하였다. Fig. 6과 Fig. 7에 각 시편의 마찰계수와 마멸량을 나타내었다.

Fig. 6의 마찰계수의 경우 MoO₃가 첨가된 CrMO5, CrMO10, CrMO15와 CrMO20 시편들이 MoO₃가 첨가되지 않은 CrO 보다 0.1 정도 낮은 마찰계수값을 나타내고 있었으며 첨가된 시편들간의 차이는 크게 나타나지 않고 0.5 정도의 마찰계수 값을 나타내고 있었다.

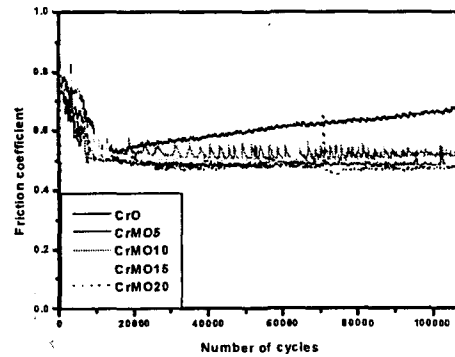


Fig. 6 Coefficient of friction vs. number of cycles for Cr₂O₃/MoO₃ coated pairs

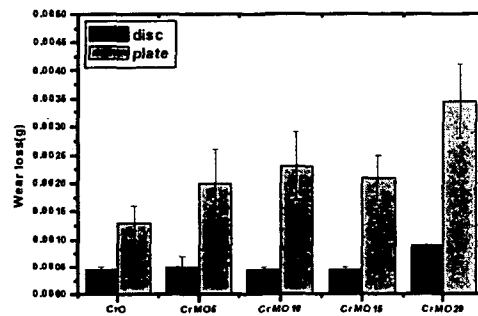


Fig. 7 Wear loss of specimens at room temperature

마멸량의 경우 CrO의 경우 디스크와 플레이트 모두에서 가장 낮은 값을 나타내었으며 MoO₃가 첨가된 시편들은 디스크의 경우 CrMO20을 제외한 시편들 모두가 CrO의 마멸량과 비슷한 값을 나타내었다. 그러나 플레이트의 경우 MoO₃가 첨가된 시편들이 CrO에서의 경우보다 높은 마멸량을 나타내었다. MoO₃가 가장 많이 첨가된 CrMO20의 경우 나머지 시편들보다 디스크와 플레이트 모두에서 높은 마멸량을 나타내었다.

크롬도금된 디스크를 이용한 마모시험결과

를 Fig.8과 Fig. 9에 나타내었다.

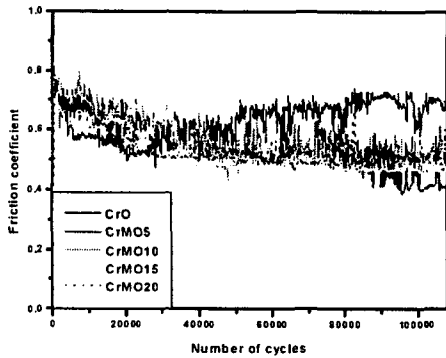


Fig. 8 Coefficient of friction vs. number of cycles for Cr-plated disc/plasma spray coated plate at room temperature

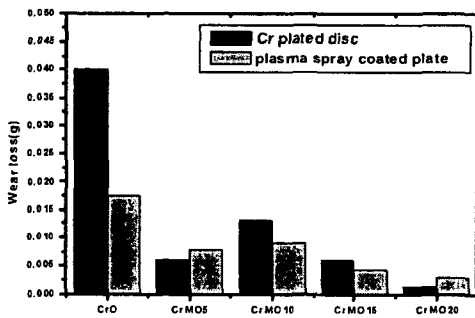
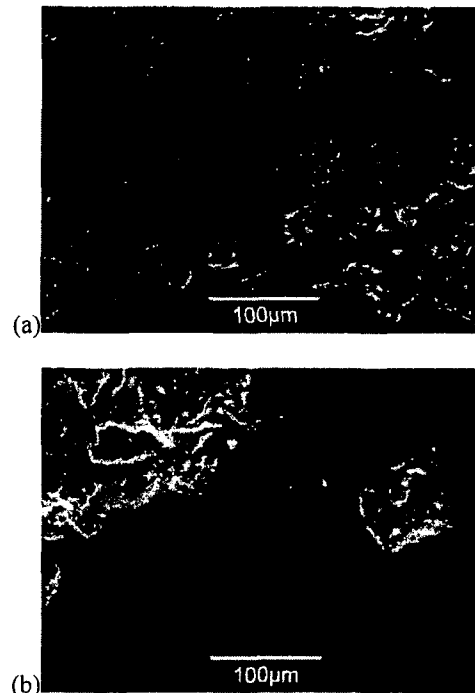


Fig. 9 Wear loss of Cr-plated disc/plasma spray coated plate at room temperature

플라즈마 코팅된 시편간의 마찰계수결과처럼 크롬도금된 디스크시편을 이용한 마모시험의 결과도 MoO_3 가 첨가된 시편들이 순수한 산화크롬 플레이트와 크롬도금 디스크간의 마찰계수 값보다 0.1~0.2정도 작은 마찰계수 값을 나타내고 있었다. 따라서 MoO_3 의 첨가에 따른 마찰저감효과는 같은 조성의 재료뿐만 아니라 다른 재료를 상대재로 하였을 때에도 나타내는 것으로 생각된다. 마멸량을 나타낸 결과 또한 CrO의 경우 크

롬도금 디스크의 마멸이 상당량 진행된 것을 알 수 있었다. 이는 플레이트의 산화크롬 코팅표면이 크롬도금 된 디스크 표면보다 높은 경도값을 가지고 있기 때문이다. 또한 플레이트의 마멸량도 MoO_3 가 첨가된 CrMO5, CrMO10, CrMO15 와 CrMO20보다 높은 것을 알 수 있었다. 특히 디스크의 마멸량이 CrO의 경우 다른 시험 시편들과 비교하여 2~4배정도의 높은 마멸량을 나타내고 있었다. 특히 MoO_3 가 첨가된 CrMO5 와 CrMO20의 경우 용사코팅된 플레이트시편보다 오히려 경도가 낮은 크롬도금된 디스크가 작은 마멸량을 가지는 결과를 나타내었다.

이러한 결과를 이해하기 위하여 마모시험된 디스크의 표면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 10는 각 조성별로 마모시험 후 플라즈마 용사코팅된 디스크와 크롬 디스크의 마모면을 관찰한 SEM사진이다.



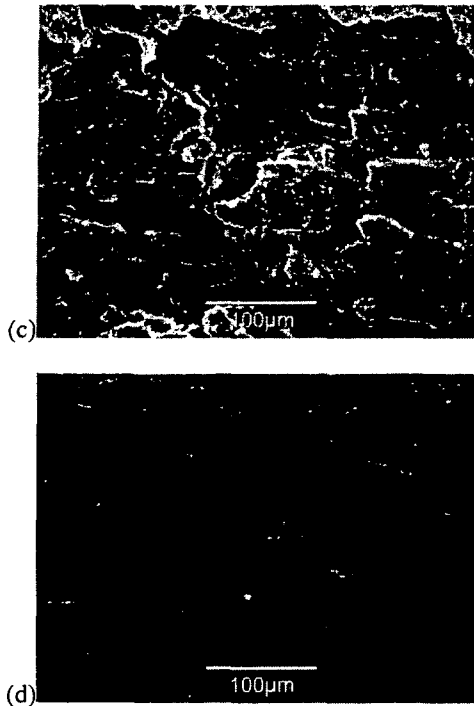


Fig. 10 SEM images of the worn surface of the discs; (a) CrO and (b) CrMO20 from self-mated tests, (c) CrO and (d) CrMO5 from Cr plated disc/plasma spray coated plate tests

Fig. 10 (a)와 (c)는 연삭마멸 된 흔적을 볼 수 있었다. 그러나 (b), (d)의 경우에는 마모 표면에 부드러운 얇은 막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 마모시험시 형성된 막이 마찰계수를 떨어뜨리며 마멸량을 감소시키는 효과를 나타낸다.⁸⁾⁹⁾ 특히 첨가된 MoO₃가 보호막을 생성하는데 도움을 주고 마찰계수를 감소시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 따라서 크롬도금 디스크를 이용한 시험에서 MoO₃가 첨가된 플레이트에 접촉하는 디스크의 마찰계수와 마모량이 감소하는 현상도 디스크 및 플레이트의 접촉면에 형성된 보호막의 영향으로 설명할 수 있다.

4 결론

MoO₃가 첨가된 Cr₂O₃ 플라즈마 용사코팅의 상온 마모시험 결과는 다음과 같다.

- ① MoO₃가 첨가된 Cr₂O₃분말을 이용하여 저마찰 성능을 가진 플라즈마 용사 코팅을 얻을 수 있었다.
- ② 상온 마모시험결과 코팅된 접촉쌍의 경우 MoO₃가 첨가된 시편의 마모량이 순수 산화크롬 코팅시편에 비해 약간 증가하였고, 마찰계수는 산화크롬만으로 코팅된 시편보다 낮은 값을 얻었다. 따라서 MoO₃을 첨가함으로써 마찰저감 효과를 보임을 알 수 있었다.
- ③ 용사코팅된 플레이트와 크롬도금디스크로 시험한 결과 디스크의 마멸량이 MoO₃을 첨가한 상대재를 가질 경우에는 그렇지 않은 경우보다 훨씬 낮은 마모량을 보였다.
- ④ MoO₃을 첨가한 시편의 경우 마모된 표면에 더욱 광범위한 얇은 막이 형성되며 이 막이 하부 표면을 보호하여 마모량을 감소시키며 우수한 윤활성능을 가지고 있어 미끄럼 접촉시 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 Cr₂O₃”, *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