

# 산화크롬/몰리브덴 복합 플라즈마 용사 코팅의 마찰, 마모 특성 연구

여인용, 안효석

한국과학기술연구원 트라이블로지 연구 센터

## A study on friction and wear properties of plasma-sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo composite coatings

I. W. Lyo, H. S. Ahn

Tribology Research Center, Korea Institute of Science and Technology

### Abstract

Plasma-sprayed coatings were obtained by spray-dried Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder with and without Mo addition. A reciprocal type tribo-tester was employed to examine friction and wear behavior of the specimens at room temperature. The composition and the worn surface of coated specimens were observed by XRD and SEM. The results showed that friction coefficient of the Mo added specimens were lower than one of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimen. But Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimen had a lower wear loss. Protecting layer were observed at the worn surface of coated specimens with Mo addition.

*Key word : plasma-sprayed coatings, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo, 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 코팅을 하여 사용하는 방법이 많이 연구, 응용되고 있다.<sup>1)</sup>

플라즈마 용사법에 의한 세라믹 코팅의 자동차 엔진 요소에 대한 적용은 피스톤 크라운, 실린더 헤드, 밸브 웨이스, 실린더 라이너 등이 있다. 그 중 실린더 라이너

와 피스톤링에 열전도도가 낮고 열팽창계수가 금속과 비슷한 지르코니아를 플라즈마 용사코팅 하여 사용하는 연구가 이루어져 왔다.<sup>2)~4)</sup> 이러한 연구에서 열효율 향상, 연료절약, 출력향상 등이 보고되고 있다.<sup>5)~7)</sup> 그러나 산화크롬과 같은 다른 세라믹재료에 대한 연구<sup>8)</sup>는 미비한 실정이다. 따라서 다양한 세라믹재료에 대한 조사가 필요하다.

본 연구에서는 세라믹재료인 산화크롬에 폴리브덴을 첨가하여 분무건조법으로 복합 분말을 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 X선 회절 분석(x-ray diffraction), 전자주사현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 코팅의 표면과 마모시험 후 손상된 부위를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 분말 합성과 시편 준비

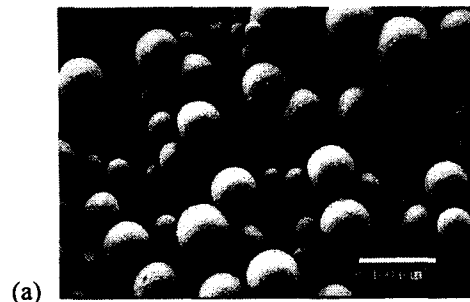
이번 실험을 위해 준비된 분말의 조성은 모두 4 가지로 하였다. 사용된 분말은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ALDRICH, 98%)와 Mo(STREM, 99.9%)로서 각각의 혼합 조성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Compositions of powders. (wt%)

	C	CM5	CM10	CM20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	95	90	80
Mo	-	5	10	20

준비된 각 조성의 분말을 1 l용량의 볼 밀링 용기에 증류수와 알루미늄볼과 함께 혼합하였다. 이때 증류수, 볼, 분말을 부피비로 1:1:1의 비율로 혼합하여 24 시간 동안 습식 볼 밀링 작업을 하였다. 이때 볼은 직경 5 mm, 10 mm 인 상용 알루미늄볼을 사용하였고 혼합작용을 돕기 위해 소포제와 분산제를 각각 원료분말의 중량 대비 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.

Fig. 1은 각 조성의 분말의 SEM 사진으로 직경 50 μm의 흐름성 좋은 제조되었음을 알 수 있다.



(a)

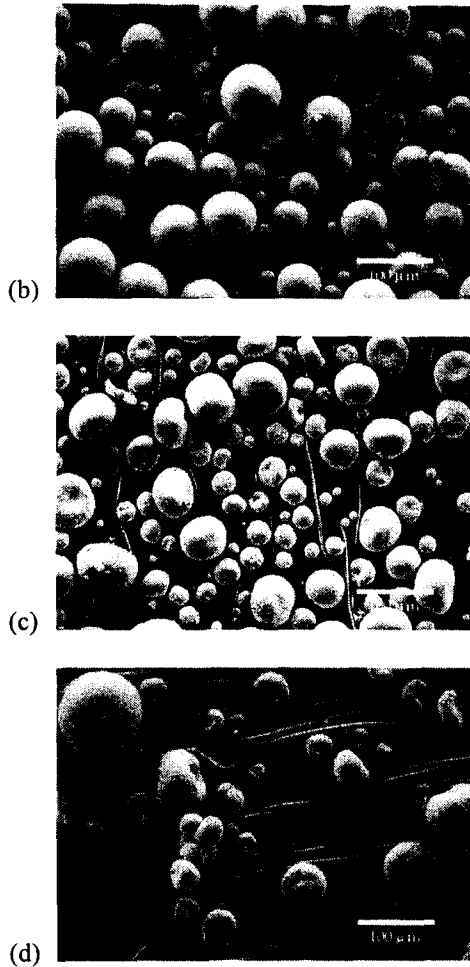


Fig. 1 Scanning electron microscope images of the spray-dried powders;(a)C, (b)CM5, (c)CM10, (d)CM20

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

모재시편을 Fig. 2 에 나타낸 바와 같이 규정치수로 절삭가공한 후 모든 면을 연마 처리하여 시편을 용사하기 전까지 방청제를 뿌려 데시케이터속에 보관하였다.

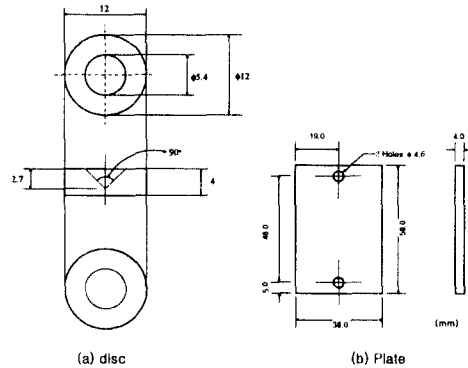


Fig. 2 Test specimens

코팅층과 모재사이에 METCO 사의 443NS(Ni 79.85%-Cr 14.1%-Al 6.1%)분말을 이용하여 20~50 μm 두께로 본드코팅을 한 후 준비된 산화크롬/몰리브덴 복합분말을 이용하여 코팅두께 300 μm이상으로 코팅을 실시하였다. 플라즈마 용사 코팅의 용사 조건을 Table 3 에 나타내었다.

Table 3 The plasma spraying parameters used in this study

	C	CM5	CM10	CM20	443NS
Gun type	Miller(SG-100)				
Arc gas (Ar, psi)	60	60	50	50	50
AUX gas (He, psi)	100	100	100	100	100
Hopper RPM	3.2				
Nozzle	730				
Rod	120				
Gas ring	112				
Power Amperage(A)	900	900	900	887	900
Voltage(V)	23.7	23.7	23.7	23.5	23.5
Spray distance(mm)	90				
Gun traverse rate(mm/sec)	1000				

용사 코팅 된 표면은 매우 거칠어(4~6  $\mu\text{m}$ ) 이는 마모시험 시 민감한 영향을 미침으로 표면조도의 차이에서 오는 마모량의 차이를 없애기 위해 샌드페이퍼와 다이아몬드 페이스를 이용하여 시편의 표면조도를 약 0.2~0.3  $\mu\text{m}$ 로 조정하였다.

## 2.2 마찰·마모 시험

준비된 시편의 표면에 먼지나 이물질을 제거하기 위해 초음파세척을 한 후 마모 시험을 하였다. 마모시험기는 영국의 Plint & Partners 사에서 제작한 고온왕복동 마모시험기인 TE77을 사용하였으며 본 시험기는 Fig. 3에서 보듯이 고정되어 있는 플레이트 시편의 윗면에 디스크시편을 올려놓은 후 디스크의 원추형 홈에 닿아 있

는 편에 의해 하중이 전달되며 모터로부터 발생한 회전운동이 캠을 통하여 디스크를 상대운동 시킨다. 실험온도는 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 적용할 수 있으며 DC 모터의 속도 조절로 왕복운동의 진동수를 임의로 조절할 수 있다.

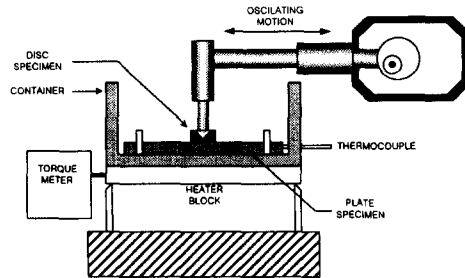


Fig. 3 Schematic diagram of the high frequency friction and wear tester

실험조건은 상온에서 하중 80N, 진동수 20Hz로 하였고 같은 조성의 플레이트와 디스크를 짝으로 하여 실험하였으며 실험 전후의 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

Fig. 4는 산화크롬에 각각 몰리브덴이 0, 5, 10, 20wt% 첨가된 복합분말을 이용해 플라즈마 용사 코팅한 시편의 XRD 분석 결과를 보이고 있다.

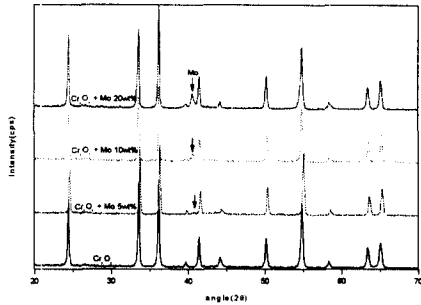


Fig. 4 XRD pattern of plasma-sprayed specimens

Fig. 4에서 보듯이 몰리브덴 피크의 강도가 첨가량에 따라 증가함을 볼 수 있다. 이로써 대부분의 몰리브덴이 플라즈마 용사 코팅시 산화되지 않고 코팅층에 그대로 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 각 시편의 Vickers 미소경도값을 나타낸다.

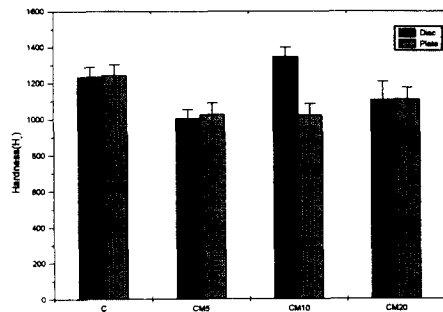


Fig. 5 Vickers micro hardness of tested specimens

경도값의 경우 몰리브덴이 첨가되지 않은 산화크롬 코팅(C)의 경우가 몰리브덴이 첨가된 산화크롬/몰리브덴 복합코팅들에 비

해 경도가 높음을 알 수 있다. 몰리브덴이 첨가된 시편들은 큰 차이 없이 1000~1100 정도의 비슷한 경도값을 보이고 있다. 그러나 몰리브덴이 10 wt% 첨가된 코팅의 디스크 시편(CM10)의 경우 경도가 매우 높은 것으로 측정되었다.

### 3.2 상온에서의 마모시험

같은 조성의 디스크와 플레이트를 쌍으로 상온에서 마모시험을 수행하였다. Fig. 6과 Fig. 7에 각 시편의 마찰계수와 마모량을 나타내었다.

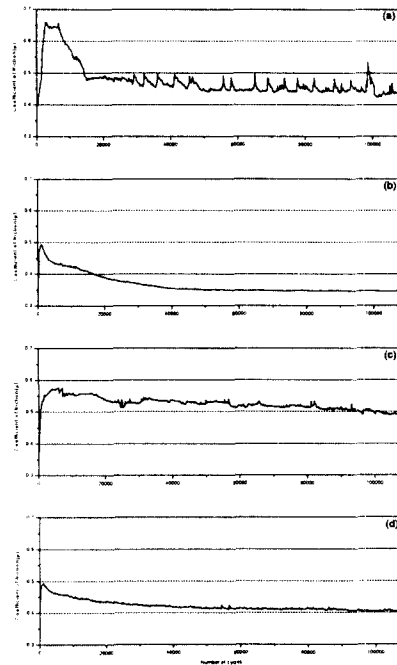


Fig. 6 Coefficient of friction vs. number of cycles for Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo coated pair; (a) C, (b) CM5, (c) CM10, (d) CM20

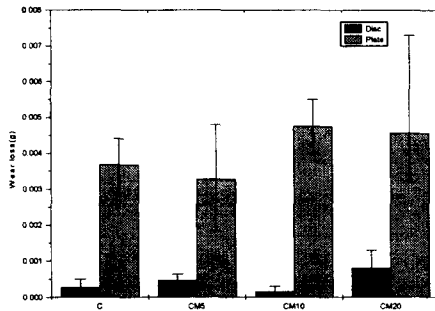


Fig. 7 Wear loss of specimens at room temperature

마찰계수의 경우 몰리브덴이 첨가되지 않은 C의 경우보다 몰리브덴이 첨가된 CM5와 CM20이 낮은 값을 보였다. CM10의 경우는 C와 비슷하거나 높은 마찰계수 값을 보였다. 그러나 마모량의 경우 큰 차이를 나타내지는 않았지만 C 시편보다 몰리브덴이 첨가된 시편들의 마모량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 몰리브덴 첨가에 따른 코팅층에 경도의 감소 때문인 것으로 생각된다. CM10의 디스크는 마모량이 가장 적었으며 Fig. 5에서 보인 바와 같이 다른 조건의 시편들에 비해 높은 경도값을 가지며 반면에 플레이트는 경도값이 낮아 두 표면이 접촉할 때 경도차이가 다른 조건들에 비해 크다. 따라서 마모량은 상대적으로 증가되었음을 알 수 있다.

Fig. 9는 각 조성의 플레이트와 크롬도금된 디스크를 이용한 마모시험 결과이다.

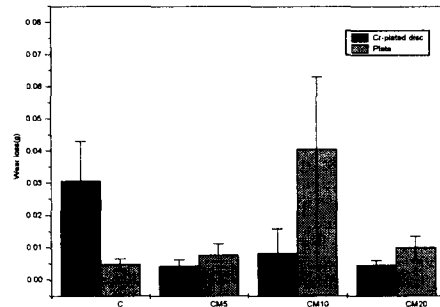


Fig. 8 Wear loss of Cr-disc/coated-plate at room temperature

크롬도금 디스크를 이용한 마모시험 결과를 보면 C 시편의 경우 디스크에서 높은 마모량을 보이고 있다. 반면 몰리브덴이 첨가된 플레이트 시편과 쌓이 된 디스크의 경우에는 C 시편과 쌓이 된 디스크보다 훨씬 적은 마모량을 나타낸다. 또한 CM5와 CM20의 플레이트 마모량은 C 시편과 비교하여 약간의 증가를 보였으나 디스크에서 보이는 차이에 비해 그 증가량이 매우 적었다. 반면에 CM10의 플레이트 마모량은 매우 높아 내마모성이 다른 조건들에 비해 떨어짐을 보였다.

이러한 결과를 이해하기 위하여 마모시험된 디스크의 표면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 9는 각 조성별로 마모시험 후 마모면을 관찰한 SEM 사진이다.

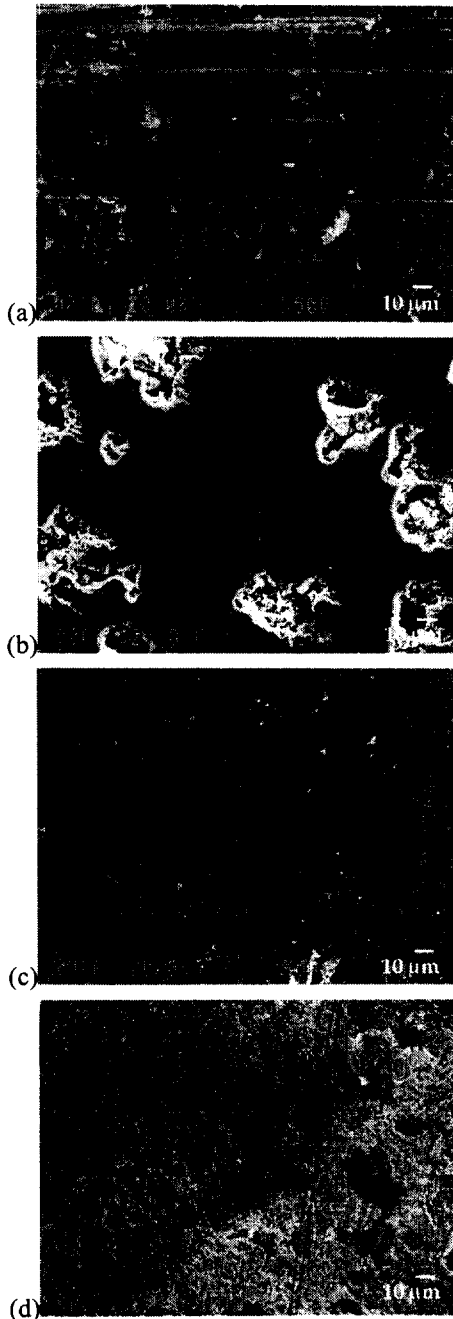


Fig. 9 SEM micrographs of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Mo}$  coated disc;  
(a) C, (b) CM5, (c) CM10, (d) CM20

Fig. 9 (a)는 연삭마멸 된 흔적을 볼 수 있

었다. 그러나 (b), (c), (d)의 경우에는 마모 표면에 부드러운 얇은 막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 마모시험시 형성된 막이 마찰계수를 떨어뜨리며 마모량을 감소시키는 효과를 나타낸다고 생각된다.<sup>9)10)</sup> 따라서 크롬도금 디스크를 이용한 시험에서 몰리브덴을 첨가한 산화크롬 코팅된 플레이트와 접촉된 디스크의 마모량이 감소하는 현상도 플레이트 접촉면에 형성된 보호막의 영향으로 설명할 수 있다. CM10은 CM5, CM20 시편이 보이는 경향을 벗어나고 있는데 이는 CM10 플레이트의 코팅품질이 좋지 않았기 때문이다.

#### 4. 결론

산화크롬/몰리브덴 복합분말을 이용한 플라즈마 용사 코팅의 상온 마모시험 결과는 다음과 같다.

- ① 산화크롬과 몰리브덴을 혼합한 분말을 이용하여 저마찰 성능을 가진 플라즈마 용사 코팅을 얻을 수 있었다.
- ② 상온 마모시험결과 코팅된 접촉쌍의 경우 몰리브덴이 첨가된 시편의 마모량이 순수 산화크롬 코팅시편에 비해 약간 증가하였고, 마찰계수는 산화크롬만으로 코팅된 시편보다 낮은 값을 얻었다. 따라서 몰리브덴을 첨가함으로써 코팅의 내마모성은 약간 저하되나 우수한 마찰저감효과를 보임을 알 수 있었다.
- ③ 용사코팅된 플레이트와 크롬도금디스크로 시험한 결과 디스크의 마모량이

몰리브덴을 첨가한 상대재를 가질 경우에는 그렇지 않은 경우보다 훨씬 낮은 마모량을 보였다.

- ④ 몰리브덴을 첨가한 시편의 경우 마모된 표면에 얇은 막이 형성되며 이 막이 하부 표면을 보호하여 마모량을 감소시키며 우수한 윤활성능을 가지고 있어 미끄럼 접촉시 마찰저감효과를 보이는 것으로 판단된다.

#### 참고 문헌

- 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) 안효석, 감장엽, 임대순, 1993, "플라즈마 용사 세라믹코팅의 실린더 라이너 적용위한 마찰마모특성연구", 한국자동차공학회논문집, 제 1 권, 2 호, 89~102.
- 5) Bryzik W. and Kamo R., 1983, "TACOM/Cummins Adiabatic Engine Program", SAE Paper 830314.
- 6) Thermal barrier coatings for reciprocal engines, Newsletter, Surface Architecture, ANAPS-Materials Publication, Vol. 2, No. 3.
- 7) Sheppard L.M., 1986, "Reliable ceramics for heat engines", *Advanced Materials and Processes*, Vol 130, 54~66.
- 8) Cuetos J.M., Fernandez E., Vijande R., Rincon A. and Perez M.C., 1993, "Plasma-sprayed coatings treated with lasers : tribological behavior of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Wear*, Vol. 169, 173~179.
- 9) 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.
- 10) Ahn H.S. and Lee S.K., 1997, "Sliding wear of plasma-sprayed chromium oxide-silica coating", *Proceedings of 1<sup>st</sup> World Tribology Congress*, 115.