

# EXHAUST VALVE SEAT 마모에 미치는 산화영향

Effects of Oxidation on the Exhaust Valve Seat Wear

오 중 석, 김 영 우, 임 태 원, 정 승 철, 길 정 기  
J. S. Oh, Y. W. Kim, T. W. Lim, S. C. Jung, J. K. Kil



오 중 석  
• 1957년 10월생  
• 소결합금재료의 자동차부품  
응용연구  
• 현대자동차 마복리연구소 연구4팀

## 2. VALVE SEAT 요구특성

Valve Seat 마모특성은 Valve Train System동 각종 외적요인에 따라 달라지며, 주된 외적요인으로는 온도, 연료(가솔린, 디젤, LPG), 윤활등이며 재료에 대한 일반적인 요구특성은 Table 1과 같다.

## 1. 서 론

최근 엔진의 고성능·고출력화, 저연비화 Maintenance Free화에 따라 엔진의 부하가 증대되었고 Valve Seat에 대해서도 내마모성, 내열성, 내식성 향상이 요구되고 있다. 특히 무연가솔린과 LPG사용으로 내구성을 갖는 High Performance의 Valve Seat재질을 요구하게 되었고, 엔진의 높은 작동온도등 가혹한 조건하에서 'Recession'이라 일컬어지는 Seat마모가 생기게 된다.

Valve Seat는 일반적으로 분말야금법에 따라 제조되고 있으며, 엔진조건에 따라 여러가지의 재질이 사용되며, 높은 온도에서 열전도성과 기공의 산화방지 및 Valve 내구성 향상의 효과를 얻기 위하여 동용침을 하여 사용하는 추세이다.<sup>1)</sup>

<sup>2)</sup> 본 실험에서는 Valve Seat 기공부위의 산화와 마모특성을 조사하기로 한다.

## 3. 실험방법

본 실험에 사용된 재질은 철계 소결합금제 P1과 P2이고, 그 화학조성은 Table 2와 같다.

산화형성에 미치는 온도와 시간의 관계를 조사하기 위하여 Valve Seat재질인 P1과 P2에 대하여 각각 Pin으로 제작하여 500°C에서 10hr동안 유지시켰으며, 5°C/min의 속도로 900°C까지 온도를 올려 열분석을 행하였다. 열분석은 STANTON REDCROFT STA 1500(TG)으로 행하였다. 산화된 Pin의 Microstructure는 광학현미경으로 관찰하였고 EDX와 XRD로 화학조성을 확인하였다.

마모실험은 Pin-on-Disc Type의 마찰마모시험기(FALEX Multi-Specimen Test Machine)으로 행하였으며 Pin-on-Disc의 개략도는 Fig.1, 마모실험조건은 Table 3에 나타내었다. Pin의

Wear특성에 미치는 산화영향을 알기 위하여 500 °C관상로에서 10hr산화시킨 후 마모실험을 하였으며, Wear Rate와 마찰계수( $\mu$ )의 특성을 알기 위하여 Weight Change, LVDT Displacement, Torque등의 값을 측정하였다. Pin의 표면은 표면조도  $Ra=0.2\mu m$ 를 동일하게 유지하기 위하여 Polishing한 후 사용하였다. 또 실험중 Pin의 온도는 표면에서 1mm부위에 Thermocouple을 연결하여 측정하였다.

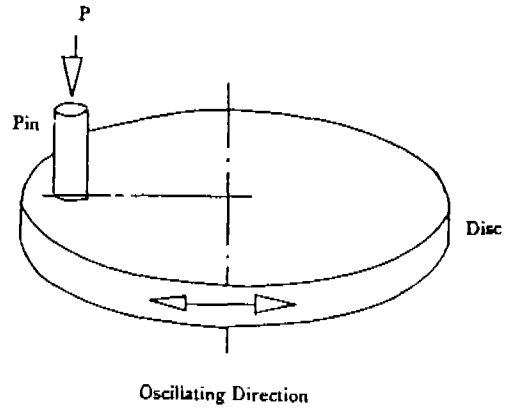


Fig.1 Schematic illustration of pin and disc

마모실험 후 마모면은 SEM으로 관찰하였으며, 마모 Debris는 한곳에 모아서 XRD분석(Cu-K $\alpha$  Target, 50KV, 160mA)을 하였다.

Table 1. Valve Seat 재료의 요구특성

요구특성	재료설계 고려사항	실시案
내충격성 (고온경도, 고온강도)	고합금분의 용융 경질상의 분산및 석출	Cr, Mo, Co, Ni Stellite, Fe-Mo Cr-Mo-Co Cr-W-Co등
내충격피로	고합금분의 이용 고밀도화	소결단조
자기유흥성	공공내 용침 공공내 생성 물의 이용 고체유흥제 의 이용	Pb 산화철, CoO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> 흑연, MoS <sub>2</sub>
내식성 (내산화성)	고합금분의 이용 고체유흥제 의 이용	Cu
열전도도	공공내 용침 고밀도화	Cu

Table 3. Wear test conditions

Sliding mode	Reciprocating
Sliding speed	0.07m/sec
Sliding distance	21m
Applied load	18-89N
Surface roughness	$Ra=0.2\mu m$ (Pin&Disc)
Disc temperature*	150°C

\* Disc temperature before wear test

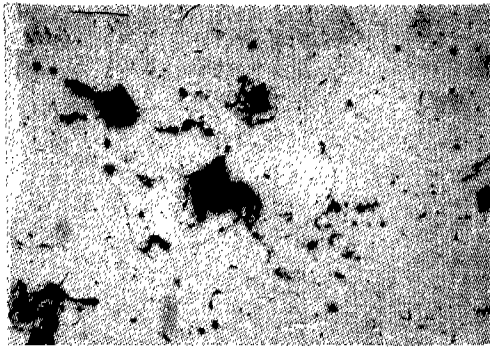
#### 4. 실험결과 및 검토

엔진개발시 발생되는 Exhaust Valve Seat의 Recession Failure에 대한 대책으로서 본 실험은 수행되었다.

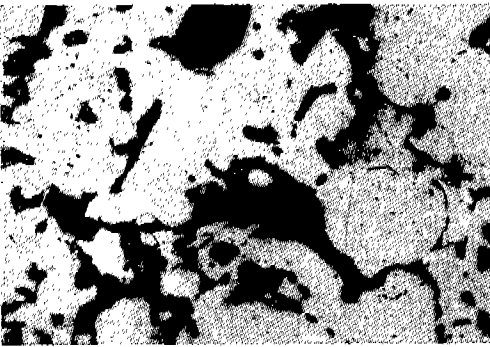
Table 2. Chemical compositions of the pin and the disc

Material	type	C	Ni	Cr	Mo	Mn	Co	W	Cu	others	Fe
Valve Seat (pin)	P1	1.54	1.95	7.73	0.46	-	7.60	2.25	-	-	bal.
	P2	1.22	1.64	6.26	0.37	-	6.90	1.74	14.7	-	bal.
Valve (Disc)	SUH 36	0.54	3.29	20.8	-	9.94	-	-	-	Si : 0.18 P : 0.01 S : 0.05	bal.

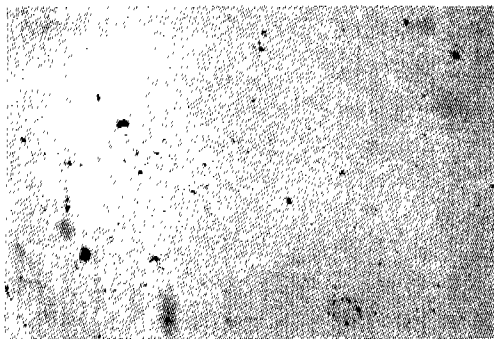
(Wt%)



a



b



c

Fig2. Microstructures of (a) as sintered specimen(P1-RT), (b) P1 at 500°C for 10hrs(P1-500), (c) P2 at 500°C for 10hrs(P2-500), (×400, No etching)

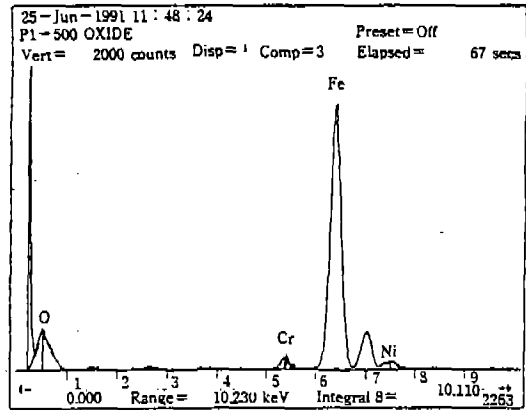


Fig.3 EDX analysis of the oxide in P1 oxidized at 500°C for 10hrs

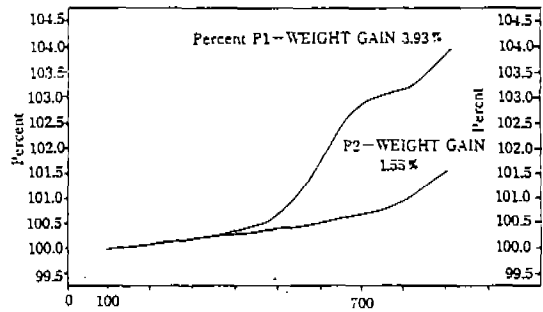


Fig.4 Effect of temperature on oxide formation (constant heating rate ; 5°C/min)

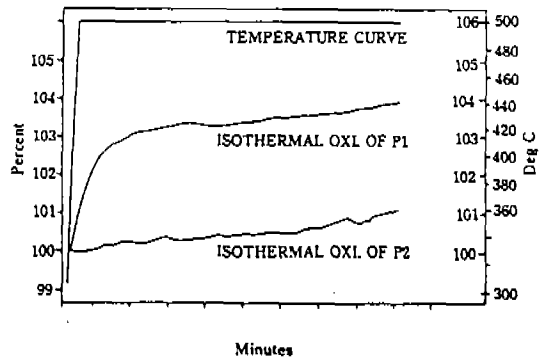


Fig.5 Effect of holding time on oxide formation (isothermal condition : 500°C)

Fig.2는 P1과 P2의 Microstructure로서 500°C에서 10hr 산화시킨 P1-500은 기공주위(Grey Phase)와 Grain Boundary에서 산화물이 관찰되었으며, 동용침한 P2-500(500°C, 10hr 산화)에서는 산화물이 거의 관찰되지 않았다. Grey Phase의 화학조성은 EDX분석결과(Fig.3) 산화물로 확인되었고, XRD분석결과  $Fe_3O_4$ 로 분석되었다. (단, Fe는 EDX분석결과 참고시 Cr과 Ni로 치환될 수 있다.)

Fig.4는 산화물 형성에 미치는 온도의 영향을 나타내고 있으며, P1에서 산화물은 400°C부터 형성되나 P2에서는 뚜렷한 산화물 증가 현상은 없었다. 또 Fig.5에서 보는 바와 같이 500°C에서 유지되면 초기단계에서 급격한 산화가 진행되어 그 다음에는 확산되는 거리가 상대적으로 증가하게 되어 지속적인 산화는 잘 일어나지 않는다. 동용침한 시험편(P2)에서는 동(銅)이 기공에서의 산화를 방지하는 효과를 주며<sup>1)\*\*\*</sup>, 현미경 조직시험, XRD분석, 열분석결과 산화물 생성은 없었다.

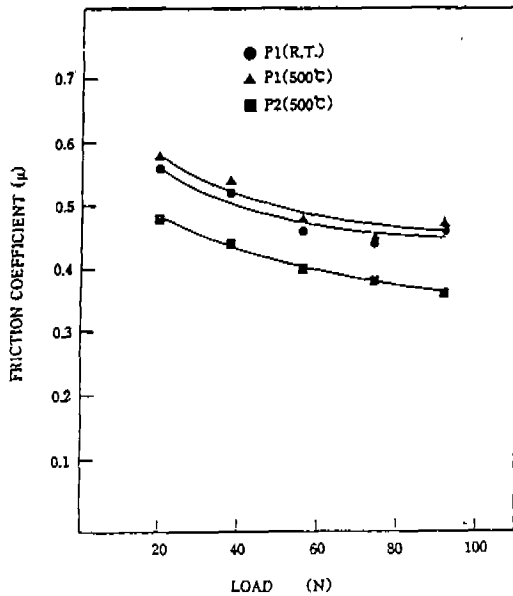


Fig.6 Relationship between friction coefficient and the applied load in P1 and P2

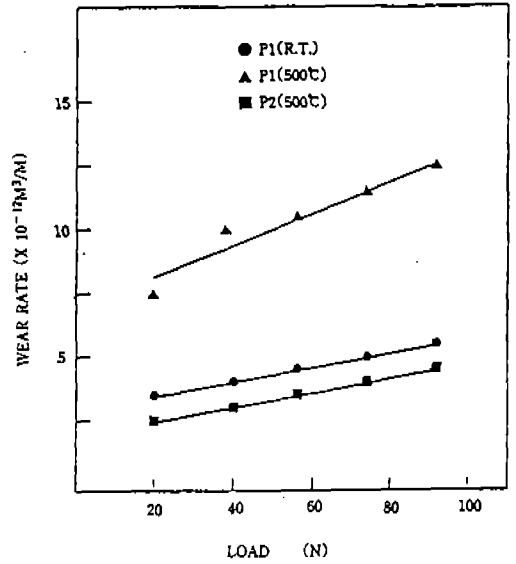


Fig.7 Relationship between wear rate and load in P1 and P2

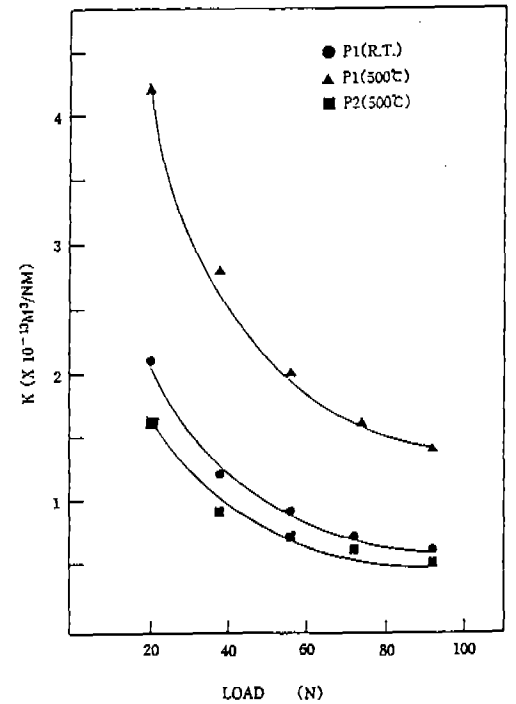


Fig.8 Relationship between specific wear rate and the applied load in P1 and P2

Fig.6은 일정한 Sliding Speed(0.07m/sec) 하에서 마찰계수와 작용하중의 관계를 보여주고 있으며 작용하중이 증가하면 마찰계수는 상대적으로 감소함을 알 수 있었다. 이는 C.B.Allen등의 결과<sup>4)\*\*\*</sup>와 일치한다.

Fig.7은 작용하중과 Wear Rate관계를 보여 주고 있으며, Wear Rate는 작용하중에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 P1-500에서는 산화물의 존재로 Wear Rate가 P1-RT와 P2-500보다 훨씬 높은 경향을 보여주었다. 반면 Fig.8에서 보는 바와 같이 Specific Wear Rate(Wear Rate/Applied Load)는 작용하중 증가에 따라 감소하였다.

Fig.9는 작용하중과 Pin의 온도관계를 보여주고 있으며, 작용하중의 증가에 따라 Pin의 온도는 증가하였다. 작용하중이 증가할 수록 Pin의 온도

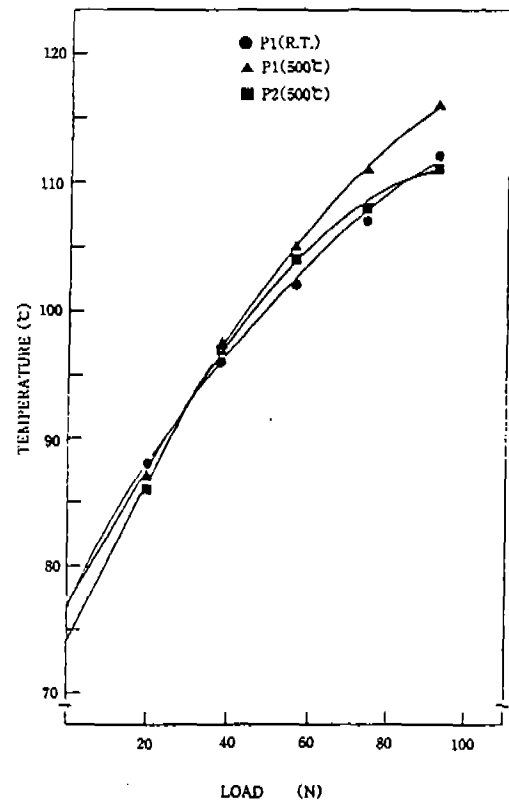


Fig.9 Variation of pin temperature in wear test

차이가 더 크게 되는 것은 P1-500에서의 산화물 형성에 기인한 것으로 생각한다. P1-500과 P2-500의 산화물 형성에 대한 XRD분석결과는 Fig.10과 Fig.11에서 각각 보여주고 있으며 P1-500에서는(Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 산화물이 형성되었으며 P2-500에서는 산화물이 거의 형성되지 않았다. (단, 표면을 Polishing한 후 분석한 결과이다.)

Pin의 온도 측정은 실제로 마모표면의 온도와 일치하지는 않으나, 실제 마모표면의 온도는 더 높다고 간주될 수 있으며 높은 하중의 범위에서 Mild Oxidation Wear가 일어나기에 충분하다. C.B. Allen등에 따르면 마모면의 온도는 마모 Mechanism을 결정하는데 중요한 요인이 된다고 하였다. <sup>4)\*\*\*</sup> 작용하중이 증가하여 표면온도가 200°C이상이 되면 Mild Oxidation Wear가 일어나 마찰계수가 감소하게 되고, Specific Wear Rate도 작

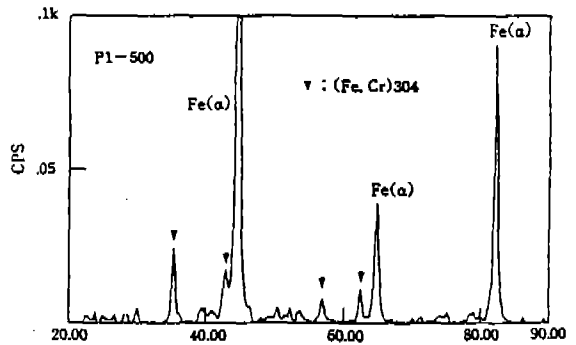


Fig.10 XRD analysis of the polished P1 surface oxidized at 500°C

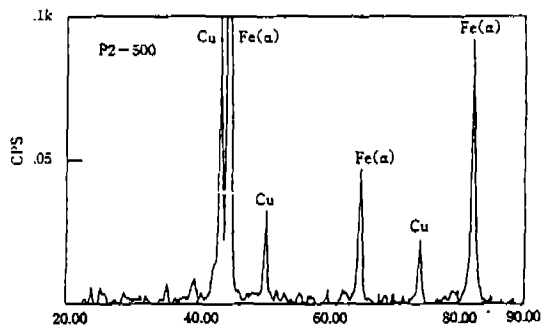


Fig.11 XRD analysis of the polished P2 surface oxidized at 500°C

용하중의 증가에 따라 감소한다. 일반적으로 마모가 진행되는 현상은 다음과 같다: 낮은 작용 하중에서는 Metal-To-Metal Contact가 주된 현상이고, 하중이 증가함에 따라 Mild Oxidation Wear가 주된 현상이다. 그러나 동용침한 시험편에서는 Fig.12결과에서 보는 바와 같이 Copper Oxide형성으로 인하여 Metal-To-Metal Contact는 방지될 수 있으며, 마모 Debris에서도 Disc부분인 Austenite가 분석되지 않았다. 동용침하지 않은 P1-RT와 P1-500에서는 앞서 설명한 마모 Mechanism으로 진행되었다고 생각된다.

P1-500과 P2-500의 Debris성분은 XRD로 분석하였고, 그 결과는 Fig.12와 같다. 각각에 대하여 산화물은 형성되었고 특히 P1-500의 Debris에서 Disc로 부터 나온 Austenite성분이 분석되었다. 이는 Pin표면의 산화물 형성으로 인하여 Pin과 Disc마모가 크게 일어났음을 의미한다.

Fig.13은 P1-500과 P2-500의 마모면의 SEM 사진과 마모면 profile을 나타낸 것으로 P1-500에서는 산화물 형성으로 인하여 마모면이 P2-500보다 더 심한 손상을 입었다. P1-500에서 산화물로 둘러싸인 Matrix는 Bulk Debris로서 Spalling되고, 떨어져 나온 Debris는 Groove를 형성하여 Abrasive 마모가 진행되었다.

Pearlite조직인 P1-RT의 시험편을 500°C에서 10hr 산화시키면 Pearlite가 분해, Sorbite조직으로 되어 경도값도 Hv 192-215에서 Hv270-280으로 증가한다. 그러나, 경도증가 현상이 마모에 유리

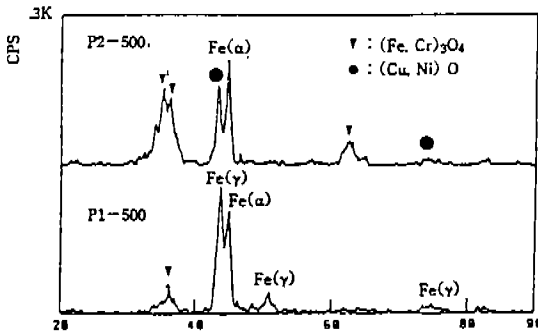
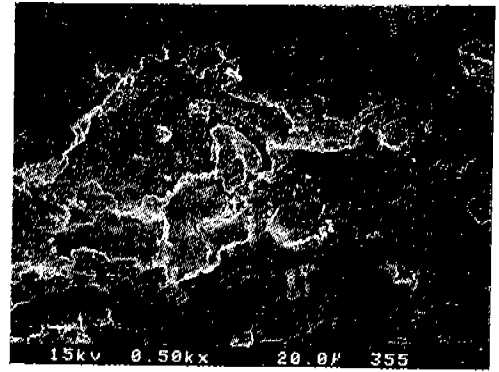


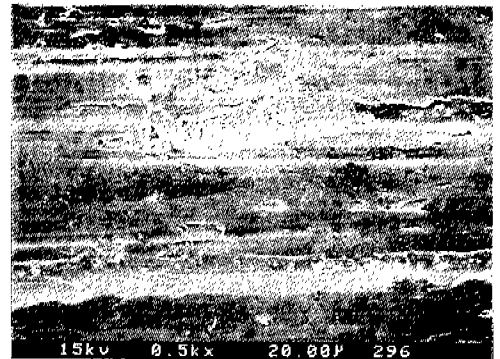
Fig.12 XRD analysis of wear debris come from wear surface in P1-500 and P2-500



a



Ra = 4.12μm



b



Ra = 0.96μm

Fig.13 Wear surfaces and surface profiles of (a) P1-500 and (b) p2-500

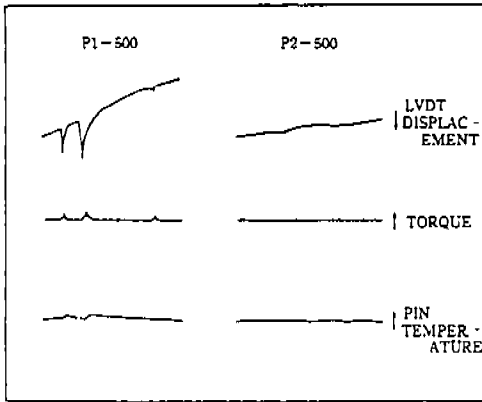


Fig.14 Spike formation during wear test in P1-500 and P2-500

하게 작용하는 Effect<sup>\*)\*\*\*)도 본 실험에서는 얻을 수 없었다.</sup>

Fig.14에서는 마모시험중에 형성되는 Spike를 나타낸 것으로 마모면의 Spalling-Off현상으로 P1-500의 변위(Displacement), Torque, Pin온도의 급격한 변화가 동시에 일어났음을 알 수 있다. 반면, P2-500에서는 Data의 급격한 변화가 없었다.

Spike현상은 Bulk Debris가 Pin과 Debris접촉면 사이에 끼어들어 일어나는 현상으로 Matrix 주위에 Oxide가 형성된 P1-500에서만 일어났다.

산화시킨 P1-500에서는 산화시키지 않은 P1-RT보다 Brittle한 Area가 많으므로 Crack이 더 쉽게 전파될 수 있다. Elastic-Plastic Fracture Mechanism을 참조하면 Dislocation Build-up이 Void와 Crack형성에 영향을 준다.<sup>\*)\*\*\*) 즉 Ductile Phase에 Brittle한 산화물이 둘러싸이면 Interface에서 Void가 형성되어 Crack이 생기기 쉽다. 반대로 산화시키지 않은 시험편은 Dislocation Build-Up이 생기지 않고 Free Surface로서 Dislocation이 Emit된다. 이러한 Theory를 생각해 볼 때 산화된 시험편은 산화되지 않은 것보다 마모면에서 상당히 불리한 것을 알 수 있다.</sup>

동용침한 시험편은 Matrix에 Ductile한 동(銅)이 둘러싸여 Solid Lubricant로서 작용하며(이

경우 Dislocation Build-up Model로도 설명 가능하다), Spall Wear Mechanism이 아닌 Mild Oxidation Wear가 주된 mechanism이었다.

## 5. 결 론

1. 동용침한 시험편은 기공주위등에 산화물형성을 방지하므로 소결합금이 Valve Seat재질로서 마모특성을 개선시켜 준다.
2. 작용하중이 증가함에 따라 Wear Rate상승과 마모표면 온도는 증가하지만 산화물 형성으로 인하여 마찰계수와 Specific Wear Rate는 감소한다.
3. 동용침 하지 않은 시험편의 주된 Wear Mechanism은 Bulk Debris의 Spalling Wear이었으며, 동용침한 시험편은 Mild Oxidation Wear이었다.

## 참 고 문 헌

1. M.S.Lane and P.Smith, "Developments in Sintered Valve Seat Inserts", SAE Paper #820233
2. S.Nii, "Sintered Valve Seat Insert", Internal Combustion Engine(in Japanese), Vol.28, No.356, 1989, p60
3. I.Tanimoto, M.Kano and M.Abe, "Trend of Wear Resistance Materials for Valve Train", Automotive Technology(in Japanese), Vol.42, No.6, 1988, p711
4. C.B.Allen, J.L.Sullivan and T.F.T.Quinn, "The Wear of Valve Seat Materials at Elevated Temperatures", the 9th Leeds-Lyon Symposium Paper #10-4, 1982. p279
5. A.E.Miller, "Wear in Steels", J. of Metals, Oct. 1983, p56
6. Tribology, written by H.Ceichos, Elsevier Scientific Pub. Co., 1978, p105