

플라즈마 용사용 산화크롬/몰리브덴 복합분말 제조와 용사코팅의 마찰·마멸 특성

여인웅 · 안효석 · 김충현

한국과학기술연구원 트라이볼로지연구센터

Fabrication of Cr₂O₃/Mo Composite Powders and Tribological Properties of Plasma-sprayed Coatings

I. W. Lyo, H.-S. Ahn and C. H. Kim

Tribology Research Center, Korea Institute of Science and Technology

Abstract—Various compositions of Cr₂O₃/Mo composite powders were fabricated using spray-drying method and plasma-spray coatings of these powders were prepared to understand their tribological properties. Experiments were conducted using a reciprocal type tribo-tester at room temperature under dry sliding condition. The worn surface of coated specimens were observed using SEM (Scanning Electron Microscopy) and chemical compositions were analyzed using XRD (X-ray Diffractometry) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). The results showed that friction coefficient of the Mo added specimens were lower than that of Cr₂O₃ specimen. However Cr₂O₃ specimen showed the lowest wear loss. Wear protecting layer were observed at the worn surface of coated specimens with Mo addition. From the XPS analysis, the mixed phases of Cr₂O₃, CrO₃ and MoO₃ were founded in the wear protecting layer.

Key words—plasma-sprayed coatings, Cr₂O₃, Mo, XRD, XPS, friction and wear, protecting layer.

1. 서 론

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 이

루어져 왔다[2-4]. 이러한 연구에서 열효율 향상, 연료절약, 출력향상 등이 보고되고 있다[5-7]. 그러나 지르코니아계 코팅은 내마멸성은 비교적 우수하나 마찰특성이 재래의 주철제 라이너에 비해 크게 개선되지 않는다. 산화크롬 코팅은 내마멸성 코팅으로 주로 활용되어 왔으며 지르코니아계 코팅보다도 내마멸성이 우수하고 마찰성능도 개선되어 라이너와 피스톤링의 내마멸 및 저마찰용 코팅으로도 활용 가능성이 높은 것으로 보고되고 있다[8-9]. 한편 몰리브덴은 고체윤활 특성이 매우 우수한 MoS₂의 형태로 널리 적용되고 있으며 몰리브덴 코팅자체도 피스톤링, 싱크로나이저링에 저마찰성 코팅으로 활용되고 있다.

본 연구에서는 산화크롬의 우수한 내마멸 특성과 몰리브덴의 저마찰 특성을 공유하기 위한 일환으로 산화크롬과 몰리브덴을 다양한 조성비율로 혼합한 복합분말을 분무건조법으로 제조, 개발하고 이의 플라

즈마 용사 코팅을 실시하여 마찰 및 마멸 성능을 조사하고자 하였다. 제조된 분말의 입도와 형태를 살펴보기 위해 영상입도분석기와 SEM을 사용하였고 플라즈마 코팅의 미세구조 및 마멸기구를 이해하고자 XRD, XPS와 SEM을 이용하여 코팅의 표면과 마멸시험 후 손상된 부위를 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 분말 합성과 플라즈마 용사코팅

실험에 사용된 분말의 조성은 모두 4가지로 하였다. 사용된 분말은 Cr₂O₃(ALDRICH, 98%)와 Mo (STREM, 99.9%)로서 각각의 혼합 조성을 Table 1에 나타내었다.

준비된 각 조성의 분말을 1 l 용량의 볼밀링(ball milling) 용기에 증류수와 알루미늄과 함께 혼합하였다. 이때 증류수, 볼, 분말을 부피비로 1:1:1의 비율로 혼합하여 24시간 동안 습식 볼밀링 작업을 하였다. 이때 볼은 직경 5 mm와 10 mm인 상용 알루미늄을 사용하였고 혼합작용을 돕기 위해 소포제와 분산제를 각각 원료분말의 중량대비 0.02와 0.03 wt% 첨가하였다. 이렇게 제조된 슬러리에 분무 건조시 원료 입자간의 결합력 향상을 위하여 PVA를 3 wt% 첨가한 후 12시간 동안 볼밀링하여 충분히 혼합시켰다.

볼밀 공정으로 충분히 혼합된 슬러리를 회전식 분무 건조기를 사용하여 분무 건조하였다. 분무 건조 공정을 Fig. 1에 나타내었으며, 회전식 분무 건조기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 분무 건조시 슬러리의 공급속도는 시간당 1 l로 하였으며, atomizer의 회전속도는 9,000~9,300 rpm으로 하였다. 자세한 분무 건조 조건은 Table 2에 나타내었다.

코팅의 모재로 플레이트(plate)의 경우 일반 디젤 엔진의 실린더 라이너 재료로 쓰이는 보론 주철(boron cast iron)을 사용하였고, 디스크(disc)의 경우 SS 41을 사용하였다. 이들의 화학조성은 Table 3에 나타내었다.

Table 1. Compositions of powders (wt%)

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

모재시편을 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 규정치수로 절삭가공한 후 모든 면을 연마 처리하여 시편을 용사하기 전까지 방청제를 뿌려 데시케이터 속에 보관하였다.

코팅층과 모재사이에 METCO사의 443NS(Ni 79.85

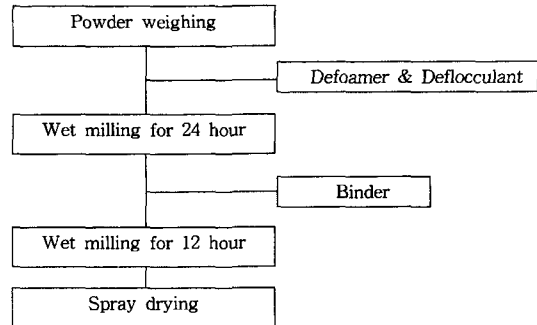


Fig. 1. The flow chart of spray drying process.

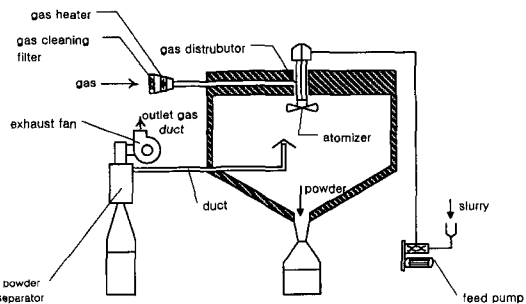


Fig. 2. Schematic diagram of spray dryer.

Table 2. Spray drying conditions

Parameters	Values
Inlet temperature	200°C
Outlet temperature	100°C
Atomizer R.P.M	9000~9300 R.P.M
Slurry feeding rate	1 l/hour

Table 3. Chemical compositions 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	-	-	-	-

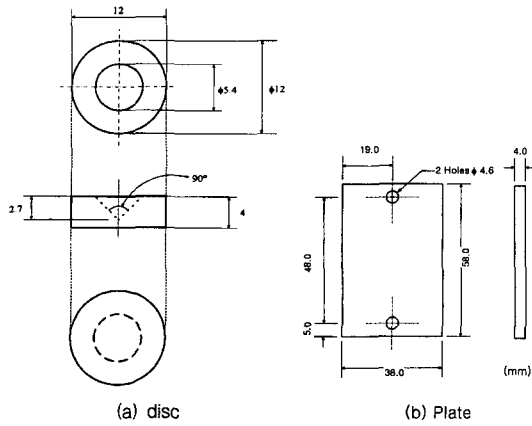


Fig. 3. Test specimens.

%-Cr 14.1%-Al 6.1%) 분말을 이용하여 20~50 μm 두께로 본드코팅을 한 후 준비된 산화크롬/몰리브덴 복합분말을 이용하여 코팅두께 300 μm 이상으로 코팅을 실시하였다. 플라즈마 용사 코팅의 용사 조건을 Table 4에 나타내었다.

용사 코팅 된 표면은 매우 거칠어(4~6 μmRa) 이 는 마멸시험 시 민감한 영향을 미침으로 표면조도의 차이에서 오는 마멸량의 차이를 없애기 위해 샌드페이퍼와 다이아몬드 페이서를 이용하여 시편의 표면조도를 약 0.2~0.3 μmRa 로 조정하였다.

2.2. 마찰 마멸 시험

Table 4. 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				

준비된 시편의 표면에 먼지나 이물질을 제거하기 위해 초음파세척을 한 후 마멸 시험을 하였다. 마멸 시험기는 영국의 Plint & Partners사에서 제작한 고온왕복동마멸시험기인 TE77을 사용하였으며 본 시험기는 Fig. 4에서 보듯이 고정되어 있는 플레이트 시편의 윗면에 디스크시편을 올려놓은 후 디스크의 원추형 홈에 닿아 있는 핀에 의해 하중이 전달되며 모터로부터 발생한 회전운동이 캠을 통하여 디스크를 상대운동 시킨다. 실험온도는 700°C까지 적용할 수 있으며 DC 모터의 속도 조절로 왕복운동의 진동수를 임의로 조절할 수 있다.

실험조건은 상온에서 하중 80 N, 진동수 20 Hz, 미끄럼구간거리(stroke)는 1.5 cm 그리고 실험시간 90분으로 하였고 같은 조성의 플레이트와 디스크를 짝으로 하여 한 조건당 최소 3번의 실험하였으며 실험후의 중량을 10⁻⁴ g까지 측정 가능한 미량저울로 측정 비교하여 마멸량을 구하였다. 또한 조성에 따른 상대재의 마멸을 살펴보기 위해 크롬도금된 디스크를 사용하여 각 조건의 플레이트와 같은 조건의 마멸시험을 수행하였다.

2.3. 특성평가

플라즈마 코팅후의 성분 변화를 살펴보기 위하여 모든 조건의 시편을 XRD 분석으로 결정상을 관찰하였다. 이때 타겟으로 Cu K α 선을 사용하였고 주사율(scanning rate)은 10 deg./min로 범위는 2 θ =20~70°로 하였다.

코팅 마멸면의 기계적 특성을 파악하기 위해 미소경도(microhardness)를 측정하였다. 미소경도는 마멸면의 전체적인 구조의 불균질로 인한 측정값의 오차를 줄이고자 하중 100 g, 유지시간 10초의 조건으

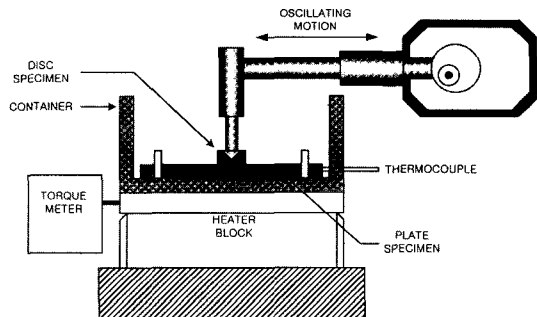


Fig. 4. Schematic diagram of the high frequency friction and wear tester.

로 코팅표면에 대하여 20회 실시하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균으로 계산하였다. 실험 기기로는 일본 Simazu사의 마이크로비커스(micro vickers) 경도 측정 장치(HMV-2000)를 사용하였다. 이 기기는 50~2000 g까지 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. 단위 시간당 스퍼터링 되는 깊이는 SiO $_2$ 표준시편을 기준으로 할 때 약 80 Å/min이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분말과 용사코팅의 미세구조 및 기계적 특성

플라즈마 용사 코팅은 사용분말의 모양과 크기가 공정의 중요한 변수로 작용하기 때문에 제조된 분말의 모양과 크기를 SEM와 Buhler Omimet II 영상

분석기를 이용하여 관찰하였다. Fig. 5는 각 조성의 분말에 대한 SEM 사진이다.

측정한 입자의 평균 크기는 약 50 μm 이었으며 사진에서 볼 수 있듯이 분말의 표면은 비교적 깨끗하였고, 대체로 구형을 유지하고 있어 본 연구의 분무 건조조건이 적합함을 알 수 있었다. 그러나 Mo의 첨가량에 따라 분말의 모양이 변함을 알 수 있었다. 순수한 Cr $_2$ O $_3$ 인 Fig. 5(a) C와 Mo 5 wt% 첨가된 (b) CM5의 경우 구형의 분말임을 알 수 있으나 Mo가 각각 10, 20 wt% 첨가된 (c) CM10, (d) CM20의 경우 구형의 분말에서 함몰된 모양을 나타냄을 알 수 있었다. 분말 표면 또한 Mo의 첨가량에 따라 달라짐을 관찰할 수 있다. C의 경우보다는 Mo가 첨가된 양이 많아질수록 표면이 치밀화 되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6는 산화크롬에 각각 폴리브덴이 0, 5, 10 및 20 wt% 첨가된 복합분말을 이용해 플라즈마 용사코팅한 시편의 XRD 분석결과를 보이고 있다.

Fig. 6에서 보듯이 폴리브덴 피크의 강도가 첨가

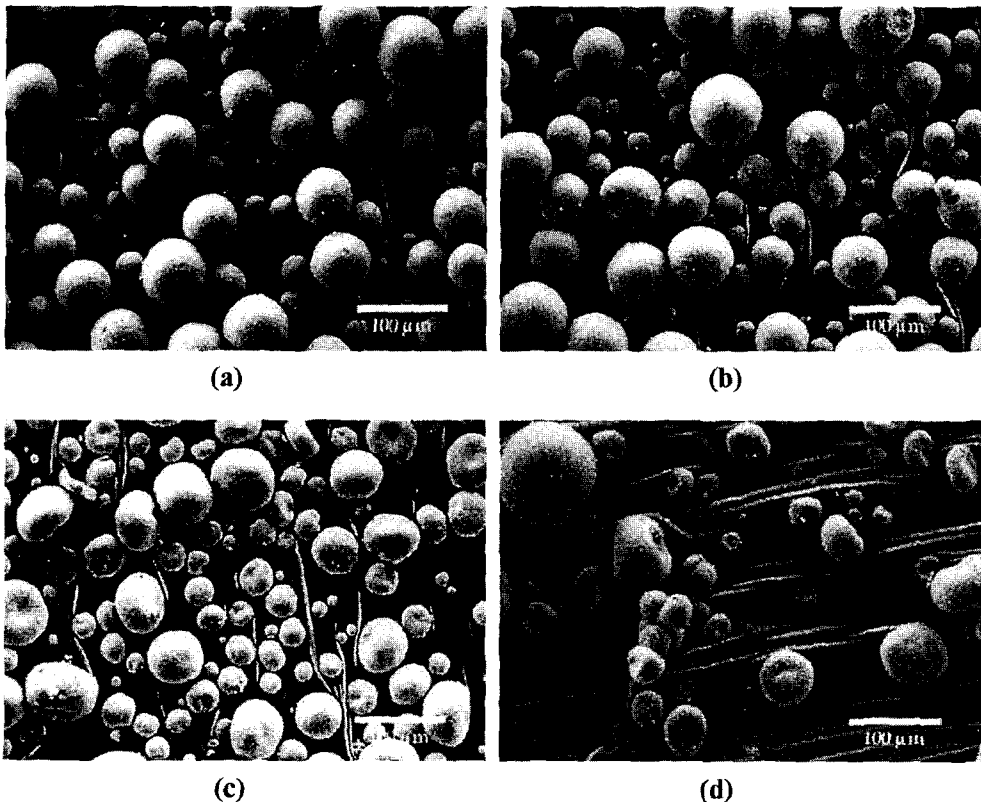


Fig. 5. Scanning electron microscope images of the spray-dried powders; (a) C, (b) CM5, (c) CM10 and (d) CM20.

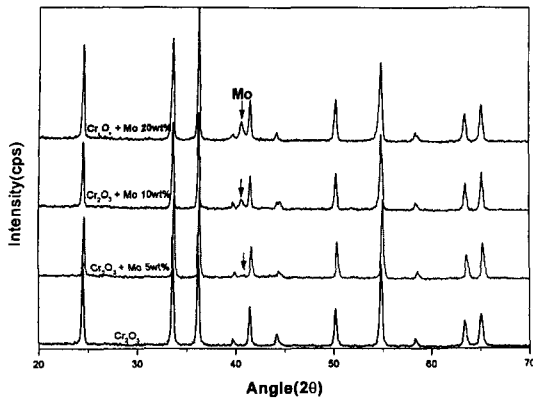


Fig. 6. XRD patterns of the plasma-sprayed specimens.

량에 따라 증가함을 볼 수 있다. 이로써 대부분의 몰리브덴이 플라즈마 용사코팅시 산화되지 않고 코팅층에 그대로 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 7은 각 시편의 마멸시험후 마멸면의 미소경도값을 나타낸다.

경도값의 경우 몰리브덴이 첨가되지 않은 산화크롬 코팅(C)의 경우가 몰리브덴이 첨가된 산화크롬/몰리브덴 복합코팅들에 비해 경도가 높음을 알 수 있다. 이는 경도값이 높은 산화크롬에 경도값이 낮은 몰리브덴을 첨가함으로써 몰리브덴 첨가에 따른 경도값의 감소가 발생한 것으로 생각된다. 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. 산화크롬의 마멸시험후 CrO₂와 CrO₃로의 조성변화와 CrO₂의 존재에 의한 경도증가가 보고되고 있다[9]. CM10의

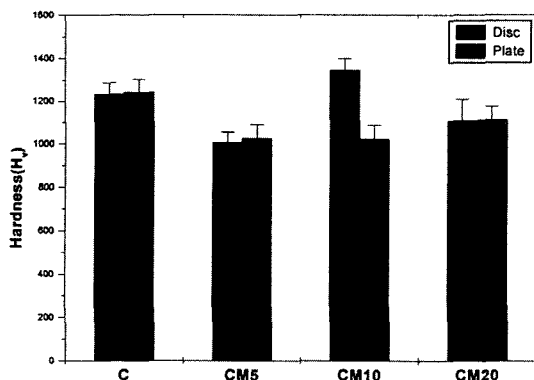


Fig. 7. Vickers microhardness of worm surfaces.

경우 다른 시편에 비하여 산화크롬의 화학조성이 Cr₂O₃에서 CrO₂로의 변화가 많이 발생하였고 이에 따라 미소경도값이 증가한 것으로 추정된다.

3-2. 상온에서의 마멸시험

같은 조성의 디스크와 플레이트를 쌍으로 상온에서 마멸시험을 수행하였다. Fig. 8과 Fig. 9에 각 시편의 마찰계수와 마멸량을 나타내었다.

마찰계수의 경우 몰리브덴이 첨가되지 않은 C의 경우보다 몰리브덴이 첨가된 CM5와 CM20이 낮은 값을 보였다. CM10의 경우는 C와 비슷하거나 높은 마찰계수값을 보였다. 그러나 마멸량의 경우 큰 차이를 나타내지는 않았지만 C시편보다 몰리브덴이 첨가된 시편들의 마멸량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 몰리브덴 첨가에 따른 코팅층에 경도의 감소 때문인 것으로 생각된다. CM10의 디스크는 마멸

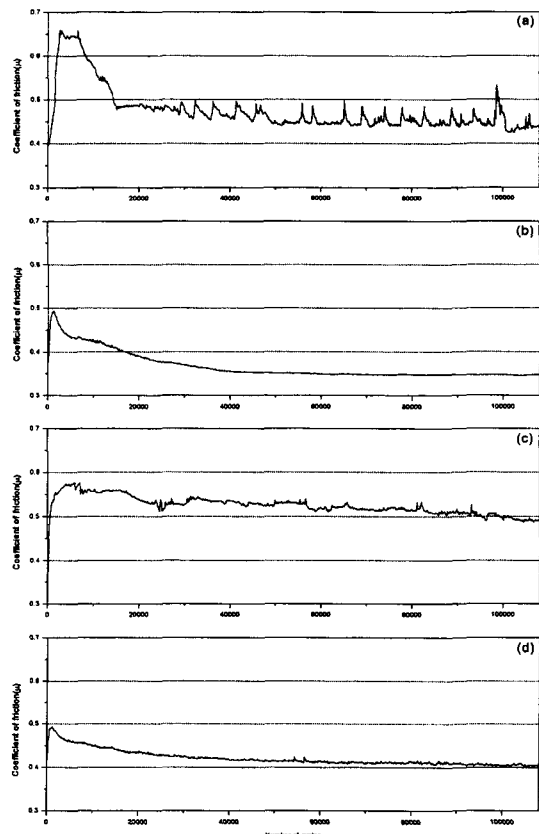


Fig. 8. Coefficient of friction vs. number of cycles for Cr₂O₃/Mo coated pair; (a) C, (b) CM5, (c) CM10 and (d) CM20.

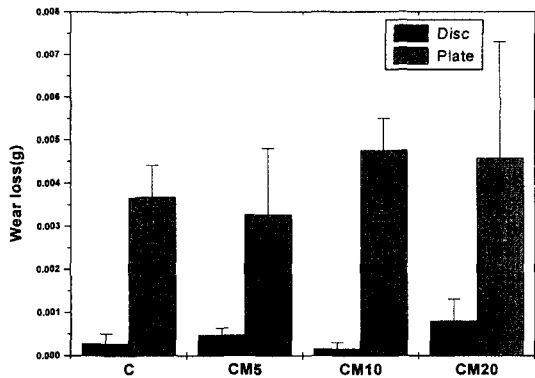


Fig. 9. Wear loss of specimens at room temperature.

량이 가장 적었으며 Fig. 7에서 보인 바와 같이 다른 조건의 시편들에 비해 높은 경도값을 가지며 반면에 플레이트는 경도값이 낮아 두 표면이 접촉할 때 경도차이가 다른 조건들에 비해 크다. 따라서 마멸량은 상대적으로 증가되었음을 알 수 있다.

Fig. 10는 각 조성의 플레이트와 크롬도금 된 디스크를 이용한 마멸시험 결과이다.

크롬도금 디스크를 이용한 마멸시험결과를 보면 C시편의 경우 디스크에서 높은 마멸량을 보이고 있다. 반면 몰리브덴이 첨가된 플레이트 시편과 쌍이 된 디스크의 경우에는 C시편과 쌍이 된 디스크보다 훨씬 적은 마멸량을 나타낸다. 또한 CM5와 CM20의 플레이트 마멸량은 C시편과 비교하여 약간의 증가를 보였으나 디스크에서 보이는 차이에 비해 그 증가량이 매우 적었다. 반면에 CM10의 플레이트 마멸량은 매우 높아 내마멸성이 다른 조건들에 비해 떨어짐을 보였다.

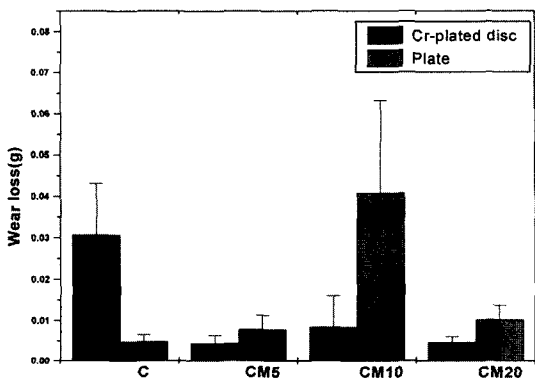


Fig. 10. Wear loss of Cr-plated disc/coated-plate at room temperature.

이러한 결과를 이해하기 위하여 마멸시험 된 디스크의 표면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 11는 각 조성별로 마멸시험 후 마멸면을 관찰한 SEM 사진이다.

Fig. 11(a)는 연삭마멸 된 흔적을 볼 수 있었다. 그러나 (b), (c), (d)의 경우에는 마멸표면에 부드러운 얇은 막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 마멸시험시 형성된 막이 마찰계수를 떨어뜨리며 마멸량을 감소시키는 효과를 나타낸다고 생각된다[9,10]. 따라서 크롬도금 디스크를 이용한 시험에서 몰리브덴을 첨가한 산화크롬 코팅된 플레이트와 접촉된 디스크의 마멸량이 감소하는 현상도 플레이트 접촉면에 형성된 보호막의 영향으로 설명할 수 있다. CM10은 CM5, CM20시편이 보이는 경향을 벗어나고 있다. 이는 Fig. 12에서 보듯이 다른 시편들에 비해 CM10 플레이트의 코팅층이 높은 기공도(porosity)를 가지고 있고 모재와의 결합도 좋지 않아 발생하는 현상으로 생각된다.

마멸시험 후 코팅면에 형성된 막의 물리적 화학적 물성을 살펴보기 위해 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 13은 Mo 5 wt% 첨가된 CM5 시편의 마멸시험 후 형성된 막을 XPS로 분석한 결과이다. XPS 분석시 아르곤 스퍼터링을 5초, 5분, 30분 실시하여 표면에서부터 깊이에 따른 성분변화를 살펴보고자 하였다. 깊이에 따른 결과는 5초에서나 30분에서나 함량의 차이는 보이지만 비슷한 경향을 나타내고 있다. 즉 몰리브덴의 경우 30분 스퍼터링한 후에도 산화된 모습을 보이는 것으로 보아 마멸시험시 표면의 조성변화가 깊이 방향으로 상당히 진행되었음을 알 수 있다.

Fig. 13의 (a)는 Cr 2p_{3/2} 스펙트럼 결과로 결합에너지 576.6 eV를 가지는 Cr³⁺ 피크와 578.3 eV를 가지는 Cr⁶⁺ 피크를 보이고 있다. 이는 각각 Cr₂O₃와 CrO₃를 나타내는 피크로 마멸시험 후 생성되는 얇은 막에서 Cr₂O₃가 부분적으로 CrO₃로 변화하는 것을 알 수 있다. Fig. 13의 (b)는 Mo 3d 스펙트럼 결과로 doublet 피크를 보이고 있다. Mo 3d_{5/2}을 나타내는 첫 번째 피크는 232.3 eV 정도를 나타내고 있고 Mo 3d_{3/2}을 나타내는 두 번째 피크는 그보다 3.2 eV 정도 높은 235.4 eV를 보이고 있다. 이는 금속 Mo 3d_{5/2}의 결합에너지보다 4.8~5.0 eV 정도 높은 값으로 MoO₃의 결합에너지를 나타내고 있다. 따라서 위와 같은 결과로 금속 몰리브덴의 산화로 인한

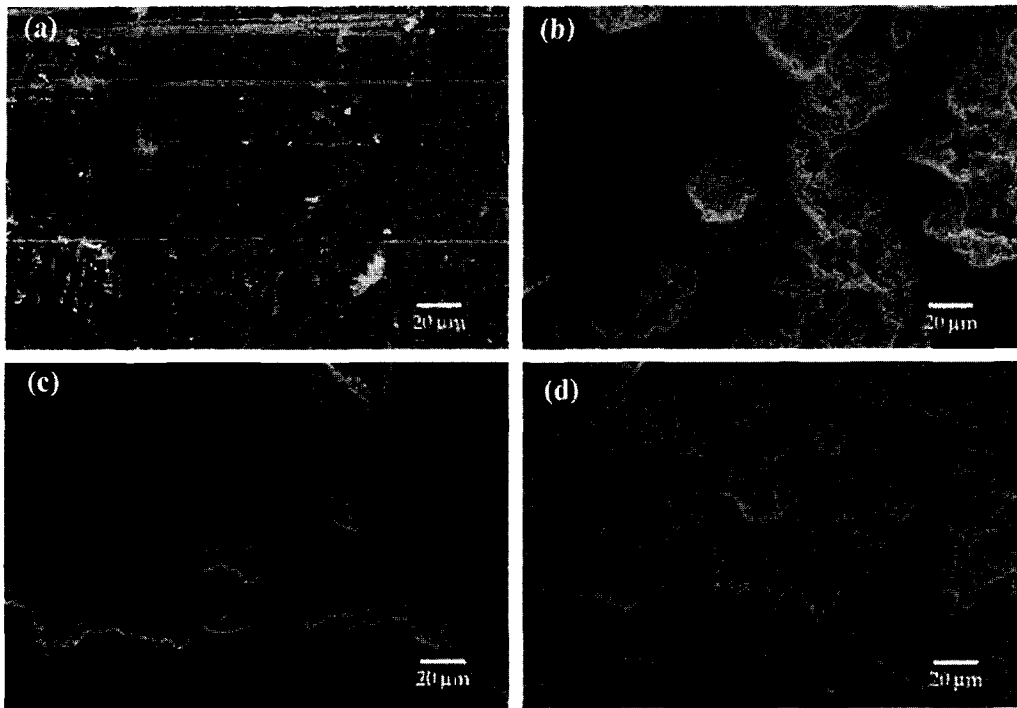


Fig. 11. SEM micrographs of the $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ coated disc after wear test; (a) C, (b) CM5, (c) CM10 and (d) CM20.

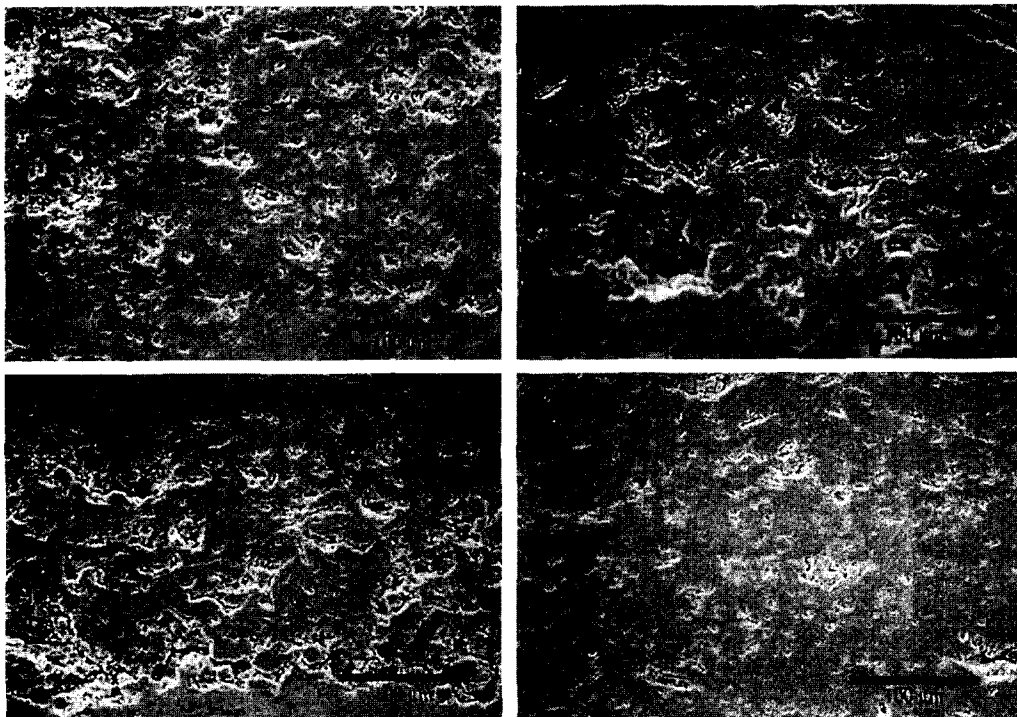


Fig. 12. Cross-sectional SEM micrographs of the $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ coated plates; (a) C, (b) CM5, (c) CM10 and (d) CM20.

피크의 이동이 발생한 것으로 생각된다. 마멸시험전 실시한 XRD 결과에서 코팅층에 존재하는 몰리브덴은 금속의 형태로 존재하고 있었다. 그러나 XPS 분석으로 얻은 마멸시험 후 생성된 얇은 막에 존재하는 몰리브덴은 금속의 형태가 아닌 대부분 MoO₃의

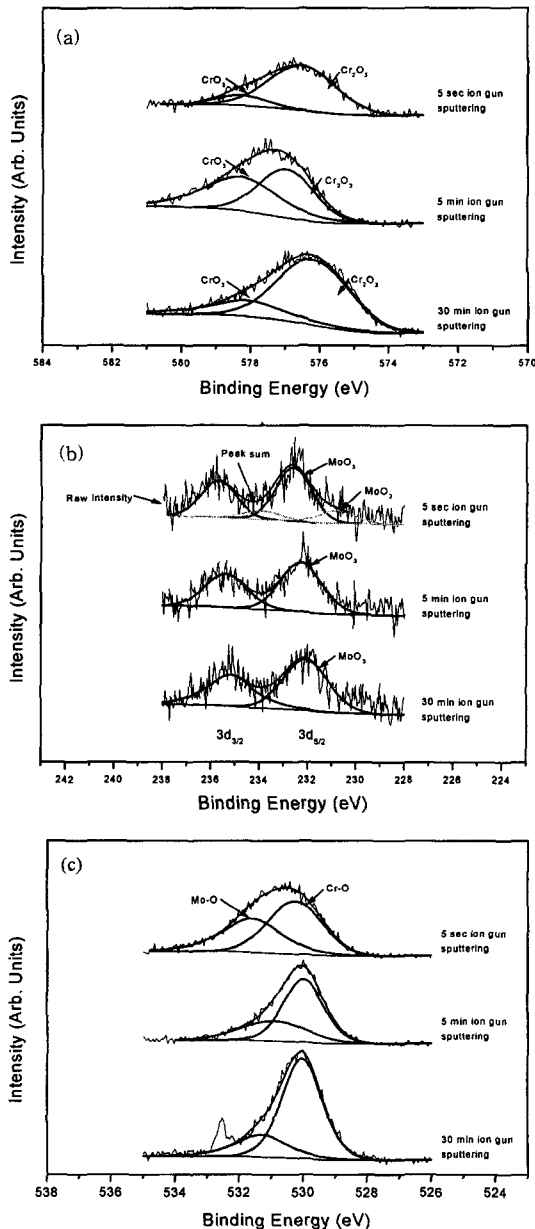


Fig. 13. X-ray photoelectron spectra of the smooth film formed in the worn surface of CMS; (a) Cr 2p_{3/2}, (b) Mo 3d, and (c) O 1s.

형태로 존재함을 알 수 있었다. 5초 아르곤 스퍼터링한 결과에서 MoO₃ 뿐만 아니라 MoO₂의 존재도 발견할 수 있었다. 이는 표면층으로 갈수록 마멸시험시 발생하는 마찰열에 의해 높은 온도를 가지게 되기 때문에 MoO₃보다 높은 온도 범위에서 생성되는[11] MoO₂가 일부 존재하는 것으로 생각된다. Fig. 13의 (c)에서는 O1s 스펙트럼 결과를 볼 수 있다. 아르곤 스퍼터링이 30분까지 진행되는 모든 시간범위에서 Mo-O 결합과 Cr-O 결합이 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 Mo-O 결합을 나타내는 피크와 Cr-O 결합을 나타내는 피크의 면적비로 금속 몰리브덴이 산화되는 정도를 예측할 수 있으므로 Fig. 13(c)의 세 조건을 비교해 볼 때 표면층으로 갈수록 몰리브덴의 산화가 증가됨을 알 수 있었다. 따라서 미끄럼 접촉에 의해 형성되는 얇은 막에는 마찰접촉 중에 화학적 반응(tribo-chemical reaction)이 활발하게 진행되어 조성의 변화가 발생함을 알 수 있다. 변화된 조성을 가진 막은 기존의 산화크롬코팅층보다 저마찰특성에 좋은 영향을 주는 것으로 생각된다.

향후 연구에서는 각 조성에 따른 마멸시험후 마멸면의 변화를 살펴보는 것이 필요하다고 생각되며 상온뿐만 아니라 고온 및 윤활조건에서의 마멸시험에 따른 변화를 조사하여 산화크롬/몰리브덴 플라즈마 용사 코팅의 마찰 마멸특성에 대한 다양한 정보를 얻고자 한다.

4. 결 론

분무건조법을 이용하여 플라즈마 용사코팅용 분말로 적합한 산화크롬/몰리브덴 복합분말을 제조하였다. 산화크롬/몰리브덴 복합분말을 이용한 플라즈마 용사 코팅의 상온 마멸시험 결과는 다음과 같다.

제조된 분말을 이용하여 저마찰 성능을 가진 플라즈마 용사 코팅을 얻을 수 있었다.

상온 마멸시험결과 코팅된 접촉쌍의 경우 산화크롬/몰리브덴 복합 코팅된 시편의 마멸량이 순수 산화크롬 코팅시편에 비해 약간 증가하였고, 마찰계수는 산화크롬만으로 코팅 된 시편보다 낮은 값을 얻었다. 따라서 몰리브덴을 첨가함으로써 코팅의 내마멸성은 약간 저하되나 우수한 마찰저감효과를 보임을 알 수 있었다.

용사코팅된 플레이트와 크롬도금디스크로 시험한 결과 디스크의 마멸량이 산화크롬/몰리브덴 복합 코

팅된 플레이트와 접촉쌍을 이룬 경우가 순수 산화 크롬만으로 코팅된 플레이트와 접촉쌍을 이룬 경우보다 훨씬 낮은 마멸량을 보였다.

산화크롬/몰리브덴 복합 코팅된 시편의 경우 순수 산화크롬만으로 코팅된 시편에 비해 마멸된 표면에 형성되는 얇은 막의 면적이 넓으며 이 막이 우수한 윤활성능을 가지고 있어 미끄럼 접촉시 마찰저감효과를 보이는 것으로 판단된다.

형성된 막은 산화크롬이 Cr_2O_3 와 CrO_3 의 형태로 공존하고 있었고 몰리브덴의 경우에도 금속 몰리브덴이 산화되어 MoO_3 의 형태로 존재하고 있었다.

참고문헌

1. Bratton, R. J. and Lau, S. K., "Zirconia Thermal Barrier Coatings, Advances in ceramics," Vol.3, pp. 226-240, 1981.
2. Ahn, H.-S. and Kwon, O. K., "Wear behavior of plasma-sprayed partially stabilized zirconia on a steel substrate," Wear, Vol.162-164, pp.636-644, 1993.
3. Ahn, H.-S., Kim, J. Y. and Lim, D. S., "Tribological behavior of plasma-sprayed zirconia coatings," Wear, Vol.203-204, pp.77-87, 1997.
4. 안효석, 김장엽, 임대순, "플라즈마 용사 세라믹코팅의 실린더 라이너 적용을 위한 마찰마모특성연구," 한국자동차공학회논문집, 제1권, 2호, pp.89-102, 1993.
5. Bryzik, W. and Kamo, "TACOM/Cummins Adiabatic Engine Program," SAE Paper 830314, 1983.
6. Thermal barrier coatings for reciprocal engines, Newsletter, Surface Architecture, ANAPS-Materials Publication, Vol.2, No.3.
7. Sheppard, L.M., "Reliable ceramics for heat engines," Advanced Materials and Processes, Vol.130, pp.54-66, 1986.
8. Cuetos, J. M., Fernandez, E., Vijande, R., Rincon, A. and Perez, M. C., "Plasma-sprayed coatings treated with lasers : tribological behavior of Cr_2O_3 ," Wear, Vol.169, pp.173-179, 1993.
9. Ahn, H.-S. and Kwon, O. K., "Tribological behaviour of plasma-sprayed chromium oxide coating," Wear, Vol.225-229, pp.814-824, 1999.
10. Komvopoulos, K. and Li, H., "The effect of tribo-film formation and humidity on the friction and wear properties of ceramic materials," J. Tribol., Vol.114, pp.131-140, 1992.
11. Roth, R. S., Dennis, J. R. and McMurdie, H. F., "Phase equilibria diagrams," The American Ceramic Society. Inc, Vol.6, pp.47, 1987.