

Mo₃가 첨가된 Cr₂O₃ 플라즈마 용사코팅의 고온 마찰 마멸 특성

여인웅 · 안효석[†] · 임대순*

한국과학기술연구원 트라이볼로지연구센터

*고려대학교 재료공학과

(2002년 6월 1일 접수; 2002년 6월 21일 승인)

Friction and Wear Properties of Plasma-sprayed Cr₂O₃-MoO₃ Composite Coatings at High Temperature

In-Woong Lyo, Hyo-Sok Ahn[†] and Dae-Soon Lim*

Tribology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received June 1, 2002; Accepted June 21, 2002)

초 록

산화몰리브덴(MoO₃)이 첨가된 산화크롬 용사코팅층을 제조하여 산화몰리브덴의 첨가에 따른 고온(450°C)에서의 플라즈마 용사코팅층에 마찰, 마멸특성을 조사하였다. 마찰, 마멸특성에 대한 실험을 위하여 왕복동 마멸시험장치를 사용하였다. TEM을 이용하여 코팅층의 미세 구조와 각 상들의 조성을 살펴보았다. 분석 결과에 의하면 산화몰리브덴이 입계로 분산되어 있어 코팅층의 경도와 밀도의 증가가 발생하였다. 마멸시험후 마멸면의 물리적 변화와 화학적 조성의 변화를 SEM과 XPS를 통하여 살펴보았다. 산화몰리브덴이 첨가된 코팅층에서 마찰계수의 감소를 관찰할 수 있었다. 산화몰리브덴이 첨가된 코팅의 마멸된 표면에 마찰, 마멸에 유리한 보호막의 형성이 광범위하게 일어남을 알 수 있었다. 이러한 보호막에 몰리브덴이 산화몰리브덴의 형태로 존재하는 것을 XPS 분석을 통하여 알 수 있었다. 보호막에 산화몰리브덴의 존재가 마찰계수를 감소시키는 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Tribological behavior of plasma-sprayed Cr₂O₃-based coatings containing MoO₃ at 450°C was investigated to understand the influence of MoO₃. A reciprocal disc-on-plate type tribo-tester was employed to examine friction and wear behavior of the specimens. The microstructure and phase composition of the coating was characterized with Transmission Electron Microscopy(TEM). The TEM analysis indicated that MoO₃ was dispersed into the grain boundary, resulting in the increase of the hardness and density of the coating. Worn surfaces were investigated by scanning electron microscopy and chemistry of the worn surfaces was analyzed using a X-ray Photoelectron Spectrometer(XPS). The results showed that the friction coefficient of the MoO₃-added coatings was lower than that 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 words : Plasma-sprayed coatings, Cr₂O₃, MoO₃, Friction, Wear

1. 서 론

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⁾ 그 중 실린더 라이너와 피스톤링에 열전도도가 낮고 열팽창계수가 금속과 비슷한 지르코니아를 플라즈마 용사코팅하여 사용하는 연구가 많이 이루어져 왔다.²⁻⁵⁾ 이러한 연구에서 열효율 향상, 연료절약, 출력향상 등이 보고되고 있다.⁶⁻⁸⁾ 그러나 Cr₂O₃(산화크롬)과 같은 다른 세라믹재료에 대한 연구⁹⁻¹²⁾는 미비한 설정이며 산업계에서 요구하는 코팅층의 물성 또한 다양화되고 있어 이에 대한 연구가 필요한 설정이다.

[†]Corresponding author : Hyo-Sok Ahn

E-mail : hsahn@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5653 Fax : +82-2-958-5659

세라믹 재료인 Cr_2O_3 에 MoO_3 (산화몰리브덴)이 첨가된 플라즈마 용사코팅층의 상온에서의 마찰·마멸에 대한 연구가 Ahn *et al.*¹³⁾에 의하여 보고되었다. 그들은 연구에서 MoO_3 의 첨가에 따른 마멸시험시 마찰계수 및 마멸량의 감소와 광범위한 보호막의 생성을 보고하였다. 이에 본 연구에서는 실제로 단열화의 방안으로 실린더 라이너 내벽에 지르코티아 용사코팅을 하였을 경우에 보고된 라이너 내벽에 온도인 450°C에서의⁶⁾ 마찰·마멸특성을 연구하고자 하였다. MoO_3 와 Cr_2O_3 의 혼합분말을 이용하여 실제 엔진의 실린더 라이너를 가공한 시편에 플라즈마 용사코팅을 한 후 450°C에서 마찰·마멸 시험을 수행하였다. 제조된 분말의 입도와 형태를 살펴보기 위해 영상입도분석기와 SEM을 사용하였고 플라즈마 코팅의 미세구조 및 마멸기구를 이해하고자 SEM, TEM과 XPS를 이용하여 코팅층과 표면 및 마멸시험 후 손상된 부위를 조사하였다.

2. 실험방법

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

준비된 각 조성의 분말을 1:1 용량의 볼 밀링 용기에 중류수와 알루미나볼과 함께 혼합하였다. 이때 중류수, 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 돋기 위해 소포제와 분산제를 각각 원료분말의 중량대비 0.02, 0.03 wt%첨가하였다. 이렇게 제조된 슬러리에 분무 건조시 원료 입자간의 결합력 향상을 위하여 PVA를 3 wt% 첨가한 후 12시간동안 볼 밀링 후 분무 건조하여 플라즈마 용사코팅용 분말을 제조하였다.

코팅의 모재로 플레이트(plate)의 경우 일반 디젤엔진의 실린더 라이너 재료로 쓰이는 보론 주철을 사용하였고,

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

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	-	-	-	-	

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

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 뿐려 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 Cr_2O_3 분말과 MoO_3 가 첨가된 Cr_2O_3 분말을 이용하여 코팅두께 300 μm 이상으로 코팅을 실시하였다. 플라즈마 용사코팅의 용사조건을 Table 3에 나타내었다.

용사코팅 된 표면은 매우 거칠어(Ra 4~6 μm) 이는 마멸시험 시 민감한 영향을 미침으로 표면조도의 차이에서 오는 마멸량의 차이를 없애기 위해 샌드페이퍼와 다이아몬드 페이스트를 이용하여 시편의 표면조도를 약 Ra 0.2~0.3 μm 로 조정하였다.

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 의

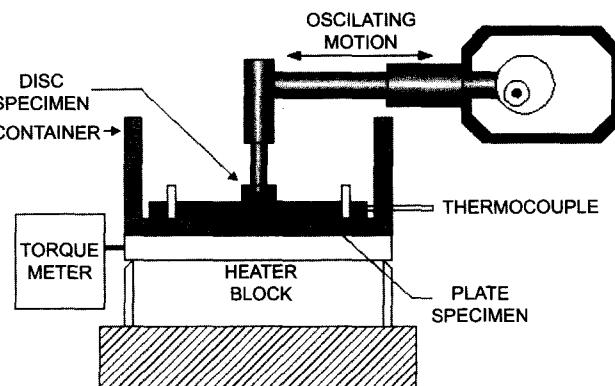


Fig. 1. Schematic diagram of the high frequency friction and wear tester.

해 하중이 전달되며 모터로부터 발생한 회전운동이 캠을 통하여 디스크를 상대운동 시킨다.

실험조건은 450°C에서 하중 80 N, 진동수 20 Hz로 하였고 같은 조성의 플레이트와 디스크를 짹으로 하여 실험하였으며 실험전후의 중량을 미량저울로 측정 비교하여 마멸량을 구하였다.

코팅층의 미세구조를 살펴보기 위해 기공율을 측정하였고 코팅층의 단면을 SEM을 이용하여 살펴보았다. 기공율의 경우 Buhler Omimet II 영상분석기를 이용해 측정하였다.¹⁴⁾

코팅 마멸면의 기계적 특성을 파악하기 위해 미소경도(microhardness)를 측정하였다. 미소경도는 마멸면의 전체적인 구조의 불균질로 인한 측정값의 오차를 줄이고자 하중 0.98 N, 유지시간 10초의 조건으로 연마된 코팅표면에 대하여 20회 실시하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균으로 계산하였다. 실험 기기로는 일본 Shimazu 사의 마이크로비커스(micro vickers) 경도 측정 장치(HMV-2000)를 사용하였다.

MoO₃의 첨가에 따른 미세구조의 변화를 살펴보기 위하여 TEM을 사용하였고, 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 Å/min이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조 및 기계적 특성

플라즈마 용사코팅후 코팅층의 미세구조는 작은 기공율을 가지며 균질한 코팅층을 이루고 있다.¹³⁾ 정확한 기공율을 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 결과에

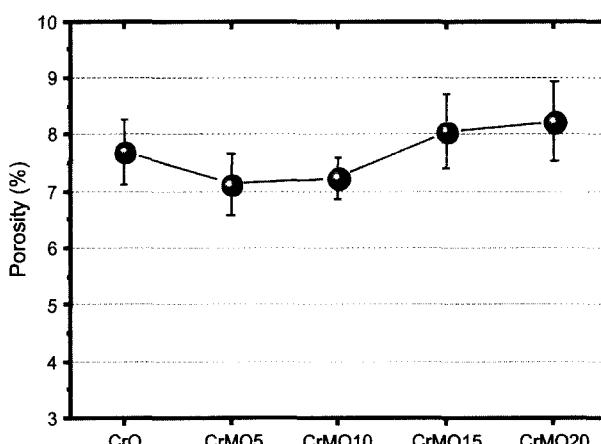


Fig. 2. Porosity values of the plasma spray-coated discs.

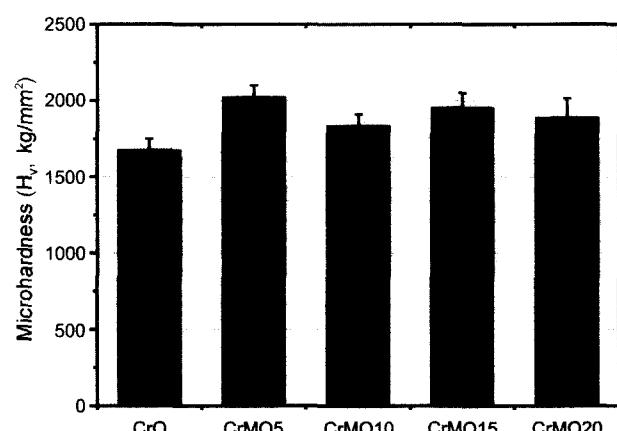


Fig. 3. Vickers microhardness values of plasma spray-coated discs.



Fig. 4. TEM image of the Cr₂O₃-MoO₃ composite coating.

서처럼 모든 조성에서 7~9%의 낮은 기공율을 보이고 있으며 MoO₃가 첨가된 시편들의 경우 MoO₃의 첨가량에 따라 기공율이 약간씩 증가하는 경향성을 관찰할 수 있었다.

조성별 코팅층의 미세경도(microhardness)를 측정한 값을 Fig. 3에 나타내었다. 결과에서 보면 MoO₃를 첨가한 시편은 H_v 1700~2000 정도의 높은 값을 나타내고 있다. 이는 상용 Cr₂O₃, ZrO₃, WC-Co, Cr₃C₂-NiCr등이 H_v 1000~1500의 값을 가지는 것을 감안할 때 본 연구에서 얻은 용사코팅의 경도가 매우 높음을 알 수 있다.

Fig. 4는 TEM을 이용하여 코팅층의 미세조직에 형상과 구조를 살펴본 그림이다.

위의 그림과 같이 grain boundary를 따라 MoO₃가 분산되어있는 모습이 관찰되었다. 이는 grain간의 결합력을 높여주고 코팅층의 밀도를 높여주는 효과를 주는것으로 생각되며¹⁵⁾ 이러한 미세구조로 인하여 미세경도의 증가 및 기공율의 감소가 발생한 것으로 생각된다.

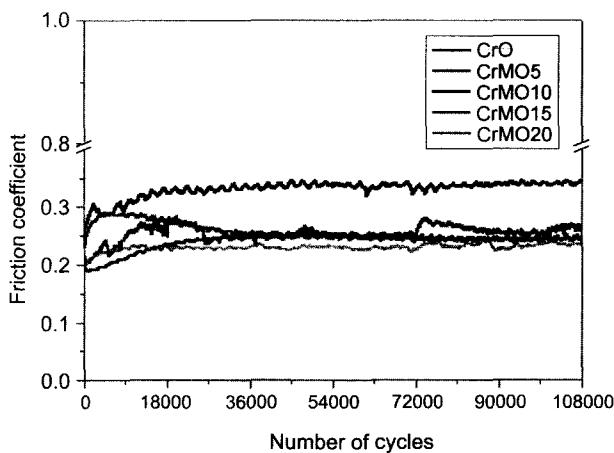


Fig. 5. Coefficient of friction vs. number of cycles for self-mated Cr₂O₃-MoO₃ coatings.

3.2. 고온마멸시험

고온에서의 MoO₃의 첨가에 따른 산화크롬 플라즈마 용사코팅의 마찰특성을 조사하였다.

전체적으로 상온에서의 마찰계수값¹³⁾보다 0.2~0.3 정도 낮은 값을 나타내고 있다. Fig. 5의 고온에서의 마찰계수의 경우 MoO₃가 첨가된 CrMO₅, CrMO₁₀, CrMO₁₅와 CrMO₂₀ 시편들이 MoO₃가 첨가되지 않은 CrO 보다 0.1 이상 낮은 마찰계수값을 나타내고 있었으며 MoO₃가 첨가된 시편들간의 차이는 크게 나타나지 않고 0.25 정도의 낮은 마찰계수 값을 나타내고 있었다.

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.

마멸시험된 디스크 표면의 변화를 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 6는 마멸시험 후 플라즈마 용사코팅된 디스크의 마멸면을 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 6(a)는 상온 시험에서와 같이 연삭마멸 된 흔적을 볼 수 있고 부분적으로 마멸입자의 소성변형에 의한 막이 형성되고 있음을 관찰할 수 있었다. 반면 Fig. 6(b)의 경우에는 마멸표면에 부드러운 얇은 막이 광범위하게 분포되어 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 마멸시험시 형성된 막이 마찰계수를 떨어뜨리며 마멸량을 감소시키는 효과를 나타낸다.^{10,13,16)} 특히 첨가된 MoO₃가 보호막을 생성하는데 도움을 주고 마찰계수를 감소시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.¹¹⁾

3.3. 마멸면의 XPS 분석

마멸시험 후 코팅면에 형성된 막의 물리적 화학적 물성을 살펴보기 위해 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 7은 Cr₂O₃

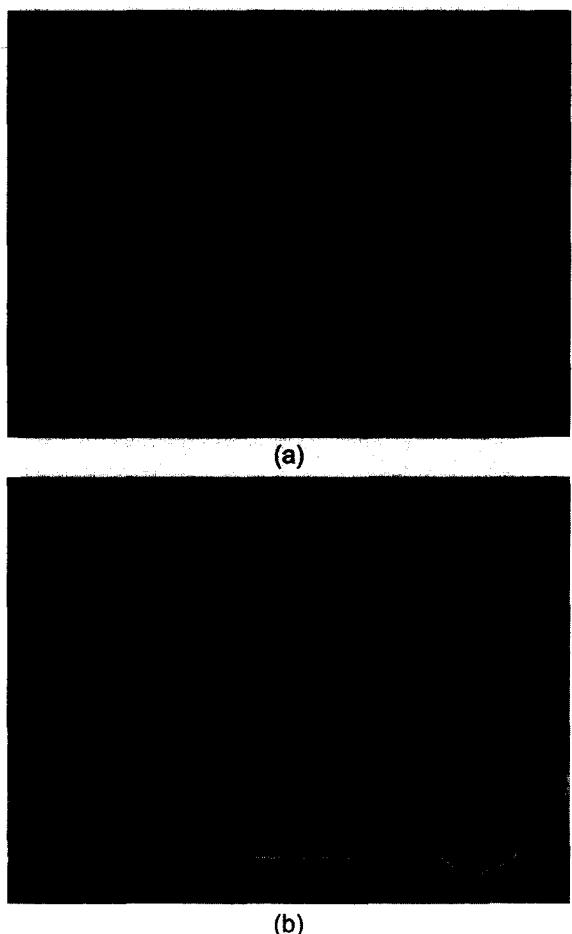


Fig. 6. SEM images of the worn surface of the discs; (a) CrO and (b) CrMO₂₀ from self-mated tests.

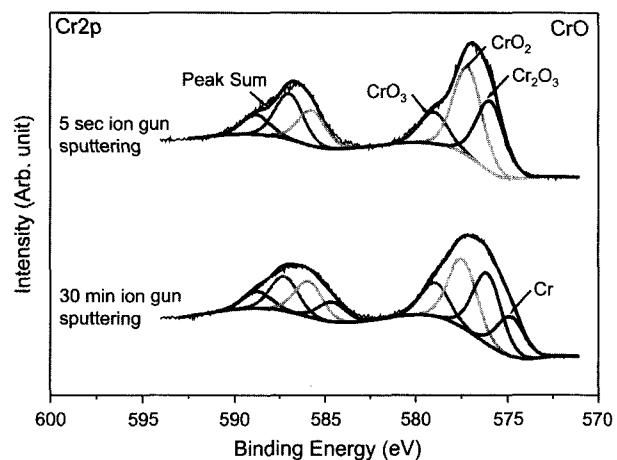


Fig. 7. Cr2p x-ray photoelectron spectra of the worn surface tested of CrO specimen.

로 이루어진 CrO의 마멸시험 후 형성된 막을 XPS로 분석한 결과이다. XPS 분석시 아르곤 스퍼터링을 5초, 30

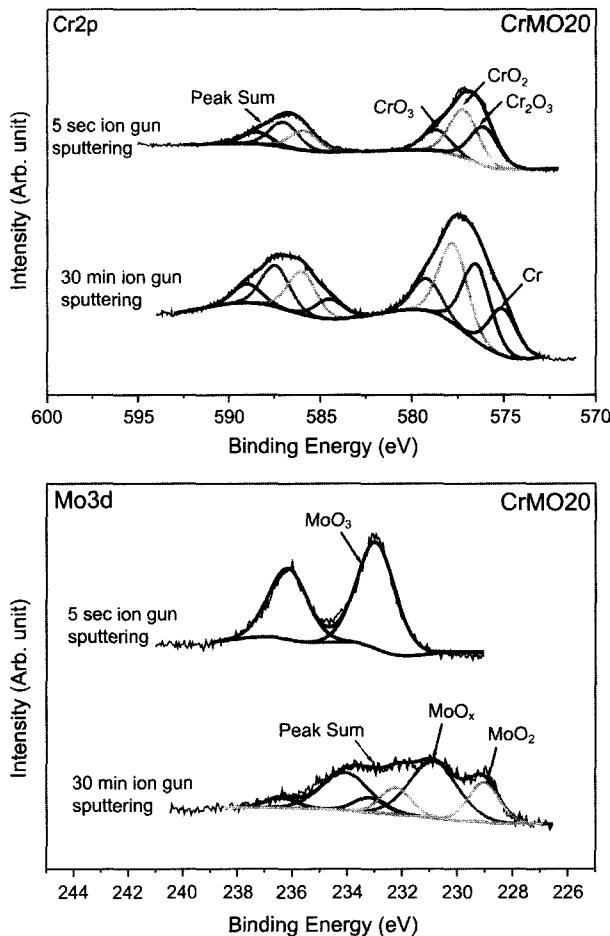


Fig. 8. X-ray photoelectron spectra of the worn surface; (a) Cr2p and (b) Mo3d of CrMO20.

분 실시하여 표면에서부터 깊이에 따른 성분변화를 살펴보았다.

XPS 분석결과에서 Cr 2p 스펙트럼에 결합에너지 576.6 eV인 Cr³⁺ 피크, 577.5 eV인 Cr⁴⁺ 피크와 578.9 eV인 Cr⁶⁺피크가 존재하는 것이 관찰되었다. 이는 각각 CrO₃, CrO₂와 Cr₂O₃를 나타내는 것으로 산화크롬 용사코팅의 마멸시험 시 Cr₂O₃가 CrO₂나 CrO₃로 전이되면서 마멸이나 마찰에 긍정적인 효과를 미치는 것을 알 수 있었다.¹²⁾

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

Fig. 8은 MoO₃가 20 wt% 첨가된 CrMO₂₀ 시편의 마멸시험후 마멸면을 XPS 분석한 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 MoO₃

로 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 스퍼터링 한 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 미치며¹¹⁾ 특히 마멸시험시 직접 접촉이 일어나는 표면부위에 집중된 MoO₃의 경우 MoO₃가 가지는 층상구조에 기인한 마찰저감효과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

MoO₃가 첨가된 Cr₂O₃ 플라즈마 용사코팅의 고온 마멸시험 결과는 다음과 같다.

1. MoO₃가 첨가된 Cr₂O₃ 분말을 이용하여 저마찰 성능을 가진 플라즈마 용사코팅을 얻을 수 있었다.
2. MoO₃의 첨가에 따라 grain boundary에 MoO₃가 석출되어있는 모습이 관찰되었다.
3. 고온 마멸시험결과 코팅된 접촉쌍의 경우 MoO₃가 첨가된 시편의 마찰계수는 산화크롬만으로 코팅 된 시편보다 낮은 값을 얻었다.
4. 마멸면에 있어서 직접 접촉이 일어나는 표면에 MoO₃가 존재하고 표면하부에는 MoO₃의 분해로 인한 MoO_x와 MoO₂가 관찰되었다.
5. MoO₃을 첨가한 시편의 경우 마멸된 표면에 더욱 광범위한 얇은 막이 형성되며 이 막이 하부 표면을 보호하여 마멸량을 감소시키며 우수한 유통성능을 가지고 있어 미끄럼 접촉시 마찰저감효과를 보이는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부가 지원하는 특정연구개발사업 중 점국가연구사업 (기계설비요소기술 개발)의 지원으로 수행하였습니다.

REFERENCES

1. R. J. Bratton and S. K. Lau, "Zirconia Thermal Barrier Coatings," *Advances in ceramics*, 3 226-40 (1981).
2. H-S. Ahn and O. K. Kwon., "Wear Behavior of Plasma-sprayed Partially Stabilized zirconia on a Steel Substrate," *Wear*, 162-164 636-44 (1993).

3. J. Y. Kim, D. S. Lim and H-S. Ahn, "High Temperature Wear of Plasma-sprayed $ZrO_2-Y_2O_3$ Coatings," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [12] 1059-65 (1993).
4. J. Y. Kim and D. S. Lim, "The Effects of the Annealing Temperature and Environments on Room Temperature Wear Behavior of Plasma-sprayed Partially Stabilized Zirconia Coatings," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [10] 1176-80 (1994).
5. H-S. Ahn, J. Y. Kim and D. S. Lim, "Tribological Behavior of Plasma-sprayed Zirconia Coatings," *Wear*, **203-204** 77-87 (1997).
6. W. Bryzik and R. Kamo, "TACOM/Cummins Adiabatic Engine Program," *SAE Tech. Paper* 830314 (1983).
7. Thermal Barrier Coatings for Reciprocal Engines, Newsletter, Surface Architecture, *ANAPS-Materials Publication*, **2** No. 3.
8. L. M. Sheppard, "Reliable Ceramics for Heat Engines," *Advanced Materials and Processes*, **130** 54-66 (1986).
9. J. M. Cuetos, E. Fernandez, R. Vijande, A. Rincon and M. C. Perez, "Plasma-sprayed Coatings Treated with Lasers: Tribological Behavior of Cr_2O_3 ," *Wear*, **169** 173-79 (1993).
10. H-S. Ahn and S. K. Lee, "Sliding Wear of Plasma-sprayed Chromium Oxide-silica Coating," *Proceedings of 1st World Tribology Congress*, 115 (1997).
11. H-S. Ahn, I. W. Lyo and D. S. Lim, "Influence of Molybdenum Composition in Chromium Oxide-based Coatings on Their Tribological Behavior," *Surface and Coatings Technology*, **133-134** 351-36 (2000).
12. H-S. Ahn and O. K. Kwon, "Tribological Behaviour of Plasma-sprayed Chromium Oxide Coating," *Wear*, **225-229** 814824 (1999).
13. I. W. Lyo, H-S. Ahn and D. S. Lim, "Friction and Wear Properties of Plasma-sprayed $Cr_2O_3-MoO_3$ Composite Coatings at Room Temperature," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 79-85 (2002).
14. I. W. Lyo and H-S. Ahn, "Study on The Spraying Parameters of a Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coating," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [4] 444-50 (1999).
15. A. A. Ibrahim and G. A. El-Shobaky, "Solid-solid Interactions in The $MoO_3-Al_2O_3$ System," *Thermochim. Acta*, **147** 175-88 (1989).
16. K. Komvopoulos and H. Li, "The Effect of Tribofilm Formation and Humidity on the Friction and Wear Properties of Ceramic Materials," *J. Tribol.*, **114** 131-40 (1992).