

Al₂O₃와 TiO₂를 플라즈마 용사한 코팅재의 마모 특성

김성익[†] · 김희곤 · 김귀식

제주대학교 기계공학과

Wear Characteristics of Al₂O₃ and TiO₂ Coating Materials by Plasma Spray

S. I. Kim[†], H. G. Kim and G. S. Kim

Department of Mechanical Engineering Cheju National University

Abstract – This paper is to investigate the wear behaviors of two type ceramics, Al₂O₃ and TiO₂, by coated plasma thermal spray method under the lubricative environment. The lubricative environments are grease fluids, a general hydraulic fluids, and bearing fluids. The wear testing machine used a pin on disk type. Wear characteristics, which were friction force, friction coefficient and the specific wear rate, according to the lubricative environments were obtained at the four kinds of load and sliding velocity is 0.2 m/sec. After the wear experiments, the wear surfaces of the each test specimen were observed by a scanning electronic microscope.

Key words – plasma spray, coating, Al₂O₃, TiO₂, SM45C, friction, wear, ceramic, SEM, abrasive, adhesion, splats.

1. 서 론

윤활시스템에서의 마모는 상대적인 운동을 하는 두 물체 사이에서 표면상태(surface topography), 접촉조건 및 분위기 등의 제요소들에 의해 발생된다. 윤활조건인 특성에 따라서 미끄럼접촉(sliding contact)에서는 mild wear, severe wear로 구분된다. mild wear 영역에서는 낮은 마모율, smooth surface 및 산화물로 구성되어 있는 마모입자들이 생성되는 반면, severe wear 영역에서는 높은 마모율, coarse 혹은 disturb된 표면의 형성 및 금속 마모 입자들이 존재한다[1]. Mild wear와 severe wear의 마모 생성 기구의 차이는 접촉상대속도, 하중 및 표면조도 등의 정도에 기인된다. Mild wear역에서 severe wear 영역으로 전위될 때의 가혹한 조건에서 생성되는 마모현상을 scuffing wear라하며, 이는 접촉면에서의 표면돌기(asperities)의 직접접촉에 의한 cold welding 현상(adhesive wear)의 유발에 의한 윤활 피막의 파괴와 동시에 기인된 localized damage[2], 즉

local welds의 특성을 지닌 surface failure 형태로 정의된다[3].

플라즈마 코팅의 마멸특성은 코팅의 미세조직의 형상에 많은 영향을 받고 있다. 플라즈마 코팅의 특성상 모재와 코팅간의 접착강도보다 스플레이트(splats)간의 부착성에 대한 연구 평가가 진행되고 있다. 따라서 용사조건에 따라 코팅의 미세적 구조인인 스플레이트의 형상은 변화하며, 이에 따른 기계적인 특성에 대하여 연구되고 있다. 스플레이트의 형상이 스플레이트간의 접착력과 기공률의 관계를 가지고 있으며, 내마멸성에 영향을 준다. 이것은 플라즈마 용사 시 용융된 입자들은 상온 또는 강제 냉각으로 인한 수축과 응고로 인해 코팅 내부에 압축 잔류응력이 존재한다. 이러한 잔류응력은 박리의 원인이며 코팅두께의 제한 요소로서 중요한 코팅의 특성이다.

본 연구에서는 플라즈마용사 세라믹 코팅재의 마모에 미치는 역학적인자, 윤활환경인자, 재료인자 상호연관관계를 규명하고자 한다. 내마모성 세라믹 재료인 TiO₂와 Al₂O₃를 기계구조용 탄소강 S45C를 기재로 하여 실험하였다. 그리이스, 베어링유, 유압작동유의 환경

[†]주저자 · 책임저자 : ksi6043@hanmail.net

에서 부하하중에 따른 마찰력, 마찰계수 및 비마모율을 관찰하였다. 각 실험 후의 마모면을 SEM에 의한 미세관찰 하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 시험편

시험편은 회전시험편과 고정시험편으로 구성되어 있으며 이들 시험편의 형상과 치수를 Fig. 1에 나타내었다. 회전시험편의 기재는 S45C를 사용했고, 고정시험편의 기재는 SUJ II를 사용하였다. 그들의 화학적성분 및 기계적성질을 Table 1에 나타내었다. 그리고 전처리로 기재(S45C) 표면에 블라스팅 처리를 하였다. Fig. 2는 기재 표면에 플라즈마 용사 코팅한 알루미나와 티

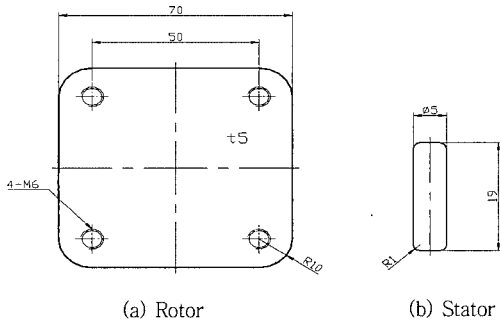


Fig. 1. Shapes and dimensions of test specimens. (unit : mm).

Table 1. The chemical composition and mechanical properties of test specimens
(a) Chemical composition. (wt %)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
Rotor (S45C)	0.464~0.470	0.246~0.251	0.770~0.774	0.0154~0.0162	0.00693~0.00835	0.02	0.13	0.01
Stator SUJ II	0.95~1.10	0.15~0.35	0.5	0.25	-	0.25	1.30~1.60	0.25

(b) Mechanical properties

	Yield strength (MPa)	Stress (MPa)	Strain (%)	Poisson's ratio	Specific gravity (g/cm ³)	Young's modulus (GPa)
Rotor (S45C)	390	670	25	-	-	-
Stator (SUJ II)	-	1568~1960	-	0.3	7.77	208

Table 2. Blasting conditions

Material composition	Powder size (μm)	Air pressure (kg/cm ²)	Distance (mm)
White alumina	15~53	5.5	50~100

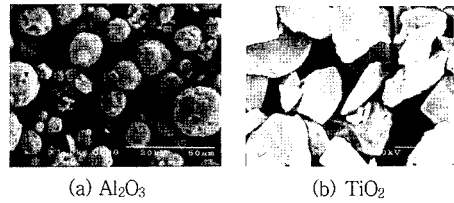


Fig. 2. SEM photographs of Al₂O₃ and TiO₂ powders.

타니아의 분말을 SEM사진으로 나타내었다.

2-2. 시험기

본 실험에 사용된 시험기는 pin on disk형 마모시험기이다. 본 시험에 사용한 모터는 교류 저속 동기 모터로서 정회전, 급가속, 급감속 시에도 회전수의 변화가 발생하지 않는다. 부하가 변화여도 slip 현상이 없이 정속도 운전이 가능하다.

2-3. 실험 방법

마찰형태는 고정시험편(stator)인 핀(pin)에 접촉한 회전시험편(rotor)을 회전시키면서 소정의 하중을 가하는 면접촉 미끄럼 마찰형식인 pin on disk형으로 상온 상압하에서 실험을 실시하였다. 매 실험마다 윤활유를 교환하고 적정 윤활이 되도록 보충했다. 각각의 시험편의 경도 값을 Table 5에 나타내었다. 각 윤활유의 특성을 Table 6에 나타내었다.

실험 전후의 시험편의 무게 차로 마모량을 측정하였

Table 3. Plasma spraying conditions

Powder	Condition	Type 9MP powder feed unit		Plasma gas (psi)		DC (A)	DC (V)	Spray distance (mm)
		Flow rate (ft ³ /h)	Feed rate (g/min)	Ar	H ₂			
TiO ₂		13.5	53	80	15	500	65~70	75~100
Al ₂ O ₃		13.5	50	50	50	500	74~80	51~102
Ni-4.5 wt%Al		13.5	68	80	15	500	65~70	100~175

Table 4. Chemical compositions of TiO₂ and Al₂O₃ ceramic powder (wt%)

TiO ₂	Composition	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO
		Bal	0.4	0.2	0.12	0.05
Al ₂ O ₃	Composition	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	-	-
		1.0	2.5	2.0	-	-

Table 5. Powder composition and physical properties

Powder	Condition	Typical composition	Typical size range (μm)	Melting point
TiO ₂		Titanium dioxide 99% minimum	8~88	1920°C
Al ₂ O ₃		Aluminum dioxide 99% minimum	-45+11 (-325 mesh + 11 μm)	2010°C
Ni-4.5 wt%Al		Aluminum 4.5% Nickel balance	45~90	660°C

Table 6. Microhardness of specimens

Substrate		Bond coating	TiO ₂ coating	Al ₂ O ₃ coating
S45C	SUJ II			
260	788	261	768	1136

Table 7. Physical qualities of lubrication

Kinds of lubrication	Grease	Bearing fluids	A general hydraulic fluids
Density (@15/4°C)	-	0.872	0.873
Kinematic @40°C	-	150	37
Viscosity @100°C	-	15.37	7.0
Viscosity index	-	104	150
Flash point (Open type °C)	-	276	175
Pour point (°C)	-	-12.5	-42
Thickener	Li-Ca	-	-
Worked Penetration (@25°C)	265~295	-	-
Dropping point (°C)	180	-	-
Range of using temperature (°C)	-21/+130	-	-

다. 그리고 비마모율(Specific wear rate, WS)은 다음과 같은 식에 의해 계산되었다.

$$WS = W / (L \cdot S) \text{ (g/Nm)}$$

3. 결과 및 고찰

3-1. SM45C의 마모 특성

Fig. 3은 미끄럼 속도가 0.1 m/s이며 100 N의 수직

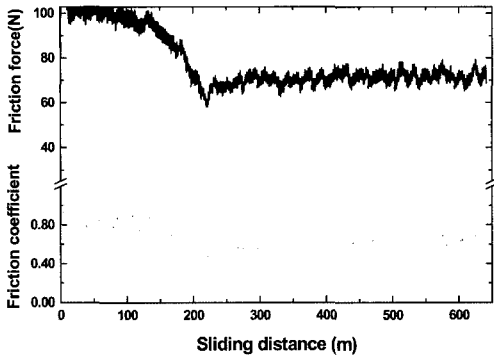


Fig. 3. The friction coefficient of carbon steel S45C (air, V=0.1 m/s, NL=100 N).

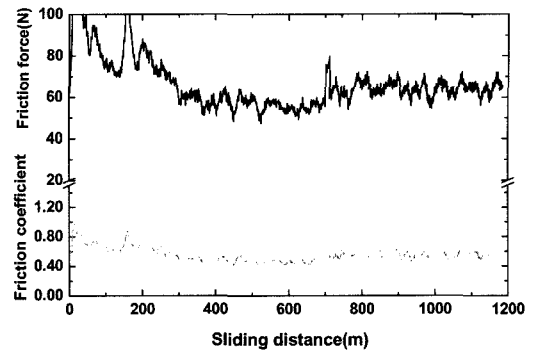


Fig. 5. The friction coefficient of SM45C (air, V=0.2 m/s, NL=100 N).

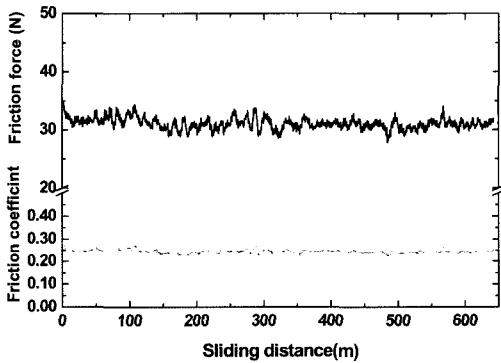


Fig. 4. The friction coefficient of carbon steel S45C (lubrication, V=0.1 m/s, NL=100 N).

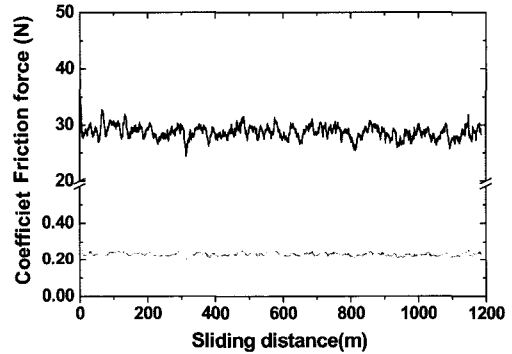


Fig. 6. The friction coefficient of carbon steel SM45C (lubrication(V=0.2 m/s, NL=100 N).

하중을 가하여 실험했다. 그림을 보면 미끄럼 거리가 220 m가 될 때까지 0.9의 높은 마찰계수를 보이다가 0.5 정도로 하강하였고 0.6 정도의 값으로 정상 마모를 보이고 있다. 이것은 공기 중에서의 마찰 마모 실험을 행할 때 초기의 마모 현상을 보여주고 있다. 경도가 높은 고정시험편이 상대적으로 약한 경도 값을 가진 회전시험편을 수직 하중 100 N으로 밀면서 생긴 마모 분말을 퇴적시키다가 어느 시점에서 탈락되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 V=0.1 m/s에서 작용하중 100 N으로 윤활 환경에서 실험한 내용을 그래프로 나타낸 것이다. 윤활 상태에서의 마찰 마모 실험에서는 공기 중에서의와 같은 천이점이 거의 없다. 미끄럼 속도가 증가하면 할수록 수직 하중, 마찰력, 마찰계수를 나타내는 곡선이 약간의 진폭으로 움직여진다는 것 뿐이다.

Fig. 5는 공기 중에서의 SM45C인 시험편을 미끄럼 속도 0.2 m/s로 실험한 것을 나타냈다. 마찰계수는 약

0.6 정도였다. Fig. 6은 윤활 중에서 실험한 것으로 마찰계수가 0.25로 거의 일정 하여서 Holm의 법칙 즉, 마찰력은 미끄럼속도에 관계가 없다는 것에 일치하고 있다.

SM45C와 100 N, 대기 중에서 미끄럼 속도 0.1 m/s, 0.2 m/s, 0.3 m/s로 시험했을 때의 마찰계수의 변화만을 Fig. 7에 나타냈다. 초기마모 쪽의 변화를 보기 위하여 미끄럼마찰 거리를 650 m까지 만을 보였다. 그림에서 보면 천이점을 보여주고 있는데 0.1 m/s에서 보면 천이점이 160 m, 440 m 및 590 m 정도로 세 번에 걸쳐서 이루어지고 있다. 천이점은 마찰계수가 급격히 상승했다가 다시 감소하는 현상이 반복되는 것으로 SM45C의 경우는 고정 핀의 심한 연삭이 발생하여 마모 분말이 커지고 있고 또 소음도 크게되었다. 미끄럼 속도가 빨라질수록 천이점이 길어지는 것은 미끄럼 속도의 인자에 의한 것이라고 생각된다.

한편 윤활 도중에 SM45C를 시험한 것은 Fig. 8에

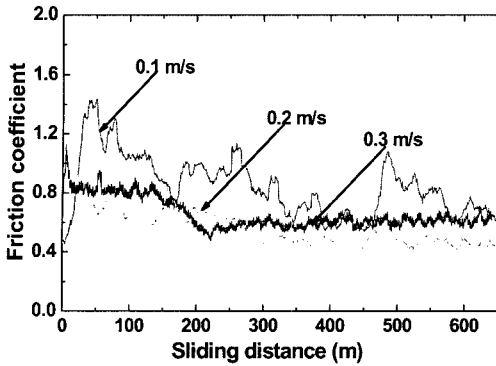


Fig. 7. Friction coefficient vs. sliding distance (air, SM45C, NL=110 N).

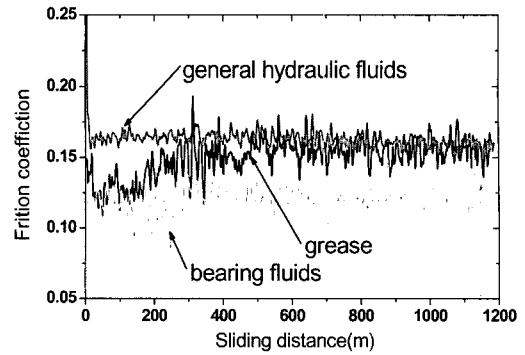


Fig. 9. The friction coefficient of TiO_2 coating material (Load = 300 N).

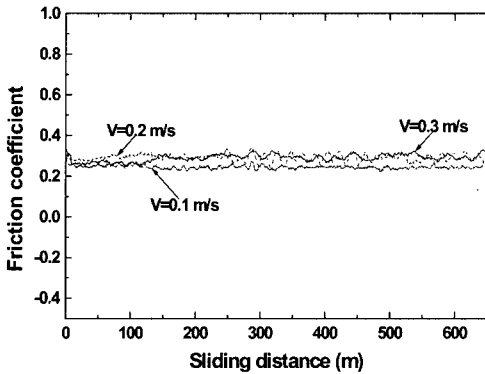


Fig. 8. Friction coefficient vs sliding distance (lubrication, SM45C, NL=110 N).

나타냈으며 그래프의 값이 0.3 정도로 거의 같으며 초기마모의 경향도 보여주지 않고 있다. 이것은 제3의 물질이 접촉 상대면의 직접 접촉을 막아주고 있음을 설명해 주고 있다.

3-1. TiO_2 코팅재의 마모특성

Fig. 9에서 부하하중을 300 N으로 하여 실험하였다. 그리이스를 실험한 그래프를 보면 마모입자들에 의해 TiO_2 에는 연삭마모가 심하게 일어났음을 알 수 있다. 유압작동유 환경에서의 마모거동은 각 부하하중의 초기마모가 역시 작용되어 TiO_2 가 탈락되었다. 정상마모 부근 동안 마모분말이 생성되어 육성이 되고 이탈되는 과정이 더욱 자연스럽게 됐음을 알 수 있다. 베어링유의 환경에서의 마모거동은 마모방지 성능과 극압성이 있는 베어링유 윤활 중에 소성변형이 진행되고 있음을 알 수 있었다. 베어링유 윤활 과정에서 마모입자들이 계속하여 생성, 응집, 탈락되는 현상이 더욱 가속화되었다.

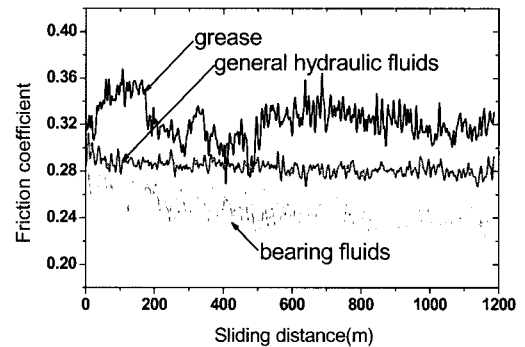


Fig. 10. The friction coefficient of Al_2O_3 coating material (load=300 N).

3-2. Al_2O_3 코팅재의 마모특성

Al_2O_3 를 코팅한 시험편의 실험한 것을 Fig. 10에 나타냈다. 그리이스 환경중에 마모거동은 미끄러거리가 약 100 m 부근에서 고정시험편의 Al_2O_3 가 탈락되는 현상이 있었다. 경도가 높은 회전시험편의 Al_2O_3 에 의해 빠르게 탈락되고 있음을 알 수 있다.

유압작동유 환경에서 마모거동을 보면 안정된 상대 운동이 계속되고 있다. 이러한 현상은 접촉하고 있는 고정시험편과 회전시험편 사이에서 제 3의 접촉 물인 마모분말들이 끊임없이 응착과 박리가 빠른 속도로 진행되고 있음이 관찰되었다. 베어링유의 윤활환경에서의 마모거동은 점성계수가 가장 낮은 관계로 가장 낮은 마찰계수 값이 나타났고, 다음은 유압작동유, 그리이스 윤활환경 순서로 마찰계수가 커졌다.

3-3. 세라믹 코팅재 마모의 부하하중 의존성

Fig. 11에서 그리이스 윤활유 중의 마찰계수가 조금 높은 것은 비교적 낮은 온도에서의 점도의 변화가 거

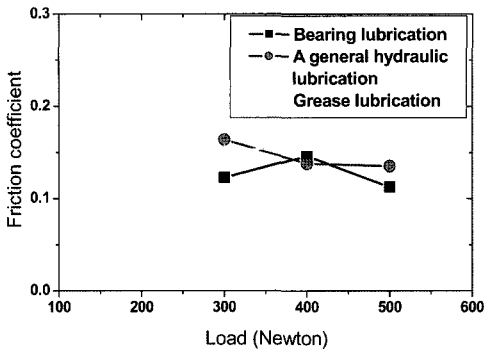


Fig. 11. Friction coefficient under lubricative environments (TiO₂ coating material).

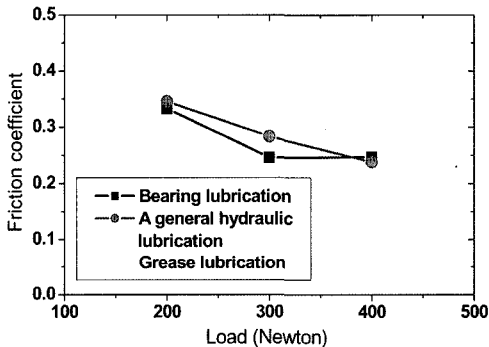


Fig. 12. Friction coefficient under lubricative environments (Al₂O₃ coating material).

의 없었다. 그러나 TiO₂의 마모시험 중의 가혹한 온도의 변화가 있으므로 윤활환경을 유지할 수 없었기 때문이라고 사료된다. 따라서 마모가 진행될 때의 마찰력도 큰 변화를 일으키고 있음이 육안으로 확인이 되었다.

Fig. 12에서 그리이스의 마찰계수가 가장 높고 다음으로 유압작동유이며 베어링유가 가장 낮은 마찰계수를 보이고 있다. 마찰계수의 값이 200 N일 때 0.33~0.39였으나 400 N에서는 0.24~0.28로 하중이 증가할수록 마찰계수는 감소하였다.

3-4. 세라믹 코팅재 마모의 윤활환경 의존성

Fig. 13은 TiO₂를 코팅한 회전 시험편을 300 N에서 각각 윤활환경에서의 마찰계수만을 비교 검토한 것이다. 공기 중에서 마찰계수의 값이 0.54인 것은, 높은 경도의 TiO₂가 상대 마모면과의 사이에 생긴 마모 입자(Split)들이 서로 영킨 것 때문이다. 그래서 서로 뒤영킨 스플릿들이 또 다른 스플릿과 밀어붙이는 힘

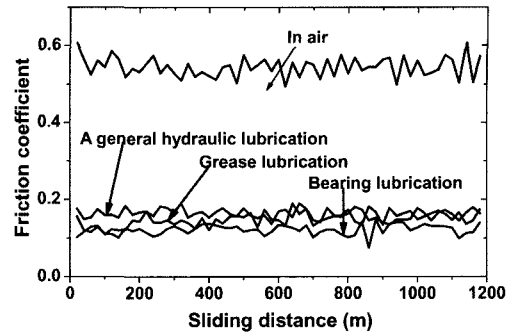


Fig. 13. The friction coefficients of TiO₂ coating material (L : 300 N, V=0.2 m/sec).

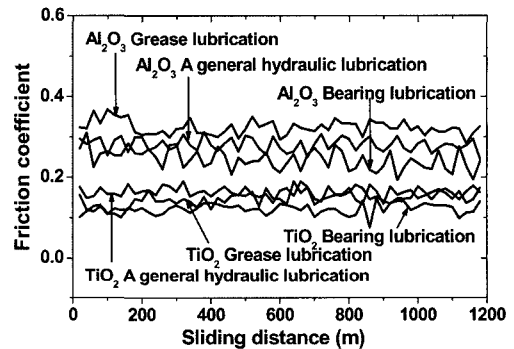


Fig. 14. The friction coefficients of TiO₂ and Al₂O₃ coating material (L : 300 N, V=0.2 m/sec).

(전단력) 때문에 마찰계수가 높게 나타난 것이라고 사료된다.

Fig. 14는 부하하중 300 N, 서로 다른 윤활환경에서 세라믹 TiO₂와 Al₂O₃를 플라즈마용사 코팅한 시험편을 마모 실험한 것 중 마찰계수만을 비교 검토한 것이다. TiO₂의 마찰계수보다 Al₂O₃의 마찰계수가 높은 것은 마모실험이 진행되는 동안 탈락이 일어나는 시간이 길어지며, 스플릿이 뜯겨 나가듯이 발생하는 취성파괴가 일어남을 볼 수 있다.

3-5. 윤활환경 하에서 비마모율의 변화

Fig. 15에서 (a)는 회전시험편의 비마모율 변화를 말하며, (b)는 고정시험편의 비마모율 변화를 나타낸 것이다. Fig. 15(a) 회전시험편을 보면 베어링유의 윤활환경 속에서 부하하중이 300 N일 때 3.0×10^{-8} 이고, 400 N일 때 6.8×10^{-8} 이며, 그리고 500 N일 때는 8.2×10^{-8} 이다. 따라서 그리이스 윤활환경에서 회전시험편의 비마모율이 베어링유 윤활환경보다 훨씬 작다는 것

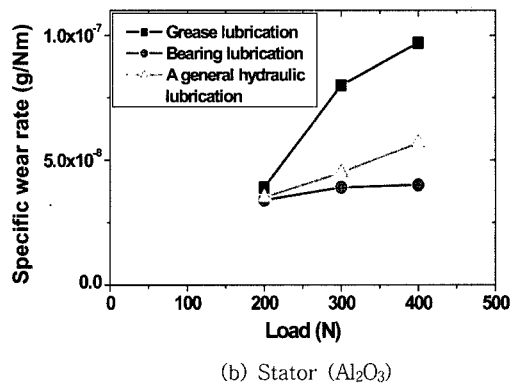
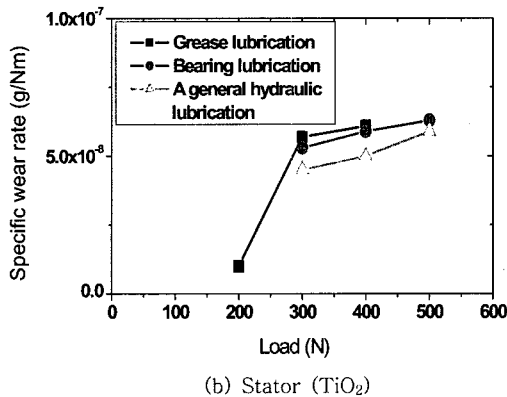
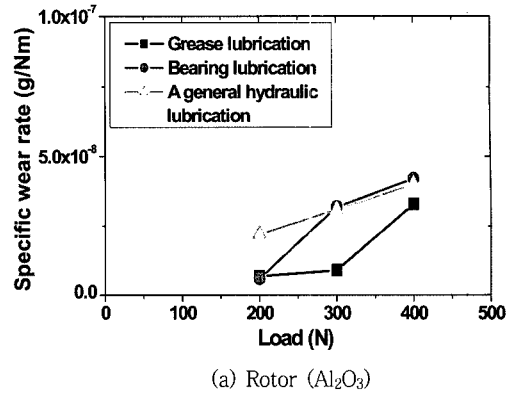
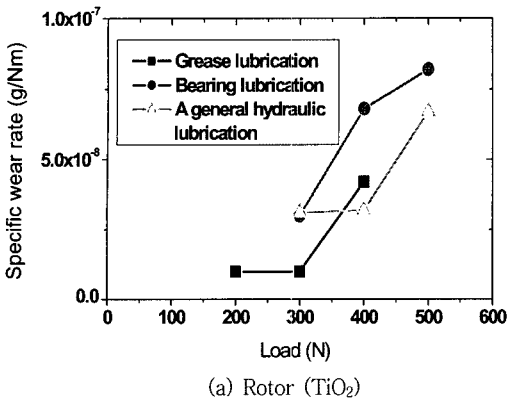


Fig. 15. Relationship of specific wear rate TiO₂ coating material.

Fig. 16. Relationship of specific wear rate Al₂O₃ coating material.

을 알 수 있다. 이것은 회전시험편인 Al₂O₃와 비교할 때, 비슷한 현상을 보여 주고 있다.

Fig. 15(b)는 고정시험편의 비마모율의 변화를 나타낸 것이다. 부하하중 200 N에서 300 N으로 전이될 때 비마모율이 변화되는 폭이 급증했으나, 300 N에서 400 N까지는 베어링유와 유압작동유의 윤활과 같이 비마모량이 직선상태로 변화되었다.

다음은 Al₂O₃ 코팅재에서 미끄럼거리에 따른 비마모율의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 16의 (a)에서 Al₂O₃를 코팅한 회전시험편의 비마모율을 보면 경도가 매우 높은 회전시험편인 Al₂O₃가 그리이스 윤활환경일 때 고정시험편과 접촉하는 과정에서 세라믹을 코팅한 회전시험편이 취성파괴의 전형을 보여주고 있다. Fig. 16의 (b)는 고정시험편의 비마모율을 나타낸 것이다. 고정시험편이 소성변형을 일으키면서 그리이스 윤활에서 높은 마모량을 나타내고 있다. 그리이스 윤활유의 저하중, 저 유동성의 윤활환경이 고정시험편이 세라믹인

Al₂O₃를 코팅한 회전시험편과의 접촉에서 볼 수 있는 현상이고, 가혹한 실험조건을 통해서 볼 수 있는 마모 현상이다.

3-6. SEM 관찰에 의한 마모면의 미시적 관찰

TiO₂를 Fig. 17는 유압작동유의 윤활환경 속에서의 SEM사진이다. (a)와 (b)를 보면 유압작동유의 윤활로 인하여 소성변형이 정도가 그리이스의 윤활보다는 적게 나타났다. Fig. 18은 베어링유의 윤활환경을 나타냈다. (a)와 (b)에서 마모형태가 가장 작은 형태로 응착이 되었음을 볼 수 있다. 즉, 마일드(mild)한 응착마모가 진행되었음을 알 수 있다.

Fig. 19는 Al₂O₃를 코팅한 회전시험편에 그리이스 윤활환경 나타낸 마모면의 SEM 사진이다. 세라믹의 표면균열의 전파는 입계를 따라서 전파하며 서로간의 불안정한 파괴에 의한 취성파괴로서 마모입자가 나타난다고 생각이 된다. Fig. 20은 베어링유의 윤활환경

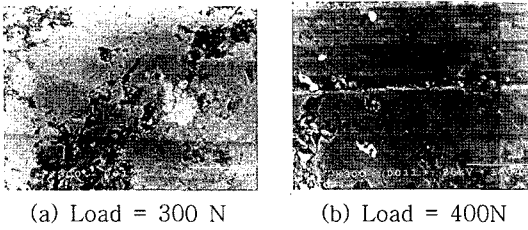


Fig. 17. SEM photograph of wear surface of TiO₂ coating material under general hydraulic fluids lubrication.

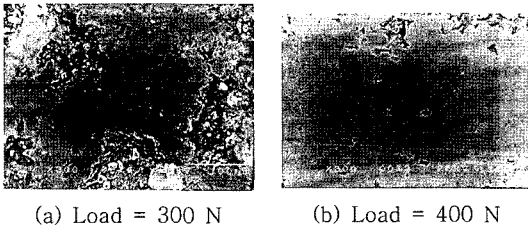


Fig. 18. SEM photograph of wear surface of TiO₂ coating material under bearing fluids lubrication.

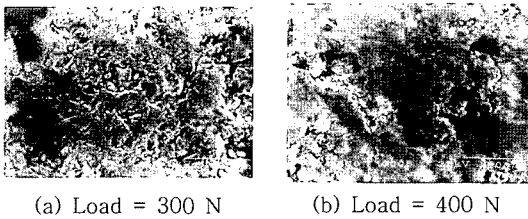


Fig. 19. SEM photograph of wear surface of Al₂O₃ coating material under grease lubrication.

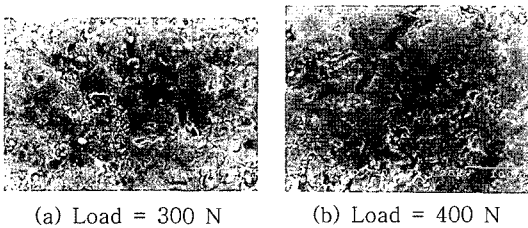


Fig. 20. SEM photograph of wear surface of Al₂O₃ coating material under bearing fluids lubrication.

을 나타냈다. (a)와 (b)의 그림에서 알루미늄의 마모량이 베어링유에서는 최소가 되었음을 알 수 있다. 마일드(Mild wear)한 연삭마모로 진행되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 플라즈마 용사에 의한 세라믹 TiO₂와 Al₂O₃ 코팅재의 각종 윤활 환경 중의 마모특성을 조사하였다. 그리이스, 유압작동유, 베어링유 3종류의 윤활 환경에서 마모실험을 하였다. 마모시험기는 pin on disk 형으로, 미끄럼속도 0.2 m/sec에서 부하하중 200 N, 300 N, 400 N, 그리고 500 N에서의 마찰력, 마찰계수, 비마모율을 조사하여, 윤활환경과 부하하중의 변화에 따른 마모특성과, 마모면의 정밀 관찰에 의한 마모기구를 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 마찰력은 미끄럼속도에 관계가 없다는 것에 일치하고 있다. 마찰력의 변화가 마찰계수에 끼치는 영향을 보면 마찰계수의 변화도 미끄럼 속도에 무관하다는 것을 알 수 있었다.

2. 윤활환경과 부하하중의 변화에 따라 마찰계수의 차이는 있으나, TiO₂ 코팅재의 마찰계수는 0.11~0.16 범위이고, Al₂O₃ 코팅재는 0.24~0.39 범위로 코팅 종류에 따른 마찰계수는 경도가 큰 Al₂O₃가 TiO₂보다 크다.

3. 3 종류의 윤활환경에서 Al₂O₃의 부하하중에 따른 마찰계수는, 저하중에서 마찰계수가 크고 고하중에서 작다. 그리고 윤활환경에 따른 마찰계수는, 그리이스가 가장 크고 베어링유와 유압작동유는 유사하다. 또 TiO₂의 코팅재의 마모면은 응착마모이고, Al₂O₃의 마모면은 연삭마모이다.

4. 부하하중과 비마모율의 관계에서 TiO₂는 하중이 크면 비마모율이 크게 증가하나, Al₂O₃는 그 증가가 크지 않다. 그리고 3종류의 윤활유 중에서의 비마모율은 그리이스에서 가장 적다.

참고 문헌

1. 최용수, "윤활시스템에서 마모메카니즘에 미치는 물리화학적 영향에 관한 연구," 고려대학교 박사학위논문, 1987.
2. J. F Archard and W. Hirst., A 236, pp.397-410, Proc. Roy. Soc. London, 1956.
3. Research Group on Wear of Engineering Material, "Friction Wear and Lubrication Terms and Definition Organization for Economic Cooperation and Development," 1968.
4. 吳孟鐘, TiO₂ 세라믹 용사 코팅재의 강도 및 마멸특성, 제주대학교 일반대학원, 1998.