특 집 : 용사 코팅 기술

저마찰/내마모 고상윤활 코팅

한창민 · 김형준 · 황순영 · 이창희

Solid Lubricant Coating for Improved Low Friction and Wear-resistance

Changmin Han, Hyungjun Kim, Soonyung Hwang and Changhee Lee

1. 서 론

모든 기계들은 수 많은 부품으로 이루어져 있고, 필연적으로 상대적인 운동에 의해 마찰/마모현상이 발생하여 기계의 손상은 물론 파괴까지도 초래할 수 있다. 마찰/마모에 의한 경제적 손실액에 대해 1980년대 미국의 조사자료에 의하면 연간 총 2,250억불로 추정하고 있다. 그러므로 모든 기계부품 등에서 마찰의 획기적인 감소는 막대한 경제적 이익을 가져 올 것이다.

마모는 제품의 수명을 줄이고, 마찰은 에너지의 손실을 야기 시킨다. 따라서 재료의 손상과 에너지 소모가 심할수록, 윤활과 그에 따른 저마찰 실현을 통한 마모저항성의 증가가 제품의 수명향상은 물론 에너지 손실의 감소를 가져올 수 있다.

일반적으로 마찰과 마모를 줄이는 가장 효율적인 방법은 윤활막(lubricating film)에 의한 두 개의 서로 미끄러지는 면을 오일, 그리스, 가스 또는 고상윤활막으로 분리시키는 것이며, 이를 크게 3가지로 분류해 보면 solid films(solid lubricant), fluid films (liquid lubricant), thin films 으로 나눌 수 있다.

일반적으로 유체막(fluid film)에 의한 윤활이 가장 선호되고 있는 형태이다. 이는 상온의 작동 환경에서 오일에 의하여 충분히 두터운 막을 형성시킬 수 있으며 이로 인해 두 상대재를 완전히 분리 할 수 있다. 그럼으로써 마찰을 최소화 할 수 있고, 기계적인 접촉도 일어나지 않으므로 마모도 발생하지 않는다. 이것은 미끄러짐 속도(sliding velocity)나 하중(load) 그리고 유체의 점도(fluid viscosity)에 의존하지만 아주 낮은 마찰계수(0.003 or less)를 나타낸다[1].

그러나 급속한 산업 발달과 신기술의 개발로 항공기나 전력산업 그리고 자동차산업 등 여러분야에서 점점 극심한 사용환경이 요구되는 상황에서 액체 윤활제의 의한 마찰/마모 제어는 우선 적용가능한 한계 온도범위가 좁다는 문제와 사용분위기의 제한성이 크다는 점, 오염 유발의 위험성이 높다는 점, 지속적인 윤활제 공급을 위한 시스템이 요구되는 점 외에도 윤활제의 변질을 막기 위한 냉각 계동의 설비가 요구 된다는 점에서 좋지않다.

따라서 현재 사용되고 있는 오일류의 액체 윤활에 의한 기계부품의 마찰/마모 손상을 최소화 하는데에 현 요구사항에 부합하도록 하는 것은 분명 한계가 있으며, 이를 대체하는 고상윤활의 개발이 요구되어 왔고, 이에 상응하는 연구결과도 계속해서 나오고 있다.

또한 보다 뛰어난 성능을 가지는 jet engine 등의 개발을 앞당기기 위해서라도 고속 고온의 작동 환경에서 윤활작용을 할 수 있어야 하지만, oils 이나 greases의 적용으로는 불가능하다. 그러므로 상온에서 800℃정도의 극심한 작동 요구조건에 맞출수 있는 고상윤활제의 코팅이 필요하다.

2. 내마모 코팅

다양한 종류의 기계부품들은 고속, 고하중에서나 높은 온도 그리고 부품에 치명적일 수 있는 화학적인 분위기내에서 작동해야 한다. 이러한 소재열화를 일으킬 수 있는 환경으로부터 자유로워지기 위해서 표면개질(surface modification)이 요구되며, 표면개질의 방법에는 크게 세가지로 나눌수 있다. 먼저 1)가스상태의 PVD, CVD 법, 2)solution 상태의 졸 겔 법 및 전기화학적 증착법, 마지막으로 3)용융/반용융에 의한 용사법(thermal spray법)등이 있다[2].

그 중 가장 널리 산업 전반에 걸쳐 사용 되고 있는 기술로 용사 기술이 있으며 이를 이용한 고경도의 세라믹코팅과 고강도/내마모성 향상을 위한 텅스텐 카바이드, 크롬카바이드 계열의 탄화물을 코발트 혹은 니켈의 금속과 복합화한 서멧코팅이 있다.

또한 용사기술을 이용하여 높은 마모저항성을 가지는 것으로 알루미나에 타이타니아가 첨가된 세라믹코팅에

대한 연구가 많이 진행되어 오고 있으며, 현재 WC-기지에 서멧(cermets)이 그들이 가지는 높은 경도값과 인성으로 역시 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 성질들은 카바이드 입자의 경도와 더불어 코발트 기지가 지니는 인성의 결과이며, 또한 세라믹에 있어서는 재료가 가지는 열적환경과 부식환경에 대한 높은 저항성과 높은 경도 그리고 상대적으로 낮은 밀도때문에 금속이나 폴리머보다 적용분야가 넓다. 그러한 재료들로는 알루미나, 지르코니아, 타이타니아, 크롬미아, 실리카, 이트리아 같은 산화물 세라믹들이 있다[3]. 하지만 많은 종류의 세라믹이나 서멧코팅 등이 탁월한 마모저항성을 지닌다 하더라도 작동조건에서 좀 더 마찰을 줄이고자 하는 시스템 설계에 대한 연구가 필요하다.

코팅기술은 마모현상이 환경과 소재가 접하는 표면에서의 발생하는 표면현상이라는 관점과 코팅은 거시적 관점에서의 소재 복합화를 구현할 수 있다는 관점에서 중요하다.

실제로, 현대 산업환경에서는 다양한 환경적 부하가 복합적으로 소재에 가해지게 되고, 이러한 복합적인 환경요인에 내구성을 충족하는 소재의 개발이 요구되고 있으며, 이러한 코팅공정기술에 의해 기계적인 마모, 부식과 고온파괴에 대한 재료의 저항성을 높일수 있다. 그러나 마찰/마모를 줄일수 있는 가장 효율적인 방법은 앞서 언급한 바와 같이 윤활효과를 나타내는 막, 즉 액체나 고체 윤활제에 의해 두 상대재를 분리시키는 것이다. 하지만 고온이나 진공, 고압의 사용환경에서는 액체윤활제 적용은 불가능하며 이러한 경우 고상윤활제가 좀더 적절한 선택이 될 수 있다. 대개 고상윤활제는 미끄러짐 현상이 발생하는 부분의 표면에 얇은 막으로서 그 역할을 하도록 설계하여 왔지만, 이는 곧 윤활막 두께에 따라서 마모수명도 변함을 의미하며, 고온에서의 산화로 인한 윤활막의 박리를 고려하지 않을 수 없다.

따라서 여러 응용에 있어 마찰/마모가 일어나는 도중에 고상윤활제가 일정한 주기로 공급될 필요가 있으며 대안으로 코팅기술을 적용한 복합화 된 고상윤활제가 코팅내 최대한 골고루 분포시키는 기술이 요구되고 있다.

참고로 다양한 산업에서 마모저항성이 요구되는 분야에 널리 사용되고 있는 thermal spray에 의한 WC-12%Co Cermet coating에서 마모저항성은 코발트의 체적분율이 감소할수록 텅스텐 카바이드 grain size가 작아질수록 커지며[4], 다음 Table 1은 소결한 알루미나를 사용하여 마모실험한 경우의 마찰계수를 나타낸다.

또한 위 표에서 F,M,C는 각각 fine, medium, coarse한 carbide 입자를 이용한 코팅에서의 하중에 따른 마찰계수를 나타낸 것이다. 일반적으로 WC-12%Co를 이용한 코팅의 specific wear rate값이 ~10^{-6} mm^3/Nm정도로 아주 낮은 값을 나타내지만 에너지 손실과 관련되는 마찰계수값에 있어서는 다소 큰 값을 보이고 있다[5].

따라서 재료 표면에 복합화 된 새로운 물질을 코팅하여 윤활성과 내마모성 등을 획기적으로 높여 효율 및 수명을 향상시킬 수 있는 방법을 모색코자 한다.

3. 저마찰/내마모 특성 향상을 위해 첨가한 고상윤활 코팅의 영향

3.1 고상윤활제의 종류

다음의 Table 2은 고상윤활제 종류를 나타내었다.

3.1.1 Graphite

Graphite는 탄소의 동소체이며, 금속과 비금속 모두의 성질을 지니는 전이 원소이다. 결정구조는 MoS_2와

Table 1 Friction coefficient of the WC-Co coatings sliding against sintered Al_2O_3

Contact pressure(MPa)	Friction coefficient		
	F	M	C
0.4	0.58±0.06	0.71±0.06	0.55±0.05
0.8	0.69±0.09	0.73±0.05	0.64±0.09
1.2	0.78±0.06	0.73±0.05	0.71±0.03

Table 2 Some successful solid lubricants

Layer-lattice compounds	
Molybdenum disulphide	Graphite
Tunsten diselenide	Tungsten disulphide
Niobium diselenide	Tantalum disulphide
Calcium fluoride	Graphite fluoride
Barium fluoride/ calcium fluoride	
Polymers	
Polytetrafluoroethylene,PTFE	Polyetherketone,PEEK
Polytrifluorocholrodthylene,PTFCE	Nylon
Fluorinatedethylene-propylene, FEP	Acetal
Polyvinyl fluoride,PVF2	Polyimide
Ultra-high molecular weight	Polyphenylene sulphide
polyethylene	Phenolics
Metal	
Lead	Silver
Tin	Gold
Indium	Barium
Other inorganics	
Molybdic oxide	Boron trioxide
Lead monoxide	Boron nitride
Lead sulphide	Tungsten trioxide
Barium oxide	Cadmium oxide

유사하며 마찰계수는 압력이 감소할 때 0.05에서 0.15로 변화한다. 대기압하에서 온도가 상승할 때 종종 수증기막에 기인하여 마찰계수가 0.3 또는 0.4 정도로 증가할 수 있다. 일반적으로 Graphite는 건조된 분말상으로 사용되지만 대개는 오일이나 그리스내 분산된 현탁액 형태로 사용한다.

MoS_2나 WS_2같은 재료는 진공이나 불활성 분위기에서 가장 좋은 윤활효과를 나타내는 "intrinsic" 고상윤활제인 반면에, 흑연(graphite)의 경우는 반대로 흡착된 기상(vapours), 즉 water, hydrocarbons등이 존재해야 좋은 윤활특성을 보이는 "poor intrinsic" 고상윤활제이다. 또한 흑연은 진공에서는 사용할 수 없으며, 그 이유는 저마찰 상태를 유지시켜 줄 수 있는 수분(moisture)이나 다른 휘발성 물질(vapours)이 윤활효과에 영향을 주지 못하기 때문이다. 이렇듯 graphite의 윤활작용에 대한 메커니즘을 설명하기 위한 여러 시도가 있어 왔지만, 좋은 윤활특성을 나타냄에도 불구하고 지금까지 연구자들의 일치된 견해는 없다.

Graphite의 윤활에 영향을 끼치는 한계 인자로는 높은 산화속도가 있으며, 특히 입자 사이즈가 작을 경우 약 450℃에서 산화되기 시작하여 이 온도가 최대 사용온도가 된다[7,8]. 그리고 Sliney에 따르면 100℃이하에서 0.1의 마찰계수를 가지지만 100℃이상 425℃이하에서는 0.4까지 증가 한다. 또한 425℃이상에서는 좋은 윤활 특성을 나타내는데 그때 마찰계수는 다시 0.2 이하로 떨어진다고 알려져 있다.

3.1.2 Polymer

Polymer 계열 중 polytetrafluoroethylene(PTFE)은 고하중 및 저속의 환경과 상대적 저온(상온에서 약 300℃)범위에서 0.05의 아주 낮은 마찰계수를 가짐으로 인해 아주 널리 사용되고 있는 고상윤활제로서 대기나 진공분위기에서도 좋은 윤활특성을 나타낸다.

Nylon이나 그 외 플라스틱과 비교할 때 상대적으로 낮은 인장강도를 가지면서 soft한 면이 있는 중요한 윤활제이다. 하지만 순수한 PTFE의 경우 마모저항성이 떨어지는 경향이 있다. 그리하여 금속이나 산화물 따위의 강화제를 첨가하는 경우도 있다[6].

다음 Fig. 1은 PTFE가 steel 표면위를 미끄러지는 운동을 반복하면서 transferred layer를 형성하는 과정을 보여주고 있다. 이는 표면부근에서 큰 전단 응력(shear strain)에 기인하여 미끄러짐 방향을 따라 분자들이 배열하게 되고, 상대적으로 큰 adhesion에 의해 상대재로의 전이로 약 30-100Å의 얇은 막 형성하게 된다. 과거 폴리머에 대한 마모거동향상을 위해 많은 노력을 해왔으며, 다른 고상윤활제와 마찬가지로

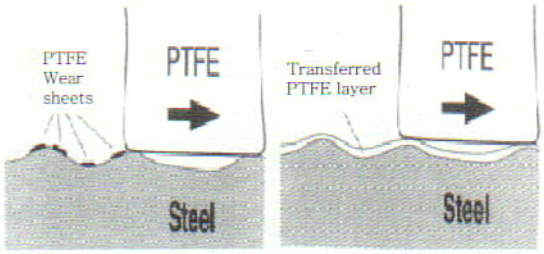

Fig. 1 In a sliding PTFE on steel contact

transfer film형성 메커니즘에 큰 관심을 가지고 연구가 진행중이다[7].

강(steel)에 대한 PTFE의 마찰계수는 0.04이며 고하중에서는 0.016의 낮은 값을 나타낸다. PTFE가 그러한 낮은 마찰계수를 가질수 있는 것은 접촉면의 낮은 부착력(adhesion)에 기인하며, 또한 적은 전단 응력으로 계면에서의 부착력(adhesion)을 쉽게 극복할 수 있고, PTFE간에서 노출면으로 전이(transfer)되는 특징이 있다[8,9].

3.1.3. MoS_2(Molybdenum disulphide)

Hexagonal-layered 결정구조를 가지며, 같은 원자층 내에서 원자간 결합력은 상당히 강하지만 층간 결합

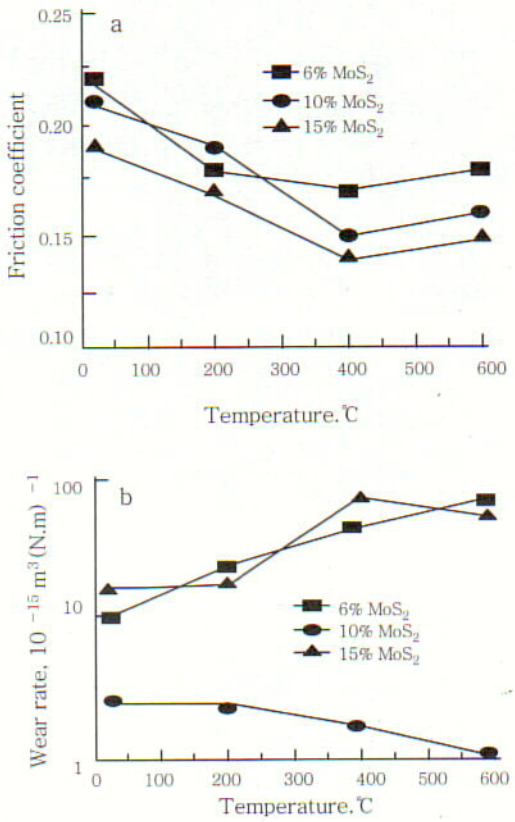

Fig. 2 Variation of friction coefficient and wear rate with temperature

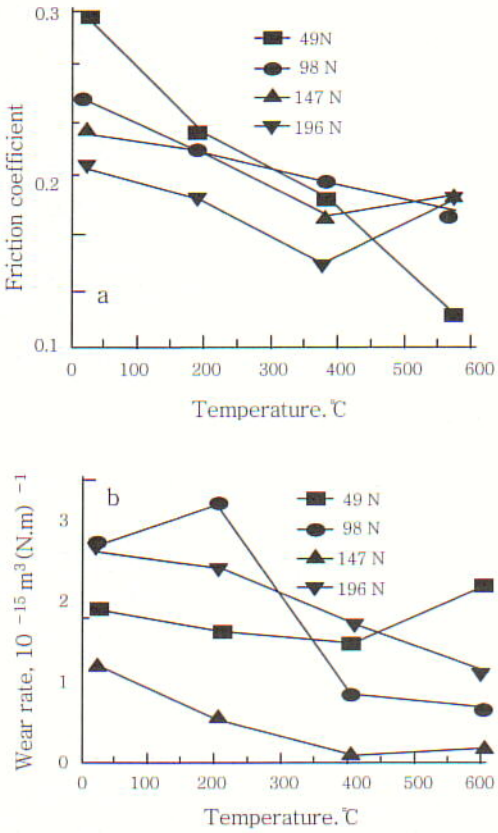

Fig. 3 Variation of friction coefficient and wear rate of 10% MoS_2 with temperature

력은 약해서 적은 전단응력으로 인한 쉬운 미끄러짐현상을 일으킴으로써 훌륭한 윤활효과를 나타낸다.

대기중 MoS_2의 최대 사용온도는 산화에 의해 제한을 받으며, 대략 400℃이하의 분위기에서 윤활효과를 나타낸다. 산화정도는 400℃에서 한시간 내에 MoS_2의 50% 정도가 MoO_3 로 산화된다는 보고가 있다.

대부분의 MoS_2코팅 수명은 마모에 의한 것보다는 산화에 의한 것이 더 크게 작용하며, 표면에 존재하는 산화물의 양이 코팅층의 파괴를 유발시키게 되고 마찰계수를 크게 증가시키는 요인이 된다. WSe_2나 WS_2는 대략 480℃와 600℃사이에서는 MoS_2 보다도 산화(Oxidation)에 의한 영향을 덜 받는다. 이는 초기 표면에 형성되는 WO_3 산화막이 훨씬 뛰어난 보호막 역할을 하기 때문인 것으로 보여진다[10].

다음은 Ni-Cr 기지에 MoS_2를 첨가한 경우에 윤활거동을 보여주는 그래프이다.

위 Fig. 2는 하중 196N 하에서 MoS_2가 6, 10, 15% 각각 첨가되었을 때 마찰계수와 마모율을 나타낸 그래프다. 상온에서 400℃까지의 마찰계수는 점차 감소하는 것을 볼 수 있으며 400℃에서 600℃사이에서는 약간의 증가 경향을 보이고 있다. 그리고 10% MoS_2의 마모율이 가장 낮으며 그 외 6%, 15% 첨가된 경우에는 온도에 따라 크게 증가하고 있다.

앞서 본 결과로부터 Fig. 3이 나타내는 것은 10% MoS_2 alloy의 마찰계수와 마모율을 나타낸 것으로 49N의 하중일 때 마찰계수가 가장 크게 떨어지는 것을 볼 수 있으며, 고하중과 고온일때에는 마모율이 모두 낮아지고 있다. 즉 10% MoS_2 alloy가 넓은 구간에서의 온도와 하중범위를 가질때 가장 우수한 윤활특성을 보이며, 마모율도 적다[10].

3.1.4 WS_2(Tungsten disulphide)

WS_2의 기본 윤활 메커니즘은 위에서 언급한 lattice-layer 구조를 가진 MoS_2와 유사하며, 건조분위기에서 0.03-0.05의 마찰계수를 가지며, 마모수명이 길다. 또한 형성된 transfer films은 상대재로의 부착성이 좋다. MoS_2와 같이 습한 환경에서는 윤활거동을 상실하게 되며, 이는 WS_2가 WO_3로 산화됨으로써 마찰계수가 0.10-0.15까지 증가한다. 또한 상온에서 WO_3는 윤활특성이 없을 뿐 아니라 미끄러짐 접촉에서 transfer film형성을 방해하는 역할을 한다[9].

다음으로 WS_2에 나노구조의 지르코니아를 첨가하여 윤활 특성향상을 보고자 하였으며, 이는 1차적으로 WS_2에 의한 윤활효과와 함께 2차적으로는 $ZnWO_4$를 형성하여 변화하는 환경에서도 연속적인 윤활효과를 나타낸다[7]. 그리고 지르코니아의 상온에서 마찰계수는 약 0.6~0.7 정도이며, 크기를 나노화시킴으로써 0.2로 떨어진다는 보고가 있다. 이러한 나노크기의 지르코니아는 WS_2 내의 기공 따위를 효율적으로 채워주기도 하여 더 밀한 상태가 되며 상대재로의 전이가 좀 더 잘 일어 날 수 있다. 또한 WS_2기지 내에 분산되어 있는 지르코니아 입자들로 인해서 균열전파를 방지하고, 복합상의 마모저항성을 향상시킬 수 있다.

다음은 상온 300℃, 500℃에서 각각 측정한 마찰계수 그래프이다.

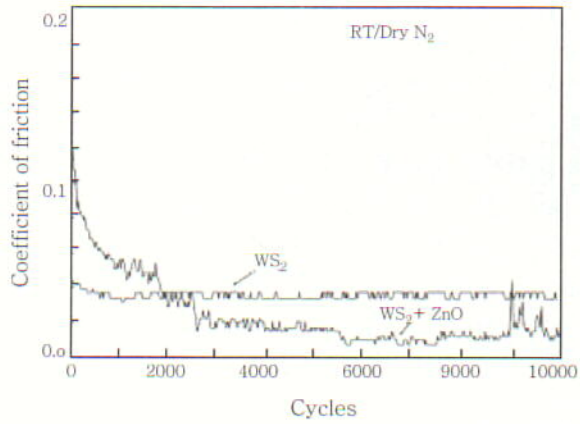

Fig. 4 Room temperature friction coefficients in dry nitrogen environment

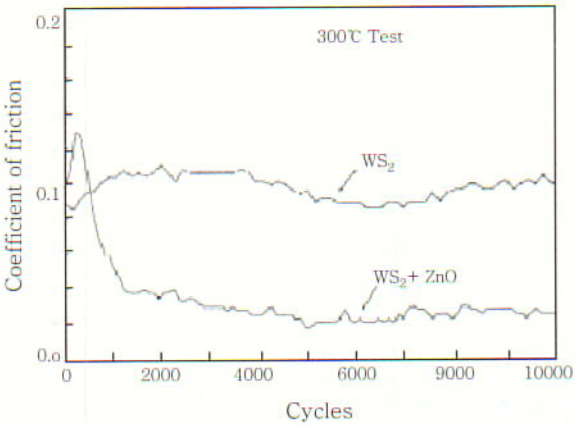

Fig. 5 A comparison of the friction behavior of pure WS_2 and WS-ZnO composite films at 300℃ (air)

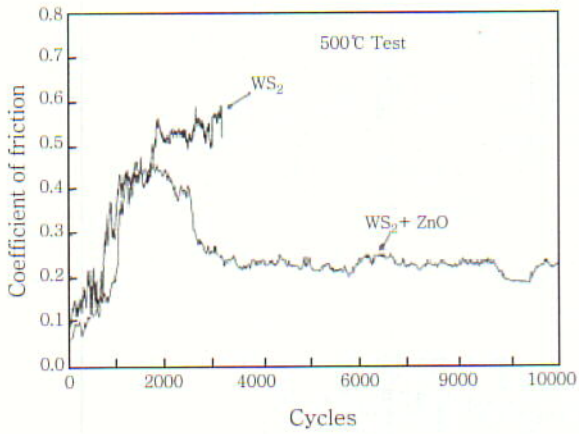

Fig. 6 Comparison of the friction behavior of pure WS_2 and WS-ZnO composite films at 500℃ (air)

위의 Fig. 4 에서 pure WS_2 마찰계수는 0.04이며 초기 WS_2-ZnO 복합상 film의 마찰계수는 0.15로 다소 높지만 2000 cycles 이후에는 0.02라는 안정상태가 된다. 그리고 다음 Fig. 5, 6은 각각 300℃, 500℃에서 WS_2-ZnO의 경우와 WS_2의 마찰 거동을 나타낸 그래프이며, composite film의 경우 상온에서나 300℃에서의 마찰계수의 값은 0.02 그대로 이며, 500℃의 경우에 초기 WS_2는 지르코니아가 첨가된 경우의 마찰거동과 유사하다. 하지만 WS_2-ZnO의 마찰계수 값이 0.45까지 도달하였다가 테스트 마무리 단계에서는 다시 0.22로 감소하여 유지한다. 반대로 500℃에서의 WS_2의 거동은 2000cycle 내에 film의 파괴가 일어난다.

3.1.5 Soft metal

◆ Silver

수 년동안 고상윤활제로 많이 사용되어 오고 있으며, 상온에서도 높은 가소성(plasticity)을 나타내는 성질 때문에 저온에서도 낮은 마찰계수를 얻을 수 있다[11,12]. 연질 금속(soft metal)중 silver의 경우 특히 소성변형에 의한 상대재로의 transfer film을 형성하기에 충분한 젖음성을 가지고 있으며, 동시에 전단(shearing)에 의한 미끄러짐 접촉(sliding contact)면에서도 좋은 윤활효과를 볼수 있다. 또한 하중을 지지하고 마모를 감소 시킬 만큼의 충분한 압축강도를 가지며, 저온에서 고온의 넓은 온도 구간에 걸쳐 열적, 화학적으로 안정하다. 금(gold)이나 은(silver)같은 불활성 금속의 부착력(adhesion)이 산화물 세라믹에 대해서는 좋지 않은 막을 형성하기 때문에 Al_2O_3와 불활성 금속사이에 titanium 같은 활성금속(active metal)으로 "bond coat" 층을 형성시켜 사용하기도 한다.

3.1.6 Fluroride

CaF_2는 약 400℃와 900℃ 사이에서 좋은 윤활효과를 나타낸다. 일반적으로 고상에서는 베어링 표면 등에 충분히 부착되지 못하지만 용융시키거나 소성에 의해 세라믹 기지내에 결합시키거나 아니면 고온의 폴리머 기지내에 첨가시킴으로써 마찰계수 0.1~0.15 범위내 값을 얻을 수 있다.

다음은 알루미나 기지에 CaF_2를 laser cladding법에 의해 제조하였는데, 이는 기존의 플라즈마용사코팅에 비해 기공 같은 결함이 적을 뿐 아니라 전체적인 기계적 강도의 향상을 가져올 수 있다. 다음 Table 3은 100% Al_2O_3와 30%CaF_2가 첨가되었을때 상온에서 dry sliding wear test 결과를 나타낸 것이다.

위의 Table 3에서 CaF_2첨가로 인하여 상대적인 마모저항성이 향상되었고 동시에 마모량이나 마찰계수감소를 가져왔다. 이러한 상온에서 세라믹기지의 복합상이 가진 원래의 낮은 열전도율로 접촉면에서 금속기지의 코팅보다 더 높은 온도에서 윤활특성을 가질 수 있다. 또한 고상윤활제인 CaF_2가 균일하게 matrix내에 분포하는 것이 마모저항성이 좋은 알루미나와 좋은 윤활특성을 가진 CaF_2 모두 효율적인 코팅을 형성하게 된다.

BaF_2 경우 대개는 공정(eutectic)상 형태로 윤활효

Table 3 Room temperature dry sliding wear test results of the laser clad monolithic Al_2O_3 ceramic coating and CaFc/Al_2O_3 self-lubrication ceramic matrix composite coating

Laser clad coating	Weat weight loss, g	Relative wear resistance	Fricition coefficient
100%Al_2O_3	0.0410	1	0.60
Al_2O_3-30%CaF_2	0.0014	29.29	0.48

과를 보이며 각 성분에 의한 것보다 공정상 형태를 이루어 융점이 낮아지게 됨으로써 fusion-bonding에 의한 효과를 얻게 된다. 대략 250-800℃ 사이에서 마찰계수 값은 0.1-0.2이며, 상온에서는 0.4로 증가하는 경향이 있다. 하지만 기계가 고온의 평형 작동온도로 접근하기 전 저온의 온도구간에 해당하는 마찰계수 증가를 제어하기 위해 다른 고상윤활제 첨가를 시도한 연구보고가 있다.

이것은 4가지의 성분들로 구성된 복합상 즉 foil-air-bearing의 shaft 표면에 플라즈마 용사코팅을 적용하였으며, 60wt%NiCr의 바인더(binder), 20wt% Cr_2O_3의 hardener 그리고 각각의 저온/고온용 윤활제인 10wt% Silver와 10wt% BaF_2/CaF_2 공정상을 첨가하여 상온에서 900도까지의 넓은 온도 구간에 걸쳐 0.3~0.35의 대체적으로 낮은 마찰계수를 얻었다.

NASA에서 개발한 기술로 기계작동 중에는 에어 막(Air film)에 의해 하중을 지지하는 동시에 윤활효과를 얻게되는 것으로 고온/고속의 oil-free turbomachinery에 적용된다. Foil-air-bearing의 장점은 비용절감과 더불어 더 빠른 속도, 더 높은 가동온도 그리고 부품무게의 최소화를 가져 왔다. 또한 이처럼 보다 개선된 베어링은 정상적인 동작 상태에서는 고압의 에어 막으로 인하여 베어링의 토크의 변화가 거의 없는, 정적 상태로 부유(float)하게 되어 마모의 과정을 겪지 않는다. 하지만 기계가 작동의 초기단계와 마지막 정지상태에 이를 때 토크의 변화가 극심하며 이때 미끄러짐 접촉(sliding contact)을 하게 됨으로써 shaft와 foil 표면간 마모가 발생한다. 이에 기계부품의 내구성 및 수명향상을 위해 고상윤활코팅을 하게 되는데 기존의 폴리머 계열의 윤활제인 teflon과 그 외 고상윤활제는 250℃ 전후로 한 고온의 환경에서는 사용이 불가하다. 따라서 상온에서 700℃의 고온에서 100,000 Start/ Stop cycles에 대한 고하중에서 foil-bearing에 윤활작용을 할 수 있도록 한 복합 코팅이 PS304 이다[13-20]. 이러한 복합코팅에서의 silver의 선택은 앞서 언급하였듯이 열적 화학적 안정성이 뛰어난 soft metal이며, 플라즈마 용사코팅에 적용될 때 고온의 화염내를 통과해야 하기 때문에 soft metal 중에서 상대적으로 고온의 융점을 가지고 있는 silver를 적용하였고 또한 산화에 대한 저항성, 상온에서도 적은 전단응력으로 인한 소성변형의 용이함 그리고 젖음성이 좋아서 금속 상대재로의 transfer film 형성능이 우수한 점등을 들 수 있다.

3.1.7 Silver와 BaF_2/CaF_2 첨가에 의한 영향

다음은 thermal plasma spray coating을 이용하여 nickel alloy 모재에 nichrome bond coating을 실시하였다. 그 후 silver 분말을 fluoride 코팅 조성 내에 양을 50wt% 까지 첨가하여 top layer 로서 50 ㎛ 두께로 코팅 후 측정한 마찰계수이다. Silver의 함량이 35wt%일때 최소값을 가지고 그때의 마찰계수 값은 대략 0.2 전후인 것으로 보고되었다[8].

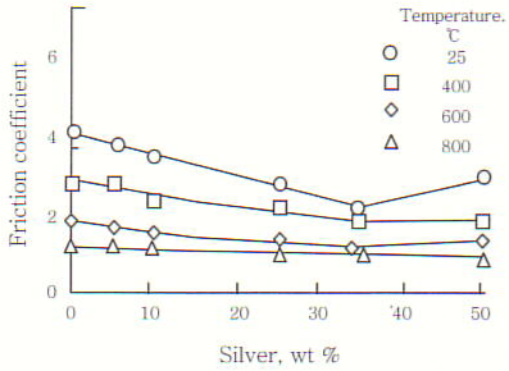

Fig. 7 Optimization of silver content in furnace-fused BaF_2/CaF_2 eutectic coating

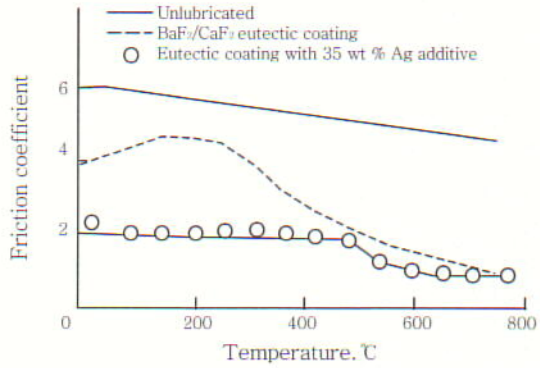

Fig. 8 Effect of silver addition to BaF_2/CaF_2 furnace-fused coating

다음은 위 그래프로부터 silver의 양을 최적의 조건인 35wt%를 첨가한 경우와 그렇지 않은 경우로 나누어서 fluoride 코팅의 마찰계수와 온도간의 관계를 나타낸 결과이다.

4. 결 언

지금까지 고상윤활제를 이용하여 마찰/마모제어에 적용되고 있는 재료들의 특성을 중심으로 살펴 보았다. 점차 산업이 발전 할수록 요구되는 조건은 더욱 극심하며, 보다 개선된 기계부품의 개발과 동시에 적재적소의 윤활작용을 할 수 있도록 하는 재료의 선정 또한 중요하다. 고온에서 좋은 윤활특성을 가진 고상 윤활제가 저온에서는 그러하지 못한 경우가 많으며, 그 반대도

마찬가지다. 따라서 저온에서 고온에 이르는 넓은 온도 구간에서 우수한 윤활특성을 보이는 고상윤활제 개발이 필요하다.

과거 soft metal이나 자체 윤활성을 지니는 은(silver)과 alkaline halides(CaF_2, BaF_2)로 구성된 일련의 플라즈마 코팅의 자체 마모저항성을 지니는 크롬 카바이드와 그 산화물이 고온 윤활용으로 개발되었고, 사용되어져 오고 있다. 이는 저마찰/내마모 특성향상을 가져왔지만 500℃이상의 고온에서는 산화와 부식에 의한 마모 때문에 고상윤활 코팅이 모재로부터 떨어져 나가는 문제가 발생하여 표면으로부터 급속한 소모현상이 일어난다. 그래서 고상윤활제는 좀더 고온에서의 사용이 매력적 일 수 있다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 graphite, WS_2 MoS_2, 따위는 상승하는 온도구간에서 화학적, 구조적 열화가 발생한다

따라서 현재 윤활특성을 가지는 산화물 기지에 고상윤활제를 합금화 시키거나 적절한 코팅설계를 통해 보완해 오고 있으며, 그 중에서도 열 플라즈마를 이용한 복합상 코팅으로 저온에서 고온에 이르는 넓은 범위의 구간을 커버할 수 있는 새로운 개념의 코팅기술이 개발되었다. Oilless 베어링 기술은 마찰에 의한 마모를 최소화 하는 동시에 액상의 윤활제는 물론 현재의 고상윤활제가 가지는 문제점을 극복할 수 있는 기술로 산업응용성의 범위가 매우 넓다. 이 중에서 가장 대표적인 적용분야가 foil-air-bearing 기술이며, 이것은 bearing의 고속회전을 가능하게 하여 turbomachinery 기술의 크나큰 발전 잠재력을 가지고 있다. 하지만 여기에도 저온에서의 마찰계수 문제라든지 용사공정상의 문제 등이 제기되고 있으며, 그와 함께 국내에서도 연구가 진행중에 있다. 따라서 현재까지는 낮은 온도구간 영역에서는 폴리머나 lattice-layered compounds 가 최선의 선택이 될 수 있으며, 고온의 또는 극심한 화학적 분위기에 대해서는 fluorides 계열이나 산화물이 아마도 유일한 대안이 될 수 있다.

끝으로 가스터빈엔진 경우와 같은 고온을 요구하는 경우에 기존의 graphite, MoS_2 등의 고상윤활제로는 열 산화 안정성에 부합하지 못하는 경우가 많기에 새로운 고상윤활제로의 선택의 기준을 고온에서의 화학적 안정성을 비롯하여 가소성 및 낮은 전단항복강도 그리고 낮은 경도 등으로 우선 고려해야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. K.Miyoshi : Solid Lubrication Fundamentals and Applications : Introduction and background, NASA-TM-107249, July (1998)
2. K.Holmberg, Coating Tribology: Properties,Techniques and Applications in Surface Engineering ,Elsevier Science B.V (1994)
3. Y.Wang,S.Jiang,M.Wang,S.Wang, T.D.Xiao, P.R.Strutt : Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings, Wear **237** (2000) 176-185
4. Q.Yang,T.Senda, A.Ohmori : Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12%Co coatings, Wear **254** (2003) 23-34
5. A. Erdemir, A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides, Tribology Letters 8 (2000).97-102
6. G.Akdogan,T.A.Stolarski,S.Tobe, Wear of metal/PTFE coatings in rolling line contact, Journal of Materials Science **37** (2002) 5013-5019
7. G.Jintang : Tribochemical effects in formation of polymer transfer film, Wear **24** (2000) 100-106
8. H.E.Sliney : The use of silver in self-lubricating Coatings for extreme temperatures ASLE Transactions, 29-3, 370-376
9. S. V. Prasad, N. T. Mcdevitt, J. S. Zabinski, : Tribology of tungsten disulfide-nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films ambient to 500℃, Wear **237** (2000) 186-196
10. 2. X.Dangsheng, Lubrication behavior of Ni-Cr-based alloys containing MoS_2 at high temperature, Wear **251**(2001),1094-1099
11. Tribological properties of Ag/Ti films on Al_2O_3 ceramic substrates,C.DellaCorte, S.V.Pepper and F.S. Honecy, Surface and Coating Technology, **52** (1992) 31-37
12. H.E.Sliney : Some Composite Bearing and Seal Materials for Gas Turbine Applications-A Review, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 112, 486-491, Oct. (1990)
13. C.DellaCorte, J.A. Fellenstein : The Effect of Compostional Tailoring on the Thermal Expansion and Tribological Properties of PS300 : A Solid Lubricant Composite Coating, NASA-TM 107332, Oct (1996)
14. C.DellaCorte : The Evaluation of a Modified Chrome Oxide Based High Temperature Solid Lubicant Coating for Foil Gas Bearings, NASA TM-208660, Oct (1998)
15. C. DellaCorte, J. A. Fellenstein, P. A. Benoy Evaluation of Advanced Solid Lubricant Coatings for Foil Air Bearings Operating at 25℃ and 500℃, NASA TM-206619, June (1998)
16. C. DellaCorte, B.J.Edmonds : Thermal Processing Effects on the Adhesive Strength of PS304 High Temperature Solid Lubricant Coatings, NASA-TM-210944, May (2001)
17. C. DellaCorte, V. Lukaszewicz, M. J. Valco, K. C. Radil and H.Heshmat : Performance and Durability of High Temperature Foil Air Bearings for Oil-Free

Turbomachinery, NASA-TM-209187,March (2000)
18. C.DellaCorte, J.A.Laskowski : Tribological Evaluation of PS300:A New Chrome Oxide Based Solid Lubricant Coating Sliding Against Al_2O_3 From 25℃ to 650℃, NASA-TM-107163, June (1996)
19. J.A.Laskowski, C.DellaCorte : Friction and Wear Characteristics of Candidate Foil Bearing Materials From 25℃ to 800℃, NASA-TM-107082, July (1996)
20. R. L. FUSARO : Effect of Thermal Aging on the TRibological Properties of Polyimide Film and Polyimide bonded graphite films NASA,TM-79045 (1979)

• 이창희(李昌禧)
• 1956년생
• 한양대학교 신소재공학부
• 용접야금, 표면개질
• e-mail: chlee@hanyang.ac.kr

• 김형준(金亨晙)
• 1960년생
• 포항산업과학연구원
• 용사코팅, 육성용접, 표면개질
• e-mail: khyungj@rist.re.kr

• 황순영(黃淳瑩)
• 1957년생
• 포항산업과학연구원
• 용사코팅, 부식
• e-mail: syhwang@rist.re.kr

• 한창민(韓昌旼)
• 1976년생
• 한양대학교 신소재공학부
• 용사코팅
• e-mail: pioneer5@ihanyang.ac.kr