

# 고온생성 산화막의 열피로에 의한 변형

이상신\* · 선신규† · 강기주\*\*

## Deformation of Thermally Grown Oxide Due to Thermal Cycling

Sang-Shin Lee, Shin-Kyu Sun and Ki-Ju Kang

**Key Words:** Thermal Barrier Coating(열차단 코팅), Thermally Grown Oxide(열성장 산화물), Bond Coat(접합층), Thermal Fatigue(열피로), 표면홈(Groove)

### Abstract

Thermal barrier systems are susceptible to instability of the thermally grown oxide(TGO) at the interface between the bond coat(BC) and the thermal barrier coating(TBC). The instabilities have been linked to thermal cycling and initial geometrical imperfections, as well as to misfit strains due to oxide growth and expansion misfit. In this work, deformation of TGO near a surface groove due to thermal cycling has been observed at high temperatures, 1100°C, 1150°C, 1200°C. The effect of peak temperature and the thickness of substrate are presented.

### 1. 서론

가스 터빈 엔진 내의 터빈 블레이드와 같이 고온에 노출되어 작동하는 재료에는  $\alpha$ -상의 알루미늄(Al)과 산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 표면에 생성케 하여 고온 부식(hot corrosion)을 억제한다. 그런데 열 및 기계적 하중이 반복하여 작용함에 따라 표면과 내부 재료의 열팽창계수 차이와 알루미늄 결정성장에 의한 응력에 의하여 알루미늄 막(film)의 분리(delamination)와 좌굴(buckling), 균열(cracking) 등이 발생하여 궁극적으로 재료의 파손을 유발한다<sup>(1,2)</sup>. 특히, 표면에 홈 형태의 홈집과 같은 기하학적 요인이 존재할 때 이와 같은 현상은 더욱 촉진된다<sup>(3)</sup>.

Karlsson et al.<sup>(3~7)</sup>들은 하부금속층에 있는 불

완전한 형상(groove)이 상온과 고온(1150°C) 사이를 24회 반복했을 때 산화막 생성에 의한 불완전한 형상의 변화를 관찰하기도 하였고, 유한요소해석 모델을 이용하여 초기에 표면에 홈이 존재할 때 열피로와 산화막(TGO) 성장에 따른 표면의 변화와 이에 따른 TBC시스템의 파손 현상을 해석한 바 있다. 그들은 하부금속층의 소성변형은 온도에 따라 변하는 항복 응력을 고려하여 계산하는 등 해석의 정밀도를 높이려는 노력을 하였으나 산화막의 거동이나 온도 팽창 등을 매우 이상화 할 수밖에 없었다.

본 연구에서는 알루미늄을 형성하는 내열합금의 표면에 인위적인 홈을 가공하고, 1100°C~1200°C 온도 범위에서 등온가열 및 열피로를 가하여 홈의 방향 및 시편의 두께, 온도변화 등이 홈 부근에서 고온생성 산화막의 변형에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 시험편

TGO를 생성하는 BC 물질은 NiCoCrAlY 또는

† 전남대학교 대학원 기계공학과

E-mail : satec77@shinbiro.com

TEL : (062)530-0304 FAX : (062)530-1689

\* 전남대학교 대학원 기계공학과

\*\* 전남대학교 공과대학 기계시스템공학부

(Pt, Ni)Al 이다. 그러나 이 물질은 초합금계 블레이드 표면에 화학 또는 물리적으로 증착(CVD or PVD)되는 것으로 고체 상태의 균일한 물질로 입수하기가 어렵다. 대신 전기저항 발열체 소재인 Fecralloy(Fe72.8/Cr22/Al5/Y0.1/Zr0.1;www.Goodfellow.com) 합금을 이용하여 시편을 제작하였다. Fecralloy는 BC와 유사한 온도(1000℃이상)에서 동일한  $\alpha$ -상의 TGO를 생성하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 두께가 400 $\mu\text{m}$ , 1000 $\mu\text{m}$ 인 Fecralloy 박판을 길이 50mm×폭 5mm인 사각형으로 절단 후 재료가 고온에서 표면에 산화막이 형성되는 것을 방지하기 위하여 진공처리 하였다. 시편의 진공 처리는 직경이 10mm( $\Phi 10$ )인 석영관의 한쪽을 밀봉한 후 시편을 넣고 진공펌프(200 l/min,  $5 \times 10^{-4}$  torr)을 이용하여 석영관 내부가 진공이 되도록 하였으며, 진공이 된 후에 석영관의 노어 다르 하쪽을 밀봉해 주었다. 또한 진공 처리된 시편은 1100℃에서 17시간 동안 열처리하였다.

열처리 후 표면을 3 $\mu\text{m}$  다이아몬드 분말로 연마하였고, 연마 후 시편 표면에 표면홈(groove)을 가공하였다. 표면홈의 형상은 길이  $\sim 20\mu\text{m}$ , 폭  $\sim 150\mu\text{m}$ 로 CNC 고속 가공기(초경합금 바이트)를 이용 하였으며, 시편의 중앙에 2mm 간격으로 가로 및 세로 방향으로 각각 2개씩 형성하였다. Fig. 1은 시편에 가공된 표면홈(grooves)을 보여주고 있다.

시편에 형성된 표면홈의 가공면을 매끄럽게 하기 위해 부식액(10HF+15HCL+25HNO<sub>3</sub>+50H<sub>2</sub>O)을 이용하여 부식 후 다이아몬드 분말(3 $\mu\text{m}$ , 6 $\mu\text{m}$ )

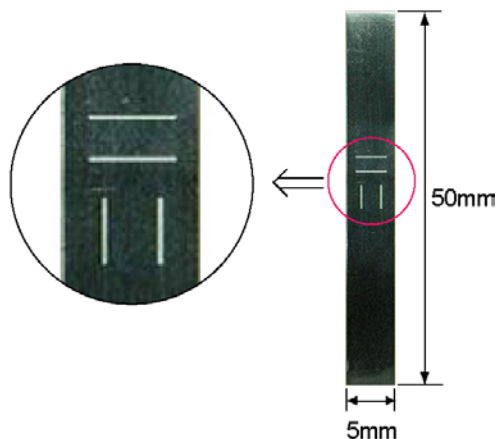


Fig. 1 Specimen with grooves

로 재 연마하였다. 또한, 가공된 표면홈의 단면 형상을 측정하기 위하여 백색광 주사간섭 측정의 원리를 이용한 비접촉 3차원 형상측정기(Intek plus 사 Accura-2000)를 이용 하였으며, Fig. 2는 표면홈의 단면을 측정한 결과를 보여주고 있다.

### 3. 장치 및 실험

자체 개발한 미소 재료시험기를 사용하였다. 시편에 직접 전기를 가하여 발생하는 저항열(Jule heat)을 이용하여 열하중을 가하였으며, 기계적 하중은 가하지 않았다. Fig. 3은 실험장치 사진이다. 시편에 열을 가하기 위하여 DC power supply(HP 사, 6573A, 35V-60A)를 이용하였고, DC Power supply의 온도를 DA 보드를 통하여 자동 제어하였으며, 이러한 제어를 위하여 HP-VEE 프로그램을 사용하였다. 또한, DATA TARNSLATION사의 DT32 보드를 이용하여 AD/DA 변환하였다<sup>(8,9)</sup>. 산화막 두께의 측정 방법은 파장이 다른 적외선 온도계의 온도차이를 이용한 EDM

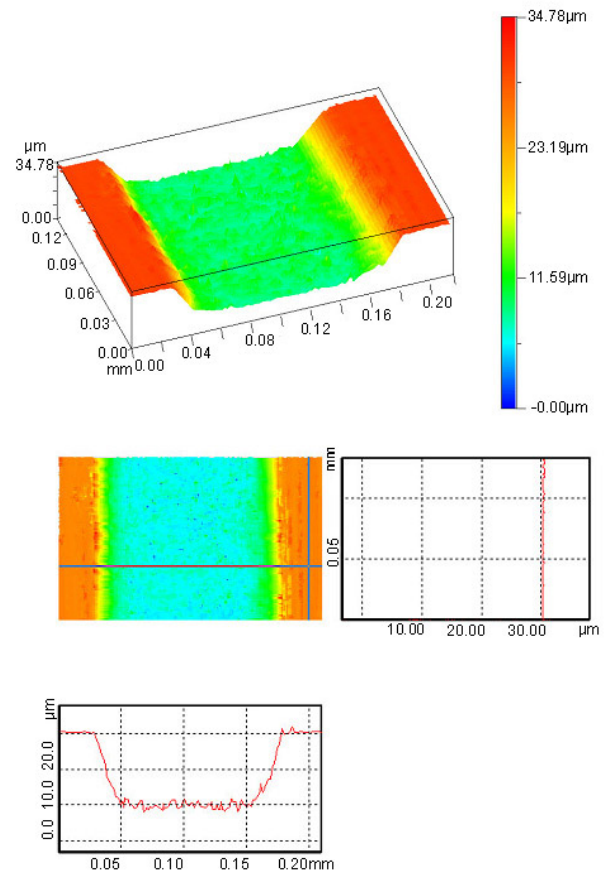


Fig. 2 2D and 3D surface profile at a groove

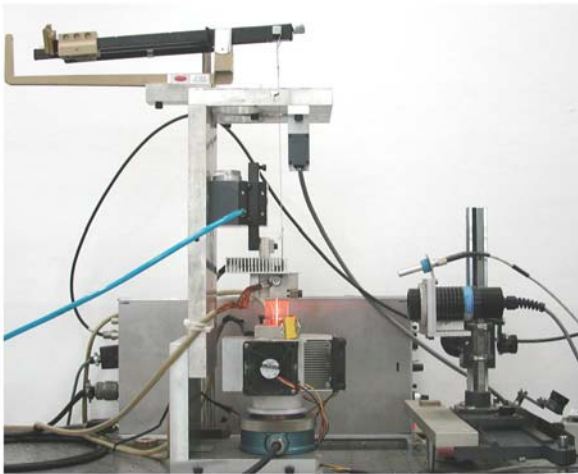


Fig. 3 Micro material tester

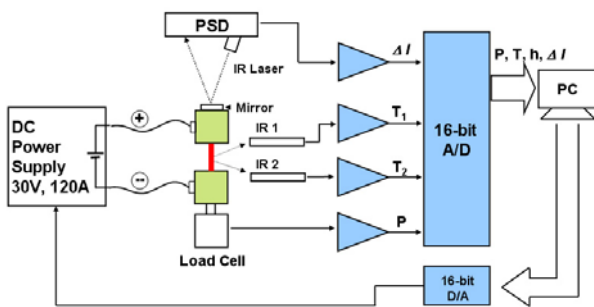


Fig. 4 Schematic of control system

(Emissivity Difference Method) 방법을 이용하였으며, 저자의 이전 연구<sup>(10)</sup>에 기술되어 있다. Fig. 4는 실험 시 사용한 제어 개략도 이다. 실험은 2가지 조건으로 실시하였다.

등온산화(isothermal fatigue) 및 가열/냉각(cyclic thermal fatigue)을 24회 반복하는 열 피로(thermal fatigue) 실험을 실시하였으며, 실험조건은 Table. 1과 같고, 고온 유지시간은 시편의 두께에 따라 TGO 두께가 2.5~3 $\mu\text{m}$ 가 되도록 하였다. 실험 후

Table. 1 Test conditions

Specimen Thickness	Thermal Loading	Temperature		
		1100 °C	1150 °C	1200 °C
400 $\mu\text{m}$	Isothermal	-	●	●
	24cycles	●	●	●
1000 $\mu\text{m}$	Isothermal	-	●	●
	24cycles	●	●	●
Dwell Time at High Temperature	Isothermal	48hrs	24hrs	12hrs
	24cycles	2hrs /cycles	1hrs /cycles	0.5hrs /cycles

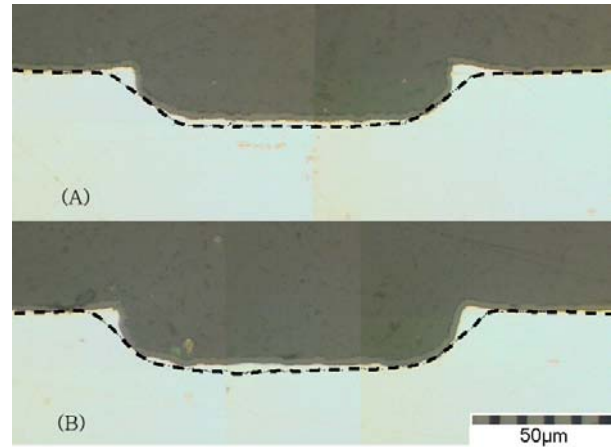


Fig. 5 Cross-section of the Fecralloy foils used in the experiment, showing the groove profiles before (black dashed line) and after 24 cycles at 1150°C temperature, with 1h dwell time each. (A) the horizontal groove (B) the vertical groove at the same specimen

표면홈의 단면에 대한 형상을 측정하기 위하여, 산화막에 손상이 가지 않도록 레진(resin)을 이용하여 마운팅한 후 진공펌프를 이용하여 레진 내부에 생성된 기포를 모두 제거해 주었다. 레진이 완전히 경화된 후 폴리셔(polisher)를 이용하여 단면을 폴리싱 하였으며, 폴리싱의 마무리 작업은 1 $\mu\text{m}$  다이아몬드 분말과 다이아몬드 서스펜션(1 $\mu\text{m}$  diamond suspension-water base) 그리고 보풀(nap)이 적은 폴리싱 클로스(polishing cloth)를 사용하였다. 표면홈의 단면 형상 측정은 광학 현미경(optical microscope, x1000)을 사용하였다.

#### 4. 실험결과 분석

##### 4.1 표면홈 방향에 따른 변화

Fig. 5는 시편에 가공한 표면홈 방향(수직, 수평)에 따른 시험 후 표면홈의 단면 변화를 보여주고 있다. 고온에서 1시간씩 유지하면서 24회 동안 1150°C에서 열피로 실험 전, 후 표면홈 단면의 변화를 보여주고 있다. 실험하는 동안 시편에 하중을 가하지 않았기 때문에 시편에 외력은 작용하지 않았다. 그 결과 표면홈의 방향에 따라서 변화가 없음을 확인할 수 있었으며, 생성된 산화막의 두께는 표면홈의 안과 밖에 일정하게 ~2.5 $\mu\text{m}$  정도 생성되었다. 표면홈의 안쪽은 가공으로 인하여 거칠게 보이거나 산화막의 두께는 비교적

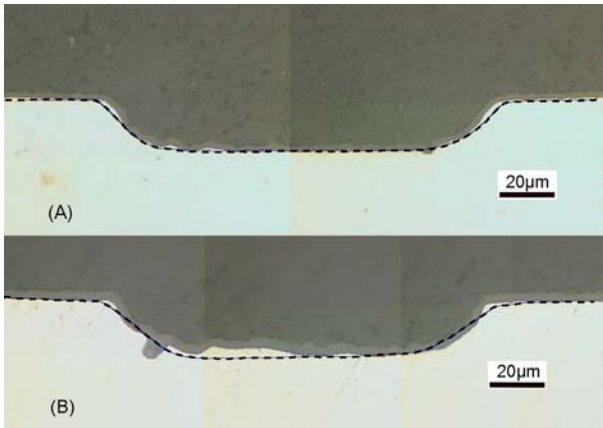


Fig. 6 Cross-section of the Fecralloy showing the groove profiles before(black dashed line) and after one cycle. (A) at 1150°C with 24h, specimen thickness; 400 μm, (B) at 1200°C with 12h, dwell time, specimen thickness; 1000 μm

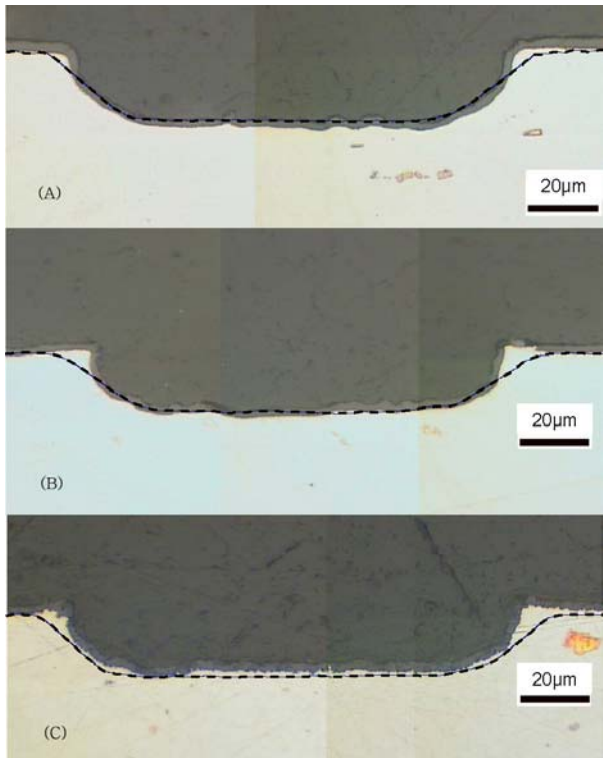


Fig. 7 Cross-section of the Fecralloy showing the groove profiles before(black dashed line) and after (A) high temperature exposures at 1100°C (B) at 1150°C (C)at 1200 (specimen thickness;400 μm)

일정하였다. Fig. 5에서 보듯이 24회 사이클 실험을 한 시편은 edge 부분이 수직 방향으로 ~3 μm 상승하였고, 입구 양쪽이 각각 ~7 μm 정도 좁아졌다. 1사이클 실험에서도 표면흠의 방향에 따른

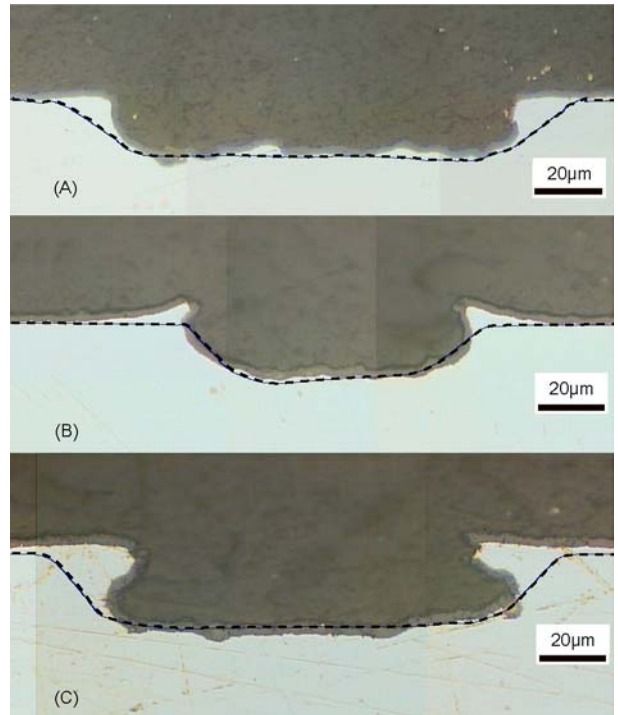


Fig. 8 Cross-section of the Fecralloy showing the groove profiles before(black dashed line) and after (A) high temperature exposures at 1100°C (B) at 1150°C (C)at 1200°C(Specimen thickness;1000 μm)

변화는 없었다.

#### 4.2 등온가열(Isothermal)시 표면흠의 변화

등온가열 실험에 대한 산화시간은 Table. 1과 같다. 열성장 산화물(TGO)의 두께를 각 시편별로 일정하게 생성하기 위하여 시편 두께에 따라 산화시간을 다르게 하였다. Fig. 6은 각각의 조건에 따른 실험 후 표면흠 단면의 변화를 보여주고 있다. 고온에서 소성변형은 대부분 TGO의 성장응력에 의한 것이다. Fig. 6에서와 같이 등온 가열 실험에서 표면흠의 변형은 거의 발생하지 않았다. 실험 종결 시 냉각하는 10분 동안 열응력과 고온에서의 성장응력에 의하여 미소량 변한 것이다. 1150°C와 1200°C에서 등온 가열 실험한 시편 모두 실험 전, 후 표면흠의 형상에 큰 차이가 없었다.

#### 4.3 열피로(Thermal fatigue)에 따른 표면흠의 변화

Fig. 7, 8은 시편의 두께 변화에 따라 시편에 표면흠이 존재할 때 열피로 실험 후 표면흠의 변화를 보여주고 있다. Fig.7은 시편의 두께가 400 μm인

시편의 열피로 실험 후 단면 변화를 보여주고 있다. 가열 온도의 증가에 따라 표면흡 형상에 큰 차이가 없다. 또한, Fig. 8은 두께가 1000 $\mu\text{m}$ 인 시편의 경우 온도 증가에 따른 표면흡의 형상 변화를 보여주고 있다. 두께가 두꺼운 시편의 경우 표면흡 주위의 변화가 매우 심하게 변하고 있음을 알 수 있다. 이것은 시편에 존재하는 표면흡이 온도뿐만 아니라, 금속의 두께에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

### 5. 결 론

두께가 다른 FeCrAlloy 시편에 표면흡이 존재할 때 열피로 실험결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 얇은 박막에 표면흡이 존재할 때 표면흡의 방향에 따른 열피로(Thermal fatigue)의 영향은 없다.
- 2) 등온가열(Isothermal fatigue)시 얇은 박막에 표면흡이 존재할 때 박막의 두께는 표면흡의 변형이나, 열성장 산화물의 성장에 영향을 주지 않는다.
- 3) 얇은 박막에 표면흡이 존재할 때 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 다른 경우보다 표면흡의 변형이 더 적다.
- 4) 시편의 두께(1000 $\mu\text{m}$ )가 두꺼울수록 열피로(Thermal fatigue)시 표면흡의 변화가 크다.

### 후 기

본 연구는 2001년 BK 21 프로젝트의 RA 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 관계자 여러분께 감사의 뜻을 표합니다.

### 참고문헌

- [1] Evans, A.G., D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier and F.S. Pettit, 2001, "Mechanisms Controlling the Durability of Thermal Barrier Coatings," *Prog. Mat. Sci.*, Vol. 46, pp.505-553.
- [2] Clarke, D. R. and Pompe, W., 1999, "Critical radius for interface separation of a compressively stressed film from a rough surface," *Acta Materialia*, Vol. 47, pp.1749-1756.
- [3] Karlsson, A.M., Levi, C.G., Evans, A.G, 2002, "A Model Study of Displacement Instabilities

During Cyclic Oxidation", *Acta Materialia* Vol. 50, No. 6, pp.1263-1273.

- [4] Karlsson, A.M., Hutchinson, J.W., and Evans, A.G., 2003, "The Displacement of the Thermally Grown Oxide in Thermal Barrier Systems upon Temperature Cycling," *Materials Science and Engineering*, Vol. A351, pp.244-257.
- [5] Karlsson, A.M., Hutchinson, J.W., and Evans, A.G., 2002, "A Fundamental Model of Cyclic Instabilities in Thermal Barrier Systems," *J. Mech. and Physics Solids*, Vol. 50, No. 8, pp.1565-1589.
- [6] Karlsson, A.M., Xu, T, Evans, A.G, 2002, "The Effect of the Thermal Barrier Coating on the Displacement Instability in Thermal Barrier Systems", *Acta Materialia*, Vol. 50, No. 6, pp.1211-1218.
- [7] Karlsson, A.M. and Evans, A.G., 2001, "A Numerical Model for the Cyclic Instability in Thermal Barrier Systems," *Acta Materialia*, Vol. 49, No. 10, pp.1793-1804.
- [8] Lim, Sang-Chai and Ki-Ju Kang, 2001, "Development of high Temperature & Micro Material Tester," *Proceeding of the korean welding society*, Vol. 38, pp.225-228.
- [9] Lim, Sang-Chai, Jae-Hwang Joo and Ki-Ju Kang, 2002, "Method for Measuring Mechanical Behaviors of thin Films at the High Temperature," *Journal of the korean society of mechanical engineers*, Vol. 27, pp.102-108.
- [10] Kang, Ki-Ju and Sang-Shin Lee, 2002, "In-suit Measuring Thickness of TOG at High Temperature," *Proceeding of the KAMES 2002 joint Symposium*.