

<p>研 究 論 文</p>

大韓熔接學會誌
 第7卷第2號 1989年 6月
 Journal of the Korean
 Welding Society
 Vol.7, No.2, Jun., 1989

용사법에 의한 질코니아 세라믹코팅에 대한 연구

이형근* 김대훈* 황선효* 전계남** 서동수**

Plasma Spray Coating of Zirconia Ceramic

H.K. Lee,* D.H. Kim*, S.H. Hwang,* K.N. Chun,** D.S. Suhr**

Key Words : Plasma Spray(플라즈마 용사), Zirconia Ceramic(질코니아 세라믹), Bond Coating(접합코팅), Thermal Barrier Coating(단열코팅), Composite Coating(복합코팅), Static Thermal Test(항온시험), Thermal Cyclic Test(열사이클시험), Thermal Shock Test(열충격시험)

Abstract

The purpose of this work is to coat $ZrO_2-8Y_2O_3$ ceramic on the Al cast alloy(AC-8A) by using the plasma spray method. Two types of coatings which were composed of two and three layer coating were examined. Each coating powder was analyzed for shape and size distribution and X-ray diffraction pattern. For the coated layers, microstructural analysis and performance estimation which was composed of static thermal test, thermal cyclic test and thermal shock test were conducted.

1. 서 론

플라즈마 용사법에 의한 세라믹 코팅방법은 세라믹 분말을 고온의 플라즈마 화염내에서 용융가속시켜 금속부재에 압착시키는 기술이다. 코팅층의 성능은 50개 이상의 관련 용사변수들에 의해 영향을 받기 때문에 최적 용사조건 선정이 매우

중요하다. 또한 세라믹과 금속은 원자결합방식이 서로 다르기 때문에 화학적 결합력을 얻기가 어려우며, 열팽창계수의 차이가 크고 용사시 코팅층이 급냉되기 때문에 열응력의 발생이 문제가 된다. 질코니아 단열코팅은 고온에서 사용되기 때문에 산화방지가 중요하다¹⁾.

따라서 접합력의 개선과 모재의 산화방지를 위

* 정회원, 한국기계연구소 용접야금실

** 충남대학교 재료공학과

해서 질코니아 세라믹 코팅층과 금속모재 사이에 주로 접합코팅(bond coating)층을 첨가한다. 질코니아 세라믹 코팅층의 기공을 완전히 제거할 수는 없으며, 또한 적당한 기공율은 단열효과를 높여 주기 때문에 추천된다²⁾. 따라서 모재의 산화방지를 위해서는 고온에서 내산화성이 강한 접합코팅층이 사용된다. 질코니아 세라믹코팅층의 성능은 접합코팅층의 조성과 용사변수들의 적절한 선정이 중요하다³⁾. 이러한 중요성 때문에 최근에는 저진공 중에서 접합코팅층을 시공하는 경우가 많다. 접합코팅층의 성분은 주로 Ni-Cr-Al-Y 계나 Co-Cr-Al-Y 계를 사용하여 왔다.

최근 들어서는 세라믹 코팅층과 접합코팅층 사이에 복합코팅층을 추가하여 두 층 사이의 열팽창계수 등의 특성차이를 줄이고 산화방지 효과를 얻기 위한 연구가 수행된 바 있다⁴⁾.

순수한 질코니아 세라믹의 경우 입방정에서 단사정으로의 변태과정에서 발생하는 부피변화에 의해 매우 취약한 특징을 가진다. 따라서 CaO, MgO, Y₂O₃들을 첨가하여 고온상을 안정화시켜 준다. 이들중에서 특히 Y₂O₃가 가장 큰 효과를 가진다고 알려져 있다.

주로 단열코팅(thermal barrier coating)은 초내열합금이나 강재에 대해서만 연구되어 왔으므로 본 연구에서는 단열부품 개발을 목적으로 Al합금 모재에 대한 2층 단열코팅과 3층 단열코팅에 대해서 연구하였다.

2. 실험

본 연구의 목적은 Al 주물합금(AC-8A)모재에 플라즈마 용사법을 사용하여 ZrO₂-8Y₂O₃단열 세라믹 코팅을 하는 것이다. 코팅층은 접합코팅-세라믹 코팅의 2층 단열코팅과, 접합코팅-복합코팅-세라믹코팅으로 구성되는 3층 코팅에 대해서 연구하였다. 코팅분말들에 대해서는 광학 및 전자현미경, 입도분석, X-선회절분석, 열분석시험등을 행하였다. 가장 일차적으로 코팅분말들이 코팅층의 성능을 좌우하기 때문에 계속적인 연구를 위하여 분말들에 대한 분석을 행하였다. 코팅층들에 대해서는 미세 구조분석과 항온, 열사이클, 열충격시험으로 구성되는 성능평가시험을 행하였다.

2.1. 실험재료와 분석결과

2.1.1. 모재

모재로는 Al-Si 주물합금인 AC-8A를 사용하였다. 시편은 25.4mm ϕ ×20mm'로 가공한 후 아세톤에서 초음파 세척을 하였다. 그릿 블라스팅(girt blasting)은 알루미나 그릿(METCOLITE, F)을 사용하였으며 블라스팅 압력은 30psi 이하로 하였다. 블라스팅한 시편은 다시 초음파 세척을 한 후 곧 용사에 들어갔다.

2.1.2. 접합코팅 분말

접합코팅분말은 Ni-17, 5Cr-5.5Al-2.5Co-0.5Y₂O₃로 구성되는 METCO 461NS 분말을 사용하였다. 코팅의 특징은 980°C까지 내산화성 및 내부식성을 유지한다고 알려져 있다. Cr성분은 내산화성을 증가시키며, Al과 Ni혹은 Co성분은 용사과정에서 발열반응을 하기때문에 Ni-Cr합금만을 사용할 때 보다 모재와의 결합력을 증가시킨다. Al은 용사과정에서 Y₂O₃와 반응하여 복합산화물(Al₂O₃-Y₂O₃ Oxide)을 형성하여 고온에서 입자간 결합력을 증가시킨다고 알려져 있다⁵⁾. 전형적인 입도분포는 -150 μ m에서 +45 μ m의 범위에 있으며 형상은 구형에 가깝다(Fig. 1). 입자의



Fig. 1 SEM photograph of bond coating powder

형상으로 보아 조립분말임을 추정할 수 있다. 초음파 분산을 이용하는 Laser Granulometer에 의해 입도분포를 측정된 결과는 Fig. 2에서 보여준다. 16 μ m이하의 미세 분말은 초음파 분산과정에

서 분리되어 나온 것들임을 추정할 수 있다. 결합제(binder)에 의한 조립분말임을 확인하기 위하여 DT-TGA분석을 하였다(Fig. 3). 220°C 부근에서 발열반응에 의한 정점(peak)과 감량현상이 확인되었다. Fig. 4의 X-RD 분석 결과와 Fig. 5의 EDAX 분석결과를 종합하면 Cr성분은 고용된 형태로 존재하는 반면 Al은 합금되지 않은 형태로 존재함을 알 수 있다.

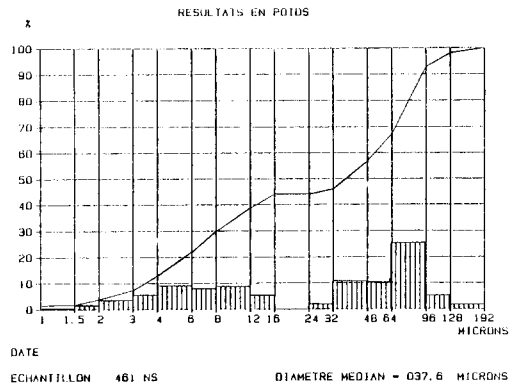


Fig. 2 Particle size distribution of bond coating powder

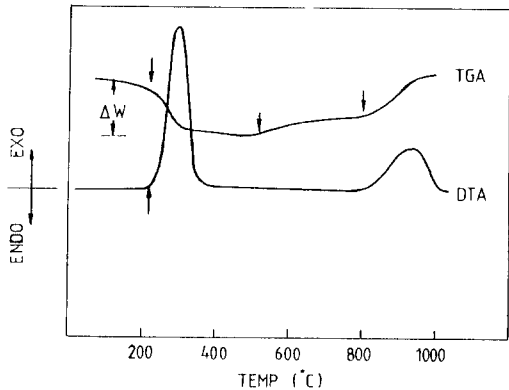


Fig. 3 DT-TGA result showing the weight loss and exothermic peak

2.1.3. 복합코팅 분말

복합코팅 분말은 SHOWA DENKO사에서 제조한 50%ZrO₂(8Y₂O₃)/50%Ni-Cr의 성분으로 구성되는 MK-91이다. Fig. 6은 복합분말의 전자현미경 사진을 보여준다. 입자의 형상은 구형에 가까운 것을 알 수 있다. Fig. 7에서는 입도분포의 측정결과이다. 8-96μm의 범위에 넓게 분포되어 있음을 보여준다.

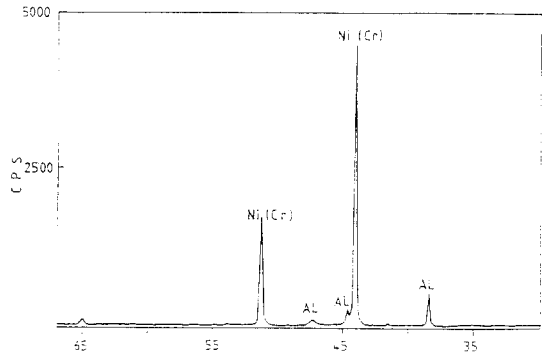


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of bond coating powder

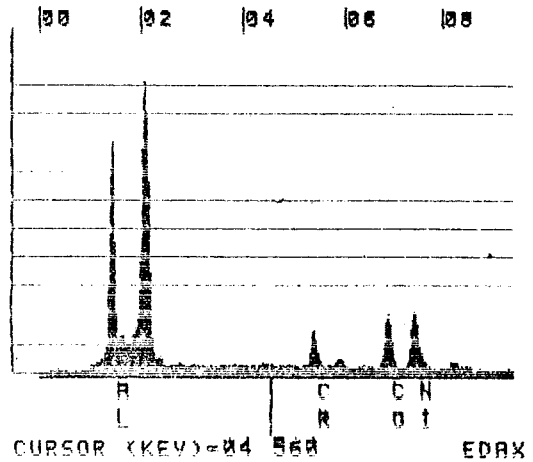


Fig. 5 EDAX spectrum of bond coating powder



Fig. 6 SEM photograph of composite coating powder

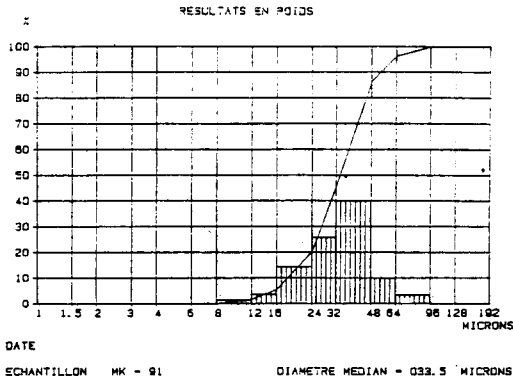


Fig. 7 Particle size distribution of composite coating powder

2.1.4. 세라믹 코팅 분말

세라믹 코팅 분말은 $ZrO_2-8Y_2O_3$ 로 구성되는 METCO 204NS 분말을 사용하였다. Fig. 8에서 세라믹코팅 분말의 전자현미경 사진을 보면 큰 구형 입자들은 내부에 작은 구형 입자들을 포함하고 있음을 보여 주고 있다. 입도분포 결과를 보면 10 μm 이하의 미세입자들을 많이 포함하고 있음을 보여 주고 있다(Fig. 9). 또한 EDAX에 의해 외부와 내부 입자를 분석한 결과 내부에는 Y가 관찰되었으나 외부에는 관찰되지 않았다. 따라서 외부와 내부 입자의 Y_2O_3 함유량이 다를 수 있다. 분말에 대해 X-RD 분석결과 tetragonal, cubic, monoclinic상이 공존하고 있음을 보여 주고 있다.

2.2. 플라즈마 용사시공

용사는 METCO사의 MBN 장비(40KW)를 사용하였다. 플라즈마 가스로서 1차 가스는 Ar을,

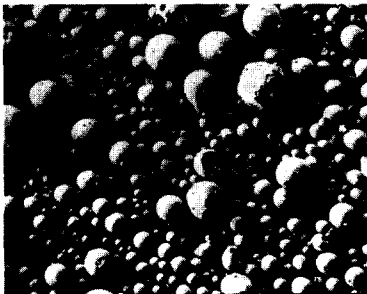


Fig. 8 SEM micrograph of ceramic coating powder

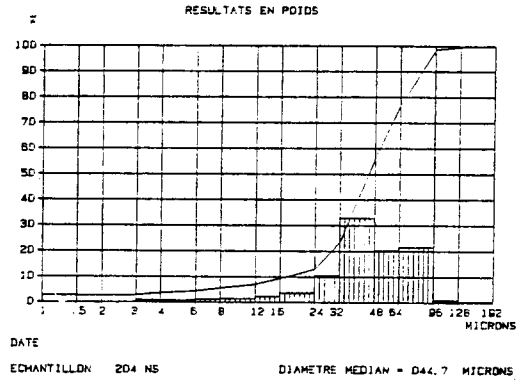


Fig. 9 Particle size distribution of ceramic coating powder

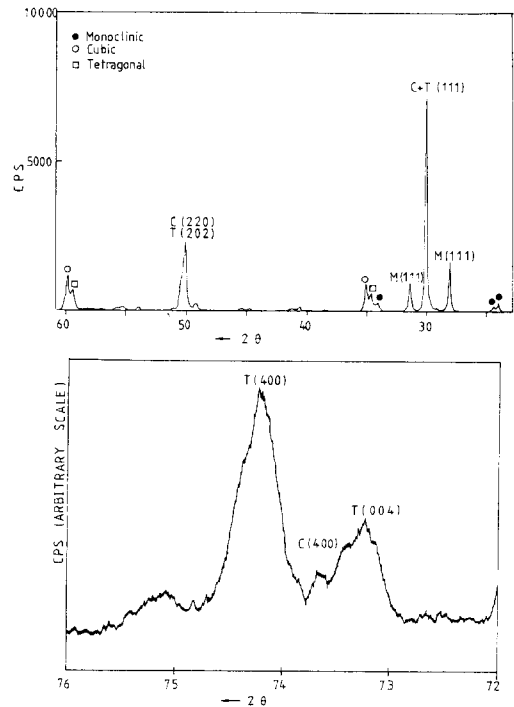


Fig.10 X-ray diffraction pattern of ceramic coating powder

2차 가스는 H_2 를 사용하였다. Al합금 모재는 높은 산화성과 열팽창계수 때문에 산화피막이나 잔류응력의 문제가 존재한다. 따라서 용사작업 중에는 시편 표면을 압축공기로 냉각시켜 주었다. 세 종류의 코팅층에 대하여 출력전압과 용사거리를 변화시켜 최적의 용사조건을 선택하였다(Table 1). 선정된 용사변수는 Table 2에서 보여 주고 있다.

Table 1 Plasma spraying parameters for coating layers

Factor	Coating	Bond Coating	Composite Coating	Ceramic Coating
SPRAY GUN		MBN	MBN	MBN
nozzle		MBN 432	MBN 432	MBN 432
powder port		# 2	# 2	# 2
gas distribution ring		MBN 65	MBN 65	MBN 65
GAS		Ar-H ₂	Ar-H ₂	Ar-H ₂
pressure-primary psi		100	100	100
secondary psi		50	50	50
flow -primary		80	80	80
secondary		15	15	15
POWER				
Amp.		500	500	500
Arc Volt		75	75	75
POWDER FEED				
feed rate indicator		70	75	75
vibracor air pressure psi		5	5	25
carrier gas flow		37	37	37
SPRAYING				
distance, mm		140	120	80
spray rate, kg/hr		3.36	2.28	2.7
OTHERS				
gun traverse rate, m/min		1.11	1.11-1.5	0.86-0.90
r.p.m		146	146	66.146
air cooling		0	0	0

Table 2 List of evaluated spraying parameters for coating materials

POWDER	POWER (KW)	AMP	VOLT	DISTANCE (mm)	REMARK
461NS	27.5	500	55	120	NO COATING
	30.0	500	60	120	"
	35.0	500	70	120	"
	37.0	500	74	110	OVER HEATING
	37.5	500	75	120	"
	37.0	500	74	140	GOOD
	37.5	500	75	140	GOOD
MK-91	35.0	500	70	100	LOW DEPOSITION
	35.5	500	70	120	POOR
	37.0	500	74	120	GOOD
	37.5	500	75	120	GOOD
204NS	35.0	500	70	100	NO COATING
	37.0	500	74	100	LOW DEPOSITION
	37.5	500	75	100	"
	37.5	500	75	110	"
	37.0	500	74	80	GOOD
	37.5	500	75	80	GOOD

2.3. 성능평가시험

2.3.1. 항온시험

항온시험은 대기 중에서 450℃로 유지된 가열로

내에서 50-100시간 동안 유지시켜 시간 경과에 따른 각 코팅층들의 미세구조와 산화현상을 관찰하였다.

2.3.2. 열사이클시험

열사이클시험은 Fig. 11과 같은 장치를 이용하였다. 외경에 코팅된 튜브 형태의 시편을 사용하였으며 튜브 내경으로는 냉각수가 흐르게 하였다. 코팅면은 30분 동안 전기로에서 가열한 후 10분간 공냉시키는 과정을 최대 150사이클까지 실시하였다. 전기로의 온도는 870-900°C로 유지시켰다. 이때 코팅면은 450-465°C 범위에 있었다. 열사이클 시험에 의해 발생하는 균열이나 미세구조 변화를 확대경과 전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

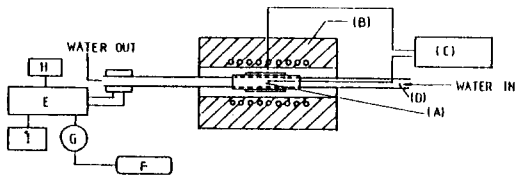


Fig.11 Schematic drawing of cyclic thermal tester (A) specimen (B) furnace (C) furnace controller (D) water line (E) pneumatic cylinder (F) air compressor (G) solenoid valve (H) timer (I) counter

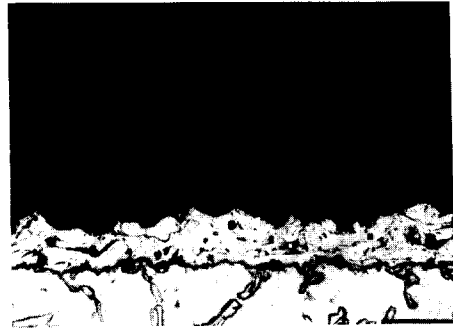
2.3.3. 열충격시험

열팽창계수차이에 의한 열응력 발생을 더욱 크게 하기 위하여 시편을 250-570°C의 온도 범위에서 30분간 가열한 후 냉수(20°C)에 떨어뜨려 급냉시키는 열충격시험을 실시하였다. 반복시험 결과로 발생하는 균열이나 박리현상은 확대경과 염색 탐상법을 이용하여 관찰하였다.

3. 결 과

3.1. 용사층의 미세구조

용사층의 미세구조는 Fig. 12에서 보여 주고 있다. 각 용사층의 두께는 0.1mm 정도이며 대체로 균일하게 분포되어 있었다. Al합금모재와 접합코팅과의 접합상태는 비교적 양호하였으나 굴곡에 따라 일부 미접합부위가 관찰되었다. 다른 코팅층들 사이의 접합상태는 매우 양호하였다.



a) Two layer coating



b) Three layer coating

Fig.12 Optical microstructures of the as-sprayed specimens (bar=100μm)

3.1.1. 접합코팅

Fig. 13에서 접합코팅층을 관찰한 결과 입자(splat)들 사이에 산화물로 보이는 미세 선들이 보였다. 이들은 고온 산화 분위기에서 사용할 때 산소의 확산통로로 작용하여 산화반응을 촉진시킨다고 알려져 있다⁶⁾. 또한 코팅된 입자들 중 층 두께가 두껍고 둥근 형태를 가지는 것들도 관찰되고 있다. EDAX분석결과 대부분의 백색부분은 Ni(Cr)고용체로 구성되며 많은 종류의 제2상들이 존재하고 있음을 보여 주었다. 접합코팅층의 XRD 분석을 한 결과 코팅분말에서 존재하던 Al회절선이 사라졌으며 Ni(Cr) 회절선은 더 넓어지고 회절각이 약간 이동하였다(Fig. 14). 이것은 Al이 Ni, Co등과 반응하여 소모되어 Al의 회절선이 사라졌으며 알루미늄산화물의 반응상의 양이 적어 회절선은 나타나지 않았다. 회절선의 이동이나 확장은 용사후 Ni고용체의 조성이 달라지거나

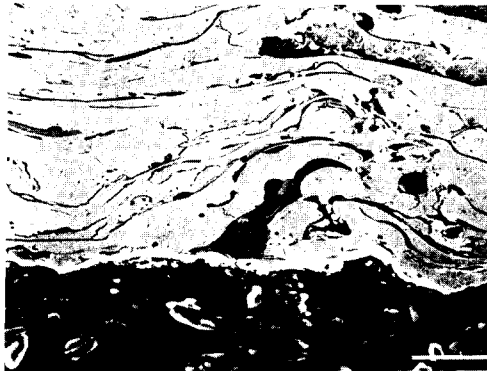


Fig.13 SEM micrograph showing the splat morphology in bond coating (bar=30μ m)

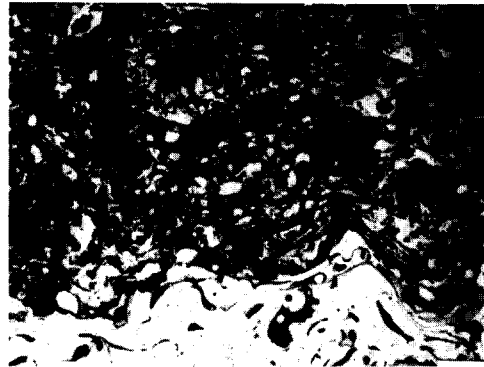


Fig.15 Optical micrograph showing the interfaces and the splat morphology in composite coating (bar=30μ m)

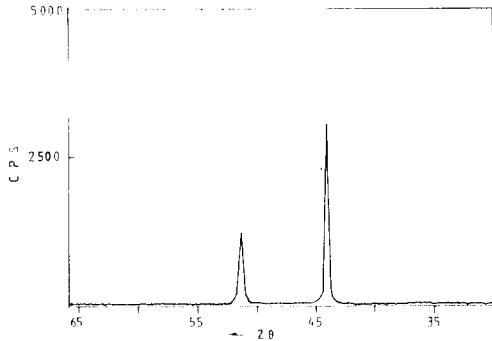


Fig.14 X-ray diffraction pattern of sprayed bond coating



Fig.16 SEM micrographs showing the splat morphology and microcracks in the ceramic coating (bar=30μ m)

잔류응력의 발생에 의해 격자상수의 변화 때문으로 보인다.

3.1.2. 복합코팅

Fig. 15는 복합코팅층의 미세구조와 세라믹 코팅층과 접합코팅층과의 결합상태를 보여 주고 있다. 세라믹과 금속 입자들이 미세하게 잘 혼합되어 있으며 입자(splat)들의 형상도 잘 발달되어 있다. 접합코팅층과 세라믹코팅층과의 결합상태도 좋은 것을 알 수 있다.

3.1.3. 세라믹코팅

세라믹 코팅층의 미세구조는 Fig. 16에서 보여 주고 있다. 입자들 사이에 미접합부와 입자내에 많은 미세균열들이 존재하고 있다. 코팅층에 대해 X-RD 분석을 한 결과 분말상태에 비해 단사정과 입방정이 크게 감소한 것을 알 수 있다(Fig.

17). 이는 코팅층이 급냉과정에서 준안정 정방정이 생성되었기 때문이라고 생각된다.

3.2. 성능평가시험

3.2.1. 항온시험

2층 코팅시편이나 3층 코팅시편 모두 450°C, 100시간의 열처리 동안 세라믹코팅층의 균일현상은 관찰되지 않았다. Fig. 18은 열처리 후의 현미경 조직사진을 보여 주고 있다. 입자들 사이에서나 층간 계면들 사이에 뚜렷한 산화현상은 관찰되지 않았다.

3.2.2. 열사이클시험

150사이클까지 시험한 시편 역시 균열이나 파손

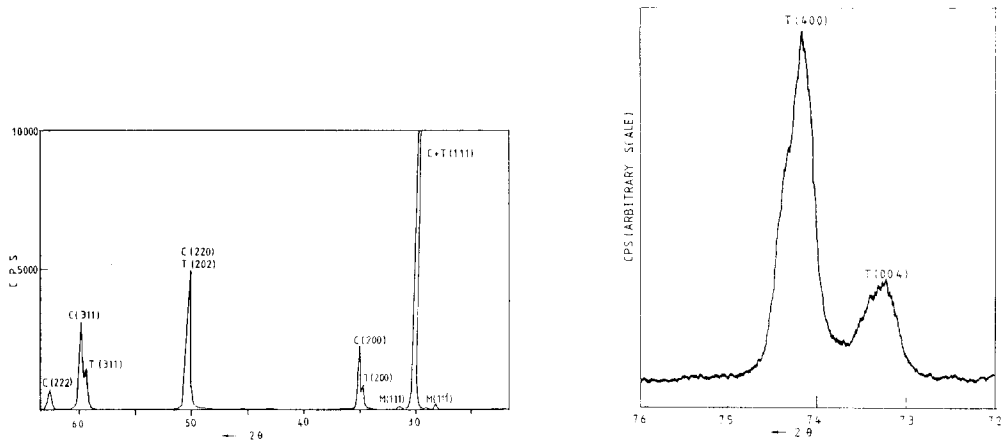
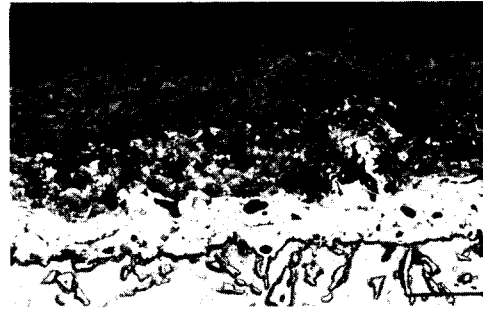


Fig.17 X-ray diffraction pattern of as-sprayed ceramic coating



(a) 450°C, 100hr(2 layer coating)



(b) 450°C, 100hr(3 layer coating)

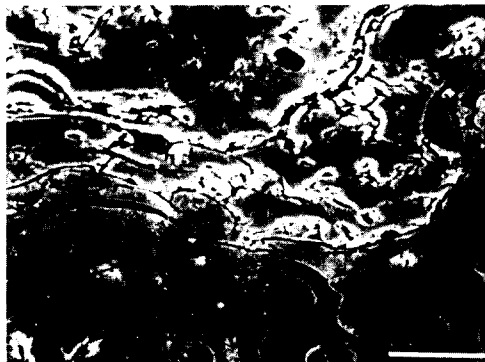
Fig.18 Optical micrograph of thermally exposed specimen (bar=100μ m)

은 관찰되지 않았다. Fig. 19에서는 시험 전후의 미세조직을 보여 주고 있다. 2층 코팅시편과 3층 코팅시편 모두 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

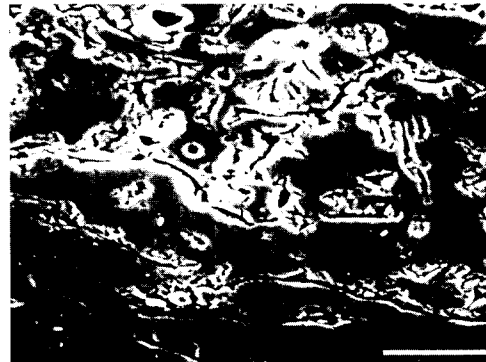
3.2.3. 열충격시험

2층 코팅과 3층 코팅 모두 항온시험이나 열사이

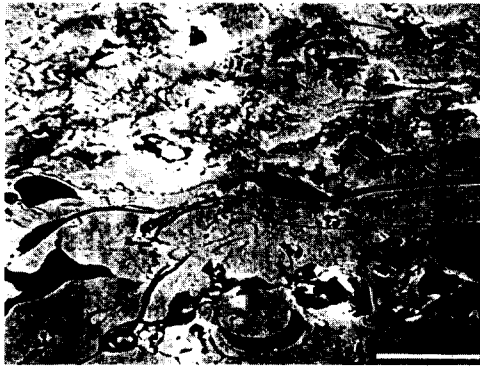
클시험에서 큰 변화가 없었기 때문에 더욱 가혹한 조건의 열충격시험을 행하였다. 결과는 Fig. 20에 정리하였다. 430°C이하에서는 25사이클까지 파괴가 일어나지 않았다. 530°C의 조건에서는 25사이클에서 접합코팅층과 모재의 계면에서 분리되었



(a) as-sprayed(2 layer)



(b) 150 cycle tested(2 layer)



(c) as-sprayed(3 layer)

(d) 150 cycle tested(3 layer)

Fig.19 SEM micrograph showing bond-ceramic and bond-composite coating interface after thermal cyclic test (bar=20μ m)

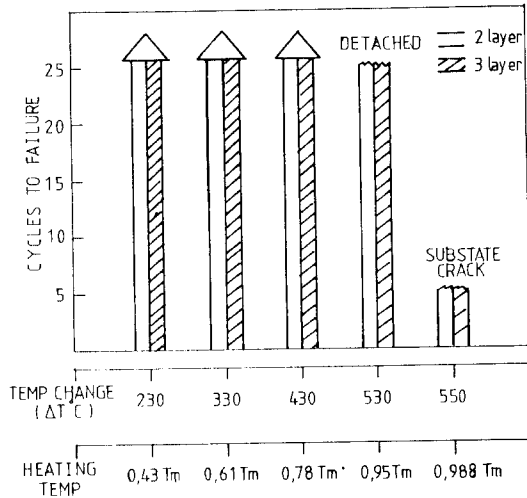


Fig.20 Cycles to failure in thermal shock test

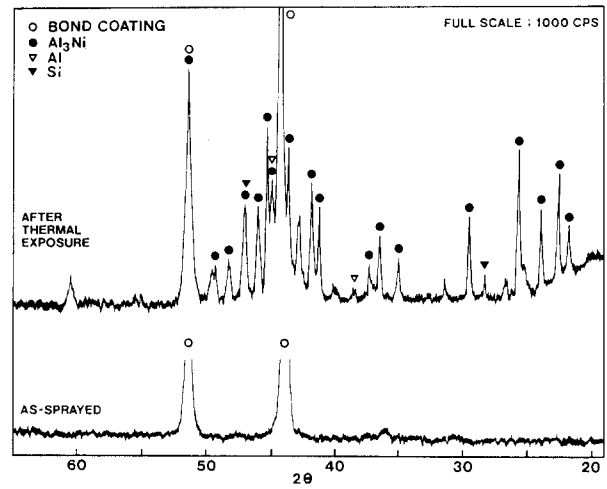


Fig.21 X-ray diffraction pattern of bond coating side of failed specimen after thermal shock test

다. 550°C에서는 모재에 균열이 발생하였다. Fig. 21은 접합코팅층 파면의 X-RD 분석결과이다. 갑자기 Al₃Ni상이 크게 나타나고 있다.

4. 결 토

전반적으로 용사상태에서 모재와 접합코팅층의 접합상태는 우수하며 일부 미접합부는 용사분말의 불완전 용융에 의한 유동성의 부족, 용융입자와 모재의 산화피막 형성, 부분적인 모재 표면 요철 상태의 부적당 등에 의한 것으로 보인다. 450°C 항

온 열처리와 사이클시험에서 산화현상은 발견할 수 없었다. 이것은 접합코팅층의 내산화성이 높고 치밀하여 이 온도범위에서 산소의 확산이 용이하지 않기 때문으로 보인다. Fig. 3의 접합코팅 분말의 DT-TGA 곡선을 보면 800°C 근처까지는 산화가 거의 일어나지 않다가 이 온도를 지나서 급격히 산화가 일어나는 현상으로 입증될 수 있다. Fig. 21에서 알 수 있듯이 고온에서 열처리 동안 모재의 Al과 접합코팅층의 Ni이 반응하여 매우 얇은 층의 Al₃Ni상을 생성하였다. 매우 큰 열응력을 발생시키는 열충격 시험에 의해 각 계면

들중 비록 금속간의 계면이기는 하나 Al_3Ni 상의 생성에 의해 가장 취약하게 된 접합 코팅층과 모재 사이의 계면에서 열응력을 견디지 못하고 파괴가 일어났다. 따라서 앞으로 취약한 Al_3Ni 상의 생성 방지, 잔류응력의 측정 및 감소 대책에 대한 연구가 진행되어야 하겠다.

5. 결 론

1. 접합코팅 분말, 복합코팅 분말과 세라믹 코팅 분말에 대한 최적 용사조건을 Table 1과 같이 구하였다.
2. $450^{\circ}C$, 100시간 항온시험과 $450-465^{\circ}C$, 150사이클의 열사이클시험에서 코팅층의 파손, 미세구조 변화나 산화반응은 관찰되지 않았다.
3. $550^{\circ}C$ 에서 실온($20^{\circ}C$)의 물 속에 급냉시키는 열충격시험에서 25 사이클 후 모재와 접합코팅층 사이에서 박리되었으며, 접합코팅층 파단면에서 Al_3Ni 상이 관찰되었다.
4. 모재와 접합코팅층 사이의 계면은 Al_3Ni 상의 생성에 의해 약화되었다. 따라서 코팅층과 모재사이의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 열응력을 견디지 못하고 이 계면에서의 파괴를 가져왔다.

참고문헌

- 1) R.A.Miller, "Failure Mechanism of Thermal Barrier Coatings Exposed to Elevated Temperatures", Thin Solid Films, 95, pp.265-273 (1982).
- 2) METCO Hand Book, "The Flame Spray Process".
- 3) Stephan Stecura, "Effects of Plasma Spray Parameters on Two-Layer Thermal Barrier Coating System Life", NASA Technical Memorandum 81724.
- 4) R.Kaczmarek et.al, "Microprocessor Control of the Spraying of Graded Coating", Mat Res. Soc. Proc. 30, pp.207-215 (1984).
- 5) METCO Technical Bulletin, "METCO 461 Ni-Cr-Al-Co- Y_2O_3 Composite Power"
- 6) Stephan Stecura, "Two Layer Thermal-Barrier System for Ni-Al-Mo Alloy and Effects of Alloy Thermal Expansion on System Life", Ceramic Bulletin, 61(2), pp. 256-262 (1982).