

Plasma 용사된 MgO 안정화 지르코니아 단열피복의 기공도와 경도에 미치는 용사조건의 영향

박영규* · 최국선 · 이동희

*한국전력공사 정비기획실
연세대학교 금속공학과

Effects of Spraying Conditions on the Porosity and Hardness of Plasma Sprayed MgO Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings

*Young-Kyu Park, Good-Sun Choi and Dong-Hi Lee

*Technical Coordinators Office, Korea Electric Power Corporation
Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University

초록 Plasma 용사된 단열피복에 내재하는 기공의 크기, 형상 및 분포는 피복층 자체의 물성에 지대한 영향을 미치므로 이를 용사변수에 따라 조사하였다. MgO 안정화 지르코니아 피복시 도입되는 기공은 미세기공 외에 각각 생성기구가 다른 조대한 기공 즉 구형과 불규칙한 기공, 그리고 crack으로 구성되었다. 용사거리에 따라 기공의 생성과정과 특성이 변하였으며 plasma 전류 및 가스 유량의 증가에 의해서 기공도는 감소하는 경향을 보였다. Plasma 가스가 N₂인 경우가 Ar보다 더 높은 기공도를 보였고 전체적으로 단열피복의 기공도는 10~18%였다. Scratch test로 측정된 단열피복층의 상대적인 경도는 기공도와 높은 상관관계를 보였다.

Abstract The size, morphology and distribution of pores which affect on the physical properties of thermal barrier coatings were investigated to find the relationship with spraying parameters. The plasma-sprayed zirconia coatings contained numerous micropores as well as macropores which were appeared as spherical and irregular pores, and cracks. The pore formation process and its characteristics were varied with spraying distance. Porosity itself was varied with spraying parameters such as spray gun current, gas flow rate and the gas used(Ar or N₂). The porosity of coatings was ranged from 10 to 18% with the variation of spraying conditions. The relative hardness measured by the scratch test, showed strong dependence on the porosity of coatings rather than spraying parameters.

1. 서 론

가스터빈, 디젤엔진 등 열기관의 효율과 내구성을 높이기 위해서는 내열합금의 개발과 함께 적절한 냉각 시스템 외에 단열피복(Thermal Barrier Coating; 이하 TBC)의 개발이 매우 중요하다¹⁻²⁾. 통상적으로 TBC는 기지재 표면에 고온 내산화 및 내식성이 우수한 내열합금을 용사한 bond coating층과 그 위에 열전도가 낮은 세라믹을 용사한 top coating층으로 구성되어 있다. 이중 저열전도율, 고온안정성, 기지금속과 유사한 열팽창계수 등의 물성이 요구되는 top coating용 세라

믹 중, ZrO₂는 그 열전도도가 주철의 약 1/10인 1.5~2.4W/mK로 매우 낮고 열팽창계수가 9.0×10⁻⁶K⁻¹정도로 금속과 유사하다는 점 등 우수한 특성으로 인하여 TBC에 가장 적합한 재료로 알려져 있다¹⁾. 실제 응용에 있어서, 온도변화에 따라 동소변태(단사정, 사방정 및 입방정계 구조)시 유발되는 체적변화를 제어하기 위하여 MgO, Y₂O₃, CeO₂, CaO₂등 안정화제를 첨가한 부분안정화/안정화 지르코니아가 활발히 연구·개발되고 있다³⁻⁶⁾.

TBC의 신뢰성 평가는 크게 내열충격성, 내열사이클, 내산화성 및 내식성에 의존하는 내구성(durability)과 세라믹 피복의 두께 및 열

전도율에 의존하는 열적 효과(theraml effects)로 구분할 수 있다²⁾. 따라서 세라믹피복 층 자체의 물성이 매우 중요하다. 예로 열충 격저항성($R = k\sigma_i(1-\nu)/\alpha E$, 여기서 k 는 열전도도, σ_i 는 파괴강도, ν 는 Poisson비, α 는 열팽창계수, E 는 탄성계수)⁷⁾을 높이기 위해서는 피복층의 k 와 σ_i 를 증가시키거나 α 와 E 를 낮출 것이 요구되는 바 이는 주로 피복층의 미세구조에 의해서 결정된다. 통상적으로 세라믹 단열피복층이 함유하고 있는 10~20%의 기공도에 있어서 기공의 크기, 형상, 또 이들의 분포는 단열피복층의 열 및 기계적 성질에 대한 영향을 미친다⁸⁾.

피복층의 기계적 성질은 인장시험법에 의한 접착강도측정법(ASTM C633-63)만 표준화되어 있을 뿐, 사용목적에 따라 다양한 평가방법이 사용되고 있다⁹⁾. 이중 측정방법이 간단하고 피복층의 강도 등 기계적 특성 평가와 함께 내마모성의 지침이 되는 경도값 측정은 주로 Vickers경도기 같은 static indentation test로 행하고 있다¹⁰⁾. 그러나 TBC가 갖는 특성, 즉 1mm이하의 얇은 두께, 높은 기공도 및 다양한 크기의 기공과 crack, 전체 피복의 불균일성, 등의 요인으로 인하여 측정값의 재현성에 적지 않은 문제가 있다. 즉, 피복층 위에서 일정하중을 가한 압입자(indenter)를 일정속도로 피복과 평행하게 움직일때 생기는 scratch의 폭이나 깊이로 측정되기 때문에 넓은 범위의 평균적인 경도값 개념을 갖고 있을 뿐 아니라 피복층의 파괴양상 및 파편을 조사하면 변형·파괴기구 등 다양한 정보도 얻을 수 있다.

한편 피복층의 형성은 (1)원료분말이 plasma젯 내로 주입되어 용융·가열되는 초기과정과, (2)용융입자가 기지재에 충돌하여 원판상 피막으로 변형하면서 냉각·응고되어 lamellae구조로 적층되는 과정으로 구분된다. 이 때 plasma torch의 설계와 작동조건에 따라 입자의 온도 및 속도, 그리고 원료분말의 종류와 입도에 따라 온도와 속도의 분포가 다르며 최종적으로 기지재의 종류 및 표면조건에 따라 피복층의 미세구조가 달라지게 된다. 따라서 피복층의 특성을 조절하기 위해서 용사변수(용사거리, arc 전류, plasma 가스성분과 유량, 원료분말특성과 공급방법 등)의 제어가 필요하다¹²⁾.

본 연구에서는 MgO안정화 지르코니아 단

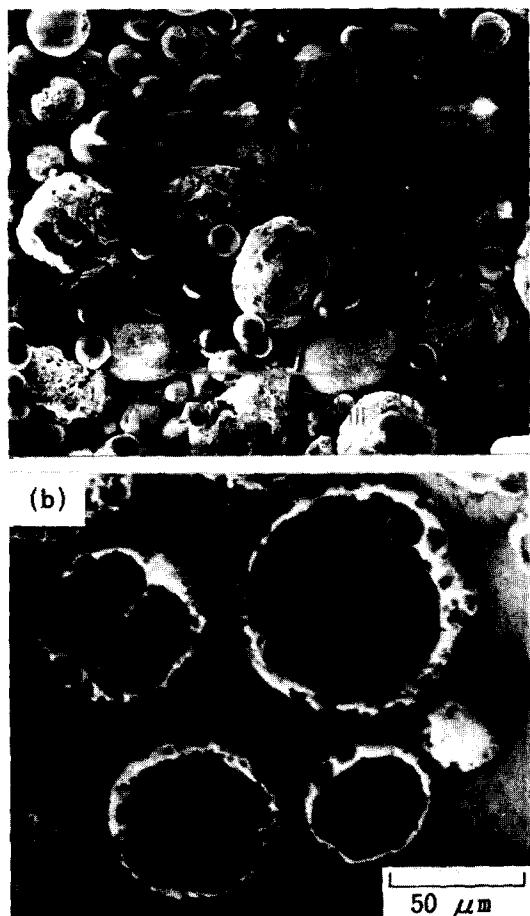


Photo. 1 SEM and optical micrographs image showing; (a) morphology, and (b) microstructure of MgO-stabilized ZrO₂ used

열피복의 기초연구의 일환으로 기계구조용 강의 기지재 위에 plasma용사법으로 피복한 top coating층 내부의 기공도, 기공의 형태와 분포, 그리고 생성과정을 조사하였으며, 용사 변수에 따른 기공도의 변화와 함께 scratch test에 의한 피복층 자체의 강도에 대하여 비교·고찰하였다.

2. 실험방법

피복재 실험에 사용된 단열피복용 분말은 METCO 21ONS-1(안정화 지르코니아로 조성은 24% MgO-76% ZrO₂, 평균밀도는 4.2g/cm³, 분말입도 분포는 +10~-53μm, 용점은 2140°C)였다. 사진 1에서 보는 바와 같이 분

말의 형상은 대부분 구형이며 그 단면조직은 피복층의 단열효과를 높이기 위해 속이 비어 있는 hollow type의 분말¹³⁾이었다.

기지재 및 전처리 기지재는 기계구조용강으로 널리 사용되는 SM45C강 봉을 디스크형태(직경 및 두께는 각각 20, 10mm)로 선삭후 피복면을 연마처리하여 초기상태를 균일하게 하였다. 이를 4-chloroethylene으로 탈지 건조 후 -14~+40mesh의 알루미나 grit(METOLITE F)를 사용하여 4.2kg/cm² 압축공기로 30초간 blasting 처리를 하였으며 재차 탈지·세척·건조하여 사용하였다.

Plasma용사 피복 용사에 사용된 plasma gun은 최대 용량이 80kW인 METCO 9MB model

이며 분말공급용 dual feeder가 부착 되었다. 피복은, 우선 피복층의 잔류수분의 제거와 기지재/피복층간에 도입되는 열응력을 억제하기 위하여 기지재를 100°C로 예열처리한 다음 bond coating은 행하지 않고 0.5mm두께로 균일하게 용사하였으며 이때 용사각도는 90°였다. 용사조건은 장비제작사의 사용표준을 기초로 ①용사거리만을 달리한 경우, ②arc전류와 plasma가스중 Ar의 유량을 달리한 경우, ③arc전류와 가스유량은 일정하게 하고 plasma가스 구성성분을 Ar 또는 N₂로 달리한 경우로 구분하였으며 이들 용사조건은 표 1에 나타내었다.

미세조직 관찰 및 기공도 측정 피복의 미세구조 관찰 및 기공도측정은 시편의 수직 단면

Table 1. Plasma spraying conditions employed.

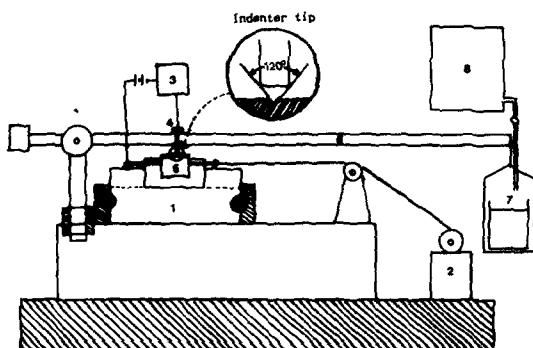
experiment no.	arc current	arc volatge (V)	arc gas flow rate (1/min)			carrier gas flow rate (1/min)	spraying distance (mm)	
			Ar	H ₂	N ₂			
①	500	65	42.5	9.4		17.7	50	
			37.8				75	
			42.5				120	
②	400	65	37.8			17.7	75	
			42.5					
	500		37.8	9.4				
			42.5					
	600		37.8					
			42.5					
③	400	65	42.5			17.7	75	
			42.5					
	500		42.5	9.4				
			42.5					
	600		42.5					
			42.5					

을 emery paper 및 1μm입도의 다이아몬드 paste로 최종 연마한 후 각각 주사전자현미경과 화상분석(image analyzer : LUZEX-500)을 행하였다. 본 연구에서의 개략적 기공도 조사에 있어서, 검은 부분을 모두 기공으로 가정하였으며, 화상분석시의 배율은 150배를 취하였다. 이렇게 얻은 기공의 크기는 대략 1

~150μm범위내에 분포하였으며, 기공크기, 즉 면적을 측정하여 전체에 대한 분율(기공도)로 나타냈다.

피복층의 scratch test 피복층에 가해지는 압입하중을 변화시킴에 따른 scratch깊이와 형상변화로부터 피복층의 경도(강도)와 접착

성(박리성)을 평가할 scratch tester를 자체 설계·제작하였다.(그림 1). 기본구조는 x-y 방향으로 이동시킬 수 있는 시편 stage와 이를 일정속도로 이동시킬 수 있는 구동부, 압입자(팁 각도가 120° 인 원뿔형의 상용 다이아몬드), 가변할 수 있는 하중부 등으로 구성되어 있다. MgO안정화 지르코니아 피복층 자체의 경도 조사시에는 피복층이 박리되지 않는 압입하중(0.9, 1.5, 2.3 및 3.0kg)으로 시편의 표면을 10mm/min의 속도로 긁어 생긴 scratch의 깊이를 광학현미경으로 측정하여 비교하였다.



1. X-Y movable sample stage
2. driving motor
3. electric sensor
4. indenter holder
5. specimen
6. lever arm monitoring sample contact
7. variable weight(by water)
8. water reservoir

Fig. 1 Schematic diagram of scratch tester.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 기공구조

수은 기공 측정장치(Mercury Intrusion Porosimeter, MIP)를 이용하여 알루미나 피복층의 기공에 대하여 연구한 M. Vardelle 등¹⁴⁾에 의하면 플라즈마 용사피복층의 기공은 $3 \sim 5\mu\text{m}$ 크기의 조대기공(macropore)과 $0.1\mu\text{m}$ 의 미세기공(micropore)으로 이루어진 bimodal 형태의 기공분포를 하고 있음이 보고되었다. 千田 등¹⁵⁾도 MIP와 화상분석법을 조합한 연구에 의해서 알루미나 피복층의 기공이 bimodal 분포함을 확인한 바 있다. 기공의 크기, 분포 및 형상은 기공의 생성기구에 따라 다르며 피

복층의 여러 성질에 미치는 효과도 또한 매우 다르다.

본 실험 조건에서 얻은 전형적인 용사피복의 표면모습과 단면구조를 사진 2에 보였으며 이에 대한 기공의 생성 모델을 그림 2에 도시하였다.

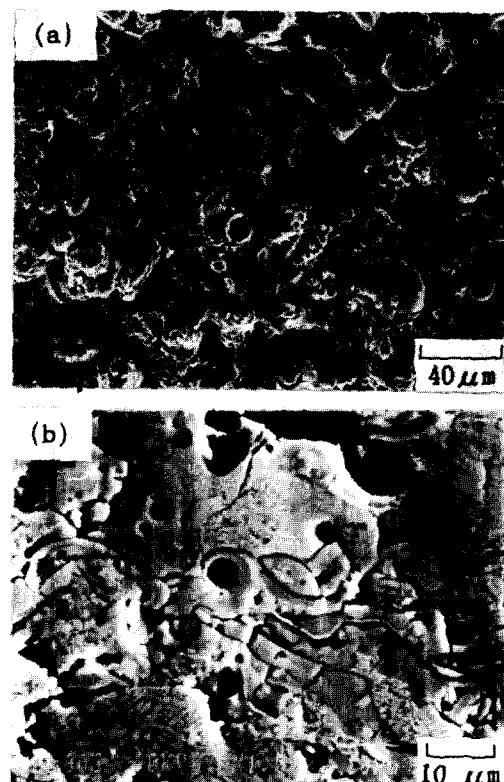


Photo. 2 (a) Typical surface morphology of the MgO-stabilized ZrO₂ coating and (b) microstructure of cross section showing pores and micro-cracks.

표면양상 사진 2로부터 몇가지 특징을 살펴보면, 우선 용융입자가 충돌·응고해서 생긴 '아메바상'의 입자들, 우측하단에 부분용해한 것으로 추측되는 큰 입자(약 $40\mu\text{m}$), 그리고 용융입자 충돌시 액막의 비안정성으로 인하여 생성된 작은 액적이 응고된 것으로 보이는 작은 구형입자(약 $10\mu\text{m}$) 들로 대별된다. 또한 표면의 요철과 함께 입자간의 기공, 그리고 본래부터 존재하던 입내의 기공과 crack 등의 결합도 관찰된다. 한편 단면을 확대한 사진 2(b)에 의하면 피복층은 용융입자가 충돌하여

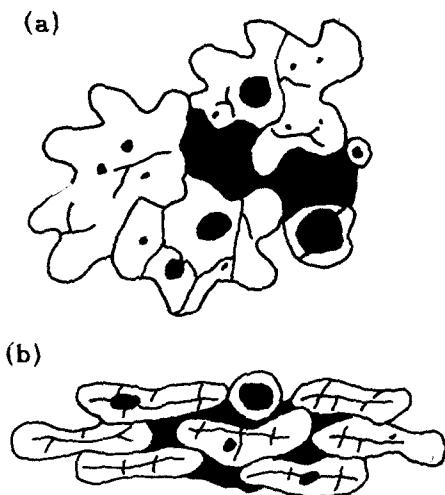


Fig. 2. A schematic models of coating and pore shape in lamellae structure;
(a) surface view and (b) cross sectional view.

생긴 다수의 lamellae로 구성되어 있다. 사진에서 쉽게 보이는 기공은 형태에 따라 크게 3종류로 대별 되는데 구형의 기공은 lamellae 내에, 불규칙형은 주로 lamellae 사이에, 그리고 가늘고 긴 crack 형태의 기공은 lamellae 안팎에서 상당히 관찰된다. R. McPherson⁹⁾에 의하면 1μm 이하의 미세기공은 lamellae 사이의 불완전한 접촉이나 entrapped gas에 의해 생성되며 미세한 microcrack들은 입자간 또는 입자내에 냉각시 발생되는 열응력에 의해 생겨나는 것으로 추정하고 있다. 그림 2에 위와 같은 관찰과 기존 이론을 바탕으로 하여 기공 생성의 모델을 도시하였다. 이로부터 조대기공의 생성을 정성적으로 분석하면, 구형의 것은 사진 1에서 관찰되는 것처럼 원료분말 내부의 기공이 용융 또는 불완전 용융입자 내부에 잔존하여 기지내에 부딪쳐 터질때 아폐바상의 막에 구멍을 내거나 얇은 막내부에 잔존하여 표면장력의 도움으로 구형을 유지한채 응고되었다고 사료된다.

또 불규칙기공은 우선 충분히 가열되지 못한 불완전 용융입자가 기지재에 도달하기 전에 냉각됨에 따른 액상의 점도상승으로 말미암아 기지재에 충돌할 때 충분한 변형이 진행되지 못한 경우, 그리고 용사된 모든 입자가

균일하게 기지재 표면에 도달하지 못하여 lamellae 사이의 틈새를 완전히 채우지 못하기 때문에 나타나는 공격(interstice)으로 분석된다.

한편 피복층을 구성하는 lamellae들은 10⁶K/s의 냉각속도로 급속응고하기 때문에 분리된 개체로 간주될 뿐만 아니라 lamellae 사이의 실제 접촉면적은 20%에 지나지 않는다⁹⁾고 알려져 있음을 감안할 때 macrocrack은 분무된 지르코니아의 응고시 약 10%의 수축과 후차적으로 냉각과정에 수반되는 열응력으로 인하여 생성된 것으로 사료된다.

4.2 용사거리의 영향

여타 용사조건은 표 1①과 같이 동일하게 한 경우 용사거리에 따른 기공도 변화와 피복의 단면 미세조직 변화를 각각 그림 3과 사진 3(배율 150 및 1,000배)에 보였다. 용사거리 75mm에서 최소기공도(12.5%)를, 120mm에서 24.5%라는 높은 기공도를 보이고 있다.

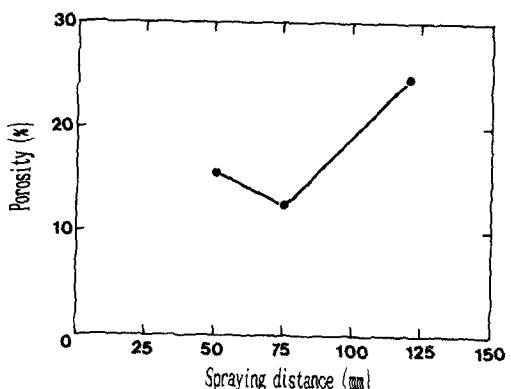


Fig. 3. Variation of porosity with spray distance.

사진 3에 의하면 용사거리가 길어질수록 구형상의 기공이 증가하는 경향을 보이고 있다. 용사거리가 제일 짧은 50mm의 경우 macrocrack이 많고 전체적으로 40μm 이상의 크기를 갖는 기공은 거의 관찰되지 않고 있는 반면 75mm인 경우 균일한 구형기공이 상대적으로 많이 분포되어 있음을 알 수 있다. 또 120mm에서는 구형의 조대기공과 함께 macrocrack이 다수 관찰된다. 이는 plasma torch와 기지재간의 거리가 멀어질수록 입자의 온도강화와 감속으로 인하여 충분한 운동에너지를 갖지 못한 용융입자가 기지재 상에

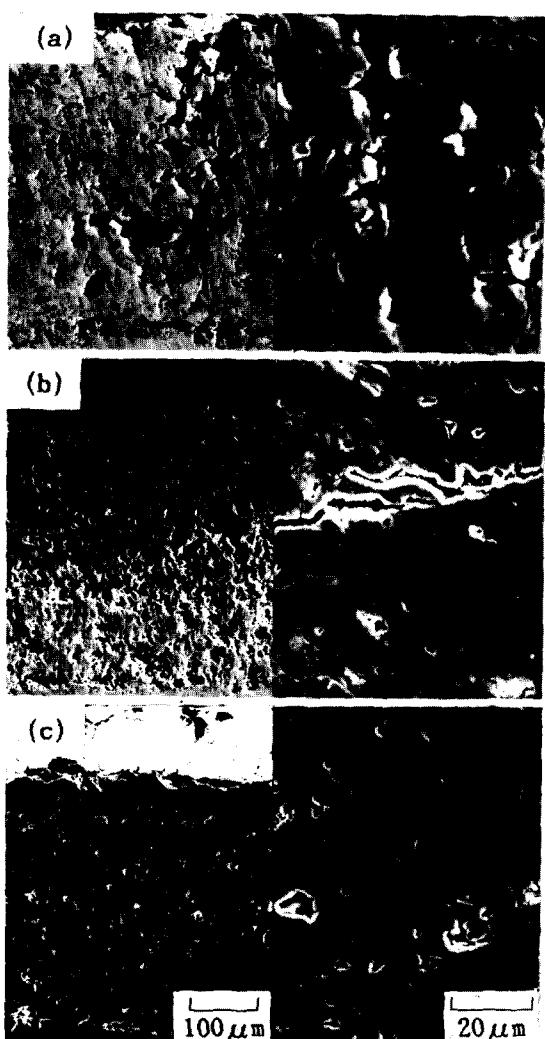


Photo. 3 Variation of microstructures of the coatings with spraying distances; (a) 50mm, (b) 75mm and (c) 120mm.

충돌·접착되었기 때문¹⁶⁾으로 볼 수 있다. 따라서 용사거리가 멀수록 구형기공이 상대적으로 많고, 거리가 짧아지면 입자의 온도상승과 함께 속도가 높아 보다 치밀한 조직의 피복층이 형성될 조건은 충분하지만 냉각시의 과대한 열응력⁸⁾으로 말미암아 최종 피복층에 비교적 큰 macrocrack이 생성되어 상대적으로 높은 기공도를 보이게 되는 것이다. 그러나 용사거리가 더욱 멀어지면 다시 기공도가 증가되는 현상은 부분용해입자 수의 증가와 입자온도의 저하에 따른 lamellae 사이의 불완전한 접착으로 말미암아 조대기공과 더불어 macrocrack이 증가된 것으로 설명된다.

피복층 단면으로부터 구한 기공도(면적분율)의 분포를 그림 4에 나타냈다. 이것은 실제 기공도는 아니나 상대적 분포를 나타내는 것으로써 동일한 면적일 경우 큰 기공보다 작은 기공에 대한 면적이 작기 때문에 기공수에 있어서는 작은 기공이 압도적으로 많다는 것을 감안할 필요가 있다. 이 그림에 의하면 전체적인 기공의 분포의 형태는 용사거리에 크게 의존하지 않는 듯한 경향을 보이고 있다. 다만, 75mm 용사거리의 경우가 기공이 작은 쪽으로 많이 분포되어 있고 100μm 이상의 기공이 관찰되지 않는 것이 주목되며 이것은 앞서 조직사진의 관찰에서 알 수 있듯이 균일한 기공의 분포 아울러 macrocrack과 같은 조대 기공이 적고 가장 양호한 피복층이라는 것을 의미한다.

Scratch test 후 전형적인 시편 모양과 긁힌 부위를 확대한 것을 사진 4에 보였다. 사진 4

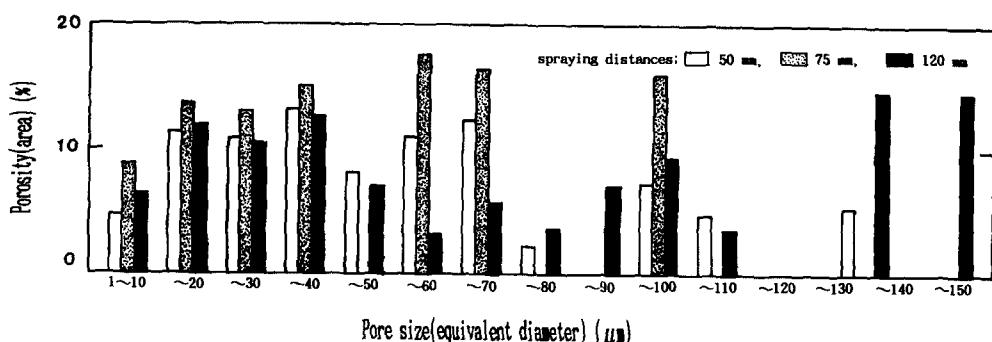


Fig. 4. Pore size distribution of the coatings measured by image analyzer with the spraying distance.

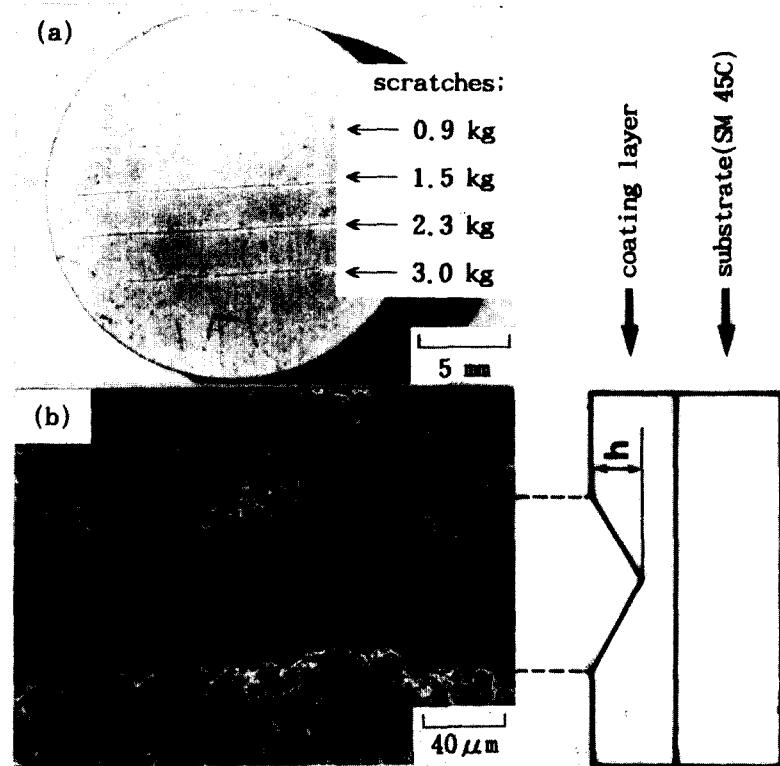


Photo. 4 Optical and SEM micrographs showing; (a) scratch-tested specimen and (b) groove structure.

(a)의 시편상에서 압입자의 하중에 따른 scratch크기 변화를 확인할 수 있다. 또 사진 4(b)의 긁힌 흠 안쪽에서 발견되는 scratch방향에 수직하게 배열된 일련의 결함은 압입자의 이동방향으로 발생되는 인장응력으로 인하여 lamellae내부에 기존재하던 기공 및 crack이 확대된 것으로 판단된다. 압입자의 하중을 달리하면서 측정한 scratch깊이를 조사한 결과(그림 5)에 의하면 용사거리가 50과 75mm인 경우 뚜렷한 차이를 나타내지 않으나, 120mm로 멀어졌을 때에는 앞의 두 경우에 비해 큰 차이를 보이고 있다. 일반적으로 scratch test는 통적 경도 측정방법으로 세라믹의 이방성연구에 많이 이용되고 있으며 그 절대값은 재료의 특성 외에 압입자와 재료면간의 마찰과 압입자 모양, 속도, 등 여러 인자에 의존하는 관계로 비교함에 있어서 유의할 필요가 있다. 원뿔(conical)형 압입자일 경우 이론적인 경도값 H_s 은 $H_s = 2.55P/W^2$ 로

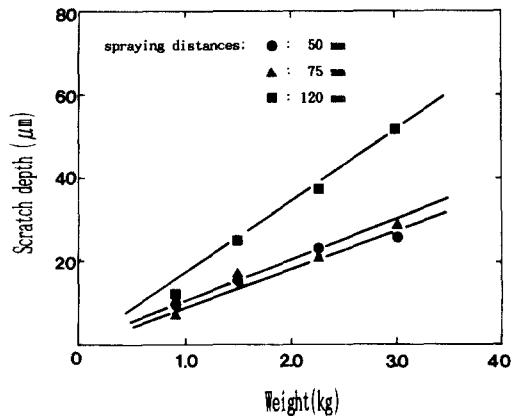


Fig. 5. The scratch depth of the coatings with the spraying distance and indentation weight.

표시되며¹¹⁾, 여기서 P 는 압입자에 가하는 하중이고 W 는 긁힌 scratch(또는 groove)의 폭이다. 같은 조건으로 실험을 행하여 구한 값을 서로 비교함으로써 상대적 경도값으로부터

결합강도를 유추할 수 있다.

즉 본 실험의 경우와 같이 압입자의 tip각도가 120° 일 때 scratch깊이 $h = 0.5W/\tan 60^\circ$ 이므로 h 값은 경도 H_s 와 직접적인 관계가 있다. 일반적으로 경도의 해석은 인장강도, 소성변형에 대한 저항, 표면 에너지, 그리고 화학결합강도 등¹¹⁾ 다양하나 세라믹 피복층의 경우, 소성을 무시할 수 있음으로 피복층 자체의 결합강도로 보아도 될 것이다. 그런데 앞의 관계식에 의하면 하중 P 와 scratch깊이(h)와의 관계는 parabolic이여야 함에도 본 실험 결과는 오히려 직선에 가깝게 나타났다. 그 이유는 TBC가 갖는 높은 기공도의 영향으로 추측된다. 또한 용사거리 120mm경우가 경도가 가장 낮고 압입자의 하중이 커질수록 더 큰 경도(결합강도)차를 보이고 있는 것은 용사거리가 길어질 수록 용융입자의 온도 및 속도가 급격히 감소하여 기공도의 증가는 물론 입자간의 상호 결합력도 크게 낮추기 때문으로 분석된다.

4.3 Arc전류 및 가스유속의 영향

전류 및 Ar의 유속을 변화시켰을 경우(표 1②)에 있어서 피복층 내의 기공도 변화와 scratch의 깊이 변화를 그림 6에 나타냈다. 이

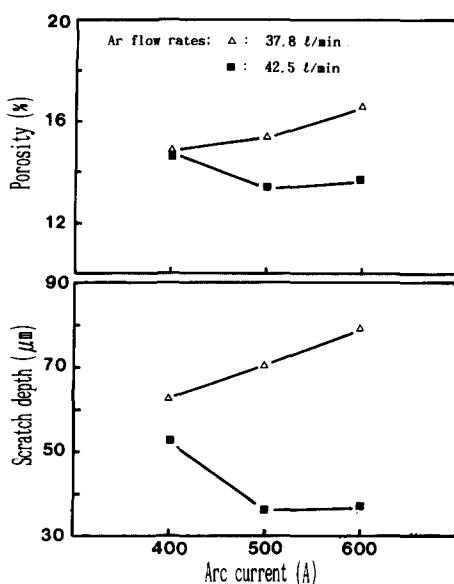


Fig. 6. The porosity and scratch depth of the coatings as functions of arc current and flow rate of Ar plasma gas (weight 3kg was used for the scratch test.)

때 scratch test의 하중은 3kg으로 하였다. Plasma gas인 Ar유속을 $42.5 \text{ l}/\text{min}$ 로 충분하게 공급하고 전류를 400A 에서 500A 로 증가시킬 경우, 기공도가 14.6%에서 13.5%로 감소하였고 이때 scratch의 깊이는 53에서 38 μm 로 크게 낮아져 상대적으로 높은 경도를 보였다. 이것으로부터 피복층의 경도, 결국 입자간의 결합력은 기공도와 직접적인 관계가 있으며, 이같이 높아진 결합강도는 전류의 증가로 plasma의 엔탈피와 plasma jet의 속도가 높아져¹²⁾ 결과적으로 충분히 용융된 입자가 고속으로 분사·피복되는 효과를 가져오기 때문이다.

한편 가스 유속을 $37.8 \text{ l}/\text{min}$ 로 낮춘 경우, $42.5 \text{ l}/\text{min}$ 보다 전체적으로 기공도와 scratch 깊이가 현저하게 증가하였다. 이는 thermal pinch효과¹⁶⁾의 감소로 plasma jet의 직경이 커져 plasma 중심부의 온도 및 속도가 상대적으로 떨어져 분말입자의 용융효과와 분출속도 그리고 기판 충돌속도가 모두 저하됨에 기인하는 것으로 설명할 수 있다. 이 경우 전류의 증가에도 불구하고 $42.5 \text{ l}/\text{min}$ 경우와는 반대로 기공도와 scratch깊이가 증가하는 경향을 보이는 것은 plasma jet의 직경내에서의 속도 분포가 불균일하여 jet 중심부로의 분말 공급이 어렵게 되고 또 입자의 dwell time의 차이가 크게 됨으로써 전체적으로 분사입자의 용융상태 불량(불균일)과 이에 따른 상호 결합력의 감소 때문에 추론된다.

4.4 Plasma가스의 영향

동일한 온도(약 8000K)에서 plasma의 엔탈피는 2원자 분자인 N_2 의 경우가 Ar의 경우보다 5배 이상 높은 값을 가지며, 한편 동일한 엔탈피일 때 plasma의 온도는 비열이 낮은 단원자분자의 경우가 더 높다¹⁷⁾. 이러한 현상이 기공도와 경도(접착강도)에 미치는 영향을 알아보기 위해 plasma가스로 각각 Ar과 N_2 를 써서 피복처리한 경우(표 1③), plasma torch의 전류변화에 따른 피막의 기공도와 scratch의 깊이 변화를 조사하여 그림 7에 나타내었다. 전류를 일정하게 하고 N_2 가스를 사용한 경우가 Ar가스의 사용시보다 전체적으로 기공도가 높았으며 scratch깊이도 증가하였다. 이는 Ar보다 N_2 의 경우가 plasma의 엔탈피가 높은 반면에 plasma jet의 속도가 느

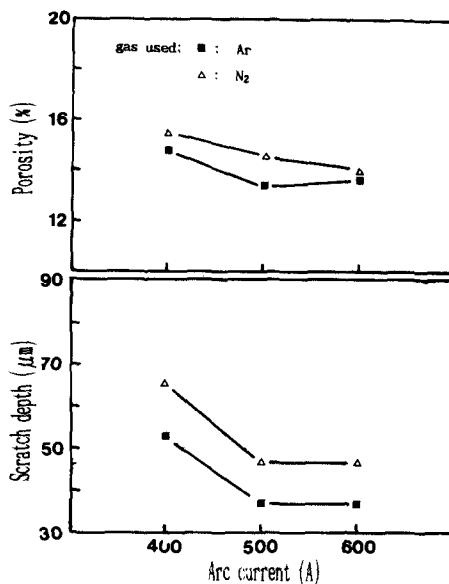


Fig. 7. Variation of the porosity and scratch depth of the coatings with arc current and plasma gas type(gas flow rate was fixed at 42.5 l/min).

여 전체적으로 기공도가 증가하고 경도가 감소하는 경향을 보인 것이라고 생각된다. 또 두 경우 모두 arc전류가 400에서 500A로 증가시, 기공도와 scratch깊이가 감소하였다. 그러나 더 높은 600A로 증가하였을 때는 더 이상 차이가 없었다. 이로부터 arc전류의 영향은 가스의 종류에 상관없이 유사하다는 것을 알 수 있다.

4.5 Scratch깊이에 미치는 기공도의 영향

표 1의 모든 용사조건에 대한 기공도와 scratch의 깊이를 그림 8에 보였다. 이때 scratch test는 다이아몬드 압입자의 하중을 3kg으로 일정하게 하고 10mm/min의 속도로 움직였다. 이에 의하면 용사조건에 크게 관계 없이 기공도와 scratch깊이 사이에는 직선적 상관관계가 있다. 이는 피복층의 경도는 피복층 내부를 이루는 기공 및 crack과 같은 결함에 의존하고 이들에 의해 재료의 대 유효단면적이 감소됨으로써 결국 탄성계수가 낮아진다는 분석⁸⁾과 맥을 같이 한다.

따라서 TBC의 물성을 기공도 및 그 분포에 밀접히 의존하며 scratch test의 scratch깊이로 표시되는 동적 경도, 즉 결합강도 또한 기공도와 직접적 관련이 있으므로, 일차적으

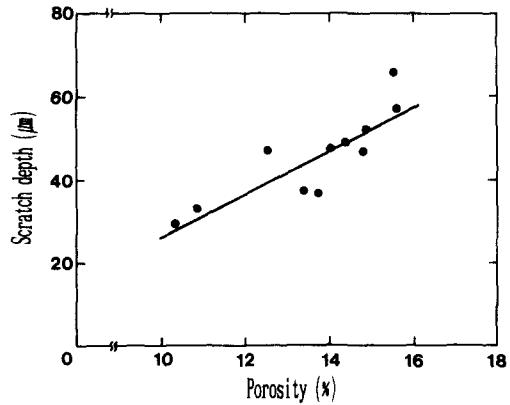


Fig. 8. Relationship between scratch depth and porosity of coatings sprayed under various conditions.

로 이들 기공의 제어가 피복층의 우열을 지배하는 조건이 된다. 그리고 피복층의 성능은 기공도 및 그 분포의 측정 또는 상술한 scratch시험이 매우 편리한 평가방법임을 알 수 있다. 그러나 기판과 피복층간의 접착강도는 이와 별개의 것임으로 인장시험, 박리시험과 같은 방법으로 행하여야 할 것이다.

5. 결 론

Plasma spray에 의해 처리된 MgO안정화 지르코니아 단열피복에 관한 기초연구의 일환으로 수행된 피복층의 기공도와 결합강도에 미치는 용사조건은 여러가지로 달리하여 연구한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 용사 피복층을 구성하는 1μm 이상의 조대 기공에는 hollow type의 원료분말에서 유래된 구형기공과 lamellae간의 공공에서 형성된 불규칙기공 외에 응고와 냉각시 열응력으로 생긴 macrocrack이 포함되어 있다

2) 피복층내의 기공도, 기공분포 및 기공구조와 함께 scratch깊이의 변화로 나타나는 상대적인 피복층의 경도(결합강도)는 용사거리에 따라 달랐으며, 이는 주로 기자재에 충돌하기 직전 용융입자의 온도 및 속도의 변화가 기공생성과 입자간 상호 결합에 큰 영향을 끼쳤기 때문으로 판단된다.

3) Plasma전류와 가스의 유량이 증가함에 따라 기공도와 scratch깊이는 감소하는 경향을 보였다. 또 plasma가스로 N₂를 사용한 경

우가 Ar을 사용한 경우보다 전체적으로 2~5 %정도 기공도와 scratch깊이가 높게 나타났으며 이는 피복층의 결합강도 저하를 뜻한다.

4) 실험조건 하에서, 피복층의 기공도는 대략 10~18%이었다. 또 scratch깊이는 기공도와 높은 상관관계를 보였다. 따라서 plasma spray의 단열피복층의 물성은 일차적으로 기공도 및 그 분포의 제어가 중요한 변수이다.

참 고 문 헌

1. 司啓一廊, 日本溶射協會誌, 25(2), 47 (1988).
2. 島慶享, 大高清, 大中記之, 高溫學會誌 15 (5), 217(1989).
3. R.M. Millerand C.E. Lowell, Thin Solid Films, 95, 265(1982).
4. S.Rangaswamy and H. Herman, Thin Solid Films, 73, 43(1989).
5. 武藤睦治, 坂本勲, 西村高志; 日本溶射協會誌, 26(3) 1140(1989).
6. 서동수, 이홍로, 대한금속학회지, 27, 816 (1989).
7. D.P.H. Hasselman, J. Am. Ceram. Soc. 53 (9), 490(1970).
8. R. McPherson, Surf. Coat. Technol. 39/40, 173(1989).
9. R. McPherson, Thin Solid Films, 83, 297 (1981).
10. 清水保雄, 佐藤元太郎, 池田達彦, 關原康仁, 日本溶射協會誌, 26(3), 1124(1989).
11. I. J. McColm, "Ceramic Hardness", pp.1~63, Plenum Press, New York, (1990).
12. E. J. Kubel, Advanced Materials and Process, 12, 69(1987).
13. H. Herman, Advanced Materials and Process, 4, 41(1990).
14. M. Vardelle and J. L. Besson, Ceram. Int., 7, 48(1981).
15. 千田哲也, 天田重康, 植松進, 佐藤誠四郎, 日本溶射協會誌, 24(2), 8(1988).
16. D. Apelian, M. Paliwal R.W. Smith and W.F. Schilling; Int. Met. Rev. 28(5), 271 (1983).
17. Vladimir Dembovsky, "Plasma Metallurgy", p. 216, Elsevier Publishing Co. Inc., New York, (1985).