

〈논 문〉

경사기능성 세라믹/금속 복합재료의 열충격특성에 관한 연구

송준희* · 임재규**

(1995년 1월 27일 접수)

A Study on Thermal Shock Characteristics of Functionally Gradient Ceramic/Metal Composites

Jun-Hee Song and Jae-Kyoo Lim

Key Words: Functionally Gradient Material(경사기능성재료), Thermal Shock(열충격), Acoustic Emission(음향방출), Thermal Barrier Coating(열차폐 코팅), Delamination(계면박리), Vertical Crack(수직크랙)

Abstract

This study was carried out to analyze the heat-resistant characteristics of functionally gradient material(FGM) composed with ceramic and metal. The thermal fracture behavior of plasma-sprayed FGM and conventional coating material(NFGM) was examined by acoustic emission technique under heating and cooling. Furnace cooling and rapid cooling tests were used to examine the effect of temperature change under various conditions, respectively. At the high temperature above 800°C, it was shown that FGM gives higher thermal resistance compared to NFGM by AE signal and fracture surface analysis.

1. 서 론

핵융합로, 고압 터빈요소 등을 비롯하여 모든 산업분야에 있어서 열차폐 코팅재료의 사용은 가혹한 실기환경의 극복으로 사용 구조물에 효율을 향상시킬 수 있다. 그러나, 이러한 환경에 대처할 소재는 이에 상응할 수 있게 내구성있는 열차폐 코팅을 하는 것이 주요 선결과제이다. 이 향상된 신뢰성은 기존 구조물의 한계성을 넘어 성공적으로 수행해야 달성할 수 있을 것이다. 즉, 재료와 제조공정의 개발, 수명예측법 및 평가법 개발, 열차폐 코팅의 열주기 수명개선, 재현성 및 신뢰성 확보 등이 포함된다.⁽¹⁻³⁾

가스터빈 엔진효율을 증가시키려는 노력은 터빈 성능 증대에 대한 요구조건과 연료비용의 강렬한 증가로 인해 최근에 더욱 자극을 받고 있다. 몇몇 초합금으로 터빈입구 가스온도의 증가를 허용하여 엔진효율이 증가되도록 개발되어지고 있지만, 실제적인 온도한계는 아직도 미달되며 비용이 많이드는 단점이 있다. 열차폐 코팅의 사용은 현재의 금속온도에서 증가된 가스입구 온도를 허용하거나, 혹은 현재의 가스입구 온도를 유지하고 냉각제 요구조건과 공냉과 관련된 효율저하를 감소시킴으로서 엔진효율을 개선시킬 수 있는 가능성을 지닌다.⁽⁴⁾ 따라서 열차폐 코팅은 가스터빈 등의 적용에서 수명을 확장하는데 근래에는 거의 일반적으로 사용되나,⁽⁵⁻⁷⁾ 코팅수명을 예측하는 능력은 아직도 미치지 못하고 있는 실정이다. 또한, 열차폐 코팅의 기본적인 파괴모드는 전형적으로 사용온도에서 냉각으로 인한 산화(oxidation), 수직크랙(vertical crack), 계면

*회원, 전북대학교 대학원 정밀기계공학과

**회원, 전북대학교 기계설계학과

박리 (delamination), 탈락 (spallation) 파괴이다.^(8,9)

본 연구에서는 경사기능성을 가진 세라믹/금속 복합재료의 중공형 원통시험편에 고온환경을 조성하고 각각의 온도조건에 따라 발생하는 코팅부의 파괴거동과 기존의 재료에 대해 향상된 내열성능의 분석을 목적으로 하였다. 또한 가열과 유지, 냉각 동안의 열이력에 있어서 미시적인 파괴거동을 고찰하기 위하여 AE 분석기를 통해 관찰한 후 파면의 파괴형태는 전자현미경을 사용하여 조사하였다.

2. 시험편 및 실험방법

2.1 시험편

열충격시험에 이용한 시험편은 원통형으로 기존의 열차폐 코팅법인 세라믹/금속 복합재료 (Non-FGM, 이하 NFGM)와 경사기능성재료 (functionally gradient material; FGM)이다. 시험편 형상은 가스터빈 날개의 선단부를 고려하여 제작하였으며, 자세한 사양은 Fig. 1에 나타나 있다. 시험편은 플라즈마용사법을 이용하여 기재상에 NiCrAlY와 부분안정화 지르코니아인 $ZrO_2-8wt\% Y_2O_3$ (PSZ)을 코팅하여 제작하였다.⁽¹⁰⁾ 그림과 같이, 기재 (substrate)의 외경은 8 mm이고 두께는 2 mm이다. NFGM은 0.35 mm의 세라믹 코팅층과 0.15 mm의 금속합금층으로 구성되어 있지만, FGM은 NFGM의 세라믹 코팅층과 기재사이에 세라믹과 금속합금의 체적 퍼센트에 따라 혼합된 경사층이

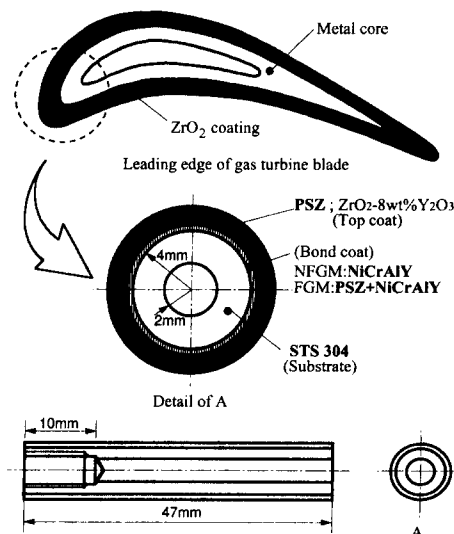


Fig. 1 Cylindrical specimen for thermal shock test

0.75 mm 두께로 삽입된 것이다. 또한 AE 측정에 대한 도파관 (wave guide) 설치를 위해서 시편하부의 기재 내경에 깊이 10 mm 정도의 나사산을 가공하여 부착이 용이하도록 하였다.

2.2 실험장치 및 방법

2.2.1 고온로에서 열충격시험

본 실험에 대한 장치도가 Fig. 2에 제시되어 있다. 고온 분위기는 4 kw용량의 최대온도 1200°C인 전기로를 사용하여 조성시켰다. 공기중에서 노를 밀폐시키고 온도조절기에 의해 가열속도 (60~80°C/min)와 최대온도 (600~1000°C)를 실험에 따라 조절하여 설정하였다. 노내부의 온도는 사용온도 범위가 -150°C~1260°C인 K형의 chromel-alumel 열전대를 사용하여 검출하였다. 출력된 온도전압치는 AE 장비에도 접속하여 동시에 저장하였다.

열충격시험 (thermal shock test)은 각 조건에 따라서 가열 (heating), 유지 (holding), 냉각 (cooling)의 3단계로 열변화를 시켜 실시하였다. 시험방법은 조건에 따른 영향을 고려하기 위해 크게 다음과 같은 3가지의 다른 조건으로 실시하였다.

- (1) 최대 가열온도의 변화; FGM과 NFGM 재료에 대하여 상온에서 800°C와 1000°C의 온도까지 가열하고 5분간 유지시킨 후 노냉시켰다.
- (2) 냉각속도의 변화; 시험편을 상온에서 가열,

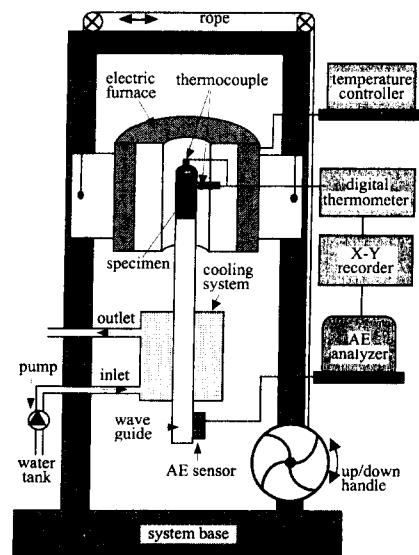


Fig. 2 Thermal shock testing system

5분 유지한 후 노를 제거하여 공기중에 급냉하였다. FGM은 800°C, 900°C, 1000°C의 경우에 대해서 실시하고, NFGM은 600°C, 700°C, 800°C, 900°C의 온도에서 실험하였다.

(3) 유지시간과 냉각속도의 변화; 지정한 최고온도에서의 유지시간 변화로 인한 파괴형태를 비교하기 위해서 이전의 5분 유지시간을 1시간으로 확장하여 노출시켰다. FGM은 1000°C의 온도이고, NFGM은 900°C의 온도로 가열하여 급냉시켰다.

2.2.2 AE 시험

Physical Acoustics Corporation(PAC)社의 8900 LOCAN AT 분석장치를 사용하여 AE 실험을 행하였다. 감지된 신호는 전치증폭기(preamplifier)에서 40 dB 증폭하여 잡음(noise)을 줄이기 위해 100~1200 kHz의 대역 여과를 한 후 AE 분석기에 입력되었다. 입력한 AE 신호는 주증폭기(main amplifier)에서 다시 40 dB 증폭하고 여과한 후, 계의 신호처리를 위해 A/D 변환기에서 디지털화하여 분석되었다. AE 검출에 사용된 센서는 150 kHz의 공진주파수와 50~1000 kHz의 광대역주파수 범위를 감지하는 압전형 변환기(piezoelectric transducer: PZT)를 사용하였다. 시험에서 총이득(total gain)은 80 dB로 설정하였다. AE 센서는 고감도이기 때문에 기계적 잡음, 유체유동의 잡음, 전자기적 잡음과 같은 외부의 잡음에 대해 충분한 검토를 실시하였다. 본 연구의 AE 인자인 AE 에너지는 단위시간(duration)당의 진폭값에 대한 포락선 에너지(envelope energy)이므로 단위는 'dB'의 차원을 갖는다.

실험환경이 고온이기 때문에 시험편에 직접 AE 센서를 부착할 수 없고 탄성과 안내장치인 도파관의 설치가 불가피하다. 실험에서는 도파관으로서 기재 재료와 동일한 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304를 사용하였다. 도파관의 길이는 450 mm, 직경은 10 mm이고 시험편과 부착되는 선단 부분은 나사산으로 가공하고 센서가 부착되는 하단부의 측면은 부착이 용이하게 홈을 내고 연마지 #1500까지 사상가공하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열충격에 의한 파괴평가

NFGM과 FGM 재료에 있어서 열이력에 따른

온도분포와 파손을 비교 분석하기 위해 비파괴평가법의 하나인 AE법을 병행하고 시험 후에는 SEM으로 단면을 조사하여 파괴의 유무를 확인하였다. 코팅 공유면(즉, 코팅층의 계면)의 파괴기구 해석은 재료의 내구성과 재료 설계 및 제조의 기초자료가 되므로 중요하다.

3.1.1 노냉에 의한 열충격 파괴

Fig. 3(a), (b)는 최대온도가 800°C일 때, 시간에 따른 온도구배와 AE 에너지 분포를 나타낸 것이다. 상온에서 가열을 시작하여 약 60°C/min의 비율로 최대온도까지 상승시키고 5분동안 등온상태로 유지시킨 후 노내에서 서냉시킨 것을 보여준다. Fig. 3(a)에서 NFGM의 경우에 가열시에는 AE 발생량이 적은 반면에 냉각시에는 약 260°C 정도에서 200 dB의 최대 AE 에너지가 방출되었다. 시험동안 발생한 AE 에너지량은 총 330 dB이다. Fig. 3(b)의 FGM에 있어서는 총 방출한 AE 에너지가 약 238 dB 정도로 분포하였다. 단일 최대 AE 에너지는 약 60dB 정도로 미미하였다.

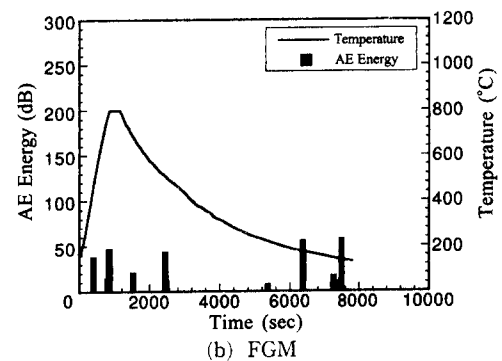
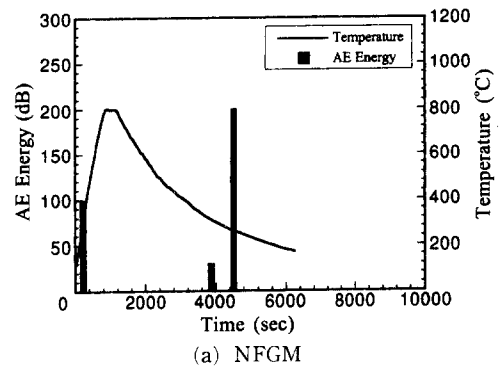


Fig. 3 AE behavior and temperature history by furnace-cooling at 800°C

NFGM과 FGM을 800°C와 1000°C의 열충격조건에서 행한 결과를 보면, 노냉으로 인한 AE 에너지 방출량이 작아 재료의 파손에는 큰 영향을 주지 않았던 것으로 판단된다.

3.1.2 냉각속도에 의한 영향

본 절에서는 NFGM과 FGM의 두 재료에 대해서 온도이력(냉각속도)을 다르게 하여 그 영향을 알아보려고 한다. 전통적인 코팅방법인 NFGM에 대해서는 최고온도를 600°C, 700°C, 800°C, 900°C의 온도로 각각 시험하였고, FGM 재료는 800°C, 900°C, 1000°C의 최고온도까지 각각 시험하여 상호 비교를 하였다. 또한 가열과 냉각에 따른 시편의 표면과 내부의 온도가 상이하기 때문에 온도분포를 표면(PSZ 표면)과 내부(STS304 표면)에 대해서 각각 측정하였다.

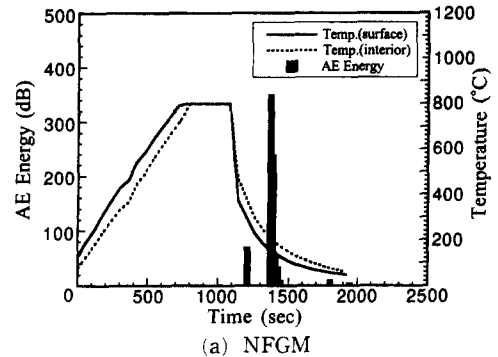
600°C, 700°C의 조건에서는 AE 에너지가 80 dB로 비교적 적은 방출을 보였다. Fig. 4는 800°C까지 가열하고 5분간 등온유지시킨 후 급냉한 것이다. 시험편의 표면온도와 내부온도는 그림에서 각각 실선과 파선으로 나타내었다. Fig. 4(a)의 NFGM에서 열충격시험동안 발생한 AE 에너지의 총 발생량은 770 dB정도이고, 표면온도 160°C와 내부온도 210°C인 지점에서 350 dB의 최대 AE 에너지 방출이 보였으며 냉각기간 동안에만 방출이 보인 것도 주목할만한 것이다.

Fig. 4(b)의 FGM에서 AE 에너지는 시험기간동안 40 dB이하로 다수 발생하였지만 총 AE 에너지는 180 dB 정도로 작았다. 즉, AE방출량이 적음으로 보아 800°C에서 FGM은 공냉한 열이력에도 영향이 없는 것으로 나타났다. 그러나, 노냉한 Fig. 3(a)와 공냉한 Fig. 4(a)의 NFGM에 대한 비교에서, 냉각속도가 빠르면 큰 열응력의 작용으로 AE 에너지가 크게 나타나며 단일 최대 AE 발생점의 온도는 급냉시험에서 100°C정도 낮아졌다.

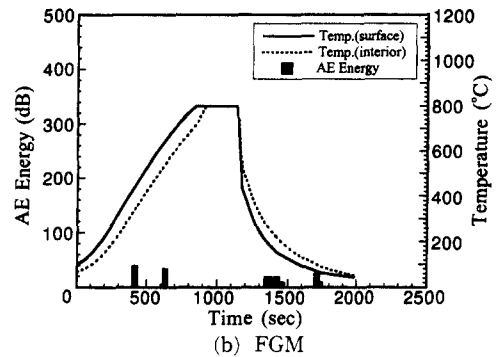
이러한 결과들을 상호 비교해 보면, 최대온도가 600°C, 700°C인 재료는 AE 에너지 분포가 미미한 것으로 보아 온도에 의해 재료손상이 거의 없으며, 반면에 800°C 이상에서는 NFGM의 AE 에너지가 커지며 300 dB이상의 방출이 관찰되어 재료손상이 진행되는 것으로 추정된다.

800°C, 900°C까지 가열한 FGM 시험편에 대해서는 AE 에너지가 30~40 dB이하로 적은 방출을 보이고 있다.

Fig. 5는 1000°C에서 행한 FGM에 있어서 시간의 변화에 따른 온도분포와 AE 에너지 방출거동을 나타낸 것이다. 표면과 내부의 온도분포는 이전의 것과 동일하지만 AE 에너지 분포는 다르게 거동하였다. 발생한 총 AE 에너지는 445 dB이고 표면온도가 480°C, 내부온도가 580°C인 지점에서 360 dB의 높은 방출거동을 나타내었다. AE 방출로 보아 800°C에서 FGM은 냉각속도에 대한 영향이 없지만



(a) NFGM



(b) FGM

Fig. 4 AE behavior and temperature history by air-cooling at 800°C

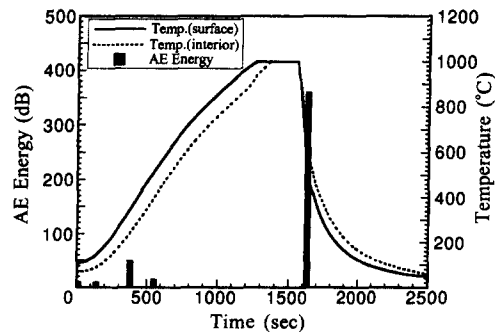


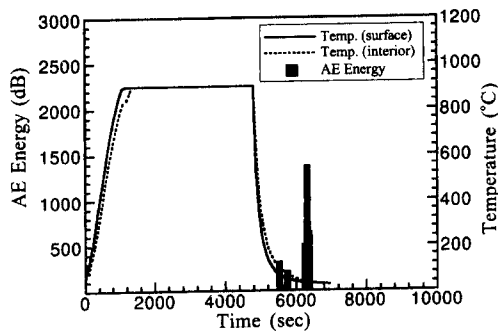
Fig. 5 AE behavior and temperature history by air-cooling in FGM at 1000°C

1000°C에서는 큰 차이를 보이고 있는 것이 특징이다. 즉, 이전의 900°C까지는 코팅 공유면의 손상이 거의 없지만 1000°C의 온도조건에서는 360 dB의 AE가 발생하여 국부적인 파괴가 생기는 것으로 생각된다. 그러므로, 급냉한 열충격시험에서 파손발생의 개시온도는 NFGM이 800°C이고, FGM은 1000°C라는 사실을 알 수 있다.

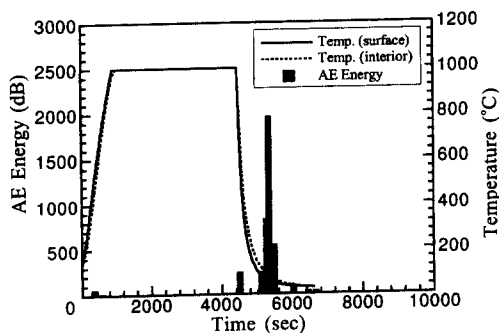
3.1.3 유지시간의 영향

본 절에서는 NFGM과 FGM의 두 재료에 대한 최대온도에서 등온 유지시간을 다르게 하여 그 영향을 알아보려고 한다. 이전의 실험과 마찬가지로 온도상승은 60°C/min 정도의 비율로 가열시켰으며, 등온 유지시간을 1시간으로 연장하여 공기중에서 급냉하였다. 대표적으로 NFGM에 대해서는 최고온도를 900°C의 온도로 지정하고, FGM 재료는 1000°C의 온도에서만 시험하여 이전의 실험과 상호 비교를 한다.

Fig. 6(a)는 NFGM 재료에 대해서 900°C의 최대 온도까지 가열한 것으로 시험의 표면온도(실선)와



(a) NFGM AT 900°C



(b) FGM at 1000°C

Fig. 6 AE behavior and temperature history by air-cooling after 1hr holding time

내부온도(파선)에 관한 온도분포와 AE 에너지 방출거동을 동시에 나타내었다. AE 발생거동을 살펴 보면, 주로 100°C이하에서 총 AE 에너지가 약 3800 dB 방출되었고 표면온도 30°C, 내부온도 40°C 이하에서 1380 dB의 높은 방출이 분포되었다. 여기서 표면·내부온도는 공기와의 접촉으로 급격히 저하해 낮은 수치를 보이지만 재료 각 층의 실제 온도분포는 이보다 크다. 그리고, 유지시간을 달리한 결과와 비교해 보면 유지시간이 5분에서 1시간으로 연장된 조건에서 더 극심한 방출이 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 6(b)는 FGM 재료의 1000°C에서 1시간 유지시킨 후 급냉한 열이력과 AE 에너지 분포이다. 총 AE 에너지 발생량이 4000 dB정도이고 가열기간에는 방출이 미미하며 주로 냉각시에 AE가 검출되었다. 표면온도 58°C, 내부온도 83°C에서 1960 dB의 큰 방출이 나타났고 100 dB이상의 방출도 다수 보이고 있다. 동일한 온도분포를 갖고 유지시간이 5분인 Fig. 5에서의 최대 AE 에너지가 360 dB 방출된 결과와 비교하면 유지시간이 1시간으로 연장된 Fig. 6(b)의 최대 AE 에너지가 약 5배가량 더 크게 방출되어 재료의 손상이 가중됨을 알 수 있다.

이와같이, NFGM과 FGM 재료의 열충격시험에서 AE법에 의한 재료의 파손조건을 찾을 수 있다. Fig. 7은 모든 조건에서 발생한 최대 AE 에너지값을 나타낸 것으로 파손발생의 영역이 명확히 구별된다. 즉, AE방출이 NFGM은 800°C에서 급상승하는 반면 FGM은 1000°C를 기점으로 큰 증가를 보여 각각의 내구온도를 구할 수 있으며 파괴곡선

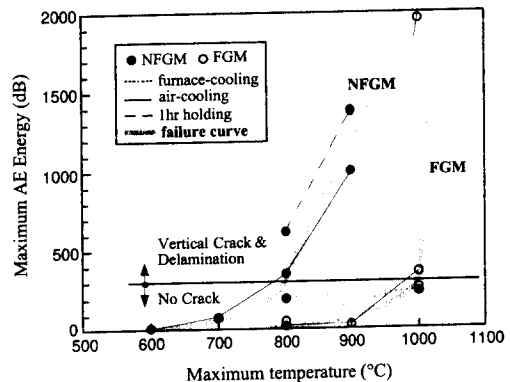


Fig. 7 Failure behavior distribution in NFGM and FGM

에서 크게 벗어난 노냉의 AE 분포는 냉각속도가 느리면 파손에 영향을 주지 않는다는 사실을 내포한다. 또한, AE 에너지가 300 dB 이상으로 방출되면 재료의 파괴가 발생한다는 정보를 파면관찰에서 확인할 수 있었다.

3.2 단면 관찰

모든 열충격조건에 대한 시편의 단면을 가공하여 SEM 관찰을 실시하였다. AE 에너지의 방출량이 큰 시험편에서 수직크랙과 계면박리크랙을 관찰할 수 있었고 Fig. 7의 파괴거동에 대한 유효성을 잘 뒷받침하고 있다. 파손이 발생한 NFGM재의 파괴 형태는 계면박리이고 FGM재는 수직크랙으로 구분되었고 대표적인 단면 사진을 Fig. 8에 제시하였다.

Fig. 8(a)는 900°C에서 1시간 등온 유지한 후 공냉한 NFGM재의 단면 관찰 SEM 사진이다. 그림의 위쪽이 세라믹층이고 아래쪽이 금속층을 나타낸다. 금속층의 산화는 국부적으로 형성되어 있지만 특히 세라믹부와 bond coat 사이의 공유영역에서 긴 띠모양의 크랙이 형성되어 계면박리가 발생하였음을 확인할 수 있었다. 또한 세라믹부에서는 표면에 수직한 크랙이 관찰되고 세라믹부 전체를 관통하여 생성되었다. 이러한 현상들은 이전의 AE 분석을 잘 뒷받침하고 있다.

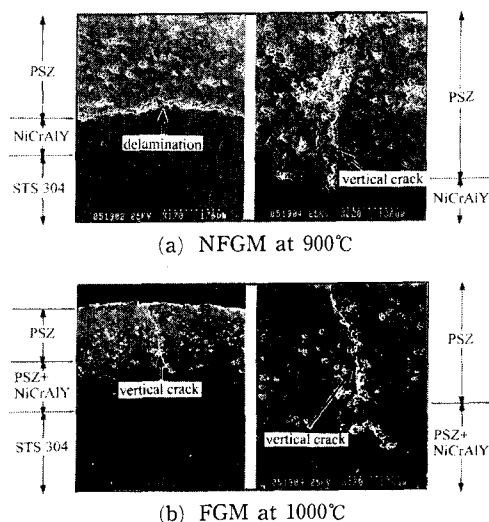


Fig. 8 SEM photographs of air-cooling material after 1hr holding in NFGM at 900°C and FGM at 1000°C

Fig. 8(b)는 1000°C에서 1시간 유지 후 공냉한 FGM재의 단면을 관찰한 SEM 사진이다. 산화와 미소크랙들이 전체적으로 나타나 있고 bond coat 내에서도 거친 형상들(asperities)을 따라 작은 크랙이 성장되어 있다. 두드러진 현상은 세라믹부를 관통해서 수직한 크랙이 형성되어 있으며 단면에서 10개 이상의 많은 크랙이 관찰되었다. 이것은 AE 분석과 잘 부합되는 결과로 크랙의 형성과정을 AE로 탐색하는 방법이 유효함을 뒷받침하는 것이다.

4. 결론

본 연구에서 경사기능성재료에 대해 고온로를 이용한 열충격평가를 실시하였다. 열충격조건에 따른 재료의 파손영향은 AE법으로 분석하였다. 또한 전자현미경을 통하여 각 시험편의 단면을 관찰하고 이들의 분석을 종합해 보면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 열충격시험에서 냉각속도에 따라 열영향이 다르며 노냉보다는 공냉쪽에서 많은 AE가 방출되었다. 또한 등온 유지시간의 변화에서 5분 유지한 조건보다 1시간 유지 후 냉각한 시험편에서 큰 AE 방출이 보였다.

(2) 열충격조건에 대한 AE 거동을 종합해 보면, 열충격의 손상도가 명확히 대별되며 AE 에너지의 방출량이 300 dB 이상이면 파손이 발생하였다.

(3) 시험 후의 SEM 관찰에서 산화, 미소크랙, 수직크랙, 계면박리 등의 파괴형태가 관찰되었으며 AE 결과와도 잘 일치하여 유효성이 입증되었다.

(4) 고온분위기하의 열충격시험에서 NFGM은 800°C, FGM은 1000°C 온도를 기점으로 많은 AE 방출과 크랙이 생성되어 임계상한온도를 찾을 수 있었으며, 주로 냉각시 큰 열응력의 생성으로 재료 파괴가 발생하였다.

후 기

본 연구는 1993년도 한국과학재단의 특정기초 연구과제(KOSEF 92-23-00-29) 지원으로 수행된 연구의 일부로서, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Niino, T. Hirai, M. and Watanabe, R., 1987,

- "The Functionally Gradient Materials," *J. Jpn. Soc. Comp. Mater.*, 13-1, pp. 257.
- (2) Gill, B. J. and Tucker, Jr., R. C., 1986, "Plasma Spray Coating Processes," *Mater. Sci. Technol.*, 2, pp. 207~213.
- (3) 科學技術廣報財團, 1987, "複素化による機能發現と熱應力緩和のための基礎技術に関する調査報告書," 昭和61年度科學技術振興調査費.
- (4) Wortman, D. J., Duderstadt, E. C. and Nelson, W. A., 1990, "Bond Coat Development for Thermal Barrier Coatings," *Jour. of Eng. for Gas Turbines and Power*, Vol. 112, pp. 527~530.
- (5) Miller, R. A., 1987, "Current Status of Thermal Barrier Coatings - An Overview," *Surface and Coating Technology*, 30, pp. 1~11.
- (6) 兒島慶享, 大高清, 大中紀之, 1989, "減壓雰圍氣中溶射による熱遮へいコーティングの耐久性", 高溫學會誌, 15-5, pp. 1~11.
- (7) 原之義, 檜佐彰一, 和田克夫, 迂一郎, 1987, "發電用セラミックスカスターヒンの研究開發(セラミック燃焼器, 動・靜翼の評價試験)," 日本機械學會講演論文集, 870-10, pp. 111~116.
- (8) Miller, R. A. and Lowell, C. E., 1982, "Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings Exposed to Elevated Temperatures," *Thin Solid Films*, 95, pp. 265~273.
- (9) Wei, G. C. and Walsh, J., 1989, "Hot-Gas-Jet Method and Apparatus for Thermal-Shock Testing," *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[7], pp. 1286~1289.
- (10) 社團法人 未踏科學技術協會, 傾斜機能材料研究會, 1993, "傾斜機能材料."