

Bond Coat의 산화가 Thermal Barrier Coating의 파괴에 미치는 영향

최동구 · 최한메 · 강병성 · 최원경 · 최시경 · 김재철* · 박영규* · 김길무*

한국과학기술원 재료공학과

*충남대학교 재료공학과

(1996년 11월 27일 접수)

Effect of Oxidation of Bond Coat on Failure of Thermal Barrier Coating

Dong-Gu Choi, Han-Mei Choi, Byung-Sung Kang, Won-Kyung Choi, Si-Kyung Choi, Jae-Cheol Kim*, Young-Kyu Park* and Gil-Moo Kim*

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST

*Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University

(Received November 27, 1996)

요 약

플라즈마 용사법(plasma spray method)으로 제작된 상용 가스 터빈 연소기의 finned segment의 열차폐용 코팅계, ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 top coat/ Ni -26Cr-5Al-0.5Y bond coat/Hastelloy X superalloy 기판에서 $NiCrAlY$ bond coat의 산화 거동과 열피로 파괴에 대하여 조사하였다. 생성된 bond coat의 주산화물들은 NiO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 였다. ZrO_2 /bond coat 계면에서 생성된 산화물의 분포는 고온에서의 사용 전에 이 계면 아래에 얇은 층의 Al_2O_3 존재 여부에 따라 두 가지로 구분되었다. Al_2O_3 가 있는 곳에서는 대부분 연속적인 NiO 산화층만이 형성된 반면에, Al_2O_3 가 없는 곳에서는 NiO 산화층 밑에 Cr_2O_3 와 Al_2O_3 가 혼합된 형태를 나타내었다 열피로에 의해 박리된 시편의 파면을 관찰한 결과, 파괴는 주로 ZrO_2 /산화층 계면보다 세라믹층내로 약간 치우쳐서 일어나지만, 산화층 내에서도 약간 일어남을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The oxidation behavior of the $NiCrAlY$ bond coat and thermal fatigue failure in the plasma-sprayed thermal barrier coating system, ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 top coat/ Ni -26Cr-5Al-0.5Y bond coat/Hastelloy X superalloy substrate, in commercial use for finned segment of gas turbine burner were investigated. The main oxides formed in the bond coat were NiO , Cr_2O_3 , and Al_2O_3 . It divided the oxide distribution at this interface into two types whether an Al_2O_3 thin layer existed beneath ZrO_2 /bond coat interface before operation at high temperature or not. While a continuous layer of NiO was formed mainly in the region where the Al_2O_3 thin layer was present, the absence of it resulted in the formation of mixture of Cr_2O_3 and Al_2O_3 beneath NiO layer. Analyses on the fracture surface of specimen spalled by thermal cycling showed that spalling occurred mainly along the ceramic coat near ZrO_2 /bond coat oxide layer interface, but slightly in the oxide layer region.

1. 서 론

가스터빈 연소기의 열차폐를 위해 플라즈마 용사법(plasma spray method)을 이용한 thermal barrier coating(TBC) 기술이 사용되고 있다. 일반적으로 열차폐용 코팅계는 바깥쪽에 있는 단열 효과가 우수한 CaO , MgO , Ce_2O_3 또는 Y_2O_3 가 첨가된 ZrO_2 층의 top coat와, 기판과 이 층 사이에 있는 $MCrAlY$ ($M=Ni$ and/or Co)

bond coat의 이중 구조로 이루어져 있다.^{1,4)} 이 bond coat는 기판의 산화와 부식을 차단하고 ZrO_2 층의 접착 강도를 향상시키는 역할을 한다.^{1,4)}

TBC의 내구성(durability) 및 열피로 수명은 코팅층들의 조성이나 두께, 증착 조건등의 최적화의 연구로 커다란 진전이 이루어졌다.⁵⁻⁸⁾ 최근에는 열피로에 의한 파괴 기구를 규명하고자 두 코팅층 사이의 열팽창 계수 차이에 의한 응력,⁹⁻¹⁰⁾ ZrO_2 층의 상변태,¹¹⁻¹²⁾ $MCrAlY$ 의

산화^{24,7,9,13-16)} 등이 연구되고 있다. 특히, 증착 당시의 이중 코팅 구조를 크게 변화시키는 MCrAlY bond coat의 산화는 열피로 수명에 중요한 역할을 하는 새로운 변수로 등장하기 시작하였다.^{2,10,16)} 그러나, MCrAlY의 산화 거동에 대한 관찰은 대부분이 ZrO₂층이 증착되지 않은 상태에서 주로 이루어지고 있으며, 실제 ZrO₂/MCrAlY의 이중구조에서의 연구는 아직도 미비한 상태이다.

본 연구에서는 플라즈마 용사법으로 제작된 ZrO₂-8wt%Y₂O₃/Ni-26Cr-5Al-0.5Y/Hastelloy X superalloy 구조의 상용 가스 터빈 연소기의 finned segment의 열차폐용 코팅제품에 대해 고온에서의 사용전과 후의 bond coat의 미세구조 변화를 직접 관찰하였다. 또한, 열피로에 의해서 ZrO₂층이 박리된 시편의 표면을 관찰한 후, NiCrAlY bond coat의 산화 거동과 열피로 파괴 기구와의 관계에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 ABB회사(U.S.A.)에서 가스 터빈 연소기의 finned segment의 열차폐를 위하여 플라즈마 용사법으로 제작하여 상용화하고 있는 코팅 제품을 사용하여, 먼저 고온 사용전 상태에서의 미세구조를 관찰하였다. 기판은 Hastelloy X superalloy의 일종으로 조성은 Ni-23Cr-19.5Fe-8Mo-2Co-0.5Si(wt%)였다. 기판위에 증착된 bond coat는 NiCrAlY계 합금으로 조성은 Ni-26Cr-5Al-0.5Y였으며 두께는 100 μm였다. 열차폐 세라믹 코팅층은 ZrO₂-8wt%Y₂O₃의 조성으로 두께는 약 200 μm였다.

고온에서 사용후의 미세구조 변화를 관찰하기 위해서 위의 제품을 화력 발전소에서 1000-1200°C에서 1년간 사용한 시편을 조사하여 실제 사용조건에서의 bond coat의 산화거동을 직접 관찰하였다.

ZrO₂층이 박리된 시편은 고온에서 사용한 제품에서 1.5×1.5 cm 치수로 절단한 다음에, 이 시편을 1100°C에서 1시간 유지시킨 후 수냉시키는 열사이클 과정을 98회 반복하여 제작하였다.

사용 전과 후의 bond coat의 미세 구조 변화 및 열피로에 의한 표면은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 생성된 산화물의 종류는 40 kV, 40 mA에서 작동되는 X선 회절 분석기(XRD)를 사용하여 조사하였으며, 산화물의 분포는 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)와 Wavelength Dispersive Spectroscopy(WDS)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고온에서 사용 전과 후의 TBC시편에서 기

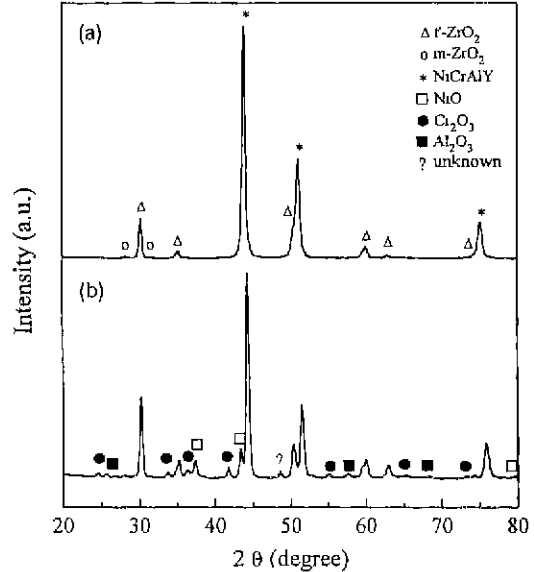


Fig. 1. X-ray diffraction patterns showing (a) as-sprayed ZrO₂-8wt%Y₂O₃/NiCrAlY coating system and (b) oxide phases produced after exposure to elevated temperature.

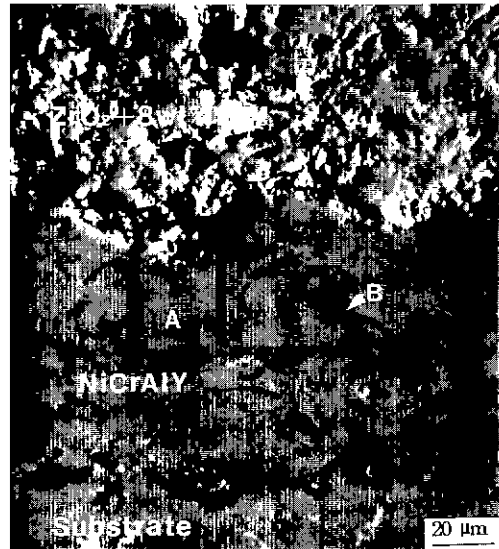


Fig. 2. SEM photograph showing cross sectional view of as-sprayed ZrO₂-8wt%Y₂O₃/NiCrAlY coating system.

판을 열마하여 실험후 XRD로 상동정한 결과이다. 용사 후 고온에서 사용하지 않은(as-sprayed) 시편(a)에서는 Y₂O₃첨가로 안정화된 정방정 구조의 t'-ZrO₂와 소량의 단사정 구조의 m-ZrO₂ 및 fcc구조의 NiCrAlY상이 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나, 고온에서 사용후의

시편(b)에서는 ZrO_2 와 NiCrAlY상외에도 NiO, Cr_2O_3 및 Al_2O_3 산화물이 생성되어 있는 것을 알 수 있다. Ni-CrAlY의 산화에 대한 많은 연구에서는 spinel구조의 $Ni(Cr,Al)_2O_4$ 산화물이 생성된다고 보고하였지만,^{4,6,14)} 본 연구에서는 XRD에 의해서는 관찰할 수 없었다. 이는 그 양이 XRD에 의하여 검출되지 않는 소량이기 때문으로 생각된다.

Fig. 2는 용사 후 사용전의 ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 /Ni-CrAlY 코팅계의 단면 미세 구조를 관찰한 사진이다. NiCrAlY bond coat내에 검은 색의 입자상이 형성되어 있음을 알 수 있다. Bond coat내의 matrix A와 2차상 B의 구성원소를 EDS로 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. (a)에서 알 수 있듯이 A부분의 matrix의 조성은 Ni-CrAlY의 원소로 이루어져 있으며, B부분의 검은 2차상은 Al과 O로만 이루어져 있다(Fig. 3(b)). 이는 WDS로 좀더 정확하게 정량 분석을 한 결과 Al_2O_3 임을 알 수 있었다. Al_2O_3 산화물은 크게 두 형태로 존재한다. 즉, 플라즈마 용사시 녹은 입자 덩어리(splat)들이 고화되면서 나타나는 splat boundary에서의 기다란 형태와 bond coat/기판의 계면에서의 커다란 입자형태이다. 전자는 NiCrAlY가 증착될 때 녹은 입자 덩어리의 표면에서 산

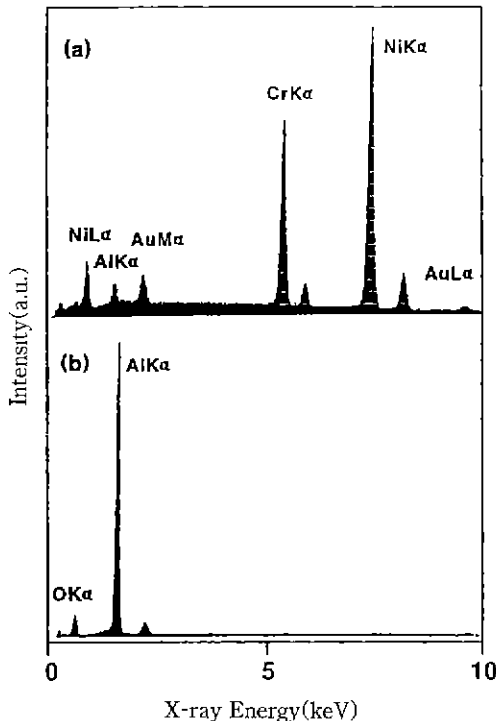


Fig. 3. EDS analysis on matrix A(a) and second phase B(b) in the NiCrAlY bond coat shown in Fig. 2.

소와의 친화력이 매우 높은 Al이 공기중의 산소와 반응하여 생긴 것이고,¹⁶⁾ 후자는 bond coat를 입히기 전에 기판 표면에 거칠기(roughness)를 부여하고 불순물을 제거하기 위해 Al_2O_3 로 grit blasting하게 되는데 이때 남아있는 Al_2O_3 입자이다.²⁾

Fig. 4는 고온에서 사용한 시편의 bond coat의 단면 미세 구조를 나타내는 사진이다. 사용전에 비하여 bond coat내, splat boundary 및 ZrO_2 /NiCrAlY 계면에서 많은 2차상들이 매우 복잡한 형태로 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 bond coat내에 고온에서 산화 반응등이 심하게 일어났음을 시사해 주고 있다. 생성된 상들의 원소 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. NiCrAlY bond coat의 matrix는 A와 B의 두 부분으로 구분할 수 있는데(Fig. 4), 두 지역 모두 Al원소는 거의 없지만, 대신에 A부분은 Ni원소가 상대적으로 많고(Fig. 5(a)), B부분은 대부분 splat boundary 근처에 형성되어 있으며 Cr원소가 더 많다(Fig. 5(b)). 주 원소에 대한 WDS 분석 결과, A지역의 조성은 80Ni-20Cr이고 B지역은 47Cr-37Ni-16Si이었다. Fig. 5(b)에서 알 수 있듯이 Si원소는 Cr이 많은 지역에서 상당량이 검출되는데 이는 기판의 Si원소가 고온에서 bond coat로 확산되어 Cr-rich상에 고용된 것으로 생각된다. 실제로 WDS로 고온 사용 전후의 기판의 조성을 정량분석한 결과 Si원소의 감소를 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 1(b)에 나타나듯이, XRD에 의해서는

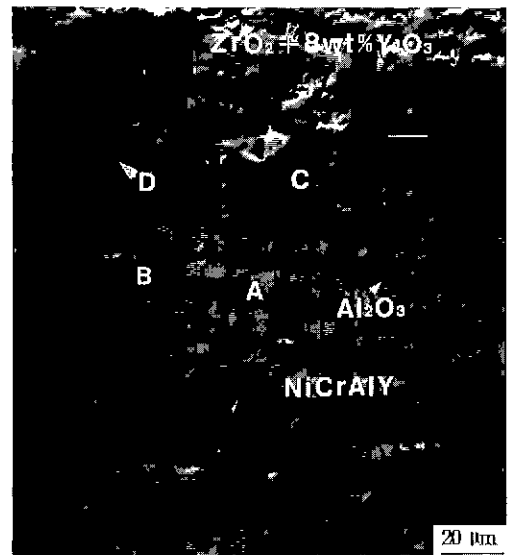


Fig. 4. SEM photograph showing cross sectional view of ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 /NiCrAlY coating system after exposure to elevated temperature.

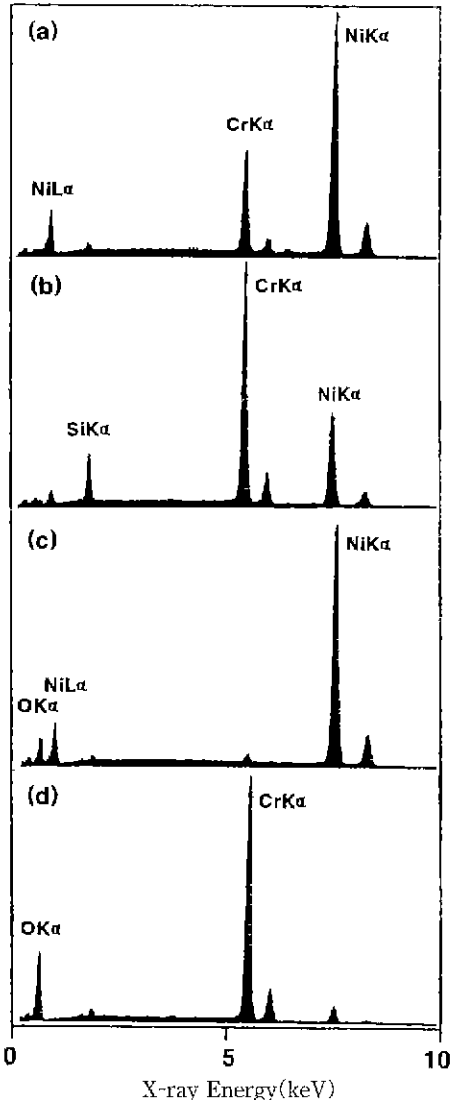


Fig. 5. EDS analysis on matrix A(a), B(b) and second phases C(c), D(d) in the NiCrAlY bond coat shown in Fig. 4.

Si 확산에 의한 새로운 상의 형성을 확인할 수는 없었다. 사용전에도 존재하는 splat boundary에서의 Al_2O_3 는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 사용전에 비해 그 폭이 넓게 형성되어 있다. 이는 사용중에 ZrO_2 층을 통하여 확산해 온 산소가 bond coat의 splat boundary나 기공 등을 통해서 계속 확산하여 matrix중의 Al과 반응하여 산화되기 때문이다.²⁾ 한편, ZrO_2 층과 bond coat와의 계면에는 대략 20-40 μm 두께의 매우 두꺼운 산화층이 형성되어 있다. ZrO_2 층과의 계면을 따라서 연속적으로 형성되어 있는 C부분은 Fig. 5(c)에서 알 수 있듯이

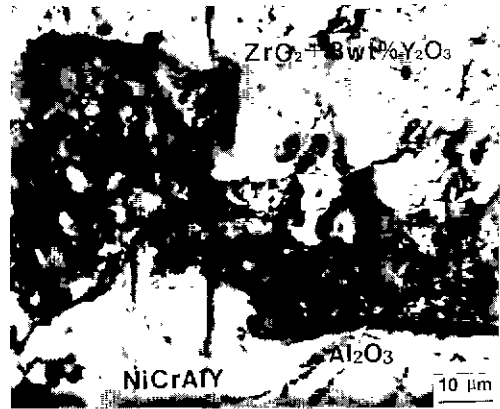


Fig. 6. SEM photograph showing cross sectional view of oxide layer formed at $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3/NiCrAlY$ interface.

NiO 의 산화물층이며, D부분은 Fig. 5(d)에서 알 수 있듯이 Cr_2O_3 이다.

Fig. 6은 ZrO_2 /bond coat 계면에서의 산화물 형성을 좀더 자세히 조사하기 위하여 Fig. 4의 C와 D부분의 산화층을 확대 관찰한 사진이다. 산화층은 고온 사용전에 계면에 인접한 bond coat내의 splat boundary에서의 긴 Al_2O_3 의 존재 여부에 따라 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 사용전에 Al_2O_3 가 존재하는 오른쪽부분은 대략 20 μm 의 얇은 산화층이 균일하게 형성되어 있는 반면에 Al_2O_3 가 없는 왼쪽부분은 30-40 μm 의 두꺼운 산화층이 ZrO_2 층안으로 형성되어 있다.

Fig. 7은 Fig. 6에 나타낸 산화층내의 산화물의 분포를 확인하기 위하여 WDS를 사용하여 Ni, Cr, Al, O의 화학 원소를 X선 mapping한 결과이다. Fig. 6에서 Al_2O_3 가 없는 왼쪽 지역에서는 ZrO_2 층 가까이에는 Fig. 7(a) 및 (d)에 나타나듯이 Ni와 O로 이루어진 Ni 산화물층이 형성되어 있으며, 그 아래에는 Fig. 7(b)와 (c)에 나타나듯이 Cr과 Al이 산소와 결합한 산화물들이 매우 복잡하게 혼합된 형태로 존재하고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 1(b)에 나타낸 XRD결과에 의하면 이러한 상들은 각각 Cr_2O_3 , Al_2O_3 로 생각된다. 이에 비해 Al_2O_3 가 존재하는 오른쪽 지역에서의 산화물은 대부분 연속적인 NiO 층으로 이루어져 있고, 단지 NiO 층 사이에 Ni(Fig. 7(a))와 Al(Fig. 7(c))의 가는 선의 산화물을 확인할 수 있는데, 이것은 정량분석한 결과 $NiAl_2O_4$ 로 확인되었다.

Giggins와 Pettit¹⁵⁾이 보고한 NiCrAl합금의 산화 거동의 관찰 결과에 의하면 산화 초기에는 NiO 와 Ni(Cr, Al) $_2O_4$ 의 transient oxide가 생성되고, 일정 시간이 지나면 합금의 조성에 따라 세 가지의 서로 다른 산화 거

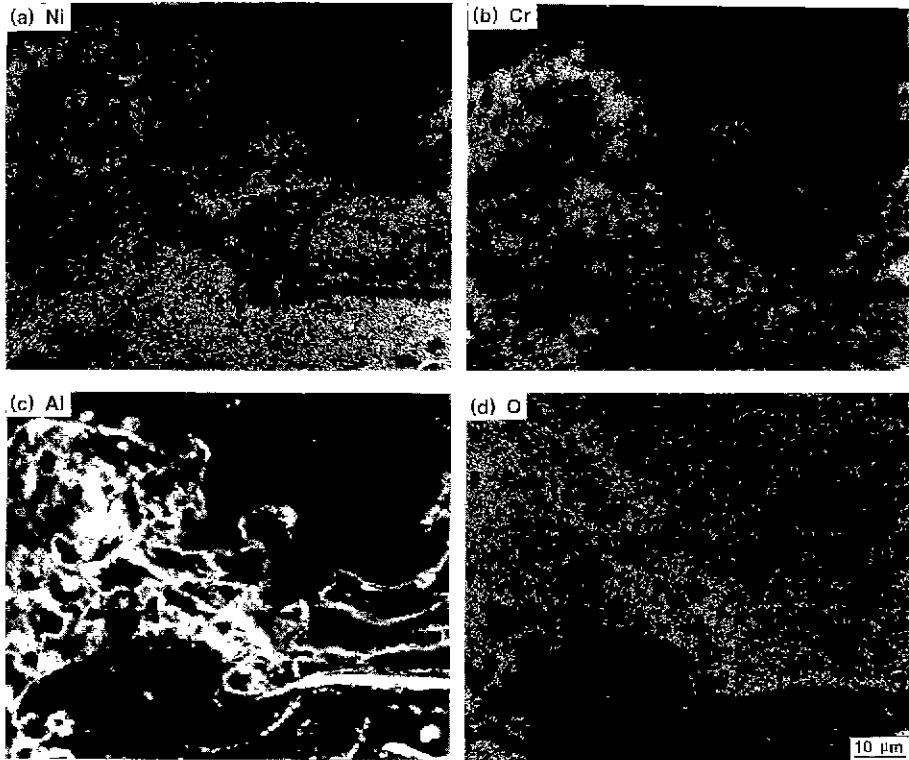


Fig. 7. X-ray maps of oxide layer(Fig. 6) imaged by WDS for (a)Ni, (b)Cr, (c)Al, and (d)O elements.

등을 나타낸다고 하였다. 그 중의 하나가 Fig. 6에서 나타난 NiO의 연속적인 층밀에 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 가 혼합된 형태와 동일하다.

이상의 결과를 바탕으로 열차폐용 코팅내에서의 bond coat의 산화 거동을 Fig. 8과 같이 모식적으로 나타낼 수 있다. 먼저 기공이 많은 ZrO_2 층을 통해 확산되어 온 산소는 (b)에 나타내듯이 bond coat층 가장 많은 양의 원소인 Ni과 반응하여 ZrO_2 /bond coat 계면에 NiO가 생성된다.^{4,15)} 특히 NiO는 그 성장 속도가 매우 빠르므로²⁾ 일정 시간이 지난후에는 연속적인 층을 형성한다. Bond coat 표면에 남아 있는 Al과 Cr은 산소 친화력이 매우 강하기 때문에 NiO를 통하여 확산된 낮은 압력의 산소와도 반응하여 Cr_2O_3 , Al_2O_3 가 생성된다.¹⁵⁾ 그러나, (a)에 나타나듯이 사용전에 계면 아래에 기다랗게 Al_2O_3 산화물이 형성되어 있는 경우에는 이 층이 bond coat내로부터 계면으로의 금속 이온의 확산을 방해하기 때문에 Cr_2O_3 , Al_2O_3 의 생성을 중단시키는 역할을 할 것이다. 한편, 계면 아래에 Al_2O_3 이 없는 경우에는 (c)에 나타내듯이 bond coat 내에서의 충분한 Al과 Cr의 공급으로 계속적인 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 가 형성되어 커다란 산화물 집합체(aggregate)를 이루고, 이는 부피 증가를 초래하

므로 먼저 형성되어 있는 NiO층을 ZrO_2 층 안으로 밀어 내게 된다.

Fig. 9는 고온 사용후 박리된 시편의 파면을 EDS로 원소 분석한 결과이다. (a)는 ZrO_2 층의 밀면의 관찰 결과를 나타내는 것으로 대부분이 Zr이고 소량의 Ni, Al, Cr이 검출되었다. 또한 (b)는 bond coat층의 윗면의 결과로 (a)와 동일한 분석결과를 나타내고 있다. 따라서 열피로에 의한 파괴는 주로 ZrO_2 /산화층의 계면보다 ZrO_2 세라믹층쪽으로 약간 치우쳐서 일어난다고 생각할 수 있다. 그러나, Fig. 10에서 알 수 있듯이 박리된 ZrO_2 층의 밀면에서 관찰되는 커다란 NiO 입자(a)와 NiO, Cr_2O_3 , Al_2O_3 이 혼합된 산화물 (b)로부터 산화층내에서의 파괴도 일어남을 알 수 있다. 이는 Wu등¹⁶⁾이 (Co,Ni)CrAlY bond coat로 이루어진 열차폐용 코팅에 대하여 보고한 열피로 파괴 경향과 동일하다.

NiO는 다른 산화물보다 성장 속도가 크고, 또한 금속 양이온 확산에 의하여 성장되므로 세라믹/산화물 계면에서 세라믹층 안으로 커다란 성장 용력이 작용하게 된다.^{2,16)} Fig. 6에서 알 수 있듯이 계면 근접 지역에 고온 사용 전에 Al_2O_3 가 존재하지 않은 경우에는 NiO와 bond coat 사이에서의 많은 산화물의 형성으로 이미 생

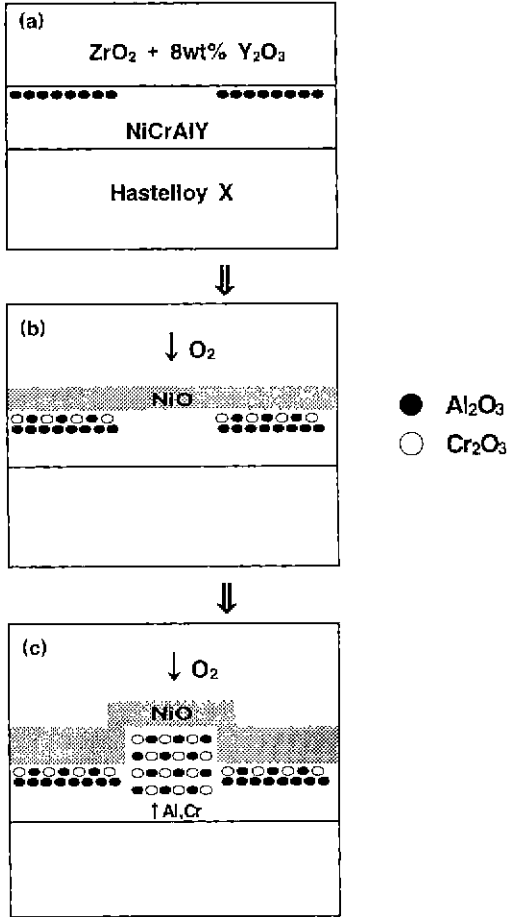


Fig. 8. Schematic representative illustrating the oxidation behavior of NiCrAlY bond coat.

성된 NiO가 ZrO_2 층 안으로 밀리게 된다. 결국 이 지역에서는 NiO의 성장응력외에도 울퉁불퉁한(irregular) 기하학적 특성상 응력 집중효과⁹⁾까지 작용하여 ZrO_2 /산화층 계면에 균열을 초래하게 될 것으로 생각된다. 이러한 균열은 파괴시 ZrO_2 세라믹층과 산화물내로 전파되어 파면이 이루어진다.

Chang등¹⁷⁾은 aluminized Co-29Cr-6Al-1Y의 bond coat를 사용할 경우에 수명이 크게 증가한다고 보고하였다. 이에 대한 원인으로 표면에 형성된 Al_2O_3 층의 bond coat 산화억제 효과를 보고하고 있다. 본 연구의 경우 Fig. 6에서 NiO의 연속적인 산화층과 bond coat의 계면 아래에 고온 사용전에 Al_2O_3 가 존재하는 부분에서의 적은 산화물 형성은 이 사실을 뒷받침해주고 있다. 따라서, ZrO_2 /bond coat 계면에서의 균일한 Al_2O_3 층의 형성은 열차폐용 코팅의 열피로 수명향상에 매우 효과적인 방법으로 생각된다.

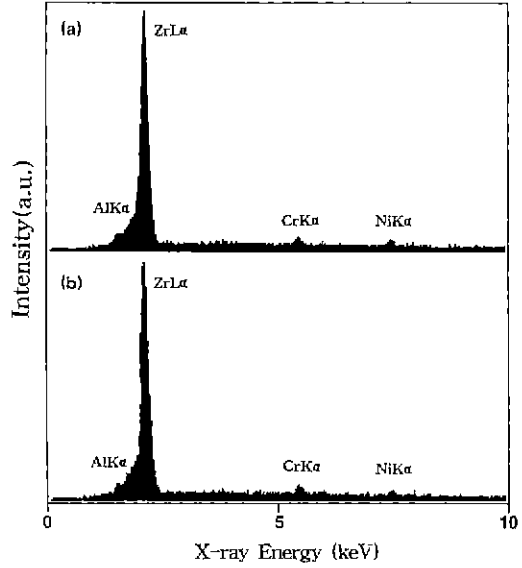


Fig. 9. EDS analysis on (a) the bottom surface of the spalled ZrO_2 coating and (b) the surface of ZrO_2 -coat-free NiCrAlY bond coat after 98 cycles at $1100^\circ C$.

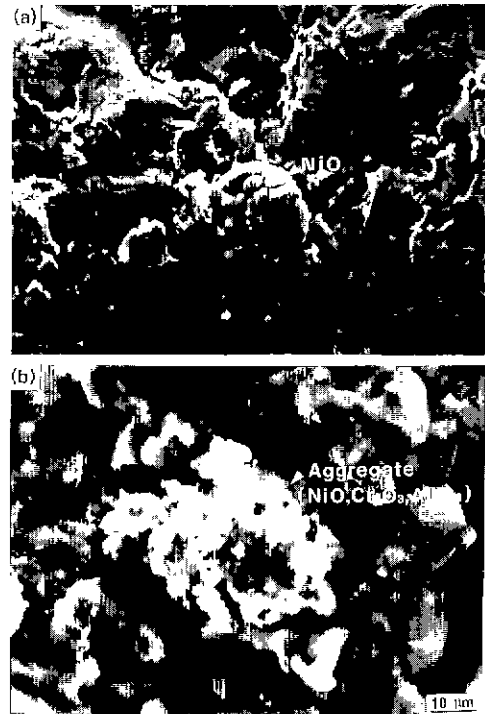


Fig. 10. SEM photograph of the bottom surface of the spalled ZrO_2 coating showing out-grown oxide phase : (a) large NiO particle and (b) aggregate of NiO, Cr_2O_3 , and Al_2O_3 .

4. 결 론

플라즈마 용사법(plasma spray method)으로 제작된 가스 터빈 연소기의 finned segment의 상용 열차폐용 코팅계 ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 top coat/Ni-26Cr-5Al-0.5Y bond coat/Hastelly X superalloy에서 NiCrAlY bond coat의 산화 거동과 열피로 파괴 기구에 대하여 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 고온 사용에 의해 생성된 bond coat의 주산화물은 NiO, Al_2O_3 , Cr_2O_3 임을 XRD분석으로 확인하였다. ZrO_2 /bond coat 계면에서의 산화를 분포는 고온에서 사용하기 전에 계면아래 bond coat내의 splat boundary에서의 Al_2O_3 형성 여부에 따라 두 가지로 구분되었다. 사용전에 Al_2O_3 가 존재하는 곳에서는 대부분 연속적인 NiO 산화층만을 형성한 반면에, Al_2O_3 가 없는 곳에서는 NiO 산화층 밑에 Cr_2O_3 와 Al_2O_3 가 혼합된 형태로 형성되었다.

2. 열피로에 의하여 박리된 시편의 파면을 관찰한 결과, 파괴는 주로 ZrO_2 /산화층 계면보다 ZrO_2 세라믹층 쪽으로 약간 치우쳐진 지역을 따라 발생하지만, 산화층 내에서도 약간 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국전력주식회사의 연구비(Grant No. 95-23) 지원에 의해서 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T.E. Strangman, "Thermal Barrier Coating for Turbine Airfoils," *Thin Solid Films*, **127**, 93-105 (1985).
2. R.D. Maier, C.M. Schuermann and C.W. Andrews, "Degradation of a Two-Layer Thermal Barrier Coating under Thermal Cycling," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(5), 555-561 (1981).
3. A. Bennett, "Properties of Thermal Barrier Coatings," *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 257-261 (1986).
4. L. Lelait, S. Alperine and R. Mevrel, "Alumina Scale Growth at Zirconia-MCrAlY Interface: A Microstructure Study," *J. Mater. Sci.*, **27**, 5-12 (1992).
5. S. Stecura, "Advanced Thermal Barrier System Bond Coatings for Use on Nickel-, Cobalt- and Iron-based Alloy Substrates," *Thin Solid Films*, **136**, 241-256 (1986).
6. S. Stecura, "Two-Layer Thermal Barrier Coatings: Effects of Composition and Temperature on Oxidation Behavior and Failure," *Thin Solid Films*, **182**, 121-139 (1989).
7. B.C. Wu, E. Chang, D. Tu and S.L. Wang, "Microstructure, Properties and Failure Analysis of ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 /(Co,Ni)-Cr-Al-Y thermal Barrier Coatings," *Mater. Sci. Eng.*, **A111**, 201-210 (1989).
8. W.J. Brindley and R.A. Miller, "Thermal Barrier Coating Life and Isothermal Oxidation of Low-Pressure Plasma-Sprayed Bond Coat Alloys," *Surf. Coat Technol.*, **43/44**, 446-457 (1990).
9. M. Takahashi, Y. Itoh and M. Miyazaki, "Thermal Barrier Coating Design for Gas Turbines," Proc. of International Thermal Spray Conference, Kobe, 83-88 (1995).
10. R.A. Miller and C.E. Lowell, "Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings Exposed to Elevated Temperatures," *Thin Solid Films*, **95**, 265-273 (1982).
11. J. Thornton and A. Majumdar, "Ceria Precipitation and Phase Stability in Zirconia Based Thermal Barrier Coatings," Proc. of International Thermal Spray Conference, Kobe, 1075-1080 (1995).
12. L. Bertamini, S. Materra and S. Sturlese, "Investigation on the Metal-Ceramic Interface of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings," Proc. of International Thermal Spray Conference, Kobe, 809-814 (1995).
13. V. Provenzano, K. Sadananda, N.P. Louat and J.R. Reed, "Void Formation and Suppression during High Temperature Oxidation of MCrAlY-Type Coatings," *Surf. Coat. Technol.*, **36**, 61-74 (1988).
14. J.L. Cocking, J.A. Sprague and J.R. Reed, "Oxidation Behaviour of Ion-Implanted NiCrAl," *Surf. Coat. Technol.*, **36**, 133-142 (1988).
15. C.S. Giggins and F.S. Pettit, "Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys Between 1000°C and 1200°C," *J. Electrochem. Soc.*, **118**(11), 1782-1791 (1971).
16. B.C. Wu, E. Chang, S.F. Chang and C.H. Chao, "Thermal Cyclic Response of Yttria-Stabilized Zirconia/CoNiCrAlY Thermal Barrier Coatings," *Thin Solid Films*, **172**, 185-196 (1989).
17. S.F. Chang, C.H. Chao, B.C. Wu, R.Q. Leu and E. Chang, "Zirconia/Pack-Aluminized Co-29Cr-6Al-1Y Thermal Barrier Coatings," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 9**(4), 2099-2106 (1991).