

## Zirconia 용사된 Hastelloy X의 고온산화거동

김재철\*, 신억균, 박영규\*, 최시경\*\*, 김길무

충남대학교 재료공학과, \*전력연구원 재료부식연구소, \*\*한국과학기술원 재료공학과

### A study on the high temperature oxidation behavior of zirconia plasma coatings on Hastelloy X

J. C. Kim\*, E. K. Shin, Y. K. Park\*, S. K. Choi\*\* and G. M. Kim

Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon, 305-764, Korea

\*Materials and Corrosion Research Laboratory, KEPRI, Taejeon, 305-380, Korea

\*\*Department of Materials Engineering, KAIST, Taejeon, 305-701, Korea

#### Abstract

Finned segments, with which are lined inner wall of the gas turbine combustors, are subject to severe degradation when they are exposed to a hostile environment at elevated temperature. To protect the finned segment from this environment and to maintain good mechanical properties of components at high temperature, they are preferred to be coated. The most governing factor for the durability of coatings used in the high temperature is the microstructure of coatings; these are splat form, distribution of microcracks, size and distribution of pores, thickness of coating layer, adhesion between coating layers, and oxidation of bond coating. In this study, based on the evaluation of the imported finned segment, new finned segment was manufactured with optimum plasma spraying parameters, and their properties were examined. Using  $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$  powder for ceramic coating and 67Ni-22Cr-10Al-0.5Y mixing powder for bond coating, thickness of ceramic and bond coating layer were varied in order to find the optimum condition, the results showed that B2T4(bond coating : 100~150 $\mu$ m, ceramic coating : 250~300 $\mu$ m) was the best among the specimens tested. Compared to the imported finned segment, B2T4 has better bond strength, hardness, and isothermal and cyclic oxidation resistance.

#### 1. 서 론

발전용 가스터빈 연소실의 내벽을 구성하는 열차폐용 Finned segment는 직접 1000℃이상의 열을 받는 부위로서 지속적인 사용에 의해 물성이

저하되거나 코팅의 파괴로 인해 주기적인 교환이 불가피한 상황이다. Finned segment는 고온에서 연소시에 열적, 화학적 영향을 받게 되며, 따라서 고온에서 기계적성질이 우수한 합금재료에 플라즈마용사를 이용한 단열코팅(Thermal barrier

coating)을 사용한다. 이러한 플라즈마용사법을 이용한 단열코팅기술은 금속모재의 표면온도를 300°C 이상 낮추어 산화, 부식 등에 의한 재료손실 등의 심각한 문제를 완화시킬 뿐만 아니라 작동온도를 상승시켜 열효율을 증대시키는 장점이 있다<sup>2-4)</sup>.

단열코팅의 세라믹코팅 재료는 낮은 열전도도와 비교적 높은 열팽창계수, 열역학적, 열적 안정성, 열충격 저항성 등이 요구되며 이에 따른 순수한  $ZrO_2$ 의 온도에 따른 동소변태에<sup>5)</sup> 의한 부피변화 억제와 고온에서의 안정성을 위해  $Y_2O_3$ 를 첨가한  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 계에 대한 연구가 있어왔으며,  $ZrO_2$ 가 6~8%의  $Y_2O_3$ 로 안정화 되었을때 다른 계에 비해 뛰어난 내구성을 나타낸 것으로 보고되었다<sup>6-9)</sup>.

금속모재와 세라믹코팅층 사이에서 발생하는 열응력을 완화시켜 코팅층의 내구성을 증가시키는 역할을 하는 bond coating으로 NiCrAlY계가 사용되며 bond coating에서 생성되는 산화물은 세라믹코팅과의 접합강도를 좌우할 뿐만 아니라 금속모재와의 상호확산을 지배하여 코팅층의 내구성에 영향을 미치므로<sup>10-13)</sup> 그 산화경향은 아주 중요하며 코팅층의 미세구조-splat의 형태, 미세균열의 분포, 기공의 크기와 분포, 코팅층의 두께, 계면간의 접합상태 등-는 단열코팅의 내구성에 영향을 주기때문에 최적의 용사조건 선정 및 이들에 관한 고찰은 매우 중요하다. 그러나 고온특성이 우수한 합금재료에 열적, 화학적 특성이 우수한 코팅을 증착하였을지라도 모재와의 계면반응 및 형태에 의해 영향을 받는 접착력, 열피로에 의해 악영향을 받을 수 있으므로 Finned segment는 모재자체의 특성 뿐 아니라, 모재와 코팅과의 접착력, 고온과 상온의 주기적인 열피로, 코팅층의 열차폐특성, 그리고 등온 및 주기산화특성이 우수해야 한다.

따라서 본 연구에서는 내산화성의 향상을 위한 연구에 중점을 두고 장착전의 Finned segment의 사용여부에 따라 코팅층과 모재를 사용전과 사용후로 구분하여 특성을 분석한 후 용사조건을 확립하고 제조시편의 코팅층의 두께변화에 따른 산화

특성을 고찰하여 보다 우수한 코팅제품의 개발에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 2. 실험방법

분석시편은 Finned segment를 발전용 가스터빈 연소실에 장착하기전의 시편(이하 FS0)과 한번 장착하여 24,000시간 정도 사용된 시편(이하 FS1)으로 구분하여, 취성이 강한 세라믹코팅층의 손상을 최소화하고자 Isomet cutter를 사용하여 절단하였으며 모재자체의 실험을 위해 시제품의 fin부분을 절단후 습식분석하여 화학조성을 Table 1에 나타내었고 유사한 조성을 가지는 Hastelloy X의 값을 나타내었다. 제조시편은 반복실험을 통해 Table 2와 같은 최적의 용사조건을 사용하여 모재분석결과를 기초로 Hastelloy X<sup>14)</sup>위에 세라믹코팅부는  $ZrO_2$ -8wt%  $Y_2O_3$ 혼합분말, bond coating은 67Ni-22Cr-10Al-0.5Y혼합분말을 이용하여 증착 후 중요변수의 하나인 코팅층의 두께를 증착변수로 특성분석을 하였다.

등온산화실험은 연속적인 무게변화를 측정하기 위해 Cahn2000 및 D200 마이크로발란스로 구성된 TGA를 사용하여 모재부는 900~1100°C 구간, 코팅부는 1100~1200°C에서 각 100시간씩 수행하여 무게변화를 측정하여 반응속도를 구하였고 산화반응으로 인한 미세구조 변화를 조사하였다. 주기산화실험은 열적응력과 성장응력의 집중에 의한 모재와 코팅층간의 접착력을 검토하기위해 시편을 고온부에서 45분, 냉각부(상온)에서 15분을 한주기로 왕복하도록 조정하여 무게변화를 측정하였다. 모재의 경우 등온산화실험과 같은 온도구간에서 행해졌으며, 코팅층은 1100°C에서 수행하여 산화물 형성 및 접착상태 등 코팅층 변화를 관찰하였다.

상온경도는 단면연마후에 300g의 하중하에서 미소경도계를 이용하여 6번씩 실행하여 평균값을 내었고, 코팅두께에 따른 접합강도를 측정하였다. 코팅층의 표면 및 단면조직을 OM, SEM으로 관

찰하였고 위치별로 성분분석을 위해 EDS분석과 코팅층의 상분석을 위해 XRD를 행하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 모재의 특성평가

Fig. 1은 FS1 모재(화학조성은 Table 1참조)의 1100°C에서 100시간동안 등온 및 주기산화 후의 단면사진이다. 등온산화 후(a) 5 $\mu$ m이상의 두꺼운 산화막이 형성되었으며 EDS분석결과 주로 안정적인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>산화물이었고, 산화층과 합금계면에 약간의 SiO<sub>2</sub>와 Mn, Ni산화물이 관찰되었다. FS1의 경우 SiO<sub>2</sub>의 함량이 FS0보다 미량이지만 스케일/모재 계면에서 상대적으로 많은 양을 함유하고 있었고 이것은 FS1의 bond coating층에서 Si가 검출된 것과 연관되어 모재에 존재하는 Si가 고온에

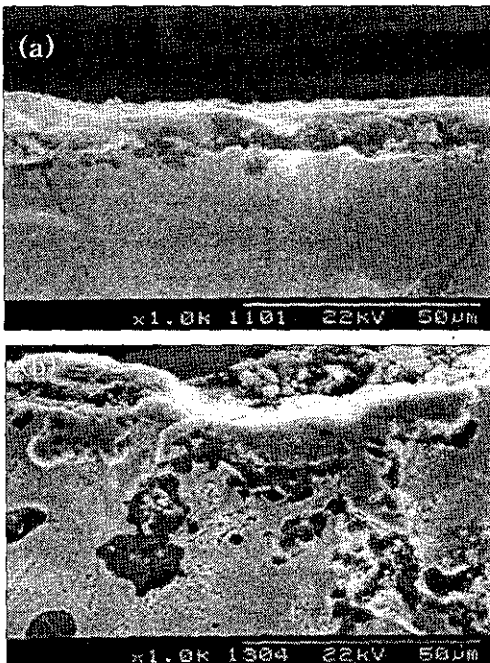


Fig. 1 SEM cross sections of FS1 (a) after isothermal oxidation at 1100°C for 100 hours, and (b) after cyclic oxidation at 1100°C for 623 hours

Table 1. Chemical compositions of substrate(wt%)

	Mo	Cr	Fe	Mn	Ti	W	C	Co	Si	Ni
사용전	7.3	21.5	18.5	0.56	0.01	0.66	0.12	1.14	0.42	47.9
사용후	7.4	21.5	18.1	0.70	0.01	0.63	0.14	1.16	0.70	47.8
Hastelloy X	9.0	22.0	18.5	0.5	-	0.6	0.1	1.5	0.5	47.0

서 장시간 사용됨에 따라 외부로 확산한 것으로 보인다. 특히 EDS분석결과 1100°C, FS1의 경우 Mo산화물의 증가가 보이는데 Mo의 경우 산화물의 휘발, 그리고 파격적인 산화속도와 낮은 증기압이 고온에서 관찰되며 고온강도는 증가시키나 고온내산화성을 감소시키는 역할을 하는 산화물로 산화저항을 향상시키기 위해 가끔적 적게 형성되는 것이 바람직하다.

Fig. 2는 등온산화반응에 의한 시편의 무게변화를 시간의 함수로 나타낸 것으로 1000°C이하에서 초기무게를 유지하는 낮은 산화속도를 보이는 반면 FS1의 1100°C경우 2mg/cm<sup>2</sup>, FS0의 경우 1.3mg/cm<sup>2</sup>로 약간 큰 산화경향을 보이고 있다. 모든 온도범위에서 FS1이 FS0의 경우보다 큰 산화경향을 보인 것은 단면분석결과 FS1에서 더 많은 양의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된 것과 일치하는 것으로 FS1의 경우 장시간 사용후에 안정한 산화물을 형성하는 원소가 표면 쪽으로 확산되어 더 빠른 속도로 용이하게 두꺼운 산화막을 형성하기 때문으로 사료된다.

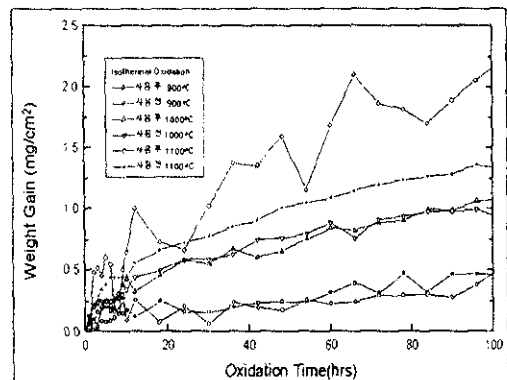


Fig. 2 Isothermal oxidation results of original substrate in air

주기산화실험결과(Fig. 1(b)) 1100°C에서 육안으로 관찰되는 시편의 심한 박리가 보였는데 EDS 분석결과 박리된 부분은 주로  $Cr_2O_3$ 이고 박리되고 남은 부분이 주로 Ni산화물임으로 보아  $Cr_2O_3$ 가 보호막의 작용을 하다가 심한 열적이력을 겪어 박리가 발생한 것으로 보인다. 박리된 정도는 유사했으나 FS1이 FS0에 비해 불균일한 스케일과 외부산화층에 상대적으로 많은  $Cr_2O_3$ 를 함유하고 있었다. EDS분석결과 1100°C의 경우  $Cr_2O_3$ 의 바로 밑에 다량으로 존재하는 Si산화물이 보이고 FS1의 경우가 FS0에 비해 Mn과 Si산화물의 양이 증가했는데 Mn과 Si산화물이  $Cr_2O_3$ 와 더불어 온도와 시간이 지남에 따른 외부로 확산해 보조적인 보호작용을 함을 알 수 있게한다. 등온, 주기산화결과에서 공통적으로 발견되는 다공질 층의 존재는 외부로 이동하는 양이온에 의해 성장하는 조밀한 바깥층과 산소의 내부이동에 의해 다공질 층을 형성하는 NiO산화물의 특성으로 인한 것으로 보인다<sup>(15)</sup>.

Fig. 3은 주기산화실험결과를 나타낸 것으로 등온산화결과와 같이 1000°C이하에서 초기무게에 대해 무게변화가 거의 없는 낮은 산화속도를 나타낸 반면 1100°C경우 FS0, FS1 공히 초기 50시간까지의 급격한 무게증가가 일어나고 200시간 이후

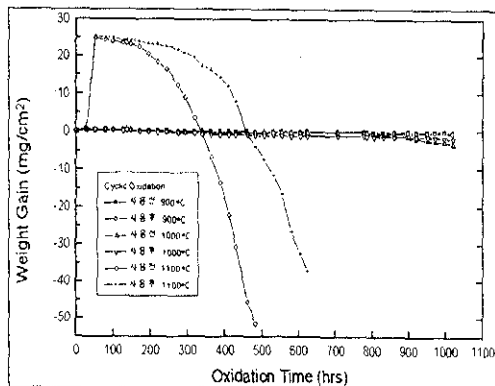


Fig. 3 Cyclic oxidation results of original substrate in air

부터 급격하게 감소하는 산화거동을 보여 무게증가비가 FS0는 482시간, FS1은 623시간이 지난후  $-50mg/cm^2$ 까지 떨어지는 것을 보이는데, 이는 시편위에 생성된 산화층이 1100°C같은 고온에서 실험초기부터 주위의 열응력을 견디지 못하고 실험시간이 증가함에 따라 파괴되어 무게감소가 일어난 것이다. FS1이 FS0에 비해 주기산화특성이 우수하게 나타난 것은 등온산화결과에서 나타났듯이 FS0에 비해 두꺼운 산화막을 형성한 FS1이 주기적인 열응력에 의해 산화피막의 박리가 일어났음에도 불구하고 박리되고 남아있는  $Cr_2O_3$  보호피막의 양이 FS0에 비해 많고 외부로 확산 Si의 양이 증가하였기 때문으로 사료된다. 따라서 Finned segment의 모재를 이용하여 등온 및 주기산화실험결과 모재의 온도가 1000°C 정도 이하에서는 장기간 사용하여도 고온산화에 의한 영향은 별로 미치지 않는 것으로 생각된다.

### 3.2 잠착시편의 분석 및 특성평가

FS0, FS1 모두 세라믹코팅층에 단열코팅의 특징인 10~15%의 기공을 포함하고 있었으며 bond coating층에 oxide stringer가 약간 존재하였고 각 계면상태 및 접합상태는 Fig. 4와 같다. 세라믹층의 두께는 약 200 $\mu m$ 정도였고 bond coating층은 FS0가 약 80 $\mu m$ , FS1이 110 $\mu m$ 정도였다. FS1이 고온에서 장시간 사용되는 동안 상호확산으로 Al-rich 산화물 형성에 의한 oxide stringer의 증가로 무게증가가 일어난 것으로 보인다. FS0와 FS1의 표면차이는 거의 없으나 FS1의 표면에 약간의  $Y_2O_3$ 의 증가를 보이며 약간의 미세균열과 미용융입자가 존재하지만 전체적인 용융상태와 표면상태가 유사하였다.

FS1의 bond coating에 Si의 함량이 증가하였고 고온에서 장시간 사용후에  $SiO_2$ 층이 형성되는 것으로 보인다.  $SiO_2$ 는 느린 산화속도로 형성되나 Si는 낮은 산소압력에서 휘발이 잘 일어나는 것으로

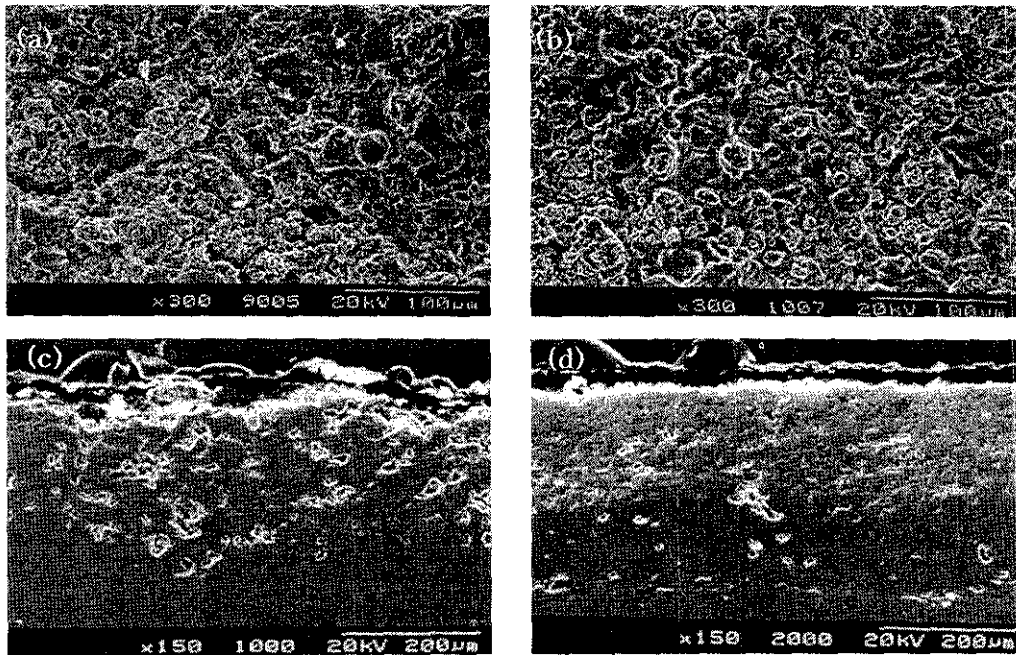


Fig. 4 SEM surface and cross-section morphologies of finned segment, (a) surface of FS0, (b) surface of FS1, (c) cross-section of FS0, and (d) cross-section of FS1.

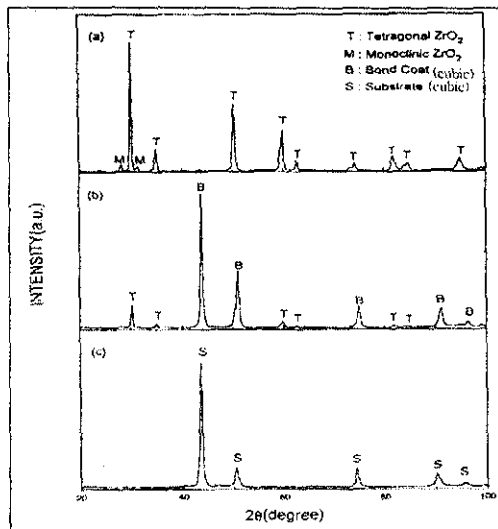


Fig. 5 XRD patterns of the as received sample (a) top coat (b) bond coat (c) substrate

Si의 소모속도는 임계  $P_{O_2}$  이하의 산소압력에서 300 배나 빠르므로 주의해야 한다. 이외에도  $Al_2O_3$ ,

$NiO$ ,  $Cr_2O_3$ 의 상이 생성되었고 이중  $NiO$ 는 다공질의 산화층 형성으로 열피로시 코팅의 파괴 및 박리에 중요한 영향을 미치는 산화물이다. Fig. 5는 FS0의 세라믹코팅, bond coating, 모재의 XRD 패턴으로 세라믹코팅은 대부분 정방정(tetragonal) 구조이고 약간의 단사정(monoclinic)이 존재하였다. 고온에서 용융상태에 있던  $ZrO_2$ 는  $Y_2O_3$ 와 반응하여 무화산변태에 의해 단사정에서 정방정으로 안정화 되는데, 정방정과 약간의 단사정이 나타났다. 한편 bond coating과 모재는 XRD분석결과 입방정(FCC)으로 같은 상과 거의 같은 격자상수를 갖고 Ni base 초합금이 갖는 전형적인 회절패턴을 나타내었으며 이러한 회절패턴은 FS1에도 거의 변화가 없었다.

Fig. 6은 FS0와 FS1의 등온, 주기산화 후 단면 사진이다. 등온산화 후 세라믹층의 두께변화는 거의 없으나 기공양과 크기의 감소로 약간의 응축

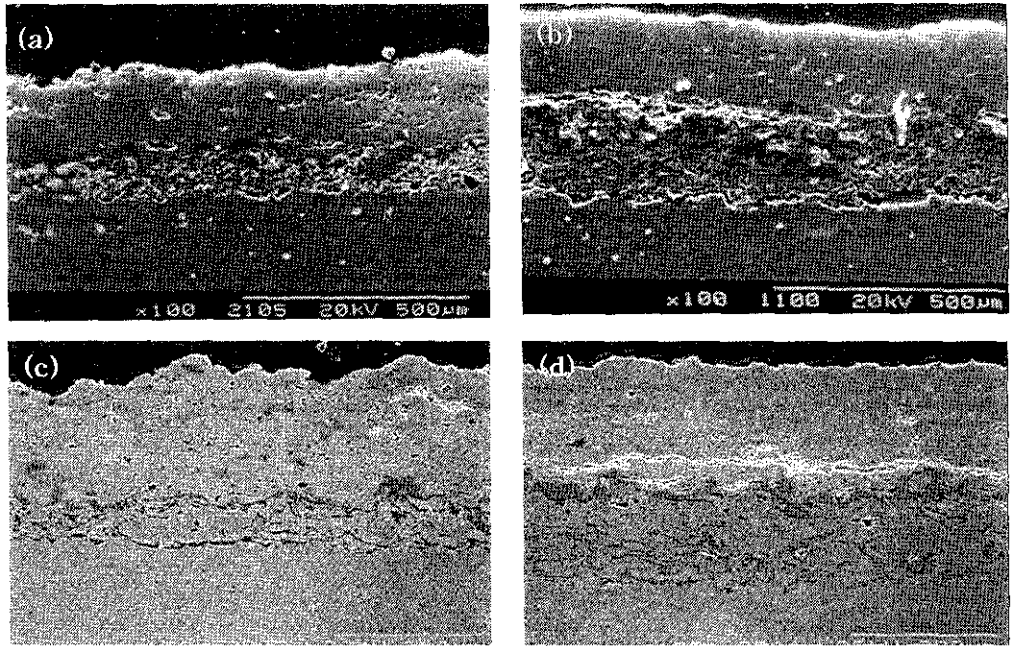


Fig. 6 SEM cross-section morphologies after isothermal oxidation at 1200°C of (a) FS0 and (b) FS1, and after cyclic oxidation of (c) FS0 and (d) FS1 at 1100°C for 100 hours.

(densification)이 발생하였고 열적이력을 겪을 경우 용액흡수를 못하고 코팅층의 심각한 파괴를 유발할 것으로 기대되는 기공이 거의 존재하지 않는 매끄러운 부분이 증가하였다. 피복층의 단열효과는 주로 기공도와 기공의 형상 및 분포 등에 의존하므로<sup>16)</sup> 고온에서 열적이력을 겪어도 용액을 흡수할 수 있는 미세하고 균일한 기공의 분포를 갖는 코팅층이 유지되어야 한다. FS0에 비해 FS1의 표면에  $Y_2O_3$ 의 양이 증가하였는데 세라믹층의 산화속진 원소의 빠른 산화속도로 인해 내부에 있던  $Y_2O_3$ 가 표면으로 약간 이동한 것으로 보인다. 특히 1200°C 실험 후, FS1(b)은 bond coating과 세라믹층간의 접착력이 감소하고, 표면에  $Cr_2O_3$ 와  $Al_2O_3$ 의 양이 증가하였는데 이러한 실선보양의 oxide stringer는 splat과 splat사이의 결합력을 감소시킬 뿐만아니라 고온에서 산소의 확산통로로 작용하여 모재와 계면에서 산화를 촉진시켜 층간의 결합력을 감소시켜 파괴원인이 되는것으로 여

겨진다. FS1은 FS0에 비해 모재와 bond coating 간의 심한 박리를 보이는데 고온에서 장시간 사용으로 인한 코팅층의 열화가 FS0보다 심해 외부로부터 산소의 유입이 FS0에 비해 용이해져 모재의 산화를 촉진시켰기 때문으로 판단된다. 이는 모재의 산화실험결과 FS0에 비해 FS1에서 더 많은  $Cr_2O_3$  산화물이 생성되었던 것과 연관된다.(Fig. 2, 3) Bond coating에서 과도한 산화물의 성장은 oxide stringer의 두께증가를 가져오고 bond coating의 열화는 고온산화반응에 의하여 바깥쪽으로 성장하는 산화물인 NiO와 spinel형태인 Ni(Cr, Al) $_2O_4$ 에 의해서 일어나며<sup>17-19)</sup>, 특히 코팅층이 열적이력을 겪을 경우 산화물과 bond coating 간의 열팽창계수차이로 크랙을 유발하고 이것이 전파되어 단열코팅 파괴의 원인이 된다. FS0와 FS1의 1100°C 주기산화실험결과(c,d) 열팽창계수 차이로 인한 인장응력으로 수직크랙이 발생했는데 수직크랙은 내부로의 산소공급을 용이하게 하여

내부산화를 촉진시켜 코팅의 내구성을 저하시키므로 수평크랙에 비해 더 해로운 효과를 초래한다. FS1의 주기산화실험결과 세라믹층안에 열충격으로 인한 거대한 크랙의 전파가 일어났다.

3.3 제조시편의 분석 및 특성평가

Fig. 7은 제조시편의 XRD분석결과로 세라믹코팅층은 증착후에 주로 정방정(tetragonal)이 형성되었고, 약간의 단사정(monoclinic)이 나타났다. 단사정에서 정방정으로 상변화시 3~4%의 부피변화를 유발하므로 이러한 단사정이 적을수록 우수한 특성을 얻을 수 있는데 수입시편(Fig 2)에 비해 단사정이 적었고 증착시 분말의 용융이 거의 완전하게 이루어 졌음을 예측할 수 있으며 열처리후에도 상변화가 일어나지 않은 것으로 보아 안정한 정방정이 증착된 것을 알 수 있었다.

Fig 8은 다른 용사조건(Table 2)은 일정하게 하고 코팅층두께를 변수로 제작한 시편의 산화전과 1100℃에서 100시간 등온산화 후의 단면사진

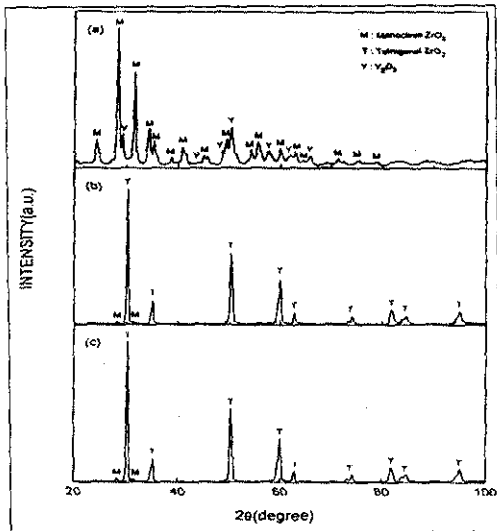


Fig. 7 XRD patterns of (a) the top coat powder (b) surface after plasma spray, and (c) surface after heat treatment at 1200°C for 5 hours

이다. 한번의 용사 scan으로 50~70μm정도의 코팅이 증착되는데 one pass를 기준으로 시편의 명칭을 B1T4(B.C-44μm, T.C-356μm), B2T4(B.C-122μm, T.C-277μm), B3T4(B.C-144μm, T.C-333μm), B2T2(B.C-133μm, T.C-133μm) 및 B2T6(B.C-122μm, T.C-444μm)로 하였다. 전체적으로 계면간의 접합상태는 양호하며 수입시편과 마찬가지로 등온산화 후 세라믹층에 미세균열과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 상대적으로 증가했다. Table 3에 코팅된 시편의 산화전 bond coating 및 세라믹코팅 두께에 따른 접합강도의 변화 및 파괴형태를 보였다. Bond coating의 두께를 변화시킨 경우 접합강도 변화는 거의 없으며, 파괴형태도 모두 세라믹코팅에서 균일한 파괴가 일어났다. 그러나 세라믹코팅의 두께가 커짐에 따라 접합강도 값은 급격히 감소하였으며 파괴형태도 세라믹코팅과 bond coating의 계면

Table 2. Plasma spraying parameters.

UNIT OPERATIONS						
TOP COATING	GAS		TYPE	REGULATOR	CONSOLE	FLOW
	PRIMARY	Ar	100	100	80	
		SECONDARY	H <sub>2</sub>	50	50	10-11
POWER	600 AMPS		64-70 VOLTS			
GUN						
WORK DISTANCE				64mm		
METHOD OF COOLING						
AIR	→ →		GAS			

UNIT OPERATIONS						
BOND COATING	GAS		TYPE	REGULATOR	CONSOLE	FLOW
	PRIMARY	Ar	100	100	80	
		SECONDARY	H <sub>2</sub>	50	50	20
POWER	500 AMPS		70-80 VOLTS			
GUN						
WORK DISTANCE				127-152mm		
METHOD OF COOLING						
AIR	→ →		GAS			

Table 3. Bond strengths and fracture styles as a function of coating thickness

시편	Original	BIT2	B2T4	B3T4	B2T2	B2T6
단위(kg/cm <sup>2</sup> )	112±2	92±4	107±11	94±8	162±25	84±8
파괴형태	Cohesive	Cohesive	Cohesive	Cohesive	Adhesive	Laminated

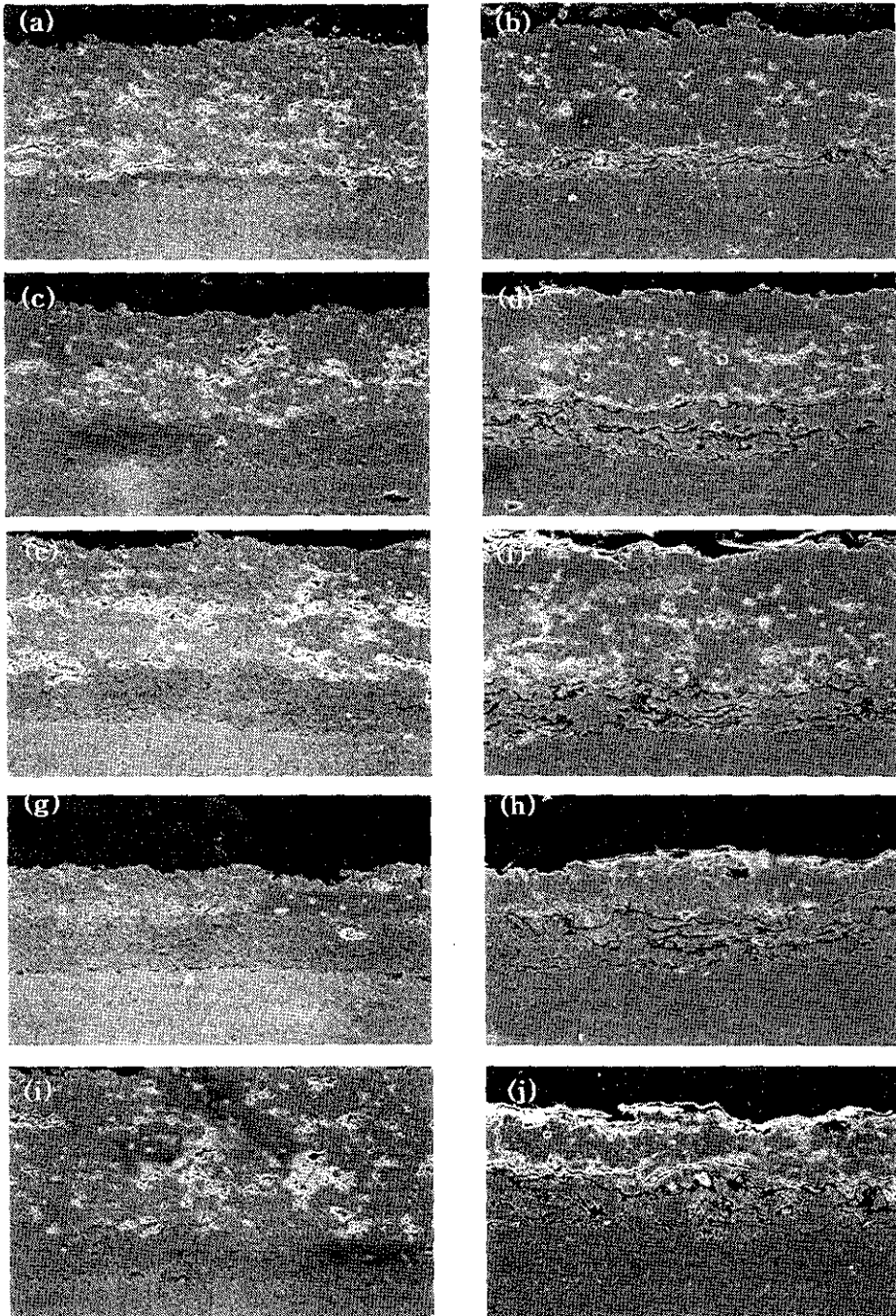


Fig. 8 SEM cross-section morphologies of manufactured specimens, (a) before oxidation of B1T4, (b) after isothermal oxidation of B1T4, (c) before oxidation of B2T4, (d) after isothermal oxidation of B2T4, (e) before oxidation of B3T4, (f) after isothermal oxidation of B3T4, (g) before oxidation of B2T2, (h) after isothermal oxidation of B2T2, (i) before oxidation of B2T6, (j) after isothermal oxidation of B2T6 at 1100°C for 100 hours.



Table 4. The results of hardness tested.

	TOP COATING	BOND COATING	SUBSTRATE
FS0	338.2	232.2	187
FS1	379.6	399.5	
BT4	423.7	249.6	187.4
B2T4	524.5	283.5	
B3T4	602.6	318.1	
B2T2	530.5	271.4	
B2T6	613.4	266.3	

에서 파괴가 일어났고 세라믹코팅에서 불규칙한 파괴가 일어나는 laminated 형태로 변화했다. 경도측정결과 제조시편 모두 수입시편에 비해 높은 경도값을 나타내었으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 같은 두께조건이라도 시편중 표면이 불균일한 것은 정상적인 것에 비해 경도값이 떨어지는 결과를 보였다.

B1T4의 경우(a,b) bond coating의 두께가 너무 얇아 세라믹층과 모재와의 열팽창계수차이를 완화시키지 못하고 등온산화 후 bond coating 바로위에 수평크랙을 유발시켰다. Bond coating의 두께가 얇을 경우 bond coating의 산화에 따른 영향이 bond coating의 두께가 두꺼울 때에 비해 크기때문에 열피로특성이 나빠진다고 생각된다. 즉, 같은 양의 산화물이 생성되었을 때, bond coating이 두꺼운 경우 산화되지 않은 bond coating이 생성되는 열응력을 완화할 수 있으나 bond coating이 얇은 경우 거의 모든 bond coating의 산화가 일어나 열응력을 완화할 수 없는 것으로 생각된다. B2T2(g,h)도 등온산화 후 bond coating 바로위에 거대한 크랙을 유발하였는데 이는 세라믹층의 두께가 얇아 세라믹코팅 표면으로부터 확산되거나 개기공을 통해 쉽게 들어온 산소에 의해 bond coating의 산화가 빨리 일어나서 코팅에 악영향을 미친것으로 보인다. 등온산화 후 bond coating내에  $Al_2O_3$ 의 양이 많이 증가하였고 그 밖에  $Cr_2O_3$ , NiO등이 형성되었는데 여기서

NiO같은 산화물은 열처리 중에서도 계속 성장해 bond coating의 특성을 퇴화시켜 열피로시 막의 박리 및 파괴를 유발하는 것으로 보인다. Bond coating내 oxide stringer의 주성분은  $Al_2O_3$ 와  $Y_2O_3$ 였으며 bond coating과 접한 세라믹층내의 밀부분에 모재와의 경계면에 존재하던  $Al_2O_3$ 와 Ni산화물의 확산이 관찰되었다. 세라믹층내의 splat부분은 다른 부분에 비해  $Y_2O_3$  산화물이 증가하였다. B3T4(e,f)는 B2T4와 코팅층의 두께가 유사함에도 불구하고, 전반적으로 적층상태가 좋지 않고 미용융 입자의 응집이 보여 등온산화 후 수직크랙이 존재하고 있다. B2T6(i,j)는 세라믹층이 너무 두꺼워  $ZrO_2$ 층의 자체응력을 견디지 못하고 등온산화 후 큰 수평, 수직크랙이 발생하였고 세라믹층이 박리되었다. 세라믹층의 두께가 두꺼울수록 열차폐효과는 크지만 접합강도는 감소하고 세라믹층의 두께가 얇으면 접합강도는 증가하나 단열코팅용으로서의 효과적인 열차단효과는 크게 기대하기 힘들다.

B2T4(c,d)는 수입시편과 유사한 가장 이상적인 두께로 다른 시편에 비해 코팅층내의 미용융입자가 적고, 미세한 기공분포가 이루어졌으며 splat 형성상태가 좋고 평활(planar)한 표면상태를 보이고 있다. 등온산화 후 모든 제조시편의 bond coating에 두꺼운 oxide stringer의 존재가 관찰되나 B2T4는 다른 시편에 비해 그 양이 적고 세라믹층과의 접경면에 확산된  $Al_2O_3$ 와 Ni산화물의 양이 적게 관찰되었다.

Fig. 9는 제조시편을  $1100^\circ C$ 에서 주기산화실험 후 SEM으로 분석한 결과이다. 주기산화 후 전반적으로 bond coating내에 oxide stringer의 양과 크기가 증가하였으며 특히 bond coating과 세라믹층 계면에 산화물이 집중적으로 증가했다. 계면에 증가된 산화물은 주로  $Al_2O_3$ 였으며 이러한 산화물들의 증가로 대부분의 시편에 bond coating과 세라믹층 계면에 수평크랙을 형성하였다. B1T4시편(a)의 경우 bond coating이 너무 얇아 bond coating의 전체적인 산화가 용이해져 열응력을 완화시키지 못해 코팅층의 박리가 발생하였

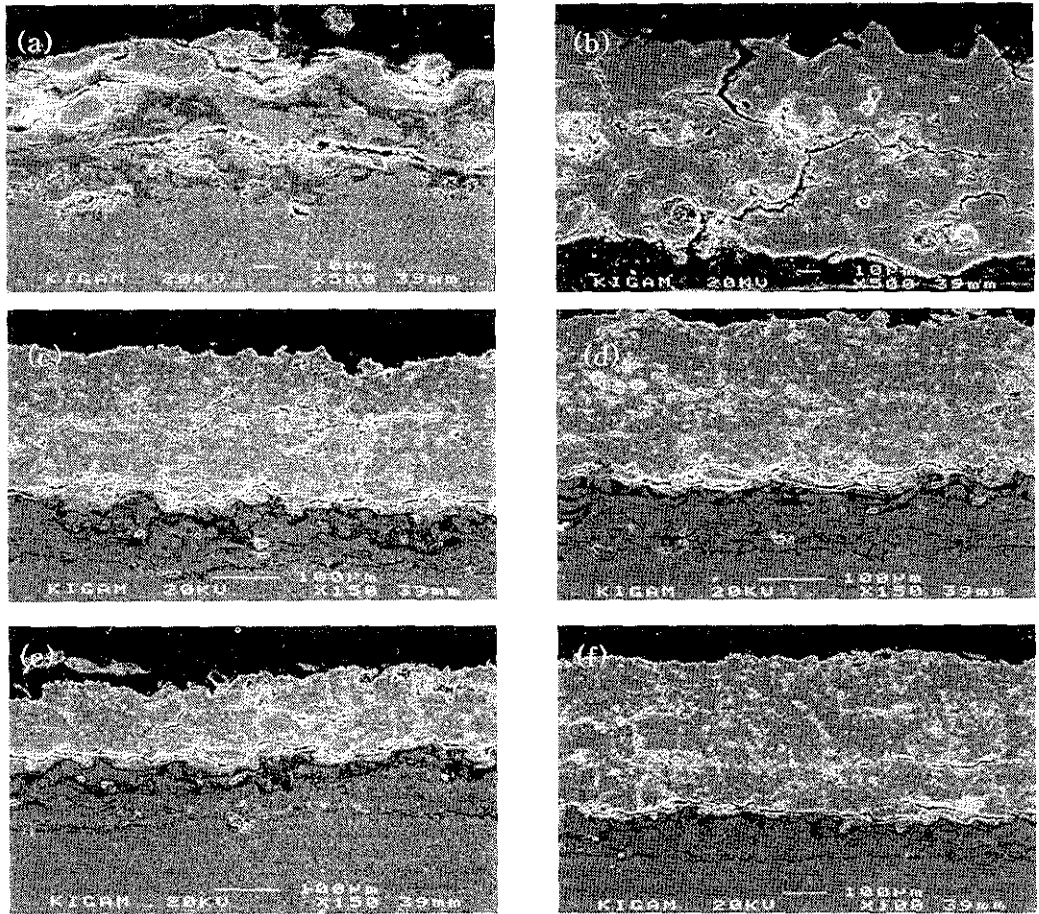


Fig.9 EM cross-section morphologies of manufactured specimens after cyclic oxidation at 1100°C for 248 hours in air (a) B1T4 (b) fractured top coating of B1T4 (c) B2T4 (d) B3T4 (e) B2T2 (f) B2T6.

다. Fig. 9의 (b)는 B1T4에서 박리된 세라믹층의 단면으로 코팅층의 박리는 (a), (b)에서 보듯이 bond coating과 인접한 세라믹층내에서 발생하였다. 박리된 코팅층의 파면부에서 Ni와 Cr, Al산화물이 다량 결출되었으며 bond coating에서 세라믹층으로 확산하여 생성된 이들 산화물들의 성장이 코팅층 박리에 중요한 역할을 한 것으로 보인다. 박리된 코팅층내에 bond coating의 산화로 열응력 흡수를 못하고 인장, 압축응력이 발생해 거대한 수평, 수직크랙이 생성된 것을 볼 수 있다. B2T2(e)는 세라믹층이 얇아 bond coating 윗부

분에 가장 많은 산화물을 보였으나 bond coating의 두께가 비교적 두꺼워 열응력을 어느정도 흡수하여 코팅층의 박리가 발생하지 않은 것으로 생각된다. B2T6(f)는 세라믹층이 두꺼워 bond coating에 적은 산화물을 생성하였으나 세라믹층의 자체응력으로 계면 뿐만아니라 세라믹층내에서도 수평크랙이 형성되었다. B2T4도 bond coating내에 산화물이 형성되었고 계면에 크랙이 형성되었으나 다른 두께의 시편에 비해 양호한 상태를 보였다.

Fig. 10은 1100°C에서 등온산화 후 코팅두께에 따른 산화반응에 의한 시편의 단위면적당 무게변

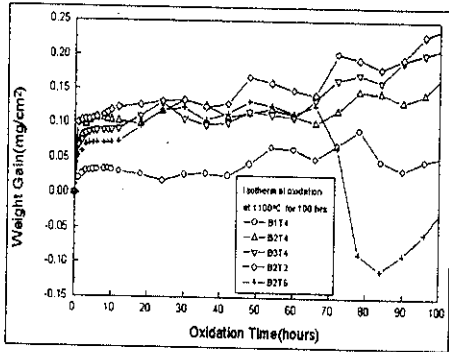


Fig. 10 Isothermal oxidation results of manufactured specimens at 1100°C for 100 hours in air with various coating thickness.

화를 시간의 함수로 나타내어 반응속도를 비교한 것이다. 실험은 모재부 산화영향을 최대한 줄이고자 전면(全面)코팅 시편을 사용하였고 무게증가는 약간의 모재의 산화로 인한 영향도 있겠으나 대부분 세라믹층을 통해 침투한 산소와 bond coating의 금속성분과 반응에 의한 것으로 생각된다. 세라믹층이 가장 두꺼워 외부로부터 산소의 유입이 비교적 어려운 B2T6는 초기에 적은 무게증가를 보이다가 70시간이 지나면서 급격한 무게감소를 보였고 이것은 등온산화 후 단면분석결과에서 세라믹층이 두꺼워 용력을 견디지 못하고 박리된 현상과 일치한다. 세라믹층이 가장 얇은 B2T2는 산소의 유입이 용이해 가장 큰 무게증가를 보였고 B1T4는 bond coating이 가장 얇아 제일 적은 무게증가를 보였다. B2T4와 B3T4는 100시간이 지난 후 무게증가량이 각  $0.16\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $0.22\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 bond coating이  $100\sim 200\mu\text{m}$ , 세라믹층이  $200\sim 300\mu\text{m}$ 정도에서 양호한 산화속도를 보였다.

Fig. 11은 1100°C에서 제조시편의 상대적인 주기산화거동을 나타낸 것이다. B1T4는 Fig. 9의 단면분석결과와 같이 179시간이 지난후 열용력을 완화하지 못하고 코팅층의 박리가 발생했다. B2T2는 세라믹층이 너무 얇아 효과적인 열차단을 못해 248시간이 지난후  $-75\text{mg}/\text{cm}^2$ 까지 무게감소가 일어났으며 B2T6는 세라믹층의 효과적인 열차

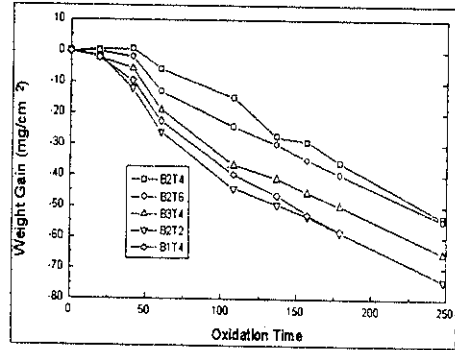


Fig. 11 Cyclic oxidation results of manufactured specimens at 1100°C for 248 hours in air with various coating thickness.

단으로  $-55\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 무게감소를 보였다.

Fig. 9에서 가장 양호한 계면상태를 보인 B2T4가 등온산화결과와 같이 가장 양호한 주기산화특성을 보였는데 적절한 용사조건과 더불어 적정두께의 코팅층 형성이 우수한 단열피복용 Fined segment의 획득 및 코팅층의 내구성에 중요한 영향을 미치는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

전력생산용 가스터빈 연소실의 열차폐용 Fined Segment의 FS0와 FS1의 분석과 이에 따른 플라즈마용사법을 이용하여 코팅두께를 변수로 제작한 시편의 분석결과는 다음과 같다.

첫째, 모재는 Hastelloy X와 유사하였고 등온, 주기산화실험결과 FS0 및 FS1에 주로 안정적인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  보호막을 형성하였으며 모두 1000°C이하에서 매우 안정적인 산화거동을 나타냈다. 등온산화결과 FS1이 FS0에 비해 큰 산화경향을 나타내었으나 주기산화에서 우수한 특성을 보인 것은 FS1이 FS0에 비해 외부확산으로 인한  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  산화물 형성과 스케일/합금 계면에 생성된  $\text{SiO}_2$ 의 양이 증가하였기 때문으로 생각된다.

둘째, 세라믹층은 약  $200\mu\text{m}$ 로 사용후에 약간의

응축이 일어났을뿐 FS0, FS1이 유사하였고 bond coating의 두께는 FS0가 80 $\mu$ m, FS1이 100 $\mu$ m정도로 bond coating내 산화물 증가로 FS1이 더 두꺼웠으며 SiO<sub>2</sub>의 함량이 많았다. FS0 세라믹코팅층은 대부분 정방정(tetragonal) 구조이고 약간의 단사정(monoclinic)이 존재하고 있었으며 FS1에도 거의 변화가 없었다.

셋째, 등은 및 주기산화 후에 약간의 세라믹층의 응축과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증가가 일어났고 bond coating에서는 Al-rich 산화물의 2차상의 증가로 인한 두께변화가 발생하였고 이들 산화물들이 파괴를 유발한 것으로 생각된다. FS0에 비해 FS1에서 세라믹층내의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bond coating내의 산화물 양이 많았고 재면박리가 심했다.

넷째, 제조시편의 세라믹코팅부는 ZrO<sub>2</sub>-8wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bond coating은 67Ni-22Cr-10Al-0.5Y 혼합분말을 사용하여 증착한 결과 수입시편에 비해 적은 단사정과 안정한 정방정이 증착되었으며 제조시편 모두가 장착시편에 비해 높은 경도값을 나타내었다. 코팅두께를 변수로 산화실험한 결과 bond coating은 100~150 $\mu$ m, 세라믹층은 250~300 $\mu$ m로 하였을 때 가장 좋은 특성을 나타내었으며 세라믹층의 두께가 커짐에 따라 코팅층내에 크랙을 유발하여 접합강도 값은 급격히 감소하였고 bond coating의 두께가 얇은 경우 거의 모든 완화층의 산화가 일어나 열응력을 완화할 수 없었다.

## 후 기

본 연구는 한국전력연구원의 지원으로 이루어진 것이며 이에 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. 濟藤勝義: "ファイブセラミックス成形加工よ  
接合技術" 工業調査會, 第12章
2. A. Bennett: British Ceramic proceedings  
(The British Ceramic Society) 34, (1984)  
207.
3. D. L. Ruckel: Thin Solid Films, 73, (1980).  
455-61.
4. G. W. Meethan: J. Vac. Sci. Technol, 3  
(A), (1985) 2059.
5. E. C. Subbaro: 1-24 in Advances in Ce-  
ramics, 3, Edited by A. H. Heuer and L.  
W. Hobbs, The American Ceramic Society,  
Columbus, OH., (1981).
6. I. Kvernes: High Tech Ceramic, 38C Else-  
vier Science Publishers, (1987) 2519-2536.
7. C. A. Anderson, S. K. Lou, R. J. Bratton,  
S. Y. Lee and J. Allen: NASA Contract.  
Rep. CR-165619. (1982).
8. S. Stecura: NASA Tech. Memo. TM-  
78976 (1978).
9. N. P. Anderson and K. D. Sheffler: Rep  
PWA-57777-29 (1983), (NASA Contract.  
Rep. CR-168251).
10. M. L. Thorpe: Chem Tech, June (1982)  
364-372.
11. S. Stecure: Ceramic Bulletin, 61, 2, (1982)  
256-260.
12. R. A. Miller and C. E. Lowell: Thin Solid  
Films, 95, (1982) 265-273.
13. S. L. Harris, R. C. Cobb and H. Jame:  
"Influence of Wire Composition and Other  
Process Variables on the Internal Stress  
of Arc Sprayed Steel Coating", DVS' 80,  
245-249.
14. E. K. Shin and G. M. Kim: "A Study on  
the High Temperature Oxidation Behavior  
of Hastelloy X and Inconel 713C" J. Kore-  
an Inst. Corr. Soc. 26. 4 August (1997)  
245-255.
15. G. H. Meier and N. Birks: "Introduction

- to High Temperature Oxidation of Metals", Edwrđ Arnold, (1983) 69-71.
16. E. Lang : "Coating for High Temperature Application", Applied Science Publishers, London and New York, (1983) 361-394.
17. B. C. Wu, E. Chang, S. F. Chang and D. Tu : J. Am. Ceram. Soc. 72 (2) (1989).
18. R. D. Maier, C. W. Andrews and C. M. Scheuermann : J. Am. Ceram. Bull. 60, 5 (1981) 555.
19. D. S. Shur : "Microstructure and Durability of Zirconia Thermal Barrier Coating", Ph. D. Thesis, Case Western Reserve Univ. (1984).