

플라즈마 용사된 ZrO_2 -단열 코팅층의 특성 및 열처리에 따른 접합강도변화

김 병 회 · 서 동 수

충남대학교 공과대학 재료공학과

Characteristic and Adhesive Strength Change by Heat Treatment of the Plasma Sprayed ZrO_2 -Thermal Barrier Coatings (TBC)

Byoung Hee Kim and Dong Soo Suhr

Dept. of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764

(1998년 2월 23일 받음, 1998년 4월 3일 최종수정본 받음)

초 록 플라즈마 용사법을 이용하여 AISI 316 스테인레스 금속모재에 0.1mm 두께의 $NiCrAlCoY_2O_3$ 금속 결합층과 0.3mm 두께의 ZrO_2 (8wt% Y_2O_3) 세라믹층으로 구성된 이중 단열코팅층을 제조하였다. 코팅층의 미세조직, 금속결합층의 산화를 고찰하였으며, 900°C에서 등온시험과 열반복시험 후, 접합강도시험을 통하여 코팅층의 내구성을 평가하였다. 또한 세라믹 코팅층의 정량적인 상분석을 하기 위해 XRD 법을 이용하였다. 그 결과 코팅층의 단상정 상은 열처리시간이 길어질수록 약간 증가하였다. 또한 비변태성 t' 의 c/a 비는 용사상태에서 1.0099이였으며, 100시간 열처리 후에는 1.0115로 약간 증가하였다. 그리고 용사층의 접합강도는 열처리 시간이 길어질수록 감소하였다. 등온열처리 후, 파괴는 주로 세라믹층에서 일어났으며, 반복 열처리된 시편에서는 10 회 이후 대부분 금속결합층/세라믹층의 계면에서 일어났다.

Abstract In this study, two-layer thermal barrier coatings composed of plasma sprayed 0.3mm ZrO_2 (8wt% Y_2O_3) ceramic coating layer and 0.1mm $NiCrAlCoY_2O_3$ bond coating layer on AISI 316 were investigated microstructure of the coating, oxidation of the metallic bond coating and adhesive strength to evaluate the durability of coating layer after cyclic and isothermal test at 900°C. And quantitative phase analysis of ZrO_2 (8wt% Y_2O_3) ceramic coating was performed as a function of thermal exposure time using XRD technique. The results showed that the amount of m- ZrO_2 phase in the coating was slightly increased with increasing thermal exposure time at 900°C. The c/a ratio of t' - ZrO_2 in the as-sprayed coating was 1.0099 and slightly increased to 1.0115 after 100 hours heat treatment. It was believed that Y_2O_3 in high yttria tetragonal(t') was transformed to low yttria tetragonal(t) by Y_2O_3 diffusion with increasing thermal exposure time. The adhesive strength was gradually decreased as thermal exposure time increased. After the isothermal test, the failure predominantly occurred in ceramic coating layer. On the other hand, the specimens after cyclic thermal test were mostly failed at bond coating/ceramic coating interface. The failure was occurred by decreasing the bond strength between bond coating and oxide scale which were formed by oxidation of the metallic elements within bond coating and by thermal stress due to thermal expansion mismatches between the oxide scale and ceramic coating.

1. 서 론

TBC (Thermal Barrier Coating) 기술은 엔진부품의 산화 및 부식에 의한 재료손실 등의 심각한 문제를 완화시킬 뿐만 아니라, 냉각장치의 제거와 엔진작동온도를 상승시킬 수 있으므로 열효율을 증대시킬 수 있다. 엔진의 연소실 등에 코팅을 하였을 경우 10~15%의 연료 절감 효과 등이 보고되었다.^{1~7)} 이러한 효과 등에 힘입어 디젤엔진의 실린더 라이너, 피스톤, 밸브 등의 연소실 부품을 ZrO_2 세라믹화하여 단열효과에 의한 냉각장치 제거, 자동차의 경량화, 연소실 온도상승에 의한 열효율 증대, 배기 가스 조절을 통한 공해방지를 목적으로한 단열 디젤엔진 개발이 여러 선진국에서 연구가 진행되었다.^{7~9)} 단열 디젤엔진코팅 기술은 플라즈마 용사기술을 이용하여 가격이 비교적 저렴한 금속

모재인 주철, 알루미늄합금, 스테인레스 등에 적용하고 있으며, TBC용 세라믹 재료로는 낮은 열전도도와 비교적 높은 열팽창계수, 열역학적 안정성이 요구되며, 이러한 재료로는 ZrO_2 , $ZrSiO_4$, $CaSiO_4$ 등이 유용한 것으로 알려져있다. 그러나 ZrO_2 만이 TBC 재료로 각광을 받고 있는데, 그 이유는 ZrO_2 는 고온에서 열전도도 ($1.5 \sim 2.7 \text{ W/m}^2\text{K}$)가 매우 낮고 열팽창계수 ($10.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)도 금속재료와 비슷할 정도로 크기 때문에 금속재료와의 열팽창 계수차에 의해 발생하는 열응력을 최소화할 수 있기 때문이다. 그러나 순수한 ZrO_2 는 1170°C에서 입방정 (tetragonal)에서 단상정 (monoclinic)으로 상 변화를 하며, 이와같은 상변화에 의해 약 3~4%의 부피 팽창을 유발하게 되는데 이러한 부피 변화는 코팅층 취약의 원인으로 작용하기 때문에 CaO , MgO , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO_2 등의 안정화제를 첨가하여 부분

안정한 ZrO_2 을 형성시킴으로써 고온상을 상온까지 안정화시켜 상변화시 발생하는 부피변화에 의한 취약성을 극복하게 되었으며 이들 안정화제 중에서 CaO , MgO 등은 플라즈마 용사시 증발 등의 문제가 제기되고 있으므로 단일 세라믹 부품용으로 가장 적합한 것은 Y_2O_3 안정화된 ZrO_2 라고 알려져 있다.⁷⁾

TBC의 구성은 NiCrAl, CoNiCr계에 산소활성원소인 Y, Yb, Hf, Si 등이 첨가된 금속결합층을 0.1mm로 코팅하고 그 위에 0.3mm 두께로 ZrO_2 를 코팅하는 2층단열코팅(two-layer thermal barrier coating)이 추천되고 있으며, 일반적으로 2층단열코팅의 내구성은 MCrAlY (M = Ni, Co) 계의 금속결합층과 ZrO_2 - Y_2O_3 층의 합금조성, 그리고 용사변수에 따른 미세구조에 영향을 받게 된다. 코팅층의 파괴기구는 ① ZrO_2 - Y_2O_3 층에서 발생하는 t- ZrO_2 에서 m- ZrO_2 상변화시 수반되는 부피변화에 의한 응력,^{10,11)} ② MCrAlY 계인 금속결합층의 산화에 의하여 생성되는 Al_2O_3 및 spinel 형태의 산화물층과 금속결합층 사이의 접합강도 감소,¹²⁻¹⁵⁾ ③ 산화물과 금속간의 열팽창 계수 차이에 의한 열응력^{16,17)} 등으로 알려져 있다. 이러한 ②, ③항의 문제 등을 해결하기 위해 최근에는 단일세라믹 층과 금속결합층 사이에 복합층을 추가하여 금속결합층과 단일층 사이의 열팽창계수차를 최소화하여 열응력을 줄이고, 금속결합층의 산화반응을 지연시켜 코팅의 수명을 증대시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁸⁾

본 연구에서는 플라즈마 용사법을 이용하여 AISI 316 스테인레스 금속모재에 0.1mm 두께의 NiCrAlCo Y_2O_3 로 구성된 금속 결합층과 0.3mm 두께의 ZrO_2 (8wt% Y_2O_3) 세라믹층으로 구성된 이중 단열코팅층을 제조하여, 코팅층의 미세조직, 상변화, 그리고 금속결합층의 산화를 고찰하였으며, 또한 900°C에서 등온시험과 열반복시험 후 접합강도시험을 통하여 코팅층의 내구성을 평가하였다.

2. 실험 방법

코팅재료 및 용사

금속모재는 산화 및 부식에 대한 저항성이 우수한 AISI 316을 접합시험이 용이 하도록 직경 25.4mm, 두께 10mm로 가공하여 코인 형태로 하였다. 본 연구에 사용한 금속결합층용 분말은 Ni-Cr-Al-Co- Y_2O_3 로 구성된 METCO사의 461NS이었고, 단일 세라믹코팅용 분말은 안정화제 Y_2O_3 가 8wt% 첨가된 ZrO_2 로 METCO사의 204NS인 상용분말을 사용하였다.

용사전 모재의 전처리로 250°C에서 1시간 탈지 후 아세톤으로 초음파 세척하여 모재표면의 불순물을 제거하였다. 모재의 표면조도는 금속결합층과의 접합강도에 영향을 미치기 때문에 모재에 요철을 주기 위하여 80 mesh 입자크기 알루미늄 shot로 브라스팅(blasting)한 후, 표 1의 용사 조건으로 금속결합층과 세라믹층을 용사하였다.

Table 1. Plasma spraying parameters for bond coating and ceramic coating.

coating variable		bond coating (NiCrAlCo Y_2O_3)	ceramic coating (ZrO_2 -8wt% Y_2O_3)
SPRAY GUN	gun type	9MB	9MB
	nozzle type	732A	732A
GAS		Ar-H ₂	Ar-H ₂
	pressure-primary, psi	100	100
	-secondary, psi	50	80
	flow-primary, psi	80	80
POWER	-secondary, psi	20	15
	Ampere(A)	520	520
POWDER FEED	Voltage(V)	70	70
	feed rate indicator	65	75
	vibrator air pressure(psi)	5	25
	carrier gas flow	37	25
spray distance(mm)		120	80
gun traverse rate(mm/min)		270	270
rotating speed(r.p.m)		600	600

용사층의 특성 평가

접합강도 평가와 파괴의 원인을 구명할 목적으로 등온시험 및 열반복 시험을 행하였다. 등온시험은 단일 디젤엔진의 예상 작동온도와 금속모재인 AISI 316의 사용온도를 고려하여 900°C로 유지된 가열로에서 5시간, 10시간, 20시간, 50시간 동안 유지시킨 후 접합강도를 측정 하였으며, 열반복시험은 900°C로 유지된 가열로 내에서 50분간 유지한 후 10분 동안 강제 공냉시키는 과정을 한 사이클로 최고

50회 시험한 후 접합강도시험을 수행하였다. 플라즈마 용사법에 의해 제조된 코팅층의 접합강도 측정은 ASTM¹⁹⁾ 접합강도 시험법에 따라 시험하였으며 시험편은 접착제(epoxy, STYCAST 2850-FT GRACE JAPAN K.K)를 사용하여 인장시험용 지그에 부착시켰다. 접합강도 값은 3개의 시험편의 평균값으로 하였다. 접합된 시험편은 인장시험기(TENSILON/UTM 1-10000 L)에 장착하여 strain rate를 0.3 mm/min로 하였다. 또한 열처리에 따른 ZrO_2

세라믹층의 상변화는 900 °C에서 100시간까지 열처리한 후 Miller¹⁰⁾와 Totaya²⁰⁾식을 이용하여 XRD법으로 분석하였다. 용사층의 미세조직은 SEM과 TEM으로 관찰하였으며 TEM관찰용 시편제작은 Gatan사의 Dual ion mill을 이용하였으며 전류를 15 μA , 가속전압을 4.5kV로 15~20°의 각도로 밀링하였다. 접합강도시험 후 금속결합층과 세라믹층 계면에서 산화반응에 의한 생성물을 XRD, SEM(EDAX)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

$ZrO_2(Y_2O_3)$ 세라믹층의 미세구조

표 1의 용사조건에 의해 플라즈마 용사된 코팅층은 그림 1과 같이 각 코팅층 두께는 $NiCrAlCoY_2O_3$ 금속결합층은 약 0.1mm, $ZrO_2(Y_2O_3)$ 세라믹층은 약 0.3mm로 전형적인 미세구조를 보이고 있다. 코팅층 사이의 결합상태는 비교적 양호하지만 부분적으로 미용융 분말상태로 존재하고 있음을 알 수 있다. $ZrO_2(Y_2O_3)$ 세라믹층 내부에는 크고 많은 기공들이 존재하고 있으며, 플라즈마 용사법을 이용하여 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 세라믹을 용사하였을 경우에 10~15%의 기공이 존재하는 것으로 알려져 있다. 이러한 기공은 열적변

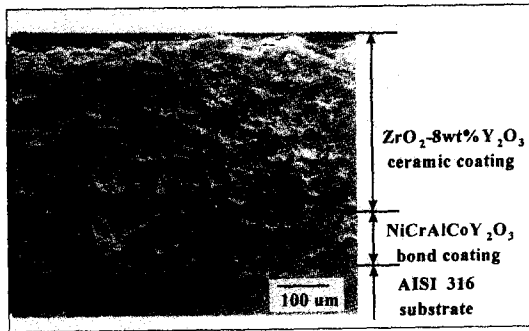


Fig. 1. SEM micrograph of the as-sprayed coating composed of $ZrO_2(Y_2O_3)/NiCrAlCoY_2O_3$.

화에 의해 생성되는 응력을 이완시킴으로써 코팅층의 미세 균열발생을 완화하여 열충격에 대한 저항성을 증대시키고, 또한 열전달계수가 적은 공기를 다량 함유하여 단열효과를 증대시키는 반면, splat과 splat 사이의 접촉면을 감소시키기 때문에 코팅 밀도가 감소되어 접합강도를 감소시킨다. 따라서 코팅층의 미세구조 - splat의 형태, 미세균열의 분포, 기공의 크기와 분포, 코팅층의 두께, 코팅층 계면간의 결합상태 등 -는 단열코팅의 수명에 영향을 주기 때문에 대단히 중요하다. 일반적으로 미세한 분말일수록, 입도분포 범위가 좁을수록, 그리고 분말의 유입량이 적을수록 작은 기공이 생성된다고 알려져 있다.²¹⁾ 플라즈마용사법에 의해 제조된 코팅층의 미세구조는 플라즈마 출력, 용사거리, 용사각도, 분말유입량, 건(gun) 형태 등 여러가지 변수들에 의해 영향 받으며, 코팅층의 내구성에 영향을 미친다. 일반적으로 건 출력이 증가하면 코팅층의 밀도가 높고, 조직이 치밀해져서 밀착성의 향상으로 코팅층의 내구성을 향상시킨다. 그림 2 (a), (b)는 ZrO_2 용사층의 전형적인 적층구조(lamellar structure)를 보이는 전자현미경(SEM) 사진

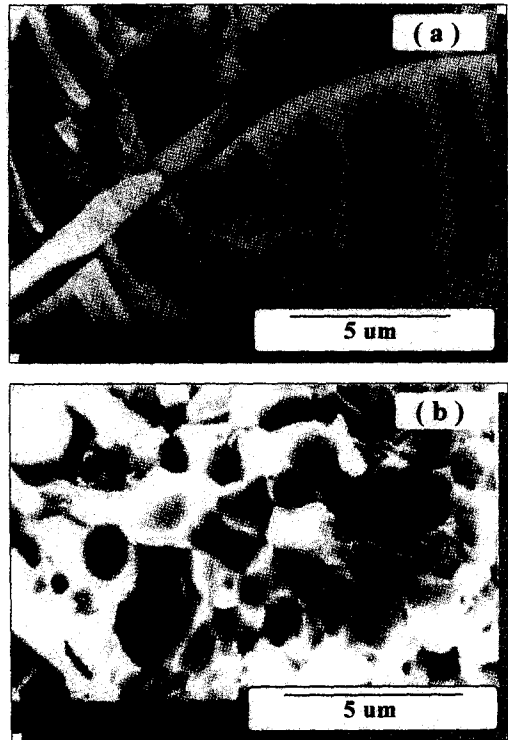


Fig. 2. SEM micrograph of fracture surface showing (a) fine columnar grain and (b) equiaxed grain within lamellar structure.

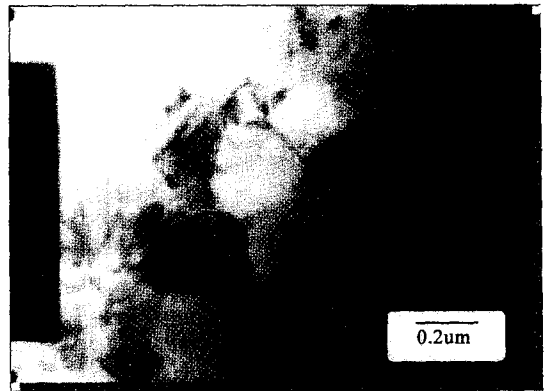


Fig. 3. TEM micrograph of the as-sprayed $ZrO_2(Y_2O_3)$ coating.

이다. 사진에서 보면 직경 1 μm 이하와 길이 1~6 μm 으로 이루어진 주상조직(columnar grain)과 직경이 약 2 μm 되는 등축조직(equiaxed grain)이 관찰되고 있다. 이러한 lamellar의 두께는 약 1~7 μm 정도로 lamellar의 두께를 결정하는 요소는 droplet의 크기와 점도, 온도, 충돌속도 그리고 splat 사이의 wetting 등 여러 가지 인자에 의해 좌우된다.²²⁾ 또한 lamellar 사이에는 계면을 따라 틈이 형성되어 있으며 세라믹층의 파괴는 이러한 계면에 형성된 틈을 따라 일어나게 된다. 그림 3은 용사상태에서 $ZrO_2(8wt\%Y_2O_3)$ 세라믹층의 주상조직에서 관찰된 미세한 등축조직으로 결정립 크기는 0.1~0.3 μm 을 보이는 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 이와같은 미세한 등축조직의 생성은 플라즈마 용사에 의해 splat을 형성할 때 냉각속도가 10⁶ °K/sec로 매우 빠르기 때문에 핵생성율은 매우 높은 반면에 성장속도는 느리

기 때문이다.²³⁾

ZrO₂(8wt%Y₂O₃) 층의 상분석

그림 4는 ZrO₂-Y₂O₃ 세라믹층을 열처리 전과 900℃에서 20시간, 100시간 열처리한 후 XRD 분석한 결과이다. ZrO₂-Y₂O₃ 세라믹층에 존재하는 단사정, 입방정, 정방정의 mole비를 구하기 위해, 단사정은 2θ=28~32° 사이의 {111} 구역에서 그리고 입방정과 정방정은 2θ=72~75° 사이의 {400} 구역에서 분석하였다. {111} 구역의 회절피크에서는 단사정 상의 상 분리가 잘 되지만 입방정과 정방정은 먼간거리가 유사하여 서로 중복되기 때문에 {400} 구역의 회절피크로 분석을 하였다. 측정된 각 상의 피크강도로부터 다음 식 (1), (2)와 식 (3), (4)를 이용하여 mole 분율을 구하였다.^{10,19)}

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1+0.1311X_m} \tag{1}$$

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_{c,t}(111)} \tag{2}$$

$$\frac{X_m}{X_{c,t}} = 0.82 \left\{ \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{I_{c,t}(111)} \right\} \tag{3}$$

$$\frac{X_c}{X_t} = 0.88 \left\{ \frac{I_c(400)}{I_t(400) + I_t(004)} \right\} \tag{4}$$

여기서 V_m은 입방정/단사정 기지내에 있는 단사정의 부피 분율이고, I_m, I_{c,t}, I_t는 각상의 XRD 적분강도 그리고 X_m, X_{c,t}, X_t는 각 상의 mole 분율이다.

Table 2. Mole ratio of the monoclinic, cubic and tetragonal phases in the plasma sprayed ZrO₂(8wt%Y₂O₃) ceramic coating after heat treatment.

(unit : mole%)						
Time (hours)	X _m	X _c	X _t	V _m	$\frac{X_m}{X_t}$	
as-sprayed	8.1	3.1	88.8	10.5	9.12	
20	7.9	2.2	89.9	9.8	8.79	
100	8.3	2.6	89.1	10.8	9.32	

방정의 mole 분율)는 3.1% 그리고 Xt(정방정의 mole 분율)는 88.8%으로 대부분 정방정으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그리고 용사후에도 입방정과 단사정이 존재하는 것은 용사분말 중에 Y₂O₃ 조성이 불균일하여 안정화되지 못한 분말에 의하여 생성된 것으로 생각되며, 또 다른 이유는 용사시 용사층에 존재하는 미용융 ZrO₂ 입자(unmelted particle)에 의해 검출된 것으로 생각할 수 있다. 900℃에서 20시간 열처리한 후, 단사정이 7.9%로 용사상태에서 보다 감소한 것은 안정화제인 Y₂O₃의 확산에 기인한 것으로 생각된다. 100시간 열처리한 후 정방정은 89.1%으로 20시간 열처리 후보다 감소하는 반면 입방정은 2.6% 그리고 단사정은 8.3%로 증가함을 보이는데 이러한 이유는 열처리하는 동안에 비평형상인 정방정(t')상이 평형 안정상인 단사정과 입방정으로 상변화되기 때문이다. 이러한 정방

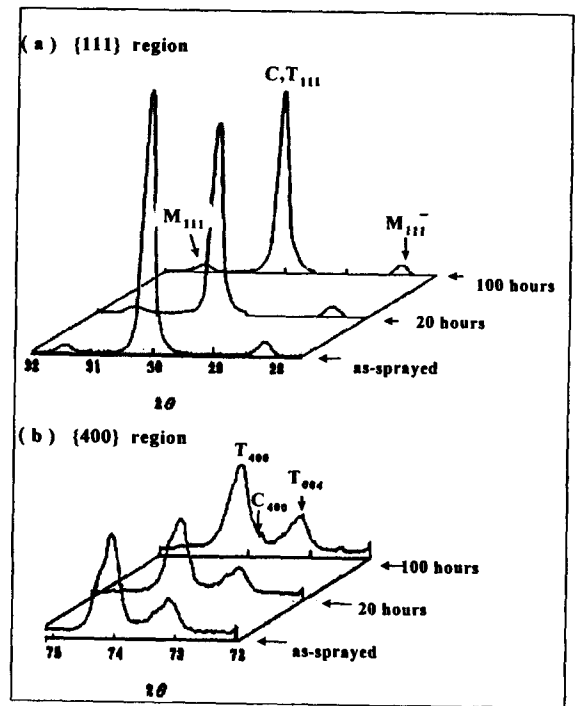


Fig. 4. XRD pattern in the {111} and {400} regions for plasma sprayed ZrO₂(8wt%Y₂O₃) ceramic coating : as-sprayed, 20 hours and 100 hours at 900℃ (a) {111} and (b) {400} region.

표 2는 용사상태 및 900℃에서 20시간, 100시간 열처리한 후, 측정된 XRD 강도로부터 위 식에 대입하여 단사정, 입방정, 정방정의 mole 분율을 나타낸 결과이다. 용사상태에서의 X_m(단사정의 mole 분율)은 8.1%였으며, X_c(입

정상의 c/a비를 t'(400)와 t'(004) 피크로부터 구해본 결과를 표 3에 정리하여 그림 5에 나타냈다. 용사상태에서 c/a비는 1.0099로 c/a비가 1에 가깝게 계산되었으며 이 결과로부터 용사층에 존재하는 정방정은 비변태성 ZrO₂임을 알 수 있다.¹²⁾ 열처리 시간이 20시간에서 100시간으로 증가할수록 c/a비는 1.0113, 1.0115로 증가함을 알 수 있다. 이것은 Y₂O₃를 다량 함유하고 있는 비변태성 t'(high-ytria tetragonal, t'-ZrO₂) 중의 Y₂O₃가 열처리 시간이 길어질수록 Y₂O₃의 확산에 의해 low-ytria tetragonal(t-ZrO₂) 상태로 상변화하기 때문이다.¹⁰⁾ 여러 연구자들^{10,24)}은 플라즈마 용사된 ZrO₂-Y₂O₃계에서 비변태성 ZrO₂인 t'상은 불안정하기 때문에 t-ZrO₂, c-ZrO₂의 2상구역에서 열처리할 경우에 t'-ZrO₂는 확산 지배에 의한 석출반응에 의해 변태성 t-ZrO₂가 생기게 되며 후속적인 냉각과정에서

Table 3. *c/a* ratio change of the nontransformable tetragonal phase(*t'*).

Time (hours)	<i>t'</i> (004)		<i>t'</i> (400)		<i>c</i>	<i>a</i>	$\frac{c}{a}$
	<i>d</i> (Å)	<i>2θ</i>	<i>d</i> (Å)	<i>2θ</i>			
as-sprayed	1.2926	73.227	1.2799	74.074	5.1704	5.1196	1.0099
20	1.2953	73.049	1.2808	74.014	5.1812	5.1232	1.0113
100	1.2935	73.116	1.2788	74.143	5.1152	5.1152	1.0115

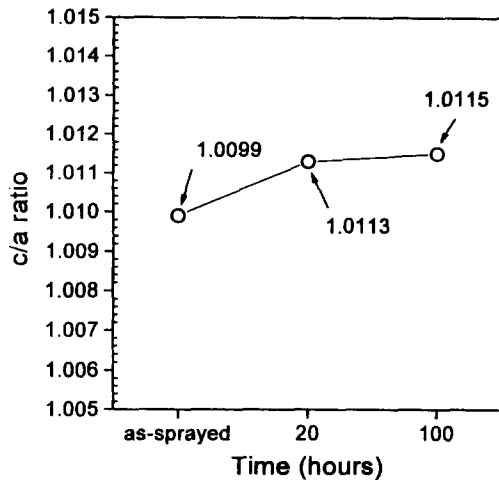


Fig. 5. *c/a* ratio of the nontransformable tetragonal phase depending on heat treatment time at 900°C.

변태성 *t*-ZrO₂는 마르텐사이트 변태에 의해 *m*-ZrO₂로 변태하게 되어 코팅층의 해로운 영향을 줄 수 있다고 하였다.

NiCrAlCoY₂O₃계 금속결합층의 산화

금속결합층은 단열코팅 (TBC)에 있어 모재와 세라믹 코팅층 사이의 접합을 증대 시킬 뿐만 아니라 모재의 산화를 억제 하는 역할을 한다. 플라즈마 용사법으로 금속재료를 대기중에서 용사하였을 경우 고온에서 용융된 금속분말이 산화되어 코팅층 내부의 splat과 splat 사이에 실선 모양의 산화물 줄무늬 (oxide stringer)가 생기며, 이러한 산화물 줄무늬는 splat사이의 결합력을 감소 시킬 뿐만아니라 고온에서 산소의 확산 통로로 작용하여 모재와의 계면에서 산화를 촉진시켜 코팅층 수명에 해로운 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 그림 6은 900°C에서 50회 열반복시험 후 금속결합층의 산화반응에 의해 성장한 산화물의 전자현미경사진과 EDAX 분석한 결과이다. 금속결합층에서 성장한 산화물이 세라믹 용사층을 밀어 올려 금속결합층과 세라믹층사이에는 산화물 성장에 의한 2μm 정도의 틈이 형성되어 있으며, 이 산화물을 EDAX로 분석한 결과 Al, Cr, Ni, Fe, Co으로 구성되어 있는 산화물이었다. 금속결합분말 성분중에서 초기에 생성된 산화물은 Cr₂O₃, NiO와 spinel 형태의 산화물이고, 중기과정에서 NiO와 spinel형태의 산화물 그리고 후기과정에서 Al₂O₃가 지배적으로 되며 이와 같은 산화물은 세라믹 코팅층과 금속결합층간의 결합력을 감소시켜 코팅층 파괴의 원인이 된다고 하였다.^{25, 26)} 그림 7은 50회 열반복시험 후 금속결합층성분의 산화에 의해 다각형태로 성장해 올라오는 산화물의 형상을 보이는 전자현미경사진이다. B. C.

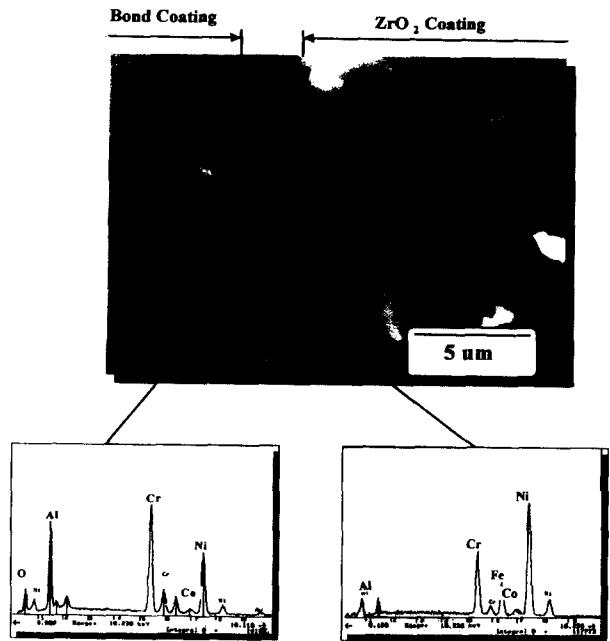


Fig. 6. SEM microstructure and EDAX analysis of the oxide showing at ceramic / bond coating interface after cyclic thermal test for 50 cycles at 900°C.

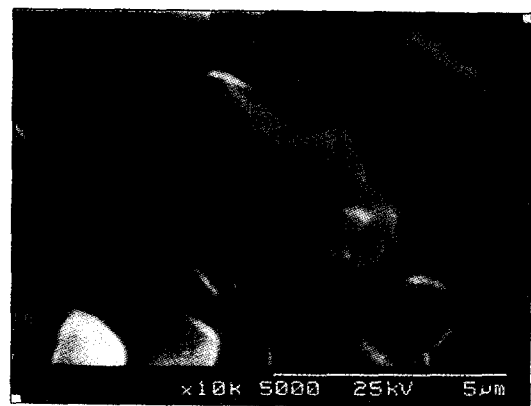


Fig. 7. SEM microstructure of the outgrowing oxide by oxidation of bond coating after cyclic thermal test for 50 cycles at 900°C.

Wu 등은²⁷⁾ 고온에서 노출된 금속결합층의 열화 (degradation)는 이와같이 바깥쪽으로 성장하는 다각형 형태의 산화물들인 NiO와 spinel형의 Ni(Cr,Al)₂O₄에 의해 코팅층이 열적응력을 겪을 경우 산화물과 금속결합층간의 열팽창계수 차이에 의해 균열을 유발하고 이것이 전파되어 TBC 파괴의 원인이 된다고 하였다.

접합강도

그림 8은 등온 시험과 열반복 시험을 행한 시편들의 접합 시험 결과와 표 4에 파괴형태를 요약했다. 등온시험 후의 결과 용사상태에서는 평균 39.4MPa이었으며 열처리 시간이 증가할수록 감소하여 10시간 후에는 34.4MPa, 20시간 후에는 33.1MPa이었다. 그리고 50시간 열처리후에는 평균 접합강도값이 29.6 MPa로 감소하였다. 파괴형태는 20 시간까지 세라믹 코팅층내에서 일어났다. 따라서 900℃에서 20시간까지 등온시험 후에는 접합코팅층의 산화가 세라믹 코팅과의 결합력 감소에 크게 영향을 주지 못한 것을 알 수 있다. 그러나 50시간 열처리후에 파괴형태는 금속결합층/세라믹코팅 계면에서 파괴가 일어났다.

열반복시험(cyclic thermal test)은 고온에서 금속결합층 산화와 각 코팅층의 열팽창 계수차에 의해 발생하는 열응력을 가중시키는 실험이다. 따라서 등온시험 결과와는 달리 파괴형태는 주로 금속결합층/세라믹 코팅 계면에서 발생하며, 결국 용사시 발생하는 잔류응력과 용사후 발생하는 부가적인 응력에 의해 코팅층의 파괴강도를 부분적으로 초과하는 영역에서 파괴가 일어난다. 열반복 시험후의 접합강도 결과를 보면 반복횟수가 5회에서 20회으로 증가할수록

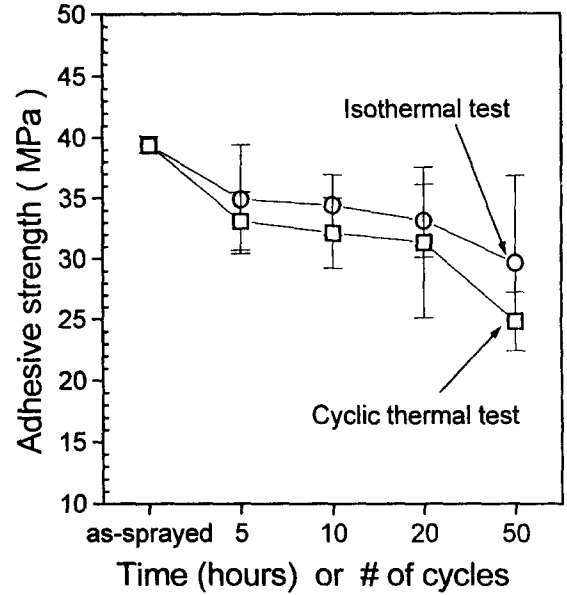


Fig. 8. Adhesive strength of the coating after cyclic thermal test and isothermal test at 900℃.

Table 4. Summary of failure mode and adhesive strength after isothermal and cyclic thermal test at 900℃ in air.

Time or # of cyclic	Isothermal test			Cyclic thermal test		
	Bond strength		failure mode	Bond strength		failure mode
	MPa	kg/cm ²		MPa	kg/cm ²	
as-sprayed	39.4	442.6	ceramic coating	39.4	442.6	ceramic coating
5	34.9	391.7	ceramic coating	33.1	372.5	ceramic coating
10	34.4	386	ceramic coating	32.1	359.4	complex
20	33.1	371.7	ceramic coating	31.3	351.8	bond/ceramic interface
50	29.6	331	partially bond/ceramic interface	24.8	273.9	bond/ceramic interface

접합 강도값은 33.8MPa에서 31.3MPa로 감소하고 파괴형태는 일부의 시편에서는 세라믹코팅층에서 일어났지만 대부분의 시편은 금속결합층/세라믹코팅층 계면에서 파괴가 일어났다. 그리고 50회 후의 접합강도값은 급격히 감소하여 24.8MPa이었다. 이때 파괴형태는 금속결합층/세라믹 코팅층 계면에서 일어났다. 이와같은 파괴는 금속결합층의 열팽창계수 ($13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)와 세라믹코팅층의 열팽창계수 ($10.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)의 차이에 의해 생기는 열응력이 기인한 것으로 생각된다. 따라서 세라믹코팅층을 0.3mm, 금속결합층을 0.1mm로 코팅한 2층단열코팅(two-layer thermal barrier coating) 층을 등온 및 열반복 시험 후 접합시험을 통해 얻은 파괴형태로부터 파괴기구를 요약하면, 등온 열처리의 20시간까지와 반복 열처리의 5회까지는 금속결합층의 산화나 코팅층 간의 열팽창계수 차이에 의한 열응력이 코팅층의 파괴에 기여하지 못하기 때문에 이때의 파괴는 세라믹코팅층 내에 존재하는 일부 미용융상태의 입자들과 기공들에 의해 splat과 splat 사이의 결합력을 충분히 유지되지 못하기 때문에 생기는, 즉 코팅층의 불균일성이 파괴의 원인으로 작용하였으며, 50시간 등온 열처리 후와 반복

열처리의 10회 이후에는 점차적으로 금속결합층의 산화에 의해 산화물이 성장하여 세라믹층과의 결합력을 약화시키고 또한 코팅층간의 열팽창계수 차이에 의한 열응력이 등이 복합적으로 작용하여 파괴를 일으키는 것으로 판단된다. 이러한 파괴 형태를 보인 사진이 그림 9이며, 그림 10은 50회 열반복 실험 후 코팅층간의 열팽창계수 차이에 의해 생긴 열응력으로 인한 코팅층의 계면에는 균열이 생겼음을 보이는 광학현미경사진이다. 그림 11은 50시간과 50회 시험 후 파단면의 XRD 분석 결과로 생성된 산화물은 NiO, Cr₂O₃, Al₂O₃ 그리고 spinel 형태의 산화물이었다.

4. 결 론

플라즈마용사법을 이용하여 AISI 316 스테인레스 모재에 금속결합층을 0.1mm 코팅하고 그 위에 세라믹을 0.3mm 코팅한 이층 단열코팅(two-layer thermal barrier coating)의 등온 및 열반복시험후 코팅층의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용사상태에서 코팅층을 이루는 상은 단사정, 입방정, 정방정으로 mole 비는 각각 8.1%, 3.1%, 88.8%로 구성

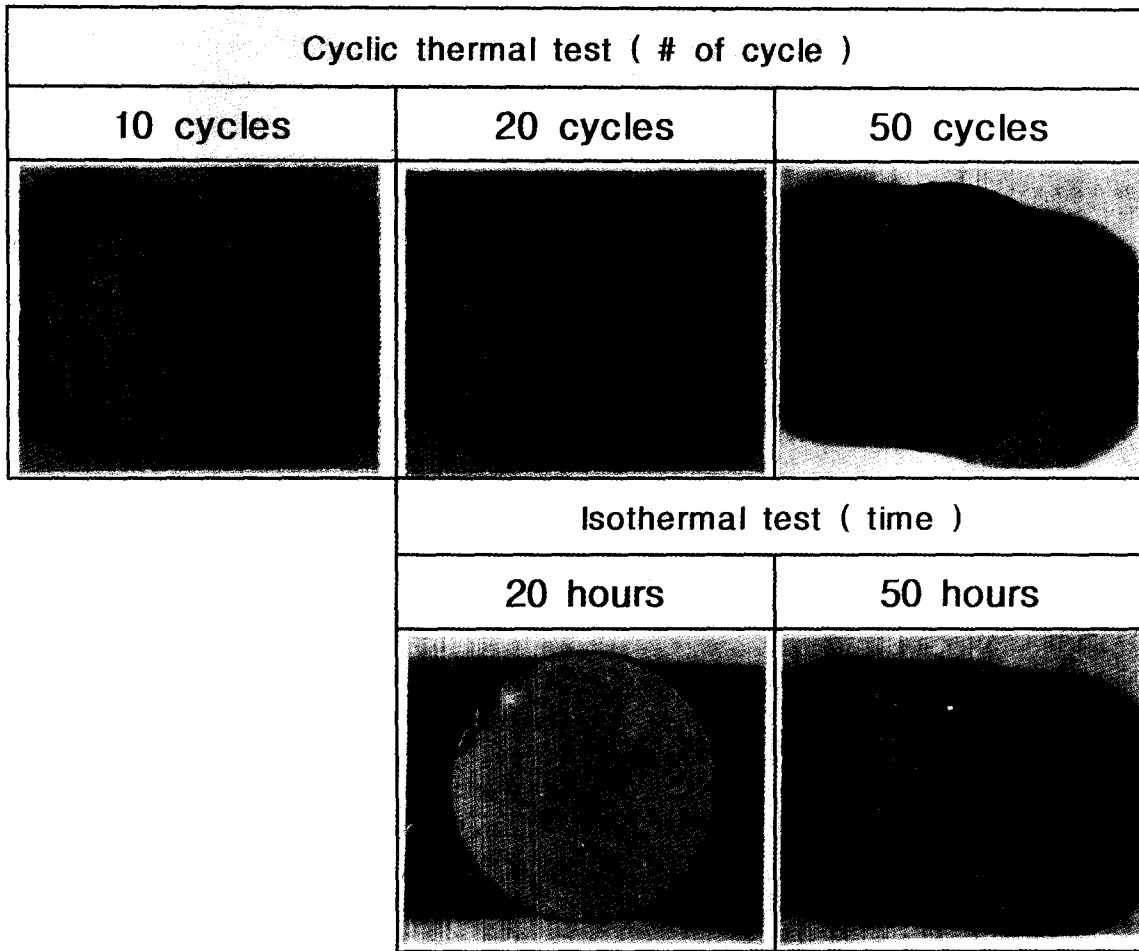


Fig. 9. Macrophotos showing the fracture mode after adhesive strength test.

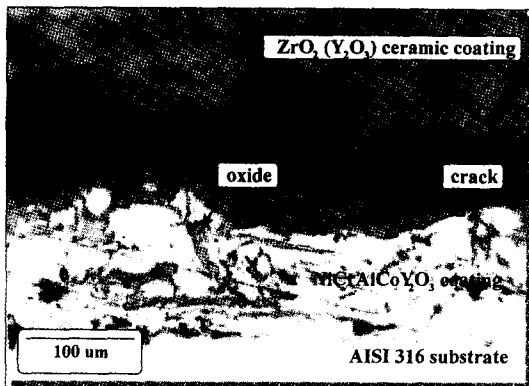


Fig. 10. Optical microstructure showing the crack formed by thermal expansion mismatch after cyclic thermal test for 50 cycles at 900°C.

되어 있었다. 또한 비변태성 t'의 c/a 비는 1.0099였으며, 20, 100시간으로 열처리 시간이 길어질수록 1.0113, 1.0115로 증가하였다.

2) 용사상태에서의 접합강도는 39.4MPa이었으며, 등은 시험후 접합강도는 열처리시간이 5시간, 10시간, 20시간, 50시간으로 길어질수록 각각 34.9MPa, 34.4MPa, 31.1MPa, 29.6MPa로 점진적으로 감소하였으며, 파괴는 대

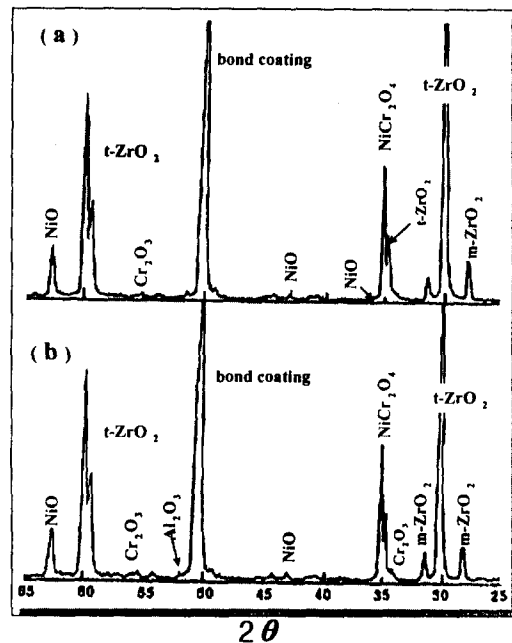


Fig. 11. XRD pattern of the fractured surface after (a) 50 cycles thermal test and (b) 50 hours isothermal test at 900°C.

부분 세라믹층에서 일어났다.

3) 열반복 횟수가 5회, 10회, 20회, 50회로 증가할수록 접합강도는 각각 33.1MPa, 32.1MPa, 31.3MPa, 24.8MPa였으며, 파괴는 10회 이후 대부분 금속결합층과 세라믹층의 계면에서 일어났다.

4) 금속결합층의 산화에 의해 생성된 산화물은 NiO, Cr₂O₃, Al₂O₃, NiCr₂O₄이었다.

참고 문헌

1. N. Calson and B. L. Stone, NASA CR-135147 (1985)
2. J. S. Crank et al., NASA TM-73712 (1977)
3. S. R. Levine and J. S. Clark, NASA TM-X-73586 (1977)
4. A. Bennett, British Ceramic proceedings (The British Ceramic Society) No. **34**, 207 (1984)
5. D. L. Ruckel, Thin Solid Films, Vol. **73**, 455 (1980)
6. G. W. Meetham, J. Vac. Sci. Technol, Vol. **3**(A), 2059 (1985)
7. I. Kvernes, High Tech Ceramic, Elsevier Science Publishers, 2519 (1987)
8. R. Kamo, Ceramic for Advanced Heat Engine., *ibid.*, 2473 (1984)
9. J. M. Guillemot, et al., Proc. 11th Int. Conf. on Thermal Spraying, Montreal, (1986)
10. R. A. Miller, J. L. Smialek, and R. G. Garlick, Advances in Ceramic, Vol. **3** 241 (1981)
11. D. L. Porter, A. G. Evans, and A. H. Heuer, Acta Metall., **27**(2), 1649 (1979)
12. R. A. Miller, Thin Solid Films, **95**, 256 (1982)
13. S. L. Shinde, et al., Advanced Ceramic Materials, **2**(1), 60 (1987)
14. M. L. Thorpe, Chem Tech, June 364 (1982)
15. Stephan Stecure, Ceramic Bulletin, Vol. **61**, No. 2, 256 (1982)
16. R. A. Miller, C. E. Lowell, Thin Solid Film, Vol. **95**, 265 (1982)
17. S. L. Harris, R. C. Cobb, H. Jame, DVS' **80**, 245
18. J. Birch Holt, Mitsue Koizumi, Toshio Hirai, Functionally Gradient Materials, ceramic transactions Vol. **34** (1994)
19. ASTM. C. 633-79 (1989)
20. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc., **67**(6)C-119-121 (1984)
21. D. S. Suhr, T. E. Mitchell; Science and Technology of Zirconia II, Am. Ceram. Soci., 503 (1983)
22. R. McPHERSON, J. Mater. Sci, **15** 3141 (1980)
23. V. H. S. Wilm, Thin Solid Film **39**, 251 (1976)
24. C. A. Anderson and T. K. Gupta; Advanced in Ceramic, Vol. **3**. 184 (1984)
25. R. D. Maier, C. W. Andrews, C. M. Scheuermann, J. Am. Ceram. Bull. Vol. **60**, No. 5, 555 (1981)
26. D. S. Suhr, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve Univ. (1984)
27. B. C. Wu, E. Chang and S. F. Chang, D. Tu, J. Am. Ceram. Soc **72**(2) (1989)