

## 금속결합층의 조성이 $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ 단열층의 내구성에 미치는 영향

김혜성 · 김병희\* · 서동수\*

한국과학기술연구원 금속연구부

\*충남대학교 공과대학 재료공학과

### Effect of Composition of Bond Coating on the Durability of the Plasma Sprayed $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ Thermal Barrier Coating

Hye Sung Kim, Byoung Hee Kim\* and Dong Soo Suhr\*

Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology P.O. Box 131, Chungrang-ri, Seoul

\*Department of Materials Engineering, Chungnam National University Daeduk Science Town, Taejon 305-764

(1998년 7월 28일 받음, 1998년 11월 25일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 플라즈마 용사법을 이용하여 Ni기(Rene 80) 금속모재 위에 NiCrAl/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ 와 CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ 로 구성된 2층 단열코팅을 한 후, 1150°C의 대기분위기에서 등온 및 열반복시험으로 금속결합층의 합금조성이 단열세라믹 코팅층의 내구성에 미치는 영향을 조사하였다. 열반복시험 결과, NiCrAl/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  코팅층의 파괴는 금속결합층/세라믹층의 계면에서 일어난 반면, CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  코팅층은 금속모재/금속결합층의 계면에서 파괴가 일어났다. 코팅층의 수명평가에서 NiCrAl/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ 층이 CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ 층보다 더 높은 내구성을 보였으며, TGA에 의해 구한 산화율도 CoNiCrAlY층이 NiCrAl층보다 훨씬 높아 Ni기 모재 위에 CoNiCrAlY 금속결합층으로 구성된 단열코팅층은 산화 및 열응력에 대한 내구성 측면에서 적합치 않음을 확인하였다.

**Abstract** The effect of alloy compositions of the bond coating on the plasma sprayed-thermal barrier coatings was investigated. The performance of the coating composed of Rene80/NiCrAl/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  and Rene80/CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  was evaluated by isothermal and thermal cyclic test in an ambient atmosphere at 1150°C. The failure of Rene80/NiCrAl/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  coatings was occurred at the bond coating/ceramic coating interface while Rene80/CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  coating was failed at the substrate/bond coating interface after thermal cyclic test. The lifetime of Rene80/NiCrAl/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  coatings was longer than Rene80/CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  coating. The oxidation rate of the NiCrAl bond coating examined by TGA was lower than CoNiCrAlY bond coating. In summary, these results suggest that Rene80/CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  system as thermal barrier coating be not suitable considering the durability of the coating layer for high temperature oxidation and thermal stress.

## 1. 서 론

항공기 제트엔진의 작동온도를 상승시켜 엔진의 효율 및 출력력을 향상시키기 위한 노력이 1940년대 이후로 꾸준히 진행되어 왔으며 년 평균 10°C의 상승을 보여왔다.<sup>1)</sup> 엔진의 효율은 터빈입구의 온도와 직접적 관계가 있기 때문에 가스터빈의 개발은 보다 고온의 가스를 이용하기 위하여 고온에서 견딜 수 있는 재료의 개발이 이루어져 왔으며 연소 가스의 고열과 원심력에 의한 인장응력에 견딜 수 있는 Ni 또는 Co기 초내열 합금이 개발되어 사용되고 있다.

Ni기 초내열 합금의 기계적 성질은 고용체 강화 또는  $Ni_3Al$  형태의  $\gamma'$  석출물을 Ni 금속기지 ( $\gamma$ )에 석출시킴으로써 상당히 개선되었다. 그러나 고온강도를 증가시키기 위한 합금원소의 첨가는 일반적으로 연료 및 대기중의 부식인자에 대한 고온 내식성과 내산화성을 감소시키는 경향이 있기 때문에 내식성과 고온강도를 동시에 만족시키기 위해 기계적 강도는 합금원소의 첨가로, 내식성은 내식 코팅층을

적용하여 각각의 요구성질을 별개로 분리시켜 해결방안을 찾게 되었다.

터빈 브레이드의 내식 코팅은 1960년대부터 그 필요성이 재인식되었으며, 1970년대 중반에는 NASA를 중심으로 고효율 엔진재료로서 세라믹 코팅의 활용성에 대한 많은 연구가 이루어졌다. 엔진부품의 고열부분을 0.2mm 두께로 세라믹 재료로 코팅함으로써 금속부위의 온도를 50~300°C 정도 낮출 수 있는 단열코팅 (Thermal Barrier Coating : TBC)의 도입이 추진되어 10여년 전부터 항공기의 가스터빈 부품인 연소실과 재 연소장치에 점차 실용화되어 왔다.<sup>2~4)</sup>

TBC는 금속부품의 온도를 낮추어 고온 분위기에서 발생하는 각종 산화, 부식 및 응력감소의 문제점을 줄이고 궁극적으로 제품의 수명을 증대시키기 위한 것으로 최외각층에 단열층, 금속모재와 단열층 사이의 결합층으로 이루어졌다. 단열층과 금속모재와의 결합력을 좋게 하기 위한 금속결합층은 금속모재와 단열층과의 열팽창 계수차이에 의한 열응

Table 1. Nominal chemical compositions of the materials.

Substrate	Materials	Composition, wt(%)													
		Cr	C	Y	Co	Mo	W	Al	Ti	B	Zr	Ni	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Bond	René 80	14.1	0.15	-	9.2	4.0	4.0	3.05	4.92	0.016	0.02	60.5	-	-	-
coating	NiCrAl	14.1	-	-	-	-	-	6.1	-	-	-	79.8	-	-	-
	CoNiCrAlY	20.9	-	0.4	37.4	-	-	8.4	-	-	-	32.9	-	-	-
Ceramic coating	ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	24.0	74

Table 2. Plasma spraying parameters.

Coating variable		Bond coating		Ceramic coating
		NiCrAl	CoNiCrAlY	ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SPRAY GUN	gun type	9MB	9MB	9MB
	nozzle type	732	732	732
GAS	pressure - primary, psi	100	100	100
		- secondary, psi	50	80
	flow - primary	80	50	50
		- secondary	15	20
POWER	Ampere (A)	500	500	500
	Voltage (V)	75	60	70
POWDER FEED	feed rate indicator setting	70	75	75
	vibrator air pressure(psi)	5	25	25
	carrier gas flow	37	37	37
spray distance (mm)		140	120	100
spraying rate (kg/hr)		3.36	3.1	2.7
gun traverse rate(mm/min)		1.1	1.1	0.9
rotating speed (r.p.m)		300	300	300

력을 감소시키는 역할을 하게 된다.

TBC의 내구성을 위해서는 금속결합층의 내식성이 중요한 것으로 알려져 있다. 단일코팅에 대한 지금까지의 연구 결과에 따르면 코팅층의 내구성이 금속결합층의 합금조성과 용사조건에 따라 크게 변하며, 내구성이 저하되는 주원인으로 금속결합층의 고온열화가 지적되고 있다.<sup>5-6)</sup>

본 연구에서는 플라즈마 용사법을 이용하여 Ni-, Co기 금속 결합체인 NiCrAl, CoNiCrAlY를 사용하여 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiCrAl와 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoNiCrAlY로 구성된 2층 단일코팅을 한 후 금속결합층의 합금조성과 등은 및 열반복 시험에 따른 산화현상이 TBC의 내구성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 코팅재료 및 용사

현재 가스터빈에 사용되고 있는 Ni기 초합금은 FCC  $\gamma$ -Ni 기지에 FCC Ni<sub>3</sub>Al 형태의  $\gamma'$ 를 석출시켜 고온강도와 인성을 향상시키며, 조직을 균질화 시킬 목적으로 열처리 행하여지고 있다. 본 연구에서는 as-cast 상태의 René 80을 용체화 처리하여 금속모재로 사용하였으며, 용체화 처리는 Ar 분위기에서 다음과 같은 공정으로 수행하였다.

용체화처리 → 1차 시효 → 2차 시효 → 수냉  
1204°C, 2hrs (5min) 1095°C, 4hrs (14min) 843°C, 16hrs

용체화 처리된 Ni기 내열합금강인 René80을 직경 10mm 환봉으로 가공하여 사용하였다. 금속결합층 분말은 Ni기 합금과 Co합금의 특성을 비교·평가하기 위하여 NiCrAl(METCO 443NS)과 CoNiCrAlY (AMDRY995) 상용분말을 각각 사용하였다. 또한 단일 세라믹층 분말은 ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말보다 열피로 저항성이 우수하고 낮은 열전도도를 갖는다고 알려져 있는 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (METCO 205NS) 분말을 사용하였다. 이들 각각의 화학조성은 Table 1에서 제시하였다. 용사 전 모재는 250°C에서 1시간 탈지한 후 아세톤으로 초음파 세척하는 전처리 단계를 거쳐 모재 표면의 불순물을 제거하였다. 모재의 표면조도는 금속결합층과의 접합강도에 영향을 미치기 때문에 모재에 요철을 주기 위하여 80 mesh 입자크기의 알루미늄나 shot-blasting한 후, 자체 제작한 용사치구<sup>7)</sup>를 사용하여 Table 2의 용사조건으로 금속결합층과 세라믹층을 용사하였다.

### 2.2 용사층의 특성평가

용사층의 수명평가를 목적으로 한 내열시험으로는 고온 산화에 의한 내열시험과 부식에 의한 내열시험을 들 수 있는데, 본 연구에서는 고온산화에 의한 내열시험방법을 택하여 등온열처리시험과 열반복시험을 각각 행하였다. 등온열처리시험은 항공기 작동온도를 고려하여 1150°C로 유지된 가열로에 시편을 대기 분위기에서 1~100시간 동안 유지시킨 후, 시간이 경과함에 따라 변화하는 금속결합층의 표

면반응 생성물 및 금속결합층과 세라믹층의 계면반응 생성물을 조사하였다. 열반복시험은 자체 제작된 열사이클 시험장치<sup>7)</sup>를 이용하여 1150℃에서 50분 유지 후 공기 중으로 꺼내어 10분 강제냉각을 한 사이클로 하여 코팅층이 완전히 박리 될 때까지 행하였다.

2.3 미세구조 및 상분석

용사 후 코팅층의 splat 형태, 기공분포, 미세균열, 계면의 접합상태 등을 조사하였으며, 내열시험 후 금속결합층의 산화에 의한 미세구조변화와 반응생성물을 광학현미경, SEM과 XRD를 이용하여 분석하였다.

2.4 TGA (Thermo-Gravimetric Analysis)

산화에 대한 거동을 속도론적으로 알아보기 위해 1150℃, 대기분위기에서 등온열처리 후 시간에 따른 무게변화를 측정하였다. TGA 측정장비는 Shimadzu사의 automatic recording microbalance를 사용하였으며, 이때 온도 편차는 7℃ 이내였다. 시료는 백금선에 의해 microbalance에 부착되어 시간에 따른 무게변화를 연속적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 및 상분석

Fig. 1 (a), (b)는 NiCrAl 금속결합층 분말과 CoNiCrAlY 금속결합층 분말의 전자현미경(SEM) 사진이다. NiCrAl 분말은 평균입도가 60 $\mu$ m이고 불규칙한 형상을 갖은 반면, CoNiCrAlY 분말은 평균입도가 30 $\mu$ m 정도로 작고 입형은 구형에 가까웠다. Fig. 2 (a)와 (b)는 각각 NiCrAl분말과 CoNiCrAlY분말의 XRD분석 결과이다. NiCrAl 분말은 Ni에 Cr이 고용되어 있으나 Al은 고용되어 있지 않았으며, CoNiCrAl 분말은 Co에 Ni과 Cr이 고용되어 있고, CoAl ( $\beta$ )상이 형성되어 있었다.

Table 1의 용사조건으로 용사한 후 용사층의 미세구조 전자현미경(SEM) 사진을 Fig. 3 (a), (b), (c), (d)에 나타냈다. Fig. 3 (a), (b)는 세라믹층이 없는 경우이고, Fig. 3 (c), (d)는 세라믹층이 있는 경우이다. NiCrAl 금속결합층의 두께는 0.15mm, CoNiCrAlY 금속결합층의 용사두께는 0.12mm로 거의 비슷하였으며,  $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  세라믹층의 용사두께는 0.28mm이었다. 각 코팅층의 전반적인 두께는 절단면의 미세구조로부터 확인한 결과 대체로 균일하였다. 금속모재와 금속결합층 사이의 접합상태는 모두 양호하였으나, CoNiCrAlY 금속결합층의 경우 NiCrAl 금속결합층과 비교해 볼 때 splat의 두께가 얇고 기공의 크기가 작았다. 이것은 CoNiCrAlY 금속결합층 재료의 입자크기와 입도분포에 의한 것으로, 일반적으로 분말이 작고 입도분포 범위가 좁은 경우, 작은 기공이 형성된다는 보고와 일치하는 결과이다.<sup>8)</sup> 금속 결합층과 세라믹층 사이의 결합상태 역시 비교적 양호하였으며  $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  세라믹층 내부에는 크고 많은 기공들이 존재하고 있다. 이러한 기공은 플라즈마 용사층에는 10~15% 정도 존재하는 것으로 알려져 있으며<sup>9)</sup> 열적 이력을 겪을 경우 생성되는 코팅층의 미세균열을 흡수하여 응력을 이완시킴으로써 열충격에 대한 저항성을 증대시키고, 또한 열전달계수가 적은 공

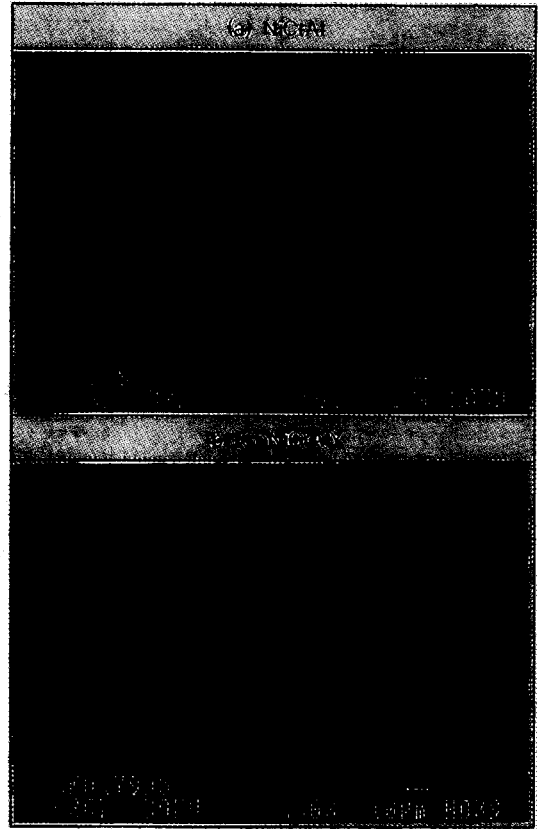


Fig. 1. SEM micrographs of bond coating powders.

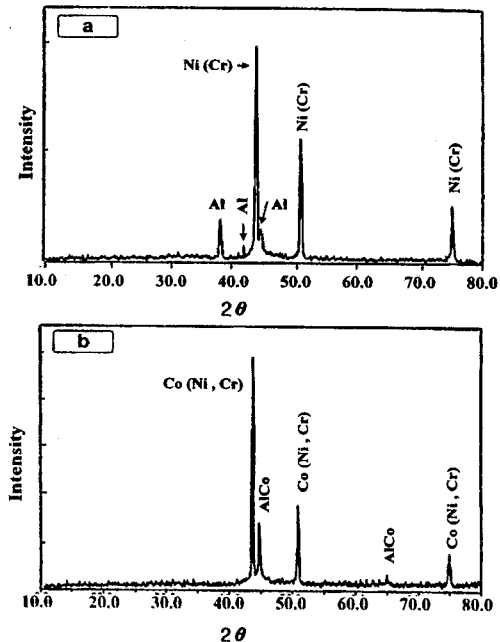


Fig. 2. XRD patterns of bond coating powders. (a) NiCrAl and (b) CoNiCrAlY

기를 다량 함유하여 단열효과를 증대시키는 반면, splat과 splat 사이의 접촉면을 감소시키기 때문에 코팅층의 결합강도 (cohesive strength)를 감소시킨다. 따라서 코팅층의 미세구조- splat의 형태, 미세균열의 분포, 기공의 크기와 분포, 코팅층의 두께, 코팅층 계면간의 접합상태 등 -는 단열

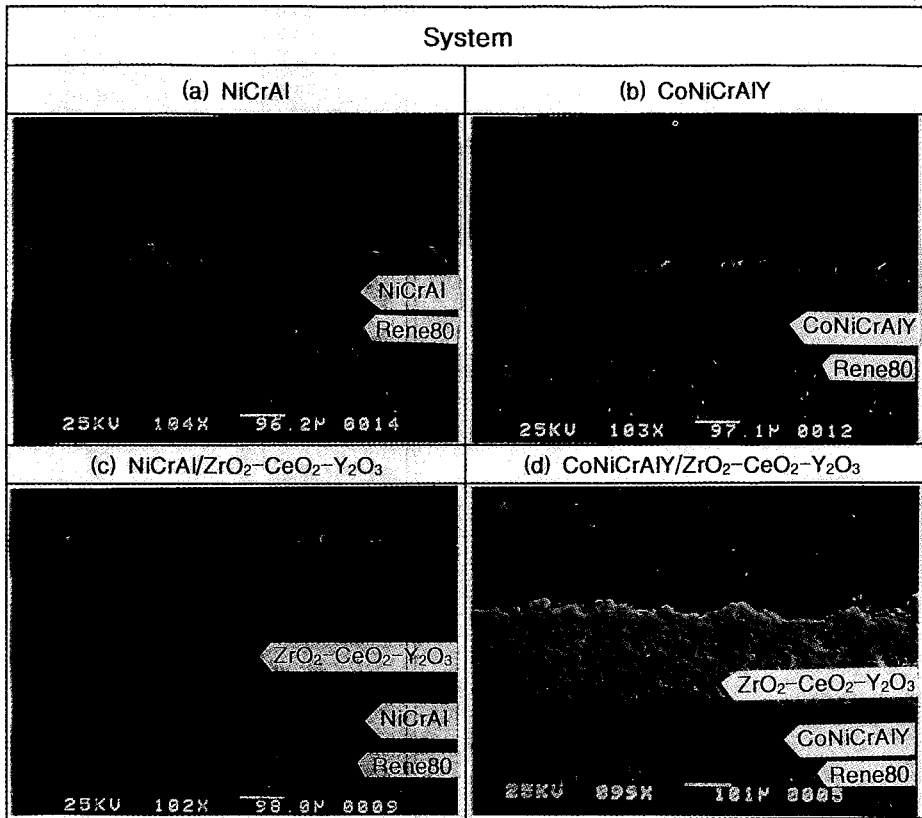


Fig. 3. SEM microstructure of the as-sprayed coatings. a) NiCrAl bond coating b) CoNiCrAlY bond coating c) NiCrAl/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating(2 layer) d) CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating(2 layer)

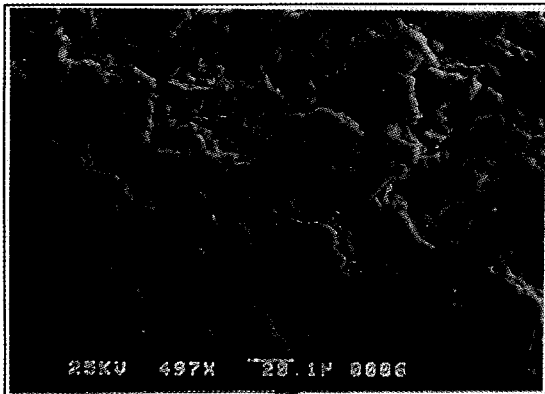


Fig. 4. SEM micrograph of ceramic coating layer.

코팅의 수명에 영향을 주기 때문에 대단히 중요하다. Fig. 4는 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹층의 단면 미세구조를 나타낸 것으로 용사된 세라믹층의 splat은 비교적 잘 발달되어 있으나 일부 미용융 입자와 크고 작은 기공이 존재함을 알 수 있다. Fig. 5에 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용사전과 후의 XRD 분석 결과로 Fig. 5에 보인 것처럼 분말상태에서 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정상은 정방정 (tetragonal), 입방정 (cubic), 단사정 (monoclinic)상이 모두 확인되었으나, 용사후에는 단사정상이 상대적으로 감소하고 있음을 보이고 있다. 그러나 용사 후에도 입방정과 단사정이 존재하고 있는데 이것은 용사분말 중에 분산되어있는 안정화제인 CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성이 불균일하여 생성된 것으로 생각되며, 또 다른 이유로는

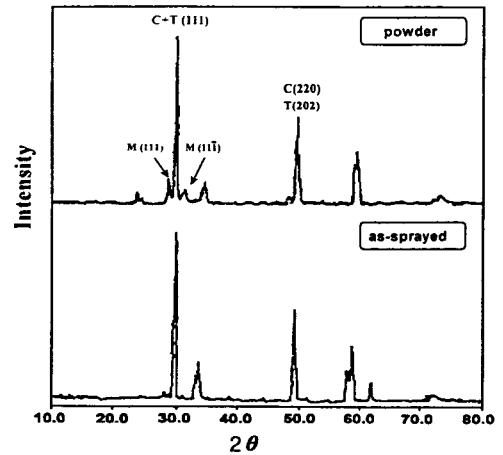


Fig. 5. XRD pattern of the powder and the as-sprayed of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

용사 시 용사층에 존재하는 미용융 ZrO<sub>2</sub> 입자에 의해 검출된 것으로 생각할 수 있다.

### 3.2 용사층의 열적특성

#### 세라믹층이 없는 시편의 내열특성

고온에서 금속결합층의 산화에 의한 반응생성물 및 열화에 미치는 영향을 명확하게 알아보기 위하여 세라믹층이 없는 시편을 1150℃, 대기분위기에서 유지시켜 시간에 따른 상변화를 관찰하고, 반응생성물을 XRD를 이용하여 확인하였다. Fig. 6은 열처리 후 NiCrAl 금속결합층의 XRD분

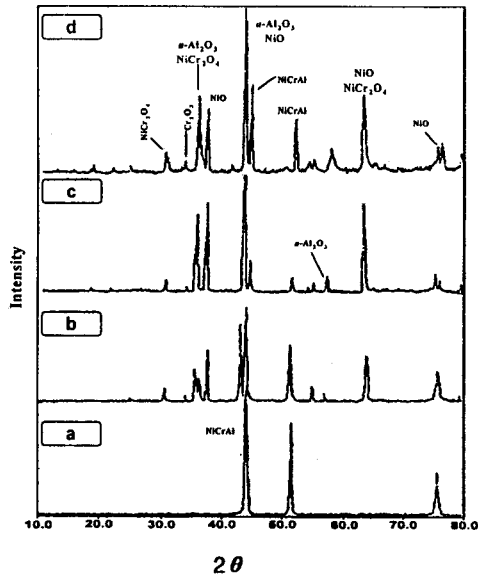


Fig. 6. XRD patterns of NiCrAl bond coating thermally exposed for 1hr, 10hrs, 100hrs at 1150°C: a) as-sprayed b) after 1hr c) after 10hrs and d) after 100hrs.

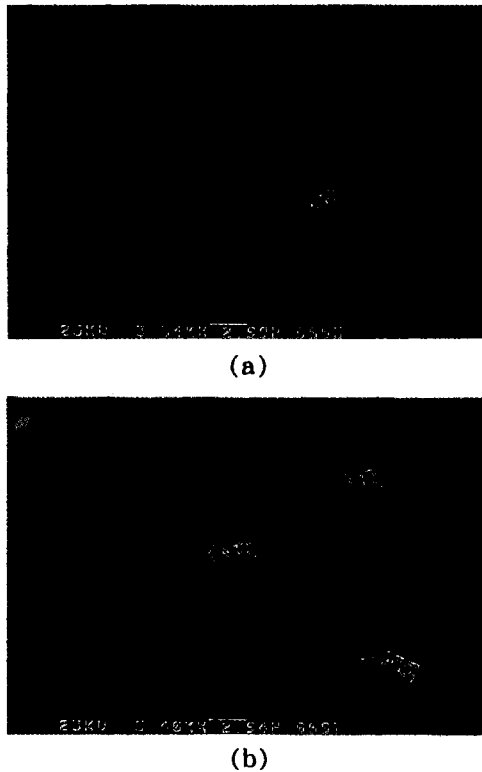


Fig. 7. Oxide morphology formed by oxidation of NiCrAl bond coating after isothermal exposure at 1150°C: a) 1hr and b) 10hrs.

석 결과이며, 고온산화에 의하여 NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 그리고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물이 생성되었다. 반응초기에는 용사상태의 금속결합층의 피이크가 주 피이크 이었으나, 시간이 경과함에 따라 상대적으로 NiO와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 성장함을 알 수 있다. Ni-Cr-Al 삼원합금계에서는 본 실험과 같은 등온열처리 조건에서 반응초기에 바깥쪽으로 성장하는

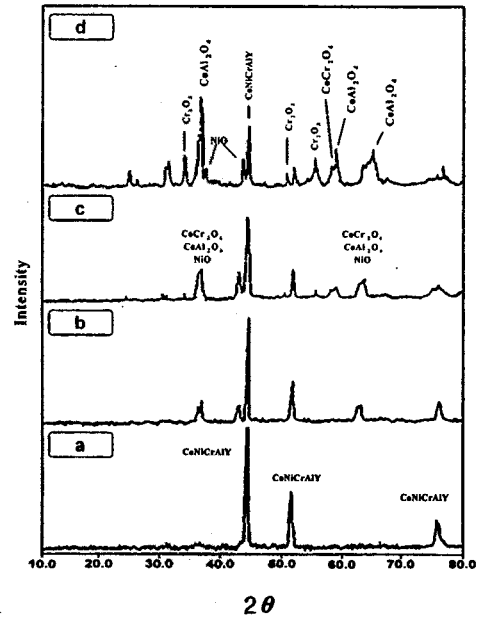


Fig. 8. XRD patterns of CoNiCrAlY bond coating thermally exposed for 1hr, 10hrs, 100hrs at 1150°C: a) as-sprayed b) after 1hr c) after 10hrs and d) after 100hrs.

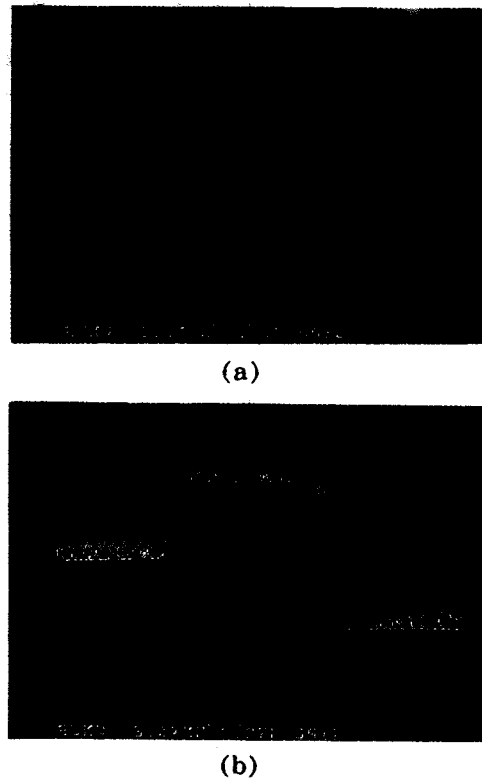


Fig. 9. Oxide morphology formed by oxidation of CoNiCrAlY bond coating after isothermal exposure at 1150°C: a) 1hr and b) 10hrs.

NiO산화물 (external oxide)과 내부로부터 성장이 시작되는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 내부산화물 (internal oxide) 그리고 NiO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 고상 반응하여 스피넬 형태의 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 산화물을 중간층에서 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>10)</sup>

이와 같은 산화물의 형태 및 상대적인 양은 합금조성, 반

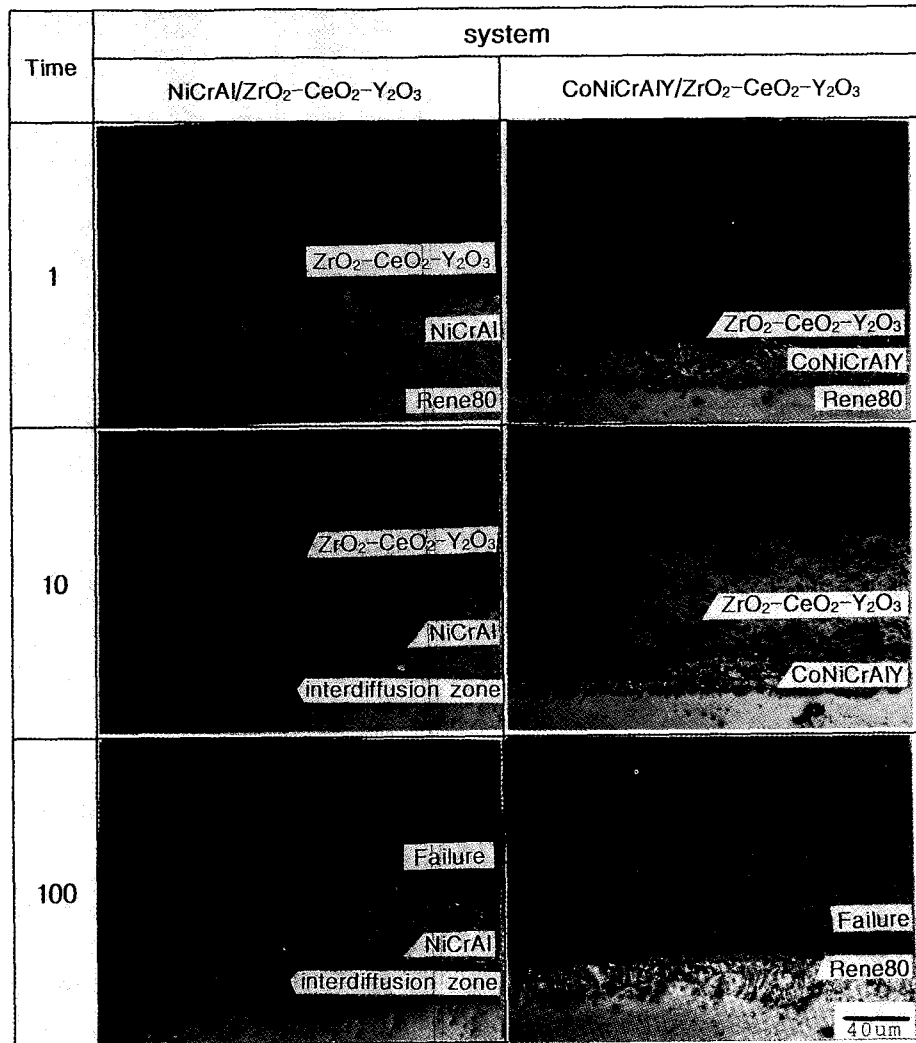


Fig. 10. Optical microstructures of a) NiCrAl/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and b) CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system after isothermal exposure at 1150°C.

용시간, 산소분압, 반응온도 등에 따라 달라지는데 위의 실험조건에서는 초기에는 NiO가 성장속도가 빨라 먼저 성장하면서 산소분압이 달라지고, 낮은 산소 분압에서 안정한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 금속결합층의 내부에서 성장하면서 먼저 성장하던 NiO는 성장을 멈추고, 결국 50 시간 후에는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 성장한다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> Fig. 7은 NiCrAl의 1시간, 10시간 열처리 후 NiCrAl 층에서 성장한 NiO 산화물의 SEM 사진으로 다각형을 이루고 있는 산화물임을 알 수 있다. Fig. 8은 CoNiCrAlY 금속결합층의 열처리 후 X-선 회절분석 결과로서 반응생성물은 NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 spinel 형태의 산화물이 생성되었다. Fig. 9는 CoNiCrAlY를 1시간, 10시간 열처리 후 열처리 시간에 따라 성장한 Co 산화물을 보여주는 SEM 사진이다. 10시간 열처리 후 Co 산화물을 분석한 결과 Co 단일산화물이 아닌 Ni, Cr, Al원소로 구성되어 있었으며, 이 결과 Co 산화물은 Co(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 스피넬 형인 것으로 생각된다.

세라믹 층이 있는 시편의 열적 특성

#### 1. 등은 열처리 시험

Fig. 10 (a),(b),(c) 그리고 (d),(e),(f)는 1150°C, 대

기분위기에서 1시간, 10시간, 그리고 100시간 열처리한 NiCrAl/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅시편과 CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅시편의 광학현미경 미세구조이다. NiCrAl/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅시편의 경우 1시간 열처리 후에 금속모재와 금속결합층의 계면에서 상호확산에 의해 금속소지에 상호확산 영역(interdiffusion zone)이 생성되었으며, 10시간 열처리 후에는 금속모재쪽으로 상호확산 영역이 넓어지고, 다공성의 세라믹층을 통한 산소의 침투로 금속결합층에 산화물 생성에 의해 100시간 열처리 후에는 금속결합층과 세라믹 코팅층 계면에서 파괴가 일어났다. 이는 금속결합층의 산화에 의한 산화물의 성장과 상호확산에 의해 보호피막 산화물(protective oxide)을 형성하는 원소의 고갈로 파괴가 가속화된 것으로 생각된다. 그리고 CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅시편의 경우에도 10시간 후에 금속결합층과 금속모재 계면에서 상호확산이 일어나 상호확산 존이 생성되었으며, 미세구조에서 알 수 있듯이 열처리 100 시간 후에는 금속결합층과 세라믹층 계면에서 뿐만 아니라 금속결합층과 금속모재 계면에서도 파괴가 일어났다. 이러한 코팅층의 파괴는 다공성의 세라믹층을

통해 산소의 침투로 금속결합층과 세라믹층 계면에서 산화물이 생성되고, 산화물의 빠른 성장은 금속모재와 금속결합층 계면까지 침투하여 결합력을 약화시킴<sup>12)</sup>과 동시에 금속모재와 금속결합층 계면에서 일어나는 상호확산에 의해 보호피막의 산화물을 형성할 원소의 고갈로 파괴가 가속화된 것으로 생각된다. 위의 결과로부터 코팅층의 내구성 측면에서 볼 때 산화성 분위기에서 Ni가 금속모재 위에 CoNiCrAlY 조성으로 구성된 금속결합층은 적합치 않은 것으로 생각된다.

2. 열 반복시험 (cyclic thermal test)

열반복시험은 고온에서 금속결합층 산화와 각 코팅층의 열팽창 계수차에 의해 발생하는 열응력을 가중시키는 실험이다. Fig. 11은 NiCrAl/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅층의 열반복시험 결과로써, CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅층이 NiCrAl/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅층보다 내구성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 열반복시험에 의해 박리된 NiCrAl/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 세라믹층을 XRD에 의해 분석한 결과를 Fig. 12에 나타

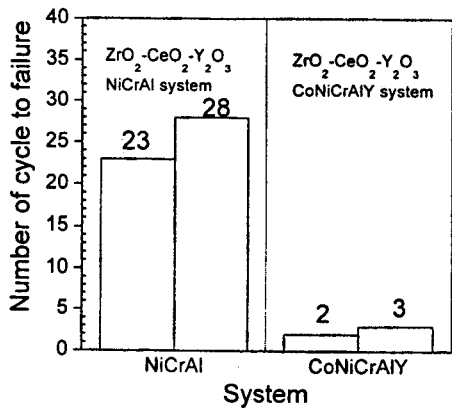


Fig. 11. The number of cycle to failure of the systems after cyclic thermal test at 1150°C in air.

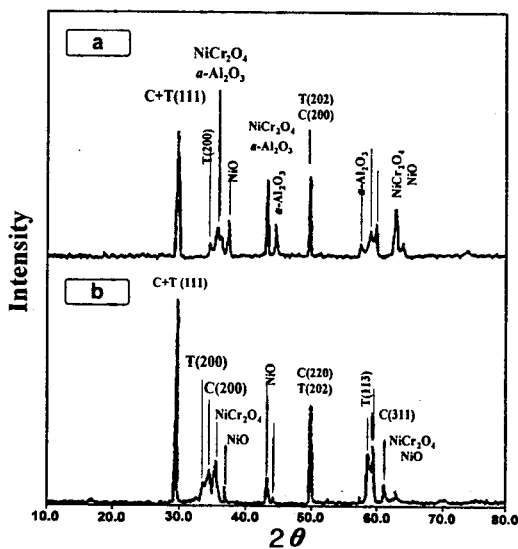


Fig. 12. XRD pattern of NiCrAl/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system after cyclic thermal test at 1150°C in air (a) oxides presented underside ceramic coating and (b) topside bond coating.

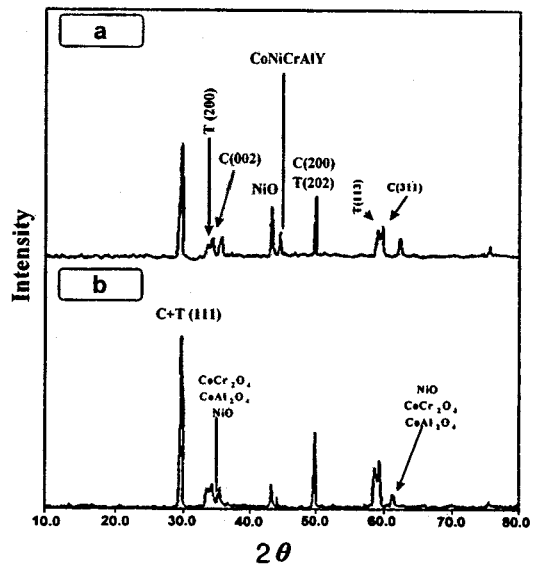


Fig. 13. XRD pattern of CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system after cyclic thermal test at 1150°C in air (a) oxides presented underside ceramic coating and (b) topside bond coating.

냈다. 박리된 시편의 세라믹층의 하부에서 NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 산화물이 확인되었으며, 금속결합층 상부에는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO 등이 확인되었다. 그리고 Fig. 13에 보인 것처럼 CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅시편의 경우에는 세라믹층 하부에 존재하는 산화물은 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO 등이었으며, 금속결합층 상부에 존재하는 산화물은 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO 등이었다. CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅시편에서 박리가 빨리 일어난 것은 산화저항성이 좋지 않은 Co계 산화물이 형성되었기 때문으로 해석된다. 위와 같은 결과를 종합해 볼 때, CoNiCrAlY를 금속결합층으로 사용한 코팅층이 NiCrAl을 금속결합층으로 사용한 코팅층보다 파괴에 대한 저항성이 약한 것은 CoNiCrAlY의 산화가 용이하여 산화물의 성장으로 인해 세라믹층과의 결합력이 약화되기 때문으로 TBC의 산화 및 열응력 대한 내구성 측면에서 NiCrAl/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅층이 CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅층보다 훨씬 우수한 것을 알 수 있다.

3. TGA 결과

Fig. 14는 1150°C, 대기분위기에서 시간에 따른 무게변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 Rene'80 금속모재의 초기 산화는 NiCrAl과 CoNiCrAlY 보다 천천히 진행되다가 6시간 후부터는 NiCrAl, CoNiCrAlY 금속결합층 보다 훨씬 산화속도가 빨라져 기울기가 급하게 증가하고 있음을 보이고 있다. 위의 결과를 등온열처리시험 후의 XRD결과와 비교해 볼 때, 금속결합층에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 안정한 산화물이 생성되어 다른 산화물의 생성을 억제시킬 뿐만 아니라 더 이상의 산화를 억제시키는 반면 금속모재는 이보다 산화저항성이 떨어지는 산화물이 먼저 생성되고 성장하기 때문으로 보인다. NiCrAl 금속결합층의 경우 CoNiCrAlY 금속결합층보다 기울기가 완만하여 산화저항성이 보다 우수한 것을 알 수 있었으며 이것은 고온에서 Ni계 산화물이

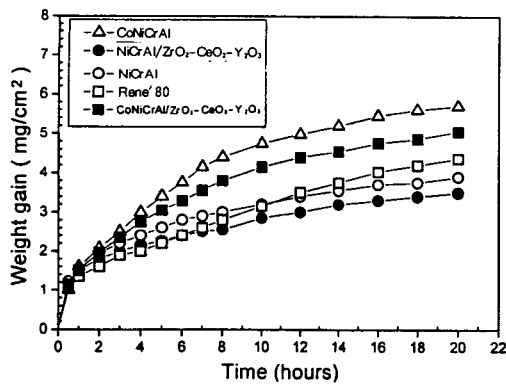


Fig. 14. Weight change vs. exposure time for the coatings.

Co계 산화물보다 산화저항성이 우수한데서 기인된 것으로 등은 및 열반복 시험결과와 잘 일치하는 결과이다. 또한 세라믹 코팅한 시편의 경우 세라믹 코팅을 하지 않은 시편보다 산화저항성이 우수했는데, 이는  $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  세라믹 코팅층이 산화장벽으로 작용하여 산소의 확산속도를 늦추기 때문이다.

#### 4. 결 론

플라즈마 용사법에 의해 단열코팅한 후 금속결합층의 합금조성과 용사조건 및 열처리에 따른 산화현상이 단열세라믹 코팅의 내구성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) NiCrAl/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  코팅시편은 열처리 후 금속모재와 금속결합층의 계면에서 파괴가 일어나지 않은 반면, CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  코팅시편의 경우는 금속모재와 금속결합층의 계면에서 파괴가 일어났다. 코팅층의 내구성 측면에서 Ni기(Rene'80) 금속모재 위에 CoNiCrAlY 금속결합층은 적합치 않다는 것을 알 수 있었다.

2) 열반복시험결과, NiCrAl/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  코팅층이 CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  코팅 층보다 훨씬 우수한 내구성을 보였다.

3) 열반복 시험 후 박리된 시편의 XRD 분석결과 NiCrAl/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ 의 세라믹층의 하부에 생성된 산화물은 NiO,  $NiCr_2O_4$ 이었으며, 금속결합층 상부에는  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiCr_2O_4$ , NiO 등 이었다. 그리고 CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ 의 경우 세라믹층 하부에는  $CoAl_2O_4$ ,  $CoCr_2O_4$ , NiO 등의 산화물이 생성되었으며, 금속결합층 상부에 생성된 산화물 역시  $CoAl_2O_4$ ,  $CoCr_2O_4$ , NiO 등 이었다.

4) NiCrAl/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  코팅층이 CoNiCrAlY/ $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$  코팅층보다 산화 및 열응력에 대한 내구성 측면에서 매우 우수함을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

1. H. R. Gray, NASA Lewis Research Center, Cleveland, U.S.A, Oct, 1977.
2. A. Benett, The British Ceramic Society, **34**, 207 (1984)
3. D. L. Ruckle Thin Solid Films, **73**, 455 (1980)
4. G. W. Meetham; J. Vac. Sci. Technol., **3(A)**, 2059 (1985)
5. R. A. Miller; Thin Solid Film, **95**, 265 (1982)
6. S. L. Shinde; Advanced Ceramic Materials, **2(1)** 60 (1982)
7. H.S. Kim, Y.D. Shin, G.M. Kim, D.S. Suhr, 충남대학교 산업기술연구소 보고서, **20** (1989)
8. D. S. Suhr, Ph. D. Thesis, Case Western Reserve Univ., 1984
9. D. S. Suhr, T. E. Mitchell, Science and Techology of Zirconia II, Am. Ceram. Soci., 503 (1983)
10. Ingard A. Kvernes and Per Kofstand, Matallurgical Transactions **3**, 1151 (1972)
11. R. D. Meier and C. M. Scheuermann, Am. Ceram. Bull. **60(5)**, (1981)
12. B. C. Wu, E. Chang, Am. Ceram. Soci., **72**, (2) 212 (1983)