韓國海洋工學會誌 第13卷 第1號, pp.62~69, 1999. 2

◉ 論 文

금속기지 내열 경사기능 복합재료 개발에 관한 연구

김 부 안* · 남 기 우* · 조 문 호**

(98년 12월 18일 접수)

Development of the Heat-Resistant Functionally Gradient Material with Metal Substrate

Bu-Ahn Kim* · Ki-Woo Nam* · Mun-Ho Cho**

Key Words : Functionally Gradient Material(경사 기능 재료), Plasma Spraying(플라즈마용사), Vertical Crack(수직 균열), Thermal Shock(열충격), Delamination(계면박리), Acoustic Emission(음향방출), Adhesion(부착력)

Abstract

67Ni-22Cr-10Al-1Y and ZrO_2-8Y_2O_3 were coated on the substrate surface of STS304 and Al2024 by the plasma spraying method. The adhesion of the films varies depending on the substrates and the laminating method. In the case of STS304, the cracks were observed at thermal shock temperature difference ΔT of 900℃ in the non functionally gradient material(NFGM) and at 1100℃ in the functionally gradient material(FGM). The film adhesion of the FGM is better than that of the NFGM in STS304.

The cumulative AE count of the FGM of STS304 increased continuously at the bending test. But the NFGM of STS304 showed discontinuity of the AE count. The total AE count for the FGM of STS304 decreased as the number of thermal shock increased, and this tendency was evident as the thermal shock temperature difference increased.

1. 서 론

최근 공업기술의 급속한 발전은 우주항공, 원자력, 자동차 등에 사용되는 구조재료의 가혹한 환경에서의 내구성을 필요로 하고 있으며, 이를 위하여 재료의 표면에 탁월한 기능을 부여하는 여러 가지 표면개질기술이 개발되어져 이용되고 있다. 그 중에서 용사법은 재료의 표면에 내열, 내식, 내마모

* 종신회원, 부경대학교 재료공학과
** 부경대학교 재료공학과 대학원

및 고기능성 등의 탁월한 기능을 부여하는 표면개질의 중심적 역할을 담당하는 기술로서 여러 공업분야에서 주목받고 있다[1)~3)]. 용사법은 용융될 수 있는 재료라면 비교적 용이하게 다른 재료의 표면에 피막을 형성시킬 수 있으며, 시공재의 형상이나 치수, 모재의 변형이나 작업공정의 제약이 적다는 등의 많은 장점을 가지고 있다. 그러나 용사제품이 아직 폭넓게 산업전반에 걸쳐 적극적으로 이용되지 못하고 있는 것은 용사제품의 기계적·열적 성능의 향상 내지 용사피막의 평가기술의 확립이 충분히 이루어져 있지 않기 때문으로 생각된다. 특히 내열성, 내마모성이 우수한 세라믹스를 금속재료의 표면에 용사하는 경우, 유공성, 입자간 결합성 및 소재와 피막의 계면접합성 등이 취약하다는 것이 지적되고 있다[4),5)].

현재 용사제품의 실용화를 위한 가장 시급한 문제점 중의 하나는 모재와 피막층 사이의 밀착강도가 낮아 계면박리가 쉽게 발생할 수 있다는 점이다. 이러한 현상은 특히 금속재료의 표면에 세라믹을 코팅했을 경우에 더욱 두드러지게 나타나는 현상인데, 그 원인은 모재금속과 세라믹 코팅층 양자간의 재료물성이 크게 다르기 때문으로 생각된다.

한편 용사피막 형성방법 중에서, 피막층의 물성을 점차적으로 변화시켜 열응력을 최소화하려는 목적의 경사기능재료(Functionally Gradient Material ;이하 FGM)에 대한 연구가 선진각국에서 활발히 진행되고 있다[6)~8)]. 이 피막층은 금속본드층과 세라믹층의 2층구조를 다층화하여 열팽창계수, 열전도도 및 구조조직을 점차적으로 변화시킨 것으로 급격한 열응력의 영향을 최소화하는데 그 목적이 있다. 그러나 이러한 용사층은 피막조성, 기공의 양과 형태 등이 매우 불균일한 복합구조체를 형성하고 있으므로 이에 대한 평가법 내지 평가기술의 확립이 필요하다고 생각된다.

본 연구에서는 플라즈마 용사법을 이용하여 최하용사층인 금속계에서 최상용사층의 세라믹계에 이르기까지 5층으로 이루어진 경사기능피막을 형성시키고, 이 용사층에 대하여 여러 가지 온도차로 열충격을 가한 후, 광학현미경, SEM에 의한 검사를 통하여 피막 및 계면에서의 균열의 발생여부를 조사하였다. 그리고 만능재료시험기에 의한 굽힘강도시험 및 AE(Acoustic Emission)검사를 동시에 실시하여 굽힘시험에 따른 균열의 발생과 AE특성을 상호 비교분석하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 시험편

본 시험에 사용된 모재(substrate)는 내열·내식성 재료로 일반적으로 사용되는 STS304와 Al합금강(2024)이며 그 화학성분은 Table 1에 나타내었다. 그리고 용사재료로서 금속결합층 분말로는 내산화성, 내고온부식성 특히 열응력 완화특성이 우수한 Ni-22Cr-10Al-1Y분말을[9)], 표면피막층 분말로는 내열충격특성이 우수하여 열장벽 피복재료로 널리 사용되고 있는 ZrO_2-$8Y_2O_3$분말을 이용하였다.

Table 1 Chemical composition of substrates(wt%)

STS 304	C	Mn	Cr	Ni	N_2	P	S	Fe
	0.08	2	18 ~20	8 ~10.5	0.04	0.04	0.03	remainder

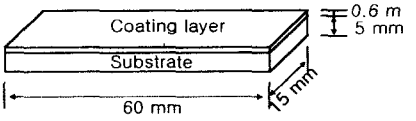
Al 2024	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Cr	Al
	3.5 ~4.5	1.2 ~1.8	0.3 ~0.9	0.5	0.5	0.25	0.1	remainder

시험편에 있어서 금속결합층의 두께는 0.1mm로 하였으며, 표면피막층의 두께는 0.5mm로 하였다(Non-Functionally Gradient Material: 이하 NFGM). 그리고 경사기능층의 제작에 있어서는 금속결합층에서 최상위 표면피막층까지 6층의 피막층을 형성시켰다(Functionally Gradient Material: 이하 FGM). 이 때 각각의 피막층의 두께는 0.1mm로 하였으며, 금속결합층을 포함한 전체 피막두께는 0.6mm이다. 각 층의 분말조성, 적층형태 및 시험편의 형상을 Fig. 1에 보인다.

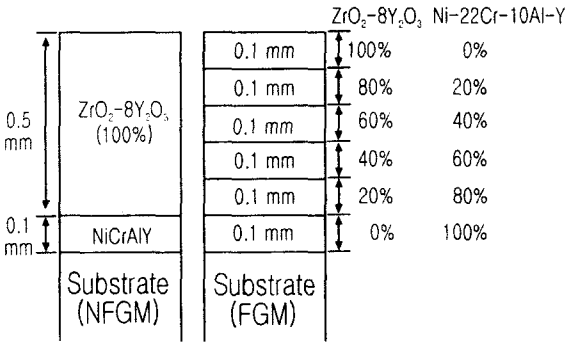
Fig. 2는 플라즈마 용사에 의해 얻어진 4종류의 피막단면을 보인 것이다. 그림에서 좌측상단의 선은 Zr, 우측상단의 선은 Ni의 성분변화를 나타내는

데 Ni의 성분 변화를 보면, 본 공시재의 경사층이 매우 잘 형성되어 있다는 것을 알 수 있다.

Table 2는 플라즈마 용사조건을 나타낸 것이다. 각 분말 조성에 따른 최적의 용사조건을 도출한다는 것은 쉬운 일이 아니다. 그래서 본 실험에서는 금속결합용 분말의 조성이 60%이상일 때는 Ni-22Cr-10Al-1Y의 최적용사조건으로, 표면 피복층 분말의 조성이 60%이상일 때는 ZrO_2-$8Y_2O_3$의 최적용사조건으로 용사를 실시하였다.



(a) Dimension of test specimen



(b) Schematics of coating layers

Fig. 1 Dimension of test specimen and schematic of coating layers

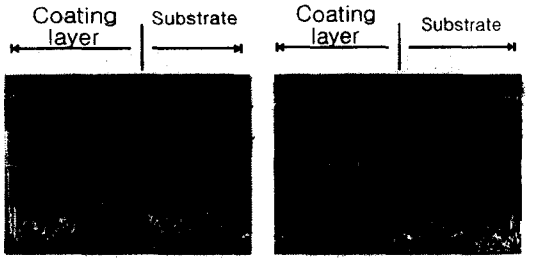
Table 2 Condition of plasma spray

bond coating	condition	top coating
Ni-22Cr-10Al-1Y (AMDRY 962)	powder	ZrO_2-$8Y_2O_3$ (METCO 204NS)
9MB-732	nozzle	9MB-732
500A	amperage	600A
74V	voltage	70V
95CFH	argon	96CFH
27CFH	hydrogen	23CFH
50g/min	spray rate	45g/min
10pci	vibration air	25pci
13.5CFH	carrier gas flow	13.5CFH
100(100%), 80(60~80%)	spray distance(mm)	60(100%), 80(60~80%)

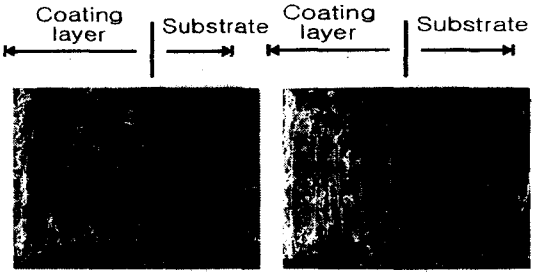
2.2 실험방법

2.2.1 Thermal shock test

용사피막의 열충격 특성 평가를 위한 장치의 모식도를 Fig. 3에 보인다. 열충격 시험은 전기로를 일정온도로 유지시킨 후, 시험편을 전기로에 넣어 일정시간 가열 유지한 다음, 25℃의 냉각수에 급랭시키는 과정으로 실시하였다. 열충격 온도차(ΔT)는 STS304 모재에 대한 NFGM과 FGM의 경우 200, 400, 600, 800, 900, 1000, 1100, 1200 및 1300℃의 9가지로, Al2024 모재에 대한 NFGM과 FGM의 경우 200, 400 및 600℃의 3가지로 하였다. 그리고 각 설정온도에서의 시험편의 전기로 내의 유지시간은 5분, 냉각수에서의 유지시간 1분으로 반복하면서 가혹한 조건의 열충격 실험을 실시하였다. 한편 열충격 회수는 10회, 20회 및 30회로 나누어 실시하고 그에 따른 표면피막의 균열 및 파괴양상을 관찰하였다.



(a) NFGM of Al2024 (b) FGM of Al2024



(c) NFGM of STS304 (d) FGM of STS304

Fig. 2 Microstructures of respective coating layers

2.2.2 굽힘시험과 AE(Acoustic Emission)

일반적으로 세라믹스 용사피막의 밀착도 평가를

위하여 굽힘시험이 자주 이용되고 있다[10),11)]. 이것은 굽힘시험에 의하여 형성되는 균열의 형상 및 피막의 박리나 탈락 등이 용사피막의 부착력과 매우 밀접한 상관관계를 이루고 있기 때문이다. 한편 어떤 물질 내에 균열이 발생할 경우 AE(Acoustic Emission)의 발생을 수반하게 되는데, 이때의 AE의 총사상수 내지 그 변화정도는 균열의 발생이나 진전거동의 반영으로 생각할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 굽힘시험과 AE시험을 동시에 실시하여 양자의 상관관계를 비교하고자 하였다.

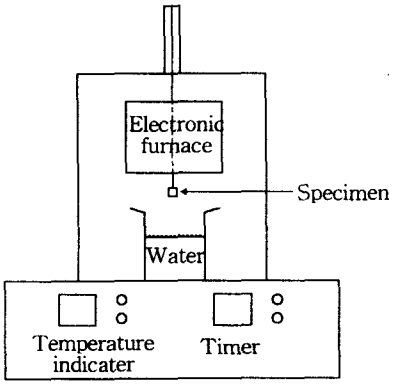


Fig. 3 Instrument for thermal shock test

AE시험에는 Physics Acoustic사의 1200A model을 이용하였고, 굽힘시험은 정적강도시험기(Instron社; 5ton)를 이용하여 3점 굽힘시험을 행하였다. 굽힘시험시의 스팬 길이는 50mm로 하였으며, 크로스 헤드 속도는 0.3mm/min으로 하였다. 그리고 AE센스는 용사시험편의 인장하중이 작용하는 면에 부착하였고 pre-amp로 40dB, main-amp로 20dB 총 60dB로 출력전압을 증폭시킨 후 AE장비의 입력 채널에 연결하였다. 한편, 실험은 상온에서 행하였으며, 외부로부터의 기계적 잡음, 전자기적 잡음 등과 같은 외부의 AE잡음에 대해 충분한 검토를 행한 후 실험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 굽힘시험과 용사피막층의 부착력

용사피막의 부착력은 굽힘시험시의 균열형상과 어느 정도 상관관계가 있는 것이 알려져 있다[10)]. 본 용사피막의 부착력 특성을 조사하기 위하여 열충격을 소정의 온도에서 10, 20 및 30회 가한 다음, 굽힘시험을 실시한 STS304에 대한 세라믹 용사피막층의 균열형상을 Fig. 4에 보인다. 이에 의하면, 대부분의 FGM의 피막은 굽힘시험에 의하여 미세한 균열이 형성되고 있는데 반하여, NFGM의 피막은 매우 큰 균열이나 피막의 탈락이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이것은 STS304의 경우에 있어서 FGM의 피막의 부착력이 NFGM의 그것보다도 우수하다는 것을 의미하고 있다고 생각된다. 한편, Al2024에 대한 굽힘실험 결과를 Fig. 5에 나타낸다. 이에 의하면, Al2024에 대한 FGM의 피막층이 NFGM의 피막층보다도 큰 균열이나 피막의 탈락이 나타나 상기의 STS304의 경우와는 상반되는 경향을 보였다. 이러한 현상에 대한 이유는 각 재료의 성분이나 물리적 특성 내지 용사방법과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되지만, 그 상세한 것은 금후의 연구과제로 생각된다. 참고로 본 실험에 이용한 모재 및 용사분말의 여러 특성을 비교하여 Table 3에 보인다.

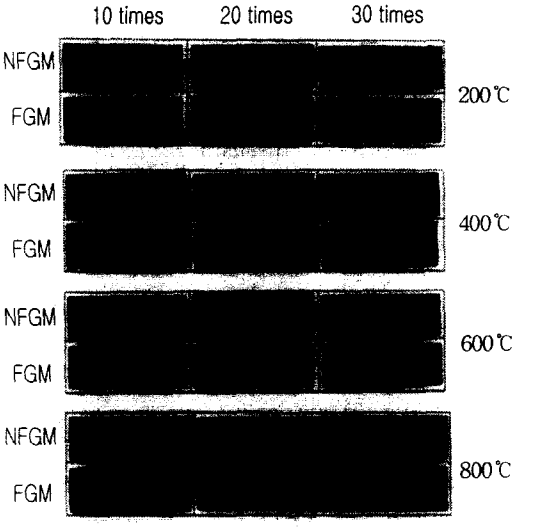


Fig. 4 Surface cracks of coating layer after bending test(STS304)

상기의 사실로부터 재료에 따라서는 경사기능형태의 피막이 일반 용사피막보다 성능이 뒤떨어질

수 있는 가능성을 배제하기는 어렵다고 생각되며 이에 대한 주의가 필요하다고 생각된다.

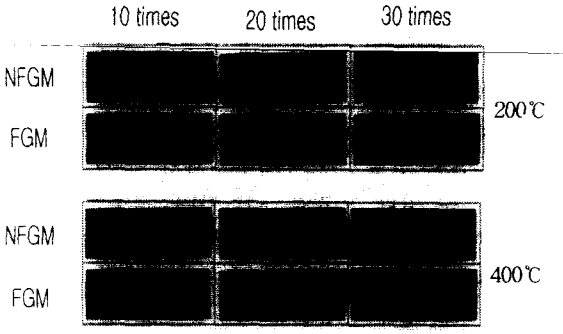


Fig. 5 Surface cracks of coating layer after bending test(Al2024)

Table 3 Physical properties of used materials

Materials(wt%)	Size (mesh)	Melting point (℃)	Coefficient of thermal expantion ($\times 10^{-6}$/K)	E (GPa)
ZrO_2-$8Y_2O_3$ (Metco 204NS)	326~140	2600	10.0	20
Ni-22Cr-10Al-1Y (AMDRY 962)	270~140 =53~106 (㎛)	1600	12.0	20.5
Al2024	×	638	24.7	72.4
STS 304	×	1425	20.2 (0~982℃)	193

3.2 용사피막층의 열충격특성과 파괴양식

반복 열충격실험에 이용된 용사피막의 측면을 광학현미경 또는 전자현미경에 의해 균열관찰한 결과를 정리하여 Table. 4에 보인다. 모재가 Al2024의 경우, 열충격 온도차(ΔT)가 400℃까지는 그 단면에 어떠한 균열도 발견되지 않았다. 그러나 ΔT=600℃에서는 1, 2회 열충격에도 균열이 발생하였으며, NFGM과 FGM 모두 5회 정도에서는 심한 박리와 탈락이 관찰되었다. 특히 이러한 균열이나 박리는 모두 모재와 금속결합층과의 계면에서만 발견되었고, 경사기능층이나 최상부의 세라믹 코팅층에서는 관찰되지 않았다. 이것은 모재와 금속결합층의 열팽창계수 차이에 의한 열응력이 모재와 금속결합층과의 부착력보다도 크게 발생되었기 때문인 것으로 판단된다(Table. 3 참조). 이러한 균열이나 박리현상의 모식도를 Fig. 6에 보인다.

Table 4 Temperature range and numbers of thermal shock

Mtls. / Temp.	Al2024		STS304	
	NFGM	FGM	NFGM	FGM
200℃	○ (30)	○ (30)	○ (30)	○ (30)
400℃	○ (30)	○ (30)	○ (30)	○ (30)
600℃	△,× (2), (5)	△,× (1), (4)	○ (30)	○ (30)
800℃			○ (30)	○ (30)
900℃			△ (30)	○ (30)
1000℃			× (10)	○ (10)
1100℃			× (10)	△ (10)

※ ( ) : 열충격 회수
○ : 균열의 발생 없음
△ : 미세균열 발생
× : 비교적 큰 균열의 발생

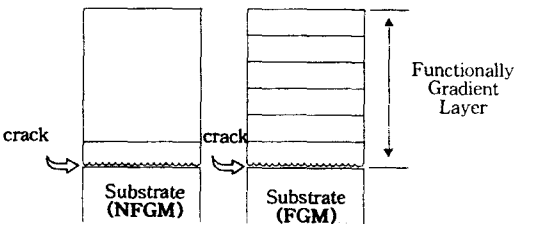


Fig. 6 Schematics of the cracking after thermal shock(Al2024)

한편, 모재가 STS304인 경우, ΔT가 800℃까지는 30회의 반복열충격에도 NFGM과 FGM 모두 균열이 관찰되지 않았다. 그러나 NFGM의 경우, ΔT가 900℃부터 최상부 세라믹층 내지 경사기능층에서 미세한 균열이 발견되기 시작하였다. 이후 열충격 온도차가 커질수록 균열은 많아지거나 성장하는 양상을 보였다. 그리고 이러한 균열은 Al2024의 경우와는 달리 모재와 금속결합층에서는 전혀 발견되지 않았으며, 금속결합층과 경사층에서의 수직균열, 수평균열 및 경사균열의 3가지 형태로 나타났다.

그러나 FGM의 경우에는 열충격 온도차 ΔT가 1100℃일 때, 시험편의 모서리 부분에서의 금속결합층과 경사층에서의 미세 수평균열이나 매우 작은 박리가 관찰되기 시작하였다. 그리고 열충격 온도차 ΔT를 1300℃까지 높여도 NFGM과 같은 수직균열이나 경사균열의 발생하지 않았고, 모서리에서의 미세 수평균열 내지 박리가 진전하는 양상을 보이고 있었다. Fig. 7은 그 모식도를 보인 것이다.

Fig. 8은 STS304 용사피막의 전형적인 균열양상으로 (a)는 수직균열, (b)은 경사균열, (c)은 경사피막층의 박리, (d)는 시험편의 모서리 부분에서 금속결합층과 경사층 계면의 수평균열을 나타낸 것이다

이상과 같은 사실로부터 STS304의 경우, 모재와 Ni-22Cr-10Al-1Y의 금속결합용 분말과의 부착력이 상당히 높게 나타나고 있다는 것으로 생각되며, 또한 최상층의 세라믹과 금속결합층 분말의 양을 점차적으로 변화시킨 경사기능층에 의하여 열응력의 구배가 어느 정도 완화되어 있다는 것으로 사료된다.

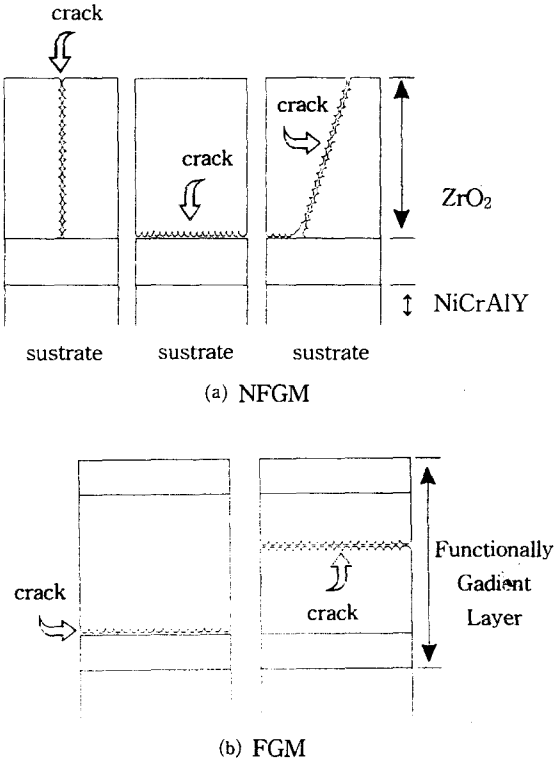


Fig. 7 Schematics of the cracking after thermal shock(STS304)

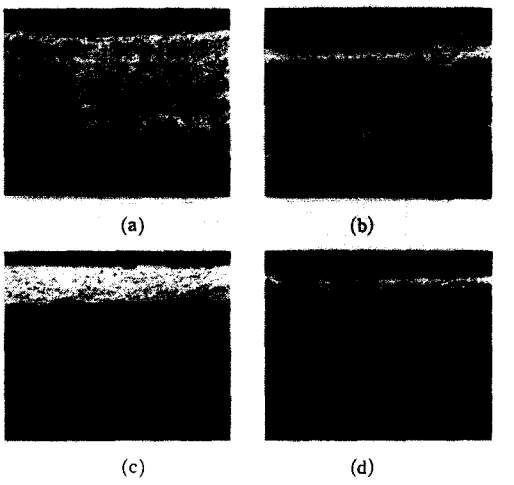
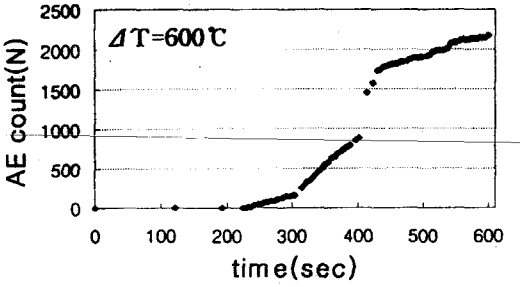


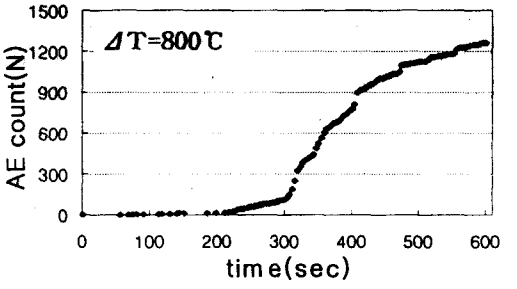
Fig. 8 SEM micrographs of the specimen after thermal shock(STS304)
(a), (b): NFGM (c), (d): FGM

3.3 용사피막의 균열발생과 AE특성

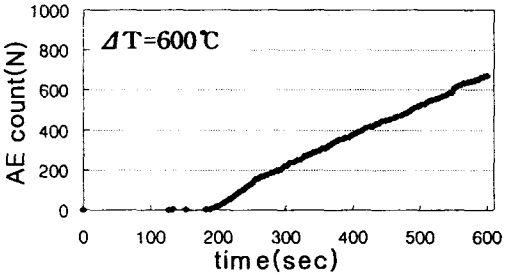
세라믹 용사피막의 부착력을 조사하기 위하여 지금까지 일반적으로는 굽힘시험이 실시되어 왔으며, 굽힘시험결과로 나타나는 표면상태의 균열의 형상이나 박리 내지는 탈락의 정도는 용사피막의 부착력과 어느 정도 직접적 상관관계가 있다고 생각된다[10].

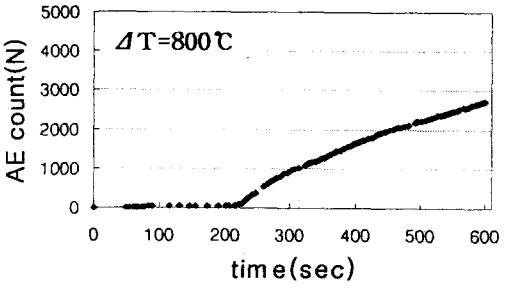
여기서는 30회의 반복열충격을 가한 STS304의 용사시험편에 대하여 굽힘시험을 실시하면서 AE의 신호특성을 조사해 보았다. 굽힘시험 시간에 따른 AE 누적 사상수와의 관계를 Fig. 9에 보인다. 이에 의하면, 열충격 온도차에 관계없이 FGM의 경우에는 시간의 경과에 따라 AE 누적 사상수는 연속적인 증가 경향을 보이고 있는데 반하여, NFGM의 경우에는 부분적으로 불연속적으로 증가하고 있다는 것을 알 수 있다. AE의 누적 사상수가 이렇게 불연속적으로 급격하게 증가하는 것은 용사피막의 거시적 균열이나 박리 및 탈락현상이 발생하는 순간이라고 생각된다. 한편, Al2024의 경우에는 FGM에서 불연속적인 증가경향이 NFGM에서 연속적인 증가 경향이 나타났는데, 이것은 3.1절에서 고찰된 용사피막의 표면관찰 결과와도 일치한다.





(a) NFGM

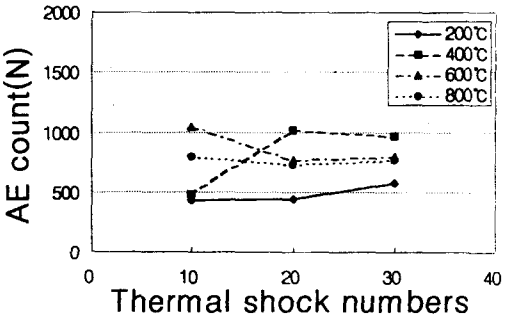




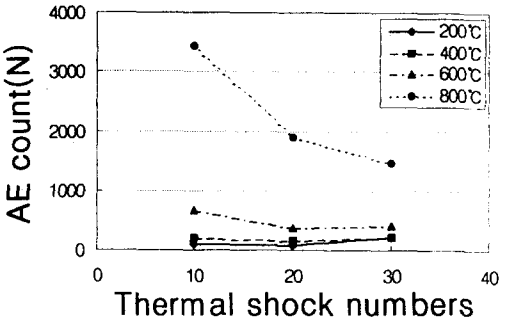
(b) FGM

Fig. 9 The relation between AE count and bending test time for the STS304

Fig. 10은 열충격 회수에 따른 굽힘시험시의 AE 사상수의 변화를 조사한 것이다. 여기서 AE는 변위량을 2mm까지 했을 때, 발생한 총사상수이다. 이에 의하면, NFGM의 경우에는 열충격 회수나 열충격 온도차에 뚜렷한 상관관계가 보이지 않았다. 그러나 FGM의 경우, 열충격 회수의 증가에 따라 AE 사상수는 저하하는 경향을 보이고 있으며, 이러한 경향은 열충격 온도차(ΔT)가 높을수록 현저하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이것은 열충격으로 인하여 용사피막층의 입계나 각 계면에서 상당히 많은 결함이 발생되어 있었다는 것을 의미하고 있다고 생각된다. 실제 3.2절에서의 시험편 측면의 현미경관찰에서는 열충격 온도차(ΔT)가 1000℃까지는 거의 균열이 발견되지 않았다. 이것은 현미경에 의한 관찰보다도 AE에 의한 비파괴적 평가가 보다 엄격하고 신뢰성 있는 결과를 보여주는 것으로 판단되며, 또한 이러한 용사부재의 실제 사용환경하에서의 수명평가에도 효과적일 것으로 사료된다.



(a) NFGM



(b) FGM

Fig. 10 The relation between AE count and thermal shock numbers for the STS304

4. 결 론

STS304와 Al2024에 대하여 NFGM과 FGM으로 구분하여 플라즈마 용사한 시험편에 대하여 용사 피막의 부착력, 열충격특성, 균열발생특성 및 AE 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 굽힘시험에 의하여 형성된 균열의 형상을 비교한 결과, 피막의 부착력은 STS304에서는 FGM이, Al2024에서는 NFGM이 우수하게 나타났다.

2) Al2024에 있어서 균열이나 박리는 모두 모재와 금속결합층과의 계면에서만 발견되었다.

3) STS304의 NFGM의 경우에는 금속결합층과 경사층에서의 수직균열, 수평균열 및 경사균열의 3가지 형태로 나타났다. 그러나 FGM의 경우에는 시험편의 모서리 부분에서 미세 수평균열이나 매우 작은 박리가 관찰되었다.

4) AE신호특성을 조사한 결과, STS304의 FGM의 경우에는 시간의 경과에 따라 AE 누적 사상수는 연속적인 증가 경향을 보이고 있는데 반하여, NFGM의 경우에는 불연속적으로 증가하였다.

5) STS304의 FGM의 경우, AE 총사상수는 열충격 회수의 증가에 따라 저하하는 경향을 보이고 있으며, 이러한 경향은 열충격 온도차(ΔT)가 높을수록 현저하게 나타났다.

후 기

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(기계공학 ME97-C-10)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1) 新野 ; 複素化技術による傾斜機能材料の設計, 機能材料, Vol. 10, 1987

2) 蓮井 ; 表面改質による材料の高性能化技術-溶射法, 日本鐵鋼協會第14回白石記念講座, 1987

3) 日本溶射協會 : 溶射ハンドブック, 1986

4) miller. R. A. and Lowell. C. E.. "Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coating Exposed to Elevated Temperature", Thin Solid Films, Vol. 95, pp. 265~273, 1982

5) Wuttiphan. S., Pajares. A., Lawn. B. R., Berndt. C. C.. "Effect of substrate and bond coat on contact damage in Zirconia-based plasma-spayed coating", Thin Solid Films, Vol. 293, pp. 251~260, 1997

6) Lin. C. K., Berndt. C. C.. "Acoustic emission studies on thermal spayed materials", Surface and Coating Technology, Vol. 102, pp. 1~7, 1998

7) Harmsworth. P. D., Stevens. R.. "Phase composition and properties of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings", Journal of Materials Science, Vol. 27, pp. 611~615, 1992

8) Gu. Y. W., Khor. K. A., Fu. Y. Q., Wang. Y.. "Functionally graded ZrO_2-NiCrAlY coating prepared by plasma spraying using premixed, spheroidized powders", Surface and Coating Technology, Vol. 96, pp. 305~312, 1997

9) L. Pawlowski et al.. "Thermal diffusivity of plasma sprayed NiAl, NiCr, NiCrAl, NiCrAlY and NiCoCrAlY coatings", High Temperature-High Pressures, Vol. 17, pp. 611-625, 1985

10) 荒田吉明 : セラミックス溶射と應用, 日刊工業新聞社, 1990

11) 竹田博光 : セラミックス コーティング ;日本工業新聞社, 1988