

HIP처리가 플라즈마 용사된 열차폐 코팅층의 접착강도와 고온특성에 미치는 영향

박영규* · 김성휘 · 김두수 · 이영찬 · 최 철 · 정진성 · 김길무* · 김재철

전력연구원 발전연구실 발전설비지원그룹
*충남대학교 재료공학과

Effects of Hot Isostatic Pressing on Bond Strength and Elevated Temperature Characteristics of Plasma sprayed TBC

Young Kyu Park*, Sung Hwi Kim, Doo Soo Kim, Young Chan Lee, Cheol Choi,

Jin Sung Jung, Gil Moo Kim* and Jae Chul Kim

Power Generation Laboratory, KEPRI, Taejeon 305-380

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

(2000년 3월 8일 받음, 2000년 3월 28일 최종수정본 받음)

초 록 HIP처리가 가스터빈 고정익 등 고온부품에 적용되는 열차폐 코팅층의 접착강도 및 고온특성에 미치는 영향을 조사하였다. 시편은 IN738LC 초합금 표면에 8wt% Y_2O_3 - ZrO_2 분말을 플라즈마 용사법으로 코팅한 후 1200°C, 100MPa의 고온, 고압에서 4시간 동안 HIP처리하여 준비하였다. 실험결과 HIP처리된 코팅의 경우 미세균열과 기공이 상당량 감소하였으며 EDX분석을 통해 계면에서 원자간 상호확산이 발생한 것을 확인하였다. 이러한 코팅층의 치밀화 및 상호확산으로 인해 HIP처리된 코팅층의 접착강도는 48% 이상 크게 증가하였으며 조직 또한 균질화되었다. 반면 가열과 냉각이 반복되는 환경에서 코팅층의 내구력은 HIP처리된 경우가 다소 저하되었다. 이는 코팅과 모재와의 열팽창 차이로 인한 변형을 완화시켜주는 기공과 미세균열이 감소되었기 때문으로 판단된다.

Abstract A study has been made to investigate the effects of hot isostatic pressing(HIPping) on bond strength and elevated temperature characteristics of thermal barrier coating(TBC). The specimens were prepared by HIPping of TBC which is composed of the ceramic top coat(8wt% Y_2O_3 - ZrO_2) and the metallic bond coat on the matrix of IN738LC superalloy. The results showed that the porosity and microcracks in the ceramic top coat of TBC were significantly decreased by HIP. As a result, the bond strength of the HIPped coatings was increased above 48% compared to that of as-coated specimen and microstructure was homogenized. It was found that the thermal cycle resistance of HIPped coating was inferior to that of as-coated specimen. It was considered that this result was mainly caused by the reduction of internal defects in the top coat layer which could play a role in relaxing the thermal stress due to a large difference in thermal expansion between TBC and matrix.

Key words : hot isostatic pressing, plasma spray, coating, ceramics

1. 서 론

발전용 가스터빈은 연소기에서 천연가스나 경유 등을 연소시킨 화염을 고속으로 분출시켜 터빈을 3600rpm으로 회전시킴으로써 전기를 생산하는 장치이다. 현재 운용중인 가스터빈의 연소가스 온도는 1100~1300°C 정도이며, 이러한 고온화염으로부터 회전익과 고정익 등 고온부품을 보호하기 위해 모재표면에 열차폐용 피복재인 8wt% Y_2O_3 - ZrO_2 를 플라즈마 용사방법으로 표면처리하여 사용하고 있다. 용사코팅의 주요 접착기구는 금속학적인 결합보다는 기계적인 결합(mechanical locking)에 의해 모재와 접착되기 때문에 접착력이 매우 약한 것이 큰 결점이다. 또한 이들 코팅층의 내부에는 10% 정도의 비교적 많은 양의 기공이 존재하며 일부 기공은 표면과 연결된 개기공(open

pore) 상태로 존재한다.¹⁾ 상부 세라믹 코팅층(이하 top 코팅층이라 표기함) 내의 이들 기공은 운전중에 연소가스가 bond 코팅층과의 계면부위로 침투하는 주요 통로로 작용하여 계면 산화를 촉진시킴으로써 코팅층이 박리되는 주요 원인으로 작용한다.²⁾ 따라서 이러한 용사코팅의 문제점을 해결하기 위한 다양한 연구가 시도되고 있으며 최근에는 분말 재료의 성형 및 이종재료의 접합분야에 활용되고 있는 HIP(hot isostatic pressing)기술의 적용 연구가 시도되고 있다.³⁻⁵⁾ 그러나 HIP을 적용하는 대부분의 연구는 주로 코팅층의 접착강도에 미치는 영향만을 고려하고 있으며, 고온환경에서 코팅층의 특성에 관한 연구는 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 가스터빈 회전익 재료인 IN738LC 초합금의 표면에 플라즈마 용사법에 의해 열차폐 코팅(thermal barrier coating; TBC)을 한 후 후속적으로 HIP처

Table 1. Composition of IN738LC superalloy.

Elements	Ni	Cr	Co	W	Mo	Ti	Al	Cb	C	B	Ta	Zr
Composition(wt%)	61	16	8.5	2.6	1.7	3.4	3.4	0.9	0.11	0.01	1.7	0.05

Table 2. Plasma spray coating condition.

Variables	Bond coating	Top coating
Current(A)	500	600
1ry gas(Ar) flow(ft ³ /hr)	89	112
2ry gas(H ₂) flow(ft ³ /hr)	15	10
Power feed rate(g/min)	50	40
Gun-specimen distance(mm)	100	70

리를 행하였을 때 코팅층의 미세조직과 접착강도에 미치는 영향 및 고온환경에서의 코팅층의 특성변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 모재는 발전용 가스터빈 회전익 재료로 가장 많이 사용되는 IN738LC 초합금으로서 화학조성은 표 1과 같다. 시편은 모재를 $\varnothing 25 \times 5\text{mm}$ 의 디스크형(disc)으로 진공정밀주조한 후 표면에 METCO 9MB 플라즈마 용사 장비를 이용하여 표 2와 같은 조건으로 코팅하여 제작하였다. 열차페 코팅공정은 일반적으로 모재와 top 코팅층간의 접착력을 높여주기 위한 bond코팅을 행한 후 열차페재를 top 코팅하는 과정으로 이루어진다. 본 실험에서는 모재 표면에 Praxair N211분말(Ni-22Cr-10Al-1Y)을 100~150 μm 두께로 본드코팅한 후 그 위에 METCO 204NS 세라믹 분말(8wt%Y₂O₃-ZrO₂)을 300~400 μm 두께로 top 코팅하였다. 이와 같이 제작된 TBC 시편에 대한 후속 HIP 처리는 IN738LC 모재의 상변태 영향을 최소화하기 위한 온도인 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100MPa의 압력으로 4시간 동안 아르곤 가스를 압력매체로 사용하여 수행하였다.⁶⁾

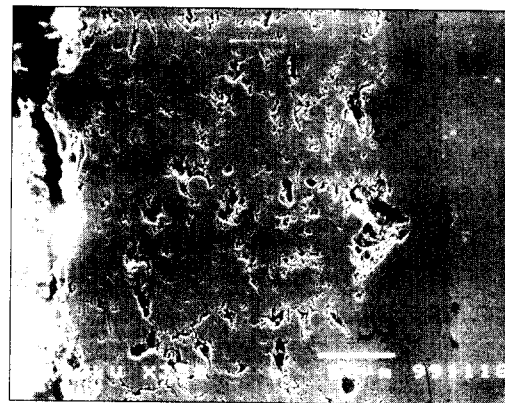
코팅 시편의 미세구조를 조사하기 위하여 코팅층 단면에 대한 SEM 관찰을 수행하였으며 이와 함께 SEM-EDX를 사용하여 코팅층 계면에서 확산에 따른 성분원소의 거동을 분석하였다. 코팅층의 접착강도는 에폭시 접착제를 사용하여 시편의 양면을 인장시험 지그에 부착시킨 후 INSTRON 인장시험기를 사용하여 1mm/min로 인장시험하여 구하였다. 이때 접착강도는 HIP 처리 전후의 시편 3개씩을 사용하여 얻어진 측정치의 평균값이다. 코팅층의 경도는 HIP 처리 전후의 코팅 단면에 대해 Microvickers 경도계(하중 25g)를 이용하여 각각 3회씩 측정하였다.

고온환경에서 코팅층의 특성변화를 평가하기 위한 열 사이클(thermal cycle) 시험은 대기중에서 1100 $^{\circ}\text{C}$ 로 45분간 가열한 후 15분간 공랭하는 과정을 반복하여 코팅층이 모재로부터 박리될 때 까지의 사이클 수를 측정하여 비교하였으며, 열충격(thermal shock) 시험에서는 1000 $^{\circ}\text{C}$ 및 1100 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 시편을 수냉하는 과정을 반복하여 코팅층의 박리현상을 분석하여 고온 내구성을 평가하였다.

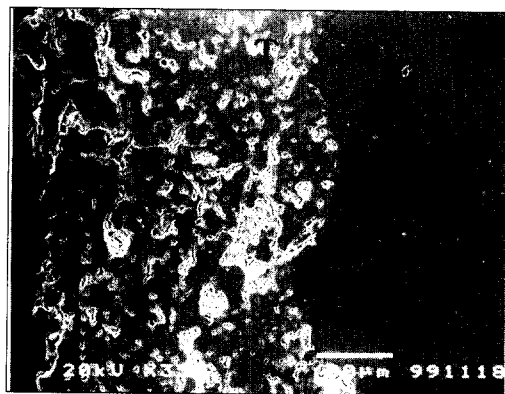
3. 결과 및 고찰

3.1 열차페 코팅층의 미세조직 변화

그림 1은 용사 상태(이하 as-coated로 표기함)와 후속 HIP 처리된 열차페 코팅층 각각의 단면 미세조직을 나타낸 것이다. 이들 두 조건의 미세조직으로부터 HIP 처리에 따른 top 코팅층의 변화를 쉽게 알 수 있다. 즉, as-coated 시편의 경우 용사과정에서 생성된 기공들이 다량으로 존재하나 HIP 처리에 의해 이들 기공들이 상당량 소멸되어 치밀화 되었음을 보여주고 있다. 이러한 사실은 그림 2의 고배율 SEM 관찰결과로부터 좀더 분명히 알 수 있다. 일반적으로 플라즈마 용사코팅은 고온의 플라즈마에서 순간적으로 용융된 분말이 초음속으로 분사되어 모재 표면에 적층상태로 용착되기 때문에 코팅층 내부는 그림 2(a)에 화살표로 나타난 바와 같이 층상구조(laminated structure)를 이룬다. 이러한 층상구조와 기공들은 그림 2(b)에서 확인할

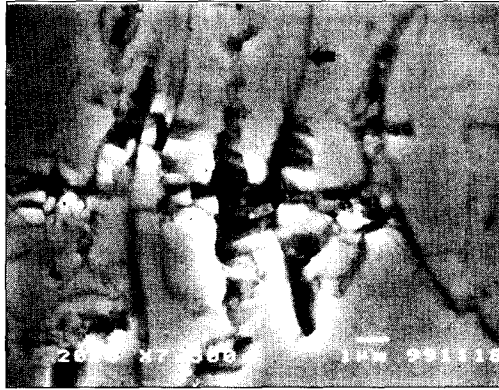


(a)



(b)

Fig. 1. SEM microstructures showing the coating layers formed on matrix.(T: top coat, B: bond coat, M: matrix) (a) as-coated (b) HIP treated



(a)



(b)

Fig. 2. Microstructural changes in top coat before and after HIP. (a) as coated (b) HIP treated

수 있는 바와 같이 HIP 처리 과정에서 상당량 소멸되어 치밀화가 이루어진다.

3.2 HIP처리에 의한 코팅층의 접착강도 및 경도 변화

그림 3은 as-coated와 후속 HIP 처리를 행한 코팅 시편의 접착강도를 비교한 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 as-coated 조건에 비해 HIP 처리 후의 접착강도가 약 48% 이상 크게 향상되었음을 알 수 있다. 이러한 접착강도의 변화는 두 조건에 대한 그림 4의 파단면 관찰결과를 통해 간접적으로 확인할 수 있다. 두 조건 모두 top 코팅층 내에서 파단이 일어났으나, as-coated 시편의 경우(그림 4(a)) 인장응력에 거의 수직방향으로 용착된 laminated 계면(화살표로 나타난 평활한 부위)을 따른 벽개파단 양상이 두드러지게 나타났다. 반면 HIP 처리된 시편의 경우(그림 4(b)), 이러한 계면에서의 파단 면적이 as-coated에 비해 크게 줄어든 양상을 보여주고 있으며, 그림 2(b)의 미세구조로 잘 설명된다. 이는 HIP 처리 과정에서 top 코팅층의 치밀화 및 구성원소의 확산에 의해 층상조직의 계면에서 금속학적인 결합이 발생하여 접착강도 향상에 직접적으로 영향을 미쳤음을 의미한다.

이와 함께 HIP 처리시 top/bond 계면의 변화를 살펴볼 필요가 있다. 그림 5는 HIP 처리된 코팅층의 단면을 10,000배로 확대하여 계면부위의 원소성분을 EDX로 분석한

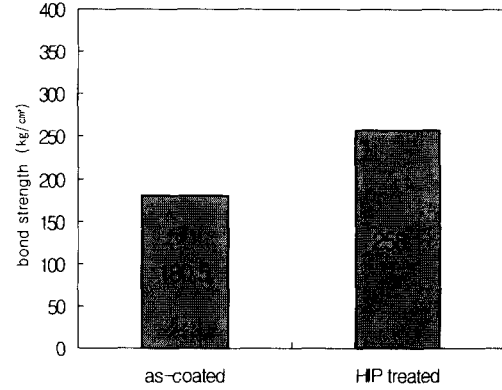
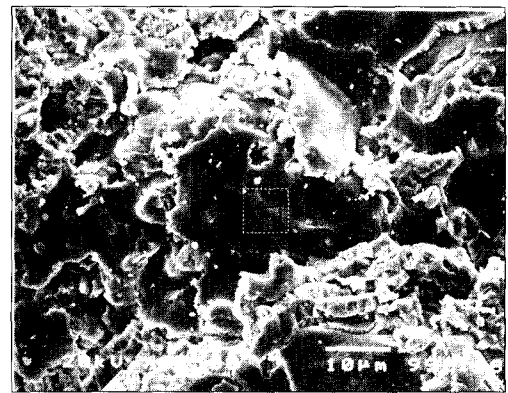
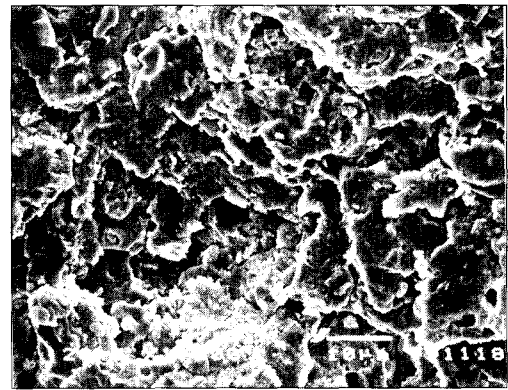


Fig. 3. Comparison of bond strength between as-coated and HIP treated TBC specimen.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM microstructures of fractured top coats. (a) as-coated (b) HIP treated

결과이다. 일반적으로 As-coated 상태에서는 이 계면이 기계적 결합 상태이거나 또는 용사과정에서 일부가 순간적으로 용착되어 있다고 볼 수 있다.¹⁾ 그러나 그림 5의 성분 분석 결과 HIP 처리에 의해 top 코팅층내에 함유되어 있거나 Ar가스중에 불순물로 존재하고 있던 산소와 bond 코팅층의 Al성분이 결합하여 top/bond 계면에 Al₂O₃ 피막층이 형성된 것으로 나타났고, 특히 bond 코팅층내의 Ni과 Cr이 top 코팅층으로 일부 확산된 것을 볼 수 있다. 이와 같은 HIP 처리에 의한 계면부위에서의 원자들의 상호확산은

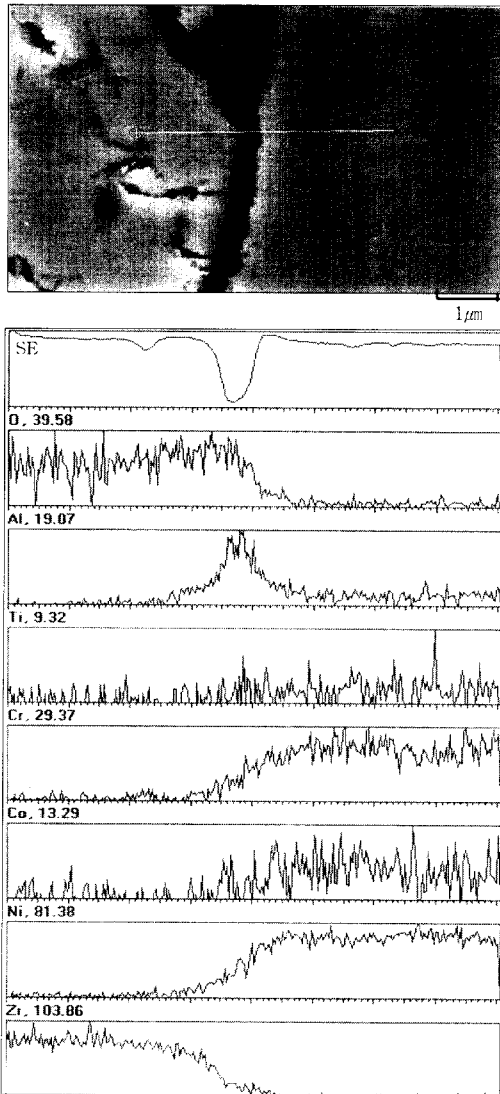


Fig. 5. EDX elements analysis of top/bond coat interface for HIP treated specimen.

기계적 결합상태의 top/bond 계면의 접착특성을 개선시키는데 기여하는 것으로 추정된다. 한편 계면에 형성된 Al_2O_3 피막의 경우 접착강도의 저하를 유발시킬 수 있는 가능성을 고려할 수 있다. 그러나 파단면이 top 코팅층의 내부였던 점으로 미루어 보아 Al_2O_3 층이 계면의 접착강도를 해치지 않을 정도로 매우 얇고 치밀하게 형성되었기 때문으로 해석할 수 있다.

이상에서 살펴본 미세조직 특성과 접착강도의 결과는 코팅 단면에 대한 미세경도 측정 결과에서 확인된다. 그림 6에 나타난 HIP 처리 전후의 top과 bond 코팅층 각각의 미세경도값 변화에 있어서 top 코팅층의 미세경도가 HIP 처리에 의해 30% 이상 크게 증가한 점이 두드러진 특징이다. 이러한 경도값의 상승은 HIP 처리시 기공 감소에 의한 치밀화에 주로 기인하게 됨을 쉽게 알 수 있다. 한편 bond 코팅층의 경우 top 코팅층에 비해 상대적으로 매우 작은 폭의 경도 상승을 나타냈다. 이는 그림 1의 미세조직에서도 확인할 수 있듯이 bond 코팅층이 용사상태에서 이미 어느

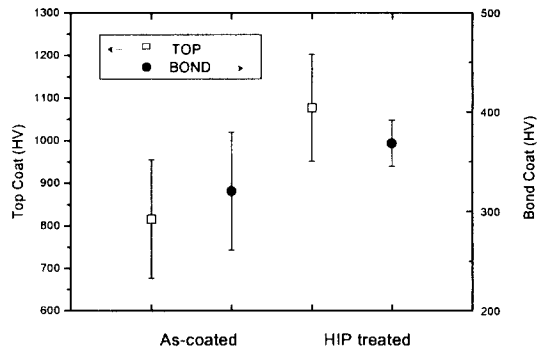


Fig. 6. Effect of HIP treatment on the hardness of bond and top coat.

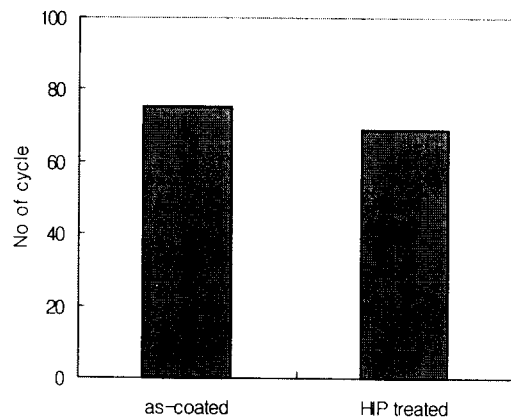


Fig. 7. Result of thermal cyclic test for TBC.

정도 치밀한 조직을 이루고 있기 때문에 HIP 처리의 영향이 상대적으로 적게 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 또한 HIP 처리후에 경도값의 산란폭이 감소하였는데, 이는 HIP 처리에 의해 코팅층의 특성이 전반적으로 균질화된다는 것을 의미한다.

3.3 코팅층의 고온특성 평가

그림 7은 TBC 시편을 대기중에서 $1100^{\circ}C$ 로 45분간 가열한 후 15분간 공랭하는 과정을 반복하는 열 사이클 시험으로부터 코팅층이 박리되는 현상을 조사한 결과이다. 코팅층의 최초 박리는 as-coated 시편의 경우 75회 반복 열처리에서 발생되었으며 HIP 처리 시편의 경우 이보다 다소 빠른 69회에서 나타나므로써 HIP 처리된 코팅층의 열적 내구성이 as-coated 조건에 비해 약간 떨어지는 것으로 분석되었다. 이들 두 조건에서 코팅층의 박리가 공히 top/bond 계면에서 일어나므로써 HIP 처리가 bond/모재간 박리특성 자체를 변화시키지 않는 것으로 판단할 수 있다.

또한 열 사이클 시험보다 가혹한 조건에서 열적 내구성을 평가하기 위해 $1000, 1100^{\circ}C$ 로 10분간 가열한 후 수냉을 반복하는 열충격 시험 결과를 그림 8에 나타내었다. 이 시험에서 $1000^{\circ}C$ -수냉 시험의 경우 95회까지 두 시편 모두에서 코팅층의 박리가 발생되지 않으므로써 HIP 처리 전후 코팅층의 열적 내구성이 비교적 양호하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 계속하여 가열온도를 $1100^{\circ}C$ 로 높여 동일한 조건으로 반복 실험한 결과 HIP 처리 시편이 as-coated에

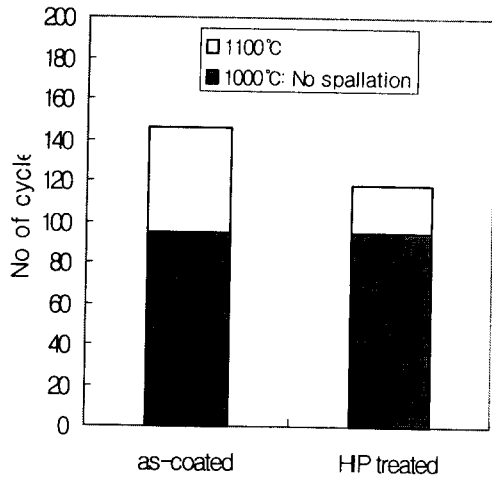


Fig. 8. Effect of HIP treatment on the thermal shock resistance of TBC.

서 보다 빨리 박리가 발생하였다. 일반적으로 고온의 운전 환경에서 나타나는 코팅층의 박리현상은 모재와 코팅층간의 서로 다른 열팽창계수에 기인된 반복 열응력에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.²⁾ 그리고 as-coated 상태에서 top 코팅층에 존재하는 기공 등의 결함들은 이러한 열응력을 흡수하므로써 열적 특성을 양호하게 유지시켜 주는 역할을 하게 된다.^{1,5)} 이러한 관점에서 볼 때, 본 실험에서 HIP 처리 코팅층의 열적 내구성이 as-coated 조건에 비해 다소 떨어지는 결과는 HIP 처리에 의해 기공이 감소하여 조직이 치밀화됨에 따라 열응력을 흡수하는 능력이 as-coated 시편에 비해 저하된 것에서 비롯됨을 알 수 있다.

4. 결 론

HIP 처리가 가스터빈의 고정익과 회전익 등 고온부품에

적용되는 열차폐 코팅층의 미세조직, 접착강도 및 고온특성에 미치는 영향을 조사하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) As-coated 시편의 top 코팅층 내부에 존재하는 laminated 구조와 기공들은 HIP 처리에 의해 상당량 소멸되므로써 치밀화된 미세구조로 변화하였다.

2) 열차폐 코팅에 HIP 처리를 한 경우 접착강도는 HIP 처리 전보다 48% 이상 크게 증가하였다. 이는 HIP 처리에 의한 top 코팅층내의 기공 소멸에 따른 치밀화와 laminated 조직내 구성 성분의 상호확산에 기인된 것으로 판단된다.

3) 열 사이클 시험 결과 코팅층의 고온 내구력은 HIP 처리 후에 다소 저하되었는데 이는 모재와 코팅층간에 열팽창 차이를 흡수해주는 역할을 하는 기공이 감소되었기 때문으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. K.A.Khor, N.L. Loh, *Materials and Manufacturing Processing*, **10** (6), 1241-1256 (1995).
2. R.A.Miller, C.E.Lowell, *Thin solid films*, **95**, p265-273 (1982).
3. Chen Hancun, Liu Zhengyi, Zhuang Yuzhi, Xu Linkang, *Chinese J.Mechanical Eng.*, **5** (3), 183 (1992).
4. H.C. Chen, E.Pfender, J.Heberlein, *Thin solid films*, **293**, p227-235 (1997).
5. Y.W.Gu, K.A.Koh, Y.O.Fu, Y.Wang, *Surface and Coatings Technology*, **96**, p305 (1997).
6. J.F.Radavich, P.D.Desai, "Hot isostatic pressing technology" MIA C Report **4**, pp.18, Metals Information Analysis Center, USA (1994).