

LPPS용사법과 HVOF 용사법으로 제조된 CoNiCrAlY 코팅의 고온물성에 관한 연구

강현욱·권현욱·송요승*

* 한국항공대학교 항공재료공학과, ** 기계연구원, *** 전북대학교,
**** 대림대학, ***** 순천향대학교

A study on the high temperature properties of CoNiCrAlY coating fabricated by HVOF and LPPS process

H. W. Kang, H. O. Kwon, Y. S. Song*, E. S. Byun, K. H. Lee**,
D. Y. Lee***, S. H. Kim*****

* Hankuk Aviation University, Koyang, Kyungik, Korea
**Korea Institute of machinery & Materials, Changwon, Kyungnam. Korea
***Daelim College, Anyang, Kyungik, Korea
*****Sun Chun Hyung University

Abstract

A Thermal Barrier Coating (TBC) can play an important role in protecting parts from harmful environments at high temperatures such as oxidation, corrosion, and wear in order to improve the efficiency of aircraft engines by lowering the surface temperature of the turbine blade. The TBC can increase the life span of the product and improve the operating properties. Therefore, in this study the mechanical and thermal properties of the TBC such as oxidation, fatigue and shock at high temperatures were evaluated. A samples of a bond coat (CoNiCrAlY) produced by the High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) and Low Pressure Plasma Spray (LPPS) method were used. The thickness of the HVOF coating layer was approximately 450 μ m to 500 μ m and the hardness number of the coating layer was between 350Hv and 400Hv. The thickness of the LPPS coating was about 350 μ m to 400 μ m and the hardness number of the coating was about 370Hv to 420Hv. The X-ray diffraction analysis showed that CoNiCrAlY coating layer of the HVOF and LPPS was composed of the β and γ phase. After the high temperature oxidation test, the oxide scale with about 10 μ m to 20 μ m thickness appeared at the coating surface on the Al-depleted zone was observed under the oxide scale layer.

1. 서 론

가스터빈 엔진은 항공기 및 선박추진 체 그리고

발전설비에 널리 사용되고 있으며 고온산화, 고온 부식 환경 하에서 사용되는 재료 및 부품의 내구성 과 신뢰성은 엔진수명에 절대적인 영향을 주게

된다. 특히 블레이드, 베인과 같이 1200°C 이상의 고온부에 사용되는 부품의 경우 극심한 고온부식과 산화 매우 큰 회전응력 상황에 노출되며 이러한 환경 속에서 수만 시간동안 우수한 기계적 성질과 표면특성을 유지해야 한다. 따라서, 엔진재료의 내열, 내산화, 내부식 등의 한계성을 극복하기 위하여 새로운 고온재료의 개발과 함께 표면특성 향상을 위한 코팅기술이 지속적으로 발전되어 왔으며 선진국에서도 재료 표면에 우수한 내식, 내마모 및 열차폐 특성을 갖는 기능성 박막 층을 형성시켜, 표면에서의 산화, 열응력, 미세 조직의 불연속성 등의 문제점들을 체계적으로 평가하여 최적의 표면층 특성을 갖게 하고 있다.

선진외국의 경우 1940년에서 1970년 사이에 고온재료(초내열 합금)를 개발하였으나 상용온도가 약 950°C 정도밖에 나오지 않았다. 이러한 초내열 합금의 상용온도를 높이기 위해 입계를 줄이기 위한 일방향 응고(Directional Solidification), 결정 입계를 완전히 없애는 단결정 성장(Single Crystal Growth), 고온부품 내부에 구멍을 뚫어 저온의 냉매에 의해 냉각함으로써 실제온도가 재료의 열화점 미만으로 되게 하는 방법등을 수행하여 가스 터빈의 연소온도가 약 1280°C로 비약적으로 상승하였다. 그러나, 고가의 주조기술이나 부대적인 냉각장치의 설치 등으로 부품의 가격이 대단히 높아질 수밖에 없었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 도입된 기술이 열차폐 코팅기술(Thermal Barrier Coating)이다.

열차폐 코팅이란 초내열 합금 박막 또는 세라믹 박막을 내열금속부품의 표면에 형성시키므로 열전달을 방해하여 부품의 온도를 낮추고 고온분위에서 발생할 수 있는 산화, 부식, 마모등 유해한 작용으로부터 부품을 보호하는 기능과 더불어 부품의 사용온도를 높여 엔진 효율을 높이고 궁극적으로는 제품의 수명과 성능을 향상시키는 기능을 한다.

이러한 열차폐 코팅기술은 크게 pack cementa-

tion, 대기 또는 감압 용사 코팅(APS and LPPS)¹⁻⁵⁾, EB-PVD등으로 구분하며 아직까지 국내의 열차폐 코팅기술은 LPPS, EB-PVD기술은 실험 단계이며 pack cementation과 대기용사(APS)⁴⁾에 주로 의존하고 있다. 이 중에서 국내에 일반화되어있는 기술인 대기 용사법은 용사중 금속 분말의 산화와 비교적 높은 기공도, 내부 잔류 응력 및 낮은 접착력 때문에 최근에 터빈 블레이드 같은 고온에서의 부품에 적용하는 산화, 고온부식억제 그리고 열차폐 접합코팅 등 고품질의 용사는 저압하에서 분위기를 조절·시행하여 밀착력 및 코팅의 균일성을 향상시키고 산화물의 생성을 억제하는 방법이 세계적으로 실용화되고 있다. 그러나, LPPS(Low Pressure Plasma Spraying)방법은 장비가 고가이기 때문에 이를 대체할 수 있는 용사기술이 개발이 절실한 실정이다. 최근의 외국연구에서는 LPPS를 대체하기 위한 HVOF(High Velocity Oxygen Fuel)용사법을 적용하려는 기술적인 검토가 활발히 진행중이며 그 결과도 매우 긍정적이다.¹⁻⁵⁾ HVOF용사법의 경우 화염의 온도가 플라즈마 용사에 비해 현저히 낮기 때문에 MCrAlY 용사에 적합하며 입자속도도 빨라 치밀한 피막형성이 가능하고 또한 산화물의 형성양도 매우 낮아 고가의 진공장비를 사용해야 하는 LPPS법에 비해 경제적인 기술이라고 할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 HVOF방법과 LPPS방법으로 열차폐 코팅용 초내열 합금인 CoNiCrAlY 피막을 제조하여 고온산화 및 열피로 특성을 분석하여 HVOF 용사층이 LPPS 용사층과 비교하여 어느 정도의 고온 물성값을 나타내는지 알아 보았다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 피막 시편은 HVOF법과 LPPS법으로 제작된 CoNiCrAlY 피막 층을 사용하였다. (시험조건은 참고 문헌 6을 참조하기 바람)

연구 시편은 지름이 20mm인 disc형태로 제작하여 광학현미경과 주사현미경으로 시료의 단면 미세구조를 조사하였고 기공도와 미세경도도 측정하였다. 또한, 시편을 초음파 세척을 한 후 XRD (Seifert사, 독일)를 사용하여 코팅층 부분을 상 분석하였다. 측정조건은 Cu Target의 $K\alpha$ 선을 이용하여 40kV, 30mA의 조건에서 0.05° 의 step scan으로 측정하였다.

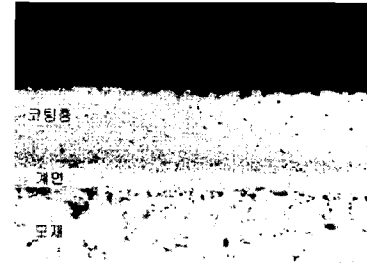
열피로시험은 한국공업규격 세라믹용사 시험법을 준수하였다. 시험은 자체 제작한 고온피로시험기를 이용, 대기 분위기에서 1150°C 의 온도조건으로 수행하였다. 온도구배를 500°C 로 유지시키기 위하여 시편을 furnace안에서 7분간 유지 후 밖에서 2분간 공냉시키는 과정을 한 사이클로 하여 피막의 파괴여부와 상관없이 1000사이클까지 시험을 실시하였고 피막의 표면변화 및 파괴시점을 별도로 기록하였다.

고온의 사용환경에서 시편의 열피로특성, 고온내마모성 등을 비롯한 고온물성이 피막 및 모재의 산화에 상당한 영향을 받는 것을 감안하여 1100°C 에서 25, 50, 75, 100시간동안 고온산화시험을 실시하여 산화거동을 관찰하였다. 시험은 머플로를 이용하였으며 분위기는 상압 대기분위기 중에서 실시하였다.

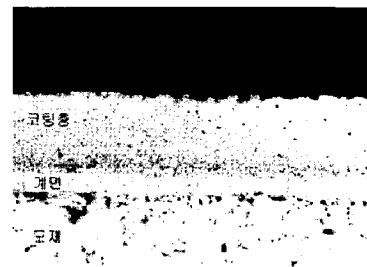
3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조 분석

HVOF 법과 LPPS 법으로 제조된 피막층의 광학현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 피막층의 두께는 HVOF 피막의 경우 평균 $450\mu\text{m}$ 정도로 나타났으며 LPPS 피막은 HVOF 피막보다 약간 얇은 평균 $350\mu\text{m}$ 정도였다. 피막층의 단면을 관찰한 결과 LPPS 피막층과, HVOF 피막층 모두 각이진 형태를 띄는 석출물 입자들이 피막층 전체에서 나타났다. 그러나, 이러한 입자들은 모재와 피막층의 계면부와 피막층의 표면 바로 밑 부분



(a) HVOF cross section image



(b) LPPS cross section image

Fig. 1 The cross section OM image of HVOF and LPPS coats

에서는 잘 나타나지 않았다. 이러한 현상은 HVOF 피막층에서 더 많이 관찰되었다. 이러한 입자들과 피막층 Matrix 성분을 EDX로 조사한 결과 Matrix (2.3%)에서보다 입자 (8.8%)에서 Al 성분이 더 많이 검출되는 것을 알 수 있었다. 따라서 이 현상은 용사를 한 뒤 1150°C 에서 2시간 열처리를 실시함으로써 일반적인 용사후의 형태인 렌즈모양이나 lamellar 모양의 grain 내부에서 Al이 확산을 하여 형성된 것으로 판단된다. EDX 시험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그리고, 피막층 내부에 산화물들이 발생한 것도 관찰할 수 있었는데 이러한 산화물들은 대부분 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 판명되었으며 대기 중에서 용사공정을 실시함으로써 금속 particle들의 표면이 산화되어 grain의 표면이나 particle들 사이에 위치하게 된다. 이러한 내부 산화물들은 particle 사이의 결합력을 감소시킬 뿐만 아니라 고온에서 산소의 확산통로로 작용하여 산화를 유발함으로써 코팅층의 수명에 해로운 것으로 알려

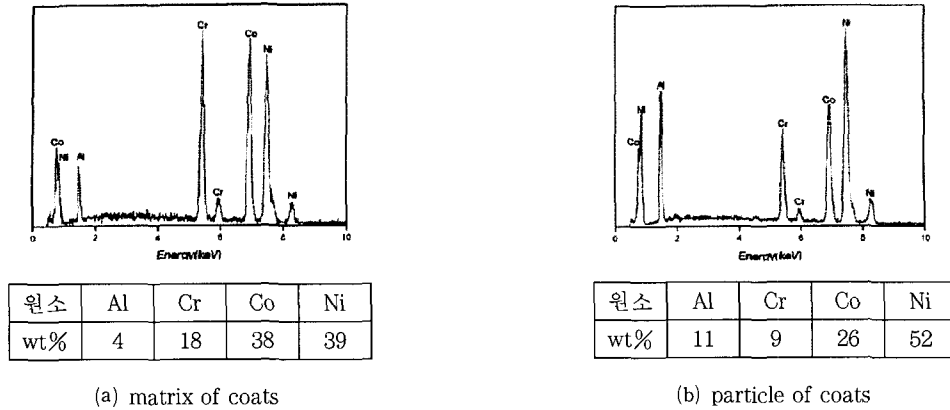


Fig 2. The EDX analysis of HVOF and LPPS coats

져 있다.⁵⁾ 또한, 피막 층의 표면에서 α - Al_2O_3 성분의 산화물들이 나타나는데 이는 앞에서 언급한 고온에서 열처리에 의해 발생한 산화물로 사료된다.

피막 층의 내부에 많은 기공들을 관찰할 수 있는데 대부분이 불규칙한 모양의 기공들로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이러한 불규칙한 기공들은 용사 된 입자가 균일하게 모재 표면에 도달하지 못하여 lamellae 사이의 틈새를 완전히 채우지 못하거나, 불완전 용융 입자가 모재 표면에 도달하기 전에 냉각됨에 따른 액상의 점도상승으로 말미암아 모재 표면에 충돌할 때 충분히 변형이 진행되지 못한 경우에 발생한다고 사료된다. 또한, 1 μ m 이하의 미세기공들도 관찰되는데 이것은 lamellae 사이의 불완전한 접촉이나 entrapped gas에 의해 생성되며 미세 crack들은 용융 입자 냉각시 발생하는 열 응력에 의해 발생한다고 알려져 있다.⁷⁾ 기공도를 측정한 결과 HVOF 피막의 기공도가 LPPS 피막의 기공도보다 오히려 낮게 나타남을 알 수 있다.

HVOF 피막과 LPPS 피막의 단면 경도 측정 결과, HVOF 피막의 경도는 380~420Hv 내외의 분포고, 모재는 350~390Hv 정도이었으며 계면에서는 270~310Hv 값을 나타내었다. 또한, LPPS 피막의 경도는 390~430Hv 내외였고, 모재는 340~

380Hv 정도였으며 계면에서는 260~300Hv 값을 나타내었다. 두 경우 피막 층 모두 비슷한 경도 값을 나타내었으며 계면에서의 경도 값이 피막 층과 모재에서의 경도 값보다 60~100Hv 정도 떨어지는 것을 알 수 있었다.

피막 층 표면에서의 XRD pattern 분석결과 HVOF와 LPPS 피막 층 모두 β 상(NiAl)과 γ 상(NiCrCo-Al의 고용상)으로 이루어진 2상 조직에 Al_2O_3 상이 관찰되었다. 피막의 표면층에 Al_2O_3 같은 산화물이 관찰된 것은 고온에서의 열처리 때문에 피막 층 표면에 산화반응이 발생하여 생긴 것으로 사료된다.

3. 2. 열피로 특성 평가

HVOF와 LPPS 피막 시험편 모두 열 피로 시험도중 피막에 파괴가 일어나지 않았고 다만 피막 층의 모서리에서 약간의 박리 현상이 관찰되었는데 이것은 피막 층의 박리 현상이 아니라 edge effect에 의한 효과라고 사료된다. 또한 32회를 넘어서면서 피막 층 표면 색깔의 변화를 관찰할 수 있었다.

열 피로 시험 후 HVOF와 LPPS 피막 층 단면 광학현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 시험 후 표면에서 깊이 방향으로 미세 crack이 전파해 가는 모양을 볼 수 있으며 피막 층의 산화 scale을 관찰할 수 있었다. 이러한 미세 crack들은 피

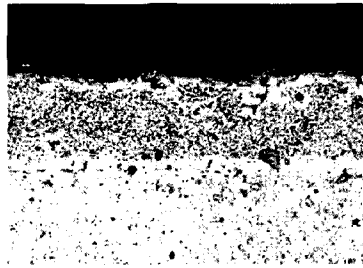
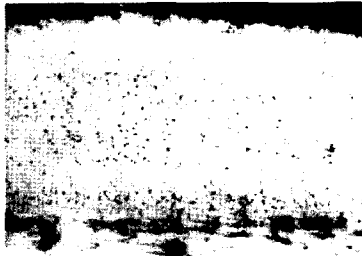
(a) HVOF 500 cycle ($\times 100$)(b) LPPS 500 cycle ($\times 200$)(c) HVOF 1000 cycle ($\times 300$)(d) HVOF 1000 cycle ($\times 100$)

Fig. 3. The cross section OM image of HVOF and LPPS coats after thermal fatigue test

막 층에서 발생한 응력이 기공등의 취약 부와 산화물에 집중되어 발생하는 것으로 알려져 있으며 이때의 응력은 고온 피로 시험중 oxide scale이 형성되는 동안 scale에 발달하는 응력인 성장 응력과 scale과 기지의 열팽창 계수 차이에 의해 열팽창이나 수축으로 발생하는 열 응력이다. 따라서, 표면부위와 계면에서 커다란 기공이 형성된 것을 관찰할 수 있었는데 이것은 발생된 crack이 반복적인 열 응력과 산화에 의한 응력의 증가로 계속 성장하여 연속적인 균열이 된 것이며 결국에는 모재와 피막층계면 부근에서 순간적인 파괴가 발생할 수 있는 이유로 사료된다.

열 피로 시험 이후에 HVOF와 LPPS 피막 시편을 비교해 보면 HVOF 피막 시편의 경우 열 피로 시험 후 피막 표면근처에 미세 crack들과 조대한 기공들이 발생한 것을 관찰 할 수 있었다. 따라서, LPPS 피막 시편이 더욱 우수한 내열피로 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

열 피로 시험 이후의 피막 표면 부의 상 분석을 실시하였는데 상 분석 결과 표면에 산화가 많이 발생한 것을 알 수 있었다. 산화물은 Al_2O_3 , 상으로 관찰 됐다.

3. 3. 고온산화 특성 평가

산화한 후 표면에서 산화물 입자들이 뭉쳐져서 irregular aggregate를 형성한 것과 미세 crack이 나타난 것을 관찰 할 수 있었다. Fig. 4에서는 각 시간별로 산화시킨 후에 시편의 단면을 광학현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. 두 종류의 시편 모두 코팅층 표면부에 10~20 μm 정도의 두께를 가진 oxide scale이 형성된 것을 관찰할 수 있었으며 산화하지 않은 시편에서 보이는 5~10 μm 정도의 입자들이 널리 퍼져 있는 형상이 점차적으로 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. LPPS 시편의 경우에는 이러한 입자들이 거의 보이지 않고 매끄러운 단면 형상을 나타내었으며 HVOF 시편은 LPPS처럼 완전히 사라지는 않았지만 산화시간

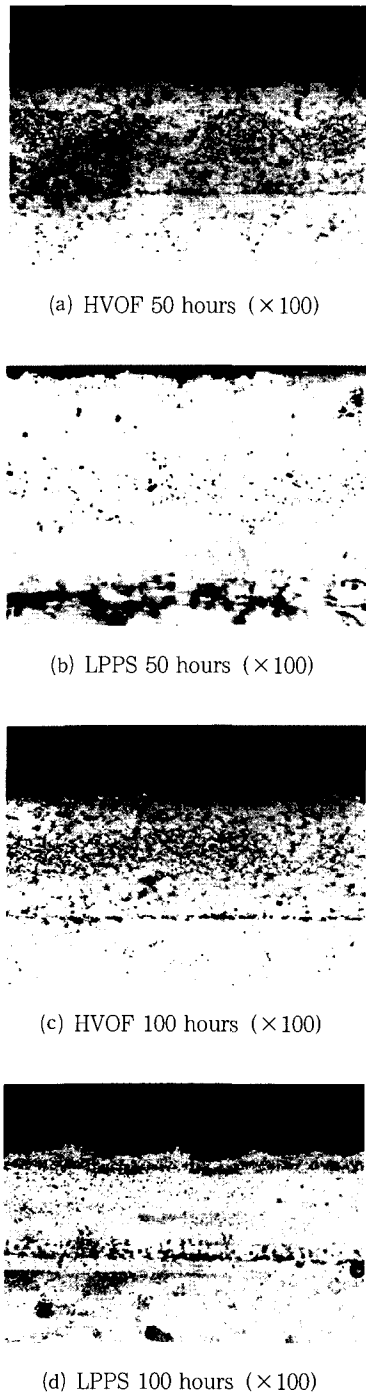


Fig. 4. The cross section OM image of HVOF and LPPS coats after high temperature oxidation test

이 지남에 따라 점차적으로 표면부와 계면으로부터 이러한 입자들이 없어져서 코팅층 가운데 부분만이 입자들을 볼 수 있었다. 이것은 고온에서 장시간 노출함에 따른 확산현상에 기인한 것으로 사료된다. 그리고, 표면부 뿐만아니라 코팅층과 모재 계면에서도 산화가 발생하여 커다란 기공이 발생한 것을 볼 수 있다.⁷⁻⁸⁾

표면부에 발생한 oxide scale을 자세히 관찰해 보면 scale 외각층(a)과 scale 내각층(b)으로 나누어져 있는 것을 관찰할 수 있는데 하얀색을 띄는 내각층은 주로 α - Al_2O_3 산화물로 이루어진 산화층이고 짙은 검은색을 띄는 외각층은 여러 가지 산화물(CoCr_2O_4 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 등)로 이루어진 산화층임을 알 수 있다.(Fig. 5) 이러한 현상은 용사층에서 발생하는 일반적인 산화거동으로 산화 초기에는 여러 가지 산화물들이 발생하여 oxide scale을 형성하지만 시간이 지난 후에 α - Al_2O_3 산화물이 길다랗게 형성된 후에는 이 α - Al_2O_3 산화물층이 코팅층에서 oxide scale로 금속 이온의 확산을 방해하기 때문에 산화물의 생성을 감소시키는 역할을 한다.^{9, 10)} 또한, 코팅층 표면 oxide scale 바로 밑 부분에서는 Al-depleted zone이 형성되는데 이러한 zone의 두께는 온도와 산화시간에 따라 증가하는 경향을 나타낸다.¹¹⁾ 이러한 Al-depleted zone은 코팅층 표면에 산화물인 α - Al_2O_3 와 관련이 있는데 초기 산화시에 코팅층 표면에 Al이 대부분 α - Al_2O_3 로 산화되어 Al의 부족상태가 발생하여 바로 밑 부분에 있던 Al이 표면으로 확산되어 Al-depleted zone이 형성된 것으로 사료된다. 이러한 Al-depleted zone이 산화층 바로 밑과 계면층 바로 위에서 형성된 것을 알아보기 위하여 코팅층 단면을 따라서 EPMA mapping 분석을 실시하였다. 분석결과는 Fig. 6에 나타내었다. 분석결과 앞에서 예상한 것과 같이 표면 oxide scale 바로 밑 부분에서 Al의 성분이 코팅 중간층과 비교하여 거의 나타나지 않는 것은 Al-depleted zone이 형성된 것을 의미하며, 모재와 코팅층 사이 계면에서

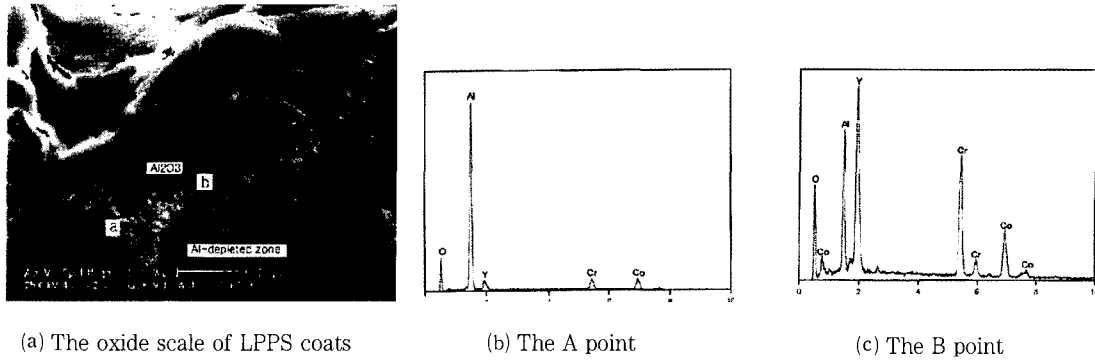


Fig. 5. The EDX analysis of HVOF and LPPS coats at oxide scale

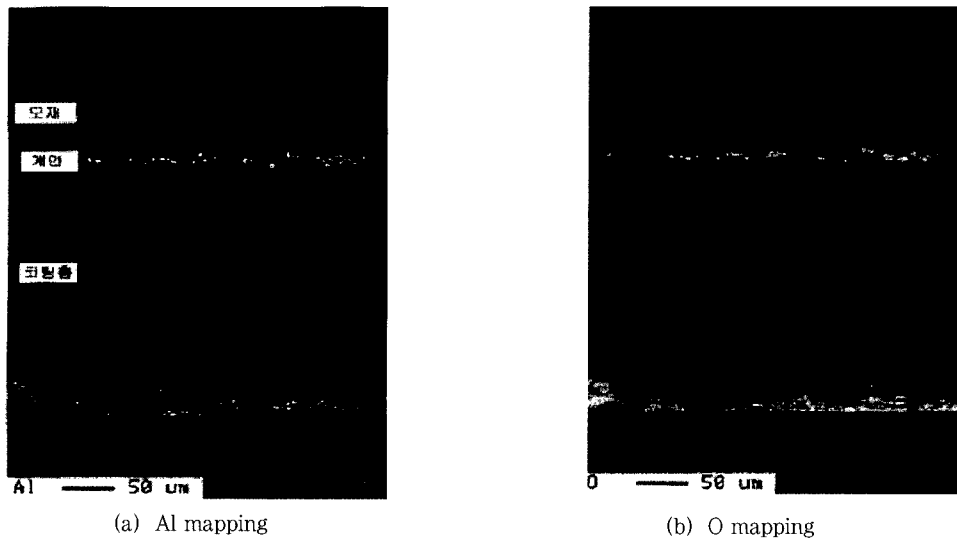


Fig. 6. The EPMA mapping of HVOF and LPPS coats after high temperature oxidation test

도 Al의 성분이 거의 나타나지 않는 것으로 보아 코팅층과 모재사이에서도 Al의 산화가 발생한 것을 알 수 있다. 또한, 산화과정 중 모재와 코팅층 사이의 상호 확산 여부를 확인하기 위하여 모재와 코팅층의 계면 바로 윗 부분과 아래 부분에 EDX 성분조사를 실시한 결과 APS 시편에서와 마찬가지로 상호 확산이 발생한 것을 관찰할 수 있었다.

산화 시험 이후에 HVOF와 LPPS 시편을 비교해 보면 LPPS 시편이 우수한 내산화성을 나타내는 것을 알 수 있다. HVOF 시편의 경우 산화시험 후 코팅층 내부에 커다란 기공들이 많이 발생한

것을 관찰할 수 있었다. 이러한 조대기공들은 미세 기공들이 코팅층 표면을 통하여 외부로 빠져나가지 못하고 합쳐져서 조대한 기공을 형성한 것으로 사료된다.

산화후의 코팅층 표면의 XRD 분석결과를 보면 산화하지 않은 시편과 비교하여 Al_2O_3 , spinel ($CoCr_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiCo_2O_4$)과 같은 산화물이 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 spinel은 산화 및 열피로시 코팅층의 파괴 및 박리에 중요한 영향을 끼치는 산화물로 알려져 있다.¹²⁾

4. 결 론

본 연구에서는 HVOF와 LPPS법으로 제조된 CoNiCrAlY 단층 열장벽 코팅의 미세구조 분석, 고온산화 시험, 열피로 시험 등 종합적인 기계적, 열적 물성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) HVOF법으로 제조된 피막의 두께는 450~500 μm 였으며 LPPS로 제조된 피막은 두께가 350~450 μm 정도이며 모재와 코팅층의 경계는 확실하게 구분이 되지 않았다. 단면 관찰 결과 두 피막 모두에서 열처리에 의한 확산으로 Al-rich 상이 나타났으며 코팅층 표면은 β 상과 γ 상으로 이루어져 있었다. 또한 기공도는 1~2%정도를 나타내었으며 LPPS 시편에서 더 낮은 기공도를 유지하였다.

2) HVOF와 LPPS 시편의 고온산화시험결과, 코팅층 표면부에 10~20 μm 정도의 두께를 가진 oxide scale이 형성되었으며 산화하기 전에 보이는 Al-rich 상들이 점차적으로 사라지는 것이 발견되었다. oxide scale 내부에서 발견되는 하얀색을 띄는 물질이 보이는데 이것은 Al_2O_3 산화물로 판명되었으며 이 산화물은 금속이온의 확산을 방해하여 산화물의 생성을 감소시키는 역할을 한다.

3) HVOF와 LPPS 열피로시험결과, LPPS 시편이 더욱 우수한 내열피로 특성을 나타냈다. 표면 부위와 계면에서 커다란 기공이 형성되었으며 oxide scale 바로 밑 부분과 모재와의 계면부분에서는 점차적으로 Al-rich상이 없어지는 것이 발견되었다.

이상의 결과를 종합해 보면 HVOF 코팅의 경우 LPPS 코팅과 비교하여 전체적으로 고온 물성이 떨어지나 아직까지 개발단계이고 공정변수의 선택 또는 조합이 코팅의 성능에 매우 민감하게 영향을 끼치기 때문에 이러한 공정변수를 적절히 선택하고 조합을 잘 한다면 LPPS를 대체할 만한 우수한 코팅을 만들 수 있을 것이라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 기계연구원 공기반 과제로부터 일부 지원되었기에 이에 감사합니다.

참고문헌

1. Lech Pawlowski, : The science and engineering of thermal spray coating, Wiley, Newyork, (1995)
2. I. H. Hoff Welding & Metal Fabrication, July, (1995), 266
3. Kurt H. Stern : Metallurgical and Ceramic Protective Coating, Chapman & Hall, London, (1996)
4. H. L. Tsai and P. C. Tsai : Surface and Coating Technology, 71, (1995), 53
5. Hiroshi Takigawa, Mitsuji Hirata and Masamichi Koga, Surface and Coating Technology, 39(40), (1989), 127
6. 강현욱 : 석사졸업논문, 용사법과 소결법으로 제조된 열차폐 코팅의 高温物性에 관한 研究, (2000)
7. 한주철, 정철, 송요승 : 한국표면공학회지, 31(1), (1998), 12
8. 강현욱, 권현욱, 한주철, 송요승 : 한국표면공학회지, 32(2), (1999), 144
9. N. Birks and G. H. Meier, High Temperature Oxidation of Materials, 1993, pp59~60
10. H. Nakahira, Y. Harada, N. Mifun, T. Yoforo and H. Yamame : J. Thermal Spray Technology, 2, (1993), 51
11. W. Brandl and D. Toma : Surface and Coating Technology, 94(95), (1997), 21
12. B. C. Wu, E. Chang, D. Tu and S. L. Wang : Materials Science and Engineering, 1(3), (1989), 201