

11층 열장벽 피막의 고온물성에 관한 연구

권현욱·강현욱·남영민·송요승*·홍상희**·현규택***,
윤종구****·이득용****·김선화*****

*한국항공대학교 항공재료공학과, **서울대학교, ***삼성전자, 생산기술팀,
****기술표준원, *****대림대학교, *****순천향대학교

A study on the thermal properties of the 11 layer thermal barrier

H.O. Kwon, H.W. Kang, Y.M. Nam, Y.S. Song*, S.H. Hong**, K.T. Hyun***,
J.K. Yoon****, D.Y. Lee*****, S. H. Kim*****

*Dept. of Material Engineering, Hankuk Aviation University, Koyang, Kyungki, Korea
** Seoul National University, Seoul, Korea, *** Samsung Electronics Co. LTD., Suwon, Korea
**** Agency for technology & standards, Seoul, Korea,
*****Daelim College of Technology, Anyang, Korea,
*****Soonchunhyang University, Asan, Korea

Abstract

The purpose of this study is to evaluate the properties of the functional gradient thermal barrier coatings by plasma spray process. The evaluations of mechanical and thermal properties such as fatigue, oxidation and wear-resistance at high temperatures have been conducted. Furthermore, residual stress and bond strength have been evaluated. The range of thickness of coated layers was 550 ~ 600 μ m. The range of hardness of layers was 800 ~ 900 Hv and the porosity range of coatings was about 7 to 14%. The top coating layer of ZrO₂ in thermal barrier was composed of tetragonal structure after spraying. The coated layers of ZrO₂ on the Inconel substrate is the best resistance for thermal fatigue. Those coatings had the least compressive stress in comparison with other coatings. In high temperature oxidation test, the coatings on Inconel substrate was better than the coatings on SUS substrate. The bond strength of the concave type was greater than that of linear types and convex types coatings.

1. 서 론

열장벽 보호피막은 가스터빈 내 내열금속부품의 표면온도를 낮춤으로써 고온 분위기에서 발생할 수 있는 산화, 부식, 마모 등 유해한 작용으로부터

부품을 보호하는 기능과 더불어 부품의 사용 온도를 높여 항공기 엔진의 효율을 높이고, 궁극적으로 제품의 수명과 성능을 향상시키는 기능을 한다. 이 경우 극한적인 물성을 동시에 만족시키는 재료가 없기 때문에 내마모성, 내식성, 열안정성은

세라믹 코팅층에서 획득하고, 기계적 강도특성은 금속 코팅층에서 획득하기 위해서 중간층에 접합금속 피막을 도입한 기능성 코팅층에 대한 연구가 진행 중에 있다. 그러나, 접합금속과 세라믹 피막재 간의 상이한 물성 차이를 여전히 보유하고 있으며 이를 해결하기 위해 세라믹 피막과 접합금속 피막 사이에 두 피막재료의 조성이 연속적으로 변화하는 새로운 개념의 경사기능성 피막을 도입하여, 상이한 물성 차이를 완화하여 여러 특성을 개선함과 동시에 금속의 기계적 특성을 살려 내구성을 지닌 보호 경사기능성 피막제조 연구가 지난 수년간 미국과 일본 등지에서 활발히 진행되고 있다.^{1, 2)}

따라서, 본 연구에서는 YSZ/NiCrAlY를 Inconel 모재 위에 11층의 열장벽 피막을 APS법을 이용하여 선형적층법과 비선형적층법으로 제조하여 미세구조, 고온피로특성, 고온산화특성, 접착강도 등을 분석 평가한 후, 가장 우수한 열장벽 피막을 설계하고자 하였다.

2 실험방법

2.1. 시편 제작 및 미세구조 분석

본 연구에서 사용된 시편은 APS법으로 Inconel 모재 위에 세라믹/금속의 비율이 선형적으로 변하게 용사한 11층(이를 LNI 11층이라함) TBC 시편과 비선형적으로 변하게 용사한 것이 있는데, 비선형적인 것은 크게 두 가지로 나뉘어지는데, Fig. 1에서 보는 것처럼 세라믹(YSZ)/금속(NiCrAlY)의 비율에서 세라믹의 양이 많은 convex형(이를 CVI 11층이라함)과 금속의 양이 많은 concave형(이를 CCI 11층이라함)이다. 시편의 크기는 지름 25mm, 두께 5mm의 버튼 형태로 제조하였고, Table 1에 용사에 사용된 분말의 조건을 나타내었다.

제조된 피막을 5mm 정도로 절단, 페놀 마운팅하여 광학현미경으로 시료의 단면 모폴로지 및 기공도를 조사하였고, 기공도는 200배 광학현미경 사진

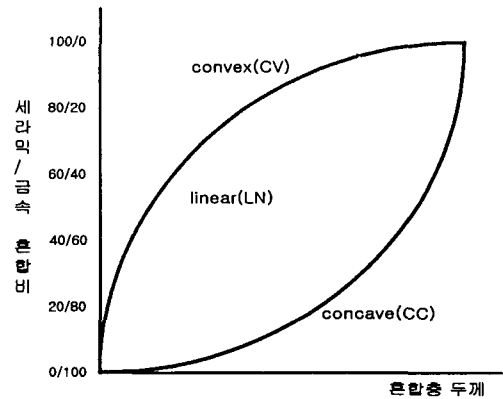


Fig. 1. The ratio of YSZ/NiCrAlY of the graded thermal barrier coating

Table 1. The powder used in plasma spraying

*: Powder type, #: Manufacturing method

| | Powder Type | Designation | Nominal Particle Size |
|-------------|--|-------------|-----------------------|
| YSZ | ZrO ₂ 8Y ₂ O ₃ (wt%) Sphroidal*, HOSP# | Metco 204NS | 106 ~ 11 μm |
| NiCrAlY | Ni 25Cr 6Al 0.4Y (wt%) Aphroidal*, Gas atomized # | AMDREY 963 | 90 ~ 45 μm |
| SUS 316 | Fe 17Cr 12Ni (wt%) Aphroidal*, Gas atomized # | Metco 41C | 80 ~ 40 μm |
| Inconel 625 | Ni 21Cr 10Mo (wt%) Aphroidal*, Gas atomized # | TAFA 1265F | 83 ~ 45 μm |

위에 투명 그리드를 대고 계산한 기공의 면적에 피막의 면적을 나누어 퍼센트로 환산하였다. XRD를 이용하여 용사 전·후의 상분석을 실시하였다.

2.2. 고온피로 시험

고온피로시험은 한국공업규격 세라믹용사 시험법(KSD 8333)을 준수하였다. 시험편은 지름 25mm, 두께 5mm크기로 준비하였다. 코팅표면을 #40사포로 연마하였다.

시험은 자체 제작한 고온피로시험기 Fig. 2를 이용, 대기압 분위기에서 1150°C의 온도조건으로 수행하였다. 온도구배를 500°C로 유지시키기 위하여 시험편을 로 안에서 7분간 유지 후 밖에서 2분간 공랭시키는 과정을 1회로 하여 피막의 파괴여부와 상관없이 1150°C에서는 1500회까지 시험을 실시

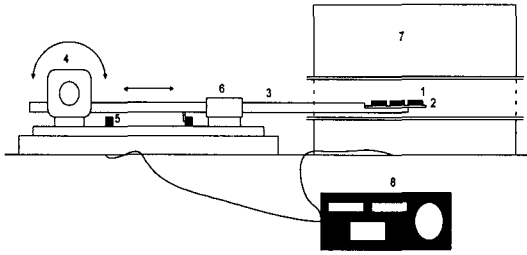


Fig. 2. The schematic of high temperature fatigue tester (1.specimen, 2.alumina plate, 3.supporting bar, 4.linear motor, 5.sensor for converting direction, 6.bearing, 7.tube Furnace, 8.controller)

하였고 피막의 표면변화 및 파괴시점을 별도로 기록하였다. 시험중 피막의 거동을 단계적으로 분석하였다.

2. 3. 고온산화시험

고온의 사용환경에서 피막의 고온물성이 피막 및 모재의 산화에 상당한 영향을 받는 것을 감안하여 1150℃에서 50, 100시간동안 고온산화시험을 실시하여 피막의 산화거동을 알아보았다. 시험은 상자로를 이용하였으며 분위기는 상압 대기분위기에서 실시하였다. 시험편의 크기는 고온피로시험편의 크기와 동일하게 하였다.

2. 4. 접착강도 평가

피막의 층간 혹은 모재와의 접착력을 알아보기 위하여 접착강도 시험을 수행하였다. 시험편은 직경 1인치, 길이 3.5cm의 Inconel 뒷면에 LNI, CVI, CCI 11층의 열장벽 코팅층을 용사하여 제작하였다.

제작된 열장벽 시험편을 코팅되지 않은 동일한 크기의 원형봉에 에폭시로 접착하고 양끝단에 볼트를 연결하여 만능시험기(Shimat사)로 막이 분리될때까지 인장력을 가해 피막의 접착강도를 측정하였다.

Fig. 3 접착제는 AT1을 사용하였고, 시험 후 피막이 분리된 시험편의 단면을 광학현미경으로 관찰하여 피막의 파괴부위를 조사하였다.

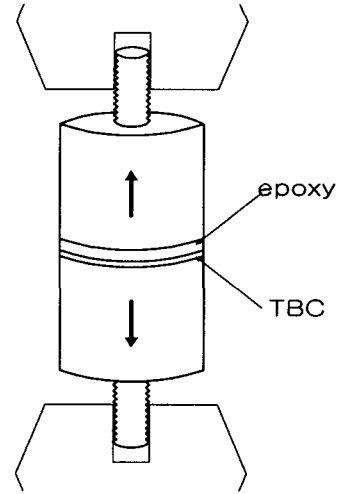


Fig. 3. The diagram of adhesive test

시험편의 제작과 시험방법은 ASTM C633-79에 의거하였고 접착강도의 계산은 다음의 식에 따랐다.

$$\text{접착강도} = \frac{\text{인장파단하중 (kgf)}}{\text{시험편의 부착면적 (cm}^2\text{)}}$$

3. 결과 및 고찰

3. 1. 미세구조

Fig. 4에서 보는 것처럼 APS법으로 제조된 열장벽 피막의 두께는 500~600μm정도였고, 기공도

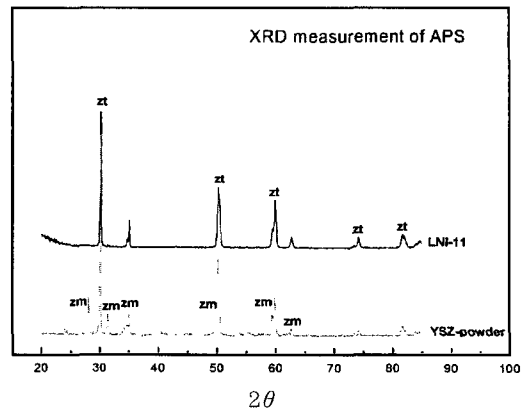


Fig. 4. The XRD analysis of YSZ-powder and TBC (zt : Metastable Tetragonal, zm : Monoclinic)

는 LNI이 9.4%, CCI가 7.4%, CVI가 14.2%로 용사된 세라믹의 양에 비례하여 기공도도 변하는 것으로 관찰되었는데, 용사 공정 중 금속은 용융상태를 유지하게 되어 치밀하게 모재의 표면에서 고상이 되는 반면 세라믹은 반용융 상태로 용사되어 모재에 부딪히므로 고상이 되어도 입자와 입자 사이가 완전한 소결이 이루어지지 않으며, 기공이 자연적으로 생성된다. 이러한 기공은 세라믹 단열층의 경우 여러 연구에서 보고되고 있다.³⁾ 그리고, 적당한 기공의 분포는 단열특성의 향상과 잔류응력 및 열응력 완화에 유리하지만, 기공이 너무 많으면 기공을 통해 유입된 산소 등에 의해 접합금속의 산화와 부식이 빠르게 진행되므로 적절한 기공도 유지가 요구된다. 세라믹 입자가 용사 후 세라믹 코팅층의 구조는 지르코니아의 정방정과 단사정이 혼재한 것으로 XRD분석을 통해 알 수 있었다. 금속과 세라믹의 혼합 코팅층에서는 금속분말이 미처 스폴렛을 형성하지 못하고 분말의 원형을 유지하고 있는 부분이 국부적으로 발견되었다.

코팅층 표면을 XRD로 분석하여 용사 후 지르코니아의 상변화를 조사하였다. XRD 분석결과를 Fig. 5에 제시하였다. 용사하기 전의 지르코니아 powder는 정방정과 단사정이 혼재해 있으나 용사 후의 코팅층은 대부분 정방정으로 이루어져 있다.^{4, 5)} 이러한 상구조에서 100~400°C의 저온에서 장시간 사용하였을 경우 정방정에서 단사정으로의 상전이에 의한 저온열화현상이 보고된 바 있다.^{6, 7)}

3. 2. 고온피로특성 평가

고온 피로시험은 1150°C에서 7분간 노내에서 유지 후 밖에서 2분을 유지하여 ΔT 를 500°C가 되게 하였고, 최대 1500회까지 시험을 실시하였다. Fig. 6는 고온 피로시험을 500회를 실시하고 난 후의 각 시편의 단면 모습이다. Fig. 6에서 보는 것처럼 미세 수직 크랙과 수평 크랙이 산재해 있는 것을 관찰할 수 있는데, 일반적으로 수직 크랙이 먼저 발생하고 난 후 수평 크랙이 발생하여 성장하다가 교차하면서 박리가 일어남으로써 파괴가

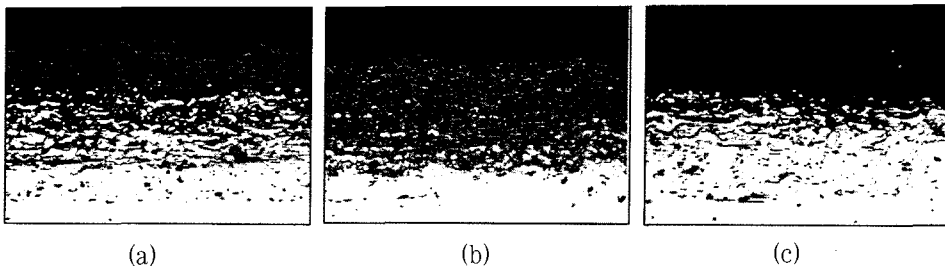


Fig. 5. The cross section OM image of APS TBCs ($\times 100$) (a) LNI (b) CVI (c) CCI

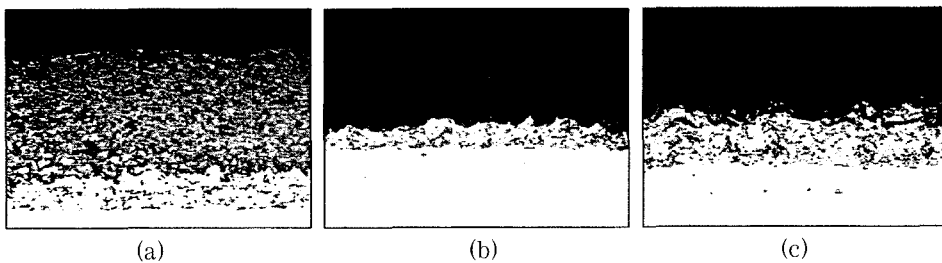


Fig. 6. The cross-section OM image of APS TBCs after high temperature fatigue test. 1150°C, $\Delta T = 500^\circ\text{C}$, 500 cycles ($\times 100$) (a) LNI (b) CVI (c) CCI

진행되는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾ LNI가 가장 우수한 내열피로 성능을 보였고, CVI와 CCI는 세라믹층의 대부분이 손실되고, 금속층만이 남아있었다. 이를 확인하기 위해 박리가 일어난 층의 표면에 대해서 XRD 상분석을 실시하였고, Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 세라믹 성분과 금속 성분인 NiCrAlY의 성분이 함께 검출되는 것으로 미루어 중간층에서 박리가 일어나 세라믹 단열층이 박리된 것으로 파악되었다. CVI와 CCI의 경우 1150°C에서 상온으로 공냉되면서 단열층과 결합층 사이에 박리가 일어났는데, 이는 비단열충격에 의한 원인뿐만 아니라 고온 산화에 기인한 것이라 생각하고, 이를 확인하기 위해 고온 산화 시험을 실시하였는데, 산화시험에서 나타났듯이 결합층과 단열층 사이에 생성된 Al₂O₃산화막에 의해 열팽창 계수가 서로 다른 세 가지 재료(지르코니아, NiCrAlY, Al₂O₃)가 냉각이 되면서 박리를 가속화시킨 것으로 사료된다.

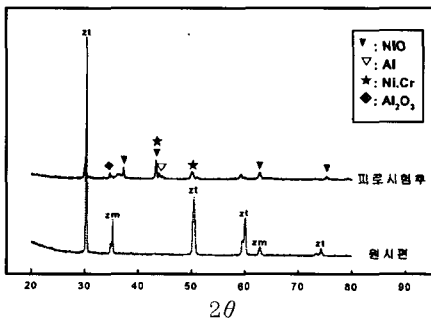


Fig. 7. The XRD analysis of CCI after high temperature fatigue test. 1150°C, 1500cycles.

3. 3. 고온산화시험 평가

고온 산화시험은 1150°C에서 25, 50, 75, 100시간을 유지하여 실시하였다.

모든 시편이 코팅층 표면부에는 산화로 인한 크랙이 발생하지는 않았지만, Fig. 8에서 보는 것처럼 LNI시편이 가장 적게 파괴되었고, CVI가 상대적으로 많은 파괴가 일어난 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과에서 알 수 있듯이 세라믹과 금속의 비율이 적당한 혼합비를 가질 때 우수한 고온내산화능이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 9은 고온 산화시험 후 EPMA분석 결과로 중간층에 존재하던 Al이 거의 사라진 Al-deplete zone을 형성하는 것을 확인 할 수 있었는데, 이는 고온분위

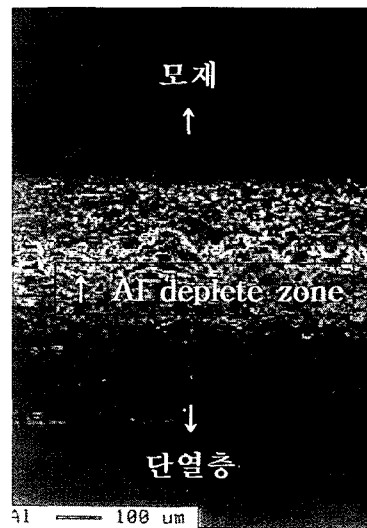


Fig. 9. The EPMA analysis after high temperature oxidation test. 1150°C, 100hrs, Al mapping

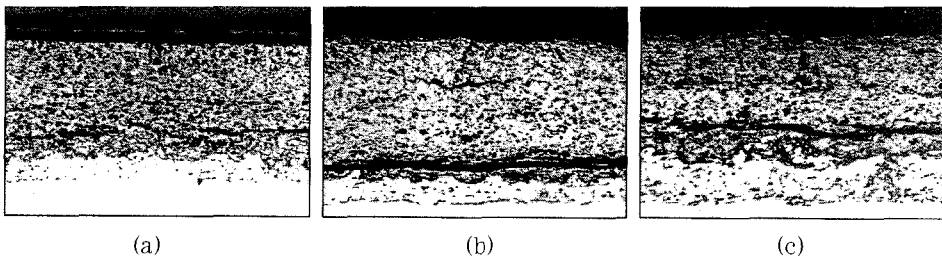


Fig. 8. The cross-section OM image of APS TBCs after high temperature oxidation test. 1150°C, 100 hrs(×100) (a) LNI (b) CVI (c) CCI

기에서 Al이 Al_2O_3 로 산화된 것을 의미하는 것으로 수평크랙의 발생이 일어나는 영역이다. NiCrAlY내의 Al의 결핍기구는 Al_2O_3 로 산화되기도 하고, Inconel 모재나 결합층으로 확산되는 것을 EPMA 분석에서 알 수 있었다. Al_2O_3 산화막은 코팅층 표면부로부터 유입되는 산화분위기를 막아줌으로써 금속결합층의 산화를 막아주어 수명을 연장시켜주는 중요한 역할을 하지만, Al_2O_3 산화막이 너무 두껍게 발달하게 되면 열팽창계수의 차이가 커져 고온에서 저온으로 냉각시 세라믹단열층과 금속결합층의 박리의 주원인이 된다.

3. 4. 접착강도 평가

모재와 코팅층 사이의 접착강도를 알아보기 위해 접착력 시험을 상온에서 실시하였다. 시험결과는 Table 2에 나타내었는데, 이 값은 세 개의 시편을 가지고 접착강도 시험을 한 후 평균값을 산출한 것이다. Table 2에서 보는 것처럼 LNI가 가장 낮은 값을 나타낸 반면 금속의 비율이 높은 CVI가 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 열장벽 피막에서 금속의 역할이 결합층인 것에 기인한 것으로 금속층의 결합면이 증가함으로써 결합강도도 증가한 것으로 사료된다. 대부분 세라믹과 금속층 사이인 중간층에서 박리가 일어났으며, 접착강도가 취약한 층은 뚜렷하게 나타나지 않았다.

Table 2. The results of coating adhesive strength test

| | | | | (kgf/cm ²) |
|------|-----|-----|-----|---------------------------|
| 시편종류 | LNI | CVI | CCI | 비고 |
| 접착강도 | 340 | 410 | 614 | ·AT1 접착제 사용 ·100%코팅층박리 |

IV. 결 론

11층 열장벽피막을 비선형적층법을 이용하여 Inconel 모재 위에 CVI 11층, CCI 11층으로 제조하여 미세구조 분석, 고온피로시험, 고온 산화시

험, 접착강도 시험 등을 실시하여 종합적인 기계적, 열적물성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 비선형 적층법으로 제조된 CVI, CCI 단열피막의 경우 선형적층법으로 제조된 LNI 단열피막에 비해 접착강도가 400kgf/cm²이상으로 우수하였다.

2) 고온 피로성능, 내산화성, 내열충격성에 있어서는 LNI가 더 우수한 것으로 나타났다.

3) APS법을 이용하여 선형적으로 적층한 11층 Inconel모재의 단열 코팅이 가장 우수한 고온물성 및 기계적 성능을 보유한 것으로 평가된다. 따라서 저온열화, 고온산화, 및 접착력에 대한 지속적인 연구가 수행된다면 대단히 우수한 성능의 열장벽 피막으로 개발될 수 있으리라 사료되고, 고온 열장벽으로서 훌륭한 성능을 발휘할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 과제 번호 총괄과제 95-0200-04-02-3의 제3세부과제로서 수행되었기에 이에 감사드리며, 아울러 시험편 제조에 도움을 주신 서울대학교 홍상희 교수님, 안현남께 심심한 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

1. Lech Pawlowski, The science and engineering of thermal spray coating, Wiley, Newyork, (1995)
2. G. Irons, W. R. Kratochvil, Pro. of the 7th. Thermal Spray Conf., (1994) 20-24, 127-133
3. H. Nakahira, Y. Harada, N. Mifun, T. Yoforo, H. Yamame, J. Thermal Spray Technology, 2, 51, (1993)
4. P. Diaz, M. J. Edirisinghe, B. Ralph, Journal of

- Materials Science Letters, 13, (1994) 1595-1598
5. 이형근, 김대훈, 황선효, 전계남, 서동수, 대한용접학회지, Vol. 7, No. 2, Jun., (1989) 25-34.
 6. 김대준, 요업재료의 과학과 기술, Vol. 8, No. 2, (1992) 157-165
 7. 한주철, 정철, 송요승, 한국표면공학회지, 31(1), (1998) 12-23
 8. O. Yokoda, J. Z. Chen, D. Bernard, S. Usmani, C. C. Berndt, H. Herman, Proceeding of ITSC'95, Kobe, May, (1995) 973-978
 9. R. Elsing, O. Knitek, U. Balting, Surface and Coating Technology, 43/44, (1990) 416-425
 10. Shrikant. V. Joshi, M. P. Srivastava, Surface and Coating Technology, 56, (1993) 215-224