

## NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합코팅의 산화에 따른 조직관찰

박기범, 박진오, 이동복

성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술센터

### Microstructural Changes of NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings By Oxidation

G. B. Park, J. O. Park, D. B. Lee

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University,  
Suwon 440-746, Korea

#### Abstract

The microstructural changes of NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings that were manufactured by air-plasma-spraying were investigated using XRD and SEM/EDS. The as-sprayed microstructure consisted of (Ni,Cr)-rich regions, (ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-rich regions, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich layers that were formed during spraying owing to the oxidation of Al in NiCrAlY. During oxidation between 900 and 1100 °C in air, Cr in the (Ni,Cr)-rich regions diffused toward the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich layers, and oxidized to be dissolved in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich layers. The oxidation of Ni in the (Ni,Cr)-rich regions was less distinct, except at the outer surface of the coating.

#### 1. 서 론

항공기, 발전설비의 가스터빈 부품, 원자력 산업의 보일러 튜브 등의 중공업 설비의 개선과 제품의 고부가 가치화를 위해 금속소재 표면에 내열 코팅을 실시하여 소재의 고온 내식성을 향상시켜 부품의 수명·효율을 증대시키는 연구가 현재 활발히 진행중이며, 이를 위한 내열코팅으로서 MCrAlY(M=Fe, Ni, Co) 또는 ZrO<sub>2</sub>를 이용한 열차단코팅(TBC; thermal barrier coating)이 있다.<sup>1)</sup> 그런데, MCrAlY 중 Cr은 내식성 향상을 위해, Al은 내산화피막인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하기 위해, Y는Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>피막의 접착력을 향

상시키기 위함이고, ZrO<sub>2</sub>는 뛰어난 열차단 효과를 가지고 있는 세라믹이어서 널리 사용된다. 상업적으로 열차단코팅은 외부 ZrO<sub>2</sub>코팅층과 그 아래에 MCrAlY가 접합코팅된 2층 단열코팅으로 구성되어 있어, 금속기판의 내식성과 내열 충격성을 증가시키고 있다. 그러나, 이 코팅은 외부코팅/접합코팅계면에서의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형성뿐만 아니라 코팅층간의 상이한 열팽창계수에 의한 열기계적 응력의 발생에 따른 외부코팅의 박리 등의 문제가 있어,<sup>2-6)</sup> 근래에는 외부코팅과 접합코팅의 조성을 서서히 변화시킨 경사기 능코팅에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 코팅층의 조직이 고온 산화성에 미치는 효과에 관한

연구는 아직도 미흡한 실정이다.<sup>7, 8)</sup> 따라서, 본 연구에서는 경사기능코팅에서 일어나는 현상을 모사하기 위해 외부코팅/접합코팅의 조성인 NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 각각 1:3, 2:2, 3:1의 비율로 달리한 복합코팅을 대기 플라즈마 용사법으로 제조한 후, 고온의 산화성 분위기에 시편을 노출시킴에 따른 조직변화를 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험방법

직경 56-106 $\mu$ m의 Ni-22Cr-10Al-1Y(wt%) 분말과 직경 11-125 $\mu$ m의 YSZ(8wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, partially stabilized ZrO<sub>2</sub>) 분말을 각각의 비율이 3:1, 2:2, 1:3이 되도록 강기판 위에 혼합용사하여 NiCrAlY/YSZ 단일 복합코팅을 제조하였으며, 이들 시편의 조성을 본 논문에서는 3NiCrAlY/1YSZ, 2NiCrAlY/2YSZ, 1NiCrAlY/3YSZ로 명명하였다. 용사후, 에머리 페이퍼로 #2000까지 연마하여 강기판을 제거하고 코팅막만 남기었으며, 준비된 시편인 코팅층의 두께는 약 0.5mm이었다. 자세한 용사 조건은 타 논문<sup>8)</sup>에 상술하였다. 시편에 대한 산화 시험은 대기중에서 900 $^{\circ}$ C, 1000 $^{\circ}$ C, 1100 $^{\circ}$ C로 유지된 전기로를 사용하였으며, 제조 및 가열(산화)에 따른 시편의 조직, 성분분포, 존재상 등을 주사전자현미경(SEM)과 X선 회절시험법(XRD)을 통해 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a), (b)는 용사코팅층의 표면조직 사진으로서, 거친 표면을 가지고 있으며, 특히, 금속(Ni-CrAlY)을 많이 함유한 시편(Fig. 1(a))이 세라믹(YSZ)을 많이 함유한 시편(Fig. 1(b))보다 훨씬 거친 표면을 가지고 있다. YSZ내에서의 ZrO<sub>2</sub>의 상변태, 소결수축 및 금속응고에 따른 코팅층내에서의 응력발생은 기공과 표면균열을 가져왔다.<sup>7)</sup> Fig. 1(c)는 거친 표면을 연삭한 후 산화시켰을 때의 표면조직사진으로서 산화반응은 금속이 많은 지역을 중

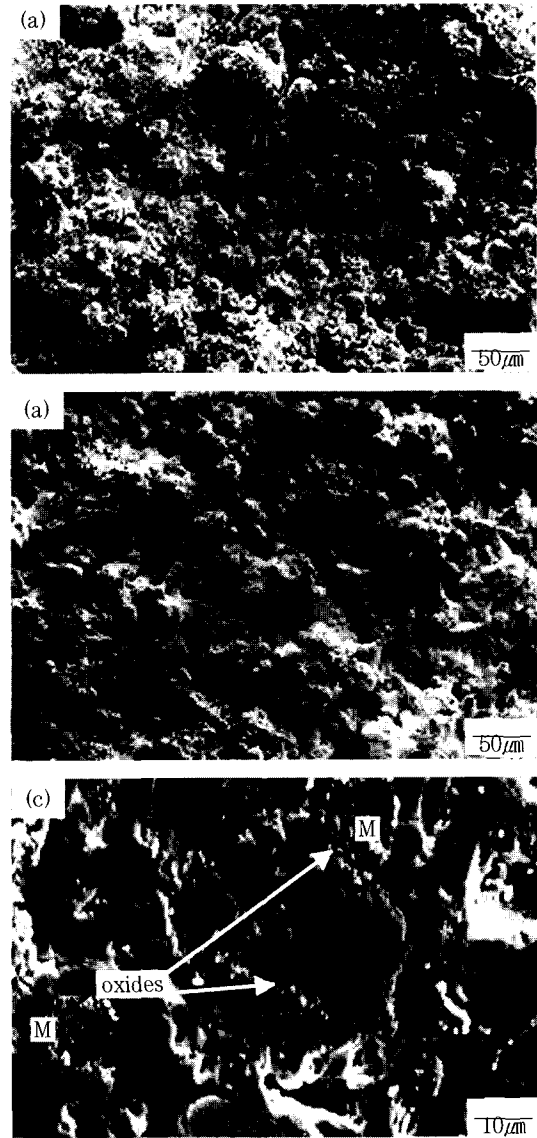


Fig. 1. SEM top view of the plasma-sprayed coating. (a) (3NiCrAlY/1YSZ); before oxidation, (b) (1NiCrAlY/3YSZ); before oxidation, (c) (1NiCrAlY/3YSZ); after oxidation at 900 $^{\circ}$ C for 60 hr. M=metal-rich region, C=YSZ-rich region.

심으로 발생하며, 미세한 다수의 산화물 입자들이 관찰된다.

Fig. 2는 용사코팅층의 횡단면 분석결과로서, 전체적으로 (Ni,Cr)-잉여지역, YSZ-잉여지역 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

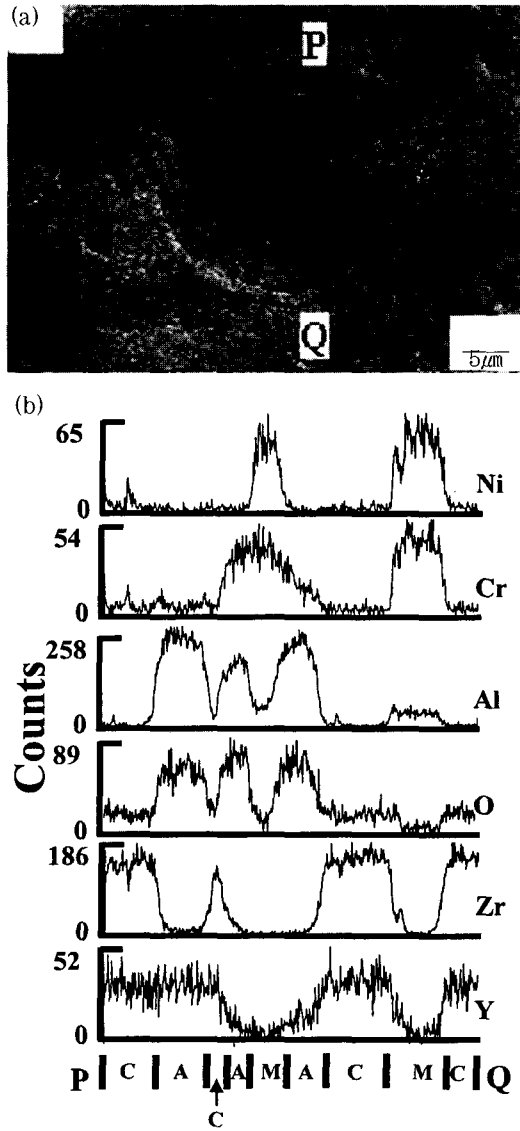


Fig. 2. SEM/EDS results of (2NiCrAlY/2YSZ) before oxidation. (a) SEM cross-sectional image. (b) EDS line profiles across P-Q. M = (Ni,Cr)-rich region, C=YSZ-rich region, A =Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich region.

잉여지역으로 구분된다. 금속과 세라믹은 상호분리되어 있으며, NiCrAlY내의 Al은 대기 플라즈마용사시 거의 대부분 산화되어 금속-, 세라믹-잉여지역을 구분함을 알 수 있었다.

Fig. 3(a)는 용사코팅체의 전형적인 X선 회절패

턴으로서, 다량의 정방정 ZrO<sub>2</sub>, 중간정도 양의 단사정 ZrO<sub>2</sub> 및 소량의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 관찰된다. 시편을 고온산화시키더라도 존재하는 상은 Fig. 3(b)와 같이 변하지 않았고, ZrO<sub>2</sub>의 상변태는 일어나지 않았으며,<sup>7)</sup> 단지 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 회절패턴만 어느정도 강해져 Ni-CrAlY중의 Al이 조금씩 산화됨을 알 수 있었다. 고온산화된 시편 중 일부분의 경우, 거의 예외적으로

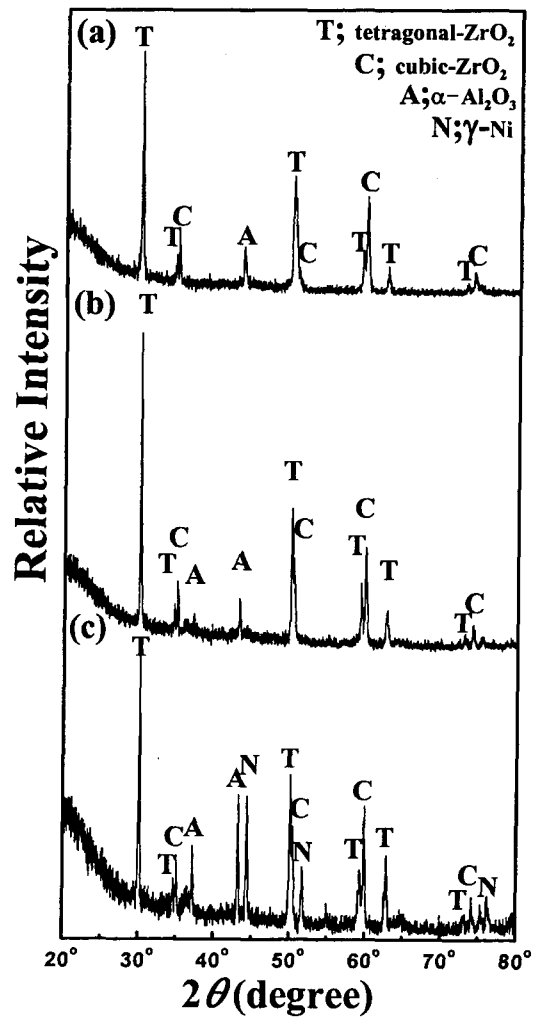


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the plasma-sprayed coating. (a) (2NiCrAlY/2YSZ); before oxidation, (b) (1NiCrAlY/3YSZ); after oxidation at 1100°C for 400 hr, (c) (1NiCrAlY/3YSZ); after oxidation at 1000°C for 400 hr.

Fig. 3(c)에서와 같이  $\gamma$ -Ni상이 검출되었다. 즉,  $\gamma$ -Ni상은 대부분의 경우 검출되지 않는 급속응고에 따른 비정질상이었는데, 소수의 고온산화된 시편에서만 결정질로 변태하였는데, 반드시 온도가 높거나 산화시간이 길거나 한 경우에만 나타나는 것은 아니어서 용사코팅층내의 Ni상은 비정질로 준안정하게 존재하고 있음을 추측할 수 있었다. 그런데, Ni-Cr-Al 3성분계 상평형도에 의하면<sup>9)</sup> Ni내에는 Cr과 Al이 각각 40%, 8%까지 고용가능하므로 Cr과 Al상은 보이지 않고  $\gamma$ -Ni상만 Fig. 3(c)에서 관찰되었다. 한편, YSZ내의  $Y_2O_3$ 는  $ZrO_2$ 내에 최고 52%까지 고용가능하므로<sup>10)</sup> Fig. 3에서 어떠한  $Y_2O_3$ 상도 검출되지 않았다.

Fig. 4는 용사코팅제의 횡단면에 대한 고온산화후의 대표적인 SEM/EDS 분석결과로서, 1100°C, 300시간 산화시키더라도 급속상의 산화는 지연되어 있는 우수한 내산화성을 지니고 있음을 알 수 있었다. 산화전(Fig. 2)과 비교하여 전체적인 형상의 변화는 없으며, 단지 보호피막역활을 하는  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 상이 급속-잉여상을 완전히 감싸고 있는 차이점이 있다. 산화가 진행됨에 따라 급속상내의 Cr은  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 쪽으로 확산·산화되었는데  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 내에서  $Cr_2O_3$ 는 완전히 고용되므로<sup>11)</sup> X선시험에서  $Cr_2O_3$ 는 관찰되지 않았다.

한편, 시편의 표면에서는 급속상을 세라믹상이 감싸고 있을 수가 없기 때문에, 분위기에 노출된 급속상은 그대로 산화되었는데, 그 예를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서, 시편의 외표면은 NiO로 산화되었으며 코팅층내의 급속잉여지역을 따라 많은 산화(Fig. 5(a)에서 검은색)가 발생하였다. 이상의 실험결과로부터 대기 용사된 복합코팅의 조직학적인 특성은 다음과 같음을 알 수 있다.

첫째, 용사과정중 NiCrAlY성분중 가장 활성인 급속인 Al은 대기중 산소와 반응하여  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 가 되어 다량소모되며 급속상은 (Ni, Cr)-잉여상이 되어 세라믹상과 분리된다.

둘째, 고온산화시 NiCrAlY성분중 활성원소인 Cr

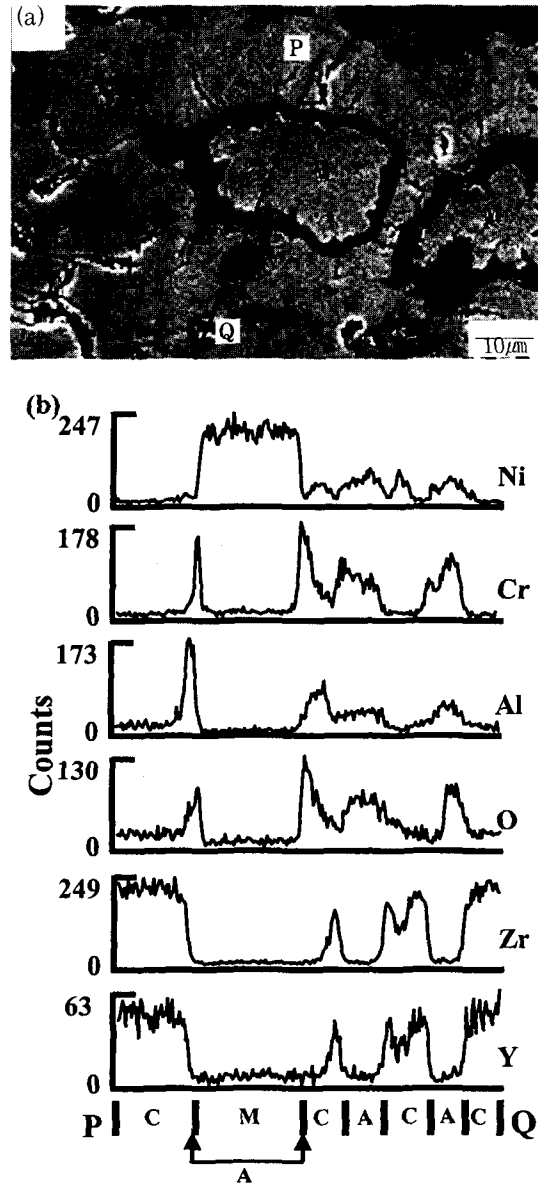


Fig. 4. SEM/EDS results of (1NiCrAlY/3YSZ) after oxidation at 1100°C for 300 hr. (a) cross-sectional image, (b) EDS line profiles across P-Q. M= Ni-rich region, C=YSZ-rich region, A=  $Al_2O_3$ -rich region containing a large amount of dissolved Cr ions.

은 확산·산화되어  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 층내에 고용된다. 비교적 귀한 원소인 Ni의 산화는 코팅 안쪽에서는 지연되고, 외표면에서 Ni이 노출되어 있을 경우는 NiO로

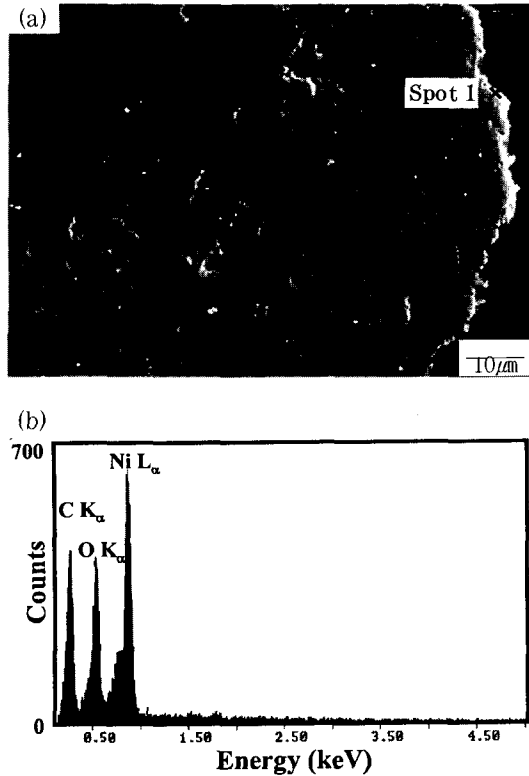


Fig. 5. SEM/EDS results of (3NiCrAlY/1YSZ) after oxidation at 1100°C for 400 hr. (a) cross-sectional image, (b) EDS spectrum of spot 1.

산화되지만, 그 양이 적어 X선시험에서는 검출되지 않는다. 한편, 산화반응은 균열을 지닌 다공성 세라믹층을 통과하여 내부확산한 산소가  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층 주변에서 Al, Cr과 주로 반응함에 의해 지배된다고 사료된다. 유사하게 Park 등도<sup>7)</sup> NiCrAl/YSZ 경사기능성 단일코팅재의 경우, 산화반응은 YSZ층의 미세기공, 균열을 통해 유입된 산소가 NiCrAl/YSZ계면에서 NiCrAlY와 반응함을 보고한 바 있다. 또한, 그들은 산화초기에는 주로 Al 산화물이 형성되고 노출시간이 경과됨에 따라 Ni과 Cr의 산화물도 생성되며 산화층의 두께도 증가하여,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등의 산화물이 생성됨을 보고하였는데, 본 연구에서는 Ni-, Cr-산화물은 관찰되지 않았다. 이는, 그들의 경우 Ar분위기하에서 용사하여 Al의 산화가 거의 일어나지 않았으므로 금속상은 NiCrAlY

를 유지하였지만, 본 실험의 경우는 대기중에서 용사하였기 때문에 용사된 금속상은 실제로 (Ni,Cr)상으로 구성되어 있었으며 금속상을 둘러싸고 있는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 (Ni,Cr)상의 산화를 지연시켰기 때문에 사료된다. 따라서, 내산화성 측면에서는 대가용사법이 유리하다고 사료되지만, 앞으로 불활성/진공/대기 분위기에서 용사시편을 제조하여 내산화성을 비교 검증할 필요가 있다고 사료된다.

#### 4. 결 론

대기 플라즈마 용사법을 이용하여 NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 내열복합코팅재를 제조한 후, 고온산화에 따른 미세조직 변화를 조사하였다. 코팅재는 (Ni,Cr)-잉여지역, (ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-잉여지역 및 이들 지역 사이의  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층으로 구성되어 있었다. 고온 산화시, 분위기중의 산소가 (ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-잉여지역을 통과하여 내부로 침투하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층 주변에서 Cr과 반응하였기 때문에, 산화후의 코팅재는 Ni-잉여지역, (ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-잉여지역 및 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)층으로 구성되었다.

#### 참고문헌

1. S. Y. Hwang, B. G. Seong and M. C. Kim : Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater. 6 (1993) 150
2. J. A. Haynes, E. D. Rigney, M. K. Ferber, and W. D. Porter : Surf. Coat. Technol. 86-87 (1996) 102
3. E. P. Busso, J. Lin and S. S. Sakurai : Acta Mater. 49 (2001) 1529
4. D. S. Shur and H. R. Lee : J. Kor. Inst. Met., 27 (1989) 816
5. M. Kawamura, Y. Matsuzaki and H. Hino : Proceedings of High Temperature Corrosion and Protection 2000, Science Reviews, UK (2000)

- 363
6. M. Narumi, Z. Yu, H. Taumi and T. Narita : Zai-ryo-to-Kankyo. 50 (2001) 466
  7. C. H. Park, D. H. Oh, K. M. Cho and I. M. Park : J. Kor. Inst. Met. & Mater. 37 (1999) 570
  8. G. B. Park, H. S. Choi, H. J. Kim and D. B. Lee : J. Kor. Inst. Surf. Eng. 34 (1999) 157
  9. G. Petzow, and G. Effenberg : Ternery Alloys, Vol.4, G. Petzow and G. Effenberg (Ed.) VCH Publishers, New York (1991) 400
  10. P. S. Duwez, F. H. Brown and F. Odell : J. Electrochem. Soc. 98 (1951) 360
  11. E. N. Bunting : Phase Diagrams for Ceramists, M. K. Reser (Ed.) American Ceramic Society, Ohio (1964) 121