

< 논문 >

## 열 생성 알루미나 박막의 크리프 및 인장 특성

고경득\* · 선신규\*\* · 강기주†  
(2007년 1월 30일 접수, 2007년 4월 30일 심사완료)

### Creep & Tensile Properties of Thermally Grown Alumina Films

Gyoung-Dek Ko, Shin-Kyu Sun and Ki-Ju Kang

**Key Words:** Creep Properties(크리프 특성), Tensile Properties(인장 특성), Thermally Grown Oxide(열 성장 산화막), High Temperature(고온), Alumina(알루미나)

#### Abstract

Alpha-phase alumina TGO(Thermally Grown Oxide) forms on the interface between zirconia top coat and bond coat of thermal barrier coating system for superalloys during exposure to high temperature over 1000°C. It is known to provide a good protection against hot corrosion and to cause surface failure such as rumpling and cracking due to difference in thermal expansion coefficient from the substrate metal and the lateral growth. Consequently, mechanical properties of the alumina TGO at the high temperature are the key parameters determining the integrity of TBC system. In this work, by using FeCrAlloy foils as the alumina forming substrate, creep tests and tensile tests have been performed with various TGO thicknesses( $h=0 \sim 4\mu\text{m}$ ) and yttrium contents(0, 200ppm) at 1200°C. Displacement-time curves and load-displacement curves for each TGO thickness( $h=1,2,\dots$ ) were measured from the creep and tensile tests, respectively, and compared with the curves without TGO thickness( $h=0$ ). As the result, the intrinsic tensile and creep properties of TGO itself were determined.

#### 1. 서 론

##### 기호설명

- $\sigma_{TGO}$  : 산화막(TGO)의 응력
- $P$  : 하중
- $\sigma_M$  : 금속자체의 응력
- $H$  : 시편 두께
- $W$  : 시편 폭
- $h$  : 산화막(TGO)

가스 터빈 엔진 내의 터빈 블레이드와 내연소실 내벽에는 고온에서 재료의 표면을 보호하기 위한 열차단 코팅(TBC; Thermally Barrier Coating)이 입혀져 있다. 이러한 열 차단코팅의 내구성은 하부 초합금(superalloy), 접합층(BC; Bond Coat)과 지르코니아 표면층(top coat) 사이에 생성되는 열 성장 산화물(TGO; Thermally Grown Oxide)의 불안정성에 영향을 받는다. 이러한 불안정성은 열적, 기계적 반복 하중 및 기하학적 현상 그리고 산화막 성장과 열팽창 계수 차이에 의한 변형률의 불일치에 기인한다. 원래 TGO는 BC에 함유된 알루미늄이 표면으로 이동하여  $\alpha$ -상(phase)의 알루미나를 형성함으로써 외부 산소의 침입에 의한 고온부식(hot

† 책임저자, 회원, 전남대학교 기계시스템 공학부  
E-mail : kjkang@chonnam.ac.kr  
TEL : (062)530-1668 FAX : (062)530-1689

\* 전남대학교 대학원 기계공학과  
\*\* 전남대학교 기계공학과

corrosion)을 억제하는 역할을 한다. 그런데 열 및 기계적 하중이 반복하여 작용함에 따라 표면과 내부 재료의 열팽창계수 차이와 알루미늄 결정성장에 의한 부피팽창에 의하여 얇은 필름형태의 TGO는 좌굴(buckling)이나 균열(cracking)을 일으켜 상부의 지로코니아 TBC나 하부의 BC로부터 분리되어 궁극적으로 전체 TBC 시스템의 손상을 유발한다.<sup>(1,2)</sup> 따라서 고온 재료의 내구성을 평가하기 위해서는 고온 환경 하에서 알루미늄 박막의 기계적 물성을 측정할 필요가 있다.

Yttrium은 고온에서 내열금속의 산화막의 내구성을 증대시킬 목적으로 미소량 첨가되는 히트류원소로서 그것의 작동원리는 아직 명확하지 않다.<sup>(3)</sup> Yttrium이 기저금속(substrate) 자체나 TGO의 크리프이나 인장특성에 미치는 영향을 파악함으로써 그 작동원리에 대한 중요한 단서를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 고온에서 TBC 시스템에서와 유사한 알루미늄 TGO를 생성하는 재료로서 전기발열체 소재인 Fecralloy를 채택하였다. 1200℃에서 시편 표면에 형성된 산화막(TGO)의 두께(1~3μm) 별로 크리프 시험과 인장 시험을 실시하였다. Fecralloy에 함유된 Yttrium의 성분량에 따른 크리프와 인장특성의 변화를 조사하였다.

## 2. 시편 및 시험방법

### 2.1 시편

TGO를 생성하는 BC 소재는 NiCoCrAlY 또는 (Pt, Ni)Al 이다. 그러나 이 물질은 초합금 표면에 화학 또는 물리적으로 증착(CVD or PVD)되는 것으로 고체 상태의 균일한 물질로 입수하기가 어렵다. 대신 전기저항 발열체 소재인 Fecralloy (Fe72.8/Cr22/Al5/Y<0.1/Zr<0.1; [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com))

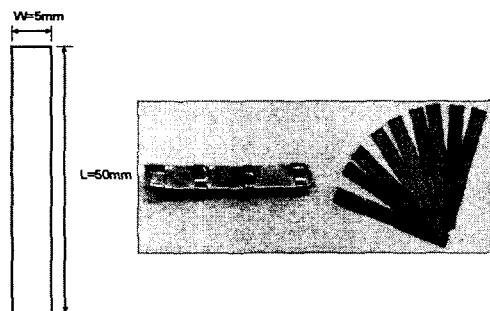


Fig. 1 Configuration of the creep specimens

로 시편을 제작하였다. Fecralloy는 BC와 유사하게 고온(1100℃ 이상)에서 α-상의 TGO를 생성하는 것으로 알려져 있다. 화학적 조성에서 Yttrium의 성분량이 약간 다른(Y=0ppm, 200ppm) 두 종류의 소재를 사용하였다.

#### 2.1.1 크리프 시편

두께가 100μm인 Fecralloy 박판을 절단하여 길이 50mm x 폭 5mm 크리프 시험편을 만들었다. 시험편을 석영관에 넣어 진공밀봉한 후 1000℃, 17시간동안의 열처리 과정을 거쳐서 조직을 안정화 하였다. 마지막으로 표면을 3μm 다이아몬드 분말로 연마하였다(Fig.1).

#### 2.1.2 인장 시편

동일한 Fecralloy 박판을 와이어커팅으로 길이 50mm x 게이지폭 3mm의 개뼈형(dogbone type) 인장 시편으로 가공한 후 열처리하였다. 표면을 3μm 다이아몬드 분말로 연마하였으며, 박막의 변위를 측정하기 위한 표점을 형성하기 위하여 1100℃ 이상의 온도에서도 변하지 않는 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말(입자크기 0.05μm)을 일정한 비율로 물에 혼합하여 분무기를 이용하여 시편 표면에 도포하고, 100℃에서 2시간동안 건조하였다. 건조 후 알루미늄 분말은 표면에 고착된 상태로 존재하게 된다(Fig.2).

### 2.2 시험장치

시편에 고온을 발생시키는 방법으로 전기가 통과할 때 발생하는 저항열(Joule heat)을 사용하였다. 전기 공급 장치로 DC power supply (Hewlett Packard사, 6573A, 35V-60A)를 이용하였고, 시편

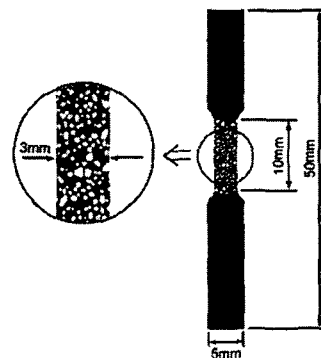


Fig. 2 Configuration of the tensile specimen

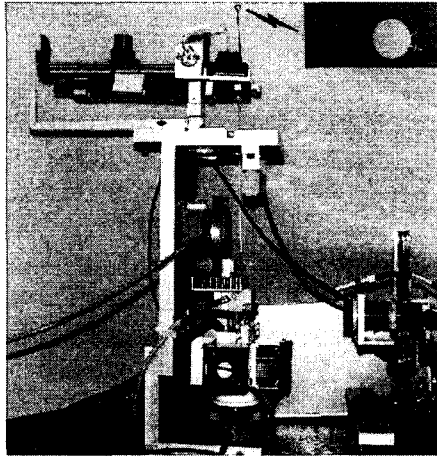


Fig. 3 Micro-creep tester

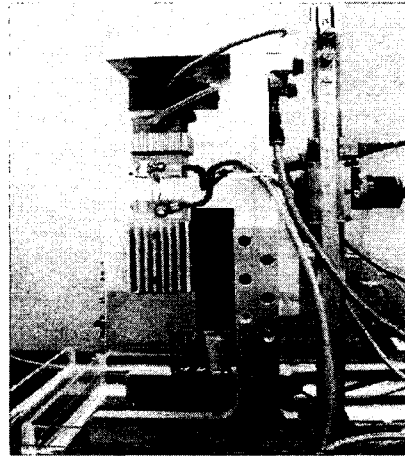


Fig. 5 Micro-tensile tester

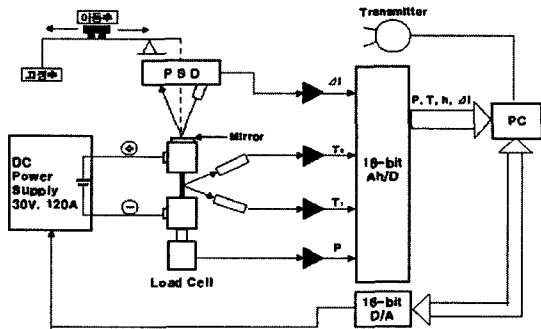


Fig. 4 Control diagram of the micro-creep tester

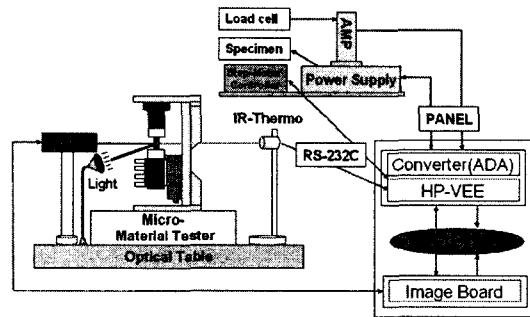


Fig. 6 Control diagram of the micro-tensile tester

에 원하는 온도를 얻기 위하여 적외선 온도계로 측정된 온도와의 오차를 피드백하여 공급전압을 가감하였다. 이러한 제어를 위해 전용 소프트웨어를 Hewlett Packard사의 HP-VEE 언어를 이용하여 개발하였다. 또한, Data Translation사의 DT322 보드를 이용하여 AD/DA 변환하였다. 산화막 두께의 측정을 위하여 파장에 따른 적외선 방사율(emissivity) 차이에 기반한 EDM (Emissivity Difference Method) 방법을 이용하였다.<sup>(4)</sup> 아래에서는 크리프시험기와 인장시험기를 차례로 설명하였다.

### 2.2.1 크리프 시험기

실험기의 구조는 Fig. 3과 같다. 상부에는 시편에 하중을 가할 수 있는 지레저울(level balance)이 설치되어 있다. 지렛대 위에 설치된 고정추와 원격조종되는 이동추를 이용하여 원하는 정적하중과 변동하중을 동시 또는 별도로 가할 수 있다.

시편의 변위를 측정하는 비접촉 광센서(PSD, EM4SYS사 TBMPH-1), 하중을 가할 때 마찰을 최소화하기 위한 에어베어링(air bearing)이 설치되어있으며 시편에서 발생하는 열이 하부의 로드셀에 전달되지 않도록 하기 위한 냉각팬 3개가 좌, 우 및 전면에 부착되어 있다. 그리고 시험기 전방에 시편의 온도와 시편 표면에 형성되는 산화막 두께를 실시간으로 측정하기 위한 파장이 다른 2개의 적외선온도계(OMEGA사 OS554-v1-6, Chino사 IR-FA1NN)가 설치되어 있다. 시험기로부터의 모든 물리량은 별도의 A/D변환기를 통하여 PC로 입력되며 온도제어, 하중 제어신호는 D/A 변환기를 통하여 각각 DC power supply, 자체제작 무선 송신기(radio transmitter)로 입력된다. Fig. 4는 크리프 시험기의 제어계통도를 보여주고 있다. 설계과정과 기술적인 자세한 사항은 별도의 논문<sup>(5)</sup>에 기술되어 있다.

### 2.2.2 인장 시험기

Fig. 5는 본 연구에서 사용된 미소 인장 시험기를 보여주고 있다. 이 실험기의 부하 기구로는 스테핑 모터를 사용하였는데 이는 펄스에 의해 디지털로 제어되어 PC와 연동하여 사용하기에 적합하며, 진동이 적고 정적하중 제어 및 정밀제어가 가능하다는 장점이 있다.

시험기에 사용된 스테핑 모터는 ORIENTAL MOTOR사 제품으로 0.05 $\mu\text{m}$ 의 이송거리 제어가 가능하다. 그리고 이 스테핑 모터를 제어하기 위해 SURUGA SEIKI사의 컨트롤러(Model; D121MS)를 이용하였다. Fig. 6은 인장 시험기의 제어 계통도를 보여주고 있다. 자세한 기술적인 사항은 별도의 논문<sup>6)</sup>에 기술되어 있다.

## 2.3 시험방법

### 2.3.1 크리프 시험

하중이 최소인 상태에서 시편에 열을 가하기 시작한다. 원하는 산화막 두께( $h=1\mu\text{m}$ )가 되었을 때 일정시간(10~20분) 동안 미리 정해진 하중을 가하여 발생하는 변위를 측정한다. 그 다음 하중을 제거하고 가열을 지속한다. 산화막 두께가  $h=2\mu\text{m}$ 에 도달하면 하중을 가하여 크리프변위를 측정한다. 같은 방법으로 산화막 두께  $h=3, 4\mu\text{m}$ 에서의 크리프변위를 측정한다.

### 2.3.2 인장 시험

시편이 1200 $^{\circ}\text{C}$  고온으로 가열되기 때문에 자체적으로 전구의 필라멘트와 같이 발광을 한다. 따라서 시편 표면에 도포된 알루미늄 입자들의 형상을 구분하기에 적절하도록 디지털 카메라(Kodak

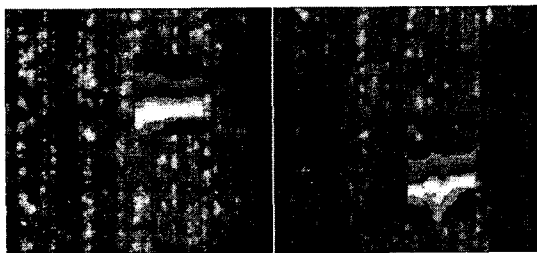


Fig. 7 Contour maps of v-displacement measured by DIC technique around two points on a Fecralloy specimen under tensile loading (left ; near the upper point, right ; near the lower point)

Megaplus Es1.0)와 줌렌즈(Navita 1-60135)를 조작하여 시편의 표면의 화상(image)을 실시간으로 획득하였다. 디지털화상관련법(DIC; Digital Image Correlation)<sup>7)</sup> 소프트웨어인 VIC-2D를 이용하여 시간에 따라 저장된 화상을 초기 화상과 비교하여 시편의 변위분포를 측정하였다. Fig. 7은 그 예를 나타내고 있다.

시편에 하중을 가하기 위하여 스테핑 모터를 이용하여 초당 10 $\mu\text{m}$ 의 속도로 변위제어 하였다.

## 3. 해석 결과

### 3.1 크리프 시험 결과

시편의 가열초기에 두꺼운 산화막이 생성되기 이전 (TGO두께( $h$ ) < 0.2 $\mu\text{m}$ )에 하중을 가하여 나타난 변형을 Fecralloy 금속자체의 크리프 특성으로 간주하였다. 또한 별도의 시험편으로 산화를 지속하여 그 TGO두께가  $h=1, 2, 3, 4\mu\text{m}$ 에 일 때의 크리프 변위를 측정하였다. Fig. 8은 시간에 따른 변위(mm), 하중(N), TGO두께  $h(\mu\text{m})$ 의 변화를 측정된 예이다.

Fig. 9는 Fecralloy의 금속 자체의 크리프특성을 나타내고 있다. Yttrium의 함유량이 0ppm 일 경우보다 200ppm일 경우가 같은 변형률속도(strain rate)에서 보다 큰 강도를 가지는 것을 알 수 있다. 변형률 속도  $\dot{\epsilon} \approx 10 \times 10^{-6}/\text{sec}$  근처에서 크리프응력은 1~3MPa 정도이다.

TGO의 두께가 증가하여도 하부금속(Fecralloy)의 재료물성은 불변하고 두 물질 상호간에 기계적 물성의 간섭이 없다고 가정하여 TGO에 작용하는 응력, 즉 TGO응력은 다음 식으로 부터 계

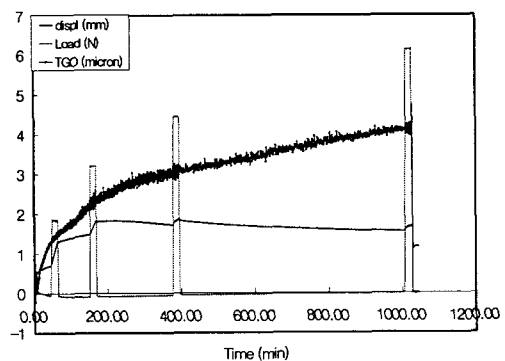


Fig. 8 Variations of displacement, load, and TGO thickness measured during a creep test

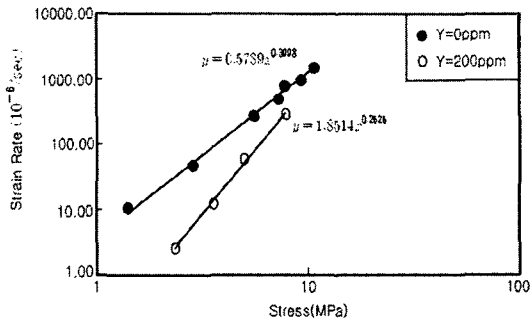


Fig. 9 Creep properties of Fecralloy substrate

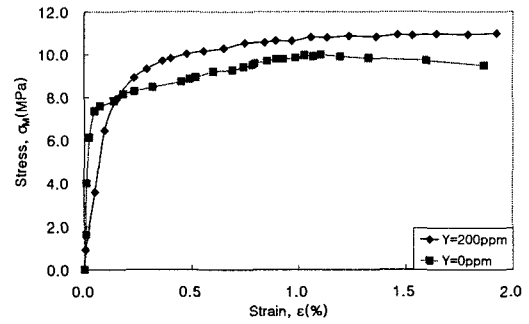


Fig. 12 Tensile property of Fecralloy substrate

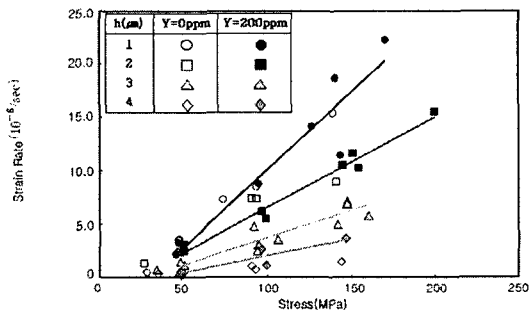


Fig. 10 Creep properties of TGO

Table 1  $\sigma_y$ ,  $\sigma_{max}$ ,  $\epsilon_f$  of TGO at 1200 °C

|        | $\sigma_y$ | $\sigma_{max}$ | $\epsilon_f$ |
|--------|------------|----------------|--------------|
| 0ppm   | ~80MPa     | 60~80 MPa      | ~0.85%       |
| 200ppm | ~70MPa     | 80~110 MPa     | ~0.95%       |

산되었다.

$$\sigma_{TGO} = \frac{P - \sigma_M HW}{2hW} \quad (1)$$

여기서,  $\sigma_{TGO}$ 는 TGO 응력,  $P$ 는 하중,  $\sigma_M$ 는 금속 자체의 응력,  $H$ 는 시편 두께,  $W$ 는 시편 폭을 의미한다. Fig. 10은 TGO응력과 변형률 속도와의 관계를 나타내고 있다. TGO 두께  $h$ 가 증가함에 따라 주어진 응력에 대한 변형률 속도가 감소함을 알 수 있다. Yttrium에 의한 영향은 발견되지 않았다. 즉, Yttrium 함량이 200ppm, 0ppm 인 두 경우 산화막의 크리프 특성은 거의 동일하였다.

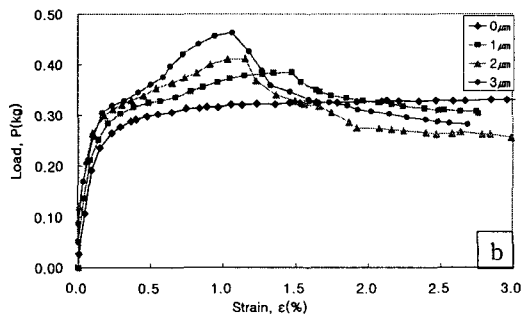
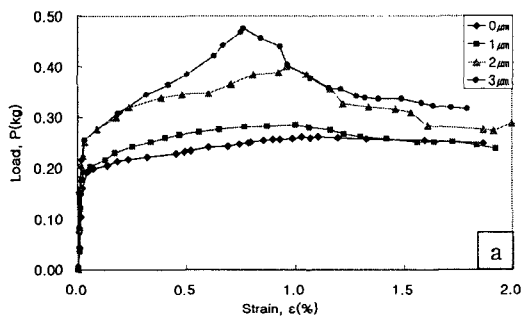


Fig. 11 Load-strain curves measured from tensile tests at 1200 °C (a) Y=0ppm, (b) Y=200ppm

### 3.2 인장시험 결과

Fig. 11은 시험 결과로 얻어진 1200 °C에서 산화막 두께별 하중-변형률 선도를 각각 보여주고 있다. 최대 하중은 변형률이 0.8~1.5% 사이에 존재한다.

Fig.12는 Fecralloy 자체의 응력-변형률 곡선으로서 Yttrium 함량이 높은 것(200ppm)의 강도가 높음을 알 수 있다. Fig. 13은 식 (1)을 이용하여 계산된 TGO응력을 변형률의 함수로 나타내고 있다. TGO의 두께가  $h=1\sim3\mu m$ 인 범위에서 TGO의 응력-변형률 곡선은, 세라믹 고유의 심한 산포(scatter)를 내포하여 Yttrium 함량이나 TGO 두께의 영향에 대한 일관된 경향을 관찰할 수 없었다. 다만, 초기 항복 후 응력의 급격한 감소와 일

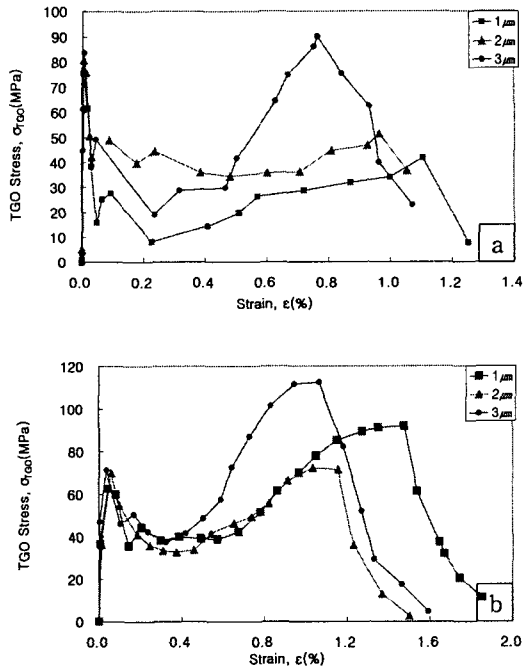


Fig. 13 Stress-strain curve of TGO at 1200°C (a) Y=0ppm, (b) Y=200ppm

정한 감소 후 재상승, 그리고 변형률  $\epsilon = 0.8 \sim 1.5\%$  범위에서 최대값에 도달하는 등의 경향은 일치하였다. Table 1은 인장실험을 통해 측정된 Yttrium 함량별 항복응력( $\sigma_y$ ) 및 최대응력( $\sigma_{max}$ ) 값 그리고 파괴 변형률( $\epsilon_f$ )를 나타내고 있다.

#### 4. 결론

Yttrium 함량이 0ppm과 200ppm으로 다른 두 종류의 두께 100 $\mu$ m의 FeCrAlloy 박판을 1200°C에서 크리프 및 인장 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 응력 1~10MPa 범위에서, 변형률속도로 표현되는 FeCrAlloy 금속자체의 크리프에 대한 저항성은 Y=200ppm인 시험편이 Y=0ppm인 것보다 높다.

(2) TGO의 두께  $h=1\sim 4\mu$ m의 범위에서 TGO의 크리프 저항성은 그 두께  $h$ 에 비례하여 증가하고, Yttrium 함량의 영향은 없었다.

(3) FeCrAlloy 금속자체의 항복응력과 인장강도는 Y=200ppm인 시험편이 Y=0ppm인 것보다 높다.

(4) TGO의 두께가  $h=1\sim 3\mu$ m인 범위에서 TGO의 응력-변형률 곡선은 심한 산포(scatter)를 내포하여

Yttrium 함량이나 TGO 두께의 영향에 대한 일관된 경향을 관찰할 수 없었다. 다만, 초기 항복 후 응력의 급격한 감소와 일정한 감소 후 재상승, 그리고 변형률  $\epsilon = 0.7 \sim 1.5\%$  범위에서 최대값에 도달하는 등의 경향은 일치하였다.

#### 후 기

본 연구는 2005 지역대학우수과학자지원사업에 의해 수행되었습니다. 이에 관계자 분들께 감사의 뜻을 표합니다.

#### 참고문헌

- (1) Evans, A.G., Mumm, D.R., Hutchison, J.W., Meier, G.H., and Pettit, F.S., 2001, "Mechanisms Controlling the Durability of Thermal Barrier Coatings," *Progress in Material Science*, Vol. 46, pp. 505~553.
- (2) Stiger, M.J., Yanar, N.M., Topping, M.G., Pettit, F.S. and Meier, G.H., 1999, *Z. Metallkd.*, Vol. 90, pp. 1069~1078.
- (3) Lang E., 1989, *The Role of Active Elements in the Oxidation Behavior of High Temperature Metals and Alloys*, Elsevier, London.
- (4) Lee, S.S., Sun, S.K., Kang, K.J., 2005, "In-situ Measurement of the Thickness of Aluminum Oxide Scales at High temperature," *Oxidation of Metals*, Vol. 63, pp. 73~85.
- (5) Ko, G.D., Lee, S.S. and Kang, K.J., 2007, "Design and Construction of a High Temperature Creep Tester for Thin Film Specimens," *Transactions of the Korea Society of Mechanical Engineers A*, Vol. 31, No. 2, in press.
- (6) Lim, S.C., Joo, J.H. and Kang, K.J., 2003 "Method for Measuring Mechanical Behaviors of Thin Films at High Temperature," *Transactions of the Korea Society of Mechanical Engineers A*, Vol. 27, No. 1, pp. 102~108.
- (7) Sutton, M.A., Chae, T.L., Turner, T.J., and Bruck, N.A., 1990, "Development of a Computer Vision Methodology for the Analysis of Surface Deformation in magnified Images," *ASTM STM* 1094, pp. 109~132.