

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-A.2008.32.7.569

플라즈마 용사 열차폐 코팅의 열화에 따른 접착강도 평가

김대진* · 이동훈* · 구재민* · 송성진* · 석창성[†] · 김문영**
(2008년 3월 17일 접수, 2008년 4월 29일 수정, 2008년 5월 1일 심사완료)

Evaluation of Bond Strength of Isothermally Aged Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating

Dae-Jin Kim, Dong-Hoon Lee, Jae-Mean Koo, Sung-Jin Song, Chang-Sung Seok and Mun-Young Kim

Key Words: Thermal Barrier Coating(열차폐코팅), Degradation(열화), Thermally Grown Oxide(열생성산화물), Bond Test(접착강도시험)

Abstract

In this study, disk type of thermal barrier coating system for gas turbine blade was isothermally aged in the furnace changing exposure time and temperature. For each aging condition, bond tests for three samples were conducted for evaluating degradation of adhesive or cohesive strength of thermal barrier coating system. For as-sprayed condition, the location of fracture in the bond test was in the middle of epoxy which have bond strength of 57 MPa. As specimens are degraded by thermal aging, bond strength gradually decreased and the location of failure was also changed from within top coat at the earlier stage of thermal aging to the interface between top coat and TGO at the later stage due to the delamination in the coating.

1. 서 론

가스터빈 블레이드의 열차폐 코팅 시스템은 대부분 본드코팅 된 초합금 모재위에 세라믹 탑코팅을 추가로 적용한 이중 코팅의 형태이며, 본드코팅과 탑코팅 사이에는 가스터빈 가동 중에 산화물(TGO: Thermally Grown Oxide)이 형성된다. 열차폐 코팅 시스템의 일반적인 구성⁽¹⁾을 Table 1에 나타내었다.

열차폐 코팅은 가스터빈 가동 중 반복적인 열피로에 의해 세라믹 탑코팅이 떨어져 나가는 형태로 파손되며⁽¹⁻³⁾ 탑코팅의 파손은 곧 전체 열차폐 코팅 시스템

의 파괴로 이어지게 되므로 열차폐 코팅은 기본적으로 충분한 결합력이 요구된다.⁽⁴⁾ 접착강도시험은 이러한 코팅층의 결합력을 측정하는데 널리 사용되는 방법으로서 계면의 강도(adhesive strength)나 코팅 자체의 강도(cohesive strength)를 평가하는 인장시험법이다.⁽⁵⁾

Fig. 1은 대표적인 두 가지 열차폐 코팅 방식에 대한 전형적인 파손위치를 보여주는 것으로서, EB-PVD(Electron Beam Physical Vapour Deposition) 코팅은 본드코팅과 TGO의 계면에서, 플라즈마 용사 코팅은 TGO 바로 위 탑코팅 내부에서 주로 파손되며 미국 항공 우주국(NASA)의 보고서^(6,7)에 따르면 접착강도 시험의 파손위치가 열차폐 코팅이 실제 사용중에 파손되는 위치(Fig. 1)와 같다고 하였다.^(1,2) 따라서 코팅층의 접착강도를 평가하는 것은 열차폐 코팅 시스템의 내구성 및 신뢰성 평가에 있어서 기본적으로 요구되는 사항이다.

본 연구에서는 가스터빈 1단 블레이드에 적용되는

[†] 책임저자, 회원, 성균관대학교 기계공학부
E-mail : seok@skku.edu
TEL : (031)290-7446 FAX : (031)290-7482
^{*} 성균관대학교 기계공학부
^{**} 한전 KPS(주) G/T 정비기술센터

Table 1 Materials of thermal barrier coating system

Layer	Material
Substrate	Super Alloy
Metallic Bond Coat	MCrAlY or Pt-Al
TGO	Typically α -Al ₂ O ₃
Ceramic Top Coat	6~8 wt.% YSZ

YSZ : Yttria Stabilized Zirconia

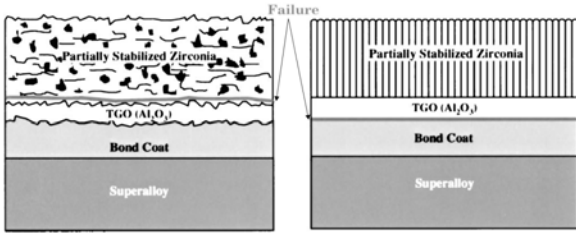


Fig. 1 Schematic showing typical microstructure of a plasma sprayed and an EB-PVD TBC showing the failure locations⁽¹⁾

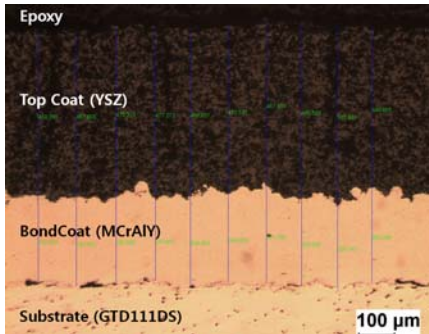


Fig. 2 Cross-section of a as-sprayed coating showing the method for measuring thickness⁽⁸⁾

상용화된 열차폐 코팅을 대상으로 온도 및 유지시간 조건을 변화시키며 시험편을 열화한 후, 각각의 열화 조건에 대해 접착강도시험을 실시하여 열화에 따른 열차폐 코팅 시스템의 파손 모드 및 접착강도의 변화를 관찰하였다.

2. 코팅 시험편 제작 및 열화

2.1 코팅 시험편 제작

가스터빈 1단 블레이드 소재인 GTD-111DS를 사용하여 직경 25mm의 원기둥 형태의 코팅시험편을 Table 2와 같이 제작하였다.⁽⁸⁾ 탑코팅을 실시하기 전에는 모재와 본드코팅의 결합력을 증가시키기 위한 진공 열처리를 실시하였다. Fig. 2는 제작된 코팅 시험편의 단면을 보여주고 있다.

Table 2 Compositions of thermal barrier coating system

	Material	Coating Type	Thickness
Substrate	GTD111DS	-	3 mm
Bond Coat	MCrAlY	LVPS	248 μ m
Top Coat	7~8% Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	APS	472 μ m

LVPS : Low Vacuum Plasma Spray

APS : Air Plasma Spray

Table 3 Conditions for isothermal aging

Temperature(°C)	Time(hr)
1100	0, 10, 50, 100, 200, 400
Time(hr)	Temperature(°C)
50	950, 1100, 1121, 1151, 1200

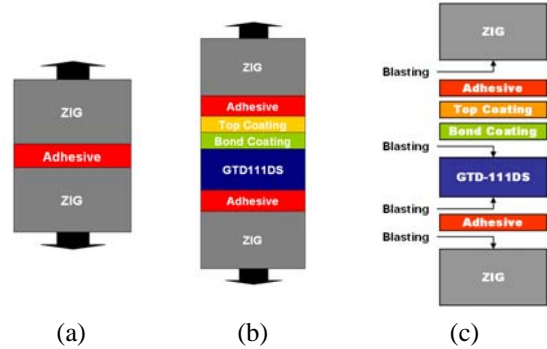


Fig. 3 Schematic illustrations of specimens for evaluating bond strength and the locations where grit blasting is applied⁽⁹⁾

2.2 시험편 열화

Table 3에 열화조건을 나타내었다. 코팅층의 산화시험(oxidation test)에 주로 적용되는 온도인 1100°C 조건에 대하여⁽¹⁰⁻¹²⁾ 열화시간을 달리하여 400시간까지 변화시켰으며, 50시간의 고정된 유지시간에 대해서는 설정온도를 950°C에서 1200°C까지 변화시키며 시험편을 열화하였다.⁽⁸⁾

3. 접착강도 테스트

3.1 시험편 제작

접착제 자체의 접착강도를 평가하기 위한 시험편을 Fig. 3의 (a)와 같이 제작하였으며, 탑코팅된 시험편의 접착강도를 평가하기 위한 시험편을 Fig. 3의 (b)와 같이 제작하였다. 접착제를 바르기 전에 적절한 표면 거칠기를 만들기 위하여 시험편의 바닥과 지그 표면에 대하여 Fig. 3의 (c)와 같이 그릿 브라스팅(grit blasting)을 실시하였다.



Fig. 4 Experimental setup for bond test

3M사의 2214 에폭시 접착제를 사용하였으며, 접착제를 바른 시편을 가열로에 넣어 170°C에서 약 2시간 동안 유지하여 접착제를 경화시켰다.

3.2 시험장치 및 방법

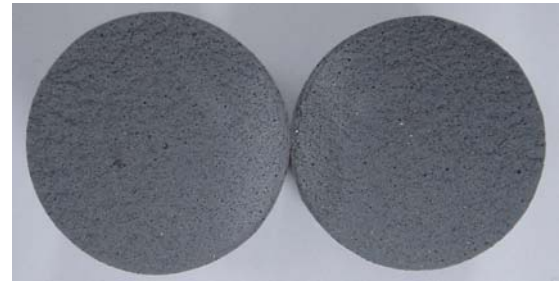
Fig. 4는 접착강도 시험에 사용된 25 ton 용량의 전기모터식 만능시험기와 지그에 시편이 장착되어 있는 모습을 보여주고 있다. ASTM C633-79⁽⁹⁾에 따라 변위 제어를 이용하여 1mm/min의 속도로 시험하였다. 접착제만 바른 시편에 대해서는 6회, 코팅 시편에 대해서는 열화 조건 당 각각 3회의 실험을 실시하여 하중-변위 선도를 구하였고, 파단 하중을 단면적으로 나누어 접착강도를 구하였다.

3.3 시험 결과 및 고찰

3.3.1 열화에 따른 파손 형태 변화

Fig. 5는 접착강도시험에 사용된 시험편의 대표적인 파단 형태를 보여준다. As-sprayed 조건의 경우 Fig. 5의 (a)와 같이 접착제 내부에서 파단 되었으며, 이것은 코팅층의 결합강도 및 접합강도가 사용된 접착제의 파단 강도 보다 높다는 것을 의미한다. 접착제 자체의 6회 평균 접착강도는 57 MPa로 얻어졌다. Fig. 5(b)는 (a)와 (c)의 파손모드가 동시에 나타난 것이며, Fig. 5(d)는 (c)와 (e)의 파손모드가 동시에 나타난 것이다.

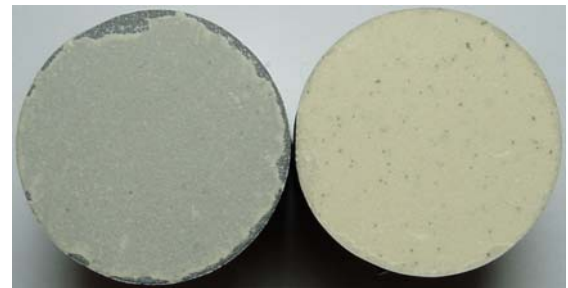
Fig. 6과 Fig. 7은 각각 Fig. 5의 (c)와 (e)에 보이는 파면의 중앙부에서 10mm×10mm 크기의 시험편을 채취한 후, 그 표면에 대하여 X-선 회절 실험한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5(c)의 두 파단면에서는 모두 탑코팅 성분인 ZrO₂상이 검출되었으므로, 파손위치가 탑코팅 내부임을 알 수 있다. 한편 Fig. 5(e)의 두 파단면에서는 탑코팅 성분인 ZrO₂상 뿐 아니라 TGO의 성분인 α-Al₂O₃상 또한 검출되었다. 따라서 Fig. 5의 (e)와



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 5 Fracture modes of bond tests (a) as-sprayed (b) 10h (c) 50h (d) 100h (e) 400h

3.3.2 열화에 따른 접착강도 감소

Table 5에 코팅시편의 접착강도 시험결과를 정리하여 나타내었다. Figs. 8-9는 Table 5의 접착강도 테스트 결과와 동일 시편에 대한 TGO 두께 측정 결과⁽⁵⁾를 동시에 그래프로 나타낸 것이다.

열화온도 1100℃에서 유지시간이 길어짐에 따라 접착강도는 감소하였다. 50시간 동안만 열화시키는 경우, 950℃까지는 접착강도가 유지되다가 1100℃ 보다 높은 경우에는 접착강도가 급격하게 감소하였으며 시험결과의 산포가 크게 나타났다. 전체적으로 TGO 두께가 증가할수록 코팅층의 접착강도는 감소하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 10은 접착강도시험시 탑코팅과 TGO 계면에서 파단되었던 1151℃-50h 조건에 대한 시험 전 코팅층 단면을 보여준다. 본드코팅과 탑코팅 계면이 박리되어 있고 파면의 아래쪽에는 떨어져 나가지 않은 탑코팅이 부분적으로 남아있거나 TGO가 드러나 있다. 이것은 Fig. 7에 나타낸 X-선 회절실험 결과로부터 파단위치가 탑코팅과 TGO계면이라는 것과 일치한다.

Fig. 11은 1151℃-50h 조건과 as-sprayed 조건의 두 가지 코팅 시험편에 대하여 비파괴검사(c-scanning)를 실시하여 코팅층 내부의 박리 여부를 확인한 결과이다. Fig. 11로부터 코팅 시편 내부가 상당 부분 박리되어 있음을 확인할 수 있다. 따라서 접착강도 시험시 탑코팅과 TGO 계면에서 파손이 발생하는 이유는, 강제로 파단시키기 이전에 이미 탑코팅과 TGO 계면이 박리되어 있기 때문이며, 그러한 박리로 인해 접촉 면적이 감소하여 접착강도 또한 저하된 것으로 볼 수 있다.

한편, Fig. 12는 접착강도시험시 탑코팅에서 파단되었던 1121℃-50h 조건에 대한 코팅층 단면을 나타낸 것으로서, 이 경우 계면 근처의 박리된 모습은 보이지 않는다. 이것은 본드코팅과 탑코팅 계면의 접합강도(adhesive strength)에 비해 탑코팅의 결합강도(cohesive strength)가 더 낮다는 것을 의미한다. YSZ 탑코팅은 고온 환경에서 장시간 사용되는 경우 상변태로 인한 부피 변화가 발생하며⁽⁸⁾ 소결에 의해 조직이 치밀해져서 변형률에 대한 허용성(strain tolerance)이 감소된다⁽¹⁴⁾고 알려져 있는데, 접착강도 시험시 탑코팅에서 파손된 것은 이러한 탑코팅의 상변태 및 소결에 따른 것으로 판단된다.

3.3.3 코팅층의 박리의 원인

Nissley는 일정온도 산화시험의 경우 시험편이 퍼

니스 안에 놓여져 있는 동안에는 TGO 생성 자체만으로 코팅층이 파손(spallation) 되지 않으며 시험편이

Table 5 Results of bond tests, TBC⁽¹³⁾

Temp. (°C)	Time (hr)	Load (kN)		Bond Strength (MPa)		
		Mean	Std. Dev.	Mean	Std. Dev.	
As-Sprayed	0	30.37	1.18	60	2	
	10	25.22	5.09	50	10	
	50	19.03	2.87	38	6	
	100	18.50	3.83	37	8	
	200	15.44	1.57	30	3	
1100	400	10.95	1.50	22	3	
	50	950	30.83	1.62	61	3
		1100	19.03	2.87	38	6
		1121	24.75	5.38	49	11
		1151	21.02	5.97	42	12
1200		6.52	1.72	13	3	

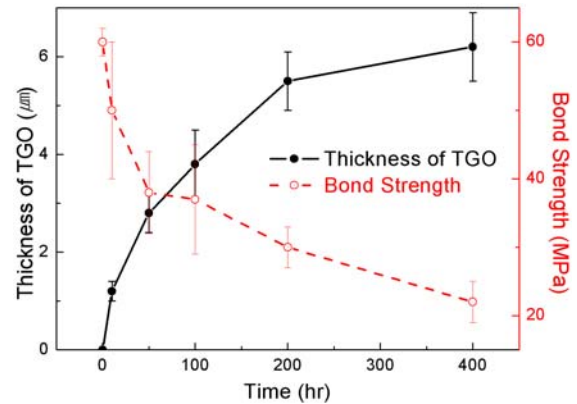


Fig. 8 Results of bond tests, 1100°C

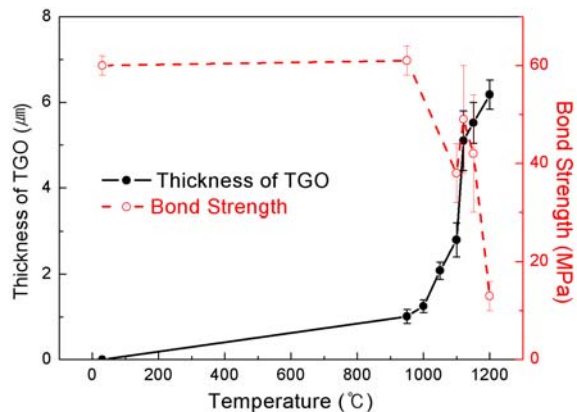


Fig. 9 Results of bond tests, 50h

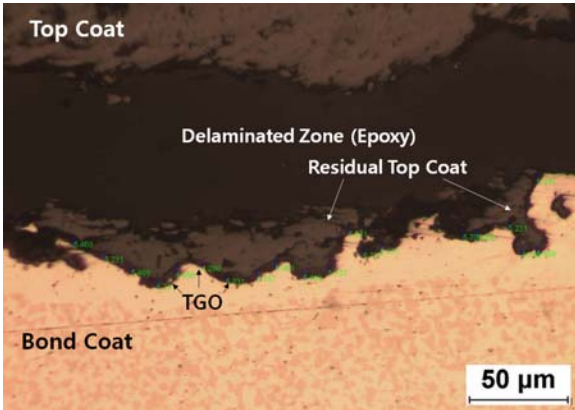


Fig. 10 Micrographs showing the interface between bond coat and top coat (1151°C, 50h)

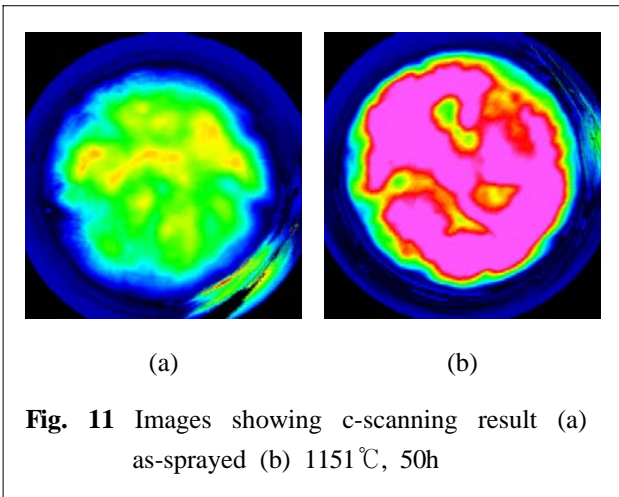


Fig. 11 Images showing c-scanning result (a) as-sprayed (b) 1151°C, 50h

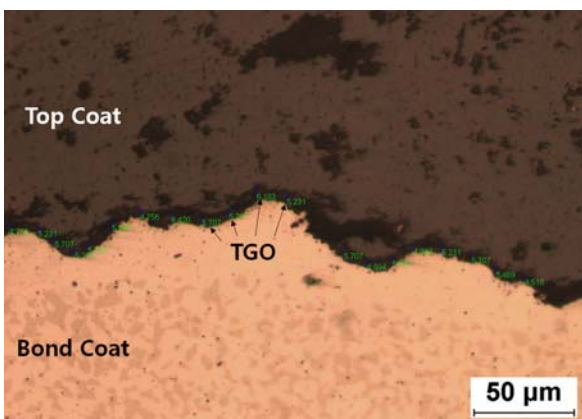


Fig. 12 Micrographs showing the interface part between bond coat and top coat, thermally aged at 1121°C for 50h

퍼니스에서 꺼내져 주위의 온도로 냉각될 때에만 파손이 발생한다고 하였다.⁽¹⁵⁾ 그리고 세라믹 코팅의 박리 균열은 굴곡이 있는 본드코팅의 정상 또는 정상 바로 근처에서 개시되어 탑코팅 내부에서 계면을

따라 전파한다고 하였다.⁽¹⁵⁾

최원섭 등은 플라즈마 용사 코팅 방법으로 제작된 YSZ/CoNiCrAlY 코팅에 대한 900°C 등온산화시험을 수행하여, 산화시험동안 α -Al₂O₃ 층이 임계두께까지 성장한 후에 α -Al₂O₃의 성장속도는 감소하였고, YSZ/TGO 계면에 스피넬, Cr₂O₃, CO₂CrO₄의 형성으로 인한 크랙이 관찰되었다고 보고하였는데,⁽¹⁶⁾ 이것은 Fig. 8에서 열화시간이 200 시간에 도달하면서부터 TGO의 성장이 매우 둔화되며, 그때부터 접착강도시험의 파손모드가 코팅층 박리에 따라 탑코팅과 TGO 파단으로 바뀌는 것과 그 경향이 일치한다.

따라서 본 연구에서는 시험편이 열화되면서 탑코팅과 TGO 계면에 취성이 큰 스피넬등이 생성되어 균열이 발생하였고, 발생한 균열은 이후 열화된 코팅 시험편이 퍼니스 밖으로 배출되는 과정에서 세라믹과 금속간의 열팽창계수 차이로 인한 열응력으로 인해 탑코팅 내에서 전파하여 박리된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스터빈 1단 블레이드에 적용되고 있는 상용화된 열차폐 코팅 시험편을 제작하여, 이를 시간별, 온도별로 열화시킨 후, 각 열화조건에 대한 접착강도시험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 열화 시간 및 열화 온도가 증가함에 따라 TGO 두께가 증가하며, TGO의 두께가 증가할수록 접착강도는 감소하는 경향을 나타내었다.

(2) 접착강도시험시 열화에 따른 파손 모드는 열화 초기에 탑코팅 파단에서 열화가 더 진행되면 탑코팅과 TGO 계면 파단으로 변화한다.

(3) 탑코팅 파단 모드에서는 열화가 진행됨에 따라 탑코팅의 상변태 및 소결로 인한 변형을 허용 감소로 접착강도가 점차 감소하며, 탑코팅과 TGO 계면 파단 모드에서는 코팅층 내부의 박리면적 증가에 따라 접착강도가 점차 감소한다.

(4) 운전이력을 알고 있는 블레이드로부터 채취한 열차폐 코팅 시험편을 대상으로 접착강도시험을 수행한다면, 열피로를 겪은 열차폐 코팅 시스템의 열화정도를 평가할 수 있을 것이다. 이 경우 에어포일부는 곡면의 형태이므로 곡률을 가지는 시험편에 대한 접착강도시험법에 대한 연구가 추가적으로 필요하리라 예상된다.

후 기

본 논문은 BK21 사업과 산업자원부의 전력산업

연구개발사업의 지원을 받아 이루어 졌습니다.

참고문헌

- (1) Gell, M., Jordan, E., Vaidyanathan, K., McCarron, K., Barber, B., Sohn, Y.H. and Tolpygo, V.K., 1999, "Bond Strength, Bond Stress and Spallation Mechanisms of Thermal Barrier Coatings," *Surface & Coatings Technology*, Vol. 120~121, pp. 53~60.
- (2) Barber, B., Jordan, E., Gell, M. and Geary, A. 1999, "Assessment of Damage Accumulation in Thermal Barrier Coatings using a Fluorescent Dye Infiltration Technique," *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 8, pp. 79~86.
- (3) Miller, R.A. and Lowell, C.E. 1982, "Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings Exposed to Elevated Temperatures," *Thin Solid Films*, Vol. 95, pp. 265~273.
- (4) Lima, C.R.C. and Guilemany, J.M., 2007, "Adhesion Improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF Thermally Sprayed Bond Coats," *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 4694~4701.
- (5) ASTM C633-79, 1980, Standard Test Method for Adhesive or Cohesive Strength of Flame Sprayed Coatings, *ASTM*.
- (6) Meier, S.M. Nissley, D.M. and Sheffler, K.D. 1991, "Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development: Phase II-Final Report," *NASA CR-189111*.
- (7) Demasi, J.T., Sheffler, K.D. and Ortiz, M., 1989, "Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development," *NASA CR-182230*
- (8) Kim, D.J., Seok, C.S., Lee, D.H., Koo, J.M., Kim, M.Y., Yang S.H. and Park, S.Y., 2007, "Evaluation of a Degradation of Thermal Barrier Coating for Gas Turbine Blade," *Proceedings of the KSME Spring Annual Meeting*, pp. 99~104.
- (9) Kim, D.J., Lee, D.H., Kim, H.I., Kim, M.Y., Yang, S.H., Park, S.Y. Koo, J.M. and Seok, C.S. 2007, "Evaluation of a Bond Strength of Thermal Barrier Coating for Gas Turbine Blade," *Proceedings of the KSME Fall Annual Meeting*, pp. 613~617.
- (10) Yanar, N.M., Meier, G.H. and Pettit, F.S. 2002, "The Influence of Platinum on the Failure of EBPVD YSZ TBCs on NiCoCrAlY Bond Coats," *Scripta Materialia*, Vol. 46, pp. 325~330.
- (11) Jang, J.C. and Choi, S.C. 2006, "Numerical Simulation of Effects of TGO Growth and Asperity Ratio on Residual Stress Distributions in TC-BC-TGO Interface Region for Thermal Barrier Coatings," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 43, No. 7, pp. 415~420.
- (12) Toscano, J., Vaßen, R., Gil, A., Subanovic, M., Naumenko, D., Singheiser, L. and Quadackers, W.J. 2006, "Parameters Affecting TGO Growth and Adherence on MCrAlY-bond Coats for TBC's," *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, Issue 7, pp. 3906~3910.
- (13) Lee, D.H., Kim, D.J., Koo, J.M., Seok, C.S. Kim, M.Y., Yang, S.H. and Park, S.Y., 2007, "Evaluation of the Bond Strength Degradation of Thermal Barrier Coating for Gas Turbine Blade," *Proceedings of the KSPE Autumn Annual Meeting*, pp. 13~18.
- (14) Jung, K.I., Kim, T.W., Paik, U.G. and Lee, K.S., 2006, "Mechanical Properties of Zirconia-based Ceramic Materials for Thermal Barrier Coating," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 43, No. 8, pp. 498~503.
- (15) Nissley, D.M. 1997, "Thermal Barrier Coating Life Modeling in Aircraft Gas Turbine Engines," *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6(1), pp. 91~98.
- (16) Choi, W.S., Kim, Y.D., Jeon, H.T., Kim, H.T., Yoon, K.H., Hong, K.T., Park, J.K. and Park, W.S. 1998, "Oxidation Behavior at the Interface Between E-Beam Coated ZrO₂-7wt.%Y₂O₃ and Plasma Sprayed CoNiCrAlY," *Korean Journal of Materials Research*, Vol. 8, No. 6, pp. 538~544.