

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-A.2010.34.4.475

### 플라즈마 용사 열차폐 코팅의 열화 평가

구재민\* · 석창성\*† · 강민성\* · 김대진\* · 이동훈\*\* · 김문영\*\*\*

\* 성균관대학교 기계공학부, \*\* 현대제철 생산공정팀, \*\*\* 한전 KPS(주) GT 정비기술센터

## Evaluation of Degradation of Isothermally Aged Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating

Jae-Mean Koo\*, Chang-Sung Seok\*†, Min-Sung Kang\*, Dae-Jin Kim\*, Dong-Hoon Lee\*\*, Mun-Young Kim\*\*\*

\* Dept. of Mechanical Engineering, SungKyunKwan Univ.

\*\* HYUNDAI STEEL CO., LTD.

\*\*\* KPS Gas Turbine Technology Service Center

(Received December 21, 2009 ; Revised February 10, 2010 ; Accepted February 12, 2010)

**Key Words:** Thermal Barrier Coating(열차폐 코팅), Degradation(열화)

**초록:** 가스터빈 블레이드는 터빈 가동 시 발생하는 고온화염으로부터 블레이드를 보호하고, 구조물의 표면 온도를 안전한 수준으로 낮추기 위하여 블레이드 표면에 열차폐 코팅(TBC; Thermal barrier coating)을 하여 사용하고 있다. 본 논문에서는 가스터빈 1단 블레이드에 적용되는 코팅 방식을 이용하여 코인형 시험편을 제작하였고 열화 온도 및 유지 시간의 변화에 따른 코팅 계면 산화물의 성장 거동을 분석하였다. 코팅 단면에 대하여 코팅 계면 산화물의 두께와 마이크로 비커스 경도를 측정하여 열화 특성을 평가 하였다. 또한 성분분석을 통하여 미세조직의 변화를 관찰함으로써 열차폐 코팅의 열적 열화특성을 평가하였다.

**Abstract:** The thermal barrier coating of a gas turbine blade was degraded by isothermal heating in a furnace and by varying the exposure time and temperature. Then, a micro-Vickers hardness test was conducted on the cross section of the bond coat and Ni-based superalloy substrate. Further, the thickness of TGO(Thermally Grown Oxide) was measured by using an image analyzer, and the changes in the microstructure and element contents in the coating were analyzed by using an optical microscope and by performing SEM-EDX analysis. No significant change was observed in the Vickers hardness of the bond coat when the coated specimen was degraded at a high temperature; delamination was observed between the top coat and the bond coat when the coating was degraded for 50 h at a temperature 1,151°C.

### 1. 서 론

가스터빈 블레이드를 고온화염으로부터 보호하고 부품 및 구조물의 표면 온도를 낮추기 위하여 모재 표면에 열차폐 코팅(TBC; Thermal Barrier Coating)을 적용하고 있다. 열차폐 코팅은 MCrAlY 재료를 이용한 금속의 접합코팅(본드 코팅)과 YSZ(7~8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>)재료를 이용한 최종코팅(탑 코팅)으로 구성된다<sup>(1)</sup>. 본드 코팅은 탑 코팅의 접착력을 높여주며 모재와 탑 코팅 재료인 세라믹과의 열팽창계수 차이에 따라 발생하는 열응력을 완화시켜주는 역할과 동

시에 고온 환경에서 내산화성 및 내부식성을 향상시키는 역할을 한다.<sup>(2)</sup> 가스터빈 가동 중에는 본드코팅과 탑코팅 계면에 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물(TGO, Thermally Grown Oxide)이 생성되는데, 이 TGO는 산소가 모재로 침투하는 것을 막아주어 모재의 산화를 방지하는 역할을 수행하기도 하지만<sup>(3,4)</sup> 반복적인 열피로를 받는 경우 코팅층에서의 균열 개시부가 되기도 한다.<sup>(4,5)</sup> 이처럼 TGO는 코팅된 부품의 수명에 영향을 미치는 매우 중요한 인자로서 온도 변화 및 사용 시간에 따른 TGO의 성장 거동을 파악하는 것은 코팅층의 신뢰성 평가에 있어서 매우 중요하고 기초적으로 요구되는 사항이다. 본 연구에서는 가스터빈 1단

† Corresponding Author, seok@skku.edu

블레이드에 적용되는 LVPS(Low Vacuum Plasma Spray) 본드코팅 방식과 DVC(Dense Vertically Cracked) 탑코팅 방식을 이용하여 코인형 코팅시험편을 제작하였고 열화 온도 및 유지시간의 변화에 따른 TGO의 성장거동 및 미세조직의 변화를 관찰함으로써 열차폐 코팅의 열적 열화특성을 평가하였다.

2. 시험편 제작 및 열화

2.1 코팅 시험편 제작

가스터빈 1단 블레이드 소재인 GTD-111DS 재질로 정밀 주조한 환봉형태의 모재를 직경 25.4mm, 두께 3mm의 코인(Coin)형태로 가공하였다. Table 1은 GTD-111DS의 화학적 성분<sup>(6)</sup>을 나타낸 것이다.

가공된 모재에 대하여 MCrAlY 분말을 사용하여 실제 가스터빈 블레이드에 적용되고 있는 LVPS 방식으로 본드 코팅을 실시하였다. 본드코팅 후 탑코팅을 적용하기 전에 1,000 °C 이상의 진공분위기하에서 2시간동안 열처리를 실시하였다. DVC(Dense Vertically Cracked) 방식으로 탑코팅 하였고, 탑코팅용 분말은 7~8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(YSZ)를 사용하였다. Fig. 1의 (a)와 (b)는 각각 진공챔버 내부에서 LVPS 본드코팅이 이루어지는 모습과 DVC코팅에 사용된 Sulzer Metco 사의 8 MB Gun을 나타낸 것이다.

Fig. 2는 제작된 코팅시험편의 단면으로서, Image analyzer를 이용하여 임의의 10지점에 대하여 코팅두께를 측정하였음을 보여주고 있다. 이렇게 측정된 용사 조건의 본드코팅과 탑코팅의 평균두께는 각각 248 μm와 472 μm로 얻어졌다.

2.2 시험편 열화

CARBOLITE 사의 RHF 1600 가열로를 이용하여 시험편을 열화하였다. 코팅층의 산화시험(Oxidation Test)에 주로 적용되고 있는 시험온도인 1,100 °C에 대하여 열화시간을 달리하여 400시간 까지 유지시켰으며, 50시간의 고정된 유지시간에 대해서는 설정온도를 950 °C에서 가스터빈 입구 온도 (TIT, Turbine Inlet Temperature)온도인 1,350 °C까지 변화시켜가며 시험편을 열화하였다. Table 2에 열화조건을 정리하여 나타내었다.

Fig. 3은 용사 및 열화된 시험편의 윗면(탑코팅) 및 아래면(모재)의 모습을 보여주고 있다. 세라믹은 열화된 후에도 형태의 변화가 없었으나 모재는 산화되었고, 산화된 정도는 유지시간이 길수록 심한 것으로 나타났다. 열화 후 시험편의 무게 감소는 없었다.

Table 1 Chemical composition of GTD-111DS (wt.%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Al
0.11	0.02	0.001	Bal.	14.26	1.36	4.77	2.33
Co	W	Ta	Zr	P	S	B	-
9.92	3.07	2.37	0.001	0.027	0.007	0.005	-

Table 2 Degradation conditions

Temp.(°C)	Time(hr)	Temp.(°C)	Time(hr)
1,100	0	950	50
	10	1,100	
	50	1,121	
	100	1,151	
	200	1,200	
	400	1,350	

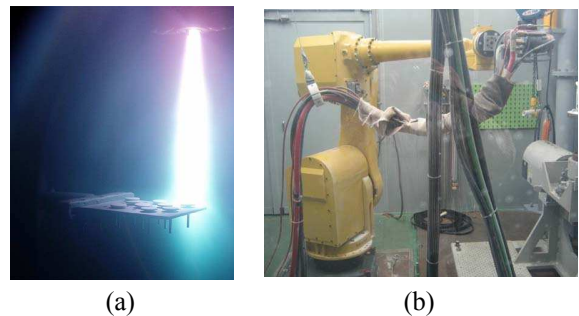


Fig. 1 Facilities for (a) LVPS (b) DVC coatings

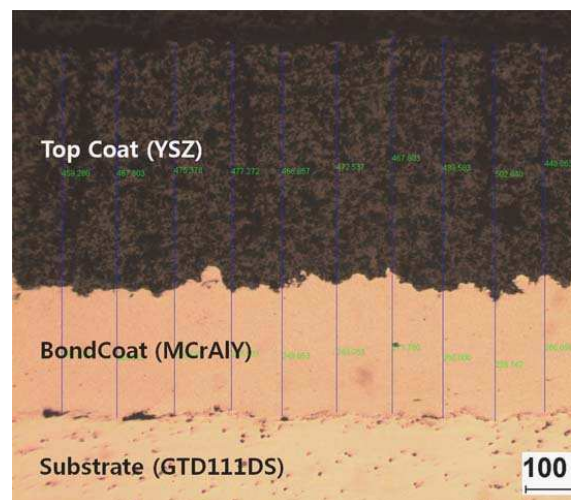
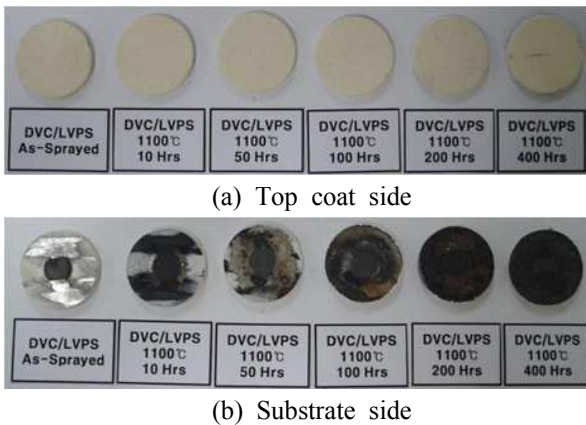


Fig. 2 Cross-section of a as-sprayed DVC coating showing the method for measuring thickness

**Table 3** Surface roughness of ceramic top coat

Degradation condition	R <sub>a</sub> (μm)	Degradation condition	R <sub>a</sub> (μm)
As-sprayed	6.43	950°C/50hr	6.86
1,100°C/10hr	6.80	1,100°C/50hr	6.67
1,100°C/50hr	6.67	1,121°C/50hr	6.60
1,100°C/100hr	6.34	1,151°C/50hr	6.70
1,100°C/200hr	6.32	1,200°C/50hr	6.67
1,100°C/400hr	6.53	1,350°C/50hr	-



**Fig. 3** Degraded specimens at 1,100°C

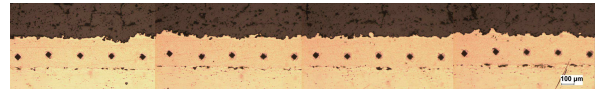


**Fig. 4** Specimen degraded at 1,350°C for 50hr



**Fig. 5** Phase transformations of pure ZrO<sub>2</sub>

Table 3은 조도측정기(Mitutoyo 社)를 이용하여 측정 한 열화시편 탑코팅의 10회 평균 표면조도를 나타낸 것으로, 열화 조건에 따른 탑코팅 표면조도의 변화는 없음을 알 수 있다.



**Fig. 6** Micrograph showing the impressions on the bond coat, degraded at 1,100°C for 100hrs

한편, 1,200 °C까지는 열화 후 시편의 변형이 관찰 되지 않았으나, 1,350 °C에서 50시간 열화시킨 경우에는 Fig. 4와 같이 세라믹 탑코팅 층이 박리되었으며 모재의 심한 변형 및 균열 또한 발생하였다.

세라믹 탑코팅 층은 안정화된 지르코니아(YSZ; Yttria Stabilized Zirconia)이며 순수한 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)는 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 온도변화에 따라 단사정계(Monoclinic), 정방정계(Tetragonal), 입방정계(Cubic) 및 액상(Liquid)의 4가지 상으로 존재한다.<sup>(7)</sup> 정방정계(t)에서 단사정계(m)로의 상변태는 변태과정에서 약 3~5 %의 부피변화(Volume expansion)가 수반되며,<sup>(7,8)</sup> 이러한 부피변화가 열차폐 코팅의 파괴를 초래할 수 있다고 알려져 있다.<sup>(8)</sup> 탑코팅층의 박리는 시편의 냉각 중 발생한 상변태에 따른 부피 변화에 때문인 것으로 판단된다.

또한, 가스터빈 1단 블레이드의 경우 터빈 입구 온도가 약 1,350 °C이나 Fig. 4와 같은 박리현상은 실제로 일어나지 않으므로, 에어포일(Airfoil) 부 탑코팅의 실제 온도는 1,350 °C보다 낮다는 것을 확인할 수 있으며, 표면온도가 터빈 입구 온도에 비해 낮은 것은 리딩에지 부분에 가공된 냉각홀로 인해 에어포일 표면부에 막냉각이 이루어지 때문이다.

### 3. 비커스 경도

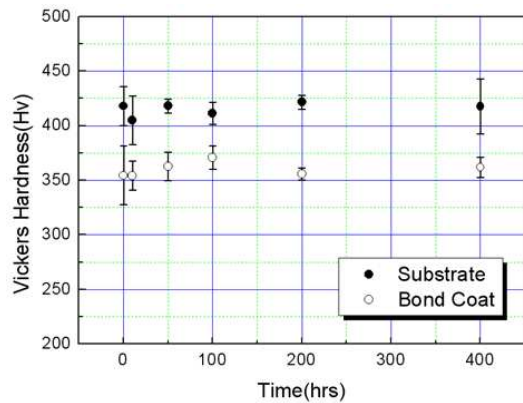
#### 3.1 측정 장치 및 방법

MHV-2000/S 경도시험기(메타넷 코리아 社)를 이용하였고, 250 μm의 측정 간격으로 20회씩 압입하여 평균 경도를 산출하였다. 이때, 압입하중을 500 gr로 하였다. Fig. 6은 본드코팅의 압흔을 보여주고 있다.

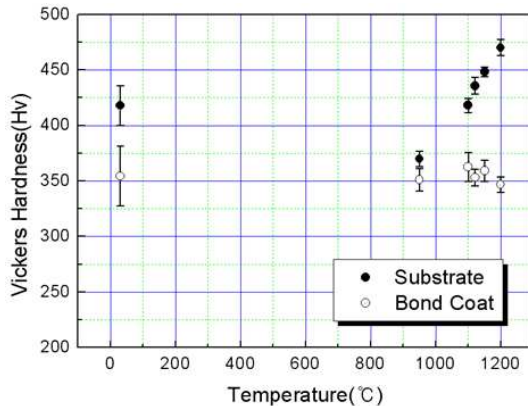
#### 3.2 측정 결과

Fig. 7은 경도시험 결과로서 열화 조건에 따른 모재와 본드코팅의 경도값 변화를 나타낸 것이다. 1,100 °C 에서 유지시간을 변화시키는 경우 모재와 본드코팅의 경도 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 열화온도를 변화시키면서 50시간 동안 열화시키는 경우, 온도가 증가함에 따라 모재의 경도는 950 °C





(a) Constant temperature(1,100°C)



(b) Constant time(50hrs)

Fig. 7 Results of micro vickers hardness tests

이후 선형적으로 증가하였지만, 본드코팅 경도의 변화는 거의 없었다.

#### 4. 코팅층 미세조직 분석

##### 4.1 TGO 생성

Fig. 8의 (a)와 (b)는 각각 용사 코팅과 1,100°C에서 400시간 열화 시킨 코팅에 대한 Line 성분분석 결과를 보여주고 있다. 용사 코팅에서는 TGO가 형성되지 않아 탑코팅 쪽에서 모재 쪽으로(좌→우) 스캐닝하는 동안 탑코팅과 본드코팅의 경계부에서 Al 성분 변화가 없지만, 1,100°C에서 400시간 열화시킨 코팅의 경우 탑코팅과 본드코팅의 계면에 생성된 TGO로 인하여 Al 성분이 두드러지게 나타남을 확인할 수 있다. Fig. 9는 1,100°C에서 400시간 열화시킨 코팅 시험편의 단면에 대하여 Mapping 분석을 실시한 결과를 보여주고 있다. 안정화된 지르코니아 분말로 용사된 탑코팅 영역에서 Zr 성분이 뚜렷하게 나타나며 Ni, Cr 및 Co 성분은 본드코팅과 모재에 걸쳐 분포하고 있다. Al 성분이 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물인 TGO 층에서 뚜렷하게

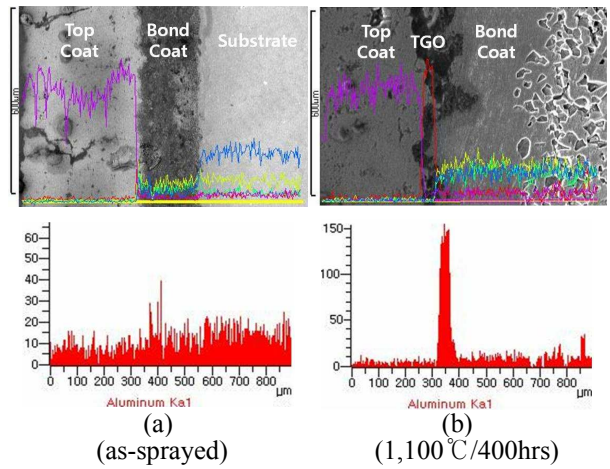


Fig. 8 Results of line scanning analysis

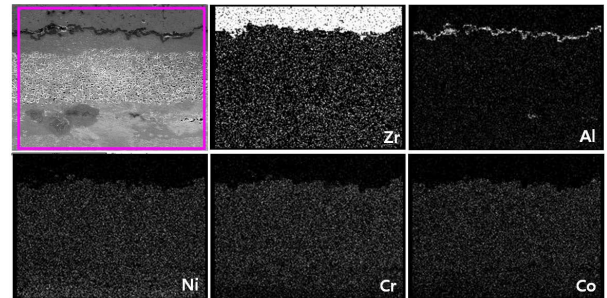


Fig. 9 Element distributions of cross section of DVC-TBC, degraded at 1,100°C for 400hrs

나타나고 있음을 다시 한 번 확인할 수 있다.

##### 4.2 열화에 따른 본드코팅 층의 Al 고갈

Figs. 10~11은 TGO의 두께 및 본드코팅의 미세조직 변화를 보여주고 있다. 본드코팅에는 짙은 얼룩무늬에 해당하는 β-NiAl과 얼은 부분인 γ-Ni의 두 가지 상이 공존하고 있는데,<sup>(9,10)</sup> 코팅층이 고온 환경에 노출되면 Al이 본드코팅 상부에 산화막인 TGO를 형성하기 위해 공급되거나 모재로 확산(Interdiffusion)됨에 따라서 점차 고갈(Depletion)된다.<sup>(10)</sup> Al이 고갈되면 β-NiAl은 γ-Ni에 고용되며 β-NiAl의 완전한 고용(Dissolution)은 산화막을 생성하는데 필요한 Al이 본드코팅 내에 더 이상 존재하지 않음을 의미하므로 본드코팅의 수명이 다한 것을 뜻한다. Figs. 10~11을 통해 열화시간 및 온도가 증가함에 따라 본드코팅/탑코팅 계면에서 β-NiAl의 고갈층의 영역이 점점 확장되고 있음을 확인할 수 있다.

##### 4.3 열화에 따른 TGO 두께의 변화

광학현미경과 Image analyzer를 이용하여 TGO 두

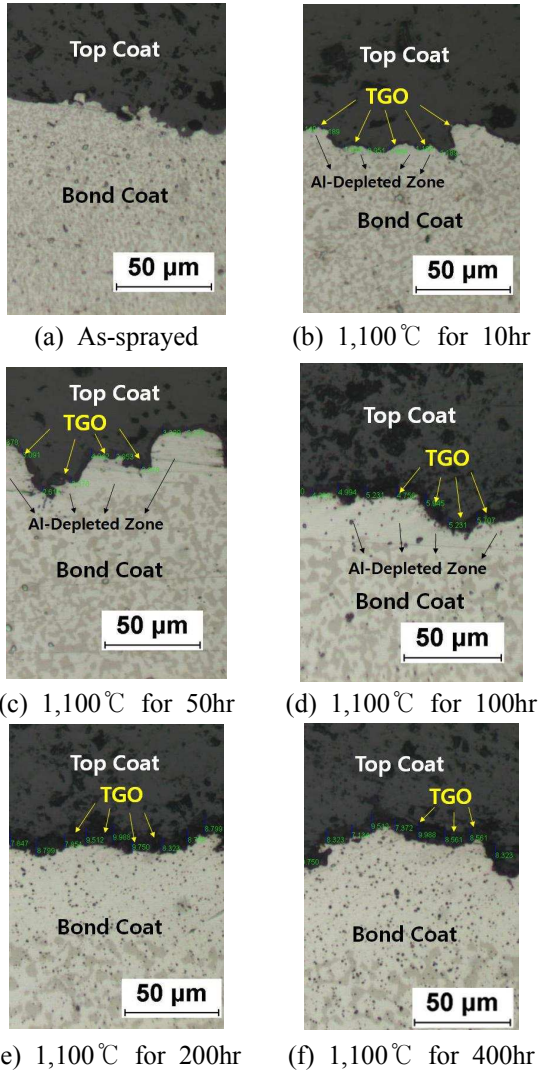


Fig. 10 Micrograph showing TGO thickness

계를 측정하였고, 약 15 $\mu\text{m}$  간격으로 20회씩 측정하여 평균두께를 산출하였다. Fig. 12는 TGO의 두께 측정 결과로서 열화온도 및 열화시간 증가에 따른 TGO 두께 변화를 보여주고 있다.

열화온도가 1,100  $^{\circ}\text{C}$ 인 경우 열화시간이 0시간에서 200시간까지 변화하는 동안에는 TGO의 두께가 선형적으로 증가하는 경향을 보이다가, 그 이후에는 거의 증가하지 않았다. 열화시간이 50시간인 경우 열화온도가 1,100  $^{\circ}\text{C}$  이후부터 TGO의 두께가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

한편, Fig. 11로부터 열화온도가 1,151  $^{\circ}\text{C}$  이상이 되면 본드코팅과 탑코팅 계면근처에서 Delamination이 발생함을 알 수 있다. 그런데, Fig. 12로부터 열화온도가 1,200  $^{\circ}\text{C}$ 인 경우의 TGO 두께는 약 6.2  $\mu\text{m}$ 이며, 1,100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 400시간 동안 열화시킨 경우의

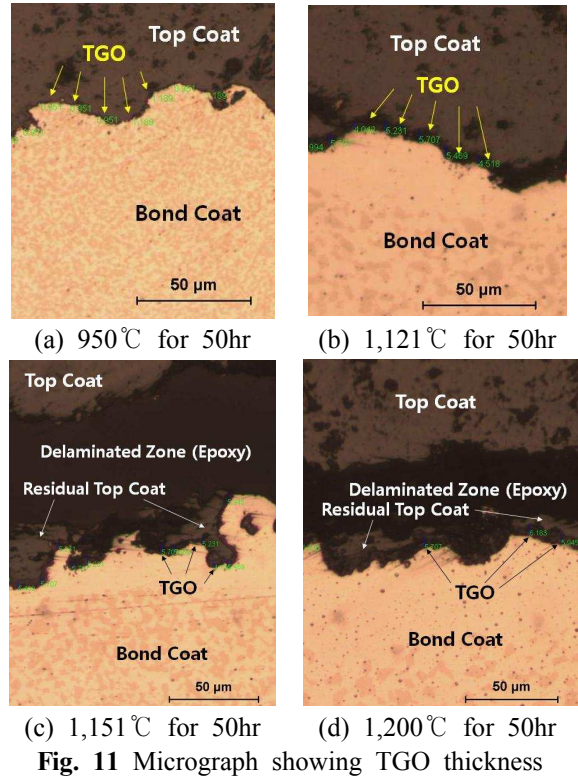


Fig. 11 Micrograph showing TGO thickness

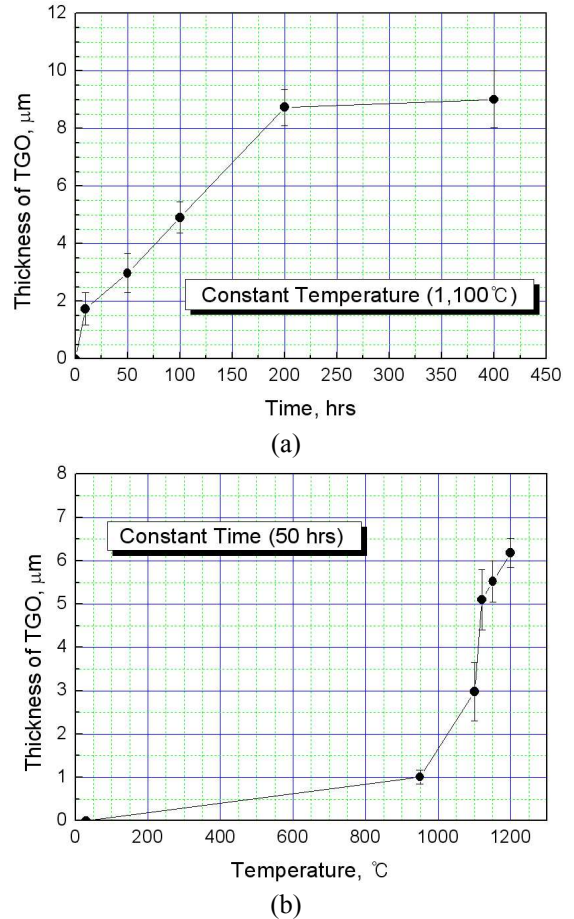


Fig. 12 Measured thickness of TGO

TGO 두께는 약 9.0  $\mu\text{m}$  정도로서 Delamination이 발생한 1,200  $^{\circ}\text{C}$  조건에 해당하는 TGO 두께가 Delamination이 발생하지 않은 1,100  $^{\circ}\text{C}$  조건에 해당하는 TGO 두께 보다 두껍지 않음을 알 수 있다. 따라서 이 경우 Delamination의 원인은 TGO가 성장함에 따라 발생하는 응력이 아닌 2.2절에서 언급한 탑코팅의 상변태로 인한 부피팽창인 것으로 추정된다.

## 5 결 론

본 연구에서는 LVPS/DVC 방식으로 제작된 열차폐 코팅 시험편을 대상으로 하여 이를 일정시간 및 일정온도 조건에 대하여 열화시켜 코팅층의 열화특성을 평가하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 열화온도가 1,200  $^{\circ}\text{C}$ 까지는 열화 후 시편의 변형이 관찰되지 않았으나, 1,350  $^{\circ}\text{C}$ 에서 50시간 열화 시킨 경우에는 탑코팅 층의 박리 및 모재의 변형이 발생하였다.

(2) 열화온도 1,100  $^{\circ}\text{C}$  에서 유지시간을 변화시키는 경우 일정시간까지는 TGO 두께가 선형적으로 증가하다가 그 이후로는 거의 증가하지 않는 경향을 나타내었다. 열화온도가 1,100  $^{\circ}\text{C}$  보다 높은 조건에서 50시간 동안 열화 시키는 경우, TGO의 두께가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

(3) 열화온도가 1,151  $^{\circ}\text{C}$  이상인 조건에서 50시간 동안 열화시키는 경우, 탑코팅과 본드코팅의 계면에서 Delamination이 발생하였으며 이러한 Delamination의 발생 원인은 지르코니아의 상변태로 인한 부피변화 때문인 것으로 판단된다.

## 후 기

이 논문은 2 단계 두뇌한국 21 (BK21) 사업, 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0712000).

## 참고문헌

- (1) Kim, U. H., Jung, J. S. and Sik, W. S., 1997, "The Effects of NiCoCrAlY Bond Coating Methods on High Temperature Properties of Thermal Barrier Coatings," *Journal of KWS*, Vol. 2, pp. 125~127.
- (2) Lee, H. K., Kim, D. H., Hwang, S. H., Chun, K. N. and Suhr, D.S., 1989, "Plasma Spray Coating of Zirconia Ceramic," *Journal of KWS*, Vol. 7, No. 2, pp. 25~34.
- (3) Mendis, B.G., Tryon, B., Pollock, T.M. and Hemker, K.J., 2006, "Microstructural Observations of as-Prepared and Thermal Cycled NiCoCrAlY Bond Coats," *Surface & Coatings Technology*, 201, pp. 3918~3925.
- (4) Levi, G.G., Sommer, E., Terry, S.G. and Catanioiu, A., 2003, "Alumina Grown During Deposition of Thermal Barrier Coatings on NiCrAlY," *Journal of American Ceramic Society*, 86, 4, pp. 676~685.
- (5) Quadackers, W. J., Shemet, V., Sebold, D., Anton, R., Wessel, E. and Singheiser, L., 2005, "Oxidation Characteristics of a Patinized MCrAlY Bond Coat for TBC Systems During Cyclic Oxidation at 1000," *Surface & Coatings Technology*, 199, pp. 77~82.
- (6) Hong-Sun Park, Hyung-Ic Kim, Young-Mean Lee, Chng-Sung Seok and Mun-Young Kim, 2005, "Evaluation of High Temperature Tensile Properties in GTD-111DS," *Proceedings of Korean Society of Precision Engineering*, p. 195.
- (7) Bikramjit Basu, Jozef Vleugels and Omer Van Der Biest, 2004, "Transformation Behavior of Tetragonal Zirconia: Role of Dopant Content and Distribution," *Materials and Engineering A*, 366, pp. 338~347.
- (8) Jae-Yun Moon, Han-Shin Choi, Hyung-Jun Kim and Chang-Hee Lee, 2002, "The Effects of Heat Treatment on the Phase Transformation Behavior of Plasma-Sprayed Stabilized ZrO<sub>2</sub> Coatings," *Surface & Coatings Technology*, 155, pp. 1~10.
- (9) Hemker, K. J., Mendis, B. G. and Eberl, C., 2007, "Characterizing the Microstructure and Mechanical Behavior of a Two-Phase NiCoCrAlY Bond Coat for Thermal Barrier Systems," *Materials Science and Engineering A*, article in press.
- (10) Gil, A., Shemet, V., Vassen, R., Subanovic, M., Toscano, J., Naumenko, D., Singheiser, L. and Quadackers, W. J., 2006, "Effect of Surface Condition on the Oxidation Behavior of MCrAlY Coatings," *Surface & Coatings Technology*, 201, pp. 3824~3828.
- (11) Dae-Jin Kim, Chang-Sung Seok, Dong-Hun Lee, Jae-Mean Koo, Mun-Young Kim, Sung-Ho Yang and Sang-Yeol Park, 2007, "Evaluation of a Degradation of Thermal Barrier Coating for Gas Turbine Blade," Annual Fall Conferences of the KSME, pp. 99~104.