전자빔을 이용한 물리기상증착법으로 제조된 열차폐용 4 mol% YSZ 코팅의 내열특성

박찬영^{a,b} · 양영환^{a,b} · 김성원^a · 이성민^a · 김형태^a · 임대순^b · 장병국^c · 오윤석^{a,*}

^a한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터, ^b고려대학교 신소재공학과

^c물질 재료 연구기구 고온 재료 유닛

Thermal Durability of 4YSZ Thermal Barrier Coating Deposited by Electron Beam PVD

Chanyoung Park^{a,b}, Younghwan Yang^a, Seongwon Kim^a, Sungmin Lee^a,
Hyungtae Kim^a, Daesoon Lim^b, Byungkoog Jang^c and Yoonsuk Oh^{a,*}

^aKorea Institute of Ceramic Engineering and Technology, 3321 Gyeongchung Rd,
Sindun-myeon, Icheon 467-843, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering Korea University,
Anam Campus, 145 Anam Rd, Seongbuk-gu, Seoul, Korea

^cHigh Temperature Materials Unit, National Institute for Materials Science,
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

(Received November 20, 2013; Accepted December 13, 2013)

Abstract 4 mol% Yttria-stabilized zirconia (4YSZ) coatings with 200 μm thick are fabricated by Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) for thermal barrier coating (TBC). 150 μm of NiCrAlY based bond coat is prepared by conventional APS (Air Plasma Spray) method on the NiCrCoAl alloy substrate before deposition of top coating. 4 mol% YSZ top coating shows typical tetragonal phase and columnar structure due to vapor phase deposition process. The adhesion strength of coating is measured about 40 MPa. There is no delamination or cracking of coatings after thermal cyclic fatigue and shock test at 850°C.

Keywords: Electron Beam Physical Vapor Deposition(EB-PVD), Yttria Stabilized Zirconia(YSZ), Thermal Barrier Coating(TBC), Thermal Cyclic Fatigue

1. 서 론

열차폐 코팅(TBC, Thermal Barrier Coating)기술은 발전용 가스터빈, 항공용 터빈엔진부품 등에 적용되어 높은 온도와 압력에 노출되는 금속 합금소재 부품의 내구성 및 열, 에너지 효율 향상을 목표로 발전되어 왔다[1-4]. 일반적으로 열차폐 코팅은 고온의 가스환경에 직접 노출되는 세라믹 소재의 탑코팅(Top coating)과 침식이나 산화저항성을 위한 금속합금소재의 본드코팅(Bond coating)으로 구성된다. 탑코팅에 사용되는 소재는 지르코니아 (ZrO_2)계가

상용화 되어있으며, 그 중 4 mol%의 이트리아(Y_2O_3)첨가를 통한 안정화 지르코니아 소재(YSZ, Yttria Stabilized Zirconia)가 열차폐 코팅재료로서의 특성이 우수한 것으로 보고되고 있다[5-6]. 탑코팅을 제조하는 코팅기술에 있어서는 대기 플라즈마 용사(APS, Atmospheric/Air Plasma Spray)코팅기술이 상용화 되어 적용되어 왔다[7-9].

탑코팅 기술에 있어, 기존의 APS기술은 세라믹 분말을 고온의 플라즈마에 투입하여 용융상태로 만들어 금속기판에 부착시키는 방법으로 진행한다. 이러한 방법은 세라믹 소재의 열차폐코팅 방법 중에서 가장 경제적이면서 일반적

*Corresponding Author : Yoon Suk Oh, TEL: +82-31-645-1442, FAX: +82-31-645-1492, E-mail: ysok30@kicet.re.kr

으로 사용되지만, 미용융 입자의 존재, 층상형 구조에 기반한 층간 기공 및 미세균열등의 구조적 결함이 존재함으로써 열차폐 효과는 비교적 높으나 고온에서의 장기간 사용시에 코팅내구성이 저하되는 것으로 알려져 있다[7-9]. 이와 같은 코팅의 구조적 개선을 위하여, 서스펜션 플라즈마 용사(SPPS, Suspension/Slurry Precursor Plasma Spray), 전자빔 물리기상증착(EB-PVD, Electron Beam Physical Vapor Deposition), 플라즈마 용사 물리증착(PS-PVD, Plasma Spray-Physical Vapor Deposition) 등 새로운 코팅 기술에 대한 연구가 활발히 전개되고 있다[7, 9-10]. 그 중 전자빔 물리기상증착법은 10^{-4} torr이상의 고진공상태에서 전자빔을 세라믹 분말로 제조된 코팅용 소결체(Target material)의 표면에 조사·용융시켜 기체 상태의 입자로 만들어 기판재 표면에 증착시키는 방법이다. 이와 같은 방법으로 제조된 열차폐 코팅은 기상입자 성장의 특성상 주상구조(Columnar structure)를 이루게 된다. 코팅의 주상구조는 기상 증발/증착의 과정에서 통상 기판 온도(T_s , Substrate temperature)와 코팅재(응축상)의 용융온도(T_m , Melting point of the condensate)의 비(T_s/T_m)가 약 0.3~0.5 구간에서 형성되는 것으로 알려져 있다[11]. 열차폐 코팅재로 사용되는 4 mol% YSZ의 경우 용융온도가 약 2680°C 수준으로 알려져 있으므로 증발증착 공정으로부터 주상형의 구조를 형성하기 위해서는 약 800°C 이상의 증착온도 조건이 요구된다. 이러한 주상구조는 주상내부의 나노 크기의 기공 및 각각의 주상간의 간격으로 인해 열피로 및 열충격이 반복적으로 이루어지는 환경에서 탁월한 변형저항성(Strain tolerance)을 가지게 되어 코팅의 내구성을 향상시키는 효과를 기대할 수 있다[12-14].

본 연구에서는 전자빔 물리기상증착법으로 초합금 재질의 금속기판에 상용 4 mol% YSZ로 열차폐 코팅층을 형성시킨 후, 세라믹 코팅막의 상형성 거동 및 미세구조를 관찰하고 열피로 및 열충격 시험을 통하여 코팅내구성 거동에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 코팅 제조

코팅에 사용된 기판은 Ni-Cr-Co 로 이루어진 초합금(Nimonic 263, Crucible Service Centers, USA) 소재를 3 mm두께의 직경 1/2"와 1"의 디스크 형태로 제작하여 사용하였다. 제작된 기판 위에 Ni22Cr10Al0.1Y 합금 분말(Amdry 962, Sulzer metco, Switzerland)을 APS(9M system, Sulzer metco, Switzerland)를 이용하여 150 μ m 두께로 본드코팅(Bond coating)을 증착하였다.

EB-PVD장비를 이용하여 탑코팅을 형성시키기 위해4

Table 1. Sample composition and process condition of EB PVD

Sample name Composition	4YSZ 4 mol%Y ₂ O ₃ +ZrO ₂
Process condition	
Substrate Temperature (°C)	850
Gas flow rate (O ₂ , sccm)	100
Working pressure (torr)	2×10^{-4}
Jig rotation speed (RPM)	3
Deposition time (min)	220

mol% Y₂O₃-ZrO₂(4YSZ, 99.7%, Praxair, USA) 상용 분말을 코팅용 소결체(이하 소결체, 50 mm, 60 Φ)로 제조하였다. 온간 프레스(Warm compacting press, (주)Neolfin, Korea)로 0.2 ton/mm²의 압력을 가하여 성형체를 제조한 후 슈퍼칸탈로(Kanthal super furnace, Thermo, Korea)에서 1500°C 조건으로 열처리하여 소결체를 준비하였다. 준비된 4 mol% YSZ소결체를 EB-PVD 챔버 내부 하단에 위치한 Cu 실린더에 장착한 후, 기판온도 850°C에서 20~30 kW의 전자빔을 인가하여 본드코팅이 형성된 기판재 표면에 탑코팅을 증착하였다. 탑코팅은 약 2×10^{-4} torr의 진공에서 진행되었으며 이때 100 sccm의 O₂를 챔버내로 투입하였다. 또한 보다 균일한 두께의 코팅을 얻기 위해 3 RPM의 속도로 기판을 회전하였다. 상세한 시험 조건 및 EB-PVD 코팅 조건을 표 1에 나타내었다.

2.2. 특성평가

코팅의 상 분석을 위하여 X-ray diffractometer (XRD, D-max2500, Rigaku, Japan)를 이용하여 40 kV, Cu-K α radiation, 1°/min 스캔속도의 조건으로 상 분석을 하였다. 또한 코팅의 열전도도는 다음과 같은 식을 이용하였으며,

$$k = \sigma C_p \quad (1)$$

이때, k 는 열전도도이고, α 는 열확산계수이며, ρ 는 시편의 밀도이다.

TBC의 열전도도를 평가하기 위해서는 위의 각각의 인자를 별도로 측정하였다. 레이저 플래쉬 분석법(LFA, Laser Flash Analysis, LFA 457 Micro Flash, Netzsch, Germany)을 이용하여 1/2"크기의 코팅 시편을 상온부터 1100°C까지 열확산계수를 측정하였다.

코팅된 시편을 36% HCl을 이용하여 기판으로부터 분리된 코팅체를 제작한 후 밀도와 비열을 측정하였다. 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 비열의 경우는 시차주사 열량측정법(DSC, Differential Scanning Calorimetry, LABSYS EVO, SETARAM, France)를 이용하여 30°C에서 10분, 1200°C에서 10분간 유지하였으며, Ar 분위기(20

mL/min)에서 10°C/min의 속도로 승온 하여 측정하였다.

코팅의 단면미세구조를 FESEM(JSM-6701F, Jeol, Japan)으로 관찰 하였으며, 탑코팅과 본드코팅 사이의 층간 조성분석(EDS)을 하였다. 코팅된 시편의 경도를 측정하기 위해 비커스 경도 측정기(Vicker's hardness testing(HV-114), Mitutoyo corporation, Japan)를 통해 비커스 압입 법으로 측정 하였다. 하중은 1 kgf를 인가하였으며, 다이아몬드 팁(Diamond tip)으로 5번의 값을 측정하여 그 중 최대값과 최소값을 뺀 3번의 값을 평균 내었다. 또한 JIS h 8402 규격의 인장강도 시험법을 참조하여 본 연구의 시편에 맞게 조정된 시험조건으로 코팅의 부착력을 측정하였다. 코팅된 시편을 각각 상부지그와 하부지그 사이에 위치한 후 양면에 에폭시(Epoxy) 접착제를 도포하여 160°C에서 1시간동안 열처리하여 인장시험편을 준비하였다. 제작된 시험편들은 만능재료시험기(UTM, Universal testing machine, ㈜알앤비, Korea)를 이용하여 인장방식(pull-off)으로 접착력을 측정하였다.

열피로 시험(ETF, Electric thermal fatigue)은 850°C로 가열된 전기로 내부에 코팅된 기관시료를 장입하여 1시간 동안 유지한 후 외부로 노출시켜 10분간 냉각하는 방식으로 진행하였으며 이와 같은 1시간 가열/10분 냉각을 1 cycle로 하여 열피로 특성을 평가하였다. 또한 금속재료의 기관자체의 변형을 최소화 하기 위하여 전기로에 시편이 장입되어 있는 동안 기관 뒷면을 air cooling하여 약 650°C로 유지함으로써 코팅표면과의 온도차를 약 200°C로 유지하고자 하였다. 열충격 시험(Thermal shock)은 박스 형태의 전기로를 이용하여 열피로 시험과는 달리 기관후면의 냉각없이 시편의 모든 면에 대하여 850°C에서 1시간 동안 가열 한 후 상온의 물에 급냉하여 열충격을 가하는 방식으로 코팅시편의 열충격 저항성을 평가하고자 하였다.

Fig. 1. XRD results of the 4YSZ raw powder, sintered body and coating by EB-PVD.

3. 결과 및 고찰

그림 1에서 4 mol% YSZ 조성의 원료분말, 소결체 및 EB-PVD로 제조된 코팅시편의 XRD 회절패턴 분석결과를 나타내었다. 원료분말의 경우 단사정(Monoclinic)과 정방정(Tetragonal)이 혼재되어 존재하는 양상을 보이고 있으며, 이는 상용 4 mol% YSZ원료분말의 제조 시에 수행된 열처리 과정의 영향으로 추정된다. 또한 코팅을 위해 제조된 소결체의 경우에서도 원료분말의 경우와 유사한 형태의 결정상이 관찰 되었다. 진공 상태에서 순간적으로 강한 전자빔 에너지를 받게되는 소결체의 경우, 기공이 적은 치밀한 구조를 가지게 되면 전자빔 조사에 의한 열충격 대응성이 저하되므로 소결체의 균열 혹은 파손이 없이 용융/기화조건을 확보하기 위해서는 적절한 기공율이 요구된다. 따라서 본 실험에서 적용한 열처리 조건으로부터 형성된 소결체의 경우는 열처리된 원료분말의 경우와 유사한 상형성 거동을 나타낸 것으로 믿어진다. 코팅시료의 XRD 회절패턴 결과에서는 원료 및 소결체 상태에서 나타난 단사정과 정방정이 혼재된 상태로부터 정방정상만이 존재하였다.

그림 2는 FESEM으로 관찰된 EB-PVD로 제작한 4 mol% YSZ 코팅시편의 단면미세구조 분석결과이다. 그림 2의 좌측 사진에서 보이는 바와 같이 제조된 4 mol% YSZ 탑코팅의 두께는 약 200 μm 정도로 확인되며, 실험방법에서 나타난 바와 같이 증착 시간 220 min을 기준으로 계산해 보면 약 0.9 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 증착 속도로 제조되었음을 알 수 있다. 또한 그림 2(a)에서 아래쪽에 보이는 본드코팅과는 다르게, 윗부분의 탑 코팅은 EB-PVD공정에서 나타나

Fig. 2. Cross sectional views of 4YSZ coating by FESEM.

Fig. 3. Compositional analysis of 4YSZ coating in cross section area by EDS.

는 전형적인 주상성장(Columnar growth) 구조를 나타내고 있다. 그림 2(b)에서 코팅 성장조직의 윗부분을 나타낸 사진으로서 각 주상(column)의 폭이 약 1.5 μm 정도의 수준으로 성장하였음을 확인할 수 있다. 또한 그림 2(c)에서는 초기 핵 생성 단계로부터 주상이 형성되는 전형적인 주상 성장거동을 확인할 수 있으며, 특히 본드코트와의 경계에서는 약 2 μm 두께의 밝은 영역으로 관찰되는 계면층이 형성되었음을 알 수 있다. 계면에서의 들뜸이나 박리는 없는 것으로 관찰되고 있다.

그림 3은 그림 2(c)에서 관찰된 계면층에 대하여 EDS를

Fig. 4. Interface between top and bottom jig after adhesion test (upper), and adhesion / hardness results (lower) of 4YSZ coating.

이용하여 분석한 코팅시편의 단면조성분포를 보여준다. 그림 3의 상단 사진의 중앙부에 보이는 밝은 영역은 하단부 조성분포 결과에서와 같이 Ni의 확산에 의한 Ni-YSZ 화합물 조성임을 알 수 있다. 또한 Ni, Al의 경우 탑코팅층 영역에까지 일부 확산된 거동을 확인할 수 있다. 열차폐 코팅에서 계면층의 형성은 통상 열차폐 코팅이 적용된 금속계부품을 고온에서 사용시 외부로부터 유입되는 산소 등이 bond coat 성분, 그 중 특히 Al과 반응하여 산화물을 형성하거나(TGO, Thermally Grown Oxide), Al뿐 아니라 Cr 등 다른 원소들과의 반응을 통해 2차상을 형성하는 것으로 보고되고 있다[4, 15-17]. 본 연구에서 관찰된 초기 Ni-YSZ 조성의 계면층 형성은 EB-PVD 증착 공정과 관련이 있을 것으로 생각된다. 즉, 통상의 플라즈마 용사와는 다르게 진공분위기에서 800°C이상의 고온 중에 연속적으로 노출되며 증착이 이루어지는 조건은 금속화합물인 본드코트 조성 원소의 확산이 용이한 조건을 형성하는 것으로 추정되어진다[4-16].

그림 4는 EB-PVD로 제작한 4YSZ 코팅시편의 표면 경도 및 접착력을 표시하였다. 실험방법에서 논의된 바와 같이 비커스 압입법으로 측정된 표면경도의 경우 7.6 GPa이었고, pull-off 방식으로 접착력을 측정하였다. 측정된 부착력의 경우 약 40 MPa의 측정값을 보이고 있다. 이 결과는

Fig. 5. Thermal conductivity of 4YSZ coating from LFA.

통상의 플라즈마 용사로 코팅되는 경우(약 20 MPa)에 비해 현저히 높은 경도와 부착력을 보이고 있음을 알 수 있다[18-20]. 특히 접착력의 경우, 탑코팅과 본드코팅의 계면 또는 탑코팅 내부에서 박리가 발생한 것이 아닌 접착제(에폭시) 면에서 분리된 결과로 볼 때 실제의 접착력은 본 실험에서의 결과보다 높을 것으로 예상된다.

그림 5에서는 EB-PVD로 제작한 4 mol% YSZ 코팅시편의 열전도도를 기관 및 소결체의 측정 결과와 함께 나타내었다. 본 연구에서 사용된 기관자체(본드코팅 포함)와 함께 코팅과 동일조성의 소결체를 비교시편으로 하여 EB-PVD로 코팅된 시편의 열전도도를 비교 분석하였다. EB-PVD로 코팅된 시편의 경우 1100°C에서 약 1.6 W/m·K의 값을 보이고 있으며 이는 기존에 알려진 기공율이 30% 이상인 플라즈마 용사법으로 증착된 4 mol% YSZ코팅(1.2 W/m·K)에 비견해도 손색 없는 정도의 열전도 값을 나타내었다[5, 9, 21]. 코팅에 비해 비교적 밀도가 높은 소결체의 경우에서는 약 2.7 W/m·K의 측정값을 나타내었다.

그림 6에서는 EB-PVD로 제작한 4 mol% YSZ 코팅시편의 열피로시험 전·후의 모습과 실험 후 코팅시편의 단면미세구조 및 조성분포를 나타낸 결과이다. 그림 6의 상단부에 도시된 실험 전·후 시편 표면의 관찰 결과로부터 표면색상의 변화 외에 코팅의 탈락이나 균열이 발생되지 않았음을 알 수 있다. 또한 그림 6 중간의 단면미세구조 사진과 그에 따른 하단부의 조성분석 결과에서 보이듯이 탑코팅과 본드코팅의 경계부근에 약 1 μm 두께의 균일한 알루미늄 산화물(TGO, Thermally Grown Oxide)이 형성되었음을 알 수 있으며, 본드코팅의 내부에서는 Al-Ni-Cr 산화물등이 형성되어 있음을 알 수 있다[4, 15-17]. 이와 같은 2차상의 형성은, 외부에서 유입된 산소와 본드코팅을 이루고 있는 금속원소들이 본드코팅 내부에 존재하는 splat boundary와 균열내부로 확산되어 반응물이 형성되었음을 유추해 볼 수 있다[16, 22].

Fig. 6. Cross-sectional view and composition of 4YSZ coating after thermal fatigue test.

그림 7은 EB-PVD로 제작한 4 mol% YSZ 코팅시편의 열충격시험 전·후의 모습과 실험 후 시편의 단면미세구조 및 조성분포를 나타낸 결과이다. 그림 7의 상단사진에서 보이듯이 그림 6의 열피로 시험결과에서와 유사하게 362회의 열충격시험 후에도 코팅의 균열이나 탈락은 보이지 않고 있다. 또한 탑코팅과 본드코팅과의 경계부근에서 Al산화물 형성(두께: 약 1.7 μm) 및 본드코팅 내부의 Al-Ni-Cr 산화물 등의 형성도 열피로의 경우에서와 같이 유사하게 나타나고 있다. 그러나 특히 Al-Ni-Cr 산화물의 형성정도는 그림 6의 열피로 시험 후의 경우가(약 3.3 μm) 그림 7에서의 열충격 시험후의 경우(약 2.5 μm)보다 크게 나타나고 있음을 알 수 있으며, 이와 같은 현상은 조직내

- 200.
- [9] S. Sampath, U. Schulz, M. O. Jarligo and S. Kuroda: MRS. Bull., **37** (2012) 903.
- [10] B. K. Jang, J. G. Sun, S. W. Kim, Y. S. Oh and H. T. Kim: Surf. Coat. Technol., **207** (2012) 177.
- [11] M. Ohring: Materials Science of Thin Films, Academic Press., USA (2001) 497.
- [12] A. F. Renteria, B. Saruhan, U. Schulz, H.-J. Raetzer-Scheibe, J. Haug and A. Wiedenmann: Surf. Coat. Technol., **201** (2006) 2611.
- [13] X. Cao, R. Vassen and D. Stöver: J. Eur. Ceram. Soc., **24** (2004) 1.
- [14] S. Krämer, J. Yang and C. G. Levi: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 576.
- [15] R. Rajendran: Eng. Fail. Anal., **26** (2012) 355.
- [16] U. Schulz, K. Fritscher and A. Ebach-Stahl: Surf. Coat. Tech., **203** (2008) 449.
- [17] M. Seraffon, N. J. Simms, J. Sumner and J. R. Nicholls: Surf. Coat. Tech., **206** (2011) 1529.
- [18] R. G. Wellman, A. Dyer and J. R. Nicholls: Surf. Coat. Tech., **176** (2004) 253.
- [19] R. Vaßen, Y. Kagawa, R. Subramanian, P. Zombo and D. Zhu: Mater. Res. Soc. Bull., **37** (2012) 911.
- [20] D. H. Lee and K. S. Lee: J. Kor. Ceram. Soc., **44** (2007) 387.
- [21] K. S. Lee, K. I. Jung, Y. S. Heo, T. W. Kim, Y. G. Jung, U. G. Paik: J. Alloys. Compd., **507** (2010) 448.
- [22] T. M. Pollock, D. M. Lipkin and K. J. Hemker: MRS. Bull., **37** (2012) 923.
- [23] R. D. Maier, C. M. Scheuermann and C. W. Andrews: Am. Ceram. Soc. Bull., **60** (1981) 555.
- [24] L. Lelait, S. Alperine and R. Mevrel: J. Mater. Sci., **27** (1992) 5.
- [25] U. Schulz, B. Saruhan, K. Frischer, C. Leyens: Int. J. Appl. Ceram. Technol., **1** (2005) 302.