

플라즈마 용사에 의해 제조된 단열 코팅층의 열피로 파괴 거동

상춘식
서울대학교 금속공학과

1. 서론

플라즈마 용사법(Plasma Spraying Process)은 Ar, N₂ 등의 플라즈마 열을 이용하여 코팅하고자 하는 분말 재료를 용융, 분사하여 모체에 기계적으로 코팅하는 방법이다. 이 코팅법의 장점으로서는 용점이 높은 재료를 쉽게 코팅할 수 있고, 우수한 밀착성이 있다는 것이다. 응용 분야에는 내마모 코팅(Wear Resistant Coating), 내식 코팅(Corrosion Resistant Coating), 단열 코팅(Thermal Barrier Coating) 등이 있다. 이 중 단열 코팅은 고온의 연소 가스와의 접촉하는 금속 재료의 온도를 낮추어 연소실 온도를 높이고, 열을 차단하여 연소 효율을 증가시킬 목적으로, 가스 터빈이나 내연기관의 연소실, 터빈 블레이드 등에 사용된다.^[1-2] 단열 코팅에 사용되는 세라믹 재료는 열전도도가 낮고, 고온 안정성이 우수하고, 다른 세라믹 재료에 비해 열팽창계수가 상대적으로 높은 ZrO₂ - 8wt%Y₂O₃가 주로 사용된다.^[3-4] 그러나 세라믹 재료를 금속에 직접 코팅하여 고온 환경 중에서 사용할 때, 모체의 산화에 의한 박리, 접착성의 저하, 계면에서의 잔류 응력의 증가 등이 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 모재와 세라믹 코팅층 중간에 MCrAlY(M: Ni, Co)의 본드 코팅(bond coating)층을 만들어서 접착성의 개선 및 고온 산화를 방지한다.

단열 코팅의 파괴는 온도 변화 시에 열팽창 계수의 차이에 의해 발생하는 열응력의 반복에 의한 경우가 대부분이다. 본드 코팅층과 세라믹 코팅(ceramic coating)층의 열팽창 계수의 차이가 크고 단열 코팅이 경험하는 환경은 고온과 저온이 반복되기 때문에 단열 코팅의 가장 중요한 특성이 열피로 성질이다. 열피로 수명 향상을 위한 기초 연구 및 신뢰성 있는 코팅재를 얻기 위한 수명 예측의 측면에서 열피로에 의한 파괴 기구를 이해하기 위한 많은 연구^[1-2]가 진행되어 오고 있지만 아직 명확히 밝혀져 있는 것은 아니며 지속적인 연구가 진행되고 있다. 또한, 내열피로성 및 내식성을 개선하여 수명 향상을 이루기 위한 방법으로 레이저를 이용하는 방법^[5-6]이 있다. 세라믹 코팅층 표면을 치밀화, 평활화 하여 코팅재의 특성을 개선하는 방법으로 아직 연구 초기 단계에 불과하다. 이 분야의 연구 주제는 레이저 처리가 성질에 미치는 영향, 최적의 레이저 조건을 찾는 것 등이 있으며 앞으로도 많은 연구가 진행될 것으로 판단된다.

본 연구에서는 단열 코팅의 수명 향상 및 신뢰성 있는 수명 예측을 위한 기초적인 연구로서 열피로 시험에 의한 파괴 기구를 밝히고 세라믹 코팅층의 표면에 레이저를 조사하여 레이저 처리에 의한 열피로 수명의 영향 및 파괴 기구의 변화를 밝히는 것을 목표로 하였다.

2. 실험 방법

2.1 용사 및 레이저 표면 처리

금속 모재는 가스 터빈의 combustor liner, transition piece 에 사용되고 있는 Ni기 초합금의 한 종류인 Hastelloy C-276을 선택하여 40mm×10mm×5mm(두께)로 가공하였다. 본드 코팅층으로는 MCrAlY 중에서 Ni이 많이 포함되어 있고 단열 코팅에 널리 사용되고 있는 METCO사의 461NS 분말을 사용하였고, 세라믹 코팅 재료로는 METCO사의 204NS 분

말(8wt%Y₂O₃-ZrO₂)을 사용하였다. Table 1은 용사 재료의 화학 조성이다. 용사에 앞서 모재와 본드 코팅층과의 접촉 표면을 넓혀 기계적인 접착력을 개선하기 위하여 colundum (#60)으로 그릿 블라스팅을 한 후, Plasma Technik사의 F4 type의 장비를 사용하여 35-39kw의 범위에서 METCO 461NS 분말 및 METCO 204NS 분말을 용사하여 본드 코팅 및 세라믹코팅을 형성하였으며 코팅층의 두께는 Table 2와 같다. 레이저 처리에 의해 열피로 특성은 표면에 수직하게 발생하는 거시 및 미세 균열에 의해 전반적으로 향상되는 것으로 알려져 있으며, 본 실험에서는 continuous CO₂ 레이저를 이용하여 표면 처리하였다. 레이저의 조건은, 출력은 1kW, 빔(beam)의 이동 속도는 15m/min, 빔의 직경은 3mm로 하였고, 에너지 밀도(energy density)는 1.33 joule/cm²이었다. 레이저 처리에 의해 표면층의 약 45μm가 재용융, 치밀화되었다.

Table 1. Chemical composition of the TBC

Materials	Composition
substrate	Ni-16.03Cr-15.45Mo-3.55Fe-3.66W-0.74Co
bond coating	Ni-17.5Cr-5.5Al-2.0Co-0.5Y ₂ O ₃
ceramic coating	ZrO ₂ -8Y ₂ O ₃

Table 3. Thickness and cycles to failure of TBC

specimen	bond coating(μm)/ ceramic coating(μm)
laser treated (A)	106/284
no treatment (B)	106/284
no treatment (C)	20/125
15hrs holded (D)	20/125

2.3 항온 및 열피로 실험

항온 시험은 1100℃로 유지된 전기 저항로에서 세라믹 코팅을 하지 않은 시편을 1시간, 15시간, 50시간 동안 유지하여 본드 코팅층의 산화 상태를 SEM 및 XRD로 조사하였다.

열피로 시험은 1100℃로 유지된 전기 저항로에서 10분(5분 가열, 5분 유지) 간 유지한 후 유동상 냉각조에서 상온까지 냉각시키고 2분 동안 시편을 관찰하는 시간을 두어 1사이클당 17분이 소요되도록 하였다. 유동상 냉각 방식은 공기를 고르게 분산시키는 분산 필터를 거쳐 냉각 매체인 알루미늄 분말을 유동시키고 알루미늄 분말 주위에 물을 순환시켜 냉각시키도록 하였다. 가열 속도 및 냉각 속도는 각각 220℃/min 및 275℃/min이었다. 코팅층의 파괴는 육안으로 관찰하여 20% 이상 파괴가 일어났을 때로 하였다. 레이저로 표면 처리하지 않은 시편과 표면 처리한 시편을 10, 20, 50, 100, 150 사이클 및 파괴될 때까지 열피로 시험을 수행하여 레이저 표면 처리를 하지 않은 경우와 레이저 표면 처리를 한 경우의 열피로

파괴 기구를 밝히고자 하였다. 그리고 본드 코팅층의 산화 및 연응력이 파괴에 미치는 영향을 관찰하기 위해 100사이클 동안의 고온 유지 시간에 해당하는 15시간 동안 1100°C에서 힘을 유지한 후, 열피로 시험을 수행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 용사층 및 레이저 표면 처리층의 구조

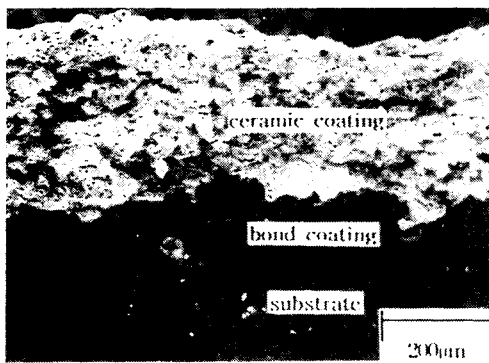


Fig.1. Cross-section of the as-sprayed TBC

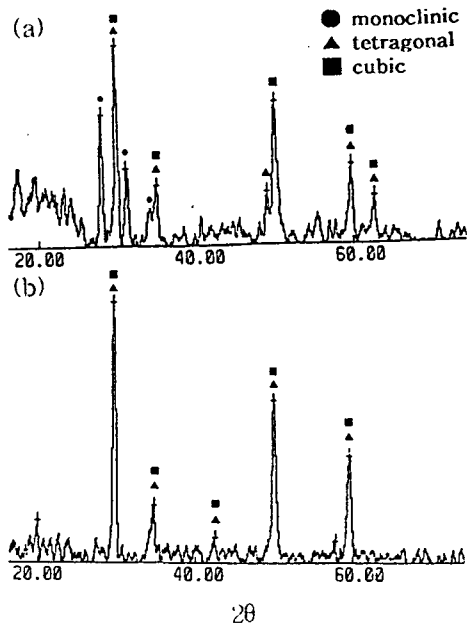


Fig.3. XRD patterns of (a) 204NS powder, and (b) as-sprayed ceramic coating

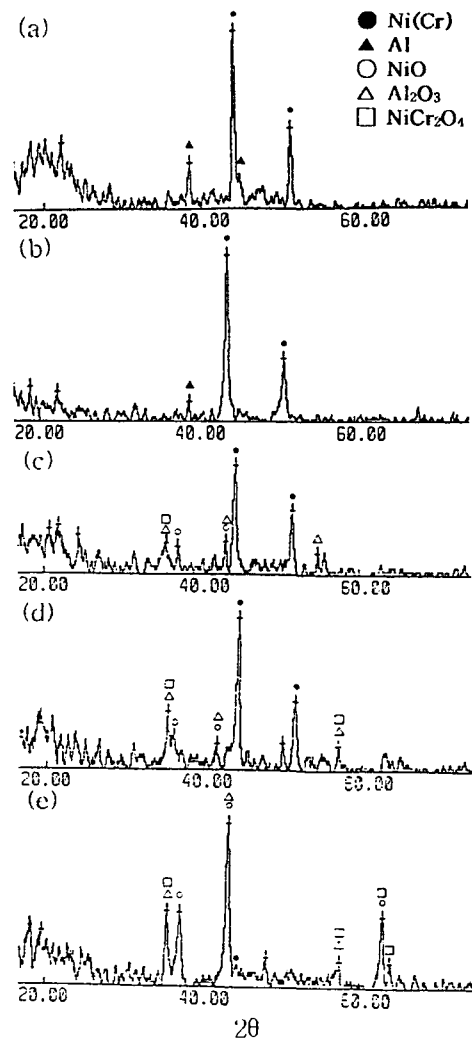


Fig.2. XRD patterns of (a) 461NS powder (b) as-sprayed and isothermally held bond coating at 1100°C for (c) 1hr, (d) 15hrs, (e) 50hrs

Fig.1.은 용사된 시편의 코팅층의 단면을 관찰한 것이다. 본드 코팅층은 비교적 치밀하고 세라믹 코팅층은 기공이 많이 함유되어 있다. 이러한 기공은 단열 코팅의 핵심인 열을 차단하여 내열충격성을 향상시키고 열피로에 의한 열응력을 완화시키는데 기여한다. 본드 코팅층과 세라믹 코팅층의 계면은 매우 불규칙하며, 이러한 불규칙성은 두 층 간의 기계적인 결합력을 증가시킨다. Fig.2.는 본드 코팅층의 용사 전 분말, 용사 후 및 항온 시험 후의 XRD분석 결과를 나타낸 것으로 용사 전 분말과 용사 후가 차이점이 없는 것으로 보아 용사 중의 산화는 거의 일어나지 않은 것으로 판단된다. Fig.3.은 용사 전 분말과 용사 후의 세라믹 코팅층의 표면에서의 XRD 분석 결과로 세라믹 코팅층은 용사 후 단사정은 거의 나타나지 않았다. 이는 용사 후의 응고가 아주 빠른 속도로 진행되기 때문에 고온 안정상인 정방정상에서 단사정상으로 상변태가 일어날 시간적인 여유가 없기 때문으로 판단된다. Fig.4.는 레이저 조사한 부분의 표면 및 단면을 나타낸 것이다. 표면에는 조대한 균열이 세포 모양으로 불규칙하게 생성되었다. 이는 응고 수축 및 냉각 시의 열응력에 의한 것으로 판단된다.^[5] Fig.4.의 (c)를 보면, 표면 균열은 표면에 수직하게 발달되어 있고, 하부에서는 균열이 몇 개의 가지로 갈라지는 모양을 나타낸다. 이 균열은 계면 근처에서의 응력을 완화시켜 주는 역할 및 파괴 기구의 변화를 가져오는데 이는 이 후에 서술하기로 하겠다.

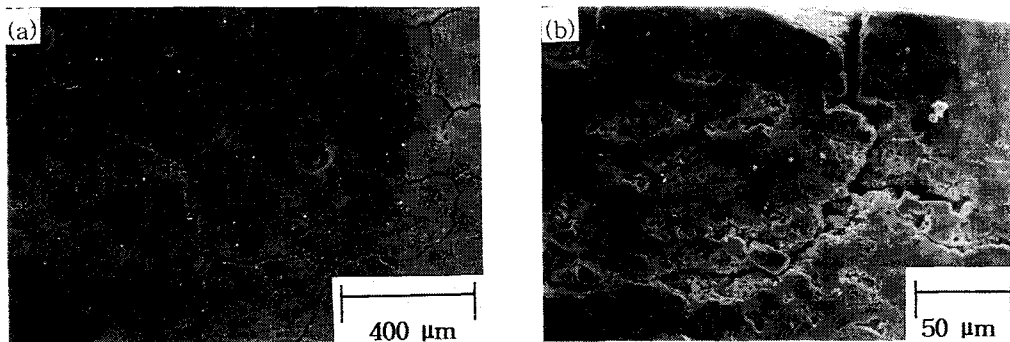


Fig.4. (a) Surface and (b) cross-section of the laser-treated TBC

3.2 항온 시험 결과

XRD 분석 결과인 Fig.2.에서 바깥 방향으로 성장하는 것으로 알려진^[3] NiO가 시간이 경과함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. Fig.2.에서 내부 성장 산화물로 알려진^[3] α -Al₂O₃ 및 NiCr₂O₃도 함께 성장하고 있다. NiO는 본드 코팅층의 표면과 수직하게 성장하여 본드 코팅층의 부피를 증가에 의해 계면에서의 응력을 증가시키고, 계면에서의 접착성을 감소시켜 세라믹 코팅층의 수명에 나쁜 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.^[3] 또한, 본드 코팅층과 세라믹 코팅층의 계면 및 내부의 splat boundary에서 산화물이 형성되면 본드 코팅층의 연성이 감소되고, 열피로 및 본드 코팅층의 부피 팽창에 따르는 응력을 완화시킬 수 없게 되어 코팅층의 파괴는 가속화 될 것으로 판단된다.

3.3 열피로 시험 결과 및 파괴 기구

3.3.1 단일 코팅의 수명

Fig.5는 단일 코팅의 파괴에 이르는 열피로 사이클 수를 나타낸 것이다. (A)의 경우가 (B), (C)의 경우보다 열피로 수명이 1.4-1.7배 정도 향상된 것으로 나타났다. 그 이유는 표면에서 발생한 수직의 균열이 본드 코팅층과 세라믹 코팅층 계면에서 발생하는 응력을 흡수하여 완화시켜 주기 때문이라고 사료된다. 그리고 (D)의 열피로 수명은 같은 코팅 조건인 (C)의 수명보다 59사이클 적지만 15시간에 해당하는 100 사이클로 환산하여 더한 (D)와 (C)를 비교하여 보면 더 높은 값을 나타낸다. 이는 열피로 중에 발생한 열응력이 균열의 성장을 촉진하기 때문이라고 판단된다. (D) 시험편의 열피로 시험하기 전의 단면을 나타낸 Fig.6. (c)를 보면, 계면 부근에 미세한 균열이 생성되었는데, 이는 항온 시험 중에 생성된 계면에서의 산화물에 의해 발생한 기계적 응력에 의한 것으로 판단된다. 이러한 균열로 인해 열피로 수명은 항온 유지 하지 않은 시험편 보다 60사이클 정도 낮게 나타났다.

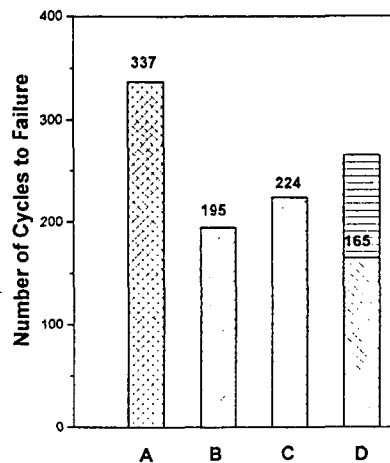


Fig.5. Cycles to failure in thermal cycling test of TBC

3.3.2 단일 코팅층의 열피로 파괴 기구

Fig.6은 100 사이클 동안 열피로 시험한 시험편 및 1100℃에서 15시간 동안 유지한 시험편의 단면을 나타낸 것이다. 균열은 세라믹 코팅층에 존재하는 기공 및 계면층에서 부터 시작된다. 열 사이클 중 열팽창계수의 차이와 본드 코팅층의 산화에 의해 본드 코팅층과 세라믹 코팅층 계면에서 발생하는 응력이 기공의 모서리 부분 및 접촉이 안된 계면에 집중되어 균열이 시작되는 것으로 사료된다. 발생한 균열은 반복적인 열응력 및 본드 코팅층의 산화에 의한 계면에서의 증가로 안정적으로 성장하게 되고, 서로 합쳐져 연속적으로 된다. 균열은 계면의 취약한 부분 및 계면층 바로 윗부분에서 성장하게 되어 최종적으로 파괴가 일어난다. 세라믹 코팅층과 본드 코팅층의 계면에서만 파괴가 일어나지 않는 이유는 계면이 아주 복잡한 모양으로 결합되어 있고, 많은 기공으로 인해 세라믹 코팅층이 취약하기 때문에 만

약 계면에서 균열이 시작되더라도 쉽게 세라믹 코팅층으로 전파되기 때문에 사료된다. 이러한 파괴 기구를 Fig.7.에서 개략도로 나타내었다. 100 사이클의 고온 유지 시간에 해당하는 15시간 동안 1100℃에서 항온 유지한 시험편의 단면을 관찰한 Fig.6. (b)를 살펴보면, 부분적인 미세한 균열은 존재하지만 Fig.6. (a)인 100사이클 후와 비교하여 보면, 균열의 크기는 매우 작다. 이는 고온 유지 만으로도 균열은 생성되지만 열응력이 균열의 발생 및 전파에 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다. 따라서 단일 코팅의 파괴는 열피로에 의해 발생하는 열응력 및 본드 코팅층의 내부 및 계면에서 생성되는 산화물의 영향을 동시에 받는다고 사료된다.

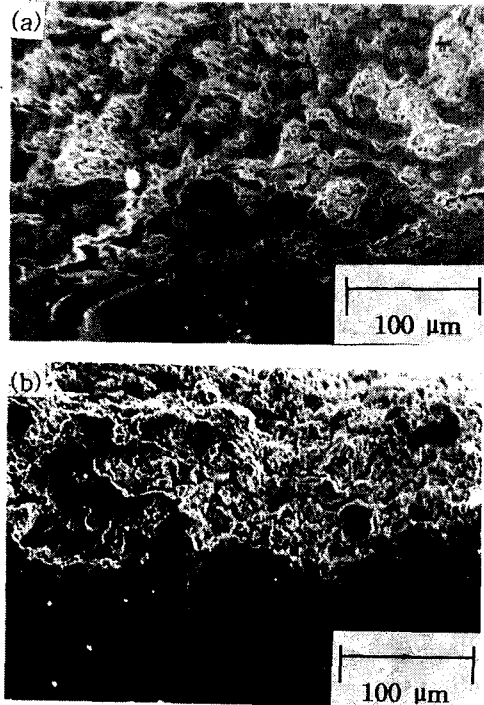


Fig.6. Cross-section of the specimens (a) after 100 cycles and (b) isothermally held for 15hrs at 1100℃

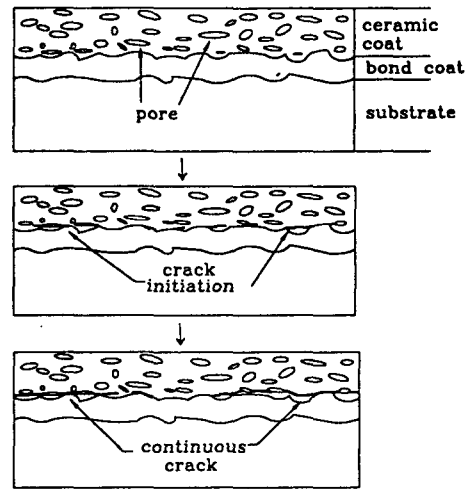


Fig.7. Schematic diagram of the failure mechanism of TBC on the thermocycling test

3.3.3 레이저 표면 처리한 단일 코팅층의 파괴 기구

Fig.8.은 100, 150 사이클 동안 열피로 시험을 한 시편의 레이저에 의해 재용융, 응고된 부분에 발생한 표면에 수직한 균열의 거동을 보여 주는 것이다. 그리고, Fig.9.는 레이저로 표면 처리한 시험편을 100 사이클 동안 열피로 시험한 시편의 세라믹 코팅층과 본드 코팅층의 계면으로 계면 근처에서 균열이 생성되는 것을 관찰할 수 있으며, Fig.8.에서 표면에 수직한 균열은 끝부분에서 새로운 균열이 생성되는 것을 볼 수 있다. 계면 근처의 균열도 레이저 처리하지 않은 시편의 균열과 마찬가지로 성장을 계속하지만 균열의 전파 속도 및 수는 적

다. 이는 표면의 균열이 계면 근처의 응력을 흡수하여 완화시켜 주기 때문으로 사료된다.^[4] Fig.8. (b)에서 표면에 수직한 균열이 계속적으로 성장하여 계면 근처에서 성장한 균열과 서로 만나게 되는 것을 관찰할 수 있다. 표면에 수직한 균열 및 계면 균열의 거동과 파괴 기구를 개략도로 나타내면 Fig.10과 같다. 따라서 코팅층의 파괴는 Fig.3의 (a)에서 나타난 세포 모양의 조각이 하나 및 여러 개가 점차적으로 떨어져 나가면서 파괴가 서서히 진행된다.

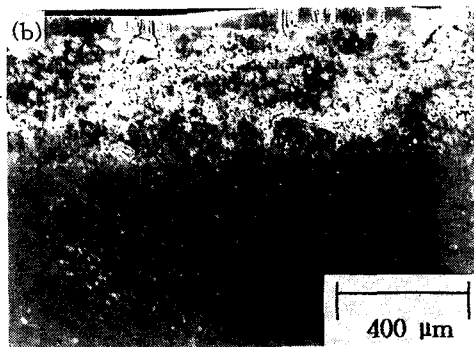
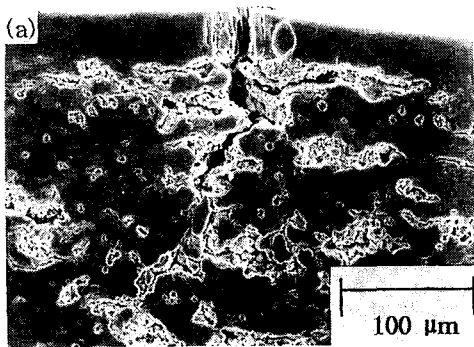


Fig.8. Cross-section of the thermally cycled specimens after (laser-treated)
(a) 100 cycles (b) 150 cycles

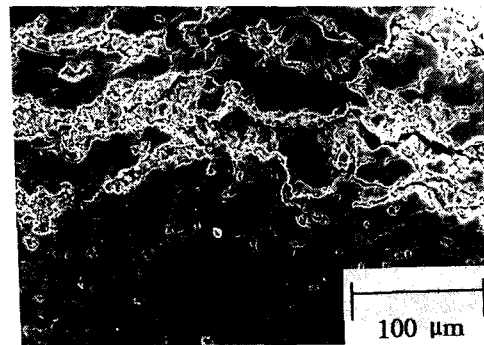


Fig.9. Bond coating-ceramic coating interface morphology of the specimen after 100 thermal cycles (laser-treated)

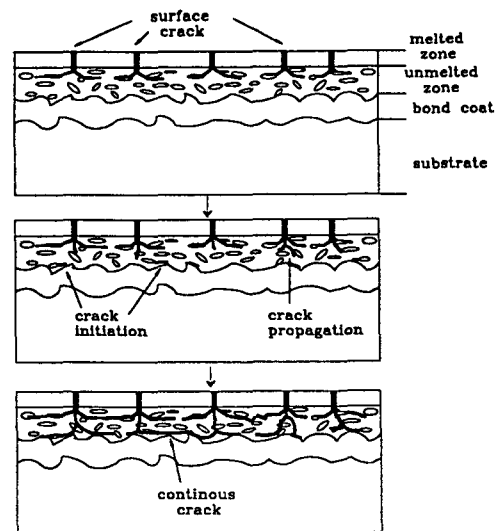


Fig.10. Schematic diagram of the failure mechanism of TBC on the thermal cycling test (laser-treated)

4. 결론

Ni기 초합금인 Hastelloy C-276 모재 위에 METCO 461NS 본드 코팅층 및 METCO 204NS 세라믹 코팅한 2중 단열 코팅과 이의 표면을 레이저로 표면 처리를 한 후, 항온 및 열피로 시험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본드 코팅층을 1100℃에서 항온 유지한 결과, 시간이 경과함에 따라 표면에서 NiO가 급속히 성장하였으며 이 산화물은 단열 코팅의 수명을 저하시키는 것으로 사료된다.
2. 레이저 표면 처리에 의해 표면으로 부터 약 45μm 정도 치밀한 층이 형성되었고, 표면은 균열로 싸인 조대한 세포 모양을 이루고 있으며, 이 세포 모양 내에 미세한 세포 모양들이 존재했으며, 이들 세포 모양의 경계는 주상정들의 입계로 판단된다.
3. 레이저 표면 처리에 의해 열피로 수명은 1.4 - 1.7배 향상되었다.
4. 단열 코팅의 파괴는 세라믹 코팅층과 본드 코팅층의 계면에서 발생하는 열응력 및 본드 코팅의 산화에 의해 발생한 응력에 의해 계면 근처에서 균열이 생성, 성장, 합체되어 일어나는 것으로 사료된다.
5. 단열 코팅에 레이저 표면 처리한 경우의 파괴는 표면에 수직인 균열과 계면 근처의 균열이 각각 성장하여 만나 일어나는 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

1. A. S. Grot and J. K. Martyn: "Behavior of Plasma-Sprayed Ceramic Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications" Am. Ceram. Soc. Bull., 64(9), 1268-71(1985)
2. S. Stecura: "Two-Layer Thermal Barrier Coating for High Temperature Components" Am. Ceram. Soc. Bull., 56(12), 1082-86(1977)
3. Ralph D. Maier, Coulson M. Scheuermann and Charles W. Andrews: "Degradation of a Two-Layer Thermal Barrier Coating under Thermal Cycling" Am. Ceram. Soc. Bull., 60(5), 555-560(1981)
4. Bo-Chen Wu, Edward Chang, Shin-Feng Chang and David Tu: "Degradation Mechanisms of ZrO₂-8wt%Y₂O₃/Ni-22Cr-10Al-1Y Thermal Barrier Coatings" J. Am. Ceram. Soc., 72(2), 212-18(1989)
5. 鈴木降夫, 伊藤昌行, 中橋昌子, 竹田博光: "レーザ照射によるジルコニア溶射層の特性向上" 窯協, 97(5), 571-77(1989)
6. J. Verrier, P. Chandler, P. Greenfield, P. Morrell, W. Steen, Z. Liu and J. Cotton: "Improvements in Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Components" Proceeding of the Third National Thermal Spray Conference, USA, (1990), 539-544