

## 플라즈마 용사 및 EB-PVD에 의한 열벽코팅 수명에 대한 산화물 생성의 영향

이의열, R. D. Sisson, Jr.\*

안동대학교 재료공학과

\*Dept. of Materials Science and Engineering, Worcester Polytechnic Institute

## The Effect of Oxide Formation on the Lifetime of Plasma Sprayed or EB-PVD Thermal Barrier Coatings

E. Y. Lee and R. D. Sisson, Jr.\*

Dept. of Materials Engineering, Andong National University

\*Dept. of Materials Science and Engineering, Worcester Polytechnic Institute

### Abstract

For the plasma sprayed as well as the EB-PVD thermal barrier coatings, the fracture paths within the oxidation products developed at the interface between the partially stabilized zirconia ceramic coating and NiCoCrAlY bond coat during cyclic thermal oxidation has been investigated. It was observed that the fracture in the oxidation products primarily took place within the oxide such as  $Ni_{1-x}Co_x(Al, Cr)_2O_4$ , or at the interface between the oxide and  $Al_2O_3$ . It was found that  $Al_2O_3$  developed first, followed by the Ni/Co/Cr rich oxides such as  $Ni_{1-x}Co_x(Al, Cr)_2O_4$ ,  $Cr_2O_3$  and NiO at the interface between the ceramic coating and the bond coat in a cyclic high temperature environment. It was therefore concluded that the formation of the oxide containing Ni, Cr and Co was a life-limiting event for thermal barrier coatings during cyclic thermal oxidation.

### 1. 서 론

최근 십수년 동안 가스터빈 엔진의 성능 및 효율을 증가시키기 위한 노력이 계속되어 오고 있다. 이러한 노력은 주로 구조해석, 피로 및 파단, 표면공학, 연소 및 열전달 그리고 센서공학 등의 부분으로 나누어져 진행되고 있으며, 이 중 피로 및 파단과 표면공학의 부분은 재료공학자의 몫으로 되어, 현재 연구 및 개발이 진행되고 있으며, 현재까지 많은 진전을 가지고 온 실정이다. 표면공학 부분에서 현재까지의 연구결과 중 하나가 2

개층으로 된 열벽코팅(Thermal Barrier Coatings)이며, 이를 터빈 엔진의 고온부품들에 적용함으로써, 터빈 흡입 온도의 증가나, 혹은 냉각공기량을 감소시켜, 엔진의 성능 및 효율을 높이는 효과를 가져다 준다<sup>1, 2, 3)</sup>. 또한 열벽코팅의 사용으로 고온부품들의 내구성을 향상시키는 효과도 준다<sup>1, 2, 3)</sup>. 실제 combustors와 afterburner flameholders와 같은 비교적 위험성이 적은 부품들에는 현재 열벽코팅이 적용되고 있으며<sup>4, 5)</sup>, blades와 같은 높은 압력을 받는 부품들에는 열벽코팅의 내구성 향상을 위한 연구가 계속되고 있다.

일반적으로 가스터빈 엔진을 위하여 사용되는 열벽코팅은 고온 내산화성이 강한 MCrAlY (M=Ni or/and Co) bond coat와  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  또는  $Yb_2O_3$ 의 첨가에 의하여 부분안정화된  $ZrO_2$  (partially stabilized zirconia) ceramic coating으로 이루어져 있다<sup>6, 7, 8)</sup>.

열벽코팅은 주로 플라즈마 용사법(plasma spray)이나 EB-PVD(electron beam-physical vapor deposition)법에 의하여 터빈의 고온부품들에 적용된다. 이러한 코팅방법의 선택은 부품(형상, 주변분위기 및 작동조건) 및 코팅의 효율성 등에 의하여 결정될 수 있으나<sup>9)</sup> 이들 두 방법에 의한 코팅의 구조는 아주 상이하다. 플라즈마 용사에 의한 ceramic coatings은 많은 기공을 가진 층상구조(layered structure)를 가진다. ceramic coatings내에 존재하는 적당한 양의 기공은 열전도성을 낮추고 열팽창 계수를 증가시키는 효과를 준다<sup>2, 3, 4)</sup>. 증가된 ceramic coating의 열팽창계수는 금속과 ceramic간의 열팽창계수의 불일치를 완화시켜 열벽코팅의 열충격저항을 향상시키게 된다. 반면 EB-PVD에 의한 ceramic coatings은 기둥모양의 구조(columnar structure)를 가지며 이러한 구조는 strain-tolerance의 효과를 준다. 그러나 이 두 공정법에 의해 만들어지는 열벽코팅의 최상의 기능은 공정조건에 의하여 변화되는 미세조직에 의존한다.

터빈 엔진의 고온부품들에 열벽코팅이 적용되었을 때, 가장 큰 문제점은 열적 피로에 의하여 ceramic coating이 파단되는 것이다. 이러한 파단을 야기시키는 응력은 주로 ceramic coating과 metallic bond coat사이의 열팽창 계수의 차이, 열벽코팅 내에서의 분균일한 온도분포, ceramic coating의 상변태 그리고 bond coat의 산화 등으로 부터 생성된다<sup>10, 11, 12)</sup>.

열벽코팅 내에서의 파단은 주로 ceramic coating과 bond coat사이에서 생성되는 bond coat 산화물 내, ceramic coating내 또는 경계면(즉 ceramic coating/산화물, 산화물/bond coat)에서 주로 일어나는 것으로 관찰되었다<sup>13, 14, 15)</sup>. 이러한 파단위치에 대한 관찰결과는 bond coat 산화물의 생성이 열벽코팅의 failure에 큰 영향을 주고 있다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 ceramic coating과 bond coat사이에서 생성되는 산화물의

생성과 이로 인하여 산화물 내에서 일어나는 파단에 대해서 보다 상세한 조사 및 실험을 하였다.

## 2. 실험 방법

2층 열벽코팅을 입히기 위하여 원판형(지름 25 mm, 두께 3mm) Rene'N5 superalloy가 기판으로 사용되었다. 열벽코팅은 플라즈마 용사법 및 EB-PVD 법에 의하여 기판 위에 각각 피복되었다. 플라즈마 용사 코팅의 경우, bond coat는 저압 플라즈마 용사법(low pressure plasma spray)에 의해서 그리고 top ceramic coating은 상압 플라즈마 용사법(air plasma spray)에 의하여 superalloy 기판위에 입혀졌다. 저압 플라즈마 용사법은 bond coat내 기공 및 산화물 함유량을 감소시켜, 고온 내산화성을 향상시키며 상압 플라즈마 용사법은 적당한 기공(10~15%)을 ceramic coating내에 만듦으로써 열전도성을 낮추고 열충격 저항을 향상시키는 효과를 준다<sup>2, 3, 4)</sup>.

여기서 사용된 ceramic coatings의 조성은  $ZrO_2$ -8wt.%  $Y_2O_3$ 이며 bond coat의 조성은 Ni-4Co-9Cr-6Al-0.3Y(wt.%)이다. 플라즈마 용사법에 의해서 피복된 bond coat 및 ceramic coatings 두께는 각각  $125\mu m$ 와  $330\mu m$ 이다. EB-PVD법에 의한 열벽코팅의 경우,  $75\mu m$  두께의 bond coat위에  $125\mu m$  두께의 ceramic coating이 입혀졌다. Bond coat의 내산화성을 증가시키기 위하여 ceramic coating이 입혀지기 전 bond coat 두께의 약 1/3 정도 만큼 pack aluminizing되었다.

이렇게 열벽코팅이 피복된 시편들은 대기압 상태의 로에서 순환 산화 시험(cyclic oxidation test)이 행하여졌다. 순환 산화 시험의 한 주기는 65분이며  $200^\circ C$ 에서  $1135^\circ C$ 까지 가열하는데 10분,  $1135^\circ C$ 에서 45분간 등온유지, 그리고  $1135^\circ C$ 에서  $200^\circ C$ 까지 냉각하는데 10분을 포함한다. 이러한 순환 산화 시험은 ceramic coating이 시편으로 부터 약 10%(면적 비율) 정도 떨어져 나갈 때까지 계속되었다. 순환 산화 시험 동안 bond coat와 ceramic coating사이에서 생성된 산화물은 SEM(with EDX)과 XRD를 사용하여 관찰 및 조사되었다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 산화물

플라즈마 용사 및 EB-PVD에 의하여 피복된 열벽코팅의 단면(순환 산화시험 전) 이 Fig. 1, 2에 각각 나타나 있다. Fig. 1, 2에서 보는 바와 같이 플라즈마 용사법에 의하여 피복된 열벽코팅의 경우(Fig. 1), ceramic coating과 bond coat 경계

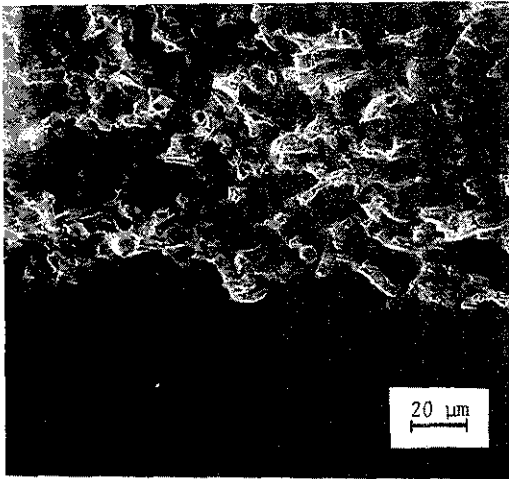


Fig. 1. Cross-Sectional SEM Photomicrograph of the Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating Before Cyclic Oxidation Test.



Fig. 2. Cross-Sectional SEM Photomicrograph of the Electron Beam-Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coating Before Cyclic Oxidation Test.

면이 EB-PVD에 의한 경우(Fig. 2) 보다 훨씬 조도(roughness)가 높다. 경계면에서의 높은 조도는 ceramic coating의 접합력에 도움을 줄 것으로 사료된다. 반면에 ceramic coating내에 존재하는 기공 및 미세균열은 산소의 침투를 가능케 하여 bond coat의 산화를 촉진시키게 될 것이다.

순환산화시험 동안 10% 정도의 ceramic coating의 파단은 플라즈마 용사 열벽코팅의 경우 250~320 주기(cycles) 범위 내에서 일어났으며, EB-PVD의 경우 450~600 주기 범위에서 일어났다. 플라즈마 용사에 의한 열벽코팅에 대하여 순환산화시험을 하는 동안 ceramic coating과 bond coat 사이에서 생성된 산화물의 단면은 Fig. 3(중앙의 검은색 영역)에서, 그리고 EB-PVD 열벽코팅 내에서 생성된 산화물의 단면은 Fig. 4에서 보여지고 있다. Fig. 3과 4에서 위, 아래 얼은 색 영역은 각각 ceramic coating과 bond coat이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 플라즈마 용사에 의한 열벽코팅의 경우 생성 산화물 내의 균열은 산화물 내에 산재해 있는 얇은 층으로 된 회색 영역과 검은색 영역 간의 경계면 또는 회색 영역내에서 발생한 것으로 관찰된다. EDX spectra에 의하면(Fig. 5), 생성산화물 내의 회색 영역은 Al, Cr, Ni, Co 및 O를 포함하며 검은색 영역은 Al과 O를 포함하는 것으로 나타나고 있다. X-ray 회



Fig. 3. Cross-Sectional Backscattered Electron Image of the Oxidation Products Formed in the Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating .

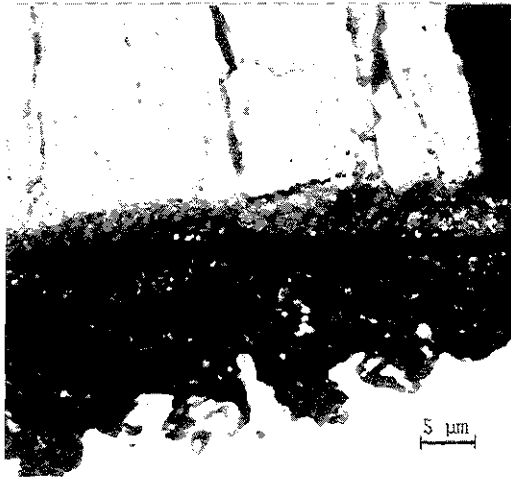
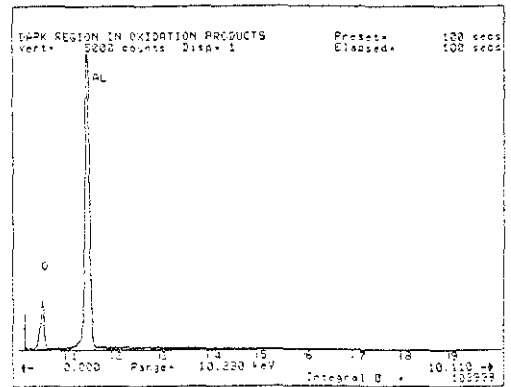


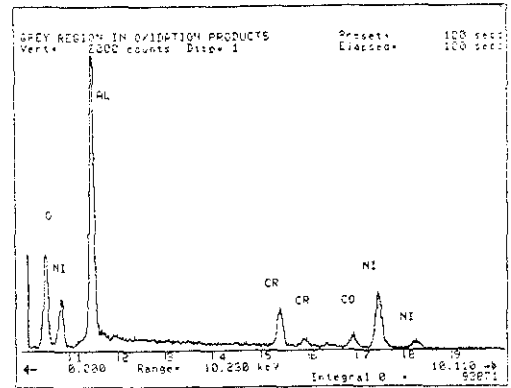
Fig. 4. Cross-Sectional Backscattered Electron Image of the Oxidation Products Formed in the EB-PVD Thermal Barrier Coating.

질에 의하면 검은색 영역은  $Al_2O_3$ 이며, 회색영역은  $Ni_{1-x}Co_x(Al, Cr)_2O_4$ 인 것으로 판명된다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 EB-PVD 방식에 의하여 피복된 열벽코팅의 경우, 산화물 내의 균열은 검은색 영역( $Al_2O_3$ )과 회색영역( $Ni_{1-x}Co_x(Al, Cr)_2O_4$ )의 경계면에서 발생한 것으로 관찰된다. 산화물 내의 하얀 입자들의 대부분은 grinding이나 polishing을 하는 동안 생긴 미세한 금속 파편들이 생성 산화물속에 묻히어 나타난 것이며, 일부는 Hf 및 Y를 포함하는 산화물인 것으로 판명되었다. Fig. 3과 4에서의 관찰에서 플라즈마 용사 및 EB-PVD 방식에 의한 열벽코팅 공히, 순환산화 시험 동안 산화물에서 발생하는 균열은  $Al_2O_3$  내에서 보다 Ni/Co/Cr을 많이 포함하는 산화물 내 혹은 이들 산화물 간의 경계면에서 보다 쉽게 발생한다고 말할 수 있다.

Ceramic coating과 bond coat사이에서 생성될 수 있는 산화물의 상대적 양 및 종류는 산화반응 시간, 온도, 산소분압 및 bond coat의 조성에 의해 결정된다<sup>16, 17)</sup>. 순환 산화시험 동안 bond coat 내 Al의 농도가 일정치 이상 유지되면 Al이 선택적으로 산화되어(즉 다른 금속원소는 거의 제외됨) 안정한  $Al_2O_3$ 가 ceramic coating과 bond coat사이에서 생성하게 된다<sup>16, 17, 18)</sup>. Bond coat내의 Al의 농도는 산화 뿐만 아니라 superalloy 기



Dark Area in the Oxidation Products



Grey Area in the Oxidation Products

Fig. 5. EDX Spectra for the Oxidation Products Shown in Figure 3.

판 쪽으로의 Al 확산에 의하여 점점 감소하게 된다<sup>18, 19)</sup>. Bond coat내 Al 농도가 어느 일정치 이하로 감소하면 Al의 선택적 산화는 더 이상 일어날 수 없게 되고, 상대적으로 농도가 증가된 다른 금속원소들(Cr, Ni 및 Co)의 산화가 일어나기 시작할 것이다<sup>18, 19)</sup>.

선택적 Al 산화에 의해 생성된  $Al_2O_3$ 층은 이를 통한 산소의 침투를 억제하게 될 것이며, 결과적으로  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$  그리고  $Co^{2+}$ 와 같은 금속이온들이 바깥쪽으로(즉 bond coat에서 ceramic coating방향) 확산하게 될 것이다. 그리하여 이러한 금속이온들은 Al의 선택적 산화에 의하여 먼저 생성된  $Al_2O_3$ 내에서 Ni 및 Cr 등을 포함하는 금속산화물( $Cr_2O_3$ , NiO 및  $Ni_{1-x}Co_x(Al, Cr)_2O_4$  등)을 생성하게 될 것이다.

앞에서 언급한 바와같이 ceramic coating과 bond coat사이에서 생성하는 산화물의 종류는 bond coat내에서 변화하는 Al 농도에 의하여 영향을 받게된다. NiCrAlY 합금의 1100°C에서 등온산화 하는 동안 생성되는  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , NiO 그리고 spinels( $NiCr_2O_4$  및  $Ni(Al, Cr)_2O_4$ )과 금속 원소 농도와의 관계를 나타내는 oxide map에 의하면<sup>17, 20, 21)</sup>(Fig. 6),  $Al_2O_3$ 을 선택적으로 생성하기 위하여 요구되는 최소한의 Al의 농도는 Cr의 농도에 의존한다. Fig. 6의 oxide map에 의하면  $Cr_2O_3$ , NiO 및 spinels( $NiCr_2O_4$  또는  $Ni(Al, Cr)_2O_4$ ) 등과 같은 Cr/Ni을 포함하는 산화물은 Ni-CrAl 합금내에서 Al의 농도가 약 10at.% 이하로 될 때 생성된다는 것을 보여준다.  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ -NiO 그리고  $Cr_2O_3$ -NiO의 2원계 상태도에 의하면  $Al_2O_3$ 와  $Cr_2O_3$ 는 완전한 고용체를 이루며  $Al_2O_3$  및  $Cr_2O_3$ 에서의 NiO의 고용한계는 거의 무시될 만큼 미미한 것으로 나타나고 있다. 그래서 NiCoCrAlY bond coat의 산화물은  $(Al, Cr)_2O_3$  고용체에 아주 작은 양의 NiO 및 CoO가 고용된 복합산화물일 것이다. 또한  $(Al, Cr)_2O_3$  고용체에 NiO 및 CoO의 양이 고용한계를 초과했을 경우  $Ni_{1-x}Co_x(Al, Cr)_2O_4$ 와 같은 spinel이 석출될 수 있을 것이다.

I :  $Al_2O_3$

II : mostly  $Cr_2O_3 + NiCr_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$

III : mostly NiO +  $NiCr_2O_4$

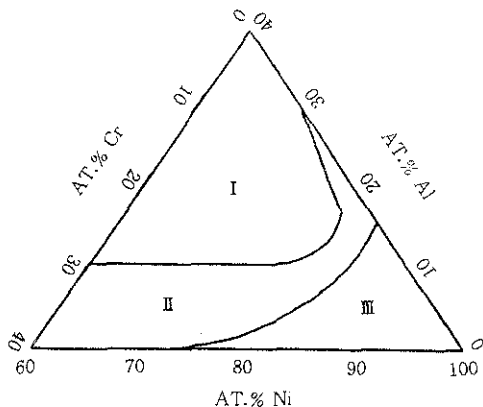


Fig. 6. Oxide Map of  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , NiO and Spinel Oxide Formation During Isothermal Oxidation of NiCrAl Alloys at 1100°C.

등온산화 동안 bond coat와 산화물의 경계면에서 Al의 농도는 MCrAlY 합금내의  $\beta$ -NiAl 상(phase)이 존재할 동안에는 거의 일정하거나 혹은 서서히 감소한다<sup>18, 19, 20)</sup>. 왜냐하면  $Al_2O_3$  산화물은 MCrAlY bond coat내의  $\beta$ -NiAl상의 소모에 의하여 생성하기 때문이다<sup>18, 19)</sup>. 그러나 bond coat와 산화물 경계면에서의 Al농도는 bond coat내  $\beta$ -NiAl이 완전히 소멸된 직후 부터는 급속히 감소하고있다<sup>18, 19)</sup>. 다시말해서 bond coat의 산화로 인하여 Ni/Co/Cr을 많이 포함하는 산화물은 대략 bond coat내  $\beta$ -NiAl이 완전히 소멸한 직후부터 생성하기 시작할 것이라고 예상할 수 있다.

### 3. 2 판단면

Fig. 7은 순환산화 시험 동안 플라즈마 용사 열벽코팅에서 떨어져 나간 ceramic coating의 뒷면(즉 bond coat쪽으로 향했던면)을 보여주며, Fig. 8은 떨어져 나간 ceramic coating의 뒷면과 접했던 판단면을 보여준다. Fig. 7에서 흰색 지역은 ceramic coating이며, 검은색 영역은 생성 산화물이다. 반면에 Fig. 8에서 나타나는 흰색영역은 bond coat이며 검은색 부분은 역시 생성 산화물이다. Fig. 9은 Fig. 8에서 나타나는 생성 산화물을 확대한 backscattered electron image이다. Fig. 9에서 검은색 부분은  $Al_2O_3$ 이며, 진한 회색 영역은 Al/Ni/Co/Cr을 포함하는 산화물인 것

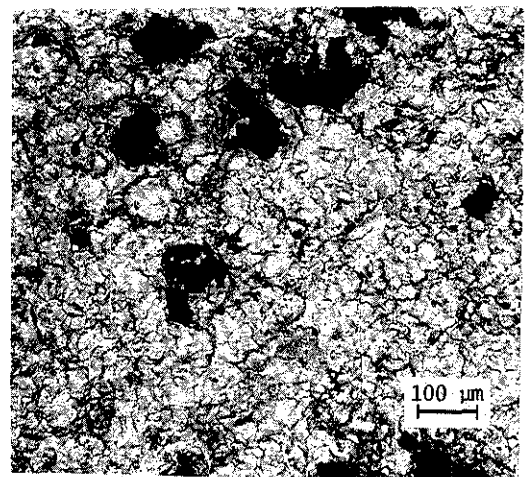


Fig. 7. Backscattered Electron Image of the Bottom Surface of the Spalled Ceramic Coating (Plasma Sprayed TBC).

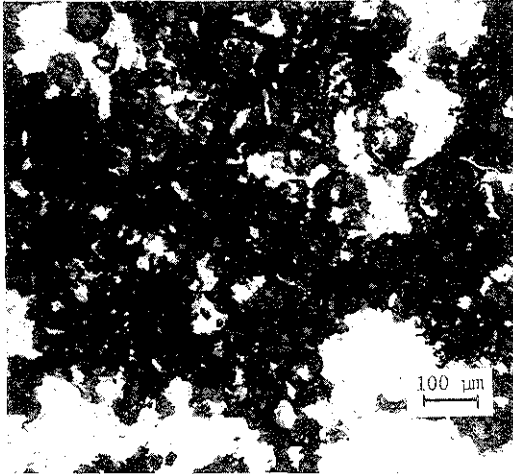


Fig. 8. Backscattered Electron Image of the Spalled Region on the Bond Coat Metal (Plasam Sprayed TBC).

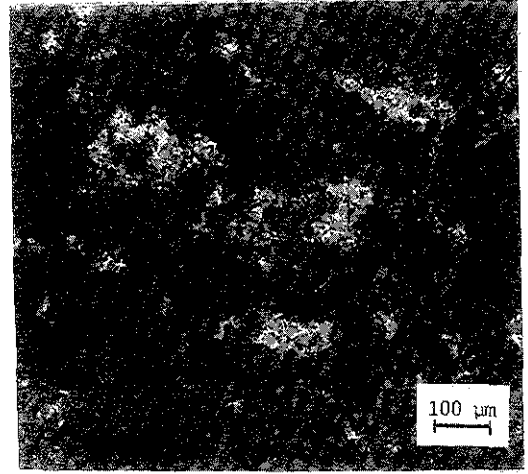


Fig. 10. Backscattered Electron Image of the Bottom Surface of the Spalled Ceramic Coating (EB-PVD TBC).

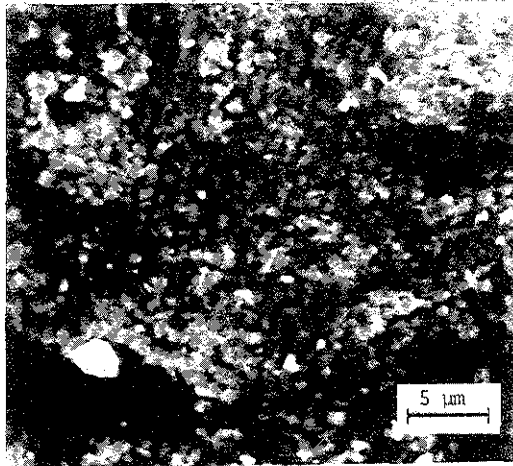


Fig. 9. High Magnification Backscattered Electron Image of the Bond Coat Oxidation Products Seen in Figure 8.

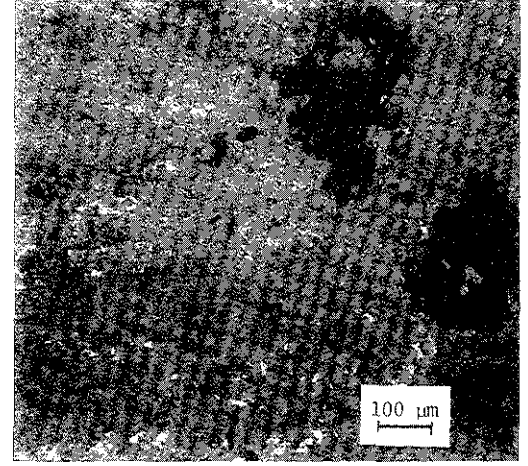


Fig. 11. Backscattered Electron Image of the Spalled Region on the Bond Coat Metal (EB-PVD TBC).

로 확인되었으며 흰색 입자의 대부분은 ceramic coating의 잔류물이다. Fig. 7, 8 및 9의 파단면에서 보는 바와 같이 플라즈마 용사 열벽코팅의 경우, 순환산화 시험 동안 파단은 주로 ceramic coating과 Ni/Co/Cr을 많이 함유하는 생성 산화물 사이에서 발생하였다는 것을 확인해 주고있다. Fig. 10와 11은 EB-PVD방식에 의하여 피복된 열벽코팅 내에서 발생한 파단의 두 접혔던 면을 보여주는 것으로써, Fig. 9에서와 마찬가지로 질

은 영역은  $Al_2O_3$ , 진한 회색 영역은 Al/Ni/Co/Cr을 함유한 산화물 그리고 흰색 영역은 잔류 ceramic coating이다. Fig. 10와 11에서 보는 바와 같이 EB-PVD 열벽코팅 내에서의 파단은 주로 Al/Ni/Co/Cr을 포함하는 산화물 내 그리고 이 산화물과  $Al_2O_3$ 간의 경계면에서 일어났다는 것을 확인해 주고있다. 플라즈마 용사 및 EB-PVD에 의한 열벽코팅 내에서 발생한 파단의 위치를 나타내는 schematic diagrams이 Fig. 12 및 13에 나타

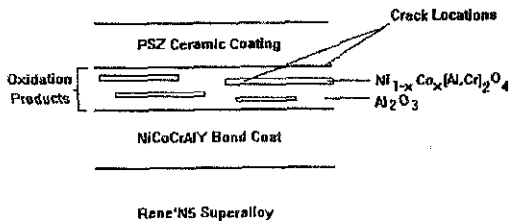


Fig. 12. Schematic Diagram Showing the Crack Locations within the Oxidation Products for the Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating.

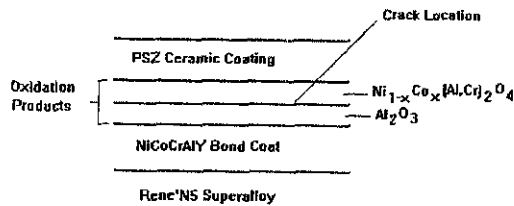


Fig. 13. Schematic Diagram Showing the Crack Locations within the Oxidation Products for the EB-PVD Thermal Barrier Coating.

나 있다. 결론적으로 플라즈마 용사 및 EB-PVD 열벽코팅 공히, ceramic coating과 bond coat사 이에서 먼저 생성한  $Al_2O_3$  내에 Al/Ni/Co/Cr을 포함하는 산화물의 생성이 파단의 한 요인이 될 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

플라즈마 용사 및 EB-PVD 열벽 코팅 공히, bond coat 산화 및 superalloy 기관과의 상호 확산으로 bond coat내 Al 농도가 일정치 이하로 떨어짐으로써, ceramic coating과 bond coat 경계면에 먼저 생성한  $Al_2O_3$  내에  $Ni_{1-x}Co_x(Al, Cr)_2O_4$  와 같은 Ni/Co/Cr을 많이 함유하는 산화물이 생성하였으며, 이와 같은 산화물의 생성은 순환 산화 동안 산화물내 파단을 촉진시켜 열벽코팅의 수명을 감소시키는 한 요인이 될 수 있다.

#### 참고문헌

1. R. J. Bratton, and S. K. Lau : Science and

- Technology of Zirconia, A. H. Heuer (ed.), Vol. 3 The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio(1981) 226
2. R. A. Miller, and C. E. Lowell : Thin Solid Films, 95(1982) 265
3. C. C. Berndt : Thin Solid Films, 108(1983)1
4. D. J. Wortman, B. A. Nagaraj, and E. C. Duderstadt : Materials Science and Engineering, A121(1989) 437
5. A. Bennet, F. C. Toriz, and A. B. Thaker : Surface and Coatings Technology, 32(1987) 359
6. J. R. Brandon, and R. Taylor : Surface and Coatings Technology, 39(1989) 143
7. S. Stecura : Thin Solid Films, 150(1987) 15
8. C. E. Youngblood : J. of the American Ceramic Society, 71(1988) 255
9. S. L. Shinde, I. E. Reimanis, and L. C. DeJonghe : Advanced Ceramic Materials, 2 (1987) 60
10. J. J. Barnes, J. G. Goedjen, and D. A. Shores : Oxidation of Metals, 32(1989) 449
11. A. H. Heuer : J. of the American Ceramic Society, 70(1987) 689
12. R. Sivakumar, and B. C. Mordike : Surface and Coatings Technology, 37(1989) 139
13. E. Y. Lee, R. R. Biederman, and R. D. Sisson, Jr. : Plasma Surface Engineering, S. Broszeit(ed.) Vol. 1, Informationsgesellschaft, Verlag, Germany, (1989) 365
14. C. Chang, W. Phuchersen, and R. A. Miller : Surface and Coatings Technology, 30 (1987) 13
15. A. Bennet : Materials Science and Technology, 21(1986) 257
16. H. Hindam, and D. P. Whittle : Oxidation of Metals, 18(1982) 245
17. I. A. Kvernes, and P. Kofstad : Metallurgical Transactions, 3(1972) 1511
18. J. A. Nesbitt, and R. W. Heckel : Oxidation of Metals, 29(1988) 75
19. E. Y. Lee, D. M. Chartier, R. R. Biederman, and R. D. Sisson, Jr. : Surface and Coatings Technology, 32(1987) 19

20. S. R. Levine : Metallurgical Transactions,  
9A(1978) 1237

21. C. S. Giggins, and F. S. Pettit : J. of Elec-  
trochemical Society, 118(1971) 1782