

〈논 문〉

## 지르코니아/NiCrAlY계 플라즈마 용사피막의 고온 파괴거동에 관한 연구

김연직\* · 임재규\*

(1996년 5월 31일 접수)

### A Study on High Temperature Fracture Behavior of Plasma Sprayed Zirconia/NiCrAlY Coating System

Yon-Jig Kim and Jae-Kyoo Lim

**Key Words:** Functionally Gradient Material(경사기능재료), Thermal Barrier Coating(차열피막), Modified Small Punch Test(개량형 소형편치시험), Plasma Spray(플라즈마용사), Partially Stabilized Zirconia(부분안정화 지르코니아)

#### Abstract

This paper describes experimental results of modified small punch(MSP) tests conducted to evaluate the fracture characteristics and mechanical properties of plasma sprayed zirconia( $ZrO_2$  stabilized with 8wt. %  $Y_2O_3$ : YSZ)/NiCrAlY composite. The mixing ratios of YSZ/NiCrAlY were 0/100, 25/75, 50/50, 100/0 Vol. %. Test temperatures ranged from 293K to 1473 K. This study is directed at development of thermal barrier coating(TBC) system with superior heat resistance and mechanical properties. The microstructure and fracture process of the composite were examined by SEM and AE method. The mechanical properties of 100%YSZ were nearly independent of the temperatures tested in this study. In contrast, the NiCrAlY-containing composites showed a significant decrease of the mechanical properties above 1273K, showing a ductile-brittle transition behavior up to the temperature. Furthermore, it can be seen that 25%YSZ/75%NiCrAlY composite gave the highest fracture strength and fracture energy among the mixing ratio tested over the temperature range.

#### 1. 서 론

핵 융합로나 가스터빈 날개 등은 초 고온의 열적 환경에서 사용되기 때문에 내열성 및 내구성이 우수한 재료를 필요로 한다. 더구나 이들 열기관에서는 작동온도의 상승이 효율 및 성능에 직접 결부되어 있어서 운전환경이 더욱 가혹해지고 있는 실정이

다. 최근 재료의 열적특성을 향상시킨 내열 초합금의 개발이 눈부시지만, 이와함께 금속표면에 열전도율이 낮은 세라믹 피막을 입혀 금속기재의 온도 상승을 억제하는 차열피막(thermal barrier coating : 이하 TBC)기술에 관한 연구도 큰 진전을 보이고 있다. 이러한 TBC기술은 가스터빈 연소기의 내벽이나 제트엔진의 날개표면 등에 일부 적용되고 있으며, 더욱 운전환경이 열악한 가스터빈 날개 표면의 적용도 고려되고 있다. 그러나 코팅피막을 두껍게 해야하는 종래의 세라믹/금속 차열시스템으

\*회원, 전북대학교 기계공학부

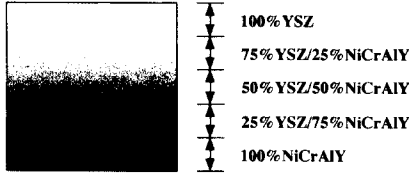


Fig. 1 Illustration of functionally gradient material for TBC system

로는 차열특성을 향상시키는데 한계가 있으며, 단순한 피막두께의 증가는 잔류응력의 증가로 인한 피막의 균열과 박리를 일으킬 수 있다.<sup>(1,2)</sup> 이에 TBC시스템의 차열성능을 더욱 향상시킬 목적으로 1980년대 중반부터 선진 각국에서 우주항공용 재료로 연구되고 있는 경사기능재료(Functionally Gradient Material : 이하 FGM)의 개념을 도입한 새로운 TBC시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>(3,4)</sup>

한편, 이러한 경사조성 TBC시스템의 성패는 기존의 TBC시스템에서 제기된 고열로 인한 본드코트(bond coat)부의 산화<sup>(5,6)</sup>와 열응력<sup>(1,7)</sup>을 어느 정도까지 완화시킬 수 있는냐는데 달려 있으며, 결국 그것이 가능하게 되는 최적 경사조성층을 만드는 것을 목표로 하고 있다. 이를 위해서는 경사조성 피막을 미시적으로 모의한 각 소구조층, 즉 Fig. 1과 같은 조성이 다른 세라믹/금속 복합재인 무경사재의 기계적 특성 및 파괴거동 등의 기초적인 데이터베이스의 구축이 선행되어야 한다. 이것을 통해 경사조성 TBC시스템의 적절한 성능제어가 가능하며, 성공적인 응용 및 건전성을 확보하는 것이 가능하게 된다. 그러나 지금까지의 연구동향으로 볼 때 피막의 소구조에 대한 데이터는 적으며, 특히 고온환경에서의 데이터는 극히 미미하여 경사조성 TBC시스템의 열응력해석에 큰 어려움을 겪고 있다.

이러한 관점으로부터, 본 연구에서는 FGM의 제

작에 앞서 대기압 플라즈마 용사법으로 만들어진 일련의 세라믹/금속 복합재를 대상으로 개량형 소형펀치(Modified Small Punch : 이하 MSP)시험을 행하여 고온파괴거동과 기계적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 재료 및 시험편

본 연구에서는 부분안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia : 이하 PSZ)의 일종인  $ZrO_2-8 wt. \% Y_2O_3$ (이하 YSZ)와 기존의 TBC에서 본드코트재로 널리 사용되고 있는 NiCrAlY를 코팅소재로 하였다. NiCrAlY의 체적함유량을 변화시킨 100%YSZ, 50%YSZ/50%NiCrAlY, 25%YSZ/75%NiCrAlY, 100%NiCrAlY의 4종류의 복합재를 제작하였다. YSZ와 NiCrAlY의 열적, 기계적 특성은 Table 1과 같다. 소정량의 YSZ과 NiCrAlY 분말을 두개의 분말투입공으로부터 용사건을 이용하여 플라즈마 용사를 행하였다. 플라즈마 작동가스로는 Ar과  $H_2$ 를 사용하였다. 용사의 전처리로서 그릿 블라스팅(grit blasting)을 행한  $55 \times 55 \times 1$  (mm)의 알루미늄합금(7075계열)판 위에 전술한 4종류의 재료를 0.7(mm)두께로 코팅하였다. 그릿 블라스팅은 #60의 블라스팅 입자를 이용하여 흡인방식(압력  $5 kg/cm^2$ )으로 행하였다. 피막 형성후  $10 \times 10$  (mm)의 크기로 절단하고,  $80^\circ C$ 의 15wt. % -NaOH수용액에서 알루미늄판을 용해하여  $10 \times 10 \times 0.7$  (mm)의 판상시험편을 얻었다. 플라즈마 용사조건은 Table 2와 같다.

### 2.2 실험장치 및 방법

YSZ/NiCrAlY 복합재의 파괴강도특성 평가법으로 MSP시험을 행하였다. MSP시험은 293 K에서 1873 K까지 온도설정이 가능한 고온 저변형률속도

Table 1 Thermal and mechanical properties of components used for YSZ/NiCrAlY composites

Materials	Thermal conductivity (W/mK)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Specific heat (J/kgK)	Thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-6}/K$ )	Poisson's ratio
YSZ	1.2	5.0	640	9.5	0.24
NiCrAlY	14.2	7.0	587	15.0	0.23

Table 2 Conditions of air plasma spray

Composition	Plasma gas	Gas flow rate (l/min)	Gas pressure (psi)	Arc current (A)	Voltage (V)	Stand off distance (mm)
YSZ/ NiCrAlY	Ar	80	100	500	65	100
	H <sub>2</sub>	15	50			
YSZ	Ar	80	100	500	65	100
	H <sub>2</sub>	15	50			
NiCrAlY	Ar	100	100	500	60	130
	H <sub>2</sub>	10	50			

시험기를 이용하였으며, 0.1(mm/min)의 크로스헤드 속도(cross head speed)로 실시하였다. Fig. 2에 보이는 바와 같이 MSP지그는  $\alpha$ 형 SiC로 제작하였다. 시험편은 하부다이의 구멍주변에 단순지지되며, 시험편과 맞닿은 펀치의 하중부하부는 평활하다. 하중선상의 변위는, 선단이 구상인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 제작한 봉을 시험편의 하면에 접촉시키고, 차동트랜스형 변위계를 이용하여 노의 밖에서 봉의 이동량을 측정하는 방법으로 측정하였다. 시험온도는 상온인 293 K를 비롯하여 1073 K, 1273 K, 1473 K의 4종류이고, 노의 내부에 Ar가스를 투입한 상태에서 실험을 행하였다. 또한 AE신호는 광대역형 AE 센서(UT1000)를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>재 봉에 고정시켜 측정하였다. 이때 AE신호의 총합 검출이득(gain)은

80(dB)로 하였다. 한편, AE에너지 단위는, 본 실험에 사용한 LOCAN320 장치의 특성상, 10(V)×1(msec)의면적을 단순한 에너지수치 1000으로 표시한다.

본 연구에서는 파괴강도( $\sigma_r$ ), 파괴에너지( $E_{NSP}$ ), 종탄성계수( $E$ ) 등의 기계적 특성을 평가하였다. MSP시험결과로부터 파괴강도 및 종탄성계수는 유한요소해석결과<sup>(8)</sup>에 따라 식 (1)과 (2)로 계산하였다.

$$\sigma_r = \frac{3P}{2\pi t^2} \left[ \frac{1-\nu}{2} \left( 1 - \frac{b^2}{a^2} \right) + (1+\nu) \ln \frac{a}{b} \right] \quad (1)$$

$$E = f(t/a) \frac{P}{\delta} \frac{3(1-\nu^2)}{16\pi t^3} \left[ \frac{4(3+\nu)a^2}{1+\nu} - \frac{7+3\nu}{1+\nu} b^2 - 4b^2 \ln \frac{a}{b} \right] \quad (2)$$

여기서,  $P$ 는 펀치하중,  $\delta$ 는 하중선상의 변위,  $\nu$ 는 푸아송의 비,  $t$ 는 시험편의 두께이고,  $a$ 와  $b$ 는 각각 지점간 반경(하부다이에 있는 구멍의 반경)과 펀치의 반경이다. 또한  $f(t/a)$ 는 박판이론에 대한 시험편두께의 보정계수이며, 본 시험편의 경우엔 1.235의 값을 갖는다.

한편, 파괴에너지는 MSP시험으로부터 얻은 하중-변위곡선에서 최대하중까지 그 곡선의 하부면적으로 정의하였다. 한개의 온도조건에 대해 각 복합재는 3개씩의 시험편으로 시험하였으며, 각각의 기계적 특성치는 이들의 평균치로 평가하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 MSP시험에 의한 변형거동

Fig. 3은 플라즈마 용사에 의해 얻어진 4종류의

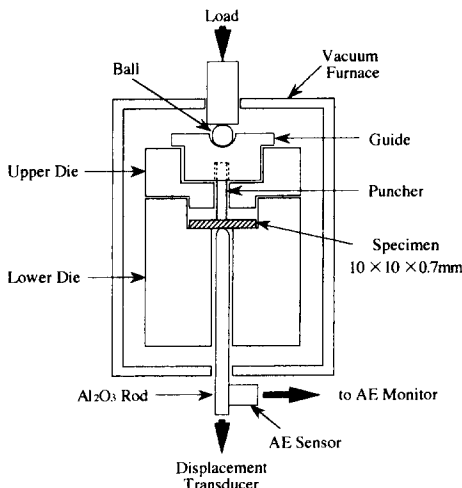


Fig. 2 Schematic of MSP testing method

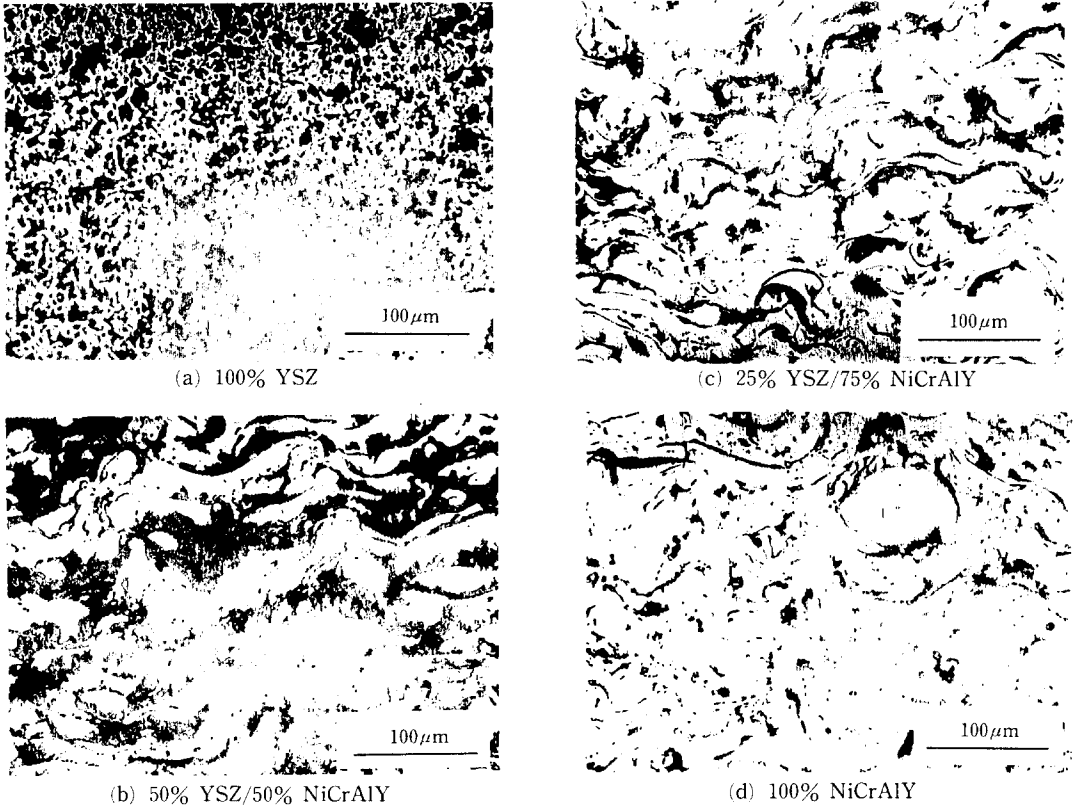
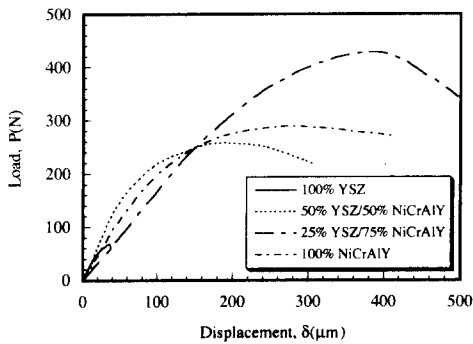


Fig. 3 Optical microstructures showing transverse section of air plasma sprayed materials used in this test

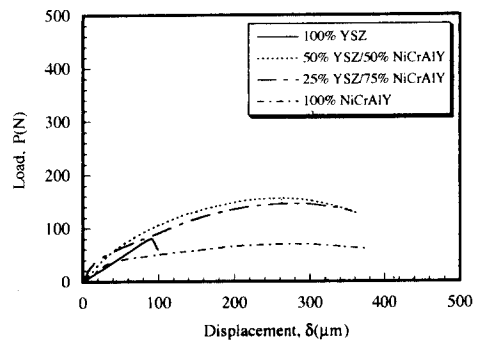
복합피막의 단면을 관찰한 광학현미경 사진이다. (a)는 100%YSZ의 단면인데, 많은 공공(검은부분)을 포함하고 있는 다공질재료임을 알 수 있다. (d)는 100%NiCrAlY에 대한 것으로 용사면에 거의 평행한 스프래트(splat)가 명확히 관찰된다.

(b)와 (c)는 YSZ/NiCrAlY 복합재에 대한 것으로 YSZ(검은부분)가 층상, 혹은 입자상으로 존재하고 있으며, 100%NiCrAlY에서와 같이 용사면에 거의 평행한 층상조직을 나타내고 있다.

Fig. 4(a), (b)는 MSP시험으로부터 얻은 대표



(a) 293 K



(b) 1273 K

Fig. 4 Load-displacement curves

적인 하중-변위곡선이다. MSP시험은, 각종 금속 재료를 대상으로 하여 취성, 연성천이거동 및 파괴 인성의 간이평가를 위해 개발된 소형펀치(small punch : 이하 SP) 시험법<sup>(9)</sup>에 기초하여, 세라믹스계 재료 등의 준 취성재료에도 적용 가능하도록 개량된 것이다.<sup>(10)</sup> SP시험법에 비하여, MSP시험법은 지그의 체결 및 고온시험에 있어서 열팽창에 의한 시험편의 파괴를 방지하기 위하여 부하양식이 개량된 것이다.<sup>(11)</sup>

100%YSZ는 상온에 있어서 비선형거동이 매우 작으며, 최대하중이후 급격히 파단되는 전형적인 취성파괴거동을 보이고 있다. Ni기 초합금의 함유

량이 많아짐에 따라 최대하중이 증가하고, 동시에 변형량이 현저히 커지고 있다. 특히, 25%YSZ/75%NiCrAlY 복합재에 있어서는 가장 높은 최대하중 및 변형능을 보이고 있다. 1273 K에서 100%YSZ의 변형거동은 실온의 것과 큰 차이는 없다. 그러나 NiCrAlY를 포함하는 복합재는 NiCrAlY의 고온에서의 연화에 의해 최대하중은 작아지고 있다. 그렇지만 1273 K에 있어서도 25%YSZ/75%NiCrAlY 및 50%YSZ/50%NiCrAlY 복합재는 100%NiCrAlY에 비하여 보다 높은 최대하중을 유지하고 있다.

3.2 AE신호와 변형거동과의 관계

Fig. 5는 하중-시간곡선과 함께 AE데이터를 나타낸 것이다. (a), (b)는 293 K에서의 100%YSZ과 25%YSZ/75%NiCrAlY에 대한 결과이고, (c)는 1273 K에서 25%YSZ/75%NiCrAlY의 AE계측 결과를 보여준다. 먼저 (a)를 보면, 최대하중의 약 1/2정도의 부하단계에서 미시균열이 발생한 것으로 생각되어지는 작은 에너지의 AE신호가 검출되기 시작하고 있다. 더우기 최대하중의 근방에서 AE신호의 활성화도가 급증하고 있는 것을 알 수 있다. 이 경향은 (b), (c)에 예시한 바와 같이 YSZ/NiCrAlY 복합재에서도 관찰되며, 동시에 고온의 조건에서도 AE발생 거동은 유사하다. 이러한 관찰로부터 최대하중이 거시균열발생에 대응하는 것으로 판단할 수 있다.

이상의 결과에 기초하여 거시균열발생에 대응하는 최대하중을 식 (1)에 대입하여 파괴강도( $\sigma_f$ )를 구하고, 또 하중-변위곡선에서 최대하중까지 그 곡선의 하부면적을 계산하여 파괴에너지( $E_{MSP}$ )를 평가하였다. 종탄성계수( $E$ )는 미시균열의 발생이 없

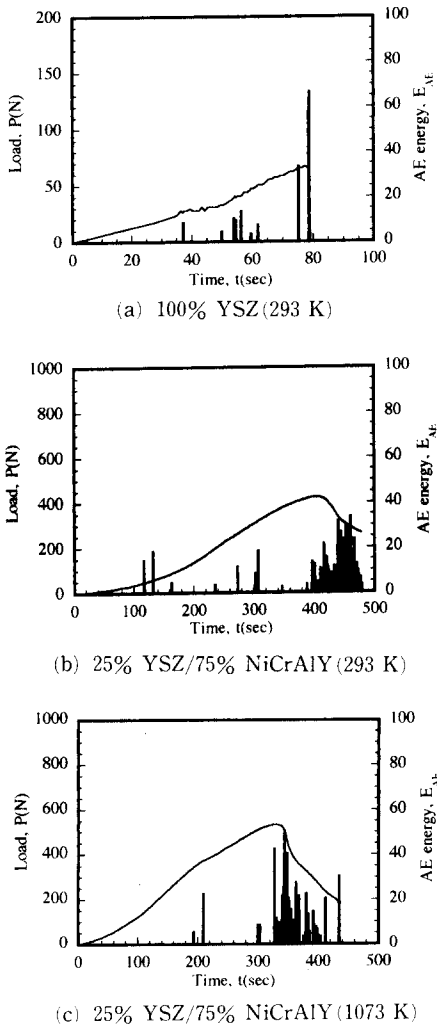


Fig. 5 AE characteristics for 100% YSZ and 25% YSZ/75% NiCrAlY

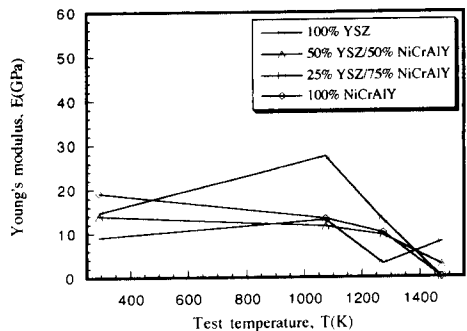


Fig. 6 Temperature dependence of Young's modulus

는 초기 탄성구간의 구배 ( $P/\delta$ )로부터 식 (2)를 이용하여 구하였다.

3.3 고온환경에서의 기계적 특성

Fig. 6은 각 재료에 대한 종탄성계수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 100%YSZ는 1073 K를 넘은 고온영역에서도 온도에 따른 큰 변화가 없다는 것을 알 수 있다. NiCrAlY를 포함하고 있는 복합재는 1273 K부터 감소하여 1473 K에서는 극히 작은 값을 보여주고 있다. 이러한 종탄성계수의 저하는 NiCrAlY의 온도특성에 크게 지배되고 있는 것으로 판단된다. 강도 및 파괴에너지의 온도의존성은 Fig. 7과 Fig. 8에 나타낸다. 100%YSZ의 파괴강도는 종탄성계수와 마찬가지로 1473 K까지의 온도역에서는 큰 온도의존성이 없는 것을 알 수 있다. 그러나 NiCrAlY를 포함한 복합재에 있어서는 1273 K까지는 큰 변화가 없지만, 1273 K를 넘으면 NiCrAlY의 연화거동에 지배되어 급격히 저하하고 있다. 이 경향은 Fig. 8에 나타낸 파괴에너지에 대해서도 거의 같은 모양으로 관찰된다.

다음에는 기계적 특성에 미치는 복합재의 성분비

의 영향에 대하여 알아보자. Fig. 9(a), (b)는 각각 1073 K 및 1273 K에서의 결과이다. 1073 K보다 낮은 온도역의 시험결과는 거의 (a)와 같은 경향을 나타내었다. (a), (b) 어느 것이나 NiCrAlY의 함유량이 75%인 것까지는 파괴강도, 파괴에너지 모두 서서히 증가하며, 100%NiCrAlY에 있어서는 감소하는 경향이 관찰되고 있다. 결국 YSZ의 NiCrAlY에 의한 복합화의 효과가 명확하게 존재하며, NiCrAlY의 최적 함유량은 어떤 온도영역에 있어서도 약 75%인 것을 알 수 있다.

3.4 고온 파괴거동

Fig. 10은 Fig. 3과 같은 두개의 온도조건에 있어서 파면관찰을 행한 결과이다. (A)는 293 K, (B)는 1273 K에서의 파면사진이다. 293 K의 결과를 보면, 100%YSZ는 펀치의 중앙부에 대응하는 곳으로부터 방사상으로 균열이 진전하는 전형적인 취성 파괴를 나타내고 있다. 또한, 100%NiCrAlY도 약간의 소성변형이 관찰되기는 하지만 상온에서는 아직은 펀치의 중앙부에서부터 균열이 진전하는 주응력 지배형의 파괴임을 알 수 있다. 한편, 50%

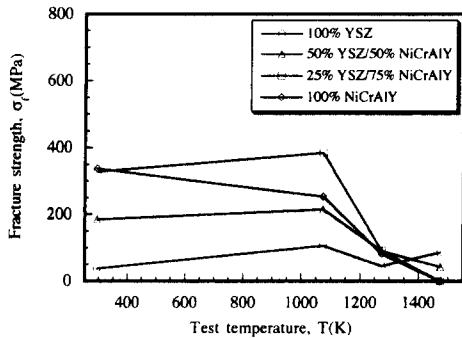


Fig. 7 Temperature dependence of fracture strength

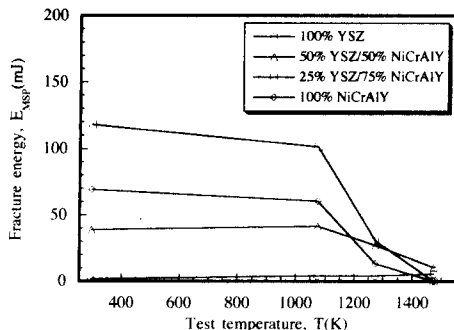
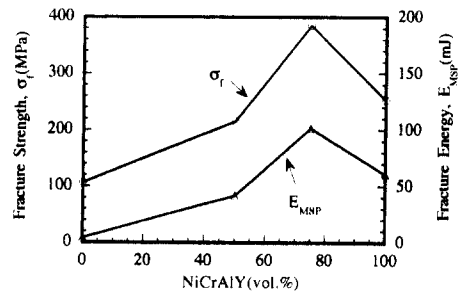
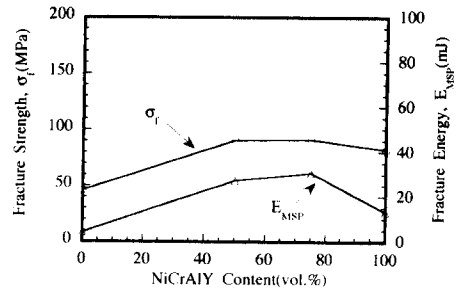


Fig. 8 Temperature dependence of fracture energy



(a) 1073 K



(b) 1273 K (1073 K)

Fig. 9 Effect of NiCrAlY content on fracture strength and fracture energy.

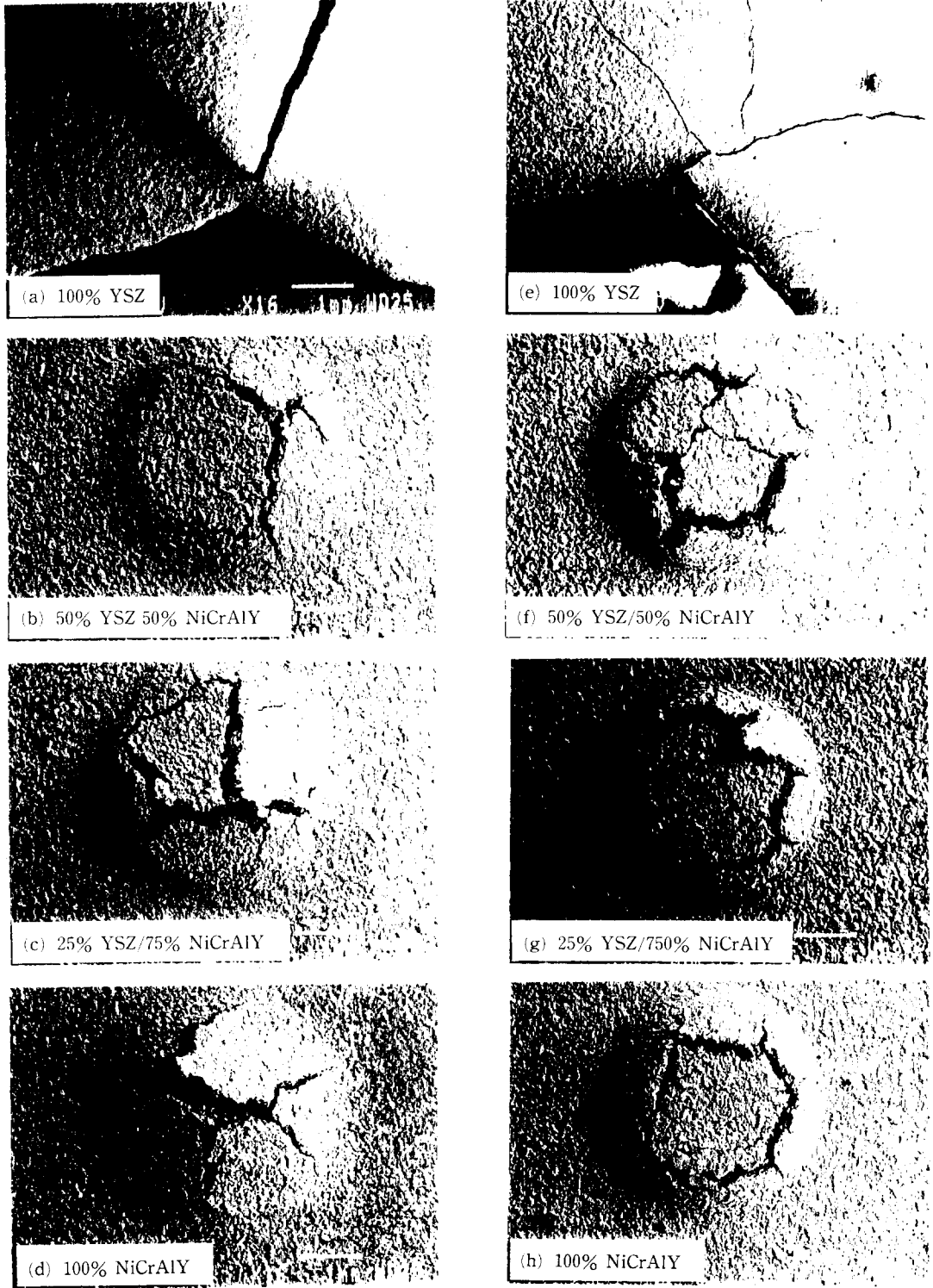


Fig. 10 SEM photographs of fracture morphology on air plasma sprayed materials

YSZ/50%NiCrAlY, 특히 25%YSZ/75%NiCrAlY에서는 중앙부에 균열이 형성되어 있는 것과 함께 편치의 엣지(edge)부에 거의 대응하는 장소에 환상의 균열이 발생하고 있다. 엣지부 근방에는 전단변형이 가장 집중하는 장소이므로, 특히, 25%YSZ/75%NiCrAlY는 전단변형률 지배형의 파괴, 즉 연성적인 파괴거동으로 천이하고 있는 것을 알 수 있다.

1273 K에서는, 100%NiCrAlY를 제외한 100%YSZ, 50%YSZ/50%NiCrAlY와 25%YSZ/75%NiCrAlY의 파괴형태는 어느 것이나 293 K에서의 것과 유사하다. 100%NiCrAlY의 경우는 293 K에서 보인 주응력 지배형의 파괴로부터 전단변형률 지배형의 파괴로 변화하고 있다. 그러나 어떤 온도에서도 25%YSZ/75%NiCrAlY는 균열개구 변위량이 가장 큰 전단변형률 지배형의 파면을 보여준다. 따라서 Fig. 9(a), (b)에서 보여준 바와 같이 25%YSZ/75%NiCrAlY가 가장 높은 파괴특성을 나타내는 것은 복합효과에 의해 100%YSZ에서 나타나는 주응력 지배형의 파괴가 전단변형률 지배형의 파괴로 변화하기 때문인 것으로 판단된다.

이상의 것으로부터 MSP시험법에 의해 극히 얇은 시험편으로부터 종탄성계수, 파괴강도, 파괴에너지 등의 기계적 특성 및 기본적인 파괴거동을 평가할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

YSZ/NiCrAlY계 플라즈마 용사피막의 고온파괴 거동 및 기계적 특성평가를 목적으로 개량형 소형 편치(MSP) 시험법을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 두께 0.7 mm의 얇은 시험편을 이용한 MSP 시험법으로 하중-변위곡선을 얻고, 이것으로부터 종탄성계수, 파괴강도, 파괴에너지 등의 기계적 특성을 평가하는 것이 가능하였다.

(2) AE측측 결과로부터 거시적인 균열의 발생이 거의 최대하중에 대응한다는 것을 알았으며, 이것에 의해 파괴강도 및 파괴에너지의 평가점을 결정하는 것이 가능하였다.

(3) YSZ와 NiCrAlY의 배합비율에 따른 기계적 특성 및 온도 의존성을 조사한 결과 25%YSZ/75%NiCrAlY가 상온 및 고온에서 가장 우수한 기계적 특성을 갖는다는 것을 알았다.

(4) 파면관찰에 의해 주응력 지배형과 전단변형률 지배형의 파괴를 구분하는 것이 가능하였으며, 25%YSZ/75%NiCrAlY에서 주응력 지배형의 취성 파괴가 전단변형률 지배형의 연성파괴로 천이하는 것을 알았다.

#### 후 기

본 연구는 '95국제협력연구과제의 연구결과중 일부이며, 지르코니아/NiCrAlY 용사피막의 시험편 제조에 협조하여 준 니혼코팅공업주식회사의 관계자 여러분께 감사드립니다.

#### 참고문헌

- (1) 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.
- (2) Wei, G. C. and Walsh, J., 1989, "Hot-Gas-Jet Method and Apparatus for Thermal-Shock Testing," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, No. 7, pp. 1286~1289.
- (3) Takahashi, H., Ishikawa, T., Okugawa, D. and Hashida, T., 1993, "Laser and Plasma-Arc Thermal Shock/Fatigue Fracture Evaluation Procedure for Functionally Gradient Materials," *Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ceramics* (Edited by Schneider, G. A. and Petzow, G.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 543~554.
- (4) Jian, C. Y., Shimizu, T., Hashida, T., Takahashi, H. and Saito, M., 1994, "Development of Thermal Shock and Fatigue Tests of Ceramic Coating for Gas Turbine Blades AE Technique," *Progress in ACOUSTIC EMISSION VIII, The Japanese Society for NDI*, pp. 369~374.
- (5) Stecura, S., 1979, "Effects of Yttrium, Aluminium and Chromium Concentrations in Bond Coatings on the Performance of Zirconia-Yttria Thermal Barriers," *NASA TM-79206*.
- (6) Gedwill, M. A., 1980, "Improved Bond Coatings for Use with Thermal Barrier Coatings," *NASA TM-81567*.



- (7) McDonald, G. and Hendricks, R. C., 1980, "Effect of Thermal Cycling on  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$  Thermal Barrier Coatings," *NASA TM-81480*.
- (8) 奥田誠一, 齊藤雅弘, 橋田俊之, 高橋秀明, 1991, "傾斜機能材料のための小形パンチ試験法に関する研究," *日本機械學會論文集(A編)*, 第57卷, 第536號, pp. 940~945.
- (9) Mao, X., Shoji, T. and Takahashi, H., 1987, "Characterization of Fracture Behavior in Small Punch Test by Combined Recrystallization Etch Method and Rigid Plastic Analysis," *Journal of Testing and Evaluation*, Vol. 15, No. 1, pp. 30~37.
- (10) 齊藤雅弘, 鄭熙敦, 高橋秀明, 川崎 亮, 渡邊龍三, 1990, "AE法による金屬/セラミックス複合材料の微視破壊過程評價に関する研究," *粉體および粉末冶金*, 第37卷, 第2號, pp. 300-306.
- (11) 齊藤雅弘, 高橋秀明, 橋田俊之, 佐佐木眞, 平井敏雄, 1990, "AE法による高温環境下での炭化ケイ素の破壊特性評價に関する研究," *粉體および粉末冶金*, 第37卷, 第7號, pp. 951~956.