

5층 열장벽 피막의 고온 물성에 관한 연구

한주철, 정철, 송요승*, 윤종구**, 노병호, 이구현***

*한국항공대학교 항공재료공학과, **국립기술품질원, ***한국기체연구원

A Study on the High Temperature Properties of the 5 Layers Functionally Gradient Thermal Barrier Coating

J. C. Han, C. Jung, and Y. S. Song*, J. K. Yoon**, B. H. Lo, K. H. Lee***

* Dept. of Material Engineering, Hankuk Aviation University, Koyang, Kyungki, Korea

** National Institute of Technolodge & Quality, Kwacheon, Kyungki, Korea

*** Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon, Kyungnam, Korea

Abstract

The Thermal Barrier Coating (TBC) has been used to improve the heat barrier and tribological properties of the aircraft engine and the automobile engine in high temperature. Especially, the high temperature tribological properties of the cylinder head and the piston crown of diesel engine was emphasized. Therefore, the purpose of this work was to evaluate the microstructure, tribological property in high temperature, thermal shock resistance and bonding strength of five layers functionally gradient TBC for the applications. The five layers were composed with 100% ceramic insulating layer, 75(ceramic):25 (metal) layer, 50:50 layer, 25:75 layer and 100% metal bonding layer to reduce the thermal stress. The YSZ and MSZ powders were the insulation ceramics powders. The NiCrAlY, Inconel625 and SUS powders were the bonding and mixing powders for plasma spray process. According to the result of high temperature wear test, the wear resistance of YSZ/ NiCrAlY system was most outstanding at 600 and 800°C. At 400°C, the wear resistance of YSZ/Inconel system was better than others. Wear volume of YSZ/ NiCrAlY and MSZ/NiCrAlY TBC at 400°C were much higher than wear volume at other temperature because of the low temperature degradation of zirconia. The thermal shock mechanism of 5 layers is the vertical crack generation in insulating layer. This means that the initial cracks were generated in the top layer, and then developed into the composite layers during thermal shock test. Finally, these cracks were reached to the interface of coating and substrate and also, these vertical cracks join with the horizontal cracks of the each layers. The bonding strength of YSZ/NiCrAlY and YSZ/Inconel 5 layers system is better than other 5 layer systems. The thermal shock resistance of thermal barrier coatings with 5 layers system is better than that of 3 layers and 2 layers.

1. 서 론

가스터빈의 효율을 높여 항공기의 출력 및 성능을 향상시키고 연료비 부담을 경감시키려는 항공산업계의 관심과 우주선의 단열피막 개발의 필요성에 따라 1970년대부터 미 항공우주국을 시초로 꾸준하고 활발한 연구가 지속되어 온 열장벽 보호 피막은, 가스터빈내 내열금속부품의 표면온도를 낮춤으로써 고온 분위기에서 발생할 수 있는 산화, 부식, 마모 등 유해한 작용으로부터 부품을 보호하는 기능과 더불어 부품의 사용 온도를 높여 항공기 엔진의 효율을 높이고, 궁극적으로 제품의 수명과 성능을 향상시키는 기능을 한다. 이 경우 극한적인 물성을 동시에 만족시키는 재료가 없기 때문에 내마모성, 내식성, 열안정성은 세라믹 코팅층에서 획득하고, 기계적 강도특성은 금속 코팅층에서 획득하기 위해서 중간층에 접합금속피막을 도입한 기능성 코팅층에 대한 연구가 진행중에 있다. 그러나, 접합금속과 세라믹 피막재 간의 상이한 물성 차이를 여전히 보유하고 있으며 이를 해결하기 위해 세라믹 피막과 접합금속 피막 사이에 두 피막재료의 조성이 연속적으로 변화하는 새로운 개념의 경사기능성 피막을 도입하여, 상이한 물성차이를 완화하여 여러 특성을 개선함과 동시에 금속의 기계적 특성을 살려 내구성을 지닌 보호 경사기능성 피막제조 연구가 지난 수년간 미국과 일본 등지에서 활발히 진행되고 있다. 일반적인 경사코팅층의 제조방법은 PVD법, CVD법, 플라즈마 용사법 등이 사용되며, 재료와 요구조건에 따라 다양한 제조방법이 사용된다. 그 중 플라즈마 용사법에 의한 경사기능성 보호 피막제조 기술은 다양한 혼합층 구조의 경사피막 설계 제조, 피막물성의 이론적 해석과의 비교 분석, 피막내 기공도 변화에 따른 경사피막의 열적특성 및 내구성 등의 물성 변화, 피막재 제조후 열처리등에 따른 경사피막의 물성 변화를 용이하게 변화시킬수 있는 장점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 경사 기능 보호피막의 기반연구로서 YSZ/NiCrAlY, MSZ/NiCrAlY의 2층, 3층, 5층 열장벽 피막(이하 YN 2층, 3층, 5층, MN 2층, 3층, 5층)과 YSZ/Inconel 5층 열장벽 피막(이하 YI 5층), YSZ/SUS 5층 열장벽 피막(이하 YS 5층)을 APS법으로 제조하여 고온내마모성, 내열충격성, 피막의 접착강도, 미세구조 등을 분석 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 시험편 제조 및 미세구조 분석

본 연구의 5층 경사열장벽피막의 구조는 Fig. 1과 같이 SUS 316 모재위에 1차로 결합금속을 코팅하여 피막의 부착력을 강화시키고, 구성피막간의 상이한 열물성차를 완화시키기 위해 결합금속과 세라믹이 각각 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75로 변화하는 경사층을 코팅한 후 최종적으로 피막의 단열특성 증대를 위해 부분안정화 지르코니아(PSZ)를 코팅하여 피막을 완성하였다. 이종분말의 성분 조절은 두 개의 분말공급기를 사용하여 각 층의 코팅단계에서 분말의 공급량을 제어하여 성분을 조절하였다. 용사는 상압 플라즈마 용사장비를 사용하였으며 공정조건은 Table. 1과 같다. 결합금속의 재료는 높은 부착력과 우수한 내산화성을 갖는 NiCrAlY 이외에도, 고온 내식재료로 널리 사용되는 Inconel 625와 범용적인 구조재료로 사용되

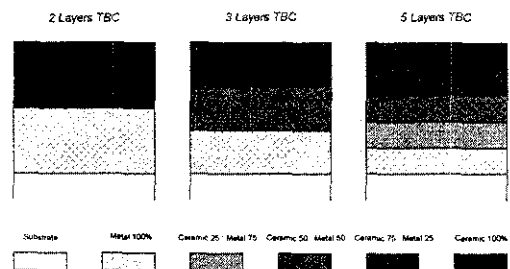


Fig. 1 The Schematic of the functional gradient thermal barrier coatings

는 SUS 316분말을 채택하여 제작하였다. 이는 열장벽 피막의 결합금속으로서 요구되는 물성을 검증함과 동시에 여러 응용분야에서 모재금속과 동일한 금속재료와 적용가능성을 파악하기 위한 것으로 모재와 동일한 금속재료를 도입할 경우 이론적으로는 모재와 결합층간의 물성차는 제거될 수 있다. 고온 단열층은 높은 열팽창계수와 낮은 열전도도 및 우수한 안정성을 가진 지르코니아 ($ZrO_2-8\%Y_2O_3 \Rightarrow YSZ$, $ZrO_2-24\%MgO \Rightarrow MSZ$)를 선정하였다. 단열층 및 결합금속으로 채택된 분말에 대한 자료를 Table. 2에 나타내었다.

제조된 피막은 5mm정도로 절단, 페놀 마운팅하여 광학현미경 및 주사전자현미경으로 시료의 단

면 미세구조 및 기공도를 조사하였고, 세라믹단열층과 금속결합층의 미세경도를 측정하였다. 미세경도값은 마쯔자와사의 마이크로비커스 경도계를 사용하여 10회 측정후 최대값 및 최소값을 버리고 평균을 내어 산출하였다. 경도 측정시, PSZ는 300g, NiCrAlY는 100g의 하중을 가하였다. 기공도는 200배 광학현미경 사진위에 투명 그리드를 대고 계산한 기공의 면적에 피막의 면적을 나누어 퍼센트로 환산하였다. XRD를 이용하여 용사전, 후의 상분석을 실시하였고, PSZ50% : NiCrAlY50%층을 TEM으로 분석하여 미세조직 및 YSZ와 NiCrAlY 스플릿 사이의 반응층 생성 유무를 확인하였다. TEM 시료는 중간층 상, 하부의 잔여층을 연마하여 제거한 후, 딥플그라인딩을 하고 이온 밀링하여 제조하였다.

Table 1 The processing condition of plasma spraying

	YSZ/ NiCrAlY	YSZ/ SUS316	YSZ/ Inconel625	MSZ/Ni- CrAlY
전원 공급량 (kW)	48	48	48	48
Ar 유량 (lpm)	25	25	25	25
H 유량 (lpm)	12	12	10	9
용사 거리 (cm)	10	11.5	10	13
분말 공급량 (g/min)	40	35	35	45
모재 회전속도 (rpm)	180	210	210	150
분말주입구간 거리 (mm)	3	3	3	3

2.2 고온 내마모성 평가

YN 5층, MN 5층, YI 5층, YS 5층 피막에 대하여, ball-on-plate type의 고온내마모시험기를 사용하여 수직하중 950g, 마모거리 600m, 시험속도 3.125m/min의 조건으로 고온내마모시험을 실시하였다. 시험기의 대략적인 구조를 Fig. 2에 도시하였다. 시험온도는 PSZ의 변태온도와 시험기의 적정 사용온도를 고려하여 400, 600, 800℃로 정하였으며 윤활제는 사용하지 않았다.

마모시험편은 20×40×10(mm)의 크기로 가공하

Table 2 The powder used in plasma spraying

	Powder Type	Designation	Nominal Particle Size
YSZ	ZrO ₂ 8Y ₂ O ₃ Spheroidal, HOSP	Metco 204NS	106~11 μm
MSZ	ZrO ₂ 24MgO Angular/Blocky, Fused and crushed	AMDRY 333	53~11 μm
NiCrAlY	Ni 25Cr 6Al 0.4Y Aphroidal, Gas atomized	AMDRY 963	90~45 μm
SUS 316	Fe 17Cr 12Ni Aphroidal, Gas atomized	Metco 41C	80~40 μm
Inconel 625	Ni 21Cr 10Mo Aphroidal, Gas atomized	TAFAP 1265F	83~45 μm

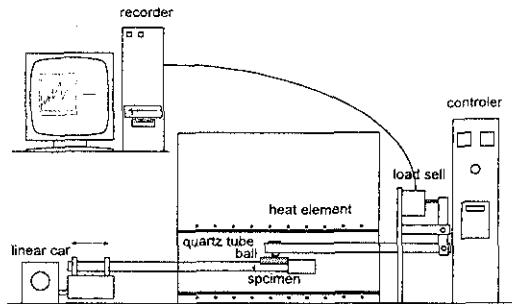


Fig. 2 The schematic of high temperature wear tester

여 400# 사포로 표면조도를 제어하였다. 마모 상대재로서 니카토社(日)의 silicon nitride ball (SUN-11)을 사용하였다. silicon nitride ball의 크기는 10φ, 상온 경도는 약 1600Hv이며 고온의 시험온도에서도 물성저하 없이 우수한 내마모성능을 나타내었다. Ball을 통해 전달되는 수평하중을 load cell로 측정하여 마모 flow를 작성하고 조도 프로파일러미터로 마모흔의 단면을 측정하여 각 시편의 마모부피를 산출하였다. 마모흔에 대한 보다 신뢰성있는 고온마모모드를 조사하고자 마모흔의 SEM 관찰과 더불어 EDS 분석을 실시하였다.

2.3 열충격 시험 및 잔류응력 측정

열충격 시험은 한국공업규격 세라믹용사 시험법 (KSD 8333)을 준수하되 경사기능성 TBC의 열충격 수명 및 열충격 파괴기구를 확인하고자 하는 본 연구의 취지에 맞게 보완하여 1,000℃에서는 80회까지, 800℃에서는 100사이클까지 실시하였다. 시험편은 YSZ/NiCrAlY(이하 YN) 2층, 3층, 5층, MSZ/NiCrAlY(이하 MN) 2층, 3층, 5층, YSZ/Inconel625(이하 YI) 5층, YSZ/SUS316(이하 YS) 5층 TBC를 20×20×10(mm) 크기로 가공하였으며, 용사층 표면을 #400 사포로 연마하여 표면조도를 제어하였다. 열충격 시험은 머플로를 이용, 상압 분위기에서 1,000℃, 800℃의 두 온도 조건에서 시편을 로 안에서 10분간 유지한 후 수냉시키고 건조하는 과정을 한 사이클로 하였다. 열충격 시험중 피막의 파괴거동을 단계적으로 분석하여 열충격에 의한 피막의 파괴기구를 파악하고자 1,000℃ 시험중 20, 40사이클에서 시편을 채취하였다. 열충격에 의한 피막의 파괴 수명은 시편 절단시의 영향을 고려하여 시편의 끝단에서 2mm 안쪽으로 피막의 박리가 진행되는 사이클을 그 시편의 열충격 수명으로 하였으며, 시험이 완전히 끝난 후의 시편 피막 박리상태를 고려하여 각 TBC의 열충격 성능을 판단하였다.

열충격 시험이 완료된 시편은 XRD를 이용하여 용사층 내부의 잔류응력을 측정하였다. 잔류응력 측정시 용사층은 균질(homogeneous)하고, 등방성(isotropic)이라고 가정하였다. 잔류응력 측정조건은 Cu 타겟의 Kα선을 이용하여 40KV, 30mA의 조건에서 0.02°의 step scan으로 (331)면의 피크를 선택하여 측정하였으며, ψ 각도를 $\pm 45^\circ$, $\pm 35.264^\circ$, $\pm 24.095^\circ$, 0° 로 하여 $\sin^2\psi$ 테크닉으로 분석하였다.¹⁾

2.4 접착강도 평가

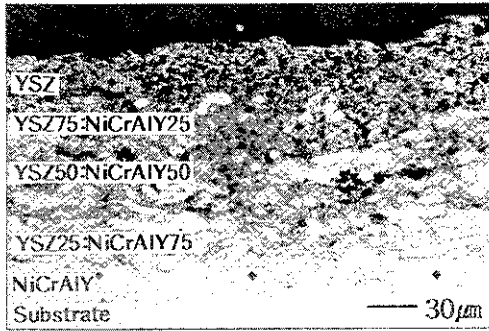
피막의 층간 혹은 모재와의 접착력을 알아보기 위하여 접착강도 시험을 수행하였다. 시험편은 직경 1인치, 길이 3.5cm의 SUS 316 원형봉 윗면에 YN 2층, 3층 5층, MN 2층, 3층, 5층, YI 5층, YS 5층 열장벽을 용사하여 제작하였다. 시험편은 각 조건당 3개씩 준비하였다. 제작된 열장벽 시험편을 코팅되지 않은 동일한 크기의 원형봉에 에폭시로 접착하고 양끝단에 볼트를 연결하여 만능시험기(Shimatz社)로 막이 분리될때까지 인장력을 가해 피막의 접착강도를 측정하였다. 접착제는 Devcon 10240을 사용하였다. 시험 후 피막이 분리된 시편의 단면을 광학현미경으로 관찰하여 피막의 파괴부위를 조사하였다. 시험편의 제작과 시험 방법은 ASTM C633-79에 의거하였고 접착강도의 계산은 다음의 식에 따랐다.

$$\text{접착강도} = \frac{\text{인장과단하중 (kgf)}}{\text{시편의 부착면적 (cm}^2\text{)}}$$

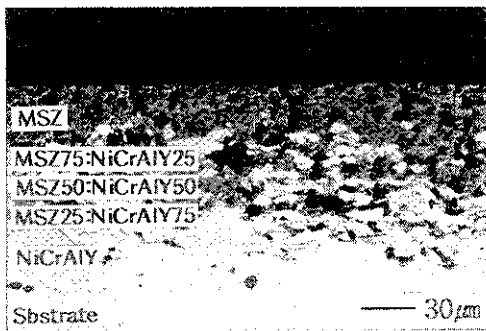
3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 분석

YN 5층, MN 5층 열장벽에 대한 단면 광학현미경 사진을 Fig. 3에 게재하였다. 피막의 두께는



(a)



(b)

Fig. 3 The cross section OM image PSZ 5 layers TBCa

(a) YN 5 layers (b) MN 5 layers

YN 5층 290µm, MN 5층 220µm, YI 5층 250µm, YS 5층 260µm 이며 2층에서 5층 피막으로 갈수록 두꺼워지는 양상을 보인다. 결합층 및 복합층의 용사 상태는 대체로 양호한 스폴렛을 형성하고 있으나 5층 열장벽의 세라믹75 : 결합금속25층은 금속 분말이 미처 스폴렛을 형성하지 못하고 분말의 원형을 유지하고 있는 부분이 국부적으로 발견된다. 각 시편의 기공도는 Fig. 4와 같다. MSZ 열장벽에 의하여 YSZ 열장벽의 기공도가 월등히 적었다. YSZ 열장벽 중에서도 5층 피막이 미세한 차이로 낮은 기공도를 나타내었다. 일반적으로 기공도는 PSZ 세라믹 부분에 집중되어있고 결합금속 부분에 존재하는 기공의 수는 매우 적다. 따라서 PSZ의 분율이 높은 피막일수록 즉, 층수가 적어질수록 기공도는 높게 나오는 것이 일반적인 경향임에

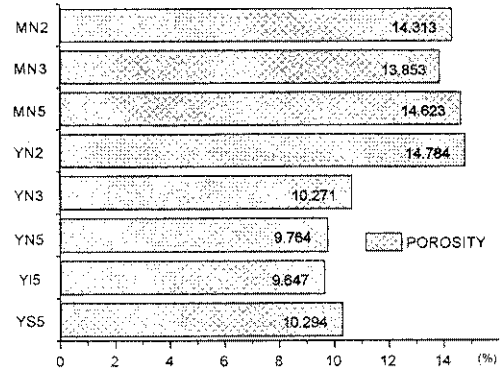


Fig. 4 The porosity of PSZ TBCs

도 불구하고 MN 5층의 경우는 MN 3층, 2층보다도 열악한 기공도를 나타내고 있다. 여러 연구에서 보고되고 있는 바와 같이 세라믹 단열층의 적당한 기공은 단열특성의 향상과 잔류응력 및 열응력 완화에 유리하나 기공이 너무 많으면 기공을 통해 유입된 산소등에 의해 결합금속의 산화와 부식이 빠르게 진행되므로 적절한 기공도 유지가 요구된다.²⁾

단면의 미세경도를 측정된 결과를 Fig. 5에 제시하였다. 압입자가 기공부위를 측정할 경우, 압흔의 형태를 구별하기 힘들어 정밀한 경도의 측정이 어렵게된다. 정밀한 경도의 측정을 위하여 기공의 영향을 최대한 배제할 수 있도록 기공부위를 피하여 측정하였다. 따라서 기공의 분포가 높은 세라

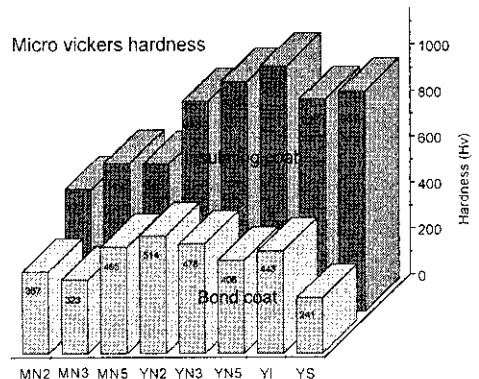


Fig. 5 The micro hardness of cross sections of PSZ TBCs

믹층에서의 경도값은 그층의 평균치를 상회하는 값이라고 볼 수 있고 YN 2층의 경우 기공도에 비해 양호한 경도를 나타내는 것도 이러한 이유에 기인할 것이다. 경도 측정 결과 MSZ층은 550~650Hv 내외, YSZ층은 900~1000Hv 내외의 높은 경도를 나타내었으며 전반적으로 5층으로 갈수록 완만하게 경도가 상승한다. 5층피막의 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75(이상 세라믹 : 결합금속) 혼합층에서 결합금속의 분율이 높아질수록 세라믹의 경도가 저하하고 세라믹의 분율이 높은 층일수록 결합금속의 경도가 증가하는 경향을 보인다. 이러한 경향은 세라믹 스플랫 주위에 존재하는 결합금속의 양에 비례하는 결과로서, 경도 측정시 압입자가 세라믹 스플랫에 하중을 가할 때 스플랫 주위 결합금속의 눌림이 있었기 때문인 것으로 사료된다. 혼합층내 결합금속의 스플랫에 하중을 가하면 반대 현상이 나타난다.

YSZ 50 : NiCrAlY 50의 경사가능성 중간층을 TEM으로 관찰한 사진을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 7의 EDX 분석 결과, A영역은 YSZ이고, B영역은 NiCrAlY임을 확인할 수 있었다. 그 사이의 C로 표시한 부분은 YSZ와 NiCrAlY의 계면층으로서 두가지 성분이 혼재하여있다. 따라서 용사과정중 두가지 상이한 성분을 갖는 용융입자간에 100nm정도의 계면층이 형성된다는 사실을 확인할

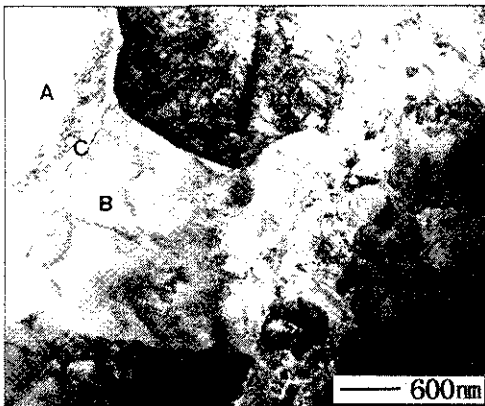


Fig. 6 The TEM image of YSZ/NiCrAlY interface in 50 : 50 composite layer

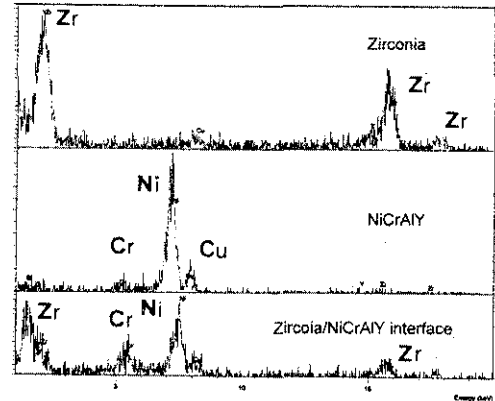


Fig. 7 The EDX analysis for (a), (b), (c) parts of Fig. 6. image

수 있었고, 이러한 결과는 Harmsworth⁹⁾의 연구 결과와도 일치한다. 다만 Harmsworth의 연구에서는 계면층이 비정질였으며 이러한 계면층이 이온 밀링 과정에서 형성된 결합일 것으로 추측하였으나, 본 연구에서는 이온밀링시 스테이지를 액체질소로 냉각시켜 (cold stage) 결합의 형성 여지를 최소화 하였기에 이러한 계면층이 용사중 형성되었을 가능성도 배제할 수 없을 것으로 사료된다. Zr과 Ni은 고체확산에 의하여 비정질을 형성하기 쉬운 커플이다. 그러나 반응층의 pattern 분석결과, C의 계면층은 미세한 입도의 다결정질인 것으로 판명되었다.

각 PSZ TBC의 표면을 XRD로 분석하여 용사후 PSZ의 상변화를 조사하였다. 용사하기 전의 YSZ powder는 정방정과 단사정이 혼재해있다. 용사 후의 코팅층은 대부분 정방정으로 이루어져 있다. 이러한 상구조에서 김대준⁴⁾등은 100~400°C의 저온에서 장시간 사용하였을 경우 정방정에서 단사정으로의 상전이에 의한 저온열화현상을 보고한 바 있다.

3. 2 고온내마모성능 평가

YN, YS, YI, MN의 5층 피막을 대상으로 800°C, 600°C, 400°C에서 고온 내마모시험을 수행하였다.

시편은 400# 사포로 표면조도를 제어하였는데, 조도 프로파일러로 측정해 본 결과 Ra 1 μ m, Rmax 9 μ m의 표면조도를 나타내었다.

Fig. 8에 고온내마모시험의 결과를 도표로 제시하였다. 800 $^{\circ}$ C에서는 YN 5층이 0.788mm³으로 가장 적은 마모부피를 나타내었고 YI 5층이 2.35mm³의 마모부피로 가장 많이 마모되었다. YS 5층은 800 $^{\circ}$ C 시험중 산화에 의해 모재와 결합층 사이에서 피막이 분리되어 마모시험을 수행할 수 없었다. 600 $^{\circ}$ C에서도 YN 5층이 0.225mm³의 마모부피로 가장 우수한 내마모성을 보여주었으며 MN 5층이 1.131mm³로 역시 가장 많은 마모를 나타내었다. 400 $^{\circ}$ C에서는 YI 층이 0.05mm³으로 가장 적은 양이 마모되었다. 온도가 높아질수록 마모량이 증가하는 것이 일반적이다. 그러나 MN 5층과 YN 5층은 600 $^{\circ}$ C보다 오히려 400 $^{\circ}$ C에서 많은 양이 마모되었다, YN 5층의 경우 시험적 오차로 생각할 수도 있는 비교적 경미한 증가였으나, MN 5층은 3.78mm³이 마모되어 600 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C에 비하여 3배 가량의 마모량을 나타내었고 이러한 경향은 반복된 시험에서도 나타났다. 이러한 현상은 지르코니아의 저온열화에 기인한 것으로 사료된다. 정방정으로 안정화된 지르코니아는 상온에서 높은 강도와 인성

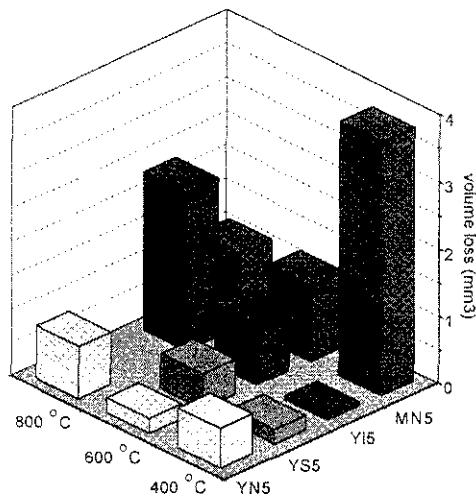


Fig. 8 The XRD analysis of PSZ 5 layers TBC

을 가짐에도 불구하고 비교적 저온 즉, 100~400 $^{\circ}$ C에서 장시간 노출시켰을 때 시료 표면에서 단사정으로의 상전이가 일어나 이로 말미암아 미세균열을 동반하며 강도의 급격한 저하를 가져오는데 이러한 현상을 지르코니아의 저온열화현상이라고 한다.⁴⁾ 저온열화현상은 안정화제로 쓰이는 첨가제의 양이 감소할수록, 수분이나 극성을 띄는 분자들이 존재할 때 더 쉽게 일어나며 이러한 열화에 의한 균열은 피막 표면에서 시작하여 점차 시료내부로 전파되어간다. 따라서 MN 5층에서 나타난 400 $^{\circ}$ C에서의 마모량의 비이상적인 증가는 저온열화에 따른 피막내 균열의 내재에 따른 것으로 보이며, 유독 MN system에서 저온열화현상이 나타나는 이유에 대해서는 뚜렷한 결론을 내리지 못하였다.

고온에서 피막들의 마모모드는 전체적으로 응착마모의 거동을 보여주었다. 응착마모모드에서 시편으로부터 분리된 데브리스(debris)들은 마찰시 발생하는 고온의 열에 의해 마모표면에 재응착되고 산화되어 막을 형성하게된다. 이러한 막이 마모저항성에 유리한 기여를 한다는 보고도 있으나 명확히 밝혀진 바는 없다. 응착마모모드에서의 피막의 박리는 다음과 같은 메카니즘에 의해 일어난다. 상대재인 불이 마찰을 일으키며 전진할 때 전진방향에서는 압축응력이 작용하고 후방은 표면에 수직인 인장응력이 작용한다. 용사층의 기공이나 내재된 산화물에서 시작된 수직균열이 압축과 인장의 반복표면피로를 받음으로써 수평방향으로 진행하게 되며 막이 분리되게 된다.⁵⁾ 응착마모의 특징은 고온의 마찰열에 의해 접촉물질간에 확산에 의한 물질의 교환이 일어난다는 것이다. 응착마모의 거동을 확인하기위하여 시편의 마모흔에 대한 EDS 분석을 행한 결과 상대재인 silicon nitride의 성분인 Si가 검출되었다. Fig. 9에 EDS 분석결과를 제시하였다.

Fig. 10에 마모시험중 마찰계수의 변화를 플롯하여 제시하였다. 수직하중이 일정하므로 마찰력

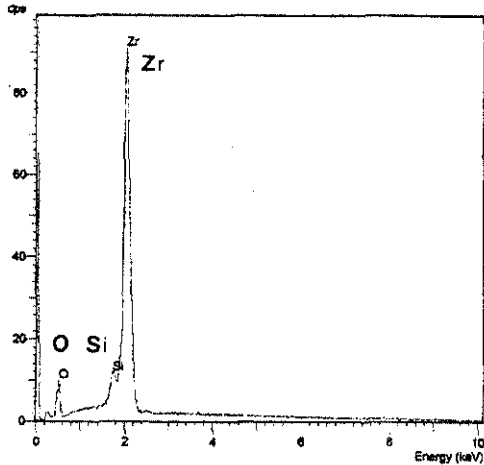
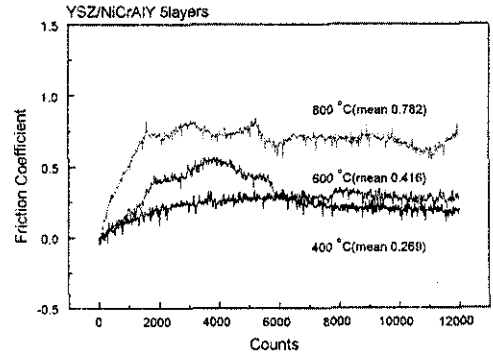


Fig. 9 The result of EDS analysis for wear scar after high temperature wear test

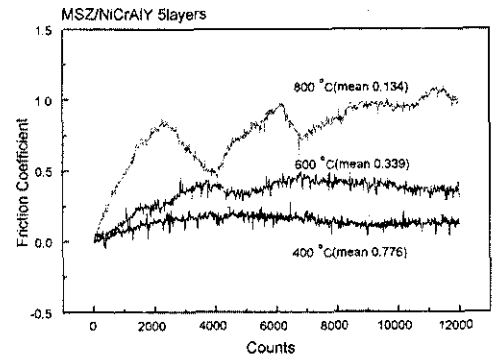
의 변화는 마찰계수의 변화거동과 동일하다고 할 수 있다. 일반적으로 시험온도가 높을수록 높은 마찰계수를 나타낸다. 400°C에서는 마찰계수의 변화 폭이 크지 않지만, 600°C, 800°C로 갈수록 마찰계수의 변화 폭이 커지고 마찰계수의 크기도 증가하여 마모가 심해지는 양상을 보인다. 특이한 것은 Fig.10 (b)에 나타난 MSZ/NiCrAlY 5층 피막의 마찰계수 선도를 보면, 400°C의 마모량이 600°C, 800°C 보다 많았음에도 불구하고, 가장 낮은 마찰계수를 보임을 알 수 있다. 일반적으로 마찰계수와 마모량이 밀접한 상관관계가 있음은 주지의 사실이나, 마모에는 두가지 변수 이외에도 많은 변수가 존재하며 서로 복잡한 관계를 이루면서 영향을 미친다. 400°C에서 MN 5층이 비교적 많은 마모가 이루어진 것은 저온열화로 형성된 피막의 미세균열 때문으로 사료된다. 이러한 균열은 마모량을 증가시키는데 큰 기여를 하였지만, 마찰력은 온도에 의한 영향을 상대적으로 크게 받는 것으로 판단된다.

3.3 내열충격성 평가

800°C 열충격 시험에서 MN 층이 모두 열충격에 의해 파괴되었고 YN 층은 열충격에 의한 영향이



(a)



(b)

Fig. 10 The friction coefficient variation with wear test temperature
(a) YSZ/NiCrAlY 5 layers TBC
(b) MSZ/NiCrAlY 5 layers TBC

거의 없었다. 그러나 1,000°C 열충격 시험에서 YN 2층과 MN 2층은 층간 계면에서 파괴되어 열충격에 의한 파괴라고 추정할 수 있지만, YN 3층, 5층, MN 5층 피막의 박리는 Fig. 11의 (f)에서 보여지는 바와 같이 모재와 결합층과의 계면에서 발생한 것으로서 시편의 끝단부터 진행된 모재의 산화에 의하여 발생한 것이다. 이러한 파괴는 고온에서 금속과 세라믹간의 열팽창계수 차이에 의한 잔류응력의 축적과는 관계가 없는, 소위 끝단효과(edge effect), 즉 시편 끝단의 가공 결함과 모재의 산화에 의한 파괴라고 할 수 있다. 열충격에 의한 파괴는 일반적으로 코팅 층간의 계면에서 발

생한다고 많은 논문에서 보고되고 있다. 따라서 본 실험 결과에 순수 열충격에 의한 피막의 박리 크기로 열충격 수명을 규정하는 KSD 8333을 적용하는 것은 무의미하였으며, 2층, 3층 피막에 비해 5층 피막이, MN 피막에 비해 YN 피막이 열충격에 비교적 우수하다는 추정만이 가능하였다. 보다 명확한 결론을 도출하기 위해 1,000°C에서 각 시편의 고온산화 경향을 조사하여 열충격시험의 결과와 비교해 보았다. 고온산화시험 결과, YN 5층이 피막의 박리가 일어난 MN 5층, YS 5층, YI 5층에 비하여 양호한 고온내산화성을 나타내었으나 산화시험 후 시편의 단면 관찰에서 나타난 모재의 산화 정도에 따르면 모든 종류의 피막에서 3층, 2층으로 갈수록 보다 나은 고온내산화성을 보여주었다. 이러한 결과는 5층으로 갈수록 세라믹 단열층의 두께가 상대적으로 얇아지는데 원인이 있다고 여겨지며, 1000°C 열충격 시험에서 3층, 5층으로 갈수록 edge effect가 심했던 반면, 2층

피막의 경우 산화보다는 반복적인 잔류응력 축적에 의해 파괴가 발생한 열충격 시험 결과와도 잘 일치한다.

가장 열충격에 우월한 것으로 판명된 YN계열 피막의 2층, 3층, 5층에 따른 구체적인 내열충격 성능과 파괴메카니즘을 알아보기 위해 끝단효과가 미치지 않는 피막의 중앙부위의 단면을 관찰하였다. Fig. 11의 (a), (b), (c)는 1,000°C에서 20회, 40회, 80회 진행된 YN 5층의 단면 사진이고 (d), (e)는 80회 진행된 YN 2층, 3층의 단면 사진이다. (a)의 20회 YN 5층의 경우 단열층과 75:25층에 걸쳐 미세한 수직 균열이 형성되어있다. 40회에서는 수직균열의 수와 크기가 보다 증가하고 깊이가 50:50층에 이르게 되며 열충격 횟수가 더해질수록 수직균열은 YSZ의 기공이나 결함을 따라서 수평으로 진행하게 된다. 실질적으로 열충격에 의한 피막의 박리는 이러한 수평균열에 의해 발생하게 된다. 같은 80회의 시험이 수행된 YN 5층, 3층, 2

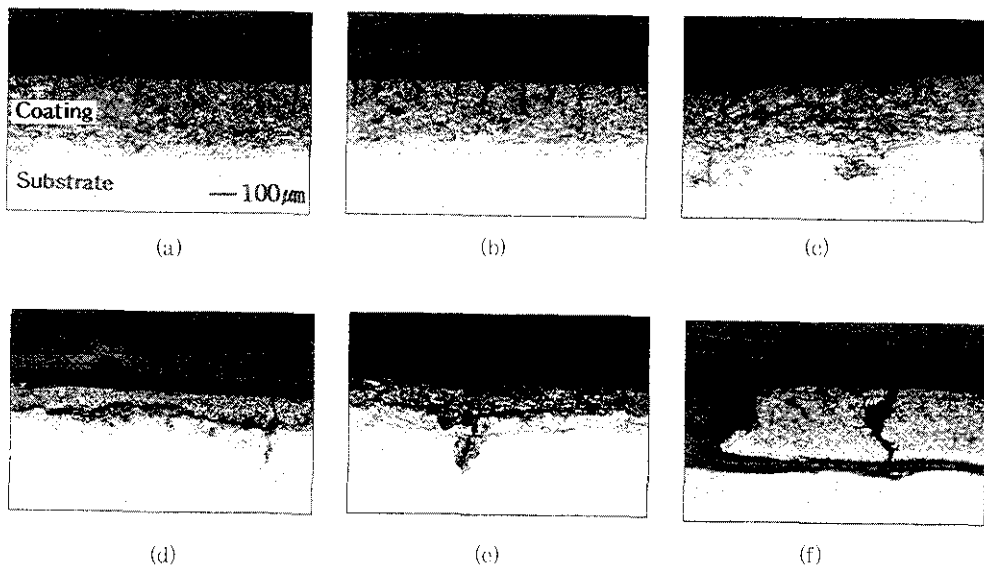


Fig. 11 The cross section morphology of YN 2, 3, 5 layers TBC after 1000°C thermal shock test
 (a) YN 5 layers thermal shock 20 cycles (b) YN 5 layers thermal shock 40 cycles
 (c) YN 5 layers thermal shock 80 cycles (d) YN 2 layers thermal shock 80 cycles
 (e) YN 3 layers thermal shock 80 cycles (f) YN 5 layers thermal shock 80 cycles
 (outside part)

층의 단면을 비교하여 보면 수평균열의 길이는 3층, 2층으로 갈수록 커다란 차이를 보이며 증가하고, 3층에서는 50 : 50층을 통해, 2층에서는 결합층과 단일층의 계면을 통하여 진행하였다. 이는 각 피막의 내열충격성을 단적으로 보여주는 것으로서 5층의 경우 열충격 시험중 발생한 수직균열이 열충격시 발생하는 응력을 흡수하는 응력 완충지대로 작용하였기⁶⁾ 때문에 나타나는 결과라 생각된다. 3층, 2층으로 갈수록 이러한 수직균열의 양은 감소하고, 수평균열의 발달이 현저하였다 이러한 경향이 나타나는 이유를 규명하기 위해서는 층간 잔류응력에 대한 보다 정밀한 고찰이 필요하다 생각되나, 경사기능층의 도입에 따른 효과라 생각된다. 또한 5층에서는 75 : 25층, 50 : 50층, 25 : 75층의 복잡한 계면구조에 의해 수평균열이 특정 쪽에 형성되기위해 훨씬 많은 거리의 균열진전을 필요로 한다. (c), (d), (e) 사진을 보면 보다 분명해지는데 5층에서 2층으로 갈수록 수평균열이 크게 형성되어있음을 알 수 있다. 이는 동일한 열충격이 가해졌을 때 그만큼 수평균열의 발달을 저해하는 요인으로서 작용한다.^{7,8)}

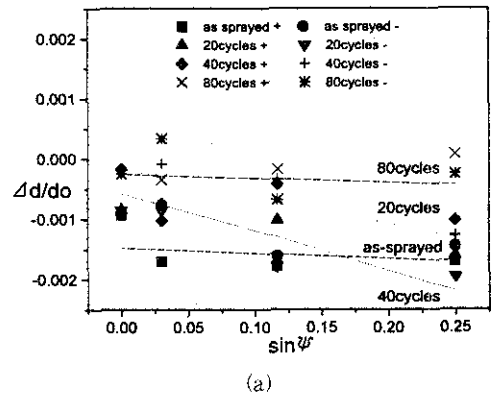
3.4 잔류응력 측정

Fig. 12 (a)에 5층구조의 용사직후, 1,000°C에서 20회, 40회, 80회 열충격을 마친 시편의 잔류응력 측정결과를 나타내었다. Fig. 12의 그래프에서 각각의 점들은 변형량을 의미하고 있다. 이 점들을 최소자승법을 이용하여 기울기를 측정하면 기울기가 용사층 내부에 존재하는 응력과 비례하게 되므로 용사층의 기계적인 m 와 ν 를 모르더라도 상대적인 잔류응력을 계산할 수 있다.^{9,10)}

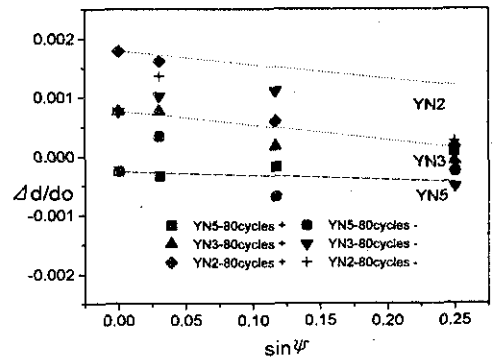
Fig. 12 (a)에서 보는 바와 같이 본 연구에서 사용된 용사층의 경우 용사직후에 압축 잔류응력이 존재하고 있었다. 이후 열충격 과정을 거치면서 용사층 내부 잔류응력의 절대값은 점차적으로 증가하였다. 하지만 80회의 열충격을 거친 용사층

은 오히려 잔류응력의 절대값이 감소한 것을 알 수 있다. 이러한 응력감소는 Fig. 11 (a), (b), (c)에서 보여지는 바와 같이 열충격 횟수가 늘어남에 따라 단일층 내부에 발달한 수직크랙으로 인한 것으로 사료되며, 이 수직크랙들이 열충격시 응력 이완장치로 작용하여 열충격 수명을 향상시키게 된다고 사료된다. 이는 열충격 실험 결과와 비교했을 때 아주 잘 일치하고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 12 (b)에 80회 열충격 실험직후 각 시편의 용사층의 잔류응력을 나타내었다. 5층, 3층, 2층



(a)



(b)

Fig. 12 The residual stress measurement of YN thermal shock test specimens by XRD (a) YN 5 layers TBCs with test cycles in 1000°C thermal shock test (b) YN 2, 3, 5 layers TBCs after 80 cycles thermal shock test in 1000°C

Table 3 The results fo coating adhesive strength test

시험편	MN 2층	MN 3층	MN 5층	YN 2층	YN 3층	YN 5층	YI 5층	YS 5층
접착강도	151.96	125.32	134.20	215.08	시험실패	접착제 분리	접착제 분리	188.46

(kgf/cm²)

구조의 시편 공히 압축응력이 잔존하는 것으로 나타나고 있다. 80회 열충격 후 용사층 내부 잔류응력의 절대값을 비교해 보면 5층 구조시편의 경우가 2층, 3층 구조의 시편보다 잔류응력의 절대값이 상당히 작은 것을 알 수 있다. 하지만 Fig. 12 (a)와 (b)에서 보는 바와 같이 20회와 40회의 경우 5층 구조 역시 열충격에 따라 잔류응력이 점차적으로 증가하고 있는 것을 알 수 있는데 이는 5층 구조의 경우 열충격에 따라 누적되는 응력이 증가하고, 어떤 임계횟수를 지나면서 단열층 내부에 수직크랙이 발달하고 오히려 잔류응력을 어완시켜 80회 열충격을 가한 5층구조의 경우 오히려 잔류응력 감소 현상이 나타나는 것으로 사료된다.

열충격에 의해 증가하는 용사층 내부의 잔류응력은 2층 구조의 경우 응력구배가 큰 모재와 용사층 사이의 계면에 집중되고, 이로 인해 크랙이 상당히 쉽게 전달되어 파괴에 도달하는 시간이 짧게 된다. 하지만 경사기능성층이 두터운 5층 구조의 경우 잔류응력 완화효과로 인해 열충격에 의한 용사층 내부응력의 변화가 작고, 크랙이 용사층 계면에서 발달하기 보다는 오히려 표면 단열층의 취약지역인 공공등에서 발달하여 수직으로 전파되고, 공공이나 계면을 가로질러 횡으로 전달되면서 용사층의 파괴가 발생한다고 사료된다.

3.5 접착강도 평가

모든 조건의 열장벽 시편에 대하여 접착강도를 평가하였다. 결과는 Table. 3과 같다. 시편에 대하여 동축선상에 인장력이 가해지지 않을 경우 피막의 완벽한 파단이 일어나지 않는다. YN 3층 시편

의 경우 한쪽으로 치우쳐 부분적으로만 파단이 일어났다. 시험 규정상 100% 파단만이 그 시편의 접착강도를 증거할 수 있는 자료로서의 가치가 있다. MN 계열의 피막에 비하여 YN 계열의 피막이 우수한 접착강도를 보여주었고, YN 5층과 YI 5층은 접착제에서 파단이 일어났다. 접착제의 파단강도는 220~240kgf/cm²정도로서 YN 5층과 YI 5층의 접착강도는 적어도 그 이상일 것으로 판단되며 시험이 수행된 시편 중 가장 우수한 접착강도를 보유하고 있다. 파단된 시편의 단면을 관찰한 결과 YN 2층과 MN 2층은 단열층과 결합층의 계면에서, MN 3층은 중간층에서, YS 5층과 MN 5층은 세라믹 75 : NiCrAlY 25 층에서 피막의 파단이 일어났다. 5층 피막의 경우 75 : 25층이 가장 취약하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 YSZ/NiCrAlY 2층, 3층, 5층 YSZ/SUS 5층, YSZ/Inconel 5층, MSZ/ NiCrAlY 2층, 3층, 5층 TBC의 미세구조 분석, 열충격 시험, 잔류응력 측정, 고온산화 시험, 고온내마모 시험, 접착강도 시험 등 종합적인 기계적, 열적 물성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

— 피막의 두께는 200~300 μ m 내외였으며 YSZ가 900~1000Hv, MSZ가 500~600Hv 정도의 경도를 보유하고 있다. 기공도는 YSZ 피막이 10% 내외, MSZ 피막이 13~14% 내외를 나타내었다. 용사후 단열층의 지르코니아는 대부분 정방정으로 이루어 졌다.

— YN 5층이 600 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C 시험에서 가장 우수

한 내마모성능을 보유하고, 400℃에서는 YI 5층이 우수하였다. 400℃시험에서 YN 5층과 MN 5층이 저온열화경향을 보였으며 MN 5층의 경우 특히 심각하였다.

— 접착강도 시험결과 YN 5층과 YI 5층이 가장 우수한 접착강도를 나타내었다. 전반적으로 5층피막은 75(세라믹) : 25(결합금속) 층에서 피막의 파단이 일어났으며 3층은 50 : 50 층에서, 2층은 결합층과 단열층의 계면에서 파단되었다.

이상의 결과를 종합하면 YN 5층 TBC가 가장 우수한 고온물성을 보유한 것으로 판단되며 저온 열화에 대한 보완이 이루어진다면 대단히 우수한 고온 물성의 열장벽 피막을 개발할 수 있으리라 사료된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 과제번호 총괄과제 95-0200-04-3의 제3세부과제로서 수행되었기에 이에 감사드리며, 아울러 시험편 제조에 도움을 주신 서울대학교 홍상희 교수님께 심심한 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

1. 이주동, 나형용, 홍경태, 허성강, 대한금속학회지 : 7 (1992) 621-629
2. H. Nakahira, Y. Harada, N. Mifun, T. Yofora, and H. Yamane, J. Thermal Spray Technology, 57 (1993) 169-172
3. P. D. Harmsworth, R. Stevens, J. Materials Science, 27, (1992) 616-634
4. 김대준, 요업재료의 과학과 기술 : 8 (1993) 157-165
5. Wang Yinglong, Jin Yuansheng and Wen Shzhu, Wear, 128 (1988) 265-276
6. Wang Aihua, Zhu Beidi, Tao Zengyi and Ma Xianyao, Surface and Coating Technology, 57 (1993) 169-172
7. M. Yoshiba, K. Abe, T. Aranami and Y. Harada, Proceeding of ITSC'95, Kobe (1995) 785 -790
8. P. Scardi, E. Galvanetto, A. Tomasi and L. Bertamini, Surface and Coating Technology, 68/69 (1994) 106-112
9. D. B. Marshall, A. G. Evans, J. Appl. Phys. 56(10) (1984) 2632-2638
10. Masayuki Nishida, Takao Hanabusa, Surface and Coatings Technology, 61, (1993) 47-51