

열피로에 의한 세라믹 코팅재의 파손

한 지 원

호서대학교 공과대학 기계공학과

(2004. 8. 27. 접수 / 2005. 5. 11. 채택)

Failure of Ceramic Coatings Subjected to Thermal Cyclings

Ji-Won Han

Department of Mechanical Engineering, Hoseo University

(Received August 27, 2004 / Accepted May 11, 2005)

Abstract : An experimental study was conducted to develop an understanding of failure of ceramic coating when subjected to a thermal cycling. Number of cycles to failure were decreased as the coating thickness and the oxide of bond coat were increased.

Using the finite element method, an analysis of stress distribution in ceramic coatings was performed. Radial compressive stress was increased in the top/bond coat interface with increasing coating thickness and oxide of bond coat.

Key Words : thermal cycling, thermal shock, thermal barrier coatings, failure

I. 서 론

가스터빈이나 디젤엔진의 열효율은 흡입온도에 크게 의존한다. 즉 높은 흡입온도는 높은 열효율을 나타낸다. 그러므로 보다 효율적인 엔진의 개발을 위해서는 고온, 고강도 재료나 열저항 코팅기술의 개발이 필수적이다. 최근에는 열차폐코팅(Thermal barrier coatings)을 사용하여 엔진의 흡입온도를 점차 증가시키고 있는 실정이다. 열차폐코팅의 사용은 금속표면에서의 온도를 100-300°C 정도를 낮출 수 있으므로 금속부분의 내구성과 엔진 성능을 향상시킬 수 있다^{1,2)}.

최근의 플라즈마 용사 열차폐코팅은 금속모재(Substrate)위에 산화막 저항과 열팽창계수의 차이로 인한 응력을 감소시키기 위한 NiCoCrAlY인 접착부(Bond coat), 그리고 세라믹(Top coat)은 가스터빈의 경우 200-250μm, 디젤엔진의 경우 2mm까지 부분 안정화 지르코니아(PSZ ZrO₂)를 코팅한다^{3,4)}.

코팅재가 고온, 고열에서 사용하면 세라믹과 접착부의 경계층이나 그 주변에서 생기는 균열로 인하여 세라믹 코팅이 파쇄되거나 분리되는 현상이 나타난

다. 이같은 파손은 열효율, 내구성 및 신뢰성 증대를 위한 미래의 엔진개발에서 매우 중요한 문제이다. 즉 파괴메카니즘의 이해가 수명예측과 안정성이 확보된 열차폐코팅의 개발에 선행돼야 할 과제인 것이다. 파괴의 메카니즘은 아직 정확하게 규명되지는 않았지만, 두 접합재의 열팽창계수 차이에 의한 응력, 접착부의 산화막과 크리프, 미세구조의 변화등이 상호 연관되어 있음이 보고되고 있다^{5,6)}.

산화막(Oxide)은 플라즈마 용사 코팅공정중에 고온 고열에 의해 접착부 표면에 생긴 후에 세라믹 코팅이 되어 경계층에 생기게 되거나 코팅재를 사용하는 과정에서 생성되기도 한다. 이 산화막은 경계층에서의 온도를 낮게 해주면 다소 생성을 감소시킬 수 있다. 온도를 낮게 해 주는 방법은 세라믹을 두껍게 하는 것인데 Kokini 등⁷⁾은 두꺼운 세라믹은 열충격(Thermal shock)에서 매우 취약함을 나타낸다고 하였다.

Tolpygo 등⁸⁾은 산화막이 파손에 미치는 영향을 미세조직학적으로 연구하였으며, Evans 등⁹⁾은 산화막의 두께에 따라 균열이 산화막내부나 경계층을 따라서 균열이 발생한다고 하였으나 Sfar 등¹⁰⁾은 산화막 바로 위의 세라믹 코팅내에서 균열이 발생한다고 하였다. 이같은 현상은 경계층에서 발생하는 응력의

정확한 해석과 검토가 좀 더 요구됨을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 용사 세라믹 코팅재에 열피로(Thermal cyclings)를 가했을 때 코팅 두께나 산화막이 파손수명에 미치는 영향을 실험과 경계층에 생기는 열응력 해석을 통하여 알아보자 한다.

2. 실험

2.1. 시험편

본 실험에 사용된 시험편은 $100\text{mm} \times 200\text{mm} \times 5\text{mm}$ 의 Inconel 601에 접착부로 NiCoCrAlY를 0.2mm 두께로, 세라믹은 부분 안정화 지르코니아를 0.5mm와 1.0mm 두께로 코팅을 하고, CNC에 부착된 워터제트로 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 씩 잘랐다. 자른면은 자를 때 생길 수 있는 미세균열을 제거하기 위해서 사포지(Emery paper)로 각면을 약 0.1mm 정도 연마 하였다. 시험편의 형상은 Fig. 1과 같다.

세라믹과 접착부의 경계층에 산화막 형성을 위해 시험편은 전기로에서 1000°C 로 10시간, 24시간을 유지한 후 상온까지 노냉하였으며, 그 후 시험편의 중앙을 절단하고 SEM으로 산화막의 두께를 측정하였다.

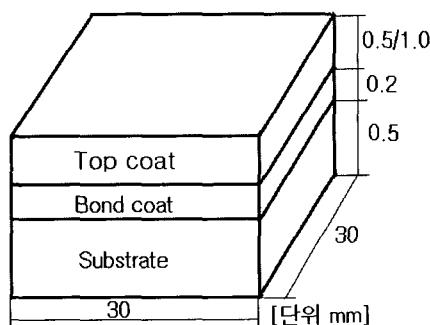


Fig. 1. Specimen geometry

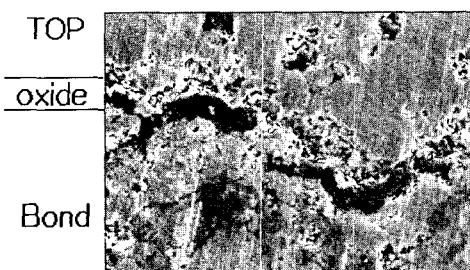


Fig. 2. SEM micrograph of specimen after 24 hours holding at 1000°C

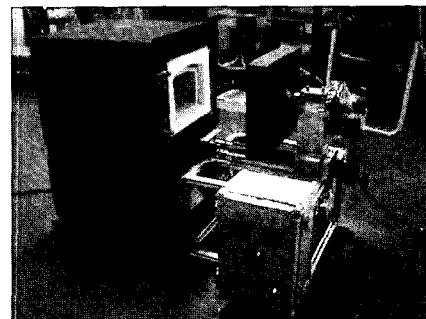


Fig. 3. Furnace test System

산화막의 두께는 10시간 열처리한 경우 약 $2\mu\text{m}$ 이며, 24시간의 경우 약 $5\mu\text{m}$ 이다. Fig. 2는 1000°C 로 24시간 열처리한 경우 산화막의 상태를 나타낸 것이다.

2.2. 실험 장치 및 방법

실험에 사용된 장치는 Fig. 3과 같이 문이 자동 개폐 가능한 전기로를 사용하였다.

열피로 실험은 1100°C 에서 30분 동안 유지한 후 공기중에서 선풍기로 5분간 강제 냉각 시켰으며, 다시 열을 가열하여 약 6분 후에 1100°C 에 도달하게 하는 반복적 실험을 하였다.

2.3. 실험 결과 및 검토

2.3.1. 파손 수명

Fig. 4는 열피로 하에서 각 시험편에 대한 파손 수명을 나타낸 것이다.

모든 시험편의 파손은 경계층을 따라서 분리됨을 보였다.

그림에서 열처리를 하지 않은 코팅두께 0.5mm 인 시험편이 1.0mm 시편보다 파손 수명이 길게 나

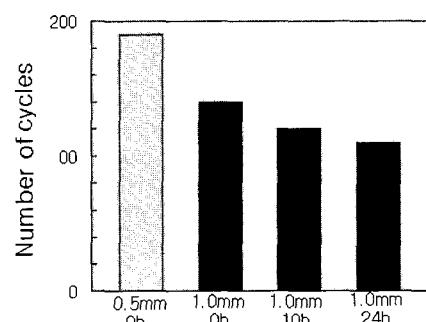


Fig. 4. Number of thermal cyclings to failure for several specimens

타났다. 코팅 두께가 두꺼울수록 열차폐 성능은 향상되나 열피로에 대한 파손 수명이 짧게 나타나며, 이같은 현상은 열충격 (Thermal shock)에서도 같은 경향임이 보고되고 있다.

코팅 두께 1.0mm인 경우 열처리 시간이 길어짐에 따라 파손수명이 다소 짧아지는 경향을 나타낸다. 이는 세라믹과 접착부 경계층의 산화막두께가 파손수명에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

3. FEM을 이용한 응력 해석

3.1. 요한요소 해석 모델

해석모델은 실험에서 사용한 정사각형 시험편을 반지름 15mm인 원판으로 하여 2차원 축대칭으로 하였다. 모델링은 MSC/Patran 프로그램을, 해석은 ABAQUS 6.4를 이용하였다. 이때 사용한 요소는 8 절점 등매개 요소(8-Node isoparametric element)이며 Fig. 5는 1.0mm 코팅재의 전체모델(Global model)을, Fig. 6은 산화막이 생성된 코팅재의 해석을 위해서 전체모델의 가장자리에서 0.3mm까지만을 채택한 국부모델(Local model)을 나타낸 것이다. 실제 시험편에 생성된 산화막은 굴곡이 있으나 여기에서는 직선으로 가정하였다.

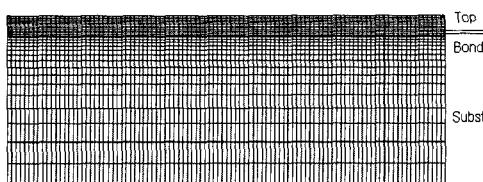


Fig. 5. Global model for specimen without oxide

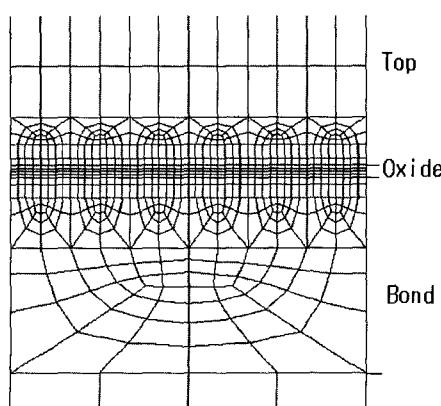


Fig. 6. Local model for specimen with oxide

국부모델에서 산화막의 두께는 5μm로 하였으며, 메시(Mesh)의 크기는 1μm로 하였다. 국부모델의 해석은 전체모델의 반지름 14.7mm 위치에서의 시간에 따른 온도와 변위량을 적용하였다.

Table.1은 FEM해석을 위한 재료의 물성치를 나타낸 것이다^[11,12].

3.2. 해석 결과 및 검토

3.2.1. 반경방향 응력

Fig. 7은 코팅 두께가 0.5mm와 1.0mm의 경우 전체모델의 해석에서 중앙에서 두께 방향으로의 반경방향 응력(Radial stress)를 나타낸 것이다.

일반적으로 코팅재의 분리 현상은 시험편이 냉각하는 동안에 일어나기 때문에 본 해석의 결과도 냉각이 끝나는 순간의 응력을 나타낸 것이다.

그림에서 접착부에서 높은 압축응력을 나타내며 이는 세라믹을 위로 볼록하게 국부적인 좌굴현상을 일으킨다. 이로 인하여 경계층 부분에서 분리 현상이 쉽게 일어나며, 세라믹부분은 표면에서 깊이 방향으로 압축응력이 다소 증가함을 보이는 반면 금속모재부분은 접착부의 경계층에서 높은 인장응력을 보이나 응력이 서서히 감소하다가 바닥면 부근에서는 다소 압축응력을 나타낸다.

Table 1. Thermophysical and elastic material properties used for the FEM

Property	Unit	Top coat	Bond coat	Substrate	Oxide
Thermal conduct	Wm ⁻¹ k ⁻¹	$0.4384 + 12.78 \cdot 10^{-4}T$	$8.75 + 0.01143T$	20.9	10.2
Specific heat	Jkg ⁻¹ k ⁻¹	$566.0 + 6.122 \cdot 10^2 T - 1.143 \cdot 10^7 T^2$	488.9	448.0	850.0
Density	kgm ⁻³	5780	6668	8370	3990
CTE	k ⁻¹	$10.8 \cdot 10^{-2}$	$12.5 \cdot 10^{-6}$	1.22E-5	8.0E-6
Young's Modulus	Gpa	$27.6 - 8.76 \cdot 10^{-3}$	80	186	400

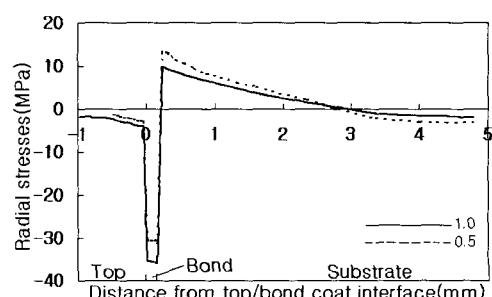


Fig. 7. Through-thickness radial stresses at center of disc for 0.5mm and 1.0mm top coats

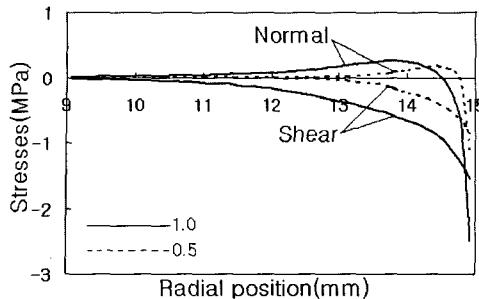


Fig. 8. Shear and normal stresses at top/bond coat interface for 0.5mm and 1.0mm top coats

접착부에서 1.0mm인 경우가 0.5mm의 경우 보다 다소 큰 압축응력을 보이고 있으며, 이 압축응력은 세라믹의 분리 현상에 영향을 미치기 때문에 Fig. 4의 실험 결과처럼 1.0mm의 경우가 0.5mm의 경우 보다 코팅의 분리가 쉽게 되는 것으로 사료된다.

3.2.2. 전단응력과 수직응력

Munz and Yang^[13]은 코팅재의 가장자리 부근에서 발생하는 전단응력이나 경계층에 수직한 수직인장응력이 코팅재의 분리 현상에 영향을 미친다고 하였다. Fig. 8은 원판의 반지름 9~15mm 부분의 접착부 경계층에서 전단응력과 수직응력을 나타낸 것이다.

전단응력의 경우 가장자리에서 먼 부근에서는 응력이 거의 0(Zero)을 나타내고 있으나 가장자리 부근에서는 접착 증가함을 보여주고 있으며 1.0mm 경우가 더 크게 나타났다. 수직응력의 경우도 역시 가장자리에서 먼 부근에서는 응력이 거의 0을 나타내고 있으나 접착 인장응력을 보이고 있으며 가장자리 1~2mm 부근에서 최대를 보이다가 가장자리 부근에서는 급격히 압축응력을 나타내고 있다.

가장자리 부근의 전단응력이나 수직응력은 세라믹의 좌굴현상을 도와주며, 1.0mm 코팅재의 경우가 더 큰 영향을 미치기 때문에 0.5mm 코팅재보다 쉽게 분리 되는 것으로 사료된다.

3.2.3. 산화막의 영향

Fig. 9는 전체모델의 반경 14.7mm 위치와 국부모델 가장 왼쪽 위치에서 두께 방향으로의 반경방향 응력을 나타낸 것이다.

그림에서 세라믹 부분은 표면에서 경계층 방향으로 압축응력이 증가하면서 접착부에서는 높은 압축응력을 나타낸다. 금속모재부분은 접착부 경계

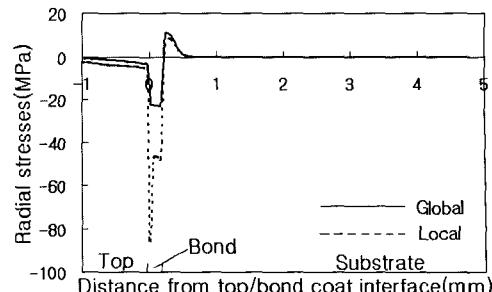


Fig. 9. Through-thickness radial stresses for 1.0mm top-coat according to the global model and local model

층에서 높은 인장응력을 나타냈으나 갑자기 감소하여 거의 0에 균접함을 보이고 있다. 접착부에서 산화막이 있는 경우가 없는 경우보다 높은 압축응력을 보이고 있기에 실험에서도 열처리에 의한 산화막이 두꺼울수록 파손 수명이 짧게 나타나는 것으로 사료된다.

4. 결 론

플라즈마 용사 세라믹 코팅재의 코팅 두께와 세라믹/접착부 경계층의 산화막이 파손수명에 미치는 영향에 대한 실험 및 응력해석 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 열피로에 의한 파손 수명은 코팅 두께가 두꺼울수록, 산화막이 두꺼울수록 짧게 나타났다.
- 2) 접착부에서 반경방향 응력은 코팅두께가 두꺼울수록, 산화막이 있는 경우가 더 큰 압축응력을 나타냈다.
- 3) 시험편의 가장자리 근방에서 발생하는 전단응력과 수직응력은 코팅두께가 두꺼울수록 코팅재의 분리 현상에 영향을 좀더 미치는 것으로 사료된다.

감사의 글 : 이 논문은 2004년도 호서대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 1) R. Vaben, G. Kerkhoff, D. Stover, "Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings", Materials Science and Engineering, A 303, pp. 100~109,

2001.

- 2) W. Beele, G. Marijnissen, A. Van Lieshout, "The evolution of thermal barrier coatings status and upcoming solution for today's key issues", Surface and Coatings Technology 120~121, pp. 61~67, 1999.
- 3) P. K. Wright, A. G. Evans, "Mechanics governing the performance of thermal barrier coatings", Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 4, pp. 255~265, 1999.
- 4) A. Rabiei, A. G. Evans, "Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings", Acta Materialia, Vol. 48, pp. 3963~3976, 2000.
- 5) X. Q. Ma Termoto, "Quantitative acoustic emission analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings subjected to thermal shock test", Materials Science and Engineering, A 308, pp. 101~110, 2001.
- 6) A. Kucuk, C. C. Berndt, "Influence of plasma spray parameter on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings", Material Science and Engineering, A 284, p. 29~40, 2000.
- 7) Klod Kokimi, B. D. Choules, T. A. Taylor, "Thermal fracture of thermal barrier coatings in a high heat flux environment", Surface and Coatings Technology, Vol. 106, pp. 23~29, 1998.
- 8) V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, K. S. Murphy, "Oxidation-induced failure of EB-PVD thermal barrier coatings", Surface and Coatings Technology 146-148, pp. 124~131, 2001.
- 9) A. G. Evans, P. K. Wright, "Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings", Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 4, pp. 255~265, 1999.
- 10) K. Sfar, J. Aktaa, D. Munz, "Numerical investigation of residual stress fields and crack behavior in TBC systems", Material Science and Engineering, A000, pp. 1~10, 1999.
- 11) M. F. J. Koolloos, J. M. Houben, "Behavior of plasma-sprayed thermal barrier coatings during thermal cycling and the effect of a preoxidized NiCrAlY bond coat", Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 9, pp. 49~58, 2000.
- 12) D. Munz, T. Fett, "Ceramics", Springer, 1998.
- 13) D. Munz, Y. Y. Yang, "Stress singularities at the interface in bounded dissimilar materials under mechanical and thermal loading", J. Appl. Mech., Vol. 59, pp. 857~861, 1992.