

전자빔 증착법에 의한 열차폐코팅의 고온 내산화성 평가

김종하^a, 정세일^a, 이구현^b, 이의열^{a*}

^a안동대학교 신소재공학부, ^b한국기계연구원 재료기술연구소 표면기술연구센터

An Evaluation on High Temperature Oxidation Resistance of EB-PVD Thermal Barrier Coatings

Jong H. Kim^a, Se I. Jeong^a, Ku H. Lee^b, Eui Y. Lee^{a*}

^aDepartment of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

^bSurface Technology Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea

(Received July 20 2006 ; accepted August 27 2006)

Abstract

Failure mechanisms of electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings(EB-PVD TBCs) that occur during thermal cyclic oxidation were investigated. The investigations include microstructural degradation of NiCrAlY bond coat, thermally grown oxides(TGOs) along the ceramic top coat-substrate interface and fracture path within TBCs. The microstructural degradation of the bond coat during cyclic oxidation created Al depleted zones, resulting in reduction of NiAl and γ -Ni solid solution phase. It was observed that the fracture took place primarily within the TGOs or at the interfaces between TGOs and bond coat.

Keywords: Thermal barrier coatings(TBCs), Thermally grown oxides(TGOs), Electron beam-physical vapor deposition(EB-PVD), Bond coat, Thermal cyclic oxidation

1. 서 론

고온 내산화성의 MCrAlY(M=Ni and/or Co)합금 및 Y_2O_3 로 안정화된 ZrO_2 세라믹으로 구성된 2개 층의 열차폐코팅은 주로 항공기 및 발전용 터빈엔진의 블레이드 및 노즐 등의 고온부품에 적용되어 엔진의 성능 및 효율을 증가시키며, 부품의 고온 내구성을 향상시킨다¹⁻⁵. 열차폐코팅은 일반적으로 플라즈마 열용사법 혹은 전자빔 진공증착법(electron beam-physical vapor deposition: EB-PVD)에 의하여 만들어진다. 플라즈마 열용사법에 의한 열차폐코팅은 생산비용이 상대적으로 저렴하고 짧은 시간에 두꺼운 코팅을 생산할 수 있으나, 내구 수명이 전자빔 진공증착법에 의한 코팅보다 수배 적은 결점을 가진다. 그래서 근래에는 고온/고압의 분위기에서 우수한 내구성과 신뢰성이 요구되는 터빈엔진의

고온부품의 경우, 전자빔 진공증착법에 의한 열차폐코팅이 선호되고 있다⁶⁻⁸.

열차폐코팅의 사용상 문제점은 코팅 내에서 발생하는 다양한 응력에 의하여 세라믹코팅이 파단되어 떨어져 나가는 것이다. 열차폐코팅 내에서 발생하는 응력은 MCrAlY 접합코팅과 세라믹코팅과의 열팽창계수 차이, 생성 산화물(thermally grown oxides: TGOs), 세라믹코팅의 상 변태 및 소결 등에 기인한다^{9,10}. 특히 열차폐코팅내의 파단 손상은 MCrAlY 접합코팅의 고온산화에 의하여 생성되는 산화물에 지대한 영향을 받으며, 또한 생성되는 산화물의 종류 및 형태는 접합코팅 내의 미세구조 변화에 의존한다^{9,10}. 본 연구에서는 고온산화 분위기에서 NiCrAlY 접합코팅내의 미세구조 변화와 열차폐코팅 내에서 발생하는 파단에 미치는 산화물 생성의 영향을 조사하여, 전자빔 증착 열차폐코팅의 열화 현상을 이해하고자 하였다.

*Corresponding author. E-mail : eylee@andong.ac.kr

2. 실험 방법

2.1 열차폐코팅 증착

NiCrAlY 접합코팅과 세라믹코팅으로 구성된 2개 층의 열차폐코팅은 2개의 15 kW의 transverse type의 전자총이 설치된 진공 증착장치에 의해 만들어졌으며, 증착을 위한 주요 공정조건은 표 1에 나타나 있다. 모재금속은 Inco718 초합금(superalloy)이며, 30 mm(직경)×5 mm(두께) 크기의 원판 형으로 준비하여 증착 전에 풀림(annealing) 및 탈지처리되었다. 모재 금속위에 접합코팅 및 top 세라믹코팅을 증착하기 위하여 Ni-22Cr-10Al-1Y(wt.%) 조성의 합금과 ZrO₂-8wt.%Y₂O₃ 조성의 주괴(ingot)가 사용되었다. 열차폐코팅을 증착한 후, 코팅내의 응력을 감소시키고 기판금속과의 접합력을 높여주기 위하여, 진공분위기에서 확산 풀림(annealing) 처리를 850°C에서 4시간동안 수행하였다. ZrO₂-8wt.%Y₂O₃ 세라믹코팅은 증착되는 동안 산소 조성이 부족하게 되기 때문에, 600°C의 공기 중에서 3시간 동안 후열처리되었다.

Table 1. Process parameters used for EB-PVD thermal barrier coatings

Deposition parameters	Conditions
Emission current	250 mA
Voltage	10KV
Distance between substrate and evaporator	120 mm
Angle between substrate and evaporator	0°
Specimen temperature	700°C
Chamber temperature	300°C
Working pressure	less than 3×10^{-5} torr
Deposition time	150 min (bond coat), 220 min. (top ceramic coat)

2.2 고온산화시험 및 미세구조 분석

열차폐코팅은 일반적으로 열순환산화(thermal cyclic oxidation) 분위기에서 다양한 요인들에 의한 응력 생성으로 세라믹코팅이 파단되어 떨어져 나감으로써, 그 기능을 상실하게 된다. 본 연구에서는 NiCrAlY 접합코팅의 미세구조 변화, 생성 산화물 및 파단 현상을 조사하기 위하여 25°C와 1150°C 사이를 반복하여 가열, 냉각하는 열순환산화시험을 수행하였으며, 시험 장치로써 시간조절장치(timer)와 압축공기에 의하여 작동되는 시편승강기가 설치된 박스로가 사용되었다. 열순환산화시험에서 1주기는

25°C에서 1150°C까지 가열하는데 10분, 1150°C에서 40분간 등온가열 그리고 1150°C에서 25°C까지 냉각하는데 10분을 포함하여 총 60분이 소요되었다. 열순환산화시험은 총 500주기까지 행하여졌으며, 접합코팅의 미세구조 변화와 열차폐코팅 내의 파단 현상은 50, 150 및 500주기 후에 각각 관찰되었다. 열순환산화 시험동안 접합코팅의 미세구조 변화, 생성 산화물 및 파단 위치 등은 광학현미경, 주사전자현미경(SEM with EDS) 및 X-선 회절장치 등에 의하여 관찰, 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접합코팅의 미세구조 변화

고온 산화 분위기에서 열차폐코팅의 ZrO₂-Y₂O₃ 세라믹 코팅은 금속부품의 온도를 감소시키는 기능을 제공하는 반면, NiCrAlY 접합코팅은 세라믹/접합코팅 경계면에서 Al₂O₃를 포함하는 산화물들을 계속 생성시켜 초합금(superalloy) 모재금속의 산화를 억제한다. 그런데 생성 산화물의 종류 및 형태는 NiCrAlY 접합코팅의 미세구조에 의하여 결정된다. 즉, 산화물 중 가장 안정하고 고온 내산화성이 우수한 Al₂O₃ 산화물이 계속적으로 생성되게 하기 위하여 접합코팅 내에서 Al을 충분히 공급할 수 있는 미세구조를 유지하여야 한다. NiCrAlY 접합코팅 내에서 Al을 공급할 수 있는 상은 NiAl 상이며, 이 상이 결핍되면 Al₂O₃ 대신 다른 산화물(NiO, Cr₂O₃ 및 spinels 등)들이 생성되게 된다. 따라서 본 연구에서 열순환산화시험 동안 NiCrAlY 접합코팅의 미세구조 변화를 조사하였다. 그림 1~4는 0, 50, 150 및 500 주기의 열순환산화시험 동안 Inco718 모재금속 위에 증착된 NiCrAlY 접합코팅의 미세구

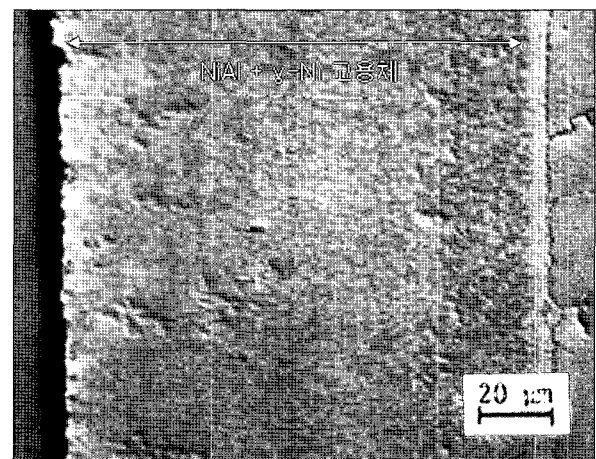


Fig. 1. Cross sectional optical image of NiCrAlY bond coat before cyclic oxidation test.

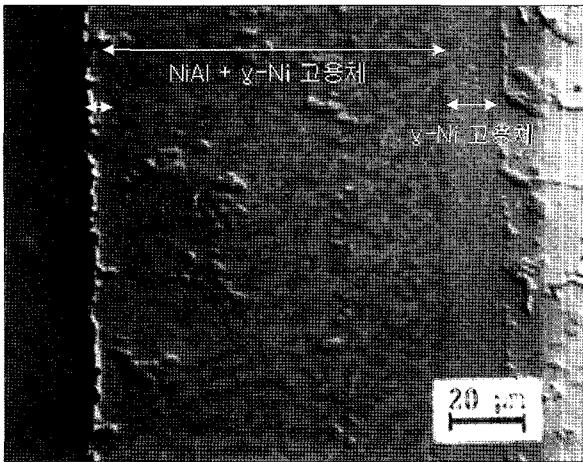


Fig. 2. Cross sectional optical image of NiCrAlY bond coat after 50 hour-oxidation test.

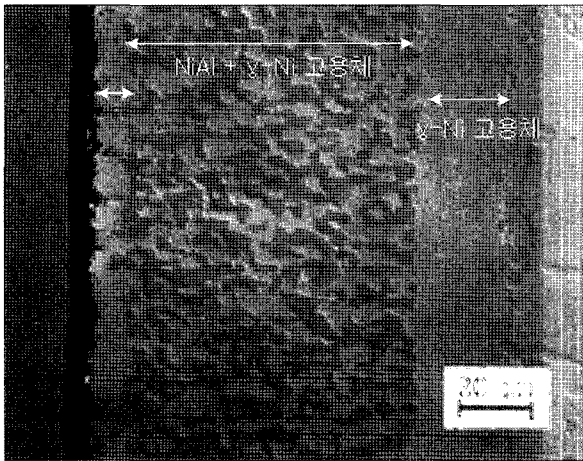


Fig. 3. Cross sectional optical image of NiCrAlY bond coat after 150 hour-oxidation test.

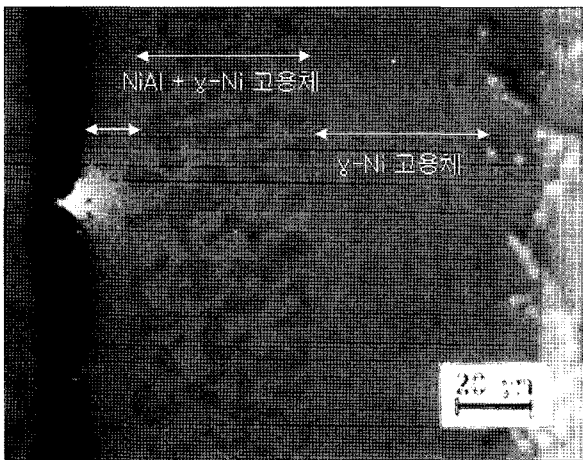


Fig. 4. Cross sectional optical image of NiCrAlY bond coat after 500 hour-oxidation test.

조 변화를 보여주는 광학현미경 사진이다. 그림 1~4에서 접합코팅은 NiAl(짙은 회색 부분)과 γ -Ni 고용체(얇은 회색의 matrix 영역)의 2 상으로 구성되

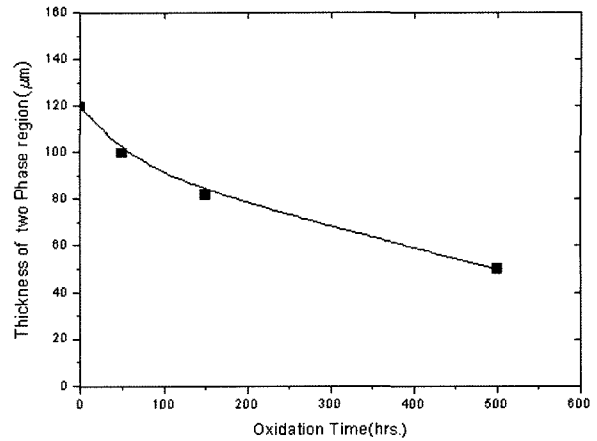


Fig. 5. Decrease in thickness of the two phase region as function of oxidation time.

어 있으며, 산화시간이 증가할수록 2 상 영역의 두께가 감소함을 보여준다. 그림 5는 산화시간에 따른 2 상 영역의 두께 변화를 나타내고 있다. 즉, 산화시간을 50, 150, 500시간으로 증가할 경우 2 상 영역의 두께는 최초 120 μm 에서 각각 100 μm , 80 μm , 50 μm 로 감소하였다. 그림 1~4에서 산화시간에 따른 2 상의 두께 감소와 더불어, 2 상 영역 내의 NiAl 상의 부피 분율도 감소하고 있음을 보여주고 있다. 그림 5에서, 산화초기 단계에서 2 상 영역의 두께가 크게 감소하는 것은 초기에 산화물 생성을 위한 산화와 접합코팅/모재금속 간의 상호 확산으로 인한 Al 확산유속(diffusion flux)이 크기 때문일 것이다. 그림 1~4에서 접합코팅의 2 상 영역 양쪽 편의 γ -Ni 고용체 상(회색 영역)은 산화물과 모재 금속의 양 방향으로 Al이 각각 확산하여 NiAl 상이 γ -Ni 고용체 상으로 변태하여 생성되어진 것이다. 2 상 영역의 오른쪽 편의 γ -Ni 고용체 상이 왼쪽 편보다 더 많이 생성된 것을 통해 산화 (Al_2O_3 , 산화물 생성)를 위한 Al 확산유속보다 접합코팅/모재금속 간의 상호확산에 의한 유속이 더 크다는 것을 알 수 있다. 상호확산에 의한 Al 확산유속은 접합코팅과 모재금속 간의 조성 차이에 의하여 결정된다.

접합코팅 내에서 β -NiAl 상이 일정 수준 이상으로 유지되는 동안에는 Al이 선택적으로 산화되어 Al_2O_3 산화물이 안정적으로 생성될 수 있으나, NiAl 상이 결핍되면 다른 금속원소가 산화하기 시작하여 Al_2O_3 보다 고온 내산화성 및 파단인성(fracture toughness)이 낮은 NiO, Cr_2O_3 및 spinels 등의 산화물이 생성되게 될 것이다¹¹⁻¹³. 결론적으로 접합코팅 내에서 Al 확산유속을 감소시켜 NiAl 상의 유지 시간이 증가하게 되면, 열차폐코팅의 수명을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 그래서 향후 열차폐

코팅 수명 향상을 위한 연구에서 MCrAlY 접합코팅 내의 NiAl 상 유지 시간을 증가시키기 위하여 접합코팅과 모재금속 간의 Al 확산장벽(diffusion barrier)을 삽입하는 방안이 고려될 수 있을 것이다.

3.2 열차폐코팅의 고온산화 및 파단

그림 6 및 7은 Inco 716 모재금속 위에 NiCrAlY 접합코팅과 ZrO₂-Y₂O₃ 세라믹 코팅이 전자빔으로 증착된 열차폐코팅의 산화시험 전의 표면과 단면을 각각 나타낸다. 그림 6과 7에서 보는 바와 같이, 세라믹 코팅은 주상형태(columnar structure)를 가지며, 주상의 크기 및 코팅의 밀도는 증착 공정 조건에 의하여 변화될 수 있다. 전자빔 증착에 의한 주상구조의 세라믹코팅은 플라즈마 열용사에 의한 층상구조의 코팅보다 변형내성(strain tolerance)이 크기 때문에 열순환산화 분위기에서 높은 내구성을 갖는다^{14,15}. 증착된 접합코팅 및 세라믹코팅의 두께는 각각 120 μm와 200 μm이며, 이는 항공기 터빈

엔진의 블레이드에 적용되는 일반적인 열차폐코팅의 두께를 참고하였다. 그림 8과 9는 150시간 동안 열순환산화시험 후의 열차폐코팅의 표면과 단면을 보여주는 SEM 사진이다. 그림 8에서 보는 바와 같이 세라믹 코팅은 산화시험 동안 소결되었으며, 열피로 및 상변태 등으로 인한 응력에 의하여 균열이 발생하였음을 보여주고 있다. 그림 9에서 세라믹코팅과 금속 접합코팅 사이에 생성한 산화물(검은색 영역)은 Al₂O₃이다.

150시간 동안 열순환산화시험 후에는 열차폐코팅 내의 파단에 의하여 세라믹코팅이 떨어져 나간 현상이 관찰되지 않았다. 그러나 500시간 동안 열순환산화시험 후에는 모든 열차폐코팅 시편에서 파단이 발생하였다. 그림 10은 동일한 공정조건으로 증착된 3개의 열차폐코팅에서 발생한 파단 현상을 보여주는 BEI(backscattered electron image) 사진이다. 그림 10에서 산화물(사진 중간의 검은 영역)은 대부분 Al₂O₃이나, 일부 Ni/Cr이 풍부한 산화물임



Fig. 6. Top ceramic coating of EB-PVD TBC before oxidation test.

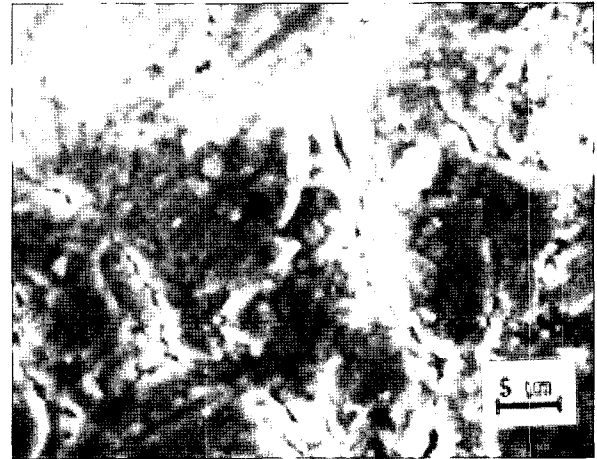


Fig. 8. Top ceramic coating of EB-PVD TBC after 150 hour-oxidation test.

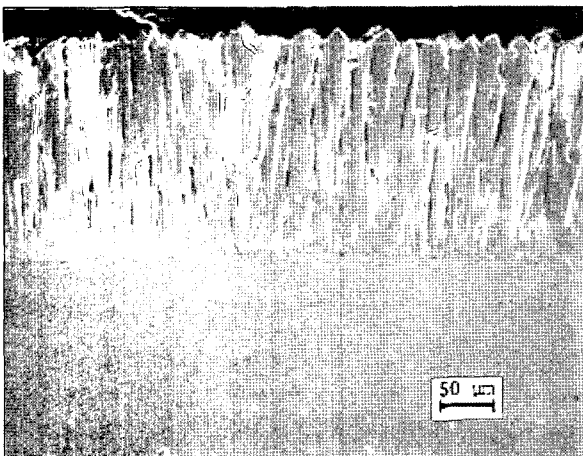


Fig. 7. Cross sectional SEM image of EB-PVD TBC before oxidation test.

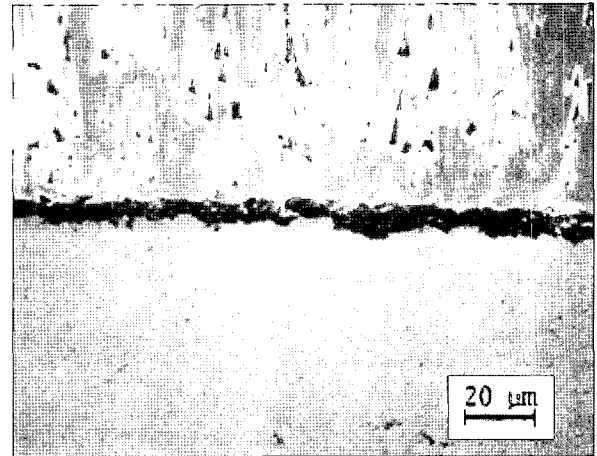


Fig. 9. Cross sectional SEM image of EB-PVD TBC after 150 hour oxidation test.

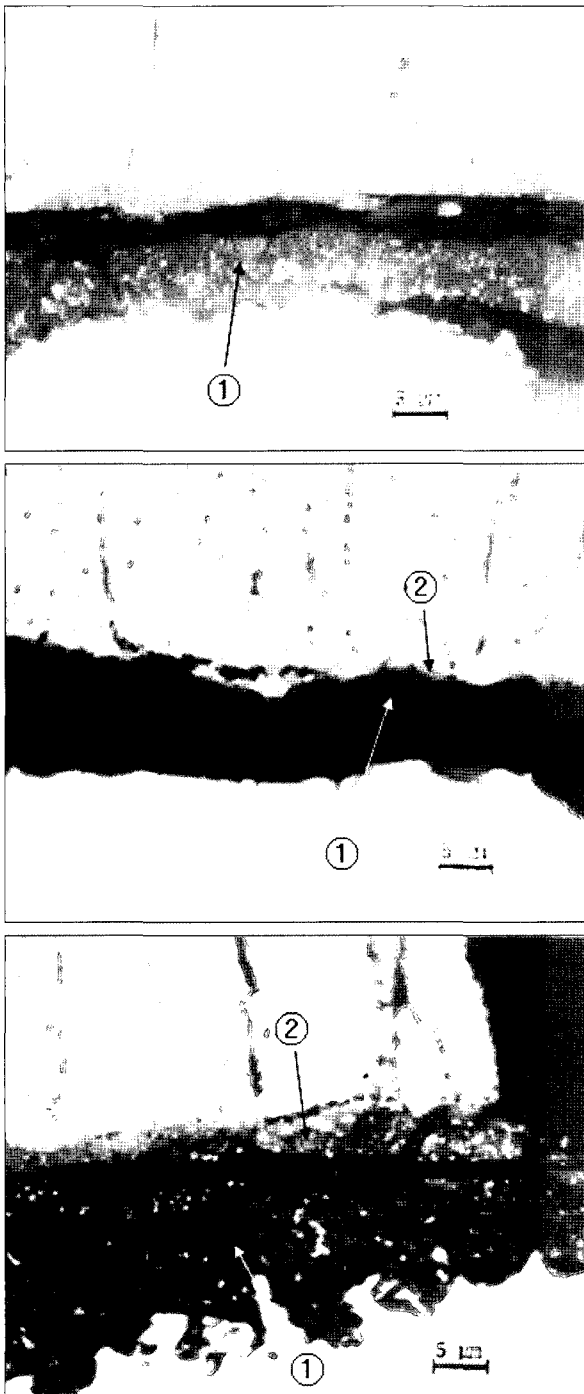


Fig. 10. Cross section SEM images of EB-PVD TBC after 500 hour oxidation test.

이 EDS(energy dispersive spectrometer)와 WDS(wavelength dispersive spectrometer)를 통하여 관찰되었다. 그림 10의 산화물에서 짙은 검은색 영역(① 표시 영역)이 Al_2O_3 이며 옅은 검은색 영역(② 표시영역)은 Ni/Cr이 풍부한 산화물이다. 그림 10에서 보는 바와 같이 열차폐코팅 내의 파단은 산화물 내 혹은 산화물과 접합코팅의 경계면에서 발생하였다. 특히 산화물 내에서의 파단은 Al_2O_3 과 Ni/Cr이

풍부한 산화물 사이에서 발생한 것으로 관찰된다. Ni/Cr이 풍부한 산화물 생성은 접합코팅 내의 NiAl상이 결핍된 후에 생성되기 때문에, 접합코팅 내에서 NiAl상이 유지되는 시간이 증가할수록 산화물 내에서 파단이 발생하는 시간이 지연될 것으로 판단된다. 전술한 바와 같이 주상구조를 갖는 전지빔 증착 세라믹코팅은 변형내성(strain tolerance)이 강하기 때문에 다양한 응력에 의한 파단이 세라믹코팅 내에서 발생하지 않고, 산화물 내 혹은 경계면에서 발생하는 것이다. 그러나 플라즈마 열용사에 의한 열차폐코팅의 경우에는, 파단이 대부분 세라믹코팅 내에서 발생하는 것으로 알려져 있다^{16,17)}.

4. 결 론

전자빔 증착에 의한 열차폐코팅을 제작하여 열순환산화 분위기에서 NiCrAlY 접합코팅의 미세구조 변화와 파단 현상을 조사하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) NiCrAlY 접합코팅 내 NiAl상과 γ -Ni 고용체상의 2 상 영역 두께와 NiAl상 부피 분율은 산화시간이 증가할수록 감소하였다. 접합코팅 내 NiAl상의 감소는 고온 내산화성이 높은 Al_2O_3 대신 Ni/Cr이 풍부한 산화물의 생성을 야기하며, 이러한 산화물 생성은 열차폐코팅 내의 파단을 촉진하는 요인이 될 수 있다. NiAl상의 감소는 산화(Al_2O_3 산화물 생성)보다 모재금속과 접합코팅 간의 상호확산에 의한 요인이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 접합코팅과 모재금속 사이에 Al 확산장벽을 설치함으로써 열차폐코팅의 내구성을 높일 수 있는 아이디어를 제공한다.

2) 열차폐코팅 내의 파단은 주로 산화물 내 혹은 산화물과 접합코팅 간의 경계면에서 주로 발생하였으며, 특히 산화물 내의 파단은 Al_2O_3 와 Ni/Cr이 풍부한 산화물 사이에서 일어난 것으로 관찰되었다.

후 기

이 논문은 2003학년도 안동대학교 특별학술연구비 지원사업비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. B. A. Movchan, K. Yu. Yakovchuk, Surf. & Coat. Technol., 188-189 (2004) 85.
2. Dongming Zhu, Sung R. Choi, Robert A. Miller, Surf. & Coat. Technol., 188-189 (2004) 146.
3. A. Portinha, V. Teixeira, Surf. & Coat. Technol.,

- 188-189 (2004) 120.
4. Maurice Gell, Liangde Xie, Eric H. Jordan, Nitin P. Paditure, Surf. & Coat. Technol., 188-189 (2004) 01.
 5. Maurice Gell, Liangde Xie, Xinqing Ma, Eric H. Jordan, Nitin P. Paditure, Surf. & Coat. Technol., 177-178 (2004) 97.
 6. Kunihiko Wada, Norio Yamaguchi, Hideaki Matsubara, Surf. & Coat. Technol., 191 (2005) 367.
 7. Liangde Xie, Xinqing Ma, Eric H. Jordan, Nitin P. Paditure, Danny T. Xio, Maurice Gell, Mater. Sci. Eng. A, 362 (2003) 204.
 8. R. G. Wellman, H. Tourmente, S. Impey, J. R. Nicholls, Surf. & Coat. Technol., 188-189 (2004) 79.
 9. V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, Acta Mater., 48 (2000) 3283.
 10. O. Unal, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, Journal of American Ceramic Society, 77(4) (1994) 984.
 11. Y. H. Sohn, R. R. Biederman, R. D. Sisson, Jr., Thin Solid Films, 250 (1994) 1.
 12. P. M. Pierz, Surf. & Coat. Technol., 61 (1993) 60.
 13. F. C. Toriz, A. B. Thakker, S. K. Gupta, Surf. & Coat. Technol., 40 (1989) 161.
 14. S. Stephan, Thin Solid Films, 182 (1989) 121.
 15. A. S. James, Surf. & Coat. Technol., 41 (1990) 305.
 16. G. Jiacheng, Z. Yaping, Surf. & Coat. Technol., 63 (1994) 93.
 17. P. Scardi, L. Lutterotti, Surf. & Coat. Technol., 61 (1993) 52.