

부분 안정화제 지르코니아 분말로 제조된
단열코팅층의 상변태 및 열적 성질

Phase Transformation and Thermal Properties of Thermal Barrier Coatings
produced from Partially Stabilized Zirconia Powder

한양대학교 *이창희 김학관 문재운 최한신

금속분말과 세라믹 분말을 이용하여 표면의 성질을 개선하는 플라즈마 용사코팅 기술은 점차 복합적인 성질을 요하는 재료분야에서 중요시되고 있는 공정이다. 고온 환경에서 표면 저항성을 높이기 위해서 금속의 모재위에 세라믹을 코팅하는데, 이를 단열피막(thermal barrier coating)이라 한다. 세라믹층의 재료로 많이 사용되고 있는 Y_2O_3 를 안정화제로 첨가한 ZrO_2 분말은 고온에서 화학적, 열적으로 안정하고 낮은 열전도도와 상대적으로 높은 열팽창계수를 가지고있어서, 현재 ZrO_2 - Y_2O_3 코팅이 많은 고온부의 충분한 수명을 제공하고 있으나, 더 높은 온도와 변형을 포함하는 미래의 산업에의 응용 및 가치를 따져 볼 때 더욱 우수한 수명을 가진 TBC의 필요성이 부각되고 있는 실정이다. 이러한 현실에서 높은 파괴인성과 수증기 부식에도 우수한 저항성을 갖는 CeO_2 를 첨가한 ZrO_2 분말의 적용과 연구가 필요한 실정이다.

본연구에서는 상온 $\sim 1300^\circ C$ 의 고온 열사이클에서 ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 코팅층의 상변태 및 접합 코팅층의 산화거동에 따른 코팅특성과 수명과의 상관관계를 ZrO_2 - Y_2O_3 코팅과 비교하여 규명하였다. 용사코팅 방법중의 하나인 plasma spray 장비를 이용하여 Ni-base alloy의 이중인 Inconel 600위에 NiCrAlY powder를 $200\mu m$ 로 일정하게 코팅한 후 ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 코팅과 ZrO_2 - Y_2O_3 코팅을 $370\mu m \sim 770\mu m$ 두께로 $100\mu m$ 씩 변화시켜가며 각각 5종류의 시편을 제조하였다. 이렇게 제조된 시편은 열충격실험, 단열성실험, 열팽창실험 그리고 미세경도실험을 한후 코팅특성을 평가, 분석하였다. 또한, 냉각속도에 따른 부분안정화제 ZrO_2 의 상변태 경향을 알아보기 위해서 다양한 냉각속도에 따른 상분율을 측정하고, 미세구조를 관찰하였다.

As-sprayed 상태에서는 ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 와 ZrO_2 - Y_2O_3 코팅은 모두 약 7~11%의 기공율을 보였으며, 액적의 퍼짐에 의해서 형성된 전형적인 층상구조였다. ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 코팅에서 tetragonal상과 cubic상의 비는 75:25 였고 ZrO_2 - Y_2O_3 코팅은 100% nontransformable tetragonal 상이었다. 그러나 두 코팅 모두 monoclinic 상은 관찰되지 않았다. ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 코팅은 모든 두께 범위에서 일반적으로 단열코팅이 요구하는 성질들이 우수하였다. 특히 접합층 표면온도가 $1100^\circ C$ 이상인 시편은 코팅수명이 급격하게 감소하였다. 열충격후에 세라믹 코팅층내의 기공율은 열충격전과 별차이가 없었으나 고온환경 하에서 세라믹의 소결에 의해서 기공크기가 증가하였다. ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 코팅은 tetragonal 상과 cubic 상의 비가 88:12 였고 monoclinic 상이 발견되지 않았으나 ZrO_2 - Y_2O_3 코팅은 3-9%의 cubic 상과 10-19%의 monoclinic 상이 생성되었다. 접합층의 산화측면에서 산소와 가장 친화력이 좋은 Al이 반응하여 산화물 중에 주상정구조의 Al_2O_3 가 우선적으로 형성되며 산화물의 성장에 의한 응력으로 코팅수명에 치명적인 영향을 미치는 다면체 형태의 NiO와 여러 가지 $Ni(Cr,Al)_2O_4$ spinel등은 $1100^\circ C$ 이상의 온도에서 많이 생성,성장하였다. 열팽창계수는 ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 코팅이 4.35×10^{-6} 이고, ZrO_2 - Y_2O_3 코팅이 3.29×10^{-6} 으로 CeO_2 로 안정화시킨 코팅층이 열팽창계수차이에 의한 응력의 영향이 더 작았다. 그리고 열충격후의 ZrO_2 - Y_2O_3 코팅에서 monoclinic 상으로의 상변태로 예상되는 비선형곡선이 관찰되었다. 냉각속도에 따른 부분 안정화제 ZrO_2 의 상변태 경향을 조사한 결과, ZrO_2 - Y_2O_3 코팅시편의 경우, 급냉에 의한 응력에 의해서 monoclinic 으로 상변태가 억제됨을 관찰할 수 있었다. 반면 ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 코팅은 monoclinic 상으로의 변태를 관찰할 수 없었다. 이는 열충격 전후의 상분율 관찰결과와도 일치하는 결과이다.

이러한 모든 결과들을 종합해보면 플라즈마 용사를 이용한 단열코팅의 수명을 결정짓는 주요

인자는 세라믹 코팅층의 상변태로 인한 부피변화, 열팽창 계수 차이에 의해 발생하는 응력, 고온에서 접합층의 산화에 의해 생성되는 산화물의 성장에 의한 응력등이 있으며, 이들이 서로 복합적으로 작용하여 코팅층의 파괴를 유발함을 알 수 있었다. 접합층 산화의 측면에서 보았을 때에는 세라믹 코팅층의 두께가 증가할수록 단열효과도 증가하여 접합층이 접하는 온도가 낮아지게 되고 그만큼 산화물이 생성, 성장하는데 필요한 에너지가 감소하므로 코팅수명이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나, 세라믹 코팅층의 상변태 측면에서 보았을 때에는 코팅층의 두께가 증가할수록 열팽창계수 차이에 의한 응력등 코팅층내에 잔류하는 응력 또한 증가를 하여 응력유기 변화의 원인이 될 수 있고, 이는 코팅수명이 증가하는 정도인 곡선의 기울기가 코팅 두께가 증가할수록 감소하는 결과와 잘 일치하고 있다. 안정화제의 확산속도차이 및 열팽창계수의 차이에 의한 응력의 효과로 인한 세라믹의 상변태, 그리고 접합층의 고온산화에 의한 산화물의 생성 및 성장거동의 측면을 종합적으로 고려해보면 $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ 분말을 이용한 코팅이 $ZrO_2-Y_2O_3$ 분말을 이용한 코팅보다 더 우수한 단열코팅임을 알 수 있었다.