

TBC/CoNiCrAlY 용사코팅의 열사이클 특성

Thermal cyclic characteristics of TBC/CoNiCrAlY thermal barrier coatings

김 의현*, 유 근봉*

* 한전 전력연구원 수화력발전연구소

ABSTRACT The rotating components in the hot sections of land-based gas turbine are exposed to severe environments during several tens thousand operation hours at above 1100°C operation temperature. To protect such components from high temperature oxidation, an intermediate bond coat is applied, typical of a MCrAlY-type metal alloy. This study is concerned with the thermal cyclic behavior of thermal barrier coatings. The MCrAlY bond coatings are deposited by HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) method on a nickel-based superalloy (GTD-111). Thermal cyclic tests at 1100°C in ambient air for various periods of time were used to evaluate the thermal cyclic resistance of the TBC coating. The microstructure and morphology of as-sprayed and of thermal cycled coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD).

1. 서 론

가스터빈을 이용한 복합화력 설비는 국내 발전 설비의 약 25%를 차지하고 있다. 가스터빈의 효율을 향상시키기 위해 최근에는 터빈 입구온도가 1300°C를 상회하고 있다. 이러한 연소가스 온도 상승으로 인해 가스터빈 고온부품은 기계적 및 환경적 손상을 받기 쉬운 환경에서 운전되고 있다. 이러한 고온고압 환경에서 설비를 보호하기 위해 코팅이 적용되고 있다. 모재를 고온 산화 및 고온 부식에서 보호하기 위해 MCrAlY(M: Ni or/and Co) 성분의 금속코팅을 한다. 또한 연소가스의 열로부터 부품을 보호하기 위해 열차폐 목적으로 세라믹 코팅 (ZrO_2/Y_2O_3)이 금속코팅 위에 적용되어 모재 온도를 감소시킨다. 이러한 열차폐코팅의 손상은 주로 세라믹 층과 금속결합 코팅층 계면 근처에서 주로 발생한다. 두 코팅층 계면에서는 산화층이 생성된다. 이러한 산화층은 금속모재가 산화되는 것을 방지하는 역할도 하게 된다. 이렇게 사용중 생성되는 산화층은 운전 환경에서 성장속도가 느려야 하며, 연속적으로 이루어지고 밀착성이 양호해야 한다.[1-3] 용사된 MCrAlY 코팅의 산화거동은 코팅공정, 합금조성

및 운전환경에 의해 영향을 받는다. 한편 고온 산화 환경에서 합금 또는 코팅이 내구성을 갖기 위해서는 열역학적 안정성, 밀착성 및 느린 성장을 갖는 산화층이 형성되어야 한다. 이러한 요건을 만족시키는 산화물로서는 알루미늄 산화물 (Al_2O_3)이 가장 적합하다. 850~1300°C의 온도 범위에서 MCrAlY 성분의 코팅에서 주로 생성되는 산화물도 알루미늄 산화물이다.[4-5] 산화층은 장시간 등은 및 주기 산화환경에서 모재를 보호할 수 있어야 한다. 이러한 내산화성을 갖는 산화층은 코팅의 화학조성, 사용 환경, 코팅의 구조 및 코팅 공정에 의존한다.

본 연구에서는 국내 복합화력의 운전형태인 일일기동정지운전방식을 모사하기 위해 열사이클 실험을 통해 여러조건하에서의 열차폐코팅 거동을 관찰하고자 하였다.

2. 사용재료 및 실험방법

2.1 사용재료

코팅에 사용된 모재는 현재 가스터빈 고온부품에 가장 많이 적용되고 있는 니켈기 초합금

GTD-111 (Ni-14Cr-9.5Co-4.9Ti-3.8W-3.0Al-1.5Mo wt.%) 으로서 직경 25.4 mm, 두께 5mm의 원판형상으로 하였고 모재 위에 적용한 금속결합 코팅은 METCO-4198(Co-32Ni-22Cr-10Al-0.4Y wt.%) 상용분말을 이용하여 고속화염용사 방법(High Velocity Oxygen Fuel)으로 코팅하였다. 상부의 세라믹 열차폐 코팅(ZrO_2 -7wt.% Y_2O_3)은 대기용사(Air Plasma Spraying)로 제작하였다.

2.2 실험방법

코팅된 시편은 진공분위기에서 니켈기 초합금에 대한 표준열처리를 실시하였다. 열싸이클 실험은 대기중에서 1100℃에서 45분 유지하고 상온에서 15분 냉각되는 자동 시험장비를 이용하였다. 금속결합코팅만 적용한 시편은 50, 100, 250, 350 사이클 단위로 실험하였고 최대 500 사이클까지 실험하였다. 한편 세라믹 코팅이 적용된 시편은 코팅 층이 박리될 때까지 실험하였다. 이렇게 실험한 시편에 대해 표면에 존재하는 상을 알아보기 위해 X-선 회절시험을 하였다. 또한 표면 및 단면 미세구조와 성분을 에너지 분산분광기(EDS)가 부착된 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 MCrAlY 금속결합코팅 열싸이클

금속결합코팅이 적용된 시편에 대해 열싸이클 실험을 한 후 각 사이클에 따른 표면에 생성된 산화물 상을 확인하기 위하여 X-선 회절실험을 하고 결과를 나타내었다.(그림 1)

실험전에 존재하는 상은 γ 또는 γ' 상, 그리고 β 상(NiAl)이었다. 50 사이클 후에는 β 상이 표면에 존재하지 않고 새로이 Al_2O_3 와 $CoCr_2O_4$, 그리고 NiO상이 존재하였다. 이러한 상의 분포는 500 사이클 까지 동일하게 유지되었다. 다만 사이클의 횟수가 증가할수록 NiO 상의 peak가 강하게 나타나고 Al_2O_3 상의 peak가 줄어드는 것을 알 수 있었다.

50회 열싸이클한 시편의 단면 미세구조를(그림 2)에 나타내었는데 표면으로부터 깊이에 따른 원소분포를 알아보기 위해 EDS line scan 한 결과이다. 그림의 검은 반점모양이 것들은 β -NiAl상

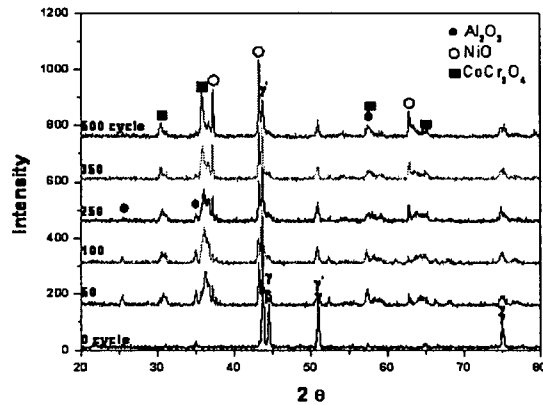


그림 1. MCrAlY 코팅의 열싸이클에 따른 X-선 회절 패턴

으로서 표면에서 일정깊이까지 고갈된 것을 볼 수 있다. 이러한 β 상의 역할은 코팅층 상부에 알루미늄을 공급하여 외부로의 산소 유입을 막는 역할을 한다. 이러한 β 상의 고갈은 열싸이클의 횟수가 증가함에 따라 확장되며, 약 350회의 열싸이클 후에는 코팅층내에서 거의 고갈되는 것을 확인할 수 있었다.

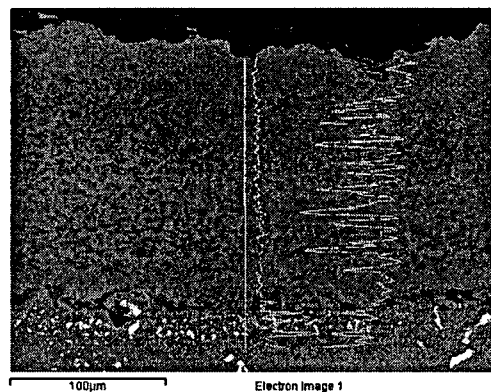


그림 2. 50회 열싸이클 시편의 단면 EDS line scan (사진 상부 직선우측으로 성분 : Ti, Al, Ni, Co, Cr)

3.2 TBC 코팅의 열싸이클

금속결합코팅 위에 세라믹코팅이 적용된 시편에 대해 열싸이클 시험한 결과 코팅은 475회 사이클 후 세라믹 코팅층 전체가 박리되는 양상으로 손상이 일어났다.(그림 3) 그림 4는 이렇게 박리된

세라믹 코팅층의 아랫면과 MCrAlY 윗면에 대해 X-선 회절실험한 결과를 나타낸 것이다. 세라믹 층에는 대부분이 ZrO_2 상이 존재하였고, 일부 Al_2O_3 가 소량 존재하였다. 반면에 금속결합층 상부에 존재하는 상은 ZrO_2 상이 소량 존재하고, 대부분 Al_2O_3 상과 $CoAl_2O_4$ 상이 존재하였다. 이러한 결과로부터 열차폐코팅은 ZrO_2 세라믹 층과 MCrAlY 계면 사이에서 박리가 일어난 것을 알 수 있었다.

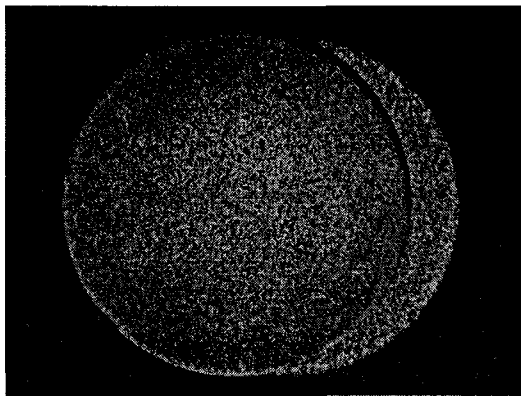


그림 3. 열사이클에 따른 TBC 손상 (475회)

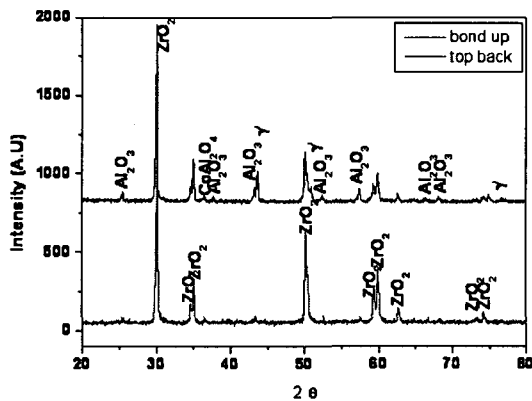


그림 4. 박리된 열차폐코팅 표면의 X-선 회절 패턴

얻었다.

1) 금속결합코팅을 적용한 시편의 경우 열사이클 초기에 β -NiAl상이 표면에서 소멸하고 새로이 Al_2O_3 , $CoCr_2O_4$ 및 NiO 상이 생성되었으며, 열사이클이 진행됨에 따라 코팅층 내부에서는 초기에 존재하였던 β -NiAl상의 고갈이 진행되었다.

2) 세라믹층까지 코팅한 시편의 경우 약 475회의 사이클 후에 세라믹층이 완전히 박리되는 형태로 파괴가 일어났다. 이러한 파괴 양상은 세라믹 층과 금속결합코팅층 위에 형성된 알루미늄산화물(TGO) 계면에서 발생한 형태였다.

참 고 문 헌

1. W. Brandl, D. Toma, H.J. Grabke : Surface & Coating Technology Vol. 108-109 (1998), p.10
2. Diana Toma, Waltraut Brandl, Uwe Koster : Surface & Coating Technology Vol. 120-121 (1999), p.8
3. Kh.G. Schmitt-Thomas, M. Hertter: Surface & Coating Technology Vol. 120-121 (1999), p.84
4. D.R. Mumm, A.G. Evans and I.T. Spitsberg: Acta mater. Vol. 49 (2001), p.2329
5. Tolpygo, V. K. and Clarke, D. R.: Acta mater. Vol. 48 (2000), p.3283

4. 결 론

CoNiCrAlY 성분으로 금속결합코팅을 고속화 염용사법으로 제작한 시편과 여기에 YSZ성분의 열차폐코팅을 대기 용사법으로 제작한 시편에 대해 열사이클 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을