

EB-PVD를 이용한 세라믹 코팅의 증착거동 및 내마모 특성

우상국, 한인섭, 이시우, 유지행, 홍기석, 서두원

한국에너지기술연구원

Wearresistance Properties and Deposition Behaviors of Ceramic Coating by EB-PVD

Woo Sang Kuk, Han In Sub, Lee Shi Woo, Yu Ji Haeng,

Hong Ki Suk, Seo Doo Won,

Korea Institute of Energy Research

1. 서 론

최근들어 요구되어지는 특성의 재료를 표면개질을 통한 기능성 코팅으로 간단하게 재료 특성의 향상을 실현할 수 있는 코팅기술에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 일반적으로 코팅에 사용되는 방법은 코팅의 두께 및 코팅 특성에 따라 다양한 종류가 있으며 크게 물리적인 방식을 이용하는 PVD 방법과 화학적인 방법을 이용하는 CVD 방법으로 분류할 수가 있다. 특히, PVD는 CVD에 비하여 작업조건이 깨끗하고 저항열이나 전자 빔 또는 레이저 빔 등을 이용하여 고체상태의 물질을 기체상태로 만들어 기판에 직접 증착시키는 코팅기술이다. 특히 최근에는 고속으로 후막을 코팅할 수 있을 뿐만 아니라 코팅 특성도 뛰어난 EB-PVD(Electron Beam-Physical Vapor Deposition)법을 이용하여 나노 입자와 함께 나노 기공 또는 나노 갭(gap)의 미세구조를 갖는 코팅 기술을 개발하여 자동차 엔진용 내열, 내식 코팅뿐만 아니라 군사용, 민수용, 항공기용 엔진 산업에서 열차폐용으로 적용을 통한 파급효과가 크게 기대되고 있다.^(1,2) 이외에도 EB-PVD법이 연료전지용 전극재료를 코팅하는 기능성 코팅 분야에까지 적용이 되고 있으며⁽³⁾, 인공관절 등의 바이오 부품의 코팅에도 적용되고 있어 이에 대한 연구가 필요한 상태이다.

EB-PVD는 에너지가 10keV정도인 전자빔을 타겟에 쬐어 타겟만을 직접 가열하여 증착입자를 만들어 증착을 하는 방법으로, 진공 증착 공정에서 매우 빠른 증착 속도를 갖으며 고출력의 전자빔을 이용함으로써 금속 외에도 화합물, 합금뿐만 아니라 고융점 산화물 재료인 세라믹 코팅을 쉽게 할 수 있다. EB-PVD를 이용한 세라믹 코팅층은 강한 접착력과 우수한 기계적 강도를 갖으며 나노 기공 및 나노 구조 제어가 용이한 장점을 갖고 있다. 미국, 일본, 독일 등 선진국에 의해 고속의 증착 속도와 나노 구조 형성이 가능한 산업용 EB-PVD 장비가 최근들어 개발 되었으며 이를 활용하여 항공기 엔진 부품의 TBC (Thermal Barrier Coating : 열차폐 코팅)뿐만 아니라 전자 세라믹스의 기능성 코팅에도 활용하고 있다. 코팅막과 기판의 계면에서 나노 구조의 정밀 제어를 통해 계면 특성을 향상시키고 나노 구조를 제어함으로써 재료 표면의 비표면적을 향상하여 열적, 기계적 특성뿐만 아니라 재료의 전기적, 광학적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 보고되고 있다.⁽²⁾ 이러한 EB-PVD의 특성들을 활용하여 내열·내식 세라믹 코팅을 제조함으로써 차세대 자동차 산업 및 에너지 절감에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

EB-PVD법으로 내열/내식/내마모 코팅을 하기 위해서는 코팅층의 미세구조 제어가 중요하며 이를 통하여 코팅 특성에 막대한 영향을 가져온다. 따라서 EB-PVD법에 의한 코팅을 적용할 경우 코팅층의 주상(columnar phase) 결정들 사이에 존재하는 약 20% 정도의 나노 기공의 존재로 인해 내마모성이나 내식 특성이 현저하게 감소될 수 있어 표면 층의 미세구조를 치밀하게 형성시키는 코팅기술이 반드시 확립되어야 한다.

이를 위하여 본 논문에서는 내열·내식 후막 코팅에 앞서 공정변수에 대한 YSZ 증착 거동을 고찰하기 위하여 기판의 거리, 산소 주입량 등을 변화시키면서 alumina 기판 위에

YSZ를 증착시켰으며 X-ray 상 분석 및 미세구조 관찰을 하였다. 또한 sus판에 CoNiCrAlY 을 bond-coat로 코팅한 후 YSZ을 코팅하고 이들에 대한 내식, 내마모특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1 세라믹 코팅

내열·내식 세라믹 코팅막을 제조하기 위하여 고온에서 안정하며 내식성이 우수한 Ytria가 첨가된 상용 분말인 YSZ (TZ-8YS, Tosoh Corporation, Japan)를 target 물질의 원료로 사용하였다. YSZ 상용 분말을 직경 25mm, 높이 20mm, 질량 20g의 pallet 형태로 제조하기 위하여 일축가압 성형 후 1400 °C의 범위에서 3시간 소결하였다.

내열·내식 세라믹 코팅을 하기 위한 일반적인 증착 조건은 <표 1>과 같다. Chamber 내의 높은 진공도를 유지하기 위해서 YSZ target source를 충분히 건조 후 copper crucible에 장입하였으며 내부 진공을 10^{-4} torr 이하로 유지하면서 전자빔 최대 출력 3.5kW로 발생시켜 YSZ target에 조사하여 용융시켰다. YSZ target이 용융되기 시작하는 것을 육안으로 확인 후 shutter를 열고 YSZ 막 성장 시 충분한 산소를 공급하기 위하여 산소 가스를 MFC (Mass Flow Controller : 유량계)를 통해 유량을 조절하며 주입하였다.

<표 1> EB-PVD를 이용한 YSZ 전해질 코팅 실험 조건

Target source material	8 mol% YSZ
Gas flow	O ₂ gas : 2,5~7.5 cc/min.
Substrate	Al ₂ O ₃
Substrate temperature	600~950°C
Deposition time	< 25 min.
Generating power of Electron Beam	< 3.5 kW

EB-PVD를 이용해 코팅된 YSZ 막의 특성을 분석하기 위하여 주사 전자 현미경 (SEM : Philips Export B.V, XL-30, Netherlands)과 전계 방출 효과 주사 전자 현미경 (FE-SEM : FE-SEM: Hitachi, S-4700, Japan)을 이용하여 막의 파단면과 표면의 미세구조를 관찰하였다. 또한 코팅 된 막의 결정상은 X-선 회절 분석기 (Rigaku, Max2000-Ultima+, Japan)를 이용하여 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 범위를 분석하였다. 그리고 코팅층 표면 조도를 측정하고 표면 상태 변화를 관찰하기 위하여 atomic force microscope (AFM) -Park's Science Instrument 측정을 하였다.

2-2 내마모 특성평가

내열·내식 세라믹 코팅막의 내마모성을 평가하기 위한 방법으로 인덴테이션법 (indentation method) 및 스크래치법 (scratch method)을 이용하여 코팅된 층상형 시스템에 대한 평가하였다.

2-2-1 Indentation 특성

코팅조건에 따른 인덴테이션 거동을 평가하기 위해 헤르찌안 인덴테이션 시험을 수행하였다. 헤르찌안 인덴테이션 시험을 수행하기에 앞서 표면을 15mA의 조건으로 10분간 굽으로 코팅하였다. 압입은 반경 3.18mm의 초경구(tungsten carbide ball)를 사용하였으며 만능 시험기(Instron 5567, USA)에서 행하였다. 최저 5N의 하중에서 시편이 파괴될 때까지 증가시켜 증착층의 표면에 압입하였다. 이 때의 압입속도는 0.2mm/min이 되도록 하였다. 압입 후 광학현미경을 이용하여 형성된 손상영역을 관찰하여 시편의 파괴거동을 살펴보았으며 직경 2a를 측정하였다. 인덴테이션 응력(indentation stress, GPa)과 인덴테이션 변형률(indentation strain)은 다음의 식에 의해 구하였다.

$$\text{indentation stress } p_0 = p / \pi a^2, \quad \text{indentation strain, } a/r$$

2-2-2 Scratch 특성

코팅층의 접착특성 또는 내마모특성을 평가하는데 사용되는 스크래치법을 이용하여 코팅층 표면의 기계적 특성을 고찰하였다. 본 연구에서 사용된 스크래치법의 시험장치는 [그림 1]과 같다. 반경 3.18mm의 초경구를 하중축의 중앙에 장착한 후, 디스크 형태의 코팅 시편을 바이스를 이용해 고정시킨다.

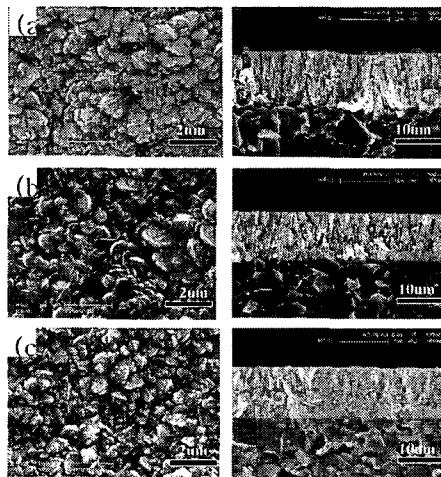
초경구과 시편의 접촉을 확인하기 위해 초기하중으로 2N을 가하였으며, 100 N/min의 속도로 하중을 증가시키면서 초경구를 10mm/min의 속도로 수평방향으로 이동시킨다. 제어/측정 프로그램을 이용하여 시험조건을 제어하였으며 수직방향의 하중(normal load), 수직방향의 변위 (normal displacement) 및 수평방향의 변위 (tangential displacement)를 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

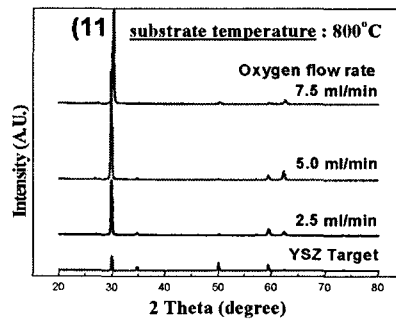
3-1 증착거동

3-1-1 산소주입량의 변화에 따른 증착 거동

지르코니아의 경우 산소의 결핍에 따라 정량적으로 결정상을 이룰 수가 없으며 그 결과 검은색으로 색의 변화가 이루어 진다. 따라서 Alumina 기판위에 YSZ를 산소 주입량을 2.5~7.5ml/min의 변화를 주어 증착 후 그에 대한 미세구조 변화와 결정상을 고찰하였다. 산소 주입량에 따른 미세구조를 [그림 1]에 나타내었다.



[그림 1] 산소 주입량에 따른 미세구조 변화
(a) 2.5ml/min, (b) 5.0ml/min, and (c) 7.5ml/min.



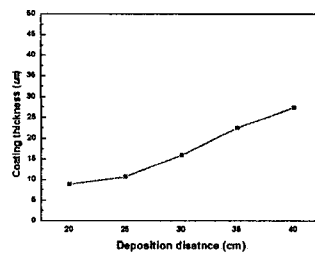
[그림 2] 산소 주입량에 따른 결정상 변화

[그림 1]의 미세구조 사진에서 보는 바와 같이 산소량의 변화에 따라 약간의 표면 입자

크기에 있어서 차이는 보이나 미세 구조의 변화 영향은 크지 않았으며 오히려 산소량의 영향 보다 공정상의 복합적인 변수에 의해 영향을 받은 것으로 판단된다. 이는 2.5~7.5ml/min의 산소량 변화는 진공 펌프의 진공도에 큰 영향을 미치는 범위가 아닌 것으로 판단되며 지르코니아의 증착 막 형성에 충분한 산소 원자의 입자가 chamber내의 충분히 존재하는 범위를 나타냈기 때문에 [그림 2]의 XRD 패턴에서도 일관된 결정상을 형성하였음을 알 수 있었다. 진공 증착에 사용되는 진공 펌프의 용량으로 인해 산소 주입량으로 chamber 내부의 압력의 변화를 줄 수 없었으며 그에 따른 미세구조 변화의 영향은 없었다.

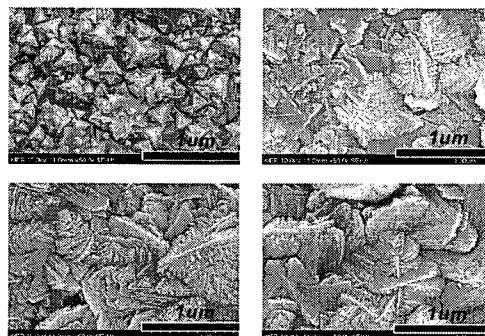
3-1-2 증착 기판의 거리 변화에 따른 증착 거동

증착 기판의 공간적 거리 변화에 따른 증착 속도와 두께에 관한 영향에 대한 고찰은 막의 두께와 증착 속도를 예측하는데 매우 중요하다. 따라서 기판의 geometry와 electron beam의 출력 기판의 온도 조건 등의 기본적인 증착 조건을 고정하고, 기판의 공간적 거리를 20cm ~40cm의 변화를 주면서 거리 변수에 따른 두께 변화를 측정하였으며 막 두께와 증착 속도에 관한 상관 관계를 예측하고 이론적 데이터와 비교하고자 하였다. 이때 target에서 방출되는 증발 입자의 경우 증발 입자들이 서로 충돌을 하지 않고 코사인 방사를 한다고 가정하였다. [그림 3]은 FE-SEM으로 측정된 기판의 위치에 따른 두께변화를 그래프로 나타낸 것으로 증착거리가 커질수록 증착두께가 증가됨을 알 수 있었다.



[그림 3] 기판의 위치에 따른 두께변화

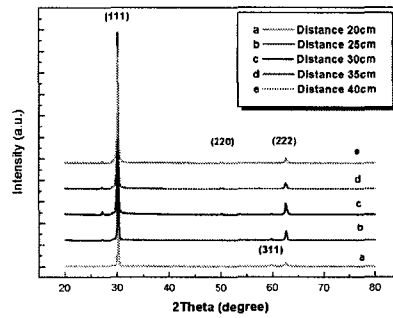
증착 거리에 따른 미세구조를 관찰한 결과 [그림 4]에서 보는 바와 같이 표면의 미세구조는 막의 두께가 큰 경우에 결정상의 입자들이 더욱 성장하여 빈 공간을 채운 형상을 띠고 있다. YSZ 막의 성장이 기판의 표면에서 삼각 판상의 형태로 자랐으며 이는 기판의 온도 영역이 800℃으로 기판온도와 YSZ 용점 비율이 $T/T_m=0.5$ 이하의 값이기 때문에 나타나는 현상이다.^(2,4) 또한 $T/T_m=0.5$ 이상의 영역에서는 주성장 (200)면으로 마름모 형태의 판상 미세조직을 나타내며 주상의 성장이 명확해진다고 보고되고 있다. YSZ 전해질 막의 주성장면이 (111)의 경우 미세구조가 삼각 판상으로 성장하며 막의 두께가 두꺼워 질수록 빈 공간을 삼각 판상이 채워가며 계단형태의 조직을 형성함으로써 [그림 3]의 (d)의 미세조직과 같



[그림 4] 증착 거리에 따른 표면의 미세구조
: (a) 20cm (b) 30cm (c) 35cm (d) 40cm

은 형태를 나타낸다.⁽⁵⁾

[그림 5]의 XRD 패턴에서는 YSZ 전해질 막의 주 결정 성장 면이 (111)임을 확인 할 수 있으며 YSZ 막의 결정상이 monoclinic상을 나타내질 않았다. 기판의 온도의 영향과 기판의 거리에 따른 막 두께의 변화로 인해 표면의 미세구조가 변화하는 것을 확인할 수 있었으나 단면의 미세구조와 결정구조는 변화하지 않았다.

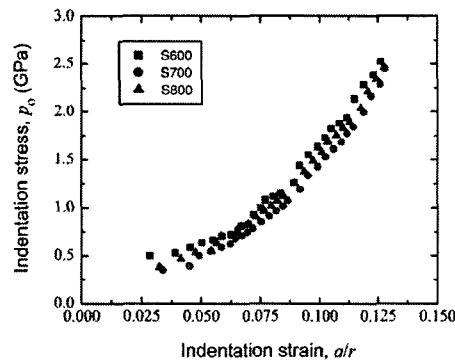


[그림 5] 증착거리에 따른 결정상 분석

3-2 내마모 특성

3-1-1 Indentation 특성

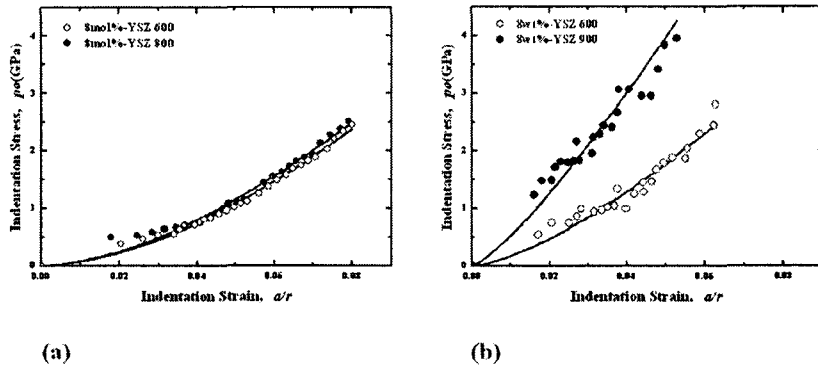
기판의 온도를 600°C, 700°C 및 800°C로 한 후 YSZ을 코팅한 세라믹막을 헤르찌안 인덴테이션을 행하였다. 손상영역의 직경과 하중, 초경구의 반경으로부터 식을 통하여 인덴테이션 응력과 인덴테이션 변형률을 구한 후 그 결과를 [그림 6]에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 기판의 온도가 증가한 경우 응력을 가하였을 때 손상영역의 크기가 증가하는 현상을 보였다. 이것은 기판의 온도가 800°C로 증가함에 따라 미세구조가 조대해지게 되며 이로 인해서 전단응력에 의한 shear fault에서 마이크로 균열이 발생하고 이에 의해 손상영역의 크기가 증가한다는 보고와 일치함을 알 수 있었다.⁽⁶⁾



[그림 6] 기판온도에 따른 압흔 응력-변형률 곡선

또한 Y_2O_3 함량을 변화 (8mol% 및 8wt%)한 후 증착온도를 600°C, 900°C로 하여 YSZ을 알루미늄 기판에 증착한 후 헤르찌안 인덴테이션을 행하였다. [그림 7]은 압흔 응력-변형률 곡선을 헤르찌안 인덴테이션법으로 평가한 결과이다. 그림 (a) 와 그림 (b)를 비교할 때, 기존 연구에서 보고 되어지고 있는 것과 같이 기판의 온도 및 이트리아의 첨가량에 따라서 기계적 특성 또한 달라지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 8wt%-YSZ이 8mol%-YSZ 보다 좋은 특성을 나타내고 있는데, 이는 8mol%의 Y_2O_3 가 첨가될 경우 보다 많은 vacancy가 생성되

기 때문에 손상영역이 증가한 것으로 사료된다. 또한 900°C로 보다 고온에서 YSZ이 증착된 경우 columnar구조가 잘 형성되고 grain size의 증가가 원자간 결합력을 증진시키므로 동일한 strain에서 stress가 큰 것을 알 수 있다.



[그림 7] Y₂O₃ 함량에 따른 압흔 응력-변형률 곡선

3-1-1 Scratch 특성

내열, 내부식 코팅을 위해서는 기판과 지르코니아 코팅층 사이에 bondcoat을 개재시키는 데, 이로 인해 코팅층의 기계적 저항성이 크게 저하될 것으로 예상된다. 따라서 bondcoat를 모재인 sus304에 30mm의 두께로 코팅한 후 지르코니아 코팅층의 두께를 변화하면서 코팅층의 내마모특성에 미치는 영향을 고찰하고자 스크래치법을 이용한 평가를 수행하였다.

[그림 8]은 bondcoat에 지르코니아를 1회, 3회 코팅한 시편에 대한 스크래치 시험결과로서, 수직하중(normal load)에 대한 수직변위(normal displacement) 및 수평변위(tangential displacement)의 변화를 나타낸다. 초기에 2N의 하중을 가하였으며, 이후 100N의 하중을 점진적으로 증가시키면서 초경구를 수평방향으로 이동시켰다. 수직방향의 변위는 하중을 증가시키기 시작하는 지점부터 측정하였다.

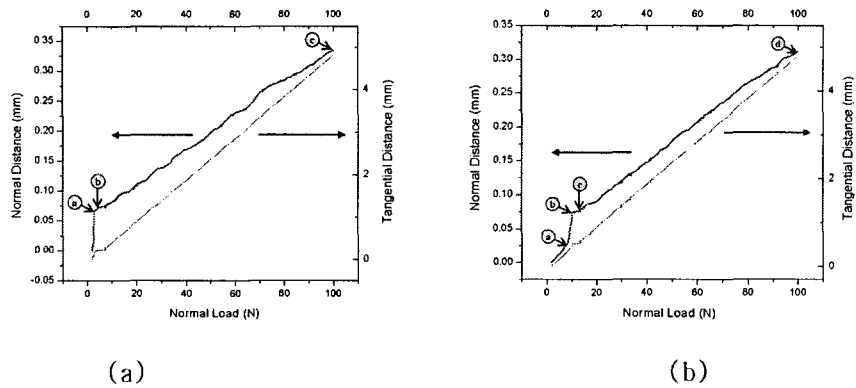
지르코니아를 1회 코팅하였을 경우, 2.0~2.8N의 하중이 가해지는 부분(~a부분)에서 수직 방향으로 63μm 정도의 급격한 수직변위가 발생하는 특징이 있었으며, 이후 하중에 따라 점진적으로 수직변위가 증가(b~c)하여 최종적으로 334μm의 변위가 발생하였다. b~c 영역에서의 compliance는 2.8 μm/N에 해당하였다. 지르코니아를 3회 코팅하였을 경우, 초기 하중에서부터 8.2N의 하중(~a부분)에 도달하기까지는 4.6 μm/N의 compliance를 나타내어 비교적 하중에 대한 저항성이 양호하였으나 그 이상의 하중(a~b)에서는 수직변위가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 72μm의 변위가 발생한 이후(c~d)에는 sus기판의 영향을 받아, 전형적인 compliance인 2.66 μm/N의 값을 나타내며, 최종적으로 311μm의 변위를 나타내었다.

이상의 결과로부터, 초기의 변위는 지르코니아 코팅층에 의해 결정되며, 수직방향으로 변위가 급격히 증가하는 것은 코팅층과 기판 사이에 개재된 bondcoat에 의한 것으로 판단된다. 1회 코팅한 시편의 경우([그림 8])에는 지르코니아 코팅층의 두께가 얇기 때문에 초기에 가해지는 2N의 하중에 의해 이미 변형되었고 그래프상에서는 bondcoat에 의한 변위로부터 측정된 것으로 생각된다. 따라서, 기계적 하중에 대한 저항성을 고려한다면 지르코니아 층을 충분히 두껍게 코팅할 필요가 있음을 알 수 있었다.

3. 결론

내열·내식 세라믹 후막 코팅기술 개발을 위하여 기판의 거리, 산소 주입량 등을 변화시

키면서 YSZ 증착 거동을 고찰하였다. 산소량의 변화에 따라 약간의 표면 입자 크기에 있어



[그림 8] 스크래치법에 의한 하중-변위 곡선 (a) 1회 코팅된 시편, (b) 3회 코팅된 시편

서 차이는 보이나 미세 구조의 변화 영향은 크지 않았으며 기관의 거리가 증가할수록 막의 두께가 커지는 것으로 나타났다. 또한 막의 두께가 큰 경우에 결정상의 입자들이 더욱 성장하여 빈 공간을 채운 형상을 띠고 있다.

알루미늄 기판 및 sus판에 CoNiCrAlY를 bond-coat로 코팅한 기판에 YSZ를 코팅하고 이들에 대한 내마모특성을 조사하였다. 기관의 온도가 증가한 경우 응력을 가하였을 때 손상영역의 크기가 증가하는 현상을 보였으며 지르코니아 층이 두꺼운 막의 경우 모재에 미치는 손상을 저하시킬 수 있었다.

참고문헌

1. Y.H.Sohn, J.H.Kim, E.H.Jordan, and M.Gell, "Thermal Cycling of EB-PVD/MCrAlY Thermal Barrier Coating : Microstructural Development and Spallation Mechanisms," Surf. Coat. Tech, 146-147, 70~8 (2001)
2. B.A.Movchan, "Functionally Graded EB-PVD Coating", Surf. Coat. Tech, 149, 252~62 (2001)
3. T.H.Shin, J.H.Yu, S.K.Woo et al, "Electrical Properties of YSZ Electrolyte Film Prepared by Electron Beam PVD", J. Kor. Ceram. Soc., 42, 2, 117-122, (2005)
4. B. A. Movchan and A. V. Demischin, "Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum oxides and Zirconium dioxide," Fiz. Metal. Matalloved., 28 [4] 83-90 (1969).
5. T. Kato, K. Matsumoto, H. Matsubara, Y. Ishiwata, H. Saka, T. Hirayama and Y. Ikuhara "Transmission electron microscopy characterization of a Ytria-stabilized zirconia coating fabricated by electron beam - physical vapor deposition," Surface and Coating Technology, 194, 16-23 (2005).
6. B.R.Lawn, Indentation of Ceramic with Spheres : A Century After Hertz", J. Am. Ceram. Soc. 81, 8, 1977-94, (1998)