

APS법으로 제조된 열장벽 피막과 PAS법으로 제조된 열장벽 성형체의 고온 물성에 관한 연구

강현욱, 권현욱, 한주철, 송요승*, 홍상희**, 허성강***, 김선화****

* 한국항공대학교 항공재료공학과, ** 서울대학교
 *** 창원대학교, **** 순천향대학교

A Study on the high Temperature Properties of the Graded Thermal Barrier Coatings by APS and PAS

H. W. kang, H. O. Kwon, J. C. Han, Y. S. Song*
 S. H. Hong**, S. K. Hu***, S. H. Kim****

* Hankuk Aviation University, Koyang, Kyungik, Korea
 ** Seoul National University, Seoul, Korea
 *** Chang Won University, Chang Won, Korea
 **** Sooncheonhyng University, Chon An, Korea

Abstract

Thermal Barrier Coating with Functional Gradient Materials (FGM-TBC) can play an important role to protect the parts from harmful environments in high temperatures such as oxidation, corrosion, and wear and to improve the efficiency of aircraft engine by lowering the surface temperature on turbine blade. FGM-TBC can increase the life spans of product and improve the operating properties. Therefore, in this study the evaluations of mechanical and thermal properties of FGM-TBC such as fatigue, oxidation and wear-resistance at high temperatures have been conducted. The samples of both the TBC with 2, 3, 5 layers (YSZ/NiCrAlY) to be produced by Air Plasma Spray method (APS) and the bulk TBC with 6 layers to be produced by Plasma Assisted Sintering method (PAS) were used. Furthermore, residual stress, bond strength, and thermal conductivity were evaluated. The average thickness of the APS was 500 μ m to 600 μ m and the average thickness of the PAS was 3mm. The hardness number of the top layer of APS was 750 Hv to 810Hv and that of PAS was 950 Hv to 1440Hv. The ZrO₂ coating layer of APS was composed of tetragonal structure after spraying as the result of XRD analysis. As shown in the results of the high temperature wear test, the 3 layer coating of APS had the best wear resistance at 800 $^{\circ}$ C and the 5 layer coating of APS had the best wear resistance at 600 $^{\circ}$ C. But, these coatings had the tendency of the low-temperature softening at 300 $^{\circ}$ C. The main mechanism of wear was the adhesive wear and the friction coefficient of coatings was increased as increasing the test temperatures. As results of thermal conductivity test, the ΔT of the APS coating was increased as number of layer and the range of thermal conductivity of the PAS was 800 $^{\circ}$ C to 1000 $^{\circ}$ C.

1. 서 론

단열 목적의 기능성 보호피막의 제조연구는 부식성이 강한 폐연소기체 분위기에서도 화학적으로 안정하고 열전도율이 낮은 세라믹 피막 제조연구가 필수적인 재료 개발의 방향이었다. 그러나, 세라믹 보호피막은 취성이 크고 피막에 부착될 모재 금속과의 열적 물성이 매우 다르기 때문에 반복되는 열응력에 의한 보호피막의 박리가 일어나므로 세라믹의 단열피막으로서의 적용을 크게 저해하여 왔다. 이와 같은 물성의 차이를 극복하고 여러 극한조건에서도 내구성을 유지할 수 있는 신소재 개발과 처리공정이 지난 10년간 급속히 발전해 왔다. 특히, 에너지 산업의 고 효율화, 항공산업 및 우주산업의 발전에 부합하여 보호기능성 피막의 적용분야는 확대일로에 와 있다. 따라서 높은 온도에서 사용할 목적으로 개발된 보호피막의 안정성과 열피로부하 상태에서도 피막의 내구성이 유지됨을 예측하는 연구가 필수적이며, 고 열부하와 냉각에 따른 열응력 변화에 의한 기능성 피막의 물성변화 연구가 현재 가장 중요하게 부각되고 있다.

이와 같은 보호 기능성 피막이 하나인 경사기능성 피막은 세라믹 피막과 접합금속 피막 사이에 두 피막재료의 조성이 연속적으로 변하게 만든 피막을 말하며 이 피막으로 인해 금속과 세라믹의 상이한 물성차이를 완화하여 여러 특성을 개선함과 동시에 금속의 기계적 특성을 살려 내구성을 갖게 된다. 일반적인 경사코팅층의 제조방법은 PVD법, CVD법, 플라즈마 용사법¹⁾ 등이 사용되며, 재료와 요구조건에 따라 다양한 제조방법이 사용된다. 그 중 플라즈마 용사법에 의한 경사기능성 보호 피막제조 기술은 다양한 혼합층 구조의 경사 피막 설계 제조, 피막물성에 대한 이론적 해석과의 비교 분석, 피막내 기공도 변화에 따른 경사피막의 열적특성 및 내구성 등의 물성 변화, 피막재 제조후 열처리등에 따른 경사피막의 물성 변화를 용이하게 변화시킬 수 있는 장점이 있다. 최근에

PAS (Plasma Assisted Sintering) 이라는 방법이 개발되었는데 이 방법은 원래 소결법으로서 다른 방법보다 낮은 온도에서 짧은 시간내에 소결이 된다는 점에서 기존 방법보다 우수한 소결법으로 관심이 집중되고 있는 방법이다. 특히, 이 PAS법은 소결시 시료내의 온도구배를 줄일 수 있고, 한 공정으로 동시에 다층재료를 소결할 수 있으며, 또한 가압 하중을 조절하여 pore 양의 조절도 가능하며, 아울러 대기중에서도 소결이 가능하다는 특징을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 경사 기능 보호피막의 기초연구로서 YSZ/NiCrAlY 2, 3, 5층 열장벽 피막을 APS (Air Plasma Spray) 법으로 제조하여 고온내마모성, 열충격성, 고온피로성능, 미세구조 등 기계적인 특성과 고온 물성을 분석하였으며, PAS법으로 YSZ/NiCrAlY 6층 성형체를 제조하여 APS법에 의한 시편과 미세구조, 고온피로 및 고온내마모 성능을 비교, 분석함으로써 다양한 방식으로 제조된 다층 열장벽의 고온물성 지식을 획득하고 궁극적으로 최적의 열장벽을 개발하기 위한 기반 자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제작 및 미세구조 분석

본 실험에서 사용된 시편은 APS법에 의한 2층, 3층, 5층 TBC (Thermal Barrier Coating)와 PAS법에 의한 5, 6층의 FGM (Functional Gradient Material)를 사용하였다. 사용된 powder와 용사 조건은 Table.1, 2, 3에 나타내었다. APS 2층은 SUS모재위에 결합층인 NiCrAlY와 단열층인 ZrO₂를 용사하였고, 3층은 결합층과 단열층 사이에 NiCrAlY와 ZrO₂분말을 50:50으로 혼합하여 용사한 중간층을 두었다. 5층은 경사기능성층을 3분화 (NiCrAlY와 ZrO₂분말을 75:25, 50:50, 25:75의 비율로 혼합)하여 용사하였다. PAS법에 의한 5층의 FGM시편은 각각 NiCrAlY 100%,

Table 1. The powder used in plasma spraying

| | Powder Type | Designation | Nominal Particle Size |
|---------|--|-------------|-----------------------|
| YSZ | ZrO ₂ 8Y ₂ O ₃ (wt%) Sphroidal, HOSP | Metco 204NS | 106~11 μ m |
| NiCrAlY | Ni 25Cr 6Al 0.4Y (wt%) Aphroidal, Gas atomized | AMDRY 963 | 90~45 μ m |
| SUS316 | Fe 17Cr 12Ni(wt%) Aphroidal, Gas atomized | Metco 41C | 80~40 μ m |

Table 2. The processing condition of plasma spraying

| | 2층 | 3층 | 5층 |
|---------------|-----|-----|-----|
| 전원공급량 (kW) | 48 | 48 | 48 |
| Ar 유량 (lpm) | 25 | 25 | 25 |
| H 유량 (lpm) | 12 | 12 | 12 |
| 용사거리 (cm) | 13 | 13 | 10 |
| 분말공급량 (g/min) | 45 | 45 | 40 |
| 모재회전속도 (rpm) | 180 | 180 | 180 |
| 분말주입구간거리 (mm) | 3 | 3 | 3 |

Table 3. The processing condition of PAS

| | 온도 (°C) | 압력 (kgf) | 총시간 | 전류 (A) | 냉각 방법 |
|--------|---------|----------|--------|--------|-------|
| PAS 5층 | 1200 | 1000 | 5' 37" | 2200 | 공냉 |
| PAS 6층 | 1500 | 1000 | 2' | 3000 | 공냉 |

NiCrAlY75% : ZrO₂25%, NiCrAlY50% : ZrO₂50%, NiCrAlY25% : ZrO₂75%, ZrO₂100%로 성형된 층을 1,000kgf로 가압함과 동시에 1,200~1,400°C에서 플라즈마를 형성시켜 소결해서 만든 원형다층소결체이다. 이와 함께 PAS법으로 만든 6층의 원형소결체 (NiCrAlY 100%, ZrO₂ 100%, NiCrAlY와 ZrO₂분말을 20 : 80, 40 : 60, 60 : 40, 80 : 20의 비율로 혼합하여 소결)도 함께 제조하였다.

APS시편과 PAS시편은 지름이 20mm인 disc형태로 제작하여 광학현미경과 주사현미경으로 시료의 단면 미세구조를 조사하였다. 기공도는 OM사진 위에 투명 그리드를 올려놓고 계산한 기공의 면적에 피막의 면적을 나누어 퍼센트로 환산하였

다. 미세경도는 경면연마한 피막의 코팅층중 모재, 결합층, 단열층의 미세경도를 측정했으며 미세경도값은 마이크로비커스경도계 (마쯔자와社, 일본)를 사용하여 10회 측정후 최대값과 최소값을 버리고 평균을 내어 산출하였다. 결합층의 경우 100gf, 단열층의 경우 300gf의 하중으로 측정하였다. 그리고, PAS 5층 시편에서는 각 층을 5등분하여 NiCrAlY와 ZrO₂각각의 성분에서의 경도를 측정하여 profile 하였다. 또한, APS시편과 PAS시편은 공히 모두 지름이 20mm인 disc형태를 절반으로 절단하여 초음파 세척을 한 후 XRD (Seifert社, 독일)를 사용하여 단열층 부분을 상분석하였다. 측정조건은 Cu Target의 K α 선을 이용하여 40kV, 30mA의 조건에서 0.05° step scan으로 측정하였다. APS로 제조된 YSZ50% : NiCr-AlY50%의 중간층을 TEM (Jeol社, 일본)으로 분석하여 미세조직 및 YSZ와 NiCrAlY splat사이에서의 반응층 생성 유무를 확인하였다. TEM시편은 APS시편을 단열층과 결합층을 연마하여 제거한 후 딤플 그라인딩을 하고 이온 밀링을 실시하여 제조하였다.

2. 2. 고온 내마모성 평가

마모는 피로, 부식과 함께 산업적인 측면에서 부품 및 장비의 교환을 야기하는 세가지 문제점의 하나로 알려져 있으며 재료의 내마모성을 향상시키는 노력은 기술의 발달과 더불어 꾸준히 진행되어 오고 있다. 마모란 서로 접촉하고 있는 표면들의 상대적인 운동으로 인해 표면으로부터 점차적으로 재료의 손실이 일어나는 고체표면의 손상을 말한다. 올바른 마모특성을 평가하기 위해서는 상대재의 선택이 무엇보다 중요하며 마모조건 선택도 신중을 기하여야 한다. 본 연구에서는 단열을 목적으로 하는 재료의 특성에 맞추어 고온내마모 시험을 실시하였다.

APS법으로 제작한 2, 3, 5층 열장벽 피막에 대하여 ball-on-plate type의 고온내마모시험기를

사용하여 수직하중 950g, 마모거리 1000m, 시험 속도 3.125m/min의 조건으로 시험을 수행하였다. 시험기의 대략적인 구조를 Fig. 1에 도시하였다. 시험온도는 PSZ (Partially Stabilized Zirconia)의 변태온도와 시험기의 적정 사용온도를 고려하여 상온, 300, 600, 800°C로 정하였으며 윤활제는 사용하지 않았다.

마모시험편은 제조된 열장벽시험편을 20×50×10(mm)의 크기로 가공하여 400# 사포로 표면조도를 제어하였다. 내마모시험 상대재로서 silicon nitride ball (SUN-11) (니카토社, 일본)을 사용하였다. ball의 크기는 10φ, 상온 경도는 약 1600Hv이며 고온의 시험온도에서도 물성저하 없이 우수한 내마모성을 나타내었다.

Ball을 통해 전달되는 수평하중을 load cell로 측정하여 마찰계수 flow를 작성하고 조도 프로파일러 미터로 마모흔의 단면을 측정하여 각 시험편의 마모 부피를 산출하였다. 재료의 마모모드는 마모형태와 발생하는 원인에 따라서 크게 abrasive, adhesive, erosive 모드로 분류된다. 마모흔에 대한 보다 신뢰성있는 고온마모모드를 조사하고자 마모흔의 SEM 관찰과 더불어 EDS 분석을 실시하였다.

2. 3. 고온피로 시험

고온피로시험은 한국공업규격 세라믹용사 시험법을 준수하였다. 시험편은 APS법으로 제작한 2층, 3

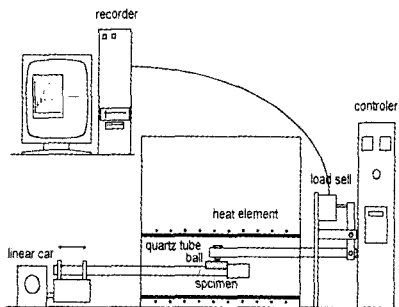


Fig. 1. The schematic diagram of high temperature wear tester

층, 5층 열장벽 피막과 PAS법으로 만든 6층 소결체를 지름 25mm, 두께 6mm크기로 준비하였다. 코팅표면을 400# 사포로 연마하여 표면조도를 제어하였으며 균일한 조건하에서의 시험을 위하여 시험측면에 용착되어 있는 잔여 분말을 연마하여 제거하였다.

시험은 자체 제작한 고온피로시험기를 이용, 대기압 분위기에서 1100°C의 온도조건으로 수행하였다. 온도구배를 500°C로 유지시키기 위하여 시험편을 로 안에서 7분간 유지 후 밖에서 2분간 공냉시키는 과정을 한 사이클로 하여 피막의 파괴여부와 상관없이 1100°C에서 1500사이클까지 시험을 실시하였고 피막의 표면변화 및 파괴시점을 별도로 기록하였다.

고온의 사용환경에서 TBC와 FGM의 고온피로 특성, 고온내마모성 등을 비롯한 고온물성이 피막 및 모재의 산화에 상당한 영향을 받는 것을 감안하여 1100°C에서 50, 100시간동안 고온산화시험을 실시하여 TBC와 FGM 산화거동을 관찰하였다. 시험은 머플로를 이용하였으며 분위기는 상압 대기분위기에서 실시하였다. 시험편의 크기는 고온 피로시험편의 크기와 같다.

2. 4. 접착강도 평가

피막의 층간 혹은 모재와의 접착력을 알아보기 위하여 접착강도 시험을 수행하였다. 시험편은 직경 1인치, 길이 3.5cm의 SUS 316 원형봉 뒷면에 APS법으로 제작한 2, 3, 5층 열장벽을 용사하여 제작하였다. 시험편은 각 조건당 3개씩 준비하였다. 제작된 열장벽 시험편을 코팅되지 않은 동일한 크기의 원형봉에 에폭시로 접착하고 양끝단에 볼트를 연결하여 만능시험기 (Shimatz社, 일본)로 막이 분리될때까지 인장력을 가해 피막의 접착강도를 측정하였다. 접착제는 Devcon 10240을 사용하였다. 시험 후 피막이 분리된 시험편의 단면을 광학현미경으로 관찰하여 피막의 파괴부위를 조사하였다. 시험편의 제작과 시험방법은 ASTM C633-79에 의거하였고 접착강도의 계산은 다음의 식에 따랐다.

$$\text{접착강도} = \frac{\text{인장파단하중 (kgf)}}{\text{시편의 부착면적 (cm}^2\text{)}}$$

2. 5. 열전도도(열낙차) 측정

열장벽피막과 금속모재사이의 열구배를 알아보기 위하여 열전도도시험을 실시하였다. 열전도도 시험시, 피막의 표면을 1500°C이상 고온으로 금속 가열하기 위한 열원으로 Electron Beam을 채택하였다. Fig. 2의 시험 시스템은 Electron Beam Evaporation 시스템을 개조, 타겟의 위치에 시편을 장착하여 E-Beam으로 가열하고 시편 모재에 일정간격으로 Thermo couple를 삽입하여 피막 직하 지점의 모재의 온도를 알 수 있도록 하였다. 시편은 APS 2, 3, 5층 열장벽 피막과 PAS 6층 성형체를 지름 1cm정도로 제작하여 만든 원형시험편을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 미세구조 분석

광학현미경으로 찍은 APS 5층 사진과 PAS법으로 제조된 6층의 성형체를 찍은 현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. APS법으로 제조된 피막의 경우 두께가 180~250µm정도이며 2층에서 5층으로 갈수록 두께가 두꺼워짐을 볼 수 있고 대체로 양호한 스플랫을 형성하고 있으나 5층에서는 금속

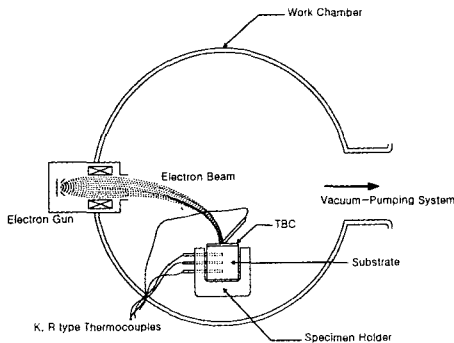


Fig. 2. The schematic diagram of thermal conductivity tester

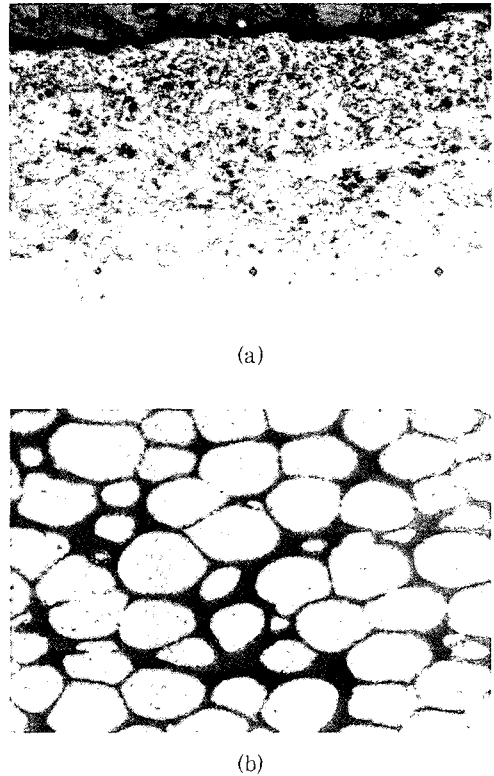


Fig. 3. The cross section OM image of APS and PAS TBCs (a) APS 5 layers (b) PAS 6 layers (NiCrAlY : 80%, ZrO₂ : 20%)

분말이 미처 스플랫을 형성하지 못하고 분말의 원형을 유지하고 있는 부분이 극부적으로 발견되었다. PAS법으로 제조된 5, 6층성형체의 두께는 3mm의 bulk이다. 100%결합금속층과 75%결합금속 : 25%세라믹층, 100%세라믹층과 75%세라믹 : 25%결합금속층과의 계면은 확실히 구분이 되나 중간층과 중간층사이의 계면은 뚜렷하게 구분이 되지 않는다. 이는 고온 고압하에서 계면사이의 확산에 기인한 것으로 사료된다. 그러나 PAS 5층은 100%세라믹층과 75%세라믹 : 25%결합금속층 사이의 계면주위에 수평으로 발달한 미세 크랙이 많았다. 또한 100%세라믹층에서 크랙이 시작되어 아래층을 향해 수직으로 전파한 후 계면을 따라 수평으로 발달하다가 다시 수직으로 연결되며 계단형상을

을 이루며 소결체의 파괴가 이루어진 경우도 관찰되었다. 이런 식으로 발달한 크랙으로 인하여 층 사이에서 박리가 일어나고 깨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 절단시 고속절단기의 충격에 의해 일어났으리라고 사료되나 높은 압력에서 성형될 때 생긴 충격과 계면사이의 불완전한 확산 때문에 결합력이 약해 충격에 쉽게 크랙이 발생하고 박리가 일어났으리라 사료된다. 또한 PAS 5층에서는 크랙 전파중에 NiCrAlY 입자를 만나면 크랙이 더 이상 이동하지 못하는 현상이 나타나는데 이것은 Ni-CrAlY 입자의 인성이 높기 때문에 크랙의 전파를 방해하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 세라믹층 표면의 중앙부분이 검은색을 띠는 것을 볼 수 있다. 이것은 공정 과정 중 중앙부의 전류밀도가 높아져 일어난 것으로 사료된다. 그러므로 이 부위에서 크랙이 발생할 확률이 높을 것이라고 생각된다. PAS 6층은 대부분의 층간 계면은 뚜렷이 구분되지만 100%세라믹층과 80%세라믹:20%결합금속층의 계면은 뚜렷이 구분되지 않았다.

Fig. 4에서 보인 바와 같이 APS피막의 기공도는 2층에서 5층으로 갈수록 낮아짐을 알 수 있다. 일반적으로 기공도는 단열층 부분에 집중되어 있고 결합층 부분에 존재하는 기공의 수는 매우 적다. 따라서 2, 3, 5층으로 갈수록 단열층의 두께가 조금씩 얇아지므로 기공도 또한 낮게 나오는 것이 일반적인 경향인데 불구하고 5층피막과 3층피막이 거의 비슷한 기공도를 나타내었다. 적정한 기

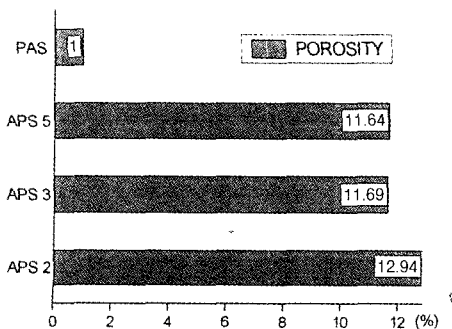


Fig. 4. The porosity of PSZ TBCs

공도는 단열효과, 잔류응력과 열응력완화에 우수하나 너무 기공도가 높으면 기공을 통해 유입된 산소 등에 의해 결합금속의 산화와 부식이 빠르게 진행되고 경도가 저하되므로 적절한 기공도가 요구된다²⁾. PAS 5층의 기공도는 너무 층이 두꺼워서 한 장의 사진에 5층을 찍을 수가 없어서 기공도를 측정하기가 매우 어려웠다. 그러나, 75%세라믹:25%결합금속층과 50%세라믹:50%결합금속층에서 주로 기공이 관찰되었으며 기공도는 1%정도를 넘지 않았다. PAS 6층의 기공도도 또한 5층과 마찬가지로 너무 층이 두꺼워서 한 장의 사진에 6층을 찍을 수가 없어서 측정이 어려웠지만 기공들은 거의 관찰할 수 없었다. 20%결합금속:80%세라믹층에서 약간의 기공들을 관찰할 수 있었다.

APS피막과 PAS성형체의 경도시험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 압입자가 기공부위를 측정할 경우, 압흔의 형태를 구별하기 힘들어 정밀한 경도의 측정이 어렵게 된다. 정밀한 경도의 측정을 위하여 기공의 영향을 최대한 배제할 수 있도록 기공부위를 피하여 측정하였다. 따라서 기공의 분포가 높은 단열층에서의 경도값은 그 층의 평균치를 상회하는 값이라고 볼 수 있다. 경도 측정 결과, APS 열장벽 피막의 단열층의 강도는 700~800HV 내외였고, 결합층은 370~450HV였고, 모재는 220HV정도를 나타내었으며 전반적으로 5층

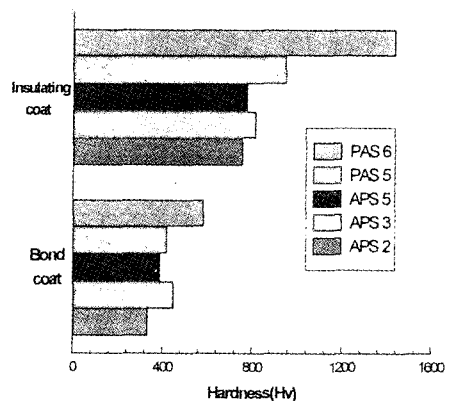


Fig. 5. The micro hardness of cross sections of PSZ TBCs

으로 갈수록 미세하나마 경도가 증가한다. 5층 피막의 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75(이상 세라믹 : 결합금속) 중간층에서 결합금속의 분율이 높아질수록 세라믹의 경도가 저하하고 세라믹의 분율이 높은 층일수록 결합금속의 경도가 증가하는 경향을 보인다. 이러한 경향은 세라믹 스플랫 주위에 존재하는 결합금속의 양에 비례하는 결과로서, 경도 측정 시 압입자가 세라믹 스플랫에 하중을 가할 때 스플랫 주위 결합금속의 눌림이 있었기 때문인 것으로 사료된다. 혼합층내 결합금속의 스플랫에 하중을 가하면 반대 현상이 나타난다. PAS성형체에서는 결합층의 경도가 440~560Hv가 나왔고 단일층의 경도는 950~1440Hv의 높은 경도값을 얻었으며 원점중심(시편이 지름이 20mm인 동전모양)으로 갈수록 경도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 피막 성형과정에서 고압을 가할 때 중앙부위를 누름으로써 검게 탄 것과 연관이 있으리라 사료된다. Fig. 6에서는 각층을 5개 부분으로 구분하여 세라믹(ZrO₂)과 결합금속(NiCrAlY) 각각의 성분에서 측정한 경도의 profile을 나타내었다. 이 결과 또한 APS피막과 마찬가지로 세라믹의 분율이 높아질수록 결합금속의 경도가 높아지고 금속의 분율이 높아질수록 세라믹의 경도가 낮아지는 것을 알 수 있다.

APS피막과 PAS성형체의 XRD분석결과를 보면 APS피막의 경우 용사전에는 정방정과 단사정이 혼합되어 있었으나 용사후에는 단사정이 많이

들어들었음을 알 수 있었다³⁾. 그러나 여전히 단사정은 존재함을 알 수 있다. PAS 5층 성형체의 경우도 APS피막과 비슷하게 나타남을 알 수 있다. 그러나, PAS 6층 성형체는 PAS 5층 성형체보다 단사정이 많이 존재하는 것을 XRD 분석결과로 알 수 있었다. 이는 YSZ 분말을 소결할 때 온도와 시간의 차이 때문에 나타난 현상이라고 사료된다.

APS 5층 피막중 YSZ50% : NiCrAlY50%의 경사기능성 중간층을 TEM으로 관찰한 사진을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 8의 EDX 분석 결과, A영역은 YSZ이고, B영역은 NiCrAlY임을 확인

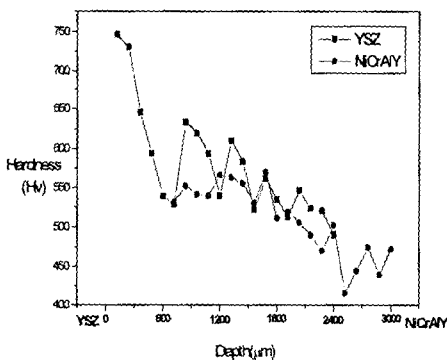


Fig. 6. The micro hardness profile of cross section of PAS 5 layers



Fig. 7. The TEM image of YSZ/NiCrAlY interface in 50 : 50 composite layer

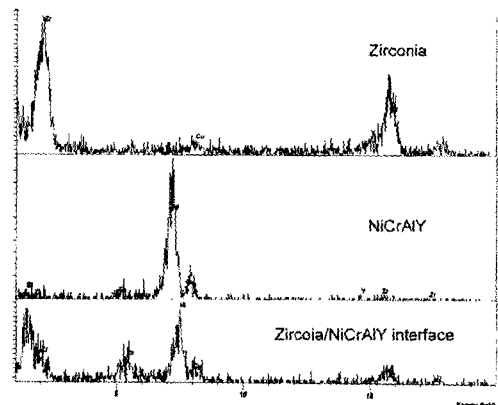


Fig. 8. The EDX analysis for (a), (b), (c) parts of Fig. 7. image

할 수 있었다. 그 사이의 C로 표시한 계면은 YSZ와 NiCrAlY의 반응층으로서 두가지 성분이 혼재하여 있다. 따라서 용사과정중 두가지 상이한 성분을 갖는 용융입자간의 확산에 의해 100nm정도의 반응층이 형성된다는 사실을 확인할 수 있었고, 이러한 결과는 Harmsworth의 연구결과와도 일치한다⁴⁾. 다만 Harmsworth의 연구에서는 계면 반응층이 비정질이었으나, 본 연구에서는 반응층의 pattern 분석결과, 미세한 입도의 다결정질인 것으로 판명되어, 비정질상태에서 결정핵이 생성되어 결정화가 이루어진 것으로 사료된다.

3. 2. 고온내마모성능 평가

Fig. 9에 고온내마모시험의 결과를 제시하였다. 800℃에서는 3층이 가장 적은 마모부피를 나타내었고 5층이 1.63nm의 마모부피로 가장 많이 마모되었다. 600℃에서는 3층이 가장 우수한 내마모성을 나타내었으며 2층이 가장 많은 마모를 나타내었다. 5층은 마모시험초기에 시편위치가 불안정하여 시험이 제대로 되지 않았다. 일반적으로 응축마모 거동에서는 온도가 높아질수록 마모량이 증가하는 것이 일반적이다. 그러나, 300℃에서는 전체적으로 마모량이 600℃, 800℃보다 많은 것을 관찰할 수 있었으며 특히 2층에서는 가장 많은 마

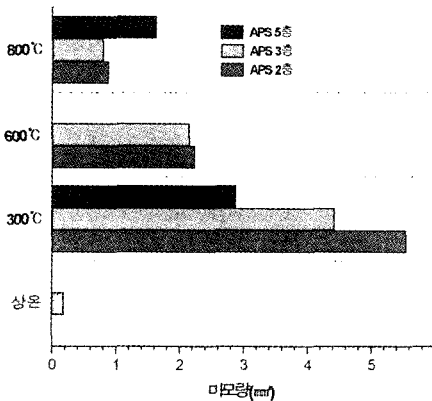


Fig. 9. The wear loss of specimens after high temperature wear test

모량을 나타내었다. 이러한 현상은 지르코니아의 저온열화현상에 기인한 것으로 사료된다. 정방정으로 안정화된 지르코니아는 상온에서 높은 강도와 인성을 가짐에도 불구하고 비교적 저온 즉, 100~400℃에서 장시간 노출시켰을 때 시료 표면에서 정방정(Tetragonal)에서 단사정(Monoclinic)으로의 상전이가 일어나 미세균열을 동반하며 강도의 급격한 저하를 가져오는데 이러한 현상을 지르코니아의 저온열화(low temperature degradation) 현상이라고 한다⁵⁾. 저온열화현상은 안정화제로 쓰이는 첨가제의 양이 감소할수록, grain의 크기가 클수록 그리고 수분이나 극성을 띄는 분자들(polar molecules)이 존재할 때 더 쉽게 일어나며 이러한 열화에 의한 균열은 피막 표면에서 시작하여 점차 시료내부로 전파되어간다. 따라서 300℃에서의 마모량의 비이상적인 증가는 저온열화에 따른 피막의 강도 저하에 따른 것으로 보인다. 이를 확인하기 위하여 각 온도에서 마모시험을 한 시편들을 XRD로 상분석을 실시하여 이것을 각 온도별로 비교하였다. 이 상분석의 결과는 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 본 것과 같이 300℃에서는 다른 온도에서와 달리 28.175°와 31.468°에서 단사정상이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이로 볼 때 300℃에서 저온열화현상이 발생하여 피막의 강도가 저하되어 다른 온도에서보다 마모량이 급격히 증가된다는

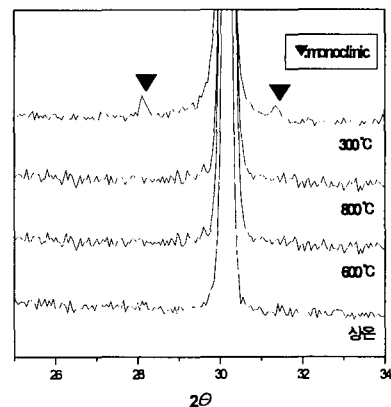


Fig. 10. The XRD analysis of APS TBCs after high temperature wear test

사실을 알 수 있다. 그리고, 600°C에서 800°C보다 마모량이 크게 나타나는 것은 볼이 고온에서 장시간 노출됨에 따라 볼의 강도가 떨어져서 시편과 함께 마모가 되었기 때문이라고 사료된다.

코팅층의 파단면 관찰결과 발생한 균열의 경로가 lamellar들 사이로 발생하는 것을 볼 수 있다. 이는 Harmsworth등에 의해 발표된, 용사시 분위기 가스의 흡착으로 인한 lamellar들 사이에 존재하는 기공의 존재 때문에 야기되는 lamellar간의 결합력의 감소로 인하여 interlamellar fracture path와 같은 현상을 나타낸다. 고온에서 피막들의 마모모드는 전체적으로 응착마모의 거동을 보여주었다. 응착마모모드에서 시편으로부터 분리된 데브리시(debris)들은 마찰시 발생하는 고온의 열에 의해 마모표면에 재응착되고 산화되어 막을 형성하게 된다. 이러한 막이 마모저항성에 유리한 기여를 한다는 보고도 있으나 명확히 밝혀진 바는 없다. 응착마모모드에서의 피막의 박리는 다음과 같은 메카니즘에 의해 일어난다. 상대재인 볼이 마찰을 일으키며 전진할 때 전진방향에서는 압축응력이 작용하고 후방은 표면에 수직인 인장응력이 작용한다. 용사층의 기공(이러한 기공들은 마모시험중 균열의 핵으로 작용)이나 내재된 산화물에서 시작된 수직균열이 압축과 인장의 반복표면피로를 받음으로써 수평방향으로 진행하게 되며 막이 분리되게 된다^{6),7)}. 응착마모의 특징은 고온의 마찰 열에 의해 접촉물질간에 확산에 의한 물질의 교환이 일어난다는 것이다. 응착마모의 거동을 확인하기 위하여 시편의 마모흔에 대한 EDS 분석을 행한 결과 상대재인 silicon nitride의 성분인 Si가 검출되었다. Fig. 11에 EDS 분석결과를 제시하였다. 고온에서와는 달리 상온에서는 연삭마모거동을 나타내는데 이것은 실험이 끝난 silicon nitride ball의 표면에서 관찰할 수 있으며 볼이 움직이는 방향으로 미세한 굵친 자국이나 끝이 파인 홈들과 같은 마모흔적을 나타낸다.

Fig. 12에 마모시험중 5층에서의 시간경과에 따

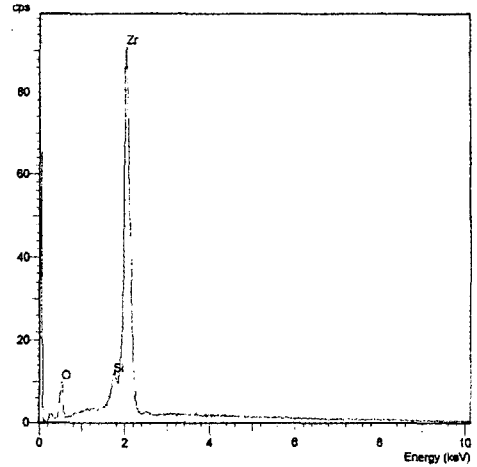


Fig. 11. The result of EDS analysis for wear scar after high temperature wear test

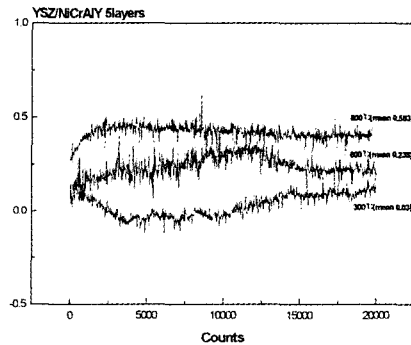


Fig. 12. The friction coefficient variation with wear test temperature

른 마찰계수값의 변화를 플롯하여 제시하였다. 모든 시편에 걸쳐 시험 온도가 높을수록 마찰계수가 커지는 경향이 뚜렷하였으며 이러한 경향은 응착마모 모드에서 일반적으로 알려져있는 사실과 일치한다. 즉, 300°C에서는 마찰계수 크지 않으나 600°C, 800°C로 갈수록 마찰계수의 변화 및 수치가 커지고 마찰력의 양도 증가하여 마모가 심해지는 양상을 보인다. 상온에서 마찰계수값이 가장 낮은 이유는 Gates등이 알루미늄의 마모에서 보고한 수분과 알루미늄 마모입자가 반응하여 tribofilm을 형성하여 마찰계수를 낮춘다는 결과와 같

이 지르코니아 마모입자와 수분과의 반응에 의한 tribofilm의 영향으로 설명될 수 있다. 생성되는 tribofilm의 형성은 흡착된 수분의 양과 반응온도 등에 따라 영향을 받게 된다⁹⁾. 300℃ 이상에서는 충분한 수분이 공급되지 못해 tribofilm의 형성을 막아 마찰계수가 증가되는 것으로 사료된다. 마찰계수와 마모량이 밀접한 상관 관계가 있음은 주지의 사실이나, 마모에는 상기한 두가지 변수 이외에도 많은 변수가 존재하며 서로 복잡한 관계를 이루면서 영향을 미친다. 진술한 바와 같이 300℃에서 상대적으로 많은 마모가 이루어진 것은 저온 열화로 형성된 피막의 미세균열에 의한 작용으로 사료된다. 이러한 균열은 마모량을 증가시키는 역할을 하되, 마찰력의 주목할 만한 증가에는 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

3. 3. 고온피로특성 평가

APS시편의 고온피로시험은 1100℃의 Tube로 속속에서 7분간 가열한 후 꺼내어 온도가 600℃까지 떨어질 때까지 2분간 공냉한 후 다시 넣는 것을 1 cycle로 하여 1510 cycle을 실시한 후 중단하였다. 1510회에서 시험을 중단한 이유는 모재와 지지봉의 산화가 너무나 심하여 더 이상의 시험을 진행할 수 없었기 때문이다. 100회를 넘어서면서 2층, 3층, 5층 열장벽의 세라믹층에서 끝단효과에 의한 약간의 크랙이 발생하였고 250회를 넘어설 때, 2층은 거의 변화가 없었으며 3층은 모서리 부분의 용사층이 완전히 떨어졌으며 5층은 모서리의

절반정도가 떨어졌다. 500회가 지나자 2층도 모서리가 떨어지기 시작했고, 5층은 모서리의 2/3정도가 떨어져 나갔다. 전체적인 경향은 5, 3, 2층의 순으로 피막의 고온 피로 저항성이 우수하였으며 100%세라믹층에서 열피로에 의한 수직·수평크랙이 많이 발생하였다. 실질적으로 고온피로에 의한 피막의 박리는 이러한 수평크랙에 의해 발생한다⁹⁾. Fig. 13은 각 시편의 시험 결과 후의 광학현미경으로 관찰한 조직사진들이다. 2층의 경우 결합금속층과 모재사이에서 균열이 심각하게 나타났으며 수평 및 수직크랙이 곳곳에서 존재하고 세라믹층 부분에 기공이 많이 감소한 것을 관찰할 수 있었다. 이는 고온에서의 장시간 실험에 의해 시편에 소결현상이 일어나서 나타나는 현상으로 사료된다. 3층에서도 역시 수평 및 수직 균열을 관찰할 수 있었는데 특히 수평균열은 50%세라믹 : 50%결합금속층과 층 전체에서 1/3, 2/3되는 지점사이의 계면에서 많이 발생하였다. 5층에서는 50%세라믹 : 50%결합금속층과 75%세라믹 : 25%결합금속층 사이에서 수평균열이 많이 발생하였으며 수직균열은 표면에서 발생하여 세라믹층으로 성장해가는 것을 볼 수 있다. 전반적인 경향은 세라믹층에서 생긴 표면균열이 모재로 전파되기보다는 중간층을 만나서 용사층에 평행하게 전파되고 있음을 보이고 있으며 열피로시험 이후에는 고온반응에 의한 결합금속의 소결과 산화현상을 관찰할 수 있었다. 또한 피막의 박리가 모두 층간 계면에서 발생하였으므로 이것은 시편 끝단의 가공결합과 모재의 산화에 의해 발생하는 끝단효과(edge ef-

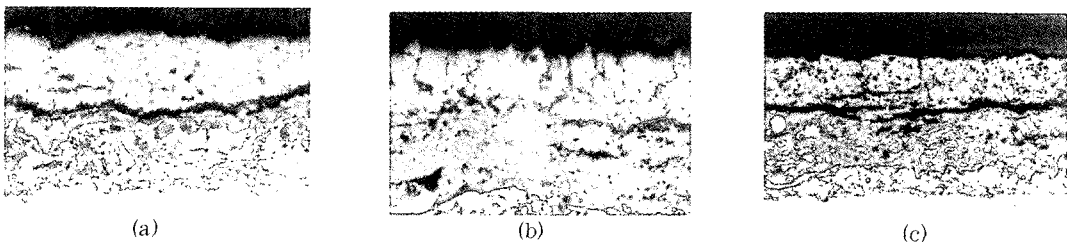


Fig. 13. The cross section OM image of APS TBCs after high temperature fatigue test
(a) APS 2 layers (b) APS 3 layers (c) APS 5 layers

fect)에 의한 모재와 결합금속층과의 계면에서 발생하는 크랙이 아니고 고온에서 금속과 세라믹간의 열팽창계수 차이에 의한 잔류응력의 축적에 따른 박리라고 볼 수 있다. PAS법으로 제작된 6층 시편도 또한 APS 시편과 같은 조건에서 시험을 실시하였으나 420회를 넘기지 못하고 시편의 완전한 박리가 일어나서 시험을 더 이상 계속할 수가 없었다. 5회를 넘어서면서 시편의 표면 상부에 선형 및 원심형 크랙이 발생하기 시작하여 크랙이 계속 성장하였으며 50회를 넘어서면서부터는 시편 표면 옆부분에도 크랙이 발생하였다. 이 옆부분에 발생한 크랙이 점점 성장하다가 마침내 100회에서는 표면 상부에서 생긴 크랙과 교차되는 것을 관찰할 수 있었다. 200회가 지나면서 이 층간 크랙(시편 옆부분에 발생한 크랙)이 시편내부로 성장하기 시작하여 400회가 넘어서면서 층과 층 사이에 약 50%정도 박리가 관찰되었다. 마침내 420회에는 시편이 완전히 분리되었다.

고온산화실험은 1100°C에서 각 시편별로 50, 100시간에 걸쳐 실시하였다. APS 시편에서는 외형상으로는 50시간이 지난 후의 시편은 끝단효과에 의한 모서리부분의 약간의 박리만 있을 뿐 모든 시편이 양호하였었다. 그러나, 단면을 관찰하였을 때 시편마다 피막의 100%세라믹층에는 미세한 수직크랙이 발생한 것을 볼 수 있다. Fig. 14는 100시간 산화시험을 한 후의 각 시편의 단면을 나타낸 것이다. 전반적으로 가장 자리 근방의 금속모재와 결합층 사이에 겹겹 산화가 된 부분을 관찰할 수 있었는데 이는 중앙 부분은 산화가 되지 않은 것으로 보아 끝단 효과에 의한 것이라 사료된다. 지르코니아 용사층에서 산화가 일어나는 mechanism은 다음과 같다¹¹⁾. 지르코니아층의 이온전도도나 기공에 의하여 산소가 결합금속층으로 확산되고 결합금속층과 세라믹층 사이에 산화층이 생기고 이에 의해 부피팽창이 일어나 계면에서 내부응력을 야기시킨다. 이 산화층이 일정한 두께에

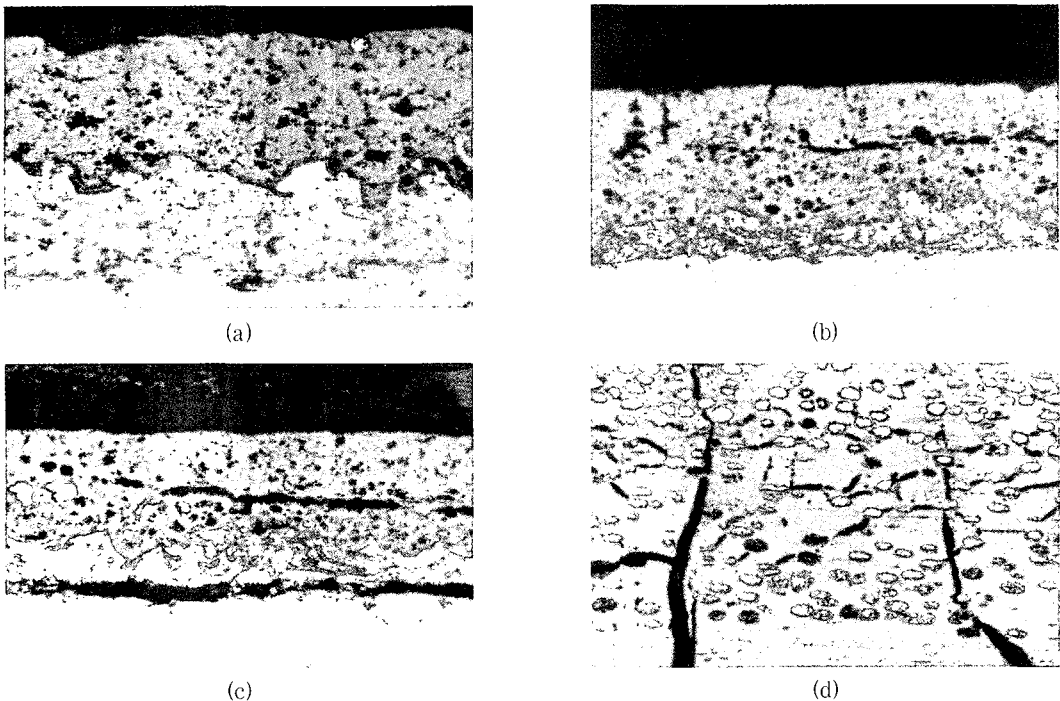


Fig. 14. The cross section OM image of TBCs after high temperature oxidation test
(a) APS 2 layers (b) APS 3 layers (c) APS 5 layers (d) PAS 6 layers

이르면 크랙이 발생하고 산화가 심해짐에 따라 세라믹이 깨어진다. 전체적으로 보았을 때, 산화정도를 비교하면 5층에서 2층으로 갈수록 보다 나은 고온내산화성을 나타내는데 이는 5층으로 갈수록 단열층의 두께가 상대적으로 얇아져서 산소가 결합금속층으로 확산이 쉽게 되는 것에 원인이 있다고 사료된다. PAS 6층 시편에서는 50시간이 지나면서 모서리에서 시작된 크랙이 계속 성장하여서 각층사이로 진행되어 100시간에서는 80%결합금속 : 20%세라믹층과 60%결합금속 : 40%세라믹층 사이에서 완전히 박리된 것을 볼 수 있었으며 또한 100%결합금속층에서 금속입자들이 묻쳐져 있지 않는 부분이 조금씩 관찰되었다. 이것은 산화에 의해 발생한 문제인지 공정상의 문제인지 확실히 알수가 없었다.

3. 4. 접착강도 평가

APS법으로 제조된 열장벽에 대하여 접착강도 시험을 실시하였다. 결과는 Table. 4와 같다. 시편에 대하여 동축선상에 인장력이 가해지지 않을 경우 피막의 완벽한 파단이 일어나지 않는다. 2층시편의 경우 100% 파단이 일어났지만 3층과 5층시편은 각각 84.7%, 77.2%의 파단이 일어났다. 시험 규정상 100% 파단만이 그 시편의 접착강도를 증거할 수 있는 자료로서의 가치가 있다. 그러나, 3층과 5층 시편이 완전한 파단이 일어나지 않았다는 것은 한편으론 다른 층에 비해 접착강도가 더 높다는 것을 의미하기도 한다. 파단강도는 315~500kgf/cm² 정도로 나타났고 파단된 시편의 단면을 관찰한 결과 2층은 단열층과 결합층의 계면에서, 3층은 중간층에서, 5층은 75%결합금속 : 25%세라믹층에서 피막의 파단이 일어났다.

Table 4. The results of coating adhesive strength test (kgf/cm²)

| 시험편 | APS 2층 | APS 3층 | APS 5층 |
|------|--------|--------|--------|
| 접착강도 | 315.8 | 413.0 | 487.2 |

3. 5. 열전도도(열낙차)시험 결과

고온에서 사용되어지는 코팅재료에서 가장 중요한 점은 모재를 고온으로부터 보호되어야 한다는 점이다. 이에 따라서 열전도도 시험은 이런 고온에서 사용되는 재료에서 가장 중요한 실험이라고 할 수 있다. 이번 열전도도(열낙차) 시험에서 중요한 변수는 단열층 표면과 금속 모재 사이에서의 열전도도가 순수하게 시편의 내부를 지나서 이루어져야한다는 것이다. 만일 진공이 아닌 대기 중에서 시험이 이루어지면 공기를 통한 열대류로 인해 시편이 가열되어 질 수 있기 때문에 시험 분위기를 진공 상태로 유지하는 것이 무엇보다도 중요하다. 이번 열전도도시험에서는 이러한 변수를 없애기 위해 work chamber의 진공도를 1.5×10⁻⁵~5.0×10⁻⁶Torr로 유지한 상태로 시험하였다. E-beam의 온도는 1,500℃였고, 10분간 유지한 후의 모재 온도와 단열층 표면과의 온도차를 Fig. 15에 나타내었다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 이번 연구에서 목적인 ΔT값인 500℃보다 훨씬 넘어선 값이 나왔다. 특히 APS 5층의 열낙차는 1000℃를 넘어선 값이 나와서 열낙차가 가장 큰 것으로 판명되었고, 전체적으로는 2층에서 5층으로 갈수록 ΔT가 커지는 것을 알 수 있었다. PAS 6층 시편은 소결온도와 피막의 두께에 변화를 주어서 4가지 종류로 제작하여 시험을 실시하였다. (#1 : 1400℃, 3.24mm, #2 : 1400℃, 3.07mm, #3 : 1500℃, 3.03mm, #4 : 1500℃, 3.17mm) 시험 결과, #2시편(온도 : 1400℃, 두께 : 3.07mm)에서 가장 뛰어난 온도 차이를 나타내었다.

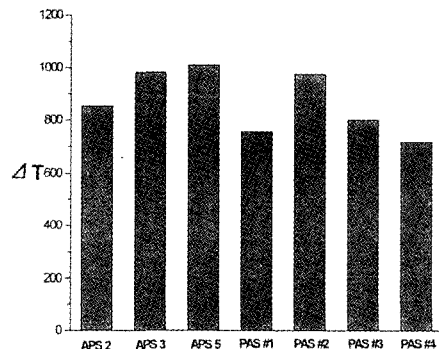


Fig. 15. The result of thermal conductivity test

4. 결 론

본 연구에서는 APS법으로 제조된 2, 3, 5층 열장벽피막과 PAS법으로 제조된 5, 6층성형체의 미세구조 분석, 고온내마모 시험, 고온피로 시험, 접착강도 시험, 열전도도 시험등의 종합적인 기계적, 열적 물성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) APS로 제조된 피막의 두께는 180~250 μ m 내외였으며 단열층의 경도는 750~810Hv였고 기공도는 11%정도였다. PAS로 제조된 성형체의 두께는 3mm이고 단열층의 경도는 950~1440 Hv였고 기공도는 1%미만이였다. APS, PAS 방법으로 제조된 시편에서 단열층의 지르코니아는 대부분 정방정으로 이루어졌다.

2) APS로 제조된 피막에 대한 고온내마모시험의 결과, 600 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C로 갈수록 마찰계수가 커질 뿐만 아니라 마찰력의 양도 심해진다. 300 $^{\circ}$ C에서는 저온열화현상이 발생하여 피막의 강도가 저하하여 마모량이 급격히 증가하였다.

3) APS 시편의 접착강도 시험결과, 2, 3, 5층으로 갈수록 접착강도가 커지고 2층은 단열층과 결합층의 계면에서 파단되었으며 3층은 중간층에서 5층은 75%세라믹 : 25%결합금속층에서 파단되었다.

4) 열전도도 시험결과, APS 시편은 2, 3, 5층으로 갈수록 모재와 단열층과의 온도차가 조금씩 증가되는 것을 관찰할 수 있었으며, PAS 시편에서는 #3시편(소결온도 : 1400 $^{\circ}$ C, 두께 : 3.07mm)이 가장 뛰어난 것으로 판명되었다.

이상의 결과를 종합하면 APS에서는 5층 TBC가 가장 우수한 고온물성 및 기계적 성능을 보유한 것으로 판단되며 저온열화, 고온산화, 열전도도에 대한 개선책이 보완된다면 대단히 우수한 성능의 열장벽 피막으로 개발될 수 있으리라고 생각되고, PAS에서는 아직까지 개선해야 할 점이 남아 있지만 제조공정의 최적화 및 다양한 시험을 통해서 여러 가

지 문제점을 해결하면 유해한 환경하에서의 고온 열장벽의 성능을 발휘할 수 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 교육부의 지원으로 과제번호 총괄과제 81500-313의 1세부과제로서 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lech Pawlowski, The science and engineering of thermal spray coating, Wiley Newyork, (1995)
2. H. Nakahira, Y. Harada, N. Mifun, T. Yoforo, H. Yamame, J. Thermal Spray Technology, 2, (1993), 51
3. 이형근, 김대훈, 황선효, 전계남, 서동수, 대한용접학회지, 7(2), (1989), 25-34
4. P. D. Harmsworth, R. Stevens, Journal of Materials Science, 27, (1992), 616-624,
5. 한주철, 정철, 송요승, 윤중구, 이구현, 노병호, 한국표면공학회지, 31(25), (1998), 12-23
6. Tong Zhaohe, Ding Chuanxian, Yan Dongshe- ng, Wear, 155, (1992), 309-316
7. Soo W. See, Stephen M. Hsu, Ming C. Shen, J. Am. Ceram. Soc, 76(8), (1993), 1937-1947
8. K. Komvopoulos and H. Li, J. Tribo. 114, (1992), 131-140
9. O. Yokoda, J. Z. Chen, D. Bernard, S. Usmani, C. C. Berndt, H. Herman, Proceeding of ITSC'95, Kobe, (1995), 973-978, May
10. R. Elsing, O. Knitek, U. Balting, Surface and Coating Technology, 43/44, (1990), 416-425
11. 김재철, 박영규, 김길무, 한국요업학회지. 34(1), (1997), 88-94