

## NiCoCrAlY 및 NiAl bond coat를 사용한 Thermal Barrier Coating의 고온안정성에 미치는 Pt의 영향

구성모 · 김길무<sup>†</sup>  
충남대학교 신소재공학부

### Effect of Pt on the High Temperature Stability of NiCoCrAlY or NiAl Bond Coat in the Thermal Barrier Coating System

Seongmo Ku and Gil Moo Kim<sup>†</sup>

School of Advanced Materials Engineering, Chungnam National University, 305-764, Korea

(2005년 2월 25일 받음, 2005년 6월 1일 최종수정본 받음)

**Abstract** High temperature oxidation behavior of thermal barrier coating (TBC) system (IN738 substrate + NiCoCrAlY or NiAl bond coat with or without Pt + yttria stabilized zirconia) prepared by air plasma spray (APS) process has been studied in order to understand the effect of Pt addition to bond coat on the stability of TBC system. Specimens were oxidized in thermal cycling and isothermal oxidation test at 1100°C. The Pt addition in TBC system with NiCoCrAlY bond coat showed a longer life time compared to that without addition of Pt. Pt addition to TBC system is believed to help the formation of more stable thermally grown oxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, at the TBC/bond coat interface, leading to a longer lifetime of TBC system.

**Keywords** thermal barrier coating, thermally grown oxide, NiCoCrAlY, NiAl, Pt, air plasma spray.

### 1. 서 론

고온에서 사용되는 대부분의 부품에는 높은 열화학적 인 하중이 가해지며 이를 완화하기 위한 방법으로 차폐막을 만들어주는 방법이 많이 사용되고 있다. 현재 고온에서 사용되는 대부분의 부품은 표면에 yttria stabilized zirconia(YSZ) top coat와 MCrAlY, NiAl 등의 금속간 화합물 bond coat(BC)로 코팅이 된 thermal barrier coating (TBC)계를 사용한다.<sup>1-4)</sup> Zirconia는 낮은 열전도도<sup>5)</sup>와 상대적으로 높은 열팽창계수를 가지고 있어 금속계 구조물의 단열코팅 소재로 많이 사용되고 있다. 그러나 zirconia는 산소 이온의 확산계수가 크므로 대기중의 산소 이온이 내부로 확산하여 기지층을 산화시키는 것을 피할 수 없다.<sup>6)</sup> 따라서 내부로 확산되는 산소에 의한 모재의 열화를 막기 위해서 금속 BC를 TBC층과 기지층 사이에 코팅해 주는 것이다. 최근에 많이 사용되고 있는 TBC계는 air plasma spray(APS)나 electron beam physical vapor deposition(EB-PVD)공정을 사용하여 코팅한다. APS공정은 EB-PVD에 비해서 값이 싸고 원하는 모양을 대부분 만들 수 있다는 장점을 지니고 있다. 이러한 TBC계는 제작이나 실제 사용도중 BC와 top coat사이에 ther-

mally grown oxide(TGO)를 형성하게 된다. 일반적으로 TGO는 대부분 안정한 산화물인  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이지만 Ni, Co, Cr 등과 같은 다른 성분들이 포함된 산화물이 형성된다.<sup>7)</sup> 열이력이 가해지면 TBC계의 내부에는 TGO가 성장하고 YSZ의 소실이 발생하여 상온으로 냉각되었을 때 탄성에너지가 증가하여 TBC계에 저장된다.<sup>8)</sup> 또한 TGO는 안정된 산화물인  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외에 다른 산화물을 만들 수 있는 원소의 확산속도를 낮춤으로서 산화 저항성을 제공하는 반면에 열주기에 노출이 되면 금속층과 TGO층간의 열팽창계수의 차이로 인해서 열응력을 받게 되고 결국은 산화물의 박리가 발생하는 단점을 지니고 있다.<sup>9,10)</sup> TBC계의 파괴는 YSZ/TGO, 혹은 TGO/BC계면에서 발생하며 이는 결국 TBC계의 파괴가 TGO와 밀접한 관련이 있다는 증거이다.<sup>11,12)</sup> 실제로 TBC계의 파괴는 TGO의 임계치 이상의 두께로의 성장, 안정된 산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외의 이중산화물의 형성, 굴곡현상(rumpling) 등에 의해서 발생하게 된다.<sup>13)</sup> 따라서 점점 고온화, 대형화 되고 있는 고온부품에 적용하기 위한 TBC계의 개발을 위해서는 보완책이 필수적이며 그 중 대표적인 방법에는 산화촉진원소를 넣어준다든가, 산화물 분산체를 혼입한다든가 혹은 Pt와 같은 귀금속을 첨가해주는 방법 등이 있다.<sup>14-18)</sup>

본 연구에서는 Ni기 초합금인 IN738위에 BC로 NiCo

<sup>†</sup>E-Mail : gmkim@cnu.ac.kr

CrAlY 혹은 NiAl을 코팅하고, 그위에 APS공정을 사용해서 YSZ를 코팅한 TBC계에서 BC/substrate계면에 Pt를 첨가하였을 때 TBC계의 내구성에 어떤 영향을 미치는지에 대해 논의하고자 한다.

## 2. 실험 방법

Ni기 초합금인 IN738을 기지층으로 사용하여 APS공정으로 YSZ(8wt% yttria)를 약 150  $\mu\text{m}$ , NiCoCrAlY (Ni-37Co-20Cr-8Al-0.5Y) 혹은 NiAl(Ni-40Al)을 BC로 사용하여 약 50~100  $\mu\text{m}$ 을 코팅했다. 시편의 모양은 원주형이며, 직경이 24.5 mm, 두께가 3 mm였다. Pt를 첨가해준 경우, Pt의 코팅은 20~30 psi로 Al oxide blasting 해준 후 세척을 해주고 15 mA/cm<sup>2</sup>로 5  $\mu\text{m}$ 의 두께로 Pt를 도금해 준 후 1000°C에서 2시간 동안 열처리해 주었다. BC로 NiAl을 사용한 경우에 NiAl의 코팅은 Al powder, Cr powder, NH<sub>4</sub>F, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합물을 1000°C에서 4시간 동안 pack cementation함으로서 이루어졌다. NiCoCrAlY를 BC로 사용한 경우에는 APS공정으로 1차 가스는 산소, 2차 가스는 수소를 사용하였으며, 기지층의 표면을 60 mesh 이상의 Al oxide로 40 psi  $\pm$  5의 압력으로 grit blasting해 준 후에 코팅을 해주었다. TBC는 NiCoCrAlY BC의 경우와 마찬가지로 APS공정으로 코팅해 주었다.

등온산화실험은 1100°C에서 200시간 동안 진행하였으며 일정한 시간동안 고온로 내에 시편을 넣었다가 꺼내는 방법으로 실험을 진행하였다.

주기산화실험의 경우에는 1100°C의 실험온도로 한 시간을 주기로 해서 hot zone에 머무르는 시간을 45분, cold zone에 머무르는 시간을 10분, 왕복시간을 5분으로 구성하였다. 시편에 육안으로도 확인이 가능할 정도의 spallation이 발생한 후에 실험을 중단하였으며, spallation은 시편의 절반 이상에서 특정 코팅층의 분리가 발생하였을 때를 기준으로 삼았다.

등온·주기산화가 끝난 시편이나 as-coated시편의 관찰은 polishing과 etching 등의 적절한 공정을 거친 후에 SEM/EDX(JEOL JSM 6300, JXA-8800R, TOPCON SM-300)과 XRD(Rigaku DMAX/B)를 사용해서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. As-coated 시편의 관찰

NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계의 as-coated 시편의 미세구조를 Fig. 1에 나타냈다. BC층이 약 50  $\mu\text{m}$ , TBC층이 약 200  $\mu\text{m}$  정도 코팅이 된 것을 확인할 수 있었다.

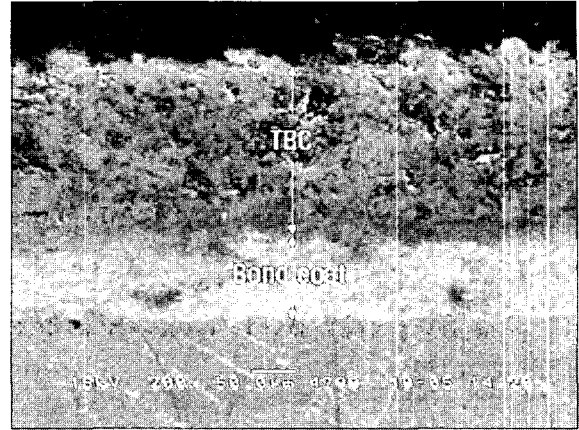


Fig. 1. Cross-sectional micrograph of as-coated TBC with NiCoCrAlY bond coat (without Pt).

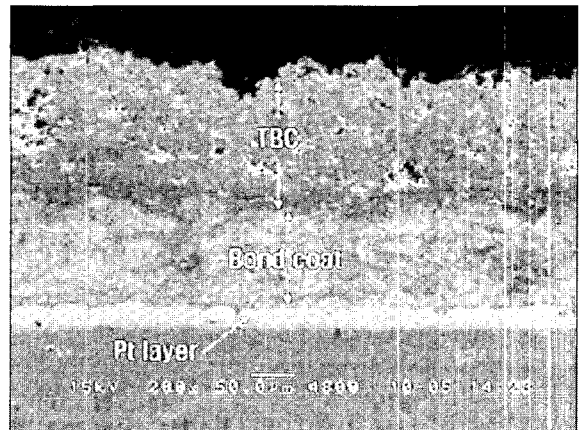


Fig. 2. Cross-sectional micrograph of as-coated TBC with NiCoCrAlY bond coat (with Pt).

Fig. 2는 NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계에서 Pt를 첨가해준 경우의 단면에 대한 미세구조 사진이다. 전체적인 층의 형상은 Fig. 1에 나타난 Pt를 첨가하지 않은 경우와 유사한 형상을 나타내지만, BC와 기지층의 계면에 눈에 띄는 층을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이층에 대한 조성분석결과 Pt가 대략 85~75 atom.% 함유한 Pt가 풍부한 층으로 나타났다.

Fig. 3는 NiAl을 BC로 사용한 TBC계에서 Pt를 첨가해 주지 않은 경우의 단면사진이다. 제작과정에서 BC와 TBC층의 나쁜 접착력 때문에 TBC층과 BC층 사이에서 분리현상이 나타났는데, 추후에 원인을 규명하고자 한다.

Fig. 4는 NiAl을 BC로 사용한 TBC계에서 Pt를 첨가한 경우의 단면사진이다. Pt를 첨가하지 않은 경우와는 달리 TBC층의 분리현상이 발생하지 않고 잘 붙어있는 것으로 확인되었다. 또한 조성분석 결과 NiCoCrAlY BC를 사용한 TBC계와는 달리 Pt를 첨가했을 때, BC의 전층에 걸쳐서 Pt를 함유하고 있는 것으로 나타났는데,

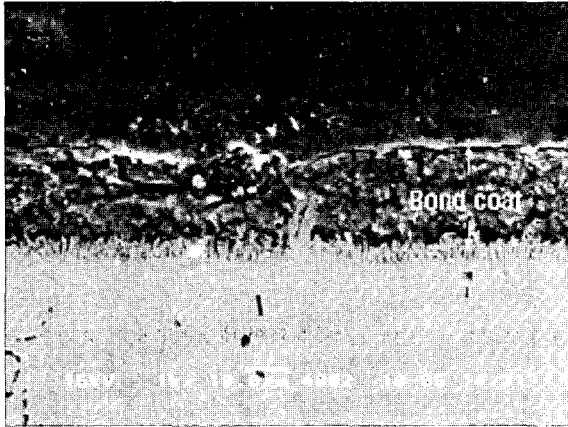


Fig. 3. Cross-sectional micrograph of as-coated TBC with NiAl bond coat (without Pt).

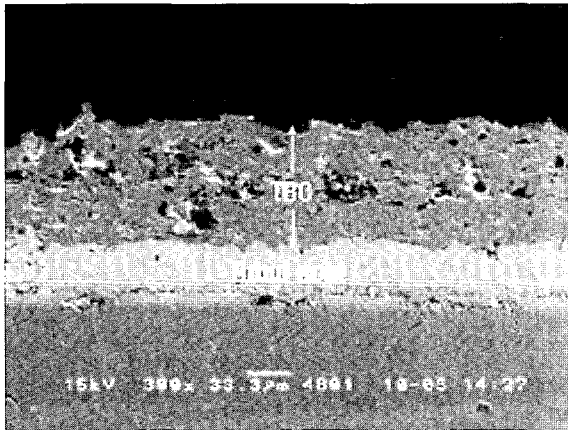


Fig. 4. Cross-sectional micrograph of as-coated TBC with NiAl bond coat (with Pt).

NiAl의 경우는 pack cementation에 의해 코팅하여 균질화가 일어났기 때문으로 생각된다.

### 3.2 등온산화후의 시편의 관찰

1100°C에서 200시간의 등온산화실험을 마친 시편들은 단면에 대한 관찰과 line scanning을 했다. Fig. 5는 NiCoCrAlY BC를 사용한 TBC계에서 Pt를 첨가하지 않은 경우에 대한 단면사진(a)과 line scanning 결과(b)이다. Fig. 5(a)를 보면 BC와 TBC의 계면에서 TGO를 확인할 수 있다. 또한 Fig. 5(b)의 line scanning 결과를 보면 TGO층의 성분이 Al이 풍부한 산화물 이외에도 Cr, Co, Ni를 포함한 산화물도 함유하고 있었다.

Fig. 6는 NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계에서 Pt를 첨가하였을 경우에 대한 단면사진과 line scanning 결과이다. Fig. 6(a)의 단면사진을 보면 우선 BC와 TBC의 계면에 TGO층이 형성되었으며 Pt를 첨가하지 않은 경우보다 일정한 두께를 가지고 굴곡현상도 상대적으로 덜

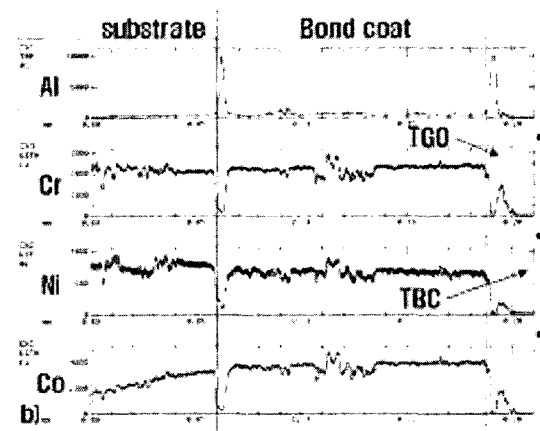
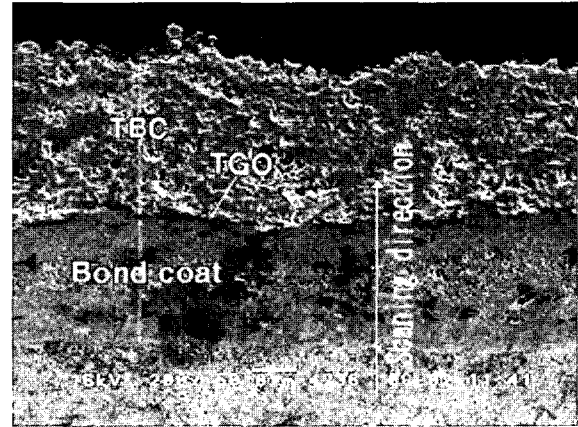


Fig. 5. Cross-sectional micrograph (a) and line scanning data (b) of TBC with NiCoCrAlY bond coat (without Pt) after 200h isothermal test at 1100°C.

하여 계면에서 응력발생이 적은 것을 알 수 있다. TBC 계의 파괴에 있어서 TGO층이 중요한 인자인데 TGO층이 안정된 산화물인  $Al_2O_3$ 를 형성함으로써 금속층에서의 산화가능원소의 바깥쪽으로의 확산과 산소의 안쪽으로의 확산을 감소시키고, 일정한 두께와 굴곡이 적은  $Al_2O_3$ 의 형성은 계면에서의 응력발생을 최소화시켜 TBC계의 내구성의 향상에 중요한 역할을 한다.

Fig. 6(b)의 line scanning 결과를 보면 TGO층의 원소가 대부분 Al임을 확인할 수 있다. 이는 Pt를 첨가하지 않은 경우와 비교했을 때, Pt를 첨가하였을 경우에 TGO층이 더욱 순수한  $Al_2O_3$ 층을 형성할 수 있다는 증거로 여겨진다.

Fig. 7은 NiAl BC를 사용한 TBC계에서 Pt를 첨가한 경우에 대한 단면사진과 line scanning 결과이다. 역시 BC와 TBC의 계면에서 TGO를 확인할 수 있었으며 Fig. 7(a)를 보면 BC의 하단부에 상대적으로 밝은 색을 나타내는 층은 Fig. 7(b)의 line scanning에서 Pt가 집중되어 있었다. 이는 BC의 전층에 걸쳐서 Pt가 분포하고 있었던 as-coated 상태와는 다른 형상이다. TGO층은 대부분

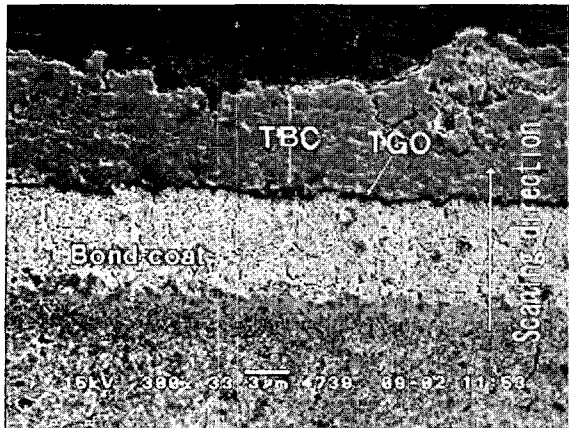


Fig. 6. Cross-sectional micrograph (a) and line scanning data (b) of TBC with NiCoCrAlY bond coat (with Pt) after 200h isothermal test at 1100°C.

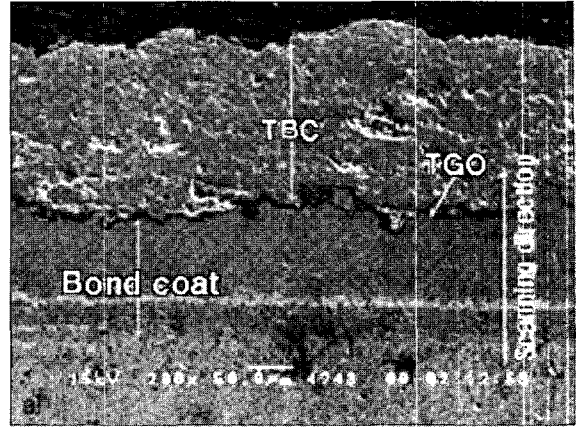


Fig. 7. Cross-sectional micrograph (a) and line scanning data (b) of TBC with NiAl bond coat (with Pt) after 200h isothermal test at 1100°C.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>임을 확인할 수 있었었는데, 산화과정에서 상당히 많은 양의 Pt가 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하게 하면서 소모된 것으로 보인다.

### 3.3 주기산화후의 시편의 관찰

1100°C에서 1시간의 주기로 수행된 주기산화실험에서 파괴가 발생한 시편의 수명을 도식화한 그림이 Fig. 8에 나타나 있다.

NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계의 경우에는 Pt를 첨가하지 않은 경우에는 224주기(hot zone에 머무른 시간 : 168시간), Pt를 첨가한 경우에는 354주기(hot zone에 머무른 시간 : 265.5시간)으로 Pt를 첨가한 경우가 약 100시간 정도 수명이 긴 것으로 나타났다. 이로써 NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계에서는 Pt를 첨가함으로써 내구성의 향상이 있음을 확인할 수 있었다. 또한 NiAl를 BC로 사용한 TBC계의 경우에는 Pt를 첨가하지 않은 경우에는 TBC/BC계면에서 분리현상이 발생하여 실험을 수행하지 않았으며, Pt를 첨가한 경우에는 213주기(hot zone에 머무른 시간: 159.7시간)으로 Pt를 첨가하지

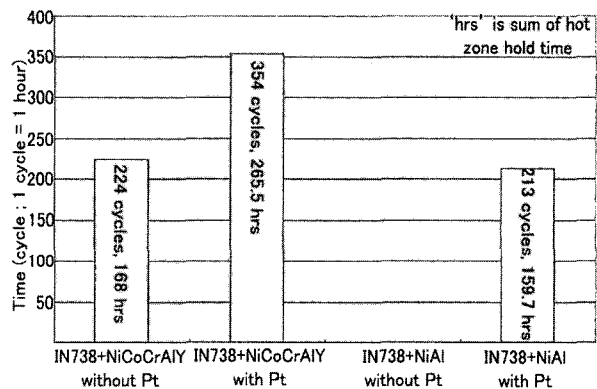


Fig. 8. Schematic diagram of lifetime of TBC.

않은 경우의 NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계와 유사한 수명을 나타냈다.

Fig. 9은 주기산화실험 후의 NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계에 Pt를 첨가하지 않은 경우에 대한 단면사진과 line scanning결과이다. Fig. 9b)의 line scanning결과를 보면 TGO층에 대부분이 안정된 산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>임을

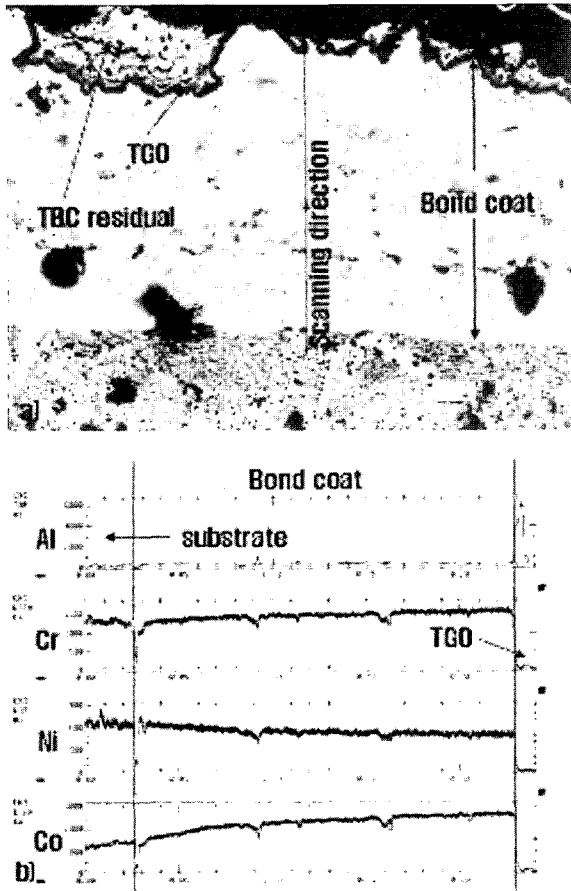


Fig. 9. Cross-sectional micrograph (a) and line scanning data (b) of TBC with NiCoCrAlY bond coat (without Pt) after one hour cyclic test at 1100°C.

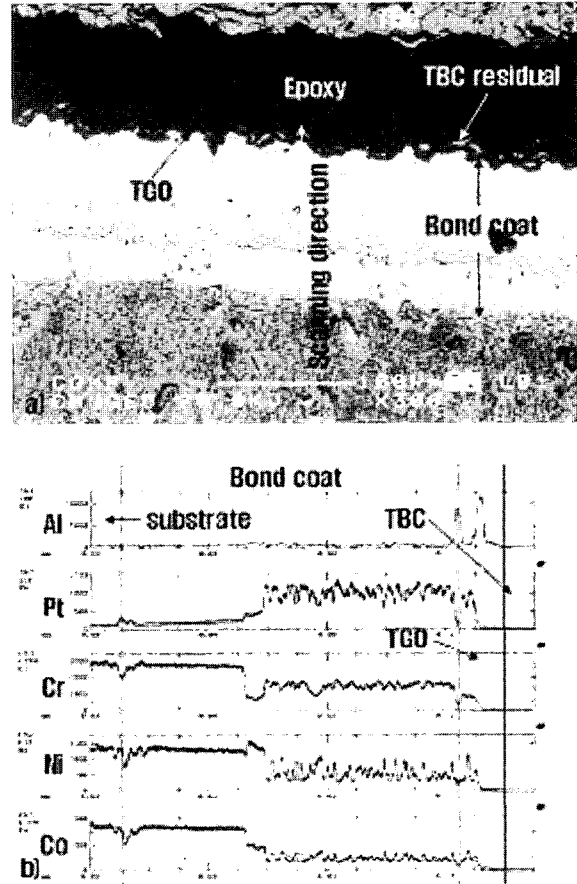


Fig. 10. Cross-sectional micrograph (a) and line scanning data (b) of TBC with NiCoCrAlY bond coat (with Pt) after one hour cyclic test at 1100°C.

확인할 수 있다. 또한 Fig. 9(a)의 단면사진을 보면 TGO 층과 BC층이 굴곡현상도 심하고 TBC 잔류물도 상당량 남아 있었다. 특히 BC층은 고온에서 소성변형에 의해 두께가 심하게 변하였는데, TGO층의 굴곡에 영향을 미친 것으로 보인다. 따라서 TGO층의 굴곡은 변형이 쉽게 일어나지 않는 TBC층과의 계면의 접착력을 감소시켜서 수명을 단축시키게 된다. Pt를 첨가하지 않은 NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계의 파괴는 TGO층 내에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CoO와 같은 이중산화물의 형성에 의한 것 외에도 TGO층의 굴곡현상이나 잔류응력, 임계치이상의 두께로 성장 때문으로 여겨진다.

Fig. 10은 NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계에 Pt를 첨가하였을 경우에 대한 단면사진과 line scanning결과이다.

Fig. 10(a)의 BC층을 보면 두 개의 다른 형상을 가진 층으로 나누어져 있었고, Fig. 10(b)에 나타난 line scanning결과를 보면 다른 형상을 나타내는 BC중에서 아래 쪽은 Pt가 상대적으로 적게 함유되어 있고, 위쪽의 굴곡이 있는 형상을 나타내는 부분에서는 Pt가 다량 함유되

어 있는 것으로 나타났다. 이는 BC/substrate계면에 interdiffusion zone이 형성되어 Pt의 용해도를 감소시켰기 때문으로 보인다. 또한 TGO층에 대한 line scanning을 살펴보면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이외에도 Co, Cr, Ni도 포함한 산화물을 확인할 수 있었으며, Pt를 첨가하지 않은 시편에 비해서 굴곡현상이나 TBC잔류물이 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 이로서 Pt를 첨가한 NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계의 파괴는 TGO의 굴곡현상도 원인이 되지만, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외의 이중산화물의 형성이 파괴에 이르는 직접적인 원인으로 생각된다. 등온산화실험과는 달리 Pt를 첨가한 시편에서 오히려 이중산화물이 발생하는 현상의 원인은 Pt를 첨가한 경우가 100시간 정도 열이력에 더 노출이 오래되면서 안정된 산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CoO와 같은 이중산화물이 형성될 수 있는 충분한 시간이 주어졌기 때문으로 여겨진다.

Fig. 11은 NiAl를 BC로 사용한 TBC 계에 Pt를 첨가해 준 경우의 단면사진과 line scanning결과이다. Fig. 11(a)의 단면사진을 보면 TGO층의 굴곡현상이 심하며 TBC 잔류물도 남아있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig.

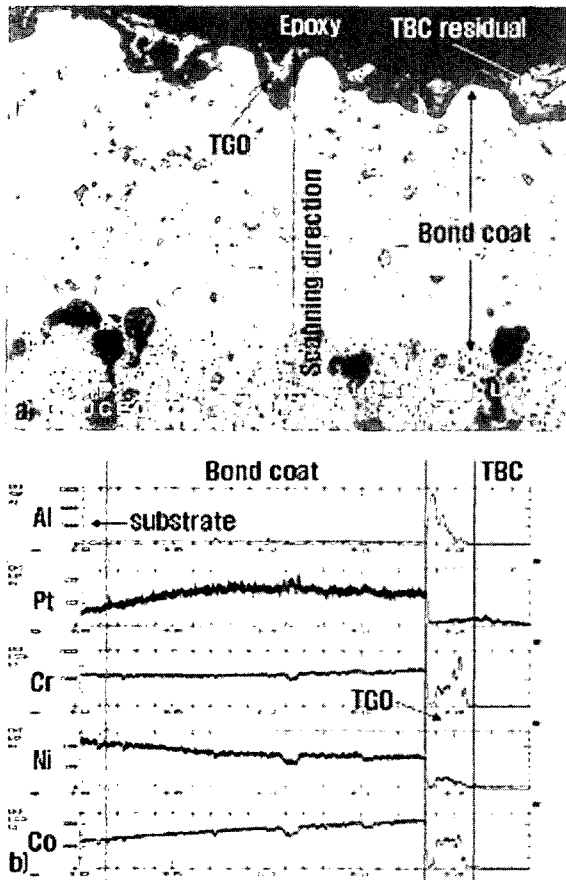


Fig. 11. Cross-sectional micrograph (a) and line scanning data (b) of TBC with NiAl bond coat (with Pt) after one hour cyclic test at 1100°C.

11(b)의 line scanning 결과를 보면 TGO층에  $Al_2O_3$  이외의 산화물도 포함하고 있음을 확인할 수 있었다. 이로써 Pt를 첨가한 경우의 NiAl를 BC로 사용한 TBC system의 파괴는 굴곡현상과 이종산화물의 형성 등 복합적인 원인 때문임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 Ni가 초합금인 Inconel738을 기지층으로 사용하고 NiCoCrAlY 혹은 NiAl를 BC로 사용하고 YSZ를 TBC로 사용한 TBC계에 BC/substrate 계면에 Pt를 첨가해줌으로서 내구성의 향상이 있는지를 알아보기 위해서 1100°C의 실험온도로 수직로(vertical type furnace)를 사용해서 등온 및 주기산화실험을 수행하였다.

등온산화실험결과, BC의 종류와 상관없이 Pt를 첨가하지 않은 경우에는 TGO층에  $Al_2O_3$ 와 Cr, Co, Ni를 포함한 산화물이 형성되었지만, Pt를 첨가한 경우에는 비교적 순수한  $Al_2O_3$ 만이 존재했다. 이로써 Pt의 첨가가 TGO층의 성분에 영향을 끼치면서 TBC계의 내구성에까

지 영향을 끼침을 알 수 있었다.

한 시간의 주기로 수행된 주기산화실험에서 APS공정으로 코팅된 NiCoCrAlY를 BC로 사용한 TBC계의 경우 Pt코팅을 해주지 않은 시편은 224주기, Pt코팅을 해준 시편은 354주기로 TBC계의 수명은 Pt코팅을 해준 경우가 더욱 긴 것으로 나타나 Pt의 첨가가 TBC계의 내구성이 향상되었다. Pt를 첨가해주었을 경우에는 TGO층에  $Al_2O_3$  이외의  $Cr_2O_3$ , NiO, CoO와 같은 이종산화물에 의한 spallation이 주도적인 반면, Pt를 첨가해주지 않은 경우에는 TGO층의 임계두께이상의 성장과 이에 따른 열팽창계수의 차이, 굴곡현상에 의한 것이다. 이와 같은 현상은 Pt를 첨가해준 시편이 보다 오랜 시간동안 열이력을 받게 되면서 이종산화물의 형성에 필요한 여건이 만들어졌기 때문으로 여겨진다.

NiAl를 BC로 사용한 TBC계에서 Pt를 첨가해주었을 경우에는 BC에 Cr, Co와 같은 원소의 외부로의 확산에 의해서 TGO층에  $Al_2O_3$  이외에 이종산화물이 형성되고, 이에 의해서 spallation이 발생하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2003년도 산업자원부 전력산업연구개발사업 전력기술기초연구(과제번호 : R-2003-B-313)에 의하여 이루어진 연구로서, 관계부처에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. A. Bennett, Mater. Sci. Technol., **257**, 2 (1986).
2. W. J. Brindley and R. A. Miller, Adv. Mater. Proc., **29**, 136 (1989).
3. J. A. Nesbitt, Surf. Coat. Tech., **458**, 43 (1990).
4. D. M. Zhu and R. A. Miller, J. Thermal Spray Technol., **175**, 9 (2000).
5. K. J. An, Ph. D. dissertation, Univ. of Utah, 1999
6. I. O. Nakamura, M. Adachi, S. Ahimura, K. Matsuo, Y. Moriya and S. Tokahashi, Report of the Gov. Ind. Rea. Inst., Osaka, (1988) p.375
7. M. J. Stiger, N. M. Yanar, M. G. Topping, F. S. Pettit and G. H. Meier, Z. Metallkd, **1069**, 90 (1999).
8. G. M. Kim, S. M. Koo, G. H. Meier and F. S. Pettit, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **42**, 815 (2004).
9. H. S. Choi, B. H. Yoon, H. J. Kim and C. H. Lee, Surf. Coat. Tech., **297**, 150 (2002).
10. Y. H. Sohn, E. Y. Lee, B. A. Nagaraj, R. R. Biederman and R. D. Sisson Jr., Surf. and Coat. Tech., **146-147**, 132 (2001).
11. D. R. Mumm, A. G. Evans and I. T. Spitsbergs, Acta Mater., **49**, 2330 (2001).
12. G. M. Kim, N. M. Yanar, E. N. Hewitt, F. S. Pettit and G. H. Meier, Script. Mater., **46**, 489 (2002).
13. P. K. Wright, Mater. Sci. Eng., **A245**, 191(1998)
14. D. R. Sigler, Oxid. of Met., **36**, 261 (1991).

15. K. L. Luthra and C. L. Briant, *Oxid. of Met.*, **26**, 397 (1986).
16. F. H. Stott, G. C. Wood and F. A. Golightly, *Corros. Sci.*, **19**, 869 (1972).
17. W. J. Quadackers, L. Ledlinski, K. Schmidt, M. Krasovec, G. Borchardt and H. Nickel, *App. Surf. Sci.*, **47**, 261 (1991).
18. S. Taniguchi, T. Schibata and T. Niida, *Oxid. of Met.*, **43**, 227 (1990).