

플라즈마 용사법에 의해 ZrO₂ 코팅된 Ti-6Al-4V 합금의 고온산화거동

이 민상*, 이 영기**

High temperature oxidation behavior of ZrO₂ coated Ti-6Al-4V alloy by plasma spraying method

Min-Sang Lee*, Young-Ki Lee**

요 약

본 연구에서는 원자력 발전소의 2차 냉각 계통 부품 등에 주로 이용중인 Ti-6Al-4V 합금의 고온 산화 거동을 조사하여 내식성향상 방안을 모색하고자 하였다. 고온 산화법으로 산화물을 생성시킨 Ti-6Al-4V 합금과 플라즈마 용사법으로 ZrO₂ 및 NWC(Ni-W-Co)를 각각 코팅한 Ti-6Al-4V 합금의 산화 거동 및 열 장벽 효과를 비교 분석하였으며, 또한 분극 실험을 통하여 부식 특성을 조사하였다.

Abstract

The purpose of this study is to investigate the high-temperature oxidation behavior of Ti-6Al-4V alloys, which are mainly used in the cooling system of nuclear power plants, to find a method for improving corrosion resistance. The oxidation behavior and thermal barrier effects of the Ti-6Al-4V alloy produced by the high-temperature oxidation method and the Ti-6Al-4V alloys coated with ZrO₂ and NWC(Ni-W-Co) by plasma spraying were compared and analyzed. In addition, corrosion characteristics were investigated by polarization experiments.

I. 서 론

우수한 성형성, 고강도 및 내열성 등의 특성을 가진 Ti-6Al-4V 합금은 항공기 엔진의 터어빈, 공기 압축기 날개 및 원자력 발전소의 2차 냉각계통 부품 등에 매우 우수한 합금으로 알려져 있다¹⁾. 이러한 Ti-6Al-4V합금은 강도, 내마모성, 내부식성, 내산화성, 금속 및 비금속간의 접합성이 우수할 뿐만 아니라, 21세기 에너지 효율성 향상 및 중요성 등으로 인하여 자동차 및 항공기 등의 중량 감소, 그리고 재료의 응용 분야 및 요구되는 특성을 향상시키기 위하여 고속 산소 연료용사법을 비롯하여 폭발용사법, 플라즈마용사법, 화학용

* (주)피엘티 기술연구소 (Technical Laboratory, PLT Co.)

** 위덕대학교 신재생에너지공학과 (Department of Renewable Energy Engineering, Uiduk University)

사법, 전자빔 물리증착법 등을 이용하여 보호막 및 보호 코팅처리를 실시하기도 한다²⁾. 이러한 열 분사 코팅 기술들은 표면 특성 개질로 인하여 내마모성 향상, 고온 부품용 및 부식 특성 향상 등을 꾀할 수 있지만, 높은 용융온도 및 증착 온도로 코팅 재료를 가열하는 코팅 방식과 관련하여 많은 문제가 발생하고 있다. 특히 높은 증착 온도는 플라스틱 등과 같은 저 용점 재료의 표면에 티타늄 또는 다른 코팅재의 응용에 제한적이다. 그리고 상변태와 더불어 과도한 산화 및 증발, 재결정화가 일어나기 쉬운 재료의 코팅은 매우 어렵다. 또한 증착 후 기관 냉각 및 코팅으로 발생된 불일치한 열팽창 계수로 인하여 잔류 응력 및 변형 등이 발생할 뿐만 아니라, 코팅층과 기관과의 낮은 접합 강도 및 피로 파괴의 가속화 등을 야기시킨다. 그러나 이러한 코팅 방법의 저유용성 및 고비용에도 불구하고, 뛰어난 코팅 및 빈틈없는 가공이 필요한 자동차 및 항공우주부품용으로 많이 사용되어지고 있다.

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금의 여러 장단점을 모두 고려하여 원자력 발전소의 냉각 계통에 주로 사용되고 있는 Ti합금의 내식성향상을 도모하고자 하였다. 고온 산화법으로 산화물을 생성시킨 Ti-6Al-4V 합금과 플라즈마 용사법에 의해 ZrO₂ 및 NWC(Ni-W-Co) 코팅된 Ti-6Al-4V 합금의 산화 거동 및 열 장벽 효과를 비교·분석하였으며, 또한 분극 실험을 통하여 부식 특성을 조사하였다.

II. 연구 방법

1. 시편 제작

Ti-6Al-4V 합금 주조재를 10mm×100mm×10mm로 절단하여 압연기로 150mm×300mm×1.2mm의 판재를 제조하였다. 특히 판재의 열변형 방지를 위한 전처리는 900℃에서 4시간 유지한 후, 서냉하였다. 그리고 금속과 세라믹의 결합력 향상을 위하여 (Ni,Co)CrAlY 분말을 50 μ m 두께로 bonding coating한 후, 플라즈마 용사법³⁾으로 100 μ m두께의 ZrO₂ 및 NWC 코팅 막을 형성시켜 시험편을 제조하였다. Ti-6Al-4V합금 및 플라즈마 용사에 쓰인 ZrO₂ 분말 과 NWC(Ni-W-Co) 분말에 대한 화학적 조성은 표 2. 1과 같으며, 용사 코팅조건은 표 2. 2에 나타내었다. 또한 세라믹과 금속의 용이한 접합을 위하여 사용한 bonding coating 분말의 화학적 성분을 표 2. 3에 나타내었다. 제조된 피막은 광학현미경(OM) 및 주사전자현미경(SEM)으로 시료의 표면 및 단면의 조직을 관찰하였다. 또한 용사층의 미소 경도 값은 마이크로 비커스 미소 경도 시험기로 용사층의 표면을 20 μ m 간격으로 좌측에서 우측으로 이동하면서 측정하였으며, 이때 하중은 500gf로 10회에 걸쳐 경도를 측정하여 최고 및 최저 측정값을 제외한 나머지 값을 평균으로 환산하여 경도 변화를 조사하였다. 또한 XRD를 이용하여 용사 전·후의 결정구조에 따른 상(phase)을 분석하였고, 또한 주사전자현미경(SEM)과 EDX로 ZrO₂와 Bonding층 사이의 상호 거동을 조사하였다.

플라즈마 용사법에 의해 ZrO₂ 코팅된 Ti-6Al-4V 합금의 고온산화거동

Table 2.1 Ti alloy and powder used in atmosphere plasma spraying

Powder	ZrO ₂ (wt%)	Metal	NWC(wt%)	Metal	NWC(wt%)
Yttrium Oxide	9.0	W	35	Al	6.24
Silicon Dioxide	1.0	Co	12.0	V	4.07
Titanium Dioxide	0.2	Cr	6.0	H	0.015
Aluminum Oxide	0.2	Si	1.5	O	0.18
Iron Oxide	0.2	Fe	1.5	others	1.0
Zirconium Oxide	Balance	B	1.0	Ti	Bal.
		Al	0.7		
		C	0.5		
		Ni	Bal.		

Table 2. 2 The processing condition of atmosphere plasma spraying

공정 조건	직류전압 (KW)	Ar유량 (lpm)	H ₂ 유량 (lpm)	용사거리 (mm)	분말공급량 (g/min)	모재 회전속도 (rpm)	작업온도
ZrO ₂ · NWC	500A · 65V	25(100psi)	10(50psi)	100mm	35	210	70℃

Table 2. 3 The chemical composition of bonding coating powder (Ni(Co)CrAlY)

Metal	Cr	Al	Co	Y	Ni
(wt%)	17.5	5.5	2.5	0.5	Bal.

2. 고온 산화 시험

ZrO₂ 코팅된 Ti-6Al-4V합금의 판재 시험편을 10mm×10mm×1.2mm로 가공절단 후 #600 SiC 연마지로 표면조도를 제어한 후, 대기 분위기에서 muffle furnace를 이용하여 700℃, 800℃에서 각각 100, 150, 200시간 동안 고온산화시험을 실시하였으며, 이를 비교하기 위해 10×10×1.0mm의 Ti-6Al-4V 합금을 이용해 동일한 조건에서의 고온산화시험을 실시하였다. 고온 산화후 중량변화를 관찰하기 위하여 1/10000 electric balance를 이용하여 산화 50 시간까지는 10시간 단위로 중량을 측정하였으며 산화 50시간부터 산화 200시간까지는 매 50시간마다 중량변화를 측정하였다.

3. 분극 실험

분극실험은 Ti-6Al-4V 합금 및 플라즈마법으로 코팅된 ZrO₂ 용사 시험편을 사용하였다. 시험편의 크기는 박리 문제를 감소시키기 위하여 10×10×5mm 크기로 플라즈마 절단하여 구리 도선과 연결시켜, Ti-6Al-4V합금과 용사된 Ti-6Al-4V 합금의 분극곡선을 얻었

다. 분극시험조건은 표 2. 4에 나타낸 것이며, 분극실험장치는 그림 2. 1과 같다. Open Circuit Potential(자연부식전위)을 측정후 개방회로 전위 값부터 분극실험을 실시하였으며, potentiostatic에 programmable을 연결하여 mA/cm² 전류밀도, scan rate 0.8 mV/sec로 anodic, cathodic reaction curve를 얻었다. 기준전극은 Ag/AgCl로 하였으며, 상대전극은 Pt plate로 하였다.

Table 2. 4 The polarization test condition

Specimens	Ti-6Al-4V Alloy	ZrO ₂ APS
pH	4.1	9.8
Temperature(°C)	35	
Solution concentration	3.5% NaCl 1N	
N ₂ gas Incubation time(min)	>30	
Scan range(mV)	2000~-2000	
Scan rate(mV/sec)	0.8	
Electrode	Reference	Ag/AgCl
	Counter	Pt plate(700mm×700mm×0.1mm)
	Working	Ti-6Al-4V Alloy ZrO ₂ APS

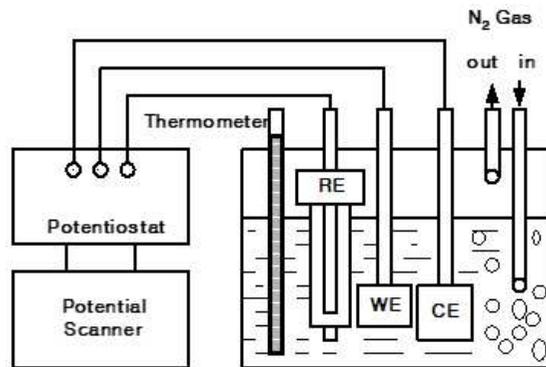


Fig. 2.1 The schematic diagram of the polarization test

III. 연구 결과 및 고찰

1. ZrO₂ 및 NWC 표면의 XRD 및 미세조직 분석

Ti-6Al-4V합금의 판재에 Y₂O₃를 첨가하여 온도변화에 따른 상변화를 일으키지 않는 안정한 Ni(Co)CrAlY 결합층에 플라즈마 용사한 입방정 ZrO₂ 및 NWC 표면의 XRD 분석결과를 그림 3.1(a), (b)에 나타내었다. ZrO₂ 용사된 표면층의 분말의 결정구조는 대부분 코팅

층이 급냉하게 되면 준안정(meta stable)한 정방정(Tetragonal) 결정구조를 가지며,⁴⁾ 고온 열처리 후 냉각속도에 따라 상변화가 일어난다⁵⁾. XRD 분석결과, 30°전후에서 단사정(Monoclinic) 형태의 결정구조를 보이며, 이러한 상 구조는 100°C~400°C의 저온에서 장시간 사용할 경우, 정방정에서 단사정으로의 상전이에 의한 저온열화현상으로 사료된다.

Ti-6Al-4V합금의 판재에 ZrO₂ 및 NWC 용사 후 시편의 미세구조는 그림 3.2에 나타내었다. 표면 조도가 거칠게 관찰되는 것은 결합층인 Ni(Co)CrAlY층의 자체 조도가 크기 때문이라 사료되며 기공의 크기 및 분포도 차이에 따라 달라질 수 있을 것으로 생각된다.

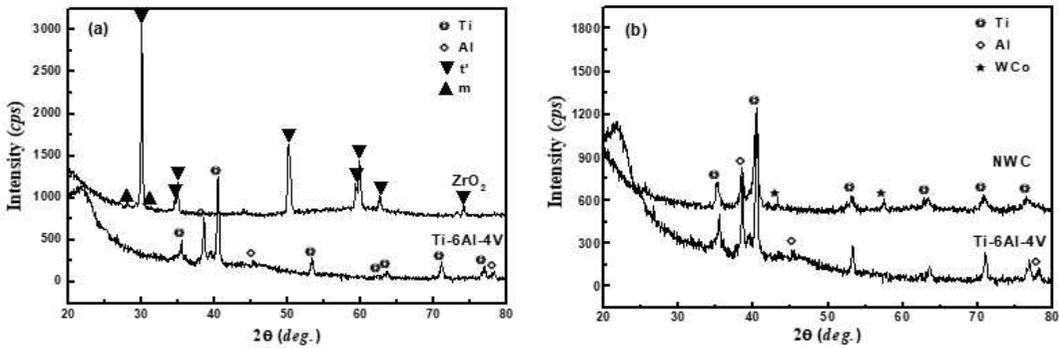


Fig. 3.1 The XRD analysis of ZrO₂ and NWC coating surface layers TBC
(a) ZrO₂ coating surface layers (b) NWC coating surface layers

3-2. 고온 산화

Ti-6Al-4V합금의 판재에 ZrO₂ 용사한 시편을 각각 700°C, 800°C에서 100, 150, 200 시간 동안 등온 산화 후 측정된 XRD 분석결과를 그림 3.3에 나타내었다. 700°C의 경우 모든 산화 시간에 걸쳐 준안정상인 정방정 ZrO₂가 관찰되었으며 시간이 증가함에 따라 확산성 산화물인 TiO 상의 상대적 강도가 높아지는 것을 관찰할 수 있었다. 800°C의 경우 700°C의 경우와 동일한 상이 분석되고 있으나, TiO 및 TiO₂ 상의 증가가 관찰되었다. 이것은 온도 및 시간이 증가할수록 내부 활성화 에너지를 얻어 Ti이온이 용사층 표면부 쪽으로 확산이 동되면서 산소와 결합하여 TiO 및 TiO₂가 각각 생성하였기 때문이라고 생각되어진다.

Ti-6Al-4V합금의 판재에 ZrO₂ 용사한 시편을 각각 700°C, 800°C에서 (a)100, (b)200 시간 고온 산화후 산화층의 두께 변화를 보인 SEM 사진을 그림 3.4에 나타내었다. Y₂O₃이 첨가되어 매우 안정한 결합층인 Ni(Co)CrAlY 층이 약 30μm 정도의 두께로 형성되어있으며 그 위에 약 10μm 정도의 확산성 산화층이 형성되어있다. 그리고 그위에 약 60μm 정도의 용사층과, 30μm 두께의 표면 산화층이 형성되며, 시간이 증가할수록 산화층 두께 또한 증가하고 있으며, 결합층 상부에까지 확산층이 관찰되었다. 또한 산화층의 균열은 용사층에 형성된 산화피막이 breakaway 되면서, 파괴되어 나간 산화층위에 새로운 산화물이 형성되면서, 내부에 형성된 기공 등으로 인해 용사층의 결합력이 약화되어 균열이 일어난 것으로 생각되어지며, spalling에 의해 용사층 표면에 형성된 산화층이 분리 또는 박리되었다.

Ti-6Al-4V 합금의 700°C, 800°C에서 각각 100시간, 200시간 등은 산화시킨 미세 조직은 그림 3. 5에 나타내었다. 기존 금속의 산화층 위에 breakaway 되어 새로운 TiO₂ 산화층이 형성된 구분선이 뚜렷하게 관찰되었다.

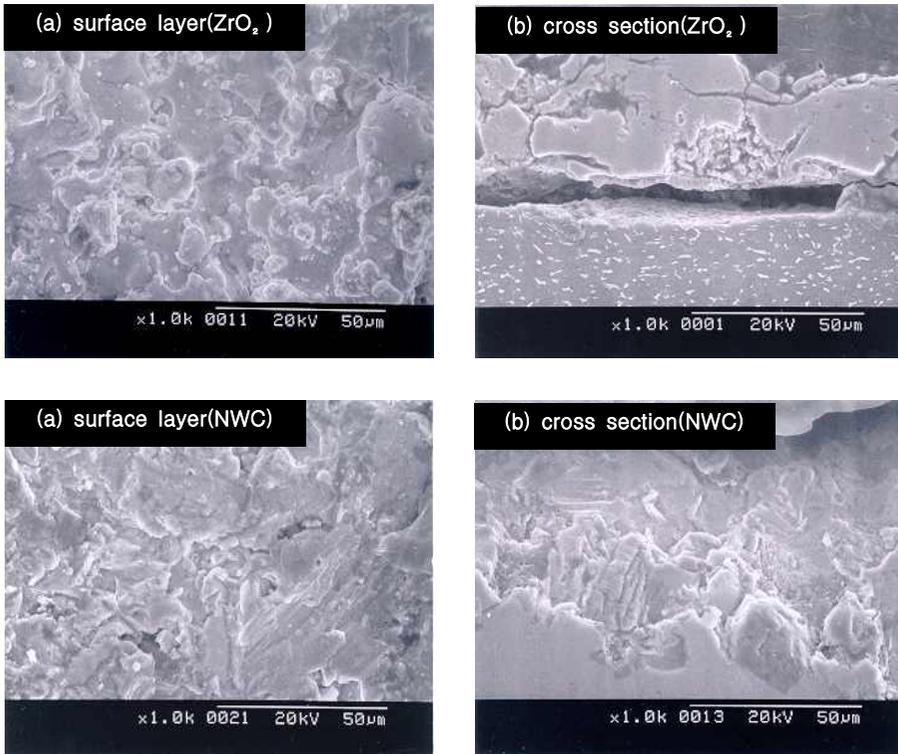


Fig. 3. 2 Surface layers and cross sectional microstructure of Ti-6Al-4V alloys plate after NWC and ZrO₂ atmosphere plasma spray coating.

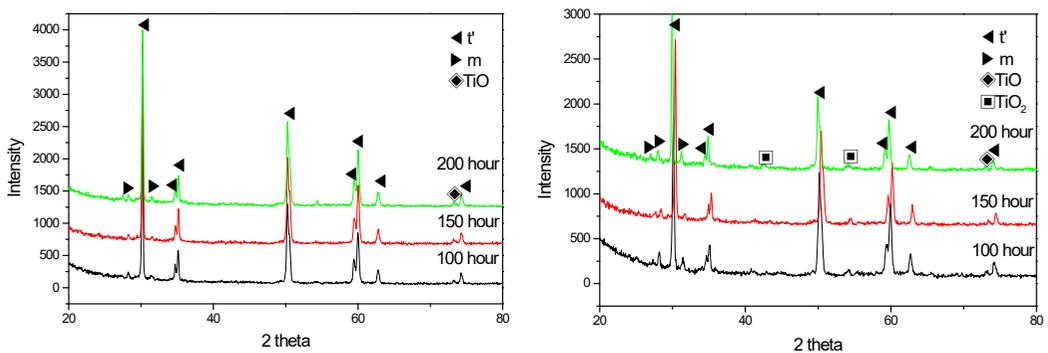


Fig. 3. 3 The XRD analysis of ZrO₂ atmosphere plasma spray coating after oxidized with 100, 150, 200 hours at 700, 800°C

플라즈마 용사법에 의해 ZrO_2 코팅된 Ti-6Al-4V 합금의 고온산화거동

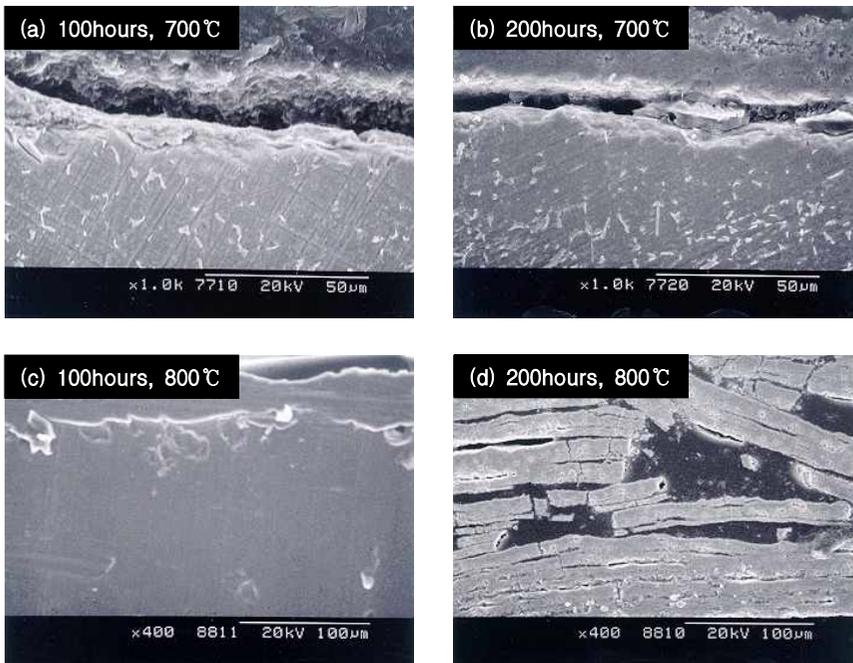


Fig. 3. 4 Cross sectional microstructure of ZrO_2 atmosphere plasma spray coating after oxidized for 100, 200 hours at 700 and 800°C, respectively.

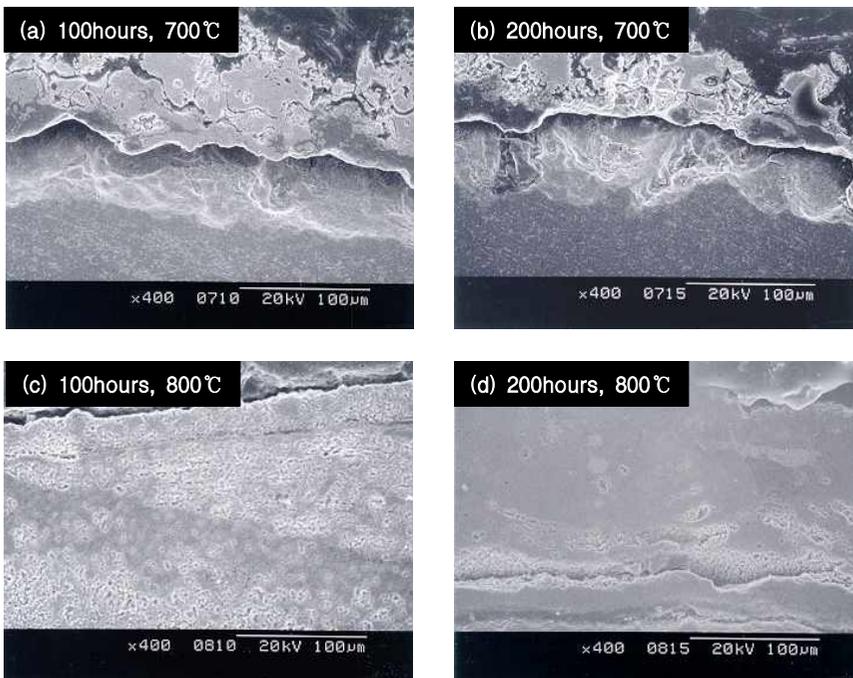


Fig. 3. 5 Cross sectional microstructure of Ti-6Al-4V alloy after 100, 200 hours high temperature oxidation at 700, 800°C, respectively.

3-3. 중량 변화 거동

플라즈마 용사에 의해 ZrO_2 및 NWC 코팅된 Ti-6Al-4V 합금의 단위면적당 시간에 따른 중량변화를 그림 3. 6에 나타내었다. Edge effect에 의한 영향으로 인하여 플라즈마 용사가 적절히 되지 않은 부분의 산화성장에 따른 무게 증가량은, edge effect 영향부의 평균 면적을 측정된 후 플라즈마 용사 처리가 적절히 되지 않은 Ti-6Al-4V 합금의 산화 후 중량 증가 정도를 적용하여, 전체 산화 중량 측정값의 차감으로 보정하였다. 산화 50시간까지는 10시간 간격으로 단위 면적당 산화에 의한 중량 변화를 관찰하여 그림 3. 6(a)에 나타내었다. 산화시험 온도가 높을수록 단위 면적당 무게 증가량이 큰 경향을 보이고 있다. ZrO_2 코팅된 합금에서는 산화초기 20시간 동안 무게 증가량이 가장 많았으나 NWC 코팅된 합금에 비해서는 현저히 적은 양이었다. 그림 3. 6(b)는 산화 200시간까지 50시간 간격으로 측정된 중량변화 곡선을 나타내고 있다. 700°C 및 800°C에서 고온 산화된 시편의 산화 거동 경향은 증가하다가 미량 감소한 것으로 관찰되고 있으며, 50시간 이후에는 급격한 무게 감소량을 보였다. 100시간 이후에는 육안으로도 표면 코팅층의 균열이 관찰되기 시작하였으며, 균열부 에서부터 박리가 일어난 것으로 추정되며, 이는 breakaway 시점 이후 형성된 산화층 내부의 균열 및 기공에 기인한 것으로 생각된다. 산화 150시간 이후에는 표면 코팅층의 열분해 및 박리되는 spalling 현상이 관찰되었다.

그림 3. 6을 K. R. Trethewey, J. Chamberlain 등에 의한 산화물 성장 운동학⁶⁾ 관점에서 분석해보면 그림 3. 6(a)에서 산화초기 50시간까지는 직선 법칙(Rectilinear rate law)에 의존하며, 이는 산화물이 비보호적으로서 산소가 직접 코팅층 표면에 접촉되어 산화 속도는 거의 일정하게 증가하게 된다. 따라서 PBR(Philling Bedworth Ratio)이 1보다 작아 형성된 산화물의 부피가 금속의 부피보다 작아 다공성이 될 것으로 추정된다. 고온에서 장시간 산화될 경우 산화 시간에 역 비례 하여 산화 속도가 증가하며, 따라서 금속 이온은 산화 피막층을 통한 확산에 의해 산화물이 성장하게 된다. 800°C에서 30시간 산화 시점은 breakaway 되어 보호성 산화피막의 파괴가 일어난 것으로 보이며, 그 온도 이상에서는 직선적으로 산화가 진행되어 있음이 관찰된다. 따라서 산화중량의 증가와 박리의 원인이 될 것이다⁷⁾. 그림 3. 6(b)의 700°C ZrO_2 곡선을 보면 산화물 성장⁸⁾에 따른 낮은 온도에서의 초기 산화막 형성 이후 산화물을 통한 확산 속도가 매우 느림으로 인해서 산화층 두께 증가가 낮게 나타나 결국 중량증가가 둔화되는 산화 거동 양상을 보인다. 또한, 700°C NWC 곡선을 보면 포물선 법칙(parabolic)에 의해 지배되는 양상을 보이다가 산화막의 파괴(Breakaway)에 의해 휘발 산화가 조금 일어난 것으로 생각되어지며, 일단, breakaway 산화가 일어나면 산화는 직선적 거동(linear)을 보이다 새로운 피막이 형성되면 원만한 중량 증가를 보여주고 있다. 그림 3. 6에서 도출해낸 포물선 법칙 상수를 이용하여 산출한 포물선 상수 값을 이용, Arrhenius 식에서 활성화에너지 Q값을 구한 결과, 초기 산화 거동의 활성화 에너지는 800°C에서 759 kJ/mol 이었으며, 후기 산화 거동의 활성화 에너지는 633 kJ/mol로 감소하여 산화거동 천이가 발생한 것으로 사료된다.

플라즈마 용사법에 의해 ZrO_2 코팅된 Ti-6Al-4V 합금의 고온산화거동

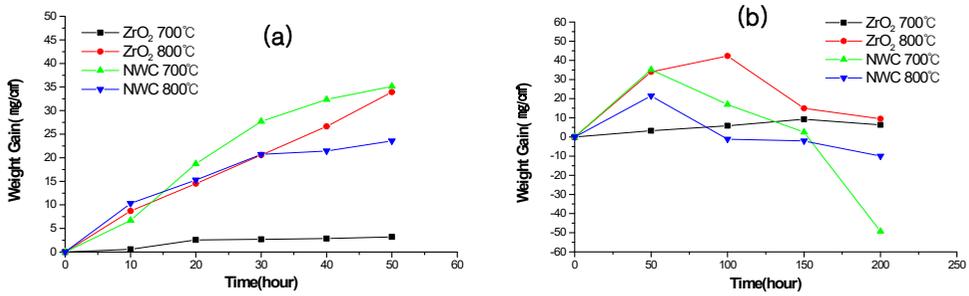


Fig. 3. 6 Weight change of ZrO_2 and NWC atmosphere plasma spray coated Ti-6Al-4V alloy. (a) Weight increase from initiated to 50 hours oxidation, (b) Weight change from 50 hours to 200 hours oxidation

3-4. 분극 실험

Ti-6Al-4V 합금 및 ZrO_2 용사된 Ti-6Al-4V 합금의 부식 속도 및 자연부식 전위 등을 표 3. 1에 나타내었으며, 분극시험결과를 그림 3. 7에 각각 나타내었다. ZrO_2 용사된 시험편이 Ti-6Al-4V 합금보다 pH 4.1 용액의 산성분위기에서는 천한 값을 나타내며, pH 9.8 용액의 염기성분위기에서는 더 귀한 값을 나타내고 있다. 따라서 본 실험에 사용된 ZrO_2 용사된 시험편은 알칼리에 강한 것으로 나타났다. 이것은 ZrO_2 용사된 시험편보다 Ti합금이 산성에 강하고 알칼리에 약하다는 결과이다. 또한 ZrO_2 용사된 시험편의 경우, 전위가 증가할수록 전류밀도가 증가하다가, 500mV에서 한계 전류밀도에 도달한 후 점점 부동태 영역이 나타나 전류밀도의 감소를 보여주고 있다. 이것은 용사층이 기공으로 이루어져 있기 때문에 전위가 증가할수록 기지금속에 급속한 재용해가 일어나, 전류밀도가 급격히 증가한 것으로 생각되며, ZrO_2 용사된 시험편이 Ti-6Al-4V 합금보다 부식전위가 낮아 갈바닉 계열에 활성영역에 있기 때문에 선택적인 갈바닉 부식이 발생했다고 사료된다.

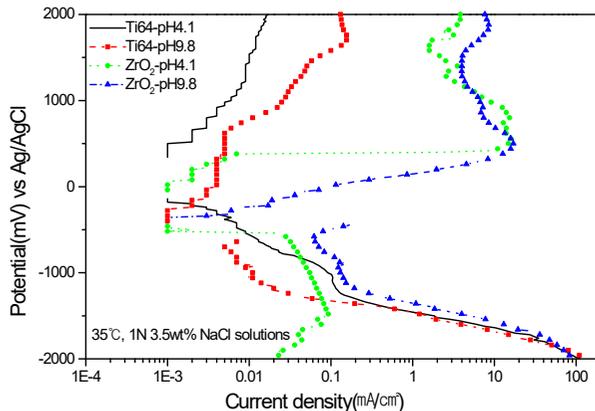


Fig. 3. 7 Polarization curve of ZrO_2 atmosphere plasma spray coated and uncoated Ti-6Al-4V alloys with pH concentration variation

IV. 결 론

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금의 여러 장단점을 모두 고려하여 원자력 발전소의 냉각 계통에 사용되고 있는 Ti합금의 내식성향상을 도모하고자 하였고, 고온산화에 의해 산화물을 생성시킨 Ti-6Al-4V 합금과 플라즈마 용사법에 의해 ZrO₂ 및 NWC(Ni-W-Co) 코팅된 Ti-6Al-4V 합금의 산화 거동 및 분극 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 20~100 μ m 정도의 ZrO₂를 Ti-6Al-4V 합금 표면에 플라즈마 용사처리한 시료의 표면층 미세구조 분석결과, 준안정상인 정방정 ZrO₂가 형성되었으며, 비커스 경도는 Hv 684~588 정도로 NWC 용사처리한 시료보다 높은 값을 나타내었다.

2) 고온산화 시험결과, ZrO₂, TiO₂, TiO 등의 산화물이 형성되었으며, 온도 및 시간이 증가할수록 중량변화는 증가하였다. 산화 50시간까지는 직선적 산화 거동을 보였지만, 용사층 및 산화 피막 파괴에 의한 breakaway 이후 200 시간까지는 완만한 포물선적 산화 거동을 나타내었다.

3) 700 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C에서 각각 100, 150, 200 시간으로 상압 대기 분위기에서 산화시킬 경우, 기지금속과 결합층 사이에서 10 μ m 정도의 확산층이 관찰되었고, 산화층에 균열이 발생하였다.

참고문헌

- [1] W.F. Smith, "Smith structure and properties of engineering alloys", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, pp.417-464, 1990
- [2] Albert E. Segall, Anatoli N. Papyrin, Joseph C. Conway, Jr. Daniel Shapiro, Journal of Materials Engineering, p.52, September 1998
- [3] Lech Pawlowki, The science and engineering of thermal spray coating, Wiley, Newyork, pp.27-52, 1995
- [4] P. Scardi, E. Galvanetto, A. Tomasi, L. Bertamini, Surface and Coatings Technology, No. 68, pp.106-112, 1994
- [5] T. A. Taylor, D. L. Appleby, Surface and Coatings Technology, No. 44, pp.470-480, 1990
- [6] K. R. Trethewey, J. Chamberlain, Corrosion for Science and Engineering, 2nd ed. Longman, London, England, pp.9-16, 1995
- [7] 新居和嘉 外 6人 : 金屬材料の 高温酸化 と 高温腐食, 腐食防蝕協會, 丸普株式會社, 東京, p.13, 1982
- [8] M. G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, pp.505-507, 1987