

나노구조 제어를 위한 EB-PVD법에 의한 세라믹스 코팅

Ceramic Coating by Electron Beam PVD for Nanos- Tructure Control

松原 秀彰 || JFCC

Hideaki MATSUBARA || Japan Fine Ceramics Center

matsubara@jfcc.or.jp

Abstract

Electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) process has currently been applied to thermal barrier coatings (TBCs) for aircraft engines. Due to unique columnar structure, EB-PVD TBCs have advantages in resistances to thermal shock and thermal cycle for their applications, compared to films prepared by plasma spray. By the EB-PVD equipment, we successfully obtained yttria-stabilized zirconia (YSZ) layer which has columnar and feather like structure including a large amount of nano size pores and gaps. The EB-PVD technique has been developed for coating functional perovskite type oxides such as (La, Sr)MnO₃. Electrode properties have been improved by interface and structural control.

1. 서론

코팅기술이 내열재료, 내환경 재료뿐만 아니라 바이오, 정보 등 새로운 산업분야에 매우 중요한 기반기술로 되어가고 있다. 그러나 지금까지의 코팅재료기술은 재료의 종류와 응용분야별로 개별적으로 응용이 진행되어져 왔

기 때문에 시행착오적인 기술적 발전이 이루어져 왔다. 따라서 현재, 코팅재료의 내박리성, 내열, 내식성, 장기안정성 등의 특성향상이 어떤 의미로 한계에 도달하고 있다. 이것은 현재 사용되고 있는 코팅기술의 큰 과제로 되고 있는 것과 동시에, 코팅기술의 새로운 분야로의 전개에로의 큰 장애가 되고 있다. 그러한 한계, 장애의 원인으로서는, 지금까지의 코팅기술로는 정밀한 재료구조제어가 되고 있지 않기 때문이라고 생각된다. 따라서 코팅의 기술적 문제를 근본적으로 해결하기 위해서는 지금부터 나노기술의 개념을 적용한 코팅, 즉 나노 레벨로의 표면·계면의 구조제어에 의한 선진코팅기술(나노코팅기술)의 개발연구가 필요불가결하다고 생각된다.

코팅기술은, 다른 재료를 조합하여 사용하는 복합화기술의 전형으로 말해질 수 있다. 어떤 재료의 종류, 예를 들면 '세라믹스'라는 분류 가운데 신 재료를 개발하는 방향과 더불어, 재료의 한 종류를 초월한 이종재료를 최적으로 조합시키는 개발방향이 최근 더욱더 중요해지고 있다. 세라믹스라는 극히 특징적인 재료를 부재(제품)의 표면부에 집중적으로 사용하는 것은, 부재성능의 다기능화가 가능하게 될 뿐만 아니라, 재료시스템으로서의 전체적인 신뢰성을 향상시켜 주는 효과를 갖게 된다. 금속 등의 기재와의 협력적 존재로서 어떤 세라믹스 막은, 기재의 열화를 막아주는 중요한 재료기술로 진전되어, 어

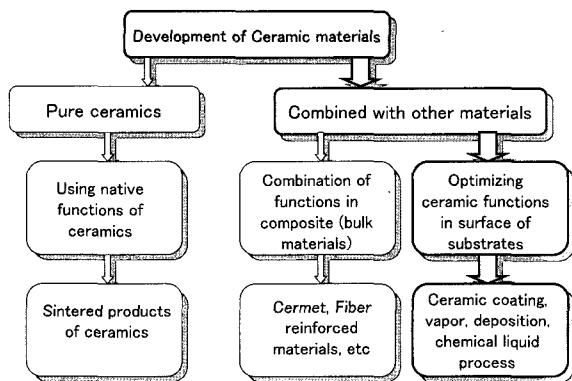


Fig. 1. The Role of Ceramic Coating for Development of Ceramic Materials.

면 때는 선단기술을 지지하는 연구개발의 주된 역할을 담당하는 사례도 적지 않다. 그것에 반해, 세라믹스 코팅에 대해서의 성능요구도 해가 증가할수록 늘어나고 있어서, 새로운 세라믹스 막 개발이 어느 정도 높은 구조제어 기술로의, 즉 나노구조 제어기술로의 필요성이 증가하고 있다.

2 세라믹스 코팅의 발전

세라믹스 연구개발에 의한 코팅의 위치를, Fig. 1을 사용하여 생각해 보고 싶다. 세라믹스 개발은, 우선 'pure ceramic'이라는 세라믹스 단독으로의 개발방향이 있는데 이것은 세라믹스 소결체 제품, 특히 기능재료 계의 많은 경로로 생각되어진다. 대량으로 사용되는 재료(제품)로는, 미래에도 pure ceramics의 전개가 중심이 된다고 생각된다. 그러나 특징적인 기능을 갖도록 하고, 그 위에 가혹적인 특수한 환경에서 사용되는 재료에 대해서는 재료시스템으로서의 기능이 중요시되어, '기타재료와의 복합화'가 필수로 될 것이다. 또 복합화로는 2개의 방향으로 나뉘어져, 그 하나는 써메트(cermet), FRP(섬유강화복합재료) 등 bulk 복합화의 경우 (예를 들면 복합재료)가 있고, 또 하나는 부재표면에 한정한 경우로, 이것이 코팅의 위치를 부여한다고 생각되어지고 있다. 세라믹스 코팅의 수법으로서는, PVD와 CVD의 중착법이 있고, 액상(전구체), 분말슬러리 등을 도포하는 방법 등도 많이

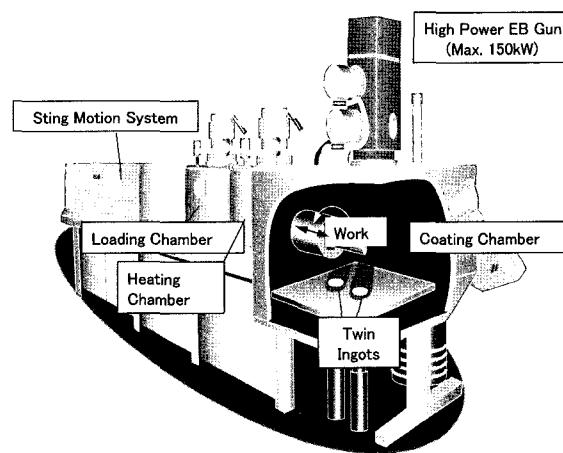


Fig. 2. Schematic drawing of the high power EB-PVD equipment.

선택되고 있다. 이러한 수법을 사용하여서, 필요한 표면이라는 사용 환경과 직접적으로 접하는 장소에, 특징이 있는 세라믹스를 배치하는 기술의 용도전개는 극히 넓어지고 있다.

3. 나노코팅 기술과 EB-PVD법

Fig. 2는, EB-PVD 장치의 모식도이다. 종래의 PVD법과 최대로 다른 점은, 강력한 전자총(최대출력 150kW)의 장비이다. 이에 의해, 용점이 3000도 부근의 세라믹스(산화물)도 용융시켜 증발시키는 것이 가능하다. 강력한 전자총에 의해 세라믹스라는 고용점의 물질을, 원자 또는 분자상으로 만들어 막을 성장시키고 (PVD법이므로), 본 방법으로 나노 크기 등의 구조제어가 가능, 또 종래의 PVD법에 비해 현저히 고속으로 막을 제조하는 것이 가능하다. (매시 수백 마이크로미터)

4. EB-PVD를 이용한 연구전개

열차폐 코팅(TBC)을 예로 구체적인 연구의 진전을 설명하고자 한다. 우선, Fig. 3에는 TBC의 세라믹스층-결합상-기재의 재료시스템에 의한 온도분포(구배)를 모식적으로 나타내었다. 기재 내부가 두께 0.3~0.5mm인 세라믹스 층에 의해 300~600°C의 온도차로 열차폐 효과가

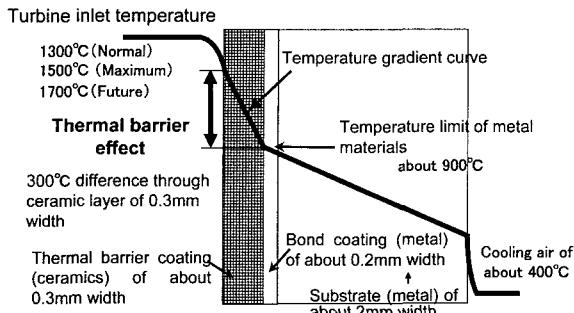


Fig. 3. An explanation of thermal barrier coating.

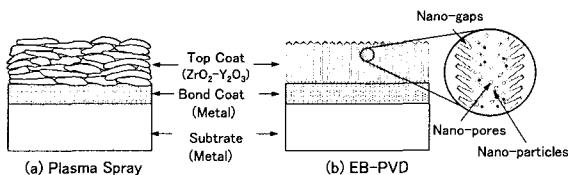


Fig. 4. Comparison of TBCs produced by different methods.

얻어진다. 세라믹스 층 바로 밑 부분의 금속부의 한계온도가 약 900°C를 유지하므로, 저열전도율의 세라믹스를 이용할수록, 막 두께를 얇게 하여도 같은 효과를 얻게 된다¹⁾.

TBC로 요구되어지는 것은 단지 열전도율 뿐만이 아니다. Fig. 4에는 TBC막의 구조를 나타내었는데, 적층상의 구조를 갖는 용사법과 주상정의 구조를 갖는 EB-PVD법을 비교하였다. 열전도율은 용사막 쪽이 작다. (수평방향의 간격이 유효) EB-PVD법의 최대의 이점은, 주상정간의 간격에 의해, 수평방향의 강성이 작으며 (유연함), 내열충격성, 내열 사이클 성에 우월하다고 알려져 있다²⁻⁵⁾. 열전도율을 낮추기 위한 구조제어로서, 그림에도 보여진 나노기공 등을 함유한 날개깃털상 구조가 유효하다는 것이 알려져 있다⁶⁻⁸⁾.

EB-PVD장치를 이용한 저자의 연구성과 예를 Fig. 5에 나타내었다. 성막중의 기재회전, 특히 회전속도, 회전방향을 제어하여 C자의 형태로 적층한 구조(a), S자를 적층한 구조(b), 직선상의 주상구조(c)등, 매우 다양한 구조를 형성하는 것이 가능하였다. 이러한 구조형성에는 shadowing효과가 큰 관계가 있다고 생각되어진다. 회전등의 기재운동을 행하면, 증기류가 기재에 대해 경사지

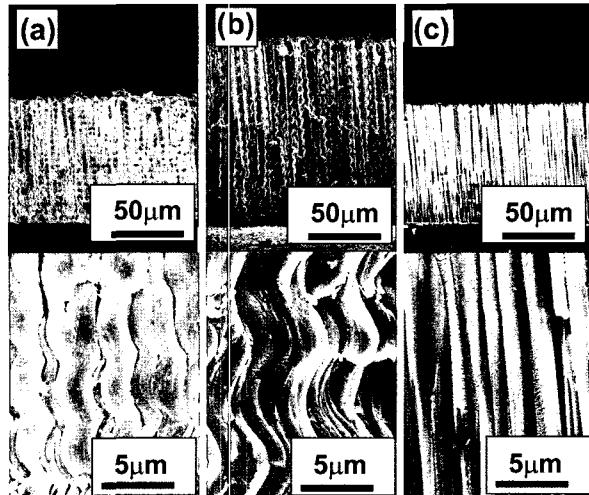


Fig. 5. Columnar structures affected by rotation speed and mode of substrate. (a) 1rpm, normal rotation, (b) 1rpm, forward and reversed rotation, and (c) 20rpm, normal rotation.

게 입사하게 된다. 이 때, 증기입자의 입사는 주상정에 의해 차폐되고, 증착입자의 표면 확산은 한계가 있게 되므로 주상정에 가려진 영역(shadowing 영역)에는 증착입자가 도달할 수 없어 성장이 일어나지 않는다. 그 결과 주상정은 더욱 증기류의 입사방향으로, 보다 정확히는 증기류의 입사방향보다 작은 방향(기판의 법선방향)으로 성장하게 된다⁹⁾. 회전에 의해 증착입자의 입사방향이 연속적으로 변화하므로, 회전방향이 일정한 경우에는 C자를 적층한 경우가, 주기적으로 회전방향을 역전시킨 경우에는 S자를 적층한 구조가 형성된다. C자, S자가 형성되는 구조의 주기는, 기재회전속도에 의해 제어하는 것이 가능하다. 회전속도가 증가하면, 기판이 어느 각도로 체재하는 시간이 짧게 되므로 입사하는 증착입자수가 감소하는 것에 의해 C자, S자의 단위구조(주기)가 작아져서 주상정은 직선적으로 된다고 생각 된다¹⁰⁾.

또, Fig. 6에 보이는 주상정의 연마단면의 SEM상 및 TEM상으로부터, 주상정의 중심부는 약간의 나노기공이 함유된 비교적 치밀한 구조로, 주상정의 표면은 치밀한 주상 또는 층상의 결정(마이크로 컬럼)으로 형성되고, 마이크로 컬럼은 나노크기의 기공과 공극(나노 gap)을 대량 함유한 날개깃털과 같이 보이는 구조가 형성되고 있는 것을 알 수 있다. 이 구조는 날개깃털상 구조라고 불

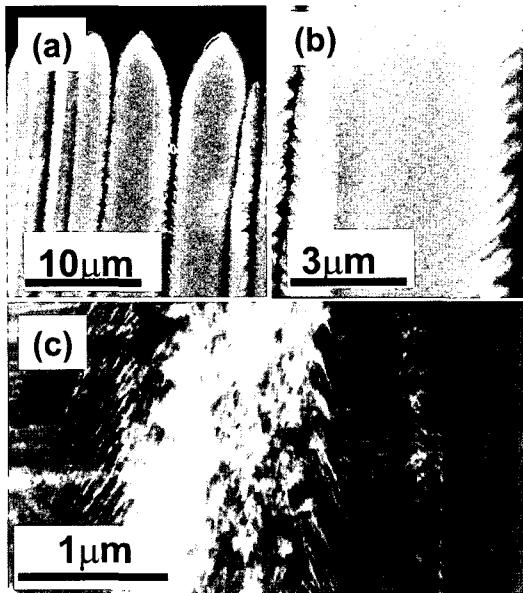


Fig. 6. Images of YSZ columnar crystal (a) SEM image at low magnification, (b) SEM image at high magnification, and (c) TEM image.

리어지고, 주로 EB-PVD에 의해 고속 합성된 YSZ 코팅으로 보고되고 있다¹⁰⁻¹²⁾.

Fig. 7에 보이는 바와 같이, 날개깃털상 구조의 형성에는 2종류의 스캐일의 shadowing 효과가 영향을 준다고 생각된다. 하나는 주상정간에 생기는 마이크로 크기의 shadowing, 또 하나는 마이크로칼럼과 주상정 선 끝의 성장표면에 의한 조상구조 등의 나노구조간으로 생기는 나노크기의 shadowing이 있다. 이 2종류의 shadowing의 복합적인 효과에 의해, 날개깃털 모양의 구조가 형성된다고 생각된다. 날개깃털 모양의 구조는, 나노기공, 나노 gap을 대량 합유해 열차폐에 유효하다고 생각되어지므로 TBC로의 이용이 유망해 보여진다. 그 밖에도, 고밀도의 마이크로 컬럼에 의해 고표면적화를 이용한 측매로의 활용 등, 다양한 용도가 기대되어질 수 있는 구조이다. 날개깃털 모양구조와 주상정형상의 제어를 조합할 경우에 의해 나노크기로 제어한 비상히 다양한 구조가 형성 가능하므로, 광범위한 분야로의 적용이 기대된다.

최근에는 YSZ 코팅층에 나노구조로 첨가원소가 부여된 영향에 대해 검토한 결과를 소개하고자 한다¹³⁾. 현재

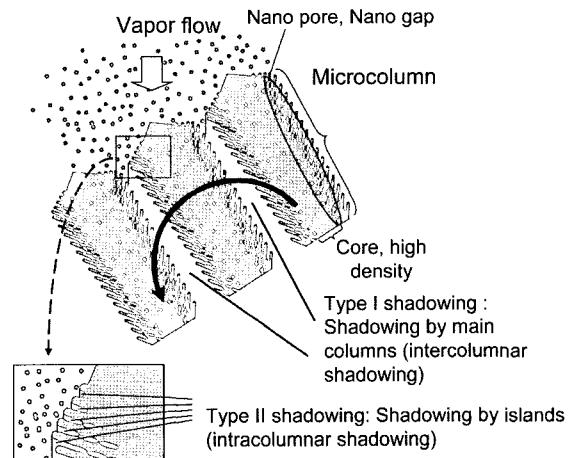


Fig. 7. Mechanism for feather-like structure by EB-PVD.

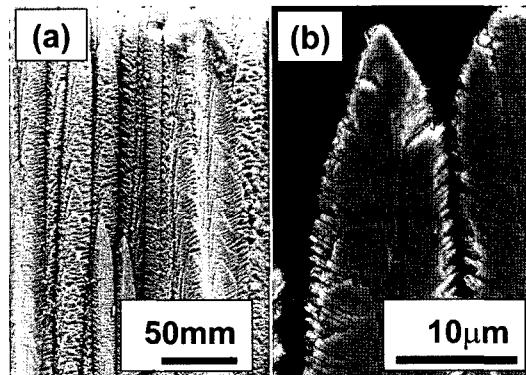


Fig. 8. SEM images of ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3 layer by EB-PVD. (a) fracture surface, (b) polished surface.

TBC로 이용되는 세라믹스로는 일반적으로 YSZ가 이용되고 있지만, 1100°C 이상으로 소결, 상변태 등이 일어나는 특성으로 인하여 현저히 열화가 일어나게 되므로, 입구가스온도 1700°C 급의 차세대 가스터빈으로는 YSZ를 적용할 수 없다. 그래서 저자는, YSZ보다 열전도율이 작고, 나노구조의 고온안정성으로 우월한 재료로써, La_2O_3 를 미량 첨가한 YSZ를 검토 중에 있다. CoNiCrAlY bond coat 상에 두께 700μm의 La_2O_3 가 첨가된 YSZ를 코팅 하여, SEM으로 조직을 관찰하였고, 레이저 플러시 법으로 열전도율 측정을 행하였다. Fig. 8에 SEM사진으로부터 La_2O_3 를 첨가한 경우에, 종래의 YSZ와 비교하여 날개상 구조가 비상히 잘 발달하여 나노기공, 나노 gap이

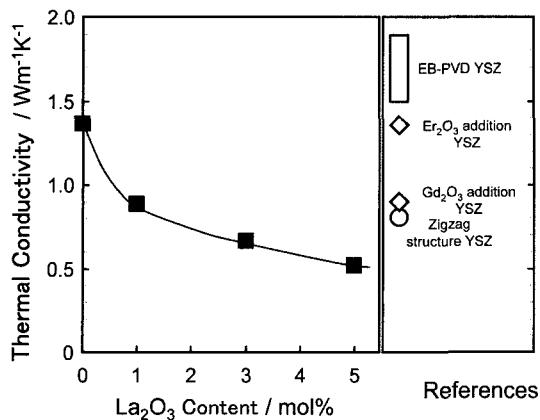


Fig. 9. Effect of La₂O₃ addition on thermal conductivity of EB-PVD 4YSZ coating at room temperature.

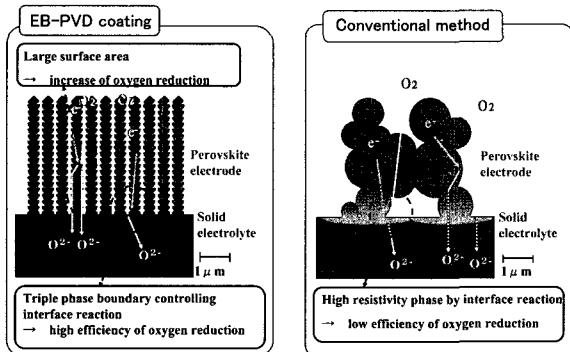


Fig. 10. Advantages in ceramics layer by EB-PVD for high temperature operating electrode comparing with conventional method.

주상정의 내부까지 침입한 구조가 형성되고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 La₂O₃에 의해 막이 제조되는 도중 YSZ의 확산소결현상이 억제되어지기 때문이라고 생각되어진다¹³⁾. Fig. 9에는 La₂O₃ 첨가량에 의한 코팅의 열전도율의 변화를 문헌 치와 함께 나타내었다^{13,14,15)}. 첨가량의 증가와 더불어 열전도율이 저하하여, 5mol%에서는 0.5W/mK까지 저하하였다. La₂O₃ 첨가량의 증가에 수반한 날개깃털 모양구조의 발달이 열전도율 저하의 원인의 하나로 생각되어진다. 이러한 열전도도 값은 YSZ와 기타 희토류산화물을 첨가한 YSZ와 비해 비상히 낮은 치를 가지므로 La₂O₃ 첨가 YSZ은 신규 TBC 코팅재료로써 크게 기대되고 있다.

저자는 최근 EB-PVD법에 의한 페롭스카이트계 기능

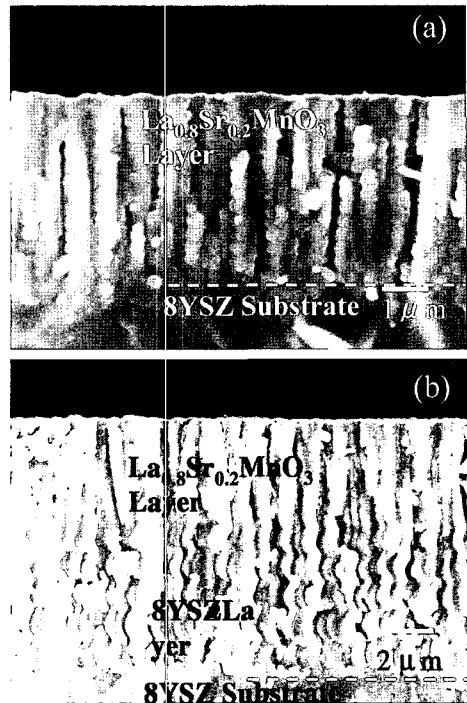


Fig. 11. Microstructures of EB-PVD layers for electrode. (a) La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, (b) 8YSZ+La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃.

성 세라믹스의 코팅연구를 진행하고 있다. EB-PVD법으로는, 비용이 높다는 단점이 있지만, 제조되어지는 막은 많은 기공이 있는 주상정 조직이 되고, 내열 싸이클성에 우월하다는 장점이 있다. 이러한 이점을 갖는 EB-PVD 법을 이용하여 (La, Sr)MnO₃ 전극막을 제조하는 것에 의해, Fig. 10에 보인 3가지 효과를 기대할 수 있다. ① EB-PVD법은 막을 제조할 때 기재온도의 제어가 가능하여, 전극-고체전해질계면에 의한 고상반응을 억제할 수 있다. ② 주상정 및 날개깃털모양 조직에 의하여, 전극표면적을 증가시키는 것이 가능하다. ③ 주상정 조직에 의한 면 내 방향으로의 유연성을 갖게 하여, 전극-기재간의 열팽창계수차를 완화시킬 수 있다. ①, ②에 의한 전극특성의 향상, ③에 의한 전극 막의 내박리성의 향상을 기대할 수 있다.

Fig. 11에 EB-PVD법으로 제조된 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃막의 단면조직을 보인다. (a)의 막은, 규칙적인 EB-PVD 특유의 주상정조직을 갖고 있다. EB-PVD법에 의한 (La, Sr)MnO₃ 코팅에 관련보고는 지금까지 없고, 이번에 저



자가 최초로 주상정 조직을 갖는 막의 제작에 성공하였 다. (b)에는 구조제어를 행한 일례를 보이고 있다. 이것 은 8YSZ 기재 상에, 미리 8YSZ를 EB-PVD코팅하여, 주상정 막을 성장시킨 후, 그 막 위에 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 막을 코팅한 구조이다. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 막을 만들기 전에 8YSZ 의 코팅을 행하는 것에 의해, 8YSZ 주상정의 표면이 오 목 블록한 면적, 소위 3상 계면을 많게 하는 효과를 기대 할 수 있다. 이에 의해 전극특성이 향상되어질 것으로 예 상되며, 향후 실험적인 검증이 요구된다. 또, 8YSZ 주상 정 위에 전극의 주상정이 성장할 때 전극 주상정간의 간 격이 많아지게 되고, 전극 막의 가스통기성 및 내박리성 의 향상이 기대될 수 있다.

5. 결론

최근의 세라믹스 코팅기술은, 한 시대 전에 비하여 큰 진전을 달성하고 있다. 세라믹스를 용융시켜 증발시킨 후, 그 위에 고속성막을 이루는 등의 기술은, 10년 전에 는 예상도 할 수 없었다. 미국은 우주, 항공, 에너지, 군사 등의 기술적 필요도 있어서, 당초부터 EB-PVD법에 의 한 TBC의 연구를 우선 진행시켰다. 코팅에 의한 이종재료를 최적으로 조합시켜 사용하는 재료시스템 설계기술의 중요성을, 우리나라로는 더욱 강하게 인식하여 추진 할 필요가 있다. 세라믹스에 의한 재료기술, 예를 들면 소결, 고온변형, 열전도성, 이온전도성 등과 관계한 기술 이 많아지고 있는 것과 더불어, 우리나라가 개발한 세라 믹스 코팅기술이 세계를 선도하는 일도 그리 먼 장래는 아니라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 經濟產業省 ‘나노기술프로그램 (나노재료, 프로세스 기술) 나노코팅기술 프로젝트’의 일환으로 신 에너지, 산업기술개발기구의 위탁을 받아 실시하였다.

참고문헌

1. 伊藤義康: 가스터빈 폐열 코팅기술, 機械의 研究 52 39

(2000).

2. D.R.Mumm and A.G.Evans, Acta mater., **48** (2000) 1815-27
3. J.R. Nicholls, MRS Bulletin 659-70 (2003).
4. D.R. Clarke and C.G. Levi, Annu. Rev. Mater. Res., **33**, 383 (2003).
5. U. Schulz et al., Aeroapace Science and Technology, **7**, 73-80 (2003).
6. O. Unal, T.E. Mitchel, and A.H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 984-92 (1994).
7. P. Scardi and M.Leoni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(4), 827-35 (2001).
8. D.D.Hass, A.J.Slifka, H.N.G.Wadley, *Acta mater.*, **49**, 973-983 (2001).
9. A. G. Dirks and H. J. Leamy, *Thin Solid Films*, **47**, 219-33 (1977).
10. N. Yamaguchi, K. Wada, K. Kimura and H. Matsubara, *J. Ceram. Soc. Japan*, **111**, C23, 883-89 (2003).
11. S. G. Terry, J. R. Litty and C. G. Levi, ‘Elevated temperature coatings’:Science and Technology III’, Ed. by Hampikan J. M. and Dahotre N. B., The Minerals, Metals & Materials Society 13-26 1999.
12. U. Schulz , K. Fritscher and C. Leyens, *Surf. Coat.Technol.*, **133-44**, 40-48 (2000).
13. M. Matsumoto, N. Yamaguchi, and H. Matsubara, *Scripta. Materialia*, **50**, 867-71 (2004).
14. S. Alperine, M. Derrien, Y. Jaslier, and R. Mevrel, NATO Workshop on Thermal Barrier Coatings, Aalborg, Denmark, AGARD-R-823, paper 1 (1998)
- 15.. J. R. Nicholls, K. J. Lawson, A. Johnstone, and D.S. Rickerby, *Surf. Sci. Technol.*, **151-152**, 383-91 (2002).

◎◎ 松原秀彰 (마쓰바라 히데아기)



* 1공학박사, 1980년 동경대학공업부 졸업, 동 재학 선단연조교수를 지냈고, 1992년부터 파 인세라믹스센타 근무. 현재, 연구제2부장, 主幹연구원, 나노코팅 프로젝트 그룹리더. 전문 은 세라믹스의 재료설계와 나노코팅기술(EB-PVD법).