

◆ 특집 ◆ 가스터빈 블레이드 설계 기술 I

Thermal Barrier Coating 을 위한 지르코니아계 소재 설계

Design of Zirconia-based material for Thermal Barrier Coating

허용석¹, 이대형¹, 정연길², 백운규³, ✉이기성¹
 Heo Yong Suk¹, Dae Hyung Lee¹, Yeon Gil Jung², Unkyu Paik³ and ✉Kee Sung Lee¹

1 국민대학교 기계자동차공학부 (School of Mechanical and Automotive Engineering, Kookmin Univ.)

2 창원대학교 나노신소재공학부 (School of Nano & Advanced Material Engineering, Changwon Univ.)

3 한양대학교 신소재공학부 (Division of Advanced Materials Science Engineering, Hanyang Univ.)

✉ Corresponding author : keeslee@kookmin.ac.kr, Tel: 02-910-4834

Key Words: Thermal Barrier Coating (열차폐코팅), EB-PVD (전자 빔 물리적 증착법), Vickers Indentation (비커스 압입시험), FEM(유한요소해석)

1. 서론

발전용 가스터빈은 열효율 향상, 연료소비를 감소를 위하여 가스터빈의 선진화가 세계적으로 급속화 됨에 따라서 고온에서의 작동이 요구되어진다. 현재 1350 °C 급 가스터빈 설비가 사용되지만 해외에서는 이미 1500 °C 급 가스터빈이 보급화되고 있다.^{1,3} 따라서 가스터빈의 작동온도는 지속적으로 상승될 것이며, 또한 이러한 요구사항에 맞춰 고온의 가스터빈은 지속적으로 연구 되어야 한다. 이러한 가스터빈의 작동온도가 상승 함에 따라서 초내열합금의 연구와 동시에 모재를 보호하는 세라믹 재질의 열차폐코팅(Thermal Barrier Coating 이하 TBC)이 또한 지속적으로 연구되어야 한다.¹

세라믹 재료를 이용한 열차폐코팅은 대기 플라즈마 용사법(Air Plasma Spray, APS)이 상용화 되어 사용되고 있다. 대기 플라즈마 용사법은 세라믹 분말을 용융, 가속, 코팅시키는 공정으로 진행되며 이러한 방법은 용사코팅 방법 중에서 가장 경제적이며 일반적으로 사용된다. 또한 전자 빔 물리적 증착(Electron Beam Physical Vapor Deposition)법 역시 열차폐 코팅을 위해 사용되고 있다. 이 방법은 진

공상태에서 전자빔을 세라믹 분말로 제조된 잉곳(ingot)을 용융 시켜 분말 입자들을 기체 상태로 만들어 코팅면에 증착시키는 방법이다. 대기 플라즈마 용사법의 미세구조는 코팅면이 층상구조(laminar structure)인 반면, 전자 빔 물리적 증착법은 주상구조(column structure)로 이루어져있다. 이러한 주상구조는 나노 크기의 기공 및 틈새 때문에 열팽창 및 열충격 시 탁월한 변형저항성(strain tolerance)을 가지게 되어 코팅재의 수명을 증가시키는 효과를 가지게 된다.^{4,5}

코팅을 위한 세라믹 코팅재는 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)가 상용화 되어 있으며 그 중에서 8wt%YSZ 가 열차폐코팅 재료로서 우수한 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.⁶ 이 재료는 2W/mK 의 낮은 열전도도 및 $11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 높은 열팽창 계수를 가지고 있어 열차폐 코팅제로 우수한 성능을 지닌다. 그러나 YSZ 는 고온에서 장시간 노출될 경우 상변화 및 재소결에 의한 부피감소 문제로 인하여 코팅층의 내구성에 문제를 야기시킨다.

본 연구에서는 작동온도가 상승하는 가스터빈의 요구사항에 대응하기 위하여 입자들과의 충돌 저항성이 우수한 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO)를 사용하였으며

기계적 특성을 향상시키고자 Y_2O_3 를 첨가하였다 (이하 Y-GZO). 이 재료의 특징은 파이로클로로 (Pyrochlore) 구조를 가지고 있으며 이 구조는 2300 °C 까지 상변화에 안정한 구조로 알려져 있다.^{7,8} 코팅 방법으로는 금속과 세라믹 간에 열팽창에 견딜 수 있는 전자 빔 물리적 증착법을 사용하여 열차폐 코팅층의 단점을 상호 보완할 수 있도록 이중층(double layer)의 설계를 목표로 하였다. 이중층은 하부층을 YSZ, 상부층을 Y-GZO 로 코팅하였다. 코팅 시편의 기계적 특성을 연구하기 위하여 유한요소해석(FEM)을 위한 상용 프로그램인 ABAQUS 6.7 을 사용하여 헤르쩌안 인덴테이션(Hertzian Indentation)방법을 모델링하고 분석하였다. 또한 마이크로 비커스 압입시험(Micro Vickers Indentation)을 통하여 기계적인 특성을 살펴보았다.

2. 시편제작

EBPVD 법을 이용한 이중 층 열차폐 코팅층을 제작하기 위해 세 가지 원료 분말인 Y_2O_3 (High purity, Hermann C strack, Germany), Gd_2O_3 (Terio, TGdO-3N, Japan), ZrO_2 (Tosoh, TZ-25, Japan)이 사용되었다. 각 분말은 Table 1 에 나타낸 질량비로 혼합하여 폴리프로필렌 용기에 넣은 후 이소프로판올 (Isopropyl alcohol)을 이용하여 슬러리 형태로 만들었으며 지르코니아 볼을 사용하여 24 시간 볼밀 (Ball-milling)하여 습식혼합 하였다. 혼합된 분말은 완전히 건조 후에 분쇄하여 분말을 제작하였다.

제작된 분말을 잉곳으로 제작하기 위해서 원형 몰드에 넣고 50MPa 로 일축 가압하여 성형하였다. YSZ 는 일반적으로 1300 °C 에서 소결이 되며 또한 Y-GZO, GZO 는 1600 °C 에서 소결한다. 하지만 EBPVD 작동 시 예열과정에서 급작스런 열충격으로 인한 잉곳의 파괴를 막기 위해 일반적인 벌크 체보다 약 30% 낮은 기공율을 가지도록 제작하였다. 이를 위해서 YSZ 의 경우 5 °C/min 로 승온하여 1200 °C 에서 2 시간 유지 후 자연냉각을 하였다.

Table 1 The Composition of $Gd_2Zr_2O_7$ and Y_2O_3 doped $Gd_2Zr_2O_7$ (wt%)

	Y_2O_3	Gd_2O_3	ZrO_2
GZO	0	59.50	40.50
Y-GZO	3.55	55.95	40.50
YSZ	8.05	0	91.95

또한 Y-GZO 및 GZO 는 YSZ 와 동일 조건으로 1500 °C 까지 승온하여 소결하였다.

각각 제작된 YSZ, Y-GZO, GZO 잉곳으로 EBPVD 코팅을 실시하였다. 또 알루미늄(Al_2O_3) 기판위에 YSZ 를 코팅 후 Y-GZO 혹은 GZO 를 이중 층으로 코팅하였다. EBPVD 공정의 모식도는 Fig. 1 과 같으며 모든 시편은 10^{-4} torr 의 진공에서 코팅을 실시하였으며, 또한 기판의 온도는 900 °C 를 유지하였다. 타겟잉곳은 구리로 된 도가니에 넣고 약 30~40 분 가량 충분한 예열을 한 후 용융상태로 만들었으며 도중 용탕이 마르지 않도록 전자빔의(Electron Beam)의 크기와 위치를 조절하였다. 코팅 시 전자 빔(Electron Beam)의 출력은 10kW, 전압은 7.5kV 였으며 전류는 280~320mA 를 유지하였다. 활성화된 입자들이 산화되어 증착되는 것을 막기 위하여 5cc/min 의 유량으로 산소를 흘려주었다. 코팅 속도는 약 0.5 μ m/min 의 코팅 속도를 조절하여 하나의 코팅 레이어가 코팅 되는 시간은 약 30 분 정도였다. 위의 내용은 Table 2 에 나타내었으며 코팅 시편의 모식도는 Fig. 2 와 같다.

Table 2 The parameters of EBPVD condition

Controlled Parameters	Deposition Conditions
Substrate Temp	900°C
Target Source	YSZ, Y-GZO, GZO
Vacuum	< 10^{-4} torr
Gas flow	O_2 gas : 2.5cc/min
Deposition Time	30~40min
Generating Power	3.75kW

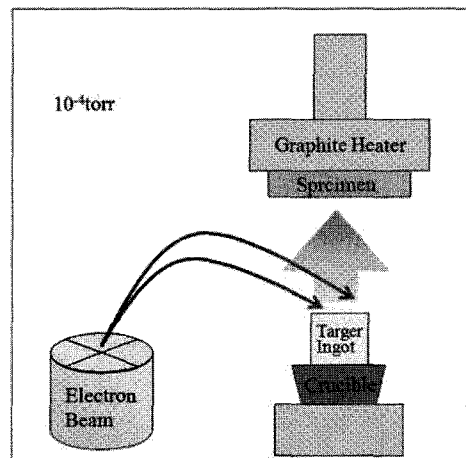


Fig. 1 Schematic diagram of EBPVD process

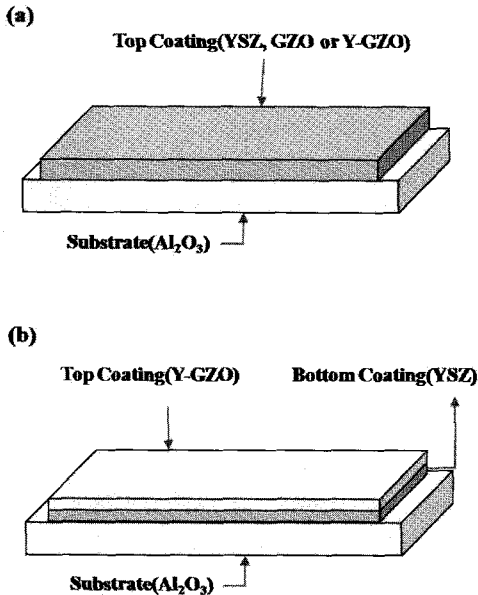


Fig. 2 Schematic diagram of (a) Single layer and (b) Double layer

2.1 유한요소해석

각 코팅층의 응력을 해석하기 위해서 코팅층을 이루는 GZO, Y-GZO, YSZ 의 기본적인 물성치인 탄성계수(E) 및 프와송 비(ν)를 펄스 반사법을 이용하여 측정하였다. 탄성계수와 프와송비를 측정하는 장비(Tektronics, 5800PR, USA)는 세로방향의 속도(longitudinal velocity : V_L)와 가로 방향의 속도(transverse velocity : V_T)를 구하여 다음과 같은 식을 통해 구해진다.

$$V = 2d/t \tag{1}$$

$$\nu = [2 - (V_L/V_T)^2] / 2[1 - (V_L/V_T)^2] \tag{2}$$

$$E = 2\rho V_T^2(1 + \nu) \tag{3}$$

여기서 ρ 는 시편의 밀도이며, d 는 시편의 두께, t 는 펄스가 반사되어 오는 시간이다. 이렇게 구해진 각 시편의 탄성계수와 프와송비를 상용프로그램 ABAQUS 6.7 에 적용하였으며 해석은 헤르쯔안 인덴테이션(Hertzian Indentation)을 모델링하여 수행하였다. 시편의 압입자는 축대칭으로 모델링하였고, 압입자의 크기는 지름 1.98mm 이다. 사용된 알루미늄 기판은 문헌에서 제시한 탄성계수 380GPa,

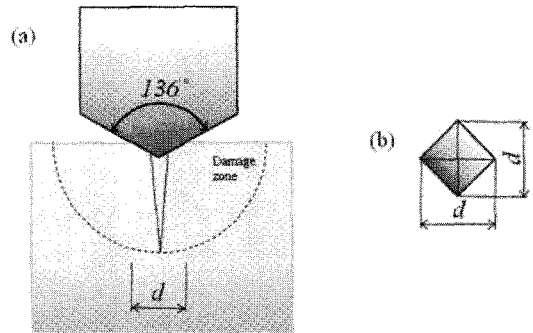


Fig. 3 Schematic diagram of Vickers indentation

프와송비는 0.22 로 해석 되었다. 해석을 위해 시편의 바닥면은 x, y 축으로 고정하였으며 시편과 코팅층의 중심축은 y 축으로 고정하였다. 압입자를 10 μ m 만큼 변위를 주어 면내최대주응력의 결과를 고찰하였다.⁹

2.2 기계적 특성 평가

위의 제작된 시편의 기계적 특성을 평가 하기 위하여 비커스 압입(Vickers Indentation) 평가 방법을 사용하였다. Fig. 3 과 같은 끝이 뾰족한 압입자를 하중 P 로 시편 표면에 압입한 후 사각형의 압흔의 직경 d_1, d_2 를 측정하였다. d_1, d_2 의 평균 값 d 를 구한 후 식 (4)에 대입함으로써 시편의 경도를 구하였다.

$$Hv = 1.854P/d^2 \tag{4}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 단일 층의 기계적 특성

이중 층 열차폐 구조체를 설계하기 위하여 YSZ, Y-GZO, GZO 의 각각의 기계적 특성을 살펴 보았다. Fig. 4 는 펄스 반사법으로 각 코팅층의 물성치를 구한 후 유한요소법을 이용한 응력분포도 이다. 상용분말인 YSZ 의 면내최대주응력은 10.2GPa 로 가장 큰 값을 나타내었다. 반면 가장 적은 응력을 가지는 GZO 는 5.3GPa 을 보였고, Y-GZO 도 상부층의 응력이 6.9GPa 로서 상용분말인 YSZ 에 비해서 약 30%가량 완화된 응력상태를 보여주고 있다.

Fig. 5 는 압입시험에 의하여 구한 각 코팅층의 경도와 탄성계수 값을 나타내고 있다. Fig. 5(b)에서의 경도 특성과 같이 Y-GZO 의 경도는 20~25GPa

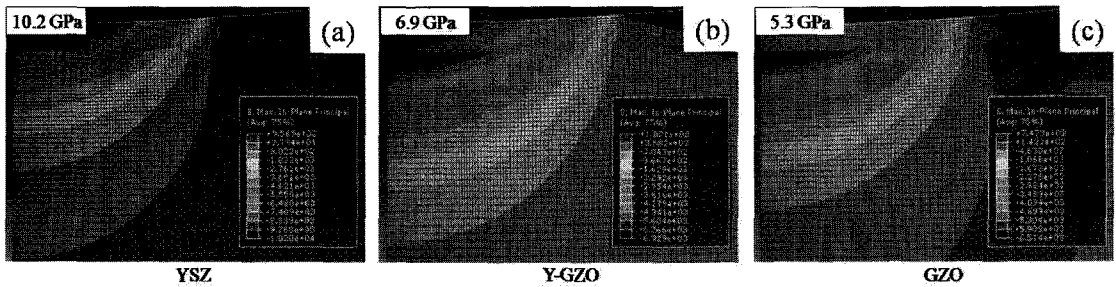


Fig. 4 Stress contour of single-layer TBCs for various top-coat materials. (a) YSZ (b) Y-GZO and (c) GZO

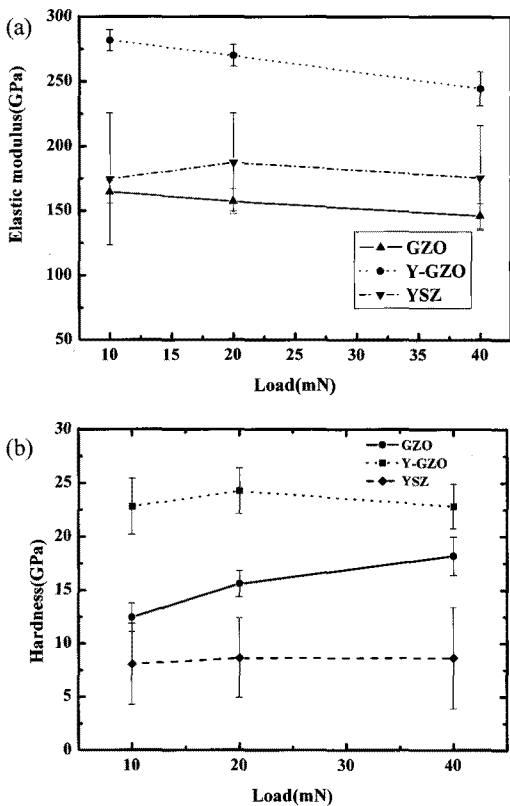


Fig. 5 (a) Elastic modulus and (b) Hardness from nano-indentation for YSZ, Y-GZO, and GZO

가량의 우수한 경도 특성을 나타내고 GZO 는 약 12~17GPa 정도의 경도 값을 나타낸다. 반면 상용 분말인 YSZ 의 경우 7~8GPa 정도로 매우 낮은 경도값을 가지는 결과를 보여준다. 이러한 결과는 응력 완화의 측면에서는 GZO 가 가장 우수한 특성을 나타내지만 마모 및 손상 저항성 측면에서 Y-GZO 가 가장 우수한 특성을 가짐을 나타낸다.

따라서 YSZ 의 뛰어난 열차폐 효과와 우수한 기계적 특성을 갖기 위한 이중 층을 설계하기 위해서는 YSZ 층 위에 Y-GZO 를 코팅함으로써 응력완화 및 손상 저항성의 효과를 기대할 수 있었다.

3.2 이중 층의 기계적 특성

Fig. 6 은 각 YSZ, Y-GZO 단일 층과 YSZ 위에 Y-GZO 가 코팅된 시편의 응력 분포도이다. 상용재료인 YSZ 로 코팅 된 단일 층과 비교하였을 때 보다 이중 층은 6.8GPa 의 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Y-GZO/YSZ 이중 층이 YSZ 의 단일 층 결과보다 우수한 응력완화의 형태를 보여주고 있으며 실제 터빈블레이드의 응력 집중현상을 방지 해 줄 수 있을 것이라 예상된다.

또한 Fig. 7 는 YSZ 단일 층과 Y-GZO/YSZ 이중 층의 경도 특성을 나타내고 있다. Y-GZO/YSZ 층은 경도 값이 12GPa 정도를 나타내고 있어 경도 특성에도 YSZ 단일 층보다 Y-GZO/YSZ 이중 층에서 더욱 우수한 기계적 특성을 나타냈다. 이러한 이중 층 구조체는 터빈블레이드에 외부 입자들이 충돌하였을 경우 응력 집중현상을 방지하여 코팅층의 수명을 길게 하고 열차폐 코팅층의 파손이 적어 금속 모재를 고온으로부터 안전하게 보호할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

지르코니아 계 열차폐 코팅 구조체를 설계하기 위하여 현재 열차폐 상용 재료인 YSZ 와 Gd_2O_3 가 첨가된 GZO 와 Y-GZO 분말을 제조 하여 알루미늄 기판에 EB-PVD 법을 이용하여 각 코팅체를 제조하였다.

응력 해석 및 기계적 특성 평가 결과 응력분포

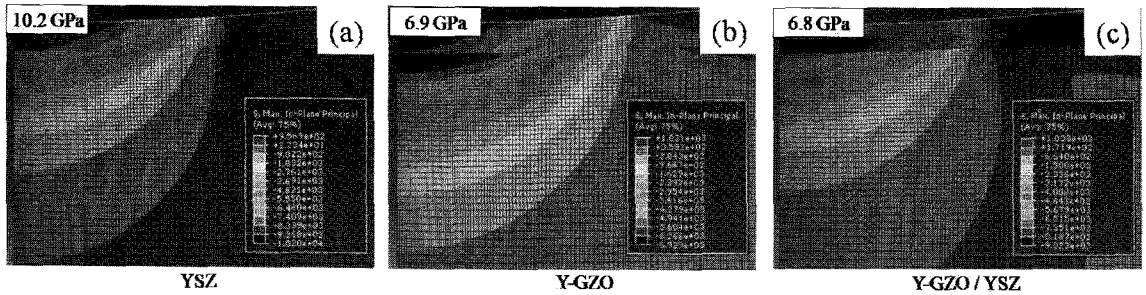


Fig. 6 Stress t single and double layer TBCs for various top coat and materials (a) YSZ (b) Y-GZO and (c) Y-GZO/YSZ

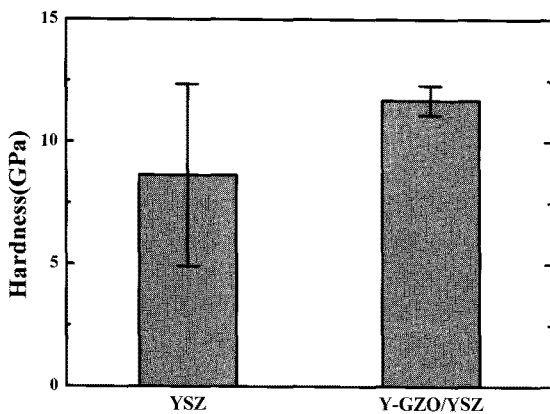


Fig. 7 The comparison of hardness for YSZ and Y-GZO

및 경도특성면에서 YSZ 보다 GZO 또는 Y-GZO 에서 보다 높은 손상저항성을 기대할 수 있었다.

또한 이러한 결과를 바탕으로 열차폐 효과가 우수한 YSZ 층과 기계적 특성이 우수한 Y-GZO 층을 이중 층으로 설계 할 수 있었고 실제 YSZ/Y-GZO 이중 층은 단일 층보다 우수한 손상저항성을 갖는 응력완화형 구조체를 설계할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2007 년도 국민대학교 교내연구비 및 지식경제부에서 시행하는 대학전력연구센터 육성지원사업에 의해 지원받았습니다.

참고문헌

1. Beele, W., Marijissen, G. and Van Lieshout, A., "The evolution of thermal barrier coatings-status and upcoming solution for today' s key issues," Surf. Coat. Tech., Vol. 120-121, pp. 61-67, 1999.

2. Bose, S. and Marcin, D. J., "Thermal Barrier Coating Experiment in Gas Turbine Engine at Pratt & White," Therm. Spray Technol., Vol. 6, p. 99, 1997.

3. Fawley, R. W., "The Superalloys," John Willey & Sons, pp. 3-29, 1972.

4. Cao, X., Vassen, R. and Stöver, D., "Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings," J. European Ceram. Soc., Vol. 24, Issue 1, pp. 1-10, 2004.

5. Krämer, S., Yang, J. and Levi, C. G., "Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 91, No. 2, pp. 576-583, 2008.

6. Vassen, R., Cao, X., Tietz, F. and Stöver, D., "Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 3, pp. 2023-2028, 2000.

7. Minervini, L. and Grimes, R. W., "Disorder in pyrochlore oxides," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 8, pp. 1873-1878, 2000.

8. Miller, R. A., "Current Status of Thermal Barrier Coatings," Surf. Coat. Tech., Vol. 30, No. 1, pp. 1-11, 1987.

9. Logan, D. L., "A First Course in the Finite Element Method 2th Edition," Sigma Press, pp. 339-420, 1998.