

열차폐용 희토류 산화물의 상형성과 열물성

심병철 · 광길호 · 이성민 · 오윤석 · 김형태 · 장병국^a · 김성원*
한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터, ^a물질·재료 연구기구, 나노세라믹센터

Phase Evolution and Thermo-physical Properties of Rare-earth Oxides for Thermal Barrier Systems

Byung-Chul Shim, Kil-Ho Kwak, Sung-Min Lee, Yoon-Suk Oh, Hyung-Tae Kim,
Byung-Koog Jang^a, and Seongwon Kim*

Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
Icheon, Gyeonggi-do, 467-843, Korea

^aNano Ceramics Center, National Institute of Materials Science, Tsukuba, 305-0047, Japan

(Received March 10, 2010; Revised April 6, 2010; Accepted April 12, 2010)

Abstract Thermal barrier systems have been widely investigated over the past decades, in order to enhance reliability and efficiency of gas turbines at higher temperatures. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is one of the most leading materials as the thermal barriers due to its low thermal conductivity, thermodynamic stability, and thermal compatibility with metal substrates. In this work, rare-earth oxides with pyrochlore phases for thermal barrier systems were investigated. Pyrochlore phases were successfully formed via solid-state reactions started from rare-earth oxide powders. For the heat-treated samples, thermo-physical properties were examined. These rare-oxide oxides showed thermal expansion of $9\sim 12\times 10^{-6}/\text{K}$ and thermal conductivity of 1.2~2.4 W/mK, which is comparable with the thermal properties of YSZ.

Keywords : Thermal barrier systems, Rare-earth oxides, Pyrochlore, Thermo-physical properties

1. 서 론

열차폐 시스템(Thermal barrier systems)은 1000°C 이상의 고온가스에 노출되는 전력 발전용 가스터빈이나 항공기 엔진의 금속부품을 열로부터 보호하고, 사용온도를 높여 에너지 효율을 향상시키는 역할을 한다[1-4]. 일반적으로 녹는점과 상안정성이 높고 열전도율이 낮으며 금속과 비슷한 열팽창을 지니는 산화물계 세라믹 소재를 금속부품에 코팅하여 열차폐코팅(Thermal barrier coatings)을 구성한다[5, 6]. 열차폐 코팅의 방법으로는 용사법(Plasma spray)[7]이나 전자빔 증착법(Electron-beam vapor deposition)[8, 9] 등과 같은 물리적 증착법이 주로 사용되고 있으며, 이런 방법들은 코팅내에 다수의 나노기공이 존재하도록 하여 코

팅의 열전도도를 낮추고 열변형 적응성(Thermal strain compliance)을 높이게 된다.

현재까지 열차폐 시스템에 가장 널리 사용되는 소재는 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)로, 가장 큰 특징은 용점이 높고, 사용온도 (~1100°C)에서 상변화가 일어나지 않는다는 것이다. 또한, 열전도도가 낮고, 화학적 안정성이 우수하며, 금속모재와의 열팽창 적응성[6, 10]이 우수한 장점이 있다.

하지만, 최근에는 가스터빈 등이 더욱 가혹한 온도 조건 (>1100°C)에서 작동되기 위하여 YSZ 외의 열차폐용 소재를 탐색하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 소재탐색에 있어 대표적인 기준은 저열전도성으로 특정화합물의 단위부피당 원자수가 줄수록,

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1452; E-mail : woods3@kicet.re.kr]

결합이 약하고 방향성이 적을수록, 원자간에 광범위한 무질서도가 존재할수록 포논(Phonon)에 의한 열전도가 줄어드는 것으로 보고되고 있다[11]. 이런 조건을 만족하는 세라믹 소재는 fluorite[12, 13], pyrochlore[14], perovskite[15, 16] 등의 다소 복잡한 결정구조를 갖는다.

본 연구에서는 pyrochlore 상을 형성하는 희토류 산화물(Rare-earth oxides)로부터 고상반응으로 제조된 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ), $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$ (LZC), $(\text{Gd}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GLZ)의 상형성과 고온열물성을 평가하여 열차폐 소재로의 적용가능성을 살펴보았다.

2. 실험방법

본 연구에서는 La_2O_3 (High Purity Chemicals, 99.9%, 11 μm), Gd_2O_3 (High Purity Chemicals, 99.9%, 2~3 μm), ZrO_2 (Aldrich, 99%, 5 μm), CeO_2 (Aldrich, 99.9%, 5 μm) 4종의 희토류 산화물을 pyrochlore 합성 원료로 선택하였다. 그림 1은 각 희토류 산화물들의 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진

으로, 고상합성을 위하여 표 1의 조성이 되도록 칭량하여 지르코니아 볼과 IPA(Isopropyl alcohol)를 혼합매질로 사용한 유성형 볼밀(Planetary mill)로 4시간 동안 습식혼합 후 건조하였다. 건조된 분말은 체거름하여 조립화한 후 50 MPa로 일축가압성형하고 150 MPa에서 정수압성형(Cold isostatic pressing)하였다. 성형체는 산화분위기의 전기로에서 분당 10°C 로 승온하여 1600°C 에서 2시간 동안 열처리한 후 냉각하였다.

열처리 후, 아르키메데스의 원리(Archimedes principle)를 이용하여 소결체의 겉보기 밀도(ρ)를 측정하였으며, 열처리 시편의 구조분석과 조직관찰을 위해, X-선 회절계(X-ray diffractometer, D/MAX-2500/PC, Rigaku, Japan) 및 주사전자 현미경(Scanning electron microscope, JSM-6390, JEOL, Japan)을 이용하였다. 또한 고온열물성 측정을 위해 dilatometer(Dilatometer, DIL 402 PC, Netzsch, Germany)를 이용하여 산화분위기에서 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 1400°C 까지 열팽창계수를 측정하였으며,

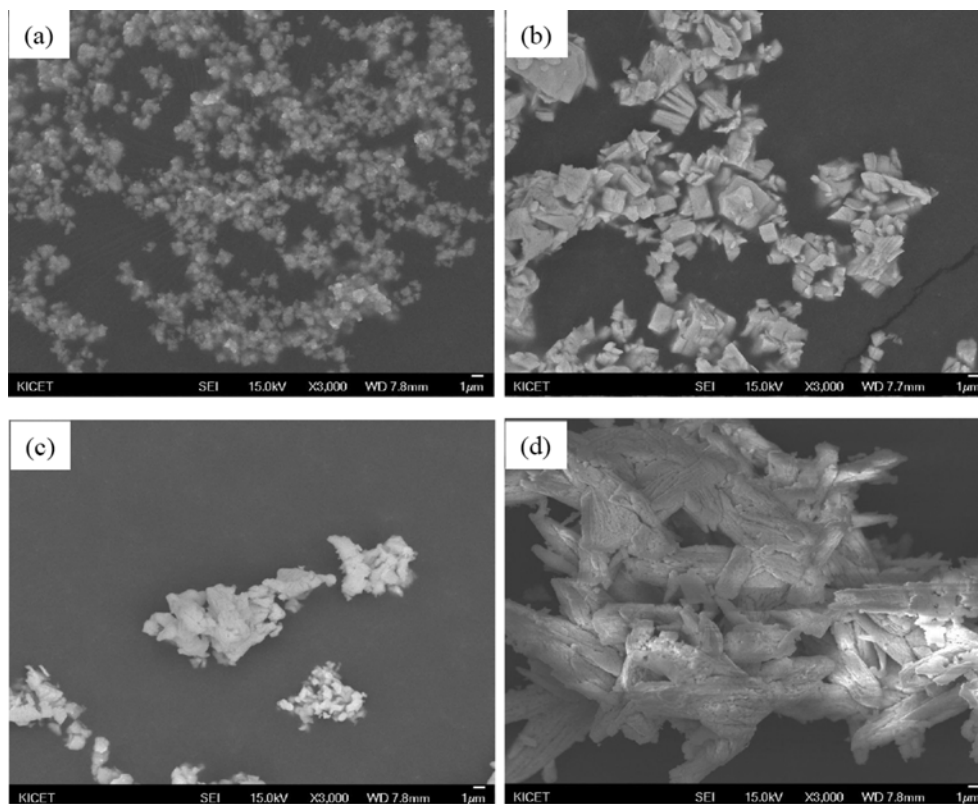


Fig. 1. SEM micrographs of starting powders; (a) La_2O_3 , (b) Gd_2O_3 , (c) ZrO_2 and (d) CeO_2 .

Table 1. Compositions of rare-earth oxides used in this study

#	ID	Weight percent for a batch (%)				target composition	Apparent density after heat treatment (g/cm ³)
		La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	ZrO ₂	CeO ₂		
1	LZ	56.9		43.1		La ₂ Zr ₂ O ₇	5.22
2	LZC	52.5		19.8	27.7	La ₂ (Zr _{0.5} Ce _{0.5}) ₂ O ₇	6.07
3	GLZ	27.6	30.7	41.7		(La _{0.5} Gd _{0.5}) ₂ Zr ₂ O ₇	5.83

레이저 플래시법(Laser flash analysis, LFA 457 Micro Flash, Netzsch, Germany)을 이용하여 1000°C 까지 가열된 시편의 온도에 따라 열확산도(λ)를 측정하였다. 이때, 열확산도 측정시편에 조사되는 레이저가 투과없이 흡수되고 광원 반대편의 적외선 검출기로 흑체 복사가 되도록 연마된 시편 양쪽에 흑연 코팅을 하였다. 비열(C_p)은 시차주사열량 분석기(Differential scanning calorimeter, DSC 404 C, Netzsch, Germany)를 이용하여 1000°C까지 10°C/min로 승온 하면서 측정하였으며, 시편의 열전도도(K)는 측정된 겉보기 밀도(ρ), 비열(C_p), 열확산도(λ)를 통하여 식 (1)과 같이 계산하였다.

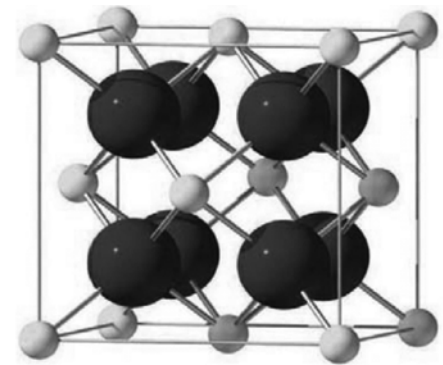
$$K = \rho C_p \lambda \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

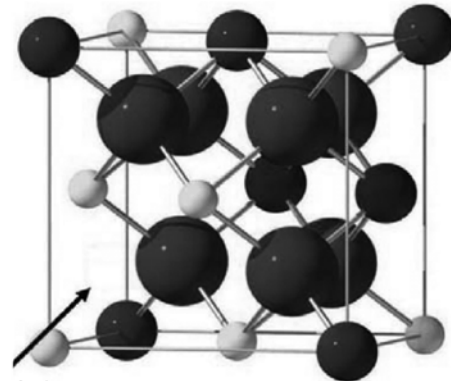
3.1. 상형성과 미세구조

Pyrochlore의 결정구조 이해를 돕기 위해, 유사한 결정구조를 갖는 fluorite와 비교해 보았다[3, 17-19]. Pyrochlore와 fluorite 상은 각각 Fd3m(#227)과 Fm3m(#225) 공간군을 지니는 입방정(Cubic) 구조로 A₂B₂O₇, AO₂의 일반식으로 표현된다. 그림 2는 pyrochlore와 fluorite의 결정구조를 나타낸 것으로[3], fluorite구조의 경우 단위포 내에 입방최밀충진(Cubic close packing)된 금속 양이온으로 이루어진 8개의 사면체 위치(Tetrahedral site, 8a 위치)가 모두 산소 이온으로 채워져 있는데 pyrochlore 구조에서는 그 중 하나가 빈 산소 공극(Oxygen vacancy)이 존재한다. A₂B₂O₇의 일반식으로 표현되는 산화물의 경우에 A, B 위치에 존재하는 금속 양이온의 상대적인 이온 반경에 의하여 pyrochlore나 fluorite로 안정한 상이 결정되며[3], 온도에 따라서 상전이 되는 경우[18]도 종종 보고되었다.

그림 3은 3종의 희토류 산화물에 대한 혼합 후와



(a)



unoccupied 8a

(b)

Fig. 2. (a) The unit cell of fluorite structure and (b) One-eighth of the unit cell of the pyrochlore, A₂B₂O₇ structure, where the largest spheres are oxygen ions and the others are rare-earth cations[3].

열처리 후의 X-선 회절 패턴 결과이다. 혼합분말의 경우에는 La₂O₃, Gd₂O₃, ZrO₂, CeO₂ 원료분말의 회절패전이, 열처리 후 시편의 경우에는 상형성이 완료된 pyrochlore와 fluorite의 회절패턴이 나타난다. Pyrochlore 구조는 fluorite 구조와 비교하여 대칭이 감소하여 X-선 회절에서 부가적인 회절 피크들이 존재한다. 또한, pyrochlore나 fluorite 상을 구성하는 금속 양이온의 반경에 따라 격자상수가 변하여 각 회

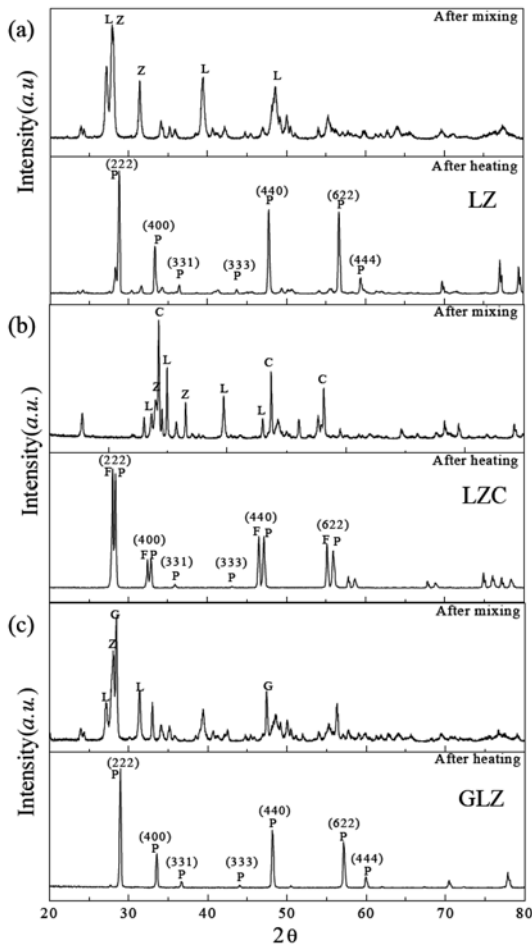


Fig. 3. Comparison of XRD patterns between mixed powders and heat-treated samples for (a) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ), (b) $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$ (LZC) and (c) $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GLZ).

질 피크의 이동(Peak shift)이 나타난다. 그림 3에서 보는 바와 같이 (400)과 (440) 회절 피크 사이에 나타나는 (331), (333) 회절 피크가 pyrochlore 상을 fluorite 상으로부터 구분지워주는 회절점들이다[20]. 이러한 대칭의 감소 혹은 결정구조의 무질서도의 증가는 세라믹소재 열전도의 주요기구인 포논산란(Phonon scattering)의 평균자유행로(Mean free path)를 줄여 열전도도를 감소시키며 분자동역학(Molecular dynamics)과 같은 수치해석을 통해 예측되기도 한다[21]. 본 연구에서 고찰한 조성의 희토류 산화물의 경우 1600°C 열처리를 통해 pyrochlore 상이 형성되었다. 다만 LZ 조성의 경우에는 미반응 원료의 회절 패턴이 나타났고, LZC 조성의 경우에는

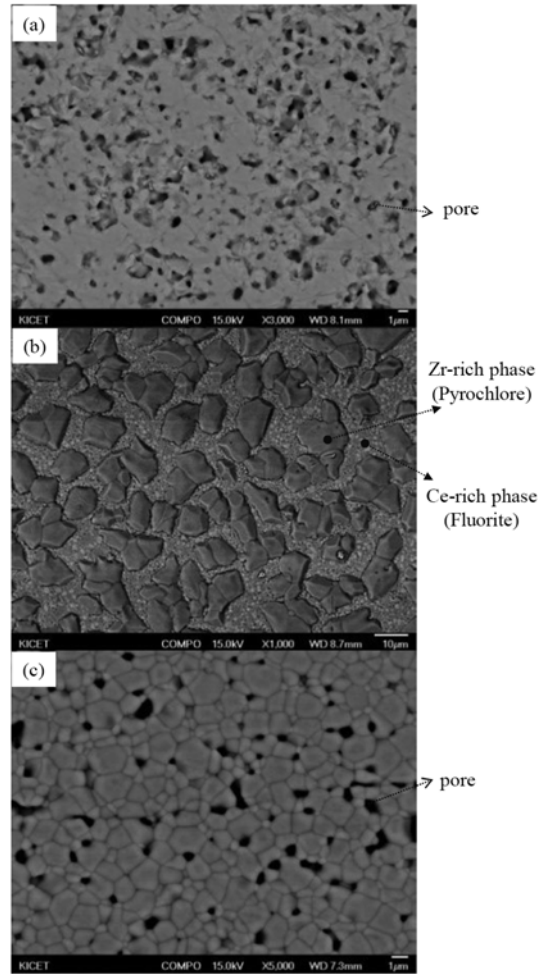


Fig. 4. SEM microrgraphs of (a) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ), (b) $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$ (LZC), and (c) $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GLZ) heat-treated at 1600°C for 2hrs.

pyrochlore와 fluorite상이 혼재되어 나타났다.

그림 4는 LZ, LZC, GLZ 조성을 1600°C에서 2시간 동안 열처리 한 시편의 단면 미세구조이다. LZC 조성의 경우에는 X선 회절에서도 나타났듯이 미세구조상에서 서로 다른 2 종류의 결정립이 존재했다. 두 종류의 결정립에 대한 EDS(Energy dispersive spectroscopy) 결과로부터 기재(Matrix)를 이루는 미립결정이 fluorite상이고 조립의 결정은 pyrochlore 상임을 확인하였다. 모든 시편에서 기공이 존재하는데 이러한 기공은 열전도도의 측정값(K_{measured})에 영향을 주므로 설계된 소재 본래의 열전도도(K_{true})는 식 (2)[22]와 같이 보정해야 한다.

$$K_{\text{measured}}/K_{\text{true}} = 1 - \frac{4}{3} \cdot \phi \quad (2)$$

(ϕ 는 기공율)

3.2. 희토류 산화물의 고온 열물성

열차폐 코팅의 실제 사용에 있어서 코팅의 수명을 결정하는 요소중의 하나가 열변형적응성(Thermal strain compliance)이다. 열차폐 코팅은 열싸이클링 중에 고온에 노출되므로 열팽창이 다른 금속소재와 세라믹 열차폐 코팅간의 열변형에 적응해야 한다. 열차폐 코팅의 열변형 적응성은 소재와 열팽창을 근사하게 만들거나, 탄성계수를 줄이거나, 기공 등의 구조적 결합을 내부에 분포시켜서 달성될 수 있는데 이러한 조건이 없다면 승온 중에 생성된 열응력에 의해서 냉각 중에 파괴가 일어나게 된다[1]. 그림 5는 3종의 희토류 산화물의 1400°C까지 열팽창계수이다. 상온에서 1000°C까지의 온도 범위에서 NiCoCrAlY 등과 같은 본드 코트(Bond coat)를 포함한 금속 소재의 열팽창계수는 $16\sim 17.5 \times 10^{-6}/K$ 이고 열차폐 코팅으로 널리 상용되는 8YSZ의 열팽창계수는 $10.7 \times 10^{-6}/K$ 이다[10]. LZ 조성의 경우 다소 낮은 값을 나타내었으나 3종의 희토류 산화물의 열팽창은 YSZ 대비 근사한 거동을 보였다.

그림 6은 3종의 희토류 산화물 소결체의 비열, 열확산도, 열전도도이다. 비열은 소재에 단위 온도변화를 일으키는데 필요한 열량으로 정의되는데, 그 크기가 화학반응이나 상전이시의 열출입에 비하여 작으므로 시차주사열량분석법 측정시 주의가 요구된다.

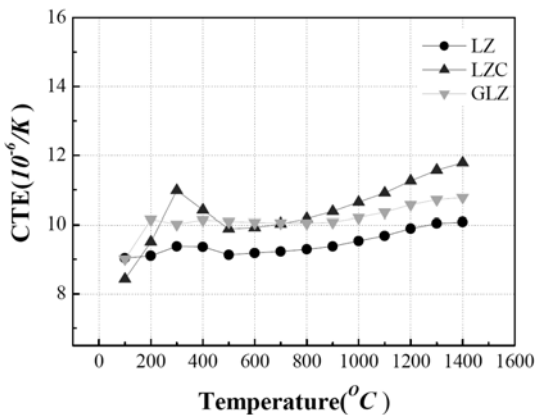
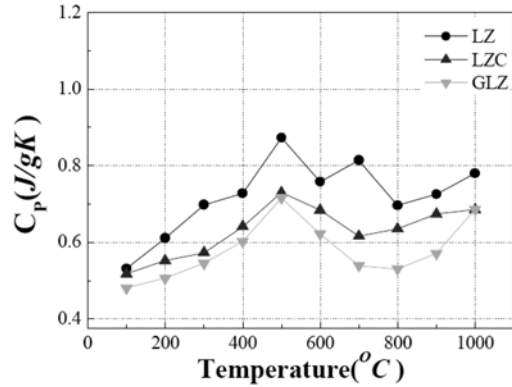
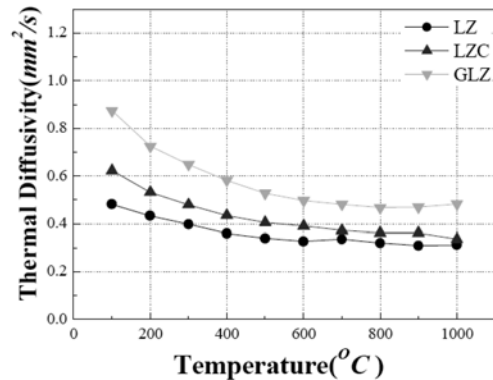


Fig. 5. Coefficients of thermal expansion of rare-earth oxides with temperature.

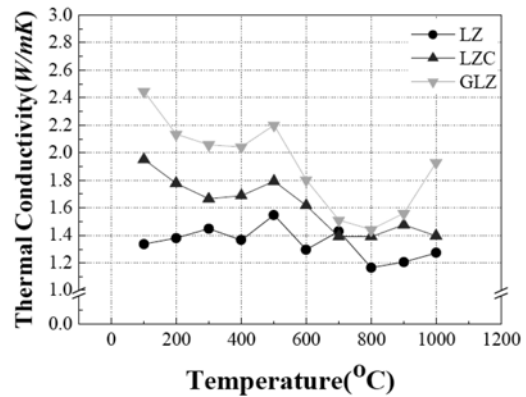
반면에 레이저 플래쉬법(Laser flash analysis)으로 측정되는 열확산도의 경우 특정 두께의 시편을 통한 열의 전달 시간으로부터 측정되므로 열원으로부터의 열 흡수와 검출기로의 복사가 확보되도록 시편을 준비



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Thermo-physical properties of rare-earth oxides with temperature; (a) specific heat capacity(C_p), (b) thermal diffusivity(λ), and (c) thermal conductivity(K).

하면 비교적 정확한 데이터를 얻을 수 있다.

측정된 겉보기 밀도, 비열, 열확산도를 이용하여 열전도도를 계산하였다. 치밀화된 YSZ의 상온에서 1000°C까지의 열전도도가 2.0~2.5 W/mK인 것을 감안하면[11] 본 연구에서 살펴본 3종의 희토류 산화물 소재의 열전도도가 YSZ 대비 근사하거나 뛰어난 것을 알 수 있다. 이러한 희토류 산화물의 저열전도성은 pyrochlore 상의 열 특성, pyrochlore-fluorite의 다중구조(LZC의 경우), 기공분포의 영향으로 사료되며 코팅으로 적용시에 기공율을 늘리거나 나노구조를 구현하여 소재의 열 저항을 높여 추가적으로 향상될 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 La_2O_3 , Gd_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 의 희토류 산화물을 혼합하여 고상반응을 통해 제조된 시편의 상형성과 고온열물성을 고찰하였다. 1600°C 열처리 후 조성에 따라서는 pyrochlore 혹은 fluorite 상이 형성되었으며 완전치밀화되지 않고 기공이 존재하는 소재가 제조되었다. 열팽창 계수의 경우 $9\sim 12 \times 10^{-6}/\text{K}$, 열전도도의 경우 1.2~2.4 W/mK로 나타났으며, 열차폐 소재로의 적용을 위해서는 열물성 외에 고온상안정 등이 추가로 고찰되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] D. R. Clarke and C. G. Levi: *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33** (2003) 383.
- [2] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel and M. Caliez: *Aero. Sci. & Technol.*, **7** (2003) 73.
- [3] D. R. Clarke and S. R. Phillpot: *Mater. Today*, **8** (2005) 25.
- [4] R. Vassen, A. Stuke and D. Stöver: *J. Therm. Spray Technol.*, **18** (2008) 181.
- [5] C. G. Levi: *Curr. Opin. in Solid State Mater. Sci.*, **8** (2004) 77.
- [6] D. R. Clarke: *Surf. Coat. Technol.*, **163-164** (2003) 67.
- [7] R. Vaßen, H. Kaßner, A. Stuke, F. Hauler and D. Hathiramani, D. Stöver: *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2008) 4432.
- [8] U. Schulz, H.-J. Rätzer-Scheibe, B. Saruhan and A. F. Renteria: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **38** (2007) 659.
- [9] B.-K. Jang: *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2008) 1568.
- [10] X. Q. Cao, R. Vassen and D. Stöver: *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 1.
- [11] M. R. Winter and D. R. Clarke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (2007) 553.
- [12] X. Cao, R. Vassen, W. Fischer, F. Tietz, W. Jungen and D. Stöver: *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1438.
- [13] X. Qiang, P. Wei, W. Jingdong, Q. Longhao, M. Hezhuo, K. Mori and T. Torigoe: *Mater. Lett.*, **59** (2005) 2804.
- [14] Z. Xu, L. He, X. Xhong, J. Zhang, X. Chen, H. Ma and X. Cao: *J. Alloys Compd.*, **480** (2009) 220.
- [15] Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, Y. Zhou and J. Li: *J. of Alloys Compd.*, **468** (2009) 350.
- [16] C. Wan, T. D. Sparks, P. Wei and D. R. Clarke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** (2010) in press.
- [17] A. Chartier, C. Meis and J.-P. Crocombette: *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 174102.
- [18] Y. H. Lee, H. S. Sheu, J. P. Deng and H.-C. I. Kao: *J. Alloys Compd.*, **487** (2009) 595.
- [19] R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand and H. Aourag: *J. Appl. Phys.*, **96** (2004) 6482.
- [20] A. N. Radhakrishnan, P. P. Rao, K. S. Sibi, M. Deepa and P. Koshy: *J. Solid State Chem.*, **182** (2009) 2312.
- [21] P. K. Schelling, S. R. Phillpot and R. W. Grimes: *Philos. Mag. Lett.*, **84** (2004) 127.
- [22] J. Wu, N. P. Paolture, P. G. Klemens, M. Gells, E. Garcia, P. Miranzo and M. I. Osendi: *J. Mater. Res.*, **17** (2002) 3193.