



## 서스펜션 플라즈마 용사로 제조된 란타늄/가돌리늄 지르코네이트 열차폐코팅의 구조와 열전도도 특성

권창섭<sup>a</sup>, 이성민<sup>a</sup>, 오윤석<sup>a</sup>, 김형태<sup>a</sup>, 장병국<sup>b</sup>, 김성원<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링세라믹팀, <sup>b</sup>물질·재료연구기구 (NIMS) 선진고온재료유닛

### Structure and Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coatings in Lanthanum/Gadolinium Zirconate System Fabricated via Suspension Plasma Spray

Chang-Sup Kwon<sup>a</sup>, Sung-Min Lee<sup>a</sup>, Yoon-Suk Oh<sup>a</sup>, Hyung-Tae Kim<sup>a</sup>,  
Byung-Koog Jang<sup>b</sup>, Seongwon Kim<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Engineering Ceramic Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon, Gyeonggi-do, 467-843, Korea

<sup>b</sup>High Temperature Materials Unit, National Institute for Materials Science, Tsukuba, 305-0047, Japan

(Received December 3, 2014 ; revised December 24, 2014 ; accepted December 24, 2014)

#### Abstract

With increase in demand for higher operating temperatures of gas turbines, extensive research efforts have been carried out to enhance the performance of thermal barrier coatings (TBCs) in the field of coating processing as well as materials. In this study, thermal barrier coatings in lanthanum/gadolinium zirconate system, which is one of the most promising candidates for replacing yttria-stabilized zirconia (YSZ) in thermal barrier coating applications, are fabricated via suspension plasma spray. Dense, 300 ~ 400 μm thick coatings of fluorite-phase zirconate with modest amount of segmented microstructures are obtained by using suspension plasma spray with suspensions of planetary-milled mixture between lanthanum and/or gadolinium oxide and nano zirconia. These coatings exhibit thermal conductivities of 1.6 ~ 1.7 W/mK at 1000°C, which is relatively lower than that of YSZ.

*Keywords : Thermal barrier coatings, Suspension plasma spray, Rare-earth zirconate, Phase formation, Thermal conductivity*

## 1. 서 론

발전용 혹은 항공용 가스터빈 엔진의 고온부에 적용되어 블레이드나 베인과 같은 초합금 소재의 금속부품을 고온의 가스로부터 보호하는 역할을 하는 저열전도성 세라믹 코팅을 열차폐코팅이라 부른다<sup>1-3)</sup>. 최근 가스터빈 엔진의 작동온도를 높여 에너

지효율을 향상시키기 위하여 열차폐코팅의 소재와 공정의 개선에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>4)</sup>.

우선 소재의 관점에서 현재 산업적으로 널리 사용되는 열차폐코팅용 세라믹 소재는 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)로 특히, 6 ~ 8 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (혹은 3.4 ~ 4.5 mol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 첨가된 YSZ의 경우, 코팅으로 증착되면 준안정 정방정상(t'-tetragonal phase)으로 되지만 1200°C 이상 고온에 노출되면 정방정과 입방정상으로 상분리되었다가 냉각과정 중에 단사정상으로 전이되어 이에 수반되는 부피변화로 코팅층이 열화되는 문제가 생겨 사용온도가 제한되는

\*Corresponding Author : Seongwon Kim

Engineering Ceramic Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology  
E-mail : woods3@kicet.re.kr

단점이 있다<sup>5, 6</sup>). 최근 가스터빈의 효율향상을 위해 1300°C 이상의 고온에서 사용 가능한 YSZ를 대체하는 세라믹 소재에 대한 요구가 증대되고 있는데, 차세대 열차폐코팅용 소재의 요구조건으로 높은 녹는점, 고온 상안정성, 저열전도성, 화학적 안정성, 높은 열팽창계수, 낮은 소결성 등이 있다<sup>7</sup>). 이러한 조건을 만족하는 저열전도성 세라믹으로 플루오라이트(fluorite) 혹은 파이로클로어(pyrochlore) 결정구조의 희토류 지르코네이트 산화물에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다<sup>5, 6, 8-10</sup>). 플루오라이트 혹은 파이로클로어 결정구조를 지니는 희토류 지르코네이트 세라믹스의 두드러진 장점은 적용온도에서 입방정상으로 존재하여 열차폐코팅으로 증착된 후 고온 사이클 중에 상변화가 없고 희토류 원소를 조정하여 열전도도와 열팽창계수와 같은 열차폐코팅용 소재의 주요물성을 제어할 수 있다는 것이다.

다음으로 코팅 공정의 관점에서 산업적으로 널리 이용되는 증착법은 플라즈마 용사법으로 공정비용이 경제적이며 분말과립이 플라즈마 화염 내에서 용융되고 액적형태로 기판에 증착된다. 이렇게 증착된 코팅층은 벽돌담구조(brick wall structure)를 지니는데<sup>11</sup>) 구조적으로 액적 사이의 기공이 상당하여 열전도도가 낮은 장점이 있지만 열충격저항성과 고온내구성이 약한 단점이 있다<sup>12</sup>). 좀더 고온에서 작동하는 가스터빈의 금속부품을 보호하기 위해 열차폐코팅의 고온내구성을 향상시키고자 하는 연구가 진행되고 있으며, 특히 수직분리형 미세구조(segmented microstructure)를 지니는 열차폐코팅을 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 수직분리형 미세구조는 기판과의 변형적응성(strain compliance)이 우수하여 열충격이나 고온내구성에 유리한 것으로 알려져 있다<sup>13</sup>). 대표적으로 전자빔물리증착법(EB-PVD)을 이용하여 주상형구조(columnar structure)를 갖는 열차폐코팅을 제조하여 내구성을 향상시키고자 하는 연구<sup>14</sup>)가 진행되었다. 하지만 전자빔물리증착법은 기본적으로 진공 증착법으로 공정비용이 높아서 항공용 가스터빈 등의 특수한 분야에 제한

적으로 사용되며 최근에는 공정비용이 저렴한 플라즈마 용사법을 기반으로 고온내구성이 우수한 수직분리형 미세구조를 갖는 열차폐코팅을 제조하고자 하는 연구가 진행되고 있다<sup>15-18</sup>). 특히 기존의 수십 마이크로 크기의 흐름성이 좋은 과립을 사용하는 대신 서브마이크론 크기의 분말을 용매에 분산시켜 서스펜션으로 제조한 후 플라즈마 화염 내에 분사하여 액적형태로 기판에 증착하는 기술인 서스펜션 플라즈마 용사법(suspension plasma spray)이 최근 주목받고 있다. 서스펜션 플라즈마 용사법으로 제작된 코팅층은 공정조건에 따라 주상형구조<sup>15,19</sup>), 수직균열(dense vertical crack)이 있는 구조<sup>16,18</sup>)와 같은 수직분리형 미세구조를 구현할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 YSZ를 대체하는 차세대 열차폐코팅 소재로 주목받는 희토류 지르코네이트 세라믹스에서 파이로클로어 혹은 플루오라이트 결정상을 지니면서 열전도도가 낮은 것으로 알려진 란타넘/가돌리늄 지르코네이트 산화물((La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x = 0.0, 0.5, 1.0))을 서스펜션 플라즈마 용사로 증착하고 그 코팅시편의 상형성, 미세구조 및 열전도도 특성에 대해 고찰하였다. 특히 코팅층의 단면미세구조와 열전도도 특성으로부터 차세대 열차폐코팅용 소재로서 적용가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 코팅 제조

본 연구에서는 란타넘/가돌리늄 지르코네이트 열차폐코팅을 서스펜션 플라즈마 스프레이로 증착하고 코팅의 구조 및 상형성과 열전도도 특성에 대해 고찰하였다.

우선 출발원료로 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kojundo Chemical Lab. Co., LTD, 99.9%, 10 μm), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kojundo Chemical Lab. Co., LTD, 99.9%, 2~3 μm), ZrO<sub>2</sub> (US Research nanomaterials Inc, 99%, 40 nm), ZrO<sub>2</sub> (Kojundo Chemical Lab. Co., LTD, 98%, 5 μm)의 산화물 분말을 사용하였다. 각 산화물원료를 (La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>2</sub>ZrO<sub>7</sub> (x=0.0,

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

#	Materials	Molecular weight (g/mol)	Molar ratio	Content (wt%)	
1	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325.8	1.00	56.9
		ZrO <sub>2</sub>	123.2	2.00	43.1
2	(La <sub>0.5</sub> Gd <sub>0.5</sub> ) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325.8	0.50	27.6
		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	362.5	0.50	30.7
		ZrO <sub>2</sub>	123.2	2.00	41.7
3	Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	362.5	1.00	59.5
		ZrO <sub>2</sub>	123.2	2.00	40.5

Table 2. Process parameters for suspension plasma spray in this study.

Arc voltage	150 [V]
Arc current	220 [A]
Power	100 [KW]
Slurry feed rate	45 [mL/min]
Working distance	75 [mm]
Atomizing gas	Ar:H:He (7:2:1)
Feed rate of plasma gun	1pass/2 sec
Number of coating	1000 [pass]

0.5, 1.0) 복합산화물이 되도록 표 1에 나타난 조성으로 칭량하고 직경 1 mm 지르코니아 볼과 IPA (Isopropyl alcohol)를 혼합매질로 사용하고 분말대비 0.5 wt.%의 분산제를 첨가하여 유성구 불밀(planetary mill)을 이용해 6 시간 습식혼합 후 슬러리가 침전되지 않도록 교반시키며 건조하였고 이후 80°C 오븐에서 24 시간동안 건조시킨 후 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하여 혼합분말을 제조하였다. 제조된 분말을 에탄올 대비 1:9 비율로 분산하고 24 시간동안 불밀하여 액상의 혼합 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 10  $\mu\text{m}$ 체를 사용해 체거름하여 서스펜션 플라즈마 용사를 위한 슬러리를 제조하였다.

제조된 슬러리를 플라즈마 건(Plasma spray system, Axial III, Northwest Mettech, Canada)를 이용하여 #1200 사포로 표면을 연마한 지르코니아 기판에 증착하였다. 본 연구에서는 란타늄/가돌리늄 지르코네이트 열차폐코팅의 상형성과 열물성을 평가하기 위하여 코팅의 성막 및 free standing 시편의 제조가 용이하도록 연마된 지르코니아 기판을 사용하였다. 사용된 슬러리는 공급관을 통해 플라즈마 토치까지 공급되고 지르코니아 기판을 장착한 지그를 1200 RPM의 속도로 회전시키면서 기판과 토치와의 거리를 75 mm로 고정된 상태에서 상하운동을 통해 220 A, 111.65 kW 의 플라즈마 조건에서 150 pass 하여 기판온도가 350°C 정도 되도록 예열을 거친 후 동일한 플라즈마 조건(표 2 참조)으로 슬러리를 공급하면서 코팅을 제조하였다. 그림 1에 서스펜션 플라즈마 용사 장비의 모식도를 보였다.

## 2.2 특성평가

서스펜션 플라즈마 용사로 증착된 코팅의 상형성과 단면미세구조 및 열전도도 특성을 평가하였다. 제조된 시험편의 상형성을 분석하기 위하여 고풍력 X-선 회절기(X-ray diffractometer, D/max-2500/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 40 kV, 200 mA 의 조건

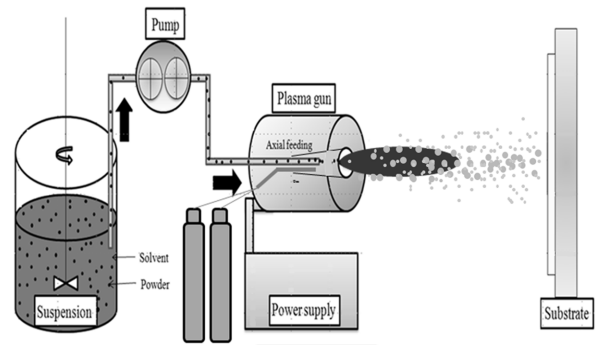


Fig. 1. A schematic of the experimental set-up for suspension plasma spray.

에서 5°C/min의 스캔 속도로 25~65°까지 회절 패턴을 관찰하였고 라만분광기(Raman spectroscope, RE-04, Reinshaw, U.K.)를 통하여 각 코팅 산화물 내의 결합특성을 평가하였다. 또한 주사전자현미경(Scanning electron microscope, JSM-6390, JEOL, Japan)을 이용하여 코팅시편들의 표면과 단면미세구조를 관찰하였다.

기판을 분리한 코팅시편의 고온 열물리 특성으로 비열, 열확산도를 측정하고 열전도도를 계산하였다. 비열은 시차주사열량측정기(Differential scanning calorimeter, LABSYS evo, Setaram Instrumentation, France)로 1000°C까지 측정하였다. 열확산도는 레이저 플래시법(Laser flash analysis, LFA 457 Micro Flash, NETZSCH, Germany)을 이용하여 1000°C까지 가열된 시편의 온도에 따라 측정하였다. 열확산도 측정시편에 조사되는 레이저가 투과없이 흡수되고 광원 반대쪽의 적외선 검출기로 흑체복사가 되도록 코팅 시편의 양쪽에 흑연코팅을 하였다. 시편의 열전도도(K)는 측정된 겉보기밀도( $\rho$ ), 비열( $C_p$ ), 열확산도( $\lambda$ )를 사용하여 식 (1)과 같이 계산하였다.

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

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 란타늄/가돌리늄 지르코네이트 산화물 ((La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x = 0.0, 0.5, 1.0))을 서스펜션 플라즈마 용사로 증착하고 그 코팅시편의 상형성, 미세구조 및 열전도도 특성에 대해 살펴보았다.

그림 2는 (La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x = 0.0, 0.5, 1.0) 조성으로 칭량한 원료산화물을 6 시간 유성구 불밀 후 건조한 혼합분말 시험편에 대한 X-선 회절패턴이다. 유성구 불밀 후 건조한 분말의 경우 각 원료산화물의 결정상이 혼재되어 나타났다. 선행연구<sup>20)</sup>에

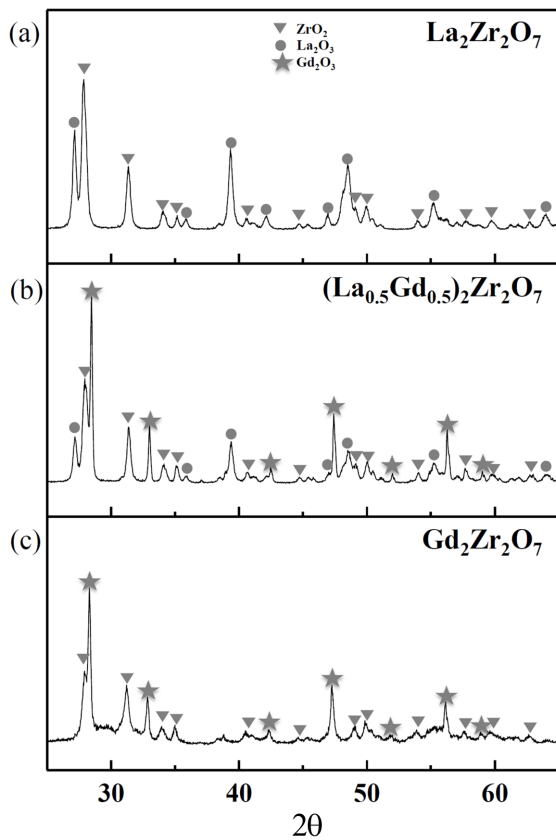


Fig. 2. X-ray diffraction patterns from powder mixtures after planetary milling for 6 hrs: (a)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , (b)  $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , (c)  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

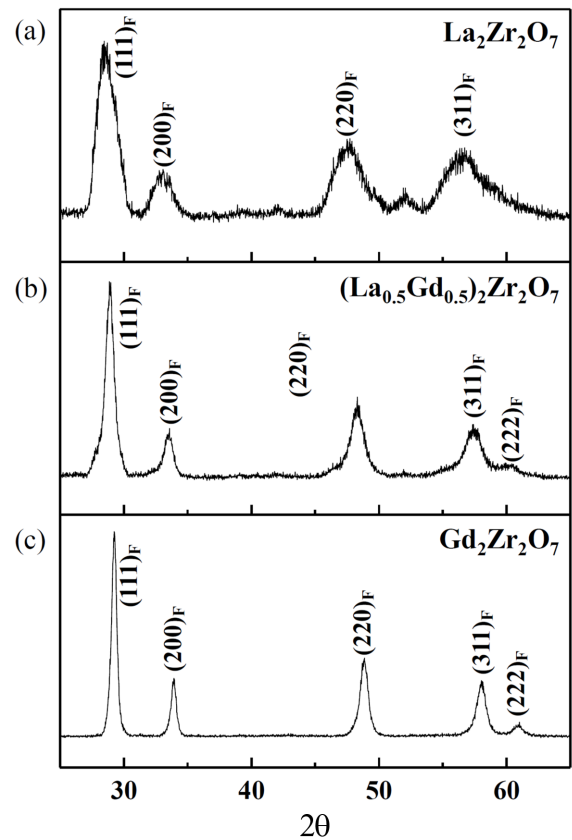


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  coating samples after suspension plasma spray: (a)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , (b)  $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , (c)  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . (F indicates a 'fluorite' phase.)

서 원료인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  분말을 6 시간동안 유성구 불밀을 진행한 후에  $D_{50}$ 이 각각 0.9와 1.4  $\mu\text{m}$ 로 나타나 X-선 회절결과로부터 혼합분말의 크기변화를 관찰할 수는 없는 정도였으며 유성구 불밀에 의해서 분쇄/혼합을 기대할 수는 있었으나 원료 외에 새로운 상의 형성거동은 나타나지 않았다.

그림 3은  $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ) 조성으로 칭량한 원료산화물을 6 시간동안 유성구 불밀 후 건조하여 다시 24 시간 불밀을 통해 제조된 슬러리를 사용하여 서스펜션 용사법으로 증착된 코팅시험편의 X-선 회절패턴이다. 그림 2와 비교하면 모든 조성에서 원료에서는 볼 수 없는 새로운 상이 나타났으며 조성에 Gd 양이 증가함에 따라 회절피크의 폭이 감소하였고 격자상수가 감소하는 쪽으로 회절피크가 이동하였다. 문헌<sup>5,6</sup>에 보고된 란타늄 지르코네이트나 가돌리늄 지르코네이트는 파이로클로어 혹은 플루오라이트 결정구조를 지닌다. 파이로클로어 구조는 플루오라이트 구조에서 유도된 구조로 각각  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (#227)와  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (#225)의 공간군을 지니는 입방정 결정구조이다. 파이로클로어 구조가 플루오라이트 구조와 비교하여 가장 큰 차이는 양

이온의 규칙적 배열(ordering)과 특정위치의 산소이온 공극의 존재이다. 특히 산소음이온의 위치와 격자상수는 서로 다른 두 양이온의 상대적인 크기로 결정되며 비어있는 산소음이온 자리는 희토류 지르코네이트의 저열전도성의 원인이 되는 포논산란(phonon scattering)을 일으키는 점결함(point defect)으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 플루오라이트 구조와 비교하여 파이로클로어 구조는 양이온의 규칙적인 배열과 특정위치의 산소 공극으로 단위포 내에 초격자(superlattice)를 형성하고 X-선 회절패턴 상에 주피크는 비슷한 위치이지만 특히  $35^\circ$ 와  $45^\circ$  사이에 추가적인 작은 피크로 나타난다. 코팅 시험편의 X-선 회절패턴은 소결체에서 나타나는 파이로클로어 구조의 란타늄 지르코네이트나 가돌리늄 지르코네이트의 회절패턴과 유사하지만 초격자 피크가 나타나지 않아 고에너지 밀링공정인 유성구 불밀을 거친 각 산화물원료가 서스펜션 플라즈마 용사를 통해 고온에 노출되면서 열역학적 안정상인 희토류 지르코네이트로 합성되었지만 고온에 노출되는 시간이 짧아 양이온이 파이로클로어 구조의 특정위치를 찾아가지 못하고 플루오라이트 상으로

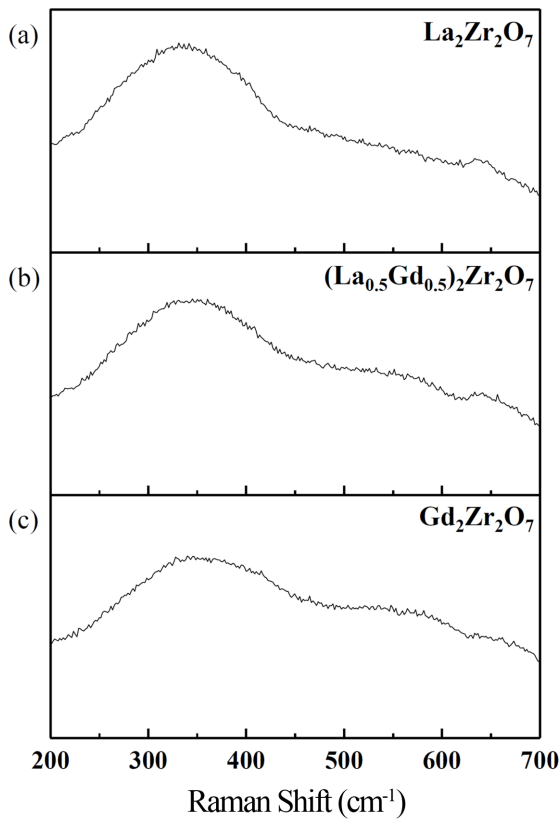


Fig. 4. Raman spectra of  $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  coating samples after suspension plasma spray: (a)  $La_2Zr_2O_7$ , (b)  $(La_{0.5}Gd_{0.5})_2Zr_2O_7$ , (c)  $Gd_2Zr_2O_7$ .

형성된 것으로 사료된다.

코팅의 상형성을 확실하게 확인하기 위해서 추가적으로 라만분석을 시행하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 코팅의 구성에 관계없이  $\sim 250$ 에서  $\sim 450\text{ cm}^{-1}$  영역에서 넓은 피크가 관찰된다. 파이로클로어 구조의 란타넘 지르코네이트와 가돌리늄 지르코네이트에서는 각각 300, 395, 495, 516 과 320, 400, 538, 592  $\text{cm}^{-1}$  위치에 4 개의 라만피크가 나타난다<sup>21)</sup>. 라만 피크는 적외선과 반응하는 특정 결합의 bending이나 stretching 등의 진동으로부터 분자 혹은 결정구조의 결합특성을 나타내는데 파이로클로어 구조의  $La_2Zr_2O_7(Gd_2Zr_2O_7)$ 에서 서로 다른 두 양이온의 정렬구조로부터 나타나는 네 라만피크는 각각 O-La(Gd)-O bending, La(Gd)-O stretch와 두 개의 서로 다른 Zr-O stretch에 해당 한다<sup>22)</sup>. 파이로클로어 구조로부터 플루오라이드 구조로의 변화는 결정격자 내에 특정위치의 두 양이온과 산소이온의 혼동을 의미하며 라만분석에서  $250 \sim 450\text{ cm}^{-1}$  영역에서 넓은 피크로 나타난다<sup>22)</sup>. X-선 회절과 라만분석 결과로부터 유성구 불밀공정을 거친 각 산화물원료가 서스펜션 플라즈마 용사를 통해 플루오라이드 상을 지니는 희토류 지르코네이트로 합성되어 증착되었

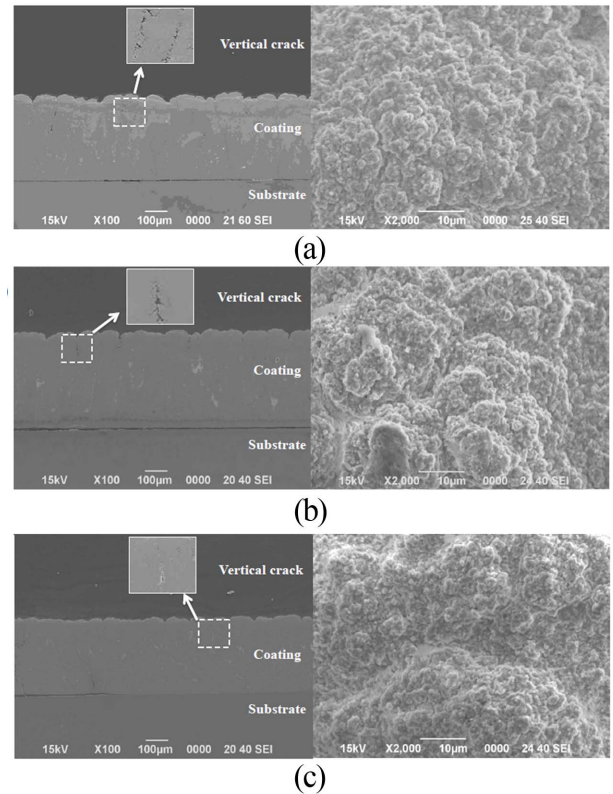


Fig. 5. SEM images from cross-sectional and plane views of  $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  coating samples after suspension plasma spray: (a)  $La_2Zr_2O_7$ , (b)  $(La_{0.5}Gd_{0.5})_2Zr_2O_7$ , (c)  $Gd_2Zr_2O_7$ .

음을 확인하였다. 이는 고에너지 불밀을 거친 원료가 서스펜션 플라즈마 용사 공정 중에 열역학적으로 안정한 구성으로 합성되었으나 공정시간이 짧고 급랭되어 양이온이 파이로클로어 구조에 해당하는 특정위치로 이동하기에는 속도론적으로 부족한 결과로 사료된다.

그림 5는 서스펜션 플라즈마 용사로 증착된  $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0$ ) 코팅의 단면 및 표면 미세구조이다. 단면은 두께 약  $300 \sim 400\ \mu\text{m}$ 의 비교적 치밀한 코팅구조로 주상구조와 유사한 수직분리 구조와 수직균열이 미미하게 존재한다. 서스펜션 플라즈마 용사는 일반 플라즈마 용사대비 액적의 크기가 작아서 ( $0.3 \sim 0.4\ \mu\text{m}^{23}$ ) 서스펜션 내의 입자크기와 기판의 표면조도에 따라 미세구조의 수직분리 양상이 달라진다. 특히 초합금 기판에 YSZ 코팅을 증착한 예<sup>19)</sup>에서 입자크기가 기판의 표면조도에 비해 매우 작은 경우에는 주상형태의 수직분리 구조가 입자크기와 기판의 표면조도가 유사한 경우에는 치밀한 수직균열을 나타낸다. 서스펜션 플라즈마 스프레이로 증착된 코팅에서 형성된 주상형 구조는 표면조도의 영향이 커져 PVD공정에서 많이 나타나는 그림자효과(shadow effect)에 의한 적

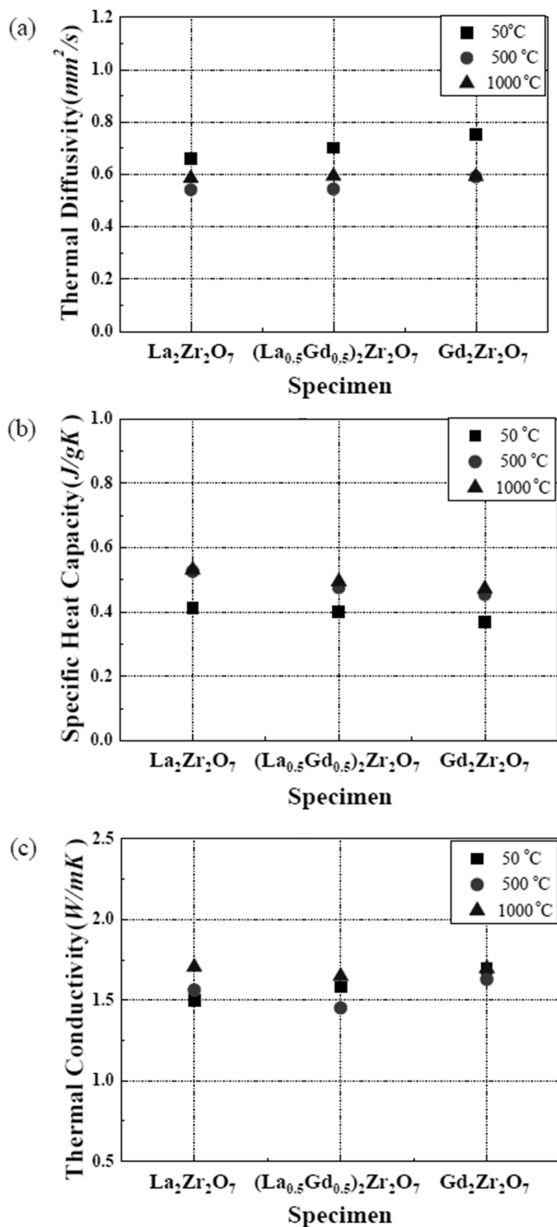


Fig. 6. Thermal property values of  $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  coating samples; (a) thermal diffusivity, (b) specific heat capacity, and (c) thermal conductivity.

층결함으로 판단되며 반면에 치밀한 수직균열의 경우에는 용사조건에 의해 치밀한 구조가 생성되면서 냉각과정 중에 세라믹 코팅과 초합금 기판간의 열 팽창차이로 인한 열응력이 해소되는 과정에서 생성되는 것으로 사료된다. 본 연구에서는 YSZ와는 열 팽창계수가 다른 희토류 지르코네이트 코팅과 기판의 조도가 좋은 지르코니아 기판을 사용하였으므로 위에 언급한 예와는 다른 결과가 예상되며 단면미세구조 상의 수직분리 형성거동은 두드러지지 않았다. 코팅의 표면 미세구조에서는 둥글고 완만한 주상형태를 하고 있으며 서브마이크론 크기의 액적형

상을 확인할 수 있었다.

그림 6은 서스펜션 플라즈마 용사로 증착된  $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ) 코팅의 열확산도 및 열전도도의 조성에 따른 값이다. 각 열물성값의 조성에 따른 경향이 두드러지지 않았으며 특히 1000°C에서 측정된 열전도도 값은 1.6~1.7 W/mK로 이는 산업적으로 널리 사용되는 4YSZ (4 mole%  $Y_2O_3$  stabilized zirconia) 소결체의 1000°C 열전도도값인 2.2 W/mK<sup>10)</sup>에 비하여 상당히 낮은 값이다. 완전치밀화된  $La_2Zr_2O_7$ ,  $(La_{0.5}Gd_{0.5})_2Zr_2O_7$ ,  $Gd_2Zr_2O_7$  세라믹스 소결체의 600°C에서 측정된 열전도도는 각각 2.1, 1.5, 1.9 W/mK로  $La_2Zr_2O_7$ 와  $Gd_2Zr_2O_7$  간의 고용상인  $(La_{0.5}Gd_{0.5})_2Zr_2O_7$  조성에서  $La^{3+}$ 와  $Gd^{3+}$ 의 두 가지 양이온의 혼합에 의한 점결함의 증가가 열전도도의 감소로 나타났다고 보고<sup>24)</sup>하였으나 본 연구에서 살펴본 코팅시편의 경우에는 조성에 따른 경향이 두드러지지 않았다. 전기절연체인 산화물 세라믹스의 열전도도는 흔히 포논으로 불리는 격자진동에 의해서 결정되며 포논산란은 결정구조의 본래 열전도도(intrinsic thermal conductivity) 외에 점결함이나 입계에 의한 기여가 있다<sup>25)</sup>. 따라서, 세라믹소재의 열전도도에 대한 온도의존성을 살펴보면 본래 열전도도와 점결함에 의한 포논산란으로부터의 기여를 구분해낼 수 있는데 열전도도의 1/T 온도의존성은 본래 열전도도에 의한 것으로 열전도도값의 온도의존성이 거의 없는 경우에는 구조내의 결함에 의한 포논산란의 기여가 중요해짐을 의미한다. 서스펜션 플라즈마 용사로 증착된  $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ) 코팅의 결정구조 분석으로부터 코팅층을 이루는 희토류 지르코네이트 소재는 파이로클로어 구조에 비해 정렬구조가 사라진 플루오라이트 구조를 지니는 것으로부터 구조 내의 점결함에 의한 열전도도의 감소를 설명할 수 있으며 특히 소결체의 열전도도<sup>24)</sup>에 비해 온도의존성이 감소한 것으로 나타났는데 이는 점결함의 포논산란에 대한 기여가 증가한 것을 반증한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 YSZ를 대체하는 차세대 열차폐코팅 소재로 주목받는 희토류 지르코네이트 세라믹스 중의 하나인 란타넘/가돌리늄 지르코네이트( $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ )) 산화물을 각 산화물 원료로부터 유성구 불밀로 준비한 슬러리를 사용하여 서스펜션 플라즈마 용사로 증착하고 그 코팅시편의 상형성, 미세구조 및 열전도도 특성에 대해 고찰하였다. X-선 회절과 라만분석을 이용한 상분석

결과로부터 유성구 불밀공정을 거친 각 산화물원료가 서스펜션 플라즈마 용사를 통해 플루오라이드 상을 지니는 희토류 지르코네이트로 합성되어 증착되었음을 확인하였다. 코팅의 미세구조는 두께 약 300 ~ 400  $\mu\text{m}$ 의 비교적 치밀한 코팅구조로 미약하지만 주상구조와 유사한 수직분리 구조와 수직균열이 함께 나타났다. 또한, 코팅층의 1000°C 열전도도 값은 1.6 ~ 1.7 W/mK로 서스펜션 플라즈마 용사법으로 증착된 란타늄/가돌리늄 지르코네이트 열차폐코팅의 가능성을 보여주었다고 사료된다.

## 후 기

본 연구는 산업통상자원부의 전략적 핵심소재 기술개발사업과 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## References

1. N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan, *Science*, 296 (2002) 280.
2. R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, D. Stöver, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) 938.
3. D. R. Clarke, M. Oechsner, N. P. Padture, *MRS Bull.*, 37 (2012) 891.
4. C. G. Levi, *Curr. Opin. in Solid State and Mater. Sci.*, 8 (2004) 77.
5. R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 2023.
6. W. Pan, S. R. Phillpot, C. Wan, A. Chernatynskiy, Z. Qu, *MRS Bull.*, 37 (2012) 917.
7. X. Q. Cao, R. Vassen, D. Stöver, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1.
8. J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, M. I. Osendi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 3031.
9. C. Wang, Y. Wang, Y. Cheng, W. Huang, Z.S. Khan, X. Fan, Y. Wang, B. Zou, X. Cao, *J. Mater. Sci.*, 47 (2012) 4392.
10. J. W. Fergus, *Metall. Mater. Trans. E*, (2014) 1.
11. W.-J. Lee, B.-K. Jang, D.-S. Lim, Y.-S. Oh, S.-W. Kim, H.-T. Kim, H. Araki, H. Murakami, S. Kuroda, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 50 (2013) 353 (Korean).
12. A. R. Evans, *Acta Mater.*, 48 (2000) 3963.
13. S. K. H. Guo, and H. Murakami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 1432.
14. Y. H. Yang, C. Y. Park, W. J. Lee, S. J. Kim, S. M. Lee, S. Kim, H. T. Kim, Y. S. Oh, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 46 (2013) 258 (Korean).
15. K. VanEvery, M. J. M. Krane, R. W. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, J. Almer, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011) 817.
16. A. Guignard, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, *J. Therm. Spray Technol.*, 21 (2012) 416.
17. H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stöver, *J. Therm. Spray Technol.*, 17 (2007) 115.
18. W.-J. Lee, C.-S. Kwon, S. Kim, Y.-S. Oh, H.-T. Kim, D.-S. Lim, *J. Kor. Powd. Metall. Inst.*, 20 (2013) 445 (Korean).
19. W. J. Lee, Y. S. Oh, S. M. Lee, H. T. Kim, D. S. Lim, S. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 51 (2014) 598 (Korean).
20. C. S. Kwon, S. M. Lee, Y. S. Oh, H. T. Kim, B. K. Jang, S. Kim, *J. Kor. Powd. Met. Inst.*, 20 (2013) 453 (Korean).
21. D. Michel, R. Collongues, *J. Raman Spectro.*, 5 (1976) 163.
22. R. Leckie, S. Krämer, M. Rühle, C. Levi, *Acta Mater.*, 53 (2005) 3281.
23. C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, *Plasma Chem. Plasma Proces.*, 26 (2006) 393.
24. C. Wan, W. Pan, Q. Xu, Y. Qin, J. Wang, Z. Qu, M. Fang, *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 144109.
25. H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 1338.