



&lt;연구논문&gt;

ISSN 1225-8024(Print)  
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 48, No. 6, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.6.315>

## 서스펜션 플라즈마 용사법을 이용한 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 2층세라믹 열차폐코팅의 제조와 특성평가

권창섭<sup>a</sup>, 이수진<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

### Fabrication and Characterization of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ Double-Ceramic-Layer Thermal Barrier Coatings Fabricated by Suspension Plasma Spray

Chang-Sup Kwon<sup>a</sup>, Sujin Lee<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, 17303, Korea

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

(Received December 8, 2015 ; revised December 28, 2015 ; accepted December 30, 2015)

#### Abstract

Rare-earth zirconates, such as  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , have been investigated as one of the candidates for replacing conventional yttria-stabilized zirconia (YSZ) for thermal barrier coating (TBC) applications at higher turbine inlet temperatures. In this study, double-ceramic-layer (DCL) TBCs of YSZ 1st layer and  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  top coat layer are fabricated by suspension plasma spray with serial liquid feeders. Microstructures, hardness profiles, and thermal durability of DCL-TBCs are also characterized. Fabricated DCL-TBCs of YSZ/ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  exhibit excellent properties, such as adhesion strength (>25 MPa) and electrical thermal fatigue (~1429 cycles), which are comparable with TBCs fabricated by atmospheric plasma spray.

*Keywords* : Thermal barrier coatings (TBCs), Double ceramic layer, Rare-earth zirconate, Suspension plasma spray

## 1. 서 론

열차폐코팅(Thermal barrier coatings, TBCs)은 발전용이나 항공용 가스터빈 엔진의 고온부 초합금 부품 표면에 증착된 내열성 세라믹코팅으로 터빈입구온도(Turbine inlet temperature, TIT)를 높여 가스터빈의 열효율을 향상시키는 역할을 한다<sup>1-4</sup>. 현재 산업적으로 널리 쓰이는 이트리아 안정화 지르코나

아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)는 플라즈마 용사법이나 전자빔 물리증착법을 이용하여 열차폐코팅으로 제조되면 온도에 따른 상변태가 없는 준안정 정방정상(Metastable tetragonal prime phase,  $t'$ -phase)으로 형성된다<sup>5,6</sup>. 이러한  $t'$ -상 YSZ는 1200°C 이상의 고온에 노출되면 열역학적으로 안정한 정방정상과 입방정상으로 분리되며 냉각과정 중에 정방정상이 단위부피가 큰 단사정상으로 상변태를 일으켜 코팅층의 열화가 일어나므로 적용온도에 제한이 있다<sup>5,7</sup>.

기존 YSZ 열차폐코팅의 적용온도 이상에서 작동되는 고효율 가스터빈 엔진에 응용하기 위해 최근에 널리 연구되는 차세대 열차폐코팅 소재로 란탄

\*Corresponding Author : Seongwon Kim  
Engineering Ceramic Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology  
E-mail : woods3@kicet.re.kr

Table 1. Typical properties of YSZ and rare-earth zirconates for TBC applications.

Properties	YSZ	Rare-earth zirconates
CTE (/K)	$\sim 12 \times 10^{-6}$	$9 \sim 11 \times 10^{-6}$
$K_{\text{bulk}}$ (W/mK) at 1000°C	2.2	1.1~1.6
Fracture toughness	high	low
Phase stability	t'-phase to $\sim 1200^\circ\text{C}$ (TBCs)	Single phase to m.p. (pyrochlore/fluorite)

계 희토류 지르코네이트<sup>5,8-12</sup>)가 있다. 표 1에 YSZ와 희토류 지르코네이트 소재의 특성을 비교해 보았다. 표에서 알 수 있듯이 이트리아 안정화 지르코니아는 낮은 열전도도와 세라믹으로는 비교적 높은 열팽창계수를 지니며 높은 파괴인성으로 열차폐코팅의 고온내구성이 우수하지만 적용온도가 1200°C로 제한된다. 반면에 란탄계 희토류 지르코네이트의 경우 YSZ 대비 낮은 열전도도와 녹는점까지 입방정상으로 존재하는 상안정성을 지니지만 비교적 낮은 열팽창 특성과 파괴인성으로 열차폐코팅으로 제조하였을 때, 부착력이나 고온내구성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.

2층세라믹 열차폐코팅(Double-ceramic-layer TBCs)<sup>13-15</sup>)은 기존의 YSZ와 비교적 최근에 개발된 희토류 지르코네이트의 장점을 취한 열차폐코팅이라 할 수 있다. 2층세라믹 열차폐코팅의 구조는 초합금 기판과 본드코트 바로 위에 열팽창계수가 비교적 크고 기계적 특성이 우수한 YSZ를 코팅하고 보다 고온에 노출되는 두 번째 세라믹층으로 고온상안정성이 뛰어난 희토류 지르코네이트를 코팅한 형태로 기존의 YSZ 열차폐코팅과 근사한 고온 내구성을 지니면서도 좀 더 고온에 적용될 수 있는 특징을 지닌다. 특히 플라즈마 용사법<sup>16,17</sup>)이나 전자빔 물리증착법<sup>18,19</sup>)을 이용한 제조법이 보고되고 있으며 용사분말을 YSZ로부터 희토류 지르코네이트로 조합한 조성을 제조하여 경사기능(Functionally-graded) 코팅으로 제조된 예<sup>20</sup>)도 있다.

본 연구에서는 최근 플라즈마 용사법에서 새로운 코팅제조법으로 많이 연구되고 있는 서스펜션 플라즈마 용사법(Suspension plasma spray)<sup>21-24</sup>)을 이용하여  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 의 2층세라믹 열차폐코팅을 제조하고 그 특징을 살폈다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 희토류 지르코네이트의 대표조성인  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  조성과 YSZ 조성을 이용하여 2층세라

믹(Double Ceramic Layer) 열차폐코팅을 제조하였다. 우선  $\text{La}_2\text{O}_3$  (High purity chemicals, Japan, 99.99%, 7  $\mu\text{m}$ ),  $\text{ZrO}_2$  (High purity chemicals, Japan, 98%, 5  $\mu\text{m}$ ) 원료분말을 사용하여  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  분말을 합성하였다. 각 산화물 조성을 지르코니아 불과 IPA (Isopropyl alcohol) 그리고 0.5 wt.% 분산제(Dibutyl phosphate, Sigma-Aldrich, USA, 96%)를 첨가하여 24시간 볼밀(ball mill)로 혼합하였다. 혼합물은 교반기를 이용하여 교반하면서 가열하여 용매를 증발시킨 후 80°C 건조기에서 건조하였다. 건조된 분말은 1550°C에서 2시간동안 하소처리한 후 유발을 이용하여 분말입자를 조립하고 체거름하여  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  합성분말을 제조하였다. 또한 상용 YSZ (7.5 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , PRAXAIR, USA)분말은 지르코니아 불과 IPA를 이용하여 20시간 볼밀을 진행한 후 건조하여 입자사이즈가 감소된 YSZ 분말을 제조하였다. 제조된  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 YSZ 분말 각각을 에탄올에 분말중량대비 1 : 9비율로 분산한 후, 1시간동안 볼밀을 진행하여 코팅용 서스펜션을 제조하였다. 제조된 슬러리는 니켈계 초합금 기판에 Amdry 386-2 (Ni-22Co-17Cr-12Al-0.5Hf-0.5Y-0.4Si, Oerlikon Metco, Switzerland) 본드코트(Bond coat) 조성을 고속화염용사법(High velocity oxy-fuel spraying, HVOF)으로 약 200  $\mu\text{m}$  코팅한 기판에 서스펜션 플라즈마 용사(Axial III plasma spray system, Northwest Mettech Corp., Canada)를 이용하여 열차폐코팅으로 제조하였다. 그림 1에 서스펜션 플라즈마 용사법으로 2층세라믹 열차폐코팅을 제조하기 위한 슬러리 공급장치에 대한 모식도<sup>25</sup>)를 나타내었다. 우선 분당 45 ml의 피딩속도로 공급되는 슬러리를 시간에 따라 슬러리 소비량을 계산한 후 공급기 1에서 슬러리 공급이 완료되기 직전에 공급기 2에서 슬러리를 추가

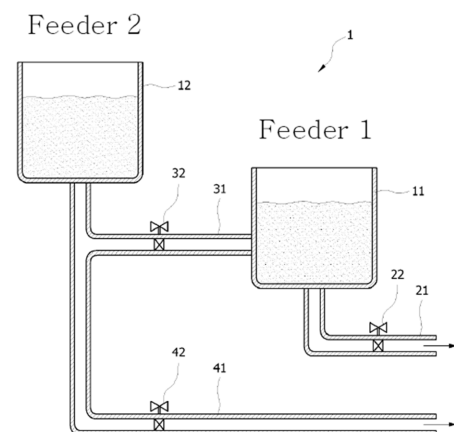


Fig. 1. A schematic diagram of serial suspension feeders for manufacturing double-ceramic-layer TBCs by suspension plasma spraying<sup>25</sup>).

Table 2. Coating parameters for suspension plasma spraying used in this study

Suspension plasma spraying process conditions	
Number of preheating	150 pass (substrate temperature: 350°C)
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 <sub>2</sub> :He (7.5:1.5:1)
Feed rate of plasma gun	1 pass/2 sec

하는 방식으로 2층코팅을 진행하였다. La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ DCL(1) 코팅시편의 경우 YSZ 조성을 40분간 플라즈마 화염에 공급하였다. YSZ 조성의 코팅이 32분 진행될 때 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 조성의 슬러리를 투입하여 YSZ+La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 층이 8분 공급되었고, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 조성이 대략 30분 코팅을 진행하여 총 1시간 10분동안 공급하였다. 그리고 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ DCL(2) 코팅시편의 경우 YSZ조성을 30분 공급하고 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 조성은 대략 20분동안 공급하여 총 50분 코팅하였는데, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ DCL(1) 시편과 마찬가지로 8분의 혼합구간을 주어 코팅을 진행하였다. 표 2에 코팅시 사용된 자세한 공정조건을 보였다.

우선 서스펜션 플라즈마 용사에 사용된 분말의 미세구조와 상형성을 살폈다. 또한 서스펜션 플라즈마 용사로 제조된 코팅의 상형성과 단면미세구조 및 열/기계적 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 mA의 조건에서 5°C/min의 스캔 속도로 20~80°까지 회절 패턴을 관찰하였다. 또한 EDS (Energy dispersive spectroscopy)가 부착된 주사전자현미경(Scanning electron microscope, JSM-6390, JEOL, Japan)을 이용하여 사용분말 및 코팅

시편의 미세구조를 관찰하고 코팅층 단면의 조성 분석을 시행하였다. 미세비커스경도계(Micro-Vickers Hardness Tester, HVM, Shimadzu, Japan)를 이용하여 25 N 하중으로 본드코트에서 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>층까지 각 코팅층마다 50 μm 간격을 이격하면서 경도값을 측정하였고 측정된 5개 측정결과와 평균치와 표준편차를 표기하였다. 고온 전기열피로시험(Electric Thermal Fatigue, Dongwon, Korea)의 경우 전기로 내부에 코팅시편을 위치시켜 간접적으로 가열하는 방식으로 코팅쪽 상부온도 1100°C와 기관쪽 하부온도 950°C의 온도조건에서 40분동안 유지하고 공냉으로 20분동안 냉각하는 것을 1 cycle로 하여 총 1429 cycles까지 실험을 반복적으로 진행하였다. 부착력의 경우 직경 1인치 기관에 코팅된 시편을 ASTM C 663의 pull-out test 절차를 따라서 만능재료시험기(Universal testing machine, DUT-3000CM, Daekyung ENG, Korea)를 이용하여 기관과 코팅층 간의 부착력을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 서스펜션 플라즈마 용사법을 이용한 2층세라믹 열차폐코팅의 제조와 특성을 고찰하였다. 우선 그림 2에 가스터빈 엔진의 터빈블레이드 단면에서 온도구배를 열차폐코팅의 유무에 따른 예시를 보였다. 일반적으로 터빈블레이드의 외부온도의 최대값은 터빈입구온도로 정해지고 내부온도는 냉각유로의 가스온도로 정해진다. 터빈블레이드 외부에서 내부 즉 고온부에서 저온부의 열전달은 블레이드 표면에서 가스층에 의한 대류와 블레이드 내부 소재를 통한 전도의 두 가지 방식으로 이루어지고 각각의 열속 (heat flux)은 아래 두 방정식으로 표현된다<sup>26)</sup>.

$$q'_{\text{convection}} = h \cdot \Delta T \tag{1}$$

$$q'_{\text{conduction}} = K \cdot \frac{\Delta T}{\Delta X} \tag{2}$$

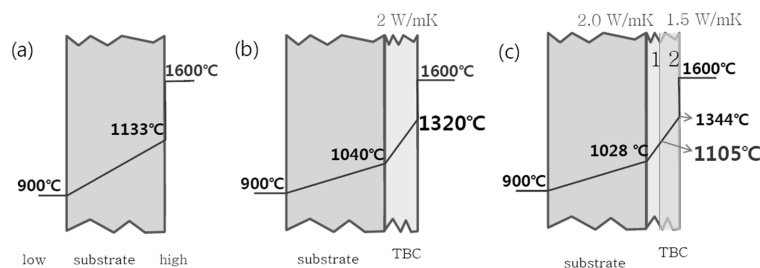


Fig. 2. Temperature profiles across a cooled turbine blade aerofoil; (a) without a thermal barrier coating (TBC), (b) with the single-layer TBC, and (c) with the double-ceramic-layer TBC in place.

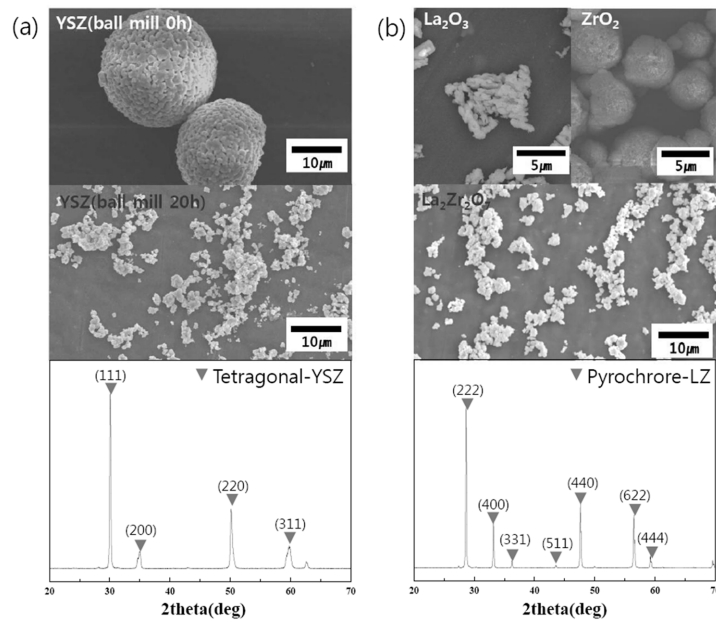


Fig. 3. SEM micrographs of raw powders and processed powders and XRD profiles; (a) YSZ and (b)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

(여기서  $h$ 는 필름열전달계수(Film transfer coefficient),  $K$ 는 열전도도,  $\Delta T$ 는 각 층에서의 온도구배,  $\Delta X$ 는 각층의 두께이다.) 그림 2(a), (b), (c)는 5 mm 두께에 20 W/mK 열전도도를 갖는 금속모재만 있는 경우, 그 위에 2 W/mK의 열전도도를 지니는 1 mm 두께의 열차폐코팅이 있는 경우와 2 W/mK, 0.3 mm의 1층과 1.5 W/mK, 0.7 mm의 2층세라믹 열차폐코팅이 있는 경우 각각에 대하여 고온부에서 저온부까지의 열속이 일정하다는 열전달방정식을 풀어서 얻은 온도구배의 예이다. 각 경우에서 블레이드 외부의 대류에 대한 필름열전달계수,  $h = 2 \times 10^3 \text{ W/m}^2\text{K}$ 로 고온부 온도  $1600^\circ\text{C}$ 의 저온부 온도  $900^\circ\text{C}$ 로 동일하게 가정하였다. 본 계산에서는 2층 세라믹 열차폐코팅의 유용성을 설명하기 위하여 현재 산업적으로 널리 사용되는 발전용 가스터빈 엔진의 터빈입구온도에 비해 다소 높은  $1600^\circ\text{C}$ 로 가정하고 필름열전달계수도 열차폐코팅 유/무의 효과가 분명히 보이도록 설정하여 계산하였다. 열차폐코팅이 없는 경우 초합금모재 표면온도는 현재 최첨단의 초합금 단결정의 적용가능온도인  $1100^\circ\text{C}$ 를 넘는 온도로 열차폐코팅이 필수적으로 요구되는 것을 알 수 있으며 YSZ의 열전도도에 해당하는 2 W/mK 열전도도의 열차폐코팅이 단층으로 존재하는 경우에 모재 표면온도를  $100^\circ\text{C}$  가까이 낮출 수 있는 반면에 열차폐코팅 표면온도는  $1320^\circ\text{C}$ 에 달해  $t'$ -상 YSZ가 상분리를 일으켜 열화될 수 있다<sup>7)</sup>. 그림 2(c)의 2층세라믹 열차폐코팅으로 올리는 경우에는 YSZ층의 온도를  $1100^\circ\text{C}$ 까지 낮춰서  $t'$ -상

YSZ를 건전하게 적용할 수 있음을 확인할 수 있다. 그림 3(a)는 상용 YSZ 분말과립형상과 20시간 볼 밀 후 분말형상의 XRD 상분석 결과이다. 실험에 사용된 YSZ 분말은 정방정상으로 이루어져 있으며 20시간 볼 밀 후 수십  $\mu\text{m}$  과립형태에서 수  $\mu\text{m}$  크기의 분말로 분쇄되었음을 확인하였다. 그림 3(b)에서 원료분말인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{ZrO}_2$ , 그리고 합성된  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  분말의 입자모양과 합성분말의 XRD 상분석 결과이다. 합성된  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  분말은 (331), (511)의 초격자피크를 분명히 나타내는 파이로클로어 결정상<sup>8)</sup>으로 확인되었으며 밀링된 YSZ와 유사한 크기의 입자형상을 보였다.

그림 4는  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL-TBC 시편의 XRD

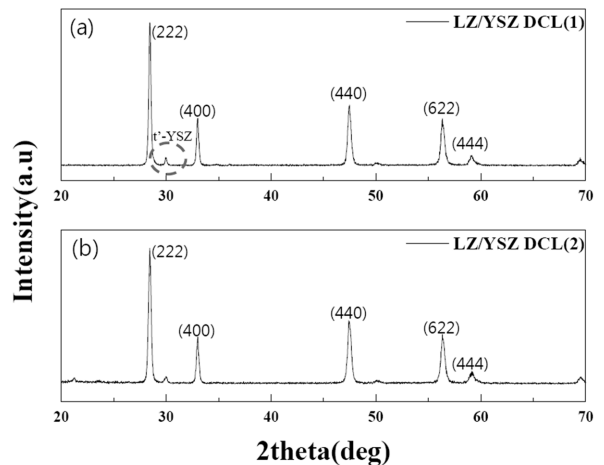


Fig. 4. XRD profiles from deposited  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL-TBCs: (a)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL(1) and (b)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL(2).

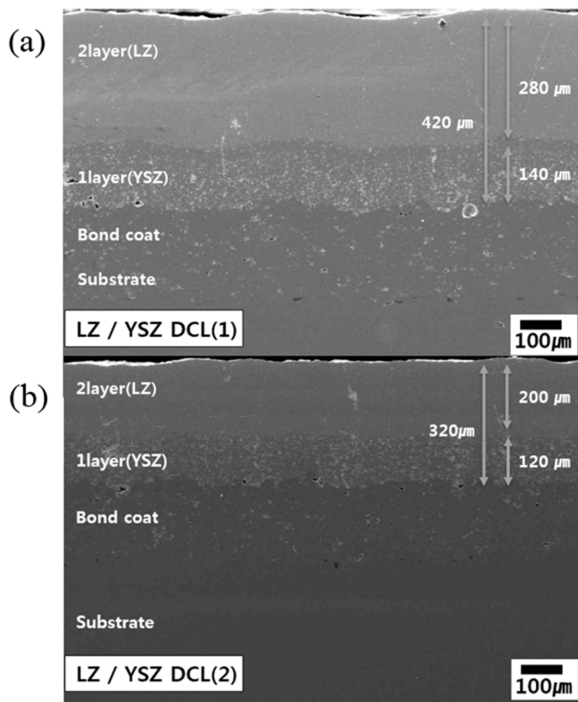


Fig. 5. Cross-sectional SEM micrographs of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL-TBCs: (a)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL(1) and (b)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL(2).

상분석 결과이다.  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  2층세라믹 열차폐 코팅 시편의 경우 상층인  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 층으로부터 나타나는 피로클로어 상으로부터의 피크 외에 하부의 t'-YSZ의 피크도 약하게 관찰되었다. 그림 5는 서스펜션 플라즈마 용사법으로 제조된  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  2층세라믹 열차폐코팅 시편의 단면미세구조이다. 세라믹코팅층이 대략 300 ~ 400 μm 두께로 적층되었으며, YSZ층과  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 층의 두께비는 대략 1 : 2로 유사하지만 총 두께는 차이를 보였다. 단면미세구조상에서 상층인  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 두께는 약 100 μm 정도 차이가 있지만 XRD 분석에서 하층의 YSZ로부터의 피크강도는 유사하게 나타났다.  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 와 YSZ층 각각이 치밀한 미세구조를 지녔으나  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 층에 비해 YSZ층에서 다수의 기공도 관찰되었으며 수직균열과 같은 수직분리미세구조는 나타나지 않았다. YSZ 분말을 이용하여 서스펜션 플라즈마 용사법으로 제조된 열차폐코팅의 경우 서스펜션 내의 분말입도와 기관의 표면조도에 따라 서로 다른 기구로 형성된 수직분리 미세구조를 보인다<sup>22,27</sup>). 본 연구에서 사용된 각 분말은 수 μm 크기 수준으로 선행연구에서 사용된 코팅조건과 동일한 조건으로 제조되어 치밀한 수직균열이 관찰될 것으로 예상되었으나 YSZ 코팅층 위에 열팽창계수가 더 작은  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  코팅층이 적층되면서 기관에서부터 세라믹코팅 표면층까지 열팽창계수가 순차적으로 감소

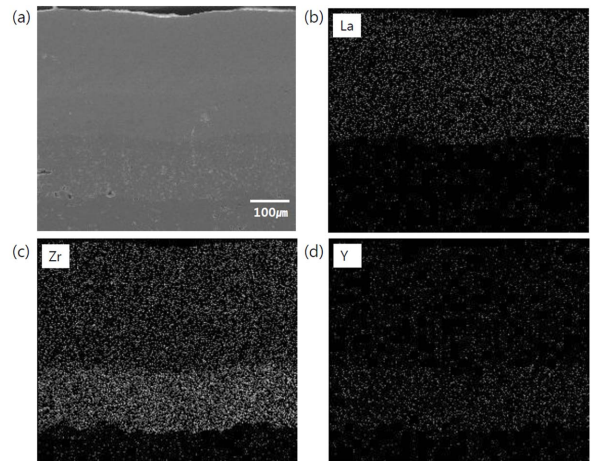


Fig. 6. (a) An SEM micrograph from  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL(1) and EDS mapping images; (b) La, (c) Zr, and (d) Y.

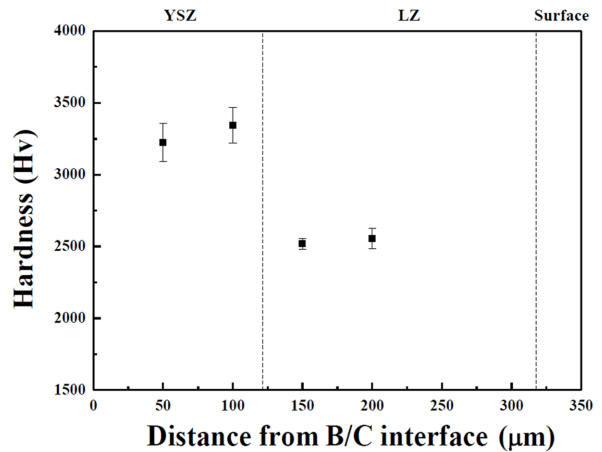


Fig. 7. Microvickers hardness values across the coating from the bond coat interface.

되어 냉각 중 코팅층 표면에 잔류응력 발생이 완화되어 수직균열의 형성이 억제된 것으로 사료된다. 다만 2층세라믹 열차폐코팅 제조시에 각 층의 두께 및 경사기능층의 유무 등은 준비한 두 종류의 서스펜션 양과 제조시의 공급속도 및 시간으로 제어하므로 원래 설계된 코팅의 구조와는 다소 차이가 있었는데 이는 추후에 보완해야 할 사항이다.

그림 6은  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  2층세라믹 열차폐코팅 시편의 단면에 대하여 La, Zr, Y 성분들을 EDS 로 분석한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 La층과 Zr층 그리고 Y층으로 확연히 구분되는 것을 확인할 수 있었다. 그림 7은  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  코팅의 탑코트층의 경도 변화를 나타낸 결과이다. 각 세라믹코팅층에서 가장 높은 경도 값은 YSZ 층으로 대략 3000 ~ 3500 Hv의 경도값을 나타내었다.

그림 8은  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  2층세라믹 열차폐코팅 시편의 고온 전기열피로시험 (ETF) 결과이다. 그림은

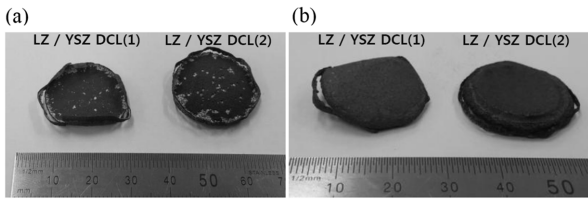


Fig. 8. Sample images after electric thermal fatigue test of 1429 cycles: (a) from the substrate side and (b) from the coat side.

Table 3. Adhesion strength values of fabricated DCL-TBCs

Sample ID	Adhesion strength (MPa)
LZ/YSZ DCL(1)	> 25.0
LZ/YSZ DCL(2)	18.7

두 종의 2층세라믹 열차폐코팅의 고온 전기열피로 시험 후 시편형상을 코팅면과 기판면에서 찍은 사진으로 전기열피로시험 후에 기판이 산화되어 사라지고 열차폐코팅층만 남아있는 형상이다. 약 1429 cycles 진행과정에서 대략 1000 cycles에서부터 코팅층 기판부분이 산화되어 기판부 부피가 감소하였으나 코팅층은 박리되지 않았으며 기판부가 산화되어 소멸되면서 코팅층이 기판쪽으로 휘는 형상으로 남았다. 표 3은  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL 열차폐코팅 시편의 부착력 시험결과이다.  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL(1) 시편과  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL(2) 시편의 부착력이 각각 >25.0 MPa, 18.7 MPa로 나타났으며 코팅두께 외에 부착력의 차이를 초래할만한 요인을 확인할 수 없었으나 일반 플라즈마 용사법으로 제조된 YSZ 열차폐코팅 시편(~20 MPa)과 비교<sup>27)</sup>하여 유사하거나 우수한 부착력을 나타내어 2층세라믹 열차폐코팅의 효과를 고온내구성 측면과 부착력의 관점에서 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 YSZ를 대체하는 차세대 열차폐코팅 소재로 주목받는 희토류 지르코네이트 세라믹스 중의 하나인  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 를 top coat층으로 하고 YSZ 조성층을 중간층으로 서스펜션 플라즈마 용사를 이용하여 2층세라믹 열차폐코팅으로 제조하고 그 코팅 시편의 상형성, 미세구조 및 열/기계적 특성에 대해 고찰하였다. 우선 두 가지 조성의 입자사이즈를 비슷한 수준으로 제조한 슬러리를 사용하여 서스펜션 플라즈마 용사를 진행하였다. 서스펜션 플라즈마 용사를 통해 제조된 시편의 X-선 회절을 이용한 상

분석 결과, 파이로클로어 상에 일부  $t'$ -YSZ 상이 혼재하여 나타난 것을 확인하였다. 코팅의 미세구조는 두께 약 300~400  $\mu\text{m}$ 의 이층 코팅구조로 미세구조상에서  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  코팅층이 YSZ와 비교해 비교적 치밀한 코팅구조를 나타내었다. 또한, 비교적 우수한 기판과 코팅층 간의 부착력(> 25 MPa), 고온 전기열피로 (1429 cycles) 그리고 경도 (2500~3300 Hv) 를 가지고 있어 서스펜션 플라즈마 용사법으로 제조된  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  이층코팅의 열차폐코팅의 적용 가능성을 보여주었다고 사료된다.

#### 후 기

본 연구는 산업통상자원부의 전략적 핵심소재 기술개발사업과 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한, 제조된 열차폐코팅 시편의 고온 내구성을 평가 해주신 창원대학교 정연길 교수님 연구팀에 감사드립니다.

#### References

1. D. R. Clarke, Surf. Coat. Technol., 163–164 (2003) 67.
2. C. G. Levi, Curr. Opi. Sol. St. Mater. Sci., 8 (2004) 77.
3. R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, D. Stöver, Surf. Coat. Technol., 205 (2010) 938.
4. D. R. Clarke, M. Oechsner, N. P. Padture, MRS Bull., 37 (2012) 891.
5. W. Pan, S. R. Phillpot, C. Wan, A. Chernatynskiy, Z. Qu, MRS Bull., 37 (2012) 917.
6. M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, M. Yoshimura, Acta Crystall. B, 50 (1994) 663.
7. X. Ren, W. Pan, Acta Mater., 69 (2014) 397.
8. R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000) 2023.
9. N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan, Science, 296 (2002) 280.
10. 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.
11. H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver, J. Am. Ceram. Soc., 86 (2003) 1338.
12. J. W. Fergus, Metall. Mater. Trans. E, 1A (2014) 1.
13. X. Q. Cao, R. Vassen, F. Tietz, D. Stöver, J. Euro. Ceram. Soc., 26 (2006) 247.
14. W. Ma, S. Gong, H. Li, H. Xu, Surf. Coat. Technol., 202 (2008) 2704.

15. R. Vassen, A. Stuke, D. Stoever, J. Therm. Spray Technol., 18 (2009) 181.
16. W. Ma, H. Dong, H. Guo, S. Gong, X. Zheng, Surf. Coat. Technol., 204 (2010) 3366.
17. E. Bakan, D. E. Mack, G. Mauer, R. Mcpcke, R. Vassen, J. Am. Ceram. Soc., 98 (2015) 2647.
18. Q. Wei, H. Guo, S. Gong, H. Xu, Thin Sol. Films, 516 (2008) 5736.
19. Z. Xu, L. He, R. Mu, X. Zhong, Y. Zhang, J. Zhang, X. Cao, J. Alloys Comp., 473 (2009) 509.
20. H. Chen, Y. Liu, Y. Gao, S. Tao, H. Luo, J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010) 1732.
21. H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stoever, J. Therm. Spray Technol., 17 (2007) 115.
22. 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.
23. A. Guignard, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, J. Therm. Spray Technol., 21 (2012) 416.
24. C.-S. Kwon, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, H.-T. Kim, B.-K. Jang, S. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 47 (2014) 316 (Korean).
25. Kor. Pat., 10-1398884 (2013)
26. R. C. Reed, The superalloys: fundamentals and applications, Cambridge University Press, 2006.
27. W. J. Lee, Y. S. Oh, S. M. Lee, H. T. Kim, D. S. Lim, S. Kim, J. Korean Ceram. Soc., 51 (2014) 598 (Korean).