



〈연구논문〉

ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

J. Korean Inst. Surf. Eng

Vol.54, No.6, 2021.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.6.331>

환경차폐코팅용 이터븀 실리케이트의 제조와 물성평가

최재형^a, 김성원^{a,*}

^a한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링세라믹센터

Fabrication and Characterization of Ytterbium Silicates for Environmental Barrier Coating Applications

Jae-Hyeong Choi^a, and Seongwon Kim^{a,*}

^aEngineering Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon, Gyeonggi-do 17303, Korea

(Received 17 December, 2021 ; revised 26 December, 2021 ; accepted 29 December, 2021)

Abstract

Environmental barrier coatings(EBCs) are applied to the SiC/SiC ceramic matrix composites(CMCs) in order to protect CMCs from being corroded with water vapor by combustion gas in gas turbine engines. Ytterbium silicates, such as ytterbium monosilicate and ytterbium disilicate, are ones of the candidate materials for EBCs due to their excellent resistance to water vapor corrosion as well as thermal-expansion match with SiC.

In this study, ytterbium silicates are fabricated with 2-step solid-state synthesis targeting ytterbium disilicate. After synthesizing ytterbium monosilicate, the mixtures of ytterbium monosilicate and SiO₂ are heat-treated and densified by using pressureless sintering or hot pressing with a variety of heating conditions. The phase formation, thermal expansion, and oxidation behavior are examined with fabricated specimens. The final densified bodies are found to be composites between ytterbium monosilicate and ytterbium disilicate with different ratios, which results in 4.43 to 6.72×10⁻⁶/K range of coefficients of thermal expansion. The probability of these ytterbium silicates for EBC applications is also discussed.

Keywords : Environmental barrier coatings(EBCs), Ytterbium silicate, Phase formation, Thermo-physical property

1. 서 론

세라믹기지 복합체(Ceramic matrix composites, CMCs)와 환경차폐코팅(Environmental barrier coatings, EBCs)을 항공용 혹은 발전용 가스터빈에 적용하는 것은 이 엔진의 열효율과 하중대 추력비(thrust-to-weight ratio)를 높여

탄소배출을 줄일 수 있는 기술적 접근 중 하나이다[1-4]. 기존의 열차폐코팅(Thermal barrier coatings, TBCs)은 가스터빈 엔진 고온부의 Ni-계 초합금 부품 표면에 증착되어 고온의 가스로부터 이들 금속부품을 보호하는 역할을 하는 고내화도의 저열전도성 세라믹 코팅[1]으로 터빈입구 온도(Turbine inlet temperature, TIT)와 비례하는 관계인 가스터빈의 열효율을 높이기 위해 초합금과 TBC[1, 5]의 소재적 한계를 극복하여 더 높은 온도에서 사용할 수 있도록 제안된 소재가 EBC가 적용된 CMC이다. CMC로 사용되는 탄화규소(SiC)는 분해되어 녹는점이

*Corresponding Author: : Seongwon Kim
Engineering Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology
TEL: +82-31-645-1452 ; FAX: +82-31-645-1492
E-mail: woods3@kicet.re.kr

2540~2830°C로 Ni-계 초합금에 비해 높고 건조한 산화분위기에서는 실리카(SiO_2) 보호층이 형성($\text{SiC(s)} + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$)되어 1400°C까지 안정적으로 사용될 수 있다[6]. 하지만 가스터빈 연소기에서 생성되는 가스에는 수증기가 포함되어 있어 탄화규소 표면의 실리카 보호층이 기체상의 수산화물을 형성($\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$)하게 되어 수증기 부식이 일어나게 된다[7]. 이러한 수증기 부식을 방지하여 복합체를 가스터빈 고온부에 적용할 수 있도록 하는 것이 EBC의 주된 역할이다.

SiC/SiC CMC를 수증기 부식으로부터 보호하기 위한 EBC는 소재와 증착공정에 있어 다양하게 발전해 왔다. 2000년대 초반부터 문헌에 등장한 EBC의 탑코트(Top coat, TC) 소재로는 몰라이트($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), BSAS(Barium strontium aluminum silicates), 희토류 실리케이트(rare-earth silicates) 등[8]으로 본드코트(Bond coat, BC), 중간층(Interlayer)으로 이루어진 다층코팅이 주로 보고되고 있다. 최신의 EBC로는 희토류 실리케이트의 TC에 실리콘 BC를 사용하고 중간층으로 몰라이트를 사용한 3층 코팅[9]이나 희토류 실리케이트에 실리콘 BC를 사용한 2층 코팅도 우수한 환경차폐 성능을 지닌 것으로 알려져 있다[3].

TBC의 경우에 플라즈마용사(Plasma spraying)가 그 증착에 있어 가장 널리 쓰이지만 초합금과의 열팽창계수 차이가 큰 소재의 한계를 주상형 구조 혹은 수직균열(dense vertical crack)이 있는 수직분리구조를 지니도록 제어하는 것이 그 열내구성을 향상시키는데 도움이 되는 것으로 알려져 있다[10-12]. EBC는 기본적으로 수증기의

확산을 방지하는 역할을 하므로 치밀한 미세구조를 지녀야 하며 산업적으로 널리 쓰이는 열용사(Thermal spraying)를 적용하여 증착한다[13, 14]. 특히 균열이 없이 치밀하고 가스터빈의 사이클링 과정 중에 상변태로 인한 부피변화가 일어나지 않도록 비정질상(amorphous phase)이나 준안정상(metastable phase)은 피하는 것이 EBC의 열내구성을 연장시키는 방법이다[15]. 최근에 가장 널리 쓰이는 희토류 실리케이트의 경우에는 용사코팅 과정 중에 형성된 액상의 점도가 높아서 저온의 기판표면에 닿으면서 고상화될 때 비정질상으로 잘 형성되므로 기판 자체를 1200~1300°C로 유지되는 고온로 안에 위치시켜서 결정화율을 높여가나[16, 17] 코팅 후에 결정화되도록 후열처리하는 방법[18] 등이 적용된다.

EBC의 소재는 수증기 분위기 혹은 CMAS(Calcium magnesium aluminum silicates)와의 구조적 안정성, CMC와의 화학적 적합성, CMC와의 부착성, 낮은 잔류응력[19] 등이 요구된다. 이 조건 중에 낮은 잔류응력을 위해서는 모재인 SiC와의 열팽창계수가 유사한 것이 유리하므로 EBC 후보소재 선정함에 있어 열팽창 계수를 평가하는 것이 필수적이다. 또한, EBC의 근본적인 역할인 수증기 부식 저항성은 지금까지 알려진 EBC 소재에 대해서 몰라이트 < BSAS, 희토류 다이실리케이트(rare-earth disilicate, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) < 희토류 모노실리케이트(rare-earth monosilicate, RE_2SiO_5)의 순으로 알려져 있다[8]. 새로운 EBC 소재를 탐색하는데 있어 열팽창계수와 수증기 부식에 대한 고려가 가장 중요하며 희토류 실리케이트에 대한 두 가지 변수에 대한 예시[14]를 그림 1에 보였다.

본 연구에서는 EBC 소재로 널리 알려진 이터븀 실리케이트를 2 단계 고상합성을 통해 제조하고 고상합성 조건에

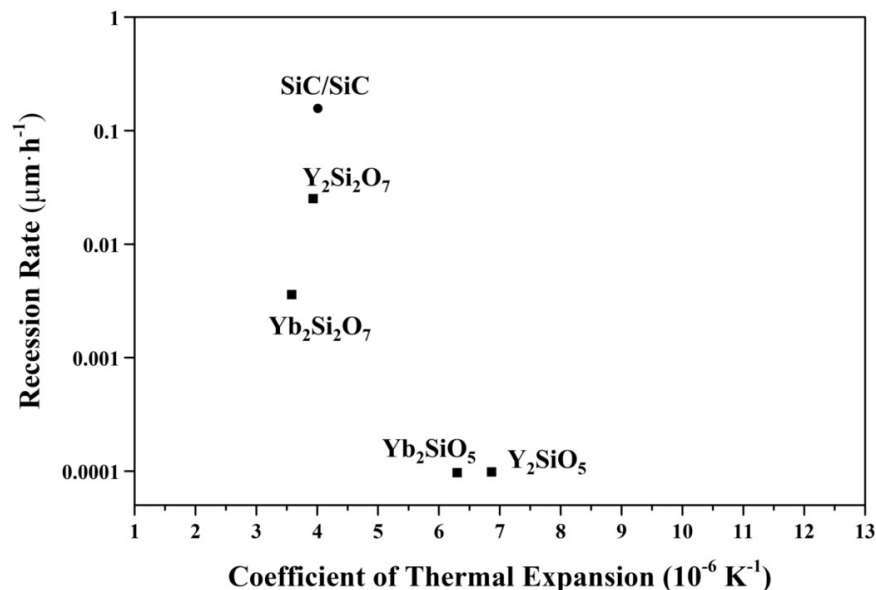


Fig. 1. Recession rates and coefficients of thermal expansion of various rare-earth silicates and SiC/SiC CMC(modified from ref.[14]).

따라 제조되는 실리케이트의 상형성 거동과 EBC 소재로서 요구되는 특성인 열팽창계수와 수증기부식 및 산화거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 이터븀 실리케이트의 제조

본 연구에서는 이터븀 실리케이트를 고상합성으로 제조하고 고상합성 조건에 따라 제조되는 실리케이트의 상형성 거동과 EBC 소재로서 요구되는 특성인 열팽창계수와 수증기부식 및 산화거동을 고찰하였다.

우선 Yb₂O₃와 SiO₂를 1:1의 몰 비로 이터븀 모노실리케이트(YbMS, Yb₂SiO₅)가 되도록 설계하여 1차로 합성하고 YbMS와 SiO₂를 1:1의 몰 비로 이터븀 다이실리케이트(YbDS, Yb₂Si₂O₇)가 되도록 설계하여 2차 합성을 진행하여 이터븀 실리케이트를 제조하였다.(이후 본문에서 조성 설계상의 이터븀 모노실리케이트/다이실리케이트의 경우에는 YbMS/YbDS로, 실제의 경우에는 Yb₂SiO₅/Yb₂Si₂O₇로 구별하여 기술하였다.)

출발원료로 Yb₂O₃(Kojundo Chemical Lab. Co., ltd.,

Table. 1. Compositions and synthesis conditions of 1st syntheses for fabricating ytterbium monosilicates

Batch composition (wt.%)	Synthesis condition
86.77% Yb ₂ O ₃ + 13.23% SiO ₂	1400°C, 5°C/min, 10h
86.77% Yb ₂ O ₃ + 13.23% SiO ₂	1400°C, 5°C/min, 20h
86.77% Yb ₂ O ₃ + 13.23% SiO ₂	1500°C, 5°C/min, 10h

99.9%), SiO₂(Kojundo Chemical Lab. Co., ltd., 99.9%, 0.8 μ m)의 산화물 분말을 사용하였다. 각 산화물 원료는 표 1과 같이 칭량한 후에 에탄올을 혼합매질로 사용하고 직경 3 mm 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 170 RPM으로 볼밀하여 1차 습식 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 80°C의 오븐에서 건조하였다. 건조된 분말은 53 μ m 메쉬를 사용하여 조립하고 150 MPa의 압력으로 1축 가압 성형하였다. 표 1에 제시된 세 가지 합성 조건(1400°C/10시간, 1400°C/20시간, 1500°C/10시간 분당 5°C 승온)에 따라 각각 열처리하여 고상합성된 YbMS를 제조하였다. 합성된 YbMS 는 53 μ m 메쉬를 사용하여 조립하고 SiO₂와 함께 표 2와 같이 칭량한 후에 2차 습식 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 1차 습식 혼합 후 진행된 공정과 동일하게 건조와 조립을 하였다. 조립분말은 150 MPa의 압력으로 1축 가압 성형하고 표 2의 합성 조건에 따라 상 압소결(Pressureless sintering, PS)과 가압소결(Hot press, HP)을 이용하여 열처리하고 이터븀 실리케이트를 제조하였다.

2.2 이터븀 실리케이트의 특성평가

고상합성으로 제조된 이터븀 실리케이트의 상형성 거동, 열팽창계수 및 수증기 부식/산화 특성을 평가하였다. 여러 가지 열처리조건으로 제조된 YbMS와 YbDS 시험편의 상형성을 분석하기 위하여 X-선 회절기(X-ray diffractometer, D/max-2500/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 40 kV, 200 mA의 조건에서 5°C/min의 스캔 속도로 20~50°까지 회절 패턴을 관찰하였다.

상압소결과 가압소결을 이용하여 고상합성된 YbDS 시험편은 딜라토미터(DIL 402PC, NETZSCH, Germany)

Table. 2. Compositions and synthesis conditions of 2nd syntheses for fabricating ytterbium disilicates

ID	Batch composition (wt.%)	Synthesis condition	Synthesis condition of YbMS
PS-1	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1500°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 10h
PS-2	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1500°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 20h
PS-3	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1500°C, 5°C/min, 4h	1500°C, 5°C/min, 10h
PS-4	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1550°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 10h
PS-5	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1550°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 20h
PS-6	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1550°C, 5°C/min, 4h	1500°C, 5°C/min, 10h
PS-7	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1600°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 10h
PS-8	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1600°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 20h
HP-1	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1500°C, 5°C/min, 1h, 30 MPa	1400°C, 5°C/min, 10h
HP-2	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1550°C, 5°C/min, 1h, 30 MPa	1400°C, 5°C/min, 10h
HP-3	88.32% YbMS + 11.68% SiO ₂	1600°C, 5°C/min, 1h, 30 MPa	1400°C, 5°C/min, 10h

를 이용하여 상온에서부터 1300°C까지 승온 후 열팽창계수를 측정하였다. 소재로 쓰이는 CMC인 SiC도 소결체(Hexoloy® SA, Saint-Gobain GmbH, Germany)로부터 열팽창계수를 이터븀 실리케이트와 동일한 측정 조건에서 평가하였다.

소결체 SiC와 가압소결로 제조된 YbDS 2 가지 시편에 대해서 수증기 분위기에서 부식/산화 거동을 평가하였다. 그림 2에 수증기 부식/산화 평가장비를 보였다. 본 연구에서 진행한 수증기 부식/산화의 평가조건은 시편을 상온에서 1300°C까지 온도를 상승시켜 10 시간 유지하면서 물의 평형 증기압을 고려하여 증류수를 97°C로 가열했고 증류수가 담겨진 플라스크 내에 산소를 주입하여 수분 90%+산소 분위기를 유지하면서 시편이 놓인 로 내부로 공급하였다. 주어진 조건에서 각 시편을 10 시간마다 무게변화를 측정하였고 100 시간까지 평가하였다.

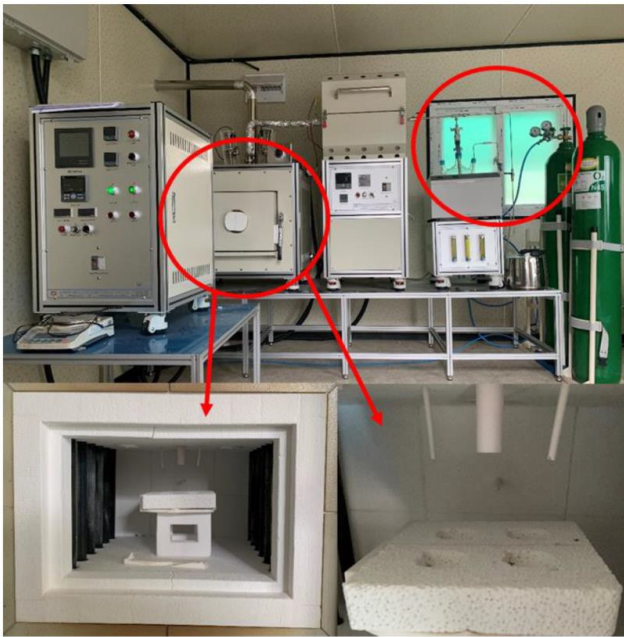


Fig. 2. Photographs of apparatus testing oxidation and corrosion behavior with water vapor used in this study.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 EBC 소재로 널리 알려진 이터븀 실리케이트를 2단계 고상합성을 통해 제조하고 열처리 조건에 따라 형성되는 이터븀 실리케이트의 상형성 거동과 함께 각 소결체의 열팽창계수와 수증기 부식/산화 거동을 고찰하였다.

그림 3은 Yb₂O₃와 SiO₂를 1:1의 몰 비로 혼합한 뒤 5°C/min.로 승온하여 1400°C에서 10 시간동안 합성한 이터븀 실리케이트의 X-선 회절패턴과 Yb₂SiO₅와 Yb₂Si₂O₇의 JCPDS(Joint Committee on Powder

Diffraction Standards) 회절패턴 위치이다. Yb₂SiO₅와 Yb₂Si₂O₇는 모두 단사정(monoclinic)으로 각각 I2/a (JCPDS 00-040-0386)과 C2/m (JCPDS 00-025-1345)의 공간군을 지닌다[16]. 합성된 YbMS에는 주로 Yb₂SiO₅를 바탕으로 약간의 Yb₂Si₂O₇가 첨가된 복합체 혹은 혼합물의 형태로 나타났다. 그림 4는 Yb₂O₃와 SiO₂의 상평형도[20]로 조성에 따라 관찰할 수 있는 이터븀 실리케이트로서의 Yb₂O₃, Yb₂SiO₅, Yb₂Si₂O₇, SiO₂의 상관계가 나타나 있다. Yb₂O₃-SiO₂ 계의 상온에서 나타날 수 있는 이터븀 실리케이트 상은 Yb₂SiO₅와 Yb₂Si₂O₇로 1차로 설계된 조성 근처에서는 Yb₂SiO₅와 함께 Yb₂O₃와 Yb₂Si₂O₇가 존재할 수 있으며 Yb₂SiO₅를 합성목표로 한 1차 합성에서는 Yb₂O₃는 관찰되지 않았

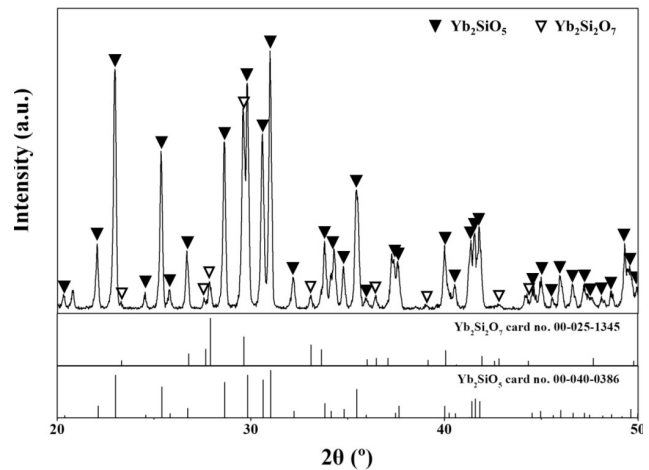


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ytterbium silicates after 1st synthesis process heat-treated at 1400°C for 10 hrs.

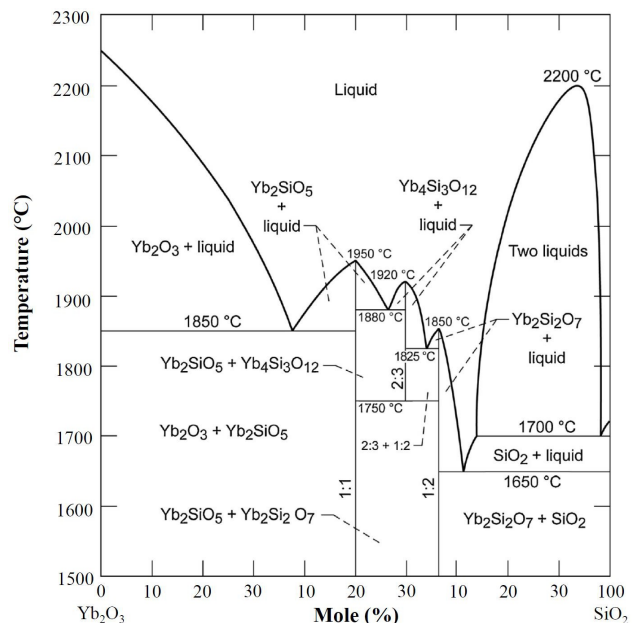


Fig. 4. Phase diagram of the Yb₂O₃-SiO₂ system(modified from ref. [20]).

다.

그림 5와 6은 합성된 YbMS와 SiO₂를 1:1의 몰 비로 혼합한 뒤 2차로 상압소결과 가압소결을 이용하여 각 온도와 시간에 따라 열처리하여 합성 및 치밀화된 이터븀 실리케이트 소결체의 X-선 회절패턴과 Yb₂SiO₅와 Yb₂Si₂O₇의 JCPDS 회절패턴위치이다. 2차로 설계된 조성은 Yb₂Si₂O₇를 합성목표로 하였으나 합성 및 치밀화된 YbDS는 Yb₂Si₂O₇와 Yb₂SiO₅의 복합체로 나타났다. 특히 열처리 방법과 온도에 따라서 그 양상이 다르게

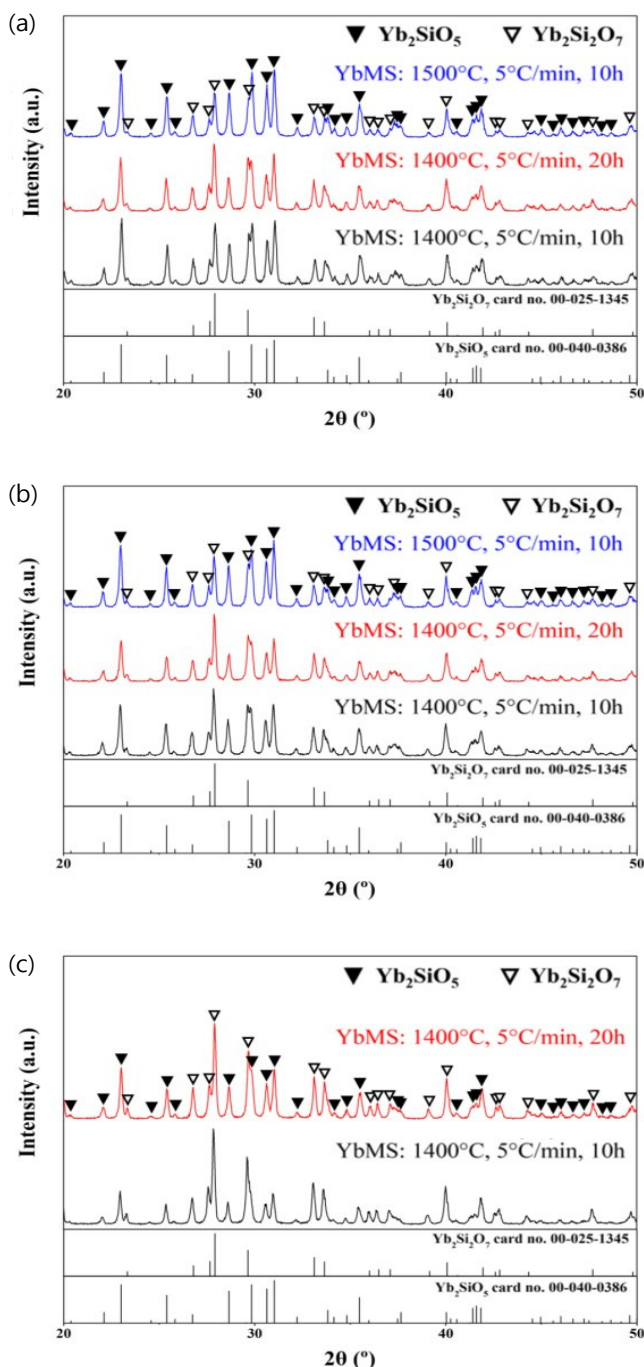


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of ytterbium silicates after 2nd synthesis process with heat-treated at (a) 1500°C, (b) 1550°C, and (c) 1600°C for 4 hrs without pressing.

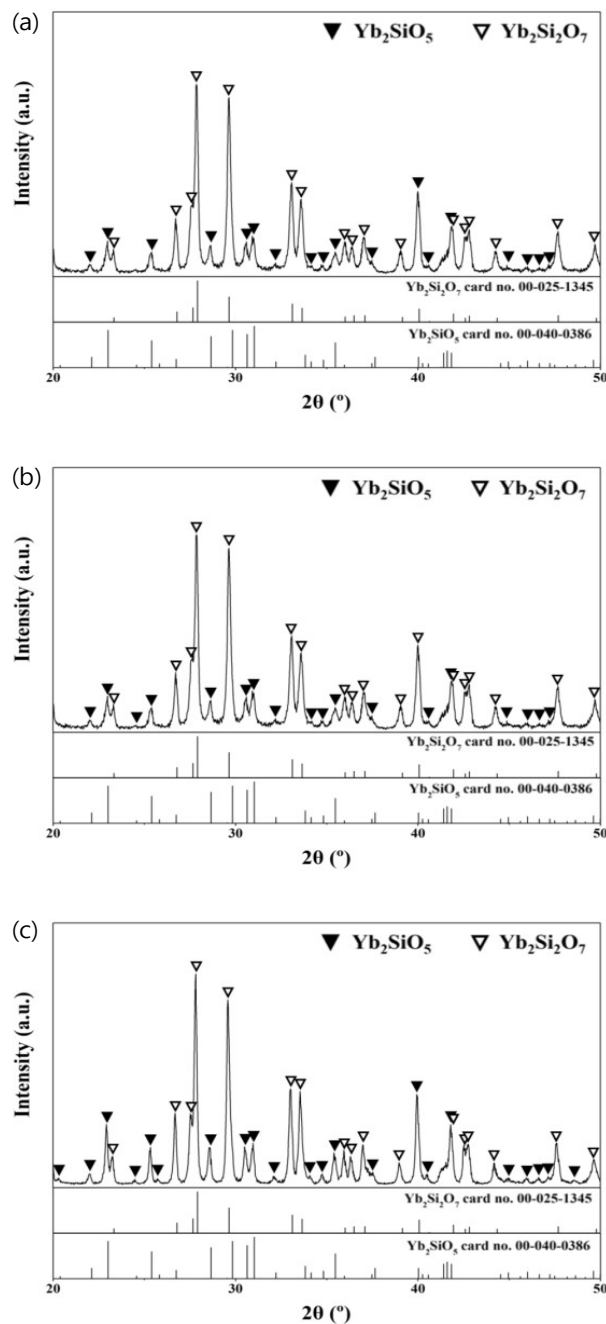


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of ytterbium silicates after 2nd synthesis process with heat-treated at (a) 1500°C, (b) 1550°C, and (c) 1600°C for 1 hr under 30 MPa.

나타났는데 정리하자면 상압소결보다는 가압소결에서, 그리고 열처리온도가 높을수록 Yb₂Si₂O₇상의 분율이 높게 나타났다. 그림 4에 제시된 상평형도에서 2차로 설계된 조성 근처에서는 Yb₂Si₂O₇와 함께 Yb₂SiO₅와 SiO₂가 존재할 수 있으나 SiO₂는 관찰되지 않았다. 이러한 Yb₂Si₂O₇와 Yb₂SiO₅의 복합체 형성은 플라즈마 용사법으로 제조한 코팅의 조성에서도 흔히 관찰되는 결과[14, 16]이다. 플라즈마용사 공정 중에 고속의 가스에 의해 운반되는 분말원료는 플라즈마 화염에서 완전히 혹은 부분적으로 녹은 후 저온의 기판에서 냉각되면서

코팅을 형성한다. 그런데 순수한 $Yb_2Si_2O_7$ 분말원료가 플라즈마 화염에서 녹는 과정 중에 Yb_2O_3 에 비해 상대적으로 증기압이 높은 SiO_2 가 증발하여 원료인 $Yb_2Si_2O_7$ 조성에서 SiO_2 가 결핍된 조성인 $Yb_2Si_2O_7$ 와 Yb_2SiO_5 의 복합체 조성으로 코팅이 형성된다. 이때 코팅으로 제조된 $Yb_2Si_2O_7$ 와 Yb_2SiO_5 의 비율은 플라즈마의 동력, 용사 거리, 기판온도 등의 플라즈마용사의 공정조건에 따라 달라진다. 그림 1[14]에서 알 수 있는 바와 같이 $Yb_2Si_2O_7$ 와 Yb_2SiO_5 는 각각 열팽창과 수증기부식 저항성에 차이를 보이므로 제조된 코팅의 조성이 달라지면서 두 EBC의 주요특성도 변화하게 된다.

그림 7과 표 3은 합성된 YbMS와 SiO_2 를 1:1의 몰 비로 혼합한 뒤 상압소결과 가압소결을 이용하여 각 온도와 시간에 따라 열처리하여 합성 및 치밀화된 이터븀 실리케이트 소결체의 상온에서 1300°C까지의 열팽창계수이다. EBC의 기판소재인 SiC/SiC CMC를 대신해서 소결 SiC의 상온에서 1300°C까지의 열팽창계수를 함께 보였다. EBC 소재선택에 있어서 열팽창계수는 서론에서 언급한 바와 같이 수증기의 확산을 방지하는 층으로 치밀해야[13, 14] 하고 열사이클링 과정 중에 기판인 SiC와의 열팽창계수 차이로 인한 잔류응력 및 이로 인한 균열발생을 최소화하는데 있어 중요하다[3]. 2차로 열처리한 이터븀 실리케이트 소결체의 상온에서 1300°C까지 측정된 열팽창계수는 $4.43\sim 6.72 \times 10^{-6} /K$ 의 범위로 나타났다. 기판으로 사용되는 SiC/SiC CMC를 대신하여 평가한 소결 SiC

의 열팽창계수는 $4.93 \times 10^{-6} /K$ 로 나타났다. 상형성 거동에서 2차로 열처리한 이터븀 실리케이트 소결체는 $Yb_2Si_2O_7$ 와 Yb_2SiO_5 의 복합체로 형성되었으며 문헌[4, 14]에 보고된 $Yb_2Si_2O_7$ 와 Yb_2SiO_5 의 열팽창계수는 각각 $3\sim 4 \times 10^{-6} /K$, $6\sim 7 \times 10^{-6} /K$ 이다. 복합체의 열팽창계수는 변경된 혼합율을 사용하는 것으로 알려져 있는데[21] 2차로 합성된 이터븀 실리케이트의 열팽창계수는 상형성 거동과 일관되게 정성적으로 설명된다. 상형성에서 상압소결보다는 가압소결에서, 그리고 열처리온도가 높을수록 $Yb_2Si_2O_7$ 상의 비율이 높게 나타났으며 Yb_2SiO_5 에 비해서 $Yb_2Si_2O_7$ 의 열팽창계수가 더 SiC의 열팽창계수에 근사하게 나타나므로 상압소결보다는 가압소결에서, 그리고 열처리온도

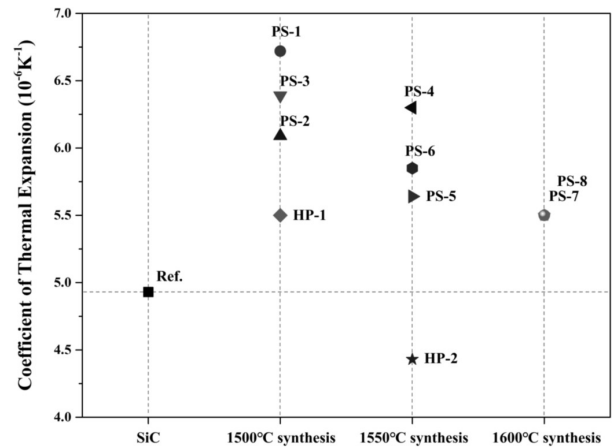


Fig. 7. Thermal-expansion-coefficient values of ytterbium silicates after 2nd synthesis process with a variety of conditions.

Table. 3. Coefficients of thermal expansion of ytterbium disilicates with a variety of synthesis conditions

ID	Batch composition (wt.%)	Synthesis condition	Synthesis condition of YbMS	Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-6} /K$)
SiC	-	-	-	4.93
PS-1	88.32% YbMS + 11.68% SiO_2	1500°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 10h	6.72
PS-2	88.32% YbMS + 11.68% SiO_2	1500°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 20h	6.09
PS-3	88.32% YbMS + 11.68% SiO_{22}	1500°C, 5°C/min, 4h	1500°C, 5°C/min, 10h	6.39
PS-4	88.32% YbMS + 11.68% SiO_2	1550°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 10h	6.30
PS-5	88.32% YbMS + 11.68% SiO_2	1550°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 20h	5.64
PS-6	88.32% YbMS + 11.68% SiO_2	1550°C, 5°C/min, 4h	1500°C, 5°C/min, 10h	5.85
PS-7	88.32% YbMS + 11.68% SiO_2	1600°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 10h	5.50
PS-8	88.32% YbMS + 11.68% SiO_2	1600°C, 5°C/min, 4h	1400°C, 5°C/min, 20h	5.50
HP-1	88.32% YbMS + 11.68% SiO_2	1500°C, 5°C/min, 1h, 30 MPa	1400°C, 5°C/min, 10h	5.50
HP-2	88.32% YbMS + 11.68% SiO_2	1550°C, 5°C/min, 1h, 30 MPa	1400°C, 5°C/min, 10h	4.43

가 높을수록 2차로 합성된 이터븀 실리케이트 소결체의 열팽창계수가 SiC의 열팽창계수에 근사하게 나타났다.

가스터빈의 고온부에 적용되는 EBC의 수증기부식 저항성을 평가하기 위해서 연소기 부근에서의 고온, 고압, 고속의 가스분위기와 유사한 조건을 모사하는 것이 필요[3, 8]하며 이를 위해 다양한 평가방법이 연구[3, 18, 22]되고 있다. 고속과 고압의 수증기 분위기를 구현하는 것은 실험적으로 어려움이 있어 본 연구에서는 고온에서 수증기 분위기에 시편을 장시간 노출하여 수증기 부식/산화 거동을 평가하였다.

그림 8은 소결 SiC와 합성된 YbMS와 SiO₂를 1:1의 몰 비로 혼합한 뒤 가압소결로 1500°C (HP-1)와 1550°C(HP-2)에서 1 시간씩 열처리한 이터븀 실리케이트 소결시편과 소결 SiC 시편을 1300°C로 유지되는 수분 90%+산소 분위기에 10 시간씩 10 번 동안 노출하는 동안 세 시편의 질량변화이다. 표 4에는 Antonie formula를 이용해 계산한 평형수증기압을 90~99°C까

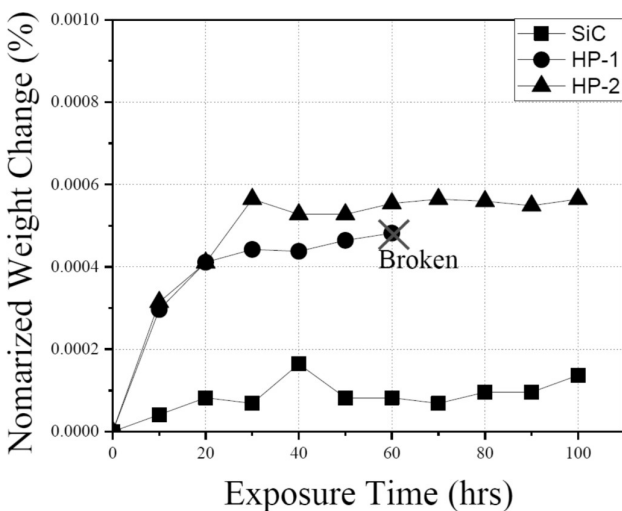


Fig. 8. Normalized weight changes with time after being exposed to water vapor at 1300°C for 100hrs: SiC, ytterbium silicates hot-pressed at 1500°C for 1 hr(HP-1), and ytterbium silicates hot-pressed at 1550°C for 1 hr(HP-2).

Table. 4. Equilibrium vapor pressure of water with temperature[23]

Temperature (°C)	Equilibrium vapor pressure of water (kPa)
90	70.03
95	84.48
96	87.65
97	90.92
98	94.29
99	97.76

지 보였다[23]. 산소를 주입하여 버블링하는 수조의 온도가 97°C 일 때 평형 수증기압, 90.92 kPa을 대기압(1 atm = 101.32 kPa)에서 빼주어 수증기 90%+산소 분위기가 되도록 조정하였다. 각 시편의 초기질량을 고려한 질량변화율을 보면 수증기부식 거동보다는 산화 거동이 주로 일어나는 것으로 나타났다. 이는 수증기 부식이 주입되는 가스의 속도에 비례하는 거동[4]과 연관된 것으로 본 연구에서 사용한 수증기 도입조건은 정적인 도입에 가까워 수증기부식이 나타나기에 부족했다. 또한, SiC보다 이터븀 실리케이트 소결체의 질량증가율이 높은 것은 시편의 제조공정인 가압소결이 탄소가 풍부한 분위기에서 시편이 환원되기 쉽기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SiC/SiC CMC를 고온 수증기 분위기로부터 보호하는 환경차폐코팅 소재로 연구되고 있는 이터븀 실리케이트를 택하여 1단계 고상반응으로 YbMS를 합성하고 이에 추가의 SiO₂를 첨가하고 2단계로 상압소결과 가압소결을 이용하여 YbDS 소결체를 제조하여 각 합성조건에 따른 이터븀 실리케이트의 상형성과 상온에서 1300°C까지의 열팽창계수와 수증기 분위기에서의 산화거동을 고찰하였고 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 최종적으로 Yb₂Si₂O₇를 목표로 제조하였으나 Yb₂SiO₅와 Yb₂Si₂O₇ 복합체로 형성되었으며 본 연구의 합성조건에서는 순수한 Yb₂Si₂O₇를 제조할 수 없었다. 다만 열처리온도가 높을수록, 상압소결에 비해서는 가압소결의 경우에 합성된 Yb₂Si₂O₇의 비율이 높아졌다.
2. 합성된 YbDS 소결체에 대해서 상온에서 1300°C까지의 열팽창계수를 평가한 결과, 합성된 이터븀 실리케이트에 Yb₂Si₂O₇의 분율이 많을수록 모재인 SiC에 근사한 열팽창계수를 나타냈으며 이는 합성조건에 따른 상형성 거동과 일관되게 나타났다.
3. SiC와 YbDS(HP-1, HP-2)를 1300°C에서 100 시간동안 수증기 90%+산소 분위기에 노출한 결과, 수증기 부식보다는 산화거동이 주로 관찰되었으며 이는 사용된 수증기 분위기의 가스이동속도가 부식을 일으킬 만큼 충분치 않았던 것으로

사료된다.

후 기

This work was supported by the Technology Innovation Program (SiC fiber reinforced ceramic composite improved environmental performance developed ceramic coating layer, No. 20011237) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE).

References

- [1] D. R. Clarke, M. Oechsner, N. P. Padture, Thermal-Barrier Coatings for More Efficient Gas- Turbine Engines, *MRS Bull.* 37 (2012) 891-898.
- [2] N. P. Padture, Advanced Structural Ceramics in Aerospace Propulsion, *Nature Mater.* 15 (2016) 804-809.
- [3] K. N. Lee, D. Zhu, R. S. Lima, Perspectives on Environmental Barrier Coatings (EBCs) Manufactured via Air Plasma Spray (APS) on Ceramic Matrix Composites (CMCs): A Tutorial Paper, *J. Therm. Spray Tech.* 30 (2021) 40-58.
- [4] D. Tejero-Martin, C. Bennett, T. Hussain, A Review on Environmental Barrier Coatings: History, Current State of the Art, *J. Euro. Ceram. Soc.* 41 (2021) 1747-1768.
- [5] C. G. Levi, Emerging Materials and Processes for Thermal Barrier Systems, *Curr. Opi. in Sol. St. Mater. Sci.* 8 (2004) 77-91.
- [6] F. L. Riley, *Structural Ceramics: Fundamentals and Case Studies*, Cambridge University Press, Cambridge (2000) 190.
- [7] E. J. Opila, J. L. Smialek, R. C. Robinson, D. S. Fox, N. S. Jacobson, SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-diffusion Model, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1826-1834.
- [8] K. N. Lee, *Environmental Barrier Coatings for CMCs, Ceramic Matrix Composites*. N. P. Bansal, J. Lamon Ed., Wiley, New York (2015) 430.
- [9] Y. Xu, X. Hu, F. Xu and K. Li, Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings: Present Status and Prospective, *Ceram. Int.* 43 (2017) 5847-5855.
- [10] C.-S. Kwon, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, H.-T. Kim, B.-K. Jang, S. Kim, Structure and Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coatings in Lanthanum/Gadolinium Zirconate System Fabricated via Suspension Plasma Spray(in Korean), *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* 47 (2014) 316-320.
- [11] C.-S. Kwon, S. Lee, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, H.-T. Kim, B.-K. Jang, S. Kim, Fabrication and Characterization of La₂Zr₂O₇/YSZ Double-Ceramic-Layer Thermal Barrier Coatings Fabricated by Suspension Plasma Spray(in Korean), *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* 48 (2015) 315- 321.
- [12] S. Lee, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, H.-T. Kim, S. Nahm, S. Kim, Fabrication and Characteristics of Thermal Barrier Coatings in the La₂O₃-Gd₂O₃-ZrO₂ System by Using Suspension Plasma Spray with Different Suspension Preparations(in Korean), *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* 49 (2016) 595-603.
- [13] E. Bakan, D. Marcano, D. Zhou, Y. J. Sohn, G. Mauer, R. Vaßen., Yb₂Si₂O₇ Environmental Barrier Coatings Deposited by Various Thermal Spray Techniques: A Preliminary Comparative Study, *J. Therm. Spray. Tech.* 26 (2017) 1011-1024.
- [14] R. Vaßen, E. Bakan, C. Gatzen, S. Kim, D. E. Mack and O. Guillon, Environmental Barrier Coatings Made by Different Thermal Spray Technologies, *Coatings* 9 (2019) 784.
- [15] K. N. Lee, R. A. Miller, N. S. Jacobson, New Generation of Plasma-Sprayed Mullite Coatings on Silicon-Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 78(1995) 705-710.
- [16] B. T. Richards, H. Zhao and H. N. G. Wadley, Structure, Composition, and Defect Control During Plasma Spray Deposition of Ytterbium

- Silicate Coatings, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 7939-7957.
- [17] E. Garcia, H. Lee and S. Sampath, Phase and Microstructure Evolution in Plasma Sprayed $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Coatings, *J. Euro. Ceram. Soc.* 39 (2019) 1477-1486.
- [18] E. Bakan, Y.J. Sohn, W. Kunz, H. Klemm, R. Vaßen, Effect of Processing on High-Velocity Water Vapor Recession Behavior of Yb-Silicate Environmental Barrier Coatings, *J. Euro. Ceram. Soc.* 39 (2019) 1507-1513.
- [19] K. N. Lee, Current Status of Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics, *Surf. Coat. Technol.* 133-134 (2000) 1-7.
- [20] G.C.C.Costa, N.S.Jacobson, Mass Spectrometric Measurements of the Silica Activity in the Yb_2O_3 - SiO_2 System and Implications to Assess the Degradation of Silicate-Based Coatings in Combustion Environments, *J. Euro. Ceram. Soc.* 35 (2015) 4259-4267.
- [21] B. W. Rosen, Z. Hashin, Effective Thermal Expansion Coefficients and Specific Heats of Composite Materials, *Int. J. Eng. Sci.* 8 (1970) 157-173.
- [22] R. A. Golden, K. Mueller, E.J.Opila, Thermochemical Stability of $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in High-Temperature Water Vapor, *J. Am. Ceram. Soc.* 103(2020) 4517-4535.
- [23] Vapor Pressure of Water Calculator, <https://www.omnicalculator.com/chemistry/vapour-pressure-of-water>.