ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Surf. Sci. Eng.
Vol.55, No.6, 2022.
https://doi.org/10.5695/JSSE.2022.55.6.368

〈Research Article〉

희토류 및 기타 산화물 Doping 양에 따른 YSZ 기반 복합소재의 상형성 거동 분석

최용석[a,b], 이계원[a,b], 전창우[a], 남산[b], 오윤석[a*]

[a]한국세라믹기술원 이천분원, 엔지니어링소재센터, [b]고려대학교 신소재공학과

Analysis of phase formation behavior of YSZ-based composites according to rare earth and other oxide doping amounts

Yong Seok Choi[a,b], Gye Won Lee[a,b], Chang Woo Jeon[a], Sahn Nahm[b], Yoon Suk Oh[a*]

[a]Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Engineering Materials Center, Icheon, 17303, Republic of Korea
[b]Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, 02841, Republic of Korea

(Received 07 November, 2022 ; revised 24 November, 2022 ; accepted 25 November, 2022)

Abstract

YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) is used as a thermal barrier coating material for gas turbines due to its low thermal conductivity and high fracture toughness. However, the operating temperature of the gas turbine is rising according to the market demand, and the problem that the coating layer of YSZ is peeled off due to the volume change due to the phase transformation at a high temperature of 1400℃ or higher is emerging. To solve this problem, various studies have been carried out to have phase stability, low thermal conductivity, and high fracture toughness in a high temperature environment of 1400°C or higher by doping trivalent and tetravalent oxides to YSZ. In this study, the monoclinic phase formation behavior and crystallinity were comparatively analyzed according to the total doping amount of oxides by controlling the doping amounts of Sc_2O_3 and Gd_2O_3, which are trivalent oxides, and TiO_2, which are tetravalent oxides, in YSZ. Through comparative analysis of monoclinic phase formation and crystallinity, the thermal conductivity of the thermal barrier coating layer according to the amount of doping was predicted.

Keywords : TBC; Modified YSZ; X-Ray Diffraction; Phase analysis; Tetragonality.

1. 서 론

발전용 가스터빈은 압축기, 연소기, 터빈과 같은 다양한 부품으로 이루어져 있으며, 이러한 부품들은 고온의 가스 연소 환경 하에서 장시간 노출되므로, 고온 내구성과 내산화성이 우수한 Ni계 초내열합금이 소재로 사용된다. 가스터빈엔진용 초내열합금 소재의 운용 온도한계는 900~1050℃이나, 가스연소 시 터빈의 입구온도(Turbine Inlet Temperature, TIT)는 약 1250~1450℃로 내열금속의 운용한계를 초과한다 [1,2]. 따라서, 초내열금속으로 전달되는 열을 낮추기 위하여, 냉각 구조 와 터빈을 보호하고 내부로의 열전달을 감소시키기 위한 열차폐 코팅(Thermal Barrier Coating, TBC)이 함께 적용된다 [2~14]. 열차폐 코팅은 열차폐 성능 및 산화 저항성 향상을 위한 세라믹 Top Coat와 블레이드 모재에 접합성 및 내산화성을 부여하는 금속 Bond Coat으로 구성된다 [1-2,4-5]. 지르코니아(ZrO_2)는 세라믹 소재 중 낮은 열전도율과 높은 열팽창 계수로 가스터빈의 열차폐 Top coat에 적합한 특성을 보인다. 또한 지르코니아는 상온에서 1173℃ 구간에서는 단

*Corresponding Author: Yoon-Suk Oh
Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology
Tel : +82-31-645-1442; E-Mail: ysoh30@kicet.re.kr

서는 단사정(Monoclinic, m)구조, 1173℃에서 2370℃ 구간은 정방정 (Tetragonal, t)구조, 이후 구간에서는 입방정(Cubic, c)구조로 상변태하는 특성을 지닌다 [3,16-17]. 이러한 상변태 특성으로 인해 가스터빈 작동 중 지르코니아 코팅층이 고온에서 냉각되면 정방정구조에서 단사정구조로 상변태(t→m)하며, 이는 약 5% 정도의 부피변화를 수반하여 코팅층의 열피로를 유발하여 박리를 발생시킨다.

정방정 구조의 상안정성 향상을 통해 가스터빈 부품 냉각시 발생하는 상변태를 억제하기 위하여, 지르코니아에 3가 희토류 산화물을 dopant로 첨가한 정방정 구조 안정화 지르코니아 (Tetragonal Stabilized Zirconia)에 대한 연구가 지속적으로 이루어져 왔다 [3,16,18,21]. Yttria(Y_2O_3)는 지르코니아의 정방정 구조를 안정화시킬 뿐만 아니라 격자구조 내부에 산소공공을 형성하여 열전도도를 감소시키므로 dopant로서 효과적인 역할을 한다고 알려져 있다 [15,21]. 또한 Y_2O_3에 Gd_2O_3, Dy_2O_3 등의 다른 3가 희토류 산화물 또는 TiO_2, CeO_2 등의 4가 산화물을 dopant로 첨가함으로써, 열전도도를 효과적으로 감소시키는 연구 결과들이 보고되었다 [6-9,17-19]. 반면, dopant 첨가가 열차폐 Top coat의 고온 내구성에 악영향을 미친다는 연구 결과 역시 같이 보고되고 있다 [10]. 즉, 열차폐 Top coat 소재의 개발을 위한 dopant 소재 설계는 열전도도와 고온 내구성이 함께 고려되어야 한다.

지르코니아의 열전도도는 산소공공의 농도와 m, t, c 상의 상분율과 연관되며, 산소공공의 농도가 높을수록, m상의 분율이 낮을수록 열전도도는 낮다고 알려져 있다 [13,20]. 열차폐 top coat의 기계적 특성은 준안정 정방정 구조(t')의 결정화도와 상안정성이 관련이 있다고 보고되고 있다 [20]. 산화물 Dopant가 첨가된 지르코니아 분말은 코팅 공정의 빠른 냉각속도로 인해, 고온 안정상인 t상과 동일한 결정구조를 가지면서 결정화도(Tetragonality)가 다른 준안정 정방정 구조(t')가 생성된다. t'상은 냉각 중 m으로의 상변태가 일어나지 않으며, 강탄성(Ferroelastic) 특성으로 인해 파괴 저항성이 높다고 알려져 있다[11-12,21]. 그러나 t'상이 고온에서 장시간 노출되면 t상과 c상으로 상분해되고 냉각시 t상이 m상으로 변태되면서 지르코니아의 부피 팽창이 발생하게 된다. 지르코니아의 부피 팽창시 발생하는 응력이 TBC 코팅층에 부여되게 되며, 이러한 응력은 코팅층의 수명에 영향을 미치게 된다.

t'상의 결정화도는 non-transformable t'상과 transformable t상을 구분할 수 있는 중요 인자이다 [23]. 따라서, 희토류 산화물이 첨가된 열차폐 top coat의 상분석과 t'상의 결정화도 측정을 통해 그 코팅층의 열전도도와 고온 내구성을 간접적으로 예측할 수 있다.

본 연구는 3가 또는 4가 산화물이 첨가된 YSZ 소결체의 상형성 거동을 분석을 통해 열차폐 top coat의 열적, 기계적 특성을 예측하기 위하여 수행되었다. 8 wt.% YSZ에 Sc_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3, TiO_2 를 각각 1mol% 씩 Dopant로 첨가하여 YSZ보다 낮은 열전도도와 우수한 파괴인성, 고온에서의 상안정성을 가질 수 있는 조성을 설계하였다. 설계 조성대로 분말을 혼합한 후 소결하여 소결체 샘플을 제작하였다. 제조된 소결체 샘플을 XRD (X-ray Diffraction) 분석법을 이용하여 회절 패턴 데이터를 확보하였으며, 이를 m상의 분율 및 t상의 결정화도를 계산하는데 이용하였다. Dopant 첨가 유무와 첨가량에 따른 m상의 분율과 t상의 변화량을 분석하였으며, 이를 통해 설계 조성의 열적, 기계적 특성을 간접적으로 예측하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제작

본 연구에서는 XRD 상분석을 위한 소결체 제작을 위하여 8 wt% YSZ (한경TEC, 대한민국), Sc_2O_3, Gd_2O_3, TiO_2 (Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd, Japan) 분말을 사용하였다. 3가 산화물 첨가량에 따른 상형성 거동을 분석하기 위하여 8 wt% YSZ에 Sc_2O_3와 Gd_2O_3를 각각 0.5 mol.%와 1 mol.%씩 첨가한 조성을 설계하였다. 또한 4가 산화물 첨가에 따른 상형성 거동 분석을 위해 TiO_2가 추가로 1mol%첨가된 조성을 설계하였으며, 이들을 표 1에 나타내었다. 설계한 조성을 바탕으로 분말들을 에탄올 (대정화금, 대한민국) 및 직경 5 π 지르코니아 볼과 함께 혼합 후 100rpm으로 24시간 동안 습식 Ball Milling을 진행하였다. Ball Milling이 끝난 후 80℃ 오븐에서 24시간동안 건조를 진행하였다. 건조가 끝난 분말들을 유발 분쇄 및 53 ㎛체를 사용하여 체

Table 1. Rare earth and oxide doping composition design

	8wt.% YSZ	Sc_2O_3	Gd_2O_3	TiO_2	
Molar doping percent (%)	Balance	1	1	1	ScGdTi YSZ
		1	1		1mol% ScGdYSZ
		0.5	0.5		0.5mol% ScGdYSZ

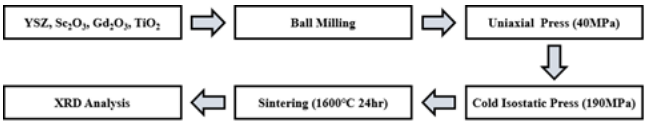

Fig. 1. Specimen production process diagram

가름을 수행하여 체가름 된 분말들만 사용하였다. 체가름 된 분말들을 직경 25mm 원형 몰드를 사용하여 시편에 40MPa의 힘이 가해지도록 일축 유압기로 성형을 진행하였다. 일축 유압으로 성형한 시편을 진공포장 후 CIP (Cold Isostatic Press, (에너진주식회사, 대한민국))를 사용하여 190MPa 압력으로 성형을 진행하였다. 성형된 시편을 고온 전기로 (한테크, 대한민국)에 넣어 1600 ℃까지 5 ℃/min의 속도로 승온 후 1600 ℃에서 24시간동안 소결 열처리를 진행하였으며, 이러한 시편 제작 과정을 그림 1에 나타내었다. 설계 조성과의 상거동 분석 비교를 위하여 동일 공정 조건으로 8 wt.% YSZ 소결체를 제조하였으며, 그 조성을 표 1에 같이 나타내었다.

2.2. Monoclinic 상분율 및 결정화도 분석 방법

소결된 시편의 Monoclinic 상형성 거동을 분석을 위하여 XRD (X-Ray Diffraction, (RINT-2500HF, Rigaku, Japan))를 이용하여 10° ~ 80° 영역을 5°/min의 속도로 스캔하였다. t상과 c상의 생성 유무 확인 및 결정화도 분석을 위하여 72° ~ 76° 영역의 회절 패턴을 0.5°/min의 속도로 추가로 측정하였다. 시편에 형성된 Monoclinic의 상분율 확인을 위하여, 아래 식 (1)을 사용하여 m상의 형성 거동 분석을 진행하였다 [22].

$$Monoclinic\ phase\ mol\ \% = 0.82 \times \left(\frac{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m}{I(111)_{ct}} \right) \quad (1)$$

정방정 구조의 결정화도는 Lattice parameter의 가장 짧은 변(a)와 가장 긴 변(c)의 비로 표현된다. 8YSZ와 설계된 조성의 결정화도(c/a)를 구하고 비교하기 위하여 아래 식 (2)와 (3)을 이용하였다. XRD 패턴은 체심입방정 구조(Body-centered cubic)의 기본 단위 cell의 space group인 $P4_2/nmc$를 사용하여 구성된다. 그러나 지르코니아 정방정 구조의 상변태나 다른 상과의 결정구조 비교에는 면심입방정 구조(Face-centered cubic)의 super cell인 $P\bar{4}m2$이 사용되며, 정방정 구조의 결정화도 측정을 위한 식 (2) 역시 이 단위 cell이 사용된다. XRD peak에서 구한 Lattice parameter의 a값에 $\sqrt{2}$를 곱해야 결정화도 비교를 위한 lattice parameter 값을 구할 수 있다 [23].

Bragg's Law

$$n\lambda = 2d\sin\theta \ or\ d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2)$$

$$d = d - spacing\ (\dot{A})$$

$$\lambda = X - Ray\ Wavelength$$

$$\theta = Peak\ Position\ (in\ Radians)$$

$$n = 1\ (order\ of\ diffraction)$$

Lattice Parameter

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

결정화도가 1일 경우는 c상이며, 1 ~ 1.01 사이인 경우에는 Non-transformable Tetragonal 상(t'), 1.01 이상인 경우에는 Transformable tetragonal상 (t)으로 판단한다 [21].

3. 결과 및 토의

8YSZ 소결체 샘플의 XRD 회절 패턴을 아래 그림 2에 나타내었다. 10°~80°까지 XRD 그래프에서 보듯이 8YSZ 샘플은 m상과 t 또는 c상을 동시에 가지고 있다(그림 2(a)). 그림 2(a)의 결과 만으로는 t상과 c상의 구분이 어려우므로, 72°~76°구

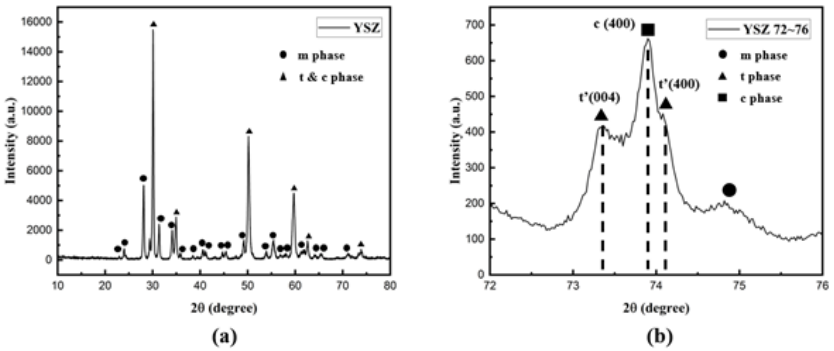

Fig. 2. XRD analysis result of the 8wt% YSZ sample (a) YSZ XRD peak 10~80° (b) YSZ XRD peak 72~76°

간을 0.5 °/min의 속도로 측정한 XRD 그래프를 그림 2(b)에 같이 나타내었으며, 이를 통해 8YSZ는 m상, t상, 그리고 c상이 함께 존재함을 확인하였다 [14].

8YSZ 소결체에서 m 상의 형성 정도를 확인하기 위하여 식 (1)을 사용하여 m상의 상분율을 계산하였다. 또한, 식 (2)와 (3)을 사용하여 8YSZ Bulk Sample의 결정화도를 계산하였으며, 각각의 분석 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

8YSZ에 형성된 m상의 상분율을 계산한 결과, 약 42.99%의 m상이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 8YSZ 소결체의 결정화도는 1.0091로 확인되었으며, 이를 통해 YSZ에 형성된 tetragonal상이 t'상인 것을 알 수 있다. 8YSZ를 플라즈마 용사 장비를 이용하여 코팅층으로 제조할 경우 빠른 냉각속도로 인해 Non-transformable t'상과 m상이 같이 생성된다고 알려져 있다 [22]. 그러나 본 연구에서 제조된 8YSZ 소결체 제조 공정의 냉각속도(5 ℃/min)는 플라즈마 용사와 같은 열차폐 top coat 제조 공정의 냉각속도(200 ℃/min)에 비해 느림에도 불구하고 t' 상이 생성되었음을 알 수 있다. YSZ 및 Doping 조성의 상 분석을 위하여 실제 환경에서 사용하는 코팅 샘플이 아닌 소결체 샘플을 활용하는 이유는 1 inch 소결체 샘플 제조에는 약 10g의 분말 및 로 내부에서 열처리를 통해 샘플 제작을 진행하나, 동일 사이즈 코팅 샘플 제조를 위해서는 약 5kg의 과립 분말을 열 용사 장치 (Thermal Plasma Spray)를 활용하여 코팅 샘플 제작을 진행해야 한다. 코팅 샘플 제작을 위한 과립 분말 제조 및 플라즈마 용사 코팅에 많은 공정비용이 소요되며, 이러한 비용 절감을 위해 소결체 제작을 진행하여 경향성 분석을 진행하였다.

코팅 샘플과 소결체 샘플의 차이를 확인하기 위하여, 동일 조성 분말의 Atmospheric Plasma Spray(APS) 코팅 후 코팅층에 대한 XRD 분석 결과를 그림 3에 나타내었다.

또한 형성된 m상 분율 및 결정화도 분석을 진행하였으며, 이에 대한 결과는 표 3에 나타내었다.

냉각 속도 차이에 의해 플라즈마 용사에 의해 제

Table 2. Monoclinic phase Formation and Tetragonality Analysis

	Monoclinic phase (mol%)	Tetragonality (c/a)
YSZ	42.99 %	1.0091

Table 3. Monoclinic phase Formation and Tetragonality Analysis of APS

	Monoclinic phase (mol%)	Tetragonality (c/a)
YSZ	< 1 %	1.0113

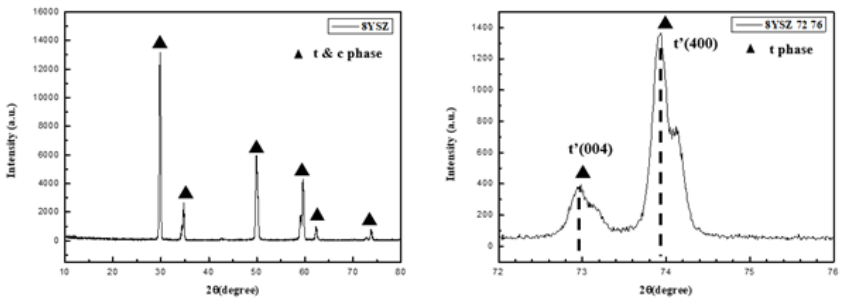

Fig. 3. XRD analysis results of APS coated 8wt% YSZ

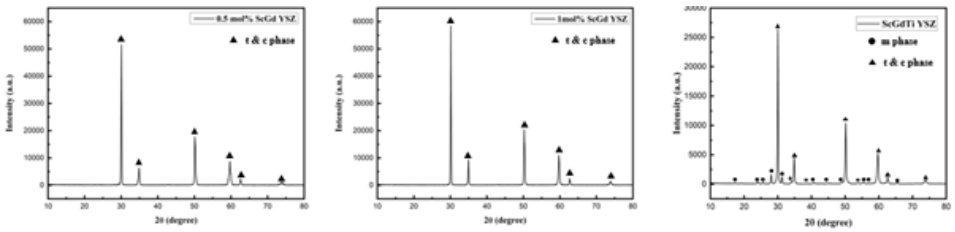

Fig. 4. 10° ~ 80° XRD analysis result of Doped YSZ (a) 0.5 mol% ScGd YSZ XRD peak 10~80° (b) 1 mol% ScGd YSZ XRD peak 10~80° (c) ScGdTi YSZ XRD peak 10~80°

조된 코팅층과 소결체 간의 m상의 분율에는 차이가 날 수 있다. 그러나, 소결체 제조 공정에서의 냉각속도로도 t'상 및 플라즈마 용사 코팅층과 동일한 상 생성이 가능함을 확인하였다. 또한 소결체와 코팅층의 결정화도는 큰 차이가 없음을 확인하였다. 따라서, 소결체의 상형성 거동 해석을 통해 코팅층의 상형성, 특히 t'상과 결정화도를 유추할 수 있으며, 이는 열차폐 top coat 소재 개발 비용 및 시간을 절감하는데 효율적인 방법이 될 수 있다.

Dopant 및 그 함량에 따른 상형성 거동을 비교 분석하기 위하여, 0.5 mol% ScGd YSZ, 1mol% ScGd YSZ, ScGdTi YSZ 소결체 샘플들의 XRD 그래프를 아래 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 보듯이, 0.5 mol% ScGd YSZ, 1 mol% ScGd YSZ조성의 경우 m상이 확인되지 않았다. 그러나 ScGdTi YSZ조성의 경우 m상이 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 Sc_2O_3와 Gd_2O_3의 dopant가 첨가될 경우 8YSZ의 냉각시 생성되는 m상의 형성을 억제할 수 있음을 확인할 수 있다. 그러나 1 mol% ScGd에 4가 양이온인 TiO_2가 1 mol.% 첨가되면 m상의 형성을 억제하는 Sc_2O_3와 Gd_2O_3가 각각 1 mol.%씩 첨가되었음에도 불구하고 m상이 생성되었다(그림 4(c)). YSZ에 첨가되는 dopant 양이온의 이온 반경은 상형성 거동에 영향을 미치는 중요한 인자 중의 하나이며, 지르코니아 안정화 원소로 사용되는 Y_2O_3(Y^{3+}=0.104nm)와 설계 조성에 첨가된 Sc_2O_3(Sc^{3+}=0.0885nm), Gd_2O_3(Gd^{3+}=0.1078nm)는 ZrO_2(Zr^{4+}=0.086nm) 보다 큰 양이온 반경을 가지므로, 0.5mol% ScGd와 1mol% ScGd의 c상을 안정화하여 냉각시 m상의 형성을 억제하였다. 그러나 TiO_2 (Ti^{4+}=0.078nm)는 Zr^{4+}보다 양이온 반경이 작기 때문에 m상 형성 억제에 크게 기여를 하지 못하였다 [13,24].

각각의 샘플의 XRD 그래프와 식 1을 이용하여 형성된 m상의 상분율을 계산하였으며 이를 표 3. 에 나타내었다.

Sc_2O_3, Gd_2O_3, TiO_2가 각각 1 mol% 씩 8YSZ에 첨가된 ScGdTi는 Sc_2O_3, Gd_2O_3만 첨가된 0.5 mol% ScGd, 1 mol% ScGd와 달리 m상이 검출되었으며, 그 상분율은 약 11 %임을 확인하였다. 그러나 약 43 %의 m상이 형성된 8YSZ와 비교하면 1/4 수준의 m상 상분율을 보여주므로, Sc_2O_3와 Gd_2O_3이 m상의 상형성 억제 역할을 한 것으로 보여진다.

설계 조성 소결체의 c상과 t상의 상형성 유무를 구분하고 결정화도 분석을 통해 t'상과 t상의 상형성 유무를 확인하기 위해 72°~76° XRD 분석 결과를 아래 그림 5. 와 같이 나타내었다.

XRD 분석 결과 ScGdTi YSZ 조성의 경우

Table 4. Monoclinic phase mol% comparison of

	ScGdTi YSZ	0.5mol% ScGd YSZ	1mol% ScGd YSZ
Monoclinic phase (mol%)	11.09 %	< 1 %	< 1 %

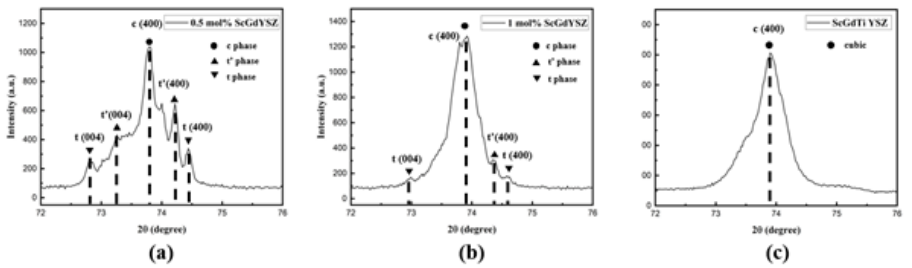

Fig. 5. 72° ~ 76° XRD analysis results of Doped YSZ (a) 0.5 mol% ScGd YSZ XRD peak 72~76° (b) 1 mol% ScGd YSZ XRD peak 72~76° (c) ScGdTi YSZ XRD peak 72~76°

Table 5. Tetragonality analysis of Doped YSZ

	ScGdTi YSZ	0.5mol% ScGd YSZ	1mol% ScGd YSZ
Tetragonality (c/a)	1	1.0087	1

Tetragonal peak가 보이지 않는 Cubic 상의 peak만 검출된다. 이는 ScGdTi에 첨가된 3가 양이온 dopant의 양이 c상을 안정화시키기에 충분하여 t상이 형성되지 않고 c상만 형성된 것으로 보인다(그림 5(c)) [13,24]. 이와 달리 그림 5(b)의 1 mol% ScGd의 72°~76°구간 XRD 그래프에서는 적은 양의 t상이 검출된다. 그림 4(b)와 5(b)에 나타난 1mol% ScGd의 XRD 그래프와 그림 4(c)와 5(c)에 나타난 ScGdTi의 XRD 그래프를 비교하면, TiO_2 첨가에 의해 m상이 다시 생성되었으나, t상은 생성되지 않았다. 즉, TiO_2가 m상의 상형성 억제에는 기여하지 못하였으나, c상의 안정화에는 어느 정도 기여함으로써, m상과 c상으로 이루어진 미세조직을 형성하였음을 알 수 있다. 8YSZ에 Sc_2O_3와 Gd_2O_3가 각각 0.5 mol%씩 Doping된 0.5 mol% ScGd의 경우, Cubic 상 이외에 2종류의 Tetragonal상이 검출되었다. Dopant로 첨가된 Sc_2O_3, Gd_2O_3, 그리고 Y_2O_3의 3가 양이온들이 불균일하게 확산되면 3가 양이온이 다량 분포된 t상(High 3^+ ion Zirconia Region) 과 적게 분포된 t상(Low 3^+ion Zirconia Region)이 분리 형성되어 XRD peak에 나타난다[23]. 이러한 현상은 YSZ를 고온의 환경에서 장시간 노출시켰을 경우 Y_2O_3가 확산에 의해 특정 영역에 모이게 되면서 3가 양이온이 다량으로 모인 Cubic에 가까운 구조를 이루게 되며, Y_2O_3가 적어지게 된 영역에 있는 ZrO_2의 경우 Y_2O_3를 잃음에 따라 t상에서 m상으로 변화하게 된다 [14,25-26]. 표 2의 8YSZ와 동일한 방법으로 각 설계 조성의 t상의 결정화도를 계산하였으며, 그 결과를 표4에 나타내었다. 0.5 mol% ScGdYSZ은 c상과 t상을 구분하기 위하여 3가 이온이 다량으로 모인 영역의 XRD peak만 추출하여 결정화도 분석을 진행하였다.

1 mol% ScGd YSZ의 결정화도 분석 결과 1.0188로 나왔으며, 이를 통해 1 mol% ScGd YSZ의 조성의 t상을 Transformable tetragonal 상으로 볼 수 있다. 1 mol% ScGd YSZ가 transformable tetragonal상임에 따라 기존의 YSZ가 가지고 있던 t상이 분해되면서 Cubic 상으로 변화한 것으로 보인다. 0.5 mol% ScGd YSZ의 경우 결정화도 분석 결과 1.0087로 나왔으며, 3가 이온이 다량으로 모여 있는 부분은 non-transformable tetragonal 상(t')으로 보여진다. 표 2에서 YSZ의 결정화도는 1.0091이였으며, Sc_2O_3, Gd_2O_3, TiO_2의 첨가량이 늘어남에 따라 결정화도는 줄어든다. Dopant 총 함량이 2 mol% 이상이 되면 결정화도는 1이 되고 이는 지르코니아가 완전히 안정화되어 모두 c상이 되었음을 의미한다. 파괴 인성이 우수한 t'상의 결정화도는 1.001~1.01이므로, 완전히 cubic화되어 결정화도가 1이 된 1 mol% ScGdYSZ와 ScGdTi YSZ는 0.5mol% ScGd YSZ와 YSZ에 비해 상대적으로 파괴 인성이 떨어질 것으로 예측할 수 있다. 반면, c상은 t'상 대비 고온에서 열적 안정성이 우수하여 고온에서 장시간 노출시에도 상변화가 발생하지 않으며, 다량의 Dopant 첨가 효과로 낮은 열전도도를 보인다 [13,18,24]. 따라서 파괴 인성이 떨어질 것으로 예측되는 1mol% ScGd YSZ와 ScGdTi YSZ가 열전도도 및 고온 상변화 안정성 측면에는 우수한 특성을 나타낼 것으로 기대할 수 있다. 본 연구에서는 YSZ 기반 3가 및 4가 Dopant가 함유된 소결 샘플의 상형성 거동 및 정방정 구조의 결정화도를 분석하였으며, 분석 결과를 통해 Dopant 함량이 증가함에 따라 지르코니아가 안정화되었으며, 결정화도는 c상으로 수렴하는 것을 확인하였다.

지르코니아의 결정화도와 상분율은 파괴인성, 열전도도 및 고온 상변화 저항성에 관련이 있으므로, 이러한 상형성 거동 분석을 통해 APS 공정으로 제작된 코팅층의 열적 기계적 특성을 예측할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

가스터빈 엔진에 적용되는 열차폐 코팅 소재인 YSZ에 3가 및 4가 산화물을 Doping 후 Doping 양에 따른 상 형성 거동 및 결정화도 분석을 수행하였다. 이를 위하여 8wt.% YSZ에 Sc_2O_3, Gd_2O_3, TiO_2를 혼합비에 맞추어 Doping 후 Bulk 샘플을 제작하여 XRD 분석을 진행하였다.

1) YSZ에 3가 산화물인 Sc_2O_3, Gd_2O_3만 Doping

되었을 경우 고온에서의 m상 형성 거동을 관찰하기 어려웠으나, 4가 산화물인 TiO_2가 3가 산화물과 같이 Doping 되었을 경우 m상 형성이 확인됨에 따라 3가 산화물이 고온에서 m상 형성 억제 효과가 있음을 알 수 있었다.

2) YSZ에 3가 및 4가 산화물의 Doping 양이 증가함에 따라 t상의 peak가 약해지며, 동시에 c상의 peak가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 최종적으로 Sc_2O_3, Gd_2O_3, TiO_2가 각각1mol%씩 Doping된 경우 c상만 검출되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 YSZ의 파괴인성 확보를 위한 t'상의 결정화도 유지를 위해서는 산화물의 Doping양을 일정 수준으로 유지해야 하는 것으로 예측할 수 있다.

따라서 m상 형성 억제를 위해서는 3가 산화물을 YSZ에 Doping하여 고온에서 m상 형성을 억제해야 하며, t'상의 결정화도를 유지하기 위하여 산화물의 Doping 양을 너무 적거나 많이 넣는 것이 적정 수준을 Doping 해야한다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 소재부품기술개발-전략핵심소재 자립화 기술 개발 사업 (#20009895)의 연구지원으로 수행되었습니다.

REFERENCE

[1] L. Xu, S. Bo, Y. Hongde, W. Lei, Evolution of rolls-royce air-cooled turbine blades and feature analysis, Procedia Eng., 99 (2015) 1482-1491.

[2] W. Beele, G. Marijnissen, A. V. Lieshout, The evolution of thermal barrier coating-status and upcoming solutions for today's key issues, Surf. Coat. Technol., 120 (1999) 61-67.

[3] A. R. Miller, Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions, J . Therm. Spray Technol., 6 (1997) 35-42.

[4] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. S. Brings, O. Lavigne, J. M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez, Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings, Aerosp. Sci. Technol., 7 (2003) 73-80.

[5] J. H. Perepezko, The hotter the engine, the better, Science 326 (2009) 1068-1069.

[6] U. Schulz, K. Fritscher, M. Peters, EB-PVD Y_2O_3-and CeO_2/Y_2O_3-stabilized zirconia thermal barrier coatings-crystal habit and phase composition, Surf. Coat. Technol., 82 (1996) 259-269.

[7] G. D. Girolamo, C. Blasi, M. Schioppa, L. Tapfer, Structure and thermal properties of heat-treated plasma sprayed ceria-yttria co-stabilized zirconia coatings, Ceram. Int., 36 (2010) 961-968.

[8] B. Cortese, D. Caschera, T. Caro, G.M. Ingo, Micro-chemical and -morphological features of heat-treated plasma sprayed zirconia-based thermal barrier coatings, Thin Solid Films, 549 (2013) 321-329.

[9] Yu. A. Tamarin, E. B. Kachanov, Properties of electron-beam thermal barrier coatings, in: New processes and reliability of gas turbine engines [in Russian], Izd. Tsentr. Inst. Motorostr. Baranova, Moscow 7 (2008) 125-144.

[10] J. Singh, D. E. Wolfe, Architecture of thermal barrier coatings produced by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD), J. Mater. Sci., 37 (2002) 3261-3267.

[11] M. Kibsey, J. Romualdez, X. Huang, R. Kearsey, Q. Yang, Mechanical properties of titania-doped yttria stabilized zirconia (TiYSZ) for use as thermal barrier coating (TBC), J. Eng. Gas Turbines Power, 133 (2011) 122101.

[12] K. Muraleedharan, S. Jandhyala, S. B. Bhaduri, Identifiation of t'phase in ZrO_2-7.5wt% Y_2O_3 Thermal-Barrier Coatings, J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988) C-226.

[13] X. Huang, Effect of co-doping on microstructure, Thermal and mechanical properties of ternary zirconia-based thermal barrier coating materials, Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air, 48852 (2009) 711-719.

[14] W. Grégoire,V. Shklover,W. Steurer, S. in Bachegowda, H. P. Bossmann, Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings studied by rietveld refinement of X-ray powder diffraction patterns, J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007) 2935-2940.

[15] H. G. Scott, Phase relationships in the zirconia-yttria system, J. Mater. Sci., 10 (1975) 1527-1535.

[16] S. A. Tsipas, Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings, J. Eur. Ceram. Soc., 30 (2010) 61-72.

[17] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M. F. Costa, N. P. Barradas, A. D. Sequeira, Stabilization of ZrO_2 PVD coatings with Gd_2O_3, Surf. Coat. Technol., 188 (2004) 107-115.

[18] F. Yang, X. Zhao, P. Xiao, The effects of temperature and composition on the thermal conductivities of $[(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x]0.92(Y_2O_3)0.08$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions, Acta Mater., 60 (2012) 914-922.

[19] P. Sokolowski, S. Kozerski, L. Pawlowski, A. Ambroziak, The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings, Surf. Coat. Technol., 260 (2014) 97-106.

[20] C. Jérôme, G. Laurent, A. V. Virkar, D. R. Clarke, The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends, J. Am. Ceram. Soc., 9 (2009) 1901-1920.

[21] V. Céline, J. P. Bonino, F.Ansart, A. Barnabé, Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route, J. Alloys Compd., 452 (2008) 377-383.

[22] R. A. Miller, J. L. Smialek, R. G. Garlick, Phase stability in plasma-sprayed, partially stabilized zirconia-yttria (1981).

[23] E. H. Kisi, C. J. Howard, Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation, Key Eng. Mater.,153 (1998) 1-36.

[24] W. Fan, Y. Bai, Z. Z. Wang, J. W. Che, Y. Wang, W. Z. Tao, R. J. Wang, G. Y. Liang, Effect of point defects on the thermal conductivity of Sc_2O_3-Y_2O_3 co-stabilized tetragonal ZrO_2 ceramic materials, J. Eur. Ceram. Soc., 39 (2019) 2389-2396.

[25] R. D. Shannon, Acta Cryst., A32 (1976) 751.

[26] E. K. KHLER and V. B. GLUSHKOVA, "Science of Ceramics ", edited by G. H. Stewart (British Ceramic Society, UK, (1968) 233.