

Technical Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2015.19.3.083>

## 전자빔 증착을 위한 소결체 지르코니아의 열충격 저항성 연구

오윤석<sup>a,\*</sup> · 한윤수<sup>a</sup> · 채정민<sup>a</sup> · 김성원<sup>a</sup> · 이성민<sup>a</sup> · 김형태<sup>a</sup> · 안종기<sup>b</sup> · 김태형<sup>b</sup> · 김동훈<sup>c</sup>

### A Study on the Thermal Shock Resistance of Sintered Zirconia for Electron Beam Deposition

Yoonsuk Oh<sup>a,\*</sup> · Yoonsoo Han<sup>a</sup> · Jungmin Chae<sup>a</sup> · Seongwon Kim<sup>a</sup> · Sungmin Lee<sup>a</sup> ·  
Hyungtae Kim<sup>a</sup> · Jongkee Ahn<sup>b</sup> · Taehyung Kim<sup>b</sup> · Donghoon Kim<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Engineering Ceramic Team, Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Korea

<sup>b</sup>Core Technology Group, Power Systems R&D Center, Power System Division, Samsung Techwin, Korea

<sup>c</sup>The 4<sup>th</sup> R&D Institute, Agency for Defense Development, Korea

\*Corresponding author. E-mail: [ysoh30@kicet.re.kr](mailto:ysoh30@kicet.re.kr)

#### ABSTRACT

Coating materials used in the electron beam (EB) deposition method, which is being studied as one of the fabrication methods of thermal barrier coating, are exposed to high power electron beam at focused area during the EB deposition. Therefore the coating source for EB process is needed to form as ingot with appropriate density and microstructure to sustain their shape and stable melts status during EB deposition. In this study, we tried to find the optimum powder condition for fabrication of ingot of 8 wt% yttria stabilized zirconia which can be used for EB irradiation. It seems that the ingot, which is fabricated through bi-modal type initial powder mixture which consists of tens of micro and nano size particles, was shown better performance than the ingot which is fabricated using monolithic nanoscale powder when exposed to high power EB.

#### 초 록

열차폐 코팅(Thermal Barrier Coating) 기술의 하나로 연구되는 전자빔(EB, Electron Beam) 증착에 사용되는 코팅재료는 증착 공정 중에 고출력의 전자빔이 조사되기 때문에, 균일코팅을 위해서는 증착 중 코팅 재료의 형상유지 및 안정한 용탕 형성이 필요하며, 이를 위해 적절한 밀도와 미세구조를 갖춘 잉곳(ingot) 형태의 코팅소스가 요구된다. 본 연구에서는 8 wt%의 이트리아( $Y_2O_3$ )가 안정화제로 첨가된 지르코니아(8YSZ) 조성을 활용하여, 고출력 전자빔 조사환경에 사용가능한 잉곳제조를 위해 최적의 원료분말 조건을 확보하고자 하였다. 제조된 잉곳시료들에 대한 전자빔 조사 시, 수십 마이크로미터와 수십 나노 크기의 입자들로 구성된 혼합형 분말로 제조된 잉곳의 경우, 나노크기의 분말만으로 제조된 경우보다 향상된 열충격 저항성을 보였다.

Key Words: Zirconia(지르코니아), Thermal Barrier Coating(열차폐코팅), Ingot(잉곳), EB Deposition  
(전자빔 증착)

Received 29 December 2014 / Revised 27 April 2015 / Accepted 6 May 2015

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2014년도 추계학술대회(2014. 12. 17-19,

강원랜드 호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

#### 1. 서 론

열차폐 코팅기술은 고온, 고압 및 부식·침식과

같은 극한의 작동환경에 노출되는 발전용 터빈, 항공기용 터빈엔진등에 사용되는 금속재 부품의 성능 유지 및 요구수명을 보증하기 위한 대표적인 세라믹 코팅기술의 하나이다. 열차폐 코팅을 구성하는 요소는 초합금의 기판재질과 유사한 조직과 성분을 가진 금속계의 본드코팅(bond coating)과 세라믹 소재의 탑코팅(top coating)으로 이루어져 있다. 이 중 탑코팅은 고온의 연소가스에 직접적으로 노출되는 환경이기 때문에 낮은 열전도성에 의한 열차단 성능과 함께 화학적 열화를 포함한 고온 안정성이 요구된다. 열차폐 코팅이 개발되어 현재에 이르기까지 이와 같은 탑코팅 소재로서는 지르코니아( $ZrO_2$ )가 대표적으로 개발되어 상용화에 이르러 왔으며, 특히 6~8 wt% (4 mol%)의 이트리아를 안정화제로 사용하는 이트리아 안정화 지르코니아(8YSZ) 소재가 가장 높은 성능과 안정성을 보이는 것으로 알려져 있다[1~3]. 또한 이와 같은 8YSZ의 경우, 1200°C 수준에서의 열처리 후 냉각과정에서 tetragonal/cubic mixture 영역에서  $Y^{3+}$ 의 확산과정이 거의 일어나지 않으므로 인해 monoclinic과 cubic 상으로의 분리가 일어나지 않고 t'상의 형성이 이루어지는 것으로 알려져 있다[4]. 탑코팅의 증착방법으로는 주로 대기 플라즈마 용사(APS, Air Plasma Spray)법이 상용화되어 있으나, 이 방법은 생산성이 높고 splat 형태의 적층구조 특성으로 인한 층간기공 형성으로 낮은 열전도 특성을 보이는 반면 다수의 기공과 함께 존재하는 미용융입자 및 구조결함 등으로 인하여 고온에서 장시간 사용 시 내구성이 저하되는 문제점이 보고되고 있다[5-7]. 전자빔 코팅기술은 진공중에 증착되는 기상증착 특성으로부터 발생하는 주상(column) 성장 기반의 구조를 갖게 되며 각 주상정 내·외부에 존재하게 되는 나노크기의 inter-intra 기공형성에 따른 열전도 저하 효과 및 각 주상정 간의 간격(gap) 형성에 기인하는 strain tolerance 증대로 인해 고온에서의 변형저항성이 높은 것으로 보고되고 있다[8-10]. 이와 같은 전자빔 증착기반의 열차폐 코팅용 세라믹 탑코팅 제조를 위해서는 고출력의 전자빔을 코팅원료에 조사하여 증발/기화/증착의 과정을

거치게 된다. 따라서 균일한 코팅을 제조하기 위한 전자빔 증착공정의 안정성 확보를 위해서 코팅재료가 전자빔 조사 시 소결체 형태 즉, 잉곳과 같은 형태로 사용될 경우, 분말이나 pellet 등의 형태로 코팅 소스가 사용될 경우 나타날 수 있는 원료공급의 불균일성을 억제할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 이와 같은 잉곳 형태의 코팅소스는 전자빔 조사 초기단계에서 발생하는 열충격에 대한 저항성이 충분해야 하며, 이를 위해서는 적절한 밀도수준과 구조 안정성이 요구되며 이를 통해 잉곳 표면에서의 균일한 용탕 형성이 확보될 수 있을 것으로 믿어진다. 본 연구에서는 상용의 8 wt%(4 mol%) YSZ 조성을 선택하여 원료분말의 다양한 입도조건 및 그에 따른 성형, 열처리 조건 변화를 통하여 고출력의 전자빔 조사에 대응 가능한 잉곳을 제조하고자 하였다. 제조된 잉곳 시료들에 대하여 미세구조 및 밀도 수준을 분석하고 전자빔 조사 시험을 통해 안정한 용탕 형성여부를 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 잉곳 제조

잉곳제조에 사용된 주원료는 각각 상용 8 wt% YSZ로서 원료입자 크기 수준에 따라 조대입자, ZRO-271-4(D: 40~80  $\mu m$ , monoclinic 함유량 2% 미만, Praxair, USA), 및 미세입자, TZ-4YS(D: ~40 nm, monoclinic 함유량 ~40%, Tosoh, Japan)의 서로 다른 입경을 가진 입자들을 선택하여 준비하였다. 이와 같이 서로 다른 입경을 가진 분말들에 대하여 Table 1에서와 같이 단일입자 및 혼합입자 조건의 원료배치를 선정하였다. 혼합분말 성형 및 소결 후 형상유지등을 고려하여 전체 혼합분말 잉곳들의 상대밀도를 50~60% 수준으로 유지하기위해 혼합비율 조건을 선정하였다.

Table 2에서 보이는 바와 같이 선정된 조건의 원료배치들에 대하여 일방향 압축성형 이후 열처리를 통하여 소결체를 제조하였다.

Table 1. Sample batch.

Mixture Type	Powder	Batch
Single	Tosoh powder(T)	T: 100% (T100)
Bi-modal	Praxair(P)+Tosoh(T)	P:T=7:3 (PT73)
		P:T=7.5:2.5 (PT7525)
		P:T=8:2 (PT82)

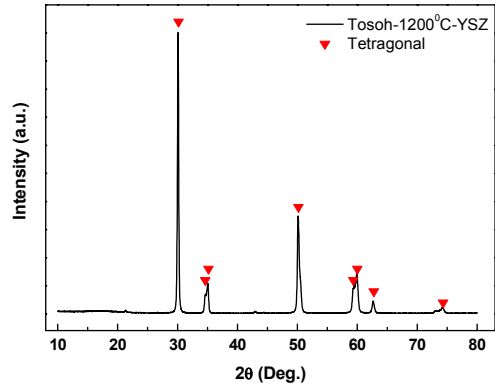


Fig. 1 XRD pattern of T100 ingot.

Table 2. Ingot fabrication condition.

Powder Batch	Density	Press	Heat Treatment
T100	3.96 g/cm <sup>3</sup>	8 MPa/~50φ	1200°C / 3 hrs
PT73	3.19 g/cm <sup>3</sup>		
PT7525	3.15 g/cm <sup>3</sup>		
PT82	2.95 g/cm <sup>3</sup>		

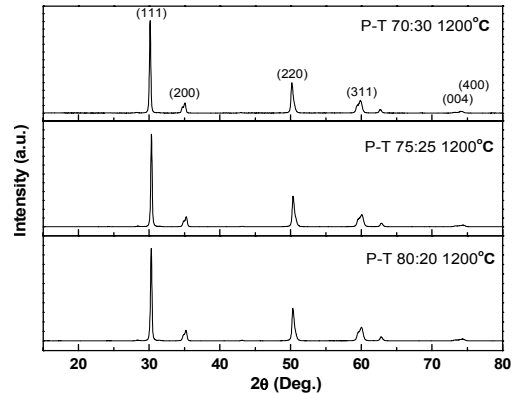


Fig. 2 XRD patterns of bi-modal type ingots(PT series) with different heating condition.

2.2 미세구조 분석 및 전자빔 조사시험

제조된 잉곳을 이용하여 SEM(JSM 6390, Jeol, Japan)과 XRD(D-max2500, Rigaku, Japan)을 이용하여 각각 미세구조와 상형성 거동을 분석하였다. 이후 한국세라믹기술원의 최대 100 kW급 연구용 전자빔 코팅 장치(VTSEB100, VTS, Korea)를 사용하여 잉곳 표면에 직접 전자빔을 조사하여(5~8 kW) 내구성을 평가하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 상형성 거동 및 밀도

Fig. 1에서 보이는 단일 미세입자의 분말을 사용하여 제작한 잉곳의 경우에서 초기 출발원료의 단사정(monoclinic) 분율이 40% 수준이었으나, 1200°C 열처리 후 냉각된 잉곳의 상분석 결과 단사정 상이 나타나지 않고 정방정(tetragonal) 상이 나타난 결과를 확인할 수 있다. 분말입자

의 크기가 미세한 경우 상대적으로 높은 확산에너지에 의해 비교적 낮은 열처리 온도에서도 소결이 진행됨으로써 비교적 높은 밀도값을 나타내는 것으로 추정된다. 조대입자와 미세입자의 혼합 조건으로 제조된 시편들에 대하여 상형성 거동을 분석하였다. Fig. 2는 조대입자와 미세입자의 혼합분말(PT series)들을 1200°C 에서 각각 열처리한 후 XRD 분석을 수행한 결과이다.

출발원료에서 단사정 함유량이 낮은 조대입자 분율이 높고 단사정 함유량이 상대적으로 높은 미세입자 분율이 낮은 조건의 혼합체 원료가 열처리를 통하여 잉곳화 된 경우, 단사정 상이 거의 보이지 않는 t'(non-transformable-tetragonal) phase 형성 거동이 관찰되었다. 또한 본 실험에

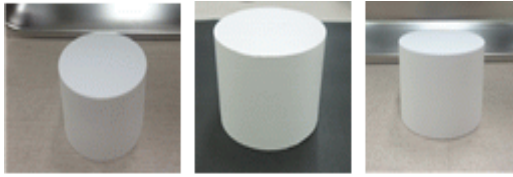


Fig. 3 Appearance of ingots(PT73, PT7525, PT82 from left side).

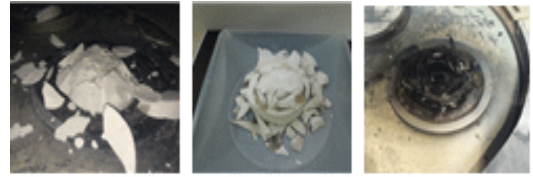
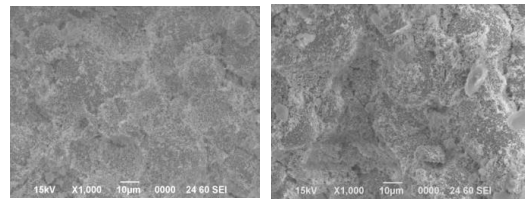


Fig. 4 Appearance of ingots after EB irradiation (PT73, PT7525, PT82 from left side).

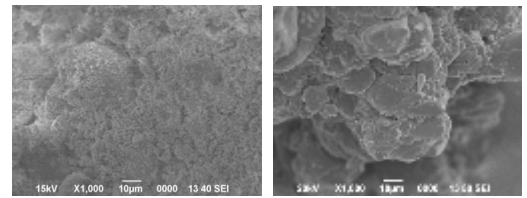
서는 비교적 낮은 열처리 조건에서도 다량 투입된 정방정 상의 조대입자와 접촉된 소량의 미세입자들이 확산에 의한 소결이 진행됨으로써 궁극적으로 이와 같은 혼합조성의 잉곳 형성과정에서 단사정 상 형성이 배제된 상형성과 함께 미세입자의 투입량이 높은 조건에서 상대적으로 높은 밀도 값을 보여주고 있다.

### 3.2 미세구조 분석

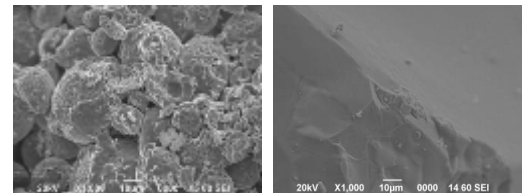
Fig. 3에 제조된 잉곳의 외형을 나타내었다. 혼합체 원료로 제조된 잉곳들의 경우에서(PT계) 유사한 외형을 보였다. 이와 같이 제조된 잉곳들에 대하여 고출력 전자빔으로 조사한 후의 잉곳 외형 모습을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 좌측에서부터 조대입자와 미세입자의 혼합비가 다른 잉곳시료들의 외형모습을 나타내었다. 조대입자와 미세입자를 각각 7:3과 7.5:2.5의 비율로 혼합하여 제조된 잉곳의 경우 전자빔 조사 시 초기 60초 이내에 용탕의 형성 없이 균열과 함께 파괴가 발생하였다. 그러나 조대입자와 미세입자의 혼합비를 8:2로 하여 제조한 잉곳에 전자빔을 조사한 경우에는 빔 조사 초기에 균열이 일부 발생하였으나, 빔 조사 초기단계에서 용탕의 형성이 이루어졌음을 확인하였다. 이를 통해 조대입자와 미세입자 비율에 따라 열충격 저항성이 달라질 수 있음이 확인 되었으나, 잉곳의 형상이 실제 전자빔 증착공정에서 안정하게 유지될 수 있는 수준에서 보다 안전한 용탕의 형성을 위해 잉곳 구조의 최적화가 필요할 것으로 판단된다. 전자빔 조사에 의한 열충격으로 인해 잉곳의 파괴가 발생하는 것은 낮은 밀도와 함께 조직 내의 기공형성 및 분포의 영향이 매우 크므로, 이와 같은 결과에 대하여 각 조건의 혼합분말 잉



(a) PT73



(b) PT7525



(c) PT82

Fig. 5 Microstructure of ingots(PT series, heated at 1200°C) before(left) and after(right) EB irradiation.

곳들의 미세구조 차이를 SEM 분석을 통하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5(a)의 경우는 1200°C에서 열처리된 PT73 조성 잉곳에 대한 전자빔 조사시험 전·후의 미세구조 분석결과이다. 미세입자 분율이 상대적으로 낮은 다른 조건의 경우들보다 상대적으로 높은 밀도를 확인할 수 있었으며(Table 2), 미세구조 역시 전자빔 조사 전·후 모두의 경우에서 미세입자 분율이 낮은 조건에서 제조된 시

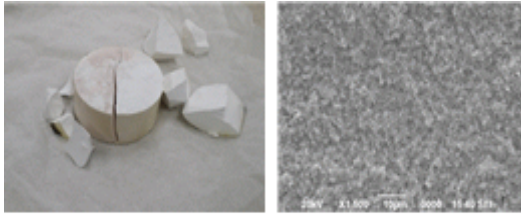


Fig. 6 Appearance(left) and microstructure(right) of T100 ingot.

료들에 비해 상대적으로 기공이 적은 치밀한 구조임이 관찰되었다. 앞서 전자빔 조사 후의 외형 변화에 대한 결과(Fig. 4)에서 보이듯이 조사 직후 파괴가 발생한 결과는 이와 같은 열충격 저항성이 낮은 치밀한 구조로부터 기인한 것으로 판단할 수 있다. Fig. 5(b)의 경우는 PT7525 잉곳의 경우로서, Fig. 5(a)의 PT73의 경우보다는 기공분포가 상대적으로 높은 상태로 제조되었으며, 전자빔 조사 후의 미세구조에서 일부 영역에서 용융이 발생된 모습을 관찰할 수 있다. 그러나 이 경우도 전자빔 조사에 의한 열충격에 대한 저항성이 용탕 형성의 단계에까지는 이르지 못하는 수준이었음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5(c)에서 보이는 바와 같이 전자빔 조사 전의 미세구조에서도 앞서의 2가지 경우와 다르게 기공분포가 높고 치밀화 정도가 낮은 미세구조를 보이고 있다. 이와 같은 구조에 기인하여 전자빔 조사에 따른 용융 발생과 이후 용탕 형성에 이르게 되는 모습을 관찰할 수 있다. 이와 같은 결과들로부터 전자빔 조사에 따른 열충격을 효과적으로 흡수하여 용탕 형성에 이르기 위해서는 일정 수준의 기공분포 및 입도와 함께 잉곳 자체의 견고성이 필요함을 예상할 수 있다.

Fig. 6은 미세한 입자의 단일 분포를 갖는 조성의 잉곳을 제조하여 전자빔 조사 시험을 수행한 결과이다.

밀도분석 결과로부터 앞서의 3가지 조성의 경우와는 다르게 상대밀도 70%의 높은 밀도수준을 보였다. Fig. 6의 좌측사진에서 보이는 바와 같이 빔 조사 즉시 파괴가 발생하는 현상을 관찰할 수 있었고, Fig. 6의 우측의 미세구조분석으로부터 기공이 거의 없는 치밀한 구조가 확인되

어, 앞서 조대/미세 입자 혼합체들의 결과와 연관된 치밀구조에서의 낮은 열충격 저항성이 확인 되었다.

#### 4. 결 론

단일입자 분말 및 수십  $\mu\text{m}$  입도의 조대입자와 수십  $\text{nm}$  입도의 미세입자의 혼합분말을 이용하여(혼합비율, 조대입자:미세입자=7:3, 7.5:2.5, 8:2) 일정한 성형 및 열처리를 통해 잉곳형태의 전자빔 증착용 코팅 소스 시료들을 제조하였다.

단일입자 분포를 가진 잉곳의 경우, 전자빔 조사 직후 파괴가 발생하였으며, 조대입자 분율이 70과 75%인 잉곳들의 경우에서도 전자빔 조사 즉시 파괴가 발생되었다. 그러나 조대입자의 분율이 80% 수준으로 제조된 잉곳의 경우에는 전자빔 조사 시 파괴되지 않고 일부 균열발생과 함께 용탕이 형성되는 조건임을 확인하였다. 전자빔 조사 전·후의 각 잉곳시료들의 미세구조 관찰 결과, 모든 시료에서 전자빔에 의해 용융이 발생하여 일부영역에서 소결이 이루어질 수 있음이 확인되었고, 이때 발생하는 소결 수축에 의한 응력이 재료의 변형한계를 넘어서는 경우에 균열과 파괴가 발생할 수 있는 것으로 판단된다. 조대입자가 80% 함유된 잉곳의 경우, 주어진 열처리 조건에서 충분한 소결이 이루어지지 않아 necking 현상이 두드러지지 않고, 그에 따라 기공분포가 높은 구조로 관찰되었다. 또한 전자빔 조사 시 용융/치밀화가 발생된 일부영역이 관찰되었으나, 이와 같은 치밀화 거동에 의한 부피수축이 잉곳의 변형한계 이하로 유지되어 용탕 형성이 이루어진 것으로 추정할 수 있다. 더불어 실제 증착공정에서의 안정성 증대를 위해서는 보다 최적화된 구조의 잉곳이 필요할 것으로 믿어진다.

#### 후 기

본 논문은 국방과학연구소와 삼성테크윈 주관

의 선도형 사업의 지원으로 수행되었습니다.

#### References

1. Evans, A.G., Clarke, D.R. and Levi, C.G., "The Influence of Oxides on the Performance of Advanced Gas Turbines," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, No. 7, pp. 1405-1419, 2008.
2. Clarke, D.R. and Levi, C.G., "Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings," *Annual Review of Materials Research*, Vol. 33, No. 1, pp. 383-417, 2003.
3. Levi, C.G., "Emerging Materials and Processes for Thermal Barrier Systems," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 8, No. 1, pp. 77-91, 2004.
4. Ren, X. and Pan, W., "Mechanical Properties of High-temperature-degraded Yttria-stabilized Zirconia," *Acta Materialia*, Vol. 69, pp. 397 - 406, 2014.
5. Evans, H.E., "Oxidation failure of TBC Systems: An Assessment of Mechanisms," *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, No. 7, pp. 1512-1521, 2011.
6. Pan, W., Phillpot, S.R., Wan, C., Chernatynskiy, A. and Qu, Z., "Low Thermal Conductivity Oxides," *MRS Bulletin*, Vol. 37, No. 10, pp. 917-922, 2012.
7. Wolfe, D.E., Singh, J., Miller, R.A., Eldridge, J.I. and Zhu, D.M., "Tailored Microstructure of EB-PVD 8YSZ Thermal Barrier Coatings with Low Thermal Conductivity and High Thermal Reflectivity for Turbine Applications," *Surface & Coatings Technology*, Vol. 190, No. 1, pp. 1321-1349, 2005.
8. Schulz, U., Fritscher, K. and Peters, M., "EB-PVD Y2O3- and CeO2/Y2O3-stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings - Crystal Habit and Phase Composition," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 82, No. 3, pp. 259-269, 1996.
9. Schulz, U., "Phase Transformation in EB PVD Yttria Partially Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings during Annealing," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, No. 4, pp. 904-910, 2000.
10. Nicholls, J.R., Lawson, K.J., Johnstone, A. and Rickerby, D.S., "Methods to Reduce the Thermal Conductivity of EB-PVD TBCs," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 151-152, pp. 383-391, 2002.