

# 희토류 산화물이 첨가된 YSZ 기반의 열차폐 코팅용 소재의 상 형성 및 기계적 특성

최용석<sup>a,b</sup> · 이계원<sup>a,b</sup> · 남 산<sup>b</sup> · 오윤석<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링 소재센터, <sup>b</sup>고려대학교 신소재공학과

## Formation of Phases and Mechanical Properties of YSZ-Based Thermal Barrier Coating Materials Doped with Rare Earth Oxides

Yong Seok Choi<sup>a,b</sup>, Gye Won Lee<sup>a,b</sup>, Sahn Nahm<sup>b</sup> and Yoon suk Oh<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Engineering Materials Center, Icheon 17303, Republic of Korea

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

(Received September 4, 2023; Revised October 11, 2023; Accepted October 11, 2023)

**Abstract** This study focused on improving the phase stability and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia (YSZ), commonly utilized in gas turbine engine thermal barrier coatings, by incorporating Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>. The addition of 3-valent rare earth elements to YSZ can reduce thermal conductivity and enhance phase stability while adding the 4-valent element TiO<sub>2</sub> can improve phase stability and mechanical properties. Sintered specimens were prepared with hot-press equipment. Phase analysis was conducted with X-ray diffraction (XRD), and mechanical properties were assessed with Vickers hardness equipment. The research results revealed that, except for Z10YGE10T, most compositions predominantly exhibited the t-phase. Increasing the content of 3-valent rare earth oxides resulted in a decrease in the monoclinic phase and an increase in the tetragonal phase. In addition, the t(400) angle decreased while the t(004) angle increased. The addition of 10 mol% of 3-valent rare-earth oxides discarded the t-phase and led to the complete development of the c-phase. Adding 10 mol% TiO<sub>2</sub> increased hardness than YSZ.

**Keywords:** TBC, Modified YSZ, X-Ray Diffraction, Phase analysis, Tetragonality

### 1. Introduction

발전용, 항공용 가스터빈은 에너지 효율을 향상시키기 위해 터빈 입구 온도(turbine Inlet temperature, TIT)를 지속적으로 높이고 있다. 하지만 터빈 입구 온도가 높아짐에 따라 외부로부터 모재에 가해지는 열을 차단할 수 있는 소재와 공정기술의 필요성이 대두되었다. 가스터빈을 구성하는 고온 부품들을 높아진 고온의 가스 연소 환경에서 보호하기 위해 저열전도성 세라믹 소재를 부품의 표면에 증착하여 고온의 환경으로부터 부품을 보호하며, 이를 열차폐 코팅(Thermal Barrier Coating, TBC)라고 부른다[1-

3]. 열차폐 코팅은 모재와 bond-coat 그리고 top-coat로 구성되어 있다. 열차폐 코팅의 모재로는 Ni-계 내열 합금 소재를 주로 사용한다. Top-coat는 화학적 안정성이 우수하며, 낮은 열전도성의 특성을 가지고 있어 작동 환경으로부터의 열 전달을 최소화하여 모재를 보호하는 역할을 한다 [4, 5]. Bond-coat는 모재와 Top-coat 사이의 부착력을 확보하는 역할과 산소의 투과를 최소화하여 모재를 산화로부터 보호하는 역할을 수행한다[6, 7].

지르코니아(Zirconia, ZrO<sub>2</sub>)는 높은 용점으로 인한 내열성과 높은 파괴인성, 낮은 열전도도, 높은 열팽창 계수 등 우수한 특성을 가진 소재로 열차폐 코팅의 Top-coat 소재

- 최용석·이계원: 학생, 남 산: 교수, 오윤석: 수석연구원

\*Corresponding Author: Yoon-Suk Oh, TEL: +82-31-645-1442, FAX: +82-31-645-1442, E-mail: ysok30@kicet.re.kr

로 사용되고 있다. 지르코니아는 온도에 따라 상변태가 일어나는 특징이 있으며, Monoclinic(m) 상에서 Tetragonal(t) 상으로의 상 변태는 약 1173°C에서 일어나며, t상에서 Cubic(c) 상으로의 상변화는 약 2370°C에서 일어난다. 또한 지르코니아의 m상이 t상으로 상 변태 시 약 3~5% 부피 수축이 발생한다[8-10]. 온도 변화에 의한 상 변태로 열차폐 코팅층에 부피 변화가 발생하면, 모재와 코팅 층 사이에 응력이 발생한다. 상변화에 의한 응력은 코팅층의 수명 저하로 이어지게 된다[2, 11]. 온도에 따른 지르코니아의 상변화를 억제하기 위하여 다양한 희토류를 지르코니아에 첨가하는 연구가 활발하게 수행되고 있다[9, 12-16]. 지르코니아의 상변화를 억제하기 위한 대표적인 희토류로 이트리아(Yttria, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 존재한다. 지르코니아에 6~8 wt% 이트리아를 첨가할 경우 지르코니아의 상이 상온에서도 t 상으로 유지되며, m상 및 c상 대비 우수한 파괴인성을 지니 열차폐 코팅으로 적합한 특성을 지니고 있다. 이처럼 지르코니아에 이트리아를 첨가한 물질을 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)로 부른다.

YSZ는 열전도도가 낮아 가스터빈 부품의 열차폐 코팅 소재로 사용된다. 열전도도는 t상이 가장 낮으며, c상이 m상보다 낮은 열전도도를 나타낸다[17, 18]. 지르코니아 격자구조 내에서 Y<sup>3+</sup>이온이 Zr<sup>4+</sup>이온의 자리를 치환하며 격자구조 내에 산소 공공(Oxygen Vacancy)이 생긴다. 또한 이트리아 함량이 증가함에 따라 산소 공공과 격자 왜곡이 증가하여 포논 산란이 많아지며 지르코니아의 열전도도를 낮추는 역할을 수행한다[9, 13, 15, 19, 20].

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 3가 원소나 TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>와 같은 4가 원소를 이트리아와 동시에 지르코니아에 첨가할 경우 지르코니아의 열전도도를 추가적으로 감소시킬 수 있다. YSZ에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가할 경우 고온에서의 상 안정성과 소결에 대한 치밀화 저항성을 향상시킬 수 있다[7, 9, 13-15, 21, 22]. Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 YSZ에 첨가할 경우 t상을 형성하고 고온에서 냉각 시 t상이 m상으로 상 변태 하는 것을 억제할 수 있다[7, 21, 23]. YSZ에 4가 원소인 TiO<sub>2</sub>를 10 mol%를 첨가할 경우 열전도도 감소와 상 안정성 효과를 얻을 수 있으며, 지르코니아의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다고 알려져 있다[7, 8, 21].

다양한 원소들을 첨가하게 될 경우 지르코니아의 격자

구조에 변화가 발생하게되어 상 변화가 발생하게 되는데 이때 지르코니아의 Tetragonality를 계산함으로써 t'상, t상 및 c상을 구별한다[24]. 희토류 산화물의 함량에 따라서 XRD 회절 패턴의 상 분석을 통해 c상, t'상, t상을 알 수 있으며, 상 안정성과 고온 내구성을 예측할 수 있다[24]. YSZ를 코팅 시 1600°C 이상 고온의 환경에서 이트리아(3~5.5 mol%) 안정화 지르코니아를 빠르게 냉각을 하면 non-transformable tetragonal(t')상으로 상 변화가 나타난다. t'상은 1200°C 이상의 터빈엔진 등 고온의 사용환경에 장시간 노출되었던 YSZ는 사용 후 냉각환경에서 t상이 m상으로 상변태가 발생하는 경우 부피 변화를 일으키는 것으로 알려져 있다[2, 9, 11, 25-27].

본 연구는 8 wt% 이트리아 안정화 지르코니아(8YSZ) 대비 상안정성 및 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있는 조성을 확인하기 위하여 지르코니아에 첨가된 원소의 총 첨가량에 따른 상 변화 및 기계적 물성 거동을 확인하였다. 지르코니아의 기계적 물성 및 상 안정성을 향상시키기 위하여 Ti의 첨가량을 10 mol.%로 고정으로 하고 3가 원소의 총 첨가량을 3 mol%부터 10 mol%까지 증가시키는 조성 설계 후 열간가압소결을 사용하여 샘플 제작을 진행하였다. 제작된 샘플은 X-Ray Diffraction(XRD) 분석법을 활용하여 원소의 첨가량에 따른 지르코니아의 상 형성 거동을 확인하였다. 또한 원소 첨가량에 따른 기계적 물성을 분석하기 위하여 경도 분석을 진행하였다.

## 2. Experimental

본 논문에서는 첨가량에 따른 상 형성 및 기계적 물성 분석을 위하여 8 wt% YSZ(Hangyeong TEC, KOREA), ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>(SEWON, KOREA)분말을 사용하였으며, Table 1에 나타내었다. 3가 양이온은 각각 3, 4, 5, 10 mol%로 제작하였다. 설계한 조성은 조성별로 100 g이 되도록 분말 계량을 진행하였으며, Ethyl Alcohol(DAEJUNG, Korea)과 계량한 분말을 1:1 비율로 혼합하였다. 이후 직경 5 mm의 Zirconia ball을 혼합물 대비 40 wt%를 투입하였다. 이 혼합물을 150 RPM의 회전속도로 24시간 동안 습식 볼 밀을 진행하였다. 습식 볼 밀 진행 후 지르코니아 불만 제거 한 다음 100°C 오븐에서 24시간 동안

**Table 1. Trivalent cation-based sample-specific composition tables**

	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>
8YSZ	95.4	4.6	-	-	-	4.6	95.4
Z3YGE10T	87	1.7	0.7	0.7	10	3.1	96.9
Z4YGE10T	86	2.2	0.9	0.9	10	4	96
Z5YGE10T	85	2.8	1.1	1.1	10	5	95
Z10YGE10T	80	5.6	2.2	2.2	10	10	90

건조를 진행하였다. 건조된 분말은 53  $\mu\text{m}$ 체를 사용하여 체 거름을 진행하였다.

체 거름 된 분말은 기계적 물성을 보기 위한 고밀도 샘플 제작을 위하여 열간가압소결(Hot-Press, 써모텍, KOREA) 장비를 활용하여 직경 30 mm의 원형 샘플 제작을 진행하였다. 샘플 제작 시 1500°C까지 5°C/min 속도로 승온 하였으며, 1500°C에서 2시간 동안 온도를 유지하며 30 MPa의 힘으로 가압하였다. 가압 열처리가 끝난 후 로냉을 진행하였다. 샘플 제작 후 Graphite 금형에 의해 생긴 Carbon을 Decarbonization하기 위하여 1200°C까지 5°C/min 속도로 승온하였으며, 2시간동안 온도를 유지 후 로냉을 진행하여 탈탄 열처리를 진행하였다. 탈탄 열처리가 끝난 샘플은 Diamond Wire Saw(STX-202A, MTI corporation, KOREA) 장비를 사용하여 10 \* 10 \* 2 mm의 크기의 직육면체로 절단하였다. 가공된 샘플의 밀도를 측정하기 위해 전자저울(PX623KR, OHAUS, USA)에 Density kit(OHAUS, USA)을 사용하여 아르키메데스 밀도를 측정하였다. 아르키메데스 밀도 측정에 사용한 계산식은 식 (1)에 나타내었다. A는 공기 중 샘플 무게이며, B는 물 속 샘플 무게이다. P<sub>0</sub>는 온도에 따른 물의 밀도이며, P<sub>L</sub>은 1기압, 20°C의 공기 밀도(0.0012 g/cm<sup>3</sup>)를 사용하였다.

$$\text{Archimedes density} = \frac{A}{(A-B)} \times (P_0 - P_L) + P_L \quad (1)$$

미세조직 및 비커스 경도 분석을 위하여 Polishing (LaboForce-100, Struers Denmark)장비를 사용하여 시편의 표면 연마를 진행하였다. #220, #500, #1200, 9  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ 의 순으로 표면 연마 작업을 진행하여 경면처리를 하였다.

X-ray Diffraction(XRD, RINT-2500HF, Rigaku, JAPAN) 장비를 사용하여 샘플의 상분석을 진행하였다. X-ray wave length가 1.54060 Å 인 CuK $\alpha$ 1을 사용하였다. m상 형성 거동을 관찰하기 위하여 10~80° 범위를 5°/min의 속도로 측정하였고 t상과 c상의 형성 거동을 확인하기 위해 72~76° 범위에서 0.01°/min의 속도로 측정하였다. m상의 형성 거동을 정밀하게 확인하기 위하여 27~33° 분석을 진행하였다. 분석한 결과를 바탕으로 샘플의 m상 형성 정도를 계산하기 위해 식 (2)를 사용하여 m상의 형성 정도를 계산하였다[28].

#### Monoclinic phase mol %

$$\frac{M_M}{M_{C,T}} = 0.82 \times \frac{I_{M(11\bar{1})} + I_{M(111)}}{I_{C,T(111)}} \quad (2)$$

또한 지르코니아의 결정화도(Tetragonality)를 구하기 위

해 식 (3)을 사용하여 계산하였다. 결정화도 계산 시 n은 1, 파장 값은 1.54060을 넣었으며, ICDD card를 참고하여 회절 패턴의 각도를 넣어 d-spacing을 계산하였다. D-spacing과 crystal plane( $d_{hkl}$ )을 식 (4)에 대입하여 샘플의 lattice parameter를 구하였다. 지르코니아의 t상과 c상을 계산하기 위해 FCC구조의 super cell인 P4 $\overline{m}2$ 를 사용한다. 그러나 XRD 회절 패턴으로 얻은 결과는 BCC구조인 cell의 space group인 P42/nmc를 사용한다. XRD 회절 패턴으로 구한 a 값과 c 값을 기반으로 소재의 Tetragonality를 계산하기 위해서는 a 값에  $\sqrt{2}$ 를 곱하여 보정을 준 다음 Tetragonality를 계산할 수 있다[29]. Tetragonality가 1.011~1.020 범위 내일 경우 지르코니아의 상이 tetragonal 상이고 1.000~1.011 범위 내일 경우에는 non-transformable tetragonal(t') 상으로 알려져 있다[24].

#### Bragg's law

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ or } d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3)$$

$d = d - \text{spacing} (\text{Å})$

$\lambda = X - \text{Ray Wavelength} (\text{Å})$

$\theta = \text{Peak Position (in Radians)}$

$n = 1 \text{ (order of diffraction)}$

#### Lattice parameter

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

샘플의 미세조직 및 기공률을 확인하기 위해 SEM (JSM-6390LA, JEOL, JAPAN) 장비를 이용하여 단면 분석을 진행하였다. 샘플의 단면에서 좌측, 중앙, 우측 구역을 3개로 촬영한 뒤 이미지 분석 프로그램인 Image J(LOCI, USA)를 활용하여 기공률을 계산하였다.

샘플의 기계적 물성을 분석하기 위하여 비커스 경도계 (HV-100, Mitutoyo, JAPAN)를 사용하여 경면 처리를 한 샘플의 경도를 측정하였다. 압입 조건은 3 kgf(=29.42N)의 힘으로 가압 하여 10초동안 유지하였으며, 샘플 당 5회 측정을 진행하였다.

### 3. Results and Discussion

희토류 함량에 따른 상 형성 거동을 보기 위해 각 샘플들의 XRD 회절 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 10~80° 부근에서 각 조성들은 전체적으로 c상 또는 t상으로 나오므로 보이며, 지르코니아의 m상도 확인할 수 있었다. m상 형성을 보다 정밀하게 확인하기 위해 27~33° 부근을 스캔

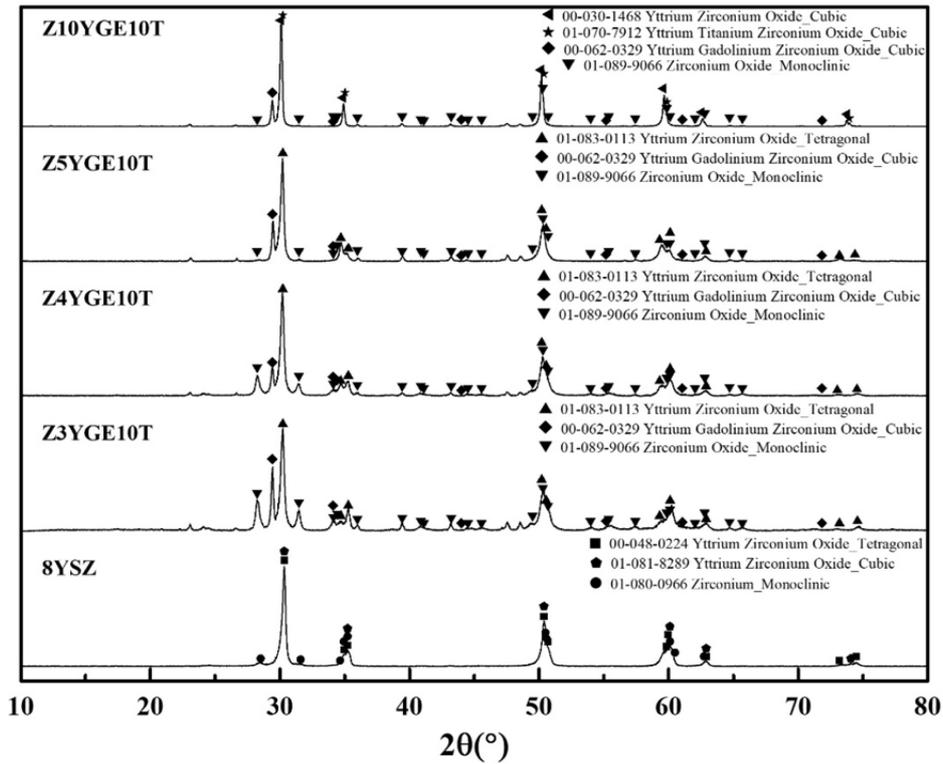


Fig. 1. X-ray diffraction analysis results for designed composition-specific samples.

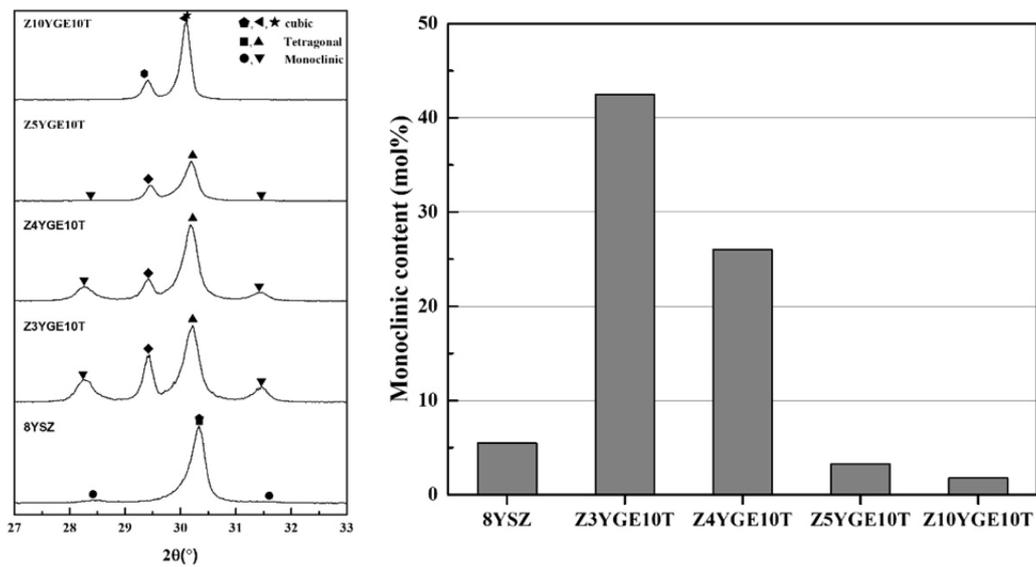


Fig. 2. X-ray diffraction analysis of design-specific compositions for monoclinic phase analysis.

하였으며, 이를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 조성군에서 m상이 검출되었으며, 설계 조성의 경우 3가 희토류의 함량이 증가함에 따라 m상분율이 감소하는 경향성을 확인할 수 있었다. 8YSZ의 m상분율은 5.47%로 Z5YGE10T와 Z10YGE10T 조성의 m상분율은 각각 3.25%, 1.76%로 확인되었다. Z3YGE10T와 Z4YGE10T 조성의 경우 각각 42.49%, 26%로 높은 m상의 몰분율을 보여주었다. 8YSZ

를 제외한 나머지 조성들은 c상의  $Gd_2O_3$ 이 주요 회절 패턴인  $29.4^\circ$ 부근에서 검출되었으며, Fig. 1에 자세히 표기하였다. 3가 희토류의 양이 증가함에 따라 YSZ 격자 구조 내에  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  이온들이  $Y^{3+}$  또는  $Zr^{4+}$  이온과 치환되면서 YSZ 격자구조 내에서 이온반경이 큰  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  양이온이 고용화 된 것으로 보인다. 이로 인하여 이온 반경이 큰 희토류의 증가로 지르코니아와  $Gd_2O_3$ 이 회절 강도가 점차

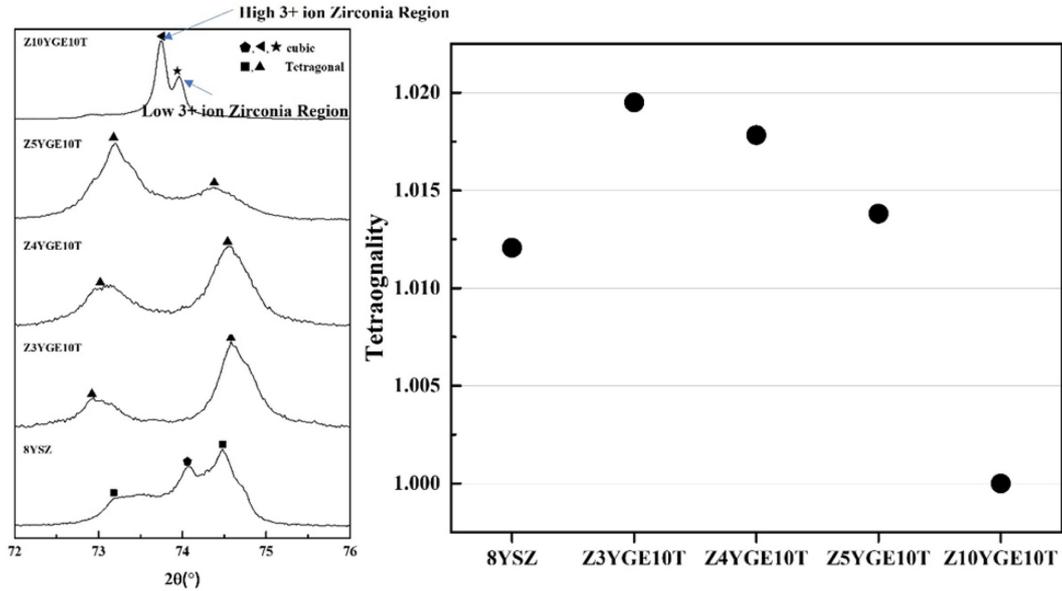


Fig. 3. X-ray diffraction analysis of design-specific compositions for tetragonal phase formation analysis.

낮아지는 것으로 보인다[9, 13-15, 21, 22].

Z3YGE10T와 Z4YGE10T 조성의 경우 열차폐 코팅에 적용시 고온의 작동 환경에서 monoclinic상으로의 상 변태로 인한 부피 수축이 발생하여 코팅층에 응력을 부여할 수 있다. Z5YGE10T와 Z10YGE10T 조성의 경우 열차폐 코팅에 적용하였을 때 고온에서 Monoclinic상으로의 상 변태가 상대적으로 적게 일어나 부피 수축에 의한 응력 발생을 최소화할 수 있을 것으로 예상된다. 설계 조성의 t 상 및 c상의 형성을 확인하기 위해 72~76° 범위에 대한 XRD 분석 결과와 tetragonality를 Fig. 3에 나타내었다. 8YSZ는 XRD 회절패턴을 분석한 결과 t상과 c상의 형성을 확인할 수 있었다. Z10YGE10T 샘플을 제외한 나머지 조성에서는 t상이 확인되었다. Gd<sup>3+</sup>와 Er<sup>3+</sup>을 첨가되며 Zr<sup>4+</sup>과의 이온반경과 질량 차이에 의해 YSZ 격자구조를 확장시킨 것으로 보인다[9, 14, 21]. 이에 따라 조성 별 t 상의 XRD 회절패턴의 2θ 각도가 점진적으로 낮아진 것으로 보인다. 식(3)과 식(4)를 사용하여 설계 조성의 Tetragonality를 분석하였다. 3가 원소의 총 첨가량이 증가할수록 tetragonality가 1.011에 가까워지는 것을 확인할 수 있었다. 3가 원소의 총 첨가량이 10 mol% 일 때 Tetragonality가 1이 되어 cubic 상이 된 것을 확인할 수 있었다. YSZ에 첨가된 3가 희토류들은 지속적인 고온의 환경에 장시간 노출되면 3가 희토류의 확산이 일어나 3가 희토류가 다량 분포된 지역(c상)과 소량 분포된 지역(t상)으로 나뉜다 [2, 11]. 3가 희토류의 함량이 증가함에 따라 지르코니아 격자 내에 원자반경이 큰 원소들이 다량 분포되어 있는 지역은 XRD 분석 시 상용 YSZ 대비 저각으로 이동하고

원자반경이 작은 원소들이 소량 분포되어 있는 지역은 XRD 분석 시 상용 YSZ 대비 고각으로 이동한 것을 확인하였다. Z10YGE10T 조성의 경우 Cubic 상이 나온 이유는 TiO<sub>2</sub>의 함량이 10mol%에 의해 cubic 상 변화 온도 구간이 낮아지며[8, 30], 3가 원소 첨가량이 증가할수록 산소 공공이 증가하여 격자내의 공유결합이 약해진다. 공유결합이 약해짐에 따라 상 안정성이 낮아져 상 변화가 일어난 것으로 보인다[9, 20, 31].

### 3.2 Calculate porosity of microstructure

SEM장비를 이용하여 시편의 단면을 촬영한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 8YSZ 샘플은 평균 1~2 μm 수준의 기공이 형성되었으며, 약 1.04%의 기공률을 확인할 수 있었다. Z3YGE10T 샘플은 평균 1 μm 수준의 기공이 형성된 것을 확인할 수 있으며, 기공률은 0.26%로 확인되었다. Z4YGE10T 샘플은 평균 1~2 μm 수준의 기공이 형성되었으며, 0.28%의 기공률이 확인된다. Z5YGE10T 샘플의 경우 0.45%의 기공률이 확인되며, 단면에서 샘플의 균열이 확인된다. Z10YGE10T 샘플은 평균 2~3 μm 수준의 기공이 확인되며, 0.72%의 기공률이 확인된다. 이를 Table 2에 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 10 mol%를 첨가함에 따라 소재의 치밀화 거동이 촉진되어 모든 설계 조성에서 8YSZ 대비 낮은 기공률을 얻었으며, 설계 조성의 3가 희토류 총량이 증가함에 따라 지르코니아의 격자 구조 내에 산소 공공이 증가함에 따라 기공률이 증가하는 경향성을 확인할 수 있었다[8, 32].

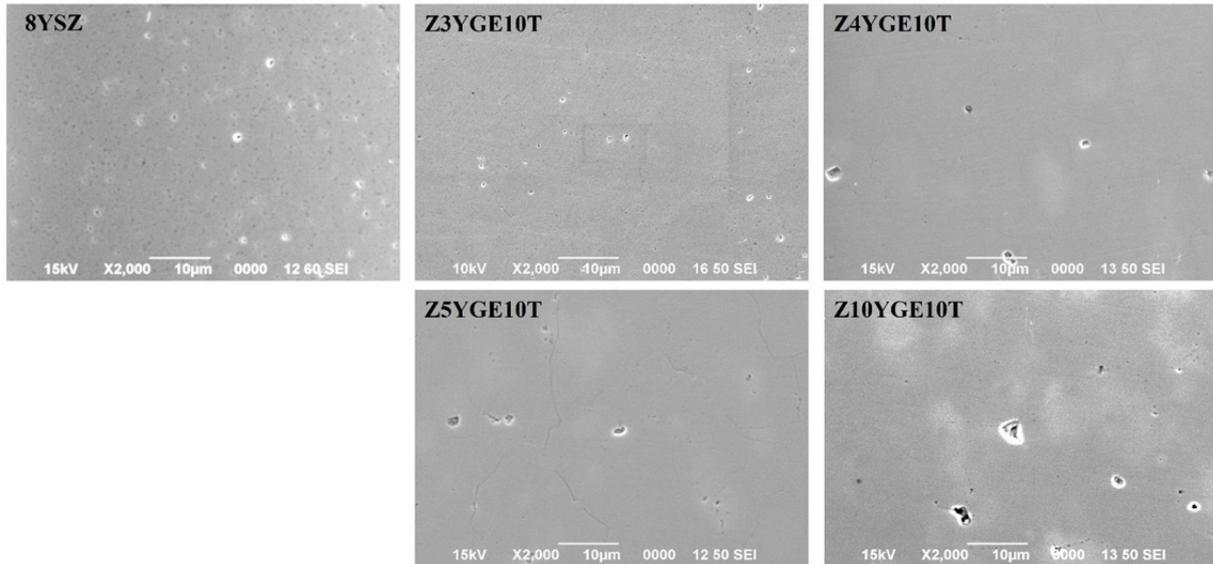


Fig. 4. SEM analysis results for design-specific composition samples.

Table 2. Pore size analysis of design-specific composition samples

	Cross-sectional Porosity (%)
8YSZ	1.04
Z3YGE10T	0.26
Z4YGE10T	0.28
Z5YGE10T	0.45
Z10YGE10T	0.72

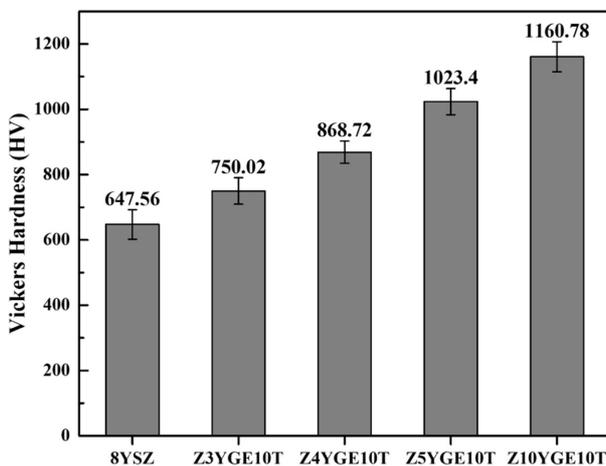


Fig. 5. Vickers hardness measurement results for design-specific composition samples.

### 3.3 Vickers hardness

모든 조성의 샘플의 아르키메데스 밀도 측정 결과 모든 샘플에서 상대밀도가 93% 이상으로 나온 것을 확인하였다. 이러한 샘플들을 활용하여 조성 별 기계적 물성을 비교하기 위해 비커스 경도계를 이용하여 경도 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 샘플의 경도는

3가 희토류의 함량이 증가할수록 증가하는 경향성을 확인하였으며, TiO<sub>2</sub>를 10 mol% 넣은 조성들 모두 8YSZ보다 경도가 높은 것을 확인할 수 있었다[21].

## 4. Conclusion

이 연구는 열차폐 코팅 소재로서 사용되고 있는 YSZ에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 상 형성 및 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하는 것을 목표로 실험을 진행하였다. 조성 별 샘플들을 X-선 회절 분석 결과, 주로 Cubic(c) 상 또는 Tetragonal(t) 상, monoclinic(m) 상이 존재하는 것으로 나타났다. 3가 희토류 원소들을 첨가량에 따라 m상 비율이 감소하였다. 29.7° 부근에서 검출된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 희토류량이 증가함에 따라 YSZ 격자 구조 내부에 고용화되어 회절 강도를 점차 감소시킨 것으로 예상된다.

1) 72~76° 범위 내에 t상 및 c상 형성에 대한 조사 결과, Z10YGE10T를 제외한 나머지는 대부분 t상을 확인할 수 있었으며, 3가 희토류의 함량이 증가함에 따라 t(400)는 저각으로 shift가 발생하였으며, t(004)는 고각으로 shift가 발생하였다. 3가 희토류를 총 10 mol% 첨가하였을 때 t상은 사라졌으며, 완전한 c상이 검출되었다. 3가 희토류의 양이 증가할수록 tetragonality가 1.011에 가까워지는 경향성을 확인하였으며, YSZ 상태도와 유사하게 나타났다.

2) 미세구조 분석 결과 3가 희토류의 함량이 증가함에 따라 기공이 감소하는 것으로 나타났으며, TiO<sub>2</sub>가 첨가된 복합조성들은 YSZ에 비해 기공률이 감소한 것을 확인하였다.

3) 비커스 경도 측정 결과 3가 희토류의 함량이 높아질

수록 경도가 증가하는 경향성을 확인하였으며, 또한 10 mol% TiO<sub>2</sub>를 첨가한 모든 조성들은 YSZ보다 높은 경도 값을 나타내었다.

설계 조성들 중 이트리아 2.8 mol% 첨가된 YSZ에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.1 mol%, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.1 mol%, TiO<sub>2</sub> 10 mol%가 첨가된 시료 (Z5YGE10T)의 경우 열차폐 코팅에 적용하였을 때 고온에서 Monoclinic상의 형성이 억제되어 지르코니아의 상변태 시 발생하는 부피 변화에 의한 응력 발생을 최소화할 것으로 예상된다. 또한, 열차폐 코팅 소재의 열적, 기계적 물성이 극대화되는 t'상에 가장 근접하여 열차폐 코팅 소재의 후보로 적합한 것으로 보인다.

### Acknowledgement

본 논문은 산업통상자원부 소재부품기술개발-전략핵심 소재 자립화 기술 개발 사업(#20009895)의 연구자원으로 수행되었습니다.

### References

- [1] N. P. Padture, M. Gell and E. H. Jordan: *Science*, **296** (2002) 280.
- [2] X. Ren, M. Zhao, J. Feng and W. Pan: *J. Alloys Compd.*, **750** (2018) 189.
- [3] R. A. Miller: *Surf. Coat. Technol.*, **30** (1987) 1.
- [4] X. Q. Cao, R. Vassen and D. Stoeber: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 1.
- [5] S. Robert and C. M. Spuckler: *Mater. Sci. Eng. A*, **245** (1998) 150.
- [6] F. Cernuschi, P. Bianchi, M. Leoni and P. Scardi: *J. Therm. Spray Technol.*, **8** (1999) 102.
- [7] E. V. Dudnik, S. N. Lakiza, I. N. Hrechanyuk, A. K. Ruban, V. P. Redko, I. O. Marek, V. B. Shmibelsky, A. A. Makudera and N. I. Hrechanyuk: *Powder Metall. Met. Ceram.*, **59** (2020) 179.
- [8] H. Miyazaki: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **5** (2008) 490.
- [9] Y. Wang and C. Zhou: *Ceram. Int.*, **42** (2016) 13047.
- [10] H. Herman and N. R. Shankar: *Mater. Sci. Eng. C*, **88** (1987) 69.
- [11] G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, S. Bachegowda and H.-P. Bossmann: *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (2007) 2935.
- [12] D. Zhu, J. A. Nesbitt, C. A. Barrett, T. R. McCue and R. A. Miller: *J. Therm. Spray Technol.*, **13** (2004) 84.
- [13] L. Jin, C. Jiang, H. Xu, B. Zhang, C. Zhou and H. Peng: *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.*, **2** (2019) 261.
- [14] H. Tian, L. Wei and L. M. He: *Coatings*, **13** (2023) 10.
- [15] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar and D. R. Clarke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (2009) 1901.
- [16] Y. S. Choi, G. W. Lee, C. W. Jeon, S. Nahm and Y. S. Oh: *J. Surf. Sci. Eng.*, **55** (2022) 368.
- [17] J.-F. Bisson, D. Fournier, M. Poulain, O. Lavigne and R. Mévrel: *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 1993.
- [18] D. R. Clarke and C. G. Levi: *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33** (2003) 383.
- [19] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura and M. Mori: *Solid State Ionics*, **176** (2005) 613.
- [20] H. G. Scott: *J. Mater. Sci.*, **10** (1975) 1527.
- [21] Q. Wang, L. Guo, Z. Yan and F. Ye: *Coatings*, **8** (2018) 10.
- [22] M. N. Rahaman, J. R. Gross, R. E. Dutton and H. Wang: *Acta Mater.*, **54** (2006) 1615.
- [23] K. A. Khor and J. Yang: *Mater. Lett.*, **31**(1997) 23.
- [24] C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart and A. Barnabé: *J. Alloys Compd.*, **452** (2008) 377.
- [25] Y. Sun, J. Luo and J. Zhu: *Eng. Fract. Mech.*, **233** (2020) 107077.
- [26] J. A. Krogstad: Ph. D. Dissertation, Phase Stability of Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings, University of California, Santa Barbara, (2012) 304.
- [27] M. Zhao, X. Ren, J. Yang and W. Pan: *Ceram. Int.*, **42** (2016) 501.
- [28] R. A. Miller, J. L. Smialek and R. G. Garlick: *Adv. Ceram.*, **3** (1981) 241.
- [29] E. H. Kisi and C. J. Howard: *Key Eng. Mater.*, **153-154** (1998) 1.
- [30] T. A. Schaedler, O. Fabrichnaya and C. G. Levi: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** (2008) 2509.
- [31] T. A. Schaedler: Ph. D. Dissertation, Phase evolution in the yttrium oxide-titanium dioxide-zirconium oxide system and effects on ionic conductivity and toughness, University of California, Santa Barbara (2006).
- [32] P. Luo, J. Zhang, Z. You, X. Ran, Y. Liu, S. Li and S. Li: *Mater. Res. Express*, **6** (2019) 15.