

Mechanical Properties of Zirconia-Based Ceramic Materials for Thermal Barrier Coating

Kyu Ick Jung, Tae Woo Kim, Ungyu Paik,* and Kee Sung Lee†

School of Mechanical and Automotive Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

*Division of Advanced Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received July 7, 2006; Accepted August 14, 2006)

열차폐 코팅을 위한 지르코니아계 세라믹 소재의 기계적 특성

정규익 · 김태우 · 백운규* · 이기성†

국민대학교 기계자동차공학부

*한양대학교 신소재공학과

(2006년 7월 7일 접수; 2006년 8월 14일 승인)

ABSTRACT

A gas turbine blade with thermal barrier ceramic coating is operated at high temperature to increase engine efficiency. Recently, thermal barrier characteristics have been improved by advanced coating technology through microstructure control and increase of adhesion force of the coating layer. More advanced coating materials, rare earth zirconate ceramics have been studied for replacing YSZ coatings as thermal barrier coatings. In this study, La_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , Gd_2O_3 and pure or yttria stabilized zirconia were prepared. Microstructure analysis and the evaluation of mechanical properties such as Hertzian indentation and hardness test were performed.

Key words : TBC, Coating, Zirconium, Zirconate, Indentation

1. 서 론

발전용 설비인 터빈 블레이드는 엔진의 효율을 높이고 블레이드의 성능을 향상시키기 위해 열차폐 코팅(TBCs : Thermal Barrier Coatings)을 하여 사용되고 있으며, 일방향 응고된 합금이나 단결정 합금, 열적, 기계적 특성이 우수한 세라믹스가 코팅되어지고 있다. 세라믹스의 경우는 플라즈마 분무에 의한 코팅(air plasma spray coating)이 주로 이루어지고 있으나, 열적 및 기계적 특성을 향상시키기 위한 방법의 일환으로 진공이나 저압 중의 플라즈마 코팅법(VPS or LPPS), HVOF(High Velocity Oxygen Flow) 법, Electron-Beam Physical Vapor Deposition(EB-PVD) 코팅법이 사용된다. 특히 EB-PVD에 의해 코팅된 열차폐층의 미세구조는 각각 독립적인 columnar 형태로 column 내 외부에 nano scale의 pore를 통해 고온 환경에서 하부의 금속소재의 온도를 감소시키는 우수한 단열 특성과 superior strain, thermal shock tolerance의 이점을 가지고 있고 외부입자의 충돌에 의한 파손으로부터 가스터빈을 보호한다.¹⁾

TBCs의 소재로 현재 상용화되고 있는 YSZ(Yttria Stabilized

Zirconia)는 약 $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 의 열전도도와 다른 세라믹재료와 비교하여 상대적으로 높은 열팽창계수인 $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 을 갖는다. 코팅층 하부의 bondcoat의 열팽창계수($16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)와 비슷할수록 열팽창계수의 차이로 인한 응력발생을 감소시킬 수 있으므로 YSZ가 열차폐재로 범용적으로 사용되고 있다. 그러나 YSZ TBCs는 고온 환경에서 장시간 사용될 경우 상변태 및 재소결로 인한 부피 감소와 같은 문제가 발생하고 소결에 의해 structure가 치밀해져서 strain tolerance 감소와 열전도도 증가 등의 문제를 야기한다.^{2,3)} 따라서 보다 높은 고온 환경에서 사용될 수 있는 TBCs를 위해 EB-PVD 등의 진보된 코팅방법과 더불어 기존의 YSZ를 대체할 만한 소재에 대한 개발 연구가 진행되고 있다. 특히 우수한 열적 특성을 가지고 있는 pyrochlore 형태의 결정구조를 갖는 소재가 주목된다.³⁾ 이러한 구조는 $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ 의 binary compounds에서 A 위치에는 란타넘 계열인 La, Gd, Nd 등의 희토류 원소가 위치하고, B site에는 Zr, Hf 등이 위치한다. 희토류 원소의 첨가로 인해 내부에 La^{3+} , Zr^{4+} , O^{2-} 의 vacancy가 발생하는데 이는 상의 안정성에는 영향을 미치지 않는다. 그러나 vacancy로 인해 열에 의해 발생된 phonon을 산개시켜 열전도도를 낮추게 된다. 또한 연구결과에 따르면 이러한 pyrochlore의 결정구조는 2300°C 까지 상변화로부터 안정한 것으로 알려졌다.⁴⁾

열차폐 코팅 소재는 외부의 열에 대한 저항성뿐만 아

†Corresponding author : Kee Sung Lee

E-mail : keeslee@kookmin.ac.kr

Tel : +82-2-910-4834 Fax : +82-2-910-4839

니라 사용 중에 외부의 미세한 입자의 충돌이나 부품의 진동 등으로 인한 파손도 소재 선택에 필요한 중요한 조건이다. 이러한 중요성에도 불구하고 열적 특성 평가에 비해 열차폐 소재의 기계적 특성 평가에 대한 연구는 상대적으로 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 상용화된 YSZ 보다 우수한 열적 특성을 갖는 희토류 원소들인 CeO_2 , HfO_2 , La_2O_3 혹은 Gd_2O_3 등의 산화물과 순수한 지르코니아(ZrO_2) 또는 이트리아가 첨가된 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 등과 합성하여 제조된 지르코니아계 세라믹스의 기계적 특성, 특히 압흔특성(indentation characteristics)을 평가하고자 한다. 이에 헤르찌안 인덴테이션(Hertzian indentation)과 micro-Vickers 평가를 통한 경도평가를 수행하였다.

인덴테이션에 의한 특성평가 방법은 세라믹스의 기계적 성질을 연구하기 위해 널리 이용되어져 왔다.^{5,6)} 날카로운 피라미드 형태의 다이아몬드 압자(micro-Vickers indenter)를 사용, 세라믹스 표면에 비가역적인 변형을 일으켜 잔류 압흔을 남기고 방사성 균열을 형성시켜 경도와 파괴인성을 측정하기 위한 가장 보편적인 특성평가 방법으로 이용되어져 왔으며, 탄성계수와 경도가 높은 초경의 구형 압자에 의한 헤르찌안 인덴테이션법은 세라믹스 표면 바로 밑 부분에 원추 형상의 균열을 형성시키거나 마이크로 균열들로 구성된 손상영역을 형성시켜 최근 미세구조가 제어된 세라믹스나 세라믹스 층상구조의 평가방법으로 이용되어져 왔다.^{7,8)}

2. 실험 방법

2.1. 시편제작

열차폐용으로 사용가능성이 높은 지르코니아계 세라믹스 시편들을 제작하였다. 원료분말의 혼합을 위해서 Table 1에 제시된 각각의 산화물과 순수한 지르코니아 혹은 이트리아가 첨가된 안정화지르코니아를 아세톤과 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 ball-milling하여 습식혼합하였다. 혼합한 원료분말은 아세톤을 증발시킨 후 50 MPa의 압력으로 일축가압 성형하였다. Pyrochlore 구조의 단상을 얻도록 하기 위해, 모든 시편은 동일한 소결조건, 즉 1600°C의 온도에서 2시간을 유지하며 상압 소결하였다.

소결체의 밀도를 비교하기 위해 소결한 후 아르키메데스(Archimedes) 원리를 이용하여 시편의 밀도를 측정하였으며, 상대밀도 계산 시 사용된 이론밀도는 각 분말의 이론밀도에 준하여 혼합법칙(rule of mixture)으로 구하였다. 이론밀도와 비교하여 95% 이상의 상대밀도를 갖는 직경 20 mm, 두께 5 mm 정도의 치밀한 시편을 제작하였다. 단, $La_2Zr_2O_7$ 은 위의 소결조건으로 95% 이상의 상대밀도가 얻어지지 않아 동일한 소결온도 및 시간에서 25 MPa의 압력으로 가압하여 치밀한 소결체를 제조하였다. 각 소결체의 출발 분말조성과 소결체의 상대 밀도를 측정할 결과를 Table 1에 나타내었다. 위와 같이 소결한 각 시편들을 9~1 μm 의 다이아몬드를 사용하여 순차적으로 경면 연마하였다.

2.2. 특성평가

서로 다른 원소로 합성된 시편들의 결정구조를 분석하기 위해 XRD(Philips, Xpert System, Netherlands)분석을 수행하였다. $2\theta=10\sim 80^\circ$ 의 범위에서 4°/min의 속도로 스캔하였으며 얻어진 결정상의 회절 피크를 분석하였다.

합성된 시편들의 미세구조를 분석하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM5410, Japan)을 사용하였다. 제조된 시편의 중앙부분을 파쇄한 후 그 파단면을 SEM을 이용하여 미세구조를 확대, 관찰하였다.

제조된 지르코니아계 시편들의 외부 손상(damage)에 의한 압흔거동을 평가하기 위해 마이크로-비커스를 이용하여 경도를 평가하였고, 특성이 우수한 일부 지르코니아계 세라믹스에 대하여 헤르찌안 인덴테이션법으로 인덴테이션 응력-변형률 곡선(indentation stress-strain curve)을 구하였다. Fig. 1에 비커스 및 헤르찌안 인덴테이션의 모식도를 나타내었다. 마이크로-비커스를 사용한 경도측정을 위하여, 수평을 맞춘 시편의 중앙부 표면에 피라미드 형태의 압자를 하중 $P=1\sim 20 N$ 으로 압입하였으며 이 때 유지 시간은 15 sec로 일정하게 유지하였다. 압입 직후 표면에 손상된 압흔의 직경 $2a$ 를 측정하여 다음 식 (1)에 의해 경도 값을 계산하였다.

$$Hv = P/2a^2 \quad (1)$$

헤르찌안 인덴테이션은 압입을 위해 초경 구(WC :

Table 1. The Compositions of Zirconia Ceramic Materials

	(wt%)		ZrO ₂ (wt%)	Y ₂ O ₃ (wt%)	Relative density
CeZr ₂ O ₆	CeO ₂	41.12	58.88	-	>94%
HfZr ₂ O ₆	HfO ₂	46.07	53.93	-	>98%
La ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ O ₃	57	43	-	>99%
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	Gd ₂ O ₃	59.5	40.5	-	>95%
Y ₂ O ₃ dopped Gd ₂ Zr ₂ O ₇	Gd ₂ O ₃	55.98	40.5	3.52	>99%

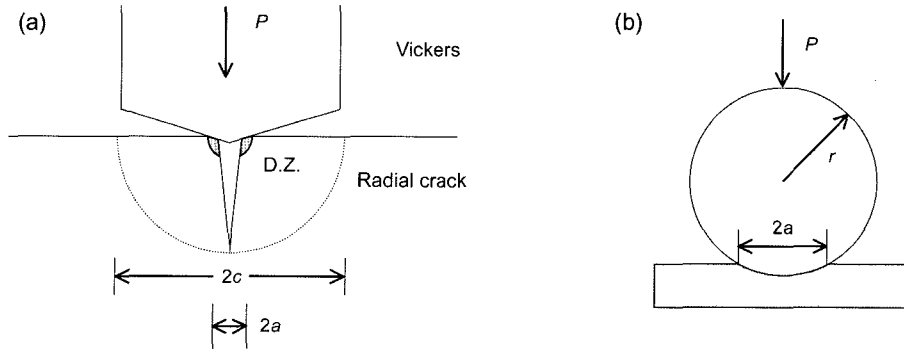


Fig. 1. The schematic diagram of (a) Vickers indentation and (b) Hertzian indentation.

Tungsten Carbide)를 사용하여 만능시험기(Instron 5567, USA)에서 시험하였다. 반경 $r=1.98$ mm의 구형 압자(J&L, Industrial Supply Co., Livonia, MI, USA)를 사용하였으며 압입하중 P 는 초기에는 5 N부터 간격을 5 N씩 증가시키다가 50 N부터는 10 N, 150 N부터는 25 N, 400 N부터는 50 N으로 시편이 파괴될 때까지 증가시켜 서로 다른 하중으로 코팅 표면에 구형 압자를 압입하였다. 이때, 손상 영역의 직경을 예측, 고려하여 하중을 가하는 위치를 압입 하중에 따라 최소 0.5 mm에서 5 mm의 간격을 두어 상호 영향이 없도록 하였고 압입을 가하는 속도는 0.2 mm/min가 되도록 만능시험기의 cross-head 속도를 설정하였다. 압입 후 광학현미경을 이용하여 형성된 손상영역을 크기를 측정하였다. 측정된 손상크기와 하중을 이용하여 서로 다른 원소로 합성된 시편의 stress-strain curve를 구하였다. Indentation stress와 indentation strain은 다음 식에 의해 구하였다.

$$\text{Indentation stress, } p_0 = p/\pi a^2 \quad (2)$$

$$\text{Indentation strain, } a/r \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 다양한 원소가 첨가된 지르코니아계 세라믹스 시편들의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 는 선행 연구자가 발표한 논문에서 보여준 pyrochlore 결정구조의 peak와 정확히 일치하는 것으로 분석되었다.²⁾ 반면 CeZr_2O_6 와 HfZr_2O_6 시편의 경우에는 회절 패턴의 산개가 심하며 소결 이후에 육안으로도 소결체 표면의 색의 불균일을 통해 불균일한 상의 분포를 알 수 있었다. 따라서 본 연구의 소결조건으로 CeZr_2O_6 와 HfZr_2O_6 를 소결하여 pyrochlore의 명확한 결정구조를 얻을 수 없었던 반면, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 은 명확한 pyrochlore의 상을 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 다양한 분말로 소결된 지르코니아계 세라믹스 시편들을 파단한 후, 파단면의 미세구조를 주사전자현미

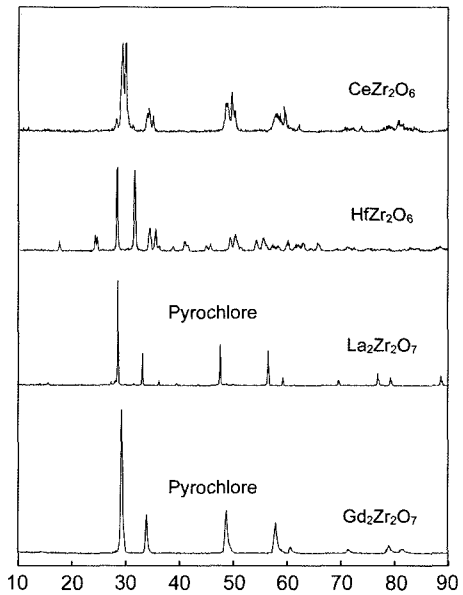


Fig. 2. XRD patterns of the various bulk materials for TBCs.

경(SEM)으로 관찰한 사진을 나타낸다. 각 시험편들은 1600°C에서 2 시간 동안 가압력 없이 상압에서 소결된, 즉 동일조건에서 소결된 소결체의 파단면을 촬영한 것이다. 앞 절에서의 실험방법에 의해 상압소결법으로 제작된 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 경우, 본 실험조건에서 소결이 일어나지 않았으며 La_2O_3 분말과 8 mol% 이상의 이트리아가 첨가된 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)를 혼합하였을 때 Fig. 3(d)에서 소결이 시작되었음을 알 수 있다. 이트리아가 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 에 첨가됨으로써 Y가 Zr의 격자에 치환되고, 이때 산소공공(vacancy)이 보다 증가하여 입자확산(diffusion)에 의한 물질이동이 쉽게 일어나 소결이 증진될 것으로 생각되었으나, 94% 이상의 높은 상대밀도를 갖는 다른 시편에 비해 이트리아가 첨가된 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 시편은 상압 소결 조건에서 낮은 상대밀도를 (<65%) 나타내었다. 따라서 기계적 특성 평가에 필요한 치밀한 시편을 얻기 위해, KIST가 보유하고 있는 hot-press 장비(Astro)를 이용하여

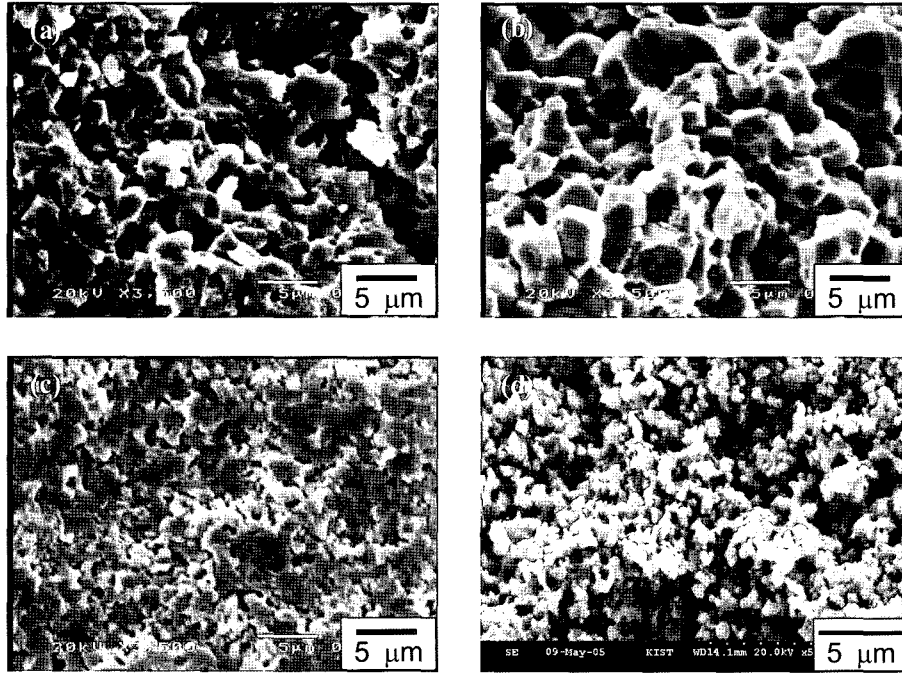


Fig. 3. SEM micrographs showing the morphology at the fractured cross sections of (a) CeZr_2O_6 , (b) HfZr_2O_6 , (c) $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and Y_2O_3 doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, and (d) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

이트리아가 첨가되지 않은 순수한 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 를 25 MPa 일축 압력 조건에서 1600°C 로 2시간을 유지하여 소결하였으며 상대밀도 99% 이상의 치밀한 시편을 얻었다. 이는 압력이 소결을 향상시키는 주된 driving force로 작용하기 때문이다. Fig. 3에서 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 에 비하여 나머지 지르코니아계 세라믹스는 상대적으로 주어진 소결조건에서 소결이 거의 치밀하게 일어났음을 확인할 수 있다. CeZr_2O_6 가 상대적으로 기공이 많고 부분적으로 불균일한 소결이 이루어지고(Fig. 3(a)), HfZr_2O_6 의 소결체 입자가 상대적으로 크게 입성장이 일어난 반면(Fig. 3(b)), $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 은 비교적 미세한 소결체 입자들이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다(Fig. 3(c)).

앞서 서론에서 언급한 것처럼, 열차폐 코팅 소재는 외부의 미세입자에 대한 충돌이나 진동에 대한 저항성이 우수해야 하므로 접촉손상 특성을 평가할 필요성이 있으며, 외부 손상(damage)에 의한 저항성을 평가하기 위하여 헤르짜안과 비커스 인텐테이션 시험을 수행하였다. Fig. 4는 각 시편들에 대해 압입 하중을 변화시키면서 측정된 경도 특성을 보여준다. 적용된 모든 압입 하중에서 하중의 크기에 관계없이 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 CeZr_2O_6 는 대략 8~10 GPa 내외의 높은 경도를 보이고 있다. 이에 반해 HfZr_2O_6 과 또한 낮은 열전도도를 갖는 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 는 그보다 낮은 4~5 GPa 정도의 경도를 보이고 있다.

열차폐 코팅 소재로서 ZrO_2 의 상변화에 대한 문제점을 보완하고 기계적 특성을 보다 향상시킬 목적으로 이트리

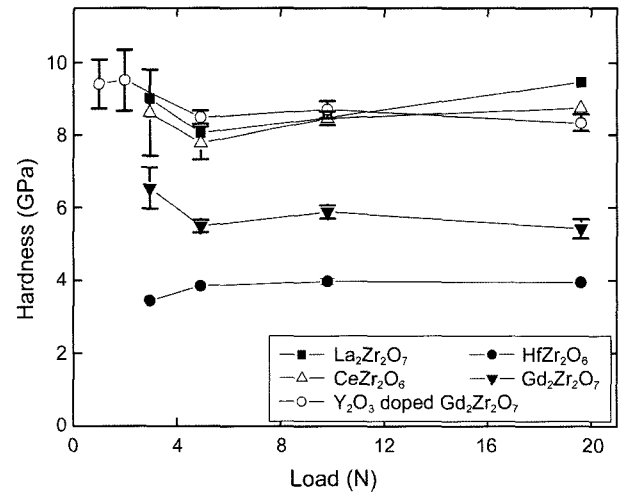


Fig. 4. The hardness of various bulk material for TBCs.

아를 첨가하였다. Fig. 3의 결과 미세구조 분석에 의해 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 소재가 최종적으로 비교적 균일한 미세입자들로 치밀하게 소결되었다는 점과 Fig. 4의 결과 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 이 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 이나 CeZr_2O_6 에 비해 상대적으로 낮은 경도 값을 나타내었다는 점에서 경도 등 기계적 특성을 보다 향상시킬 목적으로 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 에 이트리아를 첨가하였다. 이트리아가 첨가되어 합성된 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 경우 YSZ와 비슷한 열팽창 계수를 가질 뿐 아니라 YSZ 혹은 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 보다 낮은 열전도도($\sim 1.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)를 갖고 있어 YSZ의

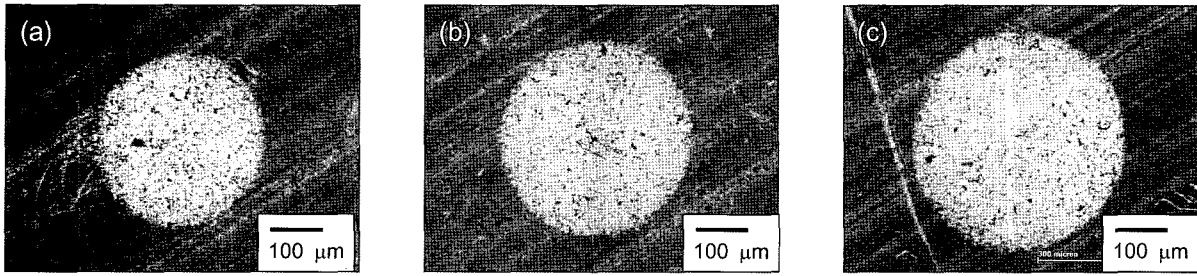


Fig. 5. Contact damages in bulk of pure $Gd_2Zr_2O_7$ from Hertzian indentation with WC sphere radius $r=1.98$ mm at load (a) $P=200$ N, (b) 300 N, and (c) 400 N.

대체 소재로서 주목되고 있는 재료이다. Y_2O_3 를 첨가한 경우 Fig. 4의 결과에서 나타난 바와 같이 순수한 $Gd_2Zr_2O_7$ 에 비하여 이트리아가 첨가되었을 때, 경도 특성이 향상되었다.

Fig. 5는 $Gd_2Zr_2O_7$ 에 반경 $r=1.98$ mm의 초경 구를 사용하여 파괴가 일어나기 이전까지 $P=50\sim 500$ N의 하중으로 헤르쯔안 인덴테이션을 가하고 이로 인해 시편 표면에 형성된 손상 영역을 광학현미경으로 관찰한 사진을 나타낸다. 사진에서 보는 바와 같이, 접촉하중이 증가함에 따라 손상된 영역이 증가하고 있다. 또한 Fig. 4에서의 결과와 같이 10 GPa 정도의 높은 경도 값에 의해 표면에서 손상에 의한 비가역 손상영역(irreversible quasi-plastic deformation)이 관찰되지 않았으며, cone crack이 500 N에서 발생하여 파손이 일어났다.

Fig. 6은 $Gd_2Zr_2O_7$ 와 이트리아가 첨가된 $Gd_2Zr_2O_7$ 소결체에 대해, 헤르쯔안 인덴테이션 평가로부터 얻어진 손상 영역의 직경과 하중, 초경 구의 반지름으로부터 인덴테이션 응력과 변형률을 앞서 설명한 식 (2)와 (3)으로부터 계산하고 그 결과를 나타낸 것이다. 앞서 비커스 경도시험을 통해 $Gd_2Zr_2O_7$ 에 이트리아를 첨가하였을 때의 기계적

특성 향상을 볼 수 있었던 바와 같이, 헤르쯔안 인덴테이션 평가결과 역시 이트리아가 첨가될 경우 기계적 특성이 향상되는 것을 나타낸다. 즉 0.03 이상의 변형률에서는 동일한 인덴테이션 변형률에서 상대적으로 큰 하중을 지지할 수 있고(high load-bearing capacity), 동일한 응력을 받았을 경우 상대적으로 그 손상받은 영역의 크기가 작다. 이와같이 이트리아가 첨가될 경우 그 특성이 향상되는 이유는 이트리아 함량이 증가하면 산소공공이 증가하여 소결밀도가 증가하기 때문으로 생각되며,⁹⁾ 이트리아 함량이 증가하면 원자간 거리가 짧아지고 결합에너지가 증가하기 때문¹⁰⁾으로 생각된다.

4. 결 론

발전용 설비인 가스 터빈블레이드와 같이 고온에서 사용되는 금속 모재를 보호하기 위해 세라믹스를 적용한 열차폐 코팅이 사용, 발전하고 있으며, 그 연구의 일환으로 우수한 열적 특성이 예상되는 지르코니아계 세라믹스 재료들을 제조하여 접촉손상과 같은 기계적 특성을 평가하였다. La_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , 또는 Gd_2O_3 등의 산화물과 순수한 지르코니아 혹은 이트리아가 첨가된 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)를 혼합한 후 소결체를 제조하였다. 상압소결과 hot-press를 통해 이론밀도에 근접한 치밀한 시편을 제조하였다. 이러한 지르코니아계 세라믹스 중에 $La_2Zr_2O_7$ 과 $Gd_2Zr_2O_7$ 의 시편에서 X-ray회절 분석을 통해 상변화로부터 안전한 pyrochlore 결정구조를 확인할 수 있었다. $1600^\circ C$ 에서 2시간 상압소결한 소결체의 미세구조 확인결과 $Gd_2Zr_2O_7$ 의 소결체가 상대적으로 균일한 크기의 미세한 입자로 치밀하게 소결되었다. 제조된 각각의 시편을 비커스와 헤르쯔안 인덴테이션법으로 압흔특성을 평가한 결과, $Gd_2Zr_2O_7$ 는 다른 지르코니아계 세라믹스보다 낮은 경도를 보였지만, 이트리아를 첨가한 $Gd_2Zr_2O_7$ 의 경우 YSZ 또는 다른 지르코니아계 세라믹스에 비하여 동등이상의 경도와, 이트리아가 첨가되지 않은 $Gd_2Zr_2O_7$ 에 비하여 동일한 응력에서 접촉 손상의 크기가 작은 우수한 기계적 특성을 나타내었다.

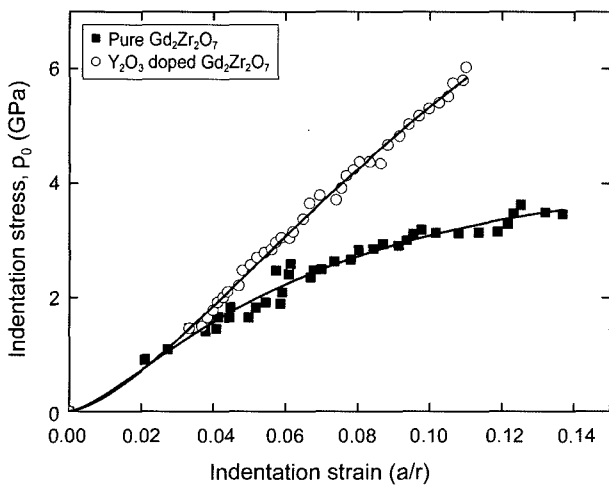


Fig. 6. Indentation stress-strain curves of pure $Gd_2Zr_2O_7$ and Y_2O_3 doped $Gd_2Zr_2O_7$.

Acknowledgment

이 논문은 산업자원부에서 시행하는 대학전력연구센터 육성지원사업에 의해 작성되었습니다.

REFERENCES

1. J. R. Nicholls, K. J. Lawson, A. Johnstone, and D. S. Rick-erby, "Methods to Reduce the Thermal Conductivity of EB-PVD TBCs," *Surf. Coat. Tech.*, **150-151** 383-91 (2002).
2. B. Saruhan, P. Francois, K. Fritcher, and U. Schulz, "EB-PVD Processing of Pyrochlore-Structured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Based TBCs," *Surf. Coat. Tech.*, **182** 175-83 (2004).
3. R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, and D. Stöver, "Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [3] 2023-28 (2000).
4. X. Cao, R. Vassen, and D. Stöver, "Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** 1-10 (2004).
5. B. R. Lawn, "Fracture of Brittle Solids," Cambridge Univ., Press, Cambridge, Ed. 2 (1993).
6. D. B. Marshall and B. R. Lawn, "Indentation of Brittle Materials," pp. 26-46, *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, ASTM STP 889, P. J. Blau and B. R. Lawn Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986.
7. K. S. Lee, S. K. Lee, and D. K. Kim, "A Study on the Coat-ing Fracture in Silicon Nitride Bilayer : Effect of Elastic/Plastic Mismatch(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [12] 1268-74 (1997).
8. K. S. Lee, S. K. Lee, and D. K. Kim, "A Study on the Coat-ing Fracture in Silicon Nitride Bilayer : Effect of Coating Thickness(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [1] 48-54 (1997).
9. S. K. Kim, T. W. Kim, C. Kim, T. H. Shin, I. S. Han, S. K. Woo, and K. S. Lee, "Indentation of YSZ/ Al_2O_3 Layered Systems Prepared by Nano-Coating(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [1] 43-9 (2005).
10. S. Yang, J. H. Lee, J. J. Kim, and J. S. Lee, "Sintering Behavior of Y-Doped ZrO_2 Ceramics : The Effect of Al_2O_3 and Nb_2O_5 Addition," *Solid State Ionics*, **172** 413-16 (2004).
11. H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, and M. Mori, "Thermal Expansion Coefficient of Ytria Stabilized Zirconia for Various Ytria Contents," *Solid State Ionics*, **176** 613-19 (2005).