

High Temperature Thermal Conductivities in $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Pyrochlore System for Thermal Barrier Coatings

So-Young Yoon,^{*,**} Sung-Min Lee,^{*†} Kwang-Bo Shim,^{**} and Hyung-Tae Kim^{*}

^{*}Structural Ceramics Division, KICET, Seoul 153-801, Korea

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

(Received July 10, 2007; Accepted July 23, 2007)

열차폐코팅용 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Pyrochlore계의 고온 열전도도

윤소영^{*,**} · 이성민^{*†} · 심광보^{**} · 김형태^{*}

^{*}요업(세라믹)기술원 구조세라믹부

^{**}한양대학교 신소재공학과

(2007년 7월 10일 접수; 2007년 7월 23일 승인)

ABSTRACT

Thermal conductivities in $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ternary system have been investigated. Pyrochlore phases formed at all ternary compositions and their sinteribilities were decreased with La addition. Thermal conductivities showed a minimum value at $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with moderate increases as Y^{3+} and Gd^{3+} ions replaced La^{3+} . Thermal expansion anomaly observed in $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, which might be detrimental to TBC application, were suppressed by Y^{3+} and Gd^{3+} additions, with resultant thermal conductivities, 1.3~1.5 W/mK at 1000°C.

Key words : Thermal barrier coating, High temperature thermal conductivity, Pyrochlore, Thermal Expansion Coefficient

1. 서 론

열차폐코팅(TBC, Thermal Barrier Coating)은 일반적으로 금속인 모재의 내열성과 수명을 향상시키기 위해 열전도도가 낮은 세라믹 물질을 금속 모재위에 코팅한 것을 뜻한다. 이러한 열차폐코팅은 가스터빈의 블레이드, 제트엔진, 로켓엔진의 연소기와 같은 항공·우주·국방 장치뿐만 아니라 복합 화력발전의 터빈 등 민수용 장치에도 적용되고 있다. TBC 소재의 요구조건으로는 열차폐를 위한 낮은 열전도 이외에도 고온에서의 상안정성, 금속모재의 열팽창계수에 접근하는 높은 열팽창계수, 고온에서의 열전도도의 상승을 억제하는 낮은 소결성 등이 요구된다.^{1,3)} 현재 TBC용 소재로는 7~8 wt% Y_2O_3 -stabilized zirconia (YSZ)가 널리 사용되고 있다. 그러나 이 소재는 고온에서 장시간 유지될 경우 소결이 진행되어 TBC의 밀도가 높아지고 열전도도가 상승하며 또한 상변태에 따른 부피의 변화로 냉각·가열 사이클 동안에 TBC층에 균열이 야기되는 문제가 있다.^{4,5)}

최근 YSZ가 가지고 있는 문제점을 해결하고 더욱 낮은 열전도도를 갖는 소재를 개발하기 위하여 다양한 시

도가 이루어지고 있다.⁶⁻¹⁴⁾ 그 중에서 YSZ에 La_2O_3 , Y_2O_3 등의 희토류 원소를 첨가하여 열전도를 낮추는 연구가 다수 진행되었다.⁶⁻⁹⁾ 나아가 산소 vacancy의 양을 증대하고 고온 상안정성을 확보하기 위하여 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 와 같은 pyrochlore 상에 대한 연구가 진행되고 있으며¹⁰⁻¹²⁾ 이에 대해 최저 열전도도가 1.3 W/mK(1000°C)인 결과들이 최근 보고되고 있다.¹¹⁾ 또한 pyrochlore 상에 Y_2O_3 등과 같은 희토류 원소들을 추가로 첨가하여 열전도를 낮추려는 시도가 진행되고 있고, ZrO_2 계 pyrochlore와 유사한 CeO_2 계 pyrochlore 상에 대한 연구도 진행되고 있다.¹³⁻¹⁶⁾ Huibin Xu 등은 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 가 pyrochlore 상으로 안정되게 존재하며 TBC 소재로 응용 가능성을 제시하기도 하였다.^{14,15)} 그러나 ZrO_2 계와 달리 CeO_2 계 pyrochlore 상에 대하여는 다양한 조성에서의 상안정성, 소결성, 열전도도 등에 대한 연구가 아직 미진한 실정이다.

본 연구에서는 열차폐코팅용 소재로써 CeO_2 계 pyrochlore 상의 적합성을 검토하고자 하였다. $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore 구조에서 A-site에 들어갈 이온으로써 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 를 선택하고 B-site 이온으로써 Ce^{4+} 를 선택하여 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ternary 계의 물성을 조사하고자 하였다. 먼저 소결성을 조사하고, 열팽창계수, 열확산율, 비열을 측정하여 열전도도를 구하고 이를 밀도에 따라 보정하여 소재 자체의 열전도도를 구하였다. 연구된 조성 중

[†]Corresponding author : Sung-Min Lee

E-mail : smlee@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1441 Fax : +82-31-645-1492

Table 1. Chemical Compositions, and Relative Densities and Lattice Parameters after Sintering at 1600°C for 2 h

Composition (mol%)				Specimen Code	Relative Density (%)	Lattice Parameter (Å)
CeO ₂	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃			
66.7	33.3	-	-	GC	96.5	5.429
66.7	25	8.3	-	GC75LC25	89.5	5.462
66.7	16.65	16.65	-	GC50LC50	82.4	5.508
66.7	8.3	25	-	GC25LC75	81.4	5.542
66.7	-	33.3	-	LC	79.1	5.572
66.7	-	25	8.3	LC75YC25	85.1	5.513
66.7	-	16.65	16.65	LC50YC50	86.4	5.464
66.7	-	8.3	25	LC25YC75	88.3	5.421
66.7	-	-	33.3	YC	95.2	5.379
66.7	8.3	-	25	YC75GC25	95.5	5.390
66.7	16.65	-	16.65	YC50GC50	95.5	5.401
66.7	25	-	8.3	YC25GC75	96.8	5.413
66.67	16.67	8.33	8.33	GC50LC25YC25	88.7	5.447
66.67	8.34	16.66	8.33	GC25LC50YC25	86.8	5.480
66.68	8.34	8.33	16.65	GC25LC25YC50	91.5	5.433

하나를 선정하여 EB-PVD법으로 알루미늄 모재위에 코팅하고 pyrochlore 상이 코팅과정 중에서도 안정되게 생성되는지 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 실험한 조성을 Table 1에 요약하여 나타내었다. 사용된 원료는 CeO₂, La₂O₃, Gd₂O₃, Y₂O₃(99.9%, Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd., Japan) 이었다. Table 1의 조성을 에탄올 용매로 3 mm 지르코니아 불을 사용하여 planetary mill로 4시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합이 완료된 슬러리가 침전되지 않도록 마그네틱 바를 이용하여 교반시키며 건조하였고 이후 80°C 오븐에서 24시간 동안 항량 건조시킨 후 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하여 분말을 제조하였다. 혼합된 분말을 직경이 16 mm 인 몰드에 장입하고 먼저 50 MPa의 압력으로 1분간 일축 성형하고 다시 150 MPa의 압력으로 1분간 등방가압성형(Cold Isostatic Pressing)하였다. 성형한 시편을 10°C/min의 승온 속도로 1600°C까지 승온시킨 후 2시간을 유지하여 소결하고 상온까지 로냉하였다. 아르키메데스법을 이용하여 소결한 시편의 밀도를 측정하고 상대밀도를 계산하였다. 소결된 시편들의 결정구조를 분석하기 위하여 고풍력 X-선 diffractometer(D/max-2500/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 40 kV, 200 mA의 조건에서 4°C/min의 스캔 속도로 20~70°까지 회절 패턴을 관찰하였다. 길이 20 mm, 직경 5 mm 정도의 소결체 시편을 dilatometer(DIL 402C, Netzsch, Germany)를 사용하여 1200°C까지 10°C/min의 속도로 승온하여 열팽창계수를 측정하였다. ASTM E1269를

바탕으로 원형 디스크의 소결체를 제조하고 DSC(DSC 404C, Netzsch, Germany)를 사용하여 1200°C까지 비열을 측정하였다.¹⁷⁾ 열확산도를 측정하기 위하여 우선 직경이 12.7 mm, 두께가 2.4 mm인 원형 디스크의 소결체를 제조하고, 1 µm의 다이아몬드를 사용하여 상하면을 연마하였다. 시편 표면에서 레이저의 반사를 막고 시험편에의 흡수를 돕기 위하여 graphite를 양면에 코팅하고 열정수측정기(LFA427, Netzsch, Germany)를 사용하여 열확산도를 측정하였다. ASTM E1461에 의거하여 DSC로 측정한 비열 값과 이론 밀도를 이용하여 열전도도 값을 계산하였다.¹⁸⁾ 연구된 조성을 EB-PVD법으로 증착하기 위하여 열전도도를 측정한 시험편 중 하나의 조성을 선택하고 직경 25 mm, 높이 20 mm, 질량 20 g의 펠릿을 성형하였다. 30~40%의 기공률을 갖고 열 충격에 강한 EB-PVD 용 타깃을 제작하기 위하여 성형한 펠릿을 1400°C 대기분위기에서 2시간 동안 소결하였다. EB-PVD 과정 중의 알루미늄 기판의 온도는 900°C이었고 3.75 kW의 출력하에서 증착 시간은 30분이었으며 O₂를 증착 분위기로 사용하였다. 코팅 후에는 주사전자현미경(SM-300, TOPCON, JAPAN)을 사용하여 파단면의 미세구조를 확인하고 코팅된 막의 결정상을 고풍력 X-선 diffractometer(D/max-2500/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 40 kV, 200 mA의 조건에서 4°C/min의 스캔 속도로 분석하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 1600°C에서 2시간 소결한 시험편들의 X선 회절결과를 보여주고 있다. 모든 조성에서 pyrochlore 결정

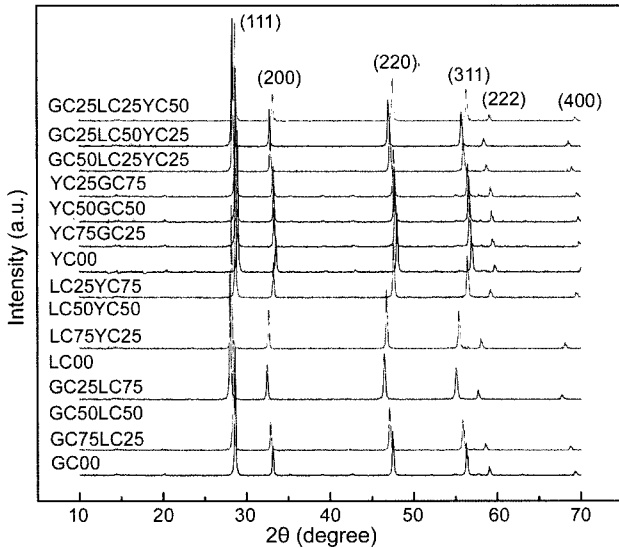


Fig. 1. XRD patterns of the $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ pyrochlore system sintered at 1600°C for 2 h.

상이 생성된 것을 확인할 수 있다. 그러나 결정격자상수 (lattice parameter)는 조성에 따라 변화하였는데 이온반경이 0.090 nm 로 가장 작은 Y^{3+} 이온의 첨가량이 많아짐에 따라 격자상수가 작아지고, 이온반경이 0.103 nm 로 가장 큰 La^{3+} 이온의 첨가량이 많아짐에 따라 격자상수가 커지는 것을 관찰하였다.¹⁹⁾ 각 조성별 측정된 결정상수를 Table 1에 나타내었다. 이러한 결과로부터 $(\text{La}\cdot\text{Gd}\cdot\text{Y})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 의 ternary system에서 pyrochlore 상이 1600°C 고온까지 안정하다는 것이 확인되었다.

조성에 따른 소결 밀도를 측정하고 그 결과를 역시 Table 1에 나타내었다. 이온 크기가 가장 큰 La^{3+} 이온이 증가될수록 소결 밀도가 낮게 나타났고 Gd^{3+} 와 Y^{3+} 의 첨가에 따른 차이는 크지 않았다. 이것은 첨가된 희토류 이온의 크기가 양이온의 확산에 영향을 주고 결과적으로 소결밀도의 차이로 나타난 것으로 생각된다. 열차폐코팅에서는 기공이 많아지면 열전도도가 감소되어 최종적인 열차폐의 효과가 증가하게 된다. 따라서 CeO_2 계 pyrochlore에서는 이온의 크기가 큰 La^{3+} 이온의 첨가량이 많을수록 저소결성 측면에서 열차폐코팅 소재로 유리한 것으로 판단된다.

Fig. 2는 소결한 시험편의 상온 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 구간에서의 평균 열팽창계수를 보여주고 있다. 조성에 크게 관계없이 $10\sim 12\times 10^{-6}/\text{K}$ 의 값을 보여주고 있으며 이는 기존의 열차폐소재로 널리 사용되는 YSZ의 열팽창계수값($10.5\times 10^{-6}/\text{K}$)과 유사하다.¹⁴⁾ $(\text{La}\cdot\text{Gd}\cdot\text{Y})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 계 pyrochlore 상의 상온 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 사이의 평균 열팽창계수는 대부분의 조성에서 유사하였지만 온도에 따른 열팽창계수는 La^{3+} 의 첨가에 따라 다른 양상을 보였다. Fig. 3은 La^{3+} 의 몰 비에 따른 열팽창계수의 변화를 보여주고 있다. Huibin Xu 등의 연구결과와 유사하게 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 의 경우 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 구간

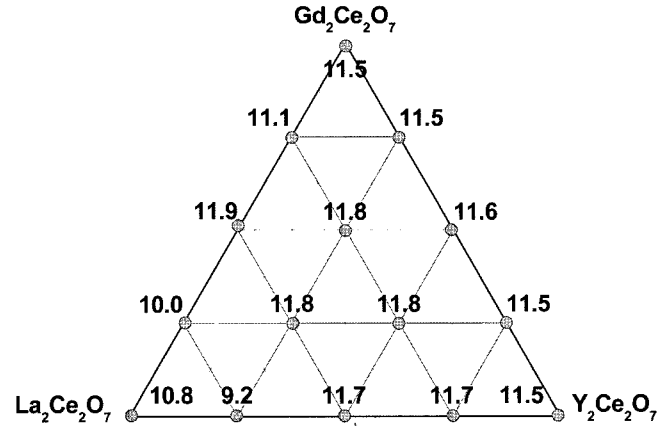


Fig. 2. Mean thermal expansion coefficients ($\times 10^{-6}/\text{K}$) between 50°C and 1200°C in the $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ system.

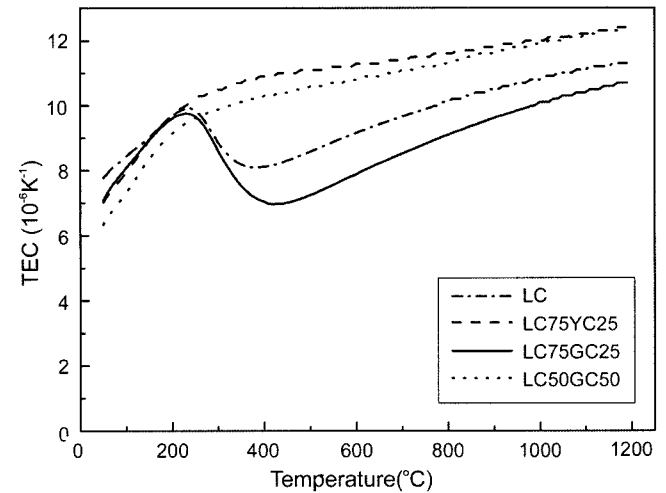


Fig. 3. Thermal expansion coefficients with respect to temperatures in the $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ pyrochlore system.

에서 열팽창계수가 급격히 감소하는 것이 관찰되었다.¹⁴⁾ 이러한 열팽창계수의 변화는 Gd^{3+} , Y^{3+} 가 첨가됨에 따라 점차적으로 사라졌다. Gd^{3+} 가 La^{3+} 에 대해 $50\text{ mol}\%$ 까지 치환하였을 때 열팽창계수의 이상 변화가 사라진데 비하여 Y^{3+} 가 첨가된 경우 $25\text{ mol}\%$ 치환하였을 때 열팽창계수의 이상 변화가 완전히 사라짐을 관찰하였다. CeO_2 계 pyrochlore 상에서 양이온의 크기를 비교하여보면 Ce^{4+} (0.087 nm)이 가장 작고 Y^{3+} (0.090 nm), Gd^{3+} (0.094 nm) 순이며 La^{3+} (0.103 nm)이 가장 큰 것을 알 수 있다.¹⁹⁾ 따라서 이온 크기 차이가 가장 큰 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 계가 격자 내의 stress가 가장 큰 승온 과정 중에 열팽창계수의 이상 현상이 발생하고 La^{3+} 이온이 상대적으로 크기가 작은 Y^{3+} 로 치환되면서 이상 현상이 사라진 것으로 추정된다. 그러나 이 부분에 대하여는 아직 충분히 논의가 이루어지지 않고 있다.

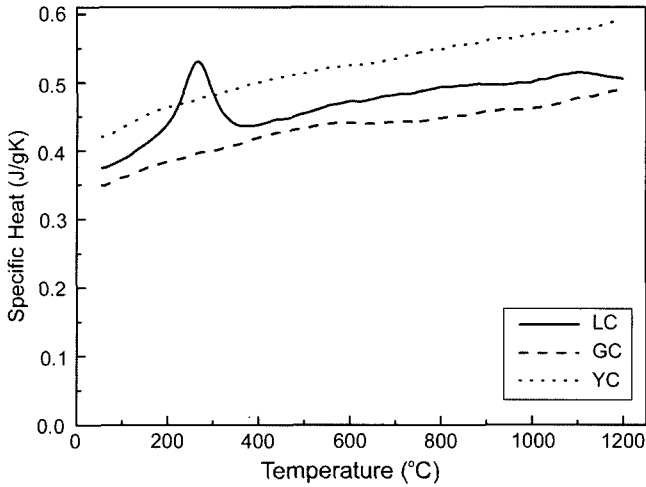


Fig. 4. Specific heats of the $Gd_2Ce_2O_7$, $La_2Ce_2O_7$ and $Y_2Ce_2O_7$ from R.T. to $1200^\circ C$.

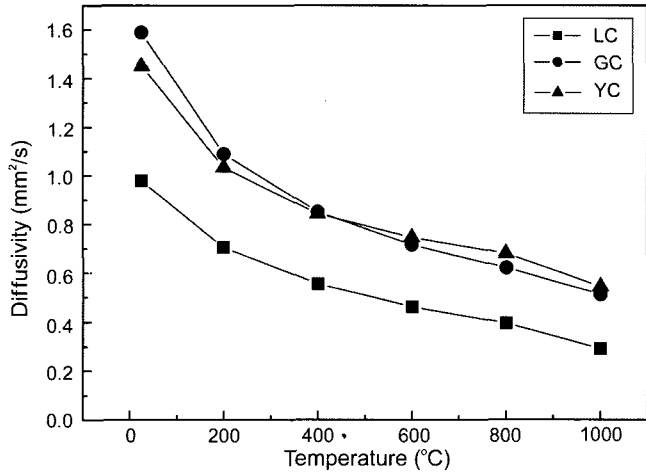


Fig. 5. Thermal diffusivities of $Gd_2Ce_2O_7$, $La_2Ce_2O_7$ and $Y_2Ce_2O_7$.

Fig. 4는 $La_2Ce_2O_7$, $Gd_2Ce_2O_7$, $Y_2Ce_2O_7$ 의 비열을 온도에 따라 측정한 결과이다. $Gd_2Ce_2O_7$ 와 $Y_2Ce_2O_7$ 의 경우 온도에 따라 비열이 천천히 증가하는 경향을 보인데 비하여 $La_2Ce_2O_7$ 의 경우 $270^\circ C$ 부근에서 비열 값의 변화 peak가 관찰되었다. 이 온도구간이 $La_2Ce_2O_7$ 에서 열팽창 계수 이상 현상이 관찰된 온도와 같은 것으로 보아 두 현상은 동일한 원인에 기인한 것으로 추정된다.

Fig. 5는 $La_2Ce_2O_7$, $Gd_2Ce_2O_7$, $Y_2Ce_2O_7$ 소결체의 상온부터 $1200^\circ C$ 사이의 열확산계수를 보여주고 있다. 온도에 따라 열확산계수가 감소하는 일반적인 세라믹스의 특징을 보여주고 있다. $600^\circ C$ 이상에서의 고온 열확산계수를 보면 차이가 크지 않지만 이온의 크기 순서로 열확산계수가 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6(a)는 측정된 비열과 열확산계수를 사용하여 $600^\circ C$ 에서의 열전도도를 계산한 결과이다. $La_2Ce_2O_7$ 조성의 소

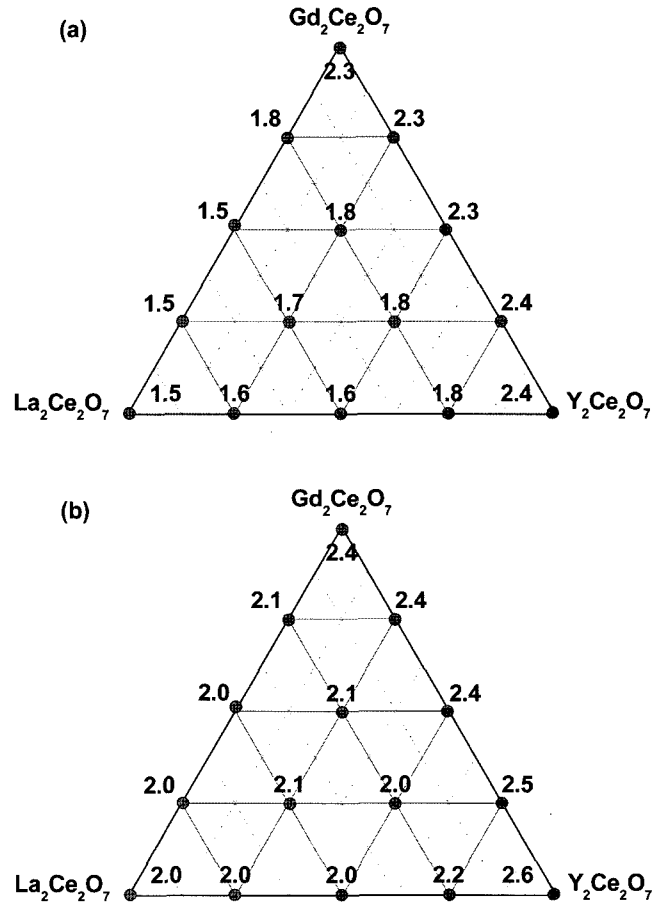


Fig. 6. Thermal conductivities in the $La_2Ce_2O_7$ - $Gd_2Ce_2O_7$ - $Y_2Ce_2O_7$ system at $600^\circ C$: (a) before and (b) after relative density correction.

결체가 가장 낮은 열전도도를 보이는 것으로 나타났다. 그러나 이 결과는 소결체의 밀도를 고려하지 않은 것이므로 이를 다음과 같은 실험식²⁰⁾을 사용하여 조성에 따른 소재의 열전도도를 다시 계산하였다(Fig. 6(b)).

$$k_{true} = \frac{k_{measured}}{1 - \frac{4}{3}\Phi} \quad (2)$$

여기서 $k_{measured}$ 는 측정된 열전도도, Φ 는 기공률, k_{true} 는 밀도가 보정된 소재의 열전도도이다. 이로부터 $600^\circ C$ 에서의 소재자체의 열전도도는 측정값보다 높으며, La^{3+} 대비 Gd^{3+} , Y^{3+} 함량이 50 mol%까지 증가함에 따라 크게 변함 없이 유사한 값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 $800^\circ C$, $1000^\circ C$ 에서의 pyrochlore 소재의 보정된 열전도도를 나타낸 것이다. Gd^{3+} 보다 Y^{3+} 이 La^{3+} 을 치환할 때 열전도도 증가율이 낮으며 열전도도가 가장 낮은 영역이 $(La \cdot Y)_2Ce_2O_7$ 쪽으로 약간 치우쳐져 있음을 알 수 있다. 이는 순수한 상태의 열전도도가 $Y_2Ce_2O_7$ 보다 $Gd_2Ce_2O_7$ 에서 더 낮은 것을 고려하면 이온의 크기 차이가 큰 La^{3+} - Y^{3+} 의 mixing이 La^{3+} - Gd^{3+} mixing보다 열전도도

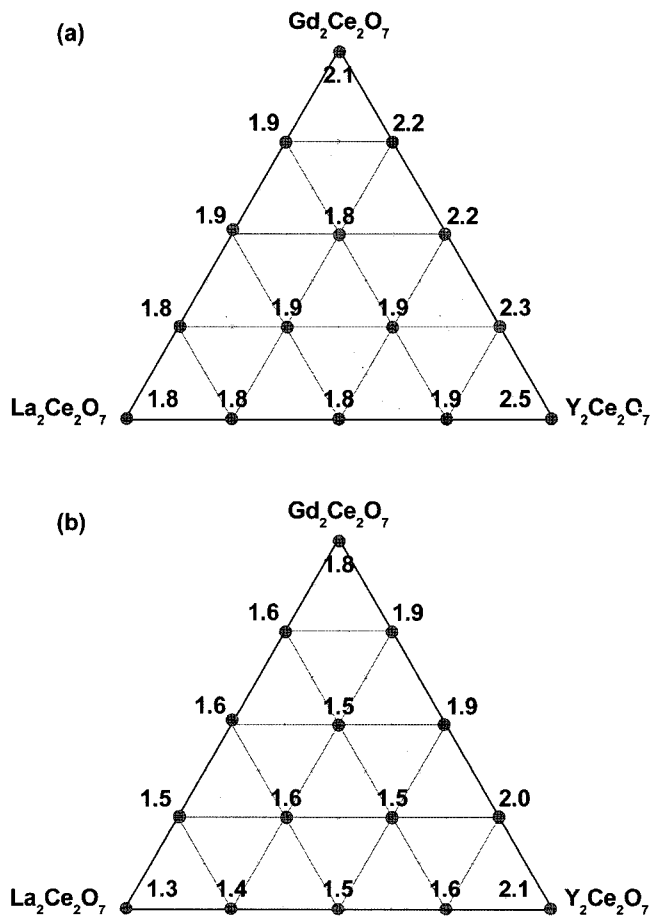


Fig. 7. Thermal conductivities after density correction in the $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ system at (a) 800°C and (b) 1000°C.

의 증가를 더 억제하는 것으로 추정된다. 또한 열전도도가 조성에 따라 예상되는 선형적인 값보다 실측값이 대체로 낮은 것으로 미루어보아 크기와 무게가 다른 이온 사이의 mixing에 따른 phonon scattering 증대 효과가 열전도의 기구 중의 하나임을 알 수 있다. 한편 Fig. 3의 열팽창계수 결과를 참고하면 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 에 Y_2O_3 등이 고용된 조성이 열전도도를 크게 높이지 않으면서도 200~400°C 구간의 열팽창 이상 현상을 효과적으로 억제하여 열차폐코팅 조성으로 보다 적합함을 알 수 있다.

열차폐코팅이 통상 플라즈마 용사나 EB-PVD법을 이용하여 이루어짐으로 그에 따른 결정상의 안정성도 열차폐소재 선택의 중요한 요인이 된다. 본 연구에서는 모델계로 $\text{La}_{1.0}\text{Y}_{1.0}\text{Ce}_{2.0}\text{O}_7$ 의 조성을 갖는 타깃을 제조하고 알루미늄 기판 위에 EB-PVD법으로 코팅층을 형성하고자 하였다. Fig. 8(a)는 코팅층의 단면으로써 EB-PVD 특유의 columnar 구조를 보이고 있다. Fig. 8(b)는 이를 X선 회절 분석한 결과로써 pyrochlore 상이 생성되었음을 보여주고 있다. 또한 소결체의 X선 회절 결과와는 달리 (200)면의

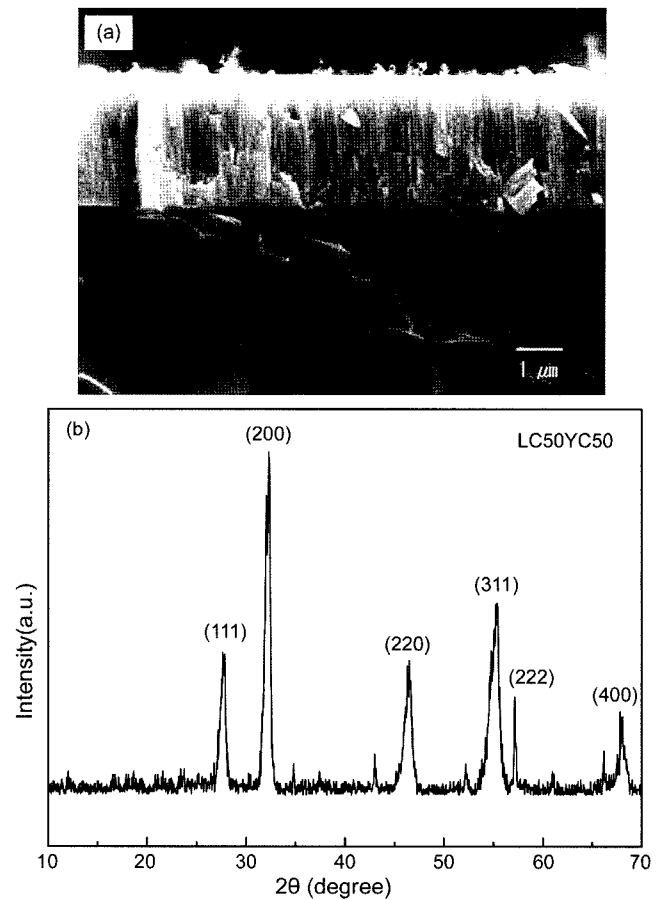


Fig. 8. (a) SEM micrograph of the LC50YC50 layer coated by EB-PVD method and (b) XRD pattern of the layer.

intensity가 (111)면보다는 높은 것으로 보아 약간의 조직 구조(texture)를 형성한 것으로 추정된다.

4. 결 론

$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ternary계에서 pyrochlore 상의 생성 및 열적 특성을 분석하였다. Ternary계의 모든 조성에서 pyrochlore 상의 생성이 확인되었으며 결정격자 상수는 양이온의 크기와 동일한 경향을 보이며 변화하였다. 양이온의 크기가 가장 큰 La^{3+} 이온의 양이 많을수록 소결밀도는 감소하고 열전도도는 감소하였다. 전체적으로 열전도도는 조성에 따라 선형적으로 예측되는 값보다 낮은 값을 가지는 것으로 보아 $\text{La}^{3+}\text{-Gd}^{3+}\text{-Y}^{3+}$ 사이의 양이온의 혼합이 열전도도 감소에 기여하는 것으로 판단되었다. 또한 가장 낮은 열전도를 보이는 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ pyrochlore 상에서 270°C 부근에서 관찰되는 열팽창계수의 이상 현상이 Y^{3+} 이온이 혼합됨에 따라 효과적으로 제거되었다. 또한 열전도도의 상승도 적절히 억제되어 1000°C에서 1.3~1.4 W/mK의 값을 나타내었고 이는 YSZ 보다 크게 낮은 값이었다. 대표적으로 $\text{La}_{1.0}\text{Y}_{1.0}\text{Ce}_{2.0}\text{O}_7$ 조성을 EB-

PVD법으로 증착하였을 때 증착 후에도 pyrochlore 상이 유지되는 것이 확인되었다.

REFERENCES

1. D. R. Clarke and S. R. Phillpot, "Thermal Barrier Coating Materials," *Materials today*, June 22-29 (2005).
2. D. R. Clarke and C. G. Levi, "Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33** 383-417 (2003).
3. U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, and M. Caliez, "Some Recent Trends in Research and Technology of Advanced Thermal Barrier Coatings," *Aerospace Science and Technology*, **7** 73-80 (2003).
4. S. Rangaraj and K. Kokini, "Fracture in Single-Layer Zirconia (YSZ)-Bond Coat Alloy(NiCoCrAlY) Composite Coatings under Thermal Shock," *Acta Materialia*, **52** 455-65 (2004).
5. F. Tang and J. M. Schoenung, "Evolution of Young's Modulus of Air Plasma Sprayed Ytria-Stabilized Zirconia in Thermally Cycled Thermal Barrier Coatings," *Scripta Materialia*, **54** 1587-92 (2006).
6. M. Matsumoto, N. Yamaguchi, and H. Matsubara, "Low Thermal Conductivity and Temperature Stability of ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃ Coatings Produced by Electron Beam PVD," *Scripta Materialia*, **50** 867-71 (2004).
7. M. Matsumoto, H. Takayama, D. Yokoe, K. Mukai, H. Matsubara, Y. Kagiya, and Y. Sugita, "Thermal Cycle Behavior of Plasma Sprayed La₂O₃, Y₂O₃ Stabilized ZrO₂ Coatings," *Scripta Materialia*, **54** 2035-39 (2006).
8. United States Patent 6,231,991 B1, "Thermal Barrier Coating Systems and Materials".
9. United States Patent 6,982,126 B2, "Thermal Barrier Coating".
10. R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, and D. Stöver, "Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coating," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [8] 2023-28 (2000).
11. H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, and D. Stöver, "Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [8] 1338-44 (2003).
12. N. P. Bansal and D. Zhu, "Effects of Doping on Thermal Conductivity of Pyrochlore Oxides for Advanced Thermal Barrier Coatings," *Materials Science and Engineering*, **A459** 192-95 (2007).
13. K. I. Jung, T. W. Kim, U. Paik, and K. S. Lee, "Mechanical Properties of Zirconia-Based Ceramic Materials for Thermal Barrier Coating(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [8] 498-503 (2006).
14. W. Ma, S. Gong, H. Xu, and X. Cao, "The Thermal Cycling Behavior of Lanthanum-Erium Oxide Thermal Barrier Coating Prepared by EB-PVD," *Surface & Coatings Technology*, **200** 5113-18 (2006).
15. W. Ma, S. Gong, H. Xu, and X. Cao, "On Improving the Phase Stability and Thermal Expansion Coefficients of Lanthanum Cerium Oxide Solid Solutions," *Scripta Materialia*, **54** 1505-08 (2006).
16. H. Zhou, D. Yi, Z. Yu, and L. Xiao, "Preparation and Thermophysical Properties of CeO₂ Doped La₂Zr₂O₇ Ceramic for Thermal Barrier Coatings," *J. Alloys and Compounds*, **438** 217-21 (2007).
17. Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry1, Designation: E 1269-99.
18. Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Solids by the Flash Method1, Designation: E 1461-92.
19. R. D. Shannon, *Acta Crystallographica*, **A32** 751 (1976).
20. J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, and M. I. Osendi, "Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [12] 3031-35 (2002).