

## 알루미나에 YSZ가 나노코팅된 층상형 시스템의 인덴테이션 특성평가

김상겸 · 김태우 · 김 철 · 신태호\* · 한인섭\* · 우상국\* · 이기성<sup>†</sup>

국민대학교 기계자동차공학부 기계설계전공  
\*한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터  
(2004년 11월 17일 접수; 2005년 1월 3일 승인)

### Indentation of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layered Systems Prepared by Nano-Coating

Sang Kyum Kim, Tae Woo Kim, Chul Kim, Tae Ho Shin,\* In Sub Han,\*  
Sang Kuk Woo,\* and Kee Sung Lee<sup>†</sup>

School of Mechanical and Automotive Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea  
\*Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea  
(Received November 17, 2004; Accepted January 3, 2005)

#### 초 록

전자 빔 물리적 증착법(Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD)으로 알루미나 상용기판 위에 나노 크기의 YSZ 입자를 포함하고 있는 층을 코팅하여 층상형 시스템을 제조하였으며, 이때 기판층의 온도를 600, 700, 800°C로 변화시켜 증착되는 YSZ 층이 서로 다른 미세구조가 형성되도록 제어하여, 코팅층 미세구조의 변화에 따른 인덴테이션 거동을 고찰하였다. 인덴테이션 거동으로는 비커스 인덴테이션과 헤르찌안 인덴테이션으로 피라미드형 압자 혹은 초경 구를 압입 하였으며 압입 하중 및 코팅층 구조에 따른 경도와 인덴테이션 응력-변형률 곡선을 구하였고, 미세구조와 하중의 증가에 따른 손상 및 파괴거동을 고찰하였다. 기판층의 온도가 향상됨에 따라 증착된 입자의 크기가 보다 증가하고 각진 입자가 형성됨을 알 수 있었고, 서로 다른 미세구조가 인덴테이션 거동에 영향을 주어, 800°C에서 증착된 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조가 상대적으로 우수한 특성을 나타내었다.

#### ABSTRACT

YSZ layer containing nano-sized particles has been deposited on the commercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate by Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD). The role of coating microstructures of YSZ to indentation damage is studied. The different coating microstructures are prepared by varying the substrate temperatures from 600°C to 800°C during the deposition. Microhardness test and Hertzian indentation are conducted on the YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered systems. The damage and failure behaviors have been investigated according to the effect of microstructures and indentation loads. With increasing the substrate temperature during EB-PVD, the overall grain sizes are coarser and more faceted, which microstructure ultimately influences on the indentation behavior, thus, YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered system prepared at the substrate temperature of 800°C shows relatively higher damage tolerance.

**Key words :** Nano-coating, YSZ, EB-PVD, Indentation, Microstructure

#### 1. 서 론

물리적 증착에 있어서 전자 빔을 활용하면 고속증착이 가능하며 나노입자의 물질이 강한 결합력으로 기판에 증착된다고 알려져 있다. 이러한 세라믹 코팅으로 전자세라믹스 뿐만 아니라 후막 코팅에 의해 내열성, 내화학적, 내부식성이 우수한 코팅용 부품으로의 폭넓은 적용이 이루어지고 있다.<sup>1)</sup> 전자 빔 기열증착법(Electron Beam Physical Vapor Deposition)이란 높은 에너지의 전자 빔을 증착시키

고자 하는 잉곳 물질에 집중시켜, 용융 및 증발(YSZ의 경우는 승화)된 물질이 기판에 증착되어 나노 입자로 구성된 층을 형성시킬 수 있는 방법<sup>2)</sup>으로, 최근 들어서는 우주항공체 및 발전용 가스터빈 블레이드에 EB-PVD법으로 YSZ의 열차폐층을 금속 합금 위에 나노코팅하는 기술의 적용이 검토되고 있다.<sup>3)</sup> 이는 EB-PVD 법에 의해 증착된 막이 독특한 주상구조(columnar structure)를 갖는데 기인한 것으로, 주상의 입자들은 나노 입자로 구성되어 있고, 주상 내부 혹은 계면의 나노기공 혹은 나노 틈새(nano-gap)에 기인하여 탁월한 열차폐 효과가 기대되고 있기 때문이다. 이 밖에도 EB-PVD 법은 코팅층과 기판층 간의 결합력이 일반적인 PVD 법에 비하여 높고, 빠른 시간 내에 비교적 고밀도의 증착이 가능하다는 장점이 있

<sup>†</sup>Corresponding author : Kee Sung Lee  
E-mail : keeslee@kookmin.ac.kr  
Tel : +82-2-910-4834 Fax : +82-2-910-4839

어서, 연료전지 등의 에너지 부품과 생체활성이 우수한 바이오 부품 등으로의 응용이 가능하다.

세라믹의 열차폐 효과에 의한 에너지효율의 상승은 이미 많은 문헌에서 보고되고 있다.<sup>4-7)</sup> 이는 내열성이 우수한 세라믹의 사용으로 금속 모재의 온도를 감소시킬 수 있고, 냉각공기의 감소에 의한 열효율을 향상시킬 수 있으며, 보다 고온으로의 작동이 가능해 에너지효율이 상승될 수 있기 때문이다. 반면에 세라믹 코팅에 의한 열차폐 시스템의 내구성이 충분히 보증되는지는 아직 미지수라고 할 수 있다. 이는 세라믹 코팅재의 사용이 일반화되어 있으나 사용도중의 열응력이나 고온부식, 산화, 크립, 피로, 가스 중에 존재하는 미립자의 충격에 의한 마모 등 여러 가지 원인에 의해 코팅층이 파손되어 코팅층의 보수 유지가 필수불가결한 공정으로 이루어지고 있기 때문이다.<sup>4,7)</sup>

인덴테이션(indentation)에 의한 특성평가 방법은 세라믹스의 기계적 성질을 연구하기 위해 널리 이용되어져 왔다.<sup>8,9)</sup> 날카로운 피라미드 형태의 다이아몬드 압자에 의한 비커스 인덴테이션법(Vickers indentation)은 세라믹스 표면에 비가역적인 변형을 일으켜 잔류압흔(residual impression)을 남기고 방사성 균열(radial crack)을 형성시켜 경도와 파괴인성을 측정하기 위한 가장 보편적이고도 일반적인 특성평가 방법으로 이용되어져 왔으며, 탄성계수와 경도가 높은 초경(tungsten carbide, WC)의 구형압자에 의한 헤르찌안 인덴테이션법(Hertzian indentation)은 세라믹스 표면 바로 밑 부분에 원추 형상의 균열(cone crack)을 형성시키거나 마이크로 균열들로 구성된 손상영역(damage zone)을 형성시켜 최근 미세구조가 제어된 세라믹스나 세라믹스 층상구조의 평가방법으로 이용되어져 왔다.<sup>10-12)</sup>

본 연구에서는 YSZ 코팅층의 내구성을 평가하기 위한 기본적인 척도로서 앞에서 언급한 인덴테이션법으로 EB-PVD에 의해 코팅된 층상형 시스템에 대한 평가, 분석을 수행하였다. 이때 미세구조의 영향을 고찰하기 위해 증착도중  $Al_2O_3$  기판의 온도를 600, 700, 800°C로 변화시켜 서로 다른 구조를 갖도록 하였다. 이때 기판층의 서로 다른 온도에서 코팅된 서로 다른 미세구조가 경도, 인덴테이션 응력-변형을 곡선에 끼치는 변화를 고찰하였고, 하중의 증가와 미세구조에 따른 손상 및 파괴거동을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 나노코팅 구조체의 제작

본 연구의 시편은 알루미나( $Al_2O_3$ ) 상용기판(Alumina substrate, purity 96%, M.W.F.I., Korea)에 이트리아( $Y_2O_3$ )가 첨가된 지르코니아( $ZrO_2$ ) (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)를 EB-PVD장비를 이용하여 코팅하여 제작하였다. YSZ

**Table 1.** The Deposition Condition of EB-PVD for Asymmetric YSZ/ $Al_2O_3$  Layered System in This Study

Substrate	$Al_2O_3$
Substrate temperature	600, 700, 800°C
Target source	8 mol% YSZ
Vacuum	< 0.01 Pa
Gas flow	$O_2$ gas : 2.5 $cm^3/min$
Deposition time	< 20 min
Generating power	3.75 kW

코팅을 위한 잉곳(ingot)으로서 8 mol%  $Y_2O_3$ 가 첨가된  $ZrO_2$  분말(TZ-8YS, Tosoh, Japan)을 약 100  $kg/cm^2$ 의 압력으로 일축가압 성형하여 타겟(target)물질을 제조하였다. 제조한 YSZ 압분체를 Cu 도가니 내에 장착한 후 챔버 내의 진공도를 0.01 Pa 이하로 유지하면서 약 3.8 kW의 전력으로 전자 빔을 발생시켜 3시간 동안 타겟이 용융될 때까지 도가니와 기판층 간을 셔터(shutter)로 차단하면서 예비가열하였다. 타겟이 용융된 후 셔터를 열고 산소기체를 약 2.5  $cm^3/min$ 의 유량으로 흘려주면서 충분히 산화된 YSZ가  $Al_2O_3$  기판위에 증착되도록 하였다. EB-PVD 코팅 조건을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 이때 기판층인 알루미늄나 상용기판의 온도 조건을 600, 700, 800°C로 다르게 하여 YSZ 층을 코팅하였다. 서로 다른 기판온도에 따라 형성된 구조체를 각각 S600, S700, S800으로 표기하였다.

### 2.2. 나노코팅 구조체의 특성평가

서로 다른 온도에서 증착된 YSZ/ $Al_2O_3$ (S600, S700, S800)의 미세구조를 고찰하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscope, PSI, Auto probe CP., USA)과 SEM(Scanning Electron Microscope, Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하였다. AFM은 코팅된 표면의 형상과 입자크기, 표면조도를 고찰하기 위하여 증착된 구조의 중앙 부분 중  $5 \times 5 \mu m$  스캔영역 내를 관찰하여  $4 \mu m$  내의 영역의 이미지를 측정하였다. 증착된 표면을 SEM(Scanning Electron Microscope, Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 확대, 관찰하였으며, 층상구조를 파쇄한 후 측면에 형성된 코팅층의 구조를 또한 관찰하였다.

서로 다른 온도에서 증착된 YSZ/ $Al_2O_3$ (S600, S700, S800)의 결정구조를 분석하기 위하여 XRD 분석 장치(Rigaku D/Max-III Model, Japan)를 이용하여  $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 의 범위 내에서  $4^\circ/min$ 의 속도로 X-ray를 스캔 하였으며 얻어진 결정상의 회절피크를 분석하였다.

EB-PVD 코팅 온도 조건에 따른 인덴테이션 거동을 평가하기 위해 미세경도시험과 헤르찌안 인덴테이션 시험을 수행하였다. Fig. 1에 비커스 인덴테이션과 헤르찌안 인덴테이션의 모식도를 나타내었다. 비커스 인덴테이션은 시편의 수평을 맞춘 후 Fig. 1(a)의 모식도와 같은 피라미

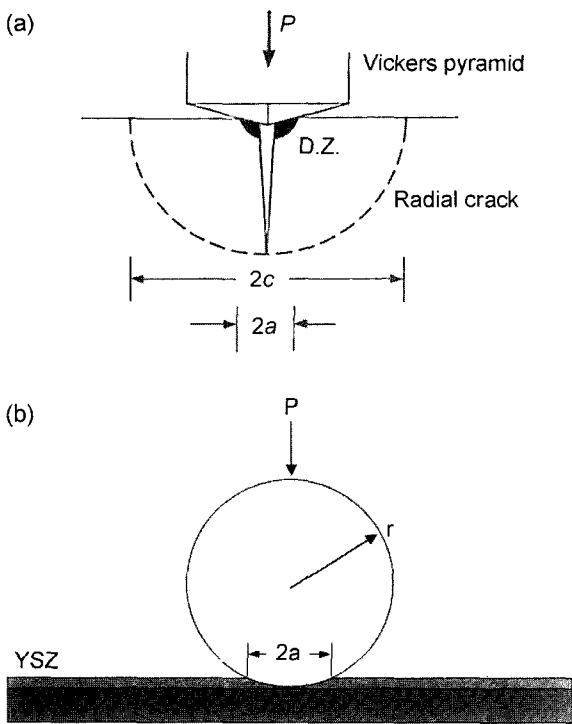


Fig. 1. The schematic diagram of (a) Vickers indentation and (b) Hertzian indentation.

드 형태의 압자를 코팅층의 중앙 부 표면에 하중  $P = 0.5, 1, 2, 3 \text{ N}$ 으로 압입하였으며 이때 유지시간은  $10 \text{ sec}$ 로 일정한 시간을 유지하였다. 압입 직후 표면에 손상된 압흔의 직경  $2a$ 를 측정하여 다음 식 (1)에 의해 경도 값을 계산하였다.

$$H = P/2a^2 \tag{1}$$

한편 헤르찌안 인덴테이션 시험을 수행하기에 앞서 EB-PVD에 의해 증착된 YSZ 코팅층 표면을  $15 \text{ mA}$ 의 조건으로 10분간 금으로 코팅하였다. 압입은 초경 구(WC : Tungsten Carbide)를 만능시험기(Instron 5567, USA)에서 시험하였다. 구형압자로서 반경  $r = 3.18 \text{ mm}$ 의 구형 볼(J & L Industrial Supply Co., Livonia, MI, USA)을 사용하였으며, 압입하중  $P$ 는 초기에는 최저  $5 \text{ N}$ 부터 하중간격을  $5 \text{ N}$ 씩 증가시키다가  $50 \text{ N}$ 부터는  $10 \text{ N}$ ,  $100 \text{ N}$ 부터는  $25 \text{ N}$ ,  $300 \text{ N}$ 부터는  $50 \text{ N}$ ,  $500 \text{ N}$ 부터는 시편이 파괴될 때까지  $250 \text{ N}$ 의 간격으로 각각 증가시켜 서로 다른 하중으로 증착 층의 표면에 구형압자를 압입하였다. 이때, 손상영역의 직경을 예측, 고려하여 하중을 가하는 위치를 압입하중에 따라 최소  $0.5 \text{ mm}$ 에서  $5 \text{ mm}$ 의 간격을 두어 상호 영향이 없도록 정밀히 제어하였으며, 압입을 가하는 속도는  $0.2 \text{ mm/min}$ 가 되도록 시험기의 cross-head를 조정하였다. 압입 후 광학현미경을 이용하여 형성된 손상영역을 관찰하여 시편의 파괴거동을 살펴보았으며, 현미경 원점을 맞춘 접안

렌즈의 자 눈금을 이용해서 손상영역의 직경  $2a$ 를 측정하여 YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 인덴테이션 응력-변형을 곡선을 구하였다. 손상영역의 직경은 가로와 세로의 길이를 측정하여 평균을 구하였다. 인덴테이션 응력(indentation stress, GPa)과 인덴테이션 변형률(indentation strain)은 다음 식 (2)와 (3)에 의해 구하였다.

$$\text{Indentation stress, } p_0 = P/\pi a^2 \tag{2}$$

$$\text{Indentation strain, } a/r \tag{3}$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 나노코팅 구조체의 물리적 특성

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 증착된 YSZ 층의 구조를 AFM이미지로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 이미지는  $4\text{-}\mu\text{m}$  스캔 영역을 나타낸다. 그림에서와 같이 기판층의 온도가  $600^\circ\text{C}$ 에서  $800^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 표면조도는 기판층의 온도에 따라 증가하는 경향과 함께 평균  $20\text{-}50 \text{ nm}$  정도의 값을 나타내었다. 한편 Fig. 3에는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  기판에 증착된 YSZ 코팅층의 표면 미세구조를 단면 미세구조와 함께 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진을 나타내었다. Figs. 2 및 3의 표면 미세구조에서와 같이 입자(grain)의 크기가 기판의 증착온도가 증가함에 따라 조대한 입자로 변화하는 것을 알 수 있고, Fig. 3에서 특징적인 것은  $600^\circ\text{C}$ 의 상대적으로 낮은 온도에서 증착된 층의 구조는 직경  $50\text{-}150 \text{ nm}$ 의 비교적 균일한 분포의 등축상의 입자들로 구성되어 있는 반면에, 증착온도가  $700^\circ\text{C}$ 로 증가하면 삼각형 형상의 입자들이 나타나는 것을 알 수 있고,  $800^\circ\text{C}$ 로 증가하면 각진 입자(faceted grains)들로 변화하는 것을 알 수 있다. 이러한 표면의 둥근 구조(round-top structure)와 각진 구조는 증착기판의 온도에 따라 서로 다른 온도에서 증착된 원자의 이

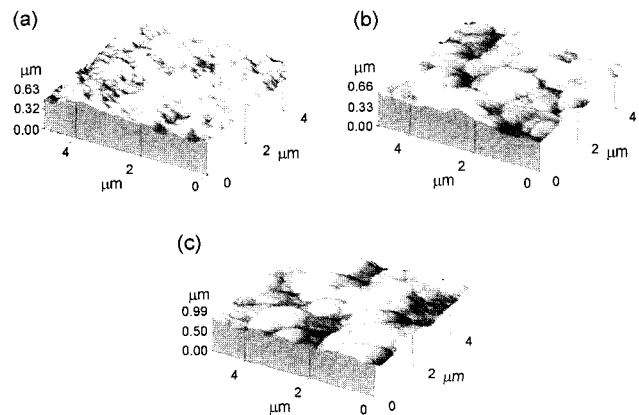
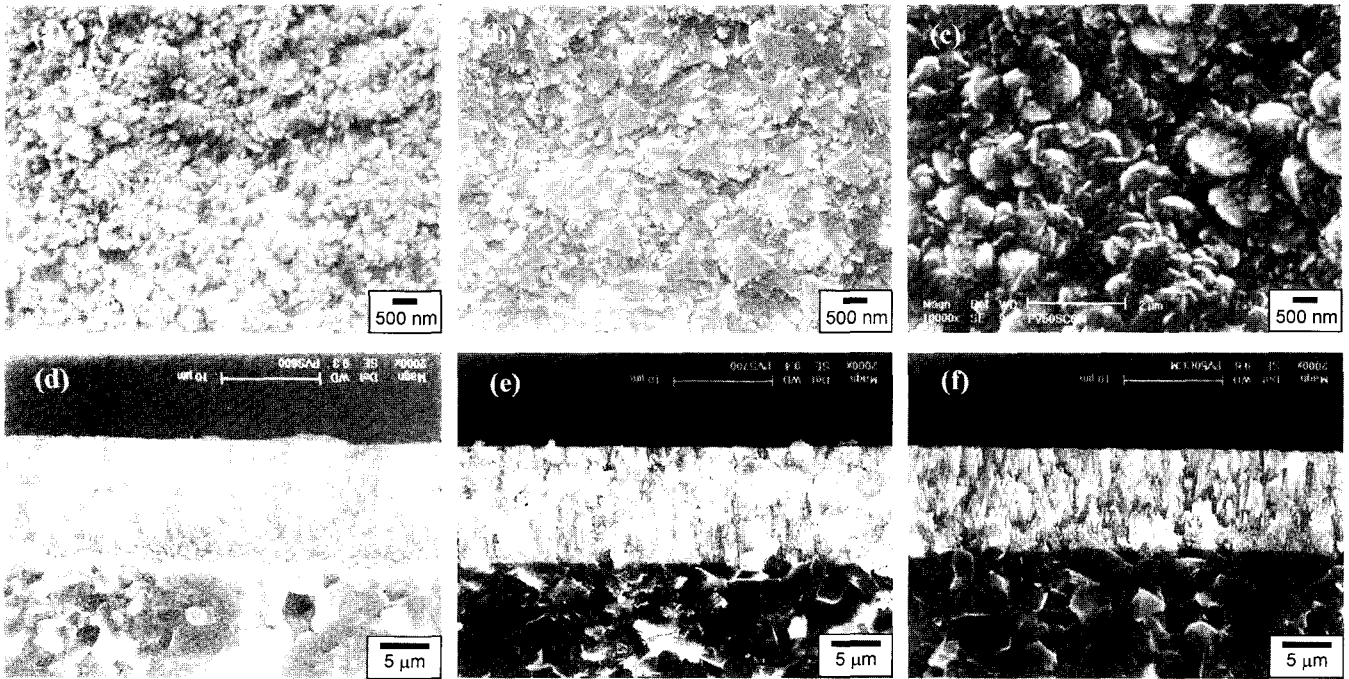


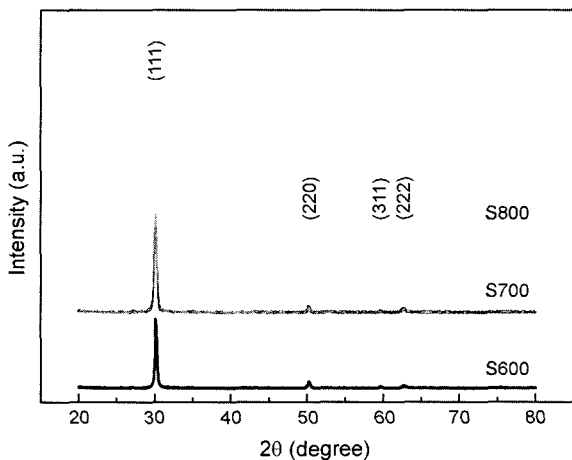
Fig. 2. The AFM images of YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  layered system at the substrate temperature of (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $700^\circ\text{C}$ , and (c)  $800^\circ\text{C}$  during EB-PVD nano-coating.



**Fig. 3.** The top views of SEM micrographs of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered systems at the substrate temperature of (a) 600°C, (b) 700°C, and (c) 800°C, and the side views of SEM micrographs of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered structures at the substrate temperature of (d) 600°C, (e) 700°C, and (f) 800°C during EB-PVD nano-coating, respectively.

동도가 영향을 주기 때문으로,<sup>13)</sup> 온도가 상승함에 따라 원자는 높은 표면 이동도를 갖게 되고 따라서 평형위치로 쉽게 움직이기 때문에 입자의 끝이 날카로워진다. 반면에 상대적으로 낮은 증착온도에서는 원자들이 표면으로 이동하는데 제한이 있게 되고 이러한 현상은 둥글고 각지지 않은 입자들이 핵 형성되어 성장된다. 한편 Fig. 3 (d)~(f)는 약 10 μm 정도의 두께로 코팅된 측면의 층상형 구조를 보여주고 있으며, 물리적 증착법의 특징인 주상결정이 형성되어 성장한 것을 확인할 수 있다.

이러한 미세구조의 변화는 Fig. 4에서와 같은 X-ray 회절패턴으로부터 입방정 혹은 정방정 구조에서 (111) 결정면에 의한 우선 배향이 일어나는 결과와 잘 일치한다. 기판온도에 관계없이 2θ = 30° 부근에서의 큰 회절피크는 단일상으로 존재한다기 보다 입방정(cubic) 결정 혹은 정방정(tetragonal) 결정상이 혼재하는 것으로 보이며 단사정(monoclinic) 상에 의한 회절은 관찰되지 않았다. 특징적인 것은 기판온도가 상승함에 따라 회절 피크의 1/2에 해당하는 피크의 폭이 감소하는 것으로 측정되는 바, 이는 기판온도 상승에 따른 결정화도와 관계가 있는 것으로 생각된다.



**Fig. 4.** The X-ray diffractions of the YSZ coating layers at various substrate temperature during EB-PVD nano-coating.

**3.2. 나노코팅 구조체의 인덴테이션 특성**

기판층의 온도에 따라 Figs. 2와 3에서와 같이 서로 다르게 형성된 미세구조가 인덴테이션 특성에 어떤 영향을 보이는지를 고찰하기 위해 비커스 인덴테이션과 헤르피안 인덴테이션 시험을 수행하였다. Fig. 5는 서로 다른 기판 온도에서 증착된 구조체들에 대해 비커스 실험으로 측정된 경도 특성을 보여준다. 그림에서와 같이 기판 온도가 증가함에 따라 상대적으로 높은 경도 값을 나타내었다. 이는 상승된 온도에 기인한 우수한 입자결합력과 Fig. 4의 X-선 고찰결과에서와 같이 고온에서의 보다 증가된 결정화도에 의한 복합적인 결과로 생각된다. 또한 그래프에서와 같이 하중이 증가함에 따라 경도 값은 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 하중이 증가함에 따라 압자의

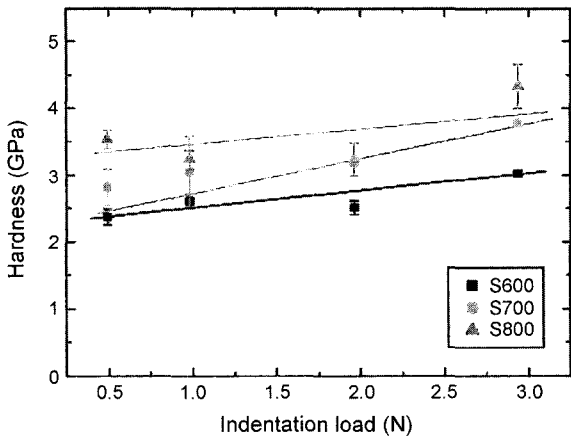


Fig. 5. The hardness of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered system coated at various substrate temperature.

깊이가 코팅층의 두께 대비 증가함에 따른 기판층의 영향에 기인한 것이며 따라서 상대적으로 경도 값이 높은 알루미늄 기판층의 영향으로 높은 하중에서 경도 값이 높게 측정된 것으로 생각된다. Vingsbo 등<sup>14)</sup>은 서로 다른 재료가 코팅된 층상구조에 있어서의 경도 값  $H_L$ 을 계산하여 코팅층만의 경도  $H_f$ , 기판층만의 경도  $H_s$ 와의 관계를 나타내었는데 그 결과는 다음 식 (4)와 같다.

$$H_L = H_s + 2(H_f - H_s)(Ct/d) \quad (4)$$

여기서  $d$ 는 비커스 압자의 직경을 나타내며,  $t$ 는 코팅층의 두께이다.  $C$ 값은 피라미드의 각도  $\beta = 22^\circ$ 일 때 0.5와 1.0 사이의 값을 나타내는 상수이다. 각도  $\beta = (180 - \alpha)/2$ 로 주어지며,  $\alpha$ 는 서로 바라보는 면간의 피라미드의 tip 간 각도를 나타낸다.

Fig. 6은 S700 구조체에 반경  $r = 3.18$  mm의 초경 구를 사용, 파괴가 일어나기 이전까지  $P = 50 \sim 500$  N의 하중으로 헤르찌안 인덴테이션을 행하고 이에 의해 표면에 형성된 손상영역을 광학현미경으로 관찰한 사진을 나타낸다. 사진에서 알 수 있듯이 접촉하중의 증가에 따라 손상영역의 직경이 증가함을 알 수 있으며, 손상영역의 반경과 깊이가 유사하므로 압자의 깊이는 코팅층의 두께(Fig. 3의 단면사진 참고)에 비해 훨씬 크다. 그럼에도 불구하고 코팅층의 서로 다른 미세구조는 헤르찌안 인덴테이션 거동에 영향을 끼친다는 것을 Fig. 7로부터 알 수 있다. Fig. 7은 손상영역의 직경과 하중, 초경 구의 반경으로부터 인덴테이션 응력과 인덴테이션 변형률을 각각 식 (2)와 (3)에 의해 계산한 후에 그 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5의 결과에서 S700과 S800이 비커스 인덴테이션법에서는 높은 경도 값(즉 상대적으로 작은 손상영역의 크기)을 보인 반면, Fig. 7의 그래프에서 같이 헤르찌안 인덴테이션이 가해졌을 경우는 동일한 응력에서 손상영역의 크기가 증가하는 특이한 특성을 보였다. 이러한 현상은 기판 온

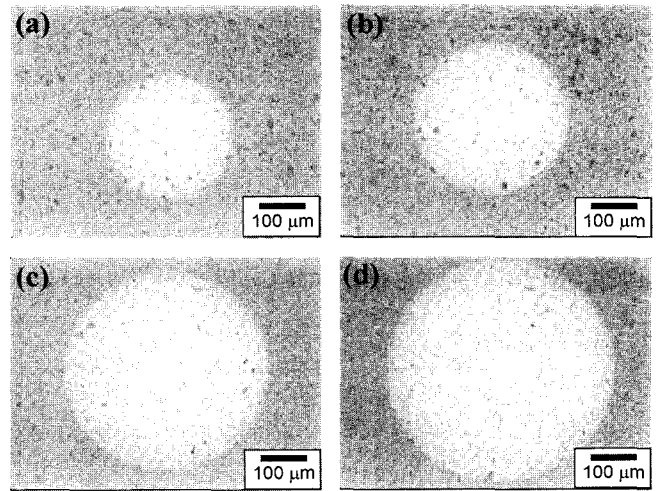


Fig. 6. Contact damages in YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered systems at the substrate temperature of 700°C from Hertzian indentation with WC sphere radius  $r = 3.18$  mm at load (a)  $P = 50$  N, (b)  $P = 100$  N, (c)  $P = 300$  N, and (d)  $P = 500$  N.

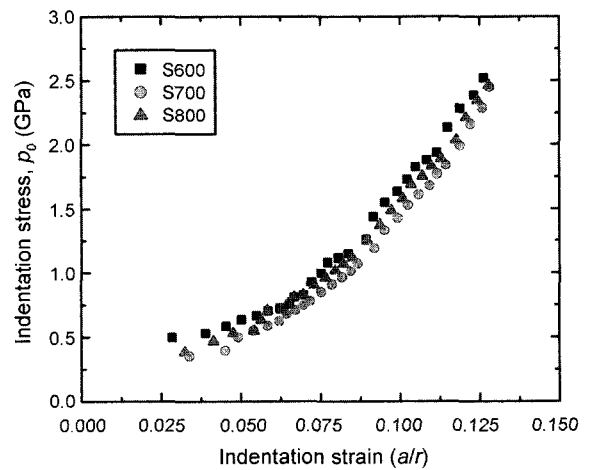
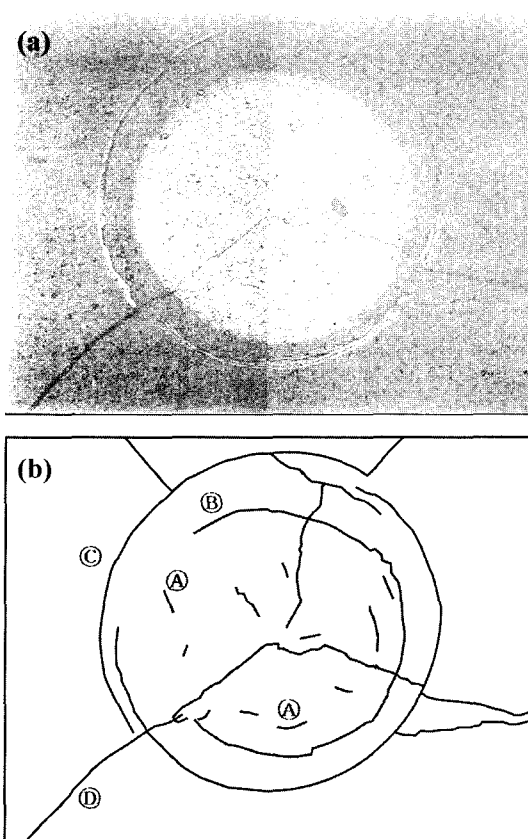


Fig. 7. Indentation stress-strain curves for YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered systems coated at various substrate temperature.

도 조건에 따라 서로 다르게 형성된 YSZ 코팅층의 미세구조의 영향에 의한 것으로 여겨진다. 입자의 크기가 증가할수록 전단응력에 의한 shear fault에서 마이크로 균열이 발생하고 이에 의해 손상영역의 크기가 증가할 수 있음은 기존에 보고된 연구결과들과 일치하며, 이러한 크기가 증가된 손상영역의 영향으로 매크로한 균열이 억제될 수 있다.<sup>12,13,15,16)</sup> 또, 인덴테이션 응력-변형률 곡선에서 S800은 S600과 S700사이에 위치하는 경향을 보이는데, 이것은 기판온도의 증가에 따른 경도의 향상효과와 미세구조의 조대화에 의한 손상영역 증가효과가 복합적으로 나타날 수 있다는 측면에서 그 원인을 추측할 수 있으며, 보다 자세한 손상거동의 원인을 정확히 규명하는 것은 앞으로의 과제라 하겠다.



**Fig. 8.** Typical patterns of cracks in S600 and S700 layered systems; (a) The failure in YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered system at the substrate temperature of 600°C from Hertzian indentation with WC sphere radius  $r = 3.18$  mm at load  $P = 1215$  N and (b) The schematic diagram showing various cracks found in the YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered systems (A : microcracks, B : ring crack around contact rim, C : ring (cone) crack just outside of the damage zone, D : radial crack, Gray circle : damage zone).

동일한 응력에서 손상영역의 크기가 작은 경향을 나타냈던 S600은 S700이나 S800에 비하여 상대적으로 낮은 하중( $P = 1215$  N)에서 Fig. 8과 같이 매크로(macro)한 다양한 균열이 개시, 전파됨을 발견하였다. S600과 S700시편의 경우는 Fig. 7과 같이 큰 균열 없이 손상영역내 마이크로 균열이 형성되다가 하중이 보다 증가되면 손상영역 경계부위에서 링 균열(ring crack)이 나타나고, 손상영역 바깥 부근에서 또 다른 링균열(원추형 균열)이 형성되며 보다 높은 하중에서 마이크로 균열의 합체에 의한 방사성 균열이 발생하는 등 복잡한 양상의 서로 다른 종류의 균열들이 발견되었다. 단지 각 균열들의 개시하중이 S700의 경우가 S600보다 높은 경향을 보였다. 이로부터 기존 ZrO<sub>2</sub> monolith 세라믹스의 헤르찌안 인덴테이션에 의해 발생하는, 미세균열 혹은 쌍정형성 등의 메커니즘으로 형성되는 손상영역, 또는 방사성 균열이 발생하는 결과<sup>17-19)</sup>

와는 파괴거동이 다르게 나타남을 알 수 있다. 반면, S800의 균열개시하중은 S700보다 더 높았으며, S600, S700에서 발견된 원추형 균열에 해당한다고 생각되는 링 균열(Fig. 8의 C)이 높은 하중에서도 억제되어 상대적으로 높은 손상저항성을 나타내었다.

#### 4. 결 론

YSZ 코팅층을 상용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판에 EB-PVD법으로 증착하였으며, 이때 증착온도를 변화시켜 서로 다른 크기와 형상의 나노입자를 갖는 미세구조를 갖도록 하였다. 기판의 증착온도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 증가하고 각진 입자가 형성되는 경향을 나타내었으며, 전 온도범위에서 치밀한 코팅층을 얻을 수 있었다.

제조된 각 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노코팅 시스템을 비커스형 인덴테이션법과 헤르찌안 인덴테이션법으로 인덴테이션 특성을 평가하였다. 미세경도시험 결과 800°C에서 코팅된 구조체가 상대적으로 높은 경도 값을 나타내었으며, 헤르찌안 인덴테이션 결과 동일한 응력에서 손상영역의 크기가 작았던 600°C에서 코팅된 구조체에 대비하여 고온에서 YSZ가 코팅된 구조체의 경우 매크로한 다양한 종류의 균열의 개시를 지연시키거나 억제시키는 것으로 나타났다. 따라서 경도와 손상저항성이 높은 구조체를 위해서는 기판층의 온도를 향상시키는 것이 필요하다.

#### 감사의 글

본 논문은 국민대학교 2004년도 교내 학술연구 조성비의 지원금으로 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. S. C. Tjong and H. Chen, "Nanocrystalline Materials and Coatings," *Mater. Sci. and Eng.*, **R45** 1-88 (2004).
2. B. A. Movchan, "Functionally Graded EB PVD Coating," *Surf. Coat. Tech.*, **149** 252-62 (2002).
3. W. Beele, G. Marinjinissen, and A. van Lieshout, "The Evolution of Thermal Barrier Coatings - Status and Upcoming Solutions for Today's Key Issues," *Surf. Coat. Tech.*, **120-121** 61-7 (1999).
4. Y. H. Sohn, J. H. Kim, E. H. Jordan, and M. Gell, "Thermal Cycling of EB-PVD/MCrAlY Thermal Barrier Coatings : I. Microstructural Development and Spallation Mechanisms," *Surf. Coat. Tech.*, **146-147** 70-8 (2001).
5. H. Xu, H. Guo, F. Liu, and S. Gong, "Development of Gradient Thermal Barrier Coatings and their Hot-Fatigue Behavior," *Surf. Coat. Tech.*, **130** 133-39 (2000).
6. R. G. Wellman and J. R. Nicholls, "Some Observations on Erosion Mechanisms of EB PVD TBCS," *Wear*, **242** 89-96 (2000).

7. W. Choi, Y. D. Kim, H. Jeon, H. Kim, K. Yoon, K. Hong, J. K. Park, and W. Park, "Oxidation Behavior at the Interface Between E-Beam Coated  $ZrO_2$ -7 wt% $Y_2O_3$  and Plasma Sprayed CoNiCrAlY," *Kor. J. of Mater. Res.*, **8** [6] 538-44 (1998).
8. B. R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, Ed. 2 (1993).
9. D. B. Marshall and B. R. Lawn, "Indentation of Brittle Materials," *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, pp. 26-46 (1986).
10. K. S. Lee, S. K. Lee, and D. K. Kim, "A Study on the Coating Fracture in Silicon Nitride Bilayer : I. Effect of Elastic/Plastic Mismatch," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [12] 1268-74 (1997).
11. K. S. Lee, S. K. Lee, and D. K. Kim, "A Study on the Coating Fracture in Silicon Nitride Bilayer : II. Effect of Coating Thickness," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [1] 48-54 (1997).
12. B. R. Lawn, "Indentation of Ceramic with Spheres : A Century After Hertz," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [8] 1977-94 (1998).
13. K. S. Lee, J. Y. Park, W. J. Kim, and G. W. Hong, "Effect of Microstructure SiC Layer on the Indentation Properties of Silicon Carbide-Graphite System Fabricated by LPCVD Method," *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** 1229-31 (2001).
14. O. Vingsbo, S. Hogmark, B. Jönsson, and A. Ingemarsson, "Indentation of Hardness of Surface-Coated Materials," *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, pp. 257-271 (1986).
15. J. H. Kim, S. Lee, K. S. Lee, and D. K. Kim, "The Effect of Grain Boundary Phase on Contact Damage Resistance of Alumina Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **39** 7023-30 (2004).
16. C. S. Lee, K. S. Lee, S. Lee, and D. K. Kim, "Effect of Grain Boundary Phase on Contact Damage Resistance of Silicon Nitride Ceramics," *Key Eng. Mater.*, **287** 421-26 (2005).
17. A. Pajares, L. Wei, and B. R. Lawn, "Damage Accumulation and Cyclic Fatigue in Mg-PSZ at Hertzian Contacts," *J. Mater. Res.*, **10** [10] 2613-25 (1995).
18. S. Wuttiphan, A. Pajares, B. R. Lawn, and C. C. Berndt, "Effect of Substrate and Bond Coat on Contact Damage in Zirconia-Based Plasma-Sprayed Coatings," *Thin Solid Films*, **293** 251-60 (1997).
19. B. A. Latella, T. Liu, and A. J. Atanacio, "Effect of Grain Size on Hertzian Contact Damage in 9 mol% Ce-TZP Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 1971-79 (2002).