

## 알루미나 첨가가 플라즈마 용사된 세리아계 전해질체 코팅층의 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 영향

김장엽 · 유석원 · 임대순  
고려대학교 재료공학과  
(1998년 2월 19일 접수)

### The Effect of Alumina Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Ceria Based Electrolyte Coatings

Jang-Yup Kim, Suk-Won Yu and Dae-Soon Lim

Department of Material Science and Engineering, Korea University  
(Received February 19, 1998)

#### 요 약

고체산화물 연료전지용 전해질체로 사용이 고려되는 세리아계 세라믹을 경도, 파괴인성 및 열충격 등의 성질을 증진시키기 위해 알루미나를 9.7 vol% 까지 혼합하여 플라즈마 용사법으로 제조 하였다. 알루미나가 첨가되지 않은 용사코팅층은 층상 및 주상구조를 보였으나, 알루미나가 첨가됨에 따라 층상 및 주상구조가 감소함을 알 수 있었다. 첨가된 알루미나는 코팅의 결정립계 및 결정립 내부에도 존재하고, 결정립 내부에 존재하는 알루미나는 기공을 동반하고 있음을 알 수 있었다. 제조된 코팅의 밀도는 알루미나가 4.8 vol% 첨가된 시편에서 최대를 보였으며, 기공도는 최소값을 가졌다. 코팅의 경도, 파괴인성 그리고 열충격 저항성은 알루미나의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 알루미나가 첨가된 세리아계 세라믹 코팅의 기계적 특성의 증가는 층상 구조 감소등에 기인함을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

Alumina were added to ceria based ceramic powders upto 9.7 vol% and composite powders were sprayed by plasma spraying process in order to improve the mechanical properties such as hardness, fracture toughness and thermal shock resistance. The ceria based coating sprayed without alumina has the typical columnar and lamellar structure. Alumina addition has lowered the amount of columnar and lamellar structure. Added alumina was segregated in the grain boundary and grain of ceria based crystal accompanied with pore. The maximum value of density and the minimum value of porosity were observed at the sprayed coating with 4.8 vol% alumina. The hardness, fracture toughness and thermal shock resistance were increased with alumina addition. The improvement of mechanical properties of plasma sprayed ceria based coatings resulted from the disappearance of the columnar and lamellar structure by addition of alumina.

**Key words :** Plasma spraying process, Ceria based coatings, Sol-gel process, Fuel cell, Electrolyte, Sealing

#### 1. 서 론

고체산화물 연료전지를 구성하는 성분들로는 이온전도도를 갖는 고체산화물로 구성된 전해질과 산소극, 연료극, 사용가스의 누출을 막아주는 밀봉재 그리고, 단위전지를 연결하는데 필요한 연결재 등이 있다. 연료전지에 사용되는 각 성분들은 각각의 독특한 특성을 요구하며, 특히 고온에서 작동하므로 서로간의 열팽창계수의 일치가 매우 중요하다. 그중 고체산화물 연료전지의 전

해질체가 가져야 할 특성으로는 높은 이온전도도, 낮은 이온전도 활성화에너지, 산화 및 환원 분위기에서의 안정성, 그리고, 높은 열충격 저항성 등과 함께 적층시에 견딜 수 있는 충분한 기계적 강도 등이다. 안정화 지르코니아(stabilized zirconia), 특히 yttria가 첨가된 지르코니아는 2~3 MPa·m<sup>1/2</sup> 정도의 파괴 인성을 갖기 때문에 많이 쓰이고 있는 전해질체이다. 또한, 정방구조를 갖는 지르코니아를 첨가하여 파괴인성을 증가시킴으로써 기계적 특성 역시 일반적인 세라믹계 보다 우수함이

널리 알려져 있다.<sup>1-11</sup> 그러나 안정화 지르코니아는 사용 가능한 정도의 적절한 이온전도도를 보이는 온도영역이 1000°C 정도로 상대적으로 높아 주변의 전극과 연결재, 그리고 밀봉재 등의 재료 선택에 어려움이 있다. 안정화 지르코니아와 같은 형식 결정구조를 갖는 세리아(ceria; CeO<sub>2</sub>)계는 뛰어난 이온전도도를 보이는 물질로 알려져 있다. 특히, 세리아에 희토류 금속(Gd, Ca, Sm, Y) 산화물을 첨가한 세리아계 세라믹은 낮은 온도영역(600~800°C)에서도 안정화 지르코니아와 비교하여 더욱 높은 이온전도도와 낮은 이온 전도 활성화에너지를 가지고 있음이 여러 연구자들에 의해 보고되었다.<sup>5,6)</sup> 그러므로 주변재료인 전극물질과 연결재, 그리고 밀봉재 등의 선택과 제조가 쉬워 졌다. 그러나 세리아계 전해질체는 안정화 지르코니아에 비해 열충격 저항 등과 같은 기계적 특성이 낮기 때문에 고온에서 오랜 시간 작동 중에 신뢰성의 문제가 제기되어 왔다. 또한 전해질체의 제조에 사용될 플라즈마 용사법은 공정상의 특징으로 주상구조 및 층상구조를 가지기 때문에 기계적 특성에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 알려져 왔다. 현재 많이 사용되는 전해질체인 안정화 지르코니아에서는 알루미늄과 같은 첨가물을 혼합함으로써 재료의 인성을 증가시키는 노력이 있어 왔다. 따라서, 이러한 안정화 지르코니아계에서의 알루미늄 첨가에 대한 연구를 바탕으로 우리가 제조하려는 세리아계 산화물 전해질체내에 알루미늄을 첨가시켜, 첨가되는 알루미늄의 양의 변화에 의한 세리아계 전해질체의 미세구조 및 기계적 특성의 변화를 살피고 첨가되는 알루미늄의 역할에 대해 연구해 보고자 한다.

따라서, 본 연구에서는 상압플라즈마용사법(atmospheric plasma spraying; APS)에 의해 제조된 고체산화물 연료전지용 세리아계 전해질체 내에 알루미늄을 첨가시킨후, 첨가전과 후의 미세구조, 기계적 특성 변화 등을 살피고자 하였다.

**2. 실험방법**

플라즈마 용사코팅에 적합한 형태와 크기의 분말을 얻기 위하여, 건조 분무법으로 분말을 제조하였다.<sup>7)</sup> 원하는 조성으로 혼합된 분말은 금속이온들간의 고상 반응을 유도하기 위해 1300°C의 온도에서 10시간 동안 유지하여 열처리되었다. 열처리시, 승온속도는 5°C/min 이었고 냉각속도 역시 같은 속도를 유지하였다. 열처리된 분말은 일정한 점도를 갖는 슬러리로 제조하였다. 제조된 슬러리를 건조 분무하였다. 건조 분무된 분말의 입도 분포를 확인하고자 PSA(particle size analyser) 분석을 실시하였다.

건조분무법에 의해 제조된 분말을 사용하여 플라즈마

**Table 1.** The Composition and Sample Designation Plasma Sprayed Coatings

Sample names	Composition
CG	Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>
CGA2.5	Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.5 vol%)
CGA4.8	Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.8 vol%)
CGA9.7	Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9.7 vol%)

용사 코팅을 실시하였다. 하부기판으로 SS41 steel 이 사용되었다. 상압 플라즈마 용사법에 의해 제조된 코팅의 조성과 그 조성에 따른 이름을 Table 1에 표시하였다. 질산(65% 수용액)을 이용하여 하부 SS41 steel 기판을 에칭시켜 세라믹 전해질체만의 코팅을 얻었다. 전해질체 코팅은 아르카메데스법으로 밀도를, 수은침투법으로 기공도를 측정하였다.

전해질체 코팅의 기계적 특성은 경도, 파괴인성과 함께 열충격저항성을 측정하였다. 코팅층의 경도는 0.5N의 하중으로 용사코팅의 층상구조를 고려하여 코팅표면(수평면)과 절단면(수직면)에 대하여 각 20회 실시하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균으로 계산하였다.<sup>8)</sup> 코팅층의 파괴인성값은 압자 압입법을 이용하여 측정하였다. 실험조건은 적용 하중은 1N, 유지시간은 10초로 고정하였다. 파괴인성값은 경도와 같이 수평면과 수직면에 대하여 측정되었고, 각 20회 측정하여 평균값으로 계산되었다.

코팅층의 열충격 저항성은 새로운 방법인 indentation 법을 사용하였다. 열충격을 주기전에 일정하중으로 압흔을 남긴 후에, 생성된 균열의 길이를 측정한다. 초기균열 길이가 측정된 시편을 일정온도로 가열후 일정한 온도까지 급랭시켰다. 급랭후 시편의 균열길이를 재측정하여 초기균열과 급랭후 균열 길이의 차이를 계산하였다.<sup>9)</sup> 본 실험에서는 5N, 10N, 15N의 하중으로 압흔을 남겼으며, 온도차이(ΔT)를 50, 100, 150°C로 고정하였다. 균열을 위한 압흔은 각 시편당 20개로 고정하여, 파괴인성값에서와 같이 최고값과 최저값은 제외시켰다.

코팅층 미세구조 분석을 위해서 X-ray 회절분석(Rigaku, D/Max-2A), 주사전자현미경(Jeol, JAX-8600 SX), EPMA(Electron Probe Micro Analysis; Jeol, JAX-8600SX), EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), 및 투과전자현미경(JEM-200CX)을 이용하였다.

XRD 분석은 2θ=20~70°의 범위에서 측정하였다. 실험조건은 CuKα, 30 kV, 15 mA의 조건이 이용되었다. 재료의 결정립계의 구조 및 조성을 확인하고자 TEM 분석을 실시 하였다. TEM시편의 준비를 위한 공정은 다음과 같다. 기판이 제거된 세라믹 박막을 가로 3 mm,

세로 1 mm 크기로 절단하였다. 절단된 코팅은 취약하기 때문에 Ti 지지대로 지지하였다. 지지된 시편을 6, 3 μm diamond paste를 이용하여 30분간 약 30 μm 이내의 두께로 dimpling 하였다. Dimpling 된 시편은 ion thinning 공정에 의해 얇게 만들어졌다. Ion thinning 공정은 18° 에서 1시간, low angle 인 6° 에서 9시간 동안 동안 ion thinning을 차례로 실시하였다. TEM 관찰은 결정성 확인을 위한 SADP(selected area diffraction pattern)분석과 bright field image 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

형석구조 세라믹 전해질체의 이온전도도는 전자가수가 다른 금속 이온들 간의 치환에 의한 전하의 보상으로 인해 산소이온 공공이 발생하며, 발생된 공공으로 산소 이온이 이동하여 전기전도가 발생하는 원리이다. 그러므로, 사용하려는 분말들 간의 고상반응이 전체 세라믹 전해질체의 전도도에 중요한 영향을 미치는 인자이다. Fig. 1에 열처리 전과 후의 혼합된 분말의 20~70° 영역에서의 XRD peak pattern 을 보였다. 열처리 전의 XRD peak 를 관찰 하면 FCC 구조의 순수 CeO<sub>2</sub> 분말과

BCC 구조의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말간의 주 peak 가 대부분 일치함을 보이고 있다. 그러나 열처리전 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 상에서 나

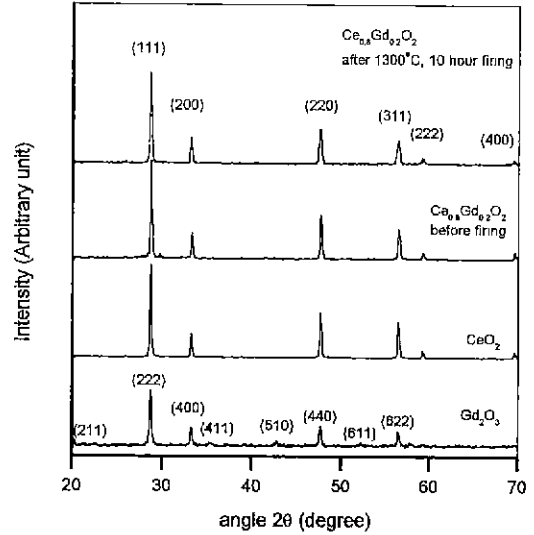


Fig. 1. The XRD peak patterns of various composite powders.

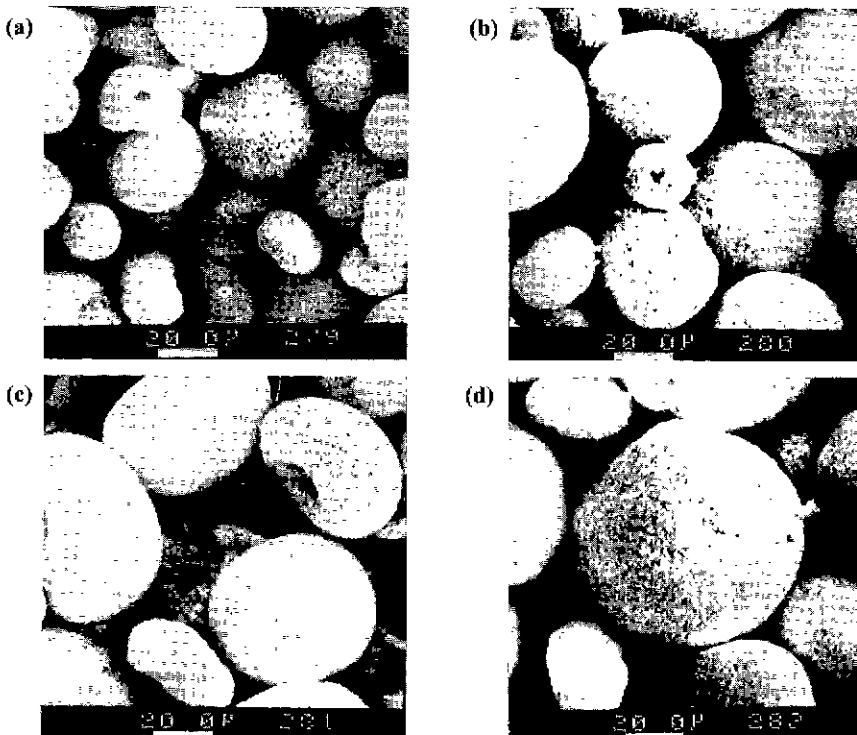


Fig. 2. The SEM images of various composite powders made by spray drying method. (a) Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, (b) Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2.5 vol%), (c) Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4.8 vol%) and (d) Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(9.7 vol%)

타나는 35.2° 근처의 (411) 면이 열처리후 사라진 것으로 보아 고상반응에 의한 금속이온의 치환으로  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  고용체를 이루고 있다고 생각할 수 있었다. 또한, 열처리후 각 peak 들이 왼쪽(저각영역)으로 이동한 모습을 보이고 있으며, 이는 1.02 Å의 크기를 갖는  $Ce^{4+}$  이온들이 1.11 Å 크기의  $Gd^{3+}$  이온에 의해 치환되었기 때문으로 생각된다. 건조분무법에 의해 제조된 분말의 모습의 SEM 사진을 Fig. 2에 보였다. 용사코팅시 분말의 흐름성이 코팅층의 두께와 균질성에 영향을 미치는 중요한 인자이므로 흐름성을 높이기 위한 최적조건은 약 40~50 μm 크기의 구형 입자가 바람직하다는 연구 결과가 있다.<sup>10)</sup> Fig. 2에 보이는 제조된 분말의 SEM 사진에서 알 수 있듯이 모든 조성의 분말에서 구형의 입자를 이루고 있음을 확인하였으며, 건조분무법에 의해 입자내부에 약간의 기공을 포함하고 있음도 알 수 있었다. 분말의 입도 분포를 조사한 PSA 분석결과를 Fig. 3에 보였다. 분말들의 평균크기는 50 μm 내외였으며, 전체적으로 40~70 μm 크기에 대부분의 분말이 집중해 존재하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4에 보이는 코팅층의 파단면 SEM image 를 살펴보면 알루미늄 첨가량의 변화에 따른 코팅층 내부 구조의 변화를 관찰 할 수 있었다. Fig. 4(a)의 CG 시편의 경우 와 비교시, (b)의 CGA4.8 시편의 파단면은 조밀한 입자들로 이루어 져짐이 관찰 되고 있으며, 전체적인 파단면의 모습은 CG 시편과는 다르게 보이고, 파단면 입자들 크기가 CG시편과 비교시 작아졌음을 알 수 있었다. TEM 관찰에 의한 Fig. 5(a) CG 시편의 bright field(BF) image를 보면, 코팅층의 구조는 3-5 μm 두께

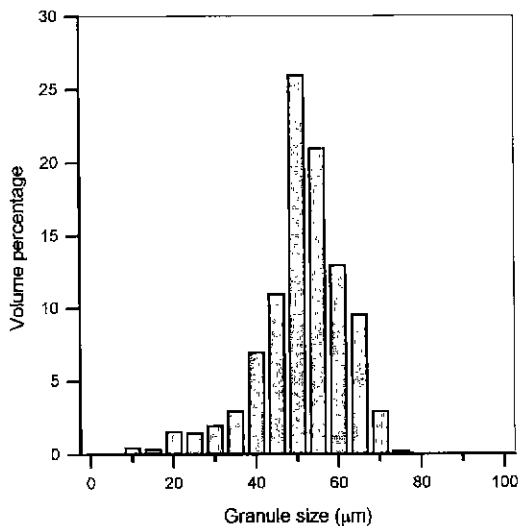


Fig. 3. Size distribution of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ (CG) spray dried granules made by spray drying process.

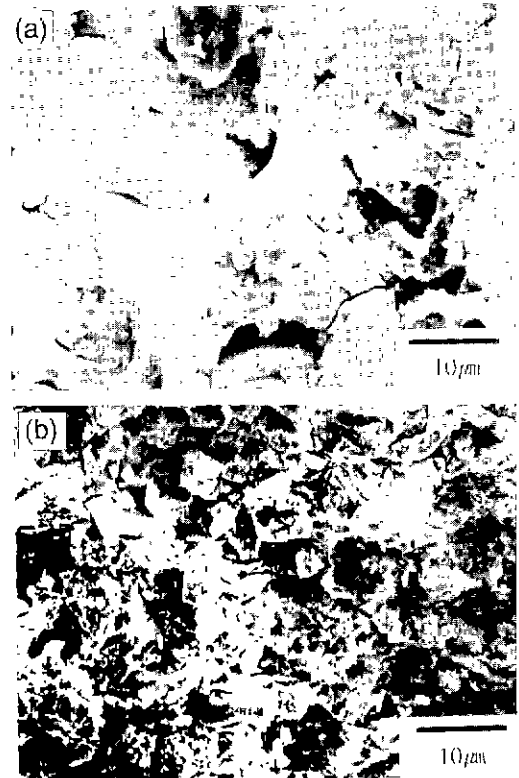


Fig. 4. The cross sectional view of fracture surfaces. (a)  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  and (b)  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2+Al_2O_3$ (4.8 vol%) coatings.

의 층상(lamellar)구조를 보이고 있다. 또한 각 층내에 색깔이 다른 부분이 관찰되는데 이는 냉각시 한 방향으로의 열흐름에 따라 성장된 주상(columnar)구조의 결정립이며, 각각의 결정립면이 다르기 때문이다. 각각의 주상은 크기가 1~2 μm의 크기임을 확인하였다. (b)의 (a)에서 화살표로 표시된 영역의 SADP(selected area diffraction pattern)을 살펴보면, 정대축 [111], 각 결정면과 60°의 각을 이루고 있는 입방정구조를 보였다. CG 시편은 전체적으로는 층상구조를 가지며, 각 층내부에는 입방정 주상구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. Fig. 6(a) CGA9.7 시편의 경우에는 층상구조의 붕괴와 함께 층내의 주상구조가 사라졌다. 이러한 주상구조 및 층상구조의 붕괴는 상대적으로 세리아 보다 열전도도가 높은 알루미늄의 첨가로 용사후 용융된 입자들의 응고 과정중 열흐름이 여러방향으로 일어나기 때문에 발생하는 것으로 생각된다. 이러한 층상구조 및 주상구조의 억제 는 코팅의 기계적 특성에 영향을 미치리라 생각된다. Fig. 6(b)에 (a)에서 화살표로 표시된 영역에 대해 SADP 분석을 하였다. SADP 분석 결과를 보면 결정립 내에 존재하는 입자들은 [0112]를 정대축으로 갖고, 각

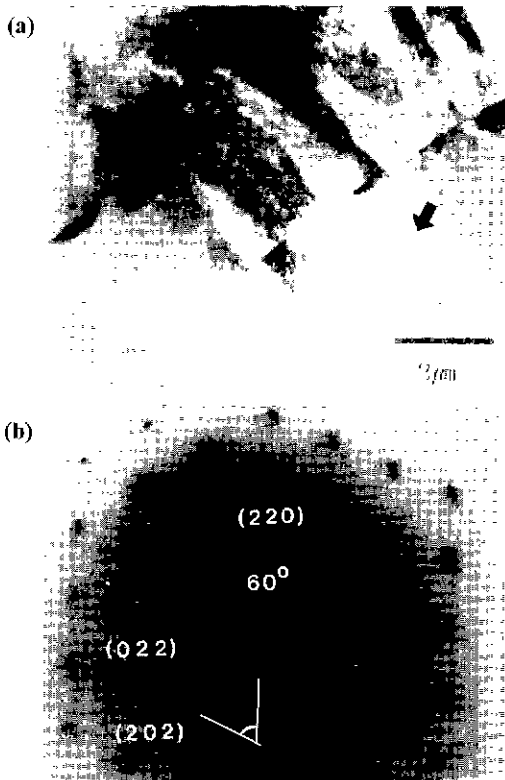


Fig. 5. TEM analysis of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  coating. (a) bright field image and (b) SADP.

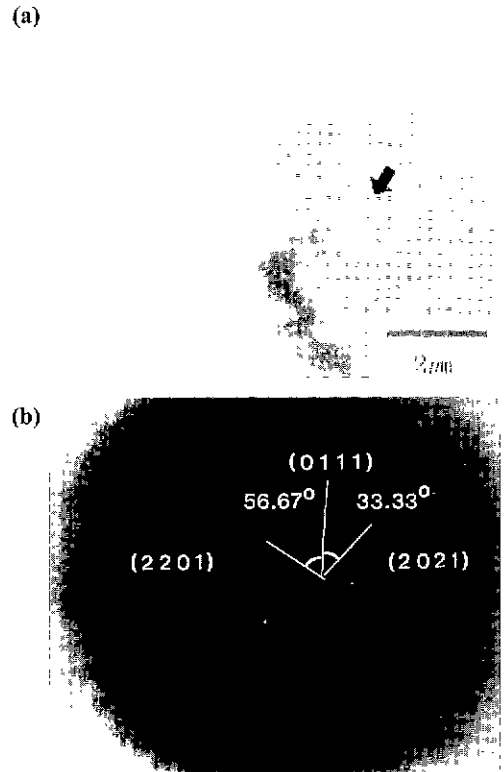


Fig. 6. TEM analysis of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2+Al_2O_3$  (9.7 vol%) coating. (a) bright field image and (b) SADP.

결정면들은 정대축과 56.67°, 33.33°의 각을 이루고 있는 HCP 구조임을 알 수 있었다. 본 실험에서는 첨가된 알루미늄의 결정구조가 육방정계를 가지므로 결정립 내부에서 관찰되는 입자는 알루미늄으로 생각된다. TEM 관찰 결과에 의하면 알루미늄의 첨가에 의해 고용화 한계 이상으로 첨가된 알루미늄은 결정립 내부에서도 관찰됨을 확인하였다. 알루미늄의 첨가에 의해 용사코팅의 층상구조가 사라지고 있으며, 지르코니아계 세라믹에서와 같이 세리아계에서도 첨가된 알루미늄의 양이 증가함에 따라 알루미늄은 결정립계뿐 아니라 결정립내에도 존재하고 있음을 알 수 있었다.<sup>11,12)</sup> 또한, 파단면의 SEM 관찰에서와 같이 알루미늄의 첨가로 결정립의 성장도 억제 됨을 알 수 있었다. Fig. 7에 용사된 코팅의 기공도를 측정하여 나타냈다. 알루미늄 첨가량의 변화에 따라 약 7~10%의 기공도를 보이며 변화하고 있으며 이 값은 상압플라즈마 용사에서 연구결과 발표된 용사코팅층이 가지는 전형적인 기공도와 일치하는 값을 보이고 있다.<sup>13)</sup> 또한, 알루미늄 첨가에 따른 기공율의 변화를 보면, 알루미늄 첨가 코팅의 경우 첨가되지 않은 시편에 비해 기공율의 감소를 보이고 있음을 알 수 있다. 특히, 4.8 vol%의 알루미늄

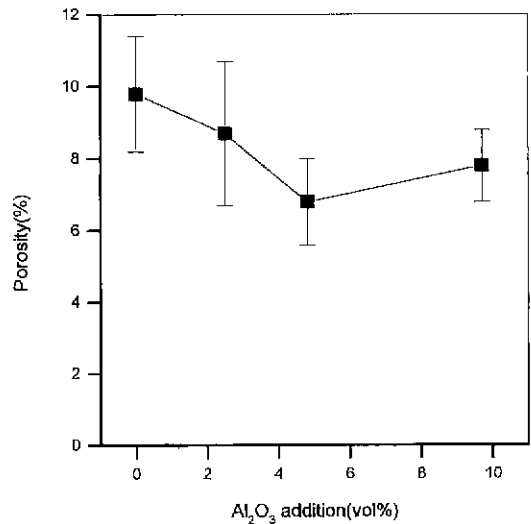


Fig. 7. The porosity variations of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}C_2$  based coatings with the amount of  $Al_2O_3$  addition.

가 첨가된 코팅에서 최소의 기공율을 보이고 있었다. 용사코팅층의 밀도를 아르키메데스법을 이용하여 측정환

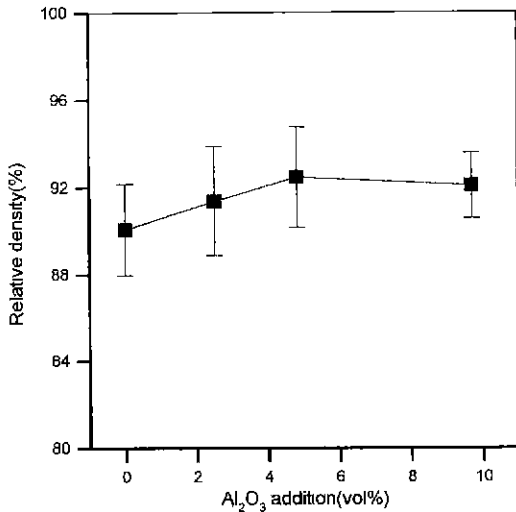


Fig. 8. The density variations of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> based coatings with the amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additon.

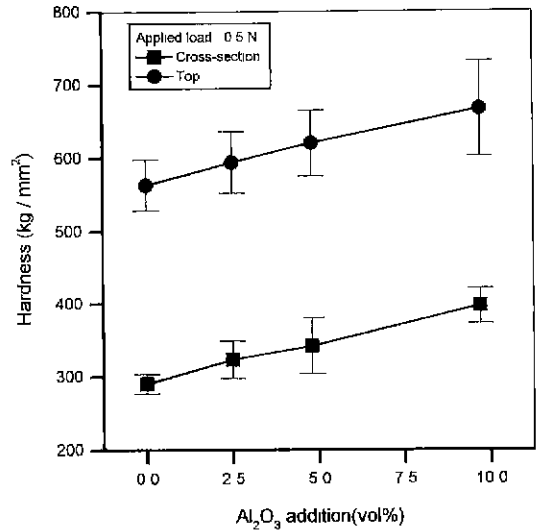


Fig. 9. The microhardness variations of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> based coatings with the amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additon.

결과를 Fig. 8에 보였다. 밀도는 이론값과 비교치로 표시 하였으며 앞선 기공율의 변화와 비교하여 보면 4.8 vol%의 알루미나가 첨가된 코팅의 경우가 최대의 밀도값을 나타내고 있다. 그러나 9.8 vol%의 알루미나 첨가시에는 과잉의 알루미나가 결정립내 존재하게 되고 결정립내에 존재하는 알루미나는 기공을 동반하기 때문에,<sup>14)</sup> 전체 전해질체 코팅의 밀도가 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 9, 10에 각 시편의 경도와 파괴인성에 대한 측정 값을 보였다. 플라즈마 용사코팅은 재료의 제조공정특성에 의해 층상구조를 보이기 때문에 본 실험에서는 코팅층의 수직면과 수평면에 대하여 각각 경도 및 파괴인성을 측정하였다.<sup>15)</sup> Fig. 9에서는 코팅의 수직면에 비해 수평면에서의 경도값이 항상 모든 시편에서 크게 남을 보인다. 알루미나의 첨가량 변화에 따른 경도값의 변화 형태는 다른 연구자들의 지르코니아계에서의 결과와 같이 선형적이었다.<sup>16)</sup> 코팅층의 수직면과 수평면 모두에 대하여 첨가된 알루미나 양이 증가함에 따라 경도 값은 선형적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 기지에 비해 큰 경도를 갖는 알루미나의 첨가에 의해 코팅의 경도가 증가함을 알 수 있었다. 알루미나 첨가에 따라 수평면과 파단면에서의 인성값을 Fig. 10에 나타냈다. 수평면에서의 인성값이 파단면에서의 값보다 전반적으로 큰 경향을 보였다. 수평면에서의 파괴인성값의 변화를 살펴 보면 알루미나의 첨가량이 증가함에 따라 인성이 증가하며 4.8 vol% 이상의 알루미나 첨가 시편에서 갑작스런 인성값의 증가를 보였다. 수직면에서의 파괴 인성의 변화를 고려하면 수평면과 비슷한 모습을 보이고 있으나, 그 증가량은 수평면에서 보다 낮음을 알 수 있었다. 코

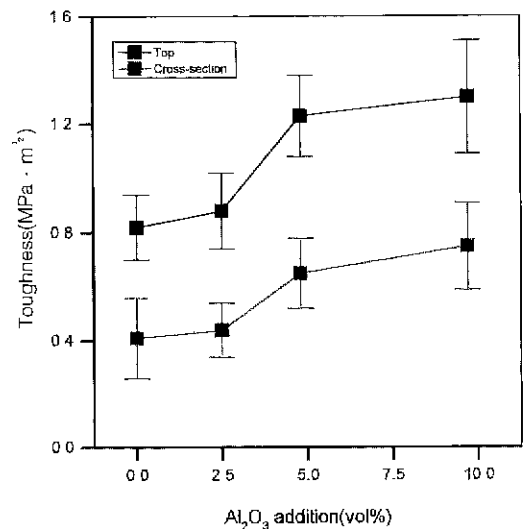


Fig. 10. The fracture toughness changes of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> based coatings with the amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additon.

팅층의 수직면은 알루미나의 첨가에 따라 층상구조에 평행한 방향과 수직인 방향으로의 길이가 서로 다른 경향을 보인다. Fig. 11에 층상구조와 평행방향으로 전파된 균열과 수직 방향으로 전파된 균열을 분리하여 나타냈다. 층상구조와 평행하게 전파되는 균열만은 4.8 vol% 이상의 알루미나 첨가 시편에서부터 균열의 길이가 급격히 감소됨을 보인다. 그러나 층상구조와 수직방향으로 전파된 균열의 길이 변화는 알루미나 첨가에 따라 크게

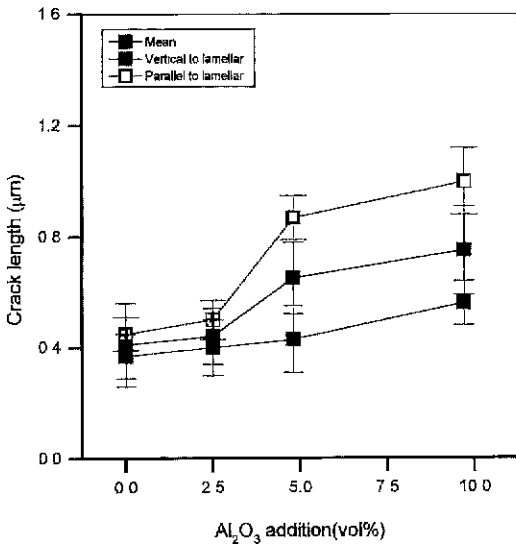


Fig. 11. The fracture toughness variations measured in the cross sectional surfaces of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> based coatings with different amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

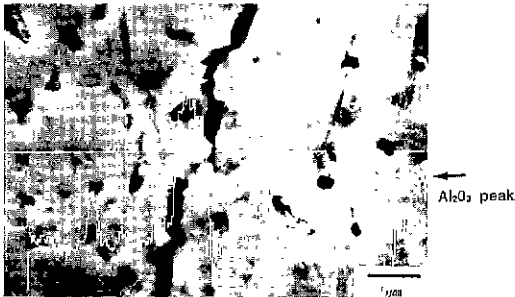


Fig. 12. The SEM micrograph showing deflection of crack along alumina particle.

변하지 않음을 알 수 있다. 알루미나 첨가가 층상 구조에 평행한 방향으로의 균열길이를 감소시킨다는 이러한 결과는 Fig. 5와 Fig. 6과 관련되어 설명하였던 층상구조의 붕괴가 영향을 미침을 알 수 있다. 이와 같은 층상 구조와 평행한 방향으로의 균열 감소가 Fig.10의 인성 증가에 크게 기여하고 있음을 알 수 있다. Fig. 12에 보이는 9.7 vol% 알루미나가 첨가된 CGA9.7 시편에서의 균열 전파 모습을 관찰하여 보면, EDS 분석에 의해 알 수 있듯이 알루미나가 존재하는 지역에서 균열의 굴절을 확인할 수 있었다. 그러므로, 알루미나의 첨가에 의해 코팅의 파괴인성이 증가한 이유로는 주상구조 및 층상구조의 붕괴와 기지내에 존재하는 알루미나 입자가 균열의 성장을 억제하는 것 때문임을 알 수 있다.

전해질체로 사용되기 위해서는 파괴인성, 경도와 더

불어 고온과 상온이 반복되는 환경에서 재료의 파괴가 없어야 한다 이러한 재료의 특성은 열충격 저항성으로 결정될 수 있다. 재료의 열충격 저항성을 측정하는 방법에는 여러 가지가 있을 수 있겠으나, 본 실험에서는 얇은 막형태의 재료에서도 사용이 가능한 indentation 법으로 각 코팅들의 열충격 저항을 측정하였다. 각 시편들에 대하여 조성별로 열충격 저항성의 변화를 살펴보고자, Fig. 13에 알루미나의 첨가량 변화에 따른 열충격 저항성 변화를 각 시편에 대하여 측정하여 표시하였다.

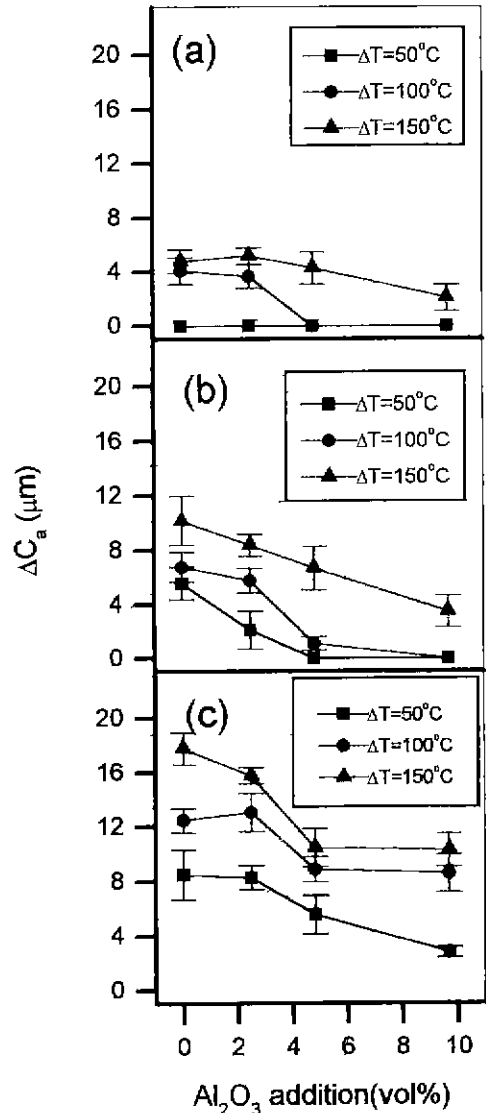


Fig. 13. The variations of extended crack length of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> coatings after thermal shock test under different ΔT and indentation load of (a) 5N, (b) 10 N and (c) 15N.

Fig. 13(a)의 5N 하중에서의 결과를 살펴보면,  $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$ 인 조건에서는 알루미늄의 조성변화와 무관하게 균열의 성장을 관찰할 수 없었다. 즉, 모든 시편이 5N,  $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서는 열충격에 견딜 수 있음을 알 수 있었다.  $\Delta T=100^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서는 알루미늄의 첨가량에 따른 균열 성장의 정도가 다르게 나타나고 있었다. 알루미늄의 첨가량이 0, 2.5 vol%인 시편에서 균열의 성장을 보이고 그 이상의 알루미늄이 첨가된 시편에서는 균열의 성장을 관찰할 수 없었다.  $\Delta T=150^{\circ}\text{C}$ 인 실험결과는 모든 시편에서의 균열의 성장을 관찰할 수 있었다. Fig. 13(b)의 10N 실험에서의 결과를 보면,  $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$ 인 조건에서 알루미늄의 첨가량이 4.8 vol% 이상에서는 균열의 성장을 관찰할 수 없었으나 그 이하의 첨가량에서는 균열 성장을 관찰할 수 있었다. 즉, 2.5 vol% 이하의 알루미늄의 첨가는 10N,  $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$ 의 조건이 열충격 저항성을 보이는 임계값임을 알 수 있었다.  $\Delta T=100^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서는  $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$ 의 조건과 유사한 거동을 관찰할 수 있었다. 그러나,  $\Delta T=150^{\circ}\text{C}$ 인 조건하에서는 알루미늄의 첨가량의 변화에 따라 균열성장의 정도가 선형적으로 감소함을 보이고 있다. 즉, 알루미늄의 첨가로 인해 용사코팅층의 열충격저항성은 증가하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 13(c)의 15N 하중조건에서의 균열성장거동은 알루미늄의 첨가량의 변화에는 무관하게 모든 온도 차이조건에서 균열의 성장을 관찰할 수 있었다. 그러나 전 온도 범위에서 알루미늄의 첨가가 4.8 vol% 이상인 시편에서는 2.5 vol% 첨가시편과 균열성장 길이를 비교 시 40~50% 이상의 감소를 보이고 있었고, 9.7 vol% 첨가된 시편과 비교 시에는 거의 같은 값을 보임을 알 수 있었다. CG 기지의 시편에서 알루미늄의 첨가에 의한 코팅층의 열충격 저항성의 변화에서는 4.8 vol% 이상의 알루미늄의 첨가가 코팅층의 열충격 저항성을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다. 이는 앞의 결과에서와 같이 알루미늄의 첨가로 발생하는 파괴인성증가의 요인과 관찰된 TEM 결과로부터 첨가된 알루미늄이 재료의 결정립 내부와 결정립계에 존재하여 결정립의 성장억제와 열충격에 의해 발생하는 균열성장의 억제효과로 열충격 저항성을 증가시켰다고 생각된다.

#### 4. 결 론

알루미늄이 첨가가 플라즈마 용사법에 의해 제조된 세리아계 코팅의 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 효과를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

TEM에 의한 미세구조 관찰 결과, 알루미늄의 첨가에 의해 용사코팅층의 전형적인 특징인 층상구조가 사라졌고, 용융된 입자가 냉각될때 한방향으로의 열흐름에 의

해 생성되는 주상구조도 사라졌다. 즉, 열전도도가 큰 알루미늄의 첨가로 용사코팅층의 전형적 구조인 층상구조 및 주상구조가 억제되었다. 또한 첨가된 알루미늄은 코팅의 결정립계 및 결정립 내부에도 존재하고, 결정립 내부에 존재하는 알루미늄은 기공을 동반하고 있음을 알 수 있었다. 코팅의 밀도는 알루미늄이 4.8 vol% 첨가된 시편에서 최대를 보였으며, 기공도는 최소값을 가졌다. 코팅층의 경도, 파괴인성 및 열충격 저항성은 알루미늄의 첨가량이 증가함에 따라 증가했다. 코팅의 파괴인성의 증가는 첨가된 알루미늄에 의한 층상구조의 붕괴와, 결정립내에 존재하는 잉여의 알루미늄 입자에 의한 균열의 굴절에 의한 함을 알 수 있었다.

용사코팅의 기계적 특성의 개선은 알루미늄의 첨가에 의한 층상구조와 주상구조의 붕괴와 결정립 크기의 감소, 그리고 결정립내에 존재하는 알루미늄 입자에 의한 균열전파 억제에 의한 것임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Educational research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez and E. Schouler, "Impedance Spectroscopy and Electrical Resistance Measurements on Stabilized Zirconia," pp.310-336, *Advances in Ceramics*, Vol.13, Science and Technology of Zirconia II, Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
2. M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis and A.J. Burggraaf, "Effect of Grain Boundaries on the Conductivity of High-Purity  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  Ceramics," *Solid State Ionics*, **6**, 159-170 (1982).
3. E.P. Butler, R.K. Slotwinski, N. Bonanos, J. Drennan and B.C.H. Steele, "Microstructural-Electrical Property Relationships in High-Conductivity Zirconias," pp.572-584, *Advances in Ceramics*, Vol.12, Science and Technology of Zirconia II, Edited by N.Claussen, M.Ruhle and A.H.Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
4. S.P.S. Badwal and J. Drennan, "Yttria-Zirconia: Effect of Microstructure on Conductivity," *J. Mater. Sci.*, **22**, 3231-3239 (1987)
5. T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, "High Oxide Conduction in Sintered  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Containing SrO, CaO, or  $\text{La}_2\text{O}_3$ ," *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 97-104 (1972).
6. R.N. Blumenthal, F.S. Brugner and J.E. Garnier, "The Electrical Conductivity of CaO-Doped Nonstoichio-



- metric Cerium Oxide from 700 to 1500°C," *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1230-1237 (1973).
7. D.K. Das and R. Sivakumar, "Modelling of the Temperature and Velocity of Ceramic Powder Particles in Plasma Flame-II Zirconia," *Acta metall. Mater.*, **38**(11), 2193-2198 (1990).
  8. Chung-Kwei Lin, Chung-Chich Lin and Christopher C. berndt, "Simulation of Hardness Testing on Plasma-Sprayed Coatings," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(5), 1406-1410 (1995).
  9. Tomas Andersson and David J. Rowcliffe, "Indentation Thermal Shock Test for Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(6), 1509-1514 (1996).
  10. G. Orange, and G. Fantozzi, "Thermomechanical Properties of Zirconia-Toughened Alumina Materials: Effect of Microstructure and Temperature on Toughening Mechanism," in Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics Vol.24B, pp.1075-1082, 1988.
  11. A. Leriche, G. Moortgat and F. Cambier, "Preparation and Microstructure of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics," in Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, Vol.24B, pp.1033-1041, 1988.
  12. Akira Notomi and Nagao Hisatome, "Application of Plasma Spraying to Solid Oxide Fuel Cell Production," *Pure & Appl.Chem.*, **68**(5), 1101-1106 (1996).
  13. N.Claussen, "Fracture Toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with an Unstabilized ZrO<sub>2</sub> Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(5) 49-56 (1976).
  14. G.N. heintze and R. Mcpherson, "Structure of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings." pp.431-443, Advances in Ceramics Vol.12, Science and Techuology of Zirconia II. Edited by N.Calussen, M.Ruhle and A.H.Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1988.
  15. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with an Unstabilized ZrO<sub>2</sub> Dispersed Phase." *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(5) 49-56 (1976).