

## 이트리아 안정화 지르코니아에서 미세조직 설계에 따른 전기전도도와 파괴인성치의 적정화

강대갑 · 김선재

한국원자력연구소

(1994년 1월 22일 접수)

### Optimization of Electrical Conductivity and Fracture Toughness in $Y_2O_3$ -Stabilized $ZrO_2$ through Microstructural Designs

Thae-Khapp Kang and Sun-Jae Kim

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received January 22, 1994)

#### 요 약

이트리아 안정화 지르코니아 중에서 전기전도도가 좋은 8 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ 와 기계적 물성이 뛰어난 3 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ 를 원료로 하여 이들 원료를 성형·소결한 단일조성시편 2가지와 이들 원료를 무게비율 1:1로 혼합하여 미세조직을 다르게 한 복합조성시편 5가지, 즉 판상혼합조직 2가지와 입자혼합조직 3가지, 모두 7가지 미세조직을 설계·제조하고 이들의 전기전도도와 파괴인성을 측정하였다. 전기전도도는 250에서 750°C 까지 공기 중에서 재였으며 파괴인성은 상온에서 비커스 압자로 재였다. 복합조성시편 설계가 전기전도도 보다는 대체로 파괴인성 향상에 이바지하였다. 낮은 온도에서는 3 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  조성이 전기전도도와 파괴인성 모두 가장 높은 값을 나타내었으나 높은 온도에서는 복합조성시편 중에서 전극방향에 수직으로 판상조직인 것과 굵은 입자혼합조직인 것이 가장 바람직한 미세조직으로 평가되었다.

#### ABSTRACT

Using two kinds of  $ZrO_2$  powder stabilized by 8 mol% and 3 mol% of  $Y_2O_3$ , several microstructures were designed; two single composition specimens of 8 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  and 3 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  and five mixture specimens with multi-layered structure and particulate mixture structure at a mixing ratio of 1:1 by weight. Electrical conductivities were measured from 250 to 750°C in air using an impedance analyser, and fracture toughness at room temperature using the indentation method. Making the mixture structures was more effective in enhancing fracture toughness than electrical conductivity. At low temperatures 3 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  showed the highest values in both electrical conductivity and fracture toughness, while at high temperatures the specimens of alternately stacked planar and coarse granulated structures were most favorable.

#### 1. 서 론

산업규모와 생활양상이 에너지를 점점 많이 쓰는 방향으로 치달으면서 지구환경이 갖은 공해로 파괴되고 있는 현실에서 공해가 없거나 혹은 적은 새로운 에너지원을 찾고자 많은 사람들이 노력하고 있다. 미래 에너지로서 연료전지에 의한 전력생산에 기대를 하면서 제 1세대 연료전지인 인산형 연료전지는 거의 실용화를 눈앞에 두고 있고 또한 제 2세대인 용융탄산염형 그리고

제 3세대인 고체산화물형 연료전지 개발에 많은 나라에서 노력하고 있다<sup>1)</sup>. 제 3세대 고체전해질 연료전지(solid oxide fuel cell)로서 산소이온 전도도가 뛰어난 지르코니아( $ZrO_2$ ) 연료전지가 활발히 연구개발되고 있다<sup>2)</sup>.

$ZrO_2$  전해질은 테이프 캐스팅이나 화학증착방식으로 만들어 얇고 균질한 박판모양을 하고 있으며 전해질의 전기적 저항을 낮추기 위하여 8 mol%  $Y_2O_3$ 로 안정화시킨  $ZrO_2(8Y-ZrO_2)$ 가 가장 널리 쓰이고 있으나 기계적 물성이 약하다는 것이 8Y- $ZrO_2$ 의 가장 큰 약점으로 남아 있다.

반면, ZrO<sub>2</sub>를 3 mol% 첨가하여 부분안정화시킨 ZrO<sub>2</sub>(3Y-ZrO<sub>2</sub>)는 기계적 강도, 특히 파괴인성이 매우 높다는 장점이 있으나 전기저항은 8Y-ZrO<sub>2</sub>에 비하여 다소 크다<sup>3)</sup>.

같은 조성을 가진 ZrO<sub>2</sub>라 하더라도 재료의 미세구조에 따라 전기적 물성과 기계적 물성이 크게 달라진다는 여러 연구발표가 있었다<sup>4,5)</sup>. 전기전도도와 기계적 물성이 모두 좋은 ZrO<sub>2</sub>를 만들기 위한 새로운 시도의 하나로 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub>를 섞어 서원하는 미세조직을 설계하고 이에 따른 전기적 물성의 변화를 보고한 바 있다<sup>6,7)</sup>. 이 연구에서는 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub>를 무게비율 1:1로 혼합하여 여러 가지 미세조직을 가진 시편을 만들고 이들의 전기전도도와 파괴인성을 잰 뒤 전기전도도와 파괴인성 두 물성이 모두 좋은 미세구조를 찾도록 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 미세조직설계

8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub> 원료가루를 써서 두 가지 단일조성시편과 다섯 가지 복합조성시편을 설계하였다. 두 단일조성시편은 각각 원료인 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub>만을 써서 만든 시편(8Y, 3Y)으로 다른 여러 복합조성시편에 대한 기준을 삼았다. 다섯 가지 복합조성시편은 위의 원료를 무게비율 1:1로 혼합한 것으로서 다층판상조직(multilayered structure) 두 가지와 입자혼합조직(particulate mixture structure) 세 가지이었다. 두 가지 판상조직은 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub> 원료로 얇은 박판을 만든 다음 8Y-ZrO<sub>2</sub>층과 3Y-ZrO<sub>2</sub>층이 번갈아 겹치며 전극방향에 따라 이에 나란한 것(par)과 이에 수직인 것(ser)이며, 세 가지 입자혼합조직은 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub> 원료를 함께 섞어 만든 시편으로서 입자크기를 달리하는 방법을 써서 두 원료가 모두 굵은 입자상태인 것(gg), 8Y-ZrO<sub>2</sub>는 굵고 3Y-ZrO<sub>2</sub>는 굵은 것(gc), 그리고 두 원료가 모두 고운 미세입자인 것(cc)이었다.

### 2.2. 시편만들기와 물성재기

지름 1μm 이하의 아주 작은 미세결정이 뭉쳐져 지름이 대략 50μm 인 구형알갱이로 되어 있는 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub>(Tosoh, Japan)를 원료로 썼다. 두 단일조성시편(8Y, 3Y)은 이들 원료를 그대로 0.5 t/cm<sup>2</sup>의 압력으로 금형성형하였다. 혼합조성 조직 중에서 판상조직을 한 par와 ser시편은 이소프로필 알콜 매질을 써서 테이프 캐스팅 방법으로 다층성형하였으며<sup>7)</sup>, 입자혼합조직 중에서 gg시편은 이들 굵은 구형알갱이로 되어 있는 원료를 그대로 흔들어 섞어서, gc시편은 굵은 8Y-ZrO<sub>2</sub> 원료를

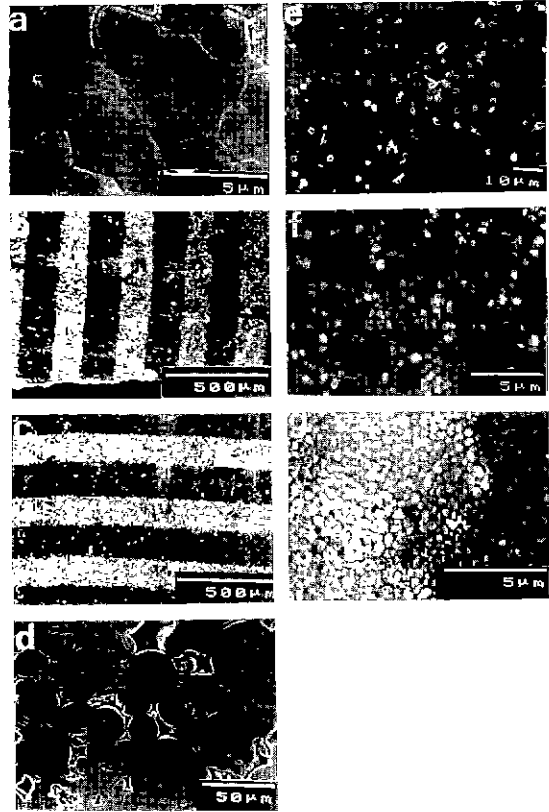


Fig. 1. Microstructures of designed specimens; a) 8Y, b) par, c) ser, d) gg, e) gc, f) cc and g) 3Y.

이소프로피 알콜용매를 써서 미세결정으로 풀어준 뒤 굵은 3Y-ZrO<sub>2</sub>와 섞어서, 그리고 cc시편은 두 원료를 섞어서 습식분말로 갈아 미세결정으로 풀어서 만들었다.

모든 시편은 공기중 1500℃에서 2시간 구워 만들었다. 시편의 미세조직을 Fig. 1에 펼쳐 보았다. 시편에 백금으로 전극을 만들어 준 다음 공기 중의 250~750℃ 범위에서 임피던스 측정기(HP 419A)로 전기전도도를 재었다. 기계적 물성으로는 강도(strength)와 파괴인성(fracture toughness)이 중요한 항목이나 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안정화 지르코니아에서는 파괴인성이 높은 조성과 강도가 높은 조성이 대략 일치한다<sup>8)</sup>는 점을 바탕으로 하여 이 연구에서는 측정의 어려움 때문에 상온 파괴인성만을 측정하였다. 파괴인성치는 재는 방법에 따라 값이 달라지는 경향이 있는데<sup>9)</sup> 이 연구에서는 재기 쉬운 압자방식을 써서 상온에서 Vickers 경도계 하중 10 Kg으로 압흔을 낸 뒤 균열길이를 재어 아래의 식<sup>10)</sup>으로 파괴인성치를 구하였다.

$$K_{IC} = 0.0732(E/Hv)^{0.4} Hv a^{1/2}(c/a)^{-2/3}$$

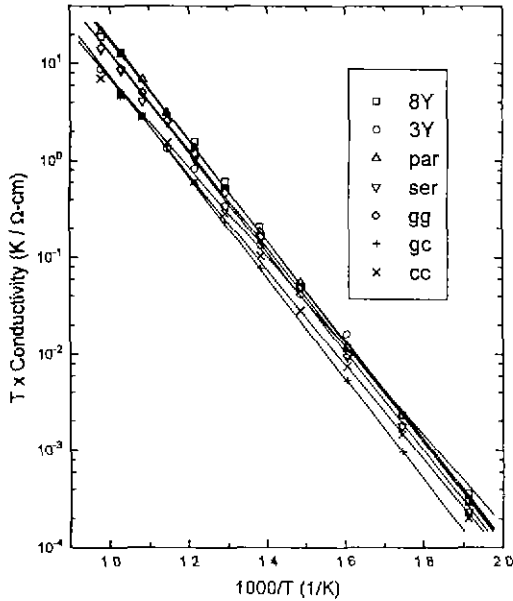


Fig. 2. Electrical conductivity vs. the reverse temperature obtained by analysing the impedance spectra.

여기서  $K_{IC}$ 는 파괴인성치, E는 탄성계수, Hv는 비커스 경도, a는 비커스 압흔의 대각선길이의 반, c는 압흔에서 벗어나간 대각선방향 균열길이의 반이다. 이 연구에서 설계한 여러 미세조직시편의 탄성계수를 직접 구하지 못하여서 부분안정화 지르코니아의 E/Hv 값인(1/0.067)을 빌려 파괴인성치를 생하였다.

### 3. 실험결과와 고찰

#### 3.1. 전기전도도 해석

시편의 전기전도도는 시편을 이루고 있는 구성요소, 즉 입자내부(bulk)와 입계(boundary)에 의하여 영향을 받는다. 임피던스 분석으로 이들의 기여도를 구분할 수 있으며 이들 구성요소 전기전도 특성의 합이 시편의 외형적(apparent) 전기전도도로 나타난다. 재료의 전기적

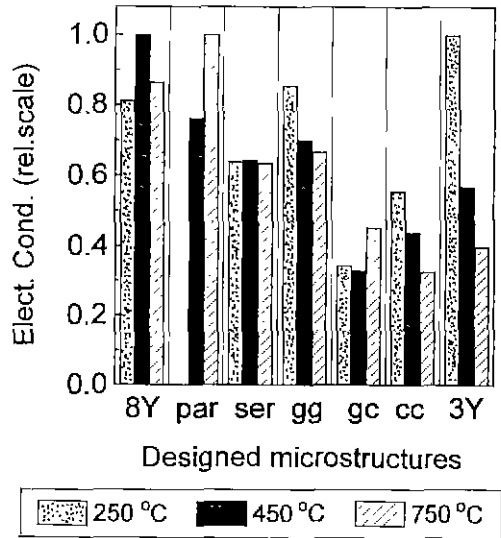


Fig. 3. Relative electrical conductivities of designed microstructures at 250, 450 and 750°C in air.

물성은 외형적 물성으로 판별되므로 이 연구에서는 각 시편의 외형적 전기전도도만을 고려하였다. Fig.2는 각 지르코니아 시편들에 대한 임피던스 분석으로부터 환산된 외형적 전기전도도를 측정온도의 역수로서 나타낸 것이다. 모든 시편들이 Arrhenius 관계식

$$\sigma T \propto \exp(-Q/kT)$$

을 만족하는 직선을 보이고 있다. 여기에서  $\sigma$ 는 전기전도도, T는 측정온도, Q는 활성화에너지, k는 볼츠만 상수를 의미한다. 측정온도가 올라감에 따라 모든 시편들이 열적으로 활성화된 이온전도 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 3Y시편의 전기전도도에 대한 기울기가 0.93 eV로서 가장 적고, 8Y시편이 1.04 eV로서 가장 크게 나타났다. cc를 제외한 나머지 시편들은 8Y시편에 가까운 기울기를 나타내고 있다. 여러 측정온도에서 250, 450, 750°C를 택하여 각 시편의 절대 전기전도도는 Table 1에 정리하였으며, 같은 조건에서 여러 미세조직시편 가운데

Table 1. Electrical Conductivities at 250, 450 and 750°C and Fracture Toughnesses at Room Temperature of Designed Microstructures

Properties	Temp.(°C)	Magnification	8Y	par	ser	gg	gc	cc	3Y
Conductivity, $1\Omega^{-1}\text{cm}$	250	$\times 10^{-7}$	5.615	—	4.421	5.910	2.378	3.842	6.916
	450	$\times 10^{-4}$	3.274	2.494	2.109	2.296	1.074	1.437	1.863
	750	$\times 10^{-2}$	1.855	2.146	1.362	1.431	0.973	0.699	0.856
$K_{IC}$ , $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	R.T.		1.829	3.717	—	4.861	4.976	4.254	6.679

가장 높은 값을 보인 시편을 기준으로 한 상대치를 Fig. 3에 나타내었다.

250°C 에서는 3Y시편의 전도도가 가장 커서 다른 시편의 기준으로 삼아 나타내었다. 8Y시편이 3Y시편보다 80% 가량의 값으로 약간 낮은 값을 보인 반면에 gg시편을 뺀 나머지 혼합조성조직 시편은 8Y시편보다도 더욱 낮은 값을 나타내었다. 450°C 에서는 8Y시편이 기준이 되었다. 3Y시편은 대략 8Y시편의 60%정도 수준이었다. 역시 혼합조성 조직시편은 8Y와 3Y시편의 혼합률에 따른 평균 기대치인 80%에도 미치지 못하였고 gc와 cc시편은 오히려 3Y시편보다도 낮은 전도도를 보였다. 이는 8YZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub>의 혼합조성설계가 낮은 온도영역의 전기전도도에는 효과적이지 않음을 나타내고 있다. 750°C 에서는 par시편이 기준이 되었다. 8Y는 이보다 약간 낮은그러나 기준치와 거의 같은 값을 보였으나 3Y는 역시 낮은 값을 보였다. cc시편은 3Y보다도 낮은 전도도를 보인 반면, 혼합률에 의한 평균기대치에 가까운 혼합조성시편은 ser와 gg시편이었다.

전체적으로 볼 때 전기전도도가 높은 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 낮은 3Y-ZrO<sub>2</sub>를 섞어 혼합조성시편으로 만드는 것이 낮은 온도영역에서는 효과적이지 못하였으며 이는 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub> 입자가 이루는 상계면(phase boundary)의 전기저항이 크기 때문으로 고찰되었다<sup>7)</sup>. 750°C 이상의 높은 온도범위에서는 상계면이 외형적 전기전도도에 미치는 영향이 상대적으로 작아지기 때문에 혼합조성시편의 전기전도도가 대체적으로 혼합률에 의한 평균기대치에 가까운 값을 보였다.

### 3.2. 파괴인성치 해석

여러 시편의 파괴인성치를 Table 1에 정리하였으며, 여러 미세조직시편 가운데 가장 높은 값을 보인 시편을 기준으로 한 상대치를 Fig. 4에 나타내었다. 3Y 시편의 파괴인성치를 기준으로 하였을 때 8Y시편은 3Y시편의 30%에도 미치지 못하는 낮은 값을 보였으나 혼합조성 시편은 8Y보다는 훨씬 높은 값을 보였다. 혼합조성 시편이 대체로 8Y와 3Y의 산술적 평균치인 63%보다 높으며 96%까지 나타내는 것으로 보아 혼합조성 조직으로의 미세구조설계가 파괴인성을 높이는 데에 상당히 효과가 있음을 알 수 있었다.

par 시편에서는 파괴인성치와 열팽창계수가 차이 나는 3Y와 8Y가 압자를 누르는 방향과 나란하게 판상으로 번갈아 있기 때문에 균열길이가 판과 이루는 방향에 따라 다르게 나타났다. 판과 나란히 방향이 수직방향보다 길었다. 즉 판에 수직인 방향으로서는 강하지만 판과 나란한

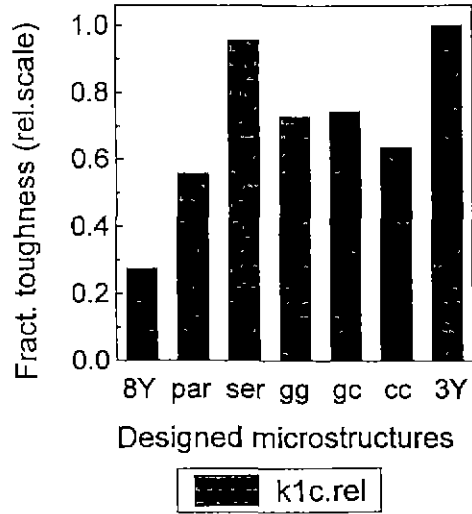


Fig. 4. Relative fracture toughnesses of designed microstructures at room temperature.

방향으로는 약하였다. 이 시편에서는 긴 균열을 재어 파괴인성치를 구하였다.

ser 시편은 거의 3Y에 가까운 높은 파괴인성치를 보였다. 앞의 par 시편에서 수직한 방향이 강했던 것과 같이 이 시편에서는 압자를 누르는 방향에 수직하게 3Y와 8Y가 판상으로 번갈아 있기 때문에 균열길이가 상당히 짧았다. 특히 맨 바깥층이 3Y가 되게 하여 파괴인성을 쟁기 때문에 높은 파괴인성치를 얻을 수 있었다고 생각한다.

판상조직시편보다 입자혼합조직인 gg, gc 및 cc시편의 파괴인성이 비교적 높았는데 이는 균열전파를 분산된 3Y-ZrO<sub>2</sub> 입자가 효과적으로 막아 주었기 때문으로 생각된다. 특히 gc시편은 강한 3Y-ZrO<sub>2</sub> 입자가 전도도가 좋은 8Y-ZrO<sub>2</sub> 기지상에 분산되어 있는 복식구조(duplex structure)로서 이러한 조직에서는 분산되어 있는 3Y-ZrO<sub>2</sub> 상이 상변태에 따른 강한 압축응력장을 형성함으로써 균열진전을 방해하여 파괴인성을 높인다고 알려져 있다<sup>8)</sup>. 이 연구에서도 gc시편의 파괴인성치가 혼합률에 의한 평균기대치보다 높았다. 한편, gg와 cc 두 시편만을 보면, 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub> 원료가 모두 굵은 입자로 된 gg시편이 모두 미세한 입자로 된 cc시편보다 파괴인성치가 좀더 높았던 점으로 입자가 굵을 때 3Y-ZrO<sub>2</sub>에 의한 강인화가 효과적임을 알 수 있다.

### 3.3. 전기전도도와 파괴인성치 적정화

전기전도도의 우열과 기계적 물성의 우열을 직접적으로

로 비교하기는 어려우며 더욱이 이를 바탕으로 시편의 좋고 나쁨을 판단하기에는 무리한 점이 있다. 그러나 이 연구에서는 전기전도도와 파괴인성이 모두 좋거나 혹은 전기전도도와 파괴인성치 어느 한 쪽도 크게 모자르지 않은, 즉 두 물성이 잘 균형잡힌 시편을 바람직한 것으로, 그리고 이와 반대로 두 물성 가운데 한 쪽 혹은 두 쪽 모두 낮은 값을 보인 시편은 좋지 않은 것으로 보는 관점에서 적정화를 시도하였다.

그러나, 이 연구에서 재어 얻은 파괴인성치는 상온에서 쥔 값이기 때문에 고온에서 얻은 전기전도도와 곧바로 맞물리기에는 어려운 점이 있었다. 즉, 3Y-ZrO<sub>2</sub> 부분안정화 지르코니아의 강인화효과가 온도가 높을수록 효과가 떨어지는 점으로 미루어 상온의 파괴인성치가 높은 온도에서도 그 경향을 그대로 유지할 수 있을지 의문이 아닐 수 없었다. 그러나 온도가 1100°C 이상으로 높아져 지르코니아 상면태에 의한 강인화효과를 기대할 수 없는데에서도 부분안정화 지르코니아의 파괴인성과 강도가 안정화 지르코니아의 두배 가량이었다는 보고<sup>8)</sup>를 보면 비록 정도의 차이는 있더라도 그 경향은 유지한다고 추정할 수 있다.

이런 관점에서 전기전도도와 파괴인성치를 비교하여 보면 250°C에서 3Y시편이 전기전도도와 파괴인성 모두 가장 높은 값을 보인 반면, gc시편은 전기전도도가, 그리고 8Y시편은 파괴인성이 가장 낮았다. 여러 복합조성 시편 중에서 gg시편이 전기전도도와 파괴인성 모두 비교적 양호하였다.

450°C에서 보면, 8Y시편의 전기전도도가 크게 좋아져서 기준 전도도가 되었다. 3Y시편의 전기전도도가 크게 낮아졌고 gc와 cc시편은 3Y시편보다도 낮은 전기전도도를 보였다. 반면, 판상조직인 ser시편과 굵은 입자가 혼합되어 있는 gg시편이 전기전도도와 파괴인성이 비교적 우수하였다.

750°C의 높은 온도에서 par와 8Y시편은 전기전도도는 아주 높았으나 파괴인성이 아주 낮아서 바람직하지 않았다. 반면에 8Y시편에 버금가는 전기전도도를 띄면서 파괴인성이 우수한 ser와 gg시편, 이 가운데서 특히 ser시편이 가장 양호한 시편으로 평가되었다.

#### 4. 결 론

전기전도도가 우수한 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(8Y-ZrO<sub>2</sub>)와 기계적물성이 좋은 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(3Y-ZrO<sub>2</sub>)의 특성을 고루 갖춘 재료를 만들기 위하여 이들 두 조성을 원료로 하여 미세조직을 여러 가지로 설계하여 보았다. 이 연구에서 가장 높은 온도였던 750°C의 결과로 미루어 보면

8Y-ZrO<sub>2</sub> 시편은 전기전도도는 높으나 기계적 물성이 부족하고, 3Y-ZrO<sub>2</sub> 시편은 기계적 물성은 좋으나 전기전도도가 모자른 점이 있는데 비하여, 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub>가 번갈아 있는 판상조직을 가진 ser시편과 8Y-ZrO<sub>2</sub>와 3Y-ZrO<sub>2</sub>의 굵은 입자가 혼합된 조직을 하고 있는 gg시편이 기계적 물성도 우수하며 전기전도도도 비교적 좋은 미세조직으로 판단되었다.

#### 박 힘

이 연구가 이루어지기까지 국일현 박사의 지원과 양명승 박사의 심의 그리고 시편 만들기와 파괴인성치 측정에 오석진씨의 도움을 크게 받았음을 밝혀둡니다.

#### REFERENCES

1. 최수현, "21세기의 새로운 에너지기술: 연료전지," 공업화학, 3, 558 (1992).
2. E. Bauer and H. Pries, "Ueber Brennstoff-Ketten Mit Festleitern," *Z. Elektrochem.*, **43**, 727 (1937).
3. T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff and B.R. Rossing, "Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia," *J. Mater. Sci.* **12**, 2421 (1977).
4. N. Claussen, "Microstructural Design of Zirconia-Toughened Ceramics (ZTC)" in "Science and Technology of Zirconia II," Ed. N. Claussen, M. Ruehle and A.H. Heuer, The American Ceramic Society (1984) 325.
5. E.P. Butler, R.K. Slotwinski, N. Bonanos, J. Drennan and B.C.H. Steele, "Microstructural Electrical Property Relationship in High-Conductivity Zirconias" in *ibid.* 572 of Ref. 4.
6. 김선재, 김경호, 오석진, 강대갑, 국일현, "미세구조설계에 따른 이트리아 안정화 지르코니아의 전기적 성질변화," *요업학회지*, **30**, 717 (1993).
7. S.J. Kim, K.H. Kim, S.J. Oh, T.K. Kang and I.H. Kuk, "Microstructural Designs and Electrical Properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub>," Proceedings of the 9th International Conference on Solid State Ionics, Sep. 12-17, The Hague, The Netherland (1993).
8. R.P. Ingel, D. Lewis, B.A. Bender and R.W. Rice, "Physical, Microstructural, and Thermomechanical Properties of ZrO<sub>2</sub> Single Crystals," *ibid.*, 408 of Ref. 4.
9. 강대갑, Weisskopf, "코디어라이트-SiC 위스커 복합재료에서 측정방법에 따른 파괴인성치의 변화," *요업학회지*, **24**, 313 (1987).
10. "Ceramic Hardness," Ed. I.J. McCollm, Plenum Press, New York p. 171 (1990).
11. *ibid.* 241 of Ref. 10.