

## 페로브스카이트구조 세라믹스의 소결거동 (Sintering Behavior of Perovskite-Structure Ceramics)

전력연구원(KEPRI)      유영성\*, 한상철, 김수권, 강대갑

### 1. 서론

일반적으로 페로브스카이트 화합물( $ABO_3$ )은 그 고유의 결정학적 특징으로 유전, 압전 및 전도특성 등을 나타낸다.<sup>1</sup> 예를 들어  $(Ba,Sr)TiO_3$  화합물은 유전 및 PTCR (positive temperature coefficient of resistance) 소자로 널리 응용되며, 또한 높은 전도도를 갖는  $(La,Sr)MnO_3$  및  $(La,Ca)CrO_3$ 계 화합물은 최근 각광받는 SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)형 연료전지의 cathode 전극 및 이의 세라믹 인터커넥터 (interconnector)로써 널리 이용되고 있다. 이들 소결체의 전기적 특성은 소결체의 평균입자크기, 기공의 분포 및 크기, 2차상의 분포와 같은 재료의 미세구조에 큰 영향을 받는다. 특히 페로브스카이트구조 화합물은 특징적인 소결거동을 나타내기도 하는데, 본 연구에서는 미세구조적인 관점에서 이들의 소결특성을 살펴보고자 하였다.

### 2. 실험방법

각 시편의 원료를 고상반응법으로 제조하였다. A site원소의 출발원료는  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $La_2O_3$ 를 각각 이용하였으며, B site원소로써  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ 를 각각 이용하여 몰비에 맞게 칭량하였다. 이를 에탄올을 매체로  $ZrO_2$ 분말을 이용하여 24시간 혼합하고 건조한 후, 알루미나 도가니에 넣어 하소하였다. 하소된 분말을 직경 10 mm인 원통형으로 성형하고, 다시 100 MPa의 정수압을 가한 후 이를 각 온도에서 소결하였다. 얻어진 소결체를 연마한 후 수 방울의 HF가 포함된 HCl용액으로 화학에칭(chemical etching) 또는 전기로에서 thermal etching하여 그 미세구조를 광학현미경과 전자현미경으로 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

$ABO_3$  조성을 갖는 페로브스카이트 화합물은 소결시 비확양론의 조성을 갖을 경우, 공융온도(eutectic temperature)에서 미량의 액상(liquid phase)을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이러한 액상은 소결초기에 시편의 내·외부에서 불 균일한 분포를 보이거나, 일시적으로(transient) 생성되면서 소결체의 미세구조에 큰 영향을 미칠 수 있다.<sup>2</sup> 특히  $(Ba,Sr)TiO_3$ 계에서는  $TiO_2$ -enriched liquid가 형성되는데, 일반적으로 이러한 액상이 형성되면 이를 통한 빠른 물질이동이 일어날 수 있어 재료의 평균입자크기나 기공의 크기가 증가한다. 때로는 페로브스카이트 화합물에서는 (111) 쌍정(twin)이 생성되기도 하는데, 이러한 (111) 쌍정은 2차원 핵생성-성장(2-dimensional nucleation and growth)이 일어나는 조건에서 빠른 입성장을 도모할 수 있어 소결체의 비정상 입성장을 일으키는 원인이 되는 것으로 알려져 있다.<sup>3</sup> 따라서 본 연구에서는  $(Ba,Sr)TiO_3$  및  $(La,Ca)CrO_3$ 계에서 소결시 형성되는 미량의 액상과 (111) 쌍정의 생성여부를 확인하고 이로부터 소결체의 미세구조에 미치는 영향을 살펴보았다.

4. 참고문헌

1. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, New York (1971)
2. Y. S. Yoo, J. J. Kim and D. Y. Kim, J. Am. Ceram. Soc, 70 [11] c322-c324 (1987)
3. Y. S. Yoo, H. Kim and D. Y. Kim, will appear in J. Europ. Ceram. Soc. (1997)