

Na β'' -Alumina-ZrO₂의 소결 및 그 물성에 관한 연구

박상면 · 김경재 · 허승무

한국항공대학교 항공재료공학과

Sintering of Na β'' -Alumina-ZrO₂ and its Properties

Sang-Myun Park, Kyung-Jae Kim and Seung-Moo Heo

Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University

초 록 15 vol% ZrO₂가 첨가된 Na β'' -alumina 복합재를 1단계와 2단계 소결법을 사용하여 제조하였다. ZrO₂는 효율적으로 Na β'' -alumina 입자의 성장을 억제하였으며, 2단계 소결시 Na β'' -alumina와 ZrO₂ 입자들의 성장은 거의 발생하지 않았다. 1, 2단계 소결법으로 제조된 Na 복합재의 K_{II}는 2.8~3.2MPa \sqrt{m} 로서 순수한 Na β'' -alumina에 비해 약 51% 정도 증가하였으며 열처리 시간에 따른 K_{II} 값의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 이들 복합재의 굽힘 강도 값은 열처리 시간이 60분을 초과함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 2단계 소결법으로 제조한 Na 복합재의 전기 전도도는 1단계 소결법으로 제조된 시편과 달리 열처리 시간에 따른 전도도 값의 분산성이 거의 없었으며, 그 값은 다결정 Na β'' -alumina의 전도도와 거의 동일하였다. Na 복합재 및 이온교환법에 의해 제조한 K 복합재의 전기전도도 값은 300°C에서 각각 1.3×10^{-1} 과 $5.9 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ 로 측정되었다.

Abstract Composite samples of β'' -alumina with 15vol% ZrO₂ were fabricated using one-step and two-step sintering schedules. ZrO₂ particles suppressed the grain growth of Na β'' -alumina effectively that no significant grain growth was observed after a two-step sintering. Both one-step and two-step processes showed similar K_{II} values that ranged between 2.8 and 3.2 MPa \sqrt{m} , which were increased by 51% compared to pure polycrystalline Na β'' -alumina. Unlike K_{II} values 3-point bending strength of the Na composites decreased with firing time, noticeably when it exceeded 60 min. Electrical conductivity of Na composite made by a two-step process showed less variation than that made with a one-step sintering process. The ionic conductivities of the Na, and the K composites prepared by ion exchange method were 1.3×10^{-1} and $5.9 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ at 300°C, respectively.

1. 서 론

Na-S축전지는 임계전류밀도를 초과하여 충전할 경우 전해질의 파괴로 인한 급격한 성능 저하가 발생한다. 이는 Na β'' -alumina 고체 전해질내의 미세균열이나 결합 부위로 Na dendrite가 침투하여 전류의 집중 현상이 일어나기 때문이다. 이러한 현상을 예측하기 위한 많은 모델들이 제시 되었으며^{1~5)}, Na β'' -alumina의 파괴가 일어나는 임계전류밀도는 Na β'' -alumina 파괴인성계수 K_{II}의 4배쯤에 비례하는 것으로 보고되었다⁶⁾. 따라서 Na β'' -alumina 전해질의 파괴 인성 및 기계적 성질

의 향상은 충전 시간을 단축하고, 전해질 두께의 감소에 따른 전해질 자체의 저항을 줄이기 위해 해결해야 할 과제이다.

Na β'' -alumina는 mica와 같이 c축 방향의 결합력이 약한 2차원적인 구조를 가지고 있으며, c축에 수직인 전도면내의 Na이온들은 1가, 2가 또는 3가의 다른 양이온들과 쉽게 치환되는 이온교환 특성을 지니고 있다^{6~8)}. Na β'' -alumina는 소결시 거대한 판상의 입자들과 미세 입자들로 이루어지는 이중 구조를 형성하며, 시편의 균열은 주로 벽개성이 있는 거대한 입자들에서 시작된다. 따라서 이들의 형성을 억제하기 위한 저온 열처리 공정이나

제2상을 분산시키는 방법들이 많이 연구되어 왔다^{9, 10)}.

Na β'' -alumina는 그 미세 조직 내에 ZrO₂ 입자들을 첨가 및 분산시킴으로서 파괴인성과 기계적 강도를 향상시킬 수 있으며^{11~13)}, 이는 ZrO₂에 의한 상변태(tetragonal \rightarrow monoclinic)와 분산이라는 두 가지 기구로 설명 가능하다^{10, 13, 14)}. Green과 Metcalf¹⁰⁾는 7.5vol% 이상의 ZrO₂를 첨가하여 미세하고 등축성을 지닌 Na β'' -alumina를 제조하였으며, ZrO₂의 상변태보다는 미세 조직의 제어에 의한 입계결함 크기의 감소가 더 효율적인 강화기구임을 관찰하였다. 그러나 ZrO₂의 첨가는 Na β'' -alumina의 Na이온전도도를 감소시키기 때문에, ZrO₂첨가에 의한 기계적 성능의 향상과 비저항의 증가 사이에서 최적의 ZrO₂함량이 결정된다. 일반적으로 10~20vol% 정도의 ZrO₂이 첨가되며, 이 경우 300°C에서 전기비저항은 대략 두 배정도 증가하는 것으로 나타났다^{13, 14)}.

순수한 Na β'' -alumina를 제조하는 데는 1620°C에서 잠시 소결후 1475°C에서 어닐링하는 2단계 소결법이 많이 사용되고 있다. 이 소결법은 1)단시간 소결에 의한 Na β'' -alumina입자 성장을 억제하고, 2)잔류하는 높은 비저항의 β 상을 β'' 으로 환원하며, 3)고온에서 장시간 소결시 발생하는 시편 내의 Na₂O 손실을 줄이는 이점들이 있다. 그러나 ZrO₂/Na β'' -alumina 제조에는 주로 1620°C에서 1단계 소결하는 방법이 많이 사용되고 있으며^{10~13)}, 2단계 소결법의 효과에 관해서는 아직 연구 보고된 바가 없다.

따라서 본 논문에서는 2단계 소결법으로 제조한 ZrO₂/Na β'' -alumina의 미세조직 및 기계, 전기적 특성을 1단계 소결법과 비교 분석하는 한편, 이온교환법으로 제조한 ZrO₂/K β'' -alumina 복합재의 이온전도도 측정 결과를 보고한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 Na β'' -alumina의 공칭조성은 Na_{1.67}Mg_{0.67}Al_{10.33}O₁₇이다. Na₂CO₃, MgO, α -Al₂O₃(Sumitomo AES-11C), ZrO₂(Tosoh TZ-2.5Y)분말들을 혼합한 후 폴리에틸렌 jar를 사용하여 에탄올 내에서 24시간 동안 불밀하였다. 건조된 slurry를 1100°C에서 5시간 하소

한 후 다시 유발 분쇄 및 불밀하였다. 2차 불밀한 slurry를 초음파 분쇄, 건조, 그리고 유발 분쇄를 한 후 100MPa의 1축 압력과 200MPa의 정수압을 가하여 bar형태로 성형하였다. 이 성형체를 고순도의 알루미늄이 도가니에 넣은 후 Na의 손실을 방지하기 위해 동일한 조성의 분말로 덮고 대기 중에서 소결하였다.

소결법은 1단계와 2단계 두 가지를 사용하였다. 1단계 소결에서는 90분내에 상온에서 1620°C까지 승온한 후 1620°C에서 각각 10분, 30분, 60분, 120분 그리고 180분까지 유지하였고 200°C까지 약 3시간에 걸쳐 냉각하였다. 2단계 소결시에는 1단계 소결과 승온 및 냉각조건은 같으나, 1620°C에서 10분 동안 소결한 후 1475°C까지 12분 정도에 걸쳐 냉각하고 1475°C에서 30분, 60분, 120분, 180분 그리고 최고 240분까지 어닐링하였다. 한편 ZrO₂/K β'' -alumina는 ZrO₂/Na β'' -alumina 시편을 1150°C의 KCl 증기 하에서 24시간 가열한 후⁸⁾, 350°C의 용융 KNO₃염 내에서 48시간 이온 교환하여 제조하였다.

소결된 ZrO₂/Na β'' -alumina 시편 내에 존재하는 Na β -alumina와 Na β'' -alumina 상들의 상대적인 무게비인 $f(\beta)$ 값은 X-선 회절 peak를 이용하여 계산하였다.

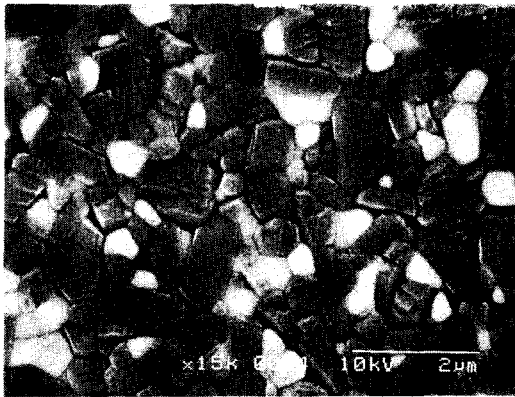
시편의 K_R 값은 압흔법을 이용하였으며¹⁵⁾, 0.5 μ m까지 미세 연마된 시편의 표면에 2Kg의 하중을 10초 동안 가하여 압흔의 꼭지점으로부터 진행되어 나간 균열의 길이를 측정하였다. 시편의 영(Young)율은 초음파를 이용하여 구하였으며, 소결체의 밀도는 에탄올 내에서 아르키메데스 방법으로 계산하였다. 3점 굽힘강도 시험용 시편의 크기는 3 \times 4 \times 33mm³로, 모서리의 미세 균열들을 연마하여 제거한 후 900°C에서 10시간 어닐링하여 사용하였다. 굽힘강도 측정시 span은 20mm이었고, cross head speed는 0.5mm/min로 고정하였다.

주사전자현미경(SEM)관찰용 시편은 다이아몬드 paste로 0.25 μ m까지 미세연마한 후 1500°C서 20분간 thermal etching하였으며, 얻어진 2차 전자 이미지로부터 linear intercept방법을 사용하여 β'' -alumina와 ZrO₂의 평균 입자크기를 산출하였다.

시편의 전기전도도는 HP4192a impedance analyzer를 사용하여 250°C에서 600°C까지

Table 1. Grain Size and $f(\beta)$ for Na Samples.

Processing method	$f(\beta)$	Grain size(μm)	
		Na β'' -alumina	ZrO ₂
Composite with one-step sintering(1620°C)			
Time at 1620°C (min)			
10	0.047	0.51	0.35
30	0.043	—	—
60	0.033	—	—
120	0.030	—	—
180	0.019	0.66	0.43
Composite with two-step sintering(1620°C/1475°C)			
Time at 1475°C (min)			
30	0.031	0.54	0.36
60	0.029	—	—
120	0.015	—	—
180	0.017	—	—
240	0.020	0.58	0.36



(a) 10min.



(b) 180min.

Fig. 1. SEM micrographs of composites with one-step sintering(1620°C)(a)10min. (b)180min.

아르곤 분위기 하에서 측정하였다. Sputtering 된 Pt 전극이 사용되었으며, 주파수는 5Hz에서 10MHz까지 변화되었다. Non-linear least-squares error-fitting program¹⁶⁾을 이용하여 측정된 impedance data로부터 등가회로(equivalent circuit)를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

미세구조 및 기계적 성질

X-선 회절 결과 소결된 시편은 주로 Na β'' -alumina와 tetragonal ZrO₂(t-ZrO₂)로 이루어져 있으며, 아주 미약한 monoclinic ZrO₂(m-ZrO₂)와 Na β -alumina peak들도 관찰되었다. 그러나 NaAlO₂의 peak는 발견되지 않았으며, $f(\beta)$ 값은 Na β'' -alumina와 t-ZrO₂ peak들도 이용한 아래의 식¹⁷⁾으로부터 계산되었다.

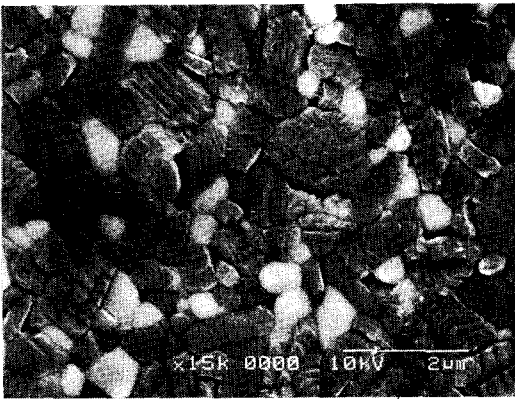
$$f(\beta) = \frac{1.11 I_{\beta(017)}}{1.11 I_{\beta(017)} + I_{\beta'(02.10)}} \quad (1)$$

Table 1은 본 실험에서 1단계 및 2단계 소결법으로 제조한 시편의 $f(\beta)$ 값 및 Na β'' -alumina와 ZrO₂의 평균 입자크기를 나타낸다.

1단계 소결시 β'' -alumina와 ZrO₂의 평균 입자들은 어느 정도 성장한 반면 2단계 소결시는 이들 입자들의 성장이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. Fig. 1은 1단계 소결시편의 미세조직 사진으로 1620°C에서 10분과 180분간 소결한 시편 사이에는 큰 차이가 있



(a) 30min.



(b) 240min.

Fig. 2. SEM micrographs of composites with two-step sintering(1620°C/1475°C)(a)30min. (b)240min.

다. 180분 소결시 β'' -alumina의 평균입자 크기는 $0.64\mu\text{m}$ 로 10분 소결한 경우보다 약 1.3배 정도 증가한 반면, 그 입자들의 분포는 $0.4 \sim 2.2\mu\text{m}$ 로 10분 소결에 비해 상당히 크고, 또한 조대한 입자들이 형성된 영역들이 자주 관찰되었다. 그러나 순수한 Na β'' -alumina에서 흔히 관찰되는 비정상적으로 성장한 입자들은 존재하지 않았다. 특이한 점은 180분 소결한 시편의 β'' -alumina 입자 표면에는 10분 소결한 시편에 비해 거칠고 작은 구멍들이 많이 있었으며 이는 1620°C에서 장시간 소결에 의해 Na β'' -alumina의 부분적인 분해에 의한 것이라 생각된다. Na β'' -alumina를 고온에서 장시간 가열하면 Na손실에 의해 β'' -alumina가 β -alumina와 NaAlO_2 상으로 분해된다¹⁵⁾. 한편 2단계 소결법으로 제조한 시편들의 미

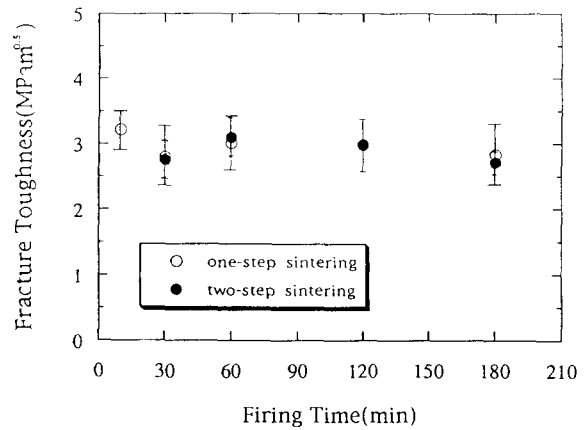


Fig. 3. Variation of K_{Ic} with firing time for $\text{ZrO}_2/\text{Na } \beta''$ -alumina composites.

세 조직은 어닐링 시간에 따라 큰 변화가 없으며, β'' -alumina 입자들도 비교적 양호한 등축성을 지니고 있음을 알 수 있다(Fig. 2). 그리고 이들 입자의 크기나 형태는 1620°C에서 10분간 소결한 시편과 유사함을 알 수 있다. 이 사실은 2단계 소결시 β'' -alumina 입자크기는 주로 1620°C에서 행한 소결시간에 의해 결정되며, 1475°C에서 어닐링하는 동안에는 β'' -alumina의 입자 성장이 미약함을 보여준다.

1단계 소결시 소결시간에 따른 ZrO_2 입자들의 성장은 주로 Na β'' -alumina의 입계를 통한 Y와 Zr의 고상확산에 의한 것이라고 생각된다. 왜냐하면 β'' -alumina 기지조직내에 ZrO_2 입자들은 불연속적으로 고립되어 있을 뿐 아니라, 소결시 입계에 존재하는 액상이 없기 때문이다. 2단계 소결시에는 어닐링 시간에 따른 ZrO_2 입자의 뚜렷한 성장은 관찰되지 않았으며 이는 1475°C에서의 낮은 Y와 Zr의 mobility 때문이라 생각된다. 본 실험에서는 Sheng등¹³⁾이 관찰한 Na β'' -alumina 입자내의 inter-granular ZrO_2 입자들은 발견되지 않았다. 시편의 파괴인성 K_{Ic} 는 아래의 식¹⁵⁾에 의해 계산되었으며 :

$$K_{Ic} = 0.016 \left(\frac{H}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (2)$$

여기서 E는 영(Young)률, H는 시편의 Vickers경도, P는 가한 하중, 그리고 C는 균열의 길이이다. Fig. 3에서 보면 소결시간에 따른 K_{Ic} 평균값은 대략 2.8에서 $3.2 \text{MPa} \sqrt{\text{m}}$ 사이로 소결 방법에 따른 큰 차이를 보이지 않고 있다.

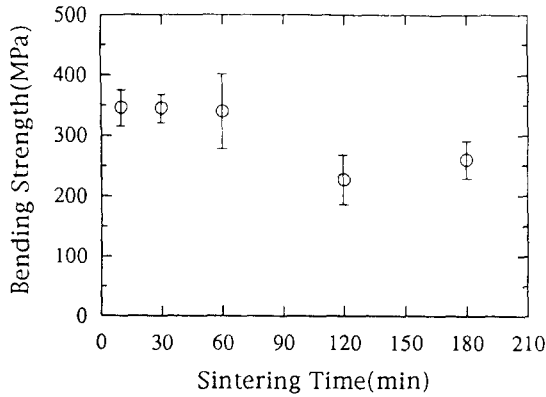


Fig. 4. Bending strength vs. sintering time at 1620°C for Na composites(one-step sintering)

이 값은 Park과 Hellstrom¹⁹⁾이 측정한 2.4~3.7 MPa√m범위내에 위치하며, 다른 연구들^{10, 12, 13)}에서 보고된 2.3~3.0MPa√m보다는 다소 증가한 것을 알 수 있다. 그러나 이 K_{IC}값은 순수한 Na β'' -alumina(Cera-matec)의 1.9MPa√m보다는 50%이상 증가하였음을 알 수 있다. 순수한 Na β'' -alumina는 상당히 큰 조대한 입자들과 미세한 입자들의 전형적인 이중구조를 가지고 있는 사실을 볼 때, 복합재의 파괴인성의 증가는 t-ZrO₂의 m-ZrO₂로의 상변태에 의한 인성화 효과와 아울러 ZrO₂의 첨가에 의한 β'' -alumina 기지조직의 균질화 및 미세화에 의한 것이라 생각된다.

Na β'' -alumina에서 mode 1 crack이 발생하는 임계전류밀도가 K_{IC} 파괴인성의 4제곱에 비례할 경우⁵⁾ ZrO₂/Na β'' -alumina 복합재의 임계전류밀도는 순수한 Na β'' -alumina에 비해 6배 이상 증가하게 됨을 알 수 있다. 그러나 일반적으로 Na-S촉전지에서의 균열은 용융된 Na와 접촉하는 전해질 표면에서 내부로 진행되어 가기 때문에 β'' -alumina 표면내의 미세 균열과 같은 결함이 존재할 경우 임계전류밀도는 압흔법에서 예측되는 것보다 더 낮을 수 있다.

ZrO₂/Na β'' -alumina 복합재의 3점굽힘 강도는 순수한 Na β'' -alumina의 180(±34)MPa에 비해 크게 증가하였으며, 이는 첨가된 ZrO₂의 상변태에 의한 파괴인성의 증가나 임계결합 크기의 감소에 기인한다. ZrO₂의 첨가로 인한 이러한 임계결합 크기의 감소는 다른 연

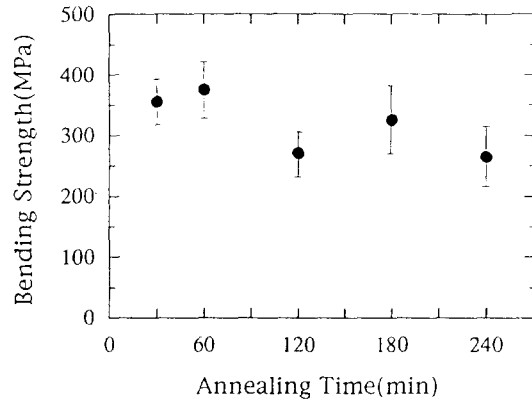


Fig. 5. Bending strength vs. annealing time at 1475°C for Na composites(two-step sintering)

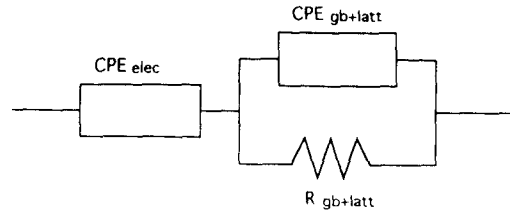


Fig. 6. The equivalent circuit used to fit the data is shown. CPE designates a constant phase element, whose admittance response is given by $Y_{w,\omega}^{-1}$ [20]. gb = grain boundary, elec = electrode, latt = lattice.

구에서도 보고된 바 있다^{10, 14)}.

열처리 시간에 따른 3점 굽힘 강도 값의 변화를 보면(Fig. 4와 5)일반적으로 60분 이상 열처리한 경우 1, 2단계 소결 모두에서 강도가 저하됨을 알 수 있다. 이것은 1, 2단계 소결법으로 제조된 시편의 경우 K_{IC}값이 열처리 시간에 큰 영향을 받지 않는 것과 상당히 대조적이라 하겠다. K_{IC}값의 큰 변화가 없음에도 불구하고 강도가 저하된 것은 시편내에 존재하는 임계결합의 크기와 수가 증가함에 기인한다. 그러나 1, 2단계 장시간 소결에도 불구하고 시편의 평균 입자 크기가 각각 30%, 7%밖에 성장하지 않은 것을 볼 때, 정상적인 입자들보다는 비정상적으로 조대하게 성장한 입자들이 균열이 시작하는 부위로 작용하리라 생각된다. 이는 실제로 열처리 시간이 길어짐에 따라 국부적으로 조대하게 성장한 Na β'' -alumina 입자들이 자주 관찰된 사실로 뒷받침된다. 한편 열처리 시간이 길어짐에 따라 1단계 소결 시편의 강도가 2단계에 비해 더 급격하게 감소하는 현상은 조대한 Na β'' -

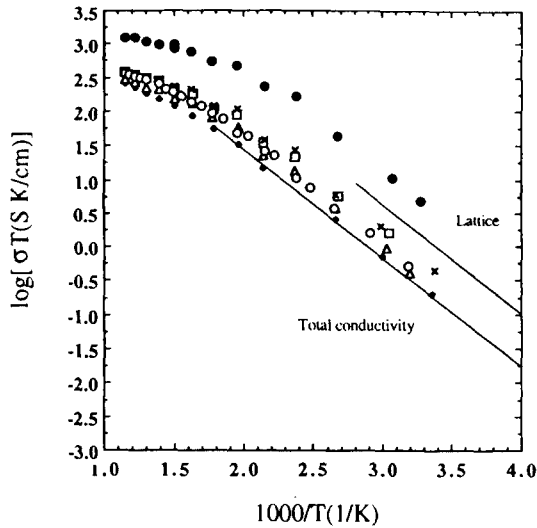


Fig. 7. Conductivity plots for Na β'' -alumina composites prepared by the one-step sintering process. (●) single crystal : (○) commercial ceramic : samples sintered at 1475°C for (□) 30min, (◆) 60min, (×) 120min, (△) 180min, (+) 240min. The lines labelled "lattice" and "total conductivity" are literature data for composites [13].

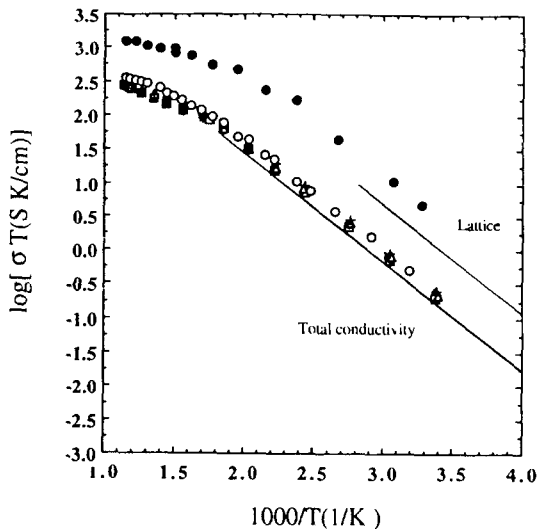


Fig. 8. Conductivity plots for Na β'' -alumina composites prepared by the two-step sintering process. (●) single crystal : (○) commercial ceramic : samples sintered at 1475°C for (□) 30min, (◆) 60min, (×) 120min, (△) 180min, (+) 240min. The lines labelled "lattice" and "total conductivity" are literature data for composites [13].

alumina 입자들이 1단계 소결에서 더 자주 관찰된 사실과 일치한다.

전기적 성질

제조된 시편의 전기전도도는 impedance

Table 2. Data for Na Samples.

Material	σ at 300°C (Scm^{-1})	ΔH at 300°C
Single Crystal ^a	1.1	14
Ceramic ^b	0.16	23
Composite ^c	0.11	31
Composite with one-step sintering(1620°C)		
Time at 1620°C (min).		
30	0.22	20
60	0.10	25
120	0.24	20
180	0.15	21
Composite with two-step sintering(1620°C/1475°C)		
Time at 1475°C (min)		
30	0.12	22
60	0.13	22
120	0.13	22
180	0.14	22
240	0.13	20

a. Data from Park and Hellstrom²¹⁾

b. Na β'' -alumina from Ceramtec Inc.
(Salt Lake City, Utah)

c. Data from Sheng et al.¹³⁾

data에서 등가회로를 구한 후, 이 회로내에 각각의 성분들을 시편 내의 물리적 거동에 따라 분류하여 산출하였다. Fig. 6은 본 실험의 data fitting에 사용된 등가회로를 나타내며, 이는 실험 data와 잘 일치하였다. Impedance data에서 고주파수 영역은 입내(lattice)와 입계성분들에 해당하며, 저주파수대는 전극에 의한 반응에 기인한다. 본 실험에서는 시편의 입내와 입계의 impedance값들이 서로 중복되어 나타났기 때문에 이들의 합을 시편의 총비저항값으로 계산하였다.

Fig. 7, 8은 각각 1단계와 2단계 소결법으로 제조한 시편들의 전기전도도 곡선을 나타낸다. 여기에는 순수한 단결정 및 ceramtec社의 다결정 β'' -alumina 시편들의 전기전도도 값도 포함되어 있다. Table 2에 나타난 300°C에서 Na 시편들의 전기전도도와 그 활성화 에너지를 보면 모든 복합재의 전기전도도와 활성화 에너지는 Ceramtec社의 Na β'' -alumina와 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

특이한 것은 1단계 소결법으로 제조한 복합재의 전기전도도는 소결시간에 따른 큰 분산성을 나타낸다는 사실이다. 이것에 대한 정확

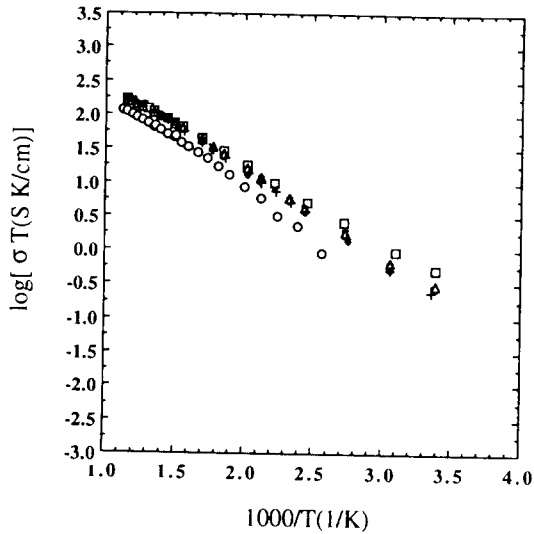


Fig. 9. Conductivity plots for K β'' -alumina composites made from Na composite fabricated by two-step sintering process. (○) commercial ceramic : samples sintered at 1475°C for (□)30min, (◆)60min, (×)120min, (△)180min, (+)240min.

한 이유는 아직 알 수 없으나, 적어도 본 실험에서 관찰된 정도의 β'' -alumina 입자 성장이나 표면에서의 국부적인 β'' -alumina 분해반응들은 시편의 전기전도도에는 큰 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다.

Na β'' -alumina 단결정의 전기전도도 곡선을 보면 저온부에서는 직선의 형태를 보이다가 온도가 올라갈수록 기울기가 연속적으로 바뀌는 것을 알 수 있다. 이러한 곡률(curvature)은 활성화 에너지의 변화와 연관이 있으며 β'' -alumina의 전기전도도면내에 존재하는 공공의 배열이 온도에 따라 점차 무질서해지기 때문에 나타나는 현상이다²²⁾. 이 곡률은 단결정이 성장한 온도나 결정내의 Na β'' -alumina 안정화 원소들의 종류 및 양, 심지어는 전기전도도 측정에 사용된 전극재료등에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다²³⁾. 순수한 다결정 Na β'' -alumina나 ZrO₂/Na β'' -alumina 복합재에서도 고온부에서 약간 곡률이 있는 것으로 보아 공공의 무질서가 다소 존재함을 알 수 있다. 본 실험의 결과는 Sheng¹³⁾ 등이 -124°C에서 300°C까지 측정된 Na복합재의 총 전기전도도값(입내 + 입계)과 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.(Fig. 7과 8)

Fig. 9는 ZrO₂/K β'' -alumina 시편의 전기전

도도를 나타낸다. 순수한 K β'' -alumina 단결정은 Na β'' -alumina와는 달리 고온에서 전도도 곡선의 곡률이 존재하지 않는다. ZrO₂/K β'' -alumina 복합재의 전기전도도는 순수한 다결정 K β'' -alumina보다 더 크며 전도도 활성화 에너지는 225°C이하에서는 더 적게 나타났다. 이것은 본 실험에서 사용한 β'' -alumina 안정화 원소가 MgO로 Cermatec社의 Li₂O와 다를 뿐 아니라 제조공정상의 상이함에 기인한다고 생각된다. 그러나 이들의 전도도 활성화 에너지는 225°C이상에서 상호 유사함을 알 수 있다. 일반적으로 세라믹스는 고온부에서 입내전도가 지배적인 반면, 저온부에서는 입계전도도가 지배적이다. 그러나 Na β'' -alumina나 ZrO₂/Na β'' -alumina에서는 전도도곡선내에 존재하는 곡률로 말미암아 이들 곡선으로부터 입내와 입계가 지배하는 영역을 구분하는 것은 큰 의미가 없다고 하겠다.

4. 결 론

1) 1단계 소결에서는 소결시간에 따른 Na β'' -alumina나 ZrO₂입자의 성장이 관찰된 반면(Na β'' -alumina : 30%, ZrO₂ : 23%), 2단계 소결에서는 어닐링 시간에 따른 입자성장이 거의 일어나지 않았다. 모든 시편에서 비정상적으로 조대한 Na β'' -alumina 입자들은 발견되지 않았다.

2) 1단계와 2단계법으로 제조된 시편들의 K_{IC} 값은 2.8~3.2MP√m로 순수한 Na β'' -alumina에 비해 50% 이상 증가하였다. 그러나 소결법이나 열처리시간에 따른 K_{IC}의 큰 변화는 관찰되지 않았다.

3) 1단계 및 2단계법으로 제조한 시편의 굽힘강도 값은 60분 열처리까지는 큰 변화가 없었으나 그 이후에는 열처리 시간에 따라 점차 감소하였다. 굽힘강도의 감소 폭은 1단계 소결 시편의 경우 더 컸다.

4) 2단계 소결법으로 제조한 Na복합재의 전기전도도는 1단계 소결법과 달리 어닐링 시간에 따른 전도도 값의 변화가 거의 없었으며 300°C에서 총 전기전도도는 0.13Scm⁻¹로 나타났다.

5) Na, K 복합재의 전기전도도는 각각 순수한 Na K β'' -alumina 다결정의 전기전도도와

유사하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(KO SEF 923-0600-008-1)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R.D. Armstrong, T. Dickinson, and J. Turner, *Electrochim. Acta* 19, 187 (1974)
2. R.H. Richman and G.J. Tennenhouse, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 58, 63 (1975)
3. D.K. Shetty, A.V. Virkar, and R.S. Gordon, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 4 edited by R.C. Brandt, D.P.H. Hasselaman, and F.F. Lange
4. A.V. Virkar, L. Viswanathan, and D. R. Biswas, *J. Mater. Sci.*, 15, 302 (1980)
5. A.V. Virkar, *J. Mater. Sci.*, 16, 1142 (1981)
6. G.S. Farrington and B. Dunn, *Solid State Ionics* 7, 267 (1982)
7. G.C. Farrington, B. Dunn and J.O. Thomas, *Appl. Phys. A* 32, 159 (1983)
8. G.M. Crosbie and G.J. Tennenhouse, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65, 187 (1982)
9. G.E. Youngblood, A.V. Virkar, W.R. Cannon and R.S. Gordon, *Amer. Cerom. Soc. Bull.* 56, 206 (1977)
10. D.J. Green and M.G. Metcalf, *ibid.* 63, 803 (1984)
11. F.F. Lange, B.I. Davis and D.O. Raleigh, *Commun, Amer. Ceram. Soc.*, 66, c-50 (1983)
12. L. Viswanathan, Y. Ikuma and A.V. Virkar, *J. Mater. Sci.*, 18, 109 (1983)
13. Y. Sheng, P. Sarkar and P.S. Nicholson, *J. Mater. Sci.*, 23, 958 (1988)
14. D.J. Green, *J. Mater. Sci.*, 20, 2638 (1985)
15. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 64, 533 (1981)
16. B.A. Boukamp, "Equivalent circuit fitting program equivcrt"(Technical University Twente, Twente, The Netherlands)
17. J.L. Shen, S.A. Howard, J. Liu and P.D. Owndy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 75, 52 (1992)
18. S.M. Park and E.E. Hellstrom, unpublished result
19. S.M. Park and E.E. Hellstrom, *J. Mater. Sci.*, 29, 2425 (1994)
20. J.R. MacDonald, "Impedance Spectroscopy : Emphasizing Solid Materials and Systems", Wiley, New York, (1987)
21. S.M. Park and E.E. Hellstrom, *Solid State Ionics* 44, 55 (1990)
22. J.C. Wang, *Phys. Rev.* B26, 5911 (1982)
23. H. Engstrom, J.B. Bates, W.E. Brundage and J.C. Wang, *Solid State Ionics*, 2, 265 (1981)