

CaO 안정화 ZrO₂의 미세구조 및 전기전도도에 미치는 Al₂O₃의 첨가효과

최용규 · 이주신 · 김해두*

경성대학교 재료공학과

*한국기계연구원 요업재료그룹

Effects of Al₂O₃ Additions on Microstructure and Conductivity of CaO-stabilized ZrO₂

Yong-Gyu Choi, Joo-Sin Lee and Hai-Doo Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Kyungung University, Pusan 608-736

*Ceramic Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010

(1997년 12월 26일 받음, 1998년 1월 19일 최종수정본 받음)

초 록 산소이온전도체 13 mol% CaO 안정화 ZrO₂에 대한 Al₂O₃의 첨가효과를 살펴보기 위해 출발원료분말을 (Zr_{0.87}Ca_{0.13}O_{1.87})_{1-x}(Al₂O₃)_x, (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05)와 같은 조성이 되도록 공침법으로 합성하고 1400°C에서 소결시켜, Al₂O₃의 첨가에 따른 grain size의 변화, Al₂O₃의 형태 및 존재위치, 소결밀도의 변화, 그리고 저항률의 변화를 살펴보았다.

그 결과, 결정립의 크기는 1 mol% Al₂O₃ 첨가까지는 증가하였고, 2 mol% 첨가이상에서는 입계로 석출하기 시작한 Al₂O₃의 pinning 효과에 기인되어 감소하였다. 또 1 mol% Al₂O₃ 첨가시에 격자상수값의 급격한 감소가 보여지고, 그 이상에서는 변화가 별로 없어 13 mol% CaO 안정화 ZrO₂에의 Al₂O₃의 고용도한은 최대 1 mol%임을 알 수 있었다. 전기전도도 또한 1 mol% Al₂O₃ 첨가시에 증가됨을 나타냈다. ZrO₂에의 고용도한까지의 Al₂O₃ 첨가는 결정립성장을 촉진시키며 밀도값의 증대를 가져오고 전기전도도의 증가를 가져오는 긍정적인 효과를 나타냈다.

Abstract The effects of Al₂O₃ additions on sintering behavior and electrical conductivity of 13 mol% CaO-stabilized ZrO₂ were systematically investigated from the following aspects: the variation in grain size, the forms and existence position of Al₂O₃ in ZrO₂, the variation in sintering density, and the variation in electrical conductivity.

Grain size increased up to 1 mol% of Al₂O₃ content. Above 2 mol% of Al₂O₃ content, grain size decreased by a pinning effect of Al₂O₃ precipitation at grain boundary. Lattice constant decreased with increasing Al₂O₃ content up to 1 mol%. The decrease seems to be due to the substitution of smaller Al³⁺ ions for Zr⁴⁺ ions in the ZrO₂ structure. According to the result of SEM and XRD analysis, the solubility limit of Al₂O₃ on 13 mol% CaO-stabilized ZrO₂ can be estimated to be nearly 1 mol%. The electrical conductivity increased with increasing Al₂O₃ content up to 1 mol%. It is suggested that soluble and insoluble Al₂O₃ have opposite effects on sintering behaviors and electrical properties.

1. 서 론

순수한 ZrO₂에 저원자가 산화물인 CaO, Y₂O₃, MgO 등을 고용시켜 고온에서 존재하는 형석형 입방정상을 저온까지 안정한 상태로 존재하게 만든 ZrO₂를 안정화 지르코니아 (stabilized zirconia)라 부르는데, 이것은 산소센서분야, 연료전지분야, 산소펌프분야 등의 전기화학적인 분야에 크게 응용되는 산소이온전도체 재료이다.

그러한 전기화학적 분야로의 효과적인 응용을 위해서는 고체전해질 재료의 이온전도도가 높아야 하며 (작동온도에서 > 10⁻² ohm⁻¹cm⁻¹), 폭넓은 산소분압에 걸쳐 이온전도체라야 하고 (이온수율 > 0.99), 고체전해질을 통한 산소가스의 누수(상대밀도 > 92%)가 없어야 한다.¹⁾ 또한 적당한 수명, 적당한 강도나 열충격 저항, 화학적 안정성 등이 있어야 한다.

그 중에서도 특히 산소함유 가스의 누수가 없게 하기 위

해서는 밀도가 높은 치밀 소결체를 경제적으로 만들어야 한다. 그러나, 만약 ball milling한 구성 산화물 분말을 혼합하고 가압하여 소결시키는 일반적인 세라믹스 공정이 사용된다면 밀도높은 지르코니아는 쉽게 만들어지지 않는다. 따라서 높은 소결밀도를 얻기 위해서는 소결조제를 첨가시키거나 균일하고 미세한 분말을 출발원료로 사용하는 방법들이 도입되어야 한다.

여기서 소결조제 Al₂O₃ 첨가에 대한 몇몇 연구가 보고되어 오고 있다^{2~10)}. Radford et al.²⁾은 10 mol% CaO-ZrO₂와 6.5 mol% Y₂O₃-ZrO₂에 0~5 mol% 의 Al₂O₃를 첨가하여 1480°C에서 소결시킨 결과, 10 mol% CaO-ZrO₂의 경우는 0~2 mol%까지, 6.5 mol% Y₂O₃-ZrO₂의 경우는 0~1 mol%까지 밀도가 증가하고 grain size가 감소하였음을 보고하였다. 또 Al₂O₃가 grain boundary에서 liquid phase를 형성함을 시사하였다. 또한 CaO-ZrO₂의 경우 Al₂O₃ 첨가가 전체전기전도도를 감소시켰음을 보

고하였다.³⁾

한편, Miyayama et al.⁶⁾은 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂에 0~1 mol%의 Al₂O₃를 첨가하여 1700℃에서 소결시킨 결과, 0~0.6 mol%까지는 grain boundary 밀도가 감소하며 grain size가 증가함을 보고하였다. 이때 Al₂O₃의 존재는 0.6 mol%까지는 soluble Al₂O₃로서 존재함을 나타내었다. 또한 grain 저항과 grain boundary 저항이 그때까지 증가함을 보고하였다.

또한, Lu et al.⁷⁾은 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂에 0~5 mol%의 Al₂O₃를 첨가하여 1350℃에서 소결시킨 결과, 0~0.5 mol%까지는 밀도가 증가하였으며, 그 결과를 liquid phase mechanism으로 설명하였다.

또 Guo et al.¹⁰⁾은 9 mol% Y₂O₃-ZrO₂에 0, 1.5, 5 mol%의 Al₂O₃를 첨가하여 1520℃~1600℃에서 소결시킨 결과, Al₂O₃ 첨가가 소결밀도를 감소시켰으며 grain boundary 저항을 감소시켰음을 보고하였다.

이와 같이 Al₂O₃ 첨가에 따른 소결밀도 변화, grain size의 변화, Al₂O₃의 형태 및 존재위치, 그리고 저항률의 변화가 다양하게 보고되어 오고 있다. 이에 본 연구에서는 고체 전해질체 원료인 ZrCl₄와 CaCl₂, 그리고 소결조제첨가원료인 AlCl₃를 다 같이 공침시켜 CaO 안정화 ZrO₂에 있어서의 공침법에 의한 Al₂O₃ 첨가효과를 살펴보기로 한다.

2. 실험 방법

그림 1에는 Al₂O₃ 첨가효과를 살펴보기 위해 제조된 Al₂O₃ 첨가 13 mol% CaO-ZrO₂의 공침분말 합성 및 그 분말을 사용한 소결체제조에 대한 공정도를 나타낸다. 고순도의 ZrCl₄ 분말(Aldrich사, 순도 99.5%), CaCl₂ 분말(Aldrich사, 순도 97%), AlCl₃ 분말(Aldrich사, 순도 99%)을 사용하여 13 mol% CaO-ZrO₂ 기본조성에 Al₂O₃가 각각 0 mol%, 1 mol%, 2 mol%, 3 mol%, 5 mol% 첨가되도록 칭량한 후, 증류수에 녹여 수용액을 만들었다. 그 후 증류수에 용해시킨 (NH₄)₂C₂O₄·H₂O(Junsei사, 순도 99.5%)와 NH₄OH(Junsei사, NH₃ 28~30%)를 사용하여 공침시켰다. 증류수에 혼합된 ZrCl₄, CaCl₂, AlCl₃ 중 Ca 성분은 NH₄OH 만으로는 침전되기 어려우므로 CaC₂O₄·H₂O로 만든 다음, NH₄OH를 사용하여 공침시켰다.¹¹⁾

공침물은 잔류 Cl⁻ 이온을 제거할 목적으로 물로 세번 세척하고, 다시 에틸알코올로 세번 세척시켰다. 이 때 초음파세척기 안에서 분말을 저어 재분산시키면서 세척을 행하였고, 알코올로 세척할 때에는 교반기를 사용하여 교반시키면서 세척과 분산을 행한 후, 여과장치를 통해 세척된 분말을 얻었다.

세척된 분말은 120℃의 건조기에서 10시간동안 건조시킨 후, 800℃에서 30분동안 하소시켰다. 하소후, 하소공정에서 발생된 집합체를 분쇄시키기 위해 에탄올 내에서 24시간동안 plastic jar와 zirconia beads를 사용하여 milling시켰다. milling후, 다시 건조공정을 행하였으며, 건조시킨 분말을 1,000 kg/cm²의 압력을 가해 12 mm ϕ, 4 mm t 크기의 성형체를 일축성형법으로 만들었다.

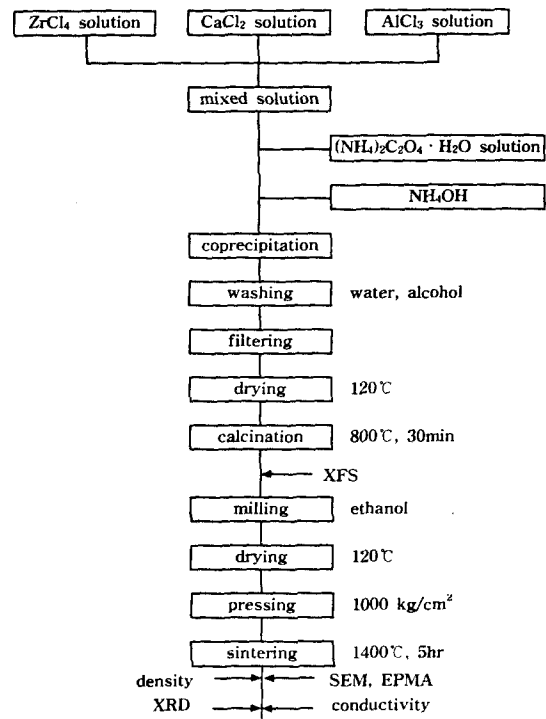


Fig. 1. Flow chart of experimental procedures.

각 Al₂O₃ 첨가량에 따라 성형된 성형체는 10℃/min의 승온속도로 1400℃까지 승온시킨 후, 1400℃에서 5시간 동안 소결시켜 특성평가용 시편으로 삼았다.

원하고자 하는 Al₂O₃의 첨가비로 분말들이 잘 합성되었는가를 확인하기 위해 800℃에서 하소시킨 분말의 XFS 측정을 행하였다. 또 Al₂O₃ 첨가의 소결특성을 살펴보기 위해서는 소결밀도 측정, SEM 사진 측정 및 EPMA 측정을 행하였다. 그리고 소결체가 입방정상으로 존재하는지를 확인하고, Al₂O₃ 첨가에 따른 격자상수값의 변화를 살펴보기 위해 XRD 측정을 행하였다. 또한 전기전도특성을 살펴보기 위해서는 AC impedance 측정을 행하였다.

Al₂O₃ 첨가비 확인을 위한 XFS 측정에는 Rigaku사 RIX2000을 사용하였으며, flux로서는 Li₂B₄O₇를 사용하였다. 소결밀도는 아르키메데스법으로 측정하였으며, 각각 5개 시편씩을 측정해 그 평균값을 소결밀도값으로 정하였다.

소결체의 미세구조는 polishing한 면을 Au코팅하여 Hitachi사의 SEM(model S-2400)으로 관찰하였다. 이 때 polishing은 연마지와 diamond paste를 사용하여 Struers사의 연마기(model Predemin-S)로 행하였으며, 연마된 시편은 열에칭처리를 행하였다. 또한 소결체에 존재하는 성분들을 조사하기 위해 Keveex사의 Sigma MS3를 사용하여 EPMA 실험을 행하였는데, 이 때의 시편표면은 C로 코팅하였다.

XRD 측정은 소결체를 미분말로 분쇄한 후, CuK_α(1.5405Å)를 X-ray원으로 하고 Ni 필터를 사용한 Rigaku사 D/MAX IIIA로 측정하였다.

전기전도도는 복소임피던스를 이용한 교류2단자법으로 측정하였다. 측정용시편은 연마지와 diamond paste로 양

면을 연마한 후, guide ring을 사용하여 Pt sputter coating하였다. 또한 코팅면 위에 Pt paste를 칠한 후 1000°C에서 10분간 열처리하였다. 측정은 400°C부터 700°C까지의 온도범위에서 50°C의 간격으로 행하였다. 먼저 로내의 온도를 700°C로 올린 후 온도를 내리면서 측정하였는데, 각 측정온도에서 30분간 유지시킨 후 측정하였다. 측정장치는 Hewlett Packard HP4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer를 사용하였으며, 100Hz~40MHz의 주파수범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

소정의 Al_2O_3 첨가비로 안정화 지르코니아 미분말이 잘 합성되었는가를 확인하기 위해 800°C의 하소분말을 가지고 측정한 XFS 측정결과를 표 1에 나타낸다. $(Zr_{0.87}Ca_{0.13}O_{1.87})_{1-x}(Al_2O_3)_x$, ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$)의 이론적 실험조건값들과 XFS 측정분석값들이 좋은 일치를 보여, 소정의 첨가비로 공침이 잘 되었음을 알 수 있다.

이와 같이 소정의 Al_2O_3 첨가비로 잘 공침시킨 공침분말을 가지고 성형하여 1400°C에서 5시간 소결시킨 소결체의 소결특성변화를 살펴보기로 한다.

그림 2는 Al_2O_3 첨가량이 0, 1, 2, 3, 5 mol%인 소결시편의 내부 SEM 사진들을 나타낸다. 0 mol% Al_2O_3 첨가에서는 수 μm 의 grain size를 가지는데, 1 mol% Al_2O_3 첨가에서는 0 mol% Al_2O_3 첨가보다 grain size의 증가가 보여진다. 또 2 mol% Al_2O_3 첨가부터는 이런 증가된 grain size가 Al_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 점점 감소해 감을 알 수 있다.

또한 1 mol% Al_2O_3 첨가까지는 석출·편석물들이 거의 보이지 않는데 반해, 2 mol% Al_2O_3 첨가부터는 입계에 주로 석출·편석물들이 나타나기 시작해, 3 mol%, 5 mol% 첨가에서는 많이 석출되어 있음을 알 수 있다.

이러한 석출물들의 성분을 조사하기 위해 석출물부분의 EPMA 측정을 행한 결과, 석출물들의 성분이 Al_2O_3 임을 알 수가 있었다. 그림 3은 2 mol% Al_2O_3 첨가시편을 line scanning한 것인데, 입계에 석출된 부분(그림 3(a)에서 흰 부분)에 대하여 그림 3(b)에서는 전체 Al분포와 Al상

대강도를 나타낸 것으로 석출물들은 Al_2O_3 임을 알 수가 있다.

또한 XRD 측정으로부터도 이러한 Al_2O_3 의 존재형태를 간접적으로 확인할 수 있었다. XRD 측정결과 단지 입방정상 지르코니아만이 존재하며, 2차상의 회절피크는 모든 조성에 대하여 관측되지 않았다. 또 1 mol% Al_2O_3 첨가까지는 회절피크들이 어느 정도 고각도로 이동하였지만, 그 이후부터는 변동이 거의 없음을 나타냈는데, 그러한 자료들을 가지고 구한 격자상수값의 변화를 그림 4에 나타낸다.

순수 CaO 안정화 ZrO_2 의 경우 5.127 Å의 격자상수값을 가졌는데, 그 격자상수가 1 mol% 첨가까지 급격히 감소하다가, 그 이후부터는 큰 변화가 별로 없음을 알 수가 있다. 이러한 격자상수값의 감소는 Al_2O_3 첨가에 의해 기인된 것으로, CaO 안정화 ZrO_2 격자내에서 이온반경이 작은 Al^{3+} 이온(0.53 Å)이 Zr^{4+} 이온(0.84 Å)¹²⁾을 치환함으로써 기인된 것이다. 따라서, Al_2O_3 의 solubility limit는 약 1 mol% 정도임을 알 수 있었다.

일반적으로 Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 산화물을 첨가한 안정화 ZrO_2 에서는 이들 안정화제들이 ZrO_2 와 광범위한 고용체를 형성하지만, Al_2O_3 의 첨가는 Al^{3+} 이온반경이 Zr^{4+} 이온반경보다 상당히 작기 때문에 상당히 제한된 equilibrium solubility를 나타낼 것이 예상된다.

실제로 Y_2O_3 안정화 ZrO_2 에 Al_2O_3 를 첨가한 경우, 1700°C에서는 0.5 mol%의 solubility limit를⁶⁾, 1300°C에서는 0.1 mol%의 solubility limit를⁴⁾ 나타냈음을 보고하고 있다. 본 연구에서는 안정화제로 CaO를 사용하였으며, 원료분말을 공침법으로 합성하여 각 성분들이 원자레벨로 균일하게 분산된 분말들을 사용하였기 때문에 1 mol% 정도까지 고용도한이 높아진 듯 하다. Balmer et al.¹³⁾에 의해 보고된 $ZrO_2-Al_2O_3$ 상태도에서도 이와 같은 것이 관측되며, 제조 프로세스에 따라 변화됨을 살펴볼 수가 있다.

그림 5에는 Al_2O_3 첨가량에 따른 소결밀도값의 변화를 아르키메데스법으로 측정한 결과를 나타낸다. Al_2O_3 를 1 mol% 첨가했을 때 소결밀도값의 증대가 나타나고, 그 이후부터는 감소함을 보여준다. 또한 1 mol% Al_2O_3 첨가한 것을 제외하면 모두 0 mol% Al_2O_3 첨가의 경우보다 낮은

Table 1. Chemical composition of 13 mol% CaO-ZrO₂ with various Al₂O₃ contents obtained by XFS measurements.

mol%	composition			
		Al ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂
0	theoretical	0	13	87
	experimental	0.34	14.93	84.73
1	theoretical	1	12.87	86.13
	experimental	1.33	14.92	84.45
2	theoretical	2	12.74	85.26
	experimental	2.55	14.13	83.32
3	theoretical	3	12.61	84.39
	experimental	3.66	14.1	82.24
5	theoretical	5	12.35	82.65
	experimental	6.4	14.03	79.57

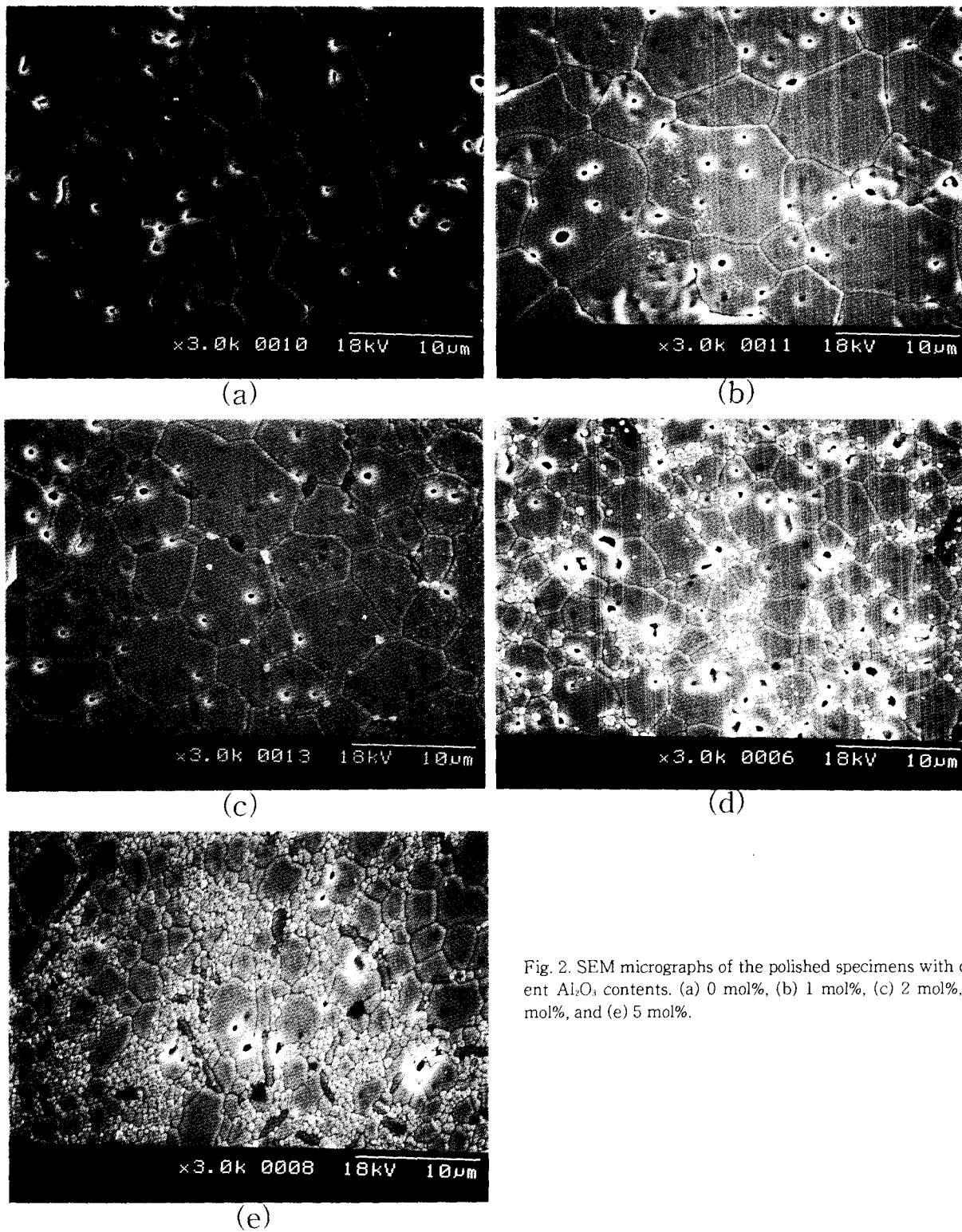


Fig. 2. SEM micrographs of the polished specimens with different Al₂O₃ contents. (a) 0 mol%, (b) 1 mol%, (c) 2 mol%, (d) 3 mol%, and (e) 5 mol%.

값을 나타낸 것을 제외하면 모두 0 mol% Al₂O₃ 첨가의 경우보다 낮은 값을 나타낸다. 즉 Al₂O₃ 1 mol%를 초과하면 Al₂O₃를 첨가하지 않은 것보다 밀도에 좋지 않은 영향을 주는 것을 알 수 있다.

또한 안정화 지르코니아에 적용되는 음이온(산소) 격자 결함모델에 실측된 격자상수(5.127 Å)를 적용시켜 13 mol

% CaO 안정화 ZrO₂에 대하여 계산된 이론밀도는 5.648 g/cm³의 값을 얻을 수 있는데, 이것을 가지고 산출한 1 mol% Al₂O₃ 첨가 시편의 상대밀도는 96% 정도의 값을 가졌다.

이상과 같은 Al₂O₃ 첨가에 따른 소결특성의 변화들은 다음과 같이 연관지어 생각해 볼 수 있다. 1 mol% Al₂O₃ 첨

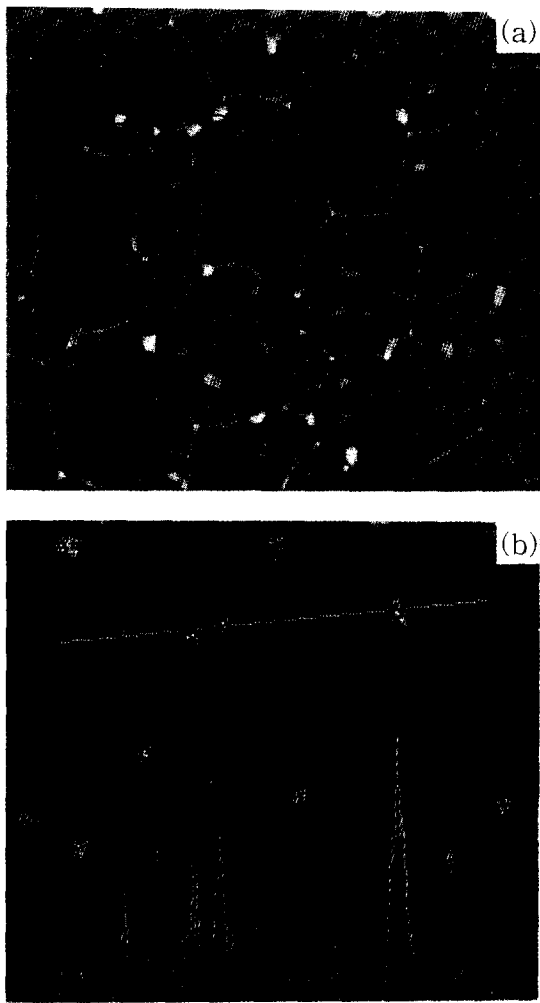


Fig. 3. (a) SEM micrograph and (b) relative Al X-ray intensity for CaO-stabilized ZrO₂ containing 2 mol% Al₂O₃.

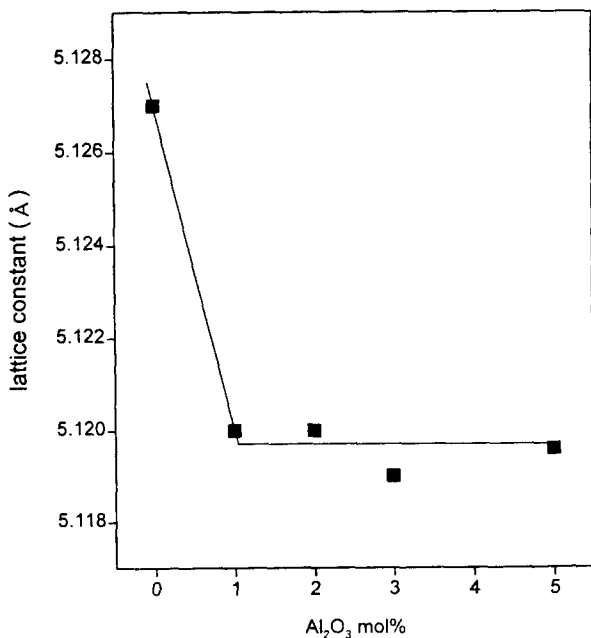


Fig. 4. Lattice constant as a function of Al₂O₃ content.

가까지 소결밀도값이 증가하며, grain size가 증가하다가

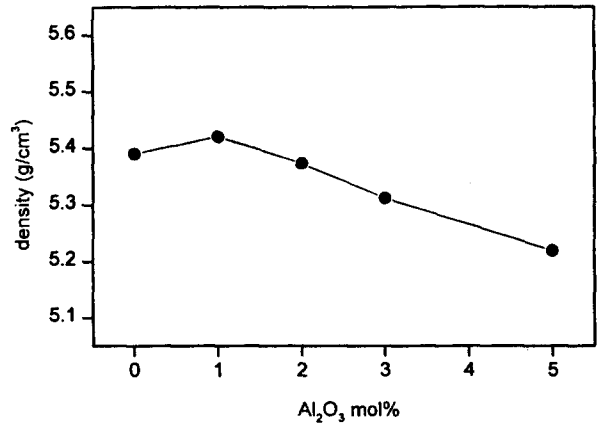


Fig. 5. Sintered density as a function of Al₂O₃ content.

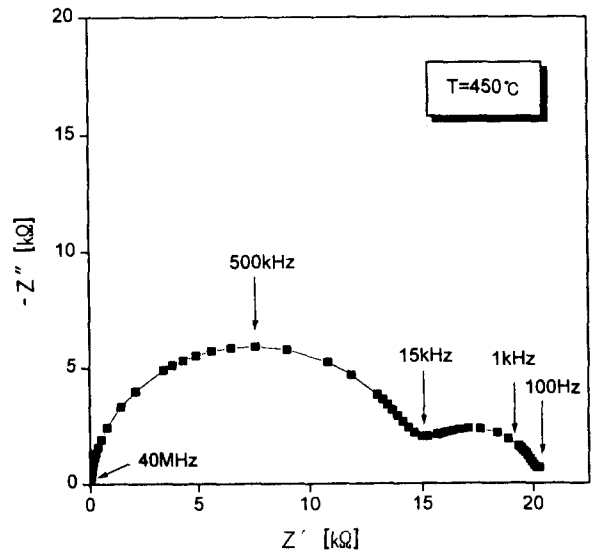


Fig. 6. Typical complex impedance diagram for CaO-stabilized ZrO₂ containing 1 mol% Al₂O₃.

그 이상에서 감소경향을 나타내는 것은 Al₂O₃가 약간 존재할 때는 solubility limit 내의 상태가 되어 결정립성장을 촉진시키고, 그 결과 밀도값이 증가되는 것으로 생각된다.

한편, solubility를 넘어선 과량의 Al₂O₃는 Al₂O₃ 단독의 2차상 입자형태로 석출되어 존재하게 된다. 석출된 Al₂O₃는 결정립의 성장을 방해하면서 grain size의 감소를 가져오는 pinning 현상을 갖게 된다. 이와 같이 입계에 편석된 Al₂O₃는 Al₂O₃와 ZrO₂의 열팽창계수 차이로 인한 strain을 발생시켜 소결밀도를 저하시키는 원인이 되는 듯하다.

다음으로는 CaO 안정화 ZrO₂의 전기전도도에 미치는 Al₂O₃ 첨가효과에 대하여 살펴보기로 한다. 그림 6은 1 mol% Al₂O₃ 첨가시편의 450°C에서의 임피던스 스펙트럼을 나타낸다. 이와 같은 Cole-Cole plot에서 왼쪽의 처음 반원(고주파수 방향)은 grain의 저항(R_g)을, 두번째의 반원(저주파수 방향)은 grain boundary의 저항(R_{gb})을 나타낸다.

따라서, 이와 같은 스펙트럼으로부터 grain의 전기전도도, grain boundary의 전기전도도, 그리고 전체 전기전도

도를 구할 수가 있다.¹⁴⁾ 여기에서 구한 grain의 전기전도도 (σ_g)와 grain boundary의 전기전도도(σ_{gb}), 그리고 전체 전기전도도(σ_t)는 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \frac{L}{A} \quad (1)$$

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} \frac{L}{A} \quad (2)$$

$$\sigma_t = \frac{1}{(R_g + R_{gb})} \frac{L}{A} \quad (3)$$

여기에서 A는 전극의 면적, L은 디스크 시편의 두께를 나타낸다.

그림 7과 그림 8은 grain 전기전도도와 grain boundary 전기전도도의 온도의존성을 나타낸다. 온도가 상승함에 따른 전기전도도의 증가가 보여지며, 400°C와 700°C 사이에서 Arrhenius plot으로부터의 벗어남이 관측되지 않는다. grain boundary의 전기전도도를 grain의 전기전도도보다 높은 값으로 나타낸 것은 전도도계산에서 시편의 두께 L을 grain과 grain boundary에 대해 같은 값을 대입한 결과이다.

또 grain 전기전도도, grain boundary 전기전도도 모두 1 mol% Al₂O₃ 첨가가 높은 값을 갖는다. 일반적으로 grain boundary의 전기전도도는 시편의 기하학적 인자들에 의해 영향을 받게 되는데, 특히 grain size에 의해 영향을 받게 된다. 1 mol% 첨가의 grain size가 다른 첨가물보다 커지기 때문에 grain boundary density(단위 길이당 grain boundary의 수)를 감소시켜 높은 grain boundary 전도도를 갖는 것으로 생각된다.

이와 같은 grain size에 따른 전기전도도의 변화에 대한 몇몇 보고가 있다. Inozemtsev et al.¹⁵⁾은 10 mol% Sc₂O₃-ZrO₂의 grain boundary 전도도가 grain size의 증가에 따라 증가됨을 보고하였다. 또 Ioffe et al.¹⁶⁾도 5.7 mol% Y₂O₃-ZrO₂의 grain boundary 전도도 σ_{gb} 가 grain size $d_g = 4.5 \sim 18 \mu\text{m}$ 의 영역내에서 grain size d_g 의 증가에 따라 직선적으로 증가됨을 보고하였다. 또한 Verkek et al.¹⁷⁾은 Y₂O₃-ZrO₂계의 grain size를 0.36~55 μm 의 범위내에서 계통적으로 변화시켜 0.3 μm 에서 2~4 μm 의 작은 grain size를 갖는 경우에는 grain boundary의 전도도가 grain size에 따라 직선적으로 증가되며, 큰 grain size의 경우에는 일정함을 보고하였다.

또한 이런 Arrhenius plot으로부터 구한 활성화에너지값의 비교는 grain boundary의 활성화에너지값이 grain의 활성화에너지값보다 큰 값을 가져, 일반적인 예측에 상응한 결과를 나타냈다. 1 mol% Al₂O₃ 첨가의 경우 grain의 활성화에너지값은 1.18eV이었으며, grain boundary의 활성화에너지값은 1.47eV이었다. 이 값들은 15 mol% CaO 첨가 ZrO₂에 대하여 Aoki et al.¹⁸⁾과 Chu et al.¹⁹⁾에 의해 보고된 값들과 유사한 값들을 가졌다. Aoki et al.은 grain의 활성화에너지와 grain boundary의 활성화에너지를 각각 1.32eV와 1.40eV로 보고하였으며, Chu et al.은 1.13~1.

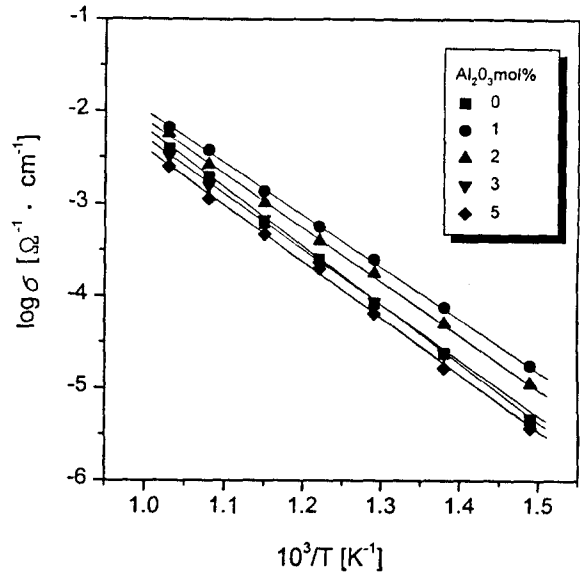


Fig. 7. Temperature dependence of grain conductivity.

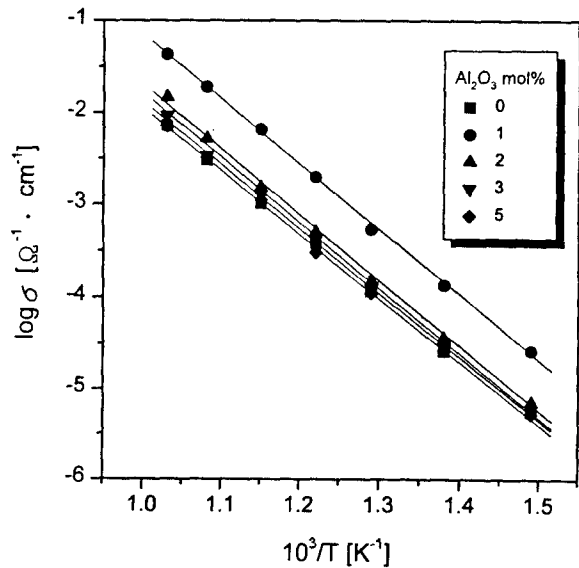


Fig. 8. Temperature dependence of grain boundary conductivity.

29eV와 1.23~1.49eV로 보고하였다.

그림 9에는 400°C와 700°C에서 측정된 각 전기전도도의 Al₂O₃ 첨가의존성을 나타낸다. 400°C보다는 700°C에서 전도도가 높으며, 700°C의 경우가 전체 전기전도도에 대한 grain boundary의 기여도가 400°C보다 큼을 나타낸다. 또한 1 mol% Al₂O₃ 첨가시 전도도의 증가를 나타낸다.

이와 같이 전체적으로 1 mol% 첨가에서 가장 높은 전기전도도를 보이는 것은 앞의 SEM 사진에서 보았듯이 1 mol%까지는 결정립의 크기가 성장하고, 또 그 결과 입체 밀도가 감소하며, 그 이후에는 입내고용이상의 여분의 Al₂O₃ 양이 대부분 입계로 석출하는 현상과도 부합된다. 다만, Al₂O₃가 첨가됨에 따라 증가되는 산소이온 빈자리로 인한 전도도의 상승분과 이온반경이 작은 Al³⁺이온이 형성형 입방정구조로 치환고용되면서 격자의 변형으로 발생되는

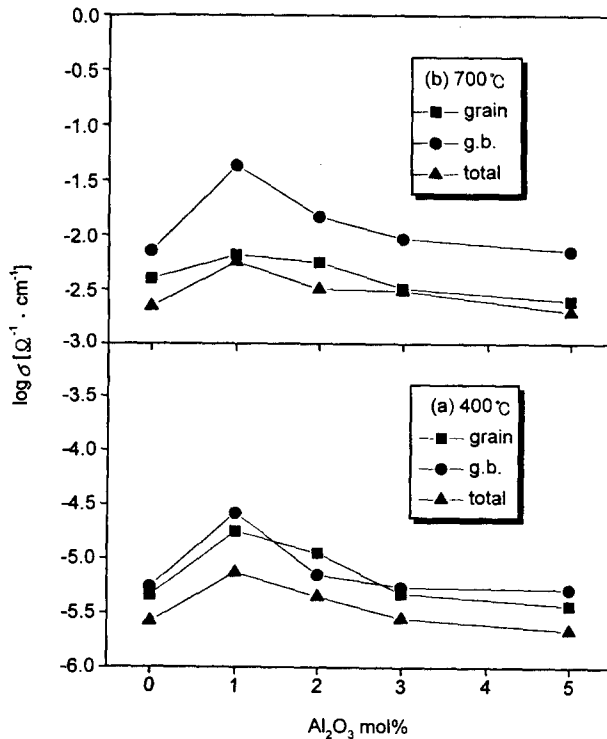


Fig. 9. Al₂O₃ concentration dependence of grain, grain boundary, and total conductivity at (a) 400°C and (b) 700°C.

전도도의 감소분을 생각할 수 있는데, 결과는 1 mol%에서 좋은 값을 보였다. Al₂O₃가 solubility 한도내의 첨가량일 때에는 격자의 재배열로 인한 밀도의 증가와 전기전도도의 증가를 가져오는데, 그 한도를 넘으면 석출된 입계에서의 Al₂O₃로 인해 역효과를 가져오는 것으로 보여진다.

4. 결 론

(Zr_{0.87}Ca_{0.13}O_{1.87})_{1-x}(Al₂O₃)_x, (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05) 조성의 공침분말을 합성하고, 그 분말을 사용한 소결체를 제조하여, 13 mol% CaO 안정화 ZrO₂ 소결체의 소결특성 및 전기전도특성에 미치는 Al₂O₃ 첨가효과를 살펴 보았다.

그 결과, 1 mol% Al₂O₃ 첨가가 5.421g/cm³의 최대밀도를 가졌다. 또한 결정립의 크기는 1 mol% Al₂O₃ 첨가까지 증가하였고, 2 mol% 첨가이상에서는 입계로 석출하기 시작한 Al₂O₃의 pinning 효과에 기인되어 감소하였다. 또 1 mol% Al₂O₃ 첨가시에 격자상수값의 급격한 감소가 보여지고, 그 이상에서는 변화가 별로 없어 13 mol% CaO 안정화 ZrO₂에의 Al₂O₃의 고용도한은 최대 1 mol%임을 알 수 있었다. 전기전도도 또한 1 mol% Al₂O₃ 첨가시에 증가됨을 나타냈다. ZrO₂에의 고용도한까지의 Al₂O₃ 첨가는 결정립성장을 촉진시키며 밀도값의 증대를 가져오고 전기전도도의 증가를 가져오는 긍정적인 효과를 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)의 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- R.J. Brook, *Advances in Ceramics*, Vol. 3, pp. 272, Edited by A.H. Heur and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, (1981)
- K.C. Radford and R.J. Bratton, *J. Mater. Sci.*, **14**, 59 (1979)
- K.C. Radford and R.J. Bratton, *J. Mater. Sci.*, **14**, 66 (1979)
- M.J. Verkerk, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.*, **17**, 3113 (1982)
- E.P. Butler and J. Drennan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (10), 474 (1982)
- M. Miyayama, H. Yanagida and A. Asada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (4), 660 (1986)
- H.Y. Lu and S.Y. Chen, *J. Mater. Sci.*, **27**, 4791 (1992)
- K. Yamana, S. Nakamura, T. Yoshimura, K. Ina and W. Weppner, *Solid State Ionics*, **53-56**, 763 (1992)
- M. Mori, M. Yoshikawa, H. Itoh and T. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (8), 2117 (1994)
- X. Guo and R. Yuan, *J. Mater. Sci.*, **30**, 923 (1995)
- J.S. Lee, J.I. Park and T.W. Choi, *J. Mater. Sci.*, **31**, 2833 (1996)
- R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst. B*, **25** (5), 925 (1969)
- M.L. Balmer, F.F. Lange and C.G. Levi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (8), 2069 (1994)
- J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (12), 2657 (1969)
- M.V. Inozemtsev, M.V. Perfil'ev and A.S. Lipilin, *Elektrokhimiya*, **10**, 1471 (1974)
- A.I. Ioffe, M.V. Inozemtsev, A.S. Lipilin, M.V. Perfil'ev and S.V. Karpachov, *Phys. Status Solidi A*, **30** (1), 87 (1975)
- M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis and A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **6**, 159 (1982)
- M. Aoki, Y.M. Chiang, I. Kosacki, L.J.R. Lee, H. Tuller and Y. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (5), 1169 (1996)
- S.H. Chu and M.A. Seitz, *J. Solid State Chem.*, **23**, 297 (1979)