

β -Al₂O₃의 특성에 미치는 Na₂O의 영향

윤기현·김응수·송효일*

연세대학교 요업공학과

*삼성전자 중앙 연구소

(1986년 11월 4일 접수)

Effects of Na₂O Content on Characteristics of β -Al₂O₃

Ki Hyun Yoon, Eung Soo Kim and Hyo Ill Song*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Central Research Lab., Samsung Electronic Co., LTD.

(Received November 4, 1986)

요 약

β -Al₂O₃의 물리적 및 전기적 성질을 Na₂O 첨가량 6.67 wt.% 부터 13.19wt.% 까지 변화시키면서 조사하였다. 1600°C에서 30분 소결한 시편의 주된 상은 β -Al₂O₃ 상이며 Na₂O 첨가량 전 소성범위에서 소량의 β'' -Al₂O₃ 상이 존재하였다. Na₂O 첨가량이 8.54 wt.% 인 경우 1600°C에서 소결시간이 증가함에 따라 β -Al₂O₃ 상의 상대 존재비는 증가하였으며, β'' -Al₂O₃ 상은 감소하다가 8시간 이상 소결시에는 존재하지 않았다.

1600°C에서 30분 소결한 경우 Na₂O 첨가량이 증가함에 따라 꺾임강도와 상온 비저항은 감소하였다. 1600°C에서 소결시간이 증가함에 따라 비정상 입자 성장으로 enclosed pore의 증가 때문에 밀도와 꺾임강도는 감소하였으며 평균 결정립 크기와 미세구조의 이중성은 증가하였고 상온 비저항은 약간 감소하였다.

ABSTRACT

Physical and electrical properties of β -Al₂O₃ were investigated as a function of Na₂O content from 6.67 wt.% to 13.19 wt.%.

The majority phase is β -Al₂O₃ and the small amount of β'' -Al₂O₃ exists in the specimens sintered at 1600° for 30 mins. In the case of specimens with 8.54 wt.% Na₂O sintered at 1600°C, the relative amount of β -Al₂O₃ phase increases and that of β'' -Al₂O₃ phase decreases with increasing sintering time, and then β'' -Al₂O₃ phase does not exist if sintering time is over 8 hrs.

As the Na₂O content is increased, the 3-Point MOR and the resistivity are decreased.

However, density and 3-Point MOR with increasing sintering time are decreased due to increasing the enclosed pore trapped inside of the exaggerated grains.

As the sintering time is increased, the average grain size and the duplexity of microstructure are increased, and the resistivity is slightly decreased.

1. 서론

축전지에 대한 연구는, 다양한 에너지원의 저장 및 변환을 통하여 에너지의 효율적인 이용을 위한 연구의 한 분야로서 활발히 진행되어 왔으며 특히 Na-S 전지는¹⁾ 원료물질이 풍부하고 가격이 저렴하며 또한 고밀도의 전기에너지를 저장할 수 있는 장점 때문에 많은 관심이 집중되고 있다.

이러한 Na-S 전지의 고체 전해질로 사용되는 β - Al_2O_3 혹은 β'' - Al_2O_3 는 이온 전도성이 매우 크므로^{2,4)} 1차전지, 특정이온 sensor, thermoelectric power generator, electrochromic display에 이용됨으로^{5,6)} 그 용도가 다양하다. β - Al_2O_3 혹은 β'' - Al_2O_3 의 높은 이온 전도성은 결정구조에 기인된 것으로서 결정구조에 대한 연구는 Beevers 등⁷⁾에 의해 보고된 후 Peter⁸⁾, Roth⁹⁾에 의하여 수정되었고 조성에 관해서는 Dubn 등¹⁰⁾의 NMR에 의한 연구와 Yamaguchi 등⁴⁾의 이온 교환 실험에 의하여 미화학 양론적인 조성범위를 지니고 있음이 알려졌다. 실제 응용면에서는 필요한 형태로 제조하기 힘든 단결정보다 다결정질 형태로 제조하여 사용하는 것이 바람직하고 β - Al_2O_3 의 특성은 조성과 소결조건에 영향을 받게 되며 β - Al_2O_3 의 미세구조는 소결조건에 크게 의존한다.

따라서 본 실험에서는 β - Al_2O_3 및 β'' - Al_2O_3 의 조성범위에서 6.67 wt.%부터 13.19 wt.%까지의 Na_2O 첨가량 변화에 따라 소결한 후 존재하는 상을 조사 분석하였다. 또한 Na_2O 첨가량 변화와 소결시간 변화에 따른 미세구조 변화가 β - Al_2O_3 의 기계적, 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

출발물질로 Na_2CO_3 (Junsei Chem. Co., Jap.)와 α - Al_2O_3 (RC-172 DBM, Reynold Chem., U.S.A.)를 Table I과 같은 조성으로 평량한 후 고순도 알루미늄 ball을 사용한 ball mill에서 ethanol을 혼합매체로 하여 16시간 혼합 및 분쇄하였다. 혼합된 시료는 1250°C에서 2시간 하소하였고 하소한 시료를 ball mill로 재분쇄한 후 성형하였다.

X-선 회절 분석, 미세구조 관찰, 밀도 측정과 상온 저항 측정을 위한 원주형 성형체는 지름이 14 mm 인 원형 die, 적임강도 측정을 위한 직육면체 모양 성형체는 7.08 × 39.86 mm의 직사각형 die를 이용하여 단동식 유압 성형기(Carver Lab Co., U.S.A.)에서 1차 성형하고 다시 1750 kg/cm²의 압력으로 등압성형(ID6, Auto Clave Co., U.S.A.)하였다. 성형된 시편을 알루미

Table I. Composition of Specimens.

(wt. %)

Raw Material Specimen No.	Na_2O	Al_2O_3
1	6.67	93.33
2	7.61	92.39
3	8.54	91.46
4	9.47	90.53
5	10.40	89.60
6	11.33	88.67
7	12.26	87.74
8	13.19	86.81

나 도가니에 넣고 MoSi_2 발열체를 사용한 전기로에서 700°C/hr의 승온속도로 1600°C에서 0.5시간 부터 12시간까지 소결시간 변화에 따라 소결하였다. 이때 시편과 동일한 조성으로 하소한 분말로 시편을 덮어주어 소결과정을 통하여 일정한 Na_2O 함량을 유지시켜 주었다.

소결한 시편은 잘 분쇄하여 X-선 회절 분석 장치(Rigaku 290612 A14, Jap.)를 이용하여 존재상을 확인하고 step scan. 방법을 사용하여 각 상의 상대 존재비를 구하였다.^{12, 18)} 미세구조 관찰을 위하여 소결한 시편은 석유속에서 연마한 후 85% H_3PO_4 묽는 용액에서 30초 etching 하여 금속 현미경(Type 104, Nikon Co., Jap.)으로 표면 미세구조를 관찰하였다. 또한 spector analysis¹¹⁾을 이용하여 시편당 100개의 line intercept를 하고 결정립 크기의 측정간격은 1.25 μm 로 하여 단위 부피당 결정립 분포와 평균 결정립 크기를 구하였다. 소결한 시편을 120°C에서 충분히 건조한 후 진조무게를 측정하고 석유(Junsei Chem. Co., Jap.)속에 담그고 10⁻² torr 이하 압력에서 5시간 방치한 후 석유속에서의 무게를 측정하여 밀도를 계산하였다. 동일 조건의 시편 6개로 적임강도 시험을 하였으며 시편의 표면처리는 SiC 연마지와 0.05 μm γ -alumina 분말로 연마한후 Instron(No. 1127, U. S. A., cross head speed 0.5 mm/min, 25.4 mm span)을 이용하여 하중을 측정하고 적임강도를 구하였다. 상온저항은 two-point probe 방법을 이용하여 상온저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 존재상 분석

소결한 시편에 존재하는 상의 분석은 이미 발표된 논

문¹²⁾에서 언급한 바와 같으며 1600°C에서 30분 소결한 시편의 Na_2O 첨가량 변화에 따른 상의 상대 존재비를 Fig. 1에 나타내었다. 앞서 발표된 논문¹²⁾의 1550°C에서 30분 소결한 경우에 비해 1600°C에서 30분 소결하던 전 조성 범위에서 β - Al_2O_3 의 상대 존재비는 증가하였고 β'' - Al_2O_3 는 10% 미만으로 감소하였고 1650°C와 비교하면 β - Al_2O_3 의 존재비는 감소하였다. 또한 1550°C와 마찬가지로 Na_2O 를 6.67wt.% 첨가한 경우 미반응의 α - Al_2O_3 가 존재하고 Na_2O 첨가량이 10.40 wt.% 이상인 경우에는 Na_2O 첨가량이 증가됨에 따라 γ - NaAlO_2 의 상대 존재비는 증가하고 있으나 1550°C에서 30분 소결한 경우보다 그 존재비는 감소하였다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 β - Al_2O_3 상과 β'' - Al_2O_3 상만이 존재하며 β - Al_2O_3 의 상대 존재비가 제일 큰 Na_2O 첨가량이 8.54 wt.%인 조성에 대하여 소결시간 변화에 따른 존재상의 상대 존재비는 Fig. 2와 같다. 소결시간이 증가함에 따라 β - Al_2O_3 의 존재비는 증가하며 β'' - Al_2O_3 의 존재비는 감소하다 소결시간이 8시간 이후 부터는 β'' - Al_2O_3 상은 나타나지 않았다. 이는 1400°C와 1530°C에서 유지시간 변화에 대한 β'' - Al_2O_3 의 상대 존재비는 유지시간이 증가함에 따라 감소한다는 Hodge¹³⁾의 실험결과와 일치한다.

3.2 β - Al_2O_3 의 특성

3.2.1 Na_2O 첨가량 변화에 따른 β - Al_2O_3 의 특성

1600°C에서 30분 소결한 시편의 Na_2O 첨가량 변화

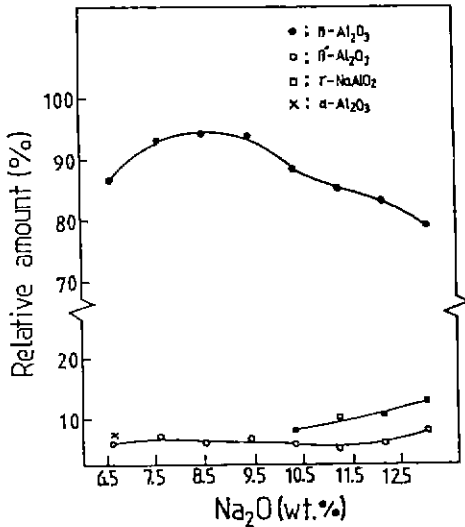


Fig. 1. Relative amount as a function of Na_2O content for the specimens sintered at 1600°C for 30 mins.

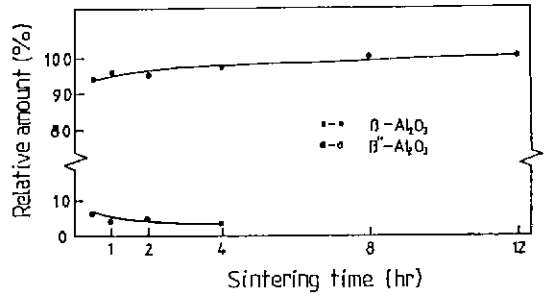


Fig. 2. Relative amount as a function of sintering time for the specimens with 8.54 wt.% Na_2O sintered at 1600°C

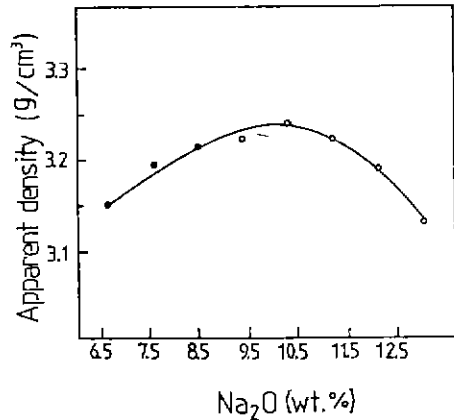


Fig. 3. Apparent density as a function of Na_2O content for the specimens sintered at 1600°C for 30 mins.

에 따른 밀도 변화는 Fig. 3에서 알 수 있듯이 Na_2O 첨가량이 10.40 wt.% 까지는 밀도가 증가하였다. 이는 이미 발표된 논문¹²⁾의 1650°C에서 30분 소결한 경우와 같은 경향으로 Fig. 4의 미세구조 관찰에서도 Na_2O 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 성장하는 것을 확인할 수 있다. 또한 Na_2O 를 10.40 wt.% 이상 첨가하면 1650°C에서 30분 소결한 경우에 비해 다소 큰 밀도를 나타내는 것은 Fig. 1의 X-선 회절 분석 결과에서 확인할 수 있듯이 β - Al_2O_3 보다 이온밀도가 작은 γ - NaAlO_2 의 생성량이 1650°C보다 감소했기 때문이다.

Fig. 5는 1600°C에서 30분 소결한 시편의 Na_2O 첨가량 변화에 따른 적임강도를 측정된 결과로서 Na_2O 첨가량이 10.40 wt.% 까지 증가함에 따라 적임강도는 증가하였고 그 이상의 Na_2O 를 첨가한 경우에는 적임강도는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 Fig. 3의

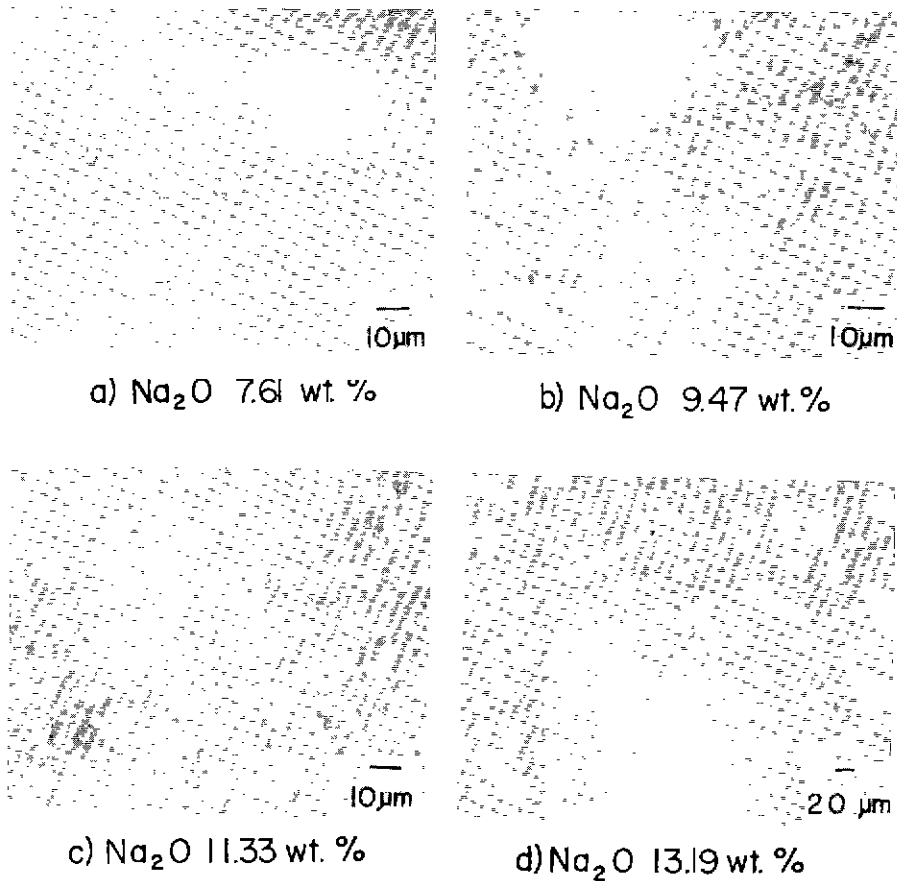


Fig. 4. Metallurgical microscope photographs of surface of the specimens sintered at 1600°C for 30mins.

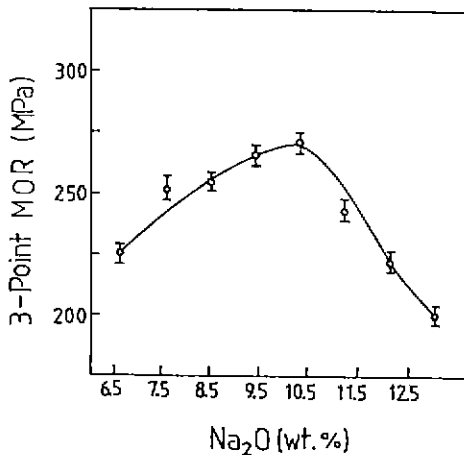


Fig. 5. 3-Point MOR as a function of Na₂O content for the specimens sintered at 1600°C for 30 mins.

Na₂O첨가량 변화에 따른 밀도변화의 경향과 일치하며 Na₂O를 10.40 wt.% 이상 첨가한 경우 밀도의 감소경향에 비해 적임강도가 급격히 감소하는 것은 Fig. 4의 미세구조 관찰에서 확인할 수 있듯이 결정립의 크기가 급격히 증가했기 때문이다.

1600°C에서 30분 소결한 시편의 Na₂O 첨가량 변화에 따른 상온 비저항 변화는 Fig. 6과 같으며 Na₂O 첨가량이 증가함에 따라 상온 비저항은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 전도면에 존재하는 Na⁺ ion의 농도¹¹⁾ 변화에 따른 electronic defect의 증가¹²⁾와 결정립이 성장함에 따라 결정립계는 상대적으로 감소하게 되어 전기전도의 방해역할을 하는 결정립계의 효과¹³⁾에 의하여 Na₂O의 첨가량이 증가할수록, 결정립의 크기가 증가할수록 상온저항은 감소되었다.

3.2.2 소결시간 변화에 따른 β-Al₂O₃의 특성

Fig. 7은 Na₂O를 8.54 wt.% 첨가한 경우 1600°C에서 소결시간 변화에 따른 밀도변화를 나타낸 것으로

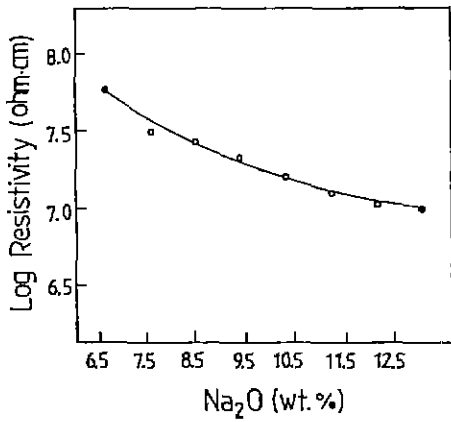


Fig. 6. Resistivity as a function of Na₂O content for the specimens sintered at 1600°C for 30 mins.

서 소결시간이 2시간 까지는 밀도는 커다란 변화가 없으나 소결시간 4시간 부터는 Fig. 8의 미세구조 관

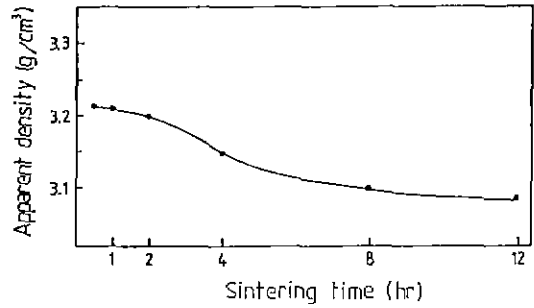
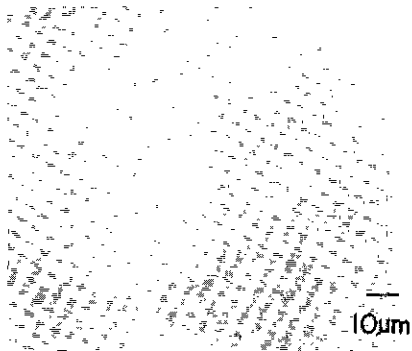
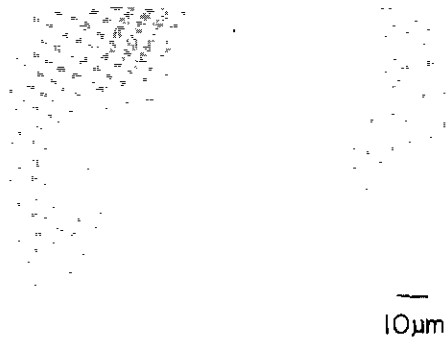


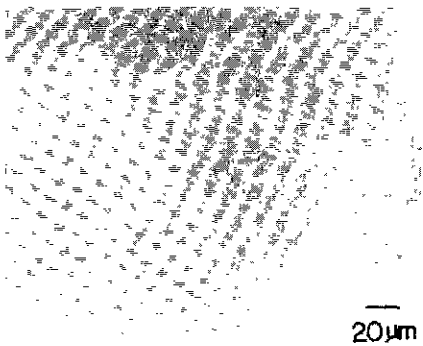
Fig. 7. Apparent density as a function of sintering time for the specimens with 8.54 wt. % Na₂O sintered at 1600°C.



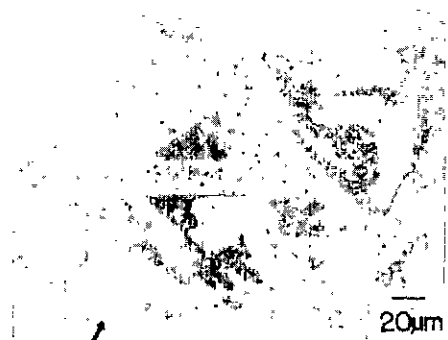
a) 0.5 hrs



b) 2 hrs



c) 4 hrs



d) 12 hrs

enclosed pore

Fig. 8. Metallurgical microscope photographs of surface of the specimens with 8.54 wt. % Na₂O sintered at 1600°C.

찰에서 확인할 수 있듯이 비정상 입자성장에 따른 enclosed pore의 증가로 밀도는 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 1585°C에서 소결시간 변화에 대한 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 밀도는 소결시간이 증가함에 따라 감소한다는 Whalen 등¹⁶⁾의 보고와 일치한다.

소결시간 변화에 따른 미세구조 변화를 고찰하고자 spektor analysis¹¹⁾를 이용하여 미세구조를 분석하였고 1600°C에서 2시간 소결한 시편에 대한 결정립 분포는 Fig. 9와 같다. 이러한 결정립 분포로부터 평균 결정립 크기(\bar{D})와 미세구조의 이중성(duplexity)을 나타내는 D_{\max}/\bar{D} 를 구하였다. Na_2O 첨가량이 8.54 wt. %인 경우 1600°C에서 소결시간 변화에 따른 미세구조 분석 결과는 Table 2와 같으며 소결시간이 증가함에 따라 평균 결정립 크기(\bar{D})와 미세구조의 이중성(duplexity)은 증가하였다. Virkar 등¹⁷⁾의 보고에 의하면 1587°C에서 1분 소결한 후 1550°C에서 서냉시

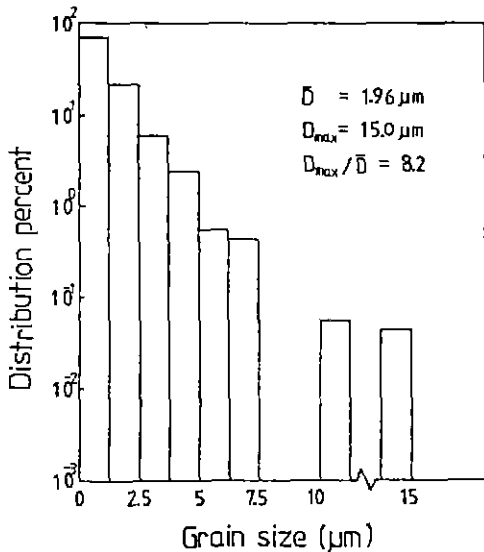


Fig. 9. Grain size distribution for the specimen with 8.54 wt. % Na_2O sintered at 1600°C for 2 hrs.

Table 2. Microstructure Analysis for the Specimens with 8.54 wt. % Na_2O Sintered at 1600°C.

Sintering time (hr)	0.5	1	2	4	8	12
\bar{D} (μm)	1.82	1.90	1.96	8.32	9.15	11.83
D_{\max} (μm)	7.5	10	15	100	130	220
D_{\max}/\bar{D}	3.8	5.3	8.2	12.0	14.2	18.6

간 변화에 따른 미세구조 분석에서 서냉시간이 증가함에 따라 평균 결정립 크기(\bar{D})는 증가하였으며 미세구조의 이중성(duplexity)은 감소하였으나 본 실험에서는 1600°C에서 소결시간의 증가로 미세구조의 이중성(duplexity)은 증가되었다.

Kummer²⁾와 Hodge¹³⁾ 등은 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 1585°C에서 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\delta\text{-NaAlO}_2$ 로 분해하며 $\delta\text{-NaAlO}_2$ 는 활성화 액상으로 작용한다고 발표한 바 있다. 본 실험에서는 $\delta\text{-NaAlO}_2$ 를 확인하기 어려우나 1585°C에서 생성되는 $\delta\text{-NaAlO}_2$ 는 활성화 액상으로 작용하므로 1550°C에서는 과대입자(D_{\max}) 성장 보다는 균일한 입자성장을 하게 되어 평균 결정립 크기(\bar{D})만 증가하게 되었고 1600°C에서는 과대입자(D_{\max}) 성장이 평균 결정립 크기(\bar{D})보다 빠르게 증가하므로 미세구조의 이중성(duplexity)은 증가하였다.

Fig. 10은 Na_2O 첨가량이 8.54 wt. %인 경우 1600°C에서 소결시간 변화에 따른 적입강도 변화를 나타내고 있다. 소결시간이 증가함에 따라 적입강도의 감소경향은 소결시간 변화에 따른 Fig. 7의 밀도 변화와 Table 2의 미세구조 분석의 결과로 설명할 수 있다. 즉 소

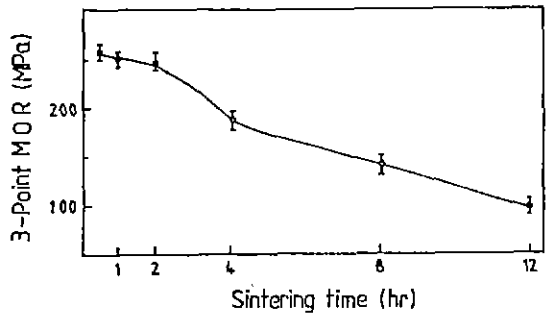


Fig. 10. 3-Point MOR as a function of sintering time for the specimens with 8.54 wt. % Na_2O sintered at 1600°C.

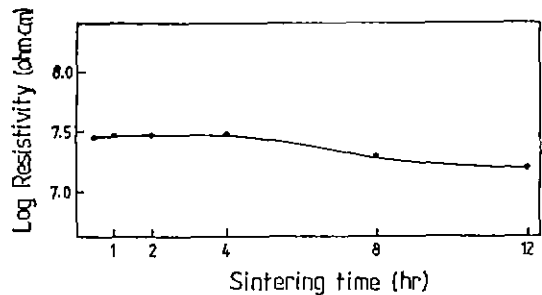


Fig. 11. Resistivity as a function of sintering time for the specimens with 8.54 wt. % Na_2O sintered at 1600°C.

결시간이 증가함에 따라 밀도는 급격히 감소하고 평균 결정립크기는 증가하여 적임강도는 감소하였다.

Fig. 11은 Na₂O를 8.54 wt. % 첨가한 경우 소결시간 변화에 따른 상온 비저항 변화를 나타낸 것으로서 소결시간이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하여 결정립계의 영역이 감소되어 상온 비저항은 감소하였다.

4. 결 론

Na₂O 첨가량 변화 및 소결시간 변화에 따른 β -Al₂O₃의 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

Na₂O첨가량 변화에 대한 경우

1. 1600°C에서 30분 소결한 시편의 주된 상은 β -Al₂O₃ 상이며 Na₂O첨가량 전 조성범위에서 소량의 β'' -Al₂O₃ 상이 존재하였다. Na₂O를 6.67 wt.% 첨가한 경우 미반응의 α -Al₂O₃가 존재하였고 Na₂O첨가량이 10.40 wt. % 이상인 경우에는 첨가량이 증가됨에 따라 γ -NaAlO₂의 상대 존재비는 증가하였다.
2. 1600°C에서 30분 소결한 시편의 밀도는, Na₂O첨가량이 10.40 wt. %까지는 증가하였고 그 이상의 Na₂O를 첨가한 경우에는 감소하였다. 또한 적임강도 변화는 밀도 변화의 경향과 일치하며 상온 비저항 변화는 Na₂O첨가량이 증가함에 따라 감소하였다.

소결시간 변화에 대한 경우

3. Na₂O첨가량이 8.54 wt. %인 경우 1600°C에서 소결시간이 증가함에 따라 β -Al₂O₃의 상대 존재비는 증가하였으며 β'' -Al₂O₃의 상대 존재비는 감소하다 소결시간 8시간 이후 부터는 β'' -Al₂O₃는 존재하지 않았다.
4. Na₂O첨가량이 8.54 wt. %인 경우 1600°C에서 소결한 시편의 밀도는 소결시간 2시간 까지는 커다란 변화가 없었고 소결시간 4시간 부터는 enclosed pore의 증가로 밀도는 급격히 감소하였다. 또한 소결시간이 증가함에 따라 평균 결정립 크기와 미세구조의 이중성(duplexity)은 증가하였고 적임강도는 감소하였으며 상온 비저항은 약간 감소하였다.

References

1. J.T. Kummer and N.Weber, "A Sodium-Sulfur Secondary Battery", Soc. Automat. Eng. Trans., **76**, 1003 (1968).
2. J.T. Kummer, " β -Alumina Electrolytes", p.141 in Progress in Solid State Chemistry No. 7, ed. by H. Reiss and J.O. McCaldin,

- Pergamon Press, New York (1972).
3. Y.F. Yao and J.T. Kummer, "Ion Exchange Properties and Rates of Ionic Diffusion in β -Alumina", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2453 (1967)
4. G. Yamaguchi and K. Suzuki, "On the Structures of Alkali Polyaluminates", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 93 (1968).
5. N. Weber, "A Thermoelectric Device Based on Beta-Alumina Solid Electrolyte Energy Conversion", *Energy Convers.*, **14**, 1 (1974)
6. D.J. Green and S. Hutchison, "Solution Spray-dried and Freeze-dried Sodium Beta-Alumina Powders: Preparation and Hot Pressing", *Mat. Sci. Monog.*, **6**, 964 (1980).
7. C.A. Beevers and M.A.S.Ross, "The Crystal Structure of Beta-Alumina, Na₂O · 11Al₂O₃", *Z., Krist.*, **97**, 59 (1937).
8. C.R. Peters, M. Bettman, J.W. Moore and M.D. Click, "Refinement of the Structure of Sodium β -Alumina", *Acta. Crystallogr.*, **B27**, 1826 (1971).
9. W.L. Roth, "Stoichiometry and Structure of the Super Ionic Conductor Silver Beta-Alumina", *J. Solid State Chem.*, **4**, 60 (1972).
10. R.R. Dubin, H.S. Story, R.W. Powers and W.C. Bailey, "NMR Study of Sodium Oxide Enriched Beta-Alumina", *Mat. Res. Bull.*, **14**, 185 (1979).
11. E.E. Underwood, "Quantitative Stereology", Addison-Wesley Publishing Co., p. 126 (1970).
12. H.I. Song, E.S. Kim and K.H. Yoon, "Preparation and Electrical Conductivity of β -Al₂O₃", *J. Kor. Cer. Soc.*, **23** (1), 1 (1986).
13. J.D. Hodge, "Kinetics of the β'' to β -transformation in the System Na₂O - Al₂O₃", *J. Am. Cer. Soc.*, **66**, 166 (1983).
14. A. Imai and M. Harata, "Ionic Conduction of Impurity Doped β -alumina Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 180 (1972).

15. R.W. Powers and S.P. Mitoff, "An Analysis of the Impedance of Polycrystalline Beta-alumina", *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 226 (1975).
16. T.J. Whalen, G.J. Tennenhouse and C. Meyer, "Relation of Properties to Microstructure in a β -alumina Ceramics", *J. Am. Cer. Soc.*, **57**, 497 (1974).
17. A.V. Virkar and R.S. Gorden, "Evolution of Microstructures and Properties in Lithia-Stabilized Polycrystalline β -alumina", p. 610 in *Ceramic Microstructures '76*, ed. by R.M. Fulrath and J.A. Pask, Westview Press, Boulder (1977).
18. D.W. Johnson, JR., S.M. Granstaff, JR., and W.W. Rhodes, "Preparation of β'' - Al_2O_3 Pressing Powders by Spray Drying", *Ceram. Bull.*, **58**, 849 (1979).