

## 분위기 열처리가 Ca-doped YCrO<sub>3</sub>의 전기적 특성에 미치는 영향

하우종 · 문중하 · 이병택\* · 박현수

전남대학교 세라믹공학과

\*전남대학교 금속공학과

### Effects of Atmospheric Annealing on the Densification and Electrical properties of Ca-doped YCrO<sub>3</sub>

Woo. J. Ha, Jong. H. Moon, Byung T. Lee\*, Hyun S. Park

Department of Ceramic Engineering, Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757

\*Department of Metallurgical Engineering, Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757

(1999년 10월 19일 받음, 2000년 7월 7일 최종수정본 받음)

**초 록** 열처리가 분위기가 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>의 치밀화 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 1700℃ 공기중에서 12시간 소결된 시편을 1400℃ O<sub>2</sub>, Air, N<sub>2</sub>에서 시간의 변화에 따라 재열처리하였다. N<sub>2</sub>분위기에서 열처리한 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>의 밀도는 열처리 시간이 증가함에 따라 다음과 같이 변화하였다. 4.5 (0hr) → 5.35 (24hrs) → 5.1g/cm<sup>3</sup> (48hrs). 전기 전도도는 열처리 시간이 증가함에 따라 큰 변화는 없었으며, 활성화에너지는 0.16eV로 일정하였다. Air에서 재열처리한 경우 밀도는 거의 변하지 않았으나, 활성화에너지는 시간에 따라 0.19에서 0.155eV까지 변화하였다. O<sub>2</sub>분위기에서 열처리한 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>의 밀도는 24시간 열처리 후 4.9(g/cm<sup>3</sup>)로 증가 후 일정하였다. 24시간 이상 N<sub>2</sub>분위기에서 열처리한 경우에는 다르게 기지상과 비슷한 조성의 제 2상이 석출되었으며 24시간동안 열처리한 시편까지는 전기 전도도에 변화가 없었다. 그러나 48시간 동안 열처리된 시편의 전기 전도도는 감소하였고 활성화 에너지는 400K 이하에서 0.167eV, 400K 이상에서 0.24eV이었다.

**Abstract** The effects of atmospheric annealing on the densification and electrical property of the Ca-doped YCrO<sub>3</sub> were investigated. In order to study the densification and electrical properties of Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>, the samples sintered at 1700℃ for 12hrs were subsequently annealed at 1400℃ under various atmospheres(O<sub>2</sub>, Air, N<sub>2</sub>) as a function of time. The density of Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> was 4.5g/cm<sup>3</sup> before annealing. Under the N<sub>2</sub> annealing, the bulk density of Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> was increased to 5.35g/cm<sup>3</sup> at 24hrs and then decreased to 5.2g/cm<sup>3</sup> at 48hrs. Activation of energies according to the annealing time were about 0.16eV in the whole temperature range. Under the O<sub>2</sub> annealing, the density of Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> was increased to 4.9g/cm<sup>3</sup> at 24hrs and then remained unchanged at 48hrs. When Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> was annealed at 1400℃ for more than 24hrs under O<sub>2</sub>, the secondary phase found on surface had the same composition as the matrix. Electrical conductivity was decreased with annealing time under O<sub>2</sub>. When Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> was annealed at 1400℃ for 12hrs and 24hrs under O<sub>2</sub>, activation energies were about 0.16eV at 12hrs and 24hrs, and showed 0.167eV below 400K, and 0.24eV over 400K at 48hrs.

**Key words** : densification, atmosphere annealing, activation energy, conductivity

### 1. 서 론

YCrO<sub>3</sub>는 융점이 2290 ± 30℃ 높고<sup>1)</sup>, 넓은 온도범위에서 우수한 전도성(P-type 반도체)을 나타낸다. 따라서 LaCrO<sub>3</sub>과 함께 연료 전지의 Interconnector로 많은 연구가 이루어졌다.<sup>2,3)</sup> YCrO<sub>3</sub>이 연료전지의 Interconnector로 사용되기 위해서는 높은 전기전도도뿐만 아니라 연료극과 산소극의 혼합을 방지하기 위해 높은 밀도가 요구된다. 그러나 일반적으로 순수한 YCrO<sub>3</sub>은 소결중 Cr 원소의 휘발로 인해 높은 소결 밀도와 전기전도도를 얻기가 힘들다.<sup>4,5)</sup> LaCrO<sub>3</sub>의 소결 밀도를 향상시키기 위해 분위기를 사용하거나 습식 분말 제조에 관한 연구들이 보고된 바 있다<sup>4-6)</sup>. YCrO<sub>3</sub>의 소결 밀도증진에 관한 연구는 이루어져 있지 않았

다. 한편, YCrO<sub>3</sub>의 전기전도도를 증가시키기 위해 Y 자리에 Ca를 치환시키는 연구들이 이루어졌다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>의 소결 밀도를 증진시키기 위해 1700℃ 공기 중에서 12시간 소결된 시편을 저온에서 재 열처리함으로써 분위기 열처리(O<sub>2</sub>, Air, N<sub>2</sub>)가 치밀화에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 분위기 열처리가 Ca-doped YCrO<sub>3</sub>의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서는 고상 반응 법에 의해 시편을 제작하였다. Aldrich사의 순도 99.9% 이상의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>을 출발 원료로 사용하였다. Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>의 조성으로 측량한

후, acetone과 ZrO<sub>2</sub> 볼을 사용하여 8시간 동안 혼합하였다. 100°C의 오븐에서 완전히 건조시킨 후, 이 분말을 공기 중에서 700°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 24시간 동안 2차 분쇄한 후 100°C의 오븐에서 건조시켰다. 직사각형 mold (40×8×3)을 이용하여 가성형 후 자체 제작한 CIP (cold isostatic press)를 이용하여 1000kg/cm<sup>2</sup>으로 성형하였다. 성형된 시편은 상자로를 이용하여 1700°C로 12시간 동안 공기 중에서 소결하였다. 승온속도와 냉각 속도는 각각 5°C/min이었다. 각각의 소결된 시편을 1400°C로 N<sub>2</sub>, Air, O<sub>2</sub>분위기에서 12시간, 24시간, 48시간으로 유지시킨 후 상온으로 냉각하였다. 밀도 측정은 Archimedes 원리를 이용한 ASTM C2D의 방법을 사용하였다. 미세구조 관찰을 위해 소결된 시편의 표면을 열 에칭을 하여 시편을 준비하였다. SEM을 이용하여 결정립의 크기, 소결정도, 2차상을 확인하였다. 조성, 2차상, 그리고 하소 온도의 변화에 따라 상 변화를 관찰하기 위하여 Rigaku사 제 D/Max 1200 X-선 회절분석기를 이용하였으며 X-선 파장은 Cu Kα1=1.5406Å를 사용하기 위해 Graphite Single Crystal Monochromator를 이용하였다. 일반적으로 세라믹스의 전기 전도도를 측정하기 위해서는 측정 온도 역의 최고 온도에서도 안정한 전극을 형성하여야 한다. 본 연구에서는 1000°C까지 전도 특성을 조사하기 위하여 고온에서도 안정한 백금 paste (VITR-AU-LESS 4082)를 사용하였고 양 전극사이의 전압과 전류의 특성을 체크하여 ohmic contact를 확인하였다. DC 4-probe 측정용의 경우에, 사각기둥형 시편의 표면에 일정한 간격으로 4개의 전극 pattern을 만들어 백금 paste를 칠한 후 1200°C에서 30분 열처리하였다. PtAg paste로 백금 선과 시편과 bonding을 위하여 850°C로 공기 중에서 열처리하였다. 전류 공급에는 Keithley 200, 온도 측정에는 thermometer (Keithley 740), 그리고 전압 측정에는 voltagemeter (Keithley 180)을 사용하여 다결정 소결체의 전기적 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 밀도 및 미세구조 변화

그림 1은 공기중 열처리 온도에 따른 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> 분말의 X-ray 회절 분석 결과이다. 온도가 증가함에 따라 CaCrO<sub>4</sub>상의 피크강도가 감소하여 1550°C에서 완전히 사라진다. 1550°C에서 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>는 단사정과 사방정의 두 페로브스카이트상으로 구성되어 있으며, 1700°C에서는 사방정상만 존재한다. 비슷한 계인 LaCaCrO<sub>3</sub>에서 CaCrO<sub>4</sub>상은 650°C에서 생성된 후 1207°C에서 용융되어 1500°C 이상에서는 페로브스카이트구조 속으로 고용된다고 알려져 있다.<sup>8)</sup> 따라서 YCaCrO<sub>3</sub>계에서도 액상소결을 유도하여 치밀화를 촉진시키기 위해서는 1200-1500°C 사이에서 열처리하는 것이 바람직하다. 그러나 원료분말을 혼합 후 액상을 형성하는 CaCrO<sub>4</sub>상이 존재하도록 1300°C에서 하소하여 1400-1700°C에서 소결할 경우 소결밀도는 크게 증진되지 않았다. 또한 두 상 이상이 공존하는 1400, 1550,

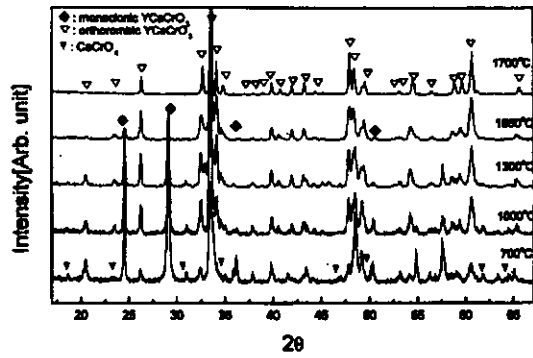


Fig. 1. XRD patterns of Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> calcined at various temperature in air.

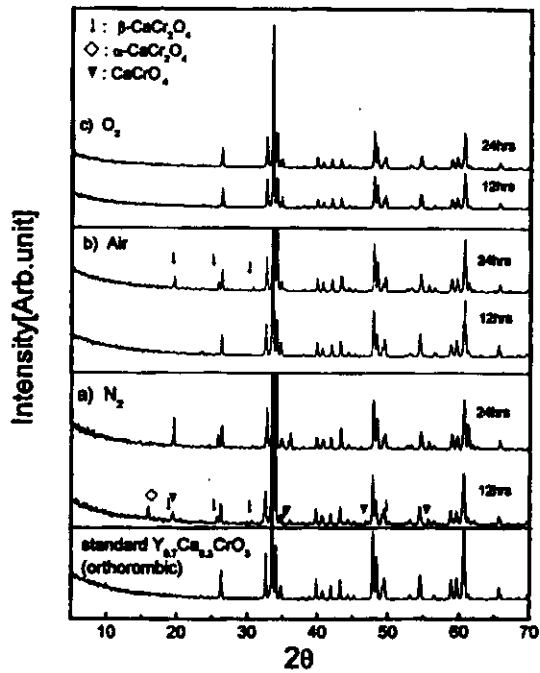


Fig. 2. XRD patterns of Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> annealed at 1400°C in (a) N<sub>2</sub>, (b) Air and (c) O<sub>2</sub>.

1600°C에서 소결한 후 액상이 생성되는 1400°C에서 재열처리할 경우도 밀도 증진의 효과는 없었으나, 사방정의 단상이 형성되는 1700°C에서 소결한 후, 1400°C에서 재열처리할 경우 액상 생성으로 인해 밀도가 증진되었다. 이때 밀도증진의 정도는 열처리 분위기에 따라 달라질 것으로 예상된다.

그림 2는 1700°C 공기 중에서 소결된 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>을 1400°C N<sub>2</sub>, Air, O<sub>2</sub>분위기에서 재 열처리 시간에 따른 시편의 표면 X-ray 회절 분석 결과이다. 1700°C에서 소결된 시편은 사방정의 단상으로 이루어져 있으나, N<sub>2</sub>분위기에서, 12시간 재 열처리할 경우 사방정의 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>, α-CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, β-CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaCrO<sub>4</sub>상이 공존하며, 24시간 이후에는 사방정의 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>와 β-CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상만이 존재하였다. Air 분위기에서, 12시간 재 열처리한 시편에서 사방

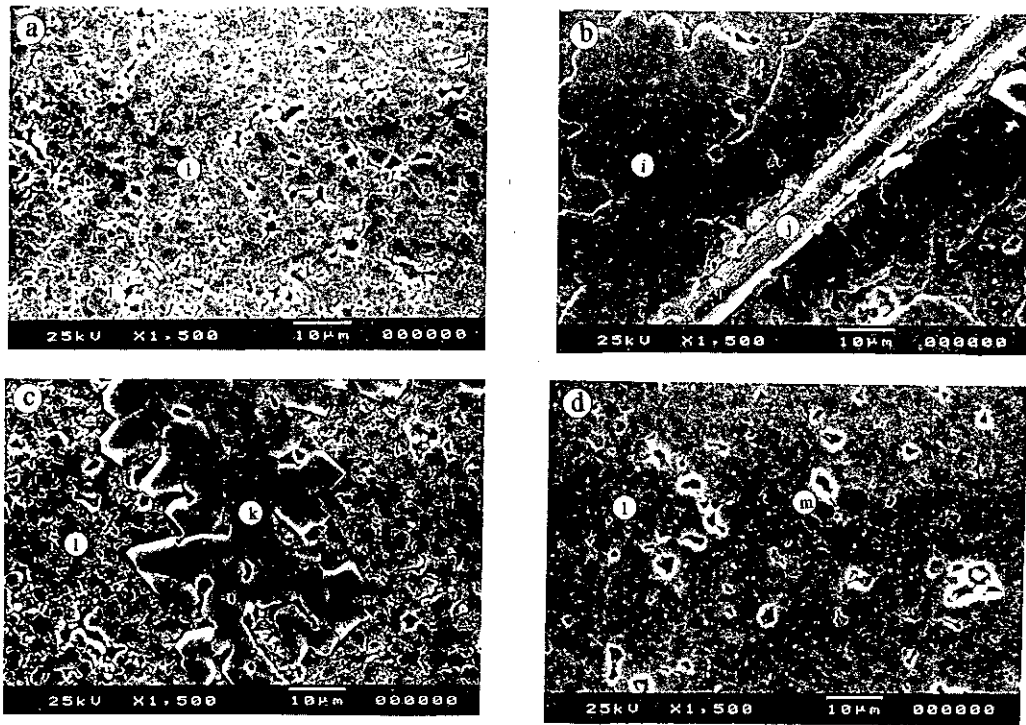


Fig. 3. Surface microstructure of  $Y_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$  (a) sintered at 1700°C for 12hrs in Air, and (b), (c) and (d) are microstructure annealed at 1400°C for 24hrs in  $N_2$ , Air and  $O_2$  respectively.

Table 1. Compositions of the matrix and secondary phases analyzed by EDS

element(Atomic %)	i	j	k	l	m
O	34.90	20.44	29.95	23.00	23.67
Ca	20.94	24.91	21.95	9.35	9.17
Cr	42.69	52.60	45.97	32.92	35.45
Y	1.47	2.04	2.13	34.73	31.72

정제의 페로브스카이트상을 제외하고 제2상은 관찰되지 않았다. 하지만 24시간에서는  $\beta-CaCr_2O_4$ 상이 생성되었다. 산소분위기에서는 재 열처리 시간에 관계없이 다른 피크는 관찰되지 않았다. Ford와 White<sup>9)</sup>의 보고에 의하면  $Cr^{3+}$  이온을 포함한  $CaCrO_4$ 상은 공기중에서 소결시 1000°C 이하에서 안정하며 1000°C 이상에서는  $CaCr_2O_4$  + 액상으로 바뀌는 것으로 보고된 바 있다.

이때  $CaCr_2O_4$ 상은  $\alpha$ 와  $\beta$ 상이 있으며  $\beta$ 상이 고온상으로 알려져있다.<sup>10)</sup> 한편 액상은 시편 표면으로 용출되며 냉각시 표면의 액상으로부터 제2상이 석출된다. 위의 결과에서 열처리분위기에 따라 생성된 상의 종류가 달라지는 이유는 결합의 종류와 상관관계가 있는 것으로 생각되어진다. Y자리에 Ca가 치환될 경우  $O_2$ 분위기에서는  $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{4+}$ 로 전이되면서 전기적 중성이 이루어진다. 반면에  $N_2$ 분위기에서는 산소공공이 생성되면서 전기적 중성이 이루어지며, 이때 생성된 산소공공은 사방정의  $Y_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$ 상을 불안정하게 만들뿐만 아니라 상전이 속도를 빠르게 한다. 즉 원자의 확산은 치환형 원자의 기공기구를 갖고 있어 주어진 원자가 고체속에서 이동할 수 있는 속도는 기공의 농도와 온도에 의존한다. 따라서  $O_2$ 분압이 높을수록 사방정의  $Y_{0.7}Ca_{0.3}$

$CrO_3$ 상이 안정하며, 낮아질수록 저온에서 안정한 상인  $CaCrO_4$ 가 생성된다.

그림 3에서 (a)는 1700°C, 공기중에서 소결된  $Y_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$ 의 미세구조이며, (b), (c), (d)는 (a) 시편을  $N_2$ , Air,  $O_2$ 분위기에서 1400°C에서 24시간 동안 재열처리한 시편의 미세 구조이다. (a)에서 입자의 평균크기는 2~3  $\mu m$ 이며, 시편의 표면은 많은 기공을 포함하고 있다. (b) 시편의 표면에 판상과 주상의 제2상들이 혼재하고 있으며 기지상은 매우 치밀하다. (c)의 경우  $N_2$ 분위기에서 재 열처리한 시편과 유사한 판상모양의 제2상만이 관찰되며, 기지상의 밀도는 (a)와 비슷해 보인다. 한편, (d)의 경우 입체 사이에 미세한 제2상이 관찰되지만 (a)와 (c)에 비해 치밀한 미세구조를 보인다.

표 1은 기지상과 제2상들은 EDS에 의한 정량 분석한 결과를 보여준다.  $N_2$ 와 Air에서 재열처리시 나타난 i, j, k 상들의 주성분은 Ca와 Cr이며 조성은 유사함을 알 수 있다. 또한  $\alpha-CaCr_2O_4$ 상과  $\beta-CaCr_2O_4$ 상의 피크의  $\theta$ 각이 각각 다르다. 따라서 그림 2와 비교할 경우 j는  $\alpha-CaCr_2O_4$ , i와 k는  $\beta-CaCr_2O_4$ 상으로 추정된다. 하지만 표 1에서 나타난 Y 성분은 EDS 분석상 전자의 침투깊이가 100 $\mu m$ 로 크기 때

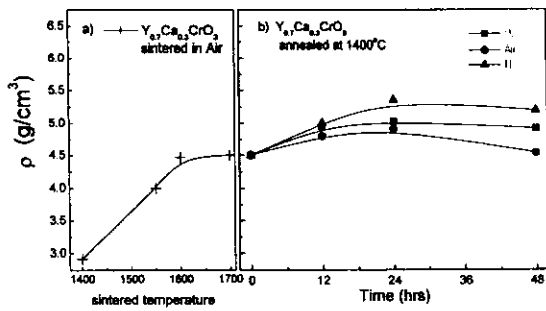


Fig. 4. Bulk density of Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> according to (a) sintering temperature and (b) annealing time in N<sub>2</sub>, Air and O<sub>2</sub> at 1400°C.

분에 다른 상 즉 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> 조성으로 생각된다. 한편, l와 m의 조성은 동일한 것으로 보아 그림 2와 비교할 경우 동일 성분 또는 Cr의 원자가만 다른 것으로 생각된다.

그림 4 (a)는 공기중 소결 온도에 따른 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>의 밀도 변화이며, (b)는 공기중 1700°C에서 소결 후 1400°C, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Air 중에서 재열처리한 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>의 밀도 변화를 나타낸다. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Air 분위기 순으로 재열처리 시간이 증가할수록 밀도는 더 큰 쪽으로 증가한다.; N<sub>2</sub>(5.0(12hrs) → 5.35(24hrs) → 5.1(g/cm<sup>3</sup>)(48hrs)), Air(4.8(12hrs) → 4.9(24hrs) → 4.5(g/cm<sup>3</sup>)(48hrs)), O<sub>2</sub>(4.94(12hrs) → 4.50(24hrs) → 4.92(g/cm<sup>3</sup>)(48hrs)). N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리한 시편이 O<sub>2</sub>분위기에서 보다 약 10% 정도 더 높은 밀도를 보인다.

재열처리시 치밀화는 생성된 상의 종류에 따라 달라진다. 그림 2, 3에 의하면 산소 분압이 낮은 질소분위기의 경우 저온 상인 CaCrO<sub>4</sub>가 생성되며, 이 상은 휘발된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 반응하여 CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 액상을 생성시킨다. 이로 인해 액상소결이 유도되어 밀도가 증진된다. 따라서 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>를 재열처리할 경우 밀도증진의 정도는 CaCrO<sub>4</sub> 상의 생성 정도에 크게 의존하며, CaCrO<sub>4</sub> 상이 가장 많이 형성되는 N<sub>2</sub> 분위기에서 재열처리할 경우 밀도증진의 효과가 가장 크다. 한편, 충분한 액상이 생성되지 않으면서 표면에 제2상이 석출되는 Air분위기의 경우 내부에 석출되는 산소분위기 보다 오히려 밀도가 더 낮다.

### 3.2 전기적 특성

그림 5는 1700°C 공기 중에서 소결한 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>를 1400°C, N<sub>2</sub> 분위기에서 재열처리한 시편의 전기 전도도이다. 온도변화에 따른 전기 전도도는 열처리 시간에 관계없이 일정함을 알 수 있다. 또한 상온에서 1000K까지 열처리 시간에 관계없이 log $\sigma T$  vs 1/T의 그래프는 선형적이며, 활성화 에너지 값은 0.16 eV 값으로 일정하다.

그림 6은 1700°C 공기 중에서 소결한 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>의 1400°C, Air 분위기에서 재 열처리한 시편의 전기 전도도이다. 12시간 열처리한 시편의 전기 전도도가 가장 낮으며, 24시간 이후는 다시 증가한다. 열처리 시간에 관계없이 상온에서 1000K까지 log $\sigma T$  vs 1/T의 관계는 선형적이며, 활성화 에너지 값은 12시간 열처리한 시편에서 0.19eV, 24시간 열처리한 시편에서 0.17eV, 그리고 48시간 열처리

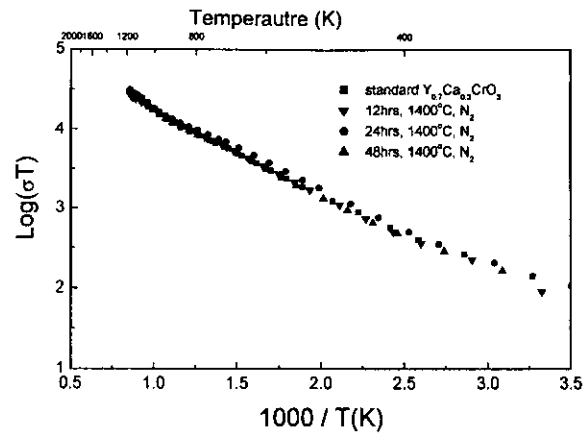


Fig. 5. Log( $\sigma T$ ) vs 1/T of Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> annealed at 1400°C in N<sub>2</sub> as a function of time.

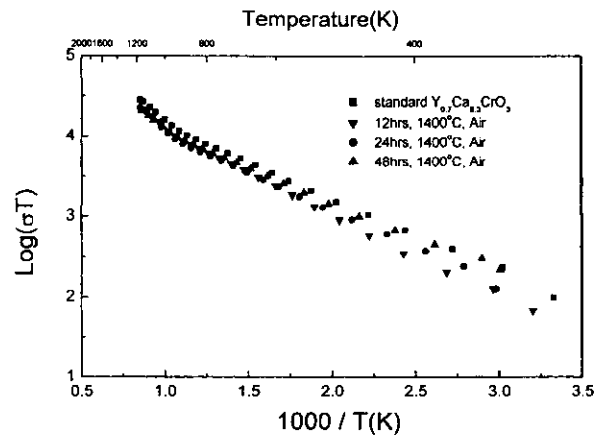


Fig. 6. Log( $\sigma T$ ) vs 1/T of Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> annealed at 1400°C in Air as a function of time.

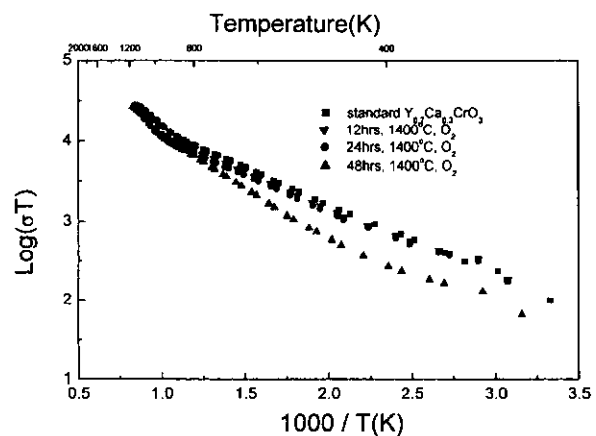


Fig. 7. Log( $\sigma T$ ) vs 1/T of Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> annealed at 1400°C in O<sub>2</sub> as a function of time.

한 시편에서 0.155eV 값으로 열처리 시간에 따라 다르게 나타난다.

그림 7은 1700°C 공기 중에서 소결한 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub>의 1400°C, O<sub>2</sub>분위기에서 재열처리한 시편의 전기 전도도이다. 재열처리 시간이 24시간일 때까지는 전기 전도도의 변

화가 없었으나 48시간 이후 급격히 감소하였다. 24시간까지는 상온에서 1000K까지  $\log \sigma T$  vs  $1/T$ 의 관계는 선형적이었고, 활성화 에너지 값은 0.16eV 값으로 일정하였다. 48시간 이후 전기 전도도는 비선형적이며, 활성화 에너지는 400K 이하에서 0.167eV, 400K 이상에서 0.24eV이다.

Y 자리에 Ca가 치환될 경우 생성된 홀의 농도는  $p = [Ca'] - 2[V']$ 이다. 여기서 p는 홀의 농도이다. 산소분압이 낮아질수록 산소공공 수의 증가로 인한 홀 수의 감소로 전기 전도도가 낮아지며, 재열처리시 Ca-rich상이 석출될 경우에도 전기 전도도는 낮아질 것으로 예상된다. 즉,  $Y_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$ 를 1500°C 이하에서 열처리할 때  $Cr^{4+}$ 는  $Cr^{6+}$ 로 바뀌면서  $YCaCrO_3$ 와  $CaCrO_4$ 의 액상이 생성된다. 본 실험에서도 그림 2와 그림 3에서 관찰된 바와 같이 재열처리한 모든 시편에서 Ca-rich상이 관찰되었으며, z만큼의 Ca가 석출되면 z만큼 홀의 손실이 생긴다.

$p = [Ca'] - 2[V'] - z[Ca']$ . 여기서 z는  $Y_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$ 의 상에서 Y 자리에 치환된 Ca가 입계로 이동한 양이다. 그러나  $N_2$ 분위기에서 재열처리한 시편의 전기전도도는 거의 변화하지 않았다. 그 이유는 그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 밀도의 증가에 의해 전도도의 감소가 보상된 것으로 추측된다. 한편,  $O_2$ 분압이 증가할수록 열처리 시간에 따른 활성화 에너지 차이가 크다. 이것은 시편 내부의 조성이 불균일함을 의미하여,  $O_2$ 분압이 증가할수록 원자의 확산속도가 늦어져 상평형에 도달하는 속도가 느리기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

재 열처리시간과 분위기 (Air,  $N_2$ ,  $O_2$ )가  $Y_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$ 의 치밀화 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

1) 산소분압이 가장 낮은  $N_2$  분위기에서 재열처리할 경우 가장 많은  $CaCrO_4$ 상이 석출되었으며, 동시에 밀도가 산소와 공기중에서 재열처리한 경우에 비해 현저히 향상되었다.

2)  $N_2$ 분위기에서 열처리할 경우  $Y_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$ 의 밀도는 열처리 시간이 증가함에 따라 24시간 ( $4.5 \rightarrow 5.35$  (g/cm<sup>3</sup>))까지는 증가하였으나 48시간에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이러한 밀도 증가와 제2상의 석출에도 불구하고 전기 전도도는 거의 변하지 않았다. 열처리 시간에 관계없이 상온에서 1000K까지  $\log \sigma T$  vs  $1/T$ 의 선형성이 나타났고, 활성화에너지는 0.16eV로 일정하였다.

3)  $O_2$ 분위기에서 열처리할 경우  $Y_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$ 의 밀도는 열처리 시간이 증가함에 따라 24시간 ( $4.5 \rightarrow 4.9$  (g/cm<sup>3</sup>))까지 증가하였으나 24시간 이상에서는 일정 하였다. 이때 24시간 이상  $N_2$  분위기에서 열처리한 경우와는 다르게 기지상과 비슷한 조성의 제2상이 석출되었으며, 열처리 시간이 증가함에 따라 전기전도도는 감소하였다. 24시간까지는 상온에서 1000K까지  $\log \sigma T$  vs  $1/T$ 의 선형성이 나타났고, 활성화 에너지는 0.16eV였다. 그러나 48시간 열처리된 시편의 전기 전도도는 비 선형적이었다. 즉, 활성화에너지

는 400K 이하에서 0.167eV, 400K 이상에서 0.24eV였다.

#### 감사의 글

이 논문은 1997년도 교육부 첨단공학 (신소재 분야) 학술연구비에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. W.J. Wber, J.L. Bates, C.W. Griffin, and L.C. Olsen, "Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of Divalent-Metal-Doped  $YCrO_3$ "; pp. 235-42 in Defect properties and Processing of High-Technology Nonmetallic Materials. Edited by Y. Chen, E.D. Kingery, and R.J. Stokes. Materials Research Society, Pittsburgh, PA. 1986.
2. L.A. chick, T.R. Armstrong, D.E. McCready, G.W. Coffey, G.D. Maupin, and J.L. Bates, "Low-Temperature Sintering and Phase Changes in Chromite Interconnect Materials"; pp. 374-84 in Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (Honolulu, HI, May 1993). Edited by S.C. Singhal and H. Iwahara. Electrochemical Society, Pennington, NJ. 1993.
3. J.D. Carter, H.U. Anderson, and M.G. Shumsky. "Liquid Phase Behaviour in Nonstoichiometric Calcium-Doped Lanthanum Chromites." J. Mater. Sci., **31**, 157-63 (1996).
4. P.D. Owenby and G.E. Jungquist "Final Sintering of  $Cr_2O_3$ " J. Am. Ceram. soc., **55** (9), 433-436 (1972)
5. T.P. Hoar and J.M. Butler, "Influence of Oxide on the Pressing and Sintering of Copper Compacts," Met. Trans., 1981, vol. **12B**, pp. 589-594.
6. Larry. A. Chick and J. Lamert Bates, "EFFECTS OF COMPOSITION ON SINTERING OF CURRENT INTERCONNECTS IN SOFC," Pacific Northwest Laboratory Richland, WA99325.
7. G.F. Carini, H.U. Anderson, D.M. Sparlin and M.M. Nasrallah, Solid State Ionics., **49**, 233 (1991).
8. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, and I. Kojima. "Liquid Phase-Assisted Sintering of Calcium-Doped lanthanum Chromites" J. Am. Ceram. Soc., **76** (3) 609-16 (1993).
9. W.F. Ford and W.J. Rees, "The CaO-MgO- $Cr_2O_3$  Ternary system: A Partial investigation of the CaO- $Cr_2O_3$  system" Trans. Br. Ceram. Soc, **47**. 207-31 (1948).
10. Arno Kaiser, Burkhard Sommer, and Eduard Woermann "The system CaO- $CaCr_2O_4$ - $CaAl_2O_4$  in Air and under Mildly Reducing Conditions" J. Am. Ceram. soc., **75** (6), 1463-71 (1992).