Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 21, No. 2, 1984
Printed in Republic of Korea

$CaO-ZrO_2$系 燒結體의 低溫 電氣傳導度에 關한 硏究

朴 金 喆·崔 泳 燮*
漢陽大學校 無機材料工學科
(1984年 3月 28日 接受)

Low-Temperature Electrical Conductivity of Sintered Body in the Systems $CaO-ZrO_2$

Keum-Churl Park and Young-Sup Choi*
Dept. of Inorganic Material Eng. Han Yang Univ.
(Received 28 March, 1984)

ABSTRACT

The electrical conductivity of compositions in the system $CaO-ZrO_2$ has been measured by 2-probe technique in the temperature range 350~750°C.

The composition of maximum conductivity in this system is within the cubic solid-solution region close to low-calcia cubic solid-solution phase boundary.

The results are as follows :

1) The maximum conductivity was found 13mol CaO in zirconia.
2) As the CaO content was increased from 13 to 21 mol%, the electrical conductivity decreased for any given temperature and the activation energy increased.
3) As the firing temperature and soaking time was increased, the electrical conductivity increased and activation energy decreased

1. 緖 論

ZrO_2 固溶體는 完全히 統計的으로 채워진 cation sublattice와 oxygen ion vacancy를 갖는 fluorite형 構造를 갖는다고 Hund[1]가 發表한 以來 獨特한 電氣的 性質 때문에 galvanic cell[2]과 fuel cell[3]에서 solid electrolytes로써 또 高溫電氣爐에서 發熱體[4]로써 有効하게 使用되고 있다. 그리하여 monoclinic ZrO_2에 2價 또는 3價의 金屬 酸化物을 添加하여 立方品系의 固溶體로 安定化 시키면 모든 溫度 範圍에서 monoclinic ⇄tetragonal 相變化가 發生하지 않고 oxygen ion vacancy가 形成되어 總電氣傳導度는 $0.85ZrO_2 \cdot 0.15CaO$의 組成의 경우 1000°C, 酸素分壓 10^{-1}~10^{-23}MPa에서 酸素分壓에 關係없이 一定 하며[2] 많은 硏究者[5~9]들이 4×10^{-3}~3.3×10^{-2} $ohm^{-1}cm^{-1}$의 값을 보여 주고 있다. 이는 總電氣傳導度가 거의 ion 傳導度를 表示하며 電子傳導度는 거의 무시 하여도 됨을 意味 한다[1~3,5]. 結局 電氣傳導度는 anion vacancy를 通하여 oxygen ion들의 運動에 기인 된다. 本 硏究는 CaO 7~21mol% 範圍의 $CaO-ZrO_2$系에 對한 燒結溫度 1750°C에서의 維持時間 變化와 16mol% CaO-84mol% ZrO_2의 組成에 對해서는 溫度와 維持時間을 各各 變化 시켰을때 低溫에서의 電氣傳導度를 2단자법으로 測定

*朝鮮耐火(株), 技術硏究所
*Chosun Refractories Co. Research Center.

하여 相互 關係를 究明하고 이때의 活性化 energy를 求하였다.

2. 實驗 方法

2-1. 試片 製造

試藥인 ZrO_2와 $CaCO_3$를 使用하여 CaO 7~21mol% 範圍의 CaO-ZrO_2系 配合에 Aceton을 加하여 混合, 乾燥하고 12.5ϕ×4mm의 試片이 되게 金屬 mold를 利用하여 20000psi 壓力으로 成形後 1750°C에서 0, 3, 5, 및 7時間維持後 爐冷 하였으며 16mol%CaO-84mol %ZrO_2의 試片은 1650, 1500, 및 1400°C에서도 各各 0, 3, 5 및 7時間 維持後 爐冷 하였다. 燒成된 試片은 表面이 平滑하도록 400, 1000번 SiC 硏磨紙로 硏磨하고 또 diamond polishing compound로 硏磨하여 Aceton으로 씻은後 乾燥하였다. 乾燥된 試片은 silver paste를 바른 다음 完全 乾燥하여 電氣傳導度 測定用 試片으로 하였다.

2-2. 電氣傳導度 測定

電氣傳導度 測定에 使用된 爐는 kanthal heating wire를 감은 alumina tube爐이며 platinum lead wire를 使用하여 스프링式으로 荷重을 加해 試片의 接觸이 잘 되도록 하여 爐內의 一定한 位置에 놓이겠금 調節하였다. 抵抗 測定은 日本 YOKOGAWA의 wheastone bridge를 使用 하였으며 다음 式에서 電氣傳導度를 計算하였는데, 이때 抵抗(R)은 750°C에서 350°C까지 50°C 간격으로 空氣中에서 測定하였다.

電氣傳導度 (σ)=L/RA.

여기서 L은 試片의 두께, A는 斷面積이며 1/100mm의 micrometer를 使用하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. CaO 添加量 變化 影響

CaO 7~21mol%를 添加하여 燒成溫度 1750°C에서 維持時間을 變化시킨 試片의 350~750°C 溫度 範圍에서 測定한 傳導度 값을 絕對溫度의 逆數 對 log conductivity로 plot한 結果는 Fig. 1~4와 같으며 CaO 添加量에 따른 傳導度 값의 變化는 Fig. 5~8과 같다. Fig. 1~4에서 보면 維持時間이 길수록 傳導度 값은 若干 上昇하며, 또한 試片들의 高溫度側에서의 傳導度 값 分布의 幅은 低溫에서 보다 좁게 나타남을 알 수 있다. 이를 高溫 電氣傳導度 測定 結果報告[6~8,10~11]와 比較 해보면 測定者마다 값이 若干씩 다르기는 하나 다같이 高溫度側에서는 測定値의 分布의 幅이 좁게 나타난 點에서 同一한 傾向을 立證하고 있다고 할 수 있다.

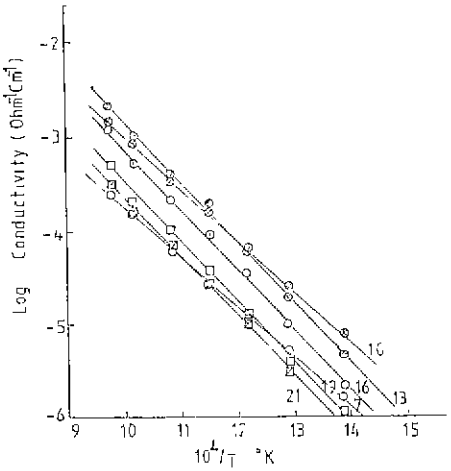


Fig. 1. Conductivity vs. reciprocal temperature for various compositions in the system CaO-ZrO_2 at 1750°C without soaking. (Numbers near the curves denotemole percent CaO)

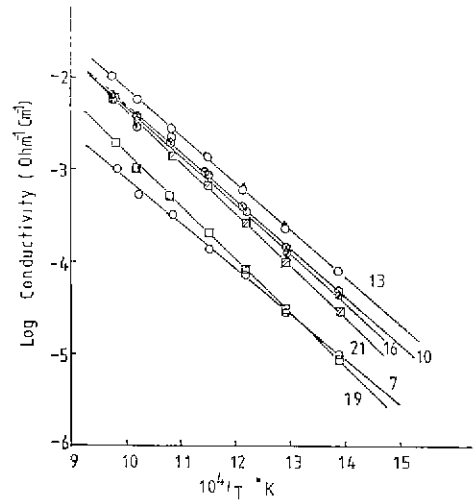


Fig. 2. Conductivity vs. reciprocal temperature for various compositions in the system CaO-ZrO_2 at 1750°C for 3 hrs.

또한 CaO 添加量이 많을수록 낮은 傳導度 값을 나타내는 結果도 本 實驗 結果와 좋은 一致를 보여 주고 있다. Fig. 5~8의 結果를 보면 CaO 添加量의 13mol%까지는 添加量의 增加에 따라 傳導度 값이 增加하다가 13mol%가 넘으면 CaO 添加量이 增加함에 따라 傳導度 값은 反對로 減少하고 있다. 이는 Trombe와 Foëx[12], 그리고 Volchenkova와 Pal'guev[13]가 CaO 15mol%에서, 또 Tien[6], Johansen[8], Stricker等[10]은 CaO 12~13mol%에서 Dixon等[7]은 CaO 約 12mol%에서 各

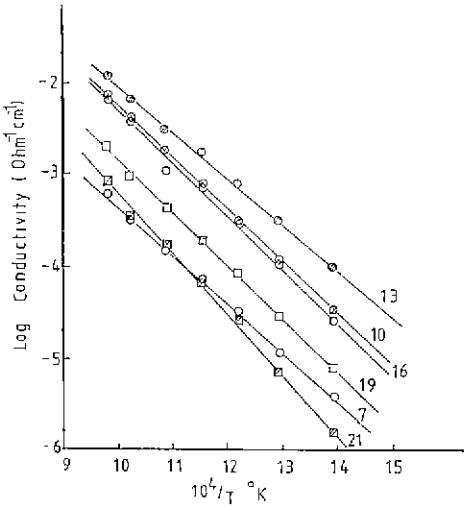


Fig. 3. Conductivity vs. reciprocal temperature for various composition in the system CaO-ZrO_2 at 1750°C for 5 hrs.

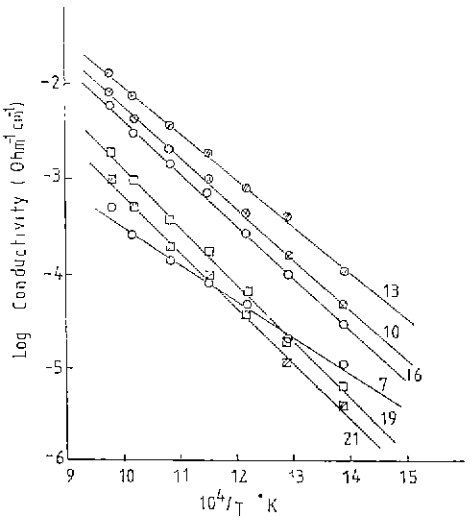


Fig. 4. Conductivity vs. reciprocal temperature for various composition in the system CaO-ZrO_2 at 1750°C for 7 hrs.

各 傳導度 값의 最大値를 報告하고 있어 本 實驗과 一致된 結果를 나타내고 있다. 이와같은 事實은 ZrO_2에 CaO가 13mol%까지 添加 될 때는 添加된 CaO의 mole數에 相應한 oxygen vacancy가 생기기 때문에 電氣傳導度는 CaO 添加量에 따라 增加한다. 또 cubic 單一相 領域의 境界는 Duwez 等[14]에 依하면 CaO 16~28mol%인데 著者들의 硏究에서 X-線 回折分析 結果는 Table 1[15]과 같이 cubic 單一相이 CaO 13mol%부터 나타났다. 따라서 傳導度의 最大値는 fluorite type

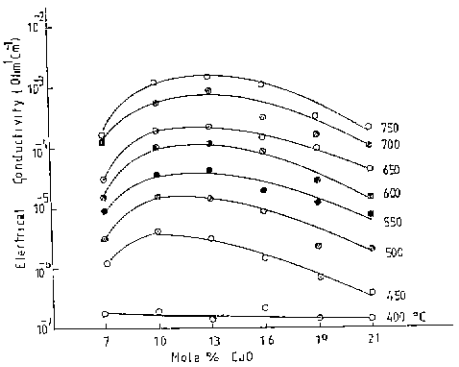


Fig. 5. Composition dependence of conductivity of CaO-ZrO_2 solid-solution at 1750°C without soaking.

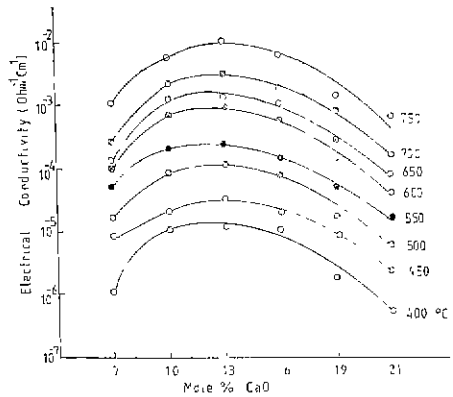


Fig. 6. Composition dependence of conductivity of CaO-ZrO_2 solid-solution at 1750°C for 3 hrs.

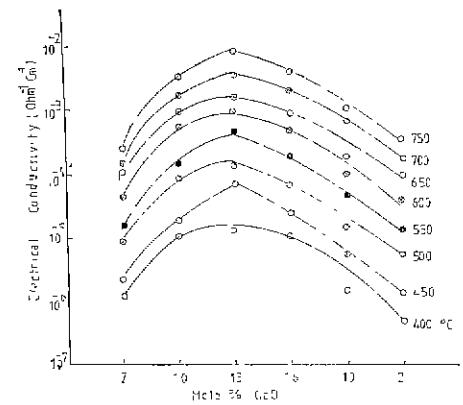


Fig. 7. Composition dependence of conductivity of CaO-ZrO_2 solid-solution at 1750°C for 5 hrs.

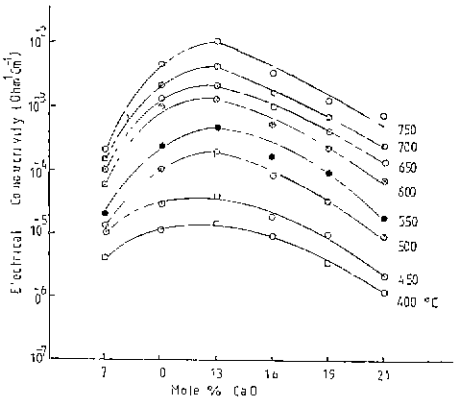


Fig. 8. Composition dependence of conductivity of CaO–ZrO_2 solid-solution at 1750°C for 7 hrs.

Table 1. X-ray diffraction and metallographic results for CaO–ZrO_2

Composition mole% CaO	X-ray	Metallographic
7	Monoclinic+cubic	Two phases
10	Cubic+trace monoclinic	Single phase
13	Cubic	Single phase
16	Cubic	Single phase
19	Cubic	Single phase
21	Cubic	Single phase

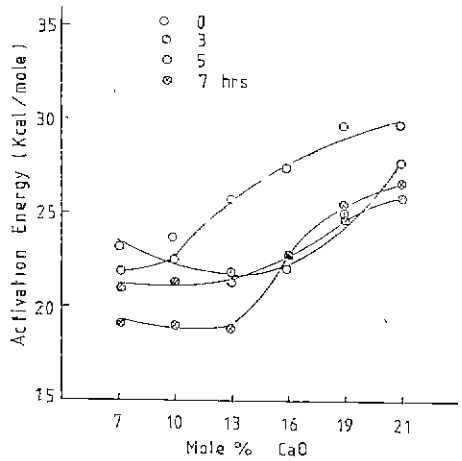


Fig. 9. Activation energy of CaO–ZrO_2 system at 1750°C for various soaking times

立方晶 領域의 低 濃度側의 相境界와 一致 한다는 Ando 等[16]의 報告와 같은 結果를 나타내고 있다. Fig. 1~4 로 부터 ion 傳導의 活性化 energy 를 求하여 plot

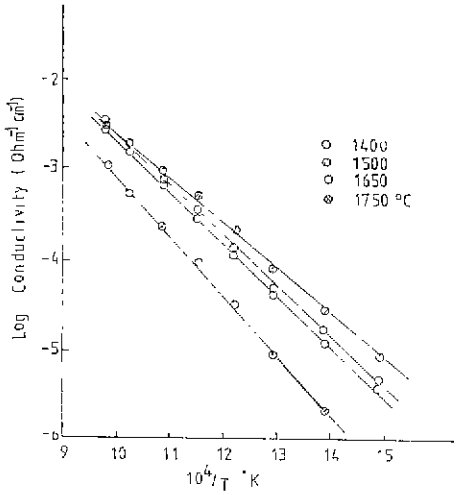


Fig. 10. Temperature dependence of conductivity of 16mol% CaO–84mol% ZrO_2 at various firing temperature without soaking.

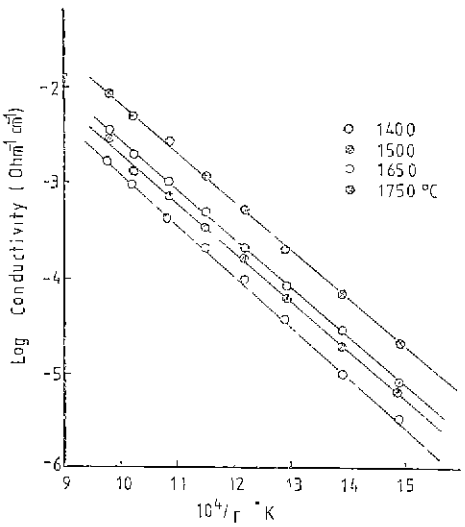


Fig. 11. Temperature dependence of conductivity of 16mol% CaO–84mol% ZrO_2 at various firing temperature for 3 hrs.

하면 Fig. 9 와 같다. 여기서 CaO 添加量이 13mol% 添加時까지는 약간 減少하다가 以後 CaO 添加量이 增加하면 活性化 energy 값은 增加하고 있으며 燒成溫度에서의 維持時間을 주지 않은 것은 높게 나타나고 있는데 CaO 添加量이 增加할수록 活性化 energy 값이 增加한다는 Tien[11]의 結果와 一致하고 있다.

3-2. 燒成溫度 變化 影響

CaO 16mol% 添加한 組成의 試片을 擇하여 燒成溫

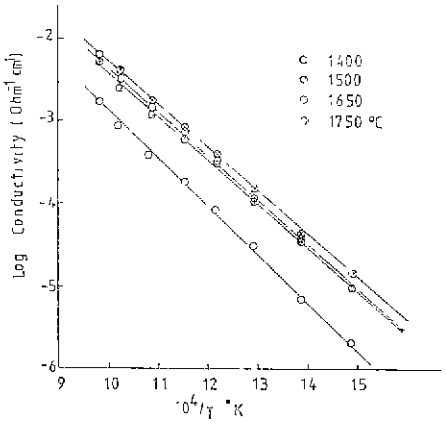


Fig. 12. Temperature dependence of conductivity of 16mol% CaO–84mol%ZrO_2 at various firing temperature for 5 hrs.

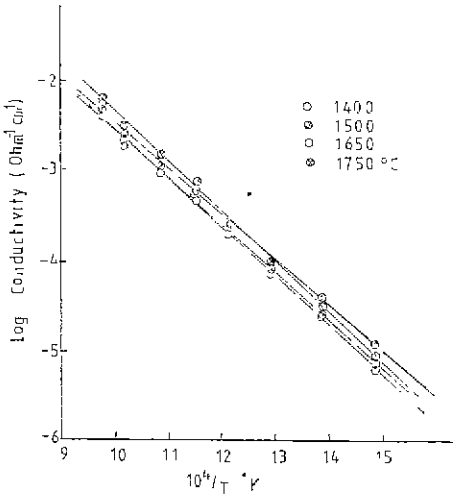


Fig. 13. Temperature dependence of conductivity of 16mol% CaO–84mol%ZrO_2 at various firing temperature for 7 hrs.

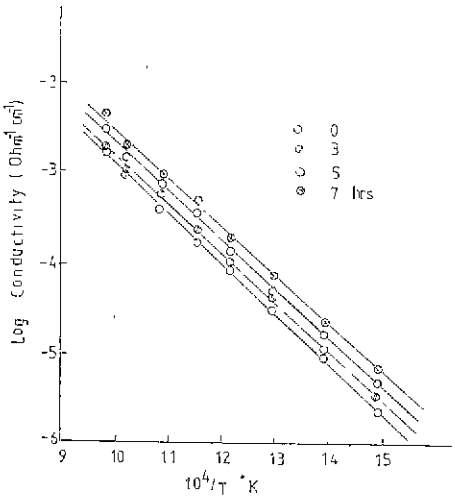


Fig. 14. Temperature dependence of conductivity of 16mol% CaO–84mol%ZrO_2 at 1400°C for soaking times.

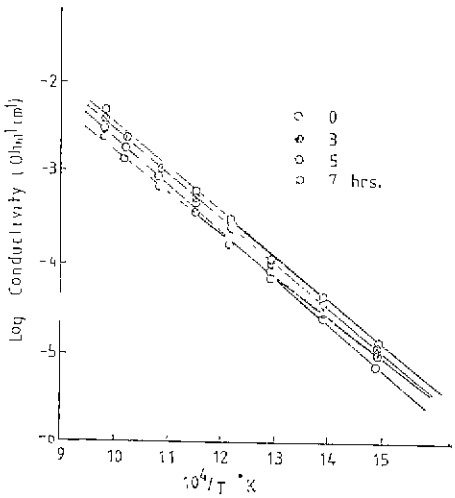


Fig. 15. Temperature dependence of conductivity of 16mol% CaO–84mol%ZrO_2 at 1500°C for soaking times.

度와 維持時間을 變化 시켰을때 電氣傳導度 값을 Arrhenius plot 한 結果는 Fig. 10~17과 같으며, Fig. 10~13에서 同一한 維持時間에서 燒成溫度의 影響을 보며 維持를 하지 않을 경우를 除外하고는 維持時間이 길어지고 燒成溫度가 높아질수록 傳導度 값이 높아지고 있으며 Fig. 14~17의 各 燒成溫度에서 維持時間 影響을 보면 燒成溫度가 上昇할수록 維持時間에 따른 傳導度 값의 幅이 크게 나타나고 있다. 이는 燒成溫度가 높아지고 維持時間이 길수록 겉보기 氣孔率은 減少하고 겉보기 比重은 增加하며[17] Fig. 18~21에서와 같이 grain이 成長되어 가는 組織을 나타냄으로 低溫에서의 安定化 zirconia의 電氣傳導度는 그 grain bulk 보다 grain boundary가 傳導의 抵抗을 支配하기 때문이며 grain boundary에는 空隙이 存在하는 等으로 grain bulk의 傳導度가 보다 크다는 報告[16,18]와 一致된다고 볼 수 있다. 卽, 燒成溫度가 높고 維持時間이 길수록

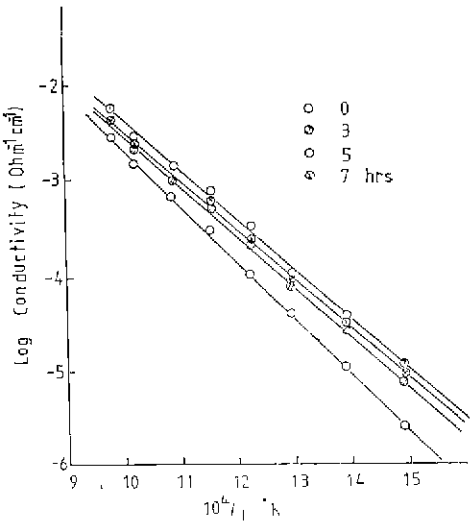


Fig. 16. Temperature dependence of conductivity of 16mol%CaO–84mol%ZrO_2 at 1650°C for soaking times.

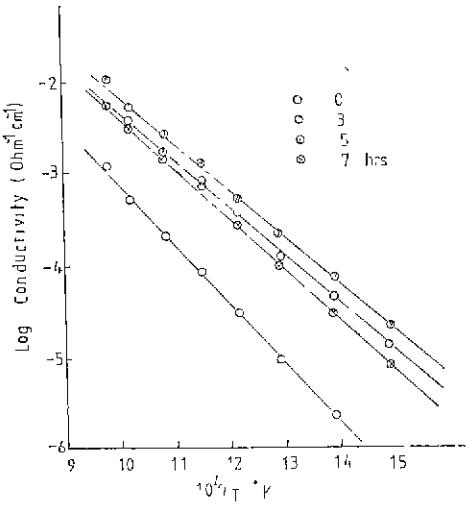
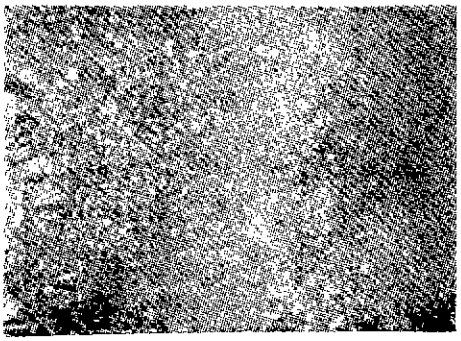


Fig. 17. Temperature dependence of conductivity of 16mol%CaO–84mol%ZrO_2 at 1750°C for soaking times.



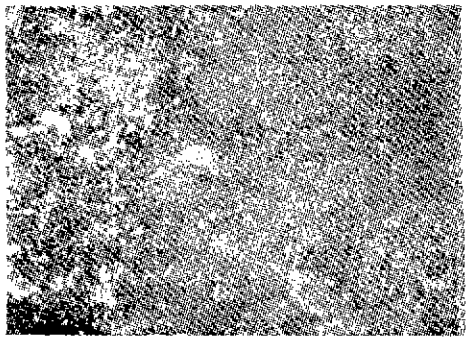
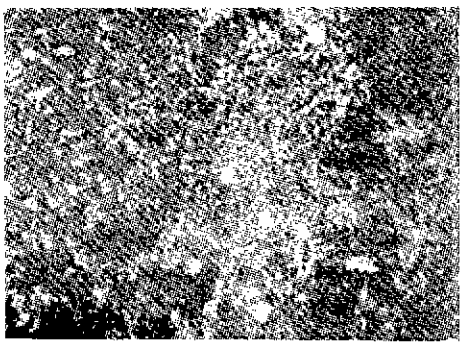


Fig. 18. Scanning electron microphotographs of specimen fired at 1400°C for (a) 0 hour (b) 5 hrs (×1000 etching)



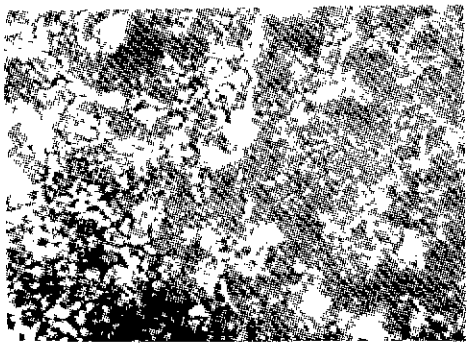


Fig. 19. Scanning electron microphotographs of specimens fired at 1500°C for (a) 0 hour (b) 5 hrs (×1000, etching)

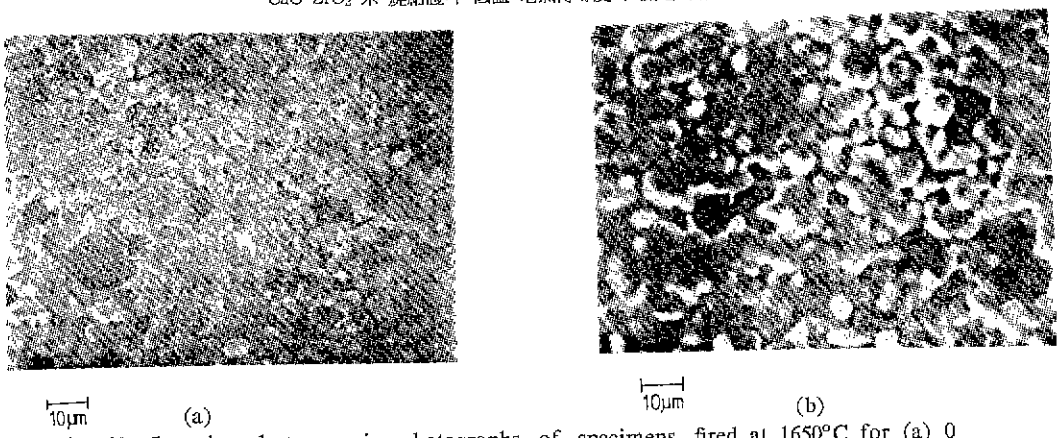


Fig. 20. Scanning electron microphotographs of specimens fired at 1650°C for (a) 0 hour (b) 5 hrs. (×1000, etching)

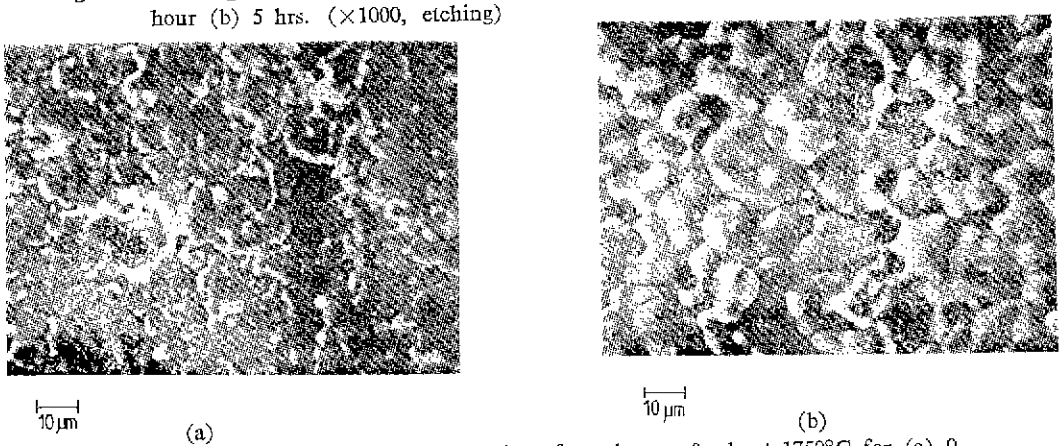


Fig. 21. Scanning electron microphotographs of specimens fired at 1750°C for (a) 0 hour (b) 5 hrs. (×1000, etching)

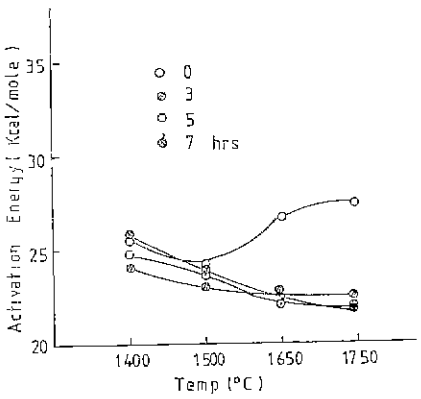


Fig. 22. Activation energy of 16mol% CaO-84mol % ZrO_2 at various firing temperature for soaking times.

grain이 成長되어 grain bulk에 依한 傳導度 값이 높게 나타나고 反對로 溫度가 낮고 維持를 하지 않을 경우 많은 grain boundary 때문에 낮은 값을 나타낸다. Fig. 14~17로 부터 ion 傳導의 活性化 energy를 求하여 plot하면 Fig. 22와 같으며, 維持를 하지 않을 경우를 除外하고는 燒成 溫度가 높아지고, 維持 時間이 길수록 活性化 energy는 減少하고 있다.

4. 結 論

$CaO-ZrO_2$系에서 CaO 7~21mol% 範圍의 組成을 1750°C에서 0, 3, 5 및 7時間 燒成하고, CaO 16mol% 添加 組成은 燒成溫度와 維持時間을 各各 變化시켜 燒成한 試片을 2단자법으로 350°~750°C 範圍에서 空氣中에서 電氣傳導度를 測定하고 이에 activation energy를 求한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) CaO 13mol%에서 傳導度 값은 極大値를 나타내며, CaO 13mol%부터 CaO 添加量이 增加할수록 傳

導度 값은 減少한다.

2) 活性化 energy는 CaO 13mol% 添加時까지 減少하다가 以後 CaO 添加量이 增加함에 따라 增加한다.

3) 燒成溫度가 높고, 維持時間이 길수록 傳導度 값은 增加하며, 活性化 energy는 反對로 減少한다.

Reference

1) F. Hund, "Die Fluoritephase im System ZrO_2–CaO. Ihre Fehlordnung und das Auftreten elektrischer Leitfähigkeit," *Z. phys. Chem.*, 199, 142–151 (1952)

2) K. Kiukkola and C. Wagner. "Measurements on Gelvanic Cells Involving Solid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **104** (6) 379–87 (1957)

3) J. Weissbart and R. Ruka, "A Solid Electrolyte Fuel Cell," *J. Electrochen, Soc.*, **109** (8) 723–26 (1962)

4) E.K. Keler and F.N. Nikitin, "High Temperature Ceramic Heaters," *J. Appl. Chem.*, **32** (9) 2033–36 (1959)

5) W.D. Kingery, J. Pappis, M.E. Doty and D.C. Hill," Oxygen Ion Mobility in Cubic $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(85) 393–98 (1959)

6) T.Y. Tien and E.C. Subbarao," X-Ray and Electrical Conductivity Study of Fluorite phase in the System ZrO_2–CaO," *J. Chem. Phys.*, **39** (4) 1041–47 (1963)

7) J.M. Dixon, L.D. LaGrange, U. Merten, C.F. Miller, and J.T. Porter, "Electrical Resistivity of Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures," *J. Electrochem. Soc.* **110** (4) 276–280 (1963)

8) H.A. Johansen and J.G. Cleary, "High-Temperature Electrical Conductivity in the Systems CaO–ZrO_2 and CaO–HfO_2," *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1) 100–103 (1964)

9) W.H. Rhodes and R.E. Carter," Cationic Self-Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (5) 244–49 (1966)

10) D.W. Stricker and W.G. Carlson," Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO–Y_2O_3–ZrO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (3) 122–27 (1964)

11) T.Y. Tien, "Electrical Conductivity in the System ZrO_2–$CaZrO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (9) 430–33 (1964)

12) F. Trombe and M. Foëx, "Electrical Conductivity of the System Zirconium–Lime at High Temperature," *Compt. Rend.*, **236** (18) 1784–85 (1953)

13) Z.S. Volchenkova and S.F. Pal'guev," Electrical Conductivity of Systems of Solid Oxides : Ⅱ, The ZrO_2–CaO System ; Electrical Conductivity and Transport Numbers," Trans. Inst. Electrochem., No. 1, (1960) pp. 97–103.

14) P. Duwez, F. Odell, and F.H. Brown, Jr., "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** (5) 107–13 (1952)

15) 朴金喆, 崔泳燮, "CaO–ZrO_2系 燒結體의 相變化와 微構造에 關한 硏究", 窯業學會誌, **20** (3) 217–226 (1983)

16) K. Ando and Y. Oishi, "Phase Equilibrium and Diffusion of Constituent Ions in Systems of Zirconia Solid Solution," *Bull. Ceram. Soc. Japan*, **17** (6) 412–21 (1982)

17) 朴金喆, 崔泳燮, "16mol% CaO–84mol% ZrO_2 固溶體의 燒結特性에 關한 硏究", 窯業學會誌, **20** (4) 347–55 (1983)

18) J.F. Baumaid, B. Cales and A.M. Anthony," Stabilized Zirconia : Basic Science and Applications," Ceramic Science and Technology at Present and in the Future, Japan, 1981, pp. 161–191