Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 23, No. 6, pp. 37 ~ 44, 1986

$ZrO_2(Y_2O_3)$계 세라믹스의 소결성과 전기 전도도에 대한 M_2O_3의 영향(Ⅱ) : $ZrO_2-Y_2O_3-Sb_2O_3$계 세라믹스

오영제 · 정형진 · 이희수*
한국과학기술원 무기재료연구실
*연세대학교 요업공학과
(1986년 10월 15일 접수)

Effect of M_2O_3 on the Sinterbility and Electrical Conductivity of $ZrO_2(Y_2O_3)$ System(Ⅱ) : Ceramics of the $ZrO_2-Y_2O_3-Sb_2O_3$ System

Young-Jei Oh, Hyung-Jin Jung and Hee-Soo Lee*
Inorganic Materials Lab., KAIST
*Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received October 15, 1986)

ABSTRACT

Yttria-antimonia-stabilized zirconia was investigated with respect to the amount of Sb_2O_3 addition in the range of 0.5~5mol % to the base composition of $(ZrO)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$.

The sinterbility, modulus of rupture, Vickers hardness, evaporation of components, phase formation and microstructure were evaluated with antimonia content. Also two probe A.C. conductivity measurement was subjected to all specimens and the best result are achieved with 1 mol % Sb_2O_3 as a sinter agent and relative density of~98% obtained at 1,400°C and this composition has a maximum electrical conductivity due to the possible substition of Sb^{3+} for Zr^{4+} site.

The effect of Sb_2O_3 on the electrical conductivity of the bulk and the grain boundaries has been investigated using frequency dispersion analysis (5~10^6 Hz). Antimonia addition has a negative influence on both the bulk and the grain boundary conductivity except for a 1 mol% addition.

The additive antimonia has improve a modulus of rupture to~60MPa due to metastable-tetragonal phase apparence and decrease the hardness with increasing the Sb_2O_3 content.

Ⅰ. 서 론

Wilhelm등은 $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$[1] 및 $ZrO_2-Y_2O_3-MgO$[2] 삼성분계에 대한 전기전도도및 가스센서로서의 응용에 관하여 보고한바 있는데 M_2O_3형인 Fe_2O_3 첨가가 자동차엔진 배기가스의 lean A/F 조절용 산소센서로서 유용함을 입증하였다. 이때 Fe_2O_3는 4.35 m/o까지 용해되어 들어가 자기보충형(self-compensating) 전해질로서의 mixed conduction을 야기시키고 있다고 보고하고 있다. 또 Glumov등은[3] 소성분위기에 따른 지르코니아의 소결성실험에서 Fe_2O_3 첨가가 고용체 형성온도를 크게 저하시킬 뿐만 아니라 소결속

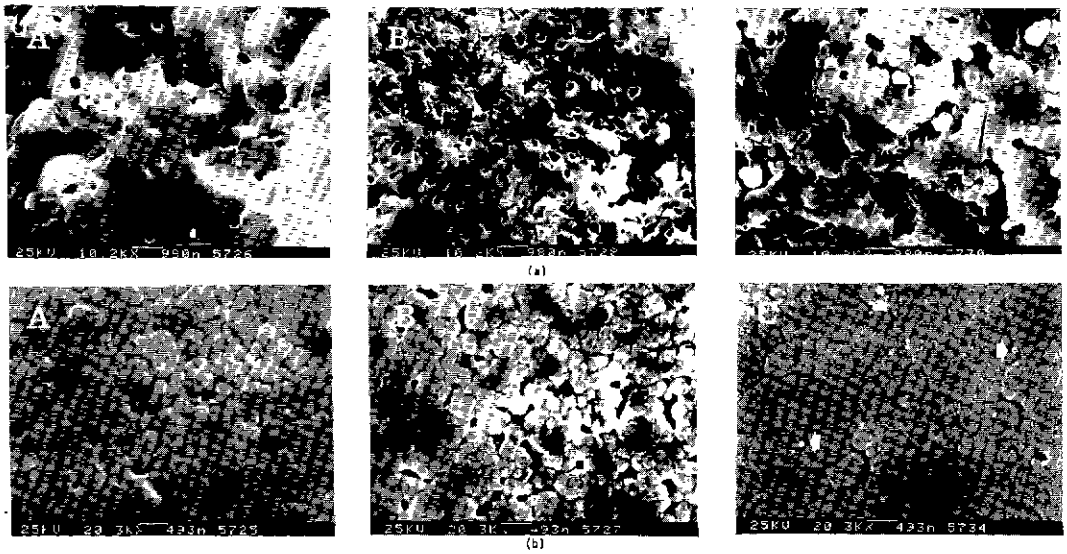


Fig. 1. SEM photographs of (a) fractured and (b) polished, thermally etched section of the samples; A) ZYSb 0, B) ZYSb 1, C) ZYSb 3.

도를 증진시켜 1,350℃에서 소결이 거의 완성됨을 보고한 바 있는데 이 결과는 CO, H_2 등의 환원분위기에서는 만족스럽지 못하였다. 따라서 M_2O_3 산화물 첨가로서 안정화지르코니아의 소결성 증진이 기대된다.

지르코니아 내 베릴리아는 Zr^{4+} 와 Be^{2+} 간의 이온반지름의 차가 크므로(0.84 와 0.31 Å) 치환형 고용체를 형성시키지 못하나 ≥.5 *m/o* BeO 인 경우10 *m/o* CaO 또는 2 *m/o* CeO_2 에 의해 고용체를 형성시킨다는 보고가 있다.[4] 즉 이러한 점은 혼합용해물내에서의 산화물들간의 중요한 인자는 각각의 양이온 반지름이 아니라 Zr^{4+} 의 이온반지름에 가까운 유효반지름, $(r_1 + r_2)/2$, 때문인 것으로 알려져 있다.[5]

본 연구에서 Sb_2O_3 를 택한것은 Sb^{3+} 의 이온반지름이 0.76 Å이어서 Y^{3+}(이온반지름 0.93 Å)와의 유효 반지름으로 부터 지르코니아 격자내 Zr^{4+} 와 보다 많이 치환되므로서 산소이온공격자 생성을 증대시켜 줄 것으로 예상되기 때문이다.

따라서 본보는 제 1 보[6] 에서 기본출발물질로 택한 $(ZrO_2)_{0.92}$ $(Y_2O_3)_{0.08}$ 을 취하고 여기에 제 3의 성분으로서 Sb_2O_3 를 가한 소결체에 대한 상변화, 미세구조및 소결성등의 조사와 더불어 전기적 성질, 특히 입계에서의 전기전도도를 Complex Impedance법[7] 으로 평가하였다.

Ⅱ. 실 험

Ⅱ - 1. 출발 물질

기본출발물질은 제 1 보[6] 에서 택한 ZY8을 사용하였고, 제 3의 성분물질로는 3N의 Sb_2O_3 (Aldrich제) 를 사용하였다. ZY8은 형석형 결정구조이고 Sb_2O_3 는 입방정 (senarmontite) 임을 XRD로서 확인하였다.

Ⅱ - 2. 시편 제작

Sb_2O_3 양은 ZY8에 대하여 제 1 보의 Bi_2O_3때와 같이 각각 0.5, 1, 2, 3, 4, 5*m/o* (이하 ZYSbO, ZYSb1, ZYSb 2, ZYSb 3, ZYSb 4, ZYSb 5라 칭함)를 취하여 시료를 조제하였다. 각 조합물은 전보와 같은 전처리및 성형방법에 의하였으며 소성조건은 예비실험에서 택한 1400℃, 4시간을 택하였으며 수퍼칸탈 가마에서 7℃/min의 승온속도로 행하였다. 소성후 전기전도도 측정용 시편은 10.6 ± 0.1 mmϕ × 3.46 ± 0.01 mm로, 산소이온 수송률 측정용 시편은 30 mmϕ × 3 mm로 하였다.

Ⅱ - 3. 측정및 관찰

밀도및 겉보기기공률측정, Sb_2O_3 정량분석, 열분석, 격자상수산출, SEM(EDS)관찰, 전기전도도의 온도의존성및 산소이온 수송률은 제 1 보와 같은방법으로 측정하였으며 본 실험에서는 다음항목, 즉 3-point bending시험에 의한 상온 꺾임강도와 경도측정, 단사정상 함량및 결정크기 산출과 교류의 주파수 변경에 따른 Lissajous 도형을 추가로 도출하였다.

꺾임강도 시편은 시편을 길이방향으로 잘 연마한 다음 span이 20 mm인 jig 위에서 0.5 mm/min의 cross head speed로 UTM(Instron 1127)으로 측정하였으며 경도 시편은 시편표면을 γ-alumina로 0.05μm

까지 잘 연마한 다음 0.5 kg의 하중으로 Vickers 미시경도기로 측정하였다.

입방정에 대한 단사점의 양은 시편을 잘 분쇄한 다음 XRD에 의한 Garvie와 Nicholson의 방법[8] 으로 구하였다. 결정크기, D_{hkl} 은 다음의 Scherrer 식에 의하여 산출하였다.

$$D_{hkl} = (k\lambda) / (\beta_{hkl} \cos\theta) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

여기서, $k = 1$, $\lambda = 1.5406$ Å (Cu $K\alpha_1$),

β_{hkl} ; (hkl) 의 correted half-width (radian)

θ ; (hkl) 의 Bragg각 이다.

주파수변화 (5 Hz ~ 13 MHz) 에 따른 교류 전기전도도는 공기중 350℃ 에서 열평형이 충분히 유지된뒤에 LF Impedance Analyzer (HP 4192 A)로 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

Ⅲ - 1. 일반 특성

일반특성은 Table1과 같다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 Sb_2O_3 함량이 $1m/o$로 될때 까지는 소결성이 향상되었으나 그 이상에서는 오히려 감소하였다. 또 Sb_2O_3 함량이 증가할수록 상대밀도는 감소하였으며 특히 $5m/o$ 첨가시에는 기공률이 크게 증가하였다. 이것은 Sb_2O_3가 입자성장 억제제로 작용하여 $1m/o$까지는 소결을 촉진시켜주나 그 이상에서는 Sb_2O_3의 휘발성 때문에 (Table 2) 소결체내 기공이 다량 생성되기 때문이다. 이는 Fig. 1 (a)의 파단면 사진에서 보듯이 Sb_2O_3 증가에 따른 보다 많은 기공형성으로 확인 할 수 있다. 또 시편이 전 조성에서 모두 transgranular 파면을 보여주고 있는데, 일단 연마하여 열부식시킨 표면 사진에서는 (Fig. 1 (b)) ZYSb1 을 제외하고 전 조성이 bimodal 입자조직을 나타내었으며, 하얀 반점으로 보이는 2차상들도 (화살표) 확인되었다. ZYSb2, ZYSb4 및 ZYSb5의 SEM사진은 Fig. 1에서의 ZYSb3와 그 양상이 비슷하였다. EDS 결과에 의하면 최대입자크기가 약 2 μm정도이기 때문에 EDS에 의한 Sb_2O_3의 정량 분석은 곤란하였으나 Sb_2O_3에 의한 분리 영역이 발견되지 않아 안티몬이 매트릭스내에 비교적 균질하게 혼합된 것으로 생각된다.

한편 경도는 Sb_2O_3 함량이 증가할수록 낮아졌는데 이 또한 전기한 바와 같이 Sb_2O_3 휘발에 기인한 것으로 여겨진다. 상온꺽임강도는 ZYSb1 ~ ZYSb4 시편이 단미시편보다 비교적 큰값을 보유하고 있다. 이는 XRD 결과 (Fig. 2) 에서 보듯이 Sb_2O_3가 안정화지르코니아 소결체내에 준안정-정방정상의 ZrO_2를 생성시켜 강도를 향상시켜주기 때문이라고 생각된다. 이때 생성된 정방정상은 분쇄에 의하여 단사정상으로 쉽게 전이 할 수 있는데[9], XRD의 회절강도로 비교한 결과 그 양은 매우 적었으며 따라서 상온꺽임강도치의 증대는 그다지 현저하지 못하였을 것으로 추상된다. 소성후 표면 그대로를 XRD분석한 결과 ZYSb2 이상의 조성부터 단사정상들이 생성되었다. Table3에서 보는 바와 같이 분쇄된 소결분말에서 ZYSb0, ZYSb1을 제외하고는 단사정상을 함유하고 있는데 그 양은 9 %이내이다. 이때 ZYSb0, ZYSb1은 단사정으로 전이될 준안정 정방정상의 양이 적어서 단미시편과 마찬가지로 XRD상에 검출되지 않은 것으로 생각된다.

소성감량 (Table 2)에서 시편내 Sb_2O_3 첨가 함량에 대한 이론치 (첨가량)와 실측치 (AAS 분석치)와의 차가 총무게 감량치와 일치하지 않는것은 다음과 같은 가능성 때문이 아닌가 본다. 즉 첫째, Sb_2O_3가 미량의 중간 생성물을 형성시켜 혼합물의 비점을 낮춰주어

Table 1. Physical Properties of the Sintered Specimens.

Composition	Relative density* (%)	Apparent porosity (%)	Modulus of rupture (MPa)	Hardness (GPa)
ZY8	97.4	0.20	198	15.2
ZYSb 0	98.4	0.10	267	14.4
ZYSb 1	98.4	0.15	271	13.8
ZYSb 2	96.7	0.17	267	12.9
ZYSb 3	91.5	0.12	270	11.3
ZYSb 4	90.4	0.20	260	11.4
ZYSb 5	88.0	1.40	246	11.1

* The bulk density to the theoritical density value.

Table 2. Weight Loss and Sb_2O_3 Content of the Specimens Fired at 1400℃ for 4 Hours.

(W/O)

Item / Composition	Total Weight loss	Sb_2O_3 content remained		
		Calculated	Observed	Difference
ZY8	1.7	–	–	–
ZYSb 0	1.9	1.10	1.06	0.04
ZYSb 1	1.9	2.19	0.92	1.99
ZYSb 2	3.2	4.33	2.73	1.60
ZYSb 3	5.1	6.42	2.85	3.57
ZYSb 4	6.6	8.46	3.21	5.25
ZYSb 5	8.5	10.45	3.34	7.11

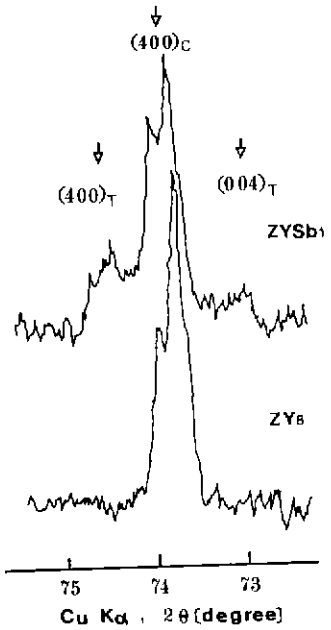


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for pure (ZY8) and 1*m/o* Sb_2O_3 doped (ZYSb1) zirconia specimen. (as-fired surface, subscript C ; cubic, T ; tetragonal)

산소부족상태(Sb_2O_{3-x})로 휘발하는 것과 둘째, 공기중 질소에 의하여 질화물(Sb_xNy)을 형성하면서 휘발될 가능성이다. 그러나 1,400℃의 온도로 일단 소결된 분말의 무게감량은 더 이상 없어 소결 시편의 산업적 응용시 휘발에 의한 문제는 없을것으로 생각된다.

Table 3의 XRD결과를 보면 결정크기는 Sb_2O_3 함량이 증가할수록 감소하였는데 단사정상의 생성이 확연한 ZYSb2 이후부터 급격히 감소되는 것으로 보아 Sb_2O_3 는 결정성장 억제제로도 작용하는것을 확인 할 수 있다.

Ⅲ - 2. 전기전도도

온도에 대한 전기전도도 결과는 Fig. 3과 같다. 측정범위에서의 전기전도도는 Arrehenius식 $\sigma = \sigma_0 \exp(-Q/RT)$에 따르며 이것의 활성화에너지는 Table4와 같다. 이들에서 보는 바와 같이 ZYSb1에서 최대의 전기전도도를 나타내며 Sb_2O_3의 함량이 증가됨에 따라 전기전도도는 감소하였고 활성화에너지는 증가하였으나 ZYSb1만이 특이하게 전기전도도때와는 반대로 최소치를 나타내었다. 이러한 결과는 아래와 같은 점들로서 설명 할 수 있으리라고 본다. 즉 Kröger 표기에 의하면 Sb_2O_3 첨가의 경우, 다음 식에 의하여 지르코니아 전해질내 Sb^{3+} 이 Zr^{4+} 와 치환형 고용체

Table 3. Datum of the Specimens Fired at 1400℃ by XRD Technique.

Composition	Lattice parameter (nm)	Crystallite size, $D_{(420)}$ (Å)	Detected phase*	Monoclinic content** (%)
ZY8	0.5137	952	c	0
ZYSb0	0.5136	866	c,t	~0
ZYSb1	0.5136	866	c,t	~0
ZYSb2	0.5138	366	c,t,m	6.12
ZYSb3	0.51385	353	c,t,m	8.67
ZYSb4	0.51385	353	c,t,m	8.33
ZYSb5	0.5140	340	c,t,m	7.18

* C ; cubic, t ; tetragonal, m ; monoclinic
** as milled-specimen.

Sb'_{Zr}를 형성하여 산소이온 공격자, $V\ddot{o}$를 추가로 생성시키거나 또는 침입형 고용체를 형성하여 격자간 안티몬이온, $Sb_i^{\cdots}$를 생성시킬 수 있다. 따라서 Sb'_{Zr}또

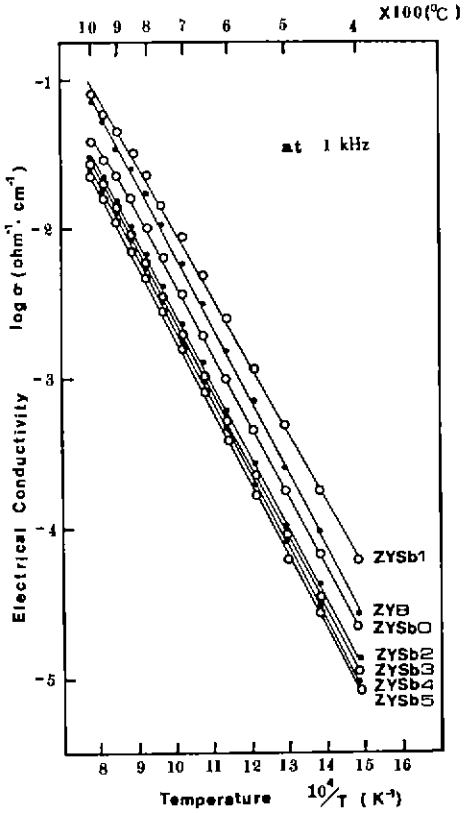


Fig. 3. Electrical conductivity vs. reciprocal temperature for the specimens fired at 1400℃.

는 $Sb_i^{\cdot\cdot\cdot}$의 양이 변화함에 따른 산소이온 전도율의 증감을 예상 할 수 있는데,

$$Sb_2O_3 \rightarrow 2Sb'_{Zr} + V\ddot{o} + 3O_0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

$$Sb_2O_3 + 3V\ddot{o} \rightarrow 2Sb_i^{\cdot\cdot\cdot} + 3O_0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

여기서는 Sb_2O_3 첨가량이 1 *m/o* 일때 (2)식에 의하여 생성된 $V\ddot{o}$ 때문에 단미에 비하여 전기전도도가 증가한 뒤, 1 *m/o* 이상이 되면 여분의 Sb^{3+}가 식 (3)처럼 침입형 자리에 들어가므로서 기존의 전해질(ZY8) 내의 $V\ddot{o}$를 감소시키므로서 전기전도도를 상대적으로 저하시켜 준것으로 생각된다. 이를 뒷받침하기 위해 Sb_2O_3의 용해도와 연관시켜 생각해 보면 $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$계에서 Fe_2O_3가 Y_2O_3 때문에 용해도가 증가하는 바와 같이[3] $ZrO_2-Y_2O_3-Sb_2O_3$계에 있어서도 Y_2O_3의 존재는 Sb^{3+}와 Zr^{4+}의 이온 반지름 차에도 불구하고 Sb_2O_3의 용해도를 보다 더 증가시켜 주리라고 추상된다. 즉 안정화 지르코니아내 Sb_2O_3의 용해도는 Table 3의 격자상수 산출결과에 의하면 1 *m/o* 첨가까지는 격자상수가 감소하였으나 그 이상에서는 격자상수가 약간 증가하고 있는데 이것은 Sb^{3+}가 주격자내 Zr^{4+}와 치환되고 그 여분이 침입형 자리에 들어가다가 용해도 한계를 넘게되면 자유에너지가 높은 입계 부분으로 자연스럽게 이동된 것으로 본다. 이 점은 Neuimin 등이[10] $ZrO_2-CaO-Fe_2O_3$계에 대한 전기전도도 연구에서 Fe^{3+}가 치환형 자리에 위치하고 그 여분은 침입형 자리에 위치한다는 비슷한 결과를 보고한 바 있다.

또한 Sb_2O_3 함량이 증가할수록(ZYSb2에서 ZYSb5로) 전기전도도가 감소한 또다른 요인으로서 단사정상의 2차상 생성과 관련된 입계에서의 여러 현상이 고려되는데 ZYSb0가 ZYSb1에 비하여 전기전도도가 특이하게 낮은것은 Sb_2O_3의 휘발 현상과 관계가 있

Table 4. Activation Energies for the Specimens.

Composition	Activation energy (KJ/mol)
ZY8	94.4
ZYSb0	95.2
ZYSb1	89.3
ZYSb2	96.0
ZYSb3	96.4
ZYSb4	97.0
ZYSb5	100.7

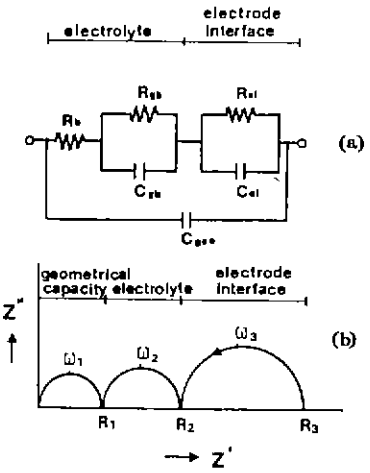


Fig. 4. (a) The total equivalent electrical circuit originally proposed by Bauerle[7]; (b) complex impedance diagram of this circuit.
where, R ; resistance
C ; capacity
surffixes denote that,
b ; bulk
gb ; grain boundary
el ; electrode
geo ; geometrical

는 것으로 여겨지는데 이는 다음의 Complex Impedance 결과로서도 입증된다.

Ⅲ - 3. Complex Impedance 평가

Verkerk 등은[11] 입계에서의 전기전도도 거동을 추적하기 위하여 Bauerle가[7] 최초로 세안한 Complex Impedance 법을 이용하였는데 이것의 도형및 등가회로는 Fig. 4와 같다.

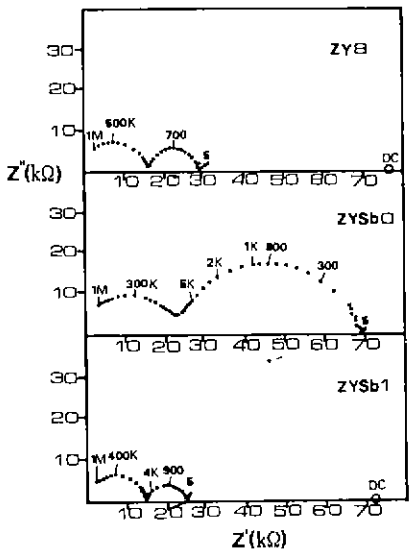
Complex Impedance 도형에서 얻은 단위길이당 부피전도도(σ_b)와 입계전도도(σ_{gb})는 다음식으로 표기 할 수 있다.

$$\sigma_b = 1/R_b = \{1/R_1\}(L/A) \quad \cdots\cdots\cdots (4)$$

$$\sigma_{gb} = 1/R_{gb} = \{1/(R_2 - R_1)\}(L/A) \quad \cdots\cdots (5)$$

여기서 R_1 ; Z′ 축과 고주파쪽의 교점
R_2 ; Z′ 축과 저주파쪽의 교점
L/A ; 시편의 길이 /면적의 비 이다.

주파수 변화에 따른 Complex Impedance 도형을 Fig. 5에 도시하였다. 모든 반원들의 중심은 Z′ 축 약간 아래에 위치하였으나 단사정상이 생성된 ZYSb3, ZYSb5 시편의 반원 중심은 약간 편위되었다. 이는 입계



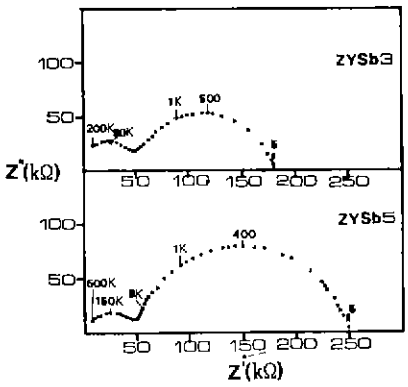


Fig. 5. Complex impedance diagrams in air at 360℃. The frequency is given in Hz.

에 생성된 단사정상의 결정으로 말미암아 불균질한 입계가 형성된것을 시사하고 있는데 이와 같은 2차상들은 이온전도성이 거의 없기 때문에 전류의 흐름을 제한시키는데 이점은 Fig. 3에서의 Sb_2O_3 증가에 따른 전기전도도 저하 현상을 뒷받침 해 주고 있다.

Fig. 6에는 360℃에서 Sb_2O_3 량 변화에 따른 부피전도도, 입계전도도와 이들의 비에 대하여 도시하였다. grain의 부피전도도와 입계전도도는 ZYSb0에서 심한 감소를 보인 다음 ZYSb1을 제외하고 거의 완만한 감소를 나타내며 σ_b/σ_{gb} 는 ZYSb0에서 급격한 증가를 보인 다음 이것 역시 ZYSb1을 제외하고 매우 완만한 증가를 나타내고 있다. 이것은 여분의 Sb^{3+} 가 양은 비록 적지만 입계 부분에 확산 직결되므로서 입계간 절연층을 형성케되어 결과적으로 전기전도도가 감소된 것이라고 생각된다. 또한 이 그림은 Sb_2O_3 첨가에 의해 감소된 전도치는 입계전도도값이 부피전도도값보다 약간 큼을 나타내고 있다.

그러나 ZYSb0 조성이 소결성 증대와 더불어 산소이온 공격자를 생성시켜 주므로서 (Ⅲ-2절) 단미에 비하여 부피전도도의 증가가 예상되었으나 부피전도도와 입계전도도는 모두 감소되었다. 이는 미세구조사진 (Fig. 1)에서 ZYSb1을 제외하고는 모두 bimodal 한 조직을 갖는것과 관계가 있을것으로 간주되는데 ZYSb1의 소성후 잔존 Sb_2O_3 함량이 0.92 *w/o* 이며 ZYSb0는 1.06 *w/o* 로서 (Table 2) ZYSb0 시편을 ZYSb1 시편에 비하여 볼때 상대적으로 많은 여분의 Sb_2O_3가 침입형 자리와 또 입계에 확산되어 전기전도도가 ZYSb1

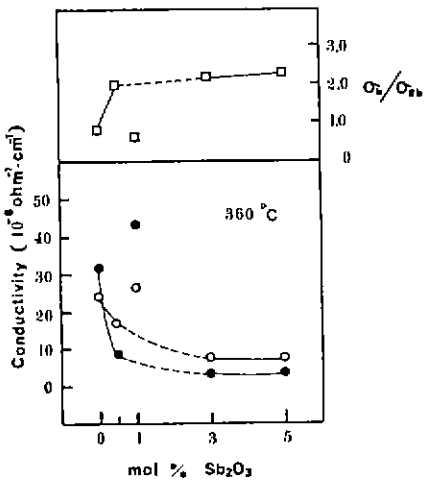


Fig. 6. Grain-bulk conductivity, σ_b (○), grain-boundary conductivity, σ_{gb}(●) and σ_b/σ_{gb} (□) vs. the antimonia content.

보다 상당히 낮아진것으로 생각된다. 즉 ZY8 내 Sb_2O_3의 용해도는 ZYSb1의 잔존 함량인 0.92 *w/o* 이내가 아닌가 싶다.

Ⅲ-4. 산소이온 수송물

본 실험에 대한 Galvanic 전지식은 다음과 같으며

$$P_{O_2}^{I}, Pt // ZrO_2(Y_2O_3) - Sb_2O_3 // Pt, P_{O_2}^{II}(Air) \quad \cdots\cdots (6)$$

온도에 따른 산소이온 수송률은 Fig. 7과 같다. Po_2^{I}을

4.74×10^{-2} 에서 1.43×10^{-3} 으로 변화시켰을때 산소이온 수송률은 전 조성에서 감소하였으며 입계온도(600℃) 이상에서의 산소이온 수송률은 전자의 산소분압에서 0.93～0.96, 후자의 경우 0.87～0.57정도에서 포화되어 산소 분압이 저하할수록 산소이온 수송률은 감소함을 보였다. 또 Sb_2O_3의 함량이 증가할수록 산소이온 수송률이 감소하는 mixed conduction 을 나타내었다. 600℃ 이하에서 산소이온 수송률은 비이상 전위현상을 보였는데 이는 전극의 비가역성(irreversibility) 때문으로서[12], Franklin 은[13] calcia 안정화 지르코니아 전해질에서 비슷한 전극효과를 보고하고 있다.

또한 측정온도가 600℃에서 900℃로 상승할수록 산소이온 수송률은 약간 감소하다가 1,000℃에서 크게 감소하였다. Saito에[14] 의하면 이와 같은 현상은 전기화학적 산소투과성에 따른 전자전도도의 기여때문이라고 보고하고 있는데 이 현상은 고온이 될수록 전자의 이동도가 산소의 이동도보다 매우 크게 되므로 총 전기전도도에 대한 전자의 기여도가 보다 커져서 결국 산소이온 수송률은 작아지며, 또 표준극과의 산소 분압차가 커질수록 현저해진다.

Ⅳ. 결 론

8 mol % Y_2O_3-안정화 지르코니아에 Sb_2O_3을 첨가한 본 범위내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sb_2O_3 1 *m/o* 일때 Zr^{4+}과 Sb^{3+}의 일부 치환으로 생성된 산소이온 공격자로 인해 최대의 전기전도도를 보유하며 동시에 최소의 활성화 에너지를 갖는다.

2. Sb_2O_3 1 *m/o* 일때를 제외한 전 조성에서는 Sb^{3+} 이온이 입계에 확산됨에 따른 입계간 절연층을 형성한다.

3. Sb_2O_3 함량이 증가하거나, 산소 분압이 저하할수록 산소이온 수송률은 감소하며 4.74×10^{-2} 이상의 산소 분압에서의 산소이온 수송률은 0.93～0.96이다.

4. Sb_2O_3는 입자성장 억제및 결정성장 억제제로 작용하는데 1 *m/o* 첨가까지는 소결성을 향상시켜 주고 2 *m/o* 이상에서는 입방정내에 단사정상을 생성시킨다.

5. Sb_2O_3 첨가는 안정화 지르코니아내 준안정 정방정 상을 생성시키며 이로 인하여 ～60 MPa 정도의 강도가 향상되나 Sb_2O_3의 휘발로 경도는 저하한다.

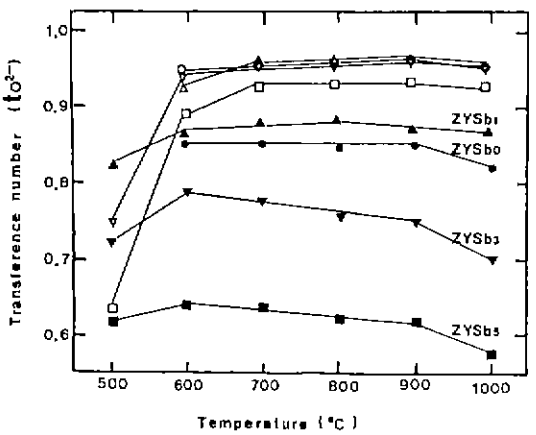


Fig. 7. Transport number vs. temperature for the specimens fired at 1400℃. where, open points ; $P_{O_2}^{II}/P_{O_2}^{I}=2.1\times10^{-1}/4.74\times10^{-2}$, closed points ; $P_{O_2}^{II}/P_{O_2}^{I}=2.1\times10^{-1}/1.43\times10^{-3}$.

REFERENCES

1. Ralph V. Wilhelm, Jr. and David S. Howarth, "Iron Oxide-Doped Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics: Iron Solubility and Electrical Conductivity," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58(2), 228-32(1979).
2. Ralph V. Wilhelm, Jr. and David S. Eddy, "MgO-Y_2O_3-Stabilized ZrO_2 Ceramics in Exhaust Gas Sensor," *ibid.*, **56**(5), 509-12 (1977).
3. M.V. Glumov, A.D. Neuimin, S.F. Pal'guev and V.N. Strekalorskii, "The Effects of Particle Size, Atomosphere, and Fe_2O_3 Additions on the Stabilization of ZrO_2 by Y_2O_3," Electrochem. of Molten and Solid Electrolytes, Vol. 9, pp. 102-5, Consultants Bureau, NewYork (1972).
4. Carl. E. Curtis, "Development of Zirconia Resistant to Thermal Shock," *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 180(1949).
5. S.F. Pal'guev, A.D. Neuimin and V.N. Strekalovskii, "Dependence of Electroconductance of Solid Oxide Solutions with Fluorite-Type Structure on the Cation Radius of the Admixed Oxide," Electrochem. of Molten and Solid Electrolytes,

Vol. 6, pp. 121-7, Consultants Bureau, NewYork (1968).

6. 오 영제, 정 형진, 이 희수 "ZrO_2 (Y_2O_3)계 세라믹스의 소결성과 전기전도도에 대한 M_2O_3 영향 (I) : ZrO_2 -Y_2O_3-Bi_2O_3 계 세라믹스", 본지, **23** (3) 87-93 (1986).
7. J.E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem. Solids,* **30**, 2657-70(1969).
8. Ronald C. Garvie and Patrick S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(6), 303-5(1972).
9. Yoshio Murase and Etsuro Kato, "Phase Transformation of Zirconia by Ball-Milling," *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(9-10), 527(1979).
10. A.D. Neuimin, S.F. Pal'guev., V.N., Strekalovskii and G.V. Burov, "Investigation of Structural Components and Electrical Conductivity and Its Character in the Systems ZrO_2-CaO-NiO and ZrO_2-CaO-Fe_2O_3," Electrochem. of Molten and Solid Electrolytes, Vol. 2, pp. 66-73, Consultants Bureau, NewYork (1964).
11. M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis and A.J. Burggraaf, "Effect of Grain Boundaries on the Conductivity of High-Purity ZrO_2-Y_2O_3 Ceramics," *Solid State Ionics,* **6**, 159-70 (1982).
12. R.T. Dirstine, W.O. Gentry, R.N. Blumenthal and W. Hammetter, "Calcia-Doped Ceria Ceramic Tubes for Low Temperature Oxygen Sensors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58(8), 778(1979).
13. A.D. Franklin, "Electrode Effects in the Measurement of Ionic Conductivity," *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(11-12), 465-73(1975).
14. 齊藤 安俊 "安定化 ジルコニアの 電氣傳導と 酸素センサー", ジルコニア セラミックス, 1, pp. 109～25, 內田老鶴圃 (1983).