

論文 90-27-6-10

# 이트리아 안정화 지르코니아 소결체의 특성에 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미치는 영향

(Effect of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Characteristics of  
Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics)

孫正德\*, 崔時永\*\*, 趙相熙\*\*\*

(Jeong Duk Sohn, Sie Young Choi, and Sang Hee Cho)

## 要 約

0.5 mole% SiO<sub>2</sub>와 0~2.0 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 이트리아 안정화 지르코니아(92 mole% ZrO<sub>2</sub>+ 8 mole% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 燒結性, 微細構造, 機械的 및 電氣的 性質에 대하여 조사하였다. 燒結密度는 0.5 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 증가하였으나 1.0 mole% 이상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라 감소하였다. 비커스硬도는 燒結密度에 比例하였으며, SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 각각 0.5 mole%씩 첨가된 試片에서 가장 높은 傳導性을 나타내었다. 그리고 酸素分壓 特性에서도 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 각각 0.5 mole% 添加된 試片에서 가장 높은 起電力이 측정되었다.

## Abstract

Sinterability, microstructure, mechanical and electrical properties of yttrium-stabilized zirconia (92 mole % ZrO<sub>2</sub> + 8 mole% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) doped with 0.5 mole% SiO<sub>2</sub> and 0-2.0 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition. Sintered density increased with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition up to 0.5 mole% but decreased up to 1.0 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vickers hardness is proportional to sintered density. The specimen added 0.5 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.5 mole% SiO<sub>2</sub> exhibited a maximum conductivity. And the specimen added 0.5 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.5 mole% SiO<sub>2</sub> was measured a maximum electromotive force for a characteristics of oxygen partial pressure.

## I. 序 論

순수한 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)는 常溫에서 單斜晶(mo-

noclinic)이며 1150°C에서 正方晶(tetragonal) 그리고 2400°C 이상에서는 立方晶의 3가지 結晶構造를 갖고 있다. 특히 正方晶에서 單斜晶으로 相轉移(phase transformation)시 약 3-5% 정도의 體積增加에 의한 龜裂現相 때문에 熱衝擊에 매우 약하여 耐熱材料 및 構造用 材料로서의 應用이 어렵다.<sup>1)</sup> 따라서 이수한 지르코니아에 MgO, CaO 그리고 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 2價 혹은 3價의 金屬氧化物을 첨가하여 高溫相의 立方晶相을 常溫까지 安定化시켜 相轉移를 억제한 다음 사용하고 있는데 이를 安定化 지르코니아라 한다

\*準會員, \*\*正會員, 慶北大學校 電子工學科  
(Dept. of Elec. Eng., Kyungpook Nat'l Univ.)

\*\*\*正會員, 慶北大學校 材料工學科  
(Dept. of Materials Sci. Kyungpook Nat'l Univ.)  
接受日字: 1989年 8月 3日  
(※ 본 연구는 1986년~1989년도 한국과학재단  
목적기초 연구비의 지원으로 이루어진 것임.)

Hund등<sup>[2]</sup>은 안정화 지르코니아 燒結體의 缺陷構造는 주로 첨가시킨 安定化製의 첨가량에 따라 달라진다고 보고했다. 일반적으로 안정화 지르코니아는 순수한 지르코니아가 갖는 絶綠性과는 달리 結晶缺陷을 통한 높은 陰이온 傳導性을 나타내어 固體電解質의 성질을 나타낸다.<sup>[1,3]</sup>

1957년 Kiukkola등<sup>[4]</sup>이 15% CaO+ZrO<sub>2</sub> 固體電解質을 이용한 갈바닉셀(Galvanic cell)을 제작하였으며, 1957년 R. C. Garvie 등<sup>[5]</sup>은 부분 안정화 지르코니아 (partially stabilized zirconia:PSZ)가 高韌性 및 高強度 材料로서 有望하다고 보고한 바 있다. 특히 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia YSZ)는 칼시아 안정화 지르코니아(calcia stabilized zirconia:CSZ)에 비해 低溫傳導性 및 溫度安定性이 優秀하여 自動車用 酸素센서의 母物質로 많이 이용되고 있다.

高純度の 二成分 安定化 지르코니아는 燒結과정에서 粒成長이 급격히 일어나므로 구조상의 緻密化가 어렵고 소성온도가 높은것이 缺點이다. 따라서 재료의 特性에 영향을 미치지 않고 조적이 치밀한 燒結體를 얻기 위하여 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 燒結調製(sintering aids)를 사용하고 있다. 그러나 이들은 不純物로도 작용하므로 이 添加物이 粒成長과 材料의 機械的, 電氣的 性質에 미치는 영향에 대해 연구가 되어왔다.<sup>[6,7]</sup> 1961년 Coble<sup>[9]</sup>이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 MgO를 소량 첨가하여 理論密度에 도달한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 燒結體를 얻은 이후부터 이 방법이 많이 이용되고 있다.

본 연구에서는 自動車用 酸素센서의 母物質로 많이 이용되고 있는 이트리아 安定化 지르코니아(92 mole% ZrO<sub>2</sub>+8 mole% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 SiO<sub>2</sub>를 0.5 mole% 고정시키고<sup>[9]</sup> 소결체제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.5-2.0mole% 첨가하여, 첨가량이 이트리아 안정화 지르코니아 燒結體의 燒結性에 미치는 영향을 X-線 回折分析 및 電子 현미경(SEM)으로 조사하였으며, 電氣的 特性은 complex impedance 방법으로, 機械的 性質은 비커스硬度和 破壞韌性으로 조사하였다. 또한 실제 酸素센서의 응용을 위하여 酸素分壓에 따른 起電力과 熱衝擊 特性을 조사하였다.

II. 實 驗

1. 試片의 製造

試片의 製造는 일반적인 窯業燒結體의 製造工程을 사용하였으며 그 개략은 그림 1에 나타내었다.

本 實驗에서 사용한 原料試藥은 ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>였다. ZrO<sub>2</sub>는 Merck 社의 일급시약, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는

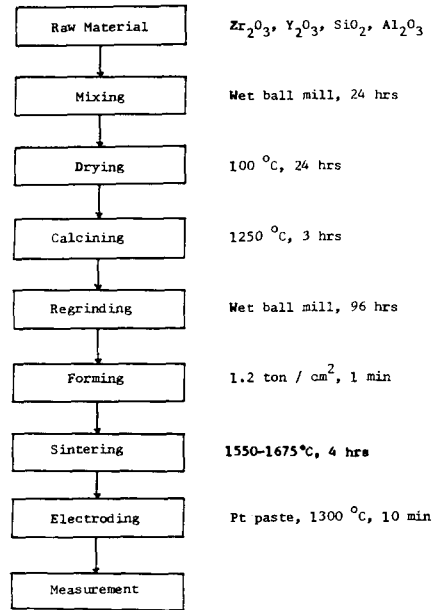


그림 1. 시편의 제조 공정도

Fig. 1. Flow diagram of fabrication process.

Aldrich 社의 G. R. 급 시약, SiO<sub>2</sub>는 Hayashi 社의 특급시약이며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 和光工業社의 일급시약을 사용하였다. 표 1은 本 實驗에서 사용한 각 試片의 造成을 나타낸 것이다.

ZrO<sub>2</sub> 92 mole%와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8 mole% 혼합한 것을 ZY8이라 하고 ZY8에 SiO<sub>2</sub> 0.5 mole% 添加시킨 것을 ZY8S1이라 하였다. ZY8S1조성에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양을 0.5, 1.0, 1.5 그리고 2.0 mole% 첨가시킨 試片을 각각 ZY8SA1, ZY8SA2, ZY8SA3 및 ZY8SA4라 하였다.

표 1에 나타낸 몰(mole)비에 따라 원료를 ±10<sup>-4</sup>g의 정확도로 稱量하여 원료와 증류수 및 볼(ball)을 1:2:7의 重量比로 하여 폴리에칠렌 용기에 담아 24시간 혼합하였다. 이때 사용한 볼은 지르코니아 볼

표 1. 시편의 조성

Table 1. Composition of specimens.

Composition	Content (mole%)		Added	
	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> mole%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mole%
ZY8	92.0	8.0	0	0
ZY8S1	92.0	8.0	0.5	0
ZY8SA1	92.0	8.0	0.5	0.5
ZY8SA2	92.0	8.0	0.5	1.0
ZY8SA3	92.0	8.0	0.5	1.5
ZY8SA4	92.0	8.0	0.5	2.0

이며 혼합기의 회전속도는 120rpm이다. 혼합된 원료를 100°C의 건조로에서 충분히 건조시킨 후, 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 슈퍼칸탈 전기로에서 1250°C, 3시간 하소하였다. 하소시킨 분말을 혼합시와 같은 조건으로 96시간 再粉砕한 후 100°C에서 건조시켰다. 結合製(binder)로 PVA (5%) 수용액을 하소한 분말에 대해서 5wt% 첨가하여 잘 혼합한 후 80번 표준체를 통과시켜 과립상의 분말을 만들었다. 이 분말을 금속제의 다이스에 넣어 1.2 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 成形하여 직경이 10mm, 두께가 1.5mm인 원판형 시편을 제작하였다. 이렇게 준비된 시편을 슈퍼칸탈 전기로의 공기 분위기에서 600°C, 1시간 유지시켜 PVA 水溶液을 휘발시킨 후 1550-1675°C 온도범위에서 4시간 동안 燒結하였다. 이때 昇溫속도는 200°C/hr로 하였고 下降속도는 300°C/hr로 200°C까지 下降시켰다.

시편의 電極 形成을 위하여 燒結된 試片을 SiC 연마지 400번, 600번, 800번 및 1000번 순으로 表面을 잘 研磨한 후, 알콜로 시편의 표면을 깨끗이 洗滌하고 스크린 인쇄 방법으로 Pt-paste를 시편 양쪽에 도포하여 1300°C에서 10분간 열처리하여 多孔性 電極을 형성하였다.

2. 測定

本 實驗에서 試片의 特性을 調査하기 위한 測定裝備과 測定範圍는 표 2에 나타내었다.

1) 燒結 密度

燒結된 試片의 燒結密度는 Archimedes 방법으로 측정하였으며 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\text{밀도} = \frac{\text{시편의 질량}}{\text{시편의 체적}} = \frac{m}{M - S}$$

여기서 M은 pore에 물이 함유된 試片의 무게이며 S는 pore에 물이 함유된 물속에서의 試片의 무게이고 m은 乾燥된 空氣中の 試片의 질량이다.

2) X-線 回折分析

燒結된 試片의 相의 상태를 알아보기 위하여 走査角度 2θ < 2θ < 70° 범위에서 X-線 回折分析을 하였다.

3) 微細構造 觀察

燒結된 試片의 微細組織을 觀察하기 위하여 SiC 연마지와 20000번 diamond paste로 表面을 잘 연마한 후, 1550°C에서 1시간 동안 熱蝕蝕(thermal etching)시켜 주사전자 현미경(SEM)을 사용하여 粒子(grain) 및 粒界(grain boundary)를 관찰하였다.

4) 비커스硬度 및 破壞靱性

표 2. 측정장비

Table 2. Measuring equipments.

Measurement	Measuring apparatus	Remarks
Shrinkage	Micrometer	Diameter
Density	Archimedes method	
Vickers hardness	Matsuzawa (MHT-1)	Weight:100g Time :15sec
Fracture toughness	Matsuzawa (VK-E)	Weight:10 kg Time :30 sec
Grain size Microstructure	SEM(ISI-SS 130)	Applied voltage:15 kv Magnification:5000
Electrical Conductivity	Vector Impedance meter (HP 4800) Frequency Count (HP 5300)	Frequency:1 KHz
Complex Impedance	LF Impedance Analyzer (4192A)	Temperature:400°C Frequency:5-5MHz
X. R. D.	Rigaku (D/MAX-IIA)	Target :Cu Filter :Ni Voltage :30 kV Current:20 mA

비커스硬度(Hv)와 破壞靱性值(k<sub>1c</sub>)를 구하기 위해 試片의 表面을 잘 연마한 후, 비커스 硬度는 micro-vickers hardness tester로 100g의 荷重을 15초 동안 가해서 測定하였다. 破壞靱性值는 vickers hardness tester로 10kg의 荷重을 30초동안 가했을때 발생한 crack의 길이와 Marshall-Evans<sup>(10,11)</sup> 식으로 부터 구하였다.

$$K_{1c} \text{ (MPa}^{0.5}\text{)} = 0.36E^{0.4}P^{0.6} a^{0.7} (C/a)^{-1.5}$$

P : applied load(N)

E : young's modulus (Pa)

a, c : crack length(m)

5) 電氣傳導度

電氣傳導度を 測定하기 위한 試片의 電極모양과 測定裝置는 그림 2에 나타내었다.

電氣傳導도는 2단자법으로 450°C - 950°C 溫度 範圍에서 50°C 간격으로 vector impedance meter를 이용하여 測定하였으며, 電氣傳導도는 다음 식으로 구하였다.

$$\text{電氣傳導度}(\sigma) = L / RA$$

여기서 L 은 試片의 두께이고 A는 電極의 斷面積을 나타내며 R은 試片의 저항이다. 이 때 測定周波數는 1KHz 였다.

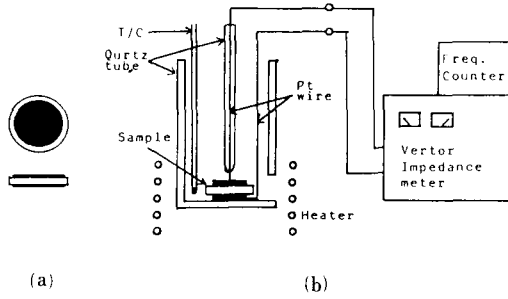


그림 2. (a) 시편의 전극  
(b) 전기전도도 측정장치  
Fig. 2. (a) Specimen electrode,  
(b) Apparatus for measuring electrical conductivity.

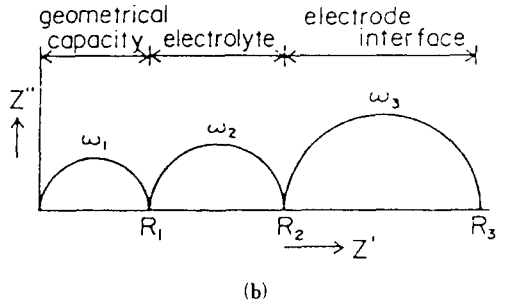
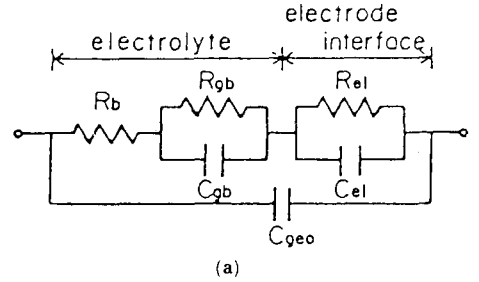


그림 3. (a) 소결체의 등가회로  
(b) 주파수에 따른 임피던스 특성 (여기서, R:저항, C:커패시터, b:벌크, gb:입계 el:전극)  
Fig. 3. (a) Total equivalent electrical circuit,  
(b) Complex Impedance diagram of this circuit, where, R:resistance, C:capacity, b:bulk, gb:grain boundary, el:electrode.

6) Complex Impedance

Verkert등<sup>[12]</sup>이 Bauerle<sup>[13]</sup>가 제안한 complex impedance 방법을 이용하여 粒界에서의 電氣傳導度 舉動을 追跡한 것과 같은 방법으로 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複合添加量에 따른 電氣傳導度 特性을 조사하기 위해 LF impedance analyzer를 이용하여 5Hz-5MHz 까지의 周波數變化에 따른 임피던스를 측정하였다. 이때 측정온도는 400°C였다. 1969년 Bauerle<sup>[13]</sup>가 최초로 제안한 complex impedance 圖形에 의하면 粒子, 粒界 및 電極의 저항을 분리해 나타낼 수 있는데 燒結體의 等價回路와 그 等價回路의 周波數에 따른 임피던스 特性은 그림3과 같다.

7) 酸素分壓 特性

SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複合添加量에 따른 O<sub>2</sub> 感度 特性을 조사하기 위해 450°C에서 酸素分壓에 따른 起電力을 測定하였다. 이때 基準電極의 酸素壓은 大氣壓으로 하였고 測定電極에는 99.99%의 Ar 가스를 유입시켰을 경우와 大氣壓의 空氣를 유입시켰을 경우에 발생하는 起電力 差를 測定하였다. 그림 4는 酸素分壓 特性을 測定하기 위한 裝置圖이다.

8) 熱衝擊 特性

熱衝擊에 의한 機械的 性質을 알아보기 위하여 400°C - 900°C까지 온도를 變化시키면서 熱衝擊 週期를 1분으로 하여 10, 100, 1000 및 5000회 반복한 후 비커스硬度 測定方法으로 特性을 調査하였다.

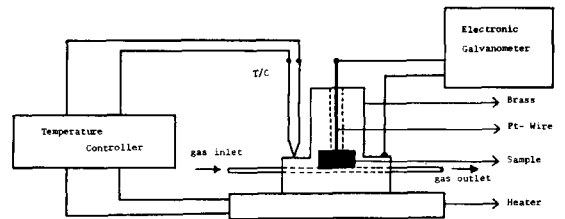


그림 4. (a) 시편의 전극  
(b) 전기 전도도 측정장치  
Fig. 4. (a) Specimen electrode,  
(b) Apparatus for measuring electrical conductivity.

III. 結果 및 考察

1. 燒結性

그림 5는 1550°C - 1675°C의 溫度範圍에서 燒結한 ZY8 試片의 燒結密度를 나타낸 것이다. 燒結密度는

燒結溫度가 높을수록 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 1650°C와 1675°C에서 燒結한 試片의 燒結密度는 거의 변화가 없었다. 따라서 本 實驗에서는 모든 造成의 燒結條件을 1650°C, 4시간으로 固定시켜 燒結하였다.

그림 6은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 1650°C에서 4시간

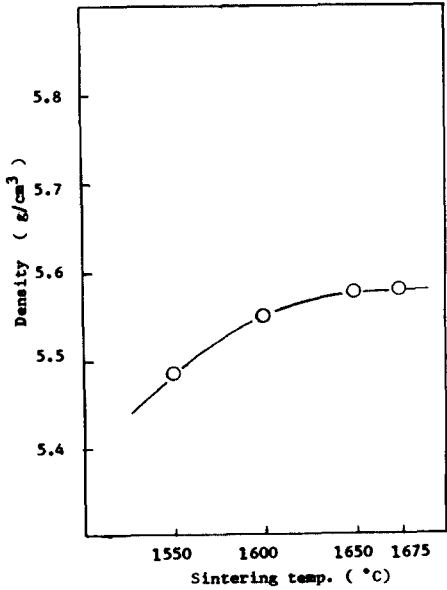


그림 5. 1550°C - 1675°C에 소결한 ZY8 시편의 소결밀도

Fig. 5. Sintering density of ZY8 specimen sintered for 4 hrs at 1550-1675°C.

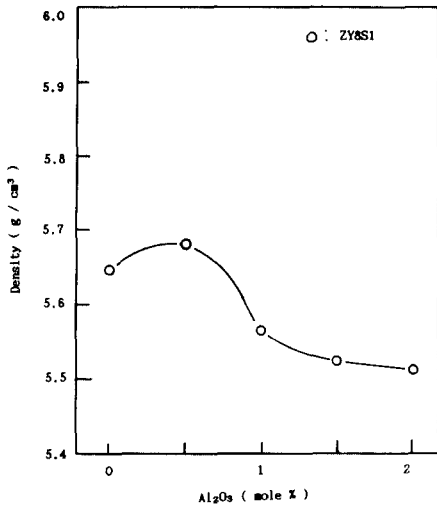


그림 6. Al₂O₃ 첨가량에 따른 소결밀도

Fig. 6. Sintering density vs. Al₂O₃ addition.

燒結한 각 試片들의 燒結密度를 나타낸 것이다. 燒結密度는 0.5 mole% Al₂O₃가 첨가된 ZY8SA1 試片에서 가장 높게 나타났으며 첨가량이 그이상 증가할수

록 감소하는 경향을 보였다. 또한 燒結密度는 收縮率變化和 유사한 경향을 나타내었다. 즉 收縮率이 증가하면 燒結密度가 증가하고 收縮率이 감소하면 燒結密度가 감소하였다.

그림 7은 ZY8, ZY8S1 그리고 ZY8S1에 Al₂O₃를 0.5 및 2.0 mole% 첨가하여 1650°C에서 4시간 燒結한 각 燒結體들의 X-線 回折分析의 結果를 나타낸 것이다. ZY8에서는 單斜晶이 존재하였으나 0.5mole% SiO₂가 첨가된 ZY7S1에서는 立方晶相만이 존재하

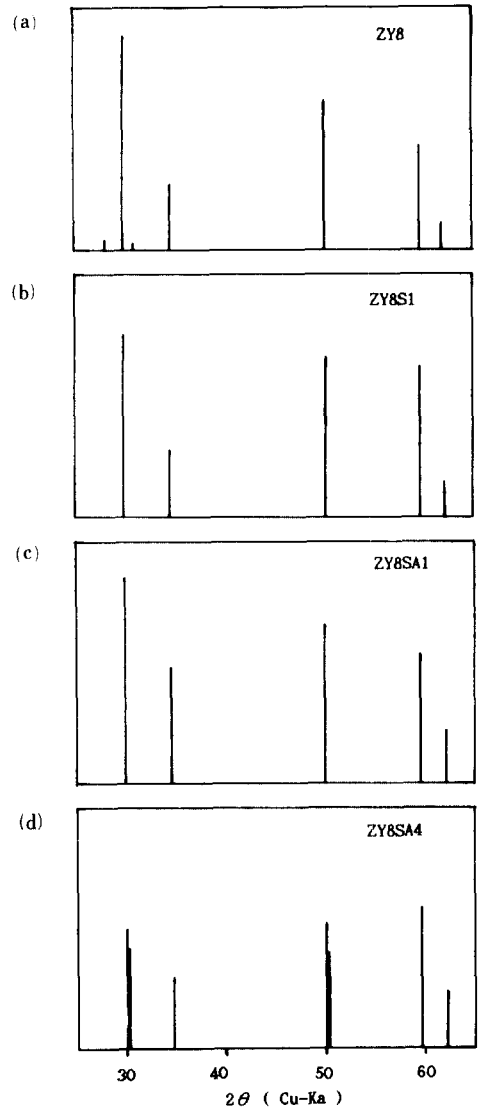


그림 7. 각 소결체들의 X-선 회절분석

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of specimens sintered for 4 hrs at 1650°C.

여 完全 安定化가 되었음을 보여주고 있다. 그리고 0.5 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 ZY8SA1의 경우 더 많은 安定化가 되어 燒結이 촉진되었다. 2.0 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 ZY8SA4에서는 安定化는 되었으나 30°와 50° 근처에서 doublet가 존재하였다. 이는 냉각과정에서 cubic 相의 일부가 tetragonal로 相轉移함으로써 나타난 것이라 생각된다.

그림 8은 ZY8S1과 ZY8S1造成에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.5, 1.0 및 2.0 mole% 첨가하여 1650°C에서 4시간 燒結한 각 試片들의 表面組織 사진이다. 1.0 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 가장 큰 粒子成長이 일어났으며, 그 이상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 粒子의 크기가 감소함을 알 수 있었다. 이것은 ZY8S1 燒結體에 固溶되고 남은 여분의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 粒界에 존재하여 粒子成長을 억제하는 역할을 하기 때문이라 생각된다.

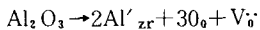
2. 비커스硬度 및 破壊靱性

그림 9는 1650°C에서 4시간 燒結한 각 試片에 대하여 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 첨가량에 따른 비커스硬度(Hv)와 破壊靱性值(Kic)를 나타낸 것이다. 비커스硬度는 ZY8S1에서 가장 낮고 0.5 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 ZY8SA1 燒結體에서 가장 높다가 그 이상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 燒結密度가 증가하면 비커스硬度가 증가하고, 燒結密度가 감소하면 비커스硬度가 감소하기 때문이며 Okasaki등<sup>[14]</sup>의 實驗結果와도 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 破壊靱性值은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.5 mole% 이상 첨가됨에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

3. 전기 전도도

그림10은 1650°C에서 4시간 燒結한 ZY8S1과 ZY8S1에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 試片의 電氣傳導도를 온도의 逆函數로 나타낸 것이다. 電氣傳導도는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 전체적으로 ZY8S1보다 높은 경향을 나타내었다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 電氣傳導도의 증가는 다음과 같이 설명될 수 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 安定化 지르코니아에 첨가될 경우, Al<sup>3+</sup> 이온이 Zr<sup>4+</sup> 主格子자리에 置換되어 酸素이온 空格子(V<sub>O</sub><sup>••</sup>)의 증가로 인하여 電氣傳導도가 증가한다고 생각된다.<sup>[15]</sup>



여기서 Al<sub>Zr</sub>'은 지르코니아 主格子자리에 置換된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 나타낸 것이고(·), (')은 각과 陽과 陰의 有效電荷數를 나타낸 것이다. 그림11은 각 試片의 주파수 變化에 따른 임피던스 特性을 complex impedance로 나타낸 것이다. 여기서 왼쪽 반원은 bulk 자체

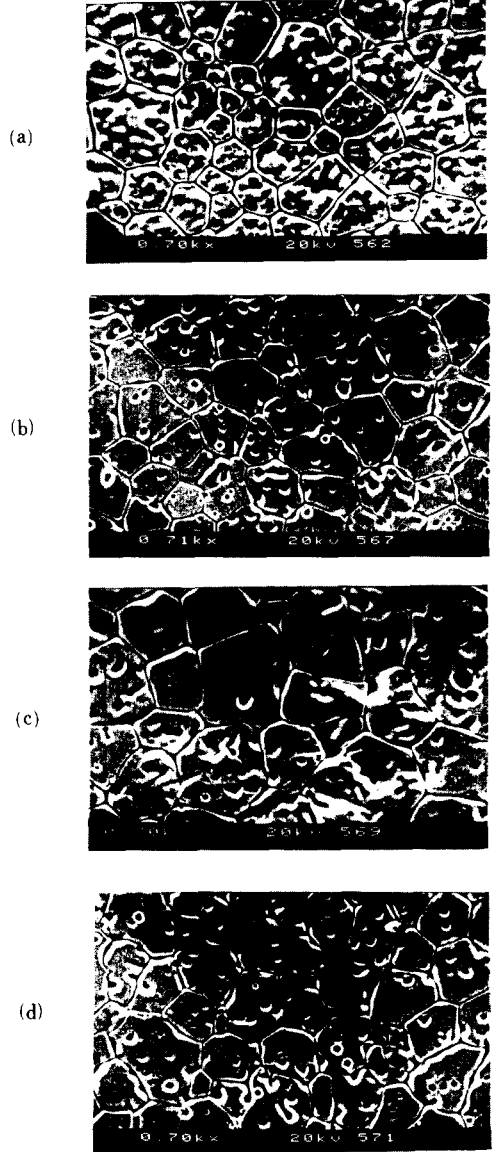


그림 8. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 표면조직 사진  
(a) ZY8S1 (b) ZY8SA1  
(c) ZY8SA2 (d) ZY8SA4

Fig. 8. SEM photographs of specimens sintered at 1650°C for 4 hrs with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.  
(a) 0 mole% (ZY8S1)  
(b) 0.5 mole% (ZY8SA1)  
(c) 1.0 mole% (ZY8SA2)  
(d) 2.0 mole% (ZY8SA4)

의 저항, 중심부 반원은 粒界間 저항을 나타내고 있다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.5 mole% 첨가된 ZY8SA1의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

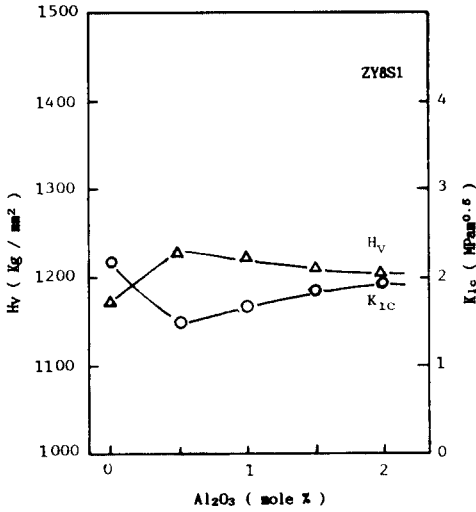


그림 9. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 각 소결체들의 비커스경도와 파괴인성  
 Fig. 9. Change of Hv and K<sub>1c</sub> of specimens with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

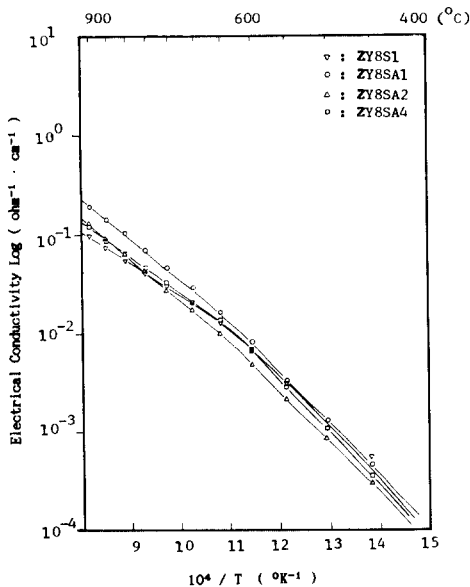


그림 10. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 전기전도도  
 Fig. 10. Arrhenius plots for specimens with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

가 첨가되지 않은 SY8S1보다 粒子和 粒界저항이 감소함을 볼 수 있는데 이는 電氣傳導度 特性에서 ZY8S1보다 ZY8SA1의 電氣傳導度가 증가된 것과 잘

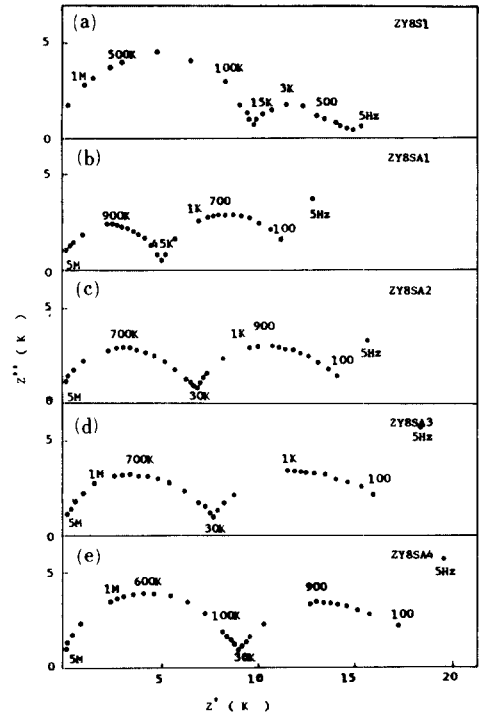


그림 11. 주파수 특성에 따른 복소 임피던스  
 Fig. 11. Complex impedance graphs at 400°C for (a) ZY8S1 (b) ZY8SA1 (c) ZY8SA2 (d) ZY8SA3 (e) ZY8SA4

일치하고 있다. 그런데 0.5 mole% 이상의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가됨에 따라 ZY8SA1 보다 粒子 및 粒界저항이 증가하고 있는데 이는 Al<sup>3+</sup> 이온이 Zr<sup>4+</sup> 이온과 置換하면서 生成된 酸素이온 空格子和 ZY8S1 電解質의 酸素이온 空格子和의 interaction 또는 clustering 문제, 그리고 일부 置換되고 남은 Al<sup>3+</sup> 이온이 粒界부근으로 擴散되어 粒界에 존재함으로써 粒界間 絶縁層을 형성하게 되어 粒界저항이 증가된 것이라 생각된다.<sup>[7]</sup>

4. 酸素分壓 特性

그림12는 酸素分壓에 따른 起電力을 測定한 것이다. SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 각각 0.5 mole% 복합첨가된 ZY8SA1 試片의 起電力이 153.26 mV로 가장 높았는데 이는 電氣傳導度 및 complex impedance 特性結果와 잘 일치함을 보여주고 있다.

5. 熱衝擊 特性

그림13은 각 試片들에 대한 熱衝擊 特性을 비커스硬度(Hv)로 나타낸 것이다. 400°C - 900°C 까지 온도

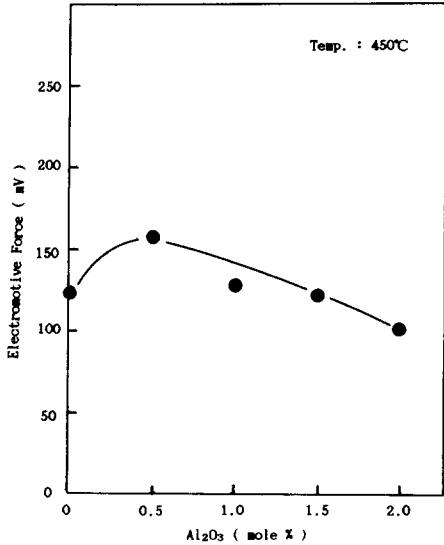


그림 12. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 기전력 (측정 온도 450°C)

Fig. 12. Electromotive force vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content at operating temp. of 450°C.

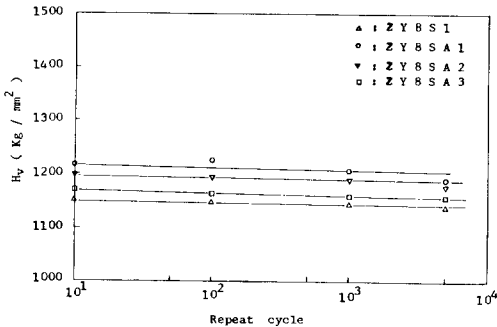


그림 13. 열충격 횟수에 따른 비커스경도

Fig. 13. Hv vs. repeat cycles for thermal shocking effect (400°C ~ 900°C).

를 변화시키면서 熱衝擊 周期를 1분으로 하여 repeat cycle의 횟수에 따른 비커스硬도를 측정하였으나 長時間의 熱衝擊에도 비커스硬도에는 거의 변화가 없었다. 따라서 이 燒結體들은 상당한 耐久性 및 耐熱性を 갖고 있다는 것을 알 수 있다.

#### IV. 結 論

8 mole% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 安定化 지르코니아(92 mole%)에 SiO<sub>2</sub> 0.5 mole%를 固定시키고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0

-2.0 mole% 첨가하여 1650°C에서 4시간 동안 空氣中에서 燒結한 燒結體들의 燒結性, 微細構造, 機械的 및 電氣的 特性을 調査, 分析한 結果를 要約하면 다음과 같다.

가) ZY8S1 造成에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.5 mole% 첨가된 ZY8SA1 燒結體의 燒結密度가 가장 높게 나타났으며, 1.0 mole% 이상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 添加됨에 따라 燒結密度는 감소하는 경향을 나타내었다.

나) 電氣傳導도와 Complex Impedance 結果에서는 0.5 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되었을때 가장 높은 傳導성을 나타내었다.

다) 酸素分壓 特性에서도 0.5 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 添加되었을때 起電力이 153.26 mV로 가장 높게 나타났다.

라) 熱衝擊 特性은 각 造成에 대하여 repeat cycle을 5×10<sup>3</sup>회까지 변화시켜도 비커스硬도에는 거의 변화가 없었다.

#### 參 考 文 獻

- [1] E.C. Subbarao: Advances in Ceramic, vol. 3, Science and Technology of Zirconia, pp. 1-24, Ed. A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1981)
- [2] F. Hund, Fluorite phase in the system ZrO-CaO; Its Defect Structure and Electrical Conductivity, J. Phys. Chem., 189 (1-3), 142-51, 1952.
- [3] 김상희, 최시영, 조상희: 이트리아 안정화 지르코니아 소결체의 특성에 SiO 첨가가 미치는 영향, 요업학회지 25(6):601-608, 1988.
- [4] K. Kiukkola and C. Wagner: Measurement on Galvanic Cells involving Solid Electrolytes, J. Electrochem. Soc., 104(6), 393-98, 1959.
- [5] R.C. Garvie, R.H. J. Hannink and R.T. Pascoe: Nature (London), 258(5537), pp. 703-704 (1975)
- [6] J.F. Shackelford and P.S. Nicholson: Influence of SiO on Sintered or Partially Stabilized Zirconia., Ceramic Bulletin, vol. 53, no. 12, 865-867, 1974.
- [7] Masaru Miyayama and Hiroaki Yanagina: Effect of AlO Addition on Resistivity and Microstructure of YttriaStabilized Zirconia, Ceramic Bulletin, vol. 65, no. 4, 1986.
- [8] R.L. Coble: J. Appl. Phys., 32, pp. 793 (1961)



- 岡崎清：セラミック誘電體工學，增補版，學獻社，東京，526, 1978.
- [11] A.G. Marshal and A.G. Evans: Reply to Comments on Elastic /Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median G Radial Crack System, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64:C, 182-183, 1981.
- [12] M.J. Verkert, B.J. Middelhuis and A.J. Burggraaf: Effect of Grain Boundaries on the Conductivity of High-Purity ZrO<sub>2</sub> Ceramics, *Solid State Ionics*, 6, 159-70, 1981.
- [13] J.E. Bauerle: Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657-70, 1969.
- [14] 齊藤安俊：ジルコニアセラミックス1, pp. 109-125, 内田老鶴園(1983)
- [15] D.W. Strickler and W.G. Carlson: *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, pp. 286 (1965)

---

 著 者 紹 介
 

---

## 孫 正 徳(準會員)

1964年 4月 25日生. 1987年 경북 대학교 전자공학과 졸업. 1988年 경북대 대학원 전자공학과 입학. 주관 심분야는 세라믹형 산소센서 및 전자세라믹소자 등임.



## 崔 時 永 (正會員) 第26卷 第11號 參照

현재 경북대학교 전자공학과  
부교수

## 趙 相 熙(正會員)

1941年 8月 21日生. 1965年 한양 대학교 화학공학과 학사. 1975年 경응의숙대학(日本) 응용화학 석사. 1978年 경응의숙대학 응용화학 박사. 1978年~1986年 경북대 전자공학과 조교수, 부교수. 1986年~1989年 경북대 재료공학과 교수. 1990年~현재 경북대 무기 재료공학과 교수.