Journal of the Korean Ceramic Society
Vol 25, No. 6, pp. 601 ~ 608

# 이트리아 安定化 지르코니아 燒結體의 특성에 $SiO_2$첨가가 미치는 影響

김상희 · 최시영 · 조상희*
경북대학교 전자공학과
*경북대학교 재료공학과
(1988년 7월 15일 접수)

# Effect of $SiO_2$ Addition on Sintering Characteristics in Yttriastabilized Zirconia Ceramics

**Sang-Hee Kim, Sie-Young Choi and Sang-Hee Cho***
Dept. of Electronics, Kyungpook National University
*Dept. of Materid Science and Engineering, Kyungpook National University
(Received July 15, 1988)

## 요 약

8 mole% $Y_2O_3$가 첨가된 안정화 지르코니아에 $SiO_2$량을 0~1.5 mole% 첨가하여 안정화 지르코니아 소결체의 특성에 미치는 영향을 조사하였다 $SiO_2$ 첨가량이 증가함에 따라 소결체의 소결성 및 비커스 경도는 증가하였으나 파괴인성치는 감소하였다. 또한 전기전도도도 감소하였는데 이는 $SiO_2$첨가량이 증가함에 따라 이온화된 산소 결함 농도가 감소하였기 때문으로 사료되며, cemplex impedance 결과로부터 안정화 지르코니아에 첨가된 $SiO_2$는 grain boundary 영역보다는 bulk 영역에 더 큰 영향을 줌을 알 수 있었다.

## ABSTRACT

The effect of $SiO_2$ addition on sintering characteristics of 8 mole percent yttria-stabilized zirconia ceramics is investigated. As the addition of $SiO_2$ is increased, sinterbility, microstructure, and Vickers hardness of the zirconia ceramic increased but fracture toughness and electrical conductivity are decreased. It is considered that the electrical conductivity decrease with the increase of $SiO_2$ is due to the decrease of defect concentration of ionized oxygen. From the complex impedance measurement, it is shown that the influence of $SiO_2$ is more dominant at the resistivity of bulk region than of grain boundary region.

## I. 서 론

순수한 지르코니아는 상온에서 單斜晶(monoclinic)이며 1150℃ 이상에서 正方晶(tetragonal) 그리고 2400℃ 이상에서는 立方晶의 3가지 결정구조를 갖고 있고, 특히 정방정에서 단사정으로 상전이 (phase transformation)시 의체적 변화 때문에 내열재료등의 실제 응용이 어렵다. 이에 따라 순수한 지르코니아에 MgO, CaO, 혹은 $Y_2O_3$등과 같은 2가 또는 3가의 산화물을 첨가하여 고온상인 입방정상으로 상온까지 안정화시켜 상전이를 억제한 다음

사용하고 있다.

Hund 등[1,2]은 안정화 지르코니아 소결체의 결함구조와 결함농도는 주로 첨가된 안정화제의 첨가량에 따라 달라지며 이러한 안정화 지르코니아는 순수한 지르코니아가 갖는 절연성과는 달리 결정결함을 통한 높은 음이온 전도성을 갖는다는 것을 밝혔다. 이후 안정화 지르코니아의 고체전해질로서의 응용을 위한 실험적, 이론적 기초연구가 많이 진행된바 있으며 1957년 Kiukkala 등[3]에 의해 $(CaO)_{0.15}(ZrO_2)_{0.85}$계의 고체 전해질을 이용한 갈바니 전지의 기전력이 측정된 이래 현재 실용화 단계에 있다.[4,5] 특히 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)는 칼시아 안정화 지르코니아(CSZ)에 비해 저온 전도성 및 온도 안정성이 우수하여 자동차용 산소 센서의 모물질로 많이 이용되고 있다.

고순도의 이성분계 안정화 지르코니아의 경우 급격한 입성장에 의해 치밀화가 어렵고 소성온도 또한 높아서 실제로는 $SiO_2$, $Al_2O_3$, $TiO_2$, $Fe_2O_3$등의 첨가제를 미량 첨가하여 사용되고 있고 아울러 이들은 원료 분말에 불순물로 필히 개제되는바 이러한 첨가물이 입성장과 재료의 기계적 성질 및 전기적 성질에 미치는 영향을 체계적으로 검토해야할 필요가 있다.[6] 따라서 본 연구는 이트리아 안정화 지르코니아에 $SiO_2$를 0~1.5 mole% 까지 각각 첨가함에 따른 입성장 및 기공률 변화 그리고 전기적 및 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하고저 한다.

## Ⅱ. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료는 시약급 $ZrO_2$(Merck 社), $Y_2O_3$(Aldrich 社) 그리고 $SiO_2$(Hayashi 社)를 사용하였

**Table 1**. Compositions of Specimens.

| Composition | Content (mole%) | | Added $SiO_2$ mole% |
|---|---|---|---|
| | $ZrO_2$ | $Y_2O_3$ | |
| ZY6 | 94.0 | 6.0 | 0 |
| ZY8 | 92.0 | 8.0 | 0 |
| ZY8S1 | 92.0 | 8.0 | 0.5 |
| ZY8S2 | 92.0 | 8.0 | 1.0 |
| ZY8S3 | 92.0 | 8.0 | 1.5 |

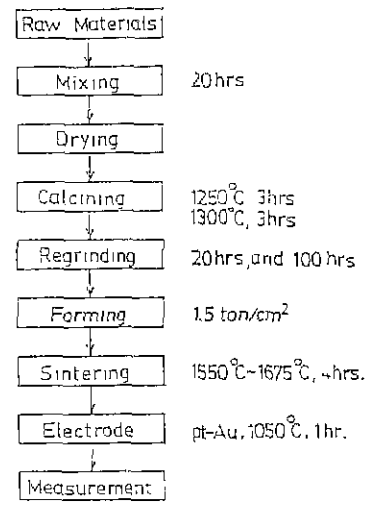


**Fig. 1** Flow diagram of fabrication process.

으며 각 시편의 조성은 표 1에 나타낸 것과 같이 $ZrO_2$에 $Y_2O_3$를 6 그리고 8 mole% 첨가한(ZY 6, ZY 8 이라 칭함)것과 ZY 8 조성에 $SiO_2$량을 0.5, 1.0, 그리고 1.5 mole% 첨가한 (ZY 8 S 1, ZY 8 S 2, ZY 8 S 3 이라 칭함) 것으로 하였다. 그림 1에 나타낸 제조공정도에 따라 먼저 습식 볼밀법으로 원료분말을 혼합 하였다 볼밀 시간에 따른 분말의 혼합상태를 검토하기 위해 볼밀 시간을 20 시간과 100 시간으로 달리하였고 혼합된 분말은 건조후 1250℃ 및 1300℃ 에서 각각 3 시간 하소하여 원료분말로 사용했다. 성형은 지름이 10 ㎜인 금속제 성형기로 1.5 ton/㎠ 압력을 가하였고 이를 1550, 1600, 1650 및 1675℃의 온도 범위에서 각각 4 시간씩 공기중에서 소결하였다. 시편의 소결밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 시편을 SiC 연마제로 800 번까지 표면 연마한 후 스크린 인쇄 방법으로 Pt - Au paste(Du - Pont 4596)를 시편 양쪽에 도포한 다음 1050℃ 에서 1 시간 동안 열처리 함으로서 다공성 전극을 형성하였다.

시편의 표면을 20.000 번 diamand paste로 연마한 후 micro vickers hardness (matsuzawa, MHT - 1)로 100 gr의 하중을 15 초 동안 가해서 비커스 경도를 측정하고 파괴인성치는 vickers hardness tester(matsuzawa, VK - E)로 10 kg 하중을 가해서 crack의 길이를 구한 다음 mashall - evans 식을[7,8] 이용하여 계산했다. 또한 소결된 시편에서 X - 선 회절분석을 행하였는데 target - Cu,

filter−Ni, 가속전압 30 kv, 20 ㎃였으며 Rigaka−D/Ma−11 를 사용하였다. 시편의 미세조직은 끓는 인산용액($H_3PO_4$)에서 부식시킨후 SEM(ISI−SS 130)으로 관찰하였다.

전기전도도는 시편의 지름이 10 mm, 두께가 1 mm인 원판형으로 제작하여 480℃~1050℃온도 범위에서 100℃ 간격으로 vector impedancemeter(Hp 4800)을 이용하여 2단자법으로 측정하였으며 전기전도도는 다음 식으로 구했다.

$$\text{전기전도도}(\gamma) = L/RA$$

여기서 L은 시편의 두께, R은 시편의 저항, A는 전극의 단면적을 나타내며 이때의 측정 주파수는 1 kHz였다. $SiO_2$첨가량에 따른 전기전도도 특성을 조사하기 위해 Bauerle[9]이 제안한 complex impedance 방법을 이용하여 400℃ 에서 LF impedance analyser(4192 A)를 이용하여 5에서 10 MHz 범위에서 주파수에 따른 임피던스를 측정하였다.

## Ⅲ. 결과 및 고찰

### Ⅲ−1. 소결체의 밀도

그림 2는 하소 및 재분쇄 조건에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. ZY 6 조성을 1250℃ 와 1300℃ 에서 각각 3

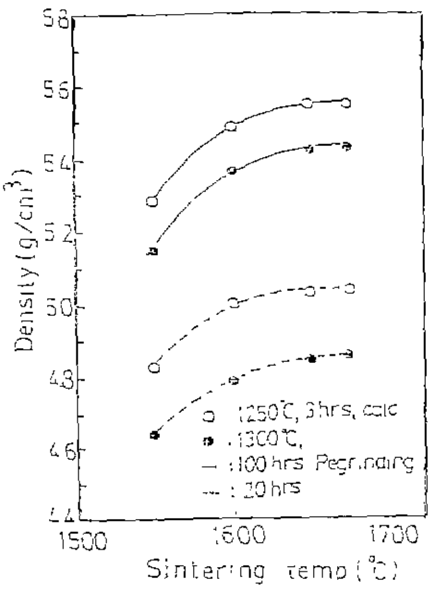


**Fig. 2.** Density vs. sintering temperature.

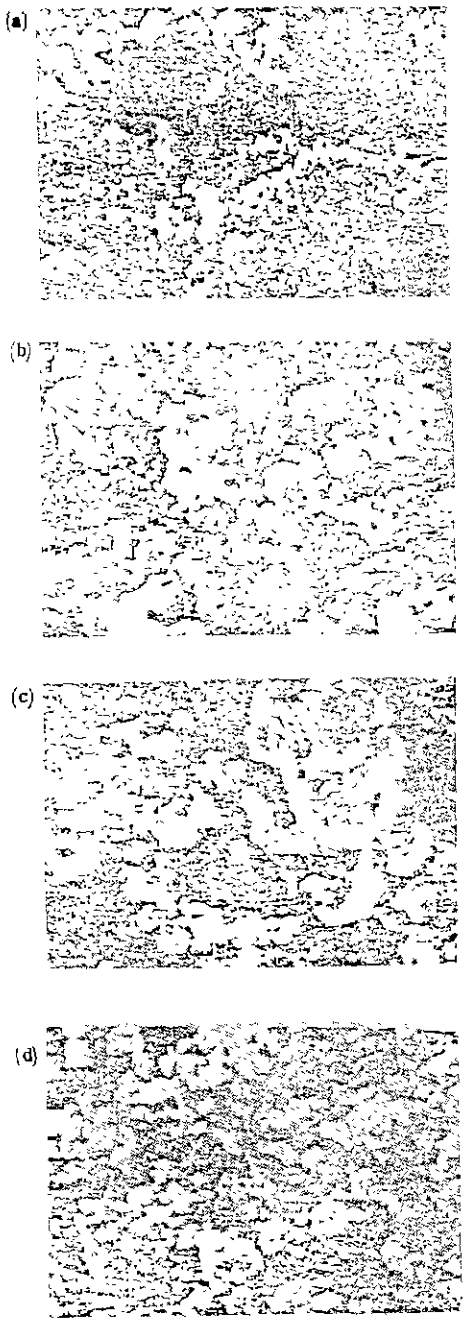


**Fig. 3.** SEM photographs of calcined powders.
(a) and (b) calcined for 3 hrs at 1250℃ and regrinded for 20 hrs, 100 hrs respectively.
(c) and (d) calcined for 3 hrs at 1300℃ and regrinded for 20 hrs, 100 hrs respectively.

시간 하소한 분말을 습식볼밀법으로 재분쇄 시간을 20시간과 100시간으로 다르게 한후 이를 각각 1550℃에서 1650℃ 온도 범위에서 소결을 행한 것이다. 소결밀도는 소결온도 및 재분쇄 시간이 증가할수록 증가하는 경향을 보였으나, 1250℃에서 1300℃로 하소온도가 증가함에 따라 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 재분쇄 시간이 20시간에서 100시간으로 증가할 수록 밀도는 증가하는 경향을 보였다.

그림 3은 ZY 6 혼합분말의 상태를 나타낸 전자현미경사진이다. 그림 3(a)와 (b)는 1250℃에서 3시간 하소한후 재분쇄 시간을 20시간과 100시간으로 각각 행하였을때, 그림 3(c)와 (d)는 1300℃에서 3시간 하소한후 재분쇄 시간을 각각 20시간과 100시간으로 하였을때의 혼합분말의 상태를 나타낸 것이다. 하소 온도를 1250℃와 1300℃로 달리한 3(a)와 (c)의 경우를 비교해 보면 하소온도가 1300℃인 경우가 보다 큰 입자 분포를 갖고 있음을 알 수 있었다. 또한 재분쇄 시간을 20시간과 100시간으로 달리한 3(b)와 3(d)사진에서는 재분쇄시간이 증가할 수록 입자의 분포가 더욱더 균일해지고, 입자끼리의 응집상태가 매우 적게 나타났었다. 따라서 하소 온도가 1250℃에서 1300℃로 증가함에 따라 소결밀도가 감소하는 것은 고온에서 하소함으로서 분말 입자의 입성장이 유발되고 이에 따라 치밀화가 억제된 것으로 추정된다. 또한 재분쇄 시간이 증가함에 따라 밀도가 증가하는 것은 응집 입자의 파괴에 따른 입자 분포의 균일화로 설명할 수 있었다.

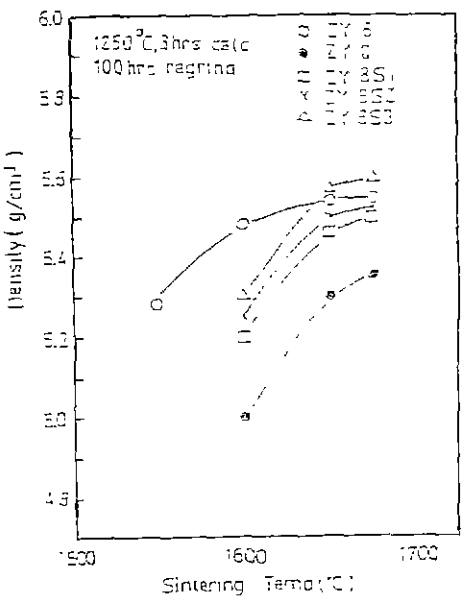


**Fig.4.** Density vs. sintering temperature.

그림 4는 1250℃에서 3시간 하소하고 100시간 재분쇄한 ZY 8 분말에, $SiO_2$량을 0.5, 1.0, 1.5 mole% 씩 첨가한 각 경우에 대하여 소결온도에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 소결밀도는 대체로 소결온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. $Y_2O_3$함량이 6 mole%에서 8 mole%로 증가함에 따라 소결 밀도는 감소하는 경향을 보였으며 $SiO_2$함량이 0.5~1.5 mole%로 증가할 수록 소결밀도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 $SiO_2$가 ZY 8에 대하여 소결조제로써의 작용을 하였기 때문으로 생각된다.

그림 5는 $ZrO_2$분말과 ZY 8에 $SiO_2$가 0~1.5 mole% 첨가된 조성을 1250℃에서 3시간동안 하소한후 1400℃와 1675℃에서 각각 4시간동안 소결한 소결체의 X-선 회절분석의 결과를 나타낸 것이다. 출발원료인 $ZrO_2$의 결정구조는 單斜晶(monoclinic)이었으며 1400℃에서 4시간 소결한 ZY 8 시편의 경우는 단사정과 立方晶(Cubic)상이 혼재하였으나, 소결온도가 1675℃로 증가함에 따라 입방정상의 peak가 가장 크게 나타났고 단사정 및 정방정의 peak도 미세하게 나타났다. 그래서 이 ZY 8의 소결체는 아직 부분안정화된 것으로 생각된다. 그런데 $SiO_2$첨가량이 0.5 mole% 이상인 전 시편에서는 단사정 및 정방정상이 존재하지 않고 입방정상만이 존재하는 것으로 보아 $SiO_2$첨가에 따라 안정화 반응이 촉진됨을 알 수 있었다.

그림 6은 1675℃에서 4시간 소결한 시편의 표면상태를 나타낸 전자 현미경 사진이다. $SiO_2$첨가량이 0.5 mole%까지는 소결체의 평균 입자의 크기가 커지다가 $SiO_2$첨가량이 1.0~1.5 mole%로 증가함에 따라 오히려 평균 입자의 크기가 감소하였다. 이는 $SiO_2$첨가에 따라 ZY 8 소결체의 미세조직이 치밀화 되어 밀도가 증가된 것으로 생각된다.

### Ⅲ-2. 비커스경도 및 파괴인성

그림 7은 1675℃에서 4시간 소결한 시편에 대해서 $SiO_2$ 첨가량에 따른 비커스 경도(Hv)와 파괴인성치($K_{Ic}$)를 나타낸 것이다. 비커스경도(Hv)는 $SiO_2$첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, $Y_2O_3$함량이 6 mole%에서 8 mole%로 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 $SiO_2$첨가량이 증가함에 따라 소결밀도가 증가되었기 때문이며, Okazaki 등[10]에 의하여 소결밀도가 증

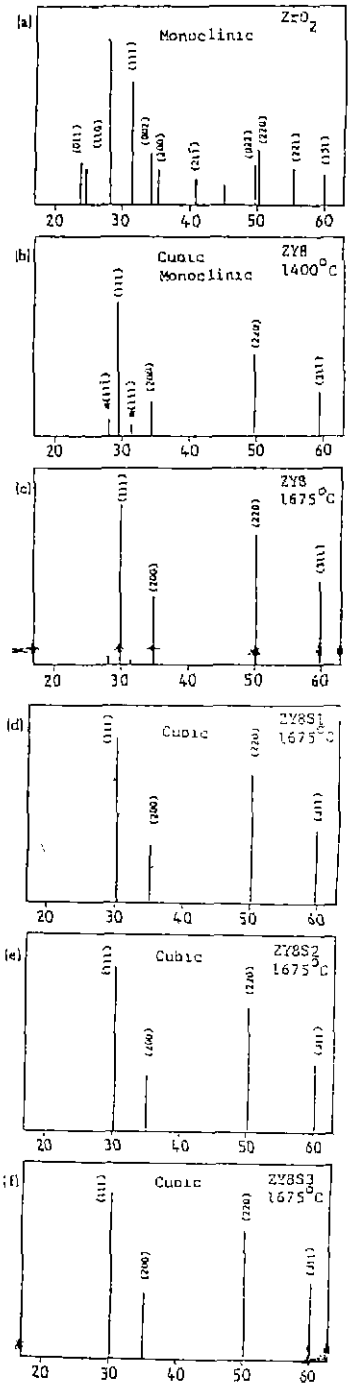


**Fig.5.** X-ray diffraction pattern of powder, calcined and sintered specimen.
(a) $ZrO_2$ powder (b) 1400℃ 4 hrs sint. ZY 8
(c) 1675℃ 4 hrs sint ZY 8 (d) ZY 8 S 1
(e) ZY 8 S 2 and (f) ZY 8 S 3

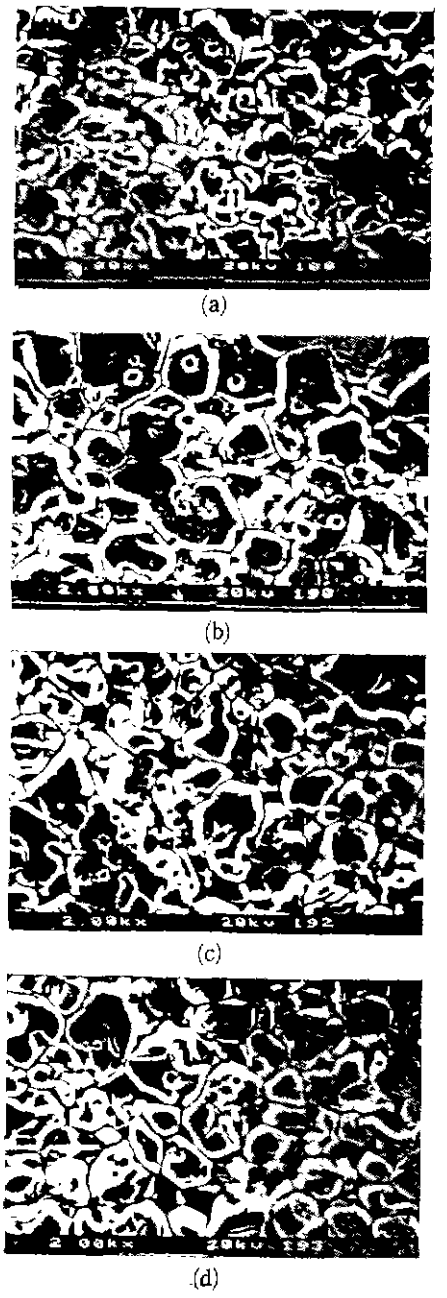


**Fig.6.** SEM photographs of ZY 8 sintered at 1675℃ for 4 hrs with $SiO_2$ Content.
(a) 0 mole% (ZY 8),
(b) 0.5 mole (%) (ZY 8 S 1),
(c) 1.0 mole% (ZY 8 S 2),
(d) 1.5 mole% (ZY 8 S 3)

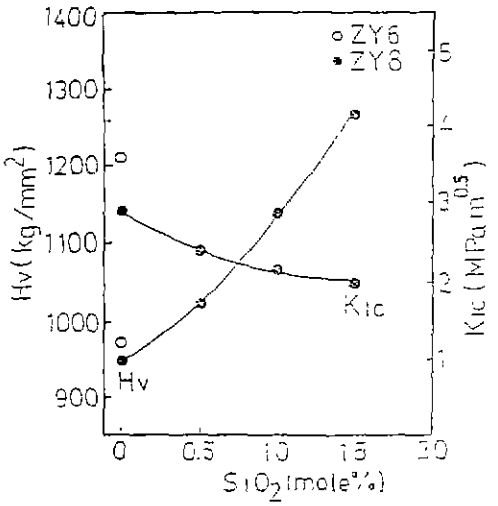


**Fig.7.** Change of Hv and $K_{1C}$ of ZY8 with $SiO_2$ content.

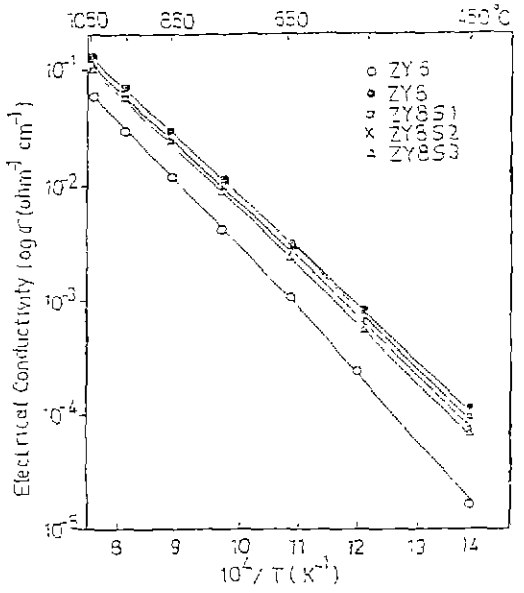


**Fig.8.** Arrhenius plots for ZY6 and ZY8 with $SiO_2$ content.

가함에 따라 경도가 증가한다고 보고한바 있으며 본 실험과도 유사한 경향을 보였다.[11] 그러나 파괴인성치($K_{1C}$)는 $Y_2O_3$와 $SiO_2$량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 따라서 산소센서로서의 소결체는 $SiO_2$가 0.5 mole% 첨가된 ZY8S1이 기계적 특성으로 보아 가장 적합한 것이라고 생각된다.

### Ⅲ-3. 전기전도도

그림 8은 1675℃에서 4시간 소결한 시편에 대해서 $Y_2O_3$함량과 $SiO_2$첨가량에 따른 전기전도도를 온도의 역함수로 나타낸 것이다. 그리고 이것의 음이온활성화 에너지는 아레니우스 식으로부터 산출해서 표 2에 나타내었다. 여기서 활성화 에너지를 450~650℃ 및 850~1050℃로 나누어 계산한 것은 전기전도도가 이영역에서 직선으로 주어지지 않기 때문이다. 전기전도도는 $Y_2O_3$함량이 증가함에 따라 증가하고 음이온 활성화 에너지는 감소하는 경향을 보였다. 이는 $Y_2O_3$함량이 증가함에 따라 결정내에서 산소이온 공격자($V^{\cdot\cdot}$)가 증가되어 산소 이온에 의한 전도가 증가되었기 때문이라고 생각된다. 그리고 $SiO_2$첨가량이 0.5~1.5 mole% 증가함에 따라 대체로 전기전도도는 감소하는 경향을 보였다. $SiO_2$첨가에 따른 전기전도도의 감소는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 $SiO_2$가 안정화 지르코니아에 첨가될 경우 가능한 반응식은 다음과 같이 표현할 수 있는바[12]

$$SiO_2 \xrightarrow{ZrO_2} SiZr^{x} + 2O_2 \quad -(1)$$

$$SiO_2 + 2V^{\cdot\cdot} \longrightarrow Si^{\prime\prime\prime\prime} + 2O_0 \quad -(2)$$

여기서 (1)식은 첨가된 SiO가 $Zr^{4+}$주격자 자리에 치환 $\longrightarrow Si^{\prime\prime\prime\prime} + 2O_0$ -(2)

여기서 (1)식은 첨가된 SiO가 $Zr^{4+}$주격자 자리에 치환(suvstitution)되어 들어갔을 때의 경우이고 (2)식은 침입형(Interstitial)자리에 들어갔을 경우의 가능한 수식이다. 그런데 Si 16101617(0.47Å)의 이온반지름이 $Zr^{4+}$(0.82Å)또는 $Y^{3+}$(0.96Å)에 비해 상당히 작기 때문에 $Si^{4+}$는거의 침입형(interstitial)자리에 들어가서 (2)식에 나타낸 것처럼 산소이온 공격자($V^{\cdot\cdot}$)와 결합해서 전기적

**Table 2.** Activation Energy.

| Sample | *Activation energy* E (KJ/mol) | |
|---|---|---|
| | (850 ~ 1050℃) | (450 ~ 650℃) |
| ZY6 | 99 | 105 |
| ZY8 | 79 | 95 |
| ZY8S1 | 79 | 97 |
| ZY8S2 | 84 | 99 |
| ZY8S3 | 86 | 100 |

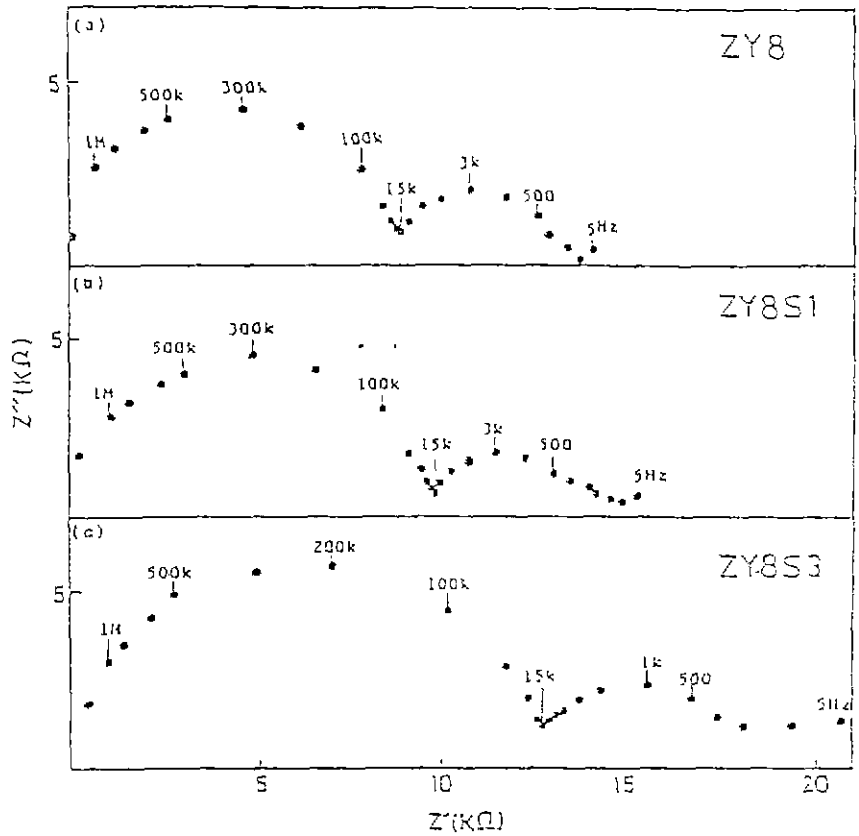


**Fig.9.** Complex impedance graphs at 400℃ for (a) ZY8, (b)ZY8S1, (c)ZY8S3.

중성이 되므로 $SiO_2$첨가량에 비례해서 산소이온 공격자가 감소되어 결정내의 전기전도도가 감소된다고 생각한다.[12] 그러므로 산소센서로서의 소결체는 전기전도도가 ZY8과 거의 같은 ZY8S1이 가장 적합한 것이라 생각한다.

그림 9는 각 시편의 주파수 변화에 따른 임피던스 특성을 complex impedance로 나타낸 것이다. 그림 9에서 왼쪽 반원은 소결체의 bulk 자체의 저항을 나타내고 중심부 반원은 소결체의 입계간 저항을 나타내고 있다. $SiO_2$첨가량이 증가함에 따라 왼쪽 반원의 변화가 중심부 반원의 변화보다 더 크게 나타나는 것으로 보아 첨가된 $SiO_2$는 소결체의 부피전도도에 더 큰 영향을 줌을 알 수 있다.

## Ⅳ. 결 론

8 mole% $Y_2O_3$가 첨가된 안정화 지르코니아에 $SiO_2$량을 0.5~1.5 mole% 첨가하여 $SiO_2$가 소결성, 전기적 및 기계적 성질에 미치는 영향을 조사했다. $SiO_2$첨가량이 0~1.5 mole% 로 증가함에 따라 소결체의 소결성 및 비커스경도는 상당히 증가되었으나 파괴인성치와 전기전도도는 약간 감소하는 경향을 보였다. 그러나 $SiO_2$첨가량이 0.5 mole% 인 경우 고온영역에서 전기전도도의 감소는 없었으며 활성화에너지도 ZY8조성과 동일한 값을 나타내었다. complex impedance의 결과로부터 안정화 지르코니아에 첨가된 $SiO_2$는 grain-boundary 영역보다는 bulk 영역의 전기전도도에 더 큰 영향을 줌을 알 수 있었다. 안정화 지르코니아 소결체의 소결조제로 $SiO_2$를 첨가시 전기적 및 기계적 성질등을 감안할때 $SiO_2$첨가량을 0.5 mole% 첨가하는 것이 산소센서 재료로서 바람직한 것으로 생각된다.

「본 연구는 1986년부터 2년간 한국과학재단의 목적기초 연구비 지원에 의해 이루어진 것임.」

## REFERENCES


1. M. A. Choudhry et al., "Theory of Twing and Transformation Modes in Zirconia, "in Advances in Ceramics, **12**, 46−53, 1984.
2. P. Duwez, F. Odell, and F. H. Brown, Jr., "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia, "*J. Am. Ceram. Soc.*, **35** (5), 107−13, 1959.
3. K. Kiukkola and C Wagner, "Measurement on Galvanic Cells involuing Solid Electrolytes, "*J. Electrochem, Soc.*, **104** (6), 393−98, 1959.
4. H. Ono. et al., "Advanec Mtrcroprocessor Bassed New Engine Contros System, " JSAE Review, July, 37−14, 1982.
5. T. Toyoda, et al., "Electronic Engine Control System for Smaller Passenger Cars", SAE, 800~894, 1980.
6. J. A Shackelford. P. S. Nicholson and W. W. Smeltzer, "Influence of $SiO_2$ on Sintering of Partally Stabilized Zirconia, *Ceramic Bulletin*, **53**, (12), 865~867, 1974.
7. A. G. Evans, et al, "Fracture Toughness Determination by Indentation, "*J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7~8) 371, 1976.
8. D. B. Marshall and A. G. Evans, "Reply to Comments on Elastic Plastic Indentation Damage in Ceramics ; The Mekian G Radial Crock System", *J. Am. Ceram, Soc.*, **14**, 182−183, 1981.
9. J. E. Bauerle, Study of Solid Electrolyte Palarization by Complex Adimittance Method, *J. Phys. Chem Solids*, **30**, 2657−70, 1969.
10. 岡崎清, セラミツク誘電工學 增補版, 學獻社, 東京 526, 1978.
11. 水容惟恭, 加藤誠軌, サマリろおよびイシトリ 安定化 シルユニる單結晶育成とその性質, シルニる せるミシクスて, 27~52, 1967.
12. 오영제, 정형진, "이트리아를 함유한 지르코니아 고체전해질의 물리적 전기적 특성", 요업학회지 **23** (1), 13−19, 1986.