

CaO-ZrO₂系 燒結體의 相變化와 微構造에 關한 研究

朴 金 喆·崔 泳 變*
漢陽大學校 無機材料工學科
(1983年8月25日 接受)

A Study on Microstructure and Phase Transformation of Sintered Body in CaO-ZrO₂ System

Keum-Charl Park and Young-Sup Choi**
Dept. of Inorganic Material Eng. Han Yang Univ.
(Received Aug. 25, 1983)

ABSTRACT

Adquate amount of calcia was added to the reagent-grade Zirconia body. Here the amount and the form of calcia were 7-21 mol% and reagent-grade calcium cabonate, respectively.

The specimens were fired at 1750°C for 0, 3, 5 and 7 hours, respectively.

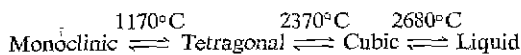
The phase transformation and microstructure of the specimens were investigated by the Thermal expansion, Density, Porosity, Strength, X-ray diffraction analysis and Scanning electron microscopy.

The results were as follows.

- (1) As the additive amount of calcia was increased, the firing linear shrinkage, apparent density, compressive strength and modulus of rupture decreased but the apparent porosity increased.
- (2) The specimens soaked and containing calcia displayed the grain growth.
- (3) Monoclinic and cubic zirconia were seen in the specimens containing 7 mol% calcia. When without soaking, the specimens containing 7-10 mol% calcia had the volume change by monoclinic \rightleftharpoons tetragonal transformation.
- (4) The lattice parameter increased according as the calcia additive was increased. The specimens containing above 19 mol% calcia had the costant lattice parameter. The value of that was from 5.1264 to 5.1396 Å in the case of 7 hours soaking.

1. 緒 論

Zirconia는 다음과 같은 相轉移를 하며,



融點이 높고 化學的으로 安定하여 耐火材料로서 우수한 資質을 具備하고 있으나 O. Ruff와 F. Ebert¹⁾가 발

Monoclinic \rightleftharpoons Tetragonal의 相轉移에 의한 體積變化 때문에 工業的으로 使用 되지 못하였다. 그러나 CaO, MgO, Y₂O₃ 등의 低原子價 酸化物을 Zirconia에 固溶시켜 高溫型의 Cubic相을 低溫에서도 保持하도록 한 安定化 Zirconia^{2)~5)}는 相轉移를 일으키지 않으므로 耐火物, 固體電解質, 構造材料等に 有效하게 使用되었다.

ZrO₂-CaO系의 相 研究는 H. V. Wartenberg等⁶⁾에 의해 처음으로 研究되었으며 그後 O. Ruff等¹⁾과 P. Duwez等²⁾에 의해서 報告 되었으며 最近에는 V. S.

* 朝鮮耐火(株) 技術研究所

** Cho Sun Refractories Co., Research Center

Stubican 등⁷⁻⁹⁾에 의하여發表된 바 있다. 특히 Cubic 相에 對해서는 P. Duwez 등은 16~30 mol% CaO 를 添加한 Zirconia 를 2000°C 에서 燒成하여 quenching 한 後 Cubic 相을 얻었으며 Hund 등은 10~20 mol% CaO 含有 Zirconia 試片을 1460°C 에서 熱處理하여 Cubic 相을 얻고 있다. A. Dietzer 과 H. Tober¹⁰⁾는 1800°C 에 熱處理된 7~24 mol% CaO 添加 Zirconia 와 1400°C 에서 熱處理한 14~20 mol% CaO 添加 Zirconia 에는 Cubic Solid Solution 들이 存在한다고 하였으며 T. Y. Tien 등¹¹⁾은 2000°C 에서 熱處理한 12~22 mol% CaO 添加 Zirconia 는 Fluorite-type 構造의 Cubic Solid Solution 을 이룬다고 밝혔다. 또 R. C. Garvie¹²⁾는 4~28 mol% CaO 添加 Zirconia 를 1305°C 에서 1765°C 까지의 溫度로 變化시켜 燒成하여 quenching 한 後 Lattice Parameter 를 測定하여 Cubic 相 存在 範圍를 報告한 바 있다. 이와 같이 ZrO₂-CaO 系에서 Cubic 相 生成 領域이 研究者마다 一致하지 않은 것은 使用 原料의 粒度, 不純物의 量 燒成溫度, 및 維持時間等 試驗 方法이 各各 相異하기 때문¹²⁾이다.

本 研究은 CaO 源으로 特級試藥 CaCO₃를 使用하고 ZrO₂는 平均粒度가 約 10 μm 인 試藥을 使用하여 ZrO₂ 에 7~21 mol% 의 CaO 를 添加하고 燒成溫度 1750°C 에서 維持時間을 變化 시킨다음 自然冷却 시켰을때 나타나는 相變化和 微構造를 究明한 것이다. 相變化는 X-線 回折分析과 熱膨脹率로, 微構造는 電子顯微鏡 觀察과 比重, 氣孔率, 強度 測定 結果로 判定 하였다.

2. 實驗 方法

2-1. 使用原料 및 試片製造

ZrO₂ 는 日本 Kanto Co. CaCO₃ 는 美國 Mallinkrodt Co. 의 特級試藥을 使用하였으며 日本 Seishin Co. (SKT-1500 型)의 自動 粒度分析裝置에 依한 이의 粒度分析 結果는 Table 1 과 같고 重量平均 粒徑은 ZrO₂가 9.24 μm, CaCO₃는 24.37 μm 이다. X-線 回折分析 結果 ZrO₂ 는 Monoclinic 이고 CaCO₃는 Calcite 로 나타나고 있다. 試片의 batch 組成은 Table 2 와 같으며 Aceton 을 加하여 均一하게 混合 하였다.

配合 原料는 完全 乾燥後 10×10×40 mm 및 12.5φ×10 mm 의 試片이 되게 金屬 型을 利用하여 20000 PSI 壓力으로 成形하였으며 配合 原料의 DTA 曲線은 Fig. 1 과 같이 CaCO₃ 添加量이 增加할수록 CaCO₃ 分解溫度가 漸次 上昇함을 알 수 있다. 製造된 試片은 La CrO₃ 發熱體 電氣抵抗爐에서 6°C/min 昇溫速度로 1750°C 까지 燒成하였으며, 이 溫度에서 各各 0, 3, 5, 7

Table 1. Particle size distribution of raw materials.

material (Wt. %) size (μm)	ZrO ₂	material (Wt. %) size (μm)	CaCO ₃
-4.4	21.3	-7.4	2.14
4.4-8.8	25.4	7.4-14.8	11.4
8.8-13.2	22.3	14.8-22.2	31.6
13.2-17.6	17.7	22.2-29.6	16.4
17.6-22.0	10.0	29.6-37.0	16.4
22.0-26.4	0.6	37.0-44.4	15.6
26.4-30.8	0.6	44.4-51.8	1.54
30.8-35.2	0.6	51.8-59.2	1.54
35.2-39.6	0.6	59.2-66.6	1.54
39.6-44.0	0.6	66.6-74.0	1.54
+44.0	0.3	+74.0	0.3

Table 2. Batch composition of the samples (mol %)

materials sample No.	ZrO ₂	CaO
AC-1	93	7
AC-2	90	10
AC-3	87	13
AC-4	84	16
AC-5	81	19
AC-6	79	21

時間씩 維持시킨 後 爐冷하였다. 또 다른 試片은 Propane 과 산소를 使用한 耐火度 試驗機에서 1750°C 까지 昇溫後 air quenching 하였다.

2-2. 겔보기氣孔率 및 겔보기比重.

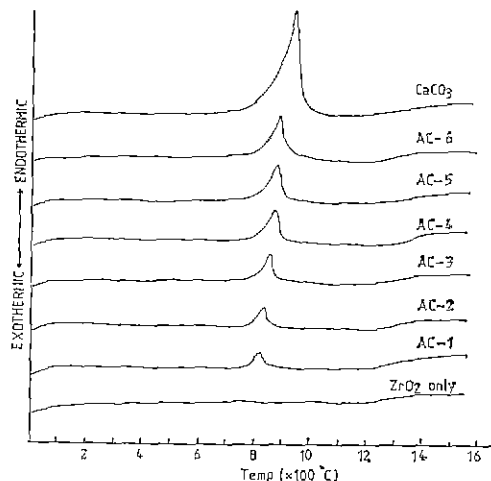


Fig. 1. D. T. A. curves of batch samples.

ASTM C 830-19에 의한 眞空法을 採擇하여 到達壓力 10⁻⁵Torr의 眞空 pump를 3時間稼動하여 脫氣하고 溶媒를 注入시켰으며 溶媒는 比重 0.782의 燈油를 使用 하였다.

2-3. 熱間線膨脹 및 殘存線膨脹

日本 Eko Co.의 高溫 熱膨脹 試驗機(HD-52型)를 使用하여 測定하였으며 試片은 9×9×36 mm 정도의 크기이고 SiC 發熱體 電氣抵抗爐를 利用하여 4.1°C/min 昇溫速度로 1400°C와 1500°C까지 試驗하였으며 殘存線膨脹은 各 溫度에서 2時間 維持後 爐冷시켰다.

2-4. X-線 回折分析

日本 Rigaku Co.의 X-線 回折分析裝置를 使用하여 30KV, 10mA의 CuK_α 線의 回折強度를 測定 하였으며, 이때 測定條件은 2θ=15~75° Scanning speed: 2°/min, filter: Ni이다. 特히 Cubic ZrO₂의 主 peak (111)面에 對한 2θ 값을 測定하기 爲하여 2θ=29~32° 範圍에서 0.01° 간격으로 測定하였으며 이때, d(Å)값은 λ=2d sin θ式에서 求하였다.

2-5. 組織 觀察

燒成된 試片을 37% HF에 約 20秒間 etching 處理하여 Carbon을 증착한후 Hitachi Co.의 SEM을 利用하여 1000倍로 觀察 하였다.

2-6. 壓縮強度 및 굽임強度

壓縮強度는 約 11φ×9 mm의 圓柱型 試片을 東京機械製作所의 壓縮強度 試驗機에서 約 9×9×36 mm의 막대型 試片은 Marui Co.의 Universal bending tester에서 R=3WL/2BD²의 式에 依하여 굽임強度를 求하였으며, 여기서 L은(支持臺의 中心距離) 28 mm로 一定하게 하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 燒成 線 收縮率

試片의 燒成 線 收縮率을 測定한 結果는 Fig. 2와 같다. CaO 添加量이 增加할수록 收縮率은 減少하고 있으며 維持時間이 길수록 收縮이 크게 일어남을 알 수 있다. 特히 16 mol% CaO 添加까지는 曲線의 기울기가 急하고 以後에서는 緩慢한 傾向을 보이고 있는데 7 mol% CaO 添加時는 14~15%, 21 mol% CaO 添加時는 10~11.5%의 收縮率을 나타내고 있다.

3-2. 겔보기 氣孔率 및 겔보기 比重

겔보기 氣孔率 및 겔보기 比重 測定結果를 圖示하면 各各 Fig. 3, 4와 같다. CaO 添加量이 增加하면 Fig. 3에서와 같이 겔보기 氣孔率은 增加하며 Fig. 3의 겔보기 比重은 Fig 4의 結果와는 反對로 減少하고 있다.

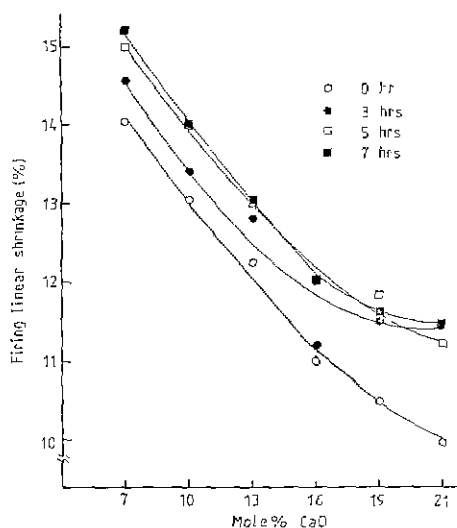


Fig. 2. Firing linear shrinkage of samples fired at 1750°C with soaking.

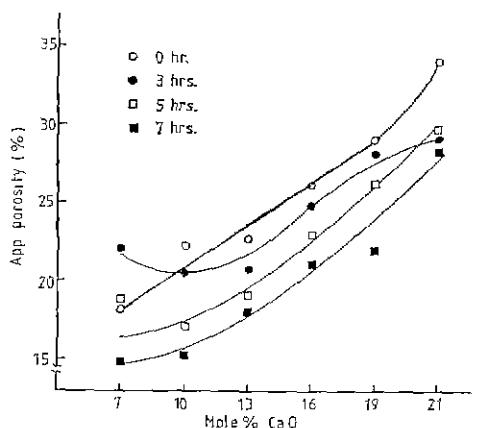


Fig. 3. App. porosity of samples fired at 1750°C with soaking.

大體로 燒成溫度에서 維持時間이 길면, 收縮이 크게 일어난 것과 比例하여, 겔보기 氣孔率은 낮게 나타내고 있으며, 겔보기 比重은 높은 값을 보이고 있다. 이는 山内俊吉 報告⁴⁾와 同一한 傾向을 나타내는 것으로 燒成 線收縮率이 커지는 것은 開放氣孔이 적다는 것을 立證하고 있다. 이는 固溶과 燒結이 同時에 進行될 때는 開放氣孔의 增加가 일어나며 ZrO₂의 安定度와 氣孔率은 反比例 關係에 있음¹³⁾을 立證한 것으로 보아진다.

3-3. X-線 回折分析

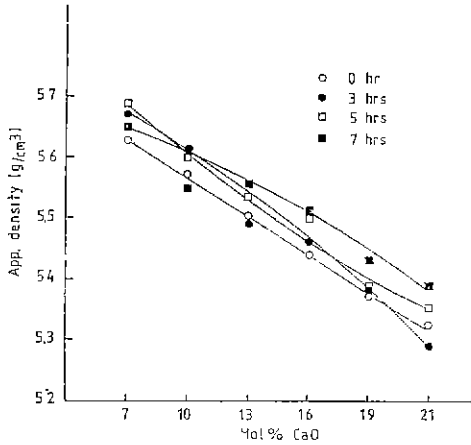


Fig. 4. App. density of samples fired at 1750°C with soaking.

燒成 試片의 X-線 回折圖는 Fig. 5~9 와 같다. Fig. 5, 6 은 1750°C 에서 바로 air quenching 한 試片과 爐冷한 試片의 X-線 回折圖로써 同一한 結晶相이 나타났다. 卽 7, 10 mol % CaO 添加時는 Monoclinic ZrO₂ 와 Cubic ZrO₂ peak 가 나타나고 13~21 mol % CaO 添加 範圍에서는 全部 Cubic ZrO₂만 나타났다. 또 7

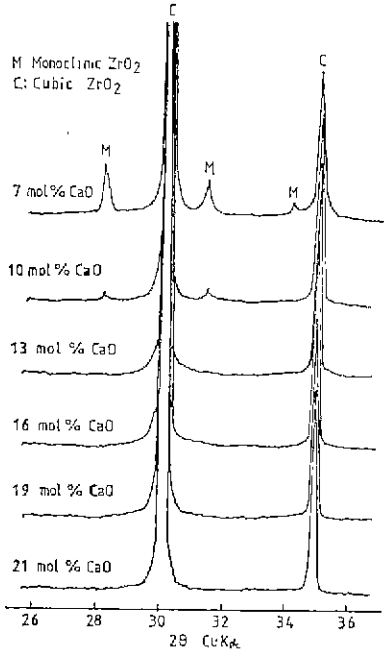


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of samples fired at 1750°C and air-quenched without soaking

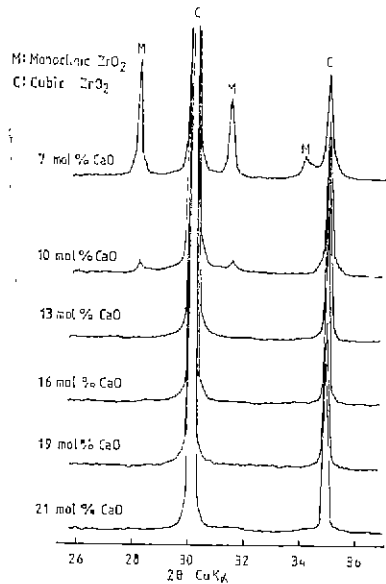


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of samples fired at 1750°C without soaking.

mole % CaO 添加時보다 10 mole % CaO 添加 試片의 Monoclinic ZrO₂ peak 強度가 낮아졌음을 알수 있으며, 爐冷한 試片이 air quenching 한 試片보다 Monoclinic ZrO₂ peak 強度가 크게 나타남을 알수 있다.

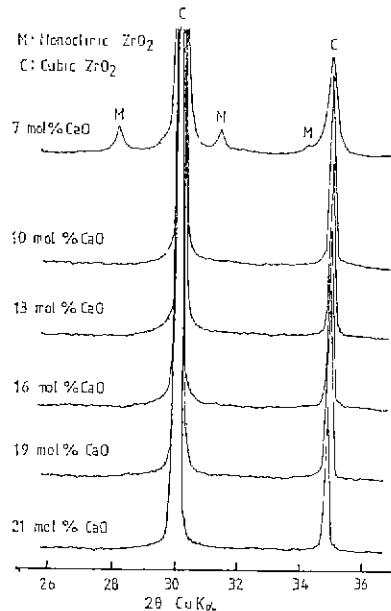


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of samples fired at 1750°C for 3 hrs

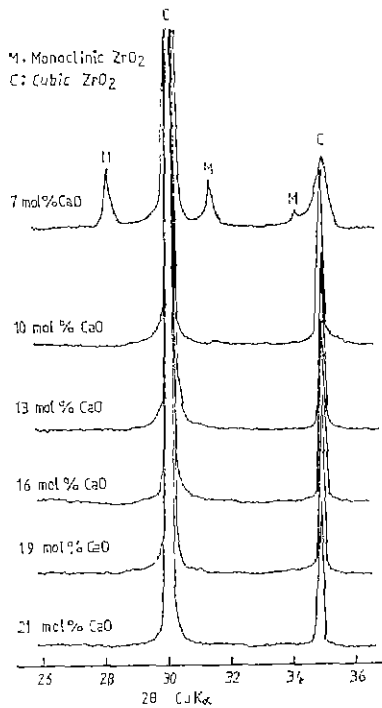


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of samples fired at 1750°C for 5 hrs.

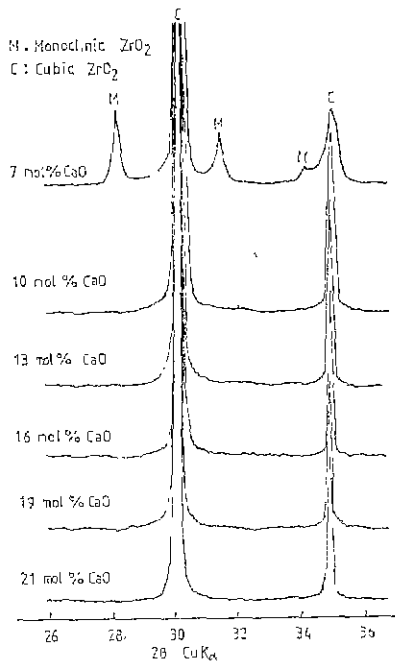


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of samples fired at 1750°C for 7 hrs.

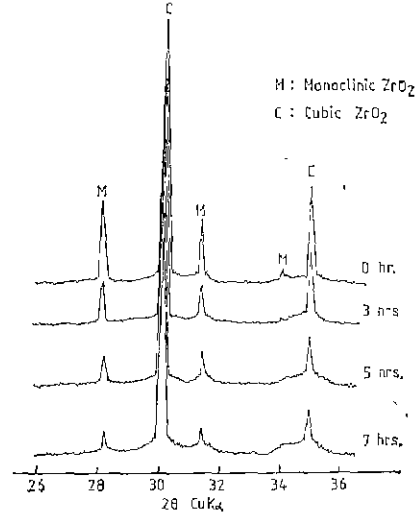


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of samples with 7mol % CaO fired at 1750°C with soaking.

Fig. 7~9 維持時間을 變化하였을 때의 結果로써 7 mol CaO 添加 試片을 除外하고 全部 Cubic ZrO₂ peak 만 보이고 있고 Monoclinic ZrO₂ peak 는 보이지 않았다. 그리고 CaO 添加量이 增加할수록 Cubic ZrO₂의 主 peak 에 대한 2θ 값이 작은쪽으로 若干씩 Shift 되었음을 알 수 있다. Fig. 10은 7 mol% CaO 添加한 試片의 維持時間 變化에 따른 X-線回折圖로써 維持時間이 길수록 Monoclinic ZrO₂ peak 強度가 若干씩 작아짐을 알 수 있다. 이를 P. Duwez 等²⁾과 V. S. Stubican 等⁷⁾이 各 發表한 ZrO₂-CaO phase diagram 에 依하면 CaO 가 7 mol% 添加된 組成을 1750°C에서는 Cubic Solid Solution 과 Tetragonal Solid Solution 이 共存하게 됨으로 冷却 過程에서 Tetragonal Solid Solution 이 相轉移에 依하여 Monoclinic ZrO₂ peak 가 나타나고 10 mol% CaO 添加時는 1750°C에서 維持時間이 없는것은 Monoclinic ZrO₂ peak 가 나타나고 維持를 行할 경우는 Monoclinic ZrO₂ peak 는 보이지 않으므로 Cubic Solid Solution 으로 存在할 수 있음을 알 수 있다. 13~19 mol% CaO 添加 範圍에서는 全部 Cubic ZrO₂ peak 가 나타나 1750°C에서 이 組成 範圍는 Cubic Solid Solution 領域임을 確認할 수 있고 CaO 21 mol% 添加 組成은 1750°C에서 Cubic Solid Solution 과 CaZrO₃가 共存하는 領域이나 常溫에서 爐冷 試片에서는 CaZrO₄¹⁰⁾ peak 는 確認할 수 없었다. 이는 共晶한 CaZrO₃量이 X-線 回折分析에서 感知할만한 量

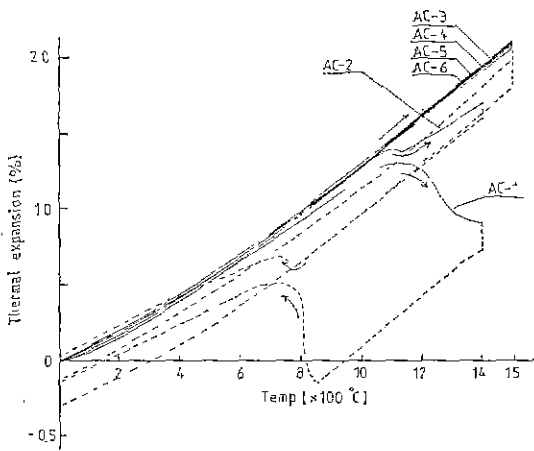


Fig. 11. Linear Thermal expansion curves of samples fired at 1750°C without soaking.

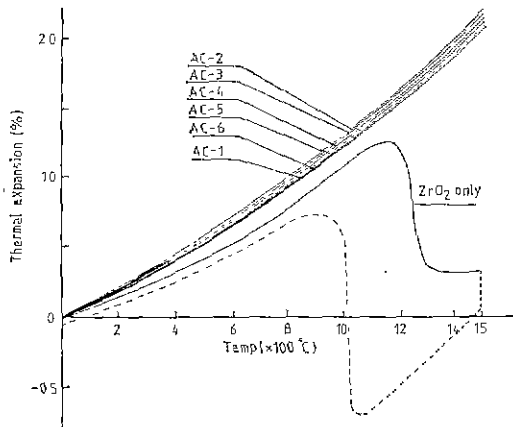


Fig. 12. Linear Thermal expansion curves of samples fired at 1750°C for 5 hrs.

이 못되기 때문이라고 생각된다.

3-4. 熱曲線膨脹 및 殘存線膨脹

1) 熱間線膨脹

1750°C에서 維持時間 없이 燒成한 것과 5時間 維持시켜 燒成한 것의 熱間線膨脹 曲線은 Fig. 11, 12와 같다. Fig. 11에서 7, 10 mol % CaO 添加時는 約 1100°C에서 Monoclinic → Tetragonal 轉移에 의한 膨脹率 變化(收縮) 曲線이 나타나고 있으며, 7 mol % CaO 添加時는 約 850°C, 10 mol % CaO 添加時는 約 780°C에서 冷却中 各各 Tetragonal → Monoclinic 轉移에 의한 膨脹率 變化(膨脹) 曲線이 나타남을 알 수 있다. 이는 X-線 回折圖에서 Monoclinic ZrO₂ peak의 存在

를 立證해 주고 있다. 또 이는 P. Duwez 등²³과 C. E. Curtis²⁴에 의한 試驗 結果보다 Tetragonal → Monoclinic 轉移가 낮은 溫度에서 發生함을 알 수 있다. Fig. 12에서는 ZrO₂ 單味品을 除外하고는 全部 一定한 膨脹 曲線을 나타내고 있으며, 특히 7 mol % CaO 添加時 X-線 回折 分析 結果로는 Monoclinic ZrO₂가 存在함에도 不拘하고 轉移에 의한 收縮膨脹 曲線이 나타나지 않고 있다. 이는 右在한 Monoclinic ZrO₂가 膨脹係數가 작은 Tetragonal 型으로 轉移되었다 하여도 多孔體인 試片의 熱膨脹係數를 左右할만큼 되지 않았음을 말해 주고 있다.

2) 殘存線膨脹

殘存線膨脹率 測定 結果는 Fig. 13과 같으며, 1750°C에서 5時間 燒成한 試片을 1500°C에서 2時間 維持하였을때 다음 式에서 求하였다.

$$\text{殘存線膨脹率(\%)} = (L_1 - L) / L \times 100$$

L = 燒成前 平均길이

L₁ = 燒成後 平均길이

試片의 熱膨脹率은 10 mol % CaO 添加時까지는 CaO 添加量이 增加함에 따라 커지고 있으나(10 mol % CaO 添加時 2.23%) 10~21 mol % CaO 添加 範圍에서는 CaO 添加量이 增加함에 따라 점차 減少하고 있다. (21 mol % CaO 添加時 2.18%) 殘存線膨脹率 또한 CaO 添加量 10 mol %를 境界로 同一한 傾向의 殘存線收縮率 變化를 하고 있으며 10 mol % CaO 添加時 0.2%, 21 mol % CaO 添加時 0.1%의 殘存線收縮率을 나타내고 있다. 이는 CaO 添加量이 10 mol % 以上에서는 CaO 量이 增加함에 따라서 ZrO₂에 CaO의 固溶으로

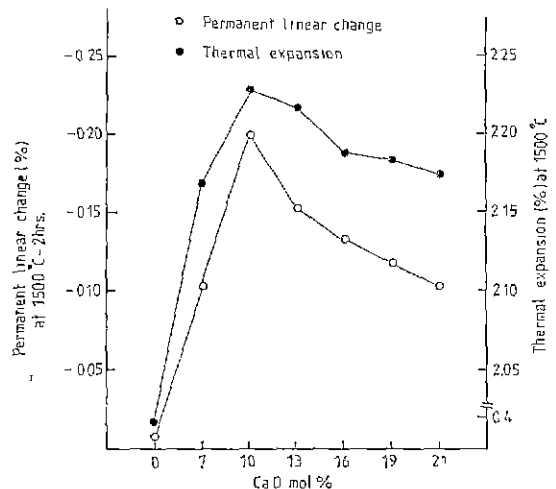


Fig. 13. Permanent linear change and Thermal expansion of samples fired at 1750°C for 5 hrs.

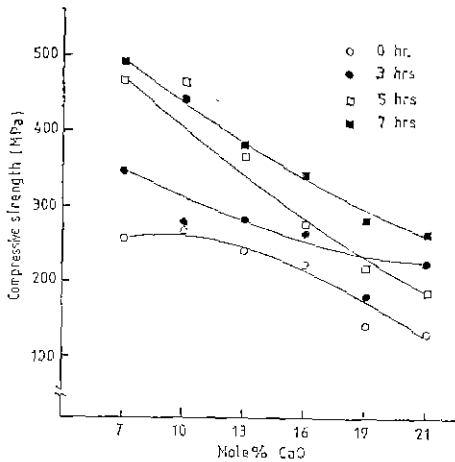


Fig. 14. Compressive strength of samples fired at 1750°C with soaking.

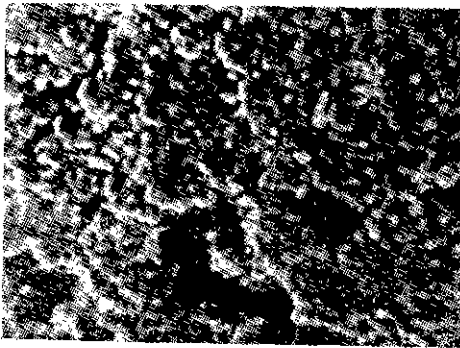
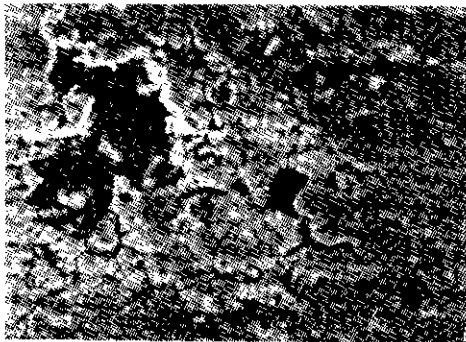


Fig. 16. Scanning electron microphotographs of ZrO₂ only samples fired at 1750°C for 5 hrs. ($\times 1000$, etching)

(1) 7mol% CaO-93mol% ZrO₂



(a)

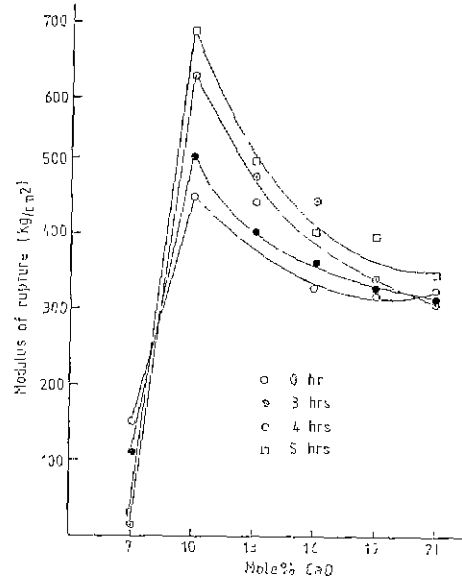
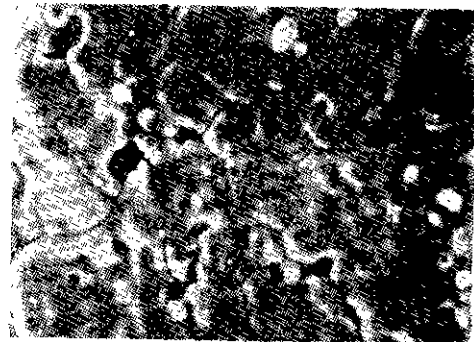


Fig. 15. Modulus of rupture of samples fired at 1750°C with soaking.

보다 安定한 狀態로 있기 때문이라고 理解 된다.

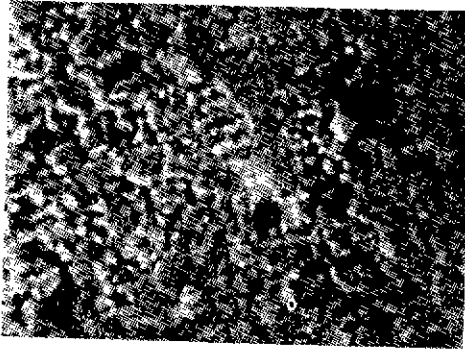
3-5. 壓縮強度 및 靱性強度

壓縮強度 測定 結果는 Fig. 14 와 같다. CaO 添加量 이 增加할수록 壓縮強度는 減少하고 있으며 燒成溫度 에서의 維持時間이 長수록 높은 값을 나타내고 있는데 7時間 維持時 7 mol % CaO 添加에서 約 500 Mpa 이 며, 21 mol % CaO 添加時 約 270 Mpa 이다. 靱性強度 값은 Fig. 15와 같으며 7 mol % CaO 添加時 가장 낮으며 10 mol % 添加하여 5時間 燒成하였을때 最高 의 값을 나타내고 10 mol % 以上에서는 CaO 添加量 이 增加할수록 점차 減少하고 있다. CaO 10 mol % 이



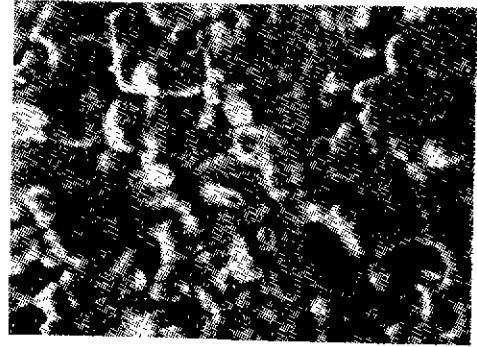
(b)

(2) 10mol% CaO-90mol% ZrO₂



10 μm

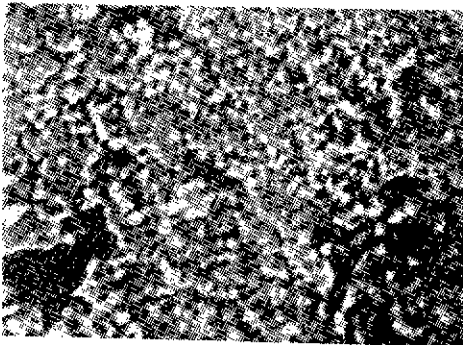
(a)



10 μm

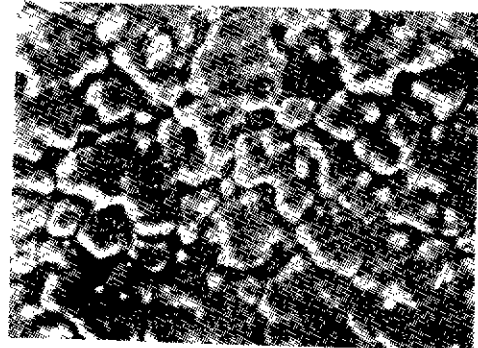
(b)

(3) 13mol% CaO-87mol% ZrO₂



10 μm

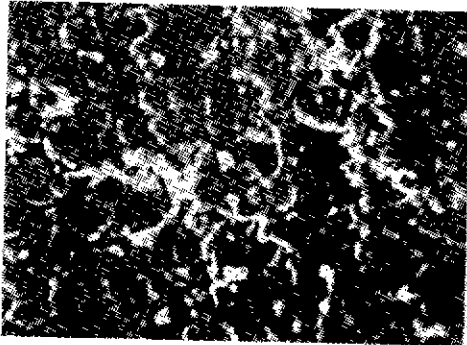
(a)



10 μm

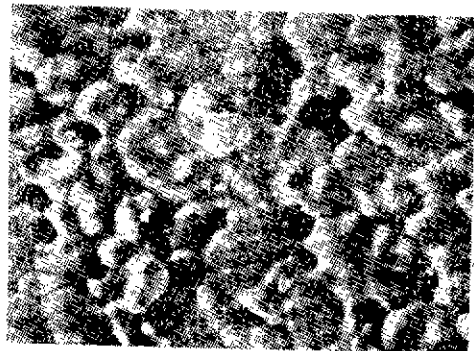
(b)

(4) 16mol% CaO-84mol% ZrO₂



10 μm

(a)



10 μm

(b)

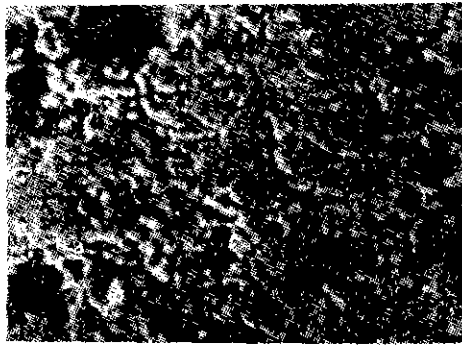
上이 添加된 境遇 CaO 添加量이 增加할수록 強度값이 減少하는 傾向은 Cubic相 固溶體로 될수록 ZrO₂는 安定하지만 CaO 添加量의 增加로 氣孔이 增加됨으로 強度가 低下될 것으로 보아진다. 다만 7 mol% CaO 添加物의 靑인 強度가 낮은 것은 ZrO₂의 部分安定화가 壓

縮應力보다 剪斷應力에 弱함을 立證한듯 하다.

3-6. 組織 觀察

燒成 試片의 1000 倍의 SEM 寫眞은 Fig. 16, 17 과 같다. Fig. 16 은 1750°C 에서 5 時間 燒成한 ZrO₂ 單 味品의 組織狀態이며 Fig. 17 은 維持時間 變化와 CaO

(5) 19mol% CaO-81mol% ZrO₂



(a)

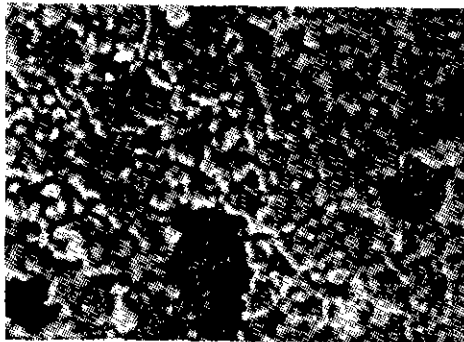
10 μm



(b)

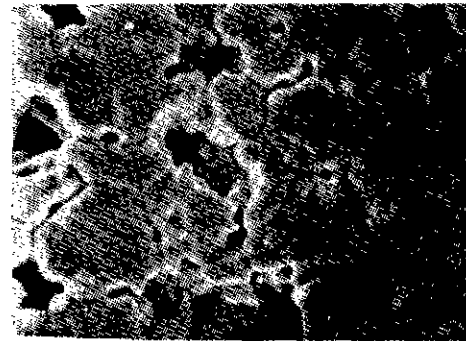
10 μm

(6) 21mol% CaO-79mol% ZrO₂



(a)

10 μm



(b)

10 μm

Fig. 17. Scanning electron microphotographs of CaO-ZrO₂ system samples fired at 1750°C for (a) 0 hour (b) 5 hours. (×1000, etching)

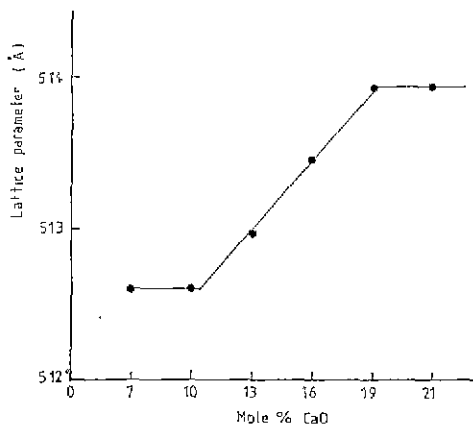


Fig. 18. Lattice parameters of CaO-ZrO₂ cubic solid solutions fired at 1750°C for 7 hrs.

添加量 變化에 對한 組織狀態이다. 여기서 燒成溫度에서 維持시킨 것이 또 CaO가 添加된 것이 Grain이 成長되어감을 確認할 수 있다.

3-6. Lattice Parameter

單一相 Cubic ZrO₂ 領域을 究明하기 爲하여 1750°C에서 7時間 維持한 組成을 撰하여 Cubic ZrO₂의 (111)面에서의 2θ 값과 이때의 d(Å) 값을 求한 後 $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 式에서 Cubic ZrO₂의 Lattice parameter 變化和 CaO 添加量 變化 關係를 圖示하면 Fig. 18과 같다. 10에서 19 mol% CaO 添加時까지 Lattice parameter 값은 增加하고 있으며 (Vegard's Law)²⁾ 以後에서는 一定하게 나타나고 있다. 卽, 5.12624 Å에서 5.13955 Å으로 增加하고 있는데, 이는 試驗條件이 相異하지만 V. S. Stubican等²⁾과 R. C. Garvie¹²⁾가 發表한 것과 同一한 傾向을 確認할 수 있었다.

4. 結 論

ZrO₂-CaO 系에서 CaO 를 7~21 mol % 添加할 ZrO₂ 를 1750°C 에서 維持時間을 變化시켰을 때 相變化和 微構造를 比重, 氣孔率, 強度, 熱間復膨脹試驗, X-線 回折分析, SEM 寫眞觀察等에 依하여 調査한 結果는 다음과 같다.

1) CaO 添加量이 增加할수록 燒成線收縮率, 겉보기 比重 및 強度 값은 減少하고 있으며 겉보기 氣孔率은 增加한다.

2) Grain Size 는 燒成溫度에서 維持 시킨 것이 또 CaO 가 添加된 것이 成長된다.

3) 7 mol % CaO 添加時는 Cubic ZrO₂ 外에 Monoclinic ZrO₂가 存在하며 燒成溫度에서 維持 시키지 않을 경우에만 7~10 mol % CaO 添加때 Monoclinic → Tetragonal 相轉移에 依한 收縮膨脹이 發生한다.

4) Lattice Parameter 값은 CaO 添加量이 增加할수록 增加하며 19 mol % CaO 添加 以後부터는 一定하다. 7時間 維持時 5.12724 Å 에서 5.13955 Å 으로 變化한다.

Reference

- 1) O. Ruff and F. Ebert, "Refractory Ceramics: 1, The forms of Zirconia Dioxide", *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, **186** (1) 19-41 (1929)
- 2) P. Duwez, F. H. Brown, Jr., and F. Odell, "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** (5) 107-13 (1952)
- 3) C. E. Curtis, "Development of Zirconia Resistant to Thermal Shock", *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** (6) 180-96 (1947)
- 4) T. Yamauchi and S. Somiya, "A study on the Stabilization of Zirconia", *J. Japan Ceram. Soc.*,

- 64 (722) 57-66 (1956)
- 5) B. C. Weber, H. J. Garrett, F. A. Mauer, and M. A. Schwartz, "Observations on the Stabilization of Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** (6) 197-207 (1956)
- 6) H. V. Wartenberg, H. Linde and R. Jung, "Schmelzdiagramme Höchstfeuerfester Oxyde," *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, **176**, 349-62 (1928)
- 7) V. S. Stubican and S. P. Ray, "Phase equilibria and Ordering in the System ZrO₂-CaO," *J. Am. Ceram. soc.*, **60** (11-12) 534-37, (1977)
- 8) V. S. Stubican and J. R. Hellmann, "Phase Equilibria in some Zirconia Systems," in *Advances in Ceramics*, Vol 3, Edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1981, pp 25-36
- 9) V. S. Stabican and J. R. Hellmann, "Stable and Metastable phase Relations in the system ZrO₂-CaO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (4) 260-64 (1982)
- 10) A. Dietzel and H. Tober, "Zirconium Dioxide and Binary Systems with Zirconia as Component," *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **30** (4) 71-82 (1953)
- 11) T. Y. Tien and E. C. Subbarao, "X-ray and Electrical Conductivity Study of the Fluorite Phase in the System ZrO₂-CaO", *J. of Chem. Physics*, **39** (4) 1041-47 (1963)
- 12) R. C. Garvie, "The Cubic Field in the System CaO-ZrO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (10) 553-56 (1968)
- 13) 연수일, "安定된 ZrO₂의 燒結에 對하여", *韓國窯業學會誌*, **13** (4) 44-49 (1976)
- 14) M. R. Nadler and E. S. Fitzsimmons, "Preparation and Properties of Calcium Zirconate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (6) 214-17 (1955)