Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 29, No. 4, PP. 265~272, 1992.

12Ce-TZP 세라믹스의 소결에서의 CaO의 역할

박정현 · 문성환 · 박한수*
연세대학교 세라믹공학과
*홍익공전 요업과
(1992년 3월 7일 접수)

Role of CaO in the Sintering of 12Ce-TZP Ceramics

Jeong-Hyun Park, Sung-Whan Moon and Han-Soo Park*
Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University
*Dept. of Ceram of Hongik Tech. Univ.
(Received March 7, 1992)

요 약

12Ce-TZP의 소결에 미치는 CaO의 역할에 대하여 연구하였다. CaO의 첨가는 Ce-TZP의 격자결함구조와 확산의 율속종인 cerium과 zirconium 이온의 확산계수를 변화시켜 치밀화를 촉진시킨다. CaO는 또한 소결과정중 결정립 성장을 억제하며, 이는 소결과정중 입계 이동시 입계로부터의 기공의 분리를 방지함과 동시에 기공으로부터 입계로의 공격자의 빠른 확산을 유지시킴으로써 이론밀도까지의 소결을 가능하게 한다. Ce-TZP의 결정립 성장 억제는 calcium의 입계편석에 의한 입계 이동도의 감소에 의하며, calcium의 입계편석을 AES 분석으로 확인하였다.

ABSTRACT

Role of CaO in the sintering of 12Ce-TZP ceramics was studied. The addition of small amounts of CaO increase the densification rate of 12Ce-TZP by altering lattice defect structure and the diffusion coefficient of the rate controlling species, namely cerium and zirconium cations. CaO also inhibits grain growth during sintering and allows the sintering process to proceed to theoretical density by maintaining a high diffusion flux of vacancies from the pores to the grain boundaries. The inhibition of grain growth is accomplished by the segregation of solute at the grain boundaries, causing a decrease in the grain boundary mobility. The segregation of calcium was revealed by AES study.

1. 서 론

CeO_2-ZrO_2계는 Y_2O_3-ZrO_2계와 함께 우수한 기계적 성질로 인해 관심을 받고 있다. 특히 Ce-TZP(ceria stabilized tetragonal zirconia polycrystals)는 Y-TZP(yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals)에 비해 습한 분위기에서 높은 안정성을 가지는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 Ce-TZP는 Y-TZP에 비해 소결성이 나쁜 단점을 가지고 있다. 고밀도의 Ce-TZP를 제조하기 위하여 가압소결과 같은 특수한 세라믹 제조공정을 사용할 경우에는 탄소 등에 의해 CeO_2가 Ce_2O_3로 환원되기 때문에 정방정상이 단사정상으로 전이하여 정방정 지르코니아를 제조하기 어렵다. 그러므로 상압소결에 의해 고밀도의 Ce-TZP를 제조하기 위해서는 ZrO_2와 고용체를 형성하여 소결성을 증진시킬 수 있는 소결조제를 찾는 것이 바람직할 것으로 생각된다. Ce-TZP의 소결에 미치는 CuO 등에 대한 몇몇의 연구[1,2]가 보고된 바는 있으나 Ce-TZP의 치밀화 및 소결거동에 대해서 구체적인 연구가 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 상용의 12Ce-TZP 분말에 CaO를 첨가하여 CeO_2와 CaO에 의해 동시에 안정화된 Ce, Ca-TZP를 제조함으로써 이의 공업적 응용 가능성을 확인함과 동시에 calcium의 Ce-TZP에 대한 결정립 성장 억제기구를 calcium의 Ce-TZP 결정입계에 대한 편석을 중심으로 해

Table 1. Compositions and Designations of Material Systems in this Study.

Designation	Composition
12Ce-TZP	12.00 mol% CeO_2-88.00 mol% ZrO_2
12Ce, 0.2Ca-TZP	0.20 mol% CaO-11.98 mol% CeO_2-87.82 mol% ZrO_2
12Ce, 0.4Ca-TZP	0.40 mol% CaO-11.95 mol% CeO_2-87.65 mol% ZrO_2
12Ce, 0.6Ca-TZP	0.60 mol% CaO-11.93 mol% CeO_2-87.48 mol% ZrO_2
12Ce, 1.0Ca-TZP	1.00 mol% CaO-11.88 mol% CeO_2-87.12 mol% ZrO_2
12Ce, 2.0Ca-TZP	2.00 mol% CaO-11.76 mol% CeO_2-86.24 mol% ZrO_2
12Ce, 4.0Ca-TZP	4.00 mol% CaO-11.52 mol% CeO_2-84.48 mol% ZrO_2

석하였으며, 이러한 결정립 성장 억제가 Ce-TZP의 소결에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

CeO_2와 CaO가 동시에 고용된 12Ce, Ca-TZP 세라믹스의 소결성과 입자성장 거동을 연구하기 위하여 상업용 12Ce-TZP 분말(TZ-12CE, Toyo-Soda, Japan)에 CaO를 4.0 mol%까지 첨가하여 다음과 같은 방법으로 12Ce-TZP 세라믹스를 제조하였다. 12Ce-TZP 분말에 대한 ICP 분석 결과 미량의 불순물로 CaO가 0.03%, MgO가 0.01%, SiO_2가 0.09%, 그리고 Na_2O와 TiO_2가 각각 0.01% 이하로 존재하였다. CaO의 공급원으로는 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$(순도 98.0% 이상, Osaka 약리화학, Japan)를 사용하였으며, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$를 증류수를 용매로하여 자력 교반기를 사용하여 용액상태로 만든 다음 여기에 12Ce-TZP 분말을 혼합하여 다시 자력 교반기로 충분히 교반한 후 건조하였다. 건조분말을 800℃에서 1시간 하소한 후 80 mesh체를 통과하여 과립화하였다. 과립분말은 100 kg_f/cm^2의 압력으로 1차 성형한 후 180 kg_f/cm^2의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 모두 super kanthal 발열체를 사용한 전기로를 사용하여 1100~1500℃ 온도범위에서 공기중 소결한 후 로냉하였다. 본 연구에서 사용한 시편의 조성별 표기방법은 Table 1과 같다.

2.2. 격자상수 및 상분석

각 조성에서의 ZrO_2상의 격자상수를 측정하기 위하여 각 조성의 시편을 XRD(CuK α)로 분석하여 26~76°의 2θ값 범위에 있는 피크들로부터 격자상수를 계산하였으며, 주사 속도를 0.25°(2θ)/min로 하였고 Si 분말을 내부표준물질로 사용하였다.

소결체 중의 입방정상의 정량분석은 c(400), t(400), t(004) 피크의 적분강도 합에 대한 c(400) 피크의 적분강도 비로부터 결정하였다.

2.3. 이론밀도의 계산 및 밀도측정

소결시편의 밀도측정은 ASTM C 373-72에 준하여 함수법에 의해 행하였다. 각 소결체의 이론밀도는 Ca이온이 Zr이온의 자리에 치환형 고용함에 따른 산소 이온 공격자의 생성을 고려하여 다음 식[3]으로부터 구하였다. 단위점의 부피 d_0^3값 대신 XRD 분석을 통해 구한 정방정상의 단위점 부피, a^2c를 사용하였다.

$$\rho = \left(A_{Zr} + 2A_0 + \frac{\Sigma P_k M_k \{\Delta A_k + [(P_{0k}/P_k) - 2] A_0\}}{100 + \Sigma M_k (P_k - 1)} \right) \times \left(\frac{Z}{10^{-24} \, N d_0^3} \right) \quad (1)$$

여기서 A_{Zr} : Zr의 그램 원자량(>1.22)
A_0 : 산소의 그램 원자량(15.9994)
ΔA_k: k번째 안정화제 원소와 Zr과의 그램 원자량 차이
M_k : k번째 안정화제의 몰 분율
N : Avogadro수(6.023×10^{23} mol^{-1})
Z : 단위격자내의 분자수(4)
P_k : 안정화제 분자당 양이온의 수
P_{0k} : 안정화제 분자당 산소이온의 수
d_0 : 입방정의 격자상수

2.4. AES(Auger electron spectroscopy) 분석

Calcium의 입계 편석을 확인하기 위해 AES 분석을 행하였다. AES 분석은 SAM(Scanning Auger Multiprobe, model PHI 600. Perkin Elmer, USA)을 사용하였다. 시편의 오염방지를 위하여 2.5×2.5×15 mm의 막대형 시편을 진공용기 내에서 절단하여 파단면 내에서의 입계파괴 결정립과 입내파괴 결정립에 대해 AES 분석을

행하였다.

2.5. 미세구조

소결체의 결정립형상 및 크기를 관찰하기 위하여 표면을 diamond paste로 잘 연마한 후 공기중에서 1330℃, 120분간 열에칭하여 주사전자현미경으로 관찰하였다. 소결체의 입자크기는 image analyzer(Model Q-520)를 사용하여 측정하였으며, 평균입자 크기 G는 2차원 평면으로부터 구한 평균입자 면적 A로부터 다음 식을 사용하여 구하였다[4].

$$G = 2.239(A)^{1/2} \quad (2)$$

2.6. 비표면적 측정

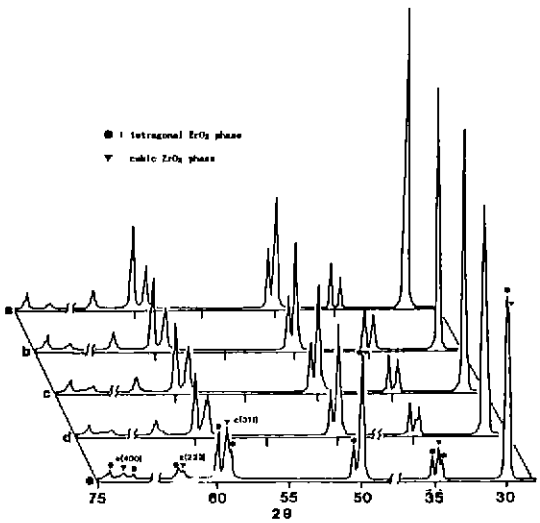

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of a) 12Ce-TZP, b) 12Ce, 0.6Ca-TZP, c) 12Ce, 1.0Ca-TZP, d) 12Ce, 2.0Ca-TZP, e) 12Ce, 4.0Ca-TZP specimens sintered at 1500℃ for 2 h.

12Ce-TZP와 12Ce, Ca-TZP의 비표면적과 밀도와의 관계를 알아보기 위해 비표면적 측정기(surface area analyzer 848, Micromeritics, USA)를 사용하여 각 소결체를 건조한 후 −196℃에서 N_2 가스를 표면과 개기공에 흡착시켜 단위질량에 대한 비표면적을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

1500℃에서 2시간 소결한 12Ce, Ca-TZP 세라믹스 소결체의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 12Ce-TZP와 12Ce, 0.6Ca-TZP에서는 입방정 ZrO_2 피크가 관찰되지 않았다. 그러나 12Ce, 1.0Ca-TZP에서는 (311), (222), (400)의 입방정상의 피크가 나타나기 시작하였다. 또한 12Ce, 2.0Ca-TZP에서는 입방정상의 피크가 뚜렷이 나타나며, CaO 함량 증가에 따라 입방정상의 분율이 증가함을 알 수 있다. 입방정상의 양을 XRD를 이용하여 정량분석한 결과 12Ce, 2.0Ca-TZP에서는 약 19.5%, 12Ce, 4.0Ca-TZP에서는 약 49.5%이었다.

1500℃에서 소결한 소결체의 XRD 피크의 2θ값으로부터 계산한 각 조성의 소결체에 대한 정방정상과 입방정상의 격자상수의 값은 Table 2와 같다.

3.2. 이론밀도

12Ce, Ca-TZP의 이론밀도 계산에서 안정화제 CeO_2의 $P_t=1$, $A_{Ce}=140.12$이며, 안정화제 CaO의 $P_k=1$, $P_{0k}=1$, $A_{Ca}=40.08$이다. 이 값을 식 (1)에 대입하여 12Ce, Ca-TZP에 대하여 간단하게 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\rho=\left(123.22+\frac{586.8\times 67.14\, M_{Ca}}{100}\right)\times 6.641\times\frac{1}{a^2c} \quad (3)$$

Table 2. Measured Lattice Constants and Theoretical Densities.

CaO Content (mol%)	Lattice Parameters						Theoretical Density (g/cm³)
	Tetragonal ZrO_2				Cubic ZrO_2		
	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å³)	A(Å)	V(Å³)	
0.0	5.1243	5.2259	1.0198	137.22	–	–	6.247
0.2	5.1277	5.2255	1.0191	137.40	–	–	6.233
0.4	5.1279	5.2212	1.0182	137.29	–	–	6.231
0.6	5.1280	5.2212	1.0182	137.30	–	–	6.224
1.0	5.1255	5.2196	1.0184	137.12	–	–	6.219
2.0	5.1176	5.2149	1.0190	136.58	5.1779	138.82	6.191
4.0	5.1130	5.2119	1.0193	136.25	5.1693	138.13	6.119

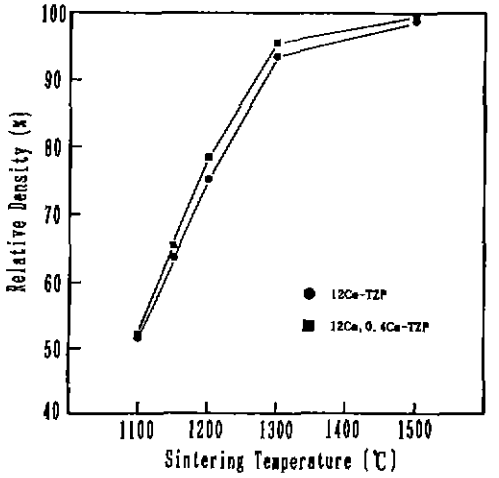

Fig. 2. Density variation of 12Ce, Ca-TZP specimens as a function of sintering temperature. Sintering was carried out for 2 h. at each temperature.

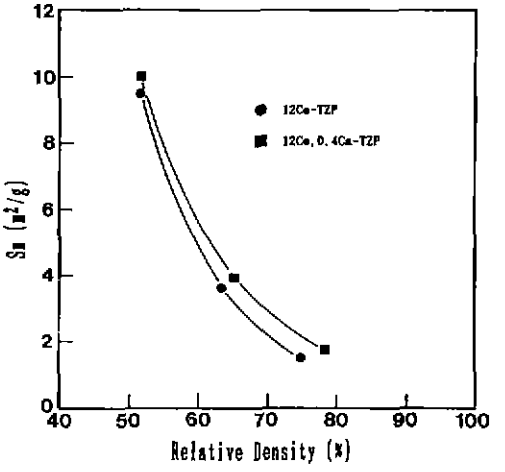

Fig. 3. Specific surface area vs relative density plot of 12Ce-TZP and 12Ce, 0.4Ca-TZP specimens.

정방정상과 입방정상이 혼합된 경우는 다음과 같은 가성성을 적용하였다.

$$\rho_{t-c}=\rho_t V_t+\rho_c V_c \quad (4)$$

여기서 첨자 t와 c는 각각 정방정상과 입방정상을 나타내며 V는 부피분율을 나타낸다 입방정상과 정방정상의 화학조성은 균일하다고 가정하였다.

각 조성의 Ce, Ca-TZP에 대해 계산한 이론밀도값을 격자상수값과 함께 Table 2에 나타내었다.

3.3. 비표면적-밀도의 관계

Fig. 2는 각 온도에서 소결한 12Ce-TZP와 12Ce, 0.4Ca-TZP 시편의 밀도변화이다. 이후 전 조성중 기계적 성질이 가장 우수한(본 논문에는 데이타를 싣지 않았음) 12Ce, 0.4Ca-TZP 조성에 대하여 주로 연구하였다. 소결전 성형체의 성형밀도는 2.89 g/cm^{3}로써 약 47%의 상대밀도를 나타내었다. 1100℃에서는 소결이 거의 이루어지지 않았으며, 12Ce-TZP와 12Ce, 0.4Ca-TZP와의 밀도 차이도 거의 없었으나 그 이상의 온도영역에서는 12Ce-TZP에 비하여 0.4 mol%의 CaO가 첨가된 12Ce, 0.4Ca-TZP의 치밀화가 보다 빨리 일어남을 알 수 있다. 이와같이 CaO가 소결 초기부터 12Ce-TZP의 소결을 촉진시키는 것은 다음 식에 나타낸 바와 같이 Ca이온이 Zr 자리에 치환형 고용을 함에 따른 산소이온 공격자의 생성이 결함구조의 변화를 가져와 확산의 율속종인 cerium과 zirconium 이온의 확산계수를 증가시키기 때문으로 판단된다[5,6].

$$CaO \xrightarrow{ZrO_2} Ca''_{Zr}+O_0+V_0^{\cdot\cdot} \quad (5)$$

Fig. 3에는 12Ce-TZP와 12Ce, 0.4Ca-TZP에 있어서의 상대밀도에 대한 비표면적값을 나타내었다. 소결과정에서는 항상 치밀화와 조대화가 동시에 일어나게 되며, 이러한 두 가지 현상은 모두 비표면적의 감소를 가져온다. 만일 조대화만이 일어났다면 Fig. 3의 데이타는 초기의 값으로부터 수직선을 나타내었을 것이며, 치밀화만이 일어났다면 데이타는 초기의 값으로부터 최종의 값(비표면적=0)으로의 직선을 이루게 될 것이다[7,8]. 12Ce-TZP에 비해 12Ce, 0.4Ca-TZP가 순수한 치밀화 곡선쪽으로 치우쳐 있음을 알 수 있다. 소결과정에서 물질이동의 근원이 입계가 아닌 경우에는 조대화를 야기시킬 수 있으며, 대개 표면확산과 증발-응축이 조대화의 주된 요인이 된다고 생각된다. 그러나 지르코니아는 증발온도가 높기 때문에 본 계에서는 증발-응축이 조대화에 큰 영향을 미치지 못하였을 것으로 생각된다. 따라서 본 계에서는 조대화가 표면확산에 의해서 이루어진다고 볼 수 있으며, CaO가 Ce-TZP에 첨가되면 소결초기와 중기에서 치밀화를 촉진시킬 뿐만 아니라 표면확산에 대한 격자확산의 비를 증가시킴을 알 수 있다.

3.4. 입자성장 거동

Fig. 4는 1500℃에서 2시간 소결한 각 소결체의 SEM 사진이며, Fig. 5에는 각 소결체의 평균결정립크기의 변화를 CaO의 첨가량 변화에 따라 나타내었다. 12Ce-TZP에서는 기공이 입계 뿐만 아니라 입내에 고립된 형

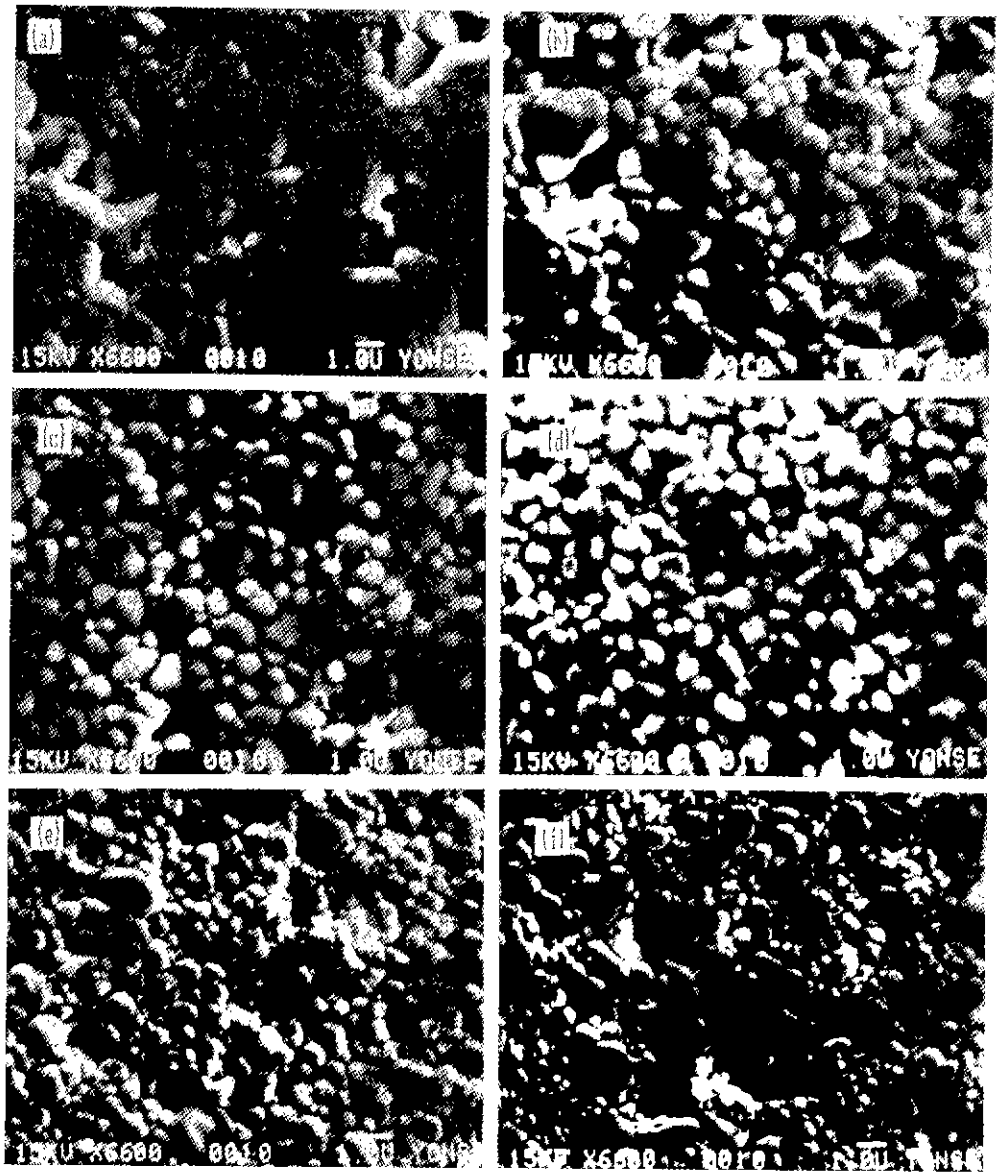

Fig. 4. SEM micrographs of (a) 12Ce-TZP, (b) 12Ce, 0.2Ca-TZP, (c) 12Ce, 0.4Ca-TZP, (d) 12Ce, 1.0Ca-TZP, (e) 12Ce, 2.0Ca-TZP, (f) 12Ce, 4.0Ca-TZP specimens sintered at 1500℃ for 2 h. and thermally etched at 1330℃ for 2 h.

태로도 존재함을 알 수 있다. 그러나 CaO가 첨가된 12Ce, Ca-TZP에서는 입내기공이 관찰되지 않았다. 또한 CaO를 12Ce-TZP에 첨가했을 때 입자성장이 크게 억제됨을 알 수 있다. 0.2 mol%의 CaO 첨가에 의해 12Ce-TZP의 입자크기는 크게 감소하였으며, 그 이상에서는 1.0 mol%까지 입자크기가 서서히 감소함을 알 수 있다. 그러나 2.0 mol% 이상의 CaO가 첨가된 경우는 큰 입자와 작은 입자가 혼재되어 있는 2중의 크기 분포를 하고 있음을 알 수 있다. 또한 2.0 mol%의 CaO가 첨가된 경우에 비해 4.0 mol%의 CaO가 첨가된 경우가 큰 입자의 분율이 큼을 알 수 있다. 정방정상에 비해 입방정상의 입자성장이 빠르며, 정방성 ZrO_2에 입방정상이 생성될 경우 입방정상은 빨리 성장하여 2중의 크기 분포를 하는 것으로 알려져 있다[9]. 12Ce, 4.0Ca-TZP에서의 큰 입자는 입방정 ZrO_2로 판단된다.

소결말기에 기공은 입계에 부착되어 입계와 같이 이

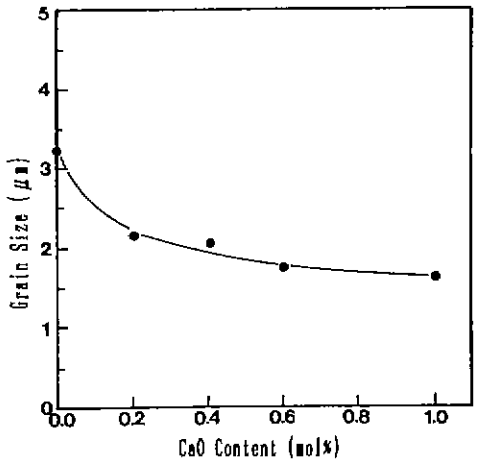

Fig. 5. Average grain size of 12Ce, Ca-TZP specimens sintered at 1500℃ for 2 h.

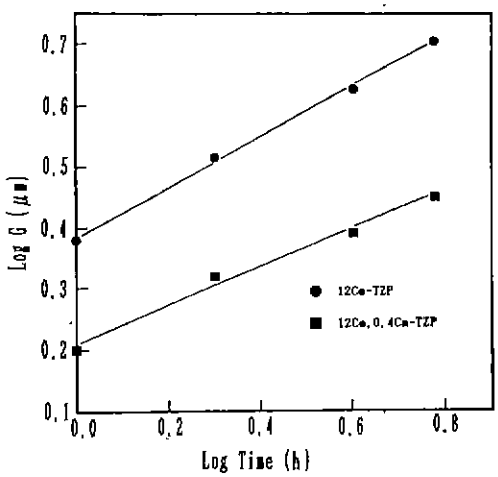

Fig. 6. Grain growth kinetics of 12Ce-TZP and 12Ce, 0.4Ca-TZP specimens sintered at 1500℃ for 2 h. Showed by log-log plot of grain size vs sinteing time.

동하거나, 이동하는 입계로부터 분리되어 입자내부에 고립될 수 있다. 치밀화가 계속 진행되기 위해서는 기공은 입계에 부착되어 있어야 하며 이를 위해서는 입계이동도(M_b)에 대한 기공이동도(M_p)의 비율이 커야 한다[10]. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 CaO를 12Ce-TZP에 첨가되면 12Ce-TZP의 입자성장이 크게 억제되며, 이는 M_p/M_b의 비율을 증가시켜 기공과 입계의 분리를 방지하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6에는 일정온도에서의 12Ce, Ca-TZP의 입자성장 kinetics를 시간의 log값에 대한 평균입자크기의 log값의 관계로 나타내었다. 이 직선의 기울기는 12Ce-TZP와 12 Ce, Ca-TZP에 대해 각각 0.40과 0.31로 나타났다. 입자성장 kinetics는 보통 다음과 같이 나타낼 수 있다[11].

$$G^n(t) - G^n(0) = kt \qquad (6)$$

여기서 G(t)는 t시간 소결했을 때의 평균입자크기이며, G(0)는 0시간으로 소결했을 때의 외삽(extrapolation)했을 때의 평균입자크기이며 K는 비례상수, n은 입자성장지수이다. 12Ce-TZP의 경우 n은 2.5이였으며 12Ce, 0.4Ca-TZP의 경우는 n이 3.25였다.

입자성장에 대한 간단한 모델을 통해 볼 때 순수한 단일상의 입자성장지수는 2이며, 불순물이 존재할 때 입계이동속도는 불순물의 농도 등에 의해 결정되며, 입계의 불순물 농도가 입내에 비해 현저히 크면 입자성장지수는 보통 3이 된다[12]. 입자성장지수가 입계이동속도를 제어하는 기구를 판별할 수 있는 필요충분조건이 되지는 못하지만 CaO가 첨가된 경우 calcium의 입계편석에 의해서 생기는 용질제동(solute drag)이 결정립성장 억제의 주된 기구일 가능성을 제시하고 있다.

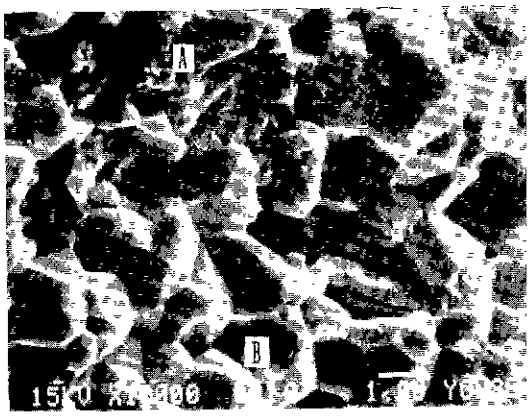

Fig. 7. SEM micrograph of 12Ce-TZP specimen sintered at 1500℃ for 2 h. showing mixed mode of fracture, transgranular fracture(A) and intergranular fracture(B).

용질과 입계의 상호작용에 대한 이론 중 가장 일반적으로 사용되는 이론은 Cahn[13]의 용질제동모델(solute drag model)이며, 입계에 용질이 편석될 경우 입계의 이동속도, 즉, 입자성장속도는 용질의 제동력에 의해 감소한다고 설명하고 있다. 다결정 세라믹스에서의 용질편석은 Al_2O_3 입계에서의 Mg와 Ca의 편석[14], Y_2O_3 입계에서의 Ca의 편석[15] 등 여러 계에서 찾아 볼 수 있다. Ce-TZP계에서의 Ca의 입계편석의 여부를 판단하기 위하여 12Ce, 0.2Ca-TZP에 대한 AES 분석을 하였다. Fig. 7

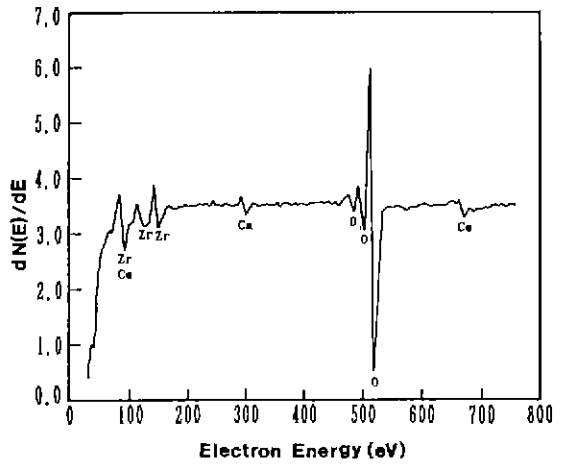

Fig. 8. Auger specturm of 12Ce, 0.2Ca-TZP specimen showing grain boundary segregation of Ca. (grain boundary region).

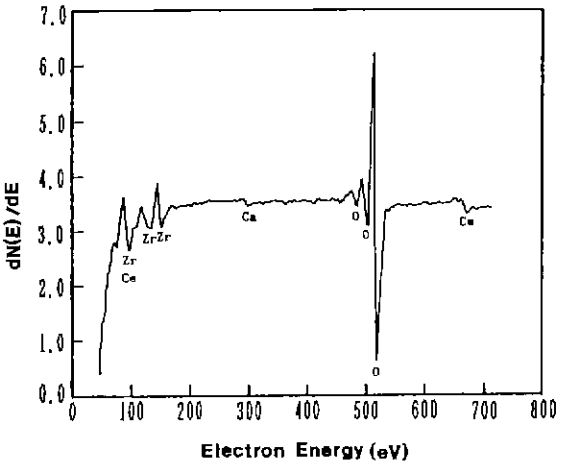

Fig. 9. Auger spectrum of 12Ce, 0.2Ca-TZP specimen. (grain interior region).

은 1500℃, 2시간 소결한 12Ce, 0.2Ca-TZP 소결체의 파단면 SEM 사진으로, 입계파괴와 입내파괴가 혼재되어 있음을 알 수 있다. Fig. 8은 Fig. 7의 A부분과 같은 입계파괴 영역에 대한 AES 스펙트럼으로써 이러한 입계파괴 결정입자의 표면은 파괴가 일어나기 전의 소결체 내에서는 결정입계에 속한 영역이다. Calcium의 특성피크가 뚜렷이 나타남을 알 수 있으며, 이는 cacium이 Ce-TZP 세라믹스의 결정입계에 편석됨을 의미한다. Fig. 9는 Fig. 7의 B 부분과 같은 입내파괴 영역에 대한 AES 스펙트럼으로써 이 영역은 파괴가 일어나기 전에는 결정입자의 내부에 속해 있던 영역이다. Calcium의 특성피

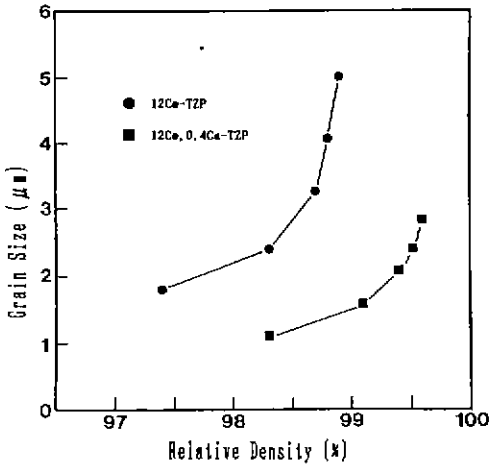

Fig. 10. Grain size vs relative density plot of 12Ce-TZP and 12Ce, 0.4Ca-TZP specimens.

크가 입계파괴 영역에 비해 훨씬 약함을 알 수 있다.

3.5. 평균 결정립 크기-밀도의 관계

Fig. 10에 소결말기에서의 평균결정립크기와 밀도의 관계를 나타내었다. 소결말기에서도 조대화와 치밀화는 동시에 일어난다. Yan 등[16]은 소결말기에서의 조대화와 치밀화의 상대적인 비율을 예측하기 위하여 평균결정립 크기와 밀도의 관계를 제시하였으며, Fig. 10에서 곡선이 오른쪽으로 치우칠수록 조대화에 대한 치밀화 속도의 비율이 증가함을 의미한다고 하였다.

소결말기에서 치밀화가 빠른 속도로 계속 진행되기 위해서는 입자내부에 고립된 기공이 없어야 한다. 기공이 입자내부에 고립된 경우 기공으로부터 입계간의 확산거리가 길어지므로 이러한 기공은 쉽게 제거되지 않는다. Calcium의 입계편석은 12Ce-TZP의 결정립 성장을 억제하며, 이러한 결정립 성장의 억제는 기공의 분리를 방지하여 소결말기에 기공으로부터 입계로의 공격자의 빠른 확산을 유지시킴으로써 이론밀도까지의 소결을 가능하게 하였을 것이다.

4. 결 론

12Ce-TZP에 CaO를 4 mol%까지 첨가하여 제조한 12Ce, Ca-TZP 세라믹스의 소결성과 입자성장 거동에 대하여 연구한 결과 본 연구범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다

1. Ca이온이 Zr자리에 치환형 고용을 함에 따른 결함구조의 변화로 확산의 율속종인 cerium과 zirconium

이온의 확산계수를 증가시켜 소결초기에 12Ce-TZP의 치밀화를 촉진시킨다.

2. Calcium은 12Ce-TZP의 입계에 편석되며, 이를 AES 분석으로 확인하였다.

3. CaO는 12Ce-TZP의 결정립 성장을 억제하며, 이는 calcium의 입계편석에 따른 입계 이동도의 감소에 의한다.

4. CaO의 입계편석에 따른 결정립 성장의 억제는 기공의 입계로부터의 분리를 방지하며, 소결말기에 기공으로부터 입계로의 공격자의 빠른 확산을 유지시킴으로써 이론밀도까지의 소결을 가능하게 한다.

REFERENCES

1. S. Maschio, E. Bischoff, O. Sbaizero and S. Meriani, "Sintering Aids for Ce-TZP," pp. 171-180 in Proceedings of the international conferance Zirconia 88-Advances in Zirconia Science and Technology, Ed. by S. Meriani and C. Palmonari, Elsevier Applied Science, Londen and New York, 1988.
2. N. Kiumra, S. Abe, Y. Hayashi, J. Morishita and H. Okamura, "Sintering Behavior and Anti-Degradation Properties of MO_X-Doped Y-TZP(M: Cu, Mn, Co, Ni, Zn)," *Sprechsaal*, **122**(4), 341-343 (1989).
3. R.P. Ingel and D. Lewis III, "Lattice Parameters and Density for Y_2O_3-Stabilized ZrO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(4), 325-332 (1986).
4. N.A. Haroun and D.W. Budworth, "Effects of Additions of MgO, ZnO, and NiO on Grain Growth in Dense Alumina", *Trans Br. Ceram. Soc*, **69**(2), 73-79 (1970).
5. S. Wu and R.J. Brook, "Sintering Additives for Zirconia Ceramics", *Trans. J. Ceram Soc.*, **82**. 200-205 (1983).
6. P. Odier and J.P. Loup, "Study of Electronic Minority Defects in Stabilized Zirconia by Thermal Emission of Electrons," pp. 380-387 in Advances in Ceramics, Vol. 3, Ed. by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society. Inc., Columbus, OH, 1981.
7. J.W. Cahn, "A Model for Connectivity in Multiphase Structures," *Acta Met.*, **14**, 477 (1966).
8. J.E. Burke, K.W. Lay and S. Prochazka, "Effect of MgO on the Mobility of Grain Boundaries and Pores in Aluminum Oxide; Sintering Processes," *Mat. Sci, Res*, **13**, 417 (1980).
9. H.Y. Lu and J.S. Bow, "Effect of MgO addition on the Microstructure Development of 3 mol% Y_2O_3-ZrO_2," *J. Am. Ceram. Soc*, **72**(2), 228-231 (1989).
10. F.M.A. Carpay, "The Effect of Pore Drag on Ceramic Microstructures," pp. 261-275 in Ceramic Microstructures'76, Ed. by R.M. Fulrath and J.A. Pask, Westview Press, Boulder, Colorado. 1977.
11. F.M. Yan, R.M. Cannon and H.K. Bowen, "Grain Bounndary Migration in Ceramics," pp. 276-307, ibid.
12. R.J. Brook, "The Impurity Drag Effect and Grain Growth Kinetics," *Scripta Met*, **2**(7), 375-378 (1968).
13. J.W. Cahn, "The Impurity-Dran Effect in Grain Boundary Motion," *Acta. Met.*, **10**, 789-798 (1962).
14. P.J. Jorgensen and J.H. Westbrook, "Role of Solute Segregation at Grain Boundaries During Final-Stage Sintering of Alumina," *J. Am Ceram. Soc.*, **47**(7), 332-338 (1964).
15. P.J. Jorgensen and R. C. Anderson, "Grain Boundary Segregation and Final-Stage Sintering of Y_2O_3," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(11), 553-558 (1967).
16. M.F. Yan, "Microstructural Control of Processing of Electronic Ceramics," *Mat. Sci. & Eng.*, **48**, 53-72 (1981).