

WPŁYW ZAWARTOŚCI TLENU W ATMOSFERZE SPIEKANIA NA PRZEMIANĘ C-T NIESTABILIZOWANYCH ZIAREN DWUTLENKU CYRKONU ROZPROSZONYCH W KORUNDOWEJ MATRYCY - CZĘŚĆ I

¹⁾Henryk Tomaszewski

Zbadano wpływ zawartości tlenu w atmosferze spiekania ceramiki korundowo-cyrkonowej na skład fazowy niestabilizowanych ziaren ZrO_2 i własności mechaniczne spieków. Pojawienie się metastabilnej odmiany regularnej dwutlenku cyrkonu przypisano znacznej niestechiometrii tlenowej.

WSTĘP

Wzmacnianie ceramiki poprzez indukowanie martenzytycznej przemiany fazowej w polu naprężeń propagującego makrospeknięcia jest w ostatnich latach jednym z ważniejszych kierunków badawczych w obszarze materiałów ceramicznych [1-6]. W wyniku dotychczas przeprowadzonych badań jednoznacznie udowodniono, iż czynnikiem odpowiedzialnym za obserwowane wzmocnienie jest metastabilna odmiana tetragonalna ZrO_2 . Powyższa konkluzja dotyczyła ceramiki spiekanej w warunkach utleniających.

Jak wykazały badania H. Tomaszewskiego [7,8] spiekanie ceramiki korundowo-cyrkonowej w warunkach wysokiego niedostatku tlenowego prowadzi do dalszego, istotnego podwyższenia jej odporności na pękanie. Efekt ten przypisano obecności metatrwałej odmiany regularnej ZrO_2 w spiekach.

Prezentowana praca ma na celu wyjaśnienie wpływu zawartości tlenu w atmosferze spiekania na przemiany fazowe dwutlenku cyrkonu rozproszonego w korundowych spiekach.

1) Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Do badań wytypowano tworzywo korundowe o następującym składzie chemicznym:

tlenek glinu	- 99.55 % wag.
tlenek magnezu	- 0.20 % wag.
tlenek itru	- 0.25% wag.

Podstawowym składnikiem omawianego tworzywa był ałunowy tlenek glinu produkcji CNPME Zakład nr.4 w Skawinie, o czystości 4N i średnim uziarnieniu poniżej $0.5 \mu\text{m}$. Pozostałe dwa składniki tworzywa były czystości "czysty do analizy".

Składniki tworzywa korundowego ujednorodniano przez 48 h w młynku kulowym w wodzie destylowanej, po czym dodawano 10% wag. dwutlenku cyrkonu otrzymanego metodami chemicznymi, opisanymi poniżej, a następnie ponownie mieszano przez 48 h.

Dla otrzymania dwutlenku cyrkonu o submikronowej wielkości ziaren (wielkość kryształitów oznaczona rentgenograficznie wynosiła $0.09 \mu\text{m}$) roztwór wodny chlorku cyrkonu o stężeniu 0.542 M wprowadzano stopniowo do 4 M roztworu NH_4OH . Wytworzony żel przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną i dekantowano, po czym umieszczano w naczyniu teflonowym, a następnie całość wygrzewano w warunkach hydrotermalnych (w autoklawie) w temperaturze 523 K przez okres 6 h. Produkt krystalizacji ponownie przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia pozostałych w roztworze jonów chlorkowych, a następnie wprowadzano w ilości przeliczonej (10% wag.) w postaci zawiesiny do wyjściowego tworzywa korundowego.

Ujednorodnioną mieszaninę tworzywa korundowo-cyrkonowego suszono do wilgotności równowagowej, dodawano 6% obj. roztworu 5%-owego alkoholu poliwinylowego w wodzie, rozcierano w moździerzu i granulowano przez przecieranie przez sito 0.75 mm.

Z tak przygotowanych mas formowano przez prasowanie pod ciśnieniem 140 MPa płytki o wymiarach 64x41x9 mm. Wyprasowane płytki poddawano wypalaniu wstępnemu w powietrzu w temperaturze 1373 K, po czym cięto je na belki do oznaczania wytrzymałości na zginanie i krytycznego współczynnika intensywności naprężeń oraz próbki do oznaczania składu fazowego.

Wypalanie końcowe próbek do badań przeprowadzano w temperaturze 1973 K z 90 minutowym przetrzymaniem w temperaturze końcowej,

H. Tomaszewski

w trzech rodzajach pieców i w atmosferach o zmieniających się ciśnieniach parcjalnych tlenu (patrz Tabela 1).

Tabela 1. Warunki spiekania próbek ceramiki korundowo-cyrkonowej.

Rodzaj pieca	Rodzaj atmosfery	Ciśnienie parcjalne tlenu, Pa
Piec gazowy	powietrze	$2.10 \times 10^{+4}$
Piec próżniowy MOV-3	próżnia powietrzna w zakresie 0.133-666.5 mPa	2.80×10^{-5} - 1.40×10^{-1}
Piec komorowy HT-1	mieszanki argonu z tlenem	1.8×10^{-1} - $1.07 \times 10^{+4}$

W przypadku cykli spiekania w piecu próżniowym, proces wypalania realizowano w następujący sposób: po osiągnięciu w komorze pieca wysokiej próżni (0.133 mPa) podnoszono temperaturę do poziomu 873-973 K, a następnie przy użyciu przygotowanego wcześniej układu zaworowego wprowadzano do komory powietrze do uzyskania zadanego poziomu próżni, po czym dalej podnoszono temperaturę do wartości 1973 K. Pracujący w sposób ciągły układ pompowy zapewniał stały przepływ, zaś elektronicznie sterowany układ zaworowy stały zadany poziom próżni. Zmniejszający się poziom próżni, a tym samym zwiększające się ciśnienie w komorze pieca oznaczało każdorazowo wzrost ciśnienia parcjального tlenu w atmosferze spiekania.

W przypadku cykli spiekania realizowanych w piecu komorowym HT-1, po załadowaniu komory pieca, piec przepłukiwano wstępnie strumieniem wybranej mieszanki argonu z tlenem dostarczanej z butli z szybkością $20 \text{ dcm}^3/\text{h}$. W toku przepłukiwania pieca temperaturę podnoszono w ciągu jednej godziny do 573 K. Całość okresu przepłukiwania trwała 5 h. Po upływie tego czasu przepływ gazu zmniejszano do $10 \text{ dcm}^3/\text{h}$ i uruchamiano, stały w każdym przypadku, program wzrostu temperatury. Studzenie pieca prowadzono również w strumieniu mieszanki argonu z tlenem.

Próbki z poszczególnych cykli spiekania szlifowano i nacinano do wymiarów przewidzianych przez metodyki oznaczania poszczególnych własności.

Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} oznaczano zgodnie z metodyką zaproponowaną przez Evansa [1] przy wykorzystaniu

próbek o konfiguracji wcześniej opisanej [2] i maszyny wytrzymałościowej Instron model TTDM (lub zamiennie FP-100 firmy Heckert) przy prędkości obciążania 0.1 mm/min i odległości podpór $l=36$ mm. Nacięcie o głębokości $a=2.5$ mm wykonywano za pomocą tarczy z nasypem diamentowym o szerokości 0.3 mm. Wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń wyliczano za Evansem [9] ze wzoru (1):

$$K_{Ic} = \frac{3 \cdot P \cdot l}{2 \cdot b \cdot w^2} \cdot \sqrt{a} \quad (1)$$

$$Y = 1.93 - 3.07 \cdot \left(\frac{a}{w}\right) + 13.66 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^2 - 23.98 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^3 + 25.22 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^4 \quad (2)$$

gdzie "P" jest siłą łamiącą, "l" rozstawem podpór, "b" szerokością, "w" wysokością próbki, "a" głębokością nacięcia, zaś "Y" parametrem geometrycznym.

Wytrzymałość na zginanie oznaczano na beleczkach o wymiarach 5x5x50 mm, przy wykorzystaniu w/w maszyny wytrzymałościowej, stosując tę samą prędkość obciążania i odległość podpór. Wartości wytrzymałości na zginanie wyliczano ze wzoru (3):

$$R_{zg} = \frac{3 \cdot P \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (3)$$

gdzie "P" jest siłą łamiącą, "l" odległością podpór, "b" szerokością belki, zaś "h" wysokością belki.

Oznaczanie ścieralności badanych zestawów przeprowadzono za pomocą aparatu Mackensena typu WWBW-2. W tym celu na badany materiał działało strumieniem węgla krzemu o uziarnieniu 500-630 μm . Strumień ten wdmuchiowano powietrzem sprężonym do ciśnienia 1.5 atm z komory o pojemności 28 cm^3 zawierającej proszek SiC. Pomiar wykonano dmuchając trzy razy w to samo miejsce próbki. Miarą ścieralności była głębokość wyżłobienia powstałego w badanym materiale.

Ocenę rozkładu wielkości ziaren składników badanych tworzyw przeprowadzono za pomocą mikroskopu Quantimet-720 przy użyciu zgładów uprzednio poddanych trawieniu termicznemu w temperaturze 1743 K w piecu próżniowym Balzers MOV-3.

Celem oceny składu fazowego dwutlenku cyrkonu w zestawach tworzywa korundowego zawierających ten dodatek, z powierzchni swobodnej i przełamów dokonywano zapisu profili rentgenowskich w zakresie kątowym 20°-160° 2 Θ przy wykorzystaniu dyfraktometru f-my Siemens typu Kristalloflex 4 wyposażonego w precyzyjny monochromator kwarcowy

odcinający linię $K \alpha_2$ i zwiększający stosunek intensywności linii dyfrakcyjnych do tła. Szybkość pomiaru intensywności refleksów wynosiła $1/16$ °/min, zaś ich rejestracji dokonywano przy zastosowaniu miernika scyntylacyjnego z analizatorem wysokości impulsu w skali logarytmicznej.

Parametry sieciowe faz składowych oceniano przy pomocy metody najmniejszych kwadratów Cohena, zaś koncentracje poszczególnych faz w oparciu o integralne intensywności najsilniejszych linii, przy uwzględnieniu polaryzacji oraz współczynników: Lorentza, struktury i powtarzalności płaszczyzn. Do oceny koncentracji faz składowych ZrO_2 wybrano linie dyfrakcyjne w dwu obszarach kątowych dyfraktogramów:

1. Dla kątów 2θ pomiędzy 27° a 31° - dla określenia stosunku zawartości odmiany jednoskośnej ZrO_2 do zawartości sumarycznej odmian regularnej i tetragonalnej (lub też tylko tetragonalnej) na podstawie pomiaru stosunku natężenia linii (1,1-1) fazy jednoskośnej do natężenia linii będącej sumą nakładających się linii: (1,1,1) dla fazy regularnej oraz (1,0,1) dla fazy tetragonalnej.

2. Dla kątów 2θ pomiędzy 72° a 76° - dla określenia stosunku zawartości odmiany regularnej i tetragonalnej na podstawie pomiaru stosunku natężenia linii (4,0,0) fazy regularnej oraz linii (0,0,4) fazy tetragonalnej.

Oba obszary wybrano kierując się czytelnością rozdzielenia linii poszczególnych faz oraz brakiem poważnego zakłócenia wyników przez obecność linii pochodzących od $\alpha-Al_2O_3$.

Przedmiotem analizy był również stopień doskonałości struktury poszczególnych faz. Informacje o nim można uzyskać na podstawie analizy zależności szerokości połówkowych linii interferencyjnych od kąta Bragga. Jak wiadomo, szerokość ta może ulegać powiększeniu głównie z dwu przyczyn. Pierwszą z nich jest występowanie rozrzutu odległości międzypłaszczyznowych w sieci, które może być spowodowane przez naprężenia w preparacie lub zaburzenia stechiometrii dla substancji składających się co najmniej z dwu pierwiastków. Przy tej przyczynie szerokość połówkowa linii zależy od kąta Bragga, wzrastając proporcjonalnie do wartości funkcji tangens kąta, a ponadto jest wprost proporcjonalna do wielkości rozrzutu odległości międzypłaszczyznowych dla płaszczyzn atomowych dających dane odbicie. Drugą przyczyną poszerzenia linii jest mały rozmiar ziaren krystalicznych w preparacie. W tym przypadku szerokość połówkowa linii jest proporcjonalna do odwrotności funkcji cosinus kąta Bragga oraz odwrotności rozmiaru ziarna w kierunku prostopadłym do odbijających płaszczyzn atomowych.

Ilościowego określenia niestechiometrii tlenowej (stopnia odtlenienia) dwutlenku cyrkonu próbek ceramiki korundowo-cyrkonowej spiekanych w atmosferach o zmieniającym się ciśnieniu parcjalnemu tlenu dokonywano w oparciu o pomiary termogravimetryczne. Te ostatnie polegały na oznaczaniu zmian masy próbek spieków podczas ich 100 godzinowego ogrzewania w powietrzu w temperaturze 1073 K, rejestrowanych przez urządzenie do termicznej analizy różnicowej DTA-TG firmy Rigaku Denki oraz równolegle, metodą wagową próbek wygrzewanych około 1000 h w tej samej temperaturze w piecu komorowym. Z przyrostu masy próbek wyliczano stężenie wakancji tlenowych obecnych w dwutlenku cyrkonu.

WYNIKI BADAŃ I ICH DISKUSJA

Jak widać z Tabeli 2., krytyczny współczynnik intensywności naprężeń, K_{Ic} , ceramiki spiekanej w wysokiej próżni (0.133 mPa), a więc w warunkach wysokiego niedostatku tlenowego w atmosferze spiekania, jest wyraźnie wyższy aniżeli tej samej ceramiki spiekanej w atmosferze powietrza.

Wartości wytrzymałości na zginanie i ścieralność Mackensena tych ceramik również różnią się w podobny sposób.

Tabela 2. Mechaniczne własności ceramiki korundowo-cyrkonowej.

Własności	Atmosfera spiekania	
	Powietrze	Próżnia 0.133 mPa
	Ciśnienie parcjalne tlenu, Pa	
	2.1×10^4	2.8×10^{-5}
Kryt. współ. int. naprężeń, K_{Ic} , $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	6.60 ± 0.57	8.00 ± 0.67
Wytrzymałość na zginanie, MPa	324.40 ± 58.7	397.80 ± 28.5
Ścieralność Mackensena, mm	0.10	0.01

Uzasadnienia obecności powyższych różnic należy upatrywać w składzie fazowym dwutlenku cyrkonu obecnego w tworzywie korundowym. W przypadku próbek wypalanych w atmosferze utleniającej, 83.5% wprowadzonego do zestawu dwutlenku cyrkonu występuje w odmianie tetragonalnej (patrz Tabela 3). Wykonana podobna analiza próbek wypalanych w warunkach wysokiej próżni wskazuje na 100% obecność fazy regularnej.

Tabela 3. Skład fazowy dwutlenku cyrkonu w badanych tworzywach korundowo-cyrkonowych w funkcji warunków obróbki cieplnej, mierzony z powierzchni swobodnej spieków.

Atmosfera spiekania	Odmiany dwutlenku cyrkonu, %		
	Jednoskośna	Tetragonalna	Regularna
Powietrze	16.5	83.5	-
Próżnia 0.133 mPa	-	-	100

Zestawienie refleksów odmiany regularnej ZrO_2 odczytanych z dyfraktogramu wykonanego z powierzchni swobodnej próbek przedstawiono w Tabeli 4.

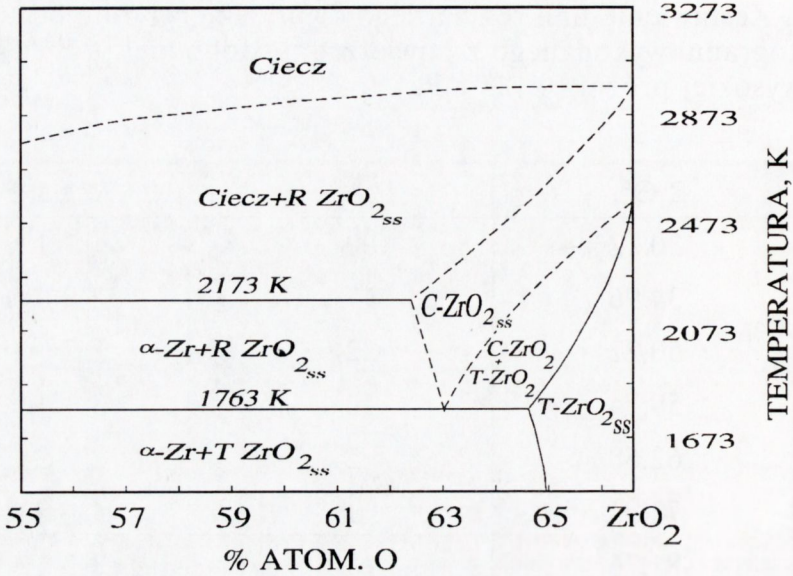
Występowanie odmiany regularnej dwutlenku cyrkonu w temperaturze spiekania badanych zestawów tj. w 1973 K, a zatem poniżej rzeczywistej temperatury przemiany: faza regularna \Rightarrow faza tetragonalna równej 2558 ± 15 K, jest możliwe, jak wynika z diagramu fazowego układu Zr-O przedstawionego przez Ruh i Garretta [11] (Rys.1), w warunkach wysokiego niedomiaru tlenowego w tymże tlenku równego $(2-x)=1.688-1.740$.

Tabela 4. Zestawienie linii regularnego dwutlenku cyrkonu odczytanych z dyfraktogramu wykonanego z powierzchni swobodnej próbek wypalonych w wysokiej próżni (0.133 mPa).

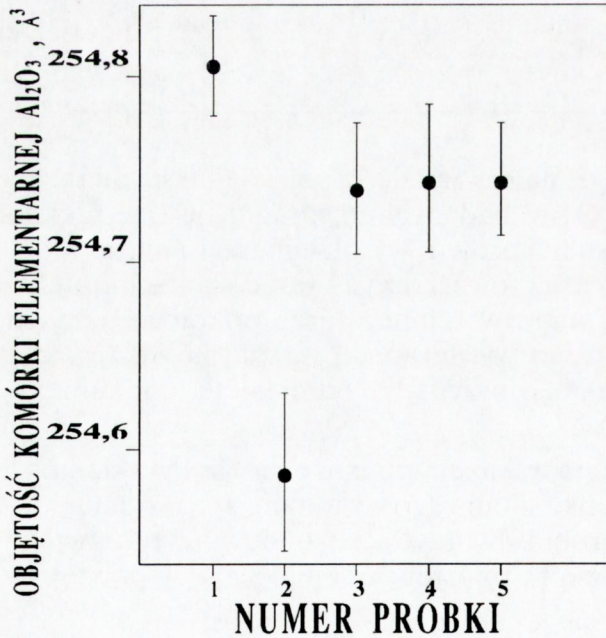
	$2 \Theta^\circ$,	I/I ₀	h k l
1	30.12	100	1 1 1
2	34.96	17	2 0 0
3	50.22	32	2 2 0
4	59.74	16	3 1 1
5	62.68	2	2 2 2
6	73.94	1	4 0 0
7	81.76	2	3 3 1
8	84.40	3	4 2 0
9	94.74	1	4 2 2
10	102.68	1	3 3 3
11	125.40	1	5 3 1
12	128.64	<1	6 0 0

Biorąc powyższe pod uwagę, należy sądzić, iż pojawienie się metastabilnej odmiany regularnej ZrO_2 w badanych zestawach jest wynikiem spiekania ich w warunkach wysokiej próżni (wysokiego niedomiaru tlenowego w atmosferze spiekania) oraz towarzyszącej temu niestechiometrii tlenowej i "zamrożenia" tego stanu w temperaturze pokojowej, dzięki obecności naprężenia ściskającego wywieranego na ziarna ZrO_2 przez matrycę korundową, podobnie jak w przypadku odmiany tetragonalnej w próbce wypalanej w powietrzu.

Na obecność stanu naprężeń wskazują pomiary rentgenowskie objętości komórki jednostkowej tlenku glinowego wykonane zarówno dla matrycy wolnej od ZrO_2 , jak i próbek tworzywa korundowo-cykonowego wypalanych w warunkach próżni i atmosfery utleniającej - w powietrzu (Rys.2).



Rys.1
Diagram fazowy układu Zr-O [11].



Rys.2
Objętość komórki elementarnej Al₂O₃ w funkcji warunków obróbki cieplnej i typu tworzyw oraz warunków pomiaru:
 1 - matryca Al₂O₃,
 2 - powierzchnia swobodna tworzywa korundowo-cyrkonowego wypalanego w próżni,
 3 - powierzchnia swobodna tworzywa korundowo-cyrkonowego wypalanego w powietrzu,
 4 - przełom tworzywa korundowo-cyrkonowego wypalanego w próżni,
 5 - przełom tworzywa korundowo-cyrkonowego wypalanego w powietrzu.

Jak widać, największą deformację komórki jednostkowej Al_2O_3 stwierdza się dla tworzywa, w którym ZrO_2 występuje w odmianie regularnej. W przypadku pozostałych próbek, deformacja ta jest w znacznym stopniu zrelaksowana.

Odmiana regularna ZrO_2 , po przejściu przez próbkę pola naprężeń, transformuje do odmiany tetragonalnej i jednoskośnej (patrz Tabela 5), co jest wyraźnym dowodem na to, iż jest ona w przypadku tworzywa wypalanego w próżni, czynnikiem podwyższającym odporność tworzywa korundowego na pękanie (Tabela 2). Spełnia zatem podobną rolę jak odmiana tetragonalna, w przypadku tworzyw wypalanych w atmosferze utleniającej [6].

Tabela 5. Skład fazowy dwutlenku cyrkonu w tworzywie korundowo-cyrkonowym, mierzony z powierzchni przełomu, w funkcji atmosfery spiekania.

Atmosfera spiekania	Odmiany ZrO_2 , %		
	Jednoskośna	Tetragonalna	Regularna
Powietrze	38.5	61.5	-
Próżnia 0.133 mPa	38.5	61.5	-

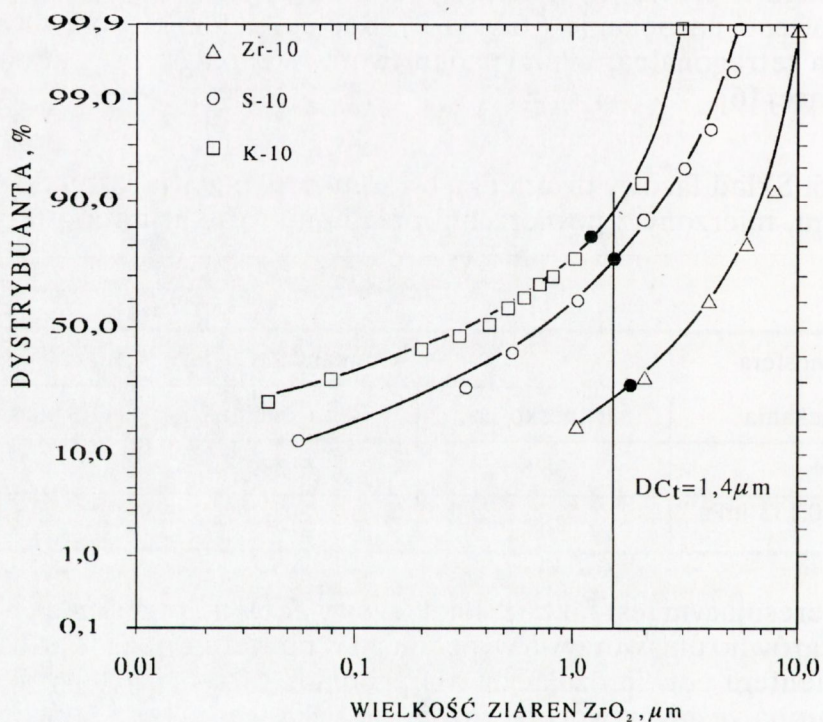
Interesującym jest fakt, iż skład fazowy ZrO_2 na przełomie jest identyczny zarówno dla tworzywa wypalanego w powietrzu, jak i w próżni. Jest on elementem potwierdzającym wiarygodność otrzymanych wyników, albowiem oba zestawy tworzyw różnią się tylko warunkami końcowej obróbki cieplnej (skład chemiczny i rozkład wielkości ziaren ZrO_2 mają identyczne).

Natomiast różnice w udziale metastabilnej fazy tetragonalnej czy też regularnej dwutlenku cyrkonu obu typów spieków rzutują, jak widać (patrz Tabela 2) na wielkości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń, wytrzymałości na zginanie i ścieralności.

Krytyczna wielkość wtrącenia tetragonalnego, w przypadku tworzyw wypalanych w atmosferze utleniającej [6], wynosi $D_{ct} = 1.4 \mu\text{m}$ (Rys.3). Wartość tę oszacowano przez porównanie rozkładów wielkości ziaren ZrO_2 dla poszczególnych typów tlenków (różniących się wielkością zia-

ren) z udziałem fazy tetragonalnej. Wykonany podobny szacunek dla tworzyw wypalanych w warunkach wysokiej próżni (Rys.4) wskazuje na przesunięcie się wielkości krytycznego wtrącenia regularnego do wartości $D_{cc} = 3 \mu\text{m}$, za co jest odpowiedzialny, znaczny, jak wynika z diagramu fazowego (Rys.1), stopień niestechiometrii dwutlenku cyrkonu.

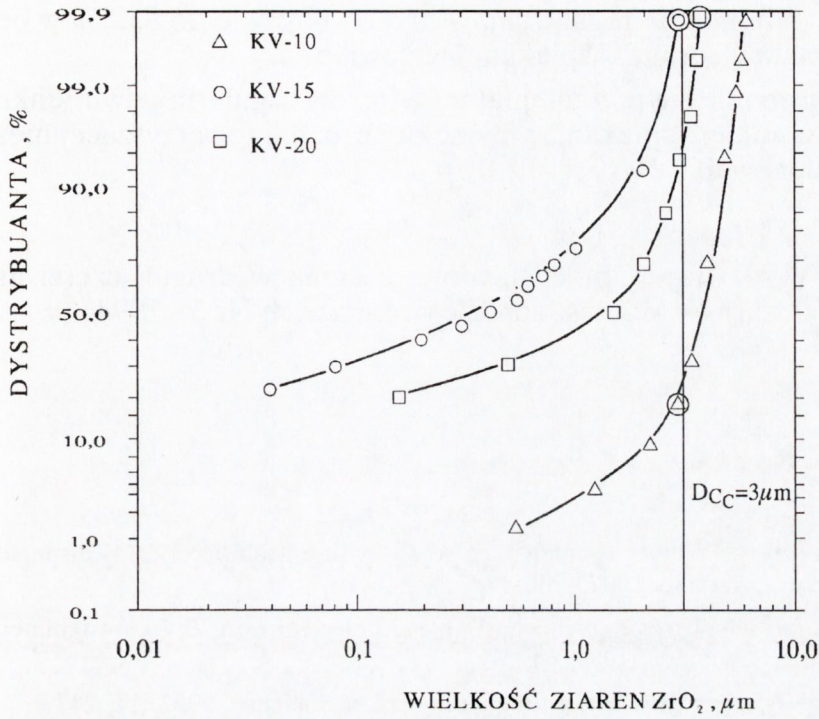
Niestechiometria tlenowa spełnia więc rolę stabilizatora odmiany regularnej ZrO_2 , podobnie jak tlenki CaO , MgO czy też Y_2O_3 .



Rys.3

Rozkłady wielkości ziaren dwutlenku cyrkonu w tworzywie korundowym zawierającym:
 a) 10% wag. ZrO_2 typu Zr, b) 10% wag. ZrO_2 typu S, c) 10% wag. ZrO_2 typu K,
 wypalanych w atmosferze utleniającej [6].

- Udział najdrobniejszych ziaren ZrO_2 odpowiadający udziałowi dwutlenku cyrkonu w odmianie tetragonalnej.



Rys.4

Rozkłady wielkości ziaren dwutlenku cyrkonu w tworzywach korundowych zawierających 10% wag., 15% wag. i 20% wag. ZrO_2 otrzymanego metodami chemicznymi, wypalanych w warunkach wysokiej próżni [8].

- Udział najdrobniejszych ziaren ZrO_2 odpowiadający udziałowi dwutlenku cyrkonu w odmianie regularnej.

PODSUMOWANIE

W pracy wykazano, iż zawartość tlenu w atmosferze spiekania wyraźnie wpływa na skład fazowy niestabilizowanego dwutlenku cyrkonu rozproszonego w korundowej matrycy oraz własności mechaniczne tak skomponowanego tworzywa.

W przypadku ceramiki spiekanej w próżni 0.133 mPa, a więc w warunkach wysokiego niedostatku tlenowego, 100% dwutlenku cyrkonu wy-

H. Tomaszewski

stępuje w odmianie regularnej, w przeciwieństwie do 83.5% w odmianie tetragonalnej ceramiki spiekanej w powietrzu.

Pojawianie się przemienialnej odmiany regularnej dwutlenku cyrkonu jest wynikiem spiekania w wysokiej próżni i towarzyszącej niestechiometrii tlenowej.

Dalsze wyniki pracy przedstawione zostaną w drugiej części artykułu, który ukaże się w Materiałach Elektronicznych Nr 3 - 1994.

BIBLIGRAFIA

- [1] Claussen N.: Fracture toughness of Al_2O_3 with unstabilized ZrO_2 dispersed phase. *J.Amer.Ceram.Soc.* 1979, 59, 49
- [2] Becher P.F.: Transient thermal stress behaviour in ZrO_2 toughened Al_2O_3 . *J.Amer.Ceram.Soc.* 1981, 64, 37
- [3] Lange F.F.: Transformation toughening. *J.Mat. Science.* 1982, 17, 247
- [4] Evans A.G., Heuer A.H.: Review-transformation toughening in ceramics: Martensitic transformation in crack-tip stress field. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 1980, 63, 241
- [5] Porter D.L., Heuer A.H.: Transformation toughening in partially stabilized zirconia. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 1977, 50, 183
- [6] Tomaszewski H.: Toughening effects in Al_2O_3 - ZrO_2 system. *Ceramics Int.* 1988, 14, 2, 117
- [7] Tomaszewski H. et al: Influence of oxygen content in a sintering atmosphere on the phase composition and mechanical properties of Al_2O_3 -10.wt% ZrO_2 ceramics. *J. Mat. Science Letters.* 1988, 7, 778
- [8] Tomaszewski H., "Effect of sintering atmosphere on thermomechanical properties of Al_2O_3 - ZrO_2 ceramics", *Ceramics Int.*, 1989, 15, 141
- [9] Evans A.G.: Fracture mechanics of ceramics. Vol.1 Concept, flaws and fractography. eds. R.C.Bradt, New York: Plenum Press, 1973, 17-48
- [10] Klug H.R., Alexander L.E.: X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Wiley-Interscience Publ. 1974, 142-174, 531-565
- [11] Ruh R., Garrett H.J.: Nonstoichiometry of ZrO_2 and its relation to tetragonal-cubic inversion in ZrO_2 . *J.Amer.Ceram.Soc.* 1967, 50, 257