

Henryk TOMASZEWSKI

Ośrodek Naukowo-Produkcyjny Materiałów Półprzewodnikowych
Warszawa

Nowe metody technologii ceramicznej

Rosnące w ostatnich latach zapotrzebowanie na materiały o specjalnych właściwościach /wytrzymałościowych, cieplnych, optycznych itp./ doprowadziło do rozwoju wielu nowych, niekonwencjonalnych technologii ceramicznych. Należą do nich: spiekanie pod ciśnieniem, wysokotemperaturowe prasowanie swobodne i wyciąganie.

W niniejszym opracowaniu omówiono niektóre szczegóły techniczne wymienionych metod oraz uzyskiwane efekty technologiczne.

1. SPIEKANIE POD CIŚNIENIEM

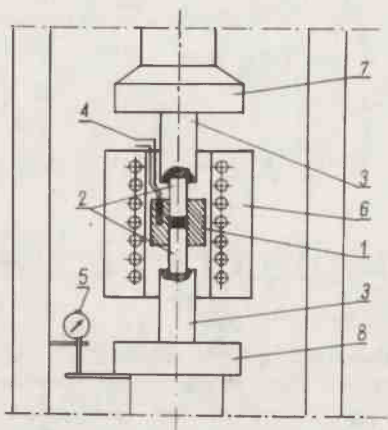
Połączenie w jedną operację technologiczną procesów prasowania i spiekania umożliwia otrzymywanie polikrystalicznych materiałów o gęstości bliskiej teoretycznej, kontrolowanej i orientowanej mikrostrukturze oraz na wyprodukowanie materiałów kombinowanych typu ceramika-metal lub ceramika-ceramika.

W procesie spiekania pod ciśnieniem, ciśnienie może być zastosowane jedno-, dwu- lub trójosiowo /izostatycznie/. Jednakże, z wyjątkiem niewielu prac z izostatycznym i bardzo wysokim ciśnieniem, standardową technikę stanowi jednoosiowe spiekanie ciśnieniowe.

W najprostszych układach jednoosiowego spiekania pod ciśnieniem materiał podlegający prasowaniu jest umieszczany w środku cylindrycznej matrycy. Do wewnątrz wkładane są cylindryczne stempelki, a całość formy - umieszczona pod tłokami prasy, zwykle hydraulicznej - jest ogrzewana do optymalnej dla zagęszczenia temperatury. Schemat laboratoryjnego stanowiska do spiekania pod ciśnieniem przedstawiono na rys. 1.

Zwykle są stosowane ciśnienia rzędu $70\div 700 \text{ kG/cm}^2$ w przypadku form grafitowych lub rzędu $2800\div 3500 \text{ kG/cm}^2$ w przypadku form niegrafitowych. Temperatury spiekania mogą osiągać wartość 2500°C /szczególnie dla form grafitowych/, jednakże większość prac z tlenkami ogniotrwałymi prowadzona jest w zakresie $1500\div 2000^\circ\text{C}$. Mimo niewątpliwych zalet metoda spiekania pod ciśnieniem nasuwa wiele problemów technicznych, do których należą: dobór materiałów na matryce i stemple, konieczność utrzymywania atmosfery ochronnej, ograniczenia w kształcie i w wymiarach produktów oraz trudność osiągnięcia jednorodnej struktury w przypadku wytwarzania dużych elementów.

Najczęściej stosowanym na matryce materiałem był grafit. Użyteczność tego materiału zmniejsza przede wszystkim jego niska wytrzymałość, zwykle mniejsza od $500\div 700 \text{ kG/cm}^2$, jak również wprowadzanie zanieczyszczeń do spieków w wyniku korozji i zużycia się, szczególnie w przypadku spiekania materiałów wysokoczystych.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnego stanowiska do spiekania pod ciśnieniem

1/ matryca, 2/ stemple, 3/ pochacze, 4/ termopara, 5/ czujnik zegarowy, 6/ piecyk, 7 i 8/ górny i dolny tłok prasy hydraulicznej

Aby zapobiec reakcji między prasowanym materiałem a grafitowymi częściami matrycy, pokrywa się matryce i stemple grafitowe pirolitycznym grafitem lub też stosuje się folie ze szlachetnych i żaroodpornych metali /Pt, W, Mo, Ta/ oraz pierścienie i wkładki z tlenków ogniotrwałych.

Stosowanie wyższych ciśnień prasowania umożliwiają matryce i stemple wykonywane z materiałów ceramicznych /steatyt, tlenek glinu, tlenek cyrkonu oraz węglik i borki/ i z żarowytrzymałych i odpornych na utlenianie metali i ich stopów. W tabeli 1 podano zestawienie stosowanych materiałów z podaniem ograniczeń temperaturowych i ciśnieniowych [1].

Formy grafitowe są zwykle ogrzewane indukcyjnie, co wprowadza upaszcza techniczne rozwiązanie stanowiska do spiekania pod ciśnieniem, lecz uniemożliwia ściśle kontrolowany przebieg ogrzewania, tj. uzyskiwanie określonej szybkości ogrzewania i zabezpieczenia jednolitego rozkładu temperatury w próbce.

Z tych względów stosuje się niekiedy

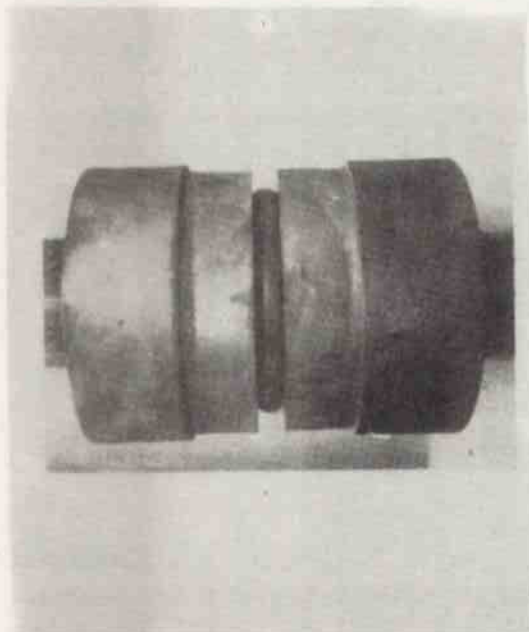
z powodzeniem również bezpośrednio ogrzewanie oporowe form grafitowych.

Dla form niegrafitowych /metalowych, ceramicznych/ ściśle kontrolę temperatury, jak również szybkości ogrzewania i chłodzenia zapewnia stosowanie pieców z uzwojeniem oporowym, ogrzewających formę z próbką. Stosowanie atmosfery ochronnej w spiekaniu pod ciśnieniem jest często niezbędne. Poniżej temperatury 2200°C grafit może pracować w atmosferze obojętnej lub próżni, powyżej zaś 2200°C, ze względu na dużą prężność por, musi być stosowana atmosfera obojętnej. Oprócz grafitu atmosfery takiej wymaga, ze względu na utlenianie się, większość z podanych w tabeli 1 materiałów.

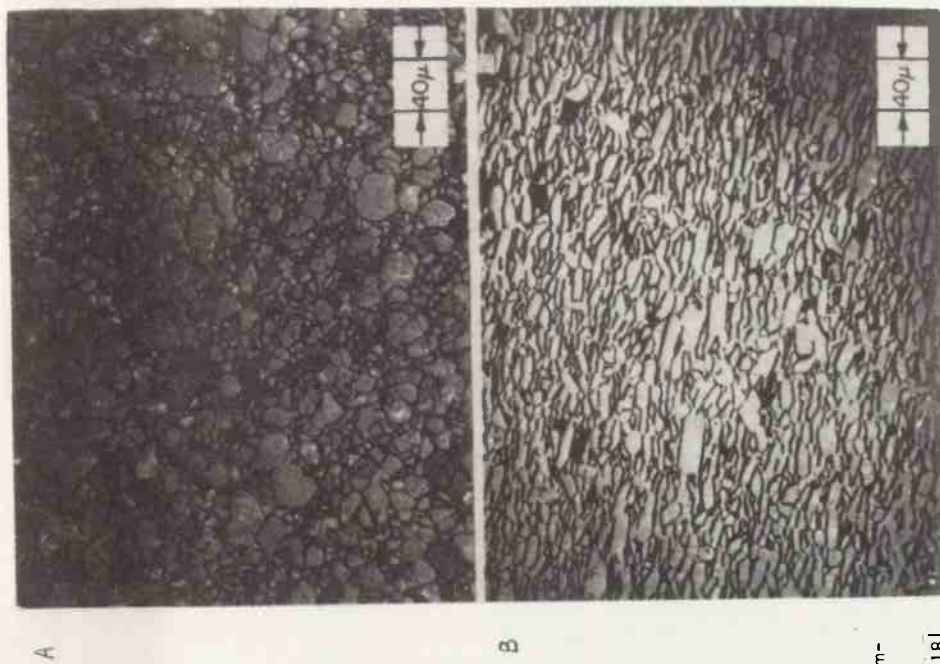
Oczywiste są ograniczenia spiekania ciśnieniowego odnośnie maksymalnej wielkości i kształtu, a zwłaszcza jednorodności struktury w przypadku otrzymywania dużych elementów. Za Spriggsem i Vasilosem [1] podano w tabeli 2 przykłady maksymalnych wymiarów ceramiki produkowanej metodą spiekania pod ciśnieniem.

Kształt wyrobów narzuca jest przez kształt otworu matrycy; najłatwiej jest otrzymywać wyroby o przekroju cylindrycznym, kwadratowym lub prostokątnym. Należy dodać, że zastosowanie wewnętrznych składanych trzpieni, umożliwia formowanie tą metodą rur i cienkościennych cylindrów.

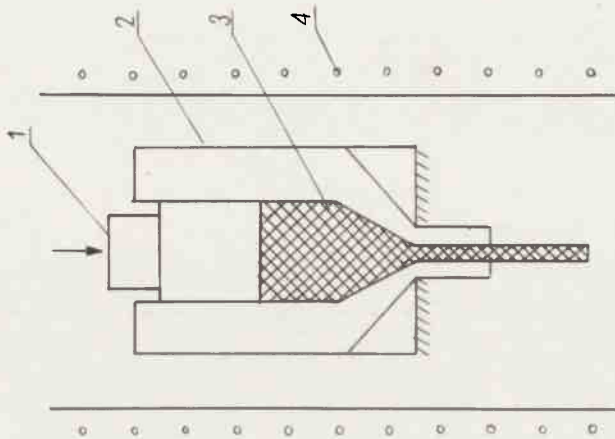
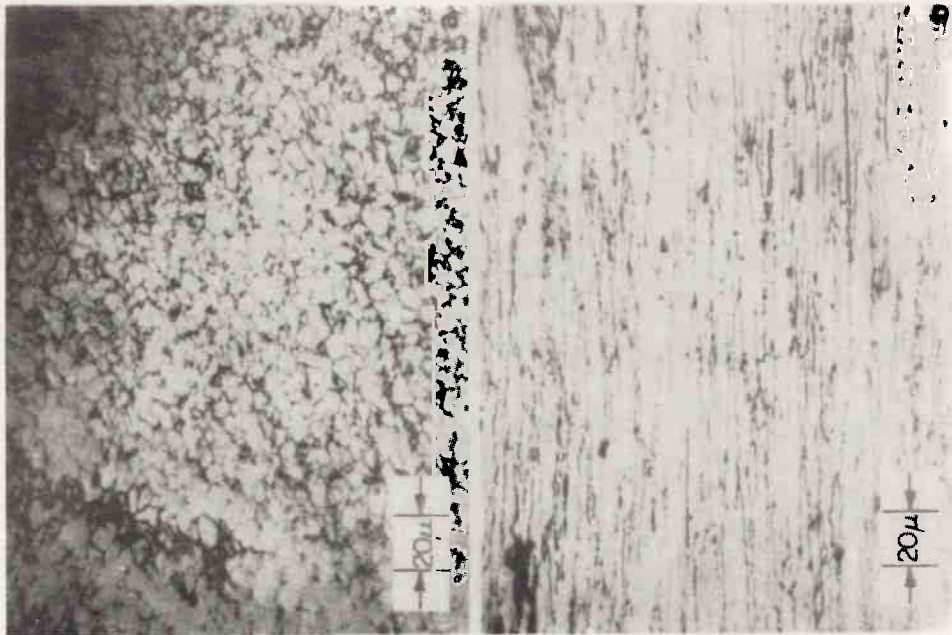
Mimo że otrzymano już wyroby o stosunku długości /wysokości/ do średnicy równym 9:1, to jednak obserwowano zmiany gęstości wzdłuż długości około 4:1 [1]. Jednostkowy rozkład ciśnienia ma więc, identycznie jak w przypadku prasowania na zimno, istotny wpływ na równomierność zagęszczenia; podobnie jak przewodność cieplna prasowanego materiału i metoda ogrzewania.



Rys. 2. Układ do wysokotemperaturowego prasowania swobodnego



Rys. 3. Mikrostruktura Al_2C_3 otrzymanego metodą prasowania swobodnego w temperaturze $1900^\circ C$ pod ciśnieniem 500 kG/cm^2 w ciągu 10 min: a/ równolegle do kierunku prasowania, b/ prostopadle do kierunku prasowania [18]



Rys. 5. Schemat układu do wyciągnięcia wysokotemperaturowego:

1/ stempel, 2/ ustnik, 3/ wyciągany materiał, 4/ ogrzewanie indukcyjne

Rys. 4. Mikrostruktura próbki UC_2 otrzymanej metodą wyciągnięcia wysokotemperaturowego: a/ prostopadle do osi wyciągnięcia, b/ równoległe do osi wyciągnięcia [19]

TABELA 1. Zestawienie materiałów na matryce i stemple jednoosiowego spiekania pod ciśnieniem.

Materiał	Maks. temp. stosowania [°C]	Maks. ciśnienie [kG/cm ²]	Uwagi
Grafit	2500	700	łatwy do obróbki, wymaga- na obojętna atmosfera
Al ₂ O ₃	1200	2100	trudne do obróbki, koniecz- na ostrożność przy ustawia- niu i podawaniu obciąże- nia, ograniczona odporność na wstrząsy cieplne
ZrO ₂	1180	nie znane	
BeO	1000	1050	
SiC	1500	2800	trudne do obróbki, reagują z wieloma materiałami, drogie
TaC	1700	560	
WC, TiC	1400	700	
TiB ₂	1200	1050	trudny do obróbki, drogi
W	1500	250	łatwo utleniają się, stosowa- nie ograniczone pełzani- em w podwyższonych tem- peraturach
Mo	1100	210	
Stopy molib- denowe	1350	700	stosowanie ograniczone pełzaniem
Stale i stopy żaroodporne	1100	do 3000 /zależnie od składu chem./	

TABELA 2. Maksymalne wielkości ceramiki spiekanej pod ciśnieniem

Materiał	Średnica [cm]	Długość lub wysokość [cm]
Al ₂ O ₃	22,5	15,0
MgO	17,5	1,2
BeO	25,0	5,0
TiB ₂	20,0	20,0
BN	35,0	35,0
SiC	15,0	5,0

Jednorodność struktury spiekanych pod ciśnieniem kształtek zależy od szczegółów techniki prasowania takich jak: prowadzenie stempli w matrycy, przekazywanie ciśnienia i jest nadal przedmiotem intensywnych badań.

Spiekanie pod ciśnieniem umożliwia zrealizowanie w produkcji materiałów ceramicznych wielu efektów, których nie zapewnia technologia konwencjonalnego spiekania, a mianowicie kontrolowaną mikrostrukturę, podwyższone zagęszczenie, wytwarzanie materiałów kombinowanych i łączenie ciśnieniowe.

1.1. Kontrolowana mikrostruktura

Spiekanie pod ciśnieniem o krótkim czasie działania ciśnienia i temperatury jest bardzo efektywne w produkcji tlenków ogniotrwałych o kontrolowanej strukturze, bez użycia dodatków zapobiegających wzrostowi ziaren.

Przez właściwy dobór temperatury, ciśnienia i uziarnienia wyjściowego materiału /preferowane bardzo drobne ziarna, rzędu 0,05-0,5 μm / można osiągnąć gęstość teoretyczną z minimalnym tylko wzrostem ziaren.

Gdy istnieje potrzeba, można też osiągnąć stan o kontrolowanym poziomie porowatości. Dzięki wysokim końcowym gęstościom, można także, pod warunkiem odpowiedniej czystości materiału wyjściowego oraz równomiernego rozkładu ciśnienia i temperatury - otrzymać próbki tlenków ogniotrwałych optycznie przejrzyste do przezroczystych. Dostępne dane, dotyczące wpływu wielkości ziaren na właściwości mechaniczne polikrystalicznych tlenków, wskazują na obniżanie się wytrzymałości ze wzrostem wielkości ziaren [2, 3, 4]; tak więc spiekanie ciśnieniowe, którego produktem są drobnodziarniste polikryształy o wysokiej gęstości, stanowi jedną z technik przydatnych w produkcji wysokowytrzymałych polikrystalicznych materiałów ceramicznych.

1.2. Podwyższone zagęszczenie

Wysoka końcowa gęstość polikryształów jest szczególnie istotna dla uzyskania optymalnych właściwości fizycznych i mechanicznych, tj. przewodności cieplnej, modułu sprężystości, wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie, stałej dielektrycznej itp. Właściwości te wykazują silną zależność od względnej gęstości [2, 4, 5, 6]; często ich wartości liczbowe rosną wykładniczo z gęstością względną polikryształu. Podczas konwencjonalnego spiekania czystych tlenków bez dodatków /np. MgO w Al_2O_3 / nieciągły rozrost ziaren utrudnia, jeśli nawet nie uniemożliwia osiągnięcia względnej gęstości większej niż 98%. Ponadto dla wielu materiałów ogniotrwałych, takich jak węgiel boru, azotek boru, węgiel krzemu i węgiel cyrkonu, ze względu na ich wysokie prężności par w temperaturach spiekania konwencjonalnego i niską ruchliwość atomową, spiekanie pod ciśnieniem stanowi jedyną metodę osiągnięcia wysokich stopni zagęszczenia w spiekach.

W tabeli 3, za Spriggsem [1], przedstawiono warunki wytwarzania i uzyskiwane gęstości dla polikrystalicznych materiałów ceramicznych.

TABELA 3. Warunki wytwarzania i osiągnięte gęstości materiałów polikrystalicznych spiekanych pod ciśnieniem w matrycach z Al_2O_3 [1]

Materiał	Czas trwania procesu [min]	Temperatura [°C]	Ciśnienie [kG/cm ²]	Gęstość /procent gęstości teoretycznej/ [%]
Al_2O_3	170	1140	1260	96,0
Cr_2O_3	120	1150	1400	100,0
MgO	30	1120	910	100,0
Y_2O_3	90	1130	700	98,0
SiO_2	30	1130	350	99,7
NiO	30	1040	700	98,1
CoO	145	950	700	96,4
ZnO	35	960	700	99,8
TiO_2	90	1070	700	94,5
Nb_2O_5	20	1070	700	100,0
WO_3	60	800	700	97,3
Fe_2O_3	15	800	700	99,7
CeO_2	45	1150	700	100,0
Pr_6O_{11}	120	1040	700	100,0
Nd_2O_3	15	1110	700	100,0
Gd_2O_3	30	1060	700	100,0
Dy_2O_3	60	1040	1260	97,6
Eu_2O_3	15	1020	700	97,7
$SrTiO_3$	15	1180	1050	98,4
$BaTiO_3$	10	1100	1050	100,0
$CaWO_4$	15	800	910	100,0
$SrMoO_4$	20	600	1050	96,1

1.3. Materiały kompozytowe

Innym efektem możliwym do zrealizowania dzięki technice spiekania pod ciśnieniem jest wytwarzanie materiałów kombinowanych typu ceramika-ceramika lub ceramika-metal.

Jak powszechnie wiadomo, wiele materiałów ceramicznych w porównaniu z metalicznymi wykazuje wysokie wytrzymałości i trwałość w podwyższonych temperaturach, połączoną z niską gęstością i chemiczną obojętnością. Szerokie zastosowanie tych materiałów ograniczała do tej pory ich kruchość i brak odporności na

wstrząsy cieplne. W próbach zwiększenia wytrzymałości i ciągliwości materiałów ceramicznych, do matryc ceramicznych wprowadzano elementy zapobiegające rozwijaniu się pęknięć w formie cząstek lub włókien metalicznych lub tlenkowych. Efektywność takiego wzmacniania, jak podano wcześniej [7], zależy poza wieloma czynnikami także od wytrzymałości więzi /chemicznej lub mechanicznej/ składników kompozytu na powierzchni rozdziału między nimi.

Spiekanie pod ciśnieniem jest w tym względzie powszechnie stosowaną metodą, umożliwiającą wytworzenie bogatych kontaktów międzyfazowych w wyniku niwelowania - dzięki stosowanemu ciśnieniu zewnętrznemu - skurczliwości wypalania istniejącej dla konwencjonalnego spiekania.

1.4. Łączenie ciśnieniowe

Spiekanie pod ciśnieniem stosowane jest również do łączenia monokrystalicznych lub polikrystalicznych tlenków ogniotrwałych ze sobą oraz do wytwarzania połączeń z metalami.

Z literatury znanych jest wiele przykładów takiego zastosowania omawianej techniki; poniżej przedstawiono niektóre z nich:

- wytwarzanie syntetycznych bikryształów MgO z kontrolowaną orientacją granicy - do badań dyfuzji po granicach międzyziarnowych i mechanicznych własności tychże granic [8, 9, 10, 11];
- łączenie rur i krążków z polikrystalicznego Al_2O_3 ze sobą i z monokrystalami Al_2O_3 - do badania przepuszczalności dla gazów ceramiki glinowej w wysokich temperaturach [12].

Wzmiankowano również o przygotowywaniu metodą spiekania ciśnieniowego syntetycznych bikryształów szafiru [13, 14]. Omawiana technika jest znana i szeroko rozwijana w ONPMP w Zakładzie Złączeń i Kompozytów /Z-7/, pod nazwą wytwarzania złączy dyfuzyjnych.

2. WYSOKOTEMPERATUROWE PRASOWANIE SWOBODNE I WYCIĄGANIE

W ostatnich latach prace badawcze w technologii ceramicznej zmierzały do zaadoptowania do obróbki materiałów ceramicznych - koncepcji i techniki obróbki gorącej metali. Przykładami tej adaptacji mogą być wysokotemperaturowe prasowanie swobodne i wyciąganie.

Wynikiem obróbki mechanicznej ceramiki na gorąco jest jej deformacja plastyczna w wyniku ruchu dyslokacji, czemu towarzyszą zmiany w mikrostrukturze, takie jak teksturowanie i rekrytalizacja. Wiele właściwości materiałów ceramicznych /optycznych, ferroelektrycznych, ferromagnetycznych itp./ zmienia się ze zmianą kierunku krystalograficznego. Zatem teksturowanie, z jego podwyższonym stopniem ukierunkowania ziaren-krystalitów, prowadzi do osiągnięcia przez materiały polikrystaliczne właściwości orientowanych monokrystalitów. Teksturowanie powinno również wpływać na właściwości mechaniczne materiałów ceramicznych. Jak wykazały badania kryształów podwójnych MgO i CaO [15], w podwyższonych temperaturach poślizg po granicach wzrasta ze wzrostem dezorientacji między kryształami, co nasuwałoby wniosek, iż teksturowanie, które obniża dezorientację krystalograficzną materiałów polikrystalicznych, powinno również zmniejszać poślizg, a zatem podwyższać ich parametry mechaniczne.

Teksturowanie w tak anizotropowych materiałach jak Al_2O_3 może prowadzić, w pewnym sensie, do ich wzmocnienia również w wyniku redukcji naprężeń wewnętrznych w polikryształach, wynikających z różnic współczynników rozszerzal-

ności cieplnej w poszczególnych kierunkach krystalograficznych zdeorientowanych ziaren materiału polikrystalicznego.

Pierwsze próby wysokotemperaturowego prasowania swobodnego materiałów ceramicznych przeprowadzili Spriggs i współautorzy [16, 17] w początkach lat sześćdziesiątych. Próbkę materiałów ceramicznych otrzymane metodą spiekania pod ciśnieniem umieszczali między dwoma ogniotrwałymi stemplami /bez stosowania matorycy, aby umożliwić swobodne przemieszczanie się materiału/, a następnie całość ogrzewali do temperatury o 100°C niższej od tej, w której próbka była spiekana ciśnieniowo. Po dociśnięciu stempli następowała deformacja ceramiki /rys. 2/.

Operacja powyższa, jak widać jest podobna do kucia metali, z tym że szybkości deformacji ceramiki są zdecydowanie niższe i wynoszą ok. 10^{-4} cal/cal/min podczas wstępnych stadiów do ok. 10^{-4} cal/cal/min podczas stadiów późniejszych.

W wyniku stosowania ciśnień roboczych od 700 kG/cm^2 do 7000 kG/cm^2 w temperaturach $1000\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ obserwowano zmniejszenie wysokości próbek Y_2O_3 do 55% wysokości pierwotnej i ponad 70% dla próbek NiO i TiO_2 .

Materiały otrzymane metodą swobodnego prasowania wysokotemperaturowego charakteryzują się wysokimi, jak na materiały polikrystaliczne, właściwościami mechanicznymi: wytrzymałość na zginanie próbek Y_2O_3 wynosiła $\sim 3000\text{ kG/cm}^2$, $\text{MgO} \sim 3500\text{ kG/cm}^2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 6500\text{ kG/cm}^2$, a próbek Al_2O_3 z niewielkim dodatkiem $\text{MgO} \sim 7800\text{ kG/cm}^2$ [16, 17].

Mikrostrukturę ceramiki Al_2O_3 otrzymanej przez prasowanie swobodne w temperaturze 1900°C pod ciśnieniem 500 kG/cm^2 po czasie 10 min przedstawiono na rys. 3. Jak widać, charakteryzuje się ona widocznym stekstrowaniem w kierunku prostopadłym do kierunku oddziaływania siły.

Znacznie większy stopień tekstrowania w polikrystalicznym materiale ceramicznym osiąga się w wyniku wysokotemperaturowego wyciągania. Na rys. 4 przedstawiono mikrostrukturę próbki UO_2 otrzymanej tą metodą. Idea techniki wyciągania wysokotemperaturowego /rys. 5/ jest podobna do stosowanego szeroko w technologii ceramicznej formowania z mas plastycznych za pomocą ustników metalowych. Wyciąganiem wysokotemperaturowym wielu materiałów ceramicznych zajmowali się szeroko Hunt i współpracownicy [20]. Materiały ustników i warunki prowadzenia procesów przez ww. dla wielu materiałów zestawiono w tabeli 4. Rice i Hunt [21, 22] stosując zagęszczoną drogą spiekania pod ciśnieniem blozki badali ciągnięcie MgO w molibdenowych ustnikach /o średnicy wewn.

$2,5\pm 5,0\text{ cm}$ i średnicy zewn. $9,0\text{ cm}$ / w temperaturze 2150°C przy ciśnieniu $60\pm 90\text{ ton/cal}^2 / 4200\text{ kG/cm}^2 \div 6300\text{ kG/cm}^2$.

Zaobserwowali szybkości przesuwania się stempla ustnika równe $5\pm 25\text{ cm/s}$, zaś otrzymane próbki MgO charakteryzowały się wytrzymałością na zginanie ok. 4500 kG/cm^2 , tj. prawie dwa razy wyższą niż otrzymane metodą spiekania pod ciśnieniem.

TABELA 4. Warunki prowadzenia procesu wyciągania wysokotemperaturowego ceramicznych materiałów proszkowych

Materiał ceramiczny	Materiał ustnika	Temperatura wyciągania [°C]	Temperatura wyciągania jako procent absolutnej temperatury topnienia materiału ceramicznego [%]
CaF ₂	Fe	800	60
MgF ₂	Fe	800	58
BaTiO ₃	Mo	1400	88
ZnS	Fe	1100	65
SiC	W	2200	83
UC	Mo	1800	82
UO ₂	Mo	1900	69
SiO ₂	Mo	1600	93
Al ₂ O ₃	Mo	1800	90
ZrO ₂	Mo	1800	70
ThO ₂	Mo	1800	58
BeO	Mo	1900	77
MgO	Mo	1850	67
NaCl	Cu	350	58
PbTe	Al	300	48
Bi ₂ Te ₃	Al	300	67
CaCO ₃	Fe	300	67

PODSUMOWANIE

Z omówionych metod wytwarzania specjalnych materiałów ceramicznych najbliższą szerokiemu zastosowaniu jest metoda spiekania pod ciśnieniem. Mimo wielu zalet jest ona jednakże metodą drogą, głównie dlatego, że stanowi proces periodyczny. W literaturze proponowano w związku z tym wiele mniej lub bardziej udanych rozwiązań zapewniających ciągłość procesu i jego wielkoseryjność. Niektóre z nich: to:

- stosowanie matryc z wieloma otworami [23],
- ustawianie wielu próbek w pojedynczej matrycy i wspólne wyprasowywanie wielu matryc [1].

Kombinacja podanych sposobów była stosowana do produkcji dużych ilości matyc /o średnicy 1,2 cm i wysokości 0,5 cm/ termoelektrycznych elementów [23]. Rozwój techniki spiekania pod ciśnieniem - jako procesu ciągłego - może mieć duże znaczenie w coraz szerszym stosowaniu jej jako procesu produkcyjnego.

Wysokotemperaturowe prasowanie swobodne i wyciąganie są technikami rozwijającymi się i należy sądzić, iż w najbliższych latach pozostaną tylko w sferze prac czysto badawczych. Z racji obiecujących właściwości materiałów ceramicznych otrzymywanych tymi metodami /np. dwukrotnie wyższa wytrzymałość na zginanie od uzyskanych typowymi metodami/ oraz technologicznych zainteresowań, celowe wydaje się rozpoczęcie prób i badań nad wprowadzeniem wymienionych metod w ONPMP przy wytwarzaniu materiałów do nowych, specjalnych zastosowań technicznych.

L iteratura

1. Spriggs R.M., Vasilos T.: *Progress in Ceramic Science*, 96-132, 1968
2. Spriggs R.M., Vasilos T.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, 5, 224-228, 1963
3. Spriggs R.M., Mitchell J.B., Vasilos T.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1, 1, 1965
4. Passmore E.M., Spriggs R.M., Vasilos T.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1, 7, 1965
5. Fryxell R.E., Chandler B.E.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 6, 283, 1964
6. Knudsen F. P.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 8, 376, 1959
7. Tomaszewski H.: *Sprawozdanie ONPMP, etap OW*, 1977
8. Rice R.W.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 41, 271, 1962
9. Rice R.W.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 41, 586, 1962
10. Rice R.W.: in "The Role of Grain Boundaries and Surfaces in Ceramics" ed. W.W. Kriegel and H. Palmour, p. 397, Plenum Press,
11. Wuench B.J., Vasilos T.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 63, 1964
12. Budworth D.W., Roberts J.P., Scott W.D.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 62, 949, 1963
13. Davis M.P.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 463, 1964
14. Scott W.D.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 66, 315, 1967
15. Adams M., Murray G.: *J. Appl. Phys.*, 33, 6, 2126-2131, 1962
16. Spriggs R.M., Brisette L.A., Vasilos T.: "Effect of Microstructure on the Mechanical Properties of Polycrystalline Ceramics Prepared by High Pressures", *Semi-Annual Progress Report No.2, U.S. Army Research Office Contract No. DA-31-124-ARO-D-168*, September 30, 1964, Avco Corp., Wilmington Mass
17. Spriggs R.M.: "Strengthening Mechanisms of Thermo-mechanically Processed Polycrystalline Ceramics", *Army Research Office /Durham/ Contract No. DA-31-124-ARO-D-386*, Lehigh University, Bethlehem, Pa., 1965
18. Rice R.W.: in "Ultrafine-Grain Ceramics", ed. Burke, pp. 203-250, Syracuse University Press, Syracuse, New York
19. Hunt J.G., Lowenstein P.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 43, 8, 562-565, 1964
20. Rice R.W., Hunt J.G., Friedman G.J., Sliney J.L.: *Final Report for NASA Contract NAS-7-276, 1968*, The Boeing Co., Seattle, Washington
21. Rice R.W., Hunt J.G.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 43, 4, 279, 1964
22. Rice R.W., Hunt J.G.: *Interim Rept. III for NASA Contract NAS-7-276, 1967*, The Boeing Co., Seattle, Washington
23. Longrod K., Bennett F.R.: *Ceramic Age*, 80, 15, 48-52, 1962