

## DWUTLENEK CYRKONU JAKO NOWOCZESNY CERAMICZNY MATERIAŁ KONSTRUKCYJNY

### WSTĘP

Dwutlenek cyrkonu ma trzy odmiany polimorficzne. Trwała w warunkach normalnych odmiana jednoskośna ( $P2_1/c$ ), w trakcie ogrzewania przechodzi w temperaturze ok.  $1100^{\circ}\text{C}$  w tetragonalną ( $P4_2/nmc$ ), a ta w temperaturze  $2370^{\circ}\text{C}$  w odmianę regularną (typ  $\text{CaF}_2$ ). Przemiana odmiany jednoskośnej w tetragonalną  $\text{ZrO}_2 \rightleftharpoons \text{ZrO}_2$ , połączona ze zmianą objętości, ok. 9%, poważnie ogranicza możliwość stosowania czystego dwutlenku cyrkonu jako materiału wysokoogniotrwałego (temperatura topnienia  $\approx 2700^{\circ}\text{C}$ ).

Wyżej wymienioną wadę materiału można ominąć stabilizując strukturę regularną, wysokotemperaturową, dodatkiem niektórych tlenków. Kilku- lub kilkunastomolowy dodatek kationów, których wymiary zawierają się w przedziale  $0,84-1,14 \text{ \AA}$  umożliwia zachowanie struktury fluorytu do temperatury pokojowej bez istotnego obniżenia ogniotrwałości. W praktyce stosuje się najczęściej tlenki  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  lub  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Możliwość nowych zastosowań  $\text{ZrO}_2$  [1] otwiera fakt znacznego polepszenia własności mechanicznych w wyniku częściowej stabilizacji i uzyskania dwu- lub trzycząsowej struktury. Tego typu materiały znane są pod nazwą PSZ (Partially Stabilized Zirconia). Niniejsza praca stanowi przegląd literaturowy na temat struktur, własności i zastosowań częściowo stabilizowanego dwutlenku cyrkonu oraz materiałów pochodnych.

### 1. CAŁKOWICIE STABILIZOWANY $\text{ZrO}_2$

Dwutlenek cyrkonu, stabilizowany metalem o niższej wartościowości i większym promieniu jonowym, wykazuje znaczne przewodnictwo anionowe powyżej

400°C [2]. Wynika ono m.in. z obecności licznych wakancji tlenowych powstałych w konsekwencji wprowadzenia kationów o niższym ładunku [3, 4]. Materiał oznaczony w literaturze CSZ (Calcia Stabilized Zirconia) jest jednym z najwcześniejszych poznanych stałych elektrolitów [5]. Do roku 1970 znanych już było około 400 modyfikacji tego materiału. Stabilizowany dwutlenek cyrkonu używano dotychczas m.in. do konstrukcji sond do pomiaru ciśnienia porcjalego tlenu w gorących gazach i stopionych metalach [6], jako elektrolit w stałych ogniwach elektrycznych oraz do pomiaru kinetyki reakcji i dyfuzji [7]. Rozpatruje się CSZ jako materiał na elementy grzejne wysokotemperaturowych pieców z atmosferami utleniającymi [8]. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie stabilizowanym  $ZrO_2$  jako materiałem na ogniwa do przemysłowej produkcji wodoru. Istotną wadą stabilizowanego  $ZrO_2$  jako materiału ogniotrwałego jest jego niedostateczna odporność na wstrząsy cieplne [9]. Wynika ona głównie z dużego współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej ( $10,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , 20 - 1400°C), niskiego przewodnictwa cieplnego (1,65 J/s m K, 300°C) i małej wytrzymałości mechanicznej. Odporność na wstrząsy cieplne ceramiki cyrkonowej zwiększano m.in. przez wprowadzenie fazy metalicznej i zwiększenie tym samym przewodnictwa cieplnego [10], przez taki dobór stabilizatora, by ograniczyć ilość wakancji tlenowych [11], a ostatnio przez jego częściową stabilizację [1, 14].

## 2. KLASYCZNE METODY OTRZYMYWANIA CAŁKOWICIE I CZĘŚCIOWO STABILIZOWANEGO $ZrO_2$

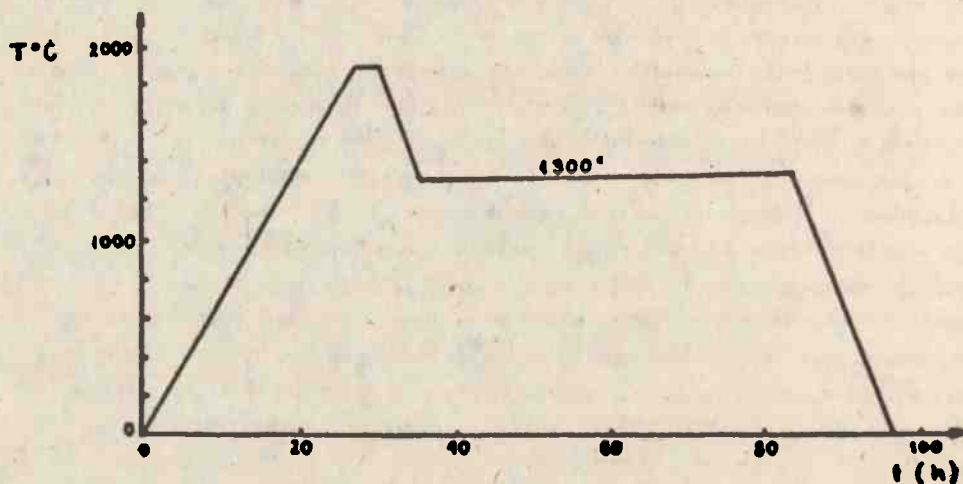
Technologia wytwarzania ceramiki z polikrystalicznego stabilizowanego  $ZrO_2$  o gęstości powyżej 95% gęstości teoretycznej składa się z następujących operacji:

- 1/ rozdrabniania i mieszania tlenków-komponentów lub rozkładalnych termicznie soli,
- 2/ wygrzewania w temperaturach 1100°C lub topnienia,
- 3/ ponownego kruszenia i rozdrabniania,
- 4/ formowania przez prasowanie, odlewanie itp.,
- 5/ spiekania  $> 1700^\circ C$ .

W celu pełnej stabilizacji regularnej odmiany  $ZrO_2$  stosuje się domieszki  $\geq 12\%$  mol. CaO lub  $\geq 6\%$  mol.  $Y_2O_3$  [12], natomiast MgO powoduje pełną stabilizację  $ZrO_2$  jedynie w temperaturach powyżej 800°C [13].

Jak już wspomniano, niepełna stabilizacja połączona z odpowiednim sposobem spiekania i wygrzewania końcowego umożliwia otrzymanie materiału znacznie odporniejszego mechanicznie, m.in. na wstrząsy cieplne [14, 15]. Praktycznie dla tego typu materiałów stosuje się udziały wagowe 3-4,5% wag. CaO lub 2,8-4% wag. MgO oraz składy z układu potrójnego  $ZrO_2$ -CaO-MgO [16]. Rządziej sto-

suje się  $Y_2O_3$ , np. w składach z układów potrójnych  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  lub  $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$  [17, 18]. Obróbka cieplna tych materiałów różni się od stosowanej w przypadku w pełni stabilizowanego  $ZrO_2$  dodatkową operacją izotermicznego wygrzewania w zakresie  $1300-1500^{\circ}C$ , w czasie określonym dla danego zestawu [19-21]. Na rysunku 1 podano schemat przykładowej operacji cieplnej.

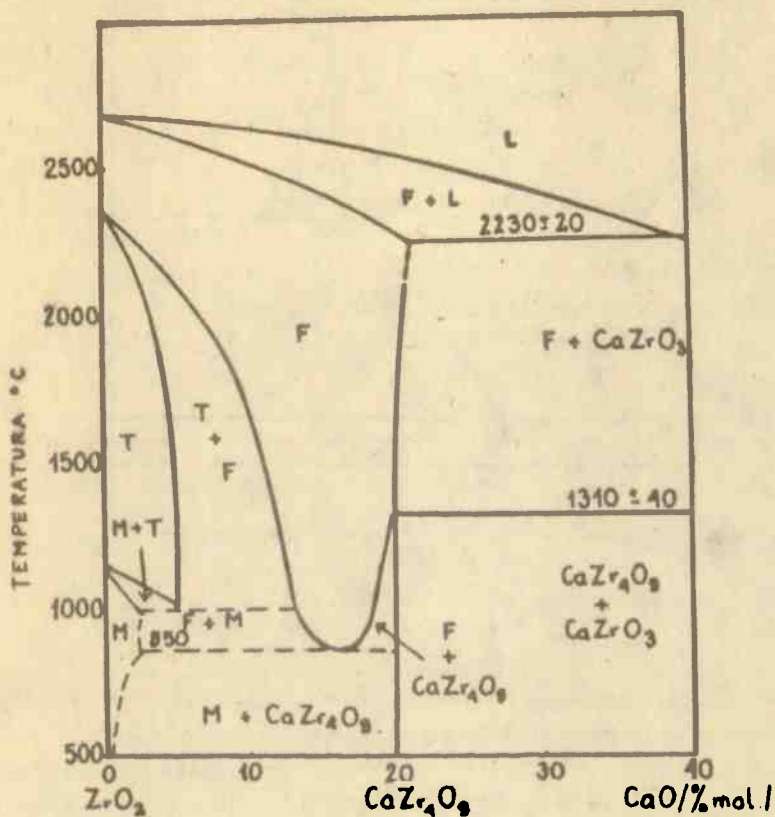


Rys. 1. Przykładowy schemat spiekania i wygrzewania materiału Ca-PSZ [14]

Temperatura i czas spiekania są określone głównie koniecznością uzyskania homogenicznego, regularnego roztworu stałego  $ZrO_2$  - tlenek stabilizujący. Dla podanych wyżej zakresów procentowej zawartości CaO i MgO, zgodnie z podanymi układami podwójnymi  $ZrO_2-CaO$  i  $ZrO_2-MgO$  (rys. 2, 3) są to temperatury powyżej  $1700^{\circ}C$ .

Wygrzewanie można prowadzić w oddzielnej operacji, a nawet w ogóle wyeliminować przez przyjęcie kontrolowanego, odpowiednio wolnego spadku temperatury podczas studzenia po spiekaniu. Prowadzi się je w obszarze współrzędności faz tetragonalnej i regularnej roztworu stałego  $ZrO_2$  - tlenek stabilizujący (dalej tetragonalny i regularny  $ZrO_{2ss}$ ). Czas wygrzewania dobiera się eksperymentalnie, zgodnie z osiągnięciem przez układ maksymalnej wytrzymałości mechanicznej (rys. 4), co wiąże się z uzyskaniem ściśle określonej struktury wielofazowej.

Mniejszy udział dodatku stabilizującego powoduje większe przesylenie układu, a w konsekwencji skrócenie czasu potrzebnego na osiągnięcie optymalnych własności mechanicznych. Przykładowo, wygrzewanie zestawu o zawartości 3,7% wag. CaO w temperaturze  $1300^{\circ}C$  prowadzi do maksimum wytrzymałości na zginanie po 48 h, a zestawu o zawartości 4,0% wag. CaO - po 64 h wygrzewania w tej samej temperaturze.



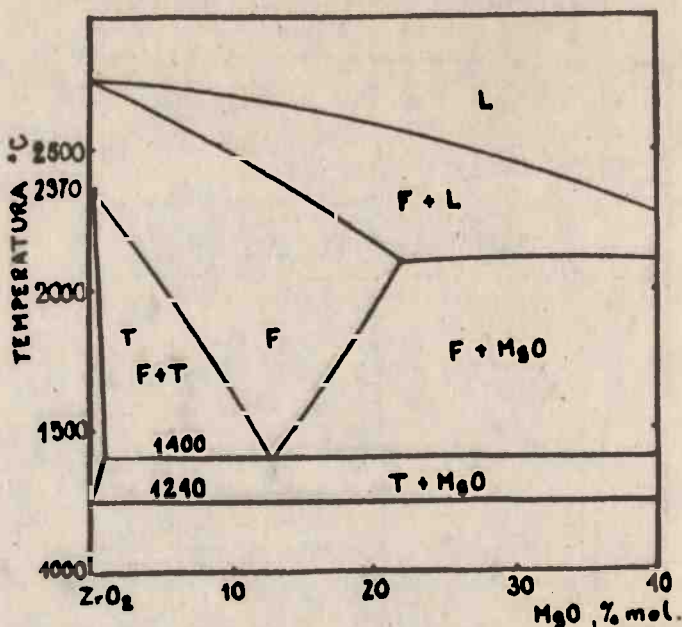
Rys. 2. Układ równowagi fazowej  $ZrO_2$ -CaO (Stuhlican 1977)

Na własności mechaniczne spieku oczywiście wpływają w znacznym stopniu porowatość, domieszki technologiczne i stopień przereagowania komponentów w czasie wstępnego wygrzewania. Te ostatnie trudności można częściowo wyeliminować przez topienie i odlewanie w formach grafitowych lub metalowych chłodzonych wodą [14], co jest jednak operacją kosztową i trudną technicznie.

### 3. WSPÓLSTRĄCANIE

W badaniach nad spiekalnością proszków z układów  $ZrO_2$ -tlenek stabilizujący, mających na celu uzyskanie ich dużej homogeniczności i rozdrobnienia sprawdzano m.in. metody polegające na rozkładzie termicznym soli mieszanych, hydrolizie mieszanych roztworów alkoholowych, technice "Freeze drying", dehydratacji mieszanych soli i współstrącaniu wodorotlenków i uwodnionych tlenków ze wspólnych roztworów soli [22]. Ta ostatnia metoda daje możliwość uzyska-





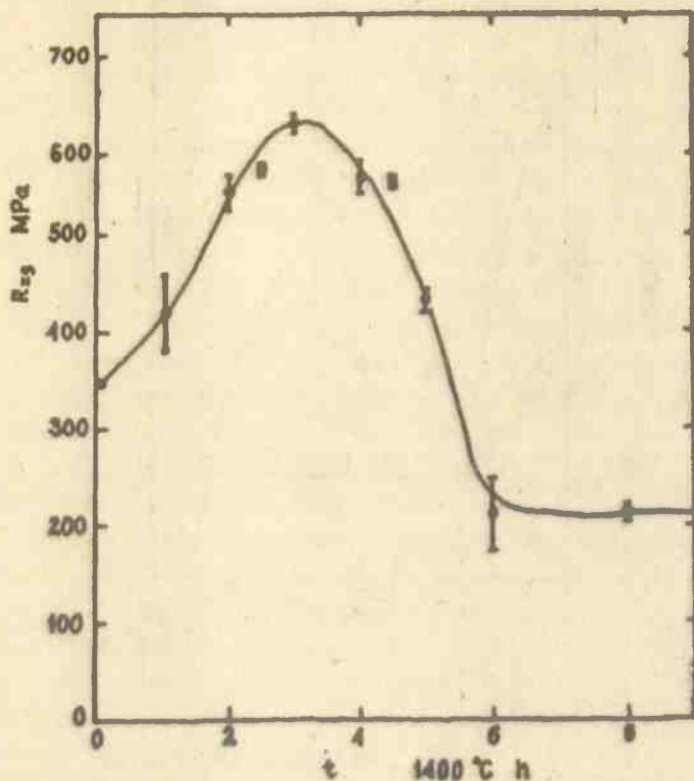
Rys. 3. Układ równowagi fazowej ZrO<sub>2</sub>-MgO (Grain 1967)

nia aktywnych przy spiekaniu proszków o uziarnieniu rzędu 100 Å. Jak się okazuje, przez dobór warunków współstrącania wodorotlenków Zr<sup>4+</sup> i jonu stabilizującego z wodnych roztworów ich azotanów lub chlorków, temperaturę spiekania można obniżyć nawet do 1350<sup>o</sup>. [23-26]. Fakt ten wykorzystano do otrzymania spieków składających się w ~100% z fazy tetragonalnej roztworu stałego ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27, 28] (rys. 5, 6).

Jest to niezmiernie istotne dla postępu prac nad częściowo stabilizowanym ZrO<sub>2</sub>, okazuje się bowiem, że zawartość fazy tetragonalnej ma decydujący wpływ na wartość energii pęknięcia tak otrzymanego tworzywa [31-34].

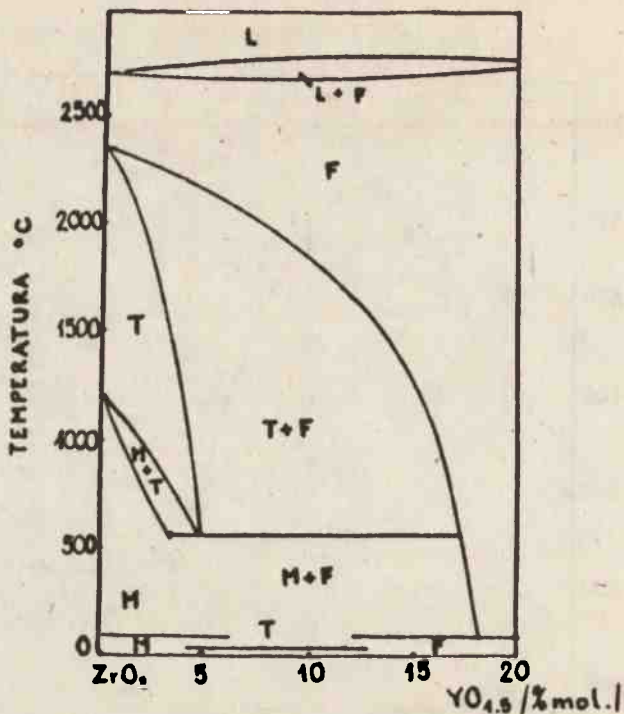
#### 4. STRUKTURA

W procesie wygrzewania ceramiki PSZ wg pierwszego, klasycznego wariantu, doprowadza się do wydzielania niskotemperaturowych faz roztworu stałego ZrO<sub>2SS</sub> w matrycy o symetrii regularnej. Obserwacje TEM ścienianych jonowo. preparatów z Ca, Mg i Y-PSZ, o różnej orientacji krystalograficznej, umożliwiły stwierdzenie, że wydzielania mają dwójaki charakter [35, 36]. W trakcie studzenia spieku do temperatury wygrzewania, z przesyconego regularnego roztworu stałego wydzielą się na granicach ziarn tetragonalny ZrO<sub>2SS</sub>. Wydzielania te mają zwykle ponadmikronowe wymiary (zależne od szybkości chłodzenia) i łatwo

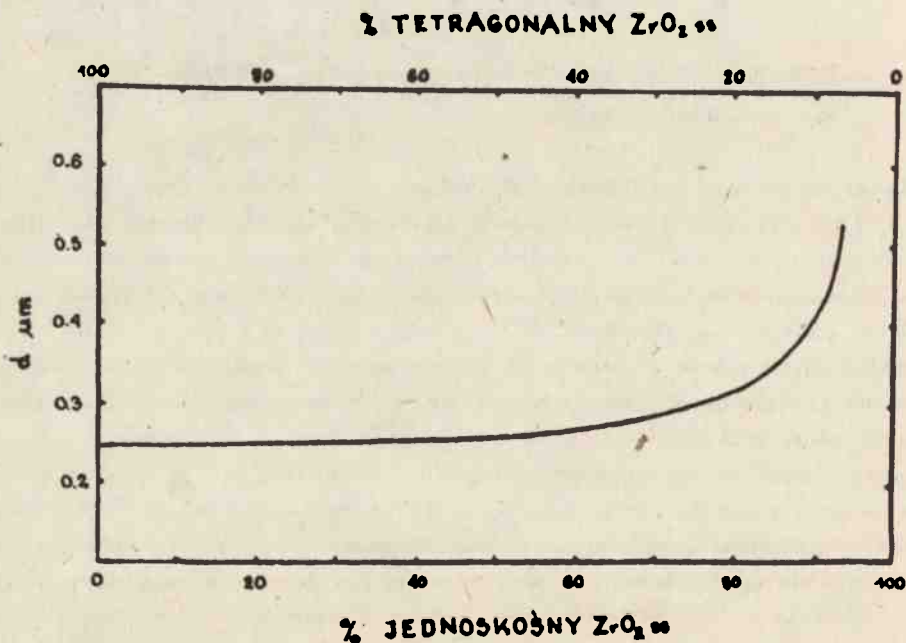


Rys. 4. Zmiana wytrzymałości na zginanie w zależności od czasu wygrzewania materiału 3,3% wag  $\text{CaO-ZrO}_2$  w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$  [19]

w niższej temperaturze ( $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ ) ulegają przemianie w odmianę jednoskośną  $\text{ZrO}_{2\text{SS}}$  [15, 31, 36]. W temperaturach  $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ , odpowiadających operacji wygrzewania, wzrastają już niemal wyłącznie drobne wydzielenia wewnątrzziarnowe. Równocześnie wielkość wydzieleni na granicach ziarn i wielkość ziarn nie ulega praktycznie zmianie [36]. Ponieważ właśnie w tym zakresie temperatur następuje w czasie wygrzewania wzrost wytrzymałości materiału, największe znaczenie przypisuje się wydzieleniom wewnątrzziarnowym [34–36]. Podstawową ich własnością jest zachowanie symetrii tetragonalnej w temperaturze pokojowej. Mają one charakter koherentnych domen o kształtach i orientacji narzuconej przez skład i symetrię matrycy. Z wykresu na rysunku 4 wynika, że w skutek przetrzymania układu powyżej określonego czasu  $t_0$  następuje obniżenie wytrzymałości do wartości niższej niż dla materiału nie wygrzewanego. Może to świadczyć o pojawianiu się wydzieleni wewnątrzziarnowych już w trakcie wstępnego studzenia [19, 37].



Rys. 5. Układ równowagi fazowej  $ZrO_2-Y_2O_3$  (Scott 1975)



Rys. 6. Zawartość fazy tetragonalnej w zależności od uziarnienia ceramiki  $ZrO_2$ ss otrzymanej z proszków współstrącanych [47]

Wewnątrzziarnowe domeny tetragonalnego roztworu stałego  $ZrO_{2SS}$  w przypadku Mg-PSZ mają z reguły kształt wydłużonych, trójosiowych elipsoid, w układzie Ca-PSZ - kuboidów i nieregularnych płytek lub też ulegają aglomeracji w płytce o dużej rozciągłości, jak w Y-PSZ [37]. Wielkość domen jest limitowana krytyczną wartością energii odkształceń sprężystych na granicy domena-matryca [3].

Pomiar granicznych wielkości domen tetragonalnych w układach z Mg, Ca i Y, w obrazie mikroskopowym TEM, wykazał, że najdłuższe osie (domen) nie przekraczają  $0,35 \mu m$  [31, 37].

W tabelicy 1 podano osie i płaszczyzny krystalograficzne matrycy, zgodnie z którymi wzrastają domeny tetragonalne.

T a b l i c a 1

Płaszczyzny i osie krystalograficzne regularnej matrycy  $ZrO_{2SS}$  zgodne z kierunkami wydłużenia (morfologicznymi) domen tetragonalnego  $ZrO_{2SS}$  [37]

Typ tworzywa	Oś/płaszczyzna matrycy
Mg-PSZ	{100} , <001>
Ca-PSZ	{110}
Y-PSZ	<001>

Krytyczna wielkość domen odpowiada w przybliżeniu maksimum wartości parametrów wytrzymałościowych [19]. Dalšie wygrzewanie powoduje utratę spójności i przemianę domen tetragonalnych w silnie zbliźnioną wydzielenia jednoskośne. Często m. in. w obrazie mikroskopowym otoczenia takiego wydzielenia świadczy m. in. o pojawieniu się granic nieciągłości [36]. Przemiana ta ma charakter bezdyfuzyjnej, nagłej przemiany martenzytycznej, powodującej odkształcenie sprężyste najbliższego otoczenia wydzielenia [32, 38-40]. W warunkach istniejących naprężeń, odpowiednio do składu chemicznego i rozkładu wielkości wydzielenia, przemiana zachodzi w pewnym przedziale temperatur. Można założyć, że hipotetyczna temperatura przemiany  $T_0 = (M_s + A_f) / 2$ , gdzie  $M_s$  i  $A_f$  oznaczają odpowiednio temperatury początku przemiany w trakcie studzenia i podgrzewania układu [41]. Dla odpowiednio małych ziaren tetragonalnego  $ZrO_{2SS}$ ,  $M_s$  leży poniżej temperatury pokojowej.

Stwierdzono, że główną rolę we wzmocnieniu tworzyw zawierających tetragonalny  $ZrO_2$  przypisuje się zjawisku polegającemu na przemianie martenzytycznej ziaren (domen) tej fazy w odmianę jednoskośną, gdy znajdują się one w polu naprężeń rozciągających związanych z wierzchołkiem rozchodzącego się pęknięcia [1, 32, 41]. Analogiczny mechanizm powodujący wzmocnienie tworzywa



przez wzrost energii pęknięcia znany jest w stalach zawierających austenit stabilizowany Ni lub Mn (stale TRIP) [12]. To samo zjawisko wykorzystano wzmacniając  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , w których tetragonalny  $\text{ZrO}_2$  występuje jako faza rozproszona [43-46]. Wysoka energia pęknięcia poprzednio wspomnianych spieków tetragonalnego  $\text{ZrO}_{2\text{SS}}$  otrzymywanych z proszków strąconych jest tłumaczona w analogiczny sposób [27, 28, 32, 33, 47].

Składniąc, w tworzywach PSZ zawierających oprócz regularnej matrycy jedynie fazę jednoskośną  $\text{ZrO}_{2\text{SS}}$  stwierdzono podwyższoną odporność na wstrząs cieplny. Fakt ten tłumaczy się pojawianiem się nienormalnie dużej ilości mikro-pęknięć ( $10^{12}$  pęknięć/cm<sup>3</sup> : dla konwencjonalnej ceramiki  $10^7$  pęknięć/cm<sup>3</sup>) przywiązanych do wydzielań jednoskośnych, a w konsekwencji pochłanianiem energii naprężeń niszczących tworzywo przez rozwój pęknięć pokrywających [15, 52].

## 5. WŁASNOŚCI MECHANICZNE

Podstawową własnością tworzyw PSZ jest wysoka energia pęknięcia  $\gamma_F$  związana z obecnością tetragonalnej, jednoskośnej bądź tetragonalnej i jednoskośnej fazy  $\text{ZrO}_{2\text{SS}}$ . Na podstawie zestawienia (tab. 2) można stwierdzić, że wartość  $\gamma_F$  dla PSZ jest o rząd wyższa niż dla spiekane go, drobnoziarnistego

$\text{Al}_2\text{O}_3$ .

T a b l i c a

Zestawienie wytrzymałości na zginanie, krytycznego współczynnika intensywności naprężenia i energii pęknięcia wybranych tworzyw PSZ i spiekane go, drobnoziarnistego  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Materiał	Faza	$K_{Ic}/\text{MNm}^{-3/2}$	$R_{zg}/\text{MPa}$	$\gamma_f/\text{J/m}^2$	Zródło
Y-PSZ	tetr.	6-9	690	-	[32]
Ca-PSZ	reg.+tetr. +jedn.	10	600	500	[19]
$\text{Al}_2\text{O}_3$		4	-	60	[19]

Inne, typowe własności tworzywa Ca-PSZ [48] to gęstość 5,78 g/cm<sup>3</sup>, twardość Vickersa 13000 MPa, moduł Younga 207-4 GPa, udział fazy tetragonalnej ~ 50% obj.

Stwierdzono, że wzrost wytrzymałości na zginanie PSZ jest spowodowany raczej wzrostem jego energii pęknięcia, a nie zmniejszeniem wielkości defektu krytycznego, od którego następuje niszczenie tworzywa [1, 19]. W tym przy-

padku najmniejszy defekt odpowiedzialny za niszczące pęknięcie mieści się w granicach 25-50  $\mu\text{m}$  [19, 33, 47], a więc nie odgrywa istotnej roli nawet w przypadku stosowania tradycyjnych metod ceramicznych.

W wyniku ścierania powierzchni ceramiki PSZ, np. w trakcie szlifowania, obserwuje się wzrost jego wytrzymałości nawet do 20% wartości R zg [49,50]. Jest to spowodowane wprowadzeniem, w trakcie operacji ścierania, naprężeń rozciągających na powierzchni ceramiki, a tym samym spontaniczną przemianą części ziaren przypowierzchniowych tetragonalnego  $\text{ZrO}_{2\text{SB}}$  w jednoskośny. Wraz ze zwiększeniem objętości ziaren pojawiają się naprężenia ściskające, a więc naprężenia wzmacniające cały układ. Stwierdzono wyraźną zależność wzmocnienia od uziarnienia środka ściernego i czasu operacji [50]. Warstwę ziaren (o grubości ok. 10  $\mu\text{m}$ ), które uległy przemianie w trakcie ścierania lub przecinania ceramiki można usunąć częściowo np. przez polerowanie, lub całkowicie, przez trawienie w kwasie fluorowodorowym.

Szlifowanie powierzchni ceramiki z całkowicie stabilizowanego  $\text{ZrO}_2$  nie powoduje zmian strukturalnych, a tym samym nie prowadzi do efektu wzmocnienia [49].

Zgodnie z modelem zaprezentowanym przez Evansa i Heuera [41], wytrzymałość materiału zawierającego ziarna fazy ulegającej przemianie martenzytycznej w wyniku naprężeń rozciągających można określić przez energię pęknięcia:

$$\gamma_T = \gamma_0 + 2r_f(\Delta U_T - V_p \Delta G_0)$$

gdzie

- $\gamma_0$  - energia pęknięcia materiału nie ulegającego przemianie;
- $r_f$  - grubość strefy, w której zachodzi przemiana;
- $f$  - ilość ziaren ulegających przemianie, w jednostce objętości;
- $\Delta U_T$  - zmiana energii mechanicznej w czasie przemiany;
- $V_p$  - objętość ziarna ulegającego przemianie;
- $\Delta G_0$  - zmiana chemicznej energii swobodnej w trakcie przemiany, przypadającej na jeden mol.

Zakłada się przy tym, że  $r \ll a$  i  $a$  jest długością pęknięcia. Z powyższego równania wynika m.in., że wytrzymałość materiału  $\gamma_T$  zależy głównie od energii pęknięcia materiału nie ulegającego przemianie ( $\gamma_0$ ) oraz od udziału objętościowego ziaren ulegających przemianie w trakcie pęknięcia.

Według Evansa i Heuera [41] na wytrzymałość takiego materiału może mieć wpływ kształt ziaren ulegających przemianie, intensywność zbliżniczeń nowo powstających ziaren jednoskośnych i sposób ich segmentacji w trakcie pęknięcia.

## 6. ZASTOSOWANIA

Od początku lat siedemdziesiątych częściowo stabilizowany dwutlenek cyrkonu jest z powodzeniem stosowany do wyrobu ciągadeł, szczególnie trwałych przy produkcji drutów miedzianych [48]. Niskie przewodnictwo cieplne PSZ ma tu duże znaczenie dla ochrony stalowej matrycy i dla utrzymania jej zaciskającego działania. Do wytwarzania ciągadeł stosuje się układy Ca-PSZ, Mg-PSZ i Mg-Y-PSZ, regulując ich własności mechaniczne w szerokim zakresie przez odpowiednią obróbkę cieplną. Średni czas ich zużycia jest o rząd wyższy niż w przypadku ciągadeł korwencyonalnych z węglików bądź stelitów [18].

Tworzywa PSZ z powodzeniem zastępują splekany  $Al_2O_3$  jako materiał służący do wytwarzania przewodników w przemyśle włókienniczym. Charakteryzując się niższymi współczynnikami tarcia umożliwiając wyeliminowanie zjawiska powstawania "kurzu wełnianego" i pęknięcia włókien [48]. Stwierdzono również, że produkowane z PSZ dysze do wtrysku pod ciśnieniem gorących roztworów alkalicznych w przemyśle papierniczym mają kilkakrotnie dłuższy czas życia niż używane tam tradycyjnie dysze ze stali nierdzewnej [48].

Stwierdzono, że istnieje możliwość utrzymania wysokiego przewodnictwa jonowego przy odpowiednio dużej odporności na wstrząs cieplny, np. tworzyw w układach Al-Y-PSZ [17] i Y-PSZ [51]. Ma to duże znaczenie dla konstrukcji sond tlenowych pracujących w zmiennych warunkach cieplnych.

Na zakończenie warto dodać, że możliwość prowadzenia dalszych prac nad polepszaniem własności PSZ jako materiału konstrukcyjnego została poszerzona przez obiecujące wyniki badań nad analogicznymi tworzywami opartymi na matrycach z  $Si_3N_4$  i  $Al_2O_3$  [43-46].

Autor wyraża podziękowanie dr Inż. H. Tomaszewskiemu za cenne uwagi i konsultacje w trakcie wykonywania pracy.

(Wpłynęło 23.IV.1981)

## LITERATURA

1. Garvie R.C., Hannink R.H., Peacock R.T.: Ceramic steel?, *Nature* 288, 12, 1975, 703-4.
2. Repp R.A.: Oxidation of metals, solid-solid reactions, solid state electrochemistry, (w) *Defects and transport in oxides*, Ed. by Seitzer M.S., Jaffe R.J., Plenum Press 1974.
3. Pempuch R.: Zarys nauki o materiałach - materiały ceramiczne, PWN, Warszawa 1977.
4. Hoffmann R.: Theorie und Praxis der Sauerstoffsonde, *HTM*, 34, 3, 1979.
5. Klukkole K., Wagner C.: *J. Electrochem. Soc.* 104, 379, 1957.
6. Kortalyessy L.: Regelung des Kohlenstoffpegels mit der Sauerstoffsonde. *HTM*, 34, 3, 1979.

7. Etsell T.H., Flengas S.N.: Chem. Rev. 70, 1970, 339.
8. Davenport W.H., Kistler S.S., Whelton W.M., Whitmore O.J.: Design and performance of electric furnaces with oxide resistors, J. Amer. Ceram. Soc. 33, 11, 1950, 333-9.
9. Nadachowski F.: Zarys technologii materialów ogniotrwiałych. Śląsk, Katowice 1972, 366.
10. Tinklepaugh J.R., Crandall W.B.: Cermet. N.Y. 1960.
11. Alpar A.M.: High temperature oxides. 5-II, London 1970, 155.
12. Kodaira Kohel, Iwaasaki Yoehiro, Matsuhata Toru: Stabilization of zirconia under high pressure, J. Amer. Ceram. Soc. 59, 3-4, 1976, 183-4.
13. Duwez P., Odell F., Brown F.H.: Stabilization of zirconia with calcia and magnesia, J. Amer. Ceram. Soc. 35, 5, 1952, 107-113.
14. Garvia R.C. U.S. patent 3, 620, 781/1971/.
15. Garvia R.C., Nicholson P.S.: Structure and thermomechanical properties of partially stabilized zirconia in the CaO-ZrO<sub>2</sub> system, J. Amer. Ceram. Soc. 55, 3, 1972, 152-7.
16. Dworak U., Olapinski H., Thamerus G.: Festigkeitserhöhung von mehrphasigen keramischen Werkstoffen am Beispiel der Systeme ZrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Ber. Dt. Keram. Ges. 55, 2, 1978, 98-101.
17. Andraeva A.B., Leonov A.L., Kalar E.K.: Refractoria (USSR) 14, 1973, 244.
18. Guillet S.T., Hellmuth J.D., Davie A.D.: Determination of some useful properties of partially stabilized zirconia and the application to extrusion dies, Am. Ceram. Soc. Bull. 59, 2, 1980, 211-14.
19. Peacock R.T., Hughan R.R., Garvia R.C.: Strong and tough zirconia ceramics, Science of Sintering, 11, 3, 1979, 185-192.
20. Garvia R.C., Hannink R.H.J., Urbani G.: Fracture mechanics study of a transformation toughened zirconia alloy in the CaO-ZrO<sub>2</sub> system, Ceramurgia International 6, 1, 1980, 19-24.
21. Peacock R.T., Hannink R.H.J., Garvia R.C.: Strengthening and microstructural changes in magnesia-zirconia alloys, Science of Ceramics 9, 1977, 447-454.
22. Hannink R.H.J., Gerratt W.G.: Production of stabilized zirconia for use as a solid state electrolyte, Ceramurgia International 1, 3, 1975, 127-133.
23. Sprawozdania z realizacji pierwszego etapu umowy EK/71/Koop/76, Haberko K. 1 In. AGH, Kraków 1976.
24. Sprawozdania z realizacji pierwszego etapu umowy EK/154/Koop/77, Haberko K. 1 In. AGH, Kraków 1978.
25. Panipich R., Haberko K.: Keramische Zeitschrift 31, Jahrgang 8, 1979.
26. Scott C.L., Reed J.S.: Effect of laundering and milling on the sintering behavior of stabilized ZrO<sub>2</sub> powders, Am. Ceram. Soc. Bull. 58, 6, 1979, 587-590.
27. Gupta T.K., Bechtold J.H., Kusnicki R.C., Cadoff L.H., Roseng B.R.: Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia, J. Mater. Sci. 12, 1977, 2421-2426.
28. Gupta T.K.: Sintering of tetragonal zirconia and its characteristics, Science of Sintering 10, 3, 1978, 205-216.
29. Scott H.C.: Phase relationships in the zirconia-yttria system, J. Mater. Sci. 10, 1975, 1527-35.
30. Stubican V.S., Hink R.C., Ray S.P.: Phase equilibria and ordering in the system ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, J. Amer. Ceram. Soc. 61, 1-2, 1978, 17-21.
31. Benzal G.K., Heuer A.H.: Precipitation in partially stabilized zirconia, J. Am. Ceram. Soc. 58, 5-6, 1975.
32. Gupta T.K.: Role of stress-induced phase transformation in enhancing strength and toughness of zirconia ceramics. - Fracture mechanics of ceramics. Brandt R.C. 1 In. 4, Plenum Press N.Y. London 1976, 877.
33. Gupta T.K.: A qualitative model for the development of tough ceramics, J. Mater. Sci. 9, 1974, 1585-9.
34. Porter D.L., Evans A.G., Heuer A.H.: Transformation - toughening in partially-stabilized zirconia (PSZ), Acta Metallurgica 27, 1979, 1649-54.
35. Porter D.L., Heuer A.H.: Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ), J. Am. Ceram. Soc. 60, 3-4, 1977, 183-4.
36. Porter D.L., Heuer A.H.: Microstructural development in MgO-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ), J. Am. Ceram. Soc. 62, 5-6, 1979, 298-305.
37. Hannink R.H.J.: Growth morphology of the tetragonal phase in partially stabilized zirconia, J. Mater. Sci. 13, 1978, 2487-2496.
38. Benzal G.K., Heuer A.H.: On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO<sub>2</sub>) - I Metallographic evidence, Acta Metallurgica 20, 10, 1972, 1281-87.
39. Benzal G.K., Heuer A.H.: On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO<sub>2</sub>) - II Crystallographic aspects, Acta Metallurgica 22, 4, 1974, 409-117.
40. Bowles J.S., Mackenzie J.K.: The crystallography of martensite transformations, Acta Metallurgica 2, 1, 1954, 129-117.
41. Evans A.G., Heuer A.H.: Review - transformation toughening in ceramics: martensitic transformations in crack-tip stress fields, J. Am. Ceram. Soc. 63, 5-6, 1980, 241-248.



42. Gorberich W.W., Hemminga P.L., Zerkov V.P., Parker E.R.; *Fracture*, Pratt P.L., Chapman, Hill, London 1969, 288-305.
13. Claussen N.; *Fracture toughness of  $Al_2O_3$  with an unstabilized  $ZrO_2$  dispersed phase*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 1-2, 1976, 49-51.
14. Claussen N.; *Stress-induced transformation of tetragonal  $ZrO_2$  particles in ceramic matrices*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 1-2, 1978, 85-9.
45. Rice R.W., McDonough W.J.; *Hot-pressed  $Si_3N_4$  with Zr-based additions*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 5-6, 1976, 264.
46. Claussen N., Jehn J.; *Mechanical properties of sintered and hotpressed  $Si_3N_4 - ZrO_2$  composites*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 1-2, 1978.
47. Gupta T.K., Lange F.F., Bechtold J.H.; *Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase*, *J. Mater. Sci* 13, 1978, 1464-1470.
48. Garvie R.C., Hennink R.H.J., Hughan R.R., McKinnon N.A., Pascoe R.T., Sirlinger R.K.; *Strong and tough partially-stabilized zirconia ceramics*, *J. Austr. Ceram. Soc.*, 13, 1, 1977.
49. Reed J.S., Lejus A.M.; *Affect of grinding and polishing on nearsurface phase transformations in zirconia*, *Mel. Res. Bull.*, 12, 1977, 949-54.
50. Gupta T.K.; *Strengthening by surface damage in metastable tetragonal zirconia*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 1-2, 1980, 117.
51. Chirino A.M., Sproule R.T.; *Application of high and low temperature direct, continuous oxygen sensors*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 69, 6, 1990, 804-16.
52. Green D.J., Nicholson P.S., Embury J.D.; *Fracture toughness of a partially stabilized  $ZrO_2$  in the system  $CaO-ZrO_2$* , *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 12, 1973, 619-623.