

Badania nad wpływem domieszki CaO na własności spieków ceramicznych ZnO-ZrO₂

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie budzą materiały ceramiczne o zwiększonej odporności na pękanie. Należą do nich materiały, w skład których wprowadza się rozproszone cząstki ZrO₂. Przemiana fazowa zachodząca podczas eksploatacji tych materiałów zapobiega bowiem rozprzestrzenianiu się powstających pęknięć. Według Yasuro Ikuma [1] można wyróżnić dwie grupy materiałów modyfikowanych ZrO₂.

Do pierwszej są zaliczane układy: Al₂O₃-ZrO₂ [2-4], β" Al₂O₃-ZrO₂ [5], [6], mulit-ZrO₂ [7], Si₃N₄ZrO₂ [8], ZnO-ZrO₂ [9]. Charakteryzują się one tym, że:

- obie fazy występujące w materiale nie reagują ze sobą lub też reakcja ta w warunkach eksploatacyjnych zachodzi tak wolno, że nie tworzy się faza trzecia stanowiąca produkt reakcji;

- zdyspergowany ZrO₂ nie rozpuszcza się w osnowie;

- rozpuszczalność osnowy w ZrO₂ jest na tyle mała, że nie hamuje przemiany jednoskośnego ZrO₂ w odmianę tetragonalną.

Do drugiej grupy materiałów o zwiększonej odporności na pękanie są zaliczane materiały wywodzące się z układów, w których wprowadzie w nieznacznym stopniu, ale zachodzi reakcja między osnową a zdyspergowaną fazą jednoskośnego ZrO₂. Materiały tego typu badał Gravie [10], otrzymując je podczas wtórnej obróbki cieplnej spieków ZrO₂ stabilizowanego domieszkami 3,5-5,0% CaO. W czasie wygrzewania w spieku ZrO₂ o strukturze tetragonalnej wytrącała się zdyspergowana faza jednoskośnego ZrO₂, powodując wzrost jego wytrzymałości mechanicznej.

Badania Yasuro Ikuma [1] dotyczyły dwóch innych układów, a mianowicie:

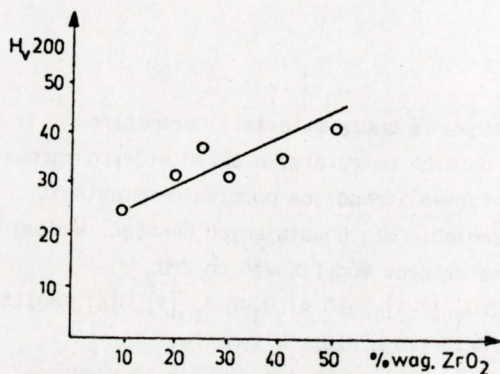
szkło - ZrO₂ (ok. 10% ZrO₂ rozpuszcza się w szkle),

MgO - ZrO₂ (ok. 1% ZrO₂ rozpuszcza się w MgO).

Pośród nowych tworzyw ceramicznych o zwiększonej wytrzymałości na pękanie najczęściej są stosowane materiały oparte na układach: Al₂O₃-ZrO₂, mulit-ZrO₂, Si₃N₄-ZrO₂. Układem ZnO-ZrO₂ zajmowano się dotychczas bardzo mało. Należy tu wymienić: prace M. Bartuska i A. N. Batrakova [11], [12], którzy wskazywali na możliwość zastosowania

tworzyw tego układu jako materiałów termistorowych; patent US z 1960 r. [13] dotyczący tworzywa konstrukcyjnego na formy do spiekania pod ciśnieniem tworzyw typu PZT oraz badania H. Ruffa i A. C. Evansa [9] nad własnościami mechanicznymi tworzyw w układzie $ZnO-ZrO_2$.

Badania własne [14] potwierdziły możliwość uzyskania w układzie $ZnO-ZrO_2$ materiałów o zwiększonej wytrzymałości na zginanie (W_{zg}) w stosunku do wytrzymałości spieków z czystego ZnO . Na przykład wytrzymałość na zginanie spieku $ZnO-ZrO_2$ uzyskanego w temperaturze $1360^\circ C$, a zawierającego 25% wag. ZrO_2 wynosiła 132 MPa w stosunku do około 50 MPa osiąganych w przypadku czystego ZnO spiekane w optymalnych warunkach, tj. w temperaturze $1150^\circ C$. Zaobserwowany wzrost wytrzymałości potwierdziły również badania twardości spieków $ZnO-ZrO_2$ prowadzone metodą Vickersa, których wyniki przedstawiono na rysunku 1 [14].



Rys. 1. Twardość spieków $ZnO-ZrO_2$ w zależności od zawartości ZrO_2 (temperatura spiekania $1360^\circ C$)

do ZnO znacznie rozszerza zakres temperatury spiekania i możliwości stosowania tego materiału w postaci gęstych, nieporowatych spieków.

Badania dylatometryczne spieków $ZnO-ZrO_2$ wykazują jednak występowanie histerezy zmian objętościowych związanych z przemianami fazowymi ZrO_2 . Przemiany te mogą mieć ujemny wpływ na stabilność charakterystyk opornościowo-temperaturowych spieków $ZnO-ZrO_2$. Prace prowadzone przez R. W. Vesta i N. Tallana [16] udowodniły występowanie histerezy przewodnictwa elektrycznego ZrO_2 w zakresie przemiany fazowej.

W związku z występowaniem tych zjawisk w spiekach $ZnO-ZrO_2$ postanowiono zbadać wpływ - na wybrane własności spieków $ZnO-ZrO_2$ - domieszki CaO stabilizującego ZrO_2 . Czynnikiem odgrywającym rolę przy wyborze CaO jako domieszki modyfikującej układ $ZnO-ZrO_2$ był również fakt, że CaO nie wchodzi w reakcję z ZnO , tworząc jedynie roztwory stałe z ZrO_2 i ma wpływ na przebieg jego przemiany polimorficznej. Umożliwia to dokładniejsze prześledzenie roli ZrO_2 w układzie $ZnO-ZrO_2$.

Badania materiałów z układu ZrO_2-CaO wykonał P. Duwez i inni [17]. Próbki o odpowiednim składzie wypalano w temperaturze $2000^\circ C$ i szybko chłodzono. Według tej pracy dodatek powyżej 16% mol. CaO w stosunku do ZrO_2 powoduje całkowitą przemianę ZrO_2

Prace nad spiekami $ZnO-ZrO_2$ o zawartości od 25 do 60% wag. ZrO_2 [15] pozwoliły również stwierdzić, że dodatek ZrO_2 umożliwia podwyższenie temperatury spiekania tych materiałów do $1400^\circ C$ bez wyraźnego wpływu na wzrost wielkości ziaren (która w wypadku tych spieków mieści się w zakresie $1-3,5 \mu m$) i pojawienie się porowatości wtórnej (porowatość spieków wyznaczona metodą mikroskopową wynosiła $0,9-2,2\%$). Ziarna czystego ZnO spiekane w takich samych warunkach są prawie 100 razy większe, a sam spiek wykazuje wyraźną porowatość wtórną. Należy więc wnioskować z tego, że wprowadzenie ZrO_2

w odmianę regularną, podczas gdy przy mniejszych zawartościach CaO w roztworze stałym obecna jest mieszanina regularnego i tetragonalnego ZrO_2 . W wypadku dodatku mniejszego niż 10% mol. CaO obserwowano tylko strukturę tetragonalną ZrO_2 . Granice te nie są jednak stałe i zależą od temperatury spiekania. Do temperatury 2000°C pole fazy regularnego ZrO_2 rozciąga się od ok. 3 do 28% mol. CaO. Wraz z dalszym wzrostem ilości CaO w spieku stwierdzono istnienie stałego roztworu regularnego ZrO_2 i $CaZrO_3$.

2. ZAKRES PRAC DOŚWIADCZALNYCH

Do badania wpływu domieszki CaO użyto zestawu ZnO- ZrO_2 , zawierającego 25% wag. ZrO_2 . Został on wybrany do badań ze względu na to, że w poprzednich badaniach [14] podczas spiekania tego zestawu bez domieszek uzyskiwano największe wartości gęstości względnych, wynoszące 98% wartości gęstości teoretycznej, oraz duże wytrzymałości mechaniczne ($W_{zg}=130$ MPa) w związku z dużą zawartością ZnO. Ten ostatni czynnik gwarantował, iż właśnie ZnO będzie stanowił fazę ciągliwą w spieku dwufazowym ZnO- ZrO_2 . Do wybranego zestawu wprowadzono domieszkę CaO w ilości 0,5; 1; 3 i 5% mol. w stosunku do całości mieszaniny (maksymalna zawartość CaO w spieku odpowiadała 28% mol. w stosunku do ZrO_2). Ilości wprowadzonego CaO określono na podstawie analizy układu fazowego CaO- ZrO_2 tak, aby reprezentowały charakterystyczne obszary tego układu.

W pierwszej fazie badań określono zależność gęstości i porowatości otwartej spieków o zawartości 5% mol. CaO od temperatury wstępnego spiekania w zakresie od 900 do 1400°C. Ustaloną w tym doświadczeniu optymalną temperaturę wstępnego spiekania, wynoszącą 1000°C, stosowano we wszystkich następnym doświadczeniach.

Badania spieków o różnej zawartości CaO polegały na określeniu:

- gęstości względnej, porowatości otwartej, tekstury ziarnowej i wytrzymałości mechanicznej;
- składu fazowego spieków (metodą dyfrakcji rentgenowskiej);
- zmian liniowych zachodzących w zakresie temperatury przemiany polimorficznej ZrO_2 (metodą dylatometryczną);
- rezystywności spieków w zakresie temperatur od 40 do 500°C.

3. SPOSÓB PRZYGOTOWANIA PRÓBEK

Surowcami wyjściowymi były: ZnO czysty do analizy (POCH, Gliwice), ZrO_2 czysty (REACHIM, ZSRR), CaO czysty (REACHIM, ZSRR). Z surowców tych przygotowano 5 zestawów o różnych zawartościach CaO wynoszących: 0; 0,5; 1; 3 i 5% mol. w stosunku do całej mieszaniny. Składy próbek podano w tabeli 1. Zestawy te mieszano na mokro w ciągu 2 godzin w młynku alundowym. Po wysuszeniu prasowano z nich pastylki o $\phi = 100$ mm i $h = 20$ mm pod ciśnieniem 10 MPa i wstępnie spiekano w temperaturze 1000°C. Czas wstępnego spiekania wynosił 2 godziny. Spieczone wstępnie zestawy rozdrabniano w młynku, a następnie mielono na mokro w ciągu 6 h. Ponownie prasowano pod ciśnieniem 50 MPa próbki w kształcie pastylek o $\phi = 20$ mm i $h = 3$ mm, które spiekano w temperaturach 1300, 1360 i 1400°C. Po spieczeniu próbki szlifowano do jednakowych wymiarów $\phi = 15 \pm 0,05$ mm i $h = 1 \pm 0,01$ mm i nakładano na nie elektrody srebrowe.

Tabela 1. Składy mieszanek wyjściowych do otrzymywania spieków ZnO-ZrO₂ modyfikowanych CaO

Lp.	% mol.			% mol. CaO w stosunku do ZrO ₂	% wag.			% wag. CaO w stosunku do ZrO ₂
	ZnO	ZrO ₂	CaO		ZnO	ZrO ₂	CaO	
1	82,0	18,0	-	-	75,0	25,0	-	-
2	82,0	17,5	0,5	2,8	75,1	24,6	0,3	1,3
3	82,0	17,0	1,0	5,5	75,6	23,8	0,6	2,6
4	82,0	15,0	3,0	16,5	76,8	21,3	1,9	8,3
5	82,0	13,0	5,0	27,7	77,9	18,8	3,3	14,9

4. WŁASNOŚCI SPIEKÓW ZnO-ZrO₂ Z DOMIESZKĄ CaO

4.1. Badanie składu fazowego metodą rentgenostrukturalną

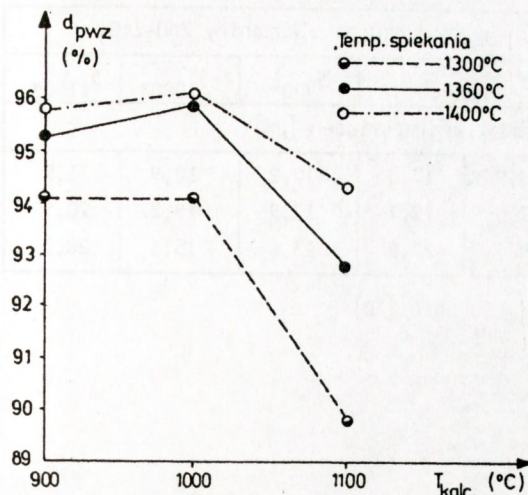
Skład fazowy spieków oznaczano na próbkach proszkowych metodą Debye'a Sherre'a w dyfraktometrze rentgenowskim URS 50IM. Stosowano promieniowanie charakterystyczne CuK_α. Sporządzono dyfraktogramy wszystkich wykonanych spieków, czystego CaO oraz mieszanin surowych zawierających 3 i 5% mol. CaO. Skład identyfikowano na podstawie obliczonych odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} , korzystając z kartoteki ASTM.

Badania rentgenostrukturalne spieków ZnO-ZrO₂ zawierających 75% wag. ZnO i 25% wag. ZrO₂ oraz różne ilości domieszki CaO wykazały, że:

- 1) spieki bez dodatku CaO oraz spieki zawierające 0,5% mol. CaO są dwuskładnikowe i dwufazowe, to znaczy obok maksimum heksagonalnego ZnO występują maksima jednoskośnego ZrO₂;
- 2) spieki zawierające 1% mol. CaO są dwuskładnikowe i trójfazowe; obok heksagonalnego ZnO występują dwie fazy ZrO₂: jednoskośna i tetragonalna;
- 3) spieki o zawartości 3% mol. CaO są dwuskładnikowe i dwufazowe: oprócz heksagonalnego ZnO obecny jest ZrO₂ tetragonalny;
- 4) spieki z domieszką 5% mol. CaO można również traktować jako dwuskładnikowe i dwufazowe, mimo że obok dwóch zasadniczych składników: heksagonalnego ZnO i tetragonalnego ZrO₂ występują słabe odbicia międzypłaszczyznowe ZnSiO₄ (d_{hkl} w zakresie: 3,96-4,02 Å; 2,32-2,33 Å; 2,01-2,02 Å), który jednak utworzył się prawdopodobnie z zanieczyszczeń domiałem.

Analiza rentgenostrukturalna nie wykazała na dyfraktometrach spieków obecności CaO. Wykonano dodatkowo próby, aby stwierdzić, czy w spiekach jest obecny wolny CaO. Spieki o zawartości 5% mol. CaO poddano badaniom wytrzymałościowym po uprzednim wielogodzinnym gotowaniu części próbek w wodzie. Średnia wytrzymałość spieków nie uległa zmianie. Wykonano również test White'a [18] na obecność wolnego CaO dla wszystkich spieków, który wypadł negatywnie.

4.2. Oznaczenie gęstości pozornej, gęstości względnej, porowatości otwartej, tekstury ziarnowej i wytrzymałości mechanicznej



Rys. 2. Wpływ temperatury wstępnego spiekania mieszanek wyjściowych na gęstość pozorną spieków zawierających 5%mol. CaO spiekanych w różnych temperaturach

Tabela 2. Wpływ ilości CaO na gęstość pozorną spieków

Zawartość CaO [%mol.] w spieku	Gęstość względna [%]		
	Temperatura spiekania [°C]		
	1300	1360	1400
0	88,6	99,5	98,0
0,5	90,4	93,7	95,0
1,0	90,3	94,0	92,1
3,0	95,5	96,4	97,2
5,0	94,2	96,0	96,4

Wytrzymałość mechaniczną na rozrywanie obliczono na podstawie siły niszczącej próbkę podczas ściskania średnicowego kształtek cylindrycznych. Metodę tę nazywa się również "testem brazylijskim".

Badania wytrzymałościowe przeprowadzono na uniwersalnym urządzeniu INSTRON model 1115, stanowiącym aparaturę o bardzo szerokim zakresie pomiarowym i dużej dokładności. Wyniki badań wytrzymałości na rozrywanie spieków o różnej zawartości CaO przedstawiono na rysunku 3.

Gęstość pozorną i porowatość otwartą oznaczono metodą ważenia hydrostatycznego. Gęstość spieków potrzebną do obliczenia gęstości względnej (to znaczy stosunku gęstości pozornej do gęstości wyrażonej w procentach) obliczono, uwzględniając - określony metodą rentgenowską - skład fazowy na podstawie wartości znalezionych w tablicach gęstości - ZnO, jednoskośnego i tetragonalnego ZrO_2 oraz CaO.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki badań nad wpływem temperatury wstępnego spiekania na gęstość pozorną spieków zawierających 5%mol. CaO. Maksimum gęstości występuje w temperaturze wstępnego spiekania 1000°C, przekroczenie tej temperatury powoduje spadek gęstości o kilka procent. W tabeli 2 zestawiono wyniki oznaczeń gęstości pozornej spieków o różnej zawartości CaO - od 0 do 5%mol. - spiekanych w wybranych temperaturach. Największe gęstości pozorne osiągały spieki o zawartości 3%mol. CaO.

Badania tekstury ziarnowej spieków wykonano na jednostronnych zglądach przełomu próbek w mikroskopie optycznym MIN-8 w świetle odbitym. Zdjęcia mikroskopowe wykonano przy powiększeniu 500x. Następnie te same zglądy poddano trawieniu termicznemu w temperaturze o około 50°C niższej niż zastosowana końcowa temperatura spiekania. Tekstury ziarnowe wszystkich spieków były izomorficzne. Na podstawie wykonanych zdjęć obliczono średnie wymiary ziaren spieków. Wyniki tych pomiarów przedstawiono w tabeli 3.

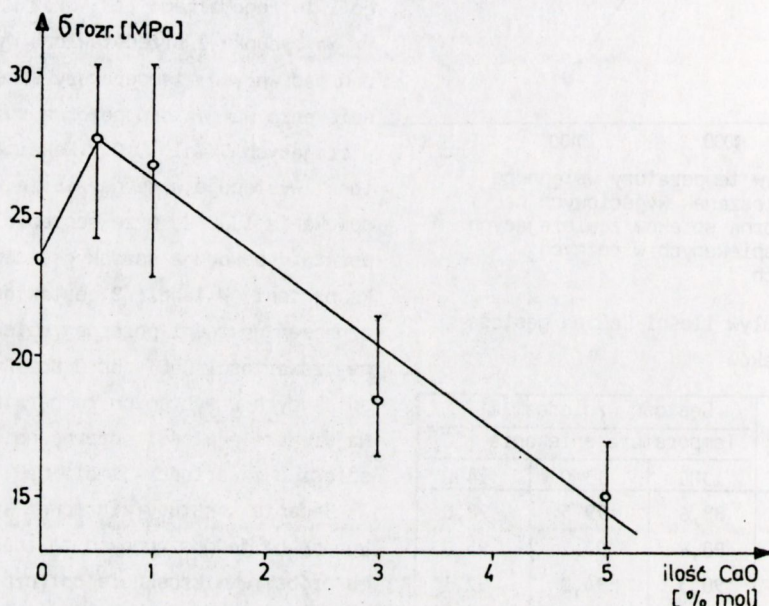
Wytrzymałość mechaniczną na rozrywanie obliczono na podstawie siły niszczącej próbkę podczas ściskania średnicowego kształtek cylindrycznych. Metodę tę nazywa się również "testem brazylijskim".

Badania wytrzymałościowe przeprowadzono na uniwersalnym urządzeniu INSTRON model 1115, stanowiącym aparaturę o bardzo szerokim zakresie pomiarowym i dużej dokładności. Wyniki badań wytrzymałości na rozrywanie spieków o różnej zawartości CaO przedstawiono na rysunku 3.

Tabela 3. Średni wymiar ziaren spieków w zależności od ilości CaO i temperatury spiekania

Temperatura spiekania [°C]	Ilość CaO (%mol.) w stosunku do mieszaniny ZnO-ZrO ₂						
	0	0,5	1,0	3,0	5 _{900*}	5 _{1000*}	5 _{1100*}
	średni wymiar ziaren [μm]						
1300	12,4	13,5	13,9	17,6	10,2	10,9	11,9
1360	16,0	16,6	17,0	22,7	17,9	19,2	20,5
1400	22,3	19,7	19,5	27,2	13,6	15,6	28,3

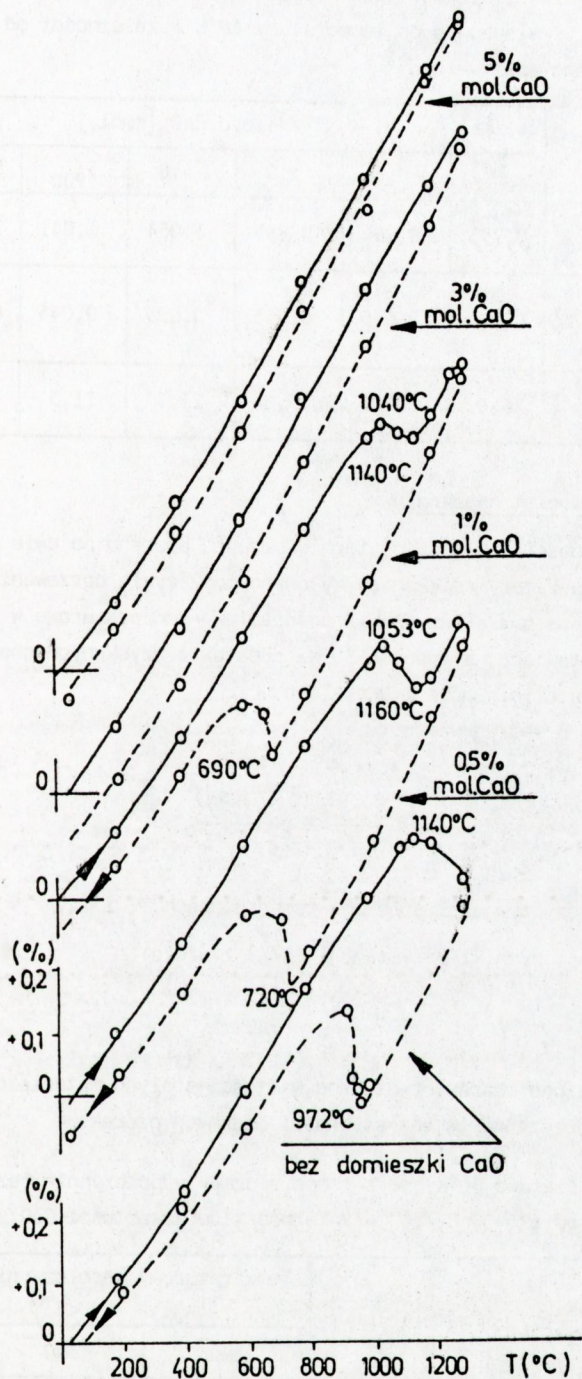
*) Indeksy oznaczają temperaturę wstępnego spiekania [°C]



Rys. 3. Wpływ ilości CaO na średnią wytrzymałość na rozrywanie próbek spiekanych w temperaturze 1360°C

4.3. Badania dylatometryczne

Badania dylatometryczne wykonano w różnicowym dylatometrze wysokotemperaturowym firmy RIGAKU-DENKI, który pozwala na ciągły pomiar w zakresie od 20 do 1600°C oraz obserwację termicznych zmian długości próbek. Pełny zakres możliwych zmian długości wynosi 250 μm. Próbki ogrzewano z szybkością 10°C/min w atmosferze powietrza. Badaniom dylatometrycznym poddano beleczki o wymiarach 25x5x5 mm wycinane z próbek spiekanych w temperaturze 1360°C. Na rysunku 4 przedstawiono zachowanie się spieków podczas ich ogrzewania w dylatometrze do temperatury 1300°C i chłodzenia do temperatury pokojowej. Rozszerzalność $\Delta l/l_0$ (%) próbek w temperaturze 1300°C, różnicę rozszerzalności w cyklu grzania i chłodzenia w temperaturze 40°C oraz pole pętli histerezy w zależności od ilości CaO przedstawiono w tabeli 4. Próbka bez dodatku CaO oraz próbki o zawartości 0,5 i 1%mol. CaO wykazują charakterystyczne załamania na pętli histerezy (rys. 4).



Rys. 4. Pętle histerezy rozszerzalności i skurczliwości spieków ZnO-ZrO₂ o różnej zawartości CaO pod wpływem ogrzewania w dylatometrze

Tabela 4. Zmiany wymiarów liniowych próbek spieków podczas ich ogrzewania do temperatury 1300°C i studzenia do temperatury 40°C w zależności od zawartości CaO i temperatury wstępnego spiekania

Własność	Ilość CaO [%mol.]						
	0	0,5	1,0	3,0	5 ₉₀₀	5 ₁₁₀₀	5 ₁₁₀₀
$\Delta l/l_0$ 1300°C [%]	0,735	0,754	0,885	1,054	1,041	1,049	1,053
$\frac{\Delta l}{l_{grz}} - \frac{\Delta l}{l_{ch}}$ 40°C [%]	0,025	0,065	0,055	0,095	0,045	0,50	0,07
pole histerezy [cm ²]	26,6	38,0	33,0	21,7	11,3	11,5	18,3

4.4. Badania rezystywności spieków

Badaniom rezystywności i własności termistorowych poddano po dwie próbki z każdego zestawu i każdej temperatury spiekania. Wykonano po 2 cykle ogrzewania próbek do temperatury 499°C. Wybrane charakterystyki opornościowo-temperaturowe w postaci wykresów $\lg \rho = f(1/T)$ przedstawiono na rysunku 5. Na podstawie uzyskanych charakterystyk wyznaczono zakresy prostoliniowości i określono:

a) stałe materiałowe B według wzoru:

$$B = \frac{2,303 \lg (\rho_1/\rho_2)}{1/T_1 - 1/T_2},$$

w którym ρ_1 i ρ_2 - rezystywności próbki w temperaturach T_1 i T_2 ,

b) temperaturowe współczynniki rezystancji (%/K) z wzoru:

$$\alpha = -\frac{B}{T^2} \cdot 100\%.$$

W tabeli 5 zestawiono charakterystyczne wartości stałych materiałowych B oraz temperaturowych współczynników rezystywności badanych próbek.

Tabela 5. Stała materiałowa B (K) oraz temperaturowy współczynnik rezystywności w zakresie do 500°C spieków ZnO-ZrO₂ w zależności od zawartości CaO

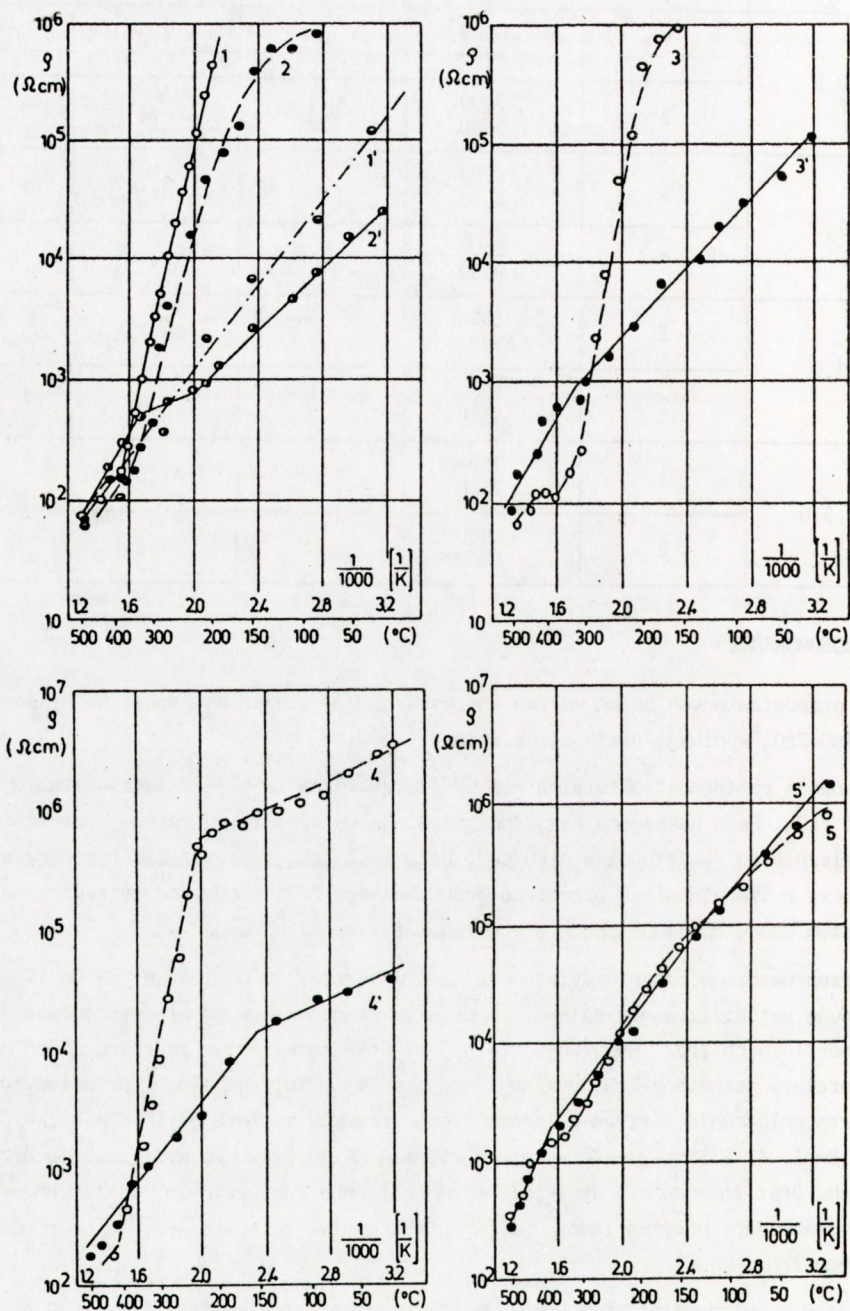
Zawartość CaO [%mol.]	Cykl ogrzewania	Stała materiałowa B [K]	Temperaturowy współczynnik rezystywności [%/K]		
			100	300	500
1	2	3	4	5	6
0	1	13000 6500	-	4,0	1,1
	2	4000	2,8	1,2	0,7

1	2	3	4	5	6
0,5	1	10000 4000	-	3,2	0,7
	2	3000 5500	2,1	-	0,9
1,0	1	16000 4500	-	5,1	0,8
	2	3500 8500	-	1,1	1,5
3,0	1	1500 15000	-	0,4	2,5
	2	1000 4500	-	0,4	0,8
5,0	1	3500 7500	-	1,0	1,2
	2	4000 6000	-	1,2	1,1

5. PODSUMOWANIE

Z przedstawionych badań wpływu domieszki CaO w ilości do 5%mol. na własności spieków ZnO-ZrO₂ wynikają następujące wnioski:

- 1) Badania rentgenostrukturalne nie wykazały tworzenia się roztworów stałych między ZnO i ZrO₂. Faza heksagonalnego ZnO pozostaje we wszystkich spiekach nie zmieniona, niezależnie od zawartości w nich CaO. Natomiast ZrO₂ tworzy z CaO roztwory stałe. Świadczy o tym stopniowa przemiana jednoskośnego ZrO₂ w odmianę tetragonalną wraz ze wzrostem CaO w spieku - zgodnie z układem fazowym ZrO₂-CaO.
- 2) Przeprowadzone badania dylatometryczne wykazały, że domieszka CaO do 1%mol. nie powoduje ustabilizowania spieku - w dalszym ciągu obserwuje się występowanie przemian polimorficznych ZrO₂. Obserwuje się jednak wraz ze wzrostem zawartości CaO obniżenie temperatury przemiany ZrO₂ odmiany jednoskośnej w tetragonalną i przemiany odwrotnej podczas chłodzenia. Krzywe dylatometryczne spieków zawierających domieszkę CaO powyżej 1%mol. (3 i 5%mol.) nie wykazują załamań świadczących o występowaniu przemian fazowych. Jest to zgodne z wynikami badań rentgenostrukturalnych, z których wynika, że przy zawartości powyżej 1%mol. CaO w spiekach stwierdza się jedynie obecność tetragonalnego ZrO₂.
- 3) badania wytrzymałościowe wykazują, że wraz ze wzrostem zawartości CaO obniża się wytrzymałość mechaniczna spieków ZnO-ZrO₂. Jest to spowodowane zmniejszeniem się zawartości ZrO₂ jednoskośnego, którego obecność w spieku wskutek przemiany fazowej działa hamująco na propagację pęknięć.



Rys. 5. Wpływ zawartości CaO na zmiany rezystywności spieków w zakresie od 20 do 500°C

- 1, 2, 3, 4, 5 - pierwszy cykl grzania próbek spieków zawierających odpowiednio: 0; 0,5; 1; 3 i 5%mol. CaO
 1', 2', 3', 4', 5' - drugi cykl grzania próbek spieków zawierających CaO w ilości: 0; 0,5; 1; 3 i 5%mol. CaO

4) Badania wpływu CaO na zmiany rezystywności spieków ZnO-ZrO₂ wskazują, że zmiany te, wobec niezmienności fazy heksagonalnego ZnO, wiążą się przede wszystkim z przemianami ZrO₂. Początkowo przy zawartości 3%mol. domieszki CaO rezystywność spieków jest mniejsza niż spieków bez domieszki CaO, ale przy zawartości 5%mol. CaO, gdy cały obecny w spieku ZrO₂ występuje w postaci odmiany tetragonalnej (roztwór stały CaO w ZrO₂), rezystywność wzrasta o około jeden rząd wielkości. Ponadto spiek o zawartości 5%mol. CaO wykazuje najmniejszą różnicę w rezystywności między pierwszym i drugim cyklem ogrzewania, co można przypisać stabilizującemu wpływowi CaO na ZrO₂.

LITERATURA

1. Yasuro Ikuma, Wazu Kamatsu: J. Mat. Sci. 1985, 4, 63
2. N. Claussen: J. Am. Ceram. Soc. 1976, 59, 49
3. N. Claussen: J. Am. Ceram. Soc., 1978, 61, 85
4. F. F. Lange: J. Mat. Sci., 1982, 17, 247
5. L. Viswanthan, Y. Ikuma, A. Virkar: J. Mat. Sci., 1983, 18, 109
6. F. F. Lange, B. J. Dabis, B. O. Releigh: J. Am. Ceram. Soc., 1983, 66, 50
7. N. Claussen, J. Jahn: J. Am. Ceram. Soc., 1980, 63, 228
8. N. Claussen, J. Jahn: J. Am. Ceram. Soc., 1978, 61, 94
9. H. Ruff, A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc. 1983, 66, 328
10. R. C. Gravie, R. R. Houghan, R. T. Pascoe: Mat. Sci. Res., T. II, wys. H. Palmour III, R. Davis Plenum Press, New York 1978
11. M. Bartuska, N. A. Batrakov: Silikaty, 1962, 6, 341
12. M. Bartuska, N. A. Batrakov: Z. Prikl. Chim. 1963, 4, 724
13. R. H. Dungan: Moldning method for ceramics, USA Pat. 2, 960, 747 z dn. 22-11-60
14. J. Raabe, E. Bobryk: Sprawozdanie z pracy badawczej CPBP 01.18/III-12, 1986 - nie publikowane
15. J. Raabe, E. Bobryk: Z. Nauk. Politechniki Śląskiej, Seria Chemia, 1986, 114, 35
16. R. W. Vest, N. M. Tallen: J. Am. Ceram. Soc. 1965, 48, 472
17. P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown Jr: J. Am. Ceram. Soc., 1952, 35, 100
18. G. R. Rigby: The Trin-Section Mineralogy of Ceramic Materials, 219 wyd. The British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, 1953