

OSRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA

PRACE ONPMP

PROCESY

ZACHODZĄCE W TOKU SPIEKANIA TWORZYW
O SKŁADZIE STECHIOMETRYCZNYM $ZrO_2 \cdot TiO_2$
DOMIESZKOWANYCH TLENKIEM CYNKU

1977

Zeszyt 16

Badania wykonano w Zakładzie Doświadczalno-Badawczym Ceramiki Elektronicznej, w Ośrodku Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Półprzewodnikowych, na Uniwersytecie w Sheffield i na Akademii Górniczo-Hutniczej.

Autorka składa serdeczne podziękowania wszystkim osobom, które pomogły w realizacji pracy, a w szczególności mgr M. Pruszkowskiej i mgr H. Głuszek za wykonanie analiz spektralnych, H. Sobczuk za wykonanie analiz chemicznych, mgr M. Stempkowskiej za wykonanie krzywych dylatometrycznych, mgr S. Łabusiowi za oznaczenie powierzchni właściwej, mgr H. Kozłowskiej za wykonanie badań na mikrosondzie elektronowej, mgr A. Gładkiemu za oznaczenia na „Quantimecie”, mgr L. Kulikowi za wykonanie części badań na mikroskopie skanningowym, mgr inż. M. Adamowicz i mgr inż. L. Grudowskiemu za wykonanie badań elektrycznych.

OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Maria ADAMIEC

**PROCESY
ZACHODZĄCE W TOKU SPIEKANIA TWORZYW
O SKŁADZIE STECHIOMETRYCZNYM $ZrO_2 \cdot TiO_2$
DOMIESZKOWANYCH TLENKIEM CYNKU**

PRACA DOKTORSKA

Promotor: Prof. dr inż. *Leon Winogradow*

Recenzenci: Prof.dr Adam Bielański
Prof.dr hab. Roman Pampuch
Doc.dr hab. Andrzej Szymański

WYDAWNICTWA PRZEMYSŁU MASZYNOWEGO „WEMA”

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław JAKOWLEW
Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł DRZEWIECKI

Redaktorzy Działowi:

Jan BEKISZ
Bohdan CISZEWSKI
Zenon HORUBAŁA
Andrzej HRUBAN
Czesław JAWORSKI
Edward SZABELSKI
Andrzej TACZANOWSKI
Władysław WŁOSIŃSKI

Sekretarz Redakcji: Katarzyna ADAMIAK-LENARTOWICZ

Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa
tel. 43-74-61, 43-54-24

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

WSTĘP

W dziedzinie ceramicznych dielektryków kondensatorowych aktualny rozwój elektroniki wymaga stosowania materiałów o coraz lepszych własnościach. Jedną z dróg do osiągnięcia tego celu jest poznanie procesów zachodzących w toku spiekania materiałów i określenie wpływu różnych czynników technologicznych na ich finalne własności. W układzie fazowym ZrO_2 - TiO_2 domieszkowanym tlenkiem cynku uzyskuje się szereg dielektryków stosowanych do wytwarzania kondensatorów ceramicznych. Materiały te charakteryzują się przenikalnością dielektryczną w zakresie $30 \div 100$, temperaturowym współczynnikiem przenikalności dielektrycznej TK_{ϵ} od -800 do $-50 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$, niską stratnością dielektryczną, wysoką rezystywnością i korzystnym przebiegiem zależności parametrów elektrycznych od temperatury i częstotliwości. Powyższe właściwości kwalifikują wymienione dielektryki również do pracy w podwyższonych temperaturach.

Wprowadzenie do układu ZrO_2 - TiO_2 dodatków ZnO i SnO_2 w ilościach do kilkunastu procent pozwala na otrzymanie gamy tworzyw wykazujących $\epsilon \approx 30$ i TK_{ϵ} do $+130 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$. Podstawowym składnikiem tych dwu-, trój- i czteroskładnikowych materiałów jest tytanian cyrkonu $ZrTiO_4$ lub jego roztwory stałe z innymi składnikami. Jak dotychczas własności tytanianu cyrkonu zbadano w niewielkim stopniu. Wiadomo, iż związek ten spieka się w temperaturach powyżej $1700^{\circ}C$, jednakże nawet w tak wysokich temperaturach trudno jest uzyskać materiał o dobrym zagęszczeniu.

Temperaturę spiekania tego związku można znacznie obniżyć przez dodatek niewielkiej ilości domieszek.

Pierwszą wzmiankę o obniżeniu temperatury spiekania $ZrTiO_4$ pod wpływem dodatku 2% molowych ZnO , podał G.H. Jonker [1]. Autor ten opatentował następnie grupę dielektryków w układzie ZrO_2 - TiO_2 z dodatkiem $1 \div 40\%$ molowych ZnO [2], podając ich podstawowe własności elektryczne i temperaturę spiekania. W dielektrykach tego typu obok głównego składnika $ZrTiO_4$ występuje również Zn_2TiO_4 [2].

W wyniku prac technologicznych, prowadzonych przez autorkę niniejszej pracy w dziedzinie otrzymywania dielektryków kondensatorowych w układzie ZrO_2 - TiO_2 [3], [4], oraz pracy dyplomowej J. Rowińskiego [5], stwierdzono, że tlenek cynku jest wśród wielu domieszek, takich jak CaO , MgO , CaF_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , najbardziej efektywnym dodatkiem obniżającym temperaturę spiekania tytanianu cyrkonu. Dodatek ZnO nie wywiera również ujemnego wpływu na własności elektryczne tego związku.

Obniżenie temperatury spiekania i zwiększenie do maksimum stopnia zagęszczenia materiału ma istotne znaczenie dla dielektryków kondensatorowych. Ponadto materiały o dużej zawartości dwutlenku tytanu powinny być spiekane w jak najniższych temperaturach, z uwagi na skłonności TiO_2 do redukcji, która wywołuje wzrost stratności i przewodności elektrycznej. Zwiększenie stopnia zagęszczenia materiału spieczonego wpływa korzystnie na własności elektryczne i pozwala na rozszerzenie zakresu pracy dielektryków pod względem temperatury i częstotliwości.

Z przeglądu dostępnej literatury technicznej dotyczącej omawianego tematu wynika, że w większości prac zajmowano się układem fazowym ZrO_2-TiO_2 , stwierdzono natomiast brak szerszego omówienia zagadnień spiekania tytanianu cyrkonu i wpływu ZnO na proces syntezy i spiekania tego związku. Zazwyczaj większość dielektryków kondensatorowych spieka się po dokonaniu wstępnej syntezy odpowiednich związków. W przypadku zaś tworzyw otrzymywanych w układzie ZrO_2-TiO_2 zadowalające rezultaty uzyskuje się spiekając składniki wyjściowe bezpośrednio, z pominięciem etapu przygotowania spieku, a tytanian cyrkonu syntezuje się w toku jednorazowego spiekania wyprasek. Prześledzenie procesów zachodzących w toku spiekania ceramiki o składzie stechiometrycznym ZrO_2-TiO_2 z udziałem niewielkiej ilości ZnO , na wytypowanych układach modelowych, oprócz celów poznawczych pozwala na praktyczne zastosowanie wyników badań i bardziej świadome sterowanie procesem wytwarzania dielektryków o żądanych własnościach.

Celem niniejszej rozprawy było zbadanie procesów zachodzących w toku spiekania i określenie wpływu niewielkich ilości tlenku cynku i uziarnienia składników wyjściowych na temperaturę syntezy i temperaturę spiekania $ZrTiO_4$, na przemiany polimorficzne ZrO_2 i $ZrTiO_4$ oraz na mikrostrukturę tworzyw spieczonych. Starano się wyjaśnić rolę ZnO i jego zachowanie w różnych etapach spiekania.

Zbadano podstawowe własności elektryczne tworzyw uzyskanych w wyniku prowadzonych badań. Tworzywa te charakteryzowały się niższą temperaturą spiekania, drobniejszym uziarnieniem i wyższą gęstością w stosunku do materiałów konwencjonalnych.

1. PODSTAWY TEORETYCZNE

1.1. WŁASNOŚCI DWUTLENKU CYRKONU ZrO_2

Dwutlenek cyrkonu jest szeroko zbadany i opisany w literaturze naukowej. W niniejszej pracy istnieje konieczność omówienia tylko tych jego własności, które wiążą się z procesami zachodzącymi w toku spiekania badanych tworzyw. Z tego punktu widzenia ważne są przemiany polimorficzne dwutlenku cyrkonu, jego struktura krystaliczna oraz zdolność do tworzenia roztworów stałych i związków chemicznych z pozostałymi składnikami, którymi są TiO_2 i ZnO .

ZrO_2 występuje w trzech odmianach polimorficznych. Odmiana jednoskośna od temperatury $1100^{\circ}C$ stopniowo przechodzi w tetragonalną, ta zaś w temperaturze $2285^{\circ}C$ - w odmianę regularną, stabilną do temperatury topnienia. Wszystkie te przemiany są odwracalne.

Temperatura topnienia dwutlenku cyrkonu wynosi $2950 \pm 20^{\circ}C$ [6]. Odmiana tetragonalna i regularna są formami stabilnymi w wysokich temperaturach. Jednocześnie mogą one występować jako metastabilne odmiany niskotemperaturowe.

Odmiana jednoskośna ZrO_2 /baddeleit/ posiada zdeformowaną strukturę fluorytu CaF_2 , o czterech cząsteczkach ZrO_2 w komórce elementarnej. Strukturę krystaliczną jednoskośnego ZrO_2 i parametry sieciowe podali I. D. Mc. Cullough [7] i D. K. Smith [8]. Gęstość teoretyczna jednoskośnego ZrO_2 wynosi $5,82 \text{ g/cm}^3$

[7], a gęstość właściwa $5,68 \text{ g/cm}^3$ [6], $5,74 \text{ g/cm}^3$ [9]. Przenikalność dielektryczna ZrO_2 w warunkach normalnych / $25 \pm 5^\circ\text{C}$, 760 mm Hg/ wynosi 13 [10]. Temperaturowy współczynnik przenikalności $\text{TK}_\epsilon = -80 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$; oporność skrośna $g = 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ [11].

Przemiana polimorficzna odmiany jednoskośnej w tetragonalną jest związana ze zmianą koordynacji atomów Zr z 7 na 8 i zerwaniem części wiązań pomiędzy Zr-O [8]. Stałe sieciowe odmiany jednoskośnej / $a = 5,160 \text{ \AA}$; $b = 5,232 \text{ \AA}$; $c = 5,341 \text{ \AA}$; $\alpha = 99^\circ 15'$ [7]/, zmieniają się przy przejściu w odmianę tetragonalną na $a = 5,07 \text{ \AA}$; $c = 5,16 \text{ \AA}$ [11]. Według G.M. Woltena [12] jest to przemiana bezdyfuzyjna, zbliżona do przemian typu martenzytycznego, charakteryzująca się dużymi zmianami objętości i dużą histerezą. W przemianie tego rodzaju nowa struktura krystaliczna jest zdeformowaną wersją starej struktury. Obydwie te struktury są połączone wspólną płaszczyzną krystalograficzną. Ponieważ w toku przemiany następuje zmiana kształtu i objętości, wewnątrz ciała stałego powstają wobec tego duże naprężenia, które w przemianie bezdyfuzyjnej nie są niwelowane przez migrację jonów. Naprężenia te przeciwdziałają postępowi reakcji przed jej zakończeniem. Dalszy przebieg reakcji wymaga zmiany temperatury i wygrzewanie izotermiczne nie zwiększa stopnia przereagowania. Reakcja przebiega w pewnym zakresie temperatur z efektem histerezy.

R. Garvie [13] rozważał mechanizm przemiany na bazie teorii domenowej. Zgodnie z tą teorią w obszarze temperatur przemiany w jednoskośnej matrycy tworzą się domeny fazy tetragonalnej. W procesie przemiany współwystępują dwie fazy połączone ze sobą. Ponieważ granice domen są koherentne i występują znaczne różnice objętości pomiędzy dwoma fazami, przemiana jest związana z energią odkształcenia. Energia ta, powstająca z kongzystencji dwóch faz, pozwala na zatrzymanie reakcji przy każdej danej temperaturze w interwale temperatur przemiany. Naprężenia występujące przy przystosowaniu się jednoskośnych domen do matrycy tetragonalnej nie są takie same jak naprężenia powstające od domen tetragonalnych w matrycy jednoskośnej. Sytuacja ta prowadzi do występowania histerezy.

Teoria domen wyjaśnia dlaczego przemiany występują przy pewnych krytycznych wielkościach ziaren, które muszą być równe lub większe od pojedynczych domen.

Przemianie polimorficznej jednoskośnego ZrO_2 towarzyszą efekty cieplne. W czasie podgrzewania obserwuje się efekt endotermiczny, a przy chłodzeniu - efekt egzotermiczny. Ciepło przemiany w temperaturze 1202°C wynosi $+1,42 \text{ kcal/mol}$ [14]. Przejście w odmianę tetragonalną charakteryzuje się zmniejszeniem objętości próbki o 7,7% [11] /6,9% [14] /; przeciwny efekt występuje przy przejściu w odmianę jednoskośną.

Oporność właściwa ZrO_2 maleje gwałtownie w obszarze temperatur przejścia fazowego.

Wymienione właściwości pozwalają na wyznaczenie temperatury przemiany polimorficznej różnymi metodami. Należą do nich badania rentgenowskie, metoda termicznej analizy różnicowej DTA, dylatometria lub pomiary oporności albo przewodności elektrycznej. C.E. Curtis [15] na podstawie badań DTA podaje, że przemiana zaczyna się w temperaturze 1100°C , następnie przy 1190°C osiąga maksimum i kończy się w temperaturze 1250°C .

Według T.A. Mumpton [16] maksimum występuje w temperaturze 1170°C . Temperatura ta podnosi się jednak do 1190°C dla próbek ZrO_2 zawierających 2% HfO_2 .

Badania I. Hinza [17] metodą rentgenowską wykazały, że początek przemiany leży w obszarze temperatur $1150\text{--}1160^{\circ}\text{C}$, jednakże przemiana zachodzi tutaj bardzo wolno, natomiast szybkość przemiany zwiększa się znacznie w temperaturze 1200°C . W czasie chłodzenia początek przemiany występuje przy $990\text{--}1010^{\circ}\text{C}$, a koniec przy $800\text{--}750^{\circ}\text{C}$.

Według H.S. Maiti [18] temperatura przemiany jednoskośnego ZrO_2 w tetragonalny, zbadana metodą DTA, wynosi $1170\pm 10^{\circ}\text{C}$ i nie zależy od warunków eksperymentu, natomiast przemiana odwracalna silnie zależy od temperatury, czasu i szybkości ogrzewania próbki. Efekt przemiany fazy tetragonalnej w jednoskośną i histereza tej przemiany zależą od wielkości krystalitów.

Im większe wymiary krystalitów tym wyższa temperatura przemiany. Na temperaturę i histerezę przemiany mogą oddziaływać domieszki innych tlenków. Powszechnie występującą domieszką w ZrO_2 jest HfO_2 - izomorficzny z ZrO_2 , o podobnej strukturze krystalicznej i bardzo trudny do oddzielenia. Zazwyczaj nawet chemicznie czyste preparaty ZrO_2 zawierają $\approx 1,5\%$ HfO_2 , a tylko specjalnie oczyszczane mogą mieć zawartość $< 0,1\%$.

C.E. Curtis [15] wykazał, że dodatek HfO_2 w ilości 2% podwyższa temperaturę przemiany, ZrO_2 , natomiast według I. Hinza [17] dodatek do 1,3% HfO_2 nie wpływa na efekt histerezy i na temperaturę przemiany.

Zgodnie z danymi Bartuski [11] dodatek ZnO w ilości $5\text{--}25\%$ przesuną temperaturę przemiany w kierunku wyższych temperatur o $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$, podwyższając jednocześnie ciepło przemiany. Zmiany te zachodzą wskutek dyfuzji jonów Zn^{2+} do sieci ZrO_2 .

Według T.H. Browna [19] dodatek TiO_2 obniża temperaturę przemiany tetragonalnego ZrO_2 w jednoskośny, natomiast I.M. Ksiendzow [20] stwierdził podobny wpływ TiO_2 na przemianę ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny przy podgrzewaniu. Zachowanie to jest związane z tworzeniem się roztworu stałego pomiędzy ZrO_2 a TiO_2 .

Odmiana tetragonalna ZrO_2 charakteryzuje się strukturą zdeformowanego fluorytu z rozszerzeniem sieci w kierunku osi c. G. Teufer [21] określa tę strukturę jako prymitywną tetragonalną. Gęstość właściwa wynosi $6,10\text{ g/cm}^3$ [14]. W temperaturze 2300°C odmiana tetragonalna ZrO_2 przechodzi w odmianę regularną. Występowanie metastabilnej odmiany tetragonalnego ZrO_2 stwierdzili O. Ruff [6],

R. Garvie [13], E.O. Whitney [22] i inni.

Metastabilny tetragonalny ZrO_2 powstaje przez prażenie soli cyrkonowych, jak tlenochlorki, szczawiany, octany i inne w temperaturze poniżej 600°C . Formę tę można otrzymać również przez ogrzewanie cienkich warstw ZrO_2 , o grubości $400\text{--}600\text{ \AA}$ w temperaturze $647\text{--}747^{\circ}\text{C}$ [14].

Faza metastabilna stopniowo przechodzi w jednoskośną już w temperaturze pokojowej. Jest to przejście fazowe bezdyfuzyjne. Faza ta jest bardziej reaktywna od fazy jednoskośnej. J.E. Bailey [9] otrzymał metastabilny tetragonalny ZrO_2 przez mielenie jednoskośnego ZrO_2 na sucho w młynku kulowym.

R. Garvie [13] przypisuje występowanie tej fazy wielkości krystalitów, podając graniczną wartość około 300 Å. J.E. Bailey [9] oznaczył metodą rentgenowską graniczną wielkość krystalitów dla występowania metastabilnego tetragonalnego ZrO_2 ; według niego wartość ta wynosiła około 100 Å. Gęstość właściwa tej fazy wynosi $5,86 \text{ g/cm}^3$ [9].

Odmiana regularna ZrO_2 o strukturze fluorytu utrzymuje się do temperatury topnienia. Forma ta jest dotychczas mało zbadana.

Odmiana metastabilna regularna ZrO_2 tworzy się podczas utleniania anodowego metalicznego Zr, przy ogrzewaniu cienkich warstw amorficznego ZrO_2 do 297°C , a wodorotlenku cyrkonu poniżej 397°C [14], lub przez rozkład termiczny alkoholanów cyrkonu [23]. Gęstość metastabilnego regularnego ZrO_2 wynosi $6,29 \text{ g/cm}^3$ [14].

Metastabilny regularny ZrO_2 może współwystępować z metastabilną odmianą tetragonalną. K.S. Mazdyasni [23] podaje, że metastabilna faza regularna o średnim uziarnieniu 50 Å w temperaturze $300\pm 305^\circ\text{C}$ przechodzi w metastabilną odmianę tetragonalną; przy 310°C zaczyna się pojawiać faza jednoskośna; w temperaturze 400°C znika metastabilny tetragonalny ZrO_2 .

Amorficzny ZrO_2 w temperaturze 410°C przechodzi w krystaliczny, co ujawnia się na krzywej DTA ostrym efektem egzotermicznym [24].

Właściami chemicznymi ZrO_2 szeroko zajmował się A. Dietzel [25], badając szereg układów dwuskładnikowych. ZrO_2 tworzy stosunkowo niewiele związków, ale łatwo tworzy roztwory stałe. Na podstawie różnicy potencjałów jonowych, A. Dietzel wskazał na możliwości tworzenia się związków pomiędzy ZrO_2 a innymi tlenkami. Warunkiem utworzenia się związku jest różnica potencjałów jonowych, określonych wg wzoru $\frac{\Delta z}{a}$, która powinna być większa od 0,30 /z- ładunek kationu, a - odległość kationu od anionu/.

Potencjał jonowy dla ZrO_2 w koordynacji 6 = 0,78, a dla koordynacji 8 = 0,95

Potencjał jonowy dla ZnO = 0,59; dla TiO_2 = 1,25

Według tej teorii ZrO_2 jednoskośny z tlenkiem cynku nie tworzy związków ani roztworów stałych. Z TiO_2 dwutlenek cyrkonu tworzy roztwory stałe i związki. Zagadnienia te zostaną szerzej omówione w następnych rozdziałach.

1.2. WŁASNOŚCI DWUTLENKU TYTANU TiO_2

Dwutlenek tytanu jest podstawowym składnikiem dielektryków kondensatorowych. Własności tego związku były badane bardzo szeroko, szczególnie zajmowano się własnościami elektrycznymi. W niniejszej pracy zostaną omówione tylko wybrane zagadnienia dotyczące rutylu, ponieważ tę odmianę stosowano w badaniach.

Według W.O. Williamsona [26] rutyl posiada strukturę tetragonalną, skoordynowaną oktaedrycznie. Liczba koordynacyjna dla atomów Ti = 6, a dla atomów O = 3. Komórka elementarna składa się z dwóch cząsteczek TiO_2 . Parametry sieciowe rutylu podane przez Krishna Rao [27] i innych autorów wynoszą $a = 4,594 \text{ \AA}$; $c = 2,958 \text{ \AA}$. Rutyl topi się w powietrzu w temperaturze 1855°C .

Gęstość właściwa monokryształów rutylu mieści się w granicach $4,29 \div 4,39 \text{ g/cm}^3$ [28], natomiast gęstość polikrystalicznego spiekanego TiO_2 wynosi $4,21 \div 4,25 \text{ g/cm}^3$ [29]. Redukcja TiO_2 prowadzi do spadku gęstości, wskutek zmniejszenia zawartości tlenu /np. $TiO_{1,95}$ wykazuje gęstość $4,18 \text{ g/cm}^3$, $TiO_{1,90} \div 4,17 \text{ g/cm}^3$ /.

Dolną granicę stabilności rutylu została określona w przedziale $TiO_{1,941} \div TiO_{1,983}$ [14].

TiO_2 ulega szczególnie łatwo redukcji w próżni, w atmosferze azotu lub wodoru. Zjawisko redukcji i dysocjacji TiO_2 może wystąpić również w próbkach wypalanych w atmosferze powietrza, jeżeli tlenek zawiera niekorzystne domieszki, nawet w bardzo niewielkich ilościach. W procesie redukcji część TiO_2 przechodzi w Ti_2O_3 .

Własności elektryczne rutylu silnie zależą od czystości próbki. Przenikalność dielektryczna rutylu spiekanego z najczystszych proszków waha się w granicach $95 \div 105$ w warunkach normalnych, przy częstotliwości $10^3 \div 10^6 \text{ Hz}$, a temperaturowy współczynnik przenikalności TK_ϵ w temperaturze 20°C wynosi $1 \cdot 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ [30].

Przewodnictwo spieczonego rutylu zależy w znacznym stopniu od stechiometrii i czystości próbki. Według E. Weinerja [31] w warunkach normalnych przewodnictwo może przybierać wartości $10^{-13} \div 10^{-18} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

TiO_2 jest półprzewodnikiem elektronowym typu n i jako taki charakteryzuje się dużą zależnością przewodności od temperatury.

Wskutek śladowej nawet dysocjacji tlenu powstają wolne elektrony wg schematu podanego przez M.D. Earle [32]: $TiO_2 \rightarrow Ti^+ + O_2 + e^-$. Niedobór tlenu prowadzi do tworzenia się jonów Ti^{3+} i wzrostu przewodności.

Wpływ domieszek na przewodnictwo elektryczne rutylu został zbadany przez G.H. Johnsona [33]. Autor ten wykazał, że przewodnictwo może powstawać przez wbudowanie w sieć rutylu jonów metalicznych w niewielkich ilościach. Dodatek jonów czterowartościowych w zasadzie nie wpływa na przewodność. Dwutlenek cyrkonu opóźnia dysocjację termiczną TiO_2 . Dodatki jonów dwuwartościowych obniżają przewodnictwo, a działanie tych jonów zależy od ich wymiarów. Jony dwuwartościowe mają silną tendencję do tworzenia związków z TiO_2 . ZnO tworzy z TiO_2 tytaniany i roztwory stałe. Substytucja jonowa może wywołać w rutylu przewodnictwo elektronowe bez występowania wakancji kationowych lub anionowych. Redukcja TiO_2 daje ten sam efekt pod względem przewodności, ale prowadzi do powstawania wakancji anionowych.

Rutyl spieka się w temperaturze bliskiej 1400°C.

Kinetykę wstępnego spiekania wyprasek proszkowych TiO_2 w temperaturze 700÷1130°C zajmował się A.U. Anderson [34], stwierdzając że mechanizmem procesu spiekania jest dyfuzja po granicach ziarnowych. Zmiana atmosfery w okresie wstępnego spiekania nie wpływa na jego kinetykę.

Według A. Palatzkego [35] ceramika rutyłowa ma skłonności do dużego rozrostu ziaren w toku spiekania. Zjawisko to można znacznie ograniczyć przez wprowadzenie dodatku 5÷10% ZrO_2 .

Z badań G. Stefanowa [36] nad wpływem domieszek na proces spiekania mieszaniny rutyłu z anatasem okazało się, że najbardziej efektywnymi są tlenki ZnO , CdO i Bi_2O_3 w ilości 2÷3%.

1.3. UKŁAD FAZOWY ZrO_2 - TiO_2 I WŁASNOŚCI TYTANIANU CYRKONU ZrTiO_4

Pierwsze diagramy fazowe, w których oprócz roztworów stałych jednoskośnego ZrO_2 i tetragonalnego TiO_2 wykazano również istnienie związku o składzie stechiometrycznym $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$, zostały jednocześnie przedstawione przez L.W. Coughanoura [37] oraz F.H. Browna [19]. Badania te potwierdzili i rozszerzyli J.M. Ksiendzow [20], A. Cocco [38] oraz M. Mizuno [39], [40]. Własnościami elektrycznymi w układzie ZrO_2 - TiO_2 zajmowali się głównie A. Rieke [41], W. Roth [42], E. Schönberg-Albers [43] i I.M. Ksiendzow [20].

Dotychczas w układzie fazowym ZrO_2 - TiO_2 wyodrębniono jeden punkt eutektyczny, nie ma jednak pełnej zgodności co do położenia tego punktu. Według prac H. Wartenberga [44] i L.W. Coughanoura [37] punkt ten występuje w temperaturze 1760°C przy zawartości 20% molowych ZrO_2 , według I.M. Ksiendzowa [20] przy 1750°C i zawartości 30% m ZrO_2 , a według W. Büssema [45] przy 1600°C w stężeniu 50÷55% wagowych ZrO_2 .

Pierwotnie w układzie ZrO_2 - TiO_2 znaleziono tylko roztwory stałe jednoskośnego ZrO_2 w TiO_2 i tetragonalnego TiO_2 w ZrO_2 [45], [46]. Po odkryciu związku ZrTiO_4 okazało się, że tworzy on roztwory stałe z jednoskośnym ZrO_2 i tetragonalnym TiO_2 [19], [20]. Związek ten według A. Biereżnoja [14] podlega przemianom polimorficznym: niskotemperaturowa odmiana β ZrTiO_4 tworzy roztwór stały z jednoskośnym i tetragonalnym ZrO_2 oraz tetragonalnym TiO_2 ; wysokotemperaturowa odmiana α ZrTiO_4 tworzy roztwory stałe z tetragonalnym ZrO_2 i tetragonalnym TiO_2 .

Granice występowania roztworów stałych wyznaczano metodą rentgenowską przez pomiar zmiany parametrów sieciowych komórki elementarnej jednoskośnego ZrO_2 i rutyłu TiO_2 , jak również za pomocą badań dylatometrycznych, analizując przemianę polimorficzną tetragonalnego ZrO_2 w jednoskośny. Zagadnieniem tym zajmowało się

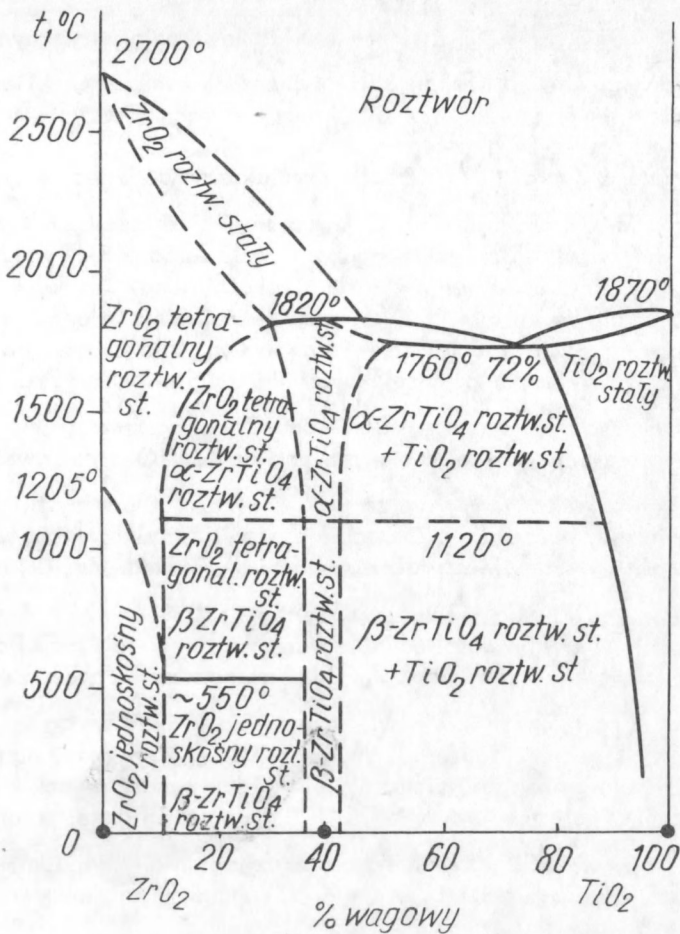
wielu autorów. Zgodnie z ich danymi dla roztworu stałego jednoskośnego ZrO_2 graniczna zawartość TiO_2 wynosi $12\pm 13\%$ molowych w temperaturze $1400^\circ C$ [20], $10\pm 15\%$ wagowych przy $1500^\circ C$ [19], 37% wagowych w temperaturze $1600^\circ C$ [40], 15% molowych przy $1700^\circ C$ i $17,5\%$ molowych w temperaturze topnienia [47].

W obszarze składów bogatych w TiO_2 graniczny udział ZrO_2 jednoskośnego, który rozpuszcza się w rutylu, wynosi $10\pm 12\%$ molowych w temperaturze $1400^\circ C$ [20], 10% wagowych przy $1460^\circ C$, 16% wagowych przy $1520^\circ C$ [45], 12% molowych przy $1500^\circ C$ [19], 21% wagowych przy $1600^\circ C$ [46], 20% molowych i $16,5\%$ molowych odpowiednio w temperaturze topnienia i przy $1700^\circ C$ [47].

Związek $ZrTiO_4$ powstaje w szerokim obszarze stężeń TiO_2 . Granice jego występowania zależą od temperatury i czasu syntezy. Według T.H. Browna [19] w próbkach spiekanych przez 2 h w temperaturze $1760^\circ C$ $ZrTiO_4$ występuje przy stężeniu $15\pm 80\%$ molowych TiO_2 , przy czym roztwór stały $ZrTiO_4$ z jednoskośnym ZrO_2 istnieje do granicznej zawartości 15% molowych TiO_2 , a z tetragonalnym TiO_2 do 82% molowych. W stężeniach $50\pm 55\%$ molowych TiO_2 jest obecny tylko $ZrTiO_4$. Obszar rozpuszczalności $ZrTiO_4$, wyznaczony na podstawie badań rentgenowskich dla próbek spieczonych w piecu słonecznym i szybko chłodzonych wynosi $20-80\%$ molowych TiO_2 .

Wzrost stężenia TiO_2 wpływa na temperaturę przemiany polimorficznej tetragonalnego ZrO_2 w jednoskośny podczas chłodzenia, jak również na wielkość efektu zmiany objętości próbki wywołanej przemianą. Według T.H. Browna [19] temperatura przemiany obniża się od $980^\circ C$ dla czystego ZrO_2 do $340^\circ C$ dla próbki zawierającej 40% molowych TiO_2 . Dalszy wzrost stężenia TiO_2 nie wpływa na temperaturę przemiany. Badania te wykonane były na próbkach spieczonych w temperaturze $1760^\circ C$ przez 2 h, a następnie podgrzewanych w dylatometrze do $1200^\circ C$ i chłodzonych z szybkością $315^\circ C/h$. Podobnymi badaniami zajmował się I.M. Ksiendzow [20], z tą różnicą, że próbki były spiekane w temperaturze $1500^\circ C$ przez 1 h, a rozszerzalność badano przy podgrzewaniu. W tym przypadku temperatura przemiany jednoskośnego ZrO_2 w tetragonalny obniża się od $1050^\circ C$ dla czystego ZrO_2 do $650^\circ C$ przy dodatku 15% molowych TiO_2 . Dalsze zwiększenie udziału TiO_2 nie wpływa na temperaturę przemiany, ale ujawnia się w zmniejszeniu efektu zmiany objętości próbki, aż do całkowitego zaniku tego efektu przy składzie 50% molowych TiO_2 .

Występowanie w układzie ZrO_2-TiO_2 granic roztworów stałych, jak również związku chemicznego, potwierdzają badania zależności gęstości właściwej od składu [20]. Na krzywej gęstości wyznaczonej dla próbek spiekanych w temperaturze $1400^\circ C$ przez 1 h występują trzy punkty przegięcia. Dwa z nich odpowiadają granicom roztworów stałych jednoskośnego ZrO_2 i tetragonalnego TiO_2 , a trzeci położony jest w punkcie odpowiadającym składowi chemicznemu $ZrTiO_4$. Diagramy fazowe układu zaprezentowane przez L.W. Coughanoura [37], F.M. Browna [19] i J.M. Ksiendzowa [20] nie różnią się w zasadniczy sposób. Rozbieżności dotyczą głównie wyznaczenia granic roztworów stałych i położenia punktu eutektycznego.



Rys. 1. Układ fazowy ZrO_2 - TiO_2 [14]

Na rysunku 1 przedstawiono diagram opracowany przez A.S. Biereżnoja [14]. Diagram ten uwzględnia badania własne autora, jak również wcześniejsze badania innych autorów. Uzyskanie w układzie ZrO_2 - TiO_2 tworzyw o dobrym zagęszczeniu po spieczeniu wymaga stosowania bardzo wysokich temperatur. Względnie dobrze spiekają się zestawy w obszarze bogatym w TiO_2 w temperaturach około $1300 \pm 1450^\circ C$. Według A. Rieke [41] zestawy o stężeniu powyżej 16% w ZrO_2 po spieczeniu w temperaturze $1460^\circ C$ pozostają nadal porowate. Udział ZrO_2 powyżej 75% wagowych powoduje pękanie ceramiki związane z przemianą polimorficzną ZrO_2 . Trudnościom tym można zapobiec przez wprowadzenie do zestawu ceramiki niewielkich ilości domieszek tlenkowych, których rola polega na stabilizacji odmiany tetragonalnej ZrO_2 oraz na obniżeniu temperatury spiekania.

Tytanian cyrkonu $ZrTiO_4$. Związek o składzie stechiometrycznym $ZrO_2:TiO_2 = 1:1$ mol, jak to wykazał M. Mizuno [39], tworzy się z mieszaniny tlenków już przy spiekaniu ich w temperaturze $1227^\circ C$. W temperaturach wyższych, np. w $1537^\circ C$, synteza zachodzi bardzo szybko.

Według L.W. Coughanoura [37] $ZrTiO_4$ można otrzymać przez przetrzymywanie mieszaniny tlenków w temperaturze $1250^\circ C$ przez długi okres czasu, natomiast J.M. Ksiendzow [20] otrzymał ten związek podczas wygrzewania próbek w $1300^\circ C$ przez 1 h. Stopienie mieszaniny tlenków w piecu tlenowo-acetylenowym, lub w piecu słonecznym w temperaturze bliskiej $2000^\circ C$, albo bezpośrednie utlenianie stechiometrycznej mieszaniny metalicznego tytanu i cyrkonu pozwala również na otrzymanie $ZrTiO_4$ [47]. B.C. Weber [48], spiekając mieszaninę tlenków ZrO_2 i TiO_2 o składzie stechiometrycznym w temperaturze $1680^\circ C$ w atmosferze powietrza i w $1540^\circ C$ w próżni przez 5 h, uzyskał w obu przypadkach $ZrTiO_4$. Po powtórnym wygrzaniu tych samych próbek w temperaturze $1180^\circ C$ przez 100 h w próżni i równolegle w atmosferze powietrza, okazało się, że stabilne pozostały tylko próbki wypalone w powietrzu. Ponowne wypalenie w próżni prowadzi do rozkładu $ZrTiO_4$ na ZrO_2 i TiO_2 . Badania syntezy $ZrTiO_4$ prowadzone przez M. Mizuno [39] wykazały, że nie ma dużych różnic w efektywności powstawania związku w zależności od formy wyjściowej TiO_2 . Zarówno w próbkach z rutylem jak i anatazem obecność $ZrTiO_4$ była zauważalna już po spieczeniu w temperaturze $1300^\circ C$ przy szybkości podgrzewania $5^\circ/min$ i przy szybkim chłodzeniu. Jednakże silniejsze refleksy na rentgenogramie ujawniły się dla próbek z rutylem. Mniejszą reaktywność próbek z anatazem przypisano znacznemu wzrostowi uziarnienia TiO_2 po polimorficznej przemianie anatazu w rutil, w porównaniu z małym wzrostem uziarnienia w tym samym czasie u próbek z rutylem. Ziarna większe były w tym przypadku mniej reaktywne w procesie tworzenia się nowego związku.

Domieszkowanie próbek z anatazem i rutylem dodatkami LiF, CaO i Na_2O w ilości 1% molowego wpływa na obniżenie temperatury tworzenia się $ZrTiO_4$. Najbardziej efektywnie działa LiF obniżając temperaturę, w której pojawia się związek, do $1100^\circ C$. W tym przypadku próbki wygrzewano przez 5 h. Mniej efektywne są dodatki CaO i Na_2O . Dodatki LiF i Na_2O obniżają temperaturę polimorficznej przemiany anatazu w rutil od 1000 do $900^\circ C$. $ZrTiO_4$ nie tworzy się w obszarze temperatur polimorficznej przemiany anatazu w rutil, ale przypuszczalnie w pobliżu temperatury przemiany jednoskośnego ZrO_2 w tetragonalny. Zgodnie z danymi K.W. Coughanoura [37] i R.E. Newnham [49], tytanian cyrkonu posiada strukturę ortorombową w grupie przestrzennej $Pbcn = D_{2n}^{14}$. Atomy cyrkonu i tytanu są nieuporządkowane. W płaszczyźnie 001 jony tlenu tworzą zdeformowaną sieć heksagonalną, otaczającą jony Ti i Zr, zajmując połowę oktaedrycznej odległości sieciowej. Każdy jon metalu jest połączony z sześcioma jonami tlenu, przy odległości $2,04 \text{ \AA}$, z czterema przy odległości $1,94 \text{ \AA}$ i z dwoma przy odległości $2,23 \text{ \AA}$.

Według R.W. Lyncha [50] struktura krystaliczna tego związku jest zbudowana ze zniekształconych ektaedrów metalotlenowych $/MO_4/$. Każdy jon $/Zr^{4+}$ i $Ti^{4+}/$ jest otoczony przez 6 jonów tlenu O^{2-} , które tworzą zdeformowany oktaedr. Oktaedry tworzą sieć przestrzenną, składającą się z łańcuchów połączonych ze sobą krawędziami, biegnących w kierunku osi c. W kierunku osi a łańcuchy łączą się wierzchołkami. W kierunku osi b oktaedry nie tworzą ze sobą bezpośredniego połączenia, jednakże wiązanie wierzchołkowe w kierunku a zapewnia mostkowe połączenie sąsiednich łańcuchów w kierunku b.

W tabelicy 1 zestawiono dane porównawcze parametrów sieciowych $ZrTiO_4$ zbadanych przez różnych autorów. Z rozważań L.W. Coughanoura [37] wynika, że zmiana parametru sieciowego c pod wpływem zmiany szybkości chłodzenia próbki wskazuje na występowanie dwóch odmian polimorficznych. Forma wysokotemperaturowa ma inną symetrię aniżeli niskotemperaturowa. Według tego autora $ZrTiO_4$ w zakresie temperatur $800\pm 1200^\circ C$, a według A. Cocco [38] w $1120^\circ C$, podlega przemianie polimorficznej odmiany wysokotemperaturowej w niskotemperaturową. Przemianę tę badano metodą rentgenowską i metodą przewodności elektrycznej [38]. $ZrTiO_4$ topi się inkongruentnie w temperaturze $1820^\circ C$ [37], [48], [38]. Podczas stopienia związek nie rozkłada się całkowicie. Po szybkim ochłodzeniu oprócz ZrO_2 jednoskośnego i TiO_2 rutyłu, w stopie znajdowało się około 60% $ZrTiO_4$ [47]. Gęstość właściwa próbek spiekanych w $1500^\circ C$ przez 1 h i chłodzonych z szybkością $500\pm 600^\circ C$ wynosiła $5,11 g/cm^3$ [20]. Współczynnik rozszerzalności cieplnej wynosi $7,5 \cdot 10^{-6}/^\circ C$.

Tablica 1

PARAMETRY SIECIOWE TYTANIANU CYRKONU

Autor	Sposób przygotowania próbki	Chłodzenie wolne				Chłodzenie szybkie			
		a Å	b Å	c Å	v Å ³	a Å	b Å	c Å	v Å ³
L.W. Coughanour [37]	chłodzenie od temperatury $1200\pm 1600^\circ C$	4,806	5,032	5,447	131,7	4,802	5,034	5,483	
R.E. Newnham [49]	spiekanie w temperaturze $1720^\circ C$ przez 2 h	4,806	5,447	5,032					
R.W. Lynch [50]	spiekanie w temperaturze $1625^\circ C$ przez 6 h, a następnie w temperaturze $1300^\circ C$ przez 72 h	4,809	5,41	5,030	190,9	4,804	5,483	5,086	132,6

Właściwości elektryczne tytanianu cyrkonu spieczonego w temperaturze 1750°C , zbadane przez J.M. Ksiendzowa [20], przedstawiają się następująco: przenikalność dielektryczna ϵ przy częstotliwości 1 MHz w temperaturze otoczenia wynosi 39, temperaturowy współczynnik przenikalności dielektrycznej $\text{TK}_{\epsilon} = -110 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, tangens kąta stratności $\text{tg } \delta$ przy 1 MHz $= 3 \div 6 \cdot 10^{-4}$.

G.H. Jonker [1] podaje właściwości elektryczne tytanianu cyrkonu domieszkowanego tlenkiem cynku w ilości 2% m. Zgodnie z tymi danymi przy częstotliwości 1 MHz w temperaturze otoczenia $\epsilon = 43$, $\text{TK}_{\epsilon} = -100 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $\text{tg } \delta = 5 \cdot 10^{-4}$.

Według danych J. Rowińskiego [5] tytanian cyrkonu domieszkowany 5% m ZnO spiekany w temperaturze 1350°C charakteryzuje się następującymi właściwościami elektrycznymi przy częstotliwości 1 MHz i w temperaturze otoczenia: $\epsilon = 39,6$, $\text{tg } \delta = 1 \cdot 10^{-4}$, $\text{TK}_{\epsilon} = -124 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,3 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$. Dodatek ZnO obniża temperaturę spiekania ZrTiO_4 .

Z danych J. Rowińskiego [5] wynika, że przy dodatku 1% molowego nawet po spieczeniu w 1630°C tworzywo wykazuje porowatość otwartą, przy dodatku 4% molowego spieka się w temperaturze 1430°C , a przy 5% molowych w 1350°C . Oddziaływanie różnych związków z tlenkami II, III i IV grupy układu okresowego pierwiastków na właściwości elektryczne i skład fazowy tytanianu cyrkonu zbadała L.P. Mudrolubowa [51].

1.4. WŁASNOŚCI TLENKU CYNKU ZnO

Tlenek cynku charakteryzuje się strukturą heksagonalną gęsto upakowaną typu wurcytu. Ułożenie na przemian warstw cynku i tlenu w kierunku osi c sprzyja tworzeniu się podłużnych kryształów w formie igieł. Parametry sieciowe ZnO zostały podane przez A.N. Mariano [52] i R.W. Wyckoffa [53]. Gęstość teoretyczna ZnO $= 5,676 \text{ g/cm}^3$ a gęstość właściwa $5,56 \div 5,60 \text{ g/cm}^3$ [54]. Temperatura topnienia ZnO według E.N. Buntinga [55] wynosi $1975 \pm 25^{\circ}\text{C}$. Podczas podgrzewania przy ciśnieniu atmosferycznym ZnO silnie sublimuje. Punkt sublimacji wyznaczony przez G.H. Hüttiga [56] znajduje się w 1723°C przy ciśnieniu 1 atm.

Straty procentowe parowania ZnO w różnych temperaturach podaje F.O. Doeltz [57]:

w temperaturze 1200°C ubytek ZnO wynosi $0,14 \div 0,18\%$

w temperaturze 1300°C ubytek ZnO wynosi 1%

w temperaturze 1400°C ubytek ZnO wynosi 13%

Nieco odmienne wyniki przedstawia T.H. Dulin [58], podając straty ZnO po 24 h prażenia w różnych temperaturach:

w 1100°C ubytek ZnO wynosił $0,03 \div 0,12\%$

w 1300°C -" -" -" $0,51 \div 1,22\%$

w 1535°C -" -" -" 2,3%

Przenikalność dielektryczna ZnO przy częstotliwości 100 kHz \div 10 MHz, w warunkach normalnych wynosi 10,4 a dla monokryształów - 8,4 [59].

Tlenek cynku jest typowym półprzewodnikiem dziurowym typu n. Przewodnictwo zależy od ciśnienia tlenu. Deficyt tlenu prowadzi do wzrostu przewodności. W ZnO występują defekty typu Frenkla i związane z nimi wakancje tlenowe, międzywęzłowe jony Zn^{2+} oraz wakancje Zn. Przewodność proszkowego ZnO mieści się w granicach $2 \cdot 10^{-7} \div 6 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej [59]. Domieszki silnie wpływają na przewodność ZnO.

Własności półprzewodnikowe ZnO wyływają z faktu, że tleny nie są we wzajemnym kontakcie z powodu pustek o wielkości 0,95 Å, które mogą być łatwo wypełnione atomami cynku w czasie ogrzewania [52], [60], [61]. Sieć anionowa ZnO jest silnie zaburzona.

W technologii ceramicznej tlenek cynku jest często używany jako domieszka obniżająca temperaturę spiekania w wielu typach tworzyw.

1.5. UKŁAD FAZOWY ZnO - TiO₂ I WŁASNOŚCI TYTANIANÓW CYNKU

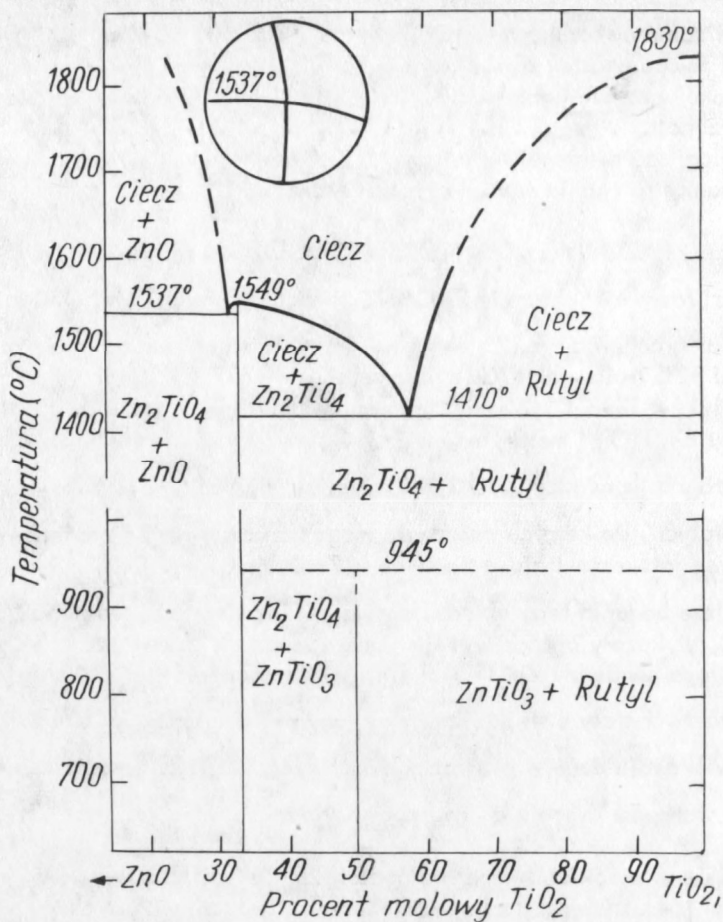
Zależności fazowe w układzie ZnO-TiO₂ według danych T.H. Dulina [58] przedstawiono w diagramie na rys. 2. Występują tu dwa punkty eutektyczne: pierwszy o zawartości 32% molowych TiO₂ w temperaturze 1537°C i drugi o zawartości 58% molowych TiO₂ w 1418°C. Według tego autora stabilne są tylko dwa związki: ortotytanian cynku Zn₂TiO₄ i metatytanian ZnTiO₃. Mimo że nie stwierdzono tworzenia się roztworów stałych pomiędzy ZnO i TiO₂ nie jest wykluczone powstawanie metastabilnych roztworów stałych, do których tworzenia mogą przyczyniać się zanieczyszczenia i defekty sieciowe łatwo powstające zarówno w ZnO, jak i w TiO₂.

Wcześniejsze badania tego układu, prowadzone przez S.S. Cole [62] do temperatury 1100°C, wykazały oprócz wyżej wymienionych związków istnienie regularnego roztworu stałego pomiędzy Zn₂TiO₄ i TiO₂. Natomiast A.F. Mc Cord [63] wykrył dodatkowo roztwór stały o strukturze heksagonalnej pomiędzy TiO₂ a ZnTiO₃. Autorzy ci przedstawili swoje dane w diagramach fazowych. ZnTiO₃ jest stabilny od 560 do 955±25°C, następnie dysocjuje, tworząc w wyższych temperaturach Zn₂TiO₄ i TiO₂ [58].

Tworząca się w wysokich temperaturach ciecz nie ma charakteru fazy szklistej. S.T. Bertram [64] stwierdził, że w zależności od rodzaju TiO₂ będą sprzyjające warunki do tworzenia się albo heksagonalnego ZnTiO₃ albo regularnego Zn₂TiO₄.

W przypadku stosowania rutyli lub odmiany łatwo przechodzącej w rutil powstaje najpierw ZnTiO₃. Stosowanie anatazu otrzymywanego z rozkładu siarczanów prowadzi do tworzenia się Zn₂Ti₃O₈ i Zn₂TiO₄. W temperaturze 900°C zachodzi rozkład wg reakcji $Zn_2Ti_3O_8 \rightarrow Zn_2TiO_4 + 2TiO_2$.

Ortotytanian cynku Zn₂TiO₄ o strukturze spinelu krystalizuje w układzie regularnym. Struktura tego związku została zbadana przez N.W. Taylora [65]. Zn₂TiO₄ według danych Bartrama [64], zaczyna się tworzyć w temperaturze 700°C, a według S.S. Cole [62] w 900°C. Gęstość teoretyczna związku wynosi 5,30 g/cm³ [64]. Ortotytanian cynku topi się w sposób inkongruentny w temperaturze 1549°C [58]. Przenikalność dielektryczna podana przez J.G. Powelsa [68] ma wartość 26 w warunkach normalnych przy częstotliwości 1 MHz. Oporność elektryczna spiekane go w temperaturze 1300°C Zn₂TiO₄ wynosi według W. Jakubowskiego [67] 3,6·10¹³ Ω·cm. Przewodnictwo tego związku ma charakter dziurowy.



Rys. 2. Układ fazowy ZnO-TiO₂ [58]

Metatytanian cynku ZnTiO₃ heksagonalny, o strukturze ilmenitu, charakteryzuje się gęstością teoretyczną 4,76 g/cm³ [55]. Parametry sieciowe tego związku podaje S.T. Bertram [64]. Zakres stabilności metatytanianu cynku według danych różnych autorów nie jest jednakowy. A.F. Mc Cord [63] podaje 670÷800°C, a T.H. Dulin [58] 560÷945°C. Powyżej górnej granicy stabilności ZnTiO₃ przechodzi w Zn₂TiO₄. Własności dielektryczne ZnTiO₃ według E. Rotha [68]:

$$\epsilon = 28 \div 30; \quad TK_{\epsilon} = -76 \cdot 10^{-6} / ^{\circ}\text{C} \div -85 \cdot 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}.$$

Układ fazowy ZnO-ZrO₂. W diagramach fazowych podanych przez A. Dietzel [25], H. Wartenberga [44] i M. Bartuszkę [11] w układzie ZnO-ZrO₂ nie występują stabilne związki ani roztwory stałe. Według M. Bartuski [11] w temperaturze 1730±10°C istnieje punkt eutektyczny przy stężeniu 95% wagowych ZnO. Natomiast H. Wartenberg [44] podaje występowanie punktu eutektycznego w 1800°C przy stężeniu 75% wagowych ZnO.

Przy zawartości 10% wagowych ZnO M. Bartuška [11] stwierdził na krzywych DTA efekt endotermiczny w temperaturze 1350°C przy podgrzewaniu i efekt egzotermiczny w temperaturze 1265±1160°C przy chłodzeniu. Efekty te nie zostały wyjaśnione. Jest to przypuszczalnie tworzenie się niestabilnego związku pomiędzy ZrO₂ a ZnO, który rozpada się przy chłodzeniu.

Układ fazowy ZnO-ZrO₂-TiO₂ dotychczas nie został opracowany. Dotychczas nie spotkano się z opisem związków potrójnych pomiędzy składnikami tego układu ani z opisem położenia punktów eutektycznych.

1.6. PROCESY SPIEKANIA Z UDZIAŁEM REAKCJI W FAZIE STAŁEJ I PRZEMIAN POLIMORFICZNYCH W UKŁADACH DWUSKŁADNIKOWYCH Z DODATKIEM AKTYWNYCH DOMIESZEK

Na podstawie danych literatury przytoczonych w poprzednich rozdziałach, można wnioskować o rodzaju procesów, które powinny zachodzić w rozpatrywanym układzie. Tak więc początkowy etap spiekania mieszaniny o składzie stechiometrycznym ZrO₂-TiO₂ domieszkowanej ZnO należałoby rozpatrywać na modelu spiekania układu dwuskładnikowego, z udziałem reakcji w fazie stałej. Tlenek cynku w tym układzie może oddziaływać zarówno na procesy spiekania jak i na reakcję tworzenia się tytanianu cyrkonu. Zakładając, że po pewnym czasie nastąpi całkowite przereagowanie składników i utworzy się tytanian cyrkonu, dalszy proces spiekania może odbywać się w układzie jednoskładnikowym z udziałem domieszki aktywnej lub z udziałem niewielkiej ilości fazy ciekłej.

Dalszą komplikacją w procesie spiekania rozpatrywanego układu są przemiany polimorficzne dwutlenku cyrkonu i tytanianu cyrkonu. W toku podgrzewania ZrO₂ w obszarze temperatury przemiany zmniejsza swoją objętość o ok. 7%, a więc mógłby nieznacznie wpłynąć na zagęszczenie układu. Odnosnie do zmian zachodzących w objętości próbki pod wpływem przemiany polimorficznej ZrTiO₄ brak jest danych literaturowych. Zasadnicze znaczenie dla szybkości tworzenia się ZrTiO₄, jak i dla procesu spiekania całego układu, ma uziarnienie początkowe komponentów. Czynniki te będzie przyspieszać zarówno reakcję tworzenia się związków, jak i procesy spiekania w miarę stosowania coraz drobniejszego ziarna. Biorąc pod uwagę stopień skomplikowania układu celowym wydaje się omówienie osobno procesów reakcji w fazie stałej i spiekania.

1.6.1. Reakcje w fazie stałej

Aktualny stan wiedzy o reakcjach w fazie stałej został szeroko omówiony przez J. Derenia, R. Habera i R. Pampucha [69]. Przebieg reakcji pomiędzy ciałami stałymi jest zazwyczaj złożony. Reakcje te składają się z szeregu procesów chemicznych, z których każdy może w inny sposób zależeć od własności reagentów lub warunków procesu, np. dyfuzji powierzchniowej, dyfuzji sieciowej, reakcji transportowej zarodkowania i innych. Głównymi czynnikami wpływającymi na przebieg reakcji będą ruchliwość jonów i stany równowagi na granicach faz.

G.I. Hütting i Jander [69] wyróżnili 6 etapów pośrednich badając reakcję tworzenia się spieku ZnCr₂O₄. Procesy te zachodzą w większości reakcji w fazie stałej.

1. Wzajemne pokrywanie powierzchni zmieszanych składników.
2. Pokrycie powierzchni substancji mniej ruchliwej monomolekularną warstwą substancji bardziej ruchliwej.
3. Trwałe związanie z podłożem cząsteczek warstwy monomolekularnej.
4. Dyfuzja cząstek bardziej ruchliwego składnika w głąb sieci przestrzennej składnika mniej ruchliwego i powstanie roztworu stałego.
5. Pojawienie się produktu reakcji po przekroczeniu granicznej wartości stężenia składnika dyfundującego.
6. Zanikanie defektów krystalograficznych sieci przestrzennej nowo powstałego związku i rekrytalizacja.

Mechanizm rozrostu objętości nowego związku w reakcji typu $A_n + B_m \rightarrow A_n B_m$

sprowadza się głównie do dyfuzji jonów A i B przez warstwę utworzonego produktu $A_n B_m$. Dyfundujące jony łączą się na granicy rozdziału z utworzoną warstwą nowego związku. Przemieszczenie się granicy rozdziału $A_n B_m$ po czasie t w stronę A i B można zapisać w postaci:

$$x_1 = k_1 \sqrt{D_1 t}; k_1, k_2 - \text{stałe}$$

$$x_2 = k_2 \sqrt{D_2 t}; D_1, D_2 - \text{współczynniki dyfuzji jonów A i B.}$$

Wzrost grubości warstwy x związku $A_n B_m$ może być wyrażony równaniem:

$$\Delta x = \sqrt{k_1^2 \sqrt{D_1} + k_2^2 \sqrt{D_2}} / t.$$

Współczynniki dyfuzji zależą od rodzaju i stężenia defektów sieciowych produktu reakcji, a te są funkcją składu, ciśnienia i otaczającej atmosfery. Na granicy rozdziału faz szybko ustala się równowaga i dalsza reakcja jest możliwa wtedy, gdy do granicy dowędrują dodatkowe jony na drodze dyfuzji poprzez produkt reakcji. Wypadkowy ładunek elektryczny przepływający przez warstwę reakcyjną musi być równy zero, ażeby reakcja nie została zahamowana.

Produkt reakcji w przypadku tlenków tworzy się wskutek przeciwnie skierowanej dyfuzji kationów przez warstwę reakcyjną /przy czym aniony pozostają nieruchome/ albo przez dyfuzję tylko jednego z kationów. Jest to kation bardziej ruchliwy, o większym współczynniku dyfuzji. W przypadku, gdy wdyfundowuje jeden kation poprzez produkt reakcji, dla zachowania warunku elektrooobojętności musi się odbywać równoległa dyfuzja anionów. Dyfuzja anionów jest zwykle wolniejsza od dyfuzji kationów, które są bardziej ruchliwe. Ponieważ szybkość reakcji zależy od szybkości procesu najwolniejszego, to dla układów tlenkowych będzie porównywalna z szybkością dyfuzji własnej jonów tlenu. Jednakże zaobserwowano, że przebieg reakcji w fazie stałej jest znacznie szybszy niżeli to wynika ze współczynników dyfuzji anionów tlenu. Zakłada się więc, że kationy są przenoszone przez objętość kryształu, a aniony dyfundują poprzez warstwę przypowierzchniową w kryształ, i wtedy szybkość dyfuzji jest znacznie większa. Jeżeli produkt reakcji wykazuje dużą przewodność elektryczną, wówczas kationy są przenoszone przez fazę stałą, a aniony przez fazę gazową; w tym przypadku na granicach faz następuje eliminacja tlenu, który następnie wbudowuje się w innym miejscu układu. Zachodzi wtedy proces utleniania i redukcji. Jeżeli w wyniku reakcji w fazie stałej powstaje produkt reakcji o innej strukturze

krystalicznej i odmiennych własnościach niż faza wyjściowa, to prowadzi to do spowolnienia dyfuzji i zmniejszenia szybkości reakcji, w miarę zwiększania grubości warstwy produktu. Jeżeli w czasie reakcji jeden ze składników ulega dysocjacji lub parowaniu, szybkość reakcji jest uzależniona od różnicy prężności pary nasyconej nad powstającym produktem i substratami. Reagent wiążąc chemicznie substancję przechodzącą w stan gazowy obniża prężność pary nad substancją parującą, powodując szybsze jej parowanie. Udział fazy gazowej w takiej reakcji może być znaczny, mimo że reakcja zachodzi w temperaturach, w których dysocjacja czy parowanie są nieznaczne.

Wpływ domieszek na przebieg reakcji w fazie stałej polega na modyfikacji własności dyfuzyjnych kryształów, to jest na zmianie sposobu zdefektowania sieci krystalicznej. Defekty sieciowe występują wskutek wbudowania jonów. Przy występowaniu defektów sieciowych wskutek zmniejszenia energii aktywacji, wzrasta samodifuzyja jonów.

W zależności od wartościowości i zdolności polaryzacyjnych jon domieszki będzie wchodził w pozycje jonów sieciowych lub w pozycje międzywęzłowe i oddziaływał na stężenie wakancji dyfundujących jonów poprzez produkt reakcji. Domieszki powodują przyspieszenie reakcji w zakresie pewnej optymalnej ich ilości i w odpowiednim zakresie temperatur.

Domieszki przyspieszające reakcje w fazie stałej nazywają się również mineralizatorami. Podzielono je na trzy rodzaje [69]:

- 1/ mineralizatory wpływające na tworzenie się zarodków krystalizacji,
- 2/ mineralizatory wpływające na szybkość krystalizacji,
- 3/ mineralizatory wpływające na własności sieci krystalicznej, tzw. mineralizatory powierzchniowe, strukturalne, dyfuzyjne i topniki.

Wpływ domieszek na przebieg reakcji w fazie stałej zależy według J. Habera [69] również od sposobu wprowadzenia domieszki. Ta sama domieszka wbudowana w sieć jednego z reagentów lub wprowadzona do układu dwóch reagentów jednocześnie działa w odmienny sposób.

Szybkość reakcji w fazie stałej zależy od uziarnienia komponentów i jest proporcjonalna do liczby kontaktów międzyziarnowych. Liczba kontaktów zależy od stosunku wielkości promieni ziarn obu reagentów i od wzajemnego stosunku ich liczby.

1.6.2. Procesy spiekania

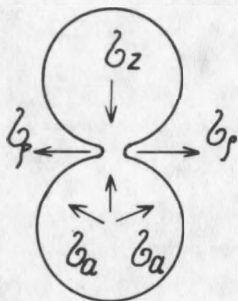
Zagadnienie spiekania z udziałem reakcji w fazie stałej jest skomplikowane i dotychczas mało zbadane. Niemniej jednak pewne etapy procesu spiekania przebiegają podobnie, jak w układach jednoskładnikowych i są wspólne dla wszystkich spiekających się układów. Według R. Pampucha [70] spiekany proszek o określonym upakowaniu przed rozpoczęciem zagęszczenia ulega ekspansji objętościowej do pewnej progowej temperatury, od której zaczyna się kurczenie.

Proces spiekania można podzielić na dwa zasadnicze stadia:

- 1/ stadium wstępne, w którym dzięki przegrupowaniu ziaren następuje zmniejszenie porowatości,
 - 2/ stadium pełnej eliminacji porów wskutek zbliżania się środków ziaren i zwiększenia styków międzyziarnowych poprzez przenoszenie masy z miejsc zetknięcia do porów.
- Podział mechanizmów spiekania odpowiadających różnym sposobom przenoszenia masy można według R. Pampucha [70] przedstawić następująco:

1. Ruch defektów punktowych:
 - w objętości ziaren - przez dyfuzję objętościową,
 - na granicach ziaren - przez dyfuzję granicy ziarnowej,
 - na powierzchni ziaren - przez dyfuzję powierzchniową.
2. Ruch dyslokacji - poprzez odkształcenia plastyczne całych ziarn,
3. Ruch ziarn względem siebie /poślizg wzdłuż granicy międzyziarnowej/ w procesie lepkościowego lub plastycznego przegrupowania,
4. Ruch atomów, cząstek lub zespołów atomów w fazie ciekłej - w procesie dyfuzji i płynięcia lepkościowego w fazie ciekłej,
5. Ruch atomów lub cząstek w fazie gazowej - przez odparowanie masy i jej kondensację w innym miejscu układu.

Kierunek zmian w toku spiekania jest ustalony przez proces zmniejszania się energii swobodnej proszku, związanej ze zmniejszeniem rozwinięcia powierzchni po przejściu proszku w polikryształ. Siłą napędową procesów przenoszenia masy są naprężenia występujące w miejscach styku ziaren, związane z małym promieniem krzywizny "szyjki". Wskutek istnienia naprężeń w szyjce występuje lokalny gradient potencjału chemicznego zdolny do wywołania w podwyższonej temperaturze zlokalizowanych procesów przenoszenia masy. Naprężenia rozciągające w obwodzie szyjki są zrównoważone identycznymi naprężeniami ściskającymi o maksymalnej wartości w środku kontaktu.



Rys. 3. Rysunek modelowy procesu spiekania: σ_z - maksymalne naprężenie ściskające, σ_r - maksymalne naprężenie rozciągające promieniste, σ_a - maksymalne naprężenie obwodowe

Zbiór ziaren znajduje się w stanie naprężenia równoważnego działaniu zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego. Przy wzroście temperatury różnica naprężeń w szyjce doprowadza do powstania lokalnych naprężeń ścinających lub sił skręcających, co umożliwia poślizg na granicach ziarn.

W początkowym stadium spiekania wskutek poślizgu ziarna zajmują położenia o jak największym upakowaniu, zmniejszając w ten sposób porowatość układu. Proces przegrupowania ziarn nie może doprowadzić do całkowitej eliminacji porów, z wyjątkiem przypadku o dużej zawartości fazy ciekłej w układzie 30÷40% objętościowych. Następnym etapem spiekania w wyższej temperaturze może odbywać się głównie poprzez dyfuzję, parowanie i kondensację lub płynięcie lepkościowe. Dyfuzja przebiega przez mechanizm wakancyjny. Przemieszczeniu się wakancji towarzyszy równoległe przemieszczenie atomu w stronę przeciwną. Wskutek występowania naprężeń w szyjce zmienia się w niej stężenie wakancji w porównaniu z obszarami bez naprężeń.

Dyfuzja powierzchniowa odgrywa większą rolę w temperaturach niższych i wywiera pośredni wpływ na zjawisko spiekania. Ruchliwość atomów na powierzchni jest dużo większa niż we wnętrzu kryształu. Przy występowaniu szyjek o małej krzywiznie wytwarza się w tym miejscu gradient potencjału chemicznego atomów zdolnych

do wywołania ukierunkowanej dyfuzji. Atomy pod powierzchnią wypukłych części ziarn mają wyższy potencjał chemiczny od atomów pod powierzchnią wklęsłą szyjki. Strumień atomów przepływa od powierzchni ziarna do powierzchni szyjki.

Zródłem dyfuzji objętościowej jest powstawanie różnicy stężeń wakancji w różnych miejscach szyjki. Stężenie wakancji w środku szyjki jest mniejsze w związku z występowaniem naprężeń ściskających, aniżeli w obszarach pozbawionych naprężeń. W odpowiednio wysokich temperaturach ruch wakancji będzie skierowany od granic równoległych do granic prostopadłych w kierunku działania sił ściskających. Ruch wakancji powoduje odkształcenie zbioru ziaren i ich wzrost podłużny, środki ziaren zbliżają się do siebie, zwiększając powierzchnię granic prostopadłych do kierunku działania sił ściskających. Szybkość zbliżania się środków ziaren jest równa szybkości dopływu wakancji do granic tych ziaren. Ponieważ na granicach równoległych istnieje stale źródło wytwarzania wakancji, pory, a na granicach prostopadłych miejsca niszczące wakancje, to gradient stężenia wakancji po pewnym czasie osiąga stałą wartość i proces spiekania może przebiegać przez cały czas przetrzymywania próbki w danej temperaturze. Eliminacja porów odbywa się na granicach ziaren i w ich pobliżu. Procesy dyfuzji rozpoczynające się przy małych wartościach naprężeń wywołują nieodwracalne odkształcenie zbioru ziaren, które nazywa się odkształceniem lepkościowym. W toku spiekania proszków krystalicznych nie występują procesy odkształcania lepkościowego całych ziarn, tylko obszarów kontaktów międzyziarnowych.

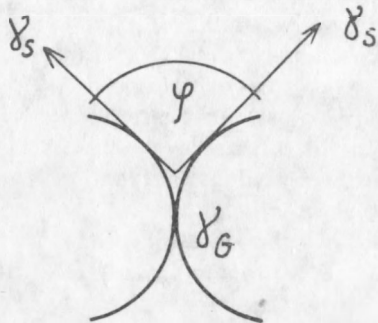
Jeżeli spiekające się ziarna znajdują się w atmosferze własnych par, to prężność pary nad zakrzywioną powierzchnią jest większa od prężności pary nad powierzchnią płaską, a występująca różnica prężności par sprzyja przenoszeniu masy przez fazę gazową. Odparowanie następuje na części wypukłej, a kondensacja na części wklęsłej, a więc w szyjce. Przy takim mechanizmie nie obserwuje się zbliżania środków ziaren i brak skurczliwości, występuje natomiast zmiana kształtu porów. Proces ten zwykle zachodzi w wysokich temperaturach.

Przy spiekaniu w obecności niewielkiej ilości fazy ciekłej, siły napędowe procesu przenoszenia masy są analogiczne, różnią się nieco pośrednie i końcowe stadia spiekania pod względem jakościowym i ilościowym w stosunku do spiekania bez udziału fazy ciekłej. Faza ciekła może nie zwilżać lub słabo zwilżać ziarna fazy stałej, albo dobrze zwilżać i rozpuszczać fazę stałą. Jeżeli faza ciekła nie jest zwilżająca, to staje się ona fazą nieciągłą i tworzy izolowane krople w masie fazy stałej. Proces spiekania jest wówczas kontrolowany w początkowych i pośrednich stadiach spiekania przez proces zachodzący na styku ziaren krystalicznych, a w końcowym stadium rozrostu ziaren rola cieczy jest taka jak obcych wtrąceń lub porów. Jeżeli faza ciekła jest zwilżająca, to w miejscu zetknięcia się ziaren powstanie szyjka. Wskutek małej krzywizny w obwodzie szyjki występuje naprężenie rozciągające, a w centrum – ściskające.

Warstewka cieczy w miejscu styku ma grubość $0,005 \pm 0,04 \mu\text{m}$, niezależnie od całkowitego udziału fazy ciekłej. Przegrupowanie ziaren w obecności fazy ciekłej zachodzi łatwiej i w niższej temperaturze. Już przy zawartości cieczy $0,01 \pm 0,5\%$ molowych faza ciekła wpływa na procesy przegrupowania ziaren. Takie ilości cieczy mogą wystąpić w proszkach spiekanych z udziałem domieszek. Podczas przenoszenia masy poprzez dyfuzję w późniejszych stadiach spiekania, atomy przechodzące do fazy ciekłej dyfundują zgodnie z gradientem potencjału chemicznego wzdłuż cienkich warstewek cieczy do powierzchni ciekłej szyjki. Według W.D. Kingerego [71] gdy w spiekonym układzie znajduje się mała ilość fazy ciekłej ziarna fazy stałej przybie-

rają kształt zaokrąglony, ułatwiający ich gęste ułożenie. Zbliżenie środków fazy stałej wymaga częściowego rozpuszczenia ziaren i naruszenia styku pomiędzy nimi. Istniejące w miejscach styku duże ciśnienie kapilarne wytworzone przez siły napięcia powierzchniowego zwiększa rozpuszczalność fazy stałej w cieczy. Z przesyconej cieczy wydziela się faza stała na powierzchni innych ziaren, wskutek czego zmieniają one kształt i dopasowują do siebie. Stopień wnikania cieczy pomiędzy ziarna określa kąt zwilżania ψ /rys. 4 [74] /.

Rys. 4. Schematyczny rysunek zwilżania ciała stałego przez ciecz w procesie spiekania



γ_G - napięcie powierzchniowe na granicy między ziarnami fazy stałej
 γ_S - napięcie powierzchniowe na granicy między fazą stałą a fazą ciekłą

gdy $\gamma_S > 1/2 \gamma_G$ to $0 < \psi < 180^\circ$

gdy $\gamma_S = \gamma_G$ to $\psi = 120^\circ$

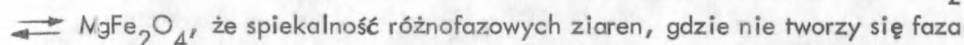
gdy $\gamma_S < 1/2 \gamma_G$ to ψ nie istnieje i ciecz wnika wzdłuż granicy rozdziału ziarn fazy stałej

W końcowym stadium spiekania osiąga się zahamowanie procesu spiekania przy gęstości 0,80÷0,95% gęstości teoretycznej. Główną przyczyną zahamowania spiekania jest nieciągły wzrost ziarn w wyniku czego zwiększa się droga dyfuzji wakancji. Innym czynnikiem hamującym jest uwięzienie gazu w porach zamkniętych.

W końcowym stadium spiekania zmniejsza się rozwinięcie powierzchni granic międzyziarnowych i granic rozdziału faz. Granice są obdarzone nadmierną energią, stąd część ziaren małych ulega zanikowi kosztem ziaren dużych. Niektóre ziarna rozrastają się do bardzo dużych rozmiarów. Ziarna o liczbie krawędzi większej od 6 /większość z nich wklęsła/ będą rosły do określonych wymiarów. Ziarna o małej liczbie krawędzi /część z nich wypukła/ będą znikły. Przyczyną rozrostu ziaren jest dążność granic ziarnowych do osiągnięcia minimum energii. Na przecięciu zakrzywionych granic międzyziarnowych występuje różnica potencjału chemicznego, która stanowi siłę napędową procesu przenoszenia atomów ze strony wklęsłej na stronę wypukłą, co powoduje przemieszczenie się granicy w kierunku środka krzywizny: granica dąży do wyprostowania. Wraz ze wzrostem rozmiaru ziarna siła napędowa rozrostu zwiększa się, bo zwiększa się ilość krawędzi. Proces nieciągłego wzrostu ziaren o przekroju wydłużonym może się również rozwinąć drogą rozpuszczenia i wytrącania w kanalikach fazy ciekłej. Nieciągły wzrost ziaren jest zjawiskiem ujemnym w materiałach polikrystalicznych.

Procesy rozrostu mogą być zahamowane przez wtrącenia obcych faz, np. krople fazy ciekłej, a przede wszystkim porów i wtrąceń gazowych. Według I.E. Burke [72] minimalny udział porów hamujący wzrost ziaren wynosi $\approx 10\%$. Pory zamknięte wewnątrz dużych ziaren nie mogą być wyeliminowane w przeciwieństwie do porów przecinających granice międzyziarnowe, lub położonych w ich pobliżu. Wiąże się to z faktem, że najbardziej skutecznym sposobem eliminacji porów jest dyfuzja objętościowa wakancji od powierzchni porów do granic międzyziarnowych.

Faza ciekła może zahamować wzrost ziaren, gdy ciecz jest reaktywna, zwilża ciało stałe i ma dużą lepkość. Wpływ przemian polimorficznych i reakcji chemicznych według R. Pampucha [70] może być w pewnych przypadkach korzystny dla procesów spiekania, a w innych niekorzystny. Przy większych zmianach objętości związanych z przemianami polimorficznymi mogą powstawać znaczne naprężenia w granicach międzyziarnowych lub międzyfazowych, a te mogą doprowadzić do spękań materiału podczas chłodzenia. Zgodnie z danymi J. Hedwalla [73], zwiększona ruchliwość atomów w momencie przemiany polimorficznej wpływa dodatnio na szybkość reakcji chemicznej i udział fazy ulegającej przemianie. W trakcie przemiany może wzrosnąć intensywność dyfuzji warunkującej szybsze przenoszenie masy, a więc i szybsze spiekanie. R. Pampuch [70] wykazał na przykładzie spiekania mieszaniny $MgO+Fe_2O_3$



że spiekalność różnofazowych ziaren, gdzie nie tworzy się faza ciekła, a tylko zachodzi reakcja pomiędzy ziarnami o odmiennym składzie z utworzeniem krystalicznych produktów, jest gorsza od spiekalności każdego ze składników.

Zgodnie z przykładem rozpatrywanym przez R. Pampucha [70] jeżeli dwa ziarna o różnym składzie stykają się ze sobą w proszku, to, wskutek znacznego spadku energii swobodnej układu towarzyszącego reakcji, MgO z Fe_2O_3 , w układzie zachodzi przede wszystkim dyfuzja kationów Mg^{2+} i Fe^{3+} w kierunku prostopadłym do granicy międzyziarnowej. Natomiast tylko w niewielkim stopniu atomy dyfundują od centrum kontaktu międzyziarnowego do jego obwodu, tj. do poru.

W pobliżu szyjki między dwoma ziarnami po stronie MgO tworzy się kawerna wskutek wyciągania nagromadzonych tu wakancji. Ze względu na konieczność zachowania elektrobojętności na każde 3 jony Mg^{2+} dyfundują 2 jony Fe^{3+} . Dyfuzji Fe^{3+} towarzyszy cyfuzja wakancji od ziaren Fe_2O_3 do ziaren MgO . Wakancje wobec tego

zanikają na powierzchni poru po stronie ziarna MgO . Powoduje to zwiększenie promienia krzywizny szyjki i znaczne zmniejszenie siły napędowej procesów przenoszenia masy i zahamowania zbliżenia się centrów ziarn, a więc i zagęszczenia proszku. Niejednakowy strumień dyfuzji oddala środki ziaren od siebie, co wywołuje ekspansję zbioru ziaren w proszku. Przyczyną tego jest rozrastanie się fazy zawierającej wolniej dyfundujący element struktury, wskutek uprzywilejowanego wdyfundowania w nią elementu struktury sąsiadujących ziarn drugiej fazy. Ekspansja ziaren może być jeszcze większa gdy w następstwie wzajemnej dyfuzji tworzy się nowa faza stała o strukturze i parametrach sieciowych różniących się znacznie od substratów. Domieszki wprowadzane do układu spiekających się ziaren mogą uaktywniać, pasywować, lub nie wpływać na proces spiekania. Dodatek może tworzyć z osnową roztwór stały lub roztwór stały i związek.

Dodaki obniżające temperaturę spiekania podzielono na dwie grupy: 1/ tworzące w temperaturze spiekania fazę ciekłą, 2/ nie tworzące fazy ciekłej.

Mechanizm spiekania w przypadku 1/ jest taki jak przy udziale małych ilości fazy ciekłej. Dodatki nie tworzące fazy ciekłej w trakcie spiekania według A. Bakata i T. Rutkowskiego [74] można podzielić na 3 grupy:

1. Dodatki przyspieszające proces spiekania z jednoczesnym przyspieszeniem rekrytalizacji wtórnej /np. TiO_2 z Al_2O_3 , Li_2O z MgO /.

2. Dodatki aktywujące proces spiekania z równoczesnym zahamowaniem procesu rekrytalizacji wtórnej /np. MgO lub BaO w Al_2O_3 /.

3. Dodatki hamujące proces spiekania i wzrost ziaren.

Mechanizm działania pierwszej grupy polega na tworzeniu z osnową roztworów stałych, przy czym powstają defekty sieciowe przyspieszające proces dyfuzji.

Mechanizm działania dodatków drugiej grupy jest złożony /np. w przypadku dodatku MgO do Al_2O_3 tworzą się wakancje anionowe/.

Działanie dodatków hamujących proces spiekania i wzrost ziaren polega na tworzeniu się roztworów stałych hamujących proces dyfuzji, tworzą się wakancje anionowe i zmniejsza stężenie wakancji kationowych. Według Pawłuszkina [75] domieszki przyspieszające spiekanie tworzą wokół spiekane go ziarna otoczkę jonową o dużej energii. Jony te wchodzą powierzchniowo w reakcję chemiczną z ziarnem osnowy, bądź dyfundują w głąb ziarna, albo reagują z innymi domieszkami pozostającymi w równowadze na granicach ziarn. W wyniku tych procesów domieszki podnoszą lub obniżają energię powierzchniową spiekane go tlenku, ułatwiają lub utrudniają dyfuzję i rekrytalizację. A. Awgustnik [76], [77] podaje, że istnieje pewne optimum pomiędzy ilością wprowadzonego mineralizatora, a wymiarem ziaren fazy wyjściowej. Duże znaczenie ma zwiększenie dyspersji fazy wyjściowej i domieszki.

Działanie mineralizatora można rozpatrywać z punktu widzenia teorii dyslokacji. Wokół dyslokacji gromadzą się jony mineralizatora tworząc "atmosferę", mianowicie takie jony, których pola energetyczne sprzyjają usunięciu naprężeń i ułatwiają ruch dyslokacji lub lokalne topienie. W przeciwieństwie do tego trwałość układu zapewniają jony tworzące "atmosferę", która zwiększa stopień naprężeń pola dookoła dyslokacji i zatrzymuje ruch dyslokacji.

R. Pampuch [78] wykazał, że tlenki obniżające napięcie powierzchniowe, oraz tlenki o mniejszej lub bardzo zbliżonej elektroujemności w stosunku do tlenku spiekane go, polepszają spiekanie. Zostało to potwierdzone przez G. Stefanowa [36] w badaniach nad spiekaniem TiO_2 domieszkowanym innymi tlenkami. Okazało się, że

ZnO spośród badanych dodatków ma najmniejszą różnicę elektroujemności w stosunku do TiO_2 i najintensywniej wpływa na proces spiekania TiO_2 .

Działanie domieszek uaktywniających spiekanie może zachodzić na zasadzie parowania. Zgodnie z patentem USA [79] wprowadzenie do spiekane go Al_2O_3 łatwo parujących dodatków jak ZnO , lub CdO w bardzo niewielkiej ilości uaktywnia proces spiekania. Parowanie dodatku powinno zachodzić w obszarze temperatur skurczliwości spiekane go tlenku. W wyższych temperaturach dodatek wyparowuje całkowicie.

2. OPIS METOD BADAŃ

2.1. BADANIA CHEMICZNE

Zawartość głównych zanieczyszczeń w tlenkach TiO_2 , ZrO_2 i ZnO oznaczano metodą chemiczną i spektralną analizy ilościowej. Metodą chemiczną oznaczano zawartość SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O i P_2O_5 [80], [81].

Oznaczenie zawartości SiO_2 w ZrO_2 polegało na stopieniu próbki z mieszaniną węglanu sodowo-potasowego z kwasem borowym. Ze stopinonej mieszaniny, przez zadanie kwasem solnym, wydzielano krzemionkę. Wytrącony osad prażono, a następnie zadawano kwasem fluorowodorowym dla odpędzenia SiO_2 .

Zawartość krzemionki w TiO_2 oznaczano podobnie, z tym, że TiO_2 rozpuszczano w kwasie siarkowym.

Zawartość Fe_2O_3 w tlenkach wyjściowych oznaczano metodą kolorymetryczną, z roztworów po oddzieleniu krzemionki. Rodanek amonu tworzył kompleks barwny z żelazem trójwartościowym. Oznaczenie powyższe wykonano na spektrokolorymetrze "Specol".

Zawartość K_2O i Na_2O oznaczano metodą fotometrii płomieniowej na fotometryrze Zeissa.

Zawartość P_2O_5 oznaczano metodą kolorymetryczną z roztworu po oddzieleniu krzemionki. Kompleks barwny otrzymywano z molibdenianem amonu, zredukowanym następnie chlorkiem cynowym.

Spektralną analizę emisyjną próbek wykonano na spektrografie PGS-2, stosując łuk prądu stałego. Analizę TiO_2 wykonano według instrukcji [82], na próbkach proszkowych bezpośrednio wzbudzanych w kraterku elektrody węglowej. Jako standard wewnętrzny zastosowano cynk.

Dwutlenek cyrkonu analizowano z próbek proszkowych z dodatkiem $AgCl$ jako nośnika i przy zastosowaniu elektrod o specjalnym kształcie.

Metoda analizy ZrO_2 została opisana w instrukcji [83]. Analizę spektralną ZnO wykonano z próbek proszkowych według instrukcji [84].

2.2. BADANIA UZIARNIENIA

Skład ziarnowy proszków do wielkości średnicy ziarna $0,5 \mu m$ oznaczano metodą analizy sedymentacyjnej, za pomocą wagi sedymentacyjnej "Sartorius 404". Jako dyspergator stosowano roztwór wodny pirofosforanu sodu $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$ o stężeniach:

dla ZrO_2 - 0,03%,

dla TiO_2 - 0,004%,

dla ZnO - 0,07%.

W zależności od uziarnienia próbki wysokość opadania wynosiła 20, 10 i 5 cm.

Czas opadania dla poszczególnych wielkości ziarna w temperaturze 20°C obliczano z przekształconego wzoru Stokesa:

Środkową średnicę ziarna /medianę/ d_m odczytywano z wykresów, na których na osi rzędnych naniesiono przepad, a na osi odciętych wielkość uziarnienia w skali logarytmicznej.

Skład ziarnowy proszków dla średnicy ziarna mniejszej od 0,5 μm określano ze zdjęć wykonanych na mikroskopie elektronowym przez analizę 500±3000 ziaren.

Zdjęcia wykonano na aparacie typu "Philips EN-100", przy powiększeniu 1600, 7800 i 45 600x.

Próbki do badań w mikroskopie elektronowym, przed naniesieniem na błonkę węglową, zalewaną octanem amylu i poddawano w ciągu 20 min działaniu ultradźwięków przy częstotliwości 80 kHz, w płuczce typu B6-297.

2.3. BADANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ

Oznaczenie powierzchni właściwej wykonano metodą BET na zasadzie izotermy adsorpcji azotu, w temperaturze ciekłego azotu. Do pomiaru brano naważki 0,5±1,5 g w zależności od wielkości mierzonej powierzchni. Błąd pomiaru wynosił 5 ± 10%.

2.4. BADANIA METODĄ TERMICZNEJ ANALIZY ROŻNICOWEJ I TERMOGRAWIMETRII

Badania DTA wykonano na urządzeniu Firmy Netzsch typ 406, stosując szybkość ogrzewania i chłodzenia próbek 10°/min i największą czułość rejestracji. Dokładność pomiaru temperatury wynosiła ±5°C. Próbki umieszczano w tulejce platynowej. Substancję porównawczą stanowił tlenek glinu /odmiana α / prażony w temperaturze 1670°C.

Dwutlenek cyrkonu i tlenek glinu po wsypaniu do tulejek platynowych, lekko zagęszczano przez stukanie. Natomiast zestawy twgrzyw, sprasowane w kształcie pastylek pod ciśnieniem 1000 KG/cm² /~100 kN/cm²/, układano w tulejce na przekładce z folii platynowej. Przekładka stykała się z końcówką termoelementu. Pod przekładką znajdował się prażony tlenek glinu. Postępowanie takie zabezpieczało termoelement przed uszkodzeniem przez spiekającą się próbkę. Maksymalna temperatura ogrzewania wynosiła 1450°C. Badanie sublimacji tlenku cynku wykonano metodą termogravimetryczną TG na aparacie Firmy Rigaku-Thermoflex. Próbki podgrzewano w atmosferze powietrza z szybkością 10°/min do temperatury 1500°C. Dokładność pomiaru temperatury wynosiła +5°C.

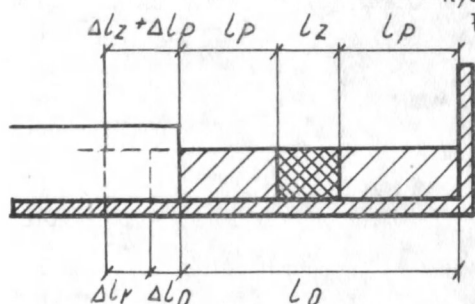
2.5. BADANIE PRZEBIEGU SPIEKANIA METODĄ DYLATOMETRYCZNA I W MIKROSKOPIE GRZEWCZYM

Badania wykonano na dylatometrze firmy Linseis typ 705. Jako szybkość ogrzewania przyjęto 10°/min. Doświadczalnie ustalono minimalny docisk próbki, zapewniający stykanie się pręta dociskowego z próbką przy największej jej skurczliwości. Pomiaru skurczliwości w czasie spiekania wykonywano przy powiększeniu 200x, badania dylatometryczne próbek spieczonych wykonano przy powiększeniu 1000±2000x.

Próbki o wymiarach $\varnothing = 6 \text{ mm}$, $h = 4 \pm 5 \text{ mm}$ układano w łódeczce wyłożonej blachą platynową pomiędzy dwoma przekładkami ze spieczonego tworzywa korundowego. W przypadku próbek reagujących z przekładką stosowano dodatkowo przekładki z folii platy-

nowej pomiędzy próbką a przekładką korundową. Badania prowadzono do temperatury 1450°C. Obliczenie skurczliwości wykonano za pomocą maszyny cyfrowej Gier wg programu ustalonego na podstawie danych wyprowadzonych z niżej podanego wzoru:

Rys. 5. Schematyczny rysunek dylatometru z założoną próbką i przekładkami korundowymi



$$\Delta l_r = \Delta l_z + \Delta l_p - \Delta l_o$$

$$L_z = \Delta l_r + \Delta l_p + \Delta l_o$$

$$L = \frac{\Delta l_z}{l_z} \Delta 100$$

$$L = \frac{\Delta l_r + \Delta l_p + \Delta l_o}{l_z} \Delta 100$$

$$\Delta l_r = \frac{\Delta l}{K}$$

$$l_o = l_z + l_p$$

$$\Delta l_p = \alpha_p \cdot \Delta t \cdot l_p$$

$$l_p = \alpha_o \cdot \Delta t \cdot l_o = \alpha_o \cdot \Delta t \cdot (l_z + l_p)$$

$$L = \left[\frac{\frac{\Delta l}{K} - \alpha_p \cdot \Delta t \cdot l_p + \alpha_o \cdot \Delta t \cdot (l_z + l_p)}{l_z} \right] \cdot 100$$

$$L = \left[\frac{\frac{\Delta l}{K} - \alpha_p \cdot \Delta t \cdot l_p + \alpha_o \cdot \Delta t \cdot (l_z + l_p) + \alpha_o \cdot \Delta t \cdot l_p}{l_z} \right] \cdot 100$$

$$L = \left[\frac{\frac{\Delta l}{K} - \Delta t / \alpha_p - \alpha_o / l_p + \alpha_o \cdot \Delta t \cdot l_z}{l_z} \right] \cdot 100$$

$$\alpha_o \cdot \Delta t = A$$

$$\Delta t \cdot / \alpha_p - \alpha_o / = B$$

$$L = \left[\frac{l}{l_z K} - B \frac{l_p}{l_z} + A \right] \cdot 100$$

gdzie:

- L - skurczliwość próbki w danej temperaturze w %,
- k - powiększenie dylatometrz,
- l_z - długość początkowa próbki,
- l_p - łączna długość początkowa przekładek,
- l_o - długość łódki na długości przekładek i próbek,
- α_p - współczynnik rozszerzalności przekładki,
- α_o - współczynnik rozszerzalności łódki,
- Δl - zmniejszenie lub przyrost długości na wykresie,
- Δl_r - rzeczywisty przyrost lub zmniejszenie długości układu z uwzględnieniem powiększenia,
- Δl_z - przyrost lub zmniejszenie długości próbki w czasie ogrzewania,
- Δl_p - przyrost długości przekładek w czasie ogrzewania,
- Δl_o - przyrost długości łódki w czasie ogrzewania na długości próbki i przekładek,
- Δt - różnica temperatur,
- A i B - stałe obliczane z wartości współczynników rozszerzalności liniowej łódki i przekładek dla danego zakresu temperatur.

Zastosowanie tej metody badania było niezbędne dla zabezpieczenia układu pomiarowego dylatometrz przed spieceniem z badaną próbką.

Dokładność pomiaru temperatury wynosiła $+5^{\circ}\text{C}$.

Badania dylatometryczne próbek wstępnie spieczonych wykonano na pręcikach długości ~ 20 mm. Badanie przebiegu spiekania próbek, wymagających ogrzewania w zakresie temperatur $1400 \div 1600^{\circ}\text{C}$, wykonano za pomocą mikroskopu grzewczego Firmy Leitz-Wetzlar.

Próbki spiekano zarówno w stałej temperaturze w ciągu 1 h, jak i z szybkością podgrzewania $7^{\circ}/\text{min}$. Dokładność pomiaru skurczliwości na średnicy próbki wynosiła $\pm 0,5\%$, dokładność pomiaru temperatury $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

2.6. BADANIA RENTGENOWSKIE

Jakościową identyfikację fazową próbek proszkowych wykonano na dyfraktografach Philips PW-1050 oraz Dron-1 i Dron-3, stosując promieniowanie $\text{Cu}_k \alpha / \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ / i filtr Ni.

Próbki analizowano w zakresie kątowym $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

Odległość płaszczyzn sieciowych odczytywano z tablic [85].

Skład fazowy oznaczano przez porównanie wartości d dla badanych próbek z wartościami podanymi w testach dla poszczególnych substancji.

2.7. BADANIA CERAMOGRAFICZNE ZA POMOCĄ MIKROSKOPU SKANNINGOWEGO I METALOGRAFICZNEGO

Badanie powierzchni spiekanych próbek wykonano na mikroskopach skanningowych typu "Cambridge" i ISM-2 Firmy JEOL przy powiększeniach 650, 2600 i 6000x.

Próbki przygotowano do obserwacji przez napylenie w napyłarce próżniowej warstewką palladu i złota lub węgla i złota.

Badania mikroskopowe zgładów polerowanych i trawionych wykonano na mikroskopie metalograficznym Neophot-2, przy powiększeniu 500x. Zgłady trawiono stężonym kwasem siarkowym w temperaturze $\sim 200^\circ\text{C}$ w czasie 1 ± 5 min.

Analizę średniej wielkości ziarna, zawartości porów i zawartości fazy ciekłej w próbkach spieczonych wykonano bezpośrednio z preparatu lub ze zdjęć na mikroskopie analizującym typu "Quantimet 720".

2.8. BADANIA ZA POMOCĄ MIKROSONDY ELEKTRONOWEJ

Metodę mikroanalizy rentgenowskiej zastosowano dla określenia składu chemicznego fazy międzyciarkowej i lokalizacji cynku w spieczonych próbkach. Badania te polegały na wykonaniu zdjęć obrazu chemicznego próbek, zdjęć topograficznych obrazujących rozmieszczenia pierwiastków Zr, Ti i Zn i wykresów liniowych rozmieszczenia tych pierwiastków. Ponadto dla wytypowanych próbek wykonano ilościową analizę punktową składu chemicznego fazy międzyciarkowej i ziarn krystalicznych. Pole badania objęte wiązką elektronową miało średnicę $\sim 3 \mu\text{m}$. Skład chemiczny badanych obszarów obliczono na maszynie cyfrowej na podstawie zaprogramowania danych doświadczalnych.

Badania wykonano za pomocą mikrosondy elektronowej typu IXA-3A Firmy JEOL. Próbki do badań polerowano proszkiem diamentowym i płukano chemicznie czystym alkoholem etylowym, a następnie napyłano warstewką węglową.

Dokładność oznaczenia zawartości badanych pierwiastków wynosiła $\pm 10\%$.

2.9. OZNACZANIE WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH

Gęstość właściwą określano metodą piknometryczną w nafcie. Próbki odpylano pod ciśnieniem $0,1 \text{ kG/cm}^2 / \sim 10 \text{ kN/m}^2$ / i termostatowano w temperaturze 28°C . Nafte do oznaczeń piknometrycznych destylowano w temperaturze $> 215^\circ\text{C}$. Dokładność oznaczenia wynosiła $\pm 0,5\%$. Oznaczenie wykonywano na 3 równoległych próbkach.

Gęstość pozorną próbek surowych oznaczano z pomiaru ciężaru i wymiarów geometrycznych, przy uwzględnieniu zawartości plastyfikatora w próbkach. Natomiast gęstość pozorną próbek spiekanych oznaczano na podstawie ciężaru i objętości wyzna-

czonej na wadze hydrostatycznej po nasyceniu próbek wodą. Dokładność oznaczenia wynosiła $\pm 1\%$. Oznaczenia wykonywano na $3 \div 5$ pastylkach.

Nasiąkliwość na wodę oznaczano przy pomiarze gęstości pozornej z dokładnością $\pm 10,5\%$ na $3 \div 5$ pastylkach.

Straty ciężaru próbek po spieczeniu określano z dokładnością $\pm 0,1\%$ na $3 \div 5$ pastylkach.

Skurczliwość liniową po spieczeniu oznaczano z dokładnością $\pm 0,5\%$.

2.10. BADANIA WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNYCH

Badania podstawowych własności elektrycznych wykonano na 5 płytkach z ceramiki spieczonej, nie wykazujących nasiąkliwości na wodę. Płytki o średnicy 17 ± 20 mm i wysokości $0,8-1$ mm posiadały z obu stron elektrody srebrowe wykonane metodą dwukrotnego wypalania pasty srebrowej w temperaturze 800°C .

Przenikalność dielektryczną ϵ w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ przy częstotliwości 1 MHz oznaczano przez pomiar pojemności na automatycznym mostku cyfrowym firmy Hewlett-Packard typ 4270 A. Dokładność pomiaru wynosiła $\pm 1\% + 0,01$ pF:

Wartość liczbową przenikalności obliczano ze wzoru:

$$\epsilon = \frac{14,4 \cdot C \cdot h}{D^2}$$

gdzie: C - pojemność zmierzona /pF/

h - grubość płytki /cm/

D - średnica płytki /cm/

Tangens kąta stratności $\text{tg } \delta$ przy częstotliwości 1 MHz w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i $150 \pm 2^\circ\text{C}$ oznaczano na mierniku firmy Rohde Schwarz typ VKS BN 3530 z dokładnością $\text{tg } \delta + 2 \cdot 10^{-4}$. Do badań w temperaturze 150°C zastosowano specjalną komorę cieplną.

Temperaturowy współczynnik pojemności TWP przy częstotliwości 1 MHz zbadano w zakresie $20 \div 125^\circ\text{C}$; $20 \div 85^\circ\text{C}$; $20 \div 25^\circ\text{C}$; $20 \div 55^\circ\text{C}$. Oznaczenie wykonano z dokładnością $\pm 5 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, na mierniku produkcji krajowej wykonanym przez Instytut Teleradiokomunikacyjny.

$$\text{TWP} = \frac{\Delta C}{C \cdot \Delta T} \cdot 10^{-6}$$

gdzie: ΔC - przyrost pojemności /pF/

ΔT - przyrost temperatury / $^\circ\text{C}$ /

Rezystywność \mathcal{S} w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i $150 \pm 2^\circ\text{C}$ wyliczono z pomiaru rezystancji zmierzonej na megomierzu lampowym firmy Radiometer typ IM 5e przy napięciu 100 V.

Rezystywność wyliczono ze wzoru:

$$\mathcal{S} = \frac{D^2 \cdot R_{\text{izol}}}{1,27 \cdot h}$$

gdzie: D - średnica płytki /cm/

h - grubość płytki /cm/

R_{izol} - rezystancja / Ω /

Pomiary rezystancji w temperaturze 150°C wykonano w specjalnej komorze cieplnej, czas przetrzymania próbki w temperaturze pomiaru wynosił 30 min.

3. WYNIKI BADAŃ TLENKÓW WYJŚCIOWYCH ZrO_2 , TiO_2 i ZnO

3.1. PRZYGOTOWANIE PROSZKÓW O OKREŚLONYM UZIARNIENIU

Założono, że poszczególne zestawy będą wykonywane z frakcjonowanych tlenków wyjściowych ZrO_2 i TiO_2 , przy czym w każdym zestawie tlenki te będą charakteryzować się podobnym składem uziarnienia. Różnice pomiędzy poszczególnymi grupami uziarnienia polegały na zmiennej wielkości uziarnienia środkowego d_m przy założonej wielkości ziarna maksymalnego d_{max} i założonej ilości ziarna o średnicy poniżej $0,5 \mu m$.

Przygotowano 3 frakcje uziarnienia ZrO_2 i TiO_2 , w których zawartość ziarna o średnicy poniżej $0,5 \mu m$ wynosiła ~100, 65 i 30%, a d_{max} miało odpowiednio wartość $0,5, 4$ i $25 \mu m$.

Następnie przygotowano dwie frakcje o grubym uziarnieniu i bardzo małej zawartości ziaren poniżej $2 \mu m$. Średnica ziarna d_{max} dla tych frakcji wynosiła 9 i $12 \mu m$, a wartość ziaren poniżej $2 \mu m$ odpowiednio 15 i 7%. Tlenek cynku stosowano o uziarnieniu $d_{max} = 6$ i $0,5 \mu m$. Proszki o założonym uziarnieniu otrzymano drogą sedymentacji.

W celu uniknięcia aglomeracji ziarn, do sedymentowanej zawiesiny dodawano wodę amoniakalną, utrzymując stałe pH roztworu. Sedymentacja ZrO_2 odbywała się przy $pH=9$, a TiO_2 i ZnO przy $pH=8$. Próbki przed sedymentacją rozdrabniano w młynku agatowym "Pulverisette 5" w zawieszynie wodnej przez 30 min. Frakcje o wielkości ziaren $d_{max} = 9$ i $12 \mu m$ były wielokrotnie płukane po sedymentacji dla oddzielenia ziaren mniejszych od $2 \mu m$. Frakcje najdrobniejsze, o uziarnieniu $d_{max} = 4$ i $0,5 \mu m$ po sedymentacji odwirowywano w wirówce.

Ażeby uniknąć ponownego zbijania się cząstek suszenie odbywało się w temperaturze 40°C w suszarce próżniowej.

3.2. WYNIKI BADAŃ UZIARNIENIA, POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ I GĘSTOŚCI

Uziarnienie poszczególnych frakcji ZrO_2 , TiO_2 i ZnO , oznaczone metodą sedymentacyjną i ze zdjęć w mikroskopie elektronowym, podano w tabl. 2 i na rys. 6 i 7. Powierzchnię właściwą proszków określano metodą BET dla wszystkich frakcji ZrO_2 i wybranych frakcji TiO_2 .

Powierzchnia właściwa ZrO_2 :

frakcja $d_{max} = 0,5 \mu m$	$d_m = 0,22 \mu m$	powierzchnia właściwa	$29,8 m^2/g$
" $d_{max} = 4 \mu m$	$d_m = 0,35 \mu m$	"	$23,9 m^2/g$

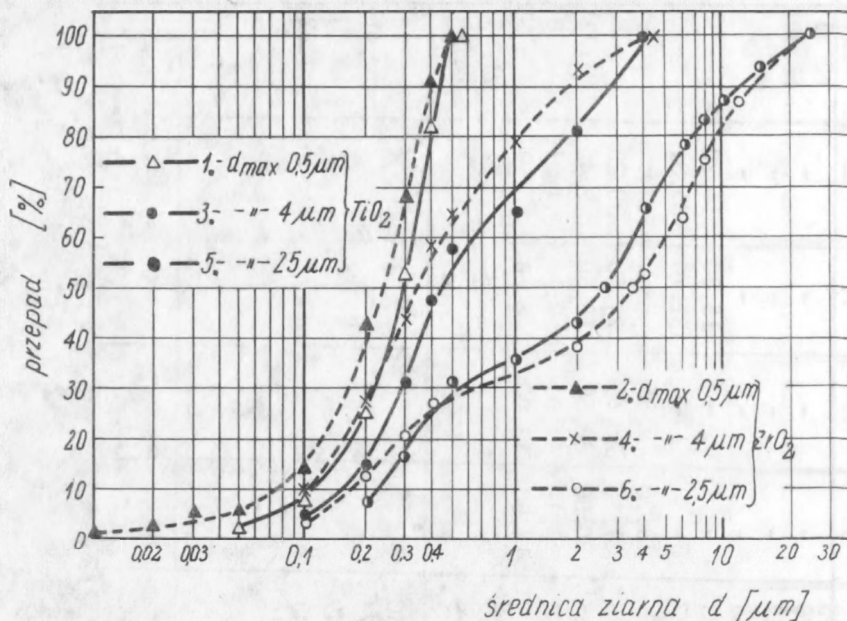
Tablica 2

WYNIKI BADAŃ UZIARNIENIA

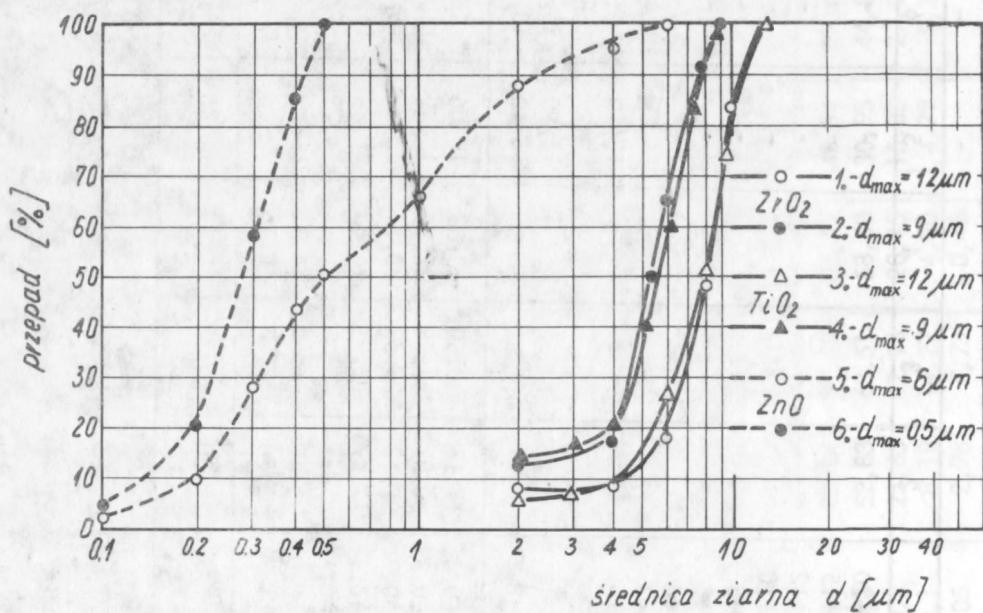
Uziarnienie / μm /	Zawartość frakcji / % /											
	TiO ₂ d _{max} = 0,5 μm	ZrO ₂ d _{max} = 0,5 μm	ZnO d _{max} = 0,5 μm	TiO ₂ d _{max} = 4 μm	ZrO ₂ d _{max} = 4 μm	TiO ₂ d _{max} = 25 μm	ZrO ₂ d _{max} = 25 μm	TiO ₂ d _{max} = 9 μm	ZrO ₂ d _{max} = 9 μm	TiO ₂ d _{max} = 12 μm	ZrO ₂ d _{max} = 12 μm	ZnO d _{max} = 6 μm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
d < 25						100,00	100,00	-	-	-	-	-
< 20						97,25	96,80	-	-	-	-	-
< 15						93,85	94,31	-	-	-	-	-
< 12						91,16	87,86	-	-	100,00	100,00	-
< 10						87,15	83,03	-	-	84,20	83,80	-
< 9						-	-	100,00	100,00	-	-	-
< 8						84,74	75,26	86,80	92,15	51,50	48,49	-
< 6						77,96	64,01	55,70	65,50	27,00	18,20	100,00
< 4				100,00	100,00	65,00	52,36	19,90	17,00	8,50	8,81	95,27
< 2				81,90	94,40	43,56	38,02	14,80	13,00	6,40	7,50	88,27
< 1				65,00	78,80	36,51	32,52	-	-	-	-	66,32
< 0,5	100,00	100,00	100,00	58,60	65,00	32,01	29,37	-	-	-	-	50,02
< 0,4	82,84	91,50	86,42	48,54	59,47	26,51	26,87					43,21
< 0,3	52,83	68,51	58,60	30,95	44,52	16,91	20,11					28,30
< 0,2	25,65	42,98	20,45	15,03	27,93	8,21	12,62					10,22
< 0,1	8,18	14,27	4,80	4,79	9,27	2,61	4,19					2,40
< 0,05	2,78	7,73	0,46	-	-	-	-					0,23

Tablica 2 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
d = 25±20						2,75	3,20	-	-	-	-	-
20±15						3,40	2,49	-	-	-	-	-
15±12						2,69	6,45	-	-	-	-	-
12±10						4,01	4,83	-	-	15,80	16,20	-
10±8						2,41	7,77	-	-	32,70	35,31	-
9±8						-	-	13,20	7,85	-	-	-
8±6						6,78	11,25	31,10	26,65	24,50	30,23	-
6±4						12,96	11,65	35,80	48,50	18,50	9,45	4,73
4±2				18,10	5,60	21,44	14,34	5,10	4,00	2,10	1,31	7,00
<2				-	-	-	-	14,80	13,00	6,40	7,50	-
2±1				16,90	15,60	7,05	5,50	-	-	-	-	21,95
1±0,5				6,40	13,80	4,50	3,15	-	-	-	-	16,30
0,5±0,4	17,16	8,50	13,58	10,06	5,53	5,50	2,50					6,81
0,4±0,3	30,01	22,99	27,82	17,59	14,95	9,60	6,76					14,91
0,3±0,2	27,18	25,53	38,15	15,92	16,59	8,70	7,49					18,08
0,2±0,1	17,47	28,71	15,65	10,24	18,66	5,60	8,43					7,82
<0,1	-	-	-	4,79	9,27	2,61	4,19					2,17
0,1±0,05	5,40	6,54	4,34	-	-	-	-					0,23
<0,05	2,78	7,73	0,46	-	-	-	-					
d _m	0,30	0,22	0,29	0,45	0,35	2,8	3,3	5,5	5,2	7,9	8	0,5



Rys. 6. Uziarnienie tlenków wyjściowych



Rys. 7. Uziarnienie tlenków wyjściowych

frakcja d_{\max}	$25 \mu\text{m} / d_m = 3,3 \mu\text{m} /$	powierzchnia właściwa	$21,4 \text{ m}^2/\text{g}$
" d_{\max}	$9 \mu\text{m} / d_m = 5,2 \mu\text{m} /$	" "	$21,3 \text{ m}^2/\text{g}$
" d_{\max}	$12 \mu\text{m} / d_m = 8 \mu\text{m} /$	" "	$20,2 \text{ m}^2/\text{g}$

Powierzchnia właściwa TiO_2 :

frakcja d_{\max}	$0,5 \mu\text{m} / d_m = 0,30 \mu\text{m} /$	powierzchnia właściwa	$15,67 \text{ m}^2/\text{g}$
" d_{\max}	$4 \mu\text{m} / d_m = 0,45 \mu\text{m} /$	" "	$4,20 \text{ m}^2/\text{g}$
" d_{\max}	$15 \mu\text{m} / d_m = 2,8 \mu\text{m} /$	" "	$3,20 \text{ m}^2/\text{g}$

Gęstość właściwą ZrO_2 i TiO_2 oznaczano metodą piknometryczną dla frakcji $d_{\max} = 25 \mu\text{m}$ a dla ZnO dla frakcji $d_{\max} = 6 \mu\text{m}$.

Wyniki badań gęstości właściwej przedstawiają się następująco:

$$\text{ZrO}_2 = 5,78 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{TiO}_2 = 4,26 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{ZnO} = 5,64 \text{ g/cm}^3$$

3.3. SKŁAD CHEMICZNY TLENKÓW WYJŚCIOWYCH

Skład chemiczny tlenków ZrO_2 i TiO_2 oznaczano metodą chemicznej i spektralnej analizy ilościowej, dla frakcji o uziarnieniu $d_{\max} = 25 \mu\text{m}$. Z frakcji tych sedymentowano wszystkie pozostałe grupy uziarnienia. Dodatkowo dla celów kontrolnych w próbkach o najdrobniejszym uziarnieniu oznaczano zawartość SiO_2 .

Skład chemiczny ZnO zbadano dla próbki o uziarnieniu $d_{\max} = 6 \mu\text{m}$. Wyniki analiz chemicznych podano w tabl. 3.

3.4. EFEKTY TERMICZNE NA KRZYWYCH DTA I TG

Badaniom metodą DTA poddano przede wszystkim dwutlenek cyrkonu. Dwutlenek tytanu ani tlenek cynku ogrzewane do 1400°C nie wykazały żadnych efektów cieplnych oprócz efektu spiekania. Dwutlenek cyrkonu badano dwukrotnie na tej samej próbce, którą podgrzewano od temperatury 20 do 1350°C . Oprócz próbek czystych zbadano również efekty termiczne ZrO_2 domieszkowanego tlenkiem cynku w ilości $2,5$ i 5% .

Wyniki badań DTA poszczególnych frakcji dwutlenku cyrkonu i próbek domieszkowanych ZnO zestawiono w tabl. 4.

Krzywe DTA dla poszczególnych frakcji ZrO_2 ogrzewanych po raz pierwszy przedstawiono na rys. 8-13. Wyniki powtórnego ogrzewania próbek przytoczono tylko w tabelicy.

SKŁAD CHEMICZNY TLENKÓW TiO_2 , ZrO_2 I ZnO

Tlenek	Rodzaj analizy	Zawartość domieszek / % /											
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Nb_2O_5	Mn_2O_3	P_2O_5	HfO_2
TiO_2 $d_{max} = 25 \mu m$	chemiczna	0,07	-	0,03	-	-	-	śląd	śląd	-	-	-	-
	spektralna	0,050	-	0,0050	-	-	0,005	-	-	0,01	0,005	-	-
TiO_2 $d_{max} = 0,5 \mu m$	chemiczna	0,10	-	0,05	-	-	-	śląd	śląd	-	-	-	-
	chemiczna	1,17	-	0,015	0,06	-	0,06	0,004	-	-	-	0,055	-
ZrO_2 $d_{max} = 25 \mu m$	spektralna	0,24	0,03	0,010	0,01	-	-	-	-	-	-	-	0,90
	chemiczna	1,43	-	0,016	0,03	-	-	0,028	0,014	-	-	0,024	-
ZrO_2 $d_{max} = 0,5 \mu m$	spektralna	0,35	0,03	0,010	0,01	-	-	-	-	-	-	-	2,00
	chemiczna	-	-	0,001	-	-	-	0,005	0,005	-	-	-	-
ZnO $d_{max} = 6 \mu m$	spektralna	0,005	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	-	-	-	-	-	-
	chemiczna	-	-	0,001	-	-	-	0,005	0,005	-	-	-	-

WYNIKI BADAŃ DWUTLENKU CYRKONU METODĄ DTA

Nr rys.	Krot- ność bada- nia	Uziarnienie			Podgrzewanie			Chłodze- nie
		d _{max} (μm)	d _m (μm)	tempera- tura maks. ogrzewa- nia (°C)	temperatura maks. efektu termicznego			tempera- tura maks. efektu egzoter- micznego (°C)
					egzoter- miczny I (°C)	egzoter- miczny II (°C)	endoter- miczny (°C)	
8	1	12	8,0	1300	240	418	1198	912
	2	12	8,0	1300	b. słaba	-	1190	930
9	1	9	5,2	1300	238	417	1205	912
	2	9	5,2	1300	-	-	1190	930
10	1	25	3,3	1300	255	420	1207	880
	2	25	3,3	1300	-	-	1192	912
11	1	4	0,35	1350	320	426	1235	835
	2	4	0,35	1300	-	-	1185	850
12	1	0,5	0,22	1350	335	442	1265	790
	2	0,5	0,22	1300	-	-	1165	805
13	1	25 +2,5%ZnO	3,5	1300	300	400	1200	990
	1	25 + 5% ZnO	3,5	1300	300	400	1207	990

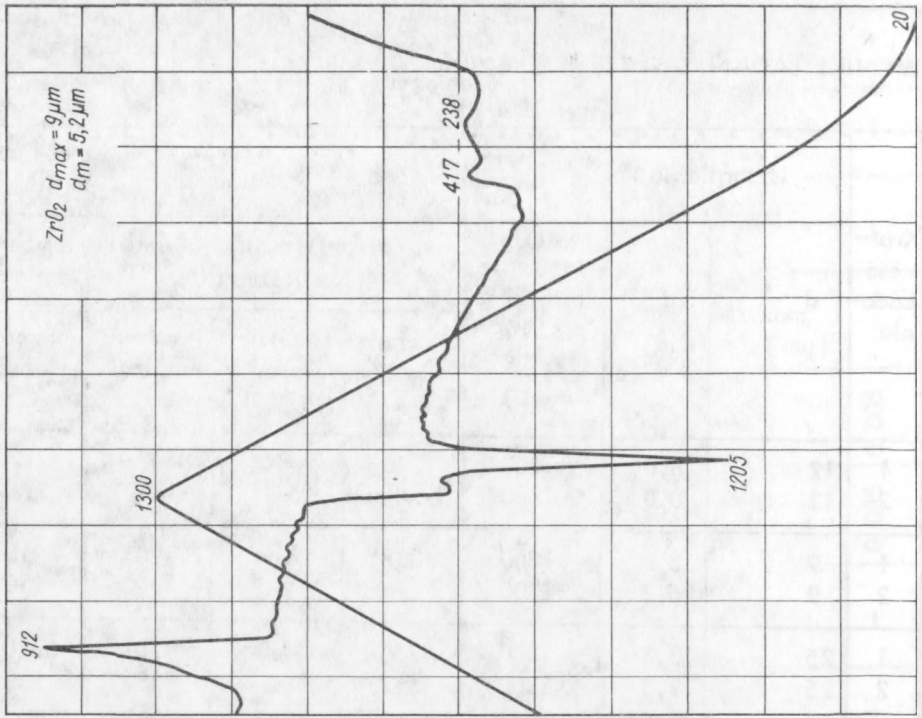
Interpretacja wyników badań DTA zestawionych w tabl. 4.

Podgrzewanie

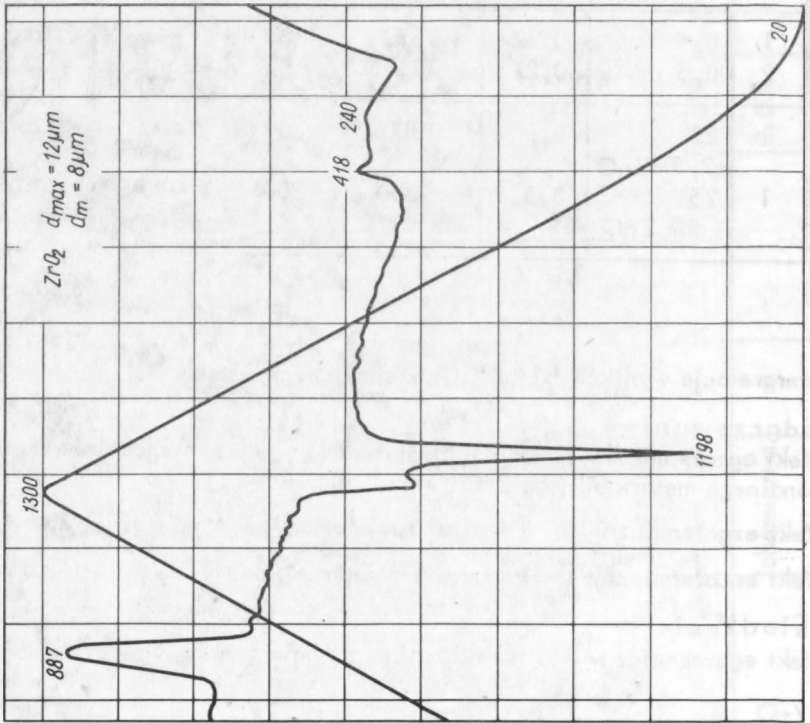
- Efekt egzotermiczny I - niezidentyfikowany - przypuszczalnie przemiana tetragonalnego metastabilnego ZrO_2 w jednoskośny [24],
- Efekt egzotermiczny II - krystalizacja amorficznego ZrO_2 [28],
- Efekt endotermiczny - przemiana jednoskośnego ZrO_2 w tetragonalny.

Chłodzenie

- Efekt egzotermiczny - odwracalna przemiana tetragonalnego ZrO_2 w jednoskośny.

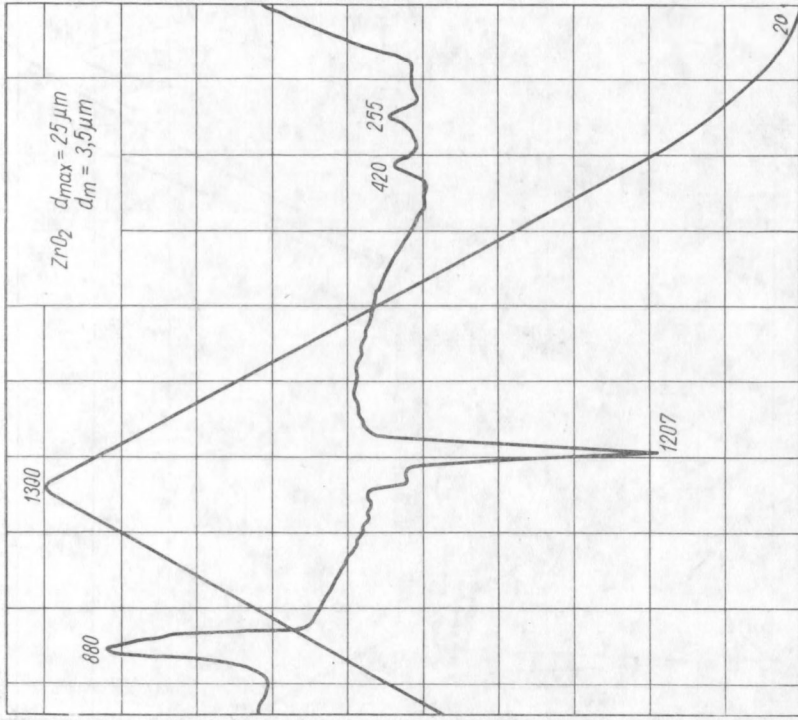


Rys. 9. ZrO₂: $d_{maks.} = 9 \mu m, d_m = 5,2 \mu m$



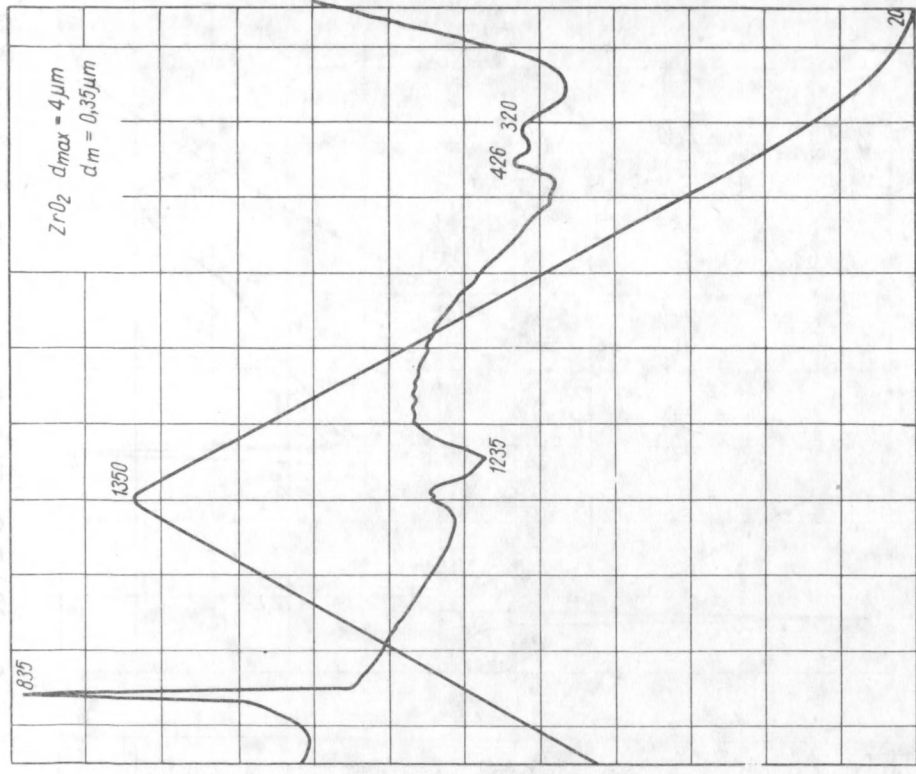
Rys. 8. ZrO₂: $d_{maks.} = 12 \mu m, d_m = 8 \mu m$

$\lambda_{\text{max}} = 15,5 \mu\text{m}$, $\lambda_{\text{min}} = 0,2 \mu\text{m}$, $\lambda_{\text{m}} = 0,33 \mu\text{m}$

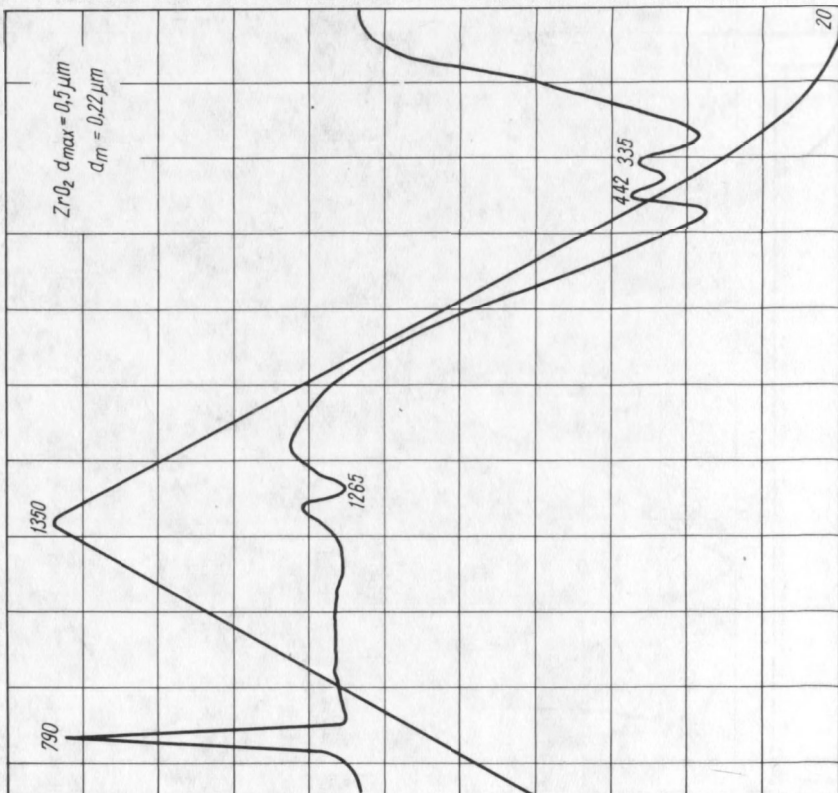


Rys. 10. ZrO_2 : $d_{\text{maks.}} = 25 \mu\text{m}$, $d_m = 3,5 \mu\text{m}$

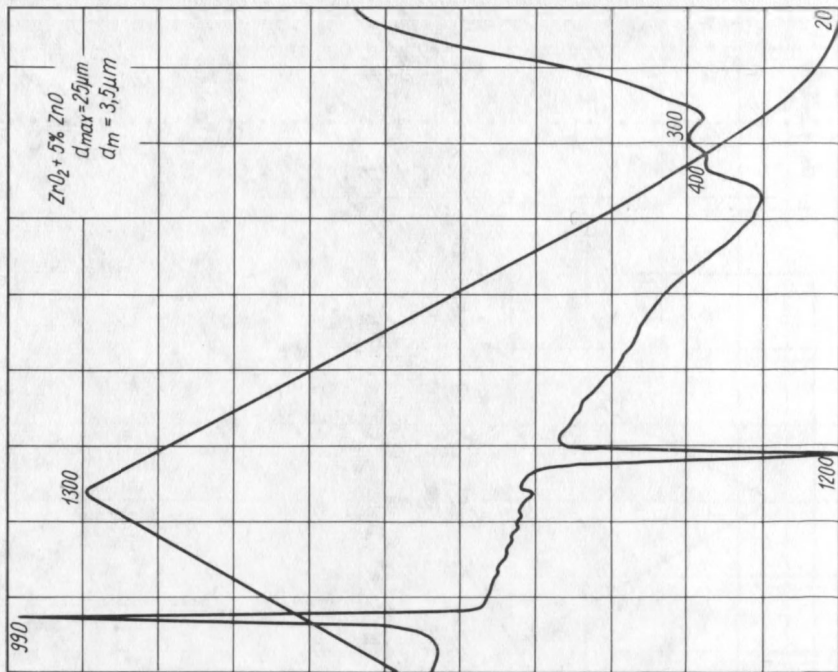
$\lambda_{\text{max}} = 10,3 \mu\text{m}$, $\lambda_{\text{min}} = 0,15 \mu\text{m}$



Rys. 11. ZrO_2 : $d_{\text{maks.}} = 4 \mu\text{m}$, $d_m = 0,35 \mu\text{m}$

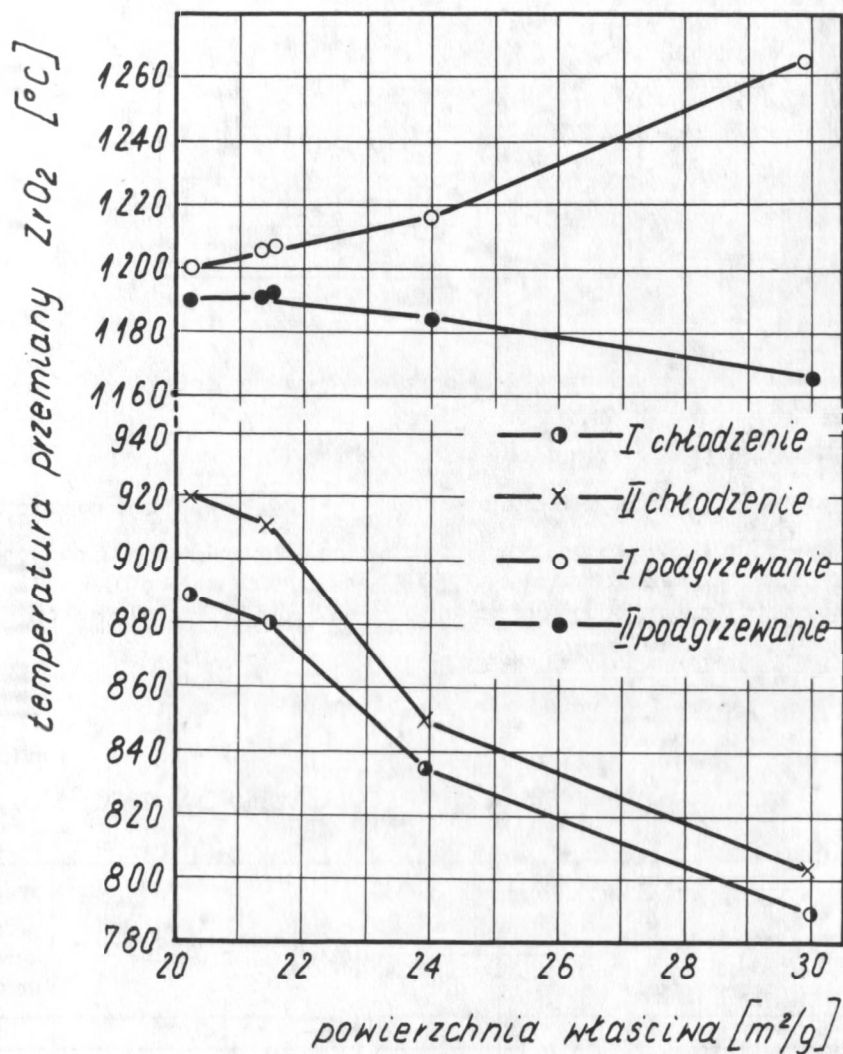


Rys. 12. ZrO_2 : $d_{maks.} = 0,5 \mu m$, $d_m = 0,22 \mu m$



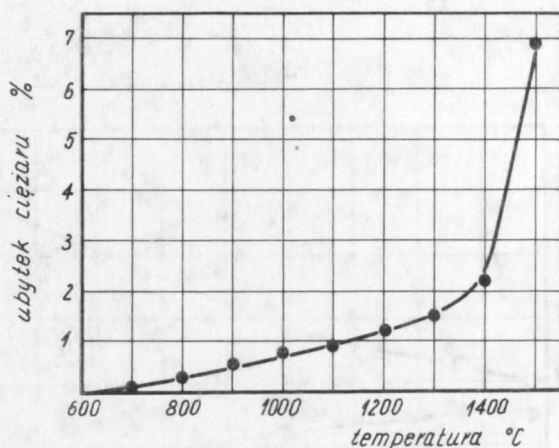
Rys. 13. $ZrO_2 + 5\% ZnO$: $d_{maks.} = 2,5 \mu m$, $d_m = 3,5 \mu m$

Zasadnicza różnica w krzywych DTA próbek powtórnie ogrzewanych polegała na przesunięciu temperatur przemiany polimorficznej ZrO_2 i zaniku efektów egzotermicznych występujących w temperaturze do $450^{\circ}C$. Zależność temperatury, w której występuje maksimum efektu przemiany polimorficznej ZrO_2 od powierzchni właściwej próbek zobrazowano na rys. 14.



Rys. 14. Zależność temperatury maksimum efektów przemian polimorficznych ZrO_2 od powierzchni właściwej próbek

Sublimację tlenku cynku zbadano na wadze termicznej do temperatury 1500°C. Wyniki badań przedstawiono na rys. 15.



Rys. 15. Wpływ temperatury wypalania na sublimację ZnO

3.5. SKŁAD FAZOWY TLENKÓW

Skład fazowy ZrO_2 oznaczono dla frakcji $d_{max} \pm 25, 4$ i $0,5 \mu m$. Ponadto dla dwóch ostatnich frakcji wykonano również fazową analizę rentgenowską na próbkach, które były podgrzewane do temperatury 1350°C w badaniach metodą DTA.

Skład fazowy TiO_2 oznaczono dla frakcji $d_{max} = 25 \mu m$, a ZnO dla frakcji $d_{max} = 6 \mu m$.

Wyniki badań zestawiono w tabl. 5.

Tablica 5

RENTGENOWSKA IDENTYFIKACJA FAZOWA TLENKÓW ZrO_2 , TiO_2 , ZnO

Rodzaj tlenku	Dane rentgenowskie dla głównych refleksów		Identyfikacja	Test według pozycji literatury
	d	I/I_0		
1	2	3	4	5
ZrO_2 $d_{max} = 25 \mu m$	3,16	100	ZrO_2 jednoskośny bad-deleńt ZrO_2 tetragonalny meta-stabilny	[86]
	2,96	12		[87]

1	2	3	4	5
ZrO ₂ d _{max} = 4 μm	3,16	100	ZrO ₂ jednoskośny bad- deleit	[86]
	2,96	5	ZrO ₂ tetragonalny meta- stabilny	[87]
ZrO ₂ d _{max} = 4 μm po analizie DTA do 1300°C	3,16	100	ZrO ₂ jednoskośny bad- deleit	[86]
ZrO ₂ d _{max} = 0,5 μm	3,16	100	ZrO ₂ jednoskośny bad- deleit	[86]
	2,95	5	ZrO ₂ tetragonalny meta- stabilny	[87]
ZrO ₂ d _{max} = 0,5 μm po analizie DTA do 1350°C	3,16	100	ZrO ₂ jednoskośny bad- deleit	[86]
TiO ₂ d _{max} = 25 μm	3,27	100	TiO ₂ tetragonalny rutyl	[88]
ZnO d _{max} = 6 μm	2,47	100	ZnO cynkiit	[89]

3.6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ TLENKÓW WYJŚCIOWYCH

1. Domieszką występującą w dwutlenku cyrkonu w największej ilości jest dwutlenek hafnu w ilości około 2% /tabl. 3/

2. Ziarna dwutlenku cyrkonu są porowate, o czym świadczy mała zmiana powierzchni właściwej przy dużej zmianie wielkości ziarna, dla poszczególnych frakcji. Powyższe stwierdzenie potwierdzają badania mikroskopowe.

Z przeliczenia powierzchni właściwej na średnią wielkość kryształitów według wzoru:

$$D = \frac{6}{\rho_s}, \text{ gdzie } D - \text{średnica, } \rho - \text{gęstość właściwa, a } S - \text{powierzchnia właściwa,}$$

otrzymywano odpowiednio dla frakcji o uziarnieniu d_{max} = 0,5 i 4 μm wartości

D wynoszące 0,034 i 0,043 μm.

3. Dwutlenek cyrkonu oprócz głównej fazy jednoskośnej zawiera niewielką ilość fazy tetragonalnej metastabilnej i prawdopodobnie niewielką ilość amorficznego ZrO₂.

O obecności fazy tertagonalnej świadczą wyniki analizy rentgenowskiej /tabl. 5/ i słaby efekt egzotermiczny w temperaturze ok. 330°C (rys. 11-12). W interpretacji tego efektu posłużono się danymi K. S. Masdiyasnego [23]. Egzotermiczny efekt, widoczny na krzywych DTA w temperaturze 420°C, może być przypisany obecności amorficznego ZrO₂. Interpretację tego efektu oparto na danych Bettinoliiego [24].

4. Temperatura przemiany polimorficznej fazy jednoskośnej w tetragonalną w badanych próbkach ZrO₂ zależy od powierzchni właściwej tlenku. Zaobserwowano, że

w pierwszym cyklu podgrzewania temperatura przemiany podwyższyła się wraz ze wzrostem powierzchni właściwej. W drugim cyklu podgrzewania tych samych próbek zależność była odwrotna. W miarę wzrostu powierzchni właściwej wyjściowych próbek dwutlenku cyrkonu obniżyła się temperatura przemiany ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny. Zachowanie próbek w pierwszym i drugim cyklu chłodzenia było podobne, a temperatura przemiany ZrO_2 tetragonalnego w jednoskośny była odwrotnie proporcjonalna do powierzchni początkowej próbek. Zależności te zobrazowano na rys. 14. Największe różnice w temperaturze przemiany ZrO_2 w pierwszym i drugim cyklu podgrzewania wystąpiły w próbce o uziarnieniu $d_{max} = 0,5 \mu m$, a najmniejsze w próbkach o uziarnieniu najgrubszym, w którym $d_{max} = 12$ i $9 \mu m$. Histereza przemiany polimorficznej badanych próbek ZrO_2 silnie zależy od powierzchni właściwej. Przy pierwszym cyklu podgrzewania różnica temperatur wynosiła $286 \pm 475^\circ C$, a przy powtórnym od 260 do $360^\circ C$. W dostępnej literaturze naukowej nie spotkano wyników badań DTA, w których występowałby wzrost temperatury przemiany ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny w miarę wzrostu powierzchni właściwej próbki. H. S. Maiti [18] podaje, że zmniejszenie wielkości krystalitów nie wpływa na temperaturę przemiany ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny, natomiast wpływa na histerezę tej przemiany. Próbki o mniejszych krystalitach wykazują większą histerezę i wymagają większego stopnia przechłodzenia, ażeby przejść w odmianę jednoskośną, aniżeli próbki o większych krystalitach. Zachowanie próbek ZrO_2 badanych w niniejszej pracy przy chłodzeniu pokrywa się z danymi H. S. Maiti. Wyjaśnienia zachowania ZrO_2 przy podgrzewaniu należałoby oprzeć na teoretycznych rozważaniach R. Pampucha [92], dotyczących dyslokacyjnego mechanizmu przemian bezdyfuzyjnych. Przemiana bezdyfuzyjna może nie wystąpić nawet przy znacznym przechłodzeniu lub przegrzaniu układu jeżeli faza wyjściowa występuje w postaci bardzo małych krystalitów.

5. Największe zanieczyszczenie w TiO_2 stanowi SiO_2 w ilości $\sim 0,30\%$.

6. Ziarna TiO_2 są gładkie i nie porowate. Wyliczona z powierzchni właściwej przeciętna średnica krystalitów dla frakcji o uziarnieniu $d_{max} = 0,5 \mu m$ wynosi $0,09 \mu m$.

7. Badania fazowe TiO_2 wykazały tylko obecność tetragonalnego rutylu.

8. Tlenek cynku nie wykazuje żadnych zanieczyszczeń w większych ilościach. Ziarna ZnO są gładkie o wydłużonym kształcie.

9. Sublimacja tlenku cynku oznaczona na wadze termicznej zaczyna się już w temperaturze $760^\circ C$. Przy $1300^\circ C$ ubytek ciężaru wynosił $1,5\%$. W wyższych temperaturach zwiększa się intensywność sublimacji, tak, że w temperaturze $1500^\circ C$ ubytek ZnO wynosi już około 7% . Wyniki te są zbliżone do wyników podanych przez Doeltza [51].

10. Dodatki tlenku cynku do dwutlenku cyrkonu w ilości do 5% nie wpływa w widoczny sposób na temperaturę przemiany ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny, podwyższa natomiast przemianę ZrO_2 tetragonalnego w jednoskośny przy chłodzeniu o ok. $110^\circ C$.

4. WYNIKI BADAŃ ZESTAWÓW

4.1. PRZYGOTOWANIE ZESTAWÓW I WYKONANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Zestawy tworzyw do badań wykonano z jednakowych frakcji ziarnowych ZrO_2 i TiO_2 w dwóch seriach.

Pierwsza seria obejmowała próbki, w których zawartość ziarna o średnicy mniejszej od $0,5 \mu m$ wynosiła około 30%, średnica d_m tych proszków $\approx 3,1 \mu m$, a średnica d_{max} $25 \mu m$.

Do zestawów wprowadzono tlenek cynku w ilości od 0 do 6% molowych / $0,4, 68\%$ wagowych/ i mieszano je w młynku agatowym w ciągu 15 min. w zawieszynie wodnej.

W drugiej serii przygotowano próbki o zróżnicowanym uziarnieniu, a mianowicie $d_m = 0,25, 0,40, 3,10, 5,30$ i $8,0 \mu m$. Dodatek ZnO w tej serii wynosił 3% molowych / $2,4\%$ wagowych/.

Sposób przygotowania zestawów polegał na tym, że do określonej ilości wody o $pH=9$ dodawano kolejno ZrO_2 , TiO_2 i ZnO. Po każdym wprowadzeniu nowego składnika, zawieszinę podawano działaniu ultradźwięków w łącznym czasie 30 min. Próbki suszono w temperaturze $80^\circ C$, następnie rozcierano i mieszano z dodatkiem 10% wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego w ilości 10%. Tak przygotowane proszki przecierano przez sito o boku oczka $0,5 mm$, a następnie po 20 h prasowano z nich pod ciśnieniem $1000 kG/cm^2 / \sim 100 MN/m^2 /$ pastylki o wymiarach $\varnothing = 6 mm$, $h = 4 \div 5 mm$.

Płytki do badań własności elektrycznych, o wymiarach $\varnothing = 24 mm$, $h = 0,8 \pm 1,2 mm$, przygotowano w ten sam sposób.

Gęstość wyprasek surowych wynosiła $2,55 \pm 2,65 \pm 0,05 g/cm^3$. W celu usunięcia alkoholu poliwinylowego próbki wypalano wstępnie w temperaturze $600^\circ C$.

W tak przygotowanych wypraskach nie stwierdzono skurczliwości po wypaleniu w temperaturze $600^\circ C$; jedynie próbki o uziarnieniu $d_{max} = 0,5 \mu m$ wykazały skurczliwość około 1%.

Skład chemiczny zestawów do badań w przeliczeniu na procenty molowe i wagowe w układzie trójskładnikowym $ZrO_2 - TiO_2 - ZnO$ podano w tablicy 6.

Tablica 6

SKŁAD CHEMICZNY ZESTAWÓW DO BADAŃ

Nr zestawu	Tlenki wyjściowe		Skład chemiczny i uziarnienie zestawu			
	tlenki	uziarnienie		% molowy w układzie $ZrO_2 - TiO_2 - ZnO$	% wagowy	uziarnienie zestawu d_m (μm)
		d_{max} (μm)	d_m (μm)			
1	2	3	4	5	6	7
1	ZrO_2	0,5	0,22	50,00	60,65	0,25
	TiO_2	0,5	0,30	50,00	39,35	

1	2	3	4	5	6	7
2	ZrO ₂	0,5	0,22	48,50	59,19	0,25
	TiO ₂	0,5	0,30	48,50	38,41	
	ZnO	0,5	0,29	3,00	2,40	
3	ZrO ₂	4	0,35	50,00	60,65	0,40
	TiO ₂		0,45	50,00	39,35	
4	ZrO ₂		0,35	48,50	59,19	0,40
	TiO ₂	4	0,45	48,50	38,41	
	ZnO	4	0,50	3,00	2,40	
5	ZrO ₂	25	3,30	50,00	60,65	3,10
	TiO ₂	25	2,80	50,00	39,35	
6	ZrO ₂	25	3,30	49,75	60,42	3,10
	TiO ₂	25	2,80	49,75	39,18	
	ZnO	6	0,50	0,50	0,39	
7	ZrO ₂	25	3,30	49,50	60,17	3,10
	TiO ₂	25	2,80	49,50	39,02	
	ZnO	6	0,50	1,00	0,80	
8	ZrO ₂	25	3,30	49,00	59,68	3,10
	TiO ₂	25	2,80	49,00	38,71	
	ZnO	6	0,50	2,00	1,60	
9	ZrO ₂	25	3,30	48,50	59,19	3,10
	TiO ₂	25	2,80	48,50	38,41	
	ZnO	6	0,50	3,00	2,40	
10	ZrO ₂	25	3,30	47,00	57,70	3,10
	TiO ₂	25	2,80	47,00	37,42	
	ZnO	6	0,50	6,00	4,86	

1	2	3	4	5	6	7
11	ZrO ₂	9	5,20	48,50	59,19	5,30
	TiO ₂	9	5,20	38,50	38,41	
	ZnO	6	0,50	3,00	2,40	
12	ZrO ₂	12	8,00	48,50	59,19	8,00
	TiO ₂	12	7,90	48,50	38,41	
	ZnO	6	0,50	3,00	2,40	

4.2. SPOSÓB SPIEKANIA PRÓBEK

Spiekanie wyprasek w warunkach izotermicznych, w temperaturach 900–1450°C wykonano w rurowym piecu silitowym.

W temperaturach 1400–1600°C do badań spiekania zastosowano mikroskop grzewczy typu "Leitz-Wetzlar", natomiast spiekanie próbek wymagających ogrzewanie do 1750°C przeprowadzono w laboratoryjnym piecu rurowym Firmy Heraeus. Niektóre zestawy spiekano dla celów porównawczych szybkością 7°/min, od temperatury 20°C do temperatury żądanej.

Badania te miały na celu porównanie wyników spiekania w stałej temperaturze, przy którym próbkę rozgrzewano w ciągu kilku minut, z wynikami spiekania w tej samej temperaturze, ale przy wolniejszym podgrzewaniu.

Dokładność pomiaru temperatury w każdym przypadku wynosiła ±5°C. Spiekanie próbek w warunkach izotermicznych polegało na wsunięciu próbki do rozgrzanej do danej temperatury komory pieca w ciągu 2÷3 min, przetrzymaniu w tej temperaturze przez 1 h i szybkim ochłodzeniu w powietrzu. Proces spiekania odbywał się w atmosferze powietrza. W celu uniknięcia reakcji, pomiędzy pastylkami, a podłożem, wszystkie wypraski spiekane w temperaturze powyżej 1350°C układano na blaszce platynowej. W niższych temperaturach jako podłoże stosowano płytki korundowe o zawartości 99% Al₂O₃.

4.3. WYNIKI BADAŃ SPIEKANIA W WARUNKACH IZOTERMICZNYCH

Wyniki badań spiekania przez 1 h w temperaturze 900–1550°C, w przedziałach co 50 lub 100°C zestawiono w tabl. 7–9. Dla spiekanych próbek oznaczono gęstość pozorną, skurczliwość, nasiąkliwość i straty ciężaru.

Na rysunku 16 przedstawiono zależność gęstości pozornej od temperatury spiekania dla próbek o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ z dodatkiem 0÷6% molowych ZnO. Liniami

przerywanymi i numerami ze znacznikiem "a", oznaczono odcinki wykresu odnoszące się do próbek spiekanych z szybkością 7°/min. Zależność gęstości pozornej próbek z pierwszej serii od ilości ZnO dla różnych temperatur spiekania przedstawiono na rys. 17.

Na rysunkach 18 i 19 zobrazowano zależność gęstości pozornej od temperatury spiekania, dla próbek o zróżnicowanym uziarnieniu, z dodatkiem 3% molowych ZnO i bez tego dodatku.

Tablica 7

WYNIKI BADAŃ SPIEKANIA ZESTAWÓW nr 1, 2, 3 i 4

Temp. spiekania (°C)	Zestaw nr 1 $d_m = 0,25 \mu\text{m}$ $\rho_p^* = 2,65 \text{ g/cm}^3$				Zestaw nr 2 $d_m = 0,25 \mu\text{m}$ +3% ZnO $\rho_p^* = 2,55 \text{ g/cm}^3$			
	skurczliwość (%)	nasiakliwość (%)	gęstość pozorną (g/cm^3)	Strata ciężaru (%)	Skurczliwość (%)	nasiakliwość (%)	gęstość pozorną (g/cm^3)	Strata ciężaru (%)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
900	-	-	-	-	2,56	15,91	2,76	0,39
1000	0,63	10,80	3,26	0,39	7,97	10,33	3,31	0,45
1100	1,72	9,63	3,42	0,40	16,35	2,80	4,47	0,57
1150	-	-	-	-	19,68	0,83	4,83	0,64
1200	6,01	5,84	3,90	0,45	19,81	0,11	4,96	0,69
1250	-	-	-	-	20,09	0,03	4,97	0,70
1300	8,24	2,73	4,32	0,50	19,40	0,02	4,90	1,03
1350	-	-	-	-	18,81	0,00	4,88	1,10
1400	11,28	0,36	4,73	0,57	-	-	-	-
1450	12,63	0,15	4,82	0,57	-	-	-	-
1500	13,85	0,06	4,96	0,61	-	-	-	-
1550	14,31	0,00	4,98	0,58	-	-	-	-
20÷1550	13,60	0,07	4,983	0,63	-	-	-	-
Zestaw nr 3 $d_m = 0,40 \mu\text{m}$ $\rho_p^* = 2,65 \text{ g/cm}^3$					Zestaw nr 4 $d_m = 0,40 \mu\text{m}$ +3% m ZnO $\rho_p^* = 2,65 \text{ g/cm}^3$			
900	-	-	-	-	1,08	15,28	2,86	0,30
1000	1,35	15,38	2,84	0,33	5,00	11,63	3,20	0,45
1100	4,29	12,51	3,09	0,33	8,82	7,46	3,62	0,47
1200	8,96	8,23	3,58	0,41	14,40	2,51	4,45	0,65
1250	-	-	-	-	16,35	1,34	4,73	0,71
1300	10,55	6,48	3,84	0,55	17,60	0,00	5,01	1,11
1350	-	-	-	-	17,53	0,00	4,98	1,15
1400	14,21	2,30	4,50	0,45	17,35	0,00	4,97	1,41
1450	13,72	3,28	4,36	0,53	-	-	-	-
1550	15,50	3,90	4,23	0,50	-	-	-	-
20÷1550	14,90	4,01	4,26	0,46	-	-	-	-
20÷1650	15,90	0,05	4,85	0,45	-	-	-	-

ρ_p^* - gęstość próbki po sprasowaniu

Tablica 8

WYNIKI BADAŃ SPIEKANIA ZESTAWÓW nr 5, 6, 7 i 8

Temp. spiekania (°C)	Zestaw nr 5 $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ $\rho_p^* = 2,65 \text{ g/cm}^3$				Zestaw nr 6 $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ +0,5% molowego ZnO $\rho_p^* = 2,65 \text{ g/cm}^3$			
	skurcz- liwość (%)	nasiąk- liwość (%)	gęstość pozorna (g/cm^3)	strata ciężaru (%)	skurcz- liwość (%)	nasiąk- liwość (%)	gęstość pozorna (g/cm^3)	strata ciężaru (%)
1000	0,50	15,71	2,78	0,46	0,99	14,27	2,89	0,51
1100	1,16	14,06	2,86	0,52	2,57	12,11	3,04	0,59
1200	2,60	13,38	2,96	0,55	5,63	9,48	3,38	0,67
1300	4,81	11,73	3,19	0,55	8,12	7,18	3,72	0,68
1350	-	-	-	-	9,78	6,26	3,89	0,69
1400	6,69	9,11	3,49	0,50	10,19	6,06	3,91	0,70
1450	7,72	8,90	3,51	0,55	10,12	6,12	3,89	0,72
1500	6,36	9,92	3,37	0,59	10,15	5,96	3,91	0,80
1550	6,15	10,05	3,37	0,54	11,50	4,60	4,11	0,85
20-1450	8,42	8,88	3,57	0,50	-	-	-	-
20-1550	8,00	8,97	3,52	0,53	11,80	3,99	4,24	0,82
20-1600	6,47	9,00	3,50	0,56	-	-	-	-
20-1650	9,15	7,79	3,67	0,58	13,26	2,27	4,41	0,90
20-1700	8,84	7,08	3,79	0,52	-	-	-	-
20-1750	10,90	6,15	3,89	0,54	-	-	-	-
	Zestaw nr 7 $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ +1% molowy ZnO $\rho_p^* = 2,65 \text{ g/cm}^3$				Zestaw nr 8 $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ +2% molowy ZnO $\rho_p^* = 2,65 \text{ g/cm}^3$			
1000	1,33	13,86	2,88	0,54	1,37	13,80	2,87	0,50
1100	3,15	11,86	3,07	0,75	3,81	11,31	3,10	0,81
1200	7,67	8,89	3,54	0,78	8,20	8,78	3,56	0,85
1300	11,11	5,59	3,98	0,78	12,76	4,92	4,20	0,90
1350	12,11	4,96	4,06	0,80	13,84	3,03	4,48	0,90
1400	13,27	3,46	4,26	0,90	15,33	0,15	4,70	0,98
1450	12,43	4,13	4,19	1,02	16,33	0,03	4,73	1,10
1500	11,63	4,80	4,12	1,04	16,25	0,02	4,68	1,32
20-1450	-	-	-	-	16,27	0,00	4,74	1,08
20-1550	13,95	3,19	4,34	1,15	-	-	-	-
20-1650	14,26	0,10	4,67	1,25	-	-	-	-

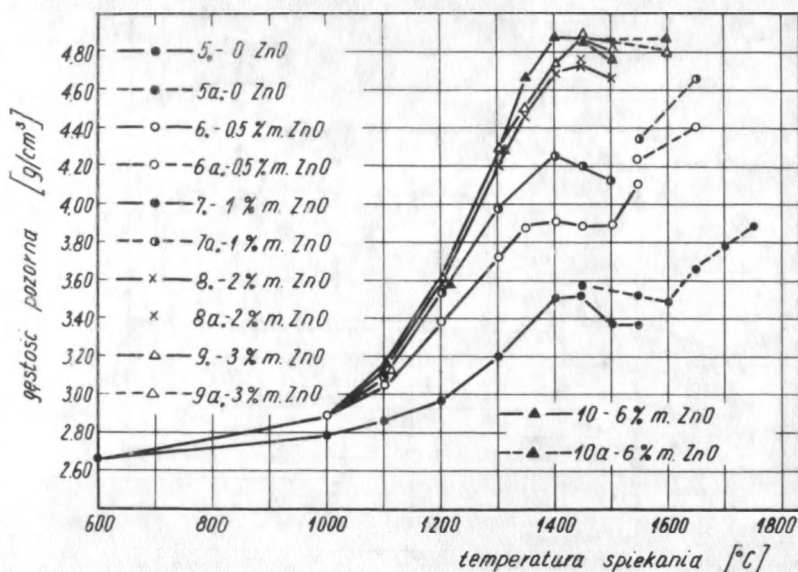
^x ρ_p^* - gęstość próbki po sprasowaniu

Tablica 9

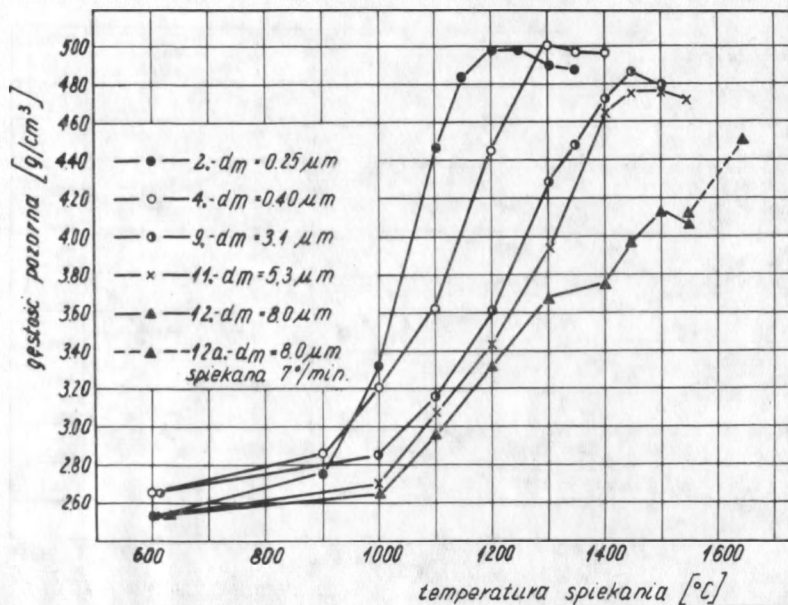
WYNIKI BADAŃ SPIEKANIA ZESTAWÓW nr 9, 10, 11 i 12

Temp. spiekania (°C)	Zestaw nr 9 $d_m = 3,1 \mu m$ +3% molo- we ZnO $\rho_p^* = 2,65 g/cm^3$				Zestaw nr 10 $d_m = 3,1 \mu m$ +6% molo- wych ZnO $\rho_p^* = 2,65 g/cm^3$			
	skurcz- liwość (%)	nasiąk- liwość (%)	gęstość pozorna (g/cm ³)	strata ciężaru (%)	skurcz- liwość (%)	nasiąk- liwość (%)	gęstość pozorna (g/cm ³)	strata ciężaru (%)
1000	1,33	13,90	2,85	0,51	1,25	13,97	2,86	0,50
1100	4,10	11,55	3,16	0,80	3,65	11,42	3,14	0,79
1200	8,25	8,75	3,61	0,92	8,46	8,37	3,56	0,93
1300	13,14	4,51	4,30	1,06	14,18	4,18	4,29	1,02
1350	13,85	2,87	4,48	1,08	16,33	1,43	4,66	1,05
1400	16,91	0,10	4,72	1,14	16,87	0,02	4,87	1,24
1450	16,32	0,03	4,86	1,26	16,70	0,00	4,86	1,38
1500	16,07	0,00	4,81	1,45	16,58	0,00	4,76	1,62
20÷1550	16,15	0,00	4,87	1,29	17,30	0,00	4,85	1,45
20÷1600	16,90	0,00	4,81	1,76	17,45	0,00	4,84	2,14
Zestaw nr 11 +3% molo- we ZnO		$d_m = 5,2 \mu m$ $\rho_p^* = 2,55 g/cm^3$			Zestaw nr 12 $d_m = 8,0 \mu m$ +3% molo- we ZnO $\rho_p^* = 2,55 g/cm^3$			
1000	2,13	16,62	2,70	0,57	1,56	16,90	2,65	0,55
1100	6,80	12,94	3,07	0,67	5,45	13,76	2,95	0,73
1200	10,27	9,21	3,45	0,76	8,87	10,28	3,33	0,84
1300	13,07	5,44	3,94	1,37	11,21	7,42	3,69	1,25
1400	17,57	0,75	4,65	1,49	11,37	7,06	3,77	1,43
1450	18,45	0,07	4,76	1,50	12,56	5,88	3,89	1,48
1500	18,52	0,00	4,78	1,63	14,33	4,57	4,14	1,55
1550	18,48	0,00	4,74	1,63	13,08	4,99	4,07	1,69
20÷1550	18,19	0,08	4,81	1,63	13,40	4,96	4,11	1,76
20÷1650					14,00	1,50	4,50	2,05

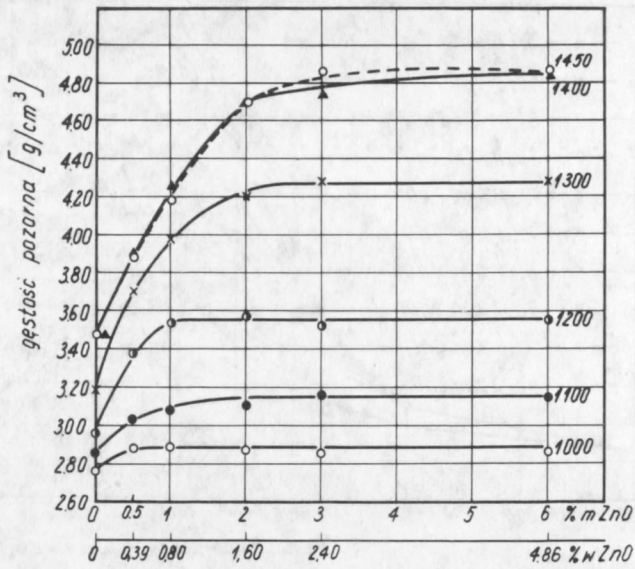
^x ρ_p^* - gęstość próbki po sprasowaniu



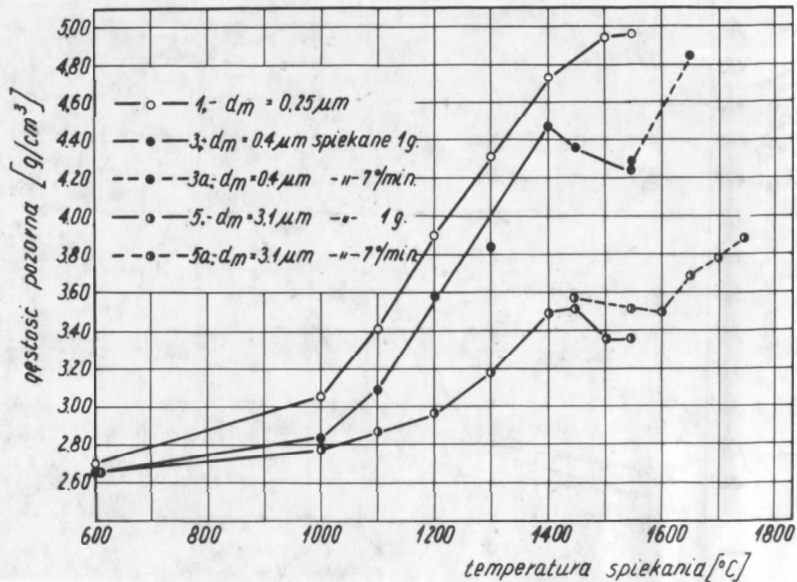
Rys. 16. Zależność gęstości pozornej od temperatury spiekania dla zestawów o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ z dodatkiem ZnO w ilości 0÷6% molowych: próbki nr 5-10 spiekano izotermicznie przez 1 h, próbki 5a÷10a spiekanych szybkością ogrzewania $7^{\circ}/\text{min}$



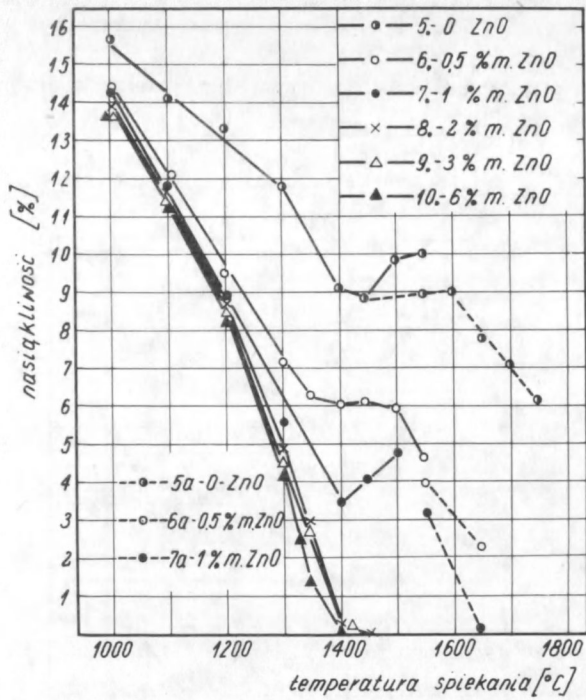
Rys.17. Zależność gęstości pozornej od temperatury spiekania dla zestawów o zróżnicowanym uziarnieniu z dodatkiem 3% molowych ZnO.



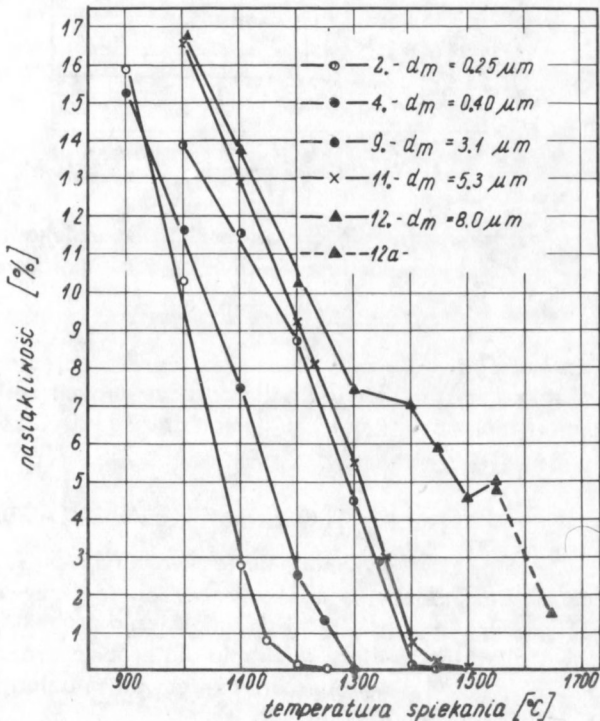
Rys. 18. Zależność gęstości pozornej od dodatku ZnO dla zestawów o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu m$ spiekanych izotermicznie przez 1 h.



Rys. 19. Zależność gęstości pozornej od temperatury spiekania dla zestawów bez dodatku ZnO i o zróżnicowanym uziarnieniu



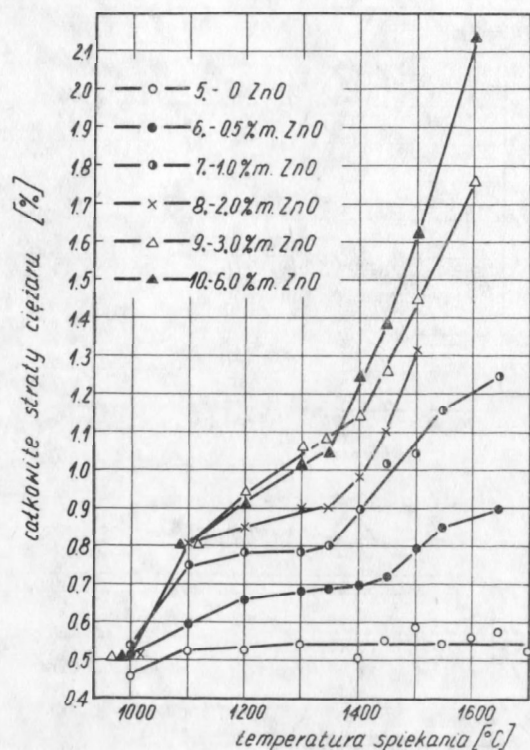
Rys. 20. Zależność nasiąkliwości na wodę od temperatury spiekania dla zestawów o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu m$ z dodatkiem 0÷6% molowych ZnO



Rys. 21. Zależność nasiąkliwości na wodę od temperatury spiekania dla zestawów o zróżnicowanym uziarnieniu z dodatkiem 3% molowych ZnO

Wpływ temperatury spiekania na nasiąkliwość próbek badanych w wymienionych dwóch seriach przedstawiono na rys. 20 i 21.

Zależność całkowitych strat ciężaru od temperatury spiekania dla próbek z pierwszej serii badań podano na rys. 22.



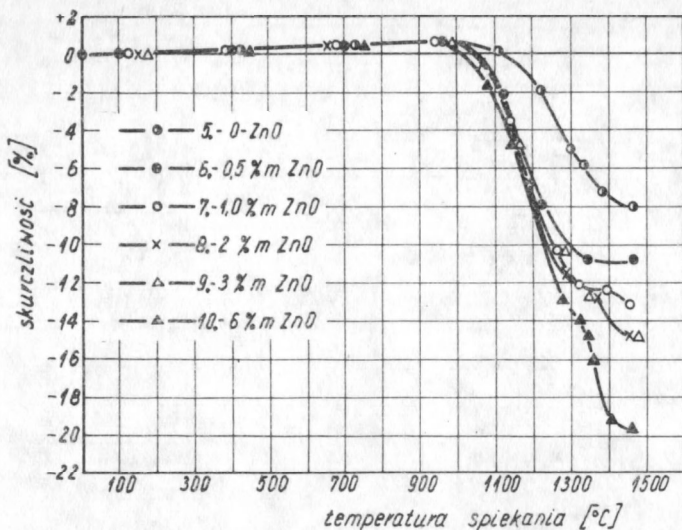
Rys. 22. Zależność całkowitych strat ciężaru od temperatury spiekania dla zestawów o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ domieszkowanych 0 ÷ 6% molowych ZnO

Straty przypadające na sublimację ZnO wyznaczono przez odjęcie strat ciężaru próbki bez dodatku ZnO od strat całkowitych dla poszczególnych zestawów. Straty ciężaru próbki bez dodatku tlenku cynku powyżej temperatury 1100°C były stałe i wynosiły $0,55 \pm 0,05\%$.

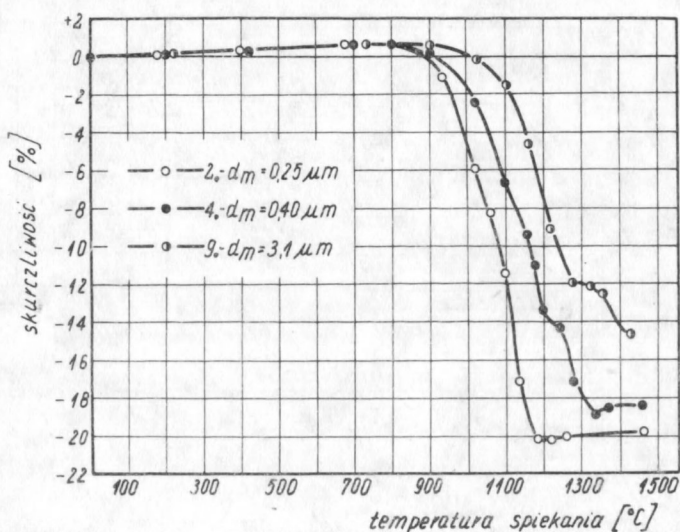
4.4. WYNIKI BADAŃ SPIEKANIA PRÓBEK METODĄ DYLATOMETRYCZNA

Spiekanie próbek w dylatometrze wykonano do temperatury 1450°C. Badania te podjęto dla określenia temperatury początku spiekania i przebiegu krzywej skurczliwości w zależności od ilości wprowadzonego ZnO i od uziarnienia próbek.

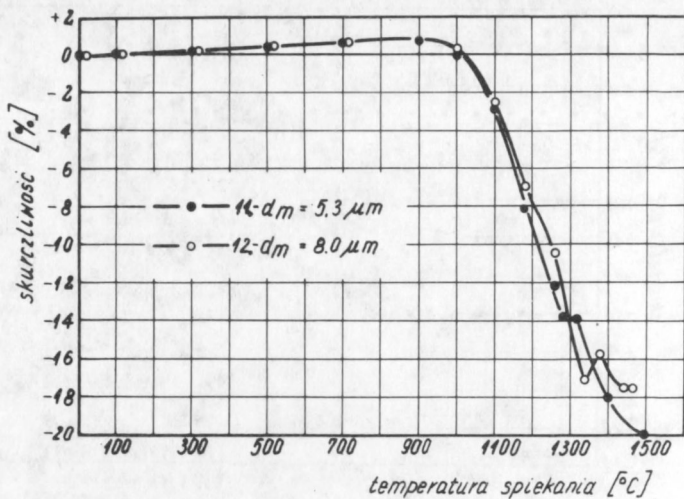
Zależność skurczliwości od temperatury spiekania dla próbek z różnymi dodatkami ZnO przedstawiono na rys. 23, a dla próbek o zróżnicowanym uziarnieniu i domieszkowanych 3% molowymi ZnO na rys. 24-26.



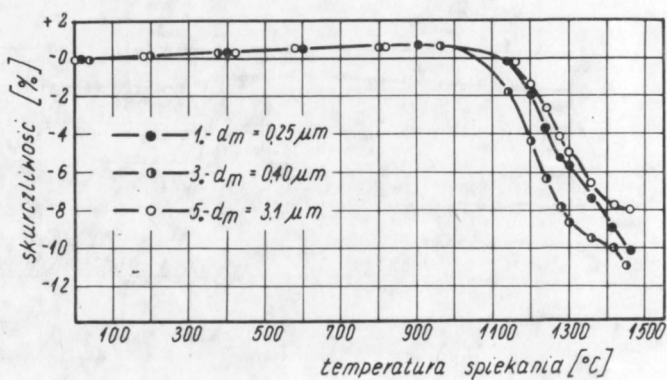
Rys. 23. Zależność skurczliwości od temperatury spiekania dla zestawów o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu m$ domieszkowanych 0÷6% molowych ZnO



Rys. 24. Zależność skurczliwości od temperatury spiekania dla zestawów o zróżnicowanym uziarnieniu z dodatkiem 3% molowych ZnO



Rys. 25. Zależność skurczliwości od temperatury spiekania dla zestawów o zróżnicowanym uziarnieniu z dodatkiem 3% molowych ZnO



Rys. 26. Zależność skurczliwości od temperatury spiekania dla zestawów o zróżnicowanym uziarnieniu bez dodatku ZnO

4.5. OBSERWACJE I WNIOSKI Z BADAŃ SPIEKANIA

1. Tlenek cynku wpływa intensywnie na proces spiekania ceramiki o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$, obniżając znacznie temperaturę, w której ceramika osiąga maksymalne zagęszczenie.

a/ Dodatek tlenku cynku obniża temperaturę początku spiekania. Z badań dylatometrycznych przedstawionych na rys. 23-26, wynika, że początek spiekania, za który przyjęto skurczliwość ok. 0,3 % dla próbek o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu m$, bez dodatku ZnO, występuje w temperaturze $1060^\circ C$, natomiast przy zawartości $1 \pm 6\%$ molowych ZnO w temperaturach $960 \pm 980^\circ C$. Należy zaznaczyć, że obniżenie początkowej temperatury spiekania do $960^\circ C$ nastąpiło już po wprowadzeniu 1% molowego ZnO, dalsze zwiększenie zawartości tego dodatku nie wpływa na początek spiekania. Największe obniżenie początkowej temperatury spiekania pod wpływem dodatku 3% molowych ZnO zaobserwowano dla próbek o najdrobniejszym uziarnieniu. Początek spiekania zestawów o uziarnieniu $d_m = 0,25$ i $0,40 \mu m$ znajduje się już odpowiednio w temperaturach 820 i $880^\circ C$, podczas gdy bez dodatku ZnO w obu przypadkach zaczyna się dopiero w temperaturze $1020^\circ C$;

b/ Wprowadzenie dodatku ZnO w ilości 3% molowych pozwoliło na obniżenie temperatury spiekania tworzyw o ok. $350^\circ C$ w stosunku do zestawów bez tego dodatku. Wyniki te uzyskano dla zestawów o uziarnieniach $d_m = 0,25, 0,40$ i $3,1 \mu m$.

c/ Dla każdej temperatury spiekania istnieje pewne optymalne stężenie ZnO, które wywołuje określony wzrost gęstości próbki. Zwiększenie dodatku ZnO powyżej tego optimum nie daje w efekcie zwiększenia gęstości badanych próbek /rys. 17/;

2. Tlenek cynku sublimuje w procesie spiekania badanych tworzyw /rys. 22/. Straty ciężarowe ZnO dają się zauważyć już w temperaturze $1100^\circ C$, ale intensywna sublimacja zachodzi powyżej $1350^\circ C$. Ubytek ciężaru ZnO w stosunku do ilości początkowej tego składnika po spieczeniu próbek przez 1 h w temperaturze $1400^\circ C$ wynosi: $57 \pm 46\%$ dla dodatku $0,5 \pm 2\%$ molowych / $0,4 \pm 1,8\%$ wagowych/

30% dla dodatku 3% molowych /2,8% wagowych/

21% dla dodatku 6% molowych /4,4% wagowych/

a w temperaturze $1600^\circ C$:

51% dla dodatku 3% molowych /2,8% wagowych/

32% dla dodatku 6% molowych /4,4% wagowych/

3. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia próbek o składzie stechiometrycznym

$ZrO_2 \cdot TiO_2$ zarówno z dodatkiem, jak i bez dodatku ZnO, pozwala na znaczne obniżenie temperatury spiekania tworzyw.

W próbkach bez dodatku ZnO zmiana uziarnienia od $d_m = 3,1 \mu m$ do $d_m = 0,25 \mu m$ pozwala na obniżenie temperatury spiekania o około $250^\circ C$. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia próbek od $d_m = 8 \mu m$ do $d_m = 0,25 \mu m$ przy dodatku ZnO 3% molowych powoduje obniżenie temperatury spiekania o ok. $400^\circ C$ /rys. 18/.

4. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia proszku wyjściowego prowadzi do osiągnięcia wyższej gęstości ceramiki spieczonej. Ilustrują to wyniki spiekania próbek o uziarnieniu od $d_m = 8$ do $0,25 \mu m$ z dodatkiem 3% molowych ZnO /rys. 18/. W pierwszym przy-

padku gęstość pozorna po spieczeniu w temperaturze 1650°C wynosiła 4,50 g/cm³, a w drugim – 4,97 g/cm³ już po spieczeniu w temperaturze 1250°C.

5. Zarówno na krzywych spiekania w warunkach izotermicznych jak i na krzywych otrzymywanych w badaniach metodą dylatometryczną obserwuje się efekty zahamowania procesu spiekania:

a/ w próbkach spiekanych izotermicznie zahamowanie procesu spiekania wystąpiło w zestawach o najgrubszym uziarnieniu z dodatkiem 3% molowych ZnO i w zestawach z niewielkim dodatkiem lub bez dodatku tlenku cynku. Efekt ten obserwuje się w temperaturze powyżej 1400°C dla zestawów Nr 3, 5, 6, 7 i 12. Dane te obrazują wyniki badań gęstości pozornej i nasiąkliwości przedstawione na rys. 16 oraz 18-21;

b/ pierwszy bardzo słaby efekt zahamowania procesu spiekania obserwuje się na krzywych dylatometrycznych w obszarze temperatur 1050±1250°C /rys. 24-26/;

c/ drugi wyraźny efekt zahamowania procesu spiekania wystąpił na krzywych dylatometrycznych w temperaturach powyżej 1250°C. Widać wyraźnie dla zestawów o najgrubszym uziarnieniu lub małej zawartości ZnO /rys. 23-26/. Im drobniejsze uziarnienie próbek, tym mniejszy efekt zahamowania procesu spiekania i tym niższa temperatura, w której zaczyna się ten efekt /rys. 24 i 26/. Dla próbek o uziarnieniu $d_m = 0,25 \mu m$ z dodatkiem 3% molowych ZnO omawiany efekt zanika całkowicie;

d/ zahamowanie procesu spiekania zależy od ilości ZnO. Im większy udział ZnO w zestawie, tym mniejszy efekt zahamowania i tym węższy zakres temperatur występowania tego efektu /rys. 23/. Zakresy temperatur, w których występują efekty zahamowania spiekania wskazują na to, że pierwszy efekt może być związany z przemianą polimorficzną ZrO₂ jednoskośnego w tetragonalny, a drugi z reakcją tworzenia się tytanianu cyrkonu, lub przemianą polimorficzną tego związku. Interpretacja tych efektów wymagała zbadania zestawów metodą DTA i określenia składu fazowego próbek spieczonych w różnych temperaturach.

4.6. WYNIKI BADAŃ REAKCJI TERMICZNYCH METODĄ DTA

Zbadanie reakcji termicznych wykonanych zestawów podczas spiekania z szybkością 10^o/min miało na celu porównanie efektów otrzymanych na krzywych DTA z efektami występującymi na krzywych dylatometrycznych.

Do badań każdorazowo brano taką ilość próbki, w której znajdowało się 0,50 g ZrO₂. Przyjęty sposób postępowania zapewniał jednakowe warunki badań przemian polimorficznych ZrO₂ i ZrTiO₄ oraz dawał możliwość porównania ze sobą wielkości efektów termicznych. Wyniki badań DTA zestawiono w tabl. 10. Krzywe termiczne dla poszczególnych zestawów przedstawiono na rys. 27-38.

4.6.1. Interpretacja efektów cieplnych na krzywych DTA /tabl. 10/

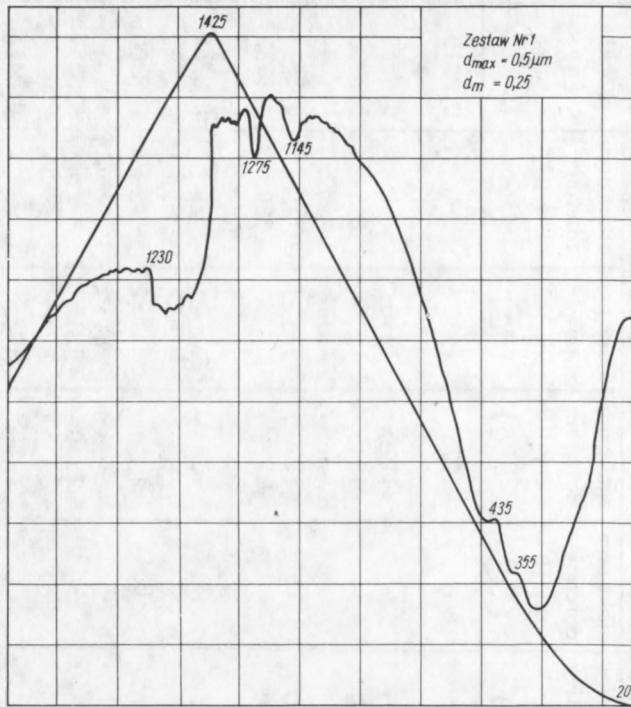
4.6.1.1. Podgrzewanie:

1/ Efekt egzotermiczny – bardzo słaby z maksimum w temperaturze 315±355°C. Jest to efekt niezidentyfikowany; może on być przypisany przejściu metastabilnego tetragonalnego ZrO₂ w jednoskośny.

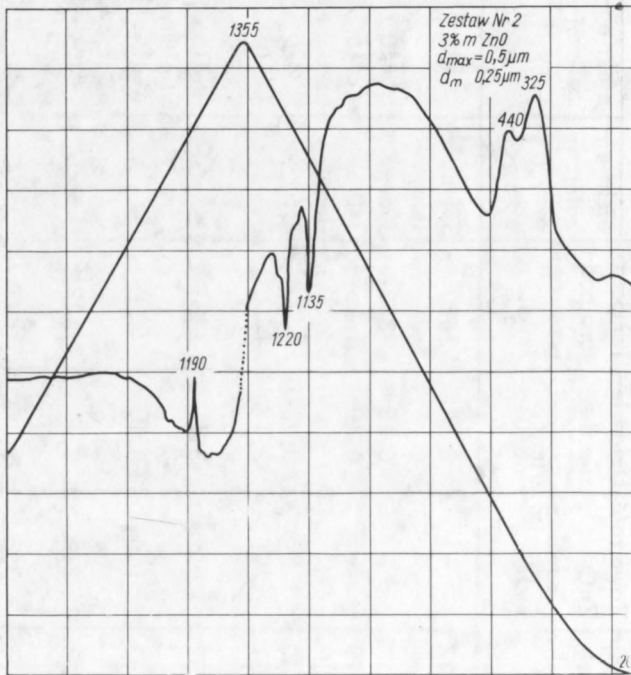
2/ Efekt egzotermiczny – słaby z maksimum w temperaturze 395±440°C wskazuje na rekrytalizację amorficznego ZrO₂.

WYNIKI BADAŃ ZESTAWÓW METODĄ DTA

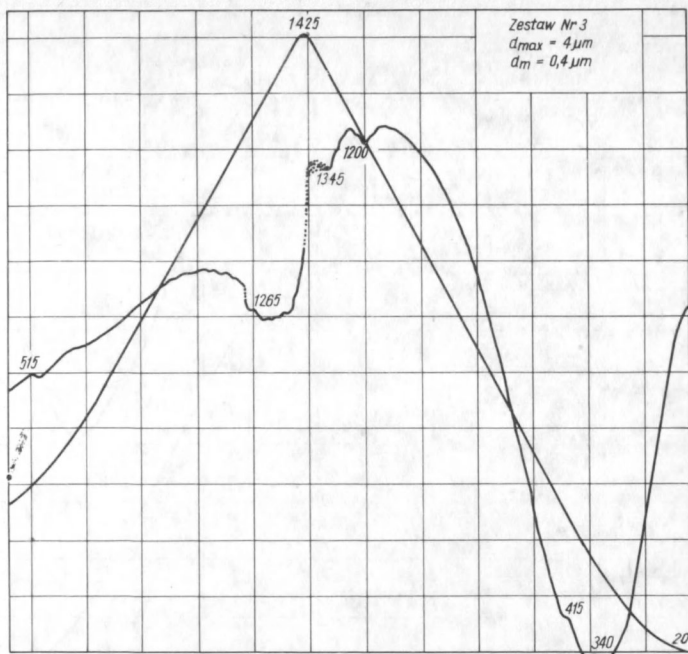
Nr próbki	Rysunek	Zawartość ZnO (% molarowy)	Uziarnienie d _m /µm/	Temperatura podgrzewania maks. (°C)	Podgrzewanie				Chłodzenie			Ilość próbki (g)
					efekt eg-zotermiczny I (°C)	efekt eg-zotermiczny II (°C)	efekt eg-zotermiczny I (°C)	efekt eg-zotermiczny II (°C)	efekt eg-zotermiczny III (°C)	efekt eg-zotermiczny I (°C)	efekt eg-zotermiczny III (°C)	
1	27	-	0,25	1420	355 b. słaby	435	1145	-	1275	1230	-	0,8230
2	28	3	0,25	1355	325	440	1135	-	1220	1190	-	0,8445
3	29	-	0,40	1425	340 b. słaby	415	1200	-	1345	1265	515	0,8230
4	30	3	0,40	1420	315	420	1140	1215	b. słaby	b. słaby	b. słaby	0,8445
5	31	-	3,1	1450	-	415	1190	-	1290	1245	580	0,8230
6	32	0,5	3,1	1425	-	415	1165	-	1355	-	575	0,8265
7	33	1,0	3,1	1430	-	410	1160	-	b. słaby	-	b. słaby	0,8300
8	34	2,0	3,1	1435	-	405	1155	-	b. słaby	1315	-	0,8377
9	35	3,0	3,1	1435	-	-	1150	-	1360	1335	-	0,8445
10	36	6,0	3,1	1450	-	395	1150	-	1390	1350	-	0,8664
11	37	3,0	5,3	1450	350	425	1175	-	1365	1305	620	0,8445
12	38	3,0	8,0	1450	-	410	1195	-	1385	1320	b. słaby	0,8445



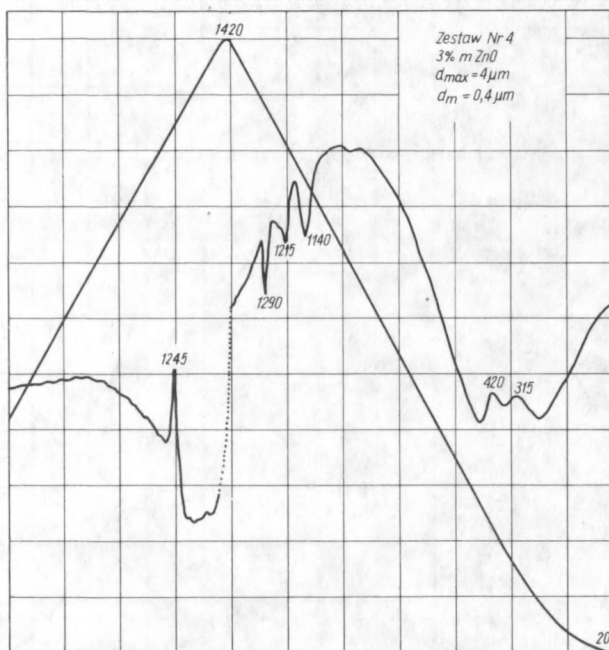
Rys. 27. Zestaw nr 1 : $d_{maks.} = 0,5 \mu m$, $d_m = 0,25 \mu m$



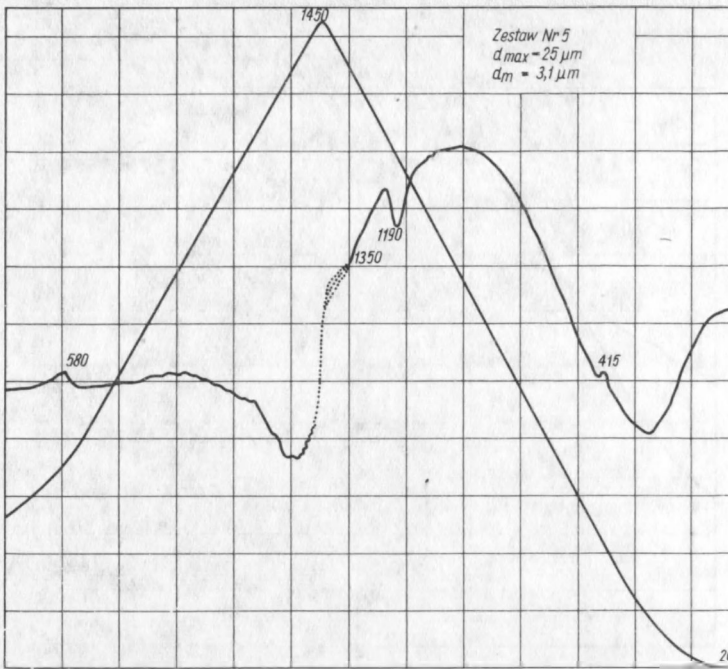
Rys. 28. Zestaw nr 2 : /3% molowych ZnO/ : $d_{maks.} = 0,5 \mu m$, $d_m = 0,25 \mu m$



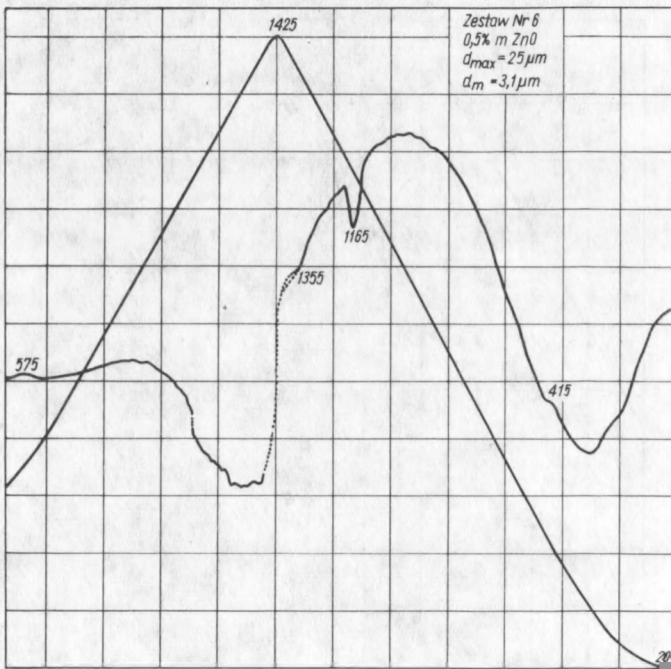
Rys. 29. Zestaw nr 3 : $d_{maks.} = 4 \mu m$, $d_m = 0,4 \mu m$



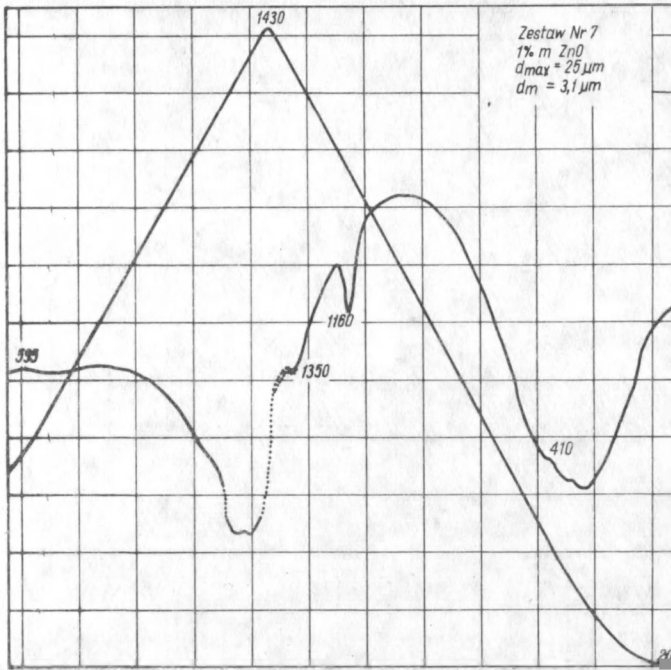
Rys. 30. Zestaw nr 4 /3% molowych ZnO/: $d_{maks.} = 4 \mu m$, $d_m = 0,4 \mu m$



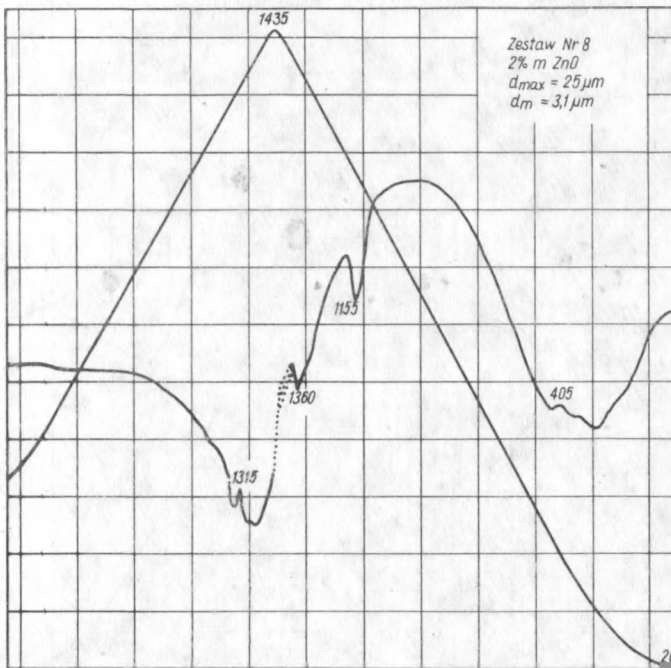
Rys. 31. Zestaw nr 5 : $d_{maks.} = 25 \mu m$, $d_m = 3,1 \mu m$



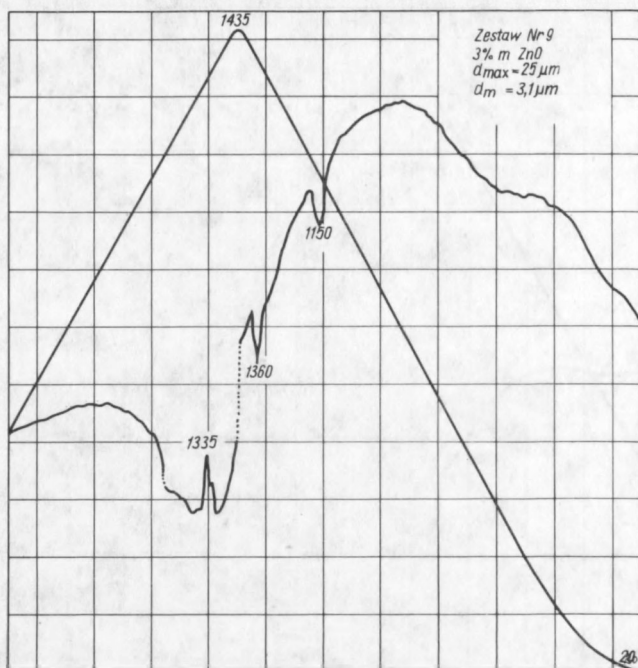
Rys. 32. Zestaw nr 6 /0,5% molowych ZnO/ : $d_{maks.} = 0,25 \mu m$, $d_m = 3,1 \mu m$



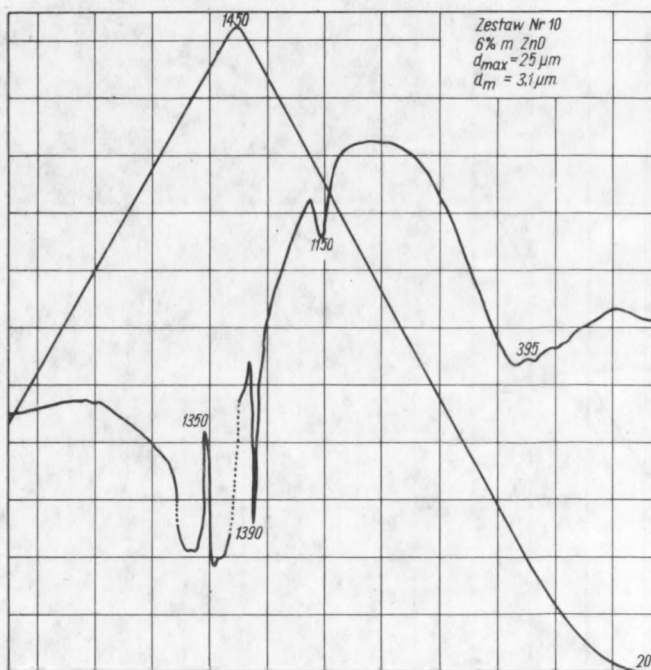
Rys. 33. Zestaw nr 7 /1% molowy ZnO/: $d_{maks.} = 25 \mu m$, $d_m = 3,1 \mu m$



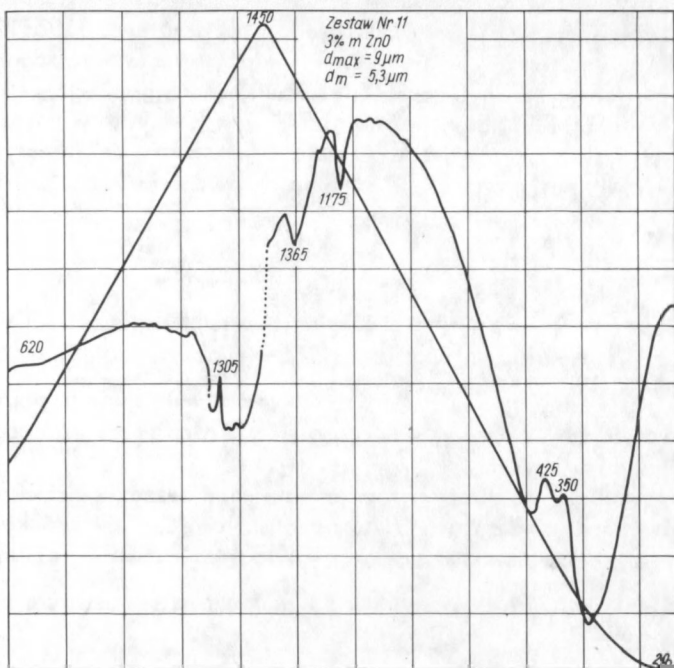
Rys. 34. Zestaw nr 8 /2% molowe ZnO/: $d_{maks.} = 25 \mu m$, $d_m = 3,1 \mu m$



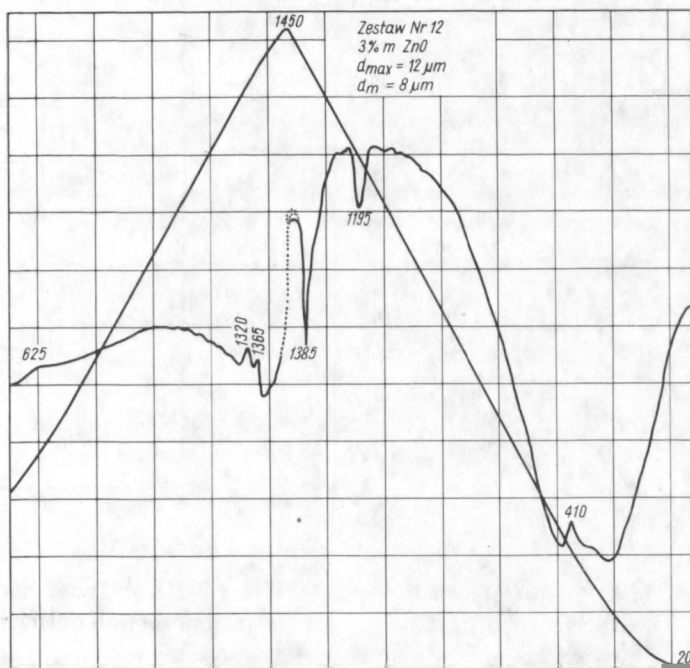
Rys. 35. Zestaw nr 9 /3% molowe ZnO/: $d_{maks.} = 25 \mu m$, $d_m = 3,1 \mu m$



Rys. 36. Zestaw nr 10 /6% molowych ZnO/: $d_{maks.} = 25 \mu m$, $d_m = 3,1 \mu m$



Rys. 37. Zestaw nr 11 /3% molowych ZnO/ : $d_{maks.} = 9 \mu m$, $d_m = 5,3 \mu m$



Rys. 38. Zestaw nr 12 /3% molowych ZnO/ : $d_{maks.} = 12 \mu m$, $d_m = 8 \mu m$

3/ Efekt endotermiczny - z maksimum w temperaturze $1135\pm 1200^{\circ}\text{C}$ odpowiada przemianie polimorficznej odmiany ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalną.

4/ Efekt endotermiczny - z maksimum w temperaturze 1215°C - przypuszczalnie tworzenie się ZrTiO_4 . Efekt ten wyraźnie wystąpił tylko w zestawie Nr. 4. W innych próbkach jest zaznaczony bardzo słabo i jest trudny do zidentyfikowania.

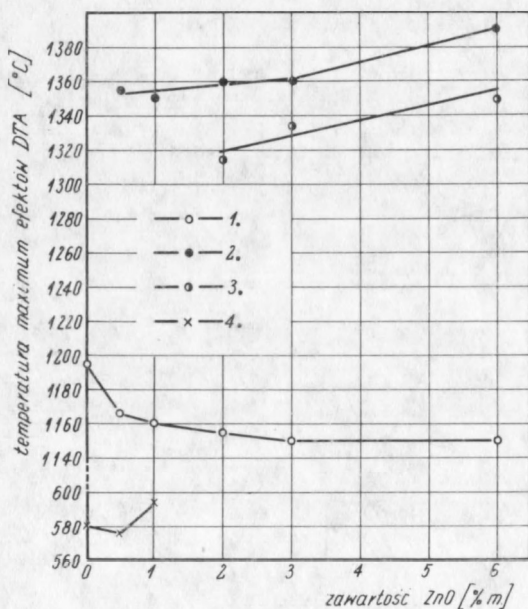
5/ Efekt endotermiczny - z maksimum w temperaturze $1220-1390^{\circ}\text{C}$ przypisano przemianie polimorficznej $\beta \rightarrow \alpha \text{ZrTiO}_4$.

4.6.1.2. Chłodzenie:

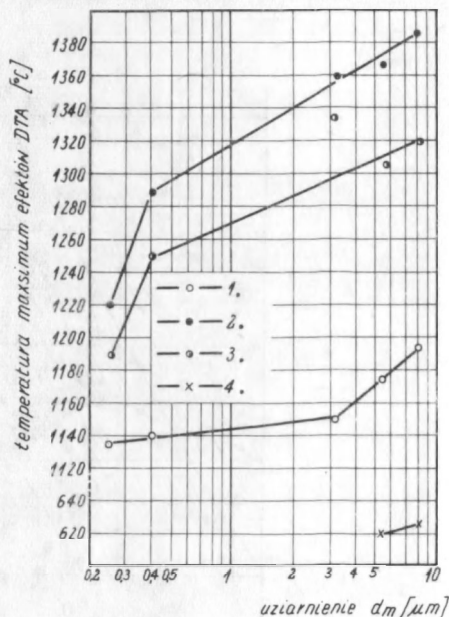
1/ Efekt egzotermiczny - z maksimum w temperaturze $1190\pm 1350^{\circ}\text{C}$ odpowiada odwracalnej przemianie polimorficznej $\alpha \rightarrow \beta \text{ZrTiO}_4$.

2/ Efekt egzotermiczny - bardzo słaby z maksimum w temperaturze $515\pm 625^{\circ}\text{C}$, jest związany z przemianą polimorficzną nieprzereagowanego ZrO_2 tetragonalnego w jednoskośny.

Zależność temperatury, w której występuje maksimum poszczególnych efektów cieplnych, obserwowanych na krzywych DTA, od zawartości ZnO w próbkach o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu\text{m}$, przedstawiono na rys. 39. Analogicznie, wpływ uziarnienia próbek z jednakowym dodatkiem ZnO wynoszącym 3% molowe na temperaturę maksimum efektów termicznych na krzywych DTA przedstawiono na rys. 40.



Rys. 39. Zależność temperatury maksimum efektu przemian polimorficznych ZrO_2 i ZrTiO_4 od zawartości ZnO dla zestawów o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu\text{m}$



Rys. 40. Zależność temperatury maksimum przemian polimorficznych ZrO_2 i ZrTiO_4 od zawartości ZnO dla zestawów z dodatkiem 3% molowych ZnO

4.6.2. Obserwacje i wnioski z badań DTA

1. W tworzywach o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$ dodatek tlenku cynku w ilości 0,5÷3% molowych obniża o ok. 40°C temperaturę maksimum efektu przemiany polimorficznej ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny. Dalszy wzrost zawartości ZnO nie wpływa na temperaturę tej przemiany /rys. 39/.

2. Zarówno wzrost stężenia ZnO jak i zwiększenie wyjściowego rozdrobnienia badanych zestawów, wpływają na pojawienie się efektu przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$. W próbce o najdrobniejszym uziarnieniu ($d_m = 0,25 \mu m$), bez dodatku ZnO, występuje wyraźny efekt przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$. Efekt ten jest bardzo słaby w próbce o uziarnieniu $d_m = 0,40 \mu m$ i zupełnie niewidoczny przy uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu m$. Wprowadzenie ZnO w ilości powyżej 1% molowego doprowadza do pojawienia się efektu przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$ przy podgrzewaniu i przy chłodzeniu próbek.

3. Uziarnienie tworzyw o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$ wpływa w znacznym stopniu na przemiany polimorficzne ZrO_2 i $ZrTiO_4$:

a/ zwiększenie rozdrobnienia wyjściowego zestawów tworzyw od uziarnienia $d_m = 8,0$ do $0,25 \mu m$, przy dodatku ZnO w ilości 3% molowych powoduje obniżenie temperatury maksimum przemiany polimorficznej ZrO_2 o ok. 60°C/1195÷1135°C

rys. 40/;

b/ podobny wpływ wykazuje zmiana uziarnienia wyjściowego zestawów, tworzyw na przemianę polimorficzną $\beta \rightarrow \alpha$ $ZrTiO_4$ i przemianę odwracalną przy chłodzeniu. Dla próbek z dodatkiem 3% molowych ZnO zmiana uziarnienia d_m od 8,0 do $0,25 \mu m$ obniża temperaturę maksimum przemiany od 1390 do 1220°C, a przy chłodzeniu od 1320÷1190°C.

4. Porównując wyniki badań DTA z badaniami przebiegu spiekania na krzywych dylatometrycznych można stwierdzić, że pierwszy efekt zahamowania procesu spiekania odpowiada zakresowi temperatur przemiany polimorficznej ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny. Temperatury, w których występuje drugi efekt zahamowania spiekania, znajdują się w większości próbek poniżej temperatur, w których obserwuje się maksimum przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$, stąd wniosek, że przemiana ta nie jest główną przyczyną zahamowania spiekania.

4.7. WYNIKI BADAŃ SKŁADU FAZOWEGO TWORZYW SPIEKANYCH W RÓŻNYCH WARUNKACH

Badania składu fazowego wykonano dla kilku wybranych serii próbek. Celem tych badań było stwierdzenie wpływu temperatury, zawartości tlenku cynku i uziarnienia na proces tworzenia się tytanianu cyrkonu. Do badań wytypowano zestawy o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu m$, w tym zestaw Nr 5 bez dodatku ZnO i zestaw Nr 9 z dodatkiem 3% molowych. Próbki spiekano w różnych temperaturach w warunkach izotermicznych przez 1 h.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW BADAŃ RENTGENOWSKICH TWORZYW O SKŁADZIE $ZrO_2 \cdot TiO_2$ DOMIESZKOWANYCH ZnO I SPIEKANYCH W ROŻNYCH

WARUNKACH

Typ badania	Nr próbki	Zawartość ZnO /% molowy/	Uziarnienie d_E / μm /	Temperatura spiekania ($^{\circ}C$)	Warunki spiekania /czas, szybkość ogrzewania/	Intensywność głównego refleksu (%)			
						ZrO_2 jednoskośny $d=3,16$ Å	TiO_2 tetragonalny $d=3,24$ Å	$ZrTiO_4$ $d=2,93$ Å	Zn_2TiO_4 $d=2,55$ Å
Wpływ temperatury spiekania na temperaturę tworzenia się $ZrTiO_4$	5	-	3,1	1100	1 h	55	100	-	-
				1200	1 h	77	100	7	-
				1300	1 h	84	100	47	-
				1400	1 h	30	21	100	-
				1500	1 h	9	9	100	-
	9	3	3,1	1100	1 h	76	100	-	-
				1200	1 h	70	100	72	-
				1300	1 h	4	3	100	-
				1400	1 h	-	-	100	-
	2	3	0,25	1100	1 h	100	62	-	-
				1150	1 h	100	67	5	-
				1200	1 h	7	2	100	-
Wpływ stężenia ZnO na tworzenie się $ZrTiO_4$	5	0,5	3,1	1400	1 h	30	21	100	-
	6		3,1	1400	1 h	2	3	100	-
	7		3,1	1400	1 h	-	-	100	-
	9		3,1	1400	1 h	-	-	100	-
	7		3,1	1400	1 h	-	-	100	-
	10		3,1	1400	1 h	-	-	100	-
Skład fazowy próbek w wybranych temperaturach	10	6	3,1	800	1 h	100	97	-	40
				1100	$10^{\circ}/min$ + 1 h	100	61	-	19
				1150	$10^{\circ}/min$	100	65	5	22
				1230	$10^{\circ}/min$	100	78	83	32
				1350	$10^{\circ}/min$	-	-	100	6
				1450	$10^{\circ}/min$	-	-	100	6

Analogiczne badania wykonano dla próbki Nr 2, charakteryzującej się najdrobniejszym uziarnieniem i zawartością ZnO 3% molowych. Wpływ zawartości tlenku cynku na tworzenie się tytanianu cyrkonu zbadano na przykładzie próbek Nr 5, 6, 7, 9, 10 o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ przez 1 h spiekanych w 1400°C .

Interpretacja krzywych DTA wymagała zbadania składu fazowego tworzyw spiekanych do temperatur, w których wystąpiły charakterystyczne reakcje termiczne. Badania te wykonano dla zestawu Nr 10 o zawartości 6% molowych ZnO. Próbki spiekano z szybkością $10^\circ/\text{min}$ do określonej temperatury, a następnie szybko chłodzono. Jako punkty charakterystyczne wytypowano temperaturę 800°C przed początkiem spiekania, temperaturę 1150°C , w której występuje maksimum efektu przemiany polimorficznej ZrO_2 , temperaturę 1230°C odpowiadającą zakończeniu przemiany ZrO_2 oraz temperatury 1350°C i 1450°C odpowiadające początkowi i zakończeniu przemiany polimorficznej ZrTiO_4 .

Zestawienie wyników badań składu fazowego dla wymienionych serii podano w tabl. 11.

4.7.1. Obserwacje i wnioski z rentgenowskich badań fazowych

1. Dodatek tlenku cynku do tworzyw o składzie stechiometrycznym $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ obniża temperaturę tworzenia się tytanianu cyrkonu ZrTiO_4 :

a/ w próbce Nr 5 bez dodatku ZnO charakteryzującej się uziarnieniem $d_m = 3,1 \mu\text{m}$, ZrTiO_4 tworzy się w temperaturze $1200 \pm 1550^\circ\text{C}$ po spieczeniu w ciągu 1 h. W analogicznej próbce z dodatkiem 3% molowych ZnO całkowite przereagowanie następuje w obszarze temperatur ok. $1200 \pm 1300^\circ\text{C}$ /tabl. 11/;

b/ przy spiekaniu próbek o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ w ciągu 1 h w temperaturze 1400°C , zwiększenie zawartości ZnO od 0 do 1% molowego prowadzi do całkowitego przereagowania składników z utworzeniem ZrTiO_4 /tabl. 11/.

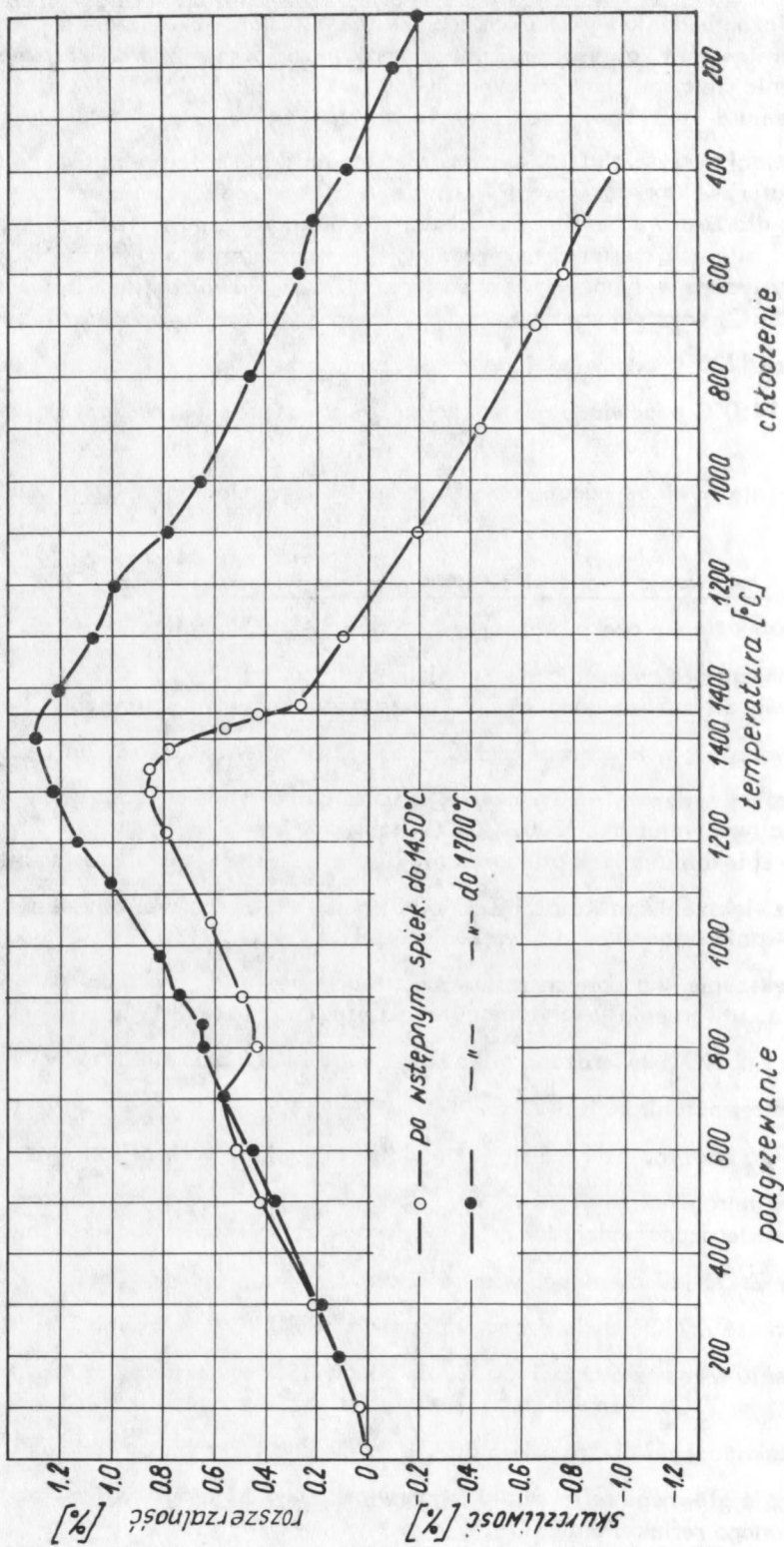
2. Zwiększenie w badanych zestawach zawartości tlenku cynku do 6% molowych prowadzi do utworzenia ortotytanianu cynku Zn_2TiO_4 obok ZrO_2 , TiO_2 i ZrTiO_4 . Obecność Zn_2TiO_4 stwierdzono tylko w zestawie Nr 10 z dodatkiem 6% molowych ZnO w zakresie temperatur $800 \pm 1450^\circ\text{C}$.

3. ZrTiO_4 zaczyna tworzyć się już podczas przemiany polimorficznej ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny:

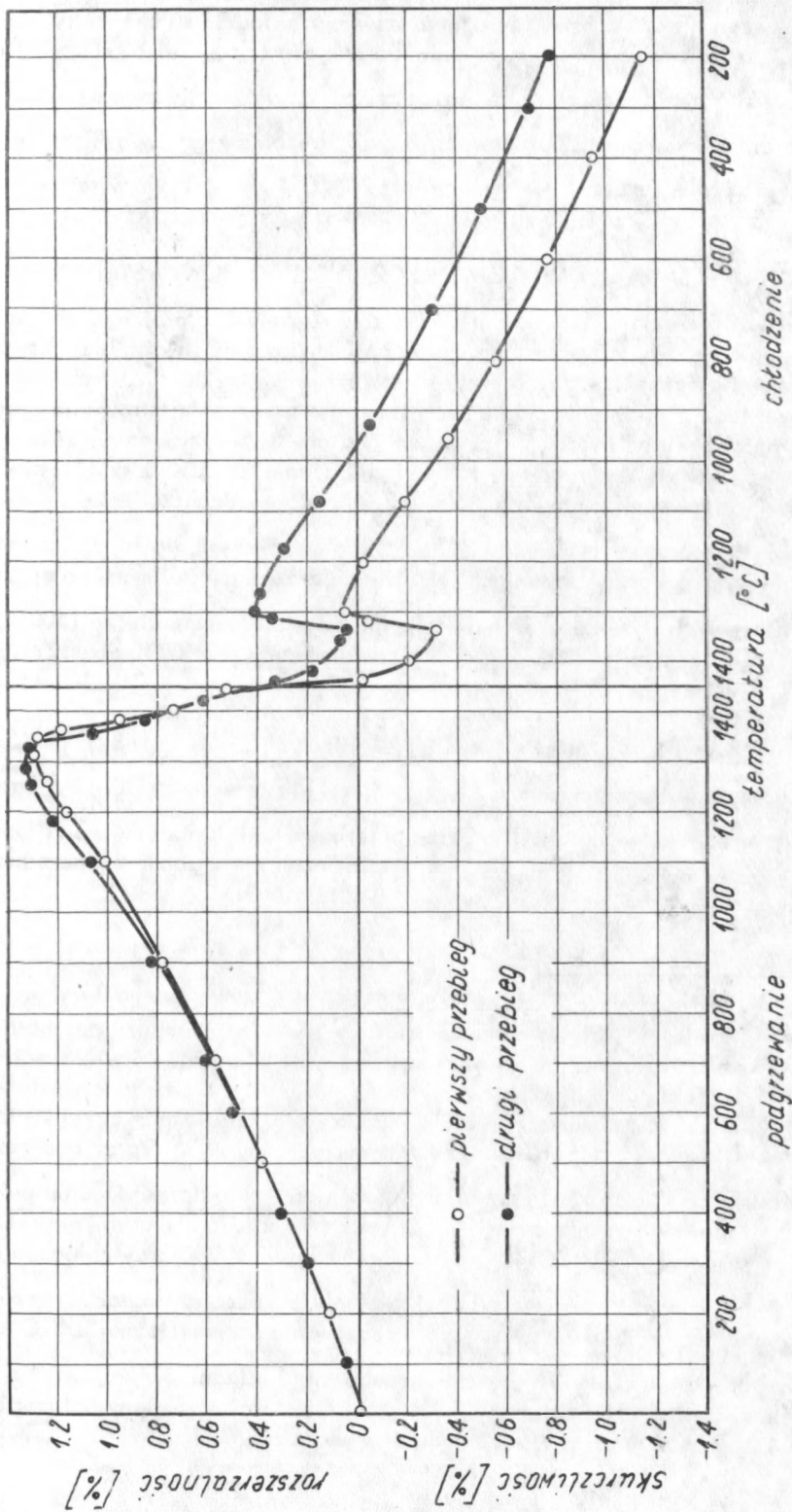
a/ nie stwierdzono obecności ZrTiO_4 w próbkach spiekanych poniżej temperatury przemiany ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny;

b/ obecność ZrTiO_4 stwierdzono w zestawie Nr 10 /6% molowych ZnO $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ / po spieczeniu w temperaturze 1150°C , co odpowiada temperaturze maksimum przemiany polimorficznej ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalną. W temperaturze 1230°C , która odpowiada zakończeniu efektu przemiany, była obecna już znaczna ilość ZrTiO_4 .

Intensywność głównego refleksu dla tego związku wynosiła 80% w stosunku do intensywności głównego refleksu dla ZrO_2 .



Rys. 41. Badania dylatometryczne próbek zestawu nr 5 spiekanych wstępnie w temperaturach 1450 i 1700°C z szybkością 10°C/min



Rys. 42. Badania dylatometyczne próbki zestawu nr 10 spiekanej wstępnie do temperatury 1450°C z szyb-kością 10⁵/min

4. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia zestawów o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$ z dodatkiem tlenku cynku obniża temperaturę syntezy $ZrTiO_4$. Najniższą temperaturę tworzenia się $ZrTiO_4$ wykazał zestaw o najdrobniejszym uziarnieniu $d_m = 0,25 \mu m$ z dodatkiem 3% molowych ZnO . Obecność tego związku stwierdzono po spieczeniu próbki przez 1 h w temperaturze $1150^\circ C$, przy czym w temperaturze około $1200^\circ C$ nastąpiło prawie całkowite przereagowanie składników.

4.8. WYNIKI BADAŃ DYLATOMETRYCZNYCH PRÓBEK WSTĘPNIE SPIEKANYCH

Brak w literaturze danych odnośnie do charakteru zmian objętościowych zachodzących w tytanianie cyrkonu w toku przemian polimorficznych stworzył konieczność wykonania badań dylatometrycznych próbek wstępnie spiekanych w różnych warunkach. Wyjaśnienie tego zagadnienia mogło być osiągnięte przez zarejestrowanie efektów rozszerzalności i skurczliwości na krzywych dylatometrycznych, otrzymanych w wyniku ogrzewania próbek do temperatury $1450^\circ C$ i chłodzenia do $20^\circ C$ z szybkością $10^\circ / min$.

Do badań wytypowano zestaw Nr 5/ $d_m = 3,1 \mu m$, bez dodatku ZnO , po wstępnym spiekaniu do temperatury 1450 i $1700^\circ C$ z szybkością ogrzewania $10^\circ / min$. Próbki tego zestawu nie wykazywały w badaniach DTA efektu przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$, a z badań fazowych wynikało, że nawet po spieczeniu w temperaturze $1500^\circ C$ w warunkach izotermicznych w ciągu 1 godziny nadal obecny jest ZrO_2 obok $ZrTiO_4$ i TiO_2 .

Jako drugą wytypowano próbkę Nr 10 /6% molowych ZnO , $d_m = 3,1 \mu m$, spiekaną wstępnie w temperaturze $1450^\circ C$, w której efekt przemiany $ZrTiO_4$ był bardzo wyraźny na krzywej DTA i nastąpiło pełne przereagowanie składników wyjściowych, co potwierdziły badania fazowe. Krzywe dylatometryczne z pomiarów przedstawiono na rys. 41 i 42.

4.8.1. Obserwacje i wnioski

Jak już stwierdzono w poprzednich rozdziałach dodatek tlenku cynku przyspiesza tworzenie się $ZrTiO_4$ i wpływa na pojawienie się efektów przemiany polimorficznej odmiany niskotemperaturowej w odmianę wysokotemperaturową. Potwierdzeniem tego wniosku są wyniki badań dylatometrycznych. W próbce Nr 5 bez dodatku tlenku cynku, spiekanej wstępnie do temperatury $1450^\circ C$, na krzywej dylatometrycznej stwierdzono jedynie efekt przemiany polimorficznej ZrO_2 w temperaturze $700^\circ C$ przy podgrzewaniu i przy $500^\circ C$ przy chłodzeniu, oraz efekt spiekania. Analogiczne badania próbki spiekanej wstępnie w temperaturze $1700^\circ C$ wykazały bardzo słabe efekty przemiany polimorficznej ZrO_2 / przy $800^\circ C$ przy podgrzewaniu i $500^\circ C$ przy chłodzeniu/. Pojawienie się na krzywej dylatometrycznej niewielkiej rozszerzalności w temperaturze $1200^\circ C$ przy chłodzeniu może świadczyć o przemianie polimorficznej $ZrTiO_4$. Przytoczone wyniki świadczą o niepełnym przereagowaniu składników zestawu Nr 5 zarówno w próbce spiekanej w $1450^\circ C$ jak i w $1700^\circ C$ i zależności przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$ od stopnia przereagowania składników wyjściowych.

Na krzywej dylatometrycznej próbki Nr 10 z dodatkiem 6% molowych ZnO, spiekanej wstępnie do temperatury 1450°C, oprócz efektu powtórnego spiekania wystąpił wyraźnie efekt przemiany polimorficznej ZrTiO₄, który przejawia się skurczliwością przy podgrzewaniu w temperaturze 1350±1450°C i rozszerzalnością przy chłodzeniu w temperaturach 1330±1300°C. Skurczliwość i rozszerzalność liniowa związana z przemianą polimorficzną ZrTiO₄ wynosi 0,38%.

4.9. WYNIKI BADAŃ CERAMOGRAFICZNYCH PRÓBEK SPIEKANYCH W RÓŻNYCH TEMPERATURACH

Dodatkowe informacje o procesie spiekania i mikrostrukturze tworzyw spiekanych w różnych temperaturach wniosły badania powierzchni i przełom próbek wykonane w mikroskopie skaningowym oraz badania zglądów wykonane w mikroskopie metalograficznym. Badania te obejmowały wybrane serie próbek i były prowadzone w ścisłym powiązaniu z badaniami procesu spiekania i rentgenowską analizą fazową. W tablicy 12 zobrazowano zmiany zachodzące w próbce Nr 9/3% molowych ZnO, $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ / podczas spiekania w warunkach izotermicznych w ciągu 1 h od 1000 do 1450°C. Podobne badania wykonano dla próbki Nr 5/O ZnO, $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ / spiekanej w temperaturze 1400±1700°C /tabl. 13/.

Porównanie tych dwóch serii badań ze sobą miało na celu stwierdzenie różnic zachodzących w mikrostrukturze tworzyw pod wpływem dodatku ZnO.

Wpływ zawartości tlenku cynku na mikrostrukturę tworzyw spiekanych w jednakowych warunkach zbadano na przykładzie zestawów nr 5±10 o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu\text{m}$.

Dodatek ZnO zmienił się od 0 do 6% molowych, a temperatura spiekania wynosiła 1400°C. Wyniki tych badań przedstawiono na zdjęciach z mikroskopu skaningowego w tablicy Nr 14.

Badania mikroskopowe /tabl. 12 i 14/ wykazały, że występowanie fazy międzyciarkowej o charakterze fazy ciekłej w tworzywach o składzie stechiometrycznym ZrO₂·TiO₂ domieszkowanych ZnO zależy głównie od temperatury spiekania i od zawartości ZnO, a nie od uziarnienia tworzyw. Wynika to z porównania zdjęć zestawów o różnych uziarnieniach, zawierających 3% molowych ZnO i spiekanych izotermicznie w temperaturach 1300, 1350 i 1450°C przez 1 h /zdjęć tych nie umieszczono w niniejszej publikacji z powodu ograniczeń redakcyjnych/.

Badania ceramograficzne powierzchni i przełom próbek wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego nie dają pełnych możliwości ilościowego oznaczenia zawartości fazy ciekłej, porowatości, czy średnicy ziarna. Z uwagi na to wykonano również badania zglądów polerowanych i zglądów trawionych przy zastosowaniu mikroskopu metalograficznego.

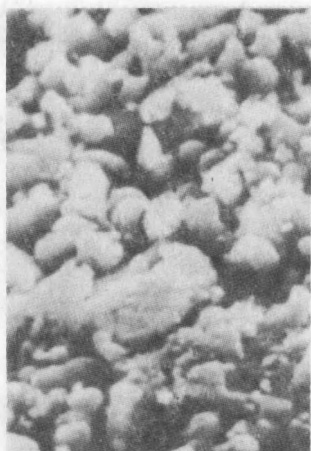
Do badań wytypowano próbki z tworzyw o różnym uziarnieniu, które osiągnęły maksymalne zagęszczenie w warunkach spiekania izotermicznego w temperaturach poniżej 1550°C, wykazując nasiąkliwość nie większą niż 0,1%. Należą tu zestawy nr 1, 2, 3, 9, 10 i 11. W badaniach tej serii próbek, zobrazowanych na zdjęciach w tabl. 15, chodziło o porównanie mikrostruktury tworzyw o maksymalnym zagęszczeniu uzyskanych w różnych temperaturach. Zawartość fazy ciekłej, porów i średnicę ziarna d_{sr} oznaczano za pomocą mikroskopu analizującego typu "Quantimet 720".

Wyniki badań ilościowych podano w tabl. 16.

ZDJĘCIA Z BADAŃ ZA POMOCĄ MIKROSKOPU SKANNINGOWEGO PRÓBEK ZESTAWU NR 9 SPIEKANYCH IZOTERMICZNIE PRZEZ 1 h W RÓŻNYCH TEMPERATURACH /pow. 2600x, 1 μm = 2,6 mm/



1000°C



1100°C



1200°C



1300°C

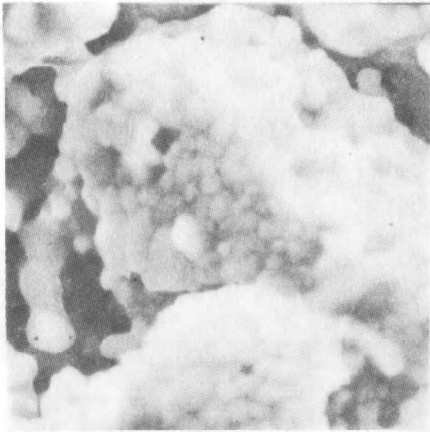


1400°C



1450°C

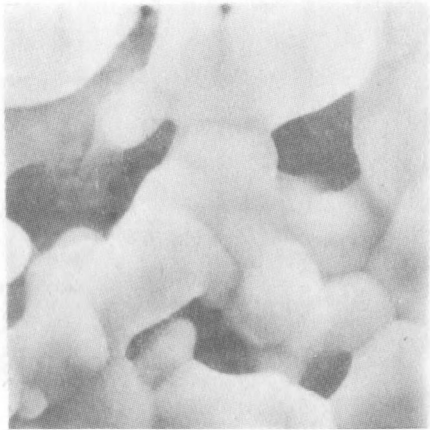
ZDJĘCIA Z BADAŃ ZA POMOCĄ MIKROSKOPU SKANNINGOWEGO PRÓBEK
ZESTAWU NR 5 SPIEKANYCH IZOTERMICZNIE PRZEZ 1 h W RÓŻNYCH
TEMPERATURACH /pow. 2500x, 1 μm = 2,5 mm/



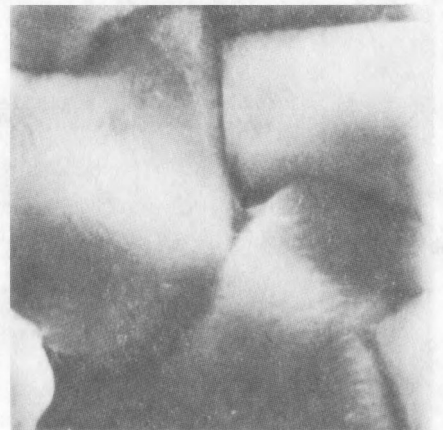
1400°C



1500°C

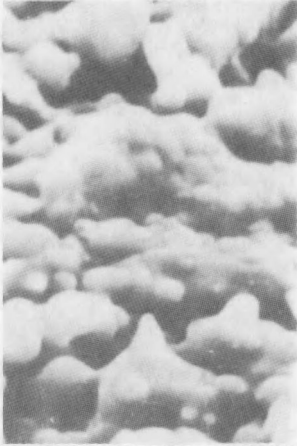


1550°C



1700°C

ZDJĘCIA Z BADAŃ ZA POMOCĄ MIKROSKOPU SKANNINGOWEGO PRÓBEK O JEDNAKOWYM UZIARNIENIU ZE ZMIENNĄ ZAWARTOŚCIĄ ZnO SPIEKANYCH IZOTERMICZNIE PRZEZ 1 h W TEMPERATURZE $1400^{\circ}C$ /pow. $2600\times$, $1\mu m=2,6\text{ mm}$



Nr 5
0% molowych ZnO



Nr 6
0,5% molowych ZnO



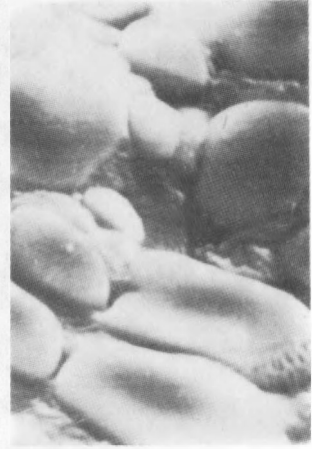
Nr 7
1% molowy ZnO



Nr 8
2% molowe ZnO



Nr 9
3% molowych ZnO

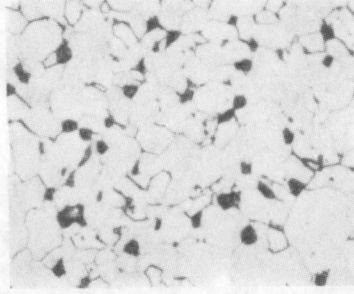


Nr 10
6% molowych ZnO

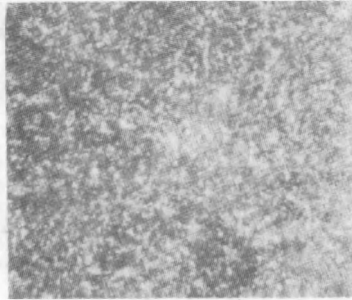
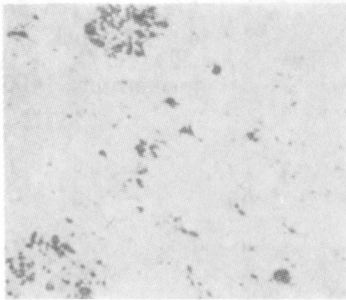
BADANIA MIKROSKOPOWE PRÓBEK ZESTAWÓW O ZRÓŻNICOWANYM
 UZIARNIENIU POCZĄTKOWYM, SPIEKANYCH PRZEZ 1 h W TEMPERATURZE
 MAKSYMALNEGO ZAGĘSZCZENIA /pow. 500x, 10 μm = 5 mm/

zgiądy polerowane

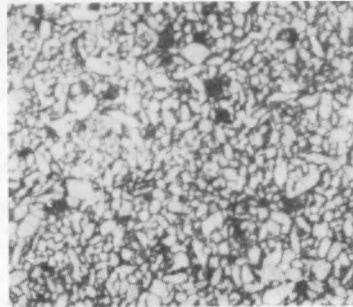
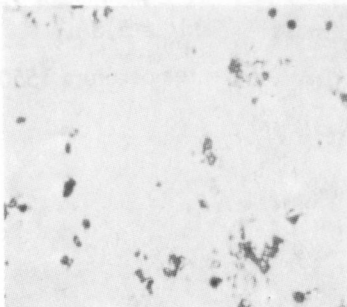
zgiądy polerowane i trawione



nr 1
 0% ZnO
 $d_m = 0,25 \mu\text{m}$
 temperatura 1550°C

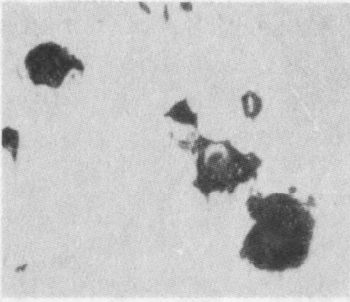


nr 2
 3% molowych ZnO
 $d_m = 0,25 \mu\text{m}$
 temperatura 1200°C

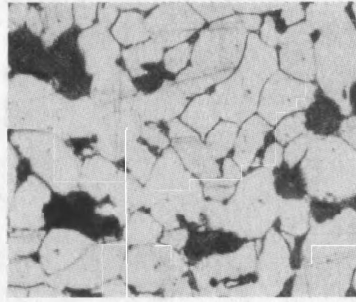


nr 4
 3% molowych ZnO
 $d_m = 0,40 \mu\text{m}$
 temperatura 1300°C

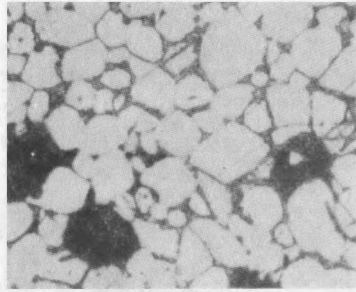
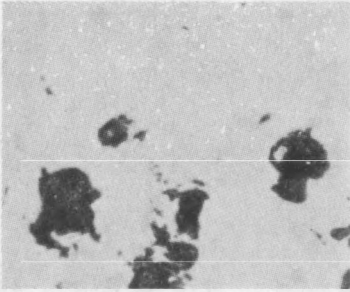
zgłady polerowane



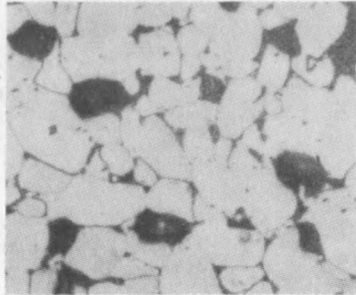
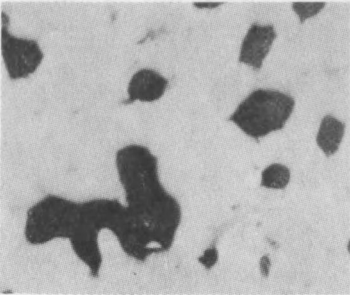
zgłady polerowane i trawione



nr 9
3% molowych ZnO
 $d_m = 3,1 \mu\text{m}$
temperatura 1450°C



nr 10
6% molowych ZnO
 $d_m = 3,1 \mu\text{m}$
temperatura 1400°C



nr 11
3% molowych ZnO
 $d_m = 5,3 \mu\text{m}$
temperatura 1550°C

Tablica 16

WYNIKI BADAŃ MIKROSTRUKTURALNYCH TWORZYW SPIECZONYCH DO
MAKSYMALNEGO ZAGĘSZCZENIA

Nr zestawu	Zawar- tość ZnO (%) molowy	Uziarnie- nie począ- tkowe		Porowa- tość począ- tkowa (%)	Tempera- tura spieka- nia (°C)	Uziarnienie po spiecz- niu		Porowa- tość po spiecz- niu (%)	Zawar- tość fazy cie- kłej (%)
		d_m (μm)	d_{max} (μm)			d_{sr} (μm)	d_{max} (μm)		
1	0	0,25	0,5	47,8	1550	6,4	20	6,00	-
2	3	0,25	0,5	50,6	1200	0,95	3	4,50	-
4	3	0,40	4	48,7	1300	2,6	7	3,00	-
9	3	3,1	25	48,7	1450	12,4	26	11,00	3,00
10	6	3,1	25	48,7	1400	10,5	22	9,85	5,70
11	3	5,3	9	50,6	1500	11,2	26	14,00	3,50

4.9.1. Obserwacje i wnioski z badań ceramograficznych

1. W procesie spiekania tworzyw o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$, zarówno z dodatkiem, jak i bez dodatku tlenku cynku, w miarę podnoszenia temperatury następuje pełne przereagowanie składników wyjściowych, utworzenie nowej struktury krystalicznej i zanik ziaren pierwotnych. Obserwacje procesu spiekania prowadzono na przykładzie próbek zestawu nr 9 spiekanych izotermicznie od 1000 do 1450°C /tabl. 12 i 14/; pozwala to na następujące stwierdzenia:

a/ w temperaturze 1000°C pierwotne ziarna mieszaniny tlenków pozostają nie zmienione, obserwuje się ziarna gładkie, przypuszczalnie należące do TiO_2 , i ziarna porowate, przypuszczalnie ZrO_2 ;

b/w temperaturze 1100°C część ziaren ulega zaokrągleniu. Nadal rozróżnia się dwa rodzaje ziaren: ziarna gładkie silnie zaokrąglone i ziarna porowate o nieregularnym kształcie;

c/ w temperaturze 1200°C rozróżnia się jeszcze dwa rodzaje ziaren, z tym że w obrębie ziaren pierwotnie porowatych pojawiają się liczne drobne ziarna o wielkości $\sim 1 \mu m$. Ponadto pomiędzy większymi ziarnami powstają szypki i mostki oraz widać wykrystalizowaną nową fazę w postaci kulistych utworów;

d/ w temperaturze 1300÷1350°C mikrostruktura ceramiki charakteryzuje się obecnością licznych aglomeratów zbudowanych z drobnych ziaren nowej fazy. Na powierzchni następuje znaczne zmniejszenie otwartych porów;

e/ w temperaturze 1400°C widać duży wzrost ziaren, znikają zarysy aglomeratów, między ziarnami pojawia się faza ciekła.

Ziarna są zaokrąglone. Na powierzchni występują nieliczne otwarte pory;

f/ w temperaturze 1450°C następuje dalszy rozrost ziarn. Faza ciekła jest nadal obecna: występują tylko sporadyczne pory powierzchniowe. Podobnie zachowuje się próbka nr 5 bez dodatku tlenku cynku, z tym, że procesy spiekania i rekrystalizacji zachodzą w wyższych temperaturach i nie pojawia się faza ciekła w ilości dającej się zaobserwować na zdjęciach z mikroskopu skaningowego /tabl. 13/.

2. Proces spiekania tworzyw o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$ bez dodatku tlenku cynku odbywa się w fazie stałej, bez udziału fazy ciekłej w ilościach dających się zaobserwować metodami badań stosowanymi w niniejszej pracy /tabl. 13/.

3. Dodatek tlenku cynku przyspiesza proces spiekania i rekrystalizacji tworzyw o składzie $ZrO_2 \cdot TiO_2$:

a/ dodatek już 0,5% molowego ZnO wpływa wyraźnie na zagęszczenie i wzrost ziaren spiekanych próbek /tabl. 14/. Obserwacje mikroskopowe potwierdzają wyniki badań gęstości i skurczliwości uzyskane podczas spiekania w warunkach izotermicznych /tabl. 8/;

b/ niezależnie od uziarnienia, we wszystkich próbkach z dodatkiem tlenku cynku w ilości 3 i 6% molowych spiekanych w temperaturach powyżej 1350°C odbywa się z udziałem fazy ciekłej /tabl. 12, 14-15/. Próbki o najdrobniejszym uziarnieniu $d_m = 0,25$ i $0,40 \mu m$ osiągają maksymalne zagęszczenie w temperaturach 1200÷1300°C bez udziału fazy ciekłej /tabl. 15/. Największą zawartość fazy ciekłej po spieczeniu w temperaturze maksymalnego zagęszczenia stwierdzono w zestawie nr 10 z dodatkiem 6% molowych ZnO. Zawartość ta wynosi ok. 6%.

4. Uziarnienie i porowatość próbek spieczonych do maksymalnego zagęszczenia, zawierających 3% molowych ZnO, zależy głównie od uziarnienia początkowego /tabl. 1/.

a/ zaobserwowano, że najmniejszą porowatość i najdrobniejsze uziarnienie po spieczeniu wykazują zestawy nr 2 i 4 z dodatkiem 3% molowych ZnO, o uziarnieniu początkowym $d_m = 0,25$ i $0,40 \mu\text{m}$. Zestawy te spiekają się bez udziału fazy ciekłej w temperaturach $1200 \div 1300^\circ\text{C}$, przy czym wykazują porowatość $3 \div 4,5\%$;

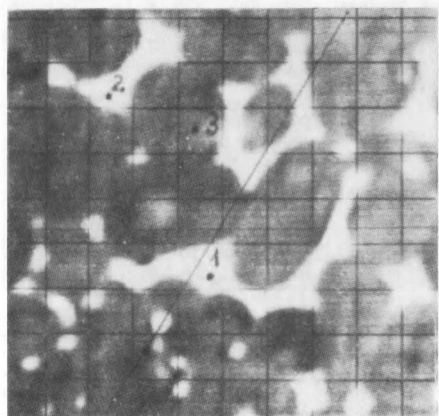
b/ tworzywa o grubym uziarnieniu początkowym, np. $d_m = 3,1 \mu\text{m}$, z dodatkiem 3% molowych ZnO, spiekają się w temperaturach powyżej 1350°C i pomimo obecności fazy ciekłej w ilości $3 \div 6\%$ charakteryzują się znaczną porowatością, wynoszącą $10 \div 14\%$.

4.10. WYNIKI BADAŃ ZA POMOCĄ MIKROSONDY ELEKTRONOWEJ

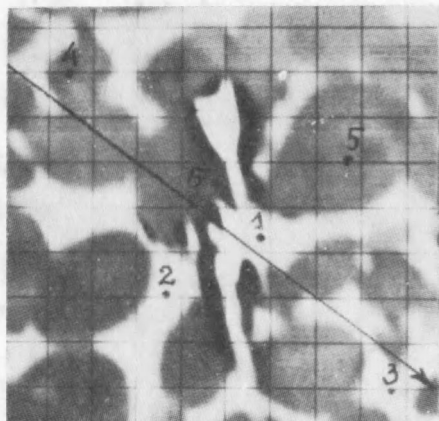
Obecność fazy ciekłej obok fazy krystalicznej w próbkach domieszkowanych tlenkiem cynku stworzyła konieczność przesłедzenia składu jakościowego i ilościowego tych obu faz. Możliwość te daje mikroanaliza rentgenowska. Z tych względów wykonano badania jakościowe rozkładu pierwiastków Zr, Ti i Zn w próbkach nr 8 i 10, spiekanych w temperaturze 1400°C , i w próbce nr 9, spiekanej w temperaturach 1200, 1300 i 1400°C przez 1h. Wszystkie próbki miały jednakowe uziarnienie wyjściowe $d_m = 3,1 \mu\text{m}$, a dodatek tlenku cynku wynosił odpowiednio 2, 3 i 6% molowych.

Wyniki badań zilustrowane tylko na przykładzie próbki nr 9, przedstawiono w tabl. 17; pokazano w niej zdjęcia obrazu chemicznego, topografię rozkładu badanych pierwiastków oraz wykresy liniowego rozkładu tych pierwiastków. Liniami ze strzałką oznaczono kierunek sporządzenia wykresów rozkładu liniowego danego pierwiastka.

Badania ilościowe składu chemicznego fazy krystalicznej i międzyciarnowej wykonano dla próbek nr 9 i 10 spiekanych izotermicznie w temperaturze w 1400°C przez 1 h. Punkty, w których badany skład chemiczny i kierunki sporządzania wykresów liniowych, zaznaczono na zdjęciach tych próbek /rys. 43 i 44/.

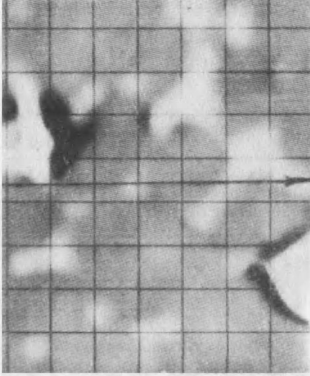


Rys. 43. Próbka nr 9 /pow. 1325x,
 $1 \mu\text{m} = 1,32 \text{ mm}/$

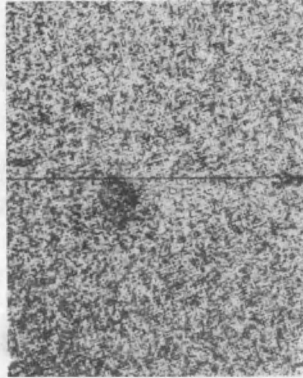


Rys. 44. Próbka nr 10 /pow. 1325x,
 $1 \mu\text{m} = 1,32/$

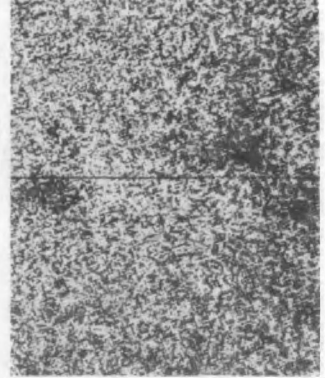
ZDJĘCIA Z BADAŃ ZA POMOCĄ MIKROSONDY ELEKTRONOWEJ
 ROZKŁAD TOPOGRAFICZNY PIERWIASTKÓW Zr, Ti i Zn W PRÓBCE NR 9,
 SPIEKANEJ PRZEZ 1 h W TEMPERATURZE 1400°C /pow. 1325x, 1 μm = 1,325 mm/



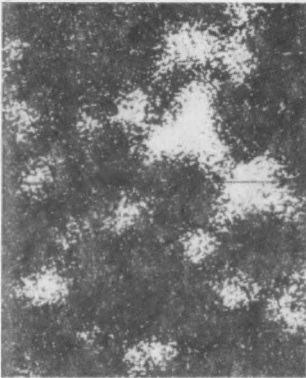
Obraz składu
chemicznego



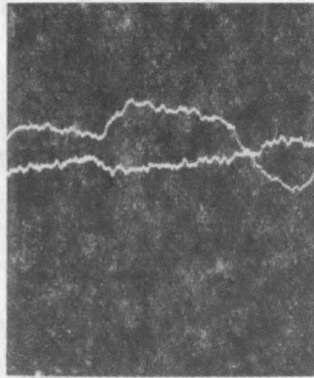
Rozkład topograficzny Ti



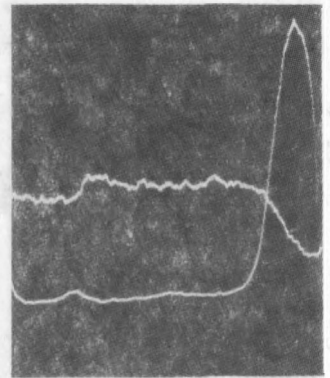
Rozkład topograficzny Zr



Rozkład topograficzny Zn



Rozkład liniowy Zr i Ti



Rozkład liniowy Zr i Zn

W tabelicy 18 podano wyniki badań składu chemicznego w przeliczeniu na skład tlenkowy, wyrażony w procentach wagowych.

Wykresy liniowego rozkładu Zr, Ti i Zn dla próbek nr 9 i 10 przedstawiono na rys. 45 i 46.

Tabela 18

SKŁAD CHEMICZNY OBSZARÓW MIĘDZYZIARNOWYCH I ZIARN
KRystalicznych

Nr próbki	Nr obszaru	Skład ziarna krystalicznego %			Skład obszaru międzyziarnowego %		
		ZrO ₂	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂	TiO ₂	ZnO
9 3% molo- wych ZnO	1	-	-	-	22,50	48,75	28,70
	2	-	-	-	26,60	41,70	31,70
	3	53,30	46,40	0,28	-	-	-
10 6% mo- lowych ZnO	1	-	-	-	26,80	45,20	28,00
	2	-	-	-	26,05	47,00	27,00
	3	-	-	-	27,50	47,00	25,45
	4	56,00	43,80	0,20	-	-	-
	5	58,20	41,50	0,18	-	-	-
	6	57,30	42,50	0,26	-	-	-

4.10.1. Obserwacje i wnioski z badań za pomocą mikrosondy elektronicznej

1. W próbkach spiekanych w temperaturze 1200±1400°C cynk występuje w postaci odrębnych obszarów. Rozkład topograficzny pierwiastków Zr i Ti wskazuje na to, że w obszarach tych jest również obecny w dużym stężeniu Ti i w niewielkim stężeniu Zr. Przy spiekaniu tworzyw w temperaturze 1200±1300°C wymienione obszary znajdują się pomiędzy pierwotnymi ziarnami ZrO₂ i TiO₂. W miarę spiekania próbek w wyższych temperaturach, w wyniku wzajemnej dyfuzji Ti i Zr, dopiero po spieczeniu w temperaturze 1400°C obserwuje się równomierne rozmieszczenie tych pierwiastków w fazie krystalicznej, natomiast Zn lokuje się nadal w obszarach międzyziarnowych, z tym, że w temperaturze 1400°C obszary międzyziarnowe stanowią fazę ciekłą. Porównanie wyników badań za pomocą mikrosondy z rentgenowską analizą fazową /tabl. 11/ wskazuje na występowanie cynku w fazie międzyziarnowej w postaci Zn₂TiO₄ w roztworze stałym lub w mieszaninie z ZrO₂. W próbkach o mniejszej zawartości ZnO, w których nie tworzy się Zn₂TiO₄, fazę międzyziarnową może stanowić przypuszczalnie roztwór stały trójskładnikowy z przewagą ZnO i TiO₂. Tworzenie się cieczy w temperaturach powyżej 1350°C należy przypisać eutektyce trójskładnikowej o nieznanym dotychczas składzie.



Rys. 45. Rozkład liniowy pierwiastków w próbce nr 9 / $d_m = 3,1 \mu\text{m}$, 3% molowych ZnO/ spiekanej izotermicznie w temperaturze 1400°C przez 1 h /zdjęcie rys. nr 43/



Rys. 46. Rozkład liniowy pierwiastków w próbce nr 10 / $d_m = 3,1 \mu\text{m}$, 6% molowych ZnO/ spiekanej izotermicznie przez 1 h w temperaturze 1400°C

2. Skład chemiczny fazy ciekłej w obszarach międzyziarnowych zarówno dla próbki z dodatkiem 3, jak i 6% molowych ZnO jest podobny i mieści się w granicach: $\text{TiO}_2 \pm 41,7 \pm 48,7\%$

$\text{ZnO} \pm 25,2 \pm 31,8\%$

$\text{ZrO}_2 \pm 22,50 \pm 27,50\%$

Podane wartości są obciążone błędem metody, wynoszącym $\pm 10\%$.

3. Obszary fazy krystalicznej składają się głównie z ZrO_2 i TiO_2 z nieznaczną domieszką ZnO. Oznaczony skład chemiczny fazy krystalicznej odpowiada składowi stechiometrycznemu tytanianu cyrkonu. Występujący w stosunku do składu stechiometrycznego nadmiar TiO_2 i niedomiar ZrO_2 mieści się w granicach błędu metody, który wynosi $\pm 10\%$ w stosunku do oznaczanego pierwiastka.

4. Zdjęcia składu chemicznego próbki nr 8, zawierającej dodatek 2% molowych ZnO, nie wykazują wyraźnych obszarów występowania fazy ciekłej międzyziarnowej. Natomiast atomy cynku są rozprzestrzenione w podobny sposób, jak w próbkach nr 9 i 10; zasadnicza różnica ujawnia się w stopniu stężenia Zn.

5. Występowanie cynku zaobserwowano na powierzchni ziaren graniczących z porami zamkniętymi. Wiąże się to z sublimacją ZnO w toku podgrzewania i kondensacją przy chłodzeniu próbek.

4.11. WYNIKI BADAŃ WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNYCH

W niniejszej pracy ograniczono się do wykonania badań elektrycznych tylko dla próbek spiekających się w najniższych temperaturach. Celem tych badań było porównanie własności elektrycznych tworzyw o najdrobniejszym uziarnieniu i najwyższej gęstości pozornej otrzymanych w wyniku przeprowadzonych badań z danymi zawartymi w literaturze i wynikami uzyskiwanymi dla typowych tworzyw kondensatorowych w układzie fazowym $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$.

Szczegółowe zbadanie zależności własności elektrycznych od mikrostruktury ceramiki spieczonej i dodatku tlenku cynku jest szerokim zagadnieniem i może stanowić przedmiot odrębnego opracowania. Wyniki badań elektrycznych próbek nr 2 i 4 spieczonych do maksymalnej gęstości odpowiednio w temperaturach 1250°C i 1300°C przedstawiono w tabl. 19.

Tablica 19

WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE TWORZYW O NAJDROBNIJSZYM UZIARNIENIU

Badany parametr	Jednostka miary	Nr 2 3% molowych ZnC	Nr 4 3% molowych ZnO
temperatura spiekania	$^\circ\text{C}$	1250	1300
gęstość pozorna po spieczeniu	g/cm^3	4,95	4,99
porowatość	%	4,30	3,30
przenikalność dielektryczna / 20°C , 1 MHz/	ϵ	42,0	42,2
tangens kąta stratności / $\text{tg } \delta = 20^\circ\text{C}$; 1 MHz/	10^{-4}	2	1

Badany parametr	Jednostka miary	Nr 2 3% molowych ZnO	Nr 4 3% molowych ZnO
tangens kąta stratności /tg $\delta = 150^{\circ}\text{C}$; 1 MHz/ temperaturowy współczynnik pojemności TWP w zakresie:	10^{-4} $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	3	3
$-60 \pm 20^{\circ}\text{C}$		-143	-148
$-25 \pm 20^{\circ}\text{C}$		-139	-136
$20 \pm 80^{\circ}\text{C}$		-130	-135
$20 \pm 125^{\circ}\text{C}$		-124	-127
rezystywność ρ :			
20°C	$\Omega \text{ cm}$	$6 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$
	/ $\Omega \text{ m}$ /	/ $6 \cdot 10^{12}$ /	/ $3 \cdot 10^{12}$ /
150°C	$\Omega \text{ cm}$	$1,05 \cdot 10^{13}$	$9,4 \cdot 10^{12}$
	/ $\Omega \text{ m}$ /	$1,05 \cdot 10^{11}$	/ $9,4 \cdot 10^{10}$ /

4.11.1. Uwagi o własnościach elektrycznych badanych tworzyw

ϵ i tg δ zestawów nr 2 i 4 po spieczeniu odpowiednio w temperaturze 1250 i 1300°C nie różnią się w zasadniczy sposób od własności podanych w literaturze [1], [3], [5], [6]. Na uwagę zasługuje jednak bardzo mała stratność w temperaturze 150°C i mała zmiana temperaturowego współczynnika pojemności w temperaturze od $-50 \pm 125^{\circ}\text{C}$. Własności te są znacznie korzystniejsze od uzyskiwanych w tworzywach konwencjonalnych.

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

W toku spiekania tworzyw o składzie stechiometrycznym $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ domieszkowanych tlenkiem cynku zachodzi szereg procesów obejmujących reakcje tworzenia się związków, przemiany polimorficzne, sublimację i spiekanie. Procesy te przeważnie przebiegają równolegle i wzajemnie na siebie oddziałują.

Stwierdzono, że zarówno dodatek tlenku cynku, jak i uziarnienie początkowe reagentów wywierają zasadniczy wpływ na reakcję tworzenia się tatanianu cyrkonu, na przemiany polimorficzne dwutlenku cyrkonu i tytanianu cyrkonu oraz na przebieg spiekania. Dla bardziej przejrzystego omówienia całości występujących tu zagadnień celowym wydaje się rozpatrywanie poszczególnych procesów osobno.

5.1. REAKCJE CHEMICZNE

1. Podstawowym związkiem, który syntezuje się w procesie spiekania tworzyw o składzie $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ domieszkowanym tlenkiem cynku jest tytanian cyrkonu. Związek ten tworzy się we wszystkich badanych zestawach z dodatkiem i bez dodatku ZnO:

potwierdzają to wyniki rentgenowskiej analizy fazowej /tabl. 11/. Reakcji syntezy $ZrTiO_4$ nie udało się wyraźnie zarejestrować na krzywych DTA. Tylko w przypadku próbki nr 4 na krzywej DTA /rys. 29/ wystąpił efekt endotermiczny pomiędzy efektami przemiany polimorficznej ZrO_2 i $ZrTiO_4$. Na krzywych DTA pozostałych próbek można zaobserwować tylko bardzo słabe zarysy efektów endotermicznych następujących po zakończeniu przemiany polimorficznej ZrO_2 .

2. Tytanian cyrkonu zaczyna tworzyć się już podczas przemiany polimorficznej ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny. Ilustrują to wyniki rentgenowskiej analizy fazowej [tabl. 11] w porównaniu z badaniami DTA [tabl. 10]. W żadnej próbce nie stwierdzono występowania $ZrTiO_4$ po spiekaniu w temperaturach niższych od zakresu temperatury przemiany jednoskośnego ZrO_2 w tetragonalny. Natomiast obecność $ZrTiO_4$ w temperaturze przemiany ZrO_2 wykryto w próbce nr 5 bez dodatku ZnO po spieczeniu przez 1 h w temperaturze $1200^{\circ}C$ i w próbce nr 10 z dodatkiem 6% molowych ZnO po ogrzaniu próbki z szybkością $10^{\circ}/min$ do temperatury $1150^{\circ}C$. W obu przypadkach temperatury te odpowiadały temperaturom maksimum efektu przemiany polimorficznej ZrO_2 . Powyższe dane potwierdzają przypuszczenia wysunięte przez M. Mizuno [39] odnośnie do tworzenia się $ZrTiO_4$ podczas przemiany polimorficznej ZrO_2 .

Poparciem dla przytoczonej wyżej interpretacji początku tworzenia się $ZrTiO_4$ może być teoria J. A. Hedvalla [73], według której w momencie przemiany polimorficznej zwiększa się ruchliwość atomów, która z kolei wpływa na przyspieszenie reakcji chemicznych. W przypadku tworzenia się $ZrTiO_4$ widać wyraźny związek pomiędzy temperaturą przemiany polimorficznej ZrO_2 , a początkiem tworzenia się związku. Im niższa jest temperatura przemiany polimorficznej ZrO_2 w danym zestawie, tym niższa jest temperatura syntezy $ZrTiO_4$ i szybciej następuje pełne przereagowanie składników.

3. Dodatek tlenku cynku przyspiesza syntezę tytanianu cyrkonu, przejawia się to obniżeniem temperatury początkowej tworzenia się tego związku i zawężeniem zakresu temperatur, w którym następuje pełne przereagowanie składników.

Należy stwierdzić, że już dodatek 0,5% molowych ZnO zwiększa stopień przereagowania. Obrazują to wyniki badań rentgenowskich próbek o różnej zawartości ZnO spiekanych izotermicznie w temperaturze $1400^{\circ}C$ [tabl. 11]. Wyraźny wpływ ZnO na proces tworzenia się $ZrTiO_4$ uwidacznia się na przykładzie zestawu nr 9 z dodatkiem 3% molowych ZnO, który po spieczeniu w temperaturze $1300^{\circ}C$ wykazuje całkowite przereagowanie, podczas gdy w analogicznym zestawie nr 5 bez dodatku tlenku cynku, nawet po spiekaniu w temperaturze $1500^{\circ}C$, są obecne ZrO_2 i TiO_2 . Interwał temperatur, w którym zachodziło pełne przereagowanie składników w próbkach nr 9 i 5 w warunkach spiekania izotermicznego wynosił odpowiednio $150^{\circ}C$ i ponad $300^{\circ}C$. Wpływ ZnO na obniżenie temperatury początkowej tworzenia się $ZrTiO_4$ można powiązać

z oddziaływaniem ZnO na obniżenie temperatury przemiany polimorficznej ZrO_2 w obecności TiO_2 . Jak już wykazano, reakcja syntezy $ZrTiO_4$ zaczyna się podczas przemiany polimorficznej ZrO_2 , a więc czynniki obniżające temperaturę przemiany będą wpływać na obniżenie temperatury początkowej syntezy i prawdopodobnie na szybkość reakcji. Dodatek tlenku cynku wprowadzony w ilości od 0 do 6% molowych do mieszaniny o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$ obniża temperaturę przemiany ZrO_2 z 1195 do 1150°C /tabl. 10/, a zatem umożliwia wcześniejsze zapoczątkowanie reakcji tworzenia się tytanianu cyrkonu. Interesującym jest fakt, że tlenek cynku wprowadzony do samego dwutlenku cyrkonu w ilości do 10% podwyższa temperaturę przemiany ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny / wykazały to badania M. Bartuski

[11] /. ZnO jest zaliczany do dodatków, które nie stabilizują odmiany tetragonalnej ZrO_2 . Przyczyną tego są zbliżone wymiary promieni jonowych $Zr^{4+} = 0,87 \text{ \AA}$ i $Zn^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$; ułatwia to dyfuzję jonów Zn^{2+} w strukturę ZrO_2 bez wywołania jej deformacji. W rezultacie wzrasta ciepło przemiany polimorficznej. Badania własne próbek ZrO_2 z dodatkiem 2 i 5% molowych ZnO /tabl. 4/ prowadzone metodą DTA nie wykazały wpływu tego dodatku na temperaturę przemiany dwutlenku cyrkonu. Wyjaśnienia zachowania się ZrO_2 pod wpływem dodatku ZnO w badanych tworzywach należy szukać w oddziaływaniu trzeciego składnika, to jest TiO_2 . Dwutlenek tytanu obniża temperaturę przemiany fazowej ZrO_2 i może tworzyć roztwory stałe, zarówno z odmianą jednoskośną jak i tetragonalną [19], [20], [37], [14]. Z kolei tlenek cynku oddziałuje również na dwutlenek tytanu. Pomiędzy ZnO a TiO_2 istnieje możliwość powstawania niestabilnych roztworów stałych i związków, jak $ZnTiO_3$ i Zn_2TiO_4 [58], [64]. Można więc założyć, że uaktywniony przez ZnO dwutlenek tytanu intensywniej oddziałuje na przemianę polimorficzną uaktywnionego również przez ZnO dwutlenku cyrkonu. Tlenki te łatwiej wchodzi w reakcję, wskutek czego synteza $ZrTiO_4$ zaczyna się w niższych temperaturach i przebiega szybciej, a więc w węższym przedziale temperatur.

4. Przy stężeniu ZnO powyżej 3% molowych w mieszaninie stechiometrycznej

$ZrO_2 \cdot TiO_2$ tworzy się ortotytanian cynku Zn_2TiO_4 . Związek ten występuje w próbce nr 10 z dodatkiem 6% molowych ZnO już po spiekaniu przez 1 h w temperaturze 800°C /tabl. 11/. Zgodnie z diagramem fazowym podanym przez S. S. Cole [62] w układzie ZnO- TiO_2 , w obszarze stężeń około 90% molowych TiO_2 w temperaturze powyżej 800°C występuje ortotytanian cynku w roztworze stałym z rutylenem. Obszar ten odpowiada składowi chemicznemu próbki nr 10. Według danych T. H. Dulina [58] związek ten pojawia się w temperaturze 945°C, po rozłożeniu $ZnTiO_3$. Badania za pomocą mikros sondy elektronowej /tabl. 17/ wykazały, że w próbkach spiekanych w warunkach izotermicznych w temperaturach 1200, 1300 i 1400°C cynk lokuje się w obszarach międzyziarnowych. Obszary te początkowo, w niższych temperaturach, znajdują się pomiędzy pierwotnymi ziarnami ZrO_2 i TiO_2 , a następnie pomiędzy ziarnami $ZrTiO_4$.

W temperaturze 1400°C w obszarach międzyziarnowych występuje faza ciekła. Skład fazy ciekłej jest podobny, niezależnie od dodatku ZnO: oprócz tlenku występują tu tytan, cynk i cyrkon. Z przeliczeń stechiometrycznych wynika, że skład fazy ciekłej odpowiada składowi mieszaniny lub roztworu stałego, w którym stosunek Zn_2TiO_4 do $ZrTiO_4$ do TiO_2 jest zbliżony do 1 : 1 : 1. Przyczyną powstawania fazy ciekłej może być eutektyka w układzie trójskładnikowym ZrO_2 - TiO_2 -ZnO o niezbadanym dotychczas składzie. Przyspieszenie reakcji tworzenia się $ZrTiO_4$ pod wpływem wzrostu zawartości ZnO można przypisać oddziaływaniu fazy międzyziarnowej. Faza ciekła pojawia się dopiero w temperaturze ok. 1350°C, kiedy reakcja syntezy $ZrTiO_4$ jest zakończona. Dokładne poznanie tych procesów wymagałoby dalszych badań.

5. Temperatura początkowa tworzenia się tytanianu cyrkonu i zakres temperatur, w których zachodzi całkowita synteza, zależą od uziarnienia składników wyjściowych. W wyniku badań rentgenowskich próbek spiekanych izotermicznie przez 1h /tabl. 11/ stwierdzono, że najniższą temperaturą syntezy, tj. zbliżoną do 1150°C, charakteryzuje się zestaw nr 2 o najdrobniejszym uziarnieniu $d_m = 0,25 \mu m$ z dodatkiem 3% molowych ZnO. Temperatura maksimum efektu endotermicznego na krzywej DTA wynosiła 1135°C /tabl. 10/. Całkowite przereagowanie następuje w tym przypadku w temperaturze 1135÷1200°C. Najniższą temperaturę syntezy $ZrTiO_4$ według danych literaturowych uzyskał M. Mizuno [39] wygrzewając próbki z dodatkiem 2% molowego LiF w temperaturze 1100°C przez 5h. Zwiększenie rozmiarów ziarna substancji wyjściowych podwyższa temperaturę syntezy $ZrTiO_4$ i rozszerza zakres temperatur, w których zachodzi pełne przereagowanie składników. I tak np. w zestawie nr 9 o uziarnieniu wyjściowym $d_m = 3,1 \mu m$, również zawierającym 3% molowych ZnO, tytanian cyrkonu pojawia się w temperaturze zbliżonej do 1200°C /1170°C maks. efektu endotermicznego na krzywej DTA/, a całkowite przereagowanie zachodzi do 1300°C. Wpływ uziarnienia na obniżenie temperatury tworzenia się $ZrTiO_4$ polega na przyspieszeniu reakcji wskutek zwiększenia rozwinięcia powierzchni reagentów. Prowadzi to do zwiększenia liczby kontaktów międzyziarnowych przy jednoczesnym skróceniu drogi dyfuzji.

5.2. PRZEMIANY POLIMORFICZNE

W toku spiekania próbek w badanym układzie zestawów stwierdzono występowanie przemian polimorficznych dwutlenku cyrkonu i tytanianu cyrkonu. ZrO_2 , obecny w składzie każdej próbki, przechodzi najpierw przemiany polimorficzne niskotemperaturowe /obrazują to wyniki badań DTA zestawione w tabl. 10 i na rys. 27÷38/. Bardzo słaby efekt egzotermiczny w temperaturze 315 do 355°C wystąpił w próbkach o najdrobniejszym uziarnieniu i został przypisany przemianie tetragonalnego metastabilnego ZrO_2 w jednoskośny. Następny efekt egzotermiczny, z maksimum w temperaturze 395÷440°C, jest również najsilniejszym w próbkach o najdrobniejszym uziarnieniu i przypisano go krystalizacji amorficznej ZrO_2 . W temperaturze 1135÷1200°C wystąpiły maksima efektów endotermicznych, pochodzących od przemiany jednoskośnego ZrO_2 w tetragonalny.

Zgodnie z danymi C. E. Curtisa [15] i T. A. Mumpton [16] maksimum efektu endotermicznego, obrazującego przemianę ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny, występuje w temperaturze $1190^\circ C$.

1. W zestawach o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$ dodatek tlenku cynku obniża temperaturę przemiany polimorficznej ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny. Wpływ ten zobrazowany na rys. 39 i w tabl. 10 na przykładzie badań DTA próbek o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu m$ z dodatkiem od $0,5 \pm 6\%$ molowych ZnO.

2. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia proszków wyjściowych w zestawach o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$ obniża temperaturę przemiany polimorficznej ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny. Wpływ uziarnienia początkowego próbek na przemiany polimorficzne ZrO_2 obrazują wyniki badań DTA przedstawione na rys. 40 /tabl. 10/.

W próbkach zawierających 3% molowych ZnO temperatura maksimum efektu endotermicznego obniżyła się od $1195^\circ C$ przy uziarnieniu $d_m = 8 \mu m$ do $1135^\circ C$ przy $d_m = 0,25 \mu m$, a bez dodatku ZnO od $1195^\circ C$ do $1145^\circ C$, przy zmianie uziarnienia od $d_m = 3,1$ do $0,25 \mu m$. Wyjaśnienie tego zachowania wymagałoby dodatkowych badań. Cdwracalna przemiana ZrO_2 tetragonalnego w jednoskośny pojawiła się przy chłodzeniu tylko w zestawach o uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu m$ bez dodatku tlenku cynku, lub z dodatkiem $0,5$ i 1% molowy, jak również w próbkach z dodatkiem 3% molowych ZnO ale o najgrubszym uziarnieniu to jest $d_m = 5,3 \mu m$ i $8 \mu m$. Efekt ten świadczy o niepełnym przereagowaniu substratów i o obecności wolnego ZrO_2 . Efekty endotermiczne występujące na krzywych DTA [tab. 10, rys. 27-38] przy podgrzewaniu w temperaturze $1220-1385^\circ C$ i efekty egzotermiczne przy chłodzeniu w temperaturze $1350^\circ C \div 1190^\circ C$ przypisano przemianie polimorficznej $ZrTiO_4$. Podstawą do tego rodzaju interpretacji są wyniki badań rentgenowskich. We wszystkich badanych próbkach stwierdzono tylko obecność $ZrTiO_4$, lub współwystępowanie tego związku z ZrO_2 i TiO_2 . W próbce z dodatkiem 6% molowych ZnO zidentyfikowano oprócz wymienionych wyżej składników ortotytanian cynku Zn_2TiO_4 .

Związek ten występuje w małej ilości, teoretycznie nie większej niż 9% , i nie podlega przemianom polimorficznym, a więc efekty te nie mogą być przypisane obecności Zn_2TiO_4 . Ponadto efekt przemiany $ZrTiO_4$ wystąpił również w próbkach bez dodatku tlenku cynku. Przytoczone efekty termiczne nie obrazują również syntezy $ZrTiO_4$.

Badania rentgenowskie próbki nr 10 [tabl. 11] wykazały, że związek ten tworzy się w temperaturze znacznie niższej aniżeli temperatura maksimum drugiego efektu endotermicznego na krzywych DTA przy podgrzewaniu. Z badań dylatometrycznych próbek zestawu nr 10 / 6% molowych ZnO, $d_m = 3,1 \mu m$ / spiekanych wstępnie wynika, że przemiana ta jest związana ze skurczliwością liniową przy podgrzewaniu i rozszerzalnością przy chłodzeniu, która wynosi ok. $0,4\%$. Temperatury występowania efektów termicznych na krzywych DTA /rys. 36/ pokrywają się z temperaturami występowania

skurczliwości i rozszerzalności na krzywych dylatometrycznych /rys. 42/. Analogicznych badań przemian fazowych $ZrTiO_4$ metodą DTA i dylatometryczną nie spotkano w dostępnych publikacjach naukowych. Relację o istnieniu przemiany fazowej $ZrTiO_4$ w temperaturze 800–1200°C podał L. W. Coughanour [37] na podstawie badań parametrów sieciowych próbek $ZrTiO_4$ spieczonych w temperaturze 1700°C, a następnie chłodzonych od 1600°C wolno i bardzo szybko. A. Cocco [38] stwierdził, że przy chłodzeniu $ZrTiO_4$ od 1300 do 700°C, w temperaturze 1120°C zachodzi zmiana przewodnictwa elektrycznego z jonowego na elektronowe, którą autor ten przypisał przemianie polimorficznej $ZrTiO_4$. Według diagramu fazowego podanego przez A.S. Bieżeñoja [14] w temperaturze 1120°C następuje przejście wysokotemperaturowej odmiany $ZrTiO_4$ w niskotemperaturową $ZrTiO_4$.

3. Wzrost zawartości tlenu cynku w zestawach o składzie stechiometrycznym ZrO_2 - TiO_2 przyspiesza przemianę polimorficzną $ZrTiO_4$. W zestawach o uziarnieniu $d_m = 3,1$ μm przemiana $ZrTiO_4$ staje się zauważalna dopiero przy dodatku 1% molowego ZnO, co wiąże się ze stopniem przereagowania zestawów i wpływem tlenu cynku na syntezę $ZrTiO_4$. Zależność tę widać przy porównaniu badań rentgenowskich próbek o różnej zawartości ZnO spiekanych w temperaturze 1400°C /tabl. 11/ z badaniami DTA /rys. 31-33/.

4. Efekt przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$ zależy od uziarnienia spiekane go zestawu; im drobniejsze uziarnienie składników wyjściowych tym niższa temperatura, w której zachodzi przemiana $ZrTiO_4$ przy podgrzewaniu i chłodzeniu. W próbkach bez dodatku ZnO przemianę $ZrTiO_4$ stwierdzono tylko dla zestawów o najdrobniejszym uziarnieniu /tj. nr 10 $d_m = 0,25$ μm i nr 3- $d_m = 0,40$ μm /. Przy uziarnieniu grubszym /np. $d_m = 3,1$ μm / przemiana $ZrTiO_4$ staje się zauważalna dopiero wtedy, gdy dodatek ZnO jest większy od 1% molowego. Porównując próbki o różnym uziarnieniu wyjściowym z dodatkiem 3% molowych ZnO stwierdzono, że temperatura maksimum efektu przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$ zmieniła się przy podgrzewaniu od 1385°C dla uziarnienia $d_m = 8$ μm do 1220°C dla uziarnienia $d_m = 0,25$ μm . Przemiana odwracalna w tych próbkach występuje w temperaturze 1320–1190°C. Histereza przemiany mieści się w granicach 30÷60°C. Zależność temperatury przemiany $ZrTiO_4$ od uziarnienia badanych zestawów można powiązać z wpływem uziarnienia na stopień przereagowania zestawu. Z porównania wyników badań DTA /tabl. 10/ i wyników badań rentgenowskich widać; że przemiana polimorficzna zachodzi w temperaturach, w których występuje głównie $ZrTiO_4$.

5.3. SPIEKANIE

Obserwowany na krzywych dylatometrycznych proces spiekania poprzedza etap rozszerzalności liniowej o ok. 0,8%.

1. Początek spiekania zależy od uziarnienia składników wyjściowych: im większe rozdrobnienie tym niższa temperatura początkowa spiekania. W próbkach bez dodatku ZnO początek zagęszczenia przy najdrobniejszym uziarnieniu $d_m = 0,25 \mu\text{m}$ występuje w temperaturze 1020°C , a przy uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ przy 1060°C . Podobna zależność zachodzi przy porównaniu próbek o różnym uziarnieniu z dodatkiem 3% molowych ZnO. W tym przypadku następuje przesunięcie temperatury początku zagęszczenia z 840°C dla uziarnienia $d_m = 0,25 \mu\text{m}$ do 980°C dla uziarnienia $d_m = 8 \mu\text{m}$. Zależność ta jest związana ze zmianą rozwinięcia powierzchni i spadkiem energii swobodnej przy grubszym uziarnieniu. Im większe rozwinięcie powierzchni, tym niższa temperatura spiekania.

2. Dodatek tlenku cynku obniża temperaturę początku spiekania mieszaniny o składzie stechiometrycznym $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$. W serii badań spiekania zestawów o jednakowym uziarnieniu $d_m = 3,1 \mu\text{m}$ i zmiennej zawartości ZnO, stwierdzono, że przy wzroście stężenia ZnO od 0 do 1% molowego następuje obniżenie temperatury początku spiekania z 1060 do 960°C . Dalsze zwiększenie stężenia ZnO nie wpływa na temperaturę, w której próbka zaczyna się kurczyć. Stąd wniosek, że dla zapoczątkowania procesu spiekania jest potrzebna tylko ta część dodatku ZnO, która uaktywnia jeden lub obydwa składniki spiekającej się mieszaniny tlenków. Pozostała część dodatku nie wywiera wpływu na początkowe stadium spiekania. W temperaturach bliskich $1000 \div 1100^\circ\text{C}$ w próbkach o największej zawartości ZnO jest już obecny ortotytanian cynku [tabl. 11/], a ponadto zaczyna się wyraźna sublimacja ZnO. Z dwóch składników spiekającej się mieszaniny, dwutlenek tytanu spieka się w temperaturze niższej aniżeli dwutlenek cyrkonu. Jak podaje U. A. Anderson [34] wstępne procesy spiekania TiO_2 zaczynają się już w temperaturze ok. 700°C . Tlenek cynku według G. Stefanowa [36] silnie intensyfikuje proces spiekania dwutlenku tytanu. Zestawiając ze sobą te fakty można postawić wniosek, że w spiekającym się układzie tlenek cynku /poprzez sublimację lub dyfuzję powierzchniową/ uaktywnia ziarna dwutlenku tytanu, zapoczątkowując proces spiekania. Stykające się ze sobą ziarna TiO_2 w początkowym stadium przegrupowania powodują również przesunięcie ziaren ZrO_2 , co doprowadza cały układ do gęstszego upakowania. Na poparcie tego poglądu można przytoczyć zdjęcia skanningowe próbki nr 9 po spiekaniu w temperaturze 1000°C i 1100°C [tabl. 12], na których widać dwa rodzaje ziaren. Ziarna porowate spiekające się słabo, należące prawdopodobnie do ZrO_2 , i ziarna zaokrąglone gładkie, przypuszczalnie należące do TiO_2 .

3. W temperaturach przemiany polimorficznej ZrO_2 w granicach $1100 \div 1250^\circ\text{C}$ w większości próbek występuje niewielkie zahamowanie procesu spiekania. Efekt ten widać wyraźnie na krzywych dylatometrycznych /rys. 24 i 25/. Przejście ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny wiąże się ze zmniejszeniem objętości, a więc jest to działanie w kierunku zagęszczenia próbki. Występujące zahamowanie spiekania można wyjaśnić obniżeniem temperatury próbki wskutek reakcji endotermicznej, związanej z przemianą polimorficzną. Po etapie tym następuje szybkie zagęszczenie próbek, aż do pojawienia się ponownego efektu zahamowania spiekania. Jest to efekt znacznie większy od poprzedniego i wyraźnie zależy od uziarnienia próbek oraz stężenia tlenku cynku. W przypadku próbek o najdrobniejszym uziarnieniu zahamowanie to jest nieznaczne i zachodzi w niższych temperaturach, natomiast w próbkach o najgrubszym uziarnieniu /np. w zestawie nr 12 - $d_m = 8 \mu\text{m}$ / obserwuje się nawet ekspansję [rys. 25].

4. Wyraźny efekt zahamowania procesu spiekania obserwowany na krzywych dylatometrycznych jest związany z reakcją syntezy tytanianu cyrkonu. W opisanym przez R. Pampucha [70] procesie spiekania z udziałem reakcji w fazie stałej może nastąpić zahamowanie spiekania i ekspansja ziaren w przypadku tworzenia się nowej fazy o strukturze i parametrach różniących się od substratów, oraz w przypadku niejednakowego strumienia dyfuzji płynącego pomiędzy reagującymi składnikami. Faza zawierająca wolniej dyfundujący element struktury rozrasta się wskutek wdyfundowania w nią elementu struktury ziaren drugiej fazy. Potwierdzeniem tego rodzaju interpretacji drugiego efektu zahamowania spiekania jest zależność wielkości efektu zahamowania spiekania i temperatury, w której ten efekt występuje, od dodatku ZnO i od uziarnienia wyjściowego proszków, a zatem od stopnia przereagowania próbek. Zakres temperatur, w których występuje zahamowanie spiekania /1200÷1350°C/ pokrywa się z obszarem temperatur, w których zachodzi reakcja pomiędzy ZrO_2 i TiO_2 . Potwierdzają to badania rentgenowskie /tabl. 11/. Ponadto na podstawie zdjęć z mikroskopu skaningowego, zestawionych w tabl. 12, istnieją pewne przesłanki wskazujące na to, że rozrastają się ziarna pierwotnie porowate /prawdopodobnie należące do ZrO_2 , a zanikają ziarna gładkie, prawdopodobnie należące do TiO_2 . Mogłoby to świadczyć o szybszej dyfuzji jonów Ti^{4+} w głąb struktury ZrO_2 , aniżeli odwrotnie. Tworząca się nowa struktura $ZrTiO_4$ odbiega pod względem parametrów sieciowych zarówno od struktury ZrO_2 , jak i TiO_2 . Efekt endotermiczny na krzywych DTA, który przypisano przemianie polimorficznej $ZrTiO_4$, w większości próbek znajduje się w temperaturach wyższych od obszaru, w którym występuje zahamowanie spiekania. Efekt ten nie może więc być główną przyczyną zahamowania procesu spiekania, ponieważ zahamowanie obserwuje się również w próbkach, w których nie wystąpiła przemiana $ZrTiO_4$ /np. w próbkach nr 5-7 - rys. 23 i tabl. 10/. Nie jest jednak wykluczone, że /analogicznie do przemiany ZrO_2 / endotermiczna przemiana $ZrTiO_4$ może w pewnym stopniu wpływać na całkowity efekt zahamowania procesu spiekania. Po zakończeniu przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$ następuje ostatni etap spiekania i ostateczne zagęszczenie próbek.

5. W zestawach o zawartości powyżej 2% molowych ZnO w temperaturze powyżej 1350°C pojawia się faza ciekła. W próbkach o najdrobniejszym uziarnieniu /próbki nr 2 i 4/ pomimo dodatku 3% molowych tlenku cynku, maksymalne zagęszczenie w temperaturze niższej od 1350°C zachodzi bez udziału fazy ciekłej. Potwierdzają to zdjęcia mikroskopowe zestawione w tabl. 15. W końcowym etapie spiekania następuje intensywny rozrost ziaren, znikają aglomeraty składające się z wielu drobnych ziaren, tekstura próbek staje się jednorodna. Zawartość fazy ciekłej w próbkach spieczonych w temperaturze maksymalnego zagęszczenia, zawierających 3+6% molowych ZnO /2,4÷4,8% wagowych/ wynosi 3÷6% wagowych [tabl. 16]. Faza ciekła o charakterze nieciągłym tworzy się we wszystkich próbkach z dodatkiem 3% molowych ZnO spiekanych w temperaturze 1400°C, niezależnie od uziarnienia składników wyjściowych i ich stopnia zagęszczenia po spieczeniu. Skład fazy ciekłej jest podobny zarówno w próbkach z dodatkiem 3, jak i 6% molowych ZnO i mieści się w granicach 45÷48% TiO_2 , 25÷28% ZnO i 22÷27% ZrO_2 . Pojawienie się cieczy trójskładnikowej należy

przypisać tworzeniu się eutektyki trójskładnikowej. Układ fazowy ZrO_2-TiO_2-ZnO nie został dotychczas zbadany, więc w chwili obecnej nie można podać żadnych bardziej szczegółowych wyjaśnień dotyczących tej eutektyki. ZnO lokuje się głównie w fazie międzyziarnowej, a w temperaturach powyżej $1350^\circ C$ w fazie ciekłej. W kryształach $ZrTiO_4$ stwierdzono bardzo nieznaczną domieszkę ZnO , wynoszącą $\sim 0,20\%$.

Przed pojawieniem się fazy ciekłej ZnO występuje w fazie międzyziarnowej w postaci ortotytanianu cynku Zn_2TiO_4 , jeżeli jego zawartość jest większa od 3% molowych.

6. Dodatek tlenku cynku intensyfikuje proces spiekania zestawów o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$, obniżając znacznie temperaturę, w której ceramika osiąga maksymalne zagęszczenie. Obniżenie temperatury spiekania wynosi ok. $300^\circ C$ dla zestawów z dodatkiem 3% molowych ZnO , w stosunku do zestawów bez tego dodatku, zarówno dla proszków o uziarnieniu najdrobniejszym, jak i grubym. Przykładem tego są wyniki uzyskane dla zestawów nr 1 i 2 $/d_m = 0,25 \mu m/$ spiekających się odpowiednio w temperaturach $1550 \div 1250^\circ C$ [tabl. 7], oraz wyniki spiekania zestawów nr 5 i 9 $/d_m = 3,1 \mu m/$, spiekających się w temperaturze ok. 1750 i $1450^\circ C$ /tabl. 8, 9, rys., 16, 17/.

W świetle omówionych dotychczas wyników badań widać, że oddziaływanie tlenku cynku na procesy zachodzące w toku spiekania ceramiki o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$ jest bardzo złożone. Wyczerpujące wyjaśnienie tego zagadnienia wymagałoby dalszych badań. Niemniej jednak z przeprowadzonych tutaj badań wynika, że oddziaływanie ZnO na początek spiekania polega na przyspieszeniu spiekania jednego ze składników, tj. TiO_2 . W dalszych etapach przyspieszenie spiekania pod wpływem ZnO należy przypisać wcześniejszemu zakończeniu procesów przemiany polimorficznej ZrO_2 i syntezy $ZrTiO_4$, które to czynniki oddziałują hamująco na procesy spiekania. W temperaturze ok. $1350^\circ C$, przy stężeniu powyżej 2% molowych ZnO , w układzie pojawia się faza ciekła, która intensyfikuje proces spiekania. Znamiennym jest fakt, że zarówno w procesie spiekania, jak i reakcji tworzenia się $ZrTiO_4$, tlenek cynku lokuje się pomiędzy ziarnami ZrO_2 i TiO_2 w fazie międzyziarnowej lub w fazie ciekłej pomiędzy ziarnami $ZrTiO_4$. Stąd wniosek, że zarówno faza międzyziarnowa, jak i faza ciekła, przyspieszają procesy dyfuzji związane z syntezą $ZrTiO_4$ i rekrytalizacją tego związku w toku spiekania.

7. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia składników wyjściowych przyspiesza proces spiekania tworzyw o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$ z dodatkiem ZnO , obniżając znacznie temperaturę, w której tworzywa uzyskują maksymalne zagęszczenie. Wniosek ten sformułowano na podstawie wyników badań zestawów o różnym uziarnieniu, z dodatkiem 3% molowych ZnO , w których osiągnięto obniżenie temperatury spiekania o około $400^\circ C$, a mianowicie z $1650^\circ C$ dla zestawu nr 12 $/d_m = 8 \mu m/$ do $1250^\circ C$ dla zestawu nr 2 $/d_m = 0,25 \mu m/$, [tabl. 7-9, rys. 18, 19 i 21]. Przyspieszenie procesu spiekania wskutek zwiększenia rozdrobnienia proszków wynika z rozwinięcia powierzchni właściwej proszku i tendencji układu do zmniejszania energii powierzchniowej w procesie spiekania.

5.4. SUBLIMACJA ZnO

Straty ciężaru próbek związane z sublimacją ZnO obserwuje się w badanym układzie już po spiekaniu przez 1 h w temperaturze 1100°C. Intensywna sublimacja zachodzi w temperaturach powyżej 1350°C /rys. 22/. Próbki o małej zawartości wyjściowej ZnO /0,5÷2% molowych, 0,39÷1,6% wagowego/ wskazują znacznie większe straty procentowe ciężaru od próbek zawierających 3 i 6% molowych /2,4 i 4,86% wagowych/ ZnO. W temperaturze 1400°C ubytek ZnO dla próbek o zawartości początkowej 0,5-2% molowych wynosi 50÷40% wagowych, dla dodatku 3% molowych wynosi 25% wagowych, a dla dodatku 6% molowych - 15% wagowych. W temperaturze 1600°C ubytki ciężaru ZnO dla wyżej wymienionych dodatków wynoszą odpowiednio 66, 51 i 32% wagowych.

Przytoczone dane wskazują na fakt, że nawet w wysokiej temperaturze ZnO nie sublimuje całkowicie i znaczna jego ilość nadal pozostaje w próbce. Według T. H. Dulina [58] straty ciężarowe ZnO w 1535°C po 24 h prażenia wynoszą 2, 3%. Natomiast F.G. Doeltz [57] podaje straty ZnO w ilości 13% po przetrzymaniu przez 5 h w temperaturze 1300°C. Znaczne różnice w intensywności sublimacji ZnO według danych literaturowych, jak również stwierdzona w pracy zależność strat od początku stężenia domieszki ZnO w próbce, wskazują na dużą zależność strat od warunków badań i od prężności par ZnO nad próbka.

5.5. WŁASNOŚCI TWORZYW SPIECZONYCH

Zbadane w niniejszej pracy własności elektryczne tytanianu cyrkonu domieszkowanego tlenkiem cynku w ilości 3% molowych [tabl. 19] nie odbiegają zasadniczo od własności przytoczonych w literaturze [1], [3], [20]. Na uwagę zasługuje fakt uzyskania wysokiej gęstości pozornej ($4,95\div 4,98$ g/cm³) i małej porowatości (ok. 3%) dla tworzyw spiekanych w temperaturach 1250 i 1300°C, syntezowanych z z proszków o uziarnieniu $d = 0,25$ i $0,4$ μm /nr 2 i 4/. Zestawy te charakteryzują się dobrymi własnościami elektrycznymi, a mianowicie niską stratnością i wysoką rezystywnością w temperaturze 150°C, oraz małą zmianą temperaturowego współczynnika pojemności w zakresie temperatur -50 do 125°C. Własności te przewyższają wartości parametrów elektrycznych uzyskiwanych dla analogicznych zestawów wytwarzanych w sposób typowy.

6. PODSUMOWANIE

W procesie spiekania tworzyw o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$, domieszkowanych tlenkiem cynku, jako podstawowy związek tworzy się tytanian cyrkonu ($ZrTiO_4$), a przy zawartości ZnO powyżej 3% molowych dodatkowo pojawia się już w temperaturze 800°C w układzie ortotytanian cynku (Zn_2TiO_4).

Tytanian cyrkonu zaczyna tworzyć się w mieszaninie tlenków $ZrO_2 \cdot TiO_2$ podczas przemiany polimorficznej ZrO_2 jednoskośnego w tetragonalny. Temperaturę tej przemiany obniża dodatek ZnO i wzrost rozdrobnienia komponentów. Wymienione czynniki wpływają również na przyspieszenie reakcji tworzenia się $ZrTiO_4$. Związek ten podlega odwracalnej przemianie polimorficznej, charakteryzującej się skurczliwością przy

podgrzewaniu i rozszerzalnością przy chłodzeniu. Dodatek tlenku cynku wpływa na pojawienie się efektu przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$, natomiast wzrost rozdrobnienia komponentów tworzywa obniża temperaturę przemiany $ZrTiO_4$ przy podgrzewaniu i chłodzeniu. W omawianych badaniach synteza $ZrTiO_4$ zachodzi w temperaturze 1150-1550°C. Przemiana polimorficzna $ZrTiO_4$ przy podgrzewaniu wystąpiła w temperaturze 1220-1390°C, a przy chłodzeniu w 1350-1190°C.

Spiekanie przebiegów początkowo w układzie dwuskładnikowym ZrO_2-TiO_2 z udziałem domieszki aktywnej ZnO lub Zn_2TiO_4 . Z chwilą pojawienia się $ZrTiO_4$ spiekanie zachodzi w układzie wieloskładnikowym, aż do zakończenia syntezy tego związku, po której następuje końcowy etap spiekania w układzie jednoskładnikowym, z udziałem fazy międzaziarnowej lub cieczy jako czynników intensyfikujących proces rekryształizacji i eliminacji porowatości.

Faza ciekła pojawia się przy zawartości ZnO powyżej 2% molowych w temperaturze ok. 1350°C. Skład fazy ciekłej jest podobny dla próbek o różnej zawartości ZnO . Zawartość fazy ciekłej w temperaturze 1400°C dla zestawów z dodatkiem 3÷6% molowych ZnO wynosi 3÷6% wagowych. Zestawy z dodatkiem ZnO o bardzo drobnym uziarnieniu, których temperatury maksymalnego zagęszczenia są niższe od 1350°C, oraz zestawy bez dodatku ZnO spiekają się bez udziału fazy ciekłej w dostrzegalnych ilościach. W toku spiekania zachodzi całkowita rekryształizacja, utworzenia nowej fazy krystalicznej i zanik pierwotnych ziarn ZrO_2 i TiO_2 . ZnO lokuje się w obszarach międzaziarnowych lub w fazie ciekłej. Na krzywych dylatometrycznych obrazujących przebieg spiekania stwierdzono występowanie dwóch efektów zahamowania skurczliwości próbek. Efekt pierwszy bardzo słaby związany jest z przemianą polimorficzną ZrO_2 . Drugi wyraźnie zaznaczony efekt zahamowania spiekania przypisano reakcji tworzenia się $ZrTiO_4$. Tlenek cynku sublimuje podczas spiekania tworzyw w badanym układzie. Intensywna sublimacja zachodzi w temperaturze powyżej 1350°C. Straty ZnO w 1400°C w stosunku do ilości początkowej wynoszą 20÷30% przy dodatku 3÷6% m.

Wnioski dotyczące wpływu tlenku cynku na procesy zachodzące w toku spiekania

Tlenek cynku wpływa intensywnie na proces spiekania ceramiki o składzie stechiometrycznym $ZrO_2 \cdot TiO_2$ obniżając znacznie temperaturę początkowego spiekania i temperaturę, w której ceramika osiąga w danych warunkach maksymalne zagęszczenie. Oddziaływanie to zaznacza się już przy dodatku 0,5% molowego. Dodatek 3% molowych pozwala na obniżenie temperatury maksymalnego zagęszczenia o ok. 300÷350°C w stosunku do zestawów bez tego dodatku.

Oddziaływanie ZnO na obniżenie temperatury spiekania badanych tworzyw polega na wcześniejszym zapoczątkowaniu spiekania poprzez przyspieszenie spiekania ziarn TiO_2 . Następnie w wyższych temperaturach wpływ ZnO na przyspieszenie przemiany polimorficznej ZrO_2 prowadzi do wcześniejszego zapoczątkowania reakcji tworzenia się $ZrTiO_4$ i jednocześnie szybszego przebiegu tej reakcji. Z uwagi na to, że reakcja

syntezy $ZrTiO_4$ jak i przemiany polimorficzne ZrO_2 i $ZrTiO_4$ hamują spiekanie, wcześniejsze zakończenie tych procesów pozwala na zakończenie procesu spiekania w niższych temperaturach. Dodatkowym czynnikiem ułatwiającym spiekanie jest obecność trójskładnikowej fazy ciekłej w temperaturach powyżej $1350^\circ C$ i przy zawartości ZnO powyżej 2% molowych. Nie jest wykluczonym również wpływ sublimacji ZnO na przyspieszenie procesu spiekania.

Wnioski dotyczące wpływu uziarnienia na procesy zachodzące w toku spiekania

Zwiększenie stopnia rozdrobnienia ZrO_2 i TiO_2 pozwala na znaczne obniżenie temperatury spiekania tworzyw w rozpatrywanym układzie. W próbkach z dodatkiem 3% molowych ZnO zmiana uziarnienia z $d_m = 8$ do $0,25 \mu m$ powoduje obniżenie temperatury spiekania o ok. $450^\circ C$.

Zwiększenie stopnia rozdrobnienia badanych tworzyw pozwala na obniżenie temperatury początku spiekania. Ponadto wyraźny wpływ uziarnienia na obniżenie temperatury przemiany polimorficznej ZrO_2 i przyspieszenie reakcji syntezy $ZrTiO_4$ prowadzi również do przyspieszenia przemiany polimorficznej $ZrTiO_4$, a więc wcześniejszego zakończenia procesów hamujących spiekanie tworzyw w tym układzie. Pomijając wpływ czynników hamujących spiekanie wiadomym jest, że zwiększenie stopnia rozdrobnienia prowadzi do obniżenia temperatury spiekania.

6.1. UWAGI KOŃCOWE

Znaczną część wyników uzyskanych w niniejszej pracy wykorzystano przy opracowaniu tworzyw kondensatorowych w układzie ZrO_2-TiO_2 . Opracowano szereg dielektryków o temperaturowym współczynniku pojemności TK_E od -75 do $-750 \times 10^{-6} / ^\circ C$ i przenikliwości dielektrycznej ϵ od 42 do $90 \sim [3], [4], [90], [91]$. Dielektryki te zostały wdrożone do produkcji masowej w Zakładach Ceramiki Radiowej w Warszawie. We wszystkich tych tworzywach główną domieszką obniżającą temperaturę spiekania jest tlenek cynku w ilości kilku procent. Zastosowanie uziarnienia $d_{max} \sim 6 \mu m$ pozwoliło na obniżenie temperatury spiekania do $1350^\circ C$.

LITERATURA

1. Jonker G.H., Kwistor W.: The Ternary Systemes $BaO-TiO_2-SnO_2$ and $BaO-TiO_2-ZrO_2$. J.A.C. Soc. 41, 1958, 390
2. Jonker G.H.: Keramische Kondensator - Dielektrikum Deutch. Pat. Nr 977559, 16.II.1967
3. Adamiec M.: Opracowanie technologii produkcji kondensatorów z tworzyw N-750 i N-150w celu maksymalnego zawężenia tolerancji TWP zgodnie z LEC typ IA. Sprawozdanie, Warszawa 1967, ZCR
4. Adamiec M.: Opracowanie technologii tworzywa N-75 i kondensatorów z tego tworzywa. Sprawozdanie, Warszawa 1968, ZCR
5. Rowiński J.: Wpływ mineralizatorów takich jak CaO , MgO , ZnO , CaF_2 , MnO_2 i Fe_2O_3 na parametry elektryczne i temperaturę spiekania tytanianu cyrkonu. Praca dyplomowa AGH Wydz. Ceramiczny 1967
6. Ruff O., Ebert F.: Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe, Z. Anorg. u. Allg. Chem. 18), 1929, 19
7. Mc. Cullough I.D., Trueblood I.D.: The Crystal Structure of Baddeleyite. Acta Cryst. 12, 1955, 507
8. Smith D.K., Newkirk H.W.: The Crystal Structure of Baddeleyite and its Relation to the Polymorphism of ZrO_2 . Acta Cryst. 18, 1965, 983
9. Baxiley I.E., Lewis D., Librant Z.M., Porter L.L.: Phase Transformations in Milled Zirconia. Trans. Brit. Cer. Soc. 25 1970
10. Bartuska M., Batrakow N.A.: Studium Vlastnosti Hmot v Soustave $ZnO-ZrO_2$. Silikaty 6, 4, 1962, 346
11. Aleksandrov L.A., Liskier K.E., Fridberg I.D.: Fizika dielektrikov 1958, Izd. Ak. Nauk SSSR, Moskwa 1960, 21
12. Wolten G.M.: Diffusionless Phase Transformation in Zirconia and Hafnia, J.A.C. Soc. 46, 1963, 419
13. Garvie R.: J. Phys. Chem. 69, 1965, 1238
14. Biereżnoj A.S.: Mnogokomponentnyje sistemy okisłow, Cz.I, Kijew 1970, 77
15. Curtis C.E., Doney L.M., Johnson I.R.: Some properties of Hafnium Oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate and Hafnium Carbide. J.A.C. Soc. 34, 1954, 458
16. Mumpton T.A., Roy R.: Low Temperature Equilibria among ZrO_2 , ThO_2 . J.A.C. Soc. 43, 1960, 234
17. Hinz I., Dietzel A.: Über Phasenumwandlung verschiedener ZrO_2 Präparate. Ber. Deut. Ker. Ges. 39, 1962, 489
18. Maiti H.S., Gokhale K.V.G.K., Subbarac E.C.: Kinetics and Burst Phenomenon in ZrO_2 Transformation. J.A.C. Soc. 55, 1972, 317
19. Brown F.H., Duwez P.: The Zirconia Titania System. J.A.C. Soc. 37, 1954, 129
20. Ksiendzov I.M., Prochvatitov V.G.: Fiziko-chemičeskije i električeskije svojstva w sistemie TO_2-ZrO_2 . Žurn. Fiz. Chim. 31, 1957, 321
21. Teufer G.: Crystal Structure of Tetragonal ZrO_2 . Acta Cryst. 15, 1962, 1187
22. Whitney E.D.: Effect of Pressure on Monoclinic - Tetragonal Transition of Zirconia; Thermodynamics. J.A.C. Soc. 45, 1962, 612
23. Masdyasni K.S.: Metastabile Transition of Zirconium Oxide Obtained from Decomposition of Alkoxide. J.A.C. Soc. 49, 1966, 286
24. Bettinoli C., Ferrareso C.: Relations Between Crystalline Phase, Crystal Size, Water Loss and Thermoluminescence in the System ZrO_2-H_2O . J.A.C. Soc. 53, 1970, 495
25. Dietzel A., Tober H.: Über Zirconoxyd und Zweistoffsysteme mit Zirconoxyd. Ber. Deutch. Ker. Ges. 30, 1953, 47
26. Williamson W.O.: Min. Mag. 25, 1940, 513
27. Krishna Rao K.W., Nagender Naidu S.V., Leela Iyengar: Thermal Expansion of Rutile and Anatase. J.A.C. Soc. 124, 1970
28. Moore C.A.: Trans. Am. Min. Met. Eng. 184, 1949, 194
29. Ehrlich P.: Ž. Elektroch. 45, 1939, 362
30. Hippel A.V., Breckenridge R.G., Hesney F.G., Tisza L.: Ind. and Chem. 38, 1946, 1097
31. Weiner E.: Trans. Electroch. Soc. 89, 1946, 331
32. Earle M.D.: Phys. Rev. 61, 1942, 56
33. Hohnson G.H.: Influence of Impurities on Electrical Conductivity of Rutile. J.A.C. Soc. 36, 1953, 97
34. Anderson U.A.: Initial Sintering of Rutile. J.A.C. Soc. 50, 1967, 235
35. Palatzky A.: Technische Keramik, Berlin 1954, 60
36. Stefanow G., Simeonow K., Jamakow I.: Über das Sintern von Rutilkeramik in Anwesenheit von Zusätzen. Ber. Deutch. Ker. Ges. 39, 1969, 527
37. Coughanour L.W., Roth R.S., De Prosse V.A.: Phase Equilibrium Relations in the Systemes Line - Titania and Zirconia Titania. J.Res. Nat. Bur. Stand. 52, 1954, 37
38. Cocco A., Torriano G.: Relations between the Solid Phases in the System ZrO_2-TiO_2 . Ann. Chim. /Rome/ 55, 1965, 152
39. Mizuno M., Noguchi T., Naka S.: Formation of $ZrTiO_4$ from ZrO_2 and Rutile or Anatase, Rep. Govnt. Ind. Res. Inst. Nagoya 12, 1963, 385

40. Mizuno M., Naguchi T.: Effect of Heat Treatment on Formation of $ZrTiO_4$. Repts. Govnt. Ind. Res. Inst. Nagoya 13, 1964, 124
41. Rieke A., Ungewiss A.: Keramische und dielektrische Eigenschaften von Massen aus TiO_2 - MgO - ZrO_2 . Ber. Deutch. Ker. Ges. 18, 1937, 433; Ceram. Abstr. 17, 1938, 366
42. Roth W.: Keramische Sondermassen für die Elektrotechnik. Ker. Runds. 1941, 49
43. Schönberg E.: Albers - Die Entwicklung der Kondensatorbaustoffe der System TiO_2 - ZrO_2 , Ber. Deutch. Ker. Ges. 16, 1939, 53
44. Wartenberg H., Gurr W.: Schmelzdiagramme höchstfeuerfesten Oxyde III. Zits. anorg. u. allg. Chem. 196, 1931, 374
45. Büssem W., Schusterius C., Ungewiss A.: X-Ray Investigations of the Binary Systems TiO_2 - MgO , ZrO_2 - MgO , ZrO_2 - TiO_2 . Ber. Deutch. Ker. Ges. 18, 1937, 433; Cer. Abstr. 17, 1938, 366.
46. Sowman H.G., Andrews A.L.: A Study of the Phase Relations of ZrO_2 - TiO_2 and ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2 . J. A.C. Soc. 34, 1951, 298
47. Noguchi T., Mizuno M.: Phase Changes in Solids Measured in Solar Furnace ZrO_2 - TiO_2 System. Solar Energy 1967, 11
48. Weber B.C., Garret H.J., Mauer F.A., Schwartz M.A.: Observations on the Stabilization of Zirconia. J.A.C. Soc. 39, 1956, 197
49. Newham R.E.: Crystal Structure of $ZrTiO_4$. J.A.C. Soc. 50, 1967, 216
50. Lynch R.W., Morosin B.: Thermal Expansion, Compressibility and Polymorphism in Hafnium and Zirconium Titanates. J.A.C. Soc. 55, 1972, 409
51. Mudrolubova L.P.: O vzajmodiejstvi $ZrTiO_4$ z sojedinieniami okislow mietatov II, III i IV grupy tablicy Mendelejeva pri vysokich temperaturach. Žurn. Prikl. Chim. 34, 1961, 1679
52. Mariano A.N., Hanneman R.E.: J. Appl. Phys. 34, 1963, 384
53. Wyckoff R.W.G.: Crystal Structures. New York, J. Wiley, 1963
54. Cannon Sneed M.: Comprehensive Inorganio Chemistry, Vol. IV. 1955, 34
55. Bunting E.N.: Phase Equilibrim in the System SiO_2 - ZnO . J.A.C. Soc. 13, 1930, 5
56. Hüttig C.H., Toischer K.: Active Oxide III, Natural Constans of Stable Zinc Oxide - Ž. anorg. u. allg. Chem. 1932, 207, 273
57. Doeltz F.O., Graumann C.A.: Metalurgie 12, 1906, 3, 2
58. Dulin T.H., Rose D.E.: Phase Equilibria in the System ZnO - TiO_2 . J.A.C. Soc. 43, 1960, 125
59. Alper A.M.: High Temperature Oxide Part IV. Academic Press 1971, 131
60. Von Graeyrest F., Maenhaut Van der Vorst F., Dekeyser W.: Phys. Stat. Sol. 8, 1965, 841
61. Hurt I.C., Phillips C.L.: Structural Role of Zino Oxide in Glasses in the System Na_2O - ZnO - SiO_2 . J.A.C. Soc. 53, 1970, 269
62. Cole S.S., Nelson W.K.: J. Phys. Chem. 42, 1938, 245
63. Mc. Cord A.F., Saunders H.F.: Preparation of Pigments Materials. U.S. Pat. 2. 379.019, June 26, 1946
64. Bertram S.T., Slepety's R.A.: Compound Formation and Crystal Structures in the System ZnO - TiO_2 . J.A.C. Soc. 44, 1961, 493
65. Taylor N.W.: Crystal Structures of the Compounds Zn_2TiO_4 , Zn_2SnO_4 , Ni_2SiO_4 and $NiTiO_3$. Ž. Phys. Chem. 4, 1930, 241
66. Powels J.G.: Nature 161, 1948, 25
67. Jakubowski W.: O niektórych właściwościach elektrycznych spieków tytanianu cynku. Przegląd Elektroniki 12, 1963, 674
68. Roth E.: F J A T Rev. anorg. Chem. 11, 4, 157
69. Dereń J., Haber J., Pampuch R.: Chemia Ciała Stałego t. II i III, Warszawa 1974 i 1975
70. Pampuch R.: Podstawy inżynierii materiałów ceramicznych. Warszawa, PWN 1971
71. Kingery W.D.: Introduction to Ceramics, New York, J. Wiley, 1960
72. Burke I.E.: Role of Grain Boundries in Sintering. J.A.C. Soc. 40, 1957, 81
73. Hedwall I.A.: J.A. Ztsch. Phys. Ch. 33, 1926, 125
74. Bukat A., Rutkowski T.: Teoretyczne podstawy procesów spiekania. Wyd. Ślqsk 1974
75. Pavłuskin N.M.: O modifirowanii processa spiekania korunda. Sbornik trudow po chemii i technologii silikatov. Moskwa 1957, 424
76. Awgustiniuk A.S.: Mineralizatoren. Silikattechnik 1961, 6, 275
77. Awgustiniuk A.S.: O mineralizatorach w technologii krzemianów. Szkło i Ceramika 9, 1961, 10
78. Pampuch R.: Sinterung reiner sowie aktivirter Oxyde in festen Zustand. Silikattechnik 10, 1959, 69.
79. Transparent Sintered Alumina and Process for Preparing the Some. U.S. Pat. 1. 249.355, 13 Oct. 1973
80. Mińczewski I., Marczenko Z.: Chemia analityczna. T. II: Analiza ilościowa, Warszawa 1976
81. Marczenko Z.: Kolorymetryczne oznaczenie pierwiastków. Warszawa, WNT 1968
82. Majewska K., Pruszkowska R., Maciejec L.: Opracowanie spektrograficznej metody oznaczenia zanieczyszczeń w TiO_2 . Sprawozdanie. Warszawa 1969, ZCR
83. Pruszkowska K., Głuszek A.: Opracowanie metody ilościowej oznaczania zanieczyszczeń w ZrO_2 . Sprawozdanie, Warszawa 1972 ZDBCE - ZCR

84. Pruszkowska R.: Ilościowe oznaczenie zanieczyszczeń w ZnO. Sprawozdanie, Warszawa 1971, ZDB
85. Nedoma J.: Wskaźnikowanie rentgenogramów proszkowych substancji tetragonalnych i heksagonalnych. Wyd. Śląsk 1973
86. Johnson J.R.: Oak Ridge National Laboratory. ASTM 7, 343
87. El-Shanshoury I.A., Rudenko V.A., Ibrahim I.A.: Polimorphic Behavior of Thin Evaporated Films of Zirconium and Hafnium Oxides. J.A.C. Soc. V. 53, 5, 1970, 264
88. Swanson and Tatge: JCF_{E1} Reports, NBS 1950 A.S.T.M., 4-0563
89. Mirkín L.I.: Spravočnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristalov. Moskwa 1961
90. Adamiec M.: Opracowanie technologii wykonania tworzywa N-470. Sprawozdanie, Warszawa 1971, ZDBCE, ZCR
91. Adamiec M.: Opracowanie technologii wytwarzania tworzyw N-470 N-330 i N-220. Sprawozdanie, Warszawa 1972, ZDB, ZCR
92. Pampuch R.: Wpływ defektów liniowych na przemiany polimorficzne. Sprawozdanie. Kraków, MIMBiO AGH, 1975

Spis treści

Część teoretyczna

Wstęp	3
1. Podstawy teoretyczne	
1.1. Własności dwutlenku cyrkonu ZrO_2	4
1.2. Własności dwutlenku tytanu TiO_2	8
1.3. Układ fazowy ZrO_2-TiO_2 i własności tytanianu cyrkonu $ZrTiO_4$	9
1.4. Własności tlenku cynku ZnO	14
1.5. Układ fazowy $ZnO-TiO_2$ i własności tytanianów cynku	15
1.6. Procesy spiekania z udziałem reakcji w fazie stałej i przemian polimorficznych w układach dwuskładnikowych z dodatkiem aktywnych domieszek	17
1.6.1. Reakcje w fazie stałej	17
1.6.2. Procesy spiekania	19

Część doświadczalna

2. Opis metod badań	
2.1. Badania chemiczne	25
2.2. Badania uziarnienia	25
2.3. Badanie powierzchni właściwej	26
2.4. Badania metodą termicznej analizy różnicowej i termogravimetrii	26
2.5. Badanie przebiegu spiekania metodą dylatometryczną i w mikroskopie grzewczym	26
2.6. Badania rentgenowskie	29
2.7. Badania ceramograficzne za pomocą mikroskopu skaningowego i metalograficznego	29
2.8. Badania za pomocą mikros sondy elektronicznej	29
2.9. Oznaczanie własności fizycznych	29
2.10. Badania własności elektrycznych	30
3. Wyniki badań tlenków wyjściowych ZrO_2 , TiO_2 i ZnO	
3.1. Przygotowanie proszków o określonym uziarnieniu	31
3.2. Wyniki badań uziarnienia, powierzchni właściwej i gęstości	31
3.3. Skład chemiczny tlenków wyjściowych	35
3.4. Efekty termiczne na krzywych DTA i TG	35
3.5. Skład fazowy tlenków	42
3.6. Podsumowanie wyników badań tlenków wyjściowych	43
4. Wyniki badań zestawów	
4.1. Przygotowanie zestawów i wykonanie próbek do badań	45
4.2. Sposób spiekania próbek	47
4.3. Wyniki badań spiekania w warunkach izotermicznych	47
4.4. Wyniki badań spiekania próbek metodą dylatometryczną	54
4.5. Obserwacje i wnioski z badań spiekania	57
4.6. Wyniki badań reakcji termicznych metodą DTA	58
4.6.1. Interpretacja efektów cieplnych na krzywych DTA	58
4.6.2. Obserwacje i wnioski z badań DTA	67
4.7. Wyniki badań składu fazowego tworzyw spiekanych w różnych warunkach	67
4.7.1. Obserwacje i wnioski z rentgenowskich badań fazowych	69
4.8. Wyniki badań dylatometrycznych próbek wstępnie spiekanych	72
4.8.1. Obserwacje i wnioski	72
4.9. Wyniki badań ceramograficznych próbek spiekanych w różnych temperaturach	73
4.9.1. Obserwacje i wnioski z badań ceramograficznych	80
4.10. Wyniki badań za pomocą mikros sondy elektronicznej	81
4.10.1. Obserwacje i wnioski z badań za pomocą mikros sondy elektronicznej	83
4.11. Wyniki badań własności elektrycznych	85
4.11.1. Uwagi o własnościach elektrycznych badanych tworzyw	86
5. Omówienie wyników badań i wnioski	
5.1. Reakcje chemiczne	86
5.2. Przemiany polimorficzne	89
5.3. Spiekanie	91
5.4. Sublimacja ZnO	95
5.5. Własności tworzyw spieczonych	95
6. Podsumowanie	95
Literatura	98

ERRATA

do Zeszytu 16 1977 "Prace ONPMP"

Str.	Wiersz		Jest	Powinno być
	od góry	od dołu		
22	9		ψ_s	γ_s
22		18	%	-
29	17		siarkowym	siarkowym
35	7		15 μ m	25 μ m
37		1	jednostkowy	jednoskośny
44		3	Dodatke	Dodatek
45		15	+ 0,05	+ 0,05
67	20		zestawów, tworzyw	zestawów two- rzyw,
73	10		przełom	przełomu
80		8	spiekanych	spiekanie
81		2	badany	badano
95		5	wkazują	wykazują
96	7		przebiegów	przebiega
96	19		utworzenia	utworzenie
98	2		Kwestor	Kwestro
98	15		Baxiley	Bailey
98	24		Garbide	Carbide