Spiekanie i mikrostruktura dwutlenku cyrkonu stabilizowanego wapniem i itrem

MIROSŁAW M. BUĆKO[1], JERZY MORGIEL[2]

[1] Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: bucko@uci.agh.edu.pl*
[2] Polska Akademia Nauk, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej,
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Wstęp

Dwutlenek cyrkonu jest jednym z ważniejszych tworzyw współczesnej ceramiki. Przyczyną jego atrakcyjności jest specyficzne połączenie cech pozwalających zastosować go zarówno jako materiał konstrukcyjny jak i funkcjonalny. Wysokie wartości wytrzymałości, modułu sprężystości, twardości, odporności na kruche pękanie, odporności na zużycie ścierne oraz dobre właściwości tribologiczne decydują o możliwości zastosowania go jako materiału konstrukcyjnego. Z kolei wysokie przewodnictwo jonowe czy też dobra biozgodność i odporność na działanie czynników korozyjnych zarówno w agresywnych środowiskach, jak i w podwyższonej temperaturze pozwalają na zastosowanie dwutlenku cyrkonu jako materiału funkcjonalnego. Generalnie, polepszenie właściwości tak konstrukcyjnych jak i funkcjonalnych dwutlenku cyrkonu może być realizowane na dwa sposoby; pierwszy z nich związany jest ze zmianami strukturalnymi zaś drugi z modyfikacją mikrostruktury.

Specyfiką dwutlenku cyrkonu jest tworzenie roztworów stałych poprzez wprowadzenie do jego sieci kationów o wartościowości niższej niż cztery: zazwyczaj itru lub wapnia, ale także lantanu, kationów ziem rzadkich oraz magnezu. W zależności od ilości i jakości wprowadzonego kationu możliwa jest stabilizacja wysokotemperaturowych odmian ZrO_2, tetragonalnej i regularnej, których ilości w tworzywie decydują o jego właściwościach. Przedmiotem badań prezentowanej pracy są roztwory stałe dwutlenku cyrkonu zawierające w roztworze stałym zarówno tlenek itru jak i wapnia. W wcześniejszych pracach wykazano, że możliwa jest modyfikacja strukturalna w tym układzie prowadząca do istotnego polepszenia właściwości przewodzących materiału [1-3].

Prace na temat mikrostruktury roztworów stałych dwutlenku cyrkonu zawierających dwa kationy stabilizujące należą do rzadkości [4] a przedstawione tu wyniki są pierwszymi tego typu dotyczącymi układu potrójnego CaO-Y_2O_3-ZrO_2. Celem prezentowanej pracy jest określenie wpływu kationów stabilizujących w roztworach stałych dwutlenku cyrkonu zawierających itr oraz wapń na spiekalność proszków oraz mikrostrukturę polikrystalicznych spieków.

Eksperyment

Praktycznie jedyną metodą otrzymania dobrze spiekających się proszków dwutlenku cyrkonu stabilizowanych tlenkiem wapnia jest obróbka hydrotermalna współstrąconych żeli w środowisku zasadowym [5]. Punktem wyjściowym preparatyki były, zestawione w odpowiednich proporcjach, roztwory chlorków cyrkonylu, itru i wapnia. Roztwory te wprowadzano do energicznie mieszanego roztworu wodorotlenku sodu (4 $mol \cdot dm^{-3}$), którego ilość dobrana była tak, aby końcowe pH otrzymanej zawiesiny było równe 9,6 – pomiar elektrodą szklana z korekcja temperaturową. Współstrącone żele, bez usuwania nadmiaru cieczy, przenoszono w teflonowym naczyniu do autoklawu, gdzie poddawano je obróbce hydrotermalnej przez 4h w 240°C. Otrzymane proszki przemywano roztworem rozcieńczonego amoniaku do całkowitego usunięcia jonów sodu a następnie trzykrotnie propanolem. W opisany sposób wykonano trzy serie proszków roztworów stałych dwutlenku cyrkonu zawierających nominalnie 8, 10 oraz 12 % molowych wakancji tlenowych utworzonych poprzez wprowadzenie do struktury ZrO_2 tlenków wapnia lub/i itru w odpowiednich proporcjach. Serie te oznaczono odpowiednio jako 8, 10 i 12. Szczegóły preparatyki proszków oraz ich pełna charakterystyka zawarta jest w pracy [6].

Wysuszone w temperaturze pokojowej do stałej masy proszki zgranulowano z 5 % dodatkiem emulsji wodno-olejowej jako środka poślizgowego a następnie prasowano izostatycznie pod ciśnieniem 200 MPa. Wypraski spiekano przez 2h w 1300°C (seria 8), 1400°C (seria 10) lub 1500°C (seria 12).

Metoda dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego posłużyła do określenia składu fazowego proszków i spieków zaś na podstawie poszerzenia linii dyfrakcyjnej (111) regularnej odmiany ZrO_2 określano wielkość krystalitów. Gęstości pozorne spieków określano metodą Archimedesa.

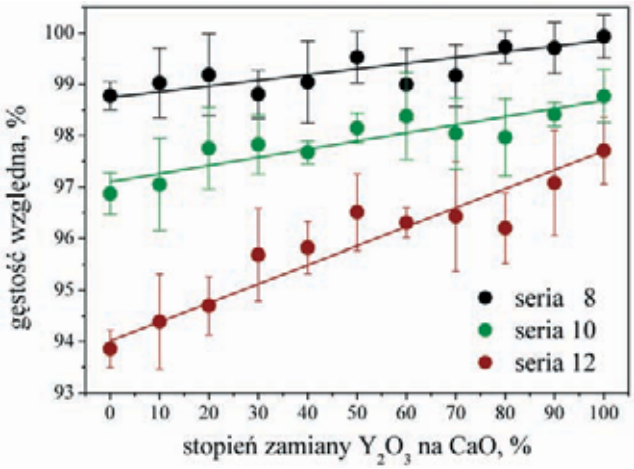
Ilościowy opis mikrostruktury badanych tworzyw utworzony został na podstawie analizy stereologicznej obrazów (program Apheliom) uzyskanych za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (Philips XL 30). Oględziny

mikroskopowe przeprowadzono na powierzchniach trawionych termicznie zgładów, przy czym parametrami mikrostruktury określanymi bezpośrednio z pomiarów była powierzchnia oraz obwód ziarna na podstawie, których obliczano średnicę ziarna płaskiego oraz współczynnik kształtu. Przyjęto, że wielkość ziarna odpowiada średnicy koła o powierzchni równej powierzchni tego ziarna. Przedmiotem badań mikrostrukturalnych oprócz zgładów były także cienkie folie wykonane z wyselekcjonowanych materiałów. W tym przypadku oględzin dokonano za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego (Philips CM20) wyposażonego w urządzenia do analizy elementarnej metodą spektroskopii promieniowania rentgenowskiego wzbudzonego wiązką elektronów (EDAX Phoenix EDS). W tym przypadku przedmiotem badań były cienkie folie trzech wybranych materiałów serii 10, na których dokonywano punktowej analizy składu chemicznego wnętrza ziaren oraz granic międzyziarnowych.

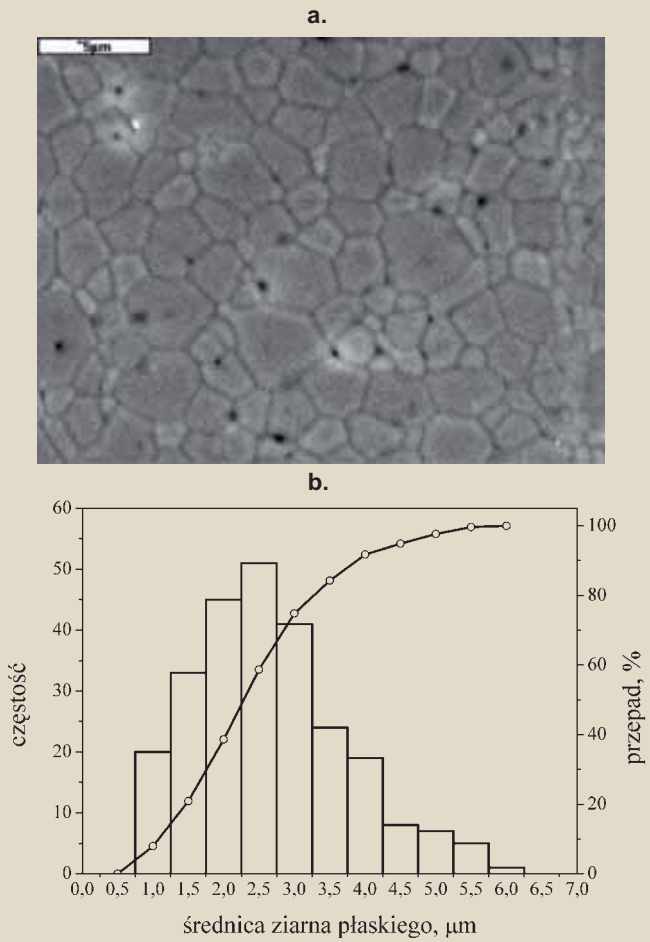
Wyniki i dyskusja

Analiza chemiczna proszków wykazała, że opisany sposób preparatyki gwarantował ilościowe wbudowanie się wapnia do struktury krystalicznej roztworu stałego dwutlenku cyrkonu. Oględziny mikroskopowe (TEM) wykazały, że otrzymane w wyniku obróbki hydrotermalnej proszki składały się z nanometrycznych krystalitów (średni rozmiar ok. 12 nm), których zdecydowana większość posiadała izometryczne kształty. Stwierdzono, również obecność niewielkiej ilości wydłużonych krystalitów, lecz nie zaobserwowano dużych krystalitów o wydłużonych kształtach charakterystycznych dla proszków syntezowanych tą samą metodą, lecz w bardziej zasadowym środowisku [7]. Nie stwierdzono również większych różnic w morfologii proszków należących do różnych serii.

Wykres na Rys. 1 ukazuje dane związane z zagęszczaniem poszczególnych proszków przez 2h w 1300°C. Widoczne jest, że gęstości względne spieków w każdej z serii wzrastają wraz z zawartością wapnia w roztworze stałym a także, że maleją wraz ze wzrostem całkowitego stężenia stabilizatorów. Biorąc pod uwagę podobieństwa w morfologii



Rys. 1. Gęstości względne materiałów spiekanych przez 2 h w 1300°C.

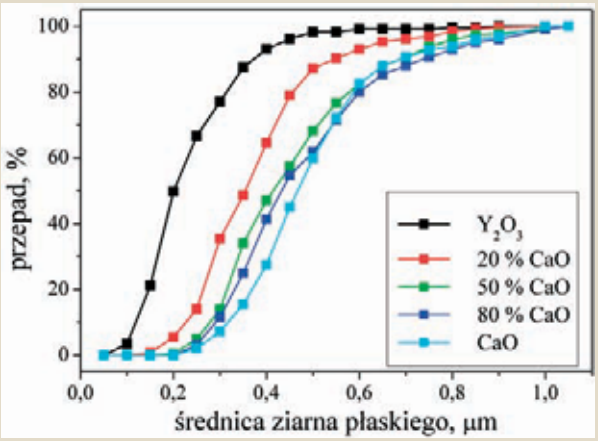


Rys. 2 Mikrofotografia trawionej termicznie powierzchni zgładu (a.) materiału $((Y_2O_3)_{0,5}(CaO)_{0,5})_{0,1}(ZrO_2)_{0,9}$ oraz rozkład wielkości ziaren w tym spieku (b.)

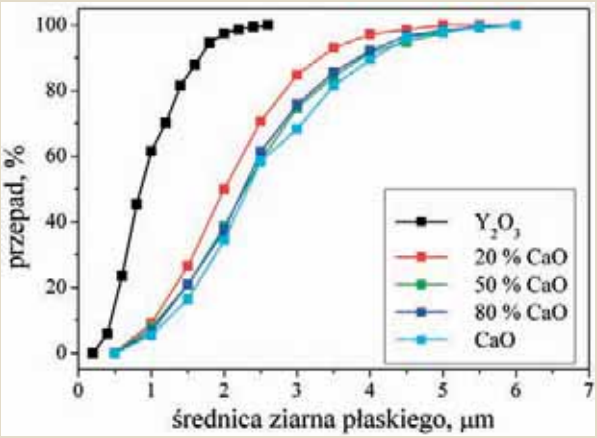
poszczególnych proszków obserwowane zależności związane są jedynie ze składem chemicznym proszków. Promowanie zagęszczenie obecnością wapnia w roztworze stałym związane jest zapewne z faktem, że zamiana Y_2O_3 na CaO pociąga za sobą spadek względnej ilości obcych kationów strukturze ZrO_2. Celem osiągnięcia gęstości względnych przekraczających 98 % w każdej serii, proszki serii 10 spiekano przez 2h w 1400°C zaś serii 12 w 1500°C.

Wszystkie spieki serii 12 składały się wyłącznie z regularnej odmiany dwutlenku cyrkonu. Podobna sytuacja ma miejsce w spiekach serii 10 o najwyższej zawartości itru. Po zamianie 80% Y_2O_3 na CaO pojawia się faza jednoskośna, której maksymalna ilość, w spieku stabilizowanym jedynie wapniem, wynosi ok. 8% wag. W przypadku serii 8 spieki stają się dwufazowe już po zamianie 60 % Y_2O_3 na CaO, z tym, że fazą uzupełniającą do regularnej jest faza tetragonalna. W spieku zawierającym 8% mol. tlenku wapnia zawartość fazy tetragonalnej jest równa ok. 48% wag. Pojawienie się innych faz ZrO_2 niż regularna wskazuje na wynikające z równowagi termodynamicznej, zjawisko ilościowego podziału stabilizatorów pomiędzy poszczególne ziarna w spieku. Z kolei obecność fazy jednoskośnej w serii o wyższej zawartości tlenków stabilizujących związana jest ze spiekaniem tych materiałów w wyższej temperaturze i wynikającym z tego przekroczeniem krytycznej wielkości ziaren.

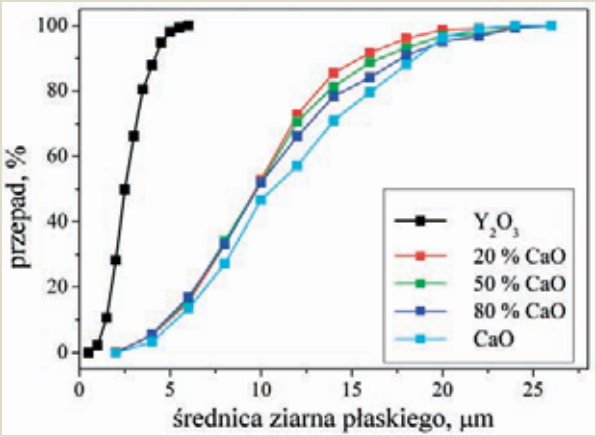
a. seria 8



b. seria 10

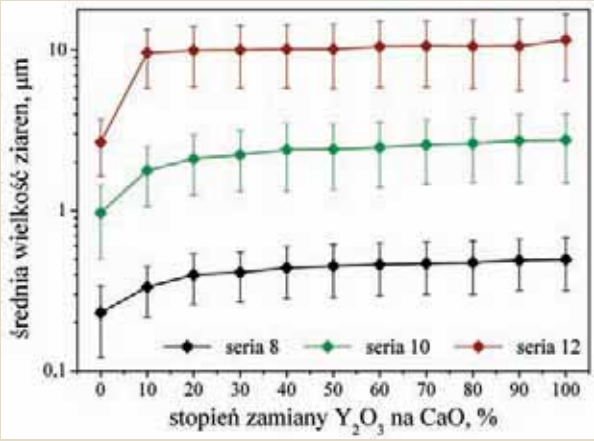


c. seria 12

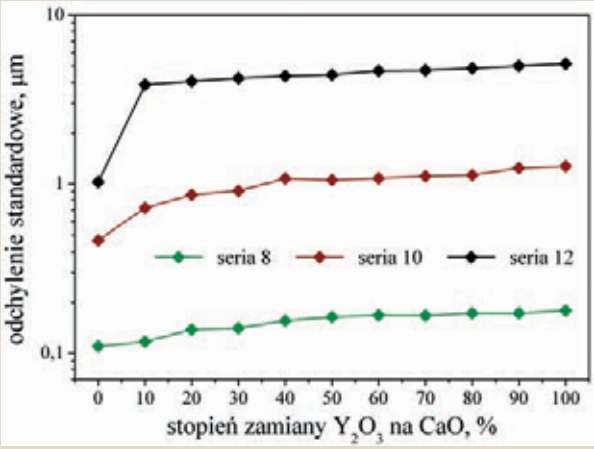


Rys. 3. Krzywe kumulacyjne rozkładów wielkości ziaren wybranych spieków serii 8 (a.), 10 (b.) oraz 12 (c.).

a.



b.



Rys. 4. Zależność średniej wielkości ziaren spieków od ich składów chemicznych (a.) oraz zmienność odchyleń standardowych tych średnich (b.).

Mikrofotografia zamieszczona na Rys. 2.a prezentuje mikrostrukturę typową dla spieków roztworów stałych w układzie CaO-Y_2O_3-ZrO_2. Spiek składa się z jednorodnie rozłożonych ziaren o zróżnicowanej wielkości i izometrycznych kształtach. Rozkład wielkości ziaren w tym spieku jest jednomodalny z charakterystycznym rozmyciem w kierunku większych ziaren, co ilustruje histogram na Rys. 2.b.

Porównanie rozkładów wielkości ziaren wszystkich spieków w każdej z serii (Rys. 3.a - c przedstawia krzywe kumulacyjne wybranych spieków) pozwala zauważyć, że wraz ze względnym wzrostem zawartości tlenku wapnia rozkłady te stają się coraz szersze, krzywe kumulacyjne stają się coraz bardziej pochyłe, a ich mody przesuwają się w stronę coraz większych rozmiarów.

Wykres na Rys. 4.a ilustruje zmiany arytmetycznej średniej wielkości ziaren w spiekach wszystkich serii w zależności od ich składów chemicznych zaś Rys.4.b przedstawia analogiczną zmienność rozrzutu tych rozkładów. W tym przypadku jako miarą rozrzutu wielkości ziaren posłużono się odchyleniem standardowym.

Widoczne jest, że w przypadku każdej z serii, zamiana tlenku itru na tlenek wapnia już w minimalnej ilości prowadzi do istotnego wzrostu średniej wielkości ziaren. Dalszy przyrost względnej ilości wapnia w roztworze stałym prowadzi jedynie do niewielkiego i nieomal liniowego wzrostu wielkości ziaren w spieku. Wzrost wartości odchylenia standardowego potwierdza stwierdzone uprzednio poszerzenie się rozrzutu wielkości ziaren wraz z zawartością wapnia. Porównanie pomiędzy seriami nie pozwala na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków gdyż serie te różnią się między sobą nie tylko całkowitym stężeniem stabilizatorów, lecz również temperaturą spiekania. Należy również zauważyć, że wzrost ten jest jednoznaczny ze spadkiem całkowitego stężenia obcych kationów w sieci roztworu stałego dwutlenku cyrkonu.

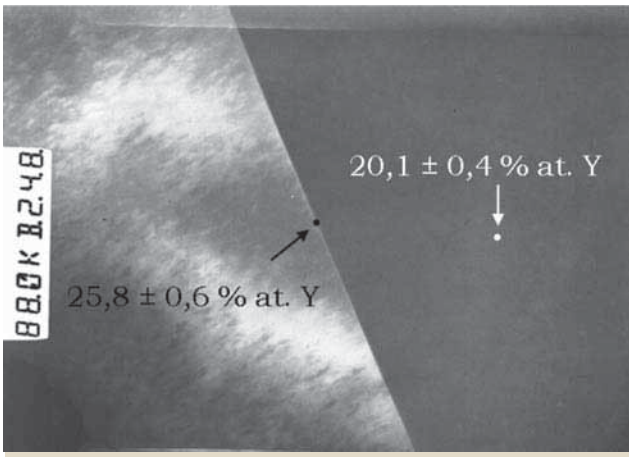
Rozrost ziaren w roztworach stałych dwutlenku cyrkonu oprócz krzywizny granic jest ściśle powiązany ze składem chemicznym i fazowym tych tworzyw. Generalnie, spośród wielu opisów zaproponowanych w literaturze celem wyjaśnienia wpływu różnych elementów roztworów stałych na rozrost ziaren, pewne koncepcje są szczególnie odpowiednie w przypadku materiałów typu TZP czy też PSZ. Podstawowy opis tego typu zależności oparty jest na różnicach pomiędzy podstawowymi właściwościami różnych faz takimi jak: energia granic ziarnowych, stężenie wakancji czy współczynniki dyfuzji. W większości przypadków, wyniki eksperymentalne nie potwierdzają jednak wniosków płynących z prostych założeń tego modelu. Przykładowo, Lee i Chen [8] wykazali, że różnice w energiach granic międzyziarnowych nie mogą być odpowiedzialne za tak duże różnice w szybkościach rozrostu ziaren faz tetragonalnej i regularnej, jakie mają miejsce w rzeczywistości; rozrost ziaren fazy regularnej jest nawet 250 razy szybszy niż fazy tetragonalnej.

Znacznie lepiej rzeczywiste zachowanie się mikrostruktury roztworów stałych ZrO_2 opisuje model zaproponowany przez Theunissen i in. [9] oparty na mechanizmie ciągnięcia substancji rozpuszczonej (*solute drag mechanism*) stworzonym przez Cahna [10]. Zgodnie z tym modelem, ruchliwość granicy międzyziarnowej jest proporcjonalna do dyfuzyjności objętościowej rozpuszczonych kationów a także do nadmiarowego stężenia tych kationów na granicy ziaren (zjawisko segregacji omówione w dalszym tekście). Jak z tego wynika, słabo ruchliwe kationy o niskiej rozpuszczalności powinny w istotny sposób hamować rozrost ziaren. Wniosek ten pozostaje w dobrej zgodności z wynikami prac Hwanga i Chena [11], którzy potwierdzili jakościowo omawiany model i wyjaśnili zjawisko segregacji różnowartościowych kationów w oparciu o zjawisko powstawania ładunku przestrzennego. Wykazali oni, ze kationy z większym ładunkiem efektywnym mają większą tendencję do segregacji, co w konsekwencji oznacza, że kationy dwu- i trójwartościowe hamują rozrost ziaren, podczas gdy kationy cztero- i pięciowartościowe pozostają obojętne lub wręcz sprzyjają temu procesowi.

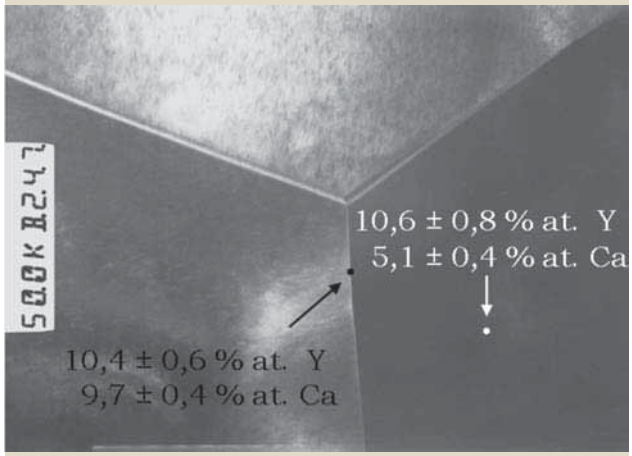
W innym koncepcie opisującym rozrost ziaren Lange i in. [12] wzięli pod uwagę zróżnicowanie w stężeniu kationu stabilizującego i wynikające z nich różnice w parametrach sieciowych w stykających się ziarnach mające miejsce podczas podziału dyfuzyjnego (*sluggish partitioning*). W takim przypadku, aby utworzyć, lub zachować, koherentną granicę na styku dwóch rozrastających się ziaren, w jednym z ziaren musi gwałtownie zmieniać się parametr fragmentu sieci krystalicznej tworzącej to ziarno. Różnice w parametrach sieciowych po obu stronach granicy są przyczyną powstawania pola naprężeń, którego energia jest skorelowana z siłą napędową ruchu granicy. Zaproponowany mechanizm został częściowo potwierdzony doświadczalnie [13].

Jak wynika z przedstawionych koncepcji, zjawisko rozrostu ziaren w roztworach stałych dwutlenku cyrkonu nie daje się jednoznacznie opisać prostym modelem. Spotykane są również stwierdzenia, ku którym przychylają się również autorzy niniejszego opracowania, że zmieniające się w czasie trakcie obróbki cieplnej: wielkość ziaren, porowatość, skład chemiczny i fazowy poszczególnych ziaren sprawiają, że za rozrost ziaren może być odpowiedzialny więcej niż jeden mechanizm [14].

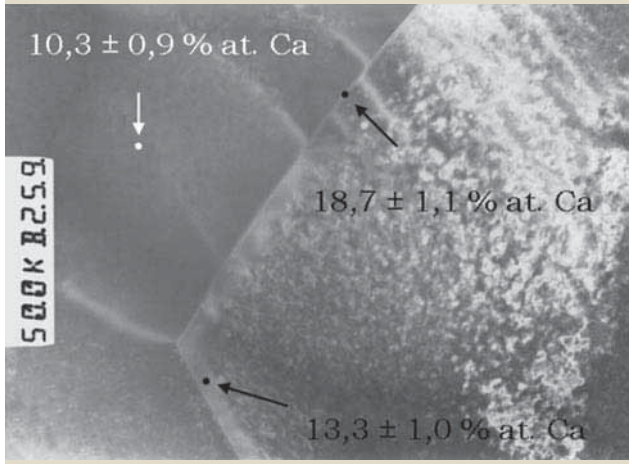
Mikrofotografia zamieszczona na Rys. 5.a przedstawia obraz mikrostruktury spieku $(Y_2O_3)_{0,1}(ZrO_2)_{0,9}$ uzyskany pod transmisyjnym mikroskopem elektronowym. Na wyraźnie widocznych granicach międzyziarnowych nie stwierdzono obecności cienkiej, amorficznej warstwy. Zidentyfikowano jedynie pojedyncze, niewielkich rozmiarów wydzielenia fazy



a. $(Y_2O_3)_{0,1}(ZrO_2)_{0,9}$



b. $((Y_2O_3)_{0,5}(CaO)_{0,5})_{0,1}(ZrO_2)_{0,9}$



c. $(CaO)_{0,1}(ZrO_2)_{0,9}$

Rys. 5. Obrazy TEM cienkich folii wybranych spieków serii 10. Na mikrofotografiach podano wyniki analizy ilościowej poszczególnych pierwiastków w zaznaczonych miejscach.

szklistej umiejscowione w punktach styku trzech ziaren. Punktowa analiza składu chemicznego wnętrza ziaren oraz okolic granicy międzyziarnowej ujawniła istnienie zmian stężenia pierwiastka stabilizującego, stwierdzono segregację itru na granicach międzyziarnowych.

Zjawisko segregacji odgrywa istotną role w kształtowaniu mikrostruktury, a pośrednio i właściwości wielu, zwłaszcza wieloskładnikowych tworzyw ceramicznych. Granice międzyziarnowe w gęstych, polikrystalicznych tworzywach ceramicznych silnie wpływają na ich właściwości, czego dobrym przykładem są roztwory stałe dwutlenku cyrkonu. Modyfikacja granic jest dobrze znanym sposobem poprawy właściwości mechanicznych [15, 16] lub elektrycznych [17, 18] tego typu tworzyw. Obserwowane efekty związane są z silną tendencją do segregacji na granicach międzyziarnowych pierwiastków rozpuszczonych w sieci krystalicznej dwutlenku cyrkonu. Segregacja w rzeczywistych materiałach ceramicznych, zwłaszcza w roztworach stałych, jest zjawiskiem naturalnym i opisuje się ją zazwyczaj w kategoriach efektu termodynamicznego, energia swobodna granic międzyziarnowych jest wyższa niż energia swobodna wnętrza ziaren, lub strukturalnego, różnice pomiędzy wielkością kationu rodzimego i obcego są przyczyną naprężeń sieciowych.

Segregację itru i wapnia w odpowiednich roztworach stałych dwutlenku cyrkonu stwierdzono wielokrotnie przy użyciu różnych metod pomiarowych takich jak: rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), spektroskopia elektronów Augera (AES), spektroskopia promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS) czy też spektroskopia elektronowych strat charakterystycznych (EELS) [11, 19-21]. Generalnie, panuje zgodność, co do faktu, że dowolny kation wprowadzony do struktury dwutlenku cyrkonu wykazuje tendencję do segregacji na granicach ziaren, lecz spotyka się różnice tak w ilościowych opisach tego zjawiska, jak i w ocenie jego wpływu na mikrostrukturę tworzywa.

W badanym materiale zawierającym nominalnie 10% molowych tlenku itru, co odpowiada dwukrotnie większemu stężeniu kationów itru, względny wzrost stężenia tego pierwiastka w granicy wyniósł ok. 20%. Średnia wielkość stężenia itru we wnętrzu ziaren była równa 20,1 ± 0,4% at. zaś w granicy ta sama wielkość wynosiła 25,8 ± 0,6%. Tendencja do segregacji itru na granicach zmienia się radykalnie wraz z obecnością w roztworze jonów wapnia. W próbce, w której stosunek stężeń molowych CaO i Y_2O_3 był równy 1:1, $((Y_2O_3)_{0,5}(CaO)_{0,5})_{0,1}(ZrO_2)_{0,9}$, stwierdzono, że stężenie itru w granicach międzyziarnowych nie jest istotnie różne od stężenia itru w obszarach wnętrza ziaren. W przeciwieństwie do itru, w materiale tym, obserwuje się silną segregację kationów wapnia na granicach międzyziarnowych. Średnie stężenie tego pierwiastka we wnętrzu ziarna wynosi 5,1 ± 0,4, przy nominalnej zawartości wynoszącej 5,0 %, zaś w granicy międzyziarnowej jest ono równe 9,7 ± 0,4 % (Rys. 5.b)

Jeszcze inną sytuacje obserwuje się w roztworze stałym ZrO_2 zawierającym jedynie wapń, $(CaO)_{0,1}(ZrO_2)_{0,9}$. Rys. 5.c ukazuje mikrofotografię okolicy styku trzech ziaren. Widoczne jest, że wzdłuż dwóch granic międzyziarnowych istnieje obszar o innym kontraście fazowym niż wnętrze ziarna, co sugeruje zmianę składu chemicznego tego obszaru. Pomiary EDS potwierdziły to wskazując, że obszar przygraniczny, o grubości dochodzącej do 10 nm, wzbogacony jest w wapń w ilości pośredniej między stężeniem tego pierwiastka we wnętrzu ziarna i w granicy. Odpowiednie stężenia wynoszą: 10,3 ± 0,9 % we wnętrzu ziarna (nominalne stężenie – 10 %), 13,3±1,0 % w obszarze przygranicznym oraz 18,7 ± 1,1% w granicy międzyziarnowej.

Zjawisko segregacji w układzie $CaO-Y_2O_3-ZrO_2$, opisane w niniejszej pracy, wykazuje pewne cechy wspólne z obserwacjami poczynionymi w innych układach trójskładnikowych [4]. Alleman i in. wykazali, że w ogólnym przypadku wprowadzenie drugiego kationu do roztworu stałego ZrO_2 nie powoduje istotnych zmian ilościowych w zjawisku segregacji. Wyjątkiem w tym zakresie jest wapń, którego obecność spowodowała np. spadek współczynnika segregacji tytanu z 4,9 do 1,4. Podobnie silny wpływ zanotowano w przypadku wielkości strefy segregacji, obecność dwóch kationów stabilizujących prowadzi do wzajemnego spadku grubości tych obszarów. W takim przypadku wpływ wapnia na zachowanie się kationów ceru i tytanu tłumaczone jest tendencją do tworzenia przez nie swoistego pokrycia (*overcoat*) na powierzchni całego ziarna – strefy silnie wzbogaconej w obcy pierwiastek. Wykluczono jednak możliwość tworzenia tego typu obszarów przez wapń. Jak wynika z przedstawionych wyników zjawisko tworzenia pokrycia przez kationy wapnia ma miejsce w przypadku materiału zawierającego tlenek itru.

Przedstawione wyniki badań nad mikrostrukturą tworzyw w układzie $CaO-Y_2O_3-ZrO_2$, zarówno te dotyczące rozrostu ziaren jak zjawiska segregacji, jednoznacznie wskazują, że proste model nie znajdują w tym przypadku zastosowania. Silna tendencja do segregacji wapnia na granicach międzyziarnowych, zgodna np. z modelem ładunku przestrzennego, nie powoduje oczekiwanego zahamowania wzrostu ziaren. Co więcej, minimalny dodatek tlenku wapnia, niepowodujący istotnego spadku stężenia obcych kationów, prowadzi wręcz do silnego rozrostu ziaren.

Podziękowanie

Prezentowane wyniki badań uzyskano w trakcie realizacji projektu badawczego nr 7 T08A 030 20 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Autorzy pragną podziękować dr. Waldemarowi Pydzie za pomoc w preparatyce proszków i wielce owocną dyskusję.

Literatura

[1] M.M.Bućko, Ionic conductivity of $CaO-Y_2O_3-ZrO_2$ materials with constant oxygen vacancy concentration, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 1305-1308.

[2] M.M.Bućko, Przewodnictwo jonowe w dwutlenku cyrkonu stabilizowanym tlenkami itrui lantanu, w Ceramika 80, Polski Biuletyn Ceramiczny, Polska Akademia Nauk, Prace Komisji Nauk Ceramicznych, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 2003, str. 523-528.

[3] M.M.Bućko, Some structural aspects of ionic conductivity of yttria and calcia stabilised zirconia, Mat. Sci. Pol. **24** (2006) 39-44.

[4] J.A.Allemann, B.Michel, H.-B.Marki, J.L.Gauckler, E.M.Moser, Grain growth of differently doped zirconias, J. Eur. Ceram. Soc. **15** (1995) 951-958.

[5] W.Pyda, Micropowders for the Ca-TZP materials – the role of solution pH during hydrothermal crystallisation, Bull. Pol. Ac. **47** (1999) 397-409.

[6] M.M.Bućko, W.Pyda, A.Pyda, ZrO_2-CaO-Y_2O_3 nanopowders with constant oxygen vacancy concentration, w Proceedings of the Tenth CIMTEC World Ceramics Congress vol.III, wyd. P.Vinzencini, Faenza Editrice, Faenza, 2003, str. 563-570.

[7] K.Haberko, W.Pyda, M.Bućko, Hydrothermal crystallization of zirconia and zirconia solid solutions, J. Amer. Ceram. Soc. **74** (1991) 2622-2629.

[8] I.G.Lee, I.-W.Chen, Sintering and grain growth in tetragonal and cubic zirconia, w Sintering '87, wyd. S.Somiya, Elsevier Applied Science, London, 1988, str. 340-345.

[9] G.S.A.M.Theunissen, A.J.A.Winnubst, A.J.Burggraaf, Segregation aspects in the ZrO_2-Y_2O_3 ceramic system, J. Mater. Sci. Lett. **8** (1989) 55-57.

[10] J.W.Cahn, The impurity-drag effect in grain boundary motion, Acta Metall. **10** (1962) 789-798.

[11] S.-L.Hwang, I.-W.Chen, Grain size control of tetragonal zirconia polycrystals using the space charge concept, J. Amer. Ceram. Soc. **73** (1990) 3269-3277.

[12] F.F.Lange, D.B.Marshall, J.R.Porter, Controlling microstructures through phase partitioning from metastable precursor: the ZrO_2-Y_2O_3 system, w Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, wyd. J.D. MacKenzie i D.R. Ulrich, J. Wiley and Sons, New York, 1988, str. 519-532.

[13] T.Stoto, M.Nauer C.Carry, Influence of residual impurities on phase partitioning and grain growth process of Y-TZP materials, J. Amer. Ceram. Soc. **74** (1991) 2615-2621.

[14] C.D.Sagel-Ransji, A.J.A.Winnubst, A.J.Burggraaf, H.Verweij, Grain growth in ultrafine-grained Y-TZP ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. **17** (1997) 1133-1141.

[15] A.Domínguez-Rodríguez, D.Gómez-García, C.Lorenzo-Martín, A.Muńoz-Barnabé, Influence of the yttrium segregation at grain boundaries in the superplasticity of yttria tetragonal polycrystals, J. Eur. Ceram. Soc. **23** (2003) 2969-2973.

[16] F.F.Lange, Transformation-toughened ZrO_2: correlation between grain size control and composition in the system ZrO_2-Y_2O_3, J. Am. Ceram. Soc. **69** (1986) 240-242 .

[17] M.J.Verkerk, B.J.Middelhuis, A.J.Burggraaf, Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO_2-Y_2O_3 ceramics, Solid State Ionics **6** (1982) 159-170.

[18] X.Guo, R.-Z.Yuan, On the grain boundaries of ZrO_2-based electrolyte, Solid State Ionics **80** (1995) 159-166.

[19] M.Aoki, Y.-M.Chiang, I.Kosacki, L.J.-R.Lee, H.Tuller, Y.Liu, Solute segregation and grain-boundary impedance in high-purity stabilized zirconia, J. Amer. Ceram. Soc. **79** (1996) 1169-1180.

[20] G.S.A.M.Theunissen, A.J.A.Winnubst, A.J.Burggraaf, Surface and grain boundary analysis of doped zirconia ceramics studied by AES and XPS, J. Mater. Sci. **27** (1992) 5057-5066.

[21] S.Stemmer, J.Vleugels, O.Van Der Biest, Grain boundary segregation in high-purity, yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP), J. Eur. Ceram. Soc. **18** (1998) 1565-1570.