



ESTUDO DO COMPÓSITO 3Y-TZP/Si₂N₂O - MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES

CARLOS AUGUSTO XAVIER SANTOS(*), Motozo Hayakawa (**) e José Carlos Bressiani (***)

Av. José odorizzi, 1555 - Assunção - São Bernardo do Campo - carlossantos@sp.senai.br

(*)ESCOLA SENAI MARIO AMATO, (**)TOTTORI UNIVERSITY, JAPAN, (***)IPEN/USP

ABSTRACT

The addition of Si₃N₄ and SiC in a Y-TZP matrix is very interesting because leads to formation of silicon oxynitride and it increases the mechanical properties, but properties increment is limited by several difficulties which have appeared during processing and heating of these materials. This paper studies the microstructure and properties of the Y-TZP/Si₂N₂O pressureless sintered composite. Al₂O₃ and Y₂O₃ were used as sintering aids. Samples were heated at 1500°, 1600° and 1700°C x 2h without pressure under atmospheric conditions using Si₃N₄ bed-powder. Samples were characterized by XRD and density, hardness, toughness, bending strength were measured. The structure of the material was observed in SEM/TEM/EPMA to verify the distribution and composition of the materials in the composite and the contact between filler surface and the matrix. The formation of SiON₂ was observed in the sintered material due to reaction between both nitride and carbide with Y-TZP matrix. Furthermore the material showed an increment of both hardness and toughness as temperature increases. The samples presented considerable resistance to oxidation below 1000°C.

Key-words : Zirconia, Composite, Nitride, Carbide, Oxynitride

INTRODUÇÃO

A combinação das propriedades da zircônia TZP a torna interessante para aplicação em ambientes com condições severas, tais como mecanismos de desgaste e corte (1, 2, 3, 4 e 5). A vida útil obtida pelo uso de componentes de zircônia permite uma velocidade de trabalho maior e menos paradas de máquinas, compensando o custo inicial maior. Da mesma forma, matrizes de zircônia para extrusão de fios são superiores aos moldes convencionais, principalmente quando são exigidas boa tolerância dimensional e alta qualidade de superfície (4, 6). Outra aplicação da zircônia é na área de biomateriais, classe em que se enquadram os materiais utilizados na substituição de ossos e que devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos

hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos. Dentre outras aplicações para a zircônia, podem ser citadas aplicações elétricas, como sensores de combustíveis e gases (7, 8, 9, 10 e 11), catalisadores para automóveis (12, 13), materiais para fins nucleares (como segunda parede do reator de fusão nuclear) (14, 15), fabricação de moldes para a indústria farmacêutica (30), material de reforço e refratários cerâmicos (16, 17, 18).

Todas as aplicações mencionadas acima fazem da zircônia um excelente material cerâmico, muito embora, como já mencionado, a variação da temperatura possa alterar essas propriedades. Em função disso, muitos estudos foram e têm sido conduzidos para verificar o comportamento da zircônia com a incorporação de outros materiais à esta matriz, formando um compósito. Esta introdução visa o aumento das propriedades em temperatura elevada, bem como a manutenção destas propriedades à medida em que a temperatura aumenta.

As cerâmicas que pertencem ao sistema Si-C-N-O são bastante atrativas pelas aplicações estruturais em altas temperaturas em meio corrosivo (19). Estas propriedades, combinadas com a baixa densidade (é menor que a metade da densidade do aço) e convenientes propriedades elétricas, permitem seu uso na construção de motores, como materiais para válvulas, rotores turbocarregadores (19), turbinas a gás, suporte de catalisadores e velas de ignição (19, 20). Em adição a isso, sua boa resistência ao choque térmico o capacita para o uso em cadinhos refratários, tubos protetores de termopares, jatos e bicos, camisas e pistões, moldes de extrusão e ferramentas de corte, meios de moagem e bicos de jatos de areia, queimadores, bicos de solda, trocadores de calor, tubos de blindagem, etc. (21, 22, 23).

O oxinitreto de silício - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – pode ser um bom candidato a assumir a função de, ao ser incorporado a uma matriz de zircônia, garantir a manutenção das propriedades e apresentar uma resistência maior à oxidação. As propriedades conhecidas do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ são similares às do Si_3N_4 , com a vantagem de exibir alta

resistência à oxidação e resistência à erosão (24). A formação e as propriedades do oxinitreto de silício foram estudadas por alguns autores, porém o efeito da introdução de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ em uma matriz de zircônia estabilizada com ítria ainda não foi explorado na literatura (25, 26, 27, 28, 29, 30, 31). Em todos os trabalhos estudados, a resistência à oxidação tem destaque como uma das propriedades mais interessantes do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ e isto faz com que uma das vantagens esperadas para a introdução de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ em uma matriz de zircônia seja a resistência à oxidação (32, 33, 34, 35, 36, 37, 38).

O interesse na verificação das propriedades listadas acima para o oxinitreto, aliadas às propriedades apresentadas pela matriz de zircônia, foi a base para o estudo da obtenção de um compósito de zircônia estabilizada com 3_{mol}% de Y_2O_3 e $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. A técnica de obtenção do compósito “in situ” é utilizada para desenvolver a microestrutura destes materiais durante a sinterização (39). A metodologia de processamento para obtenção de compósitos “in situ” pode ser dividida em 3 categorias: (1) desenvolvimento de microestruturas de compósito pelo crescimento de um pequeno número de grãos na matriz cerâmica; (2) formação de grãos de reforço por meio de reação química, e (3) mudança de fase em função da temperatura ou mudança de pressão. O estudo em questão abrange as três categorias: mudança de fase do nitreto de silício presente, obtenção do oxinitreto de silício por reação do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ com os outros materiais presentes na amostra e crescimento dos grãos da matriz.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada zircônia estabilizada com ítria - 3YTZP (3_{mol}% Y_2O_3 , com tamanho médio de partículas de 0,42 μm , Daiichi Kigen Kagaku Co., Japan); $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (com tamanho médio de partículas de 0,58 μm , Shin-Etsu Co., Japan); $\beta\text{-SiC}$ (com tamanho médio de partículas de 0,28 μm , Ibiden, Japan). Como aditivos de sinterização foram utilizados $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99,99%, TaiMei Co., Japan) e Y_2O_3 (99,9%, Shin-Etsu Co., Japan). Uma mistura contendo $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ com 20_{vol}% $\beta\text{-SiC}$, 4% Al_2O_3 e 1% Y_2O_3 foi adicionada, também na proporção de

20_{vol}%, à matriz de zircônia estabilizada com 3_{mol}% de Y₂O₃, chamada aqui de 3YTZP. A mistura foi homogeneizada em moinho de bolas de zircônia por 2 horas, seca a 110°C, prensada isostaticamente a frio com uma pressão de prensagem de 200MPa e sinterizada a 1500°C, 1600°C e 1700°C, com patamar de 2 horas, em atmosfera ambiente, utilizando-se a caixa de alumina contendo o leito de α -Si₃N₄ envolvendo as amostras para evitar parcial oxidação. As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas. A densidade foi calculada pelo método do picnômetro. As microestruturas foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura. Para mapeamento e distribuição química dos elementos presentes na amostra, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e EPMA – Electron Probe Microscopy Analysis. Para verificação do comportamento do material durante o aquecimento, foi realizado o ensaio de dilatação térmica até 1500°C. A dureza foi medida por um indentador Vickers, com carga de indentação de 2kgf durante 10s; tenacidade à fratura - medida pelo método da microfratura de indentação, norma JIS - R1607. A resistência à flexão das amostras foi determinada em 4 pontos, sob temperatura ambiente, usando barras retangulares de (4x3x50)mm. A distância entre os apoios superiores foi de 10mm e, para os apoios inferiores, de 30mm, com uma velocidade de deslocamento de atuador de 0,5 mm/min. A superfície fraturada foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e com espectroscopia de energia dispersiva – EDS. O ensaio de resistência à oxidação foi realizado nas mesmas amostras em que foi realizado o ensaio de flexão. O objetivo foi verificar o ganho de massa do compósito quando aquecido em atmosfera não controlada. As amostras foram pesadas e aquecidas, em cadinho de platina, à temperatura de 1000°C, ao ar, por 2, 4 e 8 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para caracterização microestrutural das amostras do compósito, foi realizado o ensaio de microscopia eletrônica de varredura para as pastilhas sinterizadas a 1500°C, 1600°C e 1700°C. Os resultados são apresentados na Figura 1.

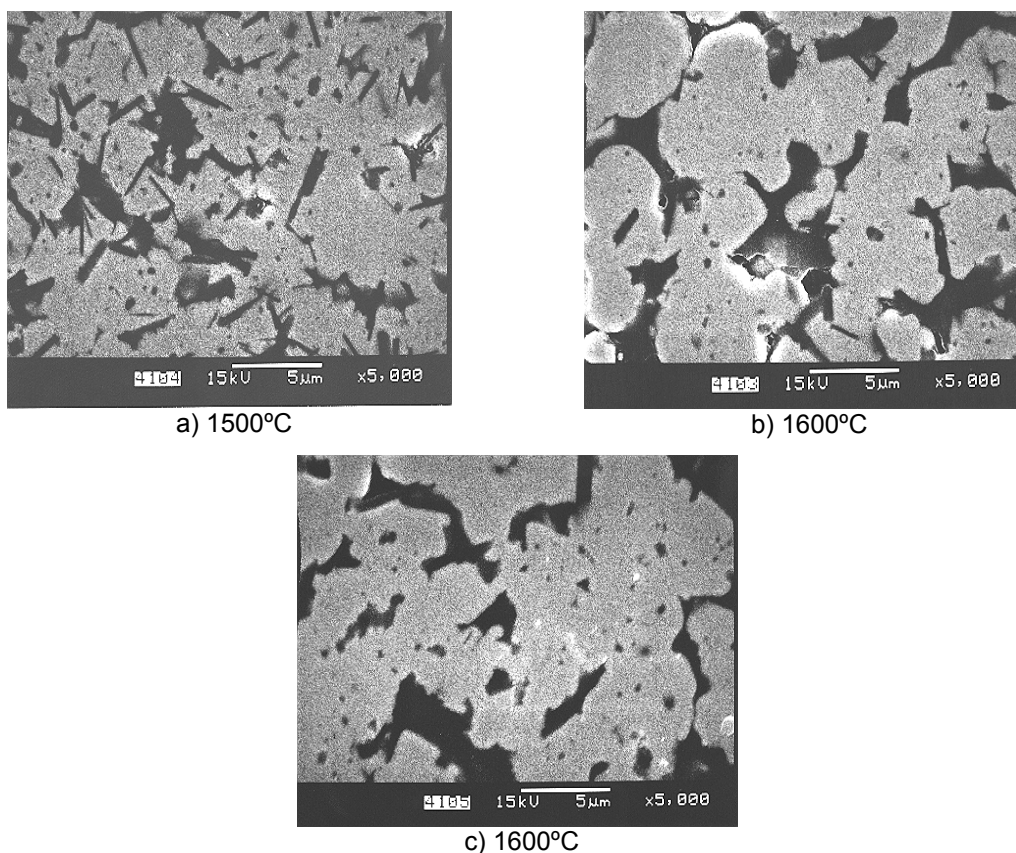


Figura 1 – Microscopia eletrônica de Varredura das amostras sinterizadas

A análise das micrografias das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas permite verificar um considerável crescimento de grão e uma redução da fase secundária intergranular com o aumento da temperatura. A figura 1a apresenta a micrografia da pastilha sinterizada a 1500°C e é possível observar uma fase secundária (campo escuro) com um aspecto acicular. Esta morfologia alongada pode ser devida à presença de cristais de β - Si_3N_4 . Nas Figuras b e c observa-se que, com o aumento da temperatura, há crescimento de grão e redução do volume de fase intergranular secundária. Com a formação e precipitação dos grãos de oxinitreto de silício, há conseqüentemente uma redução do volume da fase secundária. Por outro lado, com o aumento da temperatura há aumento do grão da matriz de zircônia. Durante o crescimento, o grão da matriz envolve os grãos de oxinitreto que precipitam na fase líquida, também contribuindo para a redução do volume da fase secundária.

Foi feita análise dos elementos presentes no compósito sinterizado a 1600°C. A figura 2 apresenta a micrografia da amostra.

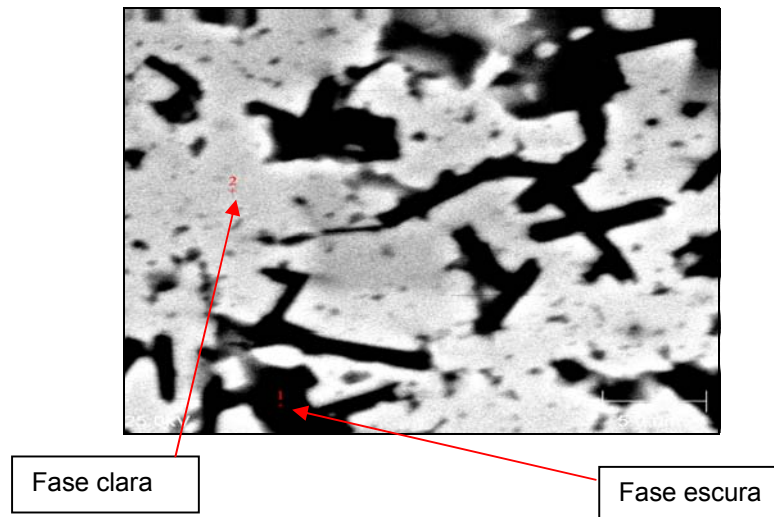


Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito sinterizado a 1600°C por 2 horas

A análise da fase clara, destacada como ponto 2 na imagem, mostrou tratar-se de zircônia. É, também, possível observar o aspecto acicular da fase secundária. Esta fase secundária, identificada como ponto 1 na imagem da figura 2, apresenta uma fase composta pelos óxidos aditivos e caracteriza-se por uma concentração de nitrogênio. Verifica-se alta concentração de silício e alumínio. É possível, também, observar a presença de nitrogênio e ítrio, caracterizando a fase Y-Si-Al-O-N, na qual precipitam e crescem os cristais de oxinitreto de silício (37). Também é possível observar pequenas incrustações na fase clara. Estas incrustações são formadas devido ao crescimento dos grãos da matriz, os quais envolvem a fase secundária. Esta última, no resfriamento, fica oclusa. A figura 3 apresenta uma dessas incrustações, com maior aumento.

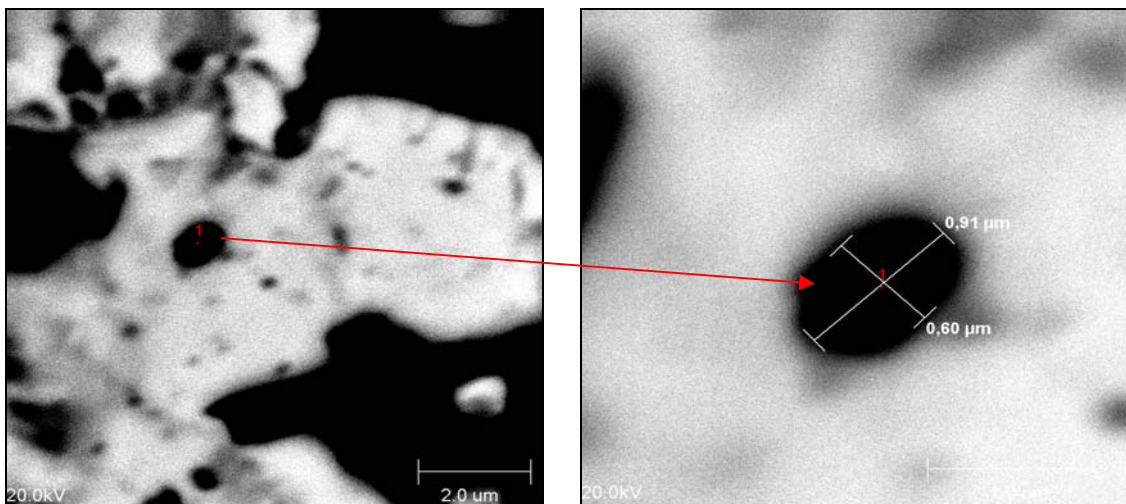


Figura 3 - Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito sinterizado a 1700°C por 2 horas, mostrando partícula oclusa.

Verifica-se que as incrustações são muito pequenas, conforme observado na figura 40. Estas fases oclusas têm, no máximo, 0,50 μm de raio e, pela característica de microcompósito de caráter intragranular, podem afetar as propriedades mecânicas do compósito (40).

5.3 Mapeamento Químico

Para verificar a distribuição dos elementos químicos no compósito, foi feito um mapeamento químico dos principais elementos presentes. O mapeamento foi feito por EPMA - Electron Probe Microscope Analysis. A figura 4 apresenta o mapeamento para amostra do compósito sinterizado a 1600°C. Para análise do mapeamento foi feita uma varredura na amostra sinterizada. Maior concentração é representada pela cor branca e baixa concentração ou ausência do elemento é representada pela cor preta, conforme escala posicionada ao lado da figura.

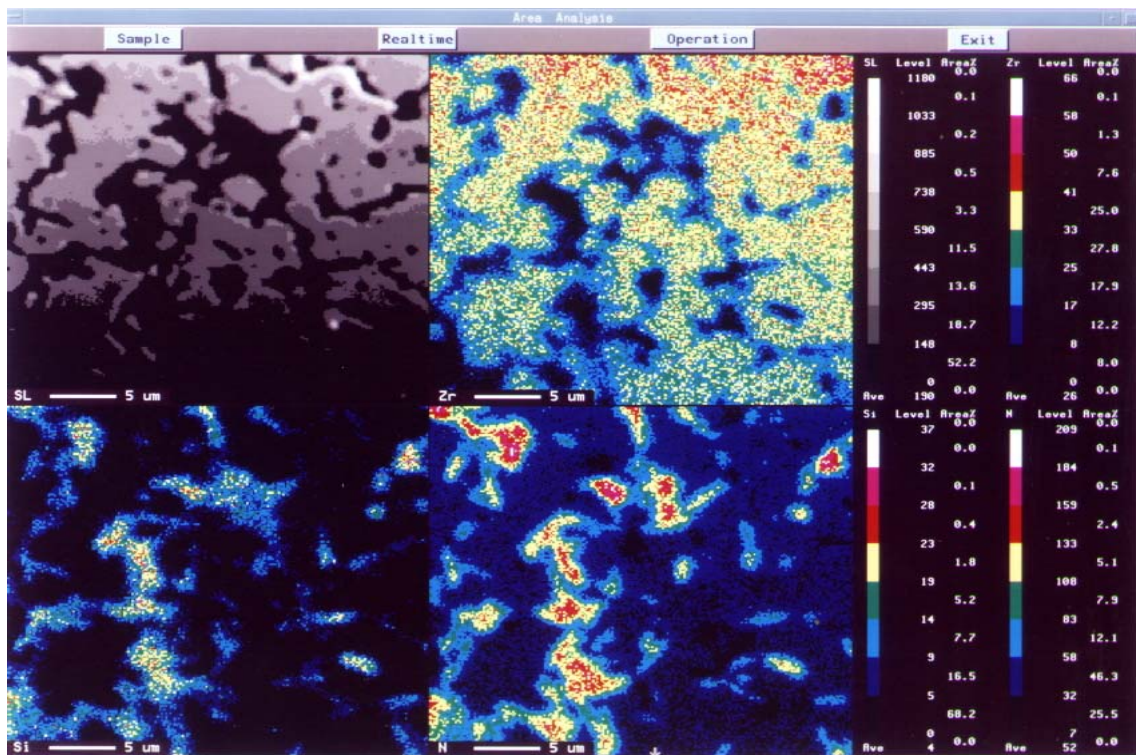


Figura 4 – Mapeamento químico da superfície polida da pastilha do compósito sinterizado a 1600°C

A figura 4 mostra a distribuição dos elementos na pastilha polida do compósito sinterizado a 1600°C. Observa-se alta concentração de zircônio na fase clara da amostra, como já evidenciado nas micrografias anteriores. Verifica-se uma alta concentração de nitrogênio na fase escura, característico das fases contendo Y-Si-Al-O-N (34, 41, 42). O aumento da quantidade de nitrogênio na fase secundária fica bem evidenciado quando a temperatura de sinterização aumenta. A concentração de alumínio e ítrio pode ser observada no mapeamento apresentado na figura 5. Observa-se a alta concentração de alumínio na fase intergranular. A distribuição de ítrio é praticamente uniforme na região clara, pois está ligada à presença de zircônia. Importante salientar uma maior concentração na fase escura secundária, pois ocorre a migração da ítria para a fase secundária com o aumento da temperatura.

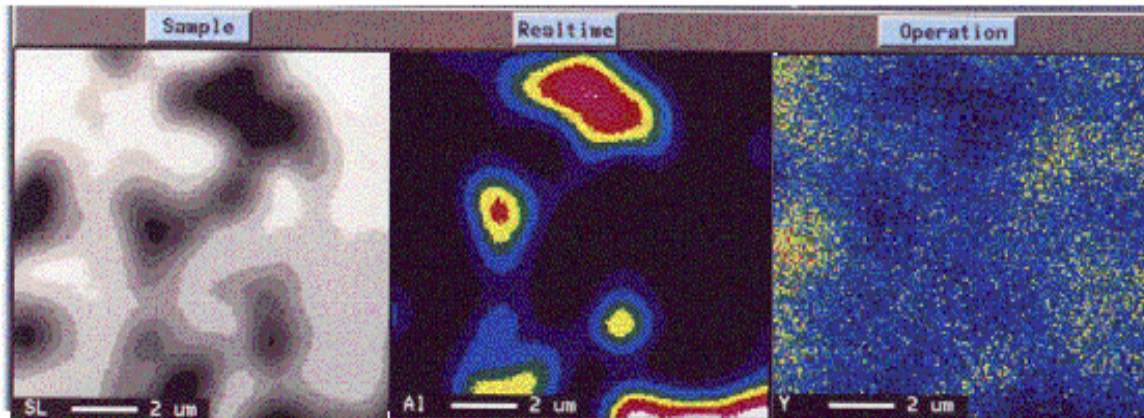


Figura 5 - Mapeamento químico, para Al e Y, da superfície da pastilha na amostra sinterizada a 1600°C

Para melhor visualização das fases, as amostras polidas foram atacadas com ácido fluorídrico, por 2 horas e a figura 6 apresenta os resultados da microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada a 1500°C, após este ataque.

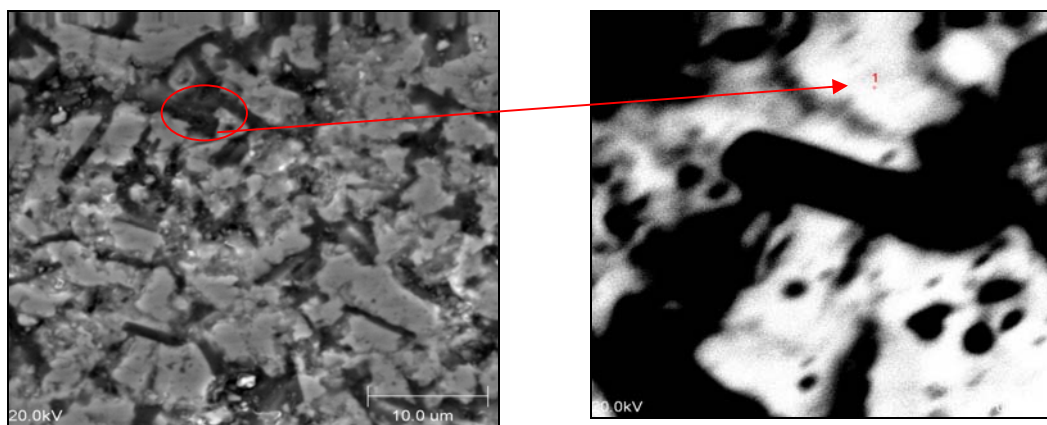


Figura 6– MEV do compósito sinterizado a 1600°C após ataque da superfície com ácido fluorídrico por 2 horas: a) vista geral e b) detalhe.

A micrografia apresentada na figura 7, referente à amostra sinterizada a 1700°C, após ataque químico, mostra a identificação da zircônia e do oxinitreto de silício. O grão de oxinitreto tem comprimento de $1,37\mu\text{m}$. A morfologia é alongada, com uma largura de $0,79\mu\text{m}$. A outra fase identificada é a matriz de zircônia 3YTZP. O aspecto dos grãos tem característica tetragonal e cúbica, conforme figura 8.

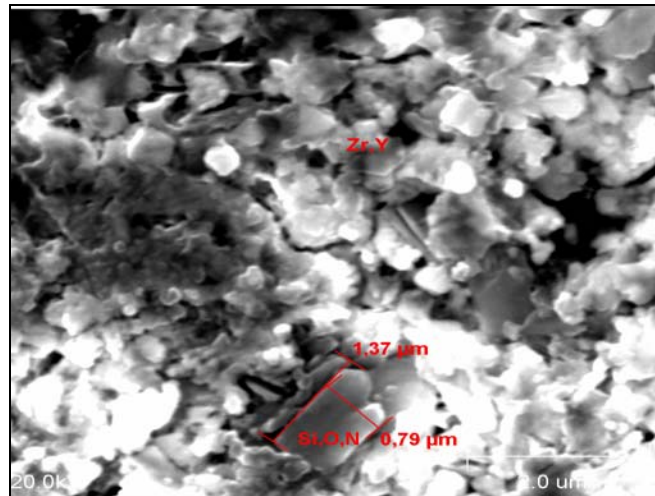


Figura 7 – MEV do compósito sinterizado a 1700°C, após ataque da superfície com ácido fluorídrico por 2 horas, mostrando os grãos de oxinitreto de silício e zircônia.

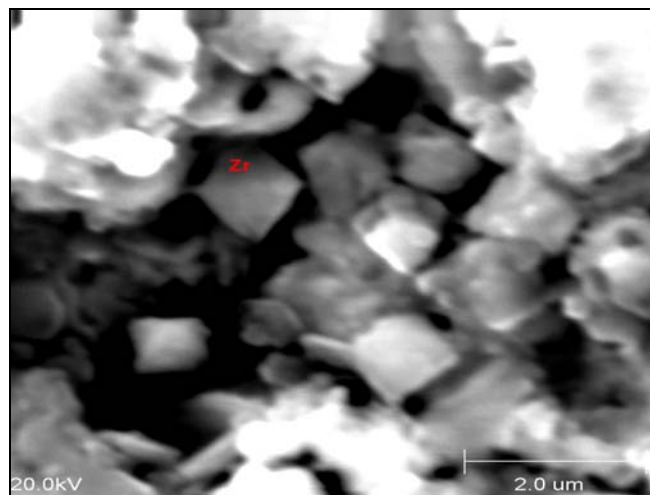


Figura 8 – MEV do compósito sinterizado a 1700°C após ataque da superfície com ácido fluorídrico por 2 horas, salientando um grão de zircônia.

5.4 Dilatometria

O ensaio de dilatometria foi conduzido até 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para verificar o comportamento do compósito com o aquecimento. Para evitar a oxidação do material, o ensaio foi conduzido sob fluxo de argônio. A figura 9 apresenta o resultado da dilatação térmica linear.

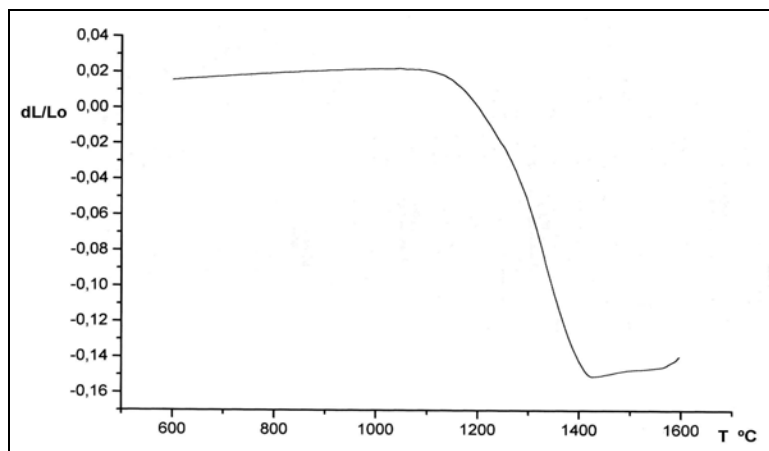


Figura 9 - Dilatação térmica do compósito, sob atmosfera de argônio.

A amostra apresenta uma retração acentuada após 1100°C. A aproximadamente 1430°C é possível observar uma inversão na curva de retração, mas isso é devido ao limite de detecção do equipamento. O corpo de prova continuou retraindo e o detector não identificou mais a alteração. As amostras do compósito, sinterizadas a 1600°C, apresentaram uma retração de $17,21 \pm 0,66\%$. O corpo de prova não apresentou trincas devidas à oxidação, mostrando que o fluxo de argônio foi suficiente para controlar a atmosfera.

5.5 Densidade

O compósito apresentou uma densidade inicial a verde de $3,41 \text{ g/cm}^3$. A densidade relativa das amostras sinterizadas foi de aproximadamente $97,84 \pm 0,29\%$ da densidade teórica ($5,26 \text{ g/cm}^3$), calculada com base na regra das misturas. Este dado é uma referência, pois, à medida que o material foi sinterizado, novas fases foram formadas, dando origem a uma nova composição de fases. Para referência, uma amostra da matriz de zircônia foi sinterizada a 1450°C e apresentou uma densidade de $6,05 \text{ g/cm}^3$, representando 99,51% da densidade teórica do material de partida, que foi de $6,08 \text{ g/cm}^3$.

5.6 Dureza e Tenacidade

As propriedades mecânicas da matriz sinterizada a 1450°C por 2 horas foram utilizadas como parâmetros e os resultados apresentados foram: dureza Vickers = 1350 kgf/mm²; K_{IC} = 5 MPa/m^{1/2} e resistência mecânica à flexão = 700MPa. A Figura 10 apresenta os resultados de tenacidade e dureza Vickers. Para o compósito, os resultados de tenacidade apresentaram desvio de 0,3 MPa/m^{1/2} e os de dureza Vickers apresentaram um desvio de 85 kgf/mm².

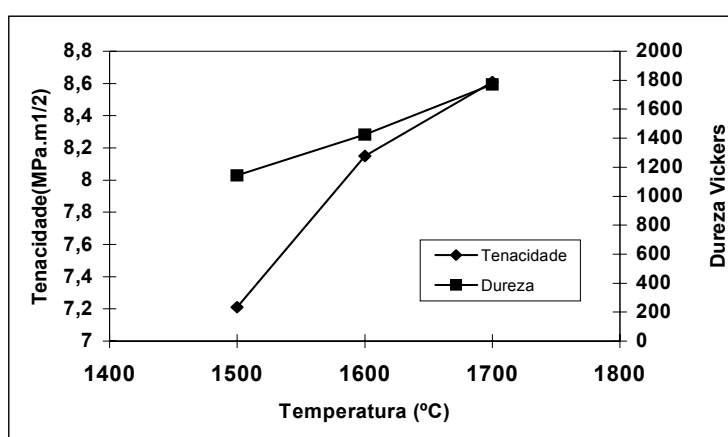


Figura 10 - Resultados da tenacidade e dureza Vickers, à temperatura ambiente, do compósito sinterizado a 1500°, 1600° e 1700°C.

A análise dos resultados mostra o aumento de dureza e tenacidade quando a temperatura de sinterização aumenta. Embora a matriz tenha incorporado o oxinitreto de silício formado, isto não afetou o seu mecanismo de tenacificação por transformação de fase induzida por tensão, responsável pela excelente tenacidade. O aumento de temperatura faz com que a ítria utilizada na estabilização da zircônia migre para a fase líquida intergranular. Esta migração ficou clara no mapeamento químico da amostra apresentado na figura 5, onde se nota uma concentração maior de ítria na fase secundária. A redução de ítria na matriz acarreta aumento da tenacidade, pois a zircônia estabilizada com 2_{mol}% de ítria apresenta tenacidade na ordem de 8 MPa/m^{1/2} (43). A dureza também aumentou e isso pode ser devido ao oxinitreto de silício envolvido pela matriz já que, conforme resultados obtidos em pesquisas anteriores, a dureza Vickers do

oxinitreto de silício pode chegar a 20 GPa (32, 44). As duas fases apresentadas na micrografia, ou seja, uma fase clara (3YTZP) e uma fase intergranular escura têm uma boa interação interfacial e isto pode ser observado nas micrografias das pastilhas do compósito após aplicação da carga de indentação para realização dos ensaios de dureza e tenacidade. À primeira vista, o gráfico da figura 10 demonstra que a tenacidade e a dureza aumentam à medida que a temperatura também aumenta, mas é preciso uma análise mais atenta. Embora a composição inicial seja a mesma, o comportamento do compósito em cada temperatura origina um material com microestrutura diferente. A correlação entre as duas propriedades mostra que a relação de crescimento não é a mesma com o aumento da temperatura de sinterização.

5.7 Micrografias das superfícies fraturadas

As fases e distribuição dos elementos químicos na superfície fraturada não diferem das apresentadas na composição da superfície polida das pastilhas do compósito. A figura 11 apresenta a microscopia eletrônica de varredura para a superfície fraturada do compósito sinterizado a 1600°C.

A análise por EDS das fases clara e escura não difere dos resultados já obtidos: a fase clara refere-se ao zircônio e a fase escura refere-se à fase secundária de Y-Si-Al-O-N. Isto é uma evidência de que a fratura é transgranular, uma vez que a trinca não ocorreu somente em uma fase, mas percorre as duas fases.

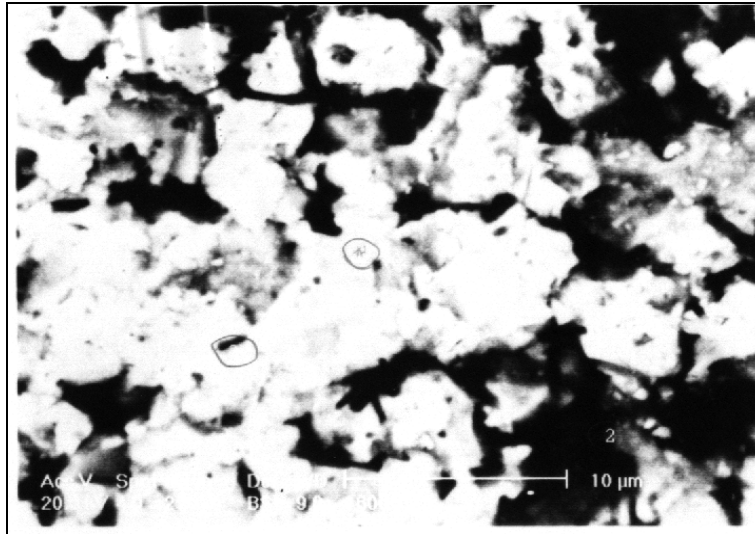


Figura 11 – Micrografia eletrônica de varredura da região de fratura do compósito sinterizado a 1600°C

5.8 Resistência Mecânica à Flexão

Os resultados da resistência mecânica à flexão são apresentados na figura 12. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente nas amostras sinterizadas a 1500°C, 1600°C e 1700°C. O desvio médio foi de 42,4 MPa.

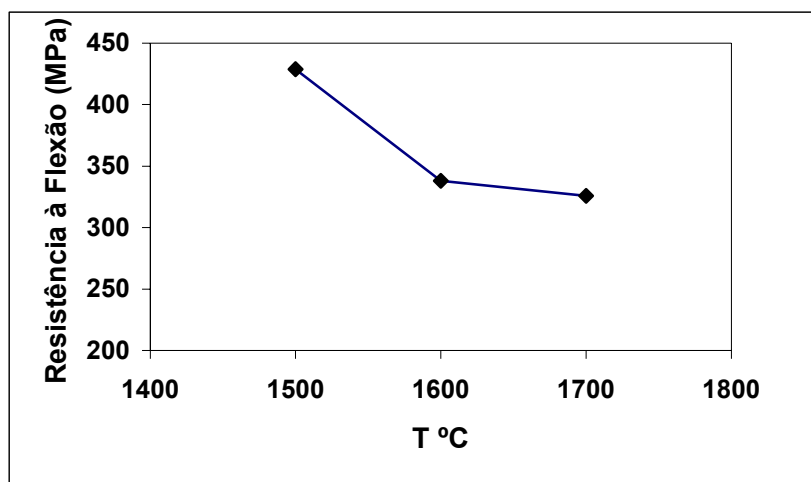


Figura 12 - Resistência à flexão do compósito sinterizado a 1500°C, 1600°C e 1700°C, à temperatura ambiente.

O compósito apresenta valores de resistência mecânica à flexão menores que os apresentados pela matriz de zircônia YTZP (700MPa). Este resultado de resistência mecânica pode ser atribuído ao filme vítreo residual na fase intergranular (45, 46), como consequência dos aditivos de sinterização adicionados à amostra. Este filme contém uma alta concentração de elementos metálicos e impurezas restantes no contorno dos grãos após cristalização, interferindo na resistência mecânica à flexão (46).

5.9 Resistência à Oxidação

Após ensaio de resistência à flexão, as amostras foram aquecidas por 2, 4 e 8 horas a 1000°C, ao ar, para verificação do ganho de massa. A figura 13 apresenta os resultados obtidos.

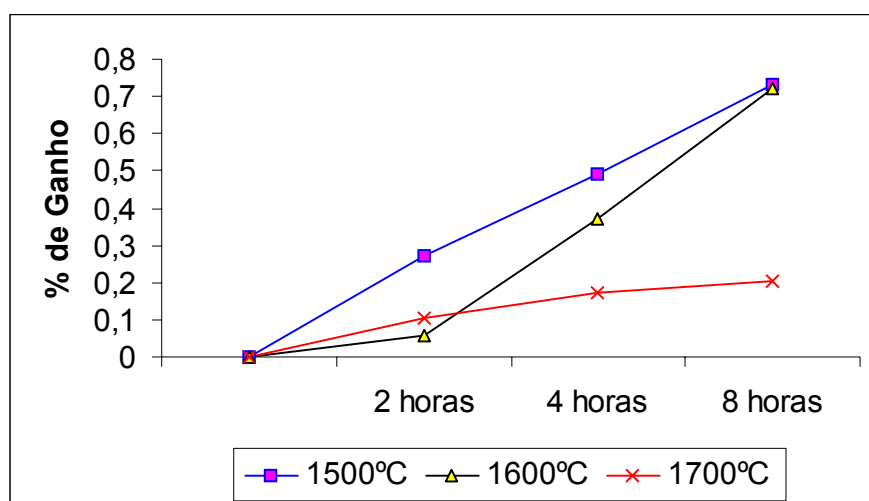
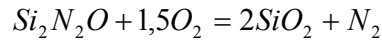


Figura 13 - Ganho de Massa após Oxidação do Compósito a 1000°C

Verifica-se um ganho de massa menor que 1% para o compósito sinterizado nas diversas temperaturas. A amostra sinterizada a 1500°C apresentou maior ganho de massa que as amostras sinterizadas em temperaturas maiores, função do teor menor de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. O processo de formação de um filme de sílica justifica o aumento de massa durante o ensaio de oxidação. Conforme já discutido, o mecanismo de formação do filme de sílica se dá pela reação (24, 41):



O compósito sinterizado a 1700°C apresentou uma maior quantidade de oxinitreto de silício. O mesmo comportamento foi observado por Bergman (65) e isto é atribuído à formação de uma fase menos refratária de $\beta\text{-Si}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ na superfície do material (41, 46).

O'Meara (62) estudou a oxidação de amostras de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ obtidos sem pressão de sinterização e sinterizados com a adição de 10% de Y_2O_3 e 6% de Al_2O_3 . Os resultados apresentados para a porcentagem de ganho de massa, nas temperaturas de 1350°C e 1400°C, variaram de 3,2% a 6,5%, o que mostra que os valores obtidos no estudo do compósito 3YTZP/ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ são bastante satisfatórios.

6. Conclusões

À matriz de zircônia estabilizada com 3_{mol}% de ítria foi adicionado 20_{vol}% de uma mistura de nitreto de silício alfa contendo 20_{vol}% de carbeto de silício beta. Após sinterização nas temperaturas de 1500°C, 1600°C e 1700°C, observou-se a formação de uma outra fase: o oxinitreto de silício. A obtenção do oxinitreto foi obtida pela oxidação parcial do nitreto de silício na presença de carbeto de silício. Para não haver oxidação devido à atmosfera ambiente, as amostras foram aquecidas numa caixa de alumina contendo um leito de nitreto de silício. Para produção do compósito 3YTZP/ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ observou-se que a utilização de um leito de nitreto de silício foi efetiva para evitar a oxidação dos materiais sinterizados em atmosfera normal, já que nem o nitreto de silício, nem o carbeto de silício, apresentaram sinais de oxidação após aquecimento por 2 horas a 1700°C. A sinterização do compósito com 20_{vol}% $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ em uma matriz de zircônia levou à formação de uma nova fase, o oxinitreto de silício $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, obtido a partir de um mecanismo de solução e reprecipitação na fase líquida formada pela adição de 1% de Y_2O_3 e 4% de Al_2O_3 .

A formação de uma nova fase ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) dentro da matriz de zircônia estabilizada com ítria melhorou as propriedades de tenacidade e dureza do material sinterizado. O compósito teve uma densificação da ordem de 98%. As micrografias apresentaram uma boa distribuição das fases presentes. Os difratogramas de raio-X mostraram que, com o aumento da temperatura, maior é a formação de oxinitreto de silício, pois a temperatura aumenta a difusão e favorece a cinética de reação. Estudos sobre oxidação foram conduzidos na temperatura de 1000°C por até 8 horas, em atmosfera ambiente. Não foi verificado colapso da estrutura do material quando aquecido ao ar. Os resultados apresentados para ganho de massa com oxidação foram compatíveis aos resultados apresentados por outras pesquisas.

7. Referências Bibliográficas

1. MEDVEDOVSKI, E. Wear-resistant engineering ceramics. **Wear**, v. 249, n. 9, p. 821-28, 2001
2. Russell, W. C.; Strandberg, C. Wear characteristics and performance of composite alumina-zirconia CVD coatings International. **Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 14, n.1-3, p. 51-8, 1996.
3. Medevielle; Thévenot, F.; Tréheux, D. Wear resistance of stabilized zirconias. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 12, p. 1193-99, 1995.
4. Hannink, R. H. J.; Murray, M. J.; Scott, H. G. Friction and wear of partially stabilized zirconia: basic science and practical applications. **Wear**, v. 100, n. 1-3, p. 355-66, 1984.
5. KUMAR, A.; DURAI, A.; SORNAKUMAR, T. Yttria ceramics: cutting tool application. **Materials Letters**, v. 58, n. 11, p.1808-10, 2004.
6. TAN, O. K.; CAO, W.; HU, Y. e ZHU, W. Nanostructured oxides by high-energy ball milling technique: application as gas sensing materials. **Solid State Ionics**, v.172, n. 1-4, p. 309-16, 2004.
7. HOBEIN, B.; TIETZ, F.; STOVER, D. e KREUTZ, E. W. Pulsed laser deposition of yttria stabilized zirconia for solid oxide fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 239-42, 2002.

8. ZHITOMIRSKY, I.; PETRIC. A. Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 12, p. 2055-61, 2000.
9. MASKELL, W. C. Progress in the development of zirconia gas sensors. **Solid State Ionics**, v. 134, n. 1-2, p. 43-50, 2000.
10. PANPRANOT, J.; TAOCHAIYAPHUM, N.; PRASERTHDAM, P. Glycothermal synthesis of nanocrystalline zirconia and their applications as cobalt catalyst supports. **Materials Chemistry and Physics**, v. 94, n. 2-3, p. 207-212, 2005.
11. MELLOR, J. R.; PALAZOY, A.N.; GRIGOROVA, B.S.; GREYLIN, J. F.; REDDY, K.; LETSOALO, M. P. e MARSH, J.H. The application of supported gold catalysts to automotive pollution abatement. **Catalysis Today**, v. 72, n. 1-2, p. 145-56 2002.
12. BROSHA, E.; MUKUNDAN, R.; BROWN, D.; GARZON, F. e VISSER, J. H. Development of ceramic mixed potential sensors for automotive applications. **Solid State Ionics**, v. 148, n. 1-2, p. 61-9, 2002.
13. ARIMA, T.; IDEMITSU, K.; YAMAHIRA, K.; TORIKAI, S. e INAGAKI, Y. Application of internal gelation to sol-gel synthesis of ceria-doped zirconia microspheres as nuclear fuel analogous materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 394, n. 1-2, p. 271-6, 2005.
14. LUMPKIN, G. R. Physical and chemical characteristics of baddeleyite (monoclinic zirconia) in natural environments: an overview and case study. **Journal of Nuclear Materials**. v. 274, n. 1-2, p. 206-7, 1999.
15. KARA, A.; TOBYN, M.; STEVENS, R. An application for zirconia as a pharmaceutical die set. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24 n. 10-11, p. 3091-3101, 2004.
16. MEI, J.; XIAO, P. Joining metals to zirconia for high temperature applications. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 5, p. 587-54, 1999.
17. ATTIA, A. N. New phase reinforcement for composite materials. **Materials & Design**, v. 22, n. 6, p. 459-66, 2001.

18. SCHUARTZ, M. **Handbook of Structural Ceramics**. USA: McGraw-Hill, 1992.
19. CHOLLON, G. Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si-C-N-O system and related sub-systems. **Journal of the European Ceramic Society** . v. 20, p.1959-74, 2000.
20. PAN, X.; MAYER, J.; RUHLE, M. e NIIHARA, K. Silicon nitride based ceramic nanocomposites, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 3, p. 585-90, 1996.
21. BHATT, R. Oxidation effects on the mechanical properties of a SiC-fiber-reinforced reaction-bonded Si₃N₄ matrix composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 2, p. 406-12, 1992.
22. ZHAO, J.; STEARNS, L.; CHAN, H. e MILLER, G. Mechanical behavior of alumina-silicon carbide nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 2, p. 503-10, 1995.
23. PEZZOTI, G. Si₃N₄/SiC platelet composite without sintering aids: a Candidate for Gas Turbine Engines. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 5, p.1313-20, 1993.
24. OHASHI, M.; KANZAKI, S.; TABATA, S. Processing, mechanical properties and oxidation behavior of silicon oxynitride ceramics. **Journal of the American Ceramic Society** , v. 74, n. 1, p. 109-114, 1991.
25. OLSSON, P. O.; ELKSTROM, T. Si₂N₂O – ZrO₂ composites prepared by hot isostatic pressing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 5, p. 535-43, 1996.
26. BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. Cerâmicas à base de zircônia. **Informativo INT**, v. 20, n. 41, p. 24-27, 1988.
27. CLARK, S. J. Structures of new oxinitrides. ISIS Experimental Report. **Rutherford Appleton Laboratory**. n. 11, p. 130, 2000.
28. RADWAN, M.; KASHIWAGI, T; MIYAMOTO, Y. New synthesis route for Si₂N₂O ceramics based on desert sand. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 13, p. 2337-41, 2003.

29. R. DUAN, R. In situ formation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and TiN in Si_3N_4 -based ceramic composites. **Acta Materialia**, v. 53, n. 9, p. 2547-54, 2005.
30. DUAN, R. Thermal stability of in situ formed Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -TiN composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, n.14-15, p. 2527-35 2002.
31. WONG, C. K.; WONG, H.; KOK, C.W. e CHAN, M. Silicon oxynitride prepared by chemical vapor deposition as optical waveguide materials. **Journal of Crystal Growth**, v. 288, n. 1, 2, p. 171-75, 2006.
32. BILLY, M.; DUMAZEAU, C.; GLANDUS, J.C. e GOURSAT, P. Preparation and properties of new silicon oxynitride based ceramics. **Ceramics International**, v. 7, n. 1, p.13-18, 1981.
33. OHASHI, M.; KANZAKI, S.; TABATA, H. Effect of additives in some properties of silicon oxynitride ceramics. **Journal of Materials Science**. v. 26, p. 2608-14, 1991.
34. O'MEARA, C.; SJOBERG, J.; DUNLOP, G. Oxidation of pressureless sintered $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ materials. **Journal of European Ceramic Society** , v. 7, p.369-378, 1991.
35. MITOMO, M.; ONO, S.; ASAMI, T. e KANG, S.J.L. Effect of atmosphere on the reaction sintering of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. **Ceramics International**, v. 15, p. 345-50, 1989.
36. MANESSIS; LARKER, D. Oxidation studies of silicon oxynitride ceramics. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 145, n. 1398, 1998.
37. OHASHI, M.; NAKAMURA, K.; HIRAO, K.; TORIYAMA, M. e KANZAKI, S. Factors affecting mechanical properties of silicon oxynitride ceramics. **Ceramics International**, v. 23, p. 27-37, 1997.
38. WASHBURN, M. E. Silicon oxynitride refractories. **Ceramic Bulletin**, v. 49, n. 7, 1967.
39. EMOTO, H.; MITOMO, M.; WANG, C.W.; HIROTURU, H. e INABA, T. Fabrication of silicon nitride - silicon oxynitride in-situ composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 527-33, 1998.

40. NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics: ceramic nanocomposites. **The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan**, v. 99, n. 10, p. 974-82, 1991.
41. BERGMAN, B. ; HEPING, H. The influence of different oxides on the formation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ from SiO_2 and Si_3N_4 . **Journal of European Ceramic Society**, v. 6, p. 3-8, 1990.
42. HUANG, Z. K.; GREIL, P.; PETZOW, G. Formation of silicon oxynitride from Si_3N_4 and SiO_2 in the presence of Al_2O_3 . **Ceramics International**, v. 10, n. 1, 1984.
43. SUBBARAO, E. C. Zirconia – an overview. **Science and Technology of Zirconia**. The American Ceramic Society, USA, v. 3, p. 1, 1981.
44. BOSCH, P. ; GLANDUS, C. Elastic properties of silicon oxynitride. **Journal of Materials Science**, v.14, p. 379-85, 1979.
45. LEWIS, M. H.; REED; C. J.; BUTLER, N. D. Pressureless-sintered ceramics based on the compound $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. **Materials Science and Engineering**, v. 71, p. 87-94, 1985.
46. SUN, E. Y.; BECHER, S.; HWANG, S.; WALTERS, S.B., PHARR, G.M. e TSUI, T.Y. Properties of silicon-aluminum-yttrium oxynitride glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, n. 208, p.162-169, 1996.