

BR8921707

ISSN 0101-3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

CERÂMICAS À BASE ZIRCÔNIA

José Carlos BRESSIANI e Ana Helena de Almeida BRESSIANI

PUB
✓

PUBLICAÇÃO IPEN 253

MAIO/1989

SÃO PAULO

CERÂMICAS A BASE DE ZIRCÔNIA

José Carlos BRESSIANI e Ana Helena de Almeida BRESSIANI

DEPARTAMENTO DE METALURGIA NUCLEAR

CNEN/SP

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO -- BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B23.20

**CERAMICS
MICROSTRUCTURE
PHASE TRANSFORMATIONS
ZIRCONIUM OXIDES**

IPEN - Doc - 3223

Aprovado para publicação em 10/05/89.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final de responsabilidade do(s) autor(es).

CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA

José Carlos BRESSIANI

Ana Helena de Almeida BRESSIANI

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL**

RESUMO

Dentre a nova geração de materiais cerâmicos, a zircônia continua atraindo interesse cada vez maior dos pesquisadores, tecnólogos, e usuários em virtude da singular combinação de suas propriedades, podendo desempenhar funções termo-mecânicas, eletro-eletrônicas, químico-biológicas, etc. No entanto, para que essas propriedades possam ser obtidas, há a necessidade de um completo entendimento dos mecanismos de transformação de fase e desenvolvimento de microestrutura.

Nesse trabalho, serão analisadas as principais variáveis a serem controladas na fabricação desses materiais para a obtenção das propriedades desejadas em cada aplicação específica.

Trabalho apresentado no "Encontro Técnico: Novos Materiais para a Indústria Automotiva da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva", São Paulo, 28 de agosto de 1987.

ZIRCONIA BASED CERAMICS

José Carlos BRESSIANI

Ana Helena de Almeida BRESSIANI

**BRAZILIAN NUCLEAR ENERGY COMMISSION
NUCLEAR AND ENERGY RESEARCH INSTITUTE**

P.O. Box 11049 - Pinheiros

05499 - São Paulo - BRAZIL

ABSTRACT

Within the new generation of ceramic materials, zirconia continues to attract ever increasing attention of scientists, technologists and users by virtue of its singular combination of properties and of being able to perform thermo-mechanical, electro-electronic, chemico-biological functions. Nevertheless, in order to obtain these properties, a thorough understanding of the phase transformation mechanisms and microstructural changes is necessary.

This paper discusses the main parameters that require control during fabrication of these materials to obtain desired properties for a specific application.

Paper presented at Encontro Técnico: Novos Materiais para a Indústria Automotiva da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, held in São Paulo, August 28, 1987.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos se apresentam hoje como a única possibilidade para o desenvolvimento futuro de componentes de máquinas e motores para trabalhos em condições extremas, como alta temperatura e meios corrosivos, pois, enquanto que o desenvolvimento dos materiais cerâmicos está praticamente se iniciando, com possibilidades bastante concretas de avanços significativos na melhoria de suas propriedades, os materiais metálicos se encontram praticamente no limite de seu desenvolvimento, sendo pouco provável que se consiga avançar muito em relação ao estágio atual.

As cerâmicas podem apresentar resistência mecânica tão alta quanto os melhores aços à temperatura ambiente e mantê-las até altas temperaturas, mesmo em atmosferas de extrema agressividade para os metais.

Duas dificuldades, no entanto, se apresentam para sua aplicação. Primeiro, as cerâmicas são frágeis, o que leva a fraturas catastróficas (a energia necessária para propagação de trincas em cerâmicas é cerca de 10^4 vezes menor do que em metais e o tamanho de defeitos necessário para iniciar uma trinca é muitas vezes menor do que para metais). A segunda dificuldade é a falta de confiabilidade, a qual resulta do processo de fabricação, onde é muito difícil de se conseguir peças altamente reproduzíveis. Mas em virtude do grande investimento que se tem feito, principalmente no Japão, Estados Unidos e Alemanha, no estudo dos materiais cerâmicos nestes últimos anos, tem-se obtido conhecimento cada vez mais profundo dos materiais e do processamento, de tal sorte que, paulatinamente as dificuldades encontradas estão sendo vencidas e periodicamente novos produtos cerâmicos de alto desempenho tem sido lançados no mercado.

Dentre os materiais cerâmicos de alto desempenho, poucos apresentam potencial de aplicação tão grande quanto aqueles à base de zircônia, (ZrO_2), isto em função da combinação de suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e ópticas que estão sendo a cada dia mais utilizadas devido ao bom entendimento das transformações de fases e do desenvolvimento da microestrutura desses materiais.

A zircônia pura apresenta três estruturas cristalinas, monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica é estável da temperatura ambiente até aproximadamente 1170°C , transformando-se posteriormente para tetragonal, que tem seu campo de estabilidade até 2370°C , vindo a seguir a fase cúbica até a temperatura de fusão de 2680°C .

A transformação de fase tetragonal-monoclinica é martensítica e é acompanhada por um aumento de volume (3-5%) [1-4]. Desta forma, a utilização da zircônia pura, como material estrutural, para aplicações em altas temperaturas é praticamente inviabilizada, pois as mudanças de volume provocam rupturas das peças cerâmicas. Contudo, com a adição de certos óxidos (MgO , CaO , Y_2O_3 e alguns óxidos de terras raras) a fase cúbica pode ser total ou parcialmente estabilizada, dependendo da quantidade de aditivo, possibilitando assim a obtenção de propriedades mecânicas desejadas.

O controle microestrutural, incluindo tamanho e distribuição das partículas de ZrO_2 e quantidade de fases, através do uso de aditivos, preparação dos pós, tempo e temperatura de sinterização, tem papel fundamental no comportamento das peças cerâmicas à base de zircônia, proporcionando a fabricação destas com as propriedades requeridas.

TRANSFORMAÇÃO TETRAGONAL-MONOCLINICA

A transformação tetragonal-monoclinica é martensítica, ocorrendo portanto por processo sem difusão [5] (a mudança da posição atômica é feita bruscamente) e possui histerese térmica entre os ciclos de resfriamento e aquecimento. A transformação tetragonal-monoclinica inicia-se no ciclo de resfriamento à temperatura M_s , que para monocristais de ZrO_2 ou corpos densos de ZrO_2 policristalina, situa-se entre 950 e 850°C [6]. No entanto, partículas de ZrO_2 dispersas em outras matrizes podem ser mantidas na estrutura tetragonal até temperaturas mais baixas, devido à compressão exercida pela matriz [7].

O método mais usual para a observação do comportamento martensítico das partículas de ZrO_2 é através de análise dilatométrica das cerâmicas contendo ZrO_2 , com ciclo completo de resfriamento e aquecimento,

já que existe expansão volumétrica durante a transformação. O valor de M_s é influenciado por diversos parâmetros, entre eles: tamanho, formato e localização (inter ou intragranular) das partículas de ZrO_2 , quantidade de óxidos estabilizadores, diferença de coeficiente de dilatação térmica entre a matriz e ZrO_2 , etc...[8], e fornece a temperatura onde as maiores partículas de $t-ZrO_2$ sofrem transformação. A temperatura onde a transformação da menor partícula ocorre é denominada M_f . No aquecimento, as temperaturas de início e fim de transformação monoclinica-tetragonal são denominadas A_s e A_f em analogia a terminologia usada para aços.

A cristalografia da transformação martensítica pode ser analisada por modelo geométrico, onde a mudança é explicada por uma deformação homogênea, um cisalhamento complementar e uma rotação, produzindo um plano invariante [9]. Existe uma expansão volumétrica anisotrópica de 3 a 5% durante a transformação e para acomodar essa expansão são necessárias tanto deformação elástica, quanto plástica na matriz ou partículas circunvizinhas à partícula transformada. Estudos sobre nucleação e crescimento de fase monoclinica são feitos baseando-se em conceitos termodinâmicos, e levando-se em consideração o efeito do tamanho, formato e localização das partículas [10,11]. Existe ainda discussão sobre o processo de nucleação, mas a importância dos pontos máximos de tensão e da energia de transformação já foram reconhecidos [12].

As partículas podem não sofrer transformação, mesmo abaixo de temperaturas esperadas se forem mantidas sob compressão pela matriz, ficando então em estado meta-estável. Se a compressão for retirada, por exemplo, por propagação de trincas, a transformação pode ocorrer, onde a deformação por cisalhamento deverá ser oposta ao crescimento da trinca, aumentando a resistência à propagação desta no material [13-14]. A transformação tetragonal-monoclinica de partículas tetragonais meta-estáveis pode assim ser utilizada para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade das cerâmicas contendo ZrO_2 .

Em cerâmicas com duas fases (Al_2O_3/ZrO_2 , $c-ZrO_2/t-ZrO_2$, etc...) além da deflexão natural da trinca que pode ocorrer, a transformação tetragonal-monoclinica modifica substancialmente as suas propriedades

por dois mecanismos: 1. Formação de micro-trincas e 2. Transformação induzida por tensão.

1. Formação de micro-trincas.

Este mecanismo pode ser induzido pela adição de partículas de ZrO_2 em matriz cerâmica de tal maneira que as partículas de t- ZrO_2 se transformem, durante o resfriamento, em monoclinicas, causando expansão volumétrica. Essa expansão induz ao redor das partículas um estado de compressão e a formação de micro-trincas. Estas irão, durante o processo de desenvolvimento de trinca, absorver energia desta, aumentando a tenacidade da cerâmica. Estudos tem sido feitos [15-16] para analisar separadamente o efeito de micro-trincas formadas durante o resfriamento da cerâmica e de micro-trincas formadas durante a transformação induzida por tensão.

A otimização das condições microestruturais para obtenção de máxima tenacidade incluem estudos da fração volumétrica de inclusões de t- ZrO_2 e do tamanho das partículas [8]. A tenacidade aumenta com o aumento da fração volumétrica de t- ZrO_2 até um valor máximo, situação na qual as micro-trincas geradas pela transformação das partículas de ZrO_2 passam a interagir umas com as outras, causando a diminuição da resistência mecânica. As partículas de t- ZrO_2 devem ser grandes o suficiente para se transformarem, e suficientemente pequenas para causarem um desenvolvimento limitado das micro-trincas. Tais microestruturas são úteis quando há a necessidade de alta resistência ao choque térmico.

2. Transformação induzida por tensão.

Inclusões de t- ZrO_2 (pura ou PSZ) podem ser mantidas em estado meta-estável abaixo da temperatura esperada para a transformação martensítica através de força de compressão da matriz. No entanto, durante a propagação de uma trinca no material há a formação de campos de tensão ao redor, e principalmente na ponta da trinca, capazes de induzir a transformação martensítica. Assim as partículas de t- ZrO_2 submetidas a essas tensões sofrerão transformação, a qual está associada a uma ex

TABELA 1 - Diâmetros críticos (d_c) para cerâmicas contendo ZrO_2 tendo-se M_s = temperatura ambiente.

	Al_2O_3	Al_2O_3	Mulita	Espinélio	Si_3N_4	ZrO_2 (Mg - PSZ)	ZrO_2 (Y - PSZ)
d_c (μm)	0,52	0,3	1	0,8-1,0	0,1	0,1-0,2	0,32
vol.% ZrO_2	16	15	22	17,5	15	-	-
Outros aditivos	-	$Zr_{0,5}Hf_{0,5}O_2$	-	-	-	MgO 8,1 mol %	Y_2O_3 2 mol %
Referência	19	20	21, 22	23	24	4, 25	26

pansão volumétrica resultando em compressão sobre a matriz, o que dificulta a propagação da trinca [17].

A existência de um intervalo de tamanhos críticos para inclusões de $t\text{-ZrO}_2$ que possibilita a ocorrência da transformação induzida por tensão nas regiões próximas à propagação de trinca foi observada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) [18]. Tendo-se que se as partículas forem menores que o valor crítico mínimo, elas não se transformarão, e se forem maiores do que o valor crítico superior, poderão sofrer a transformação espontaneamente. Este intervalo crítico depende da matriz utilizada (da diferença de coeficiente de dilatação da matriz e da ZrO_2), da quantidade de óxidos estabilizadores adicionada e da fração volumétrica de ZrO_2 . A tabela 1 apresenta os diâmetros críticos (d_c) obtidos para que a transformação martensítica se inicie espontaneamente a temperatura ambiente ($M_s = T_A$).

FABRICAÇÃO DE CERÂMICAS CONTENDO ZrO_2

Diversos tipos de cerâmicas podem ser desenvolvidos, tais que pela utilização adequada da transformação martensítica de ZrO_2 atinjam alta tenacidade, ou resistência mecânica, resistência ao choque térmico ou outras propriedades específicas pelo uso de óxidos estabilizadores das fases de altas temperaturas, entre eles os mais importantes são:

1. Zircônia totalmente estabilizada
2. Zircônia parcialmente estabilizada
3. Zircônia tetragonal policristalina
4. Zirconia dispersa em matriz cerâmica

1. Zircônia totalmente estabilizada

A zircônia pode ser estabilizada na estrutura cúbica através de adições de MgO , CaO , Y_2O_3 e alguns outros óxidos de terras raras, quando sinterizada a altas temperaturas (1600-1900°C). O resfriamento rápido possibilita a conservação da fase cúbica, já que a transformação

c - t ocorre por difusão [27]. A aplicação prática da zircônia totalmente estabilizada limitou-se a temperatura acima do eutetóide (por ex. 1400°C em $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$), onde não há a decomposição do material. As suas propriedades mecânicas não são boas, assim com a resistência ao choque térmico.

2. Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ)

A zircônia parcialmente estabilizada é obtida pela adição de óxidos estabilizadores, onde tem-se que: 1. a quantidade adicionada não possibilita a total estabilização da fase cúbica, havendo portanto cúbica e tetragonal, ou 2. após a obtenção de fase cúbica são feitos tratamentos térmicos para o desenvolvimento de dispersões de t- ZrO_2 em matriz cúbica.

A microestrutura do material possui grãos cúbicos ($50-100 \mu\text{m}$) onde se formam os núcleos de fase tetragonal, precipitando coerentemente. O tamanho dos precipitados pode ser controlado pelos tratamentos térmicos e adições de estabilizadores (para Mg-PSZ $25-30 \text{ nm}$ e para Ca-PSZ $6-10 \text{ nm}$), por exemplo [28], onde se pode obter alta tenacidade oriunda da grande quantidade das partículas tetragonais passíveis de se transformarem martensiticamente sob tensão. A resistência do material é relativamente baixa ($700-800 \text{ MPa}$) [29] como consequência direta do grande tamanho das partículas cúbicas.

3. Zircônia tetragonal policristalina

Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina são densas, possuindo microestrutura homogênea com pequenos grãos ($0,1-1 \mu\text{m}$) e são obtidas pela adição de Y_2O_3 ou outros óxidos de terras raras, e sinterização a temperaturas não muito elevadas ($1300-1450^{\circ}\text{C}$). A não ocorrência da transformação martensítica deve-se também a compressão exercida pelos grãos uns aos outros [26], tendo-se portanto que o tamanho crítico dos grãos, para não sofrerem transformação espontaneamente, depende não apenas da quantidade e tipo de estabilizador, mas também da densidade do material após sinterização. Essas cerâmicas possuem alta tenacidade,

assim como alta resistência mecânica originárias do pequeno tamanho dos grãos, assim como da grande quantidade de grãos transformáveis induzidos por tensão.

4. Zircônia dispersa em matriz cerâmica

Vários sistemas-matriz cerâmica-ZrO₂ - tem sido estudados para a obtenção de propriedades específicas através da transformação induzida por tensão ou de formação de micro-trincas. As matrizes mais utilizadas são: alumina, mulita, espinélio e carbetto e nitreto de silício.

É possível obter-se alta resistência mecânica se a matriz cerâmica possuir pequeno tamanho médio de grão e partículas de ZrO₂ forem introduzidas na forma tetragonal, de maneira intergranular. Para se manter as partículas de ZrO₂ na forma tetragonal é necessário um controle do tamanho de grão (por exemplo por moagem antes da sinterização) e em alguns casos adição de estabilizadores, assim como a obtenção de corpos densos (para manter a compressão nas partículas de ZrO₂). O tamanho das partículas deve estar dentro do intervalo crítico, abaixo do qual não há a transformação sob tensão, e acima do qual a transformação ocorre espontaneamente. Esse intervalo crítico depende da diferença dos coeficientes térmicos da matriz e da zircônia.

Se a cerâmica possuir apenas partículas m-ZrO₂ na forma intergranular, o que ocorre tendo-se tamanho de partícula acima do valor crítico ou quantidade insuficiente de estabilizador, obter-se-á maiores valores de tenacidade e melhor resistência ao choque térmico, deteriorando, no entanto, a resistência mecânica, devido à formação de trincas. Tem-se em geral uma microestrutura com partículas tanto tetragonais, como monoclinicas, devido à dificuldade em se obter o tamanho de partículas em um intervalo bem definido, possibilitando assim a adição de propriedades (tenacidade e resistência mecânica elevadas).

Se as partículas t-ZrO₂ estiverem em posição intragranularmente, por exemplo - por elevação da temperatura de sinterização, elas vão se tornar menos sensíveis a transformação induzida por tensão, influenciando em menor escala nas propriedades mecânicas da matriz [30].

APLICAÇÕES

As cerâmicas à base de zircônia tem um leque de aplicações bastante grande e a tendência a curto prazo é de que novas aplicações venham a se somar tornando a zircônia cada vez mais importante dentre as cerâmicas denominadas avançadas. Essas aplicações são baseadas na combinação das singulares propriedades da zircônia como: alto ponto de fusão, resistência a corrosão, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e a abrasão, alta tenacidade, boa resistência ao choque térmico, alto índice de refração e boa condutividade iônica.

As principais aplicações, atuais e futuras, de cerâmicas à base de zircônia são listadas a seguir:

1 - Funções mecânicas e térmicas

Atuais - matrizes de extrusão, de fundição contínua e de trefilação, ferramentas de corte (insertos, tesoura, faca, guilhotina, etc), meio de moagem, selos mecânicos, componentes resistentes à abrasão para bombas, isolante térmico (normalmente como material fibroso), revestimento cerâmico (barreira térmica, resistência a corrosão), filtros cerâmicos.

Futuras - Componentes para motores e turbinas.

2 - Funções elétricas

Atuais - Sensor de oxigênio, eletrólito sólido, materiais piezoelétricos (PZT) e eletro-ópticos (PLZT), capacitores, elemento resistivo.

Futuro - Eletrodo para geradores tipo magneto-hidrodinâmico (MHD), bombas de oxigênio, segunda parede de reator a fusão nuclear.

3 - Outras

Refratários, abrasivos, vidros e vitro-cerâmicas, esmaltes, corantes, catalizadores, gemas artificiais, próteses, bolas para pontas de canetas, etc.

AGRADECIMENTOS: aos pesquisadores R. Muccillo e E.N.S. Muccillo pelas proveitosas discussões.

REFERÊNCIAS

- 1 - GARVIE, R.C. Zirconium dioxide and some of its binary systems. In: ALPER, A.M., ed. High temperature oxides. Part II. New York, Academic Press, 1970. p. 117.
- 2 - WOLTEN, G. M. Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia. J. Am. Ceram. Soc., 46: 418, 1963.
- 3 - SUBBARAO, E.C.; MAIT, H.S.; SRIVASTAVA, K.K. Martensitic transformation in zirconia. Phys. Status Solidi A, 21:9, 1974.
- 4 - BANSAL, G.K. & HEUER, A.H. Martensitic phase transformation in zirconia (ZrO₂). II. Acta Metall., 22:409, 1974.
- 5 - WAYMAN, C.M. Martensitic transformations. In: HEUER, A.H. & HOBBS, L.W., eds. Science and technology of zirconia. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1981. p. 64. (Advances in Ceramics, 3).
- 6 - CLAUSSEN, N. & RÜHLE, M. Design of transformation - toughened ceramics. In: HEUER, A.H. & HOBBS, L.W., eds. Science and technology of zirconia. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1981. p. 137. (Advances in ceramics, 3).
- 7 - CLAUSSEN, N. & JAHN, J. Transformation of ZrO₂ particles in matrix. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 55: 487, 1978.
- 8 - CLAUSSEN, N. Umwandlungswerkstarke Keramische Werkstoffe. Z. Werkstofftech., 13: 138, 1982.
- 9 - KRIVEN, W. M. Martensitic theory and twinning in composite zirconia ceramics. In: HEUER, A. H. & HOBBS, L. W., eds. Science and technology of zirconia. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1981. p.168. (Advances in ceramics, 3).
- 10 - RÜHLE, M. & HEUER, A. Phase transformations in ZrO₂ - containing ceramics: II the martensitic reactions in t-ZrO₂. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A. H., eds. Science and technology of zirconia II. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1983. p. 14. (Advances in Ceramics, 12).

- 11 - ANDERSON, C. A. & GUPTA, T. K. Phase stability and transformation toughening in zirconia. In: HEUER, A. H. & HOBBS, L. W., eds. Science and technology of zirconia. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1981. p. 184. (Advances in Ceramics, 3).
- 12 - SCHMÜDDE, S.; MADER, W.; RÜHLE, M. Calculations of strain distribution in and around ZrO_2 inclusions. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, A.H., eds. Science and technology of zirconia II. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1983. p. 251. (Advances in ceramics, 12).
- 13 - EVANS, A. G. & HEUER, A. H. Transformations toughening in ceramics: martensitic transformations crack tip stress fields. J. Am. Ceram. Soc., 63: 241, 1981.
- 14 - Mc MEEKING, R. M. & EVANS, A. G. Mechanisms of transformation toughening in brittle ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 65: 242, 1982.
- 15 - FABER, K. T. Microcracking contributions to the toughness of ZrO_2 -based ceramics. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A. H., eds. Science and technology of zirconia II. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1983. p. 293. (Advances in ceramics, 12).
- 16 - BURESCH, F. E. Microcrack extension microcracked dispersion toughened ceramics. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A. H., eds. Science and technology of zirconia II. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1983. p. 306. (Advances in Ceramics, 12).
- 17 - EVANS, A. G.; MARSHALL, D. B.; BURLINGANCE, N. H. Transformation toughening in ceramics. In: HEUER, A. H. & HOBBS, L. W., eds. Science and technology of zirconia. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1981. p. 202. (Advances in Ceramics, 3).
18. RÜHLE, M.; KRAUS, B.; STRECKER, A.; WAIDELICH, D. In-situ observations of stress-induced phase transformation in ZrO_2 -containing ceramics. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A. H., eds. Science and technology of zirconia II. Columbus, OH,

- American Ceramic Society, 1983. p.256. /Advances in ceramics, 12).
- 19 - WAGNER, R. Die Umwandlung tetragonaler ZrO_2 Teilchen in einer Al_2O_3 - matrix und ihr Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Stuttgart, 1980. (Doktorarbeit, Universität Stuttgart).
- 20 - CLAUSSEN, N.; SIGULINSKI, F.; RÜHLE, M. Phase transformation of solid solutions of ZrO_2 nad HfO_2 in an Al_2O_3 matrix. In: HEUER, A.H. & HOBBS, L. W., eds. Science and technology of zirconia. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1981. p.164. (Advances in ceramics, 3).
- 21 - CLAUSSEN, N. & JAHN, J. Mechanical properties of sintered, in-situ reacted mullite-zirconia composites. J. Am. Ceram. Soc., 63:228, 1980.
- 22 - WALLACE, J.; RÜHLE, M.; PETZOW, G.; CLAUSSEN, N. Development of phases in-situ reacted muliite-zirconia systems. In: PASK, J.A. & EVANS, A.G., eds. Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic - Met. Systems. Plenum, New York, 1981. p.155-65.
- 23 - RÜHLE, M.; BISCHOFF, E.; CLAUSSEN, N. Transformation behavior of small zirconia particles embedded in different ceramic matrices. In: AARONSON, H.I.; LAUGHLIN, D.E.; SKERKA, R.F.; WAYMAN, C.M., orgs. Solid→solid phase transformations: proceedings of an international conference on..., hold ind Pittsburgh, Aug. 10-14, 1981. Warrendale, Pa., Metallurgical Society of AIME, 1982. p. 1563-7.
- 24 - CLAUSSEN, N. & JAHN, J. Mechanical properties and hot-presses Si_3N_4 - ZrO_2 composites. J. Am. Ceram. Soc., 61:94, 1978.
- 25 - PORTER, D. L. & HEUER, A.H. Microstructural development in MgO - partially stabilized zirconia (Mg-PSZ). J. Am. Ceram. Soc., 62:298, 1979.

- 26 - GUPTA, T.K.; LANGE, F.F.; BECHTOLD, J.H. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. J. Mater. Sci., 13:1964, 1978.
- 27 - HEUER, A. H. & RÜHLE, M. Phase transformation in ZrO₂-containing ceramics: I. The instability of c-ZrO₂ and the resulting diffusion-controlled reactions. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A. H., eds. Science and technology of zirconia II. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1983. p.1. (Advances in Ceramics, 12).
- 28 - STEVENS, R. Zirconia and zirconia ceramics. (Magnesium Elektron Publication, 113). Ltho 2000, Twickenham, United Kingdom, 1986.
- 29 - CLAUSSEN, N. Microstructural design of zirconia-toughened ceramics (ZTC). In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A.H., eds. Science and technology of zirconia II. Columbus, OH, American Ceramic Society, 1983. p.325. (Advances in Ceramics, 12).
- 30 - HEUER, A. H.; CLAUSSEN, N.; KRIVEN, W. M.; RÜHLE, M. Stability of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices. J. Am. Ceram. Soc., 65:642, 1982.