

034 27

## CERÂMICAS AVANÇADAS

# Cerâmicas à base de zircônia\*

J. C. BRESSIANI & A. H. A. BRESSIANI

Divisão de Materiais Cerâmicos  
Instituto de Pesquisas Energéticas  
e Nucleares-IPEN

### 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 termomecânicas, eletro-eletrônicas, químico-biológicas e outras. No entanto, para que essas propriedades possam ser obtidas, é necessária um completo entendimento dos mecanismos de transformação de fase e desenvolvimento de microestrutura.

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

### 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 being able to perform thermo-mechanical, electro-electronic, chemicco-biological functions. Nevertheless, in order to obtain these properties, a through 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.

### INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos apresentam-se 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. Isto porque, enquanto o desenvolvimento dos materiais cerâmicos está praticamente se iniciando, com possibilidades bastante concretas de avanços significativos na melhoria de suas propriedades, os materiais metálicos encontram-se praticamente no limite de seu desenvolvimento, sendo pouco provável que alcancem avanço considerável em relação ao estágio atual.

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

Duas dificuldades, no entanto, se apresentam em sua aplicação. Primeiro, as cerâmicas são frágeis, o que leva a fraturas catastróficas (a energia necessária para a propagação de trincas em cerâmicas é cerca de 104 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 devido ao processo de fabricação, já que raramente são obtidas peças altamente reproduzíveis. Mas estas dificuldades tendem a ser superadas. Investimentos feitos, principalmente, no Japão, Estados Unidos e Alemanha, no estudo de materiais cerâmicos nestes últimos anos, têm propiciado o conhecimento, cada vez mais profundo, dos materiais e do processamento, de maneira que, gradativamente, as dificuldades encontradas estão sendo vencidas e, periodicamente, novos produtos cerâmicos de alto desempenho têm sido lançados no mercado.

Dentre os materiais cerâmicos de alto desempenho, poucos apresentam potencial de aplicação tão grande quanto aqueles à base de zircônia ( $ZrO_2$ ), em função da combinação de suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e ópticas que estão sendo cada vez 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 à temperatura ambiente até aproximadamente 1170°C, transformando-se posteriormente em tetragonal, que tem seu campo de estabilidade até 2370°C. A seguir, vem a fase cúbica com sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão de 2680°C.

A transformação de fase tetragonal-monoclinica é martensítica, sendo 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 das propriedades mecânicas desejadas.

\*Palestra apresentada no Encontro Técnico sobre Novos Materiais para a Indústria Automotiva, organizado pela Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, em 28 de agosto de 1987, em São Paulo.

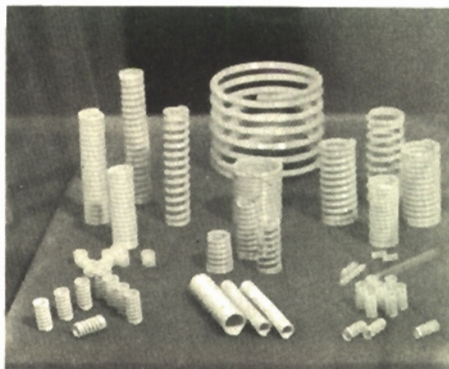
O controle microestrutural – incluindo tamanho e distribuição das partículas de  $ZrO_2$  e quantidade de fases –, através do uso de aditivos, preparação dos pós, tempo e temperatura de sinterização, tem papel fundamental no comportamento das peças cerâmicas à base de zircônia, proporcionando a fabricação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

## TRANSFORMAÇÃO TETRAGONAL-MONOCLÍNICA

A transformação tetragonal-monoclínica 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-monoclínica 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 a 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  $ZrO_2$ , e outros [8]. Além disso, fornece a temperatura em que as maiores partículas de  $t-ZrO_2$  sofrem transformação. A temperatura em que a transformação da menor partícula ocorre é denominada  $M_f$ . No aquecimento, as temperaturas de início e fim da transformação monoclínica-tetragonal são denominadas  $A_s$  e  $A_f$  em analogia à 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 acomodá-la são necessárias tanto deformação elástica quanto plástica na matriz ou partículas circunvizinhas à partícula



Molas de zircônia

transformada. Estudos sobre nucleação e crescimento de fase monoclínica são feitos com base em conceitos termodinâmicos e considerando-se o efeito do tamanho, formato e localização das partículas [10,11]. Ainda se discute 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, e a deformação por cisalhamento deverá ser oposta ao crescimento da trinca. Isto aumenta a resistência à propagação da trinca no material [13-14]. A transformação tetragonal-monoclínica 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 possível deflexão natural da trinca, a transformação tetragonal-monoclínica modifica substancialmente as suas propriedades por dois mecanismos: formação de micro-trincas e transformação induzida por tensão.

## 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 monoclínicas, causando expansão volumétrica. Esta expansão induz, ao redor das partículas, um estado de compressão e a formação de micro-trincas. Estas, durante seu processo de desenvolvimento, irão absorver energia, au-

mentando a tenacidade da cerâmica. Estudos têm sido feitos [15-16] para analisar separadamente o efeito de micro-trincas formadas durante o resfriamento da cerâmica e durante a transformação induzida por tensão.

A otimização das condições microestruturais para obtenção de máxima tenacidade inclui estudos da fração volumétrica de inclusões de  $t-ZrO_2$  e do tamanho das partículas [8]. A tenacidade cresce 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, ao mesmo tempo, suficientemente pequenas para causarem um desenvolvimento limitado das micro-trincas. Tais microestruturas são úteis quando há necessidade de alta resistência ao choque térmico.

## 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 estas tensões sofrerão transformação, a qual está associada a uma expansão volumétrica que resulta em compressão sobre a matriz, o que dificulta a propagação da trinca [17].

A existência de um intervalo de tamanhos críticos para inclusões de  $t-ZrO_2$ , 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]. Se as partículas forem menores que o valor crítico mínimo, elas não se transformarão. 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 de  $ZrO_2$ ), 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 à temperatura ambiente ( $M_s = T_A$ ).

## FABRICAÇÃO DE CERÂMICAS CONTENDO $ZrO_2$

Diversos tipos de cerâmicas podem ser desenvolvidos, de modo que, pela utilização adequada da transformação martensítica de  $ZrO_2$ , atinjam alta tenacidade ou, pelo uso de óxidos estabilizadores das fases de altas temperaturas, obtenham resistência mecânica, resistência ao choque térmico ou outras propriedades específicas.

Entre eles, os mais importantes são: zircônia totalmente estabilizada, zircônia parcialmente estabilizada, zircônia tetragonal policristalina e zircônia dispersa em matriz cerâmica.

### 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 limita-se a temperaturas acima do eutetóide (por ex. 1400°C em  $ZrO_2 - MgO$ ), onde não há decomposição do material. As suas propriedades mecânicas não são boas, assim como a resistência ao choque térmico.

### ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA (PSZ)

A zircônia parcialmente estabilizada é obtida pela adição de óxidos estabilizadores, onde a quantidade adicionada não possibilita a total estabilização da fase cúbica, havendo portanto fase cúbica e tetragonal; ou 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 $\mu m$ ), 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 nm e para Ca-PSZ - 6-10nm), por exemplo [28], sendo possível obter alta tenacidade, oriunda da grande quantidade de partículas tetra-

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)
$d_c$	0,52	0,3	1	0,8-1,0	0,1	0,1-0,2	0,32
vol.% $ZrO_2$	16	15( $Zr_{0,5}H_{0,5}O_2$ )	22	17,5	15	-	-
outros aditivos	-	-	-	-	-	MgO 8,1 mol %	$Y_2O_3$ 2 mol %
Referência	19	20	21,22	23	24	25,4	26

gonais passíveis de se transformarem martensiticamente sob tensão. A resistência do material é relativamente baixa (700-800 MPa) [29] como consequência direta do grande tamanho das partículas cúbicas.

### ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA

Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina são densas, possuem microestrutura homogênea com pequenos grãos (0,1-1 $\mu m$ ) e são obtidas pela adição de  $Y_2O_3$  ou outros óxidos de terras raras e sinterização a temperaturas não muito elevadas (1300-1450°C). A não ocorrência da transformação martensítica deve-se também à compressão exercida pelos grãos, uns aos outros [26]. Em decorrência, portanto, o tamanho crítico dos grãos - para não sofrerem transformação espontânea - depende não apenas da quantidade e tipo de estabilizador, mas também da densidade do material após sinterização. Estas cerâmicas possuem alta tenacidade e alta resistência mecânica, originárias não apenas do pequeno tamanho dos grãos, mas também da grande quantidade de grãos transformáveis, induzidos por tensão.

### ZIRCÔNIA DISPERSA EM MATRIZ CERÂMICA

Vários sistemas - matriz cerâmica- $ZrO_2$  - têm 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, carbetto e nitreto de silício.

É possível a obtenção de alta resistência mecânica se a matriz cerâmica possuir pequeno tamanho médio de grão e se as

partículas de  $ZrO_2$  forem introduzidas na forma tetragonal, de maneira intergranular. Para se reter as partículas de  $ZrO_2$  na forma tetragonal, é necessário controlar o tamanho do grão (por exemplo, por moagem antes da sinterização) e, em alguns casos, adicionar estabilizadores, bem como obter corpos densos, para manter a compressão nas partículas de  $ZrO_2$ . 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. Este intervalo crítico depende da diferença dos coeficientes térmicos da matriz e da zircônia.

Se a cerâmica possuir apenas partículas m- $ZrO_2$  na forma intergranular, o que ocorre tendo-se tamanho de partícula acima do valor crítico ou quantidade insuficiente de estabilizador, serão obtidos maiores valores de tenacidade e melhor resistência ao choque térmico. Haverá, no entanto, a deterioração da resistência mecânica, devido à formação de micro-trincas. Tem-se, em geral, uma micro-estrutura 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) [30].

Se as partículas t- $ZrO_2$  estiverem em posição intragranular - por exemplo, por elevação da temperatura de sinterização - elas vão se tornar menos sensíveis à transformação induzida por tensão, influenciando em menor escala nas propriedades mecânicas da matriz [31].

### APLICAÇÕES

As cerâmicas à base de zircônia têm um leque de aplicações bastante grande. A tendência, a curto prazo, é que surjam

novas aplicações, tornando a zircônia cada vez mais importante entre as cerâmicas denominadas avançadas. Estas aplicações são baseadas na combinação das singulares propriedades da zircônia, como, alto ponto de fusão, resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e à 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:

### 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 à corrosão), filtros cerâmicos.

Futuras - Eletrodo para geradores tipo e turbinas.

### Funções elétricas

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

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

### Outras funções

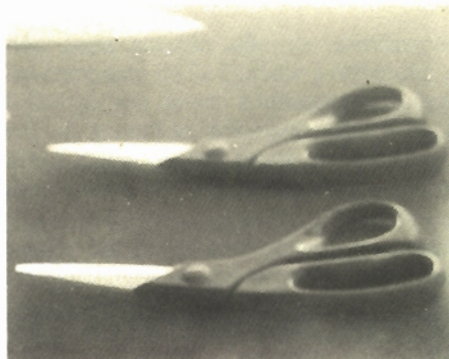
Refratários, abrasivos, vidros e vitro-cerâmicas, esmaltes, corantes, catalisadores, gemas artificiais, próteses, bolas para pontas de canetas etc.

### AGRADECIMENTOS

Aos pesquisadores R. Muccillo e E. N. S. Muccillo pelas proveitosas discussões.

### BIBLIOGRAFIA

1. GARVIE, R. C. Zirconium dioxide and some of its binary systems. In: ALPER, A. M. ed. *High temperature oxides - Part II*. Orlando, Academic Press, 1970. p.117.
2. WOLTEN, G. M. Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46:418, 1963.



Tesouras de zircônia

3. SUBBARAO, E. C. et alii. Martensitic transformation in zirconia. *Phys. Status Solidi A*, 21:9, 1974.
4. BANSAL, G. K. & HEUER, A. H. On a martensitic phase transformation in zirconia ( $ZrO_2$ ) - Part I e II. *Acta Metal.*, 20(11):1281-89, 1972; 22(4):409-17, 1974.
5. WAYMAN, C. M. Martensitic transformation. In: HEUER, A. H. & HOBBS, L. W. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1981. v.3 p.64.
6. CLAUSSEN, N. & RUHLE, M. Design of transformation - toughened ceramics. In: HEUER, A. H. & HOBBS, L. W. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1981. v.3 p.138.
7. CLAUSSEN, N. & JAHN, J. Transformation of  $ZrO_2$  particles in ceramic matrix. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 55:487, 1978.
8. CLAUSSEN, N. Umwandlungswerstärkte keramische Werkstoffe. *Z. Werkstofftech.*, 13:138, 1982.
9. KRIVEN, W. M. Martensite theory and twinning in composite zirconia ceramics. In: HEUER, A. H. & HOBBS, L. W. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1981. v.3 p.168.
10. RUHLE, M. & HEUER, A. H. Phase transformation in  $ZrO_2$  - containing ceramics: the martensitic reactions in  $t-ZrO_2$  - science and technology of zirconia II. In: CLAUSSEN, N. et alii. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1983. v.12.
11. ANDERSON, C. A. & GUPTA, T. K. Phase stability and transformation toughening in zirconia. In: HEUER, A. H. & HOBBS, L. W. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1981. v.3 p.184.
12. SCHMAUDER, S. et alii. Calculations of strain distributions in and around  $ZrO_2$  inclusions. In: CLAUSSEN, N. et alii. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1983. v.12 p.251.
13. EVANS, A. G. V. & HEUER, A. H. Transformations toughening in ceramics: martensitic transformations in crack tip stress fields. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63:241, 1980.
14. McMECKING, R. M. & EVANS, A. G. Mechanism of transformation - toughening in brittle materials. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65(5):242-6, 1982.
15. FABER, K. T. Microcracking contributions to the toughness of  $ZrO_2$  - based ceramics. In: CLAUSSEN, N. et alii. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1983. v.12 p.293.
16. BURESCII, F. E. Microcrack extension microcracked dispersion - toughened ceramics. In: CLAUSSEN, N. et alii. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1983. v.12 p.306.
17. EVANS, A. G. et alii. Transformation toughening in ceramics. In: HEUER, A. H. & HOBBS, L. W. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1981. v.3 p.202.
18. RUHLE, M. et alii. In-situ observations of stress-induced phase transformations in  $ZrO_2$  - containing ceramics. In: CLAUSSEN, N. et alii. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1983. v.12 p.256.
19. WAGNER, R. Die umwandlung tetragonaler  $ZrO_2$  - kerchen in einer  $Al_2O_3$  - matrix und ihr einfluss auf die mechanism eigenschaften. Stuttgart, Universitat Stuttgart, 1980. (Tese de Doutorado)
20. CLAUSSEN, N. et alii. Phase transformation of solid solutions of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  in an  $Al_2O_3$  matrix. In: HEUER, A. H. & HOBBS, L. W. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1981. v.3 p.164.
21. CLAUSSEN, N. & JAHN, J. Mechanical properties of sintered, in-situ reacted mullite-zirconia composites. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63(3-4):228-30, 1980.
22. WALLACE, J. et alii. Development of phases in-situ reacted mullite-zirconia systems. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE AND INTERFACES, Berkeley, 1980. *Proceedings*.
23. RUHLE, M. et alii. Transformation behavior of small zirconia particles embedded in different ceramic matrices. In: INTERNATIONAL CONFERENCE SOLID-SOLID PHASE TRANSFORMATION, Pittsburgh, 1981. *Proceedings*.
24. CLAUSSEN, N. & JAHN, J. Mechanical properties of sintered and hot-pressed  $Si_3N_4$ - $ZrO_2$  composite. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 61(1-2):94-5, 1978.
25. PORTER, D. L. & HEUER, A. H. Microstructural development in MgO - partially stabilized zirconia (Mg-PSZ). *J. Amer. Ceram. Soc.*, 62(5-6):298-305, 1979.
26. GUPTA, T. K. et alii. 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. & RUHLE, M. Phase transformations in  $ZrO_2$  - containing ceramics: I - the instability of c- $ZrO_2$  and the resulting diffusion-controlled reactions. In: CLAUSSEN, N. et alii. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1983. v.12 p.1
28. STEVENS, R. *Zirconia and zirconia ceramics*. s.l., Magnesium Electron, 1986.
29. CLAUSSEN, N. Microstructural design of zirconia-toughened ceramics (ZTC). In: CLAUSSEN, N. et alii. eds. *Advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1983. v.12 p.325.
30. KUNZ, H. et alii. *Z. F. Wirtsch. Fertigg.*, 78:529, 1983.
31. HEUER, A. H. et alii. Stability of tetragonal  $ZrO_2$  particles in ceramic matrices. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65(12):642-50, 1982. ●