INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DO COMPÓSITO
3Y-TZP/Si₂N₂O OBTIDO POR
SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO

Carlos Augusto Xavier Santos

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na área de Tecnologia
Nuclear – Materiais

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO
2006

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DO COMPÓSITO
3Y-TZP/Si₂N₂O OBTIDO POR
SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO

Carlos Augusto Xavier Santos

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na área de Tecnologia
Nuclear – Materiais

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO
2006

*Aos meus pais, parentes e amigos,
Minha sincera gratidão...*

*Ao Prof. Motozo Hayakawa,
Pela oportunidade...*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Carlos Bressiani, meu orientador, por toda a atenção e orientação na condução deste trabalho;

À Profª. Dra. Ana Helena Bressiani, pela ajuda e atenção na interpretação dos resultados e utilização dos recursos do IPEN/SP;

À Escola SENAI Mario Amato, na pessoa de sua Diretora Profª. Silvia Helena Carabolante, pela oportunidade de desenvolvimento desta pesquisa;

Ao MONBUSHO – Ministério da Educação do Governo do Japão, pelo apoio na realização da pesquisa nas universidades japonesas;

Aos amigos dos Núcleos de Cerâmica e Plásticos da Escola SENAI Mario Amato, pela ajuda na realização dos ensaios e pela paciência que tiveram comigo;

A todos, muito obrigado!

*"Algo que aprendi em uma longa vida: toda
nossa ciência, medida contra a realidade,
é primitiva e infantil - e ainda assim,
é a coisa mais preciosa que temos"*

Albert Einstein

ESTUDO DO COMPÓSITO 3Y-TZP/Si₃N₄O OBTIDO POR SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO

Carlos Augusto Xavier Santos

RESUMO

Zircônia 3YTZP apresenta propriedades excelentes à temperatura ambiente, mas estas propriedades são afetadas pelo aumento da temperatura pois esta age negativamente sobre o mecanismo de transformação de fase induzida por tensão, que fortalece a tenacidade da matriz. A adição de Si₃N₄ e SiC em uma matriz de 3YTZP é muito interessante porque conduz à formação de oxinitreto de silício, melhorando as propriedades mecânicas tais como dureza e tenacidade, mas esta adição está limitada por várias dificuldades que se apresentam durante o processamento e sinterização destes materiais. Neste trabalho foi estudada a obtenção, por sinterização sem pressão, do compósito Y-TZP/Si₂N₂O, partindo-se da adição de 20_{vol}%Si₃N₄-SiC em uma matriz de zircônia dopada com 3_{mol}% de Y₂O₃ - 3YTZP, utilizando-se Al₂O₃ e Y₂O₃ como aditivos de sinterização. A mistura foi moída e moldada por prensagem isostática a frio. Amostras foram sinterizadas a 1500°, 1600° e 1700°C por 2h sem pressão e em atmosfera ambiente, utilizando-se um leito de nitreto de silício. Após sinterização, as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X. Foram medidas a densidade, tenacidade, dureza e resistência mecânica à flexão em temperatura ambiente. A estrutura do material foi observada em microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, com mapeamento químico, para verificar a homogeneidade e morfologia das fases do compósito. A formação de Si₂N₂O foi observada no material sinterizado devido à reação entre os pós adicionados. O material obtido apresentou aumento de tenacidade e dureza com o aumento de temperatura de sinterização. As amostras apresentaram boa resistência à oxidação a 1000°C.

Palavras-chave: Zircônia, Compósito, Nitreto de Silício, Carbetto de Silício, Oxinitreto de Silício.

3Y-TZP/Si₂N₂O COMPOSITE OBTAINED BY PRESSURELESS SINTERING

Carlos Augusto Xavier Santos

ABSTRACT

Zirconia 3YTZP presents excellent properties at room temperature. These properties decrease as the temperature increases because high temperature acts negatively over the stress induced transformation toughening in the matrix. 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 like toughness and hardness. Certainly the mechanical properties increment is limited by several difficulties which have appeared during processing and heating of these materials. This paper studies the Y-TZP/Si₂N₂O pressureless sintered composite, under different temperatures, showing the behavior of 20_{vol}%Si₃N₄-SiC when added in YTZP matrix and heated under no pressure system. Al₂O₃ and Y₂O₃ were used as sintering aids. The mixture was milled and molded by cold isostatic pressure. 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

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivos	3
3	Revisão Bibliográfica	4
4	Materiais e Métodos	30
5	Resultados e Discussões	41
5.1	Caracterização dos Pós de Partida	41
5.2	Condição de Sinterização	44
5.3	Obtenção do Oxinitreto de Silício – $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	45
5.4	Difração de Raios-X do Compósito	49
5.5	Parâmetros de Tetragonalidade	53
5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	55
5.7	Mapeamento Químico	66
5.8	Microscopia Eletrônica de Transmissão	76
5.9	Dilatometria	78
5.10	Densidade	79
5.11	Dureza e Tenacidade	80
5.12	Micrografias das Superfícies Fraturadas	84
5.13	Resistência Mecânica à Flexão	86
5.14	Resistência à Oxidação	87
6	Conclusões	89
7	Referências Bibliográficas	91

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
Tabela 1	Dados cristalográficos para as estruturas de zircônia pura.	6
Tabela 2	Propriedades da zircônia Tetragonal policristalina – TZP	12
Tabela 3	Valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura para Oxinitreto de Silício com a adição de alguns óxidos incorporados.	19
Tabela 4	Características físicas e químicas da zircônia 3YTZP utilizada como material de partida	30
Tabela 5	Características físicas e químicas do α - Si_3N_4 utilizado como material de partida	31
Tabela 6	Características físicas e químicas do SiC utilizado como material de partida	31
Tabela 7	Características físicas e químicas da α - Al_2O_3 utilizada como material de partida	32
Tabela 8	Características físicas e químicas da Y_2O_3 utilizado como material de partida	32
Tabela 9	Densidades das amostras sinterizadas a 1700°C com os aditivos de sinterização - Y_2O_3 e Al_2O_3	48

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Classificação dos compósitos: (a) intragranular, (b) intergranular; (c) intra/intergranular e (d) nano/nanocompósito	4
2	Estrutura cristalina da zircônia: (a) no plano (100) da fase cúbica e (b) no plano (100) da fase tetragonal.	5
3	Diagrama de fases para o sistema ZrO_2 - Y_2O_3 .	7
4	A propagação de trinca que ocorre na partícula (a) é desviada e torna-se bifurcada (b), aumentando a resistência à fratura.	9
5	Tenacidade à fratura em função da quantidade de ítria adicionada	12
6	Fluxograma de fabricação de zircônia estabilizada com ítria.	14
7	Estrutura do oxinitreto de silício	21
8	Diagrama de fases do sistema Si_3N_4 - SiO_2	22
9	A reação SiO_2 - Si_3N_4 em diferentes temperaturas, durante a sinterização	23
10	Figura 10 – Representação do prisma tridimensional Janecke do sistema Y-Si-Al-O-N mostrando a relação entre Si_2N_2O e os componentes finais, ou seja, Si_3N_4 e a zona do líquido eutético: YAG, ítrio alumínio Garnet; YAM, aluminato de ítrio; N-YAM, aluminato de ítrio dopado com nitrogênio; Y.2S, $Y_2Si_2O_7$; 3A.2S, mulita; M, melilita, α -W, α wollastonita. $Y_2Si_2O_7$ é formado na cristalização do líquido com aumento na substituição de alumínio e oxigênio no Si_2N_2O .	25
11	Formação do oxinitreto de silício – adaptação do esquema da formação de β - Si_3N_4	26
12	Cinética de Oxidação em Ar de Si_2N_2O com 5% de Y_2O_3	28
13	Esquema da caixa de alumina contendo o leito de Si_3N_4 para sinterização das amostras.	33
14	Reflexões características da zircônia TZP para cálculo de tetragonalidade	36

15	Escala de cores que representam a concentração dos elementos no mapeamento químico.	37
16	Esquema do ensaio de resistência mecânica à flexão em 4 pontos	39
17	Difração de raios-X do pó de zircônia 3YTZP, utilizado como material de partida	41
18	Difração de raios-X para o pó do Si_3N_4 , utilizado como material de partida.	42
19	Difração de raios-X para o pó do SiC, utilizado como material de partida	43
20	Difração de raios-X das amostras sinterizadas a 1700°C: (a) amostra de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ retiradas da parte superior do leito; (b) amostra de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ retirada da parte central do leito e (c) superfície da pastilha de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.	44
21	Difração de raios-X das pastilhas sinterizadas a 1700°C contendo 1% de Y_2O_3 e 4% de Al_2O_3 : a) $\beta\text{-SiC}$; b) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e c) mistura de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ com 20 _{vol} % de SiC	45
22	Difração de raios-X do pó do compósito	49
23	Difração de raios-X da superfície da pastilha do compósito sinterizada a 1500°C por 2 horas.	50
24	Difração de raios-X da superfície da pastilha do compósito sinterizada a 1600°C por 2 horas.	51
25	Difração de raios-X da superfície da pastilha do compósito sinterizada a 1700°C por 2 horas.	52
26	Parâmetros de tetragonalidade da zircônia com diferentes porcentagens molares de ítria e para as composições estudadas.	53
27	Difração de raios-X da superfície da pastilha do compósito sem SiC, sinterizada a 1700°C por 2 horas	54
28	Microscopia eletrônica de Varredura da amostra sinterizada a 1500°C	55
29	Microscopia eletrônica de Varredura da amostra sinterizada a 1600°C	56

30	Microscopia eletrônica de Varredura da amostra sinterizada a 1700°C	56
31	Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito sinterizado a 1500°C por 2 horas	57
32	Análise, por EDS, dos elementos da fase clara da amostra sinterizada a 1500°C.	58
33	Análise, por EDS, da fase escura da amostra sinterizada a 1500°C	59
34	Microscopia eletrônica de varredura para o compósito sinterizado a 1500°C, destacando segunda fase.	60
35	Análise por EDS da fase escura, em destaque, da amostra sinterizada a 1500°C.	60
36	Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito sinterizado a 1600°C por 2 horas	61
37	Análise por EDS da fase escura da amostra sinterizada a 1600°C.	62
38	Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito sinterizado a 1700°C por 2 horas	63
39	Análise por EDS da fase escura da amostra sinterizada a 1700°C.	64
40	Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito sinterizado a 1700°C por 2 horas, mostrando partícula oclusa.	65
41	Mapeamento químico da superfície polida da pastilha do compósito sinterizado a 1500°C	67
42	Mapeamento químico da superfície polida da pastilha do compósito sinterizado a 1600°C	68
43	Mapeamento químico da superfície polida da pastilha do compósito sinterizado a 1700°C	69
44	Mapeamento químico, para Al e Y, da superfície da pastilha na amostra sinterizada a 1600°C	70
45	MEV do compósito sinterizado a 1500°C, após ataque da superfície com ácido fluorídrico por 2 horas: a) vista geral e b) detalhe.	71

46	MEV do compósito sinterizado a 1600°C após ataque da superfície com ácido fluorídrico por 2 horas: a) vista geral e b) detalhe.	72
47	MEV do compósito sinterizado a 1700°C após ataque da superfície com ácido fluorídrico por 2 horas: a) vista geral e b) detalhe	73
48	Figura 48 – 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.	74
49	MEV do compósito sinterizado a 1700°C após ataque da superfície com ácido fluorídrico por 2 horas, salientando um grão de zircônia.	75
50	MEV da amostra sinterizada a 1700°C, após ataque com ácido fluorídrico	75
51	Micrografia eletrônica por transmissão da pastilha do compósito sinterizada a 1600°C, para identificação do oxinitreto de silício: (a) amostra, (b) difração e (b) padrão.	76
52	Micrografia eletrônica por transmissão da pastilha do compósito sinterizada a 1600°C, para identificação da zircônia 3YTZP: (a) amostra, (b) difração e (c) padrão.	77
53	Dilatação térmica do compósito, sob atmosfera de argônio.	78
54	Densidade das pastilhas do compósito sinterizadas nas temperaturas de 1500°C, 1600°C e 1700°C.	79
55	Resultados da tenacidade e dureza Vickers, à temperatura ambiente, do compósito sinterizado a 1500°, 1600° e 1700°C.	80
56	Relação dureza x tenacidade em função do aumento da temperatura de sinterização	82
57	Micrografia da propagação de trinca na pastilha sinterizada a 1500°C, após ensaio de dureza Vickers.	82
58	Micrografia da propagação de trinca na pastilha sinterizada a 1700°C, após ensaio de dureza Vickers.	83
59	Micrografia eletrônica de varredura da região de fratura do compósito sinterizado a 1500°C	84

60	Micrografia eletrônica de varredura da região de fratura do compósito sinterizado a 1600°C	85
61	Micrografia eletrônica de varredura da região de fratura do compósito sinterizado a 1700°C	85
62	Resistência à flexão do compósito sinterizado a 1500°C, 1600°C e 1700°C, à temperatura ambiente.	86
63	Ganho de Massa após Oxidação do Compósito a 1000°C	87

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos apresentam-se como uma possibilidade para o desenvolvimento de componentes de máquinas e motores para trabalhos em condições extremas, como alta temperatura e meios corrosivos. As cerâmicas podem apresentar elevada resistência mecânica à temperatura ambiente e manter esta resistência até altas temperaturas, mesmo em atmosferas de extrema agressividade para os metais. No entanto, duas dificuldades se apresentam para sua aplicação. Primeiro, as cerâmicas são frágeis, o que leva a fraturas catastróficas e, segundo, a falta de confiabilidade devido ao processo de fabricação, já que é difícil a obtenção de peças altamente reprodutíveis.

Um exemplo de material para as aplicações acima descritas é a zircônia. A zircônia apresenta excelentes propriedades mecânicas, tais como elevada tenacidade e dureza, à temperatura ambiente. No entanto, acima de 1000°C, estas propriedades se degradam em função da temperatura agir negativamente sobre o mecanismo de tenacificação por transformação induzida por tensão da matriz, responsável por essas propriedades. A adição de outros materiais cerâmicos à zircônia tem se tornado, então, um tema interessante, pois visa a melhoria da resistência do material tanto na temperatura ambiente quanto à medida em que a temperatura aumenta. Dentre estes materiais, podem ser citados o Si_3N_4 , o SiC e Al_2O_3 . Muitos estudos têm sido realizados sobre a introdução de dispersões de SiC e Si_3N_4 em matriz de zircônia, mas até mesmo estes materiais podem apresentar problemas durante a aplicação em temperaturas elevadas em função de sua oxidação.

Interessante seria a introdução de um material que tivesse propriedades bem semelhantes ao nitreto e carbeto de silício, mas que apresentasse uma resistência maior à oxidação. O oxinitreto de silício $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pode ser um bom candidato a assumir essa função. As características deste material são semelhantes às aquelas apresentadas pelo Si_3N_4 para aplicação em trabalhos que requerem alta performance, em condições de alto impacto, resistência ao

desgaste e variações de temperatura, tais como as ferramentas de corte e abrasivos.

Um dos grandes problemas na utilização do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, assim como também de SiC e Si_3N_4 , é o processamento dos materiais compósitos obtidos com sua utilização, pois tratam-se de cerâmicas altamente covalentes. Cerâmicas à base de oxinitreto, nitreto e carbetos de silício são produzidas utilizando-se processos com alto controle, incluindo a atmosfera de sinterização. Esses processos, como por exemplo a prensagem isostática à quente, conhecida pela sigla em inglês HIP (Hot Isostatic Pressure), demandam um alto custo, pois o material é aquecido sob a pressão de um gás (por exemplo o argônio ou nitrogênio), propiciando boa densificação e evitando a oxidação. Como o custo é elevado, cresce, então, o interesse em se obter uma cerâmica que possua boas propriedades a um custo mais baixo.

O estudo da introdução de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ em uma matriz de zircônia estabilizada com ítria Y_2O_3 por um processo de sinterização sem pressão pode ser uma alternativa para sanar algumas dificuldades de processamento com controle da atmosfera. Este compósito ainda não foi explorado na literatura, embora alguns estudos tenham sido conduzidos no sentido inverso, ou seja, da adição de zircônia estabilizada em uma matriz de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, utilizando como processo de conformação a prensagem isostática a quente, para verificação do aumento de tenacidade. Neste trabalho, pretende-se mostrar as condições para obtenção do compósito e avaliar algumas de suas propriedades.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar o processo de obtenção e avaliar algumas propriedades mecânicas do compósito de zircônia tetragonal policristalina, dopada com ítria e contendo como fase dispersa o oxinitreto de silício formado “in situ”, obtido por sinterização sem aplicação de pressão e utilizando Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos de sinterização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os compósitos cerâmicos podem ser divididos em dois tipos: microcompósitos e nanocompósitos. Nos microcompósitos, uma segunda fase de tamanho micrométrico tais como sistemas particulados ou fibras são dispersos em uma matriz. O principal propósito destes compósitos é aumentar a tenacidade à fratura (1). Os nanocompósitos são formados pela introdução, à uma matriz, de sistemas com partículas de tamanho nanométrico e tem como propósito o aumento não somente de propriedades mecânicas tais como dureza, resistência mecânica, tenacidade e confiabilidade a baixas temperaturas, como também manter estas propriedades em altas temperaturas. Os compósitos podem ser classificados em intra e intergranulares, conforme figura 1(2).

Figura 1 – Classificação dos compósitos: (a) intragranular, (b) intergranular;
(c) intra/intergranular e (d) nano/nanocompósito

Para a obtenção de compósitos utilizados em funções que exigem alto desempenho, poucos materiais apresentam potencial de aplicação tão grande quanto a zircônia, 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 desse material (1, 3).

A zircônia pura, sob pressão atmosférica, apresenta três modificações cristalográficas (4) :

A fase monoclínica é estável até 1170°C , quando então se transforma na fase tetragonal, que é estável até 2370°C . Após esta temperatura a zircônia se transforma na fase cúbica e esta permanece até o ponto de fusão, que é de 2680°C . Estas transformações são reversíveis pois, durante o resfriamento, a fase cúbica se transforma em simetria tetragonal e então, a aproximadamente 1170°C , na forma monoclínica. A fase cúbica apresenta uma estrutura típica semelhante à da fluorita (Figura 2).

Figura 2 – Estrutura cristalina da zircônia: (a) no plano (100) da fase cúbica e (b) no plano (100) da fase tetragonal.

Os dados cristalográficos das fases cristalinas da zircônia são listados na tabela 1.

Tabela 1 – Dados cristalográficos para as estruturas cristalinas da zircônia pura. Os valores referentes à densidade das fases tetragonal e cúbica são teóricos (4).

Estrutura Cristalina	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Eixos	$a = 5,156 \text{ \AA}$ $b = 5,191 \text{ \AA}$ $c = 5,304 \text{ \AA}$ $\beta = 98,9^\circ$	$a = 5,094 \text{ \AA}$ $b = 5,177 \text{ \AA}$	$a = 5,124 \text{ \AA}$
Densidade	$5,83 \text{ g/cm}^3$	$6,10 \text{ g/cm}^3$	$6,09 \text{ g/cm}^3$

As fases cristalinas da zircônia podem ser diferenciadas usando a técnica da difração de raios-X e uma análise detalhada da quantidade de fase monoclínica pode ser feita. O problema maior surge quando é necessária a diferenciação entre as fases tetragonal e cúbica devido à superposição dos picos relevantes. É então necessário examinar a análise de raios-X em ângulos altos ($2\theta = 74$ a 76°), onde a baixa intensidade das reflexões torna difícil a análise quantitativa, mas torna possível a análise qualitativa (3). Nesta faixa, é possível detectar separadamente as reflexões para os eixos (400), (040) e (004). Quanto mais próximo a 1 a relação entre estas reflexões, mais próximo à estrutura cúbica estará a zircônia (5).

Apesar da zircônia ter propriedades potencialmente interessantes, a transformação da fase tetragonal para monoclínica é acompanhada de um aumento de 3 a 5% no volume, produzindo trincas e até a desintegração, tornando o material puro inútil para aplicações estruturais (3 - 5). A transformação é muito rápida, não podendo ser contida em zircônia pura. A fase cúbica pode ser totalmente ou parcialmente retida abaixo da temperatura de transformação pela adição de proporções adequadas de óxidos tais como CaO, MgO e Y_2O_3 e alguns outros óxidos de terras raras. A adição destes óxidos pode estabilizar a

fase cúbica a baixas temperaturas e até mesmo à temperatura ambiente. O resfriamento rápido possibilita a conservação da fase cúbica, pois a transformação c - t ocorre por difusão, evitando que haja a transformação de fase de tetragonal para monoclinica (5).

Dentre os aditivos mais utilizados, destaca-se o Y_2O_3 . A Figura 3 apresenta o diagrama de equilíbrio para este sistema (4,5).

Figura 3 - Diagrama de fases para o sistema ZrO_2 - Y_2O_3 .

Pela análise do diagrama de fases apresentado na figura 3 percebe-se que a zircônia sinterizada na fase cúbica, ao ser resfriada, passa pelo campo tetragonal + cúbica. No resfriamento da zircônia abaixo de $1200^{\circ}C$, a transformação da fase tetragonal para monoclinica deve ocorrer. Esta transformação tetragonal-monoclinica é martensítica, ocorrendo portanto por um processo sem difusão – 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 que se situa entre 950° e 850°C e a precipitação da fase tetragonal ocorre até a transformação em fase monoclínica. A idéia é controlar a precipitação da fase tetragonal pela adição de precipitados intergranulares, como os óxidos metálicos. Estes aditivos podem dispersar uma parte do precipitado, retardando a temperatura de transformação.

A característica mais importante do diagrama de fase para o sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ apresentado na figura 3 é a redução da temperatura da transformação de fase tetragonal para fase monoclínica com o aumento na porcentagem de Y_2O_3 . Dependendo do teor de Y_2O_3 , pode haver uma mistura de fase tetragonal não-transformada e fase cúbica coexistindo. Com o aumento do teor de Y_2O_3 , há o surgimento da fase cúbica homogênea, estável da temperatura ambiente até a temperatura de fusão. Cerâmicas fabricadas com 3_{mol}% garantem a estabilização da fase em função da homogeneidade química, quando a transformação espontânea, para a forma monoclínica, leva à degradação das propriedades mecânicas (4).

A aplicação prática da zircônia totalmente estabilizada (cúbica) limita-se a temperaturas acima do eutetóide (por exemplo 1400°C em $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$), onde não há decomposição do material. As suas propriedades mecânicas não são boas, assim como a resistência ao choque térmico (1, 5 - 7). No entanto, também é possível a produção de materiais que são uma mistura das fases cúbica e monoclínica. Estes materiais compostos pela mistura das fases possuem melhor resistência ao choque térmico do que os materiais totalmente estabilizados. Esta resistência elevada ao choque térmico pode ser devida a alguns fatores:

- a) deformação dos grãos cúbicos e sua forma de alívio de tensão, reduzindo a possibilidade de quebra;
- b) microtrincas, ou seja, a tensão produzida pela mudança de fase é aliviada pela formação de trincas microscópicas. Estas trincas estão associadas com o campo de tensão (ou ponto), onde poderiam estar presas. Estas microtrincas propagam-se quase que estaticamente em resposta ao esforço térmico (tensão). Se há um número suficiente de microtrincas, elas propagam-se de

forma estável e, assim, conduzem o choque térmico a uma redução gradual de tensão (5, 6).

A cristalografia desta 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 (6). Para acomodar a expansão volumétrica que ocorre durante a transformação, são necessárias tanto deformação elástica quanto plástica na matriz ou partículas circunvizinhas à partícula transformada. Esta expansão induz, ao redor dos grãos, um estado de compressão e a formação das micro-trincas que, durante o processo de desenvolvimento, irão absorver energia e aumentar a tenacidade da cerâmica, conforme mostrado na figura 4 (4).

Figura 4 - A propagação de trinca que ocorre na partícula (a) é desviada e torna-se bifurcada (b), aumentando a resistência à fratura (4).

A otimização das condições microestruturais para obtenção de máxima tenacidade depende da fração volumétrica das inclusões de $\text{ZrO}_2\text{-t}$ e do tamanho das partículas. A tenacidade cresce com o aumento da fração volumétrica de $\text{ZrO}_2\text{-t}$ 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 $\text{ZrO}_2\text{-t}$ 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.

Estudos sobre a nucleação e crescimento de fase monoclinica foram feitos com base em conceitos termodinâmicos e considerando-se o efeito do tamanho, formato e localização das partículas. As partículas podem não sofrer transformação, mesmo abaixo de temperaturas esperadas, se forem mantidas sobre compressão pela matriz, ficando então em estado metaestável. 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 de trincas no material.

Em cerâmicas contendo duas fases ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-c}/\text{ZrO}_2\text{-t}$, etc.), além da possível deflexão natural da trinca, a transformação tetragonal-monoclinica modifica as suas propriedades por dois mecanismos: formação de micro-trincas e transformação induzida por tensão (5). O mecanismo induzido de tensão pode ser obtido pela adição de partículas de ZrO_2 em uma matriz cerâmica de tal forma que as partículas de $\text{ZrO}_2\text{-t}$ se transformem, durante o carregamento, em monoclinicas, causando expansão volumétrica.

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 alta temperatura, obtenham resistência mecânica, resistência ao choque térmico ou outras propriedades específicas. Entre estes materiais, os mais importantes são: zircônia totalmente estabilizada, zircônia parcialmente estabilizada, zircônia tetragonal policristalina e zircônia dispersa em matriz cerâmica (8).

A zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) 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 $\text{ZrO}_2\text{-t}$ em matriz cúbica. A microestrutura do material possui grãos cúbicos (50-100 μm), 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 a 30 nm e

para Ca-PSZ de 6 a 10 nm), sendo possível obter alta tenacidade, oriunda da grande quantidade de partículas tetragonais passíveis de se transformarem martensiticamente sob tensão.

A resistência mecânica à flexão do material é relativamente baixa (700-800MPa), limitada pelo grande tamanho dos grãos da fase cúbica. Inclusões de t-ZrO₂ podem ser mantidas em estado meta-estável abaixo da temperatura esperada para a transformação martensítica por meio da força de compressão da matriz (6, 7). 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-ZrO₂ submetidas a estas tensões sofrerão transformação, a qual está associada uma expansão volumétrica que resulta em compressão sobre a matriz, dificultando a propagação da trinca (6, 7).

A maioria das propriedades mecânicas da zircônia melhora quando há partículas de zircônia tetragonal dispersas em uma matriz de zircônia cúbica. No entanto, a zircônia tetragonal policristalina (TZP) é a forma mais utilizada para fins estruturais. Cerâmicas consistindo de 100% de fase tetragonal usando o sistema ZrO₂-Y₂O₃ são densas, com granulometria fina e cristais estabilizados com ítria ou outras terras raras. A tabela 2 apresenta as propriedades típicas da zircônia TZP (8).

Tabela 2: Propriedades da Zircônia Tetragonal Policristalina – TZP (8)

Cor	Branca
Ponto de fusão	2720°C
Densidade	6,08
Resistência à flexão à temperatura ambiente	880-1280 MPa
Resistência à flexão a 800°C	343 MPa
Módulo de Young	13,7 a 19,6 MPa
Dureza	90-92 H _{RA}
Condutividade térmica	0,007 cal/cm.s.°C
Coeficiente de expansão térmica a 100°C	8,3 x 10 ⁻⁶ /°C
Coeficiente de expansão térmica a 800°C	10,5 x 10 ⁻⁶ /°C
Resistência ao choque térmico	360 ΔT°C

A tenacidade à fratura está relacionada à quantidade de óxido estabilizador adicionado, conforme demonstrado na figura 5. Verifica-se que a zircônia estabilizada com 2_{mol}% de ítria apresenta o maior valor para tenacidade – da ordem de 15 MPa.m^{1/2}.

Figura 5 - Tenacidade à fratura em função da quantidade de ítria adicionada (4)

Embora a matriz apresente excelentes valores de tenacidade com a adição do óxido estabilizador e quando estas cerâmicas são sinterizadas acima de 1400°C-1500°C, esta tenacidade à fratura cai devido ao desenvolvimento de uma rede transformada na superfície que contém micro-trincas. O tamanho crítico do grão é dependente da quantidade de aditivo estabilizador adicionado e o grau de força mecânica. Tais fatores são interdependentes (8). Além disso, há uma severa degradação das propriedades das cerâmicas à base de zircônia TZP na presença de água em temperaturas da ordem de 200-300°C (5, 8). Há um grupo de pesquisadores que acredita que a ação da água ou líquidos polares no contorno dos grãos é significativa, enquanto outros pesquisadores acreditam que a remoção da ítria da solução sólida na superfície da zircônia é um mecanismo importante. A observação do desenvolvimento de cristais de hidróxido de ítrio nos poros de filmes finos que se degradaram constituem-se evidência a favor deste mecanismo (7). Ainda, as propriedades se degradam em temperatura acima de

1000°C em função desta agir negativamente sobre o mecanismo de tensão induzida da matriz, responsável por propriedades tais como a elevada tenacidade.

O efeito da composição e temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas dos materiais vendidos comercialmente é bem conhecido. É possível sinterizar os pós comerciais abaixo de 1400°C, com completa densificação, e obter zircônia tetragonal. Uma pequena quantidade de fase cúbica pode estar presente. Pós comerciais são estabilizados com a adição de 2 a 3_{mol}% de Y₂O₃. (1, 4, 8) e suas características dependem da distribuição do óxido aditivo e do método de preparação do pó. Distribuições completamente homogêneas podem ser obtidas por coprecipitação controlada de hidróxidos (8). Estes pós comerciais são produzidos usualmente pela mistura de ZrOCl₂ e YCl₂. A rota de fabricação é apresentada na figura 6.

Figura 6 – Fluxograma de fabricação de zircônia estabilizada com ítria.

O controle em cada etapa do processo é essencial, principalmente durante a precipitação, para obtenção da correta quantidade e distribuição de ítria. Durante a calcinação, que normalmente ocorre na faixa de 850°C a 950°C, é necessário o controle do tamanho dos cristais formados. O controle na moagem é necessário para obtenção de um pó disperso para perfeita atomização. O pó produzido tem propriedades de interesse como material de engenharia, que incluem a resistência mecânica, tenacidade, dureza e resistência ao desgaste, somadas às propriedades térmicas tais como expansão e condutividade.

A combinação das propriedades da zircônia TZP, acima mencionadas, a torna interessante para aplicação em ambientes com condições severas, tais como mecanismos de desgaste e corte (9 - 13). Itens como tesouras têm tido considerável sucesso em função da dificuldade de corte de alguns materiais tais

como Kevlar. Como elemento de corte também encontra aplicações em cozinhas, na indústria de papéis e em salões de beleza, onde substituem as lâminas de corte devido ao desgaste (14). Cortes de materiais industriais têm sido explorados usando lâminas de zircônia, em especial para fitas magnéticas, filmes plásticos e produtos de papel tais como filtros de cigarros. 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 (12, 14).

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. Tais propriedades caracterizam a biocompatibilidade (15). Os materiais sintéticos utilizados para estes fins podem ser metais, polímeros, compósitos, cerâmicas e vidros. Em geral, biomateriais utilizados na reposição dos chamados tecidos moles são muito diferentes daqueles usados na substituição de tecidos duros (ossos e dentes). Para os tecidos duros, dependendo do esforço mecânico a que são submetidos, alguns materiais podem ser mais apropriados que outros, devido à sua maior resistência. Além da alumina densa, outras cerâmicas como a zircônia (ZrO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio apresentam uso muito difundido (15).

O uso das biocerâmicas tem se estendido desde o emprego isolado do material até outras formas de utilização, como por exemplo, no revestimento de próteses metálicas ou na associação com materiais poliméricos, tais como o colágeno. Em termos gerais, as biocerâmicas são classificadas em bioinertes e bioativas, ou seja, um material que apresenta uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa ao redor do material. Como exemplos de biocerâmicas bioinertes podemos citar a alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e dióxido de titânio (TiO_2) (17,18, 19, 20). Uma

das desvantagens apresentadas pelas biocerâmicas é a reduzida resistência mecânica, que restringe seu uso à regiões que não requeiram sustentação. Uma forma de contornar tal restrição é a utilização de metais revestidos com cerâmicas por técnicas como o Plasma Spray, que permitem aliar as vantagens intrínsecas das biocerâmicas com a resistência do metal (20).

Dentre outras aplicações para a zircônia, podem ser citadas aplicações elétricas, como sensores de combustíveis e gases (21 - 25), catalisadores para automóveis (26, 27), materiais para fins nucleares (como segunda parede do reator de fusão nuclear) (28, 29), fabricação de moldes para a indústria farmacêutica (30), material de reforço e refratários cerâmicos (31, 32, 33).

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.

Dentre os diversos materiais estudados como aditivos em matriz de zircônia, podem ser citados o Si_3N_4 , o SiC e Al_2O_3 . Si_3N_4 e SiC exibem excelente estabilidade térmica até elevadas temperaturas (33, 34). As cerâmicas à base de SiC e Si_3N_4 têm excelente resistência ao desgaste e corrosão, bem como atrativas propriedades mecânicas a altas temperaturas (34 - 38). Possuem baixa expansão térmica, resistência à abrasão e excelente estabilidade química em ácidos, metais não-ferrosos fundidos e alta temperatura ao ar.

As cerâmicas que pertencem ao sistema Si-C-N-O são bastante atrativas pelas aplicações estruturais em altas temperaturas em meio corrosivo (39). 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

(33), turbinas a gás, suporte de catalisadores e velas de ignição (33, 38). 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. (40, 41, 42).

Embora apresentem inegáveis propriedades, materiais como Si_3N_4 e SiC podem ser afetados pela degradação de suas propriedades em altas temperaturas em função do lento crescimento de trincas originadas pelas impurezas contidas na fase intergranular, associadas com os aditivos de sinterização (40, 41, 42, 43). Adições de óxidos tais como Al_2O_3 , MgO e ZrO_2 têm afetado a tenacidade, resistência mecânica, fluência, fadiga e resistência ao choque térmico (44, 45).

De fato, um dos principais problemas no desenvolvimento de cerâmicas estruturais à base de zircônia, nitreto de silício ou carbeto de silício, para aplicações a altas temperaturas, é a combinação de todas as propriedades desejadas e a manutenção destas propriedades com a elevação da temperatura. Para melhorar as propriedades desses materiais em função da temperatura, muitos estudos foram feitos com a introdução de uma segunda fase, como por exemplo particulados, plaquetas, whiskers e fibras (46, 47, 48, 49, 50, 51). A introdução de um novo material durante o processamento de cerâmicas à base de zircônia pode garantir a manutenção das propriedades e apresentar uma resistência maior à degradação pela oxidação que as apresentadas pelo nitreto e carbeto de silício, já que dispersões de SiC e Si_3N_4 em matriz de zircônia podem levar ao colapso da estrutura em função da oxidação (36, 45, 52, 53, 54).

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. O uso de cerâmicas com base em silício e nitrogênio para aplicações em altas temperaturas tem levado a uma série de estudos. Estes materiais têm considerável interesse por causa de sua boa resistência à oxidação e uma variedade de propriedades

mecânicas tais como baixo coeficiente de expansão térmica e baixo módulo de elasticidade, que retardam a propagação de trinca durante choque térmico, desenvolvendo bom módulo de ruptura e alta energia superficial (55).

Oxinitreto de silício é um material não-tóxico, que consiste de 3 elementos que são os elementos mais abundantes na crosta terrestre (56). É realmente uma cerâmica técnica com superior resistência química e resistência à oxidação em ambientes de altas temperaturas. Suas aplicações incluem ferramentas de corte, partes de desgaste e componentes de motores (57). Na prática, porém, esta cerâmica tem seu uso limitado devido às dificuldades encontradas na sua síntese convencional e nos métodos de densificação. Estas dificuldades podem ser resumidas por: (1) processos de aquecimento em altas temperaturas por longos períodos de tempo; (2) presença de fases secundárias, principalmente o nitreto de silício nas fases alfa e beta; silício e sílica também estão freqüentemente presentes.

Um dos grandes problemas na obtenção do composto em altas temperaturas, com a cinética de sinterização em fase líquida, é a decomposição do oxinitreto de silício, que é proeminente acima de 1650°C e que ocorre via reação do tipo (55, 56)

As propriedades conhecidas do Si_2N_2O são similares às do Si_3N_4 , com a vantagem de exibir alta resistência à oxidação e resistência à erosão (55). O coeficiente de expansão térmica do Si_2N_2O é menor que o do Si_3N_4 . Estas propriedades o tornam atrativo para aplicações como material de engenharia para altas temperaturas.

Alguns autores apresentaram o potencial das propriedades do oxinitreto de silício. A literatura relaciona valores de dureza Vickers e tenacidade para o oxinitreto sinterizado e densificado com a adição de MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 e zircônia estabilizada com 3_{mol}% de Y_2O_3 – 3YTZP. Estes dados estão listados na tabela 3

Tabela 3 – Valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura para Oxinitreto de Silício com a adição de alguns óxidos incorporados.

Aditivos (% em massa)	H _v	Tenacidade	Referência
5% MgO	20 GPa	4,4 MPa.m ^{1/2}	57, 60
10% Y ₂ O ₃ + 6% Al ₂ O ₃	15 GPa	6 MPa.m ^{1/2}	58
5% 3YTZP + 2% Al ₂ O ₃	13,9 GPa	2,3 MPa.m ^{1/2}	59
2 _{mol} % CeO ₂	-	2,5 MPa.m ^{1/2}	61
3 _{mol} % CeO ₂	-	5,2 MPa.m ^{1/2}	61

Cerâmicas de oxinitreto com alta densidade têm sido preparadas utilizando aditivos e conformadas por prensagem isostática a quente (HIP). Apresentam valores de resistência mecânica à flexão da ordem de 300 MPa. A sinterização sem pressão pode ser utilizada para a fabricação de peças com formato mais complexo (62).

A presença de SiO₂ é necessária para fabricar cerâmicas de oxinitreto com alta densidade por sinterização sem pressão. A reação de sinterização de materiais à base de oxinitreto de silício é, em alguns aspectos, semelhante à sinterização do nitreto de silício: os dois materiais têm ligações altamente covalentes e exigem alta temperatura de sinterização. Isto necessita de alta pressão do nitrogênio para manter o sistema termodinamicamente estável. Isto implica no uso de óxidos aditivos, formando um líquido com um ponto de fusão baixo o suficiente para permitir a sinterização sem dissociação excessiva (61).

A reação de sinterização do Si₂N₂O envolve, contrário à sinterização do Si₃N₄, um teor de cerca de 50% de SiO₂, no qual os grãos de Si₃N₄ se dissolvem e os grãos de Si₂N₂O precipitam e crescem (63). A cinética para este processo é conhecida por ser lenta, principalmente devido à alta viscosidade da sílica pura fundida em comparação com os eutéticos normalmente formados com os aditivos e/ou impurezas durante a sinterização do Si₃N₄. A nucleação pode ser aumentada pela adição de alguns cristais de Si₂N₂O em pequenas quantidades. Perda de massa durante a sinterização pode ser reduzida pelo aumento da pressão de nitrogênio, combinado com um leito protetor de pó da mesma composição ao

redor do material a ser sinterizado (63). Por causa destas dificuldades na fabricação de uma cerâmica de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, completamente densificada, as propriedades características da estrutura têm sido pouco investigadas, uma vez que os materiais obtidos têm quantidades significativas de uma segunda fase e substancial porosidade.

A degradação da resistência em altas temperaturas parece ser inevitável devido à presença dessa grande quantidade de fase vítrea intergranular no material sinterizado (64). Estudos foram realizados com misturas equimolares de Si_3N_4 e SiO_2 e a adição de 5% de Al_2O_3 . A sílica forma um líquido com a alumina a aproximadamente 1500°C . A densificação é obtida pelo processo de solução de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e reprecipitação de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ no meio líquido formado. A formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ não é observada no estágio inicial de densificação mas, à medida em que aumenta a formação de oxinitreto, há um aumento da densificação. A quantidade de fase líquida pode decrescer com a formação de oxinitreto, pois ele é formado a partir da reação do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ com a sílica no líquido (65). A formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ é acompanhada de um crescimento exagerado de grão ocasionado pela natureza anisotrópica da estrutura do cristal. Isto sugere que é necessário densificar os materiais em baixas temperaturas por um mecanismo de solução e reprecipitação de Si_3N_4 para obter uma cerâmica de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ com alta densidade (64).

Oxinitreto de silício é descrito como um composto cristalino com densidade de $3,10\text{g/cm}^3$ (56). A estrutura do cristal do oxinitreto de silício tem muito das propriedades intrínsecas necessárias para um material cerâmico para aplicações altas temperaturas e isso se deve a alta proporção de ligações covalentes. Enquanto o Si_3N_4 é baseado em uma rede aberta de SiN_4 conectados, no $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ um dos átomos do nitrogênio em coordenação tetraédrica é substituído por um átomo de oxigênio (55, 56). Isto é disposto de forma tal que um leque pseudo-

planar de unidades de SiN_4 são unidas por ligações Si-O-Si que formam um plano singular (100) na estrutura ortorrômbica (Figura 7) (56, 64).

Figura 7 – Estrutura do oxinitreto de silício

Embora a fórmula $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pareça uma simples combinação de nitreto de silício e sílica, sua formação se dá por meio de uma reação de duas fases, onde os átomos de silício e nitrogênio se combinam para formar uma rede que, então, se ligam com átomos de oxigênio. Cerâmicas de oxinitreto de silício podem, em princípio, ser preparadas por dois diferentes métodos. Um método consiste na sinterização de SiO_2 , Si_3N_4 e aditivos de sinterização apropriados, obtendo o $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. A produção de oxinitreto de silício é dada pela mistura equimolar de sílica e nitreto de silício, conforme diagrama da Figura 8.

Figura 8 - Diagrama de fases do sistema Si_3N_4 - SiO_2 (5)

Outro método consiste em utilizar o $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ presintetizado juntamente com aditivos de sinterização. A segunda técnica parece ser mais vantajosa, pois permite um processamento mais simples, embora a dureza deste material altamente covalente torne o processo bastante caro.

De acordo com Bergman (65), as seguintes rotas têm sido utilizadas para preparar pós de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$:

- (1) $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 2\text{N}_2 \rightarrow 2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$
- (2) $2\text{SiO}_2 + 3\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + 3\text{CO}$
- (3) $2\text{SiO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

A reação carbotérmica apresentada na reação 2 foi aplicada para produção de oxinitreto de silício com baixo custo, utilizando uma fonte impura de $\text{SiO}_2\text{-C}$, conhecida como “black ash”, proveniente da combustão de cascas de arroz numa atmosfera deficiente em oxigênio. Apesar das impurezas contidas nestas cinzas, CaO foi adicionado para aumentar a formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. A presença de CaO , por outro lado, limita o uso do produto obtido para temperaturas mais baixas (65).

A rota da reação 4 envolve uma reação direta entre a sílica e o nitreto de silício. No entanto, mesmo que a previsão termodinâmica aponte um início de reação a aproximadamente 1140°C , esta reação é extremamente lenta (63, 66). O pó de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ tem, então, que ser preparado com a adição de Al_2O_3 ou MgO , acelerando a reação pela formação de fase líquida. No estudo feito por Huang et al (66), uma mistura equimolar de SiO_2 e Si_3N_4 , com a adição de 3_{mol}% de Al_2O_3 , resultou em 75% de conversão para $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ a 1700°C . A figura 9 apresenta a cinética de reação para essa mistura.

Figura 9 - A reação $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ em diferentes temperaturas, durante a sinterização (66)

A alumina adicionada para aumento na cinética da reação não é considerada nesta figura porque ela é inicialmente consumida para a formação de um aluminossilicato líquido. A ausência de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ nesse sistema em temperaturas

inferiores a 1753 K (1480°C), temperatura de fusão do sistema, indica não ocorrer reação no estado sólido para formação de oxinitreto de silício $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. A formação de uma fase líquida permite a dissolução do Si_3N_4 e SiO_2 , que funciona como um meio de transporte para a reação. Pelo trabalho de Huang et al (66), fica evidente que a introdução de aditivos de sinterização que formam uma fase líquida com a sílica e o nitreto de silício aumentam a velocidade de formação do oxinitreto de silício, ou seja, o líquido formado aumenta a dissolução de Si_3N_4 e isto promove formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. A formação deste líquido é fortemente influenciada pelo teor de Al_2O_3 que abaixa a temperatura de fusão. Sem a adição de Al_2O_3 , somente traços de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ são formados (66).

Outro caso particular de estudo da formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ com a utilização de ítria foi apresentado por O'Meara e colaboradores (62). Neste trabalho, a relação entre o $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, o líquido eutético de sinterização e as outras fases finais de várias estequiometrias foi ilustrada pelo prisma de Janecke (Figura 10). O estudo mostrou uma temperatura de fusão do eutético da região de formação do líquido de aproximadamente 1375°C (62).

Figura 10 – Representação do prisma tridimensional Janecke do sistema Y-Si-Al-O-N mostrando a relação entre $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ e os componentes finais, ou seja, Si_3N_4 e a zona do líquido eutético: YAG, ítrio alumínio Garnet; YAM, aluminato de ítria; N-YAM, aluminato de ítria dopado com nitrogênio; Y.2S, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; 3A.2S, mulita; M, melitita, $\alpha\text{-W}$, α wollastonita. $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ é formado na cristalização do líquido com aumento na substituição de alumínio e oxigênio no $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

O $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pode ocorrer simultaneamente ao resfriamento do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, a partir da temperatura de saturação, dependendo da concentração de SiO_2 e nitrogênio presentes no líquido. O nitreto de silício alfa dissolve-se no líquido rico em sílica e, na presença de óxidos metálicos e ao atingir o ponto de saturação, o nitreto volta a reprecipitar, mas na fase beta, com grãos alongados. Dependendo da concentração de óxidos metálicos no líquido, é possível haver a formação de um líquido de Y-Si-Al-O-N e este líquido leva à formação do oxinitreto de silício, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (58, 61, 67, 68). O oxinitreto de silício desenvolve-se a partir da fase líquida.

A cristalização do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ é um processo que consiste em três etapas. Primeiro o $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ é dissolvido no meio fundido contendo silício, nitrogênio e oxigênio que, em segundo lugar, propiciam a nucleação e a cristalização do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ para, finalmente, levarem ao crescimento do cristal (69). Por causa da alumina contida, o líquido formado tem uma viscosidade maior e o crescimento do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ bem como a transformação de α para β no nitreto de silício encontram dificuldade maior do que em líquidos contendo Y_2O_3 ou MgO (69, 70). A figura 11 apresenta um esquema para a formação do oxinitreto (61).

Figura 11 – Formação do oxinitreto de silício – adaptação do esquema da formação de β-Si₃N₄

O aumento da temperatura leva à dissolução do nitreto de silício no líquido formado pela sílica e óxidos metálicos. As partículas de nitreto de silício voltam a precipitar, mas na forma beta, de morfologia alongada. O excesso de metais, tais como ítrio e alumínio, leva à formação de uma fase vítrea de Y-Si-Al-O, rica em nitrogênio. Esse ambiente faz com que a reação se desloque para a formação de oxinitreto de silício.

A formação e as propriedades do oxinitreto de silício foram estudadas por alguns autores, porém o efeito da introdução de Si₂N₂O em uma matriz de zircônia estabilizada com ítria ainda não foi explorado na literatura. Olsson e Ekstron (59) estudaram o inverso, ou seja, a adição de zircônia estabilizada em uma matriz de Si₂N₂O utilizando como processo de conformação a prensagem isostática a quente. O objetivo foi estudar a influência dessa adição na tenacidade da matriz. O autor concluiu que não houve efeito positivo na tenacidade do compósito estudado (59). Clarke (72) estudou a formação do oxinitreto de zircônio, Zr₂ON₂,

que poderia ser uma das fases formadas num sistema envolvendo a formação de oxinitreto numa matriz de zircônia, embora neste trabalho o oxinitreto de zircônio tenha sido obtido pela reação de ZrO_2 com fluxo de amônia a 850°C . Praidelles et al (73) estudaram um método para obtenção de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ por meio de uma mistura de silício e sílica, utilizando nitrogênio com alta pressão, num processo de síntese de alta temperatura, obtendo um material com 97% de pureza. Radwan et al (74) também estudaram a obtenção do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, mas utilizou como material de partida a areia do deserto. R. Duan (75, 76) verificou a obtenção e a estabilidade de um compósito de Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -TiN, formado “in situ” em temperaturas de até 1400°C . Wong et al (77) estudaram a tecnologia de preparação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ com baixo teor de nitrogênio para aplicações em circuitos ópticos integrados.

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. Billy et al (57) conduziram testes de oxidação para o $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ prensado a quente com 5% de MgO a 1400°C por 24 horas e mostrou que o ganho de massa foi menor que $0,1\text{mg}/\text{cm}^2$. Huang et al (66) também relataram que $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ prensado a quente e dopado com Al_2O_3 apresentou excelente comportamento à oxidação quando comparado com Si_3N_4 e SiAlON . Ohashi (61) preparou cerâmica de oxinitreto sem degradação da resistência à flexão até 1300°C e concluiu que isto foi resultado da alta temperatura de tratamento da fase vítrea intergranular. Ainda, mostrou que a resistência a altas temperaturas das amostras com grandes teores de CeO_2 foi menor devido à cristalização da fase intergranular.

O oxinitreto de silício puro tem uma alta resistência à oxidação devido a formação de uma camada protetora de SiO_2 amorfa durante os estágios iniciais de oxidação (78, 79, 80). Segundo O’Meara et al (62), o filme protetor de SiO_2 formado no $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, de cerca de $15\text{ }\mu\text{m}$, exibe excelente resistência à oxidação ao ar em temperaturas de até 1350°C , bem próximo da temperatura de 1375°C , que é a temperatura do eutético do sistema (80, 81, 82, 83).

Billy (57) apresentou as isotermas de oxidação do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ para materiais prensados isostaticamente, com 5% de Y_2O_3 . O resultado do estudo é apresentado na figura 12.

Figura 12 - Cinética de Oxidação em Ar de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ com 5% de Y_2O_3 (57).

Pelos resultados apresentados, verificou-se que o ganho de peso após 12 horas de tratamento ao ar na temperatura de 1595°C foi de $0,3\text{mg}/\text{cm}^2$. No entanto, acima de 1600°C , a taxa de oxidação aumenta rapidamente em função da formação de uma fase menos refratária de $\beta\text{-Si}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ na superfície do material (57, 62). O estudo foi conduzido também com a adição de MgO no lugar de Y_2O_3 . Verificou-se que a resistência à oxidação dos materiais com a adição de Y_2O_3 apresentou melhores resultados do que com a adição de MgO . O uso de ítria como agente de densificação permite com que a temperatura de utilização do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ possa ser aumentada em 150°C (57).

Washburn (80) apresentou o resultado da oxidação em seu trabalho sobre refratários à base de oxinitreto de silício. Ele conduziu estudos baseados na mudança da composição química de uma amostra de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ e Si_3N_4 com o aumento da temperatura. Os resultados demonstraram que o oxinitreto de silício tem uma resistência à oxidação superior ao carbeto de silício e o nitreto de silício em temperaturas da ordem de 1750°C .

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 (82). 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.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada zircônia estabilizada com ítria - 3YTZP ($3_{\text{mol}}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, com tamanho médio de partículas de $0,42\mu\text{m}$, Daiichi Kigen Kagaku Co., Japan); $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (com tamanho médio de partículas de $0,58\mu\text{m}$, Shin-Etsu Co., Japan); $\beta\text{-SiC}$ (com tamanho médio de partículas de $0,28\mu\text{m}$, 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). A composição química foi fornecida pelo fabricante dos materiais. Para caracterização dos materiais utilizados como pós de partida, foi feita a difração de raios X (radiação Cu- α), utilizando um gerador de raio X de 3 kW, largura de amostragem de $0,200^\circ$ e velocidade de varredura de $4,0000^\circ/\text{min}$. O intervalo de varredura foi de 0 a 90° (2 θ).

As tabelas abaixo apresentam os resultados das caracterizações física e química dos pós utilizados na composição do compósito, fornecidos pelos fabricantes dos materiais. A tabela 4 apresenta as características físicas e químicas da zircônia utilizada no desenvolvimento do trabalho.

Tabela 4: Características físicas e químicas da zircônia 3YTZP utilizada como material de partida

Análise Química e Física	
Y_2O_3	5,11%
Al_2O_3	< 0,005%
SiO_2	0,007%
Fe_2O_3	< 0,002%
Na_2O	0,021%
Perda ao Fogo	0,82%
Área específica	$15,2\text{m}^2/\text{g}$

A tabela 5 apresenta as características físicas e químicas do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ utilizado na preparação do compósito.

Tabela 5: Características físicas e Químicas do α -Si₃N₄ utilizado como material de partida

Análise Química e Física	
N	38,0%
O	1,32%
Cl	< 100 ppm
Fe	< 100 ppm
Ca	< 50 ppm
Al	< 50 ppm
Pureza	> 99,5%
$\beta/(\alpha+\beta)$	< 5%
Área específica	15,2m ² /g

A tabela 6 apresenta as características físicas e químicas para o SiC utilizado na preparação do compósito.

Tabela 6: Características físicas e químicas do SiC utilizado como material de partida

Análise Química e Física	
SiO ₂ livre	0,46%
C livre	0,63%
Al	338 ppm
Fe	486 ppm
Ca	480 ppm
H ₂ O	0,16%
pH	6,2
Diâmetro médio	0,28 μ m
Partícula abaixo de 1 μ m	95,3%
Área específica	23,4m ² /g

A tabela 7 apresenta as características físicas e químicas da alumina, Al₂O₃, utilizada como aditivo de sinterização.

Tabela 7: Características físicas e Químicas da α -Al₂O₃, utilizada como aditivo de sinterização.

Análise Química e Física	
α - Al ₂ O ₃	99,99%
Si	7 ppm
Fe	6 ppm
Na	3 ppm
K	1 ppm
Ca	1 ppm
Mg	1 ppm
Área específica	15,2m ² /g
Diâmetro médio	0,21
Massa específica aparente	2,27 g/cm ³
Massa específica real	3,96 g/cm ³

A seguir, na tabela 8, apresenta-se a composição química da Y₂O₃, também utilizada como aditivo de sinterização.

Tabela 8: Características físicas e Químicas da Y₂O₃ utilizada como aditivo de sinterização.

Análise Química e Física	
Y ₂ O ₃	> 99,9%
Dy ₂ O ₃	< 100 ppm
Ho ₂ O ₃	< 100 ppm
Er ₂ O ₃	< 100 ppm
Yb ₂ O ₃	< 100 ppm
CaO	< 10 ppm
Fe ₂ O ₃	< 5 ppm
SiO ₂	< 50 ppm
Perda ao fogo 1000°C	1,00%
Diâmetro médio	1,08µm

Como alguns dos materiais utilizados no estudo oxidam quando aquecidos ao ar, foi necessária a escolha do método de sinterização. Para tal, foi prensada uma pastilha de α -Si₃N₄, com diâmetro de 20mm, em prensa uniaxial, utilizando uma pressão de prensagem de 100 MPa. Para sinterização desta pastilha de α -Si₃N₄

foi utilizada uma caixa de alumina, de (10 x 10)cm e com 5 cm de altura, com tampa solta, contendo o pó de α - Si_3N_4 como leito. A pastilha foi posicionada no centro da caixa, recoberta com o pó de α - Si_3N_4 e tampada, conforme figura 13.

Figura 13 – Esquema da caixa de alumina contendo o leito de Si_3N_4 para sinterização das amostras.

O conjunto foi aquecido por 2h a 1700°C , em atmosfera ambiente. Após isso, foram retiradas 2 amostras do pó de α - Si_3N_4 que serviu como leito para sinterização da pastilha: uma amostra da superfície do leito e outra da região central, próxima à pastilha. Foram realizadas as difrações de raios-X para as 2 amostras do leito e também da superfície da pastilha que foi sinterizada dentro desse conjunto. O objetivo de tal ensaio foi verificar se haveria oxidação dos materiais, pois a atmosfera não era controlada, assim como ocorre nos processos em que se trabalha com esses materiais.

Após esta etapa, o α - Si_3N_4 foi misturado com 20_{vol}%SiC. À esta mistura foram adicionados 4% Al_2O_3 e 1% Y_2O_3 , utilizados como aditivos de sinterização. Esta mistura foi homogeneizada em moinho de bolas de zircônia por 2 horas, utilizando-se etanol como veículo de moagem. A mistura foi seca a 110°C e

passada em malha de 100 mesh. Pastilhas de 20 mm de diâmetro foram, então, prensadas com pressão uniaxial de 100 MPa. Foram também preparadas pastilhas utilizando os pós de α - Si_3N_4 e β -SiC, separadamente, contendo 4% Al_2O_3 e 1% Y_2O_3 . O objetivo desta etapa foi o de estudar a formação do oxinitreto de silício, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. As pastilhas prensadas foram posicionadas no centro da caixa de alumina, com tampa, utilizando α - Si_3N_4 como leito, segundo o esquema apresentado na figura 13. As amostras foram cobertas com o pó de α - Si_3N_4 , o mesmo utilizado na preparação das misturas e todo o conjunto foi aquecido a 1700°C, ao ar, por 2 horas. Após sinterização, as amostras foram caracterizadas por difração de raio-X e foi determinada a densidade.

Feita a caracterização inicial, a mistura contendo α - Si_3N_4 com 20_{vol}% β -SiC, contendo 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 Y_2O_3 , chamada aqui de 3YTZP. A mistura foi homogeneizada em moinho de bolas de zircônia por 2 horas, utilizando-se etanol como veículo de moagem. A mistura foi seca a 110°C e passada em malha de 100 mesh. Pastilhas de 20 mm de diâmetro foram, então, prensadas isostaticamente a frio com uma pressão de prensagem de 200MPa. Após conformação, as pastilhas foram secas a 110°C e a densidade a verde foi determinada. Após isso as pastilhas foram sinterizadas a 1500°C, 1600°C e 1700°C, com patamar de 2 horas. A sinterização foi conduzida em atmosfera ambiente, utilizando-se a caixa de alumina contendo o leito de α - Si_3N_4 envolvendo as amostras para evitar parcial oxidação. Foi preparada também, nas mesmas condições, uma amostra de 3YTZP contendo 20_{vol}% de α - Si_3N_4 , sem a introdução de SiC, mas com a adição dos auxiliares de sinterização, ou seja, 4% Al_2O_3 e 1% Y_2O_3 . O teor de 20_{vol}% foi escolhido por ser o valor estabelecido por Niihara (47) no estudo de misturas de α - Si_3N_4 e SiC para obtenção de nanocompósitos com excelentes propriedades mecânicas. Também, adições de até 25_{vol}% de carbeto de silício na composição ajudam na formação dos grãos alongados durante o mecanismo de solução-reprecipitação do α - Si_3N_4 para formação do β - Si_3N_4 (47). Ainda, para efeito comparativo, foram preparadas pastilhas de 3YTZP nas mesmas condições e o material foi sinterizado a 1450°C, ao ar.

As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas. A densidade foi utilizando-se um picnômetro para obter as massas de água (M_a) e de amostra e água (M_{as}). A massa da amostra foi obtida por pesagem em balança analítica com 0,0001g de precisão (M_s). A densidade foi determinada pela fórmula:

$$\delta = \frac{M_s}{M_s + M_a - M_{as}} \text{ g / cm}^3.$$

As fases cristalinas presentes foram caracterizadas por difração de raios-X. A verificação da estabilidade da matriz (fase tetragonal presente) foi feita utilizando as seguintes condições da difração de raios-X: largura de amostragem de 0,0100°, velocidade de varredura de 0,2500°/min e intervalo de varredura 70 a 76 (2 θ) (4). Neste intervalo tem-se os picos característicos para os eixos a e c, conforme figura 14. O valor da tetragonalidade foi calculado pela razão das intensidades das reflexões para os eixos (400) e (004), obtidos pela equação da Lei de Bragg: $n.d = 2.\lambda.\text{sen } \theta$.

Figura 14 – Reflexões características da zircônia TZP para cálculo de tetragonalidade

As microestruturas foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, que consiste na análise da superfície de uma amostra, através de um feixe de elétrons, o qual é refletido (retroespalhado), coletado e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos, formando assim uma imagem da superfície da amostra. A superfície da amostra deve ser coberta com um material condutor, caso não se trate de um material condutor de eletricidade. As amostras analisadas foram recobertas com uma camada de ouro como material condutor e analisadas com aumentos de 3000x, 15000x e 50000x, com a finalidade de observar o aspecto da superfície do material. Para este ensaio, foram utilizados as pastilhas sinterizadas, polidas com discos de $5\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e, finalmente, $1\mu\text{m}$ até superfície espelhada. Foi feita, também, a microscopia eletrônica de transmissão para melhor compreensão e identificação das fases formadas. Para mapeamento e distribuição química dos elementos presentes na amostra, foi utilizada a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e EPMA – Electron Probe Microscopy Analysis. Neste caso, a concentração dos elementos é observada pela intensidade das cores. Para realização do mapeamento foi feita, na amostra, uma varredura para diferentes elementos químicos: Zr, Si e N, respectivamente. A concentração de cada elemento foi observada pela cor do mapeamento. Uma maior concentração é representada pela cor branca e uma baixa concentração ou ausência do

elemento é representada pela cor preta. Nessa ordem temos, da maior para a menor concentração, as cores branca, rosa magenta, vermelho, amarelo, verde, azul turquesa, azul anil e preto, conforme figura 15

Figura 15 – Escala de cores que representam a concentração dos elementos no mapeamento químico.

Para verificação do comportamento do material durante o aquecimento, foi realizado o ensaio de dilatação térmica. Foi prensado um corpo de prova do material a verde, com dimensões de (50x4x4)mm. O ensaio de dilatação térmica foi conduzido até 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, sob fluxo de argônio, em equipamento dilatômetro BP - RB-3000.

Após estas caracterizações, foram determinadas algumas propriedades mecânicas como:

- 1) Dureza Vickers – A dureza é a resistência que um material oferece à penetração de outro em sua superfície. É usada uma pirâmide de diamante com ângulo de diedro de 136° que é comprimida, com uma força arbitrária F , contra a superfície do material. Calcula-se a área S da superfície impressa pela medição das suas diagonais. E a dureza Vickers HV é dada por F/S .

Existe uma proporcionalidade entre a força aplicada e a área, o que é muito conveniente para medições em chapas finas ou camadas finas. A dureza foi medida por um indentador Vickers, com carga de indentação de 2kgf durante 10s.

- 2) Tenacidade: é a resistência à propagação instável de uma trinca. A tenacidade à fratura foi medida pelo método da microfratura de indentação, norma JIS - R1607. A fórmula utilizada foi:

$$K_{IC} = \frac{0,3101 \times 0,026 \times \sqrt{E} \cdot \sqrt{P} \cdot a}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{MPa/m}^{1/2}),$$

onde,

E = módulo de elasticidade (kgf/mm²)

P = Carga (kgf)

a = medida da penetração (mm)

c = comprimento da trinca (mm)

- 3) A resistência à flexão das amostras foi determinado em 4 pontos, sob temperatura ambiente, usando barras retangulares de (4x3x50)mm. A diferença de paralelismo da superfície dos corpos de prova foi menor que 0,01mm e a rugosidade da superfície foi menor que 0,8μm. O ensaio foi realizado em 5 amostras para cada temperatura de sinterização. 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. A figura 16 apresenta um esquema do ensaio de flexão em 4 pontos.

Figura 16 – Esquema do ensaio de resistência mecânica à flexão em 4 pontos

O cálculo do módulo de ruptura é feito segundo norma JIS 8401 e é calculado pela fórmula:

$$\sigma_{b4} = \frac{3.P.(L-l)}{2wt^2} \text{ (kgf/mm}^2\text{)}$$

- onde
- P é a carga aplicada, em kgf
 - L é a distância entre os apoios inferiores, em mm
 - l é a distância entre os apoios superiores, em mm
 - w é a largura do corpo de prova, em mm
 - t é a espessura do corpo de prova, em mm

4) 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. As amostras foram pesadas antes e após aquecimento. O ganho de massa foi obtido pela expressão:

$$\% \text{ ganho} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100,$$

onde,

- M_i = massa inicial, antes do aquecimento
- M_f = massa final, após aquecimento

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos Pós de Partida

As figuras 17, 18 e 19 apresentam as curvas de difração de raios-X feitas, respectivamente, para a zircônia, o nitreto de silício alfa e o carbeto de silício beta, principais componentes na obtenção do compósito.

Figura 17 – Curva de difração de raios X do pó de zircônia 3YTZP, utilizado como material de partida

Observa-se que o pó de partida da zircônia é uma mistura das fases tetragonal e de fase monoclinica não-transformada que, após a sinterização, ficará retida como fase tetragonal (6).

A figura 18 apresenta a difração de raios-X para o nitreto de silício.

Figura 18 – Curva de difração de raios X para o pó do Si_3N_4 , utilizado como material de partida.

A difração de raios-X para o Si_3N_4 é característica da forma alfa. O nitreto de silício tem 2 fases: α e β . Ambos, α e β Si_3N_4 , podem ser considerados desenvolvidos a partir do tetraedro de SiN_4 , unidos em uma rede tridimensional pelo compartilhamento dos vértices; cada nitrogênio é comum a três tetraedros. O α - Si_3N_4 é mais duro que o β - Si_3N_4 . Considera-se que α e β são polimorfos de baixa e alta temperatura, respectivamente, com α transformando-se para β em temperaturas acima de 1420°C (70, 71). As propriedades desejáveis do Si_3N_4 em pó, para ter boa sinterabilidade, incluem alta área específica, partículas de morfologia desagregada para boa densificação a verde, alta concentração de α - Si_3N_4 (maior que 90%) que favorece a formação e crescimento de grãos alongados e entrelaçados (grãos β), dando um produto final resistente e com boa tenacidade, baixo teor de oxigênio (2%), o qual ajuda na formação de fase líquida durante a sinterização, baixo teor de carbono para evitar a redução do oxigênio em alta temperatura e baixa concentração de metais para garantir a

refratariedade e microestrutura homogênea (71). Estas características estão presentes no pó utilizado neste trabalho.

A figura 19 apresenta a difração de raios-X para o SiC.

Figura 19 – Curva de difração de raios X para o pó do SiC, utilizado como material de partida

Os parâmetros de difração para o carbeto de silício são característicos da forma beta. β -SiC transforma-se, durante a sinterização, em α -SiC por nucleação e crescimento e, então, apresenta uma suscetibilidade a um crescimento descontínuo de grão que a forma α -SiC do material de partida (44, 83). No entanto, partículas apropriadas e parâmetros de sinterização controlados permitem alta densidade após a sinterização e microestrutura controlada com β -SiC tão bem quanto com α -SiC (83).

5.2 Condição de sinterização

O α - Si_3N_4 foi prensado e sinterizado a 1700°C em uma caixa de alumina contendo um leito de α - Si_3N_4 . A figura 20 apresenta as curvas de difração de raios-X feitas em amostras do leito de nitreto e na superfície da pastilha.

Figura 20 – Curva de difração de raios X das amostras sinterizadas a 1700°C: (a) amostra de α - Si_3N_4 retiradas da parte superior do leito; (b) amostra de α - Si_3N_4 retirada da parte central do leito e (c) superfície da pastilha de α - Si_3N_4 .

Verifica-se que, embora a caixa estivesse tampada, houve um início de oxidação na parte superior do leito, com formação de cristobalita. No entanto, tanto o centro do leito quanto a superfície da pastilha não apresentaram variação nas fases presentes, ou seja, não apresentaram sinais aparentes de oxidação. Os difratogramas apresentam os mesmos picos que aquele feito para o pó de partida de α - Si_3N_4 , conforme Figura 18. Estes dados demonstraram que a condição de

sinterização escolhida, ou seja, fazer a sinterização das amostras em um leito de nitreto de silício, dentro de uma caixa de alumina com tampa, foi satisfatória para a condução do trabalho experimental. Todas as demais sinterizações foram conduzidas nas mesmas condições.

5.3 – Obtenção do Oxinitreto de Silício - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

A figura 21 apresenta as curvas de difração de raios-X realizadas nas pastilhas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ e $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ com 20_{vol}% $\beta\text{-SiC}$, todas com adição de 4_{wt}% Al_2O_3 e 1_{wt}% Y_2O_3 , prensadas e sinterizadas por 2 horas a 1700°C em um leito de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Figura 21 – Curva de difração de raios X das pastilhas sinterizadas a 1700°C contendo 1% de Y_2O_3 e 4% de Al_2O_3 :

a) $\beta\text{-SiC}$; b) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e c) mistura de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ com 20_{vol}% de SiC

A observação das curvas de difração mostra que não há alteração de composição para o carbeto de silício quando comparado com a difração do pó de $\beta\text{-SiC}$ apresentada na Figura 19. No caso de nitreto de silício, verifica-se a transformação de fase alfa para fase beta quando aquecido a 1700°C com os

aditivos de sinterização. Essa transformação indica a presença de fase líquida, uma vez que esta transformação trata-se de um mecanismo de solução e reprecipitação (70, 71). A fase líquida é formada a partir dos aditivos de sinterização Al_2O_3 e Y_2O_3 . Importante ressaltar que esta transformação de alfa para beta não foi observada na sinterização da pastilha de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Figura 20), estudada na escolha do meio de sinterização, que não continha os aditivos.

A análise do difratograma de raios-X da pastilha feita com a mistura de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e $\beta\text{-SiC}$, juntamente com os aditivos de sinterização, apresentado na Figura 21c, mostra a formação de oxinitreto de silício, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, não observada com o aquecimento dos pós separadamente. Isso permite inferir que a presença de SiC é importante para que a reação de produção de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ se desenvolva. Niihara (2, 38), em seu estudo sobre a formação de nanocompósitos, observou que as partículas de SiC dispersas em uma matriz de Si_3N_4 agem como um núcleo para a formação e crescimento de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ no processo de solução-difusão-reprecipitação (38).

Emoto et al (82) atestaram que a formação de oxinitreto se dá a partir da formação de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, pois verificou-se que o desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício em um sistema com fase líquida, contendo sílica, ítria ou alumina, possibilita a formação de oxinitreto (82). O nitreto de silício alfa é o pó de partida e a transformação da fase alfa para a fase beta ocorre durante a sinterização em fase líquida. Em outras palavras, grãos alfa se dissolvem no líquido e precipitam como grãos beta, alongados. Como a precipitação ocorre num líquido de baixa viscosidade, rico em silício e nitrogênio, ocorre a formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. A baixa viscosidade do líquido é devida à presença de ítria e alumina e permite a rápida difusão dos átomos de nitrogênio e oxigênio na fase e, desta forma, tão logo aparecem os núcleos de oxinitreto de silício, eles crescem rapidamente (82). Quanto maior for a formação de nitreto de silício beta, maior a formação de oxinitreto de silício. É possível inferir, então, que a presença de SiC também acelera a precipitação dos grãos alongados de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ em um líquido rico em sílica.

Um modelo proposto para a obtenção de oxinitreto de silício a partir da adição de SiC ao sistema pode ser esquematizado pelas equações abaixo:

A energia de ativação para a reação de oxidação para o SiC está na faixa de 90 a 140 kJ.mol⁻¹, enquanto a oxidação do Si₃N₄ na presença de SiO apresenta valores situados na faixa de 330 a 490 kJ. mol⁻¹(39). Isto possibilita as reações descritas acima. Ekelund et al (84) estudaram o equilíbrio do sistema Si-C-O-N. Experimentos com uma mistura de sílica e carbono, sob um fluxo de nitrogênio, mostraram que pode haver a formação de Si₂N₂O, dependendo da temperatura, taxa do fluxo de gás e a relação C/Si da mistura inicial. O trabalho observa que o aquecimento do sistema Si-C-O-N leva à evolução de SiO e CO. Pelo menos em temperaturas inferiores a 1520°C, a cinética favorece a formação de Si₂N₂O, apresentando ΔG da ordem de – 401,5 kJ/mol (84). Nas mesmas condições, a formação de Si₃N₄ apresenta ΔG da ordem de – 391,5 kJ/mol, ou seja, a cinética da reação química favorece a formação de Si₂N₂O.

A matriz de zircônia também adiciona oxigênio ao sistema e, com o aumento da temperatura, o oxigênio difunde pela fase líquida, reagindo com o nitreto. Uma maior quantidade de oxigênio propicia maior formação de SiO₂, com conseqüente formação de Si₂N₂O, ou por oxidação parcial do nitreto de silício, como segue:

A sílica presente no sistema, uma vez que não há oxidação dos materiais conforme discutido nas figuras 18 e 19, é proveniente do Si₃N₄ utilizado como pó de partida. A análise química apresentada na tabela 5 mostra um teor de oxigênio de 1,32%. Este oxigênio é proveniente de um filme de sílica que se forma em torno do grão de α-Si₃N₄ após sua produção. Este teor de 1,32% corresponde a

um teor de 2,48% de SiO_2 no sistema, suficiente para início da reação 4. Esta formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ é evidenciada na difração da figura 20c e isto permite concluir que a formação de oxinitreto de silício, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, é possível com o aquecimento de uma mistura de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e $\beta\text{-SiC}$, na proporção escolhida de 80:20 em volume, respectivamente, com a adição de Al_2O_3 e Y_2O_3 . Em função dessa formação, a composição foi utilizada para adição em uma matriz de zircônia e prosseguimento dos estudos. Para estas pastilhas sinterizadas a 1700°C foi determinada a densidade. Os resultados estão apresentados na tabela 9.

Material	Densidade	Densidade Teórica	% Densidade Teórica
$\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	2,78 g/cm ³	3,45 g/cm ³	80,6%
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	2,96g/cm ³	3,65 g/cm ³	83,3%
$\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	2,63g/cm ³	3,10 g/cm ³	84,8%

Tabela 9 – Densidades das amostras sinterizadas a 1700°C , com os aditivos de sinterização: Y_2O_3 e Al_2O_3 .

A densificação apresentada para os materiais na tabela 9 é baixa, mas o objetivo foi verificar a formação de oxinitreto. A densidade teórica utilizada para verificar a densificação da mistura de nitreto com carbeto de silício foi a referente ao oxinitreto de silício. As demais foram obtidas pela regra das misturas.

5.4 Difração de Raios-X do compósito

Após verificação da condição de sinterização e formação de oxinitreto, foi feita a adição dos óxidos na matriz de zircônia. As pastilhas apresentaram densidade a verde de 3,41 g/cm³. A figura 22 apresenta a difração de raios-X para o pó do compósito. Observa-se a presença de zircônia monoclinica não transformada, fato já apresentado na caracterização das matérias-primas utilizadas (figura 17). É possível observar os picos da zircônia, do nitreto de silício alfa, da alumina e do

carbeto. Não é possível a identificação para a ítria devido à sobreposição dos picos.

Figura 22 – Curva de difração de raios X do pó do compósito

As pastilhas do compósito foram sinterizadas a 1500°C, 1600°C e 1700°C. As figuras 23 e 24 apresentam as difrações de raios-X feitas na superfície da pastilha sinterizada a 1500°C e a 1600°C, respectivamente.

Figura 23 – Curva de difração de raios X da superfície da pastilha do composto sinterizada a 1500°C por 2 horas.

Figura 24 – Curva de difração de raios X da superfície da pastilha do composto sinterizada a 1600°C por 2 horas.

A análise dos difratogramas das figuras 23 e 24 permite verificar que, com o aumento da temperatura de sinterização, houve a retenção das fases cúbica e tetragonal da zircônia. Na figura 23 verifica-se a presença de β - Si_3N_4 como produto da transformação de fase do nitreto de silício, passando da forma alfa para a forma beta, o que indica a formação de fase líquida (70, 71). A 1500°C observa-se, também, a presença de zircônia monoclinica não transformada completamente, já que ocorre conjuntamente à presença da fase tetragonal, retida durante o resfriamento pela presença de ítria.

A formação de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pode ser percebida na temperatura de 1500°C. No entanto, a formação é mais acentuada com o aumento da temperatura, conforme observado na figura 24, que apresenta a difração de raios-X para o compósito sinterizado a 1600°C. O aumento da temperatura reduz a viscosidade da fase líquida secundária, aumentando a cinética de reação para a formação do oxinitreto de silício (58, 66). O processo de densificação é auxiliado pelo líquido formado pelos aditivos de sinterização, do tipo Y-Si-Al-O-N (58). A formação de oxinitreto se intensifica quando o compósito é sinterizado a 1700°C, conforme figura 25.

Figura 25 – Curva de difração de raios X da superfície da pastilha do compósito sinterizada a 1700°C por 2 horas.

Tanto para o compósito sinterizado a 1600°C quanto a 1700°C observa-se a transformação e retenção da fase tetragonal da zircônia, não sendo detectado o pico característico da fase monoclinica, observado a 1500°C (figura 23). Outro ponto importante a ser verificado é que não houve desestabilização da matriz de zircônia nem pelo aumento da temperatura de sinterização e nem pela presença dos aditivos de sinterização, o que é comprovado pela retenção da fase tetragonal e cúbica, responsáveis pelas boas características mecânicas (5, 6, 7).

5.5 Parâmetros de Tetragonalidade

A manutenção da estabilidade da matriz de zircônia 3YTZP pode ser confirmada pela análise dos parâmetros de tetragonalidade apresentados na figura 26 (4).

Figura 26: Parâmetros de tetragonalidade da zircônia com diferentes porcentagens molares de ítria e para as composições estudadas.

O gráfico apresenta os valores encontrados na literatura para a relação entre os eixos c e a em função do teor de ítria presente na zircônia (4). Os valores encontrados para o compósito encontram-se próximos a 3_{mol}%, pois este é o teor incorporado à matriz utilizada para o estudo. A 1500° e 1600°, levando-se os pontos até a linha da tetragonalidade, verifica-se que a matriz apresenta um teor maior que 3_{mol}% de ítria. Nessa faixa de temperatura, o teor de Y₂O₃ adicionado ao compósito foi incorporado pela matriz de zircônia, elevando o teor de ítria para estabilização. Por outro lado, utilizando o mesmo critério para o ponto a 1700°C, verifica-se um teor menor de ítria na matriz. O aumento da temperatura aumenta a mobilidade e a ítria migra para a fase líquida formada. Quanto mais próximo a 1 estiver o parâmetro de tetragonalidade, mais fase cúbica estará presente. Quando estes dados são confrontados com as difrações de raios-X das figuras 23, 24 e 25, é possível concluir que esta alteração no teor de ítria presente no compósito não alterou a estabilidade do mesmo, pois houve a retenção da fase tetragonal.

Foi feita uma pastilha do compósito sem a adição do SiC. A figura 27 apresenta o difratograma de raios-X da superfície da pastilha.

Figura 27 - Difração de raios-X da superfície da pastilha do compósito sem SiC, sinterizada a 1700°C por 2 horas.

Observa-se, neste caso, a formação de oxinitreto de silício, não observado quando do aquecimento de Si_3N_4 e SiC separadamente (figura 21). Esta formação é devida a uma maior quantidade de oxigênio presente na amostra, em função da matriz adicionada para preparação do compósito. O líquido formado pelos aditivos de sinterização e a sílica presentes no material aumentam a difusão do oxigênio, propiciando a formação de oxinitreto. No entanto, os picos de formação de oxinitreto na figura 27 são menos acentuados do que os apresentados pelo compósito com SiC (figura 21), sinterizado na mesma temperatura. A presença de SiC, como já discutido, também favorece a reação, acelerando a formação de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e, conseqüentemente, a produção de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (47, 65). Desta forma, para prosseguimento dos estudos, foi utilizada a amostra do compósito com a adição de SiC.

5.6 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 nas Figura 28, 29 e 30.

Figura 28 – Microscopia eletrônica de Varredura da amostra sinterizada a 1500°C

Figura 29 – Microscopia eletrônica de Varredura da amostra sinterizada a 1600°C

Figura 30 – Microscopia eletrônica de Varredura da amostra sinterizada a 1700°C

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 28 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 -Si₃N₄, também identificados na difração de raios-X da figura 23. Nas Figuras 29 e 30 observa-se que, com o aumento da temperatura, há crescimento de grão e redução do volume de fase intergranular secundária. Conforme observado nos difratogramas das figuras 23, 24 e 25, há formação de oxinitreto de silício e esta formação ocorre na fase líquida intergranular. Com a formação e precipitação dos grãos de oxinitreto de silício, há consequentemente 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. Uma melhor consideração pode ser feita com base nos resultados apresentados na análise de identificação dos elementos químicos

presentes nas fases. Esta análise foi feita por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X – EDS, apresentado nas figuras 31 e 32.

Figura 31 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito sinterizado a 1500°C por 2 horas

A figura 31 apresenta uma vista geral da amostra sinterizada a 1500°C, com identificação das fases clara e escura. A análise por EDS permite verificar a natureza química das fases clara e escura presentes. A análise dos elementos químicos presentes na fase clara é apresentada no gráfico da figura 32.

Figura 32 – Análise, por EDS, dos elementos da fase clara da amostra sinterizada a 1500°C.

A fase clara foi identificada como zircônia, indicando tratar-se da matriz de zircônia dopada com 3_{mol}% de Y₂O₃ - 3YTZP. A figura 33 apresenta a análise da fase escura.

Figura 33 – Análise, por EDS, da fase escura da amostra sinterizada a 1500°C

A região escura, referente à fase secundária intergranular, apresenta uma alta concentração de Al e Si, responsáveis pela formação da fase líquida. Nesta fase, rica em nitrogênio, ocorre a formação do oxinitreto de silício – $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, com a dissolução dos grãos de nitreto de silício alfa e reprecipitação como nitreto de silício beta, reagindo posteriormente com o meio para formação de oxinitreto (58, 62, 65, 66).

Uma observação cuidadosa da micrografia referente à amostra sinterizada a 1500°C apresentada na figura 28, também mostra, em determinados pontos, uma terceira fase. Esta fase encontra-se em destaque na micrografia da amostra sinterizada a 1500°C , apresentada na figura 34.

Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura para o compósito sinterizado a 1500°C , destacando segunda fase.

Embora pareça tratar-se de uma falha na superfície, foi realizada a análise por EDS para a área em destaque. A figura 35 apresenta o resultado desta análise.

Figura 35 – Análise por EDS da fase escura, em destaque, da amostra sinterizada a 1500°C.

Conforme apresentado na figura 35, a análise por EDS mostrou tratar-se de alumina. A temperatura e o tempo de sinterização não foram suficientes para que a alumina adicionada reagisse completamente com a sílica e a ítria presentes, para a formação da fase líquida.

Foi feita análise dos elementos presentes no compósito sinterizado a 1600°C. A figura 36 apresenta a micrografia da amostra.

Figura 36 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito sinterizado a 1600°C por 2 horas

Também neste caso, 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 36, apresenta uma fase composta pelos óxidos aditivos e caracteriza-se por uma concentração de nitrogênio, conforme apresentado no gráfico da figura 37.

Figura 37 – Análise por EDS da fase escura da amostra sinterizada a 1600°C.

A análise por EDS da figura 37 apresenta os elementos presentes na fase escura do compósito sinterizado a 1600°C. 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 (79).

A figura 38 apresenta a micrografia da amostra sinterizada a 1700°C.

Figura 38 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito sinterizado a 1700°C por 2 horas

A análise da fase clara na figura 38 demonstra tratar-se de zircônia. É possível observar, também, que os grãos da fase escura não mais apresentam o aspecto acicular observado nas micrografias para o compósito sinterizado a 1500°C e 1600°C (figuras 28 e 29, respectivamente). A análise da fase secundária, por EDS, é apresentada na figura 39.

Figura 39– Análise por EDS da fase escura da amostra sinterizada a 1700°C.

A composição da fase secundária da amostra sinterizada a 1700°C é bem semelhante à composição da fase secundária da amostra sinterizada a 1600°C e apresentada na figura 37. Pode-se observar nas duas figuras o pico referente ao nitrogênio, não detectado na análise da amostra sinterizada a 1500°C, apresentado na figura 35.

Também é possível observar, nas figuras 36 e 38, 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 40 apresenta uma dessas incrustações, com maior aumento.

Figura 40 - 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, 0,50µm de raio e, pela característica de microcompósito de caráter intragranular, podem afetar as propriedades mecânicas do compósito (2).

5.7 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, cujos resultados são apresentados nas Figuras de 41 a 43. Para análise do mapeamento foi feita uma varredura na amostra sinterizada. O primeiro quadro apresenta uma imagem geral da amostra. Os demais quadros apresentam uma varredura para diferentes elementos químicos: Zr, Si e N , respectivamente. A concentração de cada elemento deve ser observada pela cor do mapeamento. Maior concentração é representada pela cor branca e baixa concentração ou ausência do elemento é representada pela cor preta, conforme escala posicionada ao lado das figuras.

Figura 41 – Mapeamento químico da superfície polida da pastilha do composto sinterizado a 1500°C

Figura 42 – Mapeamento químico da superfície polida da pastilha do compósito sinterizado a 1600°C

Figura 43 – Mapeamento químico da superfície polida da pastilha do compósito sinterizado a 1700°

As figuras de 41 a 43 mostram a distribuição dos elementos na pastilha polida do compósito. 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 (62, 65, 66). O aumento da quantidade de nitrogênio na fase secundária fica bem evidenciado quando a temperatura de sinterização aumenta, conforme observado nas figuras 41, 42 e 43. A concentração de alumínio e ítrio pode ser observada no mapeamento apresentado na figura 44.

Figura 44 - Mapeamento químico, para Al e Y, da superfície da pastilha na amostra sinterizada a 1600°C

Observa-se a alta concentração de alumínio na fase intergranular. O mesmo fato foi apresentado na microscopia eletrônica de varredura mostrada na figura 34, função da fusão incompleta da alumina, utilizada como material de partida para ajudar na sinterização do compósito. 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.

Para melhor visualização das fases, as amostras polidas foram atacadas com ácido fluorídrico, por 2 horas e a figura 45 apresenta os resultados da microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada a 1500°C, após este ataque.

(a)

(b)

Figura 45 – MEV do compósito sinterizado a 1500°C, após ataque da superfície com ácido fluorídrico por 2 horas: a) vista geral e b) detalhe.

A fase clara, indicada na figura 45b como ponto 3, é composta por zircônio e os pontos 1 e 2, referentes à fase escura, são compostos por misturas de Si-Al-Y-O-

N. O ataque fica mais evidenciado na amostra sinterizada a 1600°C e apresentado na figura 46.

(a)

(b)

Figura 46– MEV do compósito sinterizado a 1600°C após ataque da superfície

com ácido fluorídrico por 2 horas: a) vista geral e b) detalhe.

O maior aumento mostra as incrustações na fase clara e o aspecto acicular da fase secundária intergranular, já não observado na amostra sinterizada a 1700°C, apresentado na figura 47.

(a)

(b)

Figura 47 – MEV do compósito sinterizado a 1700°C após ataque da superfície com ácido fluorídrico por 2 horas: a) vista geral e b) detalhe

Na figura 47 é possível observar mais claramente o crescimento de grão de zircônia e como, à medida em que o grão da matriz aumenta, esta envolve a fase secundária. Os pontos 1 e 2 na figura 47a e o ponto 1 na figura 47b referem-se à fase secundária à base de Y-Si-Al-O-N. A figura 48 apresenta a análise para identificação dos grãos.

Figura 48 – 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.

A micrografia apresentada na figura 48, 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 1,37µm. 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 49.

Figura 49 – MEV do compósito sinterizado a 1700°C após ataque da superfície com ácido fluorídrico por 2 horas, salientando um grão de zircônia.

Os grãos apresentados na figura 49 foram analisados por EDS e identificados como zircônia. O aspecto geral da distribuição dos grãos é apresentado na figura 50.

Figura 50 – MEV da amostra sinterizada a 1700°C,
após ataque com ácido fluorídrico

5.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 51 apresenta os resultados da microscopia eletrônica de transmissão das amostras.

(a)

(b)

(c)

Figura 51 - Micrografia eletrônica por transmissão da pastilha do composto sinterizada a 1600°C, para identificação do oxinitreto de silício: (a) amostra, (b) difração e (b) padrão.

A análise do padrão de difração da amostra mostrou tratar-se de um grão de oxinitreto de silício, corroborando os dados obtidos nas difrações de raios-X do

compósito e as micrografias eletrônicas de varredura. A figura 52 apresenta a mesma análise feita para a matriz, com a verificação do padrão de difração da zircônia.

(a)

(b)

(c)

Figura 52 - Micrografia eletrônica por transmissão da pastilha do compósito sinterizada a 1600°C, para identificação da zircônia 3YTZP: (a) amostra, (b) difração e (c) padrão.

5.9 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 53 apresenta o resultado da dilatação térmica linear.

Figura 53 - 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.

5.10 Densidade

Após as análises microestruturais, feitas para identificação e composição das fases presentes, foi determinada a densidade das amostras. 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. Os resultados da densidade são apresentados na figura 54. Este dado é uma referência, pois, à medida em 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 $6,08 \text{ g/cm}^3$.

Figura 54 – Densidade das pastilhas do compósito sinterizadas nas temperaturas de 1500°C , 1600°C e 1700°C .

5.11 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 54 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 54 - 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. A tenacidade aumentou e isso pode ser explicado em conjunto com os parâmetros de tetragonalidade da zircônia, apresentado na figura 26. 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 44, 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} (4).

O ponto a ser evidenciado é que a adição de uma nova fase à matriz não ocasionou efeito negativo no mecanismo de tenacidade. 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 (57 - 60). 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 55 demonstra que a tenacidade e a dureza aumentam à medida em 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. A figura 56 apresenta esta relação entre a dureza e a tenacidade e é possível observar que, à medida em que a temperatura aumenta, a relação entre os resultados de dureza e tenacidade também aumenta, ou seja, os valores não aumentam na mesma proporção.

Figura 56 : Relação dureza/tenacidade em função do aumento da temperatura de sinterização

As Figuras 57 e 58 apresentam as micrografias da superfície da pastilha do compósito, sinterizados a 1500°C e 1700°C, após aplicação da carga de indentação para realização dos ensaios de dureza Vickers e tenacidade.

Figura 57 – Micrografia da propagação de trinca na pastilha sinterizada a 1500°C, após ensaio de dureza Vickers.

Figura 58 – Micrografia da propagação de trinca na pastilha sinterizada a 1700°C, após ensaio de dureza Vickers.

Na figura 57 é possível observar a direção de propagação da trinca. As formas de fratura nas cerâmicas cristalinas podem ser divididas em inter e intragranular (79). Neste caso, verifica-se que a propagação de trinca é intragranular, não

acompanhando o contorno do grão. Isso é devido à interação da superfície da matriz com a fase secundária intergranular, o que permite concluir que a matriz e a fase secundária tem uma forte energia de ligação que não afeta a direção de propagação da trinca.

Ohashi (79) estudou a natureza da fase vítrea nas cerâmicas de oxinitreto de silício. Vidros de Y-Si-Al-O-N foram preparados com composições próximas às da fase intergranular destas cerâmicas. Observou-se que, quando havia grande quantidade de nitrogênio nestes vidros, eles devitrificavam durante o resfriamento. Também demonstrou que uma alta tensão residual na fase secundária leva à fratura intergranular, mas não é a única condição para isso. O tamanho das partículas também é um fator que governa a instabilidade da trinca. No estudo desenvolvido por Ohashi (79), observou-se que a tenacidade da cerâmica de oxinitreto de silício aumentou com o tamanho da partícula. A mesma analogia pode ser feita no estudo do desenvolvimento de trinca no compósito 3YTZP/Si₃N₄. Os grãos de oxinitreto aumentam com o aumento da temperatura de sinterização, melhorando a tenacidade, com conseqüente redução de propagação de trinca.

5.12 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. As figuras 59, 60 e 61 apresentam a microscopia eletrônica de varredura para a superfície fraturada do compósito sinterizado a 1500°C, 1600°C e 1700°C.

Figura 59 – Micrografia eletrônica de varredura da região de fratura do compósito sinterizado a 1500°C

Figura 60 – Micrografia eletrônica de varredura da região de fratura do compósito sinterizado a 1600°C

Figura 61 – Micrografia eletrônica de varredura da região de fratura do compósito sinterizado a 1700°C

Nas figuras 59 a 61, a análise por EDS das fases clara e escura não diferem 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, como evidenciado na micrografia da trinca apresentada nas figuras 57 e 58.

5.13 Resistência Mecânica à Flexão

Os resultados da resistência mecânica à flexão são apresentados na figura 62. 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 62 - 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 (58, 68), 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 (68).

5.14 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 63 apresenta os resultados obtidos.

Figura 63 - 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 (55,56, 65):

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 (65, 68).

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/Si₂N₂O 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}% Si₃N₄/SiC em uma matriz de zircônia levou à formação de uma nova fase, o oxinitreto de silício Si₂N₂O, obtido a partir de um mecanismo de solução e reprecipitação na fase líquida formada pela adição de 1% de Y₂O₃ e 4% de Al₂O₃.

A formação de uma nova fase (Si₂N₂O) 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.

A adição de 1% de Y_2O_3 teve como objetivo auxiliar na formação da fase líquida que dá o suporte para a formação de oxinitreto de silício e, também, foi suficiente para garantir estabilidade da matriz quando aquecida nas altas temperaturas, já que a matriz não apresentou trincas nem perda de propriedade mecânica após resfriamento.

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. SUGESTÃO PARA NOVOS ESTUDOS

No presente trabalho houve uma mistura de diversos materiais para formação do oxinitreto. Como sugestão para trabalhos futuros podem ser citados:

- 1) Estudo da velocidade de formação do oxinitreto com o aumento da temperatura, criando um modelo da cinética de formação e atmosfera presente;
- 2) Estudo do comportamento das propriedades mecânicas, apresentadas pelo compósito, com o aumento da temperatura;
- 3) Verificar a rota de formação de oxinitreto sem a adição de carbetos, medindo as propriedades mecânicas em temperaturas altas e baixas.
- 4) Aprofundar os estudos sobre a influência do SiC na velocidade de formação do β - Si_3N_4 e Si_2N_2O .

7. Referências Bibliográficas

1. EVANS, G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 2, p. 187-206, 1990.
2. 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.
3. BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. Cerâmicas à base de zircônia. **Informativo INT**, v. 20, n. 41, p. 24-27, 1988.
4. SUBBARAO, E. C. Zirconia – an overview. **Science and Technology of Zirconia**. The American Ceramic Society, USA, v. 3, p. 1, 1981.
5. COHEN, J. B.; FABER, F.; MORINAGA, M. Phase equilibria in some zirconia systems: **Science and Technology of Zirconia**. The American Ceramic Society, USA, v.3, p.25 , 1981.
6. KRIVEN, W. M.; FRASER, W. L.; KENNEDY, S. W. . The martensite crystallography of tetragonal zirconia: **Science and Technology of Zirconia**. The American Ceramic Society, USA, v. 3, p.82, 1981.
7. CLAUSSEN, N.; RUHLE, M. Design of transformation-toughened ceramics. **Science and Technology of Zirconia**. USA, The American Ceramic Society, v. 3, p. 137, 1981.
8. STEVENS, R. **An introduction to zirconia**. Department of Ceramic – University of Leeds. UK: Magnesium Elektron , 1986.

9. MEDVEDOVSKI, E. Wear-resistant engineering ceramics. **Wear**, v. 249, n. 9, p. 821-28, 2001.
10. Médevielle, A. ; Thévenot, F.; Tréheux, D. Wear resistance of zirconias - dielectrical approach. **Wear**, v. 213, n. 1-2, p. 13-20, 1997.
11. 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.
12. Medevielle; Thévenot, F.; Tréheux, D. Wear resistance of stabilized zirconias. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 12, p. 1193-99, 1995.
13. 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.
14. KUMAR, A.; DURAI, A.; SORNAKUMAR, T. Ytria ceramics: cutting tool application. **Materials Letters**, v. 58, n. 11, p.1808-10, 2004.
15. Kawachi, E. Y.; BERTRAN, C.; REIS, R. R. e ALVES, O. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova** , v. 23, n. 4, 2000.
16. PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, n. 1, p. 1-25, 1999.
17. RIEU, J. ; Gœuriot, P. Ceramic composites for biomedical applications. **Clinical Materials**, v. 12, n. 4, p. 211-21, 1993.

18. DEVILLE, S.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; BARTOLOMÉ, J.; REQUENA, J. ; MOYA, J.; TORRECILLAS, R. e DÍAZ, L. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 15, p. 2975-82, 2003.
19. KIM, H.; NOH, Y.; KOH, Y. e KIM, H. Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 23, n. 20, p. 4113-412, 2002.
20. Balamurugan, A.; Balossier, G.; Kannan, S.; Michel, J.; Faure, J. e Rajeswari, S. Electrochemical and structural characterization of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol–gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications. **Ceramics International**, (in press – corrected proof). Fev. 2006. Disponível em: <www.periodicos.capes.gov.br> .Acesso em: 04 jun. 2006.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. MASKELL, W. C. Progress in the development of zirconia gas sensors. **Solid State Ionics**, v. 134, n. 1-2, p. 43-50, 2000.

25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. MEI, J.; XIAO, P. Joining metals to zirconia for high temperature applications. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 5, p. 587-54, 1999.
32. ATTIA, A. N. New phase reinforcement for composite materials. **Materials & Design**, v. 22, n. 6, p. 459-66, 2001.

33. SCHUARTZ, M. **Handbook of Structural Ceramics**. USA: McGraw-Hill, 1992.
34. CLARKE, D. R. A Comparison of Reducing and Oxidizing Heat Treatments of Hot-Pressed Silicon Nitride. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 2, p. 92-5 1983.
35. KLEEBE, H. Structure and Chemistry of Interfaces in Si_3N_4 Ceramics Studied by Transmission Electron Microscopy. **Journal of The Ceramic Society of Japan**, v. 105, n. 6, p. 453-75, 1997.
36. LUTHRA, K. L. Some new perspectives on oxidation of silicon carbide and silicon nitride. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 5, p. 1095-103, 1991.
37. BALDONI, J. G.; BULJAN, S. **Silicon nitride cutting tools: ceramic cutting tools**. USA: Noyes Publications, 1994. pg. 191.
38. 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.
39. 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.
40. BHATT, R. Oxidation effects on the mechanicam properties of a SiC-fiber-reinforced reaction-bonded Si_3N_4 matrix composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 2, p. 406-12, 1992.

41. 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.
42. PEZZOTI, G. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 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.
43. KIM, J. ; ISEKI, T. Pressureless sintering of dense $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites with nitrate additives, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 10, p. 2744-46, 1996.
44. KODAMA H. e MIYOSHI, H. Study of fracture behavior of very fine-grained silicon carbide ceramics. **Journal of the American Ceramic Society** v. 73, n. 10, p. 3081-86, 1990.
45. HERMANN, M.; KLEMM, H.; SCHUBERT, C. e HERMEL, W. **Long-Term behaviour of $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ nanocomposites at 1400 – 1500°C**. Fraunhofer-Gesellschaft: Institut Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe Publications, 1997.
46. PEZZOTI, G.; TANAKA, I., OKAMOTO, T.; KOIZUME, M. e MIYAMOTO, Y. Processing and mechanical properties of dense $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ whisker composites without sintering aids. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 8, p. 1461-64, 1989.
47. Sawaguchi, A.; Toda, K.; NIIHARA, K. Mechanical and eletrical properties of silicon nitride-silicon carbide nanocomposite material. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 5, p. 1142-44, 1991.

48. N. CLAUSSEN, N. e JAHN, J. Mechanical properties of sintered and hot-pressed $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 61, n. 1, p. 94-95, 1978.
49. IZHEVSKY, V. A.; GENOVA, A.; BRESSIANI, J.C. e ALDINGER, F. Progress in SIALON ceramics . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 2000, p. 2275-95, 2000
50. ZHANG, Z. Preparation and mechanical properties of SiC whisker and nanosized mullite particulate reinforced TZP composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 12, p. 2779-82 , 1996.
51. CLAUSSEN, N.; WEISSKOPF, K.; RUHLE, M. Tetragonal zirconia polycrystals reinforced SiC whiskers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 3, p. 288-92, 1986.
52. VAUGHN, W. Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 6, p. 1540-43, 1990.
53. REDDY, N. K.; MUKERJ, Joydeb. Silicon nitride–silicon carbide refractories produced by reaction bonded. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n.5, p. 1139-41, 1991.
54. RICAULT, M. Oxidation behavior of SiC whisker reinforced alumina-zirconia composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 8, p. 1793-802, 1991.
55. 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.

56. BROSSET, C.; IDRESTEDT, L. Crystal structure of silicon oxynitride, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. **Nature**, v. 201, n. 4925, p.1211, 1964.
57. 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.
58. 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.
59. OLSSON, P. O.; ELKSTROM, T. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – ZrO_2 composites prepared by hot isostatic pressing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 5, p. 535-43, 1996.
60. BOSCH, P. ; GLANDUS, C. Elastic properties of silicon oxynitride. **Journal of Materials Science**, v.14, p. 379-85, 1979.
61. 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.
62. 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.
63. LARKER, R. . Reaction Sintering and Properties of Silicon Oxynitride Densified by Hot Isostatic Pressing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 1, p. 62-66, 1992.

64. 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.
65. 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.
66. 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.
67. OGBUJI, L. U. J. T. The SiO_2 - Si_3N_4 interface, Part I: nature of the interphase **Journal of the American Ceramic Society** v. 78, n. 5, p. 1272-78, 1995.
68. 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.
69. WANG, C.; EMOTO, H.; MAMORU, M. Nucleation and growth of silicon oxynitride grains in a fine-grained silicon nitride matrix. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 5, p. 1125-57, 1998.
70. SUEMATSU, H.; MITOMO, M. The α - β transformation in silicon nitride crystals. **Journal of the American Ceramic Society** v. 80, n. 3, p. 615-20, 1997.
71. OKAMOTO, Y.; HIROSAKI, N.; AKIMUNE, Y. e MITOMO, M. Influence of α to β phase transformation on grain growth rate of silicon nitride. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. v. 105, n. 6, p. 476-78, 1997.
72. CLARK, S. J. Structures of new oxynitrides. ISIS Experimental Report. **Rutherford Appleton Laboratory**. n. 11, p. 130, 2000.

73. PRADEILLES, RECORD, M.C; MARIN-AYRAL, R.M.. A derivate SHS method for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ elaboration. **Journal of the European Ceramic Society**, In press – corrected proof. Sept. 2005. Disponível em: <www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 04 jun. 2006.
74. RADWAN, M.; KASHIWAGI, T; MIYAMOTO, Y. New synthesis route for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramics based on desert sand. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 13, p. 2337-41, 2003.
75. 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.
76. 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.
77. 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.
78. MANESSIS; LARKER, D. Oxidation studies of silicon oxynitride ceramics. **Journal of The Eletrochemical Society**. v. 145, n. 1398, 1998.
79. 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.
80. WASHBURN, M. E. Silicon oxynitride refractories. **Ceramic Bulletin**, v. 49, n. 7, 1967.

81. FALK, L. K. I. ; RUNDGREN, K. Microstructure and short-term oxidation of hot-pressed $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2$ ($+\text{Y}_2\text{O}_3$) ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n.1, p. 28-35, 1992.
82. 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.
83. SCHWIER, G.; TEUSEL, I.; LEWIS, M. H. Characterization of SiC powders and the influence of powder properties on sintering. **Pure and Applied Chemistry**, IUPAC, v. 69, p. 1305-18, 1997.
84. EKELUND, M. ; FORSLUND, B.; ERKSSON, G. Si-C-O-N high-pressure equilibria and ΔG°_f for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n.11, p. 956-960, 1988.