

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

Cambios microestructurales en 3Y-TZP desbastada
y su influencia en la degradación hidrotérmica

TESIS DOCTORAL

Cambios microestructurales en 3Y-TZP desbastada
y su influencia en la degradación hidrotérmica

José Alejandro Muñoz Tabares

Presentada para optar al grado de Doctor por la
Universidad Politécnica de Cataluña

Dirigida por:

Dr. Marc Joan Anglada i Gomila

Departamento de Ciencia de los Materiales e
Ingeniería Metalúrgica

Noviembre 2010



A mi familia

*A Ana
por su amor, apoyo e inspiración*

*Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.
Un esfuerzo total es una victoria completa.*

Mohandas Gandhi (1869-1948)

Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo.

Albert Einstein (1879-1955)

Agradecimientos

Deseo agradecer de manera muy especial al Profesor Marc Anglada por aceptarme en su grupo de investigación para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección. Su orientación me permitió formarme y crecer como investigador y a ser autocrítico con mi trabajo, otorgándome autonomía sin dejar de ofrecerme su ayuda y rigurosidad. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios necesarios para realizar todas las actividades que componen este trabajo. Gracias profesor Anglada.

A la Universidad Politécnica de Cataluña por haber financiado mis estudios doctorales al otorgarme la beca predoctoral UPC para la investigación.

A Flavio Soldera y Frank Mücklich del grupo de investigación en Materiales Funcionales de la Universidad de Saarland (Alemania), por la oportunidad de preparar las muestras para Microscopia Electrónica de Transmisión.

Al Profesor José Reyes Gasga del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México, por su disponibilidad y generosidad para compartir su experiencia y amplio conocimiento sobre Microscopia Electrónica de Transmisión. Al acogerme en su laboratorio y brindarme su ayuda y recursos, contribuyó de manera fundamental a la finalización de este trabajo, por lo cual le estoy profundamente agradecido.

A Juan José Pavón, Emilio Jiménez Pique e Yves Gaillard, por su sencillez y disposición a enseñar y compartir sus conocimientos de forma generosa y sin presunción, han sido un ejemplo a seguir como investigadores y seres humanos, gracias.

Por el apoyo técnico brindado durante la fase experimental: a Tariq Jawhari de los servicios científico-técnicos de la Universidad de Barcelona, por su ayuda y orientación en

espectrometría Raman. A José María Manero por sus enseñanzas durante mi primera incursión en Microscopía Electrónica de Transmisión. A Néstor Veglio por su amabilidad y atención, su colaboración fue de gran ayuda en la caracterización por Difracción de Rayos X. Finalmente, a Fernando Marro y Carlos Botero por su ayuda en la obtención de la mayoría de las imágenes de AFM presentadas en este trabajo, sin ser su obligación siempre estuvieron dispuestos a ayudarme de forma incondicional, gracias.

También quiero agradecer a los estudiantes de finalización de carrera Nicolás Wackernie (2007) y Francis Grannec (2008), quienes realizaron sus proyectos conmigo y cuyo trabajo ha sido importante para la finalización de esta tesis.

Finalmente, quiero dar las gracias a todas las personas, compañeros de trabajos y amigos con quienes compartí grandes momentos durante estos años en Barcelona y de las cuales he aprendido algo que me ha hecho mejor persona. Gracias a todos.

Resumen

El empleo de cerámicas de circonita (ZrO_2) como materiales estructurales o avanzados, se basa en el aumento de tenacidad por transformación de fase tetragonal a monoclinica (t-m). De éstas, la 3Y-TZP (circonita tetragonal policristalina dopada con 3% molar de itria) posee una buena combinación de propiedades mecánicas, por lo que ha encontrado un gran campo de aplicación. Sin embargo, la transformación de fase también se puede inducir en la superficie del material por la interacción con vapor de agua. Este fenómeno es conocido como degradación hidrotérmica, debido a que produce el microagrietamiento progresivo del material y con ello la pérdida de propiedades mecánicas.

En años recientes, se ha despertado un nuevo interés por este material debido a su uso en la fabricación de restauraciones dentales (coronas, puentes y prótesis), principalmente por sus propiedades mecánicas y el aspecto estético que puede lograrse. Sin embargo, la conformación de este tipo de aditamentos requiere de diversos tipos de procesos de mecanizado, tanto para dar forma a la pieza como para lograr un acabado superficial específico. Entre estos procesos podemos mencionar: corte, desbaste, pulido, fresado con puntas de diamante, granallado (sandblasting), conformado por CAD/CAM, etc. Estos procesos, producen a su vez diferentes tipos de daño que pueden afectar la integridad estructural y la fiabilidad del material.

Así, el objetivo de esta tesis fue estudiar los cambios provocados por el proceso de desbaste en 3Y-TZP y su efecto frente a la degradación hidrotérmica. El trabajo fue dividido en cinco grandes apartados: I) introducción, II) técnicas experimentales y material, III) degradación hidrotérmica, IV) desbaste y V) conclusiones y trabajo futuro. La figura R.1 ilustra esta estructura.

El primer apartado incluye el capítulo de introducción donde se proporciona al lector los aspectos básicos del material, como estructuras cristalinas, transformaciones de fase, aplicaciones, etc. También se revisa el fenómeno de degradación hidrotérmica (características y mecanismos). Finalmente, se tratan los métodos de mecanizado empleados en este tipo de materiales, incluyendo el estado del arte sobre los cambios microestructurales asociados y como puede afectar a las propiedades.

El segundo apartado incluye dos capítulos, en el primero de ellos se presentan los métodos de caracterización empleados a lo largo de este trabajo, describiendo brevemente las técnicas, equipos y condiciones experimentales. En el segundo capítulo, se describe la metodología seguida para la conformación y preparación superficial del material estudiado, así como los resultados de su caracterización.

El tercer apartado tiene como objetivo presentar una caracterización completa de la degradación hidrotérmica de 3Y-TZP, que incluye la evaluación de la propagación subsuperficial de la fase monoclinica y su relación con la caída en las propiedades mecánicas y los cambios microestructurales. Se emplearon técnicas poco utilizadas en la caracterización de la degradación como son: Nanoindentación, Haz de Iones Focalizados (FIB) o Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), así como técnicas más ampliamente aplicadas, tales como Difracción de Rayos X (XRD) o Espectroscopia micro-Raman.

El cuarto apartado contiene tres capítulos, en el primero de ellos se estudian los cambios microestructurales producidos durante el desbaste de 3Y-TZP. Los resultados encontrados demuestran que el incremento de las propiedades mecánicas (resistencia y tenacidad a la fractura) se debe a la presencia de tensiones residuales de compresión por transformación de fase. La caracterización de la microestructura subsuperficial muestra severos cambios, algunos de ellos no reportados hasta el presente, tales como deformación plástica, recuperación y recristalización. El siguiente capítulo presenta el estudio realizado sobre los cambios microestructurales debajo de huellas de indentación y rayado, los cuales son utilizados para simular los eventos de contacto producidos durante el desbaste. Los resultados encontrados indican que la distribución de fase monoclinica y de deformación en ambos casos, son significativamente diferentes. Encontrando que el ensayo de rayado es el más conveniente para simular el desbaste, mientras que el ensayo de indentación se asemeja más a procesos como el arenado (sandblasting). Finalmente, en el último capítulo de esta sección se analiza el comportamiento frente a la degradación hidrotérmica del material desbastado. Los resultados ponen de manifiesto que este tratamiento superficial inhibe completamente la transformación de fase t-m inducida por el vapor de agua. Esta resistencia es discutida en términos de los cambios microestructurales.

Finalmente, en el último apartado se presentan las principales conclusiones de este trabajo de tesis, así como las perspectivas para trabajos futuros.

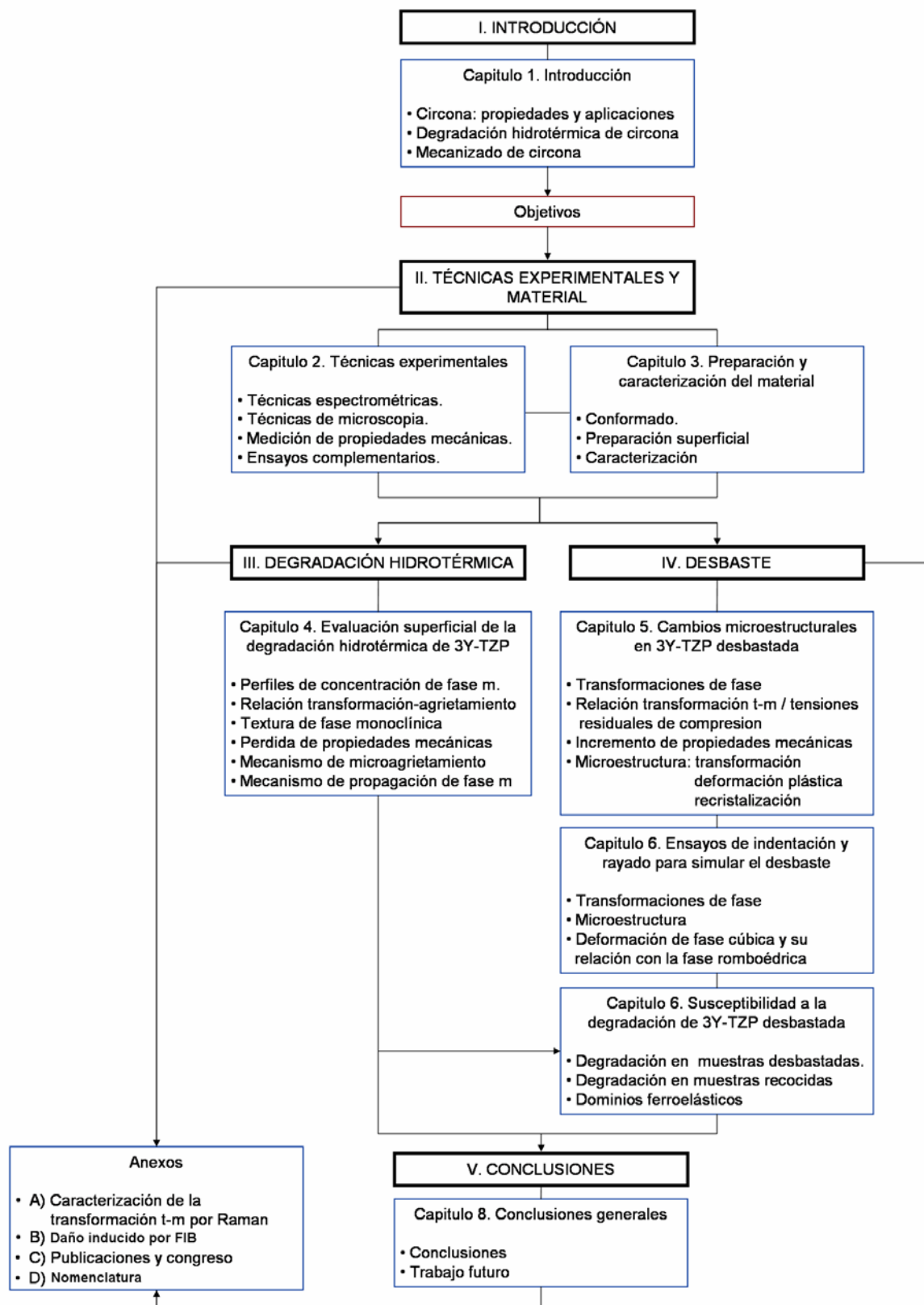


Figura R.1 Esquema de la estructura de este trabajo de tesis.

Tabla de Contenido

1 INTRODUCCIÓN	21
1.1 Circona	21
1.1.1 Formas cristalográficas de la circona.....	22
1.1.2 Estabilización de la circona pura.....	23
1.1.3 Materiales cerámicos de circona.....	24
3Y-TZP.....	25
1.1.4 Transformación de fase tetragonal a monoclinica (t-m) en la circona	26
Aproximación termodinámica de la transformación t-m.....	27
Aproximación martensítica de la transformación t-m	30
1.1.5 Aumento de tenacidad por transformación de fase	37
Transformación t-m.....	37
Cambio de dominios ferroelásticos	40
1.1.6 Aplicaciones de Y-TZP.....	41
Implantes ortopédicos y dentales	41
1.2 Degradación hidrotérmica de la circona	44
1.2.1 Factores que influyen en la degradación	45
Tamaño y forma de grano.....	45
Contenido y distribución de estabilizante.....	46
Contenido de fase cúbica	46
Porosidad	47
Efecto de tensiones residuales.....	47
1.2.2 Cinética de transformación durante la degradación hidrotérmica.....	48
1.2.3 Mecanismo de degradación (efecto del agua en la desestabilización de la fase t).....	51
Mecanismo de corrosión.....	51
Transformación por desestabilización	52

Transformación por aniquilación de vacancias.....	53
1.2.4 Determinación experimental de la transformación t-m producida durante la degradación	54
1.3 Procesos de mecanizado en circona.....	56
1.3.1 Mecanizado de materiales cerámicos.....	56
1.3.2 Daño generado durante procesos de mecanizado	57
Grietas.....	57
Zona plástica y tensiones residuales	58
1.3.3 Clasificación y mecanismo de daño generado durante procesos de mecanizado	59
Daño superficial sin intercambio de material.....	59
Daño superficial con pérdida de material (desgaste)	60
1.3.4 Procesos de mecanizado en aplicaciones protésicas.....	61
1.3.5 Desbaste en circona	62
Caracterización del daño producido por desbaste de circona	62
Transformaciones de fase en circona desbastada.....	62
Tensiones residuales en circona desbastada y su efecto en las propiedades mecánicas	66
1.3.6 Efecto del acabado superficial en la degradación hidrotérmica.....	66
OBJETIVOS	69
2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	73
2.1 Técnicas espectrométricas	73
2.1.1 Difracción de rayos X.....	73
2.1.2 Espectrometría Micro-Raman	74
2.2 Técnicas de Microscopia.....	76
2.2.1 Microscopía óptica y análisis de imagen.....	76
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido	76
2.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	76
2.2.4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	79
2.2.5 Haz de Iones Focalizados (FIB).....	79
2.3 Ensayos mecánicos	81
2.3.1 Dureza y Tenacidad a la fractura por indentación Vickers.....	81
Dureza Vickers	81
Tenacidad a la fractura.....	81
2.3.2 Resistencia biaxial	82
2.3.3 Indentación instrumentada.....	84
2.3.4 Contacto deslizante (ensayo de rayado).....	87
2.4 Otras técnicas experimentales.....	87

2.4.1	Densitometría.....	87
2.4.2	Tamaño de grano.....	87
2.4.3	Perfilometría.....	88
2.4.4	Tratamientos de degradación	88
2.4.5	Tratamientos de desbaste.....	88
3	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	89
3.1	Material.....	89
3.1.1	Conformación del material	89
3.1.2	Preparación de las muestras.	90
3.2	Caracterización del material AS.....	91
3.2.1	Microestructura	91
3.2.2	Propiedades mecánicas.....	94
	Dureza y tenacidad	94
	Módulo elástico y dureza medidos por nanoindentación	94
	Resistencia biaxial	95
4	EVALUACIÓN SUBSUPERFICIAL DE LA DEGRADACIÓN HIDROTÉRMICA DE 3Y-TZP	99
4.1	Transformación t-m producida durante degradación hidrotérmica	99
4.1.1	Distribución de fase monoclinica en profundidad	99
4.1.2	Textura de la fase monoclinica y su efecto en la cuantificación de fase.	102
4.1.3	Comparación entre XRD y espectrometría Raman.....	106
4.1.4	Efecto del medio en la degradación hidrotérmica.	108
4.2	Pérdida de propiedades mecánicas por degradación	110
4.2.1	Módulo de elasticidad y dureza medidas por nanoindentación	110
4.2.2	Estimación del espesor de capa degradada por nanoindentación	113
4.3	Microestructura sub-superficial del material AS degradado	114
4.3.1	Preparación de la muestra para TEM	114
4.3.2	Observaciones por TEM de la microestructura subsuperficial de AS degradado	115
4.4	Discusión	121
4.4.1	Mecanismo de microagrietamiento	122
4.4.2	Propagación de fase monoclinica	124
4.4.3	Relación entre la transformación t-m, microagrietamiento y pérdida de propiedades mecánicas	128
4.4.4	Micromecanismo de degradación	129
5	CAMBIOS MICROESTRUCTURALES EN 3Y-TZP DESBASTADA.....	133
5.1	Características superficiales del material AS desbastado.....	133
5.2	Análisis de fases en el material AS desbastado	134

5.2.1	Difracción de Rayos X de AS desbastada	134
5.2.2	Distribución de fase monoclinica en AS desbastada espectroscopia Raman	137
5.3	Tensiones residuales de desbaste y su efecto en el aumento de propiedades mecánicas	138
5.3.1	Relación entre las tensiones residuales y la transformación de fase t-m	138
5.3.2	Magnitud de las tensiones residuales	141
	Determinación de tensiones residuales inducidas por transformación de fase	141
	Determinación de tensiones residuales por Indentación	142
5.3.3	Aumento de la resistencia biaxial de AS desbastada	144
5.4	Microestructura sub-superficial del material AS desbastado	146
5.4.1	Preparación de la muestra	146
5.4.2	Observaciones por TEM de la microestructura superficial de AS desbastada	146
	Capa 3: zona de transformación t-m	149
	Capa 2: zona deformada	152
	Capa 1: zona de microestructura fina (reducción del tamaño de grano)	160
5.4.3	Microagrietamiento.....	165
5.5	Discusión	168
5.5.1	Capa 3: zona de transformación t-m.....	168
	Transformación t-m y su relación con las tensiones residuales de compresión	168
	Incremento en las propiedades mecánicas.....	171
5.5.2	Capa 2: zona deformada.....	172
	Mecanismo de deformación plástica	172
5.5.3	Capa 1: zona de microestructura fina	175
	Recristalización	175
	Textura	177
5.5.4	Fase Romboedrica en 3Y-TZP desbastada.....	179
5.5.5	Mecanismo de pérdida de material	180
6	ENSAYOS DE INDENTACIÓN Y RAYADO	183
6.1	Características superficiales.....	183
6.2	Análisis de fases	184
6.2.1	Distribución de fase monoclinica por espectroscopia micro-Raman	184
	Preparación de la muestra.....	185
	Toma de medidas y Mapeo micro-Raman	186
	Efecto de la profundidad de penetración del láser en la determinación de V_m	188
6.3	Microestructura subsuperficial	189
6.3.1	Preparación de la muestra	189
6.3.2	Observaciones por TEM de la microestructura subsuperficial del material rayado	190

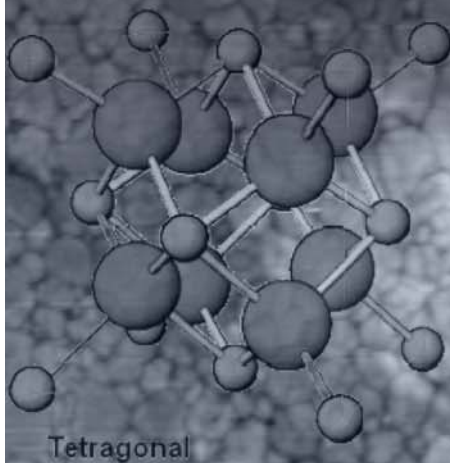
Cambios microestructurales.....	190
Deformación de la fase cúbica	199
6.3.3 Observaciones de la microestructura subsuperficial del material indentado	201
6.4 Discusión	202
6.4.1 Cambios microestructurales generados durante ensayos de indentación y rayado y su relación con el campo de tensiones	202
6.4.2 Relación entre las fases cúbica y romboédrica.....	207
7 SUSCEPTIBILIDAD A LA DEGRADACIÓN DE 3Y-TZP DESBASTADA	209
7.1 Tratamientos de degradación hidrotérmica en 3Y-TZP desbastada	209
7.2 Tratamientos de recocido en 3Y-TZP desbastada	211
7.2.1 Evolución de la microestructura del material desbastado con el tratamiento de recocido.....	211
7.2.2 Análisis de fases en el material AS desbastado y recocido	215
7.2.3 Efecto del tratamiento de recocido en las tensiones residuales de compresión..	216
7.3 Degradación hidrotérmica del material desbastado y recocido	217
7.4 Discusión	219
7.4.1 Resistencia a la degradación hidrotérmica en 3Y-TZP desbastada	219
7.4.2 Recuperación de la microestructura del material desbastado por recocido	220
Naturaleza de la textura de la fase tetragonal por cambio en los dominios ferroelásticos	221
7.4.3 Resistencia a la degradación hidrotérmica en 3Y-TZP desbastada y recocida...	221
8 CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO.....	227
8.1 Conclusiones	227
8.2 Trabajo Futuro	234
REFERENCIAS.....	239
ANEXOS	259
A Cuantificación de fase monoclinica en 3Y-TZP por espectroscopia Raman	259
A.1 Dispersión Raman	259
A.2 Espectro Raman	261
A.3 Análisis cuantitativo.....	262
A.4 Análisis de fases en cerámicos de circonita	264
A.4.1 Procedimiento Experimental	267
A.4.2 Resultados	268
A.4.3 Discusión.....	273
Fiabilidad de los modelos propuestos para la cuantificación de fase monoclinica por espectroscopía Raman.....	273

Efecto del contenido de itria en el análisis de cerámicos de circonita por espectroscopia Raman	275
A.5 Profundidad de penetración en 3Y-TZP	275
A.6 Conclusiones anexo A	277
B Daño inducido durante la preparación de muestras por FIB	279
C Publicaciones y congresos	283
D Nomenclatura	285

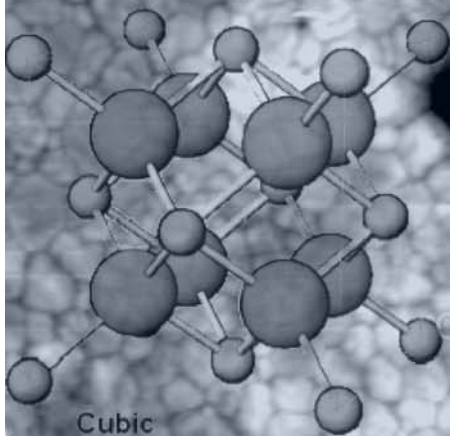
INTRODUCCIÓN



1170°C ↑
850°C - 1100°C ↓



2370°C ↓



Introducción

1

Técnicas experimentales



Preparación y caracterización del material



Evaluación subsuperficial de la degradación hidrotérmica



Cambios micro-estructurales en 3Y-TZP desbastada



Ensayos de indentación y rayado



Susceptibilidad a la degradación de 3Y-TZP desbastada



Conclusiones generales y trabajo futuro



Capítulo 1

Introducción

Actualmente, la circona es uno de los materiales cerámicos más importantes a nivel industrial debido a su excelente combinación de propiedades. Este capítulo proporciona la información básica general sobre el material estudiado así como una revisión de los temas a tratar en los siguientes capítulos.

Con este objetivo el capítulo se divide en tres secciones principales. En la primera se analizan los aspectos básicos del material, como son sus características físico-químicas, estructuras cristalinas, transformaciones de fase, mecanismo de aumento de tenacidad, aplicaciones, etc. Seguidamente, en la segunda sección se revisan las características y mecanismos del fenómeno de degradación hidrotérmica, que lleva a la pérdida de propiedades. La tercera y última sección, se ocupa de la revisión de los métodos de mecanizado empleados comúnmente en los procesos de conformación de este tipo de materiales. En el caso de la circona, estos procesos ocasionan cambios microestructurales asociados a las transformaciones de fase que pueden afectar a las propiedades del material y comprometer su fiabilidad.

1.1 Circona

La circona (ZrO_2) es un importante material tecnológico debido a su variada combinación de propiedades intrínsecas, entre las que destacan: dureza, módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, conductividad iónica, resistencia mecánica y elevada tenacidad a la fractura. Gracias a estas propiedades el material ha encontrado diversos campos de aplicación, tales como: sensores, células de combustible, barreras térmicas (alabes de turbinas), implantes y aplicaciones estructurales. No fue hasta 1975 cuando este material despertó interés como material de ingeniería, fecha en la cual se descubrió que la fase tetragonal de la circona (fase estable a alta temperatura)

podía retenerse a temperatura ambiente con la adición de dopantes como Y^{3+} o Ca^{2+} . Antes de este descubrimiento, el uso de la circona estaba restringido a aplicaciones no estructurales debido a los problemas asociados al cambio de fase que presenta. Así, durante el enfriamiento del material la fase tetragonal transforma a fase monoclinica (estable a temperatura ambiente). Esta transformación que ocurre a unos 950 °C durante el enfriamiento, es de carácter martensítico y está acompañada de un cambio de volumen positivo (expansión) de 0.04 y, una deformación de cizalla de 0.16. La imposibilidad de acomodar este importante cambio de volumen produce grandes tensiones residuales que inducen el microagrietamiento de las piezas y hace inservible al material para aplicaciones estructurales.

Un importante efecto de la estabilización de la fase tetragonal, es el mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase. Este fue reportado por primera vez por R.C. Garvie, R.H. Hannink y R.T. Pascoe [GHP75]*, en el conocido artículo "Ceramic Steel?". En términos simples, el aumento de tenacidad ocurre cuando las tensiones de tracción en la proximidad de la punta de una fisura activan la transformación tetragonal-monoclinica (referida a partir de ahora como transformación t-m), lo cual genera un campo de tensiones de compresión asociado a la constricción del material transformado (aumento de volumen) por el material circundante. Esta compresión se opone a la propagación de la fisura e induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material [MCE82] [ANG81].

Pese al incremento de la tenacidad mediante este mecanismo, la transformación t-m ha sido también el punto débil de la circona debido principalmente al fenómeno de degradación hidrotérmica, también conocido como envejecimiento o degradación a baja temperatura. Este fenómeno ocurre por la lenta transformación de la superficie a fase monoclinica cuando el material está en ambientes húmedos durante largos periodos de tiempo [YHO88] [LAW95] y, trae como consecuencia la pérdida de resistencia mecánica [MBR04] debido a que ésta transformación esta acompañada de microagrietamiento.

1.1.1 Formas cristalográficas de la circona

La circona pura presenta tres formas polimórficas dependiendo de la temperatura. La fase cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) tiene una estructura tipo fluorita (centrada en las caras) y es estable a temperaturas desde 2370 °C hasta 2680 °C (fusión). Los parámetros de red de

* Las referencias en este trabajo se nombran con un código de tres letras y dos números. Las letras corresponden a las iniciales del apellido de los tres primeros autores, en caso de que sólo haya uno o dos autores las letras corresponderán al apellido del primer autor. Los dos números indicaran el año de la publicación. En el caso que dos referencias coincidan en su nomenclatura, se diferenciaran con una letra minúscula al final en orden alfabético.

esta fase son $a=b=c=5.1350\text{\AA}$, con las posiciones X, Y, Z de los iones Zr en (0,0,0) y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y la de los oxígenos en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$.

La fase tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$) es estable a temperaturas entre $1200\text{ }^\circ\text{C}$ y $2370\text{ }^\circ\text{C}$ y tiene una celda primitiva centrada en el cuerpo que contiene dos unidades ZrO_2 . En la literatura es común describir la celda tetragonal en términos de la estructura tipo fluorita, con el ánimo de hacer una comparación directa con la fase cúbica y monoclinica las cuales tienen cuatro unidades ZrO_2 cada una. Así, las fases t se describen en términos de distorsiones de la estructura fluorita con sus ejes aproximadamente paralelos [GHS89]. Los parámetros de red en esta notación son: $a=b=5.0910\text{\AA}$, $c=5.1790\text{\AA}$, con las posiciones X, Y, Z de los iones Zr en (0,0,0) y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, mientras que los oxígenos están localizados en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0.2853), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0.7853), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0.7147), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0.7147), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0.2853), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0.2147), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0.2147), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0.7853)$.

Finalmente la fase monoclinica (grupo espacial $P2_1/c$) es estable a temperaturas por debajo de $950\text{ }^\circ\text{C}$. Los parámetros de red, refinados por Patil y Subbarao [PAT69], son: $a=5.1415\text{\AA}$, $b=5.2050\text{\AA}$, $c=5.3128\text{\AA}$, con $\beta_m=99.22^\circ$ (ángulo entre a y c).

Por otro lado, se han encontrado experimentalmente una serie de fases ortorrómbicas estables a altas presiones. La primera de éstas, denotada O_{I} , aparece a presiones comprendidas entre 3.5 y 10 GPa y hasta 25 GPa. A presiones mayores aparece una segunda fase (O_{II}) estable hasta 70 GPa aproximadamente [DOR04]. Finalmente, se ha reportado la existencia de fase romboédrica en materiales sometidos a procesos de mecanizado, sin embargo en la literatura no existe aún consenso sobre su naturaleza. Este tema se tratará con más detalle en la sección 1.3.

1.1.2 Estabilización de la circona pura

El empleo de cerámicas de circona como materiales estructurales o avanzados se basa en la capacidad de retener la fase tetragonal metaestable a temperatura ambiente y, en la capacidad de transformarla bajo tensión en los puntos cercanos a la punta de una grieta [GHP75]. La estabilidad de la fase tetragonal se logra mediante la adición de óxidos estabilizantes como CaO, MgO, CeO_2 e Y_2O_3 , cuyo papel es la creación de vacantes dentro de la estructura cristalina [SHU05]. La razón reside en que en la circona monoclinica el número de coordinación de los iones Zr^{4+} es 7, mientras que en la circona tetragonal y cúbica el número es 8. La fase m es estable a temperatura ambiente debido a que su número de coordinación se ve favorecido por la naturaleza covalente de los enlaces Zr-O. Al incrementar la temperatura, la concentración de vacancias de oxígeno aumenta. Para acomodar estas vacancias térmicamente generadas, la estructura cambia a una con número

de coordinación 8 (fases tetragonal y cúbica). La estabilidad de la fase t requiere pequeñas concentraciones de vacancias, mientras que la fase c requiere un número mucho mayor [SHU05].

En el caso descrito, la concentración de vacancias de oxígeno se produce por las altas temperaturas (cambio en la presión de oxígeno). Sin embargo, éstas también pueden ser generadas a bajas temperaturas por otros medios, por ejemplo vacío [MLG00] o por la adición de cationes trivalentes en la red de la circona, puesto que la concentración de vacancias viene entonces determinada por el equilibrio entre cargas positivas y negativas. En cuanto a la influencia del tamaño del ión, Li et. al. [LCP94] mostraron que tanto iones con diámetros superiores o inferiores al ión de circonio son eficaces para la estabilización de las fases de alta temperatura a temperatura ambiente. Con cationes de diámetro mayor, tales como Y^{3+} y Gd^{3+} , es posible estabilizar tanto la fase t como la c, debido a que favorecen la coordinación 8 permitiendo así la asociación de las vacancias con los iones Zr^{4+} . La concentración de éstas dependerá entonces de la concentración de iones dopantes (y no del elemento), pudiendo retener la fase c (alta concentración de vacancias) al aumentar la cantidad de estos iones. En el caso de iones con diámetros menores al Zr^{4+} solo se puede retener la fase tetragonal, puesto que estos iones favorecen la coordinación 6. Como consecuencia solo se produce un número limitado de vacancias con altas concentraciones de dopante.

1.1.3 Materiales cerámicos de circona

Los materiales cerámicos de circona (monolíticos o compuestos) son referidos comúnmente como ZTC por sus siglas en inglés (ZrO_2 Toughened Ceramics). De esta familia, los sistemas más estudiados se clasifican en tres categorías: TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals), PSZ (Partially Stabilized Zirconia) y DZC (Dispersed Zirconia Ceramics).

La circona TZP es un material compuesto por fase tetragonal casi al 100%, con un tamaño de grano en el rango de 0.2-1 μm . Generalmente se estabiliza con óxidos de Itria o Ceria, por lo que se designa con los prefijos “Y” y “Ce” (respectivamente) y un número que representa la concentración de dicho óxido en porcentaje molar. Por ejemplo, la 3Y-TZP representa una circona tetragonal policristalina estabilizada con 3% molar de Y_2O_3 . Por otro lado, la PSZ está formada por granos relativamente grandes de fase cúbica con precipitados (de forma lenticular) de fase tetragonal en su interior. La PSZ se obtiene mediante la adición de altas concentraciones de óxidos estabilizantes (8-10 %mol), generalmente Magnesia (Mg) o Calcia (Ca) y sinterización a alta temperatura ($\sim 1600^\circ C$). Finalmente, los cerámicos

DZC son materiales compuestos por una dispersión de circona tetragonal (típicamente 5-30 % en peso) en una matriz cerámica, donde las propiedades mecánicas, en especial la tenacidad a la fractura, dependerán mucho de la transformabilidad de la circona dispersada. El ejemplo más reconocido de estos materiales es ZTA (ZrO_2 Toughened Alumina) debido a su gran desarrollo comercial [HKM00].

Algunos trabajos han intentado combinar las propiedades de la Y-TZP (resistencia) y la Y-PSZ (tenacidad de fractura) [RUH81] [RUR96] [CFL01] [JUY04]. Para lograrlo han realizado tratamientos térmicos en materiales Y-TZP a temperaturas $>1500^\circ C$ posterior a la sinterización [CCS01] [JUY04]. Durante los tratamientos, los granos tetragonales crecen de tamaño y el contenido de itria se redistribuye. El producto final es un material con una microestructura intermedia entre Y-TZP y Y-PSZ, denominados generalmente materiales con estructura dúplex o Y-TZP/PSZ. Esta microestructura se caracteriza por tener grandes granos cúbicos con fase tetragonal dispersa (PSZ) rodeados por granos tetragonales más pequeños (Y-TZP). Dependiendo de la temperatura y el tiempo de tratamiento, la microestructura obtenida se acercará más a un tipo o al otro [CCS01]. Las propiedades de los materiales así obtenidos fueron estudiadas por Casellas et. al. [CFL01], quienes concluyeron que el material Y-TZP tratado durante 2 horas a $1650^\circ C$ presentaba una excelente combinación entre resistencia mecánica y tenacidad a la fractura, debido a la mayor capacidad de transformación de la fase tetragonal responsable del mecanismo de aumento de tenacidad.

3Y-TZP

Uno de los materiales cerámicos de circona que ha hallado mayor campo de aplicación es la 3Y-TZP [LAN82b]. Este, tiene una alta resistencia a la fractura ($\sim 1 GPa$) debido a que su microestructura está formada completamente por granos tetragonales con un tamaño del orden de cientos de nanómetros y a que presenta una moderada tenacidad a la fractura ($4-5 MPa\sqrt{m}$) [PIC99] [TKT84]. Por el contrario, otras cerámicas, como la Y-PSZ ó Ce-TZP, poseen una microestructura con grandes granos cúbicos que les confieren una alta tenacidad a la fractura ($\sim 8-10 MPa\sqrt{m}$), pero tienen una resistencia significativamente menor comparada con Y-TZP [BES92] [RUR96].

En la figura 1.1 se muestra el diagrama de fase ZrO_2 - Y_2O_3 , que fue propuesto inicialmente por Scout et. al. [SCO75]. Sin embargo, existen discrepancias sobre la posición exacta de los límites de la zona de coexistencia de las fases cúbica y tetragonal [HEU80], por lo que se pueden encontrar diferencias de hasta un 3% en la proporción de fases presentes. Más recientemente, Fabrichnaya et. al. [FAB04] han propuesto las regiones de

transición entre las fase monoclinica, tetragonal y cúbica en no-equilibrio, indicadas por las líneas discontinuas en la figura 1.1.

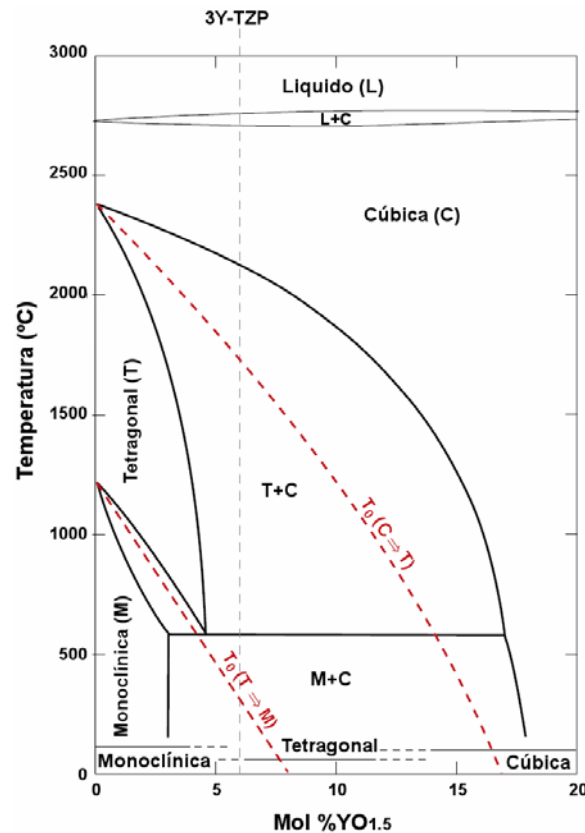


Figura 1.1. Diagrama de fases para el sistema $Y_2O_3-ZrO_2$ [SCO75], Los símbolos m, t y c se refieren a circona monoclinica, tetragonal y cúbica, respectivamente. Las líneas discontinuas indican las regiones de transición en no-equilibrio [FAB04].

1.1.4 Transformación de fase tetragonal a monoclinica (t-m) en la circona

La transformación de fase tetragonal-monoclinica es la más importante ya que es la responsable de la mejora de la resistencia a propagación de grietas. La transformación ocurre por cizalladura adifusional y es de carácter martensítico y reversible [PLM99]. Al ser de naturaleza martensítica, el cambio de estructura involucra el movimiento simultáneo y cooperativo de átomos una distancia menor al diámetro de un átomo, lo que produce un cambio abrupto en los parámetros de red [GHS89] debido principalmente a la deformación de cizalla de 9° del eje c tetragonal, el cual define el ángulo β_m de la fase monoclinica. Por otro lado, presenta histéresis térmica en los ciclos de calentamiento y enfriamiento. Así la transformación t-m (circona pura) ocurre a $\approx 950^\circ C$ (denominada temperatura M_s), mientras que la inversa comienza a $1150^\circ C$ (denominada temperatura A_s). A continuación se presentaran dos enfoques para describir la transformación t-m, primero desde un punto de vista termodinámico y luego desde la teoría cristalográfica de la transformación martensítica,

que servirán para interpretar los resultados y desarrollar las discusiones en los capítulos posteriores.

Aproximación termodinámica de la transformación t-m

A continuación se describirá en detalle el análisis termodinámico de la transformación t-m reportado por Lange [LAN82a], quien consideró inicialmente una partícula tetragonal esférica embebida en una matriz. La transformación t-m descrita en términos del cambio de la energía libre ($\Delta G_{t \rightarrow m}$) de la partícula, viene dada por:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G^c + \Delta U_{se} + \Delta U_s \quad (1-1)$$

donde ΔG^c es la diferencia en la energía libre entre la fase tetragonal y monoclinica y es la fuerza motriz de la transformación ya que es < 0 para temperaturas por debajo de la temperatura de equilibrio M_s . Este término depende obviamente de la temperatura y de la composición (concentración de vacancias) y está dado por la siguiente expresión:

$$\Delta G^c = \Delta S_{t \rightarrow m} (M_s - T) = q \left(1 - \frac{T}{M_s} \right) \quad (1-2)$$

siendo $\Delta S^{t \rightarrow m}$ el cambio en la entropía, T la temperatura y q el calor de transformación. Si $\Delta G_{t \rightarrow m} > 0$, $|\Delta G_c| < \Delta U_{se} + \Delta U_s$, por tanto la partícula permanecerá en fase tetragonal. Si, por el contrario, $\Delta G_{t \rightarrow m} \leq 0$, la partícula transformará a fase monoclinica.

El término ΔU_{se} (> 0) hace referencia al cambio de energía de deformación asociada al cambio de volumen y forma debido a la transformación. Está compuesto por una componente dilatacional y otra de cizalla (superíndices D y S, respectivamente). La primera de estas componentes (cambio de volumen) es descrita por Eshelby [ESH57]:

$$\Delta U_{se}^D = \frac{1}{2} \sigma e_{t \rightarrow m} \quad (1-3)$$

donde σ representa el estado de constreñimiento (tensión) uniforme de la partícula transformada en ausencia de cualquiera tensión inicial, mientras que e es la deformación de la transformación (expansión de volumen) en ausencia de constreñimiento. La ecuación 1-3 puede ser rescrita explícitamente en términos de las propiedades elásticas de la matriz (denotada con el subíndice m") y de la partícula (subíndice p) si asumimos un cambio de volumen isótropo, de tal modo que $e = 1/3(\Delta V/V)$, obteniendo la siguiente expresión:

$$\Delta U_{se}^D = \frac{k_o}{6} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \quad (1-4)$$

con

$$k_o = \frac{2E_p E_{m''}}{(1 + \nu_{m''})E_p + 2(1 - \nu_p)E_{m''}} \quad (1-5)$$

siendo $(V/\Delta V)$ el cambio de volumen asociado a la transformación (~ 0.05), k_o una constante elástica, E el módulo de Young y ν el coeficiente de Poisson.

La segunda componente (cizalladura) viene dada por la ecuación 1-6, donde μ es el módulo de cizalla, γ es la deformación de cizalla y τ es la tensión de cizalla [GAR85].

$$\Delta U_{se}^S = \frac{1}{2} \mu \gamma_{t \rightarrow m}^2 = \frac{1}{2} \tau \gamma_{t \rightarrow m} \quad (1-6)$$

Evans et. al. [EBD81] propusieron una expresión para ΔU_{se}^S , ajustada a valores empíricos, que tuviera en cuenta la reducción en la deformación si la partícula pierde coherencia, así como por el acomodo de la deformación de cizalla por la formación de un número η de variantes durante la transformación (fijado en 8 por los autores, de acuerdo a las observaciones experimentales):

$$\Delta U_{se}^S = \frac{1}{2} \mu \gamma_{t \rightarrow m}^2 \frac{0.64}{\eta} \quad (1-7)$$

Así pues, el termino ΔU_{se} depende de las propiedades elásticas de la partícula y la matriz que la rodea, así como de la presencia de tensiones internas o externas. La existencia de tensiones de tracción hidrostática y de cizalla reducirán su valor, desestabilizando la fase tetragonal, mientras que tensiones de compresión (hidrostáticas) lo incrementará haciendo más difícil la transformación

Finalmente $\Delta U_s (>0)$, es el cambio en energía asociada a la formación de nuevas superficies donde ocurre la transformación (grietas e intercaras de variantes monoclinicas). Lange [LAN82a] expresó este cambio de energía por unidad de volumen de la siguiente manera:

$$\Delta U_s = \frac{A_m \gamma_m - A_t \gamma_t}{V} = \frac{6(\gamma_m - g_s \gamma_t)}{D} \quad (1-8)$$

siendo A_t y A_m las áreas de la fase tetragonal y monoclinica respectivamente, γ_m y γ_t las energías superficiales específicas correspondientes, $V = \pi D^3 / 6$ el volumen transformado, D el diámetro de la partícula transformada y, finalmente, $g_s = A_t / A_m$.

Efecto de tensiones externas: El desarrollo anterior asume un sistema libre de cualquier tensión externa o interna. Sin embargo, la presencia de tensiones residuales es común tanto debido a los propios tratamientos térmicos como durante el mecanizado. Así el estado energético de una partícula tetragonal constreñida y sometida a una tensión externa se ve modificado por el cambio en las deformaciones implicadas. Las componentes del cambio de energía de deformación se pueden definir de la manera siguiente:

$$\Delta U_{se}^D = \frac{1}{2} (\sigma_{t \rightarrow m} \pm \sigma_r) (e_{t \rightarrow m} \pm e_r) \quad (1-9)$$

$$\Delta U_{se}^S = \frac{1}{2} (\tau_{t \rightarrow m} \pm \tau_r) (\gamma_{t \rightarrow m} \pm \gamma_r) \quad (1-10)$$

El signo depende del tipo de tensión residual sobre la partícula. Así una tensión de compresión se opondrá al cambio de volumen involucrado en la transformación, por lo que el cambio en la energía de deformación aumentará. Mientras que tensiones de tracción o cizalla producirán el efecto contrario, favoreciendo la transformación

Efecto del microagrietamiento y maclado: Si durante la transformación se presentan grietas, el cambio en la energía libre estará dada por:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G^c + \Delta U_{se} f_c + \frac{A_c \gamma_c}{V} + \Delta U_s \quad (1-11)$$

donde f_c es la fracción de energía de deformación en presencia de microagrietamiento, A_c el área total de las microgrietas, γ_c la energía específica de fractura y V el volumen de la partícula transformada. Así, el término $A_c \gamma_c / V$ es la energía por unidad de volumen de material transformado asociado a la formación de nuevas superficies debido al microagrietamiento.

Si, por el contrario, ocurre solamente maclado (variantes monoclinicas), el cambio en la energía libre estará dada por:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G^c + \Delta U_{se} f_T + \frac{6\gamma_T g_T}{D} + \Delta U_s \quad (1-12)$$

donde f_T es la fracción de energía de deformación liberada en presencia de maclado, $6\gamma_T g_T/D$ representa el cambio en energía superficial inducida por maclado por unidad de material transformado, $g_T = A_T/\pi D^2$ es el área de las variantes formadas normalizada por el área de la partícula transformada. Las ecuaciones 1-11 y 1-12 pueden combinarse para obtener una expresión para el cambio en la energía libre cuando se presente tanto maclado como microagrietamiento. Así, Lange [LAN82b] demostró que en presencia de estos fenómenos combinados se reduce el cambio de energía de la transformación debido a la relajación de las tensiones residuales (internas y externas).

Aproximación martensítica de la transformación t-m

Una transformación martensítica es el cambio de fase (estructura cristalina) en estado sólido que es atérmica, sin difusión y que involucra el movimiento cooperativo y simultáneo de átomos una distancia menor a un diámetro atómico [BIL56] [CHR65] [PET70] [NIS78] [COC79] [CHR90] [CHR95]. El cambio de forma (instantánea) que ocurre durante la transformación juega un importante rol en los mecanismos de aumento de tenacidad y degradación hidrotérmica del material, por lo que es importante determinar la magnitud y direcciones de sus componentes dilatacional (cambio de volumen) y de cizalla (cambio de forma) en términos cristalográficos.

Teoría fenomenológica de la transformación martensítica: Experimentalmente se ha encontrado que la geometría asociada a la transformación martensítica se puede describir mediante la existencia de un plano invariante (*invariant plane strain* IPS), o en otras palabras, la transformación ocurre por una deformación de cizalla pura que forma un plano común (que hace de frontera) entre la fase precursora (austenita) y la fase formada (martensita). Utilizando este criterio, se desarrolló la teoría fenomenológica de la transformación martensítica para describir el cambio de forma de la transformación [WAY64] [WEC53] [BOW54a] [BOW54b] [MaC54] [MaC57]. Esta teoría describe la transformación martensítica sólo en términos matemáticos pero no describe el mecanismo físico. Algunas características geométricas de la transformación se enumeran a continuación:

- (1) la formación de una placa de martensita en un grano superficial crea generalmente un relieve en dicha superficie.
- (2) la orientación cristalográfica entre la fase precursora y la placa de martensita, es precisa, reproducible e invariante.

- (3) la fase martensita tiene a menudo una distribución periódica de maclas en su interior.

La figura 1.2 muestra un esquema del cambio de forma producido por una placa de martensita. En esta imagen las líneas de referencia dibujadas en la superficie permanecen rectas después de la transformación (segmentos AB y BC, en los planos de referencia P1-P4 y M1-M4 respectivamente). Esto indica que la transformación es lineal, pudiendo describir su deformación con una matriz. Además, el hecho de que no se produzca discontinuidad en el plano que separa ambas fases indica que dicho plano no está distorsionado ni rotado (plano invariante o de hábito)

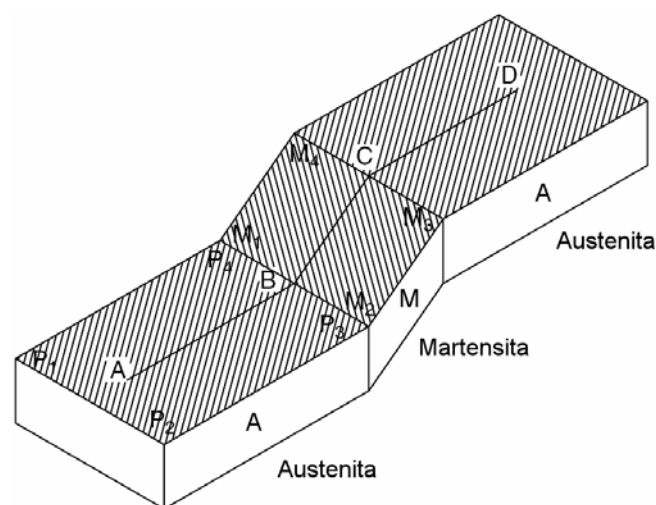


Figura 1.2. Deformación causada por la formación de una placa de martensita ($M_1M_2M_3M_4$) en una matriz de austenita ($P_1P_2P_3P_4$). La línea recta AD en la austenita se convierte en la línea ABCD después de la transformación, donde el segmento BC está sobre la placa de martensita. El hecho de que este segmento sea recto, indica que la interfase martensita/austenita no está rotada ni distorsionada.

Así pues, conocidas las condiciones (geométricas) necesarias para transformar una fase en otra a través de una transformación martensítica, podemos definir las deformaciones requeridas. Primero que todo, es necesario aplicar una deformación de red, que es simplemente la deformación necesaria para convertir una estructura cristalina en otra. Esta deformación se describe generalmente a través de tres vectores perpendiculares en la fase precursora los cuales permanecen así después de la transformación, que son llamados ejes de deformación principales (generalmente se emplean los parámetros de red de las diferentes celdas para definir estos vectores, es decir la correspondencia de red). Esta deformación se denominada deformación de Bain (**B**), puesto que fue definida por Bain en 1924 [BAI24].

En el caso de la circona, esta deformación implica un cambio de volumen positivo (ΔV) de 0.045 (~4%) que corresponde a la diferencia entre el volumen de la celda tetragonal y monoclinica. Un análisis de esta deformación muestra inmediatamente que por si sola no cumple la condición de plano invariante (ver referencia [KEL02] para más detalle). Es más, a nivel microscópico el plano que limita ambas fases (plano de hábito) no es un plano de átomos que permanezca invariante después de la transformación, por lo que el desajuste que existe entre las fases (por la diferencia que existe entre los parámetros de red) se acumulará periódicamente, produciendo una importante deformación macroscópica la cual no concuerda con las observaciones experimentales.

Por tanto, se tiene que aplicar una nueva deformación que tenga en cuenta la diferencia entre la deformación macroscópica y la de red. Los mecanismos de deformación que cumplen esta condición son el deslizamiento o el maclado, que aplicados a la transformación martensítica se denominan cizalla de red invariante (**L**) (lattice invariant shear LIS). Para la circona, la magnitud de esta cizalla (γ) es de 0.15. Un punto importante de este tipo de deformación es que puede cambiar de sentido, mientras que la deformación de red no puede (siempre es positiva para la transformación t-m).

La figura 1.3 muestra el esquema de la transformación de red de una estructura en otra (1.3a y b). La deformación de red genera un cambio en las dimensiones de las celdas (líneas resaltadas en cada figura), además un gran cambio de forma reflejado en la rotación del vector AB en el vector A'B'. La deformación de cizalla, puede entonces devolver la magnitud del vector A'B' al valor de AB (plano invariante) sin cambiar la deformación de red, mediante deslizamiento (1.3c) o maclado (figura 1.3d). En el caso de maclado, la deformación de cizalla produce dos variantes (twin-related variants) que componen la placa de martensita. Finalmente, debe aplicarse una rotación (**R**) (rigid body rotation RBR) para garantizar que el plano de hábito sea un plano no rotado. La deformación total macroscópica producida por una transformación martensítica que satisface el criterio de plano invariante (IPS), estará dada entonces por:

$$S = RLB \quad (1-13)$$

Como ya se dijo anteriormente, el orden de estas deformaciones no tiene significado físico. La figura 1.4 resumen el análisis de la teoría fenomenológica de la transformación martensítica (no el mecanismo físico de la transformación).

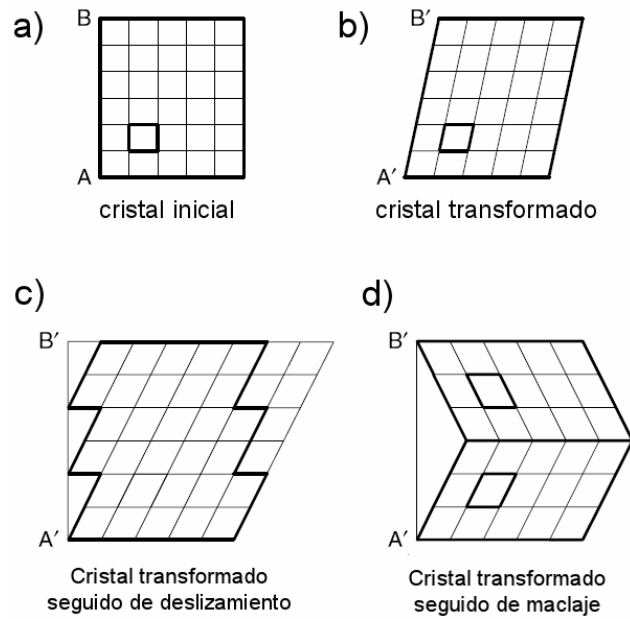


Figura 1.3. a) Cristal no transformado. b) Cristal después de la deformación de red, que produce una gran deformación evidenciada por la rotación del vector AB en el vector $A'B'$, esta deformación es reducida mediante, c) cizalla por deslizamiento, d) maclado.

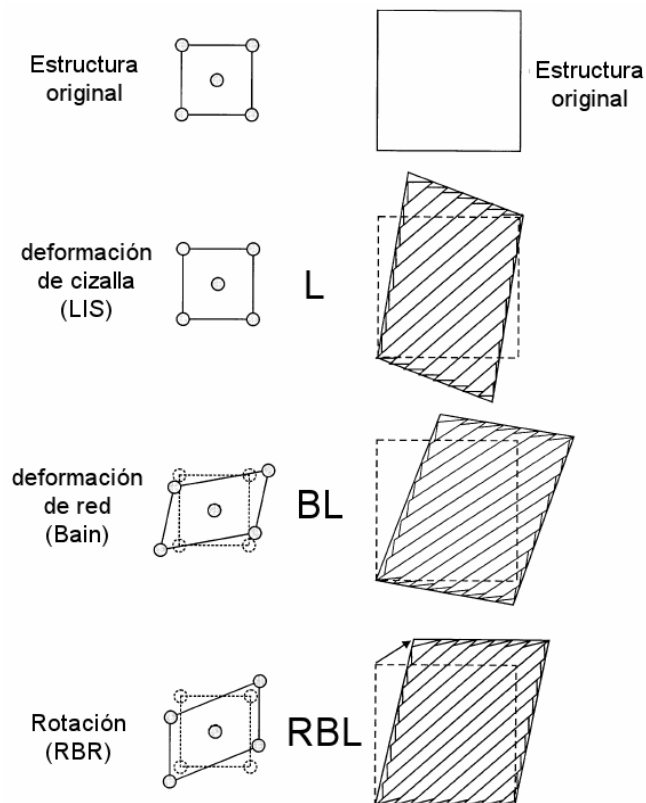
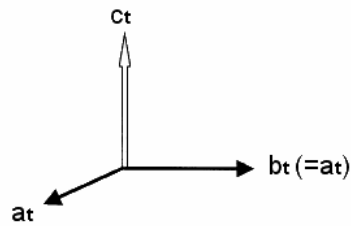


Figura 1.4. Esquema de los pasos descritos por la teoría fenomenológica de la transformación martensítica. Los cambios en la estructura cristalina se muestran a la izquierda, mientras que los cambios macroscópicos se muestran en la derecha.

Transformación martensítica en circonita: La correspondencia de red, junto con los parámetros de red definen la deformación de Bain. Para la transformación tetragonal a monoclinica en la circonita, existen tres correspondencias de red simples las cuales se determinan a partir de cual de los ejes de la celda monoclinica (a_m , b_m , c_m) proviene del eje c de la fase tetragonal (c_t). Estas correspondencias se denominan, de acuerdo a Kriven et. al. [KFK81], correspondencias A, B y C respectivamente.

De estas correspondencias, la A y B son las que tienen menor concordancia entre la fase tetragonal y la monoclinica (puesto que c_t es mucho más largo que el eje a_m y b_m) y en consecuencia ocurre mayor deformación de la red. Sin embargo, en la correspondencia B una de las deformaciones principales es casi cero (debido a la cercanía de los parámetros de red a_t y b_t con a_m), por lo que esta correspondencia es la más factible de las dos debido a la pequeña magnitud de su deformación de cizalla (γ). La correspondencia C tiene la deformación de red más pequeña, ya que el eje tetragonal más largo coincide con el eje monoclinico más largo. Por esta razón, aunque su deformación de cizalla no es tan pequeña como la correspondencia B, su ocurrencia se ve favorecida.

Esta notación, propuesta por Kriven [KFK81], no puede distinguir las diferentes variantes de una misma correspondencia de red, las cuales producen diferentes versiones de la misma correspondencia cristalográficamente equivalentes. En este sentido, Kayakawa et. al. [HAO89a] [HAO89b] [HAO90] introdujeron un sistema más completo para describir todas las posibles correspondencias entre la celda tetragonal y monoclinica. Así, en la transformación t-m las tres correspondencias A, B y C relacionan los vectores de la celda unidad de las dos fases. En la fase tetragonal estos tres vectores forman un sistema ortogonal, mientras que en la celda monoclinica el ángulo β_m entre los vectores a_m y c_m es de 99° aproximadamente. Por lo tanto, es imposible que en cualquiera de las correspondencias los pares de vectores entre las dos fases sean siempre paralelos. Por ejemplo, si tomamos el eje b_m que es perpendicular a los otros dos (a_m y c_m) de tal forma que sea exactamente paralelo al eje b_t (correspondencia ABC), entonces uno sólo de los ejes monoclinicos (a_m o c_m) será paralelo a su par en la celda tetragonal. Esta configuración establece entonces dos posibles orientaciones (variantes): en una de ellas el eje a_m es paralelo a su par en la celda tetragonal que lleva a la relación $(001)_m // (001)_t$, mientras que en la otra variante el eje c_m será paralelo al eje c_t (desviación $<1-2^\circ$), con el plano $(100)_m$ paralelo al $(100)_t$. Estas dos variantes, combinadas con las tres correspondencias de red básicas dan un total de seis posibles relaciones de orientación denominadas A-1, A-2, B-1, B-2, C-1 y C-2, las cuales se describen en la figura 1.5



Este cristal tetragonal puede transformarse a monoclinico, de tal forma que se convierta en:

a_m - correspondencia BCA) ó
 b_m - correspondencia CAB) ó
 c_m - correspondencia ABC)

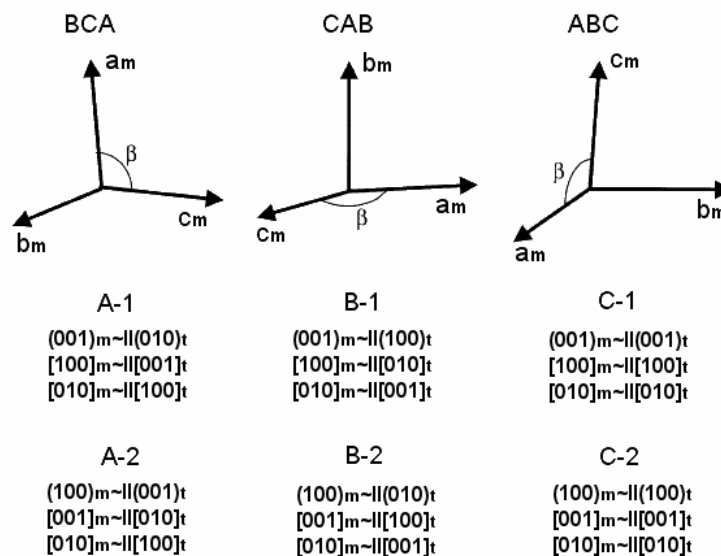


Figura 1.5. Esquema de las tres correspondencias principales A, B y C de la transformación t-m en circonita, junto con las dos relaciones de orientación posibles para cada correspondencia.

Durante la transformación t-m, estas variantes pueden combinarse de diferentes formas para acomodar la deformación de cizalla que induce el cambio de forma. Por ejemplo, las variantes ABC y \overline{ABC} están relacionadas por una rotación de 180° alrededor de la dirección $[100]_t$, si cada una de estas dos variantes tiene una relación de orientación C-2 se obtendrán dos orientaciones monoclinicas con una relación de macla $(100)_m$. En el caso de tener una relación de orientación C-1, se obtendrá una relación de macla $(001)_m$. También es posible combinar diferentes correspondencias (ABC y $\overline{BA\overline{C}}$) para producir dos variantes monoclinicas relacionadas por el plano $(110)_m$.

Estas variantes monoclinicas son referidas comúnmente en la literatura como variantes relacionadas por macla o "twin-related variants", debido a que su apariencia se asemeja a la de las maclas. Sin embargo, esta apariencia es en esencia un accidente de la cristalografía de la transformación [HA090] [KEL02], donde cada macla es en realidad una placa de martensita monoclinica individual que se relaciona por un plano con la placa

adyacente, análogo a un plano de macla. De esta forma se reduce la deformación de cizalla de la transformación, tal como se describe en la teoría fenomenológica de la transformación martensítica (figura 1.3)[†].

Propagación de la transformación martensítica en circona: una vez que la transformación ha sido inducida en el material, por ejemplo, por la aplicación de una tensión externa, se generan tensiones internas en las zonas aledañas producto de la deformación inducida por la transformación. Estas tensiones, producen a su vez nueva transformación y condicionan la propagación siguiendo dos mecanismos principales:

1) El primero es la formación de variantes autoacomodadas, que se esquematiza en la figura 1.6a). Como se comentó en la sección anterior, las correspondencias de red A, B, C dan lugar a seis juegos de orientaciones posibles (variantes) que poseen cambios de forma esencialmente iguales, pero con direcciones opuestas. Así, cuando se forma una primera placa de martensita (figura 1.6a (1)) su deformación automáticamente genera una tensión en la matriz circundante (esta tensión se opondrá a la deformación), que eventualmente promoverá la formación de otra placa de martensita. Esta nueva placa tendrá un plano de hábito aproximadamente paralelo, además de una deformación de cizalla igual pero de signo opuesto al de la placa inicial (figura 1.6a (2)). La transformación t-m total de una partícula por variantes autoacomodadas ((figura 1.6a (3-4)), tendrá una componente dilatacional o de cambio de volumen (marcado con líneas punteadas en la figura 1.6) positivo e igual a ~ 4%, mientras que su componente de cizalla efectivo será casi cero, ya que las diferentes variantes tienden a compensar entre sí su deformación de cizalla individual. Siguiendo este mecanismo, se disminuirá la deformación total de la transformación, el estado final de la partícula transformada estará gobernada únicamente por el incremento en el cambio de volumen (ΔV).

2) El segundo es el llamado mecanismo de propagación autocatalítica, que está relacionado con la formación de variantes autoacomodadas. Este mecanismo, típico de TZP, se ilustra en la figura 16b y se describe a continuación. Cuando una placa de martensita se forma en un grano (figura 1.6b (1)), ésta se propaga hasta su límite de grano donde, debido a la deformación, se genera una tensión local en el grano vecino. Esta tensión residual inducirá la transformación en este segundo grano, en donde la placa de martensita formada tendrá un plano de hábito aproximadamente paralelo al de la placa

[†] Las primeras observaciones por TEM de la transformación t-m reportaron la existencia de maclado generalizado del tipo $(100)_m$ y $(110)_m$, el cual fue atribuido a la cizalla de red invariante (LIS). Sin embargo, Choudhry y Crocker [CHO84] determinaron que maclas del tipo $(100)_m$ no son sistemas de LIS permitidos en ninguna de las tres correspondencias.

inicial (figura 1.6b (2)). Sin embargo, al contrario de lo que ocurre en la formación de variantes autoacomodadas, la nueva placa de martensita tendrá una deformación de cizalla igual y en la misma dirección que la primera, para “ajustarse” entre si y acomodar de esta forma la deformación. De este modo, la segunda placa de martensita se propagará hasta un nuevo limite de grano para repetir el proceso (figura 1.6b (3)).

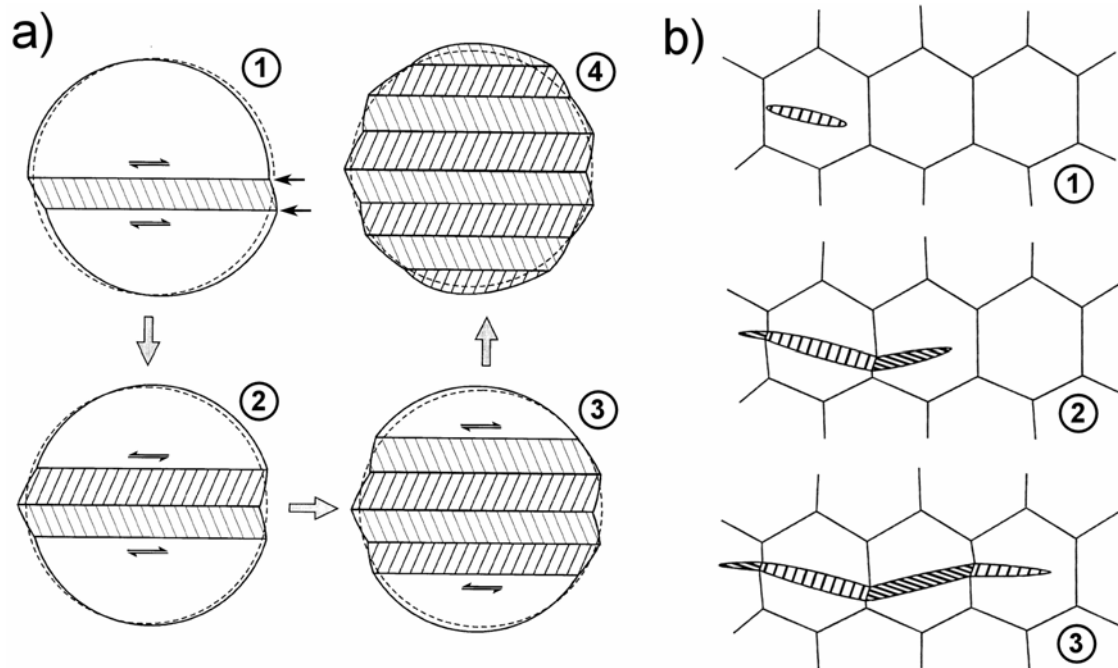


Figura 1.6. a) Ilustración del proceso de transformación de una partícula de circonita tetragonal esférica por variantes autoacomodadas, las fechas dobles indican las tensiones en la matriz no transformada que se oponen al crecimiento de la variante formada y promueve la nucleación de unas nuevas. b) Esquema de la transformación autocatalítica, que comienza con la formación una variante (1) que induce la formación una nueva variante en el grano vecino (2-3) con el animo de acomodar el cambio de forma en el limite de grano.

1.1.5 Aumento de tenacidad por transformación de fase

Transformación t-m

El factor de intensidad de tensiones en la punta de una grieta, $K_{I_{tip}}$, para un material cerámico, es comúnmente descrito mediante la siguiente expresión:

$$K_{I_{tip}} = K_{ap} - K_{sh} \quad (1-14)$$

Donde K_{ap} es el factor de intensidad de tensiones aplicado, es decir, inducido por cargas externas, mientras que el factor K_{sh} incluye el efecto de todos los mecanismos de aumento de tenacidad, entre los que destacan: transformación de fase, microagrietamiento, puenteo entre las caras y desvío de la trayectoria de la grieta. Estos mecanismos,

disminuyen o apantallan (shielding) el factor de intensidad de tensiones aplicado en la punta de la grieta, por lo que la tenacidad del material se verá aumentada. La condición de fractura se dará cuando $K_{tip} = K_{Ic}$, donde K_{Ic} es el factor de intensidad de tensiones crítico o tenacidad de fractura.

Para el caso de materiales cerámicos de circonita, la transformación de fase activada por tensión en la punta de la grieta es el principal mecanismo de aumento de tenacidad. Sin embargo, se ha demostrado que otros mecanismos también contribuyen a esta mejora, como el microagrietamiento o desvío de grieta [EVA80] [RIT88] [EVA90]. Cuando la transformación tiene lugar sin restricciones (como en el caso de polvos de circonita), el cambio de fase y la subsiguiente expansión volumétrica ocurre libremente. Por el contrario, en el cerámico sinterizado (completamente denso) la matriz impone restricciones a la dilatación volumétrica, siendo esta restricción la responsable del incremento en la tenacidad de fractura del material, figura 1.7.

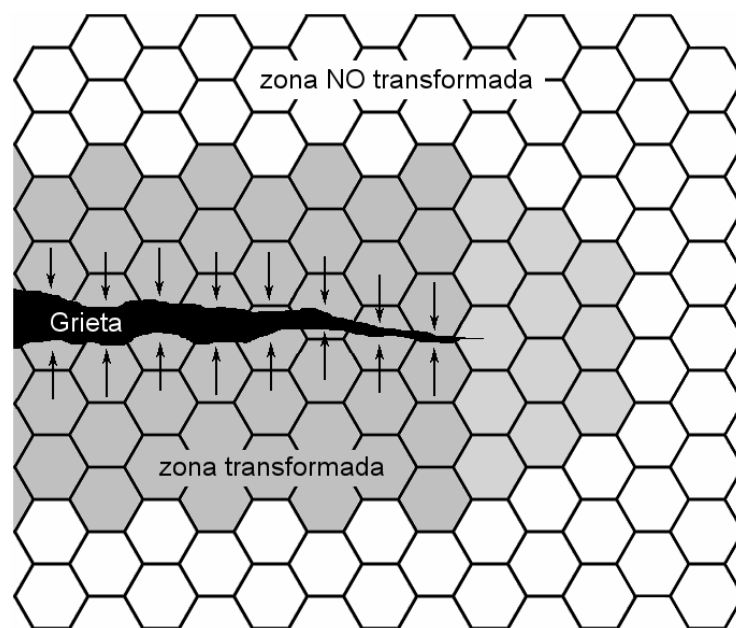


Figura 1.7. Mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase, la tensión delante de la punta de la fisura activa la transformación activada por tensión, al propagarse la grieta el cambio de volumen produce un campo de tensiones de compresión (debido a la matriz elástica circundante) que actúa sobre las caras de la grietas cerrándola.

El mecanismo de aumento de tenacidad puede describirse como sigue: (1) El campo de tensiones delante de la punta de una grieta induce la transformación de la fase tetragonal metaestable. (2) La transformación t-m ocurre de forma instantánea (carácter martensítico) acompañada de una dilatación. (3) El cambio de volumen de la zona transformada embebida en la matriz (rígida) genera tensiones residuales de compresión. (4) Finalmente, el trabajo hecho por la interacción del campo de tensiones de la grieta y el generado por la

deformación de la transformación, disipa parte de la energía que podría estar disponible para la extensión de la grieta, o en otras palabras esta compresión se opone a la propagación de la fisura e induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material [MCE82] [ANG81].

McMeeking y Evans [McM82] desarrollaron un modelo teórico para el análisis del incremento de la tenacidad a la fractura, para lo cual consideraron una transformación completa puramente dilatacional (cambio de volumen pero no de forma) y estimaron el tamaño de la zona transformada delante de una grieta en modo I, cuyo radio viene dado por:

$$r = \frac{2(1+\nu)^2}{9\pi} \left(\frac{K_{ap}}{\sigma_m} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (1-15)$$

donde las coordenadas r y θ son las coordenadas polares con origen en la punta de la grieta, σ_m es la tensión crítica para activar la transformación, ν el coeficiente de Poisson y los demás términos ya han sido definidos. Los autores [McM82] encontraron que la zona transformada delante de la punta de una grieta no contribuye al aumento de la tenacidad. El efecto de la transformación proviene de los flancos de la grieta cuando ésta empieza a propagarse. Las partículas inicialmente transformadas quedan detrás de la punta, e inducen tensiones residuales que actúan sobre las caras de la grieta tendiendo a cerrarla. La magnitud de estas tensiones dependerá entonces de la máxima altura de material transformado (h_{m-t}). De la ecuación 1-15 puede derivarse la expresión para esta altura:

$$h_{m-t} = \frac{\sqrt{3}(1+\nu)^2}{12\pi} \left(\frac{K_{ap}}{\sigma_m} \right)^2 \quad (1-16)$$

De acuerdo a McMeeking [McM82], cuando la propagación de la fisura es del orden de 5 veces el valor de h_{m-t} , se dará el máximo aumento de tenacidad. Entonces la zona transformada se ha desarrollado en su totalidad y envuelve completamente a la grieta y el incremento de apantallamiento alcanzado viene dado por:

$$K_{sh} = \frac{\kappa E V_m e_{t \rightarrow m} \sqrt{h_{m-t}}}{(1-\nu)} \quad (1-17)$$

donde E es el módulo elástico, V_m la fracción volumétrica de material que ha transformado y κ es una constante que depende de la forma de dicha zona que varía entre 0.1 para perfiles muy puntiagudos, hasta 0.4 para zonas con un perfil casi vertical en su punta [MAR90] [McM82]. El valor estimado para Y-TZP es 0.22 para una condición crítica de transformación

provocada por una tensión hidrostática. Si se consideran los efectos de deformación por cizalladura, κ puede aumentar hasta 0.38 y si se considera que la transformación está activada por la tensión principal, κ es igual a $0.55/(1-\nu)$. Como puede verse, la elección de uno u otro valor de κ afecta el valor del apantallamiento calculado. La figura 1.8, resumen el análisis de McMeeking y Evans [McM82]

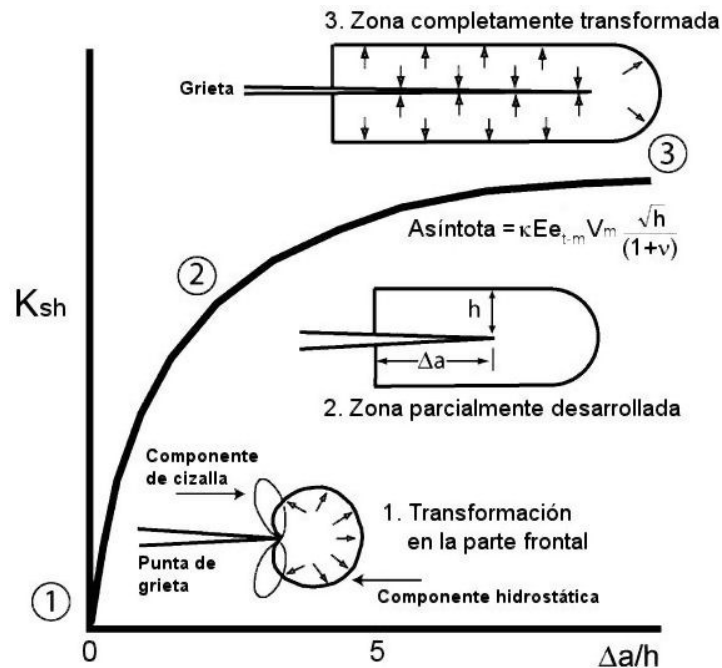


Figura 1.8. Representación esquemática de la variación del incremento en la tenacidad de fractura por transformación K_{sh} , en función del cambio en la longitud de la grieta normalizada con la máxima altura de material transformado ($\Delta a/h$), de acuerdo al análisis de McMeeking y Evans [McM82].

Finalmente, debe remarcar que en el análisis anterior se asumió que en la zona de transformación la concentración de fase monoclinica era constante. Sin embargo, experimentalmente se ha demostrado que esto no es cierto, por lo que algunos trabajos [HSU88] [MSD90] introdujeron una expresión que contempla la variación en la cantidad de fase monoclinica en todo el ancho de la zona transformada $V_m(y)$.

$$K_{sh} = \frac{\kappa E e_{t \rightarrow m}}{(1-\nu)} \int_0^h \frac{V_m(y)}{2\sqrt{y}} dy \quad (1-18)$$

Cambio de dominios ferroelásticos

Virkar y Matsumoto [VIR86] fueron los primeros en reportar evidencia de aumento de tenacidad por cambio en dominios ferroelásticos, que es reconocido como una potencial

fuelle de aumento de tenacidad en materiales cerámicos de circona [VIR86] [VIR88] [CLR91] [CUP98]. La presencia de dominios en la fase tetragonal ha estado directamente relacionada con la formación de fase tetragonal prima (t'), la cual es un producto metaestable del enfriamiento rápido de circona sometida a tratamientos térmicos, típicamente entre $\sim 1600^\circ\text{C}$ y 2000°C [LHM84]. A temperaturas tan altas y de acuerdo al diagrama de fase, se obtendrá una solución sólida de circona cúbica con alto contenido de estabilizante, más circona tetragonal con bajo contenido de éste. Si esta solución sólida es enfriada en condiciones fuera del equilibrio se formará esta fase intermedia (t/c), la cual estará compuesta por dominios de simetría tetragonal.

El eje c de cada uno de estos dominios, provendrá de cualquiera de las direcciones $\langle 100 \rangle$ de la fase cúbica y tendrán la capacidad reorientar dicho eje (más largo) en presencia de una tensión, con el ánimo de acomodar la deformación (elástica) producida. Así, si una tensión de tracción (que supere la tensión coersiva) es aplicada en la dirección del eje a , la celda (dominio) se reorientará de forma que este eje se convierte en el eje c . Igualmente, si se aplicara una tensión de compresión en el eje c , este se reorientaría para alinear cualquiera de los otros ejes de forma paralela a dicha tensión. Esta transformación disipa parte de la energía, reduciendo entonces la tensión en la punta de la grieta (disminución de K_{tip}). La magnitud del aumento de tenacidad por este mecanismo ha sido estimada en $\sim 2\text{-}3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ para Y-TZP y $\sim 5\text{-}7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ para Ce-TZP [PRE91] [CGV09], producto del cambio de orientación de granos individuales. Información detallada de este mecanismo puede encontrarse en el trabajo de K. Prettyman [PRE91].

1.1.6 Aplicaciones de Y-TZP

Entre las múltiples aplicaciones comerciales de la circona destaca su uso como abrasivo. Aplicaciones más exigentes aprovechan su tenacidad, resistencia al desgaste y propiedades refractarias para fabricar componentes sometidos a ambientes agresivos tales como: dados de extrusión y hileras de trefilado, válvulas, herramientas de corte (cuchillos y tijeras), guías para conformado de chapa, células de combustible, barreras térmicas, sensores de oxígeno y finalmente implantes ortopédicos y dentales, que es actualmente una de las más conocidas.

Implantes ortopédicos y dentales

Dado que la principal función de los huesos largos de la parte inferior del cuerpo es soportar carga, los materiales empleados en las primeras prótesis de cadera fueron hechos de metal, siendo el acero inoxidable (316L) y el Co-Cr las aleaciones escogidas para las primeras prótesis ortopédicas. Estos se eligieron principalmente por su resistencia a la

corrosión y vida a fatiga [PAR92], sin embargo las propiedades de estos materiales tales como rigidez y resistencia exceden considerablemente a las del hueso. Además de esto, ciertos problemas propios de la intervención y del diseño de las prótesis (que ocasionaban la concentración de tensión por el implante en los puntos de contacto con el tejido óseo) producían la reabsorción del hueso circundante, aunado al desajuste del implante dentro del hueso femoral. Este último problema en parte se resolvió con la utilización de cementos de poli-metil-metacrilato (PMMA) en la fijación de dichas prótesis [RHS96].

Por otro lado, la fricción entre metales en las prótesis de cadera con cabezas femorales metálicas (aleaciones Co-Cr) [RHS96], producían una gran cantidad de partículas, que se alojaban en los tejidos circundantes (conocido clínicamente como metalosis), provocando inflamación y dolor, lo cual ocasionaba una reacción de rechazo del implante. La mejora mas importante en el desempeño de las prótesis de cadera se dio con la introducción del implante Charnley. Este implante esta formado por una prótesis femoral metálica y un acetábulo fabricado de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), ambos fijados con PMMA [RHS96] y se diseñó como reemplazo total de la articulación de cadera. El uso del UHMWPE como una de las superficies de contacto en las prótesis, se debió a su bajo coeficiente de fricción y baja velocidad de desgaste, lo que disminuyó el número de casos de metalosis.

Posteriormente, los materiales cerámicos (más exactamente la alúmina Al_2O_3) se introdujeron en la fabricación de cabezas femorales para intentar mejorar aún más el problema crítico de desgaste [JAS93] [RNS80]. Estos materiales permiten obtener superficies con rugosidades muy bajas ($0.01-0.03 \mu m R_a$) [PLM99] lo que unido a propiedades tales como: alta dureza, estabilidad química y mayor mojabilidad de su superficie, ayudan a disminuir el desgaste del material. Esta última, permite la formación de una película de fluido que actúa como lubricante y permite alcanzar velocidades de desgaste muy inferiores a otros pares; así el desgaste para la alúmina/alúmina vs. Metal/UHMWPE tiene una relación de 1:100 [PLM99], mientras que para la alúmina/UHMWPE vs. Metal/UHMWPE esta relación es de 1:10. Resultados clínicos han demostrado los beneficios del empleo de articulaciones cerámicas [SLW77] [ZIW92] [CLA92]. Sin embargo, la baja resistencia a la fractura de la alúmina (300MPa) junto con una relativa baja tenacidad [PAR92], representan una desventaja a considerar dado los niveles de carga a las que estará sometida la cadera durante las actividades diarias.

El uso de cabezas femorales de circonita comenzó en 1985 [CGP05]. Gracias a la alta resistencia mecánica a flexión (1GPa) y buena tenacidad a la fractura ($5MPa\sqrt{m}$), fue posible fabricar cabezas femorales de diámetros pequeños (22 o 26 mm). El uso de diámetros

dentro de estos rangos constituye una ventaja para el diseño de prótesis de cadera, ya que con esto se redistribuye la carga evitando así la reabsorción de hueso. Además, la circona (Y-TZP), como la alúmina, tiene una mojabilidad mayor que la de los metales, por lo que puede establecerse una capa de fluido que actuará como lubricante [PMM03]. Los requisitos mínimos para los implantes de circona de grado biomédico se describen en la norma ISO 13356.

Aproximadamente el 20% de las cabezas femorales fabricadas en el mundo en 2001 eran de cerámica, 60% de alúmina y 40% de circona [CHE06]. Sin embargo, la utilización de la circona en cabezas femorales disminuyó posteriormente como consecuencia de las roturas ocurridas por degradación hidrotérmica entre el año 2001-2002, cuando 400 cabezas femorales fracturaron catastróficamente en un lapso de tiempo muy corto después de su implantación [CHE06] [CGP05] [MBR04]. El origen del problema ha sido relacionado con un acelerado e inesperado envejecimiento del material, el cual tuvo su inicio en las superficies internas de las cabezas femorales. Dichas fallas se limitaron a dos lotes en particular del productor líder Prozyr®, lo cual fue atribuido a una modificación de la ruta de procesamiento [CHE06] [CGP05]. La figura 1.9, muestra un caso de fractura de una cabeza femoral en servicio debido a la degradación hidrotérmica [MBR04].



Figura 1.9. (a) Intervención quirúrgica para la remoción de una cabeza femoral de circona fracturada. (b) Fragmentos de la cabeza femoral de circona fracturada (imágenes extraídas de la referencia [MBR04]).

Una aplicación más reciente de la Y-TZP es la fabricación de restauraciones de piezas dentales, concretamente coronas y puentes. En general, los materiales empleados en odontología deben cumplir dos funciones esenciales que son: estética y resistencia mecánica, sin embargo la mayor parte de las cerámicas dentales no satisfacen ambos

requisitos [CAL98]. En el caso de la circona, se ha descrito previamente su superioridad en lo referente a sus propiedades mecánicas con respecto a otros cerámicos. En cuanto al aspecto estético, el material puede ser teñido por dopado[‡] de modo que iguale su color con el de los dientes naturales. Otra aplicación que ha comenzado a explorarse en esta área es la fabricación de implantes dentales, donde tanto el cuerpo del aditamento (tornillo) que se implanta en el hueso mandibular o maxilar (hueso alveolar), el sistema de soporte de la prótesis (pilar) y la corona se fabrican con Y-TZP. En la actualidad este aditamento es fabricado de titanio y/o sus aleaciones (Ti-6Al-4V) debido a su biocompatibilidad, no obstante su color lo hace poco estético; ya sea por evidenciarse a través de la encía o por quedar expuesto cuando existe una retracción gingival. Sin embargo muchos aspectos del comportamiento de la circona aun se desconocen, especialmente en este tipo de aplicaciones. Tal como ha sido remarcado por Chevalier et. al. “el uso de la circona para implantes dentales es bastante reciente y aun está en desarrollo” [CGV09] [CHE06].

1.2 Degradación hidrotérmica de la circona

Resumiendo la sección anterior podemos decir que: la circona tetragonal policristalina dopada con 3%mol de itria (3Y-TZP) posee excelentes propiedades como dureza, tenacidad y resistencia, estabilidad dimensional y química, biocompatibilidad y resistencia al desgaste. El mecanismo responsable de su alta resistencia a la fractura es la transformación de fase t-m, inducida por la tensión alrededor de la punta de una fisura durante su propagación.

Sin embargo, la transformación t-m de la circona también se ha convertido en su talón de Aquiles, ya que la fase tetragonal puede transformar espontáneamente a fase monoclínica bajo ciertas circunstancias, lo cual lleva a la caída drástica de sus propiedades mecánicas a largo plazo. Este fenómeno es conocido generalmente como degradación hidrotérmica, degradación a de baja temperatura (LTD por sus siglas en inglés) [CHE06] o envejecimiento. En este trabajo utilizaremos el término degradación hidrotérmica para referirnos a este fenómeno, puesto que la esencia del fenómeno es la espontánea transformación de fase que presenta el material superficialmente en medios acuosos y que es activada térmicamente, de aquí su denominación de “hidrotérmica” [YHO88] [LAW95]. La palabra degradación se utiliza para poner de manifiesto que esta transformación reduce las propiedades mecánicas del material [PIC99], lo cual influye en el desempeño del material,

[‡] sumergiendo la pieza presinterizada en una solución con el colorante, de modo que penetre en el volumen y obtenga la coloración deseada una vez se sinterice completamente la pieza.

por ejemplo, en su comportamiento al desgaste o en la resistencia a flexión de la pieza (ver figura 1-4 [MBR04]).

La degradación hidrotérmica fue descrita por primera vez por Kobayashi et. al. [KKM80], a temperaturas cercanas a 250°C en aire y sus principales características fueron resumidas por Yoshimura [SAT85] como sigue:

- La degradación ocurre más rápidamente en un rango de temperatura crítico entre 200-300 °C y es dependiente del tiempo.
- La degradación es causada por la transformación tetragonal-monoclínica acompañada de microagrietamiento.
- La transformación progresa desde la superficie hacia el interior del material.
- El agua o vapor de agua aumenta la transformación
- La disminución del tamaño de grano y el incremento del contenido de estabilizante retardan la transformación
- El efecto a largo plazo de la degradación es la reducción de la resistencia mecánica.

Este fenómeno ha sido ampliamente documentado en la literatura [WLF84] [MAT85] [SCH86a] [LDD86] [YNK87] [YHO88] [SCH88] [SES91] [THN91] [KIM92] [LAW93a,b,c] [LAW95] [CCD99] [CDM04] [GCE04] [SCH05] [CHE06] [DCG06] [CGV09] y ha despertado un gran interés en los últimos años, como consecuencia del gran número de fracturas de cabezas femorales de circona reportadas durante 2001 y 2002 [CHE06]. Estas fallas, se debieron a un acelerado e inesperado envejecimiento del material. Este incidente ha dejado claro que la degradación opera a temperaturas mucho más bajas, incluso a la temperatura corporal humana [CGD07].

1.2.1 Factores que influyen en la degradación

Las principales variables que afectan la cinética de degradación, son por obvias razones, las que influyen en la estabilidad de la fase tetragonal. A continuación se describen las más importantes:

Tamaño y forma de grano

Uno de los principales factores que gobiernan la transformación es el tamaño crítico del grano tetragonal (que dependerá a su vez del contenido de estabilizante) el cual, una vez ha sido superado, producirá la transformación t-m espontáneamente. Lange [LAN82a]

dedujo una expresión para el tamaño crítico asumiendo que $\gamma_m > g_s \gamma_t$, combinando las ecuaciones 1-8 y 1-1 e imponiendo además la condición de transformación ($\Delta G_{t \rightarrow m} \leq 0$):

$$D \geq D_c = \frac{6(\gamma_m - g_s \gamma_t)}{-(\Delta G^c + \Delta U_{se})} \quad (1-19)$$

Esta dependencia del tamaño de grano, está asociada con la energía de superficie ΔU_s (ecuación 1-8) y puede entenderse como la competencia entre la energía superficial específica de las fases tetragonal y monoclinica y la energía asociada al cambio de volumen (ΔU_{se}). En un sentido más físico, al reducir el tamaño de partícula se incrementa el área superficial con respecto a su volumen y por tanto la efectividad de la interfase para constreñir el cambio de forma que acompaña a la transformación [JMK93]. Una explicación alternativa [GIR99] [EBD81], se basa en que el número de variantes monoclinicas que pueden ser acomodadas en un grano transformado disminuye con el diámetro del mismo. En este caso, existe una importante componente de cizalla que se impone a la expansión isotrópica, lo que dificulta el acomodo del cambio de forma aumentando la estabilidad del grano.

Contenido y distribución de estabilizante

La concentración de óxido estabilizante influye en la velocidad de degradación, debido a la introducción de un mayor número de vacancias de oxígeno en la estructura cristalina del material, en el caso de iones trivalentes y a una mayor distorsión de la red en el caso de iones tetravalentes como el ión Ce^{4+} . Durante la degradación, será necesaria la interacción con un número mayor de iones oxígeno o hidroxilo del agua para lograr la desestabilización de un determinado grano. Además, el incremento tanto en el contenido de dopante, como en la temperatura de sinterización, o el uso de métodos de procesamiento especiales (enfriamiento rápido) pueden estabilizar las fases t o cúbica, las cuales son no transformables. Por otro lado, la distribución del itrio en el polvo precursor también influye en la degradación, puesto que una distribución heterogénea puede llevar a la formación de zonas pobres en estabilizante que actuarán como puntos de nucleación (menor concentración de vacancias) [WAN89].

Contenido de fase cúbica

La presencia de fase cúbica en una matriz de fase tetragonal puede acelerar la transformación de ésta, tal como fue observado experimentalmente tiempo atrás por Lawson [LAW93a] [LAW93b] y explicado por Chevalier et. al. [CDM04]. La razón es que durante la

sinterización a alta temperatura, de acuerdo al diagrama de fase se forman granos cúbicos ricos en itria (necesaria para su estabilización), lo cual lleva a un empobrecimiento de este óxido en los granos aledaños. Estos granos con menor contenido de vacancias actuarán entonces como puntos de nucleación. Por lo tanto, se recomienda limitar la temperatura de sinterización de 3Y-TZP en el rango de 1400-1450 °C, con el objetivo de obtener un material completamente denso y disminuir al mismo tiempo la presencia de fase cúbica.

Porosidad

La porosidad es también un factor importante, puesto que un material con poros superficiales ofrece a las moléculas de agua una vía de fácil acceso al interior del material, resultando en la degradación tanto de la superficie como del interior si existe porosidad interconectada. Este escenario llevara al material a una rápida decohesión de sus granos y por lo tanto a una disminución de sus propiedades mecánicas [CGD07].

Efecto de tensiones residuales

Schmauder y Schubert [SCH86b] encontraron que el estado de tensiones de un grano es el factor dominante que determina su estabilidad. De modo que, tensiones residuales de cizalla y tracción desestabilizan la fase t mientras que las tensiones de compresión estabilizan los granos. Los autores encontraron que todos los factores antes mencionados (tamaño y forma de grano, contenido y distribución de estabilizante, porosidad) produce un cambio en el estado de tensiones de los granos y por ende en su susceptibilidad a la degradación.

Los autores llegaron a esta conclusión luego de que una muestra para TEM de 2Y-TZP fuese observada antes y después de someterla a un tratamiento de degradación a 250°C por varios periodos de tiempo. Los resultados mostraron que sólo los granos más exteriores de la muestra (y por ende menos constreñidos) fueron resistentes al tratamiento de degradación, mientras que los granos en el interior transformaron completamente. Otros resultados obtenidos mediante simulación por elementos finitos, determinaron que las tensiones residuales creadas por la anisotropía en expansión térmica disminuyen rápidamente en granos pequeños. De modo que, si se fija una distancia dentro de un grano las tensiones promedio serán más grandes para un grano de mayor diámetro, lo que explica la existencia de un tamaño crítico de grano. Así mismo, la forma del grano también afecta el estado de tensiones, por ejemplo, un grano esférico tiene una distribución de tensiones más homogénea al contrario que los granos facetados que tiene esquinas y cantos pronunciados. En estos casos, las esquinas inducirán una concentración de tensiones que actuarán como puntos preferenciales para la nucleación de fase monoclinica. En este mismo

trabajo [SCH86b], se analizó el efecto del contenido de Y_2O_3 en el estado de tensiones de los granos, encontrando que para un grano de igual tamaño la componente de cizalla de las tensiones generadas por la expansión térmica es mayor en un grano con 2mol% de Itria que para uno con 3mol%.

1.2.2 Cinética de transformación durante la degradación hidrotérmica

Diversos resultados experimentales [THN91] [TSN93] [ZLZ93] [LZZ93] [CCD99] [CGV09] han mostrado que la cinética de degradación (medida en términos de la cantidad de transformación t-m contra el tiempo), puede ser expresada por la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para procesos de nucleación y crecimiento:

$$V_m = 1 - \exp\left(-(b.t)^n\right) \quad (1-20)$$

En esta expresión V_m es la fracción de fase monoclinica (material transformado), t es el tiempo de exposición al agua (degradación), n es una constante (exponente JMA) que depende de la temperatura y del mecanismo que gobierna el proceso de formación de la nueva fase, lo cual está determinado por las características microestructurales del material [AVR39] [AVR40] [AVR41] [CHI65] y puede tomar valores entre 0.5 y 4 [CGV09]. Finalmente, b es un parámetro que depende de la temperatura y que sigue la ley de Arrhenius:

$$b = b_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1-21)$$

aquí, b_o es una constante, Q es la energía de activación aparente (que describe el mecanismo de nucleación y crecimiento en conjunto), R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Una curva experimental típica del proceso de nucleación y crecimiento de fase monoclinica durante la degradación de 3Y-TZP se muestra en la figura 1.10, junto con el ajuste realizado con la ecuación 1-20 [CGD07].

Recordemos que la transformación t-m es de carácter martensítico, la cual se caracteriza por no depender de la temperatura. Por lo que, en principio, parece contradictorio que la circona transforme por un mecanismo de nucleación y crecimiento. Esta aparente paradoja se debe a que, aún cuando la transformación es martensítica, es activada por la difusión de las especies químicas derivadas del agua lo cual es un proceso activado térmicamente. Por otra parte, la nucleación de la fase monoclinica no ocurre de forma aleatoria sobre la superficie, sino que tiende a nuclearse en sitios preferenciales [CGD07] como son los granos más inestables por su bajo contenido en itrio, mayor tamaño

de grano o por la existencia de mayores tensiones de tracción o cizalla. El número de núcleos transformados aumentará continuamente con el tiempo de degradación. Al mismo tiempo, las tensiones generadas por la transformación de un grano en un grano vecino inducirán la transformación en éste (crecimiento) siempre y cuando esté “debilitado” por la acción del agua.

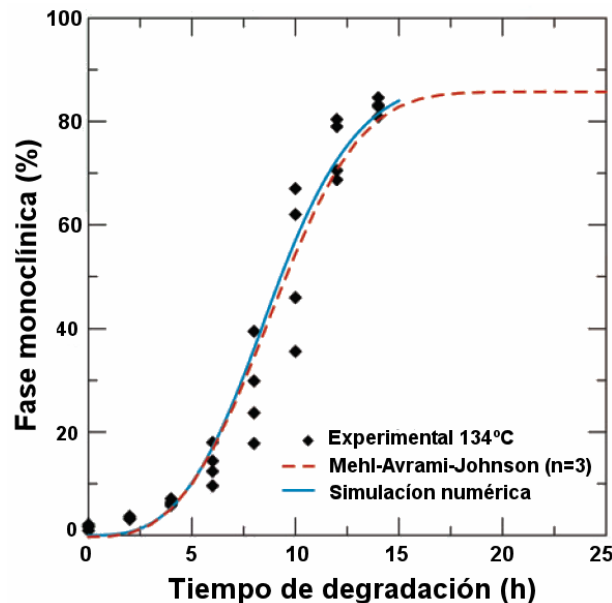


Figura 1.10. Cinética de degradación hidrotérmica a 134 °C en vapor de agua (fracción de fase monoclinica contra tiempo de degradación) para 3Y-TZP. Se observa como la transformación ocurre por un mecanismo de nucleación y crecimiento [CGD07].

La figura 1.11 muestra el micromecanismo propuesto por Chevalier et.al. [DGC04] [DGC05] [CHE06] para explicar el proceso de degradación, desde la transformación de granos individuales por su desestabilización por el ataque del agua, hasta la formación de una capa microagrietada que lleva a la pérdida de propiedades mecánicas. La figura 1.11a) esquematiza la interacción del agua con el material, la cual induce la transformación t-m en un grano, éste a su vez produce la transformación de los granos vecinos, todo acompañado de un extenso microagrietamiento y el desprendimiento de granos (pull-out).

En la figura 1.11b) se muestra el proceso de nucleación y crecimiento a micro escala (visto desde la superficie del material y en sección transversal). En (1) se puede ver la aparición de núcleos de fase monoclinica en puntos preferenciales y el relieve en la superficie producido por las zonas transformadas; en (2) se aprecia la extensión de la transformación a varios granos adyacentes con la subsiguiente formación de microgrietas; en (3) la superficie se ha transformado en su totalidad y la transformación comienza a penetrar en el material, debido a que el agua puede pasar a través de la red de microgrietas

y continuar con la desestabilización de los granos del interior. Las flechas en la figura 1.11b) (3) indican la naturaleza de las tensiones [DGC05] [CHE06] [CGD07]. [CGV09].

Este micromecanismo es hoy en día ampliamente aceptado y utilizado para explicar la degradación [LUG10]. Sin embargo, aunque contiene las características fundamentales (transformación, microagrietamiento, etc) y resume los procesos observados experimentalmente, no es estrictamente correcto. Por un lado, la expansión del 4% entre la fase tetragonal y la monoclinica no ocurre de forma instantánea (como se ilustra en la figura 1.11a), puesto que la transformación t-m ocurre siguiendo una secuencia de eventos que comienzan con la formación de dos (o más) variantes monoclinicas [KEL02]. La deformación causada por estas variantes tiene una componente dilatacional ($\Delta V=4\%$), así como una componente de cizalla que puede llegar al 16%, la cual es reducida a cero al terminar la transformación de la partícula (variantes autoacomodadas, sección 1.1.4). Así, las deformaciones generadas durante el proceso (transformación parcial de un grano) pueden jugar un importante papel que no queda reflejado en el mecanismo propuesto por Chevalier et. al.

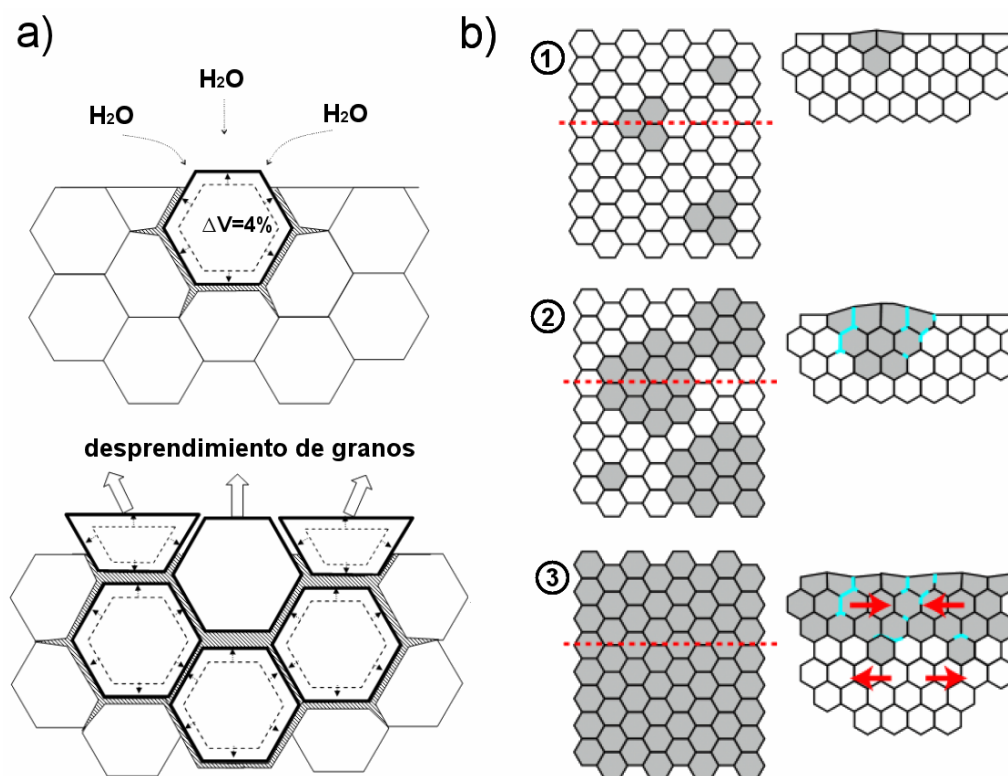


Figura 1.11. Micromecanismo de degradación hidrotérmica propuesto por Chevalier et. al. [DGC05] [CGV09]. a) Transformación t-m de un grano en la superficie inducida por la acción del agua, el cambio de volumen induce tensiones en los granos vecinos que a su vez producen su transformación, todo acompañado de microagrietamiento. b) Micromecanismo de nucleación y crecimiento en superficie y sección transversal, basado en el mecanismo mostrado en a).

1.2.3 Mecanismo de degradación (efecto del agua en la desestabilización de la fase t)

En este apartado se hará una breve reseña de los diferentes mecanismos propuestos para explicar como la presencia de agua puede promover la transformación t-m durante la degradación. Para un estudio más exhaustivo de los modelos, el lector puede dirigirse a la revisión de Lawson [LAW95] o a las referencias específicas para cada caso.

Mecanismo de corrosión

Sato y Shimada [SAT85] [SAT84] propusieron este modelo basado en el mecanismo de corrosión bajo tensión que sufre la sílice (vitrea). El mecanismo comienza con la adsorción química de H_2O en la superficie, que reacciona con el material para formar los enlaces Zr-OH y/o Y-OH. En los puntos del material donde se produce esta reacción (defectos preexistentes) se relajan las tensiones (debido a la rotura de enlaces) que actúan para estabilizar la fase tetragonal. Una vez nucleada la fase monoclinica en un grano, éste incrementa su volumen tensionando a los granos vecinos y creando microfisuras, lo que ofrece un camino para el paso de más agua y su penetración en el material. Los autores determinaron, basándose en valores para la energía de activación, que el agua reacciona principalmente con los enlaces Zr-O-Zr en la superficie y no con el óxido estabilizante.

Yoshimura [YNK87] estudió el rol de las moléculas de agua en la degradación de Y-TZP. Sus resultados mostraron un incremento de los parámetros de red inducido por la degradación que posteriormente se recuperaban cuando la muestra era recocida. Mediciones por espectroscopia infrarroja y Raman sugirieron que este comportamiento se debía a la inclusión y posterior exclusión de iones OH^- . Yoshimura propuso entonces un mecanismo muy similar al de Sato [SAT85] [SAT84], donde una vez el agua ha reaccionado con el material para formar enlaces Zr-OH, se crean sitios donde existe tensión localizada, por la migración de iones OH^- hacia el interior del material desde la superficie.

Así, los mecanismos propuestos por Sato [SAT85] [SAT84] y Yoshimura [YNK87] proponen la formación de enlaces Zr-OH en la superficie. Sin embargo, Sato sugiere que estas reacciones relajan las tensiones existentes (de sinterización) desestabilizando la fase tetragonal, mientras que por el contrario Yoshimura afirma que esta reacción genera sitios de tensión que activan la transformación. La figura 1.12 resume ambos mecanismos.

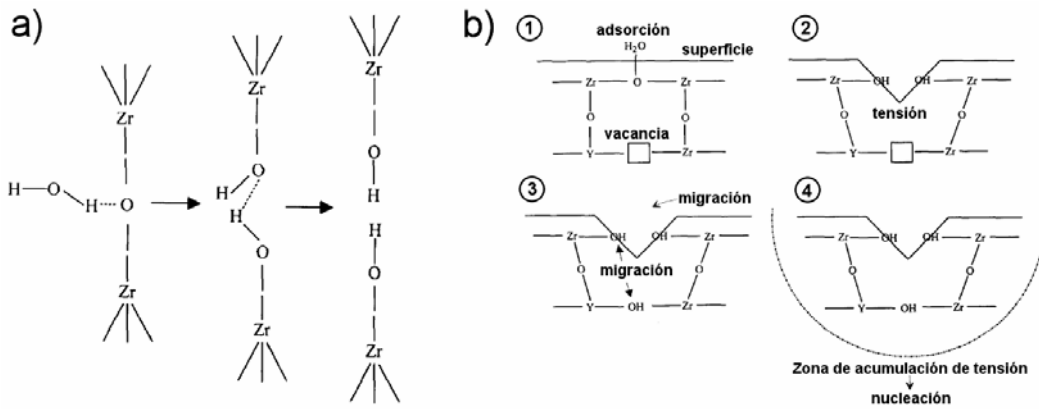


Figura 1.12. a) Esquema de la reacción esperada entre las moléculas de agua y la circona en defectos preexistentes de la superficie (después de Sato y Shimada [SAT85] [SAT84]). b) Mecanismo de degradación de Y-TZP propuesto por Yoshimura [YNK87], donde los iones OH⁻ promueven la transformación.

Transformación por desestabilización

Este mecanismo fue propuesto por Lange et. al. [LDD86], a partir de la caracterización por TEM de 6.6Y-TZP degradada. Sus resultados revelaron la presencia de pequeños cristales ricos en itrio después del tratamiento de degradación, los cuales se identificaron como Y(OH)₃ y fueron observados frecuentemente cerca de granos transformados. Los autores propusieron que, durante la degradación hidrotérmica el vapor de agua reacciona con los iones itrio, desestabilizando la zona donde se da esta reacción y promoviendo la transformación t-m. Sin embargo, este modelo ha sido descartado por la lenta velocidad de difusión del itrio en la circona [YNK87], además que este tipo de cristales no han sido observados nuevamente en ningún estudio por TEM de circona degradada y, en todo caso, requiere condiciones de degradación muy severas [WIN88] [APS93] [KCK93]. Por consiguiente estos cristales de itrio han sido considerados como productos de diversos procesos pero no como causa de la transformación [HCB93].

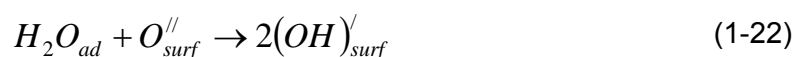
Un mecanismo similar fue propuesto por Schmauder y Schubert [SCH86a], quienes afirmaron que la transformación de los granos en la superficie se debe al ataque del agua por un mecanismo de corrosión bajo tensión. Este proceso favorece la formación de Y(OH)₃, pero no por la difusión del ion Y³⁺ (mecanismo anterior) sino por la difusión del agua dentro de la estructura cristalina del material. Esto es posible, dada las concentraciones de vacancias en la estructura, que pueden ser ocupadas con aniones de oxígeno. Una vez el agua ha penetrado en la estructura y se ha formado Y(OH)₃, la zona empobrecida de itrio que estará regida por el estado de tensiones del grano (anisotropía en la expansión térmica), transformará a fase m [KIM92] [SCH88].

Transformación por aniquilación de vacancias

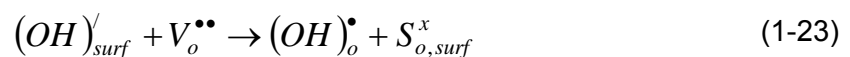
Los mecanismos descritos anteriormente, presentan problemas para explicar todas las observaciones experimentales. Así, el mecanismo propuesto por Sato et. al. [SAT85] [SAT84] y Yoshimura et. al. [YNK87] no pueden explicar el efecto del tamaño de grano y la concentración de dopante en la degradación. Por otro lado, los mecanismos de Lange [LDD86] o Schmauder y Schubert [SCH86], pueden explicar el efecto del dopante pero no del tamaño de grano. Además el mecanismo de Lange junto con el de Sato requieren difusión de Y^{3+} o Zr^{4+} , el cual como se comentó anteriormente, es muy lento a la temperatura que ocurre la degradación ($\sim 250^\circ C$)

Por esta razón, el mecanismo de aniquilación de vacancias por la difusión de especies derivadas del agua es el mecanismo más aceptado actualmente. Una primera aproximación a este mecanismo fue propuesto por Kuroda et. al. [KSI86] y Lepisto [LEP89], quienes sugirieron que los aniones de oxígeno formados en la superficie son responsables del ataque químico, promoviendo una reacción que reduce los iones Zr^{4+} con la consecuente aniquilación de vacancias.

Posteriormente, Guo [GUO99] [GUO00] [GUO01] [GUO04] propuso un mecanismo que se basa en la reacción de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie (H_2O_{ad}) con iones oxígeno provenientes, ya sea del aire (O''_{surf}) o de la red cristalina (disponibles al terminar la periodicidad de la red ZrO_2) para producir iones OH^- ($2(OH)'_{surf}$), de acuerdo con:



Ahora, dado que la circona posee una alta densidad de vacancias (V_o^{**}), que depende de la concentración de dopante, la siguiente reacción tiene lugar ya sea por difusión de la vacancia y/o el ion OH^- .



donde $(OH)_o^*$ es un ion OH^- en el sitio de un oxígeno en la red ZrO_2 y $S_{o,surf}^x$ es un sitio superficial vacante de oxígeno; esta reacción, por un lado, aniquila vacancias y por otro introduce iones en la estructura cristalina (especialmente en la superficie). Cuando la concentración de vacancias se reduce por debajo de un valor crítico, se produce la transformación t-m (inicialmente en la superficie). Este mecanismo, solo requiere la difusión de vacancias de oxígeno y/o iones OH^- , cuyas movilidades son suficientemente altas aun a

bajas temperaturas [KRE99] y explica el efecto del contenido de dopante y del tamaño de grano en la cinética de degradación.

Sin embargo, aun existen varios aspectos que faltan por clarificar acerca del papel exacto del agua en la desestabilización de la fase tetragonal durante la degradación. Por ejemplo, de acuerdo a Schubert y Frey [SCH05], la introducción de especies químicas derivadas del agua en la estructura cristalina puede generar tensiones de tracción hidrostáticas en los granos (con valores estimados de 300-500 MPa), debido a una disminución en los parámetros de red. Estas tensiones serán mayores en los borde y cantos de los granos por lo que serán puntos preferenciales para la nucleación de fase m. Esto es contrario a lo reportado por Guo [GUO04], quien afirma que el agua incrementa los parámetros de red. Por otro lado, hasta ahora se ha propuesto que la especie química que difunde en el material son iones OH⁻, sin embargo nueva evidencia experimental sugiere que iones H⁺ y O²⁻ difunden por separado en el material [CGV09] [DLC09].

1.2.4 Determinación experimental de la transformación t-m producida durante la degradación

Dadas las repercusiones que trae consigo la degradación hidrotérmica de la circona, es de gran importancia una caracterización detallada de ésta. Se ha demostrado que su cinética es muy sensible a un gran número de aspectos microestructurales, de manera que la modificación de alguno de éstos puede cambiar la velocidad de transformación varios órdenes de magnitud [DGC05]. Dentro de las técnicas más ampliamente utilizadas para la caracterización de la degradación podemos mencionar:

- Difracción de Rayos X (XRD): esta es sin duda una de las técnicas más empleadas para la caracterización de fase monoclinica, puesto que es sensible a la cristalografía de la muestra. Esta es una técnica rápida, no destructiva y que permite explorar superficies relativamente grandes. Sin embargo, debido a su relativa baja profundidad de penetración (típicamente 5µm con una radiación KαCu en geometría Bragg-Bretano) no es útil para medir la propagación de la fase m en el interior del material. Así mismo, es poco precisa para contenidos de fase menores del 5%, por lo que es difícil caracterizar las etapas iniciales de la transformación.
- Espectrometría Raman: esta es otra técnica de espectrometría, que en su configuración micro-Raman permite la exploración muy localizada de hasta sólo 1µm (utilizando un objetivo 100x, con láser verde de longitud de onda λ de

514nm como fuente de excitación). Esta técnica es más sensible que la XRD para la detección de pequeñas cantidades de fase monoclinica, pudiendo determinar concentraciones incluso menores a 1% [KJY93].

- Microscopia de Fuerza Atómica (AFM): es una técnica de imagen que permite la caracterización de las primeras etapas de la degradación, mediante la observación de los cambios topográficos producidos por la transformación (relieve causado por el cambio de volumen). La excelente resolución vertical, permite observar con detalle los cambios morfológicos de granos individuales, pudiendo determinar donde comienza exactamente la transformación. Sin embargo, la técnica esta limitada por el área de exploración donde solo pueden ser analizadas zonas de hasta 50x50 μm como máximo, además de no ser posible la cuantificación de la fase transformada.
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM): las técnicas antes descritas proveen información de la cinética de degradación de regiones cercanas a la superficie, por lo que para examinar el avance de la transformación se emplea más usualmente la observación de secciones transversales por SEM. Para esto se parte del hecho que los granos transformados son arrancados durante la preparación de una sección transversal, ya que la transformación está acompañada de un microagrietamiento intergranular [SCH86a]; de este modo la zona transformada puede ser bien diferenciada de la no transformada, la cual presenta una superficie bien pulida (acabado espejo). La diferencia de aspecto de la capa degradada también es apreciable en superficies de fractura, ya que en esta región la fractura es completamente intergranular, mientras que en la zona no transformada se observa además fractura intragranular.

Dadas las características de las técnicas disponibles, hasta ahora la mayor parte de los estudios reportados se han centrado en estudiar la transformación t-m en la superficie, empleando técnicas como XRD y más recientemente su observación por AFM [TKN99] [DEV03] [DGC05]. Sin embargo, existen varios aspectos de la degradación que es necesario aclarar. Entre ellos, cabe citar los siguientes: a) cómo avanza la transformación desde la superficie hacia el interior del material, b) cual es el perfil de concentración de fase monoclinica y su relación directa con la presencia de microfisuras.

Normalmente, la propagación de la transformación dentro del material durante la degradación se caracteriza mediante la observación de secciones transversales pulidas de muestras degradadas, utilizando técnicas como SEM [LAW93a] [LGD94] [KJP94], pero esta

técnica no permite la cuantificación de V_m . En este sentido, autores como: Miyazawa [MMT85], Kuroda [KSI86], Lawson [LAW93a,b], Kim [KJP94] y Wada [WAD99], han utilizado XRD para medir la cantidad de fase a través de la capa degradada eliminando capas superficiales de material por pulido. De este modo, Wada et al. [WAD99] sugirió que V_m disminuía linealmente con la profundidad, mientras que Kuroda et. al. [KSI86] y Miyazawa et. al. [MMT85], encontraron una disminución no lineal en el contenido de fase m. Esta diferencia en los resultados reportados puede ser atribuida a la dificultad en controlar el espesor de material eliminado por pulido. Más recientemente, técnicas como espectrometría Raman Confocal [PEZ04] [PYP09] ó XRD en ángulo rasante [KEE87] [CGD07] [GSC10], han permitido cuantificar la concentración de fase monoclinica en profundidad desde la superficie, obteniendo resultados coincidentes con los reportados por Kuroda et. al.

Por otro lado, muy a menudo se ha supuesto que la capa de material microagrietado observado por SEM en secciones transversales coincide exactamente con la zona transformada, pero esto nunca se ha demostrado. Además el estudio detallado de la microestructura de la capa degradada se ha limitado a la superficie, debido principalmente a la dificultad de la preparación de la muestras de TEM en la región superficial. Sin embargo, por medio de nuevas técnicas, como el Haz de Iones Focalizados (FIB), es posible preparar con relativa facilidad, muestras con el espesor apropiado y de sitios específicos, para ser observadas por TEM [MGK07].

1.3 Procesos de mecanizado en circona

1.3.1 Mecanizado de materiales cerámicos

La circona (entre otros materiales cerámicos avanzados como la alúmina, nitruro o carburo de silicio), se usa en la fabricación de una gran variedad de componentes para aplicaciones de altas sollicitaciones (altas tensiones y temperatura), como válvulas, guías e implantes ortopédicos y dentales, entre otros. Esto se debe a sus propiedades, tales como su alta dureza, resistencia a la fractura y al desgaste, estabilidad química, resistencia a elevadas temperaturas, etc. Para la conformación de estos componentes, se requiere utilizar métodos de mecanizado que garanticen una alta precisión dimensional y buena integridad superficial. En algunas aplicaciones el mecanizado se realiza en la pieza presinterizada para dar la forma final a la pieza, en especial cuando se trata de una forma compleja. En otras aplicaciones se mecaniza la pieza sinterizada, ya sea cuando la forma así obtenida se acerca a la forma final ó para dar sólo un acabado superficial específico, como una superficie pulida.

Estos procesos, pueden variar las propiedades mecánicas del material debido a la formación de daño superficial tal como: fisuras, tensiones residuales, deformación, rugosidad o transformación de fase, lo que se verá traducido en una modificación de la integridad superficial y fiabilidad del material durante su uso [KOJ99]. Existen muchos trabajos sobre los procesos de mecanizado en materiales [ASM18] [LIW96] [LLB97] [HEV97] [ZVO00], los cuales estudian los mecanismos de desgaste, daño, efecto en las propiedades mecánicas y optimización de los procesos. En estos trabajos se han encontrado complejas relaciones entre la extensión del daño generado y las variables de operación (velocidad de operación y de remoción de material, profundidad de corte, propiedades del material, ambiente, etc). En esta sección del trabajo, no se pretende hacer una revisión completa de todas estas interrelaciones, puesto que sería muy extenso. En su lugar se darán algunas definiciones y conceptos necesarios para la comprensión de los resultados y las discusiones desarrolladas en los siguientes capítulos.

1.3.2 Daño generado durante procesos de mecanizado

El “daño” producido durante un proceso de mecanizado y, en general, durante un contacto tribológico, se define como todos los cambios topográficos y microestructurales en la superficie donde se lleva a cabo dicho proceso [ASM18]. Esta definición será la utilizada en este trabajo, ya que no implica necesariamente que la integridad superficial o las propiedades del material se vean afectadas de forma negativa, como ocurre en muchos casos [ASM18]. A continuación se describen los tipos de daño más usuales observados en materiales cerámicos después de procesos de mecanizado.

Grietas

La existencia de microgrietas inducidas por mecanizado ha sido confirmada extensamente en la literatura. La figura 1.13, muestra un esquema del sistema de grietas que puede formarse durante un contacto unidireccional entre una partícula abrasiva y una superficie. Las grietas laterales (ver figura 1.13) son las que generalmente presentan mayores dimensiones en comparación con el surco y son las responsables del desconche observado en el contacto de materiales frágiles. Por otro lado, las grietas medianas son las más profundas por lo que son responsables en muchos casos de la pérdida de resistencia mecánica de muestras mecanizadas. Al igual que las grietas laterales, estas fisuras se extienden paralelamente al surco. Finalmente, las grietas radiales ocurren de forma perpendicular a la huella residual y su formación está relacionada con la acumulación de tensiones. Así, durante el movimiento de la partícula se acumularan tensiones de compresión delante de ésta, puesto que el movimiento es restringido por la zona elástica del

propio material. Mientras que, detrás de la partícula las tensiones serán de tracción debido a la recuperación elástica del material una vez que el indentador ha pasado. Estas tensiones son las responsables de la producción de estas grietas.

Zona plástica y tensiones residuales

La superficie de los materiales cerámicos mecanizados usualmente contiene capas de tensiones residuales causadas por la interacción entre la zona plásticamente deformada (movimiento de dislocaciones) ubicada en la superficie y la zona elástica circundante. Está bien establecido que cuando dos superficies se ponen en contacto, el contacto físico a nivel microscópico ocurre solamente en las puntas de las rugosidades. Por esta razón, los ensayos de indentación o rayado se han empleado ampliamente como un modelo simple del contacto entre una superficie y una partícula [DOR05]. El daño plástico/elástico causado durante el contacto de estas asperezas, genera un campo de tensiones de compresión radial debajo de la zona de contacto (zona plásticamente deformada) y tensiones residuales de tracción tangenciales fuera de la zona plástica las cuales rodean a la huella. Sin embargo, la distribución de las tensiones depende en gran medida de la geometría de la partícula (esférica, cónica o piramidal) y con esto el tipo de deformación, así como los mecanismos que se activan para su acomodo (movimiento de dislocaciones, transformación de fase).

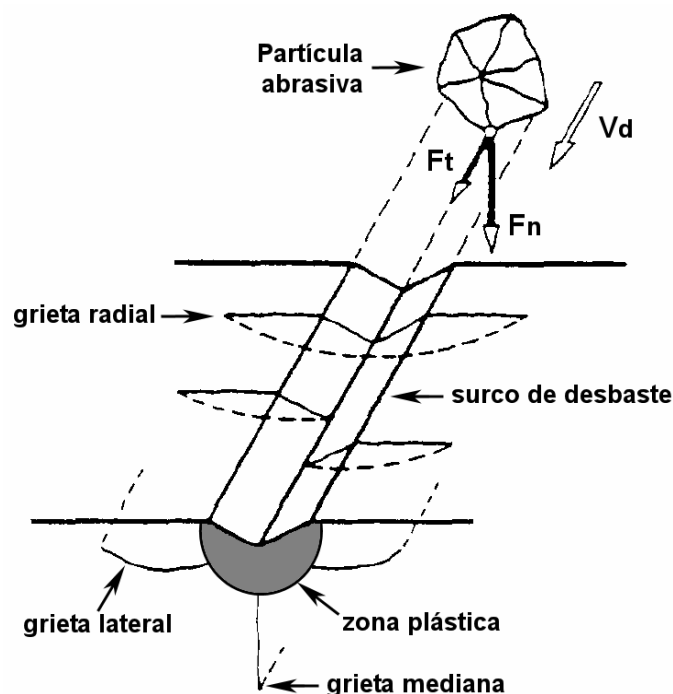


Figura 1.13. Daños producidos durante la interacción de una partícula abrasiva con la superficie de un material. Se observa los diferentes tipos de grietas que pueden formarse, así como la zona de deformación plástica producida en el material justo debajo de la huella residual, la cual es la responsable de la formación de tensiones residuales.

Malin [MAL79] y Lawn [LEM80], han simulado el estado de tensiones durante los procesos de mecanizado, por medio de la acumulación de un gran número de eventos de contacto de partículas puntiagudas. Dependiendo de las condiciones de mecanizado, puede existir un solapamiento de las zonas de deformación plástica entre contactos vecinos que deja una capa de tensiones residuales de compresión, responsable del aumento de la resistencia [MEK83] [MAR84]. Kirchner [KII82] [KII83] encontró que las tensiones de compresión pueden apantallar las tensiones de tracción, pero no eliminarlas completamente.

Sin embargo, el modelo no tiene en cuenta las tensiones de cizalla presentes durante el mecanizado. Éstas pueden generar cambios importantes ya sea en la morfología superficial o en la estructura del material y actúan simultáneamente en los procesos de fractura, deformación plástica ó transformación de fase [DOR05]. Las observaciones alrededor de contactos localizados durante el mecanizado de materiales frágiles, muestran tanto deformación plástica como fractura [HOC71], siendo la primera responsable de tensiones residuales [YYK03] [TUK99] y la segunda de la pérdida de resistencia.

1.3.3 Clasificación y mecanismo de daño generado durante procesos de mecanizado

La capa superficial dañada en el mecanizado es a menudo el resultado de una serie de pequeños eventos de contacto consecutivos, donde diferentes mecanismos pueden actuar al mismo tiempo. Es decir, el daño observado en una superficie desgastada es (en la mayoría de los casos) la combinación de dos ó más mecanismos. Los procesos de mecanizado, puede dividirse en dos grandes grupos: 1) daño superficial sin ganancia o pérdida de material y 2) daño superficial que involucra ganancia o pérdida de material. A continuación se hace una breve descripción de cada uno con sus respectivas subdivisiones:

Daño superficial sin intercambio de material

Daño dominado por cambios microestructurales: en esta clasificación se incluye cambios como transformación de fase, recristalización, textura, etc, sin considerar la deformación plástica que comúnmente acompaña a estos fenómenos.

Daño dominado por deformación plástica: este daño se caracteriza, obviamente, por deformación plástica (movimiento de dislocaciones) tanto local como extensiva en la superficie. Lo anterior se traduce en un importante cambio de forma sin pérdida de material.

Daño dominado por microagrietamiento: este daño es causado por grandes deformaciones en puntos localizados o por variaciones cíclicas de estas deformaciones inducidas térmica o mecánicamente. Estas deformaciones son las responsables de que se

nucleen y se propaguen microgrietas. Esto ocurre, por ejemplo, en zonas periféricas a los puntos de contacto entre el material y la partícula donde se generan tracciones que pueden generar agrietamiento.

Daño superficial con pérdida de material (desgaste)

Daño dominado por fractura por cizalla: este daño se caracteriza por una importante deformación plástica en la superficie y domina el denominado desgaste adhesivo. La característica típica de este tipo de daño es la formación de escalones en la superficie y ocurre en sistemas con alta fricción (debido a una falta de lubricación), alta velocidad de desgaste, o la formación de enlaces químicos entre los materiales involucrados.

Daño dominado por extrusión: este tipo de daño ocurre en sistemas tribológicos que involucran contacto deslizante o circular (por ejemplo un rodillo). Al deslizarse el elemento abrasivo se produce la deformación plástica del material en la superficie, el cual es empujado o extruído a los lados de dicho elemento.

Daño dominado por la formación de virutas: este mecanismo es similar a la extrusión, salvo que ocurre por la interacción (puntual) de una partícula abrasiva dura contra una superficie dura. Este par da lugar a un efecto de arado (surco con material deformado plásticamente a sus lados, conocido como “plowing” en inglés) sin pérdida evidente de material. La formación de este tipo de viruta es acompañada de una importante deformación plástica del material justo debajo del surco.

Daño dominado por fractura frágil: este mecanismo de fractura es común en materiales duros y relativamente frágiles (baja tenacidad a la fractura). Se inicia en los sitios con tensiones residuales de tracción (zonas adyacentes a puntos de contacto individuales). El tipo de daño resultante, puede ser fractura a escalas relativamente grandes o fragmentación a microescala.

Daño dominado por fractura por fatiga: una superficie de fractura por fatiga es el resultado de la repetición de un contacto unidireccional ó reciproco, el cual es observado en el mismo tipo de materiales que sufre fractura frágil. La topografía de la superficie de este tipo de fractura presenta las típicas estrías ó marcas de playas perpendiculares a la dirección de propagación de la grieta que caracteriza a la fatiga. En el caso de desgaste, estas marcas son generalmente perpendiculares a la dirección de deslizamiento.

1.3.4 Procesos de mecanizado en aplicaciones protésicas

Como se comentó en la sección 1.1.7, en las últimas dos décadas la circona Y-TZP ha sido ampliamente utilizada en la fabricación de componentes de prótesis de cadera, concretamente en la fabricación del sustituto de la cabeza femoral. Después de los episodios de degradación hidrotérmica que llevaron al fallo prematuro de algunas de estas prótesis, el uso de circona en este tipo de aplicaciones se vio reducido significativamente. Sin embargo en años recientes, se ha despertado un nuevo interés en este material por su uso en la fabricación de restauraciones dentales (coronas, puentes y prótesis) debido a las ventajas estéticas que presenta.

En la mayoría de los casos, estas prótesis se fabrican mediante procesos de mecanizado (en húmedo o en seco) del cuerpo presinterizado, el cual, posteriormente será sinterizado completamente para alcanzar las dimensiones o el acabado final. Debido a la compleja forma de la pieza final, que trata de imitar un diente, actualmente se utilizan avanzadas técnicas de conformado como el CAD/CAM (Computer-Aided-Design/Computer-Aided-Manufacturing). Esta técnica consiste en el diseño mediante ordenador (CAD) de la estructura que quiere copiarse (generalmente modelos tomados directamente de los pacientes o modelos realizados por técnicos dentales) y que son digitalizados. Seguidamente, la pieza se fabrica a partir de un bloque de material (circona) por medio de una unidad de fresado controlada por ordenador (CAM). Esta técnica permite la manufactura de piezas extremadamente complejas, con una alta tolerancia dimensional.

Sin embargo, y a pesar de los avances en esta área, es muy común que sea necesario el empleo de otras técnicas de desbaste como el fresado manual (utilizando fresas de diamante) para realizar los ajustes finales en la piezas. También es común en estas aplicaciones la realización de tratamientos superficiales como mecanizado ó granallado, con la finalidad de lograr una superficie retentiva (rugosa). Estos tratamientos buscan, por ejemplo, mejorar la adhesión con el esmalte (material vítreo) utilizado para dar acabado (color, brillo) a las coronas o puentes. O por otro lado, en la fabricación de implantes dentales (cuerpo del implante) se requiere una superficie rugosa para maximizar la interdigitación entre el hueso mineralizado y la superficie del implante.

Finalmente, es posible decir que los procesos de mecanizado son análogos (inclusive homólogos) a los procesos de desgaste que puede sufrir una pieza durante su uso. La figura 1.14, muestra la superficie de una prótesis de cabeza femoral retirada, la cual sufrió desgaste por la interacción con el acetábulo de UHMWPE [EHP99]. Como puede

observarse las características topográficas de esta superficie son muy similares a las observadas en materiales desbastados.

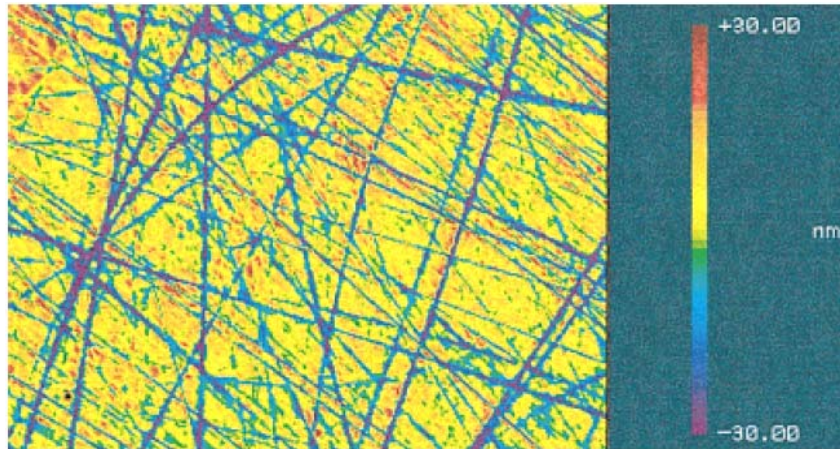


Figura 1.14. Superficie de una prótesis de cabeza femoral retirada, la cual sufrió desgaste durante su uso. Puede observarse que las características topográficas de la superficie son similares a las observadas en materiales desbastados [EHP99].

1.3.5 Desbaste en circona

Caracterización del daño producido por desbaste de circona

En la literatura, los estudios del daño producido durante el desbaste de circona han caracterizado los cambios microestructurales de la superficie desbastada, utilizando generalmente XRD para determinar las transformaciones de fase ó SEM para la observación de la superficie. Otras técnicas de observación, como por ejemplo TEM, han sido mucho menos empleadas, debido principalmente a la dificultad en la preparación de muestras de la zona justo debajo de la superficie, la cual es la más dañada durante el desbaste.

Transformaciones de fase en circona desbastada

Los espectros de XRD de circona desbastada observados en la mayoría de los trabajos reportados en la literatura [MSH89] [SWA89] [KOJ99] [KHY00] [WSR00] [JUY04] [JUY07] presentan cambios de fase similares, los cuales se presenta a continuación:

- *Transformación t-m inducida por desbaste*

El primer cambio microestructural que se esperaría observar en circona sometida a esfuerzos mecánicos, es la transformación de fase t-m. Sin embargo, un común denominador en los trabajos antes mencionados, es la presencia de muy poca concentración de fase monoclinica (< 10%) como producto del desbaste, aun en procesos tan severos como el rectificado [JUY04]. La razón de la formación de solamente pequeñas

cantidades de fase monoclinica, se ha atribuido al incremento localizado de la temperatura en las zonas de contacto que induciría la transformación m-t [SWA89]. Así, la cantidad de fase monoclinica observada seria el resultado de la interacción de dos mecanismos que actúan al mismo tiempo, transformación t-m activada por tensión y transformación m-t activada térmicamente. Autores como Zhu [ZHU96], han relacionado la cantidad de fase monoclinica con la magnitud de las tensiones residuales generadas. Este punto se discutirá mas adelante en detalle.

- *Fase romboédrica*

El rasgo más evidente que presentan los espectros de XRD de zircona desbastada, es el ensanchamiento asimétrico del pico (111)_t tetragonal a $\sim 30^\circ$ (2 θ) (indicado con una flecha en la figura 1.15b). Este ensanchamiento fue reportado por primera vez por Hasegawa [HAS83], quien lo atribuyó a la formación de una nueva fase que fue indexada como fase romboédrica. Esta característica ha sido observada para varios niveles de desbaste en zirconas con diferente tamaño de grano y concentración de estabilizante [SYS85] [KMI88] [MVP93] [KJK95], así como en zircona cúbica totalmente estabilizada [BUR97]. Además, se ha establecido su naturaleza metaestable, puesto que es eliminada con tratamientos térmicos de recocido por encima de 1000 °C [KMI87] [MVP93]. Aunque no existe aún acuerdo sobre la existencia o no de esta fase, la explicación actualmente aceptada es que la fase romboédrica (o mejor dicho, el ensanchamiento asimétrico), se forma a partir de la distorsión de la fase cúbica a lo largo de la dirección [111], tanto por tratamientos de desbaste como por implantación iónica, por lo que es altamente dependiente del estado de tensiones [HHK85]. En este sentido Burke et. al, [BUR97] han demostrado la relación directa entre la cantidad de fase cúbica en muestras sinterizadas con la presencia de fase romboédrica, después de someter a dichas muestras a procesos de mecanizado.

Otros autores como Ruiz et. al. [RUI96] o Denry et. al. [DEN05], ha propuesto la transformación tetragonal a romboédrica (t-r) basándose en el criterio de la menor deformación, puesto que el cambio de volumen de la transformación t-r ($\sim 2.5\%$) es menor que para la c-r ($\sim 5.2\%$) e incluso que para la transformación t-m ($\sim 4.5\%$). Sin embargo, no existen resultados concluyentes que sustenten esta hipótesis. Por otro lado, Kondoh [KON04] ha cuestionado la existencia de la fase romboédrica. Este autor concluyó, a partir de resultados de TEM y XRD, que el ensanchamiento asimétrico es causado por la distorsión de la red cristalina y no por la presencia de otra fase. Sin embargo en sus resultados existen varios puntos confusos, tales como el hecho de que las condiciones de preparación de las muestras no están indicadas en su trabajo, así como la concentración de

fase cúbica en relación con la fase romboédrica. Además, en sus resultados se observa la presencia del ensanchamiento asimétrico para el material sinterizado (3Y-TZP), lo cual es anormal y no coincide con lo reportado en otros trabajos.

- *Dominios ferroelásticos*

La segunda característica del espectro de circonita desbastada con respecto al estado recocido, comúnmente reportada en la literatura, es la inversión de la intensidad de los picos a 34.64° y 35.22° (2θ) correspondientes a los planos $(002)_t$ y $(200)_t$ de la fase tetragonal (en la notación de pseudo-fluorita), indicada en la figura 1.15 a modo de ejemplo. Al igual que la fase romboédrica, no existe un acuerdo sobre la explicación de la inversión en la intensidad de los picos.

Por un lado, se atribuye a un mecanismo basado en una reorientación de dominios ferroelásticos inducidos por la tensión de desgaste [VIR86] [MJV90] [GWM90] [BOW91]. Un cristal es ferroelástico si tiene varios estados (dominios ferroelásticos) que son idénticos o enantiomorfos en cuanto a su estructura cristalina pero que difieren en su deformación espontánea. Por consiguiente, en presencia de una tensión estos estados pueden transformar uno en otro. De forma similar a un cristal ferroeléctrico en el que los dominios ferroeléctricos difieren en su estado de polarización eléctrica. El estado ferroico se puede considerar como el resultado de una transición de fase desde la estructura de la fase de alta simetría (paraelástica, o bien paraeléctrica) a la fase ferroica (menor simetría, ferroelástica o ferroeléctrica). La presencia de dos o más variantes en el material origina la estructura de dominios.

En el caso de la circonita, la fase tetragonal puede tener tres diferentes variantes o dominios, donde cada uno tiene simetría tetragonal. El eje c de la celda unidad en cada dominio puede estar orientado a lo largo de cualquiera de las direcciones $\langle 001 \rangle$ [BBM97]. En presencia de una tensión, estos dominios pueden orientarse de tal forma que este tome la dirección que le permita acomodar mejor la deformación. Esta transformación no implica un cambio en la estructura cristalina, solo en la reorientación de dichos dominios.

Otra línea argumental planteada por Swain y Hannink [SWA89] y apoyada por Zhu [ZHU96] para explicar la inversión de la intensidad de los picos correspondientes a los planos $(002)_t$ y $(200)_t$ de la fase tetragonal. Atribuye la formación de esta textura a la transformación reversible $m-t$, activada ya sea térmicamente o por tensión durante el desgaste. Estos autores concluyeron que durante el desgaste ocurre transformación $t-m$ activada por tensión. Dicha transformación ocurre por variantes monoclinicas que tendrán

una orientación preferencial que les permita minimizar su cambio de forma. Al continuar el proceso de desbaste, estas variantes monoclinicas pueden transformar a fase tetragonal, ya sea por el incremento de la temperatura (al superar la temperatura A_s) ó por acción mecánica. Puesto que las variantes monoclinicas tenían ya una textura, la nueva fase tetragonal se formará con una orientación definida por la orientación de las variantes.

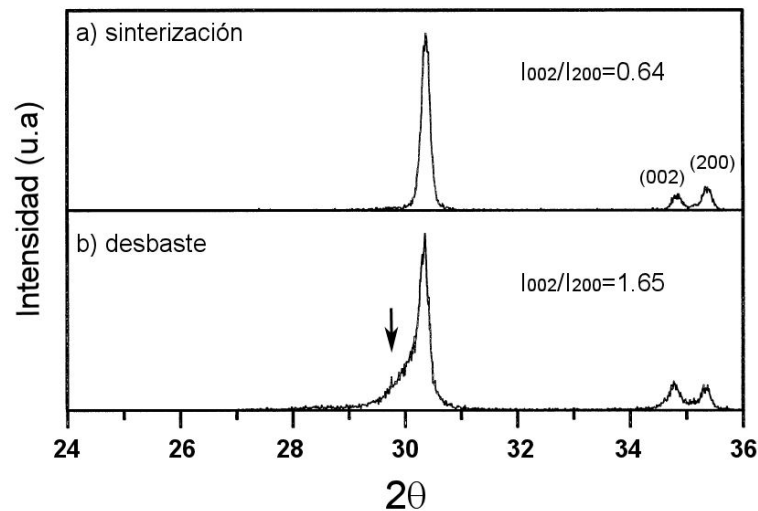


Figura 1.15. Espectro de XRD de a) circona tetragonal y b) para circona desbastada. En este último (indicado por una flecha) puede observarse el ensanchamiento asimétrico del pico $(111)_t$ a $\sim 30^\circ$ (2θ), atribuido a la presencia de fase romboédrica, además de la inversión de los picos $(002)_t$ y $(200)_t$ alrededor de 35° (2θ) producido por el cambio de dominios ferroelásticos [ZHU96].

- *Transformación reversible m-t*

Marshall et al. [MAJ86], reportaron la reversibilidad de la transformación de fase t-m. En sus experimentos sometieron muestras de Mg-PSZ a flexión en cuatro puntos y midieron en situ, el contenido de fase monoclinica en la superficie expuesta a tracción. De este modo, encontraron que el contenido de esta fase incrementaba durante la carga y disminuía en la descarga; así mismo al aumentar el nivel de carga la cantidad de fase monoclinica aumentaba proporcionalmente. Los autores concluyeron que existe una carga crítica por debajo de la cual la reacción de transformación de fase es reversible y si se supera dicho valor (como en el caso de las tensiones alcanzadas en la punta de una grieta), la transformación será irreversible.

Otro punto no aclarado aún, es cómo se diferencia la transformación de fase reversible t-m para materiales cuyo porcentaje de fase inicial difiere. En el mismo trabajo citado en el párrafo anterior [MAJ86], los autores no observaron evidencia de transformación reversible m-t cuando el experimento se realizó en el material degradado térmicamente (es decir con alto contenido de fase monoclinica).

Sin embargo Juy [JUY04] y Wang [WSR00] si reportan transformación reversible en materiales con alto contenido de fase m. Wang analizó el desbaste de diferentes tipos de circonas (2Y-PSZ, 8Mg-PSZ, 9Mg-PSZ) con contenidos de fase monoclinica (34 a 100%) y encontró que en los materiales con mayor cantidad de fase monoclinica (2Y-PSZ, 8Mg-PSZ) ocurrió la transformación m-t, mientras que el material con mayor cantidad de fase tetragonal (9Mg-PSZ) presentó la transformación t-m. Por otro lado, Annamalai [ASG92] reportó transformación cíclica durante el mecanizado de Ce-TZP e identificó tres estadios dependiendo de los parámetros de mecanizado: 1) para bajas velocidades de desbaste, observó transformación t-m inducida por tensiones mecánicas; 2) al incrementar la temperatura se dió la transformación de la fase monoclinica formada en la primera etapa a fase tetragonal por incremento de la temperatura; 3) por último, cuando la velocidad aumentó considerablemente, de nuevo se observó la transformación t-m inducida por tensión. Estos resultados, sin embargo, no explican las observaciones hechas por Marshall et. al. [MAJ86], en donde la temperatura no juega un papel importante en la transformación m-t.

Tensiones residuales en circona desbastada y su efecto en las propiedades mecánicas

Generalmente, las tensiones residuales de compresión han sido atribuidas al cambio de volumen asociado a la transformación t-m [GLJ83] [LJG83]. En estos trabajos se han demostrado que en compuestos $Al_2O_3-ZrO_2$, la magnitud de las tensiones residuales de compresión en el material desbastado aumentan en función de la transformabilidad (tamaño de grano y el contenido de circona). De acuerdo con el modelo empleado, el cual asume que dichas tensiones vienen determinadas principalmente por el cambio de volumen (componente dilatacional) de la transformación t-m, los autores han estimado que para una superficie desbastada con un 30% de fase monoclinica, las tensiones residuales generadas pueden llegar a valores de 1.3 GPa.

Sin embargo, materiales que no transforman como la alúmina, también presentan tensiones residuales de compresión luego de tratamientos de desbaste. Es decir, otros mecanismos están también involucrados en su generación, como es la deformación plástica o el cambio de dominios ferroelásticos en la circona [VIR86] [VIR88].

1.3.6 Efecto del acabado superficial en la degradación hidrotérmica

El efecto de los procesos de mecanizado en el comportamiento a la degradación hidrotérmica de cerámicos de circona ha sido poco estudiado. Entre los trabajos existentes, se pueden citar los estudios de Kim et. al [KJK95], Sato et. al. [SAT96], Wada et.al. [WAD99], Deville et. al. [DCG06] y más recientemente Kosmac et. al [KOM08].

Los resultados de Deville et. al [DCG06] mostraron que Y-TZP pulida con pasta de diamante de 6 μm , presentaba una mejor resistencia a la degradación que los materiales pulidos con pasta de diamante de 1 y 3 μm . Este resultado se explicó por el hecho de que las rayas de pulido producidas por la pasta de 6 μm estaban tan juntas, que las zonas de deformación plástica producidas debajo de éstas se solapan generando una capa superficial sometida a compresión, benéfica para las propiedades mecánicas y el comportamiento al envejecimiento (figura. 1.16). Con pasta de diamante con tamaño de partícula inferior a 6 μm , las rayas estaban más separadas por lo que la zona sometida a tensiones residuales de tracción alrededor de la huella y en dirección tangencial a la superficie quedaron expuestas. Estas zonas no quedan afectadas por la zona plástica de la huella vecina y pueden actuar como punto de nucleación para la fase monoclinica, disminuyendo así la resistencia a la degradación. En eventos de abrasión individuales (como en un ensayo de rayado), es factible que las tensiones residuales de tracción en el borde de las huellas promuevan la aceleración de la degradación, tal como fue mostrado por Deville et.al. [DCG06].

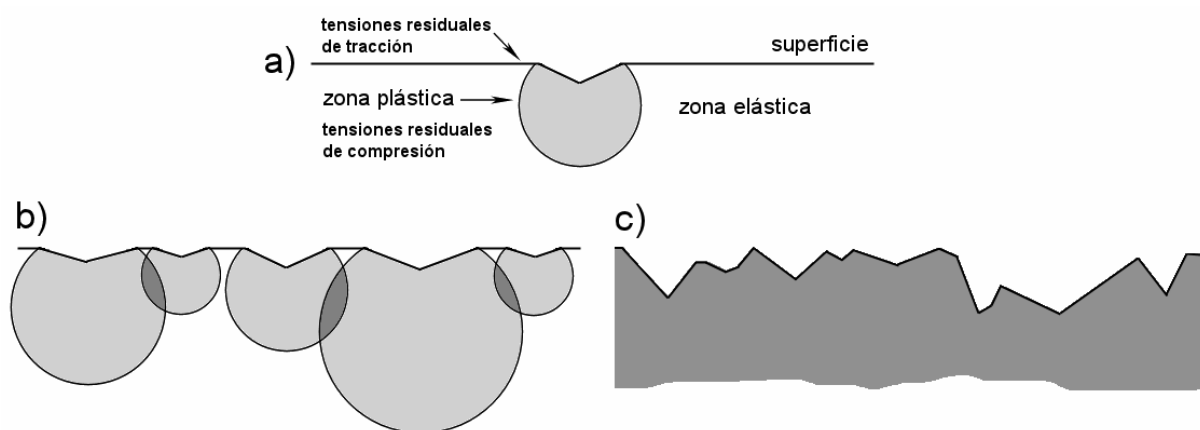


Figura 1.16. a) Modelo de la formación de daño (tensiones residuales) producido durante el mecanizado, basados en el campo de tensiones elástico/plástico inducido por una indentación simple. b) Interacción del campo de tensiones de varios contactos. (c) Formación de la capa de tensiones residuales superficial, producida por el solapamiento de muchos contactos individuales.

Resultados similares a los de Deville et. al [DCG06] fueron reportados por Wada [WAD99] para materiales pulidos. Sin embargo, cuando degradaron muestras con un mecanizado grueso (partículas de 32 μm de diámetro) y lo compararon con muestras en las mismas condiciones de desbaste pero recocidas posteriormente encontraron que las muestras recocidas fueron más resistentes a la degradación. Estos datos parecen contradecir el modelo propuesto por Deville et. al., puesto que el proceso de recocido elimina las tensiones residuales. Resultados similares fueron publicados por Sato et al. [SBT96], quienes encontraron que muestras de Y-TZP mecanizada presentaban una mejor

resistencia a la degradación que el material sinterizado. Así mismo, después de un tratamiento de recocido (1200°C/1h), en el cual las tensiones residuales fueron eliminadas, el material mantuvo su resistencia a la degradación. Finalmente, los resultados de Kosmac et. al. [KOM08] son similares a lo discutido anteriormente, ya que en este trabajo se compararon tanto tratamientos de desbaste (con fresas de diamante) como tratamientos de granallado (sandblasting) y en ambos casos la velocidad de degradación se redujo con los tratamientos superficiales.

Todos estos autores coinciden en atribuir los cambios observados (positivos o negativos) a la presencia de tensiones residuales, puesto que son la consecuencia más palpable de dichos procesos junto con el aumento de la rugosidad, la cual, sin embargo, ha mostrado no tener ningún efecto en la degradación [DCG06]. En este sentido, los resultados y su explicación son coherentes únicamente en el caso del material desbastado, donde existen fuertes tensiones residuales. Como se explicó en la sección 1.2.1, la presencia de fase monoclinica durante la degradación depende de varias características del material, siendo las más importantes las tensiones residuales presentes en la superficie, ó, en otras palabras, el nivel de constricción que posean los granos tetragonales [SCH86b] [SCH88]. Sin embargo esta explicación es incapaz de explicar la resistencia a la degradación del material desbastado y recocido, puesto que en este caso las tensiones residuales son relajadas. En los trabajos antes citados, no se da una explicación para este comportamiento, es más, en el trabajo de Wada [WAD99] el autor explícitamente dice que no existe una teoría que explique sus resultados. En el caso de Sato et. al. [SBT96], el autor sostiene que las tensiones residuales pueden permanecer aun después del tratamiento de recocido, sin embargo no presenta evidencia de esto en sus resultados.

Deben existir entonces, otros cambios microestructurales generados durante el proceso de desbaste que permanecen después del tratamiento de recocido y que pueden ser los responsables de la resistencia a la degradación.

Objetivos

La transformación de fase tetragonal-monoclínica (t-m) en circona, es la responsable de las excelentes propiedades mecánicas (resistencia y tenacidad a la fractura) de este material, debido al mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase. Así también, es responsable de la caída en las propiedades mecánicas inducida por degradación hidrotérmica en la superficie externa del material.

Actualmente existe un creciente interés en el uso de la circona, especialmente la 3Y-TZP, como material para restauraciones dentales, tanto para la fabricación de coronas, puentes e incluso prótesis dentales (pilares). En la fabricación de este tipo de aditamentos, se emplean diversos tipos de procesos de mecanizado tanto para dar forma a la pieza como para lograr un acabado superficial específico. Entre estos procesos podemos mencionar: corte, desbaste, pulido, fresado con puntas de diamante, granallado (sandblasting), conformado por CAD/CAM, etc.

Así, esta tesis tiene como objetivo principal el estudio de los cambios microestructurales (tipos de daño y transformaciones de fase) provocados por el proceso de desbaste en 3Y-TZP y determinar el efecto de dichos cambios en el comportamiento frente a la degradación hidrotérmica.

Para cumplir con el objetivo antes expuesto, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Fabricar y caracterizar muestras de circona 3Y-TZP que cumplan con la norma vigente sobre los requerimientos para materiales cerámicos basados en Y-TZP para implantes de cirugía.

-
- Realizar una caracterización completa del comportamiento a la degradación hidrotérmica del material obtenido, incluyendo estudios sobre: cambios microestructurales producidos en la superficie, mecanismo de propagación de fase monoclinica hacia el interior del material, microagrietamiento y relación con la caída en las propiedades mecánicas.
 - Estudiar los cambios microestructurales provocados durante el desbaste de 3Y-TZP tanto en superficie como en el interior del material utilizando técnicas de microscopia, estableciendo la relación entre estos cambios y el aumento en las propiedades mecánicas.
 - Caracterizar los cambios microestructurales producidos durante ensayos de indentación y rayado, con el ánimo de evaluar su validez para simular los eventos de contacto que ocurren durante el desbaste.
 - Estudiar el comportamiento frente a la degradación hidrotérmica de muestras sometidas a desbaste, racionalizando el efecto de éste en la resistencia a la degradación en términos de los cambios microestructurales inducidos durante el desbaste.



TÉCNICAS Y MATERIAL

Introducción

Técnicas experimentales

2

**Preparación y caracterización
del material**

3

Evaluación subsuperficial de la
degradación hidrotérmica

Cambios micro-estructurales en
3Y-TZP desbastada

Ensayos de indentación y rayado

Susceptibilidad a la degradación
de 3Y-TZP desbastada

Conclusiones generales y trabajo futuro

Capítulo 2

Técnicas experimentales

En este capítulo se describen brevemente los métodos de caracterización empleados a lo largo de este trabajo. Las técnicas han sido divididas en cuatro grupos:

- Técnicas espectrométricas.
- Técnicas de microscopia.
- Medición de propiedades mecánicas.
- Ensayos complementarios.

En cada caso se hace una descripción de la técnica, así como del equipo empleado y las condiciones experimentales utilizadas. Se ha prestado especial atención a la Espectrometría Raman y a la Microscopia Electrónica de Transmisión, que son ampliamente utilizadas a lo largo de los capítulos posteriores.

2.1 Técnicas espectrométricas

2.1.1 Difracción de rayos X.

Se empleó la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) para la identificación y cuantificación de las fases presentes en el material de partida, así como para el seguimiento de la fase monoclinica en las diferentes condiciones estudiadas (degradación, desbaste, etc.). En el primer caso se realizó un análisis completo de los espectros (*full-pattern fitting analysis*) utilizando el software PowderCell 2.3 [NOL98], donde el espectro experimental es comparado en su totalidad con espectros simulados de las posibles fases presentes. Para el seguimiento del contenido de la fase monoclinica se utilizó la ecuación propuesta por Toraya [TYS84]:

$$X_m = \frac{1.311 * (I_m^{(\bar{1}11)} + I_m^{(111)})}{1.311 * (I_m^{(\bar{1}11)} + I_m^{(111)}) + I_t^{(111)}} \quad (2-1)$$

donde I representan la intensidad integrada (área bajo los picos), los subíndices t y m hacen referencia a las fases tetragonal y monoclinica respectivamente, finalmente los números entre paréntesis (superíndices) corresponden a los índices de Miller hkl de los planos que difractan los rayos X.

Por otro lado, se aplicó la ecuación de Scherrer [SCH18] para calcular el tamaño de grano (cristal) promedio. Este método se basa en el hecho de que el ancho de los picos a la mitad de su altura es inversamente proporcional al tamaño del cristal:

$$D = \frac{k_s \lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (2-2)$$

siendo D el tamaño del cristal, k_s es la constante de Scherrer (0.9), λ la longitud de onda de la radiación empleada (CuK_α), β_D la anchura del pico a altura media expresada en radianes y finalmente θ es el ángulo de difracción.

Para la obtención de los espectros con geometría simétrica Bragg-Brentano, se empleó un difractómetro D8 advanced system (Bruker-AXS), con una radiación CuK_α (40kV, 30mA y $\lambda=0,154$ nm). La intensidad de los rayos difractados fue medida en el rango de $24^\circ \leq 2\theta \leq 78^\circ$, con una velocidad de barrido de 10s/paso y un paso de 0.02° . También se realizaron mediciones de difracción de rayos X con ángulo rasante (haz paralelo a la superficie con un ángulo de incidencia (ω) de 1°) que permitió detectar la presencia de fase monoclinica con profundidades de penetración bajas [JEN96], de menos de $1\mu\text{m}$ para 3Y-TZP para el ángulo indicado [CGD07].

2.1.2 Espectrometría Micro-Raman

En este trabajo de tesis se empleó la espectroscopia Raman en configuración micro-Raman para determinar el perfil de transformación t-m en profundidad, para muestras con diferentes tratamientos (desbaste, degradación, indentación, etc.). La configuración micro-Raman (con geometría de 180° [SHR74]) es muy útil ya que permite combinar un espectrómetro Raman con un microscopio óptico, con lo cual es posible obtener espectros de regiones muy pequeñas ($\sim 1 \mu\text{m}$). Con esta técnica, el láser es enfocado en la superficie de la muestra utilizando el objetivo del microscopio, mientras que luz retrodispersada es recolectada por el mismo objetivo y redirigida al detector.

También se utilizó la técnica de mapeo Raman (Raman *imaging* o *mapping*), donde una pantalla conectada al microscopio y un sistema de posicionamiento permiten la exploración de la muestra y el registro de los espectros de varios puntos. Después del tratamiento de dichos espectros, se obtienen mapas o perfiles que muestran diferencias de composición y concentración de fases o tensiones residuales. Estas últimas se miden a partir del cambio en la posición de las bandas de Raman producto del cambio en la longitud de enlace, contracción en compresión y expansión en tracción.

En cuanto al uso de esta técnica en la caracterización de materiales cerámicos de circonita, en el anexo A de este trabajo se estudia con detalle los modelos reportados en la literatura para la cuantificación de la fase monoclinica por espectroscopia Raman [CLA82] [KII88] [LFN92] [KHH97] [CCS01]. Estos modelos dan resultados significativamente diferentes por lo que se realizó un estudio detallado con el ánimo de evaluar la fiabilidad de estos modelos. Con este fin se prepararon mezclas de composición conocida empleando polvos de circonita tetragonal y monoclinica, los cuales fueron caracterizados por espectroscopia Raman usando los modelos antes descritos. De este estudio se concluyó que la ecuación propuesta por Lim et.al [LFN92] y Katagiri et. al. [KII88] (que emplean diferentes picos para la cuantificación de fase m) reproducen razonablemente bien la fracción de volumen real de fase m. Otros puntos como el efecto de óxido estabilizante o la profundidad de penetración del láser también son discutidos en el anexo A.

Todos los espectros Raman fueron tomados con un espectrómetro con triple monocromador T64000 (Horiba / Jobin-Yvon) acoplado a un detector CCD (refrigerado con nitrógeno líquido). Como fuente de excitación se empleó un láser de iones Argón Innova 300 (coherente láser Grup) con una longitud de onda de 514nm. El tiempo de integración del espectro fue de 60 s, registrando el espectro promedio de dos mediciones sucesivas. El láser fue enfocado en la muestras usando un microscopio óptico con un objetivo 50x o 100x, obteniendo una resolución de aproximadamente 2 y 1 μm respectivamente.

Las mediciones se realizaron en la sección transversal de las muestras, las cuales fueron pulidas hasta alcanzar un acabado espejo. Una pantalla conectada al microscopio permitió la exploración de la muestra, enfocar el láser y registrar los espectros, los cuales se obtuvieron en intervalos espaciales de aproximadamente 1,5 μm . Para estimar el valor de V_m , se utilizó la expresión propuesta por Lim et. al. [LFN92]. En todos los espectros, se asumió una señal de fondo lineal que fue sustraída, mientras que la intensidad integrada de cada pico se calculó mediante el ajuste del espectro con una función de distribución de Lorentz.

2.2 Técnicas de Microscopía

2.2.1 Microscopía óptica y análisis de imagen

Las observaciones por microscopía óptica se realizaron mediante un microscopio óptico de alta magnificación DZ2 con una relación de aumento 1:10, acoplado a una cámara de video digital Moticom 130. El análisis de imagen se realizó con el software Moticom Images Advanced (versión 3.2), el cual permite el tratamiento de las imágenes capturadas digitalmente, incluidos varios parámetros de medida (longitud, área) previa calibración del equipo.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La obtención de las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se realizó mediante un microscopio electrónico JEOL JSM 6400 con un voltaje de 20 KV. Dado que las muestras Y-YZP no son conductoras, se recubrió la superficie con una fina capa de oro mediante un equipo de deposición catódica al vacío (Sputtering Balzers SCD 004) para mejorar su conductividad.

2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), a pesar de ser una herramienta poderosa para la caracterización de materiales, no es ampliamente utilizada debido a la dificultad para preparar muestras lo suficientemente delgadas para ser observadas por transmisión, en especial en materiales cerámicos. Esta técnica ofrece mucha información, obtenida a partir de los diversos modos de observación que posee (imágenes de campo claro y oscuro, difracción de electrones, alta resolución, espectroscopía de pérdida de energía, etc.). Aunque no corresponde aquí explicar ampliamente el principio de funcionamiento de la técnica, el cual puede encontrarse en la literatura [YAC95] [WIL96] [DeG03], a continuación se dará una breve introducción a los modos y el tratamiento de imagen empleados en este trabajo.

Cuando el haz de electrones interacciona con una muestra lo suficientemente delgada para atravesarla, se producen variaciones tanto de amplitud como de fase en la función de onda de los electrones (considerando el comportamiento ondulatorio de los electrones), contribuyendo ambos tipos de variaciones al contraste de la imagen formada debajo de la muestra. Así, en el caso de la microscopía electrónica de transmisión convencional, el contraste de las imágenes es causado por la dispersión del haz (contraste de amplitud) que varía en función del espesor de la muestra, orientación cristalina o

presencia de defectos). Por otro lado, en microscopía electrónica de alta resolución, las imágenes se forman por la interferencia de un gran número de haces difractados (contraste de fase), por lo que esta técnica solo puede emplearse si la muestra es lo suficientemente delgada para que las variaciones de amplitud apenas afecten a la imagen y se usan equipos con la suficiente resolución para resolver el contraste generado

En este caso, cada electrón del haz se considera un frente de onda plano que incide sobre la muestra. A medida que estos electrones penetran en la muestra interactúan con las columnas de átomos (atraídos por el potencial de sus núcleos) dando paso a fenómenos de difracción. Una vez los electrones han atravesado la muestra, el haz de electrones estará compuesto por una multitud de haces difractados con diferentes frecuencias espaciales, donde altas frecuencias espaciales corresponden a distancias más alejadas del eje óptico. Finalmente, estos haces interfieren (constructiva y destructivamente) en un plano (placa fotográfica o en el CCD) dando lugar a una imagen; mientras más grande es el número de haces difractados que son usados para formar la imagen final más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra [YAC95].

Debido al principio de la técnica de alta resolución, la imagen obtenida no es una representación directa de la estructura cristalográfica de la muestra, es decir, que una zona blanca (alta intensidad) no indica necesariamente la presencia de una columna de átomos. Por esta razón el análisis de estas imágenes requiere un procesamiento previo a fin de interpretarlas y extraer información cuantitativa. El primer paso del procesamiento de una imagen de HRTEM es la obtención de su Transformada de Fourier (*Fast Fourier Transformed* FFT), es decir la deconvolución de cada uno de los tonos de gris de la imagen en un patrón de puntos. De forma similar a un patrón de difracción de electrones, la distancia de dichos puntos al centro de la imagen (frecuencia en la figura 2.1), será inversamente proporcional a la distancia periódica o interplanar (espacio recíproco) de la estructura observada (objeto) por lo que puede ser indexada para determinar orientaciones cristalográficas y el eje de zona. Una vez obtenida la transformada de Fourier, se utiliza software especializado para realizar un filtrado, mediante la aplicación de máscaras sobre las zonas no deseadas mientras que los puntos más intensos de la FFT se mantienen visibles. Luego de esta operación, se realiza una transformada de Fourier inversa en la cual el patrón de puntos filtrado da lugar nuevamente a la imagen, la cual será más definida ya que se ha eliminado el ruido (frecuencias no periódicas) y se ha realzado y mejorado el contraste. Debido a que este proceso se realiza mediante software sobre la imagen digitalizada y no en el microscopio, la transformada de Fourier puede ser de toda la imagen o de una sección más pequeña.

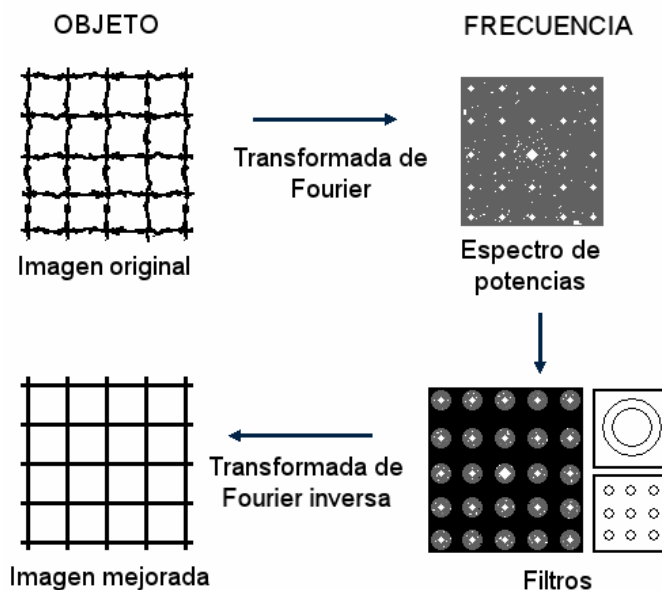


Figura 2.1. Esquema del procesamiento de imágenes utilizado en microscopía electrónica de alta resolución. La deconvolución de la imagen original da lugar a un patrón de puntos similar a un patrón de difracción de electrones (Transformada de Fourier FFT). Este patrón puede ser indexado y filtrado con el objetivo de obtener una imagen mejorada, después de aplicar una transformada de Fourier inversa.

En este trabajo se estudian mediante TEM los cambios microestructurales producidos bajo la superficie de muestras desbastadas, degradadas, indentadas y rayadas. Las muestras fueron preparadas mediante la técnica de haz de iones focalizados (FIB) como se explica más adelante. Las observaciones se realizaron con un microscopio JEOL 1200 EXII operando a 120 KeV, las imágenes fueron obtenidas en placas fotográficas y luego digitalizadas. Dada la escala de la microestructura del material (granos tetragonales de ~300nm), fue necesario utilizar un microscopio electrónico Philips CM-30 para obtener espectros de difracción de electrones de área selecta (SAED) bien definidos. Este microscopio posee una apertura para el área selecta mas pequeña (~150 nm) que la disponible en el primer microscopio (~500 nm). Por otro lado, la caracterización por HRTEM se realizó con un microscopio electrónico JEOL-FEG 2010-EX con un potencial de 200 KV. En este caso, las imágenes son obtenidas directamente en formato digital.

Finalmente, la caracterización cristalográfica se realizó mediante el procesamiento de imágenes, determinando e indexando las Transformadas de Fourier (FFT) con el software Digital Micrograph (GATAN), mientras que la imagen simulada y sus patrones de difracción se calcularon con el programa de SIMULATEM [GOM01] [GBH10]

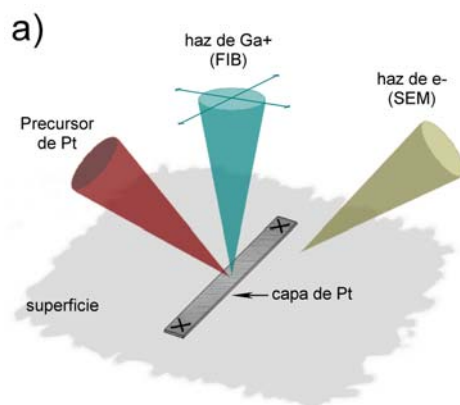
2.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En varios apartados de este trabajo de tesis, se utilizó la Microscopía de Fuerza Atómica para la observación de la topografía de las muestras. Por ejemplo, se caracterizan las primeras etapas de la degradación, donde es posible observar la aparición de placas de martensita (fase m) que producen un relieve bien definido en la superficie pulida, gracias a la alta resolución vertical del equipo ($< 1\text{nm}$). Otras ventajas de esta técnica son la posibilidad de observar muestras no conductoras y no requerir de vacío para su uso. El equipo utilizado para las observaciones fue un microscopio de fuerza atómica Digital Instruments Multimode, en modo contacto. Las imágenes obtenidas fueron tratadas con el software WSxM [HFG07].

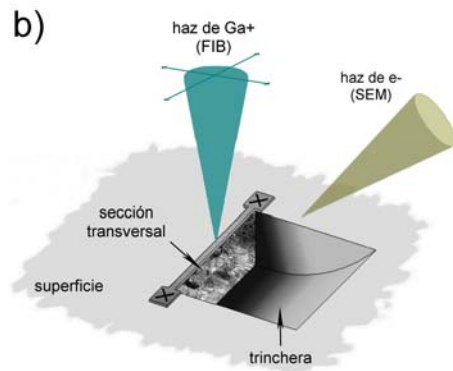
2.2.5 Haz de Iones Focalizados (FIB)

La preparación de muestras para TEM de circonita sometida a los diferentes tratamientos estudiados (desbaste, degradación), se realizó mediante la técnica de Haz de Iones Focalizados (FIB). Con esta técnica es posible preparar muestras con relativa facilidad y características difíciles de obtener por métodos convencionales, como son: espesor uniforme o muestras de sitios específicos [MGK07]. El procedimiento para la preparación de las muestras se describe en la figura 2.2.

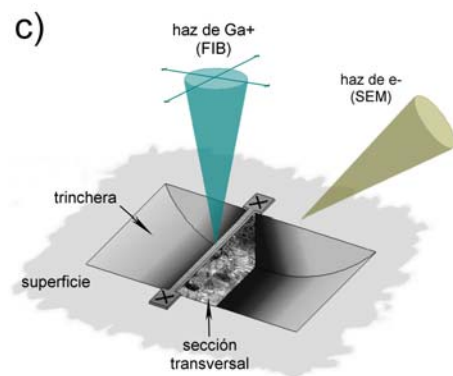
El equipo utilizado fue una estación de trabajo Dual Beam™ Starta DB 235 (FEI company), el cual combina un microscopio electrónico de barrido de alta resolución con la deposición y ataque mediante un haz de iones (Ga^+).



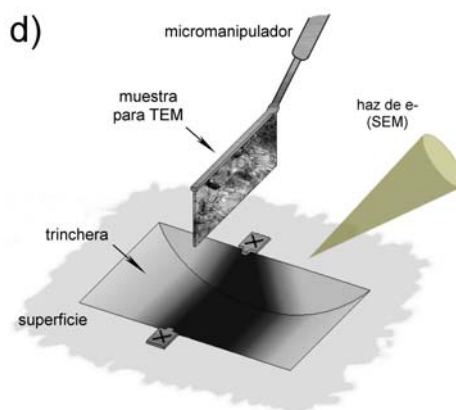
Primero, se recubre la zona de interés con una capa de platino, con el ánimo de proteger la superficie y lograr una sección transversal con un redondeo mínimo del borde más exterior después del bombardeo iónico



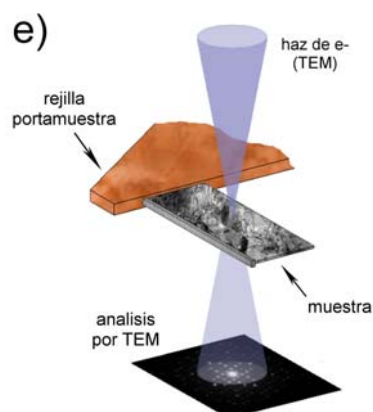
Se realiza un bombardeo con iones de Ga^+ para eliminar material al lado de la capa de platino, obteniendo una trinchera que permite la observación directa de la microestructura en la sección transversal, esta observación puede realizarse tanto con electrones (secundarios o retrodispersados) como con iones.



Se continúa con el bombardeo con iones de Ga^+ para realizar dos cortes a ambos lados de la película de Pt, de este modo se obtiene una lamina delgada casi separada de la muestra.



La muestra es soldada a un micromanipulador, para luego ser extraída y llevada a la rejilla de TEM. Una vez se ha sujetado la lámina a la rejilla adicionando platino, se libera la punta del micromanipulador.



El adelgazamiento y pulido final se realiza por eliminación de material de ambos lados de la lámina, aplicando valores descendientes de corriente para minimizar la influencia en la muestra y retirar las impurezas del corte. Finalmente se realiza la caracterización por TEM.

Figura 2.2. Descripción del procedimiento para la preparación de muestras de TEM por la técnica FIB.

2.3 Ensayos mecánicos

2.3.1 Dureza y Tenacidad a la fractura por indentación Vickers

Dureza Vickers

El indentador Vickers es una pirámide cuadrada con sus caras opuestas a un ángulo de 136° y sus bordes a un ángulo de 148°. La dureza Vickers (H_v), se calcula a partir de la carga aplicada y la superficie real (no la proyectada) de la huella residual, mediante la siguiente expresión:

$$H_v = 1,86 \frac{P}{d^2} \quad (2-3)$$

con d igual a la longitud de la diagonal medida de esquina a esquina en la huella residual obtenida con una carga P . Para esta geometría de indentador, la función de área $A(h_c)_v$, es decir el área proyectada en función de la profundidad h_{cv} de la huella, esta dada por:

$$A(h_c)_v = 24,504 h_{cv}^2 \quad (2-4)$$

Tenacidad a la fractura

Los ensayos normalizados [ASTM90] para la determinación de la tenacidad a la fractura presentan serias limitaciones cuando se aplica a materiales frágiles como son las cerámicas, en especial la generación de grietas agudas por fatiga, por lo tanto se han desarrollado técnicas alternativas para este tipo de materiales. Una de las más comúnmente empleadas es la determinación de la tenacidad de fractura a partir de fisuras de indentación Vickers. Según este método, denominado “método IM” (Indentation Microfracture), el valor de K_{Ic} se calcula en función de la longitud de la fisura que se forma durante un ensayo de indentación [MUF99].

En el caso de materiales tenaces como la Y-TZP, se desarrolla un sistema de grietas denominado grietas Palmqvist durante la penetración con un indentador Vickers (figura 2.3). Niihara et. al. [NMH83] [HNY06] desarrollaron una expresión (ecuación 2-5), para estimar la tenacidad de fractura en este material, la cual es válida para longitudes de grieta relativamente pequeñas ($0,4 \leq (d/2)/l \leq 1$).

$$K_{Ic} = 9,052 \times 10^{-3} H_v^{3/5} E^{2/5} dl^{-1/2} \quad (2-5)$$

donde E es el módulo de Young del material, l la longitud de la grieta Palmqvist y el resto de parámetros ya han sido definidos.

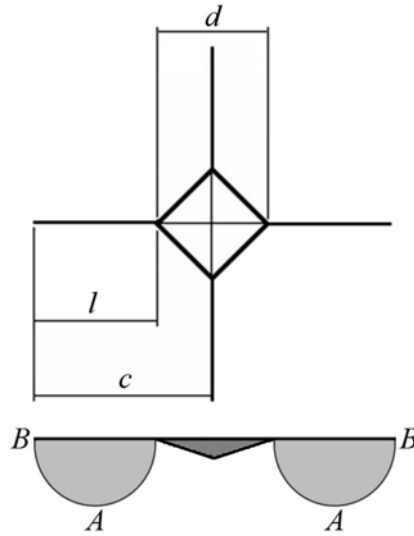


Figura 2.3. Esquema de grietas Palmqvist en una indentación Vickers

2.3.2 Resistencia biaxial

La resistencia mecánica se evaluó mediante ensayos de flexión biaxial utilizando la técnica de bola sobre tres bolas (ball on three balls), ver figura 2.4. Para el cálculo de la resistencia a la rotura (σ_o), se utilizó la expresión propuesta por Borger et. al. [BSD02] [BSD04] [DHS07] quienes realizaron un estudio del estado de tensiones en el disco mediante simulación por elementos finitos. La principal ventaja del modelo propuesto es que evita la utilización del radio de contacto entre el disco y la bola de carga en el cálculo de σ_o . La estimación de este parámetro en otros modelos [WCM72] [THS91] [SRM80] [MCH70] ha sido causa de incertidumbre en sus resultados [HPE98] [KIW67].

Así pues, Borger et. al. proponen el siguiente modelo, en el que el esfuerzo máximo σ_o es proporcional a la fuerza aplicada (P) e inversamente proporcional al cuadrado del espesor del disco (t_d) y depende de las constantes elásticas de las bolas de soporte y carga y del coeficiente de Poisson del material ensayado, pero no de su módulo de Young.

$$\sigma_o = f \frac{P}{t_d^2} \quad (2-6)$$

f esta dado por la siguiente ecuación:

$$f\left(\frac{t_d}{R}, \frac{R_a}{R}, \nu\right) = c_0 + \frac{\left(c_1 + c_2 \frac{t_d}{R} + c_3 \left(\frac{t_d}{R}\right)^2 + c_4 \left(\frac{t_d}{R}\right)^3\right)}{1 + c_5 \frac{t_d}{R}} \left(1 + c_6 \frac{R_a}{R}\right) \quad (2-7)$$

donde los parámetros R , ν y R_a corresponden al radio de la muestra (disco), su coeficiente de Poisson y al radio de soporte respectivamente, este último depende del radio de las bolas (R_b) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$R_a = \frac{2\sqrt{3}}{3} R_b \quad (2-8)$$

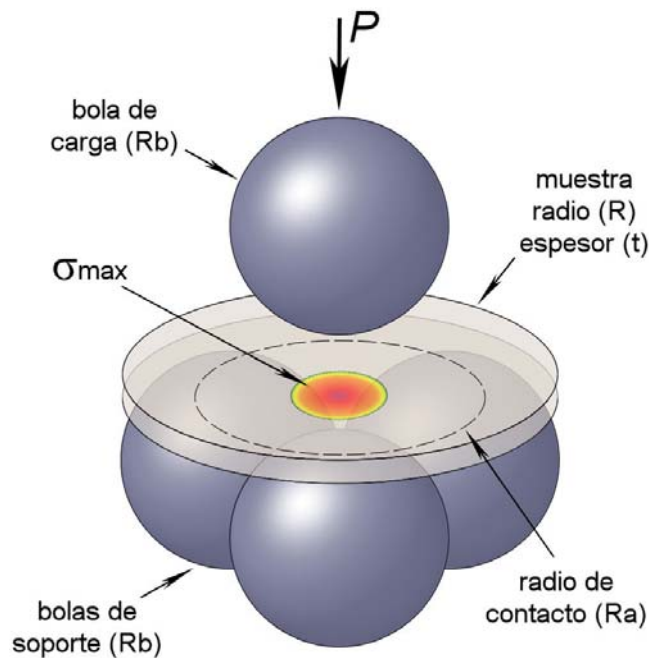


Figura 2.4. Esquema del montaje del ensayo “bola sobre tres bolas”, la zona central debajo de la muestra esta sometida a la máxima tensión de tracción

Por otro lado, las constantes c_i (con $i = 0, 1, 2, \dots$) son valores calculados para tres diferentes valores de coeficiente de Poisson y están dados en la tabla 2.1. Debido a que los autores restringen la validez de la ecuación 2-6 para un rango determinado en las dimensiones de la muestra, las bolas utilizadas en el ensayo (figura 2.5) deben escogerse a partir de estos valores con miras a la correcta aplicación del modelo.

Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos mecánicos INSTRON 8511 con una célula de carga de 10 KN bajo control de carga. Las muestras colocadas en la

mordaza fueron precargadas a -50N (compresión), luego de lo cual se aplicó carga a una velocidad de 100 N/s hasta la rotura.

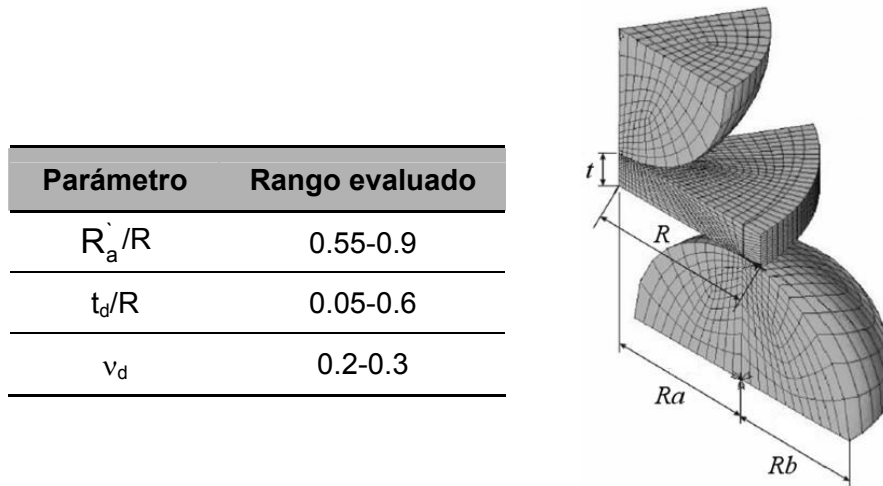


Figura 2.5. Definición de los parámetros incluidos en la ecuación 2-7. Se escoge un único radio para la bola de carga y las de apoyo, además se asume contacto entre las bolas de carga de modo que se cumpla la ecuación 2-8. Tabla inserta: rango evaluado de los parámetros independientes para el factor f . Figura modificada a partir de la figura 1 de la referencia [BSD02].

Tabla 2. 1. Valores de las constantes c_i , para diferentes coeficientes de Poisson.

	$\nu = 0.2$	$\nu = 0.25$	$\nu = 0.3$
Co	-12.354	-14.671	-17.346
C1	15.549	17.988	20.774
C2	489.2	567.22	622.62
C3	-78.707	-80.945	-76.879
C4	52.216	53.486	50.383
C5	36.554	36.01	33.736
C6	0.082	0.0709	0.0613

2.3.3 Indentación instrumentada

Se empleó la técnica de indentación instrumentada para calcular los valores de dureza y modulo de Young del material estudiado. La figura 2.6 muestra un esquema la deformación elasto-plástica en la sección de una indentación durante la carga y la descarga, junto con una curva típica asociada al ensayo (conocida como curvas P-h).

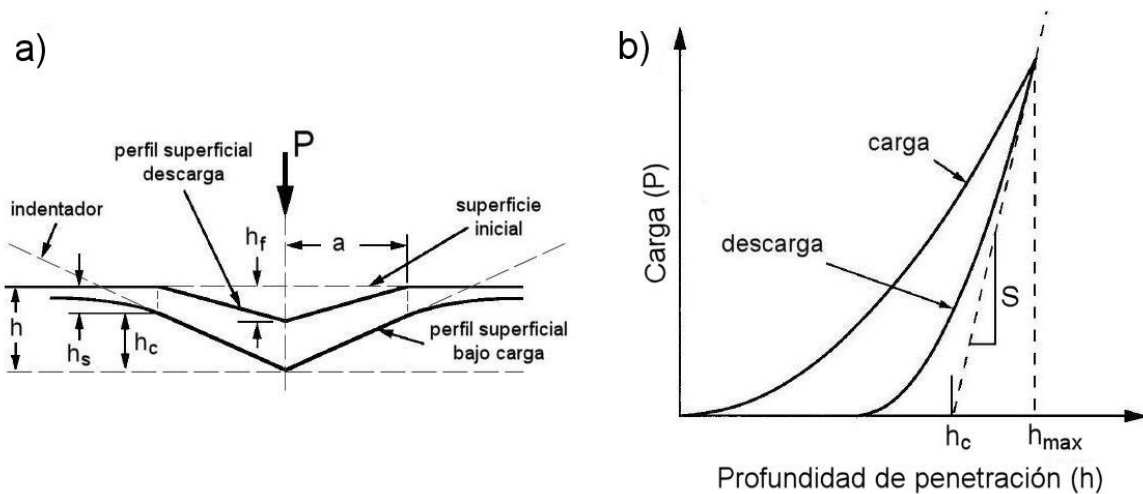


Figura 2.6. a) Principales parámetros de un ensayo de nanoindentación (durante la carga y la descarga). b) Curva típica obtenida a partir de un ensayo de nanoindentación.

Aquí, P_{max} y h_{max} representa la carga y la profundidad de penetración máximas, h_c es la profundidad que alcanza el indentador durante la carga, h_f es el desplazamiento final después de completar la descarga y S (dP/dh) es la rigidez inicial del contacto durante la descarga, es decir, la pendiente de la curva de descarga en su tramo superior. De la curva P - h y aplicando el método de Oliver y Pharr [OLI92], es posible calcular la dureza (H) según la siguiente expresión:

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (2-9)$$

$$A(h_c) = 24,26h_c^2 \quad (2-10)$$

donde $A(h_c)$ es el área de contacto (entre el indentador y el material durante P_{max}). Oliver y Pharr desarrollaron la siguiente expresión para h_c , a partir de las curvas P - h .

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (2-11)$$

siendo ε una constante que depende de la geometría del indentador ($\varepsilon = 0.75$ para el indentador Berkovich [OLI92]). Cabe mencionar en este punto que, en la práctica los indentadores no son perfectamente puntiagudos, por lo que la función de área ($A(h_c)$) requiere una calibración previa. Para esto se realizan indentaciones sobre cuarzo amorfo y se grafica $A(h_c)$ contra h_c . La curva obtenida se ajusta a la siguiente función, donde los parámetros C_1, C_2, \dots, C_8 son constantes de ajuste.

$$A(h_c) = 24,56h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (2-12)$$

El módulo de Young se calcula a partir de la rigidez del contacto medida durante el inicio de la descarga, utilizando para ello la relación determinada por Sneddon [SNE65] para la indentación de un sólido elástico semi- infinito:

$$E^* = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (2-13)$$

donde β es una constante que depende de la geometría del indentador (1,034 para indentador Berkovich [OLI92]) y E^* es el módulo de Young aparente obtenido en el ensayo de nanoindentación. A partir de la expresión de E^* es posible despejar el módulo del material evaluado (el subíndice i hace referencia al indentador):

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2-14)$$

Por otro lado, se ha desarrollado un sencillo método basado en un modelo de película delgada [BTL06] para estimar por nanoindentación el espesor de la capa microagrietada producida durante la degradación hidrotérmica. Los detalles del modelo y de su aplicación pueden encontrarse en la referencia [GJS08]. La ecuación utilizada para el módulo de Young del sistema capa/sustrato viene dado por:

$$\frac{1}{E_{fs}} = \frac{2a}{1 + \frac{2t_f}{\pi a}} \left(\frac{t}{\pi a^2 E_f} + \frac{1}{2a E_s} \right) \quad (2-15)$$

donde, E_{fs} es el módulo de Young del sistema calculado a partir del módulo aparente obtenido en el ensayo (ecuación 2-14), ν el coeficiente de Poisson, los subíndices f y s se refieren a la capa degradada y al material sano respectivamente y finalmente, a es el radio de contacto y t_f es el espesor de la capa.

Los ensayos de nanoindentación se realizaron con un Nanoindentador XP (MTS), acoplado a un módulo de medición continua de rigidez. Las indentaciones fueron hechas hasta una carga máxima de 650 mN, lo que corresponde a una profundidad de penetración máxima de 1600 nm (dependiendo de la condición de degradación) y a una velocidad de deformación constante de 0.05 s^{-1} . El indentador Berkovich de diamante utilizado, fue calibrado frente al patrón de sílice.

2.3.4 Contacto deslizante (ensayo de rayado)

Se realizaron ensayos de rayado para estudiar el daño y los cambios microestructurales producidos en 3Y-TZP, con el ánimo de compararlos con los observados en el material desbastado. Este ensayo es una buena aproximación al proceso de desbaste, dado que puede considerarse un ensayo tribológico de corta duración bajo condiciones controladas (carga, velocidad, geometría del indentador, etc.), donde una partícula abrasiva entra en contacto con una superficie, mientras se mueve a una determinada velocidad (constante o variable) y se aplica una carga.

El equipo utilizado fue un scratch tester (CSM-Revetest) acoplado con una cámara digital y sistema de captura de datos por ordenador y sensor de emisión acústica. Para simular el contacto entre las partículas de diamante de un disco de desbaste, se utilizó un indentador Vickers (diamante) con una punta de $\sim 10 \mu\text{m}$ de radio. Se evaluó una carga normal máxima de 5N, para obtener huella de rayado de dimensiones similares a las observadas en las muestras desbastadas. La velocidad de deslizamiento fue de 5 mm/min con longitudes de rayado de 5 mm.

2.4 Otras técnicas experimentales

2.4.1 Densitometría

La densidad del material fue medida siguiendo el método del pesado hidrostático (principio de Arquímedes), donde el cociente entre el peso y el volumen se obtiene por el pesado directo de la muestra en aire en el primer caso, mientras que el volumen se calcula a partir de la fuerza ascensional cuando el material se pesa sumergido en un líquido (agua generalmente). El equipo empleado fue una balanza analítica DualRange XS205 (Mettler-Toledo), con una precisión de 0.01mg.

2.4.2 Tamaño de grano

El tamaño de grano fue medido mediante el método de la intersección lineal media siguiendo el protocolo descrito en la norma ASTM E-112, a partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido. Se utilizó este método por su simplicidad y reproducibilidad al ser aplicado en materiales con granos equiaxiales que siguen una distribución normal, como es el caso de la 3Y-TZP.

2.4.3 Perfilometría

La caracterización de la rugosidad se realizó mediante un perfilómetro bidimensional de contacto, referido como rugosímetro (Surftets SV-500, Mitutoyo). La punta palpadora de $\sim 5\mu\text{m}$ de diámetro permite una resolución de $0,1\ \mu\text{m}$. Los ensayos se realizaron siguiendo la norma ISO 4288 [ISO97]. El parámetro de rugosidad evaluado fue R_a , que está definido como el promedio aritmético (en μm) de los valores absolutos de las distancias del perfil de rugosidad, medido desde la línea media del perfil.

2.4.4 Tratamientos de degradación

Para los tratamientos de degradación hidrotérmica, las muestras fueron puestas en una autoclave para esterilización (microclave, Grupo Selecta) a 131°C y $0.2\ \text{MPa}$ de presión, durante periodos de tiempos. Previo al inicio de los ensayos, la autoclave es purgada completamente para garantizar una atmósfera 100% saturada de vapor de agua.

2.4.5 Tratamientos de desbaste

Para realizar el proceso de desbaste, las muestras se adhirieron individualmente a un soporte y se mecanizaron con un disco de desbaste MD-Piano 220 de Struers (tamaño de partícula $\approx 65\ \mu\text{m}$) en una pulidora automática, aplicando una carga de $40\text{-}50\text{N}$ durante 1 minuto a una velocidad $300\ \text{rpm}$ y enfriando con agua. Este rango de cargas permitió aplicar una presión de aproximadamente $0.9\ \text{MPa}$ sobre cada muestra (la carga dependerá del área final de cada muestra). Se definió este valor de presión de acuerdo a los resultados presentados en un trabajo previo [JUY04], donde se demostró que bajo estas condiciones de desbaste se producía un incremento de las propiedades mecánicas.

Capítulo 3

Preparación y caracterización del material

En el primer apartado de este capítulo se describe la metodología seguida para la conformación del material utilizado a lo largo de este trabajo, así como el protocolo de preparación superficial de las muestras. En el segundo apartado se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización del material, dicho estudio se ha dividido en dos grupos: en el primero se analizan tanto las características microestructurales (tamaño y distribución de granos) como las fases cristalinas. En el segundo grupo se analizan las propiedades mecánicas del material.

3.1 Material

Este trabajo de tesis se ha centrado en el estudio de circona policristalina estabilizada con 3% molar de itria (3Y-TZP). El material a partir del cual se fabricaron las muestras fue polvo de circona suministrado por la empresa Tosoh (Tokio, Japan) grado TZ-3YSB-E. La figura 3.1 esquematiza el proceso de conformación y preparación de las muestras que se describe a continuación.

3.1.1 Conformación del material

El cuerpo en verde se obtuvo por medio de prensado isostático en frío del polvo a una presión de 200 MPa. Inicialmente se hizo un pre-prensado del material durante un minuto a 100 MPa de presión para permitir el acomodo de las partículas y lograr una mejor compactación. Seguidamente, se alcanzó la presión final, la cual se mantuvo por 3 minutos. El molde empleado, fabricado de poliuretano, permitió la conformación del material en forma de barras cilíndricas. Posteriormente, el cuerpo en verde se sinterizó en un horno tubular a 1450 °C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/min. Durante la rampa de calentamiento se realizó un sostenimiento de la temperatura a 600 °C

durante 1 hora, con el objetivo de permitir la eliminación de los gases producidos por los aditivos de sinterización que contiene el polvo, los cuales ayudan a la densificación y proveen mayor resistencia para la manipulación del cuerpo en verde.

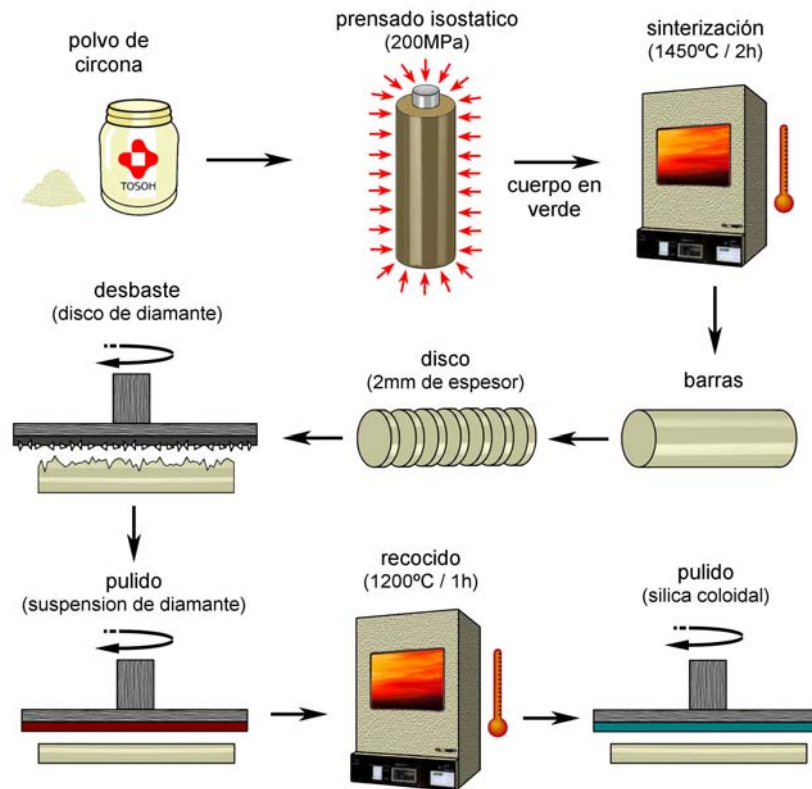


Figura 3.1. Esquema del proceso de conformación y preparación de muestras AS.

3.1.2 Preparación de las muestras.

Las barras obtenidas mediante el procedimiento antes descrito, tuvieron unas dimensiones finales de ~10 cm de longitud por ~1 cm de diámetro. Para la obtención de las muestras, se cortaron dichas barras en discos de 2 mm de espesor, empleando una cortadora semiautomática con disco de diamante y refrigeración con agua.

Para la preparación superficial, las muestras se adhirieron a un soporte de baquelita y se mecanizaron hasta lograr un acabado homogéneo en toda su superficie con un plato de desbaste MD-Piano 220 de Struers, con partículas de diamante con un diámetro promedio de 65 μm , velocidad de rotación de 300 rpm y enfriamiento con agua. Este procedimiento se realizó en ambas caras de las muestras con el objetivo de lograr que tuvieran sus caras planas y paralelas para facilitar su posterior caracterización en equipos sensibles a esta característica, como son AFM o Nanoindentación.

Para el pulido de las muestras, se empleó suspensión de diamante de diferentes granulometrías (30, 6, 3 μm) hasta lograr un acabado metalográfico (acabado especular). A continuación, se realizó un tratamiento térmico de recocido a 1200 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para eliminar las posibles tensiones residuales o transformación de fase t-m producida durante los sucesivos pasos de preparación de la superficie. Por último, se realizó un pulido con sílice coloidal para eliminar el efecto de relieve de grano producido por el tratamiento térmico. El material así obtenido será referenciado como “material AS” (As-Sintered) en los capítulos posteriores.

3.2 Caracterización del material AS

3.2.1 Microestructura

La figura 3.2, muestra una imagen SEM de la microestructura del material obtenido siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior.

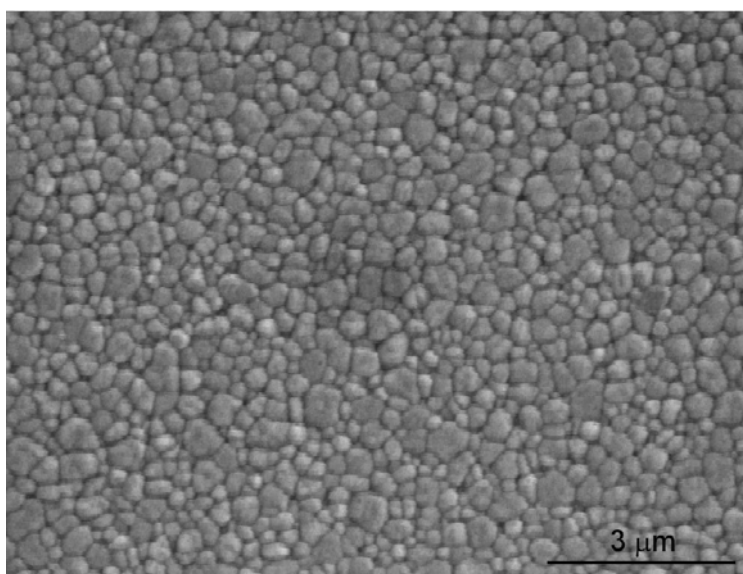


Figura 3.2. Imagen SEM de la microestructura del material AS.

Como puede observarse, la microestructura está constituida por granos equiaxiales con un tamaño medio de $0.34 \pm 0.02 \mu\text{m}$ y una distribución relativamente homogénea. La densidad medida con el método de Arquímedes fue de $6.03 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, que corresponde a un material completamente denso (99%) con una porosidad abierta menor del 0.1%. La rugosidad superficial promedio medida por AFM fue de 4.5 nm (R_a). Con estas características el material AS cumple con la norma ASTM F-1873, sobre los requisitos de materiales 3Y-TZP para aplicaciones biomédicas.

Para la identificación de las fases cristalinas presentes en el material se empleó XRD y espectroscopia Raman, los espectros obtenidos se muestran en las figuras 3.3 y 3.4 respectivamente. En el espectro de XRD se identificaron los picos característicos de la fase tetragonal, entre ellos el más intenso a 30.2° (2θ) así como el doblete a 34.64° y 35.22° , que corresponden a los planos $(111)_t$, $(002)_t$ y $(200)_t$ respectivamente (figura 3.4 a) y b)).

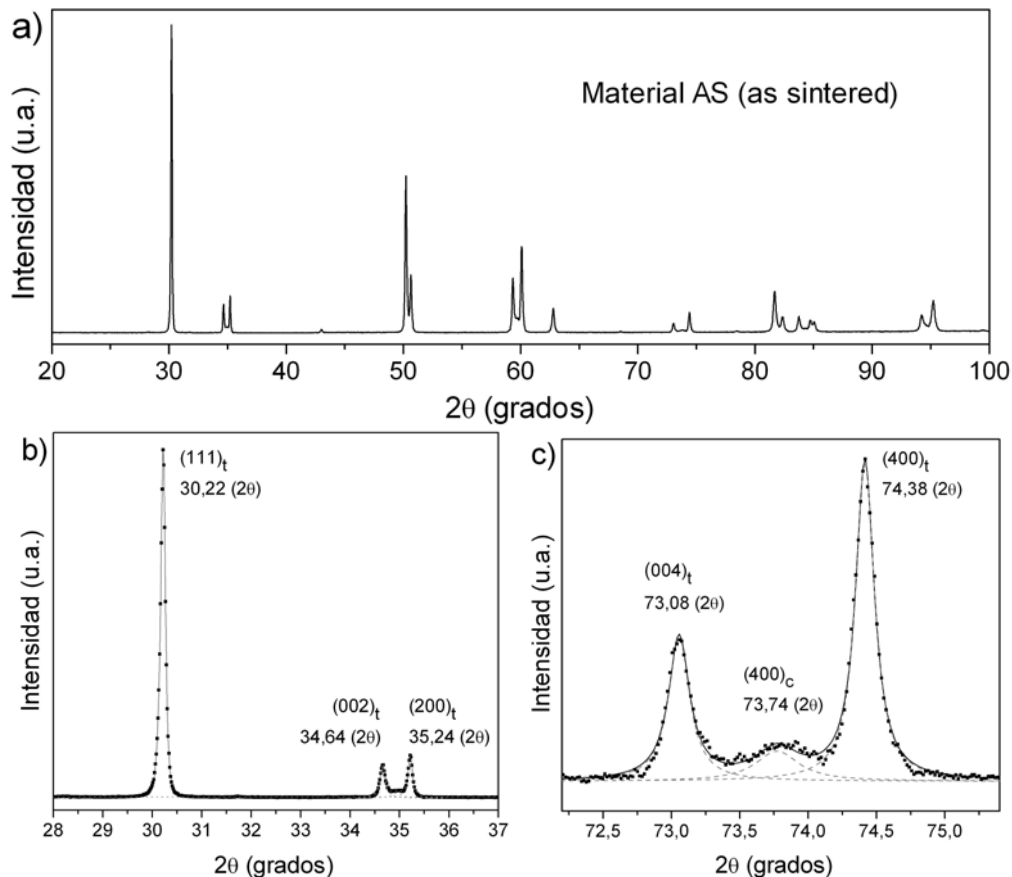


Figura 3.3. a) Espectro de XRD del material AS. b) Detalle del espectro de la zona comprendida entre 28° y 36° (2θ) donde se encuentran los picos más intensos de las fases tetragonal y monoclinica, que se usan en la identificación y cuantificación de estas fases; puede apreciarse que no se observan indicios de la presencia de fase monoclinica en el material de partida. c) Detalle del espectro alrededor de 74° (2θ), donde es posible identificar la presencia de fase cúbica.

Es importante notar que en este trabajo siempre se referirán los planos cristalinos de la fase t en su notación pseudofluorita, con el ánimo de mantener la notación generalmente aceptada en la literatura. En ningún caso se encontró fase monoclinica en el material de partida, la cual se caracteriza por los picos a 28.16° , 31.4° y 34.14° que corresponden a los planos $(-111)_m$, $(111)_m$ y $(002)_m$, respectivamente.

Por otro lado, de acuerdo al diagrama de fases de la figura 1.1, es de esperar que los materiales TZP contengan algún porcentaje de fase cúbica la cual dependerá de la temperatura de sinterización. Sin embargo, la identificación de esta fase no resulta sencilla,

ya que los picos de las fases cúbica y tetragonal se solapan debido a la similitud de sus distancias interplanares, además de que en materiales con tamaño de grano pequeño las reflexiones sufren ensanchamientos [SCH18]. Así, por ejemplo, el pico más intenso de la fase cúbica a 30° (correspondiente al plano $(111)_c$) se combina con el $(111)_t$ a 30.2° ; también el correspondiente al plano $(200)_c$ a 35.02° se solapa con el doblete tetragonal a 34.64° y 35.22° . Por esta razón, se analizó el espectro a ángulos mayores, con el ánimo de identificar fase cúbica en nuestro material mediante la reflexión del plano $(400)_c$ a 73.74° . En esta zona, el pico cúbico antes mencionado se diferencia bien de los picos tetragonales adyacentes a 73.08° y 74.38° correspondientes a los planos $(004)_t$ y $(400)_t$, como puede verse en la figura 3.3c). Finalmente, mediante el análisis del espectro utilizando el software PowderCell 2.3 [NOL98] se cuantificaron las fases identificadas, encontrando principalmente fase tetragonal, además de una significativa cantidad de fase cúbica ($\sim 19\%$).

La figura 3.4 muestra el espectro Raman del material AS, así como las líneas que representa la posición de los principales picos de la fase tetragonal y monoclinica.

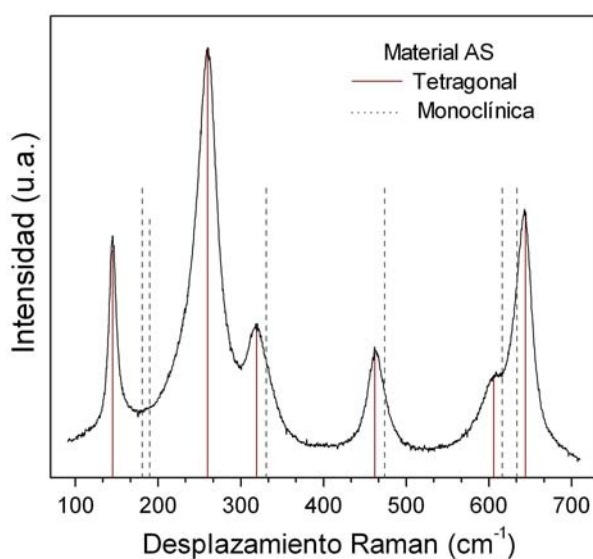


Figura 3.4. Espectro Raman del material AS, donde sólo es posible identificar las líneas típicas de la fase tetragonal.

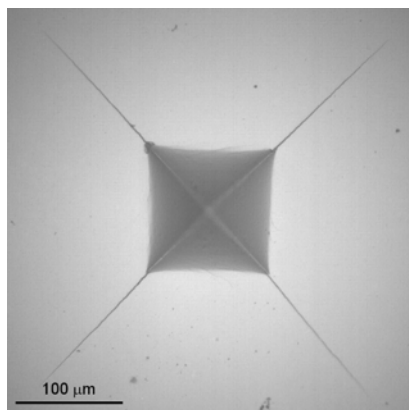
Como puede verse en la figura, todos los picos de la fase tetragonal están claramente identificados siendo los más característicos los picos a 147 y 265 cm^{-1} . Por otro lado, no se encontró coincidencia con la fase monoclinica, la cual presenta un intenso doblete a 180 y 191 cm^{-1} , confirmando así las observaciones hechas por XRD. En cuanto a la fase cúbica, esta técnica no permite su identificación (especialmente a baja concentraciones) ya que su pico más intenso se encuentra alrededor de 650 cm^{-1} y se solapa completamente con picos tanto de la fase tetragonal como monoclinica.

3.2.2 Propiedades mecánicas

Dureza y tenacidad

La figura 3.5 muestra una fotografía de una indentación Vickers, donde el valor de la longitud de las grietas fue $143 \pm 4 \mu\text{m}$, mientras que la diagonal de la indentación fue $167 \pm 1 \mu\text{m}$. Con estos valores obtenemos una relación $(d/2)/l$ igual a 0,58, que de acuerdo a Niihara et. al. [NMH83] [HNY06] garantiza que la grieta de indentación no queda atrapada por la zona transformada debajo de la huella. Si esto ocurriese, la tensión de compresión producto de la transformación t-m no permitiría que la grieta se desarrollase y afectaría al valor de K_{Ic} calculado.

Así, la tenacidad de fractura calculada con la expresión propuesta por Niihara (ecuación 2.5) se evaluó a partir de las grietas que emanan de los vértices de las huellas Vickers. Aunque el método IM para evaluar la tenacidad no es exacto, es muy útil debido a su sencillez en especial cuando se evalúan materiales cuya tenacidad es conocida, es decir que previamente se haya evaluado con métodos normalizados (como el caso de la 3Y-TZP). De esta manera, es posible estimar la tenacidad después de la correspondiente calibración. Así, para el material AS el valor de K_{Ic} encontrado fue $5.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, el cual es similar a valores previamente reportados para este material. Por otro lado, la dureza Vickers obtenida a una carga de 1 Kg fue igual a 13 GPa.



Dureza Vickers (GPa)	Tenacidad ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)
$13,02 \pm 0.02$	$5,2 \pm 0.3$

Figura 3.5. Indentación Vickers en el material AS, donde son fácilmente observables las grietas de indentación. Tabla: Dureza y tenacidad del material AS obtenidas a partir de indentaciones Vickers

Módulo elástico y dureza medidos por nanoindentación

La figura 3.6 muestra el módulo elástico y la dureza en función de la profundidad de penetración. Como puede verse, después de $\sim 200 \text{ nm}$ de profundidad estos valores son constantes y corresponden a las propiedades del material. Para profundidades menores, la

dispersión es mayor y los resultados menos fiables debido a que la punta del indentador no es completamente puntiaguda, por lo que el primer contacto será del tipo esférico

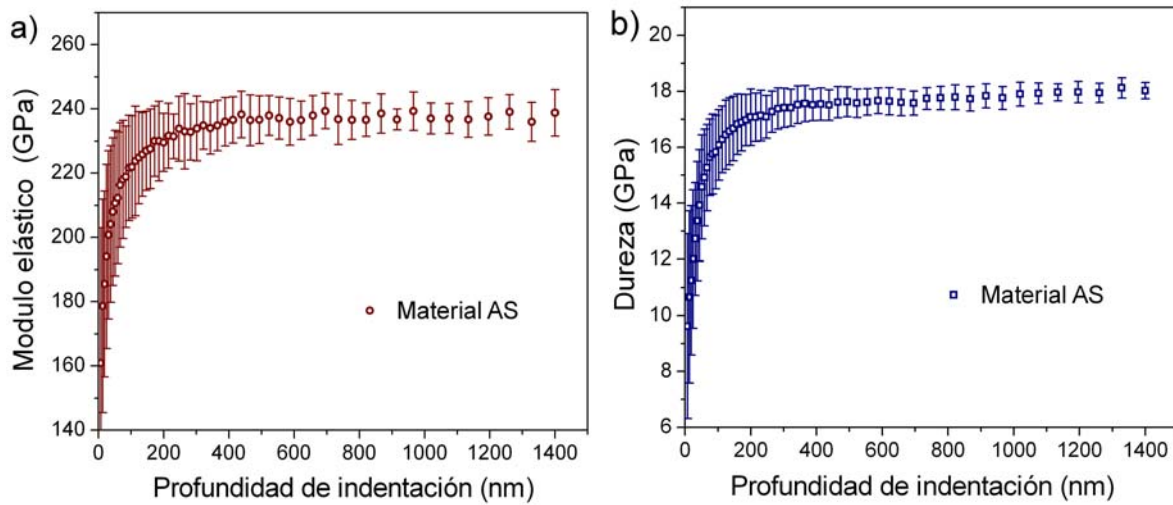


Figura 3.6. a) Módulo elástico y b) dureza en términos de la profundidad de nanoindentación.

De la caracterización del material AS por nanoindentación se obtuvieron los valores de 240 y 17 GPa para el módulo de Young y la dureza respectivamente. Este valor de módulo elástico es superior al valor generalmente aceptado de 210 GPa, esta diferencia se debe a que el método utilizado (Oliver y Pharr [OLI92]) para la extracción de las propiedades a partir de las curvas de nanoindentación no tiene en cuenta las fuerzas laterales generadas durante el proceso de indentación, lo que lleva a una sobrestimación del módulo a través del parámetro β (ecuación 2-13) [GJS08] [GAJ09]. Esta sobreestimación debe ser tomada en cuenta al evaluar un material. En nuestro caso, la interpretación de los resultados obtenidos no se ve afectada ya que esta técnica se usará de forma comparativa, es decir, entre materiales con diferentes grados de degradación, donde todos los valores son obtenidos de igual forma.

Resistencia biaxial

La figura 3.7 muestra la distribución de Weibull para la resistencia a la fractura del material AS. Como es bien conocido, los materiales cerámicos (o en general los materiales frágiles) poseen una gran dispersión de valores de resistencia, debido a la distribución de tamaños de defectos presentes. Así pues, en este trabajo se utilizó la distribución de Weibull para realizar el tratamiento estadístico de los valores de carga de rotura sobre un total de 16 probetas.

De esta distribución obtenemos el valor de σ_0 que representa la tensión (σ) que produce una probabilidad de fallo del 63.2% y el módulo de Weibull m_w (pendiente de la

curva) que es un índice de la dispersión de resultados, cuanto menor es m mayor es la dispersión, o en otras palabras nos indica cuan dispersa es la distribución de defectos en el material [WEI51]. El uso de esta distribución es generalizado debido a: 1) su sencillez, 2) ajusta mejor que otras funciones las colas de la distribución y 3) describe bien los resultados obtenidos y reportados por diferentes autores.

El valor de σ_0 encontrado fue de 1197 ± 122 MPa, el cual es similar al reportado por el fabricante del polvo (Tosoh) para el material sinterizado completamente denso de 1200 MPa, mientras que el módulo de Weibull m fue igual a 7,8.

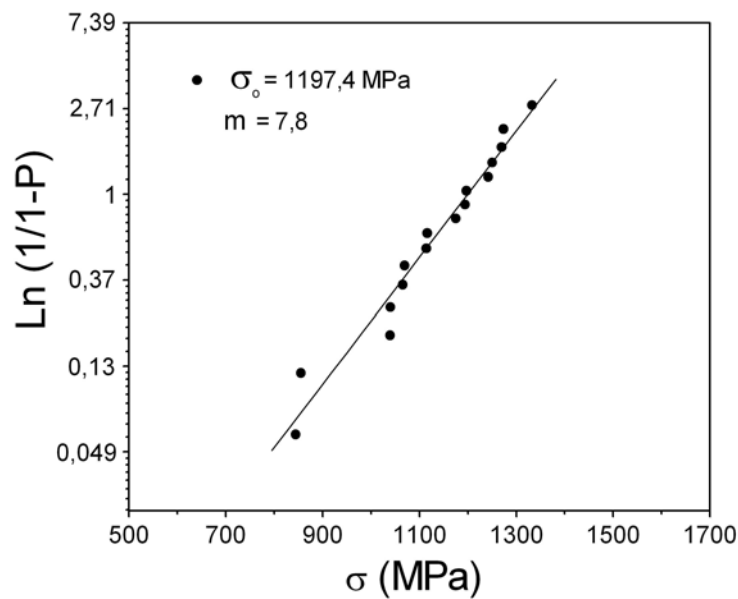
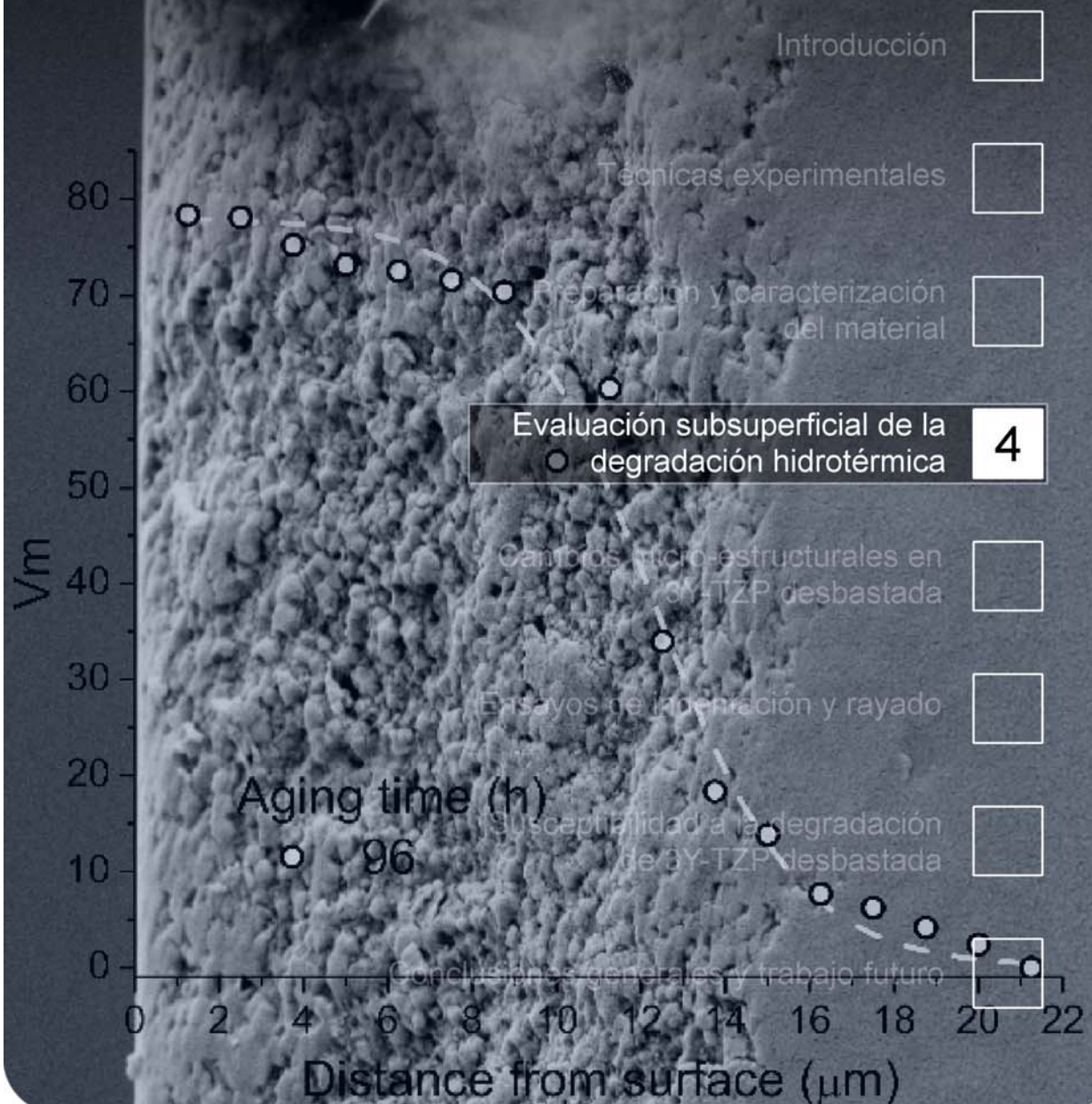


Figura 3.7. Gráfico de Weibull en el que se representa la probabilidad de rotura del material AS en el ensayo de bola sobre tres bolas en términos de la tensión de rotura. Los valores para la tensión de rotura, σ_0 , y el módulo de Weibull, m , se muestran en la figura.



DEGRADACIÓN HIDROTÉRMICA



Capítulo 4

Evaluación subsuperficial de la degradación hidrotérmica de 3Y-TZP

El objetivo de este capítulo es la caracterización completa de la degradación hidrotérmica de 3Y-TZP, que incluye la evaluación de la propagación subsuperficial de la fase monoclinica y su relación con la caída de las propiedades mecánicas y los cambios microestructurales. Para esto se emplearon técnicas poco utilizadas en la caracterización de la degradación como son: Nanoindentación, FIB o TEM, así como técnicas más ampliamente aplicadas en esta área, como XRD, Raman o AFM.

4.1 Transformación t-m producida durante degradación hidrotérmica

4.1.1 Distribución de fase monoclinica en profundidad

Los perfiles de fase monoclinica en profundidad para muestras degradadas durante 10, 20, 48 72 y 96 horas en autoclave a 131 °C, se muestran en la figura 4.1. Las medidas Raman se llevaron a cabo en la sección transversal de las muestras, registrando los espectros en pasos de aproximadamente 1,5 μm . Para estimar el valor de la fracción de fase monoclinica, V_m , se utilizó la expresión propuesta por Lim et. al. [LFN92] (ver anexo A), para lo cual se sustrajo la señal de fondo que se asumió lineal a lo largo de todo el espectro, mientras que la intensidad integrada se calculó mediante el ajuste de cada pico con una función de distribución de Lorentz. Como puede verse en la figura 4.1, para todos los tiempos de degradación los perfiles muestran la máxima cantidad de fase m cerca de la superficie. A medida que nos alejamos de ésta, se presenta una fuerte caída hasta valores entre 10-20%, después de la cual el valor de V_m disminuye lentamente con la profundidad. Para tiempos de degradación largos, la fracción monoclinica en la superficie alcanza un valor de saturación de alrededor del 78% aproximadamente.

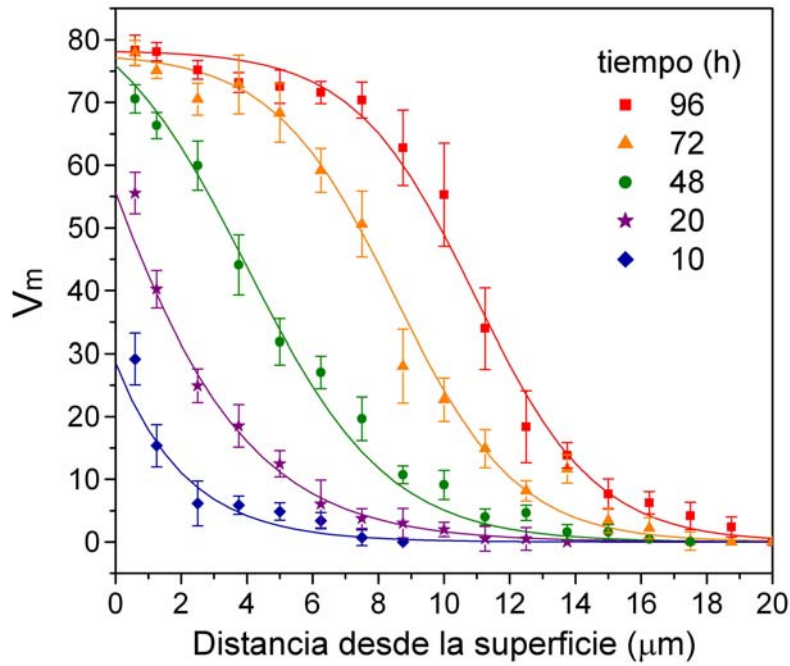


Figura 4.1. Perfiles de fase monoclinica obtenidos mediante espectroscopia Raman en las secciones transversales de muestras degradadas.

El hecho de que nunca se alcanza el 100% de transformación, se atribuye a la presencia de fase cúbica no transformable en el material AS. Esta hipótesis fue confirmada por el análisis mediante XRD del material de partida utilizando el software PowderCell 2.3 [NOL98], que mostró principalmente la presencia de fase tetragonal además de una significativa cantidad de fase cúbica (~19%), ver figura 3.3c), la cual se correlacionó claramente con la cantidad de material no transformado medido en los perfiles obtenidos por Raman (~22%).

Los perfiles de fase monoclinica (figura 4.1) fueron ajustados con una función sigmoideal:

$$\frac{V_m(z)}{V_m(0)} = \frac{1 + \exp\left(\frac{-z_o}{d_z}\right)}{1 + \exp\left(\frac{z - z_o}{d_z}\right)} \quad (4-1)$$

con

$$V_m(0) = 1 - \exp\left(-(bt)^n\right) \quad (4-2)$$

donde \$V_m(z)\$ es la fracción de fase monoclinica a una profundidad \$z\$, \$t\$ es el tiempo de degradación a 131°C, \$d_z\$ es un parámetro constante, \$z_o\$ es un parámetro que describe la

abscisa del punto de inflexión de la curva, la cual depende del tiempo de degradación obedeciendo una relación exponencial del tipo $(1 + N \exp(R_o t))$, donde N y R_o son constantes (este punto de inflexión corresponde a la profundidad a la cual V_m es aproximadamente la mitad de la máxima fracción de fase m que puede obtenerse). Por último, $V_m(0)$ es la fracción de fase monoclinica en la superficie que ha sido descrita por ley de Mehl-Avrami-Johnson (MAJ) (ecuación 4-2) [TSN93] [TKN99] [CGD07], donde b es un parámetro que depende de la temperatura y n es una constante (el exponente MAJ) que en el presente caso se encontró igual a 1.73. La figura 4.2 muestra un mapa de transformación obtenido al graficar la ecuación 4.1, que permite estimar el valor V_m en función de la profundidad desde la superficie y el tiempo de degradación a la temperatura de 131 ° C.

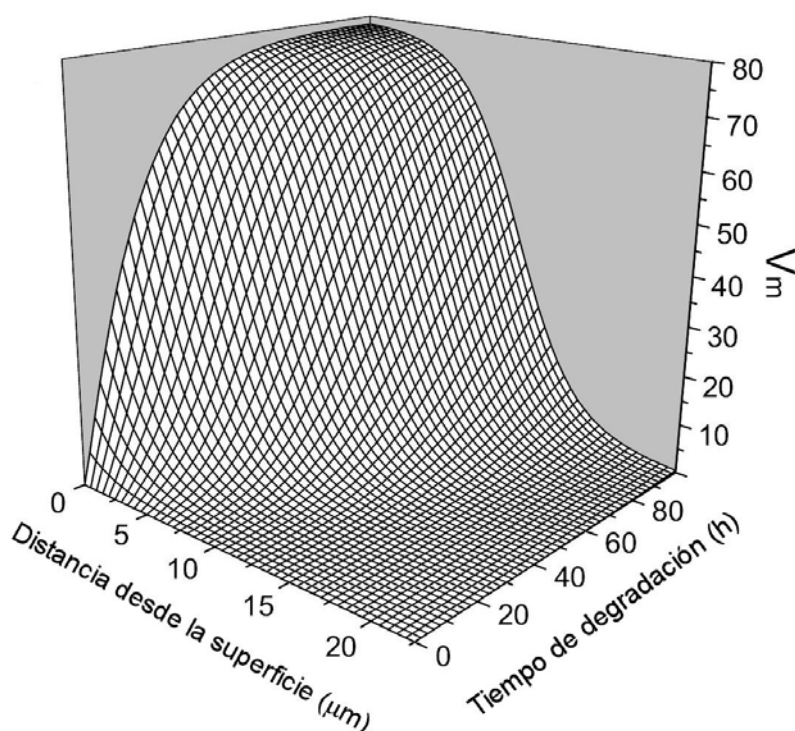


Figura 4.2. Mapa de transformación t-m, el cual muestra V_m en función del tiempo y la profundidad desde la superficie para muestras AS degradadas a 131°C en autoclave (ecuación 4-1).

Por otro lado, la capa microagrietada producida durante la degradación fue seguida mediante SEM, la figura 4.3 es una imagen de la sección transversal de la muestra degradada durante 72 horas, donde los granos han sido arrancados durante la preparación de la muestra por pulido. El espesor de esta capa es de aproximadamente $12\mu\text{m}$, mientras que la profundidad de la zona donde pudo detectarse fase m mediante espectroscopía Raman fue de alrededor de $16\mu\text{m}$, para el mismo tiempo de degradación (figura 4.1). En general, para todos los tiempos de degradación estudiados, el espesor de la capa microagrietada fue menor que la profundidad máxima a la cual se detectó fase m por

Raman. Además, al comparar ambos espesores, se encontró que la caída drástica en V_m hasta $15 \pm 4\%$ coincidió con el final de la fractura intergranular en la sección transversal.

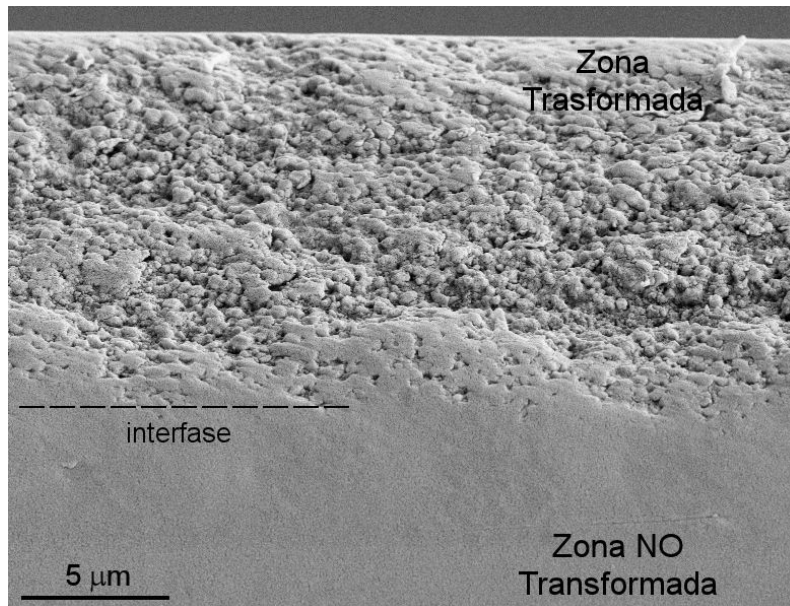


Figura 4.3. Imagen SEM de la sección transversal de una muestra degradada 72 horas (autoclave a 131 °C). En la parte superior de la imagen puede observarse la zona microagrietada donde los granos han sido extraídos por el pulido, mientras que después de una interfase bien definida puede observarse el material sano en la parte inferior de la imagen.

4.1.2 Textura de la fase monoclinica y su efecto en la cuantificación de fase.

Los espectros de XRD de las muestras degradadas se muestran en la figura 4.4, donde se observa que el pico correspondiente al plano $(111)_t$ de la fase tetragonal (notación pseudofluorita y denotado con el subíndice t) a $30,2^\circ$ (2θ) disminuye con el incremento del tiempo de degradación, mientras que los picos monoclinicos a $28,2^\circ$ y $31,5^\circ$ (2θ) correspondientes a los planos $(-111)_m$ y $(111)_m$ respectivamente, aumentan. También puede verse que para 48 horas de degradación, aparece un pico a $30,14^\circ$ (2θ) que corresponde al pico $(111)_c$ de la fase cúbica ($30,14^\circ$ 2θ) y que se solapa con el pico tetragonal antes mencionado.

Para tiempos más largos de 48 horas, la fracción de fase m se mantiene aproximadamente constante. Es importante observar en la figura 4.4 la evidente textura de la fase monoclinica, la cual se manifiesta por la relación entre la intensidad de los picos $(-111)_m$ y $(111)_m$ que es aproximadamente 0,1; por el contrario, esta relación en la circona no-texturizada es 0,68.

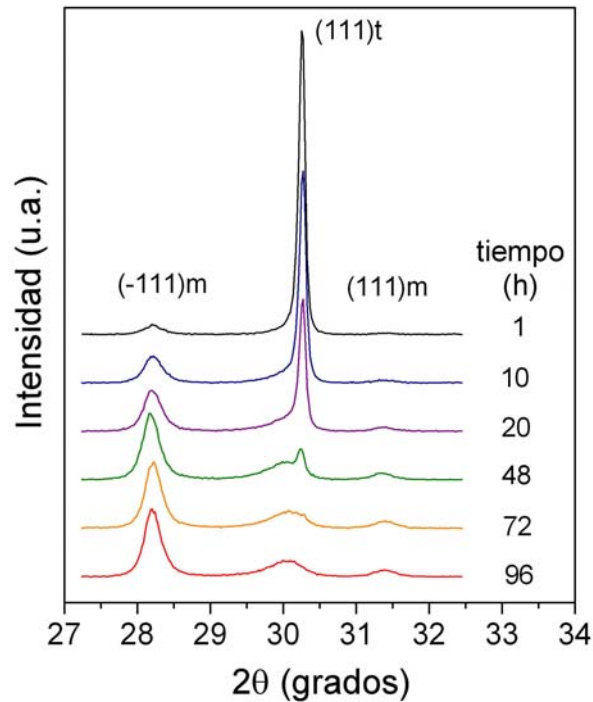


Figura 4.4. Espectros de difracción de rayos X de muestras AS degradadas en autoclave a 131°C durante varios periodos d tiempo.

La presencia de esta textura ha sido reportada previamente en otros reportes [BOW93], sin embargo no existen trabajos que determinen en qué medida la presencia de esta textura puede afectar a los cálculos de la cantidad de fase m, empleando las conocidas ecuaciones de Garvie y Nicholson [GAR72] o Toraya et. al. [TYS84] que son ampliamente utilizadas en el análisis de la transformabilidad en circonita (y que incluyen las intensidades de los picos $(-111)_m$ y $(111)_m$).

Se decidió entonces estudiar este punto, para lo cual se calculó el factor de proporcionalidad que relaciona la intensidad integrada de los picos más intensos de la fase tetragonal y monoclinica utilizados en las ecuaciones antes mencionadas, con la concentración de fase. Para ello, partimos de las expresiones para las intensidades de los picos de difracción de rayos X de las fases monoclinica y tetragonal [JEN96]:

$$I_m = k_m k_e V_m \left(\frac{\mu_a}{\rho} \right)_{m+t} \quad (4-3)$$

$$I_t = k_t k_e V_t \left(\frac{\mu_a}{\rho} \right)_{m+t} \quad (4-4)$$

siendo I la intensidad integrada, los subíndices m y t corresponden a la fase monoclinica y tetragonal respectivamente, k es un factor que relaciona todas las constantes para una

determinada reflexión hkl , k_e es una constante que depende del equipo empleado para la obtención del espectro, μ_a es el coeficiente de atenuación lineal, ρ es la densidad y V es la fracción de volumen. Del cociente entre las ecuaciones 4-3 y 4-4 para la intensidad integrada de los picos tetragonal $(111)_t$ y monoclinicos $(-111)_m$ y $(111)_m$ se obtiene:

$$\frac{I_m}{I_t} = \frac{k_m k_e V_m \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{m+t}}{k_t k_e V_t \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{m+t}} = \frac{k_m V_m}{k_t V_t} \quad (4-5)$$

donde el cociente k_t/k_m es el factor buscado. Esta ecuación puede ser re-escrita haciendo las siguientes suposiciones: 1) solo la fase tetragonal y monoclinica están presentes en el análisis, es decir, $V_t = 1 - V_m$, y 2) se toma $V_m = I_m/k_m$, con lo cual se obtiene la siguiente expresión.

$$I_t = k_t - \left(\frac{k_t}{k_m}\right) I_m \quad (4-6)$$

Ahora, de esta expresión y de los espectros de XRD de las muestras con textura (figura 4.4) puede estimarse el valor de k_t/k_m , al representar la intensidad absoluta del pico $(111)_t$ contra la suma de las intensidades absolutas de los picos $[(-111)_m + (111)_m]$ que producirá una línea recta (figura 4.5) cuya pendiente será el factor k_t/k_m .

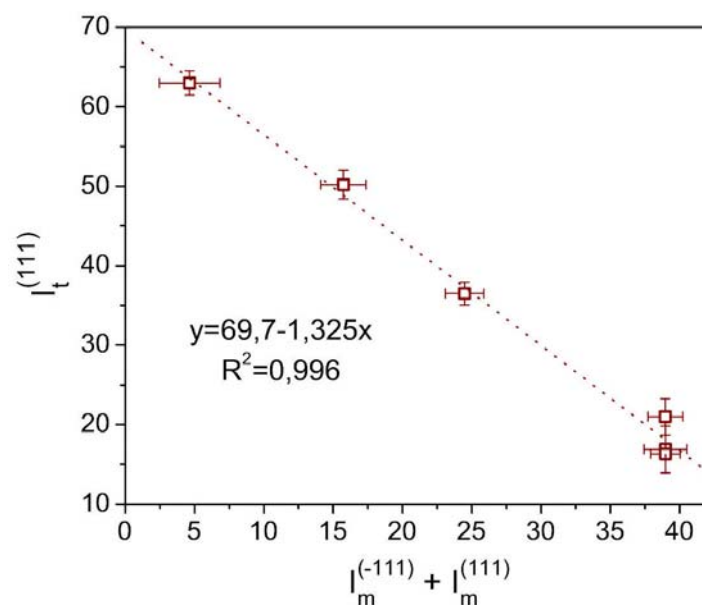


Figura 4.5. Variación de la intensidad absoluta del pico tetragonal $(111)_t$ contra la intensidad absoluta de los picos monoclinicos $(-111)_m$ y $(111)_m$, medida de los espectros de rayos X de muestras AS degradadas en autoclave a 131°C .

Como se puede ver en la figura, el valor encontrado para k_t/k_m es 1.325, este valor es muy similar al reportado por Toraya et. al. [TYS84] (1,311). Es decir, que el valor de la constante en muestras texturizadas es similar al encontrado para muestras sin textura, por lo que en principio la presencia de dicha textura no afectará a la cuantificación de fase monoclinica en todo el rango de composiciones.

Para entender este comportamiento, se decidió determinar el valor de V_m de una muestra sinterizada totalmente degradada (con textura) y compararla con el valor encontrado en la misma muestra después de ser molida y convertida en polvo (sin textura). Con este objetivo, una muestra AS fue sometida a un tratamiento térmico a 1650 °C durante 10 horas (denotada 10HAS), a fin de producir granos cúbicos y tetragonales relativamente grandes*. La muestra así tratada fue degradada a baja temperatura en aire a 300°C durante 350 horas, lo cual induce una transformación t-m masiva causando microagrietamiento en todo el volumen de la muestra (véase figura 3 de la referencia [FED05]).

El resultado de este experimento es mostrado en la figura 4.6, donde el espectro de XRD de la muestra 10HAS sinterizada y degradada (línea continua en la figura) presentó un cociente $I(-111)_m / I(111)_m$ de 0,14, que es similar al cociente en las muestras con textura degradadas hidrotermicamente. Aplicando la ecuación de Toraya [TYS84] se encontró una concentración de fase monoclinica de 59,7%. Posteriormente, la muestra fue fácilmente molida en un mortero hasta convertirla en polvo, este proceso no derivó en la formación de nueva fase m ya que el material estaba completamente transformado previamente. Ahora, para esta muestra en polvo el cociente $I(-111)_m / I(111)_m$ fue 0,67, es decir, similar al de la circonita no texturizada, mientras que el valor de V_m calculado fue 61.7%, que es similar a la fracción encontrada en la muestra sinterizada.

A partir de estos resultados, es obvio que la fase m producida en la muestra degradada en autoclave tiene una textura similar a la inducida en la muestra 10HAS degradada en aire. Además, la fracción de fase monoclinica en ésta fue prácticamente la misma independientemente de si fue calculada en la muestra sinterizada o en el polvo obtenido a partir de ésta (~ 60%).

* El material así obtenido posee una microestructura intermedia entre la Y-TZP y la Y-PSZ, que es denominado como material con estructura dúplex o Y-TZP/PSZ. Esta microestructura se caracteriza por tener grandes granos cúbicos (4µm) con fase tetragonal dispersa (PSZ) rodeados por granos tetragonales mas pequeños (Y-TZP) [CCS01]. Las propiedades de este material fueron estudiadas por Casellas et. al. [CFL01], quienes encontraron una excelente combinación entre resistencia mecánica y tenacidad a la fractura, debido a la mayor capacidad de transformación de la fase tetragonal responsable del mecanismo de aumento de tenacidad, sin embargo su susceptibilidad a la degradación también se vio incrementada.

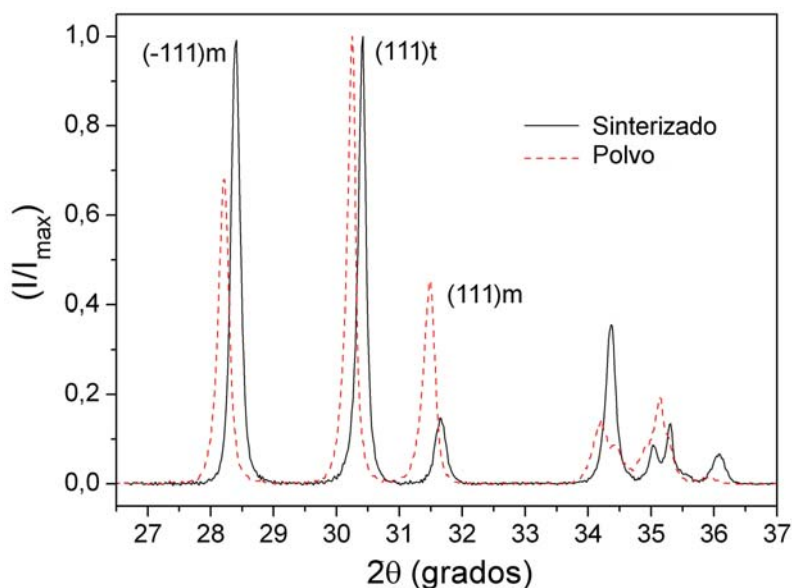


Figura 4.6. Espectros de rayos X del material 10HAS degradado a 300°C durante 350 horas antes y después de pulverizar la muestra. Puede observarse el cambio en la intensidad relativa de los picos monoclinicos $(-111)_m$ y $(111)_m$. Los espectros están levemente desplazados uno respecto al otro para facilitar su comparación.

Esto puede explicarse por los cambios en la intensidad integrada de los dos picos monoclinicos utilizados en el cálculo. Así, del análisis de las intensidades de los picos de la figura 4.6, los cuales están normalizados respecto al pico cúbico a 30° (2θ) (que se asume igual en ambas muestras ya que esta fase no transforma a fase m), puede verse que en presencia de textura la intensidad del pico $(-111)_m$ aumenta en un 30% aproximadamente, mientras que el pico $(111)_m$ disminuye su intensidad en un 37%, respecto al material en polvo (sin textura). En otras palabras, la disminución de la intensidad de un pico es compensada por el aumento en la intensidad del otro, de manera que la suma de ambas intensidades sólo varía ligeramente. De hecho, el cociente entre la suma de las intensidades de ambos picos monoclinicos en el material sinterizado y en el polvo es cercano a la unidad (0,95), por lo que la ecuación para el cálculo de V_m que emplea esta suma no cambia significativamente por la existencia de textura.

4.1.3 Comparación entre XRD y espectrometría Raman.

Una vez establecido que, a pesar de la textura, los valores calculados de V_m para las muestras degradadas empleando la ecuación de Toraya son correctos, se procedió a comparar estos valores con los obtenidos por espectroscopia Raman usando las ecuaciones 4-1 y 4-2. Sin embargo, para hacer esta comparación debe tenerse en cuenta que ambas técnicas poseen diferentes geometrías (volumen analizado por cada técnica).

En el caso de XRD la señal obtenida es una media ponderada sobre la profundidad de penetración, ya que la intensidad del haz incidente se atenúa a medida que penetra en el material (siguiendo la ley de Beer-Lambert). Por lo que la concentración presente en la superficie tendrá un mayor peso en el valor final que la concentración en el interior. Para 3Y-TZP (coeficiente de absorción de $104 \text{ cm}^2/\text{g}$ [FHS87]) la intensidad del haz se atenúa de modo que el 63 % de la intensidad difractada proviene de profundidades inferiores a $2 \mu\text{m}$ y el 95% de profundidades inferiores a $5 \mu\text{m}$ aproximadamente.

En el caso de tener una composición gradiente, como ocurre en las muestras degradadas, el valor de V_m obtenido por XRD será el resultado combinado del efecto de la atenuación de la radiación (transparencia del material) y el perfil de composición que se tenga en el volumen analizado (gradiente lineal, exponencial, etc). Gremillard et. al. [GSC10] propusieron un método para evaluar V_m en profundidad, basado en medidas por XRD con diferentes ángulos de incidencia. La aplicación de este método, así como la cuidadosa toma de los espectros permite una precisa determinación de este perfil. Sin embargo, está limitado a las primeras etapas de degradación (tiempos cortos) debido a la máxima profundidad de penetración del haz ($\sim 5 \mu\text{m}$).

Por otro lado, en el caso de la espectrometría micro-Raman las medidas experimentales se realizaron en secciones transversales, con lo cual se elimina el efecto de la profundidad de penetración de la radiación electromagnética (ver anexo A) y del gradiente de composición. Además, dada la resolución espacial de la técnica ($\sim 1 \mu\text{m}$), se puede despreciar la variación en la composición dentro del diámetro de spot. Así, el gradiente de la concentración de fase monoclinica se discretiza en láminas de composición constante con un espesor igual al diámetro del spot del láser, por lo que es posible determinar el perfil de fase m para cualquier tiempo de degradación.

Para comparar ambas técnicas (XRD y Raman), se puede asumir que los valores de V_m estimados para cualquier profundidad a partir de la ecuación 4-1 son valores “absolutos” de la concentración de fase m. Así, es posible estimar el valor de V_m que se mediría en la superficie a partir de la ecuación 4-1 para cualquier profundidad, por ejemplo, la de penetración de la radiación en Difracción de Rayos X. Haciendo la respectiva corrección para la atenuación de la radiación incidente, puesto que las medidas experimentales utilizadas para la obtención de la ecuación 4-1 tienen el mismo peso. En la figura 4.7 se presenta los valores experimentales para la fracción de fase monoclinica calculada a partir de los espectros de difracción de rayos X de la figura 4.4. Mientras que el área en gris corresponde a la fracción de fase monoclinica en la superficie predicha con la ecuación 4-1

(limite superior), que tiene en cuenta la variación causada por la atenuación del haz incidente (limite inferior para una profundidad de penetración de $5\ \mu\text{m}$ aproximadamente).

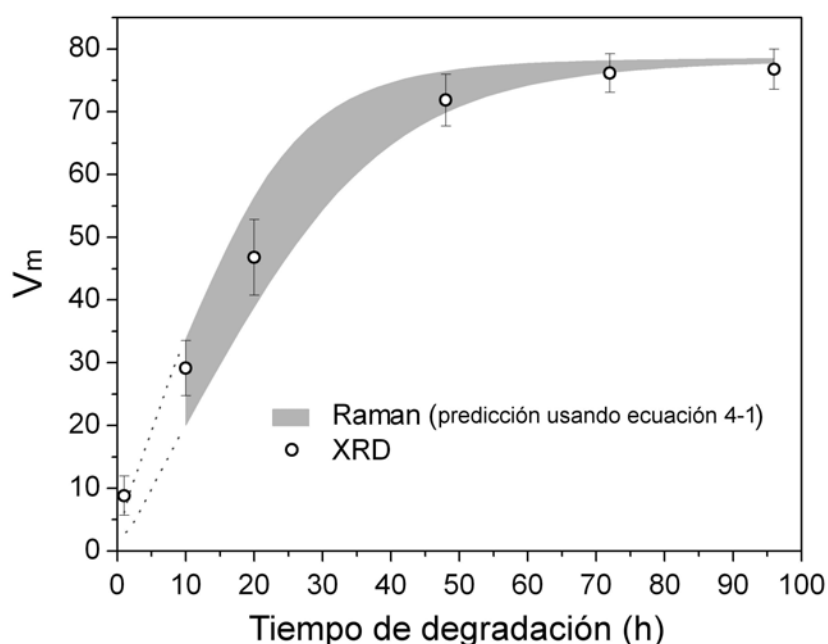


Figura 4.7. Fracción de fase monoclinica (V_m) determinada por XRD versus el tiempo de degradación (O). El área gris corresponde a los valores para V_m estimados usando la ecuación 4-1, que tiene en cuenta la variación causada por la atenuación del haz incidente. Las líneas punteadas corresponden a la predicción para tiempos de degradación donde no se obtuvieron datos experimentales por Raman.

Como puede verse en la figura, la fracción de fase monoclinica encontrada por XRD se ajusta satisfactoriamente a las predicciones hechas por espectroscopia Raman utilizando la ecuación 4-1, para tiempos de degradación superiores a 10 horas. Para tiempos de degradación menores el valor experimental obtenido por XRD es superior al estimado. Esto se atribuye a las limitaciones de la técnica Raman (sin configuración confocal) para medir con precisión la fracción de fase monoclinica cerca de la superficie en la sección transversal, en especial para tiempos de degradación donde la transformación no es homogénea o esta concentrada en una pequeña región. En esta zona sería recomendable utilizar un método más preciso como el propuesto por Gremillard et. al. [GSC10]. Se puede concluir entonces que, la combinación de ambas técnicas (XRD en ángulo rasante y espectroscopia Raman) permite una caracterización completa de la composición de la capa transformada.

4.1.4 Efecto del medio en la degradación hidrotérmica.

Para estudiar el efecto del medio sobre la propagación de la fase m durante la degradación, se decidió realizar un tratamiento de “degradación” en vacío. Con este objetivo, las muestras fueron degradadas durante 10 horas en autoclave 131°C con el fin de

nuclear fase m en toda la superficie como ha sido demostrado anteriormente. Posteriormente, las muestras fueron colocadas en un horno a la misma temperatura y sometidas a bajo vacío ($\sim 10^{-3}$ atm) durante diferentes tiempos. La cantidad de fase monoclinica de las diferentes muestras fue medida por XRD y comparada con la curva de la figura 4.7. El resultado se muestra en la figura 4.8.

En esta gráfica, se puede observar que la cantidad de fase monoclinica sigue aumentando en vacío desde $\sim 25\%$ a 45% después de 86 horas para la muestra previamente degradada en autoclave durante 10 horas. Sin embargo, la velocidad de transformación disminuye de forma importante en vacío y la concentración máxima de fase monoclinica que se alcanza al cabo de 180 horas (50%) es claramente inferior a la obtenida al cabo de 60 horas en autoclave ($\sim 78\%$). A la vista de los resultados, otra muestra fue también “degradada” en vacío pero sin someterla previamente al tratamiento térmico en autoclave. Se encontró que después de 180 horas la fracción de fase m fue menor del 5% .

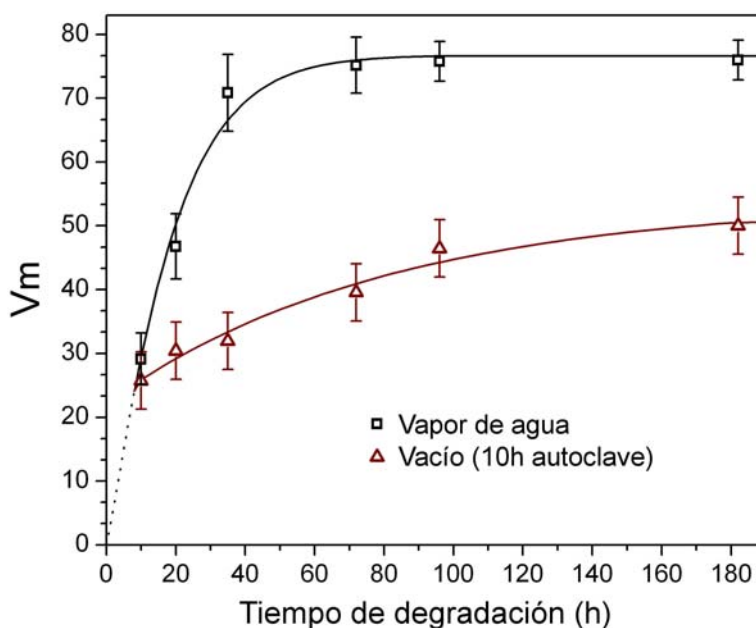


Figura 4.8. V_m en función del tiempo de degradación determinada por difracción de rayos X para: muestras degradadas en vapor de agua (autoclave) a 131°C (\square) y muestras degradadas en vacío ($\sim 10^{-3}$ atm y 131°C) posteriormente a un tratamiento de 10 horas en autoclave a 131°C (\triangle).

De los resultados anteriores se infiere que si bien es cierto que apenas ocurre degradación en el vacío utilizado en los experimentos presentes, existe degradación en vacío si las muestras han sido previamente degradadas en autoclave, aunque a velocidades decrecientes hasta que la fracción de fase monoclinica alcanza un valor estacionario inferior al correspondiente en autoclave. Por consiguiente, la degradación que tiene lugar en vacío depende de si la transformación se ha nucleado previamente en la superficie.

4.2 Pérdida de propiedades mecánicas por degradación

4.2.1 Módulo de elasticidad y dureza medidas por nanoindentación

La capa superficial con microagrietas producidas durante la degradación hidrotérmica tiene un menor módulo de Young y una menor dureza, como ha sido mostrado en reportes previos [GSP06] [GJS08]. Así pues, por tener distintas propiedades mecánicas que el sustrato, el espesor de esta capa puede ser determinado por técnicas de indentación instrumentada como ha sido propuesto por Gaillard et al [GJS08], basándose en un modelo de capa fina [BTL06]. Para la aplicación de este método se deben cumplir ciertas condiciones, como son: 1) interfase bien definida entre la capa degradada y el sustrato, 2) propiedades de la capa definidas (módulo de Young y dureza) y 3) que la indentación no produzca microagrietamiento en el material.

Gaillard et. al. demostraron mediante AFM y FIB que muestras de 2.5Y-TZP sometidas a degradación cumplían estas condiciones. Sin embargo, esto no es siempre obvio ya que durante la etapa inicial de degradación el proceso de transformación no es homogéneo. Por esta razón, primero debe conocerse el tiempo mínimo de degradación necesario para que la superficie transforme en su totalidad, de modo que podamos considerarla una capa y cumpla las condiciones antes citadas. La falta de homogeneidad de la transformación durante su etapa inicial se debe a que la fase monoclinica aparece inicialmente en defectos como poros o alrededor de granos cúbicos [CDM04]. Así pues, se realizaron observaciones mediante AFM (modo tapping) de la superficie de muestras AS degradadas durante 1, 3 y 10 horas. La figura 4.9 muestra las imágenes obtenidas, donde es evidente el relieve bien definido producido por las placas de martensita (t-m).

Estas imágenes de AFM muestran que para 1 y 3 horas de degradación existen tanto zonas transformadas, evidenciadas por el relieve superficial, como zonas de fase tetragonal en las cuales la microestructura del material AS aparece inalterada. Solo a partir de 10 horas la superficie aparece homogéneamente transformada. Debe recordarse que la técnica de AFM solo permite determinar que existe transformación pero es incapaz de determinar la cantidad de fase monoclinica. Es decir, que exista relieve en una zona no implica que la zona se haya transformado al 100%.

Los ensayos de nanoindentación para determinar el espesor de capa microagrietada en muestras degradadas, se realizaron a partir de 10 horas de degradación para asegurar que toda la superficie había sufrido transformación. La figura 4.10 muestra el módulo de Young y la dureza en función de la profundidad de penetración, para las muestras

degradadas durante 10, 20, 35, 48 y 72 horas. Para el material AS, el módulo de Young calculado fue de 240 GPa y 17 GPa para la dureza. El valor del módulo es superior al valor generalmente aceptado de 210 como ya se de discutió en el capítulo 2. Esta sobreestimación no afecta a la comparación entre los resultados, ya que todos se calcularon de la misma manera.

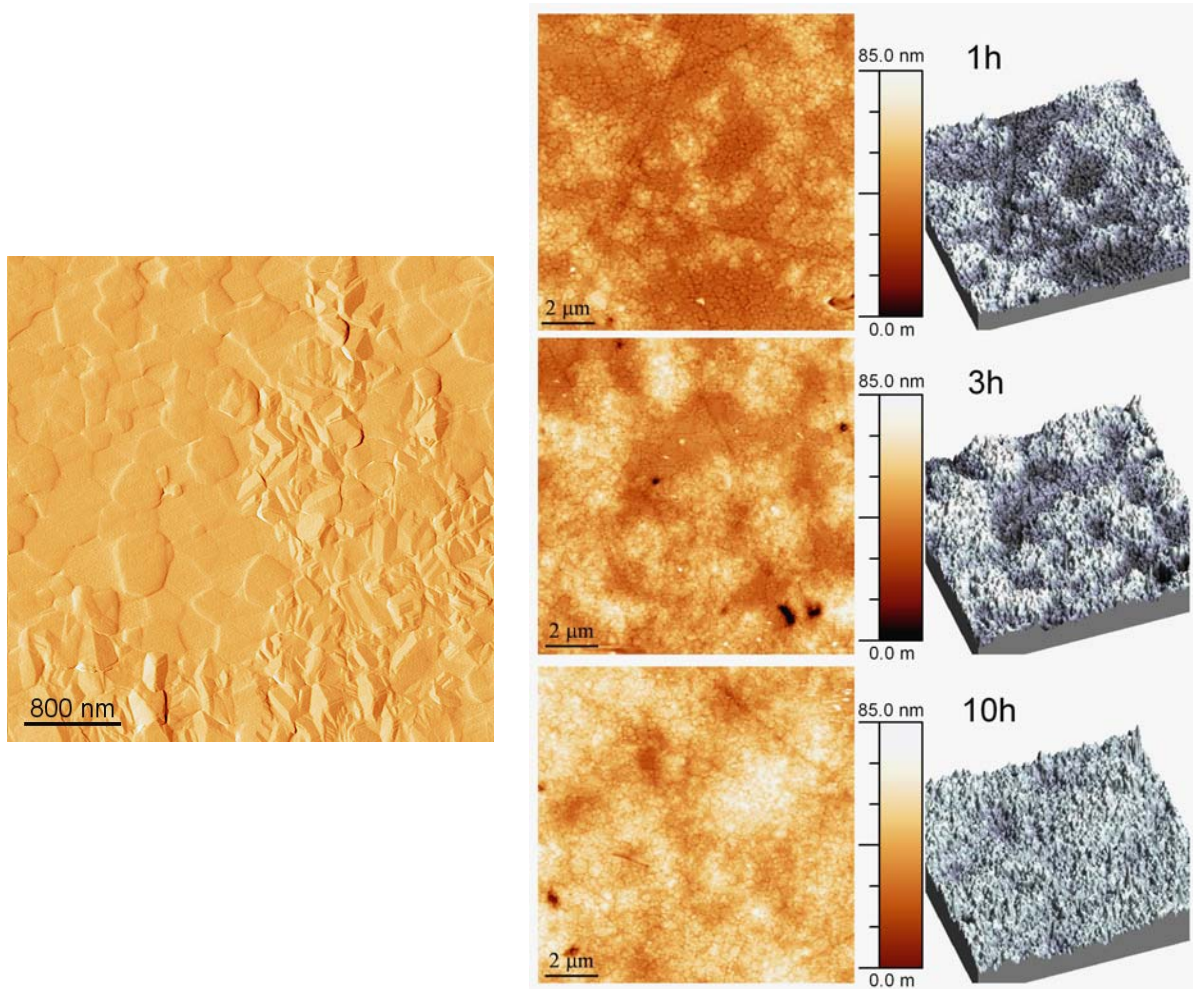


Figura 4.9. Imágenes de AFM del material AS degradado durante 1, 3 y 10 horas. En todas las imágenes es posible observar el relieve superficial producido por la transformación, la cual cubre totalmente la superficie a partir de 10 horas de degradación.

Por otro lado, las propiedades mecánicas disminuyeron dramáticamente para las muestras degradadas durante largos periodos de tiempo, como ha sido demostrado previamente [GJS08] [GSP06]. Así, para la muestra degradada durante 72h se encontraron valores de aproximadamente 170 GPa para el modulo de Young y 11 GPa para la dureza, los cuales permanecieron aproximadamente constantes. Por consiguiente, podemos considerar que los valores de módulo y dureza medidos en ésta muestra corresponden a las propiedades mecánicas de la capa, ya que durante el ensayo de nanoindentación se penetró menos del 10% del espesor de ésta (de $\sim 16 \mu\text{m}$ para 72h en la figura 4.1). Para el

resto de muestras se encontraron valores similares para el módulo y la dureza, los cuales aumentaron con la profundidad de penetración hasta alcanzar los valores del material sin degradar (AS).

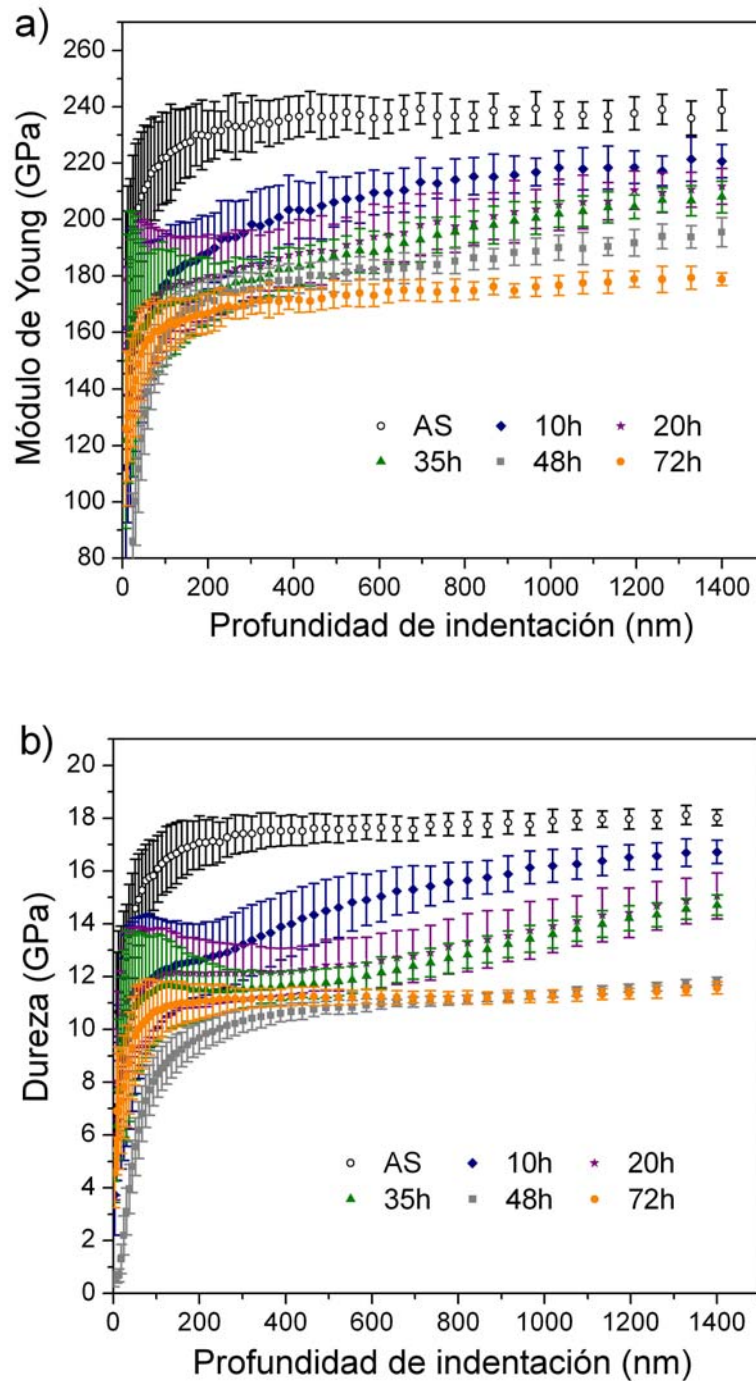


Figura 4.10. Variación con la profundidad de a) módulo de Young y b) dureza, de muestras degradadas obtenidas por nanoindentación. En ambos casos puede observarse como las propiedades disminuyen con el tiempo de degradación.

4.2.2 Estimación del espesor de capa degradada por nanoindentación

Conociendo entonces las propiedades de la capa microagrietada y la variación de las propiedades mecánicas con la profundidad, se calculó el espesor de dicha capa empleando el modelo de capa fina (sección 2.3.3, ecuación 2-15), y cuyo resultado se presenta en la figura 4.11.

En esta figura, se puede ver el ajuste para el módulo de Young del sistema de capa/sustrato utilizando el modelo de capa fina que se describe en la ecuación 2-15. El espesor de la capa microagrietada obtenido para los diferentes tiempos de degradación se muestran al lado derecho de las curvas y se representan contra el tiempo en la figura 4.12, junto con el espesor de capa observado por microscopía electrónica en las secciones transversales (figura 4.3).

En figura 4.12 también se representa la línea de transformación para un 15% de fase m medido por Raman, es decir la línea que describe la profundidad a la cual se alcanza ~15% de transformación en función del tiempo de degradación. Para este cálculo, se empleó la ecuación 4-1 de la cual se despejó el valor de z para $V_m(z)=15$. Esta comparación se realiza con el objetivo de contrastar los resultados basados en la caída de propiedades mecánicas, con los valores basados en el espesor de capa microagrietada y en la cantidad de fase monoclinica mostrados en secciones anteriores.

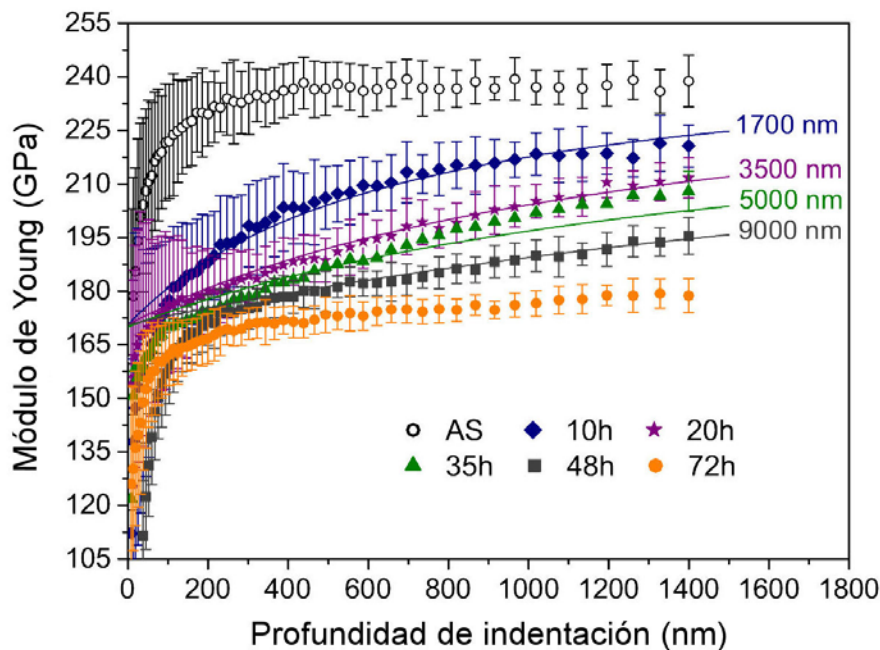


Figura 4.11. Ajuste para el módulo de Young del sistema de capa/sustrato utilizando el modelo de capa fina. El espesor de la capa microagrietada obtenido para los diferentes tiempos de degradación se muestran al lado derecho de las curvas.

De la figura 4.12 es claro que el espesor de capa microagrietada medido por microscopía concuerda muy bien con los valores encontrados por nanoindentación. Este resultado apoya la hipótesis de que la disminución de las propiedades mecánicas (módulo de Young y dureza) observada en muestras degradadas es causada por las microgrietas presentes en el material y no por la propia presencia de la fase monoclinica, para la cual se ha reportado un módulo de Young similar al de la fase tetragonal [CFG91]. Por otro lado, también podemos ver que la línea de transformación para 15% de fase m coincide completamente con los espesores antes mencionados (microscopía y nanoindentación). Este resultado indica la necesidad de un mínimo de transformación t-m para que exista un microagrietamiento suficientemente extendido para producir una disminución de las propiedades mecánicas, o bien, causar la decohesión de los granos necesaria para arrancarlos durante el pulido de la sección transversal.

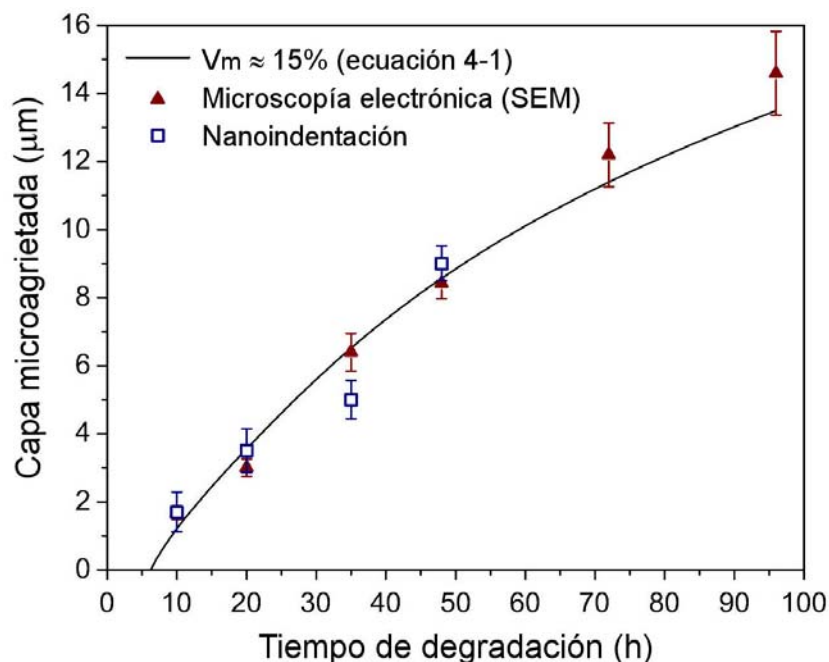


Figura 4.12. Espesor de la capa microagrietada observada por microscopía electrónica en las secciones transversales (▲) junto con el espesor medido por nanoindentación (□). La curva describe los resultados de espectroscopia Raman indicando la profundidad a la cual se alcanza un 15% de transformación en función del tiempo de degradación.

4.3 Microestructura sub-superficial del material AS degradado

4.3.1 Preparación de la muestra para TEM

La muestra para TEM fue obtenida de una muestra AS degradada durante 60 horas, empleando la técnica de haz de iones focalizados (FIB). Esta técnica, así como el equipo empleado, son descritos en el capítulo 2, sección 2.2.5. La figura 4.13 a) muestra parte del

proceso de obtención de la muestra, mientras que en 4.13 b) es posible ver la muestra ya terminada y fijada al soporte para su observación en el microscopio.

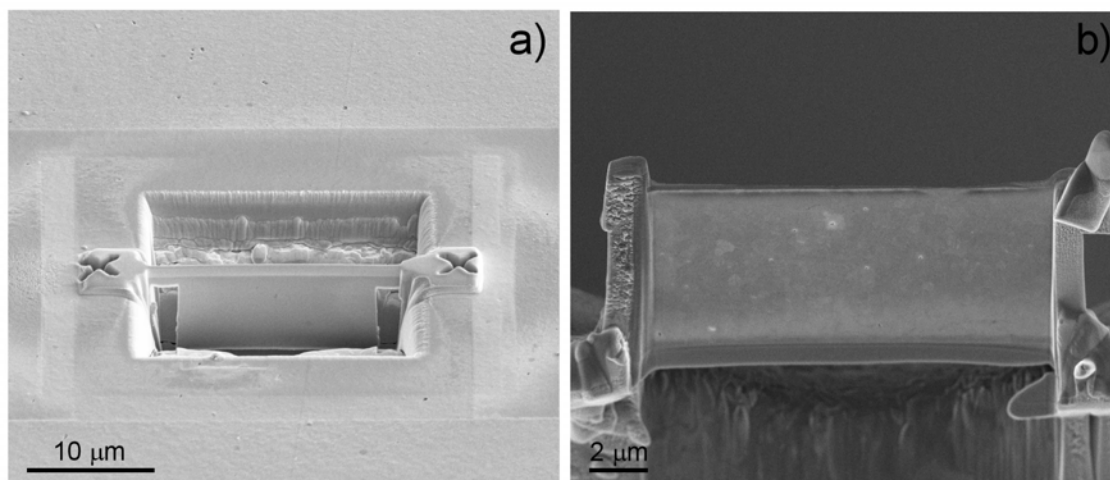


Figura 4.13. Parte del proceso de preparación de la muestras para TEM del material degradado 60 horas; a) trinchera realizada a ambos lados de una sección transversal en la superficie; b) lámina delgada ya extraída de la muestra y soldada a la rejilla porta muestras y lista para su observación.

4.3.2 Observaciones por TEM de la microestructura subsuperficial de AS degradado

Las figuras 4.14 y 4.15 muestran imágenes TEM a baja magnificación de la muestra degradada, en estas imágenes se observan los cambios microestructurales característicos de la transformación t-m, es decir, variantes de fase monoclinica, relieve superficial y microgrietas intergranulares.

Más aún, es posible inferir la existencia de tensiones residuales en el material por la presencia de contraste en las imágenes, es decir, el oscurecimiento de algunas zonas de la imagen debido a la deformación o distorsión generada en la red cristalina por dichas tensiones [YAO00]. La existencia de microgrietas y variantes monoclinicas, como resultado de la transformación t-m durante la degradación hidrotérmica, ha sido claramente establecida mucho tiempo atrás [GJS08] [BUR98].

Por esta razón, el aspecto más relevante de las imágenes 4.14 y 4.15 no es la observación directa de estas características, sino su disposición con respecto a la microestructura y a la superficie de la muestra. Esto es posible ya que la técnica de FIB permitió obtener la muestra manteniendo intacta la sección transversal, lo cual es muy difícil mediante métodos tradicionales de preparación de muestras para TEM, donde la zona de observación (punto donde se alcanza la transparencia suficiente para el haz de electrones) es aleatoria.



Figura 4.14. Imagen TEM del material AS degradado 60 horas. Pueden observarse los granos transformados, donde las variantes monoclinicas están orientadas preferencialmente de forma perpendicular a la superficie, mientras que las microfibrillas lo están de forma paralela a esta.



Figura 4.15. Imagen TEM del material AS degradado 60 horas a 131°C en autoclave.

En un reporte anterior, Gaillard et. al. [GJS08], a partir de la observación por SEM de la sección transversal, encontraron que las microgrietas producidas durante la degradación de una muestra de 2.5Y-TZP estaban en su mayoría orientadas de forma paralela a la superficie. Este fenómeno se atribuyó al hecho de que el desplazamiento perpendicular a la superficie libre está menos limitado por el material circundante, por lo que las microgrietas orientadas paralelamente a ésta podrán abrirse más fácilmente. Sin embargo, un análisis de las imágenes 4.14 y 4.15 nos indica que las microgrietas se forman en los límites de grano orientados paralelamente a la superficie y que en otras direcciones la población de grietas es muy inferior. Esto se evidenció por dos factores: 1) un análisis a mayores aumentos de los límites de grano orientados perpendicularmente a la superficie no mostraron grietas, las cuales, de existir, serían fácilmente observables debido al espesor de la muestra y al gran contraste producido por el haz de electrones transmitido. 2) al analizar las variantes monoclinicas fue fácil observar una clara relación entre éstas y la microgrieta asociada al grano que las contiene; de modo a dichas variantes están preferencialmente orientadas de forma perpendicular a la superficie.

La figura 4.16 describe la frecuencia de ocurrencia del ángulo (con respecto a la superficie de la muestra) tanto de las variantes monoclinicas como de las microgrietas, asociadas a 25 granos distribuidos en toda la muestra de TEM.

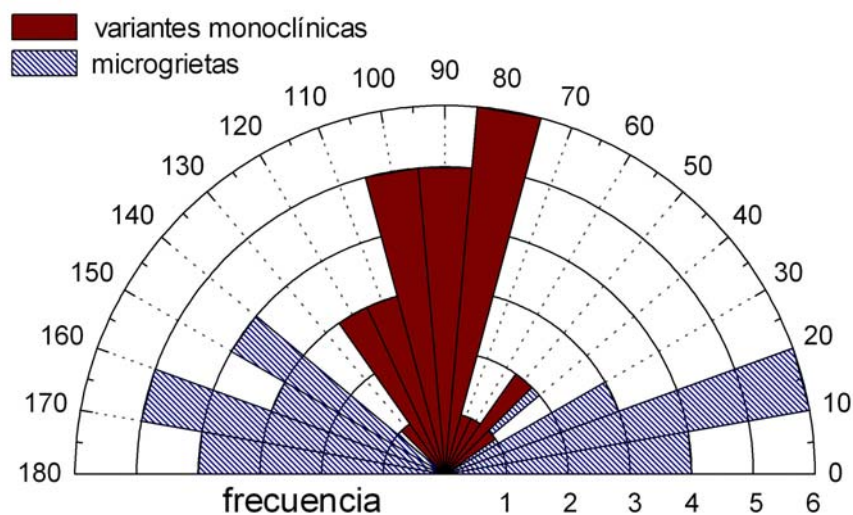


Figura 4.16. Frecuencia de ocurrencia del ángulo con el plano de la superficie, de las variantes monoclinicas y las microgrietas asociadas en una población de 25 granos completamente transformados a lo largo de la muestras de TEM.

De esta figura, es fácil observar que las variantes monoclinicas se encuentran mayoritariamente orientadas de forma perpendicular a la superficie, en un ángulo comprendido entre 60 y 120°. En toda la muestra no fue posible observar ninguna placa de

martensita (fase m) orientada con un ángulo inferior a 30° . Por el contrario, la mayoría de microgrietas se encuentran formando ángulos menores de 40° con respecto a la superficie. Si bien es cierto que se observa una mayor dispersión, esto es normal si tenemos en cuenta que las microgrietas se forman en los límites de grano los cuales están distribuidos de forma aleatoria.

En la figura 4.17 se muestra en detalle la relación entre dos granos totalmente transformados y la microgrieta presente en su límite de grano. Esta imagen es importante ya que muestra varios aspectos de cómo la transformación se propaga en el material, así como del mecanismo de microagrietamiento responsable de la caída de las propiedades. Así, en la figura 4.17a) se muestra la orientación de los granos antes mencionados en donde nuevamente las variantes monoclinicas son perpendiculares a la superficie, mientras que la microgrieta está orientada de forma paralela. La figura 4.17b) muestra con más detalle estos granos, donde en el grano inferior (más oscuro) se puede ver que las placas de martensita se disponen en bandas paralelas (observación que puede hacerse en la mayoría de los granos en la figuras 4.14 y 4.15). Esta disposición es característica de la llamada propagación por variantes auto-acomodadas o *self-accommodating variants* en inglés, la cual es típica de materiales PSZ (e.g. Mg, Ca o Ce) [KEL02], donde precipitados de circonita tetragonal están rodeados por una matriz no transformable. Este tipo de propagación se induce para relajar la tensiones internas causadas por la componente de cizalla de una placa de martensita en un grano parcialmente transformado, tal como se ha comentado en el capítulo 1, sección 1.1.4

Por otro lado, en el grano superior también es posible observar placas de martensita, las cuales muestran una orientación casi paralela a las placas del grano justo debajo. Esta característica, evidencia otro tipo de propagación de la fase m denominada propagación autocatalítica, la cual es típica de cerámicas TZP (y puede verse también en la mayoría de los granos en la figuras 4-14 y 4.16).

Este tipo de propagación se induce cuando, la formación de placas de martensita en un determinado grano induce tensiones internas (componente de cizalla) en el grano vecino a través del límite de grano, lo cual promueve su transformación. La formación de la placa de martensita en el segundo grano, se ve favorecida si tiene lugar con un plano de hábito aproximadamente paralelo al de la placa del primer grano, así como con una componente de cizalla (*shape strain*) aproximadamente igual y del mismo sentido, para de esta forma acomodar el cambio de forma (cizalla), ver sección 1.1.4.

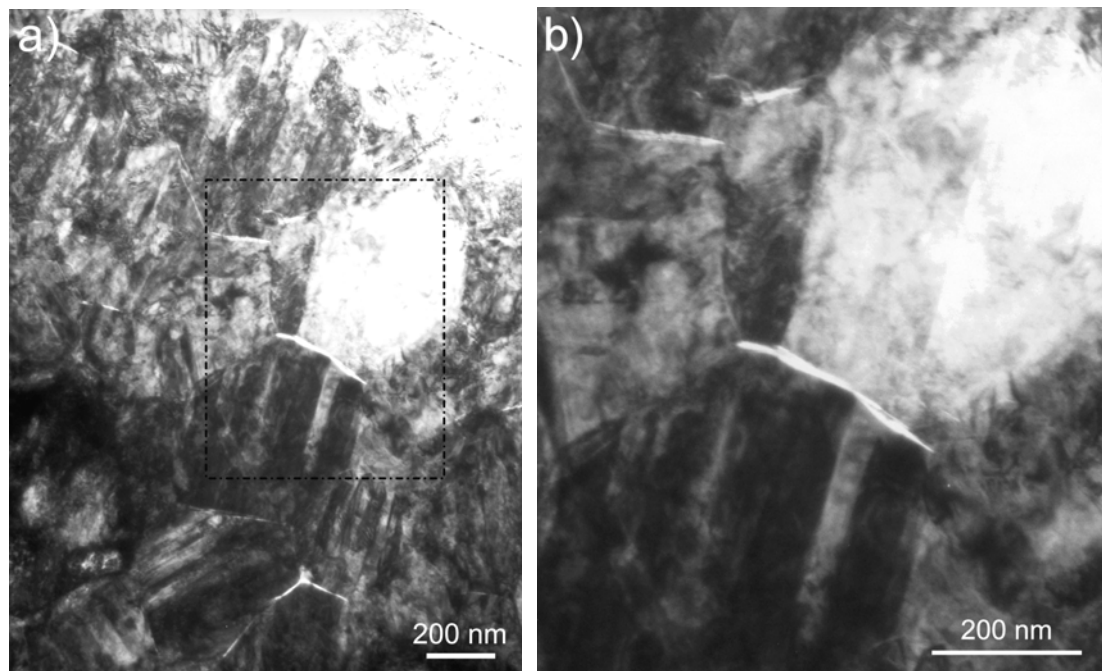


Figura 4.17. Imagen de TEM de dos granos contiguos completamente transformados, con una microgrieta en su límite grano. Es posible observar variantes autoacomodadas (bandas paralelas en un mismo grano) y propagación autocatalítica.

Un análisis detallado de la microgrieta presente entre estos dos granos revela que, muy probablemente, ésta se formó como resultado de la interacción de las placas de martensita del primer grano con su correspondiente límite de grano, mediante un mecanismo que se discutirá en la siguiente sección. Por el momento, podemos decir que, en general, las grietas observadas son de tamaño nanométrico y por lo general poseen una longitud del orden de las facetas de grano. Otra característica importante de estas grietas, es que se abren de forma asimétrica con respecto al límite de grano; con las caras de la grieta siguiendo el cambio en el perfil de dicho límite. Esta asimetría ha sido observada en materiales que deforman mediante maclado (aleaciones de Ti) [SNC07] y se atribuye a la concentración de tensiones de cizalla producidas cuando los bordes de grano actúan como obstáculo para la propagación de una macla.

Finalmente, no fue posible realizar un análisis cristalográfico completo de la transformación (variantes y correspondencia de red). Esto se debió principalmente a la limitación del tamaño de la abertura para la selección de área para la difracción de electrones (~500 nm para el microscopio JEOL 1200 EXII operando a 120 KeV y ~150nm para el Philips CM-30 a 300KeV) y al pequeño tamaño de las variantes (~50nm), así como al hecho de que la muestra se encontraba completamente transformada (ausencia de fase tetragonal). Sin embargo, un análisis de los patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) de varios granos transformados, figura 4.18, permitió identificar algunas

orientaciones cristalográficas. Se encontró principalmente la presencia de variantes monoclinicas del tipo $[100]$, en donde las placas de martensita se orientan de manera que el eje c de la celda monoclinica sea aproximadamente perpendicular a la superficie. También se observaron, aunque con menor frecuencia, variantes del tipo $[100]$.

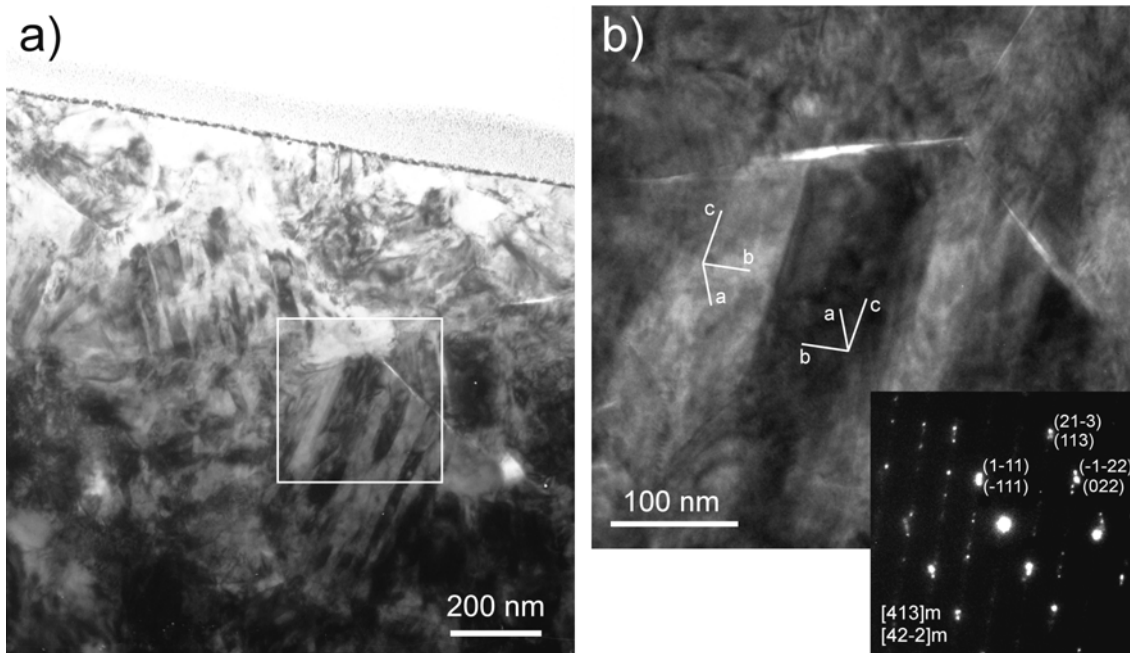


Figura 4.18. a) Posición con respecto a la superficie del grano analizado en la figura b). b) Análisis por difracción de electrones de área selecta (SAED) del grano transformado: se observan variantes monoclinicas relacionadas por maclas del tipo $[100]_m$, donde el eje c de la fase monoclinica se orienta de forma aproximadamente normal a la superficie.

4.4 Discusión

El proceso de nucleación y crecimiento de la fase monoclinica en la superficie que caracteriza a la degradación hidrotérmica, ha sido estudiado extensamente en varias publicaciones [ZLZ93] [TSN93] [TKN99] [CGD07]. De estos trabajos, es comúnmente aceptado que durante la degradación hidrotérmica iones provenientes del agua difunden dentro del material llenando vacancias de oxígeno, desestabilizando los granos tetragonales [WAD99] y promoviendo la transformación t-m. Tal como se comentó en la sección 1.2.3, es aceptado que son los iones OH^- la especie que difunde, sin embargo nueva evidencia experimental sugiere que son iones O^{2-} y H^+ separadamente las que lo hacen [CGV09] [DLC09].

La transformación t-m ocurre por medio de un proceso secuencial que comienza con la formación de un único par de variantes monoclinicas [KEL02], tal como ha sido demostrado por Deville [DEV04]. Estas variantes, seguirán la correspondencia de red

necesaria para acomodar la deformación asociada al cambio de forma, por medio de relieve superficial. Una vez las variantes han sido nucleadas, se propagarán a través del grano (tanto en la superficie como en profundidad) hasta que sean detenidas en el límite de grano. En este punto, el límite de grano actuará como barrera para la transformación y se inducirán tensiones en los granos vecinos que promoverán su transformación. En la superficie, este cambio de fase ocurrirá siguiendo la correspondencia de red compatible para acomodar la deformación mediante relieve superficial. Por otro lado, en lo referente a la propagación en profundidad existe menos información, por lo que la discusión que se presenta a continuación tratará de arrojar luz sobre varios aspectos del proceso de transformación en profundidad y su relación con la formación de microgrietas y la pérdida de propiedades mecánicas, tomando como punto de partida los resultados presentados en los párrafos anteriores.

Primero, es conveniente dividir la capa transformada (perfiles en la figura 4.1) en tres diferentes zonas. La zona más alejada de la superficie, donde apenas se detecta fase monoclinica y su concentración aumenta de forma lenta hasta alcanzar un valor de ~15%, será referenciada como etapa 1 o *frente de transformación* (z_T). La etapa 2 denotada como zona de *propagación*, es considerada entonces como la etapa en la cual la fracción de fase monoclinica incrementa drásticamente hasta alcanzar la zona 3 o de *saturación* (del 80% aproximadamente, que se atribuye a la presencia de fase cúbica no transformable).

De la figura 4.12, es claro que el microagrietamiento en el material está suficientemente extendido para ser medido (por microscopía y nanoindentación) en el límite entre la etapa 1 y 2. Además, es muy posible que las diferentes etapas o zonas observadas en el perfil de fase monoclinica, se puedan relacionar directamente con las etapas de *nucleación* y *crecimiento* (aparente) que caracteriza a la transformación t-m. Así, de acuerdo a la definición generalmente aceptada [CGD07], la etapa de nucleación es el inicio de la transformación en un grano, mientras que el crecimiento se considera como la extensión de esta transformación a granos vecinos (crecimiento de las zonas transformadas observadas en AFM, figura 4.9). Sin embargo, en este trabajo se mantendrán ambas definiciones separadas una de la otra.

4.4.1 Mecanismo de microagrietamiento

De acuerdo a las observaciones por TEM, la deformación asociada a la transformación en profundidad será acomodada por microagrietamiento intergranular. El micromecanismo responsable que se propone en este trabajo, es el siguiente. Durante la degradación hidrotérmica, la transformación parcial (inicial) de los granos tetragonales

desestabilizados se produce en forma de un solo par de variantes monoclinicas. Esta transformación, seguirá la correspondencia de red que permita acomodar la deformación asociada con el cambio de forma por medio de relieve superficial. Cuando este par de variantes se haya extendido en todo el grano, su borde actuará como una barrera para la propagación de la transformación al siguiente grano. Si ambos granos tienen una orientación cristalográfica similar, se favorecerá la transformación transgranular [DGC04]. En caso contrario, como lo será en la mayoría de los casos debido a la orientación cristalográfica aleatoria de un policristal, la tensión asociada con la formación de este primer par de variantes monoclinicas estará dominada por la componente de cizalla. Esta componente puede ser tan grande como 16%, la cual podrá producir tensiones suficientemente grandes para descohesionar estos granos y formar una microgrieta.

La figura 4.19 ilustra el mecanismo antes descrito, donde se muestra esquemáticamente la interacción entre un par de variantes monoclinicas y un límite de grano. En esta figura, una vez que la variante formada en el grano 1 alcanza el límite de grano, la componente de cizalla del cambio de forma de la transformación forzaría al material a moverse hacia la parte superior del límite de grano. Si el grano 2 es incapaz de acomodar esta cizalla, se producirá una tensión de tracción localizada en el límite de grano (figura 4.19a). Por lo tanto, la imposición repentina de una gran tensión en una región localizada causará la fractura intergranular (figura 4.19b).

La concentración de tensiones de forma localizada, proporcionada por deformación por maclado, ha sido reconocida como una potencial fuente para la nucleación de grietas [FSA03] [CHR65]. Otros mecanismos para el acomodamiento de la deformación de cizalla, tal como deformación plástica (formación de dislocaciones), es menos favorable. Especialmente en el caso de materiales cerámicos como la Y-TZP, donde el movimiento de dislocaciones es difícil a temperatura ambiente (y aun a la temperatura del tratamiento de degradación de 131°C), requiriendo de grandes tensiones las cuales pueden exceder la tensión necesaria para la nucleación de grietas. Además, la densidad de dislocaciones es baja a esta temperatura y no puede aumentar de forma instantánea en la interfase entre las variantes y el límite de grano.

Así, la deformación plástica se verá obstaculizada por requerir de grandes velocidades de deformación (movimiento de dislocaciones) con el ánimo de acomodar por deslizamiento la componente de cizalla de la variante en el límite de grano. En consecuencia, el microagrietamiento producido durante la degradación no es causado por el cambio de volumen del 4% entre las fase tetragonal y monoclinica (deformación de red o dilatacional), si no que es el resultado de la acomodación de la deformación de cizalla

producida por la formación de las variantes monoclinicas en el limite de grano, la cual puede generar tensiones de hasta 1GPa tal como fue demostrado por Garvie et. al. [GAR85].

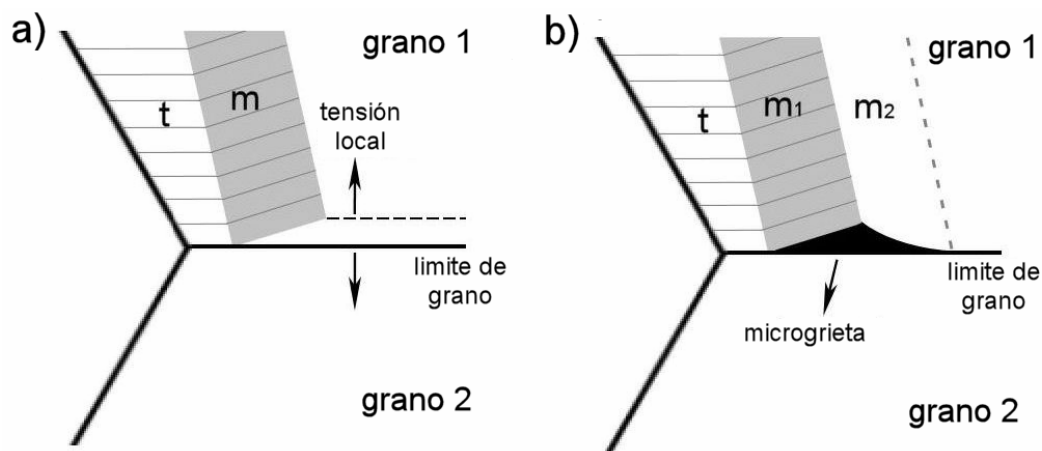


Figura 4.19. Mecanismo de microagrietamiento propuesto: a) cuando una variante monoclinica formada en la superficie (grano 1) interacciona con su limite de grano, el cambio de forma producto de la transformación (componente de cizalla) forzará al material a moverse hacia arriba. b) Si el grano 2 es incapaz de acomodar esta cizalla, se producirá una tensión de tracción localizada en el limite de grano que causará la fractura intergranular.

4.4.2 Propagación de fase monoclinica

Después de la formación del primer par de variantes monoclinicas, acompañadas de microagrietamiento, la transformación t-m se propagará siguiendo los dos mecanismos que se esquematizan en la figura 4.20. El primero de ellos es promovido por el hecho de que el constreñimiento a que está sometido el grano es relajado por el microagrietamiento inducido por la formación de las primeras variantes monoclinicas. Esta relajación de las tensiones residuales, favorecerá la transformación completa de dicho grano por variantes autoacomodadas. Este mecanismo está caracterizado la formación de placas de martensita dispuestas en bandas paralelas, como pueden verse en las imágenes de TEM (figuras 4.14, 4.15, 4.17 y 4.18). Este arreglo ocurre como medio para acomodar la deformación, donde la deformación de cizalla de cada variante es minimizada por la deformación de la variante adyacente, la cual es aproximadamente igual y opuesta [KEL86].

Kelly y Rose en una revisión sobre la cristalografía de la transformación de fase t-m y su papel en el mecanismo de aumento de tenacidad en cerámicos de circonita [KEL02], hacen hincapié en que la transformación total de un grano no ocurre instantáneamente. Por el contrario, se requiere un proceso secuencial que se inicia con la formación de un par de variantes o primera placa de martensita. Así pues, la deformación producida por esta primera placa estará dominada principalmente por su componente de cizalla, la cual induce

tensiones en el material no transformado circundante y provocará la formación de un segundo par de variantes. Su componente de cizalla (shape strain) será aproximadamente igual y de sentido opuesto al de la placa adyacente, como se comentó antes, a fin de que la deformación de cizalla general sea aproximadamente cero cuando termine el proceso de transformación del grano. La deformación neta será entonces la componente dilatacional (ΔV) de la deformación la cual es de $\sim 4\%$.

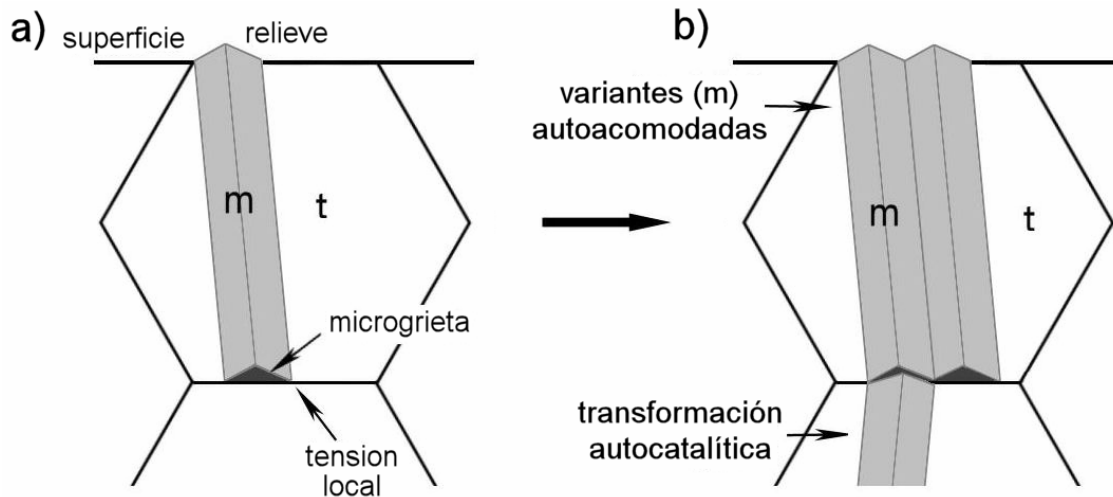


Figura 4.20. Mecanismo de propagación monoclinica durante la degradación hidrotérmica: a) cuando una variante interacciona con su límite de grano se produce una microgrieta, lo cual descohesiona el grano liberando su constreñimiento (tensiones residuales). b) El grano descohesionado transformará "libremente" a través de variantes autoacomodadas y propagación autocatalítica.

El segundo mecanismo de propagación es la transformación autocatalítica, la cual consiste en que una placa de martensita formada a través de un grano genera tensiones locales en el grano contiguo. Estas tensiones inducen la transformación en este punto, de modo que la placa de martensita formada tendrá un plano de hábito que es aproximadamente paralelo al de la placa de martensita inicial. Al contrario que en el caso de las variantes autoacomodadas, aquí las variantes formadas tendrán una deformación de cizalla igual y del mismo sentido, de tal modo que ambas placas se amolden una a la otra a fin de acomodar la deformación (ver sección 1.1.4).

En las imágenes de TEM, se observó una clara relación entre las placas de martensita de granos contiguos (perpendicularmente a la superficie). En este caso, a pesar de que la deformación de cizalla producida durante la formación de la primera placa de martensita es acomodada por la formación de microgrietas intergranulares. El área de contacto con el grano vecino (justo debajo) estará sujeta a tensiones locales, las cuales promoverán su transformación. Las variantes así formadas, acomodaran su deformación de cizalla hacia la microgrieta formada durante la transformación del primer grano (ubicado

justo encima), la cual actuará como una “superficie libre”. Este mecanismo puede explicar porqué las placas de martensita están preferentemente orientadas de forma perpendicular a la superficie, aun en granos por debajo de la superficie, mientras que las microgrietas formadas por sucesivas placas estarán orientadas de forma paralela a ésta.

La aproximación termodinámica de la transformación t-m [LAN82a] [LAN82b] [LAN82c] [GAR85], apoya los mecanismo antes descritos. Estos autores han mostrado que fenómenos como maclado o microagrietamiento liberan el constreñimiento de los granos, produciendo una gran reducción de la energía de la transformación (concretamente el termino ΔU_{se} en la ecuación 1-1) debido a la relajación de las tensiones residuales (internas y externas). Esta disminución será mayor que el incremento en la energía asociada a la formaron de nueva superficie (ΔU_s), que incluye las superficies de las grietas y los limites de las placas de martensita y la matriz. Finalmente, debe comentarse que este micromecanismo es consistente con el hecho de que la profundidad máxima de transformación no coincida con el espesor de la capa microagrietada (secciones transversales y nanoindentación), tal como se esquematiza en la figura 4.21.

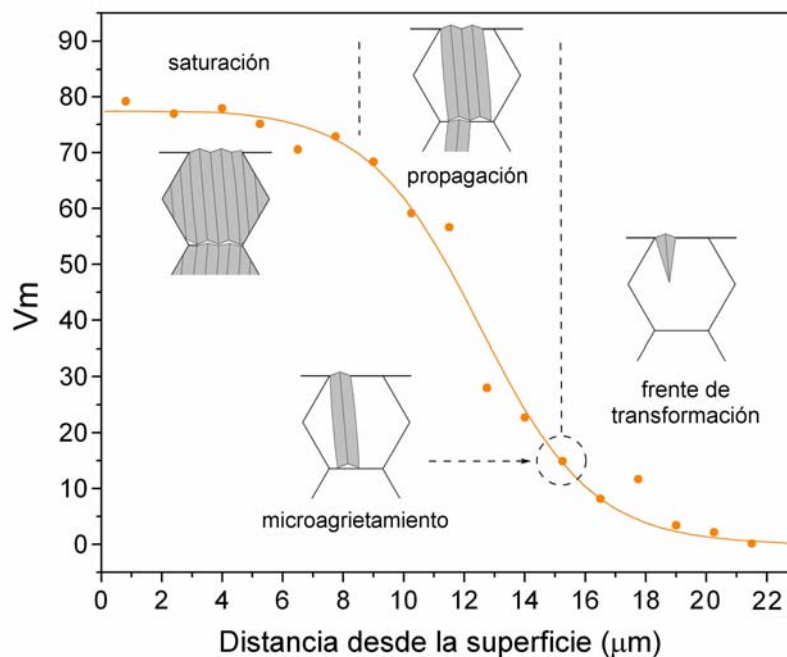


Figura 4.21. Relación entre los mecanismos de propagación de fase monoclinica y microagrietamiento, con el perfil de fase monoclinica determinado por espectroscopia Raman en la sección transversal de muestras degradadas.

Esta figura es obviamente una idealización del proceso, pero ayuda a enmarcar la discusión hecha en los párrafos anteriores. Así, en la primera etapa de la transformación (primera placa de martensita de un grano en particular) se tiene la presencia de fase monoclinica (capa transformada), sin embargo aun no se ha producido un

microagrietamiento, de existir, lo suficientemente extendido como para tener un efecto sobre las propiedades mecánicas a nivel macroscópico. Una vez que la transformación ha alcanzado el límite de grano y a producido microagrietamiento, la decohesión de los granos promueve que estos puedan transformar "libremente". Por esta razón, la velocidad de transformación se verá incrementada (etapa 3), hasta alcanzar la etapa de transformación total o saturación.

En cuanto a los ensayos de "degradación" en vacío, Kuroda et al. [KSI86] mostraron que una muestra de 2Y-TZP degradada a 300°C en aire durante 24 horas y posteriormente degradada durante 72 horas a la misma temperatura en vacío, presentó la misma velocidad de degradación que una muestra tratada 96 horas a 300°C en aire. Sin embargo, cuando los autores degradaron la muestra en vacío a 300°C no se observó transformación. Los autores concluyeron que una vez que la transformación había sido iniciada, la propagación se produce sin ataque químico (autocatalíticamente). Resultados similares fueron presentados por Lofthouse et. al. [LLG95], quienes compararon las velocidades de degradación en aire, vapor de agua y vacío de 2.5Y-TZP, con el comportamiento a la degradación cuando la muestra fue inicialmente degradada en vapor y posteriormente en vacío y en aire. Estos autores encontraron que las muestras continuaron transformándose en vacío o aire después de una exposición inicial de 20 horas en vapor, a diferencia de las muestras que no fueron sometidas al tratamiento inicial en vapor, cuya degradación fue mucho más lenta.

Los resultados mostrados en la figura 4.8, indican que efectivamente la cantidad de fase monoclinica aumenta con el tiempo de degradación (pasando de ~25% a 45% después de 86 horas), cuando el tratamiento continua en vacío después de un tratamiento inicial en autoclave (10 horas). Sin embargo, la velocidad de transformación disminuye de forma importante como puede verse para tiempos de degradación entre 96 y 180 horas. Estos resultados indican que, al menos en el material aquí estudiado, la desestabilización de la fase tetragonal por el ataque del agua es necesaria para promover otros mecanismos de transformación. Los resultados encontrados por Kuroda et. al [KSI86] y Lofthouse et. al. [LLG95] podrían racionalizarse en términos del tamaño de grano del material estudiado, el cual fue mayor al empleado en este trabajo. Así, un grano de mayor diámetro favorecería la transformación produciendo un efecto de transformación puramente autocatalítica, es decir sin el ataque previo del agua.

4.4.3 Relación entre la transformación t-m, microagrietamiento y pérdida de propiedades mecánicas

Los resultados de nanoindentación mostraron una disminución progresiva de la dureza y el módulo elástico con el tiempo de degradación, como se ha demostrado en trabajos anteriores [GSP06] [GJS08]. Dado que el módulo elástico de la fase monoclinica es similar al de la fase tetragonal [CFG91], la disminución del valor del módulo está necesariamente relacionado con el microagrietamiento [GJS08], lo cual es confirmado por el buen ajuste del espesor de capa medido por nanoindentación y por SEM en las secciones transversales (figura 4.12). Más aún, en esta curva también se observa que al comparar ambos espesores con la concentración de fase monoclinica, se encuentra un mejor ajuste si se asume que el frente de transformación no influye en el cambio del módulo elástico (V_m menor a 15%). Por consiguiente, es conveniente diferenciar la capa microagrietada de la capa transformada. El hecho de que exista un límite bien definido entre la capa microagrietada y el material sano, contrario a lo que ocurre en la capa transformada la cual presenta un gradiente, corrobora la hipótesis de que el microagrietamiento es formado después de la transformación parcial del grano. De no ser así, se observaría una relación entre el gradiente de fase m y el microagrietamiento, es decir un gradiente de microgrietas, lo cual no se observa experimentalmente.

De la comparación entre el espesor de la capa micro-agrietada observada en las secciones transversales y la máxima profundidad de transformación de fase (figura 4.1), se encontró que el espesor del frente de transformación (z_t) es aproximadamente constante e igual a $6 \pm 2 \mu\text{m}$. El tiempo necesario para alcanzar la etapa de propagación (etapa 2) en la superficie, y por ende para que el microagrietamiento sea suficiente para ser detectado, puede ser estimado a partir de la intersección de la curva para $V_m=15\%$ en la figura 4.12. El resultado encontrado es 6 horas, que es coherente con las observaciones de la superficie degradada hechas mediante AFM (figura 4.9), en donde para 1 y 3 horas aun pueden observarse zonas no transformadas. Mientras que para 10 horas la transformación se ha extendido totalmente sobre la superficie. Así mismo, el resultado también es coherente con el perfil de distribución de la fase m para 10 horas, en donde el aumento drástico de V_m ya es evidente, o, en otras palabras, el frente de la transformación z_t ya ha comenzado a penetrar en el material.

Aunque en las imágenes de AFM para 10 horas se observe la transformación total de la superficie, esto no implica que la fracción de fase monoclinica que se mediría por espectroscopía Raman o XRD fuera máxima en toda la superficie. En realidad los valores obtenidos de V_m por estos métodos para 10 horas son de 30 y 10% respectivamente. Esta

diferencia se atribuye a la profundidad de penetración de ambas técnicas y a la limitación de la espectroscopia Raman para medir con precisión la cantidad de fase m cerca de la superficie en secciones transversales. Así pues, debemos recordar que mediante AFM se observa únicamente el relieve causado por la aparición de las placas de martensita, por lo que diferenciar si un grano está totalmente transformado o no requiere una observación más detallada de la realizada en este trabajo.

Por último, es conveniente mencionar que a menudo la presencia de fase monoclinica en la superficie es tomada como indicación de microagrietamiento y degradación del material. Sin embargo, en algunas circunstancias como por ejemplo durante el desbaste (como se vera mas adelante), la transformación de fase genera una capa de tensiones residuales de compresión. Esta capa de tensiones, produce a su vez un incremento de la resistencia del material, lo cual es benéfico para el material [JUY04].

4.4.4 Micromecanismo de degradación

De los perfiles de fase monoclinica encontrados mediante espectroscopía Raman, es obvio que la distribución de fase monoclinica en el interior del material durante la degradación presenta un gradiente. Esto es consecuencia del proceso de nucleación y crecimiento que caracteriza la degradación hidrotérmica y que ha sido ampliamente estudiado en la superficie en trabajos previos [TSN93] [ZLZ93] [TKN99] [DEV03]. Ahora bien, de los resultados y la discusión expuestos anteriormente se deduce que el mecanismo de la transformación t-m durante la degradación hidrotérmica del material AS es un proceso complejo. Debido a las características de la transformación, es decir, las diferentes correspondencias de red entre las dos estructuras (matriz y producto) así como las orientaciones cristalográficas de cada una. Aunque después de la transformación total del material el estado de tensiones es dominado por el cambio de volumen del ~4% (puramente dilatación) entre las fases tetragonal y monoclinica. Las primeras etapas son controladas por la componente de cizalla de la deformación, la cual produce eventos irreversibles, como fractura, que afectan al comportamiento del material. Así pues, se propone un micro-mecanismo para la degradación a baja temperatura de 3Y-TZP que se describe en la figura 4.22.

- Durante las primeras etapas de la degradación, adsorción química de especies de H₂O en la superficie que difunden en el material y llenan las vacancias de oxígeno.
- Desestabilización de la fase tetragonal y subsiguiente formación de fase monoclinica en puntos de nucleación preferencial como: poros [GJS08], granos cúbicos [CDM04] y granos tetragonales orientados con su eje c perpendicular a la superficie [CGV09].

- Las placas de martensita estarán orientadas perpendicularmente a la superficie (variantes monoclinicas del tipo $[100]_m$ y $[001]_m$), con el fin de acomodar la deformación de cizalla a través del relieve superficial.
- Propagación de las variantes m dentro de los granos e interacción con sus límites, los cuales actuaran como barreras para la propagación generando grandes tensiones localizadas que a su vez crearán microgrietas.
- Avance del frente de transformación hacia el interior del material mediante transformación autocatalítica.
- La decohesión de los granos debido al microagrietamiento libera el constreñimiento, por lo que la velocidad de transformación aumenta. Los granos transforman completamente (saturación), a través de variantes autoacomodadas y hacia el interior del material (transformación autocatalítica), ambos mecanismos son asistidos por la difusión de H_2O .

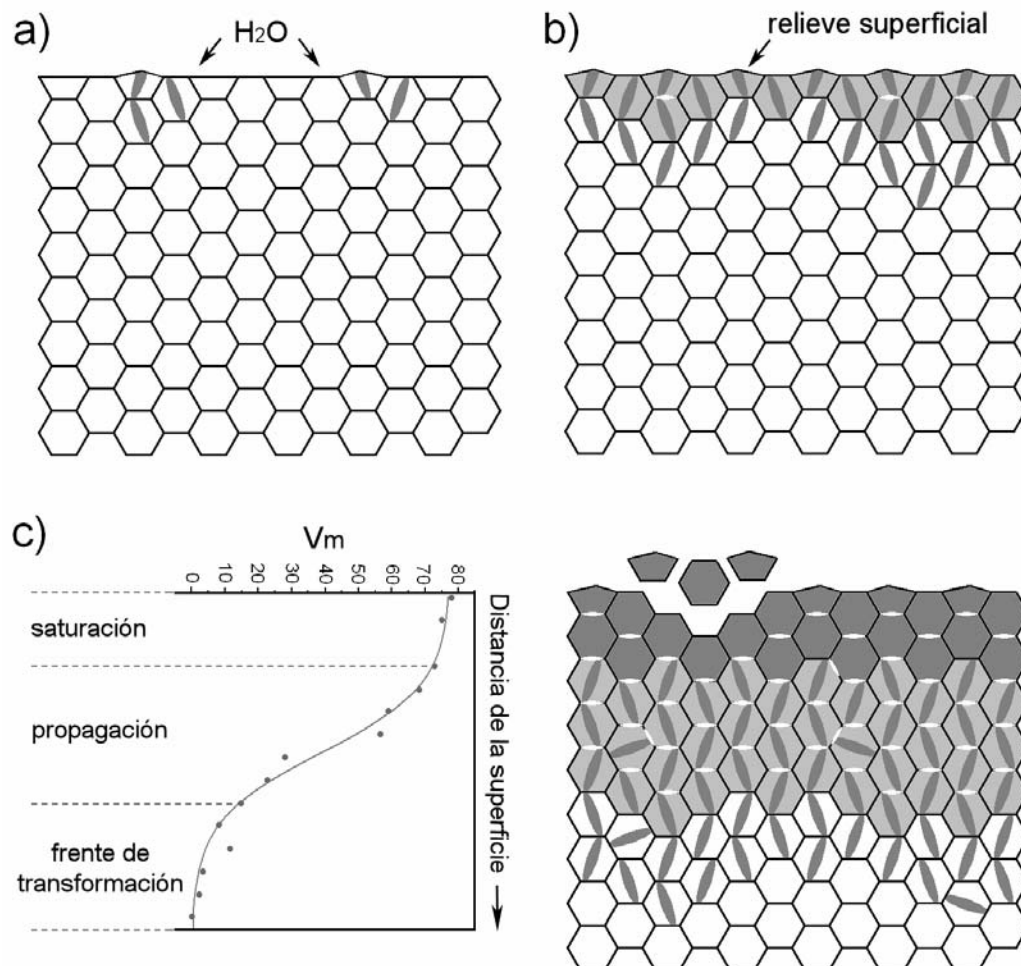
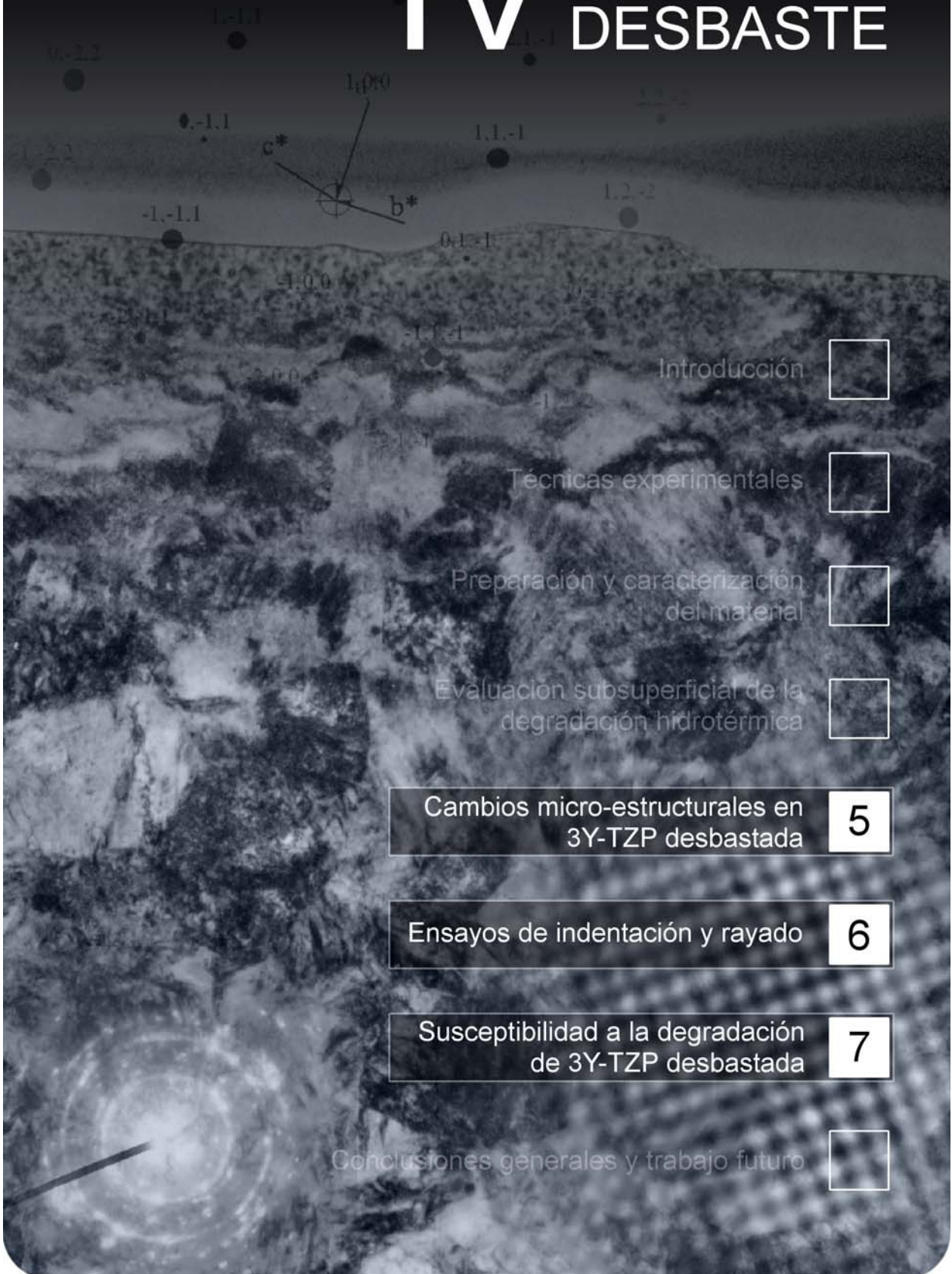


Figura 4.22. Micromecanismo propuesto para la degradación hidrotérmica de 3Y-TZP; a) ataque de especies químicas procedentes del agua y desestabilización de la fase tetragonal; b) inicio de la etapa de propagación, donde la transformación se ha extendido completamente en la superficie, formándose una capa de microgrietas; c) avance de la transformación al interior del material mostrando todas las etapas de la transformación.

IV DESBASTE



Introducción



Técnicas experimentales



Preparación y caracterización del material



Evaluación subsuperficial de la degradación hidrotérmica



Cambios micro-estructurales en 3Y-TZP desbastada

5

Ensayos de indentación y rayado

6

Susceptibilidad a la degradación de 3Y-TZP desbastada

7

Conclusiones generales y trabajo futuro



Capítulo 5

Cambios microestructurales en 3Y-TZP desbastada

En este capítulo se presenta el estudio de los cambios microestructurales provocados durante el desbaste de 3Y-TZP y su influencia en las propiedades mecánicas. La caracterización mediante XRD mostró las características ampliamente reportadas en la literatura, es decir: el ensanchamiento asimétrico del pico $(111)_t$ tetragonal, la inversión de los picos $(002)_t$ y $(200)_t$ producida por el cambio de los dominios ferroelásticos y una limitada cantidad de fase monoclinica (detectada también con espectroscopia Raman). Los ensayos de flexión biaxial mostraron un aumento en la resistencia, mientras que una significativa reducción de la longitud de las grietas de indentación sugiere la presencia de tensiones residuales de compresión en la superficie desbastada. Imágenes de TEM y HRTEM, de la superficie del material desbastado revelan severos cambios en la microestructura: 1) granos transformados (t-m), 2) deformación plástica, 3) recristalización. Finalmente se discuten los resultados, estableciendo la relación entre los cambios microestructurales a nivel microscópico y los cambios en las propiedades mecánicas.

5.1 Características superficiales del material AS desbastado

La figura 5.1 muestra una imagen SEM de la superficie de una muestra AS desbastada, donde pueden verse claramente los surcos producidos por las partículas de diamante del disco de desbaste (marcado con 1 en la figura 5.1). Además de estos surcos, también pueden evidenciarse las características típicas de una superficie desbastada: (2) bordes irregulares de los surcos, (3) zonas fracturadas, (4) residuos de material.

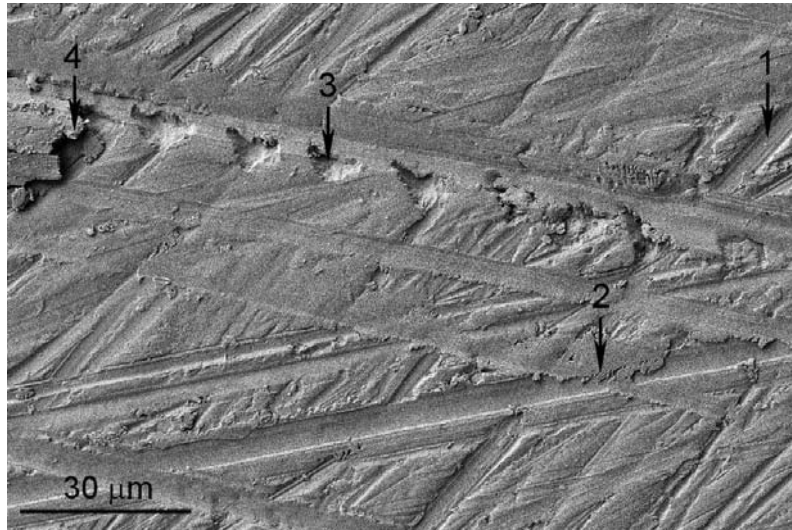


Figura 5.1. Imagen SEM de la superficie del material AS desbastado, donde se observa: (1) surcos, (2) material extruído en los bordes de los surcos, (3) fracturas, (4) residuos de material.

Los bordes irregulares de los surcos son producto de la formación de virutas, por la extrusión de material deformado plásticamente a los lados de la partícula abrasiva. Esta deformación también causa el apilamiento de material en dichos bordes, así como residuos de material en forma de hojuelas o viruta. Este tipo de daño es denominado por la ASM [ASM18] como “plowing” o arado, e indica que el principal mecanismo de remoción o pérdida de material durante el desbaste es de carácter dúctil. Las zonas fracturadas (3) se ubicaron siempre en los bordes de los surcos, lo que indica que estas zonas se producen por el desprendimiento del material extruído. Durante la exploración de la muestra, no se encontraron otros tipos de fractura, como grietas radiales o desconche (chipping).

Por otro lado, la rugosidad media (R_a) determinada por perfilometría fue igual a $0,22 \pm 0,01 \mu\text{m}$, mientras que la máxima altura del perfil, es decir la altura entre el pico más alto y el valle más profundo (R_y) fue de $1.5 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Estos valores son similares a los reportados por Juy [JUY04] de $\sim 0.23 \mu\text{m}$ y $1.6 \mu\text{m}$ para R_a y R_y respectivamente, para Y-TZP bajo las mismas condiciones de desbaste utilizadas aquí.

5.2 Análisis de fases en el material AS desbastado

5.2.1 Difracción de Rayos X de AS desbastada

En la figura 5.2 se muestran los patrones de XRD (en el rango de 20° a 87° para 2θ) del material AS, AS desbastado y AS desbastado con un ángulo de incidencia (ω) de los rayos X de 1° , para esta inclinación la profundidad de penetración es menor que una micra.

En AS se pudieron identificar los picos característicos tanto de la fase tetragonal como de la cúbica (ver capítulo 3, sección 3.2.1), además no se observó fase monoclinica. Por otro lado, el espectro de XRD del material desbastado presenta los típicos cambios que han sido reportados ampliamente en la literatura [MSH89] [KOJ99] [KHY00] [WSR00] [JUY04] [JUY07], éstos son:

Primero, el ensanchamiento asimétrico del pico $(111)_t$ tetragonal a $\sim 30^\circ$ (2θ) el cual ha sido atribuido a la formación de fase romboédrica [HAS83] [SYS85] [KMI88] [MVP93] [KJK95] [BUR97]. En nuestro caso, este ensanchamiento no se limita al pico antes mencionado, si no que se puede observar en los picos más intensos de la fase tetragonal a lo largo de todo el espectro y, que están indicados por flechas en la figura 5.2 b).

Segundo, la inversión de la intensidad de los picos a 34.64° y 35.22° (2θ) correspondientes a los planos $(002)_t$ y $(200)_t$ de la fase tetragonal (en la notación de pseudo-fluorita), la cual es atribuida a cambios en la orientación de los dominios (ferroelásticos) de esta fase [VIR86] [GWM90] [MJV90] [BOW91]. En nuestro caso, el cociente $I_t^{(002)}/I_t^{(200)}$ aumenta de 0,77 para AS (pulido) a 1,72 para AS desbastado.

Tercero, pudo observarse en el espectro del material desbastado la presencia de una pequeña fracción de fase monoclinica, la cual se estimó en $\sim 11\%$ de acuerdo con la cuantificación de fases del espectro b) de la figura 5.2 realizada utilizando el software PowderCell 2.3 [NOL98]. Mediante este análisis también se estimó las cantidades de fase tetragonal y romboédrica después del desbaste, las cuales fueron de 49 y 40 % respectivamente. En este caso no se empleo la ecuación de Toraya et. al. [TYS84], debido a que se desconoce como puede afectar la presencia del pico romboédrico alrededor de 30° (2θ) al factor que relaciona a $I_m^{(\bar{1}11)} + I_m^{(111)}$ y $I_t^{(111)}$ con V_m (1.311 en la ecuación de Toraya et. al.).

Finalmente, se observó una disminución significativa en la intensidad de todo el espectro después del desbaste, lo cual puede evidenciarse por el incremento del ruido del espectro (b y c en la figura 5.2), lo cual induce una disminución de la relación Intensidad/Ruido.

En la figura 5.2 c) podemos ver que el espectro de AS desbastado en incidencia rasante, cambia significativamente del espectro obtenido en geometría convencional (Bragg-Brentano). Si comparamos ambos espectros, podemos ver que en incidencia rasante la asimetría del pico $(111)_t$ desaparece, dejando en su lugar un pico simétrico desplazado a la izquierda respecto al observado anteriormente, como se ve en la figura 5.3 que es un detalle

magnificado de los espectros de la figura 5.2 en el rango de 29° y 37° (2θ). Este pico simétrico corresponde, de acuerdo a Hasegawa et. al. [HAS83], al plano $(003)_r$ de la fase romboédrica. Algo similar pasa a lo largo de todo el espectro, puesto que los dobletes que presentan una asimetría y que están marcados con flechas en la figura 5.2b) desaparecen dejando en su lugar a un solo pico.

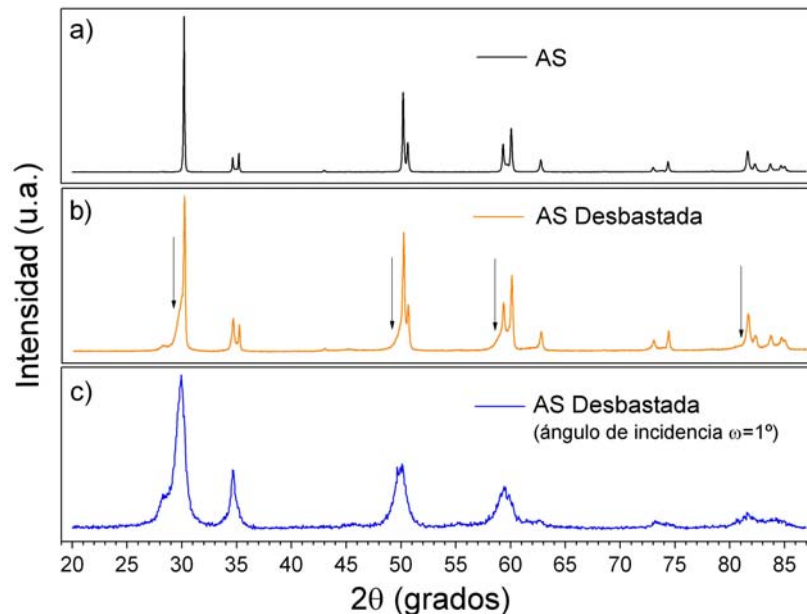


Figura 5.2. Espectros de difracción de rayos X de: a) material AS pulido, b) material AS desbastado y c) material AS desbastado obtenido con un ángulo de incidencia (ω) de los rayos X de 1° .

Este resultado sugiere que la asimetría observada en el espectro de AS desbastado, se debe al solapamiento del pico tetragonal $(111)_t$ con otro pico relacionado con la fase romboédrica. Además, nos indica que esta fase se concentra en regiones de menos de una micra de la superficie, dado que la profundidad de penetración de los rayos X es baja a medida que el ángulo de incidencia disminuye ($\sim 0.3 \mu\text{m}$ para un ángulo de incidencia de 1° con una radiación de $\text{Cu K}\alpha$) [JEN96] [KEE87] [CGD07].

Por otro lado, se aplicó la ecuación de Scherrer (ver sección 2.1.1) para determinar el tamaño promedio del cristal en la muestra desbastada (espectro c en la figura 5.2). El resultado encontrado indica que el tamaño de grano a una profundidad de $0.3 \mu\text{m}$ desde la superficie desbastada es de $9 \pm 2 \text{ nm}$. Esto significaría una reducción de tamaño de aproximadamente 33 veces el tamaño original, sin embargo no debe descartarse que la deformación causada en la superficie, así como fenómenos de dispersión de los rayos X producto de la rugosidad de la muestra contribuya a la significativa disminución de la intensidad de los picos en el material desbastado y pueda interferir en los cálculos. Por lo que este resultado debe compararse con observaciones mediante microscopía (TEM).

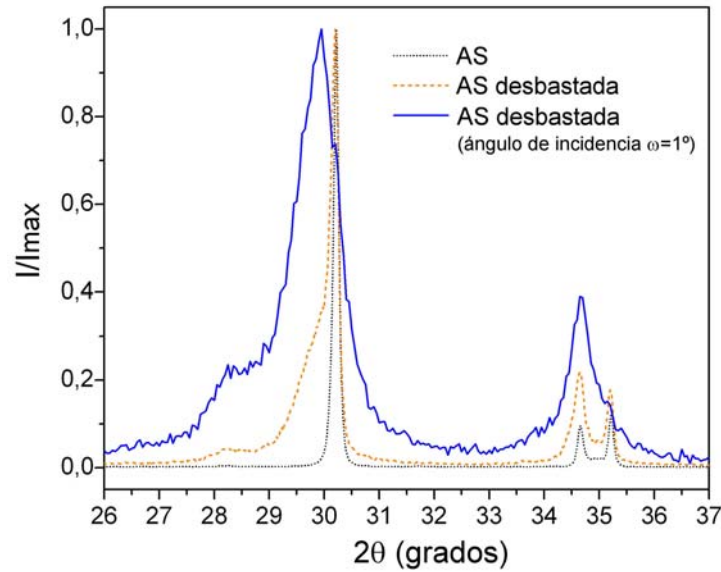


Figura 5.3. Detalle de los espectros de la figura 5.2 en el rango de 29° y 37° (2θ) normalizados. Puede verse el ensanchamiento asimétrico del pico tetragonal a 30,2° en el material desbastado respecto al pulido. En el espectro en ángulo rasante, el pico asimétrico desaparece dejando en su lugar un solo pico, correspondiente al plano (003), de acuerdo a Hasegawa [HAS83].

5.2.2 Distribución de fase monoclinica en AS desbastada espectroscopia Raman

Para determinar la distribución de fase monoclinica en el material AS desbastado, se cortó una muestra y se pulió su sección transversal hasta lograr un acabado especular. Luego se utilizó la técnica de espectroscopia Raman (micro-Raman) para explorar esta sección transversal, realizando un barrido desde la zona más cercana a la superficie hacia el interior. Los espectros se obtuvieron en intervalos espaciales de 1,5 μm aproximadamente.

Algunos de los espectros conseguidos se muestran en la figura 5.4a), donde pueden verse claramente los picos tetragonales más intensos a 147 y 265 cm^{-1} mientras que el doblete monoclinico a 181-190 cm^{-1} se evidencia en los espectros correspondientes a las zonas cercanas a la superficie (recuadro en la figura 5.4a). En la figura 5.4b) se muestra la fracción de fase monoclinica (V_m) en función de la distancia desde la superficie. Como puede verse, cerca de la superficie se encuentra la mayor concentración de fase m estimada en 8% aproximadamente (calculada con la ecuación propuesta por Lim et. al. [LFN92] ver anexo A). Este resultado concuerda bien con la fracción encontrada por XRD de 11% aproximadamente, aunque es evidente que el resultado de ambas técnicas no puede compararse sin realizar la debida corrección del volumen analizado (así como de la absorción de la radiación). Sin embargo, ambas técnicas indican que el nivel de transformación causado por el desbaste en el material AS no es grande y que corresponde a un valor de aproximadamente 10%.

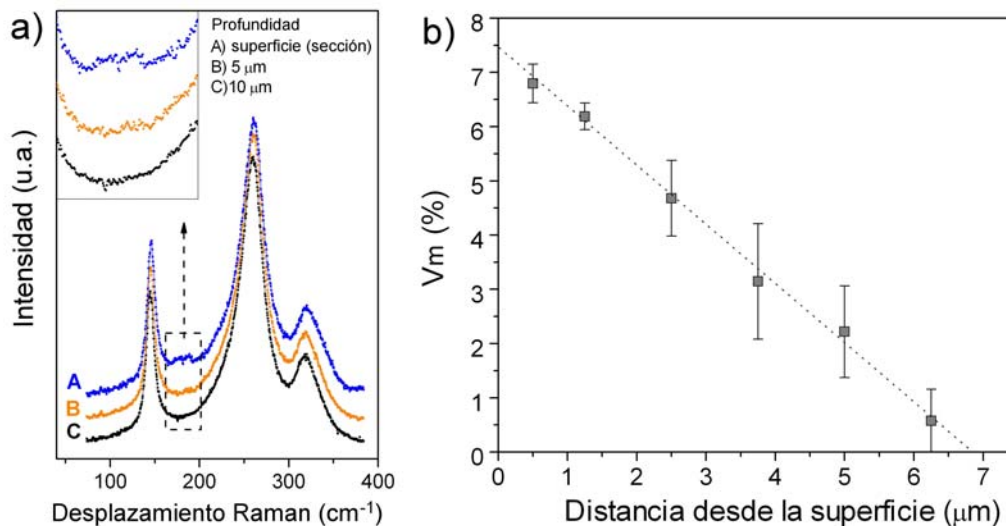


Figura 5.4. a) Espectros Raman obtenidos en la sección transversal de una muestra AS desbastada, a diferentes profundidades desde la superficie, b) variación de la fracción de fase monoclinica V_m , en función de la profundidad para la misma muestra.

La figura 5.4 b), también indica que la concentración de fase m varia linealmente con la profundidad, disminuyendo desde su valor máximo (~8%) a medida que nos movemos hacia el interior del material para desaparecer completamente a una profundidad de 7 μm aproximadamente. En este punto debemos mencionar que, si bien es cierto que puede resultar difícil la observación y cuantificación de pequeñas cantidades de fase m en la sección transversal de la muestra, (relacionado principalmente con problemas experimentales como el enfoque del haz cerca de la superficie, o la correcta determinación de la distancia desde la superficie), la técnica compensa estos problemas con su alta sensibilidad (0.2% en V_m) que viene determinada por la detectabilidad del doblete monoclinico a 181-190 cm^{-1} [KHH97]. La alta sensibilidad de la espectroscopia Raman para detectar pequeñas cantidades de fase monoclinica, más sensible que XRD, ha sido demostrada y reconocida por varios autores [PEZ04] [KHH97] [KJL97] [CGD07].

5.3 Tensiones residuales de desbaste y su efecto en el aumento de propiedades mecánicas

5.3.1 Relación entre las tensiones residuales y la transformación de fase t-m

Para determinar el espesor de la capa de tensiones residuales producidas durante el desbaste, se midieron las grietas de indentación luego de pasos sucesivos de pulido a partir de la superficie desbastada. Para esto, se realizó una indentación Vickers de 150 N sobre la superficie desbastada, después se observaron al microscopio y se midió la longitud de las

grietas (l_r) generadas en las esquinas de la huella residual. Estas longitudes se compararon con las longitudes de las grietas en una muestra no desbastada (muestra control AS) y denominadas l_o . A continuación, la muestra fue pulida con suspensión de diamante de $3\mu\text{m}$ para eliminar material de forma gradual. Después de eliminar una capa de material conocido, se realizó una segunda indentación de las mismas características y se midieron las grietas nuevamente.

Este procedimiento se repitió hasta que las grietas observadas alcanzaron la misma longitud que las obtenidas en la muestra AS, momento en el que se considera que la capa afectada por tensiones residuales ha sido eliminada completamente. Para calcular el espesor del material removido por pulido, se realizaron tres indentaciones Vickers distribuidas de forma aleatoria en la superficie desbastada. El cambio en el área de dichas indentaciones fue medido cuidadosamente durante los diferentes pasos de pulido, con lo cual fue posible calcular el espesor de material eliminado utilizando la función de área del indentador [FIS04]:

$$A = 24.50h_p^2 \quad (5-1)$$

donde A representa el área y h_p la profundidad de la indentación. La determinación del espesor de material eliminado (Δh_p) entre dos pasos de pulido se esquematiza en la figura 5.5.

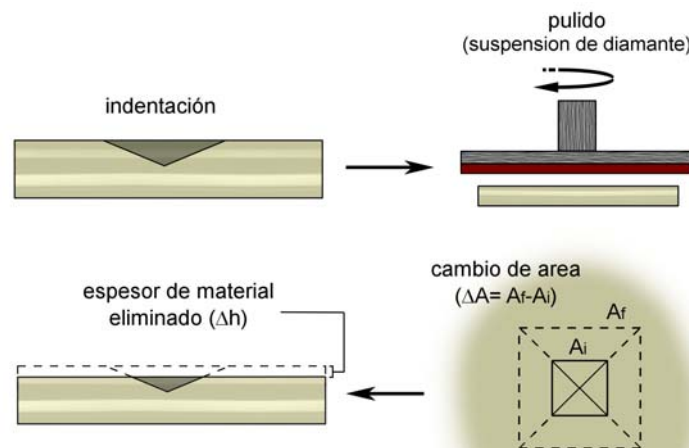


Figura 5.5. Esquema del método empleado para determinar el espesor de material eliminado por pulido en el estudio del espesor de material afectado por las tensiones residuales de mecanizado.

Los resultados de este estudio se muestran en la figura 5.6. Nótese que en la indentación Vickers realizada sobre la superficie desbastada no fue posible observar grietas

(figura 5.6a), debido a que la rugosidad de la muestra dificultó la observación. Por esto, se pulió la muestra con suspensión de diamante para eliminarla y revelar la presencia de grietas, el resultado se muestra en el recuadro de la figura 5.6a), donde se observa que en realidad no se generaron grietas de indentación sobre la superficie desbastada.

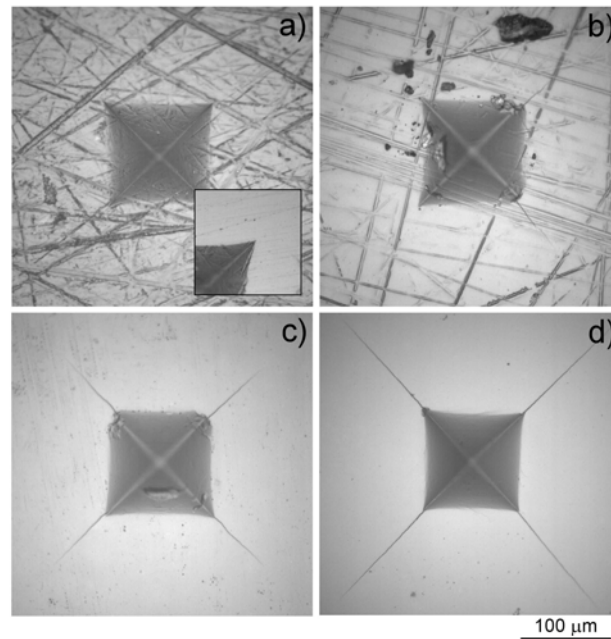


Figura 5.6. a) Indentación en la superficie del material desbastado, puede observarse la ausencia de grietas, confirmado al pulir la muestra (recuadro), b-d) luego de sucesivos pasos de pulido las grietas aparecen e incrementan gradualmente su longitud a medida que se eliminan capas de material.

Esto evidencia la presencia de tensiones residuales de compresión, las cuales se oponen a la apertura de la grieta como ha sido demostrado previamente [JUY04]. Las indentaciones realizadas después de la sucesiva eliminación de material por pulido, generaron grietas las cuales fueron claramente inferiores a las observadas en el material AS. En las figuras 5.6 b-d), puede verse como a medida que se elimina material, las grietas formadas son más evidentes y aumenta su longitud en relación a las generadas en los pasos de pulido anterior. La longitud normalizada de las grietas de indentación (l_r/l_o) se muestra en la figura 5.7, en función de la profundidad desde la superficie desbastada. Aquí puede verse que la longitud de la grieta de indentación en la superficie desbastada (luego de un leve pulido) es casi la mitad del valor encontrado en la muestra AS. La longitud normalizada aumenta linealmente con la profundidad hasta alcanzar la unidad después de haber eliminado aproximadamente $7 \mu\text{m}$ de material. En esta figura también se muestra la variación de la fracción de fase monoclinica de la figura 5.4 b). De la comparación de estas dos curvas, se concluye que la profundidad a la cual la cantidad de fase monoclinica desaparece, coincide con la profundidad a la que l_r alcanza una longitud constante e igual a

l_0 . Este resultado confirma que las tensiones de compresión generadas durante el desbaste son producidas por la transformación t-m, tal como ha sido demostrado anteriormente [GUP80] [LJG83] [LAN80] [REE77].

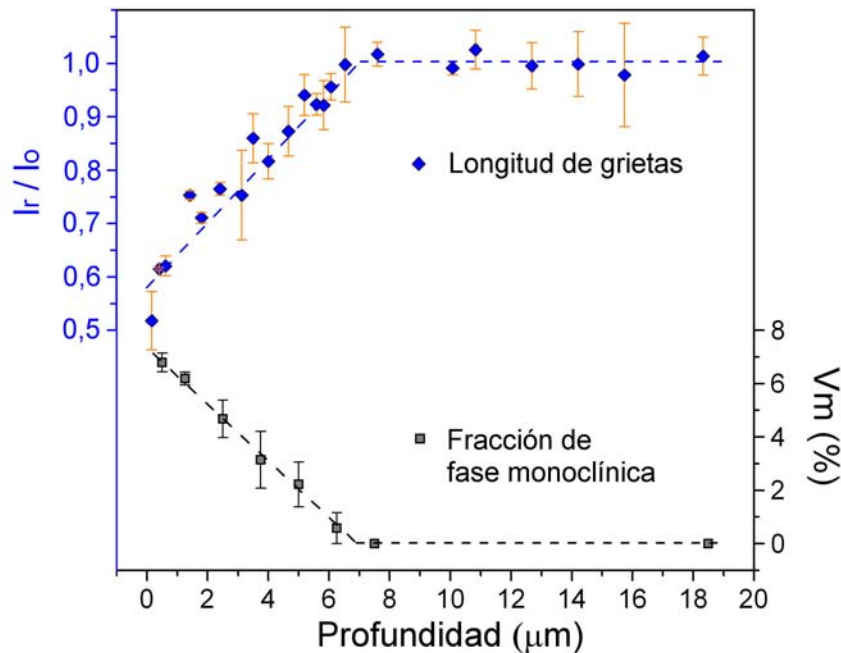


Figura 5.7. Relación del incremento en la longitud de las grietas de indentación (normalizadas) con la fracción de fase monoclinica medida en términos de la distancia desde la superficie desbastada.

Como ha sido mostrado por Green et. al. [GLJ83], el factor de intensidad de tensiones de una grieta superficial sometida a una tensión residual superficial que se opone a la tensión de tracción aplicada, dependerá entre cosas de la porción de grieta que esté contenida en la capa con tensiones así como del perfil y la magnitud de éstas. Así, al eliminar material la grieta generada será afectada por una capa con tensiones cada vez más delgada y con menor contenido de fase monoclinica. Este argumento explicaría el hecho de que la dispersión de la medida de la longitud de las grietas sea mayor al acercarse al límite de $7 \mu\text{m}$ (mas exactamente entre 4 y $7 \mu\text{m}$).

5.3.2 Magnitud de las tensiones residuales

Determinación de tensiones residuales inducidas por transformación de fase

Para calcular la magnitud de las tensiones residuales de compresión, se empleó la ecuación 5-2 [RLW64] que aproxima la magnitud de la tensión residual de compresión (σ_r) para un volumen que sufre un incremento de volumen:

$$\sigma_r \cong \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta V}{V} \right) \frac{EV_m}{(1-\nu)} \quad (5-2)$$

donde $(\Delta V/V)$ es el incremento de volumen (fracción molar), V_m es la fracción de fase monoclinica (la cantidad de material que ha transformado), E es el modulo elástico y ν el coeficiente de Poisson.

Determinación de tensiones residuales por Indentación

Se utilizó el método propuesto por De Portu et. al. [POC97], para estimar la magnitud de las tensiones residuales a partir de las medidas de l_r , es decir, a partir de la tenacidad a la fractura aparente medida por indentación. Se eligió este método por su simplicidad y por que fue validado en 3Y-TZP con una capa superficial de tensiones residuales no uniforme, obtenida por medio de un tratamiento térmico (1420°C/36h) de muestras pulidas, siendo este un caso similar al del material desbastado. De Portu et. al., comparó las tensiones calculadas con la ecuación 5-2, con las medidas a partir de grietas de indentación luego de pasos sucesivos de pulido de la superficie. La tenacidad de fractura (K_{Ic}) para un material con tensiones residuales esta dado por:

$$K_{Ic} = K_{Ic}^A + K_I^R \quad (5-3)$$

donde K_{Ic}^A es la tenacidad aparente de indentación cuando existen tensiones residuales de desbaste y K_I^R es el factor de intensidad de tensiones inducido por estas tensiones, que viene dado por:

$$K_I^R = \sigma_r Y l_r^{1/2} \quad (5-4)$$

siendo σ_r la tensión residual de compresión en la superficie ($\sigma_r < 0$), el factor Y es función del modo de carga y la geometría de la muestra (en nuestro caso de la relación entre el espesor de la capa con tensiones d y la longitud de las grietas de indentación l_r), que está dado por las siguientes expresiones:

$$Y = m'' \pi^{1/2} \left(1 - \frac{2l_r}{\pi d} \right) \quad (\text{para } l_r < d) \quad (5-5)$$

$$Y = m' \pi^{1/2} \left(\frac{2}{\pi} \text{sen}^{-1} \left(\frac{d}{l_r} \right) - \frac{2l_r}{\pi d} \left\{ 1 - \left[1 - \left(\frac{d}{l_r} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \right) \quad (\text{para } l_r > d) \quad (5-6)$$

donde m'' (~ 1) y m' (~ 1.3) son constantes de corrección [TPI73]. Ahora, si se sustituye la ecuación 5-4 en la ecuación 5-5 válida para $l_r < d$ se obtiene que:

$$\frac{K_{Ic}^A - K_{Ic}}{\sigma_r d^{1/2}} = -Y \left(\frac{l_r}{d} \right)^{1/2} \quad (\text{para } l_r < d) \quad (5-7)$$

En este punto De Portu et. al. [POC97] encontraron que para una relación $l_r/d > 2$, el producto $Y(l_r/d)$ tiende al límite $1.3\pi^{1/2}$ (ver figura 1 de la referencia [POC97]). La ecuación 5-7 puede entonces escribirse así:

$$K_{Ic} = K_{Ic}^A + 1.3 \left[\frac{\sigma_r d}{(\pi l_r)^{1/2}} \right] \quad (\text{para } l_r < d) \quad (5-8)$$

que puede reducirse a la siguiente expresión, haciendo la sustitución $1.3/\pi^{1/2} \approx \pi^{1/4}$.

$$K_{Ic} = K_{Ic}^A + \frac{\sigma_r d}{\pi^{1/4} l_r^{1/2}} \quad (\text{para } l_r < d) \quad (5-9)$$

En la figura 5.8 se muestran los valores para σ_r calculados por las dos técnicas antes descritas (ecuaciones 5-2 y 5-9), en función de la profundidad desde la superficie desbastada. En el caso de las tensiones calculadas mediante la ecuación 5-2, las tensiones presentan su valor máximo en la superficie igual a 1.2 GPa, el cual varía linealmente hasta un valor cercano a cero después de 7 μm de profundidad. Este comportamiento es resultado directo de la cuantificación de V_m de la figura 5.4b).

Típicamente, en reportes anteriores se ha empleado el valor de 0,049 para el incremento de volumen $\Delta V/V$ en la ecuación 5-2 [GLJ83] [POC97] [REE77], que corresponde a la componente dilatacional del cambio de forma que es dominante al finalizar el proceso de transformación de, por ejemplo, un grano. Sin embargo, como ha sido mostrado en el apartado anterior de este trabajo (capítulo 4) y reportado anteriormente [KEL02], la componente de cizalla juega un importante papel en el estado de tensiones en etapas intermedias de la transformación de dicho grano (pudiendo superar el valor del límite de fluencia σ_y o causar microagrietamiento [LAN82a]). Por esta razón, para el cálculo de las tensiones se ha utilizado el valor de 0,15 para el cambio de volumen $\Delta V/V$, que corresponde al valor promedio de la componente de cizalla del cambio de volumen (para las diferentes correspondencias de red). Este enfoque, se ha justificado por observaciones por TEM de la zona transformada en el material desbastado, que se mostraron y analizaron con más

detalle en la sección 5.4. Estas observaciones muestran que la fase monoclinica se presenta por la transformación parcial de los granos, donde las placas de martensita poseen una distribución aleatoria, llegando incluso a cruzarse dos diferentes placas dentro de un mismo grano. En estas imágenes, no se observan granos totalmente transformados o evidencia de variantes autoacomodadas, que disminuyan la componente de cizalla de la transformación, lo que sugiere que esta cizalla es responsable de las tensiones residuales.

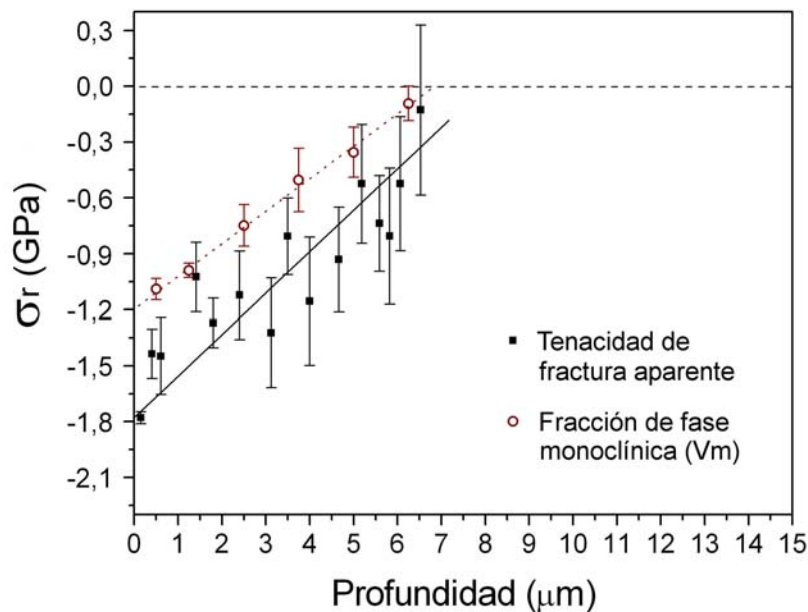


Figura 5.8. Perfil de tensiones residuales de compresión en términos del espesor eliminado. Las tensiones residuales han sido calculadas a partir de: fracción transformación t-m (○) y tenacidad a la fractura aparente (■).

Por otro lado, las tensiones residuales calculadas por indentación tienen un comportamiento similar al observado anteriormente, es decir, que presentan su máximo valor cerca de la superficie (~1.8 GPa) y disminuyen linealmente hasta desaparecer a una profundidad de 7-8 μm. En este caso, los valores presentan una dispersión mucho mayor, que es consecuencia directa de la dispersión observada en la medida de las grietas de indentación (l_r). También debemos tener en cuenta que la ecuación 5-9 es más susceptible de error, al contener dos variables experimentales difíciles de medir (l_r y d). A pesar de esto, las tendencias observadas con los dos métodos presentan una buena correspondencia, dentro del error experimental.

5.3.3 Aumento de la resistencia biaxial de AS desbastada

La influencia del proceso de desbaste del material AS en la resistencia a la fractura, se muestra en la figura 5.9. En esta gráfica puede verse como el proceso de desbaste produce un incremento de la resistencia de aproximadamente ~10%, o sea, desde 1197

MPa a 1309 MPa (tabla 5.1). Si las muestras desbastadas son recocidas a 1200 °C por 2 horas, la resistencia recupera los valores típicos de las muestras AS. El aumento inducido por el desbaste demuestra que, las condiciones de mecanizado utilizadas en este trabajo no producen defectos de mayor tamaño a los presentes en el material de partida, puesto que la resistencia en el material pulido y en el material desbastado y recocido son similares.

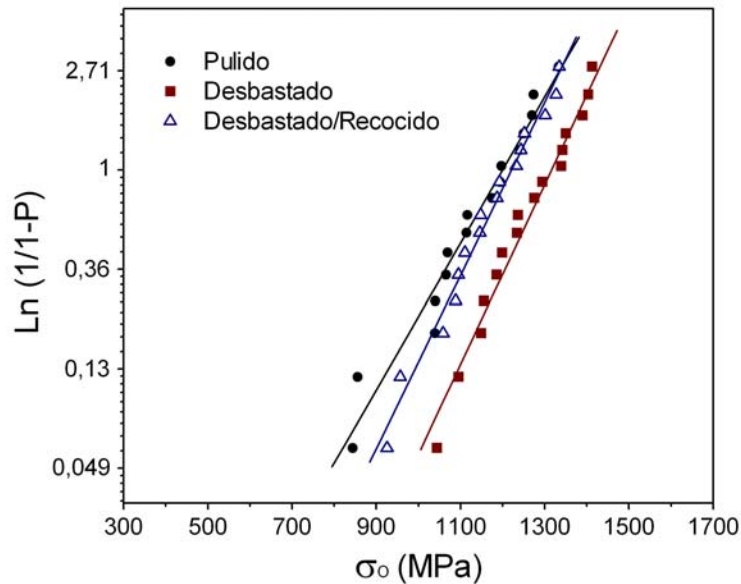


Figura 5.9. Probabilidad de fractura en el material AS (●), AS desbastado (■) y AS desbastado y recocido 1200 °C durante 2 horas (Δ) en términos de la tensión de rotura.

El aumento de resistencia sólo puede ser atribuido a las tensiones residuales de compresión producidas por la transformación fase t-m. También debe mencionarse el aumento del módulo de Weibull de ~8 a ~11. Este aumento es similar al observado por Juy [JUY04] y puede atribuirse a la eliminación de poros superficiales, debido a la deformación plástica. Esta eliminación, produce una homogenización los defectos superficiales, los cuales son críticos para la fractura en este tipo de ensayos.

Tabla 5.1. Valores para la resistencia biaxial del material AS con diferentes mecanizados.

Tratamiento	σ_o (MPa)	m
Pulido	1197±122	7.8
Desbaste	1309±110	11.6
Desbaste/recocido	1218±118	10.8

5.4 Microestructura sub-superficial del material AS desbastado

5.4.1 Preparación de la muestra

En la figura 5.10 se muestra parte del proceso de obtención de la muestra para TEM, del material AS desbastado. Como en el caso de la muestra degradada estudiada en el capítulo anterior, se ha empleado la técnica de haz de iones focalizados (FIB) (descrita en el capítulo 2, apartado 2.2.5). Es importante destacar que esta muestra fue obtenida de tal forma que la sección transversal (la lámina delgada) cruzara perpendicularmente un surco de desbaste, tal como puede verse en la figura 5.10a). Esto se realizó con el ánimo de comparar la microestructura debajo de esta huella, con los cambios observados debajo de un surco producido en un ensayo de rayado, tal como se analizará en el capítulo 6.

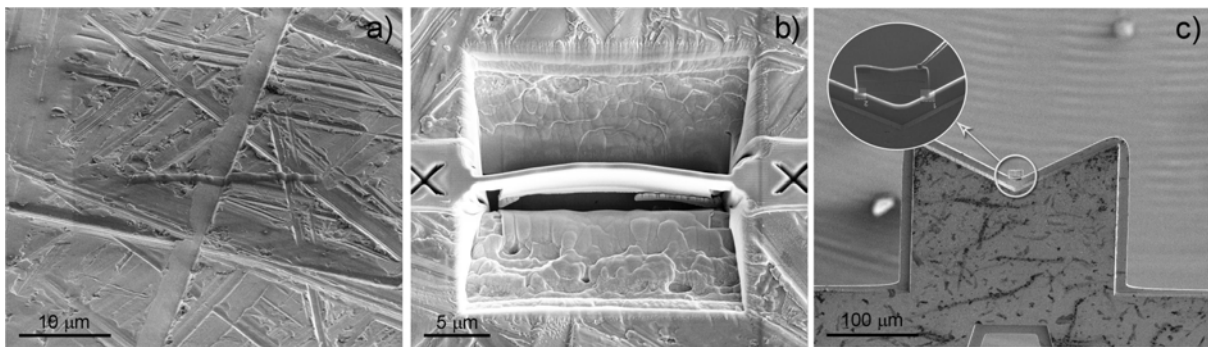


Figura 5.10. Secuencia de fabricación de la muestra para TEM del material AS desbastado: a) deposición de la capa de Pt, nótase que la lámina delgada se obtuvo de forma perpendicular a un surco de desbaste; b) estado de la lámina delgada después de realizar los cortes; c) lámina ya separada de la muestra y soldada al porta muestra.

La imagen 5.10b) es una etapa de la preparación en donde ya se ha realizado el corte a ambos lados de la sección transversal. La X a los lados de la lámina, sirve como referencia para el corte. En esta imagen, nótase cómo las tensiones residuales de compresión en la superficie son liberadas por la eliminación de material durante el corte, flexionando la lámina. Finalmente en la figura 5.10c) es posible ver la lámina delgada ya terminada y fijada al soporte (rejilla) de TEM, lista para su observación.

5.4.2 Observaciones por TEM de la microestructura superficial de AS desbastada

La figura 5.11 muestra una imagen de TEM a baja magnificación de la lámina delgada del material AS desbastado. El análisis de la parte derecha de la muestra, donde la superficie es más plana y no hay microagrietas, revela que la microestructura debajo de la superficie desbastada presenta tres diferentes capas bien definidas, las cuales se muestran con más detalle en la figura 5.12.

En esta imagen, comenzando desde la parte superior puede verse inicialmente la capa de platino con un espesor de 500 nm aproximadamente, seguida de una línea oscura que corresponde a la superficie del material. Inmediatamente después de la lámina de platino, se encuentra la primera capa de material (denotada como 1) la cual presenta una microestructura fina. En esta capa se encuentra lo que parecen ser granos con tamaño de aproximadamente 20 nm, lo que significa una reducción de tamaño de aproximadamente un orden de magnitud. El espesor de esta capa es de aproximadamente 300 nm.

La siguiente capa (denotada como 2) tiene más o menos el mismo espesor que la capa anterior. Sin embargo aquí, la microestructura presenta formas que se intuyen como granos, las cuales están alargados en la dirección paralela a la superficie, pero no están claramente definidos. Esta microestructura, muestra entonces importantes cambios de forma con respecto al material AS.

La última capa (denotada como 3) está formada por granos equiaxiales característicos del material. Estos granos presentan las placas de martensita típicas de la transformación t-m, por lo que estas imágenes confirman los resultados obtenidos mediante XRD y Raman sobre la presencia de fase monoclinica. El espesor de esta capa fue superior al espesor máximo de la lámina delgada, por lo que no fue posible medirla por TEM. Sin embargo, de acuerdo al barrido realizado en la sección transversal de la muestra desbastada con micro-Raman, podemos afirmar que esta capa tiene un espesor de aproximadamente 7 μm

Finalmente, la técnica de TEM no permitió caracterizar la distribución de fases cristalinas en las diferentes capas descritas anteriormente, ya que sus dimensiones (300 nm) son mucho menores que la apertura más pequeña para obtener un patrón de difracción de área selecta (500 nm). Como puede verse en la figura 5.12, al realizar una difracción de electrones de área selecta de la zona más cercana a la superficie se obtiene un patrón de anillos, característico de un material policristalino. En este caso, la apertura abarca tanto la capa 1 como la 2 y en algunos casos parte de la 3. Del análisis de este patrón se pudieron identificar tanto la fase tetragonal como la monoclinica.

A continuación, se abordará el análisis de cada una de las capas descritas anteriormente, con el ánimo de estudiar más a fondo sus características microestructurales e identificar las fases cristalinas presentes en cada una, así como el daño generado durante el desbaste. Para ello se ha empleado tanto TEM a baja magnificación como la técnica de Alta Resolución (HRTEM).

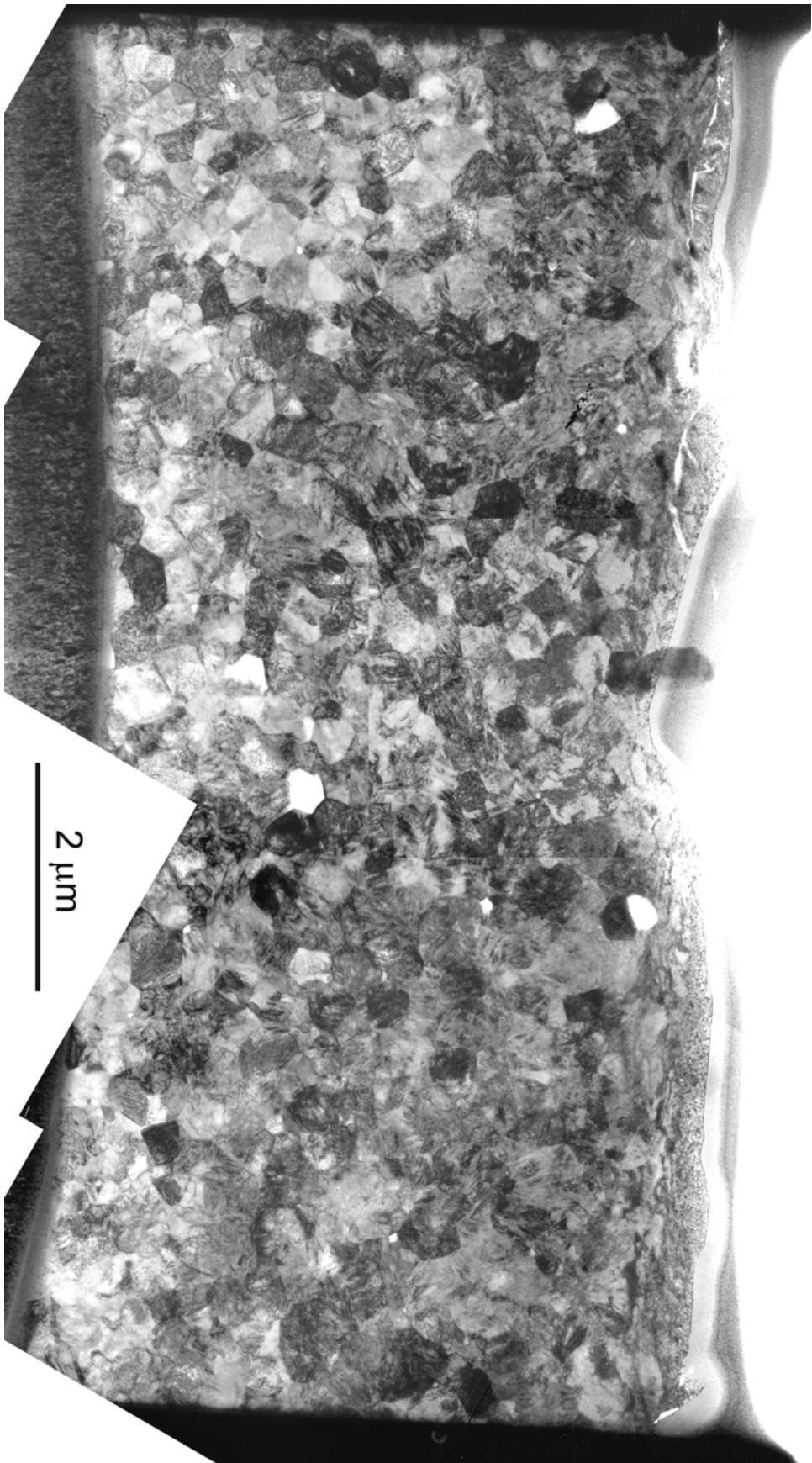


Figura 5.11. Imagen TEM a baja magnificación de la lámina delgada obtenida mediante FIB, del material AS desbastado.

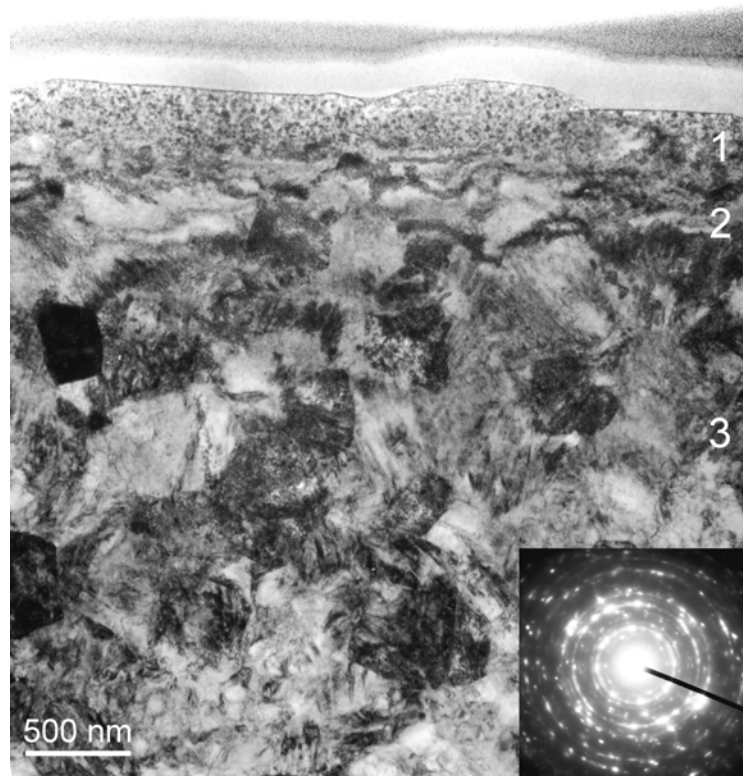


Figura 5.12. Imagen TEM del material AS desbastado, pueden identificarse claramente tres zonas donde la microestructura presenta cambios importantes respecto a la muestra AS, 1) zona de microestructura fina, 2) zona de granos severamente deformados, 3) granos equiaxiales parcialmente transformados (t-m).

Capa 3: zona de transformación t-m

La figura 5.13 muestra micrografías de la capa 3, donde la superficie de la muestra está ubicada en la esquina superior izquierda de las imágenes (en la figura 5.13a puede verse parte de la capa 2). Aquí pueden observarse los granos equiaxiales característicos del material AS, dentro de los cuales se encuentran variantes monoclinicas producidas durante la transformación t-m.

Las variantes observadas en estos granos, a diferencia de las observadas en la muestra degradada estudiada en el capítulo 4, no mostraron ninguna orientación preferencial, por el contrario, se observaron placas de martensita con diferentes orientaciones dentro de un mismo grano. Un ejemplo de lo anterior se presenta en la figura 5.13b) y con más detalle en la figura 5.14. En estas imágenes, las variantes presentes en el grano central (blanco y marcado con el número 2) están orientadas perpendicularmente entre si, más aún, puede verse como la propagación de dichas variantes se detiene en el punto donde se entrecruzan (marcado con una flecha en la figura 5.14a). En este caso y, en

general cuando las variantes formadas no son paralelas, cada variante actuará como barrera para la propagación de la otra.

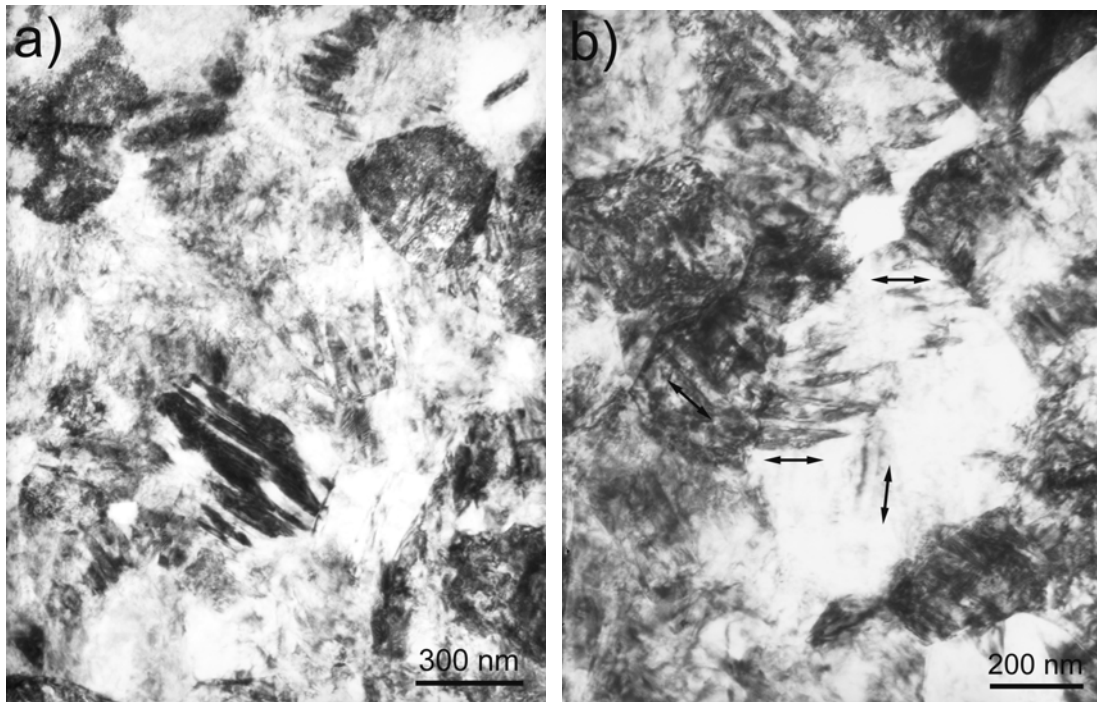


Figura 5.13. a) Imagen de la capa 3 donde pueden verse variantes monoclinicas en granos parcialmente transformados; b) variantes monoclinicas entrecruzadas en un mismo grano, algunos granos muestran un importante oscurecimiento producido por contraste por deformación.

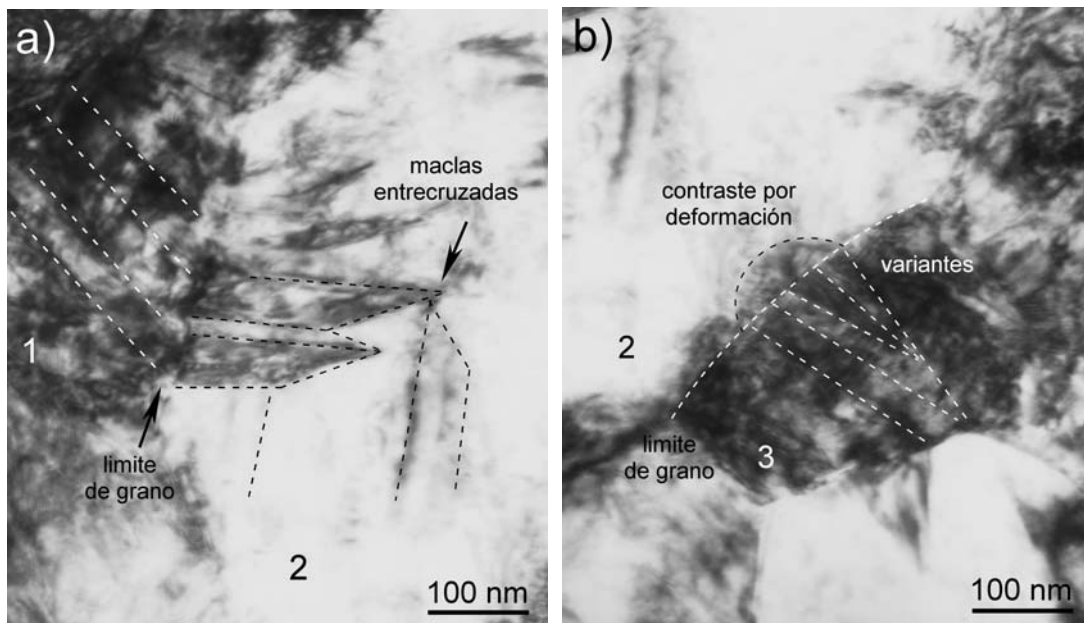


Figura 5.14. a) Detalle del grano 2 donde las variantes se entrecruzan; obsérvese propagación autocatalítica en el límite de los granos 1 y 2; b) contraste por deformación inducida en el grano 2 por las variantes m del grano 3.

Por otro lado, en el grano contiguo, marcado con el número 1 (oscuro), se ven variantes monoclinicas, las cuales parecen tener una correspondencia directa con las variantes del grano 2 (marcadas con líneas discontinuas). Esto indicaría una propagación del tipo autocatalítico, que, como ya se ha explicado en capítulos anteriores, consiste en que las variantes monoclinicas producidas por la transformación de un grano generan tensiones en el grano vecino, induciendo su transformación de modo que ambas variantes tengan la componente de cizalla del cambio de forma en la misma dirección, para así acomodar la deformación acoplándose entre si.

El análisis detallado del límite de grano entre los granos 1 y 2 en la figura 5.14a), muestra que, contrario a lo observado en las muestras degradadas, en este caso no se observa ningún tipo de microagrietamiento intergranular que permita acomodar el cambio de forma de la transformación. En cambio, este límite de grano presenta forma de sierra y se observa el oscurecimiento de los granos debido al fuerte contraste producido por deformación (característica observada en varios puntos de las imágenes). Como se comentó anteriormente, la superficie de la muestra está ubicada en la esquina superior izquierda de la micrografía, por lo que las maclas del grano 1 estarían orientadas de forma perpendicular a dicha superficie. En la imagen 5.14b), se muestra el límite entre el grano 2 (claro) con otro grano denominado 3 (oscuro) el cual está parcialmente transformado. Este grano (3) muestra, como en el caso anterior, un fuerte contraste por deformación, por lo que las variantes son remarcadas con líneas discontinuas.

Sin embargo, lo que se quiere resaltar de esta imagen es el contorno (campo) de deformación semicircular que se observa en el grano 2 justo en el límite con el grano 3, similar al observado por TEM en otros trabajos [YAO00]. Este contorno se corresponde bien con la posición de las variantes en el grano 3, lo que sugiere que éstas están induciendo una tensión que deforma la estructura cristalina en el grano 2. Esta deformación cambia las condiciones de difracción y dispersión de la estructura observada, cambiando entonces el contraste observado (Channeling Contrast), siguiendo el campo de tensiones debido al contacto de las variantes.

En la caracterización de las diferentes capas observada en el material desbastado, además de Microscopia Electrónica de Transmisión tradicional, también se utilizó Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HRTEM). Esta técnica provee información acerca de la distorsión cristalina (deformación elástica) o presencia de defectos como dislocaciones (deformación plástica), al permitir medir directamente el espaciamiento interplanar. Esta distorsión de la red se induce por la aplicación de tensiones (externas o internas) y pueden ser de tracción o compresión, cizalla y flexión. En nuestro caso, se

empleó esta técnica para evaluar el oscurecimiento observado en varios de los granos parcialmente transformados (figuras 5.14b).

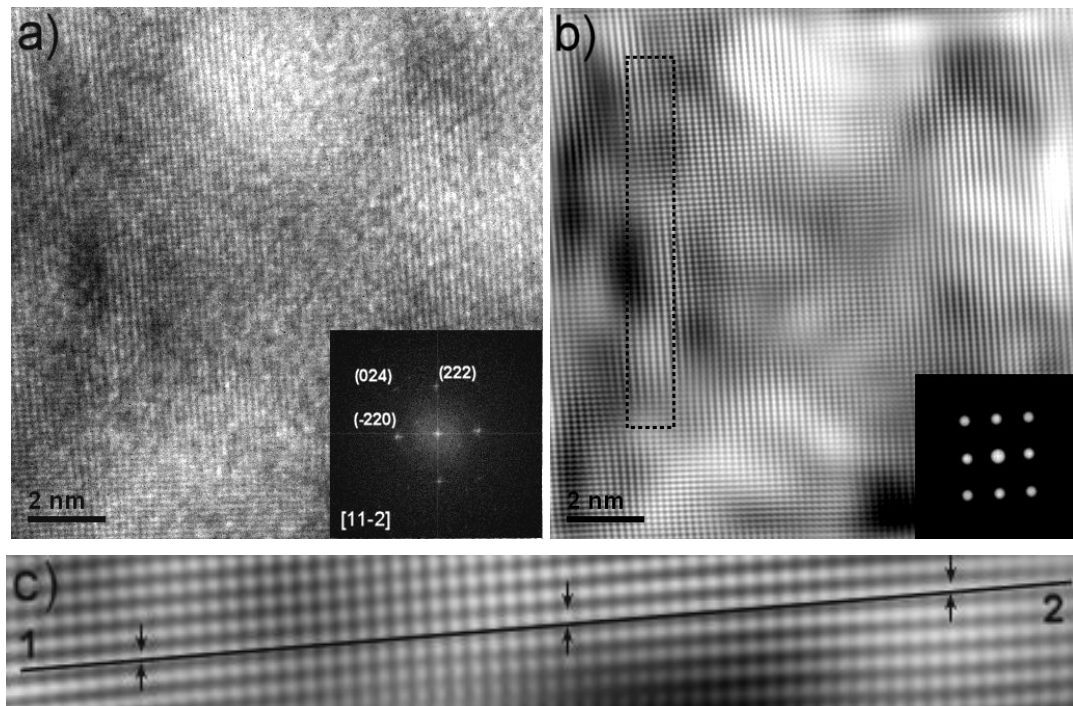


Figura 5.15. a) Imagen de HRTEM de una zona oscurecida en la capa 3: la estructura fue identificada como fase monoclinica en el eje de zona [11-2]; b) imagen filtrada de la figura a); c) detalle del recuadro en b), puede verse la flexión de la estructura cristalina (deformación elástica), lo cual induce el contraste por deformación (oscurecimiento).

La figura 5.15a) muestra una imagen de HRTEM de la capa 3 que fue identificada como fase monoclinica en el eje de zona [11-2], mientras que la imagen filtrada se muestra en la figura 5.15b (ver capítulo 2, sección 2.2.3). En ambas figuras puede observarse el marcado contraste, con zonas claras (parte superior derecha) y zonas oscuras (parte izquierda). El análisis de una sección de la zona más oscura, marcada con un rectángulo en la imagen filtrada y presentada en la figura 5.15c), muestra una leve flexión de los planos {220}. Así, el contraste (oscurecimiento) observado se atribuyó a esta distorsión de la red por deformación elástica, puesto que el análisis de la imagen filtrada apenas muestra la presencia de dislocaciones.

Capa 2: zona deformada

La capa 2, tal como se comentó anteriormente, tiene un espesor de 300 a 500 nm aproximadamente y presenta una microestructura donde se observan granos altamente deformados, mostrados en la figura 5.16. En la parte inferior de la figura 5.16a), se pueden ver los granos equiaxiales usuales del material (grano oscuro en la parte izquierda) con presencia de placas de martensita producto de la transformación t-m. Al acercarnos a la

superficie se observa granos distorsionados siguiendo la dirección de la superficie, de forma similar a lo observado por Barceinas-Sánchez et. al. [BAR99] y Rainforth [RAI98] durante el desgaste de Y-TZP (pin on disk). Sin embargo, a diferencia de estos trabajos, en los cuales toda la deformación sigue únicamente una dirección (la de deslizamiento), en nuestro caso la distorsión se da en cualquier dirección (siempre paralela a la superficie). Esto puede verse en la figura 5.16a, donde las flechas marcan dos puntos en los que las placas de martensita han comenzado a distorsionarse siguiendo dos direcciones opuestas. Esto muestra la naturaleza aleatoria de los contactos durante el desbaste, debido a las múltiples pasadas en diferentes direcciones del disco durante su rotación.

El análisis de esta capa mediante espectros de difracción de electrones de área selecta (SAED) no fue posible, debido al gran tamaño de la apertura en comparación con la microestructura, así como a la gran deformación del material. Sin embargo, una observación común a lo largo de esta zona fue la deformación preferencial de las placas de martensita. En la figura 5.16a, se puede apreciar como las placas presentan contraste por deformación (oscurecimiento) debido al cambio de las condiciones de difracción provocados por la deformación de la estructura, mientras que la matriz tetragonal mantiene su apariencia. Al acercarnos a la superficie estas placas de martensita muestran dislocaciones, que posteriormente se extienden a todo el grano como puede verse en la figura 5.16b.

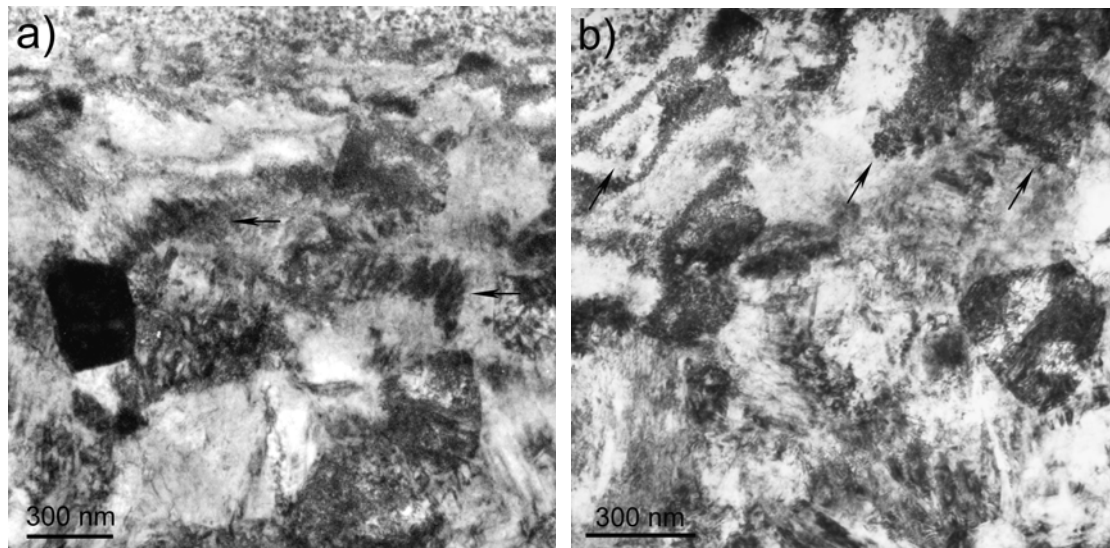


Figura 5.16. a) Granos deformados (las flechas indican zonas donde los granos se distorsionan en dos direcciones opuestas); b) la flecha de la derecha muestra un grano con una alta densidad de dislocaciones, que progresivamente se alarga en dirección paralela a la superficie (flecha central), formando finalmente una celda de dislocaciones (flecha izquierda).

En esta figura (5.16b), se muestra la progresión de la deformación de un grano. En la parte derecha de la figura, se marca con una flecha un grano equiaxial que presenta una

alta densidad de dislocaciones en toda su superficie (maraña de dislocaciones). Posteriormente la deformación del grano se hace más pronunciada, alargándose en la dirección paralela a la superficie (flecha central en la figura). Rápidamente esta estructura se transforma, dejando paso a distribución formada por bandas claras y oscuras. Estas bandas se identificaron como celdas de dislocaciones alargadas, las cuales se caracterizan por la reorganización de las dislocaciones que se acumulan en los límites de grano.

Posteriormente, ésta acumulación forma paredes paralelas a la superficie que delimitan zonas con una densidad de dislocaciones significativamente menor (zonas blancas), tal como puede verse en la figura 5.17. Estas estructuras así formadas son conocidas como celdas de dislocaciones dinámicamente recuperadas, puesto que se forman durante el proceso de deformación. El espacio entre estas paredes (bandas) disminuye rápidamente a medida que nos acercamos a la superficie (flecha en la parte izquierda de la figura 5.16), pasando de 200 nm en el límite entre la capa 1 y 2 a 50 nm en el límite entre la capa 2 y 1. Las dimensiones de estas celdas (en especial el cociente entre la longitud y el espesor) fue difícil de determinar, principalmente por la inhomogeneidad de las paredes (distribución de dislocaciones) que no permitió definir claramente los límites entre una celda y otra.

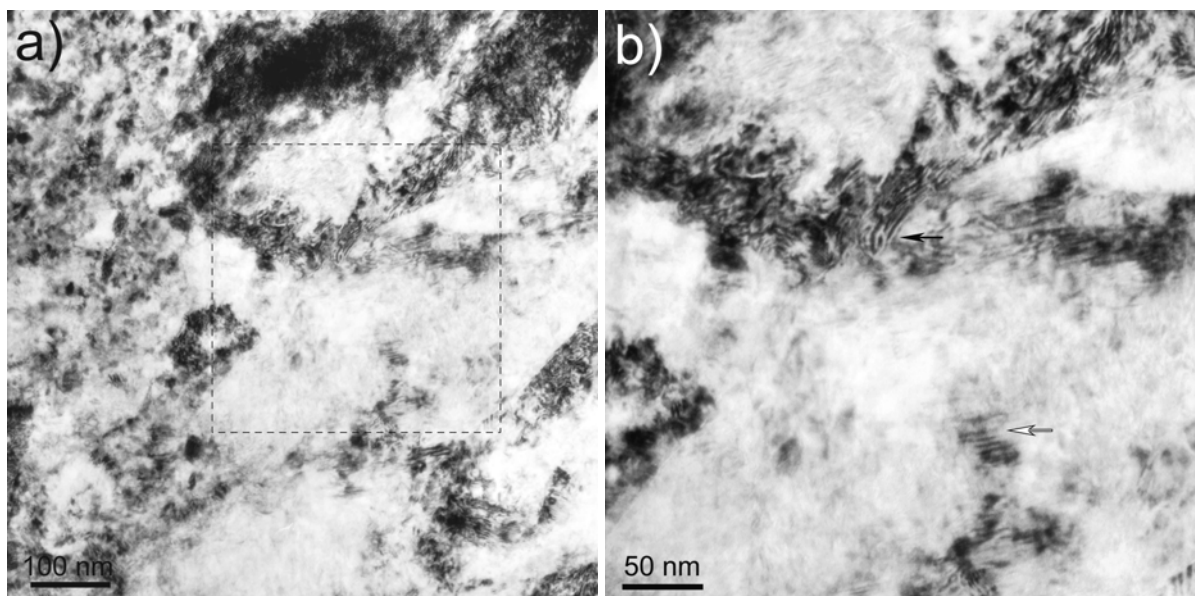


Figura 5.17. a) Límite entre la capa 2 y 1: en la parte superior puede verse la capa recristalizada mientras que en la parte inferior se ven granos deformados; b) detalle de la celda de dislocaciones del recuadro en a), donde se puede observar una acumulación de dislocaciones (flecha negra) así como patrones de Moiré (flecha blanca).

En la figura 5.17a), se muestran en detalle las celdas de dislocaciones, justo en el límite entre la capa 2 y la capa 1 (microestructura fina). En estas imágenes las dislocaciones

son fácilmente identificables, marcadas con una flecha negra en la figura 5.17b. Por otra parte, también se pudieron identificar patrones de Moiré, que aparecen como patrones de interferencia (bandas claras y oscuras) a los aumentos utilizados en las imágenes y, son indicados con la flecha blanca en la figura 5.17b. Este tipo de patrones son producidos por la superposición de dos o más redes, las cuales están levemente rotadas una con respecto a la otra (asociado a la distorsión de la red) produciendo así la interferencia [COW93].

La figura 5.18a) es una imagen de HRTEM de una zona con alta densidad de dislocaciones. A la derecha de la figura se muestra la transformada de Fourier (FFT) del recuadro marcado como 1(b). La indexación de esta FFT permitió identificar la fase presente en la imagen como fase monoclinica en el eje de zona [21-1]. La figura 5.18b) muestra la imagen filtrada del recuadro marcado como 1(b), donde la máscara utilizada en la FFT se muestra en la parte inferior. En esta imagen se muestra una proyección en el plano, de la disposición de los ejes de la celda unidad, así también se resaltan las distancias interatómicas principales correspondientes a la familia de planos {111} con una separación de 2,84Å y los planos {011} con 3.62 Å. El recuadro de la parte superior muestra una imagen simulada mediante el software SimulaTEM [GBH10], de la fase monoclinica en el eje de zona encontrado en la indexación de la FFT y, mostrada en su totalidad en la parte inferior. Como puede apreciarse, existe una perfecta concordancia entre la imagen simulada y la obtenida experimentalmente, lo cual nos indica la correcta identificación de la fase y el eje de zona.

Las figuras 5.18 c-e) corresponden a la imagen filtrada mostrada en la figura a). En cada caso, se aplicó una máscara que solo permitió el paso de uno de los puntos intensos en la FFT que al realizar la FFT inversa permite obtener una imagen que solo muestra los planos correspondientes a dichos puntos. Así, en la figura 5.18c) solo se muestra la familia de planos {111}, en la figura 5.18d) los planos {011} y por último la figura 5.18e) los planos {102}.

Las imágenes obtenidas de esta forma permiten la observación directa de dislocaciones de borde. Como ejemplo, puede verse el recuadro superior en la figura 5.18c, así como el contraste que genera la distorsión que producen dichas dislocaciones en la estructura aledaña. En las figuras 5.18 c-e, se observa entonces la gran cantidad de dislocaciones presentes en las paredes de las celdas descritas anteriormente, confirmando que las zonas oscurecidas son producidas por la alta densidad de dislocaciones. En las imágenes solo se resaltan algunas de estas dislocaciones mediante círculos blancos, debido a su gran número.

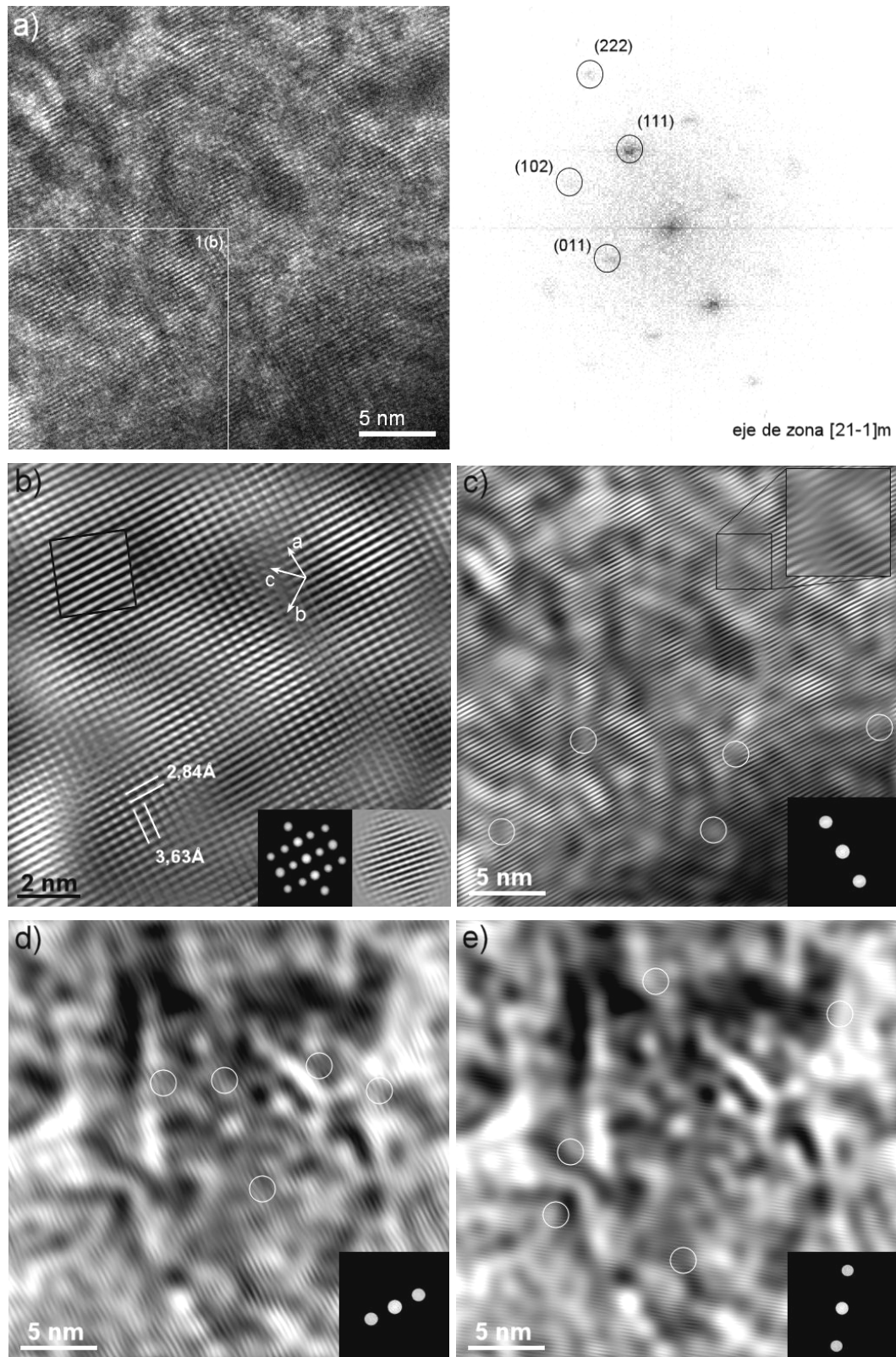


Figura 5.18. a) Imagen de alta resolución de una zona con acumulación de dislocaciones: la FFT de la zona marcada en el recuadro se muestra a la derecha, la estructura fue identificada como fase monoclinica en el eje de zona $[21-1]$; b) imagen filtrada del recuadro en a); la imagen simulada sobrepuesta a la imagen experimental confirma la correcta indexación; c-e) imagen filtrada de la imagen a en su totalidad; en cada imagen sólo se observa una familia de planos debido a que se ha seleccionado un único par de puntos de la FFT para realizar el filtrado, el recuadro en c) muestra en detalle una dislocación de borde.

Tal como se comentó antes, una característica común en la capa 2 fue la deformación preferencial de las placas de martensita. Un análisis completo para determinar los sistemas de deslizamiento definiendo el vector de Burgers (encontrando los planos de invisibilidad de una dislocación) no fue posible, debido principalmente al contraste causado por deformación. Se optó entonces por analizar el límite de una placa de martensita con la matriz de fase tetragonal mediante HRTEM, para determinar cualitativamente la distribución de dislocaciones.

La figura 5.19a) muestra una imagen de HRTEM del límite entre una placa de martensita y la matriz de fase tetragonal. La fase monoclinica está ubicada en la parte izquierda de la imagen mientras que la matriz tetragonal está en la parte derecha. Separando estas dos zonas y en el centro de la imagen, puede verse una franja con un gran contraste por deformación, que comienza en la esquina inferior izquierda y cruza hasta la parte superior central. Los recuadros marcados con 1(b), 2(c) y 3(d), corresponden a las zonas de la imagen mostradas en las figuras 5.19 a, b y c respectivamente.

La zona de la imagen contenida en el recuadro 1(b), se identificó a partir de su FFT (mostrada a la derecha de la imagen 5.19a) como fase monoclinica en el eje de zona [010]. La imagen filtrada de esta zona (5.19b) muestra más claramente la estructura, señalando la dirección de los ejes a y c de la celda, siendo el eje b perpendicular al plano de la página. La imagen simulada, mostrada en la parte inferior, es sobrepuesta a la imagen experimental y, como puede verse, las dos imágenes coinciden, lo que confirma la correcta indexación. Por otra parte, la zona derecha la imagen 5.19a) (recuadro 2(c)) fue identificada como fase tetragonal en el eje de zona [001], la imagen filtrada es mostrada en la figura 5.19c) al igual que la imagen simulada.

Algo que debe resaltarse, es la observación en la parte inferior izquierda de la figura 5.19c) de líneas muy intensas alternadas con líneas menos intensas, que corresponden a la familia de planos {002}. Este fenómeno es conocido como superred y se explica en términos de la distorsión periódica de la red en los planos (100) y (110). Esta distorsión, es atribuida a la distribución de defectos (vacancias o iones de itrio) producidos por la adición de dopantes [KKT99]. La superred es entonces la responsable de la presencia de la reflexión del tipo (100) en la FFT mostrada en el recuadro 2(c), la cual es una reflexión prohibida para la fase tetragonal (y, en general, para las estructuras tipo fluorita).

De la indexación realizada antes para la fase tetragonal y monoclinica, se deduce que la correspondencia de red entre las dos fases es la BCA que cumple, de acuerdo con Kayakawa et.al. [HAO90], las condiciones expuestas en el capítulo 1.

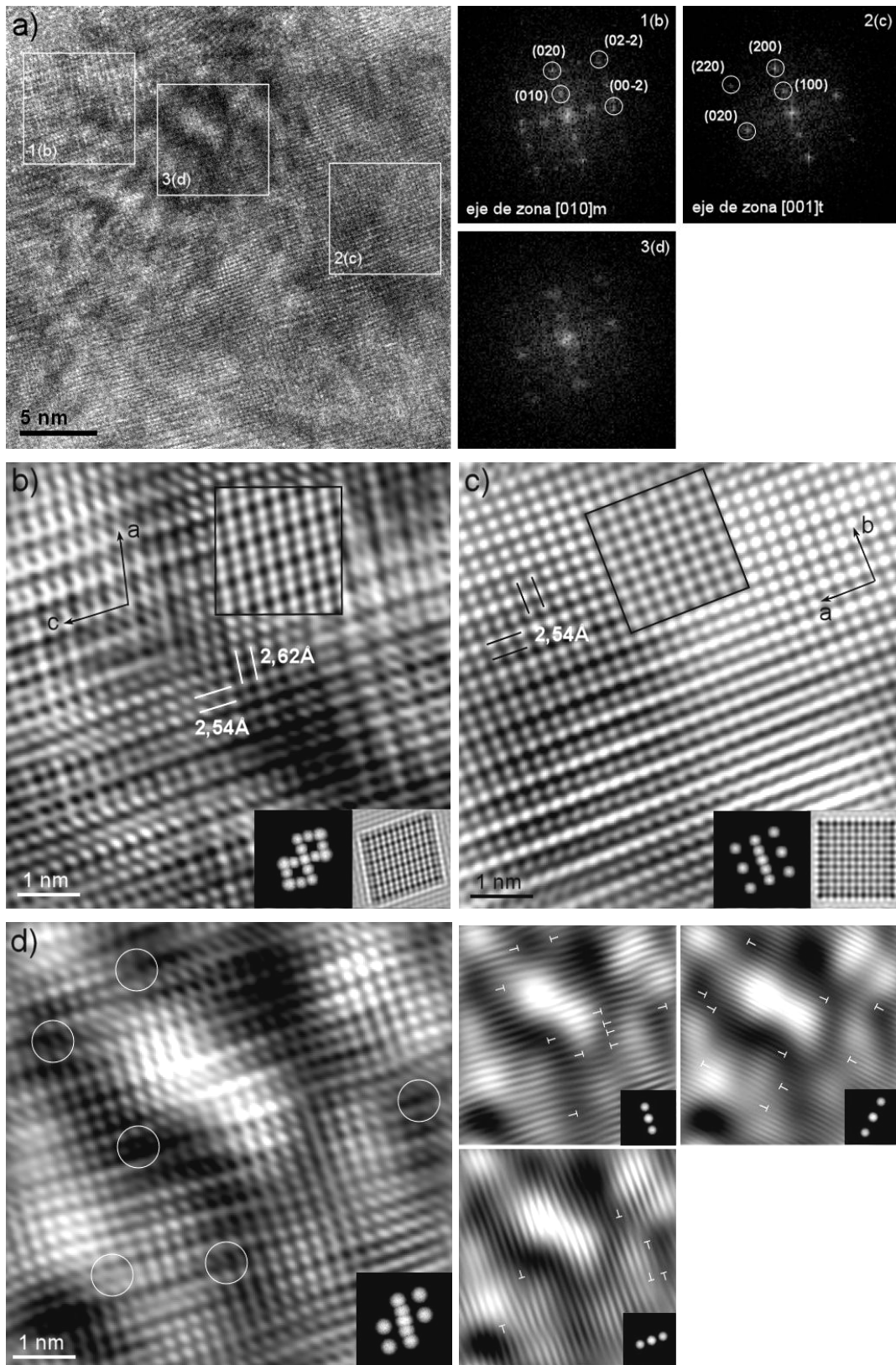


Figura 5.19. a) Imagen de alta resolución del límite entre una variante monoclinica (a la izquierda de la imagen) y la matriz tetragonal (derecha): las FFT de tres zonas remarcadas se muestran a la derecha; c-b) imágenes filtradas de los recuadros en a): la fase monoclinica fue identificada en el eje de zona [010] mientras que la fase tetragonal está orientada en la dirección [001]; d) la zona central muestra una gran densidad de dislocaciones (la distorsión de la estructura no permite la obtención de una FFT bien definida como puede verse en el recuadro 3(d)).

En estos dos casos (recuadro 1(b) y 2 (c)), las FFT obtenidas fueron bien definidas y pudieron indexarse sin ambigüedad. Sin embargo, la FFT correspondiente al recuadro 3(d) presentó reflexiones identificables pero difusas que no permitieron su indexación, tal como puede verse en la figura 5.19a). Este recuadro corresponde a la zona deformada (franja central en la figura 5.19a), por lo que se puede atribuir la distorsión de la red cristalina a la alta densidad de dislocaciones, que a su vez causa la pérdida de definición de las reflexiones de la FFT.

La figura 5.20a) es la misma imagen mostrada en la figura 5.19, después de ser filtrada. La zona ha sido enmarcada con el rectángulo que cruza la imagen en diagonal, que se dividió a su vez en 10 secciones en las cuales se contaron el número de dislocaciones. Este valor, para cada uno de las orientaciones estudiadas, se presenta en la figura. 5.20b. Se seleccionó este recuadro para abarcar tanto las regiones monoclinica (izquierda), deformada (central) y tetragonal (derecha).

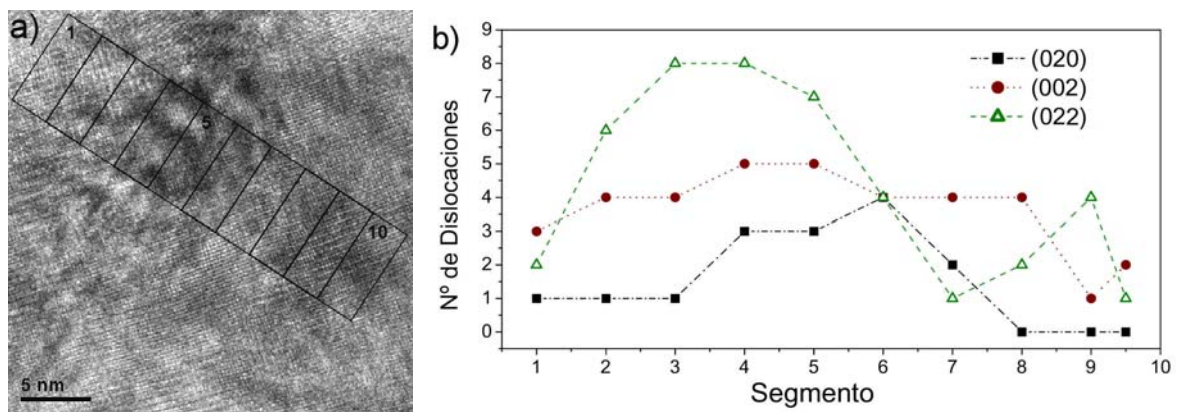


Figura 5.20. a) La misma imagen de la figura 5.19; el recuadro que cruza en diagonal la imagen limita las zonas en las que se contó el número de dislocaciones; b) gráfica del número de dislocaciones por segmento en la imagen a) de las tres familias de planos estudiadas se encontró un mayor número de dislocaciones en planos del tipo (022).

De estos resultados, es evidente que la mayor cantidad de dislocaciones en la zona deformada (secciones 2-5) se encuentran en los planos del tipo {022} y que se acumulan en el límite entre las placas de martensita y la matriz. Así, la transformación parcial de un grano producirá interfases tetragonal/monoclinica, las cuales actuarán como fuente de dislocaciones durante la subsiguiente deformación del material.

La figura 5.21, muestra una zona deformada cercana a la intercepción entre la capa 2 y 1. En la parte derecha de la imagen se observa una zona oscurecida (alta densidad de dislocaciones) con la presencia de algunos patrones de Moiré, mientras que la parte izquierda la imagen se presenta más clara y se distinguen los granos que conforman la capa

1. Debido a que en la imagen solo se resuelve una única distancia interplanar de 2.96\AA , que corresponde al plano (111) tetragonal, se obtiene una FFT que consta de sólo dos puntos (mostrada en el recuadro de la figura 5.21a). Se realizaron entonces una serie de FFT, de áreas individuales más pequeñas (recuadros marcados de 1-4) y se midieron las desorientaciones entre ellas.

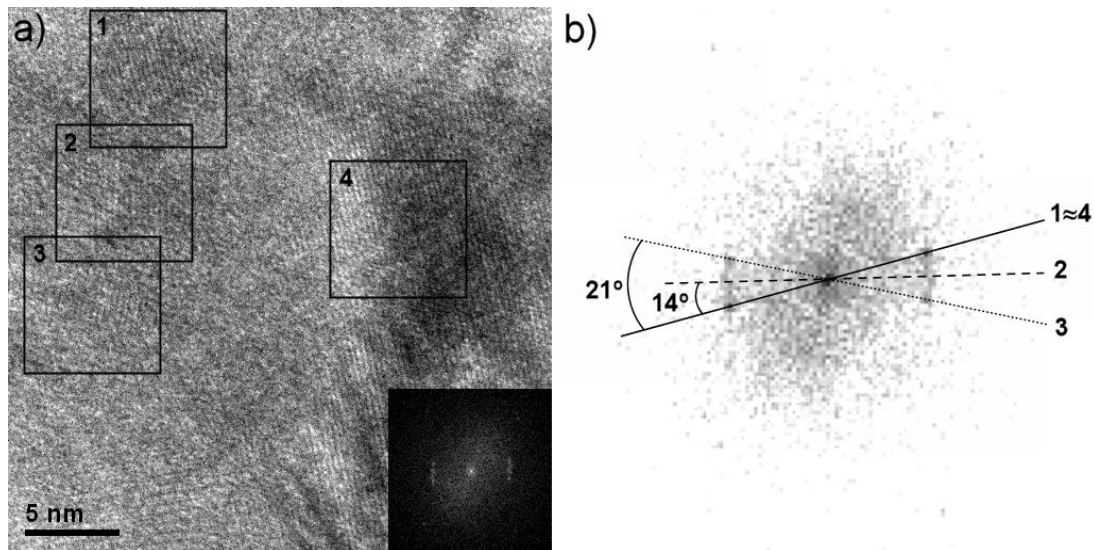


Figura 5.21. a) Límite entre la capa deformada (derecha) y la capa recristalizada (izquierda); b) FFT sobrepuestas de las diferentes zonas remarcadas en a), puede observarse como las zonas 4 y 1 tienen la misma orientación, mientras que las zonas 2 y 3 presentan una rotación de 14° y 21° respectivamente.

La orientación de los planos de los recuadros 4 (zona deformada) y 1 fueron iguales, tomando esta orientación como referencia se encontró que los planos en los recuadros 2 y 3 están a $\sim 14^\circ$ y $\sim 21^\circ$, respectivamente. Esta imagen sugiere que la estructura altamente deformada (presente en la parte derecha de la imagen) se ha reorganizado para acomodar la alta densidad de dislocaciones formando sublímites de grano, dando lugar a la formación de regiones con distintas orientaciones. Estas desorientaciones, no pueden ser debidas a la transformación t-m, puesto que la distancia interplanar medida en todos los recuadros fue siempre la misma (2.96\AA).

Capa 1: zona de microestructura fina (reducción del tamaño de grano)

La capa que se encuentra justo en la superficie con un espesor de aproximadamente 300 nm presenta una microestructura fina, donde una reducción de aproximadamente un orden de magnitud ha tenido lugar en comparación con el material AS. Como puede verse en la figuras 5.11, 5.12 y 5.17, la interfase entre la capa deformada (2) y la capa de grano nanométrico es abrupta. Un detalle de esta zona observada mediante HRTEM se muestra en la figura 5.22a).

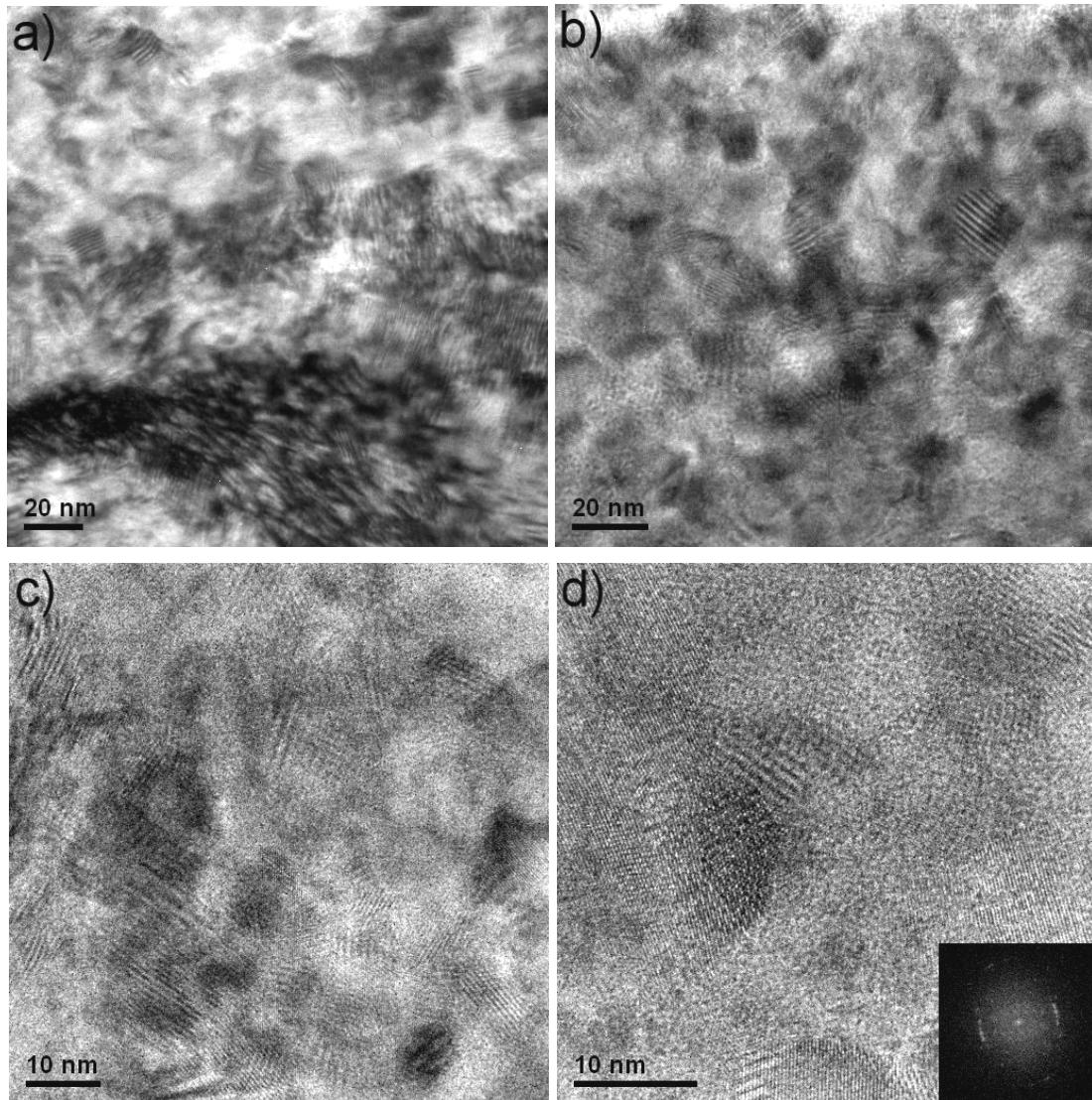


Figura 5.22. a) Límite entre la capa 2 y 1, en la parte inferior de la imagen se observa una zona oscura muy deformada con líneas de dislocaciones, mientras que en la parte superior se muestra menos deformada; b) imagen de alta resolución de la capa 1 con granos de ~20 nm de diámetro; c-d) patrones de Moiré en la capa 1.

En la parte inferior de la imagen puede verse una de las paredes de una celda de dislocaciones, donde las líneas de dislocaciones son fácilmente identificables. Inmediatamente encima de esta zona, la microestructura cambia, presentando granos equiaxiales de tamaño entre 10-20 nm aproximadamente (figura 5.22b). En esta zona ya no se observan zonas oscurecidas por deformación y, en cambio, se aprecia una gran cantidad de patrones de Moiré (figura 5.22 c-d).

Estos patrones de Moiré sugieren que los bordes de los granos presentes en esta zona son agudos y bien definidos y, no están compuestos por dislocaciones (como en el caso de las celdas de la capa 2). El gran número de estos patrones observados en las imágenes de esta zona se debe al pequeño tamaño de los granos. Los patrones Moiré son

producto de la interferencia que se forma al superponer dos o más arreglos periódicos (red cristalina). En este caso, al tener cristales con tamaño de grano pequeño es muy probable que existan varios cristales sobrepuestos dentro del espesor de la muestra, la cual debe tener al menos de 40 nm para transmitir eficientemente el haz de electrones.

Los patrones de Moiré pueden distinguirse tanto como líneas rectas claras y oscuras alternadas, figura 5.22c), o como un patrón de puntos similar a un arreglo cristalino en imágenes de alta resolución. Este efecto se ilustra en la figura 5.23 y, se remarca para mostrar la importancia de identificar este tipo de artefactos y evitar interpretaciones incorrectas. En la figura a) se muestra una imagen de la capa 3 ya filtrada, que fue indexada como un par de variantes monoclinicas en el eje de zona [022].

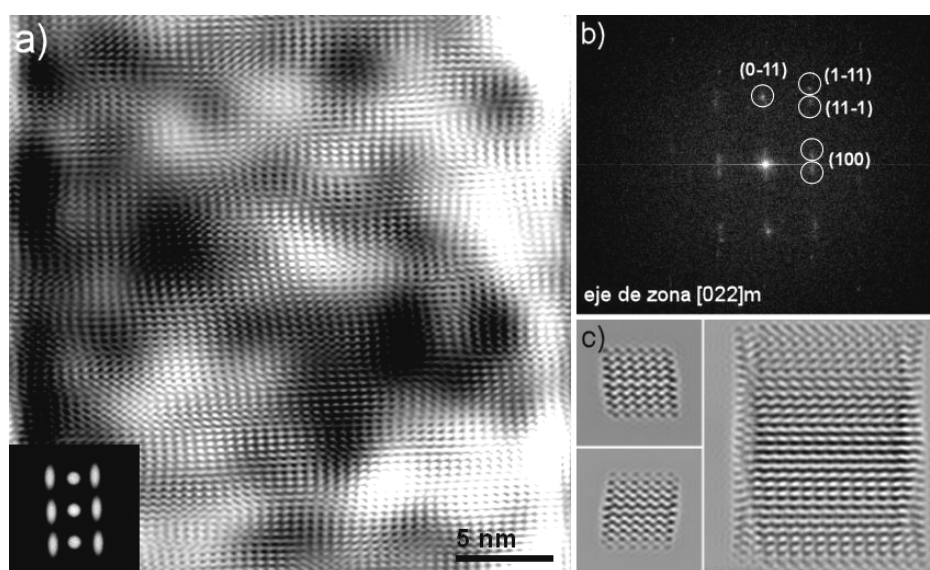


Figura 5.23. a) Imagen filtrada de alta resolución de un par de variantes monoclinicas en el eje de zona [022]; b) FFT indexada de la imagen en a); c) imágenes simuladas de la fase monoclinica en las direcciones encontradas para cada variante, la superposición de estas imágenes producen el contraste observado en la imagen experimental.

La FFT de la imagen se presenta en la figura b), mientras que en los dos recuadros pequeños de la figura c) se enseñan las imágenes simuladas de ambas variantes (las cuales están giradas 180° una con respecto a la otra), así como la superposición de ambas. De esta última imagen puede apreciarse que el contraste que forma la interferencia de ambas estructuras simuladas es similar al observado en la imagen experimental filtrada (5.23a). Por lo que se concluye que el complicado contraste observado experimentalmente en esta micrografía, es la superposición de dos estructuras más simples.

En la figura 5.24a) se presenta una región de la capa 1, de la cual se obtuvo la FFT para el análisis de las fases de los nanocristales. Esta FFT presenta forma de anillos,

indicando que se trata de un policristal. Sin embargo, no todos los anillos correspondientes a las distancias interplanares de la fase tetragonal y/o monoclinica están presentes, mas aún solo pudieron identificarse en las reflexiones correspondientes a los planos (-111) y (111) monoclinicos y (111) tetragonal, además del plano (200) que no fue posible asignar a una sola de las fases dada la similitud de la distancia interplanar. Esta configuración indica que todos los granos están orientados en una dirección del tipo [110] y que tienen varios grados de desorientación. Una posible explicación, es que los nanogranos observados en esta imagen provienen de una única orientación cristalográfica (grano en el material AS), la cual debido al proceso de deformación se ha dividido en granos más pequeños rotados (en el mismo eje) en relación a la estructura inicial.

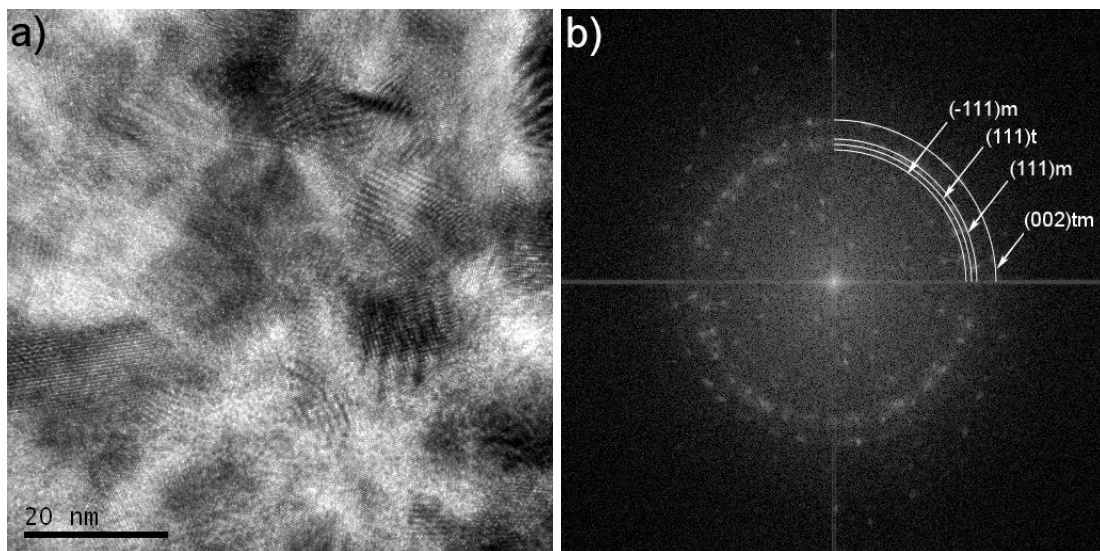


Figura 5.24. a) Microestructura de la capa 1 con granos nanométricos de 10-20 nm de diámetro; b) FFT de la imagen a): puede verse un patrón de anillos que indica que los granos están dispuestos en varias orientaciones, en la FFT pudieron identificarse distancias interplanares principales de la fase tetragonal y monoclinica.

La figura 5.25 es una imagen a mayor aumento de la zona observada en la figura 5.24, por lo que contiene un número más reducido de granos. En esta imagen ya puede reconocerse la red cristalina, así como nuevamente un gran número de patrones de Moiré (en la esquina inferior derecha y en la parte central izquierda de la imagen). La FFT de toda la imagen se muestra en el recuadro superior de la figura (1(a)), donde puede verse que los anillos completos observados previamente dejan lugar a unos anillos interrumpidos constituidos por seis arcos. Estos anillos corresponden a los planos (-111) y (111) monoclinicos y (111) tetragonal. Además, la reflexión del plano (002) que antes presentaba puntos a lo largo de toda su circunferencia (figura 5.24b), ahora se presenta como un único arco de $\sim 11^\circ$ de apertura.

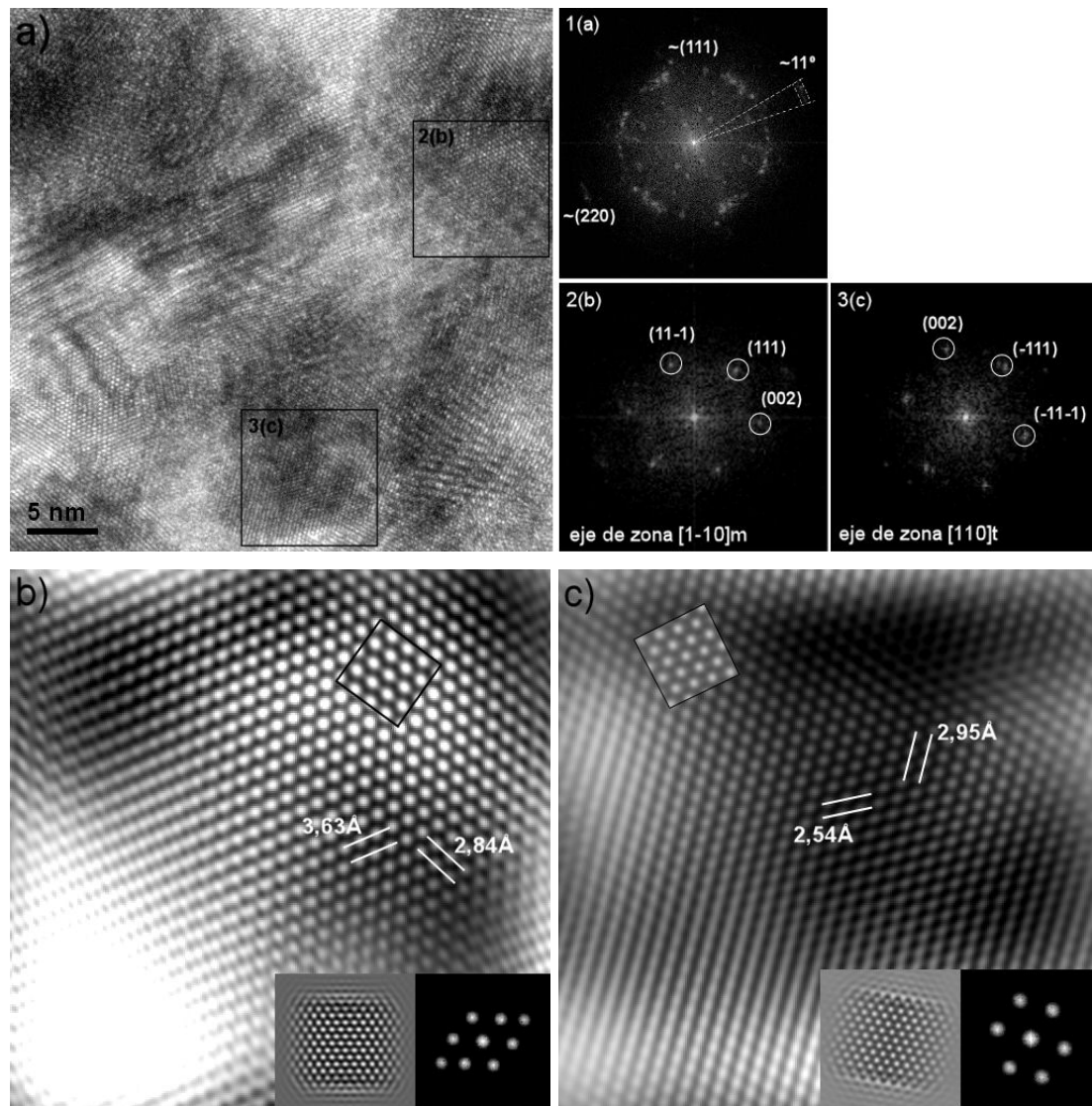


Figura 5. 25. Caracterización cristalográfica de la capa recrystalizada, a) imagen de alta resolución de la microestructura, la FFT indicada como 1(a) que presenta un patrón de anillos pertenece a toda la imagen, las FFT marcadas como 2(b) y 3(c) corresponden a la zona en los recuadros; b) imágenes filtradas de los granos en los recuadros en a). Se identificó tanto la fase m orientada en la dirección [1-10] como la fase t en el eje de zona [110].

Los recuadros 2(b) y 3(c) muestran las FFT de las secciones resaltadas en la figura 5.25a); estas secciones fueron elegidas puesto que presentan un espectro de puntos bien definido. El recuadro 2(b) pudo identificarse como fase monoclinica en el eje de zona [1-10], mientras que la estructura en el recuadro 3(c) fue identificado como fase tetragonal en el eje de zona [110]. No se asigna una correspondencia de red a estas estructuras, puesto que se trata de granos separados. Las figuras 5.25b) y c), muestran las imágenes filtradas obtenidas de los correspondientes recuadros en 5.25a).

En ambas imágenes se indica la máscara utilizada así como la imagen simulada, la cual se corresponde con la imagen experimental tanto en la fase tetragonal como en la

monoclínica. Una característica importante es la ausencia total de líneas de dislocación con respecto a la capa inmediatamente inferior (2). Como se observa en las figuras 5.25 b) y c), ningún tipo de defecto o distorsión de la estructura cristalina es observado. Esto sugiere que algún tipo de reorganización de las dislocaciones en la capa 2 da lugar a la formación de los límites de grano en la capa 1, el posible mecanismo de este proceso se discutirá mas adelante.

El análisis de fases en otras zonas de la capa 1 mostró resultados similares a los descritos en los párrafos anteriores, en la mayoría de estas zonas se encontraron nanocristales orientados en un eje de zona del tipo $[110]$. La figura 5.26, muestra una zona alejada de la zona anteriormente analizada, en donde la FFT muestra nuevamente anillos interrumpidos en los cuales se pudieron identificar reflexiones más intensas de los planos (-111) y (111) monoclinicos y (111) tetragonal, así como reflexiones del tipo (220) y (200) . Los espectros de la figura 5.26c), corresponden a los recuadros en la figura a), en los cuales pudieron identificarse individualmente tanto la fase tetragonal como la monoclinica. Así, se confirma que los granos nanocristalinos en la capa 1 son una mezcla de ambas fases.

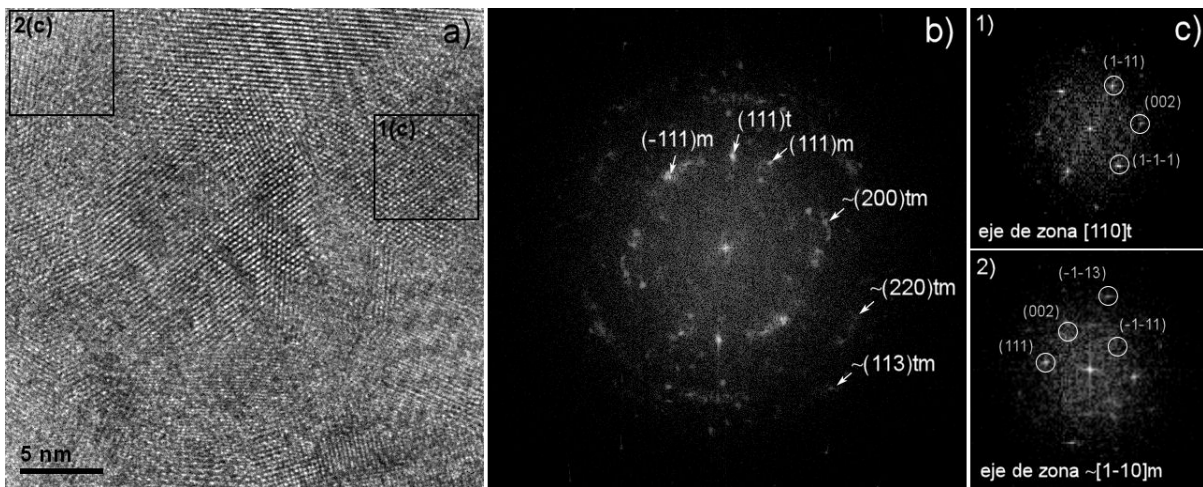


Figura 5.26. a) Caracterización cristalográfica de la capa recrystalizada en un lugar alejado de la zona donde se obtuvo la imagen mostrada en la figura 5.25; b) como en el caso anterior, la FFT presenta un patrón de anillos interrumpidos; c) en este caso también fueron identificadas la fase m (eje de zona $[1-10]$) y la fase tetragonal (orientada ene la dirección $[110]$). Es de resaltar que la mayoría de los granos identificados en la capa recrystalizada presentan eje de zona del tipo $\{110\}$, lo que siguiere textura.

5.4.3 Microagrietamiento

La figura 5.27 es una imagen STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) de la lámina delgada en su totalidad. Esta técnica permite identificar claramente las zonas microagrietadas y los poros presentes en la muestra, debido al alto contraste del haz de

electrones transmitido. En esta imagen, las zonas o puntos blancos más pequeños son poros del material ubicados generalmente en puntos triples, mientras que las zonas más grandes parecen ser espacios dejados por granos que han sido arrancados durante la preparación de la muestra (nótese la forma equiaxial que poseen). En la parte superior de la imagen se recalca el surco de desbaste que cruza perpendicularmente la sección transversal (la lámina). Justo a su lado izquierdo, se encuentra una zona microagrietada, la cual está concentrada en la superficie y solamente penetra algunos nanómetros en profundidad. Otro tipo de daño comúnmente relacionado con estas condiciones de mecanizado tales como grietas radiales o medianas [KHY00], no fueron observadas en esta muestra. Si bien es cierto que su presencia no puede descartarse únicamente con esta imagen (figura 5.27) puesto que en este aspecto no puede considerarse representativa de toda la muestra.

El hecho de que el desbaste produzca un incremento en la resistencia, no dependerá únicamente de las tensiones residuales de compresión que pueda haber en la superficie, sino también de que no se produzcan grietas (daño) de mayor tamaño que los defectos naturales presentes en el material. Por tanto, al no disminuir la resistencia al recocer las probetas desbastadas, se puede descartar que se produzcan fisuras de mayor tamaño durante el mecanizado de las muestras.

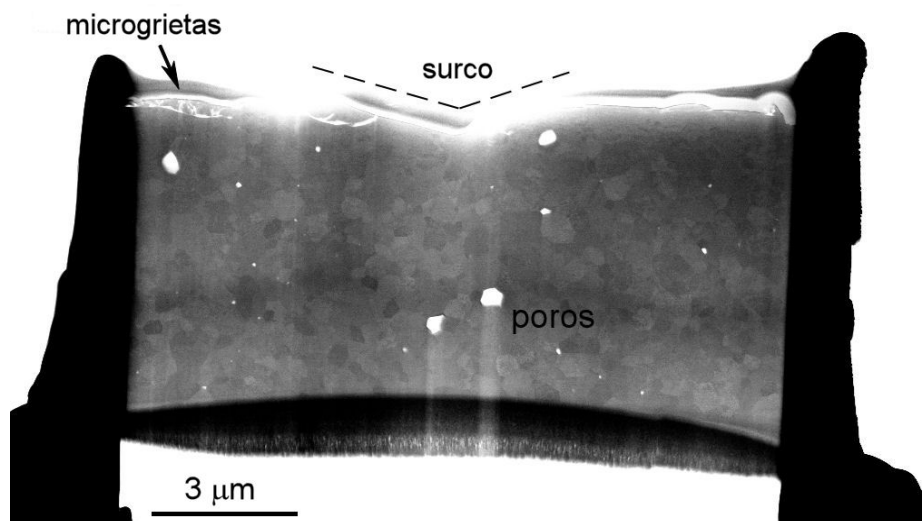


Figura 5.27. Imagen de STEM de la muestra para TEM del material AS desbastado, donde puede verse la presencia de poros en el interior del material, así como microagrietamiento concentrado en la superficie. Se resalta el surco de desbaste que cruza perpendicularmente a la muestra.

La figura 5.28 es una inspección más detallada de los bordes del surco resaltado en la figura anterior. En la primera imagen puede verse la formación de una hojuela o viruta de material, donde una microfractura (marcada con una flecha) ha separado una porción de

material de la capa 1 (microestructura fina). Esta zona se corresponde con el apilamiento (zona 2 en la figura 5.1) observado en los bordes de los surcos, donde el material ha sido desplazado por la partícula abrasiva durante el contacto. En la segunda imagen, que corresponde con el borde izquierdo del surco se observa una concentración de microfisuras, que coinciden con zonas (indicadas con una flecha) de una alta concentración (apilamiento) de líneas de dislocaciones en el borde de lo que parece un límite de grano. Puesto que los laterales del surco, coinciden con la zona de máxima tensión de tracción durante el contacto, responsables por ejemplo de la formación de grietas cono/anillo en un contacto esférico [FIS04], no es sorprendente la ubicación de estas microfisuras.

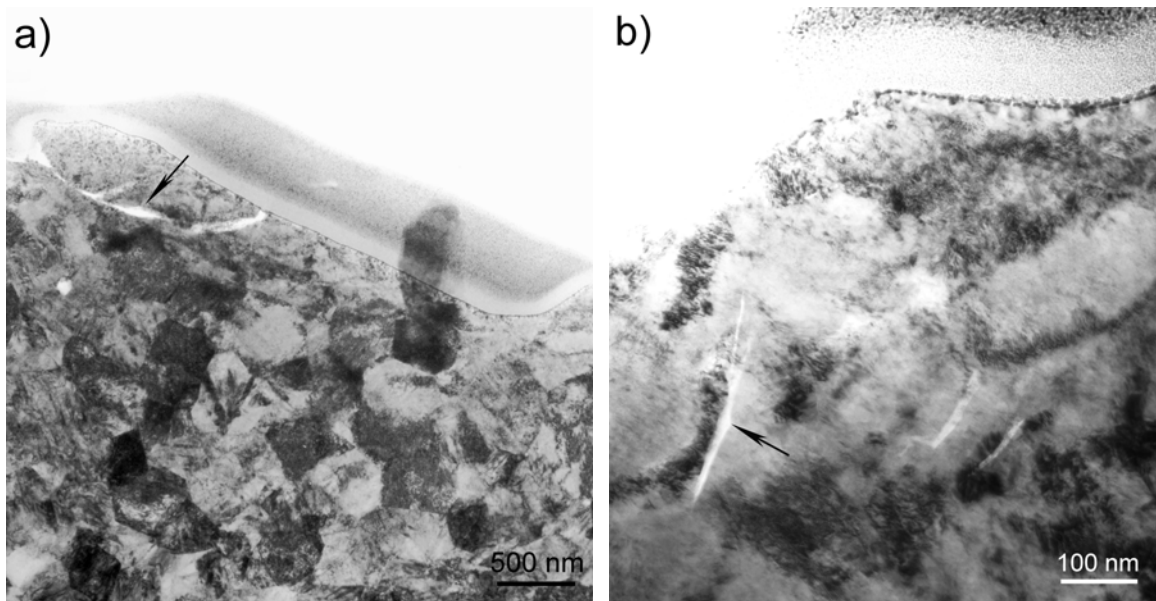


Figura 5.28. Detalle de los laterales del surco de desbaste, a) formación de una viruta por la fractura (indicada por la flecha) de material deformado plásticamente y extruido por los lados de la partícula abrasiva, b) “nanofisuras” formadas en los límites de granos severamente deformados.

Un análisis mediante HRTEM (figura 5.29) de las zonas cercanas a la parte izquierda del surco, justo en la superficie, revela la presencia de “nanofisuras” las cuales se nuclean justo en la interfase entre la capa 2 (deformada) y 1 (recristalizada). En la parte inferior de la figura 5.29a) se muestra una zona con alta densidad de dislocaciones, en medio de la cual se encuentra la fisura. Las dimensiones y ubicación de la fisura, así como el hecho de que los bordes no estén bien definidos, descarta la posibilidad de que este daño se hubiese producido durante la preparación de la muestra. En la figura 5.29b) también puede apreciarse una zona fracturada justo en la superficie, así como una fractura intergranular (esquina inferior izquierda) en una zona altamente deformada.

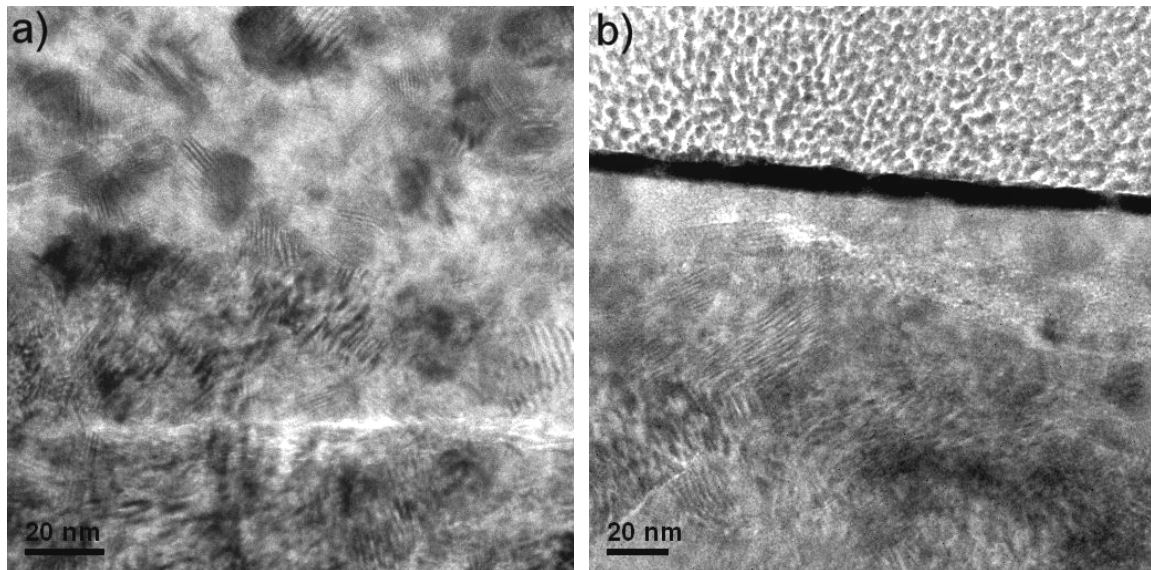


Figura 5.29. Nucleación de fisuras en el límite entre la capa deformada y la zona de granos recristalizados: a) fisura en una zona con alta densidad de dislocaciones (en la parte superior de la imagen se ven los granos de la capa 1); b) varias fisuras en la capa deformada cerca de la superficie.

5.5 Discusión

El proceso de mecanizado es muy complejo, debido a que involucra una serie de variables muchas veces de difícil control y/o determinación experimental, tales como: temperatura en la superficie, velocidad de deformación, tensiones, propiedades del material. El estudio del efecto de estos procesos en la microestructura de la circonita es muy limitado, destacándose principalmente los trabajos de Rainforth et. al. [BAR99] [RAI98] [RAI00], debido principalmente a las dificultades experimentales que conlleva su estudio. Además, la explicación del mecanismo de deformación en este material tiene una dificultad añadida, debido a su naturaleza y a las transformaciones de fase que sufre. En este apartado se discutirán los posibles mecanismos involucrados causantes de los cambios microestructurales observados y su consecuencia a un nivel macroscópico. Para esto se analizarán las diferentes capas, siguiendo el orden en que se presentaron los resultados en la sección anterior.

5.5.1 Capa 3: zona de transformación t-m

Transformación t-m y su relación con las tensiones residuales de compresión

El primer cambio microestructural observado en profundidad fue la transformación t-m (capa 3), siendo la presencia de variantes monoclinicas el cambio más evidente de esta transformación. El proceso de transformación t-m inducido por tensión, es bien conocido y ha sido analizado y documentado ampliamente en la literatura (sección 1.1.4). Su

explicación se basa en que una tensión aplicada o residual (tracción o cizalla) puede proveer la energía necesaria al sistema, incrementado el valor de U_{se} en la ecuación 1-1, para que ΔG_{t-m} sea negativo y se active la transformación. En el caso del desbaste, durante el contacto de una partícula abrasiva con la superficie se genera un campo de tensiones que, asumiendo el caso ideal de una partícula esférica o cónica, tendrá componentes de tracción, compresión y cizalla distribuidas alrededor del punto de contacto. De la figura 5.4, se desprende que el campo de tensiones generado durante el desbaste alcanzó una magnitud lo suficientemente alta para inducir la transformación hasta una profundidad de 7 μm . Sin embargo, tanto los resultados de XRD como de espectroscopia Raman indican que la cantidad de fase monoclinica fue muy limitada, encontrando por las dos técnicas valores de V_m menores del 8%.

Estos valores de V_m son significativamente pequeños si tenemos en cuenta las altas tensiones que se generan durante el desbaste, especialmente tensiones de cizalla. Una posible explicación a este valor tan bajo podría ser el incremento de la temperatura, que produciría la transformación m-t. Del diagrama de fase para la 3Y-TZP (figura 1.1), esta transformación comienza a unos 600 °C aproximadamente. En este sentido, la estimación experimental de la temperatura generada en la superficie durante el mecanizado es muy difícil [KON91], debido a que estos incrementos se dan de forma muy localizada y por períodos de tiempo cortos. Ashby et. al. [ASB91] calcularon mapas de temperatura para diferentes condiciones de desgaste, los cuales predicen temperaturas puntuales en la superficie de hasta 800°C [RAI00] [DER91]. Esto apoyaría la hipótesis del incremento de la temperatura, sin embargo la baja conductividad térmica de la circona (1.8 W/mK) así como el hecho de que en nuestro caso se refrigeró la superficie con abundante agua, invalidaría al incremento de la temperatura como explicación para los valores de V_m encontrados. Más aún, si se presentase un incremento de temperatura tan alto cabría esperar una relajación de las tensiones residuales, lo que no ocurre tal como lo sugiere el incremento de las propiedades mecánicas.

El análisis de varios granos de la capa 3 por TEM, indica que su transformación fue parcial y que las variantes estuvieron orientadas al azar llegando incluso a entrecruzarse (figuras 5.13 y 5.14). De estas imágenes, puede entonces dilucidarse la naturaleza de la tensión residual de compresión y su relación directa con la transformación t-m generadas ambas durante el desbaste. El mecanismo propuesto se describe en el párrafo siguiente:

Durante el contacto entre una partícula abrasiva y el material se genera un campo de tensiones que promueve la transformación t-m parcial de los granos. La orientación de las placas de martensita (plano de hábito) seguirá la componente de la tensión (generalmente

de cizalla o tracción) más favorable para minimizar el trabajo hecho para la transformación (disminución de U_{se}) [HKM00]. Estas variantes monoclinicas estarán orientadas de forma aleatoria, tal como se observó experimentalmente, debido a la irregularidad en la geometría de las partículas abrasivas y, por ende, del campo de tensiones generado. También, el contacto entre partícula y material en un determinado punto ocurre de forma aleatoria debido a las múltiples pasadas del disco durante su rotación. Si a lo anterior sumamos el hecho de que durante el proceso de desbaste la muestra está presionada por el disco, tendremos como resultado que, a diferencia de lo que ocurre en la degradación hidrotérmica, las variantes no podrán acomodar el cambio de forma de la transformación fácilmente mediante la formación de relieve superficial y el subsiguiente microagrietamiento.

La transformación parcial de los granos, será entonces acomodada por transformación autocatalítica (figura 5.14a) o por deformación (elástica y/o plástica) de las zonas aledañas a las variantes (figura 5.14b). Sin embargo, el cambio de forma de estas variantes monoclinicas, principalmente su componente de cizalla (0.16), generará tensiones de compresión, debido al constreñimiento causado por la matriz elástica no transformada y por el disco de desbaste apoyado sobre la superficie. Estas tensiones a su vez aumentarían la energía para la transformación, incremento de U_{se} , debido a la fuerza de oposición extra que debe vencer la fase tetragonal remanente para completar su transformación. Es bien conocido que las tensiones de compresión estabilizan la fase monoclinica [GAR85], mientras que las tensiones de tracción y cizalla la desestabilizan, debido al cambio de volumen positivo (expansión) de la transformación.

En este punto, debido a que los granos no pueden acomodar el cambio de volumen (microagrietamiento) y completar su transformación por mecanismos como variantes autoacomodadas, se activarían otros mecanismos de deformación. Por ejemplo, en la figura 5.14b, el grano 2 (que tiene variantes entrecruzadas) ha sido incapaz de acomodar la deformación producida por la transformación del grano 3 por transformación autocatalítica (mecanismo más común), por lo que estas variantes inducen una tensión en este grano que a la postre pueden generar la deformación plástica.

Así, las tensiones residuales de compresión generadas durante el desbaste serán producto del cambio de volumen producto de la transformación t-m parcial en un determinado grano, la cual estará regida por su componente de cizalla y no por la dilatacional. Estas tensiones a su vez impedirán la transformación completa de dichos granos, debido al incremento de la energía de transformación siendo las responsables del limitado nivel de transformación observado [SWA89] [KOJ99] [WAL96], tanto en las imágenes de transmisión como en los espectros de rayos X (figura 5.2).

Incremento en las propiedades mecánicas

De la figura 5.7 se desprende que el incremento de la tenacidad aparente de la circona desbastada (longitud de grietas de indentación) está directamente relacionado con la cantidad de fase monoclinica en profundidad, la cual a su vez es responsable de las tensiones residuales de compresión. En el caso de las grietas de indentación, a partir del cambio de su longitud pudo estimarse la magnitud de dichas tensiones (figura 5.8). En este análisis, se ha aplicado la condición de fractura en el punto B de la grieta de indentación (ver figura 2.3), ya que en principio la existencia de tensiones residuales en la superficie afectaran a la grieta principalmente en los puntos mas cercanos a la superficie. Por tanto, para una fisura de indentación y , en general, para grietas semicirculares que puedan representar a los defectos naturales superficiales presentes en el material, la condición de crecimiento inestable de una fisura viene determinada por el factor de intensidad de tensiones en la superficie (punto B).

Se puede demostrar que la ecuación 5.9 obtenida para una tensión residual que disminuye linealmente con la profundidad es generalizable a otros perfiles de tensiones residuales. Es decir, el producto de la tensión máxima por la profundidad de la capa de tensiones residuales es igual, salvo un factor constante, a la variación total de la tenacidad multiplicada por la raíz cuadrada de la longitud de la grieta inducida por indentación. Así, en el caso de una tensión residual constante o bien de una tensión que disminuye exponencialmente con la profundidad, se sigue cumpliendo la ecuación 5.9, la única diferencia es el valor de la constante que aparece en esta ecuación ($\pi^{1/4}$). Realizando los cálculos pertinentes se encuentra que siempre que se cumpla la hipótesis de que la capa de tensiones superficiales sea de espesor muy pequeño en comparación con la profundidad de la grieta, su influencia en el factor de intensidad de tensiones es poco sensible a la distribución de la tensión dentro de esta capa.

Es importante notar que la influencia de las tensiones residuales será realmente mucho más importante cuando las grietas de indentación sean de tamaño comparable a la profundidad de la capa de tensiones residuales. Es decir, su influencia sobre la tenacidad de fractura aparente sería mayor si se utilizaran fisuras de indentación de tamaño mucho menor que las utilizadas en este trabajo. Sin embargo, en la práctica, para nuclear fisuras de indentación cuyo comportamiento esté descrito por el campo residual elástico y , a partir de las cuales se pueda estimar la tenacidad de fractura, es necesario que su longitud sea mayor que la longitud de la diagonal de la huella, por tanto, fisuras menores no cumplirían este requisito. Con respecto al comentario anterior, nótese que las indentaciones realizadas justo en la superficie no presentaron grietas de indentación o de presentarlas fueron

menores que la semidiagonal de la huella, como se observa en la figura 5.6. La estimación de la tenacidad de fractura con estas grietas, sobrestima la magnitud de las tensiones residuales al usar la ecuación 5-9. Por esta razón se considera que el perfil de tensiones residuales basado en la cantidad de fase monoclinica (ecuación 5-2) es una buena aproximación a la realidad, en especial en puntos cercanos a la superficie desbastada.

Finalmente, el efecto de las tensiones residuales de compresión sobre la resistencia a la fractura confirma los resultados reportados anteriormente [JUY04], donde se puso de relieve que la resistencia del material AS desbastado aumenta aproximadamente un ~15% con respecto al material de partida. Los defectos que provocan la fractura son mayores que el espesor de la capa con tensiones residuales (aproximadamente el doble) por lo que el inicio de la fractura para el material desbastado y el AS será el mismo, salvo que en el material desbastado el defecto contendrá una capa con tensiones σ_r . Por esta razón, se tendrá que ejercer un trabajo extra para vencer dichas tensiones y lograr la condición de fractura inestable del defecto, lo que se traduce en un incremento en la resistencia. En el caso del material desbastado y recocido a 1200 °C durante 2 horas, la resistencia mecánica regresa a los niveles observados en el material AS. Esto reafirma, que la fase monoclinica es la responsable de dicho incremento, puesto que el tratamiento térmico revierte la fase m a fase tetragonal, relajando a su vez las tensiones.

5.5.2 Capa 2: zona deformada

Mecanismo de deformación plástica

Como puede verse en la figura 5.16b), al acercarnos a la superficie los granos equiaxiales parcialmente transformados, dan lugar a granos con un contraste muy oscuro (deformación). Posteriormente, estos granos comienzan a cambiar de forma alargándose en la dirección de la superficie. Existen varios mecanismos que podrían explicar el significativo cambio de forma observado en esta capa, entre los que destacan el movimiento de dislocaciones y el deslizamiento en bordes de grano (a través de microagrietamiento o fluencia) [REE96]. Estos mecanismos, están ligados a la fuerza motriz que provoca el cambio microestructural, que depende a su vez de un gran número de variables que interaccionan entre si como son: naturaleza de los materiales, temperatura, estado de tensiones, velocidad de deformación, coeficiente de fricción, ambiente, etc.

En el desgaste de materiales esta fuerza motriz puede dividirse básicamente en dos tipos: calentamiento por fricción y deformación altamente localizada [REE96]. En el caso del calentamiento, si la temperatura es lo suficientemente alta disminuye el limite elástico del

material, facilitando el fenómeno de fluencia (creep). En el segundo caso, las condiciones de deformación (velocidad, tensión, temperatura, etc) favorecen la formación de dislocaciones que comienzan a deslizar en los sistemas de deslizamiento principales. A continuación se abordan cada una de estas posibilidades.

- Aumento de temperatura y mecanismo deslizamiento en límite de grano y fluencia

Existen varios trabajos que reportan altos niveles de deformación sin rotura en cerámicos Y-TZP a altas temperaturas [LPR88] [DCA89] [NAU90] [LSN93] [BWB94]; en estos trabajos el principal mecanismo de deformación es el deslizamiento en bordes de grano. Así, Cheong et. al. [CDH91] reportaron valores para el límite elástico de circona cúbica de 220 MPa y 150 MPa para temperaturas de 1200 y 1500 °C, respectivamente. En general, la activación de este mecanismo requiere un incremento alto de temperatura (al menos un tercio de la temperatura de fusión). En nuestro caso, el aumento de la temperatura en la capa 2 difícilmente superó los 600°C, puesto que se observó la presencia tanto de fase monoclinica como de tetragonal. De acuerdo al diagrama de fases, la transformación t-m comienza a esta temperatura. Por otro lado, aunque ocurriesen incrementos localizados de temperatura el deslizamiento de bordes de grano sería ineficaz por el largo tiempo de deformación necesario para lograr los cambios de forma observados (figura 5.16 y 5.17). En este sentido, Barceinas et. al. [BAR99] calcularon que en 3Y-TZP se necesitarían $\sim 2 \times 10^3$ s (velocidad de deformación de $\sim 5 \times 10^{-4}$ s⁻¹) a 1700°C para lograr un nivel de deformación similar al observado aquí, mediante mecanismos de deslizamiento en límites de grano. Otros estudios en TZP [LPR88] [DCA89] [NAU90] [LSN93] [BWB94] han mostrado resultados similares, a temperaturas de entre 1200-1500 °C, velocidades de deformación de 10^{-6} - 10^{-3} s⁻¹ y cargas de 100MPa. En estos estudios, los significativos cambios de forma en los granos han sido controlados por la velocidad de deformación, siguiendo mecanismos de deslizamiento en límites de grano

Dada la dificultad de calcular la velocidad de deformación en procesos no controlados como el desbaste, Ashby et. al [ASB91] estimaron que la velocidad de deformación en las superficies desbastadas es $\approx v/r_a$, donde v es la velocidad de deslizamiento y r_a es el radio de la partícula abrasiva. En nuestro caso, el disco de desbaste utilizado fue un MD-Piano 220 de Struers con tamaño de partícula de aproximadamente 65 μm , siguiendo el procedimiento ha sido descrito en la sección 2.4.5. Así, la velocidad de deslizamiento fue estimada en 0.126 m/s (a partir de las dimensiones del disco y sus revoluciones), mientras que de la figura 5.1 se puede estimar un diámetro de contacto de 6 ± 1 μm . Con estos valores, se pudo calcular unas velocidades de deformación de 1.79×10^{-4}

$2.51 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, las cuales son similares a la encontradas por Rainforth et. al. y Barceinas-Sánchez et. al [BAR99] [RAI98] para Y-TZP desgastada (pin-on-disk). De este modo, la alta velocidad de deformación y el limitado incremento en la temperatura hacen muy improbable que la deformación observada en la capa 2 sea controlada por procesos de difusión (creep) o deslizamiento en límites de grano.

- Deslizamiento de dislocaciones (deformación altamente localizada)

De la discusión de la sección anterior, se infiere entonces que la alta deformación observada en la capa 2 es probablemente el resultado del deslizamiento de dislocaciones debido a tensiones altamente localizadas. Retomando el mecanismo descrito en la sección 5.5.1, las tensiones residuales de compresión impedirán que los granos se deformen por transformación t-m, formando a la vez una zona altamente constreñida en la superficie de la muestra, en la cual se activaran otros mecanismos de deformación. Esta zona constreñida estará limitada por arriba por el disco de desbaste y, por debajo por esta zona a compresión (y la matriz elástica). Al continuar el proceso, primero se formará un gran número de dislocaciones que darán lugar a granos aproximadamente equiaxiales muy oscurecidos por el contraste por deformación (figura 5.16b). Posteriormente, estas dislocaciones comenzaran a deslizarse a través de los sistemas de deslizamiento principales, hasta ser detenidas en los límites de grano donde se acumulan para formar las paredes de dislocaciones, dejando una zona relativamente libre de deformación (celdas de dislocaciones en las figuras 5.16 y 5.17). Progresivamente celdas de dislocaciones se hacen más delgadas. Este tipo de deformación es similar a la observada en metales sometidos a procesos como laminado en frío [MAL79] [HCR83] [LJH98] [MNL02].

La muestra inicialmente tiene una baja concentración de dislocaciones, por lo que primero es necesario su nucleación antes de iniciar el deslizamiento. Como se observa en las figuras 5.16, las placas de martensita parecen ser las primeras zonas de la muestra en mostrar una alta concentración de dislocaciones, evidenciado por el oscurecimiento (y vistas directamente por HRTEM en la figura 5.19). Resultados similares han sido reportados por Barceinas-Sánchez et. al [BAR99]. Una posible razón de esta deformación preferencial es la distorsión de la interfase m/t (placa de martensita monoclinica / matriz tetragonal). Es conocido que los límites de grano pueden considerarse una fuente de defectos preexistentes, la cual produce una contribución importante al inicio de la plasticidad por dislocaciones [LZH03] [LGW07] [GAJ09]. En este caso, a los límites de grano del material podrán sumarse los límites entre placas de martensita y la matriz, considerándolos también límites de granos. En estas interfases se presentan desajustes por falta de coherencia entre las redes cristalinas, es decir que no existe una correspondencia directa átomo a átomo a lo

largo de la frontera [PES09]. El desajuste atómico es entonces periódicamente absorbido por dislocaciones, llamadas dislocaciones de ajuste. Desajustes de este tipo han sido reportados en la interfase t/c [LYM08], que han sido atribuidos a la distorsión en la red cristalina debido a la concentración de iones de itrio (tamaño atómico grande). Esta concentración localizada de iones itrio sería responsable también de la superred observada en la figura 5.19c). Así, la transformación parcial de un grano producirá interfases tetragonal/monoclínica, las cuales actuarían como fuente de dislocaciones durante la subsiguiente deformación del material.

No se conoce en cual de las dos fases, monoclínica o tetragonal, es más fácil mover dislocaciones. Por esta razón solo puede especularse, a partir de las imágenes, que los posibles defectos formados en la transformación t/m pudieran primero deslizarse en la fase monoclínica para acomodar las tensiones producidas. La mayor parte de los estudios al respecto, se ha centrado en el estudio de la deformación de circonita cúbica a alta temperatura, debido a la relativa facilidad de obtener monocristales [MPH91] [HHP93]. En estos trabajos se ha encontrado que el vector de Burgers (b) es del tipo $1/2 \langle 110 \rangle$ con el deslizamiento en el plano $\{100\}$, después de lo cual se activan otros sistemas secundarios del tipo $\{110\}$ y $\{111\}$ [MBB97]. Para circonita tetragonal se han reportado sistemas del tipo $\{110\}$ y $\{1-10\}$ [BBM95] [MJD95], con un vector de Burgers b igual a $1/2 \langle 110 \rangle$, similar al reportado para la circonita cúbica. Aunque el vector de Burgers no pudo ser determinado en nuestro caso, de la figura 5.20 pudo observarse que el mayor número de dislocaciones de borde se encontraron en los planos $\{220\}$, por lo que podría esperarse que b este próximo al ya reportado ($\approx 1/2 \langle 110 \rangle$) [BBM95] [MJD95].

Este tipo de sistemas de deslizamiento es similar al observado en aceros inoxidables [RAI00]. Sin embargo hacen falta más investigaciones, en especial respecto a la fase monoclínica, para confirmar que los sistemas de deslizamiento en la circonita son los mismos que en metales fcc.

5.5.3 Capa 1: zona de microestructura fina

Recristalización

Como se muestra en las figuras 5.22 y 5.24, la capa 1 tiene una microestructura muy fina con tamaños de grano de 5-20 nm. Cabe mencionar que el tamaño de los cristales encontrado por TEM y HRTEM concuerda muy bien con el valor encontrado por XRD (sección 5.2.1). La formación de esta microestructura se discute a continuación.

Se ha puesto en evidencia que las celdas de dislocaciones formadas en la capa 2 tienen bordes o paredes con una alta densidad de dislocaciones y con una zona central relativamente poco deformada. A medida que nos acercamos a la superficie, estas paredes se hacen más delgadas hasta dejar paso a la capa 1 donde la microestructura presenta granos de tamaño nanométrico. De las figuras 5.12 y 5.17, puede verse que la transición abrupta a la zona recrystalizada se da cuando, a medida que continúa la deformación, estas celdas pierden la capacidad de almacenar más dislocaciones.

La figura 5.21 corresponde exactamente a la frontera entre la capa 1 (a la izquierda) y 2 (a la derecha). La orientación cristalográfica no pudo determinarse exactamente, ya que sólo pudo resolverse la distancia interplanar de 2.96\AA correspondiente al plano $(111)_t$ a lo largo de toda la imagen, sin embargo es fácil ver que la orientación observada es la misma en toda la imagen. La diferencia en orientación entre varias zonas aledañas varía gradualmente hasta un máximo de $\sim 21^\circ$. Por otro lado, los límites entre estas zonas con orientación diferente aparecen como sublímites de grano de los cristales en la capa 1 (parte izquierda), donde se observa una microestructura “limpia” sin ningún tipo contraste por deformación. Al contrario, la parte derecha de la imagen (capa2) está oscurecida por la presencia de defectos.

De acuerdo a Derby [DER91] [DER87], la formación de microestructuras recrystalizadas durante la deformación ocurre principalmente por dos mecanismos. El primero de ellos se identifica por el gradual desajuste de una celda de dislocaciones dinámicamente recuperada respecto a la estructura inicial. Eventualmente la diferencia en orientación es tal que los sublímites de grano son indistinguibles de un límite de grano de ángulo grande. Este mecanismo es llamado recrystalización por rotación o recrystalización *in situ*. El segundo mecanismo se caracteriza por la migración de un límite de grano pre-existente, el cual deja a su paso (crecimiento) una estructura libre de deformación (recrystalización por migración). Sin embargo este mecanismo requiere de un incremento significativo de la temperatura (del orden de la mitad de la temperatura de fusión) para favorecer la difusión y por ende la aniquilación de dislocaciones, a diferencia de la rotación que se da por alta deformación sin necesidad de aumento de temperatura [GHA81].

De acuerdo a los resultados experimentales, la formación de la microestructura nanométrica de la capa 1 parece producirse por recrystalización *in situ* (primer mecanismo). Las celdas de dislocaciones, al no poder acumular más energía de deformación, se “quebran” para dar lugar a granos aproximadamente equiaxiales con diámetro similar al ancho de las celdas de la que provienen. Los límites de estos nuevos granos se forman como resultado de la aniquilación de dislocaciones de signo opuesto. Es improbable que el

segundo mecanismo tenga importancia en el desbaste estudiado aquí, por diversas razones: (1) como se ha comentado antes, los resultados mediante HRTEM muestran las características típicas del mecanismo de recristalización *in situ*, (2) el mecanismo de recristalización por migración, produce generalmente granos con tamaños similares (inclusive mayores) a los de la microestructura original, caso contrario a lo observado en nuestro caso y (3) en la capa recristalizada fueron identificadas tanto la fase tetragonal como la monoclinica. Como en las capas anteriores, esto nos indica que la temperatura no pudo superar la temperatura de estabilidad de la fase tetragonal (600°C) por lo que fase monoclinica remanente de la capa 3 aún esta presente en la capa 1.

Textura

Durante el análisis cristalográfico de la capa recristalizada mediante HRTEM, se encontró que todos los granos analizados a lo largo de la muestra mostraron orientación preferencial. Esta textura fue evidenciada por la alta frecuencia de cristales orientados en el eje de zona del tipo $\langle 110 \rangle$, es decir con la dirección $[110]$ perpendicular a la sección transversal, con uno de los ejes de la celda unitaria aproximadamente paralelo a la superficie. A demás de esto, también se observó que cristales adyacentes (tanto tetragonales como monoclinicos) estaban girados respecto al eje de zona, lo que produjo patrones de anillos en la FFT analizadas (figuras 5.24, 5.25, 5.26).

La dificultad de analizar las diferentes capas mediante TEM, debido al contraste por deformación, hace difícil determinar si esta textura está localizada solo en la capa 1 o se ha formado durante la deformación plástica inicial (capa 2), con el ánimo de orientar los sistemas de deslizamiento principales con la tensión máxima de cizalla (paralela a la superficie). En el primer caso, al continuar con la deformación en la zona recristalizada, los granos nanométricos puede rotar e incluso llegar a amorfizarse, con el fin de acomodar dicha deformación [MLN96].

Los trabajos que han estudiado los mecanismos de deformación, recristalización y textura, en materiales cerámicos sometidos a procesos de desbaste son muy limitados o inexistentes. El mayor número de trabajos al respecto se ha centrado por obvias razones en materiales metálicos. En este sentido, es conocido desde hace muchos años que metales fcc (Cu, Ni, Sn) deformados plásticamente pueden desarrollar textura cristalográfica [WHE75] [KRA80]. El tipo de textura observado, depende tanto del material (energía de defecto de apilamiento) así como del tipo de ensayo realizado (laminado, extrusión, torsión). Montheillet et al. [MCJ84] y Darrieulat [DAR96], han mostrado que si se impone una tensión de cizalla en el plano $\{111\}$ o una dirección $\langle 110 \rangle$ (correspondientes a los sistemas de

deslizamiento de dislocaciones principales de una celda fcc), se producirán dos tipos de textura: $\{1-10\} \langle 110 \rangle$ y $\{001\} \langle 110 \rangle$ llamadas generalmente texturas tipo C (Copper). Wheeler y Buckley [WHE75] fueron los primeros en reportar este tipo de textura inducida por desgaste (no abrasivo). Estos autores realizaron ensayos pin-on-disc sobre Cu, Ni, Fe y Co, y reportaron la tendencia del plano $\{111\}$ a alinearse paralelamente al plano de deslizamiento. Resultados posteriores indicaron que las texturas inducidas por desgaste se deben puramente a deformación, cuando la temperatura es lo suficientemente baja para evitar incrementos de temperatura instantánea entre la superficie y las asperezas.

Los resultados encontrados en la capa 2, donde se mostró que la circonita deforma plásticamente siguiendo los sistemas de deslizamiento de una celda fcc, además de la textura encontrada, son similares a los reportados para metales con esta misma estructura cristalina, sometidos a procesos de deformación plana. Otro posible fenómeno que puede contribuir con la textura y el cual ha sido ampliamente reportado en circonita desbastada [MJV90] [VIR86] [BOW91], es el cambio de dominios ferroelásticos evidenciado por la inversión de los picos de los planos (002) y (200) en el espectro de difracción de rayos X.

En nuestro caso, esta inversión de los picos también se observa, mostrando que el proceso de desbaste estudiado genera estos dominios. Una posible razón para la activación de este mecanismo, es que actuará una vez que en la capa 3 los granos se hayan transformado parcialmente y las tensiones residuales inhiban la transformación. Entonces la fase tetragonal remanente se podría orientar con su eje c (más largo) perpendicular a la superficie con el ánimo de acomodar la deformación; ésta reorientación le permitirá al material relajar las tensiones residuales de compresión. Al continuar el desbaste y una vez que este mecanismo se agote, la deformación procedería por movimiento de dislocaciones. Resultados experimentales han mostrado que cambios en estos dominios preceden la deformación plástica durante la indentación de circonita t' [SWA85], lo que apoyaría esta hipótesis.

Debido a que en el caso de la circonita tetragonal el eje c es mayor que los ejes a y b, será este eje el que se oriente de forma perpendicular a la tensión de compresión (en este caso un plano) con el ánimo de minimizar la energía de deformación elástica, es decir de forma perpendicular a la superficie. Esta configuración orientaría el plano compacto (111) de tal modo que se favorecería el movimiento de dislocaciones en el sistema descrito anteriormente (similar a los metales fcc), debe tenerse en cuenta que en circonita éste plano es particular a diferencia de los metales cúbicos fcc donde los ejes del tipo $\{111\}$ son indistintos. Así, este mecanismo disminuirá la energía total para la deformación.

5.5.4 Fase Romboédrica en 3Y-TZP desbastada

A pesar de que los espectros de XRD mostraron el ensanchamiento asimétrico del pico tetragonal (111) a $\sim 30^\circ$ (2θ), atribuido típicamente a la presencia de fase romboédrica [REE77] [HAS83] [SYS85] [KMI88] [HOO89] [MVP93] [KJK95] [BUR97] [KHY00], en la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (incluida alta resolución) no pudo identificarse dicha fase.

Sin embargo, la presencia de esta fase no puede descartarse debido al escaso volumen de material analizado mediante TEM. En la literatura la fase romboédrica ha sido relacionada con la presencia de fase cúbica [LAN79] [HAS83] [KMI87] [MVP93], la cual sufre una distorsión en la dirección [111] durante el desbaste, que lleva a la formación de la fase romboédrica [HAS83]. Si esto es cierto, la probabilidad de encontrar a un grano romboédrico es igual o menor a la probabilidad de encontrar un grano cúbico. En nuestro caso, la cantidad de fase cúbica en el material fue de aproximadamente 18 %, por lo que la probabilidad de encontrar un grano cúbico o romboédrico es pequeña. Además, varios autores han afirmado que la fase romboédrica es una fase metaestable, por lo que solo podría ser observada cuando se encuentra en un elevado estado de tensiones de cizalla. Como puede verse en la figura 5.10, la lámina delgada obtenida por FIB, sufre un importante flexión cuando se elimina material a su alrededor, que se tribuye a la relajación de las tensiones residuales de compresión. Si la fase romboédrica fuera estable sólo bajo presión, al obtener una muestra de TEM (mediante cualquier técnica) se relajarían las tensiones y la fase romboédrica volvería su fase inicial (cúbica).

Lo que queda claro de los espectros de rayos X es que el ensanchamiento en el pico tetragonal (111) se debe al solapamiento con otro pico, el cual es simétrico y podría corresponder a la reflexión del plano (111) cúbico que está desplazado a la izquierda respecto al observado en el material AS. Resultados similares fueron encontrados por Kim et. al. [KJK95] para 12Ce-TZP, donde luego de someter al material a diferentes grados de desbaste la intensidad del pico (111)_t (que inicialmente mostró asimetría) disminuyó progresivamente hasta desaparecer. Finalmente, sólo se observó un pico simétrico, mostrando así que la asimetría se debía al solapamiento con otro pico atribuido a la fase r. Los autores también encontraron asimetría del pico (111)_t en 3Y-TZP desbastada, sin embargo nunca observaron la desaparición del pico tetragonal con el desbaste. Pero atribuyeron el ensanchamiento a la presencia de dos picos. Así, el resultado mostrado en la figura 5.2 y 5.3, empleando diferentes ángulos de incidencia para la difracción de rayos X, confirma las observaciones hechas por Kim et. al.

Si la fase cúbica deforma siguiendo los sistemas de deslizamiento observados experimentalmente para la fase t y m , su estructura se orientaría con el plano $\{111\}$ aproximadamente paralelo a la superficie. Esta configuración explicaría el desplazamiento de los picos cúbicos hacia la izquierda (fase r ??), con su estructura sometida fuertes tensiones de cizalla que la deformarían.

5.5.5 Mecanismo de pérdida de material

A partir de las figuras 5.28 y 5.29, está claro que la aparición de grietas coincide con los laterales del surco de desbaste, que corresponden a la zona de máxima tensión de tracción durante un contacto, por ejemplo, esférico. Si bien es cierto que el análisis del campo de tensiones de un contacto mediante la teoría de contacto Hertziano sólo es aplicable para deformaciones elásticas, sí permite la estimación de la distribución y naturaleza de las tensiones de modo que puedan identificarse las zonas donde, por ejemplo, la plasticidad se dará inicialmente.

Así, durante el contacto de una partícula con una superficie, todas las componentes de la tensión serán de compresión en el área de contacto (hidrostática para un sólido incompresible). Mientras que las tensiones serán de tracción en las direcciones tangencial fuera del círculo de contacto. La magnitud de estas tensiones de tracción es una función de la carga aplicada y del material ensayado, donde el valor máximo estará dado por: $\sigma_{\max} = (1 - 2\nu) p_{\max} / 3$, donde p_{\max} es la presión de contacto máxima y ν es el coeficiente de Poisson del material. Las fracturas tipo anillo, comunes en sólidos frágiles sometidos a contacto hertziano se deben a esta tensión. La formación de microfisuras será causada entonces por las tensiones de tracción en los laterales de los surcos. Estas fisuras, junto con el material que es extruído plásticamente por estos mismos bordes, formaran las virutas de material en los laterales del surco que caracterizan el mecanismo de desgaste conocido como arado y, que ha sido identificado como el responsable de la pérdida de material durante el desbaste de 3Y-TZP.

Sin embargo, acuerdo a las figuras 5.29 la nucleación de esta microfisura comienza a un nivel mucho menor. En esta imágenes es evidente la presencia de “nanofisuras” en los puntos de máxima tensión de tracción y localizadas en la frontera entre la capa 1 y 2, o, en algunos casos, en zonas con alta densidad de dislocaciones.

La formación y localización de estas fisuras justo en estas zonas, podría estar asociada a un proceso similar al endurecimiento por trabajo en frío de metales. Debido a que la interfase entre ambas capas es abrupta, cabría esperar una diferencia importante de

dureza entre éstas, ya que la alta densidad de dislocaciones en la zona deformada dificulta el almacenamiento o la formación de nuevas dislocaciones durante la deformación (endureciendo así el material). Por lo que la imposición de una tensión de tracción en esta capa producirá la fractura antes que la plasticidad. Por el contrario en la zona recristalizada donde la densidad de dislocaciones disminuye nuevamente, el material podrá deformar más fácilmente por deformación plástica. Otro posible mecanismo para la formación de estas “nanofisuras” es la coalescencia de dislocación para formar un defecto mayor.

Capítulo 6

Ensayos de indentación y rayado

Este capítulo tiene como objetivo caracterizar los cambios microestructurales producidos en 3Y-TZP durante el contacto con un indentador Vickers en ensayos de indentación y rayado. Estos ensayos son comúnmente utilizados para simular procesos de mecanizado, como el desbaste, y entender los mecanismos de abrasión asociados a estos procesos. El uso de estos ensayos (instrumentados) ha permitido el estudio de la resistencia a la abrasión de materiales desde el punto de vista mecánico.

Sin embargo, la caracterización de la microestructura subsuperficial ha sido menos estudiada debido a las limitaciones para preparar muestras, en especial en materiales cerámicos donde dichos cambios ocurren en zona muy pequeñas. Los resultados encontrados muestran que durante los ensayos de rayado, se producen los mismos cambios microestructurales observados en el material desbastado, es decir: transformación t-m, deformación y recristalización. Por lo que el ensayo de rayado simula mejor los procesos de mecanizado, mientras que los ensayos de indentación se asemejan más a procesos como arenado (sandblasting).

6.1 Características superficiales

La figura 6.1 muestra la huella residual obtenida durante un ensayo de rayado, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.3.4. En estas imágenes puede verse la morfología de esta huella, la cual exhibe un apilamiento a cada lado del surco. Alrededor de la huella también se observa material desprendido en forma de virutas producido por el flujo de material deformado plásticamente durante el ensayo, que es a su vez el responsable del aspecto irregular (forma de sierra) de los bordes del surco. Otra característica evidente, es la

textura en la superficie del surco que muestra líneas perpendiculares a la dirección de rayado (recuadro en la figura 6.1b), que difiere de la superficie pulida de la muestra. Este cambio de textura puede atribuirse a la formación de virutas, o en otras palabras indica el punto en el que el material deformado se acumula frente del indentador y es expulsado en forma de viruta (microcutting). Finalmente, en las condiciones de ensayo usadas aquí no se observó ningún tipo de grietas (radiales o/ y medianas).

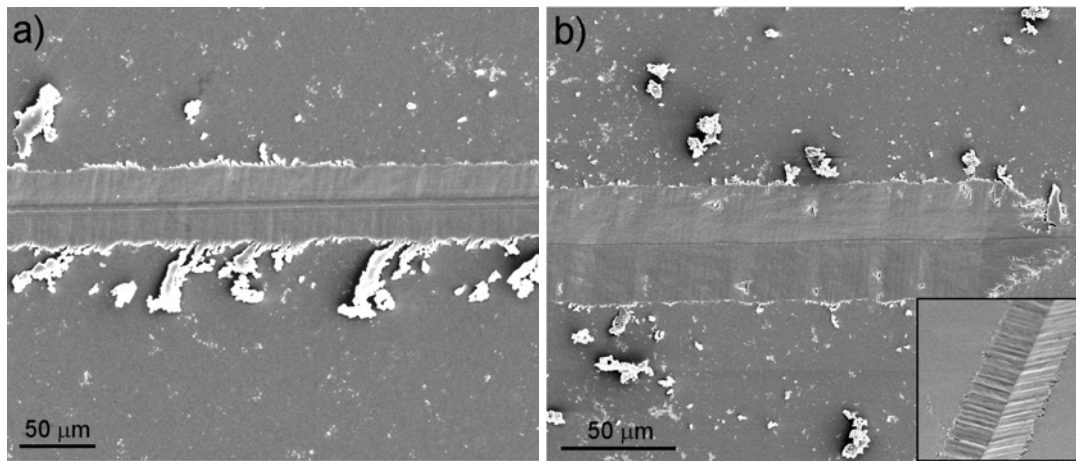


Figura 6.1. Huella residual obtenida durante un ensayo de rayado; a) apilamiento a cada lado del surco que presenta un aspecto irregular (forma de sierra), así como material desprendido en forma de virutas producido por el flujo de material deformado; b) textura en la superficie del surco que muestra líneas perpendiculares a la dirección de rayado.

En el caso de huellas de indentación, se observaron las características típicas de circona indentada como son: grietas de indentación empleadas en la estimación de la tenacidad a la fractura o el apilamiento a los lados de la huella (similar al observado en las huellas de rayado). Este apilamiento (pile-up), ocurre en materiales donde el volumen de la indentación es acomodado principalmente por la deformación plástica del material cerca del indentador y no por deformación elástica, la cual se extiende hasta puntos lejanos del indentador. En el caso de la circona, la deformación elástica es menor que la plástica, lo cual incluye la transformación de fase t-m que puede aumentar el abultamiento.

6.2 Análisis de fases

6.2.1 Distribución de fase monoclinica por espectroscopía micro-Raman

Para determinar la distribución de fase monoclinica debajo de huellas de indentación y rayado se utilizó la técnica de mapeo micro-Raman. Con este fin se exploró la sección transversal de las muestras ensayadas, justo debajo de las huella y se registraron los espectros en varios puntos. Después del tratamiento de dichos espectros y la respectiva

cuantificación de fase monoclinica, se introdujeron los datos en una matriz y se obtuvieron los mapas de composición utilizando el software Origin 8.0. El procedimiento y los resultados obtenidos se describen a continuación:

Preparación de la muestra

La huella de indentación se realizó con un indentador Vickers aplicando una carga de 10N, mientras que para el ensayo de rayado se siguió el método descrito en la sección 2.3.4, aplicando una carga constante. Después de realizar los ensayos, las muestras fueron cortadas y su sección transversal fue pulida siguiendo la metodología descrita en la sección 3.1.2. Para la preparación de la muestra rayada se eligió un punto al azar, puesto que al aplicar una carga constante se consideró cualquier punto como representativo del ensayo. En el caso de la indentación, se utilizó un soporte para pulido de precisión (Tripod, Struers), con el cual pudo pulirse la muestra de tal modo que la sección pasara exactamente sobre la diagonal de la huella.

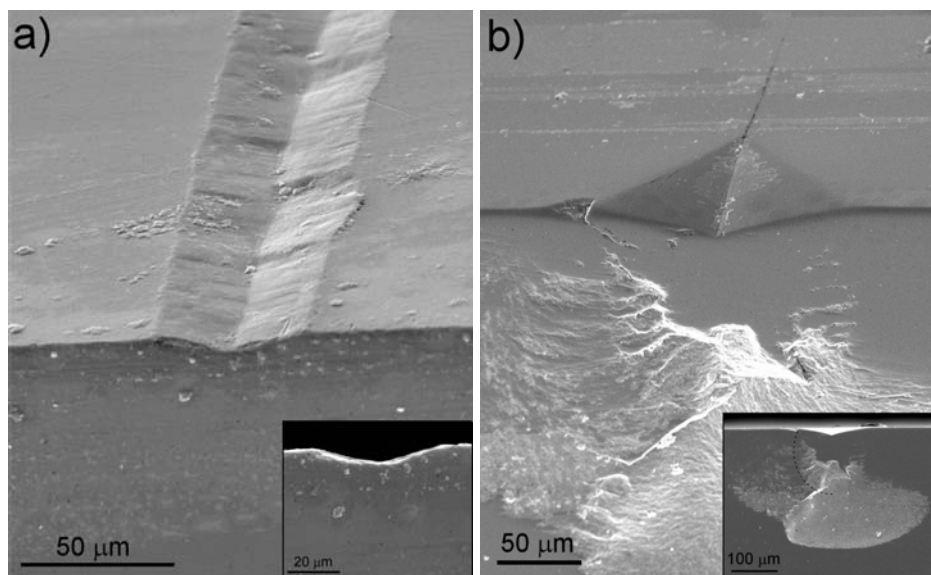


Figura 6.2. a) Sección transversal de la muestra rayada en la cual se realizó el mapeo Raman, no se observa la presencia de ningún tipo de grieta; b) la sección transversal de muestra indentada, se observa una grieta mediana que ha resultado de la coalescencia de las grietas de indentación tipo Palmqvist. También es posible discernir la zona de daño cuasi-plástico.

La figura 6.2a), muestra la sección transversal en la muestra rayada en la cual se realizó el mapeo Raman. En estas imágenes no se observa la presencia de ningún tipo de grieta debajo de huella, al contrario, se tiene una superficie lisa. Por otro lado, en la figura 6.2b) se muestra la sección transversal de la indentación. En la parte superior se observa la huella así como una grieta mediana que ha resultado de la coalescencia, durante la preparación, de las grietas tipo Palmqvist producidas durante la indentación. En estas

imágenes, también es posible discernir la zona de daño cuasi-plástico justo debajo de la zona de contacto. En esta zona ocurren fenómenos de deformación permanente que están constreñidos por la matriz circundante (elástica).

Toma de medidas y Mapeo micro-Raman

Las medidas mediante espectroscopía micro-Raman se realizaron utilizando el equipo y siguiendo los procedimientos descritos en las secciones 2.1.2 y A.4. En ambos casos se tomó como referencia el vértice de la huella (con igual geometría en ambos casos). A partir de este punto se realizó un barrido en profundidad (eje y) hasta que la cantidad de fase monoclinica detectada fuera insignificante, lo cual se evidencia por la desaparición del doblete monoclinico a $180\text{-}191\text{ cm}^{-1}$. Una vez llegado a este punto, se regresó al punto de referencia y se desplazó el láser una determinada distancia en el eje x, siguiendo el contorno de la huella, hasta determinar un nuevo punto a partir del cual se realizó un nuevo barrido en profundidad. Este procedimiento se repitió hasta que se dejó de detectar la presencia de fase monoclinica en ambos ejes. En los dos casos, sólo la mitad de la zona subsuperficial de las huellas fue estudiada, ya que se asumió una distribución de fases simétrica respecto a una línea perpendicular a la superficie trazada desde el vértice de la huella.

En el caso de la indentación, las medidas se realizaron en intervalos de $5\text{ }\mu\text{m}$ en las dos direcciones (paralela y perpendicular a la superficie) y se utilizó un objetivo 50x para enfocar el láser en la muestras, con lo cual se obtiene un tamaño del spot de aproximadamente $2\text{ }\mu\text{m}$. Para la muestra rayada, dado que la dimensión de la huella residual fue aproximadamente la mitad de la de indentación, se utilizó el objetivo x100, con un spot del láser de $1\text{ }\mu\text{m}$ aproximadamente. En este caso, las medidas se realizaron cada $3\text{ }\mu\text{m}$ en ambas direcciones. Estos intervalos de medida se eligieron de tal modo que el número de mediciones por muestra (aproximadamente 200 puntos en cada caso) y el espaciado de los intervalos, relativo al tamaño de la huella, fueran aproximadamente iguales.

Finalmente, los espectros obtenidos fueron analizados siguiendo el procedimiento descrito en la sección A.4, calculando la fracción de fase monoclinica con la ecuación propuesta por Lim et.al. [LFN92]. El resultado obtenido para la distribución de fase monoclinica debajo de huellas de indentación y rayado se muestra en la figura 6.3. En esta imagen se han igualado las escalas de las imágenes, aprovechando la propiedad de autosemejanza del indentador Vickers y los valores en los ejes se han normalizado con respecto a la semidiagonal de la huella. A continuación se describe cada caso:

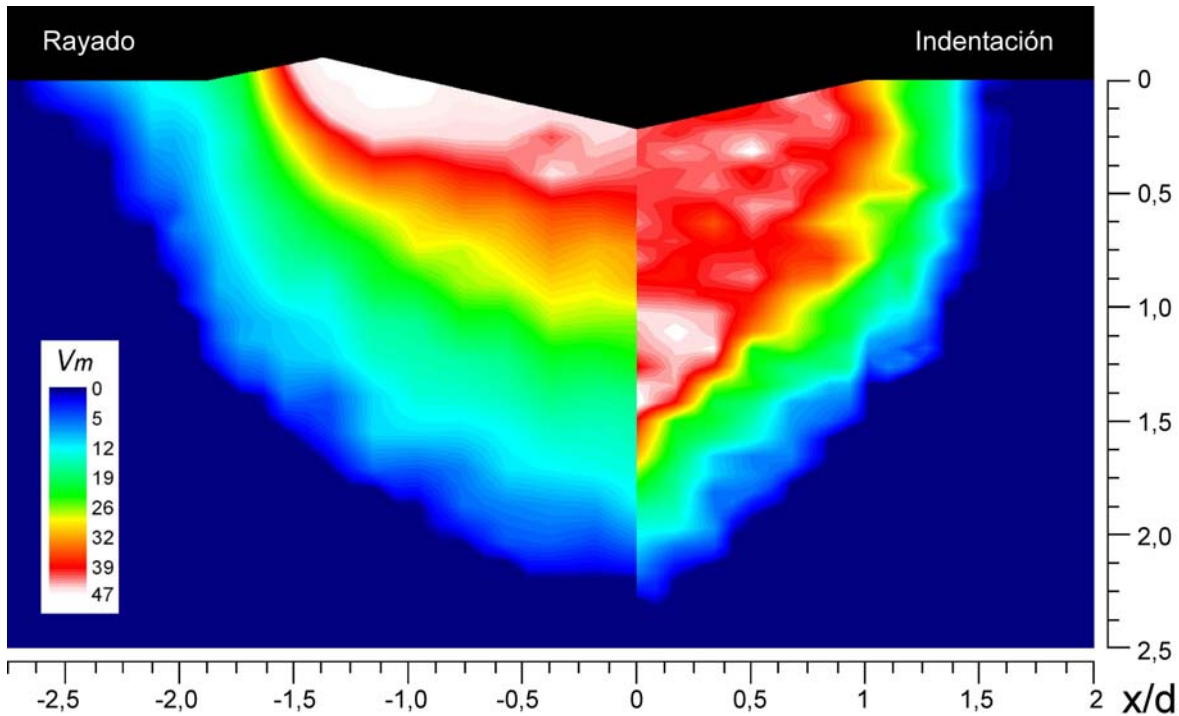


Figura 6.3. Mapas de distribución de fase monoclinica dejando de huellas de rayado (izquierda) e indentación (derecha).

Indentación: En la parte derecha de la figura 6.3, se muestra la distribución de fase monoclinica debajo de la indentación. Puede observarse que la zona de transformación tiene una forma semiesférica y coincide aproximadamente con la zona de deformación cuasi-plástica debajo del indentador (figura 6.2). La máxima transformación de fase (~50 %) se da justo debajo del vértice a una profundidad aproximadamente igual a la semidiagonal de la huella. La distribución de fase monoclinica observada se asemeja a la distribución de tensiones de cizalla en el modelo de tensiones de Boussinesq para una carga puntual [DOR04], donde el valor máximo para V_m coincide con la profundidad a la cual se esperaría la tensión de cizalla.

Ensayo de rayado: En la parte izquierda de la figura 6.3 se muestra la distribución de fase monoclinica en la muestra rayada. Como puede verse, la distribución encontrada en este caso es significativamente diferente a la de la indentación, puesto que la mayor cantidad de fase monoclinica se encuentra en la superficie de la huella, donde el indentador está en contacto con el material, en la zona más exterior de la huella, donde el material deformado plásticamente es extruído. Este valor, aunque no difiere mucho del valor encontrado para la indentación (~50 %) se extiende por una zona mucho mayor que la encontrada en el caso anterior. Finalmente, es importante resaltar que aunque la distribución de fase monoclinica es significativamente diferente, la zona de transformación es similar en ambos casos. Esto quiere decir que la zona transformada esta ubicada justo debajo de la

huella y tiene una forma semiesférica, de dimensiones similares respecto al tamaño de la huella.

Efecto de la profundidad de penetración del láser en la determinación de V_m

Un punto que debe tenerse en consideración al observar la diferente distribución de fase monoclinica en la indentación y el rayado, es el posible efecto de la profundidad de penetración y atenuación de la luz (láser) en la cuantificación de fase monoclinica. De forma similar a lo que ocurre en difracción de rayos X, al cambiar el ángulo de incidencia, la cantidad de fase medida puede variar, especialmente en presencia de un gradiente de concentración. En el caso de espectroscopia Raman en circona, la luz del láser empleado para obtener los espectros penetra varias micras en el material (ver la sección A.6), por lo que la distribución de fase medida anteriormente puede afectar al valor de V_m encontrado.

Con este objetivo, se realizó un barrido siguiendo el canto de las huellas comenzando en el vértice, pasando por el borde y continuando hasta que se dejó de detectar fase monoclinica. Este barrido se realizó en ambas huellas, enfocando el láser tanto en la sección transversal como en la superficie. Este procedimiento nos permitió determinar alguna diferencia en V_m para un mismo punto (por ejemplo, el vértice de la huella), según si ésta se medía en la superficie o en la sección.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.4. En la muestra indentada (6.4a), no se observó ninguna diferencia en el valor calculado de V_m para medidas obtenidas en los mismos puntos en superficie y en sección. La distribución de fase encontrada presenta un valor de 40% en el vértice de la muestra, que disminuye levemente y después aumenta hasta llegar a un máximo de 45% en el borde de la huella para después disminuir linealmente hasta llegar a cero. Por otro lado, para la muestra rayada, si que se observa una diferencia en los valores de V_m medidos desde la superficie o en la sección. En este caso, las medidas realizadas en la sección son iguales a las encontradas en la indentación, mientras que las realizadas en la superficie, aunque tiene la misma distribución, presentan una disminución de aproximadamente el 30%.

La razón de esta diferencia se puede explicar mediante la forma semiesférica de la zona transformada debajo de la indentación. Sin importar si las medidas se toman en la superficie o en la sección el láser siempre detectará una zona transformada semicircular. Sin embargo, en la muestra rayada, el láser detectará una zona semicircular cuando las medidas se tomen en la superficie, pero en la sección transversal la cantidad de fase será constante a lo largo de toda la huella (que se consideraría infinita en comparación con la profundidad de penetración del láser). En este último caso no se tiene un gradiente de

composición, sino que la cantidad de fase medida es mayor que la obtenida en sección, donde si se observa el gradiente.

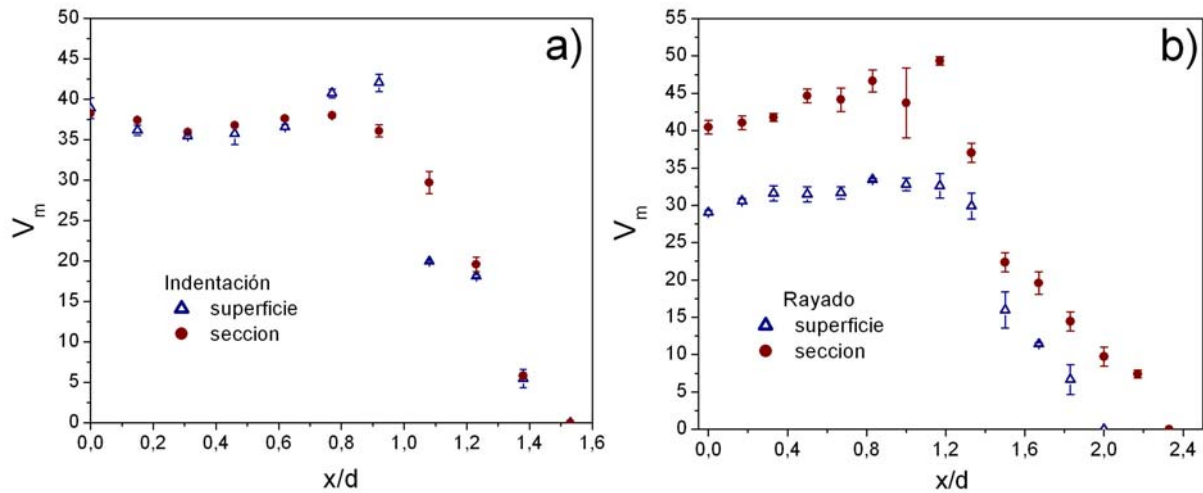


Figura 6.4. Perfil de fase monoclinica a lo largo de la diagonal de huellas de indentación (izquierda) y rayado (derecha), medidas desde la superficie (Δ) y desde la sección transversal (\bullet).

6.3 Microestructura subsuperficial

6.3.1 Preparación de la muestra

En la figura 6.5 se muestra parte del proceso de obtención de la muestra para TEM del material AS rayado (6.5a-b) e indentado (6.5c-d). Como en las muestras degradada y desbastada estudiadas en capítulos anteriores, se ha empleado la técnica de haz de iones focalizados (FIB) (descrita en el capítulo 2, apartado 2.2.5) para obtener dichas muestras.

Es importante destacar que esta muestra fue obtenida de tal forma que la sección transversal (la lámina delgada) cruzara perpendicularmente el surco de la huella de rayado y, que pasara por la diagonal de la huella en el caso de la indentación. Esto se realizó con el ánimo de comparar la microestructura debajo de esta huella con la distribución de fase monoclinica de los mapas realizados con micro-Raman.

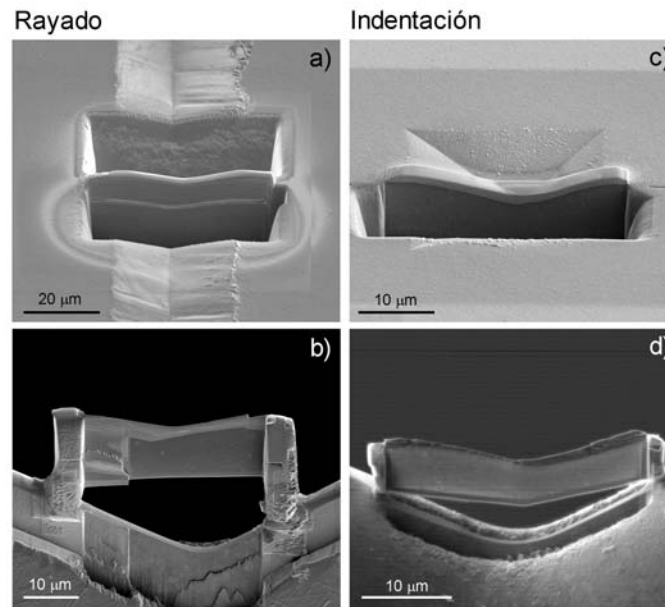


Figura 6.5. Preparación de láminas para TEM de la sección transversal de huella de rayado (izquierda) e indentación (derecha), mediante FIB; a) y c) trinchera realizada a los lados de la sección transversal en la superficie; c) y d) lámina delgada ya extraída y soldada a la rejilla porta muestras.

6.3.2 Observaciones por TEM de la microestructura subsuperficial del material rayado

Cambios microestructurales

La figura 6.6 presenta la lámina delgada obtenida de la muestra rayada lista para su observación en el microscopio. Dado el tamaño y para evitar que la muestra perdiera estabilidad mecánica, solo se adelgazaron dos zonas de la lámina para que fuesen transparente a los electrones, dejando una zona gruesa de por medio. La primera de estas zonas se ubica justo debajo del vértice del surco (indicado en la figura), mientras que la segunda corresponde a la zona del apilamiento o borde del surco, donde es posible observar parte de la superficie donde se realizó el ensayo (indicado también en la figura).

La figura 6.7, muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de la zona del vértice, correspondiente al recuadro mostrado en la figura 6.6. En esta imagen no se logra distinguir la microestructura del material AS, es decir granos equiaxiales de 300 nm, y, por el contrario, se observa una microestructura altamente distorsionada, en la cual pueden diferenciarse dos zonas. La primera está ubicada justo debajo de la superficie donde se distingue una microestructura fina, que deja lugar rápidamente a medida que nos alejamos de la superficie a una zona mucho mayor donde parece que los granos se han deformado plásticamente.

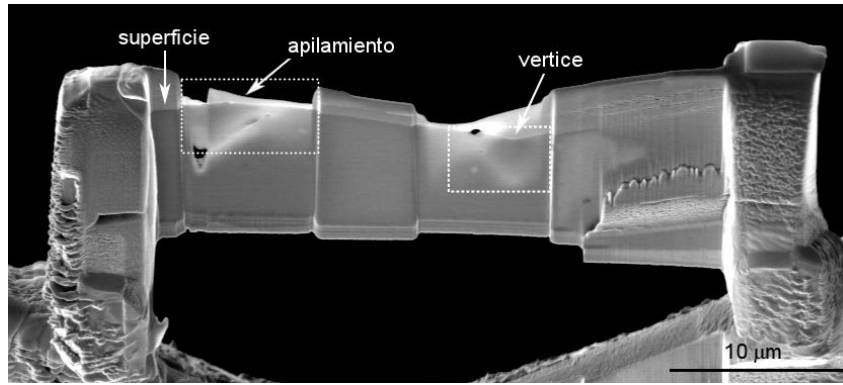


Figura 6.6. Lámina para TEM de la muestra rayada, en los recuadros se resaltan las zonas transparentes a los electrones de las cuales se obtuvieron las imágenes de transmisión. También se indican el vértice y apilamiento de la huella, así como la superficie donde se realizó el ensayo.

Haciendo una analogía con los cambios microestructurales presentes en la muestra desbastada, en esta imagen se observan las capas 1 (recristalización) y 2 (deformación). Parece entonces que en la muestra rayada ocurren cambios subsuperficiales similares a los presentes en el desbaste (además de la similitud en la morfología de los surcos en la superficie). En este caso, las diferentes capas presentan dimensiones mucho mayores que en el caso del desbaste, así la capa recristalizada tiene un espesor de 0.5-1 μm que corresponde de dos a tres veces el espesor observado en el material desbastado para la misma zona. En la zona deformada, el espesor de la capa supera la profundidad de la lámina delgada observable en el microscopio, la cual es de aproximadamente 5 μm desde el vértice de la huella, mientras que para la muestra desbastada esta capa solo midió ~ 300 nm.

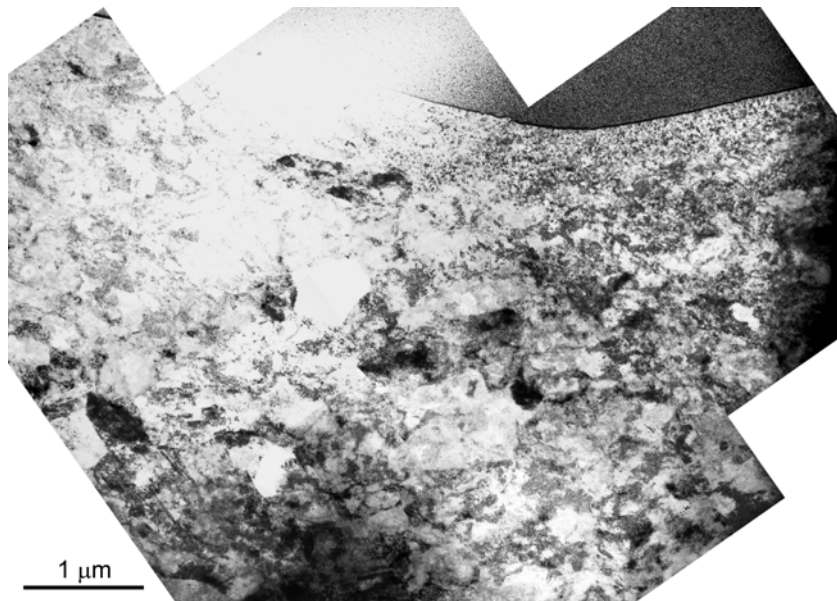


Figura 6.7. Imagen de TEM de la zona del vértice de la huella de rayado, se observa la zona recristalizada (microestructura fina) cerca de la superficie además de granos deformados justo debajo.

Se puede explicar esta observación en términos del campo de tensiones. Así en el caso del ensayo de rayado el radio de contacto de la partícula abrasiva (indentador) es significativamente mayor que en el caso del desbaste, con un radio de 30 μm y 4 μm respectivamente (ver imagen 5.27). Esto significa que los contornos del campo de tensiones (tensiones principales) producidas durante el contacto abarcaran una zona mucho mayor.

Las diferentes características microestructurales se observan más fácilmente debido a que la zona afectada tiene mayor dimensión, contrariamente al caso del desbaste donde los cambios ocurren en una zona muy estrecha. En la figura 6.8a) se muestra una imagen a mayor aumento de la capa deformada (capa 2), en la cual el recuadro indica la zona ampliada en la figura 6.8b). Una inspección detallada de estas imágenes revela la presencia de zonas oscuras con una alta densidad de dislocaciones y patrones de Moiré. Como se comentó en el capítulo anterior, los patrones de Moiré, que se caracterizan por líneas claras y oscuras (relativamente rectas), son evidencia de una alta distorsión de la red cristalina. En la parte izquierda de la figura 6.8b) se muestra parte de un grano con una alta densidad de Moirés. Si se observan con detalle estos patrones es posible identificar dislocaciones de borde, las cuales son amplificadas por éstos. Además de estas zonas oscuras, también se ven zonas claras cuya densidad de defectos es mucho menor. Como en el caso del desbaste, esta microestructura también se puede identificar como granos deformados plásticamente que han formado celdas de dislocaciones bien definidas.

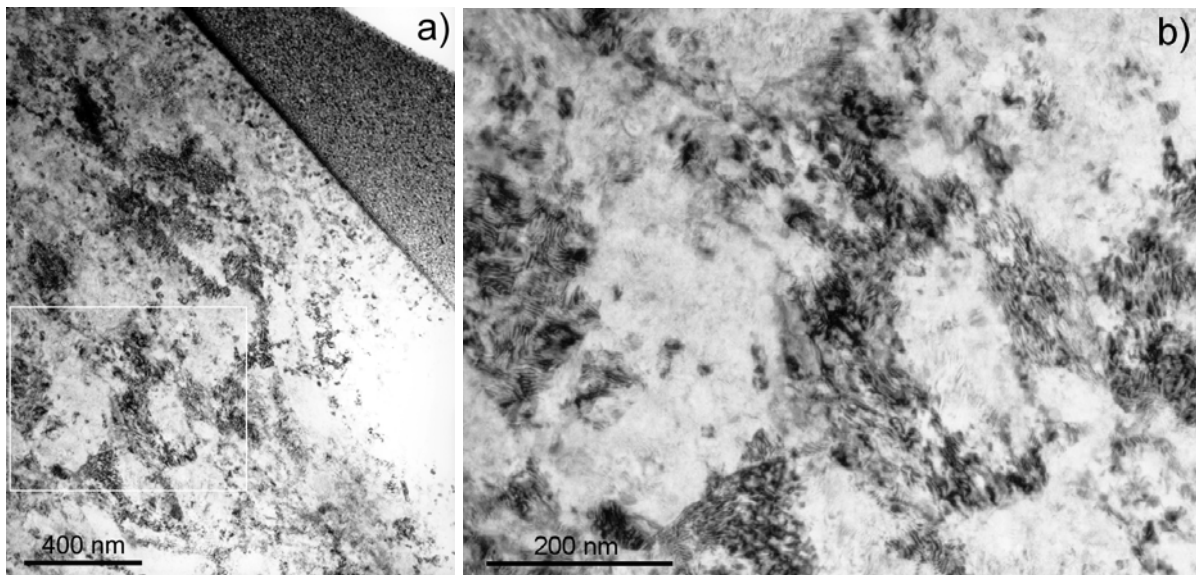


Figura 6.8. a) Imagen de TEM del límite entre la capa recristalizada y la deformada en la vertiente de la huella de rayado; b) detalle de la capa deformada, donde puede verse una gran densidad de dislocaciones así como patrones de Moiré.

La figura 6.9a) es una imagen de HRTEM de una zona con alta densidad de dislocaciones, lo que se evidencia por el fuerte contraste (zonas oscuras) que presenta. Puede verse la similitud entre esta imagen y las figuras 5.18 y 5.19, pertenecientes a la zona deformada en el material desbastado.

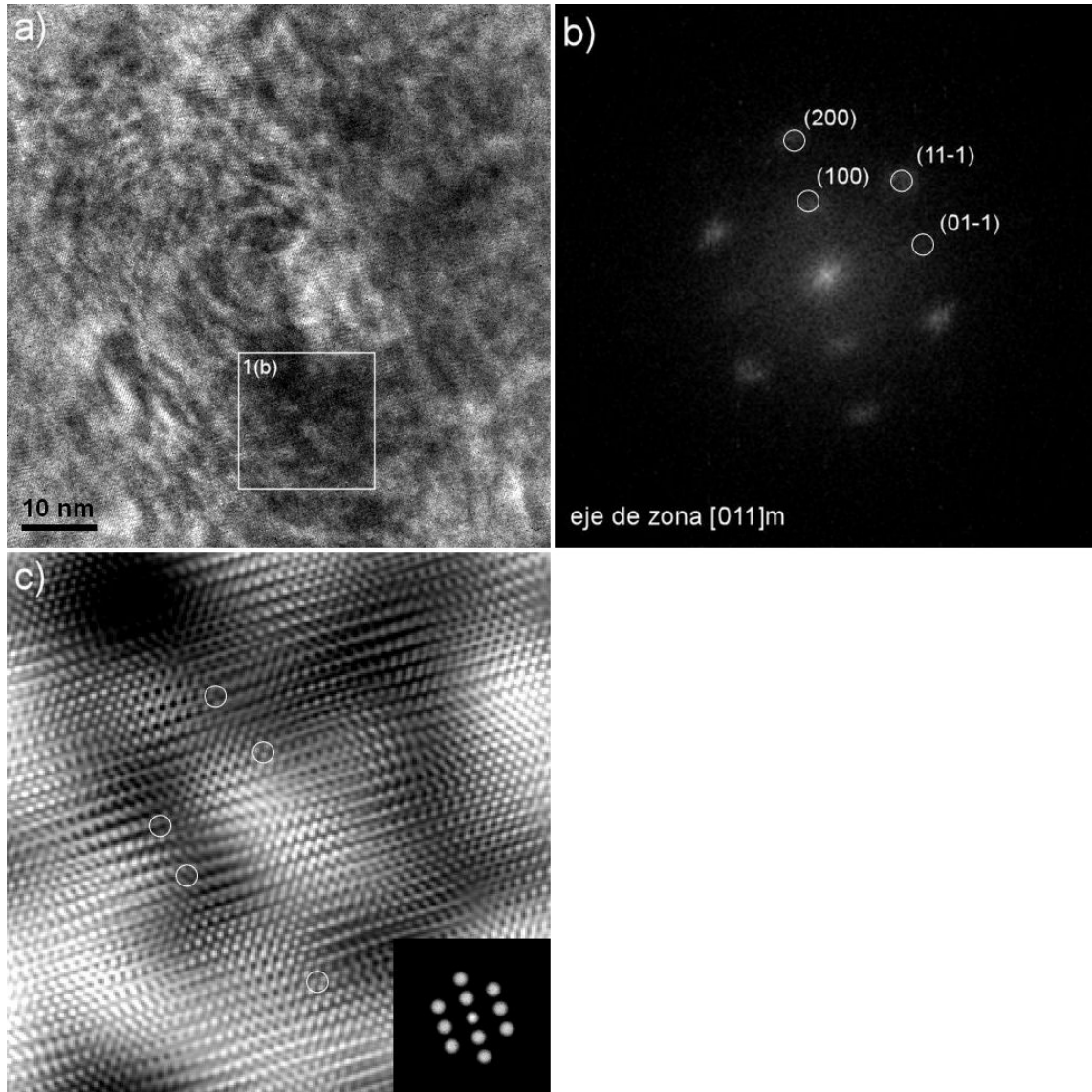


Figura 6.9. a) Imagen de alta resolución de una zona con alta densidad de dislocaciones; b) FFT de la zona marcada en el recuadro en a), la estructura fue identificada como fase monoclinica en el eje de zona [011]; c) imagen filtrada del recuadro en a), en círculos blanco se resaltan algunas de las dislocaciones de borde observadas.

De la zona enmarcada en esta figura 6.9a), se obtuvo la FFT mostrada en la figura 6.9b). Como puede verse en estas imágenes, la distorsión de la estructura es tan alta que no permite obtener un patrón de puntos bien definidos. Y por el contrario, se obtiene un patrón cuyos puntos son difusos a pesar de haber seleccionado una zona pequeña, como la remarcada. A partir de esta FFT, pudo identificarse la estructura cristalina monoclinica en el

eje de zona $[110]_m$. Esta identificación solo pudo hacerse, por que este eje de zona en particular presenta las reflexiones correspondientes a los planos $(01-1)_m$ y $(100)_m$. Las distancias interplanares de estos planos es tan grande (3.69\AA y 5.08\AA respectivamente), que puede diferenciarse fácilmente de la fase tetragonal.

En otras zonas de la imagen, se encontró evidencia de un cambio de estructura (tetragonal?), el cual no pudo identificarse sin ambigüedad debido a la gran distorsión de la red y lo poco definido de las FFT. Finalmente, la figura 6.9c) muestra la imagen filtrada de la zona remarcada. En esta imagen se observan dislocaciones de borde (indicadas con círculos blancos), las cuales pueden ser fácilmente asociadas al contraste oscuro de la imagen.

La zona recristalizada justo debajo del vértice de la huella (figura 6.10a) muestra una microestructura fina cerca de la superficie y material deformado por debajo, con una frontera bien definida entre ambas capas. A diferencia de las celdas de dislocaciones bien definidas observadas en la imagen anterior, ahora las zonas claras son más estrechas y poco frecuentes, lo que indica que la deformación ha progresado en esta zona. El recuadro en la figura 6.10a) indica la zona ampliada de la figura 6.10b), observándose granos con un diámetro de aproximadamente 20 nm similar a la capa recristalizada en la muestra desbastada.

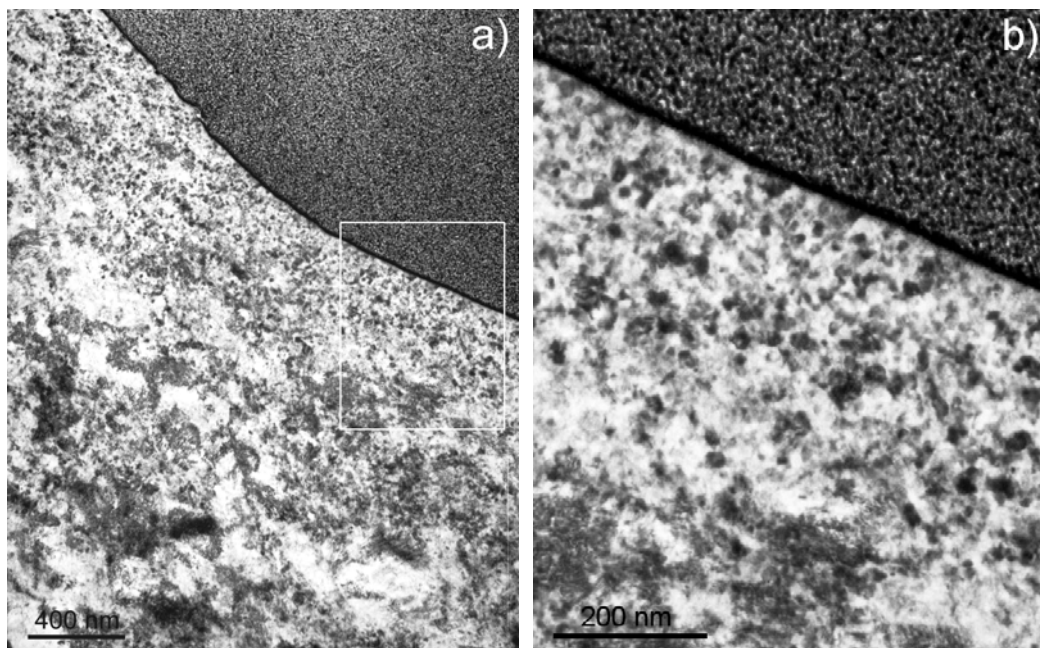


Figura 6.10. a) Imagen de TEM del límite entre la capa recristalizada y la deformada en el vértice de la huella de rayado; b) detalle de la capa recristalizada, donde puede verse la microestructura fina con granos de 20 nm aproximadamente.

La figura 6.11 muestra la caracterización de esta capa recristalizada mediante HRTEM, se detectan granos nanométricos de entre 10 y 20 nm (figura 6.11a). La FFT correspondiente a esta imagen presenta espectros en forma de anillos al igual que en el caso del material desbastado (figura 5.24), indicando que los granos están orientados de forma aleatoria.

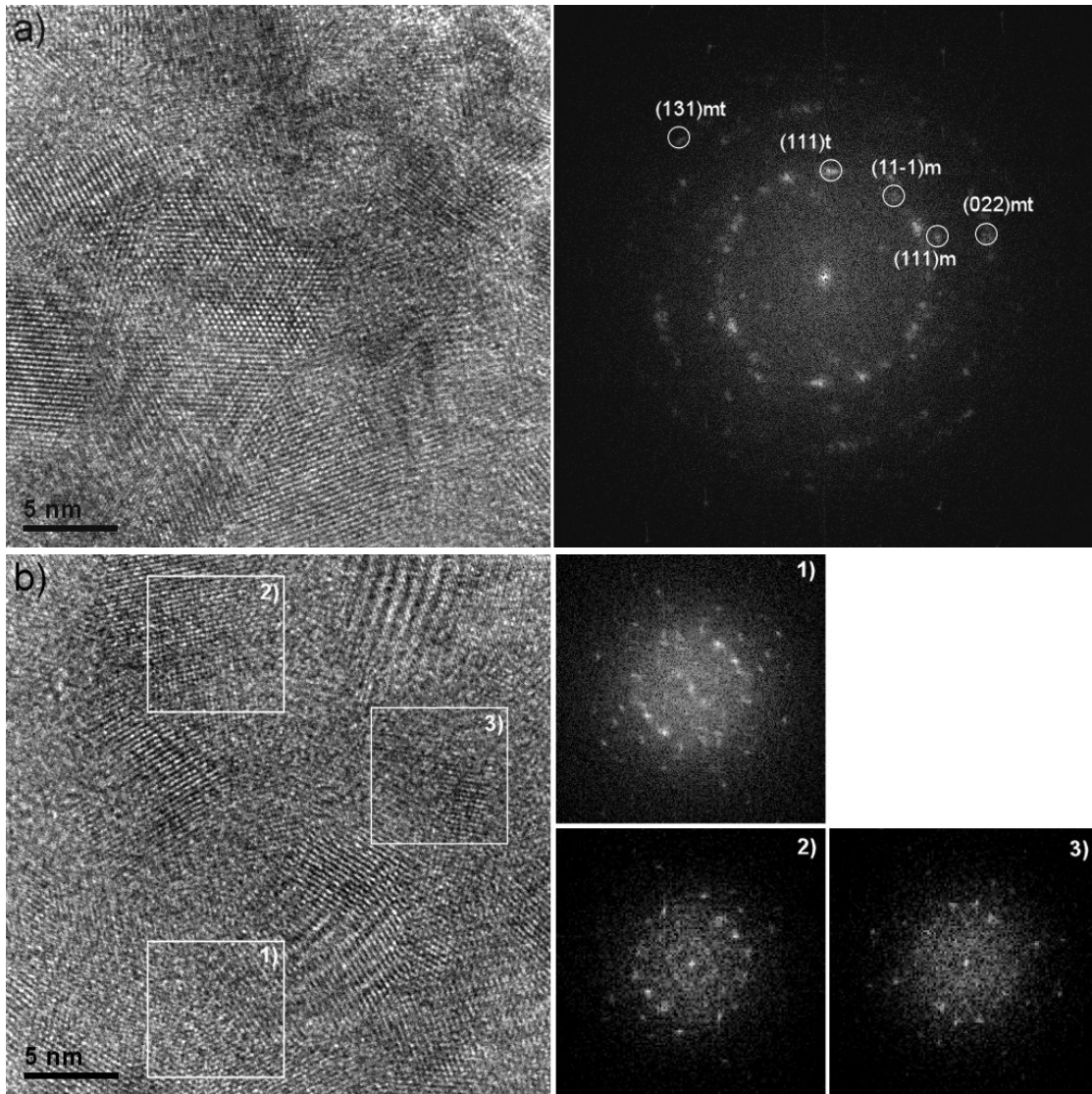


Figura 6.11. a) Imagen de HRTEM de la capa recristalizada mediante HRTEM, se observan granos nanométricos de entre 10 y 20 nm. La FFT correspondiente a esta imagen y mostrada a la izquierda de ésta, donde se identificaron las distancias interplanares tanto de la fase tetragonal como monoclinica; b) imagen de HRTEM de otras zona en la capa recristalizada, los recuadros indican las zonas de donde se obtuvieron las FFT mostradas en la parte izquierda (indicadas con los números 1, 2, 3). Estas FFT no pudieron ser indexadas debido a que presentan múltiples reflexiones, aún en zonas tan pequeñas como 8x8 nm.

En esta imagen, se identificaron las distancias interplanares tanto de la fase tetragonal como de la monoclinica. Al igual que en el caso del material desbastado, sólo pudieron identificarse en las reflexiones correspondientes a los planos (-111) y (111)

monoclínicos y (111) tetragonal, además del plano (220) y (131) que no fue posible asignar a una sola de las fases dada la similitud de la distancia interplanar. Sin embargo, no fue posible analizar la orientación cristalina de granos individuales (como en las figuras 5.25 y 5.26), debido a que no se obtuvieron FFT bien definidas. En la figura 6.11b) se muestra otra zona de la capa recristalizada, donde los recuadros indican las zonas de donde se obtuvieron las FFT mostradas en la parte izquierda (indicadas con los números 1, 2, 3). Es fácil ver en esta imagen que las FFT de zonas muy pequeñas (8x8 nm) presentan múltiples reflexiones, lo que indica que existen múltiples orientaciones en la misma zona. Así, no fue posible obtener un espectro que permitiera identificar no solo la fase presente, sino su orientación respecto al plano de la muestra. Por esta razón, no fue posible determinar la presencia de algún tipo de textura como en el caso de la muestra desbastada. La razón de esta diferencia con respecto a la muestra desbastada, puede deberse a la preparación de la lámina. Al tener cristales con tamaño nanométrico es muy probable que existan varios cristales sobrepuestos dentro del espesor de la muestra. En la figura 6.11, pueden verse una gran cantidad de patrones de Moiré que indicarían que la muestra es muy gruesa. Así, es probable que las FFT mostradas en la figura 6.11 sean producto de la interferencia de muchos granos.

La figura 6.12 es la imagen de microscopía electrónica de transmisión correspondiente a la zona del apilamiento remarcada en la figura 6.6. Observando la imagen de izquierda a derecha, se puede ver primero la superficie del material seguida del apilamiento en el borde del surco y finalmente una superficie inclinada que corresponde a la vertiente del mismo.

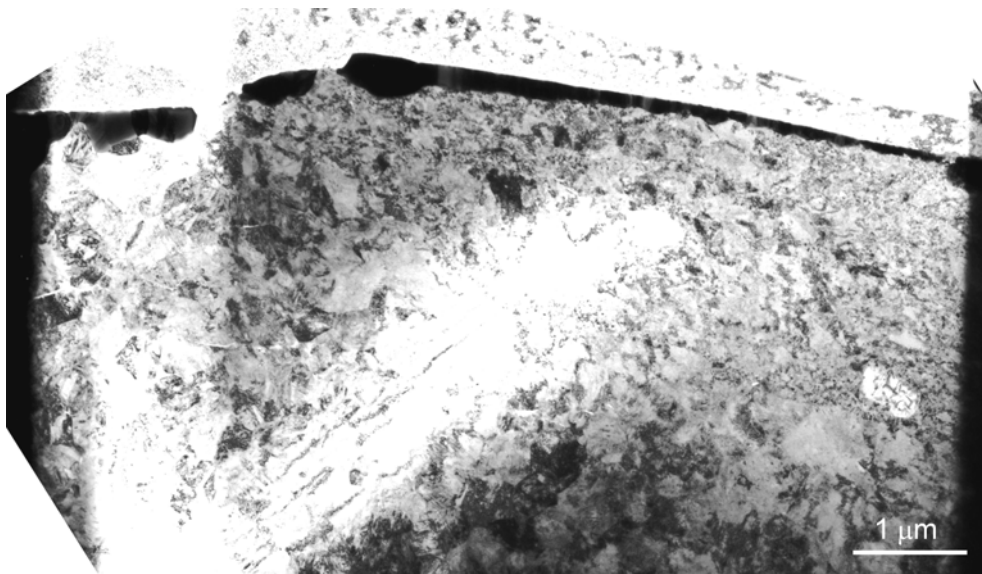


Figura 6.12. Imagen de TEM de la zona del apilamiento en la huella de rayado, se observa la zona deformada cerca de la superficie en el vértice de la huella así como la superficie (izquierda).

En lo que respecta a la microestructura subsuperficial, al igual que en la zona del vértice, se observa una capa de granos deformados debajo de la huella, que alcanza una profundidad de aproximadamente 3 μm en la zona más cercana al centro de la huella y que disminuye progresivamente al acercarse al borde, para desaparecer exactamente en el punto donde comienza el apilamiento. Con lo cual la zona subsuperficial aledaña al surco (incluido el apilamiento) está exenta de deformación, o en otras palabras, la deformación plástica sólo ocurre justo debajo de la huella. Por otro lado, sólo se evidencia una capa recristalizada cerca de la superficie en la parte derecha de la imagen, es decir, en la parte más cercana al centro de la huella y, aproximadamente, hasta la mitad de la vertiente.

En esta figura (6.12), se destaca una estructura que cruza diagonalmente la imagen (zona más clara), que comienza en un grano que no presenta deformación y a partir del cual se observan granos severamente alargados. Dado que esta zona es muy delgada, se observa mucho brillo debido al paso de una gran cantidad de electrones y se analizará en detalle más adelante. Finalmente, por debajo de esta zona deformada se presenta la microestructura del material AS, donde los granos muestran placas de martensita debido a la transformación de fase t-m.

La figura 6.13 muestra la frontera bien definida entre la capa transformada y la capa deformada, como en el caso de la muestra desbastada, pudiéndose observar claramente la transición de una capa a otra (indicado con líneas discontinuas en la figura). Es más, si se observa en detalle la figura 6.13, puede verse como el grano oscuro situado justo en el límite de ambas capas en el centro de la imagen, se divide en dos presentando mucha deformación en la parte superior y manteniendo su forma equiaxial en la parte inferior.

Este cambio drástico en la microestructura, indicaría que la tensión necesaria para la deformación plástica del material es discreta, es decir que requiere un valor mínimo por debajo del cual no ocurrirá dicha deformación. En la figura 6.13, la línea del contorno del campo de tensiones correspondiente al valor de la tensión de fluencia pasa exactamente por la línea discontinua indicada en la imagen (una aproximación grosera de esta tensión sería igual a 1/3 de la dureza, es decir ~ 4.6 GPa).

La figura 6.14 muestra en detalle la zona del apilamiento. En la parte izquierda de la imagen se encuentra la superficie adyacente al surco de rayado, donde no son evidentes los severos daños microestructurales que si están presentes en la subsuperficie del surco. Además, en la parte derecha se ve el apilamiento el cual está formado por el flujo de material deformado plásticamente. En este caso, también es posible observar un límite muy bien definido entre ambas zonas. Otro punto importante a resaltar en esta imagen, es la

presencia de microfisuras intergranulares (indicada con una flecha en la imagen) justo en la zona no deformada en el borde de la huella, siendo ésta la única en toda la muestra donde fue posible observarlas.

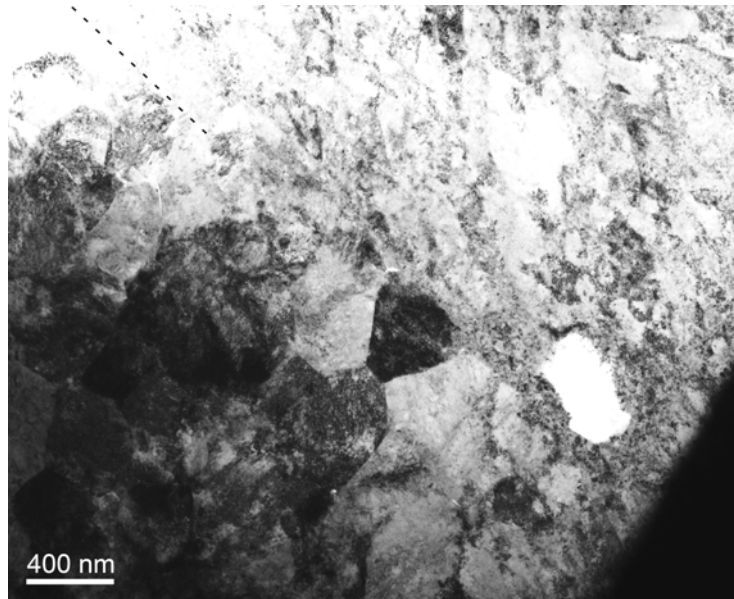


Figura 6.13. Imagen de TEM del límite entre la capa deformada y la capa transformada, puede verse la abrupta transición de una capa a otra (indicado con líneas discontinuas). Los granos ubicados justo en el límite de ambas capas son divididos en dos, presentando mucha deformación en la parte superior y manteniendo su forma equiaxial en la parte inferior.

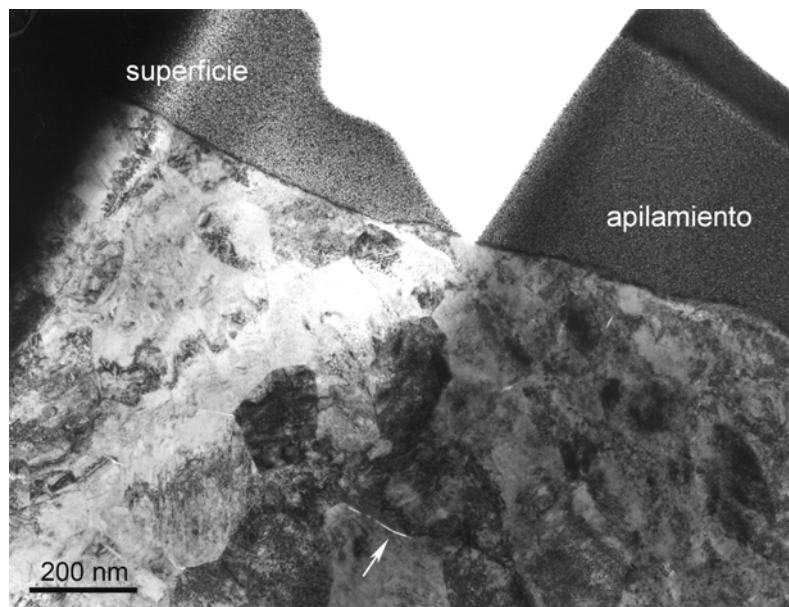


Figura 6.14. Imagen TEM de la zona del apilamiento en la huella de rayado, a la izquierda se encuentra la superficie donde los granos no han sufrido ningún cambio importante. Mientras que en la zona del apilamiento, a la derecha, se observan los cambios producidos por el flujo de material deformado plásticamente. La flecha blanca en la parte inferior indica la presencia de microgrietas, esta zona coincide con la región de máxima tensión de tracción durante el contacto.

La ubicación de estas grietas coincide con la región de máxima tensión de tracción del campo de tensiones de una indentación durante el contacto de una partícula con una superficie (véase sección 5.5.5). En el área de contacto, todas las componentes de la tensión son de compresión (hidrostática para un sólido incompresible) y de tracción en la dirección tangencial fuera del círculo de contacto, mientras que su magnitud es función de la carga aplicada y del material ensayado. Así pues, las tensiones de tracción en los laterales del surco son las responsables de producir estas fisuras en el material, que en el caso de ocurrir múltiples eventos de rayado, llevarán a la pérdida de material tal como se observó en el material desbastado.

Deformación de la fase cúbica

Analizando la figura 6.12 se observa una estructura que cruza en diagonal a la imagen y que comienza en un grano que no presenta deformación, el cual es mostrado ahora en detalle en la figura 6.15. En la figura 6.15a) se presenta una imagen de campo claro de este grano, el cual adopta la forma y tamaño característicos del material AS. Sin embargo, a partir del espectro de difracción de electrones de área selecta pudo identificarse que este grano es de fase cúbica en el eje de zona [100] (figura 6.15c). La característica más destacable de esta imagen, es que el grano casi inalterado aparece embebido completamente en material altamente deformado plásticamente. Observándose únicamente algunas dislocaciones (líneas oscuras) en su interior que pueden apreciarse mejor en la imagen en negativo (figura 6.15b).

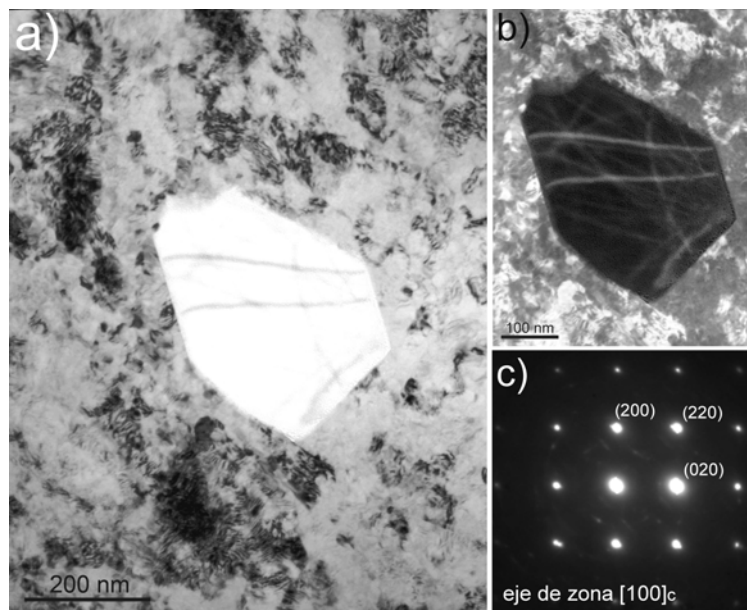


Figura 6.15. a) Imagen de campo claro de un grano de fase cúbica en el eje de zona [100], el cual esta embebido en la capa deformada; b) imagen en negativo que resalta las dislocaciones en el grano y que lo cruzan de izquierda a derecha; c) patrón de difracción de electrones del grano en a).

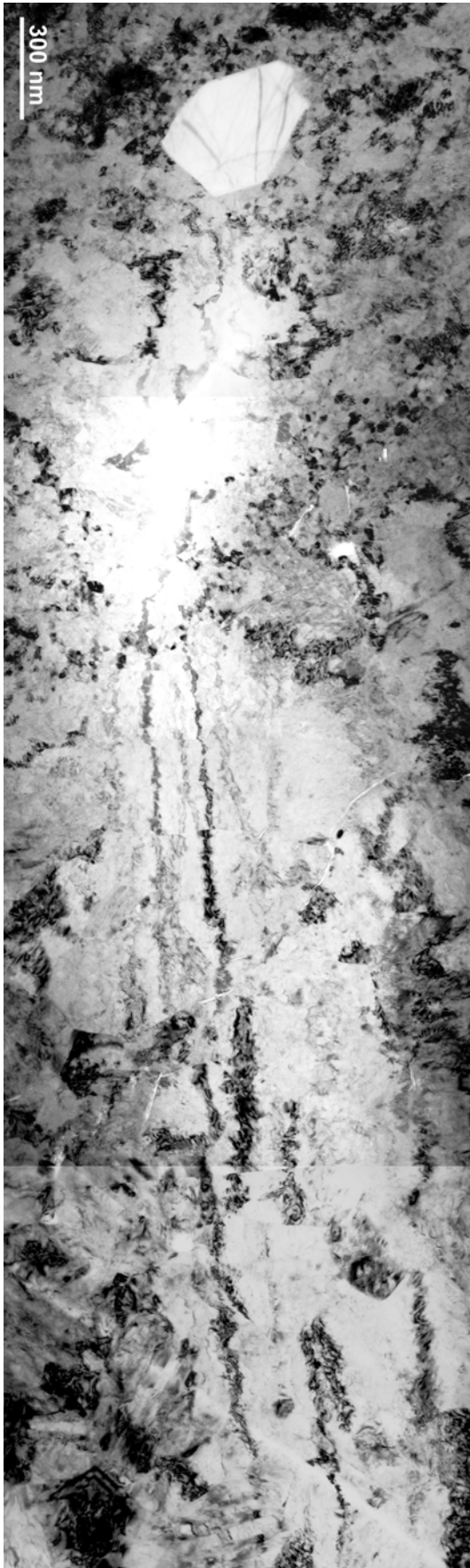


Figura 6.16. Imagen de TEM del grano cúbico de la figura 6.15, así como de la zona aledaña a éste. Esta imagen es semejante a un cometa, con el grano representando al núcleo mientras que el material deformado detrás de éste correspondería a la cola. El aspecto de esta “cola” presenta estructuras (granos) altamente deformadas con relaciones de forma (cociente entre el espesor y la longitud) de alrededor de 1/25.

En esta figura, se observa que la mayoría de dislocaciones cruzan el grano de izquierda a derecha. Este comportamiento concuerda con los altos valores de dureza que presenta esta fase [GAJ09].

La figura 6.16 es una imagen a menos aumento del grano cúbico de la figura 6.15 así como de la zona aledaña a éste, en donde una de las vertientes de la huella residual está ubicada en la parte izquierda de la imagen (más cercana al grano). Esta imagen se asemeja a la de un cometa, donde el grano representa al núcleo mientras que el material deformado detrás de éste correspondería a la cola. El aspecto de esta “cola” presenta estructuras altamente deformadas con relaciones de forma (cociente entre el espesor y la longitud) de alrededor de 1/25. Este valor es distinto del encontrado en las celdas de dislocaciones observadas en la capa 2 de la muestra desbasta (similares a las encontradas en la misma capa en la muestra rayada), las cuales presentan una relación de forma no mayor a 1/3.

Estas estructuras altamente alargadas se extienden una distancia de 5 μm aproximadamente del grano cúbico y presentan bandas alternadas claras y oscuras con una mayor densidad de dislocaciones en estas últimas. En la parte derecha de la imagen, justo debajo de los granos deformados, puede identificarse fácilmente un grano del material AS con placas de martensita inducidas por la transformación t-m, lo cual evidencia un cambio abrupto en la microestructura del material en un rango de distancia muy pequeño. No queda claro, si el flujo de material plásticamente deformado que forma la cola de esta estructura es debido al campo de tensiones propio del contacto. O, si por el contrario, el grano cúbico produjo un cambio en los contornos de dicho campo (debido a su mayor dureza) lo que provocó que el material fluyera a su alrededor produciendo la microestructura observada.

6.3.3 Observaciones de la microestructura subsuperficial del material indentado

La figura 6.17 muestra la imagen de microscopía electrónica de transmisión del material indentado, donde se indica la posición del vértice. Los cambios microestructurales en esta muestra no fueron tan severos como los observados en la muestra rayada y desbastada.

En toda la sección de la muestra, se pudieron ver los granos equiaxiales de 300 nm de diámetro, conteniendo placas de martensita producto de la transformación t-m. Por otro lado, sólo pudo observarse material deformado plásticamente en una pequeña zona justo debajo del vértice del indentador, la cual sólo se extiende un par de micras a cada lado del vértice y menos de una micra en profundidad. Los granos en esta zona presentaron una forma achatada con un gran contraste por deformación siendo posible observar algunas

dislocaciones en su interior. A diferencia del material rayado, no se observaron celdas de dislocaciones o material recristalizado.

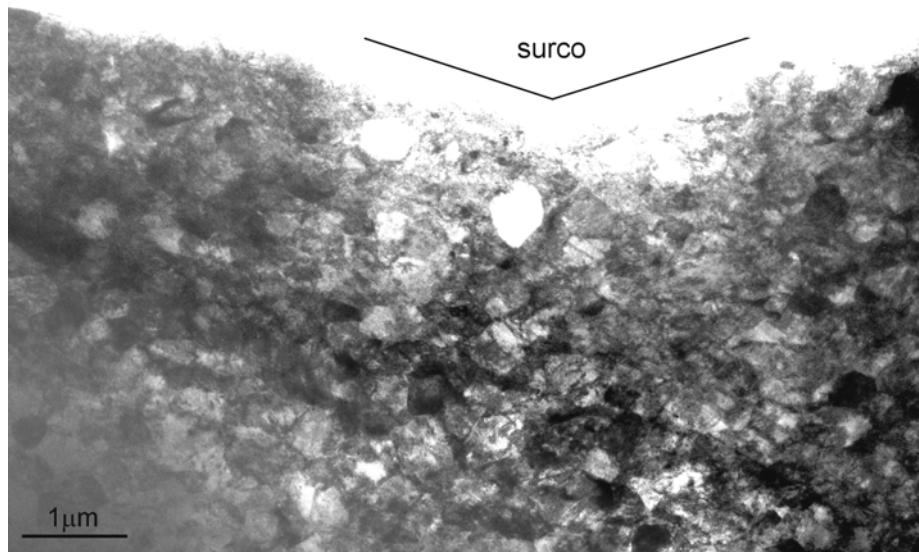


Figura 6.17. Imagen de TEM de la zona del vértice de la huella de indentación, se observa la microestructura del material AS (granos equiaxiales de 300 nm de diámetro) conteniendo placas de martesita producto de la transformación t-m. Por otro lado, sólo pudo observarse material deformado en una pequeña zona justo debajo del vértice del indentador.

6.4 Discusión

6.4.1 Cambios microestructurales generados durante ensayos de indentación y rayado y su relación con el campo de tensiones

En la circona y de acuerdo con los experimentos mostrados en este y anteriores capítulos, existen dos mecanismos de deformación inelástica que gobiernan la respuesta del material. Por un lado, está la transformación de fase t-m y por otro la deformación plástica (movimiento de dislocaciones). Para entender la deformación que lleva al cambio en la microestructura después del ensayo de rayado y de indentación, se debe considerar el campo de tensiones creado durante el contacto en cada caso.

Existen expresiones para el campo elástico producido por una esfera en contacto (sin fricción) con un sólido semiinfinito, basados en las soluciones de Hertz para la distribución de presión [HER96] [MOR22] [HUB40] [JOH85] [LAW88]. Para una esfera en contacto con una superficie, la deformación es inicialmente elástica y la deformación plástica del material se inicia a una distancia debajo de la zona de contacto en la zona de máxima tensión de cizalla, que está ubicada a una profundidad de 0.48 del radio de contacto, con una magnitud de 0.31 de la presión máxima (P_{max}). La tensión de cizalla máxima también se puede

expresar en términos de la tensión de fluencia a compresión (σ_Y) de acuerdo con la expresión $\tau_{\max} = \sigma_Y / 2$. Entonces la presión media para la fluencia (p_Y) es aproximadamente igual a $1.1\sigma_Y$. A medida que aumenta la presión por encima del valor necesario para la fluencia plástica, la zona plástica se expande (hacia los lados y en profundidad) hasta alcanzar la superficie.

En indentaciones puntiagudas, como son las indentaciones Vickers estudiadas aquí, la alta concentración de tensiones en la punta del indentador induce plasticidad desde el inicio del contacto. Al igual que con punta esféricas, la activación de la deformación plástica estará activada y controlada por la componente de cizalla. Los campos de tensión elástica en una indentación cónica se ilustran en la figura 6.18 [FIS04], donde los contornos de tensión están dados en términos de la presión media (p_m) (que depende únicamente del ángulo del cono). La imagen 6.18a) corresponde a la tensión principal σ_1 la cual está concentrada en la superficie con su valor máximo en el círculo de contacto. Las figuras 6.18 b) y c), corresponden a la tensión principal σ_3 (compresión) y a la tensión de cizalla τ_{13} , las cuales presentan su máximo valor en el eje de carga cerca de la superficie.

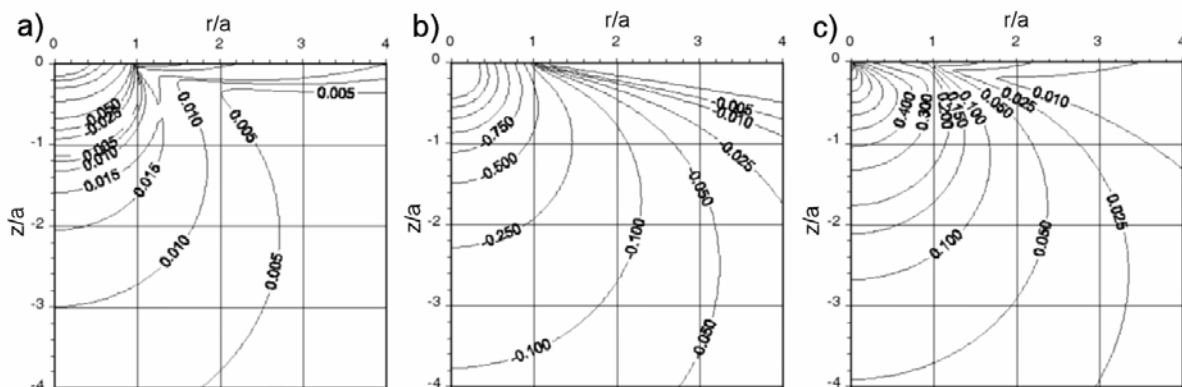


Figura 6.18. Contornos del campo de tensiones para una indentación cónica en términos de la presión media (p_m) para $\nu=0.26$: a) tensión normal principal, σ_1 ; b) tensión normal principal, σ_3 ; c) tensión de cizalla principal, $\tau_{13} = 1/2 (\sigma_1 - \sigma_3)$. Las distancias r y z están normalizadas respecto al radio de contacto a [FIS04].

En la región de plasticidad, los campos de tensiones elásticos (tanto en indentación esférica como puntiaguda) son modificados y no existen soluciones analíticas para la transición elásto-plástica. De este modo, aunque el análisis de daño plástico (o cuasi-plástico) a partir de los contornos de tensiones elásticos no es estrictamente correcto, sí permite la estimación de la distribución y naturaleza de las tensiones de modo que puedan predecirse donde se inicia la plasticidad o las transformaciones de fase.

En el estudio del rayado existen muchos trabajos que modelizan este ensayo como una indentación deslizante, donde en el punto de contacto se aplican simultáneamente una fuerza normal (F_N) y una tangencial (F_T) [AHN98] [SUB02] [WAN02] [SUB05] [JIN07]. Así, el campo de tensiones producido durante el ensayo de rayado, será la superposición del campo debido a la fuerza normal (que dependerá del tipo de indentador utilizado: esférico, cónico o piramidal) y el campo de tensiones debido a la fuerza tangencial. Este tipo de aproximación es muy utilizado para analizar como cambia el estado de tensiones (que en esencia es el mismo que en una indentación) delante y detrás del indentador durante su movimiento. Así, durante el movimiento de la punta se producirá delante del indentador una tensión de compresión, debido a la acumulación de material deformado (y del material elástico ubicado más allá de éste) y una tracción detrás, producida por la recuperación elástica del material una vez que el indentador ha pasado.

En materiales frágiles, el enfoque anterior (tanto para indentación como para rayado) es útil para predecir la aparición de distintos sistemas de daño frágil como el microagrietamiento [GSR08]. Sin embargo, no proporciona información del comportamiento en el régimen plástico.

Un parámetro útil para describir el comportamiento plástico es la relación entre el módulo elástico y el límite elástico (E/σ_y) [JOH85]. En materiales con un alto cociente E/σ_y , el material deformado plásticamente es desplazado hacia el radio de contacto, apilándose en la superficie alrededor del indentador. Por el contrario, en materiales con bajo cociente E/σ_y , la zona plástica está contenida en los límites del radio de contacto y la deformación elástica es capaz de acomodar el volumen de la indentación. Algunos autores [BFH01] [BUC02], han modelizado el comportamiento plástico del material a partir de un factor reológico definido como $X = (E/\sigma_y) \cot \theta$, donde θ es el semiángulo del cono del indentador. Este enfoque, permitió a los autores calcular la distribución de deformación plástica por medio de simulaciones por elementos finitos, para varios materiales perfectamente elasto-plásticos sometidos a ensayos de indentación y rayado.

La figura 6.19, presenta la distribución de deformación plástica calculada por Bucaille et. al [BUC02], para un material con un factor reológico de 10 (aplicable para metales duros y cerámicas) sometido a indentación y rayado. La forma de estas distribuciones muestra que la mayor deformación en ambos casos, ocurre cerca de la punta del indentador y disminuye a medida que nos alejamos de ésta. Para la indentación, el valor de deformación es bajo y se concentra en un pequeño volumen de la superficie. Mientras que en el rayado, la deformación plástica abarca una zona mucho mayor y alcanza valores significativamente

más elevados en comparación con la indentación. También se observa un pronunciado apilamiento alrededor del indentador como consecuencia del acomodo del mayor volumen de material deformado plásticamente, el cual no es posible acomodar elásticamente debido a las propiedades elásticas impuestas en la simulación (a partir de las propiedades del material).

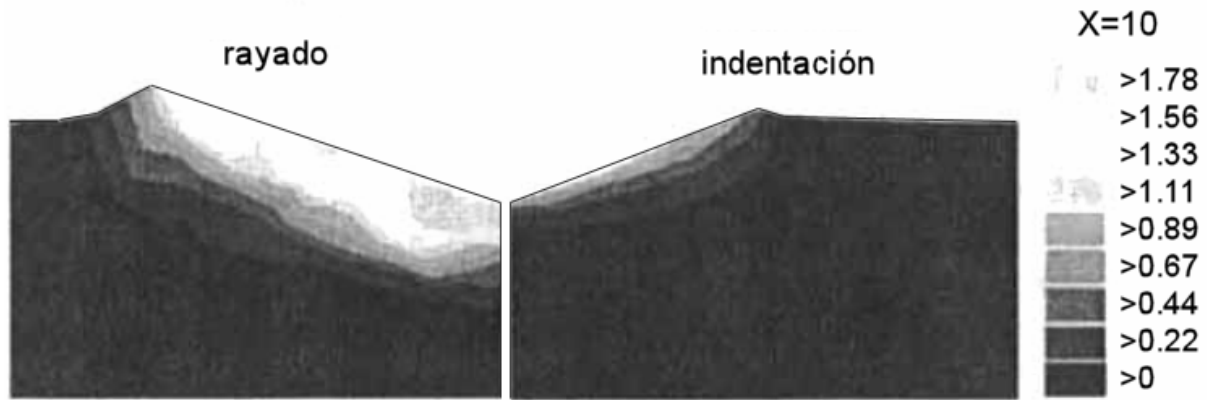


Figura 6.19. Mapas de deformación plástica debajo (sección transversal) de huellas de indentación y rayado, para un material con un factor reológico (X) de 10 [BUC02].

La distribución de deformación plástica predicha por estos autores [BFH01] [BUC02], para materiales con propiedades elasto/plásticas comparables a las de la circonita sometidos a ensayos de indentación y rayado, concuerda muy bien con los cambios microestructurales observados experimentalmente en este trabajo. Así en indentación, la deformación plástica se concentró en la superficie en una región muy estrecha cerca de la punta del indentador (figura 6.17). En el rayado, la zona deformada plásticamente se extendió a través de una zona mucho más amplia. Esta diferencia se debe a la ocurrencia de una importante tensión de cizalla debido a la fricción del indentador con la superficie, que proporciona energía adicional para la deformación justo en la superficie. Experimentalmente, también se observó la aparición de un apilamiento más pronunciado en el rayado, probablemente tanto para acomodar el mayor volumen deformado, como por el flujo de material extruido durante el movimiento del indentador.

La distribución de fase monoclinica debajo de la huella de rayado, coincide con la distribución de deformación. Esta coincidencia indica que la misma tensión que gobierna la deformación del material, gobierna también la transformación de fase. Justo en la superficie existe una gran tensión de cizalla producida por la fricción entre la punta y el material, la cual se superpone a la tensión inducida por el propio contacto. Es bien conocido que este tipo de tensiones, promueve la transformación de fase t-m. Además de que durante el rayado parte del material deformado plásticamente es expulsado por los laterales, lo cual libera la tensión

de compresión acumulada delante del indentador. Así, parte de la tensión hidrostática (compresión) que puede llegar a limitar la transformación en la zona plástica debajo del indentador es liberada, favoreciendo la transformación.

Por otro lado, la distribución de fase monoclinica debajo de la huella de indentación no coincide con la distribución de deformación. La mayor concentración de fase m se encuentra en el eje de carga a una distancia aproximadamente igual al radio de contacto. Este resultado, es similar al reportado por otros autores [DOR04] [JUY04] para la transformación de fase debajo de indentaciones Vickers, donde se resalta la similitud de la figura 6.3 con la figura 5.3.29 de la citada referencia [DOR04]. Mientras que la mayor deformación se concentra en la superficie.

En este caso, las tensiones que gobiernan la transformación y la deformación plástica son diferentes. Para la deformación, es de esperar que la plasticidad comience en la zona donde el estado de tensiones cumpla con el criterio de plasticidad, e.g. Von Mises. En el caso de una indentación puntiaguda, esto ocurrirá justo en el vértice del contacto, tal como puede verse en las simulaciones realizadas por Bucaille et. al [BUC02]. Por otro lado, la distribución de fase monoclinica m ha sido relacionada con la máxima tensión de cizalla producida durante el contacto. En el caso de indentación esférica, esta tensión se encuentra ubicada aproximadamente en la misma zona donde se observa la máxima concentración de fase m (figura 6.3), es decir en el eje de carga a una profundidad de 0.48 del radio de contacto (r_c). Sin embargo, en el caso de una indentación puntiaguda, esta tensión máxima se encuentra justo en la superficie (ver figura 6.18c) por lo que si esta tensión controla la transformación debería observarse mayor transformación en la superficie. Esta discrepancia, entre los contornos de tensiones y la distribución de fase, puede deberse a las tensiones de compresión que se producen en la zona plástica (semiesférica) debajo de la indentación (ver figura 6.18b). Como se mostró en el capítulo anterior (desbaste), las tensiones de compresión inhiben la transformación t-m, debido a la imposición de una fuerza que se opone a la expansión volumétrica involucrada en la transformación. Así, durante el inicio de la indentación es posible que la transformación siga los contornos de cizalla máxima, sin embargo una vez se desarrolle la zona plástica o las tensiones de compresión sean suficientemente elevadas dicha transformación se detendrá. La distribución de fase monoclinica observada experimentalmente, es pues el resultado de la superposición de dos efectos. Por una parte seguiría los contornos de tensiones de cizalla máxima (que promueven la transformación) y por otro, evitaría a los contornos de tensiones de compresión (que la inhiben) y, por tanto, presentará un valor superior en los puntos en que las tensiones de compresión sean mínimas.

6.4.2 Relación entre las fases cúbica y romboédrica

La figuras 6.15 y 6.16, muestra que la fase cúbica presenta mecanismos de deformación muy diferentes a los de las fases tetragonal y monoclinica. De acuerdo a los resultados experimentales en este trabajo, los mecanismos de deformación de la fase tetragonal (y monoclinica) frente a la aplicación de una carga pueden enumerarse (sin orden estricto) como sigue: transformación de fase t-m, cambio en dominios ferroelásticos, plasticidad (movimiento de dislocaciones), recuperación y recristalización. Sin embargo, la fase cúbica sometida a los mismos niveles de carga que producen todos los cambios mencionados en la fase t y m, no produce deformación apreciable en la fase cúbica (solo algunas dislocaciones, véase la figura 6.15). Como ha sido demostrado por Gaillard et. al. [GAJ09] mediante ensayos de indentación instrumentada, la plasticidad ocurre en la fase cúbica a presiones de contacto mucho mayores que en la fase tetragonal, lo cual concuerda con su mayor valor de dureza.

Esta evidencia, soporta la hipótesis de que el ensanchamiento del pico (111) tetragonal a 30.2° (2θ) atribuida a la fase romboédrica, está asociada a la presencia de fase cúbica [SYS85] [KMI88] [MVP93] [KJK95] [BUR97]. La presencia de importantes tensiones residuales de compresión producidas durante la transformación t-m, someterán a compresión a los granos cúbicos (un 19% de la muestra). Esta deformación será inicialmente elástica seguida de deformación plástica (deslizamiento de dislocaciones), dada la imposibilidad de transformar de la fase cúbica [GAJ09]. Debido a que dichas tensiones son biaxiales y se concentran en la superficie, la deformación elástica en la fase cúbica solo podrá relajarse hacia la superficie libre, mediante una distorsión en la dirección normal a esta siguiendo un mecanismo similar al que promueve el cambio de dominios ferroelásticos.

Esta configuración, podría ocasionar la distorsión de la fase cúbica a lo largo de la dirección [111], que se traduciría a su vez en el desplazamiento de los picos de la fase cúbica en el espectro de rayos X hacia la parte izquierda del espectro (aumento de la distancia interplanar), que produciría el ensanchamiento del pico del plano (111)_c. Así, también se explicaría el hecho de que los tratamientos a alta temperatura (alrededor de 1000°) eliminan el ensanchamiento asimétrico [KMI87] [MVP93], puesto que producen la transformación m-t relajando de este modo las tensiones residuales de compresión y así la distorsión de la fase cúbica.

La hipótesis de Ruiz et. al. [RUI96] y Denry et. al. [DEN05] sobre la formación de la fase romboédrica a partir de la fase tetragonal (transformación t-r), basados en el criterio de la menor deformación y explicada en el capítulo 1 sección 1.3.5), es improbable debido a la

capacidad que tiene esta fase para acomodar la deformación mediante otros mecanismos como transformación t-m, deformación plástica, recuperación y recristalización, antes que por distorsión (cambio en los parámetros de red).

Capítulo 7

Susceptibilidad a la degradación de 3Y-TZP desbastada

En los capítulos anteriores se estudió la microestructura subsuperficial de circona 3Y-TZP, sometida tanto a degradación hidrotérmica como a desbaste. En este último capítulo se estudia el efecto combinado de estos dos procesos. Con este fin, muestras desbastadas fueron sometidas a degradación, analizando el efecto de los cambios microestructurales del desbaste en la degradación.

La caracterización mediante espectroscopia micro-Raman, mostró que el tratamiento de degradación no produjo nueva fase monoclinica en el material desbastado. También se realizaron tratamientos térmicos de recocido con el ánimo de recuperar la microestructura original, pero sorprendentemente se encontró que el material recocido es resistente a la degradación puesto que no se detectó fase monoclinica aún después de 96 horas de exposición en autoclave. Esta resistencia a la degradación es atribuida a la textura producida por el cambio en los dominios ferroelásticos.

7.1 Tratamientos de degradación hidrotérmica en 3Y-TZP desbastada

Una vez conocidas las características subsuperficiales de la circona degradada hidrotérmicamente (capítulo 4) y desbastada (capítulo 5) y, entendidos los mecanismos que gobiernan cada uno de estos procesos, se procedió a evaluar el efecto de los cambios microestructurales inducidos por desbaste en el comportamiento frente a la degradación. Para esto, muestras de 3Y-TZP desbastadas siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.4.5, fueron degradadas en autoclave (vapor de agua) a 131°C durante periodos de tiempo de 10, 20, 48, 72 y 96 horas.

Los resultados obtenidos indicaron que el material desbastado (referido a partir de ahora como ASdes) no sufre degradación hidrotérmica. Los espectros de XRD obtenidos para todos los tiempos de degradación (incluido el más largo de 96 horas), fueron similares al de la muestra solo desbastada (figura 5.2b), es decir: ensanchamiento asimétrico del pico $(111)_t$ a $\sim 30^\circ$ (2θ), inversión de la intensidad de los picos a 34.64° y 35.22° (2θ) correspondientes a los planos $(002)_t$ y $(200)_t$ de la fase tetragonal y la presencia de una pequeña fracción de fase monoclinica ($\sim 10\%$).

Como se mostró en el capítulo 4, el material AS presenta una transformación t-m total ($V_m \approx 78\%$) para un tiempo de degradación de 96 horas, mientras que en el material desbastado y degradado durante el mismo tiempo solo se observó una pequeña cantidad de fase m. Para comprobar si el tratamiento de degradación incrementa o no la concentración de fase m en el material desbastado, se realizó un perfil de concentración mediante espectroscopia micro-Raman. Para esto se pulió la sección transversal de una muestra desbastada y degradada 96 horas, tomando medidas desde los puntos más cercanos a la superficie y avanzando en profundidad.

El resultado obtenido se presenta en la figura 7.1, donde se compara con el perfil para la muestra ASdes de la figura 5.4b). Los espectros de la figura 7.1a), corresponden a los puntos más cercanos a la superficie par ambas muestras (ASdes y ASdes/deg). Puede verse que el doblete a 180 y 191 cm^{-1} de la fase monoclinica es similar en ambos casos y no parece haber transformación de fase como producto de la degradación hidrotérmica en autoclave. Esto se confirma comparando los perfiles (figura 7.1b) y viendo que la variación de V_m con la profundidad es exactamente igual en los dos casos. Así, está claro que la concentración de fase monoclinica no cambia en el ensayo de degradación y que la cantidad de fase encontrada es originalmente producida por el desbaste tal como se ha demostrado en el capítulo 5.

Los cambios microestructurales producidos por desbaste son muy severos ya que tiene lugar transformación de fase, deformación plástica, recristalización y se generan tensiones superficiales de compresión que inhiben parcialmente la transformación. Por tanto, no es sorprendente que el desbaste influya de manera tan importante en el comportamiento frente a la degradación, incluso evitando completamente la transformación t-m.

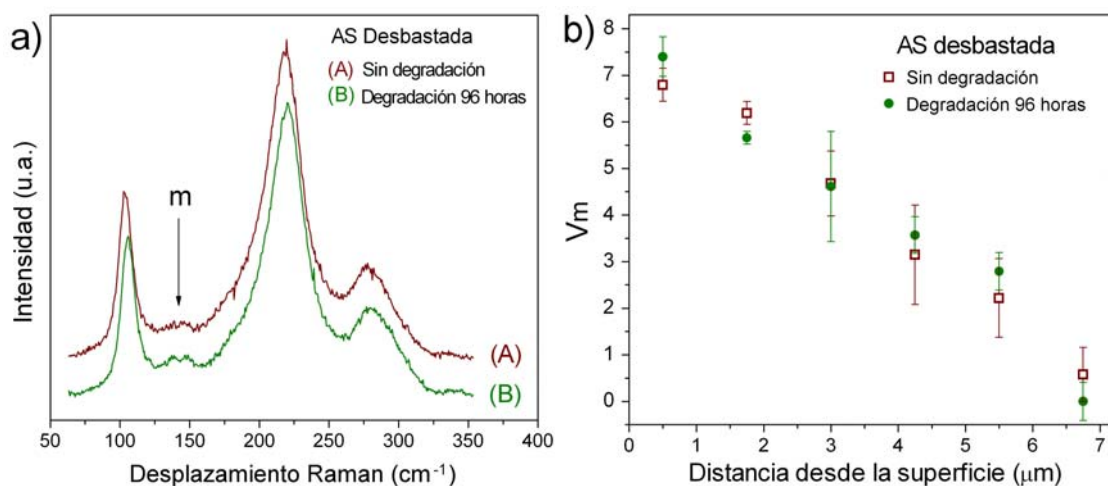


Figura 7.1. a) Espectros Raman obtenidos en la sección transversal (cerca de la superficie) de una muestra AS desbastada con y sin degradación (96h); b) comparación de los perfiles de concentración de fase m (V_m) para las mismas muestras.

7.2 Tratamientos de recocido en 3Y-TZP desbastada

De los resultados anteriores, no queda claro cual de los cambios micro estructurales observado es responsable de la resistencia a la degradación. Por un lado, las tensiones residuales de compresión pueden dificultar la formación de nueva fase monoclinica por el aumento de la barrera energética o estado de activación (aumentando el valor de U_{se} , en la ecuación 1-1). Sin embargo, la significativa reducción en el tamaño de grano del material recristalizado también podría tener el mismo efecto. Así, se optó por realizar un tratamiento de recocido a 1200 °C durante diferentes periodos de tiempo con el ánimo de revertir los cambios producidos por el desbaste y evaluar al tiempo, el cambio en la resistencia frente a la degradación.

7.2.1 Evolución de la microestructura del material desbastado con el tratamiento de recocido

La figura 7.2 muestra imágenes de AFM ($8 \times 8 \mu\text{m}$) de la superficie del material desbastado y del desbastado más recocido a 1200 °C durante 2 horas (denotado como ASdes/rec). En estas imágenes los rótulos (AL) y (AM) hacen referencia a los canales de Altura y Amplitud respectivamente, con los que fueron capturadas las imágenes. En la figura 7.2a), se muestra la topografía de la muestra ASdes donde son evidentes las características ya mencionadas en la sección 5.1 como son los surcos de desbaste y bordes irregulares. En este caso no se observa el grano del material, lo cual puede atribuirse a que la técnica no puede resolver el pequeño tamaño de grano que presenta esta muestra (10-20 nm) producto

de la recristalización por deformación (capítulo 5, sección 5.5.3), o a que no se realizó ningún tipo de tratamiento que revelase dicha microestructura.

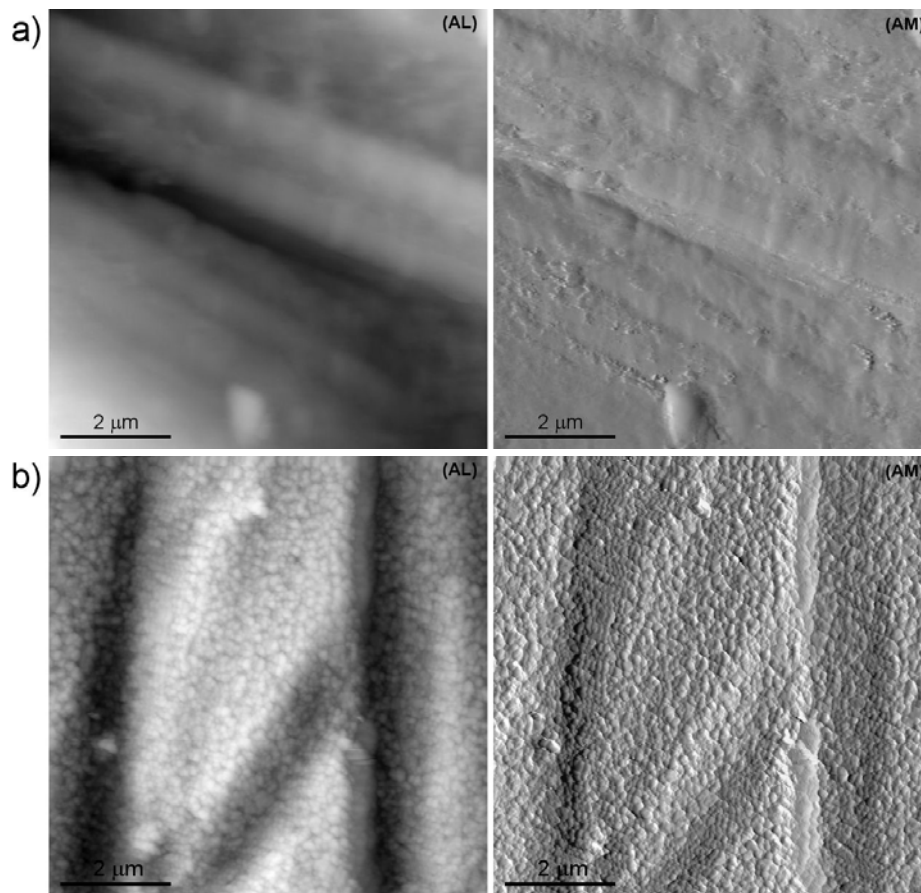


Figura 7.2. Imágenes de AFM ($8 \times 8 \mu\text{m}$) en altura (AL) y amplitud (AM) para, a) muestra AS desbastada y b) muestras AS desbastada y recocida a 1200°C durante 1 hora. Puede verse como el tratamiento térmico de recocido recupera la microestructura (tamaño de grano) del material original.

Luego de realizar el tratamiento térmico de recocido, la superficie presenta el aspecto mostrado en la figura 7.2b). En esta imagen pueden verse fácilmente los surcos de desbaste (que no cambian con el tratamiento de recocido), uno al lado derecho y otro al lado izquierdo con una zona de mayor altura en el centro. En estas imágenes el grano empieza a distinguirse, en especial en la imagen de amplitud debido al contraste que presenta. El tamaño de grano observado es similar al del material AS ($\sim 300\text{nm}$), lo que indica que a 1200°C con dos horas de tratamiento se puede recuperar el tamaño de grano inicial. Este crecimiento de grano, puede definirse como una recristalización estática ya que ocurrió posteriormente al proceso de deformación y seguramente es gobernada por los mecanismos habituales de difusión (recristalización por migración), puesto que la muestra ha sido sometida a un incremento significativo de temperatura.

También se realizó un corte mediante Haz de Iones Focalizados (FIB) para preparar una sección transversal, con el objetivo de ver la microestructura del material ASdes/rec en profundidad (figura 7.3a). El resultado se muestra en la figura 7.3b, donde puede verse que las diferentes capas observadas en el material desbastado han desaparecido dejando en su lugar una microestructura homogénea, con granos equiaxiales de $\sim 300\text{nm}$ aún justo debajo de la superficie. Este resultado nos indica que, al menos para la muestra recocida durante 2 horas, la microestructura observada en la superficie (figura 7.2) es representativa de la estructura en profundidad.

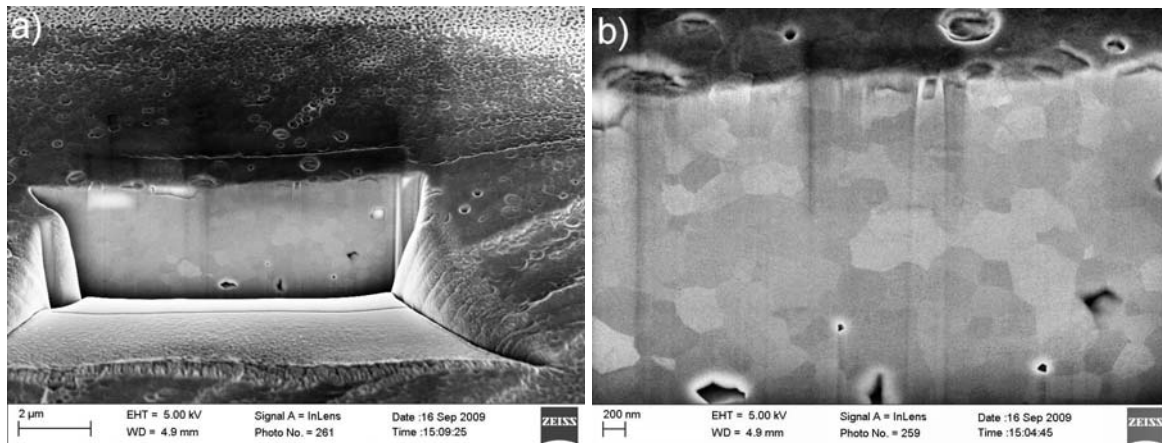


Figura 7.3. a) Sección transversal de la muestra AS desbastada y recocida (2 horas), preparada por medio de Haz de Iones Focalizados (FIB); b) microestructura del material justo debajo de la superficie, puede verse que los cambios producidos por el desbaste han sido eliminados.

Por otro lado, puesto que el recocido durante dos horas recuperó completamente el tamaño de grano original, se realizaron tratamientos a la misma temperatura durante tiempos más cortos con el ánimo de observar la evolución de la microestructuras en los pasos intermedios a los mostrados en la figura anterior. El resultado se muestra en la figura 7.4. De esta imágenes se puede ver que después de 1 minuto a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ los granos en la muestra desbastada se revelan, presentando un tamaño de aproximadamente 50 nm . Este tamaño es algo mayor al tamaño de grano observado por TEM y HRTEM en la muestra ASdes ($10\text{-}20\text{ nm}$).

Seguidamente, el grano crece gradualmente con el tiempo de tratamiento, hasta alcanzar el diámetro original luego de 1 hora. Comparando las imágenes de la figura 7.2b) y 7.4d) vemos que el tamaño de grano no varía entre el tratamiento a 1200°C durante una hora y dos horas, esto indica que el grano deja de crecer una vez ha alcanzado el tamaño del material AS (1 hora). Para lograr un grano de mayor diámetro sería necesario incrementar la temperatura por encima de la temperatura de sinterización.

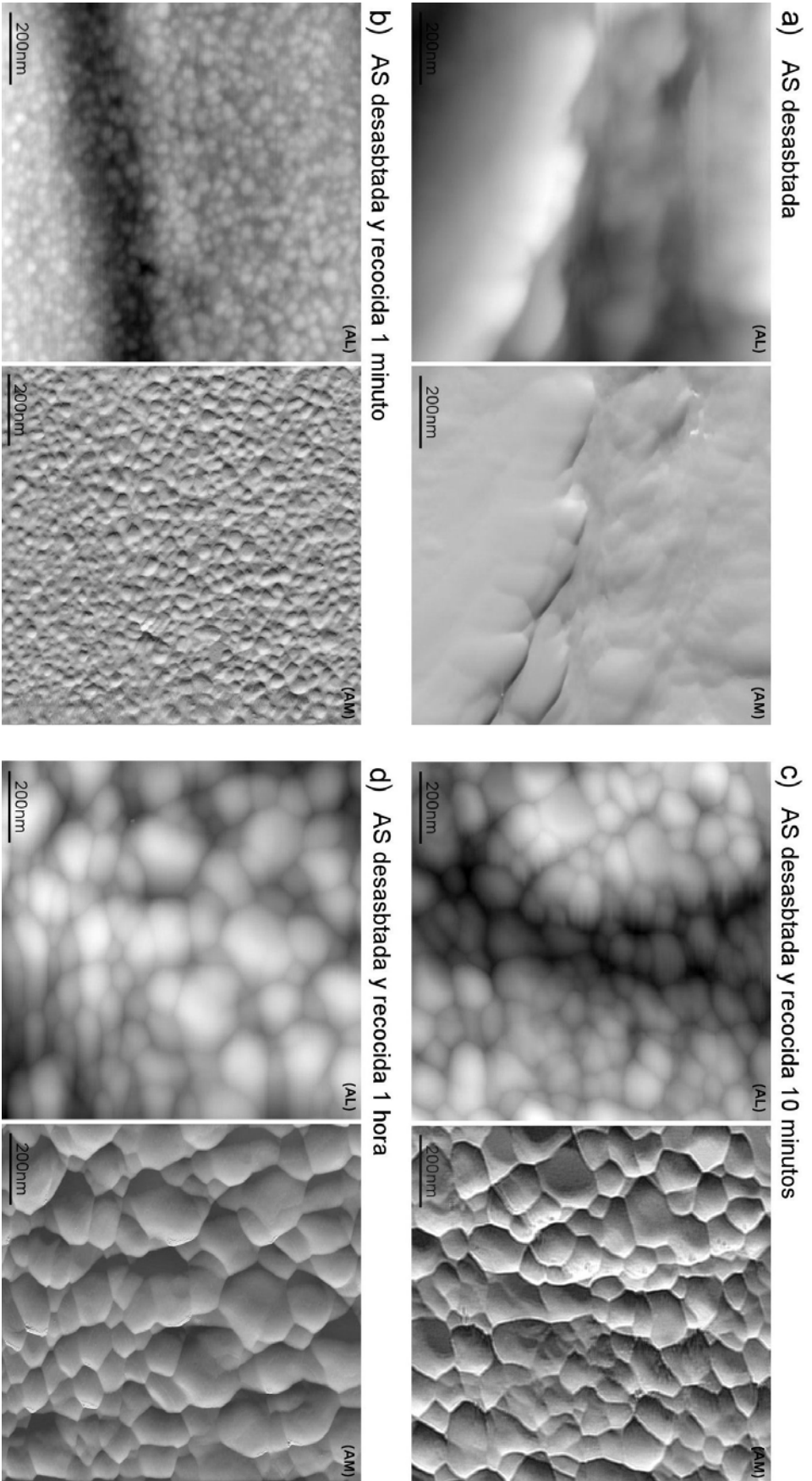


Figura 7.4. Imágenes de AFM (1x1 μm) en altura (AL) y amplitud (AM) para: a) muestra AS desbastada y b-d) muestras AS desbastada y recocido a 1200°C durante 1 minuto, 30 minutos y 1 hora, respectivamente. Puede verse como después de 1 minuto a 1200°C se revelan los granos con un tamaño de 50 nm, mientras que después de 1 hora recuperan su tamaño original.

7.2.2 Análisis de fases en el material AS desbastado y recocido

La figura 7.5 presenta el espectro de XRD del material ASdes/rec durante 1 hora. Como cabría esperar, la fase monoclinica producida por el tratamiento de desbaste es eliminada por el tratamiento de recocido, como se evidencia de la desaparición del pico monoclinico a 28.2° (2θ). El ensanchamiento asimétrico del pico tetragonal a 30° (2θ) también desaparece con el tratamiento, tal como ha sido reportado anteriormente [BUR97] [KJK95] [KMI88] [SYS85]. Sin embargo, la inversión de la intensidad de los picos a 34.64° y 35.22° (2θ) correspondientes a los planos $(002)_t$ y $(200)_t$ de la fase tetragonal (por el cambio en los dominios ferroelásticos [MJV90] [VIR86] [BOW91] [GWM90]) se mantiene a pesar del tratamiento. Como se comentó en el apartado 5.2.1, el radio $I_t^{(002)}/I_t^{(200)}$ pasa de 0.77 para la muestra AS a 1,72 para ASdes, que se mantiene para el caso del material ASdes/rec.

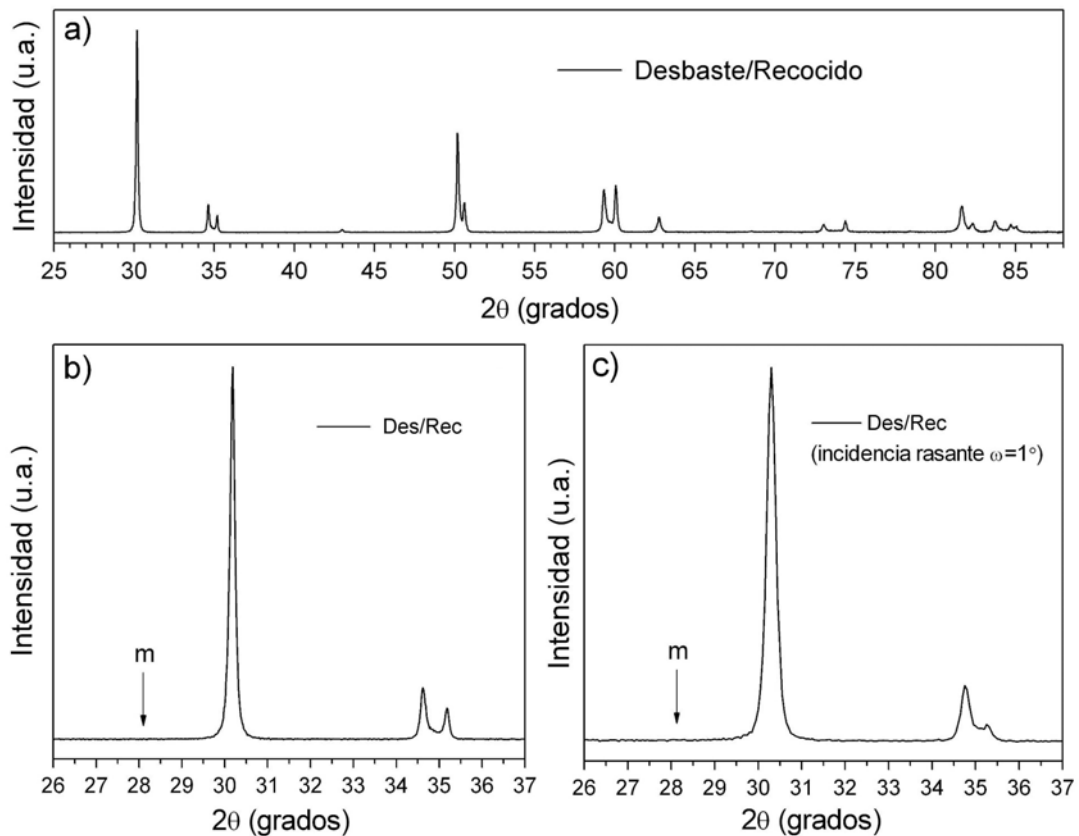


Figura 7.5. a) Espectro de difracción de rayos X del material AS desbastado y recocido a 1200°C durante 1 hora; b) detalle del espectro mostrado en a) en el rango de 26° y 37° (2θ) obtenido en geometría convencional (Bragg-Brentano) y en c) incidencia rasante ($\omega=1^\circ$).

Por otro lado, podemos ver de la figura 7.5b) el detalle del espectro de la figura 7.5a) en el rango de 26° y 37° (2θ) obtenido en geometría convencional (Bragg-Brentano) y el espectro en incidencia rasante (figura 7.5c). En ambos se comprueba la ausencia del pico

monoclínico a 28° (2θ) (indicado por la flecha), así como la inversión de los picos de los planos $(002)_t$ y $(200)_t$.

En el espectro en incidencia rasante, la intensidad del pico $(002)_t$ es mayor que en el espectro en geometría convencional, llevando el radio de intensidades de ~ 1.7 a valores de ~ 2.5 . Esto indica que la zona con mayor textura está concentrada en una fina capa superficial que, como se ha mostrado en el capítulo 5, correspondería a la zona deformada y recristalizada en el material desbastado.

7.2.3 Efecto del tratamiento de recocido en las tensiones residuales de compresión

Al realizar una indentación Vickers de 150 N sobre la superficie desbastada y recocida durante 1 hora (figura 7.6), se desarrollaron inmediatamente grietas de indentación de longitud similar a las observadas en el material pulido. Contrario a lo observado en la muestra únicamente desbastada (figura 5.6a).

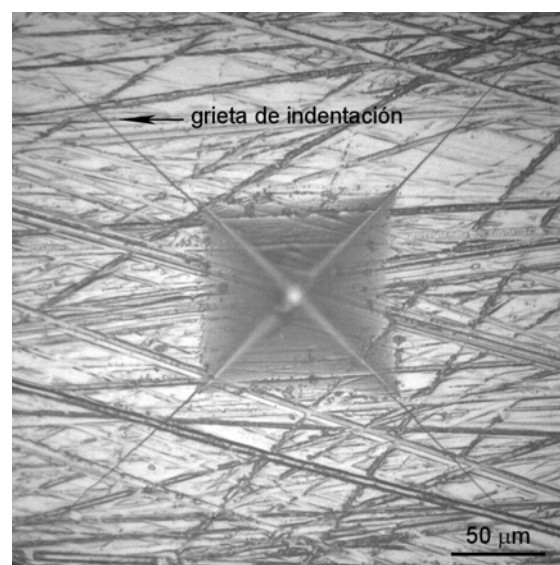


Figura 7.6. Indentación Vickers de 150 N sobre una muestra AS desbastado y recocido a 1200°C durante 1, puede verse la formación de grietas de indentación de longitud similar a las observadas en una muestra AS pulida.

Además, en el capítulo 5 (figura 5.9 y tabla 5.1) se mostró la influencia del desbaste y del recocido en la distribución de Weibull de la resistencia a la fractura del material AS. El tratamiento de recocido de la muestra desbastada hace recuperar el valor de resistencia del material AS (1197MPa para AS, 1309 MPa para ASdes y 1218 MPa para ASdes/rec). Como se comentó entonces, esto es atribuido a que la transformación fase t-m responsable de las tensiones residuales de compresión es revertida durante el tratamiento, relajando completamente las tensiones en la superficie.

Así, se puede afirmar que un tratamiento de recocido a 1200°C de por lo menos 1 hora de duración, es capaz de recuperar la microestructura transformada, deformada y recristalizada del material desbastado, a una microestructura similar a la del material AS, es decir: completamente tetragonal con tamaño de grano de 300nm, sin tensiones residuales de compresión. La única excepción es la presencia de textura producida por los cambios de dominios ferroelásticos concentrada en una fina capa superficial.

7.3 Degradación hidrotérmica del material desbastado y recocido

Para realizar el ensayo de degradación en el material ASdes/rec, se eligió una muestra recocida 1 hora puesto que para este tiempo la microestructura ha sido recuperada en su mayor parte. El ensayo de degradación se realizó durante 96 horas, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.4.4. El resultado obtenido fue que no se observó transformación t-m como producto de la degradación, al igual que en la muestra desbastada, a pesar de la prolongada duración del tratamiento. El espectro de XRD adquirido de esta muestra es igual al mostrado en la figura 7.5 por lo que no es presentado. Por otro lado, se realizaron medidas mediante micro-Raman en la sección transversal en puntos cercanos a la superficie, con el ánimo de aprovechar la alta resolución de la técnica para detectar pequeñas concentraciones de fase m [KHH97] [PEZ04]. El resultado se presenta en la figura 7.7, donde no se observa el doblete monoclinico a 181 y 190 cm^{-1} , lo que confirma la ausencia total de fase monoclinica.

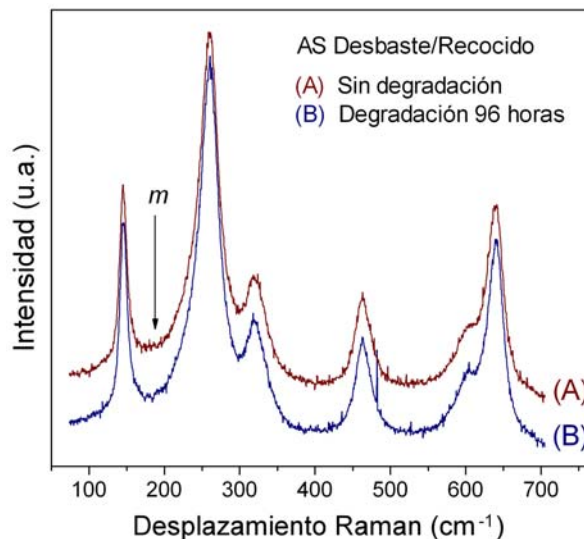


Figura 7.7. Espectros Raman de una muestra ASdes/rec y de la misma muestra después de ser sometida al ensayo de degradación (96h); obsérvese la ausencia del doblete monoclinico cuya posición es indicada con una flecha. Las medidas fueron obtenidas en la sección transversal en el punto más cercano a la superficie.

De la caracterización de la microestructura del material ASdes/rec (sección 7.2), se encontró que la única diferencia con el material AS (pulido) que pudiera explicar la resistencia a la degradación de esta muestra, fue la presencia de textura por el cambio en los dominios ferroelásticos ya que tanto la deformación (recristalización) como la transformación y tensiones residuales son eliminadas en el recocido. Se estudió entonces, el efecto de la magnitud de dicha textura en la transformación de fase t-m, para lo cual se modificó el nivel de textura mediante tratamientos térmicos. Dichos tratamiento se realizaron nuevamente a 1200°C durante periodos de tiempo de 12, 24, 48, 72 horas. Se hicieron ciclos tan prolongados debido a que la temperatura del tratamiento fue menor que la temperatura de sinterización de 1450°C, por lo que la velocidad con que la migración (difusión) del límite de grano reorganiza el arreglo cristalino es baja y, por ende la velocidad con que dicha textura es eliminada [BAR03] [MSG08]. Luego de cada tratamiento térmico, la muestra fue degradada en autoclave durante 96 horas y caracterizada por XRD, midiendo en cada caso el contenido de fase monoclinica así como el cociente entre la intensidad de los picos $(002)_t$ y $(200)_t$. El resultado obtenido se muestra en la figura 7.8, donde los puntos extremos corresponden a la muestra AS con un cociente $I_t^{(002)}/I_t^{(200)}$ igual a 0.77 y a la muestra desbastada con un cociente de 1.72. Los puntos intermedios corresponden a los tratamientos térmicos de 12, 24, 48 y 72 horas con cocientes de (1,61), (1,57), (1,51) y (1,44) respectivamente. A partir de esta figura queda puesto de manifiesto claramente que al aumentar la magnitud de la textura de la fase tetragonal, se retarda la aparición de fase monoclinica haciendo más resistente al material frente a la degradación hidrotérmica.

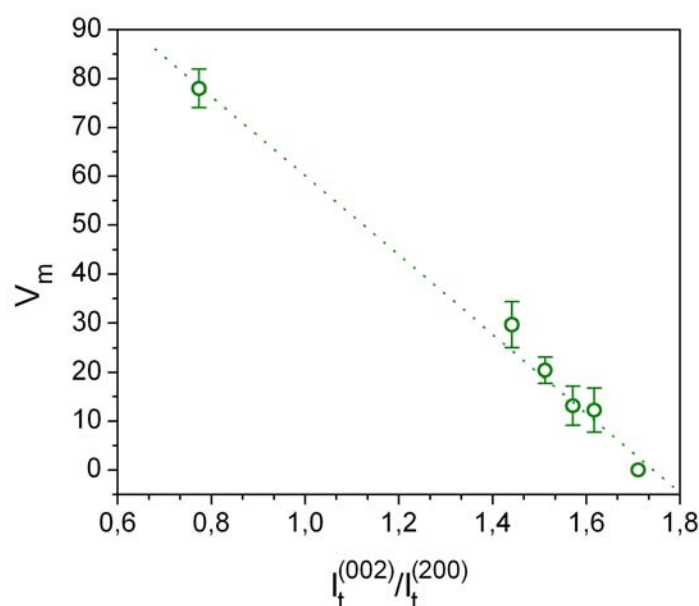


Figura 7.8. Fracción de fase monoclinica producida por degradación hidrotérmica (96 horas) en términos de la magnitud del cociente $I_t^{(002)}/I_t^{(200)}$.

7.4 Discusión

De los estudios referentes al efecto de procesos de desbaste en la degradación hidrotérmica, se pueden destacar los trabajos de Kim et. al [KJK95], Sato et. al. [SAT96] y Wada et.al. [WAD99], quienes coinciden en atribuir la resistencia a la degradación a la presencia de tensiones residuales, puesto que es la consecuencia más palpable del desbaste junto con el aumento de la rugosidad que, por otro lado, ha mostrado no tener ningún efecto en la degradación [DCG06]. Las tensiones residuales pueden tener un efecto en la degradación en eventos de abrasión individuales, como en un ensayo de rayado, donde las tensiones residuales de tracción en el borde de las huellas promueven una aceleración de la transformación t-m, tal como ha sido mostrado por Deville et.al. [DCG06]. Sin embargo, en procesos donde toda la superficie ha sido deformada y está sometida a tensiones de compresión, las tensiones residuales por si solas no explican el comportamiento del material frente a la degradación. Los resultados presentados en el capítulo 5, muestran que existen cambios más severos que pueden afectar dicho comportamiento, que permanecen aún después de los tratamientos de recocido (que eliminan completamente las tensiones) y que afectan el comportamiento frente a la degradación.

7.4.1 Resistencia a la degradación hidrotérmica en 3Y-TZP desbastada

Como se comentó anteriormente, no es sorprendente que el proceso de desbaste evite completamente la transformación t-m durante el ensayo de degradación, puesto que el micromecanismo de degradación propuesto en el capítulo 4 no es obvio que pueda operar después de los severos cambios microestructurales producidos por desbaste (transformación/deformación plástica/recristalización) y estudiados en el capítulo 5.

De la sección III (degradación) capítulo 4, se concluyó que la degradación hidrotérmica (entendiéndose como la pérdida de propiedades mecánicas con el tiempo de degradación) no se debe sólo a la presencia de fase monoclinica en si misma, si no también al microagrietamiento inducido como consecuencia de **como** se produce dicha transformación. Así, cuando la fase tetragonal se desestabiliza por la acción del agua, las variantes (placas) de la fase monoclinica que se forma en la superficie pueden hacerlo de manera gradual, acomodando siempre el cambio de forma hacia la superficie libre. Una placa así formada, traerá como consecuencia inevitable la formación de una microgrieta cuando esta interaccione con el límite de grano ubicado justo debajo, ya que el cambio de forma en profundidad (acomodado en la superficie mediante relieve) producirá tensiones de tracción localizada que formaran dicha fisura. A medida que el agua (o especies químicas

producto de ésta) difundan al interior del material, el grano justo debajo del grano más superficial utilizará la microgrieta formada en su límite como superficie libre para acomodar el cambio de forma de su propia transformación. Produciendo de este modo una nueva microgrieta y de continuar la exposición a la degradación, esta secuencia se repetirá indefinidamente llevando a la formación de una capa microagrietada. Si ésta tiene suficiente espesor se producirá la pérdida de propiedades mecánicas.

En el caso del desbaste, al comenzar el ensayo de degradación la severa deformación plástica, así como la capa recristalizada, dificultaran la formación de variantes monoclinicas para el inicio de la secuencia de microagrietamiento / transformación descrita en el párrafo anterior, a pesar de la difusión de agua en el material. En el caso de la capa 1, es conocido que la reducción de tamaño de grano aumenta la energía necesaria para la transformación, haciendo más resistente a la degradación un material de grano pequeño que uno de grano grande (diámetro crítico ~600 nm para 3Y-TZP) [EBD81] [LAN82a] [LAN82b] [GAR85]. Además, también ha sido reconocida la posibilidad de estabilizar la fase tetragonal a temperatura ambiente aún sin la adición de dopantes, siempre y cuando el tamaño de grano sea inferior a unos 30 nm [SHU05]. En la capa recristalizada (granos de 10-20 nm) inducida en el desbaste, la transformación t-m es muy difícil y por este motivo aumenta la resistencia a la degradación.

Por otro lado, en el remoto caso de que alguna variante monoclinica pudiese formarse en la capa 1 y llegar a la capa 2, no existiría un límite de grano definido que facilite la acomodación del cambio de forma de dicha variante mediante microagrietamiento, debido a la gran deformación plástica de esta capa. Además, el material de esta zona sería incapaz de continuar la transformación debido a la gran distorsión de la red y a la presencia de tensiones residuales de compresión, por lo que la secuencia de degradación sería detenida. Finalmente, en la capa transformada (capa 3) existen grandes tensiones residuales de compresión que evitaran cualquier transformación adicional, a pesar de la difusión de especies de agua que desestabilicen la fase t por aniquilación de vacancias. Así, puesto que no es posible diferenciar el efecto individual de cada uno de estos cambios en la transformación t-m ya que cada uno podría inhibir la transformación por si solo. Puede atribuirse la resistencia a la degradación hidrotérmica del material desbastado a un efecto combinado de todos los cambios microestructurales presentes.

7.4.2 Recuperación de la microestructura del material desbastado por recocido

El primer efecto obvio del tratamiento de recocido es la transformación m-t, donde las variantes monoclinicas inducidas por tensión regresan a fase tetragonal (figura 7.5). Esta

transformación, ocurre teóricamente alrededor de 600°C para la 3Y-TZP. Este cambio relaja las tensiones residuales de compresión, como se evidencia de la recuperación de la resistencia mecánica (figura 5.9) y la aparición de grietas de indentación (figura 7.6). Por otro lado, la microestructura deformada tiene un exceso de energía, asociado a la fuerte deformación y a la alta superficie específica que posee [BAR03]. Durante el tratamiento térmico de recocido, esta energía disminuye mediante la restitución y crecimiento de los granos (reducción del área y por ende de la energía de superficie) tal como puede verse en la figura 7.4. Finalmente, la única variación que no fue eliminada durante el tratamiento de recocido, es la textura de la fase tetragonal asociada a los dominios ferroelásticos.

Naturaleza de la textura de la fase tetragonal por cambio en los dominios ferroelásticos

Los dominios ferroelásticos de la circonita tetragonal son capaces de reorientarse en presencia de una tensión de tal manera que el eje c de los dominios se oriente de forma perpendicular a dicha tensión, para así acomodar mejor la deformación resultante. Esta transformación no implica un cambio en la estructura cristalina, solo la reorientación de dichos dominios [KSK04] [CUP98].

En nuestro caso durante el desbaste, se generan tensiones de compresión biaxial en la superficie que inducen la reorientación de la estructura tetragonal, de tal modo que su eje c (más largo) este orientado perpendicularmente a la dirección principal de dicha tensión. En otras palabras, el eje c de la celda tetragonal estará orientado perpendicularmente respecto a la superficie, con los ejes a y b contenidos (y orientados al azar) en un plano paralelo al de la superficie de muestra. Esta textura permite acomodar la deformación causada por las tensiones residuales de compresión biaxiales.

Por otro lado, esta reorientación de la fase tetragonal permitiría también orientar los sistemas de deslizamiento con respecto a la dirección de la tensión durante el desbaste (paralela a la superficie), disminuyendo así la energía de deformación plástica. Recordemos que en nuestro caso y basados en las observaciones por HRTEM del capítulo 5, el sistema de deslizamiento de la 3Y-TZP es similar al que presentan los metales fcc, es decir $1/2 \langle 110 \rangle$ con el deslizamiento en el plano $\{100\}$ con las dislocaciones moviéndose en un plano de la familia $\{100\}$ como el (001), el cual es paralelo a la superficie en presencia de dominios ferroelásticos.

7.4.3 Resistencia a la degradación hidrotérmica en 3Y-TZP desbastada y recocida

De los resultados antes expuestos, podemos decir que la alta resistencia a la degradación que presenta el material desbastado y recocido, no puede ser atribuida a otra

cosa que a la textura de la fase tetragonal por cambio en los dominios ferroelásticos. El efecto de esta textura de la fase tetragonal sobre la degradación en 3Y-TZP ha sido muy poco estudiado. Se debe resaltar el trabajo de Jue et. al. [JCV91] quienes estudiaron el efecto del tamaño de los dominios tetragonales en el comportamiento frente a la degradación. Sus resultados mostraron claramente como un material 3Y-TZP con una estructura t' , con tamaño de grano significativamente grande ($\sim 100\mu\text{m}$) y compuesto por dominios de ~ 70 nm fue completamente resistente a prolongados tratamiento de degradación (1000h a 275°C). Por el contrario, al someter al mismo material a compresión (1.2 GPa) sus dominios se reorganizaron (creciendo unos a expensas de otros) de modo que el eje c de la celda se alineó perpendicularmente al eje de aplicación de la carga, el efecto neto de este proceso fue entonces un aumento del tamaño de los dominios. La resistencia a la degradación del material así tratado (con dominios de mayor tamaño) fue significativamente menor que antes del ensayo de compresión, presentando casi tres veces más concentración de fase monoclinica para el mismo tiempo de degradación.

En el caso del material 3Y-TZP desbastado, las tensiones de compresión biaxiales en el plano de la superficie producidas por la transformación t - m , promoverán la reorientación de la fase tetragonal. El efecto neto de este proceso será entonces una reducción del tamaño de los dominios, puesto que un grano que inicialmente tenia una única orientación cristalina (monodominio) se transformará en un grano con dos o más dominios, ya que es poco probable que un grano completo de 300 nm se reoriente y, es mas plausible que solo parte del grano lo haga [VIR86] [VIR88]. Si esto ocurre de así, se tendrá entonces una disminución de los dominios tetragonales en un mismo grano sometido a desbaste que aumentaría su resistencia a la degradación. Así pues, el comportamiento neto de un material tetragonal con dominios frente a la degradación esta necesariamente relacionado con el tamaño de dichos dominios y no solo con la presencia de estos.

El efecto de dominios de fase tetragonal en el comportamiento a la degradación, ha sido atribuido a la coherencia de los límites entre dichos dominios, lo cual proporciona una baja energía interfacial que dificulta la nucleación de la fase monoclinica [LHM84] [VIR88]. Una explicación alternativa podría estar relacionada con la formación de variantes monoclinicas durante la degradación, como se mostró en el capítulo 5 la formación de variantes autoacomodadas es necesaria para acomodar las deformaciones de cizalla producidas durante la transformación. En el caso de un material monodominio, dichas variantes seguirán correspondencias de red equivalentes, rotadas 180° una respecto a la otra. Sin embargo en un material con polidominios, dos dominios adyacentes podrían dar lugar a un par de variantes monoclinicas pero dado que estos poseen orientaciones

diferentes (cada eje está rotado 90° en el dominio contiguo), éstas variantes tendrán que seguir correspondencias de red diferentes. Este desajuste puede llevar a un incremento en la energía libre de transformación, asociado a las distorsiones por el cambio de forma. Sin embargo, aun se requiere más estudio al respecto.

V CONCLUSIONES

Introducción



Técnicas experimentales



Preparación y caracterización
del material



Evaluación superficial de la
degradación hidrotérmica



Cambios micro-estructurales en
3Y-TZP desbastada



Ensayos de indentación y rayado



Susceptibilidad a la degradación
de 3Y-TZP desbastada



Conclusiones generales y trabajo futuro

8

Capítulo 8

Conclusiones generales y trabajo futuro

En este trabajo se han investigado los cambios microestructurales provocados por el proceso de desbaste en 3Y-TZP y la influencia de dichos cambios en el comportamiento frente a la degradación hidrotérmica. A continuación se describen las conclusiones generales y perspectivas de trabajo futuro que se deriva de esta tesis.

8.1 Conclusiones

Preparación y caracterización del material

- A partir del polvo de circonita policristalina estabilizada con 3% molar de itria (3Y-TZP grado TZ-3YSB-E) y siguiendo las recomendaciones del fabricante Tosoh (Tokio, Japan), se fabricaron muestras de circonita que cumplieron con la norma vigente sobre los requerimientos para materiales cerámicos basados en Y-TZP para implantes de cirugía. Las muestras tuvieron una densidad de $6.03 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (>99.9%), mientras que su microestructura presentó una distribución homogénea de granos equiaxiales de $0.34 \pm 0.02 \mu\text{m}$ de diámetro. La composición de fase mostró principalmente fase tetragonal con un porcentaje de fase cúbica del 19%. Las propiedades mecánicas fueron las esperadas en este material, con una tenacidad a la fractura de $5,2 \pm 0,3$, dureza Vickers de $13,02 \pm 0,02$ y una resistencia (flexión biaxial) de $1197 \pm 122 \text{ MPa}$.

Evaluación de la degradación hidrotérmica de 3Y-TZP

Distribución de fase monoclinica en profundidad

- De los perfiles analizados en la sección transversal de muestras degradadas durante varios períodos de tiempo, empleando espectroscopia micro-Raman, se encontró que la distribución de fase monoclinica en profundidad sigue una función sigmoidea, con un

máximo de fase monoclinica en la superficie y que disminuye en profundidad. En esta distribución se identificaron tres zonas distintas: 1) etapa 1 o *frente de transformación*, es la zona mas alejada de la superficie, donde la fase monoclinica aparece y su concentración comienza a aumentar de forma lenta hasta alcanzar un valor de 15%. 2) etapa 2 o zona *propagación*, es la región donde se presenta un aumento drástico de fase monoclinica. 3) etapa 3 o de *saturación*, es la zona donde la concentración de fase monoclinica permanece aproximadamente constante a un valor de 80%, ya que no puede alcanzar valores superiores debido a la presencia de fase cúbica.

- Mediante la observación por SEM de la sección transversal de muestras degradadas también se ha detectado la presencia de una capa microagrietada, cuyo espesor coincide con la profundidad que marca el limite entre el frente de transformación y la etapa de propagación. Así, el espesor de transformación, es decir la profundidad a la cual hay presencia de fase monoclinica, es diferente del espesor de la capa microagrietada.

Textura de la fase monoclinica producida durante la degradación

- De la observación por medio de TEM de muestras degradadas, se encontró que las variantes monoclinicas producidas por la transformación t-m durante la degradación acomodan la componente de cizalla del cambio de forma mediante deformación perpendicular a la superficie, produciendo así un relieve superficial. Esta configuración hacen que el eje *c* eje de la celda cristalina en las variantes monoclinicas se oriente de forma aproximadamente perpendicular al plano de la superficie.
- La orientación preferencial de la fase *m* producida durante la degradación para acomodar la deformación de cizalla, se manifiesta por el cambio en la intensidad relativa de los picos $(-111)_m$ y $(111)_m$, cuyo cociente pasa de 0,68 a 0,1. Esta textura no afecta a la cuantificación de esta fase medida por difracción de rayos X, empleando la ecuación de propuesta Toraya et. al. Esto se debe a que la disminución de la intensidad de uno de los picos, es compensada por el aumento en la intensidad del otro. De esta manera, la suma de ambas intensidades, la cual es usada en la ecuación para determinar la fracción de volumen, solo varía ligeramente.

Mecanismo de microagrietamiento

- De acuerdo a las observaciones por TEM del material degradado, el microagrietamiento del material se produce cuando un par de variantes monoclinicas formadas durante la transformación parcial (inicial) de un grano tetragonal interaccionan con el límite de grano, puesto que éste actúa como barrera para la propagación de la transformación al grano

contiguo. La energía de deformación inducida por la transformación se reduce si la cizalla asociada al cambio de forma tiene la dirección perpendicular a la superficie, lo cual promueve el desplazamiento del grano en esta dirección y la inducción de fuertes tracciones localizadas en el borde de grano y eventualmente fractura intergranular. En consecuencia, el microagrietamiento producido durante la degradación no es causado por el cambio de volumen del 4% entre la fase tetragonal y monoclinica, si no que es el resultado de la acomodación de su deformación de cizalla.

- Los resultados de nanoindentación mostraron una disminución progresiva de la dureza y el módulo elástico con el tiempo de degradación. Empleando un modelo de capa fina para la determinación del modulo elástico por nanoindentación, fue posible determinar el espesor de la capa degradada mediante la medida del módulo de elasticidad. Los valores encontrados coincidieron con el espesor medido por microscopia. Se concluye que, el microagrietamiento del material es el responsable de la caída de las propiedades mecánicas y no la presencia de fase monoclinica por si sola. Así, es necesario un nivel transformación mínimo (~15% medido por Raman) en la superficie, para generar un microagrietamiento suficiente para observar una caída en las propiedades.

Mecanismo de propagación de fase monoclinica

- De acuerdo a las observaciones de la microestructura del material degradado, se identificaron los mecanismos de propagación de la fase m en profundidad. En primer lugar, las placas de martensita se forman en un grano superficial y se disponen en bandas paralelas (formación de variantes autoacomodadas) para minimizar el cambio de forma de la transformación, ya que la deformación de cizalladura de cada variante es aproximadamente igual y opuesta a la adyacente. La placa de martensita formada en un grano superficial es detenida en el borde de grano y genera tensiones locales en el grano contiguo inferior, las cuales, que son capaces de inducir la formación de placas martensíticas con un plano de hábito aproximadamente paralelo a la placa inicial del grano superior (propagación autocatalítica). Ambos mecanismos son asistidos por la desestabilización de la fase tetragonal por la presencia de agua.
- El microagrietamiento producido por la transformación parcial descohesiona a los granos asociados ha dicha transformación, liberando así el constreñimiento de los mismos. Esta relajación de las tensiones residuales (internas), produce una gran reducción de la energía de la transformación, por lo que estos granos pueden transformar "libremente". Por esta razón, en los perfiles de fase monoclinica la transformación se incrementa (etapa 2) justo en el punto donde se da el microagrietamiento.

Cambios microestructurales en 3Y-TZP desbastada

Análisis de fases en el material AS desbastado

- Los espectros de difracción de rayos X de 3Y-TZP desbastada, mostraron los típicos cambios que han sido reportados ampliamente en la literatura: 1) presencia de fase monoclinica menor al 10%. 2) ensanchamiento asimétrico del pico $(111)_t$ tetragonal a $\sim 30^\circ$ (2θ) (atribuido a la formación de fase romboédrica). 3) inversión de la intensidad de los picos a 34.64° y 35.22° (2θ) correspondientes a los planos $(002)_t$ y $(200)_t$ de la fase tetragonal (atribuida a dominios ferroelásticos).

Distribución de fase monoclinica y su relación con las tensiones residuales

- La distribución de fase monoclinica en el material AS desbastado fue determinada por espectroscopia micro-Raman, donde se encontró que la fracción de fase monoclinica (V_m) presenta un máximo de 8% en la superficie que disminuye con la profundidad, hasta desaparecer completamente a una distancia de $7 \mu\text{m}$ de la superficie. Esta distribución se correlacionó directamente con la distribución de tensiones residuales de compresión, estimada a partir de las medidas de tenacidad aparente. Donde, indentaciones Vickers sobre la superficie AS desbastada no presentaron grietas o, de hacerlo, fueron significativamente menores a las observadas en el material pulido, debido a la presencia de tensiones residuales de compresión. La longitud de las grietas en indentación, realizadas después de eliminar capas de material por pulido suave, aumentaron linealmente con la profundidad hasta su máximo valor después de haber eliminado aproximadamente $7 \mu\text{m}$ de material. La magnitud máxima de estas tensiones se estimó en 1.2 GPa aproximadamente. Así, las tensiones de compresión generadas durante el desbaste que son responsables del incremento en las propiedades (resistencia y tenacidad a la fractura aparente) son producidas por la transformación t-m.

Microestructura del material AS desbastado

- La microestructura subsuperficial del material AS desbastado, observada por Microscopia Electrónica de Transmisión, revela tres diferentes capas bien definidas donde se presentan cambios importante en la morfología de los granos: Comenzando desde la superficie estas capas son: 1) zona recristalizada de $\sim 300\text{nm}$ de espesor, donde los granos presentan un diámetro de 20nm aproximadamente. 2) zona deformada plásticamente con el mismo espesor de la capa anterior, que presenta celdas de dislocaciones alargadas. 3) zona de transformación, donde granos equiaxiales de 300 nm de diámetro presentan placas de martensita producto de la transformación t-m.

- En el desbaste, durante el contacto entre la partícula abrasiva y el material se genera un campo de tensiones que promueve la transformación t-m. Las placas de martensita se orientan de forma aleatoria, siguiendo la componente de la tensión más favorable para minimizar el trabajo hecho para la transformación (generalmente de cizalla o tracción, en este caso de forma paralela a la superficie). Además, durante el proceso de desbaste la muestra está presionada por el disco. Por estas razones las variantes no podrán acomodar el cambio de forma de la transformación mediante la formación de relieve superficial y el subsiguiente microagrietamiento, siguiendo el mecanismo descrito para la degradación hidrotérmica. Así, el cambio de forma de estas variantes monoclinicas, principalmente su componente de cizalla, generará tensiones de compresión, debido al constreñimiento causado por la matriz elástica no transformada y por el disco de desbaste apoyado sobre la superficie. Estas tensiones a su vez aumentarán la energía para la transformación, debido a la fuerza de oposición extra que debe vencerse, por lo cual la transformación se verá limitada. Entonces, como los granos no pueden continuar su deformación por mecanismos como transformación de fase o microagrietamiento debido a las tensiones residuales de compresión, se activarán otros mecanismos de deformación.
- La microestructura observada en la capa 2 del material AS desbastado se identificó como celdas de dislocaciones alargadas, cuyas paredes presentaron una alta densidad de dislocaciones mientras que el centro permaneció con una densidad de defectos menor, producida posiblemente por recuperación dinámica. Así, la gran deformación observada en esta capa es resultado del deslizamiento de dislocaciones debido a tensiones altamente localizadas. Otros mecanismos de deformación como deslizamiento en límites de grano o procesos controlados por difusión (creep), son improbables debido a la alta velocidad de deformación y el limitado incremento en la temperatura observado en el desbaste estudiado en este trabajo.
- La formación de la microestructura recristalizada (capa 1) parece producirse por recristalización *in situ*. En este mecanismo, el desajuste gradual de una celda de dislocaciones dinámicamente recuperada respecto a la estructura inicial y las celdas adyacentes, eventualmente produce una diferencia en orientación tal que los sublímites de grano son indistinguibles de un límite de grano de ángulo grande. Así, las celdas de dislocaciones que al no poder acumular más energía de deformación, se “quiebran” para dar lugar a granos aproximadamente equiaxiales con diámetro similar al ancho de las celdas de la que provienen. Los límites de estos nuevos granos se forman como resultado de la aniquilación de dislocaciones.

- En la caracterización mediante HRTEM no pudo identificarse fase romboédrica en el material AS desbastado, a pesar de que los espectros de difracción de rayos X mostraron el ensanchamiento asimétrico del pico tetragonal, atribuido generalmente a su presencia. Sin embargo, la presencia de esta fase no puede descartarse, puesto que ésta ha sido relacionada en la literatura con la presencia de fase cúbica y, es baja la probabilidad de encontrar un grano cúbico en la muestra examinada por microscopia electrónica de transmisión. Además existe la posibilidad de que dicha fase sea de naturaleza metaestable y, que sólo pueda ser observada cuando se encuentra en un elevado estado de tensiones, las cuales se relajan durante la preparación de la muestra.

Mecanismo de pérdida de material

- El microagrietamiento en el material desbastado se concentra en la superficie y sólo penetra algunos nanómetros en profundidad. La aparición de estas grietas se produjo en la zona lateral de surcos de desbaste, que corresponde a la zona de máxima tensión de tracción durante el contacto de una partícula. Por otro lado, se observó la presencia de “nanogrietas” justo en la interfase de la capa deformada y recristalizada, que parecen ser las precursoras de las grietas que producen la pérdida de material. La formación y localización de estas fisuras justo en esta interfase, podría estar asociado a un proceso similar al endurecimiento por trabajo en frío de metales, puesto que cabría esperar que esta zona fuese mucha más frágil dada la alta densidad de dislocaciones, o la coalescencia de dislocaciones para formar un defecto mayor. Finalmente, no se observó ningún otro tipo de daño como grietas radiales o medianas.

Ensayos de indentación y rayado como acercamiento del desbaste

Distribución de fase monoclinica debajo de huella de indentación y rayado

- La distribución de fase monoclinica debajo de huellas de indentación y rayado, presentan diferencias significativas. La zona transformada en el primer caso tiene forma semiesférica y presenta la máxima concentración de fase m (~50 %) justo debajo del vértice a una profundidad aproximadamente igual a la semidiagonal de la huella. Aunque la zona transformada debajo de la huella de rayado también tiene forma semiesférica, la mayor concentración de fase monoclinica se encuentra en la superficie de la huella y disminuye en profundidad. Además, el valor máximo (~50 %) no se encuentra en el eje de carga (como en la indentación) sino que está ubicado en la zona más exterior de la huella, que corresponde al apilamiento donde el material deformado plásticamente es extruído.

Deformación plástica debajo de huella de indentación y rayado

- La distribución de deformación plástica debajo de huellas de indentación y de rayado son similares, en el sentido de que ambas presentan su mayor magnitud justo debajo del vértice. La principal diferencia se encuentra en el tamaño de la zona afectada, puesto que la deformación plástica debajo de la indentación se concentró en la superficie en una región muy estrecha (menor de $1\ \mu\text{m}$) cerca de la punta del indentador, mientras que la zona deformada plásticamente en el rayado es mucho mayor (hasta varias micras de profundidad). Además, en el rayado se observaron los mismos cambios microestructurales que los detectados en la muestra desbastada es decir: deformación plástica, recuperación y recristalización. También se observó la aparición de un apilamiento más pronunciado, el cual se produce para acomodar el mayor volumen deformado y el flujo de material extruído.
- La fase cúbica presenta mecanismos de deformación muy diferentes a los de las fases tetragonal y monoclinica. Los niveles de carga que producen deformación, recuperación y recristalización en la fase t y m, no producen deformación apreciable en la fase cúbica (sólo algunas dislocaciones), lo cual concuerda con su mayor dureza. Este resultado soporta la hipótesis de que el ensanchamiento del pico (111) tetragonal a 30.2° (2θ) atribuida a la fase romboédrica, esta asociada la presencia de fase cúbica. La presencia de tensiones residuales de compresión biaxiales (no hidrostáticas) producidas por la transformación t-m, comprime los granos cúbicos distorsionando su estructura cristalina a lo largo de la dirección [111].

Susceptibilidad a la degradación de 3Y-TZP desbastada

Comportamiento frente a la degradación hidrotérmica de 3Y-TZP desbastada

- El material AS desbastado no sufre degradación hidrotérmica, debido a que el mecanismo de degradación propuesto en el capítulo 4 es incompatible con los severos cambios microestructurales producidos por desbaste (deformación, recristalización, tensiones residuales de compresión). Así, cuando la fase tetragonal es desestabilizada por la acción del agua, las variantes (placas) de la fase monoclinica formadas en la superficie acomodan el cambio de forma hacia la superficie libre. Una placa así formada, traerá como consecuencia inevitable la formación de una microgrieta cuando interaccione con el límite de grano ubicado justo debajo, ya que el cambio de forma en profundidad producirá tensiones de tracción localizada que formarán dicha fisura. En el material desbastado sometido a degradación, la severa deformación plástica así como la capa recristalizada dificultaran la formación de variantes monoclinicas inhibiendo la secuencia de transformación microagrietamiento.

Resistencia a la degradación hidrotérmica en 3Y-TZP desbastada y recocida

- Un tratamiento de recocido del material AS desbastado a 1200°C durante 1 hora recupera completamente la microestructura del material, es decir granos equiaxiales de ~300 nm de diámetro. Los espectros de difracción muestran la desaparición del pico monoclinico a 28.2° (2θ) detectando únicamente fase tetragonal y cúbica, así como la desaparición del ensanchamiento asimétrico del pico tetragonal a 30° (2θ). Sin embargo, la inversión de la intensidad de los picos a 34.64° y 35.22° (2θ) correspondientes a los planos (002)_t y (200)_t de la fase tetragonal se mantiene a pesar del tratamiento de recocido.
- El material AS desbastado y recocido no presentó transformación t-m después de ser sometido a degradación hidrotérmica en autoclave durante 96 horas. La alta resistencia a la degradación que presenta éste material es atribuida a la presencia de textura, representada por el cambio en el cociente de intensidades correspondientes a los planos (002)_t y (200)_t, debida al cambio en orientación de dominios ferroelásticos. El efecto de esta textura en la degradación hidrotérmica de 3Y-TZP puede ser racionalizado en términos de la reducción del tamaño de los dominios tetragonales, sin embargo se requieren más estudios al respecto.

8.2 Trabajo futuro

- Es claro de los resultados obtenidos en este trabajo que las variantes monoclinicas formadas durante la degradación hidrotérmica presentan textura, debido a que éstas ocurren de forma que puedan acomodar la componente de cizalla del cambio de forma mediante relieve superficial. Sin embargo, no es claro si éstas variantes se producen por la transformación de la fase tetragonal (que no tiene textura) siguiendo cualquiera de las correspondencias de red que permita la formación de relieve superficial a pesar de que algunas de ellas no son energéticamente favorables. Otra posible explicación a la textura, es la reorientación (cambio de dominios ferroelásticos) de la fase tetragonal precedente a la transformación t-m, de modo que ésta ocurra siguiendo la correspondencia de red energéticamente más favorable (ABC). Se propone entonces estudiar mediante Microscopia Electrónica de Transmisión las primeras etapas de degradación de 3Y-TZP, con el objetivo de determinar el mecanismo de transformación que produce las variantes monoclinicas con textura a partir de la fase tetragonal sin textura.
- En este trabajo se han demostrado que la presencia de dominios tetragonal en 3Y-TZP producidos por desbaste, inhibe completamente la formación de fase monoclinica durante la degradación hidrotérmica. Sin embargo no fue posible determinar el tamaño y distribución

de estos dominios en el material AS desbastado y recocido. Se propone entonces estudiar mediante Microscopía Electrónica de Transmisión la superficie del material AS desbastado y recocido, con el objetivo de determinar la distribución de estos dominios y explicar su efecto sobre el comportamiento frente a la degradación hidrotérmica.

Referencias

- [AHN98]** Ahn Y, Farris TN, Chandrasekar S., "Sliding microindentation fracture of Brittle materials: role of elastic stress fields", *Mechanics of Materials* 29[3-4], 143-152, 1998.
- [ANG81]** Andersson C.A., Gupta T.K., "Phase stability and transformation toughening in zirconia", Heuer A.H., Hobs L.W. eds., *Advances in ceramics Vol 3, Science and Techonology of zirconia*, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio, 1981, p. 184-201.
- [APS93]** Azzoni C.B., Paleari A., Scadina F., Krejewski A., Ravaglioli A., Meschke F., "EPR structural study on hydrothermally aged yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals", *Journal Material Science* 28[14], 39516, 1993.
- [ASG92]** Annmalai V.E., Sornakumar T., Gokularathnam C.V., Krishnamurthy R., "Transformation during grinding of ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals", *Journal of American Ceramic Society* 75 [9], 2559-2564, 1992.
- [ASB91]** Ashby M.F., Abulawi J., Kong H.S., "Temperature maps for frictional heating in dry sliding," *Tribology Transactions* 34, 577-587, 1991.
- [ASM18]** American Society for Metals (ASM), "ASM Handbook: Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology", ASM International, Ohio, EEUU, 1992.
- [ASTM90]** ASTM-399-90, "Standard test method for fracture toughness of metallic materials", American Society for Testing and Materials, Philadelphia (EEUU), 1990.
- [AVR39]** Avrami M., "Kinetics of phase change", *Journal of Chemical Physics* 7, 1103-1112, 1939.
- [AVR40]** Avrami M., "Kinetics of phase change II", *Journal of Chemical Physics* 8, 212-224, 1940.
- [AVR41]** Avrami M., "Granulation, phase change and microstructure: kinetics of phase change. III", *Journal of Chemical Physics* 9, 177-184, 1941.
- [BAI24]** Bain E.C., "The nature of martensite", *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 70, 25-46, 1924.
- [BAR99]** Barceinas-Sánchez J.D., Rainforth W.M., "Transmission electron microscopy study of a 3Y-TZP worn under dry and water-Lubricated sliding conditions", *Journal of the American Ceramic Society* 82 [6], 1483-1491, 1999
- [BAR03]** Barsoum M.W., "Fundamentals of ceramics", IOP Publishing Ltd, UK 2003
- [BBM95]** Baither D., Baufeld B., Messerschmidt U., "Defect Formation during Plastic Deformation of Y2O3-Partially-Stabilized ZrO2 Single Crystals", *Journal of the American Ceramic Society* 78, 1375-1379, 1995.

-
- [BBM97]** Baither D., Baufeld B., Messerschmidt U., "Ferroelastic of t'-zirconia: I, High-voltage electron microscopy studies of the microstructure in polydomain tetragonal zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 80 [7], 1691-1698, 1997.
- [BES92]** Becher P.F., Swain M.V., "Grain-size dependent transformation behaviour in polycrystalline tetragonal zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 75, 493-502, 1992.
- [BFH01]** Bucaille J.L., Felder E., Hochstetter G., "Mechanical analysis of the scratch test on elastic and perfectly plastic materials with the three-dimensional finite element modelling", *Wear* 249, 422-432, 2001.
- [BIL56]** Bilby B.A., Christian J.W., "The mechanism of phase transformations in metal". Institute of Metals, London (UK), 1956, p 121.
- [BOW54a]** Bowles J.S., MacKenzie J.K., "The crystallography of martensite transformations I", *Acta Metallurgica* 2[1], 129-137, 1954.
- [BOW54b]** Bowles J.S., MacKenzie J.K., "The crystallography of martensite transformations III. Face-centred cubic to body-centred tetragonal transformations", *Acta Metallurgica* 2[2], 224-234, 1954.
- [BOW91]** Bowman K.J., "Texture from domain switching of tetragonal zirconias", *Journal of the American Ceramic Society* 74 [10], 2690-2692, 1991.
- [BOW93]** Bowman K.J., Chen I-W., "Transformation Textures in Zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 76[1], 113-122, 1993.
- [BSD02]** Borger A., Supancic P., Danzer R., "The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc", *Journal of the European Ceramics Society* 22, 1425-1436, 2002.
- [BSD04]** Borger A., Supancic P., Danzer R., "The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: part II: analysis of possible errors in the strength determination", *Journal of the European Ceramics Society* 24, 2917-2928, 2004.
- [BTL06]** Bec S., Tonck A., Loubet J., "A Simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments" *Philosophical Magazine* 86, 5347-5358, 2006.
- [BUC02]** Bucaille J.L.; Fólde E., "Finite-element analysis of deformation during indentation and scratch tests on elastic-perfectly plastic materials", *Philosophical Magazine* 82 [10], 2003-2012, 2002.
- [BUR97]** Burke D.P., Rainforth W.M., "Intermediate rhombohedral (r-ZrO₂) phase formation at the surface of sintered Y-TZP's", *Journal of Materials Science Letters* 16 [11], 883-885, 1997.
- [BUR98]** Burke D., "Low temperature degradation of yttria stabilised tetragonal zirconia polycrystals (TZP's)", Ph. D Thesis, University of Sheffield, 1998.
- [BWB94]** Boutz M.M.R., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J., Nauer M., Carry C., "Low-Temperature Superplastic Flow of Yttria-Stabilised Tetragonal Zirconia Polycrystals", *Journal of European Ceramics Society* 13, 103-111, 1994.
- [CAL98]** Cales B., "Colored zirconia ceramics for dental applications" *Bioceramics* 11, LeGeros R. Z., LeGeros J.R. eds., *Proceedings of the 11th International Symposium on Ceramics in Medicine*, World Scientific Publishing Co., New York, NY USA, 1998.
- [CCD99]** Chevalier J., Cales B., Drouin J. M., "Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society* 82 [8], 2150-2154, 1999.
- [CCS01]** Casellas D., Cumbreira F.L., Sánchez-Bajo F., Forsling W., Llanes L., Anglada M., "On the transformation toughening of Y-ZrO₂ ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures", *Journal of the European Ceramic Society* 21, 765-777, 2001.

- [CDH91] Cheong D-S., Dominguez-Rodriguez A., Heuer A.H., "High-temperature plastic deformation of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ single crystals. III. Variation in work hardening between 1200 and 1500°C", *Philosophy Magazine* 63, 377-388, 1991.
- [CDM04] Chevalier J., Deville S., Munch E., Jullian R., Lair F., "Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis", *Biomaterials* 25, 5539-5545, 2004.
- [CFG91] Chan S., Fang Y., Grimsditch M., Li Z., Nevitt M., Robertson W., Zouboulis E., "Temperature dependence of the elastic moduli of monoclinic zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 74, 1742-1744, 1991.
- [CFL01] Casellas D., Feder A., Llanes L., Anglada M., "Fracture Toughness and Mechanical Strength of Y-TZP/PSZ ceramics", *Scripta Materialia* 45, 213-220, 2001.
- [CGD07] Chevalier J., Gremillard L., Deville, S., "Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants", *Annual Review of Materials Research* 37, 1-32, 2007.
- [CGP05] Clarke I.C., Green D.D., Pezzotti G., Donaldson D., "20 years experience of zirconia total hip replacements", *Ceramic Orthopaedics Book* 79, 67-78, 2005.
- [CGV09] Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R., "The Tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends", *Journal of the American Ceramic Society* 92 [9], 1901–1920, 2009.
- [CHE06] Chevalier J., "What future for zirconia as a biomaterial?", *Biomaterials* 27, 535–543, 2006.
- [CHO84] Chodhry M.A, Crocker A.G., "Theory of twinning and transformations modes in zirconia", Claussen N., Ruhle M., Heuer A.H, eds., *Advance in ceramics science and technology of zirconia II.*, The American Ceramic Society Inc., Columbus (OH), 1984, p 46-53
- [CHR65] Christian W., "The theory of transformations in metals and alloys", 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1965.
- [CHR90] Christian J.W., "Analyses of lattice and shape deformations and of atomic shuffles in martensitic transformation", *Materials Science and Engineering A* 127[2], 215-227, 1990.
- [CHR95] Christian J., Mahajan S., "Deformation twinning", *Progress in Materials Science* 39[1-2], 1-157, 1995.
- [CLA82] Clarke D.R., Adar F., "Measurement of the crystallographically transformed zone produced by fracture in ceramics containing tetragonal zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 65, 284-288, 1982.
- [CLA92] Clarke I.C., "Role of ceramic Implants", *Clinical Orthopaedics and Related Research* 282, 19-30, 1992.
- [CLR91] Chan C.J., Lange F.F., Ruhle M., Jue J.F., Virkar A.V., "Ferroelastic Domain Switching in Tetragonal Zirconia Single Crystals-Microstructural Aspects," *Journal of the American Ceramic Society* 74 [4], 807-813, 1991.
- [COC79] Cohen M., Olson G.B., Clapp P.C., "On the classification of displacive phase transformations", *International conference on martensitic transformations ICOMAT*, Cambridge, MA, 1979.
- [COW93] Cowley J.M., "Electron Diffraction Techniques", University Press, London UK, 1993.
- [CRR95] Cai J., Raptis C., Raptis Y.S., Anastassakis E., "Temperature dependence of Raman scattering in stabilized cubic zirconia," *Physics Review B* 51 [1], 201-209, 1995.
- [CUP98] Chien F.R., bic F.J., Prakash V., Heuer A.H., "Stress-induced martensitic transformation and ferroelastic deformation adjacent microhardness indents in tetragonal zirconia single crystals", *Acta Materialia* 46 [6], 2151-2171, 1998.

-
- [DAR96]** Darrieulat M., Montheillet F., "Yield criterion to the case of prismatic monoclinic symmetry", *International Journal of Mechanic Science* 38, 1273-1284, 1996.
- [DCA89]** Duclos R., Crampon J., Amana B., "Structural and Topological Study of Superplasticity in Zirconia Polycrystals," *Acta Metallurgical* 37, 877-883, 1989.
- [DCG06]** Deville S., Chevalier J., Gremillard L., "Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia", *Biomaterials* 27, 2186-2192, 2006.
- [DeG03]** De Graef M., "Introduction to conventional transmission electron microscopy", Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2003.
- [DEN05]** Denry I.L., Holloway J.A., "Microstructural and crystallographic surface changes after grinding zirconia-based dental ceramics", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 76B [2], 440-448, 2005.
- [DER87]** Derby B., Ashby M.F., "On dynamic recrystallisation", *Scripta Metallurgica* 21, 879-884, 1987.
- [DER91]** Derby B., "The dependence of grain size on stress during dynamic recrystallisation", *Acta Metallurgica et Materialia* 39 [5], 955-962, 1991.
- [DEV03]** Deville S., Chevalier J., "Martensitic relief observation by atomic force microscopy in yttria-stabilized zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 86, 2225-2227, 2003.
- [DEV04]** Deville S., "Etude des mécanismes de renforcement et de dégradation des céramiques biomédicales à base de zircone : du macroscopique au nanoscopique Contribution de la microscopie à force atomique", Tesis Doctoral, INSA, Lyon, France, 2004.
- [DGC04]** Deville S., Guenin G., Chevalier J., "Martensitic transformation in zirconia. Part II. Martensitic growth", *Acta Materialia* 52, 5709-5721, 2004.
- [DGC05]** Deville S., Gremillard L., Chevalier J., Fantozzi G., "A Critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia". *Journal of Biomedicine Materials Research B* 72, 239-245, 2005.
- [DHS07]** Danzer R., Harrer W., Supancic P., Lube T., Wang Z., Borger A., "The ball on three balls test – strength and failure analysis of different materials", *Journal of the European Ceramics Society* 27, 1481-1485, 2007.
- [DLC09]** Duong T., Limarga A., Clarke D., "Diffusion of water species in yttria-stabilized zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 92[11], 2731-2737, 2009.
- [DOR04]** Dorn M., Nickel K., "Zirconia ceramics: Phase transitions and Raman microspectroscopy". *High-pressure surface science and engineering*, Gogotsi Y., Domnich V., eds., London: IOP publishing Ltd., 2004. p. 467-520.
- [DOR05]** Dorn M.T., Nickel K.G., "Local T/M-phase amount determination in the vicinity of indentations and scratches in zirconia," *Ceramic Transactions* 156, 59-72, 2005.
- [EBD81]** Evans A.G., Burlingame N., Drory M, Kriven W.M., "Martensitic transformations in zirconia-particle size effects and toughening", *Acta Metallurgical* 29, 447-456, 1981.
- [EHP99]** Elfick A.P.D., Hall R.M., Pinder I.M., Unsworth A., "The Influence of femoral head surface roughness on the wear of ultrahigh molecular weight polyethylene sockets in cementless total hip replacement", *Journal of Biomedicine Materials Research (Appl Biomater)* 48, 712-718, 1999.
- [ESH57]** Eshelby J.D., "Determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems", *Proceeding Real. Society London A* 241, 376-396, 1957.
- [EVA80]** Evans A.G., Heuer A.H., "Review transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields," *Journal of the American Ceramic Society* 63 [5-6], 241-248, 1980.
-

- [EVA90] Evans A.G., "Perspective on the development of high-toughness ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* 73 [2], 187-206, 1990.
- [EVE00] Everall N., "Confocal raman microscopy: why the depth resolution is much worse than you think, modelling and measuring the effect of refraction in transparent media", *Inst. phys. Conf. Ser. N° 165: Symposium I*. IOP publishing, 2000.
- [FAB04] Fabrichnaya O, Aldinger F., "Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 ", *Zeitschrift fuer Metallkunde* 95, 27-39, 2004.
- [FED05] Feder A., Anglada M., "Low-temperature ageing degradation of 2.5Y-TZP heat-treated at 1650°C", *Journal of the European Ceramic Society* 25, 3117-3124, 2005.
- [FHS87] Fillit R, Homerin P, Schafer J, Bruyas H and Thevenot F., "Quantitative XRD analysis of zirconia-toughened alumina ceramics", *Journal of Materials Science* 22, 3566-3570, 1987.
- [FIS04] Fischer-Cripps A.C. "Nanoindentation" 2nd edición, Springer-Verlag New York eds., United States of America, p. 26-27, 2004.
- [FNB03] Ferraro J.R., Nakamoto K., Brow C.W., "Introductory Raman Spectroscopy", 2º edición, Academic Press, New York, p. 434, 2003.
- [FSA03] Fischer F., Schaden T., Appel F., Clemens H., "Mechanical twins, their development and growth", *European Journal of Mechanics A/Solids* 22, 709-726, 2003.
- [GAJ09] Gaillard Y., Anglada M., Jimeénez-Piqué E., "Nanoindentation of yttria-doped zirconia: Effect of crystallographic structure on deformation mechanisms", *Journal Materials Research* 24 [3], 719-727, 2009.
- [GAR72] Garvie R.C., Nicholson P.S., "Phase analysis in zirconia systems", *Journal of the American Ceramic Society* 55 [6], 303-305, 1972.
- [GAR85] Garvie R.C., Swain M.V., "Thermodynamics of the tetragonal to monoclinic phase transformation in constrained zirconia microcrystals, Part I: In absence of an applied stress field", *Journal of Materials Science* 20, 1193-1200, 1985.
- [GBH10] Gómez-Rodríguez A., Beltrán-del-Río L.M., Herrera-Becerra R., "SimulaTEM: Multislice simulations for general objects", *Ultramicroscopy* 110 [2], 95-104, 2010.
- [GCE04] Gremillard L., Chevalier J., Epicier T., Deville S., Fantozzi G., "Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics," *Journal of European Ceramic Society* 24 [13], 3483-3489, 2004.
- [GHA81] Gil Sevillano J., van Houtte P., Aemoudt E., "Large strain work hardening and textures", *Progress in Materials Science* 25, 69-412, 1981.
- [GHP75] Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T., "Ceramic steel?", *Nature* 258, 703-704, 1975
- [GHS89] Green D.J., Hannink R.H., Swain M.V., "Transformation Toughening of Ceramics", Boca Raton (FL) CRC Press Inc., 1989.
- [GIR99] Girault E., "Bainitic transformation in TRIP-assisted steels and its influence on mechanical properties", PhD thesis, Leuven, Belgium, 1999.
- [GJS08] Gaillard Y., Jiménez-Piqué E., Soldera F., Mücklich F., Anglada M., "Quantification of hydrothermal degradation in Zirconia by nanoindentation", *Acta Materialia* 56 [16], 4206-4216, 2008.
- [GLJ83] Green D.J, Lange F.F., James M. R., "Factors influencing residual surface stresses due to a stress-induced phase-transformation", *Journal of the American Ceramic Society* 66 [9], 623-629, 1983.
- [GOM01] Gomez A., Beltran del Rio L., "SIMULATEM: a program for the multislice simulation of images and diffraction patterns of non-crystalline objects", *Revista Latino-Americana de Metalurgia y Materiales* 21, 46-50, 2001.

-
- [GSC10]** Gremillard L., Sylvie G., Chevalier J., "A new method to measure monoclinic depth profile in zirconia based ceramics from X ray diffraction data", *International Journal of Materials Research* 101 [1], 88-94, 2010.
- [GSP06]** Guicciardi S., Shimozone T., Pezzotti G., "Nanoindentation Characterization of Sub-Micrometric Y-TZP Ceramics", *Advanced Engineering Materials* 8 [10], 994-997, 2006.
- [GSR08]** Ghosh D., Subhash G., Radhakrishnan R., Sudarshan T.S., "Scratch-induced microplasticity and microcracking in zirconium diboride–silicon carbide composite", *Acta Materialia* 56, 3011-3022, 2008
- [GUO99]** Guo X., "On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapour," *Journal of Physics-Chemical Solids* 60, 539-546, 1999.
- [GUO00]** Guo X., "In Situ Monitoring of the low temperature degradation of tetragonal zirconia with impedance spectroscopy," *Advance Engineering Materials* 2, 604-607, 2000.
- [GUO01]** Guo X., "Hydrothermal degradation mechanism of tetragonal zirconia," *Journal of Materials. Science* 36, 3737-3744, 2001.
- [GUO04]** Guo X., Schober T., "Water incorporation in tetragonal zirconia," *Journal of the American Ceramic Society* 87 [4], 746-748, 2004.
- [GUP80]** Gupta T.K., "Strengthening by surface damage in metastable tetragonal zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 63, 117-117, 1980.
- [GWM90]** Gasdaska C.J., Whalen P.J., Marti J., Reidinger F., "Texture and recrystallization on ground surfaces of hafnia", *Journal of the American Ceramic Society* 73 [7], 1941-1946, 1990.
- [HAS83]** Hasegawa H., "Rhombohedral phase produced in abraded surfaces of partially stabilized zirconia (PSZ)", *Journal of Materials Science Letters* 2 [3], 91-93, 1983.
- [HAO89a]** Hayakawa M., Kuntani N., Oka M., "Structural study on the tetragonal to monoclinic transformation in arc-melted ZrO_2 -2mol.% Y_2O_3 , I: Experimental observations"; *Acta Metallurgical* 37[8], 2223-2228, 1989.
- [HAO89b]** Hayakawa M., Kuntani N., Oka M., "Structural study on the tetragonal to monoclinic transformation in arc-melted ZrO_2 -2mol.% Y_2O_3 , II: Quantitative analysis". *Acta Metallurgical* 37[8], 2229-2235, 1989.
- [HAO90]** Hayakawa H., Adachi K., Oka M., "Crystallographi analysis of the monoclinic herringbone structure in arc.melted ZrO_2 2mol% Y_2O_3 alloy", *Acta Metallurgical et Materialia* 38 [9], 1753-1759, 1990.
- [HCB93]** Hughes A.E., Ciacchi F.T., Badwal S.P.S., "Degradation of Y-TZP in moist environments". *En Zirconia V*, Badwal S.P.S., Bannister M.J., Hannink R.H.J. eds, Technomic Publishing Co. Ltd., 1993, pp. 152-62.
- [HCR83]** Heilmann P., Clark W.A.T., Rigney D.A., "Orientation determination of subsurface cells generated by sliding", *Acta Metallurgical et Materialia* 31, 1293-1305, 1983. **[HER96]** Hertz H., "Hertz's Miscellaneous Papers-Chapters 5 & 6", MacMillan, London, UK, (1896).
- [HEU80]** Heuer A.H., Rühle M., "Phase Transformations in ZrO_2 -Containing Ceramics: I, The Instability of c- ZrO_2 and the Resulting Diffusion-Controlled Reactions", *Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia II*, Claussen N., Rühle M., Heuer A.H., eds., American Ceramic. Society, Columbus, OH, 1980, p. 1-13.
- [HEV97]** Hessert R., Eigenmann B., Vihringer O., Liihe D., "Fracture mechanical evaluation of the effects of grinding residual stresses on bending strength of ceramics", *Materials Science and Engineering A* 234-236, 1126-1129, 1997.
- [HFG07]** Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J., Colchero J., Gomez-Herrero J. Baro A., "WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", *Review of Scientific Instruments* 78 , 013705, 2007.

- [HHK85] Hasegawa H, Hioki T, Kamigaito O., "Cubic-to-rhombohedral phase-transformation in zirconia by ion-implantation", *Journal of Materials Science Letters* 4, 1092-1094, 1985.
- [HHP93] Holmes D., Heuer A.H., Pirouz P., "Dislocation structures around Vickers indents in 9-4 mol% Y₂O₃-stabilized cubic ZrO₂ single crystals", *Philosophical Magazine A* 67[2], 325-342, 1993.
- [HKM00] Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C., "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* 83 [3], 461-487, 2000.
- [HNY06] Hirvonen A., Nowak, R., Yamamoto Y., Sekino, T., Niihara K., "Fabrication, structure, mechanical and thermal properties of zirconia-based ceramic nanocomposites", *Journal of the European Ceramic Society* 26, 1497-1505, 2006.
- [HOC71] Hockey B.J "Plastic deformation of aluminium oxide by indentation and abrasion" *Journal of American Ceramic Society* 54 [5], 223-231, 1971.
- [HOO89] Hooper R.M., "Wear processes in the diamond grinding of zirconia ceramics", *Wear* 130, 353-356, 1989.
- [HPE98] Hulm B.J., Parker J.D., Evans W.J., "Biaxial strength of advanced materials", *Journal of Materials Science* 33, 3255-3266, 1998.
- [HSU88] Hsueh C.H., Becher P.F., "Some considerations of non-ideal transformation zone profile", *Journal of the American Ceramic Society* 71 [6], 494-497, 1988.
- [HUB40] Huber, M.T., "Zur Theorie der Berührung Fester Elastischer Körper". *Ann. Phys. (Leipzig)*, 43 [61], 153-163, (1940).
- [ISO97] UNE-EN ISO 4287:1997, "Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial (ISO 4287:1997+Technical Corrigendum 1)", International Organization for Standardization, 1997.
- [JAS93] Jasty M., "Clinical review: Particulate debris and failure of total hip replacements," *Journal of Biomaterials Applications* 4, 273-276, 1993.
- [JCV91] Jue J.F., Chen J., Virkar A.V., "Low-Temperature Aging of t'-Zirconia: the role of microstructure on phase stability", *Journal of the American Ceramic Society* 74 [8], 1811-1820, 1991.
- [JEN96] Jenkins R., Synder R.L., *Introduction to X-ray powder diffractometry*, 1ra edition, Wiley-interscience, New York, 1996.
- [JIN07] Jing X, Subhash G, Maiti S., "A New Analytical Model for Estimation of Scratch-Induced Damage in Brittle Solids", *Journal of the American Ceramic Society* 90[3], 885-892, 2007.
- [JMK93] Jeong W.C., Matlock D.K., Krauss G., "Observation of deformation and transformation behavior of retained austenite in a 0.14C-1.2Si-1.5Mn steel with ferrite-bainite-austenite structure", *Materials Science Engineering A* 165 [1], 1-8, 1993.
- [JOH85] Johnson, K.L., "Contact Mechanics", Cambridge University Press, London, UK, (1985).
- [JUY04] Juy A., "Influencia de las tensiones residuales de mecanizado en las propiedades mecánicas de Y-TZP", Ph.D. Thesis, UPC. Barcelona, España, 2004.
- [JUY07] Juy A., Anglada M., "Surface phase transformation during grinding of Y-TZP", *Journal of the American Ceramic Society* 90, 2618-2621, 2007.
- [KBH94] Kaliszewski M.S., Behrens G., Heuer A., Shaw M.C., Marshall D.B., Dransmann G.W., et. al., "Indentation studies on Y₂O₃-stabilized ZrO₂: I Development of indentation-induced cracks," *Journal of the American Ceramic Society* 77 [4], 1185-1193, 1994.

-
- [KCK93]** Kruse O., Carstanjen H.D., Kountouros P.W., Schubert H., Petzow G., "Characterization of H₂O-aged TZP by elastic recoil detection analysis (ERDA)", En Zirconia V, Badwal S.P.S., Bannister M.J., Hannink R.H.J., eds., Technomic Publishing Co. Ltd., 1993, pp. 163-70.
- [KEE87]** Keefer K., Michalske T., "Determination of Phase Transformation Depth Profiles with Synchrotron Radiation" Journal of the American Ceramic Society 70[4], 227-231, 1987.
- [KEL86]** Kelly P., Ball C., "Crystallography of Stress-Induced Martensitic Transformations in Partially Stabilized Zirconia", Journal of the American Ceramic Society 69[3], 259-264, 1986.
- [KEL02]** Kelly P., Rose L., "The martensitic transformation in ceramics: its role in transformation toughening", Progress in Materials Science 47, 463-557, 2002.
- [KFK81]** Kriven W.M., Frase W.L., Kennedy S.W., En: Heder AH, Hobbs LW eds. Science and Technology of zirconia, American Ceramic Society, Columbus (OH), 1981, p 82.
- [KHH97]** Kim B-K., Hahn J-W., Han K.R., "Quantitative phase analysis in tetragonal-rich tetragonal/monoclinic two phase zirconia by Raman spectroscopy", Journal of Material Science Letters 16 [8], 669-671, 1997.
- [KHY00]** Kao H.C., Ho F.Y., Yang C.C., Wei W.J., " Surface machining of fine-grain Y-TZP", Journal of the European Ceramic Society 20, 2447-2455, 2000.
- [KII82]** Kirchner H.P., Isaacson E.D., "Residual stress in hot-pressed Si₃N₄ grooved by single-point grinding", Journal of American Ceramic Society 65 [1], 55-60, 1982.
- [KII83]** Kirchner H.P., Isaacson E.D., "Fracture mechanics of ceramics Vol. 5", Bradt R.C, Evans A.G., Hasselman D.P.H, Lange F.F, eds., Plenum Press, New York, 1983, p. 57-70.
- [KII88]** Katagiri G., Ishida H., Ishitani A., Masaki T., "Direct determination by Raman microprobe of the transformation zone size in Y₂O₃ containing tetragonal ZrO₂ polycrystals"; Science and Technology of Zirconia III. Somiya S., Yamamoto N., Yanagida H., eds., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988, p. 537-544.
- [KIW67]** Kirstein A.F., Woolley R.M., "Symmetrical bending of thin circular elastic plates on equally spaced point supports", Journal of Research of the National Bureau of Standards 71C [1], 1-10, 1967.
- [KIM92]** Kim D-J., Jung H-J., "Low temperature degradation of tetragonal zirconia: mechanism and prevention". Presentado en Zirconia V, Australia, 1992.
- [KJK95]** Kim D-J., Jung H-J., Kim H-J., "t → r phase transformation of tetragonal zirconia alloys by grinding", Journal of Materials Science Letters 14 [4], 285-288, 1995.
- [KJL97]** Kim D.J., Jang J.W., Lee H.L., "Effect of tetravalent dopants on Raman spectra of tetragonal zirconia", Journal of the American Ceramic Society 80, 1453-1456, 1997.
- [KJP94]** Kim Y., Jung C., Park, J., "Low temperature degradation of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals under aqueous solutions", Journal of Nuclear Materials 209, 326-331, 1994.
- [KJY93]** Kim D-J., Jung H-J., Yang I-S., "Raman spectroscopy of tetragonal zirconia solid solution," Journal of the American Ceramic Society 76 [8], 2106-2108, 1993.
- [KKM80]** Kobayashi K., Kuwajima H., Masaki T., "Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing", Solid State Ion 3 [3], 489-493, 1980.
- [KKT99]** Kondoh J., Kikuchi S., Tomii Y., Ito Y., "Aging and composition dependence of electron diffraction patterns in Y₂O₃-stabilized ZrO₂: Relationship between crystal structure and conductivity", Physical B 262, 177-189, 1999.
- [KMI87]** Kitano Y., Mori Y., Ishitani A., Masaki T., "A study of rhomboedral phase in Y-PSZ", Materials Research Society Symposium Proceedings 78, 17-24, 1987.

- [KMI88] Kitano Y., Mori Y.; Ishitani A.; Masaki T., "Rhombohedral phase in Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 ", *Journal of the American Ceramic Society* 71 [1], C34-C36, 1988.
- [KOJ99] Kosmac T., Oblak O., Jevnikar P., Funduk N., Marion L., "The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic", *Dental Materials* 15-16, 426-433, 1999.
- [KOM08] Kosmac T., Oblak C., Marion L., "The effects of dental grinding and sandblasting on ageing and fatigue behavior of dental zirconia (Y-TZP) ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* 28, 1085-1090, 2008.
- [KON91] Kong H.S., Ashby M.F., "Friction-heating maps and their applications," *MRS Bulletin* 16, 41-48, 1991.
- [KON94] Kontoyannis C.G., Carountzos G., "Quantitative determination of the cubic-to-monoclinic phase transformation in fully stabilized zirconia by Raman spectroscopy," *Journal of the American Ceramic Society* 77 [8], 2191-2194, 1994.
- [KON04] Kondoh J., "Origin of the hump on the left shoulder of the X-ray diffraction peaks observed in Y_2O_3 -fully and partially stabilized ZrO_2 ", *Journal of Alloy Compound* 375, 270-282, 2004.
- [KRA80] Krause H., Demirci A.H., "Texture changes in the running surfaces of face centered cubic metals as the result of frictional stresses", *Wear* 61, 325-332, 1980.
- [KRE99] Kreuer K.D., "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides" *Solid State Ionics* 125[1-4], 285-302, 1999.
- [KSI86] Kuroda K., Saka H., Iio S., Watanabe M., Imura T., "Tetragonal to monoclinic transformation in ZrO_2 - Y_2O_3 ceramics", *En Proceedings of the 5th Conference On Martensitic Transformations*, The Japan Institute of Metals, 1986, pp. 1161-6.
- [KSK04] Korolev P.V., Savchenko N.L., Kulkov S.N., "Texture formation on the friction surface in transformation-toughened ceramics", *Technical Physics Letters* 30 [1], 12-14, 2004.
- [LAN79] Lange F.F., Evans A.G., "Erosive damage depth in ceramics: A study on metastable tetragonal zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 62, 62-65, 1979.
- [LAN80] Lange F.F., "Compressive surface stresses developed in ceramics by an oxidation-induced phase-change", *Journal of the American Ceramic Society* 63, 38-40, 1980.
- [LAN82a] Lange F.F., "Transformation toughening Part 1: Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations", *Journal of Materials Science* 17, 225-234, 1982.
- [LAN82b] Lange F.F., "Transformation toughening Part 2: Contribution to fracture toughness", *Journal of Materials Science* 17, 235-239, 1982.
- [LAN82c] Lange F.F., "Transformation Toughening, Part 3- Experimental observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 system" *Journal of Materials Science* 17, 225-62, 1982.
- [LAW93a] Lawson S., "The sintering, mechanical and ageing properties of transition metal oxide-doped yttria-tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP)", Ph.D. thesis, University of Sunderland, UK, 1993.
- [LAW93b] Lawson S., Gill C., Smith J. M., Dransfield G. P., Egerton T. A., McColgan, P., "Ageing studies of novel Y-TZPs", *En 3er Euro-Ceramics Vol. 3: Engineering Ceramics*, Duran P., Fernandez J.F., eds., Faenza Editrice Iberica S.L., 1993, pp. 507-12.
- [LAW93c] Lawson S., Smith P.A., "A new technique for monitoring aging in yttria-tetragonal zirconia polycrystals", *Journal of the American Ceramic Society* 76 [12], 3170-3172, 1993.
- [LAW95] Lawson S. "Environmental Degradation of zirconia ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* 15, 485-502, 1995.

-
- [LAW88] Lawn, B. R., "Indentation of Ceramics with Spheres: a Century After Hertz", *Journal of the American Ceramic Society* 81[8], 1977-1994, 1998.
- [LCP94] Li P., Chen I-W., Penner-Hahn J.E., "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization: An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants", *Journal of the American Ceramic Society* 77, 118-128, 1994.
- [LDD86] Lange F.F., Dunlop G.L. Davis B.L., "Degradation during ageing of transformation-toughened ZrO_2 - Y_2O_3 materials at 250°C", *Journal of the American Ceramic Society* 69 [3], 237-240, 1986.
- [LEM80] Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B., "Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system", *Journal of American Ceramic Society* 63 [9-10], 574-581, 1980.
- [LEP89] Lepisto T.T., Mantyla T.A., "A model for the structural degradation of Y-TZP ceramics in humid atmosphere", *Ceramic Engineering Science Proc.*, 10 [7-8], 658-667, 1989.
- [LFN92] Lim C., Finlayson T., Ninio F., Griffiths J., "In-situ measurement of the stress-induced phase transformation in magnesia-partially-stabilized zirconia using Raman spectroscopy", *Journal of the American Ceramic Society* 75, 1570-1573, 1992.
- [LGD94] Lawson S., Gill H., Dransfield G., Smith P., Button T., Alford N., "The monitoring and prediction of the ageing-induced phase transformations occurring in zirconia ceramics using a microwave dielectric loss tangent technique", 8th CIMTECWorld Ceramic Congress, Florence, Italy, 1994.
- [LGW07] Lian J., Garay J.E., Wang J.. "Grain size and grain boundary effects on the mechanical behavior of fully stabilized zirconia investigated by nanoindentation". *Scripta Materialia* 56, 1095-1098, 2007.
- [LHM84] Lanteri V., Heuer A.H., Mitchell T.E., "Tetragonal Phase in the System ZrO_2 - Y_2O_3 "; *Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, Claussen N., Ruhle M., Heuer A.H., eds., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984. p. 118-130
- [LIA93] Liang K., Gu K., "Transformation driving force for indentation cracking in zirconia ceramics," *J Journal of the American Ceramic Society* 76 [12], 3144-3146, 1993.
- [LIW96] Li K., Warren T., "Review Surface/subsurface damage and the fracture strength of ground ceramics", *Journal of Materials Processing Technology* 57, 207-220, 1996.
- [LJG83] Lange F. F., James M. R., Green D. J., "Determination of residual surface stresses caused by grinding in polycrystalline Al_2O_3 ", *Journal of the American Ceramic Society* 66 [2], C16-C17, 1983.
- [LJH98] Liu Q., Jensen D.J., Hansen N., "Effect of grain orientation on deformation structure in cold-rolled polycrystalline aluminium ", *Acta Materialia* 46, 5819-5838, 1998.
- [LLB97] Liao T.W., Li K., Breder K., "Flexural strength of ceramics ground under widely different conditions", *Journal of Materials Processing Technology* 70, 198-206, 1997.
- [LLG95] Lofthouse G., Lawson S., Gill C., "The autocatalytic aging of yttria-tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP)", *Key Engineering Materials* 99-1, 265-270, 1995.
- [LPR88] Lankford J., Page R.A., Rabenberg L., "Deformation Mechanisms in Yttria Stabilized Zirconia", *Journal of Materials Science* 23, 4144-4156, 1988.
- [LSN93] Lakki A., Schaller R., Nauer M., Carry C., "High-Temperature Superplastic Creep and Internal Friction of Yttria-Doped Zirconia Polycrystals," *Acta Metallurgical et Materialia* 41, 2845-2853, 1993.
- [LUG10] Lughì V., Sergo V.. "Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry", *Dental Materials* 26[8], 807-820, 2010.

- [LYM08] li S., Yoshida H., Matsui K., Ikuhara Y., "Misfit dislocation formation at the c/t interphase boundary in Y-TZP", *Journal of the American Ceramic Society* 91 [11], 3810-3812, 2008.
- [LZH03] Lorenz D., Zeckzer A., Hilpert U., Grau P., Johansen H., Leipner H.S., "Pop-in effect as homogeneous nucleation of dislocations during nanoindentation", *Physics Review B: Condense Matter* 67, 172101, 2003.
- [LZZ93] Lei T.C., Zhu W.Z., Zhou Y., "Behaviour of the tetragonal to monoclinic transition in hot pressed zirconia doped with 2 mol% yttria", *Materials Chemistry and Physics* 34[3-4], 317-320, 1993.
- [MaC54] MacKenzie J.K. Bowles J.S., "The crystallography of martensite transformations II", *Acta Metallurgica* 2[1], 138-147, 1954.
- [MaC57] MacKenzie J.K. Bowles J.S., "The crystallography of martensite transformations - IV body-centred cubic to orthorhombic transformations", *Acta Metallurgica* 5[3], 137-149, 1957
- [MAJ86] Marshall D.B., James M.R., "Reversible stress-induced martensítica transformation in ZrO_2 ", *Journal of American ceramic society* 69 [3], 215-217, 1986.
- [MAL79] Malin A.S., Hatherly M., "Microstructure of cold-rolled copper", *Metal Science* 13, 463-472, 1979.
- [MAR79] Marshall D.B., Lawn B.R., "Residual stresses effects in sharp contact cracking" *journal materials science* 14 [4], 2001-2012, 1979.
- [MAR84] Marshall D.B., "Failure from contact-induced surface flaws, ASTM STP 844", Freiman S.W., Hudson C.M., eds., *American society for testing and materials*, Philadelphia, PA, 1984, p. 3-21.
- [MAR90] Marshall D.B., "Crack Shielding in Ceria-Partially-Stabilized Zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 73 [10], 3119-3121, 1990.
- [MAT85] Matsumoto R.L. K., "Strength recovery in degraded yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals", *Journal of the American Ceramic Society* 68[8], C213-C213, 1985
- [MBB97] Messerschmidt U., Baither D., Baufeld B., Bartsch M., "Plastic deformation of zirconia single crystals: a review", *Materials Science and Engineering A233*, 61-74, 1997.
- [MBR04] Masonis J.L., Bourne R.B., Ries M.D., McCalden R.W., Salehi A., Kelman D.C., "Zirconia femoral head fractures: A clinical and retrieval analysis", *The Journal of Arthroplasty* 19, 898-905, 2004.
- [MCC00] McCreery R.L., "Raman spectroscopy for chemical analysis", 1º edicion, John Wiley & Sons Inc, New York, 2000.
- [MCE82] McMeeking R.M., Evans A.G., "Mechanics of transformation toughening in brittle materials", *Journal of the american ceramics society* 65, 242-246, 1982.
- [MCH70] McKinney K.R., Herbert C.M., "Effect on surface finish on structural ceramic failure", *Journal American ceramics Society* 53 [9], 513-516, 1970.
- [MCJ84] Montheillet F., Cohen M., Jonas J.J., "Axial stresses and texture development during the torsion testing of Al, Cu, and Fe", *Acta Metallurgical* 32, 2077-2089, 1984.
- [McM82] McMeeking R.M., Evans A.G., "Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials", *Journal of the American Ceramic Society* 65 [5] 242-246, 1982.
- [MEK83] Marshall D.B., Evans A.G., Khuri-yakub B.T., Tien J.W., Kino G.S., "The nature of machining damage in brittle materials", *Proceedings of the Royal Society London A* 385, 461-475, 1983.
- [MGK07] Mayer J, Giannuzzi L., Kamino T, Michael J., "TEM sample preparation and FIB-induced damage" *MRS Bulletin* 32[5], 400-407, 2007.

-
- [MJD95] Martinez-Fernandez J., Jimenez-Melendo M., Dominguez-Rodriguez A., Cordier P., Lagrlof K.P.D., Heuer A.H., "High temperature precipitation hardening in Y₂O₃ partially-stabilized ZrO₂ (Y-PSZ) single crystals—III. Effect of solute composition and orientation on the hardening", *Acta Metallurgical et Materialia*. 43[6], 2469-2484, 1995.
- [MJV90] Mehta K., Jue J.F., Virkar A., "Grinding induced texture in ferroelastic tetragonal zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 73 [6], 1777-1779, 1990.
- [MLG00] Mommer N., Lee T., Gardner J.A., "Stability of monoclinic and tetragonal zirconia at low oxygen partial pressure", *Journal of Materials Research* 15, 377-381, 2000.
- [MLN96] Meyers M.A., LaSalvia J.C., Nesterenko V.F., Chen Y.J., Kad B., "Recrystallization and related phenomena", *Proceedings Rex 96*, Monterey, CA, 1996.
- [MMT85] Miyazawa T., Mitsuda H., Toni H., Okinaka H., "Deterioration of partially stabilized zirconia (II)", *Funtai Oyobi Funmatsu-Yakin*, 32[4], 141-144, 1985.
- [MNL02] Meyers M.A., Nesterenko V.F., LaSalvia J.C., Xue Q., "Shear Localization in Dynamic Deformation of Materials: Microstructural", *Materials Science Engineering A317*, 204-225., 2002.
- [MOR22] Morton, W.B., Close, L.J., "Notes on Hertz's Theory on Contact Problems", *Philosophical Magazine* 43, 320, 1922.
- [MPH91] Morscher G., Pirouz P., Heuer A.H., "Temperature Dependence of Hardness in Ytria-Stabilized Zirconia Single Crystals ", *Journal of the American Ceramic Society* 74, 491-500, 1991.
- [MSD90] Marshall D.B., Shaw M.C., Dauskardt R.H., Ritchie R.O., Readey M.J., Heuer A.H., "Crack-Tip Transformation Zones in Toughened Zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 73 [9], 2659-2666, 1990.
- [MSG08] Mazaheri M., Simchi A., Golestani-Fard F., "Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering", *Journal of the European Ceramic Society* 28, 2933-2939, 2008.
- [MSH89] Swain M.V., Hannink, R.H.J., "Metastability of the Martensitic Transformation in a 12 mol% Ceria-Zirconia Alloy: II, Grinding Studies", *Journal of the American Ceramic Society* 72, 1358-1364, 1989.
- [MUF99] Muntz D., Fett T., "Ceramics- Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection", Springer, 1999.
- [MVP93] Mitra N., Vijayan K., Pramila B.N., Biswas S.K., "Phase transformation introduced by mechanical and chemical surface preparations of tetragonal zirconia polycrystals", *Journal of the American Ceramic Society* 76 [2], 533-535, 1993.
- [NAN05] Yao N., "Focused ion beam system—a multifunctional tool for nanotechnology", *Handbook of microscopy for nanotechnology*, Yao N., Lin Z., Wang L., eds., Kluwer Academic Publishers, New York, USA. 2005.
- [NAU90] Nauer M., Carry C., "Creep parameters of Y-doped zirconia materials and superplastic deformation mechanisms," *Scripta Metallurgical et Materialia* 24, 1459-1463, 1990.
- [NIS78] Nishiyama Z. *Martensitic transformations*. New York; Academic Press, Inc, 1978.
- [NMH83] Nihihara K., Morena R., Hasselman D.P.H., "A Fracture Mechanics Analysis of Indentation-Induced Palmquist Cracks in Ceramics", *Journal Materials Science Letters* 2, 221-23, 1983.
- [NOL98] Nolze G., Kraus W., "PowderCell 2.0 for Windows", *Powder Diffraction* 13, 256-259, 1998.
- [OLI92] Oliver W., Pharr G., "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal Material Research* 7, 1564-1583, 1992.

- [PAR92] Park J.B., Lakers R.S., "Biomaterials an introduction", Plenum Press, New York, 2nd edición, 1992, p. 317-325.
- [PAT69] Patil R.N., Subbarao E.C., "Axial thermal expansion of ZrO₂ and HfO₂ in the range room temperature to 1400 °C.", *Journal of Applied Crystallography* 2, 281-288, 1969.
- [PES09] Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M., "Phase transformations in metals and alloys", 3^o edición, CRC Press, 2009.
- [PET70] Petty E.R. "Martensite fundamentals and technology", Longman Group Ltda, London UK, 1970.
- [PEZ04] Pezzotti G., Porporati A., "Raman spectroscopic analysis of phase-transformation and stress patterns in zirconia hip joints", *The Journal of Biomedical Optics* 9, 372-384, 2004.
- [PIC99] Piconi C., Maccauro G. "Zirconia as a ceramic biomaterial", *Biomaterials* 20, 1-25, 1999.
- [PLI85] Perry C.H., Liu D-W., Ingel R.P., "Phase characterization of partially stabilized zirconia by Raman spectroscopy," *Journal of the American Ceramic Society* 68 [8], C184-C187, 1985.
- [PLM99] Piconi C., Labanti M., Magnani G., Caporale M., Maccauro G., Maglicchetti G., "Analysis of a Failed Alumina THR Ball Head", *Biomaterials* 20, 1637-1646, 1999.
- [PMM03] Piconi C., Maccauro G., Muratori F., Branch E. "Alumina and zirconia ceramics in joint replacements" *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics* 1, 19-32, 2003.
- [POC97] de Portu G., Conoci S. "Simplified Equation for evaluating the influence of surface residual stresses on the toughness of zirconia ceramics", *Journal of American Ceramic Society* 80, 3242-3244, 1997.
- [PRE91] Prettyman K., "Ferroelastic Domain Formation and Switching as a Toughening Mechanism in Ceria-Doped Zirconia"; Ph.D. Thesis, Utah University, Salt Lake City, UT, 1991.
- [PYP09] Pezzotti G., Yamada K., Porporati A., Kuntz M., Yamamoto K., "Fracture Toughness Analysis of Advanced Ceramic Composite for Hip Prosthesis", *Journal of the American Ceramic Society* 92 [8], 1817-1822, 2009.
- [RAI98] Rainforth W.M., "Transmission electron microscopy of worn zirconia surfaces", *Journal of Materials Research* 13, 396-405, 1998.
- [RAI00] Rainforth W.M., "Microstructural evolution at the worn surface: a comparison of metals and ceramics", *Wear* 245, 162-177, 2000.
- [RAM28] Raman C., Krishnan K., "A new type of secondary radiation", *Nature* 121, 619, 1928.
- [REE77] Reed J.S., Lejus A.M., "Affect of grinding and polishing on near-surface phase transformations in zirconia", *Materials Research Bulletin* 12 [10], 949-954, 1977.
- [REE96] Rees D.W.A.. "Basic engineering plasticity: An Introduction with Engineering and Manufacturing Applications", Elsevier Ltd., Brunei University, UK, 1996.
- [RHS96] Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E., "Biomaterials Science an Introduction to Materials in Medicine", Elsevier Science, USA, 1996, p. 335-345.
- [RIT88] Ritchie R.O., "Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics, and composites: Role of crack tip shielding," *Materials Science Engineering A* 103, 15-28, 1988.
- [RLW64] Richmond O., Leslie W. C., Wriedt H. A., " Theory of residual stresses due to chemical concentration gradients", *Transactions of the ASM* 57 [1], 294-300, 1964.
- [RNS80] Rose R.M., Nusbaum H.J., Schneider H., Ries M., Paul I., Crugnola A., Simon S.R., Radin E.L., "On the true wear rate of ultra-high-molecular-weight polyethylene in the total hip prosthesis", *Journal of Bone Joint Surgery* 62A, 537-549, 1980.

-
- [RTG92]** Reece M.J., Tetlow P.L., Galotis C., "Phase-Transformation around indentations in zirconia," *Journal of Materials Science Letters* 11 [9], 575-577, 1992.
- [RUB04]** Rubanov S., Munroe P.R., "FIB-induced damage in silicon", *Journal of Microscopy* 214[3], 213-221, 2004.
- [RUH81]** Ruhle M., Heuer A.H., "Phase transformation in ZrO₂-containing ceramics: II the martensitic reaction", Claussen, N., Ruhle, M., Heuer, A.H. eds., *Advances in ceramics: Science and Technology of zirconia II*, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1981, p. 14-32.
- [RUI96]** Ruiz L, Readey M.J., "Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% YTZP", *Journal of American Ceramic Society* 79, 2331-2340, 1996;
- [RUR96]** Ruiz L. Readey M.J., "Effect of Heat Treatment on Grain Size, Phase Assemblage, and Mechanical Properties of 3 mol% Y-TZP", *Journal of the American ceramic society* 79 [9], 2331-2340, 1996.
- [SAT84]** Sato, T. & Shimada, M., "Crystalline phase change in yttria-partially-stabilized zirconia by low-temperature annealing", *Journal of the American Ceramic Society* 67[10], C212-C213, 1984.
- [SAT85]** Sato T., Shimada M., "Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water". *Journal of the American Ceramic Society* 68[6], 356-359, 1985.
- [SBT96]** Sato T., Besshi T., Tada Y., "Effects of surface-finishing condition and annealing on transformation sensitivity of a 3 mol.% Y₂O₃ stabilized tetragonal zirconia surface under interaction of lubricant", *Wear* 194, 204-211, 1996.
- [SCH18]** Scherrer P., "Bestimmung der grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen", *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* 26, 98-100, 1918.
- [SCH86a]** Schubert H., "Investigations on the stability of yttria stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)", *Zirconia Ceramics* 7, Uchida Rokokuho, Tokyo, Japan, 1986, p. 65-8 1.
- [SCH86b]** Schmauder S., Schubert, H., "Significance of internal stresses for the martensitic transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals during degradation", *Journal of the American Ceramic Society* 69 [7], 534-540, 1986.
- [SCH88]** Schubert H., Petzo G., "Microstructural investigations on the stability of yttria-stabilized tetragonal zirconia", *Advances in Ceramics Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III*, Somiya S., Yamamoto N., Yanagida H., eds, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio, 1988, p. 21-8.
- [SCH05]** Schubert H, Frey F., "Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations", *Journal of European Ceramic Society* 25, 1597-602, 2005.
- [SCO75]** Scott H.G., "Phase relationships in the zirconia-yttria system". *Journal Materilas Science* 10, 1527-35, 1975.
- [SES91]** Sato T., Endo T., Shimada M., Mitsudome T., Otabe N., "Hydrothermal corrosion of magnesia-partially-stabilized zirconia", *Journal of Materials Science* 26 [5], 1346-1350, 1991.
- [SHR74]** Shriver D., Dunn J., "The Backscattering Geometry for Raman Spectroscopy of Colored Materials", *Applied Spectroscopy* 28 [4], 319-323, 1974.
- [SHU05]** Shukla S., Seal S., "Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia", *International materials reviews* 50, 45-64, 2005.

- [SLW77] Semlitsch M., Lehmann M., Weber H., Doerre E., Willert H., "New prospect for a prolonged functional life-span of artificial hip joint by using the material combination Polyethylene/Aluminium oxide ceramic/Metal", *Journal of Biomedical Materials Research* 11, 537-552, 1977.
- [SNC07] Simkin B., Ng B., Crimp M., Bieler T., "Crack opening due to deformation twin shear at grain boundaries in near γ -TiAl", *Intermetallics* 15, 55-60, 2007.
- [SNE65] Sneddon I., "The relation between load and penetration in axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile", *The International Journal of Engineering Science* 3, 47-57, 1965.
- [SRM80] Shetty D., Rosenfeld A.R., McGuire P., Bansal G.K., Duckworth W.H., "Biaxial flexure tests for ceramics", *Journal American ceramics Society* 59 [12], 1193-1197, 1980.
- [SUB02] Subhash G., Loukus J.E, Pandit S.M., "Application of data dependent systems approach for evaluation of fracture modes during a single-grit scratching", *Mechanics of Materials* 34, 25-42, 2002
- [SUB05] Subhash G, Bandyo R., "A New Scratch Resistance Measure for Structural Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* 88, 918-925, 2005.
- [SWA85] Swain M.V., "Inelastic deformation of Mg-PSZ and its significance for strength-toughness relationship of zirconia-toughened ceramics," *Acta Metallurgical* 33 [11], 2083-2091, 1985.
- [SWA89] Swain M.V., Hannink R.H.J., "Metastability of the martensitic transformation in a 12 mol% ceria-zirconia alloy: II, Grinding studies", *Journal of the American Ceramic Society* 72 [8], 1358-1364, 1989.
- [SYS85] Sakuma T., Yoshizawa Y-I., Suto H., "The rhombohedral phase produced in partially-stabilized zirconia", *Journal of Materials Science Letters* 4, 29-30, 1985.
- [THN91] Tsubakino H., Hamamoto M. Nozato R., "Tetragonal to monoclinic phase transformation during thermal cycling and isothermal ageing in yttria-partially stabilized zirconia", *Journal of Materials Science* 26 [20], 5521-5526, 1991.
- [THS91] Thiruvengadasswamy R., Scattergood R.O., "Biaxial flexure testing of brittle materials", *Scripta metallurgical et materialia* 25, 2529-2532, 1991.
- [TKN99] Tsubakino H., Kuroda Y., Niibe M., "Surface relief associated with isothermal martensite in zirconia-3-mol%-yttria ceramics observed by atomic force microscopy", *Journal of the American Ceramic Society* 82, 2921-2923, 1999.
- [TKT84] Tsukuma K., Kubota Y., Tsukidate T., "Thermal and mechanical properties of Y_2O_3 stabilized tetragonal zirconia polycrystals", Claussen N., Ruhle M., Heuer A.H., eds., *Advances in ceramics Vol. 12, Science and Techonology of zirconia II*, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1984, p. 382-390.
- [TPI73] Tada H., Parish P., Irwin G., "The Stress Analysis of Cracks Handbook", Del Research Corp, Hellertown PA, 1973.
- [TSN93] Tsubakino H., Sonoda K. Nozata R., "Martensite transformation behaviour during isothermal ageing in partially stabilized zirconia with and without alumina addition", *Journal of Materials Science Letters* 12 [3], 196-198, 1993.
- [TUK99] Tuan W.H., Kuo J.C., "Contribution of Residual Stress to the Strength of Abrasive Ground Alumina", *Journal of the European Ceramic Society* 19, 1593-1597, 1999.
- [TYS84] Toraya H. Yoshimura M., Somiya S., "Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction", *Journal American Ceramics Society* 67, C119-C121, 1984.
- [VIR86] Virkar A., Matsumoto R., "Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia", *Journal of the American Ceramic Society* 69 [10], C224-C226, 1986.

-
- [VIR88]** Virkar A.V., Matsumoto R.L., "Toughening Mechanism in Tetragonal Zirconia Polycrystalline (TZP) Ceramics"; *Advances in Ceramics*, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia VI., Somiya S., Yamamoto N., Yanagida H., eds., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988, p. 653-662
- [WAD99]** Wada S., Yokoyama K., "Difference in the tetragonal to monoclinic phase transformation rate in hot water of 3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 ceramics under different surface conditions", *Journal of the Ceramic Society of Japan* 107 [1], 92-95, 1999.
- [WAL96]** Wallas J.D., Marshall D.B., "Residual stresses in machined ceramic surfaces", *Journal of American Ceramic Society* 69 [1], 44-47, 1996.
- [WAN69]** Wang C.S., "Theory of stimulated Raman scattering," *Physics Review* 182 [2], 482-494, 1969.
- [WAN89]** Wang, J., Stevens R., "Surface toughening of TZP ceramics by low temperature ageing". *Ceramics International*, 15, 15-21, 1989.
- [WAN02]** Wang H, Subhash G., "Mechanics of mixed-mode ductile material removal with a conical tool and the size dependence of the specific energy", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50[6], 1269-1296, 2002
- [WAY64]** Wayman C.M., "Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations", New York. The Macmillan Company, 1964, p 193.
- [WCM72]** Wachtman J.B., Capps W., Mandel J., "Biaxial flexure tests of ceramic substrates", *Journal of Materials* 7 [2], 188-194, 1972.
- [WEC53]** Wechsler M.S., Lieberman D.S., Read T.A. "The theory of the formation of martensite", *Trans AIME* 197, 1503-1515, 1953,
- [WEI51]** Weibull W., "A Statistical distribution function of wide applicability", *Journal of Applied Mechanics*, 18, 253-262, 1951.
- [WHE75]** Wheeler D.R., Buckley D.H., "Texturing in metals as a result of sliding", *Wear* 33, 65-74, 1975.
- [WIL96]** Williams D.B., Carter C.B., "Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science", Plenum Press, New York, USA, 1996.
- [WIN88]** Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J., "The ageing behaviour of ultrafine-grained Y-TZP in hot water" *Advances in Ceramics* Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III, Somiya S., Yamamoto N., Yanagida H., eds., The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1988, p. 3948.
- [WLF84]** Watanabe M., Iio S. Fukuura I., "Ageing behaviour of Y-TZP", *Advances in Ceramics* Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, Claussen N., Ruhle M., Heuer A.H, eds., The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1984, p. 391-398.
- [WSR00]** Wang X-B., Shi H-M., Ren J-Z., "An investigation on the transformation in grinding affected layer of ZTC", *International Journal of Machine Tool & Manufacture* 40, 165-172, 2000.
- [YAC95]** Yacaman J.M., Reyes J., "Microscopia electrónica una visión del microcosmos", Fondo de Cultura Económica, Mexico D.F, Mexico, 1995.
- [YAO00]** Yao Y., Thölen A., "TEM Investigation on Stress Contrast and Interfaces of Contacting Particles", *Materials Characterization* 44 [4-5], 441-452, 2000.
- [YHO88]** Yhosimura M., "Phase stability of zirconia", *American Ceramic Society Bulletin* 67, 1950-1955, 1988.
- [YNK87]** Yhosimura M., Noma T., Kawabata K., Somiya S., "Role of H_2O on the degradation process of Y-TZP", *Journal Materials Science Letters* 6 [4], 465-467, 1987.

- [YYK03]** Yang H., Gao I., Yuan R., Kim K-R., Jung J-Y., "Effect of residual stress on the bending strength of ground $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiCN}$ ceramics", *Materials Chemistry and Physics* 80, 305-308, 2003.
- [ZHU96]** Zhu, H-Y., "Grinding induced t-m martensitic transformations and texture in a 12 mol% ceria doped tetragonal and monoclinic zirconia", *Journal of materials science letters* 15, 606-609, 1996.
- [ZIW92]** Zichner L. P. Willert H.G., "Comparison of alumina-polyethylene and metal-polyethylene in clinical trials: Alumina ceramic arthroplasty", *Clinical orthopaedics and related research* 292, 86-94, 1992.
- [ZLZ93]** Zhu W. Z., Lei T. C. Zhou Y., "Time-dependent tetragonal to monoclinic transition in hot-pressed zirconia stabilized with 2 mol% yttria", *Journal of Materials Science* 28 [23], 6479-6483, 1993.
- [ZVO00]** Zheng Y., Vieira J.M., Oliveira F.J., Davim J.P., Brogueira P., "Relationship between flexural strength and surface roughness for hot-pressed Si_3N_4 self-reinforced ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* 20, 1345-1353, 2000.

ANEXOS

Introducción

Técnicas experimentales

Preparación y caracterización
del material

Evaluación subsuperficial de la
degradación hidrotérmica

Cambios micro-estructurales en
3Y-TZP desbastada

Ensayos de indentación y rayado

Susceptibilidad a la degradación
de 3Y-TZP desbastada

Conclusiones generales y trabajo futuro

Anexo A

Cuantificación de fase monoclinica en 3Y-TZP por espectroscopia Raman

En este apartado se hace una breve introducción al fenómeno de dispersión Raman y su aplicación en la caracterización y cuantificación de fases. Seguidamente, se estudian las diferentes ecuaciones reportadas en la literatura para la cuantificación de fase monoclinica en circona por esta técnica. Para esto, se analizó la composición de mezclas de polvo de circona t y m cuidadosamente preparadas empleando estas ecuaciones, determinando cual de ellas es la más adecuada para la cuantificación de fase m. Finalmente, otros aspectos como el efecto del dopante sobre el espectro Raman o la profundidad de penetración de la técnica son analizados.

A.1 Dispersión Raman

Cuando un haz de luz con energía $h\nu_0$, donde h es la constante de Planck y ν_0 la frecuencia de la radiación, se hace incidir sobre la materia (sólido, liquido o gas) existe una interacción (con átomos o moléculas) que produce fenómenos de absorción, reflexión, emisión y dispersión de energía. De estos fenómenos, los tres primeros involucran alguna transición electrónica a un nivel de mayor energía en el material o la transformación de la radiación en otro tipo de energía, como calor o electricidad. Sin embargo, la dispersión de la luz, en la cual se basa la espectrometría Raman, ocurre por la colisión entre los fotones y las moléculas o átomos que desvía la luz de su dirección de incidencia original, reemitiéndola en todas las direcciones (luz dispersada).

La mayoría de los fotones que inciden sobre la materia la atraviesan sin interaccionar con ella, o en caso de hacerlo no cambian su energía después de la colisión (dispersión elástica). A la radiación resultante de este tipo de dispersión se le llamada dispersión

Rayleigh y consiste en fotones dispersados con la misma energía (frecuencia) que los fotones incidentes. Sin embargo, existe una pequeña porción de fotones (aproximadamente 1 en 10^7) que cambia su energía después de la colisión (dispersión inelástica); en este caso existe transferencia de energía entre la material y el fotón. A este fenómeno se le conoce como dispersión Raman, debido al físico Chandrasekhara Venkata Raman quien lo descubrió [RAM28].

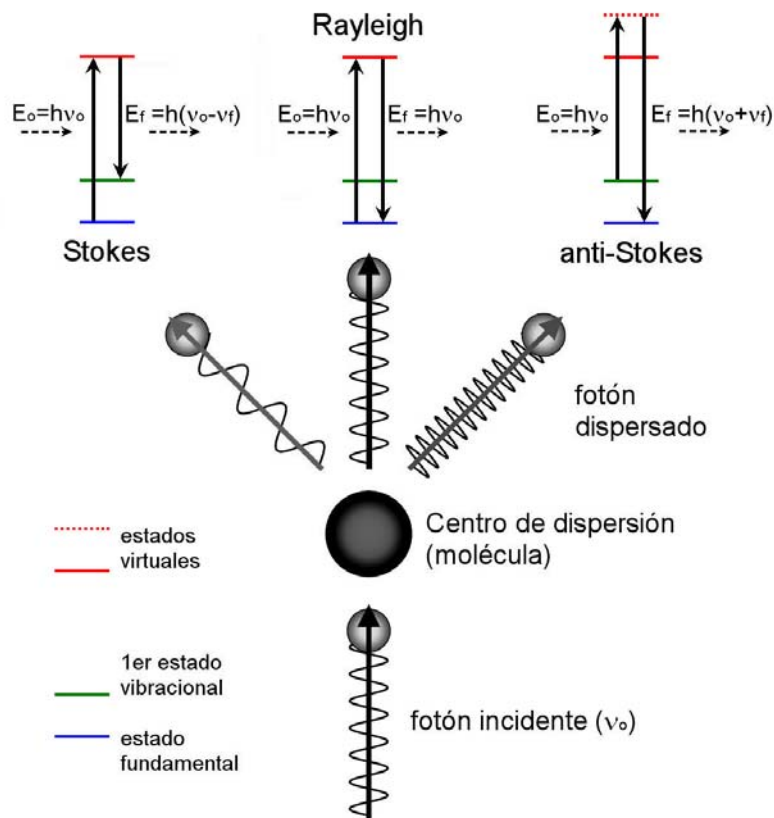


Figura A.1. Esquema de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman. Las líneas horizontales representan los distintos estados energéticos, en el que se muestran las transiciones que ocurren durante la interacción de luz con la materia.

Cuando el fotón dispersado inelásticamente tiene una frecuencia menor a la de los incidentes, significa que éste pierde energía luego de la colisión. En este caso, el átomo o molécula excitado luego de saltar a un estado vibracional o rotacional virtual no regresa al estado original sino a un estado excitado. Así, el fotón dispersado posee una frecuencia $\nu_0 - \nu_f$ a la cual se le denomina dispersión Raman-Stokes. Por otro lado, cuando el fotón dispersado inelásticamente tiene una frecuencia mayor que la de los incidentes, significa que la molécula se encontraba en un estado de mayor energía antes del choque (estado virtual) y regresó al estado fundamental luego de éste. Entonces el fotón dispersado posee una frecuencia $\nu_0 + \nu_f$, siendo esta radiación la llamada Raman-antiStokes, ver figura A.1. La

mayor parte de la dispersión Raman, se produce a frecuencias menores que la frecuencia de los fotones incidentes, debido a que a temperatura ambiente la probabilidad de que existan átomos o moléculas en un estado energético diferente del fundamental es menor.

A.2 Espectro Raman

La espectrometría Raman se basa en la medición de la intensidad de la luz dispersada inelásticamente por una sustancia, la cual está asociada a los diferentes estados energéticos de los movimientos vibracionales y rotacionales de sus enlaces químicos. Estos a su vez dependerán de la masa de los átomos que la forman; esto hace que no se requiera preparación previa de la muestra, pudiéndose obtener espectros Raman de una sustancia en cualquier estado: gas, líquido, solución, sólidos (cristales), fibras, películas, polvo.

Cada sustancia tendrá entonces un conjunto de valores de ν_f característicos (desplazamientos de frecuencia o desplazamientos Raman), los cuales serán independientes de la frecuencia de la luz incidente (no así su intensidad). En un espectro Raman, se grafica entonces la intensidad de la luz dispersada contra el desplazamiento de la frecuencia a partir de la banda Rayleigh normalizada con respecto a la velocidad de la luz, es decir $(\nu_o - \nu_f)/c$ en unidades de cm^{-1} . El resultado de esta representación, es un espectro que consiste de una banda principal (Rayleigh) a 0 cm^{-1} , con una serie de bandas simétricas a ambos lados (bandas Stokes y anti-Stokes). Como se mencionó anteriormente la dispersión Raman-Stokes representa la mayor parte de la radiación dispersada, por lo que los espectros Raman son obtenidos habitualmente midiendo estas bandas.

Debido a la baja proporción de fotones dispersados inelásticamente, aproximadamente 1 en 10^7 , la señal Raman posee muy baja intensidad lo cual la hace muy sensible a los diferentes tipos de ruido que pueden interferir con ella, entre los que destaca la fluorescencia. Este fenómeno está asociado a la relajación de una sustancia desde un estado electrónico excitado, luego de la absorción de energía del haz incidente. Esta relajación ocurre mediante la emisión de luz durante un periodo de tiempo largo (transiciones no radiactivas) y se da cuando la frecuencia de la luz incidente es cercana a la frecuencia de excitación de dicho estado excitado. En un espectro Raman, la fluorescencia suele presentarse como curvatura de la línea base que suele solaparse con las bandas Raman, llegando a enmascararlas completamente. Otro tipo de ruido que puede observarse en un espectro es el proveniente de fuentes externas, por ejemplo luz solar o rayos cósmicos (partículas de alta energía). Así también, el ruido proveniente de la propia fuente de iluminación (ruido shot) que se debe a que los fotones llegan de forma aleatoria al detector. La figura A.2 resume el tipo de ruido observado en un espectro Raman.

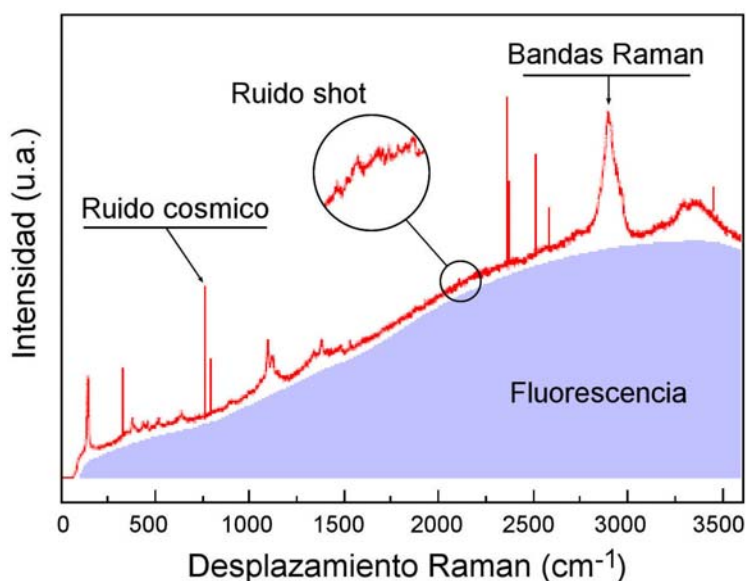


Figura A.2. Señales (ruido) presentes en un espectro Raman.

A.3 Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo mediante espectrometría Raman es posible, ya que la intensidad de un pico Raman es directamente proporcional a la concentración de las moléculas asociadas con la dispersión que lo produce. Teóricamente, la intensidad de un pico Raman proveniente de un volumen finito que contiene un material con múltiples fases esta dada por la siguiente ecuación [FNB03] [MCC00]:

$$I_{mn} = I_o \bar{R} N_m C (\nu_l - \nu_{nm})^4 \alpha_{nm}^2 \quad (\text{A-1})$$

Donde, I_o es la intensidad del haz de luz incidente, \bar{R} es el promedio de la llamada función de respuesta del instrumento (que depende de las configuración de operación y es función de ν), N_m es la densidad de elementos excitados con composición química y fase cristalina m (moléculas por cm^3). El resto de los términos son función de la vibración permitida n ésima de la fase m y se denomina sección eficaz Raman (*Raman cross section*). Aquí, C es una constante (función de captación), ν_l es la energía del haz incidente, ν_{nm} es la energía vibracional y α_{nm} es la matriz de polarizabilidad de la n ésima vibración en la fase m .

El cálculo de la intensidad Raman para el análisis cuantitativo es difícil, ya que es necesario el uso de software especializado y la aplicación de las llamadas aproximaciones de Placzek [WAN69]. Sin embargo, la ecuación A-1 puede ser utilizada para el análisis de fase de un sistema de dos componentes (m y t , por ejemplo), aplicando un enfoque similar al

utilizado en el método del estándar interno empleado comúnmente en el análisis cuantitativo por difracción de rayos X [JEN96]. El método se basa en la eliminación de los términos desconocidos en la ecuación, dividiendo las expresiones para las intensidades de dos picos de cada fase de la mezcla:

$$\frac{I_m}{I_t} = \frac{k_m N_m}{k_t N_t} \quad (\text{A-2})$$

con

$$\frac{k_m}{k_t} = \frac{\bar{R}_m (v_l - v_m)^4 \alpha_m^2}{\bar{R}_t (v_l - v_t)^4 \alpha_t^2} \equiv k_{mt}' \quad (\text{A-3})$$

Re-escribiendo la ecuación A-2 en términos de la fracción de masa, c_m y c_t , o fracción de volumen V_m y V_t , se encuentra que el cociente de las intensidades de los picos tetragonal y monoclinico (cualquiera que sea elegido en cada caso) es directamente proporcional al cociente de las fracciones de masa de cada fase. Con la constante de proporcionalidad igual a k_{mt}' , o en términos de fracciones de volumen con una constante de proporcionalidad k_{mt} , es decir:

$$\frac{I_m}{I_t} = k_{mt}' \frac{c_m}{c_t} = k_{mt}' \left(\frac{V_m}{V_t} \right) \left(\frac{\rho_m}{\rho_t} \right) = k_{mt} \left(\frac{V_m}{V_t} \right) \quad (\text{A-4})$$

En esta expresión el cociente entre densidades ha sido incluido en la definición de k_{mt} . De la expresión anterior es fácil obtener el valor de V_m asumiendo que $V_t=1-V_m$.

$$V_m = \frac{I_m}{k_{mt} I_t + I_m} \quad (\text{A-5})$$

donde k_{mt} es el factor de corrección de la diferencia entre la intensidad de los picos Raman de las fases m y t seleccionados. Debido a que el cálculo de k_{mt} no es sencillo, éste se puede calcular mediante curvas de calibración, que se obtienen del ajuste de la ecuación (A-5) contra la composición (V_m) de mezclas conocidas (estándar).

Por otra parte, k_{mt} también puede estimarse sin conocer la composición del material analizado, tal como lo propone Katagiri et. al. [KII88]. Para esto, la ecuación A-5 puede ser reescrita como la ecuación A-6, haciendo la siguiente sustitución $V_m=1-I_t/k_t$. De este modo, al graficar la intensidad absoluta de un determinado pico de fase m contra la intensidad

absoluta de un pico de fase t, para muestras con diferentes concentraciones de estas fases, se obtendrá una línea recta cuya pendiente es el factor k_{mt} .

$$I_m = k_m - k_{mt} I_t \quad (\text{A-6})$$

Esta ecuación (A-6) es igual a la ecuación 4-5, usada para el análisis de la textura de la fase monoclinica producida durante la degradación hidrotérmica. La principal diferencia entre la ecuación A-5 y A-6, es que en la primera se emplean intensidades relativas para calcular la composición mientras que en la segunda se utilizan las intensidades absolutas. Así, para el adecuado uso de la ecuación A-6, los espectros deben ser tomados cuidadosamente con la finalidad de que sus diferencias solo se deban a la composición.

A.4 Análisis de fases en cerámicos de zircona

La figura A.3, muestra los espectros Raman de zircona tetragonal y monoclinica, así como el espectro de una mezcla de estas fases. Una revisión completa de estos espectros, así como el efecto de la temperatura, presión y contenido del dopante en la posición de los picos se puede encontrar en el trabajo de Dorn M. y Nickel K. [DOR04].

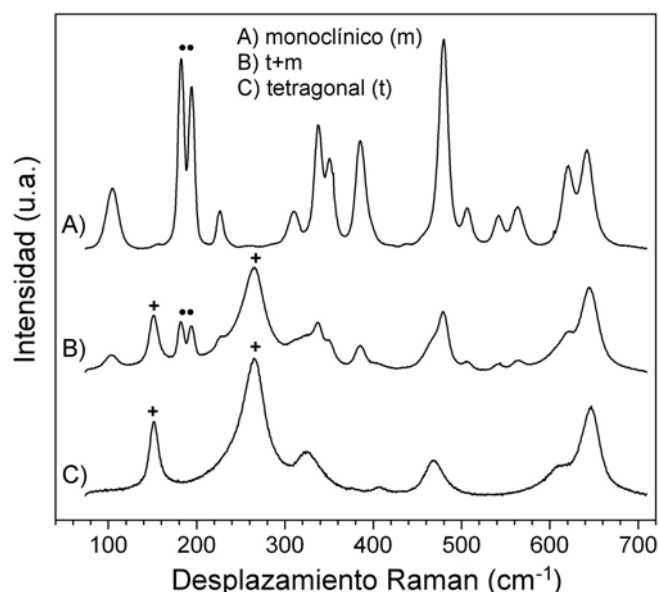


Figura A.3. Espectros Raman de zircona monoclinica (A) y tetragonal (C), así como una mezcla t+m (B). Los picos tetragonales a 147cm^{-1} y 265cm^{-1} (+) y el doblete monoclinico a $181\text{-}190\text{cm}^{-1}$ (••) son usados para la cuantificación de fase monoclinica por Raman.

Dado que hay superposición de todos los picos de las fase m y t para desplazamiento $>300\text{cm}^{-1}$, se utiliza comúnmente el doblete monoclinico en $181\text{ y }190\text{cm}^{-1}$

para la determinación cuantitativa de esta fase, puesto que no se superpone con los picos tetragonales adyacentes (147 y 265 cm^{-1}).

En cerámicos de zircona, la transformación t-m tiene gran importancia tanto desde el punto de vista mecánico debido al mecanismo de aumento de tenacidad, como en el estudio de la degradación hidrotérmica en ambientes húmedos. En este sentido la espectroscopia Raman (en sus configuraciones micro y confocal) ha mostrado ser una importante herramienta para la caracterización de esta transformación, debido a la resolución espacial que puede lograrse ($\approx 1\mu\text{m}$). Más aún, como la intensidad de las bandas Raman son directamente proporcionales a la concentración de las moléculas asociadas a éstas, es posible el análisis cuantitativo.

La principal aplicación de la espectroscopia Raman en trabajos tempranos, fue el estudio de la transformación t-m inducida por tensiones alrededor de indentaciones Vickers y superficies de fractura, con el ánimo de relacionar la tenacidad a la fractura con el tamaño de la zona transformada y el contenido de fase monoclinica. Más recientemente, se ha empleado espectroscopia Raman confocal en el estudio de las tensiones residuales y el contenido de fase monoclinica producidas durante la degradación hidrotérmica.

En la literatura existente, se han propuesto varias ecuaciones para la cuantificación de fase monoclinica por espectroscopia Raman [CLA82] [KII88] [LFN92] [KHH97] [CCS01], las cuales producen diferencias significativas en el valor de V_m calculado, tal como fue evidenciado por Chevalier et. al. [CGD07]. Estas expresiones son presentadas en la tabla A.1, donde el super-índice en los símbolos de la intensidad integrada (I) identifica el desplazamiento Raman en cm^{-1} .

La diferencia entre estas ecuaciones radica en que las tres primeras de la lista asumen una relación lineal entre la intensidad de las bandas Raman y la el contenido de fase, es decir que se basan en la ecuación A-5. Mientras que las siguientes asumen relaciones no lineales, como son la propuesta por Kim et al. [KHH97] (relación de potencia) quien presentó por primera vez el desarrollo de una curva de calibración para la cuantificación de fase monoclinica empleando mezclas de composición conocida. O la propuesta por Casellas et.al. [CCS01] quien asume una relación logarítmica. Además, estas ecuaciones también se diferencian en la selección de los picos tetragonales utilizados, ya que Katagiri et. al. [KII88] y Kim et. al. [KHH97] sólo usan el pico tetragonal a 147 cm^{-1} , mientras que las ecuaciones de Clarke y Adar [CLA82], Lim et. al. [LFN92] y Casellas et. al. [CCS01] utilizan los picos a 147 y 265 cm^{-1} .

Tabla A.1. Modelos propuestos para la cuantificación de fase monoclinica por Raman.

	Ecuación
Modelo lineal	$V_m = \frac{I_m^{181} + I_m^{190}}{k(I_t^{147} + \delta I_t^{265}) + I_m^{181} + I_m^{190}}$
Clarke and Adar [CLA82]	$\delta = 1; k = 0.97$
Katagiri et al [KII88]	$\delta = 0; k = 2.2 \pm 0.2$
Lim et al [LFN92]	$\delta = 1; k = 0.33 \pm 0.03$
Potencia [KHH97]	$V_m = \sqrt{0.19 - \frac{0.13}{X_m - 1.01}} - 0.56 \quad \text{con} \quad X_m = \frac{I_m^{181} + I_m^{190}}{I_t^{147} + I_m^{181} + I_m^{190}}$
Logarítmico [CCS01]	$V_m = 0.65 + 0.39 \log \left(\frac{I_m^{181} + I_m^{190}}{I_t^{147} + I_t^{265} + I_m^{181} + I_m^{190}} \right)$

La ecuación propuesta por Adar y Clarke es la más empleada para la caracterización de ZrO_2 . Esta expresión, fue obtenida por medio de un procedimiento de calibración basado en mediciones de Difracción de Rayos X en superficies de fractura (empleando la ecuación de Garvie y Nicholson [GAR72]). Otra de las ecuaciones más conocidas es la propuesta por Katagiri et. al. [KII88], quienes propusieron un método para calcular el factor de proporcionalidad entre la intensidad de los picos Raman y el contenido de fase que las produce, sin la necesidad de caracterizar previamente las muestras con otras técnicas como difracción de rayos X (ecuación A-6). La deducción de las diferentes ecuaciones para cuantificar la fase monoclinica, no siempre esta explícitamente descrita en los trabajos que las proponen. Más aún, en algunos casos, se han utilizado materiales cuya composición de fase no es homogénea (presentan una composición gradiente) para realizar los procedimientos de calibración, lo cual lleva consigo errores importantes.

Por otra parte, Dorn et. al. [DOR04] han mostrado que es posible calcular la intensidad integrada de un pico de tres formas diferentes (figura A.4):

1. Definiendo la línea base debajo de un pico por la línea que une los mínimos locales a ambos lados de ese pico, la intensidad integrada (zona A en al figura) es llamada "intensidad Raman".
2. Determinando el pico como el área A+B (A.4), denominada "intensidad fluo".

3. Calculando la intensidad integrada mediante el ajuste de los espectros con distribuciones de Gauss-Lorentz.

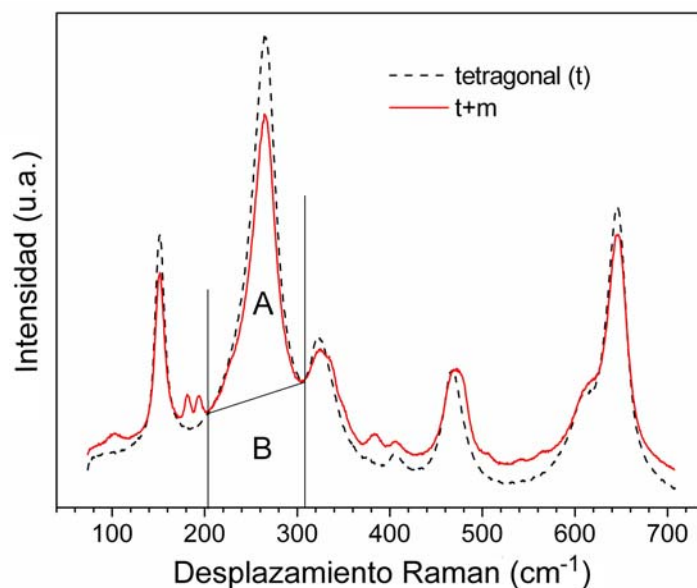


Figura A.4. Métodos para la determinación de las intensidades Raman. La “intensidad Raman” está definida por el área A, mientras que la intensidad “fluo” por el área A+B. Además, la intensidad integrada de un pico puede ser calculada por el ajuste del espectro con una función Lorentziana.

Los dos primeros métodos se aplican cuando los picos Raman no están bien definidos, debido a una superposición o a la presencia de fluorescencia de la muestra. Estos dos métodos presentan imprecisiones en la determinación del área, debido a la eliminación de parte del pico respecto un pico ajustado a una distribución Lorentziana.

A.4.1 Procedimiento Experimental

Los materiales de partida fueron polvo de circonita tetragonal dopada con 3mol% de itria (TZ-3YSB-E, Tosoh, Tokio, Japón) y polvo de circonita monoclinica pura (Riedel-de Haen, Seelze, Alemania). Los polvos de partida fueron sometidos a tratamiento térmico a 1200 °C durante 2 horas, después de lo cual se prepararon las mezclas de composición conocida añadiendo el polvo monoclinico en el polvo tetragonal en incrementos de 10%, hasta alcanzar el 100% de fase monoclinica en peso.

La mezcla se realizó por agitación en etanol durante 15 minutos y secado a temperatura ambiente. Como referencia, el polvo tetragonal fue sometido por separado al mismo proceso de preparación que las mezclas, con el fin de verificar su estabilidad mediante la ausencia de fase monoclinica inducida por degradación hidrotérmica durante el proceso de preparación. Las mezclas así preparadas se caracterizaron mediante

espectrometría Raman y difracción de rayos X, los equipos utilizados son descritos en el capítulo 2.

A.4.2 Resultados

La figura A.5 muestra los espectros de XRD y espectroscopia Raman obtenidos de las mezclas con diferentes porcentajes de fase monoclinica (los espectros pueden ser relacionados por su color). En los espectros de XRD, la intensidad de los picos de fase monoclinica a $28,2^\circ$ y $31,5^\circ$ (2θ) aumenta con el incremento de la concentración de dicha fase, mientras que la intensidad del pico tetragonal a $30,2^\circ$ (2θ) disminuye. Lo mismo sucede en el espectro Raman, donde la intensidad del doblete monoclinico en $181-190\text{ cm}^{-1}$ se incrementa con el contenido de fase m en la mezcla, mientras que la intensidad tetragonal de los picos a 147 y 265 cm^{-1} disminuye.

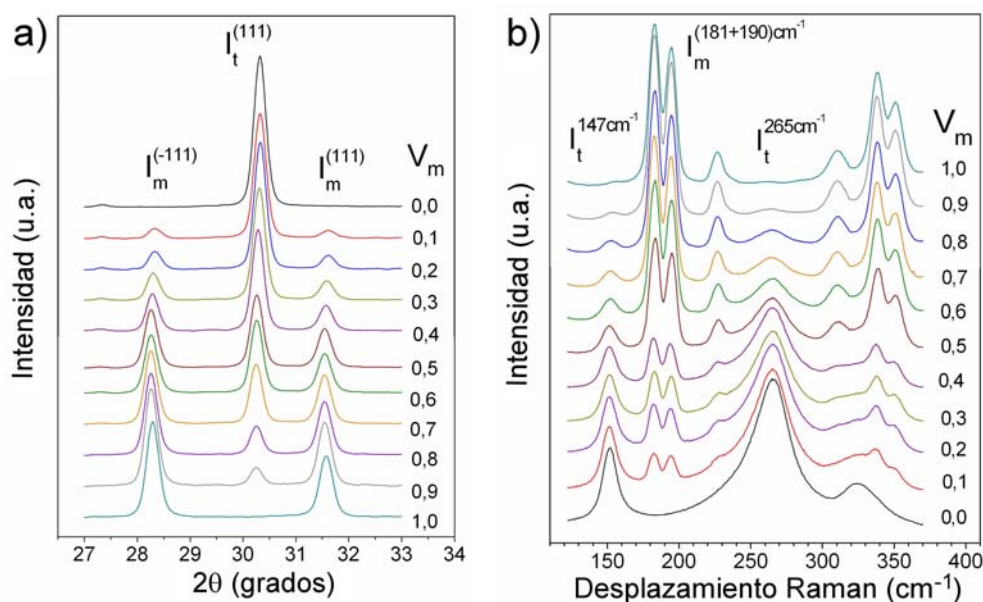


Figura A.5. Espectros a) difracción de rayos X y b) Raman obtenidos de las mezclas, donde V_m corresponde a la fracción de fase monoclinica en la mezcla.

La ecuación propuesta por Toraya et. al [TYS84] se utilizó para comprobar que el análisis por XRD proporcionaba la composición correcta de las mezclas estándar. Para una correcta aplicación de esta ecuación, los espectros experimentales fueron sometidos a un procedimiento de ajuste en el rango de $27^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$ usando la distribución de Lorentz. La figura A.6, muestra que la fracción de fase m calculada por XRD coincide con la fracción real de las mezclas estándar. La diferencia entre el valor calculado y el contenido real fue de 2,2%, atribuido a la propagación de errores experimentales.

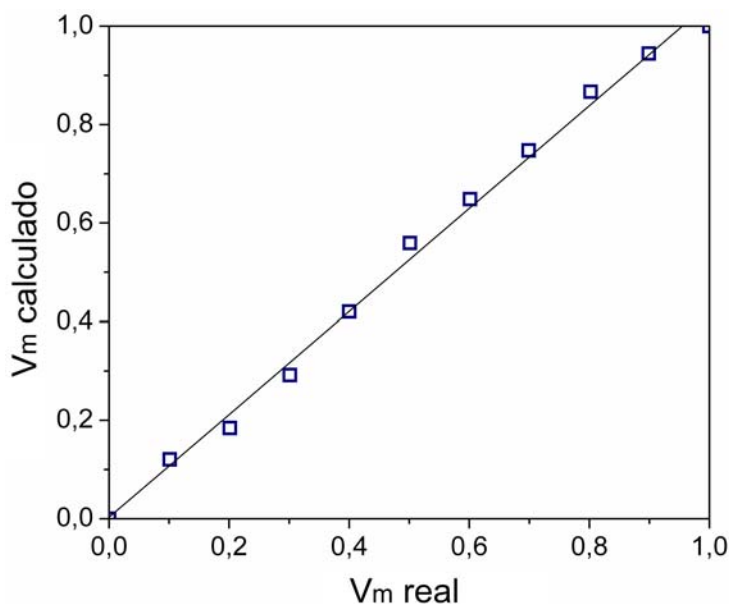


Figura A.6. Fracción real de fase monoclinica en las mezclas estándar contra la fracción de fase monoclinica calculada por XRD usando la ecuación propuesta por Toraya et. al. [TYS84].

Los espectros de Raman fueron analizados para determinar la fracción de fase m mediante el uso de las intensidades integradas (área bajo los picos) tetragonal a 147 cm^{-1} y 265 cm^{-1} y el doblete monoclinico a $181\text{-}190\text{ cm}^{-1}$. Estas áreas fueron medidas por los tres métodos descritos en la sección A.4, donde el ajuste se realizó con una distribución de Lorentz asumiendo una señal de fondo recta. Como ejemplo, la figura A.7 muestra el ajuste final del espectro correspondiente a la mezcla con 20% de fase m. Se tuvo especial cuidado en la determinación de la intensidad del pico monoclinico a 224 cm^{-1} , ya que se solapa parcialmente con el pico tetragonal a 265 cm^{-1} y puede afectar al cálculo de la intensidad integrada de este último.

Finalmente, se calculó la cantidad de fase monoclinica con los diferentes modelos resumidos en la tabla A.1. Los resultados se representan en la figura A.8 en términos de la fracción real de fase m en las mezclas (con las intensidades determinadas por el procedimiento de ajuste). En esta figura, aunque todos los puntos deben situarse en la línea recta, sólo las expresiones propuestas por Lim et al. [LFN92] y Katagiri et al. [KII88] reproducen razonablemente bien la fracción de volumen real de fase m. La diferencia entre el valor calculado y el real fue de 2,0% y 1,6% respectivamente. Por el contrario, la expresión propuesta por Clarke y Adar [CLA82] estima la fracción de volumen monoclinica con una desviación máxima de la linealidad de 31% a $V_m=50\%$. Por último, las estimaciones realizadas con los modelos no lineales [KHH97] [CCS01] fueron incapaces de reproducir los valores reales cuando se extiende a la gama completa de composición.

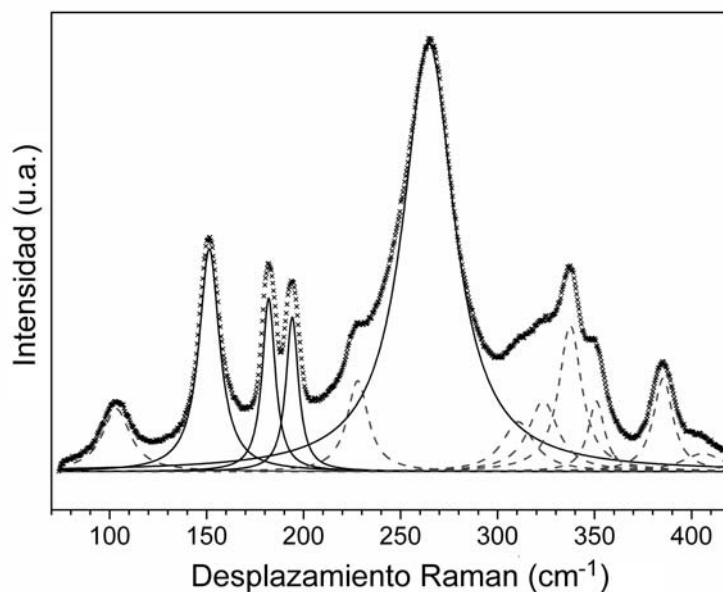


Figura A.7. Ajuste del espectro Raman correspondiente a la mezcla con 20% de fase monoclinica.

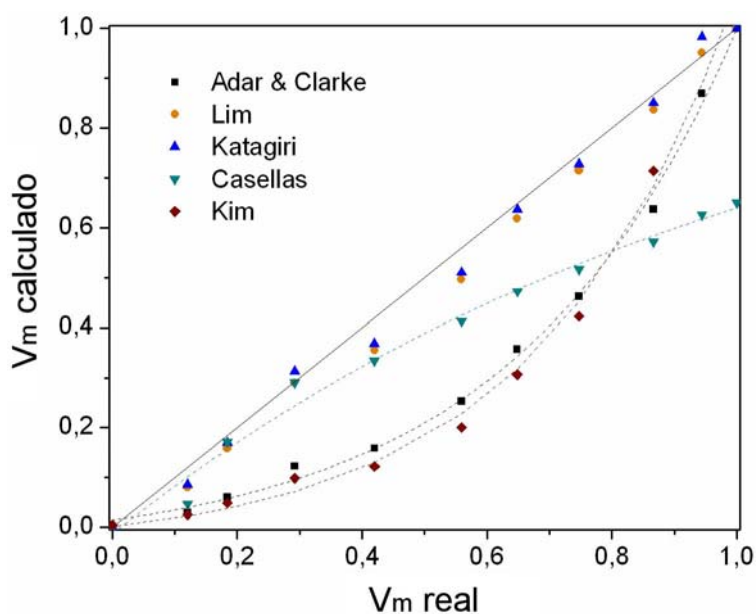


Figura A.8. V_m real en las mezclas estándar contra V_m calculado por Raman usando las ecuaciones dadas en la Tabla A.1.

El promedio del error absoluto (diferencia entre la fracción de fase calculada y la real) para toda la gama de concentración de fase m en las mezclas, utilizando los tres métodos diferentes de determinar la intensidad integrada se ilustra en la figura A.9. Como era de esperar, los errores encontrados usando las intensidades "Raman" y "Fluo" son significativamente mayores al error encontrado utilizando el método del ajuste. Como se ha indicado antes, la selección de cualquiera de las intensidades "Raman" o "Fluo" induce errores en la determinación del área de los picos. En el primer caso, la línea que define la

base del pico tetragonal a 265 cm^{-1} se mueve a intensidades más altas debido al gran solapamiento con el pico tetragonal vecino a 322 cm^{-1} , ya que ambos picos están más cerca el uno del otro, en comparación con el pico tetragonal a 147 cm^{-1} . En el método "Fluo" el error es producido por la eliminación de los límites laterales que disminuyen el área del pico.

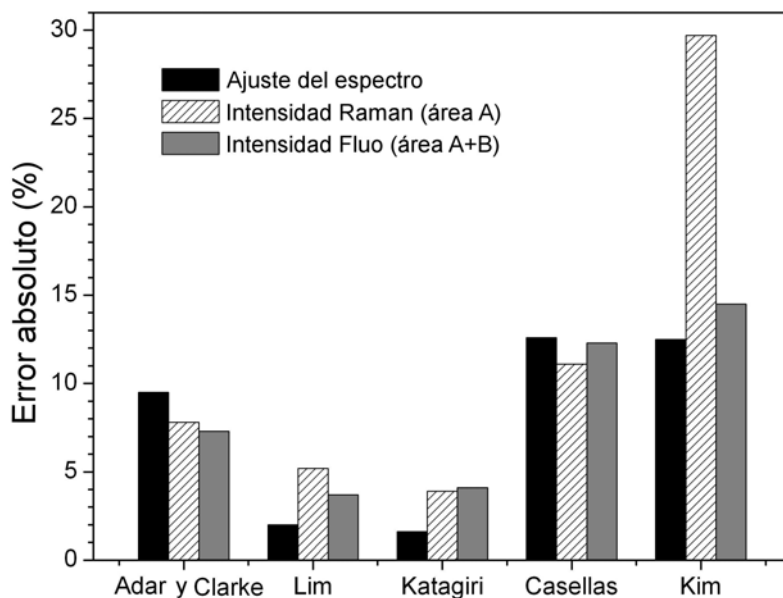


Figura A.9. Error absoluto promedio entre V_m real y calculada para todo el rango de concentración de fase monoclinica estudiado, obtenido de los modelos dados en la Tabla A.1 y usando los tres métodos para la determinación de las intensidades integradas de los espectros Raman.

Un procedimiento común para la calibración de las ecuaciones (obtención del factor k_{mt}) empleadas en el análisis cuantitativo, consiste en graficar la fracción en volumen real (V_m) de la fase problema (en nuestro caso fase monoclinica) de mezclas estándar, contra la relación entre las intensidades X_m (véase la tabla A.1) medida a partir de los espectros de Raman. Cabe señalar que el factor k_{mt} en la ecuación A.5, depende de los picos escogidos para analizar cada fase, así para la fase t se pueden escoger: a) sólo la intensidad del pico a 147 cm^{-1} , b) el pico a 265 cm^{-1} , c) la suma de las intensidades de los dos picos antes mencionados.

La figura A.10 muestra el gráfico resultante al representar V_m de las mezclas contra a) y c), donde se aprecia que ambas curvas de calibración tienen una relación no lineal entre V_m y X_m , haciendo posible calcular los valores de k_{mt} . De este modo, obtenemos que $k_{mt(147+265)} = 0,3$ para la suma de las intensidades de las bandas de tetragonal a 147 y 265 cm^{-1} , mientras que $k_{mt(147)} = 2,0$ para el pico Raman tetragonal a 147 cm^{-1} .

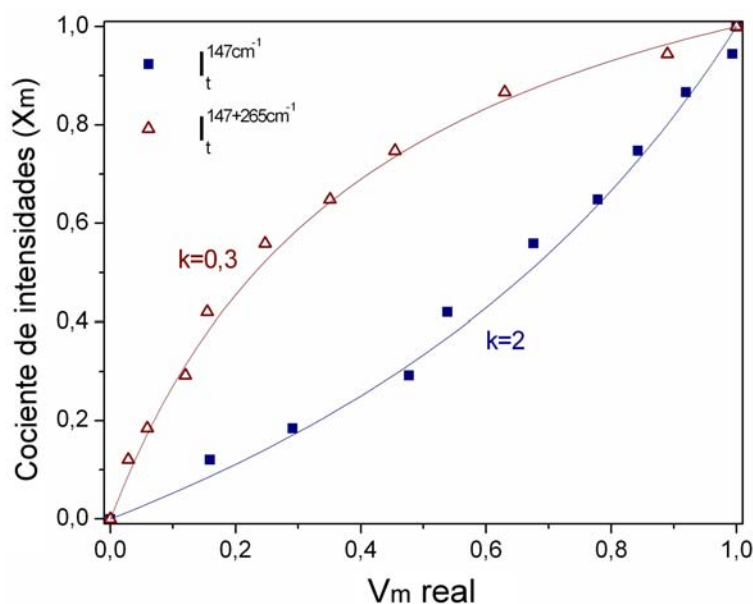


Figura A.10. Relación entre V_m real y el radio de las intensidades integradas X_m , para la intensidad tetragonal a 147 cm^{-1} (■) y usando las dos intensidades tetragonales a 147 y 265 cm^{-1} (Δ).

Por otra parte, es interesante calcular el mismo factor k_{mt} con el método propuesto por Katagiri et al. [KII88], el cual no requiere la ayuda de un conocimiento previo de la composición de las mezclas y compararlo con el método de calibración típico descrito en el párrafo anterior. El método consiste en graficar la intensidad absoluta del doblete monoclínico en 181 y 190 cm^{-1} , contra la intensidad absoluta del pico tetragonal. El valor de k_{mt} se calcula a partir de la pendiente de la recta que se obtiene (véase la ecuación A.6). Aunque este método requiere la captura cuidadosa de los espectros con el fin de obtener resultados comparables, es un enfoque muy útil para determinar k_{mt} sin recurrir a otros métodos como XRD, que tiene su propio error experimental y que puede influir en el resultado. La figura A.11 muestra los resultados de la aplicación del método propuesto por Katagiri et. al. a nuestras mezclas.

Como puede verse, la relación encontrada entre las intensidades de ambos picos (tetragonal y monoclínico) es lineal. El valor de $k_{mt(147)}$ obtenido fue de 2,07, el cual es muy cercano al valor encontrado al graficar V_m contra X_m (figura A.8) y al reportado por Katagiri et al. ($2,2 \pm 0,2$) para materiales TZP completamente densos y con varios porcentajes de itria (2-4%). Si usamos ambos picos tetragonales, el valor encontrado para $k_{mt(147+265)}$ es de 0,32, el cual es el mismo valor encontrado por Lim et al. Como se muestra en la figura A.6, la ecuación propuesta por ambos autores cuantifica correctamente la cantidad de fase monoclínica. Por el contrario, nuestro resultado para $k_{mt(147+265)}$ es significativamente diferente de la constante determinada por Clarke y Adar (0,97), la cual es ampliamente utilizada en la literatura.

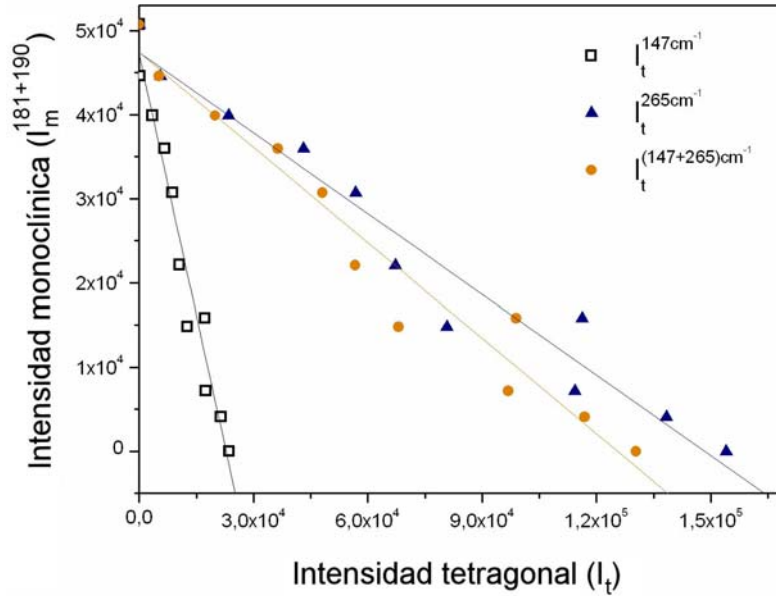


Figura A.11. Relación entre la intensidad integrada de los picos tetragonales a 147cm^{-1} (\square), 265cm^{-1} (\blacktriangle) y la suma de ambos picos (\bullet) con la intensidad del doblete monoclinico a $181\text{-}190\text{cm}^{-1}$. La pendiente de la recta obtenida es el valor del parámetro k_{mt} , el cual relaciona la diferencia en la intensidad Raman entre los picos tetragonal y monoclinico con la composición del volumen analizado.

A.4.3 Discusión

Fiabilidad de los modelos propuestos para la cuantificación de fase monoclinica por espectroscopia Raman

Del análisis realizado hasta el momento, la ecuación de Toraya para el análisis de mezclas t-m por XRD reproduce correctamente la composición real. Por otro lado, el uso del modelo lineal para el análisis cuantitativo de fases en mezclas utilizando espectroscopia Raman, también proporciona buenos resultados si la constante de calibración es determinada correctamente. En este sentido, las constantes de calibración determinadas, en este trabajo utilizando diferentes picos, son muy similares a las propuestas por Katagiri et al. y Lim et al.

Es importante destacar que en este trabajo se ha calibrado la constante k_{mt} contra mezclas estándar de fases m y t. En la literatura existente, esta constante de calibración ha sido obtenida a partir de la comparación de la composición medida por espectrometría Raman y difracción de rayos X en superficies de fractura. [CCS01] [CLA82]. Sin embargo esta estrategia no siempre es conveniente, ya que la fase monoclinica producida durante la fractura se concentra en una fina capa superficial y presenta además un gradiente de concentración en profundidad [LIA93] [DOR04]. Debido a esta falta de homogeneidad en profundidad, el valor encontrado por Difracción de Rayos X dependerá de la longitud de

onda y el ángulo de incidencia de la radiación. Así, la profundidad de penetración de los rayos X disminuirá con el ángulo de incidencia de $\sim 5 \mu\text{m}$ para 30° a $\sim 0.3 \mu\text{m}$ para 1° , con una radiación $\text{CuK}\alpha$ [JEN96] [CGD07]. Así, se obtendrán diferentes curvas de calibración con distintos ángulos de incidencia si existe un gradiente de concentración de fase m en la superficie y/o la capa es más delgada que la profundidad de la penetración de los rayos X.

La expresión propuesta por Clarke y Adar, que es ampliamente utilizada para estimar la fracción de fase m producida por la degradación hidrotérmica, claramente subestima el contenido de ésta como se puede apreciar en la figura A.6. El trabajo pionero de Clarke y Adar se llevó a cabo para determinar el tamaño de la zona de transformación t-m adyacente a grietas de indentación en 3.5Y-TZP y compuestos circona-alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) por espectroscopia Raman (micro-sonda). Sin embargo, la ecuación para el cálculo de V_m fue calibrada frente a mediciones de difracción de rayos X en superficies de fractura de una circona parcialmente transformada, utilizando la expresión de Garvie y Nicholson [GAR72]. El factor de corrección encontrado fue 0.97, el cual es muy cercano a la unidad, indicando que $V_m \approx X_m$. Un análisis crítico de esta expresión no es posible debido a que su deducción completa no fue explícitamente indicada en el artículo. Sin embargo, teniendo en cuenta el argumento dado en el párrafo anterior y los resultados obtenidos, es posible decir que la relación $V_m \approx X_m$ es incorrecta debido a la gran diferencia en las intensidades Raman de los picos tetragonal y monoclinico estudiados para el análisis de fase.

Por otra parte, los modelos logarítmico y de potencia (ver tabla A.1) no son capaces de cuantificar la composición de la fase en nuestras mezclas estándar. La inexactitud de estas ecuaciones se atribuye principalmente a dos graves errores que han sido identificados. En primer lugar, el método de la "intensidad Raman" fue utilizado para determinar el área de los picos en ambos trabajos [KHH97] [CCS01], el cual introduce un error importante, como se ha mostrado en la figura A.9. En segundo lugar, la relación entre la V_m y X_m fue calibrada a través de una función (logarítmica y de potencia) en un rango reducido de composiciones y no por medio de la ecuación A.5. Desde un punto de vista básico, este enfoque no está teóricamente justificado y puede causar un comportamiento anormal. Por ejemplo, el modelo de potencia da porcentajes de fase monoclinica de hasta el 300% cuando X_m es superior a 0,9 (datos no mostrados) y en el caso del modelo logarítmico a medida que la cantidad de fase monoclinica aumenta, la ecuación comienza a subestimar esta cantidad. Más aún, la fracción máxima que llega a calcularse con este modelo es de 0.65 cuando $X_m=1$. Esto se debe a la naturaleza de la ecuación escogida, ya que cuando X_m es 1 su logaritmo es cero, lo cual elimina el término de la derecha en la ecuación, dejando solo el termino de la izquierda (0.65).

Efecto del contenido de itria en el análisis de cerámicos de zircona por espectroscopia Raman

Es pertinente realizar aquí un comentario sobre el efecto del dopaje en los espectros Raman. Kim et al. [KJL97] encontraron que el dopaje de cerámicos de zircona con cationes con una radio mayor al del Zr^{4+} produce un desplazamiento de los picos Raman (asociado con el enlace Zr-O) a números de onda inferiores, mientras que se observa un desplazamiento hacia mayores números de onda con cationes con radio menor. Este efecto se asoció a la influencia del dopante en las longitudes del enlace y, por tanto, en la posición de los picos Raman. Los autores también observaron que conforme aumenta la concentración de dopante, se da un ensanchamiento de los picos que es causado por la aparición de un *background* o señal de fondo, resultado de un aumento en el desorden estructural [CRR95]. Esta señal de fondo en el espectro Raman de Y-TZP con contenidos de itria menores al 10% en peso aumenta con la concentración de itria, pero no depende del número de onda [PLI85] [KJY93], por lo que puede ser fácilmente restado del espectro durante los ajustes. Por el contrario, para materiales con un alto nivel de estabilizante (> 10% en peso) este *background* presenta un aumento importante a números de onda por encima de 200 cm^{-1} , que afecta a la intensidad del pico tetragonal a 147 cm^{-1} . Por esta razón, no es aconsejable el uso de las ecuaciones estudiadas para el análisis de zircona con altos niveles de estabilizante. Para este caso, se han propuesto ecuaciones para la cuantificación de las tres fases de la zircona (tetragonal, monoclinica y cúbica) [KON94], que utilizan los picos ubicados alrededor de 600 cm^{-1} . Sin embargo, estas ecuaciones requieren un cuidadoso ajuste del espectro, incluido la modelización de la línea base.

A.5 Profundidad de penetración en 3Y-TZP

Otro punto importante al emplear una técnica espectrométrica es el conocimiento preciso de la forma y dimensiones de material afectado por la radiación empleada, ya que afecta directamente a la determinación de la composición de fase que se hace. Como se comentó anteriormente, la penetración de los rayos X es menor a medida que el ángulo de incidencia disminuye, pasando de $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ para un ángulo de 30° a $\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ para un ángulo de 1° con una radiación Cu K_α . Para espectroscopia Raman (en su configuración micro-Raman) la resolución espacial R_e (tamaño límite del *spot*) esta dada por la siguiente expresión:

$$R_e = \frac{1,22\lambda}{N.A} \quad (\text{A-7})$$

y estará determinada por la calidad del equipo óptico. Por ejemplo, si se utiliza un objetivo de 100x (apertura numérica N.A.= 0,95) y un láser de iones Argón ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) como fuente de excitación, se puede lograr un spot de $0,66 \mu\text{m}$ de diámetro. Por otra parte, la profundidad de campo depende del índice de refracción del material n_i , así:

$$T_f = \frac{\lambda \sqrt{n_i^2 - N.A.^2}}{2N.A.^2} \quad (\text{A-8})$$

Erróneamente, se ha considerado que la profundidad de penetración (resolución en profundidad) viene dada por la profundidad de campo (ecuación A-8), la cual también depende de la calidad óptica de los equipos utilizados [FNB03] [MCC00]. Así, para el objetivo y la fuente de excitación arriba descritas, la profundidad de penetración puede alcanzar un valor de $0.56 \mu\text{m}$, obteniendo una resolución total de $1 \mu\text{m}^3$ aproximadamente. Sin embargo, algunos autores [PEZ04] [EVE00] han demostrado que la señal Raman obtenida a partir de cerámicas de circona, en condiciones similares a las empleadas en este trabajo, alcanza una profundidad de hasta $40 \mu\text{m}$. Un experimento similar a los reportados por estos autores se realizó con el ánimo de comprobar la profundidad de penetración del equipo Raman empleado a lo largo de este trabajo de tesis y se muestra en la figura A.12.

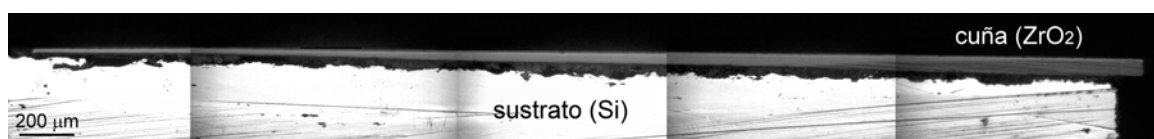
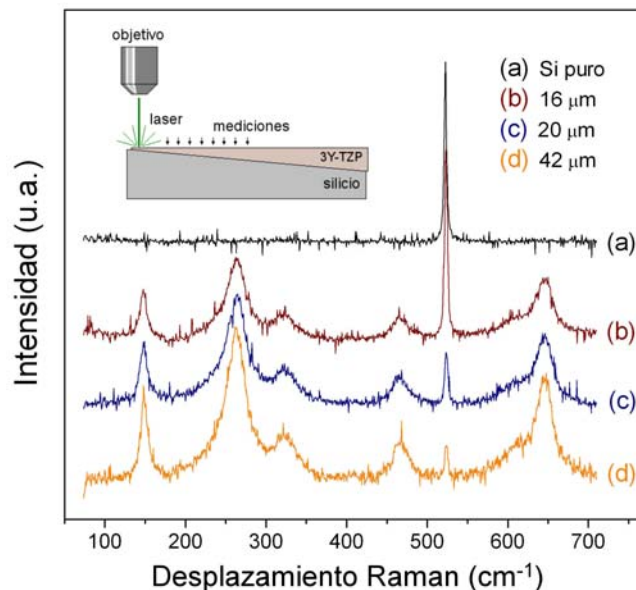


Figura A.12. Imagen superior, a) espectro Raman del sustrato de silicio que muestra un único pico alrededor de 530 cm^{-1} , (b-d) espectros Raman obtenidos para diferentes espesores de cuña de circona, puede verse que para un espesor de $42 \mu\text{m}$, aún es posible observar el pico de silicio. En la imagen inferior, una imagen de microscopía óptica del sistema Si/ZrO₂.

En estos resultados, podemos ver que al colocar una cuña de circona sobre un substrato de silicio y realizar una serie de medidas Raman barriendo la superficie, es posible detectar la señal del sustrato de Si aun cuando la cuña de ZrO_2 ha alcanzado un espesor de 42 μm . Así, esta gran profundidad de penetración debe tenerse en cuenta, especialmente cuando se realiza un análisis de fase local, e.g. alrededor de indentaciones, huellas de ensayos de rayado o superficies de fractura [RTG92] [KBH94].

A.6 Conclusiones anexo A

Se utilizaron polvos de circona tetragonal y monoclinica para fabricar mezclas de composición conocida, las cuales fueron analizadas por difracción de rayos X y espectrometría Raman. Los espectros fueron analizados con las ecuaciones existentes para determinar la composición de mezclas m-t (tabla A.1) y los resultados se compararon con la composición real. Las principales conclusiones pueden resumirse como sigue:

- La constante de calibración que relaciona la intensidad de los picos Raman de la circona monoclinica a $181-190\text{ cm}^{-1}$ y el pico tetragonal a 147 cm^{-1} se estimó en 2,07, mientras que su valor cuando se tiene en cuenta el mismo doblete monoclinico y la suma de los picos de tetragonal a 147 cm^{-1} y 265 cm^{-1} es de 0,3. Estos valores son muy similares a los reportados por Katagiri et al. y Lim et al. respectivamente.
- Los modelos logarítmico y de potencia fueron incapaces de predecir la fracción de fase monoclinica en todo el rango de composiciones.
- La expresión propuesta por Clarke y Adar, la cual es ampliamente utilizado en el estudio de cerámicas de circona, subestima la fracción de fase monoclinica.

Anexo B

Daño inducido durante la preparación de muestras por FIB

Es bien conocido que la interacción entre un haz de electrones o iones con la materia causa una serie de cambios (daño) en éste. En este sentido, existen varios estudios sobre el daño inducido en una muestra durante la preparación de una lámina delgada para TEM mediante FIB [RUB04] [MGK07], los cuales deben ser tenidos en cuenta con el ánimo de reconocerlos y evitar malas interpretaciones. Típicamente, los efectos perjudiciales observados durante la utilización del FIB pueden enumerarse así [NAN05]: (1) Implantación de iones durante el bombardeo con iones Ga^+ , que puede causar en algunos casos la formación de una capa amorfa (2). Esta capa amorfa es producida por la progresiva pérdida de átomos y formación de vacancias producto de la colisión de iones con la muestra. Finalmente, también puede ocurrir erosión preferencial de material (sputtering) (3) o la redeposición del material (4) que ha sido arrancado durante el bombardeo y, que pueden generar cambios en la morfología de la muestra (cráteres, rayas, exfoliación, facetas, etc.)

Generalmente, el control de las condiciones de operación disminuye o incluso elimina muchos de estos efectos. En el caso de que no puedan evitarse, como la formación de la capa amorfa, es importante tener en cuenta su presencia. En nuestro caso, se observaron en todas las muestras de TEM la formación de esta capa amorfa, la cual fue siempre restringida a la superficie con un espesor de 10 nm aproximadamente en todos los casos, por lo que no interfirió con las observaciones. Esta capa puede observarse en las figuras 4.2, 4.3, 4.6, 5.11, 5.27b y 5.28b, como una línea oscura justo en la superficie.

Sin embargo, durante la inspección y análisis de las imágenes de alta resolución de la capa 1 (recristalización) en la muestra rayada, fue recurrente la presencia de zonas (granos) con un diámetro de 5-10 nm con dos características comunes: 1) presentaron un

elevado contraste, observándose puntos blancos muy intensos contra un fondo oscuro y 2) presentaron FFT bien definidas, es decir puntos intensos sin satélites o halos, los cuales no pudieron ser identificados como ninguna de las fases de la circonita, a pesar de representar distancias similares. Un ejemplo de estas zonas se muestra en recuadro marcado como (b) en la figura B.1a), donde también se muestra la FFT. En el espectro se indican las distancias que representa cada punto, las distancias de 2.93\AA podrían corresponder a los planos (111) de la fase tetragonal o monoclinica (dentro del error de la técnica), sin embargo la distancia de 3.78\AA no pertenece a ninguna de éstas dos fases y solo se acercaría a la distancia entre los planos (011) de la fase monoclinica (de $3,69\text{\AA}$) aunque con una diferencia significativa.

La indexación de este tipo de espectros se intentó suponiendo distorsiones de la red producidas por las tensiones residuales de compresión, o asumiendo la presencia de otras fases como la romboédrica o la ortorrómbica (fase de alta presión), pero el resultado no fue satisfactorio. Finalmente, se optó por indexarlos con todos los elementos susceptibles de cristalizar presentes durante la preparación de la muestra (Pt y Ga). Con este enfoque, pudo identificarse la zona remarcada en la figura B.1a) como cristales de Galio en el eje de zona [110]. La figura B.1b) muestra la imagen filtrada, donde se ha sobrepuesto la imagen simulada que se presenta en la figura c), junto con la FFT simulada y una representación esquemática del espectro de electrones del Ga en el eje de zona antes mencionado. Puede observarse como la imagen simulada encaja perfectamente con la imagen experimental (en especial los ángulos entre los planos), así como paridad entre la FFT (experimental) con los espectros simulados.

Un punto importante a mencionar, es que para obtener en la imagen simulada (figura B.1c) el mismo contraste observado en la imagen experimental, se debió utilizar un desenfoque mayor ($\sim 100\text{\AA}$) al desenfoque utilizado para simular todas las imágenes indexadas como circonita. Esto indica que la estructura identificada como Galio, se encuentra en un plano distinto al resto de la imagen, lo que sugiere que los iones Ga^+ cristalizaron sobre la superficie de la lámina delgada en algún momento durante el proceso de fabricación. Finalmente, la similitud de las distancias interplanares entre el Galio y las fases de la circonita y que la dirección de crecimiento del cristal (eje de zona [110]) fuese la misma que la observada en toda la muestra (textura), sugiere alguna relación epitaxial. Sin embargo, esta hipótesis requiere más estudio, pero debe tenerse en cuenta en el estudio de este tipo de muestras.

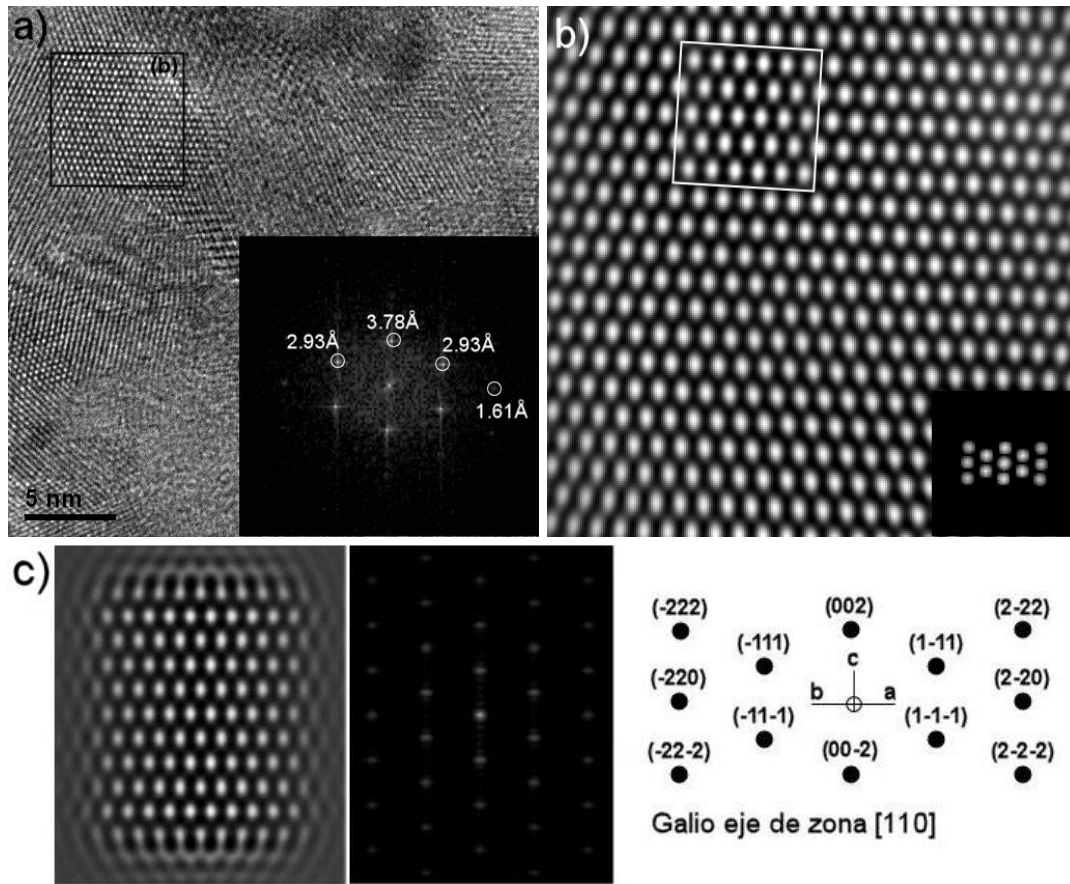


Figura B.1. a) Imagen de HRTEM de la capa 1 (recristalización) en la muestra rayada, el recuadro resalta un grano con diámetro de 5-10 nm que presenta un elevado contraste. En imagen también se muestra la FFT de dicho grano, donde se indica las distancias interplanares y la cual no pudo ser indexada como ninguna de las fases de la circonita. En cambio, pudo ser indexada como galio en el eje de zona [110]. b) Imagen filtrada del grano resaltado, donde se ha superpuesto la imagen simulada que es presentada en la figura c). En esta imagen, también se muestra una representación esquemática del espectro de electrones del Ga en el eje de zona antes mencionado.

Anexo C

Publicaciones y congresos

C.1 Publicaciones en revistas

- J.A. Muñoz Tabares, M. Anglada, “Quantitative analysis of monoclinic phase in 3Y-TZP by Raman spectroscopy” *Journal of the American Ceramic Society* 93[6], 1790-1795, 2010.
- J.A. Muñoz Tabares, E. Jiménez-Piqué, M. Anglada, “Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia” *Acta Materialia*, aceptado para publicación, 2010.

C.2 Participaciones en congresos

C.2.1 Artículos

- J.A. Muñoz-Tabares, M. Anglada, “Influence of texture of hydrothermal degraded 3y-tzp on quantification of monoclinic phase by x-ray diffraction”, *Proceedings of the 12th European Inter-regional conference on ceramics CIEC 12*, 2010.
- J.A. Muñoz-Tabares, Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué, M. Anglada, “Study of phase transformation and damage in 3Y-TZP alter grinding”, *Proceedings of the 11th European Inter-regional conference on ceramics CIEC 11*, pag 3203-208, 2008.
- J.A. Muñoz-Tabares, N. Wackernie, Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué, M. Anglada, “Caracterización de las tensiones residuales generadas por desbaste plano en Y-TZP”, *Anales de Mecánica de la Fractura*, Vol. 1, Texto de las comunicaciones presentadas en el XXIV Encuentro del Grupo Español de Fractura, pag 301-306, 2007.

C.2.2 Posters

- J.A. Muñoz-Tabares, M. Anglada, “Resistance to low temperature degradation of ground and annealed 3Y-TZP”, 5th International EEIGM / AMASE / FORGEMAT Conference on Advanced Materials Research, Nancy, France, 2009.
- J.A. Muñoz-Tabares, Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué, M. Anglada, “Near surface t→m phase transformation in 3Y-TZP during grinding”, Materials Science and Engineering, Nürnberg, Germany, 2008.
- J.A. Muñoz-Tabares, N. Wackernie, Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué, M. Anglada, “Characterisation of the residual stresses induced by grinding in Y-TZP”, IV Research Conference European School of Materials Science and Engineering, Barcelona, España, 2007.
- J.A. Muñoz-Tabares, J. Valle, E. Jiménez-Piqué, Y. Gaillard, M. Anglada “Influencia del acabado superficial en la resistencia a la degradación hidrotérmica de Y-TZP”, X Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Santiago de Compostela, España, 2006.

C.2.3 Co-autor en otros trabajos

- E. Jiménez-Piqué, A. Ramos, A. Velichcko, A. Muñoz, F. Soldera, F. Mücklich, M. Anglada, “Nanoindentation and 3D FIB tomography of degraded zirconia under hydrothermal conditions,” European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Glasgow, UK, 2009.
- Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué, J. A. Muñoz, J. Valle and M. Anglada, “Nanoindentation of yttria doped zirconia under hydrothermal degradation”, 32nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC), Symposium on “Next generation Bioceramics”, Daytona Beach, Florida, 2008.
- Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué, J.A. Muñoz-Tabares, J. Valle, M. Anglada, “Nanoindentación de circona dopada con itria expuesta a degradación hidrotérmica”, XXIV Encuentro del Grupo Español de Fractura, Burgos, España, 2007.
- J. Valle, J.A. Muñoz-Tabares, E. Jiménez-Piqué, Y. Gaillard, M. Anglada, “Determinación por indentación instrumentada de la variación del modulo de elasticidad y la dureza en la degradación hidrotérmica de Y-TZP”, X Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Santiago de Compostela, España, 2006.

Anexo D

Nomenclatura

α_{nm}	Matriz de polarizabilidad de la nth vibración en la fase m
a	Radio de contacto
A	Área
A_s	Temperatura de inicio de transformación Austenítica
AFM	Microscopia de Fuerza Atómica (Atomic Force microscopy)
AM	Canal de Amplitud
AL	Canal de Altura
AS	Material estudiado (As-Sintered)
ASdes	Material AS desbastado
ASdes/deg	Material AS desbastado y degradado
ASdes/rec	Material AS desbastado y recocido a 1200 °C durante 2 horas
$A(h_c)$	Área de contacto
$A(h_c)_v$	Función de área en indentación Vickers (proyectada)
β	Constante en ecuación 2-13
β_m	Angulo entre el eje c y a de celda monoclinica de 99°
b	Parámetro en la ecuación 1-20
b_o	Parámetro en la ecuación 1-21
B	Deformación de red o Bain
c	Fase cúbica
c_i	Constantes en la ecuación 2-7
C	Función de captación, constante en ecuación A-1
ΔG^C	Diferencia en energía libre entre la fase tetragonal y monoclinica
$\Delta G_{t \rightarrow m}$	Diferencia en energía libre de la transformación t-m
Δh_p	Cambio en la profundidad de una huella residual de indentación Vickers entre dos pasos de pulido, equivalente al espesor de material eliminado
$\Delta S^{t \rightarrow m}$	Diferencia en entropía de la transformación t-m
ΔU_s	Diferencia en energía asociada a la formación de nuevas superficies
ΔU_{se}	Diferencia en energía libre de deformación, asociada al cambio de volumen y forma debido a la transformación t-m
ΔV	Cambio de volumen
d	Longitud de la diagonal de una huella de indentación

d_z	Constante en ecuación 4-1
D	Diámetro
DZC	Cerámicos con Circona Dispersada (Dispersed Zirconia Ceramics)
ε	Constante en ecuación 2-11
e	Deformación
E	Módulo de Young
E_{fs}	Módulo de Young del sistema capa/sustrato
E^i	Módulo de Young del indentador
E^*	Módulo de Young aparente o efectivo
f	Parámetro en la ecuación 2-6
f_c	Fracción de energía liberada por el micro agrietamiento,
f_T	Fracción de energía liberada por el maclado
FFT	Transformada de Fourier (Fast Fourier Transformed),
FIB	Haz de Iones Focalizados (Focus Ion Beam)
F_N	Fuerza normal
F_T	Fuerza tangencial
γ	Deformación de cizalla
γ_m	Energía superficial específica de la fase monoclinica
γ_t	Energía superficial específica de la fase tetragonal
g	Parámetro en la ecuación 1-8
h	Constante de Planck
h_c	Profundidad de indentación (instrumentada) durante la carga
h_{cv}	Profundidad de huella de indentación Vickers
h_f	Desplazamiento final después de completar la descarga en nanoindentación
h_{max}	Profundidad de penetración máxima
h_{m-t}	Altura máxima de material transformado alrededor de una grieta
h_p	Profundidad de una huella residual de indentación Vickers
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
H_v	Dureza Vickers
I	Intensidad integrada (en espectros, área de picos)
I_o	Intensidad del haz de luz incidente
IM	Microfractura por indentación (Indentation Microfracture)
IPS	Plano de deformación invariante (invariant plane strain)
κ	Parámetro en la ecuación 1-17
k	Factor que relaciona la intensidad de un pico con la concentración de la fase que lo produce
k_e	Constante en ecuaciones 4-3, 4-4 y 4-5
k_{mt}	Constante de proporcionalidad en ecuación A-4, que correlaciona la intensidad Raman de los picos de las fases m y t con su concentración en fracción de volumen
\dot{k}_{mt}	Constante de proporcionalidad en ecuación A-4, que correlaciona la intensidad Raman de los picos de las fases m y t con su concentración en fracción de masa
k_o	Parámetro en la ecuación 1-4
k_s	Constante de Scherrer en ecuación 2-2

K_{Ic}	Factor de intensidad de tensiones crítico o tenacidad de fractura
K_{Ic}^A	Factor de intensidad de tensiones aparente cuando existen tensiones residuales
K_I^R	Factor de intensidad de tensiones debido a tensiones residual de compresión
K_{Itip}	Factor de intensidad de tensiones en la punta de una grieta
K_{ap}	Factor de intensidad de tensiones aplicado
K_{sh}	Factor de intensidad de tensiones de apantallamiento (shielding)
λ	Longitud de onda
l	Longitud de una grieta de indentación
l_o	Longitud de grietas de indentación el material AS
l_r	Longitud de grietas de indentación el material AS desbastado
L	Cizalla de red invariante (lattice invariant shear LIS)
LTD	Degradación a de baja temperatura (low temperature degradation)
μ	Módulo de cizalla
μ_a	Coefficiente de atenuación lineal
m	Fase monoclinica
m_w	Módulo de Weibull
M_s	Temperatura de inicio de transformación Martensítica
η	Numero de variantes monoclinicas
n	Constante en la ecuación 1-20 (exponente Johnson-Mehl-Avrami JMA)
n_i	Índice de refracción
N	Constante en ecuación 4-2
N_m	Densidad de elementos excitados
O_I	Fase ortorrómbicas estables a presiones entre 3.5 y 25 GPa
O_{II}	Fase ortorrómbica estable a presiones entre 25 y 70 GPa
p_m	Presión media
p_{max}	Presión de contacto máxima
p_y	Presión media de fluencia
P	Carga
P_{max}	Carga máxima
PSZ	Circona Parcialmente Estabilizada (Partially Stabilized Zirconia)
θ	Ángulo de difracción de rayos X
q	Calor
Q	Energía de activación aparente
ρ	Densidad
r	Fase romboédrica
R	Constante de los gases
R	Rotación de cuerpo rígido (rigid body rotation RBR)
R_a	Parámetro de rugosidad
R_a'	Radio de soporte en el ensayo de bola sobre tres bolas
R_b	Radio de bolas en el ensayo de bola sobre tres bolas
R_d	Radio de disco (muestra)
R_e	Resolución espacial (tamaño limite del spot)
R_o	Constante en ecuación 4-2
R_y	Parámetro de rugosidad (máxima altura del perfil)

\bar{R}	Función de respuesta del instrumento, parámetro en ecuación A-1
σ	Tensión
σ_c	Tensión residual de compresión
σ_{m-t}	Tensión crítica para activar la transformación t-m
σ_o	Resistencia a la rotura
σ_Y	Tensión de fluencia (límite elástico)
S	Rigidez de contacto (dP/dh)
S	Deformación macroscópica producida por una transformación martensítica
SAED	Difracción de electrones de área selecta (Selected Area Electron Diffraction)
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
τ	Tensión de cizalla
t	Fase tetragonal
t	Tiempo
t'	Fase tetragonal prima
t _d	Espesor del disco (muestra)
t _f	Espesor de la capa
t-m	Transformación de fase tetragonal-monoclínica
T	Temperatura
TEM	Microscopia electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)
T _f	Profundidad de campo
TZP	Circona Tetragonal Policristalina (Tetragonal Zirconia Polycrystals)
ν	Coefficiente de Poisson
ν_f	Frecuencia asociada a la pérdida o ganancia de energía de un fotón
ν_i	Coefficiente de Poisson del indentador
ν_l	Frecuencia (energía) del haz incidente
ν_{nm}	Frecuencia (energía) vibracional de la nth vibración en la fase m
ν_o	Frecuencia
V	Volumen
V _m	Fracción volumétrica de material que ha transformado
V _m (0)	Fracción de fase monoclínica en la superficie
V _m (z)	Fracción de fase monoclínica a una profundidad
ω	Ángulo de incidencia de rayos X
X	Factor reológico
X _m	Relación entre intensidad
XRD	Difracción de Rayos X (X-ray diffraction)
Y	Parámetro en la ecuación 5-4
z	Profundidad
z _o	Parámetro en ecuación 4-1
ZTA	Alumina Reforzada con Circona (ZrO ₂ Toughened Alumina)
ZTC	Cerámicos Tenaces de Circona (ZrO ₂ Toughened Ceramics)
10HAS	Material AS tratado térmicamente a 1650 °C durante 10 horas