



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE MÀSTER

Màster en Ciència e Enginyeria de Materials

NUEVAS CERÁMICAS PARA IMPLANTES DENTALES



Memòria i Annexos

Autors: Enrique Pérez Durán i Miguel Álvarez Hausmann

Director: Marc Anglada

Convocatòria: Febrer 2017



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

Resumen

Las cerámicas de zircona dopadas con itrio poseen diversas propiedades muy interesantes desde el punto de vista tecnológico. Con distintas cantidades de dopante, se utilizan ya sea como material estructural, en pilas de combustible de óxido sólido o en revestimientos de álabes de turbina en aviones.

En este proyecto ha sido llevado a cabo un estudio sobre la zircona policristalina tetragonal estabilizada con un 3% molar de itria (3Y-TZP) la cual posee una alta resistencia mecánica y una aceptable tenacidad para un óxido cerámico. Actualmente se utiliza en odontología para producir coronas, puentes, implantes dentales..., debido principalmente a sus excelentes propiedades mecánicas, su aspecto estético parecido al de los dientes y su biocompatibilidad.

Sin embargo, existe una problemática con la utilización de 3Y-TZP durante tiempos prolongados en contacto con agua. La superficie de 3Y-TZP se deteriora lentamente con el tiempo ya que aparece una transformación de fase en una capa superficial muy delgada y se forman microgrietas entre los granos. Este fenómeno se denomina degradación hidrotérmica o degradación a baja temperatura (LTD), y puede llegar a reducir de forma importante la resistencia a la fractura.

El objetivo del presente proyecto ha sido partir de 3Y-TZP con una grieta artificial en la superficie y estudiar la influencia de la LTD en la resistencia a fractura.

Se han sometido probetas con una grieta Palmqvist generada por indentación Vickers en la superficie a tratamientos acelerados de degradación hidrotérmica y se ha analizado su efecto sobre la resistencia de las probetas. Al mismo tiempo, se han realizado otros tratamientos sobre las probetas agrietadas como son un recocido inicial o un recocido posterior a su degradación. En todos los casos se ha analizado el cambio en la tenacidad de fractura con estos tratamientos.

El principal resultado encontrado ha sido el hecho de demostrar que, en presencia de una grieta, los tratamientos de degradación hidrotérmica que disminuyen la resistencia de probetas lisas, por el contrario, aumentan la resistencia de probetas agrietadas. Se analizan estos resultados con la ayuda de los resultados de resistencia mecánica obtenidos al realizar un tratamiento de recocido sobre las probetas degradadas.

Se han llevado a cabo análisis de microscopía óptica y de MEB (microscopio electrónico de barrido) para determinar el tipo de grieta que se producen en las probetas y poder así aplicar las diferentes fórmulas para obtener la tenacidad a fractura.

Cabe comentar que, en algunos apartados, se han obtenido resultados poco concluyentes, debido a la imposibilidad de realizar más ensayos a causa del traslado de los laboratorios del ETSEIB al Campus Besòs que se inició a principios de noviembre y que, a día de hoy, sigue sin haber finalizado.

Resum

Les ceràmiques de zircona dopades amb itri posseeixen diverses propietats molt interessants des del punt de vista tecnològic. Amb diferents quantitats de dopant, s'utilitzen ja sigui com a material estructural, en piles de combustió d'òxid sòlid o en revestiments d'aleps de turbina en avions.

En aquest projecte ha sigut dut a terme un estudi sobre la zircona policristal·lina tetragonal estabilitzada amb un 3% molar d'itri (3Y-TZP) la qual posseeix una alta resistència mecànica i una acceptable tenacitat per a un òxid ceràmic. Actualment s'utilitza en odontologia per produir corones, ponts, implants dentals..., degut principalment a les seves excel·lents propietats mecàniques, el seu aspecte estètic semblant al de les dents i la seva biocompatibilitat.

Tot i això, existeix una problemàtica amb la utilització del 3Y-TZP durant temps prolongats en contacta amb aigua. La superfície del 3Y-TZP es deteriora lentament amb el temps, ja que apareix una transformació de fase en una capa superficial molt prima i es formen microesquerdes entre els grans. Aquest fenomen rep el nom de degradació hidrotèrmica o degradació a baixa temperatura (LTD), i pot arribar a reduir de forma important la resistència a la fractura.

L'objectiu d'aquest projecte ha sigut partir de 3Y-TZP amb una esquerda artificial a la superfície i estudiar la influència de la LTD en la resistència a fractura.

S'han sotmès provetes amb una esquerda Palmqvist generada per indentació Vickers en la superfície a tractaments accelerats de degradació hidrotèrmica i s'han analitzat el seu efecte sobre la resistència de les provetes. Al mateix temps, s'han realitzat altres tractaments com recuit inicial o recuit posterior a la degradació. En tots els casos s'ha analitzat el canvi en la tenacitat de fractura amb els tractaments.

El principal resultat obtingut ha sigut el fet de demostrar que en presència d'una esquerda, els tractaments de degradació hidrotèrmica que disminueixen la resistència de provetes llises, contràriament, augmenta la resistència de provetes esquerdades. S'analitzen aquests resultats amb l'ajuda dels resultats de resistència mecànica obtinguts al realitzar un tractament de recuit sobre les provetes degradades.

S'han realitzat també anàlisi de microscopia òptica i de MEB (microscopi electrònic d'escombratge) per determinar el tipus d'esquerda que es produeix a les provetes i poder així calcular posteriorment la tenacitat.

Cal comentar que, en alguns apartats, s'han obtingut resultats poc conclouents, a causa de la impossibilitat de realitzar més assajos a causa del trasllat dels laboratoris del ETSEIB al Campus Besòs, el qual es va iniciar al principi de novembre i que encara no ha finalitzat.

Summary

Yttrium doped zirconium ceramics have different very interesting properties from a technological point of view. Varying the amount of doping agent used, zirconium ceramics can be employed in structures, solid oxide fuel batteries or plane turbine coatings.

In this project, a study about polycrystalline tetragonal stabilized zirconium stabilized with a 3 molar % of yttrium (3Y-TZP) has been undertaken. This material offers a high mechanical strength and an acceptable toughness for a ceramic oxide. It is actually employed in odontology to produce crowns bridges, dental implants, etc, due mainly to its excellent mechanical properties, its aesthetic appearance similar to teeth and its biocompatibility.

Nevertheless, the use of 3Y-TZP shows problems in its behavior when it is in contact with water during long periods of time. In contact with water, its surface starts to slowly get damaged with time. Such damage is due to the crystallographic phase transformation in its surface which creates a very slim superficial area where micro-cracks are created between grains. This phenomenon is called hydrothermal deterioration or low temperature deterioration (LTD), and can cause a severe decrease in the materials fracture stress.

The objective of this project is to study the influence of LTD in terms of strength of 3Y-TZP samples with an artificial crack in its surface.

Samples having Palmqvist cracks created with a Vickers indentation in its surface have undergone accelerated hydrothermal deterioration treatments analyzing its effects in terms of fracture strength. At the same time, other treatments such as an initial annealing or an annealing after the hydrothermal deterioration have also been carried out on these samples. In all cases fracture toughness has also been studied in order to fully understand the materials behavior.

The main result that has been found has been proving that in presence of a crack the hydrothermal deterioration treatments that diminish the strength in non indented samples, now, on the contrary, increase the strength in indented samples. These results are analysed and fully understood with the help of the mechanical strength results obtained after applying an annealing to our indented samples.

In addition, both an optical microscopy and an electronical microscopy (MEB) analysis have been done in order to determine the type of crack (Palmqvist) found in our samples and consequently apply more accurate expressions while measuring its fracture toughness.

Finally, it has to be mentioned that, in some particular parts, non-conclusive results have been obtained, due to the impossibility to continue our experiments resulting from the transfer of the university laboratories. Such transfer from ETSEIB to the new campus Besos (EEBE) started in November, up to today, they have still not finished.

Índice

Resumen.....	2
La zircona y sus generalidades	7
1.1. Introducción	7
1.2. Obtención de la zircona	8
1.3. Estructura	10
1.3.1. Formas cristalográficas de la zircona	10
1.3.2. Estabilización de la zircona pura	11
1.3.3. Tipos de zircona	13
1.4. Propiedades.....	14
1.5. Transformación de fase tetragonal a monoclinica (t-m).....	15
1.6. Mecanismo de aumento de tenacidad	16
1.7. Degradación hidrotérmica	17
1.7.1. Mecanismos de degradación	17
1.7.2. Factores que influyen en la degradación	18
1.7.3. Velocidad de la transformación t-m durante la degradación	19
1.8. Aplicaciones de la zircona	20
1.8.1. Implante dental	21
1.9. Problemas que presenta la zircona en la actualidad	23
Objetivos	26
Parte experimental.....	27
3.1. Procedencia de las barras	27
3.1.1. Propiedades mecánicas de las barras	27
3.2. Preparación de las probetas.....	27
3.2.1. Limpieza barras	27
3.2.2. Corte y pulido	27
3.2.3. Indentación	29
3.2.4. Tratamientos térmicos	31
3.3. Ensayos mecánicos.....	33
3.3.1. Flexión a 4 puntos	33
3.3.2. Ensayo de flexión “ball-on three-balls”	36
3.3.3. Ensayo de Scratch (rayado)	37
3.4. Tenacidad a la fractura.....	39
3.4.1. Tipos de grieta que se pueden observar	40

3.4.2	Análisis óptico (Olympus).....	42
3.4.3	Análisis SEM.....	44
3.5.	Weibull	47
Discusión y resultados.....		49
4.1.	Efecto de los tratamientos térmicos sobre la resistencia a la fractura.....	49
4.1.1.	Resultados del ensayo de flexión a 4 puntos	49
4.1.2.	Resultados del ensayo de flexión a 3 bolas.....	54
4.1.3.	Resultados del ensayo de scratch (rayado).....	59
4.2	Efectos de los tratamientos térmicos sobre la microestructura y la tenacidad	62
4.2.1.	Análisis microestructural.....	62
4.2.2.	Determinación del tipo de grieta	66
4.2.3.	Determinación de la tenacidad a fractura	70
Conclusiones		75
Impacto medioambiental y económico		76
6.1.	Impacto medioambiental.....	76
6.1.1.	Consumo eléctrico.....	76
6.1.2.	Residuos generados	76
6.1.3.	Impacto sobre la salud	76
6.2.	Impacto económico.....	77
Referencias.....		79

La zircona y sus generalidades

1.1. Introducción

La zircona, nombre con que la comunidad ceramista denomina al dióxido de circonio, con estructura molecular (ZrO_2), es una cerámica técnica con importantes aplicaciones tecnológicas. La importancia de su utilización en el mundo de la odontología es cada vez mayor, debido al amplio abanico de excepcionales propiedades que ofrece (destacando su elevada resistencia a la fractura), así como su color, el cual es similar al de los dientes.

En su forma más natural, es un mineral con una estructura cristalina monoclinica. Sin embargo, es un cerámico que sufre diferentes transiciones de fase al calentarse (o enfriarse), llegando a poder tener 3 estructuras cristalinas diferentes antes de pasar a estado líquido: monoclinica, tetragonal y cúbica.

Durante el enfriamiento ocurre la transformación de fase de tetragonal a monoclinica acompañada de un aumento de volumen que agrieta completamente el material. Debido a este motivo, la zircona pura no puede ser utilizada como cerámica estructural.

El empleo de cerámicas de zircona como material estructural se debe a la capacidad de mantenerse en fase tetragonal metaestable a temperatura ambiente y en la capacidad de transformarla bajo tensión en los puntos cercanos a la punta de una grieta, mecanismo conocido como aumento de tenacidad por transformación de fase.

En la literatura se han estudiado los óxidos que estabilizan la fase tetragonal [1]. El más utilizado es el óxido de itrio debido a que es el óxido cerámico que confiere al óxido de circonio mayor resistencia a la fractura. Sin embargo, la zircona dopada con itria presenta problemas debido a que sufre una degradación superficial al estar en contacto con agua, tanto líquida como en estado vapor. En un principio se creía que este fenómeno, denominado degradación hidrotérmica o degradación a bajas temperaturas, se daba a temperaturas de entre 200 y 300°C, pero se ha puesto en evidencia que también ocurre a la temperatura del cuerpo humano, puesto que se han producido fallos en prótesis de cadera *in vivo* que se han atribuido a la degradación hidrotérmica. Así pues, actualmente hay un interés especial en encontrar un óxido alternativo para estabilizar la zircona pura evitando dicho problema.

1.2. Obtención de la circona

Los minerales que contienen circonio a partir de los cuales se obtiene el polvo de circona son la baddeleyita (ZrO_2 monoclinico impuro) y el circón ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$).

La baddeleyita (Fig. 1), llamada así en honor a José Baddeley, quien la descubrió en Sri Lanka en 1892, es un mineral de óxido de circonio poco frecuente que se encuentra como mineral agregado a otros en diversos ambientes, tales como rocas volcánicas alcalinas, carbonatitas, rocas básicas y rocas lunares. La fuente principal del mineral baddeleyita se localiza en África del Sur y pueden encontrarse depósitos menores en Rusia y Brasil, pero estas fuentes no son consideradas tan viables como la fuente sudafricana debido a los altos niveles de impurezas y restos radiactivos [2].

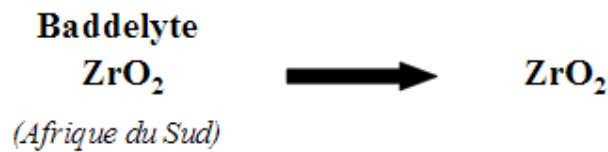


Fig. 1. Obtención de óxido de circona a partir de Baddeleyita

El circón (Fig.2), es un mineral compuesto de silicato de circonio. Este mineral proviene de Sudáfrica, Australia o Estados Unidos, y tras ser sometido a altas temperaturas se descompone en óxido de silicio (SiO), óxido de circonio (ZrO_2) y óxido de carbono (CO).

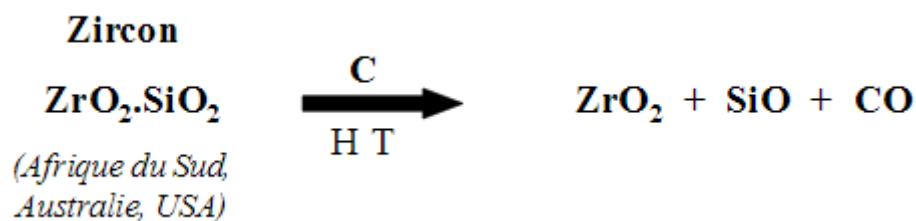
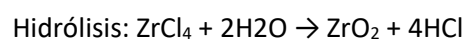
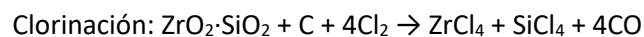


Fig. 2. Obtención de óxido de circona a partir del circón

La circona se puede obtener mediante las siguientes reacciones:

- Descomposición térmica: $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$
- Clorinación más hidrólisis:



Aproximadamente el 95% de todo el circonio consumido en el mundo está en la forma de circón, óxido de circonio, u otros compuestos químicos de circonio. Las calidades de circón disponibles comercialmente tienen un mínimo del 64.5-66% de dióxido de circonio (ZrO_2), mientras que las calidades de baddeleyita tienen un mínimo del 96-99% de ZrO_2 .

Una vez obtenido el polvo de circona y añadido el agente estabilizante, se puede iniciar el procesamiento del polvo para producir piezas. Una de las formas de procesamiento es mediante prensado, en el cual el polvo junto con aditivos para facilitar la compactación se somete a presiones elevadas a temperatura ambiente en un molde para tener la forma de la pieza deseada, que se denomina el "cuerpo verde". Las propiedades mecánicas "en verde" son muy bajas debido a su alto grado de porosidad y a que no existe una unión química entre las partículas de polvo. Posteriormente se inicia el sinterizado, el cual es un tratamiento térmico del

cuerpo verde cerámico o metálico, a altas temperaturas, pero siempre por debajo de la temperatura de fusión o de vitrificación del compuesto a sinterizar. Durante este proceso el cuerpo se contrae debido a la drástica disminución de la porosidad por difusión atómica en el estado sólido a altas temperaturas; se produce difusión atómica entre las superficies de contacto de las partículas, lo que resulta en una unión química.

En el caso concreto de la circona estabilizada con 3% de itria, el proceso se realiza entre 1400 y 1500°C durante unas pocas horas con el fin de alcanzar un compromiso óptimo en las propiedades mecánicas. Temperaturas de sinterización altas y tiempos largos inducen un crecimiento de grano que aumenta la tenacidad de fractura, pero disminuyen tanto la resistencia mecánica como la resistencia a la degradación hidrotérmica.

1.3. Estructura

1.3.1. Formas cristalográficas de la circona

Como se ha mencionado precedentemente, la circona pura presenta tres estructuras cristalinas diferentes, dependientes de la temperatura (Fig. 3) [3]:

- La fase cúbica tiene una estructura tipo fluorita, centrada en las caras (FCC): cada ion Zr^{4+} está rodeado por ocho iones O^{2-} equidistantes formando así dos tetraedros regulares. Es estable a temperaturas superiores a $2370^{\circ}C$ y hasta la fusión ($2680^{\circ}C$). Esta fase no tiene propiedades estructurales muy buenas para el uso que se requiere de la circona (implantes dentales).
- La fase tetragonal es estable a temperaturas entre $1150^{\circ}C$ y $2370^{\circ}C$, y tiene una celda tetragonal centrada en el cuerpo (TCC): cada ion Zr^{4+} está rodeado por ocho iones O^{2-} , estando cuatro de ellos a una misma distancia ($2,455 \text{ \AA}$), y los otros cuatro a otra distancia ($2,065 \text{ \AA}$). Esta fase presenta las propiedades más interesantes, debido principalmente a una elevada tenacidad.
- La fase monoclónica, la cual es estable por debajo de $850^{\circ}C$. En esta fase los iones Zr^{4+} están coordinados por siete iones O^{2-} con una organización casi tetraédrica con lados paralelepípedos.

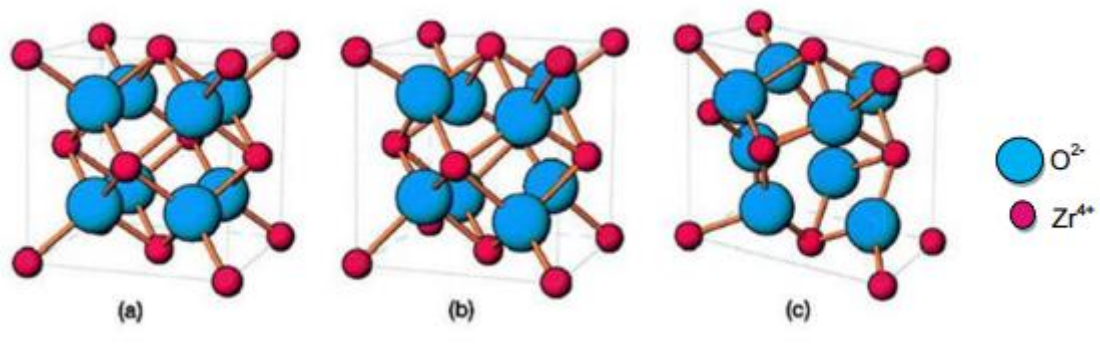


Fig. 3. Representación de las diferentes formas cristalográficas que puede presentar la circona: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) monoclónica.

Las transformaciones entre fases de la circona son reversibles. En la tabla 1 se recogen las características de las diferentes formas cristalográficas.

Fase cristalina	Densidad ($Kg \cdot m^{-3}$)[4]	Parámetros de red (Å)[5]		
		a	b	c
Monoclónica	5830	5,15	5,12	5,09
Tetragonal	6100	5,21	5,12	5,09
Cúbica	6090	5,31	5,25	5,09

Tabla 1. Características de las estructuras cristalinas de la circona

En la transformación de fase tetragonal a monoclónica se puede observar una histéresis térmica. Como se puede apreciar en la figura 4, la transformación de fase por calentamiento se efectúa a temperaturas más elevadas que la transformación de fase por enfriamiento. También se puede

ver la existencia de una temperatura de principio de cambio de fase y una temperatura de fin de cambio de fase. En función de los métodos de caracterización utilizados estas temperaturas pueden variar.

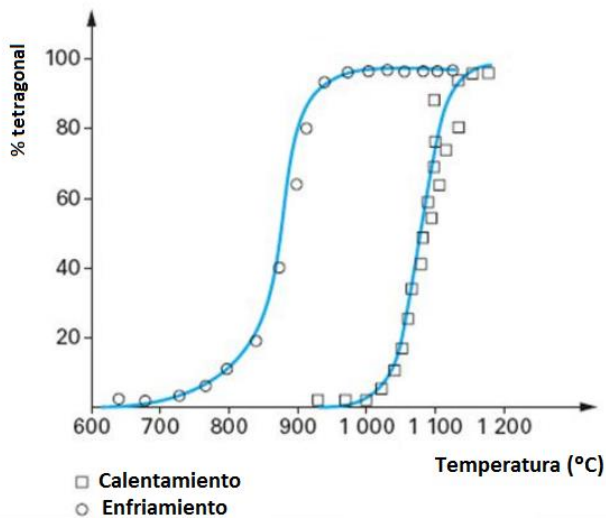


Fig. 4. Ciclo histéresis de las temperaturas de transformación t-m

1.3.2. Estabilización de la circona pura

En 1975 la circona empezó a ser un material de interés a nivel de ingeniería debido a que se descubrió que se podía retener la fase tetragonal a temperatura ambiente con la adición de óxidos estabilizantes [3].

Antes de este descubrimiento, la circona se usaba únicamente como refractario, debido a los problemas asociados al cambio de fase que presenta durante el enfriamiento. Esta transformación tetragonal-monoclinica es de carácter martensítico; ocurre sin difusión e involucra el movimiento cooperativo y simultáneo de átomos, acompañándose de un cambio de volumen de expansión de un 4-5% (Fig. 5). La imposibilidad de reordenar la materia al producirse dicha expansión, dada la elevada velocidad de la transformación, produce grandes tensiones residuales que inducen microgrietas en la pieza, haciéndola inservible para aplicaciones estructurales.

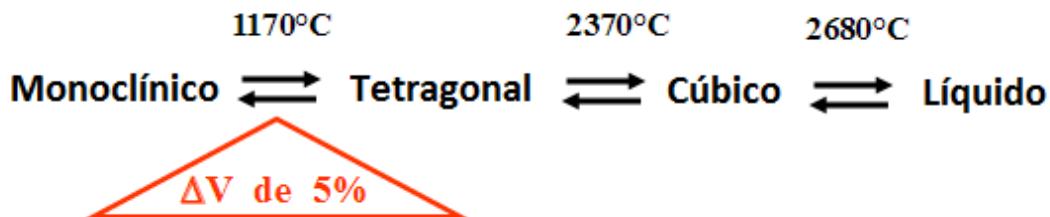


Fig. 5. Representación del cambio de fase cristalina y su respectiva variación de volumen.

El mayor problema está en que el sinterizado se realiza a unos 1500°C aproximadamente, y posteriormente la pieza sinterizada es enfriada hasta temperatura ambiente, produciéndose entonces el cambio de fase y con él la aparición de microgrietas.

La estabilidad de la fase tetragonal a temperatura ambiente se logra mediante la adición de dopantes tales como Mg, Y, Ca, y Ce, formando óxidos tales como MgO, Y₂O₃, CaO y CeO₂, respectivamente. El papel de estos óxidos es la creación de vacantes dentro de la estructura

cristalina, los cuales mantienen el equilibrio entre cargas positivas y negativas cuando los cationes Zr^{4+} son sustituidos por los cationes de estos óxidos.

La razón de la estabilización de la fase tetragonal 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 cubica el número es 8 [6].

La fase monoclinica 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 aumentar la temperatura, la concentración de vacantes de oxígeno se ve incrementada, y la estructura cambia a una con un número de coordinación igual a 8 (fases tetragonal y cúbica). La estabilidad de la fase tetragonal requiere pequeñas concentraciones de vacantes, mientras que la fase cúbica requiere un número mucho mayor [7].

Tipos de estabilizantes

Según el estabilizante utilizado las propiedades de la circona serán muy diferentes. En el mundo de la odontología es usual utilizar la itria como estabilizante; el ion de itrio induce una excelente resistencia y una buena tenacidad a la fractura debido a que después de la sinterización la circona presenta un pequeño tamaño de grano [8].

Sin embargo, utilizando la itria como dopante, se produce una transformación de fase tetragonal a monoclinica espontánea cuando la circona está en presencia de agua. Por este motivo se emplea el dopante con una cantidad molar del 3%, consiguiendo así un equilibrio entre las buenas propiedades y la resistencia a la degradación hidrotérmica [9].

Existen otros estabilizantes de la circona tetragonal, como son el calcio, el magnesio, el cerio o el titanio. El cerio es un interesante dopante debido a que induce en la circona una alta tenacidad de fractura y un excelente comportamiento frente al envejecimiento. Sin embargo, a pesar de requerir unos tiempos y temperaturas de sinterizado similares a los de la circona estabilizada con itria, en la circona dopada con cerio se genera un tamaño de grano grande, lo cual da problemas a la hora de conseguir elevadas resistencias. Por este motivo la resistencia de la circona dopada con itria es siempre superior que la dopada con cerio [10]. Un hecho interesante sería el de combinar la itria y el cerio para así conseguir elevadas resistencias de fractura y buen comportamiento al envejecimiento.

1.3.3. Tipos de circona

Los materiales cerámicos de circona son referidos comúnmente como ZTC (ZrO₂ Toughened Ceramics). Dentro esta categoría de cerámicos se encuentran 3 subcategorías:

- La circona **TZP** (Tetragonal Zirconia Polycrystals), material compuesto por una fase tetragonal casi al 100%, que se estabiliza con itria o cerio, designándose con los prefijos "Y" o "Ce" respectivamente y un número que representa la concentración en porcentaje molar de dicho óxido (3Y-TZP representaría una circona tetragonal policristalina estabilizada con 3% molar de Itria). Tiene un amplio rango de aplicaciones debido a su alta resistencia a fractura (1GPa) aunque su tenacidad de fractura es moderada (4-5 MPa m^{1/2}).
- La circona **PSZ** (Partially Stabilized Zirconia), material obtenido mediante la adición de altas concentraciones de óxidos estabilizantes (8-10%mol), generalmente magnesia (MgO) o calcio (CaO) y sinterizado a alta temperatura (1600°C). Este material posee una microestructura con grandes granos cúbicos confiriéndole una alta tenacidad a la fractura (8-10 MPa m^{1/2}), pero tienen una resistencia inferior a la Y-TZP.
- La circona **DZC** (Dispersed Zirconia Ceramics), material compuesto obtenido por la dispersión de circona tetragonal (5-30% en peso) en una matriz cerámica, donde las propiedades variarán según la transformabilidad de la circona dispersada. El ejemplo más conocido de estos materiales es ZTA (ZrO₂ Toughened Alumina) debido a un efecto sinérgico de la circona y la alúmina.

Dentro de los diferentes tipos de circona, se hace especial interés en el TZP dopado con 3% molar de itria, puesto que es la circona empleada en los implantes dentales.

Circona 3Y-TZP

En la figura 6 se puede apreciar lo que comúnmente es aceptado como el diagrama de fases para el sistema ZrO₂ – Y₂O₃. A pesar de ello, hay que tener en cuenta que los límites de la zona de existencia de las fases cúbica y tetragonal no son conocidos con exactitud, es decir, existe una incertidumbre de al menos 3% en la proporción de fases presentes.

Analizando el diagrama se puede observar que la transformación eutectoide se produce a una temperatura de 565°C (considerablemente baja) y que no se produce en condiciones de enfriamiento típicas del procesado de estos materiales, debido a que por debajo de 1200°C la difusión catiónica es muy lenta. También en este diagrama se puede ver que la región de coexistencia de las fases tetragonal y monoclinica está comprendida entre 1200°C hasta un valor un poco menor de 600°C, según la cantidad de itria añadida.

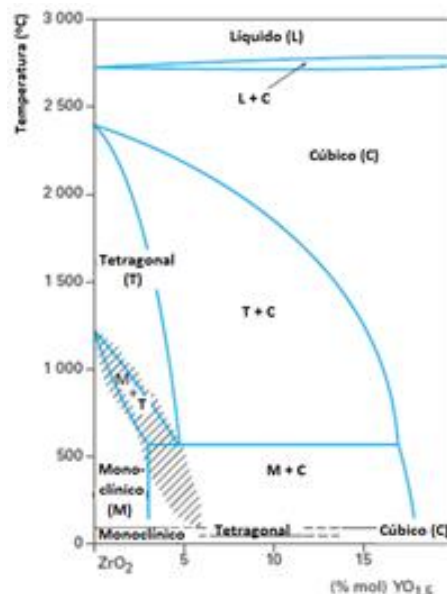


Fig. 6. Diagrama de fase ZrO₂-Y₂O₃

1.4. Propiedades

La zircona es una cerámica con excepcionales propiedades, como se ha comentado previamente. Tiene una elevada resistencia mecánica, una elevada dureza y una buena resistencia al desgaste. Además, se puede apreciar que es un buen aislante eléctrico y tiene baja conductividad térmica. También es un material que posee una buena resistencia a la corrosión, un bajo coeficiente de expansión térmica y un módulo elástico similar al del acero [18]. Cabe destacar asimismo su elevada temperatura de fusión y el hecho que es conductor del oxígeno. Esta última característica es, en ocasiones, dependiendo de la aplicación, un inconveniente.

Como se ha dicho precedentemente, hay diferentes materiales cerámicos de zircona, así pues, las propiedades van a variar un poco dependiendo del tipo de cerámico. Aquí se presenta una tabla (Tabla 2) con diferentes propiedades y sus valores en función del tipo de cerámica:

Propiedad	Y-TZP	Ce-TZP	ZTA	Mg-PSZ
Densidad (g·cm ³)	6.05	6.15	4.15	5.75
Dureza (GPa)	13	9	15	10
Resistencia a la flexión (MPa)	1000	350	500	800
Resistencia a la compresión (MPa)	2000	-	-	2000
Módulo de Young (GPa)	205	215	380	205
Relación de Poisson	0.3	-	-	0.23
Tenacidad a la fractura (MPa·m ^{1/2})	9.5	15-20	4-5	8-15
Coef. expansión térmica (x10 ⁻⁶ °C)	10	8	8	10
Conductividad térmica (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	2	2	23	1.8

Tabla 2. Propiedades de la zircona

1.5. Transformación de fase tetragonal a monoclinica (t-m)

La transformación de fase tetragonal-monoclinica es la más importante debido a que es la causante de la mejora de la resistencia a propagación de grietas. Una aproximación termodinámica, reportada por Lange describe la transformación de una partícula tetragonal esférica en términos del cambio de energía libre:

$$\Delta G_{t-m} = \Delta G^c + \Delta U_{se} + \Delta U_s$$

Donde:

- ΔG^c es la diferencia de energía libre entre la fase tetragonal y monoclinica, fuerza motriz de la transformación ya que es negativa para temperaturas inferiores a la temperatura de equilibrio. Este término depende de la temperatura y de la composición (concentración de vacantes).
- El término ΔU_s (>0) es el cambio en energía asociada a la formación de nuevas superficies donde ocurre la transformación.
- Finalmente, ΔU_{se} (>0) hace referencia al cambio de energía de deformación asociada al cambio de volumen y de forma debido a la transformación. Este término 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 compresión incrementará el valor de la energía de deformación, haciendo más difícil la transformación, mientras que tensiones de tracción o cizalla producirán el efecto contrario, favoreciendo la transformación [11].

Al ser de naturaleza martensítica, el cambio de estructura involucra el movimiento simultáneo y cooperativo de átomos a una distancia menor al diámetro de un átomo, lo que produce un cambio abrupto en los parámetros de red. La transformación ocurre por una deformación de cizalla pura que forma un plano común entre la fase inicial (tetragonal) y la fase formada (monoclinica) (Fig. 7) [12] [13].

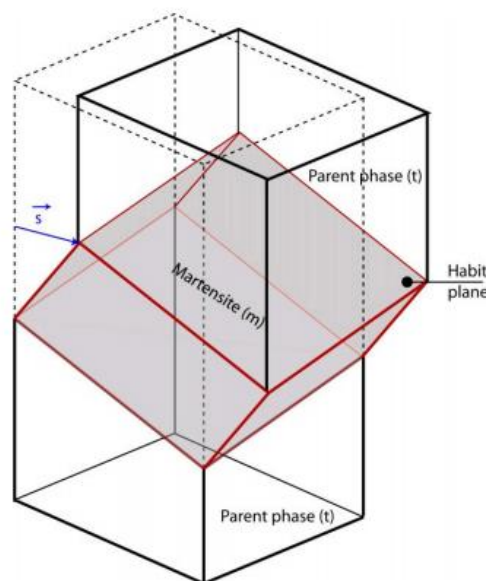


Fig. 7. Cambio de la red cristalina debido a un esfuerzo de cizalla [11].

1.6. Mecanismo de aumento de tenacidad

El factor de intensidad de tensiones en la punta de la grieta para un material cerámico depende de la suma algebraica del factor de intensidad de tensiones aplicado (debido a cargas externas) más el factor que incluye los mecanismos de aumento de tenacidad con los que cuenta el material (microagrietamiento, punteo entre las caras, desvío de la trayectoria de la grieta o transformación de fase). Estos mecanismos disminuyen el factor de intensidad de tensiones aplicado en la punta de la grieta, por lo que la tenacidad del material se ve aumentada.

En el caso de la circona, el mecanismo de cambio de fase es el principal mecanismo de aumento de tenacidad. Este fenómeno ocurre debido a que, durante la propagación de la fisura, los granos de circona que están en fase tetragonal se transforman en monoclinico, y al hacerlo se genera un campo de tensiones de compresión asociado al aumento de volumen debido al cambio de fase. Esta compresión se opone a la propagación de la fisura e induce una tenacidad adicional al material. Cuando la transformación tiene lugar sin restricciones (polvo de circona), el cambio de fase y la expansión volumétrica ocurren libremente. Sin embargo, en el caso del cerámico sinterizado, la matriz impone restricciones a la dilatación volumétrica, siendo esta la responsable del incremento en la tenacidad de fractura del material (Fig. 8 y 9).

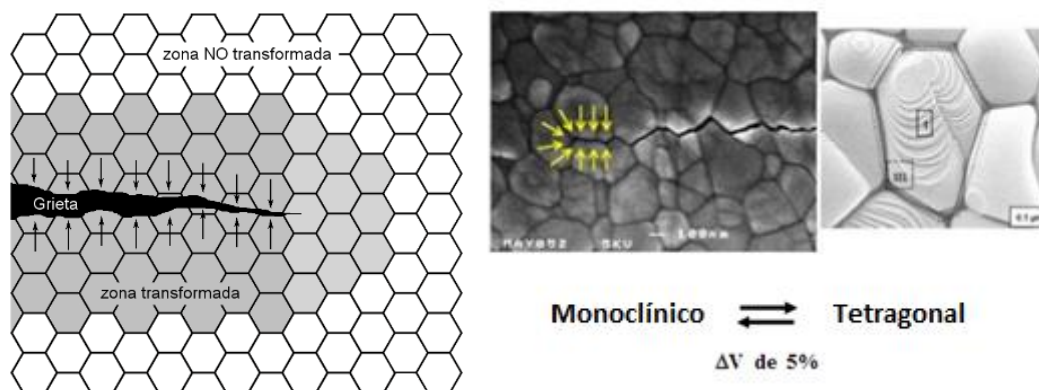


Fig. 8 y 9. Mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase t-m

El mecanismo de aumento de tenacidad puede resumirse como:

1. El campo de tensiones delante de la punta de la grieta induce la transformación de la fase tetragonal metaestable.
2. La transformación ocurre de forma instantánea, acompañada de un aumento de volumen.
3. El cambio de volumen de la zona transformada genera tensiones residuales de compresión.
4. El factor intensidad de tensiones se ve afectado por unas fuerzas de sentido contrario provenientes de los granos que han sido transformados, que generan un factor intensidad de tensiones negativo, el cual contrarresta el efecto del factor intensidad de tensiones en la punta de la grieta y hace disminuir su valor.

1.7. Degradación hidrotérmica

El mecanismo responsable del aumento de la resistencia a la fractura es el de la transformación de fase tetragonal a monoclinica, producto de la tensión alrededor de la punta de la grieta durante su propagación. A pesar de ello, la transformación t-m puede darse de forma espontánea en la superficie del material bajo ciertas condiciones, lo que va a llevar a un empeoramiento de las propiedades mecánicas a largo plazo. Este fenómeno es conocido como degradación hidrotérmica o degradación a bajas temperaturas (LTD, en inglés Low Temperature Degradation), y ha causado un gran interés debido al gran número de fallos en prótesis de circona en los últimos años [14].

1.7.1. Mecanismos de degradación

La circona en determinadas condiciones es muy sensible a la presencia de agua tanto en forma líquida como en forma vapor, debido a que ésta puede inducir el cambio de fase de los granos superficiales de circona desde la estructura tetragonal metaestable, a la estructura monoclinica.

Esta transformación induce también microgrietas intergranulares debido al cambio de volumen que acompaña a la transformación de fase (Fig. 10) que se ha explicado previamente.

Este fenómeno suele ocurrir a temperaturas de entre 100 °C y 300 °C, pero existen diversos estudios que presentan pruebas irrefutables de su existencia a la temperatura corporal en implantes ortopédicos de prótesis de cadera de 3Y-TZP que fueron extraídos después de varios años *in vivo*.

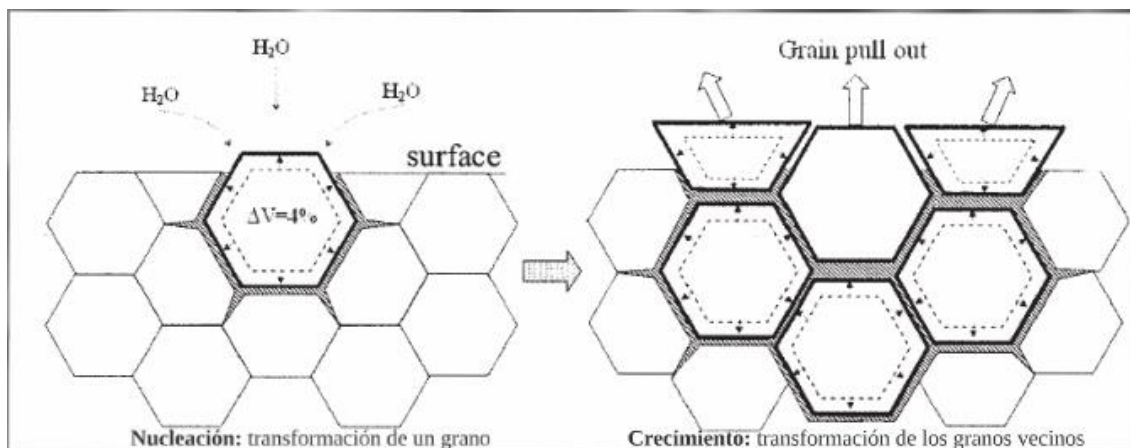


Fig. 10. Transformación de fase t-m causada por la degradación hidrotérmica.

Desde el descubrimiento del fenómeno se han propuesto diversos mecanismos para explicar las distintas observaciones que lo caracterizan, como, por ejemplo: el mecanismo de corrosión y la transformación por desestabilización, o la formación de $Y(OH)_3$. El mecanismo aceptado en la actualidad es el de aniquilación de vacantes por la difusión de especies provenientes del agua [15].

Y dado que la circona posee una elevada densidad de vacantes que depende de la concentración de dopante, la reacción que tiene lugar es por difusión de la vacante y/o los iones OH^- . Por un lado, aniquila vacantes, y por el otro introduce iones en la estructura cristalina, mayormente en la superficie. Cuando la concentración de vacantes se reduce suficiente, se produce la transformación t-m.

Este mecanismo solo requiere la difusión de vacantes de oxígeno y/o los iones de OH^- , cuyas movilidades son suficiente elevadas a bajas temperaturas. Eso explica el efecto del contenido del dopante y del tamaño de grano en la velocidad de degradación [6].

1.7.2. Factores que influyen en la degradación

Los factores que influyen en la degradación son aquellos que afectan la estabilidad de la fase tetragonal a temperatura ambiente. Las principales son las siguientes:

Tamaño y forma de grano

Uno de los principales factores que influyen en la transformación t-m es el tamaño crítico del grano tetragonal. En el caso de superar dicho tamaño, la transformación t-m sucede de forma espontánea. Esta relación viene dada a causa de la competición entre la energía de superficie específica de las fases tetragonal y monoclinica y la energía asociada al cambio de volumen.

Porosidad

La porosidad es un factor importante a considerar, debido a que un material con poros superficiales permite a las moléculas de agua una vía fácil para acceder al interior del material, lo cual permitirá un rápido desenlace de los granos, llevando así a la disminución de las propiedades mecánicas.

Cantidad y distribución del estabilizante

La concentración del óxido dopante influye en la velocidad de degradación a causa de su relación directa con el número de vacantes de oxígeno en la estructura. Para desestabilizar un grano tetragonal más fácilmente, una interacción con un mayor número de iones oxígeno o OH^- serán necesarios.

Además, una mala distribución del estabilizante puede influir en la degradación: una distribución heterogénea llevará a la formación de zonas pobre en dopantes, que actuarán como puntos de nucleación con una menor concentración de vacantes.

Tensiones residuales

El estado de tensiones de los granos es el factor más importante a la hora de determinar su estabilidad. Las tensiones residuales de cizalla y tracción desestabilizan la fase tetragonal, permitiendo así la transformación t-m. En cambio, las tensiones residuales de compresión la estabilizan. Los factores previos producen cambios en el estado de tensiones de los granos, y por lo tanto en su susceptibilidad a la degradación [16].

1.7.3. Velocidad de la transformación t-m durante la degradación

La cinética de degradación puede ser expresada por la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para procesos de nucleación y crecimiento [17]:

$$V_m = 1 - \exp(-(b.t)^n)$$

Donde,

- V_m es la fracción de fase monoclinica (material que ya ha transformado).
- t es el tiempo de exposición al agua (tiempo de 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, determinado por las características microestructurales del material y tomando valores entre 0.5 y 4.
- b es un parámetro que depende de la temperatura y que sigue la ley de Arrhenius.

La transformación t-m es martensítica, es decir, se caracteriza por no depender de la temperatura. Pero esta transformación es activada por la difusión de las especies químicas derivadas del agua, proceso el cual se activa térmicamente. Por otra parte, existen sitios preferenciales para la nucleación de fase monoclinica, como los granos inestables por su bajo contenido en itrio, mayor tamaño de grano o por la existencia de mayores tensiones residuales de tracción o cizalla. Al nivel micrométrico, el mecanismo de degradación hidrotérmica es el siguiente:

- 1- La fase monoclinica se nuclea en la superficie de un grano a consecuencia de la desestabilización por la acción del agua.
- 2- Esta fase en placas de martensita se dispone en bandas paralelas para minimizar el cambio de forma de la transformación.
- 3- La placa de martensita es detenida en el borde de grano, generando tensiones locales en el grano inferior. Estas tensiones inducen el microagrietamiento debido a la componente de cizalla de la transformación.
- 4- Este microagrietamiento produce la descohesión de los granos. Esta relajación de las tensiones residuales produce una gran reducción de la energía de la transformación, por lo que estos granos pueden transformar libremente.
- 5- Finalmente, la transformación total de los granos se da por la formación de placas martensíticas con un plano de hábito aproximadamente paralelo a la placa inicial del grano superior. Este mecanismo es asistido por la desestabilización de la fase tetragonal por la presencia de agua.

1.8. Aplicaciones de la circona

Para poder analizar bien los distintos tipos de aplicaciones que tiene la circona, se debe diferenciar entre los cerámicos que incluyen ZrO_2 en su estructura para mejorar sus propiedades, (ZrO_2 no es el componente mayoritario de la pieza) y los cerámicos que son hechos mayoritariamente de ZrO_2 , siendo éste el componente principal de nuestra cerámica.

Aquellas donde el ZrO_2 no es el componente principal son sobretodo utilizadas en tres aplicaciones: refractarios, pigmentos en pinturas y abrasivos. Las cerámicas basadas en ZrO_2 como componente mayoritario se utilizan más para aplicaciones tales como: piezas resistentes al desgaste (cuchillos y tijeras), piezas resistentes a corrosión (válvulas, sellantes, bombas), piezas en procesos de conformado a elevadas temperaturas y presiones, recubrimientos (de componentes motores aeroespaciales), biomateriales (Prótesis de cadera), electrónicas (Electrolitos sólidos) y joyería (circonitas). A continuación se detallan un poco más estas aplicaciones [18].

La circona es muy útil en cuchillos y tijeras debido a su alta dureza, resistencia al desgaste y su baja conductividad térmica. Cuando es necesario cortar materiales resistentes como el Kevlar o cortar grandes cantidades de papel (que a menudo contienen trazas de minerales) se necesitan materiales con estas propiedades para que puedan soportar la abrasión o desgaste del filo de corte. Otras aplicaciones similares son las láminas para el corte de hojas de plástico, cinta magnética y otros materiales duros o abrasivos. También es utilizada en herramientas de corte y en discos abrasivos.

Se encuentra dióxido de circonio en válvulas, sellantes y bombas debido a que el manejo y transporte de mezclas y productos químicos agresivos presentan graves problemas. Las altas temperaturas y el flujo de alta presión conducen a condiciones y atmósferas muy reactivas y abrasivas.

Por su alta resistencia y alta dureza la circona permite ser utilizada en implantes como los de cadera o dentales. La capacidad de poder ser pulido con un buen acabado superficial es otra de sus ventajas para ser usado en estos implantes. Sin embargo, la propiedad clave para este tipo de aplicaciones es la inercia química del óxido que con el medio fisiológico reduce el riesgo de infección confiriéndole al material biocompatibilidad. Por esta razón, sólo circona fabricada con materiales de baja radiactividad se puede utilizar en esta aplicación.

El polvo de circona (monoclínica y parcialmente estabilizado) se utiliza en aplicaciones refractarias donde es necesario mejorar la resistencia al choque térmico y la resistencia a la abrasión de otros componentes. Estos materiales se emplean por ejemplo en las placas de la puerta corredera para el paso del acero.

Existe un grupo particular de circona cúbicas que se producen a partir de la fusión de circona con dopantes. Dicho proceso forma unas piedras preciosas sintéticas que pueden simular diamantes, rubíes, topacios y esmeraldas.

Dentro de la industria aeroespacial y cerámica, el dióxido de circonio es muy utilizado como revestimiento de elementos exteriores de las naves con el fin de conferirles resistencia a la

abrasión. De manera análoga también es utilizado en la industria nuclear como revestimiento de combustibles en plantas nucleares.

Es interesante comentar el caso de alúmina reforzada con circona, una cerámica técnica que combina las mejores propiedades de la circona (elevada tenacidad) y de la alúmina (gran dureza). Su principal ventaja al mezclar los polvos de dichas cerámicas es que no son solubles, por lo que la combinación de ambas cerámicas permite obtener un material compuesto bifásico.

1.8.1. Implante dental

El implante dental, es una prótesis utilizada en odontología para sustituir la raíz faltante de un diente. Suele tener forma roscada y estar fabricado con materiales biocompatibles (normalmente titanio o algún cerámico) que no producen reacción de rechazo y permiten su unión al hueso. Dicha adhesión puede ser estimulada también mediante tratamientos superficiales que permiten que la superficie de dicho implante presente diferentes texturas y recubrimientos con el objetivo de facilitar la creación de hueso (osseointegración).

Un implante dental se compone de 3 elementos: módulo de cresta, cuerpo y ápice (Fig. 11).

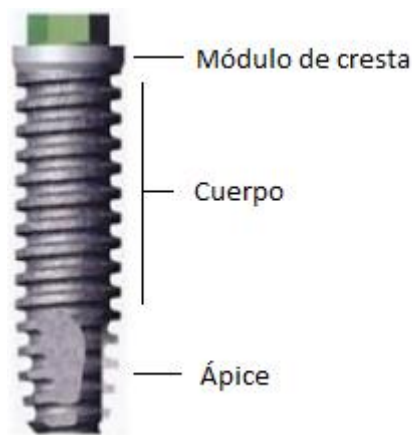


Fig. 11. Partes de un implante dental.

Los implantes se diferencian en 4 tipos en función de su fijación al hueso: subperiósticos, pterigoideos, cigomáticos y endoóseos.

En cuanto a los materiales con los que se fabrican los implantes, hoy en día, destacan el titanio y los materiales cerámicos (Fig. 12 y 13). El titanio es el material más empleado actualmente para implantes por su alta estabilidad química y buenas propiedades de biocompatibilidad. Raramente son estos implantes de titanio puro. Normalmente están compuestos de titanio aleado con aluminio y/o vanadio, hecho que permite mejorar las propiedades mecánicas del implante [25]. Mecánicamente, dichas aleaciones poseen una dureza que les permite soportar las elevadas cargas oclusales producidas durante la masticación. También cuentan con un módulo elástico superior al del hueso. En los implantes dentales de titanio se puede emplear también hidroxiapatita para cubrir la superficie de los implantes.

Los materiales cerámicos utilizados en la fabricación de implantes dentales son principalmente el óxido de aluminio monocristalino y la circona. Además de ser materiales biocompatibles, tienen una estética mucho más parecida a los dientes y muy buenas propiedades mecánicas.



Fig. 12 y 13. A la izquierda: implante de titanio. A la derecha: implante de circona.

El material del que esté hecho el implante también tiene un alto impacto económico. Actualmente en España se pueden encontrar implantes de distintas calidades y diseños. Considerando solo aquellos que pasan las normativas y certificaciones sanitarias exigidas por la Unión Europea se constata que los precios de los implantes de titanio (sin cirugía) oscilan entre los 200 y los 400€. En cuanto a los implantes de circonio, que son mucho menos habituales, estos tienen un precio de entre 275 y 550€ en función también de su diseño y calidad. Así pues, se observa que los implantes de circonio, a día de hoy, son un 30-40% más caros que los de titanio, lo cual supone un aumento económico importante.

A nivel morfológico cabe destacar que los implantes de circona están diseñados como una única pieza mientras que los de titanio están diseñados como dos piezas que se montan. A nivel bacteriano esto es una clara ventaja de los implantes de circona ya que reduce el problema de acumulación de bacterias en dicha junta y evitando así el riesgo de que se infecte. Sin embargo, este hecho es considerado problemático por algunos dentistas ya que le resta grados de libertad y hace la colocación del implante más problemática.

1.9. Problemas que presenta la circona en la actualidad

Como se ha ido comentando previamente, la circona es una cerámica estructural muy interesante, pudiendo ser aplicada en una gran variedad de campos gracias a sus excelentes propiedades. A pesar de ello, en la actualidad, esta cerámica avanzada sigue presentando una serie de problemas que pueden deteriorar su comportamiento y en los que se está investigando a día de hoy.

Determinación de su tenacidad a la fractura

La circona dopada con itria tiene una buena tenacidad de fractura y una resistencia a la rotura superior a la de cualquier otro óxido cerámico. La determinación exacta de su tenacidad de fractura está siempre sujeta a controversia puesto que en muchas ocasiones el valor reportado se ha obtenido por indentación Vickers, y éste es un método sometido a diversas limitaciones inherentes al método de indentación. Un problema adicional, que no presentan otros materiales para la aplicación del método de indentación, es que el mecanismo de deformación supuesto debajo del indentador no es solamente deformación plástica sino también transformación de fase. Adicionalmente la circona dopada con itria es susceptible a la fatiga estática, o sea, la propagación subcrítica de grietas asistida por el medio. Es decir, durante los pocos segundos que transcurren entre la producción de las grietas por indentación y su observación en el microscopio, las grietas de indentación pueden propagarse de forma subcrítica, de manera que la medida de éstas puede subvalorar la tenacidad de fractura. Es aconsejable en la medida de K_{IC} por indentación de la circona dopada con itria el uso de una gota de aceite en la zona donde se realizará la indentación. De este modo, al ser el aceite un líquido muy viscoso, se imposibilita su penetración en la fisura, y a su vez, evita el contacto directo de la grieta con aire húmedo.

Este fenómeno es conocido desde hace años y en la literatura cerámica recibe el nombre de fatiga estática, fractura retardada, propagación subcrítica de grietas... Este fenómeno es distinto a la degradación hidrotérmica. Esta última es la degradación superficial que sufre el material en ambientes húmedos mientras que la propagación subcrítica de fisuras se caracteriza por hacer que una grieta bajo una carga subcrítica se propague en un determinado ambiente. Su causa es la degradación que ejerce sobre el material el agua ambiental, facilitando la propagación de fisuras preexistentes. Esto se pone de manifiesto viendo la influencia que tiene el grado de humedad en la disminución de la resistencia a fractura. Así, en agua el efecto de fatiga estática es mucho más acusado que en aire y es inexistente en nitrógeno seco o en vacío.

En los materiales de base circona, como es el caso de este estudio, la acción del medio se centra en la degradación de la fase circona tetragonal, que es la responsable del aumento de tenacidad observado en estos materiales. Así pues, esta penetración de agua que causa la transformación t-m (tetragonal-monoclínica) genera, a su vez, un deterioro de las capas superficiales, pero a diferencia de la propagación subcrítica ocurre sin la presencia de tensiones aplicadas. Por tanto, son dos fenómenos distintos. Obviamente puede existir interacción; en los dos efectos el material se somete a tensión en un ambiente en presencia de vapor de agua. Actualmente, en el caso de implantes dentales de circona, estos fenómenos deben tenerse en cuenta ya que el implante está en contacto con un fluido corporal que contiene agua. Por tanto, los dos fenómenos mencionados, degradación hidrotérmica y propagación subcrítica de grietas, pueden en principio ocurrir lo que podría disminuir paulatinamente la resistencia de la circona.

Circona translúcida

La circona, a pesar de presentar ventajas con respecto a los implantes de titanio en cuanto a la estética (tienen un color parecido al de los dientes), siguen teniendo un inconveniente ya que estos no disponen del color translúcido que se aprecia en el esmalte de los dientes. Por este motivo las coronas de circona se recubren con un esmalte. Esto se debe a que el dióxido de circonio cuenta con una alta opacidad en el espectro de luz visible y en el infrarrojo cercano. Su aparente efecto opaco está asociado a la presencia de microporos, al tamaño de partícula mayor que el de la longitud de onda de luz visible y al bajo índice de refracción de las partículas y de la matriz [19].

Desde que se empezó a utilizar la circona para este tipo de aplicaciones, la búsqueda por conseguir la translucidez de la circona para así asemejarse más a un diente natural de manera que no sea necesario la aplicación del esmalte ha sido objeto de diversos estudios. El problema es que, la translucidez de la circona depende de diferentes factores que se comentarán a continuación [20]:

- Las variaciones en las distribuciones de los tamaños de grano afectan a la porosidad final, y, por lo tanto, a la translucidez del material.
- La metodología de prensado influye en la homogeneidad y la distribución de la densidad del material. Las condiciones de prensado pueden, pues, dar lugar a diferencias de resistencia y translucidez.
- El coloreado del óxido de circonio, el cual se realiza previamente al sinterizado final para que así los agentes colorantes sean absorbidos por el óxido de circonio, puede afectar también a la translucidez del material.
- El sinterizado final también tendrá un peso importante en la translucidez del material, ya que, dependiendo del tiempo de sinterizado, el tamaño de grano variará, afectando así a la translucidez.

Actualmente ya hay varias empresas especializadas en implantes dentales que han conseguido obtener diferentes tonalidades de blanco y de translucidez (Fig. 14).



Fig. 14. Mismo diente con diferente translucidez. [21]

La empresa Tosoh, la cual vende actualmente polvo de circona translúcida para obtener circona translúcida, es una multinacional japonesa que consiguió duplicar la translucidez de los implantes de circona convencionales (Fig. 15).

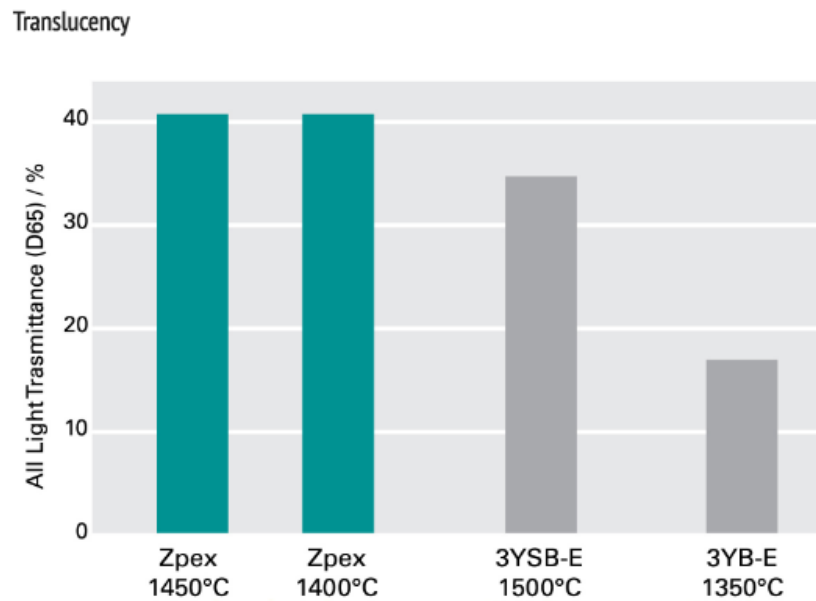


Fig. 15. Aumento de translucidez conseguido por la empresa Tosoh [22].

Oseointegración

En el caso del implante dental, la base del implante se sitúa en el hueso maxilar. Durante un tiempo que suele ser de tres meses, ocurre el proceso de oseointegración en el cual crece tejido alrededor del implante. Para que esto ocurra rápidamente es necesario que la topografía y composición de la superficie del implante sean las más adecuadas. Varias modificaciones químicas y físicas han sido desarrolladas en la superficie, con el objetivo de reducir el tiempo de oseointegración. En estos momentos no se conoce con certeza cuál es el tipo de rugosidad óptima para que la adhesión entre implante y tejido sea máxima en un tiempo mínimo.

Uno de los problemas más comunes es la periimplantitis, o sea, la afectación inflamatoria de tejidos blandos que rodean al implante con destrucción del tejido óseo de soporte del implante (pérdida de hueso envolvente). Cuando la presencia de bacterias provoca cambios inflamatorios reversibles en los tejidos blandos que rodean el implante se llama mucositis y cuando la inflamación además afecta al hueso que rodea el implante se llama periimplantitis. El tratamiento recomendado en clínicas dentales en la mayoría de las ocasiones consiste en la extracción del implante.

Las superficies de óxido de circonio mostraron una reducción significativa de la presencia de bacterias, y este hecho es importante para la salud de los tejidos blandos periimplantares.

Sin embargo, el hecho de que el aumento de rugosidad de la superficie del implante dental mejore la adhesión al hueso supone un inconveniente en los implantes de óxido de circonio, debido a que, al aumentar la rugosidad las propiedades mecánicas, como la resistencia a fractura, pueden disminuir.

A pesar de que varios estudios hayan demostrado una elevada tasa de éxito para implantes dentales de titanio, es importante considerar que los componentes de titanio pueden llegar a ser vistos y causar una decoloración de la encía.

Objetivos

En el presente proyecto se estudia la influencia de la degradación hidrotérmica característica de la cerámica dental 3Y-TZP sobre la resistencia de probetas agrietadas de este material. Las grietas se introducen de forma artificial mediante indentación Vickers. Este estudio se realiza con el objetivo de clarificar el efecto del agua en la resistencia de una probeta con una grieta superficial.

El principal resultado encontrado ha sido demostrar que en presencia de una grieta los tratamientos de degradación hidrotérmica, que siempre disminuyen la resistencia de probetas lisas, por el contrario, aumentan la resistencia de probetas agrietadas. Se analizan estos resultados con la ayuda de observaciones microestructurales y de los resultados de resistencia mecánica obtenidos al realizar tratamientos de recocido sobre las probetas indentadas y sobre probetas degradadas.

Parte experimental

Una vez contextualizado el sujeto y los objetivos del proyecto, y habiendo conocido el material sobre el que se hará el estudio, se procede a realizar el desarrollo experimental, en el cual se harán una serie de ensayos para poder estudiar, como se ha comentado previamente, el comportamiento de la circona bajo distintas condiciones.

3.1. Procedencia de las barras

Las barras de circona estabilizada con itrio fueron fabricadas hace años en Japón por la empresa Kyocera y entregadas a la empresa AMES (Aplicaciones de Metales Sinterizados S.A.) para su utilización en la fabricación de un componente solicitado por IBM. AMES fue fundada en 1951 y con sede en Sant Feliu de Llobregat (Barcelona) se dedica principalmente a la fabricación y venta de componentes metálicos sinterizados. Es una empresa internacional con centros productivos en España, Hungría y Estados Unidos y centros de distribución, venta y asistencia técnica en más de 50 países. Al anularse el pedido de IBM, la empresa donó al grupo de investigación CIEFMA (*Centre d'Integritat Estructural i Fiabilitat del Materials*) un gran número de barras de circona cuyo valor puede estimarse del orden del centenar de miles de euros. De los análisis realizados previamente del material se encontró que contiene 2.8 % molar de itria.

3.1.1. Propiedades mecánicas de las barras

Dada la escasez de tiempo para trabajar en el laboratorio debido a su traslado del campus Sud al campus del Besòs, no se ha realizado una caracterización de todas las propiedades del material. A pesar de ello, y puesto que las barras ya se habían estudiado por el equipo técnico del CIEFMA, se han podido obtener los datos relacionados con la resistencia a fractura.

Dicho valor para la resistencia de fractura a flexión es de 1039 ± 99 MPa de desviación estándar.

3.2. Preparación de las probetas

Una vez conocido el material y sus propiedades mecánicas, se procedió a realizar la preparación de las barras de circona para posteriormente ensayarlas.

3.2.1. Limpieza barras

Dado que las barras estaban en condiciones sucias debido a que han estado almacenadas en una sala donde había polvo, se va a realizar una limpieza superficial con la ayuda de acetona y cuchillas de aluminio. Además de suciedad se puede observar en muchas de ellas una capa de algún tipo de pegamento. Para facilitar la debilitación del pegamento, y así facilitar la limpieza de las barras, se ha realizado un baño de las barras en acetona con ultrasonidos, durante 1 hora.

Una vez finalizado el proceso de limpieza, se ha llegado a obtener un total de 70 barras de circona limpias.

3.2.2. Corte y pulido

Para poder realizar diferentes tipos de ensayo se decidió cortar discos de aproximadamente 1mm de espesor a partir de las barras de circona para tener diferentes tipos de probetas. Asimismo, con discos de circona se puede asegurar mejor que la indentación se realiza perpendicularmente a la superficie, lo cual será interesante para poder estudiar la tenacidad por indentación.

Para realizar los cortes de las barras se ha utilizado un disco de corte adiamantado, suficientemente resistente para poder cortar el material. Se han hecho cortes paralelos, a una distancia de alrededor de 1mm entre ellos, obteniendo un número de discos siempre superior a 10 para cada barra (Fig. 16) (hay que considerar que parte de la barra estaba sujeta al soporte para mantener fija la barra).



Fig. 16. Discos de zircona obtenidos a partir de las barras.

Una vez obtenidos los discos, para poder estudiar fenómenos superficiales es necesario realizar un proceso de pulido con diferentes paños. De este modo se tendrán las superficies lisas y libres de defectos significativos.

El pulido de los discos se realiza solo en una cara del disco, que será la que se indentará. Se empezó con un desbaste, con un papel de carburo de silicio, para eliminar las imperfecciones más grandes generadas al final del proceso de cortado con la sierra. De este modo se eliminan los defectos “macro” y los discos ya están preparados para pulir la superficie.

Así pues, se prosiguió con pulidos de 1 minuto en una pulidora, utilizando diferentes paños empezando con MD220, hasta MD1200, pasando por MD550 (Fig. 17) (MD es la marca del paño. El número que lo acompaña es la cantidad de diamante por pulgada cuadrada que se utilizan en el paño para pulir). Y finalmente se utilizaron paños de 6 micras y de 3 micras, cada uno con su pasta de pulir.



Fig. 17. Proceso de pulido con el paño MD550

Una vez finalizado el proceso de pulido, se obtuvieron 60 discos listos para ser indentados.

3.2.3. Indentación

En una indentación Vickers se presiona una punta llamada indentador que tiene la forma de una pirámide cuadrada invertida con una carga determinada sobre la superficie de la probeta dejando una marca o impresión sobre el material (Fig. 18). Al retirar el indentador se puede observar el daño producido sobre la superficie, lo cual tiene un efecto drástico sobre la resistencia mecánica. La indentación se practicó justo en la parte de la superficie de la barra que iba a ser sometida después a la máxima tracción, y a una distancia equidistante de ambos extremos. De esta forma, si el daño producido es claramente superior a los defectos naturales existentes en la probeta, en el ensayo de flexión se romperán por este punto (Fig. 19). Es decir, siempre que sea el mayor defecto y dado que las barras son de un material frágil, en este defecto será donde siempre empezará a romper la barra.

Además, el hecho de que el indentador tenga forma piramidal creará un defecto biaxial, generando grietas que se entrecruzan formando una cruz.

La punta del indentador Vickers siempre es de diamante para poder deformar cualquier otro material por duro que pueda ser.

Estos ensayos generalmente se realizan para determinar la dureza de los materiales.

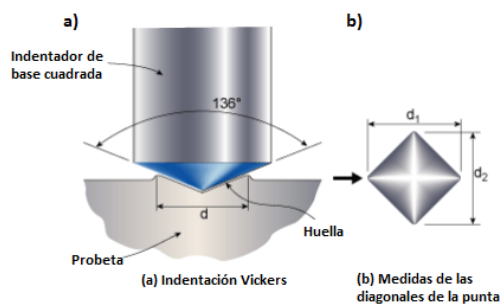


Fig. 18. Detalles de una indentación Vickers

Fig. 19. Indentación de una barra de circona.

En el caso de las barras de circona, se decidió realizar unas marcas en la barra para que, de este modo, fuese más sencillo tener localizada la indentación.

Se utilizaron diferentes soportes para realizar las indentaciones dependiendo de si trabajaba con las barras o con los discos (Fig. 20).



Fig. 20. A la izquierda: soporte utilizado para los discos. A la derecha: soporte utilizado para las barras.

Las indentaciones que se realizaron fueron con fuerza de 10 y 30 kg, haciendo pues indentaciones HV10 y HV30. Al finalizar las indentaciones, y con la ayuda del microscopio óptico, se analizaron las huellas para ver que se habían realizado correctamente (Fig. 21, 22 y 23).



Fig. 21, 22 y 23. A la izquierda: indentación HV10 en una barra. En el centro: indentación HV30 en una barra. A la derecha: indentaciones HV10 y HV30 en un disco.

Se puede apreciar que la indentación de la figura de la izquierda no está realizada de forma plano paralela. A pesar de ello, se ha podido asegurar que la indentación es el defecto más significativo de la barra.

En la figura del centro se puede ver que en indentaciones HV30, como es predecible, la marca es de mayor tamaño. Sin embargo, algunas probetas se ha podido observar el fenómeno llamado desconche (o sea la rotura de una capa fina superficial generada por unas grietas producidas durante la indentación que son paralelas a la superficie y que cuando se desvían hacia la superficie producen el desconche). Las grietas que producen este efecto se denominan sistema lateral de grietas.

En un primer momento se pensó que la punta del indentador de diamante podía estar deteriorada. Tras comprobar que la punta se encontraba en perfectas condiciones (Fig. 24) se empezaron a hacer una serie de hipótesis para explicar dicho fenómeno. Las hipótesis son las siguientes:

- A diferencia de las probetas indentadas HV10, al aumentar la fuerza de indentación se generan unas tensiones que facilitan la propagación hacia la superficie de las grietas laterales y generan el desconche.
- El hecho de que las probetas sean cilíndricas impide la indentación plano paralela perfecta. A pesar de la utilización de un soporte especial para mantener quieta la probeta, no se puede asegurar el centrado perfecto debido a la imposibilidad de mover la probeta o la punta adiamantada.

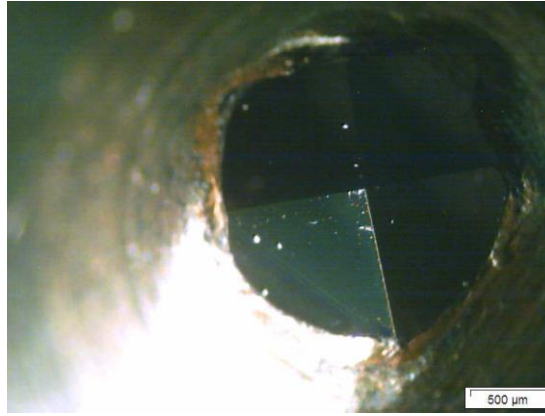


Fig. 24. Punta de diamante del indentador.

Visto que las indentaciones HV30 en barras generan desconche y que con las indentaciones HV10 para discos ya se tienen rombos perfectos, se analizarán los ensayos con probetas indentadas con carga de 10 kg.

3.2.4. Tratamientos térmicos

Una vez indentadas las probetas, se puede proceder a realizar los distintos tratamientos térmicos para después, ensayar las probetas y poder comparar los comportamientos bajo las distintas condiciones.

Los dos tratamientos térmicos que se van a utilizar van a ser el de degradación y el de recocido.

Antes de explicar el número de probetas que se utilizaron y con qué finalidad, se va a explicar cada uno de los tratamientos utilizados:

- Degradación: También llamado envejecimiento acelerado o degradación artificial, la degradación es el tratamiento térmico al que se someten materiales mediante el cual se consigue observar los efectos de la degradación a largo plazo en apenas unos días. El proceso consiste en insertar el material en cuestión en el autoclave (Fig. 25), aparato para esterilizar por vapor que consiste en un recipiente cilíndrico, de paredes resistentes, metálico, y con cierre hermético autoclave, en cuyo interior, que contiene un líquido, generalmente agua destilada, el objeto se somete a presiones y temperaturas elevadas sin llegar a hervir [23].



Fig. 25. Autoclave

- Recocido: El recocido es el tratamiento térmico mediante el cual se consigue la recuperación de las propiedades iniciales de un material el cual ha sufrido algún tipo de

modificación. Consiste en calentar el material hasta una determinada temperatura para después dejar que se enfríe lentamente, habitualmente, apagando el horno (Fig. 26) y dejando el material en su interior para que su temperatura disminuya de forma progresiva. El proceso finaliza cuando el material alcanza la temperatura ambiente. Los objetivos de este tratamiento son los de recuperar las propiedades mecánicas iniciales, mediante la eliminación de las tensiones residuales, la eliminación de dislocaciones y revertir cualquier fracción de fase monoclínica a fase tetragonal.



Fig. 26. Horno para recocido.

Para el caso de estudio, se realizaron tres tratamientos térmicos y una combinación de ellos para conseguir observar el comportamiento de las probetas. Así pues, se consideraron 3 caminos posibles:

- Probetas indentadas y posteriormente sometidas a un proceso de envejecimiento, a fin de observar cual es el efecto sobre la resistencia mecánica.
- Probetas indentadas y posteriormente recocidas, a fin de eliminar las tensiones generadas durante la indentación, y recuperar el comportamiento habitual de la zircona, salvo las grietas de indentación generadas.
- Probetas indentadas, degradadas y finalmente recocidas, a fin de ver si, a pesar de la degradación, con el proceso de recocido se recuperan las propiedades iniciales y se consigue obtener un comportamiento similar al de las probetas indentadas y recocidas.

La degradación se hace durante un periodo de 80h, que equivalen a más de 200 años según la ISO13356-2008, tiempo suficiente ya que excede con creces la vida media en la que podría estar en uso un implante dental. El tratamiento se hará a una temperatura de 130°C y una presión de 2 bares.

El recocido se hace a 1250°C durante 1h. Cabe comentar que la temperatura de sinterización de la zircona es de 1450°C, con lo cual, con el recocido a 1250°C no se puede asegurar una recuperación total de los granos tetragonales.

3.3. Ensayos mecánicos

Teniendo las probetas preparadas para poder estudiar sus propiedades y comportamientos, se procede a realizar los ensayos para poder obtener los datos necesarios para comparar las diferentes condiciones a las que han sido sometidas.

3.3.1. Flexión a 4 puntos

En la mayoría de materiales, el ensayo utilizado para describir el comportamiento tensión-deformación de dicho material es el de tracción. Sin embargo, en el caso de materiales frágiles como la zircona, dicho comportamiento no se describe mediante el ensayo de tracción por tres razones. En primer lugar, porque sería muy caro el ensayo de tracción, ya que supondría un coste y una dificultad elevados el hecho de preparar la probeta y el sistema de agarre (mordazas) para dicho ensayo en el caso de unas probetas tan duras. En segundo lugar, porque es difícil preparar y ensayar probetas de tracción con la geometría requerida. En tercer y último lugar, porque si la probeta y las mordazas no estuvieran perfectamente alineadas, y debido a que el material tiene una elevada rigidez, el ensayo acabaría siendo de flexión, imposibilitando así la aceptación de resultados como resultados de un ensayo a tracción. Por consiguiente, para caracterizar el comportamiento de dichos materiales, frecuentemente se emplea un ensayo de flexión, en el cual una probeta en forma de barra con sección rectangular o circular es flexionada usando una técnica de tres o cuatro puntos de aplicación de la carga.

Se denomina flexión al tipo de deformación que presenta un elemento estructural alargado en una dirección perpendicular a su eje longitudinal. El término "alargado" se aplica cuando una dimensión es preponderante frente a las otras ($b \gg h$, por ejemplo). Un caso típico son las vigas, las que están diseñadas para trabajar, principalmente, por flexión. El rasgo más destacado de este ensayo es que un objeto sometido a flexión presenta una superficie llamada fibra neutra tal que la distancia entre cualquier par de puntos contenidos en ella no varía con respecto al valor previo a la deformación. Dicho eje neutro marca la frontera ya que, en el punto de aplicación de la carga, la superficie superior al eje neutro está sometida a un estado de compresión, mientras la superficie inferior al eje neutro está sometida a tracción.

A nivel experimental el ensayo que se realiza para este estudio en el laboratorio permite obtener la carga de rotura, es decir, la carga máxima que ha soportado la barra antes de romper. Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente, interesa conocer la resistencia a la ruptura de las barras. En consecuencia, se va a detallar el procedimiento que se ha seguido para obtener dicha resistencia a flexión. La tensión máxima, o resistencia a la fractura en este ensayo de flexión, se denomina módulo de rotura, o resistencia a la flexión, un parámetro mecánico importante para los materiales frágiles. La tensión se calcula a partir del espesor de la probeta, el momento de flexión y el momento de inercia de la sección.

El ensayo a flexión se rige por la siguiente ecuación [27] [28]:

$$RF = \frac{M \cdot c}{I} \quad (1)$$

donde,

RF es la resistencia a flexión o resistencia a rotura.

M es el momento de flexión aplicado

I es el momento de inercia de la barra

c es la distancia del eje neutro a la superficie

Para poder calcular M hace falta dibujar un diagrama de fuerzas aplicadas en la barra durante dicho experimento. El esquema de una flexión a 4 puntos tiene, como su propio nombre indica, cuatro puntos de aplicación de carga, dos sobre la cara inferior de la barra y dos sobre la cara superior de dicha barra. Para realizar este dibujo (Fig. 27) se llamará P a la fuerza aplicada, L a la distancia entre los soportes inferiores y a la distancia de un extremo de la barra al punto de aplicación de la carga más cercano a ese extremo.

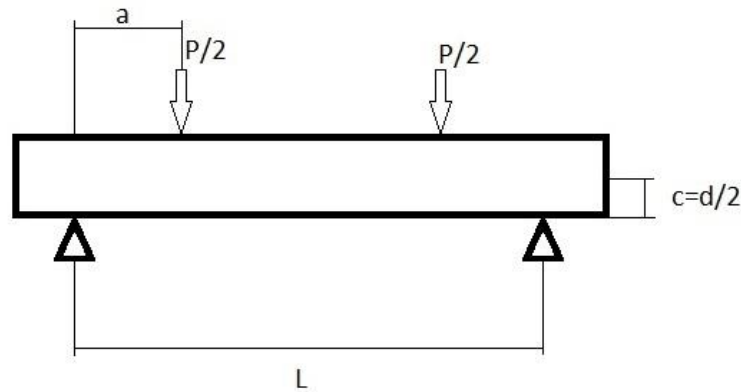


Fig. 27. Representación del ensayo de flexión a 4 puntos.

Observando el diagrama se deduce que [27]:

$$M = \frac{P}{2} \cdot a \quad (2)$$

Para el cálculo del momento de inercia (I), es necesario conocer la sección de dicha barra (Fig.28).

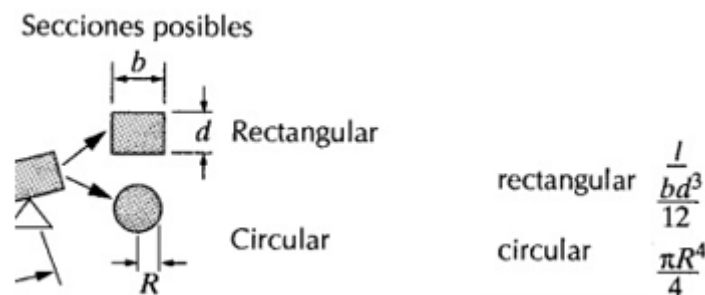


Fig. 28. Secciones barras y momentos de inercia.

Dado que en este caso en particular la barra tiene sección circular se va a utilizar [27]:

$$I = \frac{\pi \cdot R^4}{4} \quad (3)$$

$\frac{d}{2} = R$, siendo d el diámetro de una barra y R el radio de ésta. Introduciendo este momento de inercia y este valor de distancia de la superficie al eje neutro en la fórmula de resistencia a la flexión, se obtiene la fórmula siguiente:

$$RF4p. \text{ sec. circular} = \frac{4 \cdot P \cdot a \cdot R}{2 \cdot \pi \cdot R^4} = \frac{2 \cdot P \cdot a}{\pi \cdot R^3} \left[\frac{N}{mm^2} \right] \quad (4)$$

Sabiendo esto, se puede proceder al ensayo en cuestión, con ayuda de la máquina de ensayo a 4 puntos de *Instron* (Fig. 29).



Fig. 29. Ensayo a flexión a 4 puntos realizado en los laboratorios de CIEFMA.

3.3.2. Ensayo de flexión “ball-on three-balls”

A raíz de intentar evitar problemas de soporte en algunas probetas nació el ensayo de flexión llamado bola-sobre-anillo. Este ensayo consiste en que una probeta en forma de disco se apoye sobre una base en forma de anillo, una vez asentado el disco es presionado en el centro de su cara superior por una bola, creando así los esfuerzos de flexión. El estado de tensiones en la zona central del disco y en la cara opuesta a la bola que aplica la carga puede ser descrito por soluciones aproximadas del siguiente tipo (σ_r =tensión radial; σ_t =tensión tangencial) [31]:

$$\sigma_t = \frac{3F(1+\nu)}{4\pi t^2} \left\{ 2 \ln(R/r) + \frac{1-\nu}{2(1+\nu)} \left[4 - \left(\frac{r_1}{r}\right)^2 \right] \left(\frac{R}{R_D}\right)^2 \right\}. \quad (5)$$

$$\sigma_r = \frac{3F(1+\nu)}{4\pi t^2} \left\{ 2 \ln(R/r) + \frac{1-\nu}{2(1+\nu)} \left[\left(\frac{R}{r}\right)^2 - 1 \right] \left(\frac{r_1}{R_D}\right)^2 \right\} \quad (6)$$

Sin embargo, esta distribución, bola-anillo (Fig. 30), puede a menudo crear problemas debido a los efectos de la fricción del anillo sobre el disco. Con la idea de evitar este efecto se decidió substituir el anillo por una base constituida por 3 bolas (Fig. 31). Esto permite reducir enormemente la superficie de fricción (ahora solo hay 3 puntos de contacto) sin alterar el ensayo de flexión en el centro del disco.

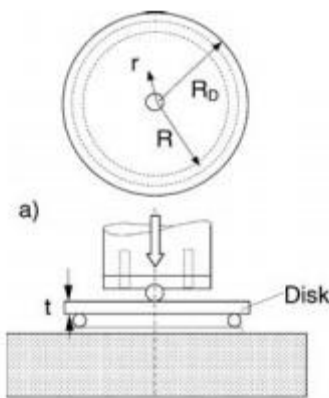


Fig. 30. Representación del ensayo bola-anillo.

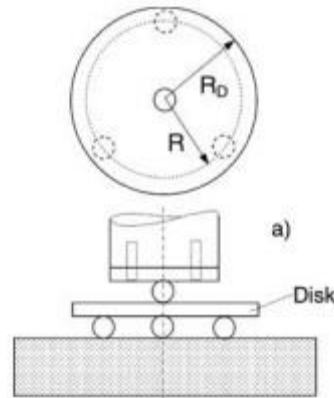


Fig. 31. Representación del ensayo ball-on-three-balls

Esta distribución es la que se ha utilizado en los ensayos de este estudio para poder determinar la resistencia a rotura de los discos de circona. Tal y como ocurría en el ensayo de flexión a 4 puntos, la máquina que se utiliza da la fuerza máxima que soporta el disco antes de la rotura. En consecuencia, se necesita una solución que permita calcular a partir de este valor la resistencia a flexión. Adaptando las soluciones encontradas anteriormente al caso de flexión a 3 bolas se obtiene la solución siguiente [31]:

$$\sigma_{max} \cong \frac{3F(1+\nu)}{4\pi t^2} \left\{ 2 \ln\left(\frac{R}{\alpha t}\right) + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left(\frac{R}{R_D}\right)^2 \right\} \quad (7)$$

- Donde,
- σ_{max} es la resistencia a rotura
 - F es la fuerza máxima antes de rotura
 - t es el espesor del disco
 - R_D es el radio del disco
 - R es el radio de las bolas de soporte
 - α es un coeficiente de forma
 - ν es el coeficiente de Poisson del material

Para este estudio se conoce $R_D = 4\text{mm}$. También se conoce el coeficiente de Poisson de la circona 0,3. Calculando el radio de las bolas del soporte se obtiene $R = 3,38\text{ mm}$. Así pues, sabiendo el espesor y la fuerza máxima antes de rotura de cada disco se puede calcular la resistencia a rotura.

Conociendo la metodología y los cálculos a realizar se puede proceder a la realización del ensayo, el cual se hará utilizando la misma máquina *Instron* que con el ensayo de flexión a 4 puntos, cambiando el soporte (Fig. 32).



Fig. 32. Ensayo de flexión a 3 bolas habiendo cambiado el soporte de la máquina.

3.3.3. Ensayo de Scratch (rayado)

El ensayo de rayado consiste en la aplicación de una carga mediante un indentador sobre la superficie de un determinado material, a la vez que la muestra es desplazada a una velocidad constante durante una determinada longitud. A partir del análisis de las marcas dejadas por el indentador en la superficie, es posible conocer propiedades y características del material ensayado. Es un ensayo que suele utilizarse en recubrimientos.

En el caso de este estudio, se ha utilizado dicho ensayo para observar cómo afecta la degradación de la circona al resultado de este ensayo. Para ello se han utilizado discos de circona pulidos y tratados térmicamente bajo diferentes condiciones.

Dicho ensayo ha sido realizado con la máquina de rayado llamada “*revetest scratch tester*” (Fig. 33).



Fig. 33. Revetest scratch tester.

Para realizar el ensayo se calibró la máquina y se definieron una serie de parámetros:

- Carga inicial y final del ensayo: 1 N y 100 N respectivamente
- Velocidad de la aplicación de la carga: 99 N/min
- Velocidad del indentador: 1 mm/min
- Longitud total de rayado: 1 mm

Además, se ha de comentar que el ensayo de rayado se realiza con un indentador tipo Rockwell, con punta esférica de 200 μm de radio.

Después de calibrar la máquina e indicar los parámetros del rayado se prosiguió con el rayado de 3 probetas diferentes: un disco en las condiciones iniciales, uno después de ser degradado, y finalmente uno degradado y recocido durante 1h a 1450 $^{\circ}\text{C}$. Se escoge hacer el recocido a esta temperatura ya que corresponde a la temperatura de sinterización de la circona, asegurando así que toda la microestructura se transforme en tetragonal, recuperando teóricamente el mismo comportamiento que una probeta sin tratar térmicamente.

Los resultados obtenidos para las 3 probetas se reflejan a continuación (Fig. 34).

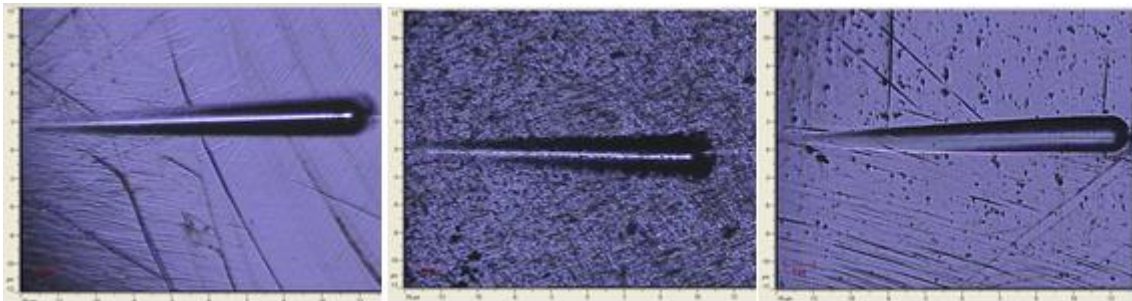


Fig. 34. Resultados del ensayo de rayado.

En la izquierda de la figura se observa el resultado de la prueba de rayado a la probeta en las condiciones iniciales. En el centro se observa la probeta degradada. A la derecha la probeta degradada y recocida durante 1h a 1450 $^{\circ}\text{C}$.

3.4. Tenacidad a la fractura

Habiendo realizado los ensayos, y previo a analizar los resultados y obtener unas conclusiones sobre los diferentes comportamientos de las probetas bajo las diversas condiciones aplicadas, se procede al análisis microscópico con el objetivo de poder calcular la tenacidad de las probetas. Para ello se realizan dos tipos de ensayos: en primer lugar, se hace el análisis óptico con ayuda del microscopio Olympus, el cual permitirá obtener las dimensiones de las grietas de las indentaciones y utilizar dichas medidas para calcular la tenacidad. En segundo lugar, se hace el análisis SEM (microscopía electrónica de barrido) con la finalidad de observar las superficies de fractura de las probetas tipo barra, y con las imágenes obtenidas, poder determinar el tipo de grieta (Palmqvist, semi-elíptica o lateral) y utilizar las dimensiones de ésta para calcular una vez más la tenacidad a la fractura de las probetas.

Antes de explicar los diferentes análisis microscópicos, se debe introducir el concepto de tenacidad a la fractura, puesto que es, a fin de cuentas, el interés de dichos análisis.

La presencia de grietas microscópicas, las cuales siempre existen en condiciones normales en la superficie e interior de una pieza, disminuyen la resistencia a la fractura debido a que la tensión aplicada sobre la pieza puede ser amplificada o concentrada en los extremos de estos defectos. La magnitud de dicha amplificación o concentración depende de la orientación de la microgrieta y de su geometría. En los puntos más alejados de la grieta la tensión sufrida es igual a la aplicada mientras que en los cercanos a la grieta, la tensión sufrida es mucho mayor a la aplicada. Debido a la capacidad para amplificar en sus alrededores a una tensión aplicada, estos defectos se denominan concentradores de tensión. Se define un parámetro llamado factor de concentración de tensiones o factor intensidad de tensiones para cuantificar dicho fenómeno.

Cabe mencionar que la amplificación de la tensión no ocurre únicamente en estos defectos microscópicos, sino que también puede ocurrir en agujeros, en ángulos vivos y en entallas en grandes estructuras. Además, el efecto de un concentrador de tensiones es más significativo en materiales frágiles que en materiales dúctiles. Para un material dúctil, cuando la tensión máxima supera el valor del límite elástico, entra en régimen plástico, lo que conduce a una redistribución de la carga más uniforme en los alrededores y al desarrollo de un factor de concentración de tensiones máximo que es menor que el valor teórico. En los materiales frágiles al no tener dicho comportamiento plástico, la redistribución de tensiones asociada no ocurre en absoluto alrededor de los defectos y discontinuidades, por tanto, la tensión resultante coincide con la teórica. Así pues, en los materiales frágiles al aplicar un esfuerzo de tracción, la rotura ocurrirá cuando la resistencia cohesiva teórica del material sea superada en la punta de uno de los defectos. Esto conduce a la extensión del defecto en forma de grieta. Si no existieran defectos, la resistencia a la fractura sería igual a la resistencia cohesiva del material.

Una vez explicada la propagación de una grieta en un material frágil que contiene un defecto, y sabiendo que la fractura ocurre cuando el nivel de tensión aplicada excede un valor crítico σ_c , se va a analizar el factor intensidad de tensiones más detalladamente. Para ello consideremos que tenemos una grieta (es decir un defecto con un ángulo en su punta igual a cero). Puesto que las tensiones en el entorno de la punta de la grieta quedan definidas en términos del factor de intensidad de tensiones, debe existir un valor crítico de este parámetro. Dicho valor crítico puede utilizarse para especificar las condiciones de fractura frágil. A este valor crítico se le

denomina tenacidad a la fractura, K_{crit} y en general, puede ser expresado de la siguiente forma [32]:

$$K_{crit} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (8)$$

Donde,

K_{crit} es la tenacidad a la fractura y se mide en $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$

Y es un parámetro sin dimensiones que depende de la geometría de la pieza y de la grieta.

Dicha expresión varía en función de la morfología de la grieta y la geometría de la pieza. Durante el desarrollo de este proyecto se trabaja con defectos artificiales creados en la superficie de las probetas, mediante una indentación Vickers. Suponiendo que estos defectos creados artificialmente son los más grandes de la pieza, se puede suponer que la grieta avanzará por ese defecto. En consecuencia, es de gran interés conocer los diferentes tipos de grietas generadas mediante indentación Vickers para poder determinar la K_{crit} específica para nuestro proyecto.

3.4.1. Tipos de grieta que se pueden observar

Al realizar una indentación con un indentador piramidal (Vickers), inicialmente la indentación es elástica porque la punta del indentador tiene un radio finito, pero muy rápidamente se induce plasticidad en el material conforme se incrementa la carga creando así la huella de indentación. Analizar de manera teórica el campo de esfuerzos elasto-plástico asociado con un indentador piramidal es complejo, debido a la naturaleza de la deformación plástica en el material, la cual es mucho más grande que la deformación elástica. El tratamiento analítico más ampliamente aceptado para dicho análisis es el de Johnson, quien reemplazó la expansión de la cavidad por un núcleo hemisférico incompresible sujeto a una presión interna, lo que él llamó el modelo de la "cavidad en expansión". Los modelos analíticos utilizados comúnmente, parten de la hipótesis de Johnson y consideran una carga que se aplica en un eje de simetría de un semiespacio infinito con un indentador piramidal. El más aceptado es el modelo Yoffe, que proporciona la distribución de esfuerzos por fuera de la zona plástica hemisférica de radio igual al radio del círculo de contacto (Fig. 35).

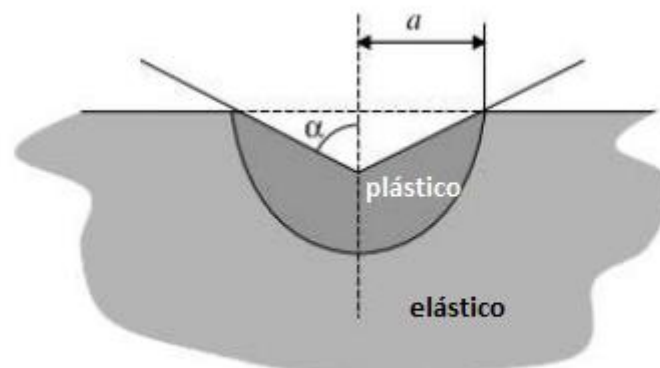


Fig. 35. Distribución de esfuerzos por fuera de la zona plástica según el modelo de Yoffe.

Estas zonas descritas por Yoffe influyen altamente en el tipo de grieta resultante. La fractura en materiales frágiles ocurre tanto en el proceso de carga como de descarga. Durante la carga, los

esfuerzos de tensión son inducidos en el material aumentando el radio de la zona plástica. Durante la descarga, esfuerzos adicionales surgen debido a que el material está deformado elásticamente por fuera de la zona plástica e intenta recuperar su forma original, pero se lo impide la deformación permanente asociada a la zona plástica. Es importante considerar también que la naturaleza del agrietamiento está sujeto a las condiciones de la prueba, ya que variaciones en el número y ubicación de las grietas que se forman en el espécimen ocurren con variaciones en la forma del indentador, la tasa de aplicación de la carga y el ambiente.

Aun así, generalmente en los ensayos de tipo Vickers se encuentran tres tipos diferentes de grietas [34]:

- Grietas radiales, son grietas del tipo half-penny (semicirculares) que aparecen sobre la superficie del material por fuera de la zona plástica y a partir de los vértices de la huella residual por la indentación (Fig. 36(a)). Las grietas radiales, comúnmente llamadas grietas de tipo Palmqvist, son formadas por una distribución circunferencial de esfuerzos $\sigma_{\theta}(\theta = \frac{\pi}{2})$ y se propagan hacia abajo dentro del material, pero realmente son poco profundas.
- Grietas laterales, son grietas paralelas a la superficie que se producen por debajo de ésta y son simétricas con respecto al eje de carga (Fig. 36(b)). Son producidas por los esfuerzos de tensión $\sigma_r(\theta = 0)$ y con frecuencia se propagan hacia la superficie, lo que da como resultado una serie de anillos en la superficie, que conducen a su colapso.
- Grietas medianas, son grietas “verticales” tipo penny (circulares) que se forman por debajo de la superficie a lo largo del eje de simetría y su dirección de propagación está alineada con las esquinas de la huella residual (Fig. 36(c)). Dependiendo de las condiciones de carga, éstas pueden extenderse hacia arriba y unirse con grietas radiales, conformando un sistema de grietas tipo half-penny que se intersectan en la superficie como se muestra en la (figura 36(d)) y al que se le denomina grieta semi-elíptica. Éstas surgen debido a la acción del esfuerzo $\sigma_{\theta}(\theta = 0)$ que apunta hacia el exterior del material.

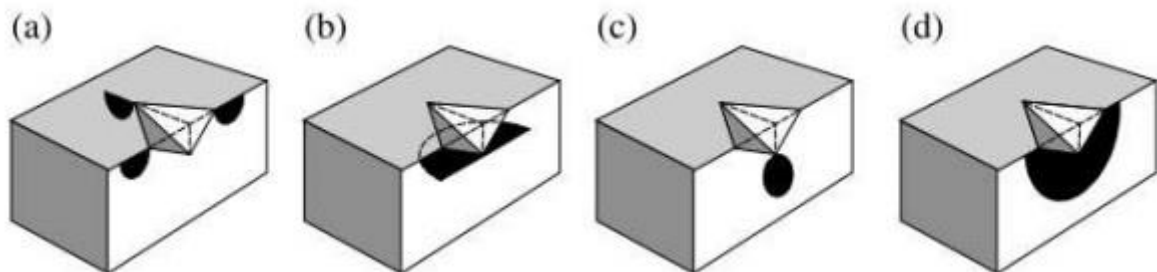


Fig. 36. (a) Grietas radiales o de tipo Palmqvist; (b) Grietas laterales; (c) Grietas medianas; (d) Grietas semi-elípticas.

Las grietas de tipo semi-elíptico suelen aparecer cuando se aplican indentaciones con cargas elevadas. También es común encontrarlas en materiales con alto valor de E/H (E =módulo de Young y H =dureza).

Las grietas radiales y laterales tienen una particular importancia, puesto que su proximidad a la superficie tiene una influencia significativa en la resistencia a la rotura del material. La mecánica a la fractura, por ejemplo, hace tratamientos de estas grietas para proporcionar una medida de la tenacidad a la fractura sobre la base de la longitud de las grietas radiales en la superficie.

Conociendo los tipos de grieta posibles, hay que comentar que, para el caso de la circona, comúnmente se utilizan las ecuaciones relacionadas con las fisuras de tipo Palmqvist o de tipo semi-elípticas debido a que en el caso de fractura de la circona son los más habituales.

3.4.2 Análisis óptico (Olympus)

Sabiendo que la grieta puede ser de dos formas distintas, se desarrollan las ecuaciones de las tenacidades de fractura críticas (K_{crit}) para ambas.

Una posibilidad es tener grietas de tipo Palmqvist generadas a partir de una indentación Vickers (Fig. 37).

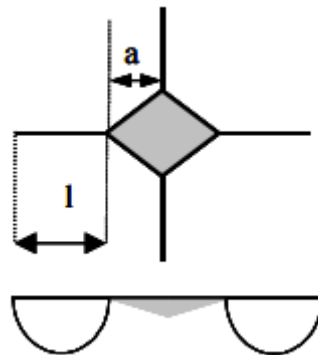


Fig. 37. Representación de una grieta tipo Palmqvist tras una indentación tipo Vickers.

Las grietas que emanan de los vértices de una indentación Vickers se paran cuando la tensión residual en la punta de la grieta está en equilibrio con K_{crit} . A raíz de este hecho midiendo la longitud de las grietas y sabiendo la carga imprimida en la indentación se puede calcular la K_{crit} de estos defectos. La expresión original para calcular dicha K_{crit} fue descrita por Niihara en 1981 y es [30]:

$$K_{crit} = \chi_v \left(\frac{E}{H} \right)^{2/5} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (9)$$

Donde,

P es la carga de indentación

E es el módulo de Young

H es la dureza, carga entre superficie proyectada

χ_v es una constante evaluada en 0,0309

a es la mitad de la diagonal de la huella de indentación

l es la longitud de la grieta

c es la longitud del centro hasta el final de la grieta
($c=a+l$)

Sin embargo, posteriormente se han hecho estudios y correcciones a dicha fórmula. Así pues, dentro de todas las variantes existentes, se utiliza en este proyecto la propuesta de Laugier que consideró que cambiando el factor corrector χ_v y el exponente del factor (E/H) se hallaba una expresión que se ajustaba más a los resultados. Dicha expresión toma 0,015 como valor para el factor corrector χ_v y $2/3$ como exponente del factor (E/H) y es [29]:

$$K_{crit} = \chi_v \left(\frac{a}{l}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{H}\right)^{2/3} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (10)$$

En caso de tener grietas de tipo semi-elípticas generadas a partir de una indentación Vickers (Fig. 38) la expresión de la K_{crit} cambiaría. En este caso en particular se utilizará la fórmula desarrollada por Anstis [29]:

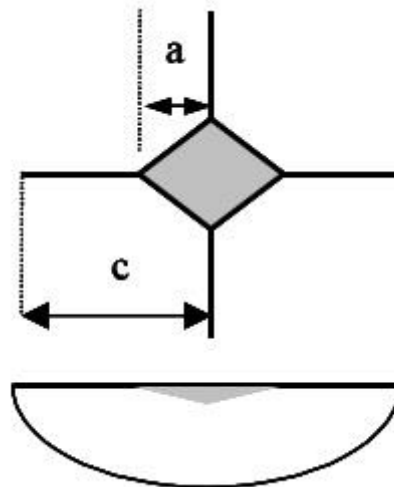


Fig. 38. Representación de una grieta semi-circular tras una indentación tipo Vickers.

$$K_{crit} = \xi_v^R \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (11)$$

Donde,

P es la carga de indentación

E es el módulo de Young

H es la dureza, carga/superficie proyectada

ξ_v^R es una constante evaluada en 0,016

c es la longitud del centro hasta el final de la grieta ($c=a+l$)

Conociendo estas expresiones, con ayuda del microscopio óptico se procede al análisis para la determinación del tipo de grieta y las dimensiones de la misma para el cálculo de la tenacidad.

Para determinar las dimensiones de la grieta se han obtenido capturas de las grietas con el microscopio óptico (Fig. 39).

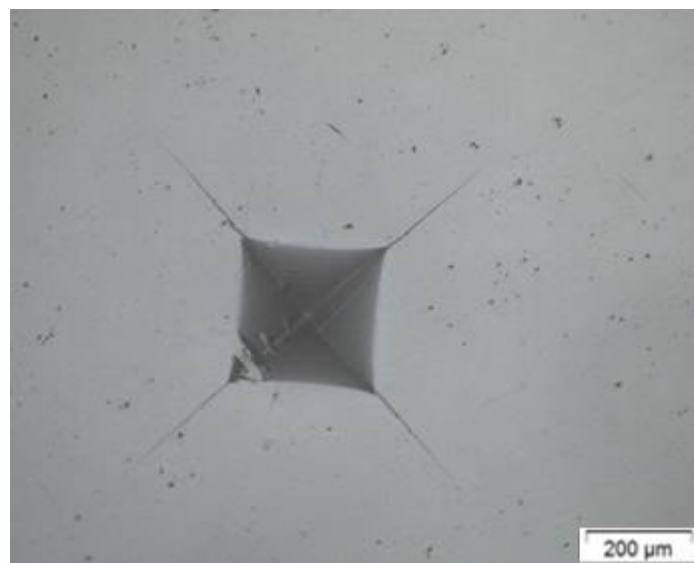


Fig. 39. Captura de una grieta con el microscopio óptico.

3.4.3 Análisis SEM

El microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM en inglés, por Scanning Electron Microscope) es una técnica de microscopía electrónica con la capacidad de crear imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra usando las interacciones electrón-materia. En lugar de un haz de luz, utiliza un haz de electrones para formar una imagen.

Los SEM permiten enfocar a la vez gran parte de la muestra ya que poseen una gran profundidad de campo. También producen imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. La muestra generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal para darle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de los electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital.

En el caso de estudio, y dado que la circona no es un material conductor, se realizará una metalización de las muestras. El objetivo del análisis se basa en la posibilidad de poder obtener la tenacidad de fractura de la circona bajo diferentes condiciones a partir del estudio de la huella originada al indentar. Para ello se utilizarán las probetas tipo barra, después de haber sido tratadas térmicamente.

Así pues, se analizarán probetas solo indentadas, indentadas y recocidas, indentadas y degradadas, e indentadas, degradadas y recocidas. Se utiliza un soporte para mantener las probetas en vertical (Fig. 40).



Fig. 40. Probetas sobre soporte preparadas para ser analizadas en el MEB.

Con las imágenes obtenidas se podrá determinar nuevamente el tipo de grieta que se obtiene, ya que al estudiar la superficie de fractura se puede apreciar si la grieta es de tipo Palmqvist o semi-elíptico, y también saber las dimensiones de la grieta para poder aplicar las ecuaciones y obtener la tenacidad de fractura.

La metodología que se seguirá para calcular la tenacidad de fractura consistirá en medir la huella modo half-penny que muestre el SEM. Dicha huella puede ser de tipo Palmqvist o de tipo semi-elíptica como ya se ha descrito anteriormente. Así pues, se cogerá dicha huella de tipo half-penny y se realizará la hipótesis que ésta se comporta igual que una grieta semi-elíptica situada en la superficie sometida a tracción y a un momento. (Fig. 41)

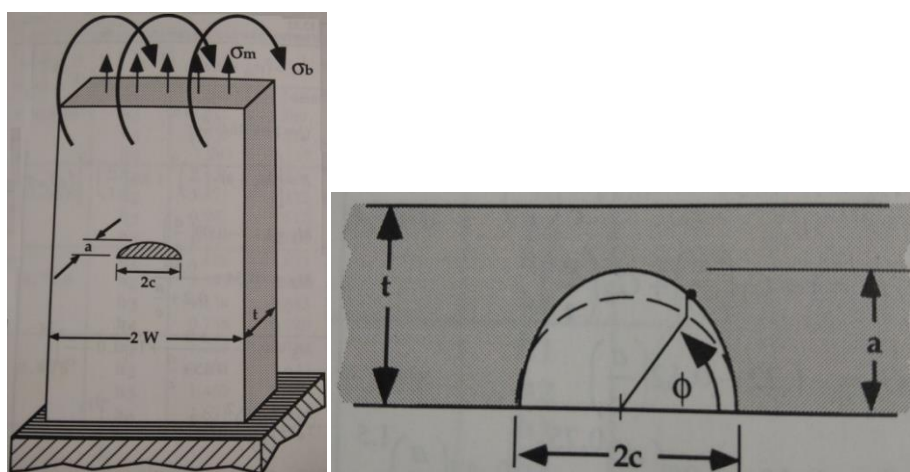


Fig. 41. Esquemas de cómo se considera a nivel teórico una entalla semi-elíptica superficial sometida a tracción y a un momento.

Esta figura corresponde al caso en el que la huella half-penny es más profunda que ancha. Existe también el caso en el que la huella es más ancha que profunda, pero es más difícil de encontrar

en superficies de fractura de probetas cilíndricas ensayadas a flexión. Aprovechando la nomenclatura de la figura anterior se describe la ecuación que definirá el factor intensidad de tensiones según este método de cálculo [26]:

$$K_I = (\sigma_m) \sqrt{\frac{\pi a}{Q}} F \quad (12)$$

Como se puede observar esta ecuación depende de varios parámetros que debemos detallar. Teniendo en cuenta que de los valores expresados en la fórmula sólo se conocen los valores de a (profundidad huella) y σ_m (resistencia a fractura probeta). A continuación, pues, se expresarán las fórmulas que detallan cada uno de los parámetros desconocidos. Suponiendo efectivamente que la huella half-penny es más profunda que ancha ($a > c$) y que el espesor de la placa es infinitamente superior a la profundidad de la huella ($a \ll t$) se obtiene [26]:

$$Q = 1 + 1,464 \left(\frac{c}{a}\right)^{1,65} \quad (13) \quad ; \quad F = M_1 f_\varphi g \quad (16)$$

$$M_1 = \sqrt{\frac{c}{a}} \left[1 + 0,04 \left(\frac{c}{a}\right)\right] \quad (14) \quad ; \quad f_\varphi = \left[\left(\frac{c}{a}\right)^2 \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi\right]^{\frac{1}{4}} \quad (17)$$

$$g = 1 + 0,1(1 - \sin \varphi)^2 \quad (15)$$

Analizando las expresiones se observa que la tenacidad a fractura dependerá de 4 variables: a (profundidad de la huella), c (anchura de la huella), σ_m (resistencia a fractura de la probeta) y φ (ángulo half-penny del punto de estudio). Esto significa que para cada caso se puede calcular la tenacidad de fractura en cualquier punto de la frontera de la huella half-penny. Consecuentemente, interesará encontrar el punto donde esta tenacidad sea máxima, es decir cuando $\varphi = 0$ y/o cuando $\varphi = 90^\circ$. Teniendo en cuenta que a , c y m son parámetros conocidos ya se podrá encontrar el valor de la tenacidad a fractura por este método.

3.5. Weibull

Para evaluar la dispersión de una serie de datos, como, por ejemplo, 50 probetas iguales rotas por flexión para conocer la resistencia a fractura, se utilizan técnicas estadísticas. Existen varias técnicas capaces de cuantificar dicha dispersión de resultados. Una de ellas es la técnica de Weibull.

La distribución de Weibull es una distribución de probabilidad continua y triparamétrica (definida por tres parámetros) y es la más empleada en el campo de la confiabilidad. La función de densidad de la distribución de Weibull para la variable aleatoria t está dada por la siguiente expresión [33]:

$$f(t) = \frac{\beta(t-\delta)^{\beta-1}}{\theta^\beta} \exp\left[-\left(\frac{t-\delta}{\theta}\right)^\beta\right], t \geq \delta \quad (18)$$

Donde, β es el parámetro de forma ($0 < \beta < \infty$). Define el perfil de la distribución.

θ es el parámetro de escala ($0 < \theta < \infty$). Define la escala de la distribución.

δ es el parámetro de localización ($-\infty < \delta < \infty$). Define el parámetro de t a partir del cual se genera la distribución.

La función confiabilidad $R(t)$ de Weibull se determina por la siguiente expresión [33]:

$$R(t) = \exp\left[-\left(\frac{t-\delta}{\theta}\right)^\beta\right] \quad (19)$$

Así pues, conociendo $R(t)$ se puede encontrar la función distribución acumulativa $F(t)$ ya que ésta es el complemento de la función confiabilidad y se define de la siguiente manera [33]:

$$F(t) = 1 - R(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t-\delta}{\theta}\right)^\beta\right] \quad (20)$$

De la expresión anterior, se concluye que la función distribución acumulativa se puede interpretar como la probabilidad de fallo. En el caso de este estudio se simplificará esta expresión transformándola en biparamétrica suponiendo que $\delta=0$, es decir, que el parámetro de localización es $\sigma = 0$. También se adapta la simbología ($t = \sigma$; $\beta = m$; $\theta = \sigma_\theta$) para obtener finalmente la siguiente expresión [33]:

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_\theta}\right)^m\right] \quad (21)$$

Se establece para todos los cálculos posteriores el siguiente estimador de la probabilidad acumulativa de fallo [33]:

$$F(\sigma_i) = \frac{(i-0,5)}{n} \quad (22)$$

Donde,

i es el índice del orden de muestra

n es el número total de muestras

Una vez se conocen estas dos expresiones se utilizará el método de los mínimos cuadrados para calcular todos los parámetros y poder determinar la dispersión del conjunto de muestras. Este método se basa en convertir la función de distribución acumulativa $F(\sigma)$ en una ecuación del tipo $y=ax+b$. Simplificando se obtiene:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-F(\sigma)}\right)\right) = m\ln(\sigma) - m\ln(\sigma_\theta) \quad (23)$$

Se asimila pues que, $y=\ln(\ln(1/(1-F(\sigma))))$, $x=\ln(\sigma)$, $a=m$ y $b=-m\ln(\sigma_\theta)$. Graficando $x-y$, ya que se dispone de los datos, y realizando una línea de regresión sobre los datos obtenidos se consiguen los valores de los parámetros a y b . Con el parámetro a se puede determinar la dispersión de la serie ya que cuanto más bajo sea éste parámetro más dispersa será. Con b se calcula el valor de σ_θ , valor específico de la variable de estudio, siendo [33]:

$$\sigma_\theta = e^{\frac{-b}{m}} \quad (24)$$

En el caso de este proyecto, se ha encontrado un inconveniente para poder utilizar dicha técnica, debido a que, según un estudio sobre el número correcto de muestras necesarias para utilizar Weibull [24] obteniendo unos resultados 80% fiables, es necesario trabajar con al menos 49 probetas para cada ensayo. Y dado que el número máximo de probetas ensayadas bajo cada uno de los diferentes tratamientos térmicos es de 10, se descarta la posibilidad de emplear la técnica de Weibull.

Además, el hecho de realizar indentaciones en las probetas, generando así el mayor defecto en ellas, y pues, condicionando su rotura, hace que el método de Weibull no sea válido ya que estas indentaciones tienen demasiada influencia sobre los resultados.

Discusión y resultados

4.1. Efecto de los tratamientos térmicos sobre la resistencia a la fractura

4.1.1. Resultados del ensayo de flexión a 4 puntos

Después de haber ensayado las probetas previamente tratadas, mediante el ensayo de flexión a 4 puntos explicado anteriormente y aplicando diferentes condiciones, se han obtenido los siguientes resultados.

Cabe comentar que, para obtener los resultados, se procederá a la aplicación numérica de la fórmula encontrada precedentemente. La distancia entre los soportes de la probeta (L) es de 55 mm y la distancia entre los puntos de aplicación de la carga es de 30 mm lo cual permite calcular $a = \frac{55-30}{2} = 12.5\text{mm}$. También se conoce el radio de las barras que es de $R = 4\text{ mm}$. Así pues, utilizando la fórmula (4), se obtiene la formula adaptada siguiente:

$$R_{F4pseccirc} = \frac{2 P a}{\pi R^3} = 0,12434 P \left[\frac{N}{\text{mm}^2} = \text{MPa} \right] \quad (25)$$

La obtención de resultados se inicia con las probetas indentadas con una indentación Vickers de 10 kg (HV-10) y no tratadas térmicamente (Fig. 42).

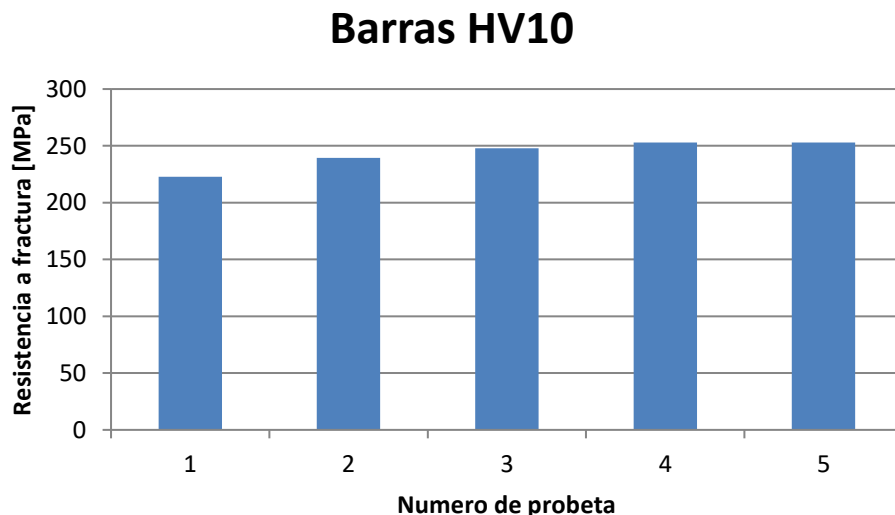


Fig. 42. Resultados de las probetas indentadas HV10 y no tratadas.

Se puede apreciar una estabilidad de datos alrededor de 250 MPa. Dicho valor es claramente inferior al valor encontrado para las mismas barras sin indentar ($\approx 1000\text{ MPa}$). Este fenómeno tiene sentido ya que al indentar se generan unas grietas de indentación, mayores que los defectos o grietas existentes, y las cuales están en la superficie y son sometidas a tracción. Por tanto, la fractura se origina a partir de estas grietas artificiales. Durante el ensayo se observó que la probeta número 1, se descolocó un poco del soporte antes de romper lo cual se puede suponer que es la causa de que haya tenido una resistencia a flexión ligeramente inferior a las demás. Así pues, el valor medio para la resistencia de fractura a flexión es de $243 \pm 12,6\text{ MPa}$ de desviación estándar.

En cuanto a las probetas indentadas con una indentación Vickers de 30 kg (HV-30) y no tratadas, los resultados que se han obtenido fueron diferentes (Fig. 43).

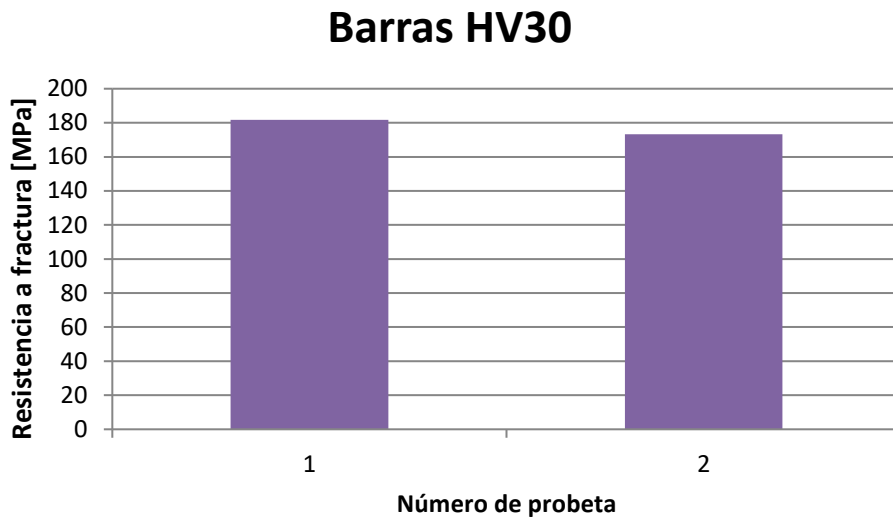


Fig. 43. Resultados de las probetas indentadas HV30 y no tratadas.

En estas probetas se han eliminado 3 de los 5 resultados debido a errores a la hora de llevar a cabo los ensayos. Dos probetas tenían valores de rotura de carga muy superiores a los mostrados en la figura 43, mientras que una de las probetas llega a tener un valor de carga a la rotura similar al de las probetas sin indentar (~1000 MPa). Las probetas que se muestran en la figura 43 dan valores lógicos de una grieta indentada a carga superior a HV10. Es decir, resistencias a flexión inferiores ya que el defecto es mayor. En estas piezas se supone que no ha habido desconche ya que estas fueron las únicas probetas de esta serie que rompieron por donde estaba la indentación.

Debido a esta fuerte variación de resultados, de los cuales no se pueden sacar unas claras conclusiones, se decidió proseguir los ensayos a flexión únicamente con probetas indentadas HV10, dejando de lado todas las probetas indentadas a una carga mayor (HV30).

Así pues, se prosigue a obtener los resultados de resistencia a la flexión para las probetas indentadas con 10 kg y degradadas 80h (HV-10 Degradadas) (Fig. 44).

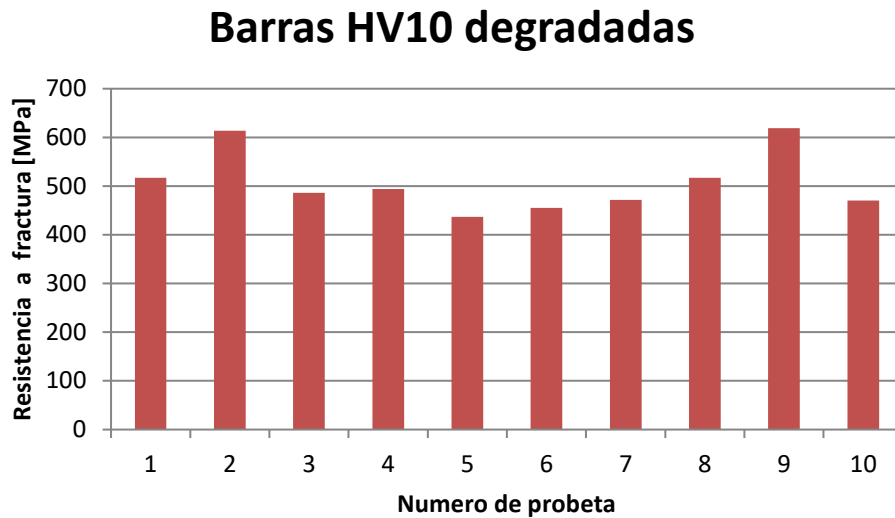


Fig. 44. Resultados de las probetas indentadas HV10 y degradadas 80h.

Tal y como se puede observar la degradación aumenta la resistencia a la flexión de las probetas (llegando a doblar el valor de las probetas solo indentadas) pero sin llegar a los valores de una probeta no indentada. Dicho fenómeno introduce también mayor dispersión en los resultados que ya no son tan acotados. El valor medio para la resistencia de fractura a flexión para las barras indentadas y degradadas 80 h es de $508 \pm 62,3$ MPa de desviación estándar.

Este aumento sustancial en la resistencia a fractura sorprende enormemente ya que contrasta con los valores encontrados en otros estudios para las mismas barras sin indentar. Al degradar las barras sin indentar un total de 80h la resistencia a la fractura se ve reducida un aproximadamente un 8%.

Continuando con las probetas indentadas HV10 (Fig.45) se vuelve a apreciar una disminución del valor medio cuando después de la degradación se aplica un recocido de 1h a 1250°C (HV-10 degradadas y recocidas).

Barras HV10 degradadas y recocidas

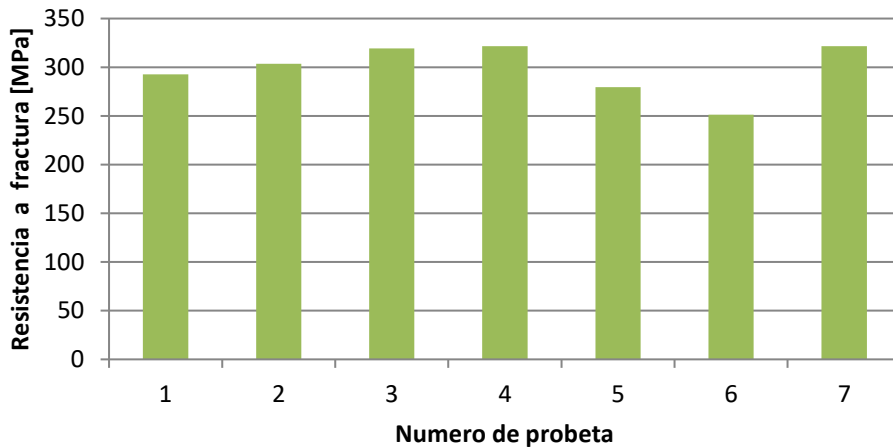


Fig. 45. Resultados de las probetas indentadas HV10, degradadas 80h y recocidas a 1250°C.

Primeramente, cabe destacar que esta serie tiene 7 resultados y no 10 ya que se observó que durante la realización de los 3 primeros ensayos la base donde se apoyaban las probetas no estaba fija. Viendo que dichos valores eran considerablemente superiores al resto de la serie se decidió descartarlos evitando así introducir en los resultados errores experimentales. Sin contar estas 3 primeras probetas, se observa que el valor medio para la resistencia de fractura a flexión es de $298 \pm 26,3$ MPa de desviación estándar. Este valor es muy inferior al de las probetas indentadas y degradadas y ligeramente superior al de las probetas solo indentadas.

Por último, se decidió ensayar probetas indentadas HV10 y posteriormente recocidas a 1250°C durante 1h, con la finalidad de aliviar posibles tensiones generadas durante la indentación (Fig. 46) (HV-10 recocidas).

Barras HV10 recocidas

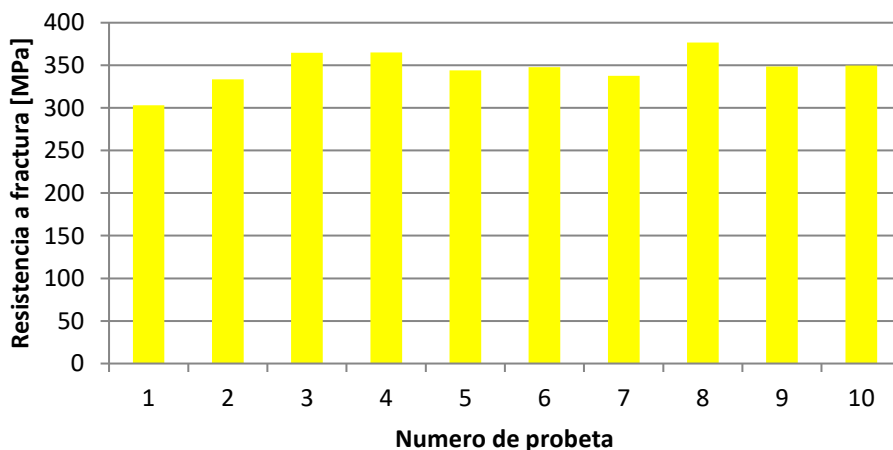


Fig. 46. Resultados de las probetas indentadas HV10 y recocidas a 1250°C.

En este tipo de probetas a las que se les ha aplicado directamente un recocido, se puede observar que el valor medio para la resistencia de fractura a flexión es de $347 \pm 20,4$ MPa de desviación estándar. Los resultados son bastante homogéneos, aunque cabe destacar que la probeta número 1 es la única que se aleja de forma significativa del resto.

Comparación de resultados

En la figura 47 se pueden apreciar los valores medios de la resistencia a fractura para los diferentes tratamientos.

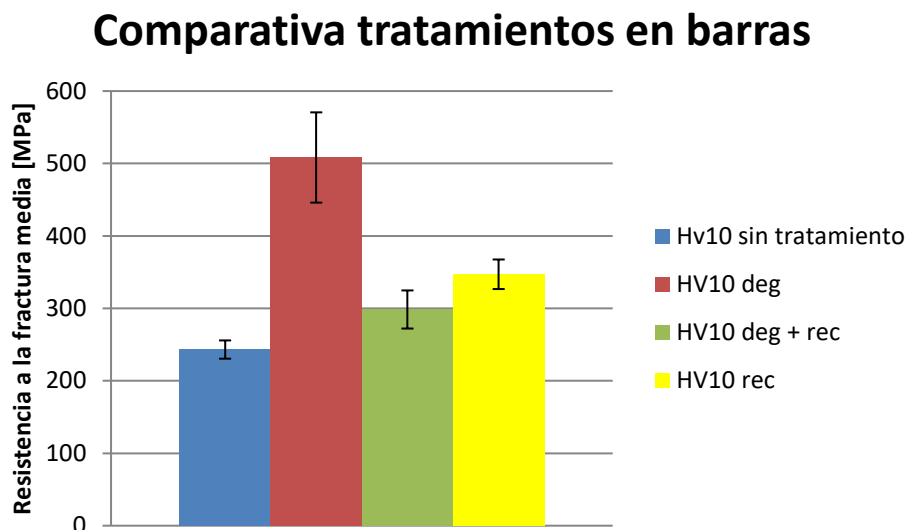


Fig. 47. Comparativa resistencia a fractura media.

La degradación aumenta mucho la resistencia a la fractura. Por su parte el recocido aumenta la resistencia cuando es aplicado directamente, pero la disminuye si antes se ha aplicado una degradación. De esta forma se puede determinar que los resultados obtenidos de resistencia a fractura según los distintos tratamientos térmicos aplicados son los siguientes (tabla 3).

Tipo de barra	o fract. media [MPa]	Std. Dev [MPa]
HV10	243	12,6
HV10 deg	508	62,3
HV10 deg + rec	298	26,3
HV10 rec	347	20,4

Tabla 3. Resultados barras indentadas HV10.

Comparando las probetas no tratadas con las degradadas, se aprecia un importante incremento de la resistencia a fractura de las probetas degradadas, llegando a ser aproximadamente el doble. Este hecho, que en un primer momento puede parecer ilógico, se puede atribuir al hecho del cambio de fase de los granos tetragonales a monoclinicos durante la degradación. Es cierto que, por el simple hecho de hacer una indentación, algunos granos tetragonales se transforman en monoclinicos siguiendo el principio de aumento de tenacidad; a causa de que tienen espacio para aumentar el volumen, lo hacen. Sin embargo, son pocos los granos que son transformados espontáneamente en monoclinicos. En el caso de las probetas degradadas, a causa del efecto de la humedad, muchos más granos son transformados en monoclinicos, acentuando así el

efecto de aumento de tenacidad. Dicho efecto causa que muchos más granos sean transformados, llenando más espacio y cerrando con mayor intensidad la grieta. De este modo se puede explicar por qué ha aumentado de forma tan sustanciosa la resistencia a la fractura. Hay que comentar que para los dos tipos de probeta, al hacer la indentación se generan unas tensiones residuales que facilitarían la fractura de la probeta, sin embargo, en el caso de las probetas degradadas, el efecto de cierre de grieta que ejercen los granos monoclinicos es superior al de las tensiones residuales, consiguiendo así este aumento de la resistencia a la fractura. Tal y como se ha destacado anteriormente este efecto no se da en las barras sin indentar ya que en estas el defecto más grande por el que crecerá la grieta no tiene por qué ser superficial. Al ser la degradación un tratamiento térmico que afecta únicamente a la superficie, sin penetrar completamente toda la probeta (penetra solo unas micras), el efecto de cierre de grieta no se dará en defectos internos, aun cuando estén muy próximos a la superficie. Es decir, para probetas en las que no se ha creado un defecto superficial, la humedad no ayudará a aumentar la resistencia a la fractura ya que no interferirá en la superficie de la grieta.

Observando la media de las probetas indentadas degradadas y recocidas se observa que, aunque el valor de la media haya disminuido bastante respecto al de las probetas degradadas, no ha llegado a los valores de las probetas solo indentadas. Esto es lo que cabe esperar ya que, al haber estado recocidas, las tensiones residuales de indentación desaparecen, haciéndolas, pues, más resistentes que las solo indentadas.

Ese fue el motivo por el cual se decidió realizar ensayos con probetas indentadas y recocidas. Supuestamente de este modo se deberían encontrar valores muy parecidos entre las probetas degradadas y recocidas, y las solo recocidas.

Comparando ahora las probetas degradadas y recocidas con las solo recocidas se observa que las primeras tienen una resistencia menor que las segundas, siendo la diferencia de alrededor del 15%. Este hecho se puede atribuir a que las probetas que han sido degradadas tendrán en el frente de grieta una profundidad que se habrá degradado y por tanto con microgrietas en profundidades de hasta unas 10 micras aproximadamente (si ocurre lo mismo que en la superficie de la probeta). La cohesión entre los granos del frente de grieta no se habrá recuperado ya que las tensiones de cierre de grieta originadas por el cambio de volumen que tiene lugar durante la degradación desaparecen con la transformación m-t que tendrá lugar durante el recocido. Pero también el material quedará fisurado delante de la punta de la grieta ya que ahora las microgrietas generadas quedarán abiertas puesto que a la temperatura de recocido no se producirá sinterización. Esto hace pensar que la resistencia pueda disminuir.

Otra interpretación posible de los resultados del aumento de resistencia de las probetas agrietadas y degradadas sería que el daño producido por la degradación eliminase la agudeza de la grieta y ésta se enromara durante la degradación. Es bien sabido que una grieta enromada (con un mayor ángulo de curvatura en su punta) necesita una tensión mucho mayor para la fractura que una grieta con una punta muy afilada. El experimento de recocer las probetas degradadas invalida este argumento ya que durante el recocido no hay razón para que disminuya el enromamiento y por tanto las probetas recocidas deberían tener una resistencia superior a las degradadas puesto en este caso desaparecen las tensiones residuales de indentación.

4.1.2. Resultados del ensayo de flexión a 3 bolas

Para corroborar los resultados encontrados anteriormente se procede a realizar un ensayo de flexión a tres bolas. Este ensayo como bien se ha comentado anteriormente permite asegurar

que la indentación se ha realizado en un plano horizontal y perpendicularmente a este plano. Consecuentemente las grietas de indentación formadas tienen una geometría más próxima a la que cabe esperar de una indentación Vickers.

Así pues, sabiendo el espesor y la fuerza máxima antes de rotura de cada disco se podrá calcular la resistencia a rotura. Substituyendo los valores conocidos en la fórmula (7) se obtiene la siguiente expresión con la que se calculará dicho valor.

$$R_{fractura} = \frac{0,31 \cdot F}{t^2} \cdot \left[2 \cdot \ln \left(\frac{16,9}{t} \right) + 0,38 \right] \quad (26)$$

Se empezará ensayando 10 discos sólo indentados (HV-10) para ver si la resistencia obtenida es similar a la obtenida con las barras indentadas con la misma indentación (Fig. 48).

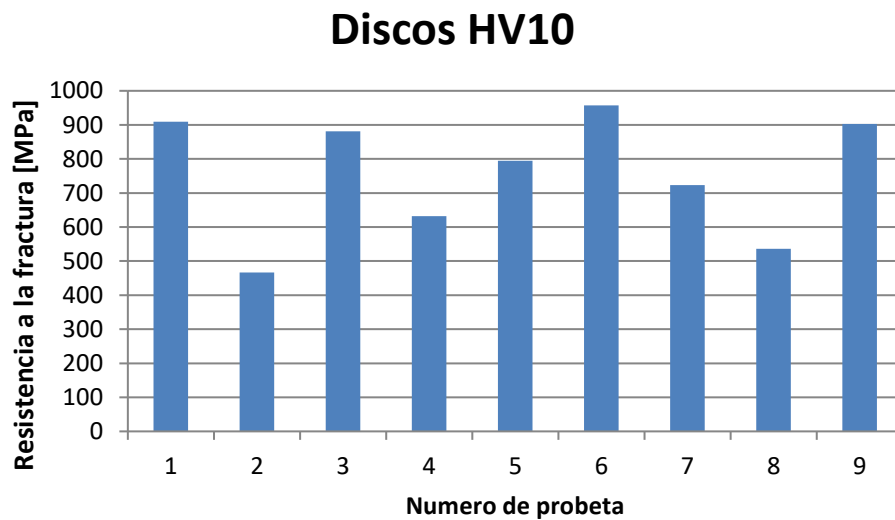


Fig. 48. Resultados de los discos indentados HV10 y no tratados.

Tal y como se puede observar, este ensayo produce una mayor dispersión en los resultados de resistencia a rotura que la flexión a 4 puntos de las barras, lo cual no es acorde a lo esperado, ya que deberían encontrarse valores menos dispersos que en el anterior ensayo. Aun así, se ha calculado el valor medio de la resistencia a rotura obteniendo una resistencia a la rotura media de 756 MPa ± 177 MPa de desviación estándar. Llama considerablemente la atención el hecho de que se obtiene una resistencia a rotura muy superior a la de las barras indentadas (756MPa vs 330MPa).

A continuación se decidió ensayar 10 discos indentados (HV-10) y degradados 80h para ver como afectaba la degradación en los discos (Fig. 49).

Discos HV10 degradados

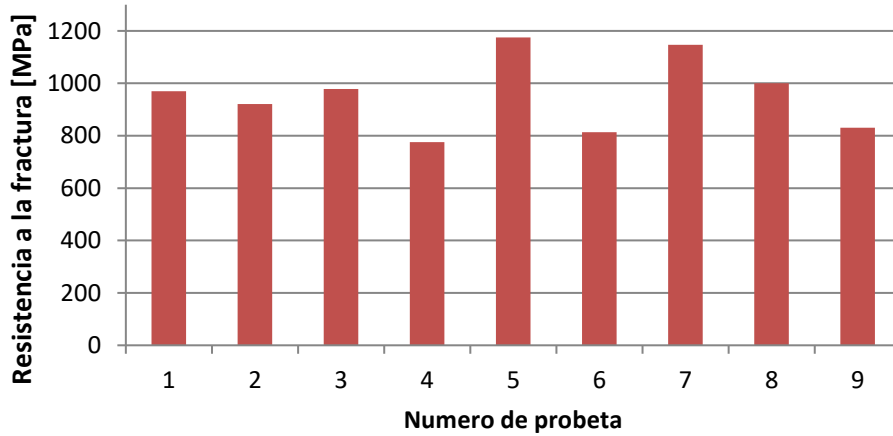


Fig. 49. Resultados de los discos indentados HV10 y degradados 80h.

Se observa que los discos degradados presentan una dispersión de resultados grande, igual que los solo indentados. En resumen, los discos indentados y degradados tienen un valor medio de resistencia a la rotura de $957 \text{ MPa} \pm 140 \text{ MPa}$ de desviación estándar. Como en el caso anterior, se aprecian valores de resistencia a flexión mayores a el de las barras indentadas y degradadas (957 vs 650 MPa). Paralelamente a los resultados obtenidos con las barras, la degradación aumenta notablemente el valor de la resistencia del material. El aumento provocado por dicha degradación que en las barras era de unos 300 MPa aquí se queda en 200 MPa.

A continuación se ensayan 10 discos indentados (HV-10), degradados 80h y recocidos a 1250°C para analizar el efecto de estos tratamientos en la resistencia de los discos (Fig. 50).

Discos HV10 degradados y recocidos

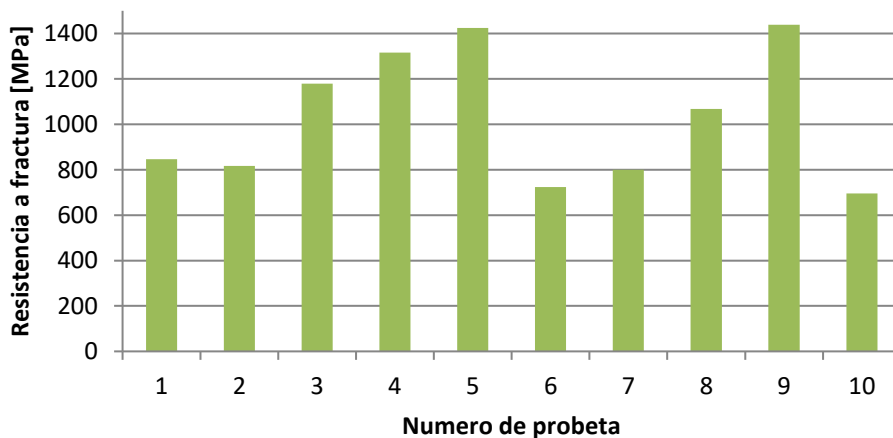


Fig. 50. Resultados de los discos indentados HV10, degradado 80h y recocidos a 1250°C .

Se observa que los discos degradados y recocidos vuelven a presentar una gran dispersión de resultados. Los discos indentados, degradados y recocidos tienen pues un valor medio de resistencia a la rotura de $876 \text{ MPa} \pm 179 \text{ MPa}$ de desviación estándar. Como en el caso de los discos solo indentados, se tienen valores de resistencia a flexión muy mayores al de las barras indentadas y degradadas ($876 \text{ vs } 400 \text{ MPa}$).

Problemática del ensayo

Todos los ensayos realizados por el método ball-on three balls muestran una gran dispersión. Este fenómeno es debido a tres factores. El primero es debido al hecho que la fórmula (25) depende en gran medida del espesor del disco, ya que este valor se encuentra al cuadrado dividiendo. Dicho valor varía en nuestras probetas entre $0,7$ y $1,5 \text{ mm}$ introduciendo pues dispersión en la serie de resultados ya que estas ecuaciones se ajustan mejor a la realidad cuando el valor del espesor es muy pequeño. El segundo es que los discos son muy pequeños; si los discos tuvieran un radio superior el error inducido por las formulas sería menor ya que este diferiría más del valor del radio de las bolas. El tercero y más relevante se debe a la distribución de tensiones a la que es sometida la probeta en el momento del ensayo. Dicha probeta recibe una tensión aplicada σ_1 igual a la tensión máxima σ_{\max} única y exclusivamente en su punto central. A la que uno se aleja del centro dicha σ_1 disminuye drásticamente. Se especifica este fenómeno en la figura 51.

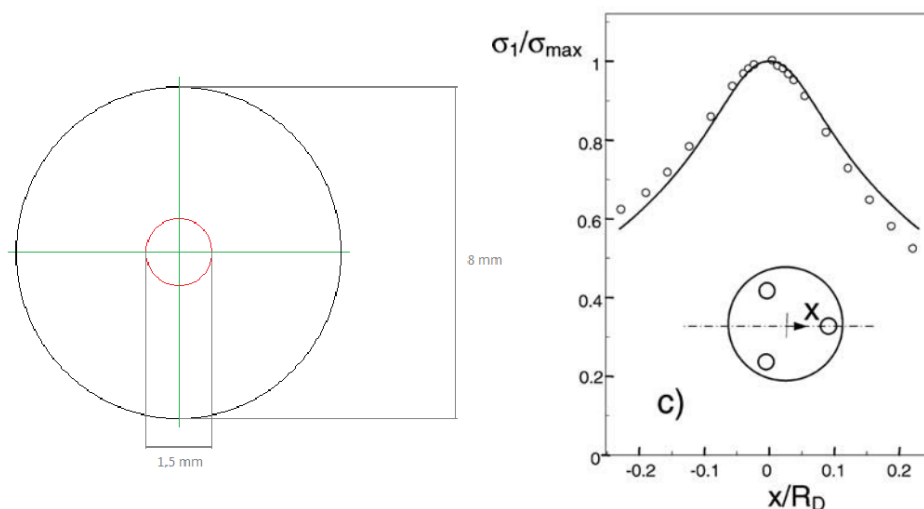


Fig. 51. Esquema posición indentaciones y repercusión distancia al centro-tension sometida.

Al realizar las indentaciones, la posición “central” de éstas se realizó con poca precisión con lo cual no se puede asegurar que la indentación estuviera perfectamente centrada. Lo que sí se puede asegurar es que estuviera dentro del círculo rojo que se ve en la parte izquierda de la figura 51. Así pues, considerando la situación límite, la indentación está alejada unos $0,75 \text{ mm}$ de la posición central lo cual supondría como se puede ver en la gráfica de la derecha de la figura 51 que la σ_1 a la que está sometida dicha indentación es $0,7\sigma_{\max}$. Lo cual supone la posibilidad de tener un error relativo de hasta el 30% en los resultados encontrados.

Debido al traslado de los laboratorios del ETSEIB al Campus Besòs, el cual empezó a principios de noviembre y aún no ha finalizado, no fue posible realizar ensayos con más precisión y obtener resultados más concluyentes.

Comparación de resultados

Teniendo en cuenta dicha problemática, se va a realizar de todos modos la comparación de resultados para este ensayo con el fin de corroborar alguna de las conclusiones obtenidas con el ensayo de flexión a 4 puntos.

En la figura 52 se pueden apreciar los valores medios de la resistencia a fractura para los diferentes tratamientos térmicos.

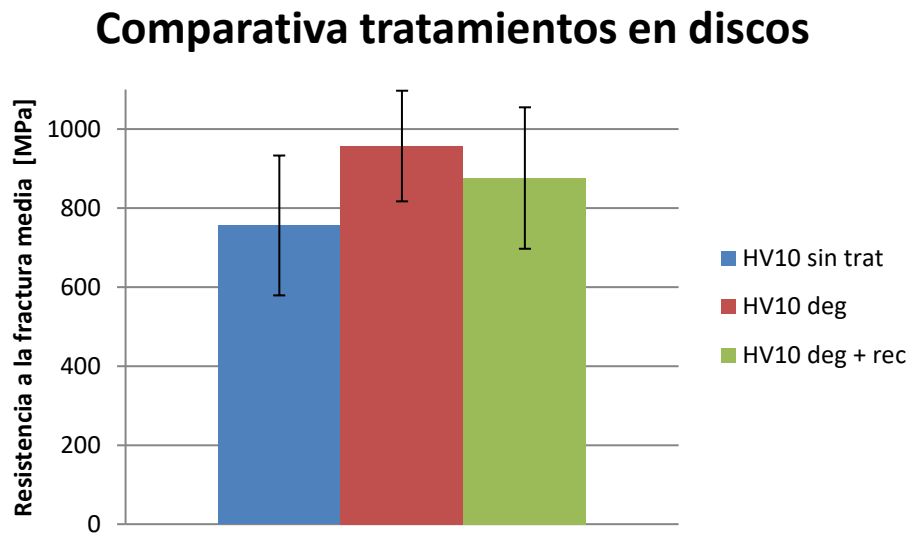


Fig. 52. Comparativa resistencia a la fractura.

Paralelamente a los resultados obtenidos con las barras, la degradación aumenta el valor de la resistencia a fractura y el recocido disminuye el valor de la resistencia del material degradado. Cabe destacar también que de la misma manera que en los discos la degradación aumentaba en menos MPa la resistencia, el recocido disminuye en menos MPa la resistencia que en las barras (100 vs 200). Además, se puede apreciar que el recocido sigue dando valores de resistencia superiores a los de los discos solo indentados. A pesar de que los tratamientos térmicos siguen la misma dinámica es remarcable el hecho que los resultados obtenidos por este método dan resistencias a la fractura superiores a sus equivalentes calculados por el método de flexión a 4 puntos.

De esta forma se puede determinar que los resultados obtenidos de resistencia a fractura según los distintos tratamientos térmicos aplicados para los discos son los siguientes (tabla 4).

Tipo de disco	$\sigma_{\text{fract. media}}$ [MPa]	Std. Dev [MPa]
HV10	756	177
HV10 deg	957	140
HV10 deg + rec	876	179

Tabla 4. Resultados discos indentados HV10.

Así pues, estos resultados van en línea con lo comentado anteriormente y confirman el mecanismo de cierre de grieta causado por la transformación de fase que sufren los discos en superficie cuando se realiza una degradación. Se ve también aquí como el recocido no permite

volver a los valores de las probetas solo indentadas. Lo que significa que, a pesar de la recuperación de la microestructura deformada, se observa que el material sigue teniendo un valor asociado al hecho de haber estado degradado.

4.1.3. Resultados del ensayo de *scratch* (rayado)

Con el objetivo de observar cómo afecta la degradación a la circona, y ver si, con un recocido a la temperatura de sinterizado aplicado a una probeta degradada, se recupera el comportamiento de una probeta sin degradar, se analizan las siguientes figuras (Fig. 53, 54 y 55) obtenidas en el microscopio óptico después de haber realizado el ensayo de rayado. Se empezará analizando la marca que deja el *scratch* sobre una superficie lisa (de un disco) de probeta sin tratamiento térmico aplicado (Fig. 53).

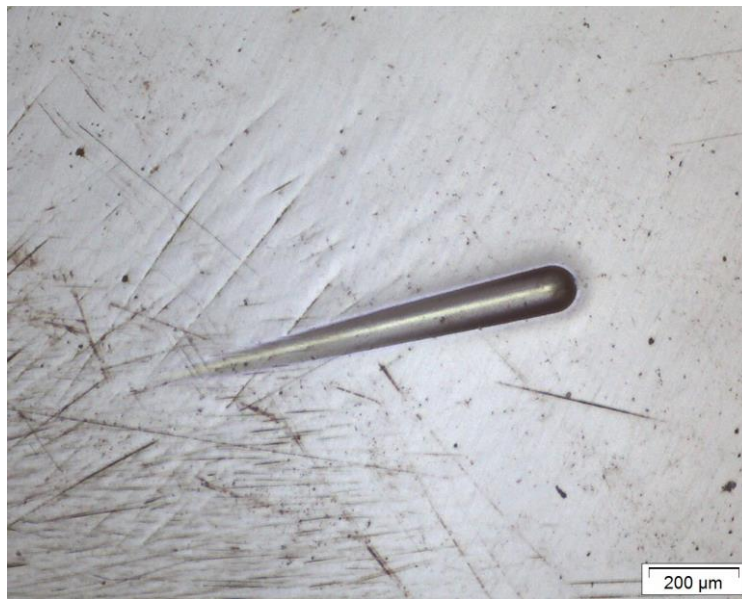


Fig. 53. Huella de *scratch* sobre probeta sin tratar.

Como se puede apreciar en la figura 53, se ve un rayado limpio, diferenciando dos partes: la raya central blanca corresponde a la ralladura hecha por la punta Rockwell de la máquina, la parte oscura que hay alrededor de la raya blanca corresponde al material que ha saltado debido a la indentadora esférica. Se ve en otro color debido a que la luz proyectada no se refleja con la misma orientación.

Para poder comparar se va ahora a observar que aspecto tiene el mismo scratch realizado sobre la superficie lisa (un disco) de una probeta degradada 80h (Fig. 54).

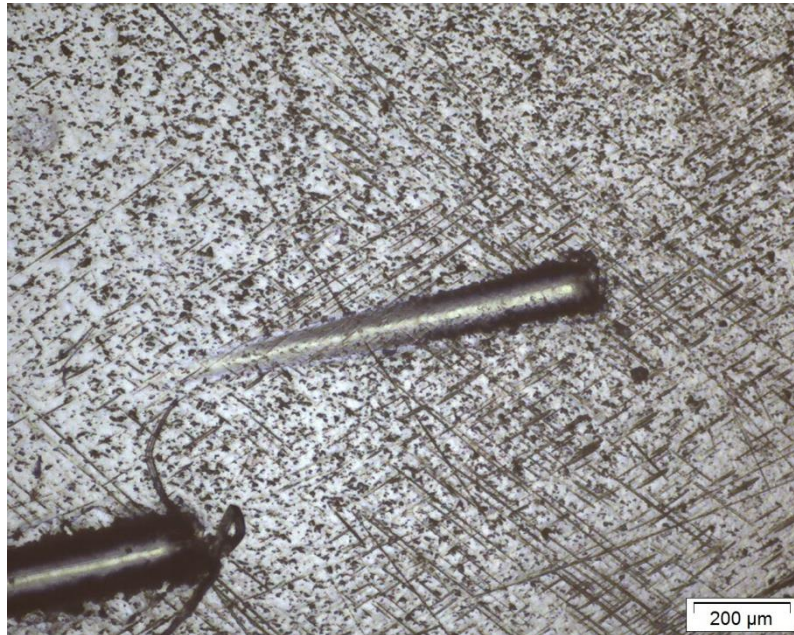


Fig. 54. Huella de scratch sobre probeta degradada.

Como se puede apreciar en la figura 54, el rallado es mucho menos preciso, dejando la punta a su paso un perfil irregular y de un grosor superior al apreciado en la figura previa (Fig. 53). Esto se debe a que, durante la degradación, el material se ha debilitado, haciendo que perdiera cohesión y facilitando así que, al pasar la punta Rockwell, mucho más material fuera arrancado y saltara a medida que pasaba.

Se procede a continuación a analizar el efecto que tendrá sobre el scratch aplicar un recocido de 1h a 1450°C posterior a la degradación (Fig. 55).



Fig. 55. Huella de scratch sobre probeta degradada y recocida.

En la figura 55 se vuelve a observar un perfil de corte limpio, sin irregularidades. De este modo se puede asegurar una recuperación de gran parte de la microestructura inicial gracias al recocido a la temperatura de sinterización del material. Los granos tetragonales que se habían convertido en monoclinicos después del proceso de degradación acelerada han vuelto a su fase cristalográfica inicial. Por este motivo esta figura 55 es bastante parecida a la figura 53 (disco sin tratamiento aplicado). Sin embargo, no se puede asegurar una recuperación total ya que ni las figuras ni el comportamiento apreciado en ellas es exactamente el mismo. Este hecho corrobora los resultados obtenidos en los dos últimos apartados cuando se ha comparado el comportamiento a flexión de las probetas recocidas y de las probetas degradadas y posteriormente recocidas.

4.2 Efectos de los tratamientos térmicos sobre la microestructura y la tenacidad

4.2.1. Análisis microestructural

Después de haber analizado las diferencias entre los valores de resistencia a flexión bajo las diferentes condiciones, se procede a analizar las superficies de fractura de las probetas tipo barra con la finalidad de observar las características topográficas y poder así entender mejor los resultados precedentes.

Probeta no tratada térmicamente

En la superficie de fractura de la probeta no tratada térmicamente a pesar de que algunos granos hayan podido transformarse parcialmente de tetragonal a monoclinico durante la propagación, el aspecto general es el mismo en toda la superficie examinada (Fig. 56).

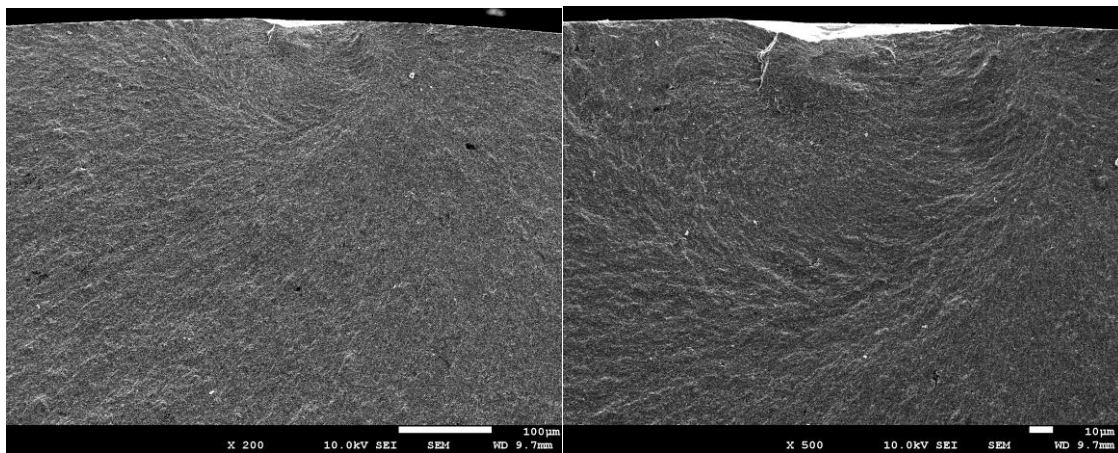


Fig. 56. Microestructura de la superficie de fractura de una barra sin tratar.

A pesar de ello, sí que se pueden apreciar unas marcas curvilíneas que se pueden asociar a la posición inicial de la grieta de indentación.

Para futuras experiencias sería interesante la utilización de alguna técnica de indentación que permitiera apreciar la forma de la grieta; como por ejemplo el hecho de usar polvos de plomo para que luego en el MEB se viera de otra tonalidad la grieta.

Probeta recocida

La probeta recocida, como se ha explicado precedentemente, debe diferenciarse de la probeta no tratada en que han aliviado las tensiones generadas durante el proceso de indentación y en que ha recuperado la microestructura inicial, es decir, ha recuperado toda la fase tetragonal.

Así pues, analizando la probeta recocida (Fig. 57) se puede observar en los extremos de la huella de indentación las grietas sombreadas, correspondientes a las formas half-penny de las grietas tipo Palmqvist.

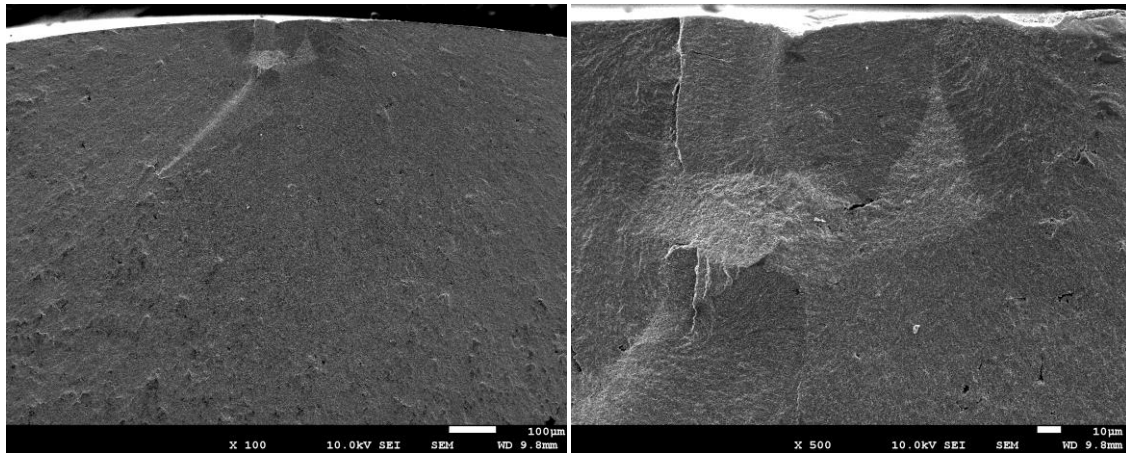


Fig. 57. Microestructura de la superficie de fractura de una barra recocida a 1250°C.

Probeta degradada

Según la literatura ceramista, tras el proceso de degradación, la mayoría de granos se tienen que haber transformado de fase tetragonal a fase monoclinica. Así pues, siguiendo esta teoría, en las imágenes del MEB se podría observar una separación entre los granos pertenecientes a la grieta y los no pertenecientes.

Observando la figura 58, se puede apreciar el borde de la grieta, y en un color más oscuro se diferencia la zona que ha sido degradada, es decir, la grieta half-penny que ha sido afectada por la humedad

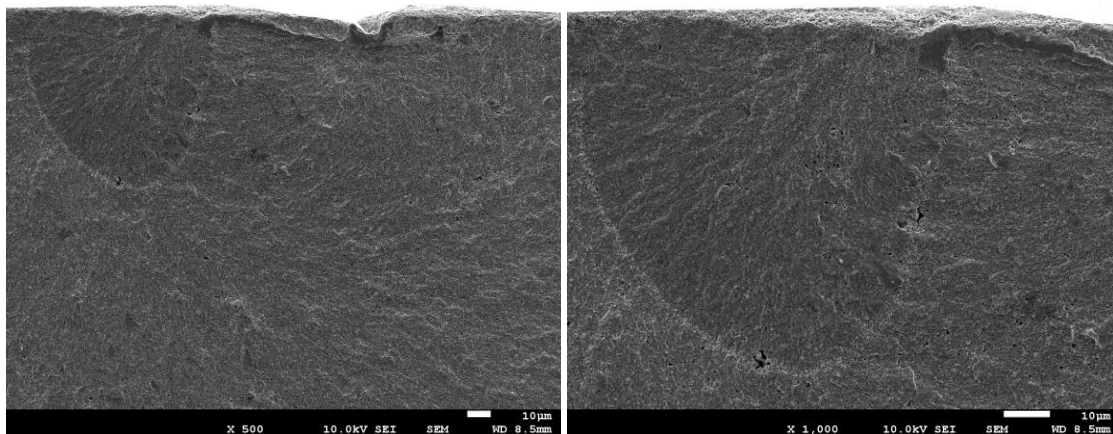


Fig. 58. Microestructura de la superficie de fractura de una barra degradada 80h.

Haciendo zoom (Fig. 59) sobre dicho borde de grieta se puede ver una clara diferencia entre la grieta y el resto de la probeta. En el lado derecho (de una tonalidad más clara de gris) se pueden apreciar granos separados transversalmente, debido a que en el momento de la fractura estaban unidos, mientras que en el izquierdo (de una tonalidad más oscura de gris) se pueden apreciar granos separados de forma intergranular, ya que en el momento de la fractura estaban ya separados debido a la propagación de la grieta hecha al indentar.

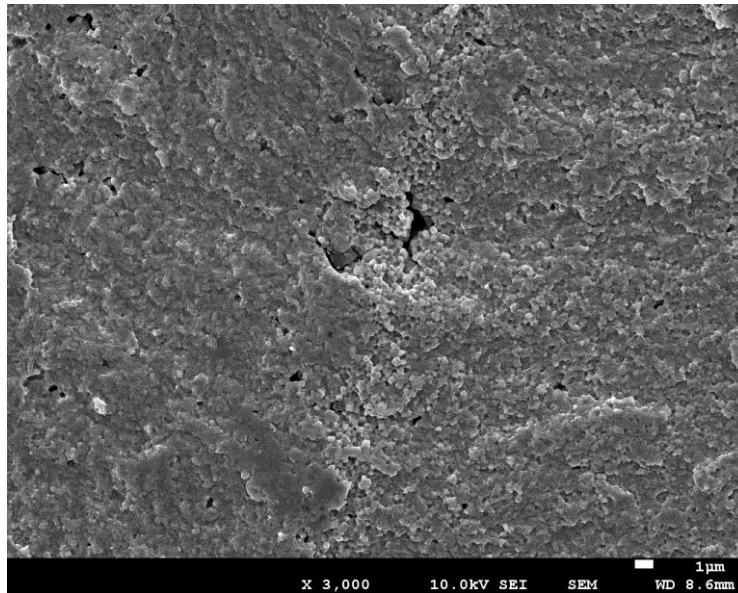


Fig. 59. Zoom microestructura probeta degradada 80h.

Es interesante el hecho de que, al degradar, se oscurece la grieta. Este hecho puede ser de gran utilidad a la hora de analizar grietas con el MEB si se quiere saber cómo se propagan o sus dimensiones.

Probeta degradada y recocida

En la probeta degradada y recocida no debería verse reflejada la degradación porque, como ya se ha dicho precedentemente, el recocido debería hacer recuperar la microestructura inicial. Aun así, debido al efecto de la degradación que ha causado una transformación de fase cristalográfica, la recuperación total de la cohesión que tenía el material antes de degradarse no va a poder recuperarse. Para conseguirlo se debería realizar el recocido a la temperatura de sinterización de la circona ($T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Observando las imágenes obtenidas en el MEB de la probeta degradada y recocida (Fig. 60) se aprecia una zona sombreada, correspondiente a la forma half-penny de la grieta.

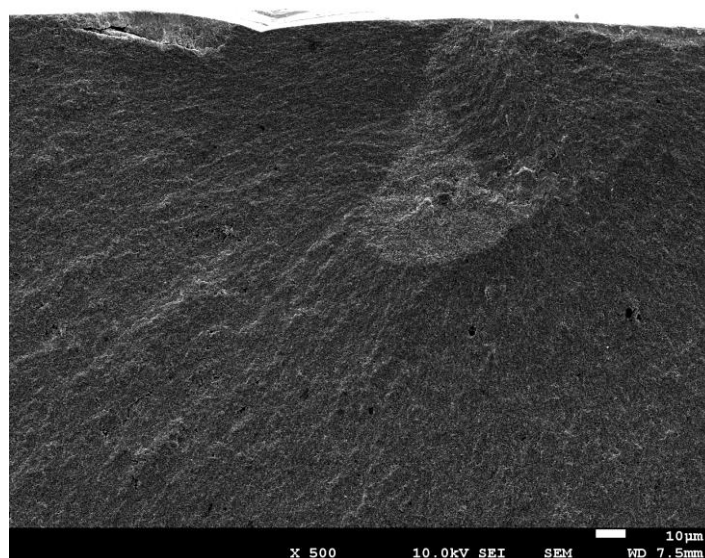


Fig. 60. Microestructura de la superficie de fractura de una barra degradada a 80h y recocida a 1250°C.

Comparación entre la probeta recocida y la probeta degradada y recocida

La probeta degradada y posteriormente recocida debería tener la misma microestructura que la probeta recocida, ya que, con el proceso de recocido se debería recuperar la microestructura inicial, haciendo que ambas probetas se comportaran de la misma manera y tuvieran un aspecto muy similar.

Comparando las imágenes obtenidas para ambas superficies de fractura (Fig. 61 y 62) se aprecia diversas similitudes. La zona half-penny correspondiente a la grieta son muy parecidas, y el cambio entre las zonas de las grietas y el resto del material es muy gradual, haciéndose complicado poder apreciar un claro borde de grano. Hay que comentar que, a pesar de haber recuperado la misma microestructura gracias al proceso de recocido, el hecho de haber sido degradada una de las probetas, provocando una variación de fase cristalográfica y, con ella, un cambio de volumen de los granos, hace imposible la recuperación de la cohesión inicial del material. Como se ha comentado previamente, para ello el recocido debería hacerse a la temperatura de sinterización de la circonita. Por esta razón, a pesar de tener la misma microestructura, el comportamiento no va a ser el mismo.

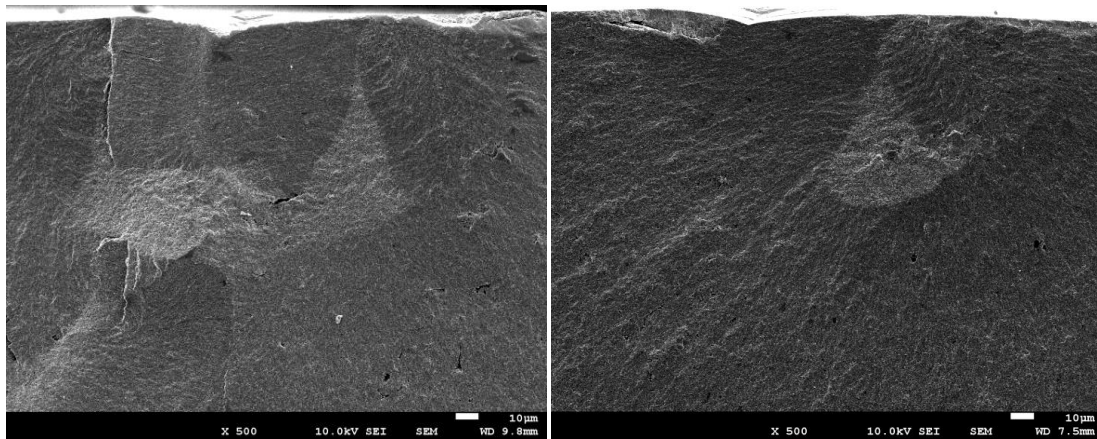


Fig. 61 y 62. Microestructura de la barra recocida a 1250°C y de la barra degradada 80h y recocida a 1250°C

Comparación entre la probeta degradada y la probeta degradada y recocida

A pesar de haber sido degradada, la probeta degradada y recocida debería haber recuperado, como ya se ha dicho previamente, la microestructura inicial, y mostrar diferencias significativas con respecto a la probeta degradada.

Comparando las imágenes obtenidas en el MEB para las dos superficies de fractura (Fig. 63 y 64) se aprecian algunas diferencias. En la imagen correspondiente a la probeta degradada se ve un cambio brusco entre la zona perteneciente a la grieta y la no perteneciente a la grieta; en cambio en el caso de la probeta degradada y recocida el cambio es gradual, haciéndose complicado ver una diferencia entre los granos de la grieta y las del resto de material. Este hecho se podría atribuir a que la superficie de fractura de la probeta degradada tiene dos fases cristalográficas: monoclinica en la línea que delimita la grieta, y tetragonal en el resto del material.

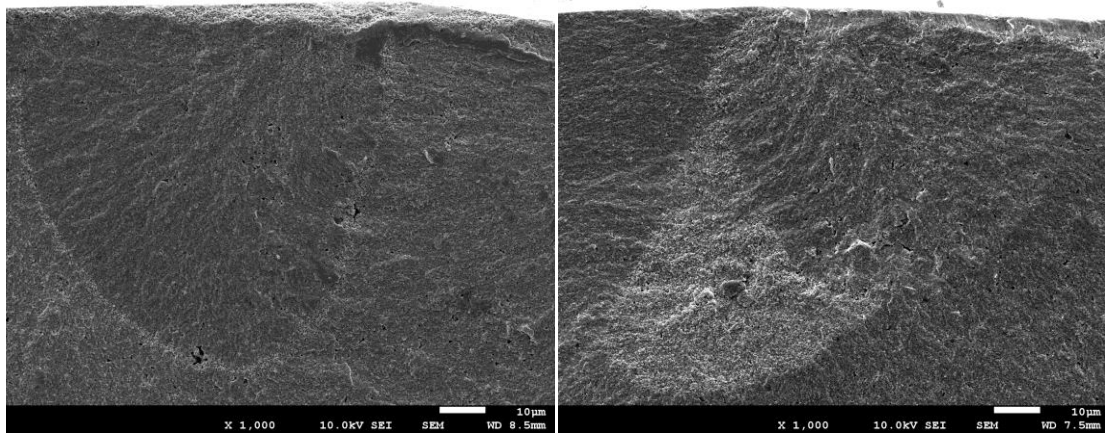


Fig. 63 y 64. Microestructura de la barra degradada 80h y de la barra degradada 80h y recocida a 1250°C.

4.2.2. Determinación del tipo de grieta

Se puede determinar el tipo de grieta que se tiene tanto a partir de imágenes obtenidas con el microscopio óptico como a partir de imágenes obtenidas con el MEB. Ambos métodos son igualmente válidos y deberían dar un resultado similar.

Determinación mediante microscopio óptico

Para determinar el tipo de grieta a partir de imágenes obtenidas con el microscopio óptico, se ha cogido una probeta tipo disco, pulida, indentada y degradada, se ha realizado un proceso de obtención de imagen más pulido, y se ha ido repitiendo hasta poder observar si se trata de una grieta tipo Palmqvist o una grieta semi-elíptica. De este modo, si al ir puliendo se observa que las grietas se van acortando, pero siempre siguen unidas al centro de la indentación, se puede determinar que se trata de una grieta semi-elíptica. Por contra, si al ir puliendo se observa una separación de los brazos de las grietas respecto al centro de la indentación, se puede determinar que se trata de una grieta tipo Palmqvist (Fig. 65).

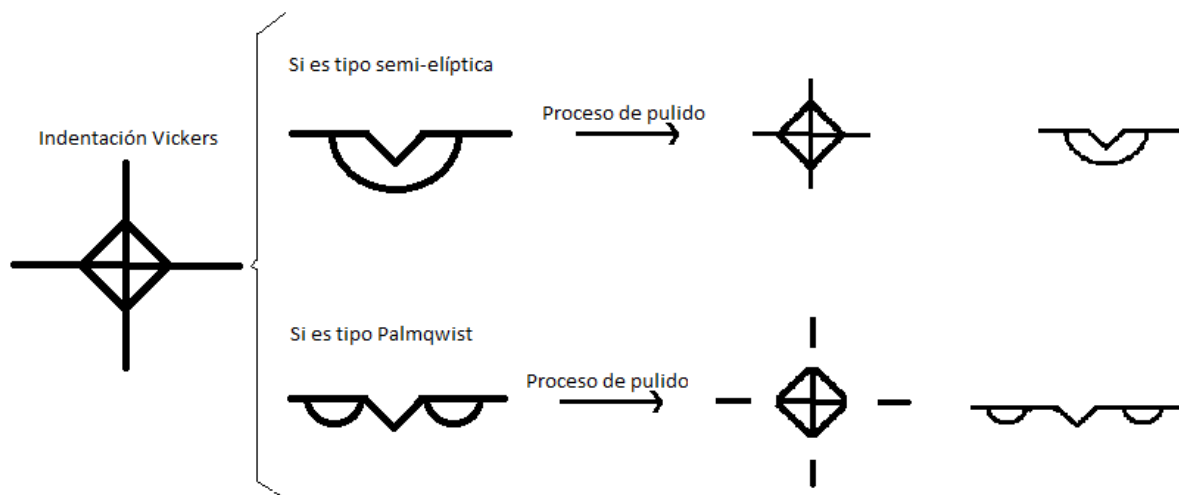


Fig. 65. Esquema tipos de grieta generadas con indentación Vickers.

Así pues, se ha realizado dicho proceso de manera metódica y minuciosa, realizando pasadas de pulido sucesivas, fotografiadas siempre entre pasada y pasada. Tras haber pulido dos veces, no se observaba una gran separación entre los brazos y el centro lo cual parecía indicar que la grieta era semi-elíptica. Aun así, se decidió pulir más para estar absolutamente seguros. (Fig. 66).

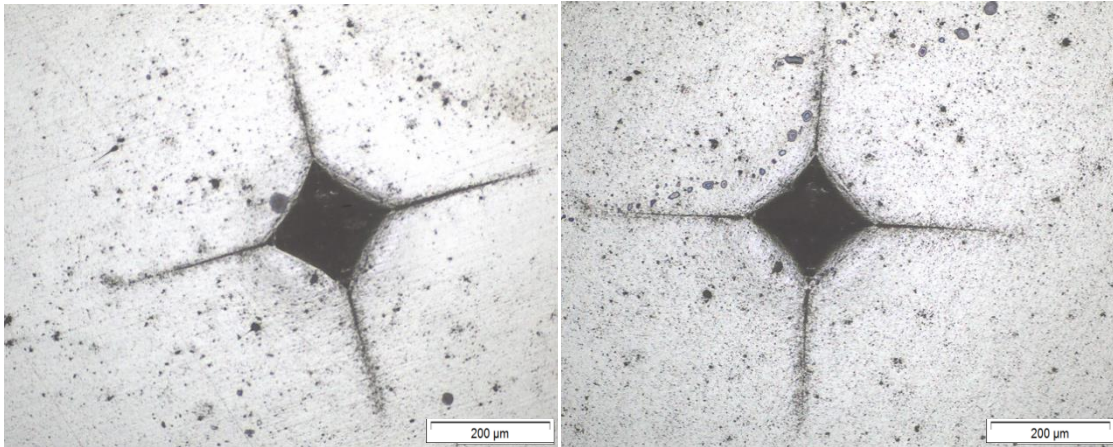


Fig. 66. Huella tras dos pasadas de pulido.

Sin embargo, contrariamente a lo pensado anteriormente, a partir del tercer pulido se podía empezar a observar una ligera separación entre los brazos de la grieta y el rombo de la indentación, lo cual indicaría que la grieta corresponde a una grieta de tipo Palmqvist (Fig. 67).

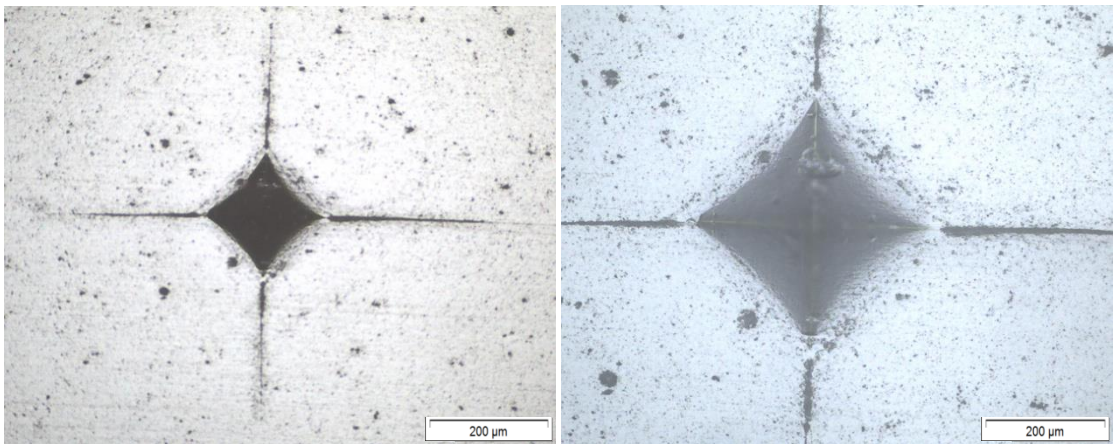


Fig. 67. Huella tras tres pasadas de pulido.

Se decidió realizar una última pasada y pulir una vez más para acabar de estar seguros y poder apreciar aún mejor dicha separación que confirma que la grieta es de tipo Palmqvist (Fig. 68).

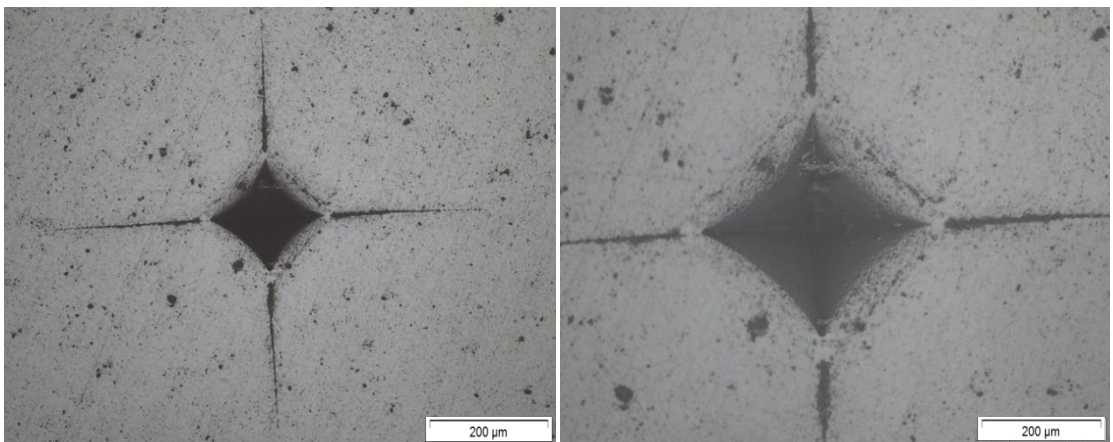


Fig. 68. Huella tras cuatro pasadas de pulido.

Tras esta pasada la separación es muy clara. Realizando un análisis con un zoom superior para ver aún mejor dicha separación se puede concluir que la grieta es de tipo Palmqvist (Fig. 69).

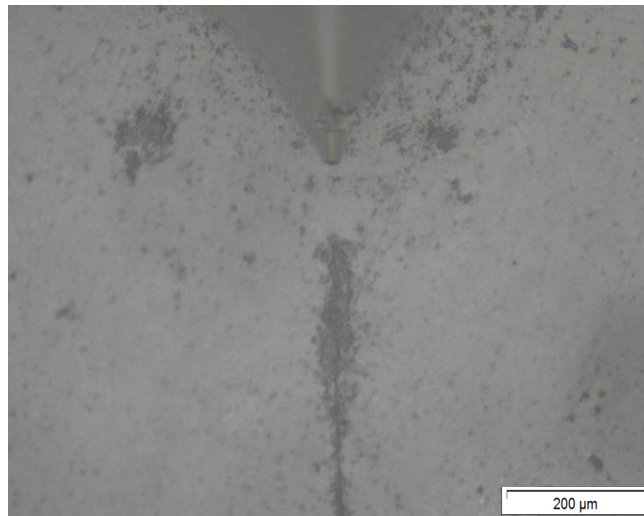


Fig. 69. Zoom sobre huella tras cuatro pasadas.

Determinación mediante MEB

Para determinar el tipo de grieta a partir de imágenes obtenidas con el MEB se necesita analizar la superficie de fractura de una probeta. En esta superficie debería apreciarse la forma half-penny de una grieta semi-elíptica o la doble zona half-penny de la grieta Palmqvist. Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente en el punto 4.2.1., para poder observar en el MEB dichas formas se debe analizar muestras que hayan sido degradadas, puesto que así, se podrá apreciar, con una tonalidad diferente, la zona degradada, a causa del fenómeno de degradación a baja temperatura.

Así pues, se analiza la superficie de fractura de una probeta degradada cualquiera. En la imagen (Fig. 70) se intuye un cambio de tonalidad causada por la degradación en la parte izquierda de la indentación.

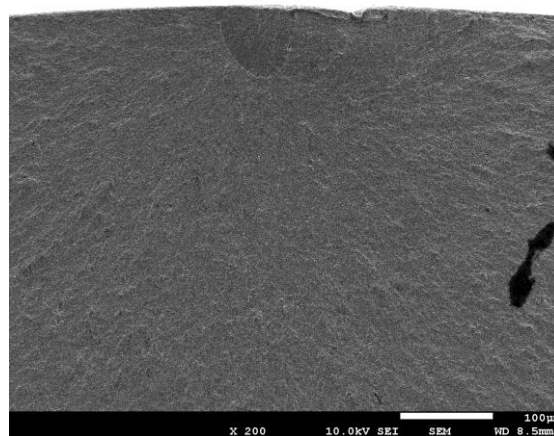


Fig. 70. Microestructura de la superficie de fractura de una barra degradada 80h.

Haciendo zoom sobre la indentación, para apreciar mejor dicha diferencia de tonalidad, se puede apreciar una forma half-penny a la izquierda de la indentación. Según la teoría de Palmqvist dicha forma debería estar también a la derecha de la indentación. Se observa también que la indentación no se ha hecho de forma plano-paralela. Se supone, por lo tanto, que este hecho es el principal causante de que una de las dos formas half-penny esté mucho más acusada que la otra. (Fig. 71).

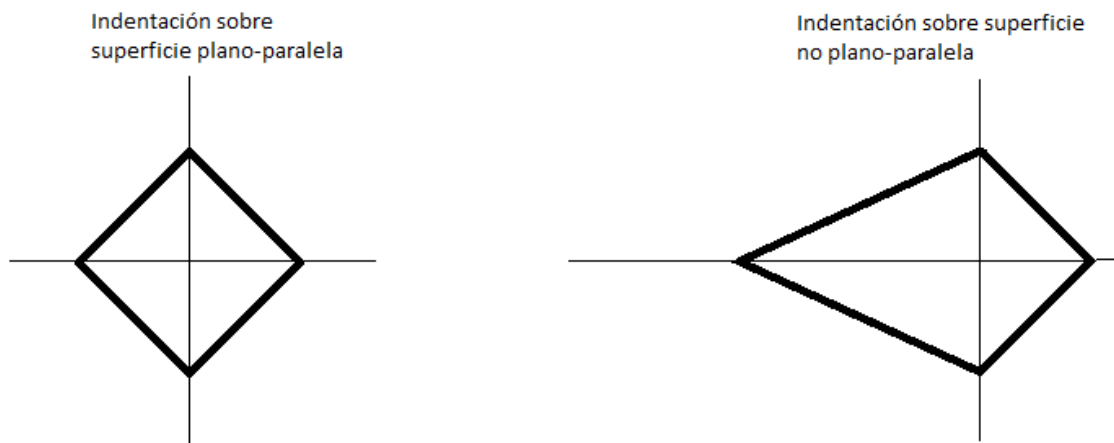


Fig. 71. Esquema indentación Vickers planoparalela vs no planoparalela.

En la figura 72 se muestra un zoom de la figura 70, y en la figura 73 se destacan la indentación y la grieta propagada en color rojo.

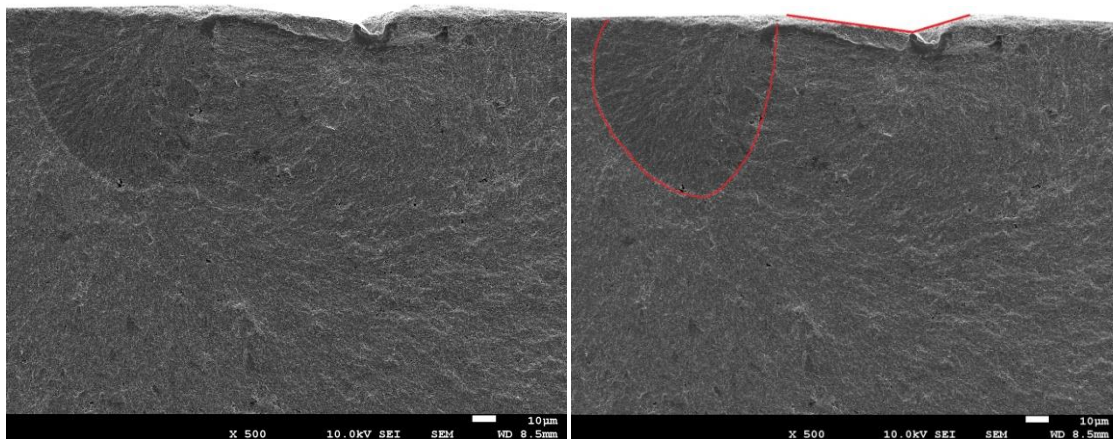


Fig. 72 y 73. Microestructura de la superficie de fractura de la barra degradada 80h e ídem destacando la indentación tipo Vickers y la huella half-penny.

De este modo se puede concluir, que se trata de una grieta de tipo Palmqvist. Cabe destacar también que en los casos de indentación no plano-paralela siempre está más acusada en la imagen del MEB la forma half-penny que inicia en el lado más deformado (pendiente más suave). Para salir de cualquier tipo de duda sobre la veracidad del tipo de grieta se analiza una probeta solo recocida. En la figura 74 se aprecia que a pesar de tener la indentación no plano-paralela permite observar ambas formas half-penny. En la figura 75 se destacan tanto la indentación como la grieta.

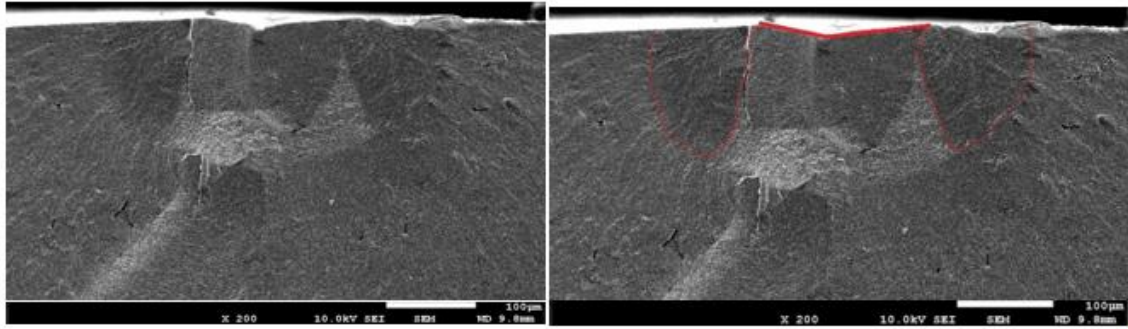


Fig. 74 y 75. Microestructura de la superficie de fractura de la barra recocida a 1250°C e ídem destacando la indentación tipo Vickers y la huella half-penny.

4.2.3. Determinación de la tenacidad a fractura

Así pues, después de haber demostrado tanto mediante el microscopio óptico como mediante el MEB que las grietas son de tipo Palmqvist, se puede trabajar con las fórmulas para el cálculo de tenacidad de Palmqvist. Tal y como se ha detallado anteriormente existen dos métodos distintos para calcular la tenacidad de fractura una vez se conoce la indentación y el tipo de grieta.

Método de Niihara (con datos experimentales del microscopio óptico)

Tal y como se detalla con anterioridad este método se basa en medir el tamaño de la indentación, la carga de ésta y conocer los parámetros de dureza y módulo elástico del material. Consecuentemente se puede afirmar que este método sirve para calcular la tenacidad de fractura crítica pero no para saber en qué punto exacto se encuentra ésta.

Las probetas de zircona con las que se trabaja tienen un módulo de Young (E) de 210 GPa y una dureza (H) de 15,6 GPa . Así pues, sabiendo la carga de indentación y las longitudes a y l se puede encontrar la tenacidad a la fractura de las probetas. Analizando las fotos de microscopía óptica con el microscopio Olympus para las probetas indentadas a cargas 10 kg y 30 kg se obtienen todos los datos necesarios para calcular su tenacidad de fractura aplicando la fórmula (10).

$$K_{crit} = \gamma_v \left(\frac{a}{l}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{H}\right)^{2/3} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (10)$$

Analizando primeramente los resultados que se obtienen en barras indentadas se encuentra:

$$HV10 \rightarrow P=100N, a=0,06 \text{ mm}, l=0,04\text{mm} \rightarrow K_{crit} = 10,4 \text{ MPa m}^{1/2}$$

$$HV30 \rightarrow P=300N, a=0,1 \text{ mm}, l=0,12\text{mm} \rightarrow K_{crit} = 7,1 \text{ MPa m}^{1/2}$$

Durante la medición de los parámetros a y l para el cálculo de estas K_{crit} se ha vuelto a encontrar con el problema de que al no ser indentaciones plano-paralelas la huella Vickers no es un rombo perfecto tal y como supone la fórmula de Niihara. Este fenómeno explica porque los valores de K_{crit} encontrados son ligeramente superiores a los valores bibliográficos estimados para la K_{crit} de rotura de la zircona (alrededor de 5 MPa m^{1/2}). Se ha comprobado que si representamos P en función de $c^{3/2}$ se obtiene una línea recta, de manera que K es constante. Si no sale constante es que la fórmula (26) no es válida. Obviamente esto ocurre cuando las grietas son pequeñas debido a que se han aplicado cargas bajas o a que el material es muy tenaz.

Para comprobar la importancia del hecho de tener indentaciones plano-paralelas en el cálculo de la K_{crit} se va a analizar ahora los valores de K_{crit} que se encuentran en un conjunto de 6 indentaciones de cada carga (10kg y 30kg) distinta en probetas tipo disco. Se empezará analizando los resultados para indentaciones de 10 kg (Fig. 76).

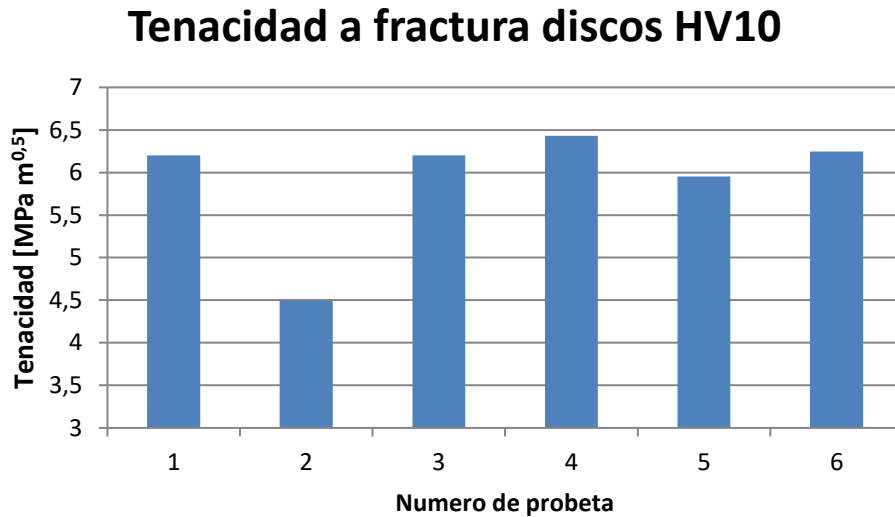


Fig. 76. Tenacidad a fractura de discos indentados a HV10.

Tal y como se puede observar hay una dispersión de resultados considerable para una población tan pequeña. Esto se debe sobre todo a la probeta número 2 que ha dado un resultado considerablemente inferior a todos los demás. La media teniendo en cuenta este valor da una K_{crit} de 5,9 MPa m^{1/2}. Eliminando este valor del cálculo se encontraría una K_{crit} de 6,2 MPa m^{1/2} ± 0,2 MPa m^{1/2} de desviación estándar para las indentaciones HV10.

Se procede a evaluar la tenacidad para discos con indentación Vickers de 30 kg (Fig. 77).

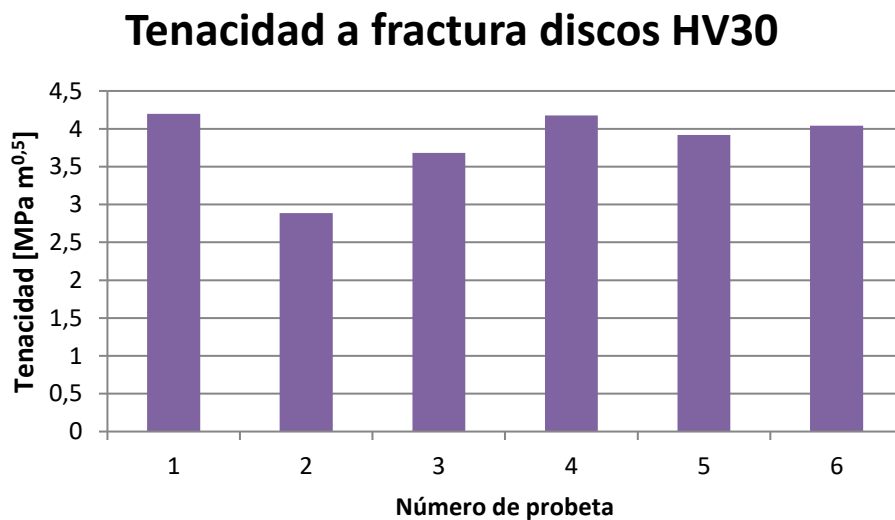


Fig. 77. Tenacidad a fractura de discos indentados a HV30.

Contrariamente a lo que pasaba en el caso de las indentaciones HV10 en los discos indentados HV30 la dispersión de los resultados es más reducida teniendo de media una K_{crit} de 3,8 MPa m^{1/2}. Aun así, también es cierto que la probeta número 2 es ligeramente inferior a todas las demás y podría ser considerada como errónea. En ese caso la K_{crit} sería de 4 MPa m^{1/2} ± 0,2 MPa m^{1/2} de desviación estandar.

Observando estos resultados y comparándolos se puede determinar claramente que el método de Niihara depende en gran medida del hecho que las mediciones se hayan hecho de forma plano-paralela. Consecuentemente se deben descartar los resultados encontrados mediante las fotos de las barras. De esta forma los resultados obtenidos de tenacidad a fractura críticos para las siguientes indentaciones sin tratamientos térmicos aplicados son los siguientes (Tabla 5).

Tipo de indentación	K_{media} [MPa m ^{1/2}]	Std. Dev [MPa m ^{1/2}]
HV10	6,2	0,2
HV30	4	0,2

Tabla 5. Resultados de la tenacidad de fractura para discos indentados.

Método de Anderson (con datos experimentales del microscopio electrónico)

Tal y como se detalla precedentemente este método consiste en analizar las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico. A partir de las imágenes se puede obtener la anchura y la profundidad de la huella half-penny. Conociendo también la resistencia a la fractura de la probeta dicho método permite calcular la K_{crit} en cualquier punto de la frontera de dicha huella half-penny. Tal y como se intuye los lugares donde se encontrará dicho valor máximo de K_{crit} serán uno de los 3 seleccionados en la figura siguiente (Fig. 78).

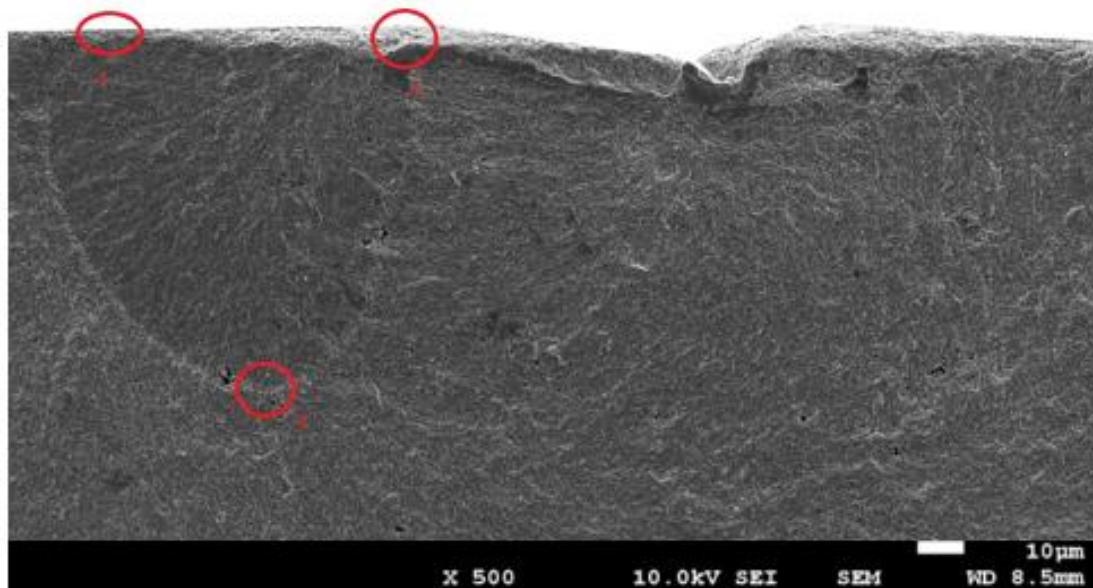


Fig. 78. Posiciones potenciales donde se puede encontrar la K_{crit} máxima.

Para comprobar que esto es efectivamente cierto se procede a calcular la K_{crit} para la primera probeta en varios puntos de la frontera de la huella half-penny. Para ello se utiliza la fórmula (11). En esta probeta en particular el valor de anchura de la huella encontrada es de 51 µm, su profundidad es de 50 µm y su resistencia a la fractura es de 471,74 MPa.

Punto 1 → $\phi = 0^\circ$ → $K_{crit} = 3,88 \text{ MPa m}^{1/2}$

Entre el punto 1 y el punto 3 $\rightarrow \phi = 45^\circ \rightarrow K_{crit} = 3,17 \text{ MPa m}^{1/2}$

Punto 3 $\rightarrow \phi = 90^\circ \rightarrow K_{crit} = 2,52 \text{ MPa m}^{1/2}$

Entre el punto 3 y el punto 2 $\rightarrow \phi = 135^\circ \rightarrow K_{crit} = 3,17 \text{ MPa m}^{1/2}$

Punto 2 $\rightarrow \phi = 180^\circ \rightarrow K_{crit} = 3,88 \text{ MPa m}^{1/2}$

Así pues, se determina que para el método de Anderson los puntos de la huella half-penny donde se encontrarán los valores de K_{crit} mayores es en los puntos 1 y 2 marcados en la figura anterior. Estos serán pues los puntos que marquen la K_{crit} de la probeta ya que se conocerá a ciencia cierta que si se encuentra una tenacidad a fractura superior en cualquier punto de la pieza seguro que provoca un avance de grieta.

Una vez determinados los puntos que permiten calcular la tenacidad a fractura mediante este método se procede a comparar el efecto que tienen los tratamientos térmicos de la degradación y del recocido sobre los resultados obtenidos de tenacidad crítica a fractura. Para tal se compararán los resultados de probetas HV10. Tomando el valor encontrado según el método de Niihara como la tenacidad crítica de una probeta sin tratamiento térmico aplicado, y comparándolo con los resultados obtenidos para una probeta degradada, una probeta degradada y recocida y una probeta recocida.

Los resultados son los siguientes (Fig. 79).

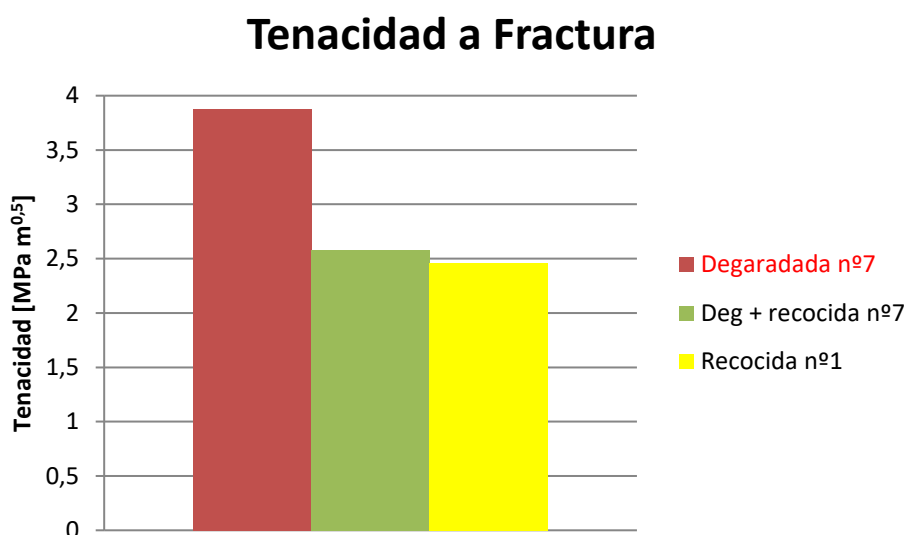


Fig. 79. Comparativa de la tenacidad a fractura en función de los distintos tratamientos térmicos aplicados.

Estos resultados han sido obtenidos mediante el análisis de una sola probeta. Cabe mencionar que el método de Anderson supone que la huella de la grieta Palmqvist es de tipo-semi-elíptico, cosa que como se ha podido apreciar en la figura 78, no es el caso. Cabe valorar además que no en todos los casos el tamaño de la huella está definido tan nítidamente y que el valor resultante de la tenacidad es muy sensible a los valores cogidos de anchura y altura de dicha huella. Así pues, estas tres razones llevan a tener presente que no se pueden obtener interpretaciones concluyentes y que, en futuras experiencias, habría que introducir alguna técnica para marcar la huella de la grieta palmqvist (polvos de plomo, por ejemplo, como ya se ha mencionado previamente).

Tal y como se aprecia en la figura 79, los valores encontrados por éste método son bajos, sobretodo comparados con los encontrados mediante el método de Niihara. Analizando estos resultados por separado se puede observar que la degradación es el tratamiento con el que se obtiene una tenacidad a fractura mayor, siendo esta claramente superior a las otras dos. El

recocido es el tratamiento térmico que minimiza dicho valor, aunque se puede apreciar como los resultados de aplicar directamente un recocido o aplicar una degradación y posteriormente un recocido son muy similares.

Analizando dichos resultados y relacionándolos con los ya comentados anteriormente sobre resistencia a fractura en función de dichos tratamientos destaca el hecho de que las probetas sin tratar (método Niihara HV10) tengan una tenacidad crítica tan elevada en comparación con las demás ($6,2 \text{ MPa m}^{1/2}$). Tal y como se apreció mediante los ensayos a flexión, la degradación aumenta la resistencia a la flexión y consecuentemente debería aumentar su tenacidad. Esto también pasa, pero con menor medida, con el recocido. Así pues, de manera análoga, el valor de la tenacidad a fractura de las probetas sin tratamiento térmico aplicado debería ser el más pequeño y muy probablemente el hecho de que sea elevado se debe a las diferencias entre las hipótesis del Método de Niihara y el Método de Anderson. Comparando los otros tres resultados y evitando así cualquier posible error causado por el uso de distintas formulaciones, sí que se observan resultados análogos a los descritos mediante los ensayos a flexión ya que la degradación prácticamente dobla la tenacidad a fractura de la probeta recocida, y degradada y recocida. Estas últimas dos presentan valores muy similares cosa que pasa también en los ensayos a flexión, pero en menor medida.

Conclusiones

Después de haber estudiado la resistencia a fractura, la microestructura y la tenacidad de las probetas 3Y-TZP bajo diferentes condiciones, y habiendo analizado el tipo de grieta presente en este tipo de cerámicas, se obtienen las siguientes conclusiones:

Las probetas degradadas tienen una mayor resistencia a fractura respecto a las no tratadas debido al efecto de aumento de tenacidad generado por la transformación de fase cristalográfica t-m, la cual genera unas tensiones que contrarrestan el efecto de las tensiones residuales generadas durante la indentación, atribuyéndole un aumento en la resistencia a fractura.

Las probetas recocidas tienen una mayor resistencia a fractura respecto a las no tratadas debido al hecho que, durante el tratamiento de recocido las tensiones residuales desaparecen, obteniendo así un estado tensional con menos esfuerzos que faciliten la propagación de la grieta.

Las probetas degradadas y recocidas tienen menos resistencia a fractura respecto las solo recocidas debido a que, a pesar de que el recocido haga recuperar la microestructura inicial, y habiendo eliminado las tensiones residuales, el hecho de haber sufrido una degradación ha generado una decohesión entre los granos (solo recuperable con un tratamiento de recocido a una temperatura superior a la temperatura de sinterización del material), haciendo así que su resistencia sea inferior. Así pues, cuanto mayor sea la temperatura del recocido más se asemejarán estos valores

Las probetas degradadas tienen una mayor resistencia a fractura respecto las degradadas y recocidas debido a que, al recocer, la transformación cristalográfica t-m se reconvierte, recuperando la microestructura inicial y eliminando las tensiones que se oponían a la propagación de la grieta.

Se ha podido determinar tanto mediante microscopía óptica como por microscopía electrónica MEB que el tipo de grieta creada por una indentación Vickers de 10kg en circona 3Y-TZP es de tipo Palmqvist. Y se ha puesto en evidencia que la degradación puede ser útil para que, al analizar una probeta en el MEB se vea la grieta en una tonalidad más oscura, haciendo posible su identificación.

En cuanto a la tenacidad de fractura se refiere, se ha podido comprobar cómo el hecho de que la indentación esté hecha de forma plano-paralela influye en gran medida en los resultados encontrados.

Impacto medioambiental y económico

6.1. Impacto medioambiental

6.1.1. Consumo eléctrico

A lo largo de este proyecto se han utilizado diferentes máquinas para llevar a cabo los ensayos de flexión, así como hornos para los distintos tratamientos térmicos. Tanto las máquinas como los hornos tienen un elevado consumo eléctrico.

A pesar de que durante el proyecto no se haya sinterizado la circona, sino que se facilitó desde un principio ya sinterizada en forma de barras, se ha de considerar el elevado consumo eléctrico que es necesario para sinterizar las más de 70 barras de circona, las cuales necesitan un tiempo de 10h a 1450°C. El horno genera mucho calor para alcanzar la temperatura de sinterización y necesita también energía para mantenerla.

6.1.2. Residuos generados

Han sido utilizados diferentes productos para llevar a cabo los distintos procesos para preparar y tratar muestras. A pesar de que ninguno de ellos tenga grandes impactos medioambientales, se van a listar a continuación: Acetona, pastas de pulido, agua como refrigerante en los procesos de cortado con sierra y pulido, y agua destilada para degradar el material.

Estos productos han sido vertidos a la red de agua habiendo estado contaminados con polvo de óxidos de circona, suspensiones de pulido y lubricante.

6.1.3. Impacto sobre la salud

El material utilizado, como ya se ha dicho previamente, es un material biocompatible, lo cual significa que no hay riesgos para la salud vinculados a su uso.

6.2. Impacto económico

A nivel económico el proyecto puede ser dividido en tres categorías principales: el coste del personal, el coste del material y el coste de uso de maquinaria.

Para analizar el coste del personal, se tiene en cuenta las horas de trabajo que han dedicado a este proyecto las personas implicadas en él. En este caso el proyecto ha sido desarrollado por 2 proyectistas, un técnico de laboratorio y un tutor.

Coste del personal			
Trabajador	Coste por hora	Número de horas	Coste total
Proyectista 1	8€/h	475h	3.800,00 €
Proyectista 2	8€/h	475h	3.800,00 €
Técnico	40€/h	50h	2.000,00 €
Tutor	60€/h	20h	1.200,00 €
Suma coste personal			10.800,00 €

En cuanto al coste relacionado al material utilizado durante el desarrollo del proyecto, se tiene en cuenta, tanto el material necesario para crear las barras que se han ensayado, como los materiales utilizados para el correcto desarrollo de los ensayos (agua destilada para el autoclave, pasta de pulir...).

Coste del material utilizado			
Producto	Coste	Cantidad	Coste total
Polvo 3Y-TZP Tosoh	0,12 €/g	1400 g	168,00 €
Pasta de diamante Amplex Superabrasiver W607 6µm	92,5 €/L	0,1 L	9,25 €
Pasta de diamante Amplex Superabrasiver W607 3µm	92,5 €/L	0,1 L	9,25 €
Acetona	10 €/L	2 L	20,00 €
Etanol	20 €/L	0,5 L	10,00 €
Suma coste material			216,50 €

Por último, queda valorar el coste de todos los ensayos realizados. Este coste incluye consumo eléctrico, mantenimiento y uso de los diferentes ensayos y maquinarias. Tal y como se ha descrito anteriormente los ensayos realizados han sido diversos desde pruebas simples como pulir o cortar con sierra adiamantada hasta ensayos SEM.

Coste de ensayos y uso de maquinaria			
<i>Máquina</i>	<i>Coste</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Coste total</i>
Horno sinterización	40 €/h	231 h	9.240,00 €
Horno	40 €/h	72 h	2.880,00 €
Pulidora	10 €/h	12 h	120,00 €
Sierra <u>ad</u> adad	10 €/h	12 h	120,00 €
SEM	50 €/h	4 h	200,00 €
Autoclave	30 €/h	160 h	4.800,00 €
Indentadora	10 €/h	15 h	150,00 €
Ensayo a flexión	10 €/h	20 h	200,00 €
Scratch	30 €/h	5 h	150,00 €
Microscopio óptico	40 €/h	10 h	400,00 €
Suma coste ensayos y maquinaria			18.260,00 €

Una vez detalladas ya dichas 3 categorías, solo resta conocer el valor total del coste económico de este proyecto.

Sumatorio	
<i>Concepto</i>	<i>Coste</i>
Personal	10.800,00 €
Material utilizado	216,50 €
Ensayos y maquinaria	18.260,00 €
Total	29.276,50 €

Así pues, el proyecto ha tenido un coste total de 29.276,50 €.

Referencias

- [1] Chevalier, J. What future for zirconia as a biomaterial, *Biomaterials* 2006, 27, 535–543.
- [2] Testu, S. Céramiques et vitrocéramiques, *Oxydes* 2015, 21–29.
- [3] Muñoz Tabares, J.A. Una visión general de los cerámicos de zircona. *Estructura, propiedades y aplicaciones* 1974, 57-64.
- [4] Béranger, G., Favergeon, J., Moulin, G. Zircono - Céramique fonctionnelle. *Techniques de l'ingénieur* 2008.
- [5] Poulon-Quintin, A. Comportement mécanique et microstructure de filaments céramiques alumine-zircono pour applications à haute température. *Tesis doctoral, École National Supérieure des Mines de Paris*, 2002.
- [6] Muñoz Tabares, J.A. Una visión general de los cerámicos de zircona. *Estructura, propiedades y aplicaciones* 1974, 1–18.
- [7] Li, P., Chen, I., & Penner-Hahn, J. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: I, *Trivalent Dopants*. *Journal of the American Ceramic Society* 1994, 77(1), 118–128.
- [8] Lin, J., Duh, J., & Lo, C. Mechanical properties and resistance to hydrothermal aging of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics. *Materials Chemistry and Physics* 2002, 77, 808–818.
- [9] Nakahira, A., Murakami, T., Kudou, T., Matshushita, T., & Honma, T. Fabrication and evaluation of High Performance 12Ce-ZrO₂/3Y-ZrO₂ composites for an Implant. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 2006, 114, 1076–1080.
- [10] Jansen, S. R., Winnubst, A. J. A., He, Y. J., & Verweij, H. Effects of Grain Size and Ceria Addition on Ageing Behaviour and Tribological Properties of Y-TZP Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 1998, 18, 557–563.
- [11] Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A., & Clarke, D. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society* 2009.
- [12] Mamivand, M., Asle Zaeem, M., El Kadiri, H., & Chen, L.-Q. Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia. *Acta Materialia* 2013, 61(14), 5223–5235.
- [13] Patil, R. N., & Subbarao, E. C. Monoclinic–tetragonal phase transition in zirconia: mechanism, pretransformation and coexistence. *Acta Crystallographica Section A* 1970, 26(5), 535–542.

- [14] Marro, F. G., & Anglada, M. Strengthening of Vickers indented 3Y-TZP by hydrothermal ageing. *Journal of the European Ceramic Society* 2012, 32(2), 317–324.
- [15] Munos Tabares, J. A. Cambios microestructurales en 3Y-TZP desbastada y su influencia en la degradación hidrotermica 2010.
- [16] Tsukuma, K. Kubota, Y. Tsukidate, Thermal and mechanical properties of Y₂O₃- stabilized tetragonal zirconia polycrystals. In *Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, eds N. Claussen, M. Ruhle, A. H. Heuer, The American Ceramic Society 1984, 382-390.
- [17] Gremillard, L., Chevalier, J., Epicier, T., Deville, S., Fantozzi, G. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics. *Journal of European Ceramic Society* 2004, 3483-3489.
- [18] 4 de octubre de 2016. ÓXIDO DE CIRCONIO. Propiedades y aplicaciones. Disponible en: <http://dioxidodecirconio.blogspot.com.es/2011/05/oxido-de-circonio-propiedades-y.html>
- [19] Brodbelt, R.H., O'Brien, W.J., Fan, P.L. Translucency of dental porcelains. *J Dent Res* 1980, 59, 70–75.
- [20] 10 de diciembre de 2016. ESPERTSE, DATOS CIENTÍFICOS. N todos los óxidos de zirconio son iguales. Disponible en: <http://multimedia.3m.com/mws/media/5942390/lava-zirconia-scientific-facts.pdf>
- [21] 15 de diciembre de 2016. FLAPLES. Zirconia Prettau. Disponible en: <http://flaples.com/the-zirconia-prettau>
- [22] 18 de diciembre de 2016. TOSOH. Advanced materials. Disponible en: <http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>
- [23] 10 de diciembre de 2016. WIKIPEDIA. Autoclave. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Autoclave>
- [24] Guo, H., Pohl, E., Gerokostopoulos, A. Determining the right simple size for your test. *Theory and Application* 2013.
- [25] 11 de noviembre. PROTESIS DENTALES. Implantes de titanio. Disponible en: <http://protesisdentales.org/es/titanio>
- [26] TL Anderson. Fracture mechanics, fundamentals and applications. Second edition, Texas A&M University. 1995
- [27] 16 de noviembre. Tecnun. Propiedades mecánicas. Disponible en: <http://www4.tecnun.es/asignaturas/pulvimetal/docs/Tema113.pdf>

[28] 16 de noviembre. Universidad de Oviedo. Propiedades mecánicas de los ensayos.

Disponible en:

<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/TEMAII.2.8.MECANICAS.Ensayos.pdf>

[29] N. Cuadrado, D. Casellas, J. Caro, L. Llanes. Caracterización mecánica mediante la técnica de nanoindentación de partículas duras. 2009

[30] Roland Spiegler, Siegfried Schmadder & Lorenz S. Sigl. Fracture Toughness Evaluation of WC-Co Alloys by Indentation Testing. Journal of Hard Materials, Vol. 1, Num. 3, 1990

[31] T.Fett, G.Rizzi, M.Esfehanian and R.Oberacker. Simple expressions for the evaluation of stresses in sphere-loaded disks under biaxial flexure. Journal of testing and Evaluation, Vol 36, Num 3. 2008.

[32] 30 de noviembre. Wordpress. Principios de la mecánica de fractura. Disponible en:

<http://reliabilityweb.com/sp/articles/entry/calculo-de-los-parametros-de-la-distribucion-de-weibull/>

[33] 14 de diciembre. Reliabilityweb. Cálculo de los parámetros de la distribución de Weibull.

Disponible en: <http://reliabilityweb.com/sp/articles/entry/calculo-de-los-parametros-de-la-distribucion-de-weibull/>

[34] 30 de noviembre. Universidad Nacional de Colombia. Correlación de la microestructura con

la tenacidad a la fractura en recubrimientos de barrera térmica (TBC) para aplicaciones en turbinas a gas. Disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/11692/1/71267693.2014.pdf>