

DAÑO POR CONTACTO HERTZIANO EN UN NANOCOMPUESTO Ce-TZP/Al₂O₃

F. García Marro, A. Mestra, M. Anglada

Dep. Ciencia de los Materiales y Ing. Metalúrgica, Universidad Politécnica de Cataluña
Av. Diagonal, 647, 08028 Barcelona, España
E-mail: fernando.garcia.marro@upc.edu

RESUMEN

El material compuesto Ce-TZP/Al₂O₃ es una cerámica nanoestructurada con granos de alúmina y circonita tetragonal estabilizada con ceria. Actualmente, este tipo de compuestos están siendo desarrollados con el objetivo de sustituir a la circonita dopada con 3% molar de itria de grado biomédico. En este trabajo, se ha estudiado el comportamiento de este compuesto bajo contacto monotónico aplicado mediante indentación esférica. Mediante espectroscopia micro-Raman se ha puesto en evidencia el cambio de fase local inducido por acción de las tensiones en la huella residual. Esto indica que el mecanismo de transformación de fase es máximo en los bordes de la huella, que corresponde a la zona donde el campo de tensiones de tracción es máximo de acuerdo con la teoría hertziana de la indentación esférica. Las conclusiones son que a pesar de que las grietas anillo aparecen para cargas de indentación esférica similares a las correspondientes a la circonita dopada con itria, en el presente nanocompuesto su penetración hacia el interior del material es mucho menor, lo cual pone de manifiesto una mayor tolerancia al daño. Esta mayor tolerancia se relaciona a una mayor tenacidad de fractura.

ABSTRACT

The composite material Ce-TZP/Al₂O₃ is a nanostructured ceramic with alumina grains and tetragonal zirconia stabilized with ceria. Currently, this type of composites is being developed with the objective to substitute biomedical grade tetragonal zirconia polycrystals doped with 3% molar yttria. In the present work, the microstructure and mechanical properties of such a composite have been studied. Additionally, the behaviour under monotonic contact loading has also been studied by spherical indentation at different load ranges. Raman spectroscopy revealed the local phase transformation induced by the locally applied stresses on the residual imprint. This indicates that the phase transformation mechanism is maximal at the border imprints, which corresponds to the zone where the traction stresses are maximal according to classical Hertzian theory. The conclusions are that while the crack rings appear at similar indentation loads as 3Y-TZP, the penetration of these cracks in the interior of the composite is much smaller, which means a higher tolerance to contact damage. This higher tolerance is related to its higher fracture toughness.

PALABRAS CLAVE: Nanocompuesto, contacto, Biomateriales

1. INTRODUCCIÓN

La circonita tetragonal estabilizada con 3% molar de Y₂O₃ (3Y-TZP) es una cerámica con buenas propiedades mecánicas, tales como una resistencia a flexión de 1000 MPa, una tenacidad a fractura de 5 MPam^{1/2} y una buena biocompatibilidad. Estas propiedades, junto con una estética adecuada, han hecho que dicha cerámica se utilice en dispositivos dentales e implantes. Sin embargo, desde hace tiempo se conoce que la fase tetragonal puede transformarse a monoclinica en presencia de un ambiente húmedo a temperaturas cercanas a 250°C. Esta transformación espontánea suele venir acompañada de microagrietamiento y una pérdida de propiedades mecánicas de la superficie afectada. Este fenómeno suele recibir el nombre de degradación hidrotérmica o degradación a baja temperatura (LTD). La cinética de este proceso depende de muchos parámetros: contenido exacto de dopante, tamaño de grano, porosidad, temperatura de exposición, acabado superficial, etc.

Con el fin de acortar el tiempo de los ensayos de degradación hidrotérmica de cerámicas de circonita, la mayoría de estudios se llevan a cabo a temperaturas en el rango 100-300°C en vapor de agua. De estos experimentos, se extrapola el comportamiento a temperaturas inferiores, en particular a la temperatura del cuerpo humano para estimar así de forma grosera su posible importancia en implantes de circonita. Estas extrapolaciones concluyen que la cantidad de transformación de fase que sufriría la superficie de una pieza de 3Y-TZP implantada sería prácticamente insignificante durante la vida esperada del paciente. Sin embargo, la importancia de la LTD surgió en los medios de comunicación en el año 2000, cuando se informó de un número muy elevado de fracturas frágiles en cabezas femorales de 3Y-TZP después de unos pocos meses de su implantación en pacientes. La causa de estos fallos fue atribuida a condiciones de procesamiento no adecuadas que aumentaron el tamaño de grano de manera que el material se hizo más susceptible a la degradación hidrotérmica. Más adelante se ha puesto de relieve que en piezas femorales explantadas de 3Y-TZP procesadas de forma correcta se ha detectado, después

de varios años de su implantación, contenidos mucho más elevados de fase monoclinica que los esperados a partir de resultados de extrapolaciones del comportamiento a más altas temperaturas. Estos problemas han hecho que actualmente ya no se implanten cabezas femorales de 3Y-TZP.

Recientemente, se han desarrollado compuestos de circona y alúmina con el objetivo de aumentar no sólo las propiedades mecánicas sino también la resistencia a la degradación hidrotérmica. Una clase interesante de dichos compuestos son los nanocompuestos bifásicos ricos en circona que están formados por circona dopada con ceria e itria y por alúmina. Este nanocompuesto fue desarrollado por Nawa y colaboradores [2], [3] en 1998. Se sabe que la circona estabilizada con CeO₂ (Ce-TZP) es más resistente a la degradación hidrotérmica que la 3Y-TZP [4], [5]. No obstante, el tamaño de grano final es normalmente mayor si la fase tetragonal ha sido estabilizada con CeO₂ en vez de Y₂O₃ (~0.8 µm comparado con ~0.3 µm), por lo cual la dureza y resistencia mecánica son menores en Ce-TZP. En parte, este es el motivo subyacente para la adición de alúmina, ya que actúa reduciendo el tamaño de grano final en el nanocompuesto cerámico, de manera que ambas fases suelen tener un tamaño de grano inferior a 500 nm. Así pues, el compuesto final puede tener una dureza y resistencia mecánica similar a la 3Y-TZP pero posee una mayor tenacidad y resistencia a la degradación hidrotérmica [6]-[10].

La alta tenacidad de fractura de este material proviene de varios mecanismos sin que esté claro el peso relativo de cada uno. Por una parte está el mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de la fase mayoritaria, pero también hay que considerar el aumento de tenacidad inducido por las tensiones residuales que resultan de la presencia de pequeñas fracciones de nanopartículas dentro de la alúmina.

Por otro lado, los mecanismos de fatiga y daño por contacto de estos compuestos no han sido prácticamente estudiados en detalle. Para aplicaciones dentales es importante conocer la tolerancia al daño por fuerzas de contacto y este es el objetivo del trabajo presente. El trabajo se centra en comparar el comportamiento del material nanocompuesto con la cerámica 3Y-TZP de grado biomédico actualmente utilizada en aplicaciones dentales.

2. EXPERIMENTAL

El material estudiado es un nanocompuesto cerámico suministrado por Panasonic en forma de discos de 5 cm de diámetro y 5 mm de espesor. La microestructura del material fue caracterizada por microscopia electrónica de barrido (SEM) y la composición elemental fue determinada por dispersión de energía de rayos X (EDX). La densidad del material fue medida por el método de Arquímedes dando como resultado 5.53g/cm³ y el módulo elástico fue determinado

mediante la técnica de excitación (GrindoSonic MK5i) dando 242GPa. Es decir, el material tiene una densidad ligeramente inferior y un módulo elástico ligeramente superior a los valores correspondientes para la 3Y-TZP (~6,1 g/cm³ y ~220 GPa). Estas diferencias entre ambos tipos de cerámicos es una consecuencia de la presencia de alúmina en el nanocompuesto (la alúmina tiene un módulo elástico de ~400 GPa y una densidad de ~4 g/cm³).

Una probeta fue expuesta a vapor de agua a 131°C durante 30 h, y la formación de contenido de fase monoclinica fue evaluada por difracción de rayos X en un difractómetro Philips MRD con una configuración simétrica Bragg-Brentano. La radiación incidente fue del tipo Cu-Kα (40 kV, 30 mA). Los espectros de rayos X fueron tomados con un paso de 10 segundos y una resolución de 0.017°. El contenido de fase monoclinica fue calculado con la ecuación propuesta por Toraya [11]:

$$V_m = \frac{1.311(I_m^{(111)} + I_m^{(1\bar{1}\bar{1})})}{1.311(I_m^{(111)} + I_m^{(1\bar{1}\bar{1})}) + I_t^{(101)}} \quad (1)$$

Aquí, I_t y I_m representan, respectivamente, las intensidades de los picos tetragonal (111) y de los picos monoclinicos (-111) y (111).

Con el fin de conocer la tenacidad a fractura del nanocompuesto, se realizaron ensayos de propagación de grietas de indentación. Se cortaron barras prismáticas a partir de los discos de partida, de 45mm de longitud, anchura $b = 4$ mm y espesor $d = 5$ mm. En cada probeta, una de las caras fue pulida con acabado especular e indentada con un indentador Vickers con una carga de 30 kg. El indentador se orientó de manera que una de las diagonales de la huella fuera perpendicular a la longitud de la probeta. Con el objetivo de eliminar tensiones residuales producidas por la indentación, las probetas fueron tratadas térmicamente a 1350 °C durante 1h. Finalmente, las probetas fueron sometidas a un ensayo de flexión en cuanto puntos con una distancia de $L=20$ mm entre los rodillos exteriores y $L_i=10$ mm entre los interiores. Se utilizó una máquina servohidráulica de ensayos Instron 8511. La carga fue aplicada de forma escalonada con una rampa de 100N/s y el crecimiento de la grieta fue examinado después de cada incremento de carga en un microscopio láser confocal de barrido (LSCM, Olympus Lext). La tensión aplicada en la superficie a flexión se calculó a partir de la carga F de la siguiente manera:

$$\sigma_{app} = \frac{3F(L-L_i)}{2bd^2} \quad (2)$$

Los ensayos de indentación esférica se realizaron en la misma máquina de ensayos con una bola de WC de 2.5mm de diámetro. Este tamaño de bola fue escogido como el óptimo para evaluar estas cerámicas tomando como referencia estudios similares llevados a cabo

previamente [12] en 3Y-TZP. En este tipo de ensayos de indentación, la deformación producida normalmente se define como la relación entre el radio de contacto a y el radio del indentador, R . De acuerdo con la teoría Hertziana del contacto esférico [13], durante la parte inicial del contacto (régimen elástico) la deformación de indentación (a/R) aumenta linealmente con la presión media de contacto:

$$p_0 = \left(\frac{4E_{eff}}{3\pi} \right) \frac{a}{R} \quad (3)$$

En esta ecuación, la presión media aplicada está definida como $p_0 = P/\pi a^2$ y E_{eff} es el módulo elástico efectivo que se obtiene a partir de los módulos elásticos de la muestra (E) e indentador (E') y de sus coeficientes de Poisson (ν , ν'):

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu'^2)}{E'} \quad (4)$$

Por otro lado, en el régimen plástico de indentación esférica se verifica la ley empírica de Meyer, la cual puede expresarse de la siguiente forma [14]:

$$p_0 = \Lambda \left(\frac{a}{R} \right)^{n-2} \quad (5)$$

Aquí, Λ y n son parámetros del material. En general, n está comprendido entre $2 \leq n \leq 2.5$. El hecho de que esta ecuación se verifique implica que también en el régimen plástico de indentación esférica la presión media depende sólo de la deformación de indentación a/R . Para el presente nanocompuesto cerámico, se obtuvo finalmente que $n = 2.48 \pm 0.02$ a partir de los resultados de indentación esférica.

El mecanismo de deformación mediante transformación de fase fue analizado en el material compuesto examinando la transformación por espectroscopia Raman sobre algunas de las huellas residuales de indentación. Los espectros fueron medidos con un espectrómetro T64000 (Horiba/Jobin-Yvon) con monocromador triple y una cámara CCD. La fuente de excitación fue un láser Argon-ion Innova 300 (Coherent Laser Group) con longitud de onda de 514 nm. El tiempo de integración del espectro fue de 60 segundos promediando dos espectros consecutivos. El haz láser fue focalizado usando un microscopio con un objetivo 100x (resolución lateral $\sim 1 \mu\text{m}$) mientras un monitor conectado al microscopio permitía visualizar la muestra para localizar los puntos donde registrar el espectro. Para todos los espectros medidos, se corrigió la línea base, y la intensidad de las bandas fue calculada mediante el ajuste de funciones Lorentzianas.

A partir de los espectros Raman, la fracción volumétrica de fase monoclinica se estimó utilizando la ecuación propuesta por Katagiri [17]:

$$V_m = \frac{I_m^{181} + I_m^{190}}{2.2I_t^{147} + I_m^{181} + I_m^{190}} \quad (6)$$

Aquí, I_m y I_t representan las intensidades de los picos tetragonales y monoclinicos respectivamente; los superíndices representan el desplazamiento Raman en unidades de cm^{-1} .

3. RESULTADOS

La microestructura del nanocompuesto está formada por circona Ce-TZP y alúmina. Estos dos componentes se pueden apreciar como granos claros y oscuros, respectivamente, mediante SEM (figura 1). Los granos de circona, aun permaneciendo submicrométricos, son mayores que los de alúmina. A partir de la microestructura observada, se obtuvieron las distribuciones de tamaño de grano de ambos componentes del material. Los granos de alúmina tienen un tamaño medio de grano de $(0.38 \pm 0.11) \mu\text{m}$, mientras que los granos de circona tenían un tamaño medio de $(0.56 \pm 0.20) \mu\text{m}$.

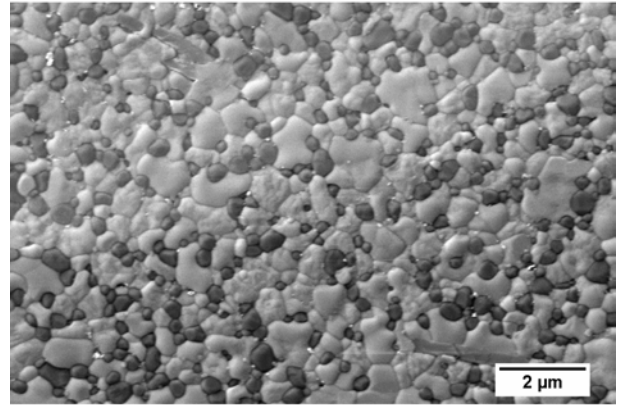


Figura 1. Micrografía SEM del nanocompuesto Ce-TZP/ Al_2O_3 : circona (granos claros) y alúmina.

La resistencia del material a la degradación hidrotérmica fue evaluada mediante exposición a vapor de agua de una probeta. Se observó que la formación de fase monoclinica en la superficie es menor que 5 % después de la exposición (figura 2). Esto es relevante porque para las mismas condiciones en la circona comercial 3Y-TZP, se produce alrededor de 50 % de fase monoclinica.

La dureza, evaluada mediante indentación Vickers de 1kg, es de $\text{HV1} = (11.0 \pm 0.2) \text{ GPa}$. Esta dureza es parecida a las reportadas en la literatura [6]-[10] para nanocompuestos similares. En comparación, la circona 3Y-TZP es ligeramente más dura con $\text{HV1} \approx 12 \text{ GPa}$ debido a que su tamaño de grano es típicamente alrededor de $0.30 \mu\text{m}$; es decir, ligeramente inferior al del presente nanocompuesto.

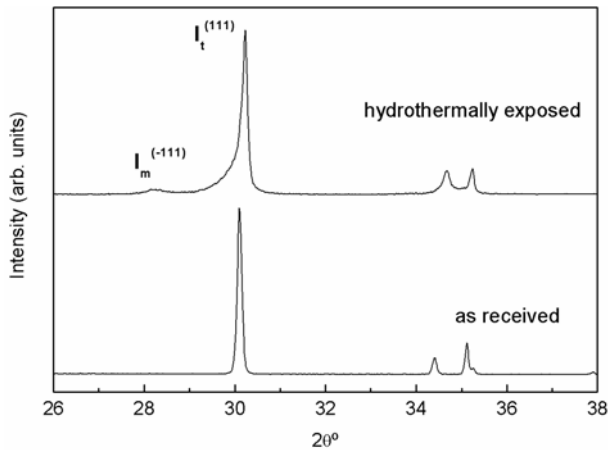


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X del nanocompuesto Ce-TZP/ Al_2O_3 : (abajo) compuesto original, (arriba) después de ser de ser envejecido hidrotérmicamente. Las etiquetas corresponden respectivamente a picos de las fases monoclinica y tetragonal de la circonita presente en el nanocompuesto.

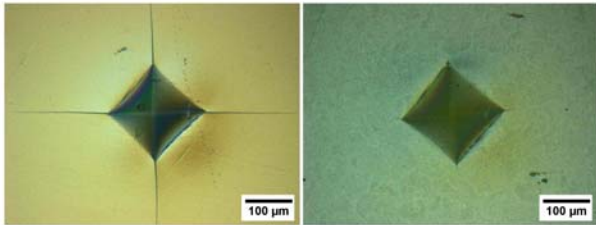


Figura 3. Indentación Vickers de 30 kg: (izq.) circonita 3Y-TZP, (derecha) nanocompuesto Ce-TZP/ Al_2O_3 .

En muchos compuestos cerámicos, una indentación Vickers de 30 kg produce normalmente grietas en las esquinas de la huella a partir de las cuales se puede estimar la tenacidad. Ahora bien, en el presente nanocompuesto esta carga de indentación produce grietas muy pequeñas de unas pocas micras en algunas esquinas de la huella, y en otras no se pudieron detectar (figura 3). Así, en el presente nanocompuesto no se puede aplicar la técnica de indentación para estimar la tenacidad de fractura de indentación ya que las ecuaciones correspondientes no son aplicables. Esto es debido a la influencia de las tensiones residuales de compresión generadas por la transformación de fase en las proximidades de la huella, que afectan a las grietas de las esquinas.

Por consiguiente, para conocer la tenacidad de fractura K_{IC} del nanocompuesto, se procedió a realizar un ensayo de propagación de grietas de indentación. En este ensayo, probetas prismáticas fueron indentadas en una cara que después fue sometida a tensiones de tracción mediante flexión en cuatro puntos. En presencia de una tensión aplicada, σ_{app} , paralela a la superficie y perpendicular a una de las caras de las grietas de indentación, el factor de intensidad de tensiones aplicado se puede estimar suponiendo que la grieta superficial es semicircular:

$$K_{app} = \psi \sigma_{app} \sqrt{c} \quad (7)$$

Donde c es la distancia entre la punta de la grieta que se propaga y el centro de la indentación; y ψ es un factor geométrico tomado como 1.29, lo cual corresponde a una grieta superficial semicircular. Esta ecuación se basa en la suposición de que las grietas de indentación están conectadas por debajo de la huella. A pesar de que se conoce que estas grietas son inicialmente del tipo Palmqvist en este tipo de cerámicas para cargas pequeñas, llega un punto al propagarse que se conectan debajo de la indentación y la ecuación (7) es válida. De hecho, es sorprendente como esta hipótesis suele dar buen resultado cuando se ha comparado la tenacidad obtenida de esta manera con otros ensayos en la literatura [6].

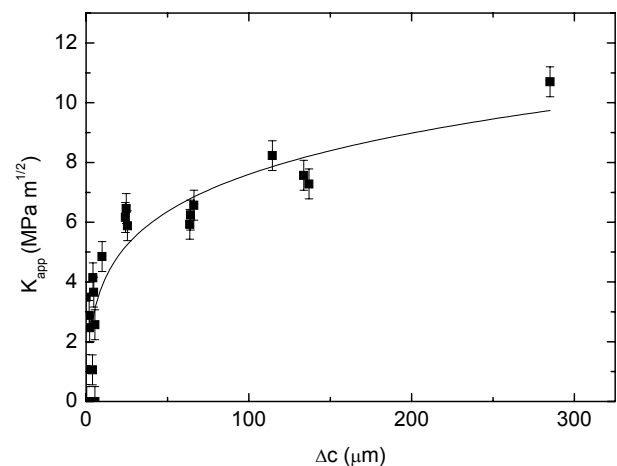


Figura 4. Crecimiento del factor de intensidad de tensiones aplicado en grietas de indentación en un nanocompuesto Ce-TZP/ Al_2O_3 . La probeta fue tratada térmicamente después de ser indentada con un indentador Vickers a 30 kg y finalmente la superficie indentada ha sido sometida a flexión.

En el presente nanocompuesto, el crecimiento del factor de concentración de tensiones aplicado K_{app} fue de hasta $\approx 10 \text{ MPa m}^{1/2}$ antes de la rotura final (figura 4). En principio, para este tipo de ensayo, si no se hubiera realizado el tratamiento de recocido, sería necesario considerar las tensiones residuales de compresión producidas por la transformación alrededor de la indentación y las tensiones residuales de tracción de indentación. Ahora bien, como ya se ha comentado, se eliminaron dichas tensiones residuales previamente al ensayo de flexión, y por lo tanto el factor K_{app} es en principio el factor de concentración de tensiones total a que están sometidas las grietas bajo flexión. Por consiguiente, la figura representa la curva R del material con un *plateau* cercano a $10 \text{ MPa m}^{1/2}$. El comportamiento de curva R observado, en principio está relacionado con la fase mayoritaria Ce-TZP, la cual se conoce que tiene una curva R debido a su alta transformabilidad [19].

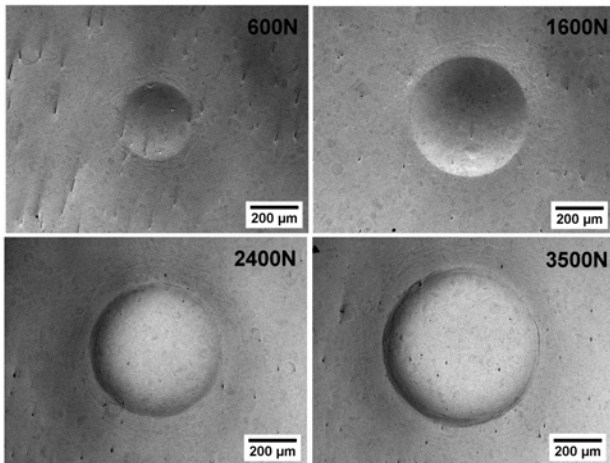


Figura 5. Huellas de indentación esférica para distintas cargas.

A partir de los ensayos de indentación esférica se determinó el radio de contacto durante el ensayo, la presión media y la deformación plástica para cada una de las cargas aplicadas. Cargas inferiores a 200 N no dejan huella residual visible indicando que la presión media aplicada corresponde al régimen elástico del material. Esta carga mínima de aparición de huella corresponde a una presión media aplicada de 5.9 MPa. Las grietas anillo comienzan a ser visibles cerca de 1500N. Esta carga umbral para la aparición de este daño es parecida a la observada en un trabajo similar previamente realizado [12] en 3Y-TZP con el mismo tipo de ensayos. Alrededor de una carga de 2000 N comienza a formarse una grieta anillo secundaria. Para cargas mayores de 3000 N, se forman varias grietas anillo secundarias. La mayor carga considerada (4000 N) correspondió a una presión media aplicada de 10 GPa.

Incluso para indentaciones con cargas bajas, se aprecia una rugosidad alrededor de la huella, la cual corresponde a la actuación del mecanismo de transformación de fase. Es decir, se produce la transformación con aumento de volumen en los lugares donde las tracciones son mayores. Esto no es sorprendente considerando que las bandas de transformación autocatalíticas son usuales en Ce-TZP (el principal componente del compuesto), y que el borde de la indentación es uno de los lugares con mayores tracciones en la indentación esférica. El principal componente del material es circona Ce-TZP, por lo tanto en principio es transformable a fase monoclinica bajo la aplicación de tensiones. Esta posible aparición de fase monoclinica debido a la indentación esférica fue evaluada mediante espectroscopia Raman. Se midieron espectros a lo largo del diámetro de una huella de 3500N y se estimó el porcentaje de fase monoclinica.

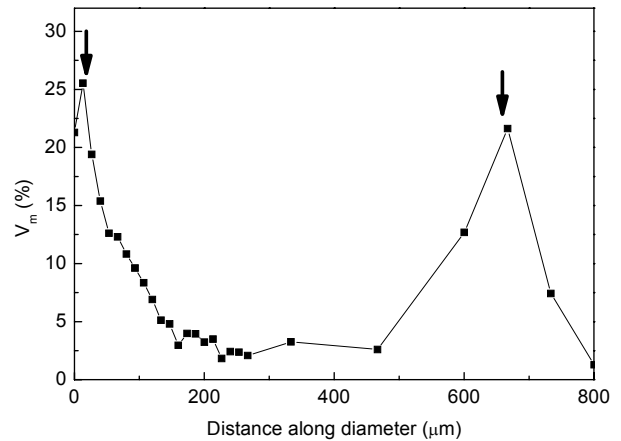


Figura 6. Contenido monoclinico a lo largo del diámetro de una indentación esférica de 3500 N (las flechas indican el borde de la huella).

La mayor cantidad de fase monoclinica se halló en el borde de la huella (figura 6) siendo alrededor de $V_m \approx 25\%$, mientras que en el centro se encontraron valores substancialmente inferiores ($< 5\%$). Esta diferencia no es sorprendente considerando la distribución clásica de tensiones de la indentación esférica.

4. CONCLUSIONES

El nanocompuesto cerámico 10Ce-TZP/ Al_2O_3 presenta propiedades superiores a las correspondientes a la circona 3Y-TZP convencional. Debe destacarse su mayor resistencia a la degradación hidrotérmica y su mayor tenacidad a la fractura. En contacto hertziano, la carga mínima para aparición de grieta anillo es similar al caso de la 3Y-TZP, pero la resistencia del material a su extensión hacia el interior en forma de grieta como es mayor en el nanocompuesto. Se aprecian bandas de transformación autocatalítica alrededor de la indentación debido a la alta transformabilidad del componente Ce-TZP. Esta alta transformabilidad es una de las causas de la mayor tenacidad del compuesto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la subvención recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) a través del proyecto MAT2008-03398, así como se agradece el soporte de la Generalitat de Catalunya (2009SGR01285).

REFERENCIAS

- [1] Kobayashi, K., Kuwajima, H., Masaki, T., *Phase change and mechanical properties of ZrO_2 - Y_2O_3 solid electrolyte after ageing*. Solid State Ionics, 3-4, pp. 489, 1981.
- [2] Nawa, M., Bamba, N., Sekino, T., Niihara, K., *The effect of TiO_2 addition on strength and toughening in intragranular type 12Ce-TZP/ Al_2O_3 nanocomposites*. J. Eur. Cer. Soc., 18, pp. 209-219, 1998.

- [3] Nawa, M., Nakamoto, S., Bamba, N., Sekino, T., Niihara, K., *Tough and strong Ce-TZP/alumina nanocomposites doped with titania*. Ceramics International, 24, pp. 497-506, 1998.
- [4] Tsukuma, K., *Mechanical properties and thermal stability of CeO₂ containing tetragonal zirconia polycrystals*. Am. Ceram. Soc. Bull.; 65, pp.1386–9, 1986.
- [5] Tsukuma K., Shimada M. *Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals*. J. Mater. Sci., pp.20:1178–84, 1985.
- [6] Benzaid, R., Chevalier, J., Saâdaoui, M., Fantozzi, G., Nawa, M., Diaz, L., Torrecillas, R. *Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia–alumina nanocomposite for medical applications*. Biomaterials 29, pp. 3636–3641, 2008.
- [7] Ban, S., Bawa, M., *Application of zirconia/alumina composite to all ceramic crown*. Den. Mater. J., 24, 70, 2005.
- [8] Ban, S., Nawa, M., Suehiro, Y., Nakanishi, H., *Mechanical properties of zirconia/alumina nanocomposite after soaking in various water-based conditions*. Key Eng. Mater. 309-311, 1219-1222, 2006.
- [9] Ban, S., Sato, H., Suehiro, Y., Nakanishi, H., Nawa, M., *Biaxial flexure strength and low temperature degradation of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite and Y-TZP as dental restoratives*. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl Biomater , 87B, pp. 492–498, 2008.
- [10] Tanaka, K., Tamura, J., Kawanabe, K., Nawa, M., Oka, M., Uchida, M., *Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposites as a bearing material in total joint replacement*. J. Biomed. Mater. Res., 63, pp. 262–70, 2002.
- [11] Toraya, H., Yoshimura, M., Somiya S., *Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction*. J. Am. Ceram. Soc., 67, pp. C119-C121, 1984.
- [12] de Armas Sancho, Z., Jiménez-Piqué, E. Mestra, A., Anglada, M., *Contact damage in artificially aged 3Y-TZP*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 5, 012013, 2009.
- [13] Lawn, B. R., *Indentation of ceramics with spheres: a century after Hertz*, J. Am. Ceram. Soc., 81, 1977-1994, 1998.
- [14] Tabor, D., *The Hardness of Metals*. Oxford University Press, London, United Kingdom, 1st Edition, 1951.
- [15] Herbert, E.G., Pharr, G.M., Oliver, W.C., Lucas, B.N., Hay, J.L., *On the measurement of stress–strain curves by spherical indentation* Thin Solid Films 398 –399, pp. 331–335, 2001.
- [16] Oliver, W.C., Pharr, G.M., *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments* J. Mater. Res. 7 (6), pp. 1564–1583, 1992.
- [17] Katagiri, G., Ishida, H., Ishitani, A., Masaki, T., *Direct Determination by Raman Microprobe of the Transformation Zone Size in Y₂O₃ containing Tetragonal ZrO₂ Polycrystals*; pp. 537–44 in Science and Technology of Zirconia III, Edited by S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Yanagida. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
- [18] Muñoz Tabares, A., Anglada, M., *Quantification of Monoclinic Phase in 3Y-TZP by Raman Spectroscopy*. J. Am. Ceram. Soc., 93 [6], pp. 1790–1795, 2010.
- [19] Rauchs, G., Fett, T., Munz, D., *R-curve behaviour of 9Ce-TZP zirconia ceramics*. Engineering Fracture Mechanics 69, pp. 389–401, 2002.