

Resumen

La zircona tetragonal estabilizada con itria, Y-TZP, es una cerámica que se emplea como biomaterial, gracias a sus buenas propiedades mecánicas y a su biocompatibilidad. Ha sido utilizada en la fabricación de cabezas femorales de prótesis de cadera y en restauraciones dentales. Pero debido a la degradación in vivo observada en cabezas femorales explantadas, su utilización como cabeza femoral ha sido retirada del mercado. La causa exacta de la degradación está relacionada con la transformación de tetragonal a monoclinica activada por la difusión de agua. Sin embargo, los experimentos in vitro de degradación dan resultados mucho más conservadores que in vivo. La aplicación en restauraciones dentales ha sufrido un fuerte incremento en los últimos años.

En este trabajo se estudia el mecanizado del material zircona con 3%mol de itria (3Y-TZP). Ya se sabe que los eventos de contacto puntiagudos provocan la transformación de la fase tetragonal hacia la fase monoclinica dentro del material. Ese fenómeno da una alta tenacidad al material pero también ayuda en su degradación hasta la fractura de la pieza.

Se trata de estudiar los cambios provocados por los procesos de mecanizado a través de la caracterización de la transformación de fase ($t \rightarrow m$) en el material mecanizado.

La metodología seguida para cumplir este objetivo es la preparación de probetas modelizando el desgaste del material. Se realiza esta modelización comparando probetas rayadas, indentadas y desbastadas. Se utiliza, para la cuantificación de la fase monoclinica, la espectroscopía Raman. El microscopio SEM ayuda en la identificación de la morfología de las secciones transversales observadas.

Los resultados demuestran que el proceso de desgaste provoca la transformación de fase $t \rightarrow m$ en aproximadamente las 7 primeras micras de la superficie desbastada, esa capa se corresponde con la zona de tensiones residuales de compresión.

El resultado principal es que la transformación de fase y los mecanismos de deformación no son exactamente iguales debajo de una rayadura y debajo de una indentación. La transformación martensítica $t \rightarrow m$ es mayor debajo de la huella de una rayadura. Se explica por la presencia de fuerzas de cizalla mayores y otras condiciones mecánicas que son distintas en los dos ensayos indicados. El ensayo de rayado simula mejor los procesos de mecanizado.





Índice

RESUMEN	1
INDICE	3
1 INTRODUCCIÓN	5
1.1 Objetivo principal.....	6
1.2 Metodología.....	6
2 ESTADO DEL ARTE	7
2.1 La circona.....	7
2.1.1 Fases polimórficas de la circona.....	7
2.1.2 Circona reforzada con Itria: ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	10
2.1.3 Transformaciones de fase de la circona.....	11
Monoclínico \leftrightarrow Tetragonal (m \leftrightarrow t).....	11
Tetragonal \leftrightarrow Cúbica (t \leftrightarrow c).....	12
2.1.4 Estabilización del óxido de zirconio.....	12
2.1.5 Las circonas Y-TZP.....	13
2.2 Aplicaciones de la Y-TZP como biocerámico.....	14
2.3 Degradación.....	17
2.3.1 Degradación hidrotérmica.....	17
2.3.2 Efecto del mecanizado.....	19
2.3.3 Eventos de contacto y tensiones residuales.....	19
2.3.4 Transformación de fase.....	22
2.3.5 Influencia del tamaño de grano.....	24
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
3.1 Fabricación del material.....	25
3.1.1 Preparación de las barras de circona.....	25
3.2 Caracterización.....	27
3.2.1 Maquinas de análisis utilizadas.....	27
3.2.2 Desbaste.....	32
3.2.3 Preparación de probetas indentadas para su caracterización por espectroscopia Raman.....	36
3.2.4 Ensayos de rayado.....	36



4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1	Resultados principales.....	40
4.1.1	Desbaste.....	40
4.1.2	Indentación	44
4.1.3	Ensayo de rayado.....	46
4.2	Resultados secundarios	51
4.2.1	Desbaste.....	52
4.3	Impacto del proyecto	55
4.3.1	Impacto económico	55
4.3.2	Impacto medioambiental.....	56
5	CONCLUSIONES	57
6	AGRADECIMIENTOS	59
7	BIBLIOGRAFIA	61



1 Introducción

Dentro de la familia de cerámicas de zircona (ZrO_2), la Y-TZP (Circona Tetragonal Policristalina dopada con cationes de Itria normalmente añadidos como Y_2O_3 en el rango 2-3% molar) es la que ha hallado un mayor campo de aplicación, debido a sus propiedades como: dureza elevada, alto módulo elástico, bajo coeficiente de fricción y alta temperatura de fusión, y tenacidad relativamente alta. Otras propiedades interesantes son su biocompatibilidad, estabilidad en medios químicamente agresivos, resistencia a altas temperaturas y resistencia a la abrasión.

Gracias a sus propiedades, la Y-TZP ha sido empleada como biomaterial, principalmente en la manufacturación de componentes para prótesis, así como en la fabricación de la cabeza femoral de prótesis de cadera, y, más recientemente, en piezas dentales.

Durante su uso como cabeza femoral, el material Y-TZP sufre una degradación a baja temperatura, y al estar sometida a cargas cíclicas de contacto entre la cápsula y la cabeza de fémur se produce desgaste que puede ser muy severo si se activa la transformación de fase tetragonal \rightarrow monoclinica, lo cual produce desprendimiento de partículas, inflamación, osteolisis y aflojamiento aséptico.

Así, en este trabajo nos interesamos particularmente en la caracterización de la transformación de fase tetragonal \rightarrow monoclinica debajo de una superficie de Y-TZP mecanizada. Se simulará tres eventos de contacto (desbaste, indentación y ensayo de rayado). Se cuantificará la fase monoclinica presente y se relacionará con el estado de tensiones.



1.1 Objetivo principal

El objetivo fundamental de este trabajo es estudiar la transformación de fase causada por las cargas de contacto puntiagudo en circona tetragonal policristalina dopada con 3% de Itria (3Y-TZP) y que puede experimentar una pieza durante su fabricación (tratamientos de mecanizado) o uso (desgaste).

Para esto se caracterizan los cambios microestructurales (microestructura y fases) producidos por el desbaste de 3Y-TZP, así como en ensayos de rayado e indentaciones con los cuales pueden simularse los eventos de contacto que allí ocurren los procesos de mecanizado, de forma más controlada.

1.2 Metodología

La metodología seguida en el trabajo se puede desglosar en las siguientes partes. Preparar probetas de 3Y-TZP con un acabado superficial fino y sin tensiones residuales, que cumplan con la norma vigente sobre los requerimientos para materiales cerámicos para implantes de cirugía.

Preparar muestras desbastadas, indentadas y rayadas para la microscopía electrónica de barrido y la espectroscopia Raman.

Analizar la distribución de fase monoclinica de cada tipo de muestras por medio de la espectroscopia Raman.

Explicar los resultados en función del estado de tensiones durante cada ensayo.



2 Estado del arte

2.1 La circona

El óxido de zirconio ZrO_2 , circona, es un material que tiene muchas propiedades interesantes como su dureza, su módulo elástico, un bajo coeficiente de fricción, una alta temperatura de fusión, la estabilidad en medios químicamente agresivos, una resistencia a altas temperaturas y resistencia a la abrasión. Además, tiene una tenacidad alta comparada con otros materiales cerámicos. Estas propiedades hacen de éste un material atractivo.

2.1.1 Fases polimórficas de la circona

La circona puede encontrarse en tres formas polimórficas: monoclinica, tetragonal y cúbica. Dependen de la temperatura. [1]

La **fase cúbica** es estable a temperatura elevada (de 2370°C hasta la temperatura de fusión ~2680°C) con una estructura cúbica de tipo fluorita .

Cada ión Zr^{4+} está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y cada ión oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de circonio, similar a una estructura tipo fluorita con los iones circonio formando una subred cúbica FCC y los iones oxígeno formando una subred cúbica simple.

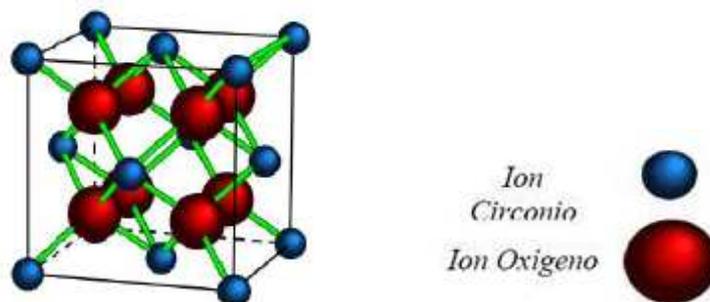


Fig. 2.1. Estructura cristalográfica de la fase cúbica de la circona



La **fase tetragonal** es estable para temperaturas intermedias (de 1200 a 2370°C) y su estructura corresponde a una distorsión de la fluorita.

Posee una estructura en donde cada ión Zr^{4+} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455Å y los otros cuatro a una distancia de 2.065Å.

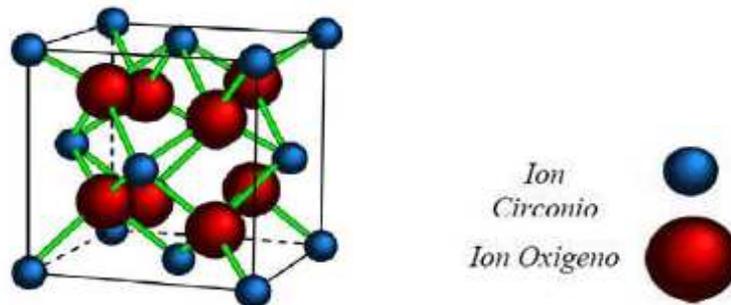


Fig. 2.2. Estructura cristalográfica de la fase tetragonal de la circona

La **fase monoclinica**, estable por debajo de 1170°C, también tiene una estructura que es una distorsión de la fluorita.

Posee una estructura cristalográfica, en donde los cationes (Zr^{4+}) están situados en planos paralelos al (001) y separados por los planos de aniones (O^{2-}). Cada ión de circonio está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano O_I , y tetraédricamente con los iones de oxígeno de un segundo plano O_{II} . Presenta generalmente maclas como resultado de los cambios de forma y de volumen originados por la transformación de la fase tetragonal.

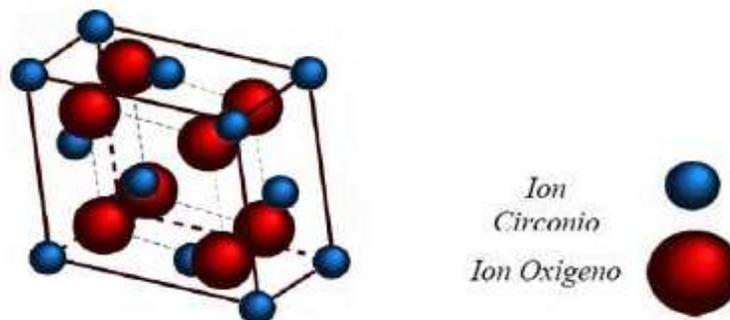


Fig. 2.3. Estructura cristalográfica de la fase monoclinica de la circona



La tabla siguiente enseña las diferentes características de cada fase de la circona.

Fase	Rango de estabilidad (°C)	Densidad (g/cm ³)	Parámetros reticulares				Posiciones atómicas			
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Átomo	x	y	z
Cúbica	2680-2370	5.83	5.117	5.117	5.117	90	Zr	0	0	0
							O	0.25	0.25	0.25
Tetragonal	2370-1170	6.1	5.074	5.074	5.188	90	Zr	0	0	0
							O	0.25	0.25	0.204
Monoclínica	Hasta 1170	6.09	5.151	5.203	5.316	99.19	Zr	0.2754	0.0395	0.2083
							O1	0.07	0.3317	0.3477
							O2	0.4416	0.7569	0.4792

Tabla 2.1. Características de las estructuras cristalinas de la circona



2.1.2 Circona reforzada con Itria: ZrO₂-Y₂O₃

En el diagrama de fases se puede ver que la región de coexistencia de las fases tetragonal y monoclinica está comprendida entre 1200°C (circona pura) hasta un valor un poco menor de 600°C, según la cantidad de estabilizante.

En este sistema, además de las fases mencionadas, puede aparecer una fase tetragonal no transformable t', cuyas características son una elevada proporción de estabilizante en solución sólida. Esta fase se forma por transformación difusiva de la ZrO₂ cúbica y se ha encontrado en compuestos con elevada proporción de estabilizante (4-5 % molar).

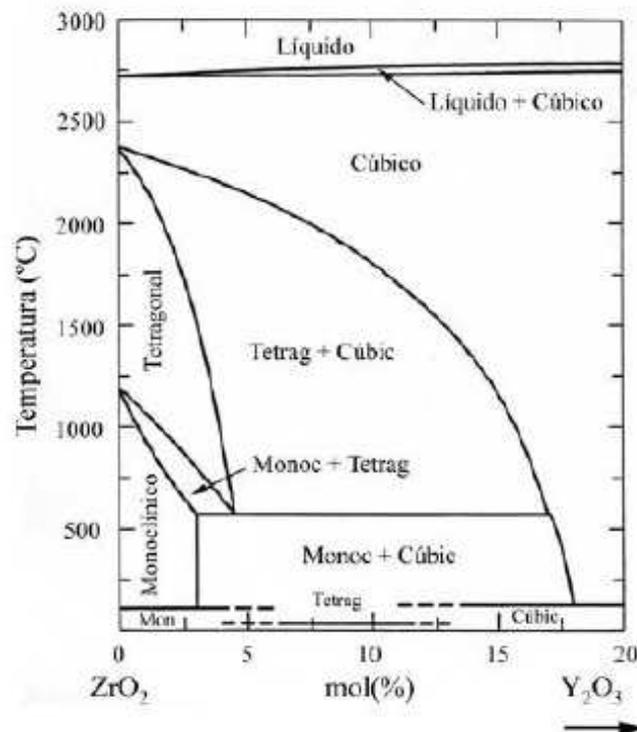


Fig.2.4. Diagrama de fases de la circona

Hay que tener en cuenta que los límites de la zona de existencia de las fases cúbica y tetragonal no son conocidos con exactitud: existe una incertidumbre de por lo menos un 3% en la proporción de fases presentes.



La máxima proporción de itria compatible con una máxima estabilización del sistema en fase tetragonal, es una concentración en torno al 2.5 mol% de itria. El material presenta diferentes estructuras según la temperatura de trabajo. Para temperaturas elevadas se obtiene una zona en el diagrama de fases con el material en fase tetragonal transformable a monoclinico en el proceso de enfriamiento. Para valores intermedios de la temperatura existe una región de coexistencia de fase monoclinica y tetragonal, llegando a una región en fase monoclinica pura cuando desciende la temperatura y la concentración.

2.1.3 Transformaciones de fase de la circona

Estas transformaciones son muy importantes para los tratamientos y las propiedades mecánicas de la circona. [2]

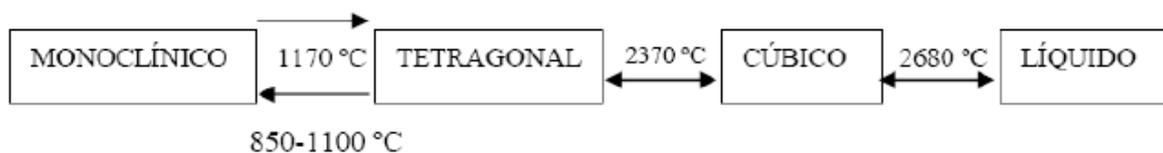


Fig.2.5. Transformaciones de fase de la circona pura

Monoclinico \leftrightarrow Tetragonal (m \leftrightarrow t)

Es la transformación de fase más importante de este material. La transformación ocurre vía un proceso de cizalladura adifusional. Es una transformación martensítica y es reversible; está asociada a una gran histéresis de temperatura (cerca de 200K). La transformación directa ocurre a $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que la inversa tiene lugar entre 850 y $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Una característica es el cambio abrupto en los parámetros reticulares que hace que el material sufra un aumento de 4% de volumen al enfriarse (desde la fase tetragonal a la monoclinica). Esta transformación de fase puede ocurrir también a temperatura ambiente activada por la acción de un esfuerzo aplicado. [3]. Esto puede ocurrir de forma localizada delante de una grieta siendo en este caso la transformación activada por el campo de tensiones delante de una grieta.



Entonces se genera un campo de tensiones de compresión debido a la expansión del material transformado alrededor de una grieta. Esta compresión se opone a la propagación de la fisura (aumento de la resistencia a propagación de grietas) e induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material.

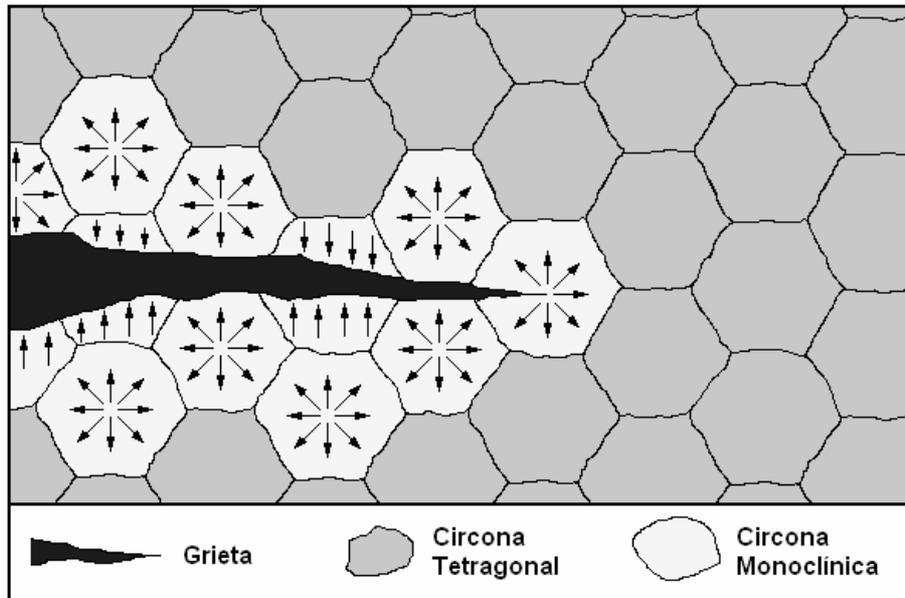


Fig.2.6. Esquema del aumento de tenacidad por transformación $t \rightarrow m$

Tetragonal \leftrightarrow Cúbica ($t \leftrightarrow c$)

Es la transformación que ocurre a una alta temperatura de 2370 °C mediante procesos difusionales, en donde uno de los ejes de la celda unidad cúbica sufre una dilatación. [4]

2.1.4 Estabilización del óxido de zirconio

La expansión volumétrica, asociada a la transformación $t \leftrightarrow m$, del 4% produce fracturas catastróficas en el material. La solución es el uso de determinados óxidos divalentes y trivalentes para estabilizar las fases (tetragonal y cúbica) de la circona en un amplio rango de temperaturas. Así, para conservar la fase tetragonal a temperatura ambiente, lo cual se consigue mediante la adición de los siguientes óxidos metálicos: MgO, CaO, Y₂O₃ y CeO₂. La cantidad de estabilizante determina la transformabilidad de la microestructura, y también el consecuente aumento de tenacidad.



2.1.5 Las circonas Y-TZP

El nombre Y-TZP significa Tetragonal Zirconia Polycrystal; es un material con casi 100 % de fase tetragonal, estabilizada por adición de itria Y_2O_3 . Estas cerámicas son densas, con tamaño de grano pequeño (típicamente dentro de la gama 0.2-1 μ m) y con una alta tenacidad.

Los materiales de circona Y-TZP comerciales contienen entre 1,75 y 3,5 % molar de itria Y_2O_3 . La sinterización se realiza entre 1400 y 1500 °C, lo que permite obtener unas cerámicas de grano muy fino que presentan una alta resistencia mecánica (>1 GPa).

Su microestructura consiste principalmente en granos tetragonales de pequeñas dimensiones (0,2-1 μ m). La morfología de los granos cambia según la cantidad de fase vítrea intergranular. Las cerámicas Y-TZP se caracterizan por ser densas y por una alta tenacidad, llegando a soportar tensiones de fracturas de 600-700 MPa.

La fase vítrea se encuentra siempre en los bordes de grano, los cuales siempre son ricos en Y_2O_3 . Esta fase presenta algunas ventajas en la etapa de densificación, proporcionando un medio idóneo para el transporte y la rápida homogeneización química, y de otra parte limita el crecimiento de grano. Sin embargo, al aumentar el contenido de esta fase vítrea intergranular se reduce la tenacidad. Los valores máximos de resistencia a flexión se obtienen para una proporción de Y_2O_3 entre 2 y 3 % molar. Los valores de tenacidad (4-5 MPa.m^{1/2}) dependen de la cantidad de estabilizante y del tamaño de los granos tetragonales.



2.2 Aplicaciones de la Y-TZP como biocerámico

Siendo un biomaterial, el óxido de zirconio ha abierto un gran campo de utilización, donde además de aprovechar sus propiedades mecánicas y tribológicas, presenta muy buena estabilidad química con el transcurso del tiempo. [6] [5]

La primera utilización de la circona es en ortopedia, para intentar resolver el problema de las prótesis de cadera.

El problema que presentan las prótesis de cadera es el desgaste sufrido por la fricción entre la cabeza femoral y en acetábulo (fabricado de polietileno). Se generan una gran cantidad de partículas que al entrar en contacto con los tejidos provoca: inflamación, dolor y luego, una reacción de rechazo del implante.

Entonces, los materiales cerámicos permiten alcanzar superficies con rugosidades extremadamente bajas ($0.01-0.03 \mu\text{m Ra}$) lo que unido a: alta dureza, estabilidad química y mayor mojabilidad de su superficie, ayuda a disminuir el desgaste del material.

Utilizada primera, la alúmina tuvo el problema de su alta fragilidad (resistencia a tracción de 300MPa). Por esta razón, la Y-TZP comenzó a ser empleada desde hace al menos 20 años.

La combinación de sus extraordinarias propiedades mecánicas (la resistencia a la fractura de las *Zirconia Femoral Head* es aproximadamente el doble que las cabezas hechas de alúmina), su excelente biocompatibilidad y resistencia al desgaste frente al polietileno hacen de la circona Y-TZP uno de los mejores candidatos para prótesis ortopédicas.

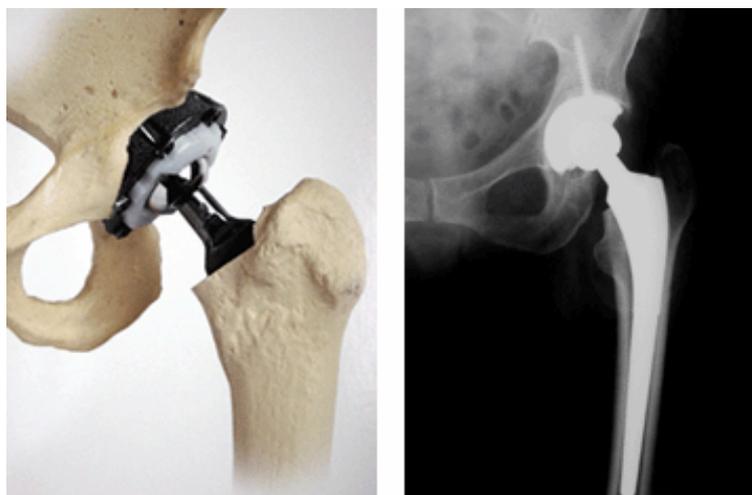


Figura 2.7. Prótesis de cadera de circona



Sin embargo, la circona es un material que ha presentado mayor controversia en su empleo como biomaterial debido principalmente al número reportados de fracturas de cabezas femorales en un breve lapso de tiempo (400 en dos años). Estos fallos en particular se debieron a una modificación de la ruta de procesamiento.

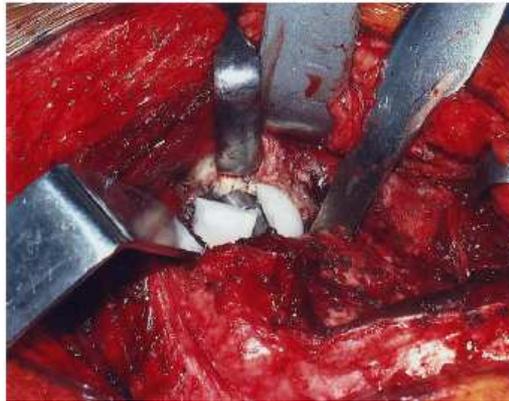


Fig 2.8. Prótesis de cadera de circona fracturada

Esta degradación es un fenómeno de transformación de fase espontáneo que presenta la cerámica en su superficie, en medios acuosos, largos tiempos y activados térmicamente. Entonces, se observa la disminución de las propiedades mecánicas y la fractura de la pieza.

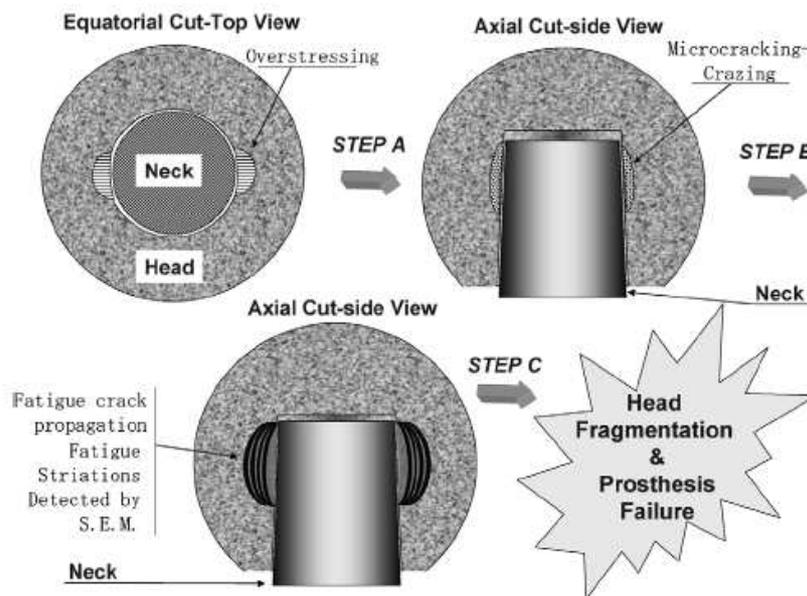


Fig.2.9 Proceso de fractura de cabezas femorales



En la figura 9, se observa el modelo de fractura que ocurre. Al principio aparecen micro grietas no críticas en la superficie interna de la prótesis, debido a los eventos de contacto entre la cabeza de cerámica y el cuello metálico afilado de la prótesis. Estas micro grietas son sometidas a fatiga causada por las fuerzas de contacto. Estas micro grietas se propagan hasta un tamaño crítico, y se produce la fractura frágil.[7] [6]

Se estudiará la influencia de los eventos de contactos sobre la fractura en la sección 2.3.

Más recientemente, una aplicación de la Y-TZP es la restauración de piezas dentales. Por ejemplo la circona ofrece alta prestaciones para elaborar coronas y puentes. Los cerámicos empleados en odontología deben cumplir dos funciones esenciales que son: estética y la resistencia mecánica. Sin embargo, la mayor parte de las cerámicas dentales no satisfacen ambos requerimientos. Por lo que el uso de la Y-TZP en prótesis dentales es más común en la actualidad por favorecer ambas propiedades.



Fig. 2.10. Puente dental de circona



2.3 Degradación

2.3.1 Degradación hidrotérmica

Se trata de una degradación a baja temperatura de cerámicos de circonita, favorecida en presencia de agua o vapor de agua, y ocurre por la transformación de fase tetragonal \rightarrow monoclinica [t \rightarrow m] superficial acompañada por micro agrietamiento, que reduce la resistencia mecánica y la tenacidad.

Esta transformación (t \rightarrow m) empieza en la superficie y crece hasta el interior del material. La degradación ocurre solamente con las cerámicas de ZrO₂ que contienen poco estabilizador (por ejemplo 2.5% mol de itria) y con un tamaño de grano alto, por ejemplo 1, 2 o 3 μ m. [5] [8]

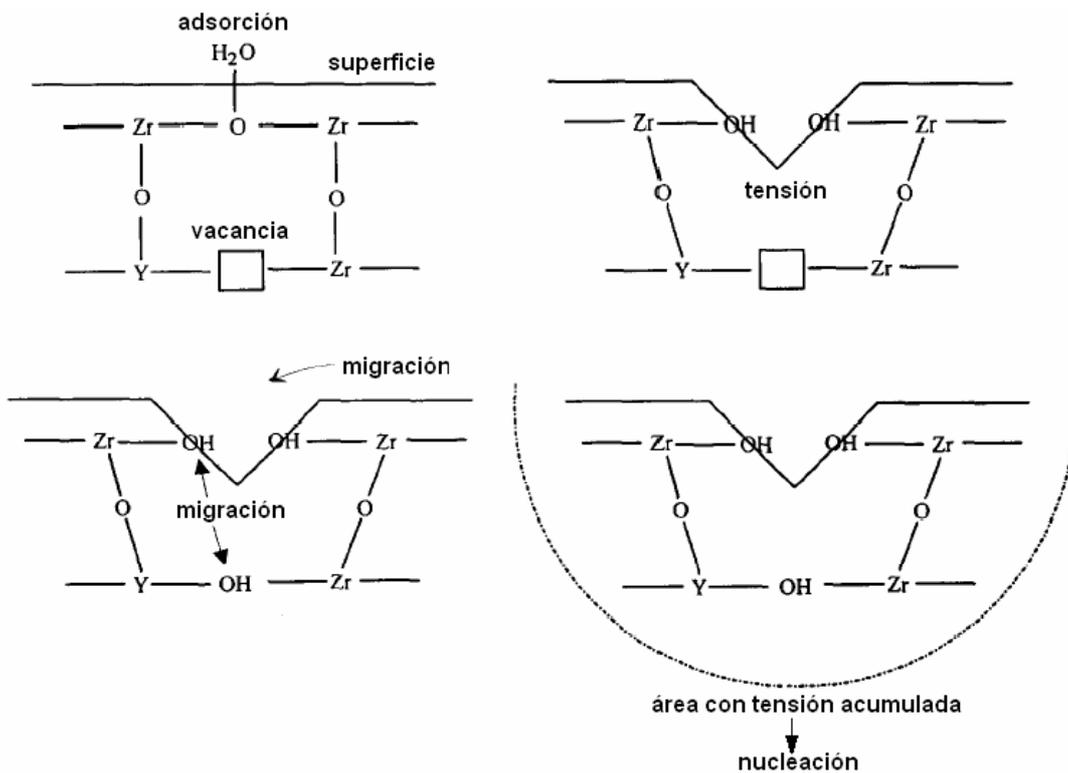


Fig.2.11. Esquema del proceso de degradación hidrotérmica



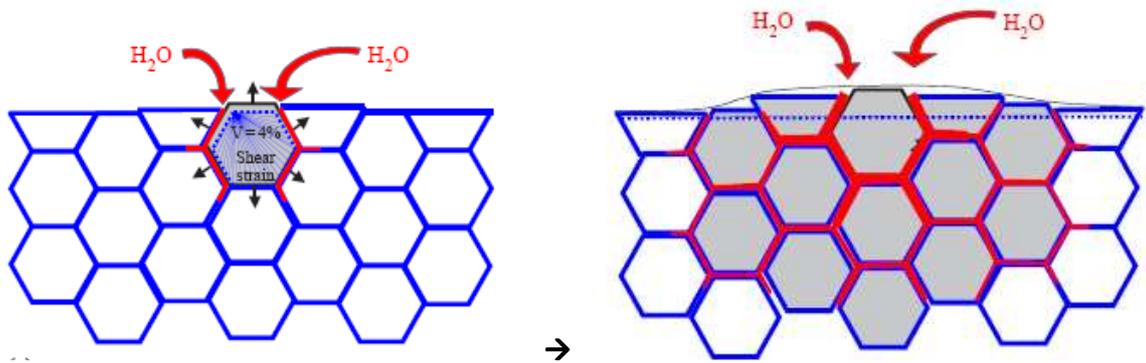


Fig 2.12. Esquema del proceso de envejecimiento ocurriendo en una sección transversal: transformación de vecino en vecino (nucleación en un grano aislado, crecimiento de la zona transformada, resultando en micro fisuración y rugosidad superficial)



2.3.2 Efecto del mecanizado

La pieza de cerámica sinterizada necesita un mecanizado para obtener el producto final. El proceso de desbaste abrasivo es muy utilizado.

Estos procesos ocasionan una modificación de las propiedades mecánicas del material. También modifican la integridad superficial que influye en su fiabilidad durante servicio.

Se ha determinado que el desbaste causa en el material grietas, fisuras, tensiones residuales, rugosidad o transformación de fase, los cuales son el producto o la causa de los mecanismos de daño que producen el arranque de material. Algunas observaciones de contacto localizado en el mecanizado de materiales frágiles muestran tanto deformación irreversible como fractura, siendo la primera responsable de tensiones residuales (tanto de compresión como de tracción). [10]

Con otras cerámicas diferentes de la zircona, la principal consecuencia reportada es una mejora resistencia en la fractura debido a que las tensiones residuales superficiales son de compresión. Además, los defectos inducidos por el mecanizado son menores que los naturales. Pero también el mecanizado puede aumentar el daño en la capa superficial, y entonces disminuir la resistencia del material.

2.3.3 Eventos de contacto y tensiones residuales

Par modelizar el mecanizado y, así, intentar de entender los mecanismos que ocurren, se puede hacer diferentes ensayos de contacto.

Así, el origen de las tensiones residuales es la acumulación de un gran número de eventos de contacto de partículas puntiagudas, basado en el daño plástico/elástico causado por un contacto aislado, como el de una indentación. [12][11]

Cuando dos superficies se encuentran, el contacto entre estas ocurre solamente en las puntas de las rugosidades. Así los ensayos de indentación se han empleado ampliamente como el modelo mas simple del contacto entre una superficie y una partícula.

El daño plástico/elástico causado por una indentación genera un campo de tensiones de compresión radial debajo de la zona de contacto (zona plásticamente deformada) y tensiones residuales de tracción tangenciales a la superficie (fuera de la zona plástica) las cuales rodean a la huella.



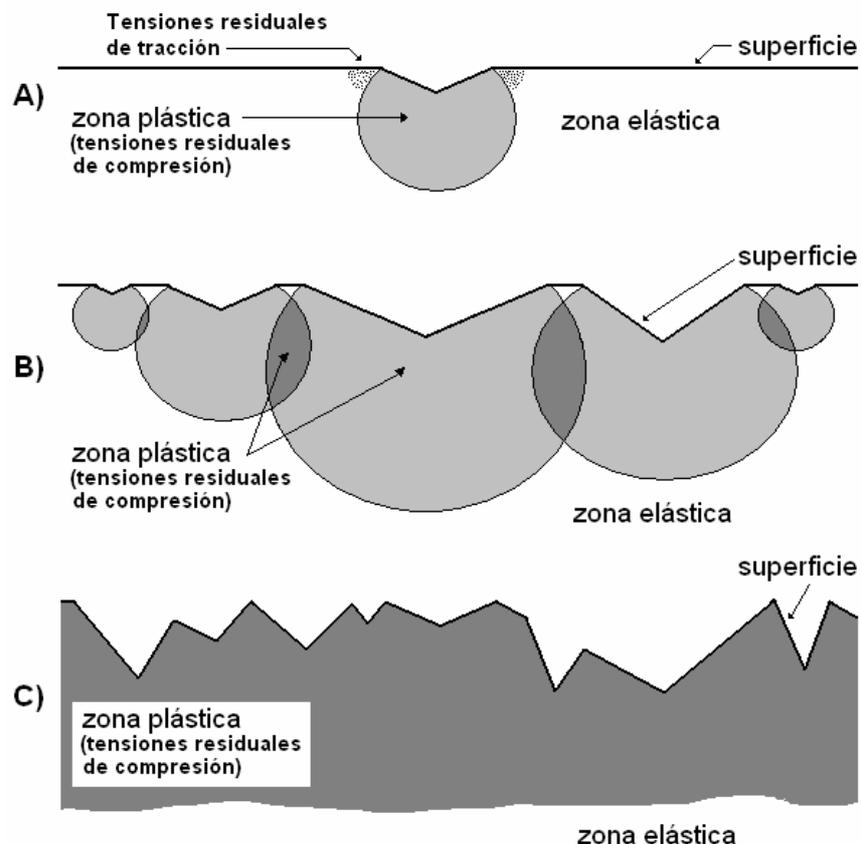


Fig. 2.13. Mecanismo de generación de tensiones residuales durante el desbaste

Sin embargo, la distribución de las tensiones depende de la geometría del indentador (esférico, cónico o piramidal) y con esto el tipo de deformación, así como los mecanismos que se activan para su acomodo (movimiento de dislocaciones, fractura, transformación de fase).

Para el caso particular de los procesos de mecanizado en Y-TZP las tensiones y temperaturas generadas pueden exceder el valor crítico para la transformación $t \rightarrow m$, además se presenta una serie de daños en la superficie, por lo que es de esperar que estos influyan de manera importante, por ejemplo, en la cinética de degradación.

Las figuras siguientes son secciones transversales de una probeta debastada o rayada, analizada por FIB. En las figuras 2.14 y 2.15, se observa una zona difusa entre la parte superior (la capa de platino utilizada por FIB) y la parte inferior (con la microestructura del



material inalterada en su morfología). Esta zona intermedia corresponde a la superficie mecanizada del material, concentra las mayores presiones durante el mecanizado así como los defectos producto del arranque de material. [15][14]

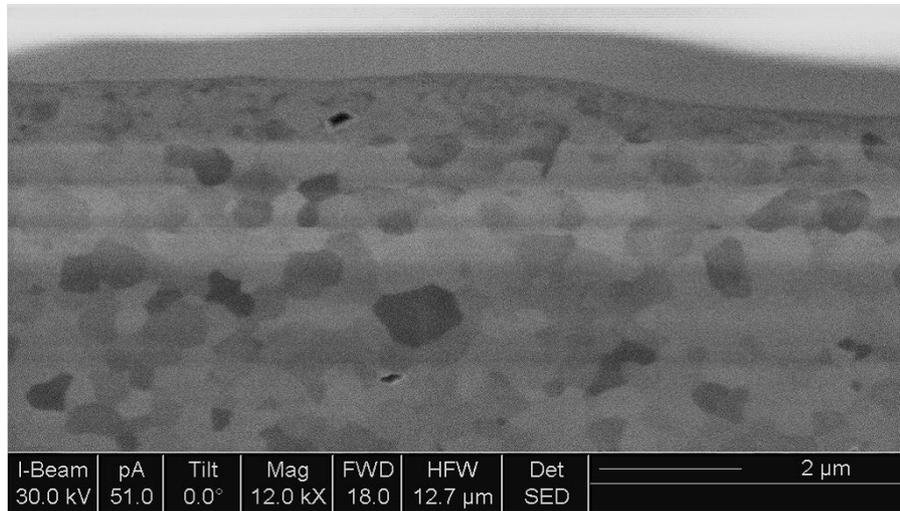


Fig. 2.14 Sección transversal de Y-TZP desbastado (FIB)

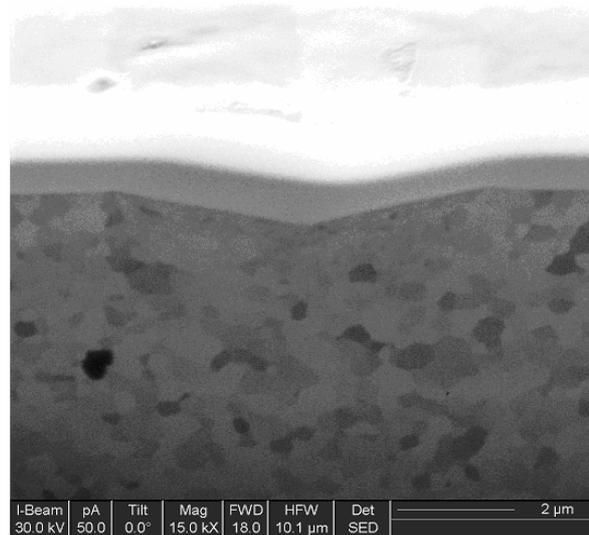


Fig.2.15. Sección transversal de FIB del material Y-TZP indentado



2.3.4 Transformación de fase

Durante los procesos de mecanizado en Y-TZP, las tensiones y temperaturas generadas pueden exceder el valor crítico para la transformación $t \rightarrow m$.

En las figuras 2.15. A y B, se observa esta transformación. Así, después unos meses in vivo, el porcentaje de fase monoclinica aumenta mucho en la pieza de zircona. Con el uso, la rugosidad de la prótesis aumenta también, debido a los eventos de contactos que se ocurren en el cuerpo humano.

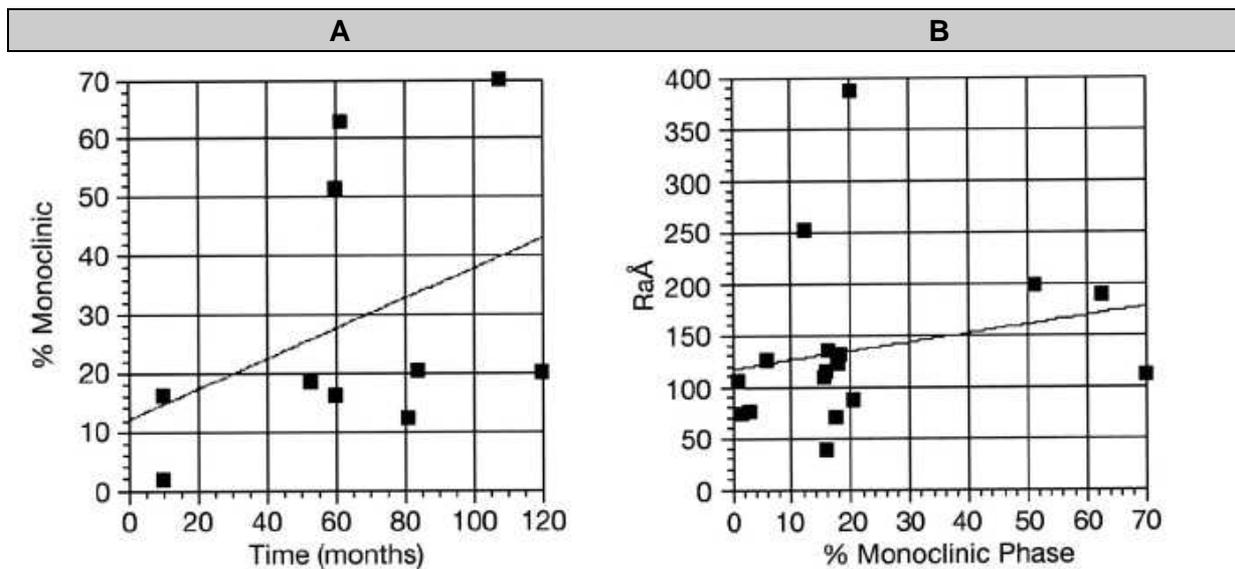


Fig. 2.15. A. Porcentaje de de fase monoclinica con tiempo de implantación
B. Rugosidad de la superficie con tiempo de implantación

B.



Es notable que la zona difusa solo sea observada justo debajo de la rayadura, mientras que en el resto de la superficie la microestructura no cambia. Lo anterior prueba que la zona difusa es producto de la interacción del material con una partícula rígida la cual no solo se carga estáticamente sino que esta sometida a esfuerzos de cizalla.

La forma de la zona difusa debajo de la rayadura es similar a la zona de transformación mostrada por otros materiales bajo contacto, tanto estático como dinámico.

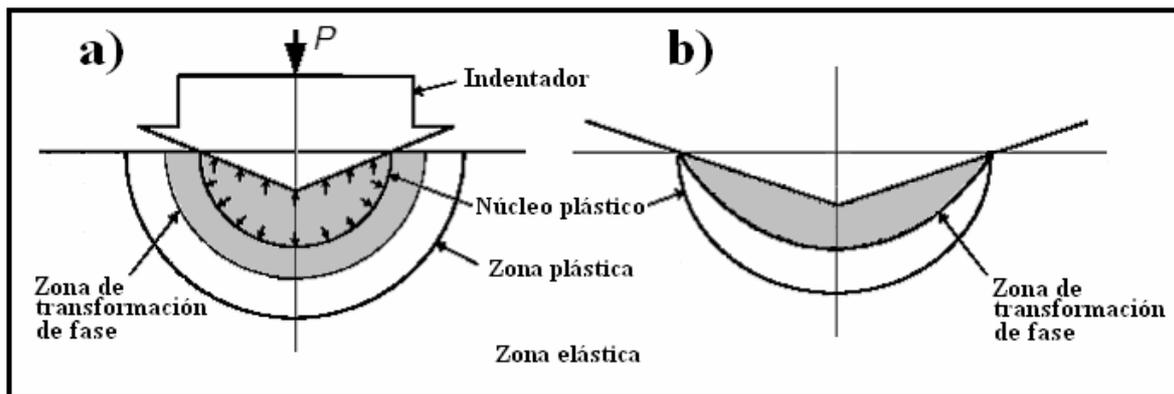


Fig.2.18. Representación esquemática de transformación de fase bajo la acción de una indentación

Para la circona, esta bien establecido que durante la indentación se produce la transformación $t \rightarrow m$ sin embargo, aun no existe un consenso sobre lo que ocurre durante el mecanizado.

Es necesario identificar las fases presentes en la capa formada bajo la superficie del material desbastado o bajo una rayadura (ensayo de rayado) y abajo de una indentación. Se realizaron medidas por espectroscopia Raman dentro de una de una rayadura y de una indentación (en el centro, el borde y lejos).



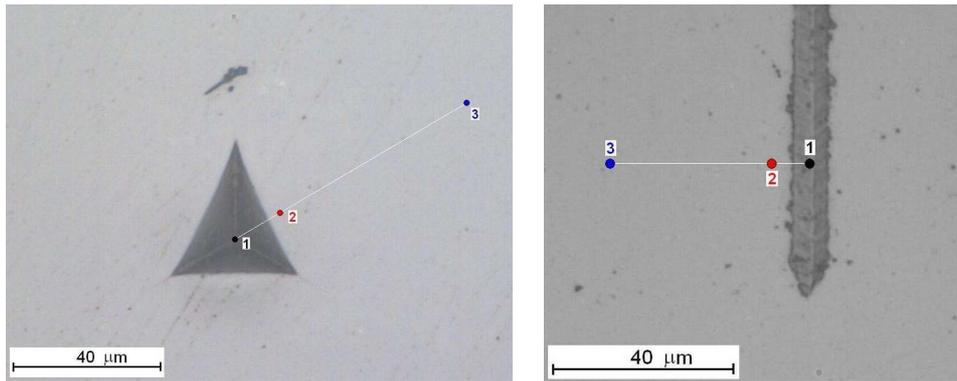


Fig. 2.19. Indentación y ensayo de rayado en Y-TZP

Para la indentación, los espectros de Raman muestran la presencia de fase monoclinica en el interior de la huella la cual disminuye a medida que nos alejamos de ésta (debido a las altas presiones debajo del indentador). Para la rayadura también muestran presencia de fase monoclinica pero en menor cantidad.

Tanto en el desbaste como en el ensayo de rayado (donde actúan tanto fuerzas hidrostáticas como de cizalla) existen otros mecanismos de deformación plástica y/o transformación de fase responsables de la aparición de la capa observada en el material desbastado y rayado. [17]

2.3.5 Influencia del tamaño de grano

Esta bien establecido que un crecimiento del tamaño de grano lleva un crecimiento de la transformabilidad ($t \rightarrow m$), cual contribuya a una mejora tenacidad. Pero no hay una modificación de la dureza del material Y-TZP.

Ensayos de rayado hechos con una carga han enseñado que una circona con granos finos (0.3μm) presenta una superficie más lisa sin micro grietamiento, lo que indica la deformación plástica. Con granos más gordos, se observa más desgaste y micro grietamiento alrededor de la rayadura. Cuando el tamaño aumenta, el daño inducido por el rayado en Y-TZP cambia de deformación plástica hasta micro grietamiento. Se observa también un aumento de la velocidad de desgaste del material con granos gordos. [18]

Así, el daño de una rayadura y las propiedades del material dependen mucho del tamaño de grano.



3 Metodología experimental

3.1 Fabricación del material

3.1.1 Preparación de las barras de circona

Los métodos empleados para hacer la forma deseada, barras, es el prensado isostático y la sinterización.

El polvo está prensado a una presión de 200 MPa. El molde de las barras está fabricado de poliuretano. Inicialmente se hace un pre-prensado del material durante un minuto a 1000 bar de presión para permitir el amoldo de las partículas y lograr una mejor compactación. Seguidamente, se alcanza la presión final la cual se mantendrá por 2 minutos.

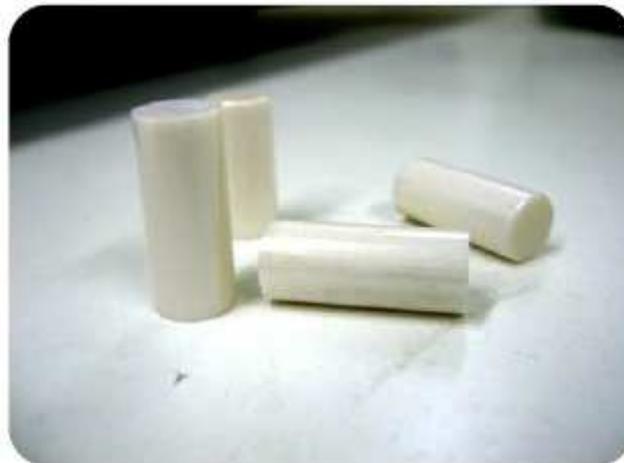


Fig.3.1. Barras de 3Y-TZP cortadas

La barra así obtenida después se sinteriza en un horno tubular a 1450°C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3°C/min. La figura siguiente muestra el tratamiento de sinterización. La meseta a 600°C es para la degradación y la eliminación completa del aditivo de sinterización contenido en el polvo, el cual ayuda a la densificación y da mayor resistencia a la circona.



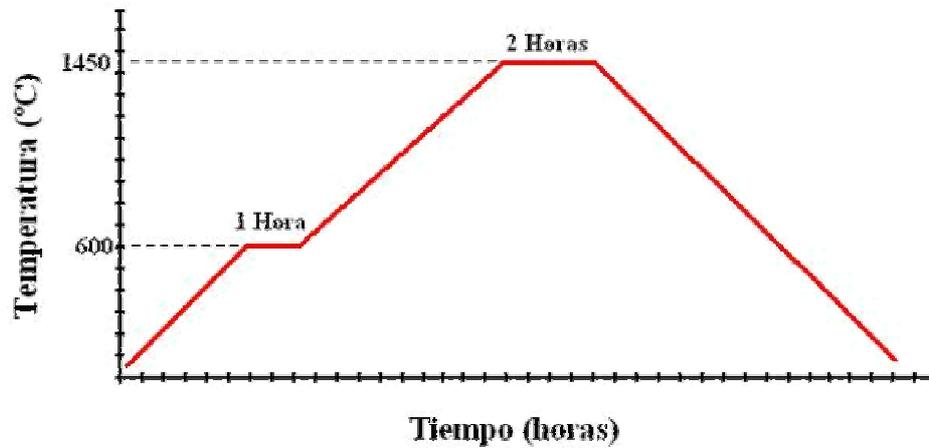


Fig.3.2. Tratamiento térmico de sinterización

Por tanto se denomina circona 3Y-TZP AR, al material “As Received”, directamente después de la sinterización.

Las barras obtenidas se cortan sea en forma de discos de 2 mm de espesor, o sea en medio cilindros por medio de un disco de diamante en una cortadora semiautomática.

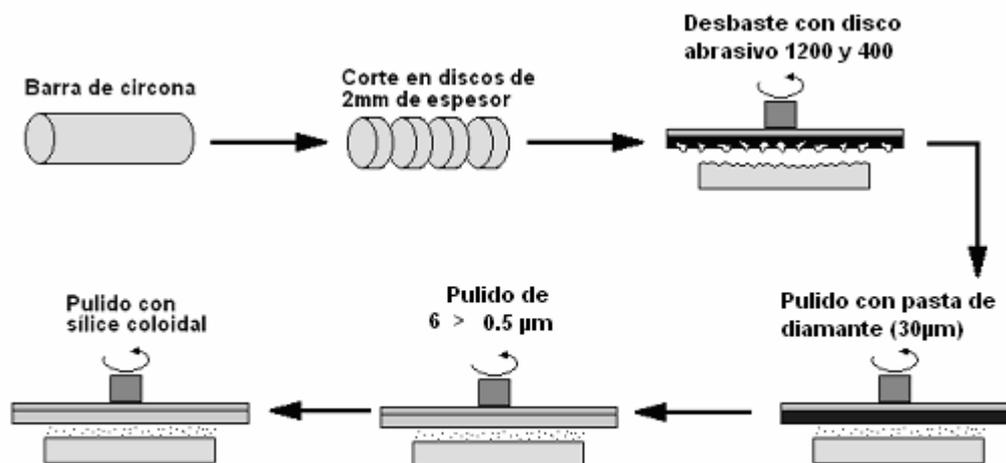


Fig.3.3. Proceso de preparación de muestras



En las figuras siguientes, se observa el estado de superficie de una prueba después el corte, el desbaste y el pulido.

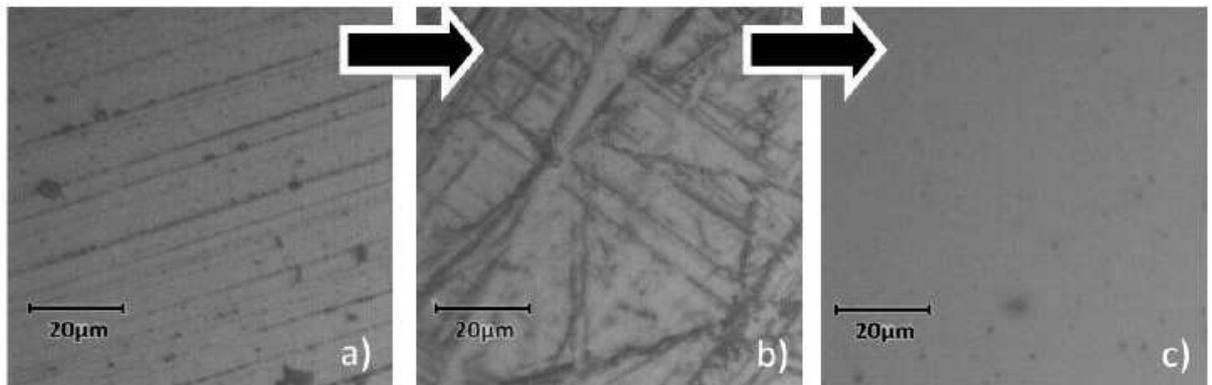


Fig.3.4. Superficie de una probeta cortada (a), desbastada (b), pulida con paño 3µm (c)

Pero las diferentes técnicas de análisis que utilizamos para la caracterización del material requieren una diferente preparación de las probetas. En cada parte será explicada esta preparación.

3.2 Caracterización

3.2.1 Maquinas de análisis utilizadas

3.2.1.1 Raman espectroscopio

- Funcionamiento

La espectroscopia Raman es una técnica utilizada en la física de los materiales para estudiar los modos de vibración de las moléculas de un sistema.

Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión de Raman, de luz monocromática, por lo general de un láser en el visible, cercano al infrarrojo, o cercano a la gama ultravioleta. La luz de láser actúa como fotones que excitan el sistema, y esto causa un cambio de la energía de los fotones (encima de o abajo). El cambio en la energía da información sobre el sistema. Espectroscopia infrarroja información similar, pero complementaria.



- **Quantificación de la fase monoclinica**

Un gráfico de espectroscopia Raman se llama espectroscopio. Se puede identificar cada fase en las diferentes frecuencias de vibraciones que se observan en el espectro de vibraciones.

La circona tetragonal Y-TZP tiene, gracias a su grande simetría, seis zonas típicas de vibraciones: 147, 265, 464, 322, 606 y 642 cm^{-1} . La monoclinica tiene 18 zonas teóricas de vibraciones: 105, 180, 190, 224, 308, 334, 349, 380, 384, 476, 503, 539, 558, 616, 638 y 757 cm^{-1} .

Nosotros sólo observamos la amplitud de los picos más importantes a 147 cm^{-1} y 265 cm^{-1} para la fase tetragonal y 190 cm^{-1} para la monoclinica, como se puede ver en los espectros siguientes.

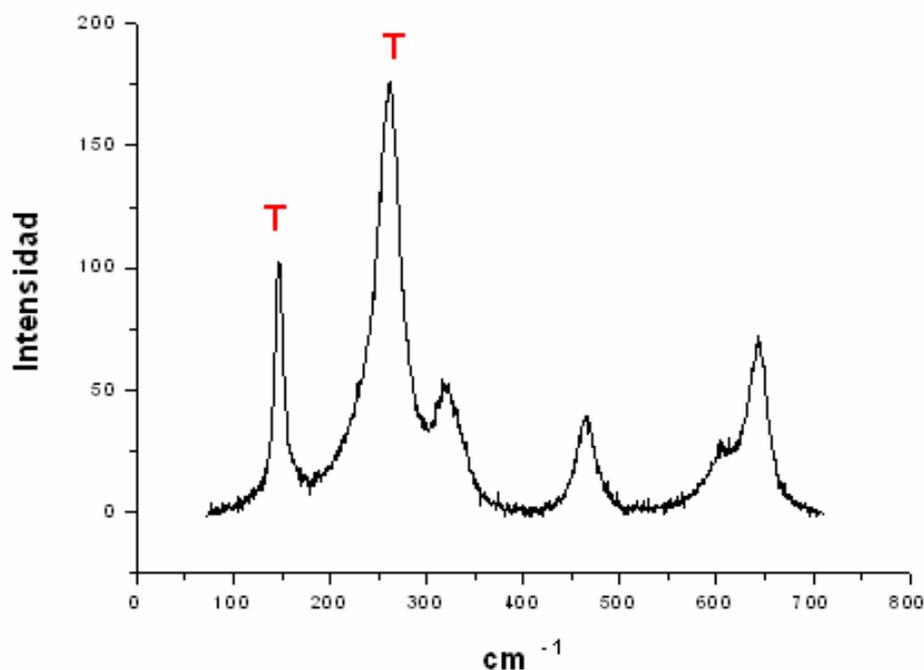


Fig.3.5. Espectro Raman de una fase tetragonal (T) pura



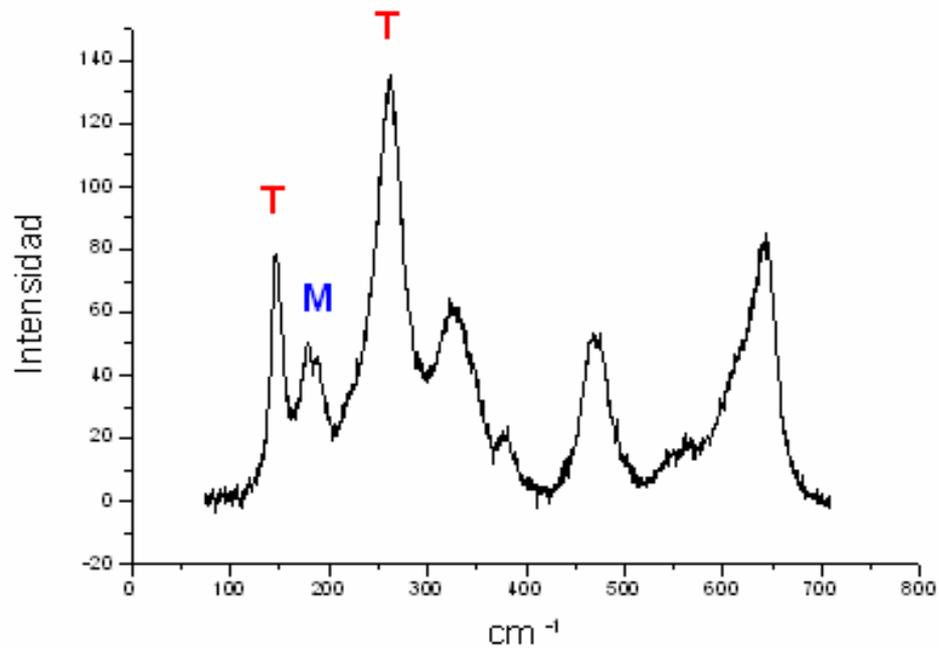


Fig.3.6. Espectro Raman de una fase tetragonal (T) + fase monoclinica (M)

Conociendo la amplitud de los picos (área debajo de la curva del pico), se puede calcular el porcentaje de fase monoclinica, según Clarke y Adar [19] [20], ecuación fundada sobre el análisis con rayos X de Garvie y Nicholson [21].

$$C_m = \frac{I_{m181} + I_{m190}}{F \cdot (I_{t147} + I_{t265}) + I_{m181} + I_{m190}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

- C_m : porcentaje de fase monoclinica
- $I_{m181} + I_{m190}$: área debajo de la curva de los picos monoclinicos
- I_{t147} e I_{t265} : áreas debajo de las curvas de los picos tetragonales
- F : factor de corrección ($F=0,97$)



Analizando los espectros Raman, tenemos dos métodos para calcular el porcentaje de fase monoclinica: el método comparado y el método directo.

En el primer método, se tiene que utilizar un espectro de referencia de la fase tetragonal pura para comparar con el espectro y los picos de cada medida. Como se observa en el gráfico (Fig.3.7.), cuando se superpone los dos espectros, se determina los puntos de cruce de las dos curvas alrededor de los picos monoclinicos. Luego se puede calcular el porcentaje de fase monoclinica con la área A, o sino con la área A+B.

En el otro, directo, el porcentaje de fase monoclinica está calculado sola gracias a los 4 picos de cada medida. Sobre el espectro t + m, se determina las áreas al punto más bajo alrededor de los picos de 181cm^{-1} y 190cm^{-1} .

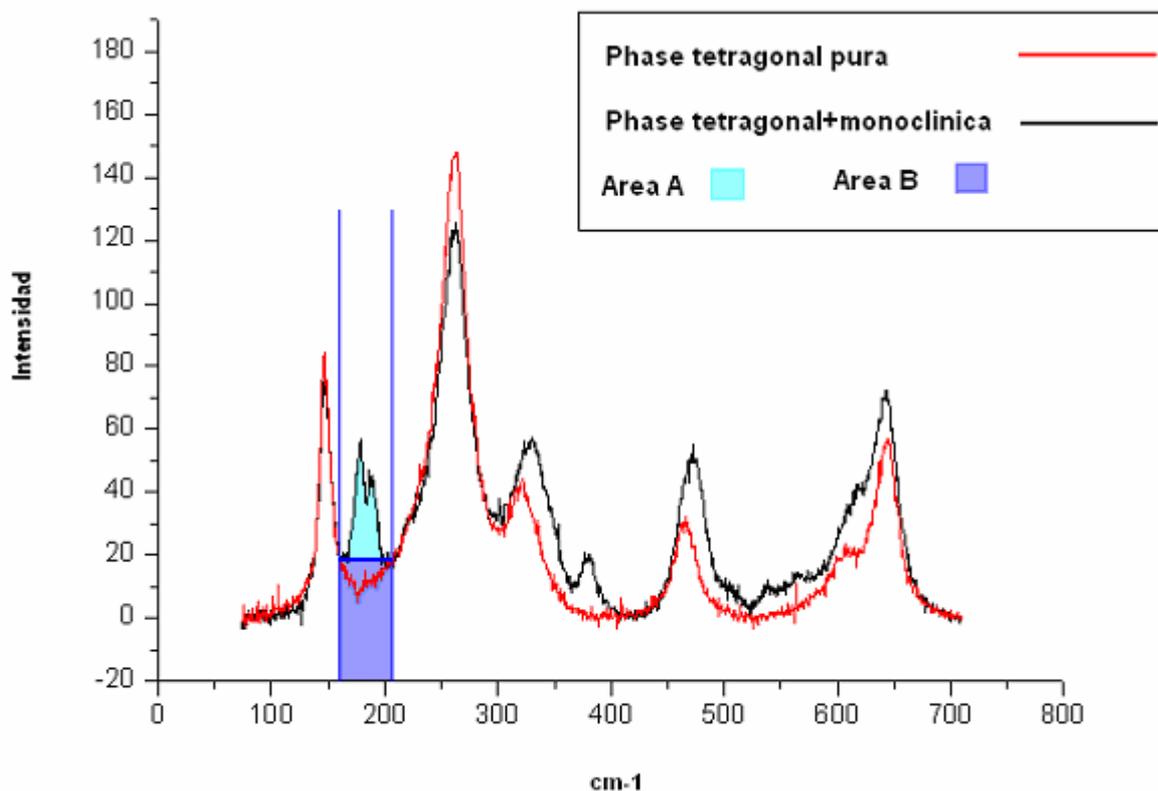


Fig.3.7. Método comparado para calcular el porcentaje de fase monoclinica con espectros Raman de fases T y T+M.



3.2.1.2 SEM (Scanning Electron Microscopy)

Inventado en 1981, el microscopio electrónico de barrido, también conocido como SEM (Scanning Electron Microscopy), permite una aproximación profunda al mundo atómico. Es un microscopio que usa electrones (y no luz) para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de las de SEM sólo requieren que estas sean conductoras. En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado. Es porque es necesario poner una capa de oro sobre nuestras muestras de circonita. Así son barridas con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

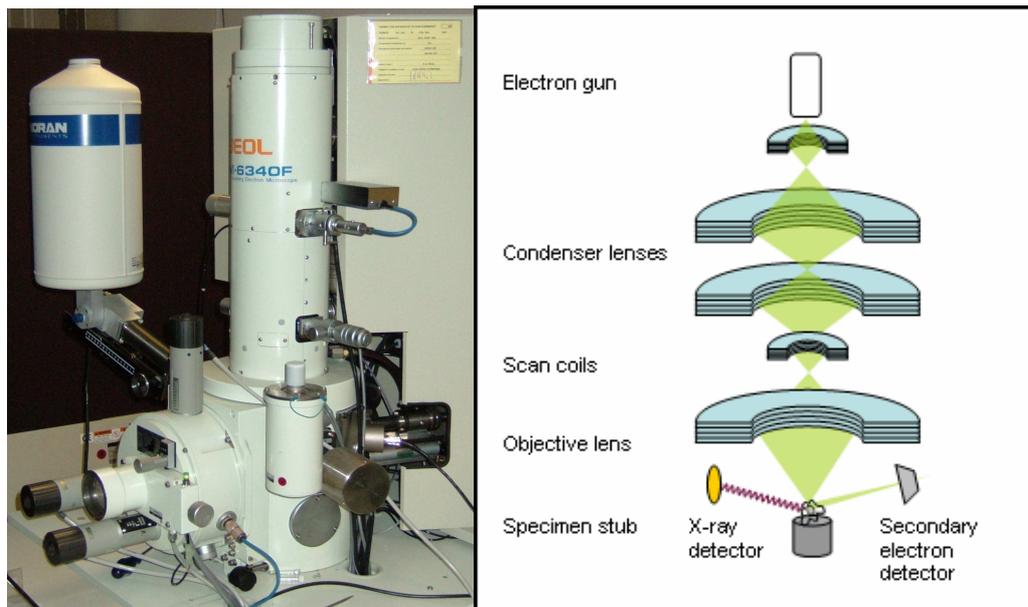


Fig. 3.8. y 3.9. Scanning Electron Microscope y funcionamiento



3.2.2 Desbaste

3.2.2.1 Pruebas desbastadas para Raman

Se hace el desbaste de probetas con la pulidora automática STRUERS RotoPol-31. Se utiliza con un paño "Piano MD220" (partículas de 65 μm) y se aplica una fuerza de 45N, durante 3 minutos.



Fig.3.10. Pulidora automática STRUERS RotoPol-

3.2.2.2 Preparación

Los discos de circonia desbastados, son cortados mediante un disco de corte en una cortadora semiautomática, (sección 3.1, Fig.3.3.)

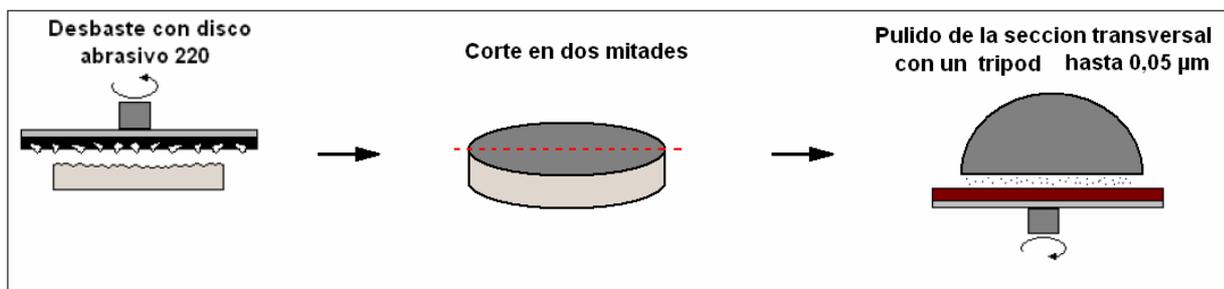


Fig.3.11. Protocolo de preparación de pruebas desbastadas para Raman



El desbaste se hace sobre un disco de circona. Pues, está cortado en dos para que se observe las secciones transversales. El pulido de estas secciones transversales se hace gracias a un Tripod (STRUERS)..

Este instrumento permite realizar pulidos de precisión, ya sea en la superficie de la muestra o en su sección transversal, para lo cual existen dos modelos (figura 3.15), evitando de esta forma el enromamiento de las aristas de las muestras que ocurre en el pulido con pasta de diamante. La muestra es adherida a un soporte de acero inoxidable el cual es introducido en el tripod, el cual está dividido en dos cuerpos los cuales giran uno respecto al otro, cuando el instrumento es apoyado en el paño de pulido queda sostenido en dos soportes de teflón ubicados en la parte posterior y un tercer punto, la muestra, en la parte anterior. La altura de la muestra es controlada por la altura del soporte al cual esta adherida, mientras que el ángulo de contacto con la superficie del paño de pulido es controlado por la rotación relativa de los dos cuerpos del tripod.



Fig.3.12. Tripods de pulido de secciones planas y de secciones transversales

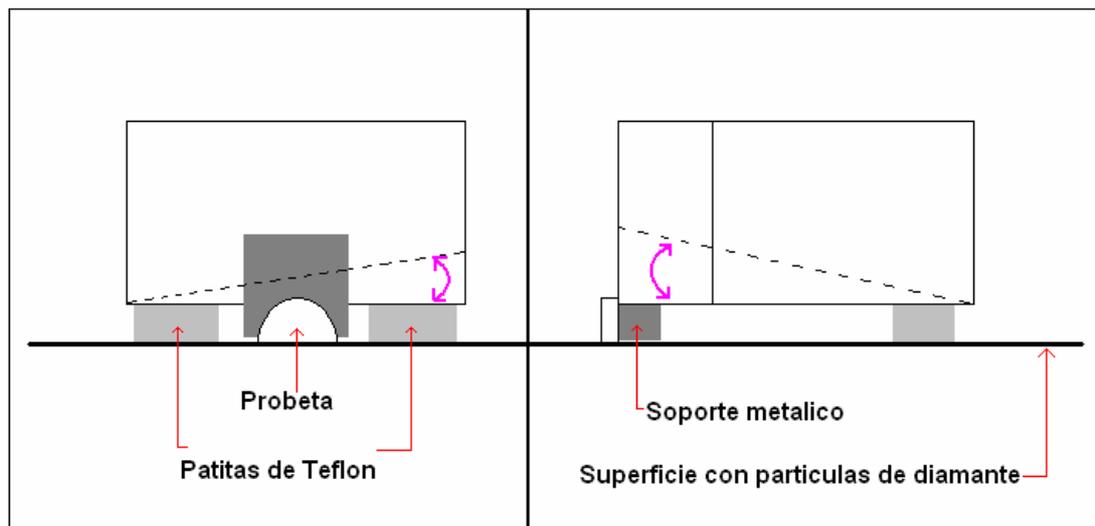


Fig.3.13. Esquema de un Tripod de pulido de secciones transversales (vistas de frente y de derecha) y sus ángulos modificables



3.2.2.3 Medidas por espectroscopia Raman en muestras desbastadas

Una vez preparadas las secciones transversales de las muestras desbastadas, se procedió a caracterizar, por medio de espectroscopia Raman, el contenido de fase monoclinica, realizando mediciones en los puntos mas cercanos a la superficie y barriendo la muestras en profundidad para encontrar la distribución de dicha fase y la profundidad a la cual desaparece completamente, en caso de encontrarla. El equipo utilizado fue un espectrómetro Raman Jobin Yvon T64000. Las características del equipo se resumen a continuación:

Fuente de excitación: Láser coherente de argon+
Microscopio Olympus BH2 con alta resolución espacial
Triple monocromador (1800 g/mm)
Detector CCD bidimensional refrigerado con nitrógeno liquido.

Para la realización de estas mediciones se ubicó una zona al azar en la sección transversal cercana a la superficie, la imagen observada por el microscopio del espectrómetro y transmitida en una pantalla de televisión fue dividida en cuadrantes los cuales sirvieron para establecer los puntos en los cuales se realizarían las medidas, Figura 3.16. Esta divisiones, las principales de 1 cm de longitud y las secundarias de 0.5 cm. Corresponde a una distancia de 2.5 y 1.25 ó 5 y 2.5 Micrometros respectivamente, de acuerdo con el aumento del objetivo utilizado (100x o 50x).

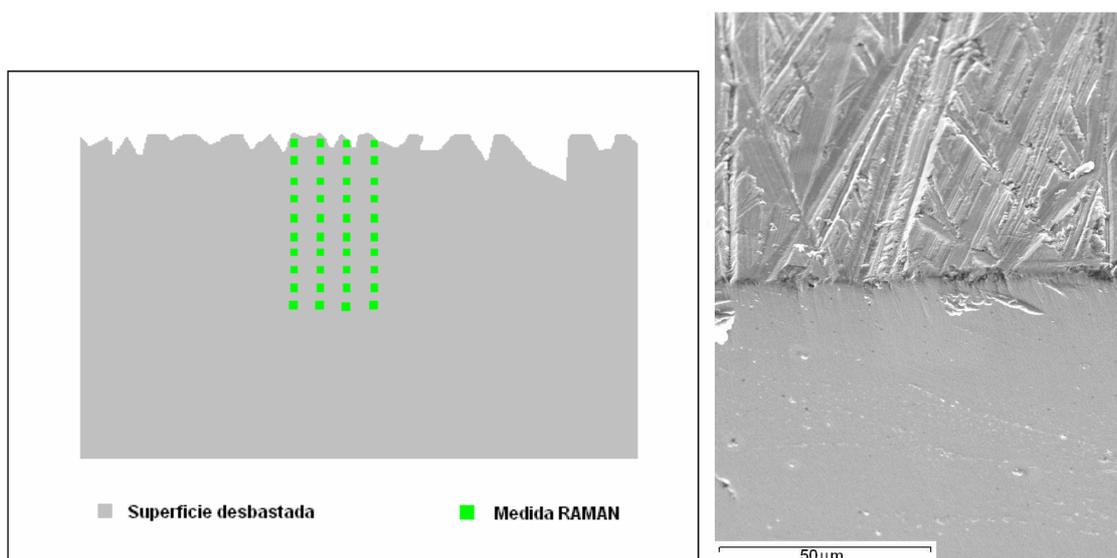


Fig.3.14. Esquema del método de medida “mapping” de las fases de la sección transversal de probeta desbastada (a la derecha).



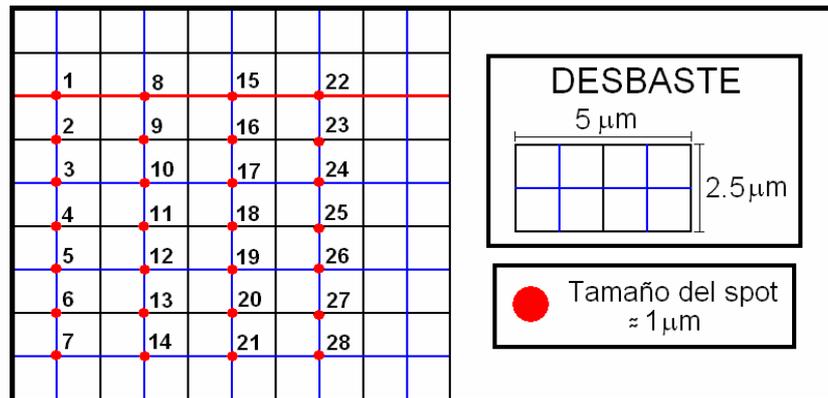
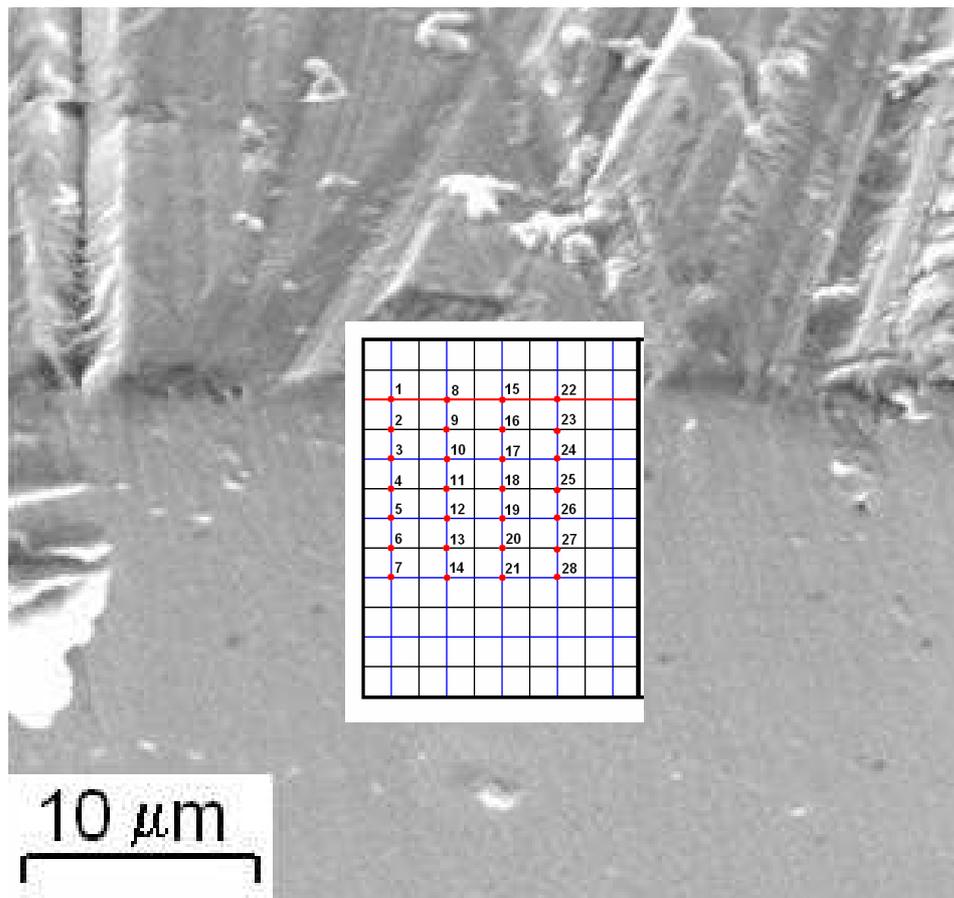


Fig.3.15. Parámetros del método de medida “mapping” para el desbaste



3.2.3 Preparación de probetas indentadas para su caracterización por espectroscopia Raman

La metodología seguida para la preparación de las probetas indentadas para su caracterización por espectroscopia Raman, es la misma que se explicó en la sección anterior para las muestras desbastadas. En este caso se toma un disco de 3Y-TZP y se realiza una línea de indentaciones Vickers a una carga de 20 kg (200 N). Luego, el disco es cortado a una distancia de 3-4 mm de dichas indentaciones, en dirección paralela a una de las diagonales de las indentaciones. La probeta así preparada, es pulida con diferentes paños de pulido (30, 6, 3, 1, 0.1 y 0.05 micrómetros) hasta llegar a la mitad de alguna de las indentaciones. En este procedimiento, es necesario utilizar el tripod descrito anteriormente dada la precisión de pulido necesario.

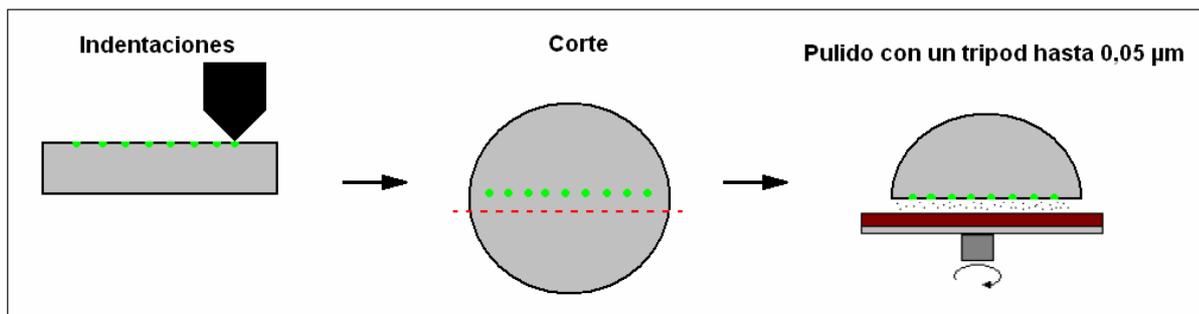


Fig.3.16. Protocolo de preparación de pruebas indentadas desbastadas para Raman

3.2.4 Ensayos de rayado

3.2.4.1 Preparación

Para los ensayos de rayado se utilizó un "Automatic Scratch Tester" (CSEM-REVETEST, Neuchatel, Suiza) con un indentador Vickers. Sobre un disco de circona preparada de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.1 se practicaron varias rayaduras a carga constante de 10 N y a una velocidad de 10 mm/min. Se escogió esta carga, ya que es la máxima permitida sin que exista un deterioro importante o fractura del indentador.



Después del ensayo, la probeta fue cortada y su sección transversal fue pulida siguiendo la metodología para la preparación de la muestra indentada, en este caso la superficie fue pulida hasta un punto al azar, puesto que se consideran cualquier punto representativo de todo el ensayo al llevarse a cabo a carga constante.



Fig. 3.17. y 3.18. Lupa utilizada y imagen obtenida de la huella de una raya con indentador Vickers

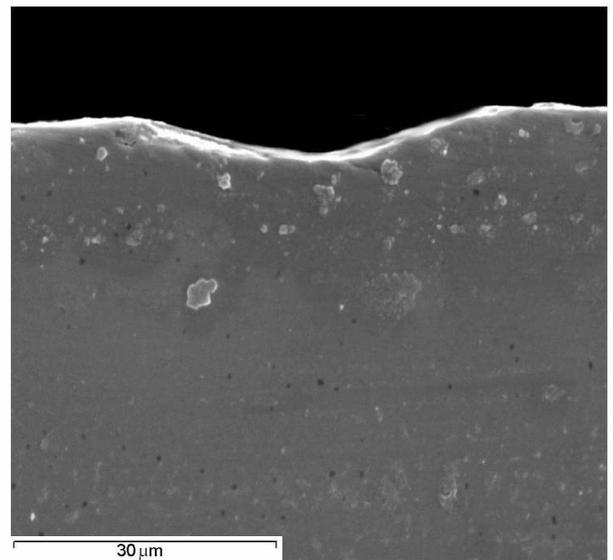
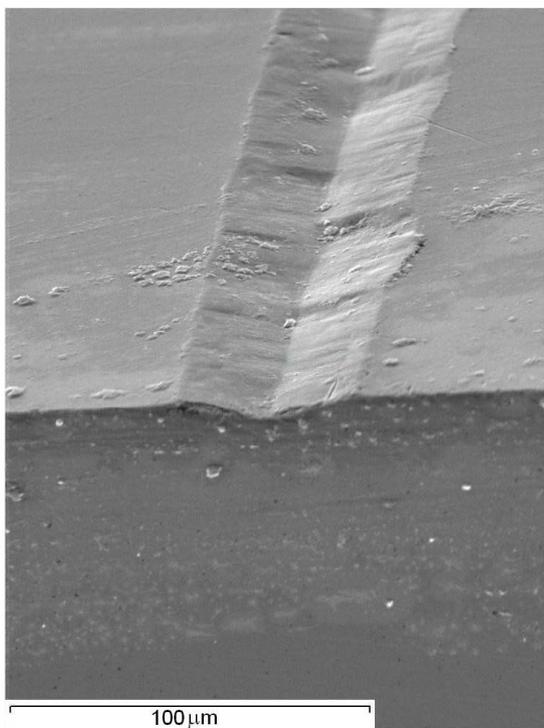


Fig.3.19. y3.20. Imágenes TEM de la huella de rayadura en una probeta de Y-TZP



3.2.4.2 Medidas por espectroscopia Raman en muestras Indentadas y Rayadas

Las medidas mediante espectroscopia Raman de las secciones transversales de las huellas de indentación y rayado para conocer la distribución de fase monoclinica se realizaron siguiendo el protocolo y el equipo descrito en la sección 1.1.1.3 para las muestras desbastadas.

En estos casos, tanto indentación como rayado, se comenzaron a realizar medidas en profundidad desde el vértice de la huella, estas medidas se realizaron hasta que la fase monoclinica se dejo de detectar. Los barridos se realizaron siguiendo el perfil de la huella y la superficie hasta una distancia en la cual la fase monoclinica detectada era insignificante.

En ambos casos, solo la mitad de la zona subsuperficial de las huellas fue estudiada. Se consideró que la distribución de fases seria simétrica respecto a una línea trazada desde el vértice de la huella perpendicular a la superficie, dada la geometría del indentador empleado (Vickers).

Las siguientes figuras ilustran le método descrito para el caso de la indentacion:

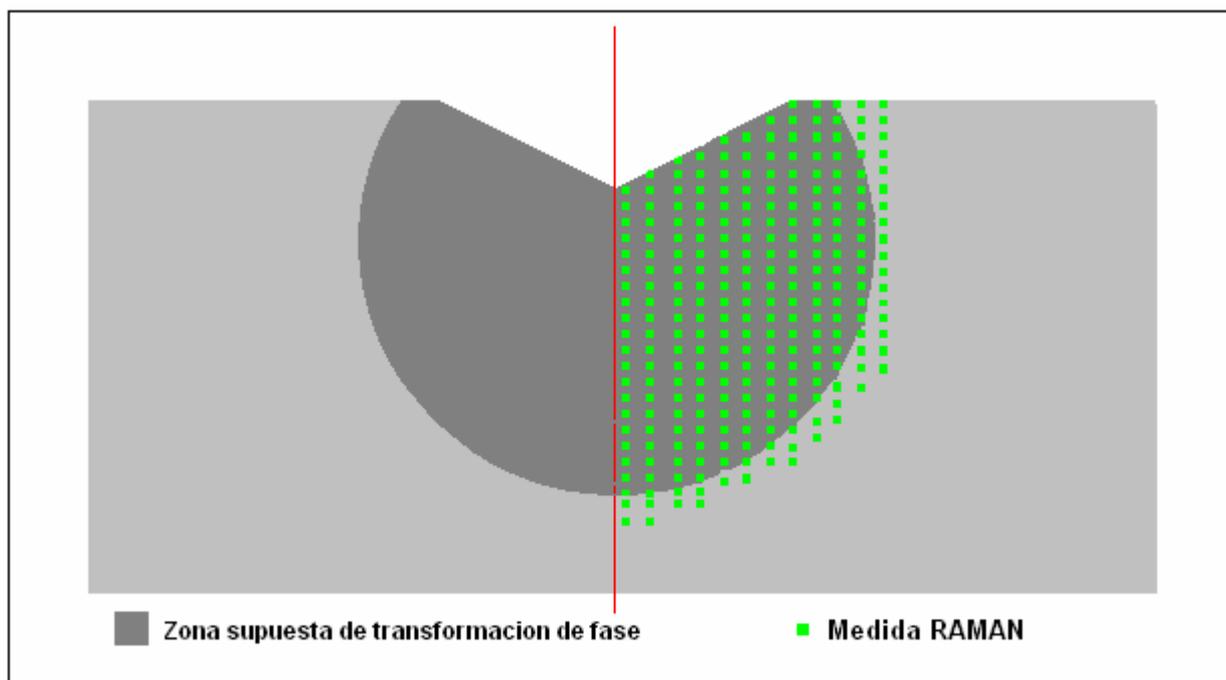


Fig.3.19. Esquema del método de medida "mapping" de las fases de la sección transversal de probeta rayada o indentada



Las medidas en el caso de la indentación, se realizaron cada 10 micras en dirección paralela a la superficie y cada 5 micras en dirección perpendicular. Dada la escala de la huella de indentación se empleo el objetivo 50x del espectrómetro Raman, para el cual el tamaño del spot fue de 2 micras aproximadamente.

Para el caso del ensayo de rayado, las medidas se realizaron cada 5 micras en dirección paralela a la superficie y 2.5 en la dirección perpendicular. Dado que la huella del ensayo de rayado fue aproximadamente la mitad de la de indentación, se utilizo el objetivo x100, lo que dio que el tamaño del spot del láser fuera de 1 micra aproximadamente. En ambos casos el número de medidas (200) y el espaciado entre estas, relativo al tamaño de la huella, fueron aproximadamente los mismos.

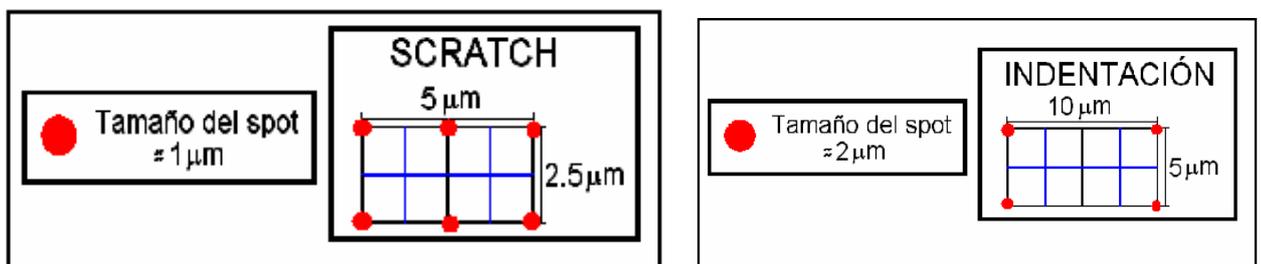


Fig.3.20. Parámetros de los métodos de medida “mapping” para la indentación y el ensayo de rayado

3.2.4.3 Pruebas rayadas para Raman

Las rayas están echas sobre la superficie de un disco de 3Y-TZP. Luego, ese disco está cortado y pulido como explicado para la preparación de las pruebas desbastadas para Raman. tiene que cuidar que las rayas sean perfectamente perpendiculares a la sección transversal de observación.

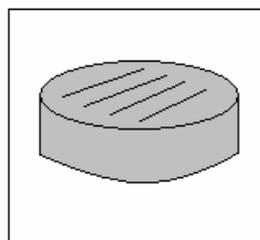


Fig.3.21. Probeta rayada utilizada para Raman



4 Resultados y discusión

4.1 Resultados principales

Los resultados principales obtenidos son las distribuciones de fase monoclinica debajo de una superficie indentada, rayada o desbastada.

4.1.1 Desbaste

Siguiendo la metodología experimental explicada en la sección anterior, se ha medido la distribución de fase monoclinica en 3Y-TZP mecanizada con un disco de desbaste con partículas de diamante de 65 μm de diámetro, aplicando una presión de 0.9 MPa durante 3 minutos. La figura 4.1. y 4.2., muestran la distribución encontrada.

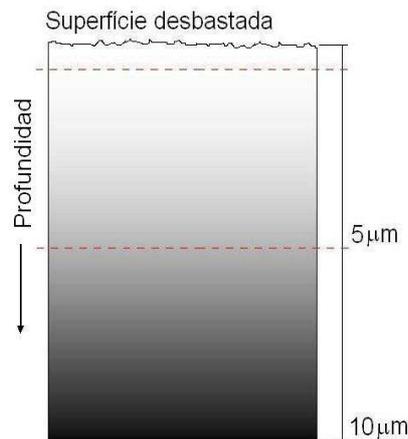


Fig.4.1. Capa desbastada medida por Raman

En la figura 4.3., se observa la distribución mediana de fase monoclinica debajo de la superficie desbastada.

Así, con ese método de desbaste, el porcentaje de fase monoclinica el más alto es menor de 7%, situado en la superficie. Luego, una aproximación polinómica permítenos ver en la Figura 4.4. que la fase monoclinica desaparece alrededor de un poquito más de 7 μm de profundidad.



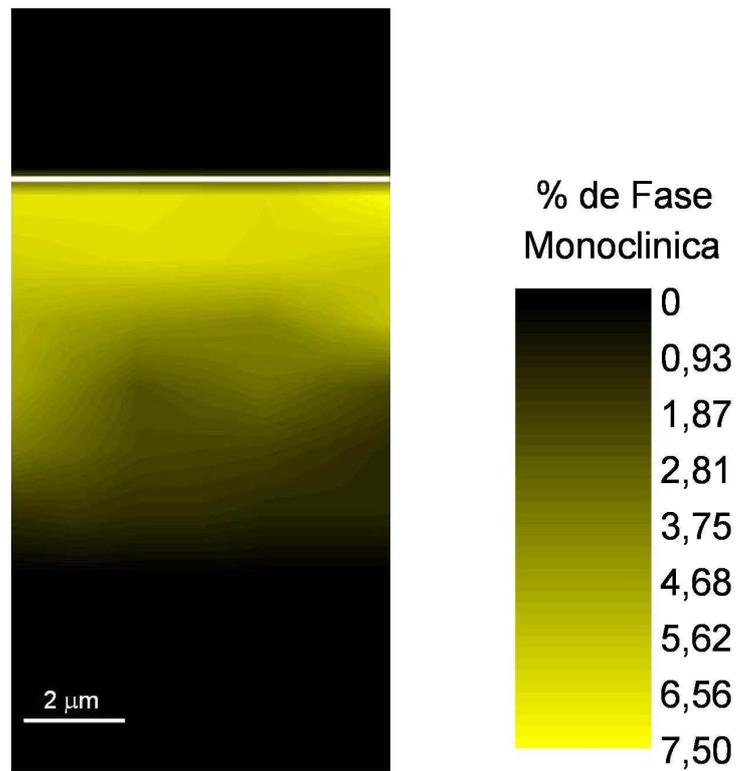


Fig.4.2. Distribución de fase monoclinica debajo de la superficie desbastada

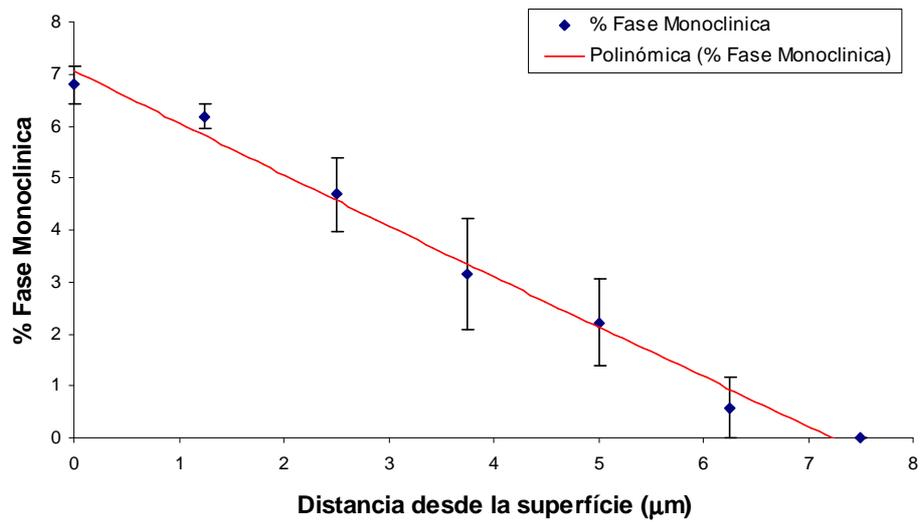


Fig.4.3. Porcentaje de fase monoclinica debajo de la superficie desbastada



De la gráfica, se puede observar que el porcentaje de fase monoclinica presenta un máximo justo por debajo de la superficie, 7% aproximadamente. Luego, la cantidad de fase monoclinica disminuye linealmente hasta alcanzar valores insignificantes a una profundidad de 7 – 8 μm aproximadamente.

Por otro lado, se encontró que este resultado se ajustaba muy bien con otro resultado de un trabajo de final de carrera previo realizado por Wackernie y que después fue presentado en la Reunión del Grupo Español de Fractura (Wackernie et al [23]). En dicho trabajo se estudió la influencia del proceso de desbaste en la resistencia a la degradación hidrotérmica de 3Y-TZP. Uno de los principales puntos fue determinar la profundidad de material afectado por el proceso de desbaste, para lo cual se midió el cambio de la tenacidad aparente de este. La metodología seguida se explica en forma resumida a continuación:

Sobre una muestra de 3Y-TZP desbastada, en las condiciones dadas mas arriba, se realizó una indentación Vickers con una carga de 200 N y se midieron las grietas desarrolladas en los vértices de la huella producida. Posteriormente, se pulió la probeta con pasta de diamante de 3 μm y una presión de 10 N para eliminar una capa de material de muy poco, y luego se realizó una nueva indentación en la cual también se midieron las grietas producidas. Este procedimiento se repitió sucesivamente hasta que las grietas alcanzaron la misma longitud que en una probeta no desbastada, momento en el cual se consideró que la capa afectada con tensiones producto del desbaste había sido completamente eliminada. [23]

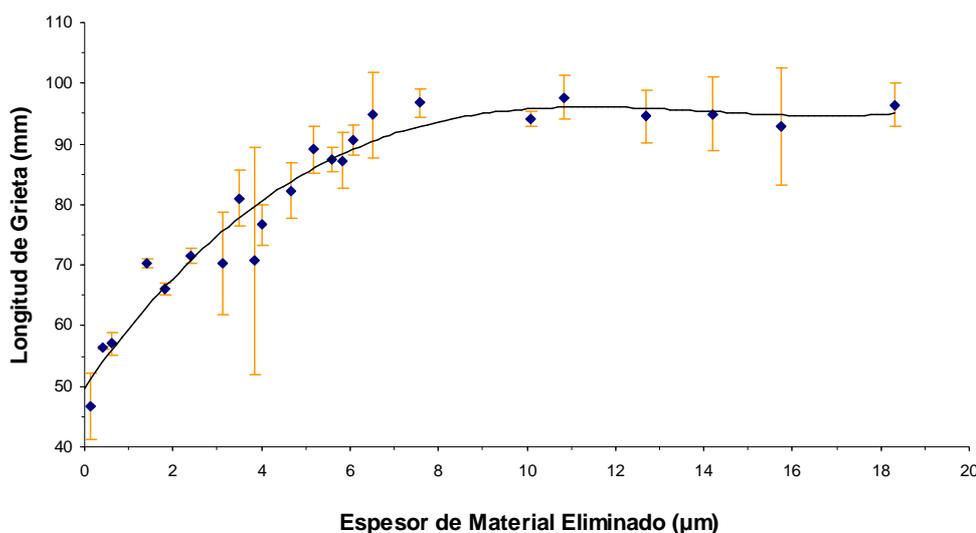


Fig.4.4. Longitudes de las grietas en función del espesor de material eliminado de una prueba desbastada



La figura 4.4. muestra el resultado del experimento realizado por Wackernie *et al.* [23]. En esta grafica, se observa que las longitudes de las grietas tienen una longitud de 45 μm cuando la indentación se realiza sobre la superficie desbastada. Las grietas, aumenta entonces su longitud a medida que las nuevas indentaciones son realizadas sobre la superficie expuesta después de eliminar capas de material por medio de pulido. A una profundidad de 7 μm aproximadamente, desde la superpie desbastada, se encuentra que la longitud de las grietas de indentación son iguales a las observadas en una muestras sin mecanizar (material sin tensiones residuales de mecanizado).

Así pues, la profundidad a la cual las grietas de indentación en el material mecanizado alcanzan su longitud normal, es similar a la profundidad donde la transformación de fase tetragonal – monoclinica es detectada en el mismo material. En la figura 4.5., se grafican simultáneamente estos resultados.

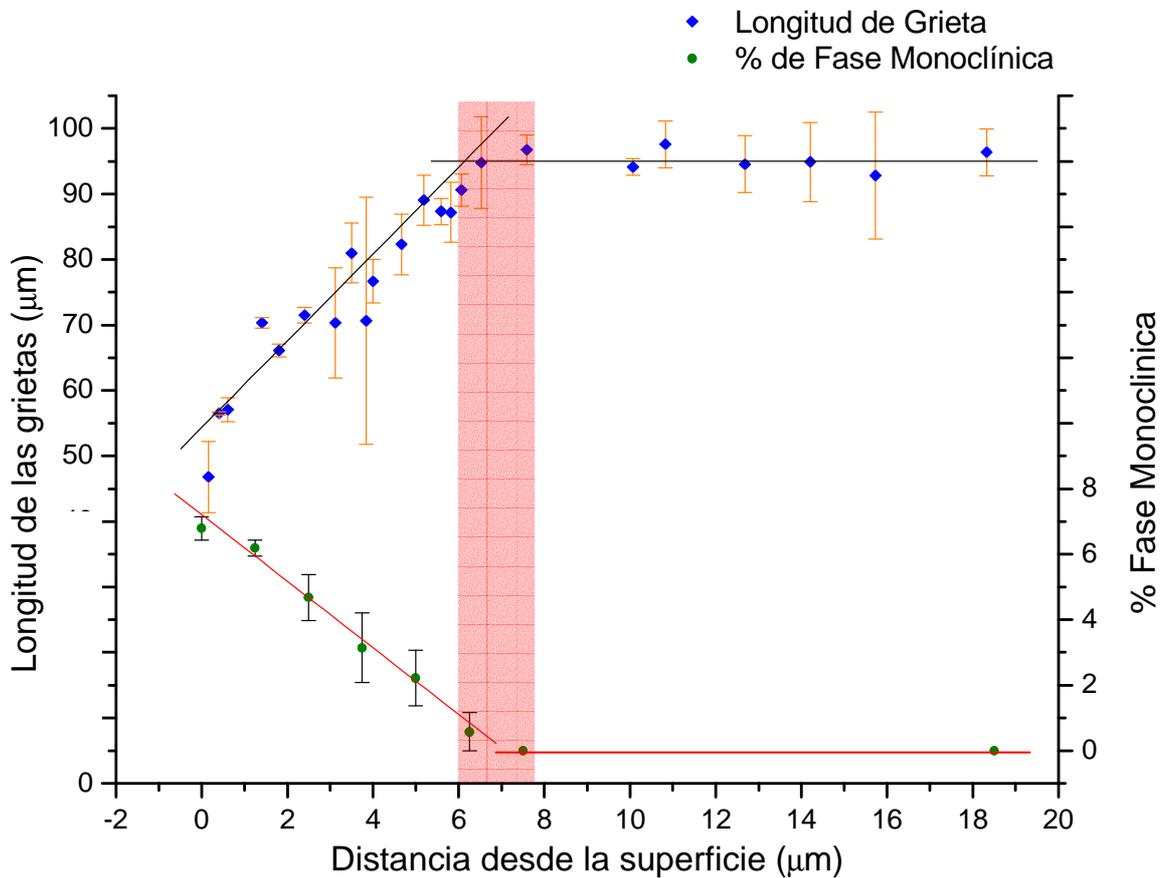


Fig. 4.5. Correlación entre longitud de grieta y fase monoclinica debajo de una superficie desbastada según la profundidad



De estos resultados, se podría sugerir que el proceso de desbaste en las condiciones mencionadas en este trabajo, induce la transformación de fase $t \rightarrow m$ hasta una profundidad de $7 \mu\text{m}$ aproximadamente, con un máximo porcentaje de fase monoclinica en la superficie, y que dicha transformación es la responsable de los cambios observados en las propiedades mecánicas (tenacidad a la fractura y resistencia).

4.1.2 Indentación

La figura 4.5., muestra la distribución de fase monoclinica encontrada debajo de una indentación Vicker realizada con una carga de 20 Kg (200N). Puede observarse que la transformación de fase alcanza una profundidad de $150 \mu\text{m}$ y tiene una forma semiesférica. coincidiendo con la zona deformada plásticamente debajo del indentador como puede verse en la imagen obtenida mediante SEM. La máxima transformación de fase ($\sim 19\%$) se da a una profundidad de $50 \mu\text{m}$ aproximadamente, lo cual coincide con la profundidad a la cual la tensión de cizalla es máxima (modelo de tensiones de Boussinesq para una carga puntual).

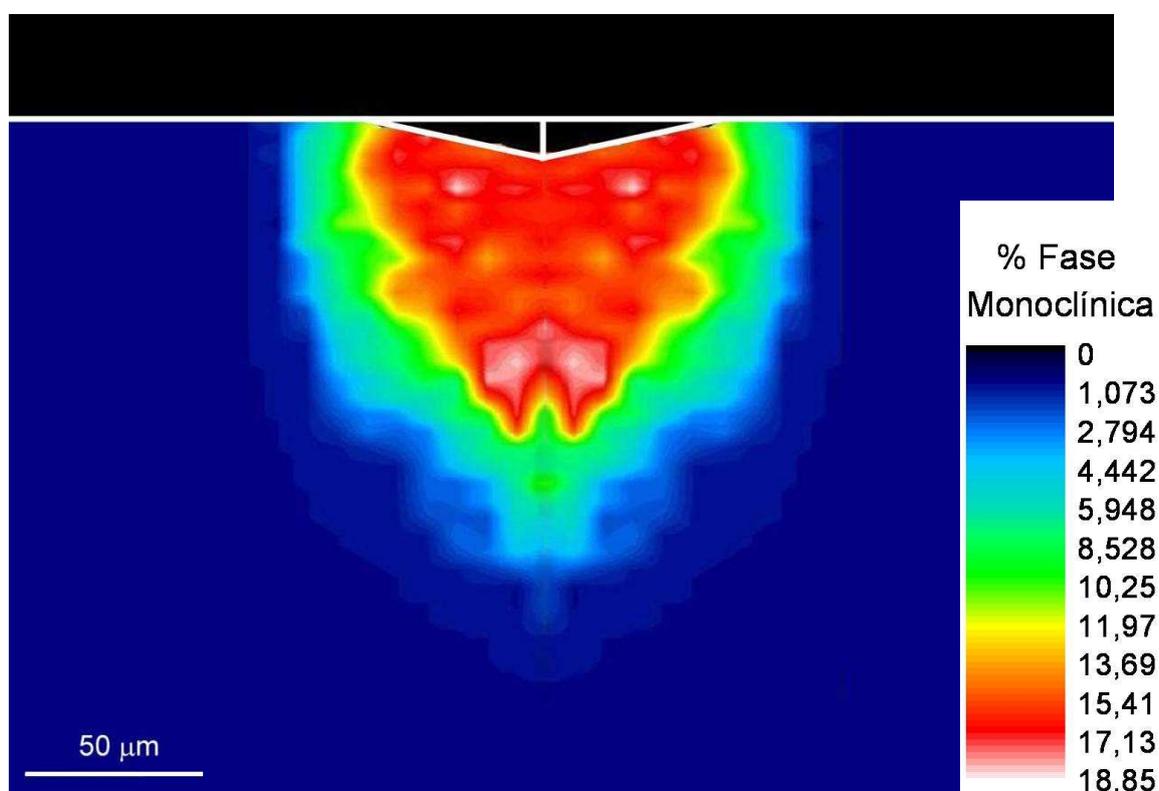


Fig. 4.6. Distribución de fase monoclinica debajo de una indentación



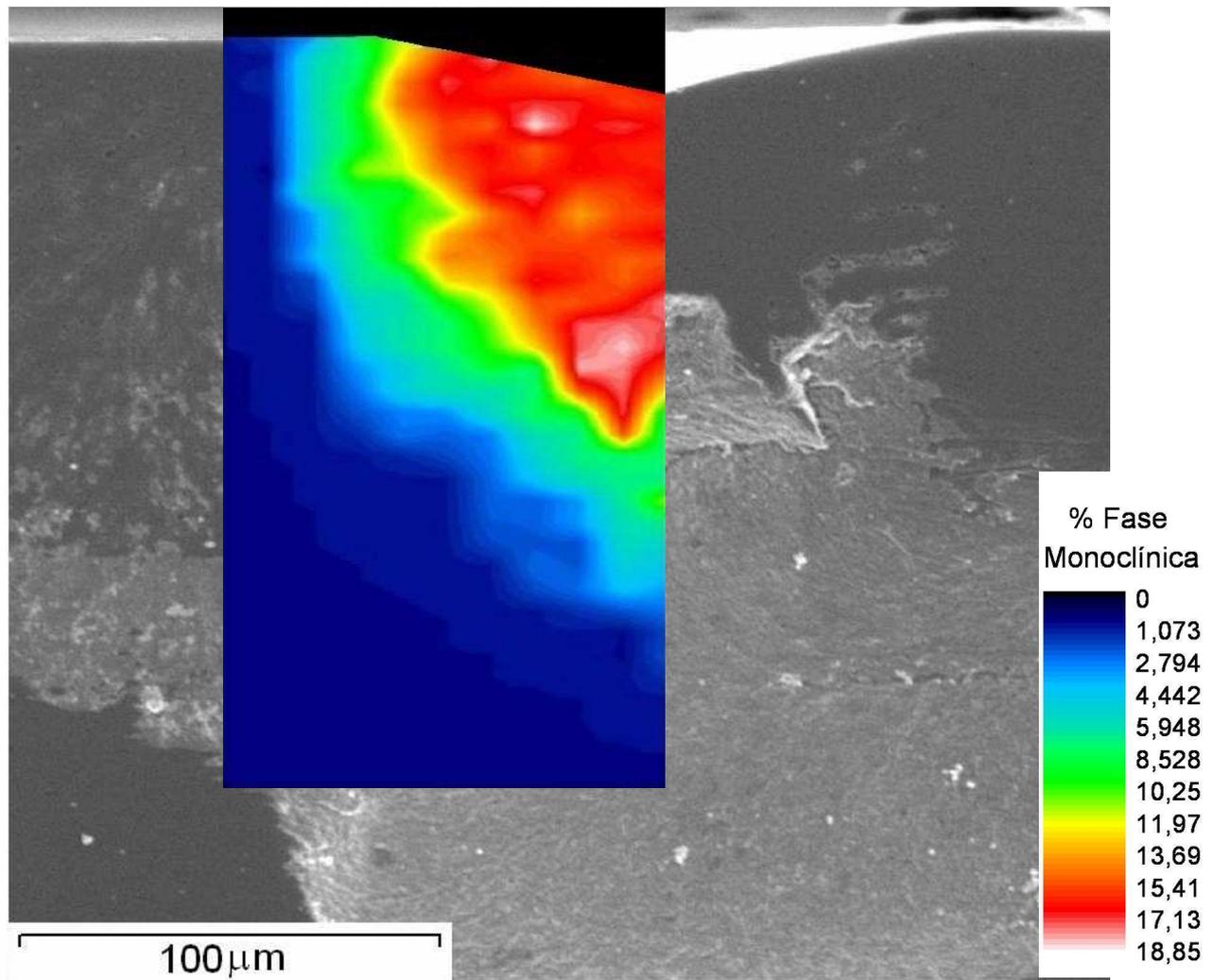


Fig. 4.7. Distribución de fase monoclínica debajo de una indentación desde la sección transversal

Este resultado es coherente con lo reportado por otros autores [27] [9 [10]], para la transformación de fase debajo de indentaciones Vickers. Se resalta especialmente, la similitud de la Fig 4.7. con la Fig 4.8. En la cual Dorn *et al.* [27] muestran la distribución de fase monoclínica en una indentación Vickers a igual carga, la diferencia más significativa es el hecho de que los autores reportan hasta un máximo de 50% de fase monoclínica, mientras que en nuestros resultados sólo se detecta hasta un máximo de 19%.



Una explicación a esto podría ser la transformabilidad del material, sin embargo los autores [27] no especifican la naturaleza y cantidad de estabilizante o la ruta de procesamiento, por lo que solo se podría especular de la razón de esta diferencia.

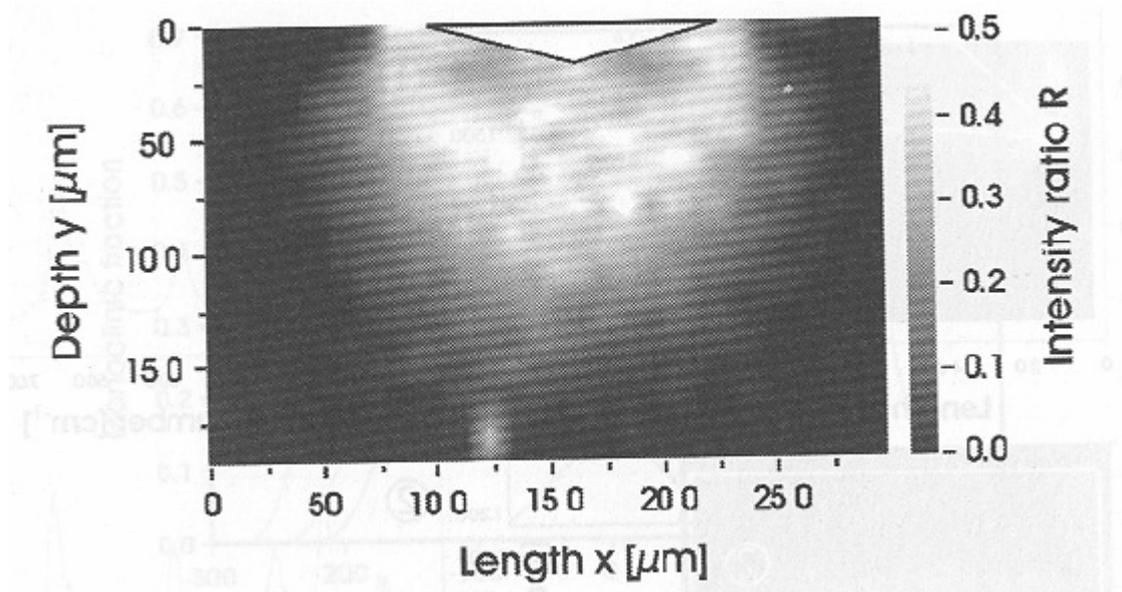


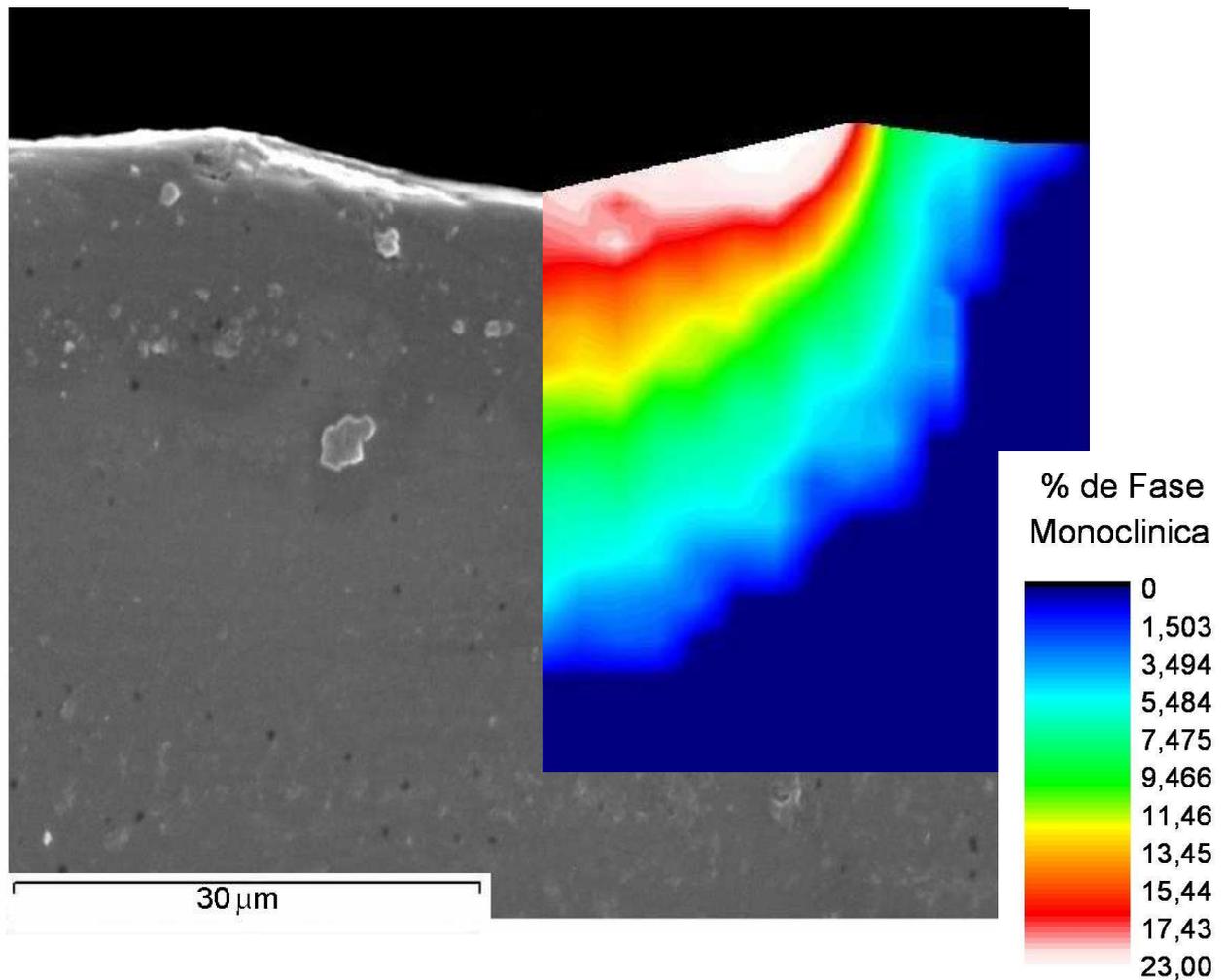
Fig. 4.8. Distribución de fase monoclinica debajo de una indentación de acuerdo con Dorn Et al. [27]

4.1.3 Ensayo de rayado

La figura 4.9., muestra la distribución de fase monoclinica en 3Y-TZP en un ensayo de rayado. La primera observación que puede hacerse, es la diferencia en la distribución fase monoclinica debajo de una rayadura con respecto a la observada debajo de una indentación.

Para el caso del rayado, la mayor cantidad de fase monoclinica se encuentra justo debajo de la huella residual, en la superficie en contacto directo con el indentador, siendo en los bordes de la huella y no en el centro el lugar donde se concentra esta fase (23-24%)





Esta diferencia debe explicarse en función del estado de tensiones presente durante el

Fig. 4.9. Distribución de fase monoclinica debajo de una raya

ensayo de rayado. Dada la naturaleza del ensayo, durante el cual el indentador se desplaza por el material la componente de tensión de cizalla debe ser mayor, debido a la fricción entre las dos superficies.

Por otro lado, observando la morfología de la superficie rayada (Fig. 4.12.) y la distribución de fase (Fig. 4.9.), se nota que las zonas con mayor porcentaje de fase monoclinica coincide con las zonas, en el borde de la huella, donde son formadas las virutas de material deformado plásticamente, y las cuales son responsables en parte de la pérdida de material. Este tipo de daño es conocido en tribología como “plowing” y se caracteriza por la formación de virutas, material deformado plásticamente, y el abultamiento de la zona adyacente a la huella. [24] De aquí que, podríamos decir que la transformación de fase puede ocurrir por otros eventos mecánicos importantes: deformación plástica,



agrietamiento y eliminación de material sobre los lados de la huella., y no solo a tensiones de cizalla como en caso de la indentación.

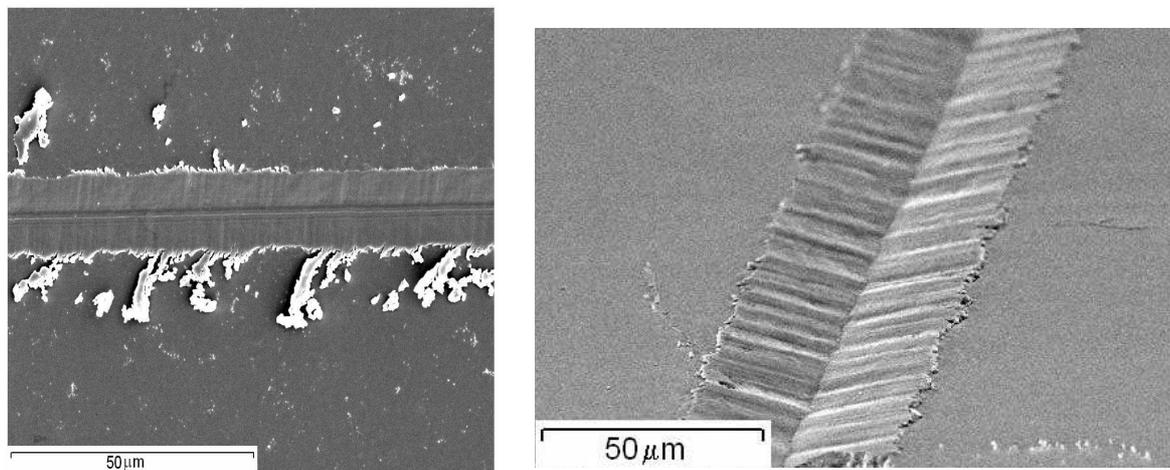


Fig .4.11. y 4.10. Morfología de la huella producto del ensayo de rayado

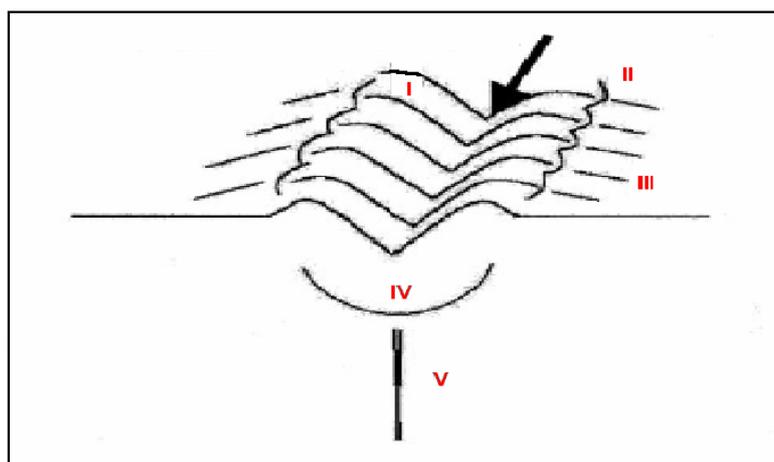
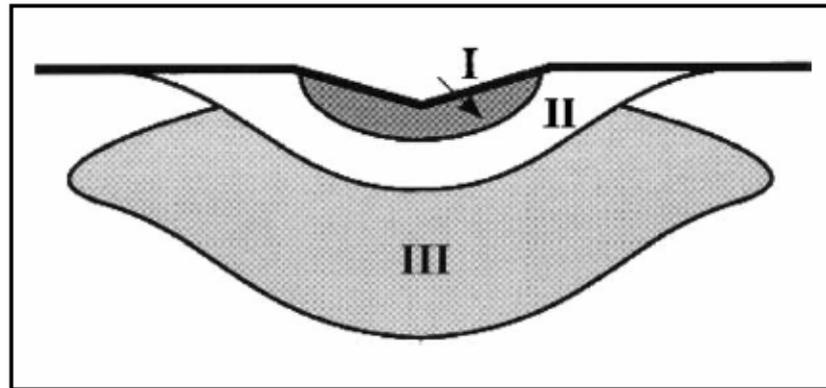


Fig.4.12. Morfología de una superficie rayada

I: Bulto II: Borde dentado III: Grietas radiales IV: Zona de proceso V: Grieta mediana

H.Z Wu et al. han estudiado el comportamiento de Alúmina debajo de la huella en un ensayo de rayado [25] empleando un indentador cónico (ángulo de 120°) con una carga de 1N y una velocidad de 0.05mm/s. En la figura 4.13., se puede ver el mapa de daño, derivado por los autores, ,en una sección transversal de la huella residual.





**Fig.4.13. Tipos de comportamiento debajo de una raya en Alúmina. Hay 3 zonas:
I: zona sin grietas II: micro grietas III: fractura lateral profunda y mediana**

En esta figura se observan 3 zonas: una primera zona (I) sin grietas debajo de la huella, donde se concentran la deformación plástica y las mayores tensiones residuales de compresión. La zona II, que rodean a la zona anterior presenta un micro agrietamiento muy extendido y en la tercera zona se observa fracturas más importantes, como grietas medianas.

Se puede relacionar la reacción de la alúmina con la de la circonita porque sufren el mismo campo de tensiones durante una rayadura. Se observa debajo de nuestra probeta rayada la primera zona de compresión sin grietas. También se ve la segunda, zona de micro agrietamiento. En esta zona ocurre la mayor transformación de fase $t \rightarrow m$. Esta transformación puede ser causada por los eventos mecánicos que ocurren allí (tensiones de tracción, deformación plástica, agrietamiento y eliminación de material plastificado). No se nota la tercera zona en nuestro caso. Siendo un material más frágil que la circonita, la alúmina se fractura con cargas menos importantes. Así se puede suponer que con una fuerza aplicada mayor, se podría observar esta fractura lateral en nuestro material.



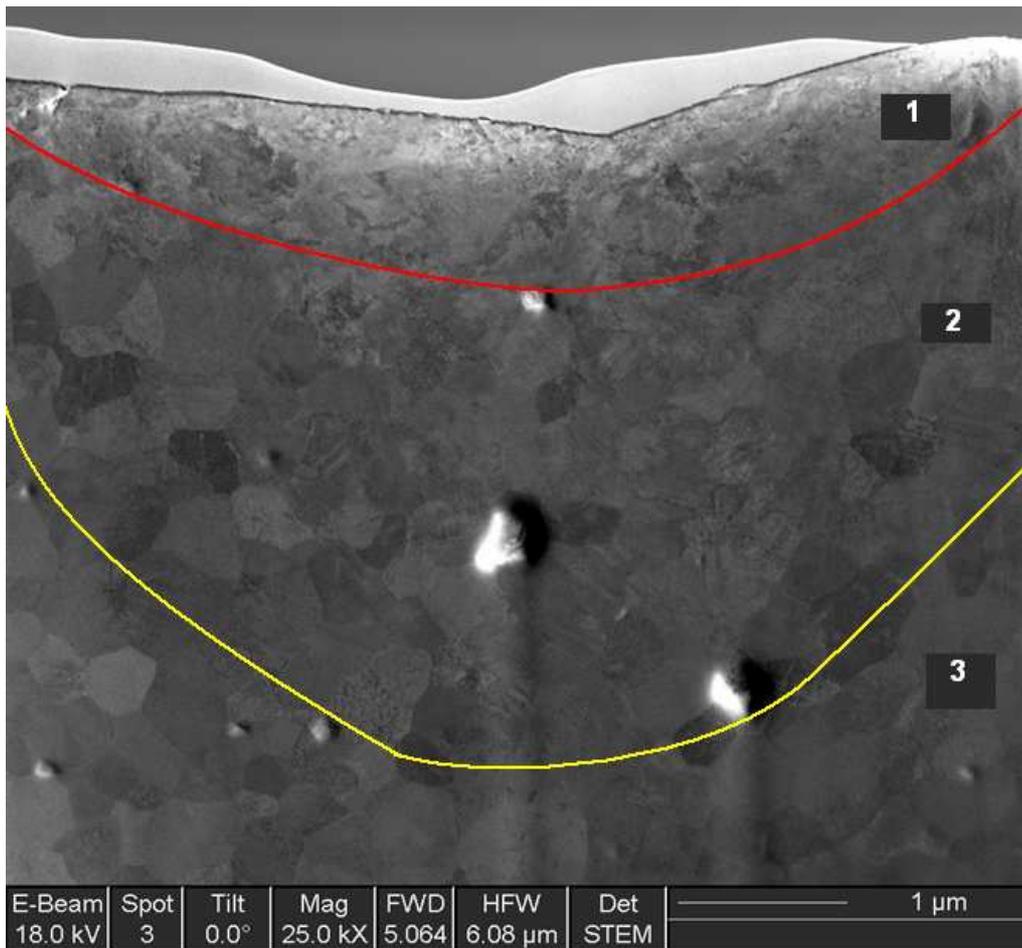


Fig. 4.14. Imagen TEM de una probeta rayada

En la imagen de la sección transversal debajo de ensayo de rayado (Fig. 4.14.), se notan 3 zonas también. En la primera, debajo de la huella, no se distingue ningún grano. En la segunda, se puede observar maclas, que son de fase monoclinica. Abajo, fuera de la zona de proceso, una tercera zona presenta granos normales.

La figura 4.15. resume el análisis de este proyecto: la distribución de fase monoclinica debajo de una indentación es distinta de la distribución debajo de un ensayo de rayado. La figura 4.16. enseña los lugares de transformación de fase $t \rightarrow m$ debajo de la una raya.



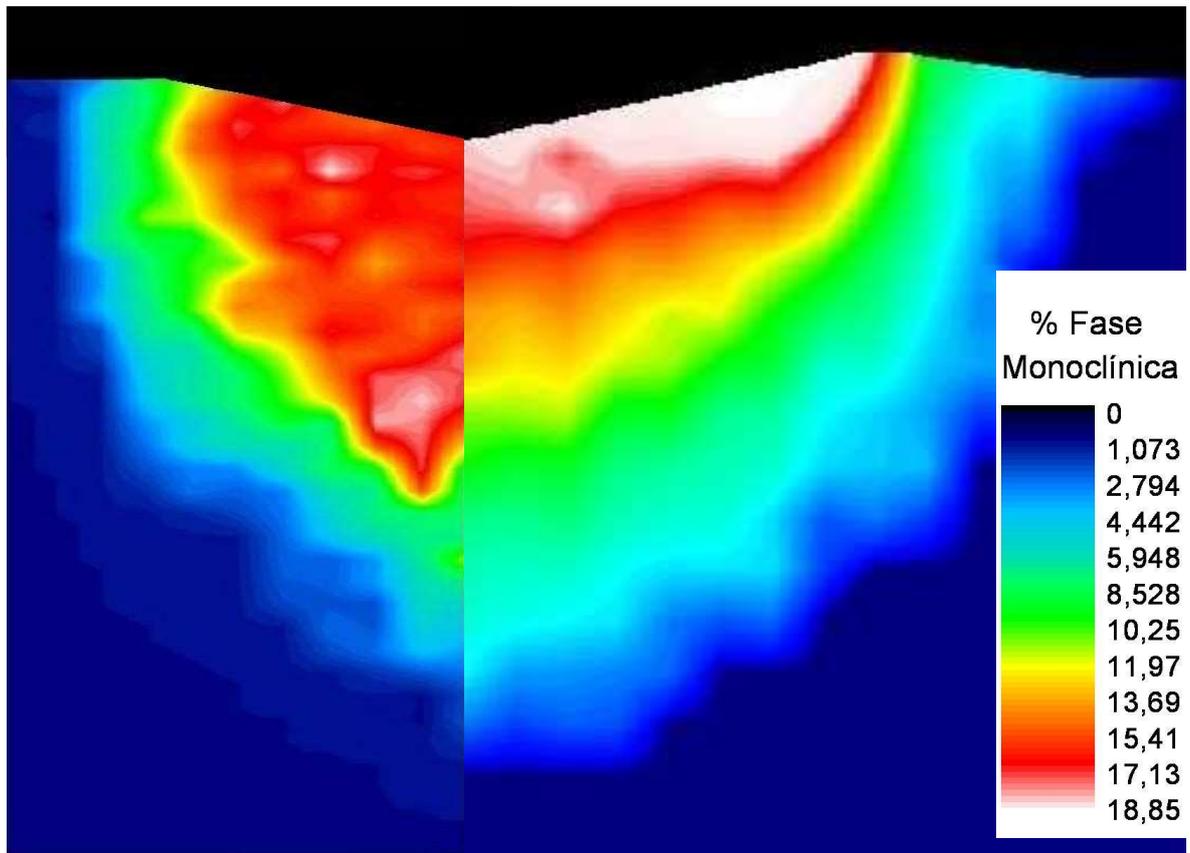
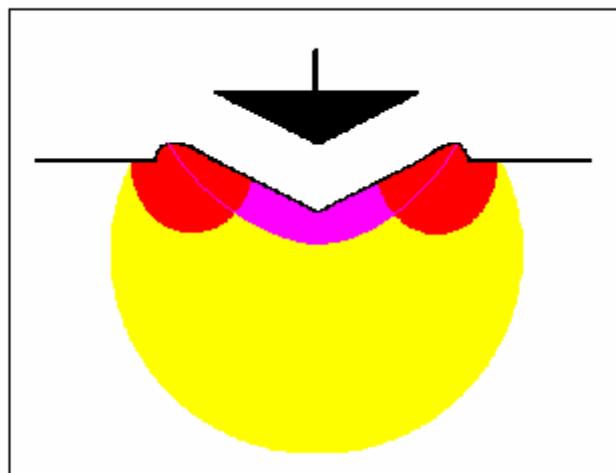


Fig.4.15. Distribución de la fase monoclinica debajo de una rayadura (derecha) y debajo de una indentación (izquierda)



4.2 Resultados

Fig.4.16. Modelización de la transformación de fase $t \rightarrow m$ en el 3Y-TZP debajo de un ensayo de rayado: ■: Zona de transformación de fase ■: Zona de transformación máxima ■: Zona de comportamiento desconocido



secundarios

4.2.1 Desbaste

En 2004 en la Universitat Politecnica de Catalunya, Alberto Juy realizó su tesis sobre los procesos de mecanizado en Y-TZP. Cuando analizó la transformación de fase $t \rightarrow m$ en la superficie de la muestra mecanizada por desbaste plano, no encontró prácticamente presencia de fase monoclinica, a diferencia de los resultados mostrados en el presente trabajo, en el cual se encontró fase monoclinica (hasta 7% en la superficie). Por esta razón, y para intentar conocer la causa de esta diferencia, se realizó la experimentación que se describe a continuación.

Para explicar esta aparente contradicción, se tuvo en cuenta que Juy midió la cantidad de fase monoclinica desde la superficie desbastada. Aquí se ha medido también la cantidad de fase monoclinica en una sección transversal.

Se procedió entonces a medir la cantidad de fase monoclinica desde la superficie y desde la sección transversal, de puntos equivalentes dentro de las huellas de indentación y rayado, Figura 4.17.

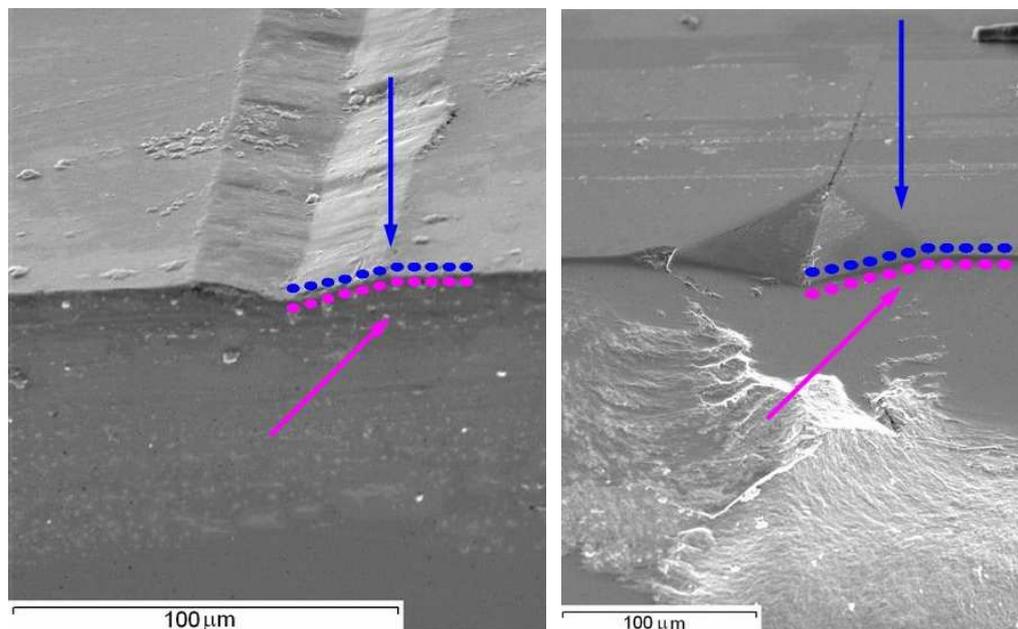


Fig. 4.17. Superficies rayada o indentada ■ y su sección transversal pulida ■ y medidas de cuantificación de fases



De estas medidas, la primera observación realizada es que no se encuentra diferencia entre el porcentaje de fase calculado para la muestra indentada. En la Fig. 4.18., las medidas Raman hechas desde arriba corresponden muy bien con las nuestras (desde la sección lateral). Mientras que, para la cuantificación de fase monoclinica debajo de la rayadura, se observa un comportamiento extraño (Fig.4.16), ya que se observa una diferencia constante en la cantidad de fase monoclinica medida perpendicular a la superficie rayada y la medida en la sección transversal.

Este fenómeno, podría explicar el hecho que no se haya cuantificado la fase monoclinica desde arriba en una muestra desbastada, ya que en ambos procesos están presentes tensiones de cizalla que no están presentes en la indentación.

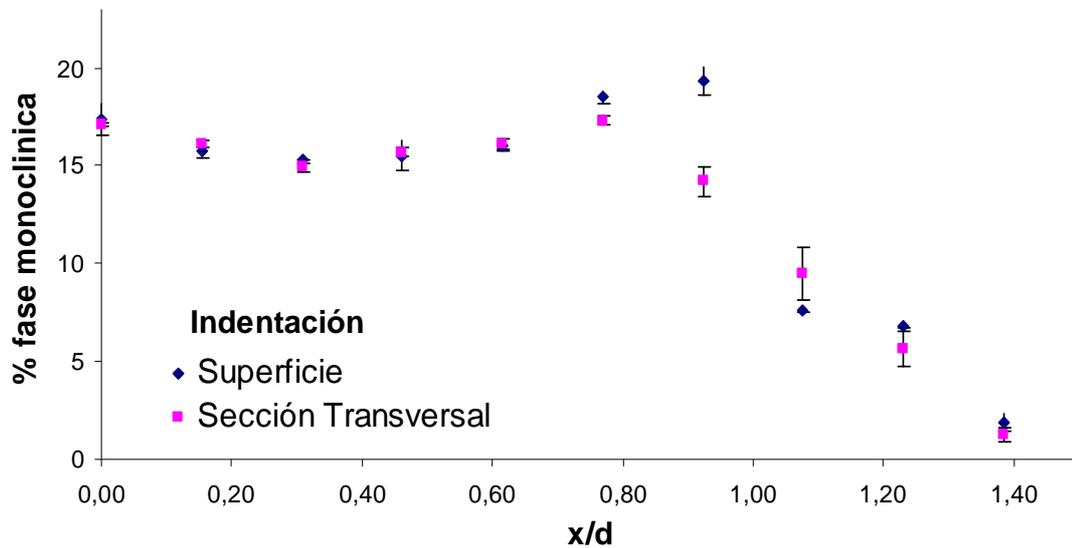


Fig. 4.18. Comparación de las medidas (desde la superficie y desde la sección transversal) en la prueba indentada



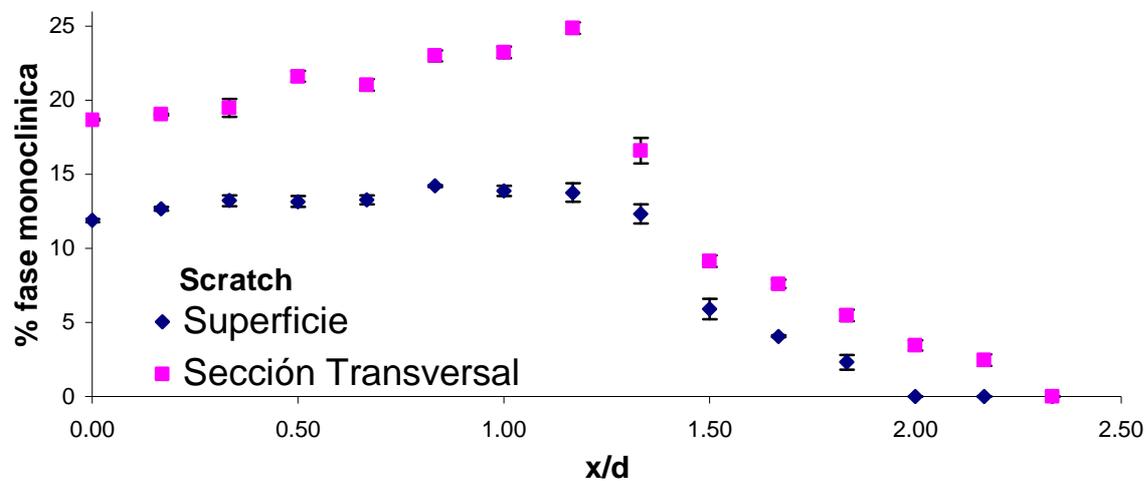


Fig. 4.18. Comparación de las medidas (desde la superficie y desde la sección transversal) en la prueba rayada



4.3 Impacto del proyecto

4.3.1 Impacto económico

Se ha utilizado durante ese proyecto varias maquinas de análisis (Raman y SEM), maquinas de preparación de muestras (indentador, scratch test...) y consumibles (circona, paños, pasta de diamante...). Así se puede intentar de calcular el coste del proyecto con los precios de alquiler de las maquinas de análisis, el precio del material, el precio de la electricidad... También se finanza el acceso a la bibliografía internacional vía los bases de datos para que los proyectistas busquen las referencias necesitadas. Incluyo también los ingresos de los cuales me han ayudado en el presupuesto del proyecto.

Coste utilización equipos		
Nanoindentador	10€ / indentación	1000€
Pulidoras	15€ / h	1500€
Raman	60€ / h	1200€
SEM	40€ / h	120€
Coste materiales fungibles		
Paños de diamante	338€ / 5 uni.	405€
Disco de corte	12€ / uni.	12€
Coste de personal		
Becario	1200€ / mes, 5h / semana	1000€
Personal	50€ / mes	200€

Ese proyecto ha costado entre 5000 y 6000€, es su impacto económico.



4.3.2 Impacto medioambiental

Para saber el impacto ambiental de los diferentes productos y aparatos es necesario realizar un estudio del ciclo de vida de los mismos. (Un producto no tiene un impacto sobre el medio únicamente durante su vida en servicio sino también durante su fabricación y destrucción.) En la Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, hay un buen control de la gestión de residuos llevada a cabo por la ingeniera responsable del laboratorio.

Así se puede decir que el impacto medioambiental del proyecto es mínimo. Se ha evitado los gastos de consumibles gracias a la preparación específica de cada muestra. Tampoco no se ha utilizado productos peligrosos para el medio ambiente, salvo el consumo importante de electricidad. La electricidad necesaria para el funcionamiento de los equipos e instalaciones se genera mayoritariamente por combustibles fósiles y durante su generación se produce la emisión de CO₂ que provoca un impacto muy negativo tanto por el hecho de disminuir los recursos disponibles como por la contaminación atmosférica.

Además, todavía existe el problema de la posible radiactividad de la circona, como biomaterial. Podría ser nociva para los humanos a causa de su radiactividad en su estado mineral, dependiendo del lugar de procedencia, contiene normalmente trazas de radionúclidos. Sin embargo, la radiactividad de la circona es insignificante. [26]



5 Conclusiones

Se ha estudiado los efectos del proceso de mecanizado por desbaste en circona tetragonal estabilizada con 3%mol de itria, 3Y-TZP. En esta cerámica ocurre transformación de fase (desde la fase tetragonal hasta la fase monoclinica) durante el mecanizado y se estudió en detalle la distribución de esta fase en la región cercana a la superficie del material mecanizado. Por otra parte se ha estudiado la transformación debajo de una indentación Vickers debajo de la rayadura inducida por un ensayo de rayado.

El resultado principal es que los cambios observados en la estructura del material, debajo de una indentación o de una rayadura no son idénticos. La transformación de fase martensítica $t \rightarrow m$ y los mecanismos de deformación no ocurren de la misma manera debajo de una rayadura debido a la presencia de fuerzas de cizalla, las cuales no están presentes durante un ensayo de indentación. La zona de mayor fase monoclinica se sitúa debajo de los extremos de la rayadura mientras que en la probeta indentada está más bien en el centro y a mucho mayor profundidad.

En la literatura, en el estudio del desgaste de Y-TZP, la mayor parte de los trabajos utilizan el modelo de indentación para modelizar el comportamiento del material mecanizado. A partir de las observaciones realizadas se pone de manifiesto que el ensayo de rayado simula mejor los procesos de mecanizado

También se ha podido comprobar que, durante el desbaste del material (con partículas de 65 μm), la transformación de fase ocurre en los 7 primeros micras. Es la zona donde quedan tensiones residuales de compresión, provocadas por el aumento de volumen de 4%, debido al cambio abrupto de los parámetros reticulares desde la fase tetragonal hasta la monoclinica). Comparando las medidas realizadas en la dirección perpendicular a la superficie y en la sección transversal en puntos muy cercano a la superficie se aprecia que la cantidad de fase monoclinica medida es muy similar en el desbaste y en la indentación pero existe una discrepancia en el caso de la rayadura.



6 Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a Alejandro Muñoz Tabares, por su simpatía, por haberme enseñado muchas cosas y ayudándome en todo momento.

También quisiera agradecer a Marc Anglada por haberme permitido realizar este proyecto en su grupo de investigación, así como por su ayuda y su amabilidad.

Me gustaría también agradecer a todos los miembros del departamento de Ciencia de los Materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, por haberme ayudado en cualquier momento.



7 Bibliografía

- [1] **Green D.J., Hannink R.H., Swain M.V.**, Transformation Toughening of Ceramics, 1989, Boca Ratón (FL) CRC Press Inc.
- [2] **Piconi C., Maccauro G.**, Zirconia as a ceramic biomaterial. 1997
- [3] **Casellas D., Feder A., Llanes L., Anglada M.**, “Fracture Toughness and Mechanical Strength of Y-TZP/PSZ ceramics”, Scripta Materialia 45, p. 213-220, 2001.
- [4] **Becher P.F., Swain M.V.** “Grain-Size-Dependent Transformation Behavior In Polycrystalline Tetragonal Zirconia” Journal of the American ceramic society 75, p. 493-502, 1992.
- [5] **Chevalier. J.** What future for zirconia as a biomaterial. biomaterials 17. 2006, págs. 535-543.
- [6] **Panagiotopoulos E., Kallivokas A., Koulioumpas I., Dionysios E., Mouzakis B.**, Early failure of a zirconia femoral head prosthesis: Fracture or fatigue? Clinical Biomechanics n.22, p.856–860. 2007.
- [7] **Masonis J, Bourne R., Ries M., McCalden R.** Zirconia Femoral Head Fractures, A Clinical and Retrieval Analysis. The Journal of Arthroplasty. Vol. 19 No. 7. 2004.
- [8] **Simon Lawson** Environmental Degradation of Zirconia Ceramics. 1994
- [9] **Chevalier J, Calès B, Drouin JM.** Low temperature ageing of Y-TZP ceramics. J Am Ceram Soc. 1999, Vol. 82, págs. 2150–4.
- [10] **Kao H.C., Ho F.Y., Yang C.C., Wei W.J.** Surface machining of fine grain Y-TZP. Journal of the european ceramic society n.20, p. 2447-2455. 2000.
- [11] **Sylvain Deville, Jérôme Chevalier, Laurent Gremillard.** Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. 2005
- [12] **Juy A.** Influencia de las tensiones residuales de mecanizado en las propiedades mecánicas de Y-TZP, Ph.D. Thesis, 221 pag., UPC. Barcelona, España, 2004.
- [13] **D. Johnson-Walls, A. G. Evans, D. B. Marshall, M. R. James.** Residual stresses in machined ceramic surfaces. J. Am. Ceram. Soc. 1986, Vol. 69, págs. 44-47.



- [14] **Andersson C.A., Gupta T.K.**, Phase stability and transformation toughening in zirconia, Heuer A. H., Hobs L. W. eds., Advances in ceramics Vol 3, Science and Technology of zirconia , 1981, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, p. 184-201.
- [15] **Casellas D., Cumbreira F.L, Sánchez-Bajo F., Forsling W., Llanes L., Anglada M.**, “On the transformation toughening of Y-ZrO₂ ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures”, Journal of the European Ceramic Society 21, p. 765-777, 2001.
- [16] **Kun Lee S., Tandon R., Readey M.**. Scratch damage in Zirconia ceramics, Journal of the American Ceramic Society. 2000
- [17] **Kun Lee S., Jensen R.P., Readey M.**Effect of grain size on scratch in Y-TZP ceramics
- [18] **Becher P.F., Swain M.V.** Grain-Size-Dependent Transformation Behavior In Polycrystalline Tetragonal Zirconia Journal of the American ceramic society 75, p. 493-502, 1992.
- [19] **M.T. Dorn, K.G. Nickel** Experimental studies of phase transformations induced by contact loading p.467-507, 1995.
- [20] **Clarke D.R., Adar F.**, Journal of the American ceramic society 65 p.284-288, 1982
- [21] **Garvie R.C., Nicholson P.S.**, Journal of the American ceramic society 55 p.303-5, 1971
- [22] **Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R.**, Principles of instrumental analysis, 2004
- [23] **Wackernie N.**, Influencia del acabado superficial en la resistencia a la degradación hidrotérmica de Y-TZP, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, p.42-45, 2007
- [24] **Kao H.C., Ho F.Y., Yang C.C., Wei W.J.**, Surface Machining of fine grain Y-TZP, Journal of the European ceramic society 20, p.2447-2455, 2000.
- [25] **Wu H.Z. , Roberts S.G., Mobus G., Inkson B.J.**, Subsurface damage analysis by TEM and 3D FIB crack mapping in alumina and alumina/5vol.%SiC nanocomposites, Acta Materialia 51, p.149–163, 2003.
- [26] **Standard O.**, Application of Transformation-Toughened Zirconia Ceramics as Bioceramics PhD Thesis, University of New South Wales, Australia



- [27] **Dorn. M, T., Nickel. K G.** Zirconia ceramics: Phase transitions and raman microspectroscopy“. Ed. Cantor B., Goringe. M, J,. en High pressure surface science and engineering. Gogotsi. Y,. Dominich V. 2004

