

Revisión

Materiales cerámicos tenaces a base de ZrO_2 : Microestructura y propiedades mecánicas

M. JIMENEZ MELENDO, A. DOMINGUEZ RODRIGUEZ

Dpto. de Física de la Materia Condensada. Instituto de Ciencia de Materiales. Aptdo. 1065. 41080 SEVILLA

RESUMEN.—Materiales cerámicos tenaces a base de ZrO_2 : Microestructura y propiedades mecánicas.

El desarrollo de los materiales cerámicos estructurales está permitiendo disminuir la fragilidad inherente a los materiales cerámicos. En los compuestos tenaces a base de ZrO_2 , se aprovecha la transformación martensítica tetragonal \rightarrow monoclinica como mecanismo de aumento de la resistencia del material a la propagación de fisuras (comportamiento de curva-R). El objetivo es diseñar microestructuras con fase tetragonal metaestable capaces de nuclear la transformación martensítica bajo la acción de un campo de tensiones externo, evitando al mismo tiempo la transformación asistida térmicamente. El tamaño de las partículas tetragonales de ZrO_2 juega el papel más importante en este mecanismo de aumento de tenacidad. En este trabajo se revisan las características microestructurales de este tipo de materiales, y su influencia sobre las propiedades mecánicas.

ABSTRACT.— ZrO_2 tough ceramics: microstructure and mechanical properties.

The development of new ceramic components has allowed decrease the brittleness associate to the traditional ceramic materials. In ZrO_2 -containing ceramics, the martensitic tetragonal to monoclinic phase transformation is the mechanism controlling the «resistance-curve» behavior, wherein the crack resistance increases during the course of crack propagation. The tetragonal particles size play an important role in the mechanical properties of such transformation toughened ceramics. The goal is to design microstructures with metastable tetragonal ZrO_2 particles, which transform to monoclinic in the presence of a stress field. The microstructural aspects and mechanical properties of these ceramic materials are reviewed in this work.

1. INTRODUCCION

Junto a sus aplicaciones tradicionales, los materiales cerámicos están siendo ampliamente utilizados en la actualidad en campos muy diversos, debido a sus buenas propiedades: estabilidad dimensional y química, dureza, resistencia a la corrosión/erosión, compatibilidad biológica, transparencia, distintas características eléctricas y magnéticas, etc. Estas propiedades derivan de sus enlaces químicos, de tipo iónico-covalente, fuertes y direccionales. Además, las especies químicas que constituyen estos materiales son de los más abundantes en la naturaleza, lo que hace muy competitiva a esta clase de materiales, al menos en el aspecto de materias primas necesarias para su fabricación.

Sin embargo, la naturaleza de los enlaces químicos confiere a los materiales cerámicos una desafortunada propiedad, que a la vez es su principal característica: la fragilidad. Aunque pueden soportar altas tensiones sin deformarse plásticamente, se rompen cuando se alcanza una tensión crítica (la tensión de fractura σ_f), por la propagación catastrófica de fisuras. En un material frágil, la fuerza motriz para la propagación de una fisura de longitud inicial c viene dada por la ecuación de Griffith:

$$K_I = Y\sigma_f c^{1/2} \quad [1]$$

donde K_I es el factor de intensidad de tensiones aplicado, σ el campo de tensiones externo e Y una constante adimensional próxima a la unidad, y cuyo valor exacto depende de la geometría de la fisura. Para la tensión de fractura σ_f , la fisura se propaga de forma catastrófica, teniéndose:

$$K_{IC} = Y\sigma_f c^{1/2} \quad [2]$$

donde K_{IC} es el factor de intensidad de tensiones crítico, que corresponde a la tenacidad de fractura del material.

Diferentes imperfecciones en la estructura del material sirven de puntos de iniciación a estas fisuras, bien originados durante su fabricación y procesado (precipitados, defectos puntuales, fronteras de grano, poros, etc.), bien desarrollados durante su utilización (contactos mecánicos, degradación a alta temperatura). La gran sensibilidad a la microestructura de los materiales cerámicos contrasta con la de los metales, que pueden soportar fisuras macroscópicas antes de fracturarse. La fragilidad de los cerámicos ha limitado su utilización en aplicaciones de alto riesgo, en favor de los metales y aleaciones metálicas.

Dos soluciones diferentes están permitiendo disminuir la fragilidad (y mejorar, en general, el comportamiento mecánico) de los cerámicos.

I. La identificación de los defectos que originan las fisuras, y su eliminación mediante el perfeccionamiento y desa-

rollo de nuevas técnicas de fabricación y procesado. Esta solución ha tenido un éxito relativo, debido al pequeño tamaño de los defectos de interés (normalmente $\leq 1 \mu\text{m}$), lo que dificulta su detección.

II. El diseño de microestructuras que sean capaces de aumentar la resistencia a la fractura del material. Esta idea ha permitido, en la última década, desarrollar materiales tenaces, capaces de aumentar la tolerancia del material a la presencia de defectos en su microestructura. Este tipo de materiales forman parte de los denominados «materiales cerámicos estructurales», diseñados para satisfacer y/o mejorar una propiedad física determinada.

Se pueden distinguir fundamentalmente dos clases de materiales cerámicos tenaces: los compuestos a base de ZrO_2 (ZTC: zirconia-toughened ceramics) y los materiales compuestos (composites). En el primer caso, se aprovecha la transformación tetragonal \rightarrow monoclinica de partículas de ZrO_2 para aumentar la tenacidad. En el caso de los composites, se refuerza una matriz frágil mediante la adición de reforzantes.

Ambos mecanismos crean una región de protección alrededor de la fisura que se está propagando, disminuyendo las tensiones respecto de las esperadas a partir del factor de intensidad de tensiones aplicado (ec. 1). La resistencia a la propagación de la fisura aumenta de forma parabólica a medida que ésta se propaga, desde un valor inicial c_0 , hasta que se alcanza el valor crítico c_f a partir del cual la fisura se propaga ya de forma inestable. Este comportamiento de los materiales cerámicos tenaces se denomina de «curva resistencia a la propagación de fisuras» (curva-R), y contrasta con el de los materiales cerámicos tradicionales. En este artículo se revisan las características de este nuevo tipo de materiales a base de ZrO_2 , y la influencia de la transformación martensítica en sus propiedades mecánicas.

2. ESTRUCTURA CRISTALINA Y TRANSFORMACION MARTENSITICA DEL ZrO_2

Desde el descubrimiento de la transformación tetragonal \rightarrow monoclinica del ZrO_2 (1), un gran esfuerzo se ha dirigido al desarrollo de los compuestos a base de ZrO_2 , como lo evidencian los distintos congresos específicos (2-4) y monografías (5, 6) sobre esta clase de materiales.

El óxido de circonio puro presenta tres polimorfismos, dependiendo de la temperatura. La fase cúbica (Fm3m) es estable entre la temperatura de fusión ($\approx 2.680^\circ\text{C}$ y 2.370°C). Desde esta temperatura hasta 1.000°C , el ZrO_2 es tetragonal ($P4_2/nmc$). Y por debajo de esta temperatura tiene simetría monoclinica ($P2_1/c$).

El ZrO_2 se puede estabilizar a temperatura ambiente en las fases cúbica y tetragonal mediante la adición de diversos óxidos, principalmente MgO , CaO , Y_2O_3 y CeO_2 . La fase estabilizada depende de la concentración de dopante y del tratamiento térmico del material. La figura 1 muestra la parte rica en ZrO_2 de los diagramas de fase de los sistemas $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ y $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Se pueden distinguir tres zonas, que permiten clasificar el material resultante:

I. ZrO_2 totalmente estabilizado en la fase cúbica (FSZ:

fully-stabilized ZrO_2), obtenido para adiciones elevadas de estabilizante. Ha sido ampliamente investigado debido a su uso extensivo en joyería (especialmente el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$), permitiendo obtener monocristales de gran tamaño y perfección cristalina. También encuentra aplicación como sensores de oxígeno y producción de hidrógeno, debido a su alta conductividad iónica.

II. ZrO_2 parcialmente estabilizado (PSZ: partially-stabilized ZrO_2), obtenido para concentraciones menores de dopante por sinterización en la zona (cúbico+tetragonal) (fig. 1) y templado a temperatura ambiente. Consta principalmente de una matriz cúbica con partículas tetragonales precipitadas (fig. 2a), coherentes con la matriz.

III. ZrO_2 tetragonal (TZP: tetragonal zirconia polycrystals), obtenido para concentraciones pequeñas de dopante (fig. 1). Es un material monofásico policristalino (fig. 2b), de grano muy pequeño ($\leq 1 \mu\text{m}$).

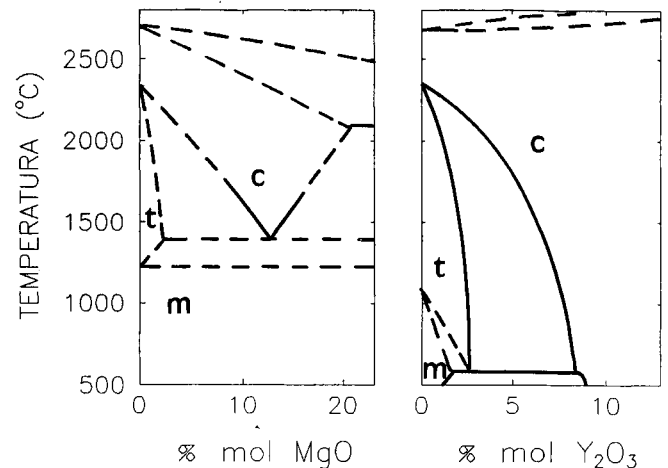


Fig. 1.—Diagramas de fase de los sistemas $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ y $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (c =fase cúbica, t =tetragonal, m =monoclinica).

Junto a estos materiales, partículas de ZrO_2 tetragonal pueden añadirse como fase dispersa a una matriz cerámica (Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, etc.) (7, 8) para aumentar la tenacidad de la misma. Estos materiales se denominan en general como «materiales compuestos de ZrO_2 dispersa» (ZDC: zirconia-dispersed ceramics), y en particular con el nombre de la matriz (ZTA: zirconia-toughened alumina, etc.)

Estos compuestos, PSZ, TZP Y ZDC, constituyen fundamentalmente la familia de materiales cerámicos tenaces a base de ZrO_2 , ya que disponen de fase tetragonal metaestable susceptible de sufrir la transformación martensítica a la fase monoclinica. Esta es una transformación de primer orden por movimiento cooperativo de los iones del cristal (adifusional), acompañada de un aumento de volumen ΔV de $\approx 4\%$ (9). La figura 3 muestra un ejemplo de esta transformación y de su potencial aplicación: el cierre de una fisura. El campo de tensiones en la punta de la fisura (que se propaga desde el vértice superior derecho de la fotografía hacia el vértice opuesto) induce la transformación del precipitado tetragonal (zona rayada oblicua) a la fase monoclinica (zona rayada vertical). El aumento de volumen asociado a esta transformación desarrolla fuerzas de compresión sobre las superficies libres de la fisura, deteniendo su avance y aumentando, por tanto, la tenacidad del material.

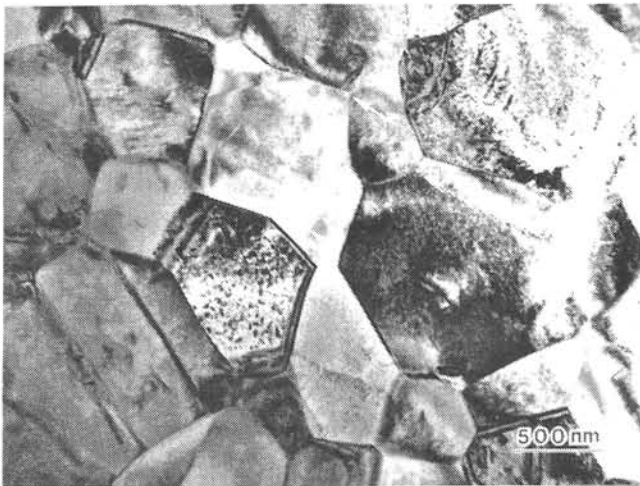
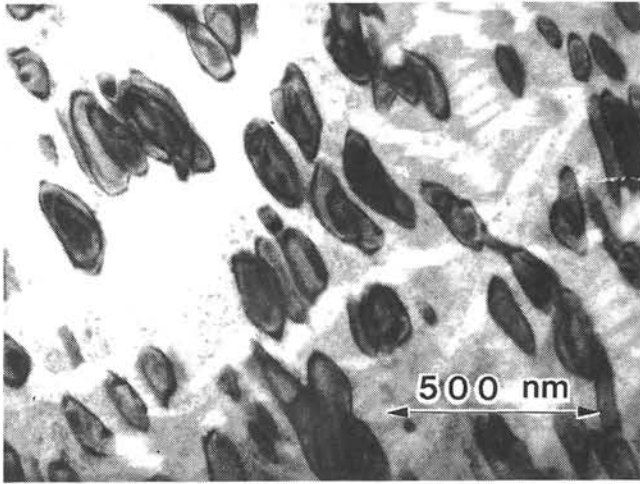


Fig. 2.—a) Precipitados tetragonales en una matriz cúbica, monocristal de ZrO₂ dopado con 3,5 mol% de Y₂O₃ (Y-PSZ). b) Policristal tetragonal de ZrO₂-2 mol% Y₂O₃ (Y-TZP), las flechas indican fases vítreas en puntos triples.

La máxima tenacidad ΔK_{IC}^{max} se alcanza cuando la fisura ha penetrado completamente en la zona transformada. En el modelo más simple (10), este máximo se tiene para $\Delta c/h \geq 5$, siendo h la anchura de la zona transformada (fig. 4), y vale (11):

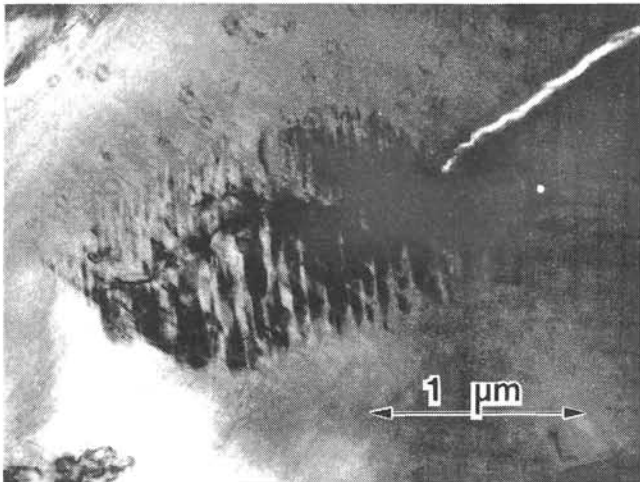


Fig. 3.—Transformación martensítica (tenaz) de un precipitado tetragonal a la fase monoclinica por la acción del campo de tensiones en la punta de una fisura. Monocristal de ZrO₂-3,5 mol% de Y₂O₃.

$$\Delta K_{IC}^{max} = A \epsilon_{ii}^T V_f E h^{1/2} / (1-\nu) \quad [3]$$

siendo $A=0,22$, ϵ_{ii}^T ($\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = \Delta V$) las componentes de dilatación del tensor de deformación de la transformación, V_f la fracción volumétrica de las partículas transformadas en la zona de transformación, y E y ν el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del compuesto bifásico. El factor numérico A de la ec. 2 aumenta hasta 0,38 si se consideran también los efectos de cizalladura de la transformación (6, 12).

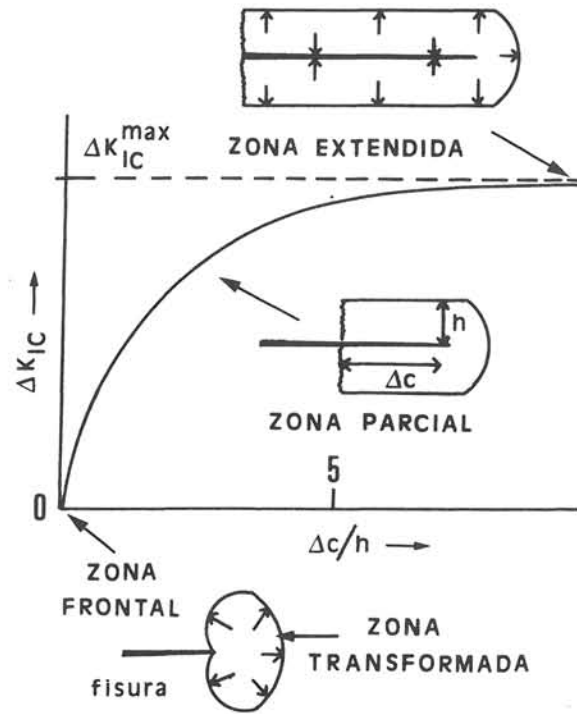


Fig. 4.—Dibujo esquemático de la curva de resistencia a la propagación de fisuras en un material cerámico tenaz (curva-R) y forma de la zona de transformación asociada. El valor asintótico de la tenacidad es ΔK_{IC}^{max} (ec. 3). (De ref. 11).

La figura 4 muestra las diferentes etapas de propagación de la fisura en la zona de transformación. La fisura, de tamaño inicial c_0 , comienza a crecer de forma estable cuando el factor de intensidad de tensiones aplicado K_I alcanza el valor de la tenacidad de fractura de la matriz frágil K_{IC}^M (valor de Griffith, ec. 2 para $c=c_0$). Para que la fisura continúe creciendo es necesario que la tensión aplicada aumente, ya que la resistencia del material aumenta con la distancia de propagación de la fisura. La fractura catastrófica ocurre cuando K_I se hace tangente a la curva-R (fig. 5); a partir de este punto, la fisura, que ha crecido en Δc_f , se propaga ya de forma inestable. La condición de fractura es, pues:

$$K_{IC} = K_{IC}^M + \Delta K_{IC}(\Delta c) \quad [4]$$

donde $\Delta K_{IC}(\Delta c)$ es el aumento de resistencia a la propagación de la fisura a partir del momento en que ésta se propaga de forma estable (fig. 5). En los materiales cerámicos con respuesta de curva-R, la tensión a la cual ocurre el fallo no viene controlada únicamente por la tenacidad del material, sino que es la forma exacta de la curva-R, $\Delta K_{IC}(\Delta c)$, y el tamaño de fisura inicial c_0 las que determinan la tensión de fractura (13).

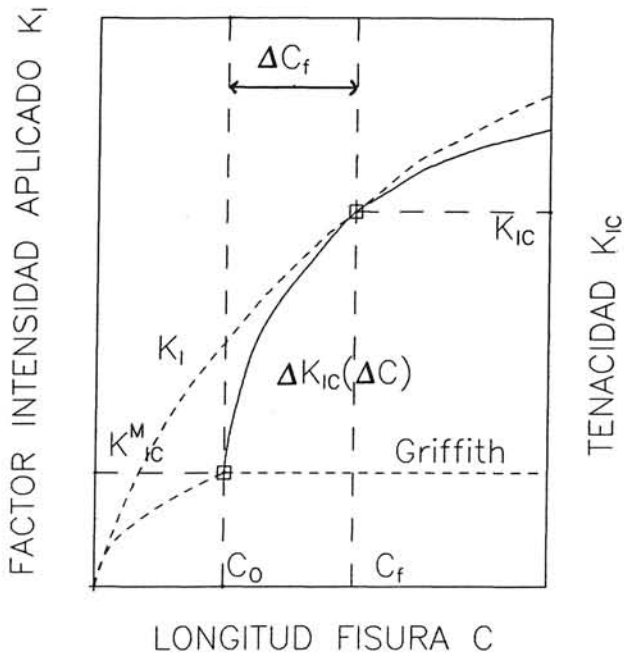


Fig. 5.—Curva-R de control de la fractura en un material cerámico tenaz. La fisura de tamaño inicial c_0 se propaga de forma estable cuando el factor de intensidad de tensiones aplicado K_I iguala a la tenacidad de la matriz, K_{Ic}^M . La tenacidad del material aumenta hasta el punto de tangencia entre la curva-R y el factor de intensidad K_I ; a partir de este punto, la fisura se propaga de forma inestable, fracturándose el material.

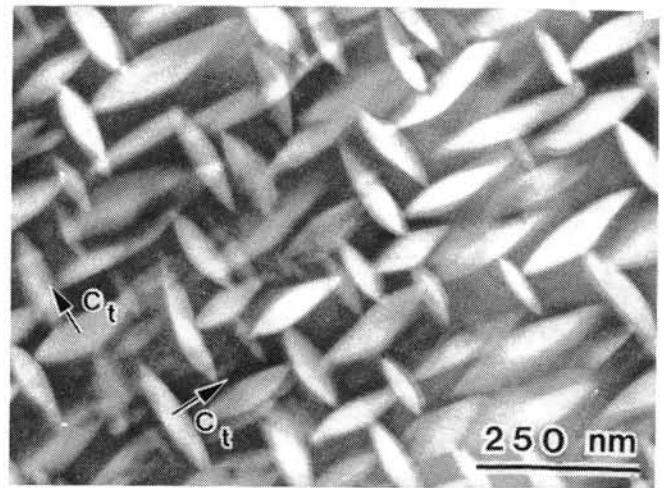
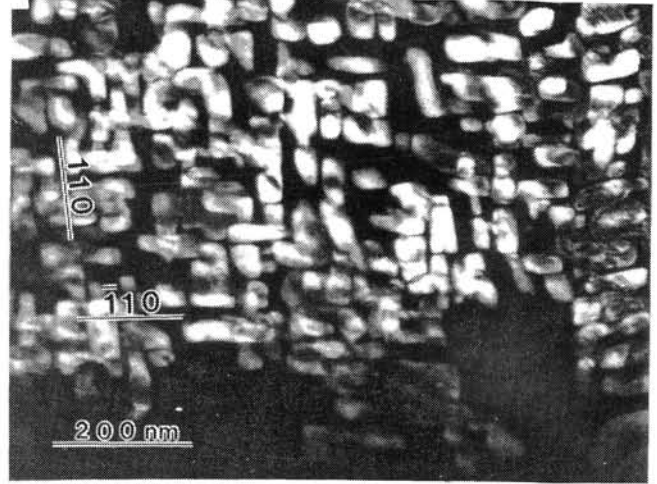


Fig. 6.—Morfología de los precipitados tetragonales en los sistemas ZrO_2 -MgO (a), ZrO_2 -CaO (b) y ZrO_2 - Y_2O_3 (c); Los primeros estados de precipitación para el ZrO_2 - Y_2O_3 se muestran en la figura 2.

3. MORFOLOGÍA DE LOS PRECIPITADOS TETRAGONALES

La morfología de las partículas tetragonales depende del óxido estabilizante. En el PSZ dopado con CaO (Ca-PSZ), los precipitados tienen forma de cubos irregulares, con los ejes $\langle 001 \rangle$ tetragonales paralelos a los ejes $\langle 001 \rangle$ de la matriz cúbica (fig. 6a); los planos de macla son del tipo $\{101\}$. En el Mg-PSZ, los precipitados son elipsoides, también con sus ejes \vec{c} paralelos a los ejes $\langle 001 \rangle$ cúbicos (fig. 6b); los planos de macla son del tipo $\{001\}$. El Y-PSZ muestra una morfología totalmente diferente a los anteriores compuestos. Los precipitados, en forma de discos (fig. 2), tienen sus ejes \vec{c} paralelos a los ejes $\langle 001 \rangle$ cúbicos; precipitados con ejes \vec{c} perpendiculares se agrupan alternativamente, con planos de macla del tipo $\{110\}$, formando colonias a lo largo de direcciones $\langle 110 \rangle$ de la matriz (fig. 6c), que a su vez se unen entre sí formando fibras de varias micras de longitud en direcciones $\langle 001 \rangle$ cúbicas (14,15).

La diferencia en las morfologías de los tres sistemas PSZ puede ser debida a la diferencia en la orientación de los planos de macla en los primeros estados de la precipitación (16). La aplicación de la teoría general de Khatchaturyan (17) no permite predecir la forma de los precipitados (exceptuando el caso de Mg-PSZ), debido principalmente al hecho de no conocer las energías de intercara (16).

4. ESTABILIDAD DE LOS PRECIPITADOS TETRAGONALES

Ya se ha indicado que, para conseguir un aumento de tenacidad, el material debe contener partículas tetragonales sus-

ceptibles de transformarse en monoclinicas. La estabilidad de esta fase tetragonal es la que determina la tensión necesaria para iniciar la transformación y, en consecuencia, la tenacidad resultante.

Si T₀ es la temperatura de equilibrio termodinámico de las dos fases para una concentración de dopante dada (fig. 1), se necesita un sobreenfriamiento del sistema a la temperatura M_s (temperatura de inicio de la transformación directa) para nuclear la transformación martensítica, a fin de superar las energías elásticas asociadas al proceso; la transformación se completa a la temperatura M_f (temperatura final directa). La energía de deformación externa ΔU necesaria para nuclear la transformación viene dada por (18, 19):

$$\Delta U = \sigma_c^T \epsilon_{II}^T = (T - M_s) \Delta S \quad [5]$$

donde σ_c^T es la tensión crítica de transformación aplicada externamente y ΔS el cambio de entropía asociado a la transformación.

El valor de M_s depende de la concentración de dopante para un sistema; y para una concentración dada, depende muy fuertemente del tamaño de las partículas tetragonales (efecto tamaño): a medida que el tamaño crece, M_s aumenta. La figura 7 muestra la variación de M_s y M_f con el tamaño de los precipitados en el sistema ZrO₂-CaO (20). Para precipitados superiores a 100 nm, M_s supera a la temperatura ambiente, y la transformación ocurre espontáneamente (ΔU es negativa, ec. 5), inutilizando al material para su uso posterior debido al desarrollo de las fisuras originadas por el aumento de volumen de la fase monoclinica. Las temperaturas inicial y final A_s y A_f de la transformación inversa monoclinica tetragonal durante el calentamiento dependen igualmente del tamaño de partícula.

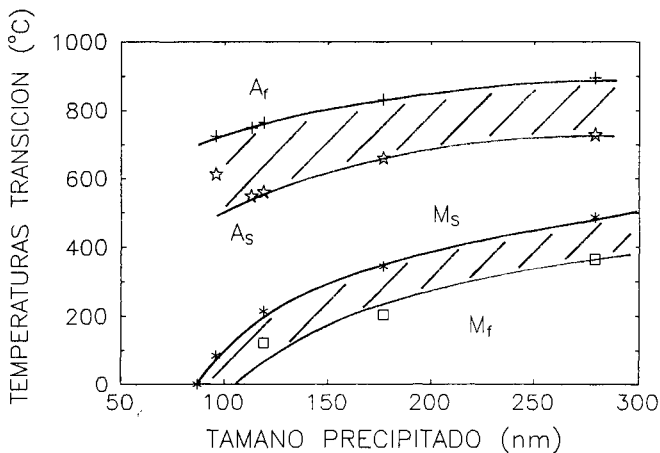


Fig. 7.—Variación de las temperaturas de transformación directa tetragonal → monoclinica inicial y final (M_s, M_f) e inversa monoclinica tetragonal inicial y final (A_s, A_f) en función del tamaño de los precipitados tetragonales en el sistema ZrO₂-CaO. (De ref. 20).

En el caso contrario, cuando T > M_s, se necesita una tensión externa para iniciar la transformación. El valor de la tensión crítica σ_c^T disminuye cuando T - M_s (ec. 5), y está relacionado con el radio h de la zona transformada a través de (18, 19):

$$h = B (K_{IC}^M / \sigma_c^T)^2 \quad [6]$$

donde B es un parámetro de tensión. Es decir, cuanto menor sea σ_c^T, mayor es el radio h de la zona transformada, y mayor el aumento de tenacidad del material. El aumento de tenacidad por transformación se puede escribir ahora (ecs. 3, 5 y 6):

$$\Delta K_{IC} = A B^{1/2} E / (1 - \nu) (\epsilon_{II}^T)^2 V_r K_{IC}^M / (T - M_s) \Delta S \quad [7]$$

Por tanto, el objetivo es conseguir materiales con un tamaño de partículas dispersas óptimo tal que: (1) su M_s quede por debajo, pero próxima a la temperatura ambiente, para que no se transformen espontáneamente durante el enfriado del material; y (ii) sean capaces de sufrir la transformación bajo la acción de un campo de tensiones pequeño.

Este objetivo se consigue mediante tratamientos térmicos adecuados (envejecimiento o recocido) del material, de forma que el número de partículas tetragonales con el tamaño óptimo sea máximo. Si el tamaño d es excesivamente pequeño (subenvejecimiento), M_s será menor que T, pero la tensión necesaria para que se transforme será excesivamente alta (ec. 5), sin conseguir un aumento efectivo de la tenacidad. Si d es demasiado grande (sobreenvejecimiento), M_s será mayor que T, y el material se transforma espontáneamente (ec. 5), perdiendo sus propiedades.

La máxima tenacidad conseguida mediante el mecanismo de transformación es de 20 MPa · m^{1/2} en un material de ZrO₂ - 9 mol% MgO envejecido 24 horas a 1.100 °C (6). Este tratamiento desarrolla precipitados de ≈ 200 nm de tamaño, con una temperatura M_s inferior, pero muy próxima, a la temperatura ambiente, lo que provoca la transformación para niveles de tensión tan bajos como 300 MPa.

5. PROPIEDADES MECANICAS

El tamaño y la metaestabilidad de las partículas tetragonales en un compuesto a base de ZrO₂ se refleja fundamentalmente en sus propiedades mecánicas. Estas dependen de la concentración de dopante, tamaño de los precipitados y tratamiento térmico. Los resultados más sobresalientes e muestran a continuación.

El sistema más estudiado es el Mg-PSZ, que presenta el mayor aumento de tenacidad por el mecanismo de transformación. La figura 8 muestra la variación de K_{IC} y σ_f con la composición, medidas a temperatura ambiente (21). El máximo se encuentra para la concentración de ≈ 3% en peso de MgO, que corresponde a una fracción de ≈ 50% de fase tetragonal en el material. A medida que aumenta la concentración de dopante disminuye la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s (18), lo que provoca una mayor estabilidad de la fase tetragonal frente a la tensión externa y, en consecuencia, una disminución de la tenacidad (fig. 8).

Para una composición de aleación fija, el comportamiento mecánico está controlado por la temperatura y tiempo de envejecimiento (recocido), ya que las partículas tetragonales crecen por procesos de difusión. Estos precipitados crecen hasta un valor óptimo (que corresponde a una M_s próxima a la temperatura ambiente), para el que la tenacidad presenta un máximo (fig. 9). Cuando las partículas superan este valor óptimo, su M_s aumenta por encima de la temperatura ambiente y la tenacidad K_{IC} disminuye (fig. 9) (22). El mismo comportamiento se obtiene para un tamaño de partícula dado (M_s fija) al aumentar la temperatura del ensayo (23).

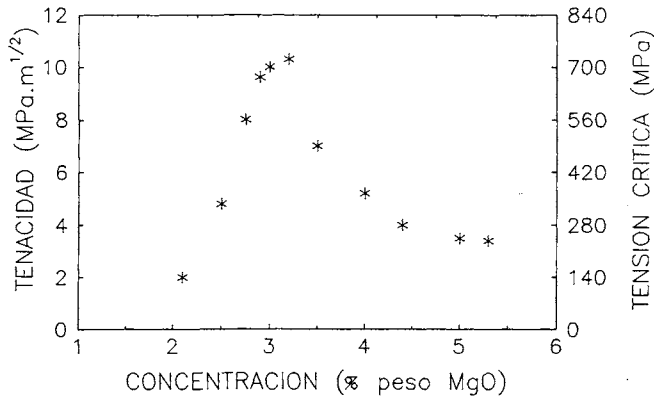


Fig. 8.—Dependencia de la tenacidad y la tensión de fractura con la concentración de dopante para Mg-PSZ. (De ref. 21.)

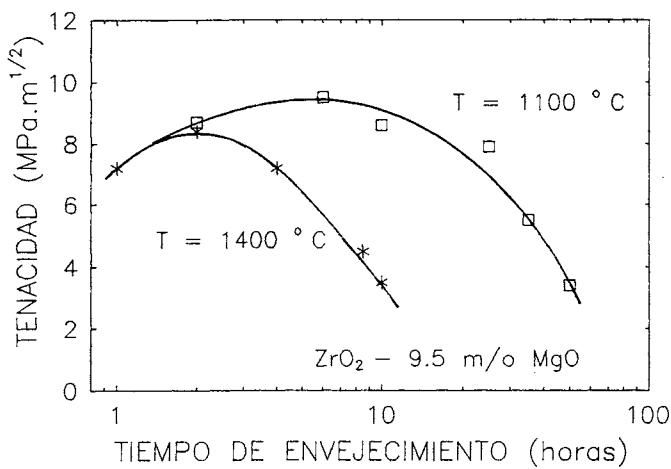


Fig. 9.—Variación de la tenacidad a la fractura con la temperatura y tiempo de envejecimiento en el compuesto ZrO_2 -9,5 mol% MgO. (De ref. 22.)

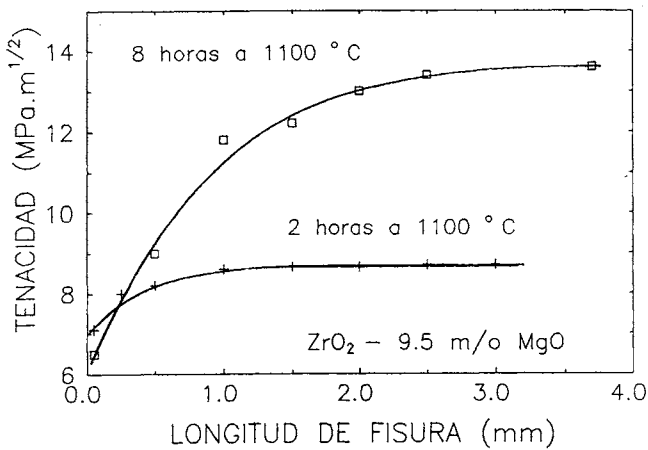


Fig. 10.—Tenacidad frente a la longitud de propagación de fisura para Mg-PSZ (9,5 mol%) envejecido 2 y 8 horas a 1.100°C. La muestra envejecida 8 horas presenta un comportamiento de curva-R. (De ref. 13.)

Cuando los precipitados tienen el tamaño idóneo, el crecimiento de fisuras en el material es estable durante los ensayos (fig. 10), indicando un comportamiento de curva-R (13), mientras que el material sobre-envejecido muestra un comportamiento frágil convencional. Es de señalar que la

resistencia a la propagación de fisuras en este material (fig. 10) continúa aumentando incluso tras varios milímetros de propagación de las mismas, comparable ya al caso de los metales. Los máximos de K_{IC} con el tiempo de envejecimiento se desplazan con la temperatura de recocido (fig. 9), ya que a 1.400°C el crecimiento de las partículas tetragonales es más rápido, alcanzándose para tiempos menores el tamaño óptimo para la transformación asistida por tensión.

Medidas experimentales por espectroscopía Raman de la anchura de la zona transformada h alrededor de la fisura en estos cristales (fig. 11) (24) con comportamiento de curva-R (fig. 10) han puesto de manifiesto la validez de la relación $K_{IC} \propto h^{1/2}$ (ec. 3).

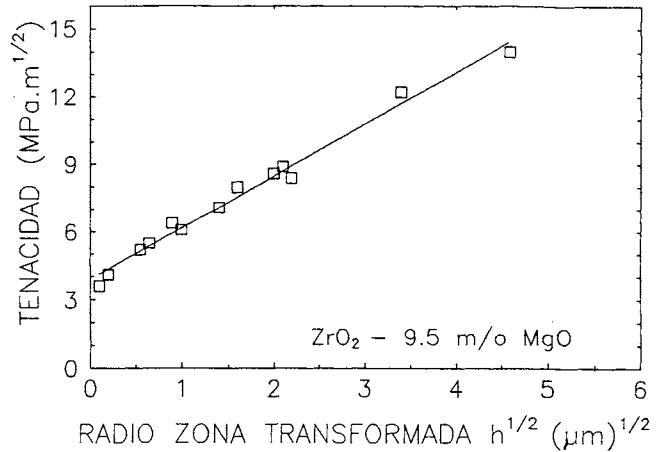


Fig. 11.—Aumento de la tenacidad con la anchura de la zona de transformación monoclinica para ZrO_2 -9,4 mol% MgO. (De ref. 24.)

El comportamiento del Ca-PSZ es similar al del Mg-PSZ, pero con valores máximos de K_{IC} y σ_f inferiores. La tenacidad presenta un máximo para un tamaño de precipitado de ≈ 100 nm (25), que corresponde a una M_s próxima, pero inferior a la temperatura ambiente (fig. 7).

El sistema ZrO_2 - Y_2O_3 muestra la mayor tensión a la fractura dentro de los cerámicos tenaces a base de ZrO_2 , alcanzando un valor superior a los 2 GPa para la concentración de $\approx 4\%$ en peso (fig. 12) (6). Sin embargo, el mecanismo de transformación no es capaz de explicar por sí solo los va-

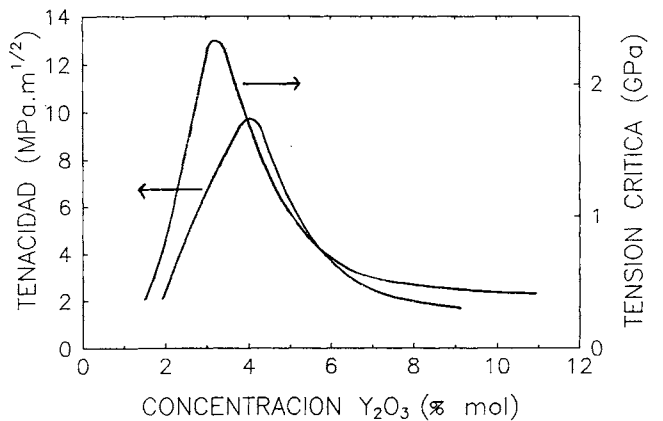


Fig. 12.—Variación de la tenacidad y la tensión de fractura con la concentración de dopante para ZrO_2 parcialmente estabilizado con Y_2O_3 . (De ref. 6.)

lores experimentales de K_{IC} , ya que a temperaturas superiores a la temperatura de equilibrio termodinámico de las fases tetragonal y monoclinica (fig. 1), para las que no tiene lugar la transformación tenaz, K_{IC} es doble para el Y-PSZ respecto del Y-FSZ, que es totalmente cúbico (26). Un comportamiento similar se ha obtenido para la tensión de fractura y para la microdureza (27). Estos resultados sugieren que la dispersión de precipitados tetragonales en la matriz limita fuertemente la plasticidad del material a altas temperaturas, siendo un mecanismo muy efectivo de endurecimiento del material.

Medidas de la tensión de límite elástico a altas temperaturas en función del tiempo de recocido a $1.600^\circ C$ en ZrO_2 -4,5 mol% de Y_2O_3 (15, 28) muestran valores sorprendentemente altos, con un máximo de ≈ 550 MPa para 150 horas de envejecimiento (fig. 13). El mecanismo de interacción dislocación-precipitado no está bien comprendido hoy en día, y está siendo investigado (28). Sin embargo, es de resaltar la alta estabilidad de los precipitados tetragonales frente al envejecimiento en este compuesto: se obtienen fibras de hasta $10 \mu m$ de longitud para 1.000 horas de recocido a $1.600^\circ C$, sin que se transformen espontáneamente durante el enfriado (28).

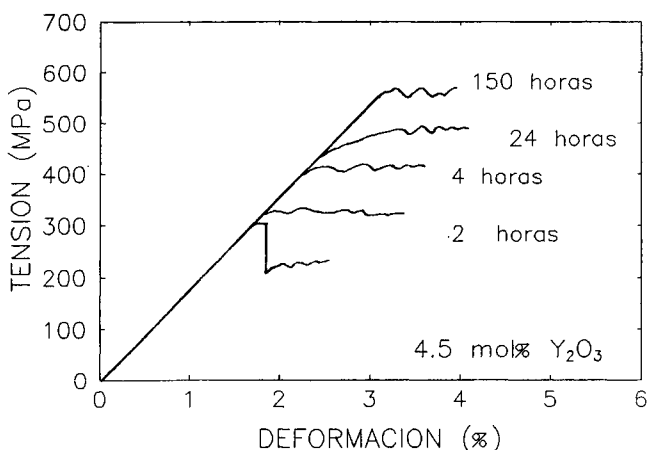


Fig. 13.—Curvas tensión-deformación para monocristales de ZrO_2 -4,7 mol% Y_2O_3 recocidos a diferentes a $1.600^\circ C$. (De ref. 15.)

Este comportamiento contrasta con el de los otros compuestos a base de ZrO_2 , que tienen limitado su uso a temperaturas inferiores a $1.100^\circ C$ debido al excesivo crecimiento de los precipitados, con el consiguiente aumento de M_s sobre la temperatura ambiente. Estos resultados parecen señalar al ZrO_2 - Y_2O_3 como un material idóneo para su utilización a altas temperaturas.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido parcialmente financiado por el proyecto CICYT núm. MAT/88-0181-CO2-01 del Ministerio de Educación y Ciencia (España).

6. BIBLIOGRAFIA

1. GARVIE, R. C., HANNINK, R. H. y PASCOE, R. T.: Ceramic steel? *Nature*, 258 (1975), 703-704.
2. Advances in Ceramics, vol. 3: Science and Technology of Zirconia. Editado por A. H. Heuer and L. W. Hoops. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.

3. Advances in Ceramics, vol. 12: Science and Technology of Zirconia II. Editado por N. Claussen, M. Rühle y A. H. Heuer. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1983.
4. Advances in Ceramics, vol. 24: Science and Technology of Zirconia III. Editado por S. Somiya, N. Yamamoto y H. Hanagida. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1989.
5. RÜHLE, M. y EVANS, A. G.: High toughness and ceramic composites. *Progress in Mat. Sci.*, 33 (1989), 85-167.
6. GREEN, D. J., HANNINK, R. H. J. y SWAIN, M. V.: Transformation toughening of ceramics. CRC Press, Florida (1989).
7. RINCÓN, J. Ma.: Analytical electron microscopy of mullite alumina/ ZrO_2 /spinel tough ceramics. Analytical electron microscopy. Editado por G. W. Lorimer. The Institute of Metals, Manchester, 1987, 67-70.
8. RINCÓN, J. Ma., THOMAS, G. y MOYA, S. J.: Reaction sintered zirconia-mullite composites with CaO. *J. de Physique, Colloque C1*, 47 (1986), 423-427.
9. SAKUMA, T.: Overview: Phase transformation and microstructure of partially-stabilized zirconia. *Trans. Japan Inst. of Metals*, 29 (1988), 879-893.
10. McMEEKING, R. y EVANS, A. G.: Mechanics of transformation toughening in brittle materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982), 242-246.
11. EVANS, A. G.: Toughening mechanism on zirconia alloys. *Adv. in Ceramics*, vol. 12. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1983, 193-212.
12. EVANS, A. G. y CANNON, R. M.: Toughening of brittle solids by martensitic transformation. *Acta metall.*, 34 (1986) 761-800.
13. HEUER, A. H.: Transformation toughening in ZrO_2 -containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987), 689-698.
14. HEUER, A. H., CHAIM, R. y LANTERI, V.: Review: Phase transformations and microstructural characterization of alloys in the system Y_2O_3 - ZrO_2 . *Adv. in Ceramics*, vol. 24. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1989, 3-20.
15. HEUER, A. H., LANTERI, V. y DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A.: High temperature precipitation hardening of Y_2O_3 partially-stabilized ZrO_2 (Y-PSZ) single crystals. *Acta Metall.*, 37 (1989), 559-567.
16. LANTERI, V., MITCHELL, T. E. y HEUER, A. H.: Morphology of tetragonal precipitates in partially-stabilized ZrO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986), 564-569.
17. KHATCHATURIAN, A. G.: Theory of structural transformation in solids. Wiley and Sons, New York, 1983.
18. BECHER, P. F., BEGUN, G. y FUNKENBUSCH, E. F.: Transformation toughening behavior in ceramics. *Adv. in Ceramics*, vol. 24. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1989, 645-651.
19. BECHER, P. F.: Toughening behavior in ceramics associated with the transformation of tetragonal ZrO_2 . *Acta Metall.*, 34 (1986), 1885-1891.

20. HANNICK, R.H.J., JOHNSTON, K. A., PASCOE, R. T. y GARVIE, R. C.: Microstructural changes during isothermal aging of a calcia partially stabilized zirconia alloy. *Adv. in Ceramics*, vol. 3. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1981, 116-136.
21. DWORAK, U., OLAPNSKI, H. y THAMERUS, G.: Mechanical strengthening of alumina and zirconia-ceramics through the introduction of secondary phases. *Sci. Cer.*, 9 (1977), 543-549.
22. HANNINK, R. H. J. y SWAIN, M. V.: Particle toughening in partially stabilized zirconia. Influence of thermal history. *Mat. Sc. Research*, vol. 20. Plenum Press. New York, 1983, 259-279.
23. BECHER, P. F., SWAIN, M. V. y FERBER, M. K.: relation of transformation temperature to the fracture toughness of transformation toughened ceramics. *J. Mater. Sci.*, 22 (1987), 76-84.
24. SWAIN: Inelastic deformation of Mg-PSZ and its significance for strength-toughness relation ship of zirconia toughened ceramics. *Acta Metall.*, 33 (1985), 2083-2091.
25. SWAIN, M. V., HANNING, R. H. J. y GARVIE, R. C.: Fracture toughness of ceramics, vol. 6. Ed. by R. C. Bradt, D. P. Hasselman and F. F. Lange. Plenum Press, New York, 1983, 339-349.
26. INGEL, R. P., LEWIS, D., BENDER, B. A. y RICE, R. W.: Temperature dependence of strength and fracture toughness of ZrO₂ single crystals. *Comm. of Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982), C150-C152.
27. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, J., JIMENEZ-MELENDO, M., DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A. y HEUER, A. H.: Microindentation transformation in 3.5 m/o Y-PSZ single crystals. Aceptado para publicación en *J. Am. Ceram. Soc.* (1991).
28. MARTÍNEZ FERNANDEZ, J.: Microestructura y propiedades mecánicas del sistema ZrO₂-Y₂O₃. Tesis de Doctorado. Universidad de Sevilla, marzo de 1991.

AVISO A NUESTROS LECTORES

Aunque el Comité de redacción de esta Revista realiza un gran esfuerzo para que las noticias de esta Sección se comuniquen con antelación suficiente, lamentablemente en algunas convocatorias, las fechas son superadas en el momento de la publicación.

No obstante, consideramos interesante su publicación, ya que el lector interesado puede estar informado para futuras convocatorias, poniéndose en contacto directo con las direcciones indicadas.