1. INTRODUCCIÓN

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

En los últimos años se han producido avances en el desarrollo de aleaciones de circona, con alta resistencia y tenacidad, alcanzándose una resistencia a la fractura de 1400 MPa y una tenacidad de hasta 10 MPa $m^{1/2}$. Estas propiedades se pueden obtener por la existencia del mecanismo de transformación de fase que puede incrementar espectacularmente la tenacidad [1]. Esta transformación de fase lleva asociado un aumento de volumen que genera esfuerzos compresivos alrededor de las caras de la fisura, produciendo un efecto de cierre de grieta que impiden su propagación [1].

Además, las aleaciones de circona presentan buenas propiedades como son resistencia al contacto y resistencia al choque térmico, lo que permite el empleo de estos materiales en aplicaciones en que puedan estar expuestos al contacto entre superficies, y sometidos a cambios de temperatura, sin presentar desgaste, ni daño por contacto o agrietamiento por el choque térmico.

Entre las principales aplicaciones potenciales se destacan los intercambiadores de calor, componentes de motor de automóvil, componentes de turbinas de aeronaves, y de plantas generadoras de energía. Se emplean además como herramientas de corte e implantes médicos. La aplicación de estas aleaciones como biomateriales ha abierto un

gran campo de utilización, donde además de aprovechar sus propiedades mecánicas y tribológicas, presenta además muy buena estabilidad química con el transcurso del tiempo.

1.1 MICROESTRUCTURA, CLASIFICACIÓN Y DIAGRAMA DE FASE

1.1.1 Microestructura de la circona

La circona pura presenta tres formas polimórficas en función de la temperatura: monoclínica, tetragonal y cúbica [2], las cuales se muestran en la *figura 1.1*.

- La fase cúbica es estable a temperatura elevada (entre 2370 y 2680°C); tiene una estructura tipo fluorita.
- La fase tetragonal es estable para temperaturas intermedias (1200-2370°C), tiene una estructura que corresponde a una distorsión de la fluorita
- La fase monoclínica aparece a temperaturas inferiores acostumbra a presentar maclas como resultado de los cambios de forma y de volumen originados por la transformación de la fase tetragonal

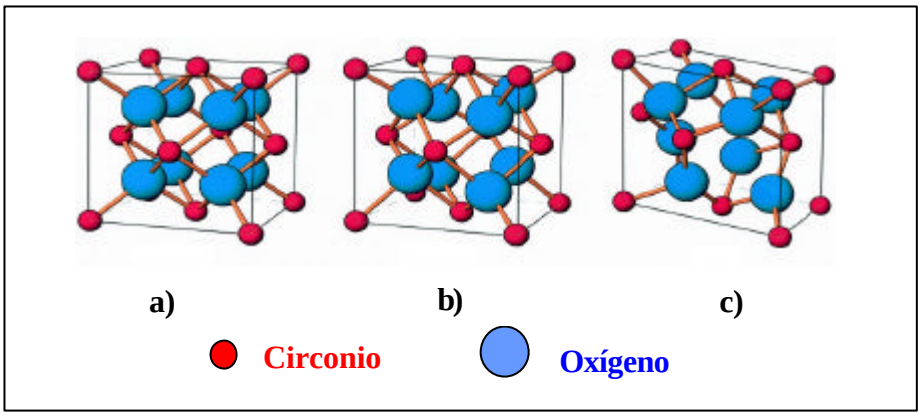


Figura 1.1 Representación de los tres polimorfismos de la circona: a) cúbico, b) tetragonal, c) monoclínico.

La fase estable a temperatura ambiente es la monoclínica. Un requisito indispensable para que el material tenga mayor tenacidad es la presencia de la fase tetragonal. Este requisito se consigue con adición de óxidos metálicos (MgO, CaO, Y_2O_3 y CeO_2), los cuales metaestabilizan la fase tetragonal y cúbica a temperatura ambiente. Los cationes que forman tienen un radio iónico inferior al 40% del tamaño de radio del Zr^{4+} [2]. Otros óxidos no pueden ser empleados porque no forman solución sólida con la circona, debido a la diferencia en tamaño entre el Zr(IV) y los cationes estabilizantes, que tienen un tamaño mayor, siendo imposible el acceso de éstos a la estructura cristalina.

Los óxidos estabilizantes añadidos impiden las transformaciones de fase (reducen la temperatura de inicio de la transformación de fase $t \rightarrow m$), y estabilizan estructuras del tipo fluorita a temperatura ambiente, siendo en estos casos la temperatura de inicio de la transformación martensítica dependiente de la cantidad de estabilizante y del tamaño de los granos tetragonales.

La cantidad de estabilizante determina la transformabilidad de la microestructura y el consecuente aumento de tenacidad. Estos materiales dopados se indican por el símbolo del catión del óxido dopante precedido por la cantidad en % molar de este elemento. Por ejemplo, el material utilizado en esta tesis, el cual es una circona estabilizada con 2,5% molar de Ytria y se indica por 2,5Y-TZP.

1.1.2 Clasificación de los materiales a base de circona

Los materiales de base circona, ZTC (Zirconia-Toughened Ceramics) son clasificados en función de la distribución la fase tetragonal:

- Circona parcialmente estabilizada, *PSZ* (Partially-Stabilized Zirconia). La fase ZrO_2 tetragonal se encuentra como precipitados (de aproximadamente 100nm)

embebidos en una matriz de ZrO_2 cúbica de tamaño de grano comprendido entre 40 y 70 μm.

- Circona totalmente tetragonal, *TZP* (Tetragonal Zirconia Polycristal). La microestructura está formada por granos de simetría tetragonal.
- Materiales compuestos de matriz cerámica y partículas de circona, *ZDC*.

Las cerámicas PSZ más utilizadas son las que contienen entre 8 y 10% molar de MgO. Con dicha proporción de estabilizante es posible retener una estructura de matriz cúbica con precipitados tetragonales a temperatura ambiente. La producción de estos materiales se realiza por medio de la sinterización de polvos muy finos (≈1μm) de alta pureza. La sinterización se realiza a altas temperaturas con un enfriamiento rápido, obteniéndose un proceso de nucleación homogénea, evitándose la precipitación de la fase eutectoide, la cual se transformaría a simetría monoclínica durante el enfriamiento.

Las circonas TZP más utilizadas son las estabilizadas con Ytria (Y_2O_3) y Ceria (CeO_2) obteniéndose una estructura de granos tetragonales de pequeño tamaño. Las Y-TZP tienen una alta resistencia a la fractura y valores de tenacidad relativamente altos, mientras que las Ce-TZP presentan una tenacidad mucho más alta, debido a su mayor transformabilidad, pero su resistencia a la fractura es considerablemente inferior a las Y-TZP, de igual forma que las Mg-PSZ. Esto hace de las Y-TZP un material muy utilizado en diversas aplicaciones, y a la vez muy estudiado para conseguir mejorar la tenacidad de fractura.

1.1.3 El sistema ZrO_2 – Y_2O_3

El diagrama propuesto por *Scott* (*figura 1.2*) es el comúnmente aceptado para el sistema Y_2O_3-ZrO_2 [3]. Los límites de la zona de coexistencia de las fases cúbica y tetragonal aún no son conocidos con exactitud lo que puede inducir diferencias de hasta 3% en la proporción de fases presentes [3].

Este diagrama tiene la particularidad que la transformación eutectoide, la cual se produce a una temperatura relativamente baja (565°C), no se produzca en condiciones de enfriamiento típicas del proceso de estos materiales, debido a que por debajo de 1200°C la difusión catiónica es muy lenta [4]. Esta es una diferencia con respecto a las cerámicas Mg-PSZ, en las cuales pueden ocurrir fácilmente la reacción eutectoide a 1400°C durante el enfriamiento.

El diagrama de fases de la *figura 1.2* muestra que las regiones de solución sólida de las fases tetragonal y monoclínica están comprendidas entre 1200°C (circona pura) hasta un valor poco menor de 600°C, según la cantidad de estabilizante.

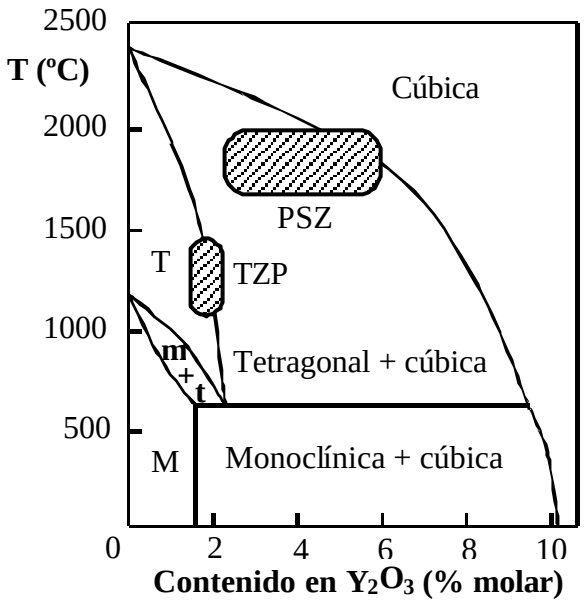


Figura 1.2: Diagrama de fases de Y_2O_3-ZrO_2.

Las principales composiciones utilizadas tienen proporciones entre 2 y 3 % molar, obteniéndose una microestructura de granos tetragonales. Para proporciones más altas 5-8 % molar, la estructura es parcialmente estabilizada (granos cúbicos con precipitados tetragonales).

En este sistema, además de las fases mencionadas, puede aparecer una fase tetragonal no transformable t` [4], cuyas características son una elevada proporción de estabilizante en solución sólida. Esta fase se forma por transformación difusiva de la ZrO_2 cúbica y se ha encontrado en compuestos con elevada proporción de estabilizante (4-5% molar) [3, 5].

1.1.4 Circonas Y-TZP

Los materiales de circona Y-TZP comerciales contienen entre 1,75 y 3,5 % molar de Y_2O_3. Las temperaturas de sinterización están comprendidas entre 1400 y 1500°C, lo que permite obtener cerámicas de grano muy fino que presentan una elevada resistencia mecánica (>1 GPa). Su microestructura consiste principalmente en granos tetragonales de pequeñas dimensiones (0,2-1 μm). La morfología de los granos cambia en dependencia de la cantidad de fase vítrea intergranular.

La fase vítrea se encuentra siempre en los bordes de granos, siendo rica 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. Además, puede evitar la formación de microfisuras de origen térmico [6]. Esta fase es blanda y puede acomodar las anisotropías de las expansiones térmicas en la etapa de enfriamiento, reduciéndose las tensiones residuales. Sin embargo, al aumentar el contenido de esta fase vítrea intergranular se reduce la tenacidad [7].

Los valores máximos de resistencia a flexión se obtienen para una proporción de Y_2O_3 entre 2 y 3 % molar mediante métodos de sinterización tradicionales. Para otras cantidades de estabilizante, el valor de esta propiedad mecánica desciende fuertemente [8]. Este valor puede ser superior a 1,5 GPa, si se utilizan técnicas de prensado isostático en caliente (HIP) [9].

Los valores de tenacidad (entre 4 y 5 $MPa.m^{1/2}$) dependen de la cantidad de estabilizante y del tamaño de los granos tetragonales. El aumento de la cantidad de estabilizante influye en una disminución de la tenacidad, independientemente de la temperatura de sinterización [9]. Por otra parte el tamaño de grano influye en la facilidad con que se puede producir la transformación de fases; existe un valor crítico por encima del cual la transformación es espontánea, y disminuyen las propiedades mecánicas. Por eso, el tamaño de grano de la fase tetragonal debe confinarse en un estrecho rango de valores.

Uno de los problemas que presenta la utilización de la Y-TZP es el fenómeno conocido como degradación a baja temperatura. Consiste en la drástica caída de los valores de tenacidad y resistencia mecánica cuando el material se expone a temperaturas comprendidas entre 250 y 400°C, especialmente en ambientes húmedos.

Una de las explicaciones más plausibles es la desestabilización de la fase tetragonal, por la difusión de la Y_2O_3 hacia los límites de granos tetragonales. Los granos experimentan la transformación martensítica y se introducen defectos, produciéndose una disminución de las propiedades mecánicas. Para prevenir este fenómeno se aumenta la cantidad de estabilizante, o se limita el tamaño de grano aunque disminuya la tenacidad.

1.1.5 Circonas Y-PSZ

Estos materiales tienen una mayor proporción de itria (entre el 3 y el 6 % molar). La microestructura consta de granos cúbicos de gran tamaño (entre 50 y 70 μm) con precipitados tetragonales en su interior con un tamaño entre 100 y 150 nm. Esta estructura se obtiene por un proceso de enfriamiento rápido, el cual puede estar compuesto por etapas isotérmicas para generar los precipitados procedentes de la fase cúbica de forma controlada.

Su resistencia mecánica es mucho más baja (entre 450 y 650 MPa) que las Y-TZP, y la tenacidad de fractura muestra una fuerte dependencia con la cantidad de itria, cuyo valor máximo es aproximadamente 7-8 MPa $m^{1/2}$.

1.1.6 Circonas con Microestructuras Dúplex

Con las características de estos dos tipos de circona planteadas anteriormente, Y-TZP y Y-PSZ, surge el interés de tener un material con una combinación adecuada de las propiedades mecánicas de ambas circonas, es decir la alta resistencia mecánica de las Y-TZP y la alta tenacidad de fractura de las Y-PSZ.

Mediante tratamientos térmicos posteriores a la sinterización de las Y-TZP (entre 1400 y 1700°C), se obtienen materiales con microestructuras y propiedades intermedias entre TZP y PSZ. Las temperaturas y el tiempo de tratamiento tienen una influencia muy importante en la microestructura y las propiedades mecánicas.

Los granos tetragonales tienen un tamaño mayor que en Y-TZP y están rodeados de granos más grandes que parecen ser cúbicos y contienen precipitados de pequeño tamaño en su interior.

Los primeros estudios sobre estas cerámicas fueron realizados por *Ruhle y col.* [10] que obtuvieron valores de 900 MPa para la resistencia mecánica (valor un poco más bajo que en la Y-TZP) y de aproximadamente 9-10 MPa $m^{1/2}$, para la tenacidad de fractura.

Posteriormente se han realizados trabajos como los publicados por *Ruiz y Ready* [17], y por Casellas [6], donde se desarrollan varias microestructuras, por medio de tratamientos térmicos, partiendo de materiales de granos muy finos. Se obtienen finalmente microestructuras de granos tetragonales muy grandes, las cuales presentan una combinación interesante de propiedades.

1.2 TRANSFORMACIONES DE FASES EN MATERIALES DE CIRCONA

En los últimos años se ha obtenido un gran desarrollo de las cerámicas de base circona en el sistema Y_2O_3-ZrO_2, alcanzándose una variedad de propiedades interesantes por la variación de composiciones y tratamientos térmicos. Este sistema presenta un equilibrio de fases interesante porque contiene fases de carácter metaestables, así como una gran cantidad de microestructuras, las cuales se obtienen como resultado de las diferentes condiciones de los procesos de fabricación y tratamientos térmicos. Estas características pueden conducir a errores en la interpretación de las microestructuras cuando no se conoce con exactitud la historia térmica del material.

Estas aleaciones son frecuentemente multifásicas. Las cantidades de fases cúbica, tetragonal y monoclínica presentes dependen de la composición y el tratamiento térmico. Las transformaciones de fases, en general, ocurren por dos formas diferentes: con difusión y sin difusión o martensítica. La primera ocurre frecuentemente asistida por la temperatura, mientras que la transformación martensítica se produce por enfriamiento rápido o transformación atérmica [2].

Las transformaciones de fases con difusión en los materiales de circona a altas temperaturas se deben realizar controlando los parámetros que determinan la morfología, tamaño y localización de la fase tetragonal, para obtener una estructura con las óptimas propiedades mecánicas.

1.2.1 Transformación martensítica *t-m*

Esta transformación la experimentan muchos materiales metálicos y no metálicos. La condición necesaria y suficiente para que ocurra es que sea un cambio estructural en

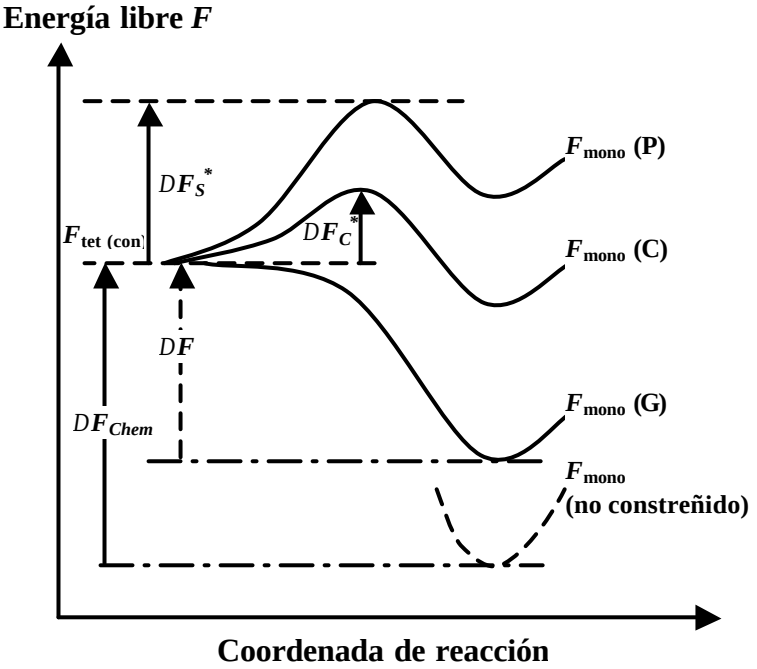
estado sólido, el cual se produce sin difusión, y en donde el movimiento de cada átomo implicado es menor que un espaciado interatómico. Este desplazamiento ocurre por el movimiento cooperativo de un gran número de átomos, y la transformación está controlada por la energía de deformación del desplazamiento de cizalla.

La cristalografía de la transformación martensítica en los materiales cerámicos de base circona puede ser descrita por un número de rasgos característicos. El más importante es la existencia de una única correspondencia entre las celdas unidades de la fase madre, *t*, y la fase producto, *m*. El mantenimiento de esta correspondencia implica que el cambio de microestructura puede ser el equivalente de una deformación homogénea de la fase madre. En estos materiales siempre el eje *c* de la celda tetragonal es paralelo a uno de los ejes de la celda monoclínica. Esta relaciones de paralelismo se denominan identidades y se representan por (a_m, b_m, c_m) [10].

1.2.2 Transformación *t- m* en materiales TZP

Los materiales *TZP* están compuestos mayoritariamente por granos tetragonales metaestables, y cuando un grano se transforma la deformación acompañante induce la transformación en los granos metaestables adyacentes de forma autocatalítica. La transformación a una temperatura T ($T > M_S$) pueden ocurrir si se suministra energía adicional al sistema, la cual puede estar asociada a un campo de tensiones externo que actúa sobre la partícula.

En la *figura 1.3* se presenta un esquema de la energía libre asociada a la transformación t-m en términos del tamaño de la partícula tetragonal. Obsérvese que la barrera energética para la transformación se hace patente a medida que disminuye el tamaño de la partícula tetragonal.



Figuras 1.3: Representación esquemática de las diferentes energías libres asociadas a la transformación *t* ® *m* de partículas monoclínicas constreñidas en función del tamaño de partícula tetragonal inicial: P, pequeño; C, crítica; G, grande.

1.2.3 Transformaciones de fases por tratamientos térmicos

Es conocido que las propiedades mecánicas dependen fuertemente del tamaño de grano promedio. La máxima resistencia se alcanza cuando los granos son pequeños, mientras que la tenacidad aumenta en la medida que los granos tetragonales son de mayor tamaño [12-14].

Algunos investigadores han obtenido un crecimiento del tamaño de grano en Y-TZP, mediante largos tratamientos isotérmicos a temperaturas relativamente bajas (1400-1500°C), los cuales maximizan la fracción de fase tetragonal. Pero cuando se incrementa la temperatura de tratamiento, aumenta la cantidad de fase cúbica con un decrecimiento del contenido de fase tetragonal. Por tanto, esta microestructura puede

afectar las propiedades mecánicas por la disminución de la cantidad de fase tetragonal disponible para la transformación [4].

Por otra parte, el mayor tamaño de grano tetragonal retenido en Y-TZP a temperatura ambiente es del orden de 1 μm, dependiendo de la composición [16]; para tamaños superiores el grano se transforma debido a las tensiones internas ocasionadas por el coeficiente de contracción térmico entre los granos tetragonales. Sin embargo, la microestructura cúbica tiene un coeficiente de expansión térmico intermedio al de las direcciones *a* y *c* de la estructura tetragonal. Por tanto, como resultado del incremento de la fracción de fase cúbica a alta temperatura, que tiene menor coeficiente de expansión que la dirección *c* de la fase tetragonal, disminuye la energía asociada con la expansión térmica anisotrópica en la fase tetragonal, y se obtiene un incremento del tamaño de grano tetragonal crítico.

En trabajos recientes [17] se han obtenido microestructuras más bastas en los materiales 3Y-TZP mediante tratamientos térmicos a temperaturas más altas (145-1850°C), compuestas por granos tetragonales grandes y granos de simetría cúbica aún mayores. El tamaño crítico del grano tetragonal reportado en este trabajo es de aproximadamente 5 μm, porque para tamaños mayores se produce la transformación *t-m* espontánea.

Un aspecto a tener en cuenta a la hora de evaluar la retención de granos tetragonales a temperatura ambiente, es la velocidad de enfriamiento durante el tratamiento térmico. Se puede inducir la transformación martensítica tanto cuando la velocidad es muy alta, como cuando es muy lenta. En el primer caso, el temple debe ser suficientemente severo, lo cual no se utiliza normalmente. En el segundo caso, el tamaño de grano debe ser lo suficientemente grande, para que la temperatura de inicio de la transformación martensítica, M_S, sea superior a la temperatura ambiente.

1.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

1.3.1 Resistencia a la fractura y su determinación experimental

La resistencia de los materiales cerámicos policristalinos depende de los defectos formados durante los procesos de fabricación. Estos defectos pueden ser poros o inclusiones, o microfisuras en los límites de granos producidas por la anisotropía en la expansión térmica, las cuales se forman como consecuencias de los procesos de sinterización y tratamiento térmico posterior. El tamaño de grano ejerce gran influencia en los valores de resistencia mecánica [18,19]. Cuanto más grandes son los granos, tiende a ser mayor el tamaño promedio de los defectos, y menor la resistencia a la fractura.

Esta relación se describe por los gráficos de *Orowan y Petch*, que representan la resistencia a rotura frente al inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano [18,19]. Estas representaciones muestran dos tipos de regímenes: el de *Orowan* que describe el comportamiento de los materiales con tamaño de grano grande, y el de *Petch* para materiales de grano fino. Los parámetros microestructurales tienen mayor influencia en el régimen de *Orowan* donde la resistencia disminuye fuertemente con el aumento del tamaño de grano, mientras que en el régimen de *Petch* la influencia es muy pequeña (*figura 1.4*).

Los ensayos de flexión utilizados para determinar el esfuerzo de rotura sobre piezas nominalmente iguales, generan una distribución de resultados alrededor del valor medio, siendo este último el comúnmente presentado como la resistencia a la rotura. La posición y el tamaño de los defectos con respecto a la zona de máxima tensión durante el ensayo, determina la dispersión de los resultados. Por tanto la resistencia de los materiales cerámicos no se puede expresar solamente por el valor medio, ya que la dispersión de valores experimentales es generalmente muy alta.

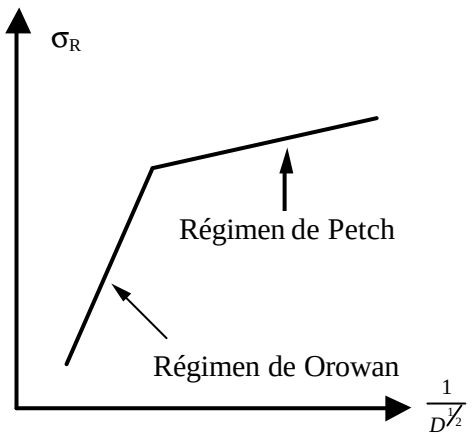


Figura 1.4: Gráfico de Orowan-Petch.

Una de las teorías estadísticas utilizadas para describir la dispersión de la resistencia de los materiales cerámicos, es la de *Weibull*. La base de esta estadística es la hipótesis del eslabón más débil, es decir, la muestra rompe si el elemento de volumen más débil falla. Utilizando argumentos empíricos *Weibull* derivó la función de distribución de probabilidades de fractura, P_f, de un volumen, V, sometido a un estado de tensión uniaxial y homogéneo, que provoca la rotura a una tensión, s_R, [20].

$$P_f\left(s_R, V\right) = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_0}\left(\frac{s_R}{s_0}\right)^m\right] \qquad (1.3)$$

El modulo de Weibull, m, indica la dispersión de los resultados, cuanto mayor es este parámetro menor es el rango de dispersión. El otro parámetro definido por Weibull es s_0 que representa la resistencia característica para una probabilidad de fallo del 63,2%.

Esta distribución es la más utilizada en el campo de los materiales frágiles. Las razones son: sencillez de cálculo, el valor de la pendiente, m, tiene sentido práctico, el ajuste de esta función es mejor que el de otras funciones, y describe bastante bien la distribución de resistencia, s_R, en diferentes materiales cerámicos. Sin embargo, existen otras funciones matemáticas que pueden ser utilizadas [21].

1.3.2 Ensayos utilizados para determinar la resistencia de materiales cerámicos

Debido a las dificultades experimentales para determinar la resistencia a la fractura de materiales muy frágiles mediante ensayos de tracción, suelen realizarse generalmente ensayos de flexión. La razón de no utilizar ensayos de tracción es porque el mecanizado de las probetas es costoso y, además, se precisa de un alineamiento perfecto del sistema de aplicación de la carga. Por otra parte, la sujeción de una probeta frágil en unas mordazas produce concentración de tensiones que pueden generar la fractura en la zona de contacto. Por consiguiente, los ensayos más comunes para la determinación de la resistencia a la tracción de vidrios y cerámicas se realizan de tal manera que el alineamiento del eje de aplicación de la carga no sea tan crítico, y el coste de mecanizado de las probetas sea mínimo.

Por estas razones se utilizan ensayos de flexión con probetas prismáticas de sección rectangular que descansan sobre dos rodillos y se aplica una fuerza a lo largo de una línea situada en la superficie opuesta (flexión por tres puntos); o bien, sobre dos líneas colocadas simétricamente respecto al centro de la probeta (flexión por cuatro puntos) como se muestra en la *figura 1.5*.

En los ensayos de flexión, la tensión en el material varía linealmente desde tracción a compresión a lo largo de la sección transversal. Por tanto, la rotura se inicia en la zona sometida a tracción, la cual es máxima únicamente a lo largo de una línea, como es el caso de ensayo de flexión por tres puntos. En otros ensayos existe un volumen mayor de material sometido al esfuerzo máximo de tracción, por ejemplo, flexión en cuatro puntos. Por consiguiente, la probabilidad de que existan defectos de mayor tamaño sometidos a la carga máxima varía con el tipo de ensayo.

Por el contrario, en el ensayo de tracción todo el volumen de material está sometido a una tensión uniforme, y, por tanto, fallará por el mayor defecto presente en este volumen. En conclusión, al comparar los resultados de resistencia de los materiales

cerámicos debe tenerse en cuenta el volumen ensayado, el tipo de ensayo y el módulo de Weibull.

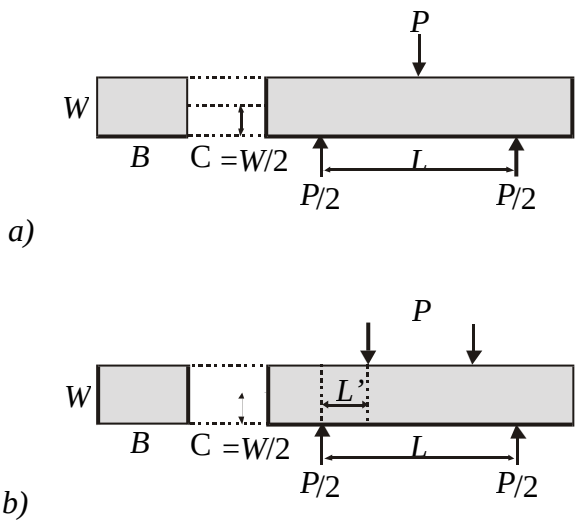


Figura 1.5: Esquema de los ensayos de flexión de barras prismáticas por tres y cuatro puntos.

Existen otros ensayos menos conocidos, que también permiten la determinación de la resistencia de los materiales frágiles de forma más simple. Estos ensayos tienen la ventaja de que la preparación de la muestra es menos costosa que los ensayos de flexión convencionales, y el volumen de material utilizado es menor, como por ejemplo el ensayo el ensayo de flexión biaxial que se explica detalladamente en la metodología experimental.

1.3.3 Tenacidad de Fractura y mecanismos de aumento de tenacidad

La tenacidad de fractura, K_{IC}, por definición es una medida de la resistencia del material a la extensión de una grieta. En deformación plana, es una propiedad fundamental del material que depende de muchos factores, entre los más influyentes están la temperatura, la velocidad de deformación y la microestructura.

La tenacidad de fractura (factor de intensidad de tensiones crítico) para un material frágil, se puede escribir de la forma siguiente:

$$K_{IC} = K_0 + DK_C \qquad (1.5)$$

Donde K_0 es la tenacidad propia de la matriz y DK_C es el aumento en la tenacidad inducido por diferentes mecanismos.

Para aleaciones de circona existen tres mecanismos principales que contribuyen DK_C:

- DK_{cT}: Aumento de tenacidad por transformación
- DK_{cM}: Aumento de tenacidad por microfisuras inducidas por la transformación
- DK_{cD}: Aumento de tenacidad por deflexión de grietas

Otro mecanismo que es importante en otros materiales cerámicos es el aumento de tenacidad por formación de puentes entre las caras de la fisura, DK_{cB}.

De acuerdo a la mecánica de fractura cuando se tiene una pieza en la cual existe una grieta de longitud c, y está sometida a una tensión aplicada uniforme, s_{apl}, el factor de intensidad de tensión adecuado viene dado por:

$$K_{ap} = Ys_{ap}\sqrt{c} \qquad (1.7)$$

donde Y es un parámetro adimensional que depende de la geometría de la fisura, de la probeta y el tipo de carga.

Los distintos mecanismos de aumento de tenacidad reducen el factor de intensidad de tensiones en la punta de la grieta, produciendo un apantallamiento de la fisura a la carga aplicada. Si DK_C representa el efecto de todos los mecanismos de aumento de tenacidad posibles, es decir,

$$\Delta K_S = \Delta K_{cT} + \Delta K_{cM} + \Delta K_{cB} + \Delta K_{cD} \tag{1.8}$$

La condición para el inicio de la fractura es

$$K_{apl} = K_0 + \Delta K_C \tag{1.9}$$

1.3.4 Mecanismo de transformación de fases

La circona tetragonal presenta el mecanismo de transformación de fases $t \circledR m$ en la punta de una fisura, que trae como consecuencia un aumento de volumen entre el 4-6% [23], ocasionando un aumento de la tenacidad. Para el cálculo de este aumento *McMeeking* y *Evans* consideraron el cambio del volumen, sin tener en cuenta el cambio de forma [25]. El valor del aumento de tenacidad por transformación, K_T, depende de la morfología y dimensiones de la zona transformada, donde se producen efectos diferentes en la zona frontal y en las caras de la fisura.

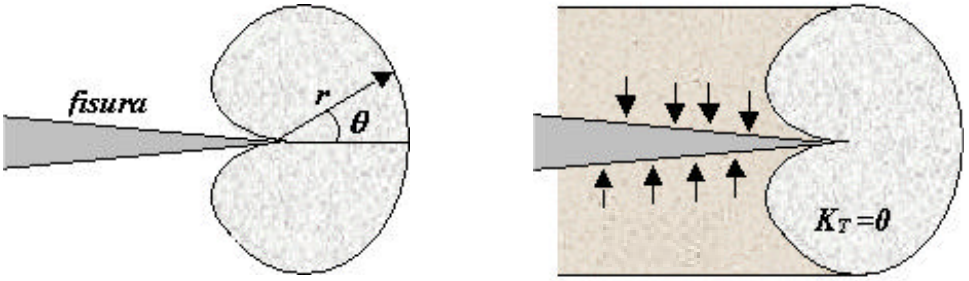


Figura 1.6: Zona transformada alrededor de una fisura: a) Zona frontal, b) Zona transformada rodeando a la fisura.

Estos autores suponen que sólo la tensión hidrostática activa la transformación cuando supera a la tensión crítica. El aumento de tenacidad producido por la zona frontal (*figura 1.6 a*) tiene como resultado que $K_T = DK_{cT} = 0$. Por tanto, esta zona delante de la fisura no contribuye a aumentar la tenacidad de fractura. Pero si se considera que las tensiones de cizalla también influyen en la transformación, $K_T > 0$, y se obtiene un aumento de tenacidad inducida por la zona frontal [18].

La zona alrededor de la fisura, se considera formada por partículas transformadas, y que el volumen de la fase monoclínica es constante en toda la zona (*figura 1.6 b*), produciendo un cierre de las caras de la fisura que se opone a su propagación. La máxima tenacidad se obtiene cuando la zona transformada se ha desarrollado en su totalidad, y envuelve completamente a la fisura [25].

1.3.5 Formación de puentes sobre las caras de la fisura

Este mecanismo consiste en la presencia obstáculos, los cuales no se rompen al propagarse la fisura, y actúan como ligamentos entre las caras de la fisura y son capaces de trasmitir tensiones. Por tanto, se oponen a la abertura de la grieta, ofreciendo una mayor resistencia a su propagación. Estos ligamentos pueden estar constituidos por partículas metálicas o elastoméricas, que presentan características dúctiles; o bien, por partículas de la misma rigidez de la matriz, que pueden ser en este caso los granos del material, que no se rompen y unen ambas caras de la fisura (*figura 1.7*).

La influencia de este fenómeno en la tenacidad de fractura, es la contribución elástica de los granos, que actúan de puentes entre las caras de la fisura. Estos granos o partículas se deforman elásticamente, hasta que los puntos de unión de entre ellos se desgarran cuando se supera la fuerza de fricción que los mantiene unidos [28,29]. El aumento de la tenacidad por este mecanismo depende de la morfología y las dimensiones de los granos del material, y de la energía específica de fractura de la intercara entre el ligamento y la matriz.

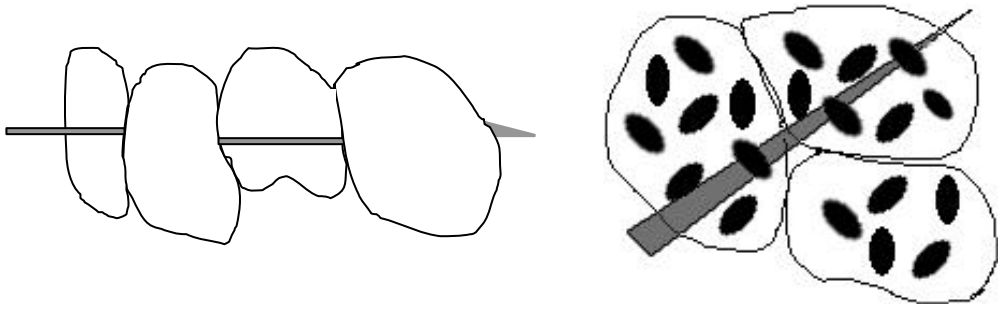


Figura 1.7: a) Mecanismo de unión de la fisura por puentes de grano. b) Unión de las caras de la fisura por precipitados

1.3.6 Microfisuración

El mecanismo de microfisuración está relacionado con la relajación de las tensiones residuales presentes en el material, y consiste en el surgimiento de microfisuras alrededor de las partículas transformadas, en las regiones de menor tenacidad como los límites de grano.

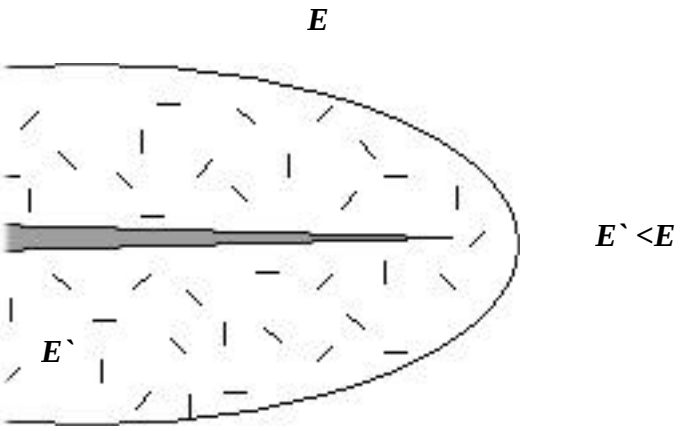


Figura 1.8: Formación de zona de microfisuración alrededor de la fisura.

El primer efecto de este mecanismo se debe a la expansión volumétrica, que se produce al formarse las microfisuras, como se muestra en la *figura 1.8*, que tiende a cerrar las caras de la grieta durante su propagación, de forma análoga a la transformación *t-m*. El segundo efecto de este mecanismo es la reducción del módulo elástico de la zona microfisurada, que implica que sea más deformable que el resto del material con mayor capacidad para disipar energía [31]. Sin embargo, este mecanismo tiene un límite, porque a partir de una cierta densidad de microfisuras la grieta se puede propagar por esta zona con mayor facilidad.

1.3.7 Desvío de la trayectoria de la fisura

El desvío de la trayectoria de la fisura del plano perpendicular a la tensión aplicada, contribuye a que aumente el *K* necesario para que se siga propagando (no sólo modo I). Estos cambios en la trayectoria se deben a obstáculos que impiden el avance de la fisura, que pueden ser fibras, granos o regiones difíciles de romper por clivaje. Cuando la fisura intenta superar el obstáculo puede rodearlo, manteniéndose en el mismo plano, o de otra forma lo puede evitar por inflexión de la fisura o por un giro de su frente (*figura 1.9*).

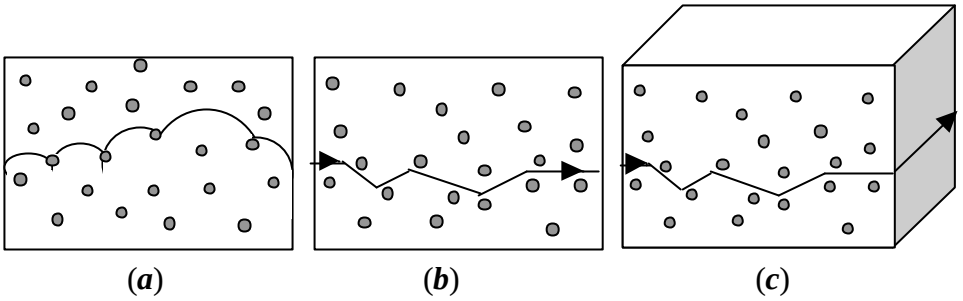


Figura 1.9: Cambios en el camino de la propagación de una fisura debido a la interacción de la fisura con la partícula. a) la fisura se mantiene en el mismo plano. b) La fisura rodea al objeto por inflexión. c) La fisura evita al objeto con un giro en el frente de propagación.

Las propiedades de los obstáculos tienen gran importancia, porque pueden romperse antes de ser rodeados por la fisura, o también resistirse a la propagación de la fisura y actuar como ligamentos entre sus caras.

1.4 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD DE FRACTURA

Los métodos para determinar la tenacidad de fractura en los materiales cerámicos no están normalizados. Existen algunos reportados en la literatura que permiten su determinación, pero presentan diferencias en los resultados.

En esta tesis sólo se han utilizado aquellos que se basan en fisuras superficiales, como el método tradicional de indentación, que permite determinar la tenacidad directamente a partir de la longitud de las fisuras obtenidas por la indentación (IM); así como el método de la rotura por flexión de la muestra indentada (ISB), y el método de flexión con una fisura superficial (SCF). A continuación se describen en detalle.

1.4.1 Ensayo de microfractura por indentación (IM)

La técnica de indentación es muy utilizada para el estudio de la tenacidad de materiales cerámicos, porque la morfología y dimensiones de las fisuras permite obtener información cuantitativa sobre la tenacidad de fractura. Además, precisa de pequeñas cantidades de material y poca preparación de las muestras. La tenacidad se puede calcular directamente, a partir de las longitudes de las fisuras, utilizando algunos modelos desarrollados en la literatura [32].

Este método consiste en el contacto de un impresor duro y puntiagudo con el material, dejando una huella residual, característica de los procesos de deformación irreversible. Esta deformación genera un campo de tensiones residuales de tracción; debido a la deformación irreversible de la zona debajo del contacto ("zona plástica"). Las fisuras tienen una morfología y dimensiones conocidas, y crecen debido a las tensiones residuales hasta que se alcance el equilibrio [33].

Un detalle importante a considerar al realizar estos ensayos, es el crecimiento de la fisura debido a la humedad del ambiente (fatiga estática). Este fenómeno falsea los valores de tenacidad y para evitarlo es necesario aislar la muestra durante y después de la indentación, hasta la medición de la longitud de las fisuras.

1.4.2 Formación de las fisuras

La morfología y las dimensiones de las fisuras dependen de la propia tenacidad del material y de la carga aplicada. Para materiales con baja tenacidad las fisuras que se forman están conectadas por debajo de la huella de indentación y tienen un perfil semielíptico (*figura 1.10 a*). Para las muestras con tenacidad relativamente alta se forma un sistema de fisuras radiales de poca profundidad que no están conectadas, denominadas tipo Palmqvist (*figura 1.10 b*). En algunos casos al aplicar cargas muy elevadas se pueden generar en estos materiales fisuras semielípicas [35].

Con penetradores Vickers los dos tipos de fisuras presentan el mismo aspecto en la superficie. Se pueden distinguir empíricamente las fisuras semielípticas de las Palmqvist mediante una relación entre carga aplicada P, y la longitud de la grieta generada c_0, para las semielípticas y l_0 para las Palmqvist.

Para fisuras semielípticas: $c_0=AP^{2/3}$

Para fisuras Palmqvist: $l_0=BP$

donde A y B son constantes relacionadas con la dureza y la tenacidad del material.

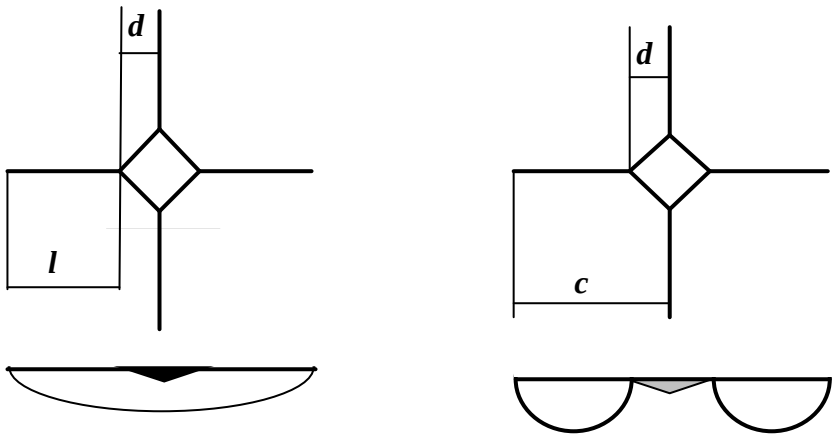


Figura 1.10:.a) Esquema de una fisura semielíptica. b) Esquema de una fisura tipo Palmqvist.

Generalmente se conviene que cuando la relación *c/d* >2 es de tipo semielíptica, y cuando *c/d* <2 es de tipo Plamqvist [37,37]. Esta situación puede ser comprobada para cada caso de carga y material puliendo la probeta y determinando el perfil de la fisura, siendo la mejor forma de determinar el perfil, pero limitaría en parte la facilidad de aplicación del método.

1.4.3 Cálculo de tenacidad por el método IM

Este método consiste en la medición directa de la huella de indentación y las longitudes de las fisuras. La longitud inicial de la fisura permite determinar la tenacidad de fractura K_{IC} si se conoce el factor de intensidad de tensiones residuales K_{res}, cuyo valor depende no solo de la longitud de la fisura, sino también de la dureza y el módulo de elasticidad.

Algunos autores han propuesto expresiones para el cálculo de K_{res} según la morfología de la fisura. Entre las fórmulas mas utilizadas están las de *Antis* [38] y *Laugier* [39], las cuales son válidas para sistemas de grietas semielípticas, y las expresiones de *Niihara* [40] utilizada en los sistemas de fisuras tipo Palmqvist.

1.4.4 Fisuras semielípticas

Las fisuras de indentación tradicionalmente se han considerado que se inician en el proceso de carga, y adquieren su configuración final en la descarga bajo la acción de las tensiones residuales. Estas fisuras fueron analizadas por *Lawn* y *col.* [36], quienes mostraron que en el vidrio se nuclean y se propagan establemente bajo la zona de deformación de la indentación. Se ha planteado por algunos autores que estas grietas comienzan por el fondo de la zona plástica durante el ciclo de carga, y crecen en la descarga hasta la superficie, dejando una grieta semielíptica en la descarga completa.

Recientemente se ha propuesto una teoría por *Cook* y *Pharr* [37], en la que se plantea que la indentación con penetradores Vickers conduce a la generación de una deformación plástica remanente en la superficie. En estos casos se forman las grietas radiales (Palmqvist) desde de la punta del contacto plástico (usualmente de las esquinas del indentador). La morfología final de la grieta es semielíptica, pero no se conoce exactamente la forma que esta configuración de grietas se forma a partir de grietas tipo Palmqvist, la cual puede ser por la propagación la coalescencia de dos grietas radiales por debajo de la zona plástica.

Para este tipo de fisuras, *Anstis* y *col* [38], propusieron la siguiente expresión para el factor de intensidad de tensiones

$$K_{res} = c\,\frac{P}{c^{3/2}} \qquad (1.10)$$

$$c = A\left(\frac{E}{H}\right)^n \qquad (1.11)$$

donde E es el módulo elástico, H la dureza $H=P/2d^2$, siendo d la semidiagonal de la huella, A y n son constantes del material que han sido determinados para varios materiales frágiles (A =0,016 y n =0,5).

Suponiendo que el medio ambiente no interactúa con la extensión de la fisura, es decir, no hay propagación asistida por el medio (EAC), y sustituyendo c por c_0 se obtiene la tenacidad de fractura.

$$K_{IC} = c_0 \frac{P}{c_0^{3/2}} \qquad (1.12)$$

El factor c_0 es una constante que determina el nivel de tensiones residuales justo después del ensayo.

1.4.5 Fisuras Palmqvist

Como se ha planteado las primeras fisuras formadas en la fractura por indentación de materiales frágiles, tienen forma de fisuras Palmqvist. Estas fisuras se inician en la superficie durante el proceso de carga, se extienden radialmente a lo largo del plano medio y permanecen cerradas en la superficie de la muestra. En el proceso de descarga del indentador las grietas crecen en ambas direcciones longitud y profundidad hasta adquirir la forma final.

En los materiales de circona, los cuales son de “alta tenacidad” no se produce la coalescencia de las fisuras, debido a la presencia de una región inaccesible debajo de la impronta y la zona transformada por la indentación. Dependiendo de la carga de

indentación, se pueden producir diferentes formas de fisuras, llegando incluso a perfiles similares a los de las grietas semielípticas.

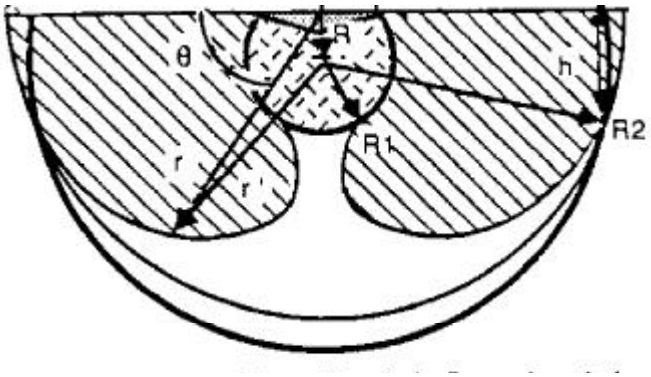


Figura 1.11*:* Representación de la zona transformada después de un indentación.

Cuando la carga de indentación es pequeña se forman grietas radiales, aunque no son simétricas y relativamente profundas. A medida que aumenta la carga de indentación las fisuras crecen, pero su mayor crecimiento es hacia el interior de la muestra, tendiendo a aproximarse entre si, dando lugar a una extraña configuración entre la forma radial y semielíptica, similar a un riñón. Para cargas elevadas, las fisuras se tienden a unir por el fondo, manteniendo una zona inaccesible a la fisura (corazón), de forma aproximadamente esférica y su centro esta situado a una cierta profundidad de la superficie (*figura 1.11*).

Para las fisuras radiales *Niihara* propone una expresión para determinar el factor de intensidad de tensiones, que asimila estas fisuras como semielípticas superficiales, de longitud *l* [40].

$$K_{res} = y \frac{P}{d\sqrt{l}} \qquad (1.13)$$

$$y = C\left(E/H_v\right)^{2/5} \qquad (1.14)$$

donde Hv representa la dureza Vickers del material, Hv =0.927H y C una constante, P la carga de indentación, d la semidiagonal de la huella y l la longitud de las fisuras.

Existe una condición para la aplicación de esta ecuación; las dimensiones de las diagonales y de las fisuras deben tener una relación en el rango $1 \geq d/l \geq 0{,}4$.

K_{IC} se determina a partir de l_0 considerando que no hay crecimiento por efecto de la humedad del medio ambiente, según la ecuación.

$$K_{IC} = y_0 \frac{P}{d\sqrt{l_0}} \qquad (1.15)$$

donde y_0 define las tensiones justo después de aplicar el penetrador.

Inconvenientes del método IM

Este método presenta el inconveniente de que la tenacidad calculada varía con el valor de la carga de indentación. Estos resultados comparados con los obtenidos por otras técnicas de ensayo macroscópicas no tienen siempre buena correspondencia. Incluso a veces existen grandes discrepancias en la tenacidad, determinada por diferentes técnicas.

El campo de transformación inducido por el contacto es el responsable de las discrepancias en la determinación de la tenacidad. Una consecuencia es la superposición del campo de transformación (compresión) en el campo de tensión de la indentación (tracción), introduciéndose un nuevo umbral en el proceso de agrietamiento. Además del umbral de carga necesaria para la iniciación de la grieta, hay una segunda carga umbral necesaria mayor para la formación de grietas bien desarrolladas, que define un rango de cargas de indentación donde las grietas permanecen atrapadas en el campo de la transformación.

Las fisuras de indentación presentan cuatro regiones de agrietamiento [45].

1-Para cargas muy bajas no surgen fisuras porque no se ha alcanzado el umbral de fractura.

2-Para cargas superiores se producen fisuras muy cortas, aunque no surgen necesariamente de todas las esquinas de la impresión, estas grietas quedan atrapadas por la zona transformada ($l < d/2$) "fisuras atrapadas".

3-Para cargas más grandes se supera el segundo umbral donde algunas fisuras son más grandes que la zona transformada ($l > d/2$) "fisuras bien desarrolladas", aunque no todas las fisuras de las esquinas de la impresión superan esta zona, esta región es conocida como "escape".

4-Cuando las cargas son más altas se obtienen todas las fisuras mayores que la zona transformada, es decir, fisuras "bien desarrolladas".

Para la aplicación de las ecuaciones de cálculo propuestas en la literatura hay que obtener fisuras bien desarrolladas, las cuales sólo se obtienen para cargas de indentación muy grandes, en materiales muy transformables y de alta tenacidad.

Modelo para el cálculo de la tenacidad considerando la zona transformada por la indentación

Cuando un material cerámico de base circona es muy transformable, la extensión de la grieta no queda solamente determinada por el campo residual elástico, sino que también debe considerarse el campo de tensiones residuales de compresión, generado por la transformación martensítica inducida por el contacto de la pirámide Vickers sobre el material. *Cook* y *col.* [45] han desarrollado un modelo donde consideran este efecto, el cual predice el fenómeno de las grietas atrapadas en los puntos cercanos a la impronta

dentro de la zona transformada. Incluso puede llegar a ocurrir que la grieta no se extienda en absoluto a partir de los vértices de la impronta.

Por lo tanto, para el cálculo de la tenacidad de fractura se emplean las expresiones propuestas por *Cook* y *col.* [46], considerando el efecto de las fisuras atrapadas por la zona transformada. Este modelo (*figura 1.12*) considera dos campos de tensiones, los cuales mantienen una similitud geométrica con la indentación, obteniéndose dos factores de tensiones superpuestos, K_r y K_t.

El factor de intensidad de tensiones total, *K(c)* viene dado por:

$$K(c) = K_r(c) + K_t(c) \qquad (1.16)$$

El factor K_t se deriva de la tensión de compresión inducida por la transformación localizada, s_t, en una extensión de *b* a partir de la punta de la impronta. En todos los casos se suponen que las dimensiones *s* y *b* son proporcionales a *a*, de manera que los cocientes *s/a* y *b/a* son independientes de la carga.

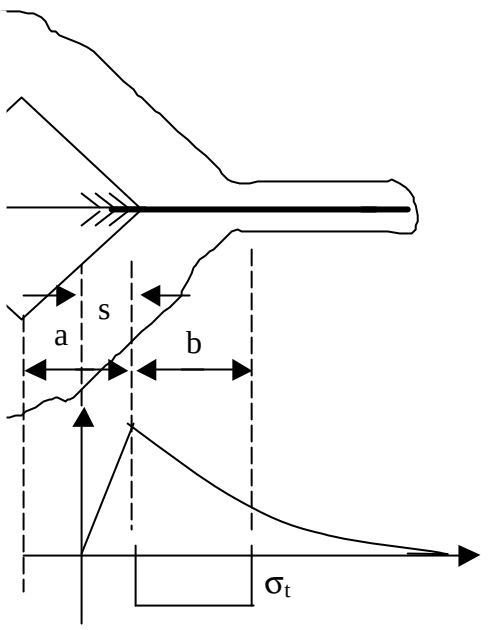


***Figura 1.12*:** Representación de las regiones de tracción y compresión alrededor de la indentación.

Por otra parte, el factor K_r es el originado por la tensión residual, producto del desajuste entre la zona de deformación inelástica y la zona circundante. El interior de la zona de contacto es compresiva, pero a una distancia s del borde pasa a ser de tracción y aumenta rápidamente hasta alcanzar su valor máximo en éste. Luego disminuye con la distancia al origen de la fisura, o sea, la grieta se extiende en un campo de tensiones monotónicamente decreciente.

Estas expresiones para los dos términos, K_r y K_t, pueden escribirse como [183]:

$$K_r = \left(Ha^{1/2} \right) f_r \left(C, a_R, S \right) \tag{1.17}$$

$$C = c/a \tag{1.18}$$

$$S = s/a \tag{1.19}$$

La amplitud de la tensión residual es reducida a una variable adimensional, la cual es dependiente de la dureza.

$$s_R = a_R H \tag{1.20}$$

De forma similar el factor de intensidad de tensiones debido a la transformación puede expresarse según:

$$K_t = \left(Ha^{1/2} \right) f_t \left(C, a_t, S, B \right) \tag{1.21}$$

$$B = b/a \tag{1.22}$$

$$s_t = a_t H \tag{1.23}$$

El parámetro c es la longitud de la fisura a partir del borde de la indentación, y s es la longitud de la zona de tracción dentro de la huella de indentación, frecuentemente se considera s igual a la longitud de la fisura en esta zona.

El término f_r de las tensiones residuales de indentación se calcula por la siguiente expresión, y se consideran las tensiones residuales tanto dentro como fuera de la zona de deformación plástica.

$$f_r = f_r^{outer} + f_r^{inner}$$

$$\left.\begin{aligned} f_r^{outer} &= \frac{2y\,a_R}{p} C^{1/2} S^3 \left[\frac{\left(C^2 - S^2\right)^{1/2}}{2C^2 S^2} + \frac{1}{2C^3} \ln\left(\frac{C + \left(C^2 - S^2\right)^{1/2}}{S} \right) \right] \\ &\qquad (C > S) \end{aligned}\right\} \quad (1.24)$$

$$f_r^{outer} = \frac{y\,a_R S}{p C^{1/2}} \qquad (C \to \infty) \qquad (1.25)$$

El término de las tensiones residuales dentro de la zona plástica se calcula por las siguientes ecuaciones.

$$f_r^{inner} = \frac{2y\,a_R}{p} \frac{C^{3/2}}{S} \qquad (0 \le C < S) \qquad (1.26)$$

$$f_r^{inner} = \frac{2y\,a_R}{p} \frac{C^{3/2}}{S} \left[1 - \left(1 - S^2 / C^2 \right)^{1/2} \right] \qquad (C > S) \qquad (1.27)$$

El término f_t del factor de intensidad de tensiones de transformación se calcula teniendo en cuenta la relación entre la longitud de la fisura y la zona transformada por la indentación mediante las expresiones siguientes

$$f_t = \frac{2y\,a_T}{p} C^{1/2} \left[sen^{-1}\left(\frac{S+B}{C}\right) - sen^{-1}\left(\frac{S}{C}\right) \right] \quad (C > S+B) \qquad (1.28)$$

$$f_t = 0 \quad (0 \le C \le S) \qquad (1.29)$$

$$f_t = \frac{2y\,a_T B}{pC^{1/2}} \quad (C \to \infty) \qquad (1.30)$$

1.4.6 Cálculo de tenacidad por el método IBS (Indentation Bending Strength)

Este método determina la tenacidad de fractura mediante un ensayo de flexión, de una probeta que presenta fisuras de indentación. El valor del factor de intensidad de tensiones, K_{tot}, es la suma de dos términos, uno debido a las tensiones residuales de indentación, K_{res}, y otro correspondiente a la carga aplicada por el ensayo, K_{apl}, (expresión 1.32).

$$K_{tot} = K_{apl} + K_{res} \qquad (1.31)$$

$$K_{apl} = Y s_{apl} \sqrt{c} \qquad (1.32)$$

donde s_{apl} es la tensión aplicada, c es la longitud de la fisura; e Y es un parámetro adimensional que depende de la geometría de la fisura, y se calcula utilizando las expresiones desarrolladas por *Newman y Raju* [48] teniendo en cuenta la relación entre la profundidad y la longitud de la fisura.

En la *figura 1.13* se representa la ecuación 1.31, donde se aprecia que inicialmente la fisura crece de forma estable, porque el valor de K_{tot} es decreciente aunque superior a K_{IC}, hasta un valor mínimo, correspondiente a una longitud de fisura de c_m. A partir de

esta longitud K_{tot} aumenta a medida que la fisura crece, y se produce la fractura del material [47].

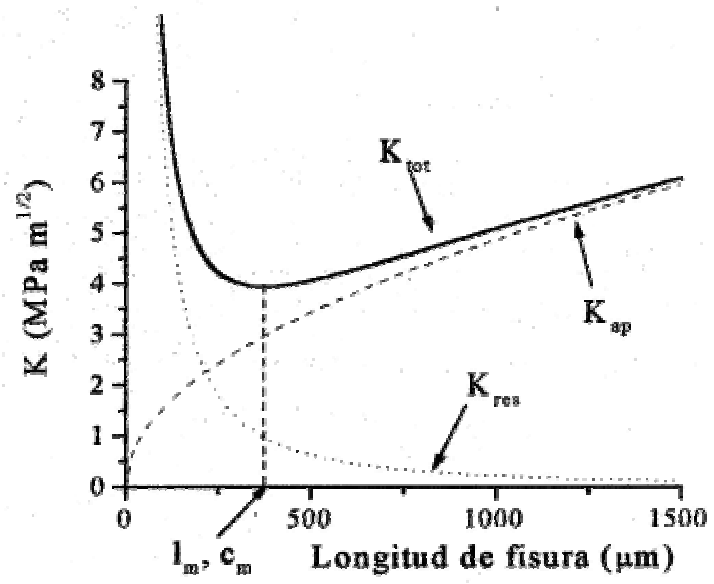


***Figura 1.13*:** Evolución de K_{tot} para una fisura semielíptica en función de la longitud de la fisura

El cálculo de la tenacidad, K_{IC}, se realiza a partir de la resistencia a rotura de probetas indentadas. Además, para que el ensayo sea válido, no puede haber crecimiento subcrítico por influencia del medio ambiente de las fisuras de indentación antes del ensayo, y la velocidad de aplicación de la carga debe ser lo suficientemente alta, para evitar este fenómeno durante el ensayo.

1.4.7 Ensayo de tenacidad de fisura superficial (SCF)

El método *SCF* (surface crack on flexure) consiste en un ensayo de flexión de muestras que contienen una fisura superficial de perfil semielíptico. Es uno de los métodos más fiables, cuyos resultados son aplicables a componentes cerámicos, porque las fisuras son pequeñas y su morfología se asemeja a los defectos naturales.

Las fisuras superficiales pueden ser introducidas por un indentador Vickers, pero es necesario eliminar las tensiones residuales de transformación, así como las ocasionadas por la zona deformada debajo de la impronta. Para esto es necesario seguir una metodología frecuentemente utilizada, y cuyos pasos son los siguientes.

1- Introducción de una fisura de indentación. Para obtener una fisura de mayor profundidad, se inclina la muestra con respecto al eje del penetrador, siendo las fisuras mayores en una dirección que en otras [50] (*figura 1.14 a*).

2- Se elimina una capa superficial, con el objetivo de tener en la muestra sólo la fisura mayor.

3- En los materiales de circona se realiza un recocido para eliminar las tensiones residuales, introducidas por la deformación plástica y la transformación de fases ocasionada por la indentación y el pulido. El recocido se realiza a una temperatura que permita revertir la transformación martensítica [51,52], pero no tan alta que se unan (resintericen) las caras de la fisuras [53].

4- Fractura de las muestras por flexión, determinándose las dimensiones finales de la fisura. Para determinar la tenacidad de fractura se emplea la expresión 1.26.

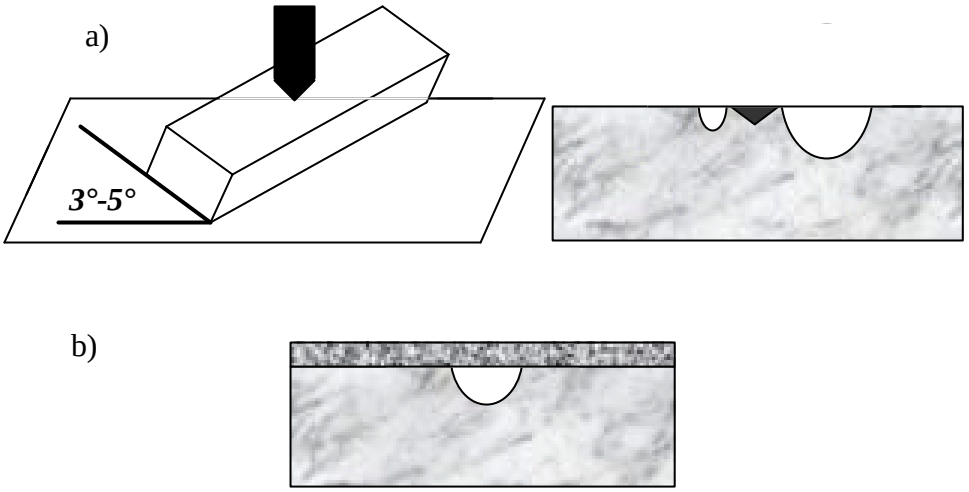


Figura 1.14: a) Fisuras de una indentación oblicua. b) Esquema de la muestra con la fisura superficial semielíptica.

1.5 MECANIZADO DE MATERIALES CERÁMICOS

En la fabricación de componentes de materiales cerámicos frecuentemente se emplea el proceso de desbaste abrasivo, el cual permite obtener la precisión necesaria en las dimensiones finales de la pieza. Estos procesos de mecanizado pueden influir en las propiedades mecánicas, porque se pueden inducir tensiones residuales y defectos en la capa superficial. Los resultados de estos procesos son sólo parcialmente predecibles en muchos casos, porque se ha estudiado muy poco su influencia en las propiedades de materiales cerámicos.

En la literatura se han reportado algunos trabajos sobre la influencia del mecanizado en la resistencia a la fractura en Al_2O_3, SiC y Si_3N_4 y ZrO_2 [63-66]. Generalmente la resistencia a la fractura aumenta debido a que las tensiones residuales superficiales son de compresión, y a que los defectos inducidos por el mecanizado son menores que los naturales. Pero también el mecanizado puede aumentar el daño en la capa superficial, y, por tanto, disminuir la resistencia [65].

En las aleaciones de circona Ce-TZP y Mg-PSZ [63,66] se produce la transformación de fase *t-m*, y se ha reportado que como consecuencia aumentan las tensiones de compresión. Se ha determinado que la cantidad de fase transformada en Ce-TZP, la cual aumenta con la velocidad de desplazamiento durante el rectificado hasta alcanzar un máximo para valores relativamente pequeños, y presenta una caída suave a medida que aumenta este parámetro. Sin embargo, sólo en los materiales de mayor tamaño de grano la resistencia aumenta de forma apreciable para la mayor cantidad de fase transformada [66].

Por otra parte, se ha reportado que la composición de las tensiones de mecanizado tiene gran influencia en la magnitud de las tensiones de compresión en la capa superficial. El incremento de las tensiones de cizalla y de la velocidad de corte reducen el espesor de las virutas y por tanto la fuerza de desbaste [70,71], lo que trae como consecuencia un

aumento de las tensiones de compresión en la capa más cercana a la superficie [63]. El daño superficial aumenta en estos materiales cuando los parámetros de mecanizados son muy severos, pero en los materiales de circona no decrece la resistencia porque las tensiones de compresión compensan el aumento del daño superficial.

1.5.1 Proceso de rectificado

El proceso de desbaste abrasivo más utilizado es el rectificado (*figura 1.15*), en donde las tensiones predominantes son las hidrostáticas, y las tensiones de cizalla son relativamente pequeñas. Los factores que influyen en la calidad de la superficie, son la dureza del material, tipo de herramienta, relación de desplazamiento, rigidez de la máquina, el empleo de lubricantes y su limpieza.

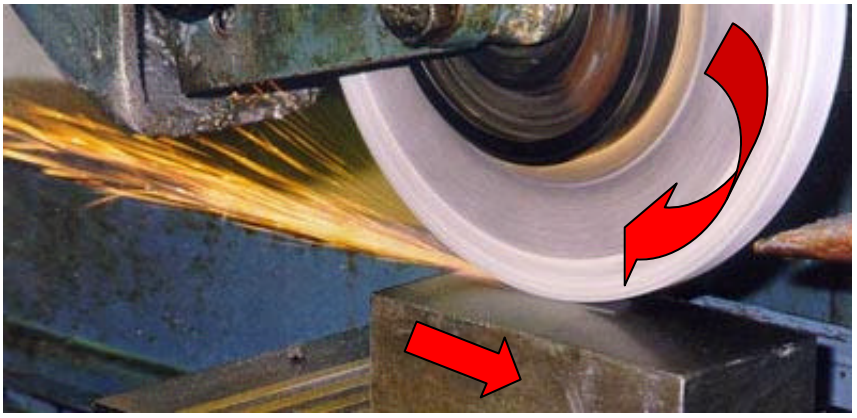


Figura 1.15: Foto del proceso de rectificado plano.

1.5.2 Desbaste plano

El proceso de desbaste plano es similar a los procesos de "lapping" (desbaste con partículas abrasivas en suspensión), pero en este caso el abrasivo está fijo a la muela, (*figura 1.16*). Se pueden obtener superficies planas y paralelas, con acabados que permiten obtener buenas tolerancias dimensionales.

Las operaciones de mecanizado por este proceso son bastante fáciles, y su costo es menor que el proceso de rectificado, como resultado de una mayor producción y menor tiempo de proceso. Tiene como característica que la tensión hidrostática es pequeña comparada con las tensiones de cizalla, lo que ocasiona menor daño subsuperficial.

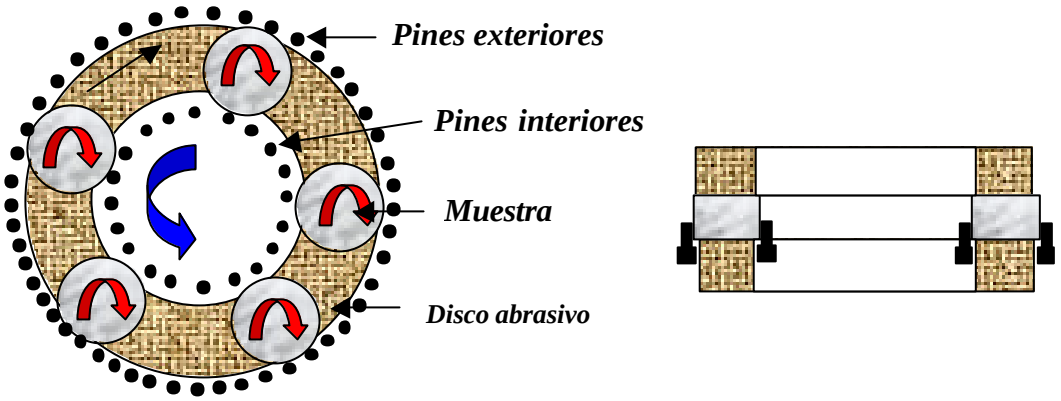


Figura 1.16: Esquema del desbaste plano de cerámicas técnicas

Entre los inconvenientes de este proceso está el desgaste de las muelas, debido a la alta resistencia de los enlaces covalentes del material mecanizado; por lo que es necesario aplicar fuerzas de mecanizado elevadas, ocasionando un desgaste mayor de los útiles de corte y a su vez daño superficial en el material de trabajo. Estas dificultades han sido superadas con el empleo de útiles de mecanizado con mayor resistencia de las partículas de diamante, mejor conductividad térmica y mejor resistencia al desgaste [53].

1.5.3 Caracterización de la superficie mecanizada, tensiones residuales y daño superficial

En los materiales cerámicos mecanizados se pueden distinguir dos regiones fundamentales. La primera región es una capa fina a_p, donde se produce la deformación microplástica (dislocaciones, maclas y bandas de cizalladura) [65,66], la cual origina tensiones residuales (*figura 1.17*).

Por su parte, la microdeformación plástica ocasiona un incremento del volumen en la capa superficial, e impiden la recuperación de la deformación elástica originando las tensiones residuales. Pero no influyen de forma importante en las propiedades mecánicas. Por tanto, si las tensiones térmicas son despreciables, el estado tensional en esta capa debe ser de compresión.

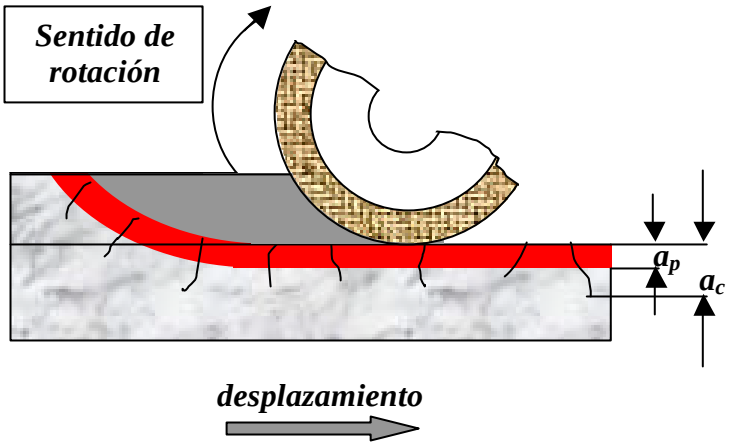


Figura 1.17: Esquema del efecto del rectificado en la superficie del material.

La segunda región es una capa subsuperficial a_c (*figura 1.17*), donde se pueden formar micro y macrogrietas. Las macrogrietas pueden ser de dos tipos, radiales y laterales, donde las más importantes para la resistencia mecánica son las radiales [67].

Los defectos inducidos por el desbaste final suelen ser menores que los defectos naturales presentes en el material [66]. Sin embargo, las tensiones residuales en la superficie pueden afectar a los defectos superficiales de tal manera que aumente la resistencia a su extensión bajo cargas aplicadas [69-71].

1.6 TRANSFORMACIÓN DE FASES EN LOS MATERIALES DE CIRCONA DEBIDO A LOS PROCESOS DE MECANIZADO

Las tensiones de mecanizado no producen transformación de fases en la mayoría de los materiales. Las transformaciones reportadas en varios materiales metálicos, no se deben a las tensiones de contacto entre la herramienta y el material, sino a los cambios de temperatura durante el proceso. Sin embargo los materiales cerámicos de circona se pueden transformar de forma atérmica, debido a las tensiones de mecanizado [84,85].

Los parámetros más importantes son la microestructura del material (tamaño de grano), que condiciona su transformabilidad durante el proceso, y la composición de tensiones de mecanizado (hidrostáticas o de cizalla), las cuales pueden ser de contacto simple o cíclicas. Estas tensiones pueden inducir las transformaciones de fase de tetragonal a monoclínica *t® m*, de fase tetragonal a romboédrica *t® r*, y, en algunos casos, la formación de textura por el cambio de los dominios ferroelásticos.

1.6.1 Transformación de fase de tetragonal a monoclínico

La transformación de fase de tetragonal a monoclínica, puede ocurrir cuando las tensiones predominantes del proceso son las hidrostáticas, además del efecto del enfriamiento y la profundidad de corte [86]. Esta transformación trae como consecuencia un aumento de volumen entre 3 y 5%, produciéndose una capa de compresión en la superficie. La profundidad de la capa transformada, depende de la

magnitud de la tensión aplicada, y la tensión crítica requerida para la transformación [87].

Estos procesos sólo inducen la transformación de algunos granos, la cual se produce de forma autocalítica, formándose variantes de fase monoclínica dentro de los granos transformados [88]. Este tipo de transformación produce una textura, donde la fase monoclínica está fuertemente orientada en direcciones preferenciales. Además, se produce una gran deformación de cizalla denominada "Plasticidad inducida por la transformación".

1.6.2 Transformación de fases de Tetragonal a Romboédrica

En los materiales de base circona existen observaciones contradictorias sobre la existencia de fase romboédrica, como resultado de la transformación tanto a partir de la fase cúbica como de la fase tetragonal en circonas desbastadas [89,90]. De forma general, esta fase procede de la transformación cúbica→ romboédrica, es decir cuando la proporción de fase cúbica es alta. Pero también otros investigadores han observado su formación en cerámicas Y-TZP después del desbaste [91] cuando la presión hidrostática es pequeña y las tensiones predominantes son de cizalla [92].

En difracción de rayos X esta fase presenta el rasgo característico de la aparición de un máximo de la intensidad del pico $(111)_r$ en la posición muy cercana a la del pico (111) de la fase tetragonal con un ángulo apenas inferior $2q$ =29,8°, lo que lleva consigo una pérdida de la simetría del pico tetragonal. La estructura del cristal de la circona romboédrica es considerada una distorsión de la celda de la fluorita a lo largo de una dirección específica *[111]*. El volumen de la celda de esta fase es un 2,5% mayor que la cúbica original [90]. Por lo tanto, su presencia en la superficie ocasiona tensiones residuales de compresión.

También se ha propuesto que la fase romboédrica es intermedia en la transformación *t-m*, porque después de un ataque químico con ácido sulfúrico se ha observado que aumenta la cantidad de fase monoclínica, sugiriendo la posible coexistencia de ambas en las superficies mecanizadas [92].

La estabilidad de la fase romboédrica depende de la temperatura. Por debajo de la temperatura A_f, se produce la transformación romboédrica a monoclínica [94], y cuando la temperatura es superior a A_f se transforma a fase tetragonal.

1.6.3 Formación de textura

Recientemente se ha reportado el fenómeno de la formación de textura en la capa superficial de los materiales cerámicos Ce-TZP e Y-TZP mecanizados. Este fenómeno consiste en la orientación preferencial de las fases tetragonal y monoclínica, la cual es favorable para minimizar la energía de deformación elástica [85].

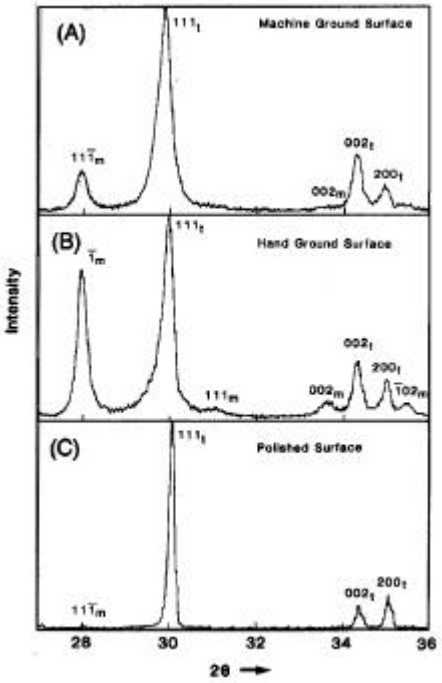


Figura 1.18: Variación de la cantidad de fase monoclínica de muestras pulidas y desbastadas a mano y otras desbastadas a máquina.

Para la formación de esta textura han sido propuestas varias hipótesis. Entre ellas están el cambio de los dominios ferroelásticos y la formación de variantes de la fase tetragonal por transformación reversible [96].

El cambio de los dominios ferroelásticos se ha descubierto recientemente como un mecanismo de aumento de tenacidad. Este fenómeno es similar al de ferromagnetismo y ferroelectricidad, y se caracteriza por la reorientación de los dominios de deformación por la tensión aplicada y la existencia de una deformación local permanente. En el caso de una indentación u otra forma de deformación de la circona tetragonal, algunas celdas unidades se orientan con su eje *c* paralelo a la componente principal del campo de la tensión, de tal forma que su eje *c* se convierta en el eje *a* [97,99].

Entre las hipótesis más importantes está la propuesta por *Swain y Hannink* [103], la cual plantea que la textura es introducida por una transformación reversible $t \rightarrow m \rightarrow t$, considerando que la transformación $t \rightarrow m$ ocurre en algunos granos por la tensión de mecanizado. Por otra parte, la temperatura durante el proceso de mecanizado puede superar a A_f en algunos puntos de la superficie, ocasionando la transformación de $m \rightarrow t$.

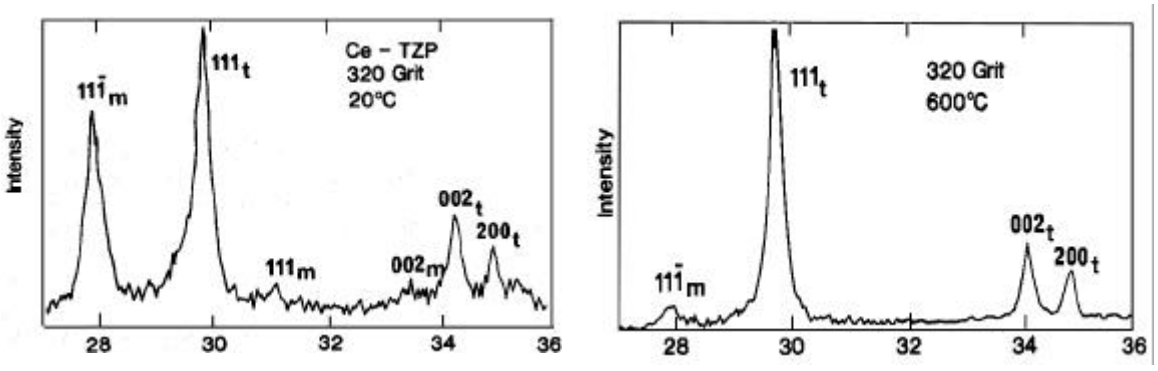


Figura 1.19: Difractograma de muestras 12Ce-TZP a.) Desbastadas a 20°C
b.) desbastada a 600°C

Estos autores se basaron en los resultados de desbaste manual y mecanizado, demostrando que las muestras desbastadas manualmente presentan mayor cantidad de

fase monoclínica que las mecanizadas, *figura 1.18* En ambos casos, se invierte la relación de intensidad de los picos (200)/(002), debido a la formación de variantes de fase tetragonal.

Según estos autores las variantes de fase tetragonal observada en las muestras desbastadas se forman por la transformación reversible. Se originan de las variantes de fase monoclínica durante la transformación directa *t-m*, y se mantienen después de la transformación inversa *m-t*. La transformación inversa se produce por el incremento de la temperatura durante el proceso de mecanizado, de forma similar a las muestras mecanizadas a altas temperaturas (*figura 1.19 b*), en cuyo caso también se mantiene la textura.

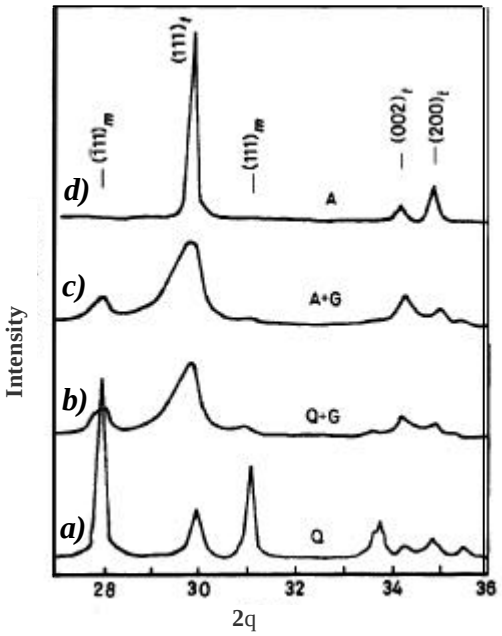


Figura 1.20: Difractograma de muestras a.) Enfriadas en nitrógeno líquido
b.) Enfriadas en nitrógeno líquido y desbastada
c.) Recocida y desbastada
d.) Recocida

La hipótesis propuesta por *Hai-Yan* [96, 106, 107], plantea que la reorientación de las variantes de la fase tetragonal ocurre por la transformación *t-m*, durante la

transformación reversible. Además plantea que la transformación *m® t* no es necesariamente por efecto de la temperatura, sino que las tensiones de desbaste pueden producir ambas transformaciones de forma cíclica [96].

Según *Hai-Yan* la transformación reversible se produce en estos materiales por las tensiones de mecanizado, donde tanto las muestras tetragonales como aquellas con cantidades apreciables de fase monoclínica, presentan la misma composición de fases después del mecanizado. Esta hipótesis se fundamenta en los resultados mostrados en la *figura 1.20*, donde se observa que la cantidad de fases es similar (A+G, Q+G), después del mecanizado (G) de muestras tetragonales (A), así como aquellas enfriadas en nitrógeno líquido desde alta temperatura con un 70% de fase monoclínica (Q).

Por otra parte también Hai-Yan [96, 107], demostró que la relación de intensidad de los picos *(200)/(002*) se invierte proporcionalmente a la transformabilidad, como sucede en los materiales dopados con Ceria (C) e Ytria (Y) (parte izquierda de la *figura 1.21*). Sin embargo, este fenómeno no ocurre cuando se inhibe la transformación de fase en estos materiales C`y CY`, mediante un tratamiento de reducción (parte derecha de la *figura 1.21*). Estos resultados confirman que la textura se produce por la transformación martensítica.

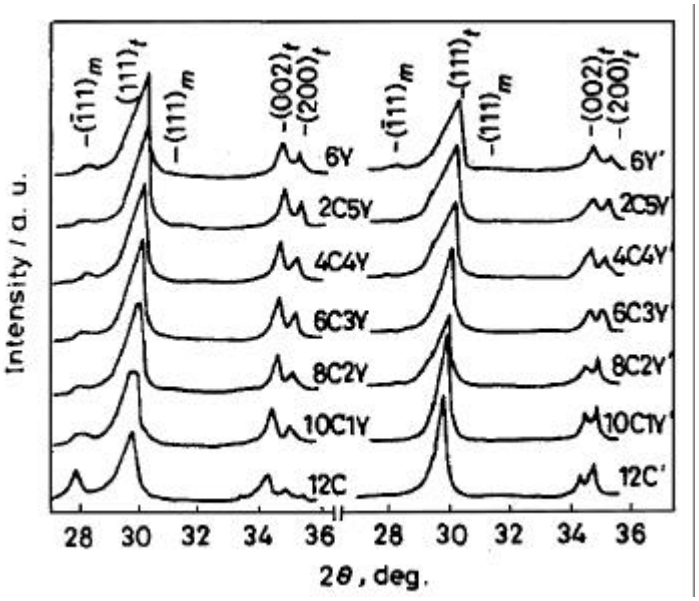


Figura 1.21: Difractograma de muestras desbastadas, las muestras de la derecha han sido tratadas en carbón vegetal para disminuir la transformabilidad (reducción).

1.7 MEDICIÓN DE TENSIONES RESIDUALES SUPERFICIALES

La mayoría de las técnicas de medición de tensiones residuales miden las deformaciones, y las tensiones se calculan utilizando las propiedades del material, tales como módulo de Young, E, y la relación de Poisson, n. Frecuentemente sólo se cita un valor de tensión, y son asumidas como una distribución constante dentro del volumen medido, tanto en el plano de la superficie como a través de la profundidad de la capa de tensiones.

Para la determinación de las tensiones residuales en cerámicas, han sido desarrollados varios métodos, siendo los más utilizados entre los métodos destructivos, el ensayo de tenacidad por indentación. Además se han utilizado los no destructivos como la difracción de rayos X, y los semidestructivos, entre los que se encuentra el método que consiste en eliminar capas y realizar la medición por difracción de rayos X.

1.7.1 Técnica de difracción de rayos X para la determinación de tensiones residuales

La difracción de rayos X determina las tensiones residuales por los cambios en la distancia interplanar de la red cristalina, de su valor inicial libre de tensiones a una nueva que corresponde a la magnitud de las tensiones residuales; por tanto, esta técnica mide las macrotensiones elásticas. Cuando la deformación excede el límite elástico, ocurren dentro de los granos movimientos de dislocaciones y disrupción de la red cristalina; ocasionando las microtensiones plásticas, pero éstas no influyen en las macrotensiones elásticas. Las tensiones residuales son resultado de las deformaciones plásticas no uniformes, porque las macrotensiones elásticas permanecen después de la microdeformación plástica [114].

1.7.2 Método del sen^{2}y

El método más utilizado para la determinación de tensiones residuales es el de Sen$^2 y$, el cual determina la distribución de la deformación de la red cristalina en una fina capa superficial. La principal ventaja de este método, considerando que requiere de un tiempo adicional para la colección de datos, es el establecimiento de la linealidad de la distancia interplanar *d* en función de $sen^2 y$, lo que mejora la precisión sobre la técnica de dos ángulos [101].

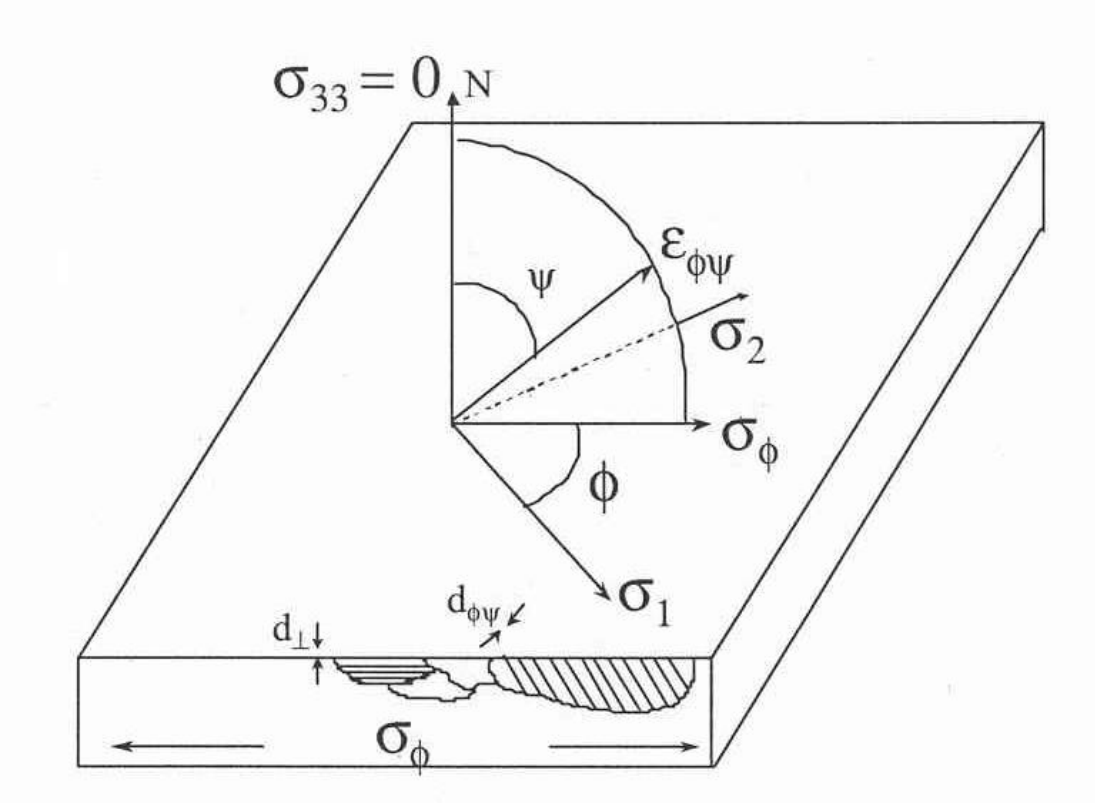


Figura 1.22: Orientación de las componentes de la deformación

Las deformaciones de la red cristalina se miden en un plano macroscópico, dado por la superficie normal *N* y s_f, en diferentes direcciones *y* (ángulo entre la normal de la muestra y la normal del plano de difracción) como se observa en la *figura 1.22*.

Utilizando uno de los picos característicos del espectro, se calculan las distancias interplanares d_{fy}, generalmente a ángulos de Bragg $(2q)_{fy}$ lo más altos posibles.

Los valores de las distancias interplanares d_{fy} (muestra con tensiones residuales), o la posición angular $2q$, se grafican en función de $\text{Sen}^2 y$. Si esta relación es una función lineal, y el intercepto de $\text{sen}^2 y = 0$ es igual a d_0 (distancia interplanar de la red sin tensiones), la tensión superficial, s_f, (promedio aritmético de las tensiones en la dirección fy) se puede calcular de la pendiente de la línea por la siguiente expresión.

$$s_f = \left(\frac{E}{1+n}\right)_{(hkl)} \frac{1}{d_0}\left(\frac{\partial d_{fy}}{\partial sen^2 y}\right) \qquad (1.33)$$

donde n y E son las constantes elásticas en la direcciones cristalográficas normales a las distancias interplanares (hkl), en las cuales se miden las deformaciones [97-99].

Generalmente se desconoce el valor de d_0, pero como las tensiones s_1 y s_2 son muy inferiores al módulo de elasticidad E (≈0,1%), y la distancia interplanar d_{fy} no difiere mucho de d_0, se puede utilizar el valor del parámetro de red con tensiones residuales obteniéndose un valor muy cercano a la tensión residual.

1.7.3 Determinación de las tensiones principales

Las tensiones principales s_1 y s_2 no son más que un promedio de las tensiones residuales en los planos paralelos a la superficie (*figura 1.22*). Se calculan en aquellos componentes cuyos estados tensionales pueden influir en la propagación de fisuras en estas direcciones. Para su determinación se considera que la deformación e_{33} no es cero, debido a la contracción de la relación de Poisson por las tensiones s_1 y s_2, teniendo éstas signo contrario a los valores de deformación e_{33}, y están relacionadas por la siguiente expresión:

$$e_{33} = -n\left(e_1 + e_2\right) = -\frac{n}{E}\left(s_1 + s_2\right) \qquad (1.34)$$

La determinación de las magnitudes de estas tensiones se realiza mediante mediciones en las direcciones f, f - 60°, f + 60° (*figura 1.22*). Aunque estas direcciones principales pueden ser deducidas del proceso tecnológico que produce las tensiones [110].

1.7.4 Determinación de las tensiones subsuperficiales

Para determinar el gradiente de tensiones en la región subsuperficial, ha sido propuesto un método que consiste en variar la profundidad de penetración de los rayos X en cada medición [114]. Tiene la limitante de que la penetración dentro del material es muy pequeña, pero comúnmente el espesor de la capa de tensiones ocasionada por los procesos de mecanizado es de este orden de penetración.

La penetración de la radiación dentro del material es atenuada exponencialmente; por tanto, la intensidad de la radiación penetrante está dada por la siguiente expresión:

$$I\left(x\right) = I_0 e^{-mx} \qquad (1.35)$$

donde $I(x)$ es la intensidad difractada, I_0 es la intensidad inicial, m el coeficiente de absorción lineal, y x la profundidad de penetración.

Las mediciones se realizan a un número determinado de profundidades, variando la penetración de la radiación, lo que permite definir el gradiente de tensiones en la capa superficial.

Otro método para determinar las tensiones residuales es el que elimina el material de la superficie por métodos que no deformen la superficie ni introduzcan tensiones residuales adicionales. La medición de la deformación por difracción de rayos X, se debe hacer con

una incidencia rasante (poca penetración), para obtener los valores de tensión en la capa más externa, definiéndose el gradiente de tensiones en la capa superficial.

Cuando se realiza la eliminación de capas para determinar el perfil de las tensiones residuales, es importante considerar una redistribución, o relajación de las tensiones residuales expuestas en la superficie, particularmente si el componente es fino [116].

1.7.5 Cálculo de las tensiones residuales por el método de indentación Vickers

Este método consiste en comparar la tenacidad de muestras con tensiones residuales (tenacidad aparente), con otras muestras sin tensiones. Permite calcular las tensiones residuales principales, asumiendo determinadas distribuciones de tensiones, y relaciones entre espesores de capa y profundidad de las fisuras.

Se considera que el cambio de la tenacidad (tenacidad aparente), se debe a la presencia de las tensiones residuales en la superficie.

$$K_{IC}^{A} = K_{IC} + K_{\sup} \qquad (1.36)$$

donde K_{IC}^{A} es la tenacidad de fractura aparente debido a la presencia de las tensiones residuales, K_{IC} es la tenacidad de fractura obtenida de una muestra sin tensiones residuales y K_{sup} es la tensión residual en la capa superficial, que se puede determinar por la expresión siguiente.

$$K_{\sup} = F s \sqrt{c} \qquad (1.37)$$

donde F es un factor que depende de la distribución de tensiones, s_{sup} es la tensión residual principal en una dirección, y c la longitud o profundidad de la fisura.

1.8 RESISTENCIA AL CONTACTO DE CERÁMICAS

Un tema importante en los materiales cerámicos es su resistencia al daño por contacto. Al aplicar una carga que supere el valor crítico sufren un daño irreversible que puede comprometer su vida útil. La naturaleza de este daño cambia fundamentalmente con la microestructura de la cerámica. Pasa de ser un agrietamiento cónico bien definido (microestructura de grano fino), a un daño subsuperficial difuso (microestructura de granos más grandes).

El daño ocasionado influye en un ancho rango de propiedades mecánicas, tales como resistencia, tenacidad, y desgaste. Este daño puede ser un factor importante para muchos componentes estructurales [120,121], especialmente cojinetes y componentes de motores, tanto en cerámicas monolíticas como en recubrimientos.

1.8.1 Modos de fallo en cerámicas

En las cerámicas policristalinas de grano fino, la fractura comienza por una grieta en forma de anillo en la superficie fuera de la zona de contacto elástico. A una carga crítica empieza a propagarse hacia dentro, en un modesto campo de tensiones de tracción estable, con una configuración de un cono truncado (*figura 1.23*) [122].

Los materiales cerámicos de granos más grandes no presentan fractura por contacto Hertziano, y en su lugar se desarrolla una zona de deformación cuasiplástica, en la región de fuertes tensiones de compresión debajo del contacto (*figura 1.23*). Esta región de deformación macroscópica se parece a la zona plástica que se presenta en los metales; sin embargo, el daño microscópico consiste en una serie de grietas de deslizamiento, en los planos más débiles dentro de la microestructura [132], activadas por tensiones de cizalla [128,131-133,136]. A cargas de contacto mayores se inician

microgrietas secundarias en los límites de grano, dentro de la zona de deformación cuasi-plástica.

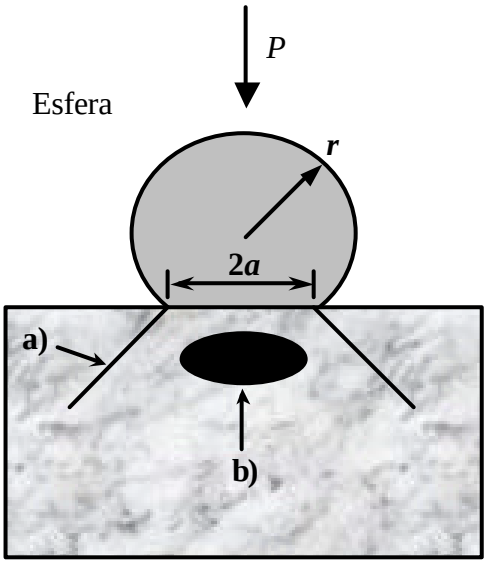


***Figura 1.23**:* Los dos modos de fallo por indentación:

a) Fallo por cono de fractura, Modo frágil

b) Fallo por microdaño, Modo cuasi-plástico

Este daño cuasiplástico consta de dos elementos básicos (*figura 1.24*)

- ***formación de grietas sobre las cuales actúa modo II***, con fricción entre sus caras, y que se forman en granos débiles o en los bordes de grano.

- ***microgrietas, "Wing cracks" de modo I***, que se inician en los extremos del defecto a un ángulo definido.

Las zonas daño cuasiplástico permanecen constreñidas por debajo del punto de contacto, y la intensidad del daño se puede incrementar por la presencia de plaquetas de fases con intercaras débiles [141,142] o poros [143].

La longitud de las microgrietas está determinada por el tamaño de grano, que limita la longitud del defecto. Se asume que éstas propagan a lo largo de los límites de granos constreñidos u otras fases débiles, en modo I, y son altamente estables en su evolución, propagándose durante la descarga, debido a la naturaleza compresiva del campo sub-superficial.

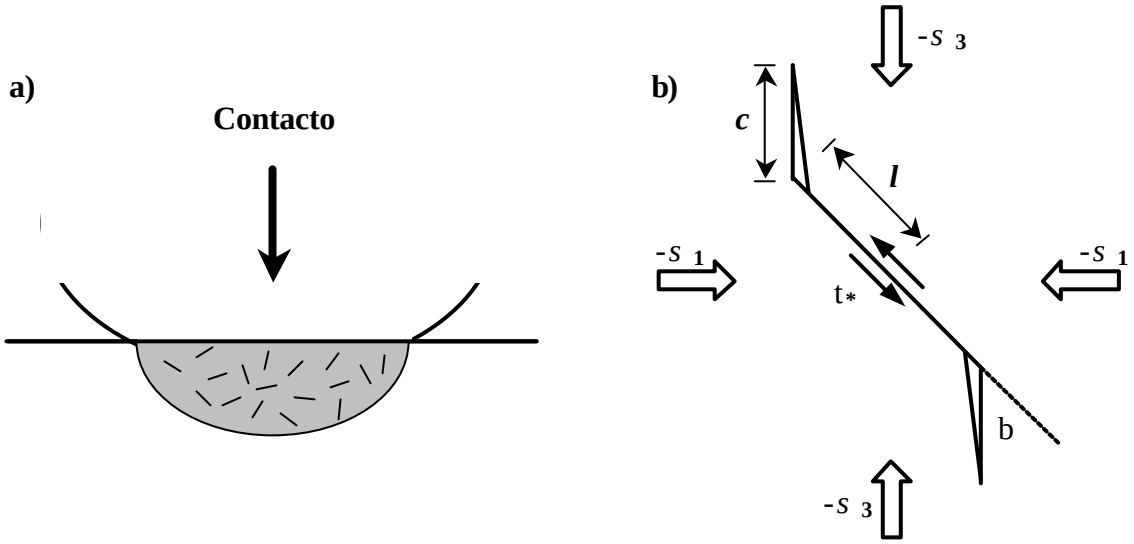


Figura 1.24: *a)* Zona de microdaño en cerámicas tenaces
b) Geometría de un defecto de cizalla circular

Las tensiones internas también actúan en el límite de grano, tanto las de tracción como las de compresión, y predominan en materiales monofásicos no cúbicos y en materiales bifásicos, debido a la diferencia de expansión térmica entre las fases y entre las direcciones cristalográficas. Las microgrietas que comúnmente se inician en la parte de tracción pueden extenderse por el límite de grano [145], y este daño puede convertirse en una intensa coalescencia de microgrietas hacia esta zona, donde los defectos vecinos pueden unirse, ocasionando la desintegración del material en la zona dañada.

1.8.2 Resistencia al contacto de cerámicas de circona

La resistencia al contacto en los materiales de circona se ha estudiado relativamente poco, entre los trabajos reportados está el estudio de la fatiga de contacto en Mg-PSZ y Ce-TZP [133, 155, 156], los cuales muestran las características y el daño de un ciclo simple y multiciclos. El daño ocasionado por el contacto simple es similar para todos estos materiales, mostrando deformación cuasiplástica, inducida por la tensión de cizalla, pero cada uno es diferente en cuanto al origen microestructural.

El daño acumulativo cambia con la transformabilidad de los diferentes materiales estudiados. En los materiales de pequeña transformabilidad el daño aparece como una simple descomposición intergranular, con una alta densidad de micro-grietas distribuidas en los límites de grano. No se forman defectos intergranulares de cizalla, maclas, ni desplazamiento de planos cristalinos, como ocurren en otros materiales más frágiles [156].

En los materiales más transformables por contacto, no se produce el agrietamiento [155, 159], debido a la fuerte compresión de la transformación *t-m*, sólo después de muchos ciclos severos de fatiga, se aprecian los primeros signos de agrietamiento [143]. La zona de daño se muestra arrugada, lo cual es indicativo de la transformación *t-m* [2,157]. La componente hidrostática de la tensión Hertziana en el interior es de compresión [134,145,158], siendo la tensión de cizalla es la responsable de desencadenar la transformación, y es máxima a 0,5 del radio de contacto.

La zona de daño cuasiplástico aumenta proporcionalmente al tamaño de grano, porque aumenta el potencial termodinámico para la transformación *t® m*, produciéndose la transformación auto-catalítica. El frente de la transformación se propaga dentro del cristal en todas direcciones a partir del punto inicial [155,159]. En los materiales de grano fino la zona transformada es menor, debido a la baja probabilidad de transformación en los granos vecinos a los granos transformados [153].

En los materiales Y-TZP sólo *Suganuma* [161] ha reportado experimentos de indentación, donde muestra que la indentación esférica desarrolla gradualmente el daño superficial, hasta que la tensión excede un valor donde el material experimenta una transición al estado totalmente plástico, cuyo daño debajo del contacto está formado por un núcleo microagrietado.

Con el número de ciclos de fatiga el daño por contacto aumenta progresivamente en tamaño y densidad de microgrietas,. En los materiales más transformables la zona de daño subsuperficial aumenta con respecto a los menos transformables por contacto. De la misma forma, la densidad de las microgrietas aumenta, y se propagan a través de los límites de grano [153]. A este agrietamiento se le atribuye la degradación del material, basado en el aumento de la acumulación de daño, a medida que aumenta la transformabilidad, reduciéndose la resistencia a la fatiga.

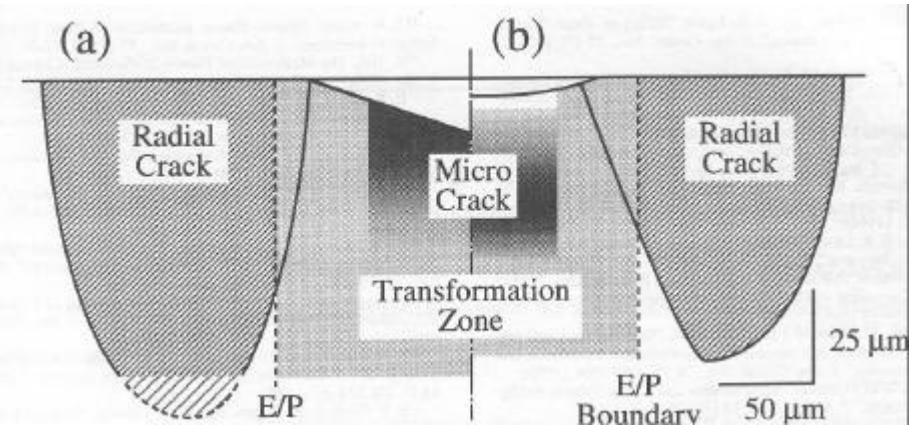


Figura 1.25: Esquema del daño por indentación para indentaciones a) Vickers, b) esférica

Suganuma también predice la formación de daño en la zona exterior del circulo de contacto, con una morfología similar a las fisuras Palmqvist. Este tipo de daño puede producirse por indentación esférica, de forma similar a las fisuras de una indentación Vickers, lo que supone una mayor degradación del material por contacto (*figura 1.25*).

1.9 COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES CERÁMICOS FRENTE AL CHOQUE TÉRMICO

Los materiales cerámicos son frecuentemente utilizados en aplicaciones a altas temperaturas, tales como motores y turbinas, en donde tienen lugar grandes variaciones de temperatura, que pueden ocasionar un gradiente térmico en el material. Cuando el material es expuesto a un enfriamiento rápido, la superficie se enfría más rápido que el centro de la pieza, introduciendo tensiones térmicas internas, las cuales son de tracción en a la superficie, mientras que las de compresión aparecen en el interior.

El choque térmico, pueden nuclear grietas o propagar las existentes, reduciendo las propiedades mecánicas y produciendo la fractura. El nivel de tensiones que puede inducirse por el choque térmico depende del módulo de Young, E, la relación de Poisson, n, el coeficiente de expansión térmica a, la conductividad térmica del material k, y otros parámetros como el tamaño y forma de la muestra, la diferencia de temperatura DT, y el coeficiente de transferencia de calor en el medio de enfriamiento h [162]. Estos parámetros son complejos de evaluar y por tanto han sido definidos algunos parámetros de choque térmico, con el propósito de simplificar el trabajo de selección del material, y que se exponen a continuación.

1.9.1 Parámetros de la resistencia al choque térmico

Existen dos formas diferentes de determinar la resistencia de los materiales cerámicos a las tensiones térmicas. Una de las técnicas consiste en determinar cuando ocurre la iniciación de grietas, lo que permite seleccionar las propiedades del material en función de su resistencia a la nucleación de fisuras por choque térmico.

El otro método para determinar la resistencia al choque térmico, se basa en la propagación de grietas. Consiste en el establecimiento de criterios para la propagación de las fisuras, basados en la energía disponible para fractura inducida por el choque térmico.

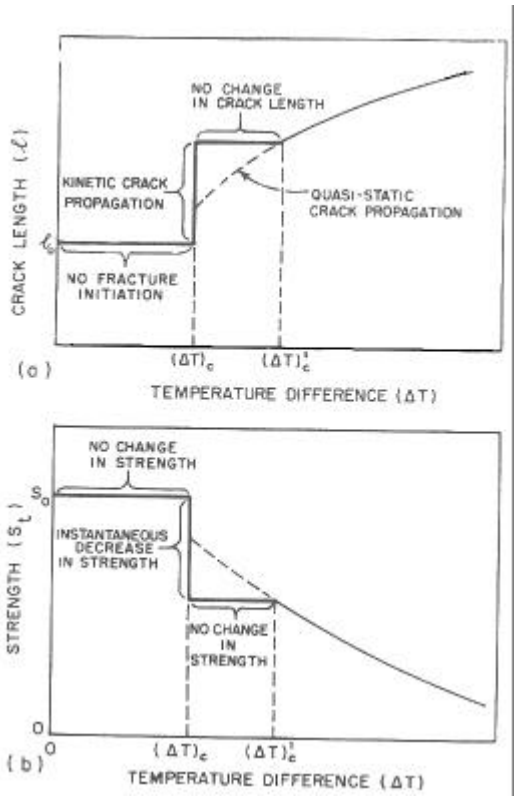


Figura 1.26: Ilustración de la Teoría de Hasselman que muestra un caída de la resistencia en el enfriamiento.

Estos dos métodos fueron unificados en una sola teoría simple propuesta por *Hasselman* [164], que puede ser ilustrada graficando la resistencia a la fractura (S_t) y la longitud de la grietas (l), en términos del choque térmico (*figura 1.26*). Por debajo de DT_c, las fisuras no se extienden pero cuando $DT > DT_c$, la grieta se propaga de forma cuasi-estática, y ahora es necesario un valor superior de DT_c para propagar la fisura. Simultáneamente el material se degrada térmicamente, disminuyendo la resistencia.

Hasselman introdujo varios parámetros de resistencia al choque térmico, como por ejemplo, *R*, el cual describe la resistencia para iniciar la fractura. Este parámetro se utiliza para aquellos materiales en los cuales cuando se inicia la fractura la grieta crece de forma crítica, debido a la energía elástica acumulada en el material. El parámetro *R* se calcula por la siguiente expresión:

$$R = \frac{s_f(1-n)}{Ea} \tag{1.38}$$

donde ν es la relación de Poisson, *E* el módulo de elasticidad, α el coeficiente de dilatación térmica, y s_f es la resistencia a la fractura. En el caso de un enfriamiento lento en la superficie, el parámetro apropiado es *R`= kR*, donde *k* representa la conductividad térmica del material. Este parámetro compara el máximo flujo de calor, a través del cuerpo en condiciones del estado estable, y puede ser más apropiado que *R* en determinadas condiciones de trabajo [163,164].

Cuando $DT>DT_{cr}$ ocurre la propagación de la grieta, y el parámetro que describe la resistencia a su crecimiento viene dado por R'''' :

$$R'''' = \frac{GE}{s_f^2(1-n)} \tag{1.39}$$

donde *G* es la energía de fractura superficial necesaria para crear una grieta superficial.

El parámetro R'''' se emplea cuando la fractura ocurre inevitablemente, y puede ser utilizado en caso de existir grietas o defectos grandes en el material [163-165].

Otros autores como *Tancret* y *Ostertock* [149] han propuesto otro parámetro, basado en la propagación de grietas de indentación por medio del choque térmico [163]. Este método consiste en medir las grietas de indentación antes y después del choque térmico. Durante le choque térmico el factor de intensidad de tensiones total viene dado por el

factor de intensidad de tensiones residual de indentación, más el factor de intensidad de tensiones de la tensión térmica.

Este parámetro propuesto por *Tancret y Osterctock* [162] viene dado por

$$R_m = \left(\frac{K_c}{s_{ter}} \right)^2 \qquad (1.40)$$

La ventaja de evaluar este parámetro es que para su cálculo no es necesario conocer las propiedades del material (módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson), ni los parámetros del medio de enfriamiento. Además se puede emplear una sola muestra, pero tiene la desventaja de que no ha sido desarrollado para grietas tipo Palmqvist, las cuales son comunes en los materiales cerámicos de base circona [162,166].

1.9.2 Exposición a baja temperatura y degradación térmica

Previo al choque térmico, el material es expuesto a alta temperatura durante un cierto tiempo para que la temperatura alcance los valores uniformes en todo el volumen de la muestra. Podría ocurrir que durante esta exposición se produzca alguna transformación de fase u otro cambio en la microestructura.

La transformación martensítica ha sido tradicionalmente considerada atérmica, la cual se produce durante el enfriamiento rápido a una temperatura bien definida, M_s. Sin embargo, en Y-TZP ha sido reportado que ocurre de forma isotérmica a temperaturas entre 400 y 600 K. La transformación se inicia por la nucleación del producto martensítico, activado térmicamente [8,9,95].

En trabajos recientes se ha evaluado la degradación térmica a varias temperaturas, debido a la transformación martensítica de 3Y-TZP [173]. El recocido de muestras deformadas incrementa la cantidad de fase *m-*ZrO_2, alrededor de la zona deformada por

una indentación Vickers, confirmando que la nucleación es inducida térmicamente en el rango de temperaturas entre 500 y 600 K. Esto implica que la deformación irreversible inducida por la carga de indentación reduce la energía de activación para la nucleación de la fase *m-ZrO*$_2$, incrementándose la temperatura de comienzo de la transformación martensítica ahora denotada M_d (temperatura de comienzo de la transformación matensítica para materiales deformados).

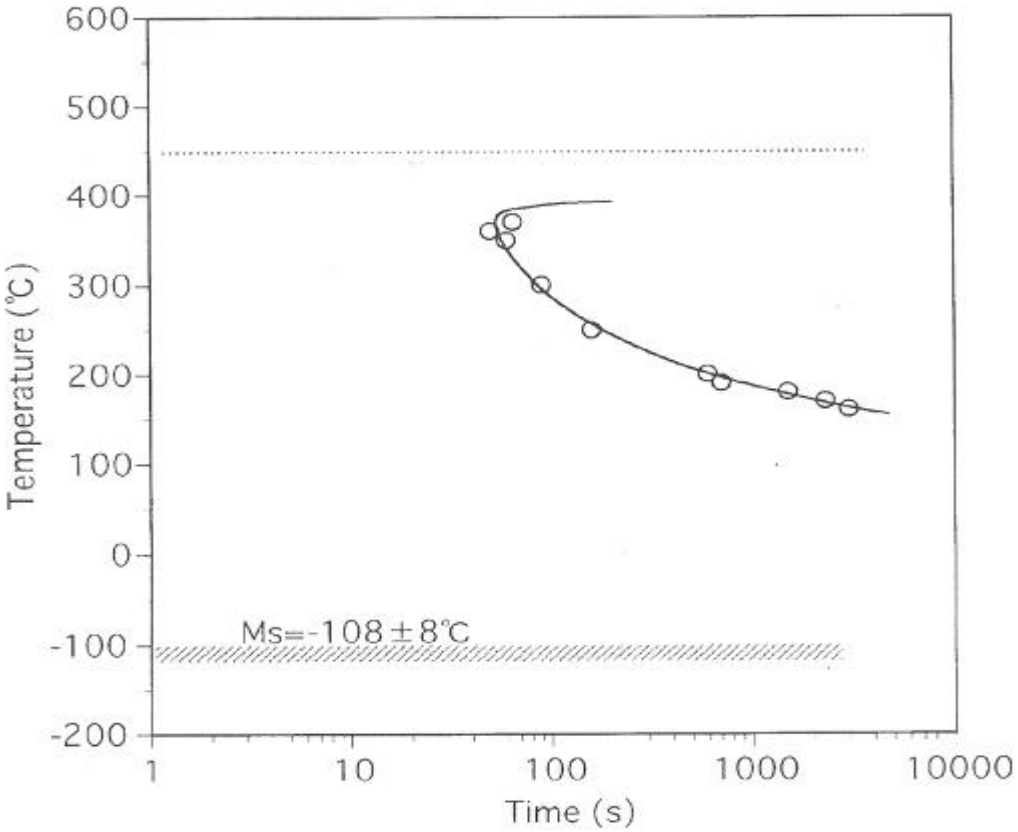


Figura 1.27: Diagrama TTT para el tiempo de comienzo de la transformación en un material 1,6Y-TZP, mostrando una curva del tipo C para la transformación isotérmica y la temperatura *Ms* para la transformación atérmica.

La densidad y la resistencia a la fractura de las muestras recocidas isotérmicamente desciende notablemente, registrándose la degradación térmica, lo que se confirma con el aumento del volumen a temperaturas entre 500 y 600 K [199,200]. A medida que

aumenta la temperatura dentro de este rango, la transformación se inicia en un tiempo más corto y alcanza la saturación rápidamente.

La transformación *t-m* se puede producir también cuando la velocidad de enfriamiento, desde temperaturas de tratamiento elevadas es muy lenta [173], debido a la activación de la transformación por debajo de M_d, en presencia de tensiones residuales. Con un enfriamiento más rápido (no sub-cero) no se produce la transformación, porque la curva TTT de estos materiales tiene forma de C (*figura 1.27*); y por debajo de una temperatura determinada por la cantidad de estabilizante [171], el inicio de la transformación requiere de mayor tiempo.