3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 TRANSFORMACIÓN DE FASE POR TRATAMIENTO TÉRMICO

Las microestructuras obtenidas como resultado de los tratamientos térmicos realizados, en el rango de temperaturas y tiempo estudiados, muestran un crecimiento de los granos. La microestructura resultante está compuesta por tamaños de grano y fases diferentes, en contraste con el material de partida que presenta una estructura monofásica.

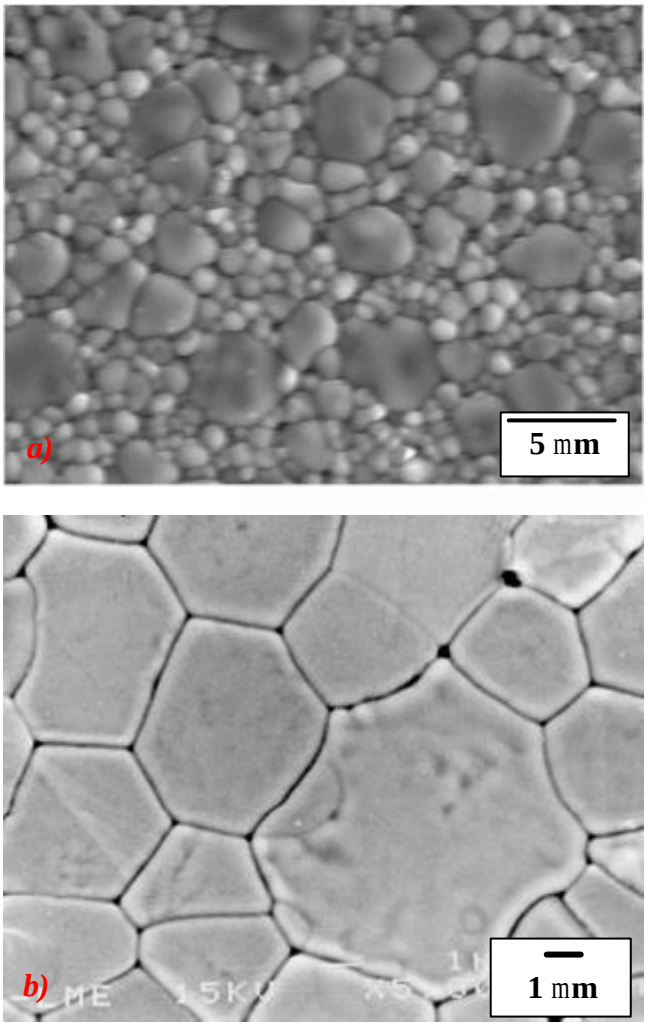

Figura 3.1: Microestructuras obtenidas por tratamientos térmicos a 1650°C. a) 40M, b) 10H.

De los materiales obtenidos se seleccionaron las microestructuras resultantes después de 40 minutos y 10 horas de tratamiento a la temperatura de 1650°C. Estos materiales fueron seleccionados por sus propiedades mecánicas, las cuales serán analizadas posteriormente y a lo largo de este trabajo se denominarán 40M y 10H respectivamente.

Estudio de la composición de fases

Los resultados del análisis de fases realizado por difracción de rayos X y espectroscopía Raman determinaron como primera característica que las microestructuras obtenidas no presentan fase monoclínica. Este rasgo no es habitual en Y-TZP con tamaño de grano relativamente grande, ya que a menudo se observa que ocurre la transformación martensítica de forma espontánea cuando los granos superan el tamaño de 1 μm.

Se analizó de forma cualitativa por medio de Microscopía electrónica y dispersión de energía de rayos X (EDS) la cantidad de estabilizante en ambos tipos de granos, determinándose que en los granos de mayor tamaño la cantidad de éste es superior, llegando a ser casi el doble con respecto a los granos menores. Este rasgo nos permite en principio, asociar los granos mayores a fase cúbica, los cuales tienen una solubilidad mayor que la fase tetragonal.

La técnica de espectroscopia Raman no permite determinar la cantidad de fase cúbica; esta fase se observa por la presencia de una línea asimétrica a 265 cm^{-1}, y la fase tetragonal aparece a 264 cm^{-1}. Esto picos se superponen no permitiendo la determinación exacta de esta fase. Sin embargo en los espectros realizados se observa un pequeño ensanchamiento asimétrico de este pico con respecto al material de partida, lo que evidencia la presencia de pequeñas cantidades de fase cúbica.

La técnica de difracción de rayos X tiene el mismo inconveniente para estos materiales, puesto que las líneas de difracción de las fases tetragonal y cúbica se superponen. A pesar de este inconveniente, se puede determinar que la microestructura está formada casi totalmente por fase tetragonal; sólo se puede deducir la presencia de una pequeña

cantidad de fase cúbica, debido al ensanchamiento asimétrico de los picos de fase tetragonal. También la superposición de picos múltiples (dobletes y tripletes) en la posición en que debería aparecer la fase cúbica, dificulta extraordinariamente la cuantificación de las fases. Mediante esta técnica se concluiría que la cantidad de fase cúbica es muy pequeña en el material 10H (< 4%); en el material 40M no se observa la presencia de esta fase en los análisis realizados por difracción de rayos X utilizando el método de Rietveld, pero considerando el error de este método no se puede descartar que exista alrededor del 1% de esta fase.

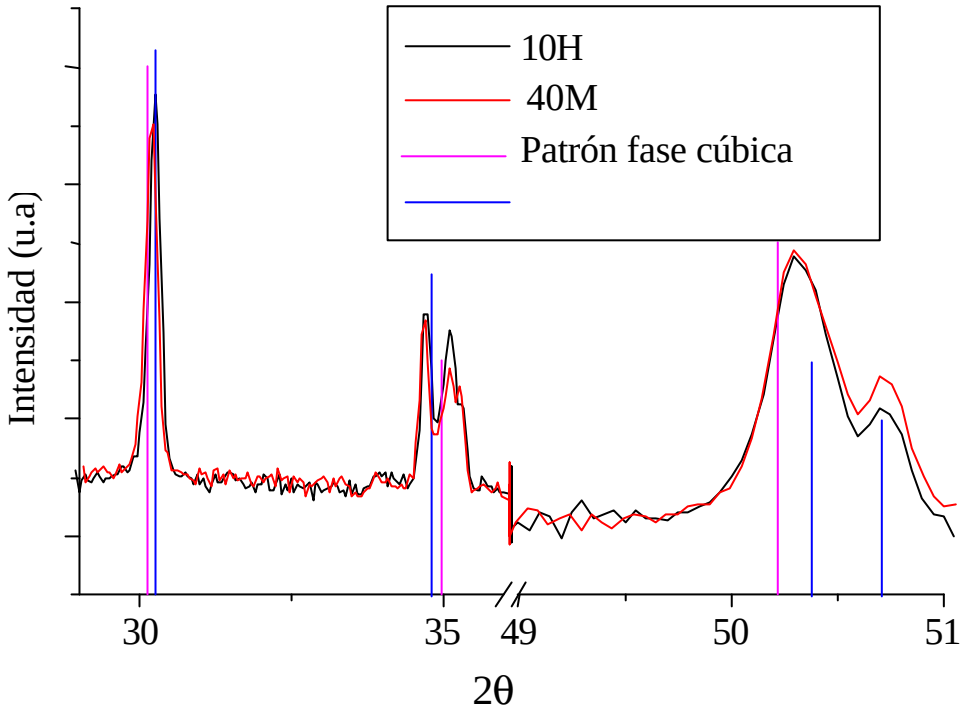

Figura 3.2: Análisis de fases mediante la técnica de difracción de rayos X.

Las fases presentes en estos materiales no se corresponden aparentemente con las cantidades determinadas a partir de las micrografías, existiendo diferencias entre el porcentaje de fases y la cantidad de granos de cada tipo con diferentes concentraciones de estabilizante. Por tanto se utilizó la técnica de difracción de electrones para determinar la estructura cristalina de las fases presentes.

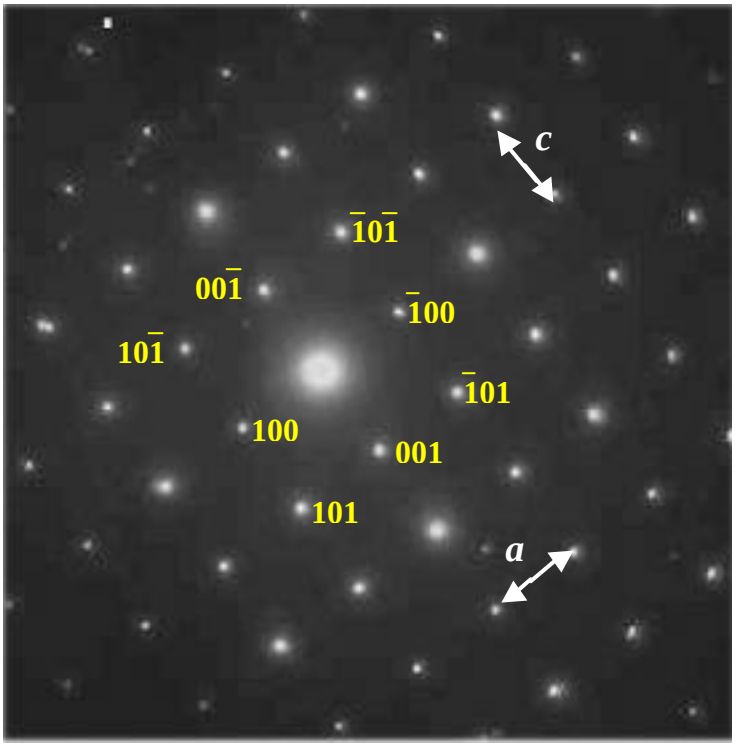

Figura 3.3: Difracción de un grano tetragonal. Se muestran las direcciones cristalográficas *a* y *c* y los planos cristalográficos indexados.

Los resultados de difracción de electrones muestran que los granos de menor tamaño tienen simetría tetragonal como se muestra en la *figura 3.3*, puesto que se observa una pequeña diferencia de la distancia interplanar en las direcciones mostradas, determinándose así que la estructura es tetragonal, lo cual coincide con los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Cabe señalar que no se observó la transformación de fase que a menudo induce el haz de electrones ni la presencia de maclas. Los valores de las distancias interplanares entre los planos (100) y (101) y los planos (001) y (101) fueron similares, por tanto la relación de tetragonalidad de esta red cristalina es muy pequeña, coincidiendo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X utilizando el método de *Rietveld*.

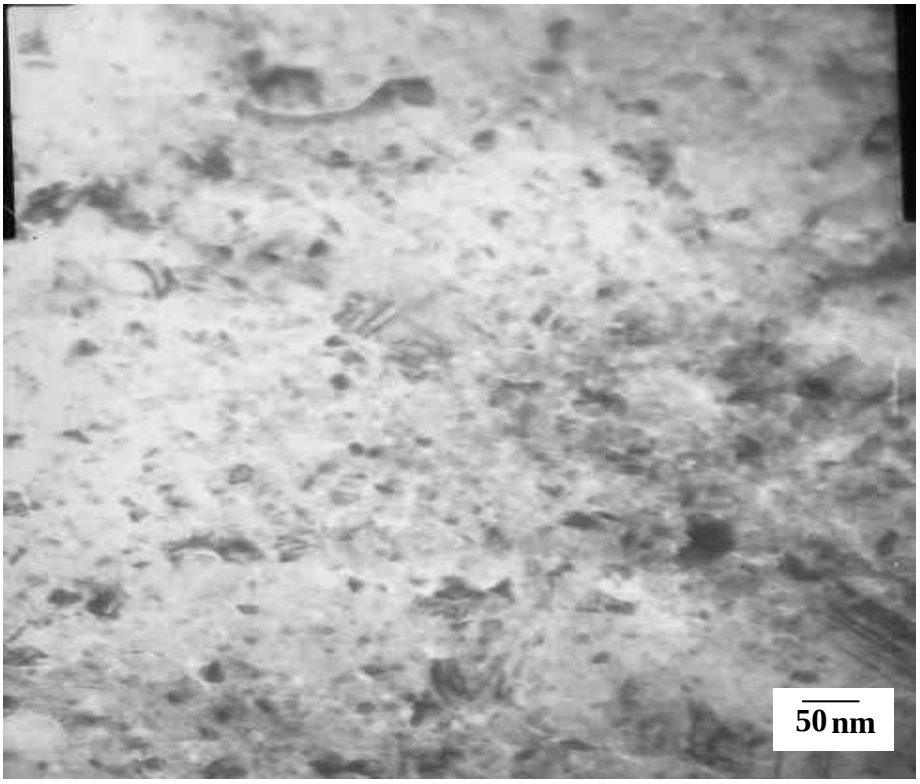

Figura 3.4: Foto de un grano de matriz de simetría cúbica con precipitados tetragonales en el material 10H.

Los granos mayores están constituidos por una colonia de partículas muy pequeñas (precipitados), los cuales tienen un tamaño promedio de 16 nm, como se muestra en la *figura 3.4*. Estos precipitados ocupan gran parte del grano, cuya simetría es cúbica como muestran los resultados de rayos X. Los patrones de difracción de rayos X de estos granos, presentan anillos compuestos por los puntos de las redes cristalinas de los precipitados, lo que no permite estudiar con exactitud la otra fase minoritaria (matriz) *figura 3.4*.

Estos granos compuestos por precipitados tetragonales y matriz cúbica no presentan maclas, al contrario de lo se ha reportado en trabajos precedentes [6], lo cual ha sido observado no sólo por análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET), sino

además constatado por difracción de rayos X y espectroscopia Raman donde los picos observados son de gran intensidad y su ancho pequeño.

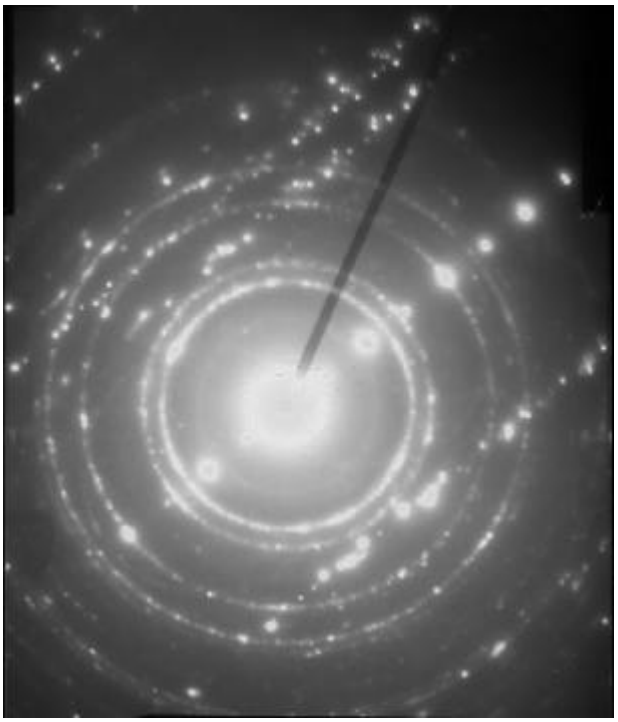

Figura 3.5: Difracción de un grano con precipitados, donde se observan los anillos producidos por la difracción de los precipitados.

El fenómeno de maclado de los granos puede ocurrir durante la etapa de enfriamiento en el proceso de tratamiento térmico, dependiendo de la velocidad y el tamaño de grano tetragonal. Por otra parte, el proceso de preparación de muestra empleado fue el correcto, mediante la obtención de láminas muy finas (espesor 20 μm) utilizando un pulido cuidadoso (presión muy pequeña) con pasta de diamante muy fina (0,1 μm). No se debe emplear el método tradicional de pulido cóncavo porque ocasiona maclas en los granos tetragonales, como ha sido observado en trabajos precedentes [6].

3.2 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE FASES Y EL TAMAÑO DE GRANO

Determinación del tamaño de grano por análisis de imágenes

El estudio del tamaño de grano se realizó por medio de la técnica de análisis de imágenes. Para ello se utilizaron micrografías tomadas por medio de microscopía electrónica de barrido en las superficies de las muestras atacadas térmicamente en cada uno de los materiales. La microestructura está compuesta por dos tipos de granos, los cuales se diferencian por su tamaño y color siendo mas oscuros los granos compuestos.

El tamaño promedio del grano tetragonal en las muestras 40M es de 0,97 μm. Mientras que en el grano compuesto por los precipitados tetragonales y la matriz cúbica es de 2,86 μm. El tamaño de los granos tetragonales presenta valores extremos de 0,5 y 1,7 μm, y el de los granos compuestos oscila entre 2,4 y 4 μm. La cantidad de fase compuesta por los granos formados por los precipitados tetragonales y la matriz cúbica es de 32,5% en volumen en el material 40M.

La determinación de las fases en el material 10H es más difícil, porque la estructura de éste es más homogénea y la diferencia del tamaño de grano es pequeña, así como el contraste entre las dos fases presentes. Para la identificación de estos granos se determinó la composición de estabilizante de forma cualitativa en cada uno de éstos, dando como resultado diferencias considerables, siendo mayor en los de mayor tamaño. De esta forma se identificaron los granos, donde los mas pequeños tienen estructura tetragonal y los mayores están compuestos por los precipitados tetragonales y la matriz cúbica.

El tamaño promedio de los granos tetragonales es de 2,33 µm, mientras que los granos compuestos por los precipitados tetragonales y la matriz cúbica tienen un tamaño de 4,63 µm, y su fracción en volumen es del 37%.

Determinación del tamaño de grano por difracción de rayos X

Otra técnica utilizada para la determinación del tamaño del grano fue la difracción de rayos X; el pico seleccionado es el correspondiente al plano (111) de la fase tetragonal, porque tiene la mayor intensidad y una forma simple sin solapamiento con otros picos (*figura 3.6*). Además difracta a un ángulo de Bragg pequeño $2q \approx 30$, por lo que los resultados de tamaño de grano, serán menores que los obtenidos a ángulos mayores. El cálculo del tamaño de grano de la fase tetragonal se realizó por la expresión 3.1.

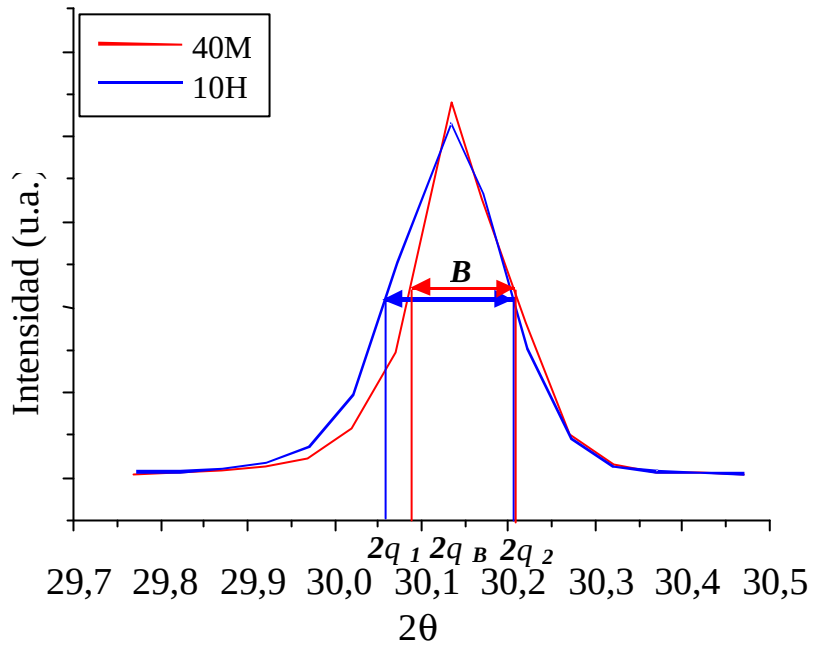

Figura 3.6: Difractograma de los materiales 40M y 10H, donde se muestra la diferencia en el ancho del pico de la fase tetragonal en ambos materiales.

$$t = \frac{0{,}9\,l}{B\cos q_B} \qquad (3.1)$$

donde t es el tamaño de grano promedio, B el ancho del pico a la mitad de la intensidad ($B = \frac{1}{2}(2q_1 - 2q_2)$ y se expresa en radianes, q_B es la posición angular de difracción del pico (máxima intensidad).

El tamaño de grano tetragonal calculado es mayor en 40M que en 10H (1,28 µm y 1,03 µm respectivamente), lo cual contradice a los resultados obtenidos por análisis de imágenes. En estos resultados influye la posible presencia de la fase cúbica, que puede ocasionar un ensanchamiento asimétrico de los picos de difracción, pero teniendo en cuenta que la cantidad de esta fase es muy pequeña, no debe afectar mucho el valor calculado, siendo muy diferente al tamaño observado por MEB.

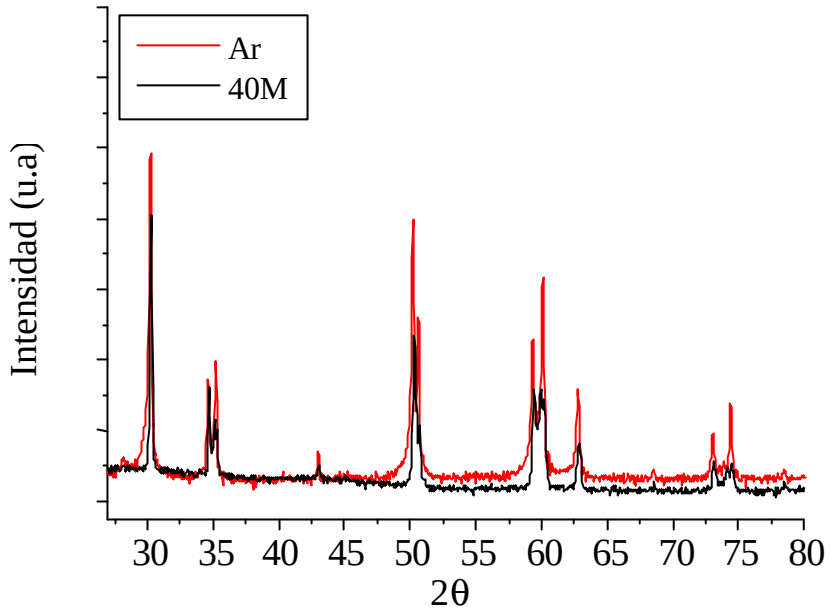

Figura 3.7: Difractograma de los materiales Ar y 40M donde se observa la coincidencia de los picos con los ángulos de difracción en ambos materiales.

La presencia de esta fase se revela por la existencia de unos picos correspondientes a los planos cristalográficos (111) y $(11\bar{1})$ a ángulos $2\theta \approx 28{,}5°$ y 31,5°, como se muestra en la *figura 3.8*. El cálculo de la fracción de volumen monoclínica ha sido estimado usando la expresión propuesta por *Garvie* y *col* [186].

La explicación a esta contradicción, es que los precipitados de fase tetragonal presentes en los granos compuestos, tienen los mismos parámetros de red que los granos tetragonales, como se observa en la *figura 3.7*, que tanto el material 40M como el AR (solo granos tetragonales) tienen los mismos picos. Por tanto el cálculo del tamaño de grano por DRX incluye ambos granos tetragonales, siendo el valor obtenido un promedio de ambos, influyendo mucho más en el 10H, que tiene mayor cantidad de precipitados.

3.3 DETERMINACIÓN DE LA TRANSFORMABILIDAD

La determinación de la cantidad de fase tetragonal capaz de transformar a fase monoclínica es uno de los aspectos importantes en estos materiales, porque esta transformación es el principal mecanismo de aumento de tenacidad. La cantidad de fase transformable se determinó midiendo la fracción de fase monoclínica obtenida en la superficie de fractura por medio de difracción de rayos X.

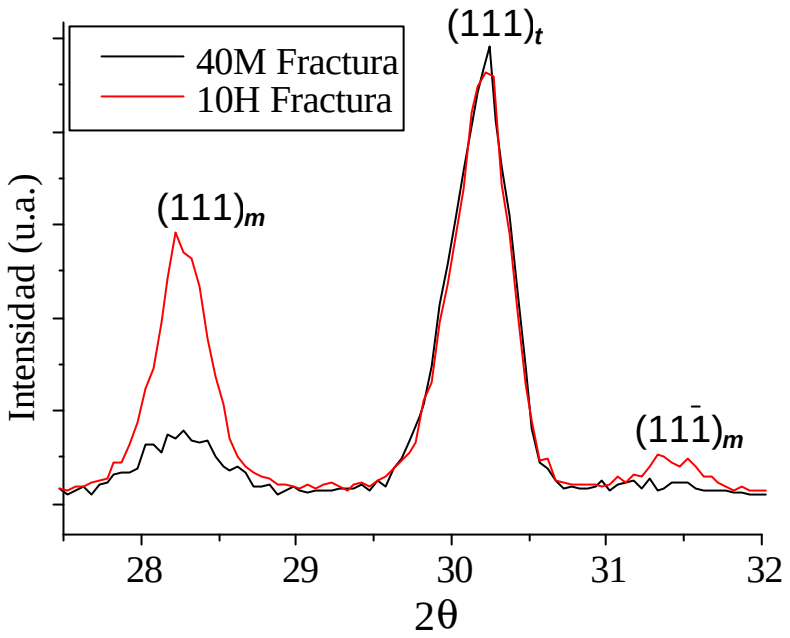

Figura 3.8: Difractograma de las superficies de fractura de las muestras 40M y 10H.

$$X = \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{I_m(11\bar{1}) + I_m(111) + I_t(111)} \qquad (3.2)$$

En el material 10H la cantidad de fase monoclínica en la superficie de factura es superior que en 40M. La transformación de la fase tetragonal en 40M es menos significativa a pesar de tener una cantidad similar de fase tetragonal y mayor porcentaje de granos tetragonales libres.

La diferencia de transformabilidad se debe a que los granos tetragonales libres del material 10H son mayores que los del 40M, cuyo tamaño es cercano al crítico para retener la fase tetragonal. A medida que los granos tetragonales crecen, contienen menos estabilizante en su interior, debido al proceso de difusión de éste hacia el límite de grano y hacia los granos compuestos. Por tanto, su composición de estabilizante es menor y necesitan de una tensión inferior para transformar, o bien transforman en mayor cantidad para una tensión aplicada similar.

Tabla 3.1: Fracción de fase monoclínica obtenida en las superficies de fractura de los materiales 40M y 10H.

Material	***Fracción de fase Monoclínica***
40M	0,17
10H	0,42

3.4 TRANSFORMACIONES DE FASE OCASIONADA POR LOS PROCESOS DE MECANIZADO

3.4.1 Transformación de fases durante el proceso de rectificado

El proceso de rectificado de materiales cerámicos ha sido estudiado en algunos trabajos reportados en la literatura [84,86] y en muy pocas ocasiones se ha estudiado la transformación de fase que suele ocurrir por el rectificado en los materiales de base circona [88], reportándose en la mayoría de los casos el efecto en las propiedades mecánicas.

Las muestras mecanizadas por este proceso fueron analizadas por las técnicas de espectroscopia Raman y difracción de rayos X, y se encontró que sólo en el material 10H se produce la transformación $t \rightarrow m$. Los picos de fase monoclínica obtenidos tienen poca intensidad y se muestra en la *figura 3.9*. Sin embargo en el material 40M no se observa este tipo de transformación, debido posiblemente a su menor transformabilidad.

La cantidad de fase monoclínica, determinada por espectroscopia Raman en estos materiales es distinta según cual sea la ecuación utilizada de la literatura, puesto que en cada una de ellas se usan diferentes factores de calibración [6,185,186]. La expresión utilizada en este trabajo es la ecuación 2.3, propuesta en la literatura por *Garvie* y *Nicholson* [186] la cual ha sido calibrada para Mg-PSZ con un 20 % molar de MgO.

La fracción de fase monoclínica fue determinada además por difracción de rayos X, utilizando la ecuación 3.2, de la misma forma que en las muestras fracturadas. Los resultados confirman que las muestras rectificadas del material 10H presentan una pequeña fracción de fase monoclínica, cuyo valor es de aproximadamente 6 %. Por tanto, las tensiones de rectificado ocasionan una transformación de fase relativamente

pequeña en la superficie de este material, similar a la determinada por espectroscopía Raman.

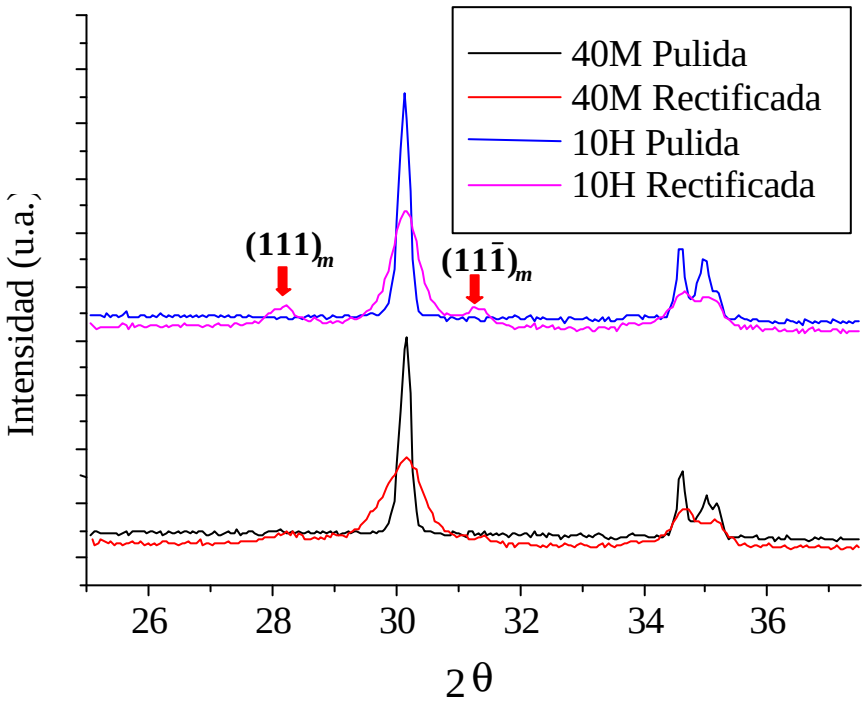

Figura 3.9: Difractograma de muestras 40M y 10H pulidas y rectificadas. Se muestran los picos de la fase monoclínica en el material 10H rectificado.

El proceso de rectificado, a pesar de las altas tensiones hidrostáticas presentes no ocasiona la transformación de fase monoclínica en el material 40M, cuando se utilizan los mismos parámetros de mecanizado que en 10H. Por tanto, las tensiones del proceso no son suficientes para ocasionar la transformación en este material de menor transformabilidad.

3.4.2 Análisis de la transformación de fases durante el proceso de desbaste plano

El análisis de las transformaciones de fase en las muestras mecanizadas por desbaste plano se realizó por espectroscopía Raman. El resultado que se obtiene es que no ocurre

la transformación martensítica, lo cual se justifica por la ausencia de los picos de fase monoclínica 181 y 192 en los espectros Raman (*figura 3.10 b*).

Los análisis de la composición de fases realizados por difracción de rayos X confirman los resultados de Raman, es decir, no se produce la transformación de fase irreversible de tetragonal a monoclínico en el material 10H. Sin embargo, se observa el desplazamiento del ángulo de difracción de los picos, una disminución de la intensidad de los mismos, así como un ensanchamiento de éstos, lo que revela la presencia de microdeformación plástica, la cual puede estar relacionada con la formación de maclas y el movimiento de dislocaciones.

Considerando que en el proceso de desbaste plano las tensiones hidrostáticas son muy pequeñas y las tensiones predominantes son las de cizalla, es necesario contemplar la posibilidad de la formación de fase romboédrica. En el desbaste se dan las condiciones reportadas en la literatura [91,92] para que esta transformación sea activada, es decir, deformación plástica en la superficie y temperatura inferior a A_f durante el proceso.

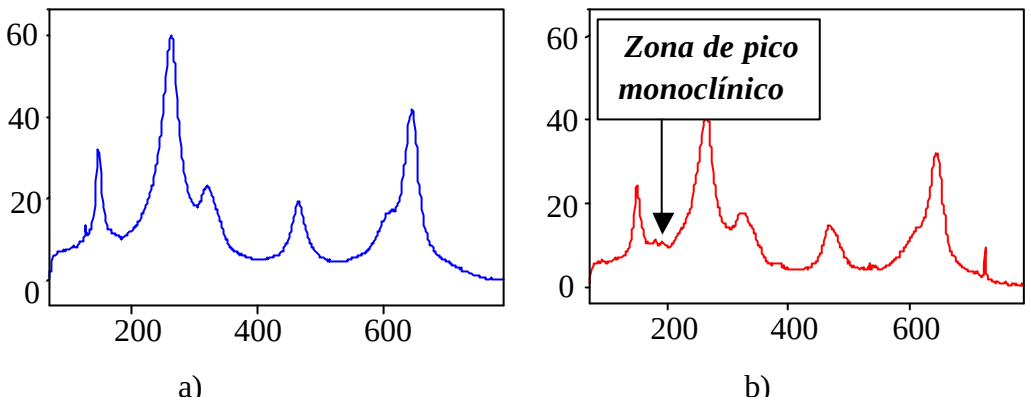

Figura 3.10: a). Espectro Raman de muestras 10H pulidas.
b). Espectro Raman de muestras 10H desbastadas.

Sin embargo, los resultados muestran que no ocurre la transformación de fase de tetragonal a romboédrica $t \rightarrow r$ en este proceso de mecanizado, ya que los difractogramas analizados no muestran una coincidencia de todos los picos principales de difracción con los de esta fase, como se muestra en la *figura 3.11*. Se aprecia la

coincidencia de algunos de estos picos, pero esto puede ser ocasionado por la deformación elástica, la cual produce un desplazamiento de éstos.

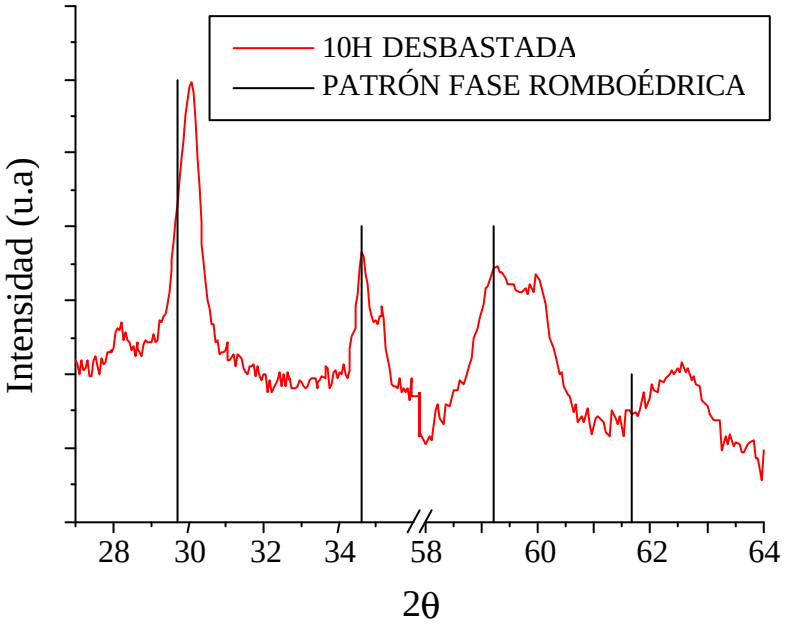

Figura 3.11: Difractograma de una muestra 10H desbastada con los patrones de la fase romboédrica.

La determinación de la composición de fases se realizó además mediante un análisis de difracción de rayos X utilizando el método de *Rietveld*, donde los factores de acuerdo del ajuste son aceptables (80%). Los resultados confirmaron que las muestras no presentan fase romboédrica. Los resultados de este análisis de las muestras desbastadas se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Resultados del análisis por difracción de rayos X, método de Rietveld, de muestras 10H y 40M desbastadas.

Muestra	***% Fase t***	***% Fase m***	a_t	c_t
40M	100	-	3,603	5,171
10H	99	1,0	3,607	5,170

La comprobación de la ausencia de dicha fase se efectuó también de forma indirecta mediante dos métodos distintos. Por una parte, se recocieron las muestras desbastadas de 40M a temperaturas inferiores a A_f, y por otra parte, otras probetas se atacaron químicamente, observándose posteriormente que no se producía la transformación a fase monoclínica. Es bien conocido de la literatura [92,93] que bajo estas condiciones la fase romboédrica se transforma a monoclínica, pero tal transformación no ocurre en las muestras desbastadas.

3.4.3 Estudio de la presencia de textura ocasionada por el desbaste

Unas de las consecuencias más frecuentes del mecanizado de los materiales de base circona, es la presencia de textura en la capa superficial por el cambio de orientación de los dominios ferroelásticos. En estos materiales no ocurre este fenómeno bajo las condiciones de mecanizado utilizadas, lo que se demuestra con los análisis realizados mediante difracción de rayos X.

La intensidad de los picos de las muestras mecanizadas disminuye con respecto a las muestras pulidas, pero no se observa (*figura 3.12*) el cambio de la relación de intensidad de los picos pertenecientes a los planos cristalográficos (002) y (200), como ocurre en otros materiales de circona dopados con Ceria (Ce-TZP) y Ceria e Ytria (CY-TZP) reportados en otros trabajos de investigación [96,103,106,107]. La relación de intensidad I(Pulida)/I(Desbastada) de los picos pertenecientes a las muestras 40M y 10H cambia de forma aleatoria para los diferentes planos cristalográficos, mostrándose en todos lo casos una disminución considerable de su intensidad debido al mecanizado (microdeformación).

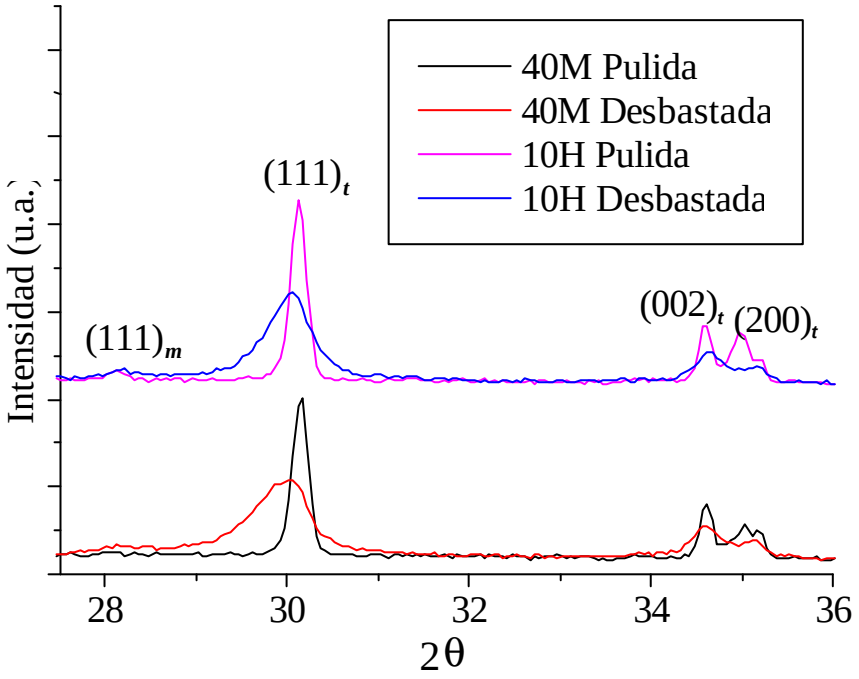

Figura 3.12: Difractograma de muestras 40M y 10H de muestras pulidas y desbastadas. No se observa presencia de textura en las muestras mecanizadas.

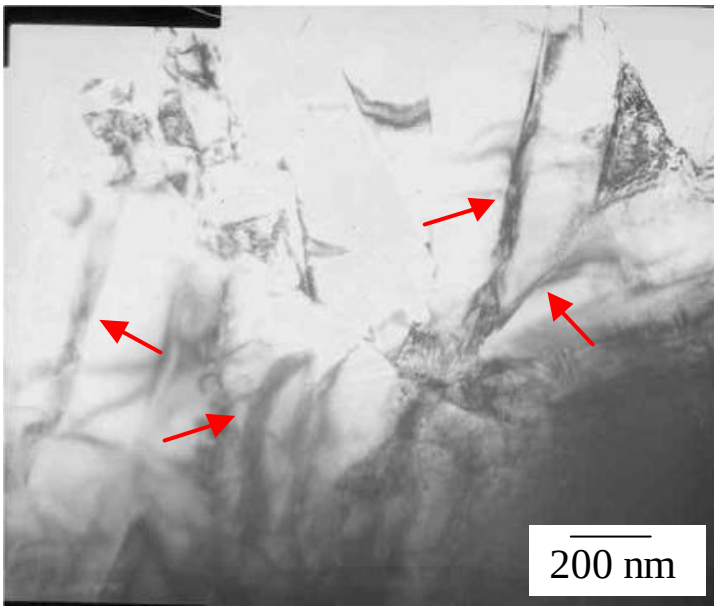

Figura 3.13*:* Foto de maclas dentro de un grano tetragonal en el material 10H.

El estudio de las muestras mecanizadas realizado por microscopía electrónica de transmisión, muestra que la razón de la disminución de la intensidad de los picos observada en los difractogramas de rayos X podría estar relacionada con la formación de maclas dentro de los granos tetragonales, como se muestra en la *figura 3.13*.

3.4.4 Estudio de la posibilidad de la transformación reversible

Por otra parte, estos materiales presentan ciertos rasgos característicos, similares a la transformación reversible que ocurre en los materiales Ce-TZP. Estas características fueron observadas en un experimento que consistió en el mecanizado de muestras, en las cuales se habría activado previamente la transformación monoclínica. La presencia de cantidades apreciables de fase monoclínica se consiguió por medio de la transformación de fase *t-m* de forma isotérmica en el material 10H, a una temperatura de 300°C y un tiempo de permanencia de 5 horas.

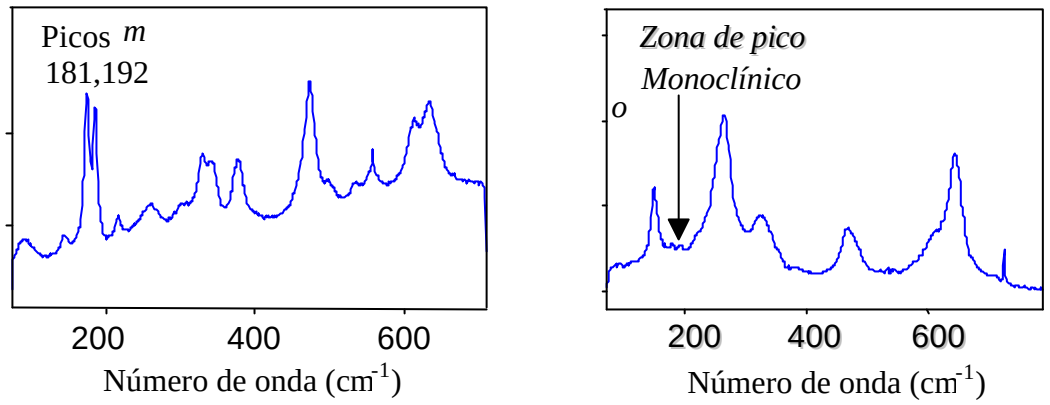

Figura 3.14: Espectros Raman de muestra 10 H a.) Tratamiento térmico a 300°C b.) Tratamiento térmico a 300°C y desbaste posterior.

Las muestras recocidas a baja temperatura fueron analizadas tanto en la superficie como en el centro de la misma, confirmándose que no es una transformación martensítica

superficial, cuya capa transformada pueda desaparecer con el desbaste (*figura 3.14 a*). La transformación ocurre en todos los granos tetragonales.

Los resultados obtenidos después del proceso de desbaste plano muestran que la fase monoclínica ha desaparecido, es decir, ocurre la transformación de fases de *m*® *t* (*figura 3.14 b)*, pero no se observa la presencia de la textura, como ha sido reportado en otros materiales.

Uno de los rasgos característicos de la transformación *t-m* es la formación de variantes monoclínicas dentro del grano transformado, las cuales desaparecen y se forman variantes de la fase tetragonal si se produjera la transformación *m-t*, pero los resultados muestran que no hay cambio de los dominios ferroelásticos (*figura 3.12*), lo que hace suponer que no hay transformación reversible.

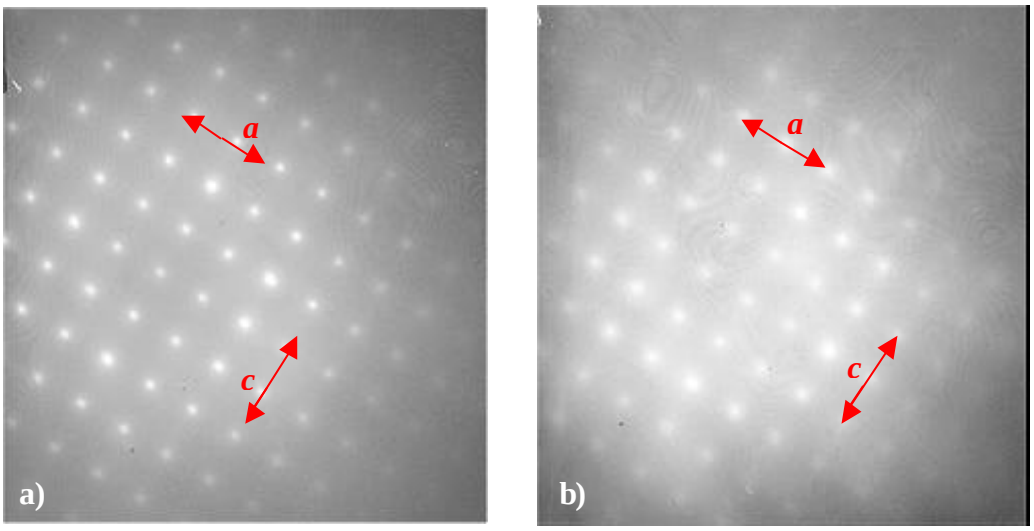

Figura 3.15: Patrones de difracción de diferentes zonas del grano, donde se observa que tienen la misma orientación cristalográfica. El plano de hábito es (010).

También se determinó la orientación de la red cristalina en diferentes regiones del grano separados por maclas, y los resultados mostraron que estas regiones presentan la misma orientación de la red cristalina (*figura 3.15*), por tanto no hay variantes de la fase

tetragonal dentro del grano, como en el caso reportado por *Swain y Hannink* [103], donde se obtienen diferentes direcciones dentro del mismo grano. Este resultado nos confirma lo hipótesis de que no se produce la transformación de fases *t-m* durante el mecanizado.

Otro de los rasgos distintivos de la transformación martensítica es el tipo de macla presente en estos materiales. Su estudio permite confirmar a partir de la identificación del plano de hábito de la macla, si el origen de ésta se debe a la transformación de fases *t® m*, o solo a las tensiones de mecanizado.

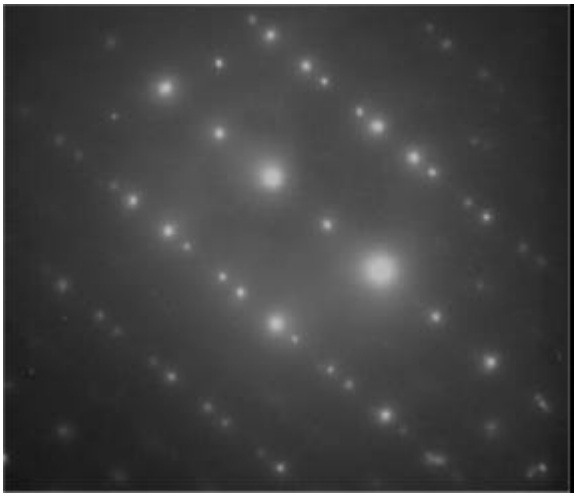

Figura 3.16: Difracción de una macla de un grano tetragonal. El plano de hábito es (110).

Los planos de hábito determinados en este tipo de macla, no coinciden con los reportados como planos de hábito de maclas ocasionadas por la transformación martensítica. Por tanto, las maclas presentes en los granos tetragonales después del desbaste, no son debido a la transformación, sino a la misma deformación plástica ocasionada por las tensiones de mecanizado, lo que confirma nuevamente que no se produce la transformación t-m durante el proceso de desbaste plano.

3.5 ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA MICROESTRUCTURA

El tratamiento térmico a la temperatura de 1650 °C ocasiona un crecimiento de los granos tetragonales en Y-TZP directamente proporcional al tiempo de tratamiento. Las microestructuras obtenidas para esta composición específica presentan dos tipos de granos (microestructura dúplex) para temperaturas superiores a 1300°C. Las microestructuras están formadas por granos tetragonales de tamaño relativamente grande, y otros de tamaño mayor formados por una colonia de pequeños precipitados tetragonales en un matriz de simetría cúbica. La cantidad de fase cúbica en estos granos es muy pequeña, la cual no excede el 4% de la cantidad total en el material 10H, siendo mucho menor en los materiales obtenidos con tiempos de tratamientos menores.

Los granos obtenidos con tiempos superiores a 1 hora tienen un tamaño promedio superior a 1 μm, sin que se produzca la transformación espontánea $t \rightarrow m$. El tamaño crítico de los granos tetragonales es de aproximadamente 2,8 μm; cuando el tamaño de grano obtenido es superior a éste, se puede producir la transformación martensítica durante el enfriamiento. La posibilidad de obtener granos tetragonales grandes es una característica interesante en estos materiales, porque aumenta la transformabilidad permitiendo un aumento de la tenacidad de fractura. Cuando el tiempo (de tratamiento) es mayor a 10H aumenta el tamaño de grano, pero los granos tetragonales se transforman a fase monoclínica de forma espontánea durante el enfriamiento.

Los granos compuestos por los precipitados tetragonales y la matriz cúbica no transforman a pesar de ser de mayor tamaño, lo cual se debe a que los precipitados tienen un tamaño muy pequeño, 16 nm, actuando éstos como granos independientes con una concentración de estabilizante elevada producto de la difusión de éste desde los granos tetragonales. Lo que hace que estos granos sean muy estables y no transformen incluso por la acción de una tensión aplicada.

La presencia de grandes granos tetragonales metaestables a temperatura ambiente ha sido reportada por otros autores en años recientes [6,17], a pesar de que generalmente se considera que el diámetro crítico para la transformación no supera a 1 μm. Este hecho puede estar asociado a la presencia de la microestructura dúplex, puesto que la presencia de fase cúbica disminuye los esfuerzos residuales térmicos. La circona tetragonal tiene un coeficiente de expansión lineal en la dirección ***c*** un 15 % mayor que en la dirección *a* en el rango de temperaturas inferior a 1300 °C [194], mientras que la circona cúbica tiene la misma propiedad en las tres direcciones cristalográficas [195].

La retención de fase tetragonal está condicionada en muchos de estos materiales a la velocidad de enfriamiento. Para los materiales de tamaño de grano superior a 1 μm, se produce la transformación *t-m* parcial o total durante el enfriamiento lento, en el rango entre 250 - 400 °C, cuando la velocidad de enfriamiento es menor que 20 °C/min. La velocidad de enfriamiento adecuada no crea tensiones térmicas que induzcan la transformación *t-m* [97].

La transformabilidad aumenta con el tamaño de los granos tetragonales, debido a la difusión del estabilizante de éstos hacia los límites de grano, y hacia los granos compuestos, en los cuales se concentra el estabilizante. Esta difusión ocasiona que los granos tetragonales libres, presenten en su interior un bajo contenido de estabilizante, por tanto una cantidad mayor de fase tetragonal transforma a simetría monoclínica, la cual consiste en láminas de fase monoclínica intercaladas con fase tetragonal [196].

La cantidad de fase cúbica prevista en el diagrama de *Scott* es mayor que la obtenida en estos materiales, la cual se estudia a temperatura ambiente, y por tanto puede ser diferente al equilibrio termodinámico establecido a la temperatura de tratamiento. Durante el enfriamiento se reduce el campo de coexistencia de las fases tetragonal/cúbica, y tiende a precipitar fase tetragonal. Lo que sugiere que la cantidad de fase cúbica obtenida a la temperatura de tratamiento, es la fracción volumétrica de los granos compuestos por la matriz cúbica y los precipitados tetragonales.

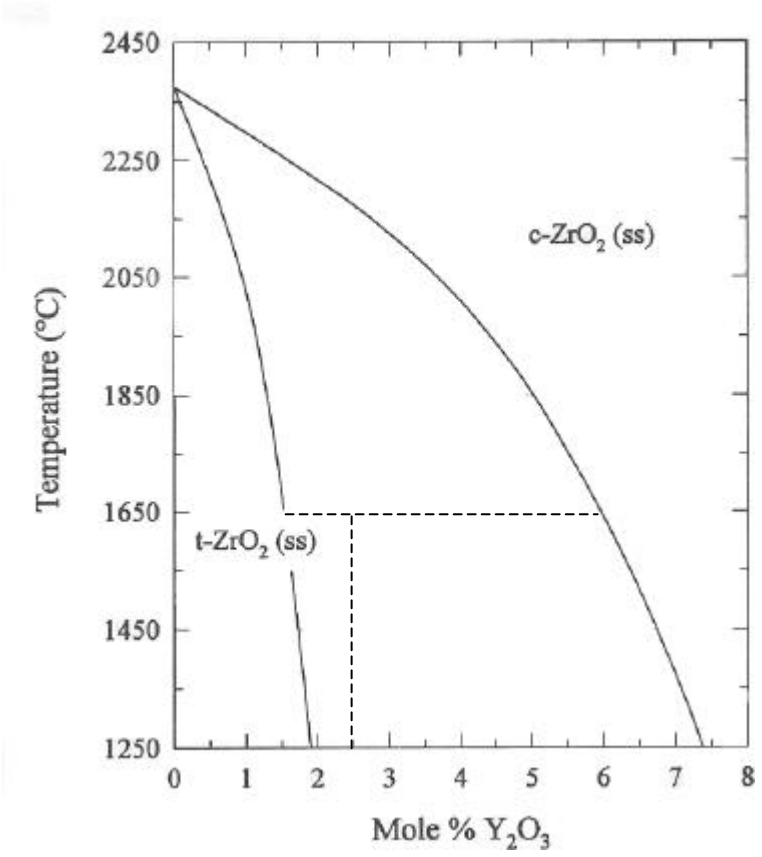

Figura 3.17: Diagrama de fases de ZrO_2-Y_2O_3 (después de Scott).

Por otra parte, la cantidad de fase cúbica determinada del diagrama de fases (*figura 3.17*) es de aproximadamente 22%, la cual no se corresponde con la supuesta cantidad determinada en la microestructura (37% para el material 10H). Pero la presencia de otros elementos en la composición química de esta cerámica, como por ejemplo el HfO_2 puede actuar como estabilizante [197,198], lo cual justifica en parte que la cantidad de esta fase a alta temperatura aumente.

Una característica interesante en estos materiales es la diferencia de tamaños de grano, en los materiales tratados durante un corto periodo de tiempo, debido a la dificultad de nucleación de la fase cúbica [199]. El crecimiento de los granos cúbicos en los núcleos formados en los límites de fases es más rápido, que el proceso de nucleación de nuevos granos cúbicos, lo que trae como consecuencia que los primeros granos cúbicos

crecerán hasta llegar al equilibrio de fases. Esta hipótesis parece acertada por el hecho de que los granos supuestamente cúbicos no están distribuidos de forma uniforme, sino que se concentran en algunas zonas de la microestructura. Además se ha observado la formación de estos granos alrededor de las rayas de pulido, ya que así se produce una mayor disminución de energía libre para la nucleación de dicha estructura [6].

La explicación a la discrepancia del tamaño de grano obtenido por los métodos utilizados, puede ser la contribución que tienen los precipitados tetragonales, que tienen los mismos parámetros de red, y por tanto el tamaño de grano obtenido, es el promedio de los granos tetragonales libres y los precipitados. Por lo que la técnica de difracción de rayos X, no permite la medición del tamaño de grano tetragonal libre, al no poder discernir entre éstos y los precipitados.

3.6 TRANSFORMACIONES DE FASES POR PROCESOS DE MECANIZADO

3.6.1 Análisis de la transformación de fases durante el proceso de rectificado

El proceso de rectificado produce la transformación de fases $t \rightarrow m$ en el material 10H, pero en el material 40M no se produce ningún tipo de transformación. A pesar que las tensiones hidrostáticas de este proceso son muy grandes (iguales para ambos materiales), no son suficientes para ocasionar la transformación en este último. La diferencia de transformabilidad entre estos materiales es apreciable de manera que para transformar 40M es necesario aplicar tensiones mucho mayores que las aplicadas durante este proceso de mecanizado. La influencia de la temperatura que se genera en la superficie no es suficiente para revertir la transformación, y además la permanencia de la muestra a alta temperatura es muy corta (fracciones de segundos).

La cantidad de fase monoclínica ha sido determinada por las técnicas de espectroscopia Raman y difracción de rayos X. Los resultados obtenidos por las diferentes expresiones

de cálculo utilizadas en la bibliografía fueron comparadas, determinándose que los valores coherentes con ambas técnicas son los que resultan de utilizar las expresiones de *Garvie y Nicolson*. Otras expresiones propuestas sobrestiman las cantidades de fase cuando éstas son apreciables, y para pequeñas cantidades los resultados son inconsistentes ya que arrojan incluso valores negativos.

Los resultados obtenidos son similares a los reportados por otros autores que han encontrado cantidades de fase monoclínica similares en los procesos de rectificado [86]. Por otra parte, se produce en ambos materiales una deformación elástica y microplástica debido a las tensiones de rectificado. Esta deformación plástica es la causa de las tensiones residuales en el material 40M y en el material 10H ejerce una gran influencia adicional a la transformación de fases. En estas muestras mecanizadas, no se observó el cambio de la relación de intensidad de los picos $I(002)_t / I(200)_t$ como se ha reportado por otros autores [200, 201] por lo que no se produce el fenómeno de formación de textura por cambio de orientación de los dominios ferroelásticos.

3.6.2 Transformación de fases durante el proceso de desbaste plano

El proceso de desbaste plano no produce la transformación de fase martensítica en estos materiales, como ha sido demostrado por las técnicas de espectroscopia Raman y difracción de rayos X. Incluso en el material 10H, cuya transformabilidad es mucho mayor solo se observa un pequeña distorsión en la zona que debe aparecer el pico de la fase monoclínica. Los picos de las muestras desbastadas disminuyen considerablemente de altura, lo que manifiesta la existencia de deformación plástica y sufren un ensanchamiento importante.

Las tensiones hidrostáticas y de cizalla aplicadas durante el proceso de desbaste son relativamente pequeñas, siendo estas últimas predominantes. Estas características son propicias para que se produzca la transformación de fase de tetragonal a romboédrica como se ha reportado en la literatura, pero en el desbaste plano no se produce esta transformación, lo cual ha sido demostrado por algunos experimentos.

Los análisis realizados en este trabajo demuestran que los picos del difractograma no tienen la necesaria correspondencia con las posiciones angulares de la fase romboédrica, aunque como consecuencia de la deformación plástica de la red cristalina, algunas líneas de difracción coinciden. Los resultados de difracción de rayos X por el método de Rietveld confirman los obtenidos por otras técnicas con una precisión adecuada, pero el ajuste alcanzado en este análisis deja algunas dudas, porque esta fase romboédrica es una distorsión de las fases tetragonal y cúbica.

Estos resultados fueron confirmados con experimentos posteriores donde las muestras 40M desbastadas fueron recocidas a varias temperaturas, y no se observó la presencia de fase monoclínica, rasgo característico en muestras que presentan fase romboédrica. Esta fase ha sido reportada por otros autores [94], quienes sugieren que es intermedia entre la fase tetragonal y la monoclínica. El experimento detallado previamente fue realizado solamente en el material 40M debido a la ausencia de posible fase romboédrica en el material 10H como ha sido demostrado experimentalmente.

En ambos materiales no se produce la transformación de fases irreversible durante el desbaste plano, aunque algunos resultados pueden inducir a creer que ocurre transformación reversible *t « m*. La razón de que la relación $I(002)_t / I(200)_t$ no cambie al desbastar las muestras 40M y 10H, se puede asociar a que no cambia lo orientación de los dominios ferroelásticos, debido a que la transformabilidad de estos materiales no es tan alta como sucede en los materiales Ce-TZP, y las tensiones de mecanizado no son tan altas para inducir la transformación *t-m*. Sin embargo, la transformación reversible ha sido reportada en el material 3Y-TZP, como consecuencia de una indentación a alta temperatura (1000°C) [97], confirmando así la hipótesis de *Swain* [103], sobre la transformación reversible, asistida por la tensión de mecanizado y la temperatura. Sin embargo, en el proceso de desbaste ni las tensiones ni la temperatura alcanzan valores similares a las referidas en el trabajo mencionado, donde se observa el cambio de los dominios ferroelásticos.

3.6.3 Análisis de la posibilidad de transformación de fases reversible *t-m* durante el proceso de desbaste plano

La transformación reversible *t « m* ha sido reportada por varios autores, relacionada con el cambio de los dominios ferroelásticos en los materiales de circona tetragonal. Los materiales aquí estudiados no muestran el cambio de los dominios ferroeslásticos, porque no ocurre la transformación reversible, debido a su menor transformabilidad respecto a los materiales Ce-TZP [96,106,107]. Sin embargo ocurre de forma inequívoca la transformación de *m® t* por las tensiones de desbaste. Lo que hace suponer que la energía suministrada por las tensiones de mecanizado no son suficientes para producir la transformación *t-m*, pero es capaz de transformar la fase monoclínica a fase tetragonal deformada. Por tanto en las condiciones de este proceso, la fase tetragonal es más estable que la monoclínica.

3.7 DETERMINACIÓN DE TENSIONES RESIDUALES POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.7.1 Muestras mecanizadas por desbaste plano

La determinación de las tensiones residuales promedio en la capa superficial de los materiales desbastados se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X, utilizando el método del $\mathrm{sen}^2 y$.

La estimación del rango de medición q-$2q$ se realizó por medio de un análisis convencional de difracción de rayos X, determinándose la posición de los picos principales. Estos materiales no presentan picos de gran intensidad a ángulos $2q$ mayores de 80°. Además, el mecanizado en estas muestras ocasiona una disminución

considerable de la altura de los picos, disminuyendo la altura de los más débiles, de tal manera que no es posible utilizar aquellos picos, cuyo ángulo de difracción sea muy alto 2*q* >63°, para la determinación de las tensiones residuales. Por consiguiente, las medidas se realizaron para posiciones angulares de los picos en un rango de 2*q* entre 46-66°. Aunque el pico de mayor intensidad se localiza en un ángulo menor (30°), se tomaron los picos principales que difractan a ángulos mayores, los cuales permiten una determinación más exacta de las tensiones residuales.

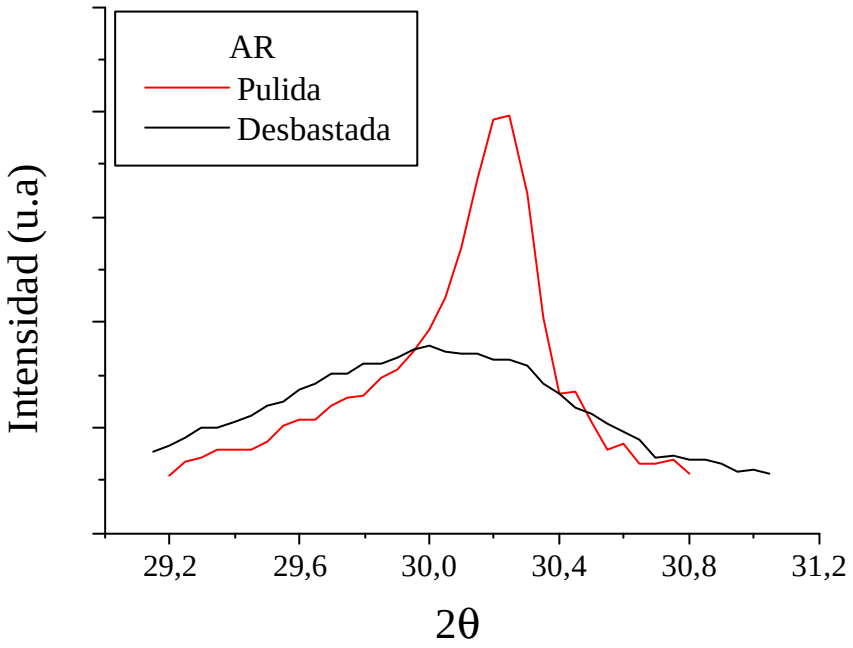

Figura 3.18: Perfiles de difracción del plano (111) de la fase tetragonal del material AR.

En el material AR la deformación elástica de la red cristalina , ocasionada por el desbaste plano (0,9 MPa) es muy pequeña como se observa en la *figura 3.18*, por lo que las tensiones residuales introducidas por este proceso de mecanizado no son considerables, estando presente solamente la microdeformación, pero ésta no influye en las propiedades mecánicas.

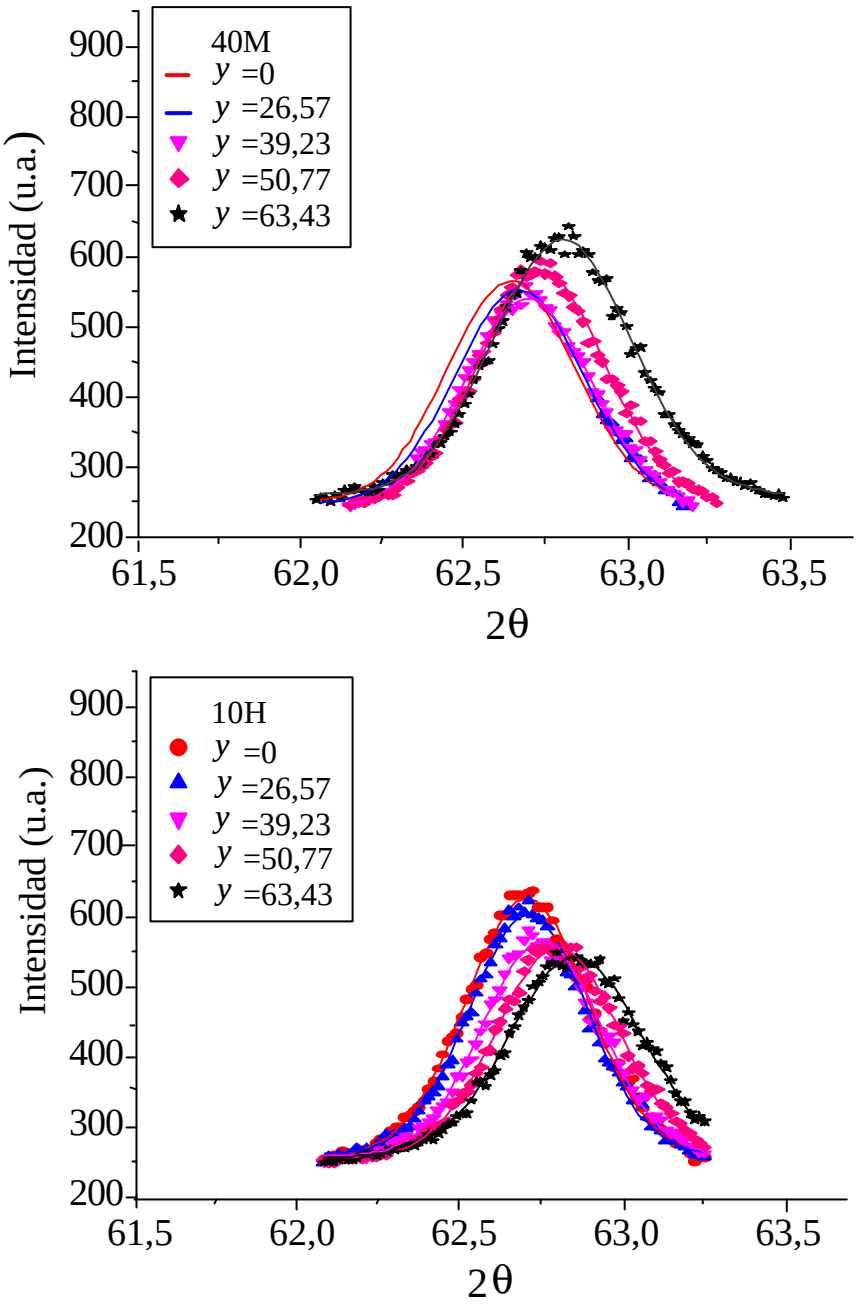

Figura 3.19: Perfiles de difracción del plano cristalográfico [202] para diferentes posiciones y. En muestras mecanizadas por desbaste plano a 0,9 MPa.

Los materiales estudiados 40M y 10H, presentan un mayor desplazamiento angular de los picos, y por tanto, las tensiones residuales introducidas por los procesos de mecanizado son mayores, teniendo un efecto importante en las propiedades mecánicas.

Los picos obtenidos para el plano cristalográfico analizado se muestran en la *figura 3.19.*

La *figura 3.20,* muestra la dependencia de la distancia interplanar *d* con el ángulo de inclinación de la muestra ($sen^2 y$) para el cálculo de la tensión residual. Los valores de las distancias interplanares para ambos materiales son muy similares, y en consecuencia, también la magnitud de esta tensión.

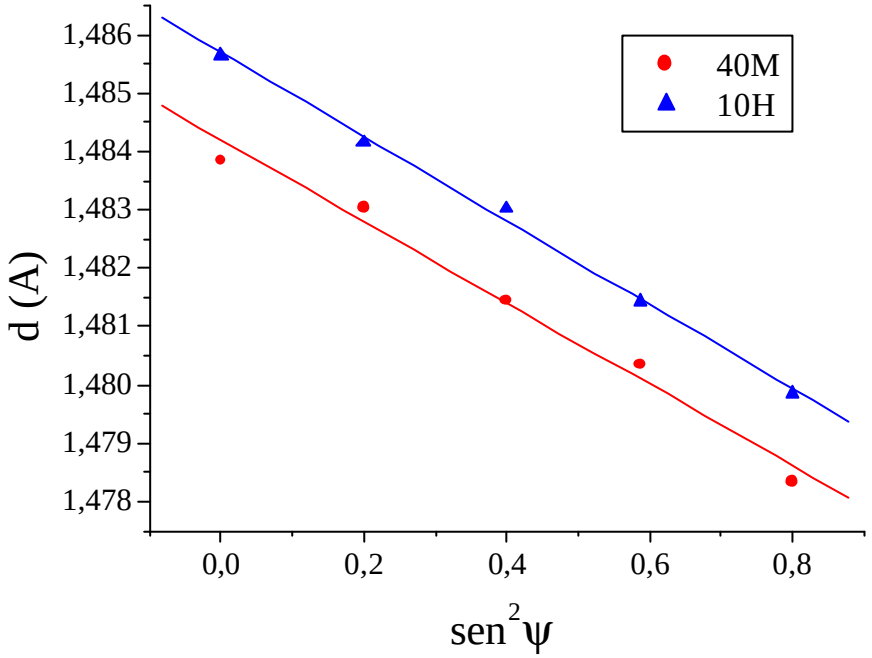

Figura 3.20: Gráfico *d*-$sen^2 y$ para el calculo de la tensión promedio en los materiales 40M y 10H.

Los valores de la tensión residual promedio se muestran en la tabla 3.3, en donde se puede observar que su valor para ambos materiales es similar, siendo ligeramente superior para 40M.

Tabla 3.3: Valores de las tensiones residuales promedio calculadas por el método del $\text{sen}^2 y$

Material	s_j ***(MPa)***
40M	-570
10H	-500

3.7.2 Muestras mecanizadas por rectificado

La determinación de las tensiones en las muestras rectificadas es un caso más complejo, porque presenta tensiones principales diferentes, debido a que las componentes de tensiones del mecanizado no son iguales en las direcciones longitudinal y transversal del mecanizado. Este proceso además ocasiona una transformación de fases de *t-m* (10H), lo cual produce un aumento de volumen ocasionando tensiones residuales adicionales.

Las tensiones principales fueron determinadas por la técnica de incidencia rasante, donde sólo se analiza una pequeña capa superficial. La razón para utilizar esta técnica es que el rectificado ocasiona una distribución exponencial de las tensiones subsuperficiales. Algunos autores han estudiado este caso en materiales similares, pero, debido a que ocurre transformación de fase, la caída en la magnitud de las tensiones residuales es más suave que en los materiales cerámicos que no experimentan esta transformación [115].

La magnitud de las tensiones determinada en la superficie se muestra en la tabla 3.4 donde s_1 es la tensión en la dirección de mecanizado y s_2 en la dirección perpendicular al mecanizado.

Tabla 3.4: Resultados de las tensiones principales en el plano, siendo 1 y 2 las direcciones longitudinal y transversal de rectificado, respectivamente.

Materiales	s_1 ***(GPa)***	s_2 ***(GPa)***
40M	-1,06	-0,83
10H	-1,27	-0,88

La magnitud de las tensiones residuales producidas por el rectificado en el material 40M son mayores que las introducidas por el desbaste plano, pero solo en la capa exterior de la superficie.

3.7.3 Cálculo de las tensiones principales (desbaste plano)

Las tensiones principales actuantes en el plano de la muestra tienen un papel importante, porque se oponen a la propagación de fisuras en la superficie cuando las piezas están sometidas a esfuerzos de flexión. La determinación de éstas no es posible de forma directa, y se realiza utilizando la deformación en el eje normal a la superficie; considerando que la deformación se debe a la contracción o dilatación ocasionada por las tensiones principales (s_1 y s_2). Para ello es necesario la determinación del parámetro de red d_n de la muestra mecanizada (distancia interplanar de los planos paralelos a la superficie); este parámetro se obtuvo por medio de un análisis convencional de difracción de rayos X (incidencia normal). El término d_0 se determinó de muestras cuidadosamente pulidas, considerándose éstas como muestras sin tensiones residuales. Los valores de las tensiones residuales principales se muestran en la *tabla 3.5*.

Las tensiones principales se pueden calcular por la expresión (1.34). Estas tensiones fueron determinadas en dos posiciones j y $j+90°$, siendo las curvas d-sen$^2 j$ similares,

lo cual demuestra que las tensiones principales en las muestras desbastadas son iguales en las diferentes direcciones del plano ($s_1 = s_2$). Este rasgo se debe a que el proceso de desbaste se realiza con la rotación de la muestra, por lo que las tensiones no presentan componentes en una dirección preferencial en el plano de la superficie.

Tabla 3.5: Resultados de las tensiones principales en el plano ocasionado por el desbaste.

Materiales	s_P ***(MPa)***
40M	-610
10H	-530

Puesto que la distancia interplanar de los planos paralelos a la superficie aumenta, esto indica que las tensiones en esta dirección son de tracción. Por tanto las tensiones principales en el plano son de compresión, debido a que se reducen las distancia interplanares en la dirección perpendicular a la superficie, por la contracción de la relación de Poisson.

3.7.4 Determinación de la distribución de tensiones subsuperficial

Cálculo de la distribución de tensiones subsuperficial por cambio en la profundidad de penetración de la radiación (desbaste plano)

La distribución de tensiones residuales subsuperficiales se realiza mediante la determinación de la posición de difracción de un grupo de planos en función de la

rotación angular de la radiación incidente con respecto a la superficie de la muestra. El cambio de la penetración de la radiación dentro de la muestra se consigue con la rotación de la muestra un ángulo, y, en el eje de la dirección de la radiación incidente y difractada, y los ángulos q y $2q$ varían de forma similar a un análisis convencional, *figura 3.21*. La penetración disminuye con el aumento del ángulo y.

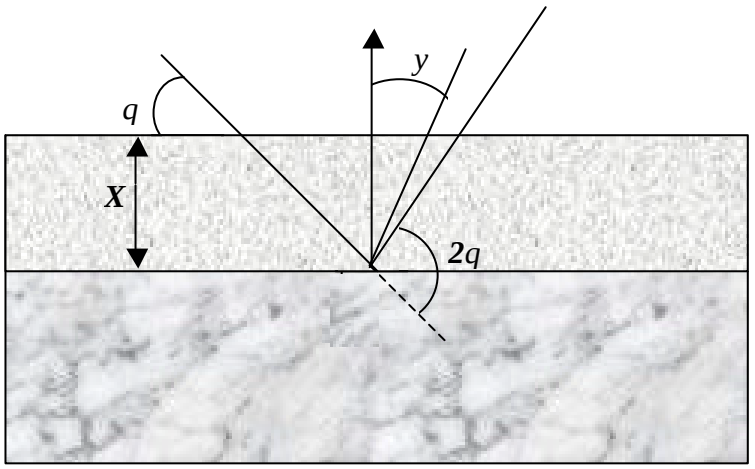

Figura 3.21: Esquema de representativo de la penetración de los rayos X.

La intensidad a una profundidad x se calcula por medio de la siguiente expresión, la cual tiene una forma exponencial.

$$I(x) = I_0 e^{-mx} \qquad (3.4)$$

donde I es la intensidad de la radiación que se trasmite a una profundidad x, I_0 es la intensidad de la radiación inicial y m el coeficiente de absorción lineal. Con los valores reportados en la literatura para el coeficiente de absorción másico de la circona (m^*=101 cm^2/g) y la densidad (r =6,1 g/cm^3), se puede calcular el coeficiente de absorción lineal. La absorción de la radiación a una profundidad de 12 µm para este material es de 95%.

La distribución de tensiones se determinó a partir de la deformación elástica de la red cristalina para cada profundidad de penetración. Esta técnica tiene el inconveniente de

que los valores obtenidos a profundidades mayores son un promedio de las tensiones a lo largo de la capa penetrada por la radiación. Esta técnica nos permite determinar la distribución promedio de tensiones aproximada dentro de la capa penetrada por la radiación.

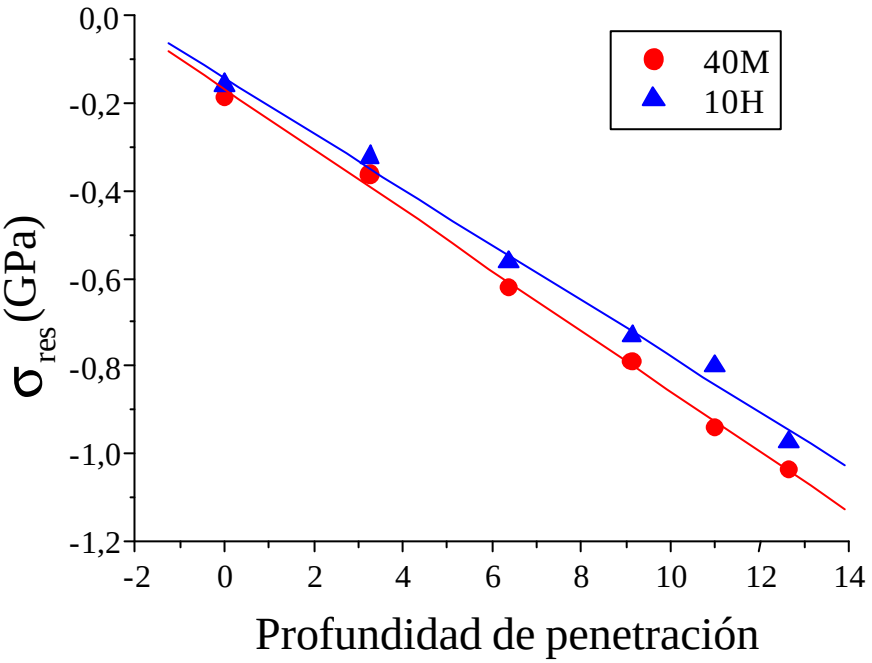

Figura 3.22: Gráfico de distribución de tensiones obtenido por la técnica de variación de la radiación incidente.

Los resultados obtenidos para la distribución de tensiones para los materiales 40M y 10H se muestran en la *figura 3.22*. La distribución de tensiones subsuperficiales es lineal para ambos materiales (40M y 10H), siendo mayor en la parte mas profunda de la capa de tensiones. Las rectas de ajuste de lo datos experimentales se ilustran en la tabla 3.6. La magnitud de las tensiones principales y espesores de capa son similares (aproximadamente 12 μm). A partir de esta profundidad las tensiones residuales disminuyen de forma rápida hasta valores pequeños.

Tabla 3.6: Función de las distribuciones de tensiones obtenidas por la variación de la radiación incidente.

Material	***Función***
40M	$s_{res}(GPa) = -0{,}16 - 0{,}065x(mm)$
10H	$s_{res}(GPa) = -0{,}14 - 0{,}062x(mm)$

Determinación de la distribución de tensiones subsuperficial por pulido y difracción de rayos X posterior (desbaste plano)

La determinación del perfil de tensiones residuales se realizó además por un método semidestructivo, el cual consiste en el pulido de una muestra desbastada y medición posterior por difracción de rayos X por el método de incidencia rasante. La eliminación de finas capas de material de la superficie, se realizó por medio de pulido con pasta de diamante de 0,1 μm. En este material no se puede utilizar el electropulido (procedimiento recomendado) porque no es conductor de la corriente eléctrica.

La deformación de la red cristalina se determinó por medio de la técnica de incidencia rasante, esta técnica nos permite obtener información sólo de la capa superficial manteniendo constante la penetración de la radiación en la muestra. La penetración máxima fue de 2 μm, lo que permite valorar la deformación de forma precisa en las capas interiores.

Aunque el pulido con pasta de diamante muy fina no introduce tensiones residuales, puede ocurrir una redistribución de tensiones residuales expuestas en la superficie.

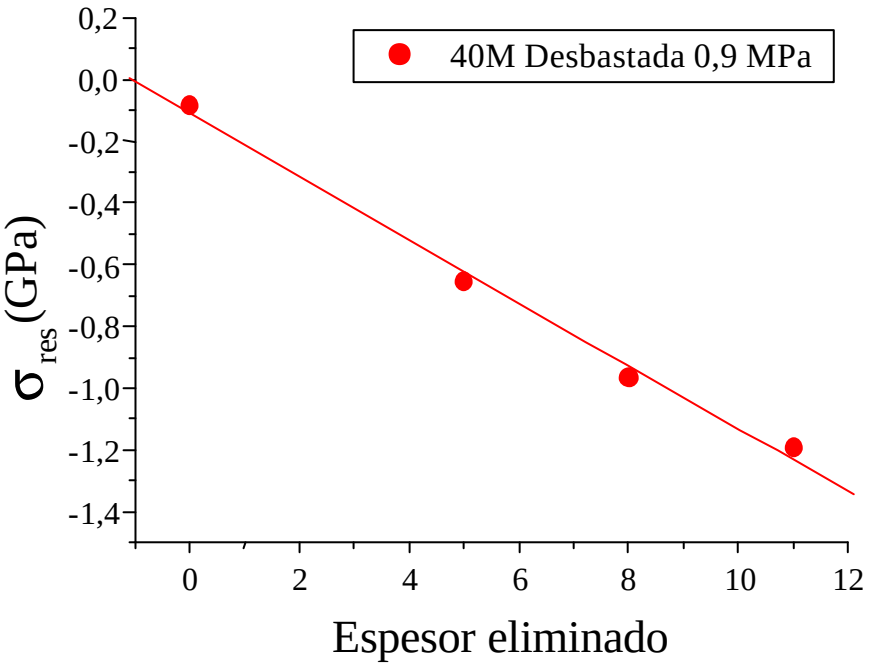

Figura 3.23: Gráfico de distribución de tensiones obtenido por la técnica de pulido sucesivo.

La distribución de tensiones dentro de la capa se muestra en la *figura 3.23*, donde se observa que los resultados son similares a los obtenidos por la técnica de cambio de penetración. La tensión es mayor en la parte mas lejana de la superficie, y su distribución dentro de la capa es lineal. El espesor máximo de capa de tensiones tiene una profundidad aproximada de 11 µm.

La expresión matemática de la distribución de tensiones es:

$$s_{sup}(GPa) = -0{,}09 - 0{,}08x(mm) \qquad (3.5)$$

donde *x* es el espesor de capa eliminado

3.7.5 Determinación de las tensiones en muestras desbastadas por métodos destructivos (tenacidad por indentación)

A partir de las medidas de las fisuras inducidas por indentación Vickers en muestras desbastadas y en muestras pulidas es posible, en principio, estimar un valor medio de as tensiones residuales existentes en las muestras desbastadas.

El empleo de una ecuación determinada para la determinación de la tenacidad de fractura, depende del tipo de fisuras presentes en el material después de una indentación Vickers. En el caso de los materiales presentes de base circona aquí estudiados las fisuras son de tipo Palmqvist y la expresión utilizada en este caso para la medida de la tenacidad es la de *Niihara* (expresión 1.15). Para el material 40M se cumplen las condiciones para su aplicación en todo el rango de cargas de indentación utilizadas. El umbral de carga de indentación para la formación de fisuras en 40M es mucho menor que para 10H. Cuando las cargas son pequeñas las fisuras formadas quedan atrapadas en la zona transformada por la impronta, siendo la relación $c/a<1$.

Por esta razón, se utilizó para el cálculo de la tenacidad de 10H el modelo propuesto por *Cook* y *col.* de fisuras atrapadas (ecuación 1.16).

La determinación de la expresión del parámetro *K(c)* se realizó por la metodología propuesta por *Lawn y col.* [202], la cual plantea la obtención del factor de tensiones residuales, en un campo de tensiones variable. Para ello se supone que las fisuras son siempre rectas, lo cual no afecta mucho en el calculo de fisuras semielípticas, porque la variación del parámetro geométrico *Y* es pequeño.

La formula general para el factor de intensidad de tensiones, viene dada por

$$K(c) = M\left\{2\sqrt{\frac{c}{p}}\int_0^c \left[s_{\sup}(x) \Big/ \left(c^2 - x^2\right)\right] dx\right\} \qquad (3.6)$$

$1/(c^2 - x^2)$ es la función de *Green* o función de peso. La ecuación de la distribución de tensiones utilizada en este caso es un promedio a las obtenidas por las diferentes técnicas. Los valores utilizados para la determinación de este factor son el promedio de los obtenidos para el material 40M y muy cercano al valor obtenido en el caso de 10H, donde se considera que la tensión residual en la superficie es -0,1 MPa con la misma distribución lineal, siendo el valor de la pendiente utilizada de 0,07.

La función determinada de la distribución de la magnitud de tensiones dentro de la capa es la siguiente.

$$s_{sup} = -s_0 (0{,}1 - m\, x/d) \qquad (3.7)$$

donde d es el espesor de la capa de tensiones, s_o la magnitud de las tensiones y m la pendiente de la distribución.

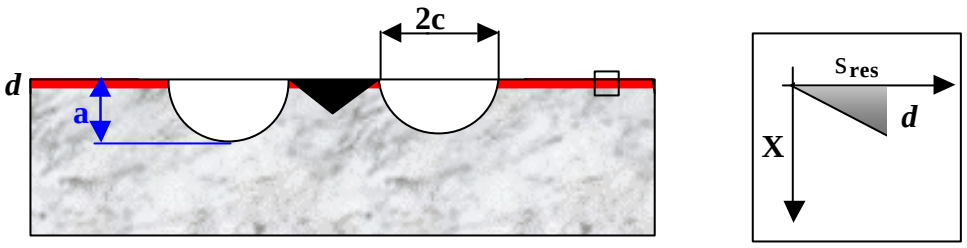

Figura 3.24: Esquema de una fisura Palmqvist en una muestra con tensiones residuales superficiales con una distribución lineal.

Sustituyendo la función obtenida (3.7) para la distribución de tensiones en la formula para el factor de intensidad de tensiones (3.6), se obtiene la expresión matemática para el cálculo del factor de tensiones residuales (3.8).

$$K(c) = M\left\{2\sqrt{\frac{c}{p}}\int_0^d \left[s_0 (mx/d) \Big/ \left(c^2 - x^2\right)\right] dx\right\} \qquad (3.8)$$

Esta formula se puede escribir de forma simplificada en función del valor máximo de tensiones residuales (s_{sup}), un factor F_{sup} que depende de la distribución de tensiones, y la longitud de la fisura *c*. *M* es una constante determinada por *Green* [188], la cual tiene un valor de 1,3.

$$K(c) = F_{\sup} s_{\sup} \sqrt{c} \qquad (3.9)$$

$$F_{\sup} = -M\sqrt{p}\left[\frac{0,2}{p} sen^{-1}\left(\frac{d}{c}\right) + \frac{2mc}{pd}\left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{d}{c}\right)^2}\right)\right] \qquad (3.10)$$

$$s_{\sup} = \frac{K_{\sup}}{F_{\sup}\sqrt{c}} \qquad (3.11)$$

donde $K_{sup} = K_{IC}^{A} - K_{IC}$

Tabla 3.7: Resultados de las tensiones residuales determinadas por el método de tenacidad por indentación, para muestras desbastadas 0,9MPa.

Material	s_P ***(GPa)***
40M	-1,15
10H	-1,22

Las fisuras tienen la misma longitud en direcciones perpendiculares, por lo que la tensión residual es independiente de la orientación en el plano de la muestra. Los valores obtenidos aplicando la ecuación 3.11 se muestran en la tabla 3.7. Nótese que sus valores son similares a los valores máximos determinados por difracción de rayos X. Por tanto, este método determina la tensión máxima dentro de la capa.

Muestras mecanizadas por rectificado

El cálculo de las tensiones residuales principales en las muestras rectificadas se realizó de forma similar a las muestras desbastadas, con la diferencia de que en éstas se estudió la influencia de la dirección de mecanizado en la magnitud (longitud de las fisuras).

El cálculo de la magnitud de las tensiones residuales se realizó utilizando la distribución de tensiones reportada por otros autores, determinada para este proceso en materiales de circona. Dicha distribución tiene una forma exponencial del tipo $s = s e^{-lx}$ [102,103] y se han desarrollado las expresiones matemáticas para el cálculo del factor de tensiones residuales superficiales [168, 192] teniendo en cuenta este tipo de distribución, y tomando el factor λ como el inverso del espesor de la capa de tensiones se obtiene los resultados que se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8: Resultados de las tensiones residuales determinadas por el método de tenacidad por indentación, para muestras rectificadas.

Material	S_P ***(GPa)***
40M	-1,14
10H	-1,25

Los valores de la magnitud de las tensiones calculadas por este método, son aproximadamente iguales a los determinados por la técnica de difracción de rayos X, debido a que la técnica de incidencia rasante, determina las tensiones sólo en la superficie de la capa de tensiones, donde la magnitud de la tensión es máxima.

3.7.6 Determinación de los espesores de la capa de tensiones

La determinación del espesor de la capa de tensiones se realizó por pasos de pulido sucesivos, realizando en cada paso la medición de las tensiones residuales por rayos X y mediante el ensayo de indentación. En el caso de esta última técnica, se han comparado las longitudes de fisuras con las de las muestras pulidas, cuando éstas se igualan se considera que se han eliminado las tensiones residuales en la capa superficial.

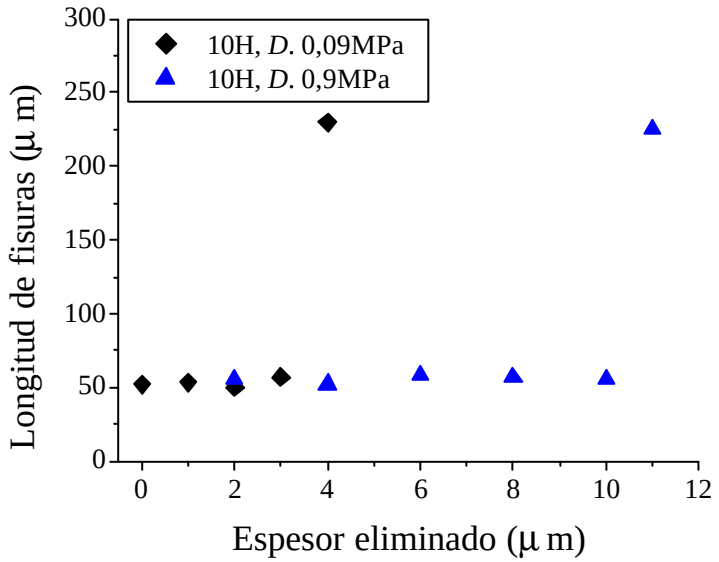

Figura 3.25: Evolución de la longitud de las fisuras de indentación con los pulidos sucesivos para diferentes presiones

En el caso del material 10H (*figura 3.25*) la determinación de esta capa es relativamente fácil, porque la presencia de las tensiones residuales de compresión ocasiona una disminución marcadamente apreciable de la longitud de las fisuras. Este rasgo es debido a que las fisuras quedan atrapadas dentro de la zona transformada, hasta que se elimina un espesor determinado, y entonces crecen bruscamente hasta una longitud cercana a las observadas en las muestras pulidas.

La influencia de la capa superficial deformada sobre las longitudes de las grietas de indentación parece poner de relieve que el perfil de las tensiones residuales es tal que su efecto es el mismo aún cuando disminuya el espesor de la capa. Esto parece indicar que las tensiones residuales aumentan con la profundidad en las regiones muy próximas a la superficie.

Tabla 3.9: Resultados de la determinación de los espesores de capa por el método de pulido sucesivo e indentación posterior.

Material	***Presión de desbaste***	***Espesor de la capa transformada (μm)***
40M	0,9MPa	10
40M	0,09MPa	3
10H	0,9	10
10H	0,09	4

La profundidad de la fisura de indentación es mucho mayor que el espesor de la capa de tensiones residuales. Por tanto, el parámetro que influye en este experimento es la mayor tensión y no el valor promedio. Por esto la evolución de las fisuras con el espesor eliminado mantiene una longitud casi constante dentro de la capa de tensiones.

3.8 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LAS TENSIONES RESIDUALES

3.8.1 Magnitud de las tensiones

Se ha visto que las tensiones residuales presentes en la superficie de 40M y 10H mecanizados son de compresión. Estos resultados fueron obtenidos por varias técnicas experimentales diferentes, las cuales permitieron el estudio de los parámetros fundamentales como son la magnitud de las tensiones, espesor y perfil de distribución de dichas tensiones dentro de la capa.

El estudio por medio de la técnica de difracción de rayos X nos ofrece no sólo la posibilidad de determinar la tensión residual promedio dentro de la capa, sino también la determinación de la distribución de tensiones y el cálculo de la tensión residual principal en el plano. Estas tensiones de compresión son la causa del aumento de la tenacidad y de la resistencia a la fractura de las muestras mecanizadas. Por otra parte, la técnica de tenacidad por indentación sólo nos permite determinar la mayor tensión residual dentro de la capa.

En el proceso de desbaste plano no se produce transformación de fase y la microdeformación plástica no presenta una influencia importante en la dureza. Por tanto, las propiedades mecánicas en estos materiales aumentan debido a las tensiones residuales elásticas ocasionadas por la microdeformación plástica en la superficie, siendo este cálculo acertado para estos materiales en estas condiciones.

El resultado la magnitud de las tensiones varía según el método utilizado para su determinación. Para 40M desbastado los resultados por ambos métodos son similares, siendo superiores en un 10% por el método de indentación. En 10H el resultado por indentación es un 25% superior al calculado por rayos X, debido a que las fisuras de las muestras mecanizadas quedan atrapadas en la zona transformada cercana a la impronta, lo que nos obliga a utilizar un modelo que contemple este fenómeno (apartado 1.4.5).

Los valores de tenacidad calculados para las muestras pulidas (fisuras bien desarrolladas); tiene gran diferencia con la tenacidad de las fisuras atrapadas, a pesar de haber utilizado el mismo modelo, lo que influye en que el valor de tensión residual por el método de indentación sea mayor con respecto al 40M.

En las muestras rectificadas la magnitud de la tensión coincide por ambos métodos utilizados. Las fisuras de indentación experimentan una mayor reducción que en las muestras desbastadas, debido a que su espesor de capa de tensiones es mayor, pero la magnitud de la tensión residual es aproximadamente igual. Aunque la distribución de tensiones de las muestras rectificadas es diferente, su espesor sigue siendo mucho menor que la profundidad de las fisuras. El efecto de la magnitud y el espesor de la capa de tensiones es muy similar independientemente de la distribución de tensiones.

3.8.2 Distribución de las tensiones

La distribución de tensiones en las muestras desbastadas tiene un perfil lineal hasta la profundidad medida, donde la mayor magnitud de tensiones se encuentra en el interior de la capa. Esta determinación se realizó por varios métodos obteniéndose resultados similares. Además por la técnica de pulidos sucesivos e indentación, se determinó que por debajo de la profundidad de la capa la tensión disminuye bruscamente, hasta alcanzarse longitudes de fisura iguales a las muestras pulidas, *figura 3.25*. Por lo que la tensión de compresión disminuye llegando prácticamente a cero en una profundidad muy pequeña, por tanto la distribución de las tensiones es similar a la representada en la *figura 3.26*.

La causa por la cual se origina este perfil no se conoce con exactitud. Las características de esta capa son diferentes a las reportadas en trabajos que utilizan otros procesos de mecanizado. En este proceso de mecanizado la muestra está en contacto permanente con la herramienta de trabajo lo cual induce una deformación elástica en la capa superficial, pero a la vez puede ocasionar un alivio de tensiones en la superficie. Este alivio de tensiones, puede originarse debido a que se alcancen valores altos de temperatura en

algunos puntos de la superficie. Otra causa puede ser que la energía suministrada por las tensiones cíclicas (capaz de producir la transformación *m-t*) sea muy alta en la superficie y se forme esta distribución de tensiones.

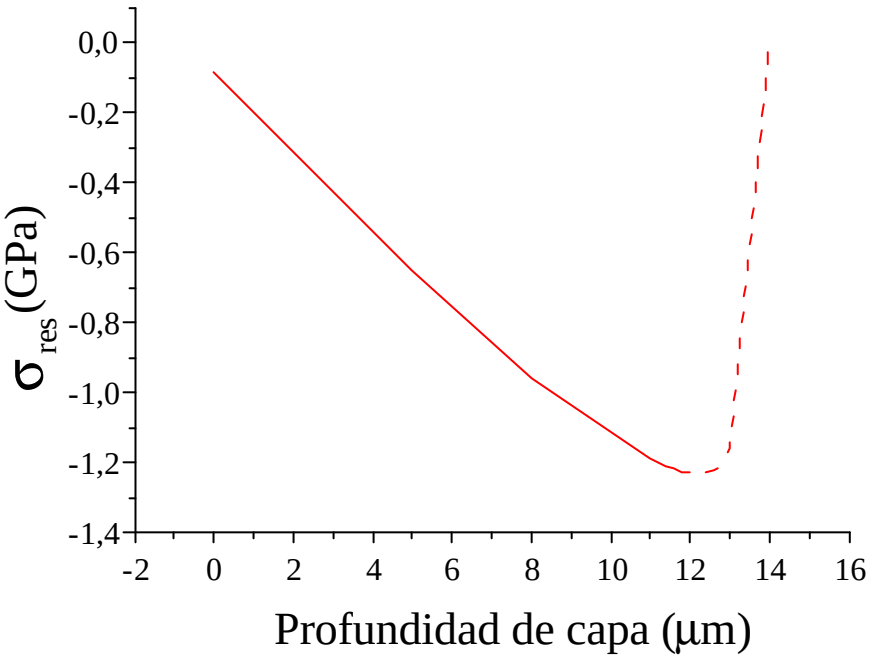

Figura 3.26: Distribución de tensiones en las muestras desbastadas. La tensión disminuye bruscamente en un intervalo de profundidad muy pequeño.

La distribución de tensiones reportada [115,116] en el proceso de rectificado difiere de la anterior, ya que en este caso se suele encontrar una distribución exponencial que disminuye con la profundidad. La razón de esta diferencia no está clara. Probablemente el hecho de que en el rectificado el contacto entre la herramienta y la muestra sea prácticamente instantáneo, es decir, muy distinto de lo que ocurre durante el desbaste. En este último caso las tensiones cíclicas adquieren un papel predominante en el perfil de tensiones.

3.9 INFLUENCIA DEL MECANIZADO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

3.9.1 Influencia de la microestructura en la resistencia a la rotura

La resistencia a flexión de las muestras estudiadas fue obtenida por el ensayo de flexión por tres puntos de barras cilíndricas, y los resultados se muestran en la *figura* 3.27.

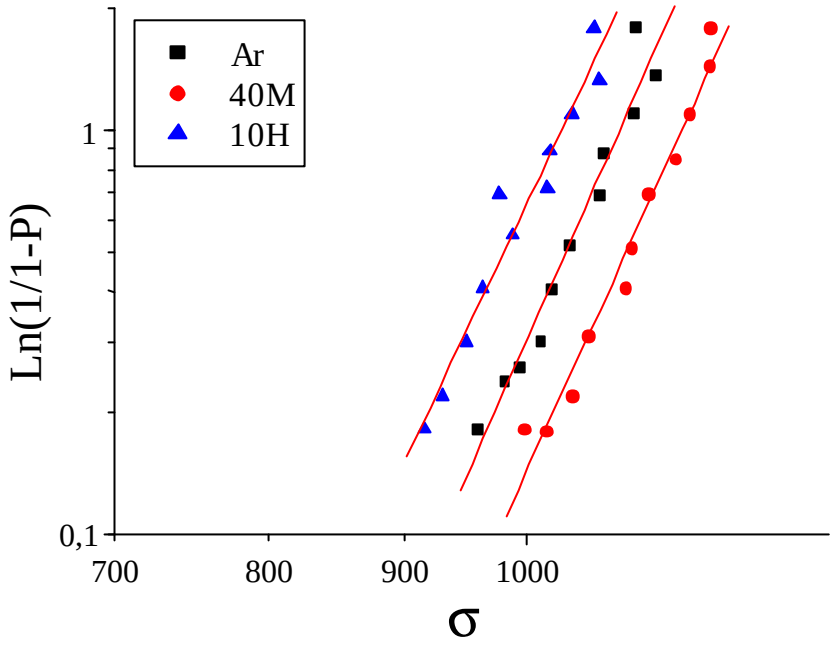

Figura 3.27: Gráfico de la distribución de Weibull de Ln(1/1-P) y la resistencia del material realizado por flexión en barras cilíndricas.

La resistencia de los materiales frágiles depende del tamaño y posición del defecto de mayor tamaño con respecto a la distribución de tensiones. Por eso es necesario realizar un estudio estadístico de la resistencia a la fractura, ya que existe una fuerte dispersión de los valores experimentales. En ese trabajo se utilizó la estadística de *Weibull* para caracterizar la distribución de la resistencia a rotura. Esta distribución viene

caracterizada por s_0 y *m*, que representan la resistencia característica y la pendiente de la distribución respectivamente, obtenidos de la representación gráfica en escala doble logarítmica de $ln(1/1-P_F)$ en función de s_R.

Tabla 3.10: Resultados de resistencia a la rotura realizado por el ensayo de flexión por tres puntos.

Material	s_0 ***(MPa)***	***m***
AR	1077	14,8
40M	1143	14,4
10H	1033	13,9

El material 40M presenta un aumento de la resistencia con respecto al material de partida, sin embargo 10H tiene una resistencia similar, mostrando incluso una pequeña disminución. Los cambios en la resistencia pueden explicarse en términos de cambios microestructurales. El aumento del tamaño de grano trae como consecuencia mayor transformabilidad del material, produciéndose un aumento de tenacidad. Por otra parte, al aumentar el grano, también aumenta el tamaño de los defectos, pero el aumento de la tenacidad en 40M compensa el crecimiento de los defectos, pero esto no ocurre en 10H. La dispersión de los resultados en estos materiales es similar, siendo el módulo de Weibull, *m*, aproximadamente igual.

La resistencia a la fractura fue evaluada además por medio del ensayo de flexión biaxial, utilizándose este ensayo para determinar la influencia del mecanizado en la resistencia a la fractura. Los resultados obtenidos por este ensayo son diferentes a los obtenidos por flexión en probetas cilíndricas, si bien se observa que los valores de resistencia no son muy distintos. En este caso, tanto 40M como 10H muestran un aumento de la resistencia a la fractura con respecto al material de partida. El módulo de

Weibull obtenido mediante el ensayo de flexión biaxial “Ball on three balls”, es mayor que el obtenido en las barras cilíndricas sometidas a flexión.

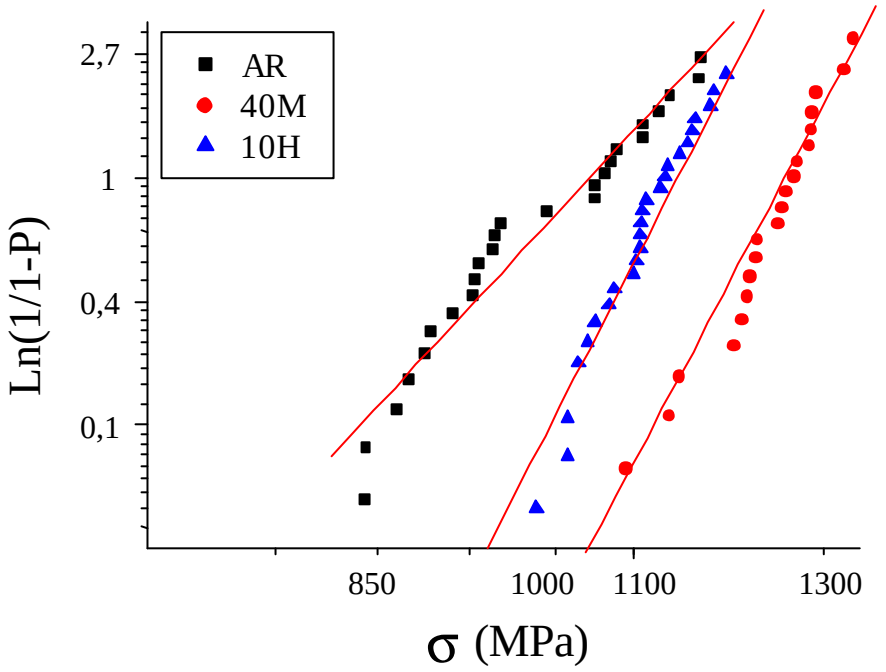

Figura 3.28: Gráfico de resistencia realizado con el ensayo de flexión biaxial

El aumento aparente de resistencia registrado con respecto al ensayo de flexión de barras cilíndricas, puede tener su origen en que las muestras utilizadas para el ensayo de flexión biaxial son discos cortados de las barras. Aunque el proceso de preparación de las muestras se realizó con mucho cuidado para no introducir tensiones residuales, tienen más sensibilidad a los procesos de mecanizado, pudiendo tener pequeñas tensiones residuales que incrementen ligeramente la resistencia. Por otra parte, no se puede realizar un recocido posterior, porque podría producirse el proceso de degradación por la transformación a baja temperatura.

La dispersión de los resultados experimentales en 40M y 10H es menor que en AR (*figura 3.28*). El origen de esta aparente discrepancia puede ser que los defectos que ocasionan la fractura del material tengan menos dispersión. El tamaño de los defectos observados es mayor que los poros presentes, los cuales no cambian con el tratamiento

térmico. Teniendo en cuenta la transformabilidad elevada de este material y su pequeño espesor, la transformación puede ocurrir en algunos granos cercanos a los poros, a tensiones mucho más bajas que la de fractura, produciéndose el agrietamiento y la unión de los poros cercanos. La formación de estos defectos a bajas cargas hace que la distribución de los defectos sea menor, respecto a los materiales donde no se produce (AR).

La diferencia entre los resultados de los ensayos de flexión de barras cilíndricas y discos, es de aproximadamente 13% en ambos materiales. Sin embargo, el ensayo de flexión biaxial en discos tiene ventajas como el bajo costo y a que no se requiere de una rigurosa preparación, hacen de este ensayo el idóneo para la determinación de la influencia de las tensiones residuales por los procesos de mecanizado. Una de las desventajas reportadas de este ensayo es su independencia de la orientación de los defectos [203].

Tabla 3.11: Resultados de resistencia a la rotura mediante el ensayo de flexión biaxial.

Material	s_0 ***(MPa)***	***m***
AR	1057	9,47
40M	1289	16,55
10H	1170	17,02

3.9.2 Fractografía

El estudio fractográfico se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido, con el objetivo de identificar los orígenes de la fractura, así como su posición respecto a la superficie. En la mayoría de los casos se pudo asociar el defecto origen de la fractura a defectos superficiales o muy cercanos a la superficie.

En el material de partida (AR) los defectos que causan la fractura son poros, lo que es un hecho habitual en estos materiales comerciales [204]; éstos han sido identificados en trabajos previos como el origen de la rotura [205,206]. En los materiales tratados térmicamente los defectos son similares, pero pueden estar asociados a regiones porosas, o la falta de cohesión de algunos granos y defectos de sinterización, pero en la mayoría de los casos son poros o grupos de poros.

En el material AR los poros tienen tamaño promedio que oscila entre 8 y 15 µm; en los materiales 40M y 10H los defectos tienen mayor tamaño que en el material de origen, y sus dimensiones son entre 25-30 µm y 35-45 µm para 40M y 10H, respectivamente. Estos resultados son coherentes con los de resistencia, porque con el aumento de tamaño de grano aumenta el tamaño de los defectos.

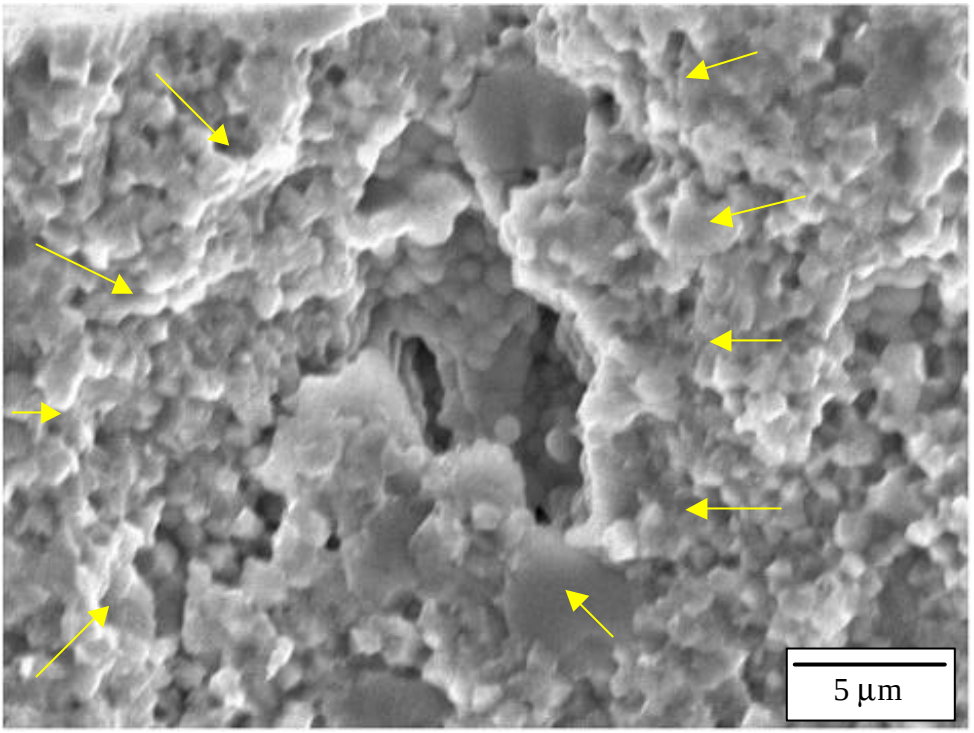

Figura 3.29: Defectos origen de fractura en el materia 40M. a) Defecto superficial. b) Defecto subsuperficial.

Los defectos que originan la fractura del material 10H son mayores que los del 40M, razón por la cual su resistencia es menor, aunque esta disminución no es muy grande, por lo que debe tener una mayor tenacidad que compense el aumento del tamaño de los defectos.

En el material 40M los granos mayores (colonia de precipitados con matriz cúbica) presentan una fractura predominantemente transgranular, mostrando una fractura lisa, rasgo típico de este tipo de fractura.

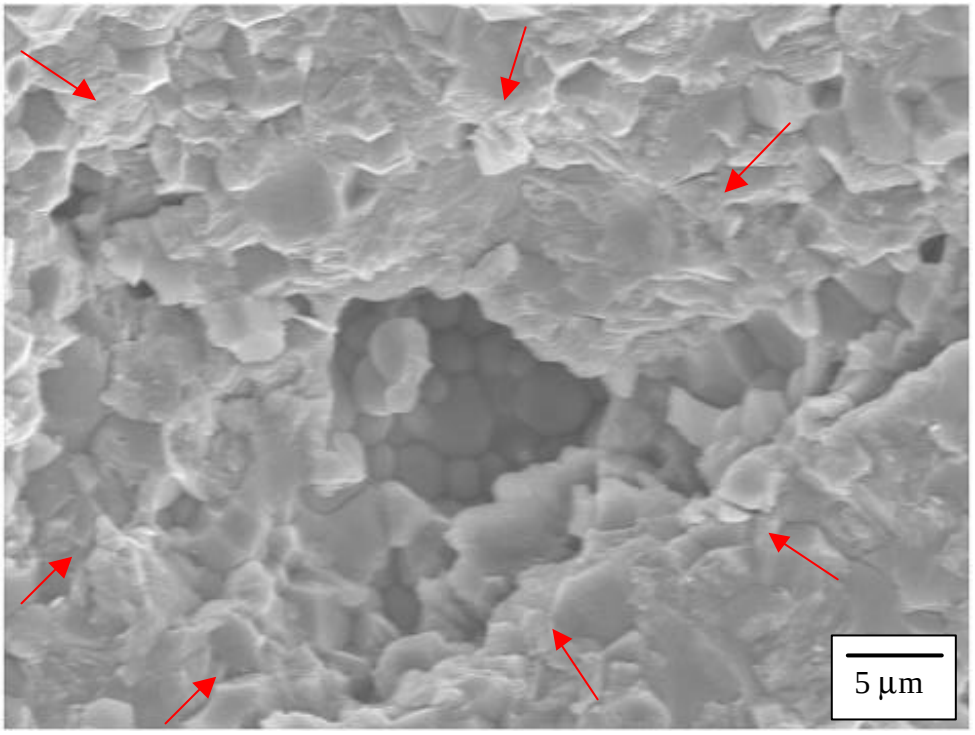

Figura 3.30: Defectos origen de fractura en el materia 10H. a) Defecto superficial. b) Defecto subsuperficial.

Por otra parte, los granos tetragonales tienen una fractura preferentemente intergranular. En este material se puede observar muy fácilmente porque la diferencia de tamaño de estos tipos de granos es apreciable. Sin embargo en el material 10H no se observa esta diferencia, debido a que los granos tetragonales tienen mayor tamaño, y la proporción

que presentan fractura transgranular es mayor. Los granos formados por la matriz cúbica y los precipitados tetragonales tienen una fractura transgranular descohesiva, lo cual se aprecia en la zona cercana al defecto.

La propagación de la fractura en la zona distante del defecto es predominantemente transgranular principalmente en los granos de matriz cúbica con precipitados tetragonales; en los granos tetragonales predomina la fractura transgranular aunque algunos granos de pequeño tamaño tiene fractura intergranular.

3.9.3 Influencia de la microestructura en la tenacidad de fractura

La tenacidad de fractura fue determinada por distintos métodos, algunos de los cuales incluyen el empleo de las fisuras de indentación directamente. Por tanto, es necesario conocer la morfología de las fisuras presentes en cada uno de los materiales para aplicar las distintas ecuaciones propuestas en la literatura. Con el objetivo de determinar la morfología de las fisuras se analizaron las superficies de fractura por MEB. En todos los materiales tratados térmicamente las fisuras obtenidas son de tipo Palmqvist (*figura 3.32*), y no se observa la transición al tipo de fisuras semielíptica al aplicar cargas de indentación elevadas, como ocurre en otros casos reportados Y-TZP [185].

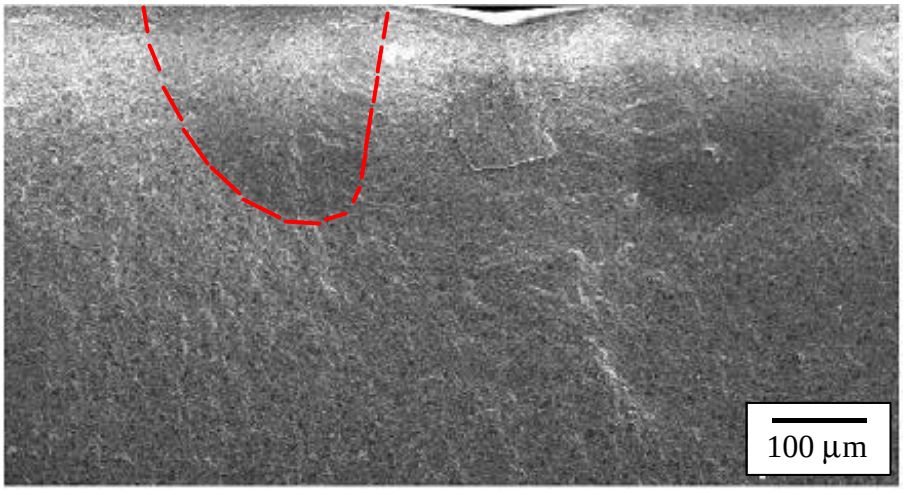

Figura 3.32: Fisura Palmqvist obtenida en el material 40M a 490 N.

En los materiales obtenidos después del tratamiento térmico la morfología de las fisuras es más difícil de apreciar en las superficies de fractura que en el material de partida; esta dificultad se acrecienta con el aumento del tamaño de grano. Por esta razón, no se observan con facilidad las fisuras en el material 10H, distinguiéndose apenas la morfología Palmqvist; por tanto, para determinar con exactitud la geometría de las fisuras en el material 10H, se utilizó otro método, el cual consistió en el pulido sucesivo de finas capas de la superficie indentada, midiéndose las dimensiones de las fisuras después de eliminar cada capa de aproximadamente 10 μm. La carga de indentación utilizada fue lo suficientemente alta (612,5 N) para obtener fisuras bien desarrolladas.

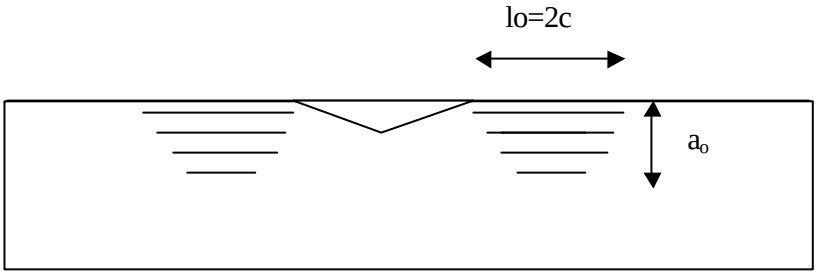

Figura 3.33: Perfil de fisura de indentación en el material 10H, indentado a una carga de 612,5 N.

Estos resultados (*figura 3.33*) muestran que las fisuras presentes en 10H son de tipo Palmqvist, con una relación a_o/c_o= 1,6.

Cálculo de la tenacidad por el ensayo IM

La expresión seleccionada para la determinación de la tenacidad de fractura fue la propuesta por *Niihara* [191], puesto que las fisuras obtenidas fueron del tipo Palmqvist. Para el empleo de esta expresión se plantean dos condiciones que deben satisfacerse para aplicar la ecuación 1.15.

La primera de ellas se refiere a la relación entre la longitud de la fisura y las dimensiones de la huella de indentación; se debe cumplir que ($1 \leq a/l \leq 0{,}4$). Los resultados obtenidos tanto para el material de partida como para el 40M son satisfactorios, cumpliéndose esta relación en todo el rango de cargas utilizadas (tabla 3.12).

La otra condición establecida para la aplicación de esta ecuación, obviamente, es comprobar que se cumpla la relación de la carga con la huella de indentación: (P/a) tiene que ser proporcional a $l^{1/2}$.

Tabla 3.12: Relación *a/l* para muestras para diferentes cargas de indentación en los materiales Ar y 40M.

Materiales	***Carga de indentación (Kg)***	***a/l***
AR	20	0,61
	30	0,55
	40	0,50
	50	0,47
40M	20	0,76
	30	0,61
	40	0,54

Las pendientes de las curvas *log(P/d)* en función de la longitud de las fisuras *l* para muestras Ar y 40M son muy cercanas a 0,5 (*figura 3.34*), por lo que podemos concluir que *P/a* es proporcional a $l^{1/2}$ para estos materiales. Por lo que ambas condiciones se cumplen para los materiales Ar y 40M en todo el rango de experimentos realizados, pudiéndose utilizar la ecuación de *Niihara*.

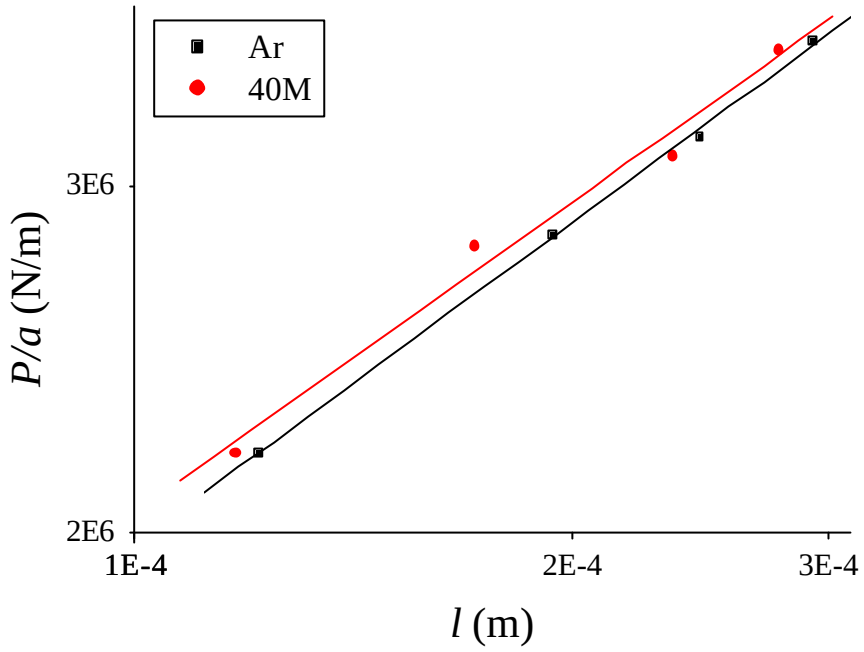

Figura 3.34: Gráfico doble logarítmica *P/a* vs. *l* de los materiales AR y 40M.

Tabla 3.13: Resultados de tenacidad determinados por el método IM (ecuación de *Niihara*)

Materiales	***Carga de Indentación (N)***	***2d (m)***	***l (m)***	***K_{IC} (MPaÖm)***
AR	196	175	142	5,1
40M	490	272	277	5,9
10H	612,5	324	230	7,2

Sin embargo el material 10H no tiene el mismo comportamiento que los anteriores, porque no se cumple la primera condición de *Niihara*. Para cargas pequeñas, las fisuras de indentación tienen una relación $a/l > 1$, quedando atrapadas en la zona transformada cercana a la indentación. Para cargas de indentación más altas (superiores a 490N) las

fisuras obtenidas están bien desarrolladas cumpliéndose la primera condición para aplicar la ecuación de *Niihara* en este material (ver *figura 3.35*).

La segunda condición para 10H se analizó para el rango de cargas de indentación que producen fisuras bien desarrolladas. La pendiente para este material en estas condiciones (cargas de indentación > 490 N) es 0,49, o sea muy próximo a 0,5; por tanto, en principio se cumplen las condiciones para la determinación de la tenacidad por esta expresión.

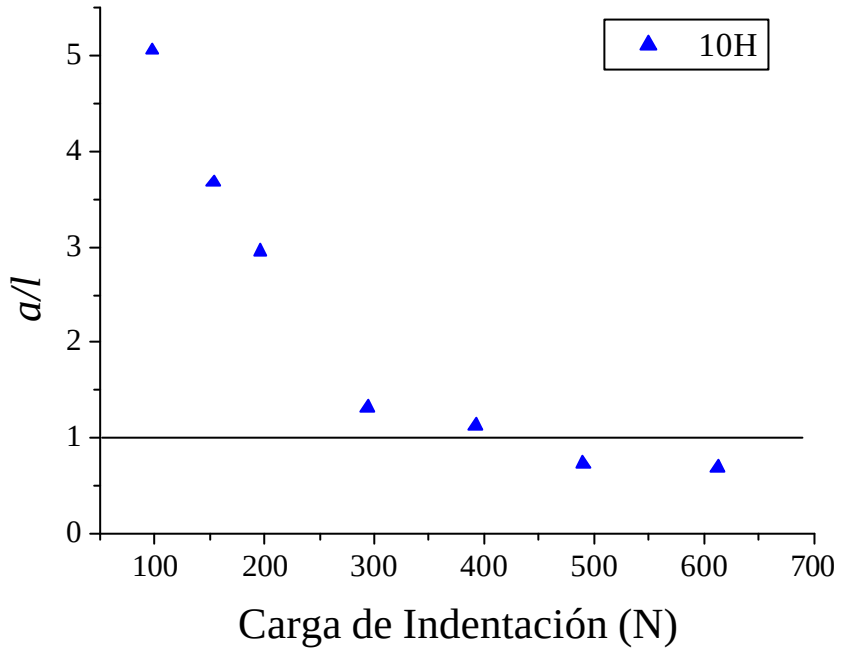

Figura 3.35: Gráfico de la variación de la relación *a/l* con la carga de indentación para el material 10H.

Los resultados por el método IM muestran que en los materiales 40M y 10H aumenta la tenacidad con respecto al AR. Este resultado es lógico porque el crecimiento de grano en 40M y 10H induce aumento de la transformabilidad, siendo éste el mecanismo de aumento de tenacidad que tiene mayor influencia.

Tabla 3.13: Resultados de tenacidad determinados por el método IM (ecuación de *Niihara*)

Materiales	***Carga de Indentación (N)***	***2d (m)***	***l (m)***	***K_{IC} (MPaÖm)***
AR	196	175	142	5,1
40M	490	272	277	5,9
10H	612,5	324	230	7,2

Se considera que no hay crecimiento subcrítico de las fisuras por efecto de la humedad del ambiente, ya que se realizó el ensayo con las grietas cubiertas de aceite de silicona, que aísla la muestra del medio ambiente. Las muestras indentadas se mantuvieron en todo momento en este medio de protección. La constante *C* utilizada fue la determinada por *Niihara* (0,0089).

Cálculo de la tenacidad por el ensayo IBS

La determinación de la tenacidad de fractura se realizó también por medio del ensayo IBS, partiendo de las fisuras de indentación obtenidas en las muestras del ensayo IM. El ensayo de rotura se realizó mediante el ensayo de flexión biaxial, siendo los resultados muy similares.

El ensayo IBS consiste en el cálculo de la resistencia a flexión de la muestra indentada, donde las fisuras presentes en la muestra, debido a las tensiones residuales de indentación se propagarán de forma estable, hasta que alcancen un valor determinado a partir del cual su propagación se hace de forma inestable. Este valor máximo de longitud de la fisura coincide con el valor mínimo de *K* total (K_{tot}), para producir la rotura inestable.

Durante el ensayo de flexión, el factor de intensidad de tensiones de la grieta es la suma del producido por la tensión externa aplicada, K_{apl}, más el correspondiente a las tensiones residuales, K_{res}. Por tanto,

$$K_{tot} = K_{apl} + K_{res} \tag{3.12}$$

donde K_{apl} se expresa como

$$K_{apl} = Ys_{apl}\sqrt{a} \tag{3.13}$$

Siendo a la profundidad de la grieta, Y un factor que depende de la geometría de ésta, el cual se calcula por las expresiones obtenidas por *Newman y Raju* [48].

La primera condición de fractura es que

$$K_{IC} = K_{tot} = K_{apl} + K_{res} \tag{3.14}$$

La segunda condición es que la propagación sea inestable cuando se alcance el valor de K_{tot}.

$$\frac{\partial K_{totalA}}{\partial a} \geq 0 \qquad \frac{\partial K_{totalB}}{\partial a} \geq 0 \tag{3.15}$$

Aplicando las dos condiciones, es decir, suponiendo que no hay comportamiento de curva R, conociendo que las fisuras presentes son de tipo Palmqvist, se obtiene una expresión para el cálculo de la tenacidad de fractura K_{IC}.

$$K_{IC} = 4K_O \tag{3.16}$$

donde K_0 es el factor de intensidad de tensiones aplicado a la grieta inicial de longitud, l_0, suponiendo que no hay relajación de tensiones por crecimiento subcritico por efecto de la humedad del ambiente

$$K_0 = Ys\sqrt{c_0} \qquad (3.17)$$

Tabla 3.14***:*** Resultados de tenacidad determinados por el método ISB, ensayo de flexión biaxial.

Materiales	***s (MPa)***	***a/c***	***Y***	***K_{IC} (MPaÖm)***
AR	153	1,5	0,8	4,7
40M	205	1,6	0,77	7,4
10H	225	1,55	0,81	8,2

La geometría de la grieta después del ensayo de tenacidad IBS, se puede determinar muy fácilmente de las superficie de fractura de los material de partida y 40M, en 10H se observa pero no de forma muy definida, y en todos los casos coincide con las dimensiones iniciales.

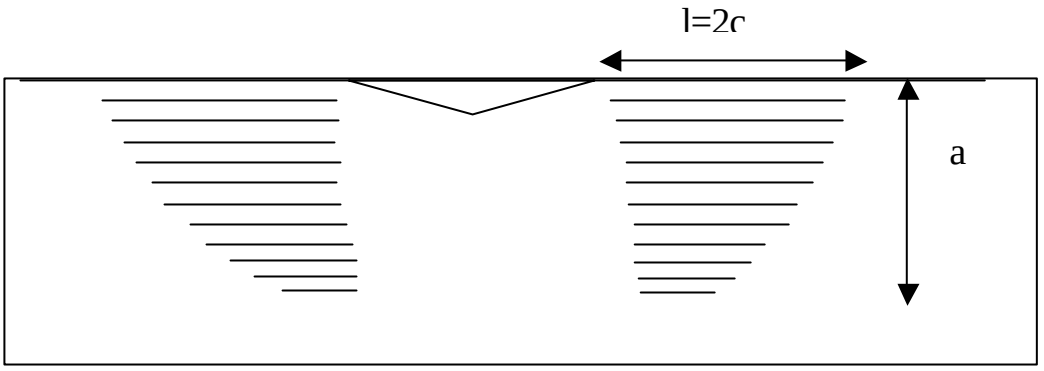

Figura 3.36: Perfil de fisura de indentación en el material 10H, indentado a una carga de 612,5 N, después de la aplicación del 90% de la carga de rotura.

Para el estudio de la morfología de la fisura durante el crecimiento, se utilizó el método de pulido sucesivo de una muestra indentada, después de la aplicación del 90% de la

carga de rotura. Se observa (*figura 3.36*) que para cargas de indentación de 612,5 N las fisuras mantienen la morfología Palmqvist, pero su longitud aumenta superficialmente de forma estable aproximadamente 15%, manteniendo una relación *a/c* =1,55.

3.9.4 Influencia de las tensiones residuales de mecanizado en las propiedades mecánicas

Influencia del proceso de desbaste plano en la resistencia a la fractura

La influencia de las tensiones residuales en la resistencia a la fractura se determinó por medio de ensayos de flexión biaxial de muestras mecanizadas. Los resultados demuestran que estas tensiones residuales de compresión incrementan la resistencia de estos materiales. En el material de partida (AR) la influencia de estas tensiones es menor que en los materiales tratados térmicamente. Así en las muestras desbastadas a 0,9 MPa, el aumento de resistencia es del 7% con respecto a las muestras pulidas sin tensiones residuales de mecanizado.

Tabla 3.15: Resistencias características de las distribuciones de Weibull para los materiales AR, 40M y 10H bajo distintas condiciones.

Material	***P***	***D(0,09)***	***D(0,9)***
s_0 *(MPa) AR*	1056	1074	1139
s_0*(MPa) 40M*	1188	1339	1506
s_0*(MPa) 10H*	1136	1284	1372

Los materiales 40M y 10H tienen mayor resistencia mecánica en las muestras con tensiones residuales de mecanizado. Este aumento es proporcional a la tensión hidrostática de mecanizado. Incluso para presiones de desbaste pequeñas presentan un aumento de resistencia considerable, como se muestra en la *figura 3.37* .

El mayor incremento de resistencia experimentado se observa en el material 40M, para el cual el incremento es de 12 y 26% para las presiones utilizadas. El material 10H tiene una tendencia similar, pero su aumento de resistencia a altas presiones de mecanizado es inferior al 40M, siendo de 13 y 20% para las presiones 0,09 y 0,9 MPa respectivamente.

Para valorar el efecto del posible daño ocasionado por el desbaste en el material, se tomaron muestras desbastadas de los materiales 40M y 10H y se sometieron a un tratamiento de alivio de tensiones; se realizaron los tratamientos de recocido a 1100°C, pero se utilizaron dos velocidades de enfriamiento diferentes, en un caso menor de 20 °C/min y en el otro caso una velocidad aproximada de 30 °C/min.

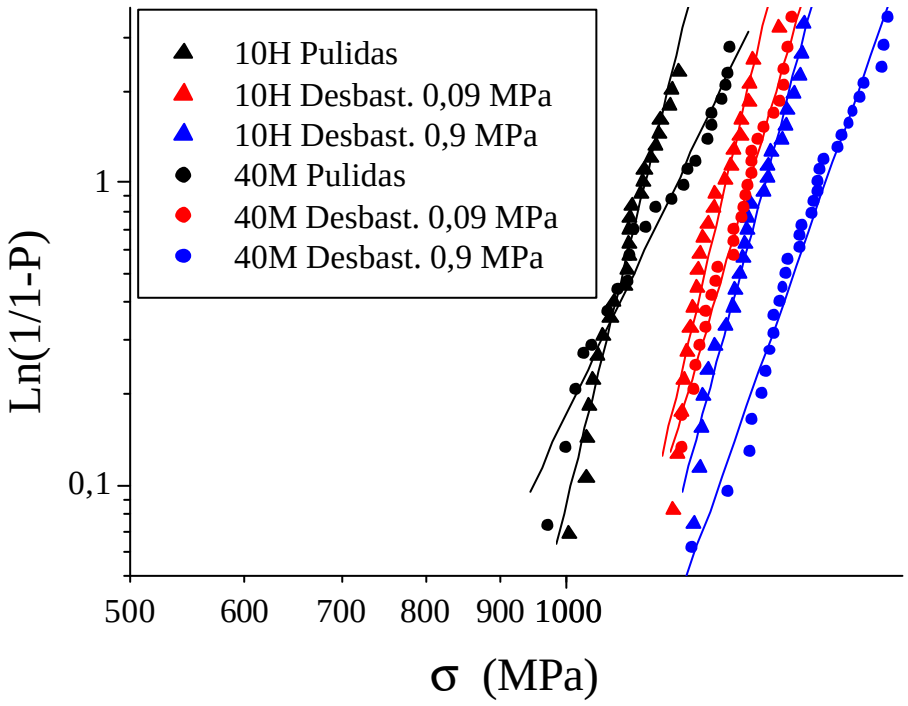

Figura 3.37: Gráfico de resistencia de muestras 10H y 40M pulidas y desbastadas a dos presiones 0,09 y 0,9 MPa.

Los resultados demuestran que este proceso de mecanizado no origina defectos en el material superiores a los defectos naturales, porque al eliminar las tensiones residuales superficiales las muestras tienen una resistencia similar a las muestras pulidas. En el material 40M el cambio de la velocidad de enfriamiento no afecta la resistencia, pero sin embargo el enfriamiento en el material 10H a una velocidad inferior a 20 °C/min produce una pequeña disminución de la resistencia debido a un proceso de degradación (véase *figura 3.38*), el cual ocurre a baja temperatura en estos materiales de gran tamaño de grano.

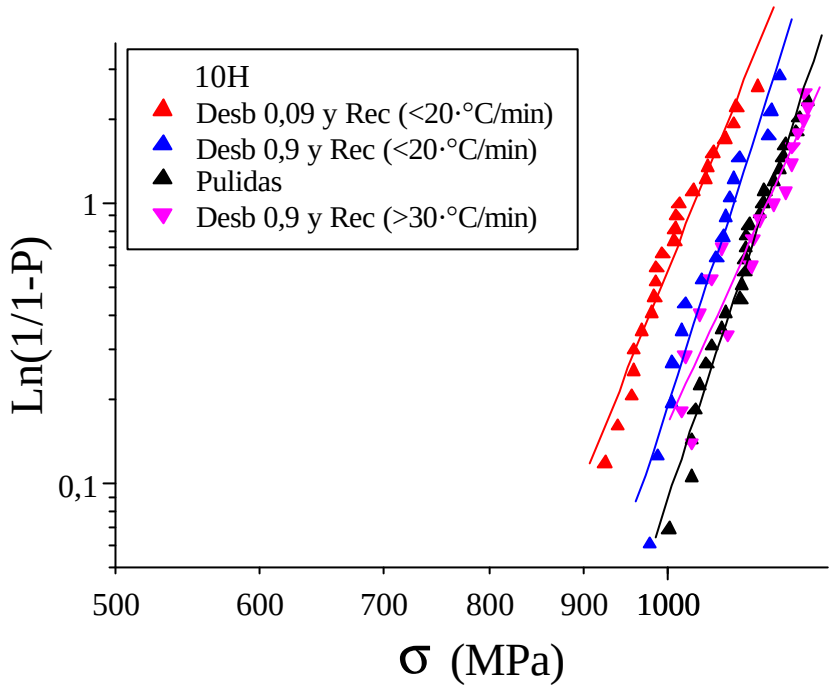

Figura 3.38: Gráfico de resistencia de muestras 10H pulidas y muestras desbastadas y recocidas con dos velocidades de enfriamiento diferentes.

Influencia del proceso de rectificado en la resistencia a la fractura

Los resultados de la resistencia a la fractura de las muestras mecanizadas por el proceso de rectificado (*figura 3.39*), muestran un aumento de resistencia con respecto a las

muestras pulidas, como consecuencia de las tensiones residuales en la superficie de la muestra.

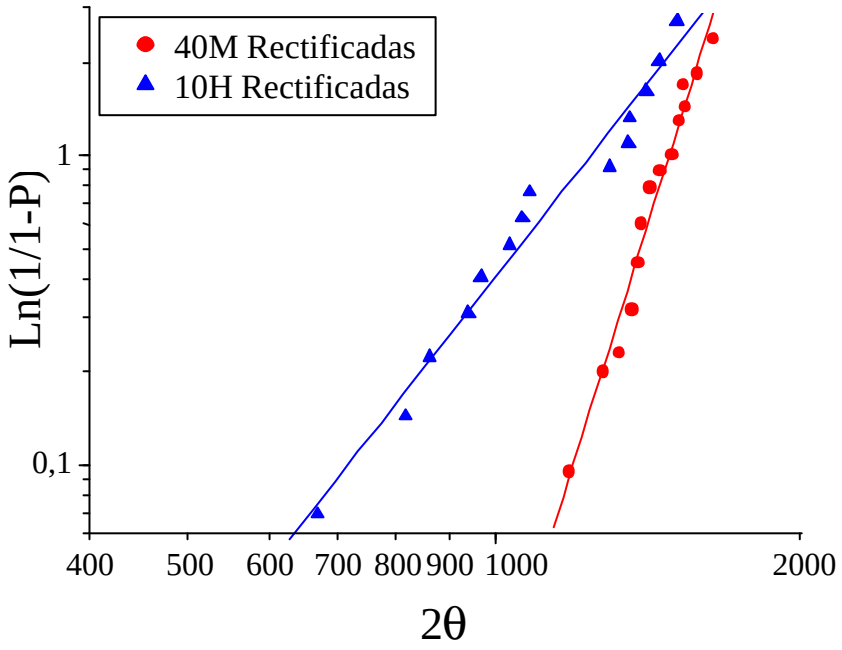

Figura 3.39: Gráfico de resistencia de muestras 10H y 40M rectificadas, el espesor eliminado en una pasada es de 0,1 mm.

Este aumento de resistencia debido a las tensiones residuales introducidas por este proceso de mecanizado es menor que el que experimentan las muestras mecanizadas por desbaste plano, siendo apenas insignificante en el material 10H. En el material 40M, sin embargo, este aumento de resistencia es considerable pero menor que para las muestras mecanizadas por desbaste plano.

Tabla 3.16: Resistencia de las muestras de 40M y 10H rectificadas.

Material	s_0 ***(MPa)***	***m***
40M	1482	10,64
10H	1191	4,2

La resistencia de las muestras 10H rectificadas es inferior a las de 40M. Este hecho está asociado a que las máximas tensiones de compresión están en la superficie, y que el tamaño de los defectos naturales en 10H es mayor, donde las tensiones residuales sólo influyen en los defectos más cercanos a la superficie.

3.9.5 Influencia de las tensiones residuales en la tenacidad de fractura

Influencia de las tensiones residuales de desbaste en la tenacidad por el ensayo IM

Las longitudes de las fisuras de indentación resultantes en AR y 40M recocidos son siempre menores que en el material previamente desbastado. Esto evidencia claramente la existencia de tensiones residuales de compresión.

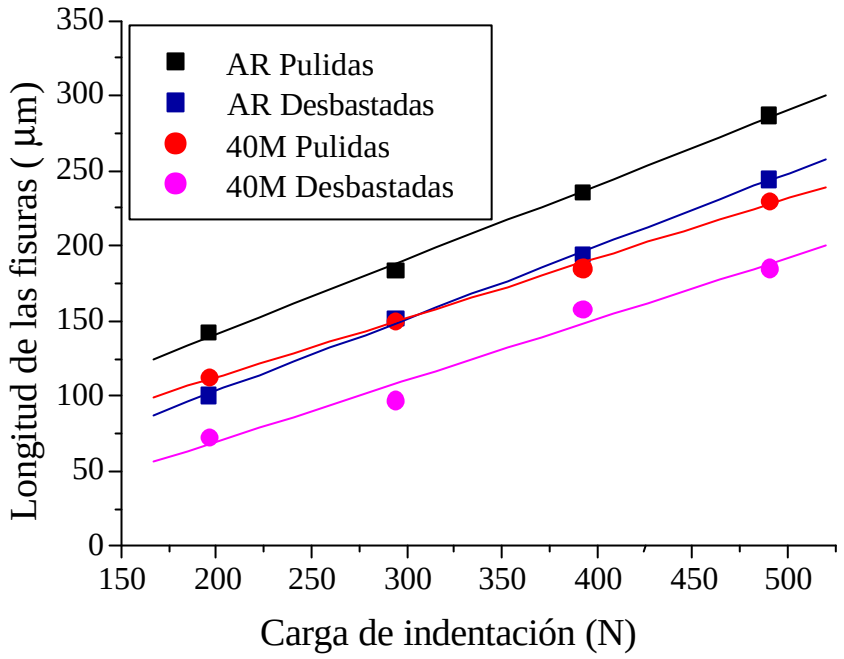

Figura 3.40: Evolución de la longitud de las fisuras con la carga de indentación en los materiales AR y 40M, en muestras pulidas y desbastadas a 0,9 MPa.

A pesar de la reducción en la longitud de las fisuras de indentación en AR y 40M desbastadas, se cumplen las condiciones para la aplicación de la ecuación de *Niihara* en la determinación de la tenacidad por el método IM.

La diferencia entre las longitudes de las grietas en las muestras desbastadas y las pulidas son más significativas para el material 10H. Nótese, además, que la pendiente de la recta trazada entre los puntos experimentales mostrados en la *figura 3.41* es claramente inferior en muestras 10H desbastadas.

En 10H las longitudes de las fisuras son mucho menores en las probetas mecanizadas. Para poder explicar este fenómeno no se puede recurrir solamente a las tensiones residuales de compresión, sino también al fenómeno de las fisuras atrapadas por la región transformada cercana a la indentación.

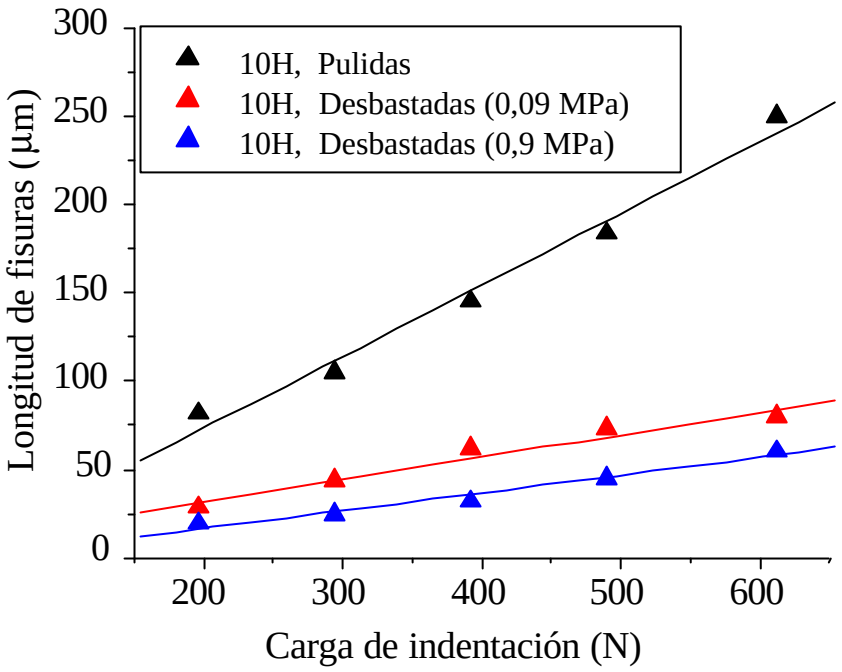

Figura 3.41: Evolución de la longitud de las fisuras con la carga de indentación para las muestras de 10H pulidas y desbastadas.

Cuando el material 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.

Tabla 3.17: Tenacidad de fractura de muestras AR y 40 M con una carga de indentación de 390 N.

Materiales	***Tenacidad (MPaÖm)***
AR pulida	*4,3*
AR D (0,09MPa)	4,6
AR D (0,9MPa)	4,9
40M pulida	5,0
40M D (0,09 MPa)	5,15
40M D (0,9 MPa)	5,97

Por lo tanto, para el cálculo de la tenacidad de fractura en 10H se emplearán las expresiones propuestas por *Cook* y *col*. [46], donde se considera el efecto de las fisuras atrapadas por la zona transformada. Este modelo (*figura 1.12*) considera dos campos de tensiones, los cuales mantienen una similaridad geométrica con la indentación, obteniéndose dos factores de tensiones superpuestos, K_r y K_t.

Para aplicar el modelo de *Cook* se determinó el parámetro *s* a partir de la longitud de la fisura dentro de la huella de indentación por medio de microscopía electrónica de

barrido (*figura 3.42*). Esta longitud obtenida por microscopía electrónica, ha sido medida en varias muestras indentadas con una carga de 612,5 N y tiene una longitud promedio de 33 µm. Este factor *S* de dicho modelo es constante y no depende de la carga de indentación.

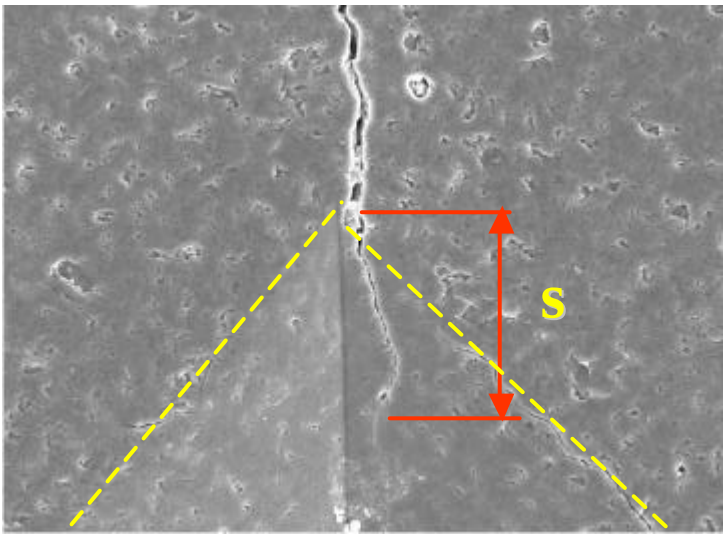

***Figura 3.42*:** Micrografía de una indentación (carga aplicada de 612,5 N) en el material 10H donde se muestra la fisura dentro de la impronta.

La longitud de la fisura *c* se determinó utilizando la microscopía óptica con campo oscuro.

El factor a_R (ecuación 1.20) ha sido calculado a partir de la dureza y de la resistencia a la fractura, considerando que la tensión residual máxima es igual a la de rotura. De esta manera se obtiene a_R= 0,098.

El factor α_T (ecuación 1.23) de la transformación se calculó utilizando la tensión de transformación para este material la cual ha sido determinada en trabajos precedentes [6], obteniéndose un valor a_T=0,026.

La longitud de la zona transformada por la indentación se determinó por espectroscopía Raman, obteniéndose los espectros a diferentes distancias de la huella de indentación (*figuras 3.43 y 3.44*), tomándose como longitud de la zona transformada la correspondiente a un 5% de fase monoclínica.

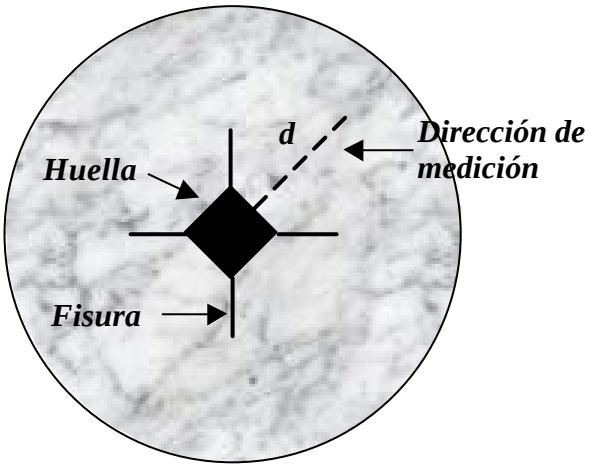

Figura 3.43: Esquema de la dirección de medición de la transformación en una muestra indentada.

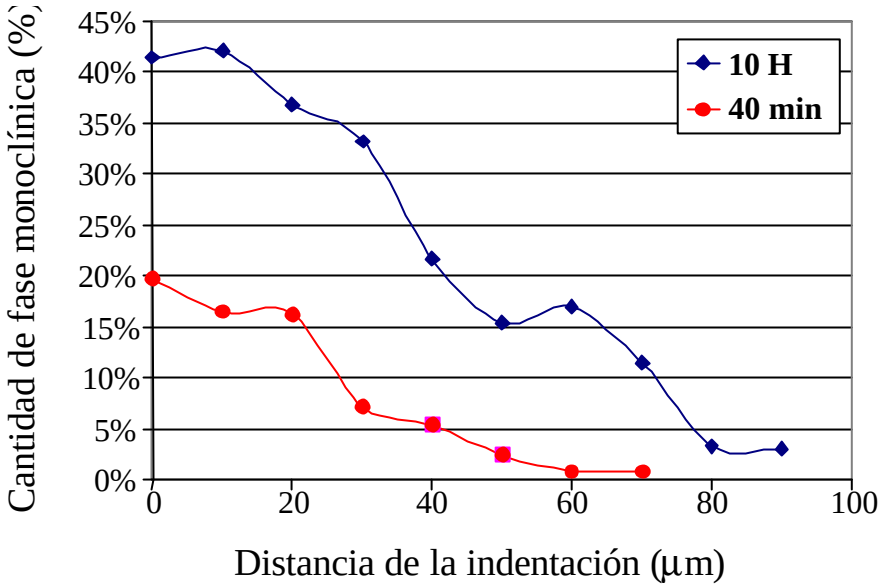

Figura 3.44: Gráfico de cantidad de fase transformada en función de la distancia de la huella de indentación para una carga de 612,5 N.

Con estos parámetros determinados experimentalmente, se calculó la tenacidad para el caso de las fisuras atrapadas (longitud de fisuras menor que la longitud de la zona transformada), y los resultados de tenacidad se incluyen en la tabla 3.18.

Tabla 3.18: Tenacidad de fractura de muestras 10H por una carga de indentación de 490 N.

Materiales	***Tenacidad (MPaÖm)***
Pulida	8,2
D (0,09MPa)	9,3
D (0,9Mpa)	9,9

El fenómeno de las fisuras atrapadas se produce no sólo por el efecto de las tensiones residuales que se oponen a su propagación en el material, sino también a los niveles de transformación cercanos a la impronta en 10H, cuyo campo de tensión de compresión por la transformación es muy superior. También hay que tener en cuenta que en las muestras desbastadas se observa cierta microfisuración en la zona cercana a la impronta, produciendo un alivio de las tensiones que puede disminuir el campo de tensiones residuales de tracción y, por tanto, influye en el aumento de la tenacidad.

Influencia de las tensiones residuales del proceso desbaste plano en el ensayo SCF

La influencia de las tensiones residuales en la tenacidad de fractura fue determinada también por el ensayo de flexión con una fisura superficial. Este método tiene la ventaja que no existen tensiones residuales de indentación, las cuales no se conocen con exactitud. Un inconveniente del método es que requiere de una cuidadosa preparación de las muestras.

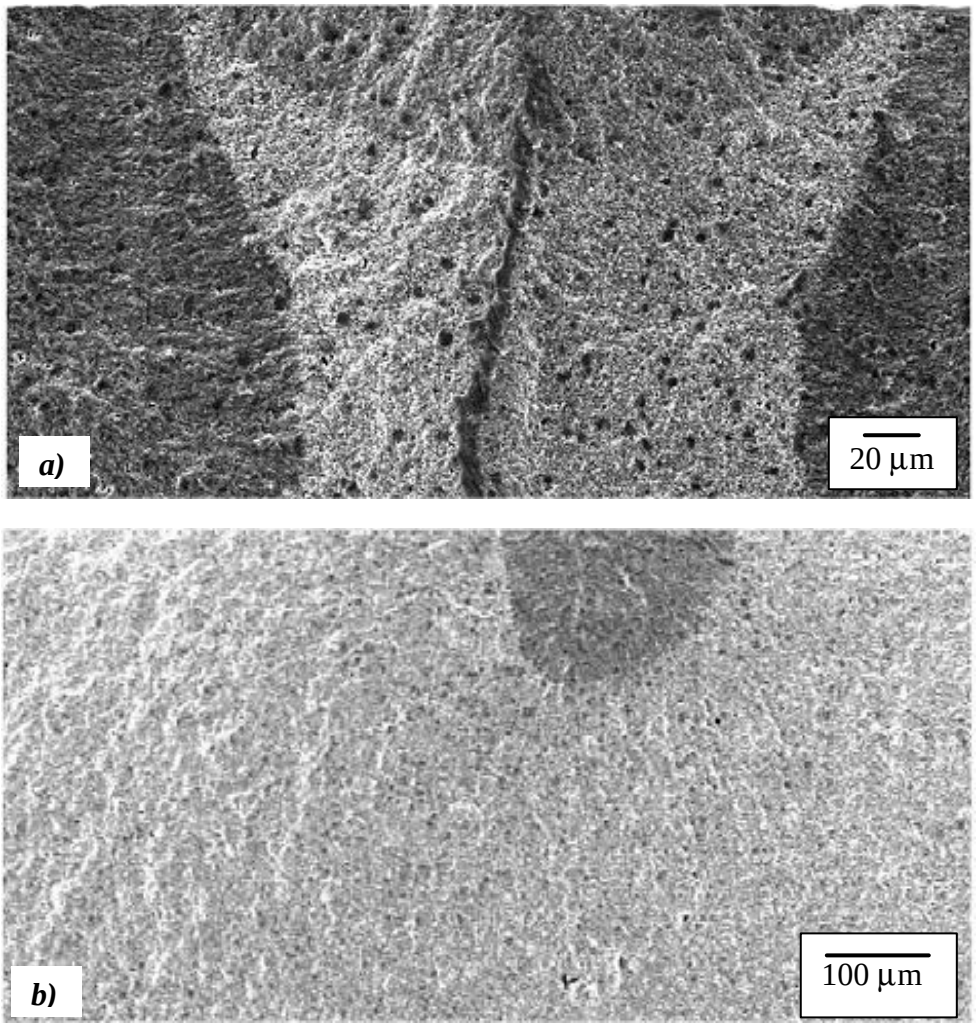

Figura 3.45: Fotos de fisuras superficiales tomadas de las superficies de fractura. a) 40M. b) 10H.

El ensayo utilizado para determinar la tenacidad fue el de flexión Biaxial "Ball-on-Three-Ball". En este caso las muestras indentadas, recocidas y desbastadas (eliminado la indentación y el ligamento plástico) fueron marcadas en la dirección de la fisura, cuya dirección fue colocada entre dos bolas de soporte (dirección de la mayor tensión).

El valor de la tensión de fractura fue determinado utilizando la aproximación de *Shetty* ($b = t/3$) [181], la cual tiene un error menor de 2%. La geometría de la fisura fue

observada por microscopia electrónica de barrido en la superficie de fractura, lo que permite calcular el factor *Y* por la expresiones de *Newman y Raju* [48].

Tabla 3.19: Resultados de tenacidad utilizando el ensayo SCF (Flexión biaxial)

Material	***Estado superficial***	***Tenacidad (MPaÖm)***
40M	*Pulida*	7,1
40M	*Desbastado 0,09MPa*	7,6
40M	*Desbastado 0,9MPa*	8,8
10H	*Pulida*	7,9
10H	*Desbastado 0,09MPa*	8,6
10H	*Desbastado 0,9MPa*	9,6

Los resultados de la tenacidad por el método SCF demuestran que los valores de tenacidad del material 10H son mayores que el 40 M para el mismo estado superficial.

Tabla 3.20: Aumento de tenacidad con la presión de desbaste

Material	*Estado superficial*	*Aumento de tenacidad*
40M	*Desbastado 0,9MPa*	*23%*
40M	*Desbastado 0,09MPa*	*6%*
10H	*Desbastado 0,9MPa*	*18%*
10H	*Desbastado 0,09MPa*	*9%*

El material 40M tiene un mayor aumento de tenacidad por efecto de las tensiones residuales de mecanizado a altas presiones de desbaste. Por otra parte a bajas tensiones de desbaste el aumento de tenacidad es inverso siendo mayor para el 10H, aunque pequeño en ambos casos comparado con los resultados para altas presiones.

Influencia de las tensiones residuales de rectificado

En las muestras rectificadas no es posible determinar la tenacidad por el ensayo IM, utilizando la ecuación de *Niihara*, porque no se cumplen las condiciones, *a/l* =1,1 y 3,3 para 40M y 10H, respectivamente. Entonces, es necesario utilizar el modelo propuesto por *Cook* y *col*.

Tabla 3.21: Resultados de tenacidad de las muestras rectificadas (métodos IM y SCF).

Material	***Técnica empleada***	***Tenacidad (MPaÖm)***
40M	*IM*	8,79
10H	*IM*	11,5
40M	*SCF*	8,9
10H	*SCF*	10,4

Los resultados obtenidos por el ensayo SCF muestran un aumento de la tenacidad, sin embargo sus valores son menores mostrando que para el material 40M la tenacidad de las muestras rectificadas es menor que las desbastadas a 0,9 MPa.

3.10 ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Influencia de la microestructura en la resistencia a la fractura

La resistencia a la fractura aumenta a medida que crece el tamaño de grano, hasta un tamaño de grano óptimo (40M), a partir del cual comienza a disminuir. Este aumento de la resistencia de 40M respecto a AR, está asociado al aumento de la tenacidad, aunque también crece el tamaño de los defectos aproximadamente 3 veces, pero el aumento de tenacidad es mayor que el aumento del tamaño de los defectos naturales. Para 10H, cuyo tamaño de grano promedio es mayor, la resistencia disminuye un poco como consecuencia del crecimiento de los defectos naturales (aproximadamente 4 veces), y el aumento de tenacidad no contrarresta el aumento de los defectos.

En el ensayo de flexión por tres puntos no fue necesario mecanizar las probetas, ya que se utilizaron barras tratadas térmicamente. Los discos utilizados en el ensayo de flexión biaxial fueron preparados a partir de las barras tratadas, y se tuvo mucho cuidado en el proceso de desbaste y pulido para evitar la formación de tensiones residuales. Las diferencias en la resistencia sólo son significativas en 10H, que tiene mayor sensibilidad a las tensiones residuales introducidas por el mecanizado, pudiendo ser una de las causas de la mayor resistencia de los discos respecto a las barras cilíndricas.

En el material de partida AR, son los poros los defectos que originan la fractura. Sin embargo tanto en 40M como en 10H los defectos responsables de la fractura son zonas de daño alrededor de los poros (los cuales no cambian con el tratamiento térmico), que se pueden producir durante la aplicación de la carga. Es decir, alrededor de los poros se alcanza localmente la tensión de transformación s_{cr} antes de alcanzarse la tensión de rotura; esto induce el agrietamiento de los granos entre ellos, y la unión de los poros constituye los defectos que originan la fractura. Esta hipótesis se confirma por la forma

irregular de los defectos (ver figura 3.29 y 3.30). En AR no se produce este fenómeno, debido a que la tensión necesaria para inducir la transformación es mayor que la tensión de rotura.

Algunos investigadores como *Swain y Rose* reportaron que en materiales Mg-PSZ la fractura se origina en zonas del material que transforman de fase cuando la tensión aplicada supera a la tensión crítica [209]. En los materiales Ce-TZP [210] e Y-TZP [6] se han reportado resultados similares. Así, los poros actúan como concentradores de tensión y pueden ocasionar la transformación de fase a niveles de tensión menores a la tensión de fractura.

Otra característica diferente de la fractura de 40M y 10H con respecto a AR, es el camino que sigue la grieta. Cuando el grano es pequeño (AR) la superficie de fractura es mixta, es decir intergranular y transgranular. Pero en los materiales 40M y 10H predomina la fractura transgranular, cuya tendencia aumenta con el crecimiento del grano tetragonal. Este rasgo característico puede ser ocasionado por la transformación y agrietamiento de los granos delante de la fisura y también por una mayor dificultad para bordear granos de mayor tamaño, lo cual supone un elemento de aumento de la tenacidad.

Influencia de la microestructura en la tenacidad de fractura

La tenacidad de fractura aumenta a medida que crecen los granos tetragonales, como consecuencia de una mayor transformabilidad del material. La transformación de fases en la zona cercana a la punta de la fisura es el mecanismo responsable del aumento de la tenacidad; ésta ocasiona un aumento de volumen, y, como consecuencia, tensiones residuales de compresión que cierran la grieta y se oponen a la propagación.

En el caso de grandes aumentos de tenacidad observados por el método de indentación, una de las causas es que la transformación alrededor de la huella produce una tensión

residual de compresión, la cual se opone a la extensión de la fisura, quedando atrapada en esta zona (*figura 1.12*).

Los métodos de medición de tenacidad mediante fisuras de indentación tienen cierta incertidumbre en los resultados absolutos, entre otras cosas porque no se conoce con exactitud el campo de tensiones residuales originado por la indentación. Además existen diferentes aproximaciones que proporcionan valores de tenacidad diferentes. Muchos autores utilizan diferentes ecuaciones para el cálculo de la tenacidad, siendo la ecuación de *Anstis y col* para materiales con fisuras semielípticas [193] una de las más utilizadas. En otros trabajos publicados se utiliza la ecuación de *Niihara* para las fisuras de morfología Palmqvist sin considerar que ha sido calibrada para metal duro [191], pero si se realiza una correcta calibración de la constante *C*, se obtienen buenos resultados en otros materiales. Además tiene la ventaja que se puede aplicar de forma rápida y sencilla para la comparación de las propiedades de los materiales.

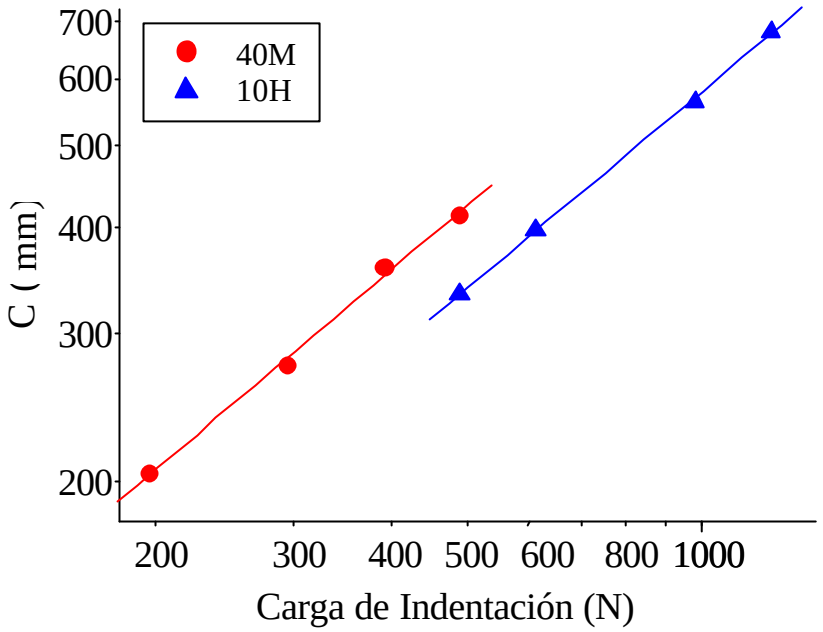

Figura 3.46: Análisis del ajuste de los datos obtenidos en los materiales 40M y 10H para la selección de la ecuación de calculo de tenacidad por el método IM.

Su mayor dificultad estriba en que se considera que no hay crecimiento subcrítico por la corrosión bajo tensión. Aunque se utilizó como medio de ensayo el aceite de silicona, que minimiza el crecimiento con respecto al aire, su efectividad no es total requiriéndose de medios inertes.

Para la selección de la ecuación para el cálculo de la tenacidad por el método IM, se realizó un sencillo análisis, en el cual se verificó el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones propuestas en la literatura [189]. Se comprobó que la ecuación de Anstis no se ajusta a los resultados experimentales ya que C no es proporcional a $P^{2/3}$, sino más bien a $P^{0,78}$ (*figura 3.46*).

La ecuación que presenta mejor ajuste a los datos experimentales es la de *Niihara*, y las condiciones para su aplicación se cumplen en el caso de los materiales de menor tenacidad y para 10H sólo a las cargas más altas. En este caso se utilizaron cargas elevadas debido que a cargas menores ocurre el fenómeno denominado "fisuras atrapadas" en la zona transformada alrededor de la indentación. Para obtener un valor de tenacidad correcto, se calibró la constante $\boldsymbol{C}$ utilizada en la ecuación de *Niihara*. Para ello se utilizó el método SCF, el cual tiene menos incertidumbre debido a que teóricamente no contiene tensiones residuales de indentación. El valor de esta constante es de 0,0187 para 40M y 0,0191 para 10H.

Los valores de tenacidad obtenidos por el método IBS son mayores que los calculados por los demás métodos. Este rasgo ha sido observado en materiales ZTA con diferentes fracciones volumétricas de ZrO_2 [211]. Puede tener su origen en la suposición que la tensión aplicada no tiene ningún efecto en la tensión residual de indentación, pero tal vez no es válida como argumentan algunos autores [170], que proponen una reducción de las tensiones residuales debido a la presencia de un campo de tensiones externo. Por otra parte está el efecto de la excentricidad de la fisura, debido a que el factor de intensidad de tensiones no es constante en el frente de la fisura [48], siendo diferente en la superficie y en la parte mas profunda. Así la relación a/l cambia a medida que se propaga la fisura, y si no se considera, puede conducir a errores. A diferencia del método IM la sensibilidad a la humedad del medio en el ensayo IBS es menor, porque

se realizó también sumergido en aceite, y la velocidad de ensayo fue lo suficientemente alta (mayor de 50 MPa/s), para evitar el crecimiento subcrítico.

El método considerado de mayor fiabilidad es el SCF, ya que las tensiones residuales que afectan la determinación de la tenacidad son menores. Para su correcta aplicación se debe asegurar que las tensiones residuales de indentación han sido eliminadas mediante recocido a alta temperatura. Esta temperatura tiene un límite por el inconveniente de la sinterización del material en las paredes de la fisura a temperaturas altas. Algunos autores como *Green* y *col* [108], plantean que la temperatura de eliminación total de las tensiones residuales depende del tamaño de grano; muestran que la tenacidad de fractura de muestras de Y-TZP con tensiones residuales y recocidas a temperaturas superiores a (1500 °C) tiene una tenacidad de fractura menor [188], por lo que las tensiones residuales no desaparecen del todo a temperaturas más bajas, pero las diferencias con respecto a la temperatura usual de recocido son pequeñas.

3.10.1 Tensiones residuales y resistencia a la fractura

La resistencia a la fractura de las muestras mecanizadas en todos los casos es superior a las pulidas. La presencia de tensiones residuales de compresión, trae como consecuencia un mayor aumento de la resistencia en los materiales tratados térmicamente, los cuales presentan mayor deformación de la red cristalina.

El espesor de la capa de tensiones tiene gran importancia en la resistencia, ya que muchos de los defectos que ocasionan la fractura se encuentran en la zona subsuperficial. Por esta razón, cuando el espesor de la capa de tensiones residuales es pequeño, aunque la magnitud de las tensiones sea elevada, no se produce un aumento sensible de la resistencia a la fractura. La tensión residual de compresión actúa sobre los defectos, oponiéndose a la propagación inestable de los mismos.

En AR el aumento de resistencia es discreto (tabla 3.15), debido a que la magnitud de las tensiones de compresión y el espesor de la capa deformada son pequeños, es decir, aunque los defectos en este material son menores, la oposición de las tensiones residuales a su propagación es también menor. En los materiales 40M y 10H el tamaño de los defectos naturales es mayor, pero en estos casos la magnitud de las tensiones de compresión es superior, así como el espesor de la capa de tensiones, lo cual da lugar a una mayor resistencia a la propagación de los defectos subsuperficiales.

Las muestras rectificadas presentan menor aumento de resistencia que las muestras desbastadas, siendo en 10H casi insignificante. Este resultado está relacionado con la distribución de tensiones con perfil exponencial, con la tensión máxima en la superficie y una caída brusca hacia el interior. Por tanto, las tensiones residuales apenas influyen en los defectos subsuperficiales de mayor tamaño.

En las muestras desbastadas el aumento de la resistencia a la fractura es mayor, debido a que la magnitud de las tensiones residuales es creciente hacia el interior, lo que permite que se opongan a la propagación de los defectos subsuperficiales. En 40M este aumento es superior que en 10H, porque sus defectos naturales son menores, y sus espesores, magnitudes y distribuciones de tensiones son similares, impidiendo la propagación de los defectos que se originan dentro de la capa de tensiones.

Los procesos de mecanizado estudiados no ocasionan defectos mayores que los naturales existentes en el material, lo cual queda demostrado porque su resistencia a la fractura después de un recocido de eliminación de tensiones es igual a la de las muestras pulidas, en el caso de que el enfriamiento se realice a velocidades superiores a 30 °C/min. Este parámetro del recocido puede conducir a la degradación del material por la transformación isotérmica de la circona, y puede confundirse como defectos inducidos en los procesos de mecanizado.

3.10.2 Tensiones residuales y tenacidad de fractura

Las fisuras de indentación son mucho más cortas en las muestras desbastadas que en las pulidas (*figuras 3.40 y 3.41*). En los materiales AR y 40M la reducción de la longitud de la fisura es sólo consecuencia de las tensiones de compresión en la superficie. En 10H la reducción de las fisuras es mucho mayor, pero no se debe sólo a las tensiones residuales de compresión. En este caso influye la transformación en la región cercana a la huella de indentación, lo que hace que las fisuras queden "atrapadas" en esta zona, e incluso no se propaguen con la aplicación de una tensión en los ensayos de fractura.

Para el cálculo de la tenacidad de las fisuras "atrapadas" por la transformación se utilizó el modelo de *Cook y col*, que nos permite comparar la tenacidad de las muestras mecanizadas y las pulidas.

En 10H la semidiagonal de la huella de indentación, *a*, es mayor que la longitud de las fisuras de indentación, *l*, para cargas de indentación inferiores 490 N. La zona transformada es mucho mayor que la longitud de las fisuras, siendo la cantidad promedio de fase transformada en la zona cercana a la punta de la fisura superior al 20%. Por tanto, genera tensiones residuales de compresión suficientemente altas para impedir el crecimiento de la grieta.

En 40M no se produce este fenómeno, propagándose las fisuras incluso en las muestras rectificadas durante el ensayo de flexión, debido a que la zona transformada es menor que la longitud de las fisuras de indentación.

El crecimiento superficial de las fisuras por el ensayo de flexión, tiene las mismas características para las muestras pulidas y desbastadas a bajas presiones, donde la propagación empieza con valores de K_{tot} muy bajos (*figura 3.47*). En este caso las tensiones residuales de compresión no se oponen a la propagación estable de la fisura desde cargas pequeñas, teniendo pendientes de propagación muy similares. Sin embargo

cuando aumenta la presión de desbaste, la fisura no se propaga hasta un factor de intensidad de tensiones umbral mayor, a partir del cual se empieza a propagar establemente de forma similar a las otras condiciones.

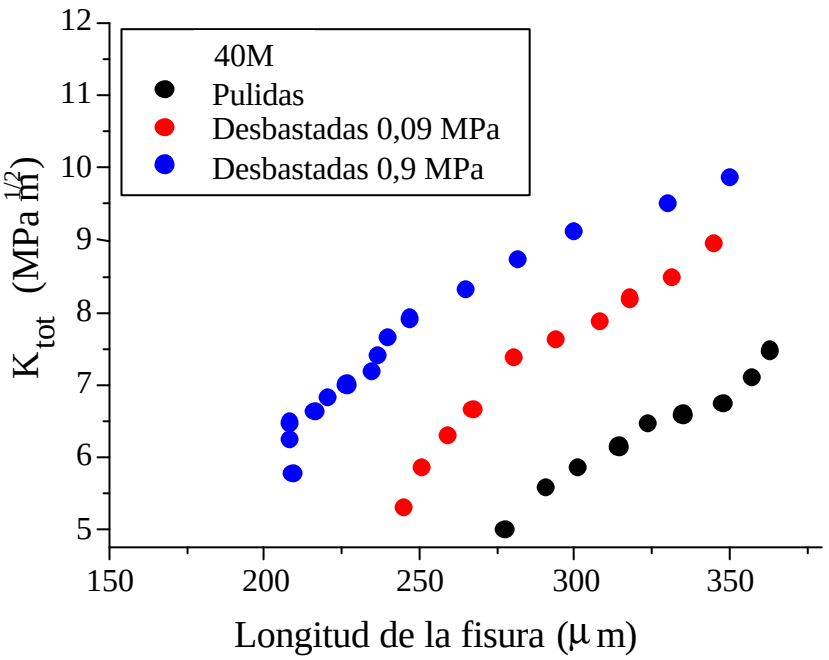

Figura 3.47: Curva de crecimiento de las fisuras de indentación durante el ensayo de flexión.

En la *figura 3.47* se observa que la fractura se alcanza en todos los casos para longitudes de fisuras similares. Esto induce a pensar que el aumento de la tenacidad aparente por este ensayo se debe, en primer lugar, a que las fisuras en las muestras mecanizadas son más cortas, y necesitan un *K* aplicado mayor para crecer hasta la longitud que se alcanza el K_{IC} aparente. En segundo lugar, las tensiones residuales se oponen a la propagación estable, cuando la tensión de desbaste es mayor aumenta el umbral para la propagación de la fisura, llegando a alcanzar valores de aproximadamente el 50% del K_{IC} aparente.

El aumento de la tenacidad se calculó también mediante el ensayo de flexión con una fisura superficial (SCF), en el cual la probeta ha sido preparada de tal manera que no tiene tensiones residuales de indentación. En este caso no se observa el crecimiento estable de la fisura por la ausencia de tensiones residuales de tracción, es decir las

tensiones residuales de compresión sólo se oponen al crecimiento **inestable** de la fisura en la superficie. El aumento de tenacidad aparente es similar para el 40M y 10H, lo que concuerda con los resultados de las tensiones residuales, donde el factor principal para este aumento es la magnitud máxima de la tensión residual.

Propagación de las fisuras superficiales en muestras con tensiones residuales (rectificadas)

Cuando a un componente cerámico se aplica un campo de tensiones, la fractura suele ocurrir a partir del crecimiento de fisuras semielípticas superficiales. El factor de intensidad de tensiones de la fisura, depende del punto considerado sobre el frente de grieta, de la tensión aplicada y de la geometría de la fisura. En el caso de flexión, los valores de K_A y K_B (véase *figura 3.48*) vienen dados por una expresión del tipo,

$$K_{A,B} = Y_{A,B} s_0 \sqrt{pa}$$

donde s_0 es el valor de tensión característica e $Y_{A,B}$ es una función de la excentricidad *a/c* y de la distribución de tensiones. Este parámetro se calcula por las expresiones de *Newman* y *Raju* [48]. La grieta se extiende cuando se cumple una de las dos condiciones siguientes:

$$\left(K_A, K_B\right)_{\max} = K_{IC} \qquad (3.18)$$

La propagación de la fisura en un ensayo de flexión, depende del sitio donde se alcance el mayor factor de intensidad de tensiones, ya sea en la superficie (punto B), o en la parte más profunda de la fisura (punto A). Según si el factor de intensidad de tensiones aumenta o disminuye, la propagación será de forma inestable o estable, respectivamente.

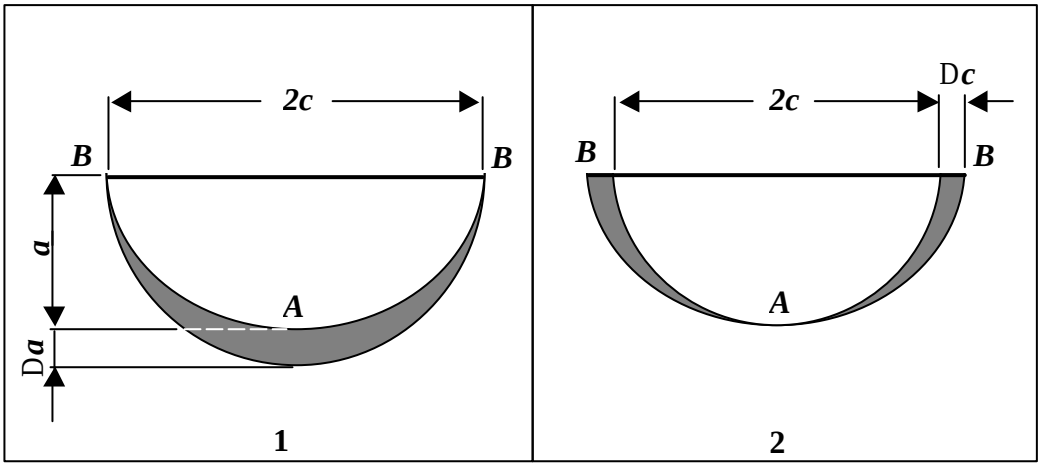

Figura 3.48: Representación de dos posibilidades virtuales de la extensión de la grieta.

El gradiente de la distribución de tensiones residuales en muestras mecanizadas es muy elevado en la superficie. Una expresión para las tensiones residuales que cumple esta condición es la distribución exponencial

$$s_R(x) = s_0 \exp(-lx) \qquad (3.19)$$

Esta expresión ha sido utilizada por *Fett* y *Munz* [197,212] para describir las tensiones residuales de muestras rectificadas.

En la *figura 3.49* se puede observar que la fisura se puede propagar establemente en el punto A durante el ensayo de flexión, mientras la relación de excentricidad sea menor de *a/c* =0,75, cuando esta relación supera este valor, el factor de intensidad de tensiones se hace mayor en la superficie, y entonces el inicio de la propagación coincide con la propagación inestable.

Las tensiones residuales de compresión en la superficie pueden cambiar este comportamiento, reduciendo el factor de intensidad de tensiones. La propagación de la fisura en este caso tendrá la influencia de la relación entre la tensión residual s_{res} y la tensión aplicada s_{apl}, el espesor de la capa y su distribución.

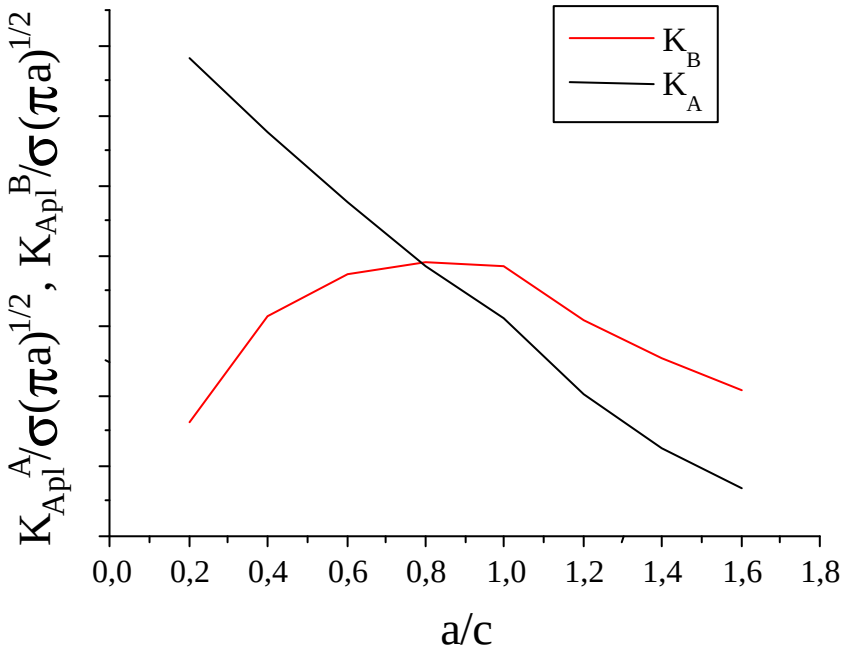

Figura 3.49: Gráfico del factor de intensidad de tensiones en la superficie y el interior de la fisura, en función de la excentricidad.

$$K_{A,B} = K_{apl} - K_{res} \tag{3.20}$$

$$K_A = s\sqrt{pa}F_A - s_R\sqrt{pa}F_A^R \tag{3.21}$$

$$K_B = s\sqrt{pa}F_B - s_R\sqrt{pa}F_B^R \tag{3.22}$$

donde K_{apl} es el factor de tensiones residuales aplicado por el ensayo, K_{res} es el factor de intensidad de tensiones debido a las tensiones de compresión en la capa superficial. El término s_0 es la tensión aplicada durante el ensayo s_R es la magnitud de la tensión residual; el factor $F_{A,B}^R$ es un término que depende de la función de distribución de tensiones, y $F_{A,B}$ es un termino que depende de la excentricidad de la fisura.

El parámetro $F_{A,B}{}^{R}$ ha sido calculado y reportado por *Fett* [212], para un valor máximo de l=2, donde l es un factor que representa la relación entre el espesor de la capa de tensiones y la profundidad de la fisura *a*.

Para determinar el efecto de las tensiones residuales en el factor de intensidad de tensiones, se realiza una pequeña transformación de las ecuaciones 3.21 y 3.22 dividiendo por el K_{apl} como se muestra en la expresión siguiente:

$$\frac{K_T}{s\sqrt{pa}} = F_{A,B} - qF_{A,B}^{R} \qquad (3.23)$$

donde el término *q* es la relación entre la tensión residual en la superficie y la tensión aplicada por el ensayo, $q = s_R / s_0$. Los resultados de $\frac{K_{A,B}}{sF_{A,B}\sqrt{pa}}$ se representan en función de *a/c* para diferentes relaciones de tensiones *q*, determinándose de forma teórica el sentido de la propagación de la fisura para diferentes geometrías.

Los resultados de la *figura 3.50* muestran que la fisura tiende a propagarse establemente hacia el interior del material, lo cual sucede de forma más evidente cuando la relación geométrica *a/c* y la relación *q* se incrementan. Por tanto se alcanzará siempre la tenacidad de fractura por el fondo de la fisura, al contrario de las muestras pulidas. Estos cálculos se realizaron para una relación λ menor que los reportados por *Fett* [197], pero para el caso real de las muestras rectificadas la tensión está más concentrada en la superficie, siendo más acentuado este comportamiento.

El aumento de la tenacidad en las muestras rectificadas, es consecuencia de que las tensiones residuales de compresión se oponen a la propagación de la fisura por la superficie, creciendo hacia el interior hasta la rotura. De forma similar ocurre en las muestras desbastadas, donde las tensiones están muy concentradas en la superficie, y aunque tienen una distribución de tensiones diferente su efecto es el mismo, debido a que la profundidad de la fisura es mucho mayor que el espesor de la capa de tensiones y

el comportamiento es independiente de la distribución de tensiones dentro de la capa superficial.

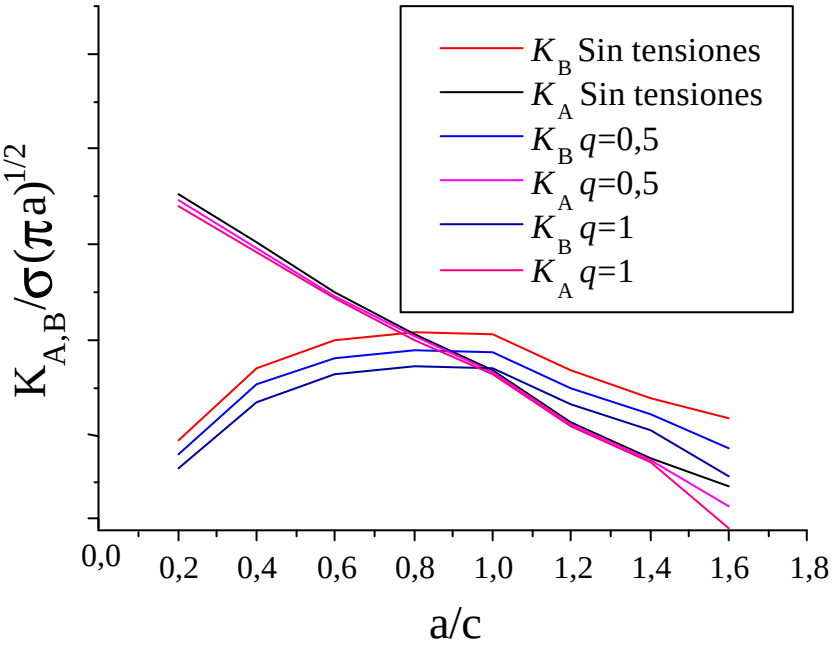

Figura 3.50*:** Gráfico de la variación del factor de intensidad de tensiones en función de la excentricidad para diferentes relaciones entre la tensión aplicada y la residual de compresión ***q (muestras rectificadas).

3.11 RESISTENCIA A FUERZAS DE CONTACTO PUNTUALES

La resistencia a las fuerzas de contacto puntuales se estudió en los materiales 40M y 10H mediante ensayos de contacto con una esfera de 1,98 mm de diámetro. Las fuerzas se aplicaron por medio de una rampa triangular.

El grado de daño producido en la superficie por el contacto fue evaluado determinando la resistencia a flexión biaxial en discos, en cuyo centro se había aplicado la fuerza de contacto. Los resultados se muestran en la *figura 3.51*, donde se representa la resistencia biaxial en términos de la fuerza de contacto. Los valores de resistencia se

han determinado mediante la estadística de Weibull, empleándose para cada caso un promedio de 15 muestras.

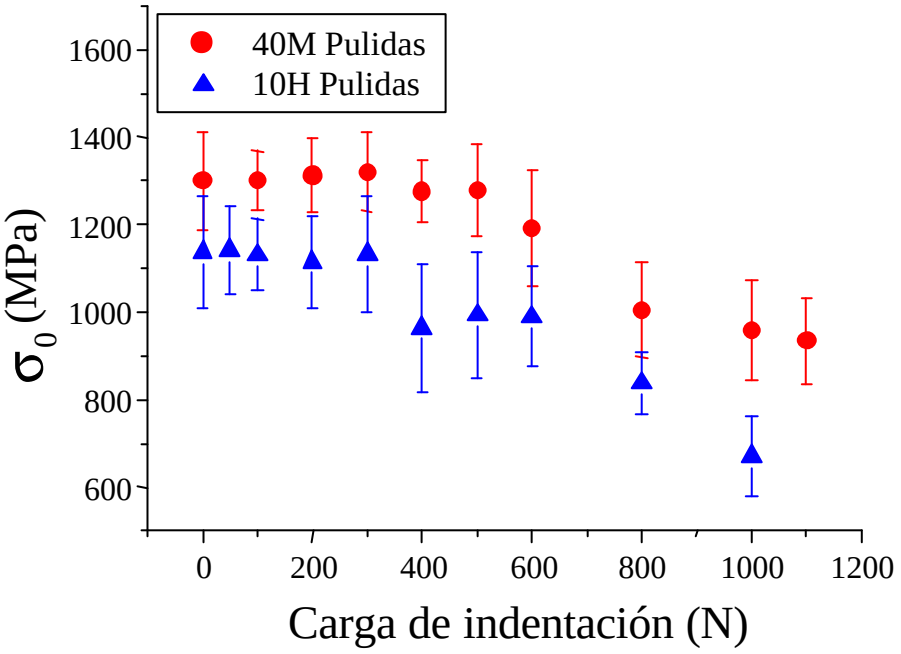

Figura 3.51: Gráfico de resistencia para muestras indentadas en un ciclo simple.

Para ambos materiales estudiados, la resistencia no sufre ninguna disminución hasta que la carga de contacto alcanza un valor de aproximadamente 400N, para la cual se produce una caída de resistencia, muy pequeña en 40M y mayor en 10H. A cargas más elevadas, la disminución en la resistencia es muy acusada en ambos materiales, siendo mayor en 40M (70%) frente al 48% de 10H.

La curvas de resistencia muestran características diferentes; para 40M consta de 3 partes.

1. Una zona plató hasta la carga de 500N, donde la resistencia mecánica de los materiales no depende de la carga de indentación aplicada. No se produce daño que degrade la resistencia mecánica.

2. La segunda zona tiene una caída brusca de la resistencia en un rango de cargas entre 600 y 800N, donde hay una considerable degradación de la resistencia.

3. La tercera zona, para cargas superiores a 800N la caída en resistencia varía de forma más suave.

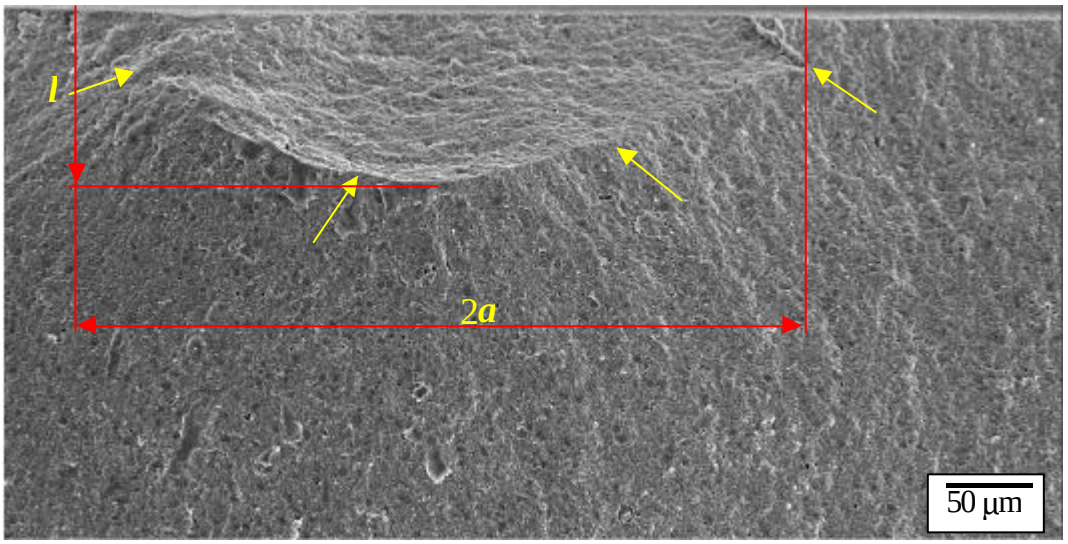

Figura 3.52: Superficie de fractura de 40M (fuerza de contacto 1000N, durante 1 ciclo).

El material 10H tiene un comportamiento diferente, ya que presenta una primera zona plató hasta la carga de 300N, sin que ocurra degradación. En la segunda zona, para cargas entre 400 y 600N, hay una pequeña disminución de la resistencia. La tercera zona comienza para cargas superiores a 600N, donde la resistencia disminuye de forma considerable.

La resistencia de 10H disminuye más que la de 40M, a pesar de tener mayor tenacidad. Pero la zona transformada debajo de la indentación es mayor en 10H, lo que puede ocasionar una zona de daño más extensa, con mayor microagrietamiento en dicha zona, como sucede en los materiales Ce-TZP [159].

Tabla 3.22: Resultado de degradación de la resistencia al contacto de ciclo simple

Material	***Zona 2 (%)***	***Zona 3 (%)***
40M	75	70
10H	67	48

Por otra parte, los defectos naturales en 10H son mayores que en 40M, los cuales pueden están formados por grupos de poros, que se unen por la transformación del material durante el ensayo de fractura. Esta zona de porosidad puede activar la transformación y causar una mayor degradación.

3.11.1 Determinación de las zonas transformadas por la indentación

La zona transformada por la indentación esférica se determinó mediante un análisis cuantitativo de la transformación por espectroscopía Raman, en muestras pulidas e indentadas con una carga de 1000N. Posteriormente fueron cortadas perpendicularamente a la superficie indentada, y pulidas con pasta de diamante hasta la mitad de la huella de indentación. El pulido final se realizó con pasta de 1 μm, aplicándose poca presión y evitándose de esta forma una posible transformación por el proceso de corte y desbaste.

Las mediciones se realizaron con una distancia entre puntos de medición lo más cercana posible, para obtener la mayor precisión en cuanto a las dimensiones de las zonas de isotransformación, empleándose la expresión de *Garvie y col.* (ecuación 2.3) para el cálculo de la cantidad de fase monoclínica.

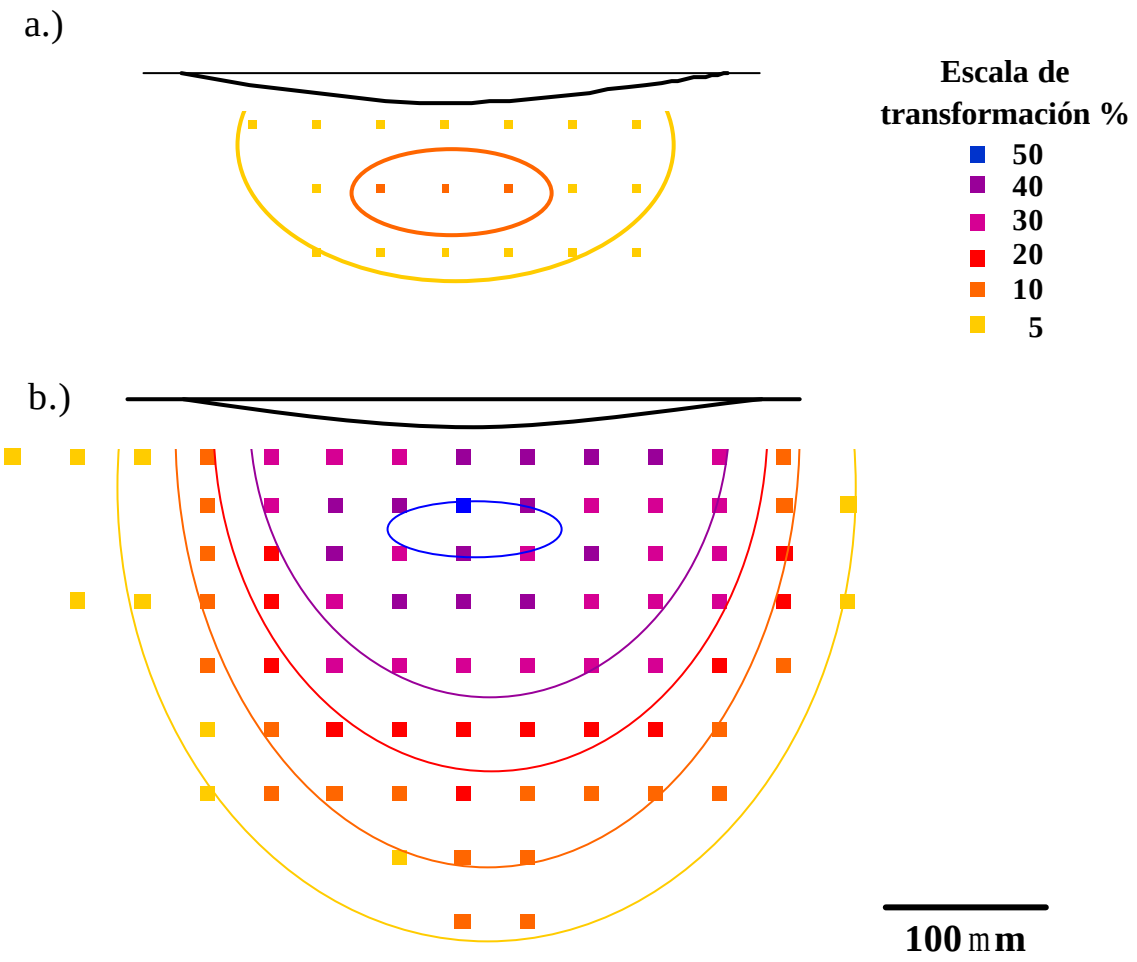

Figura 3.53: Esquemas de zona transformada por indentación esférica a) AR, b) 10H. Se muestra la escala de transformación de los puntos analizados, y la escala de longitud.

Los mapas de zonas transformadas se muestran en la *figura 3.53*. Las dimensiones de las zonas transformadas por la indentación y normalizadas por el tamaño de la huella de indentación se muestran en la tabla 3.23, donde *Z* es la profundidad y *R* es el radio de la zona transformada.

Los resultados muestran mayor transformabilidad en 10H y 40M con respecto al material de partida, lo cual es de esperar por sus microestructuras de granos tetragonales mayores.

Tabla 3.23: Dimensiones normalizadas de las zonas transformadas por una indentación esférica a 1000 N.

Material	***Z/a***	***R/a***
AR	0,7	1,7
40M	1,2	1,9
10H	3	2,2

La intensidad de la zona transformada disminuye a medida que nos alejamos de la zona de contacto con el indentador, sin embargo la mayor transformación no se produce en la zona inmediata a la superficie, sino a una profundidad relativamente próxima.

3.11.2 Influencia de la fatiga de contacto en la resistencia a la fractura

La resistencia a la fractura de ambos materiales disminuye considerablemente al aplicar cargas de contacto cíclicas; la amplitud de la carga cíclica necesaria para disminuir la resistencia del material, en general, dependerá del número de ciclos. En el caso presente se ha estudiado la degradación producida por 1000 ciclos con diferentes amplitudes de las cargas de contacto cíclicas. Los resultados se muestran en la *figura 3.54*, donde puede observarse que en 40M existe una amplitud umbral por debajo de la cual no se induce ninguna disminución de la resistencia a la flexión biaxial. Sin embargo, una vez superada esta amplitud, de valor aproximadamente 400N, la caída de resistencia es notable. Por el contrario, en 10H la disminución en resistencia se detecta al aplicar una amplitud inferior (300N), pero entonces las amplitudes superiores tienen un efecto claramente menor en la caída de la resistencia.

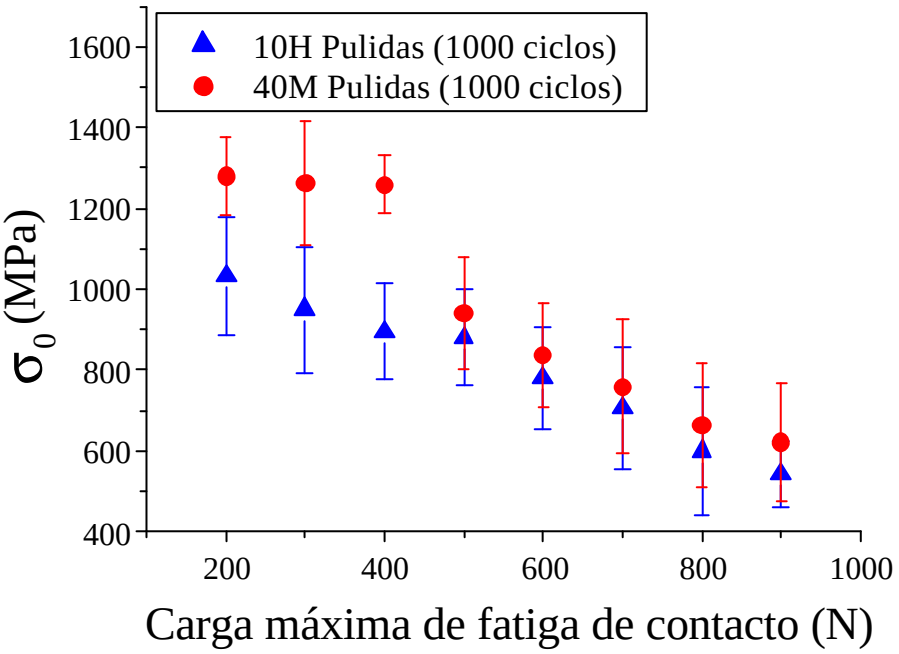

Figura 3.54: Gráfico de resistencia de muestras de fatiga de contacto (1000 ciclos)

El material 10H tiene una carga umbral de degradación menor, lo cual puede estar relacionado con un mayor microagrietamiento en la zona debajo del contacto con cargas de fatiga pequeñas. Un factor que puede tener influencia es la magnitud de la transformación por el contacto, ya que con el primer ciclo de contacto se obtiene una zona de transformación considerablemente mayor que en 40M (tabla 3.23), actuando los ciclos posteriores sobre esta zona transformada. Esto puede aumentar el agrietamiento, ya que la fase monoclínica es menos tolerante al daño que la tetragonal. Para cargas más elevadas, la disminución de la resistencia para ambos materiales es similar, y la zona transformada para estas cargas es mayor que la zona de daño por contacto observada en la superficie de fractura.

3.11.3 Influencia de las tensiones residuales en la resistencia de muestras 40M desbastadas

La influencia de las tensiones residuales de desbaste en este material es notable cuando la presión de desbaste es de 0,9 MPa, puesto que la carga umbral de degradación aumenta un 40%. Las muestras desbastadas a bajas presiones (0,09MPa) tienen la misma carga umbral de degradación que las pulidas, pero tienen una resistencia mayor cuando se supera esta carga (*figura 3.55*).

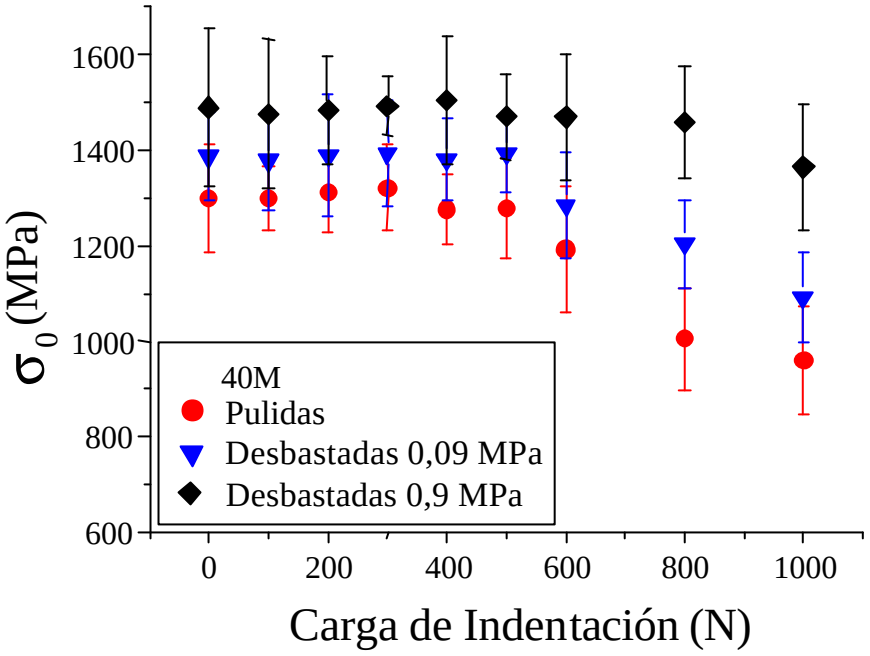

Figura 3.55: Gráfico de resistencia de muestras 40M pulidas y desbastadas vs diferentes cargas de contacto de ciclo simple.

El tamaño de la zona de daño subsuperficial en las muestras desbastadas a la presión de 0,9 MPa (*figura 3.56*), disminuye con respecto a las muestras pulidas (*figura 3.52*). La relación *l/a* en estas muestras desbastadas es de aproximadamente 0,23 respecto a 0,51 para las muestras pulidas, debido a las tensiones residuales de compresión, las cuales se

oponen a la nucleación del daño por contacto y a la propagación de este "defecto" durante el ensayo de resistencia.

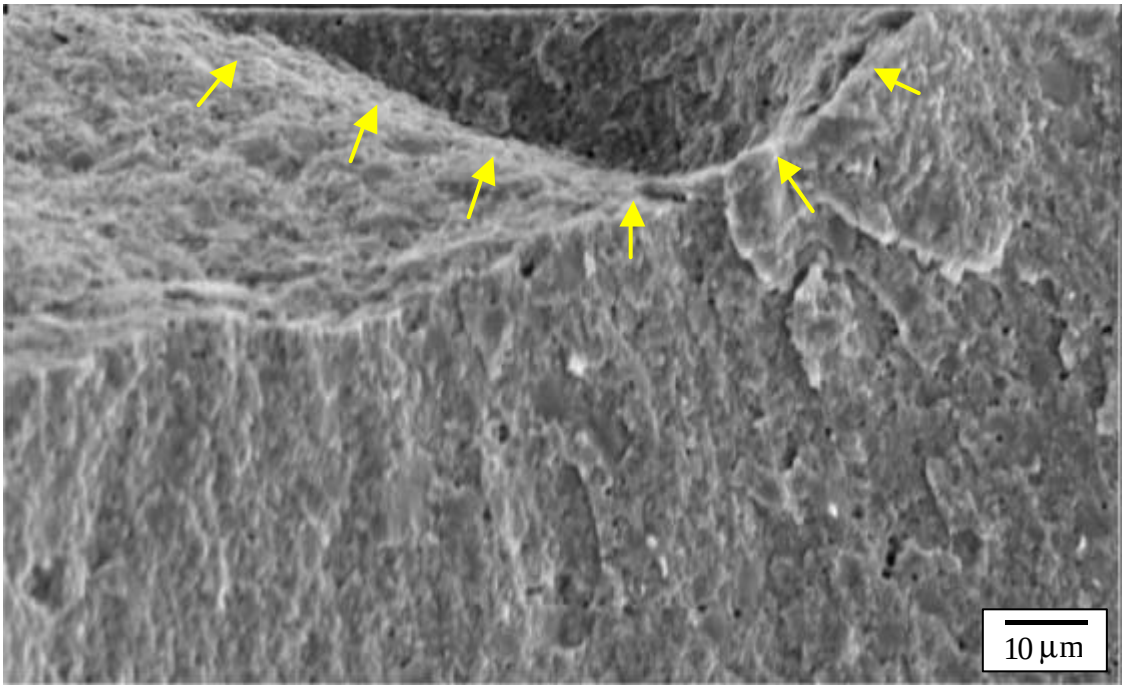

Figura 3.56: Foto de zona de daño superficial en una muestra 40M desbastadas 0,9 MPa con un ciclo simple. Carga de indentación 1000N.

Las muestras desbastadas a muy bajas presiones presentan un discreto aumento de la resistencia a flexión después de la aplicación de cargas de contacto. La carga umbral y la caída de la resistencia es similar a las pulidas, mostrando que la magnitud de las tensiones residuales no es suficiente para evitar la formación y crecimiento del daño por contacto. Sin embargo, la degradación por cargas de contacto es siempre menor que en muestras pulidas, debido al efecto de las tensiones de compresión.

3.11.4 Comportamiento de las tensiones residuales en la resistencia de 40M sometidas a fatiga de contacto

La degradación de la resistencia de las muestras 40M pulidas y ensayadas con ciclos múltiples no varía entre 10^3 y 10^5, en todo el rango de cargas de contacto. Con pocos ciclos se origina un daño subsuperficial, pero aunque aumente el número de ciclos no aumenta su tamaño.

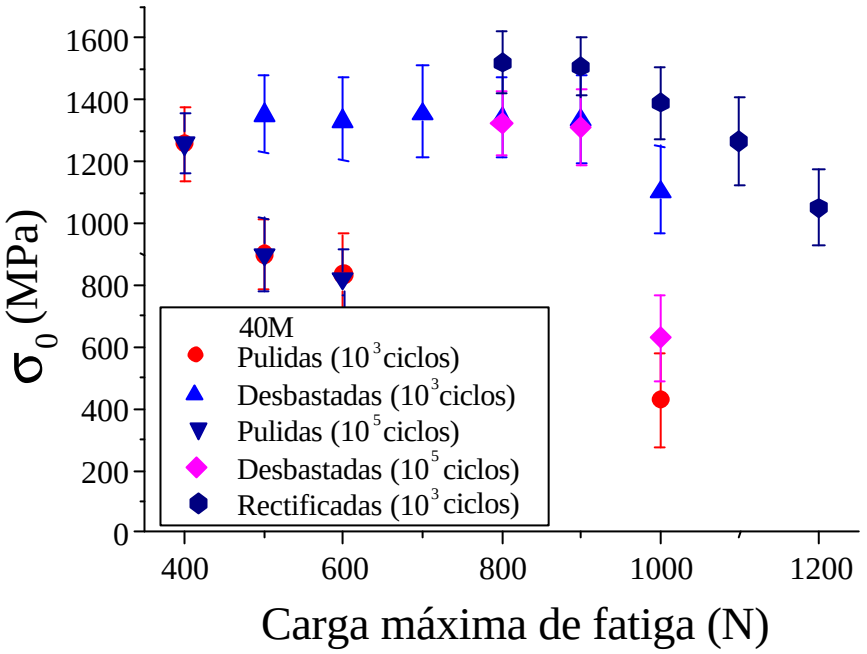

Figura 3.57: Gráfico de resistencia de muestras 40M de muestras pulidas, desbastadas a 0,9 MPa y rectificadas, ensayadas a fatiga de contacto con varias amplitudes y número de ciclos.

Las muestras desbastadas a 0,9MPa tienen mayor resistencia a la degradación por fatiga de contacto, de igual forma que cuando se realiza un sólo ciclo. La carga umbral de degradación aumenta hasta 1000 N, independientemente de la cantidad de ciclos. Para esta carga, la resistencia disminuye sensiblemente con el número de ciclos (tabla 3.24),

notándose un descenso brusco para los ensayos realizados a 10^5 ciclos en comparación con los resultados a 10^3 ciclos (*figura 3.57*).

Por otra parte, las muestras rectificadas tienen una resistencia a la degradación aún mayor que las desbastadas. Aunque la carga umbral de degradación es igual, el descenso de resistencia es menor (10%); incluso para cargas de contacto de 1200 N la resistencia se mantiene a un nivel igual al 70% del valor inicial.

El aumento de la resistencia a la fatiga de contacto de las muestras mecanizadas (*figura 3.57*), no se debe sólo a una mayor resistencia al daño cuasiplástico, sino también a que no se forma daño alrededor de la zona de contacto (*figura 3.58 a.*), tal como ocurre en las muestras pulidas. Las tensiones residuales de compresión impiden la formación de este daño en las muestras mecanizadas (*figura 3.58 b.*), el cual ocasiona una brusca disminución de la resistencia.

Tabla 3.24: Resultados de los ensayos de resistencia de muestras de fatiga de contacto.

Tipo de muestra	***Número de ciclos de fatiga***	***Carga umbral de degradación (N)***	***Degradación de resistencia (%)***
40M Pulida	10^3	500	71
40M Pulida	10^5	500	71
40M Desbastada 0,9 MPa	10^3	1000	82
40M Desbastada 0,9 MPa	10^5	1000	48
40M Desbastada 0,9 MPa	10^6	800	46
40M Rectificada	10^3	1000	90

La zona de daño cuasiplástico de las muestras pulidas es mayor que en las mecanizadas; además, presenta dos zonas diferenciadas, donde la más próxima al contacto tiene una superficie de fractura similar a la observada en las muestras desbastadas. La otra zona más distante presenta un contorno menos definido y una superficie de fractura con mayor deformación que la anterior, debido posiblemente a una disminución del microagrietamiento intergranular.

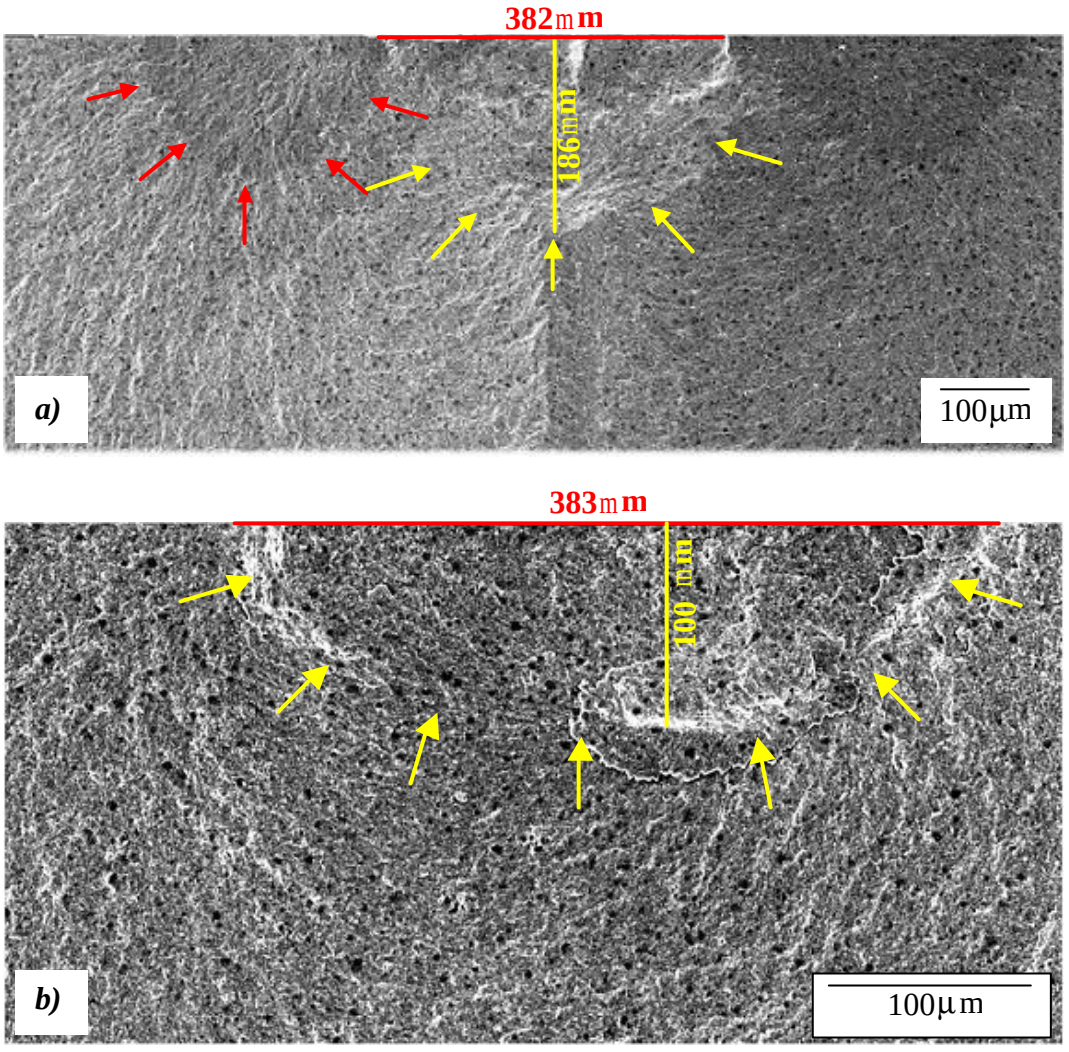

Figura 3.58: Fotos de superficies de fractura de muestras del material 40M ensayadas a fatiga de contacto 1000 N (1000 ciclos). a) Pulida b) Desbastada. Se muestra el diámetro de la zona de contacto, el daño subsuperficial y la zona de daño alrededor de la zona de contacto para las muestras pulidas.

El daño observado en las muestras pulidas no ha sido reportado en trabajos anteriores. Sin embargo, *Suganuma* [161] plantea que pueden aparecer de forma similar que en las muestras indentadas por una pirámide Vickers, y se forman en la zona fuera del contacto.

3.12 ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DE LA RESISTENCIA POR EL CONTACTO

La resistencia a la degradación por cargas de contacto en 40M es mayor que en 10H, aunque este último tiene mayor tenacidad. Puesto que la transformabilidad de 10H es mayor, esto puede tener un efecto negativo debido a que la transformación puede aumentar el microagrietamiento en la zona de daño. Resultados similares han sido reportados por *Latella y col.* [155,159] en Ce-TZP, mostrando una mayor degradación en los materiales con mayor tamaño de grano, la cual consiste en una considerable distribución de microgrietas en los límites de grano, dentro de la zona de daño subsuperficial. Estos autores sugieren que el campo de compresión y la transformación restringen la iniciación y propagación de las microgrietas durante el periodo de carga, pero en la descarga el campo de tensiones de compresión se reduce, propagándose las fisuras [159].

La extensión de la zona transformada por contacto en 10H es mayor, así como la fracción de transformación. Esto conlleva un mayor microagrietamiento que en 40M que tiene menor transformabilidad [207], en el cual sólo ocurre el mecanismo de agrietamiento en los límites de los granos por las tensiones de cizalla del campo de contacto, con menor influencia de la transformación [159].

La zona de daño se incrementa ligeramente con el número de ciclos, aumentando además el agrietamiento durante el proceso de fatiga de contacto. En ambos materiales estudiados, el daño observado está confinado a una zona hemisférica, en la región de las tensiones de compresión-cizalla debajo del contacto. Sin embargo, presentan diferencias en el comportamiento, lo que hace suponer que no tienen los mismos mecanismos de

daño por fatiga de contacto, debido a la influencia microestructural (véanse *figuras 3.52* y *3.58 a*).

La degradación de la resistencia a la fractura después de los ensayos de fatiga de contacto con respecto a la resistencia después del ensayo de indentación simple (*RF/RS*) es mayor en 40M que en 10H (tabla 3.25). En este tipo de microestructura de granos relativamente pequeños, no se produce una gran transformación *t-m* de forma autocatalítica, y no se ocasiona un daño notable en la zona de transformación microestructural [154]. El tamaño de la zona de transformación se expande ligeramente con los ciclos de fatiga, y no alcanza valores de cantidad de fase transformada tan grandes como el material 10H; pero aumenta la densidad de microgrietas, así como, su longitud en la zona de daño por efecto del contacto mecánico [155].

Tabla 3.25: Relación de degradación entre la fatiga de contacto (RF) y el contacto simple.

Relación de degradación RF/RS		
Carga (N)	***40M***	***10H***
200	0,97	0,92
300	0,95	0,89
400	0,99	0,83
600	0,7	0,78

En los materiales de mayor transformabilidad (10H), la carga umbral de fatiga de contacto disminuye (*figura* 3.54). Sin embargo, para cargas de contacto muy altas la degradación que ocurre con el número de ciclos es similar a los materiales de menor transformabilidad (40M). Cuando la carga de fatiga de contacto supera el valor umbral la resistencia a la fractura es la misma a medida que aumentamos la cantidad de ciclos

(*figura 3.57*), por lo que se supone que la densidad y longitud de microgrietas alcanzan los valores máximos con los primeros ciclos de fatiga como sucede en otros materiales [159].

La disminución de la carga umbral en 10H, puede estar vinculada con la relación daño/transformación. La transformación es autocatalítica y produce una mayor zona de agrietamiento. Sin embargo este fenómeno no sucede en materiales de menor transformabilidad, debido a la baja probabilidad de la transformación de los granos vecinos, sin que tenga mucha influencia la transformación. Algunos autores han observado por medio de la microscopía electrónica de alta resolución una extensión de las microgrietas en los límites de los granos, como consecuencia de la transformación en Ce-TZP de granos grandes [155].

3.12.1 Efecto de las tensiones residuales en la resistencia al contacto

Las tensiones residuales de compresión aumentan la resistencia a la degradación por contacto. Este efecto es notable cuando la magnitud y el espesor de la capa de las tensiones es grande, siendo significativo para las muestras desbastadas a 0,9 MPa, donde la carga umbral de degradación se alcanza para 1000 N. Cuando la magnitud y el espesor de la capa de tensiones son pequeños, la carga umbral y la disminución de la resistencia según la carga de indentación es similar a las muestras sin tensiones. El aumento de las tensiones residuales disminuye sensiblemente el tamaño de la zona de daño subsuperficial.

El umbral de degradación por fatiga de contacto de las muestras desbastadas con una presión de 0,9 MPa es similar a la mostrada por un ciclo simple. Para cargas superiores, la resistencia desciende con el número de ciclos, siendo la resistencia después de 10^5 ciclos del 47 % de la resistencia del material antes del contacto, frente al 91% después de 10^3 ciclos. Este aumento de la degradación se debe no sólo al crecimiento de la zona de daño, sino también al aumento de la microfisuración en esta región. Por otra parte, la

transformación se puede extender en forma de bandas con pocos ciclos de fatiga, contribuyendo al agrietamiento [156].

El daño observado en la superficie de fractura de las muestras desbastadas es diferente al de las pulidas. En estas últimas se forma un daño radial en la región exterior a la zona de contacto, que unido al aumento de la zona de daño debajo del contacto aumenta la diferencia de resistencia con las muestras mecanizadas. Las tensiones residuales de compresión se oponen a las tensiones de contacto, inhibiendo la formación del daño radial, y disminuyendo la zona de daño subsuperficial por contacto.

En el caso de las muestras rectificadas, el comportamiento es similar a las desbastadas. La carga umbral de degradación es la misma, pero la disminución de la resistencia es menor, incluso para cargas más altas, porque el daño ocasionado es mucho menor. Estos resultados son coherentes porque las muestras rectificadas presentan una magnitud de tensiones residuales muy altas concentradas en la superficie, que se oponen a la formación y crecimiento de daño superficial. La diferencia con respecto a las muestras desbastadas se debe fundamentalmente a que la magnitud de las tensiones residuales de compresión en la superficie es mayor (tabla 3.4), siendo menor el efecto del contacto superficial.

3.13 ESTUDIO DEL CHOQUE TÉRMICO Y LA DEGRADACIÓN A BAJA TEMPERATURA

3.13.1 Influencia de las tensiones residuales inducidas por el proceso de mecanizado

La influencia de las tensiones residuales de mecanizado en la resistencia al choque térmico se determinó mediante la medida del crecimiento de las fisuras de indentación después del choque térmico, tanto en muestras pulidas como desbastadas del material

40M. Para ello se utilizaron discos (5 para cada condición) indentados en el centro con una carga de 490 N.

El procedimiento que se siguió fue medir la longitud de las fisuras de muestras indentadas, sin protección de la humedad del medio ambiente. La razón para no proteger las muestras, es permitir el crecimiento de las fisuras asistido por el medio antes del choque térmico. Por tanto, el crecimiento observado después del choque térmico, se debe principalmente a las tensiones de tracción inducidas como consecuencia de la diferencia de temperatura entre la superficie y el resto de la muestra durante el enfriamiento.

El calentamiento inicial de las muestras se realizó en un horno de mufla. El choque térmico se llevó a cabo dejando caer las muestras en un recipiente con aceite de silicona a temperatura ambiente (10°C). Los valores medidos de las longitudes de las fisuras, para las diferentes condiciones de enfriamiento se muestran en la tabla 3.26.

Tabla 3.26: Resultados de propagación de fisuras por el choque térmico de muestras 40M pulidas y desbastadas.

ΔT (°C)	***Pulidas***		***Desbastadas***	
	l_0 (mm)	l_f (mm)	l_0 (mm)	l_f (mm)
390	238	242	191	194
490	242	256	180	185
540	242	280	192	197
590	236	Fractura completa	191	289
615	-	-	189	439

Se puede apreciar que la longitud inicial de las fisuras en las muestras desbastadas es siempre menor que en las pulidas. También las primeras tienen mayor resistencia al choque térmico, porque la temperatura para la fractura total de la muestra es mayor (650°C) respecto a las pulidas (590°C). La extensión apreciable de la fisura en las muestras pulidas (>2%), empieza a detectarse con el enfriamiento desde temperaturas más bajas (490°C); mientras que las desbastadas necesitan de un enfriamiento más severo (ΔT =590°C) para empezar a observarse, y su propagación estable es más del doble de la longitud inicial.

Estos ensayos no se realizaron en 10H, porque durante el enfriamiento ocurre la transformación de fase *t-m*, produciéndose la fractura catastrófica de la muestra.

3.13.2 Evaluación de la resistencia a la fractura de muestras sin indentación sometidas a choque térmico y recocido a baja temperatura

La primera cuestión que se planteó en este estudio fue determinar si el choque térmico y el recocido a baja temperatura influyen en las propiedades mecánicas. Para ello, se determinó la resistencia a la fractura de muestras sin fisuras de indentación, las cuales habían sido ensayadas previamente a choque térmico. Otras muestras fueron recocidas a diferentes temperaturas, con su posterior enfriamiento dentro del horno.

La resistencia a la fractura fue medida utilizando el ensayo de flexión biaxial “Ball on three Balls”, utilizando la estadística de Weibull. Los resultados muestran que tanto el valor de la resistencia característica, así como el módulo de Weibull se mantienen constantes, independientemente del gradiente de temperatura del choque térmico (*figura 3.59*).

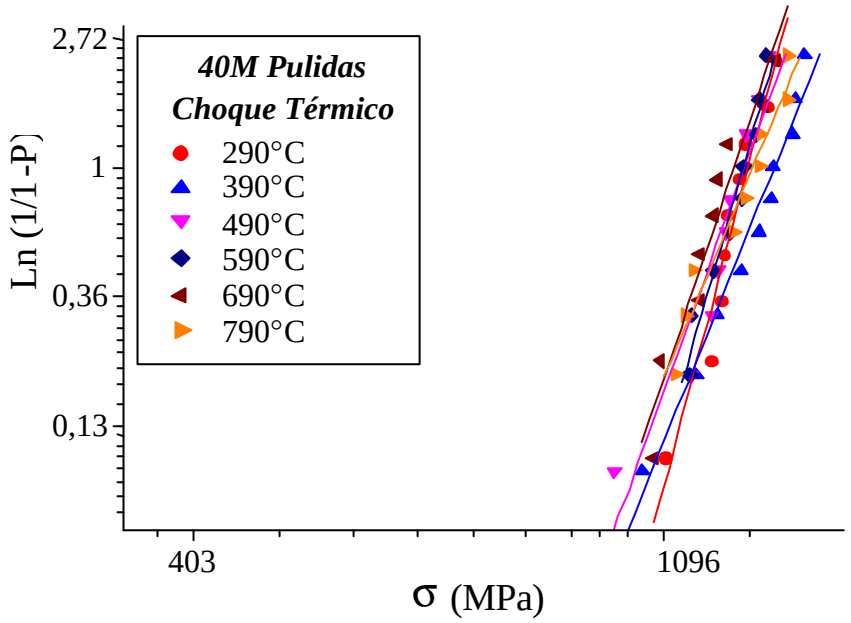

Figura 3.59: Gráfico de distribución de la resistencia a la fractura para las muestras pulidas después del choque térmico.

Tabla 3.27: Resultados de la resistencia a la fractura de 40M pulidas y desbastadas después del choque térmico.

	40M Pulidas	***40M Desbastadas***
DT	s_0 ***(MPa)***	s_0 ***(MPa)***
290	1181	1496
390	1190	1477
490	1161	1475
590	1170	1481
690	1176	1397
790	1165	1347

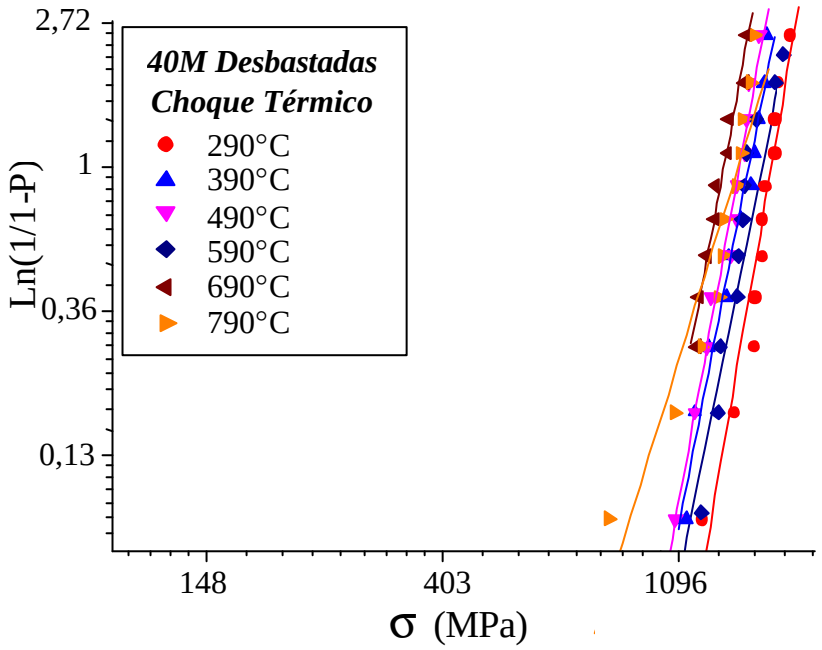

Figura 3.60: Gráfico de distribución de la resistencia a la fractura para las muestras desbastadas a 0,09MPa, después del choque térmico.

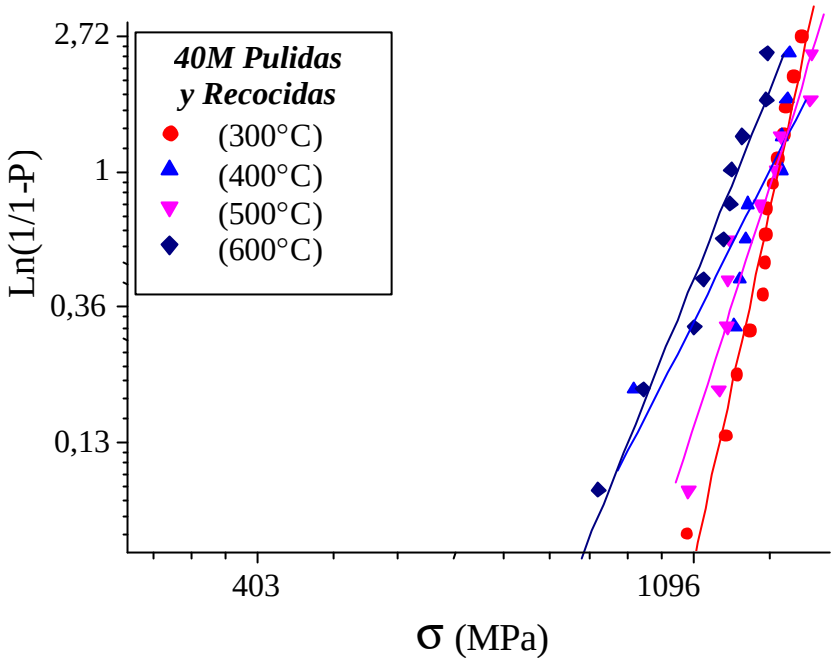

Figura 3.61: Gráfico de distribución de resistencia a la fractura para muestras pulidas recocidas a baja temperatura.

Las muestras desbastadas también mantienen una alta resistencia a la fractura después del choque térmico (*figura 3.60*). A temperaturas de tratamiento más altas (>690°C) experimentan un ligero descenso de la resistencia, pero ésta es siempre superior a las muestras pulidas; lo que significa que este tratamiento no ocasiona cambio en las propiedades mecánicas, ni se forman grietas de mayor tamaño que los defectos naturales. Los valores de la resistencia característica se indican en la tabla 3.27 para los choques térmicos estudiados.

En la *figura 3.61* se muestra la distribución de la resistencia a la fractura de muestras pulidas recocidas a las diversas temperaturas indicadas. Nótese que la resistencia no sufre cambios importantes. Con el incremento de la temperatura, la pendiente de la distribución disminuye ligeramente, observándose un pequeño descenso en la resistencia para las temperaturas más altas, pero muy pequeño en comparación con la caída que sufriría en caso de transformación de fase *t-m*, como sucede en 10H. Este cambio puede estar relacionado con la relajación de las tensiones inducidas por el proceso final de pulido, las cuales, aunque son muy pequeñas (no comparables con las de desbaste), incrementan la resistencia como se ha mencionado en el apartado 3.9.1.

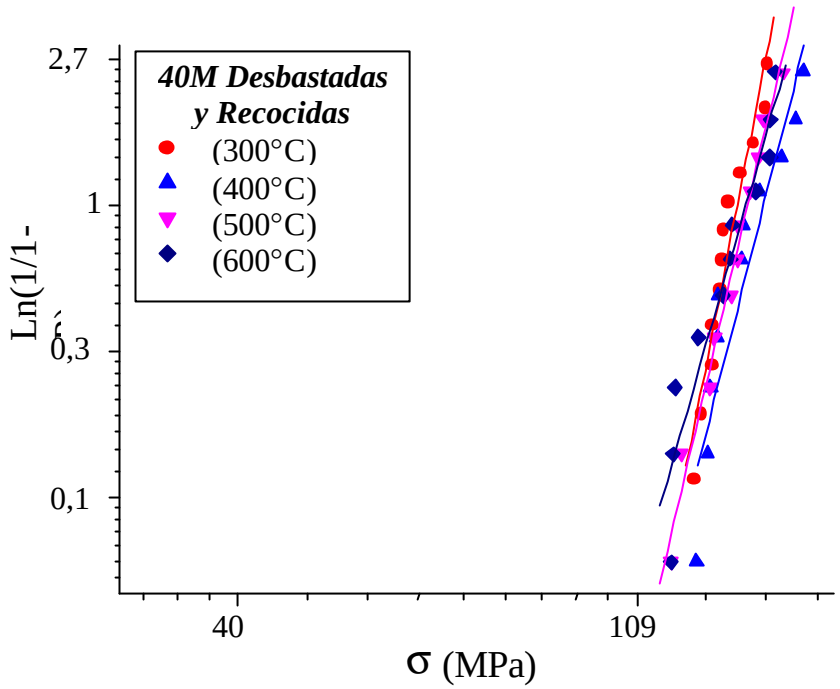

Figura 3.62: Gráfico de distribución de la resistencia de las muestras desbastadas 0,9 MPa y recocidas

La resistencia de las muestras desbastadas no disminuye después del recocido (*figura 3.62*), y la pendiente de la distribución no cambia sensiblemente, manteniendo mayor resistencia que las pulidas, lo que evidencia que el recocido no ocasiona degradación, y además no elimina las tensiones residuales de compresión inducidas por el desbaste.

3.13.3 Estudio de la transformación de fases después del choque térmico y del recocido a baja temperatura

El tratamiento de choque térmico puede inducir la transformación de la fase tetragonal a monoclínica en los materiales Y-TZP. Esta transformación puede ocurrir tanto en las muestras pulidas como desbastadas; pero en estas últimas la probabilidad es mayor, por la deformación de la superficie (mayor energía libre), que puede contribuir a la transformación.

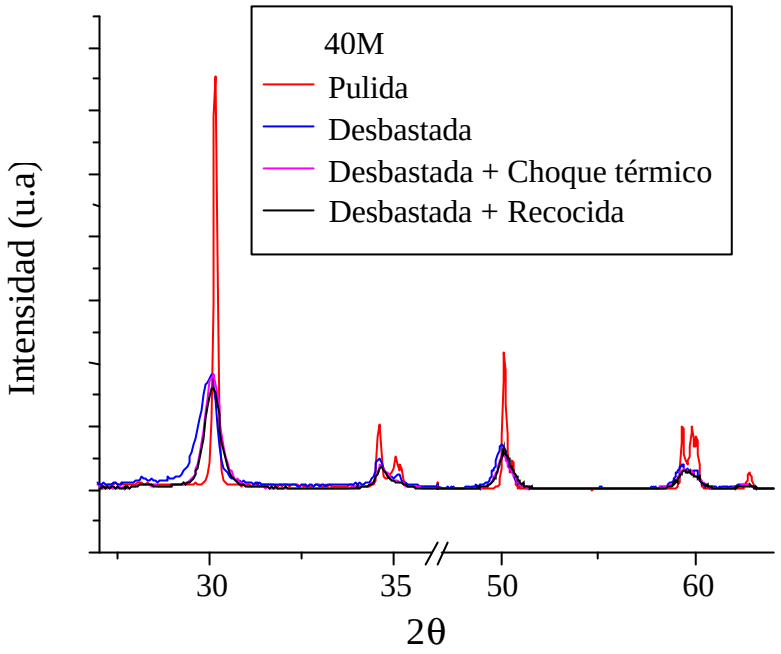

Figura 3.63: Difractograma de muestras de 40M con diferentes tratamientos, pulidas, desbastadas después del choque térmico desde 700 °C en agua, desbastadas y recocidas a 300 °C.

Los resultados (*figura 3.63*) muestran que no ocurre transformación de la estructura cristalina por el choque térmico desde 700°C o por el recocido a 300°C, incluso en estas muestras enfriadas en agua.

3.13.4 Evaluación del estado tensional después del choque térmico y recocido

La evaluación de las tensiones residuales después del choque térmico y del recocido a 700°C, se realizó por difracción de rayos X (*figura 3.64*). Se observa que no hay cambios de la posición, ni de la intensidad de los picos, es decir, las tensiones no cambian por la permanencia a estas temperaturas ni por el choque térmico. Por consiguiente se puede suponer que las tensiones residuales de compresión son las responsables del aumento de la resistencia al choque térmico.

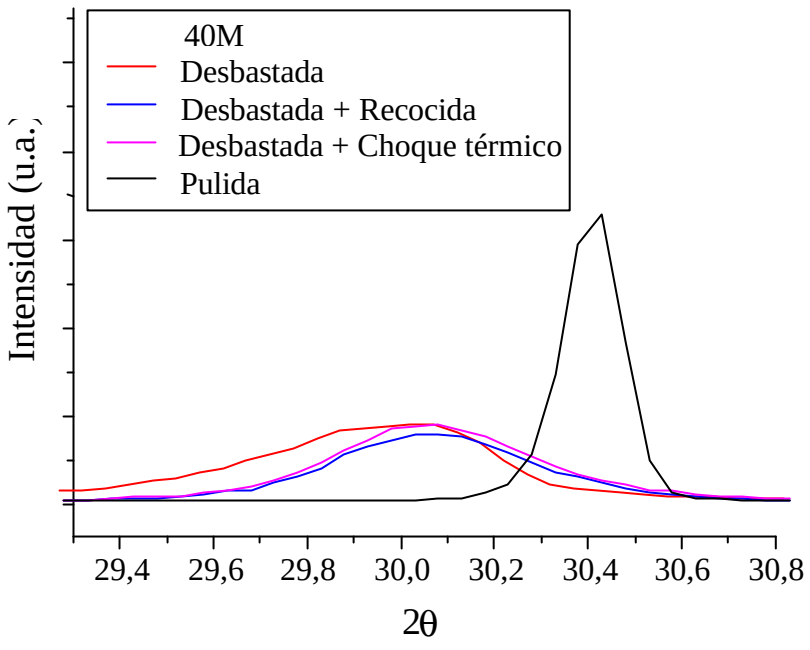

Figura 3.64: Difractograma de Y-TZP 40M mostrando la influencia de las tensiones residuales, así como la independencia del tratamiento realizado.

3.13.5 Modelo de la rotura por choque térmico

Para el cálculo de la resistencia al choque térmico en muestras pulidas y desbastadas, se propone un modelo, en el cual se considera que las tensiones residuales generadas por el mecanizado son de compresión, y están localizadas básicamente en una capa superficial de profundidad *d*. Su magnitud varía desde la superficie hacia el interior de la capa, pero con el objetivo de simplificar el modelo se considera que la tensión es constante e igual a s_s.

Como es conocido, al realizar una indentación Vickers en un material cerámico, se forman fisuras bien definidas que emanan de los vértices de la huella, y se extienden debido al campo de tensiones residuales de tracción. En los materiales de circona estas fisuras son de tipo radial o "Palmqvist", para las cuales *Niihara* propuso que el factor de intensidad de tensiones (FIT) residual, K_{res}, es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la fisura (ecuación 1.15).

El FIT de una grieta semicircular, sometida a una tensión uniforme en la superficie hasta una profundidad *d*, ha sido calculado por *Lawn y Fuller* [187]. En el caso presente la profundidad de la capa es menor que la profundidad de la fisura. El problema se simplifica si suponemos que la excentricidad de la fisura no cambia durante su extensión, y que la propagación estable se realiza por la superficie. De acuerdo a *Lawn y Fuller* [187] se tiene

$$K_s = 2F_0 s_s \sqrt{pd}\left(1-\left(\frac{d}{c}\right)^{1/2}\right) \qquad (3.24)$$

donde F_0 es el factor geométrico, y c es la semilongitud de la fisura

Cuando el material es sometido a choque térmico, y existen tensiones residuales de compresión en la superficie inducidas por el mecanizado, el FIT total, K_{tot}, sobre una

grieta de indentación semicircular, vendrá dado por la contribución de los FITs correspondientes a las tensiones residuales de indentación, K_{res}, a las tensiones de compresión de mecanizado, K_{sup}, y el correspondiente a las tensiones de origen térmico, K_{term}.

$$K_{tot}^{*} = K_{res} + K_{tern} - K_{\sup} \tag{3.25}$$

Los términos K_{res} y K_{term} describen un estado de tensión de tracción, que favorece la extensión de la grieta, mientras que la contribución de las tensiones residuales de mecanizado son de compresión, y se oponen a la extensión de la misma.

Suponemos que previamente el choque térmico, tanto en muestras pulidas como desbastadas, la grieta crece por influencia del vapor de agua, de manera que en ambos casos se alcanza el umbral de propagación, el cual es una fracción de K_{IC}, que se representa por m.

$$m = K_{umbral} \Big/ K_{IC} \tag{3.26}$$

Por consiguiente, después de la indentación, la grieta se propaga hasta que se cumple:

$$K_{res}^{0} = mK_{IC} + K_{\sup}^{0} \tag{3.27}$$

donde

$$K_{\sup}^{0} = 2F_0 s_s \sqrt{pd}\left(1 - \left(\frac{d}{c_0}\right)^{1/2}\right) \tag{3.28}$$

Es decir, los términos con el subíndice y superíndice cero indican las condiciones iniciales justo antes del choque térmico. Este induce una tensión de tracción en la

superficie, que disminuye con la profundidad y varía con el tiempo, y, de forma ideal se puede representar mediante la siguiente expresión [168]:

$$s = s^* \left[1 - erf\left(\frac{x}{x_0} \sqrt{\frac{t_0}{t}} \right) \right] \tag{3.29}$$

donde x es la profundidad, $x_0 = \sqrt{Kt_0}$, K es el coeficiente de difusividad térmica, pero el término x_0 puede aproximarse a c_0, t es el tiempo característico, y s^* es el valor de la tensión máxima superficial suponiendo que el cambio de temperatura es instantáneo.

El FIT correspondiente a la tensión representada en la ecuación 3.29 sobre una fisura de indentación se puede escribir como una combinación lineal de factores de intensidad de tensiones correspondientes esfuerzos del tipo $s = s_0 \exp(-lx)$. *Fett* ha demostrado [168] que en este caso, una buena aproximación al FIT viene dada por:

$$K_{ter} = \left(\sum s_{0,n} Y^n \right) \sqrt{c} \tag{3.30}$$

donde $s_{0,n}$ son los coeficientes del desarrollo en serie de potencias de esfuerzos del tipo $s = s_0 \exp(lx)$ en que se descompone la ecuación 3.29. Por consiguiente, K_{term} dependerá del tiempo y del punto de la fisura considerado. Suponiendo que la rotura se produce cuando en la superficie se alcanza la máxima tensión térmica, en este instante se define el factor Y^0_{term} como:

$$s^* Y^0_{term} = \sum s_{0,n} Y^n \tag{3.31}$$

Por tanto, en el instante inicial el FIT ocasionado por el choque térmico en la superficie, se puede escribir de la siguiente forma:

$$K^0_{term} = Y^0_{term} s^* \sqrt{c_0} \tag{3.32}$$

La condición de rotura inestable se alcanza cuando: i) K_{tot} es igual a la tenacidad de fractura del material; ii) K_{tot} alcanza el valor mínimo (en el caso que K_C sea independiente de la longitud de la grieta); en caso contrario, si existe curva R no saturada, entonces la pendiente de K debe ser igual a la pendiente de K_C.

$$K_{tot} = K_C\,, \qquad \frac{\partial K_{tot}}{\partial c} = \frac{\partial K_C}{\partial c} \tag{3.33}$$

Por tanto, el FIT total cuando la grieta se extiende se puede escribir en términos de los valores iniciales y de la extensión de la fisura:

$$K_{tot} = K_{res} + K_{term} - K_{\sup} = \frac{K_{res}^0}{z} + K_{ter}^0 z - \frac{K_{\sup}^0}{(1-d)}\left(1 - \frac{d}{z}\right) \tag{3.34}$$

con

$$z = \sqrt{\frac{c}{c_0}} \tag{3.35}$$

$$d = \sqrt{\frac{d}{c_0}} \tag{3.36}$$

Reagrupando términos y dividiendo por K_{IC}:

$$\frac{K_{tot}}{K_{IC}} = \left(m + \frac{b}{(1-d)}\right)\frac{1}{z} + Rz - \frac{b}{1-d} \tag{3.37}$$

con

$$b = \frac{K_{\sup}^0}{K_{IC}} \tag{3.38}$$

$$R = \frac{K_{term}^{0}}{K_{IC}} \tag{3.39}$$

Por tanto, aplicando la condición de rotura se obtiene

$$1 + s = (m + s)\frac{1}{z} + Rz \tag{3.40}$$

donde

$$s = \frac{b}{1-d} \tag{3.41}$$

Si dividimos ambos miembros por (1+ *s*), obtenemos,

$$1 = \frac{(m^{*} + s)}{1+s}\frac{1}{z} + \frac{R^{*}}{1+s}z \tag{3.42}$$

con

$$m^{*} = \frac{(m+s)}{(1+s)} \tag{3.43}$$

$$R^{*} = \frac{R}{1+s} \tag{3.44}$$

La ecuación 3.42 tiene la misma forma tanto para muestras con y sin tensiones residuales superficiales de mecanizado. Es decir, en el caso de las muestras pulidas sin tensiones residuales de mecanizado, $K_{\sup}^{0} = 0$, entonces *s* = 0, y, por tanto:

$$m^{*} = m \tag{3.45}$$

$$R^* = R = \frac{K^0_{term}}{K_{IC}} \tag{3.46}$$

Por consiguiente, la ecuación 3.42 es también la correspondiente para muestras sin tensiones residuales, por tanto, las soluciones son del mismo tipo. Aplicando la condición de rotura inestable, se tiene,

$$z_{crit}{}^* = 2m^* \tag{3.47}$$

$$\left(R^*\right)_{crit} = \frac{1}{4m^*} \tag{3.48}$$

Resistencia al choque térmico

A partir de la ecuaciones 3.45 y 3.47, se pueden comparar las propagaciones estables máximas de las fisuras con y sin tensiones residuales de mecanizado, $z_{crit}{}^*$ y z_{crit}, respectivamente. El resultado se puede escribir de la forma siguiente:

$$\frac{z_{crit}{}^*}{z_{crit}} = \frac{m^*}{m} = \frac{1+\left(s/m\right)}{1+s} \tag{3.49}$$

Puesto que el factor m es menor que 1, entonces el cociente será mayor que la unidad. Es decir, la extensión crítica relativa de la fisura durante el choque térmico, es mayor cuando en el material existen tensiones residuales de mecanizado en la superficie y cuando menor es el valor de m, como se muestra en la *figura 3.65*.

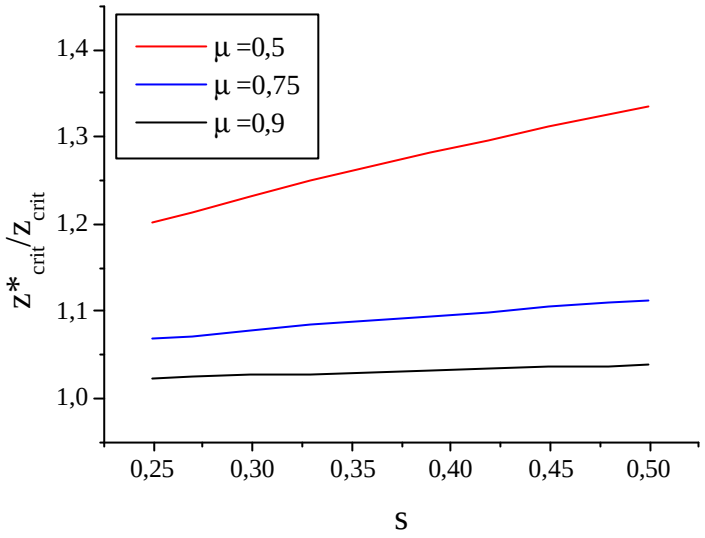

Figura 3.65: Dependencia de la relación z^*_{crit}/z_{crit} en función de s y m.

Para poder comparar con resultados experimentales, vamos a suponer que el factor de intensidad de tensiones térmicas, es proporcional al cambio de temperatura. Es decir,

$$R = \frac{K^0_{term}}{K_{IC}} = a\Delta T \tag{3.50}$$

donde a es un coeficiente menor que la unidad. Entonces, a partir de las ecuaciones 3.42 y 3.44 se obtiene:

$$R = \frac{z - m}{z^2} = \frac{a\Delta T}{1+s} \tag{3.51}$$

$$R_{crit}{}^* = \frac{1}{4m^*} = \frac{a\Delta T_{crit}{}^*}{1+s} \tag{3.52}$$

Por tanto, despejando DT y DT_{crit} y dividiendo ambas expresiones se obtiene:

$$\frac{\Delta T}{\Delta T^*_{crit}} z = 4m^* - 4\frac{m^{*2}}{z} \qquad (3.53)$$

La relación entre $\frac{\Delta T^*}{\Delta T^*_{crit}} z$ y $\frac{1}{z}$ es una relación lineal. Por tanto a partir de los resultados experimentales se pueden graficar estas dos magnitudes y se puede obtener el valor de m^* de la pendiente. Cuando no hay tensiones residuales, se pueden reemplazar las magnitudes por las mismas sin asterisco.

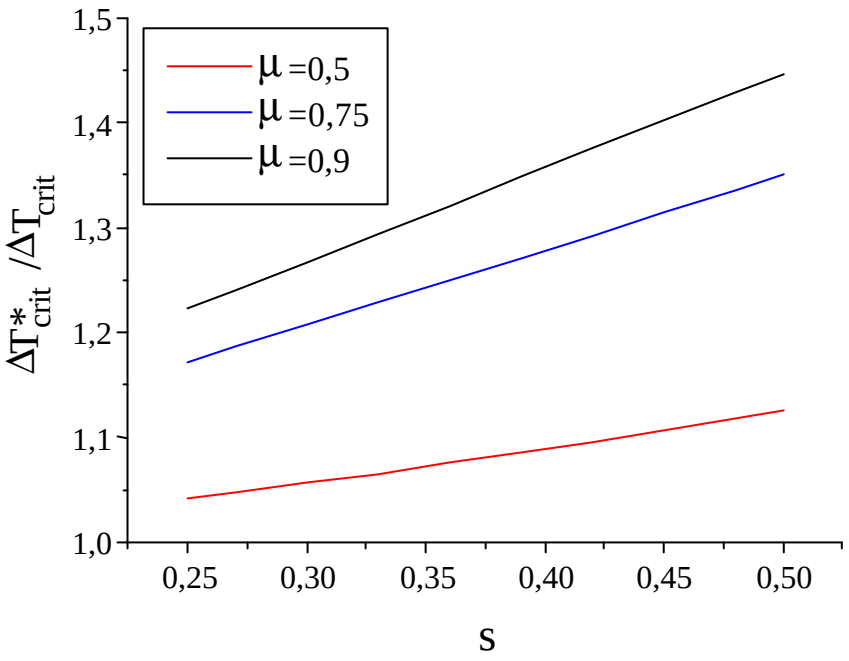

Figura 3.66: Comportamiento de la relación DT^*_{crit}/DT_{crit} en función del parámetro s, según el modelo propuesto ecuación 3.54.

Finalmente los valores críticos de *DT* con y sin tensiones residuales están relacionados mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta T^*_{crit}}{\Delta T_{crit}} = \frac{(1+s)^2}{\left(1+\left(s/m\right)\right)} \qquad (3.54)$$

La representación gráfica (*figura 3.66*) de la ecuación 3.54, muestra un aumento de la relación DT^*_{crit}/DT_{crit} con el incremento las tensiones residuales superficiales inducidas por el mecanizado, representadas por el parámetro *s*. Este modelo predice además, que el incremento del DT^*_{crit} es menor a medida que disminuye el factor de relajación de tensiones *m*..

3.13.6 Determinación experimental de la resistencia al choque térmico

La determinación experimental de la resistencia al choque térmico se realizó graficando la ecuación 3.53 a partir de los valores experimentales de la propagación relativa, *z*, (*figura 3.67*). El factor de disminución de las tensiones residuales *m.* se puede determinar de la pendiente de esta relación lineal, considerando que la tensión térmica es proporcional al cambio de temperatura.

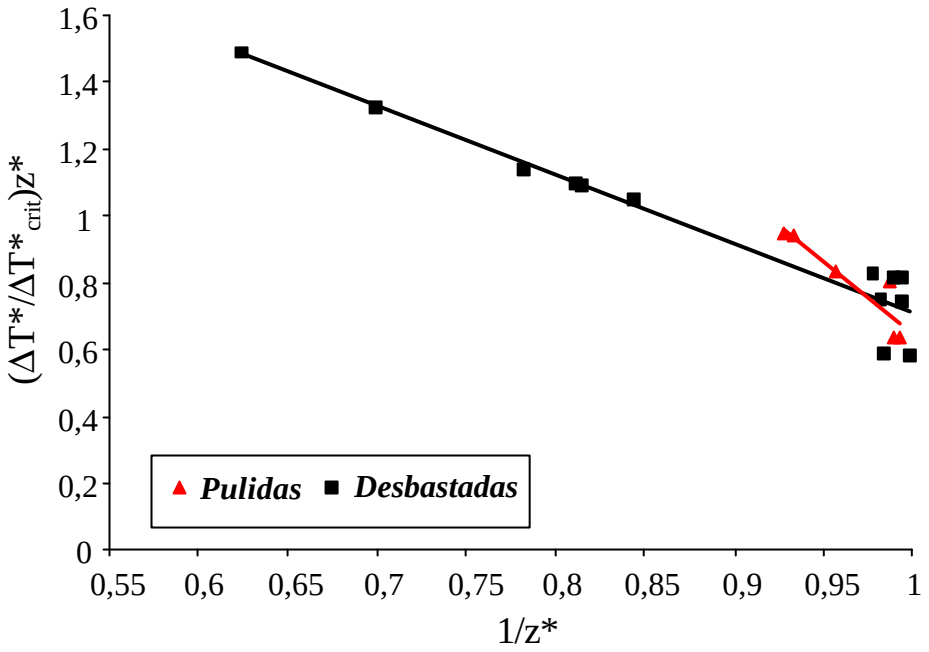

Figura 3.67: Representación gráfica de los resultados obtenidos por la ecuación 3.51. Calculando la pendiente obtenemos el valor de *m.*

La propagación estable de las fisuras en las muestras pulidas, ocurre en un intervalo muy pequeño de valores de temperatura, alcanzándose la temperatura crítica de propagación catastrófica muy rápidamente (*figura 3.65*). Esta característica no permite obtener valores R_0 fiables, por la dispersión de los valores experimentales. Sin embargo las muestras desbastadas tienen un intervalo de temperaturas de propagación amplio, lo que permite obtener una mayor cantidad de valores experimentales, y los resultados se muestran en la tabla 3.28.

Tabla 3.28: Resultados de los parámetros de las muestras desbastadas.

DT (°C)	z^*	m^*	R^*_{crit}
390	1,01		0,28
490	1,01		0,28
540	1,01	0,722	0,28
590	1,23		0,34
615	1,52		0,35

3.14 ANÁLISIS DE RESULTADOS

La propagación relativa de las grietas de indentación z (tabla 3.29), como consecuencia del choque térmico es menor en las muestras desbastadas que en las pulidas. El DT umbral de propagación estable es 590°C y 490°C respectivamente. Para DT menores apenas se produce el crecimiento superficial de la fisura (*figura 3.68*), porque el K_{term} no es suficiente para la extensión de las fisuras, debido a la relajación del K_{res}, siendo necesario aplicar una tensión térmica superior.

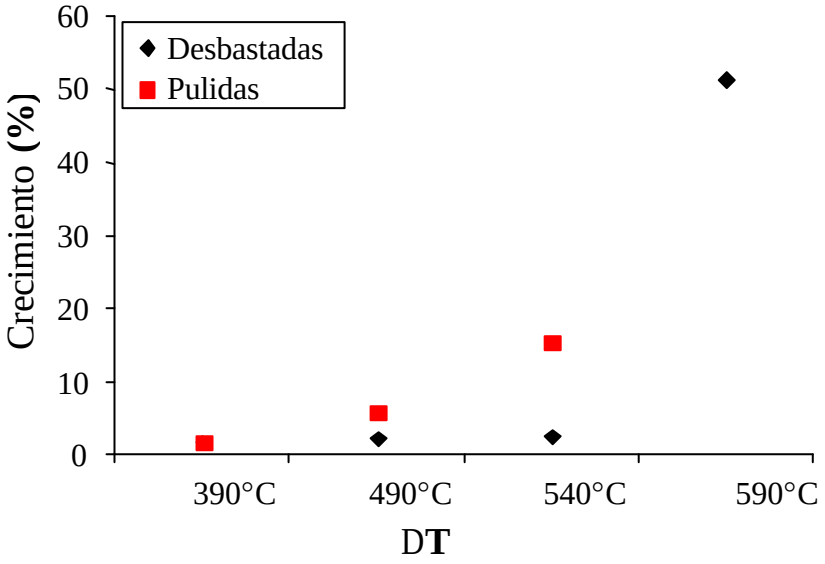

Figura 3.68: Crecimiento de grietas para muestras pulidas y desbastadas para diferentes diferencias de temperaturas.

La propagación estable durante el choque térmico tiene cierta semejanza con la observada en el ensayo IBS (*figura 3.47*), en ambos *K* aplicado debe ser mayor en las muestras con tensiones residuales de mecanizado, tanto para que comience a propagar la fisura de forma estable, como para que se alcancen las condiciones críticas para la fractura catastrófica. Sin embargo, se diferencia en que el intervalo de temperatura de propagación estable de las muestras pulidas es muy pequeño. Por el contrario, el rango de extensión estable de la fisuras en las muestras desbastadas es mayor ($z^*_{crit} > z_{crit}$), y la fractura catastrófica se alcanza para bngitudes de fisuras mucho mayores que en las pulidas ($l^*_{crit} > l_{crit}$).

Estos resultados demuestran que las tensiones residuales superficiales, ocasionadas por el mecanizado se oponen al crecimiento estable de las fisuras, incrementando no sólo el *DT* umbral, sino también el DT^*_{crit} y la propagación relativa z^*_{crit} para que se alcance la fractura catastrófica.

Tabla 3.29: Valores de *z* obtenidos experimentalmente para muestras pulidas y desbastadas.

	z	
ΔT (°C)	***Pulidas***	***Desbastadas***
390	1,01	1,01
490	1,08	1,01
540	1,22	1,01
590	-	1,23
615	-	1,52

El choque térmico analizado no causa degradación de la resistencia, ni de la tenacidad de fractura en muestras pulidas y desbastadas sin fisuras de indentación. No se producen grietas en la superficie y las tensiones residuales de compresión de mecanizado no desaparecen con el calentamiento, ni con el choque térmico. Esto también ha sido confirmado con los análisis de tensiones mediante difracción de rayos X (*figura 3.64*), donde se observa que la deformación no varía en el rango de temperaturas hasta 690°C.

Los tratamientos térmicos realizados, tanto el recocido a baja temperatura como el propio choque térmico, no inducen la transformación de fases en 40M, debido a que este material tiene una transformabilidad moderada. Sin embargo en 10H, cuyo tamaño promedio de grano tetragonal es mayor, se produce la transformación martensítica isotérmica a baja temperatura, lo que ocasiona una disminución sensible de las propiedades mecánicas, y hace que no se pueda emplear en aplicaciones industriales donde se produzca un calentamiento similar.

Comparación de los resultados del modelo teórico con los experimentales

A partir de los resultados experimentales se ha determinado que el valor del factor de reducción de tensiones residuales de indentación para las muestras desbastadas (m*) es igual 0,72. Si consideramos que s =0,4 (es decir, por ejemplo, $K^0_{\sup} = 0{,}3K_{IC}$ y d =0,25 entonces m =0,6 y z_{crit}*=1,2 z_{crit}). Estos resultados teóricos expuestos anteriormente se corresponden de cierta forma con los resultados experimentales, puesto que en las muestras desbastadas el tamaño crítico de las fisuras es mayor que en pulidas (z_{crit}*>z_{crit}). La pequeña extensión de las fisuras en las muestras sin tensiones residuales de desbaste es consistente con el bajo valor de m determinado para las muestras pulidas, a partir de los resultados de las muestras desbastadas. En efecto, la extensión z_{crit} podría ser solamente hasta un 44% de su valor inicial.

Por otra parte si m tiene un valor de 0,5 o inferior, no existe propagación estable antes de la fractura. Esta puede ser la razón de la dificultad de observar la extensión estable en la muestras pulidas después de un choque térmico severo. También debe señalarse que Y-TZP es muy sensible a la corrosión bajo tensión en presencia del vapor de agua, y, por tanto la extensión de la fisura después de la indentación (bajo valor de m) es coherente para este tipo de cerámica, lo que ha sido demostrado en ensayos de flexión de muestras pulidas con indentación.

A partir de la ecuación 3.52 se predice que la resistencia al choque térmico de las muestras desbastadas debe ser un 18% superior a la resistencia al choque térmico de las muestras pulidas, es decir, $\frac{\Delta T^*_{crit}}{\Delta T_{crit}} = 1{,}18$. Estas predicciones son coherentes con los resultados experimentales, ya que el aumento de la resistencia al choque térmico observado es de alrededor del 10%.