



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

**Máster Universitario Erasmus Mundus en Ciencia e Ingeniería de
Materiales Avanzados**

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
COMPUESTOS BASADOS EN ÓXIDO DE CIRCONIO
ESTABILIZADOS CON CERIO Y CALCIO**



Memoria y Anexos

Autor: Jacqueline Elizabeth Arredondo Bernal
Director: Marc J. Anglada i Gomila
Convocatoria: Septiembre 2017

Resum

Els materials ceràmics d'òxid de zirconi estabilitzat amb aproximadament més del 10 % molar d'òxid de ceri es distingeixen per la seva alta tenacitat a la fractura i la seva bona resistència a la degradació hidrotèrmica en ambients humits, fenomen que es coneix per les sigles en anglès, *LTD*. En contrast, la resistència mecànica i la duresa són inferiors a les de l'òxid de zirconi estabilitzat amb òxid d'itri (3Y-TZP) el qual és àmpliament utilitzat en restauracions dentals i que es caracteritza per la seva alta resistència mecànica. No obstant això, la ceràmica 3Y-TZP té poca resistència a la *LTD* de manera que les seves propietats superficials poden degradar-se després de períodes llargs d'exposició a ambients amb humitat.

En el present treball s'ha avaluat la influència de petites concentracions d'òxid de calci en la microestructura, les propietats mecàniques i la resistència a la degradació hidrotèrmica de zircònia estabilitzada amb 10% molar de CeO₂. La selecció del catió Ca²⁺ com a dopant està justificada per la seva baixa valència i el seu gran radi iònic, superior al radi del catió Zr⁴⁺, amb la finalitat de reduir substancialment la mida de gra, i per tant augmentar la duresa i la resistència mecànica de la zircònia estabilitzada amb 10 % molar d'òxid de ceri. Les concentracions de dopant d'òxid de calci estudiades han estat del 0.5 i 2.0% molar. Es conclou que l'addició d'òxid de calci condueix a nous materials de zircònia amb propietats superiors.

Resumen

Los materiales cerámicos de óxido de circonio estabilizado con óxido de cerio se distinguen por su alta tenacidad a la fractura y su buena resistencia a la degradación hidrotérmica en ambientes húmedos, fenómeno que se conoce por sus siglas en inglés, *LTD*. En contraste, la resistencia mecánica y la dureza son inferiores a las del óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (3Y-TZP) el cual es ampliamente utilizado en restauraciones dentales y que se caracteriza por su alta resistencia mecánica. Sin embargo, la cerámica 3Y-TZP tiene poca resistencia a la *LTD* de manera que sus propiedades superficiales pueden degradarse después de períodos largos de exposición a ambientes con humedad.

En el presente trabajo se ha evaluado la influencia de pequeñas concentraciones de óxido de calcio en la microestructura, las propiedades mecánicas y la resistencia a la degradación hidrotérmica de circona estabilizada con 10% molar de CeO_2 . La selección del cation Ca^{2+} como dopante está justificada por su baja valencia y su gran radio iónico mayor que el de Zr^{4+} , con el objetivo de reducir substancialmente el tamaño de grano, incrementar la dureza y la resistencia de la circona estabilizada con 10% molar de ceria. Las concentraciones de óxido de calcio estudiadas han sido del 0.5 y 2.0 % molar. Se concluye que la adición de óxido de calcio conduce a nuevos materiales de circona con propiedades superiores.

Abstract

Cerium oxide-stabilized zirconium oxide ceramic materials are distinguished by their high fracture toughness and their good resistance to hydrothermal degradation in wet environments, a phenomenon known as *LTD*. In contrast, mechanical strength and hardness are inferior to yttrium oxide-stabilized zirconium oxide (3Y-TZP) which is widely used in dental restorations and is characterized by its high mechanical strength. However, 3Y-TZP ceramics have little resistance to *LTD* so that their surface properties can be degraded after long periods of exposure to humid environments.

In the present work the influence of small concentrations of calcium oxide on the microstructure, the mechanical properties and the resistance to the hydrothermal degradation of zirconia stabilized with 10 mol% of CeO₂ have been evaluated. The selection of the Ca²⁺ ion as a dopant cation is justified by its low valence and its large ionic size greater than Zr⁴⁺, with the objective to substantially reduce grain size and increase the hardness and strength of zirconia stabilized with 10 mol% of ceria. The concentrations of CaO studied are 0.5 and 2.0 mol%. It is concluded that the addition of calcium oxide leads to new zirconia materials with higher properties.



Agradecimientos

Quiero agradecer muy especialmente al profesor Marc Anglada por aceptarme en su grupo de investigación y darme este proyecto para así poder concluir con mis estudios. Por todo su apoyo durante mi segundo año en la Universidad Politécnica de Cataluña como coordinador de mi máster y como director de este proyecto. Por brindarme todas las facilidades para darle continuidad a mis estudios, por toda su disponibilidad y por compartir toda su experiencia y conocimientos conmigo.

También quiero agradecer de forma muy especial a Daniela Tovar miembro del grupo CIEFMA por ser mi guía. Por transmitirme todo lo que ha aprendido durante su estancia en el grupo y apoyarme en todo lo que requerí durante todas y cada una de las etapas de este proyecto siempre con amabilidad, generosidad y paciencia. De igual forma quisiera agradecer a Miquel Turón por responder a todas mis preguntas y compartir conmigo sus experiencias de forma sencilla y abierta.

Por el apoyo técnico brindado durante la fase experimental de este trabajo quiero agradecer sobre todo a Michela Romanini, Fernando García y Trifon Trifonov.

Así mismo, quiero agradecer a la Secretaría de Innovación, Ciencia y Tecnología del estado de Morelos en México y muy especialmente a la Maestra Saha Bastos por proporcionarme todas las facilidades para participar en la convocatoria estatal de becas en el extranjero. De igual forma al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por financiar mi segundo año del programa y así permitirme continuar y concluir mis estudios de postgrado ya que sin su apoyo esto no hubiese sido posible.

No podría dejar de agradecer a Aicha Anouar por impulsarme durante la realización de este proyecto. Por compartir su conocimiento conmigo, por brindarme su ayuda, sus consejos, su comprensión, pero sobre todo su amistad.

Así mismo deseo hacer un reconocimiento muy especial a Edgar Rivas por su apoyo incondicional, su compromiso y su entrega para que yo pudiese concluir mis estudios. Por hacer de éste un reto propio. Hoy este logro también es suyo.

Dedico este trabajo a mi familia y amigos porque aunque no fuese presencialmente siempre han estado conmigo.

Gracias a todos los que directa o indirectamente formaron parte de esta etapa que hoy llega a su fin. Gracias a todos a los que por falta de tiempo o de memoria no he mencionado, pero sobre todo gracias a Dios por ponerlos a todos en mi camino.



Índice

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	V
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. La circona	9
1.1.1. Estructuras cristalinas	9
1.1.2. Cristalografía de la transformación	11
1.1.3. Estabilización de la fase tetragonal	11
1.1.4. Aproximación termodinámica de la transformación	13
1.2. Cerámicos de tenacidad aumentada basados en circona	14
1.2.1. Cerámicos TZP	16
2. OBJETIVOS	29
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	30
3.1. Preparación de muestras	30
3.1.1. Mezcla y molturación de polvos	30
3.1.2. Secado y trituración	33
3.1.3. Compactación y sinterizado	34
3.1.4. Desbaste y pulido	37
4. CARACTERIZACIÓN	39
4.1. Tamaño de partícula	39
4.1.1. Polvos 10Ce-TZP	39
4.1.2. Polvos CaO	39
4.1.3. Polvos 10Ce-TZP + CaO	40
4.2. Densidad	40
4.3. Fases presentes	41
4.4. Caracterización microestructural	41
4.4.1. Tamaño de grano	41
4.4.2. Morfología y modo de rotura del grano	44
4.5. Caracterización mecánica	44
4.5.1. Dureza	44

4.5.2.	Tenacidad	45
4.5.3.	Transformabilidad	46
4.5.4.	Resistencia a la fractura	48
4.6.	Degradación hidrotérmica.....	50
5.	RESULTADOS	52
5.1.	Tamaño de partícula de los polvos.....	52
5.1.1.	Polvos 10Ce-TZP	52
5.1.2.	Polvos CaO	53
5.1.3.	Polvos 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO	53
5.1.4.	Polvos 10Ce-TZP + 2.0% mol CaO	54
5.2.	Densidad	55
5.3.	Fases presentes.....	56
5.4.	Caracterización microestructural	57
5.4.1.	Tamaño de grano	57
5.4.2.	Morfología y modo de rotura del grano.....	62
5.5.	Caracterización mecánica.....	63
5.5.1.	Dureza	63
5.5.2.	Tenacidad	65
5.5.3.	Transformabilidad.....	66
5.5.4.	Resistencia mecánica	69
5.6.	Degradación hidrotérmica.....	71
6.	DISCUSIÓN	76
	CONCLUSIONES	79
	ANÁLISIS DE IMPACTO MEDIOAMBIENTAL	81
	ESTUDIO ECONÓMICO	85
	BIBLIOGRAFÍA	87

1. Introducción

1.1. La circona

La circona, también llamada dióxido de circonio (ZrO_2), es un cerámico que se puede elaborar a través de la preparación del polvo, compactación y sinterización [1]. Antes de la década de los setenta su uso en su estado puro estaba limitado sólo a aplicaciones refractarias o en pigmentos de pintura y era poco tomado en cuenta como un cerámico estructural con aplicaciones en la ingeniería.

Las limitaciones en su aplicación se atribuyen a la transformación de la fase tetragonal (*t*) a monoclinica (*m*) que ocurre a $\sim 950^\circ C$ durante el enfriamiento, acompañada de una expansión volumétrica de entre 4 - 5%. Este incremento de volumen puede resultar en una fractura catastrófica y de ahí la poca fiabilidad de los componentes fabricados con este material.

A pesar de esto, la circona posee otras propiedades intrínsecas interesantes tanto físicas como químicas, incluyendo dureza, resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, módulo elástico, reactividad química nula; gracias a su conductividad iónica posee excelentes propiedades eléctricas a altas temperaturas, baja conducción térmica y un punto de fusión muy alto, que la hacen un material atractivo en aplicaciones ingenieriles y despierta el interés por entender y mejorar su comportamiento mecánico.

A partir del descubrimiento de que la transformación de la fase tetragonal metaestable a la fase monoclinica de la circona (transformación *t-m*) puede ser controlada siguiendo un procesamiento adecuado de estabilización de la fase tetragonal, su aplicación en la industria sufrió un aumento considerable. El reconocimiento de que una aleación base ZrO_2 puede presumir de una dureza mejorada y una alta tenacidad desató el interés y la investigación exhaustiva de dicho material [2].

Gracias a sus distintas propiedades actualmente es utilizado en múltiples ámbitos como en la aeronáutica, la física nuclear, la electrónica y una de las más destacables, la biomedicina [1].

1.1.1. Estructuras cristalinas

La circona se presenta en tres formas cristalinas distintas, estables de acuerdo a la temperatura a la que se encuentra: monoclinica (*m*), tetragonal (*t*) y cúbica (*c*). A partir de los diagramas de fase de la circona pura presentados por Souza et al. [3] y Kelly et al. [4], se puede observar que la fase monoclinica es estable a temperatura ambiente y hasta $1170^\circ C$. Desde $1170^\circ C$ y hasta $2370^\circ C$ tiene

lugar la aparición de la fase tetragonal. Por arriba de los 2370°C la fase estable es la fase cúbica y es hasta los 2716°C en donde se alcanza el punto de fusión de este material.

La red cristalográfica de la fase cúbica es una estructura tipo fluorita CaF_2 : cúbica centrada en las caras del grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ con los iones Zr^{4+} en los vértices y las caras del cubo y los iones O^{2-} en los sitios tetraédricos. La red de la fase tetragonal se deriva de la fase cúbica con uno de los ejes (el eje c) con mayor longitud que los otros dos (ejes a); esta estructura se describe dentro del grupo espacial $\text{P4}_2/\text{nmc}$. La fase monoclinica cristaliza en una red, que posee tres ejes de longitud diferentes y un eje b que no es ortogonal con respecto al eje a. Ésta puede ser descrita dentro del grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ [1]. Los principales parámetros cristalográficos se presentan en la tabla 1.1 además de ser ilustrados en la figura 1.1.

Tabla 1.1: Parámetros cristalográficos de las tres fases de la circonita pura [1].

Fase	Parámetro de malla (Å)	Densidad (g/cm^3)
Cúbica	$a = 5.09$	6.206
Tetragonal	$a = 3.598$ $c = 5.152$	5.947
Monoclinica	$a = 5.312$ $b = 5.212$ $c = 5.147$ $* \beta = 99.22^\circ$	5.817

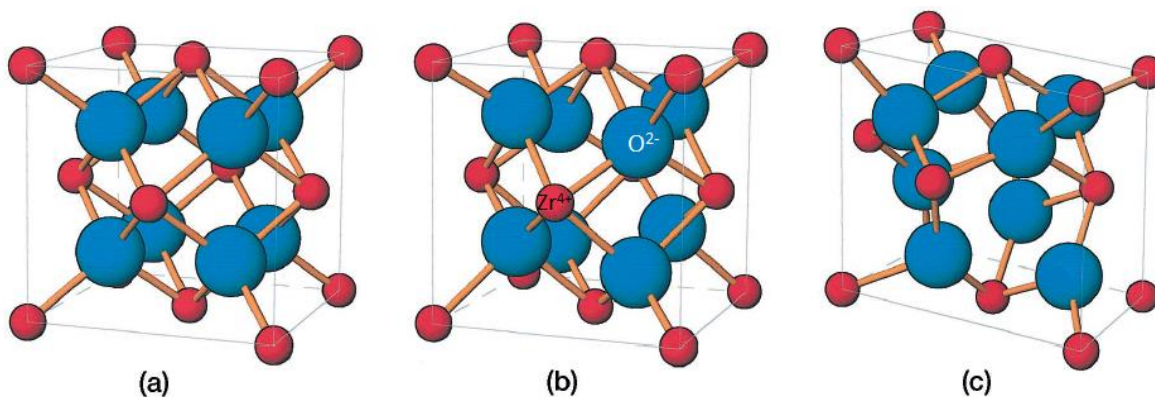


Figura 1.1: representación esquemática de los tres alótropos de la ZrO_2 y sus correspondientes grupos espaciales: (a) cúbico ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), (b) tetragonal ($\text{P4}_2/\text{nmc}$), y (c) monoclinico ($\text{P2}_1/\text{c}$) [2].

1.1.2. Cristalografía de la transformación

La transformación martensítica es un cambio de fase [5] en estado sólido, la cual tiene lugar de forma instantánea sin difusión. Es atérmica, lo cual se refiere a que la fracción transformada ocurre en un rango de temperaturas y no a una temperatura específica. Implica sólo desplazamientos coordinados y simultáneos de los átomos en las posiciones de la malla [6]. Siendo estos desplazamientos menores a la distancia interatómica, dan lugar a una distorsión de la estructura [1], produciendo un cambio de forma y un incremento de volumen. Esta transformación tiene lugar de manera casi instantánea y vista desde un punto cristalográfico implica una deformación de la red por cizalla [5].

La transformación *t-m* de la zircona tiene una naturaleza martensítica. A pesar de que nuevas aproximaciones alternativas se han desarrollado recientemente para explicar este fenómeno, este tipo de transformación es descrita mayormente a través de la teoría fenomenológica de la cristalografía martensítica (PTMC por sus siglas en inglés) [7].

1.1.3. Estabilización de la fase tetragonal

Los cambios de volumen asociados a la transformación *t-m* debido al enfriamiento durante el proceso de sinterizado, generan tensiones internas muy importantes que conducen a la desintegración de las piezas conformadas con zircona pura [8]. Es por este motivo que la zircona es utilizada prácticamente siempre de manera total o parcialmente estabilizada. Esto quiere decir que ciertos dopantes son integrados dentro de ésta con la finalidad de conservar las fases cúbica y tetragonal a temperatura ambiente.

La idea conceptual es que la sobrepoblación de oxígeno alrededor del pequeño circonio Zr^{4+} es responsable de la pobre estabilidad de la zircona tetragonal no dopada y que la fase tetragonal puede estabilizarse por vacancias de oxígeno adyacentes al ión Zr^{4+} [7].

Óxidos de Calcio (calcia), Magnesio (magnesia), Itrio (itria) y Cerio (ceria) han sido los principales y más usados estabilizantes con los cuales es posible obtener diferentes microestructuras con distintas propiedades resultantes.

Las atractivas características que la zircona dopada ofrece (alta dureza, alta resistencia, bajo coeficiente de fricción, módulo elástico y coeficiente de expansión térmico similares a los del acero, tenacidad a la fractura, conductividad iónica, baja conductividad térmica, entre los principales) están ligadas a la estabilización de las fases tetragonal y cúbica a través de su aleación con elementos de iones aliovalentes [6]. Los estabilizantes añadidos sustituyen a los iones Zr^{4+} por iones dopantes para crear vacantes de oxígeno o bien para modificar la forma tetragonal de la zircona [9].

El tamaño del ion tiene una influencia importante en el mecanismo de estabilización estudiada por Li et al. [10]. Mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) mostraron que tanto iones con diámetros superiores o inferiores al ion de circonio son eficaces para la estabilización de las fases de alta temperatura a temperatura ambiente, sin embargo el tamaño del ion del dopante determina la ubicación preferencial de las vacantes de oxígeno.

La comparación de diferentes dopantes fue reportada por Chevalier et al. [7]. En el caso de cationes trivalentes la concentración de vacantes está determinada por la compensación de cargas positivas y negativas. Las vacantes introducidas por iones con mayor diámetro tales como Y^{3+} y Gd^{3+} se localizan como vecinos cercanos a los átomos Zr. La modificación de la estructura cristalina por la inclusión de cationes dopantes implica un cambio en el número de coordinación (8 que es el número de coordinación de las fases tetragonal y cúbica estables). Iones dopantes con menor diámetro tales como Fe^{3+} , Ga^{3+} sólo pueden retener la fase tetragonal [5] ya que compiten con los de Zr por las vacantes de oxígeno en la circona resultando un número de coordinación de 6 y una gran distorsión de los vecinos circundantes más próximos. Debido a que las vacantes de oxígeno asociadas con el Zr pueden proporcionar estabilidad para la circona tetragonal y cúbica, esto explica por qué los dopantes trivalentes de mayor diámetro son más eficaces que los dopantes trivalentes de diámetros menores para lograr la estabilización [10].

En el caso de cationes tetravalentes ya sea de mayor (Ce^{4+}) o menor diámetro (Ge^{4+}), en cambio, el efecto estabilizante no puede ser atribuido a la generación de vacantes de oxígeno sino a la alteración de la red tetragonal de la circona. En su trabajo sobre dopantes tetravalentes, Li et al. [11] observaron que los iones dopantes con mayor diámetro como el Ce^{4+} forman enlaces Ce – O dentro de la circona de mayor distancia que los Zr – O pero de menor distancia que en el CeO_2 . El número de coordinación de 8 alrededor de los iones Ce^{4+} y la dilatación que esto causa en la red reduce la tetragonalidad de la circona y estabiliza su estructura tetragonal por el alivio de la sobrepoblación de oxígeno.

Las soluciones sólidas de Ge^{4+} (de diámetro menor) en la circona están coordinadas tetraédricamente con el oxígeno (Ge – O) a una distancia más corta y con un enlace presumiblemente más fuerte que el Zr – O, por lo que se mejora la anisotropía de la estructura tetragonal. El ordenamiento de los enlaces Zr – Ge dentro de la malla en una estructura tipo ‘scheelite’ aparentemente alivia la energía de deformación interna de la red de cationes de Zr. Esto tiene como resultado la estabilización de la solución sólida tetragonal debido al aumento de la tetragonalidad de la estructura.

Expuesto todo lo anterior, se puede concluir que la eficacia de los iones dopantes tiene la siguiente tendencia.

Trivalentes de mayor tamaño > trivalentes de menor tamaño > tetravalentes de mayor tamaño > tetravalentes de menor tamaño [9].

1.1.4. Aproximación termodinámica de la transformación

El apartado anterior sobre la estabilización describe la estabilización de las fases tetragonal y cúbica de la zircona en condiciones libres de la aplicación de tensión alguna.

En las cerámicas policristalinas, donde la fase tetragonal es retenida, la transformación es mecánicamente restringida en condiciones metaestables. La condición para la transformación puede expresarse en términos de las diferentes contribuciones de energía a la energía total. Lange [12] consideró la energía de una partícula tetragonal incrustada en una matriz infinita. Aunque ésta es una configuración bastante idealizada que no tiene en cuenta la presencia de una superficie libre o granos de formas irregulares, este simple análisis proporciona una considerable comprensión de los factores que afectan a la transformación de la partícula a su alótropo monoclinico. El cambio de la energía libre total (ΔG_{t-m}) para la transformación $t-m$ de esta partícula puede ser expresada mediante:

$$\Delta G_{t-m} = \Delta G_c + \Delta U_{SE} + \Delta U_s \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde ΔG_c (< 0 a temperaturas por debajo de la temperatura M_s de equilibrio) es la diferencia de energía química libre entre la fase tetragonal y la fase monoclinica. Esto depende de la temperatura y la composición. El término ΔU_{SE} (> 0) se refiere al cambio en la energía de deformación elástica asociada con la transformación de partículas. Esto depende del módulo elástico de la matriz circundante, del tamaño y forma de la partícula y de la presencia de tensiones internas o externas. El último término ΔU_s es el cambio de energía asociado con la formación de nuevas interfaces cuando ocurre la transformación, por ejemplo, grietas y variantes monoclinicas.

La partícula permanece en su estado tetragonal si $\Delta G_{t-m} > 0$, es decir, si $|\Delta G_c| < \Delta U_{SE} + \Delta U_s$. Cuando ΔG_{t-m} es negativa, la partícula tetragonal es metaestable o inestable y puede transformarse en su estado monoclinico. Al disminuir $|\Delta G_c|$ con la adición Y_2O_3 y aumentar ΔU_{SE} , ΔG_{t-m} decrece y por lo tanto la temperatura T_0 ($t-m$) (ver figura 1.4), haciendo posible la retención de la fase tetragonal metaestable en cuerpos densos a temperatura ambiente. La energía elástica ΔU_{SE} está directamente relacionada con el módulo elástico de la matriz circundante, por lo que tener la matriz de un material más rígido, como la alúmina, aumenta ΔU_{SE} , estabilizando la fase tetragonal. También está directamente influenciado por tensiones aplicadas o internas: la tensión hidrostática a tracción actuará para reducir ΔU_{SE} , desestabilizando la fase tetragonal, mientras que la presión hidrostática

favorece la retención de la fase tetragonal. Una de las consecuencias de estas contribuciones es que ΔG_{t-m} no será la misma dentro del material que en su superficie (incluso tratándose de polvos), porque ni ΔU_{SE} ni ΔU_S son las mismas. En particular, puede haber configuraciones en la superficie donde el cambio de volumen de la transformación puede ser acomodado mediante un levantamiento superficial [7]. También existe la posibilidad de que el cambio de energía superficial ΔU_S sea bajo en la presencia de humedad o a presión de vapor de agua [7].

1.2. Cerámicos de tenacidad aumentada basados en circona

La aplicación del principio del control de la transformación $t-m$ por medio del empleo de estabilizantes ha dado lugar a la clasificación de tres principales grupos de cerámicos de tenacidad aumentada basados en circona, ZTC por sus siglas en inglés (ZrO_2 -toughened ceramics); que a su vez se subdividen en seis diferentes sistemas microestructurales representados en la figura 1.2 [2].

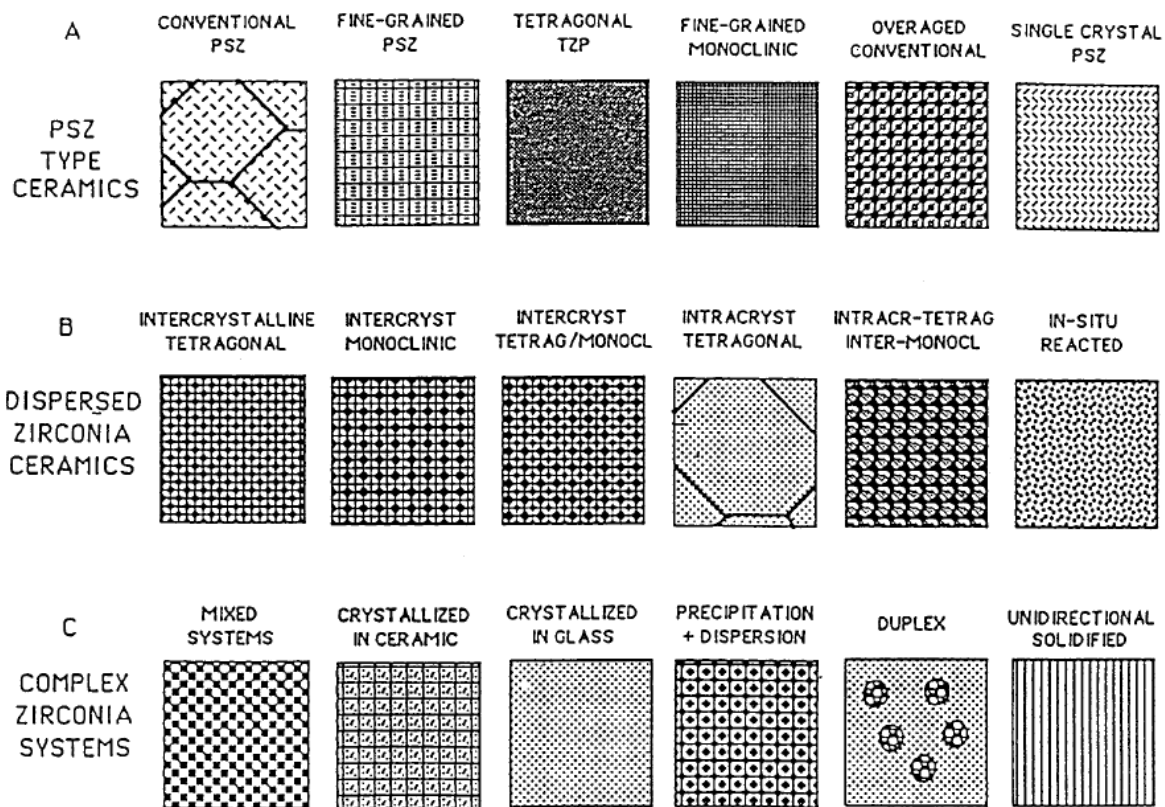


Figura 1.2: Clasificación de microestructuras [2].

Tres de estos ZTC se distinguen gracias al desarrollo comercial que han tenido en las últimas décadas: circonas parcialmente estabilizada (PSZ), circona tetragonal policristalina (TZP) y cerámicos con

circona dispersada (DSZ). La fracción de volumen de fase tetragonal metaestable es diferente en los tres sistemas además de la manera en que se encuentra dispersada y en que es mantenida [2].

En los sistemas PSZ el aumento de la tenacidad se debe a la transformación de los precipitados dispersados de $t\text{-ZrO}_2$ que poseen forma lenticular por ejemplo en el caso de Mg-PSZ. La transformación en la circona tetragonal policristalina estabilizada con Itria (Y-TZP) y la circona tetragonal policristalina estabilizada con ceria (Ce-TZP) ocurre mediante la formación de granos equiaxiales de $t\text{-ZrO}_2$ policristalina. En los sistemas DSZ la transformación activada por tensión es inducida a través de partículas dispersadas de $t\text{-ZrO}_2$ dentro de una matriz cerámica como es en el caso de la alúmina con circona en forma de partículas dispersas (ZTA) [2].

El objetivo principal de la fabricación de cualquier material cerámico cuya tenacidad es aumentada por transformación, es la producción y la retención de la fase tetragonal metaestable [2] durante el enfriamiento posterior al proceso de sinterización. El control de la composición (generalmente con cationes aliovalentes) y en algunos casos un tratamiento térmico específico producen entonces una microestructura compuesta por fase tetragonal metaestable.

Adicionalmente, existen diversos mecanismos mediante los cuales la transformación $t\text{-}m$ puede ser activada en la circona tetragonal metaestable. Uno de ellos es la transformación $t\text{-}m$ activada por la tensión en la punta de una grieta. Es bien conocido que las tensiones delante de la punta de una grieta alcanzan valores muy elevados que son muy superiores a la tensión en puntos alejados. Esta transformación tiene lugar en una zona reducida delante de la grieta mientras que el material que envuelve esta zona no se transforma (Figura 1.3). Puesto que la transformación conlleva un aumento de volumen, la zona transformada realiza una fuerza sobre el material que la envuelve y éste una fuerza de reacción sobre la zona transformada circundante. Por tanto se induce una fuerza de compresión sobre la zona transformada cuyo efecto se resta del factor de intensidad de tensiones aplicado. Nótese que es importante que la transformación $t\text{-}m$ se produzca sólo localmente y constreñida por el resto de material. Si la transformabilidad aumenta y la zona transformada se hace muy grande, su efecto sobre la grieta disminuye.

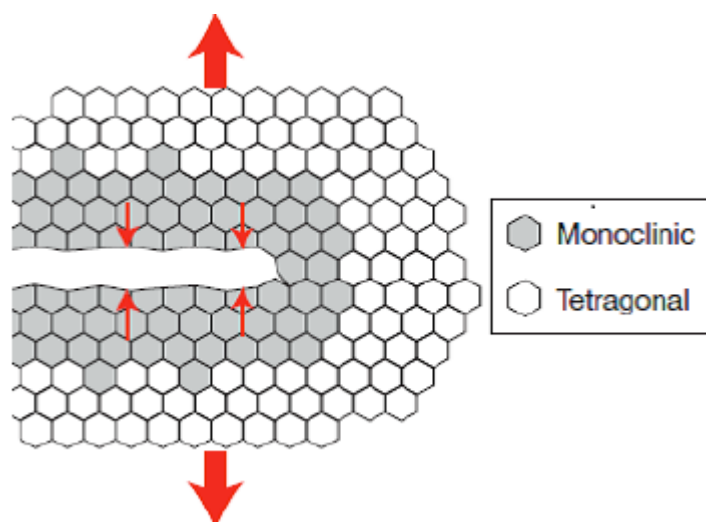


Figura 1.3: La transformación *t-m* induce un esfuerzo de compresión en la punta de las grietas frenando su propagación [9].

Otro mecanismo que activa la transformación *t-m* en la superficie es la presencia de agua en el ambiente. Esta transformación es espontánea en el sentido que no está activada en principio por ninguna tensión aparente. Este fenómeno se conoce como envejecimiento hidrotérmico o degradación a baja temperatura (*LTD* por sus siglas en inglés) que va desde la ambiente hasta los 400°C [13]. La *LTD* resulta perjudicial con el paso del tiempo produciendo en las piezas una pérdida de las propiedades mecánicas en la superficie. Por tanto propiedades como resistencia al desgaste disminuyen rápidamente con el tiempo de envejecimiento.

En resumen, la transformación inducida por la aplicación de una tensión o la degradación hidrotérmica son dos formas alternativas por las que la fase tetragonal metaestable se puede transformar en monoclinica. Estos dos efectos pueden a su vez ser controlados mediante una correcta selección y concentración de un dopante, así como mediante el control del proceso de fabricación de las piezas [7].

El presente trabajo se encuentra enfocado en los ZTC clasificados como TZP cuyos estabilizantes más comercializados son el óxido de Cerio (CeO_2) y el óxido de Itrio (Y_2O_3).

1.2.1. Cerámicos TZP

1.2.1.1. Circona dopada con Itria

En la década de los 90s la circona con aplicaciones biomédicas fue desarrollada con el fin de solucionar el problema de fragilidad que se presentaba con la alúmina. Particularmente la circona estabilizada con itria (Y-TZP) se convirtió en una alternativa con gran demanda debido a su alta

dureza, su buena tenacidad a la fractura y su transformación de fase al ser aplicada una tensión. La mayor parte de sus aplicaciones se concentraba en el ámbito ortopédico en la elaboración de reemplazos de cabezas de fémur y rodilla.

Los materiales Y-TZP más comercializados son preparados en un rango de composición entre 1.75 y 3.5% mol (3.5 – 8.7% peso) de Y_2O_3 . Dependiendo de la composición, tiempo y temperatura de sinterizado el contenido de t-ZrO₂ varía de 100% a 60% cuya fase restante corresponde a c-ZrO₂ (véase figura 1.4). Dependiendo del proceso de sinterizado su microestructura consiste en granos equiaxiales de diámetro uniforme de entre 0.3 - 2µm.

Actualmente las composiciones más atractivas de tenacidad aumentada mediante transformación, son aquellas que contienen 3% mol de Y_2O_3 (típicamente referida como 3Y-TZP) [14]. Dichas composiciones han sido frecuentemente utilizadas en aplicaciones dentales debido a sus excelentes propiedades mecánicas, biocompatibilidad y estética [13]. Éstas presentan una alta resistencia a la fractura ($\sigma_f > 1\text{GPa}$), aunque su tenacidad (K_{IC}) es modesta, pero superior a otros cerámicos, puesto que está en un rango de 4 – 5 MPa m^{1/2} para un tamaño de grano regular de ~ 330 nm [13]. Poseen además un coeficiente de expansión térmica de $\sim 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a temperaturas entre 20 -1000 °C [15] similar al de las aleaciones de hierro ($\sim 10 - 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Su módulo de Young es alrededor de 205 GPa [16] y su coeficiente de Poisson es aproximadamente 0.28.

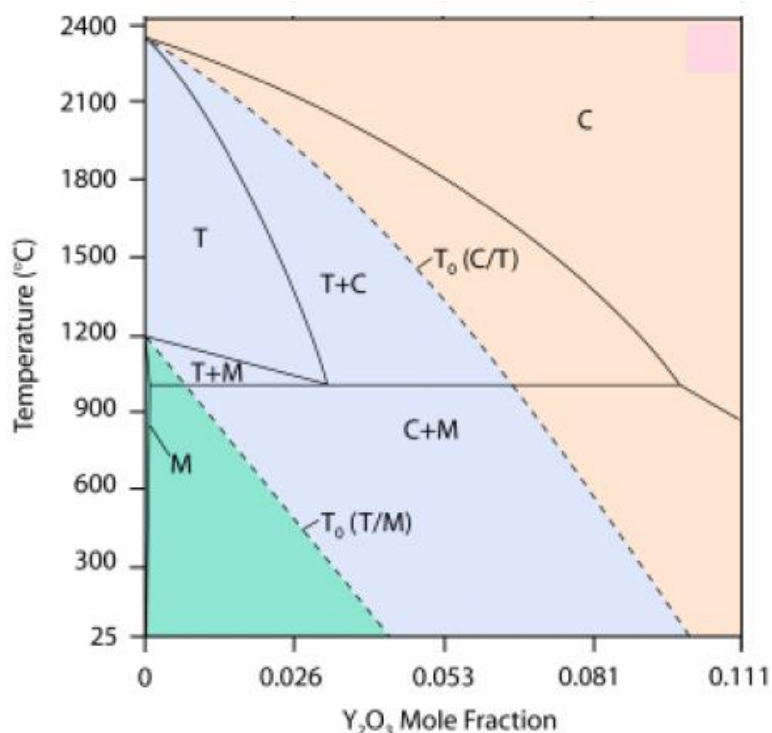


Figura 1.4: Diagrama de fases Circona - Itria. La región de metaestabilidad de la fase tetragonal, enmarcada por la línea punteada $T_0(T/M)$ [7].

Sin embargo, a pesar de toda su aceptación y éxito, los materiales 3Y-TZP presentan el punto débil de *LTD* en ambientes húmedos referido anteriormente, lo cual es un factor que compromete sus buenas propiedades mecánicas afectando incluso aplicaciones in vivo. En 2001, cientos de fallos de cabezas de fémur implantados fueron reportados causando su desacreditación en el uso ortopédico [9].

La pérdida de resistencia ha sido estudiada y atribuida a diversos factores. Sin embargo lo que es un hecho es que la *LTD* tiene lugar debido a la fuerte desestabilización de la fase tetragonal que desencadena la transformación *t-m* iniciando desde la superficie hasta abarcar todo el material.

Es bien sabido que la *LTD* depende de la naturaleza del óxido estabilizante, de su concentración y de igual forma del tamaño de grano de la circona [7]. La fracción de fase monoclinica que se produce con el tiempo de degradación se ilustra en la figura 1.5 donde se muestra el comportamiento de la 3Y-TZP y otros ZTC.

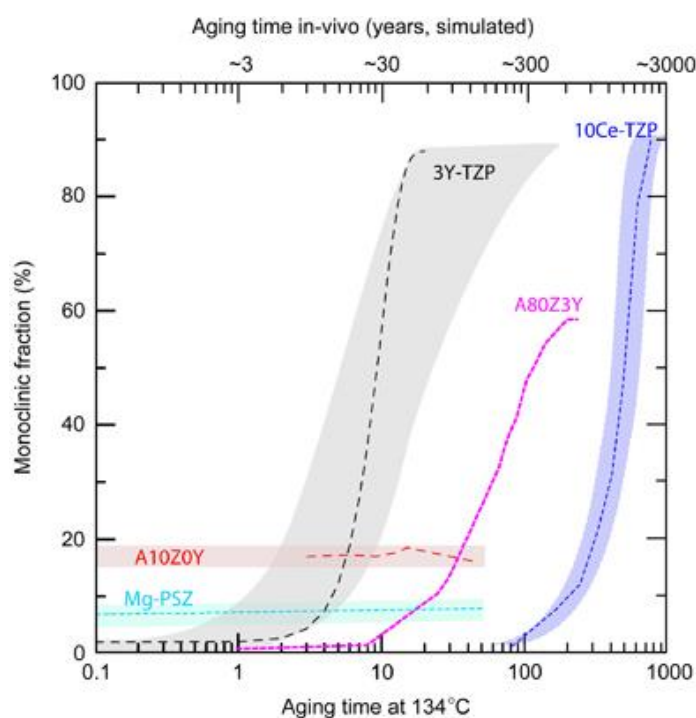


Figura 1.5: Resistencia a la degradación de 3Y-TZP y otros ZTC [7].

Como se puede observar, la 3Y-TZP es muy sensible a la degradación; por el contrario, las circonas dopadas con ceria o magnesio, 10Ce-TZP y Mg-PSZ, respectivamente, son mucho más resistentes. La diferencia de comportamiento entre 10Ce-TZP y 3Y-TZP es interesante puesto que ambas son policristales de circona tetragonal, de manera que la única diferencia está en el dopante. Al parecer el uso de cationes dopantes trivalentes (Y^{3+}) favorece la degradación.

Hasta el presente, los mecanismos involucrados en la LTD no han sido completamente esclarecidos. Los modelos más importantes en la literatura se citan a continuación:

- La propuesta de Lange et al. [17] basada en algunas observaciones en TEM, es que el agua reacciona con el Y_2O_3 formando agrupamientos ricos en $Y(OH)_3$, esto conduce a un agotamiento de estabilizante alrededor de los granos de zircona que por tanto quedan libres y dan paso a la transformación *t-m*.
- De acuerdo con Yoshimura et al. [18] el vapor de agua ataca los enlaces Zr – O rompiéndolos y provocando una acumulación de tensiones por el movimiento de los iones OH^- , esto en consecuencia genera defectos en la red actuando como agentes nucleantes para la posterior transformación *t-m*.
- Chevalier et al. [2] propusieron que la disociación del agua es la responsable de la desestabilización de la fase tetragonal de la siguiente forma:
 - Adsorción química de H_2O sobre la superficie de ZrO_2 ;
 - Reacción del agua con el oxígeno sobre la superficie de zircona que forma iones OH^- ;
 - Llenado de las vacantes de oxígeno entre los granos por iones OH^- y por tanto la formación de defectos.
 - Se origina la transformación *t-m* cuando la concentración de vacantes de oxígeno se reduce a tal grado que la fase tetragonal deja de ser estable, ya sea por la disminución de vacantes en sí o por el cambio de parámetros de red asociados, que introducen tensiones en los granos (Figura 1.6).

Cualquiera que sea el mecanismo, existe una evidencia de que la degradación comienza en granos aislados sobre la superficie del material, posteriormente la transformación continúa hacia los granos circundantes hasta abarcar todo el material.

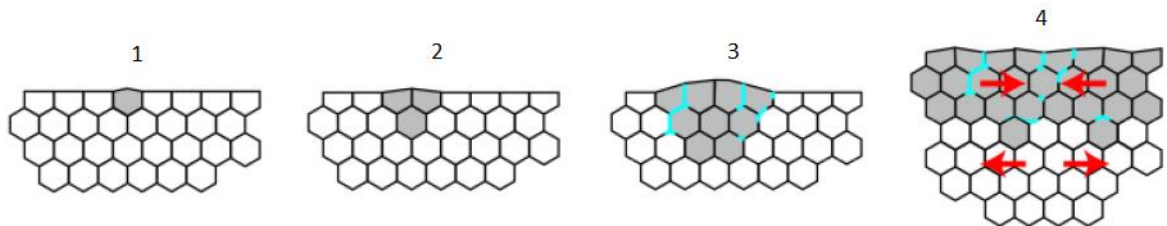


Figura 1.6: (1-3) Nucleación y crecimiento a microescala: aparición simultánea de nuevos núcleos monoclinicos y extensión de los existentes. Las zonas transformadas sobresalen de la superficie. Para un contenido monoclinico superficial dado, se forman microfisuras (en azul). (4) Superficie completamente transformada: la transformación procede entonces a la masa porque el agua puede penetrar a través de la red de microfisuras y los granos tetragonales subyacentes están en tensión (las flechas indican la naturaleza de la tensión) [7].

En su artículo [19] E. Lilley sugiere que no se ha encontrado una solución satisfactoria para la sensibilidad a los ambientes húmedos, pero existe la hipótesis de que al incrementar la estabilidad de la $t-ZrO_2$ se puede hacer al material menos susceptible. Múltiples técnicas se han utilizado para

superar esta inestabilidad. Éstas van desde reducir el tamaño de grano inicial, hasta cubrir la superficie del material fabricado con una capa fina de $c\text{-ZrO}_2$ estable e incluso el uso adicional de otros óxidos o sustancias estabilizantes [2].

Es todo un reto que un material tan prometedor como la circona estabilizada vuelva a ser confiable tanto en la Ortopedia como en otros ámbitos. Para alcanzar dicho objetivo es necesario desarrollar nuevos materiales cerámicos basados en circona que puedan beneficiarse de la tenacidad aumentada por transformación conservando su alta dureza y sin sufrir degradación en presencia de agua asegurando así, un tiempo mayor de vida útil.

Es así que en la actualidad dopantes alternativos como el óxido de cerio en la Ce-TZP, han sido desarrollados y probados especialmente en aplicaciones biomédicas atrayendo un significativo interés.

1.2.1.2. Circona dopada con Ceria

La circona estabilizada con ceria es uno de los materiales cerámicos más estudiados y desarrollados después de los Y-TZP.

Su sinterización es normalmente en horno durante 1 hora a $\sim 1500^\circ\text{C}$. El tamaño de grano oscila en una rango de 2 – 3 μm de microestructura formada por granos equiáxicos similares a los de la Y-TZP [2].

La resistencia a flexión de la circona dopada con 12% molar de ceria (12-Ce-TZP) es inferior la resistencia de la circona dopada con 3% molar de itria (típicamente 600 MPa, en comparación con >1000 MPa para 3Y-TZP). Este aspecto está fuertemente relacionado con la dificultad de producir 12Ce-TZP densa con un tamaño de grano tan pequeño como en la 3Y-TZP ($<0,5\mu\text{m}$) [9]. Sin embargo la tenacidad puede ser considerablemente mayor en 12Ce-TZP [2].

Los materiales TZP estabilizados con CeO_2 muestran una enorme estabilidad a la humedad comparada con la 3Y-TZP bajo las mismas condiciones ambientales [2].

Como se muestra en el diagrama de fases Circona – Ceria (figura 1.7), la región de metaestabilidad de la fase tetragonal, enmarcada por la línea punteada T_0 (t/m), es más amplia que en el caso del diagrama Circona – Itria.

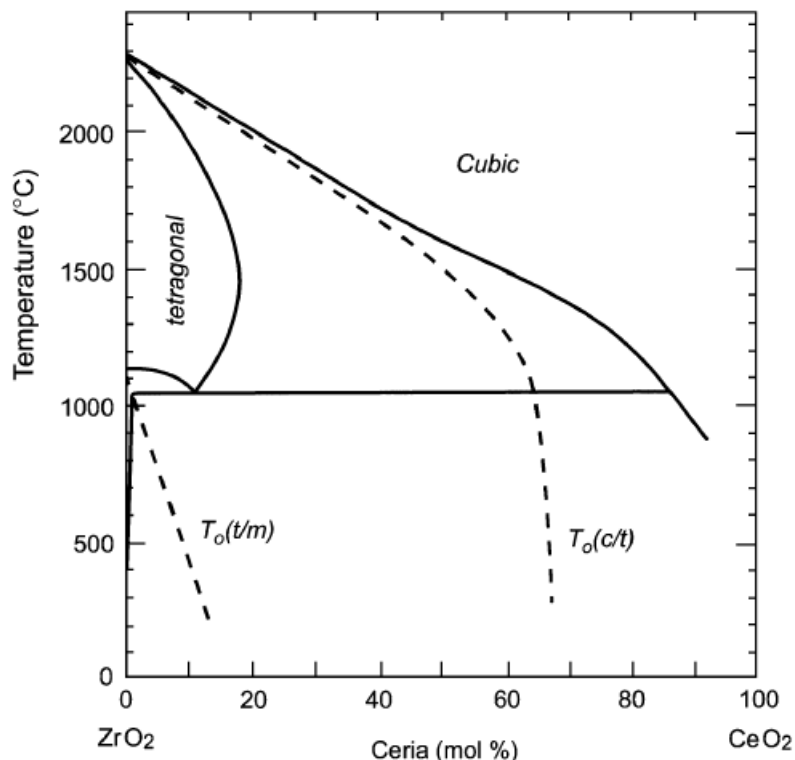


Figura 1.7: Diagrama de fases Circona - Ceria [7].

La estabilización de la fase tetragonal del sistema CeO₂ – ZrO₂ puede tener lugar en un extenso rango de composiciones, dentro del cual la composición más utilizada ha sido la de 12% mol Ce-TZP [2]. De acuerdo con la literatura, una composición típica en la cual se presenta la transformación *t-m* contiene al menos 6% mol de CeO₂.

En composiciones que contienen de 6 a 8% molar de ceria se ha observado fase *m + t*. En composiciones con un contenido de 10, 12 y 14% molar de CeO₂ se ha observado la presencia de fase totalmente tetragonal mientras que un 16% molar de ceria añadido da lugar al crecimiento de fase cúbica. Por encima de un 12% molar la cantidad de fase tetragonal metaestable transformable (*t*) disminuye y la fase tetragonal no transformable (*t'*) incrementa con el aumento de concentración de ceria [47], esto significa que a partir de esta composición el sistema ya no es transformable. La línea de T_o (*t/m*) llega hasta cero alrededor de un 16% mol de contenido de CeO₂, una composición inferior a la máxima solubilidad de CeO₂ en circonia tetragonal a 1400°C [7].

Las composiciones más interesantes para aplicaciones en ingeniería contienen ceria en una rango de 10-12 %mol (típicamente conocidas como 10Ce-TZP y 12Ce-TZP respectivamente). De acuerdo con el diagrama de fases la 10Ce-TZP es totalmente tetragonal a la temperatura de sinterización (hasta 2300°C) y la temperatura para el comienzo de la transformación martensítica está en ~400°C.

La cantidad de óxido estabilizante así como el tamaño de grano, juegan un papel crucial en la microestructura y en las propiedades mecánicas de este material [20]. Los principales resultados sobre la cantidad de fracción monoclinica en una superficie fracturada, la dureza y la tenacidad se pueden apreciar en la figura 1.8.

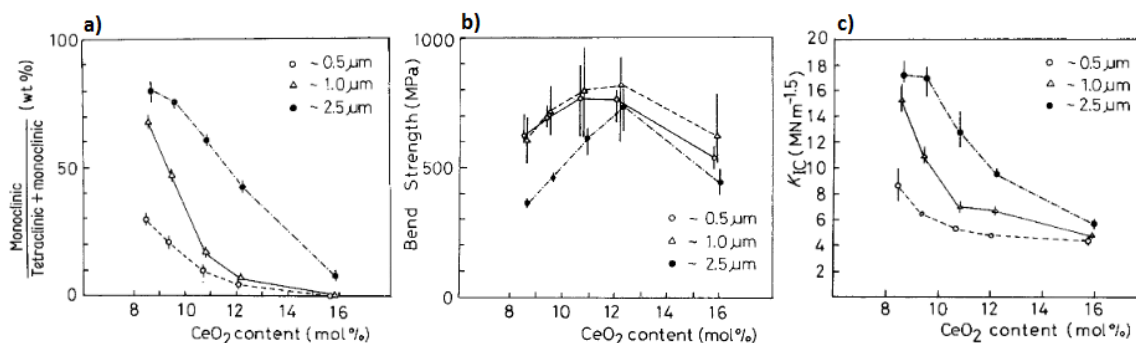


Figura 1.8: a) Fracción de fase monoclinica en la superficie fracturada, b) resistencia a la flexión y c) tenacidad a la fractura de la Ce-TZP, en función de la cantidad de ceria y del tamaño de grano [20].

Mediante estos resultados se pueden concluir varios puntos acerca de las propiedades mecánicas.

La cantidad de fase monoclinica formada por transformación inducida mediante una tensión incrementa al disminuir el contenido de CeO₂ y aumento del tamaño de grano ya que ambos hechos conducen a un incremento de la temperatura de transformación martensítica, lo cual tiene como resultado una desestabilización de la fase tetragonal. Debido al alto grado de transformabilidad una significativa deformación, permanente y no lineal (a veces referida como plástica) fue observada previa a la rotura final en ensayos de flexión. De hecho los cerámicos Ce-TZP exhiben el más pronunciado comportamiento plástico de entre todos los materiales cerámicos.

Sus propiedades de dureza, resistencia y tenacidad han sido comprendidas con base a la correlación que existe con su alto grado transformabilidad. Así se ha observado que la dureza incrementa y la tenacidad disminuye al aumentar el contenido de ceria, debido a la consecuente disminución de transformabilidad.

A su vez, la máxima resistencia a la fractura se ha observado en los cerámicos que contienen entre 10 – 12% mol de ceria; fuera de este rango la resistencia decrece. Por un lado, para una menor concentración de ceria el material es muy inestable y la resistencia está limitada por una baja tensión crítica para inducir la transformación. Por otro lado, para una mayor concentración de ceria, la transformación se dificulta y la resistencia está principalmente limitada por el tamaño crítico del defecto.

Aunado a esto, a medida de que el tamaño de grano es más pequeño, la resistencia máxima se puede alcanzar a bajas concentraciones de ceria. Por otra parte, a medida de que el tamaño de grano aumenta, la tensión crítica para inducir la transformación es menor [21].

1.2.1.2.1 Degradación hidrotérmica

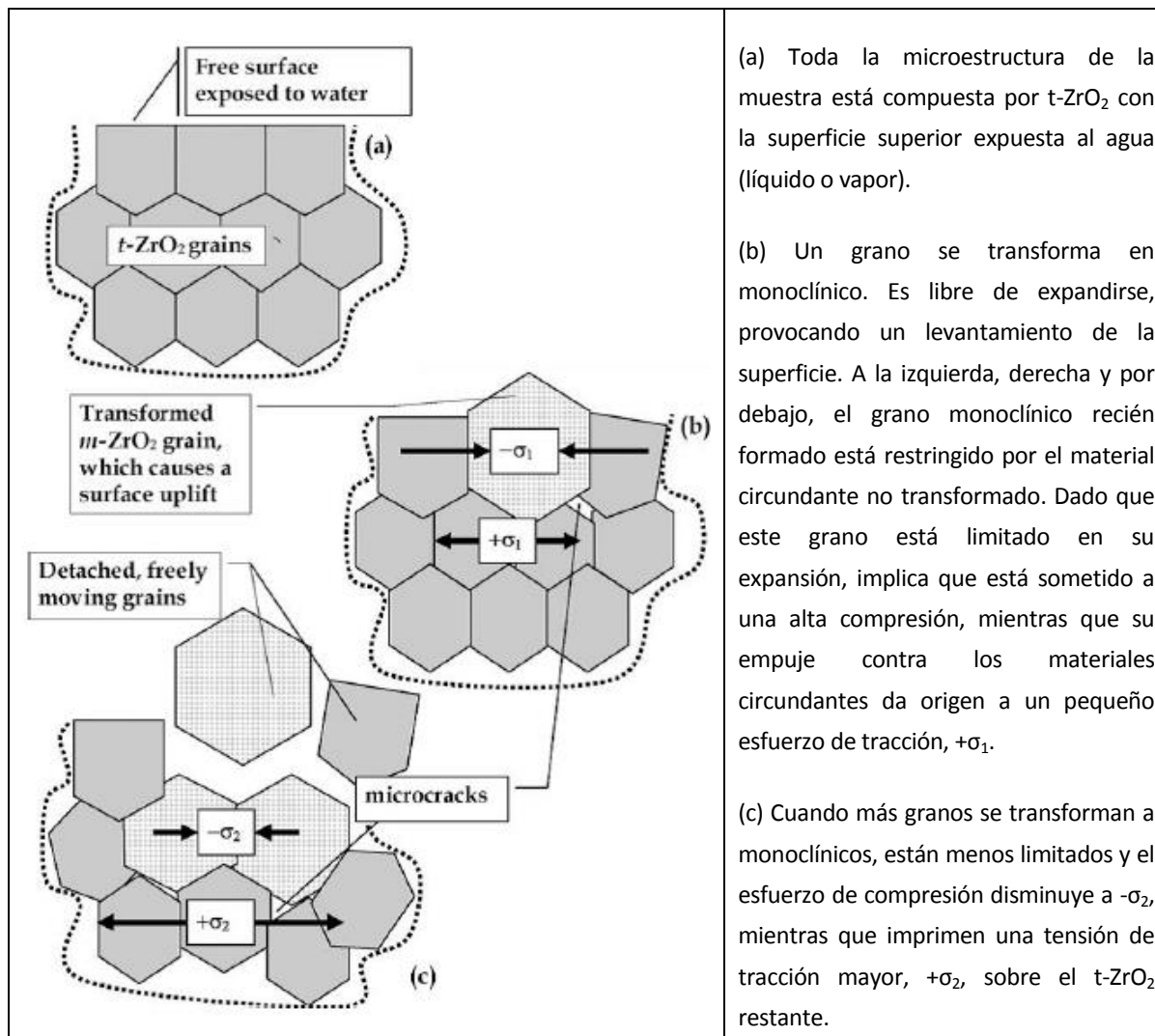
En cuanto al comportamiento de este material frente a la LTD siendo el estabilizante un ion tetravalente (Ce^{4+}), los cerámicos Ce-TZP exhiben una importante reducción de la susceptibilidad a la degradación en comparación a la 3Y-TZP, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, una cierta cantidad de degradación hidrotérmica afecta a estos materiales, probablemente debido a las vacantes de oxígeno en equilibrio termodinámico a la temperatura de sinterización, que se retienen a temperatura ambiente. Sin embargo, la concentración de estas vacantes es muy baja puesto que viene determinada por la energía intrínseca de formación de vacantes de oxígeno en lugar de serlo por la concentración de carga que compensa a las vacantes como en el caso de la zircona trivalente estabilizada por lo que esta teoría no es muy convincente.

Otra posibilidad, que no ha sido investigada a profundidad, es la presencia de una concentración finita de iones Ce^{3+} dentro de la red de zircona, por tanto la LTD no puede ser descartada por completo en estos materiales.

Sergo et al. [22] sugieren que bajo una tensión hidrostática la desestabilización de la fase tetragonal es favorecida a causa de la reducción química de Ce^{4+} a Ce^{3+} ; por un lado debido a que la solubilidad de Ce^{3+} es menor que la de Ce^{4+} y por otro porque la formación de vacantes de oxígeno es promovida. De hecho los iones de Ce^{4+} pueden ser reducidos a Ce^{3+} de una manera relativamente sencilla a temperatura ambiente aun sin la presencia de un ambiente húmedo.

Las pruebas realizadas por Sergo et al. [22] sobre compuestos de alúmina/Ce-TZP, han indicado que la transformación a zircona monoclinica en sí induce tensiones residuales que generan un gradiente de potencial químico dentro del material, el cual facilita la difusión de oxígeno y así la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} .

Las tensiones que sufren los granos tetragonales circundantes a los granos en los que ha tenido lugar la transformación *t-m* se ilustra en la figura 1.9.



(a) Toda la microestructura de la muestra está compuesta por t-ZrO₂ con la superficie superior expuesta al agua (líquido o vapor).

(b) Un grano se transforma en monoclinico. Es libre de expandirse, provocando un levantamiento de la superficie. A la izquierda, derecha y por debajo, el grano monoclinico recién formado está restringido por el material circundante no transformado. Dado que este grano está limitado en su expansión, implica que está sometido a una alta compresión, mientras que su empuje contra los materiales circundantes da origen a un pequeño esfuerzo de tracción, +σ₁.

(c) Cuando más granos se transforman a monoclinicos, están menos limitados y el esfuerzo de compresión disminuye a -σ₂, mientras que imprimen una tensión de tracción mayor, +σ₂, sobre el t-ZrO₂ restante.

Figura 1.9: Representación esquemática de cómo la transformación t - m parcial aumenta la tensión de tracción en los granos tetragonales restantes. [23]

En cualquier caso, los inconvenientes relacionados con la reducción de cerio pueden ser limitados. Una estrategia para limitar el envejecimiento a largo plazo en Ce-TZP es incorporar una segunda fase tal que, después de la fabricación, la tensión residual en la fase tetragonal sea compresiva. Sin embargo, se debe guardar cierto equilibrio ya que las tensiones residuales de compresión pueden obstaculizar la transformación t-m con un efecto negativo sobre el aumento de tenacidad por transformación de fase que es el mecanismo fundamental responsable de las excelentes propiedades mecánicas de la circona.

1.2.1.3. Circona dopada con calcia

Dentro del grupo de cerámicos PSZ, el sistema Ca-PSZ o CaO-PSZ (circona parcialmente dopada con cationes de calcio) ha sido comúnmente producida con concentraciones de CaO que van de un rango

de 7.5 – 8.7% molar siendo la de 8.4% molar la más comercializada. El CaO es un óxido estabilizante divalente de baja solubilidad al igual que el MgO. En los cerámicos Ca-PSZ la fase t se encuentra en forma de precipitados dentro de una matriz de fase cúbica. La estabilización termodinámica se obtiene gracias al tamaño nanométrico de los precipitados de circonia t , lo cual dificulta la transformación a fase m debido a la barrera energética que representa la energía superficial y el constreñimiento de la matriz cúbica [2].

Para sinterizar y dar tratamiento a la solución en un sistema CaO-PSZ, la forma en verde se calienta hasta la región monofásica c -ZrO₂ justo por encima del límite de fase. Como consecuencia de la alta temperatura a la que se le da tratamiento a la solución, los materiales PSZ suelen ser de grano grueso, con tamaños de grano en un intervalo de 30-60 μm . Después de la sinterización, el cuerpo sinterizado puede ser enfriado siguiendo varias rutas. Los propósitos principales de la secuencia de enfriamiento son (i) producir una distribución uniforme de precipitados t dentro de una matriz estabilizada de c -ZrO₂; (ii) retener la mayoría de la fase precipitada como t -ZrO₂; y (iii) prevenir la formación extensa proeutectoide de ZrO₂ en los límites de grano. Estos tres propósitos son interdependientes y pueden involucrar diferentes procesos.

Para una aleación Ca-PSZ de 8,4% molar (3,8% en peso), la sinterización se lleva a cabo a 1800°C, seguido de un enfriamiento rápido y posterior recalentamiento a 1300°C para el envejecimiento. El sistema es más sensible al tamaño de precipitado de t -ZrO₂ y el correspondiente nivel de metastabilidad, que se refleja fuertemente en las propiedades mecánicas. A pesar de que la Ca-PSZ fue el primer sistema de tenacidad aumentada que se desarrolló, ha encontrado poca aplicación comercial debido a la sensibilidad de la microestructura a la transformación t - m a temperaturas bajas y a temperatura ambiente, resultando en una falta de estabilidad en materiales que han llegado a su punto máximo de envejecimiento y a la gran versatilidad y mejores propiedades mecánicas alcanzables en los sistemas Mg-PSZ, que también son sensibles a la transformación t - m , pero en mucha menor medida que los sistemas Ca-PSZ. Cabe mencionar que los métodos de producción de Mg-PSZ y Ca-PSZ son complicados, requieren como ya se ha visto de procesos de envejecimiento con un más complejo tratamiento térmico, lo que resulta en altos costos de producción.

En la figura 1.10 se muestra el diagrama de fases circonia-calcia. En él pueden observarse las fases con diferentes estructuras cristalinas de este sistema. El material debe ser enfriado a temperaturas por debajo de T_0 (t/m) para que la transición de t - m tenga lugar. El eje horizontal se extiende únicamente hasta aproximadamente 31% en peso de CaO (50% molar) composición para la cual se forma el compuesto ZrCaO₃ [24].

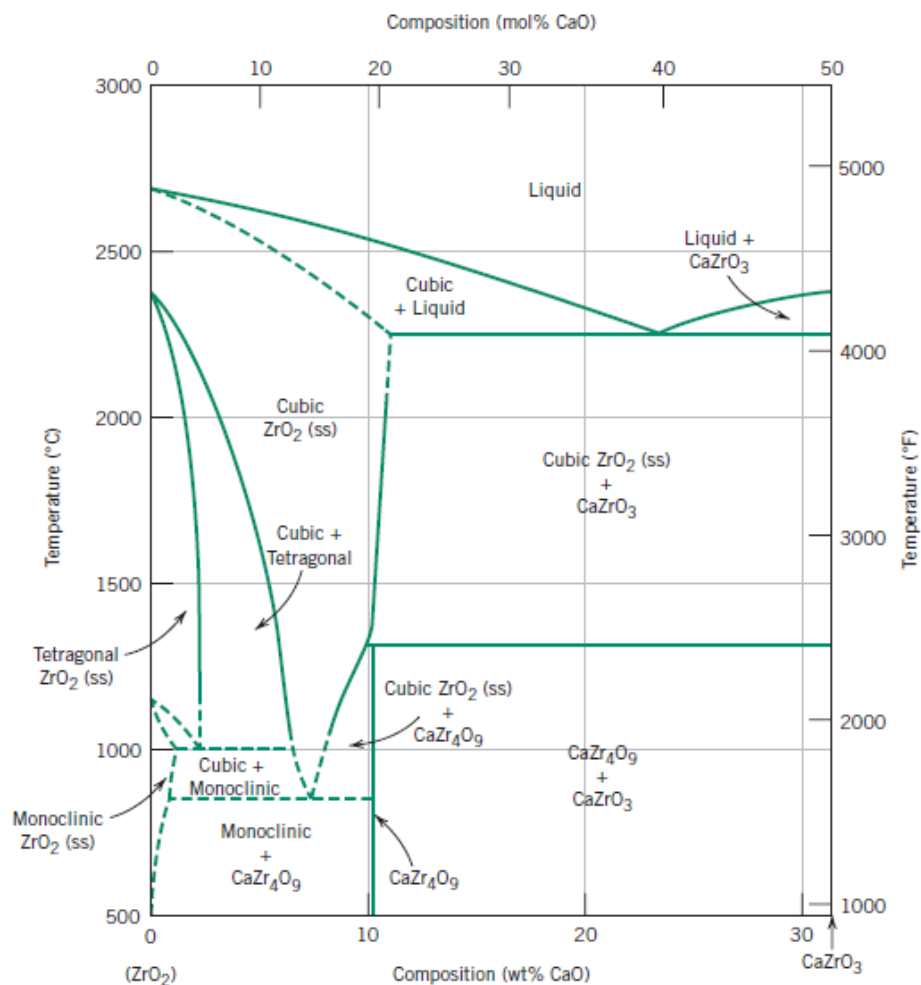


Figura 1.10: Diagrama de fases circona – calcia [24].

Las propiedades de los sistemas Ca-PSZ han sido mayormente estudiadas ya que han resultado ser interesantes, sin embargo existen pocos trabajos sobre estas cerámicas.

Uno de los primeros estudios en la influencia de diferentes óxidos sobre el tamaño de grano de la 3Y-TZP fue llevado a cabo por Sato et al. [25]. Su trabajo consistió en co-dopar la 3Y-TZP con 0-12% molar de diferentes óxidos, entre ellos CaO. La calcia fue el óxido más efectivo reduciendo el tamaño de grano tetragonal y la aparición de circona cúbica fue detectada con tan sólo 2% mol de CaO añadido.

En su trabajo Zhigachev et al. [26] experimentaron con compuestos Ca-TZP que iban desde 2.2 – 12.6 % molar de concentración de CaO.

Las muestras se sinterizaron usando la técnica de dos etapas: Se llevaron a una temperatura de 1300°C manteniéndolas a esta temperatura por algunos minutos y posteriormente se enfriaron hasta 1200°C y se mantuvieron a dicha temperatura por 4 horas. Sólo las muestras de 4.4 – 12.6% mol de

concentración de calcia alcanzaron un rango de entre 97 -99% de densidad teórica. Se observó un grano denso compacto y uniforme de tamaño medio de $140 \pm 30\text{nm}$.

La concentración con mayor contenido de fase t-ZrO₂ fue la de 4.4% mol, a partir de la cual se observó un decremento de la misma. Se concluyó que el decremento de la fracción de volumen de la fase t-ZrO₂ se acompaña de un incremento de la fase c-ZrO₂ debido al aumento de contenido de CaO y en concordancia con el diagrama de fases (figura 1.11). Debido probablemente a esto, se notó un incremento lentamente creciente de la dureza.

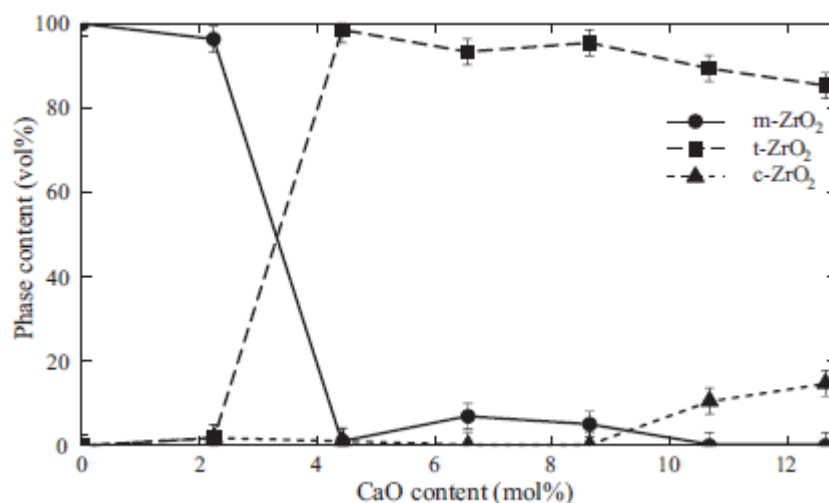


Figura 1.11: Composición de fase de muestras cerámicas sinterizadas en función del contenido de CaO. [25].

Se encontró que las muestras compuestas principalmente por t-ZrO₂ (con 4.4 – 12.6% molar de calcia) tenían valores de dureza Vickers dentro del intervalo de 10.9-13.3GPa como se muestra en la figura 1.12 a). En este rango los valores del módulo elástico son similares a los típicamente indicados para los cerámicos Y - TZP (200-230 GPa) [26].

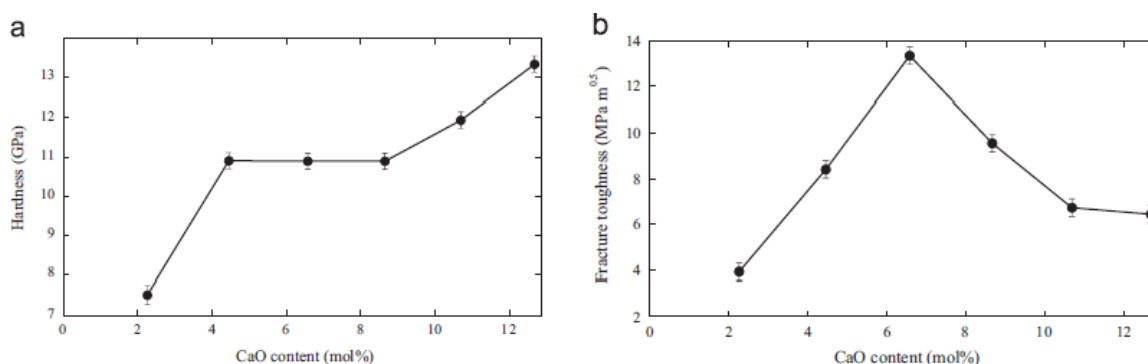


Figura 1.12: Propiedades mecánicas de Ca-TZP en función del contenido de CaO: (a) dureza, (b) tenacidad a la fractura. [26].

Se observó que la tenacidad crece con un contenido de calcia en aumento y alcanza un máximo de $13.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (figura 1.12 b) a 6.6% molar de CaO. Dicho valor es más alto que el típicamente reportado para Y-TZP. Un aumento adicional en el contenido de calcia dio como resultado una disminución de K_{IC} a aproximadamente $6.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (muestra 12.6% mol). La caída de K_{IC} a mayores contenidos de calcia pudo explicarse en términos de aumento de la fracción volumétrica de c-ZrO₂ y de "sobreestabilización" de t-ZrO₂ o formación de t'-ZrO₂ no transformable [26].

Se sabe que la cantidad de fase transformada *t-m* depende de la diferencia entre la temperatura a la que se produce la transformación y la temperatura T_0 (t/m) [2]: cuanto mayor sea la diferencia entre T_0 (t/m) y la temperatura de transformación, mayor será la transformabilidad. Dado que el aumento en el contenido de estabilizador da como resultado la caída de la temperatura T_0 (t /m), también conduce a una menor transformabilidad en los sistemas Ca-TZP.

La concentración de CaO de 6.6% moles es la combinación óptima para obtener una alta tenacidad a la fractura ($13.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) junto con una dureza moderada (11GPa) de acuerdo con Zhigachev et al. [26] quienes también observaron que E no varía mucho con la composición de calcia y es relativamente alto (entre los reportados para cerámicos TZP).

Pese a los hallazgos en los trabajos realizados hasta ahora, cabe señalar que las cerámicas Ca-TZP apenas se utilizan en aplicaciones de ingeniería, muy a pesar de que la calcia es un muy poderoso estabilizante de la fase *t*. De esta propiedad estabilizante es de la que se tomará ventaja en el presente trabajo para mejorar las propiedades mecánicas de cerámicas Ce-TZP.

2. Objetivos

El proyecto tiene como objetivo desarrollar un material compuesto a partir de la cerámica 10Ce-TZP, adicionando calcio en pequeñas concentraciones, con el fin de aumentar la dureza y la resistencia mecánica del material base, alcanzando también una buena resistencia a la degradación y una tenacidad a la fractura aceptable.

Dado que la doble estabilización de la zircona no se había hecho antes con cerio y calcio simultáneamente se pretende estudiar el efecto resultante. Tenemos como antecedente que la 10Ce-TZP es muy transformable y ofrece mayor resistencia a la degradación hidrotérmica que la 3Y-TZP, cerámica actualmente utilizada en aplicaciones dentales. Al agregar más estabilizante a 10Ce-TZP en forma de CaO, se pretende disminuir el tamaño de grano (el ion calcio disminuye fuertemente la movilidad de los bordes de grano durante la sinterización), por lo cual cabe esperar una cerámica menos transformable respecto a 10Ce-TZP. Al ser menos transformable, en principio debe producirse también un aumento en la resistencia a la degradación hidrotérmica. Por otra parte, puesto que la estabilidad adicional esperada se debe en parte a la producción de vacantes (por incorporación de cationes de calcio divalentes), durante la exposición a medios húmedos estas vacantes pueden ser eliminadas por especies químicas tales como el grupo hidroxilo. Por consiguiente no está claro cuál será la respuesta a la degradación hidrotérmica de los materiales a desarrollar. Mediante la caracterización de estos materiales se desea poner a prueba las hipótesis realizadas y los resultados esperados.

Se han elaborado dos composiciones diferentes (10Ce-TZP + 0.5% mol CaO y 10Ce-TZP + 2.0% mol CaO) con la finalidad de investigar y encontrar cuál pueda ser la proporción correcta de combinación de ambos materiales para obtener las mejores propiedades de cada uno y así elegir la composición óptima.

Las muestras correspondientes a cada composición recibieron diferentes tratamientos térmicos de sinterización debido a que otro de los objetivos de este proyecto es, además de lograr una composición con las mejores propiedades, identificar la influencia de la temperatura de sinterización sobre las propiedades.

3. Método experimental

3.1. Preparación de muestras

Las muestras se prepararon a partir de polvos, mezclados en diferentes proporciones, con los que se elaboró la preforma en verde mediante el método compactación isostática en frío para su posterior sinterización y pulido.

3.1.1. Mezcla y molturación de polvos

Los polvos que inicialmente se utilizaron para la preparación de las muestras fueron *10Ce-TZP* (ZrO_2 con 10% molar de CeO_2) comercializados por *Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo*, marca originaria de Japón (figura 3.1 a). y *CaO ReagentPlus® 99.9% trace metals basis* (óxido de calcio) de la marca originaria de Estados Unidos *Sigma-Aldrich* (figura 3.1 b).



Figura 3.1: a) Polvos 10Ce-TZP Daiichi Kigenso, b) Polvos CaO ReagentPlus.

Los polvos de 10Ce-TZP contienen normalmente un ligante o aglutinante que mantiene a las partículas aglomeradas lo cual facilita la etapa de compactación. Como en este caso el propósito era mezclarlos con los polvos de CaO para formar un compuesto, no interesaba mantenerlos aglomerados, de esta forma ambos polvos pueden ser mezclados homogéneamente. Por este motivo, previo a la mezcla, los polvos de 10Ce-TZP se trataron térmicamente a 700 °C durante 1 hora para calcinar el ligante. Para este fin, se utilizó un horno de mufla Hobersal 12 PR/300 (figura 3.2.).



Figura 3.2: Horno de mufla utilizado para calcinación.

El objetivo de este proyecto es estudiar las propiedades de dos composiciones diferentes, con esta finalidad los dos diferentes tipos de polvos se pesaron en una balanza Mettler Toledo XS205 DualRange (figura 3.3), en proporciones previamente calculadas.



Figura 3.3: Balanza ajustada en modo "Pesar".

Para preparar 30g de cada composición se añadieron las siguientes cantidades:

Tabla 3.1: Cantidad de polvos añadidos para cada composición

Composición	Polvo 10Ce-TZP (gr)	Polvo CaO (gr)
10% mol CeO_2 + 0.5% mol CaO	29.93	0.07
10% mol CeO_2 + 2.0% mol CaO	29.73	0.27

La mezcla para cada composición fue colocada en un frasco de polietileno de alta densidad etiquetado al que se añadieron 120 g de bolas de circona de 5 mm de diámetro y ~150 ml de etanol.

Después de realizar dicha preparación, se introdujo el frasco (perfectamente tapado para evitar derrames) en una túbula WAB (figura 3.4). Los movimientos rotatorios constantes que tienen lugar permiten mezclar perfectamente ambos polvos y reducir el tamaño de las partículas.

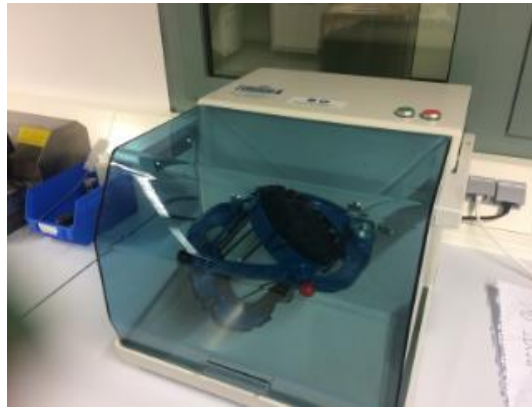


Figura 3.4: Mezcla y molturación de polvos ejecutado en túbula.

El choque de las bolas de circona contra las partículas logra separar los aglomerados que puedan persistir en la mezcla y de esta forma se asegura que sea más homogénea.

El etanol permite que no haya un aumento de temperatura demasiado alto por causa de la fricción. Además, se consigue en general mejor mezcla y reducción de tamaño de partículas con la molienda húmeda que con la molienda seca [27]. La figura 3.5 muestra que la molienda húmeda (*wet milling*) permite alcanzar un tamaño de partícula más fino pero se necesita más tiempo para conseguirlo.

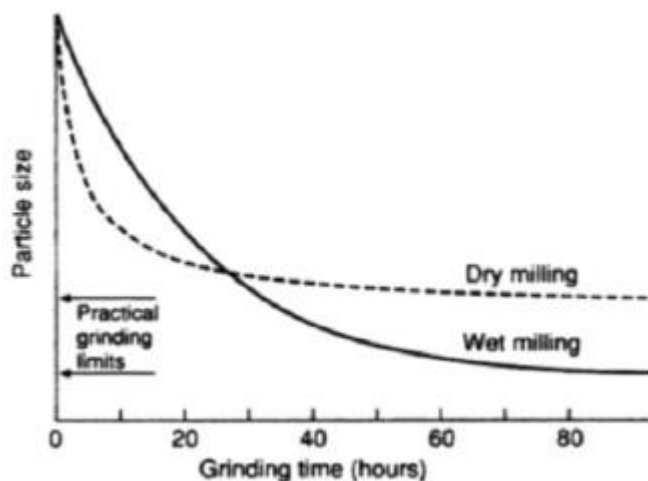


Figura 3.5: Tamaño de partícula en función del proceso de molienda [26].

Este proceso toma 24 horas a partir del accionamiento de la túbula. Ambas composiciones se introdujeron simultáneamente debido a que hay suficiente espacio dentro de la misma.

3.1.2. Secado y trituración

Una vez transcurridas las 24 horas de molturación se retiraron los frascos que contenían ambas mezclas. Por separado y con la ayuda de un embudo se extrajeron las bolas de zircona de la mezcla y se vació en un matraz globo.

El secado de los polvos se realizó empleando un rotavapor Julabo F250 (figura 3.6) conectado a una bomba de vacío Büchi V-100. El matraz globo se atornilla en el equipo de tal forma que éste quede parcialmente sumergido dentro del baño de agua destilada a 60°C. El rotavapor se pone en marcha y se ajusta a baja velocidad para que el matraz quede dando vueltas dentro del baño. A su vez se acciona la bomba de vacío ajustada a 137 mbar con la finalidad de que todo el etanol contenido en la mezcla se evapore.



Figura 3.6: Secado de polvos llevado a cabo en rotavapor.

Este proceso toma alrededor de 1 hora y media para que los polvos queden secos. Una vez que esto sucede el rotavapor y la bomba de vacío se apagan y el contenido del matraz se vacía en un recipiente de alúmina y se dejan secar en una estufa P Selecta Digit heat (figura 3.7) ajustada a 90°C durante 24 horas. De esta manera se asegura que los polvos queden perfectamente secos.



Figura 3.7. Secado de polvos en estufa.

Una vez cumplido este tiempo, los polvos secos se trituraron con la ayuda de un mortero Ágata. Dichos polvos se vaciaron en la tamizadora Retsch AS 200 (figura 3.8) que cuenta con 3 tamices de 250, 180 y 45 μm ; esta clasificación corresponde al número de aperturas por milímetro de la malla de la que se componen. El tamizado consiste en una clasificación del tamaño de partícula. Los polvos se hacen pasar subsecuentemente por los tamices ordenados de mayor a menor apertura [28]. Este procedimiento tiene una duración de 20 minutos. Se utilizó únicamente el tamiz de 250 μm debido a la dificultad que se presentó al tratar de hacer pasar los polvos por los dos tamices restantes.



Figura 3.8: Tamizado de polvos con tamiz de 250 μm .

Al finalizar el polvo que se obtiene está seco, fino ($\leq 250 \mu\text{m}$) y listo para ser compactado.

3.1.3. Compactación y sinterizado

El objetivo del proceso de compactación es obtener una pieza sólida formada con el polvo obtenido. Para este proyecto requeríamos de muestras pequeñas en forma de pastilla por lo que se utilizó un

molde cilíndrico de acero inoxidable y se pesaron 3 gr. de los polvos de cada composición por cada muestra que fue elaborada.

El proceso consistió primeramente en aplicar un esfuerzo de compresión uniaxial sobre el molde que contiene los polvos y llega a 7 MPa para obtener la preforma en verde. Posteriormente, para asegurar la integridad de la preforma, se llevó a cabo una compactación isostática. Ésta consiste en aplicar una presión hidráulica de 288 MPa en todas direcciones sobre el cuerpo de la preforma. Este proceso se llevó a cabo en una prensa hidráulica eléctrica para compactación de polvos YLJ - 20TA que se ilustra en la figura 3.9.

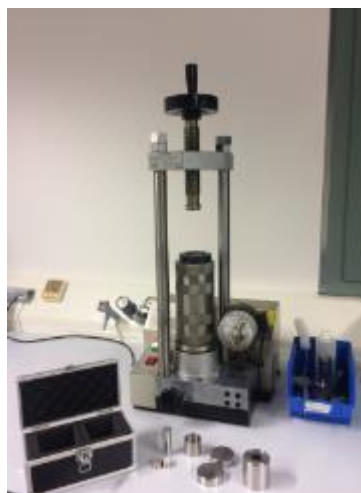


Figura 3.9: Prensa hidráulica y accesorios para construir la preforma.

Este tipo de compactación puede realizarse tanto en frío como en caliente, pero en este trabajo se empleó el prensado isostático en frío, CIP (*cold isostatic pressing*) a temperatura ambiente. Para este fin se usó aceite como el medio hidráulico para ejercer la presión hidrostática contra las preformas dentro de la cámara. Las ventajas de emplear CIP incluyen una densidad más uniforme, herramientas menos costosas y mayor aplicación a producciones pequeñas. Al finalizar, las preformas quedan listas para ser sinterizadas.

Entre las partículas de la preforma normalmente quedan contaminantes. Cuando la temperatura aumenta estos se evaporan dejando poros entre las partículas. A medida que el proceso de sinterización avanza se van produciendo modificaciones en la estructura de los poros, que dependen del tiempo de sinterización, la temperatura y el tamaño de las partículas del polvo. Los poros irregulares iniciales tienden a redondearse, su cantidad se reduce y su tamaño también varía, produciendo una densificación.

La sinterización tuvo lugar en un horno de atmósfera controlada Nabertherm P310 (figura 3.10) a dos temperaturas distintas, 1450°C y 1500°C durante 1 y 2 horas respectivamente dependiendo de la composición, utilizando distintas rampas de incremento y decremento de temperatura.



Figura 3.10: Horno de resistencias para sinterizado.

En la figura 3.11 se describen los diferentes tratamientos a los que se sometió cada una.

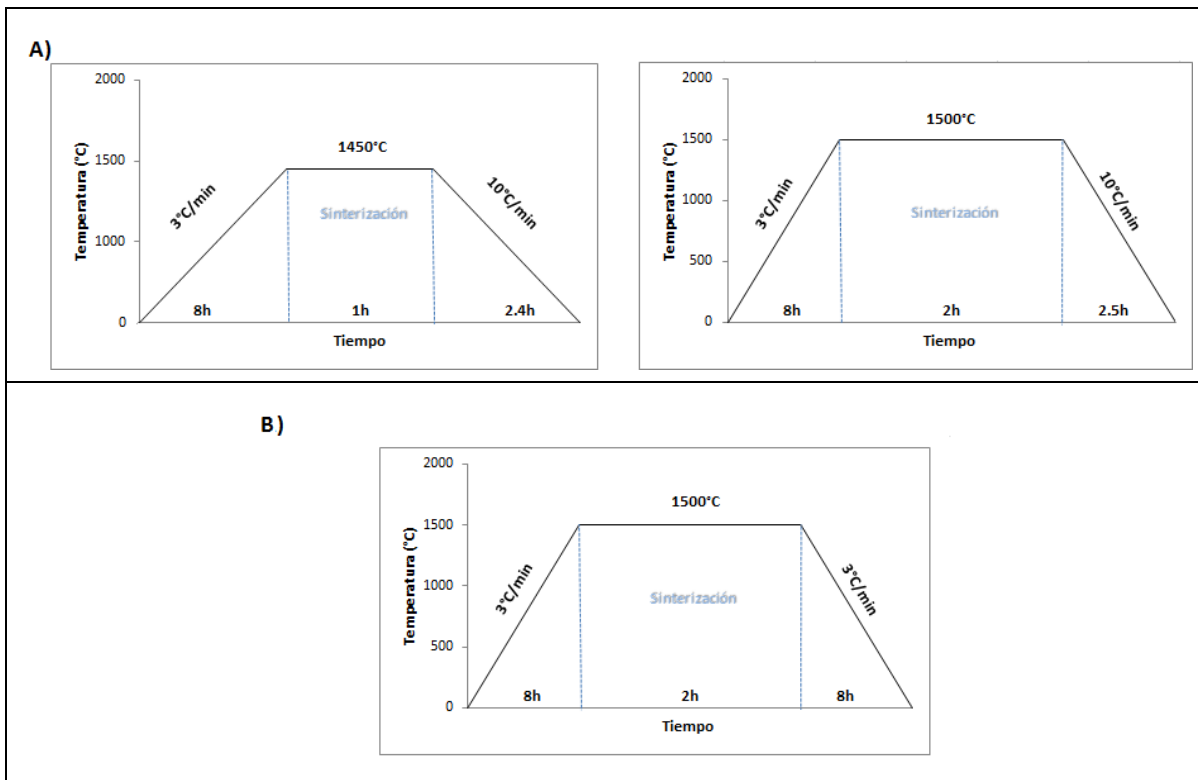


Figura 3.11: Tratamientos térmicos de sinterización. A) Composición 10Ce-TZP+0.5% mol CaO; B) Composición 10Ce-TZP+2.0% mol CaO.

De este proceso se obtuvieron muestras en forma de disco de ~15mm de diámetro y ~2.5 mm de espesor.

3.1.4. Desbaste y pulido

Las muestras obtenidas se desbastan y se pulen con la finalidad de poder ser correctamente analizadas a través de distintos métodos de caracterización.

Para ambos procesos se emplea la misma pulidora Struers LaboPol-5, pero se emplean diferentes discos de desbaste y paños de pulido, químicos, así como tiempos y velocidades.

El desbaste consta de dos etapas cuyas características se describen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Etapas del proceso de desbaste.

Disco	Lubricante	Tiempo (min)	Velocidad (rpm)
Struers MD Piano 220	Agua	10	200
Struers MD Piano 500	Agua	10	250

El pulido consta de cuatro etapas cuyas características se describen en la tabla 3.3

Tabla 3.3: Etapas del proceso de pulido.

Paño	Medio	Tiempo (min)	Velocidad (rpm)
Struers MD-Dac (blanco)	Suspensión de diamante de 30µm + lubricante	10	300
Struers MD-Dac (azul)	Suspensión de diamante de 6µm + lubricante	9	350
Struers MD-Dac (celeste)	Suspensión de diamante de 3µm + lubricante	8	400
Struers MD-Nap (marrón)	Suspensión coloidal de Sílice + agua	5	150

Tras el pulido de ambas caras, los discos están preparados para comenzar con el estudio de las propiedades mecánicas y microestructura (figura 3.12).



Figura 3.12: Superficies de los materiales después del proceso de pulido.

4. Caracterización

4.1. Tamaño de partícula

4.1.1. Polvos 10Ce-TZP

La información que aparece en la ficha técnica de los polvos 10Ce-TZP provistos por Daiichi Kigenso se presenta en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Propiedades de polvos 10Ce-TZP.

Propiedad	Resultado del análisis
Contenido de ZrO_2 (+ HfO_2)	86.29% peso
Contenido de CeO_2	13.71% peso
Contenido de Al_2O_3	0.25% peso
Área superficial	14.0 m^2/g
Densidad en verde	2.97 g/cm^3
Densidad al sinterizar	6.03 g/cm^3
Tamaño medio de partícula (método de difracción láser)	0.5 – 1 μm

Con el fin de observar la morfología de partículas se tomaron imágenes del polvo en las condiciones en las que es recibido mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

4.1.2. Polvos CaO

La información disponible que aparece en la ficha técnica de los polvos CaO provistos por Sigma-Aldrich se presenta en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Propiedades de polvos CaO.

Propiedad	Resultado del análisis
Densidad	3.3 g/cm ³
Forma	Polvo
pH	12.6
Punto de ebullición	2850°C

La información del tamaño de partícula no se encuentra disponible, por lo que se tomaron imágenes del polvo en las condiciones en las que es recibido mediante Microscopía Electrónica de Barrido para observar la morfología de las partículas y se hicieron medidas con ayuda del programa ImageJ para estimar su tamaño.

4.1.3. Polvos 10Ce-TZP + CaO

Al igual que para los polvos iniciales se tomaron imágenes por medio de SEM de los polvos de ambas composiciones (10Ce-TZP+0.5% mol CaO y 10Ce-TZP+2.0% mol CaO) para observar la morfología de la partícula. Además a través de ImageJ se trató también de estimar el tamaño de partícula.

4.2. Densidad

Analizar la densidad permite verificar que una preforma en verde se ha sinterizado correctamente. Para este fin se utilizó la báscula de precisión Mettler Toledo Dual Range XS205 que permite mediante el principio de Arquímedes medir automáticamente la densidad de una muestra sumergida en agua destilada.

El montaje que se debe realizar en la báscula se muestra en la figura 4.1.



Figura.4.1: Montaje para medición de densidad.

4.3. Fases presentes

Las superficies pulidas de los materiales se analizaron vía XRD para identificar las fases presentes en cada uno. Los resultados fueron comparados con los de una muestra 10Ce –TZP elaborada para este fin en específico y las fases se identificaron mediante el difractograma patrón mostrado en la figura 4.2.

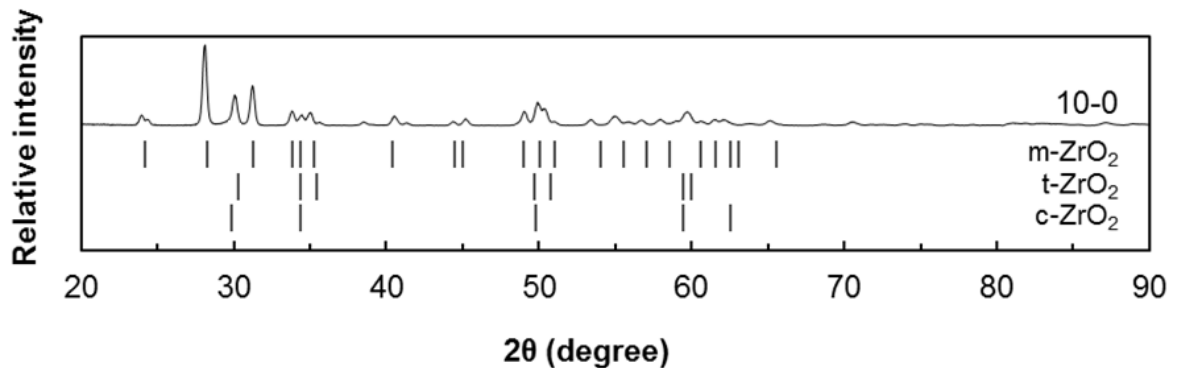


Figura 4.2: Difractograma patrón de la 10Ce-TZP [29].

4.4. Caracterización microestructural

4.4.1. Tamaño de grano

El análisis de la microestructura de los discos se realizó mediante imágenes obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope, SEM*) Zeiss Neon 40.

La microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes de alta resolución gracias a las interacciones que se producen entre los electrones y la materia. Estas interacciones permiten construir una imagen a través de una señal emitida. Esta señal son los electrones secundarios expulsados de la superficie de la muestra bajo el impacto de un haz de electrones primarios que la recorren. Los electrones secundarios tienen una energía muy baja ($\sim 5\text{eV}$) [30] y son muy sensibles a las irregularidades superficiales, por lo que permiten obtener un contraste de alturas definido por la topografía de la superficie.

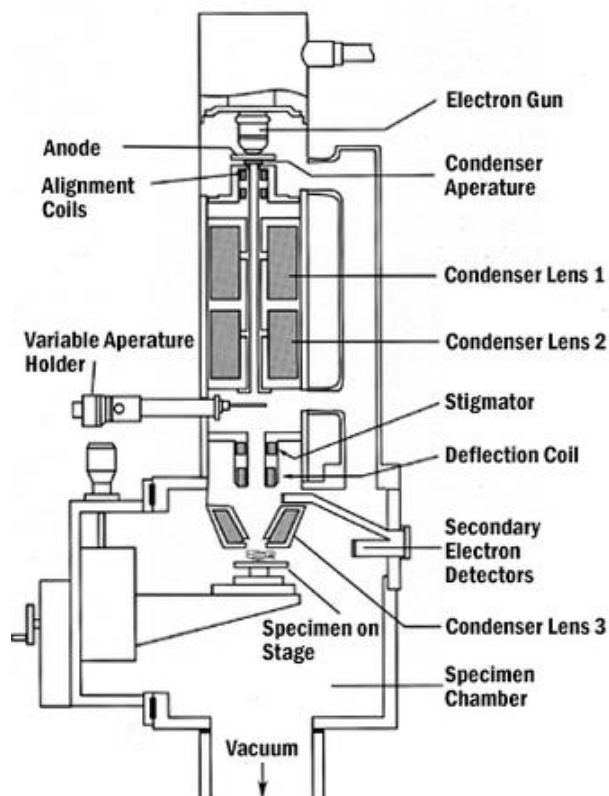


Figura 4.3: Elementos de un microscopio electrónico de barrido [31].

Esta técnica emplea un cañón de electrones consistente en un filamento de tungsteno en V por el cual pasa una corriente eléctrica (figura 4.3). La muestra es bombardeada por el haz de electrones primarios y, si éstos tienen suficiente energía, ionizan los elementos de la muestra eyectando electrones secundarios. Para que esto sea posible, la muestra que se analiza debe ser conductora y en el caso de la TZP que tiene baja conductividad, los discos se deben recubrir con grafito para conseguir imágenes de buena calidad.

Cabe mencionar que, para poder visualizar la microestructura de una muestra cerámica pulida es necesario tratarla térmicamente antes. Para este fin se ha utilizado un horno tubular de resistencias Hobersal ST-18 (figura 4.4) por debajo de la temperatura de sinterización. El tratamiento se realizó a

1200°C durante 1 hora, usando rampas de incremento y decremento de 10°C/min. Este tratamiento se conoce como ataque térmico y produce el efecto de revelar los bordes de grano en la superficie pulida.



Figura 4.4: Horno tubular utilizado para el tratamiento de revelado de microestructura.

El tamaño de grano promedio fue determinado por el método convencional de intersección lineal mediante ImageJ usando las micrografías obtenidas de cada espécimen.

El método consiste en trazar líneas a lo largo de las imágenes y contar el número de bordes de grano que interceptan dichas líneas. La longitud de la línea se divide entre el número de puntos de intersección obteniendo así el tamaño de grano promedio por línea. Se realiza la sumatoria de todos los promedios y se divide entre el número de datos colectados, de esta forma se obtiene la media muestral del tamaño de grano de la micrografía. La precisión del valor calculado se mejora al tener mayor número de líneas por imagen (figura 4.5).

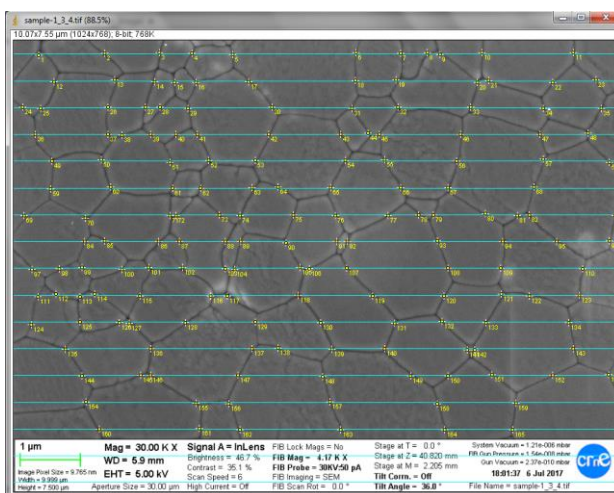


Figura 4.5: Método convencional de intersección lineal.

4.4.2. Morfología y modo de rotura del grano

Mediante la misma técnica de SEM se obtuvieron imágenes de alta resolución a de la morfología de los granos de los especímenes de cada composición posterior a la fractura que tuvo lugar en el ensayo de *B3B (ball on three balls)*. El análisis de las imágenes permitió observar la morfología del grano así como el modo de rotura, ya fuera transgranular o bien siguiendo la línea del borde de grano.

4.5. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica consistió en la medición de la dureza, tenacidad, transformabilidad y resistencia mecánica de las muestras de cada composición.

4.5.1. Dureza

La dureza se determinó mediante ensayos de macroindentación que permiten calcular la dureza Vickers de los materiales (figura 4.6). Para este fin se utilizó un durómetro Karl Frank 532. En estos ensayos se emplean indentadores con una punta de diamante en forma piramidal de ángulo base de 136° . Se hace penetrar el indentador sobre la superficie pulida de la probeta aplicando una carga, que para este caso fue de 10kgf (98.07N), y se mide el área de impresión obtenida. Se realizan determinado número de impresiones en distintos puntos de la muestra para obtener un valor medio.

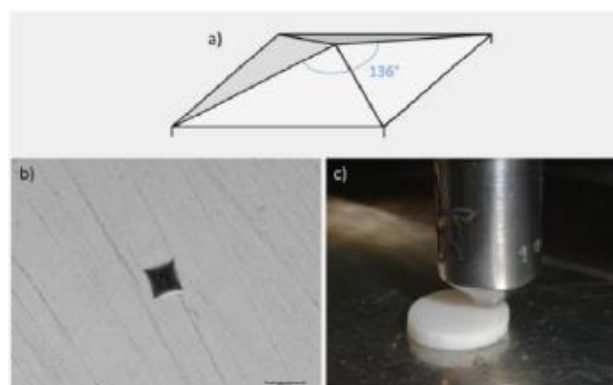


Figura 4.6: a) Punta de indentador Vickers, b) Huella de indentación, c) Ensayo de dureza [32].

Las imágenes de las indentaciones fueron hechas en un microscopio óptico Olympus BX41M (figura 4.7) usando el programa análisis getIT y las impresiones se midieron mediante ImageJ.

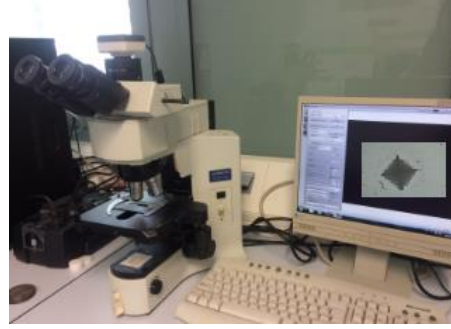


Figura 4.7: Microscopio óptico Olympus BX41M.

La dureza proyectada (de Meyer) de las muestras fue calculada empelando la siguiente ecuación [33]:

$$H = \frac{P}{A'} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde:

H: dureza proyectada (GPa)

P: carga aplicada (N)

A: área residual proyectada de la huella (μm)

4.5.2. Tenacidad

La tenacidad puede obtenerse también a partir de indentaciones Vickers hechas con el mismo equipo, aplicando una carga de 30 kgf (294.20N). Generalmente en materiales cerámicos, el indentador produce grietas en las esquinas de la huella cuya longitud está relacionada con la tenacidad del material (figura 4.8).

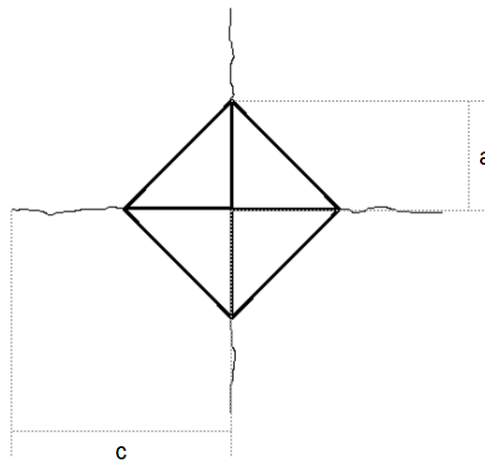


Figura 4.8: Grietas generadas por la aplicación de una carga.

La fórmula de Niihara permite calcular el factor de intensidad de tensiones crítico K_{Ic} a partir del tamaño de estas grietas [34].

$$K_{Ic} = 0.018H\sqrt{a} \left(\frac{E}{H}\right)^{0.4} \left(\frac{c-a}{a}\right)^{-1/2} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde:

E: Módulo de Young (GPa)

H: Dureza Meyer (GPa)

a: mitad de la diagonal de la huella de indentación (μm)

c : distancia entre el centro de la huella y la punta de la grieta (μm)

Las imágenes de la huellas fueron obtenidas en el microscopio óptico Olympus BX41M usando el programa analiSIS getIT.

4.5.3. Transformabilidad

Al igual que en el caso de la dureza y la tenacidad, la transformabilidad de los materiales fue evaluada a través del análisis de las huellas de un indentador Vickers mediante espectroscopía Raman llevada a cabo en un equipo Renishaw inVia.

El efecto Raman consiste en la dispersión inelástica de la radiación electromagnética. Durante esta interacción, la energía se transfiere entre los fotones y las vibraciones moleculares. Por lo tanto, los fotones dispersos tienen una energía diferente a los fotones entrantes [35].

Cuando se utiliza la espectroscopia Raman, se enfoca un haz de radiación electromagnética intensa y monocromática (usualmente un láser) sobre la muestra, y la intensidad de la radiación dispersa se mide en función de su longitud de onda. Por lo general, en un espectro Raman, la intensidad se representa como una función del número de onda de Raman ω , expresado en cm^{-1} , que está relacionado con la diferencia de frecuencia entre la luz dispersada y la radiación electromagnética incidente [35].

La luz dispersada emite una longitud de onda distinta dependiendo de la fase que se encuentre presente en la superficie de la probeta.

Cada material tiene su propio espectro, por lo cual se puede comparar el espectro experimental con un espectro patrón de un material base. En el caso de la circonita estabilizada el patrón que se tiene para identificar las fases es el que se muestra en la figura 4.9:

Primer pico: $\omega = 147 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$ fase tetragonal

Doblete: aparece en un rango de entre $160\text{-}200 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$ fase monoclinica

Tercer pico: $\omega = 265 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$ fase tetragonal

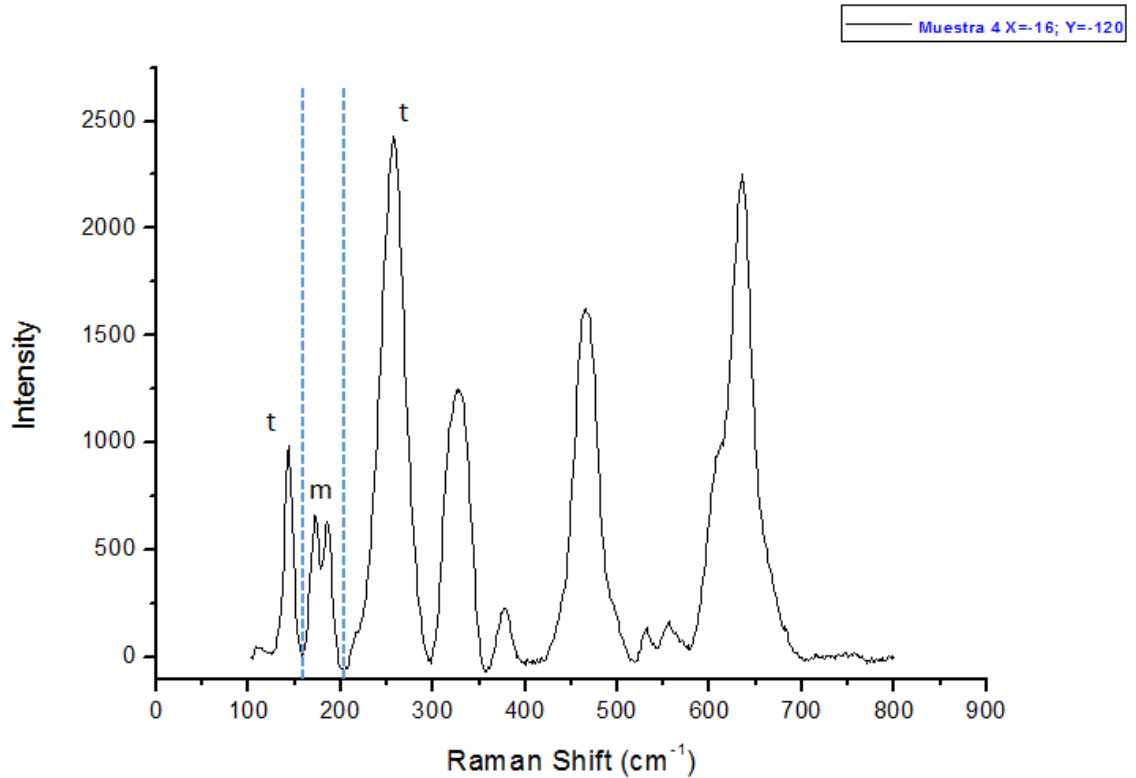


Figura 4.9: Espectro Raman en un punto cercano a la huella de indentación de una muestra $10\text{Ce-TZP} + 2.0\%$ mol de CaO .

Cuando el indentador penetra se espera que haya una transformación $t\text{-}m$ por acción de la aplicación de una carga. La huella que se obtiene se analiza mediante esta técnica para determinar qué tan transformable es un material.

Con este propósito se cuantifica el volumen de fase monoclinica generado en la zona de la indentación. Éste se puede calcular mediante la aproximación de Katagiri [36] previa integración del área de los picos de las intensidades de los espectros obtenidos experimentalmente, en un área determinada (mapas).

4.5.4. Resistencia a la fractura

Para calcular la resistencia mecánica de los materiales de las distintas composiciones se realizaron ensayos de flexión biaxial *B3B* (figura 4.10) en una máquina servo-hidráulica Instron 8511. El ensayo consiste en colocar la muestra sobre tres bolas de metal duro de 9 mm de diámetro, en este caso y posteriormente aplicar una carga axial de compresión en la cara opuesta empleando una cuarta bola de 6 mm de diámetro.

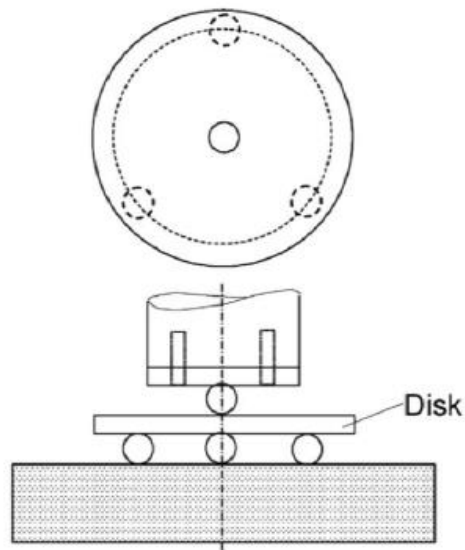


Figura 4.10: Ensayo ball-on-three balls [37].

A pesar de ser un ensayo relativamente sencillo y en cierta medida tolerante con las variaciones de la geometría del disco (falta de planicidad), la triple simetría de flexión hace difícil determinar una evaluación analítica exacta del estado de tensiones en el disco [38]. En la actualidad, se encuentran disponibles expresiones aproximadas, derivadas del análisis mediante elementos finitos.

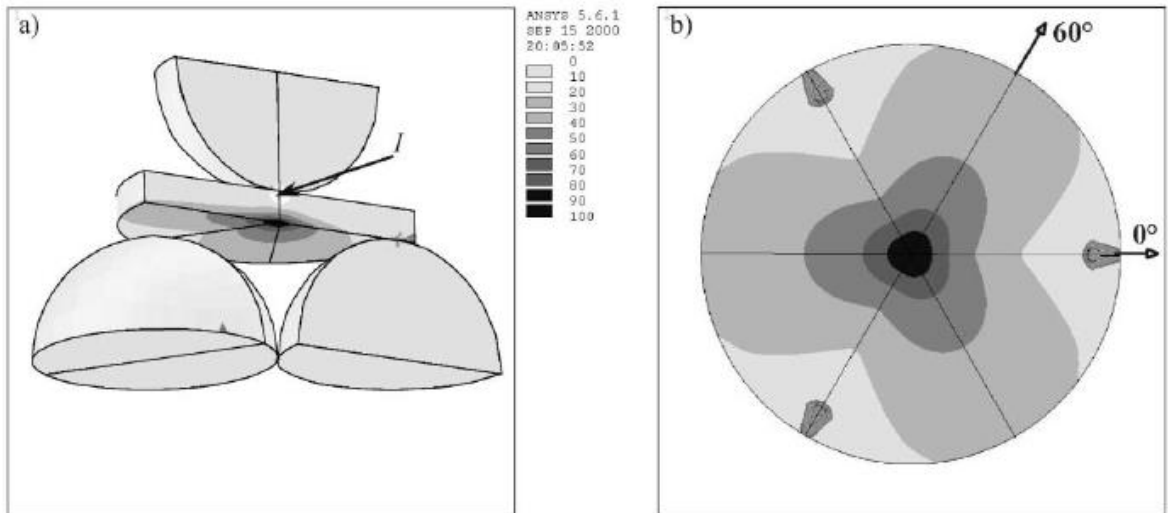


Figura 4.11: a) Vista superior de medio modelo del ensayo, b) Campo de tensiones en un disco para una condición de carga típica simulado mediante elementos finitos. La escala de colores define el porcentaje de tensión en la cara inferior del disco (0-100%) [38].

Fett et al. [37] proponen la siguiente ecuación para calcular la tensión máxima en el centro del disco:

$$\sigma_{max} = \frac{3F(1+\nu)}{4\pi t^2} \left[2 \ln \left(\frac{R}{\alpha t} \right) + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left(\frac{R}{R_D} \right)^2 \right] \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$\text{Con } R = \frac{R_D}{\cos 30^\circ} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Donde:

F = Carga aplicada

t = espesor del disco

ν = coeficiente de Poisson

R_D = radio del disco

R = radio de flexión

$\alpha = 1/5$

Para que el ensayo sea válido la fractura se debe originar justo en el centro del disco.

Existe actualmente una hoja de cálculo diseñada por la Universidad de Leoben disponible en su página web [39] que emplea esta expresión para obtener los valores de la resistencia mecánica de un material. Dicha hoja fue usada para el cálculo de los resultados.

4.6. Degradación hidrotérmica

Con la finalidad de estudiar la resistencia a la degradación de los materiales producidos se realizan ensayos de degradación acelerados en una atmósfera húmeda con presión y temperatura controladas. Se han propuesto equivalencias entre estos ensayos acelerados y la degradación a temperaturas inferiores y a presión atmosférica. Los ensayos consistieron en la exposición de las probetas a vapor de agua a 134°C y 2 bars de presión en un autoclave Julabo (figura 4.12) durante 5 y 30 horas. De acuerdo con J. Chevalier [40], someter una pieza de TZP dentro de un autoclave bajo estas condiciones durante una hora equivale a estar implantado *in vivo* por 3 años.

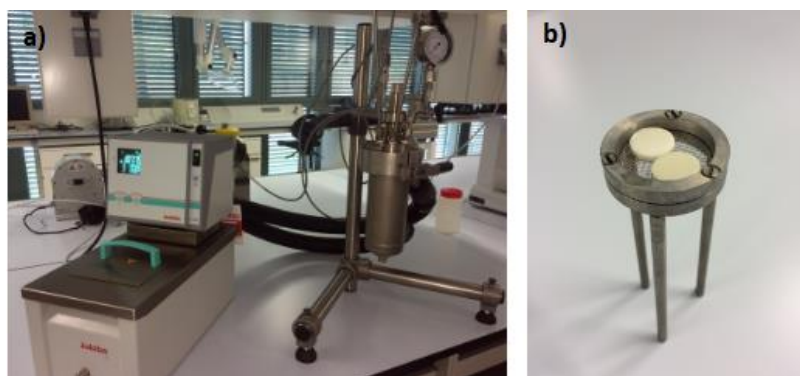


Figura 4.12: a) Autoclave, b) Muestras colocadas en el soporte de autoclave.

Como fue planteado anteriormente en la introducción de este proyecto, la degradación a baja temperatura es un mecanismo que induce la transformación *t-m*. Para evaluar si en un material tiene lugar esta transformación debido a su susceptibilidad a la degradación y en qué medida se emplean dos técnicas: La difracción por rayos X (XRD) y la Espectroscopía Raman, expuesta anteriormente.

Los rayos X interactúan con las fases cristalinas de un material. Esta técnica permite, fundamentalmente por la observación de fenómenos de difracción, evaluar la estructura cristalina o molecular. En los espectros de difracción de rayos X se detectan diversos picos de intensidad para diferentes ángulos de difracción, dichos picos corresponden a los planos de las diferentes fases cristalinas presentes en el material, permitiendo su identificación. Al igual que en la espectroscopía Raman cada material tiene su propio espectro, que se compara con un espectro experimental.

Teóricamente el pico correspondiente a los planos (101) de la fase tetragonal se sitúa en 30.2°, mientras que los picos (111) y (-111) de la fase monoclinica se sitúan respectivamente en 28.2° y 31.8°.

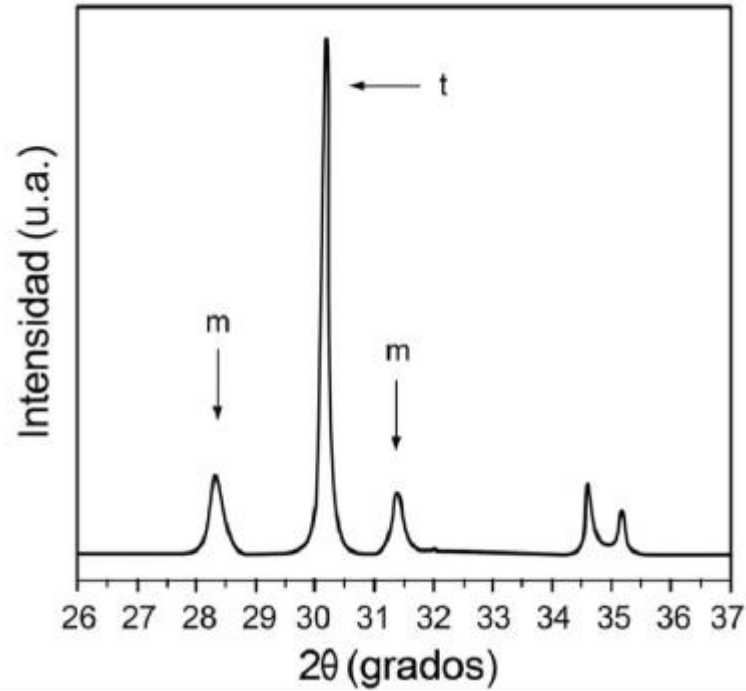


Figura 4.13: Espectro patrón de difracción de zircona estabilizada sometida a degradación [5].

La transformación t - m puede ser cuantificada con base a los espectros experimentalmente obtenidos utilizando la fórmula de Toraya [41] que nos permite calcular la fracción, X_m , y el volumen, V_m , de fase monoclinica respectivamente:

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

$$v_m = \frac{1,311 X_m}{1 + 1,311 X_m} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

I_m e I_t representan la intensidad de cada uno de los picos cuya área se calcula mediante integración en escala normalizada.

5. Resultados

Es importante tomar en cuenta que al encontramos estabilizando doblemente la circona con ceria y calcia estamos tratando con un diagrama de tres componentes del que no se tiene conocimiento. Los diagramas de fase circona - ceria, circona-calcia nos dan una idea de las fases que podemos esperar a determinada concentración y temperatura sin saber a ciencia cierta el punto exacto en que se ubica el equilibrio. Éste fue uno de los motivos por los cuales que se creyó conveniente experimentar con distintos tratamientos térmicos.

Los resultados del estudio de ambas composiciones así como de los polvos base se presentan en los apartados siguientes.

5.1. Tamaño de partícula de los polvos

5.1.1. Polvos 10Ce-TZP

La figura 5.1 muestra la morfología de las partículas que conforman los polvos de 10Ce-TZP Daiichi Kigenso tal como son suministrados por el fabricante. En la imagen b) se puede observar que las partículas son aglomerados formados por diminutas partículas primarias [46]. Con ayuda del programa ImageJ se pudo medir un tamaño aproximado de partícula de hasta 1 μm como lo especifica la ficha técnica.

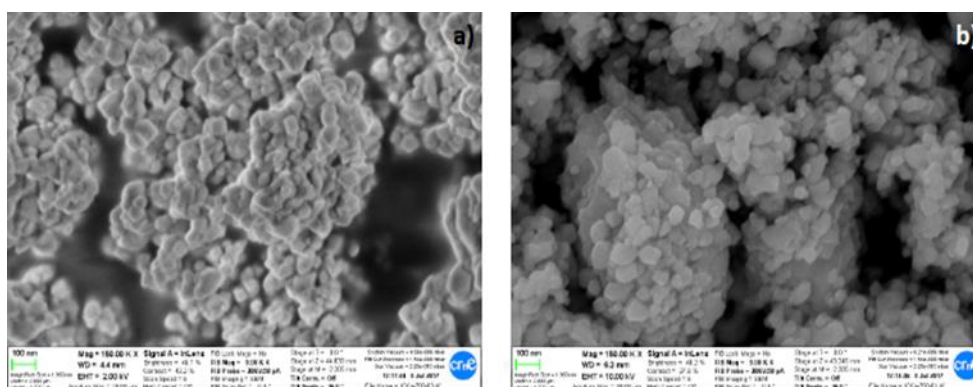


Figura 5.1: Morfología de los polvos de 10Ce-TZP. a) Aglomerados (escala: 100nm); b) Distribución de partículas primarias en aglomerados (escala: 100nm).

5.1.2. Polvos CaO

La figura 5.2 muestra la morfología de las partículas que conforman los polvos de calcia Sigma-Aldrich. En la imagen 5.2 b) se puede apreciar mejor que las partículas son aglomerados formados por partículas primarias [46] de aspecto diferente. En las imágenes 5.2 c) y 5.2 d) es posible observarlas con mayor aumento. Con ayuda del programa ImageJ en la figura 5.2 d) se pudo medir un tamaño de partícula mínimo de $10\mu\text{m}$ y uno máximo de $75\mu\text{m}$.

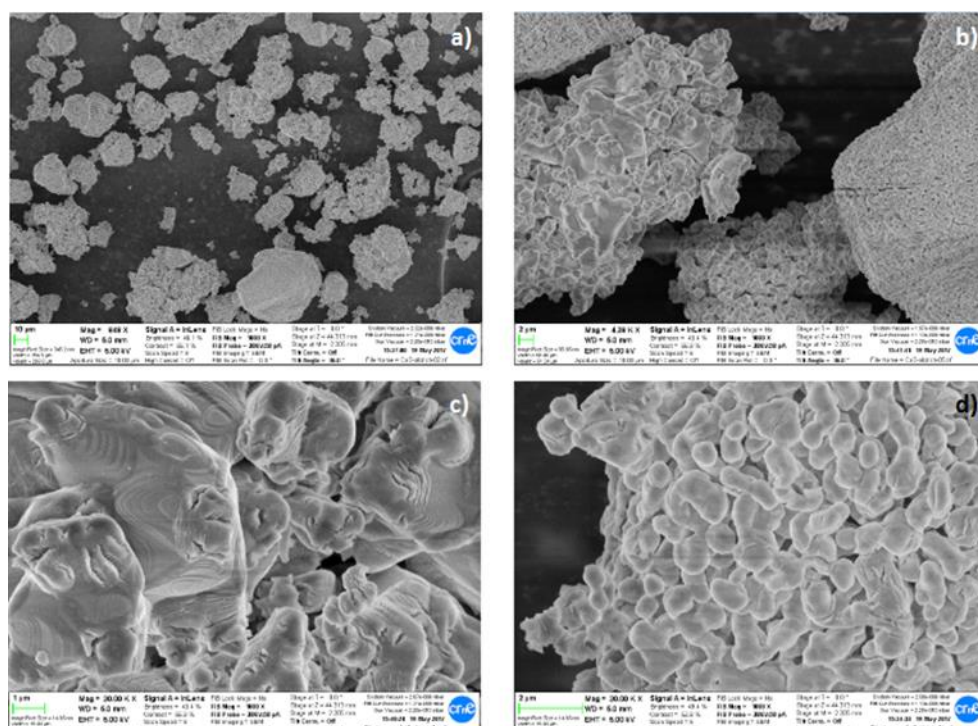


Figura 5.2: Morfología de los polvos de CaO. a) Aglomerados (escala: $10\mu\text{m}$); b) Distribución de partículas primarias en aglomerados (escala: $2\mu\text{m}$); c) Partículas primarias tipo A (escala: $1\mu\text{m}$); d) Partículas primarias tipo B (escala: $2\mu\text{m}$).

Se sabe que la completa homogenización de la mezcla de polvos es más probable si la diferencia de tamaños de partícula entre los polvos iniciales es la más pequeña posible [13]. Habiendo estimado el tamaño de partícula de los polvos de CaO mediante ImageJ se puede deducir que estos contienen partículas en forma de aglomerados más grandes que en el caso de los polvos de 10Ce-TZP. Cabe la posibilidad de que esto dificultara la homogenización de la densidad de las muestras después de la compactación, en cierta medida.

5.1.3. Polvos 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO

En la figura 5.3 se puede apreciar la morfología de la primera composición bajo estudio. Es posible observar que las partículas tienen forma de aglomerados (figura 5.3 a y b) conformados por

partículas primarias muy pequeñas. Es difícil estimar el tamaño de estas partículas primarias a través de medios visuales, sin embargo se probó medirlas por medio del programa ImageJ con el que se estimaron en un rango de ~35 - 120 nm.

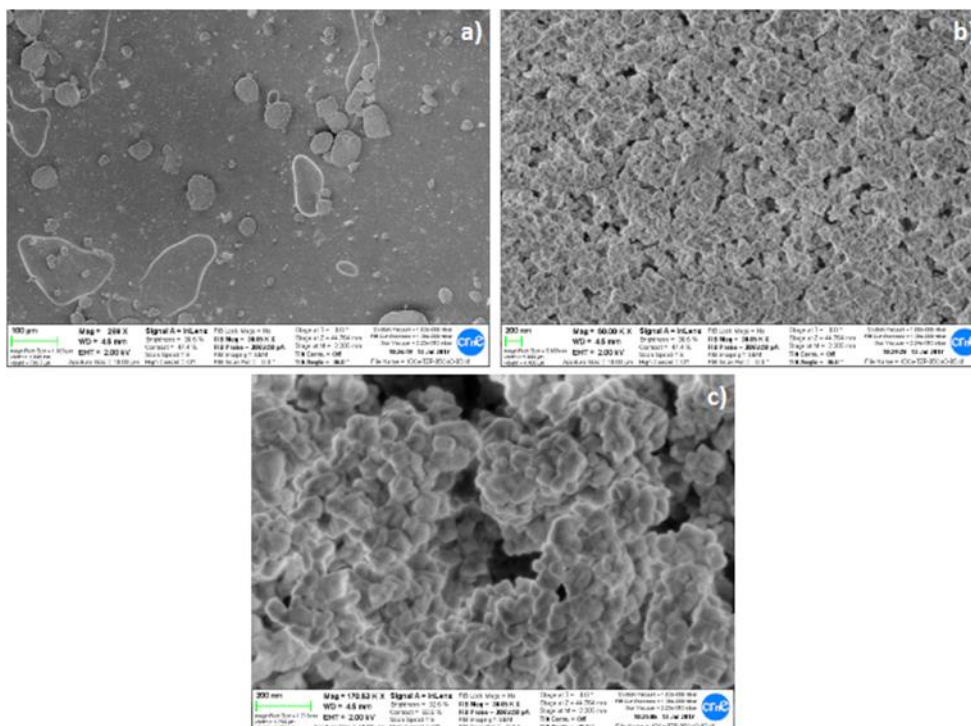


Figura 5.3. Morfología de los polvos de 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO. a) Partículas en forma de aglomerados (escala: 100 μm); b) Aglomerado (escala: 200 nm); c) Distribución de partículas primarias en aglomerados (escala: 200 nm).

5.1.4. Polvos 10Ce-TZP + 2.0% mol CaO

En la figura 5.4 se puede apreciar la morfología de las partículas de la segunda composición bajo estudio. Es posible observar que las partículas tienen también forma de aglomerados (figura 5.4 a) conformados por partículas primarias muy pequeñas. Al igual que en el caso anterior es difícil estimar su tamaño a través de medios visuales, sin embargo, mediante el programa ImageJ se pudieron medir partículas primarias en un rango de ~ 65 - 200 nm.

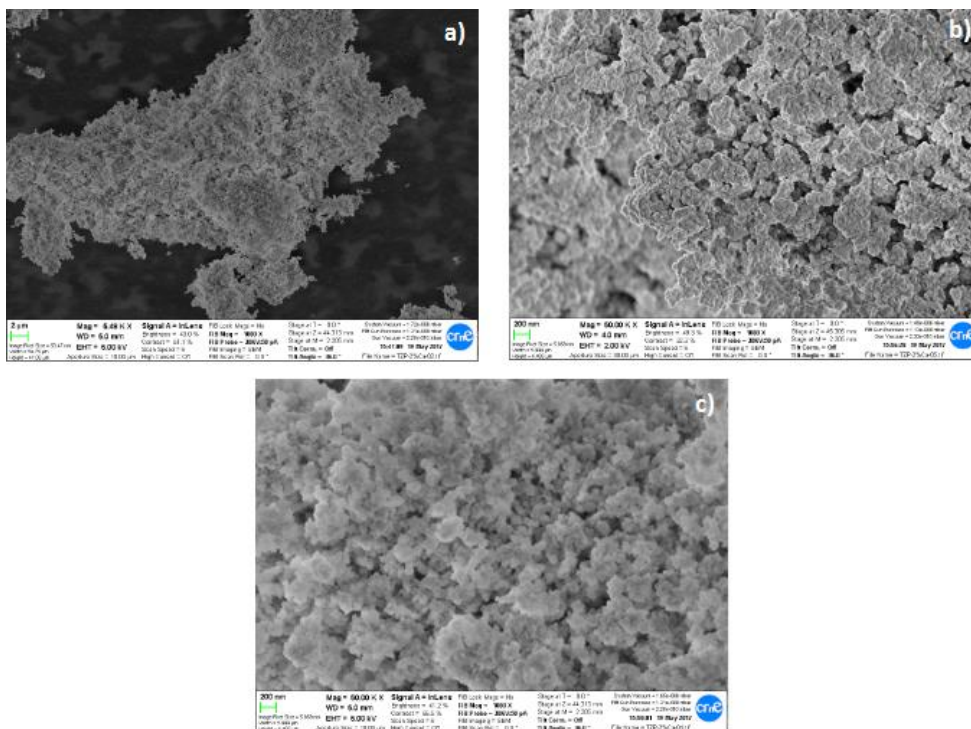


Figura 5.4: Morfología de los polvos de 10Ce-TZP + 2.0% mol CaO. a) Partícula en forma de aglomerado (escala: 100µm); b) Aglomerado (escala: 200 nm); c) Distribución de partículas primarias en aglomerado (escala: 200 nm).

En general, se pudo observar un mayor tamaño de partícula en la composición con 2.0% mol de calcio que con la de 0.5% mol. No fue posible saber cómo se distribuyen los elementos en las partículas a través de EDS en SEM debido a su tamaño tan pequeño.

5.2. Densidad

Las densidades de las muestras elaboradas con las dos distintas composiciones se midió mediante el principio de Arquímedes. Se tomaron 13 muestras de cada material y se midió su densidad en tres ocasiones distintas con la finalidad de tener significancia estadística y con estos datos se obtuvieron la media muestral y la desviación estándar. Los resultados de la densidad para cada material se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Densidad de los materiales.

Composición	Tratamiento de sinterización	Densidad
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1450°C x 1hr.	6.19 ± 0.01 g/cm ³
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1500°C x 2hrs.	6.18 ± 0.01 g/cm ³
10Ce-TZP + 2.0% CaO		6.10 ± 0.05 g/cm ³

En la muestras sinterizadas 1500°C durante 2 horas, los resultados reflejan que la densidad disminuye conforme aumenta contenido de calcia.

5.3. Fases presentes

La muestra de 10Ce –TZP sin calcia adicionada contra la cual se compararon los otros materiales presentó los picos característicos de la fase monoclinica en un rango de 24° - 29° 2θ de acuerdo al difractograma patrón.

En la composición 10Ce-TZP + 0.5% CaO ya no se aprecian los picos de fase monoclinica y sólo se distingue el pico característico de la fase tetragonal (alrededor de 30° 2θ) para ambos tratamientos de sinterización. Desde este punto ya se puede observar la fuerte propiedad estabilizante de la calcia, ya que con muy poca concentración se logra la estabilización de la fase tetragonal.

Los difractogramas revelan que la adición de calcia induce la formación de fase cúbica como fue en el caso de la composición 10Ce-TZP + 2.0% CaO, por lo cual se observa un pequeño desdoblamiento del pico tetragonal en la base, producto del solapamiento con el pico de fase cúbica.

La figura 5.5 muestra los difractogramas obtenidos de cada material.

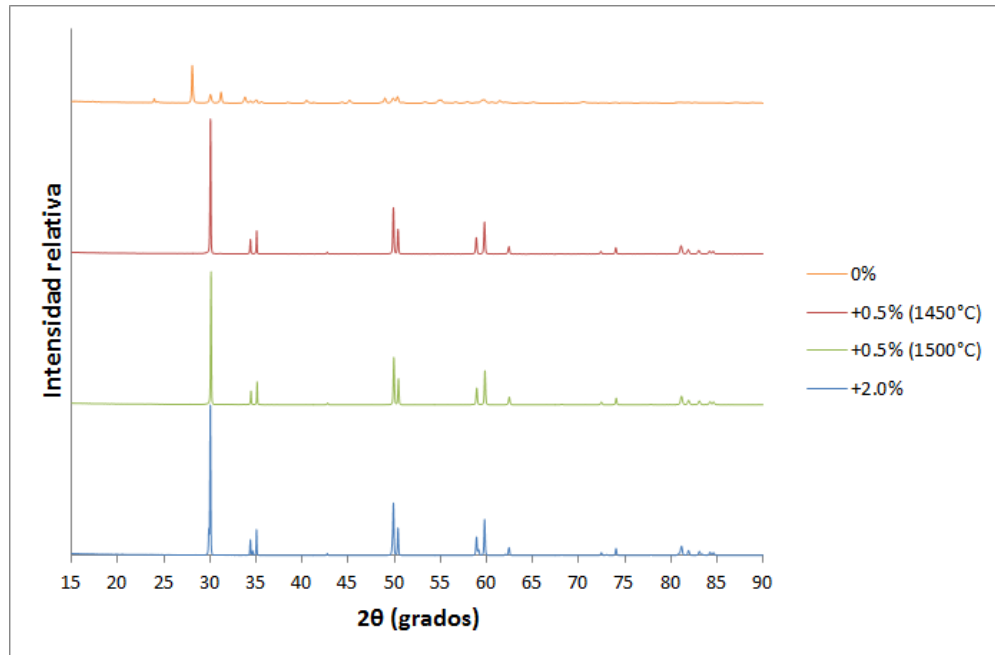


Figura 5.5: Difractograma de la superficie de los diferentes materiales cerámicos.

5.4. Caracterización microestructural

5.4.1. Tamaño de grano

En la figura 5.6 se muestran las micrografías de las composiciones estudiadas. A simple vista se pueden distinguir las diferencias que existen entre cada una. En la figura 5.6 a) se puede observar un tamaño de grano medio similar al de la figura 5.6 b) sin embargo, la diferencia entre ambas micrografías radica en algunos grupos de granos más pequeños que crecieron entre los de talla mayor. En la figura 5.6 c) es claro que el tamaño de grano es menor que en las dos micrografías anteriores.

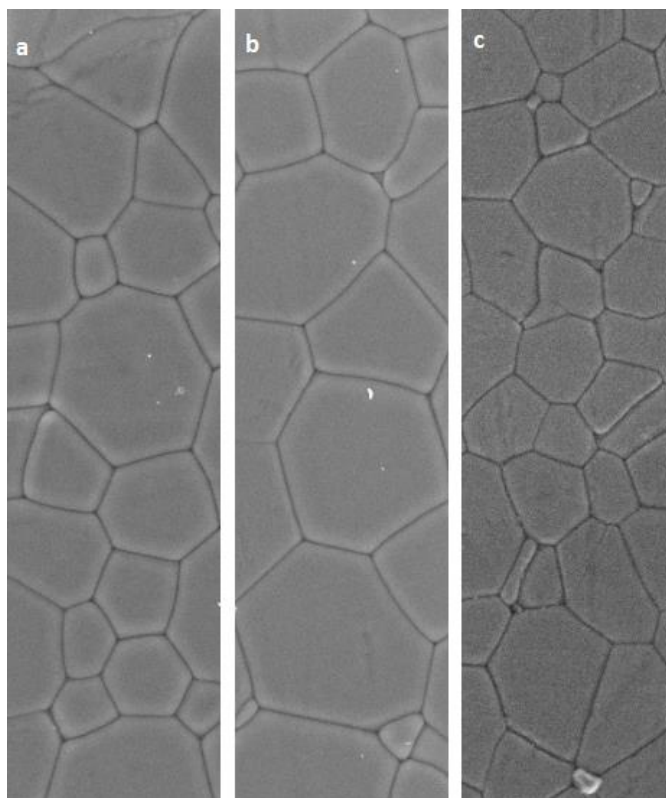


Figura 5.6: Micrografías obtenidas por SEM; a) 10Ce-TZP + 0.5% CaO (1450°C x 1hr.), b) 10Ce-TZP + 0.5% CaO (1500°C x 2hrs.), c) 10Ce-TZP + 2.0% CaO (1500°C x 2hrs.) (Escala: 1 μ m).

Con el fin de calcular el tamaño de grano se analizaron las micrografías de diferentes muestras de cada material mediante el método convencional de intercepción obteniendo para a) 340 datos, b) 340 datos y c) 306 datos. Al contar con un número grande de datos para cada material, estos fueron agrupados en intervalos siguiendo la regla de Sturges [42].

$$C = \frac{R}{K} = \frac{R}{1+3.322 \log N} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde:

C: Amplitud de los intervalos

R: Rango de los datos

K: Número de intervalos

N: tamaño de la muestra

En la figura 5.7 se presentan los histogramas correspondientes al tamaño de grano de cada composición.

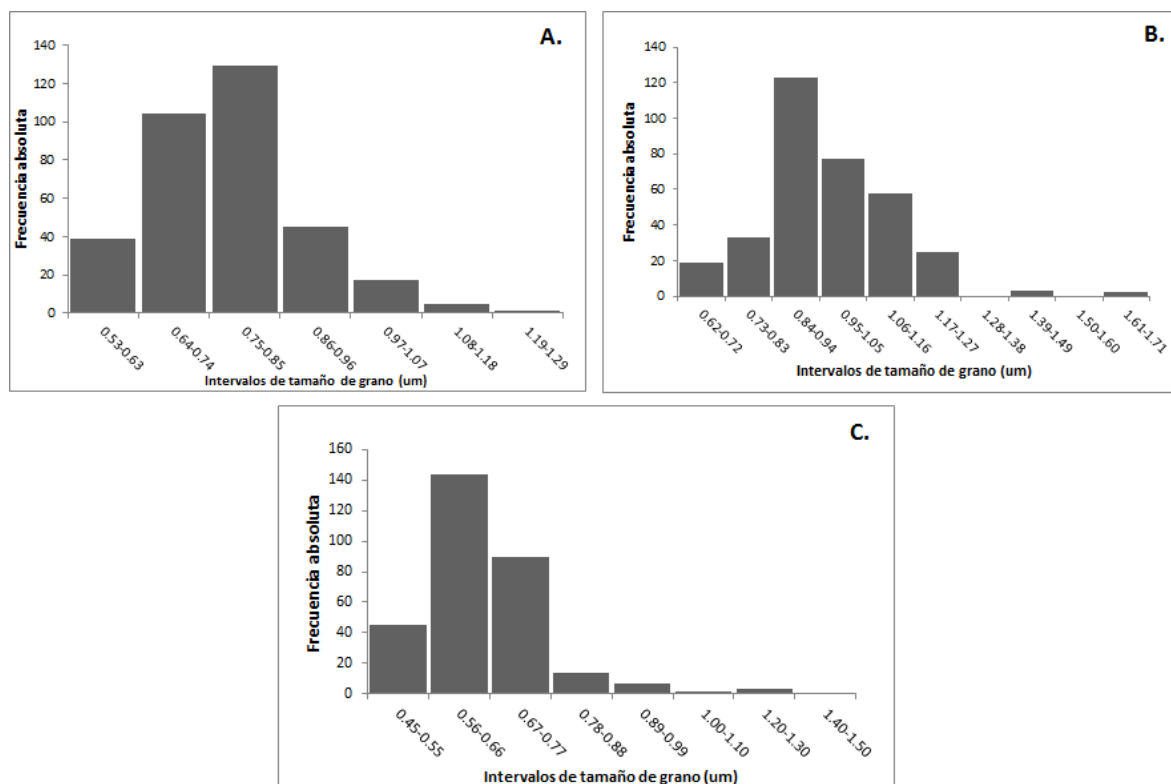


Figura 5.7: Histogramas del tamaño de grano de los materiales. A) 10Ce-TZP + 0.5% CaO (1450°C x 1hr.), B) 10Ce-TZP + 0.5% CaO (1500°C x 2hrs.), C) 10Ce-TZP + 2.0% CaO (1500°C x 2hrs.)

En la tabla 5.2 se resumen los resultados.

Tabla 5.2: Tamaño medio de grano de las composiciones estudiadas.

Composición	Tratamiento de sinterización	Tamaño de grano (µm)
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1450°C x 1hr.	0.78 ± 0.11
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1500°C x 2hrs.	0.96 ± 0.16
10Ce-TZP + 2.0% CaO		0.64 ± 0.12

En su artículo, Turón-Vinas [29] obtuvo un tamaño de grano de ~1.99µm para 10Ce-TZP, resultado que es congruente con los valores obtenidos en la tabla 5.2 en la que las composiciones bajo estudio exhiben un tamaño de grano <1.99µm debido a la adición de calcio como segundo estabilizante.

En la figura 5.8 se presenta el tamaño de grano en función de la cantidad de porcentaje molar de calcio añadido.

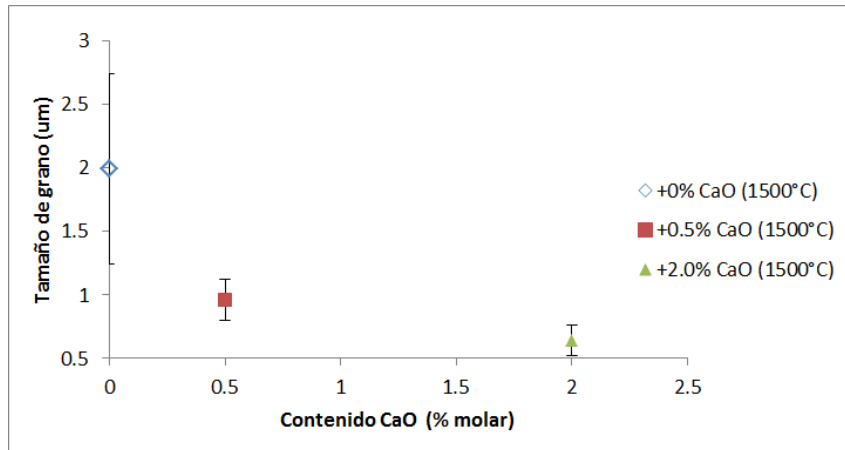


Figura 5.8. Tamaño de grano en función del contenido de CaO para muestras con mismo tratamiento de sinterización (el valor de 0%CaO fue tomado de [29]).

En la literatura se han encontrado valores promedio de tamaño de grano para Ce-TZP que varían entre 2 - 3µm [2]. Comparado con otros sistemas de cerámicos TZP, estos valores de tamaño se consideran bastante altos. Ésta es, por supuesto, una de las razones por las que estos materiales son tan tenaces. En cambio su dureza es modesta. En la gráfica se puede observar que a mayor contenido de CaO menor tamaño de grano se obtiene. Se esperaba que la adición de calcio fomentara un refinamiento de la microestructura, con base en que en un sistema Ca-TZP el tamaño de grano puede llegar a ser <0.14µm [26] debido a la presencia de fase cúbica. En un sistema co-dopado (Ce + Ca) entonces, la talla del grano se compensa y se reduce cuanto mayor es el contenido de CaO. Esta reducción produce consecuentemente el incremento de la dureza. Los resultados del tamaño de grano son entonces congruentes con los resultados de dureza presentados en la tabla 5.3 donde la composición 10Ce-TZP + 2% CaO exhibe el valor más alto. Así mismo, esta composición es la de más baja transformabilidad como se muestra en la tabla 5.4 coincidente con que es la que menor tamaño de grano presenta. Podríamos suponer por tanto que su tenacidad es menor a la de la composición con 0.5% molar añadido de CaO.

El tamaño de grano también fue estudiado con base al tratamiento de sinterización. Para este fin se analizaron las muestras de la composición 10Ce-TZP + 0.5% CaO sinterizadas a diferentes temperaturas y tiempo. Los resultados se presentan en la figura 5.9.

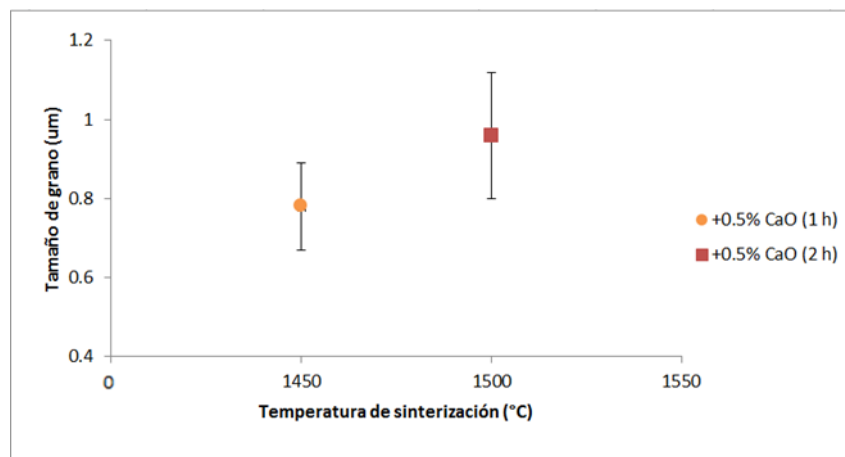


Figura 5.9: Tamaño de grano en función del tratamiento de sinterización para muestras con la misma composición.

Es posible observar que el tamaño de grano medio fue en aumento conforme incrementó la temperatura y el tiempo de sinterización. La talla del grano aumentó en ~20% con 50°C y una hora más de diferencia. Las micrografías revelaron que en las probetas que se sinterizaron a 1450°C hubo granos que se quedaron en una etapa intermedia de crecimiento al ser comparados con los granos de las probetas que se sinterizaron a 1500°C, en donde el tamaño de grano parece ser más homogéneo. Dichos granos de menor talla provocaron que la media calculada se redujera.

Al estar realizando un co-dopaje, sabemos que la homogenización del compuesto es más probable a temperaturas altas de sinterización [13] por lo que se esperaría tener menor tamaño de grano a una temperatura de 1500°C por la reducción del grano debido a la presencia de fase cúbica a causa de la calcia añadida. Sin embargo, el análisis mediante XRD mostró que no había fase cúbica en ninguna de las muestras de esta composición, por lo que invariablemente la homogenización tuvo lugar dentro de la fase tetragonal y esta teoría fue descartada.

Las muestras que se sinterizaron a 1450°C exhiben menor tamaño de grano por ende mayor dureza.

Los resultados obtenidos acerca de la talla del grano de las muestras con distinto tratamiento de sinterización siguen siendo congruentes con las tablas 5.3 y 5.4 de los valores de dureza y transformabilidad respectivamente.

De este análisis se puede deducir la siguiente relación:

↓ tamaño de grano ↑ dureza ↓ transformabilidad (tenacidad)

↑ tamaño de grano ↓ dureza ↑ transformabilidad (tenacidad)

5.4.2. Morfología y modo de rotura del grano

Las superficies fracturadas después del ensayo *B3B* fueron analizadas por medio de SEM como se muestra en las figuras 5.10, 5.11 y 5.12.

5.4.2.1. Composición 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO sinterizada a 1450°C

En la figura 5.10 se puede observar que un modo de rotura intergranular prevalece. Una rotura transgranular se presenta en menor proporción.

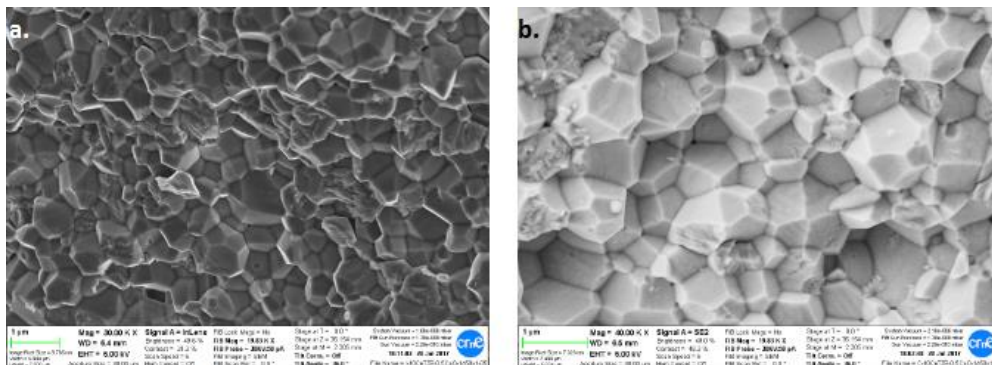


Figura 5.10: a) Morfología del grano, b) modo de rotura. (Escala 1 μm).

5.4.2.2. Composición 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO sinterizada a 1500°C

En la figura 5.11 nuevamente se puede observar que un modo de rotura intergranular prevalece y una rotura transgranular se presenta en menor proporción entre granos, que se puede apreciar, son de mayor talla.

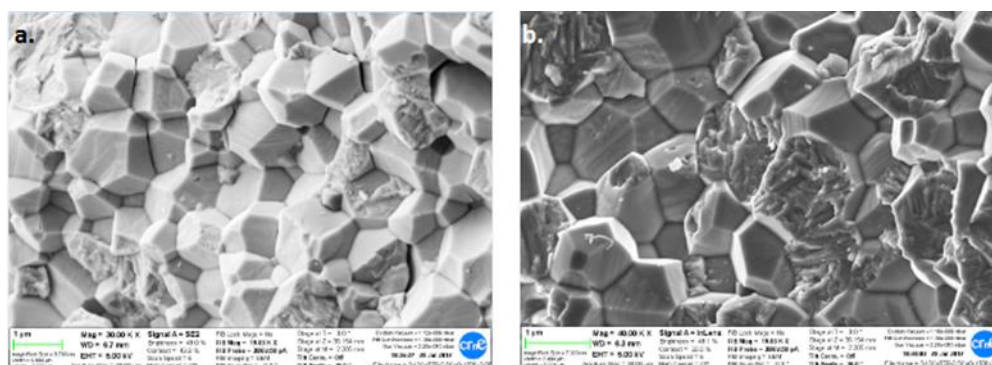


Figura 5.11. a) Morfología del grano, b) modo de rotura (Escala 1 μm).

5.4.2.3. Composición 10Ce-TZP + 2.0% mol CaO sinterizada a 1500°C

A través de las figura 5.12 es posible distinguir que el modo de rotura se modifica conforme se añade CaO. Anteriormente se podía observar un modo intergranular más limpio. Con un 2% mol de calcia añadido es notable que la fractura trasangular se hace más presente y que granos más grandes, característicos de la fase cúbica, se desprendieron siguiendo la línea de su propio borde como está señalado en la figura 5.12 a. Se esperaba ver este efecto debido a la presencia de fase cúbica en esta composición.

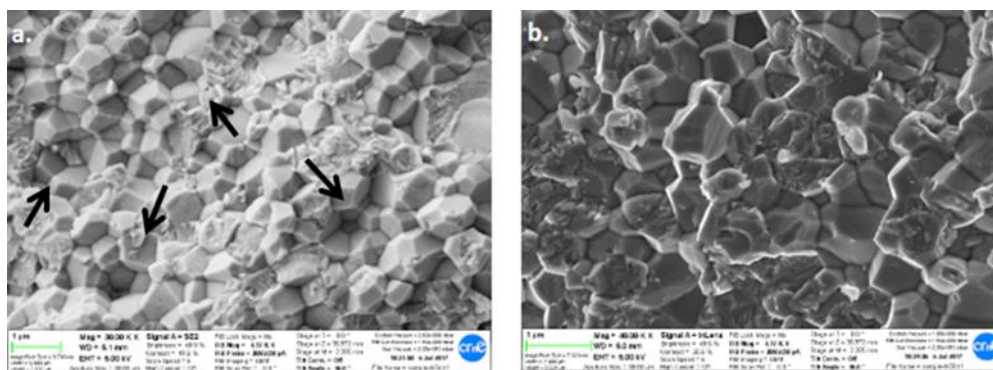


Figura 5.12. a) Morfología del grano. El desprendimiento de granos cúbicos está indicado con flechas. b) modo de rotura (Escala 1 μ m).

5.5. Caracterización mecánica

5.5.1. Dureza

Para determinar la dureza se realizaron 8 indentaciones de 10kgf (98.07N) en muestras distintas de cada material. Con el programa ImageJ se midieron las diagonales y se aplicó la fórmula para el cálculo de la dureza. Las medidas de las diagonales de la huella dependen de la profundidad con la que penetra el indentador. Se espera que en un material con alto valor de dureza las medidas de las diagonales sean menores comparadas con las de uno de baja dureza, debido a la poca penetración del indentador. La dureza es una medida que se relaciona con la cantidad de deformación; al comparar dos materiales aquel que presente menor deformación después de haberles aplicado un esfuerzo de la misma magnitud, será aquel que posea mayor dureza.

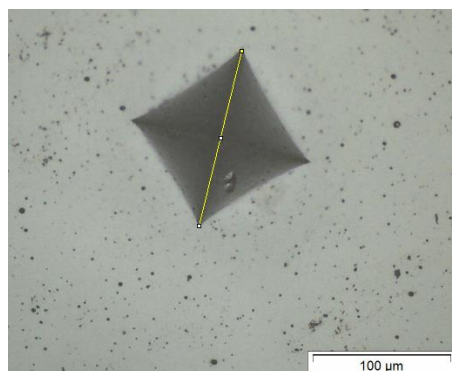


Figura 5.13: Diagonal de huella de indentación medida con el programa ImageJ de material 10Ce-TZP+2%mol CaO.

En la tabla 5.3 se presentan los valores de dureza proyectada de los 3 materiales en estudio:

Tabla 5.3: Valores de dureza proyectada

Composición	Tratamiento de sinterización	Dureza proyectada
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1450°C x 1hr.	9.14 ± 0.16 (GPa)
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1500°C x 2hrs.	8.65 ± 0.12 (GPa)
10Ce-TZP + 2.0% CaO		10.12 ± 0.17 (GPa)

Con base a los resultados se puede observar que el valor máximo de dureza se obtuvo en la composición 10Ce-TZP + 2.0% CaO. Esto puede deberse a la fase cúbica presente debido a su mayor contenido de calcio como lo expuso Zhigachev [26] en su artículo donde al incrementar el contenido de CaO se generaba mayor fase cúbica. Los sistemas Ce-TZP no se distinguen en general por su alta dureza. De acuerdo con Tsukuma [20] en estos sistemas la dureza es directamente proporcional al contenido de ceria. Por tanto, el resultado obtenido se relaciona tanto con el porcentaje molar de ceria como con la presencia de fase cúbica gracias a la adición de CaO hecho que influye además en el refinamiento del grano.

El tamaño de grano es uno de los principales parámetros que influyen en la dureza de un material: una disminución del tamaño de grano está relacionado con un incremento de la dureza. En un ensayo de indentación las dislocaciones generadas por el indentador son bloqueadas por las fronteras de grano. Al existir mayor número de bordes de grano se produce menor deformación.

5.5.2. Tenacidad

Con el fin de obtener los valores de la tenacidad a la fractura de los materiales se tomó una muestra de cada material y se le realizaron cinco indentaciones con una carga de 30kgf (294.20N) con el fin de generar grietas en cada una de las esquinas de la huella y relacionar su longitud con la medida de tenacidad mediante la fórmula de Niihara [33]. Sin embargo en ninguna de las probetas se generaron grietas lo suficientemente grandes para llevarlo a cabo (figura 5.14).

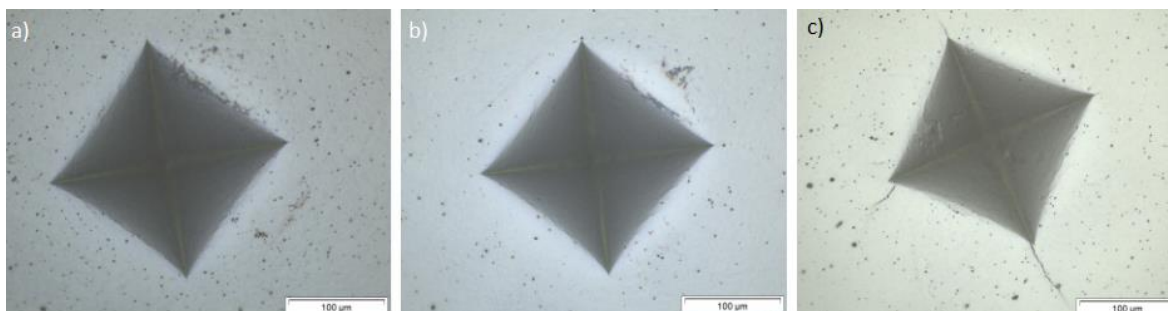


Figura 5.14: Huellas de indentación con carga de 30kgf; a) 10Ce-TZP + 0.5% CaO, 1450°Cx1hr; b) 10Ce-TZP + 0.5% CaO, 1500°Cx2hrs; c) 10Ce-TZP + 2.0% CaO, 1500°Cx2hrs.

Esto demuestra que los 3 materiales poseen una tenacidad que no puede ser medida por el método tradicional de indentación debido a que la transformación que tiene lugar en las esquinas de las huellas no permite que la grieta se extienda. Los sistemas Ce-TZP se caracterizan precisamente por su elevado valor de tenacidad que pueden llegar según algunos autores a valores de $\sim 17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [2]. Sin embargo existe una fuerte discrepancia en los valores máximos. La razón estriba en las diferencias en tamaño de grano, método para generar la grieta inicial y método utilizado para determinar la tenacidad de fractura.

La adición de 0.5 % molar de calcio debe disminuir necesariamente la tenacidad de fractura debido a que se genera un tamaño de grano menor y a que aumenta la cantidad global de estabilizante permaneciendo la estructura tetragonal. El efecto de ambos factores es disminuir la transformabilidad $t-m$ y por tanto la tenacidad. La adición de 2% molar de calcio al parecer genera la formación de una cantidad relativamente pequeña de fase cúbica, la cual tienen menor tenacidad que la zircona tetragonal. Por tanto, se debe esperar una disminución de la transformabilidad y de la tenacidad de fractura, siempre y cuando la fase tetragonal resultante sea la correspondiente al equilibrio. No es descartable sin embargo que la composición de ambas fases no sea exactamente la de equilibrio, con lo cual la transformabilidad dependerá de la composición de la fase tetragonal resultante.

En la figura 5.14 c) la composición 10Ce-TZP + 2.0% CaO se observa la aparición de grietas pequeñas en tres de las cuatro esquinas de la huella al contrario de en la composición 10Ce-TZP + 0.5% CaO.

5.5.3. Transformabilidad

Los resultados del análisis por espectroscopía Raman de las indentaciones de 30kgf (294.2N) que se hicieron a una probeta de cada composición se muestran en las figuras 5.15, 5.16 y 5.17. La escala de valores de volumen de fase monoclinica se muestra del lado derecho de cada imagen siendo el color rojo la cantidad máxima de volumen que podemos encontrar en el área analizada de la huella y el negro la cantidad mínima. El espectro generado por el equipo de un punto con valor máximo de fase monoclinica se muestra en la parte inferior de la imagen.

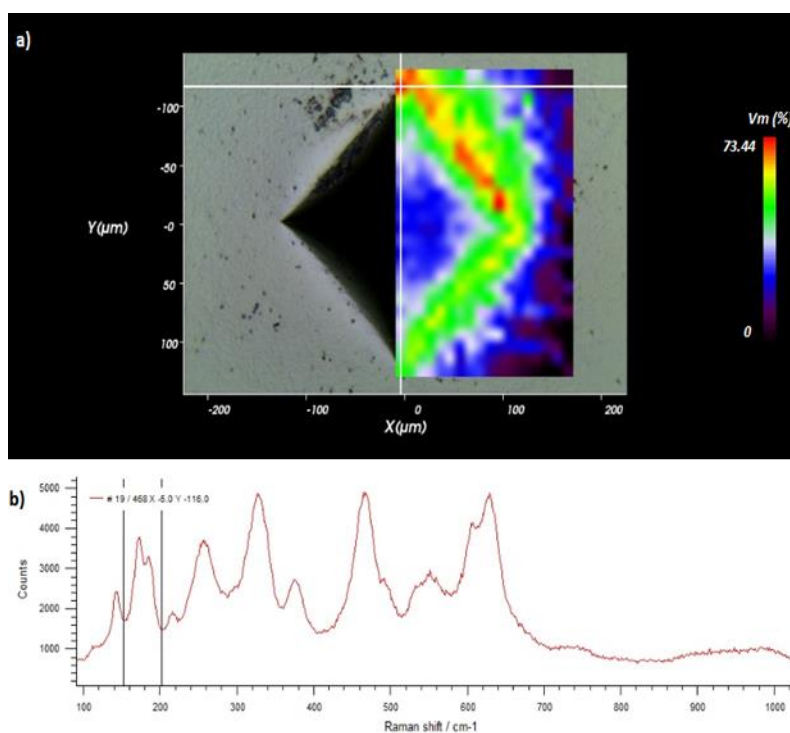


Figura 5.15: a) Mapa de la huella de indentación a 30kgf de muestra 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO sinterizada a 1450°Cx1hr. (Escala: 20 μm). b) Espectro de un pico máximo de fase monoclinica.

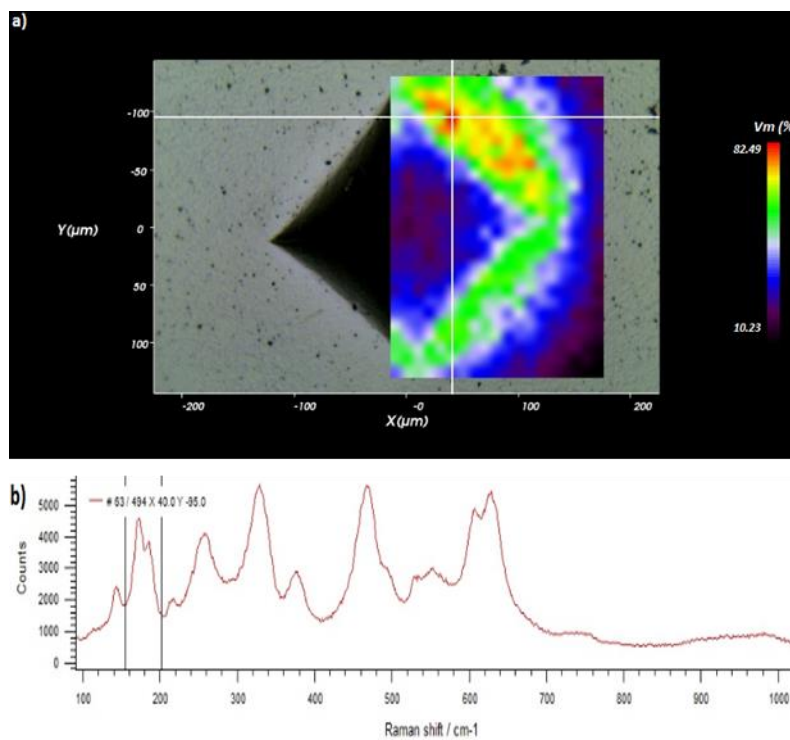


Figura 5.16: a) Mapa de la huella de indentación a 30kgf de muestra 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO sinterizada a 1500°Cx2hrs. (Escala: 20 μm). b) Espectro de un pico máximo de fase monoclinica.

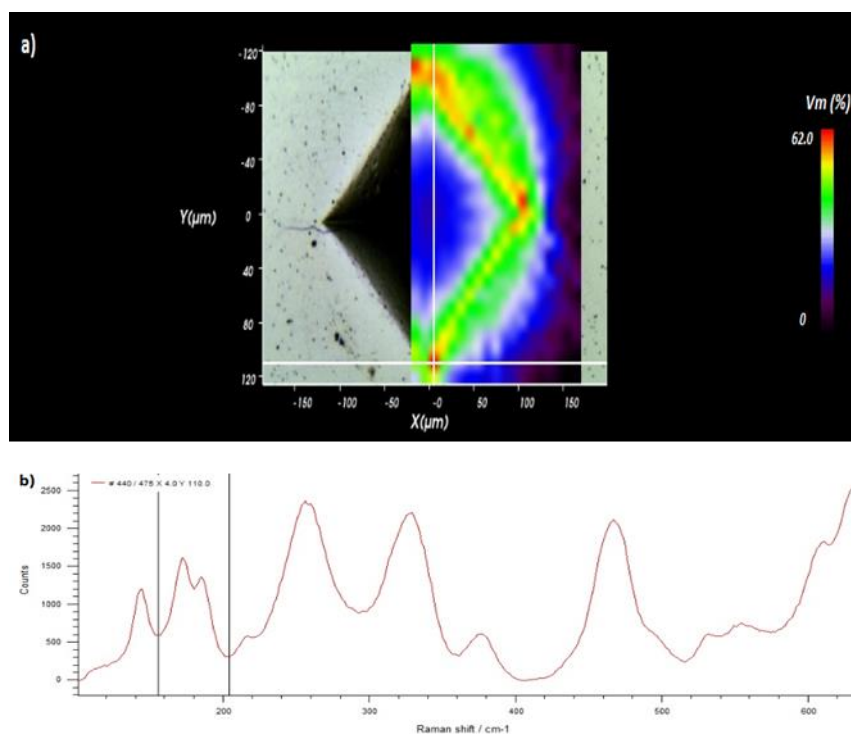


Figura 5.17: a) Mapa de la huella de indentación a 30kgf de muestra 10Ce-TZP + 2.0% mol CaO sinterizada a 1500°Cx2hrs (Escala: 20 μm). b) Espectro de un pico máximo de fase monoclinica.

A través de las figuras 5.15, 5.16 y 5.17 es posible observar que en los puntos más cercanos a la huella de indentación hay mayor cantidad de fase monoclinica. Esto es debido a la transformación $t-m$ activada por la tensión que aplicó el indentador sobre la superficie. Esta tensión es superior en el área circundante que en otros puntos más alejados. Esta transformación conllevó a un aumento de volumen que es posible apreciar en la figura 5.18.

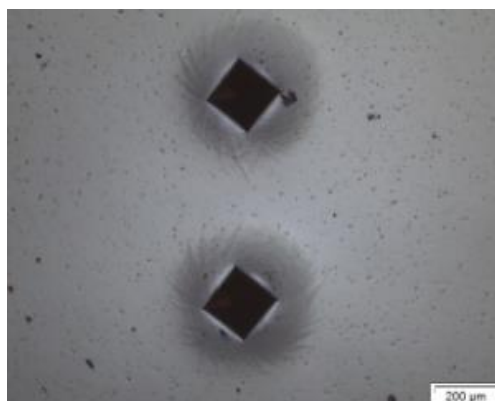


Figura 5.18. Aumento de volumen por acción de la transformación $t-m$ en composición 10Ce-TZP + 0.5% CaO.

Los datos de los puntos de los mapas generados por Raman de las diferentes composiciones se analizaron en Excel y se calculó el volumen de fase monoclinica promedio en la zona de indentación mediante la fórmula de Katagiri [36].

Los resultados se resumen en la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Resultados de volumen de fase monoclinica promedio en el área de la indentación.

Composición	Tratamiento de sinterización	% \bar{V}_m
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1450°C x 1hr.	41±20
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1500°C x 2hrs.	51±15
10Ce-TZP + 2.0% CaO		23±20

La más transformable resultó ser la composición 10Ce-TZP + 0.5% CaO sinterizada a 1500°C por 2 horas. De manera general se esperaba que esta composición fuese más transformable, debido a que la 10Ce-TZP es un material muy transformable y al sólo añadir muy poco porcentaje de CaO se supone que la solución resultante estará todavía plenamente dentro del campo tetragonal.

Al mismo tiempo podemos analizar la influencia del tratamiento de sinterización. El tamaño de grano en la probetas 10Ce-TZP + 0.5% CaO sinterizadas a 1500°C por 2 horas es el mayor, ya que se dejó

crecer por más tiempo durante la sinterización. Teóricamente en los cerámicos Ce-TZP a mayores tamaños de grano la tensión crítica para inducir la transformación *t-m* es más baja que la que se debe aplicar para microestructuras más finas. Esto explica por qué a una misma tensión (294.2N) la probeta sinterizada a 1500°C por 2 horas es más transformable que una probeta de la misma composición con un tratamiento de 1450°C por 1 hora la cual tuvo como resultado un menor tamaño de grano. En la figura 5.19 se relaciona el contenido de CaO con cantidad de fase transformada.

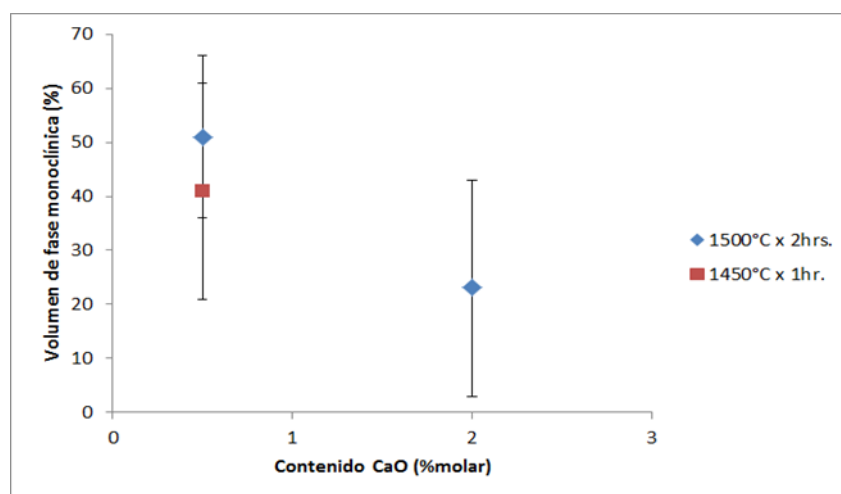


Figura 5.19: Volumen de fase monoclinica en función del contenido de CaO.

5.5.4. Resistencia mecánica

Los resultados obtenidos en el ensayo *B3B* se presentan en la tabla 5.5.

Tabla 5.5: Resultados de resistencia a tracción.

Composición	Tratamiento de sinterización	Máxima resistencia a tracción (MPa)
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1450°C x 1hr.	822 ± 68
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1500°C x 2hrs.	756 ± 96
10Ce-TZP + 2.0% CaO		682 ± 62

La figura 5.20 muestra la relación que existe entre la concentración molar de CaO y la máxima resistencia a tracción de los tres materiales:

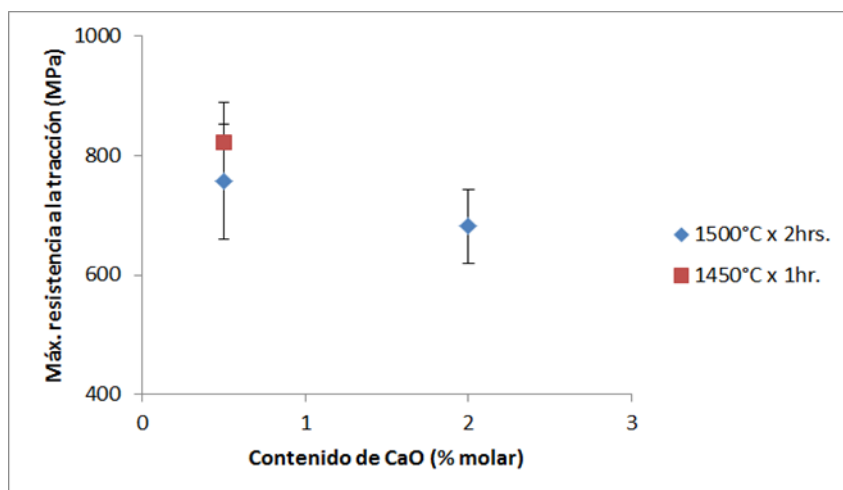


Figura 5.20: Resistencia a tracción en función del contenido de CaO.

La composición 10Ce-TZP + 2% mol CaO, posee la menor talla de grano ($0.64 \mu\text{m}$) y fase cúbica, por este motivo presenta el valor de dureza más alto de los tres materiales. Como se ha visto anteriormente un tamaño de grano grande promueve la transformabilidad del material haciéndolo más tenaz a la fractura. De manera inversa un tamaño de grano pequeño es menos transformable y al mismo tiempo menos tenaz. Las muestras de esta composición al ser las menos tenaces y al contener fase cúbica que es poco tenaz rompen al aplicarles cargas menores durante el ensayo de flexión. Este material es más duro y más frágil.

La composición 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO sinterizada a 1500°C durante 2 horas muestra un comportamiento totalmente opuesto al de la composición analizada anteriormente. Ésta tuvo el valor de dureza más bajo debido su tamaño de grano que es el mayor de todos ($0.96 \mu\text{m}$) y a que no contiene fase cúbica. Como se ha visto, un mayor tamaño de grano hace que el material sea muy transformable. Tener demasiada transformabilidad produce un efecto adverso ya que al sobrepasar el valor crítico de carga para activar la transformación $t-m$ durante el ensayo de flexión los granos tetragonales superficiales se transforman abruptamente en monoclinicos aumentando el volumen y creando por tanto, defectos a partir de los cuales se origina la fractura del material.

Como se muestra en la figura 5.20 la composición 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO sinterizada a 1450°C durante 1 hora se encuentra en el punto medio gracias a su tamaño de grano ($0.78 \mu\text{m}$) situado en el medio del de los otros dos materiales. La tensión crítica para la transformación $t-m$ será mayor que en la probeta con la misma composición pero sinterizada a mayor temperatura por consiguiente es la composición óptima en cuanto a la resistencia. Es decir, menor tamaño de grano y ausencia de fase cúbica implica que la tensión crítica para la transformación $t-m$ que induce la rotura sea mayor.

5.6. Degradación hidrotérmica

La figura 5.21 ilustra los espectros de la superficie pulida de una muestra de cada material obtenidos mediante XRD posteriores a su degradación durante 30 horas a 134°C. Los espectros generados después de 5 horas no son presentados debido a que no tuvo lugar ningún envejecimiento significativo en ninguno de los materiales. Su finalidad consistía únicamente en descartar su degradación en cortos periodos conforme a la norma ISO 13356:2008 [43]. Es decir, todos ellos cumplen con esta norma.

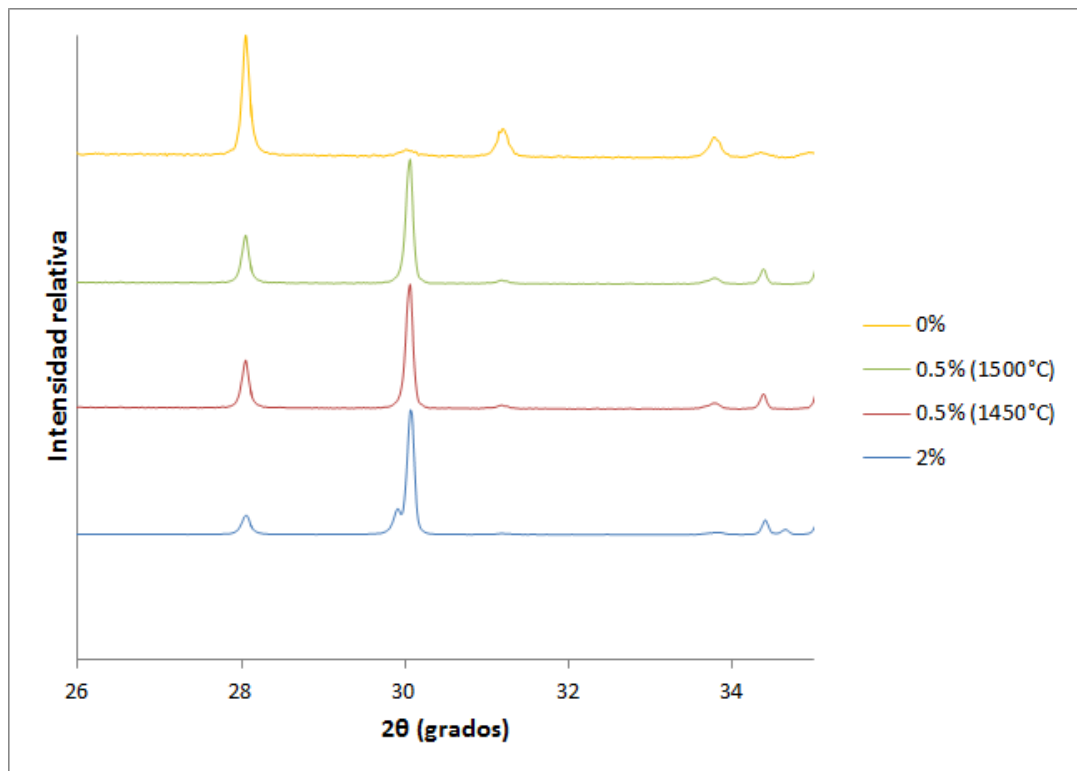


Figura 5.21: Difractogramas obtenidos después de la degradación por 30 horas de las muestras.

En la tabla 5.6 se resumen los resultados obtenidos mediante la técnicas de XRD y micro Raman habiendo utilizado la aproximación de Toraya [41] y Katagiri [36] respectivamente para cuantificar la cantidad de fase monoclinica presente en las muestras.

Tabla 5.6: Resultados de la degradación hidrotérmica por 30 horas.

Composición	Tratamiento de sinterización	% \bar{V}_m (Toraya)	% \bar{V}_m (Katagiri)
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1450°C x 1hr.	36	10±7
10Ce - TZP		95	99±1
10Ce-TZP + 0.5% CaO	1500°C x 2hrs.	42	17±11
10Ce-TZP + 2.0% CaO		19	7±5

Estos resultados muestran que el material menos resistente a la degradación después de la 10Ce-TZP es 10Ce-TZP + 0.5% CaO sinterizado a 1500°C por 2 horas que a su vez coincide con ser el más transformable. Esto va de acuerdo entonces con que un material más transformable es más sensible a la degradación hidrotérmica.

Por otra parte micro Raman es una técnica de análisis local mediante la cual es posible visualizar la presencia y distribución de fase monoclinica en un área determinada. A pesar de que los valores promedio de % V_m obtenidos por Raman que se presentan en la tabla 5.6 varían con respecto a los obtenidos por XRD (debido a las diferentes características de cada técnica) se puede observar que van en el mismo sentido.

Las figuras 5.22 a 5.25 muestran el análisis de la superficie pulida de una muestra de cada material mediante esta técnica.

En cada una de las superficies de las probetas se analizó un área elegida aleatoriamente de 40 x 40 μm para determinar el volumen de fase monoclinica dentro de la misma. Los espectros de cada uno de los puntos que conforman esta área fueron generados individualmente. Se integró el área bajo el pico monoclinico visto en el espectro y así se determinó la cantidad máxima de fase m que puede haber en un punto. La escala de valores se muestra del lado derecho de cada imagen siendo el color rojo la cantidad máxima de volumen de fase monoclinica que podemos encontrar en el área analizada y en negro la cantidad mínima. El espectro generado por el equipo, de un punto con valor máximo se muestra en la parte inferior de la imagen. En cada uno se puede apreciar la presencia del doblete monoclinico.

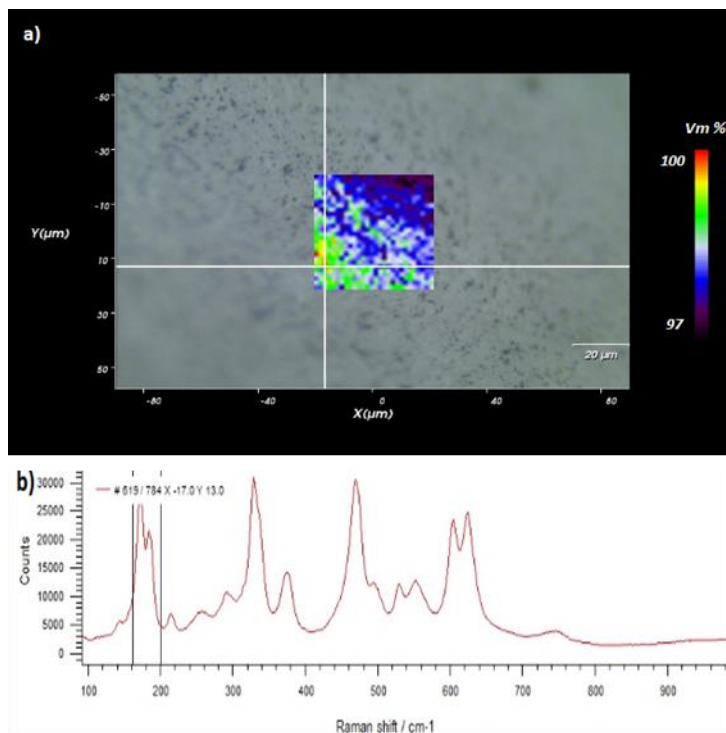


Figura 5.22: Mapa de un área degradada de la muestra 10Ce-TZP sinterizada a 1500°C. b) Espectro de un pico máximo de fase monoclinica.

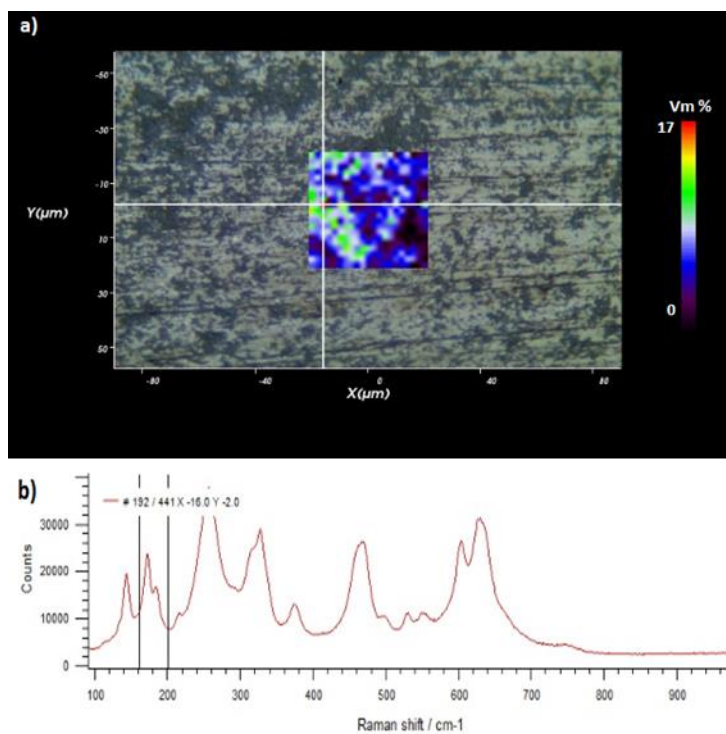


Figura 5.23: Mapa de un área degradada de la muestra 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO sinterizada a 1450°C. (Escala: 20 μm). b) Espectro de un pico máximo de fase monoclinica.

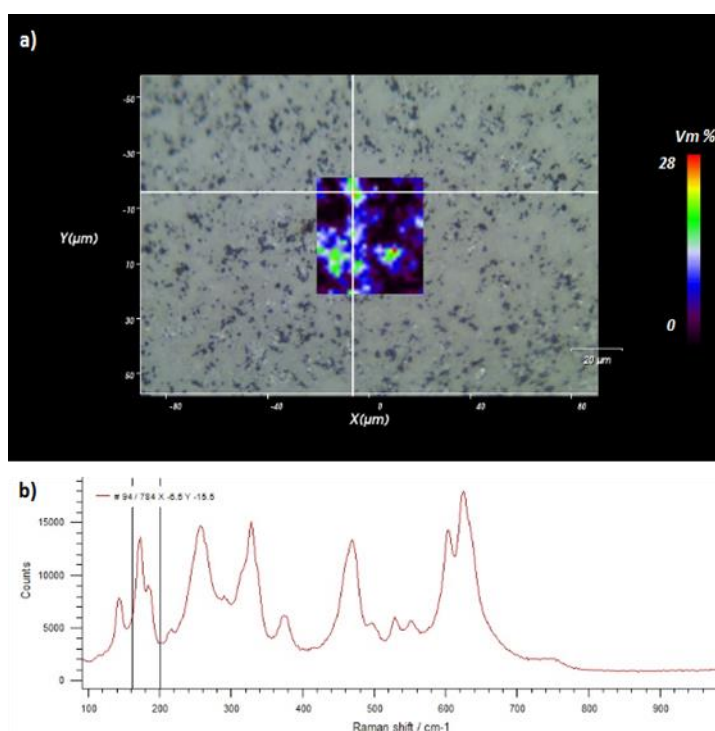


Figura 5.24: Mapa de un área degradada de la muestra 10Ce-TZP + 0.5% mol CaO sinterizada a 1500°C. (Escala: 20 μm). b) Espectro de un pico máximo de fase monoclinica.

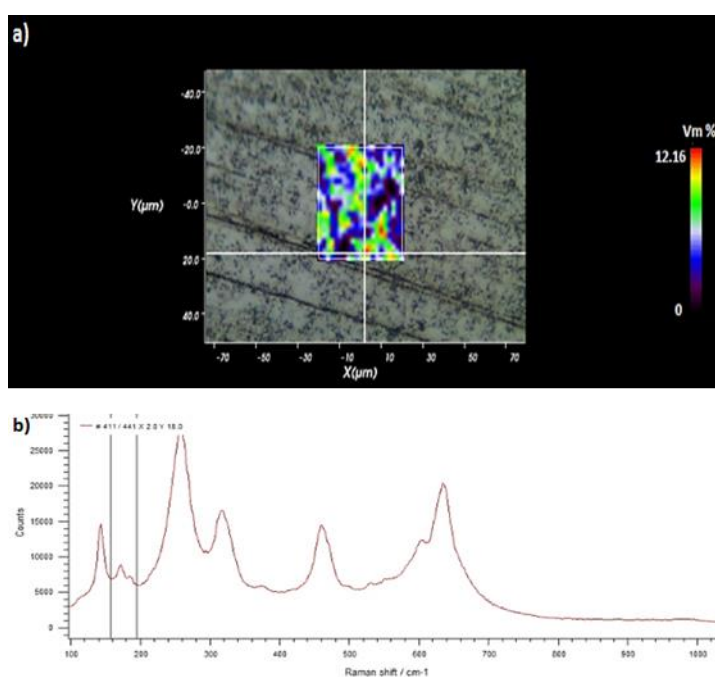


Figura 5.25: a) Mapa de un área degradada de la muestra 10Ce-TZP + 2.0% mol CaO sinterizada a 1500°C. (Escala: 20 μm). b) Espectro de un pico máximo de fase monoclinica.

La escala de colores en las figuras 5.22 a 5.25 nos da una idea acerca de la distribución de la fase monoclinica dentro del área analizada. Es posible observar que hay zonas en donde se concentra mayor cantidad de fase monoclinica que en otras. Los valores locales dependen de distintos factores como son el tamaño de grano o la presencia y cantidad de fase cúbica. Así, en una área donde se incluyan granos de diferente tamaño, un grano más grande se degradará más (porque es más susceptible a la transformación *t-m*) que otro de menor talla. Por ejemplo, para la composición 10Ce-TZP + 2.0% CaO, en un grupo de puntos dentro de una misma área la cantidad de fase monoclinica dependerá de la presencia y cantidad de fase cúbica. Aun encontrándose en la misma área el grado de degradación de estos puntos será distinto dependiendo de cómo se distribuían las fases tetragonal y cúbica a lo largo de la superficie. Esta técnica se limita a proporcionar una ayuda visual sobre la diferencia de degradación que existe en una misma área.

Se espera que al analizar otras áreas diferentes de iguales dimensiones en una misma muestra de cada material, los resultados del valor promedio de $\%V_m$ obtenidos por Raman no deben ser muy distintos a los presentados en la tabla 5.6 dado que se supone la homogeneidad de la composición de los materiales; sin embargo esta hipótesis no se ha podido verificar debido a que este tipo de análisis requiere mayor tiempo.

6. Discusión

Con la finalidad de complementar los resultados obtenidos y llevar a cabo un análisis más profundo sobre el efecto de la concentración de calcia en la cerámica 10Ce-TZP sobre sus propiedades microestructurales, mecánicas y de resistencia a la degradación, los resultados de trabajos anteriores realizados por Turón-Vinas et al. [29] y Tovar [44] son citados en este apartado para alcanzar una idea más global del efecto del óxido de calcio.

Estos resultados pueden ser en cierta medida comparables dado que los materiales fueron desarrollados y caracterizados en condiciones similares. Para fines prácticos, las diferentes composiciones serán designadas de la forma X – Y, en donde X tiene un valor fijo de 10 referente a la concentración molar de ceria e Y varía de acuerdo a la concentración molar de calcia. De manera excepcional, una de las composiciones 10-0.5 se designa con * ya que sus condiciones de sinterización fueron distintas (1450°C durante 1 hora).

La tabla 6.1 resume los valores obtenidos en las cerámicas Ce-ZrO₂ codopadas con CaO estudiadas en este trabajo.

Tabla 6.1: Resultados de las propiedades mecánicas y microestructurales de los materiales.

Compuesto	Densidad (g/cm ³)	Fases	Tamaño de grano (μm)	Dureza Meyers (GPa)	Transformabilidad (% \bar{V}_m en el área de indentación)	Resistencia mecánica (MPa)
10-0 \diamond	5.93±0.03	m	1.99±0.75	6.2±0.1	>80	~450
10-0.5	6.18 ±0.01	t	0.96±0.16	8.7±0.1	51±15	756±96
10-0.5*	6.19 ±0.01	t	0.78±0.11	9.1±0.2	41±20	822±68
10-2	6.10± 0.05	t + c	0.64±0.12	10.1±0.2	23±20	682±62

\diamond Resultados tomados de [29]

Después de la sinterización a 1500°C, la fase monoclínica fue detectada únicamente en la composición 10-0. Esta relativamente alta temperatura de sinterización produjo un sobrecrecimiento de los granos, lo que causó la transformación espontánea inducida durante el enfriamiento debido al bajo contenido de estabilizante. Por este motivo, esta composición en particular fue descartada para algunos análisis. Esta temperatura de sinterización fue usada para poder alcanzar la casi completa densificación de las otras composiciones codopadas con calcia.

Ya desde la composición 10-0.5 se pudo observar la fuerte propiedad estabilizante de la calcia sobre la fase tetragonal y conforme se iba añadiendo, el incremento de la fase cúbica. La adición de CaO produjo la reducción del tamaño de grano. El refinamiento de la microestructura es la principal razón del incremento de la dureza como se observó para la composición 10-2 con menor talla de grano.

En la tabla 6.1 podemos ver que un tratamiento de sinterización con temperatura y tiempo inferiores con respecto a 1500°C y 2 horas, produce una dureza ligeramente mayor debido a la obtención de una menor talla de grano (0.78 μm) en lugar de 0.96 μm para la misma composición 10-0.5.

La evolución de la transformabilidad de la fase tetragonal metaestable frente a la adición de CaO se traduce en una disminución de \overline{V}_m alrededor de la huella de indentación conforme se agrega más estabilizante. La adición de CaO produce mayor estabilización de la fase tetragonal haciendo que la transformación *t-m* se logre con mayor dificultad para la composición 10-0.5. De acuerdo con la tabla 6.1 la composición 10-2 es la menos transformable con un 23% \overline{V}_m ; este resultado era esperado debido a la presencia de fase cúbica (que no se transforma).

Por lo que se puede observar, una menor temperatura y tiempo de sinterización también influyen en la transformabilidad haciendo que ésta disminuya ligeramente. Este resultado se relaciona con el tamaño de grano de la composición 10-0.5 con diferente tratamiento de sinterización en las que se puede observar que un tamaño de grano menor es menos transformable (para 1500°C x 2h 0.96 μm \rightarrow 51% \overline{V}_m , para 1450°C x 1h 0.78 μm \rightarrow 41% \overline{V}_m).

Una mayor transformabilidad normalmente se traduce en una tenacidad a la fractura más alta, sin embargo su análisis en este trabajo es limitado debido a la ausencia o insuficiencia de tamaño de las grietas generadas por la indentaciones Vickers.

Es posible observar que la resistencia a la tracción de los cerámicos 10Ce-ZrO₂ incrementa con la adición de calcia hasta una concentración de 0.5% molar, posteriormente conforme se añade más CaO la resistencia se reduce debido a la presencia de fase cúbica. Este mismo fenómeno fue observado por Turón- Vinas [29] y Tovar [44] en las composiciones de 10-3 (~675 MPa) y 10-4 (~550 MPa) respectivamente en donde se encontró fase cúbica en gran proporción.

Por otro lado, una menor temperatura y tiempo de sinterización tienen una influencia positiva en la resistencia de los materiales al agregar pequeñas cantidades de CaO (<0.5% mol).

Cabe hacer mención de que la porosidad residual de los materiales desarrollados incrementaba conforme se añadía CaO. Este fenómeno fue observado mediante el microscopio óptico en las superficies pulidas de las composiciones 10-0.5 y 10-2, al igual que por Turón-Vinas [29] y Tovar [44] en sus composiciones. Este es un hecho que podría afectar negativamente las propiedades mecánicas de las cerámicas 10Ce-ZrO₂ codopadas con calcia.

Los materiales cerámicos 10Ce-TZP son susceptibles a la *LTD* [45] y se hacen más resistentes conforme se añade ceria (como en el caso de 12Ce-TZP). De manera homóloga al añadir otro estabilizante como la calcia se esperaba que la *LTD* tuviera menor impacto en los materiales como se reflejó en la diferencia de degradación entre las composiciones 10-0.5 y 10-2. La composición 10-0.5 fue la menos resistente a la *LTD* porque su fase tetragonal es poco estable debido a la baja concentración de estabilizante. Este resultado está a su vez relacionado con la transformabilidad de ambas composiciones asociada al tamaño de grano. Como se ha estudiado un tamaño de grano mayor es más susceptible a la degradación como es en el caso de la composición 10-0.5. La distribución del tamaño de grano está además ligado con que la degradación de la superficie de los materiales en una misma zona no fuese homogénea. La presencia de fase cúbica también influyó para que la composición 10-2 fuese más resistente a la *LTD*.

Se observó que también una menor temperatura y tiempo de sinterización tienen una influencia positiva en la resistencia a la *LTD* de los materiales al agregar pequeñas cantidades de CaO (<0.5% mol) lo cual se atribuye al menor crecimiento del grano.

Conclusiones

La adición de 0.5 y 2% molar de CaO reduce eficazmente el tamaño de grano de los cerámicos 10Ce-TZP gracias a su fuerte propiedad estabilizante relacionada con la generación de vacantes de oxígeno que promueve el ion Ca^{2+} . En concordancia con la reducción del tamaño de grano se observó un incremento considerable de la dureza de valores normalmente bajos en la zircona estabilizada con ceria.

El estudio de la tenacidad de los materiales fue limitado debido a que no se generaron grietas suficientemente grandes para ser medidas por el método tradicional después de la indentación, lo que indica que su tenacidad es alta. Sin embargo visualmente se pudo distinguir que a mayor concentración de calcio las grietas que se formaban eran de mayor tamaño, lo que supone una disminución de la tenacidad.

Sobre esta misma línea de estudio, se encontró que la transformabilidad del material base se redujo debido a la adición de CaO que al mismo tiempo favorece la formación de fase cúbica. La fase cúbica hizo al material menos resistente a las tensiones a tracción al ser ésta muy dura, frágil y poco tenaz.

La adición de estabilizante fomentó la estabilización de la fase tetragonal lo que tuvo como consecuencia que el material base se hiciera más resistente a la LTD conforme se añadía calcio.

La diferencia del tratamiento de sinterización a una concentración de 0.5% molar también tuvo influencia en las propiedades microestructurales, mecánicas y de resistencia a la LTD. A una menor temperatura y tiempo de sinterización se consiguió un menor tamaño de grano, se incrementó la dureza y la resistencia a la tracción, y se disminuyó la transformabilidad del material base lo que mejoró la resistencia a la LTD.

En conclusión, la adición de calcio en los cerámicos 10Ce-TZP refina la microestructura y mejora propiedades como dureza y resistencia a la degradación cuando son sinterizados a altas temperaturas. En cambio, la transformación inducida por tensión y la tenacidad se ven reducidas.

A concentraciones molares bajas (<0.5% molar) de CaO se obtienen mejores propiedades a temperaturas inferiores de sinterización.

En realidad las propiedades y el procesamiento óptimos de un material están dictadas por la aplicación funcional a la cual será sometido.

Como alcances a futuro puede estudiarse la influencia de diferentes tratamientos de sinterización y profundizar en el estudio del impacto de la LTD en las concentraciones más interesantes. Así mismo

se propone mejorar el proceso de mezcla y molturación de los polvos para obtener compuestos más homogéneos. La generación del diagrama de fases ternario de este nuevo compuesto es también un punto interesante al que se les puede dar continuidad.

Análisis de impacto medioambiental

Este capítulo tiene como objetivo la determinación de las fuentes que pueden provocar deterioro ambiental durante cada una de las etapas de la realización de este proyecto. Una evaluación del impacto ambiental no fue llevada a cabo previamente a su realización ya que éste se enfoca en el estudio de la elaboración y caracterización de un material y llevarlo a una escala industrial para su producción en grandes volúmenes y explotación futura, se encuentra fuera de su alcance.

Aspectos generales

Impactos en la salud

La presentación de las materias primas para la elaboración de los materiales es en polvo. La inhalación de partículas de polvo a largo plazo puede generar daños en el sistema respiratorio provocando enfermedades relacionadas.

El ruido de las máquinas como la túbula, la tamizadora y la pulidora a pesar de no sobrepasar los decibeles permitidos, sí causa una perturbación de los sentidos al emitir un sonido alto y constante por largos periodos en algunos casos.

En la pulidora se usan suspensiones de diamante que a pesar de que no son absorbidas por la piel no es bueno que se queden atrapadas entre las uñas y después se puedan ingerir. Esto puede causar afectaciones en el organismo.

En el proceso de sinterizado se emiten gases que son tóxicos debido a la calcinación de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas que al ser inhalados pueden ser perjudiciales para la salud. Así mismo, existe el riesgo de quemaduras al manipular material dentro del horno y este mismo riesgo se tiene al manipular el autoclave ya que éste opera con vapor de agua a presión.

Equipos como la prensa para compactar los polvos, el autoclave, la máquina servo-hidráulica para ruptura de discos, el indentador y la pulidora, pueden ocasionar heridas o lesiones si no se manejan correctamente ya que algunos operan a altas presiones o altas velocidades.

Medidas preventivas

Los riesgos para la salud se pueden minimizar e incluso descartar usando el equipo de protección necesario como bata de laboratorio, cubrebocas, guantes de látex, guantes de gamuza y gafas de protección. Además, usar los accesorios de seguridad de los equipos, tener la capacitación necesaria

para saber operarlos y respetar las normas estipuladas en los laboratorios es crucial para reducir los riesgos.

Impactos en el medio ambiente

La preparación de los materiales conlleva a la generación de residuos inherentes al proceso.

La mezcla y compactación de los polvos genera desechos sólidos provenientes de los envases que los contienen, los utensilios para manipularlos y los accesorios desmontables de los equipos. La limpieza de estos provoca que una pequeña porción de partículas de óxido de circonio, cerio y calcio sean vertidas en el drenaje ocasionando la contaminación del agua. De igual forma sustancias como etanol o acetona pueden ser vertidas en pequeñas cantidades de manera accidental.

Otros procesos como el pulido de muestras producen también contaminación del agua. Una cantidad importante de suspensiones de diamante y sílice mezcladas con lubricante es vertida al agua durante el proceso. También la limpieza de los paños implica que cierta cantidad de estos residuos sean arrojados a las tuberías.

La compactación isostática requiere el uso de gran cantidad de aceite que no es recuperable en pequeñas proporciones al quedar impregnado en el papel utilizado para la limpieza de los utensilios, accesorios y el área de trabajo. Este papel no tiene un tratamiento especial y se desecha junto con los residuos no peligrosos.

La sinterización de los materiales genera además cierto impacto negativo en la calidad del aire producto de la emisión de gases contaminantes derivados de la calcinación de sustancias orgánicas que se libera en la atmósfera.

Medidas preventivas

Para evitar la contaminación de cuerpos naturales de agua como, ríos y mares, la canalización de los laboratorios está equipada con filtros en teoría suficientemente finos para captar la mayor cantidad de partículas. Adicionalmente las aguas residuales son tratadas en una planta antes de incorporarse al sistema de drenaje.

Los hornos destinados a los diferentes tratamientos térmicos cuentan con una instalación de filtrado y desviación de gases con la finalidad de evitar la contaminación del entorno.

Existen contenedores clasificados de acuerdo a la naturaleza de los residuos. Las sustancias peligrosas como las inflamables y tóxicas se depositan en contenedores específicos y una empresa especializada se encarga de su manejo y disposición. Otros contenedores de residuos no peligrosos como plástico, vidrio y papel están disponibles también dentro de los laboratorios. Para que esta acción se traduzca

en un impacto positivo para el ambiente es importante depositar los residuos en los contenedores apropiados.

Impacto en los recursos naturales

Los equipos utilizados para la elaboración y caracterización de los materiales consumen energía en mayor o menor medida dependiendo del proceso. El consumo de energía durante la sinterización de los materiales cerámicos es particularmente alto (~220 KWh) con el fin de alcanzar altas temperaturas. Todos los tratamientos en los que se requiera un incremento de temperatura consumen por lo regular mayor cantidad de energía. De igual forma los equipos utilizados para la caracterización como la XRD o el SEM, tienen altos consumos.

Por otro lado hay otros procesos en los que aun si el consumo no es igual de elevado requieren que el equipo permanezca encendido por un periodo prolongado, como en el caso de los ensayos destinados a la LTD, o su procedimiento debe repetirse en numerosas ocasiones, como en el caso del pulido, condiciones que también representan un impacto significativo.

El consumo de agua también fue necesario para la elaboración de los materiales, tanto para la limpieza de accesorios y utensilios como para la preparación de las muestras. Durante el desbaste se usó agua como lubricante. En la etapa de mezclado de polvos, así como en la medición de densidad y durante los ensayos de degradación se utiliza agua destilada que no es posible reciclar.

Medidas preventivas

El consumo de recursos como agua y energía es imprescindible para el desarrollo de los materiales y no es posible evitarlo. Sin embargo es posible tomar acciones para reducir la huella ecológica que esto provoca usando los recursos no de manera restringida pero razonable y consciente. Estas acciones pueden incluir reportar fugas y no dejar los equipos encendidos mientras no estén en funcionamiento.

Impacto en la comunidad y en el espacio urbano

El edificio de investigación donde se hallan laboratorios en los que tuvo lugar este proyecto está situado en un área urbana cercana a un puerto en Sant Adrià de Besós junto a la ciudad de Barcelona. A menos de un kilómetro se ubica un desarrollo industrial cuyo principal objetivo es la generación de recursos energéticos.

La comunidad urbana aledaña tiene conocimiento de las actividades enfocadas en la ciencia e investigación que se llevan a cabo dentro de las instalaciones de la universidad y asumen los riesgos.

Investigadores, estudiantes y docentes, son parte de esta comunidad y son conscientes del impacto que éstas pueden tener en su entorno.

Al ser parte de una urbanización y ubicarse cerca de una zona industrial se asume que la calidad del aire no es del todo buena y que el agua que se vierte en el sistema de drenaje puede estar contaminada en cierta medida por sustancias químicas derivadas de los procesos de transformación.

Medidas preventivas

Formar parte del entorno urbano implica que estas actividades no sean de alto riesgo y no se deban tomar medidas adicionales para la prevención de accidentes.

Evaluación global

A través de la matriz de impacto desarrollada para este proyecto se dedujo que:

Durante la realización del mismo se produjo un impacto negativo en diferentes aspectos al representar un riesgo para la salud, generar residuos, consumir recursos y ser llevado a cabo dentro de una zona urbana. Sin embargo, se determinó que los métodos y procedimientos asociados no representan un peligro mayor para quienes los efectúan ni para quienes se encuentran en el entorno. Sus efectos negativos son limitados en magnitud y alcance debido a la producción en escaso volumen de los materiales y al carácter temporal de la investigación.

Estudio económico

El estudio económico de este trabajo engloba la información sobre los costes de los materiales empleados, la energía eléctrica consumida por los equipos dentro de los laboratorios, las sesiones externas de caracterización en el centro multiescala y la valorización salarial del personal especializado que colaboró en este proyecto.

Esta información se concentra en las tablas siguientes.

MATERIAL	CANTIDAD	COSTO	TOTAL
Daiichi Kigenso CEZ – 10 - 1	120 g	0.12€/g	14.4€
Sigma Aldrich Óxido de Calcio	1 g	1.26€/g	1.26€
Etanol	2 L	45€/L	90€
Agua destilada	3 L	0.60€/L	1.80€
Saint-Gobain coating solutions suspensión de diamante de 30 µm	1 L	128€/L	128€
Saint-Gobain coating solutions suspensión de diamante de 6 µm	1 L	128€/L	128€
Saint-Gobain coating solutions suspensión de diamante de 3 µm	1 L	128€/L	128€
Struers suspensión de sílica coloidal	0.5 L	128€/L	128€
Amplex superabrasives lubricante	0.5 L	40€/L	20€
Acetona	0.5 L	20€/L	10€
SUBTOTAL			649.46€

EQUIPO	TIEMPO DE USO	COSTO	TOTAL
Balanza	5 h	5€/h	25€
Horno de Mufla	2 h	50€/h	100€
Túrbula	72 h	20€/h	1440€
Rotavapor	5 h	25€/h	125€
Estufa	72 h	50€/h	3600€
Tamizadora	1.5 h	8€/h	12€
Prensa hidráulica	12 h	10€/h	120€
Horno de resistencias	40 h	50€/h	2000€
Pulidora	78 h	10€/h	780€
Durómetro	3 h	5€/h	15€
Máquina de flexión biaxial	3 h	30€/h	90€
Horno tubular	24 h	50€/h	1200€
Microscopio óptico	5 h	20€/h	100€
Autoclave	120 h	35€/h	4200€
SUBTOTAL			13,807€

SERVICIO	TIEMPO DE SESIÓN	COSTO	TOTAL
XRD	44 h	37€/h	1630€
SEM	6 h	30€/h	180€
Micro Raman	12 h	15€/h	180€
SUBTOTAL			1,990€

PERSONAL ESPECIALIZADO	TIEMPO	COSTO	TOTAL
Técnico	20h	30€/h	600€
Supervisor	30h	100€/h	3000€
SUBTOTAL			3,600€

TOTAL 20,046.46€

Bibliografía

- [1] Le Coadou, C., *Characterization of yttria-stabilized zirconia foils and development of a brazing process with TA6V for biomedical applications*. 2015, Université Grenoble Alpes. p. 169.
- [2] Hannink, R.H.J., P.M. Kelly, and B.C. Muddle, *Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(3): p. 461-487.
- [3] Souza, R.O.A., et al., *Air-particle abrasion on zirconia ceramic using different protocols: Effects on biaxial flexural strength after cyclic loading, phase transformation and surface topography*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2013. **26**(Supplement C): p. 155-163.
- [4] Kelly, J.R. and I. Denry, *Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview*. Dental Materials, 2008. **24**(3): p. 289-298.
- [5] Tabares, J.A.M., *Cambios microestructurales en 3Y-TZP desbastada y su influencia en la degradación hidrotérmica*. 2010, Universitat Politècnica de Catalunya. p. 278.
- [6] Evans, A.G. and A.H. Heuer, *REVIEW—Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields*. Journal of the American Ceramic Society, 1980. **63**(5-6): p. 241-248.
- [7] Chevalier, J., et al., *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(9): p. 1901-1920
- [8] Gremillard, L., *Bioceramics: from monoliths to composites*. 2009, INSA de Lyon, Université Claude Bernard - Lyon I
- [9] Fornabaio, M., *Composites in the Alumina-Zirconia system: an engineering approach for an effective tailoring of microstructural features and performances*. 2014, Politecnico di Torino - INSA de Lyon. p. 197.
- [10] Li, P., I.W. Chen, and J.E. Penner-Hahn, *Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(1): p. 118-128.
- [11] Li, P., I.W. Chen, and J.E. Penner-Hahn, *Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(5): p. 1281-1288.
- [12] Lange, F.F., *Transformation toughening*. Journal of Materials Science, 1982. **17**(1): p. 225-234.
- [13] Turon-Vinas, M., et al., *Mechanical properties of 12Ce-ZrO₂/3Y-ZrO₂ composites*. Ceramics International, 2015. **41**(10, Part B): p. 14988-14997
- [14] Fischer, J. and B. Stawarczyk, *Compatibility of machined Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite and a veneering ceramic*. Dental Materials, 2007. **23**(12): p. 1500-1505.
- [15] Park, J., *Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications*. 2008: Springer-Verlag New York. 363.
- [16] Cerámicos Available from: <http://www.atcp.com.br/es/productos/caracterizacion-de-materiales/propiedades-materiales/tablas-propiedades/ceramicos.html>.

- [17] Lange, F.F., G.L. Dunlop, and B.I. Davis, *Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO₂-Y₂O₃ Materials at 250°C*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(3): p. 237-240.
- [18] Yoshimura, M., et al., *Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP, in Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering: An Overview of Research in Japan*, S. Sōmiya, Editor. 1989, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 396-398.
- [19] Lilley, E., *Review of low temperature degradation in Y-TZP's*, in *Proceedings of the Symposium on Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics, First Ceramic Science and Technology Congress of The American Ceramic Society R.E.T.a.M.* McNallan, Editor. 1990, American Ceramic Society: Westerville, Ohio. p. 387-407.
- [20] Tsukuma, K. and M. Shimada, *Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP)*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(4): p. 1178-1184.
- [21] Becher, P.F. and M.V. Swain, *Grain-Size-Dependent Transformation Behavior in Polycrystalline Tetragonal Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(3): p. 493-502.
- [22] Sergo, V. and D.R. Clarke, *Deformation Bands in Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia/Alumina: II, Stress-Induced Aging at Room Temperature*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(3): p. 641-644
- [23] Lughì, V. and V. Sergo, *Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry*. Dental Materials. **26**(8): p. 807-820.
- [24] Callister, W., *Materials Science and Engineering: An Introduction, 7th Edition Wiley Plus Set*. 2007: John Wiley & Sons, Limited.
- [25] Sato, T., et al., *Improvement of thermal stability of Yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals by alloying with various oxides*. International Journal of High Technology Ceramics, 1986. **2**(3): p. 167-177.
- [26] Zhigachev, A.O., A.V. Umrikhin, and Y.I. Golovin, *The effect of calcia content on phase composition and mechanical properties of Ca-TZP prepared by high-energy milling of baddeleyite*. Ceramics International, 2015. **41**(10, Part A): p. 13804-13809.
- [27] Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*. 2003: Taylor & Francis.
- [28] Richerson, D., D.W. Richerson, and W.E. Lee, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, Third Edition*. 2005: Taylor & Francis
- [29] M. Turon Viñas, F.Z., J.Vleugels, *Effect of co-doping on ceria-stabilized zirconia*. (in progress), 2017
- [30] Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. 1998: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 529.
- [31] J.M. Manero. *Microscopía electrónica de Barrido. Curso de Caracterización avanzada*. Barcelona: EEBE, 2017.
- [32] Lallemand, S., *Desarrollo y caracterización de un material compuesto (Ce, Y)-TZP/Al₂O₃*. 2014, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, UPC.

- [33] Gubicza, J., A. Juhász, and J. Lendvai, *A new method for hardness determination from depth sensing indentation tests*. Journal of Materials Research, 2011. **11**(12): p. 2964-2967.
- [34] Niihara, K., R. Morena, and D.P.H. Hasselman, *Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*. Journal of Materials Science Letters, 1982. **1**(1): p. 13-16.
- [35] Vandenberghe, P., *Theoretical Aspects*, in *Practical Raman Spectroscopy – An Introduction*. 2013, John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-38.
- [36] G. Katagiri, H.I., A. Ishitani, and T. Masaki, *Direct determination by a Raman microprobe of the transformation zone size in Y_2O_3 containing tetragonal ZrO_2 polycrystals*, in *Advances in Ceramics, Vol. 24: Science and Technology of Zirconia III*. 1988. p. 537-544
- [37] Fett, T., et al., *Simple Expressions for the Evaluation of Stresses in Sphere-Loaded Disks Under Biaxial Flexure*. 2008
- [38] Börger, A., P. Supancic, and R. Danzer, *The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(9): p. 1425-1436.
- [39] Ball-on-3-Balls Test (B3B) – Strength Testing. Available from: <http://www.isfk.at/de/960/#c3391>.
- [40] Chevalier, J., L. Gremillard, and S. Deville, *Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants*. Annual Review of Materials Research, 2007. **37**(1): p. 1-32.
- [41] Toraya, H., M. Yoshimura, and S. Sōmiya, *Quantitative Analysis of Monoclinic-Stabilized Cubic ZrO_2 Systems by X-Ray Diffraction*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(9): p. C-183-C-184.
- [42] Sturges, H.A., *The Choice of a Class Interval*. Journal of the American Statistical Association, 1926. **21**(153): p. 65-66.
- [43] Standards and I.R.I.o. Malaysia, *Implants for Surgery - Ceramic Materials Based on Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia (Y-TZP) (ISO 13356:2008, IDT)*. 2011: Department of Standards Malaysia.
- [44] Tovar, D. *Development of Zirconia Materials Resistant to Degradation through Co-doped Controlling Grain Size*. 2017, Universitat Politècnica de Catalunya (in progress).
- [45] El Attaoui, H., *Influence du Renforcement sur le Comportement en Fatigue Statique et Cyclique des Céramiques Monolithiques de Type Alumine et Zircone*. 2003, INSA de Lyon. p. 142.
- [46] Barry Carter, C. and Grant Norton. *Ceramic Materials. Science and Engineering*. Second Edition. 2013: Springer.
- [47] Sharma, S.C., N.M Gokhale, Dayal, R. and R. Lal, *Synthesis, Microstructure and Mechanical Properties of Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Prepared by Spray Drying Technique*. Bulletin of Materials Science. 2002: Vol. 25, p. 15 -20.

