

# INFLUENCIA DE LA DEGRADACIÓN HIDROTÉRMICA EN LA RESISTENCIA MECÁNICA Y EN EL COMPORTAMIENTO AL DESGASTE DE 3Y-TZP

A. Mestra, F.G. Marro, R. Chintapalli, Zamir de Armas, M. Anglada

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona. Universitat Politècnica de Catalunya. Av. Diagonal 647, 08028, Barcelona, Espanya.  
E-mail: alvaro.mestra@upc.edu

## RESUMEN

En este trabajo se realiza un estudio comparativo de la influencia de la degradación hidrotérmica a baja temperatura de circonita tetragonal estabilizada con el 3% molar de Itria (3Y-TZP) en la resistencia mecánica a flexión y en el comportamiento bajo cargas de indentación esférica. Se presentan resultados de resistencia mecánica a flexión y de indentación esférica monotónica así como de ensayos de rayado en probetas artificialmente degradadas durante diferentes períodos de tiempo. Se pone de manifiesto que la resistencia mecánica a flexión es poco sensible a la degradación; por el contrario, los ensayos superficiales ponen claramente de manifiesto la presencia de degradación en sus etapas iniciales. Se constata la fuerte sensibilidad de la resistencia al desgaste y de la fatiga por contacto a la presencia de degradación hidrotérmica a baja temperatura. Los resultados se analizan en términos de la capa degradada de estructura monoclinica que se forma durante la degradación.

## ABSTRACT

In the present work a comparative study is carried out of the influence of low hydrothermal degradation on the bend strength and in the behaviour under contact loading of zirconia polycrystals stabilised with 3% molar of yttria (3Y-TZP). Results of bend strength by four point loading and monotonic spherical indentation and scratch testing are compared in specimen degraded for different times. It is shown that bending tests are very insensitive to degradation; on the contrary the surface testing methods show clearly the influence of degradation in their initial stages. This has important consequences in their behaviour in contact fatigue and wear behaviour, which it is shown are strongly affected by low temperature degradation. The results are analysed in terms of the monoclinic degraded layer that forms during degradation.

**PALABRAS CLAVE:** Resistencia a flexión, propiedades mecánicas superficiales, degradación hidrotérmica.

## 1. INTRODUCCIÓN

La circonita tetragonal estabilizada con el 3% molar de Itria (3Y-TZP) es una cerámica estructural biocompatible muy utilizada debido a que presenta las mejores propiedades mecánicas de todos los óxidos cerámicos [1]. Su uso se ha extendido en la última década en el campo de la restauración dental, especialmente en implantes y coronas, suscitando mucho interés en el campo odontológico. Sin embargo, es bien conocido que este material en determinadas condiciones es muy sensible a la presencia de agua ya sea en forma líquida o vapor, puesto que ésta puede inducir un cambio de fase de los granos superficiales de circonita desde la estructura tetragonal metaestable (t) a la estructura monoclinica (m) [2]. Esta transformación, conocida también como degradación hidrotérmica a

baja temperatura (LTD), se inicia en la superficie e induce también micro-grietas inter-granulares debido al cambio de volumen que acompaña a la transformación de fase [3]. Este fenómeno es muy acusado a temperaturas en el rango entre 100 °C y 300 C, pero existen diversos estudios que presentan pruebas irrefutables de su existencia a la temperatura corporal en implantes ortopédicos de prótesis de cadera de 3Y-TZP que fueron extraídos después de varios años in vivo. Recientemente, algunas publicaciones dedicadas a la circonita dental destacan la necesidad de tener en cuenta la posibilidad de que pueda ocurrir LTD en 3Y-TZP si la microestructura obtenida después del procesamiento no es la adecuada [4].

Para evaluar la resistencia a la LTD se ha utilizado la caída en la resistencia mecánica a flexión provocada por

el daño superficial generado por la transformación t-m. En nuestro grupo de investigación Marro y colaboradores [5] han puesto de manifiesto que la caída en la resistencia mecánica a flexión es poco sensible a LTD puesto que las grietas generadas por este fenómeno son mayoritariamente paralelas a la superficie y están contenidas en una capa superficial de espesor relativamente pequeño con respecto a las dimensiones del tamaño de grieta crítica en el material no degradado [6]. Otros trabajos del grupo han evaluado la resistencia al contacto de 3Y-TZP utilizando indentación esférica monotónica y cíclica [7] y, también se han realizado previamente ensayos de rayado y desgaste [8].

Por ello, el objetivo del presente trabajo es analizar los resultados de cada uno de los estudios descritos anteriormente y determinar qué tipo de ensayos mecánicos son los más idóneos para revelar el fenómeno de LTD en 3Y-TZP.

## 2. MATERIAL

El material utilizado ha sido polvo comercial de 3Y-TZP, de Tosoh Corp. El polvo ha sido compactado en frío en un molde cilíndrico aplicando una presión isostática de 200 MPa durante 3 minutos. Posteriormente se sinteriza a una temperatura de 1450 °C durante 2 horas obteniéndose una barra cilíndrica de 8 mm de diámetro y 65 mm de longitud.

Para los ensayos de indentación esférica, rayado y desgaste, la barra es cortada en discos de aproximadamente 2 mm de espesor utilizando un disco de corte de diamante. Posteriormente, los discos son desbastados y pulidos. A este material se le ha denominado AS. Su microestructura y propiedades mecánicas han sido reportadas en otros trabajos [6, 9]. El tamaño de grano medio es de 0.3  $\mu\text{m}$  y la dureza HV1 es de 12.5 GPa.

## 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1. Resistencia mecánica a flexión

La resistencia mecánica a flexión de las barras ha sido evaluada a temperatura ambiente utilizando flexión en cuatro puntos en una máquina universal de ensayos INSTRON 8562. Las distancias entre los apoyos inferior y superior utilizadas han sido 60 mm y 30 mm, respectivamente. Para esta configuración, el volumen efectivo y el área efectiva [10] es de  $V_{\text{eff}} = 30 \text{ mm}^3$  y,  $S_{\text{eff}} = 96 \text{ mm}^2$ . La velocidad de carga utilizada ha sido de 200 N/s en todos los ensayos. Los resultados se han analizado aplicando la estadística de Weibull teniendo en cuenta las directrices marcadas en por las normas ASTM C1161 [11] y ASTM C1683 [12].

### 3.2. Indentación esférica

La respuesta a las fuerzas de contacto por indentación esférica se ha evaluado, tanto para cargas monotónicas como cíclicas, utilizando una máquina universal de ensayos INSTRON 8511 con indentadores de bolas de

carburo de wolframio de 2.5 mm de diámetro. El rango de carga evaluado ha sido entre 500 N y 3000 N, con escalones de 100 N y una velocidad de carga de 20 N/s. Después de los ensayos monotónicos, las muestras han sido analizadas utilizando un microscopio de barrido láser confocal OLYMPUS LEXT 3000 con el objetivo de detectar la presencia de la huella residual y/o grietas anillo. El criterio utilizado para la determinación de la carga crítica ha sido la aparición de la grieta anillo alrededor de la huella.

Los ensayos cíclicos han sido realizados teniendo en cuenta las cargas críticas obtenidas en los ensayos monotónicos para un rango de ciclos entre 10 y  $10^6$ . Se ha utilizado una frecuencia de 15 Hz y una relación de cargas de  $R = 0.1$ .

### 3.3. Rayado

Los ensayos de rayado se llevaron a cabo con un indentador cónico de diamante con un radio de 200  $\mu\text{m}$  en una máquina de rayado CSM-REVETEST. Se ha utilizado el procedimiento de carga incremental desde 20 N hasta 130 N sobre una distancia de 6 mm y una velocidad de rayado de 6 mm/min. La profundidad de la huella y el volumen eliminado se han determinado utilizando un microscopio interferométrico VEECO WYKO NT9300. Los mecanismos de daño y deformación se han observado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

### 3.4. Desgaste

Los ensayos de desgaste se han realizado en un tribómetro TRM1000 (WAZAU) utilizando la configuración de bola sobre disco. Las condiciones del ensayo han sido: 25 °C, 50% de humedad relativa y deslizamiento lineal. La distancia de deslizamiento total ha variado entre 5 y 20 m, utilizando una carga de 30 N y bolas de 3Y-TZP.

### 3.5. Degradación hidrotérmica a baja temperatura

La degradación hidrotérmica a baja temperatura de las muestras se ha llevado a cabo en autoclave a 131 °C y 2 bar de presión durante periodos de 10, 30, 60, 100 y 200 horas. A este material se le ha denominado: 10H, 30H, 60H, 100H y 200H.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Resistencia mecánica a flexión

En la figura 1 se representa la probabilidad de rotura de las probetas de flexión tanto de AS como de 30H, 100H y 200H. Para cada material se ha ajustado la función de distribución de Weibull y los resultados se muestran en la tabla 1.

Como se muestra en la tabla 1, en las muestras 30H la resistencia mecánica a flexión disminuye alrededor de un 6%. En el caso de 100H, un 8% y finalmente para

200H, un 14%. Además, se observa que la dispersión en los datos de resistencia a flexión disminuye con el tiempo de degradación, lo que sugiere una distribución del tamaño de defecto medio más uniforme. El módulo de Weibull para las muestras AS es de  $m = 11.6$ , el cual es un valor habitual para 3Y-TZP con un tamaño de grano de alrededor de  $0.3 \mu\text{m}$ . Para 30H, es muy similar ( $m = 12.8$ ), mientras que para 100H y 200H el módulo de Weibull se incrementa hasta valores de 19.5 y 19.8, respectivamente. Esto también se pone de manifiesto por la menor dispersión de los resultados. Estos cambios en  $m$  se visualizan en la figura 1 con el cambio de pendiente mayor a medida que aumenta el tiempo de degradación.

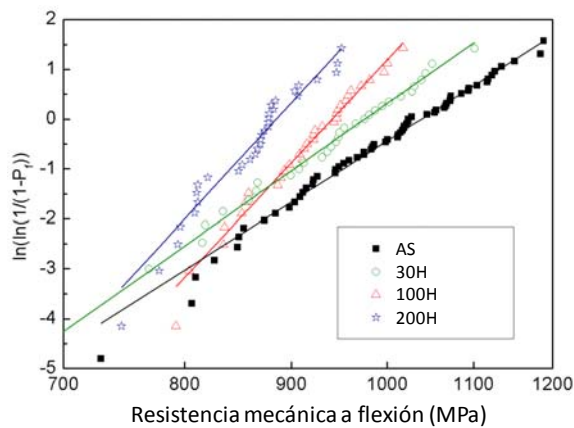


Figura 1. Representación de Weibull para la probabilidad de rotura de la resistencia mecánica a flexión [5].

Tabla 1. Resultados del análisis de Weibull [5].

Muestra	$\sigma_0$ (MPa)	$m$	$\sigma_{prom}$ (MPa)
AS	1039	11.6	$995 \pm 99$
30H	976	12.8	$937 \pm 91$
100H	941	19.5	$916 \pm 56$
60H	885	19.8	$862 \pm 50$

La explicación de este comportamiento está relacionada con la influencia que tiene LTD en la población de defectos responsables de la rotura. Aunque LTD induce una capa superficial monoclinica con microgietas, todas ellas se limitan al espesor de la capa degradada ya que el material base es mucho más tenaz, y por tanto, el espesor es el que determina el aumento del módulo de Weibull [5]. Si los defectos naturales presentes conectados con la superficie son más profundos que la capa superficial degradada, en los tiempos cortos de envejecimiento la resistencia vendrá determinada por la distribución de estos defectos. Para largos tiempos de degradación, el vapor de agua influye sobre el frente de grieta de las grietas superficiales aumentando la resistencia a su propagación bajo tensión aplicada. El tiempo necesario para que suceda el efecto descrito anteriormente depende de la transformabilidad del material. En 3Y-TZP con grano promedio de  $0.3 \mu\text{m}$ ,

este tiempo es de aproximadamente 50 horas, pero se reduce drásticamente cuando el tamaño de grano es mayor [13]. En el caso de que la grieta responsable de la rotura no sea superficial, la rotura deja de ser controlada por la capa superficial cuando su espesor es mayor al 45% de la profundidad del defecto crítico del material en su condición inicial.

#### 4.2. Indentación esférica

El primer daño observado en indentación monotónica es la huella producto de la deformación residual en la muestra y seguidamente, la formación de la grieta anillo alrededor de la huella. A medida que el nivel de carga aumenta, la grieta anillo progresa hacia el interior formando grietas tipo cono tal y como se muestra en la figura 2.

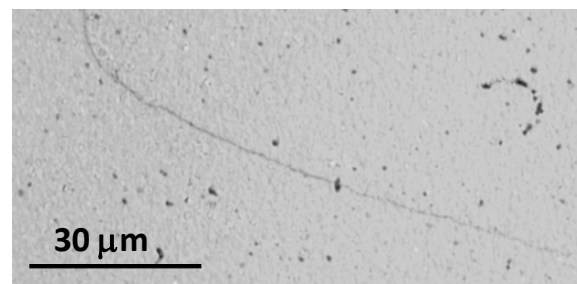


Figura 2. Ejemplo de grieta como observada en la sección transversal del materia AS [7].

La carga crítica de contacto monotónica  $P_c$ , y su correspondiente presión crítica de contacto  $p_{oc}$ , para la aparición de la grieta anillo en cada una de las muestras estudiadas se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Carga crítica y presión crítica para la aparición de grietas circulares en indentación monotónica [7].

Muestra	$P_c$ (N)	$p_{oc}$ (N)	$P_{fc}$ (N)
AS	3000	12.2	1500
10H	2300	10.6	1150
30H	1800	9.9	900
60H	1500	8.9	750

Para evaluar el contacto cíclico se ha utilizado una carga equivalente al 50% de la carga crítica monotónica  $P_{fc}$ , tal y como se muestra en la tabla 2. Los resultados se muestran de forma esquemática en la figura 3, en la que se demuestra que el material es sensible a fatiga por cargas de contacto.

Se observa que bajo cargas cíclicas las grietas anillo aparecen a cargas inferiores a la carga crítica monotónica y se hacen más evidentes a medida que aumenta el número de ciclos. Se muestra también que el número de ciclos para la aparición de daño depende del tiempo de LTD. Así, 30H y 60H ofrecen una resistencia mucho menor que AS, puesto que este último no revela daños hasta un número de ciclos de por lo menos dos

órdenes de magnitud mayor que las muestras sometidas a degradación.

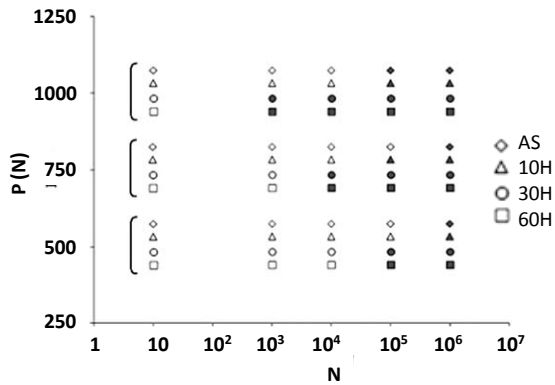


Figura 3. Carga  $P$  vs número de ciclos  $N$ . Los símbolos oscuros y claros indican la presencia o ausencia de grietas anillo respectivamente [7].

Además, se ha observado también que después de  $10^4$  ciclos, las huellas residuales aparecen en todas las condiciones. Para un número de ciclos mayor, se observan dos regiones: una zona anular más rugosa y, una zona central con menor rugosidad. En la figura 4 se muestran las huellas obtenidas para todos los materiales después de  $10^5$  ciclos.

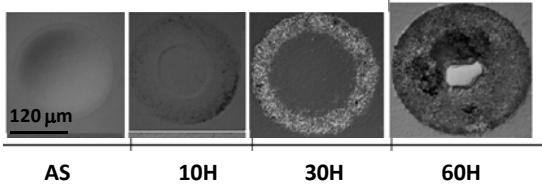


Figura 4. Evolución de las huellas residuales y daño en función del tiempo de degradación para  $10^5$  ciclos [7].

En la capa superficial degradada se producen microgrietas que favorecen la nucleación de la grieta anillo [6]. Esta es la razón por la cual la grieta anillo aparece antes en las muestras degradadas. De hecho, este efecto es mayor a medida que aumenta el tiempo de degradación y, no sólo afecta a la superficie sino que también en la dirección de la profundidad.

El mecanismo de daño en las muestras degradadas que tiene lugar una vez aparece la grieta circular, es el desconche de los granos de la zona anular cercana al radio de contacto. Le sigue el desconche de toda la zona anular y finalmente el mecanismo de fractura por capas progresas en toda la superficie de contacto.

En AS, el desconche de los granos en la zona anular aparece para  $10^5$  ciclos. En este material la susceptibilidad al daño viene marcada por la transformación t-m que tiene lugar durante el proceso

de indentación cíclica ya que no existe la región de micro-agrietamiento producida por la LTD.

#### 4.3. Rayado

En la figura 5 se muestra a título de ejemplo las micrografías SEM de tres probetas después de un ensayo de rayado. Como se aprecia en la figura, el daño predominante en AS y 10H es la deformación plástica mientras que en 60H se detecta también desconche. Además, en AS y 10H se observan también “conformal cracks” mientras que en 60H este tipo de grietas no se observa.

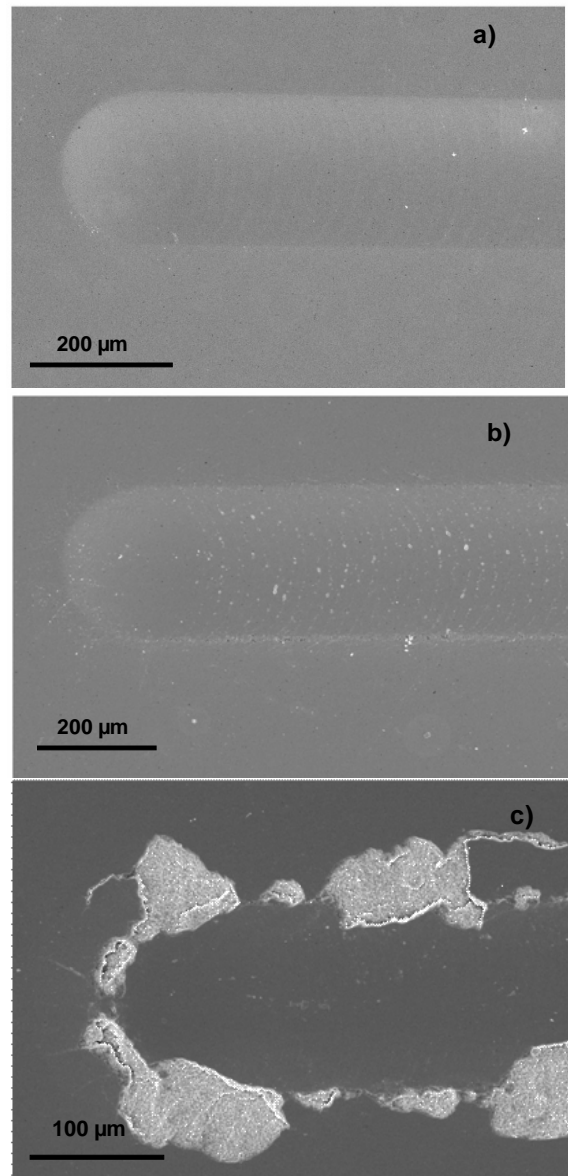


Figura 5. Micrografías SEM de la huella de rayado. a) AS; b) 10H; c) 60H. Carga: 100-130 N [8].

#### 4.4. Desgaste

En la figura 6 se presentan a título de ejemplo los tipos de daño presentes en AS, 10H y 60H. Las micrografías

han sido tomadas en la parte externa de la huella de desgaste. Como se aprecia en la figura, el tipo de daño predominante en AS y 10H es deformación plástica. Las zonas marcadas en la figura muestran microagrietamiento en AS y 10H debido a la transformación de fase activada por el esfuerzo aplicado [14]. En 60H la flecha señala el desconche de material hacia el centro de la huella de desgaste. La deformación plástica también está presente.

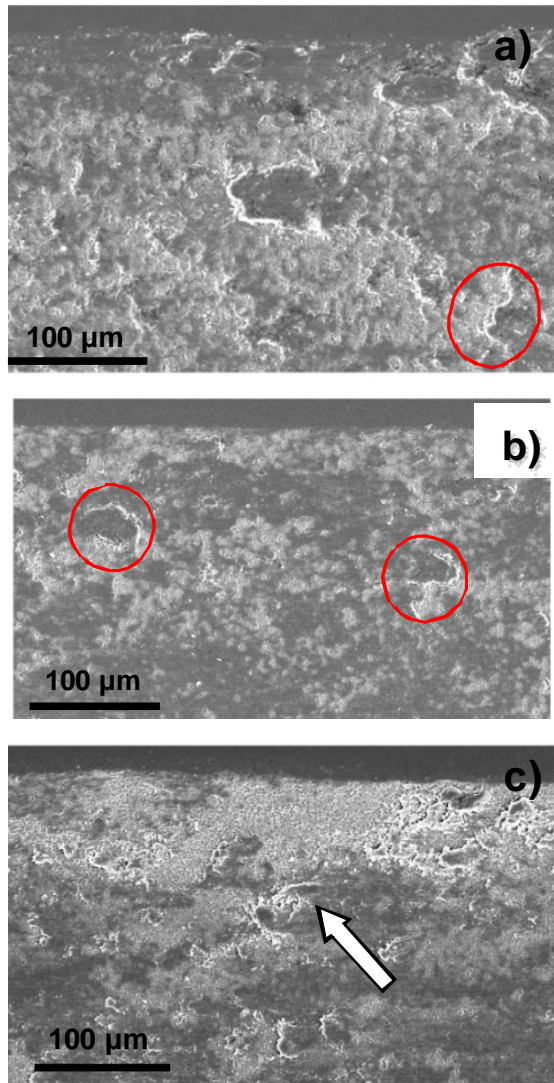


Figura 6. Micrografías SEM de la huella de desgaste. a) AS; b) 10H; c) 60H. Carga: 30 N. Distancia: 20 m [8].

La tasa de desgaste también cambia en función del tiempo de degradación. Así, el efecto de la degradación en 60H es el más drástico ya que la tasa de desgaste se encuentra en el régimen severo [8]. Esto sugiere que la capa es eliminada a medida que aumenta la distancia recorrida, por lo que la tasa de desgaste pasa a régimen medio. Por el contrario, en el caso de 10H la influencia de LTD no está clara ya que parece aumentar la resistencia con el deslizamiento desde el inicio. La razón puede estar en que el espesor de capa degradada es sólo de 1 µm y las tensiones residuales de

compresión generadas en la superficie todavía no han sido relajadas por el agrietamiento [6]. Además a tiempos cortos de degradación, la capa degradada no es homogénea pudiendo coexistir regiones transformadas y no transformadas. Este punto es necesario estudiarlo con mayor detalle.

## 5. CONCLUSIONES

Se ha analizado en 3Y-TZP la influencia de LTD en la resistencia mecánica a flexión, la resistencia a indentación esférica bajo cargas monotónicas y cíclicas así como el comportamiento al rayado y desgaste.

El efecto de LTD durante 30 horas es poco significativo en la resistencia mecánica a flexión. Para cuantificar dichos cambios, se hace necesario un gran número de probetas y tiempos de degradación superiores a 100 horas. Este hecho hace poco recomendable utilizar esta metodología para evaluar la incidencia de la capa degradada.

Por el contrario, las técnicas de contacto como la indentación esférica y el ensayo de rayado son ensayos mucho más adecuadas y sensibles a la presencia de cambios en propiedades mecánicas superficiales inducidos por LTD.

El deterioro inducido por LTD se pone muy claramente de manifiesto y tiene importantes repercusiones en el desgaste y la fatiga por contacto.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación del gobierno de España la financiación de los trabajos mediante el proyecto MAT 2008-03398. De la misma forma agradecen a la Generalitat de Catalunya su financiación como grupo consolidado de investigación (2009 SGR01285).

## REFERENCIAS

- [1] Green, J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V., *Transformation Toughening of Ceramics*, CRC Press Inc., Florida, 1989.
- [2] Koyabashi, K., Kuwajima, H., Masaki, T., *Phase change and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte after ageing*. Solid State Ion. Vol. 3(4), 1980, p. 489-493.
- [3] Gaillard, Y., Jimenez-Piqué, E., Soldera, F., Mücklich, F., Anglada, M., *Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by nanoindentation*. Acta Materialia, 56, 2008, p. 4206-4216.
- [4] Chevalier, J., Gremillard, L., Deville, S., *Low-temperature degradation of zirconia and*

*implications for biomedical implants*, Annu. Rev. Mater. Res. 37, 2007, p. 1-32.

- [5] Marro, F. G., Mestra, A., Anglada, M., *Estadística de la rotura de circona dopada con itria sometida a degradación hidrotérmica*, XII Congreso de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Aranzázu-Guipúzcoa, 2010.
- [6] Gaillard, Y., Anglada, M., Jimenez-Pique, E., *Nanoindentation of yttria-doped zirconia, Effect of crystallographic structure on deformation mechanisms*. J. Mater. Res., 24, 2009, p. 719-727.
- [7] De Armas Sancho, Z., Jiménez-Piqué, E., Mestra, A., Anglada, M., *Contact damage in artificially aged 3Y-TZP*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 5, 2009, 012013.
- [8] Chintapalli, R., Valle, J., Mestra, A., Anglada, M., *Influence of hydrothermal degradation on wear behaviour of Zirconia tetragonal polycrystals doped with 3% molar of yttria*, XXVI Encuentro del Grupo Español de Fractura, Santander, 2009.
- [9] Feder, A., Anglada, M., *Low-temperature ageing degradation of 2.5Y-TZP heat treated at 1650 °C*. J. Eur. Ceram. Soc., 25, 2005, p. 3117.
- [10] Quinn, G., *Weibull effective volumes and surfaces for cylindrical rods loaded in flexure*. J. Am. Ceram. Soc., 86, 2003, p. 475-79.
- [11] ASTM C1161, *Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature*, ASTM International, 15.01, 2008, p. 1-15.
- [12] ASTM C1683, *Standard practice for size scaling of tensile strengths using Weibull statistics for advanced ceramics*, ASTM International, 15.01, 2010, p. 1-17.
- [13] Marro, F. G., Anglada, M., *Strengthening of Vickers indented 3Y-TZP by hydrothermal ageing*, J. Eur. Ceram. Soc., 32 (2), 2012, p. 317-324.
- [14] Basu, B., Vleugels, J., Omer, V. D. B., *Microstructure–toughness–wear relationship of tetragonal zirconia ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2004, p. 2031–2040