



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



# DISEÑO Y DESARROLLO DE BIOCERÁMICAS BASE CIRCONA OBTENIDAS MEDIANTE TECNOLOGÍA DE MICROONDAS

TESIS DOCTORAL

Lorena Gil Flores

Directoras: Prof. M<sup>a</sup> Dolores Salvador Moya  
Dra. Amparo Borrell Tomás

Enero 2020



*“No basta con saber  
también hay que aplicar.  
No basta con querer  
también hay que actuar”.*

J. W. Goethe



*A mi familia.*  
*A Elías y nuestro gato Lenin.*



# Agradecimientos

Me gustaría empezar expresando mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que, de una manera u otra, han colaborado en esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, agradecer a mis directoras de tesis, la Prof. M<sup>a</sup>. Dolores Salvador Moya y Dra Amparo Borrell Tomás, por haberme brindado la oportunidad de realizar esta tesis doctoral bajo su supervisión, por guiarme en todo momento durante estos tres años con sus conocimientos, tiempo y dedicación.

A la Generalitat Valenciana, por la concesión del proyecto PROMETEO para grupos de excelencia (PROMETEO/2016/040), del cual ha sido financiado mi contrato predoctoral para la realización de esta Tesis Doctoral.

Al Instituto de Tecnología de Materiales, ITM, por permitir el desarrollo de este trabajo en sus instalaciones.

Al Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas, ITACA, en especial, al área de Microondas, DiMaS, por poner a mi disposición sus equipos y sus conocimientos. Me gustaría extender mis agradecimientos a Alba Dalmau y Javier Navarro del Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM)

---

por su ayuda en los ensayos de tribología, puesto que sin ellos no hubiera sido posible.

Me gustaría también dar un especial agradecimiento al Departamento de Ingeniería “Enzo Ferrari” (DIEF) de Módena, en particular a la profesora Cristina Leonelli y su grupo de investigación, por permitirme hacer una estancia de tres meses en Italia para llevar a cabo la sinterización a 5.8GHz.

Al Servicio de Microscopia Electrónica (SME) de la Universidad Politècnica de Valencia así como del servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia, por el apoyo técnico prestado en la realización de las medidas oportunas que han hecho posible este trabajo.

A mi compañera y amiga Lucía, gracias a ella el trabajo del día a día ha sido más ameno. Empezamos esta etapa de nuestra vida juntas y sin ella no hubiera sido lo mismo. A René, que aunque apareció en la recta final de este proyecto, ha sido también un gran apoyo. A Emilio y Pablo por toda la ayuda y experiencia proporcionada, de los que he aprendido muchísimo.

Por último, y no menos importante, dar las gracias a mis padres Ana María y Francisco por apoyarme en todas mis decisiones y que sin su esfuerzo no hubiera sido posible; a mi hermana Ana por estar a mi lado siempre de manera incondicional. Por supuesto, agradecer de todo corazón a Elías el no haberme soltado de la mano durante el arduo camino, especialmente, en los momentos de flaqueza. A nuestro gato Lenin, quién me ha acompañado en mis noches en vela y en los momentos más difíciles.

A todos vosotros muchas gracias.

# Resumen

Las cerámicas son cada vez más utilizadas como materiales estructurales con aplicaciones biomédicas debido a sus propiedades mecánicas, biocompatibilidad, características estéticas y durabilidad. En concreto, los compuestos a base de óxido de circonio se utilizan comúnmente para desarrollar restauraciones sin metal en implantes dentales. La consolidación de las cerámicas suele realizarse a través de polvos mediante procesos que requieren de mucha energía, ya que se necesitan largos tiempos de procesado y altas temperaturas (mayores de 1000°C). Nuevas investigaciones se están desarrollando en este campo para reducir tanto el consumo energético como el tiempo del procesado de polvos cerámicos. Una de las técnicas más prometedoras en cuanto a la sinterización de cerámicas es la tecnología de calentamiento rápido por microondas.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es la obtención de compuestos circona-alúmina con densidades próximas a las teóricas mediante una técnica de sinterización no convencional, conocida como tecnología de microondas. Concretamente, los materiales que se van a estudiar en este trabajo son: 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 3Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ATZ). Tras su sinterización, los materiales son caracterizados con el fin de determinar si las propiedades finales cumplen con los requisitos mecánicos para sus aplicaciones finales, ortopedia y/o dentales. Además, se ha estudiado la resistencia al desgaste de los composites sinterizados

---

para comprobar su durabilidad. Finalmente, se ha investigado la degradación hidrotermal a baja temperatura, cuyo proceso consiste en la transformación de fase espontánea de la circona, dando lugar a un envejecimiento del material.

Los resultados de este trabajo indican que los composites circona-alúmina pueden ser consolidados mediante la tecnología de microondas, obteniéndose materiales con propiedades mecánicas comparables a los obtenidos mediante métodos convencionales, pero con una reducción en el tiempo de procesado del 90 %. Por otro lado, la resistencia al desgaste de dichos composites también es del mismo orden de magnitud para ambas técnicas de sinterización. Respecto a la degradación hidrotermal a baja temperatura, los resultados obtenidos sugieren que las muestras consolidadas mediante microondas tienen una mayor resistencia a la degradación (para el composite 3Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mientras que para el composite el 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no se observa un envejecimiento significativo para ninguna de las muestras. Esto es consecuencia de la adición de la ceria como estabilizador de fase tetragonal de la circona, aumentando la resistencia de la degradación hidrotermal a baja temperatura.

En resumen, la sinterización por microondas ha demostrado ser una alternativa excepcional para la sinterización de composites circona-alúmina, debido a la microestructura obtenida y a las excepcionales propiedades mecánicas de los materiales resultantes. Además, esta tecnología requiere temperaturas de sinterización y tiempos de permanencia más bajos que la sinterización convencional, lo que conlleva una reducción de los costes energéticos y de los tiempos de procesamiento y, en consecuencia, la técnica de calentamiento por microondas tiene un menor impacto medioambiental.

# Resum

Les ceràmiques són cada vegada més utilitzades com a materials estructurals amb aplicacions biomèdiques a causa de les seues propietats mecàniques, biocompatibilitat, característiques estètiques i durabilitat. En concret, els compostos a base d'òxid de zirconi s'utilitzen comunament per a desenvolupar restauracions sense metall i implants dentals. La consolidació de les ceràmiques sol realitzar-se a través de pols mitjançant processos que requereixen de molta energia, ja que es necessiten llargs temps de processament i altes temperatures (majors a 1000 °C). Noves investigacions s'estan desenvolupant en aquest camp per a reduir tant el consum energètic com el temps del processament de pols ceràmiques. Una de les tècniques més prometedores quant a la sinterització de ceràmiques és la tecnologia de calfament per microones.

El principal objectiu d'aquesta tesi doctoral és l'obtenció de compostos circona-alúmina altament densificats mitjançant una tècnica de sinterització no convencional, coneguda com a tecnologia de microones. Concretament, els materials que s'estudiaran en aquest treball són: 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 3Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ATZ). Després de la seua sinterització, els materials són caracteritzats amb la finalitat de determinar si les propietats finals compleixen amb els requisits mecànics per a les seues aplicacions finals, ortopèdia i/o dentals. A més, s'ha estudiat la resistència al desgast dels composites sinteritzats per a comprovar

---

la seua durabilitat. Finalment, s'ha investigat la degradació hidrotermal a baixa temperatura, la qual consisteix en la transformació de fase espontània de la zircona, donant lloc a un envelliment del material.

El resultat d'aquest treball indiquen que els composites zircona-alúmina poden ser consolidats mitjançant la tecnologia de microones, obtenint-se materials amb propietats mecàniques comparables als obtinguts mitjançant mètodes convencionals. A més, la resistència al desgast dels composites també és del mateix ordre de magnitud per a les dues tècniques de sinterització. Respecte a la degradació hidrotermal a baixa temperatura, els resultats obtinguts suggereixen que les mostres consolidades mitjançant microones tenen una major resistència a la degradació (per al composite ATZ), mentre que per al composite el 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no s'observa un envelliment significatiu per a cap de les mostres. Això és conseqüència de l'addició de la ceria com a estabilitzador de fase tetragonal de la zircona, augmentant la resistència de la degradació hidrotermal a baixa temperatura.

En definitiva, la sinterització per microones ha demostrat ser una alternativa excepcional per a la sinterització de compostos zircona-alúmina, a causa de la fina microestructura i a les excepcionals propietats mecàniques dels materials resultants. A més, aquesta tecnologia requereix temperatures de sinterització i temps de permanència més baixos que la sinterització convencional, la qual cosa comporta una reducció dels costos energètics i dels temps de processament i, en conseqüència, la tècnica de calfament per microones té un menor impacte mediambiental.

# Abstract

Ceramics are increasingly used as structural materials with biomedical applications due to their mechanical properties, biocompatibility, aesthetic characteristics and durability. Specifically, zirconia-based compounds are commonly used to develop metal-free restorations and dental implants. The consolidation of ceramics is usually carried out through powders by means of processes that require a lot of energy, as long processing times and high temperatures (over 1000°C) are required. New research is being developed in this field to reduce both energy consumption and processing time of ceramic powders. One of the most promising techniques for sintering ceramics is microwave heating technology.

The main objective of this doctoral thesis is to obtain highly densified zirconia-alumina compounds by means of a non-conventional sintering technique, known as microwave technology. Specifically, the materials to be studied in this work are: 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 3Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ATZ). After sintering, the materials are characterized in order to determine whether the final properties meet the mechanical requirements for their final applications, orthopaedics and / or dental. In addition, the wear resistance of sintered composites has been studied to test their durability. Finally, hydrothermal degradation at low temperature

---

has been investigated, the process of which consists in the spontaneous phase transformation of the zirconia, leading to an ageing of the material.

The results of this work indicate that zirconia-alumina composites can be consolidated by means of microwave technology, obtaining materials with mechanical properties comparable to those obtained by conventional methods. In addition, the wear resistance of these composites is also of the same order of magnitude for both sintering techniques. Regarding hydrothermal degradation at low temperature, the results obtained suggest that the samples consolidated by microwave have a higher resistance to degradation (for composite ATZ), while for composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no significant aging is observed for any of the samples. This is a consequence of the addition of ceria as a tetragonal phase stabilizer of zirconia, increasing the resistance of hydrothermal degradation at low temperature.

In short, microwave sintering has proven to be an exceptional alternative for sintering zirconia-alumina compounds, due to the fine microstructure and the exceptional mechanical properties of the resulting materials. In addition, this technology requires lower sintering temperatures and residence times than conventional sintering, which leads to a reduction in energy costs and processing times and, consequently, the microwave heating technique has a lower environmental impact.

# Índice general

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Resum	XI
Abstract	XIII
Lista de figuras	XX
Lista de tablas	XXVII
<b>1 Motivación, objetivos y estructura de la tesis</b>	<b>1</b>
1.1 Motivación . . . . .	2
1.2 Objetivos . . . . .	4
1.3 Estructura de la tesis doctoral . . . . .	5
Referencias . . . . .	7
<b>2 Estado del arte:</b>	
<b>Composites de circona-alúmina y sus propiedades</b>	<b>9</b>
2.1 Propiedades de la alúmina . . . . .	10
2.1.1 Formas alotrópicas de la alúmina . . . . .	10
2.1.2 Aplicaciones de la alúmina . . . . .	11
2.2 Propiedades de la circona . . . . .	12
2.2.1 Fases cristalográficas de la circona . . . . .	13
2.2.1.1 ZrO <sub>2</sub> estabilizada con Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16

2.2.1.2	ZrO <sub>2</sub> estabilizada con CeO <sub>2</sub> . . . . .	16
2.2.2	Mecanismo de aumento de tenacidad . . . . .	18
2.2.3	Aplicaciones de la circona . . . . .	21
2.2.4	Degradación hidrotermal de la circona . . . . .	22
2.2.4.1	Principales factores que influyen en la degradación	23
2.2.4.2	Cinética de transformación durante la degrada- ción hidrotermal . . . . .	25
2.2.4.3	Mecanismos de degradación. Efecto del agua en la transformación de fase . . . . .	29
2.3	Composites circona-alúmina . . . . .	33
2.3.1	Composites ZTA . . . . .	33
2.3.2	Composites ATZ . . . . .	34
	Referencias . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Estado del arte: Tecnología de microondas</b>	<b>41</b>
3.1	Sinterización en estado sólido . . . . .	42
3.1.1	Mecanismos de transporte en la sinterización . . . . .	43
3.1.2	Cinética de sinterización . . . . .	45
3.2	Sinterización convencional . . . . .	47
3.3	Sinterización por microondas . . . . .	49
3.3.1	Fundamentos básicos del calentamiento por microondas .	52
3.3.1.1	Mecanismos del calentamiento por microondas .	54
3.3.1.2	Interacción dieléctrica de los materiales con las microondas . . . . .	55
3.3.2	Componentes del equipo de microondas . . . . .	56
3.3.3	Calentamiento dieléctrico: aspectos teóricos . . . . .	60
3.3.4	Calentamiento híbrido: calentamiento bidireccional . . . .	64
	Referencias . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Técnicas y métodos experimentales</b>	<b>69</b>
4.1	Técnicas de sinterizado . . . . .	70
4.1.1	Horno convencional . . . . .	70
4.1.2	Horno microondas . . . . .	70



5.6.2	Topografía y rugosidad en la superficie . . . . .	123
5.6.3	Microscopía óptica Nomarski . . . . .	126
5.6.4	Efecto en las propiedades mecánicas . . . . .	128
5.7	Conclusiones . . . . .	129
5.7.1	Caracterización del material consolidado . . . . .	129
5.7.2	Estudio tribológico y resistencia al desgaste . . . . .	130
5.7.3	Degradación hidrotermal del composite 10Ce-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	131
	Referencias . . . . .	133
<b>6</b>	<b>Composites de circona-alúmina: ATZ</b>	<b>137</b>
6.1	Introducción . . . . .	138
6.2	Material de partida . . . . .	139
6.3	Sinterización . . . . .	141
6.4	Caracterización del material consolidado . . . . .	141
6.4.1	Densificación tras el sinterizado . . . . .	141
6.4.2	Microestructura y tamaño de grano . . . . .	143
6.4.3	Dureza . . . . .	145
6.4.4	Módulo de Young . . . . .	146
6.4.5	Tenacidad a fractura . . . . .	147
6.5	Estudio tribológico y resistencia al desgaste . . . . .	148
6.6	Degradación hidrotermal del composite ATZ . . . . .	153
6.6.1	Transformación de fases . . . . .	154
6.6.2	Topografía y rugosidad en la superficie . . . . .	156
6.6.3	Microscopía óptica Nomarski . . . . .	159
6.6.4	Efecto en las propiedades mecánicas . . . . .	160
6.7	Conclusiones . . . . .	161
6.7.1	Caracterización del material consolidado . . . . .	161
6.7.2	Estudio tribológico y resistencia al desgaste . . . . .	162
6.7.3	Degradación hidrotermal del composite ATZ . . . . .	163
	Referencias . . . . .	164
<b>7</b>	<b>Conclusions</b>	<b>167</b>
7.1	Conclusions . . . . .	168

7.1.1	Mechanical and microstructure characterization of micro-wave sintered zirconia-alumina composites . . . . .	168
7.1.2	Tribological study and wear resistance of zirconia-alumina composites . . . . .	169
7.1.3	Hydrothermal degradation at low temperature of micro-wave sintered zirconia-alumina composites . . . . .	169
7.2	Future work . . . . .	170
<b>Anexo I. Publicaciones en revistas</b>		<b>173</b>
<b>Anexo II. Participaciones en congresos</b>		<b>175</b>

# Lista de figuras

Figura 1.1	Imágenes de biomateriales de compuestos cerámicos: a) prótesis de cadera y b) implantes dentales. . . . .	2
Figura 1.2	Etapas del trabajo de investigación. . . . .	6
Figura 2.1	Transiciones de las alúminas en función del hidróxido de aluminio precursor [4]. . . . .	11
Figura 2.2	Celdas unidad de las distintas fases cristalográficas de la circona. . . . .	13
Figura 2.3	Diagrama de fases de $ZrO_2-Y_2O_3$ . . . . .	17
Figura 2.4	Diagrama de fases de $ZrO_2-CeO_2$ . . . . .	18
Figura 2.5	Mecanismo de transformación responsable del aumento de tenacidad. . . . .	20
Figura 2.6	Cinéticas de degradación hidrotermal para diferentes materiales de base circona. . . . .	26
Figura 2.7	Proceso de degradación de la circona propuesto por Chevalier [43]. (a) Difusión de las especies provenientes del agua ( $OH^-$ ) dentro de la red y (b) cambio en los parámetros de red. (c) Los granos superficiales se transforman a monoclinica (gris) y aumentan su volumen. (d) Los granos vecinos se destabilizan generando el abultamiento de la superficie. (e) El agua penetra dentro del material produciendo microgrietas (h) Superficie totalmente transformada. . . . .	28
Figura 2.8	Esquema de la reacción de degradación de la circona propuesto por Sato y Shimada. . . . .	29

Figura 2.9 Mecanismo de degradación hidrotermal de la circona propuesto por Yoshimura. a) El agua es adsorbida por la superficie del material. b) Reacciona el agua con la circona dando lugar a enlaces Zr-OH y se generan tensiones. c) Los iones $\text{OH}^-$ migran hacia el interior del material para ocupar la vacante. d) Se concentran tensiones en esa zona, aumentando la vulnerabilidad del material (Nucleación). . . . .	30
Figura 2.10 (a) Dureza y (b) tenacidad a fractura frente al contenido de alúmina en materiales compuestos ATZ y ZTA. . . . .	34
Figura 3.1 Evolución del tamaño de grano frente a la densidad para tres escenarios diferentes. El cuarto escenario representa una modificación de los mecanismos de sinterización con el objetivo de limitar el crecimiento de grano y conseguir un alto grado de densificación. . . . .	42
Figura 3.2 Diagrama de borde de grano entre dos partículas mostrando los 6 mecanismos de transferencia de materia que están envueltos en la sinterización de materiales policristalinos: 1) difusión superficial, 2) difusión de red, 3) transporte en fase gaseosa, 4) difusión en borde de grano, 5) difusión en red (desde el borde de grano) 6) Flujo viscoso [7]. . . . .	44
Figura 3.3 Evolución de las partículas durante las tres etapas de sinterización: a) Etapa inicial, b) etapa intermedia, y c) etapa final.	46
Figura 3.4 Diagrama de un horno de tubo de inducción eléctrica utilizado para la sinterización convencional con atmósfera controlada.	48
Figura 3.5 Diagrama del espectro electromagnético. . . . .	53
Figura 3.6 Representación de la interacción material-microondas clasificada según su comportamiento: a) transparente, b) reflectante y c) absorbente. . . . .	56
Figura 3.7 Vista seccionada de un magnetrón . . . . .	58
Figura 3.8 Representación de la reorientación de las moléculas en presencia de un campo eléctrico alternante, como el inducido por microondas. . . . .	62

Figura 3.9 Representación de la reorientación de las moléculas en presencia de un campo eléctrico alterno, como el inducido por microondas. . . . .	62
Figura 3.10 Dirección del calentamiento debido a) al susceptor y b) a la propia muestra. . . . .	65
Figura 4.1 Equipo de microondas de 2,45 GHz. . . . .	71
Figura 4.2 Diagrama de bloques del sistema de microondas. . . . .	72
Figura 4.3 Diagrama de bloques del sistema de microondas. . . . .	72
Figura 4.4 Esquema del montaje para la calibración del pirómetro y medida de emisividad. . . . .	74
Figura 4.5 Equipo de microondas de 5,8 GHz. . . . .	75
Figura 4.6 Interacción del haz de rayos X con los átomos de un sólido con un ángulo incidente $\theta$ . . . . .	76
Figura 4.7 a) Parámetros principales de un ensayo de nanoindentación durante la carga y descarga. b) Curva típica de carga y desplazamiento obtenida a partir de una curva de nanoindentación.	80
Figura 4.8 Esquema de las principales partes que componen un equipo de nanoindentación. . . . .	82
Figura 4.9 Ciclo típico de carga y descarga de un ensayo de nanoindentación. . . . .	83
Figura 4.10 Esquema que indica los parámetros de longitud de fisura necesarios para determinar $K_{IC}$ por el método de microindentación.	85
Figura 4.11 Esquema del sistema FE-SEM destacando los componentes principales. . . . .	87
Figura 4.12 Esquema del funcionamiento del equipo autoclave para la simulación de LTD. . . . .	89
Figura 4.13 Diagrama del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. . . . .	90
Figura 4.14 Esquema del tribómetro y condiciones empleadas. . . . .	92

Figura 4.15 a) Esquema del microscopio confocal que muestra la trayectoria del láser. b) Los orificios permiten la selectividad de los planos focales para la adquisición de una imagen nítida eliminando los planos desenfocados y, después de tomar varias imágenes a diferentes niveles de enfoque. . . . .	93
Figura 5.1 Micrografía de los polvos del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	100
Figura 5.2 Difracción de rayos X del polvo de partida del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	102
Figura 5.3 Valores de densidad relativa del compuesto 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizado por microondas en función de la frecuencia y mediante la técnica convencional a diferentes temperaturas. . . . .	104
Figura 5.4 Micrografías FE-SEM del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizado por microondas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas. 2,45 GHz: a) 2,45-MW1200_10, c) 2,45-MW1300_10 y 5,8 GHz: b) 5,8-MW1200_10, d) 5,8-MW1300_10.	107
Figura 5.5 Micrografías FE-SEM del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizado convencionalmente en diferentes condiciones: a) HC1400_120 y b) HC1500_120. . . . .	107
Figura 5.6 Valores de dureza de composites 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizados por convencional y microondas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas. . . . .	109
Figura 5.7 Valores de módulo de Young de 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizados por convencional y microondas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas. . . . .	110
Figura 5.8 Valores de tenacidad a la fractura de composites 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizados por convencional y microondas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas. . . . .	111
Figura 5.9 Condiciones de operación del ensayo tribológico. . . . .	114
Figura 5.10 La evolución del coeficiente de fricción con el tiempo para la muestra 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizada por 2,45-MW1300_10 ensayada tribológicamente en condiciones secas. . . . .	115

Figura 5.11 Cálculo del volumen de desgaste a partir del perfil experimental y la longitud de la pista de desgaste. . . . .	117
Figura 5.12 Volumen de desgaste de la muestra 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizada por 2,45-MW1300_10, 5,8-MW1300_10 y HC1500_120 en condiciones secas y húmedas (SA). . . . .	118
Figura 5.13 Dureza de las muestras seleccionadas para el ensayo tribológico tanto dentro como fuera de la pista de desgaste en condiciones húmedas (SA) y secas. . . . .	119
Figura 5.14 Micrografías de la pista de desgaste del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ variando las condiciones. 2,45-MW1300_10 (a) húmedas (SA) y (b) secas; 5,8-MW1300_10 (c) húmedas (SA) y (d) secas; y HC1500_120 (e) húmedas (SA) y (f) secas. . . . .	120
Figura 5.15 Espectros Raman para varios tiempos de exposición LTD para material 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizado mediante a) 2,45-MW1300_10, b) 5,8-MW1300_10 y c) HC1500_120. . . . .	123
Figura 5.16 Imágenes topográficas AFM del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ en varios tiempos de exposición LTD para 2,45-MW1300_10: a) 0 h, b) 200 h; 5,8-MW1300_10: c) 0 h, d) 200 h; y HC1500_120: e) 0 h y f) 200 h. . . . .	124
Figura 5.17 Rugosidad media de la superficie en varios tiempos de exposición a la degradación hidrotermal para todas las muestras. . . . .	125
Figura 5.18 Imágenes de microscopía de Nomarski del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ en varios tiempos de exposición LTD para 2,45-MW1300_10: a) 0 h, b) 200 h; 5,8-MW1300_10: c) 0 h, d) 200 h; y HC1500_120: e) 0 h y f) 200 h. . . . .	127
Figura 5.19 Valores de dureza para todas las muestras en función del tiempo de exposición LTD. . . . .	128
Figura 5.20 Valores de módulo de Young para varios tiempos de exposición LTD para material 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizado mediante a) 2,45-MW1300_10, b) 5,8-MW1300_10 y c) HC1500_120. . . . .	129
Figura 6.1 Micrografía de los polvos del composite ATZ. . . . .	139

Figura 6.2 Difracción de rayos X del polvo de partida del composite ATZ. . . . .	140
Figura 6.3 Micrografía FE-SEM del composite ATZ bajo diferentes condiciones de sinterización: (a) MW1200_10, (b) MW1200_30, (c) MW1300_10, (d) MW1300_30, (e) HC1400_120 and (f) HC1500_120 . . . . .	144
Figura 6.4 Valores de dureza de ATZ sinterizados por convencional y microondas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.	145
Figura 6.5 Valores de módulo de Young de ATZ sinterizados por convencional y microondas en función de la temperatura. . . . .	146
Figura 6.6 Valores de tenacidad a la fractura de composites ATZ sinterizados por convencional y microondas en función de la temperatura y tiempos de sinterización. . . . .	147
Figura 6.7 La evolución del coeficiente de fricción con el tiempo para la muestra ATZ sinterizada por HC1500_120 ensayada tribológicamente en condiciones secas. . . . .	150
Figura 6.8 Volumen de desgaste la muestra de ATZ sinterizada por MW1300_10 y HC1500_120 en condiciones secas y húmedas (SA).	151
Figura 6.9 Dureza de las muestras de ATZ seleccionadas para el ensayo tribológico tanto dentro como fuera de la pista de desgaste en condiciones húmedas (SA) y secas. . . . .	152
Figura 6.10 Micrografías de la pista de desgaste del composite ATZ variando las condiciones. MW1300_10 (a) húmedas (SA) y (b) secas; y HC1500_120 (e) húmedas (SA) y (f) secas. . . . .	153
Figura 6.11 Espectros Raman para varios tiempos de exposición LTD para material ATZ sinterizado mediante a) MW1300_10 y b) HC1500_120. . . . .	154
Figura 6.12 Fracción en volumen de la fase monoclinica, $V_m$ , en función del tiempo de exposición a la degradación hidrotermal para el material ATZ en ambas condiciones de sinterización (MW1300_10 y HC1500_120). . . . .	156

Figura 6.13 Imágenes topográficas AFM del composite ATZ en varios tiempos de exposición LTD para MW1300\_10: a) 0 h, b) 200 h; y HC1500\_120: c) 0 h y d) 200 h. . . . . 157

Figura 6.14 Rugosidad media de la superficie en varios tiempos de exposición a la degradación hidrotermal para todas las muestras. 158

Figura 6.15 Imágenes de microscopía de Nomarski del composite ATZ en varios tiempos de exposición LTD para MW1300\_10: a) 0 h, b) 80 h; y HC1500\_120: c) 0 h y d) 80 h. . . . . 159

Figura 6.16 Valores de dureza para todas las muestras en función del tiempo de exposición LTD. . . . . 160

Figura 6.17 Valores de módulo de Young para varios tiempos de exposición LTD para material ATZ sinterizado mediante a) MW1300\_10 y b) HC1500\_120. . . . . 161

# Lista de tablas

Tabla 2.1	Propiedades mecánicas y físicas de la alúmina [5]. . . . .	11
Tabla 2.2	Parámetros de red de las fases cristalinas de la circona. . .	14
Tabla 2.3	Propiedades mecánicas y físicas de m-ZrO <sub>2</sub> , 3Y-TZP and 12Ce-TZP. . . . .	19
Tabla 3.1	Factores que influyen en la sinterización y microestructura.	47
Tabla 5.1	Factores que influyen en la sinterización y microestructura.	99
Tabla 5.2	Ángulos característicos de $2\theta$ correspondientes a las fases tetragonal y monoclinica de la circona y de $\alpha$ -alúmina. * Existen más picos para estas fases, sin embargo, se han mencionado los picos característicos de cada fase. . . . .	101
Tabla 5.3	Valores de dureza, módulo de Young y tenacidad a fractura para composites Ce-TZP ensayados por diferentes autores y comparado con los resultados de esta tesis. La dureza ha sido estimada mediante : (a) micro - y (b) nanoindentación. La tenacidad a fractura ha sido estimada por: (c) el método de in- dentación y (d) el método SEVNB (excepto el valor con *, que ha sido medido por el método de torsión doble). . . . .	113
Tabla 5.4	Composición química de la saliva artificial. . . . .	114
Tabla 5.5	Valores de coeficiente de fricción para el composite 10Ce- TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizado por 2,45-MW1300_10, 5,8-MW1300_10 y HC1500_120 en condiciones secas y húmedas. . . . .	116

Tabla 6.1	Especificación del polvo del composite ATZ dadas por el fabricante Tosoh. . . . .	139
Tabla 6.2	Descripción general de los parámetros de sinterización y densidad relativa para las muestras de ATZ sinterizadas por convencional y microondas. . . . .	142
Tabla 6.3	Tamaño de grano promedio de circonia y alúmina para compuestos ATZ sinterizados convencionalmente y mediante microondas . . . . .	143
Tabla 6.4	Valores de dureza, módulo de Young y tenacidad a fractura para composites ATZ ensayados por diferentes autores comparado con los resultados del trabajo actual. La dureza ha sido estimada mediante : (a) micro - y (b) nanoindentación. La tenacidad a fractura ha sido estimada por: (c) el método de indentación. . . . .	149
Tabla 6.5	Valores de coeficiente de fricción para el composite ATZ sinterizado por MW1300_10 y HC1500_120 en condiciones secas y húmedas. . . . .	150





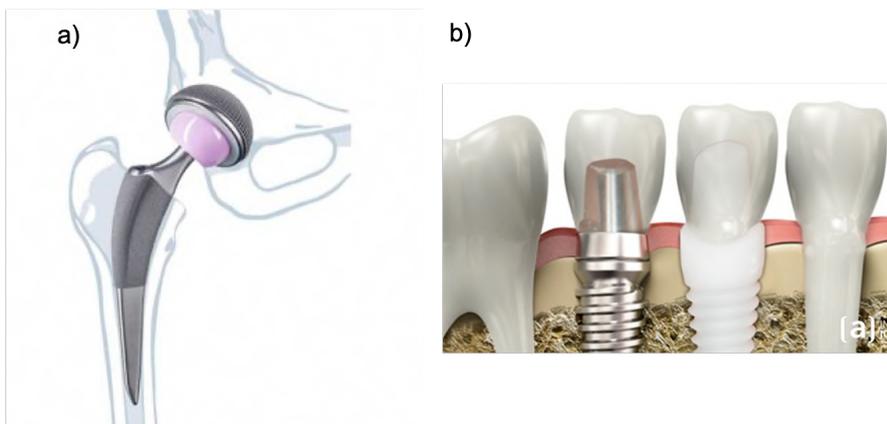
## Capítulo 1

# Motivación, objetivos y estructura de la tesis

*En este capítulo se establecen las bases y la justificación de esta investigación, detallando sus objetivos, así como los procedimientos adoptados para alcanzarlos. En primer lugar, se presenta la motivación de este trabajo, describiendo la importancia de la circona como material cerámico avanzado para aplicaciones protésicas. También se exponen las razones y ventajas de emplear una tecnología de procesamiento de materiales novedosa y no convencional, como es la sinterización por microondas. Seguidamente se enumeran los principales objetivos de este estudio. Y, por último, se presenta el esquema seguido en esta tesis, con sus correspondientes etapas, para proporcionar una visión más estructurada de toda la investigación.*

## 1.1 Motivación

En las últimas décadas, los materiales cerámicos avanzados se han aplicado ampliamente en diferentes sectores debido a su excelente rendimiento durante el servicio como elementos estructurales y funcionales. En particular, en el campo de los biomateriales, las biocerámicas se han desarrollado como una alternativa a los tradicionales materiales aplicados, como metales y polímeros, con el fin de proporcionar las características necesarias para reemplazar las estructuras biológicas dentro del cuerpo humano. Este grupo de materiales cerámicos cumple adecuadamente con varios requisitos que son cruciales para las aplicaciones biológicas en términos de biocompatibilidad. Las biocerámicas son aplicadas en una amplia gama de sectores, de los cuales se destacan la ortodoncia restauradora y ortopedia [1]. En la Figura 1.1, se muestran algunas piezas obtenidas a partir de biocerámicas. Para estas aplicaciones, el material debe cumplir determinados criterios en términos mecánicos, estéticos y químicos. Algunas de las cerámicas más comunes en este campo son la alúmina, la circona, el tricálcico fosfato e hidroxiapatita.



**Figura 1.1:** Imágenes de biomateriales de compuestos cerámicos: a) prótesis de cadera y b) implantes dentales.

En concreto, los compuestos a base de óxido de circonio se utilizan comúnmente para desarrollar restauraciones sin metal e implantes dentales debido

a sus excelentes propiedades mecánicas, estéticas y biocompatibles. Además, de acuerdo con un informe realizado por Grand View Research, Inc. en San Francisco, EE.UU., se espera que el mercado mundial de la biocerámica logre alcanzar los 19.050 millones de dólares para 2022; las biocerámicas más utilizadas son y seguirán siendo la circona, alúmina y sus compuestos. Es por ello que los materiales estudiados en este trabajo son compuestos de circona reforzada con alúmina [2]. La adición de alúmina a la matriz de óxido de circonio provoca un aumento de dureza y resistencia a la fractura, mientras que su crecimiento de grano se ralentiza al reducir significativamente su tamaño [3, 4]. Otro aspecto importante que define la calidad de los productos es el procesamiento de los materiales cerámicos, el cual desempeña un papel clave en la microestructura resultante y, por tanto, en sus propiedades finales. Materiales cerámicos avanzados, como los composites circona-alúmina, se procesan comúnmente como polvos y se densifican mediante un proceso de alta temperatura. Las técnicas de procesamiento tradicionales incluyen el prensado isostático en caliente, la fundición en molde y la sinterización en hornos convencionales. Como la cerámica requiere un procesamiento muy alto en comparación con los metales y polímeros, estos procesos tienden a requerir mucha energía, lo que se traduce en mayores costes de producción para los fabricantes. Por lo tanto, se están desarrollando nuevas tecnologías para reducir el consumo de energía, al tiempo que se mantiene o incluso se mejoran las características del material cerámico resultante. Estas tecnologías son conocidas como técnicas de sinterización no convencionales, en las cuales se incluyen la técnica de sinterización asistida mediante campo eléctrico pulsado (Spark Plasma Sintering, SPS), la sinterización por microondas o la sinterización por reacción reactiva, entre otros. Estas tecnologías novedosas e innovadoras tienen por objeto ayudar a los sectores industriales a disminuir los costes de producción y, al mismo tiempo, reducir su impacto medioambiental al generar menor cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) liberadas a la atmósfera. Así mismo, se facilita el cumplimiento de las directivas de la Unión Europea, que han planeado reducir para 2020 las emisiones de GEI en al menos un 20 % con respecto a los niveles de 1990 [5]. Particularmente, debido a las propiedades dieléctricas intrínsecas de los composites circona-alúmina, la tecnología de microondas se presenta

como un interesante método para su consolidación. Con esta tecnología se consigue ciertas ventajas frente a los métodos convencionales de sinterización, los cuales se enumeran a continuación [6–8]:

- Menor tiempo de sinterización y por tanto menor consumo de energía.
- Menor temperatura de sinterización, con lo que se reduce aún más el consumo de energía.
- Se pueden utilizar velocidades de calentamiento más altas (mayores de 100 °C/min).
- Se modifican los mecanismos de densificación involucrados mejorando en muchos de los casos sus propiedades mecánicas.
- Es una técnica flexible, pues ofrece la posibilidad de procesar materiales con su forma final (near-net-shape).

## 1.2 Objetivos

El propósito de esta tesis doctoral es la obtención y caracterización completa de los composites 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 3Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los objetivos específicos para ambos materiales se pueden dividir en tres bloques que se enumeran a continuación:

- Sinterización y caracterización del material consolidado:
  - Preparación y consolidación del composite a estudiar (10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  o 3Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mediante sinterización por microondas, así como por el método convencional.
  - Caracterización de la densificación, propiedades mecánicas y microestructura de los materiales obtenidos.
- Estudio tribológico y resistencia al desgaste:

- Realización del ensayo tribológico en condiciones secas y húmedas.
  - Análisis de la evolución del coeficiente de fricción (COF).
  - Caracterización de la huella de desgaste, incluyendo la forma y el tamaño de la misma, el volumen de desgaste, así como el análisis de la relación entre la tasa de desgaste y el tamaño de grano/resistencia a la fractura.
- Análisis de la degradación hidrotermal de la circona:
- Evaluar el envejecimiento de la circona mediante la caracterización de propiedades mecánicas utilizando técnicas de nanoindentación: nanodureza y módulo de Young.
  - Análisis de los cambios topográficos y de la rugosidad superficial inducidos por la transformación de fase de tetragonal a monoclinica.
  - Evaluación de la progresión de la transformación de fases y cuantificación de fases.

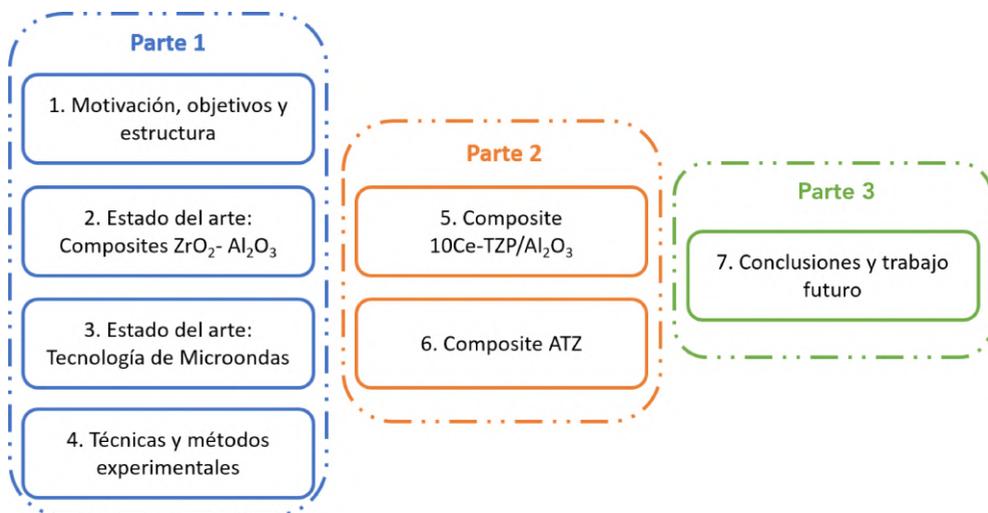
### 1.3 Estructura de la tesis doctoral

La estructura de esta tesis doctoral se presenta de manera esquemática en la Figura 1.2, la cual puede dividirse en tres partes principales. La primera de ellas incluye los cuatro primeros capítulos, donde se exponen la motivación y los objetivos principales de la investigación (Capítulo 1); una revisión del estado del arte tanto de los composites circona-alúmina (Capítulo 2) como de la sinterización mediante tecnología de microondas (Capítulo 3); y una descripción de todas las técnicas y métodos utilizados en los diferentes ensayos que se han dado lugar en este proyecto (Capítulo 4).

La segunda parte consiste en el propio trabajo de investigación que se ha llevado a cabo, el cual se ha ramificado a su vez en dos líneas, correspondientes a cada uno de los composites estudiados: 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Capítulo 5) y

3Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Capítulo 6). Ambos capítulos siguen una estructura similar, distribuidos en tres secciones. La primera de ellas corresponde a un estudio comparativo entre la sinterización por microondas y el método convencional. Para ello, se realiza una caracterización completa de los materiales, evaluando el grado de densificación y sus propiedades mecánicas para ambas técnicas de sinterización, con el fin de determinar si el material consolidado por microondas cumple con los requisitos mecánicos deseados. La segunda sección se ocupa del estudiar la resistencia al desgaste por rozamiento de los composites en dos condiciones de trabajo: secas y húmedas. La cuantificación del desgaste se realiza con varios parámetros, destacando el volumen de desgaste y el coeficiente de fricción. La última sección de estos capítulos trata sobre la degradación hidrotermal a baja temperatura de la circona. Este proceso, también conocido como envejecimiento, consiste en la transformación de fases espontánea de la circona, que ocasiona un deterioro de sus propiedades mecánicas. En esta sección se estudia el efecto de las microondas en el proceso de envejecimiento del material.

Finalmente, la tercera parte de la tesis sintetiza todos los resultados obtenidos y los enuncia en las conclusiones (Capítulo 7).



**Figura 1.2:** Etapas del trabajo de investigación.

## Referencias

- [1] L. L. Hench and S. M. Best, “Ceramics, Glasses, and Glass-Ceramics: Basic Principles,” in *Biomater. Sci. An Introd. to Mater. Third Ed.*, 2013.
- [2] “Bioceramics Market Size To Reach \$19.05 Billion By 2022.”
- [3] D. A. Rani *et al.*, “Effect of Rare-Earth Dopants on Mechanical Properties of Alumina,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 2, pp. 289–292, 2004.
- [4] S. M. Naga *et al.*, “Effect of the preparation route on the mechanical properties of Yttria-Ceria doped Tetragonal Zirconia/Alumina composites,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 1835–1840, 2013.
- [5] UE, “A strategy for smart, sustainable and inclusive growth,” *Eur. 2020*, 2010.
- [6] K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, and E. V. Krikun, “Microwave sintering: Fundamentals and modeling,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 4, pp. 1003–1020, 2013.
- [7] S. Ramesh *et al.*, “Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 8, pp. 8922–8927, 2018.
- [8] M. Oghbaei and O. Mirzaee, “Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications,” pp. 175–189, 2010.



## Capítulo 2

# Estado del arte: Composites de circon-a-alúmina y sus propiedades

*En este capítulo se describen algunas de las características más importantes tanto de la alúmina como de la circon-a. En primer lugar, se detallan sus principales propiedades y la importancia de los mismos en aplicaciones biomédicas.*

*De los materiales de circon-a se destaca la estabilización de fases y el mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase. Seguidamente, se trata el proceso de degradación hidrotermal de la circon-a en presencia de agua; este envejecimiento es el responsable del deterioro del material y pérdida de propiedades. Por último, se detallan los materiales compuestos de circon-a- alúmina.*

## 2.1 Propiedades de la alúmina

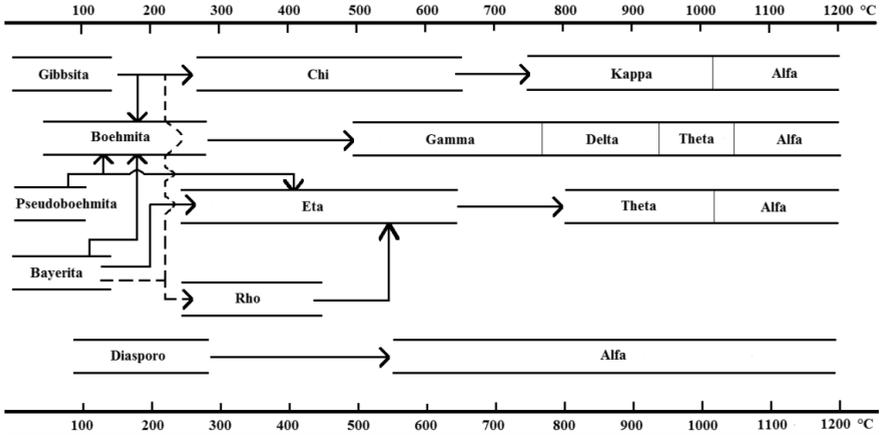
La alúmina o óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un sólido blanco que se encuentra principalmente de las arcillas y otras rocas. El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón y esmeril. También es posible hallar la alúmina en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la bauxita y laterita.

### 2.1.1 Formas alotrópicas de la alúmina

La alúmina tiene diferentes formas alotrópicas ( $\alpha, \chi, \eta, \delta, \kappa, \theta, \gamma, \rho$ )[1].  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es la forma más estable y el resto son denominadas de alúminas de transición, a partir de las cuales la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  puede ser producida invariablemente siguiendo un adecuado tratamiento térmico de los distintos hidróxidos de aluminio que existen, y empleando altas temperaturas. Las otras alúminas aparecen a temperaturas inferiores a los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  y en la mayoría de los casos se identifican mezcladas debido a que los rango de temperaturas de transición entre ellas son muy variables [2]. La  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  es la única sin estructura cristalina, es decir, es amorfa; el resto de las alúminas son cristalinas y pueden ser divididas en dos grandes grupos: el primero conformado por la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o corindón, la  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ , conocidas como la “Serie Alpha” con un ordenamiento de átomos de oxígenos HCP; y donde las fases  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  forma la llamada “Serie Gamma” con ordenamientos cristalinos FCC de sus átomos de oxígeno [3].

En la Figura 2.1 se muestran las diferentes alúminas de transición y su dependencia con la temperatura y los hidróxidos de aluminio, puesto que en función del hidróxido de partida se generarán unas formas de transición u otras.

La  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el óxido de aluminio más estable desde el punto de vista termodinámico y la cual es considerada en este trabajo.



**Figura 2.1:** Transiciones de las alúminas en función del hidróxido de aluminio precursor [4].

### 2.1.2 Aplicaciones de la alúmina

La alúmina es probablemente la cerámica monolítica más utilizada como material estructural en multitud de campos industriales, fundamentalmente debido a su buena relación entre coste y propiedades mecánicas. En la Tabla 2.1 se detallan sus principales propiedades.

**Tabla 2.1:** Propiedades mecánicas y físicas de la alúmina [5].

	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Densidad, $\text{g}/\text{cm}^3$	3,97
Porosidad, %	<0,1
Resistencia a la flexión, MPa	>500
Módulo de Young, GPa	380
Tenacidad a fractura*, $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$	4
Dureza, HV	2200

Las aplicaciones más destacadas de la alúmina están dentro del campo biomédico y dental, debido a: (1) su excelente biocompatibilidad, (2) su elevada dureza (3) su bajo coeficiente de fricción y (4) su excepcional resistencia al desgaste.

A pesar de sus excelentes propiedades mencionadas anteriormente, existen desventajas que dificultan la introducción de la alúmina como componente estructural en prótesis ortopédicas y dentales. Principalmente la baja tenacidad a fractura de la alúmina ( $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ ) que contribuye a disminuir la fiabilidad de este material para las aplicaciones donde hay posibilidades de rotura. Un estudio realizado por Park et al. [6] sobre 357 implantes de alúmina-alúmina realizados entre 1998 y 2001, mostró un porcentaje de fallo de 1.7%. Otra investigación posterior desarrollado por Hasegawa [7] expone que un 5.7% sufrió fallos catastróficos de los 35 casos clínicos estudiados.

Debido a las exigencias crecientes de la cirugía médica, la búsqueda de un cerámico estructural que posea una resistencia y tenacidad a la fractura superior a la alúmina fue necesario. De esta manera surgió la circona estabilizada como una alternativa para sustituir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  junto con los compuestos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

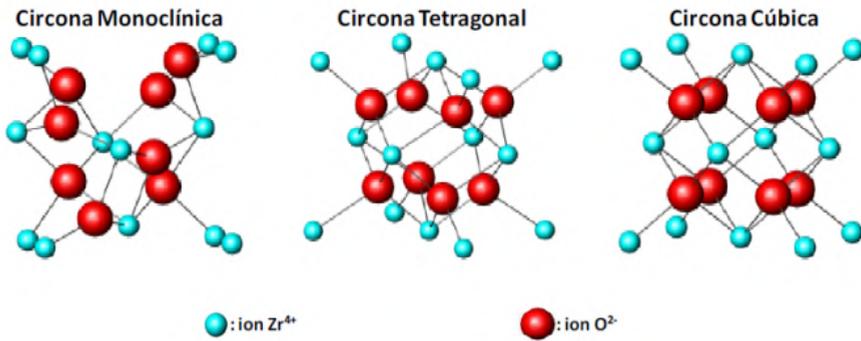
## 2.2 Propiedades de la circona

El óxido de circonio más comúnmente conocido como circona, es un sólido cristalino blanco que es obtenido principalmente en forma de polvo. Este óxido fue descubierto en 1789 como producto de reacción tras calentar varias gemas por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth [5]. Debido a sus propiedades físicas y químicas, la circona es considerada un material cerámico con características excepcionales, destacando su alta dureza y tenacidad a fractura comparado con otros materiales cerámicos. Asimismo, posee una alta estabilidad química en ambientes húmedos y corrosivos con respecto a otros materiales como metales o polímeros y resistencia a altas temperaturas. Gracias a estas propiedades, la circona es distinguida por ser un material muy versátil con un amplio rango de aplicaciones que abarca pigmentos para materiales cerámicos,

abrasivos, recubrimientos refractarios, componentes de turbinas para sistemas aeronáuticos o generación de electricidad además de aplicaciones biomédicas.

### 2.2.1 Fases cristalográficas de la circona

La circona presenta tres fases alotrópicas en estado sólido dependiendo de la temperatura. De este modo, la estructura cristalográfica puede cambiar debido a diferentes factores externos. En la Figura 2.2 se muestran las diferentes estructuras cristalográficas de cada fase.



**Figura 2.2:** Celdas unidad de las distintas fases cristalográficas de la circona.

- **Fase monoclínica (m):** es estable a temperaturas inferiores a 1170 °C.
- **Fase tetragonal (t):** es estable a temperaturas comprendidas entre a 1200 y 2370 °C.
- **Fase cúbica (c):** es estable por encima de 2370 °C hasta su punto de fusión (2715 °C).

En la Tabla 2.2 se resumen los datos cristalográficos de las tres estructuras cristalinas de la circona [8–10].

Estas tres fases siguen una estructura tipo fluorita, donde su estado de coordinación se mantiene inalterado pero se modifican las simetrías en las diferentes

**Tabla 2.2:** Parámetros de red de las fases cristalinas de la circona.

Estructura Cristalina	Rango de temperatura (°C)	Grupo espacial	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Parámetros de red
Cúbica c-ZrO <sub>2</sub>	2370 - 2715	Fm3m (225)	5.83	a = 5.1289 Å B = 90 °
Tetragonal t-ZrO <sub>2</sub>	1170 - 2370	P42/nmc (137)	6.10	a = 3.5961 Å c = 5.1758 Å B = 90 °
Monoclínica m-ZrO <sub>2</sub>	1170	P21/c (14)	6.09	a = 5.1459 Å b = 5.2115 Å c = 5.3128 Å B = 99.22 °

fases; la fase cúbica mantiene esta estructura de fluorita, mientras que la fase monoclínica y tetragonal presentan ligeras distorsiones.

Las propiedades de la circona varían en función de la fase en la que se encuentre. La circona pura en condiciones estándar contiene únicamente fase monoclínica cuyas propiedades mecánicas tales como dureza, tenacidad, resistencia mecánica y módulo de Young son inferiores a la fase tetragonal o cúbica. Por ejemplo, la tenacidad a fractura disminuye de 7 MPa·m<sup>1/2</sup> para una t-ZrO<sub>2</sub> (circona estabilizada con 3 mol % de itria) [5] a 2 MPa·m<sup>1/2</sup> para una circona pura, m-ZrO<sub>2</sub> [11].

Además, tras el sinterizado de circona, se produce una transformación de la fase tetragonal a monoclínica durante el enfriamiento a temperaturas cercanas a 950 °C. Este cambio de fases corresponde a una transformación martensítica [12, 13] y se caracteriza por varios factores [14–16]: (1) no existe difusión de átomos, con lo que el cambio sólo afecta a la posición de los mismos; (2) el cambio no tiene lugar a una temperatura en concreto sino que está dentro de un rango de temperaturas; (3) la transformación ocurre a altas velocidades,

alcanzando la velocidad de propagación del sonido en el material e (4) implica un cambio en la forma.

Así mismo, este cambio en la estructura cristalina provoca una expansión volumétrica de en torno 3-5 %, que corresponde a la variación de volumen entre la celda tetragonal y monoclinica. Debido al cambio de volumen se originan tensiones que producen el agrietamiento del material y por tanto la rotura de las piezas sinterizadas cuando son enfriadas hasta temperatura ambiente. Por esta razón, la circona pura tiene una aplicación limitada y su uso está restringido a aplicaciones no estructurales, como refractarios.

El gran interés por la circona como material de ingeniería comenzó con el descubrimiento de la estabilización de la fase tetragonal y cúbica a temperatura ambiente. Para ello, es necesario la adición de un agente estabilizante que retiene dichas fases. Los dopantes más utilizados son los óxidos metálicos, como  $Y_2O_3$ , MgO, CaO o  $CeO_2$  [17]. Tras este hecho, emergieron nuevos materiales de circona basados en la transformación de fase, de los cuales se destacan los siguientes grupos:

- 1. Circona parcialmente estabilizada (PSZ):** consiste en una matriz de circona de fase cúbica donde se encuentran embebidos precipitados de circona tetragonal en forma metaestable en límites de grano o dentro de los granos de la fase cúbica. La estabilización parcial se consigue con la adición de dopantes; es frecuente emplear el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de calcio (CaO) para retener la fase cúbica mientras que la itria ( $Y_2O_3$ ) y ceria ( $CeO_2$ ) se utilizan para fijar la fase cúbica y tetragonal, dependiendo de la cantidad añadida [18]. Para estos cerámicos se utiliza como nomenclatura las siglas PSZ precedido del metal empleado como domante, como por ejemplo Mg-PSZ o Y-PSZ.
- 2. Circona tetragonal policristalina (TZP):** consta de circona tetragonal. Gracias al estudio de nuevas formulaciones y concentraciones de distintos dopantes en la circona han surgido nuevos materiales de los cuales se destacan los TZP. A diferencia de las cerámicas PSZ, las con-

centraciones de dopante necesario para estabilizar la fase tetragonal son bastante menores, dando lugar a tamaños de grano inferiores a una micra. Se obtienen dopando a la  $ZrO_2$  pura con pequeñas cantidades de  $Y_2O_3$  o  $CeO_2$  [19–21].

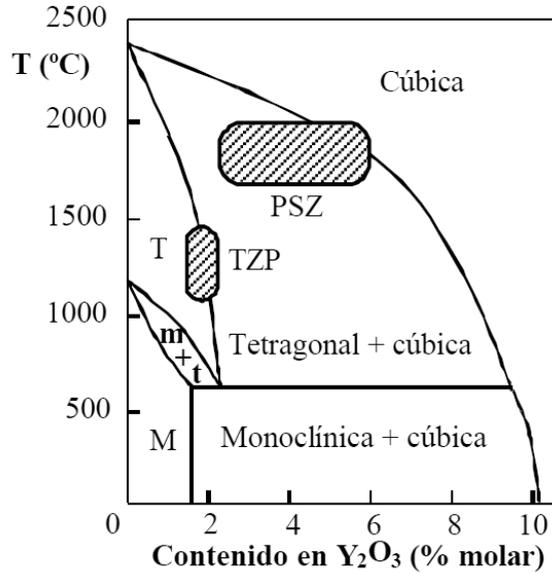
**3. Cerámicos reforzados con circonita (ZTC):** se caracteriza por ser un material compuesto, donde la circonita se encuentra dispersa en una matriz de cerámica. Un ejemplo de ello son las cerámicas de alúmina reforzada con circonita (ZTA). A su vez es posible obtener materiales de matriz circonita con partículas de otro material cerámico, como es el caso de circonita reforzada con alúmina (ATZ) [22–24].

#### 2.2.1.1 $ZrO_2$ estabilizada con $Y_2O_3$

El diagrama de fases de la  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  se muestra en la Figura 2.3, donde se puede observar las regiones de las tres fases de la circonita en función del contenido de itria (en mol%) y la temperatura. Además, se muestran las soluciones sólidas que pueden formarse entre las distintas fases, así como las regiones de TZP y PSZ. Para la completa estabilización de la fase tetragonal se requiere de entorno al 2-3 mol% de itria, consiguiendo mejorar las propiedades mecánicas si se compara con circonita monoclinica. Sin embargo, a medida que se incrementa la concentración de dopante, se va obteniendo una estructura mixta de la fase tetragonal y cúbica; obteniéndose la estructura PSZ a concentraciones de 5-6 mol%. A partir de valores cercanos a 10 mol% de  $Y_2O_3$  se estabiliza la fase cúbica.

#### 2.2.1.2 $ZrO_2$ estabilizada con $CeO_2$

El material monolítico de  $ZrO_2$  estabilizada con  $CeO_2$  ha sido investigado durante años, aunque su aplicación industrial ha sido poco explotada. En el campo biomédico no se ha comercializado como material monolítico, aunque el material compuesto Ce-TZP/ $Al_2O_3$  se ha utilizado para estructuras dentales.



**Figura 2.3:** Diagrama de fases de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

El diagrama de fases del sistema  $ZrO_2$ - $CeO_2$  propuesto por Yashima et al. [25] se muestra en la Figura 2.4. En la zona rica en ceria (por encima del 80 mol %), la circona se encuentra en fase cúbica, mientras que en concentraciones inferiores al 20 mol % es posible estabilizar la fase tetragonal.

En la Tabla 2.3 se muestran algunas propiedades físicas y mecánicas de los materiales  $m$ - $ZrO_2$ , 3Y-TZP y 12Ce-TZP [5, 26–29]. En general, las propiedades de  $m$ - $ZrO_2$  son considerablemente inferiores a las de 3Y-TZP y 12Ce-TZP, si se compara la dureza, tenacidad a fractura o módulo de Young, entre otros. Esta mejora de propiedades de los materiales  $t$ - $ZrO_2$  justifica el gran desarrollo que se ha llevado a cabo en este campo. Cabe destacar también que la presencia de la fase monoclínica compromete en gran medida a las propiedades del material. Ambos materiales TZP destacan por una alta resistencia a la flexión que viene dada por el reducido tamaño de grano. Sin embargo, el material 12Ce-TZP se

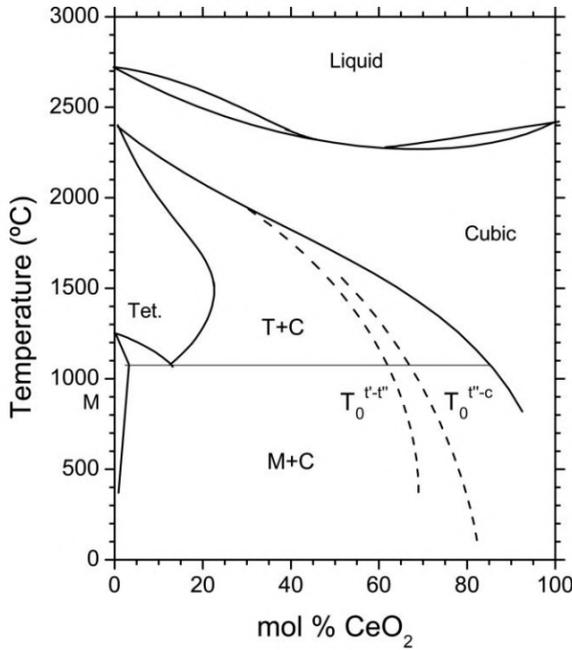


Figura 2.4: Diagrama de fases de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

caracteriza por su alto valor de tenacidad a la fractura mientras que la dureza es más representativa para las muestras de 3Y-TZP.

### 2.2.2 Mecanismo de aumento de tenacidad

La circona tetragonal ha generado gran interés debido a su transformación tenaz, que tiene lugar cuando las tensiones de una grieta o fisura activan la transformación tetragonal-monoclínica de ZrO<sub>2</sub>. Este cambio de fases genera tensiones residuales de compresión asociadas a la expansión volumétrica que restringen la propagación de la grieta y ayudan a inhibir su crecimiento (ver Figura 2.5). De este modo, es posible aprovechar esta transformación para aumentar la resistencia mecánica y la tenacidad a la fractura [30].

Existen tres factores principales que influyen en la transformación tenaz de la circona: el tamaño de grano, la concentración de estabilizante y su distribución

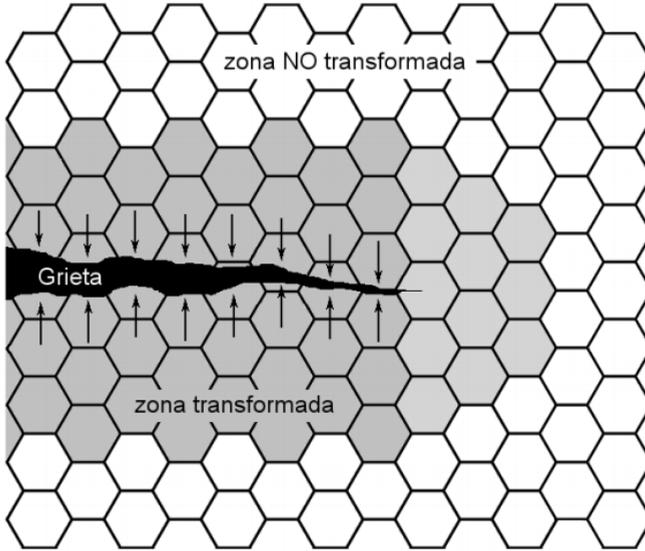
**Tabla 2.3:** Propiedades mecánicas y físicas de m-ZrO<sub>2</sub>, 3Y-TZP and 12Ce-TZP.

	<b>m-ZrO<sub>2</sub></b>	<b>3Y-TZP</b>	<b>12Ce-TZP</b>
<b>Densidad, g/cm<sup>3</sup></b>	5,7	6,1	6,2
<b>Tamaño de grano, μm</b>	0,1-0,3	0,2-0,5	0,5 - 0,75
<b>Porosidad, %</b>	>7	<0,1	<1
<b>Resistencia a la flexión, MPa</b>	220 - 234	900 - 1200	700
<b>Módulo de Young, Gpa</b>	190 - 200	220 -260	215-240
<b>Tenacidad a fractura*, MPa·m-1/2</b>	2 - 3	6 - 9	7 - 15
<b>Dureza, GPa</b>	600 - 700	>1100	1000 - 1100

en la matriz. Por encima de un tamaño de grano crítico la transformación de t-m es espontánea, ocasionando un considerable descenso de las propiedades mecánicas del material. La concentración del dopante también tiene efecto sobre el cambio de fase; un aumento de la cantidad de estabilizante da lugar a una disminución en la tenacidad a fractura. Además, la distribución del dopante puede afectar a dicha transformación [31].

El mecanismo de aumento de tenacidad puede ser descrito en cuatro etapas [30]:

1. El campo de tensiones delante de la punta de una grieta induce la transformación de la fase tetragonal metaestable.
2. La transformación t-m ocurre de forma instantánea (carácter martensítico) acompañada de una dilatación
3. El cambio de volumen de la zona transformada dentro de la matriz (rígida) genera tensiones residuales de compresión.



**Figura 2.5:** Mecanismo de transformación responsable del aumento de tenacidad.

4. Finalmente, el trabajo hecho por la interacción del campo de tensiones de la grieta y el generado por la deformación de la transformación, disipa parte de la energía que esta disponible para la extensión de la grieta, oponiendo a la propagación de la fisura que induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material.

Lange [32] propuso un aproximación termodinámica en términos del cambio de energía libre del mecanismo de transformación de una partícula tetragonal esférica; que viene dada por la Ecuación 2.1.

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G^c + \Delta U_{se} + \Delta U_s \quad (2.1)$$

donde:

$\Delta G_{t \rightarrow m}$  : cambio de energía libre dada por la transformación t-m.

$\Delta G^c$  : diferencia de energía libre entre la fase tetragonal y monoclinica.

$\Delta U_{se}$  : cambio en energía asociada a la formación de nuevas superficies.

$\Delta U_s$  : cambio de energía de deformación asociada al cambio de volumen y forma.

### *2.2.3 Aplicaciones de la circona*

La circona tetragonal se ha utilizado en el campo biomédico desde principios de los años 90. Los implantes ortopédicos y dentales son actualmente las aplicaciones principales de este material.

Su uso en ortopedia se inició con el fin de resolver el problema de la fricción entre metales que ocurre entre el acetábulo y la cabeza femoral en las prótesis de cadera. Además, se comenzó a sustituir de cabezas femorales de alúmina por TZP con el objeto de mejorar la resistencia y tenacidad a la fractura; puesto que los cerámicos de TZP procesados adecuadamente, poseen los valores más altos de tenacidad a la fractura que cualquier cerámico monolítico. A su vez, la resistencia al desgaste de TZP es también superior a la de alúmina y la resistencia a la fatiga satisface los requerimientos clínicos. Sin embargo, el uso de la circona disminuye durante el periodo 2001-2002, cuando 200 cabezas femorales se fracturaron catastróficamente en un lapso de tiempo muy corto después de su implantación [33]. El origen de estas fracturas se asocia a un proceso de degradación o envejecimiento de la circona (que se estudiará en la sección 2.2.4), lo que provoca la aparición de numerosos estudios dirigidos a comprender este proceso y poder así evitarlo.

En el campo dental, la circona tetragonal es muy interesante puesto que cumple con los requisitos estructurales y estéticos, siendo tanto el color como la translucidez las prioridades para este sector. No obstante, también existen transformaciones de fase asociadas a la degradación.

Con el fin de mejorar las propiedades de la circona, han surgido nuevos materiales compuestos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ . Estos compuestos combinan la dureza y resistencia al desgaste de la alúmina con la tenacidad a fractura y la resistencia a la flexión de la circona.

#### 2.2.4 Degradación hidrotermal de la circon-a

Tal y como se ha comentado en la sección 2.2.2, la transformación de la fase tetragonal a monoclinica puede producir un efecto de endurecimiento cuando se produce delante de la punta de una grieta. Sin embargo, este cambio también puede ocurrir espontáneamente en ambientes acuosos. Este fenómeno es conocido como degradación hidrotermal, degradación a baja temperatura (LTD por sus siglas en inglés) o envejecimiento y tiene lugar tras la exposición del material a altos niveles de humedad o medios acuosos a temperaturas comprendidas entre 20 - 300 °C [34, 35].

La degradación de la superficie en contacto con el agua es un proceso complejo, que conduce a un aumento de rugosidad en la superficie, micro y macro agrietamiento, extracción de grano y la consiguiente pérdida de propiedades mecánicas. Es por ello que se emplea el término degradación para indicar que dicha transformación reduce las propiedades mecánicas, que influyen en el desempeño del material; como puede ser su comportamiento frente al desgaste, tenacidad a fractura o resistencia a la flexión.

Este aspecto debe tenerse en cuenta cuando se trabaja con materiales cerámicos de base circon-a, especialmente si están destinados a aplicaciones en ambientes húmedos; como por ejemplo para piezas odontológicas, donde la integridad estructural del material puede verse expuesta. Además, en los últimos años este fenómeno ha despertado gran interés como consecuencia del gran número de fracturas de cabezas femorales que tuvieron lugar durante 2001 y 2002 [27]. Desde entonces, se han publicado una gran cantidad de trabajos planteando los factores originan de este fenómeno de manera espontánea. Del mismo modo, se han investigado alternativas tanto en los materiales como el procesado de los mismos para impedir o reducir el envejecimiento.

La degradación hidrotermal fue descrita por primera vez por Kobayashi et. al. en 1981 [36] para materiales Y-TZP a 250 °C en aire. Sin embargo, Yoshimura fue quién documentó las principales características del envejecimiento las cuales se resumen a continuación [37]:

- La degradación se acelera dentro del rango de temperatura crítico entre 200 - 300 °C y depende del tiempo.
- La transformación de fase de tetragonal a monoclínica es la causante de la degradación del material que va acompañada de microagrietamiento.
- La degradación se inicia en la superficie y se propaga hacia el interior del material.
- El agua o vapor de agua acelera la velocidad de envejecimiento.
- La disminución del tamaño de grano y el incremento de la concentración de estabilizante retrasan la transformación.
- Un largo periodo de exposición a la degradación conlleva a una reducción de la resistencia mecánica.

#### *2.2.4.1 Principales factores que influyen en la degradación*

Varias son las variables que afectan a la cinética de degradación de la circona debido a su influencia en la estabilidad de la fase tetragonal. El tamaño y forma de grano, la concentración de dopante y su distribución, el contenido de la fase cúbica, la porosidad y tensiones residuales son variables que afectan al envejecimiento de las cerámicas TZP [38].

Uno de los principales factores que influyen de manera directa en la transformación es el tamaño de grano. Una vez superado un tamaño de grano crítico, la transformación de la fase tetragonal a monoclínica se produce espontáneamente. Este valor crítico dependerá del contenido de estabilizante; a mayor cantidad de dopante más grande debe ser el tamaño de grano para que se lleve a cabo la transformación.

Otro aspecto importante que afecta en la degradación hidrotermal es la cantidad y distribución del dopante. La cinética durante la transformación varía en función del óxido estabilizante, si contiene iones tri- o tetravalentes, puesto que el número de vacantes de oxígeno en la estructura cristalina influye en la degradación. De modo que, para lograr la desestabilización de grano determinado es necesario la interacción con un número mayor de iones oxígeno o hidroxilo.

Asimismo, tanto el incremento de la concentración de dopante como la temperatura de sinterización o el uso de procesos de enfriamiento rápido facilitan la estabilización de las fases tetragonal y cúbica.

Por otro lado, la distribución del dopante en los polvos de partida de las cerámicas TZP afecta a la velocidad de degradación, puesto que una distribución heterogénea puede llevar a la formación de zonas pobres en estabilizante que actuarán como puntos de nucleación.

El contenido de la fase cúbica es también crucial para el envejecimiento, ya que su presencia acelera la transformación de fase. Chavelier et al [39] establece que a mayores temperaturas de sinterización, la probabilidad de obtener fase cúbica aumenta según su diagrama de fases, dando lugar a granos de fase cúbica ricos en dopante. Los granos cúbicos enriquecidos privan a sus granos vecinos tetragonales de dopante, siendo estos granos más vulnerables a la transformación. Es por ello que los granos cúbicos actúan de sitio de nucleación para la transformación, y su presencia es perjudicial para la resistencia de la circon a la degradación. Es posible reducir la presencia de la fase cúbica sinterizando a temperaturas de unos 1400 °C para cerámicas TZP. Del mismo modo, acortar tiempos de sinterización puede contribuir a evitar regiones de fase cúbica. Por esta razón, técnicas no convencionales de sinterización, como microondas, que permiten reducir tiempos y en algunos casos también la temperatura de sinterización, son una alternativa para mejorar la resistencia al envejecimiento al reducir su contenido de fase tetragonal.

La porosidad es también un factor importante que puede acelerar la cinética de degradación. Materiales con un alto grado de porosidad en la superficie permite a las moléculas de agua acceder al interior del material mucho más rápido, especialmente si los poros están interconectados. Este escenario conlleva a una rápida decohesión de los granos del material y por lo tanto a una disminución de sus propiedades mecánicas.

De igual modo, el efecto de tensiones residuales puede cambiar el comportamiento de materiales TZP frente a la degradación. El tipo de tensiones que

se encuentran en un grano influye en la estabilidad de fase del mismo. Por ejemplo, las tensiones residuales de cizalla y tracción desestabilizan la fase tetragonal mientras que, por el contrario, las tensiones de compresión la estabilizan. Schmauder y Schubert [40] confirmaron que todos los factores antes mencionados afectan al estado de las tensiones de los granos y por consiguiente a su vulnerabilidad frente a la degradación. Este mismo estudio señala que los granos localizados cerca de la superficie desarrollan una mayor resistencia a la degradación ya que están menos comprimidos que los que se encuentran en el interior de la muestra, que se transforman completamente.

#### 2.2.4.2 Cinética de transformación durante la degradación hidrotermal

Muchos ensayos se han llevado a cabo para cuantificar la transformación de fase tetragonal a monoclinica inducida por la degradación hidrotermal, con la finalidad de describir matemáticamente este comportamiento de la circona [41–43]. El modelo propuesto por Johnson-Mehl-Avrami [44] para procesos de nucleación y crecimiento puede usarse para determinar la fracción de fase monoclinica según la siguiente ecuación:

$$V_m = 1 - \exp(-(b \cdot t)^n) \quad (2.2)$$

donde:

$V_m$  es la fracción volumétrica de la fase monoclinica.

$t$  se trata del tiempo expuesto a las condiciones de degradación.

$n$  es un exponente dado por Johnson-Mehl-Avrami que depende de la temperatura, cuyo valor se encuentra entre 0.5 y 4.

El parámetro  $b$  depende de la temperatura y sigue la ecuación de Arrhenius:

$$b = b_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.3)$$

donde:

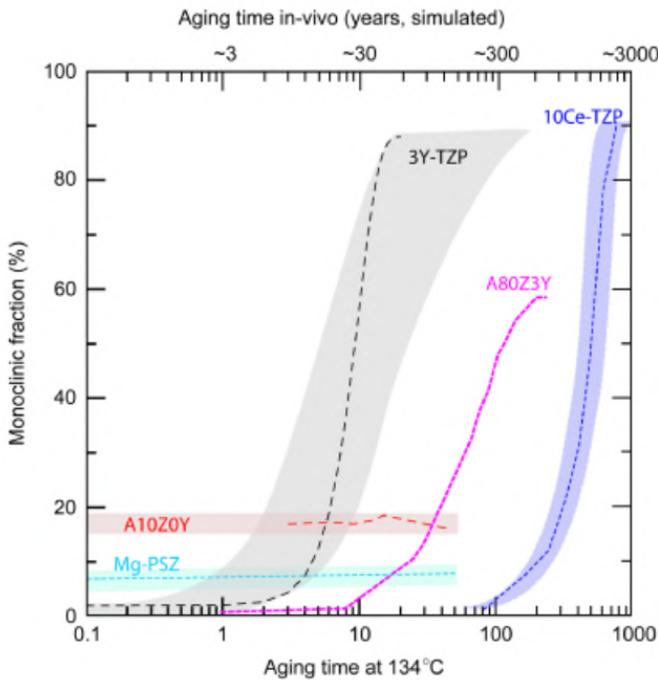
$b_0$  es una constante.

$Q$  la energía de activación que describe los mecanismos de nucleación y propagación.

$R$  se trata de la constante universal de los gases.

$T$  la temperatura absoluta.

En la Figura 2.6 se muestra una gráfica que cuantifica el envejecimiento a partir de la fracción volumétrica de la fase monoclinica en función del tiempo de exposición a las condiciones de degradación. Se puede comprobar que el mecanismo sigue la curva predicha por Johnson-Mehl-Avrami.



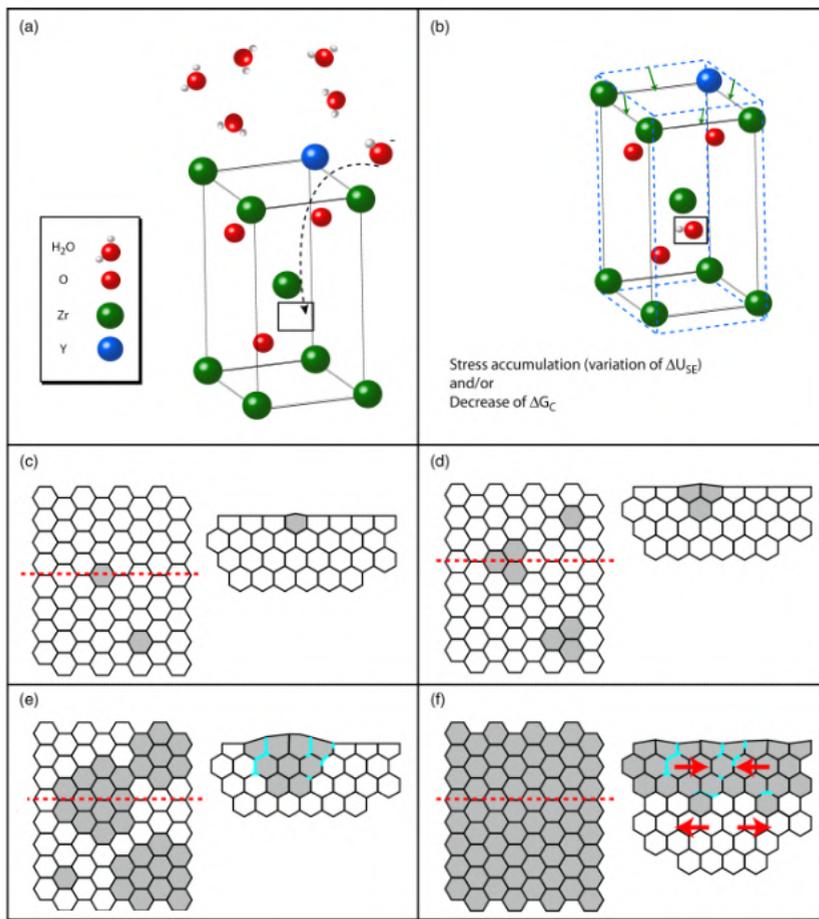
**Figura 2.6:** Cinéticas de degradación hidrotérmica para diferentes materiales de base circona.

Cabe anotar, que aunque la transformación martensítica no dependa de la temperatura, en este caso particular, la degradación es impulsada por la difu-

sión de especies químicas derivadas del agua, las cuales se activan mediante un proceso térmico.

Por otra parte, la nucleación de la fase monoclinica no ocurre de forma aleatoria sobre la superficie, sino que tiende a nuclearse en sitios preferenciales, como son los granos más inestables por su bajo contenido en estabilizante, mayor tamaño de grano o por la existencia de mayores tensiones de tracción o cizalla. El número de núcleos transformados aumenta de manera continua con el tiempo de degradación. Paralelamente, las tensiones generadas por la transformación de un grano induce la transformación en el grano vecino, dando lugar a la etapa de propagación.

Con el fin de conocer mejor el proceso de degradación de la circona, Chevalier et al [45–47] propusieron el mecanismo que se muestra en la Figura 2.7. Este mecanismo comienza con la transformación de granos más vulnerables en la superficie que se encuentra en contacto con agua, dando lugar a un cambio de volumen de entorno el 4%. Como consecuencia de esta transformación, los granos vecinos son sometidos a tensiones que promueven la desestabilización y por lo tanto son propensos a la transformación t-m. Al mismo tiempo, en la superficie se empieza a aumentar la rugosidad para acomodar la expansión de volumen generándose micro-grietas. A su vez, las micro-grietas favorecen la penetración del agua en el interior del material afectando a más granos. Finalmente, las grietas se expanden obteniendo una capa de material degradado, la cual deteriora las propiedades mecánicas.



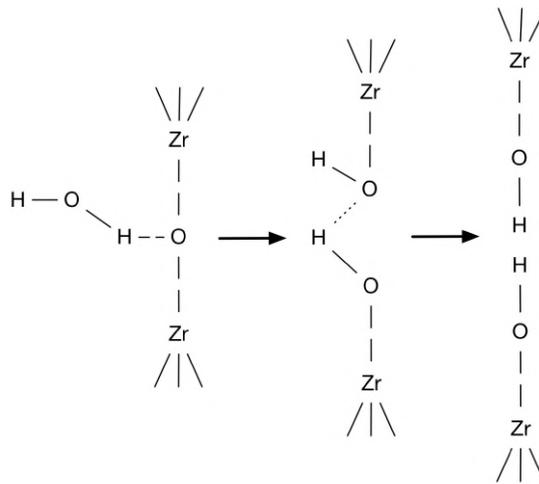
**Figura 2.7:** Proceso de degradación de la circonita propuesto por Chevalier [43]. (a) Difusión de las especies provenientes del agua ( $\text{OH}^-$ ) dentro de la red y (b) cambio en los parámetros de red. (c) Los granos superficiales se transforman a monoclinica (gris) y aumentan su volumen. (d) Los granos vecinos se destabilizan generando el abultamiento de la superficie. (e) El agua penetra dentro del material produciendo microgrietas (h) Superficie totalmente transformada.

### 2.2.4.3 Mecanismos de degradación. Efecto del agua en la transformación de fase

A pesar de que la degradación de la circona ha sido extensamente estudiada, existen diferentes teorías y modelos para explicar el comportamiento del agua en este fenómeno y cómo favorece la transformación t-m. A continuación se describen, algunos de los mecanismos propuestos [38, 48]:

#### Mecanismo propuesto por Sato y Shimada:

El primer modelo fue propuesto por Sato and Shimada y está basado en el mecanismo de corrosión [49]. Este fenómeno comienza con la absorción del agua en la superficie del material, reaccionando químicamente con los enlaces de Zr-O-Zr para dar lugar a enlaces del tipo Zr-OH (ver Figura 2.8).



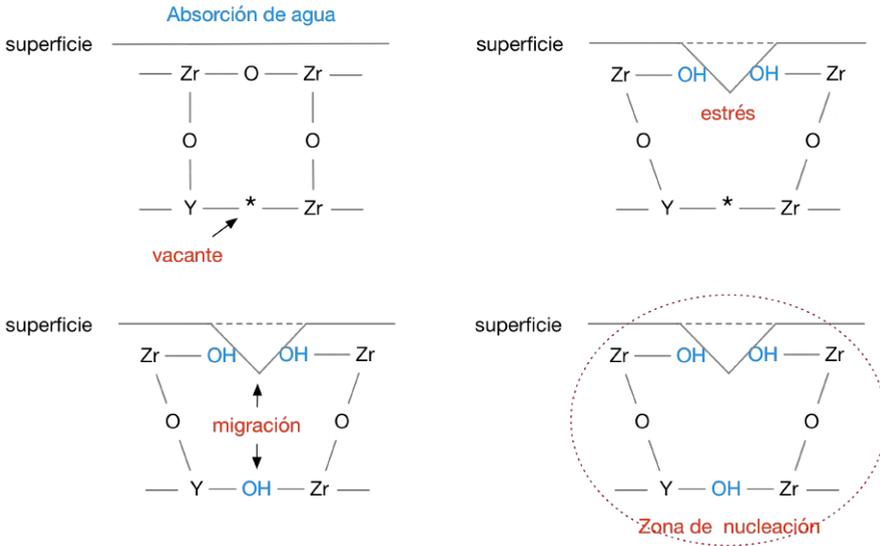
**Figura 2.8:** Esquema de la reacción de degradación de la circona propuesto por Sato y Shimada.

Estos cambios alivian las tensiones que estabilizan la fase tetragonal y aumenta en número de defectos superficiales. De modo que, cuando se transforma de t-m un primer grano, incrementa su volumen, genera tensiones en los granos vecinos y aparecen las micro-grietas. Estas nuevas grietas favorecen la penetración

de moléculas de agua hacia el interior del material, propagando la degradación. Este mecanismo no puede por tanto explicar los efectos del contenido de dopantes y el tamaño de grano.

Mecanismo propuesto por Yoshimura:

Yoshimura propuso un mecanismo basado en el incremento de los parámetros de la celda unidad inducido por la degradación, los cuales podían ser restablecidos tras un proceso de recocido [50]. Esta expansión y contracción reversible de la red monoclinica parece ser causada por la inclusión y exclusión de OH- en la red. Una vez que el agua reacciona con el material generando enlaces Zr-OH, los iones OH<sup>-</sup> migran hacia las vacantes del interior, como se muestra en la Figura 2.9.



**Figura 2.9:** Mecanismo de degradación hidrotérmica de la circonita propuesto por Yoshimura. a) El agua es adsorbida por la superficie del material. b) Reacciona el agua con la circonita dando lugar a enlaces Zr-OH y se generan tensiones. c) Los iones OH<sup>-</sup> migran hacia el interior del material para ocupar la vacante. d) Se concentran tensiones en esa zona, aumentando la vulnerabilidad del material (Nucleación).

Tanto este modelo como el presentado por Sato y Shimada coinciden en la formación de enlaces Zr-OH en la superficie. Sin embargo, Sato sugiere que

esta reacción alivia tensiones y desestabilizan la fase tetragonal, mientras que Yoshimura afirma que la reacción genera tensiones en áreas preferenciales que activan la transformación.

Este mecanismo puede explicar el efecto del contenido de dopante al sugerir la formación de enlaces Y-OH y el fenómeno de la retransformación, pero no puede demostrar el efecto del tamaño de grano.

Mecanismo propuesto por Lange:

Otro modelo planteado por Lange et al [51], pretende explicar la degradación hidrotermal de la circona a partir de la caracterización por microscopía electrónica de transmisión. En este trabajo, se observan pequeños cristales ricos en itria, que fueron identificados como  $Y(OH)_3$ , tras un tratamiento de envejecimiento de la muestra 6.6Y-TZP. Por lo tanto, Lange et al. sugiere que el vapor de agua reacciona con  $Y_2O_3$  para formar estos cristales, de modo que esta reacción extrae localmente al dopante de los granos tetragonales adyacentes, transformándolos en monoclinicos.

Este mecanismo, al igual que los dos anteriores, no puede explicar el fenómeno de la saturación de la fase monoclinica. Además, enfrenta un gran desafío: requiere una difusión de itrio a corto alcance. Yoshimura et al. [50] llegaron a la conclusión de que la formación de  $Y(OH)_3$  es muy poco probable debido a la lenta difusión de los iones itrio.

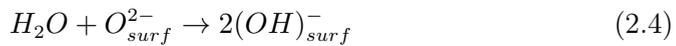
Mecanismo propuesto por Schmauder y Schubert:

Schmauder y Shubert llegaron a una conclusión similar a la de Lange, donde la transformación es inducida por el agua mediante mecanismos de corrosión bajo tensiones [40]. Este modelo propone la formación de  $Y(OH)_3$  por la difusión del agua dentro de la estructura cristalina del material y no por la difusión del ión  $Y^{3+}$ . Tras formarse  $Y(OH)_3$  aparece una zona con bajo contenido en itria, la cual va a fomentar las tensiones dentro de los granos y por lo tanto, será más susceptible a la transformación.

Esta teoría tampoco puede aclarar el fenómeno de la saturación de la fase monoclinica, así como el efecto del tamaño de grano en la degradación.

Mecanismo propuesto por Guo:

En la actualidad, el mecanismo más aceptado para describir la degradación hidrotermal es la transformación por la ocupación de las vacantes de especies derivadas del agua. En este caso, las vacantes de oxígeno son ocupadas por moléculas de agua según la siguiente reacción:



Basado en esta reacción, el mecanismo de degradación a baja temperatura consta de los siguientes pasos:

- Adsorción de las moléculas de agua en la superficie.
- Reacción del agua con los iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ) tanto de la superficie como del aire para formar iones hidroxilo ( $OH^-$ ).
- Penetración de los iones hidroxilos hacia el interior de la muestra.
- Llenado de las vacantes de oxígeno por los iones hidroxilos, generando defectos.
- Transformación de la fase tetragonal a monoclinica al verse reducido el número de vacantes y por lo tanto, la fase tetragonal deja de ser totalmente estable.

Este mecanismo tiene en cuenta el papel del dopante y el tamaño de grano en la cinética de la degradación.

A pesar de que hay numerosos estudios acerca del envejecimiento de la circon, existen aún varias cuestiones sin resolver. Por ejemplo, el papel del agua en la desestabilización de la fase tetragonal. Algunos autores [52] proponen que introducir especies derivadas del agua en la estructura cristalina pueden generar tensiones hidrostáticas y reducir los parámetros de la celda unidad. Por el contrario, Guo afirma que los parámetros de red aumentan. Además, aunque se

ha propuesto que el ión  $\text{OH}^-$  es quién se difunde hacia el interior del material, se han encontrado iones  $\text{H}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  por separado en la muestra [53].

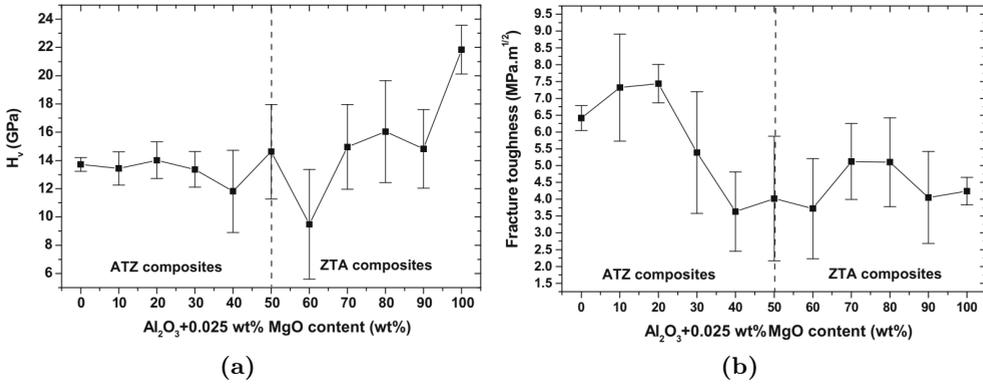
## 2.3 Composites circona-alúmina

Los materiales compuestos pueden llegar a mejorar algunas propiedades mecánicas como la dureza, tenacidad a fractura o resistencia al desgaste ya que combinan las propiedades de sus componentes. Tras el alto número de fallos tanto de la alúmina como la circona monolíticas, se comenzaron a estudiar los composites alúmina-circona. Dentro de este sistema se pueden distinguir dos tipos de composites: una matriz de alúmina reforzada con partículas de circona (ZTA, del inglés zirconia toughened alumina o una matriz de circona estabilizada reforzada con partículas dispersas de alúmina (ATZ, del inglés alumina toughened zirconia).

### 2.3.1 Composites ZTA

Los materiales compuestos de matriz alúmina reforzados con circona tuvieron un amplio crecimiento entre los años 1970 y 1980 [54]. El objeto del desarrollo de estos composites se basa en obtener un material con mejores propiedades mecánicas que las inherentes de la alúmina, manteniendo la dureza y resistencia al desgaste de la alúmina con el aumento de tenacidad y resistencia mecánica que proporciona la fase dispersa de circona. Por lo general, se caracterizan por contener hasta un 35 % en volumen de circona; y en caso de superar el 10 vol. % de  $\text{ZrO}_2$  es conveniente añadir un dopante para estabilizar la fase tetragonal [55].

Las propiedades de los compuestos ZTA dependerán de las proporciones de cada componente así como, de la ruta de procesamiento. La mayoría de estos compuestos se obtienen mediante una mezcla de polvos convencional previa a la compactación. En la Figura 2.10, se exponen los resultados obtenidos del estudio realizado por Nevarez-Rascón et al. [56], donde se muestra la relación entre dureza y tenacidad a fractura en función del contenido de alúmina.



**Figura 2.10:** (a) Dureza y (b) tenacidad a fractura frente al contenido de alúmina en materiales compuestos ATZ y ZTA.

### 2.3.2 Composites ATZ

Al igual que los materiales anteriores, los compuestos de matriz circona reforzados con alúmina surgieron con la finalidad de obtener materiales con mejores prestaciones que las propias del material monolítico. Estos materiales están diseñados para aplicaciones donde se requieran valores de tenacidad a fractura elevados, como por ejemplo en piezas que estén sometidas a esfuerzos de fatiga o que existan concentración de tensiones.

Por un lado, si se pretende maximizar la dureza se escogería un material ZTA con contenidos inferiores al 10 % en peso de la circona, obteniendo unos 16 GPa de dureza. Sin embargo, si se persigue un material con una elevada tenacidad a fractura, lo más apropiado sería escoger las ATZ con contenidos de alúmina de hasta el 20 % en peso, donde se alcanza entre 6-7 MPa·m<sup>-1/2</sup> frente a los 4-5 MPa·m<sup>-1/2</sup> de las ZTA (Figura 2.10).

---

## Referencias

- [1] M. F. Takashi Shirai, Hideo Watanabe and M. Takahashi, "Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders," pp. 23–31, 2009.
- [2] J. A. Wang *et al.*, "Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 2, pp. 299–303, 1999.
- [3] I. Levin and D. Brandon, "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 8, pp. 1995–2012, jan 2005.
- [4] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Alcoa Laboratories, 1987.
- [5] C. Piconi and G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial," *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 1–25, 1999.
- [6] Y.-S. Park *et al.*, "Ceramic Failure After Total Hip Arthroplasty with an Alumina-on-Alumina Bearing," *J. Bone Jt. Surg.*, vol. 88, no. 4, pp. 780–787, apr 2006.
- [7] M. Hasegawa, A. Sudo, and A. Uchida, "Alumina ceramic-on-ceramic total hip replacement with a layered acetabular component," *J. Bone Joint Surg. Br.*, vol. 88-B, no. 7, pp. 877–882, jul 2006.
- [8] E. H. Kisi and C. Howard, "Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation," *Key Eng. Mater.*, vol. 153-154, pp. 1–36, 1998.
- [9] R. Stevens, *Zirconia and zirconia ceramics*, 2nd ed. Twickenham: Magnesium Elektron, 1986.
- [10] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, and B. C. Muddle, "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 3, pp. 461–487, dec 2004.

- [11] J. Eichler, U. Eisele, and J. Rödel, “Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 7, pp. 1401–1403, jul 2004.
- [12] A. Heuer and M. Rühle, “Overview no. 45: On the nucleation of the martensitic transformation in zirconia (ZrO<sub>2</sub>),” *Acta Metall.*, vol. 33, no. 12, pp. 2101–2112, dec 1985.
- [13] J. Christian, “Analyses of lattice and shape deformations and of atomic shuffles in martensitic transformation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 127, no. 2, pp. 215–227, aug 1990.
- [14] A. G. Evans and A. H. Heuer, “Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, no. 5-6, pp. 241–248, may 1980.
- [15] J. Christian and S. Mahajan, “Deformation twinning,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 1-2, pp. 1–157, jan 1995.
- [16] A. H. Heuer, M. Rühle, and D. B. Marshall, “On the Thermoelastic Martensitic Transformation in Tetragonal Zirconia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 4, pp. 1084–1093, apr 1990.
- [17] J. R. Kelly and I. Denry, “Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview,” *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 289–298, 2008.
- [18] D. Lamas, G. Lascalea, and N. de Reça, “Synthesis and characterization of nanocrystalline powders for partially stabilized zirconia ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 9, pp. 1217–1221, jan 1998.
- [19] Á. Presenda *et al.*, “Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 5, pp. 7125–7132, 2015.
- [20] P. H. Rieth, J. S. Reed, and A. W. Naumann, “Fabrication and flexural strength of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 55, no. 8, pp. 717–721, 1976.

- 
- [21] T. K. Gupta *et al.*, “Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia,” *J. Mater. Sci.*, vol. 12, no. 12, pp. 2421–2426, 1977.
- [22] Y. Morita *et al.*, “Wear properties of alumina/zirconia composite ceramics for joint prostheses measured with an end-face apparatus,” *Biomed. Mater. Eng.*, vol. 14, no. 3, pp. 263–270, 2004.
- [23] R. Gadow and F. Kern, “Novel zirconia-alumina nanocomposites combining high strength and toughness,” in *Adv. Eng. Mater.*, vol. 12, no. 12, 2010, pp. 1220–1223.
- [24] R. Chaim, “Pressureless sintered ATZ and ZTA ceramic composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 20, pp. 5597–5602, 1992.
- [25] M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, “Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application,” *Solid State Ionics*, vol. 86-88, pp. 1131–1149, jul 1996.
- [26] M. Turon-Vinas *et al.*, “Mechanical properties of 12Ce-ZrO<sub>2</sub>/3Y-ZrO<sub>2</sub> composites,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10 B, pp. 14 988–14 997, 2015.
- [27] J. Chevalier and L. Gremillard, “Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 7, pp. 1245–1255, apr 2009.
- [28] M. Guazzato *et al.*, “Mechanical Properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia,” *Int. J. Prosthodont.*, vol. 15, no. 4, pp. 339–46, 2002.
- [29] —, “Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics,” *Dent. Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 449–456, jun 2004.
- [30] R. M. McMeeking and A. G. Evans, “Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 5, pp. 242–246, 1982.
- [31] D. J. Green, R. H. J. Hannink, and M. V. Swain, *Transformation Toughening of Ceramics*. CRC Press, feb 1989.

- [32] F. F. Lange, "Transformation toughening," *J. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 1, pp. 225–234, jan 1982.
- [33] J. L. Masonis *et al.*, "Zirconia femoral head fractures: A clinical and retrieval analysis," *J. Arthroplasty*, vol. 19, no. 7, pp. 898–905, 2004.
- [34] Á. Presenda *et al.*, "Hydrothermal Degradation Behavior of Y-TZP Ceramics Sintered by Nonconventional Microwave Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 12, pp. 3680–3689, 2015.
- [35] J. Chevalier, B. Cales, and J. M. Drouin, "Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 8, pp. 2150–2154, dec 2004.
- [36] K. Kobayashi, H. Kuwajima, and T. Masaki, "Phase change and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte after ageing," *Solid State Ionics*, vol. 3-4, pp. 489–493, 1981.
- [37] M. Yoshimura, "Phase stability of zirconia," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 67, no. 12, pp. 1950–1955, 1988.
- [38] S. Lawson, "Environmental degradation of zirconia ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, no. 6, pp. 485–502, 1995.
- [39] J. Chevalier *et al.*, "Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol % yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis," *Biomaterials*, vol. 25, no. 24, pp. 5539–5545, 2004.
- [40] S. Schmauder and H. Schubert, "Significance of Internal Stresses for the Martensitic Transformation in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals During Degradation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, no. 7, pp. 534–540, 1986.
- [41] H. Tsubakino, M. Hamamoto, and R. Nozato, "Tetragonal-to-monoclinic phase transformation during thermal cycling and isothermal ageing in yttria-partially stabilized zirconia," *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 20, pp. 5521–5526, 1991.

- 
- [42] W. Z. Zhu, T. C. Lei, and Y. Zhou, "Time-dependent tetragonal to monoclinic transition in hot-pressed zirconia stabilized with 2 mol% yttria," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 23, pp. 6479–6483, dec 1993.
- [43] J. Chevalier *et al.*, "The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920, sep 2009.
- [44] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, dec 1939.
- [45] J. Chevalier, L. Gremillard, and S. Deville, "Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, pp. 1–32, 2007.
- [46] S. Deville, G. Guénin, and J. Chevalier, "Martensitic transformation in zirconia: Part II. Martensite growth," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 19, pp. 5709–5721, nov 2004.
- [47] S. Deville *et al.*, "A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia," *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, vol. 72B, no. 2, pp. 239–245, feb 2005.
- [48] X. Guo, "Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules," *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 3988–3994, 2004.
- [49] T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Polycrystals by Annealing in Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, no. 6, pp. 356–356, jun 1985.
- [50] M. Yoshimura *et al.*, "Role of H<sub>2</sub>O on the degradation process of Y-TZP," in *Hydrothermal React. Mater. Sci. Eng.* Dordrecht: Springer Netherlands, 1989, pp. 396–398.

- [51] F. F. Lange, G. L. Dunlop, and B. I. Davis, "Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials at 250°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, no. 3, pp. 237–240, mar 1986.
- [52] H. Schubert and F. Frey, "Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 9, pp. 1597–1602, jun 2005.
- [53] T. Duong, A. M. Limarga, and D. R. Clarke, "Diffusion of Water Species in Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 11, pp. 2731–2737, nov 2009.
- [54] P. F. Becher, "Slow Crack Growth Behavior in Transformation Toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, no. 7, pp. 485–488, 1983.
- [55] G. Maccauro *et al.*, "Development of a new zirconia-toughened alumina: Promising mechanical properties and absence of in vitro carcinogenicity," *Int. J. Immunopathol. Pharmacol.*, vol. 22, no. 3, pp. 773–779, 2009.
- [56] A. Nevarez-Rascon *et al.*, "On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> content," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 962–970, 2009.

# Estado del arte: Tecnología de microondas

*Los polvos cerámicos requieren de un procesado a altas temperaturas para su completa densificación. Este proceso, comúnmente conocido como sinterización, proporciona una gran cohesión de los polvos, creando enlaces fuertes entre las partículas. La transferencia de materia es el mecanismo principal en la sinterización y es activada térmicamente a cierta temperatura, siendo siempre inferior a la temperatura de fusión.*

*El objetivo de la sinterización es obtener un material denso y resistente con propiedades cercanas a las teóricas. No obstante, dependiendo de la aplicación, los requisitos del material pueden variar pudiendo ajustar sus propiedades en el proceso de sinterización sin llegar a la consolidación total, como por ejemplo la obtención de materiales porosos.*

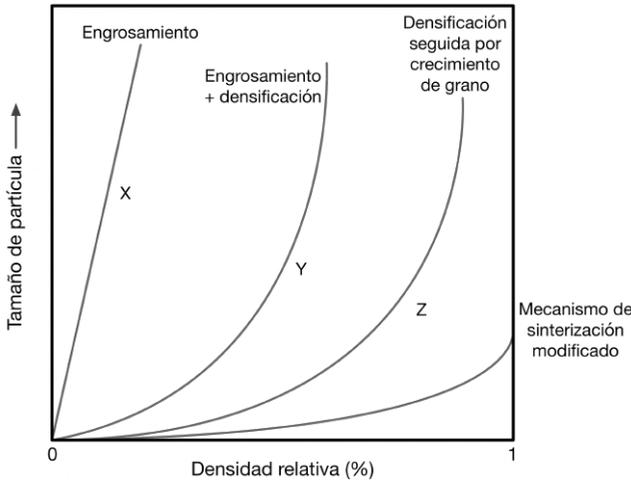
*Existen dos tipos de sinterización según ocurra en presencia o ausencia de fase líquida. Sin embargo, en este trabajo únicamente se tendrá en cuenta la sinterización en estado sólido.*

### 3.1 Sinterización en estado sólido

La sinterización en estado sólido consiste en la densificación del material mediante la unión de partículas cuando es sometido a una temperatura suficientemente alta para activar los mecanismos de transporte de masa; las interfases sólido-vapor disminuyen y se forman interfases sólido-sólido [1].

Este proceso tiene lugar dado que la energía libre del sistema se reduce. En la sinterización, el área superficial de las partículas iniciales tienden a transformarse en área del borde grano, cuya energía es inferior a la de dos superficies libres, disminuyendo la energía total del sistema. La condición necesaria para que tenga lugar la sinterización es que la energía de borde de grano sea dos veces inferior que la energía superficial de dos partículas individuales [2].

Cabe destacar que la disminución energía libre del sistema puede ser debida a dos procesos contrapuestos: (1) la densificación del material y (2) el crecimiento de grano. Es por ello que la representación de las curvas tamaño de grano frente a densidad es de gran utilidad para estudiar su comportamiento (Figura 3.1).



**Figura 3.1:** Evolución del tamaño de grano frente a la densidad para tres escenarios diferentes. El cuarto escenario representa una modificación de los mecanismos de sinterización con el objetivo de limitar el crecimiento de grano y conseguir un alto grado de densificación.

Cuando un material sigue la curva  $Y$ , tanto la densificación como el crecimiento de grano ocurren de manera simultánea. Sin embargo, si se desea obtener densidades próximas a la teórica, el crecimiento de grano debe ser inhibido hasta que la mayor parte de la contracción haya ocurrido; es decir, el sistema debería seguir la trayectoria de la curva  $Z$ , donde la densificación es sucedida por el crecimiento de grano. En el caso de que el material se comporte según la curva  $X$ , la densificación no será suficiente dando lugar a una microestructura porosa con granos de gran tamaño.

Dado que una alta densidad junto con pequeños tamaños de grano son las características microestructurales que mejoran la mayoría de las propiedades del material, se desea que la curva se dirija hacia densidades relativas del 100 % con un crecimiento de grano mínimo. Sin embargo, esto requiere la modificación de los mecanismos de difusión involucrados. Existen varias posibilidades para permitir esta modificación. Entre ellos, se destacan:

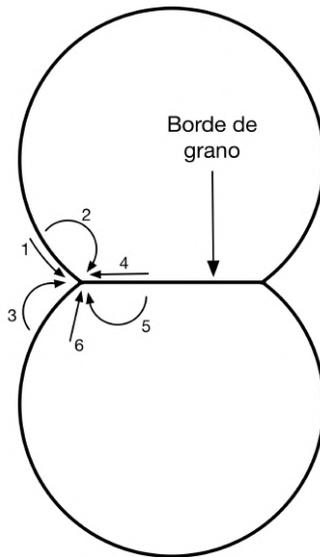
- La introducción de segundas fases en borde de grano o la adición de diversos elementos que cambian el estado de cargas del borde de grano.
- La sinterización en dos etapas (*two-step sintering*) [3].
- El uso de métodos de sinterización no convencionales, como por ejemplo, técnicas de sinterización rápida [4-6].

### ***3.1.1 Mecanismos de transporte en la sinterización***

La sinterización en estado sólido es tan compleja debido a los distintos mecanismos de transferencia de materia que tienen lugar. En este proceso pueden identificarse seis mecanismos de transporte de materia [7], donde ocurre la formación y crecimiento de cuellos entre partículas (Figura 3.2). Esos mecanismos se detallan a continuación:

1. *Difusión superficial*: la materia es transportada a través de la superficie de las partículas rellenando el área del cuello.

2. *Difusión en red*: la transferencia de materia es debida al movimiento de vacantes a través de la red cristalina desde la superficie al cuello entre partículas.
3. *Transporte en fase gaseosa*: donde la materia cercana al área del cuello es evaporada y depositada en el cuello entre dos partículas.
4. *Difusión en borde de grano*: consiste en el transporte de materia a lo largo del borde de grano debido a la desorientación característica de los átomos en esta zona.
5. *Difusión en red (desde el borde de grano)*: se transporta la materia desde el borde de grano hasta el área del cuello entre partículas a través de la red.
6. *Flujo viscoso*: donde las dislocaciones actúan como fuente de vacantes, que facilita la transferencia de materia.



**Figura 3.2:** Diagrama de borde de grano entre dos partículas mostrando los 6 mecanismos de transferencia de materia que están envueltos en la sinterización de materiales policristalinos: 1) difusión superficial, 2) difusión de red, 3) transporte en fase gaseosa, 4) difusión en borde de grano, 5) difusión en red (desde el borde de grano) 6) Flujo viscoso [7].

Todos estos mecanismos conllevan al crecimiento de los cuellos y la unión entre partículas. Sin embargo, solo algunos de ellos conducen a la densificación del material. En concreto los mecanismos de transporte de vapor, difusión superficial y difusión en la red no conllevan a la densificación sino al crecimiento del grano. En estos tres mecanismos la materia parte desde la superficie de las partículas hacia el área del cuello, los cuales no permiten que los centros de las partículas se acerquen y por tanto no densifican. La difusión en borde de grano y la difusión en red desde el borde de grano son los mecanismos que permiten densificar el material. Así mismo, el flujo viscoso conlleva a la densificación, aunque es más común en la sinterización de metales.

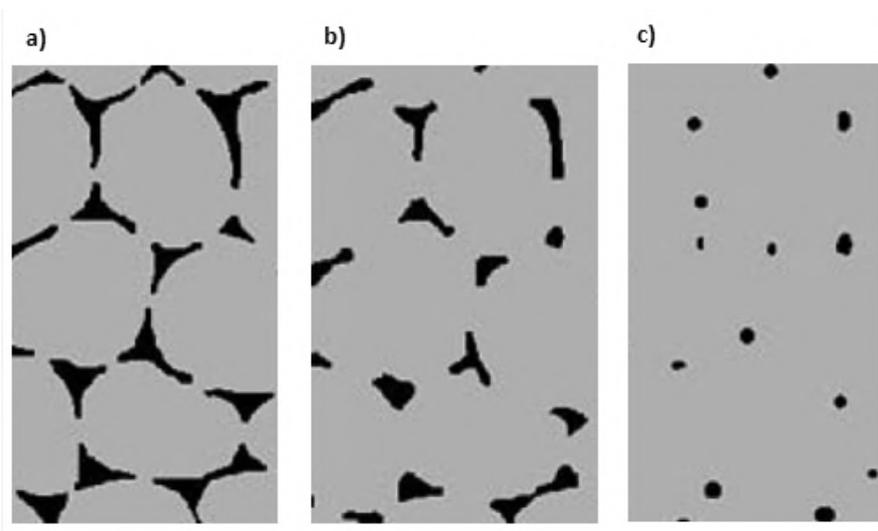
### 3.1.2 *Cinética de sinterización*

El proceso de sinterización puede dividirse en tres etapas secuenciales, tal y como propuso Coble [8]:

- **Etapla inicial:** Esta etapa consiste principalmente en el rápido crecimiento de los cuellos entre partículas debido a la difusión, transporte en fase gaseosa o flujo viscoso. Según el modelo de dos esferas, el transporte de materia ocurre desde las regiones con mayor potencial hacia aquellas con un potencial menor. Este gradiente de potencial entre la superficie de la partícula y el área del cuello es considerado la fuerza motriz. En esta primera etapa tiene lugar el crecimiento de los cuellos junto a la contracción de las partículas densificando el material. Se asume que esta etapa inicial ha finalizado cuando el ratio entre el radio del cuello y la partícula alcanza un valores de 0,4-0,5. En cuanto a valores de densidad, se pasa a la siguiente fase de sinterización cuando la densidad relativa supera el 65% para muestras en verde donde su densidad inicial es del 50 o 60% (ver Figura 3.3a).
- **Etapla intermedia:** En el inicio de esta fase los poros están interconectados, pero conforme esta etapa avanza, los granos comienzan a crecer a la vez que los poros se encogen hasta que aparecen poros aislados. En esta etapa se produce la mayor parte de la sinterización, ya que es donde

ocurren la mayoría de los cambios microestructurales así como la densificación. Se asume que se ha llegado al final de esta fase cuando se alcanza densidades relativas del 90 % (ver Figura 3.3b).

- **Etapa final:** En esta etapa los poros están aislados y se localizan en los límites de grano. De manera general, desaparecen la mayor parte de la porosidad obteniéndose densidades cercanas a la teórica ( $>90\%$ ). Es considerada la etapa más decisiva del proceso de sinterización, puesto que se desarrolla su microestructura final, la cual es determinante para las propiedades del material (ver Figura 3.3c).



**Figura 3.3:** Evolución de las partículas durante las tres etapas de sinterización: a) Etapa inicial, b) etapa intermedia, y c) etapa final.

La sinterización es un proceso muy complejo en el que intervienen muchos factores, los cuales pueden ser clasificados en dos categorías según estén relacionadas con el material o con el propio proceso de sinterización. En la Tabla 3.1 se detallan las principales variables.

Las variables que son inherentes al material influyen en la compactación y sinterización y, por tanto, en la densificación y crecimiento de grano. Por el contrario, los factores que dependen del proceso de sinterización tienen un

carácter más termodinámico, cuyos efectos han sido ampliamente estudiados [9–11]:

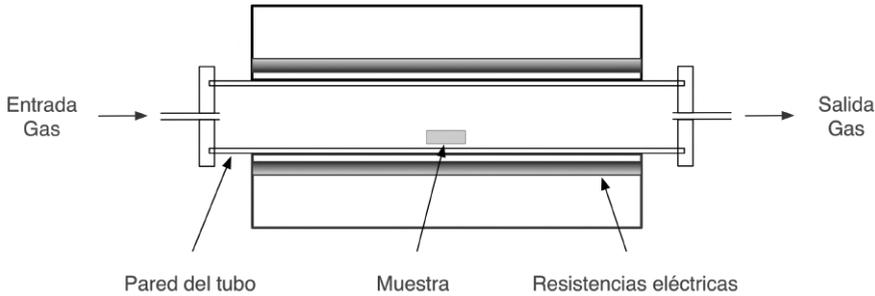
**Tabla 3.1:** Factores que influyen en la sinterización y microestructura.

<b>Variables relacionadas con el material</b>	<b>Variables relacionadas con el proceso de sinterización</b>
Forma de las partículas	Temperatura
Tamaño de partícula	Tiempo
Distribución de tamaños	Presión
Grado de dispersión	Atmósfera
Composición	Rampa de calentamiento
Pureza	Rampa de enfriamiento
Homogeneidad	Fuente de calor

### 3.2 Sinterización convencional

Durante años, muchos materiales cerámicos han sido densificados mediante métodos tradicionales de sinterización para la fabricación de cerámica en alfarería, así como otras utensilios. Estos métodos consisten en el calentamiento de muestras previamente prensadas durante varias horas en hornos de alta temperatura hasta obtener piezas densas. En la actualidad, se utilizan hornos industriales, entre los que se destacan los hornos de resistencias eléctricas, que se basa en un calentamiento por inducción hasta alcanzar la temperatura deseada (Figura 3.4).

Las muestras en verde son introducidas en hornos convencionales y calentadas hasta una temperatura concreta durante un tiempo determinado. En el caso de materiales cerámicos, las temperaturas de sinterización son bastante altas - entre 1000 y 1800 °C - y los tiempos de estancia pueden llegar a durar muchas horas. Además, se establece previamente la velocidad de calentamiento para



**Figura 3.4:** Diagrama de un horno de tubo de inducción eléctrica utilizado para la sinterización convencional con atmósfera controlada.

un mejor control del proceso, así como es posible controlar la atmósfera de trabajo: en vacío, aire, argón o nitrógeno, entre otros.

En el proceso de sinterización convencional, el calentamiento tiene lugar según los tres mecanismos de transferencia de calor convencionales: conducción, convección y radiación. El calor por conducción se produce cuando dos objetos a diferentes temperaturas entran en contacto, por ejemplo las paredes del horno que están en contacto con la muestra. La transmisión de calor por convección tiene lugar en líquidos y gases; en un horno ocurre cuando el gas fluye hacia la superficie del material, calentándolo. La radiación termal es emitida por un cuerpo debido a su alta temperatura, como es el caso de las resistencias del horno. En este último mecanismo, no se necesita el contacto de la fuente de calor con el objeto que se desea calentar, a diferencia de la conducción y convección. Sin embargo, el calor se transfiere mayoritariamente por conducción y convección.

Debido a la naturaleza de los mecanismos de transferencia de calor que están involucrados en este método de sinterización, la superficie del material siempre se calienta antes, generando un gradiente de temperatura entre la superficie y el interior de la muestra; de modo que el calor siempre fluye desde el exterior hacia el interior. Es por ello que este proceso requiere de largos tiempos de estancia - llegando a ser mayores a 2 h - con el fin de obtener muestras uniformes.

La sinterización con presión es otro método muy utilizado, que consiste en la aplicación de presión durante el proceso de calentamiento. Este método permite mejorar la densificación minimizando el crecimiento de grano. Existen varias técnicas para aplicar presión: (a) ejercer presión uniaxialmente a los polvos y (b) prensado isostático en caliente, donde la presión es aplicada mediante un fluido [12]. No obstante, esta técnica de sinterización requiere de altos costes de producción, con lo que sólo es posible emplearlo en aplicaciones industriales muy específicas. Además, sólo formas y perfiles simples pueden ser procesados siguiendo esta técnica.

Actualmente, la mayoría de cerámicas base circona destinadas a la producción de prótesis son densificadas por sinterización convencional. Sin embargo, uno de los mayores inconvenientes de este método, especialmente para cerámicos, es el alto consumo energético requerido para obtener piezas densas y con propiedades mecánicas aceptables para dicha aplicación, ya que se necesitan altas temperaturas durante largos tiempos de estancia. Por ello, nuevas técnicas de sinterización necesitan ser investigadas. Una de éstas técnicas es la tecnología de sinterización por microondas, que permite obtener piezas densas con menor consumo energético. Además, es posible sinterizar muestras con perfiles y formas más complejas como pueden ser las prótesis dentales, que dependen del paciente. Por todo ello, la sinterización por microondas es una novedosa alternativa para la obtención de piezas altamente densificadas con menores costes energéticos y de producción.

### 3.3 Sinterización por microondas

Como muchos otros inventos, la historia de la tecnología de microondas comienza de manera fortuita. Una intensa investigación durante la segunda guerra mundial acerca de los radares de alta definición dio lugar al desarrollo de frecuencias de microondas (300 MHz a 300 GHz), y en particular al magnetrón como generador de microondas de alta potencia con una eficiencia excepcional. Tras este descubrimiento, se comprendió que las microondas tenían el potencial de proporcionar un calentamiento rápido y eficiente a los materiales [13].

En la actualidad, las principales aplicaciones del calentamiento por microondas incluyen el procesamiento de alimentos, el secado de madera, síntesis de polímeros, así como el curado y precalentamiento de cerámicas. Los procesos de calentamiento por microondas son de gran interés debido a las ventajas que presenta esta técnica frente a los procesos tradicionales. A continuación, se enumeran algunas de estas ventajas [14, 15]:

- Presenta un menor consumo energético y costes de producción.
- La velocidad de calentamiento es más alta.
- Los tiempos de procesado son cortos.
- No hay contacto directo entre la fuente de calor y el material calentado.
- Puede conseguirse un calentamiento selectivo.
- Existe un mayor control del proceso de calentamiento o secado.
- Reducción del tamaño de los equipos y de los residuos.
- Tiene un menor impacto medioambiental.

La técnica de microondas se ha extendido también a la ciencia y tecnología de materiales, desde el secado de cerámicas, calcinación de polvos o descomposición de gases hasta la síntesis de materiales.

El interés por esta tecnología se ha visto reflejado en la bibliografía, ya que en las últimas décadas se ha incrementado el número de artículos científicos dedicados al procesamiento de materiales por microondas. Además, la gran diversificación de sus aplicaciones ha favorecido el crecimiento de esta técnica, siendo la sinterización de materiales cerámicos una de las áreas más investigadas y desarrolladas del calentamiento por microondas.

La sinterización por microondas es una técnica de sinterización no convencional que se presenta como una prometedora alternativa a los métodos convencionales, puesto que es considerada una técnica rápida, económica y flexible. Como consecuencia, el interés científico hacia esta novedosa tecnología está en aumento.

Generalmente, la sinterización por microondas exhibe una mayor densificación a temperaturas de sinterización menores que en métodos convencionales y utilizando tiempos de procesamiento más cortos y menos energía; dando lugar a una mejora de la su microestructura y propiedades mecánicas [16, 17]. Estas diferencias con respecto ambos métodos de sinterización se deben a que los mecanismos de transferencia de calor implicados en la sinterización son totalmente distintos.

El primer registro del uso de la energía de microondas en el procesamiento de cerámica a alta temperatura apareció en 1968 [18], pero no fue hasta en los años 90 cuando se comenzó a desarrollar la tecnología de microondas como método de sinterización no convencional. Los primeros estudios de sinterabilidad de cerámicas por microondas se realizaron sobre materiales basados en carburo de tungsteno (WC). Los principales parámetros de sinterización de estos materiales convencionalmente son las altas temperaturas ( $>1500$  °C) y largos tiempos de estancia que resultan en un aumento del tamaño de grano. Por primera vez, en 1991, J.P. Cheng consiguió sinterizar el sistema WC/Co mediante tecnología de microondas [19]. En este trabajo, se densificaron polvos de WC con un 6 - 12 mol% de Co con mejores propiedades mecánicas que las obtenidas mediante métodos tradicionales; utilizando temperaturas de sinterización entre 1250 y 1320 °C y tiempos de estancia de sólo 10 - 30 min [20]. Además, estos materiales presentaban una densidad relativa cercana a la teórica y una microestructura homogénea con tamaños de grano finos sin necesidad de añadir inhibidores. A su vez, exhibían una mayor resistencia a la corrosión y erosión.

Los siguientes estudios acerca de la sinterización por microondas se llevaron a cabo con materiales cerámicos más tradicionales como la alúmina y la circonita. Aunque la alúmina se comporta como un material transparente en presencia de microondas puede ser sinterizada con ayuda de susceptores, que absorben las microondas, o con la adición de dopantes en su composición. Katz and Blake alcanzaron una densificación del 99% de  $\alpha$ -alúmina con tamaños de grano entre 5 y 50  $\mu\text{m}$  tras la sinterización por microondas [21]. Las condiciones de sinterización fueron 1400 °C de temperatura y un tiempo de estancia total

de 100 min. En trabajos posteriores, ha sido posible sinterizar materiales de alúmina por microondas a menor temperatura y tiempos de procesado más cortos.

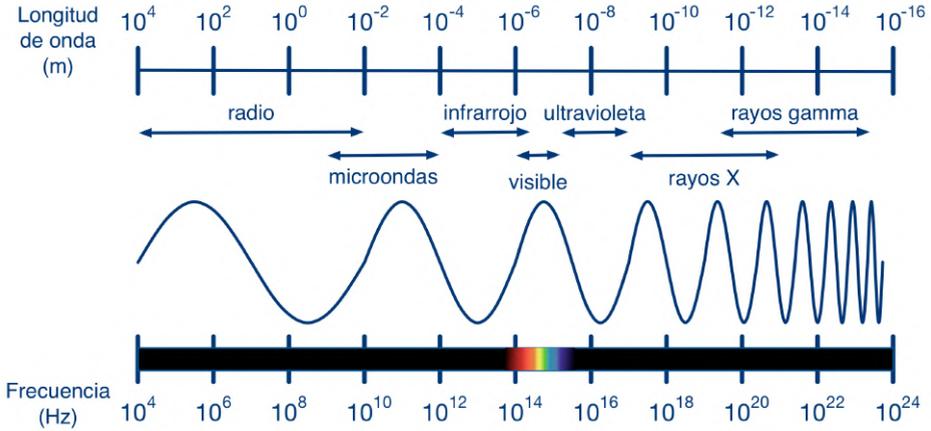
En el caso de la circona, su microestructura y propiedades mecánicas pueden mejorarse tras sinterizarlas mediante microondas. Tanto YSZ (yttria-stabilized zirconia) como Y-TZP (yttria-tetragonal zirconia polycrystals) se han obtenido totalmente densas por microondas [22, 23], empleando un calentamiento híbrido con ayuda de susceptores. La microestructura así como las propiedades mecánicas mejoran aplicando 200 °C menos de temperatura con respecto a las requeridas por convencional.

En los últimos años, el desarrollo e investigaciones sobre la sinterización por microondas se ha enfocado en el procesado de composites cerámicos para mejorar su funcionalidad y sus propiedades estructurales. Así mismo, el diseño y optimización de los equipos de microondas son de vital importancia, ya que deben ajustarse a las características del material a sinterizar. En definitiva, el estudio de los principios fundamentales y los mecanismos involucrados en el calentamiento por microondas puede permitir una producción más eficiente energéticamente.

### ***3.3.1 Fundamentos básicos del calentamiento por microondas***

Las microondas son un conjunto de radiaciones electromagnéticas que corresponde a la parte de baja energía del espectro electromagnético; concretamente a las frecuencias comprendidas entre 300 MHz ( $\lambda = 1$  m) y 300 GHz ( $\lambda = 1$  mm). El rango de frecuencia y longitud de onda de las microondas se muestran en la Figura 3.5. Las microondas tienen longitudes de onda más largas y cantidades de energía disponibles más bajas que otras formas de energía electromagnética como la luz visible, ultravioleta o infrarroja.

La primera aplicación de microondas fue en relación con las comunicaciones como el radar, la televisión y satélites [24]. La segunda aplicación mayoritaria es el calentamiento por microondas en el ámbito doméstico. Sin embargo, el uso



**Figura 3.5:** Diagrama del espectro electromagnético.

de esta técnica se ha extendido a procesos industriales como el secado o curado, así como la sinterización de materiales que se ha convertido en un nuevo campo de investigación.

En cuanto a la sinterización por microondas, el material capta la energía electromagnética de manera volumétrica y la transforma en calor. Dicho de otro modo, el calor se produce en el interior de la muestra y se distribuye por todo el volumen de la misma. Este mecanismo constituye una mejora con respecto al método convencional, puesto que fomenta la difusión, y por consiguiente, se requieren menores temperaturas de sinterización y además se optimizan sus propiedades mecánicas y físicas.

Por el contrario, en la sinterización convencional, el calor es transmitido mediante conducción, radiación y convección, como ya se ha comentado en la sección 3.2. Siguiendo este método, la superficie del material es lo primero que adquiere temperatura, transfiriendo el calor hacia el interior. Sin embargo, este proceso requiere de una homogenización de las temperaturas necesitando largos tiempos de calentamiento y estancias. Por esta razón, la técnica de sinterización por microondas se propone como una interesante alternativa al método convencional por la reducción de costes energéticos y de tiempos de

procesado. Además, se expone un nuevo concepto de calentamiento donde se modifican los mecanismos de difusión volumétricos.

### 3.3.1.1 Mecanismos del calentamiento por microondas

Se han planteado varios mecanismos físicos para describir la interacción de los materiales con la radiación de microondas. Estos mecanismos incluyen la rotación bipolar, el calentamiento resistivo, el calentamiento electromagnético y el calentamiento dieléctrico. Asimismo la respuesta del material a las microondas puede deberse a un único mecanismo o a una combinación de ellos.

La *rotación bipolar* tiene lugar en moléculas polares eléctricamente neutras con cargas eléctricas negativas y positivas separadas, como el agua en un material. Al hacer incidir las microondas, estos dipolos intentan alinearse con la polaridad cambiante del campo eléctrico, de forma que los dipolos rotan en la dirección del incremento de la amplitud. Como resultado de este movimiento, se produce una fricción entre moléculas que conduce el calentamiento instantáneo y uniforme en todo el material.

La *conducción iónica* se da cuando hay iones o especies iónicas libres. Al aplicarse un campo eléctrico, los iones positivos se mueven hacia regiones negativas y los iones negativos hacia regiones positivas, intentando orientarse de forma análoga a la rotación dipolar.

El *calentamiento electromagnético* se manifiesta en materiales con una alta susceptibilidad magnética. Se produce el movimiento de los polos magnéticos de igual manera que las moléculas polares rotan en campos eléctricos oscilantes.

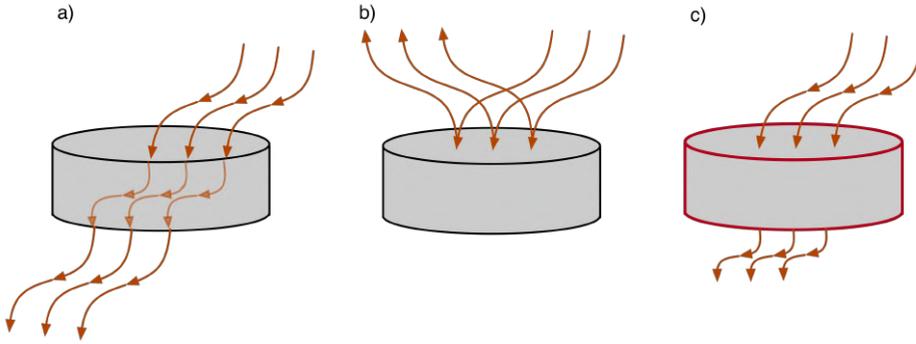
Finalmente, el *calentamiento dieléctrico* consiste en una combinación entre la rotación bipolar y conducción iónica. En concreto este mecanismo es el que predomina en la sinterización de cerámicas.

### 3.3.1.2 Interacción dieléctrica de los materiales con las microondas

Las microondas, como cualquier otro tipo de radiación electromagnética, tiene una componente eléctrica y una componente magnética con una amplitud y un ángulo de fase, y con la capacidad de propagarse, es decir, de transferir energía. Estas propiedades rigen la interacción de las microondas con los materiales produciendo calor en algunos de ellos. Además, las microondas obedecen las leyes de la óptica ya que pueden ser transmitidas, absorbidas o reflejadas dependiendo de las propiedades eléctricas y magnéticas del material [25]. De este modo, según la interacción de las microondas con los materiales, éstos pueden clasificarse en tres grupos:

- **Materiales transparentes:** Las microondas penetran y se transmiten a través del material sin que se produzca ninguna transferencia de energía (Figura 3.6a). Son materiales aislantes o con baja pérdida dieléctrica, como el vidrio.
- **Materiales reflectantes:** Las microondas no penetran el material puesto que se refleja la radiación en su totalidad (Figura 3.6b). Son materiales conductores como los metales, que se consideran en su mayoría opacos a la energía de microondas.
- **Materiales absorbentes:** Las microondas son absorbidas por el material produciéndose un intercambio de energía electromagnética (Figura 3.6c). Es el caso de los materiales dieléctricos, ya que son capaces de absorber la onda electromagnética y transformarla en calor. La cantidad de absorción depende de las propiedades dieléctricas del material.

También existe un cuarto tipo de interacción conocido como *absorción mixta*. Este caso particular tiene lugar en materiales mixtos o multifásicos, donde las diferentes fases tienen distintos grados de absorción de microondas. La mayoría de las cerámicas eléctricamente aislantes como la alúmina, el MgO, la sílice y los vidrios son transparentes a las microondas a temperatura ambiente, pero cuando se calientan por encima de una cierta temperatura crítica  $T_c$ , comienzan a absorber y a acoplarse más eficazmente con la radiación de microondas.



**Figura 3.6:** Representación de la interacción material-microondas clasificada según su comportamiento: a) transparente, b) reflectante y c) absorbente.

Otras cerámicas, como el SiC, son capaces de absorber la energía de microondas de forma más eficiente a temperatura ambiente. Por lo tanto, la adición de una segunda fase de absorción de microondas a las cerámicas que se comportan transparentes a temperatura ambiente puede mejorar enormemente la interacción del sistema con las microondas, permitiendo un calentamiento híbrido del material. En la sección sección 3.3.4 se ofrece una descripción más detallada del calentamiento híbrido.

### 3.3.2 Componentes del equipo de microondas

Un equipo microondas se compone principalmente de: (i) una *fuentes de microondas* que genera energía electromagnética a partir de energía eléctrica; (ii) las *líneas de transmisión* a través de la cual las microondas son transmitidas hasta (iii) la *cavidad resonante* que es donde tiene lugar la interacción con el material [24].

El principio teórico por el que se rigen estos componentes se fundamenta en las ecuaciones de Maxwell, pues describen el campo electromagnético y su variación con el tiempo (ver ecuaciones 3.1 y 3.2) [26].

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad \vec{\nabla} \times \vec{B} = 0 \qquad (3.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \qquad \vec{\nabla} \times \vec{D} = \rho \qquad (3.2)$$

dónde  $\vec{E}$  es el vector del campo eléctrico;  $\vec{B}$  es el vector de densidad de flujo magnético;  $\vec{H}$  es el vector del campo magnético;  $\vec{D}$  es el vector de densidad de flujo eléctrico;  $\vec{J}$  es el vector del densidad de corriente; y  $\rho$  es la densidad de carga.

El estudio y comprensión de la teoría electromagnética son necesarios para el diseño de un equipo de microondas eficiente. En los siguientes párrafos se describen los diferentes componentes que forman parte de un equipo de microondas.

- 1. Magnetron:** esta es la parte más importante de una fuente de microondas. El magnetron transforma la energía eléctrica de la red de baja frecuencia en energía electromagnética de alta frecuencia, es decir, en forma de microondas. Este dispositivo consiste en un cilindro metálico en el que se disponen radialmente una serie de cavidades resonantes que se comunican con una cavidad central mayor, que tiene un filamento de titanio en su eje (Figura 3.7). El cilindro actúa como ánodo mientras que el filamento central se comporta como cátodo. El filamento, que está conectado al polo negativo de una fuente de corriente continua, se vuelve incandescente y emite electrones por efecto termoiónico. A su vez, el cilindro conectado al polo positivo, atrae a los electrones. Toda la instalación se encuentra entre los polos de un potente electroimán.

El espacio abierto entre la placa y el cátodo se denomina espacio de interacción. En este espacio, los campos eléctricos y magnéticos interactúan para ejercer una fuerza sobre los electrones. Dado que toda carga eléctrica crea un campo electromagnético a su alrededor, todos los electrones, mo-

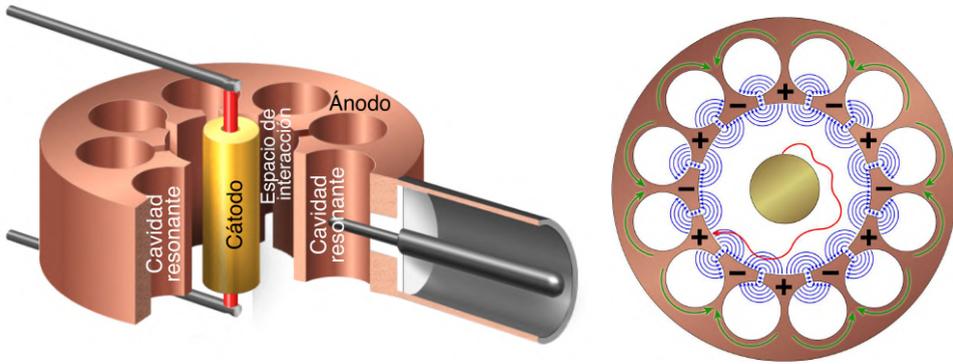


Figura 3.7: Vista seccionada de un magnetrón

viéndose en círculos en las cavidades, producen ondas electromagnéticas, en este caso microondas, perpendiculares a su propio desplazamiento y con una frecuencia que depende del tamaño de las cavidades. El control de la potencia generada en el magnetrón se consigue modificando la amplitud de la corriente del cátodo o cambiando la intensidad del campo magnético.

Normalmente, para aplicaciones de calentamiento por microondas, la frecuencia generada es de 2.45 GHz. Es una de las frecuencias denominadas ISM (Industrial, Scientific and Medical applications), que son de uso libre. Otras frecuencias, aunque menos comunes, también empleadas para el calentamiento son 915 MHz y 5.8 GHz.

**2. Líneas de transmisión:** este elemento es el responsable de transmitir la radiación de microondas generada en el magnetrón a la cavidad principal. En los sistemas de baja potencia, las líneas de transmisión suelen ser cables coaxiales. Sin embargo, para los sistemas de alta frecuencia, como son las microondas, la pérdida que ocurre en los cables coaxiales es bastante sustancial. Por lo tanto, las guías de onda circulares o rectangulares son necesarias para una transmisión de onda apropiada.

3. **Circulador:** Este componente proporciona protección a la fuente de microondas frente a posibles reflexiones de carga no deseadas. El circulador dirige la potencia de microondas que no fue absorbida por el material hacia una carga de agua. Esta carga de agua se calienta evitando que la energía reflejada regrese causando daños a la fuente.
4. **Reflectómetro:** Este dispositivo cuantifica la potencia efectiva absorbida por el material a calentar, aportando información acerca de la potencia consumida durante la sinterización de la muestra.
5. **Sintonizador:** Este elemento es fijado al equipo de microondas y se emplea para acoplar la radiación incidente de microondas a la cavidad. Se pueden utilizar diferentes tipos de sintonizadores. Por ejemplo, el más simple consiste en un iris que acopla la potencia incidente directamente a la cavidad. Los sintonizadores más complejos son el adaptador de tres manguitos que permite una adaptación dinámica del proceso de acoplamiento a la cavidad.
6. **Cavidad resonante:** Es el núcleo del sistema de microondas, donde la radiación electromagnética incidente calienta y sinteriza el material. El diseño de cavidades es una de las partes más críticas de los equipos de microondas para el procesamiento de materiales. La distribución de la temperatura dentro del material, que es calentada por la radiación de microondas, está intrínsecamente ligada a la distribución del campo eléctrico dentro de la cavidad. En el procesamiento de material, se emplean cavidades resonantes con diferentes configuraciones de modo, incluyendo monomodo, multimodo y multimodo con frecuencia variable [27].

El tamaño de una cavidad resonante monomodo debe ser del orden de una longitud de onda. Adicionalmente, para mantener un modo resonante, estos sistemas requieren una fuente de microondas que permita variaciones de frecuencia o que la cavidad cambie dinámicamente su tamaño para acoplar la frecuencia de las microondas. Generalmente, la distribución del campo electromagnético en este tipo de cavidad es conocida. Con un diseño de cavidad

adecuado, el campo de microondas puede ser enfocado a una zona particular donde la muestra de material puede ser sinterizada. Una ventaja adicional es la posibilidad de monitorizar las propiedades dieléctricas del material durante la sinterización.

Las cavidades multimodo son capaces de mantener varios modos simultáneamente. El diseño de los hornos microondas domésticos se basa en este tipo de cavidades. Cuanto mayor sea el tamaño de la cavidad, mayor será el número de modos de resonancia posibles. Por lo tanto, las cavidades multimodo son más grandes que una longitud de onda, lo que contrasta con el tamaño de los sistemas monomodo. La presencia de diferentes modos de resonancia da lugar a múltiples puntos calientes dentro de la cavidad, resultando en un sobrecalentamiento de ciertas áreas. Para minimizar estos puntos calientes, el campo electromagnético debe ser uniforme, la cual puede lograrse aumentando el tamaño de la cavidad y moviendo dinámicamente la posición de la muestra, como por ejemplo, con una placa giratoria o agitadores. Al aumentar el tamaño de la cavidad, el número de modos aumenta y, como consecuencia, los patrones de calentamiento de cada modo comienzan a superponerse y los agitadores o las placas cambian la distribución del campo dentro de la cavidad.

### ***3.3.3 Calentamiento dieléctrico: aspectos teóricos***

Cuando las microondas penetran en el material, el campo electromagnético induce movimiento en las cargas libres y ligadas (electrones e iones) y en los dipolos. El movimiento inducido se resiste porque provoca una desviación del equilibrio natural del sistema, y esta resistencia debida a las fuerzas de fricción, elásticas e inerciales, conduce a la disipación de energía. Como resultado, el campo eléctrico asociado con la radiación de microondas se atenúa y el material se calienta.

La capacidad de un material para absorber la radiación de microondas viene determinada por sus propiedades dieléctricas o permitividad relativa  $\epsilon$ , directamente relacionadas con la distribución de cargas inducidas en el interior del dieléctrico a nivel atómico.

La permitividad es un parámetro complejo donde la componente real se denomina constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) y la parte imaginaria es el factor de pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''$ ), como aparece en la expresión (3.3) [28].

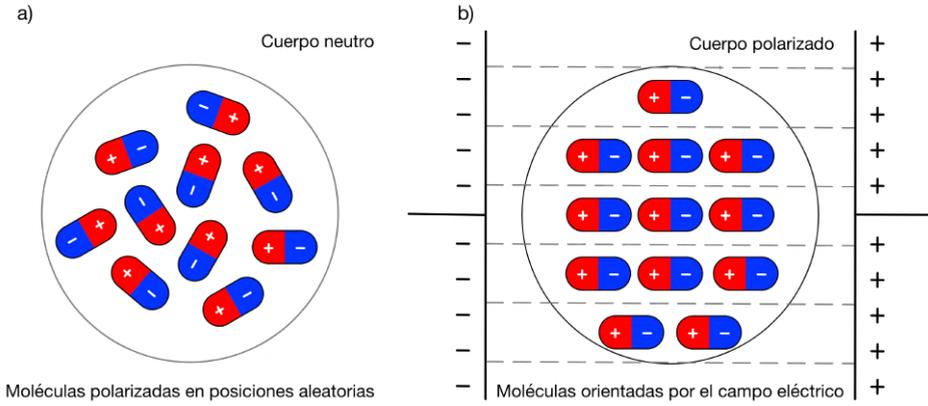
$$\epsilon = \epsilon' + j\epsilon'' = \epsilon'' + j(1 - \tan \delta) \quad (3.3)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.4)$$

La constante dieléctrica determina la cantidad de energía electrostática almacenada por unidad de volumen en el material para un determinado campo aplicado (de manera análoga a la carga almacenada en un condensador). La componente imaginaria de la permitividad representa la energía disipada en el material, en forma de calor, y por la que se produce una atenuación del campo aplicado. Habitualmente se expresa de manera relativa a la constante dieléctrica en la forma de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ), como se muestra en la expresión (3.4).

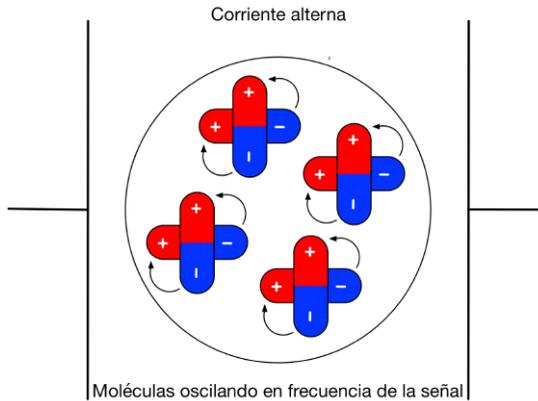
Tanto  $\epsilon'$  como  $\epsilon''$ , dependen de la temperatura y de la frecuencia del campo. A bajas frecuencias, toda la energía de microondas es absorbida por el movimiento rotatorio de los dipolos y  $\epsilon'$  alcanza un máximo, sin embargo, no hay colisiones porque el desplazamiento es muy lento. A altas frecuencias el material no tiene tiempo suficiente para responder al campo eléctrico oscilante, por lo tanto,  $\epsilon'$  alcanza un mínimo. La pérdida de energía causada por las colisiones está representada por  $\epsilon''$ . La clave está en encontrar una frecuencia para cada material en la que la absorción de energía ( $\epsilon'$ ) así como la pérdida de energía ( $\epsilon''$ ) sean altas.

En general, un cuerpo en su estado neutro contiene moléculas polarizadas distribuidas en posiciones aleatorias. Sin embargo, estas moléculas pueden ser fácilmente reorientadas por el efecto de un campo eléctrico externo, como se muestra en la Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Representación de la reorientación de las moléculas en presencia de un campo eléctrico alterno, como el inducido por microondas.

De igual manera, si la polaridad del campo eléctrico cambia constantemente, las moléculas modificarán su orientación muy rápidamente para alinearse con el campo (Figura 3.9) y, como consecuencia, se generará calor debido a la fricción entre ellas y a los efectos resistivos eléctricos de las cargas no ligadas. En definitiva, el material aumenta de temperatura en función de la energía absorbida en el proceso, que es la responsable de la vibración de las moléculas.



**Figura 3.9:** Representación de la reorientación de las moléculas en presencia de un campo eléctrico alterno, como el inducido por microondas.

Por otra parte, la interacción dieléctrica entre los materiales y la radiación de microondas puede describirse mediante dos parámetros principales [24, 26, 27]:

- La potencia absorbida,  $P$ .
- La profundidad de penetración de microondas,  $D$ .

Ambos parámetros juegan un papel crítico en el calentamiento uniforme del material. La potencia absorbida ( $P$  es la absorción volumétrica de la energía de microondas (en  $\text{W}/\text{m}^3$ ) y se expresa según la siguiente ecuación:

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' |E|^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta |E|^2 \quad (3.5)$$

donde  $f$  es la frecuencia del campo eléctrico;  $E$  la amplitud del campo eléctrico y  $\tan \delta$  es la tangente de pérdidas, cuyo término va asociado a la capacidad del material para polarizarse y calentarse (ver expresión (3.4)).

El segundo parámetro principal en la interacción microondas/material es la profundidad de penetración de microondas,  $D$ . Este parámetro determina la profundidad de penetración a la que se reduce la potencia a la mitad y se expresa de la siguiente manera:

$$D = \frac{3\pi_0}{8,686 \pi \tan \delta \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}\right)^{1/2}} \quad (3.6)$$

Las altas frecuencias en combinación con altos valores de propiedades dieléctricas se traducen en un calentamiento superficial del material, mientras que las bajas frecuencias con pequeños valores de propiedades dieléctricas dan lugar al calentamiento volumétrico.

### 3.3.4 Calentamiento híbrido: calentamiento bidireccional

Uno de los principales problemas asociado a la sinterización de materiales por microondas es la absorción a temperatura ambiente y su correspondiente calentamiento. Otro problema importante que puede surgir es la inestabilidad térmica a la que son propensos los materiales debido a los cambios en sus propiedades con la temperatura, como su constante dieléctrica,  $\epsilon'$ .

Los gradientes de temperatura que surgen durante el calentamiento pueden producir microfisuras y una distribución desigual de las propiedades físicas resultantes, como la densidad o la dureza. Por lo tanto, pueden ser necesarios aislantes térmicos o recubrimientos para evitar la presencia de estos gradientes. Sin embargo, estos aislantes pueden provocar pérdidas de control de la temperatura.

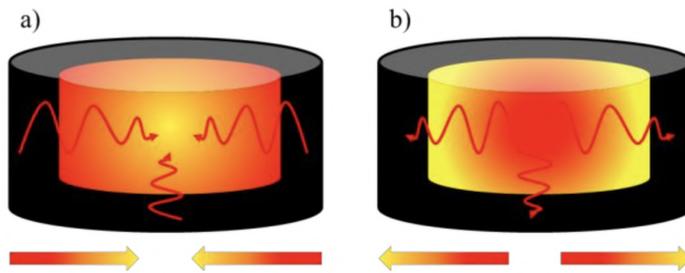
Las cerámicas tienden a mostrar un aumento abrupto en  $\epsilon''$  al incrementarse la temperatura. La temperatura a la que cambian las propiedades dieléctricas se conoce como temperatura crítica,  $T_c$ . Por debajo de  $T_c$ , a una frecuencia dada, la mayoría de las cerámicas son poco absorbentes de microondas y se comportan como materiales transparentes. Es por ello, que necesitan ser calentados por una fuente externa. No se ha encontrado ninguna relación matemática que relacione la temperatura con las propiedades fundamentales del material, por lo que los valores de  $T_c$  deben medirse experimentalmente [43,44]. Este  $T_c$  puede plantear algunos problemas cuando se procesan muestras complejas y de gran tamaño. A menos que sea calentado uniformemente por una fuente externa, se pueden desarrollar puntos calientes localizados en el material. Estos puntos comienzan a absorber la radiación de microondas antes que el resto del material. Este fenómeno es conocido como fuga térmica. Como consecuencia, las muestras pueden llegar fracturarse y/o curvarse. La fuga térmica puede limitarse utilizando un calentamiento externo uniforme y un campo de microondas homogéneo.

Una solución factible, que los científicos e ingenieros de materiales han desarrollado, consiste en un método híbrido que combina el calentamiento directo por

microondas con la transferencia de calor procedente de otro material que rodea al espécimen a ser sinterizado. Este sistema es un ejemplo de calentamiento de *absorción mixta*, con una alta pérdida dieléctrica tanto a baja como a alta temperatura [29, 30].

En este supuesto, las microondas son absorbidas por el material con mayores pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente, también conocido como suscepto. Por el contrario, el material con menores pérdidas a temperatura ambiente propaga las microondas sin absorberlas. De este modo, el calor y la energía se transfieren del material absorbente al material transparente mediante mecanismos convencionales de transferencia de calor. Una vez que el material se ha calentado lo suficiente superando su  $T_c$ , cambiando sus propiedades dieléctricas e induciendo altas pérdidas dieléctricas, es capaz de absorber la energía de microondas y calentarse por sí mismo.

Esta acción combinada es conocida como calentamiento híbrido por microondas y puede emplearse para la sinterización rápida de polvos compactados. En este caso particular, la dirección del flujo de calor en el espécimen a ser sinterizado ocurre en dos direcciones: de la superficie al núcleo debido al efecto del suscepto y del núcleo a la superficie una vez que es capaz de absorber la radiación de microondas. En la Figura 3.10 se puede ver una representación del calentamiento híbrido bidireccional.



**Figura 3.10:** Dirección del calentamiento debido a) al suscepto y b) a la propia muestra.

## Referencias

- [1] R. M. German, *Sintering theory and practice*. John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [2] S.-J. L. Kang, *Sintering : densification, grain growth, and microstructure*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [3] X.-H. Wang, P.-L. Chen, and I.-W. Chen, “Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y2O3,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 2, pp. 431–437, 2006.
- [4] M. Biesuz and V. M. Sglavo, “Flash sintering of ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 5, pp. 1932–1937, 2019.
- [5] M. Yu *et al.*, “Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 116, no. 1, pp. 24–60, 2017.
- [6] R. Benavente *et al.*, “Microwave, Spark Plasma and Conventional Sintering to Obtain Controlled Thermal Expansion  $\beta$ -Eucryptite Materials,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. S2, pp. E187–E193, 2014.
- [7] M. N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*. CRC Press, 2007.
- [8] R. L. Coble, “Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. 787–792, 1961.
- [9] W. D. Kingery and B. Francois, “The Sintering of Crystalline Oxides, I. Interactions Between Grain Boundaries and Pores,” *Sinter. Key Pap.*, pp. 449–466, 1990.
- [10] C. Nivot, F. Valdivieso, and P. Goeriot, “Nitrogen pressure effects on non-isothermal alumina sintering,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 1-2, pp. 9–15, 2006.
- [11] R. Zuo and J. Rödel, “Temperature dependence of constitutive behaviour for solid-state sintering of alumina,” *Acta Mater.*, vol. 52, no. 10, pp. 3059–3067, 2004.

- 
- [12] M. Ustundag and R. Varol, "Comparison of a commercial powder and a powder produced from Ti-6Al-4V chips and their effects on compacts sintered by the sinter-HIP method," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 26, no. 7, pp. 878–888, 2019.
- [13] J. M. Osepchuk, "A History of Microwave Heating Applications," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 32, no. 9, pp. 1200–1224, 1984.
- [14] M. Oghbaei and O. Mirzaee, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications," pp. 175–189, 2010.
- [15] S. Ramesh *et al.*, "Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 8, pp. 8922–8927, 2018.
- [16] R. Benavente *et al.*, "Mechanical properties and microstructural evolution of alumina-zirconia nanocomposites by microwave sintering," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7 PART B, pp. 11 291–11 297, 2014.
- [17] Á. Presenda *et al.*, "Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 5, pp. 7125–7132, 2015.
- [18] W. R. Tinga and E. M. Edwards, "Dielectric Measurements Using Swept Frequency Techniques," *J. Microw. Power*, vol. 3, no. 3, pp. 114–125, 1968.
- [19] J. Cheng, "Study on microwave sintering technique of ceramics materials," Ph.D. dissertation, Wuhan University of Technology, 1991.
- [20] J. P. Cheng, "Microwave processing of WC-Co composites and ferroic titanates," *Mater. Res. Innov.*, vol. 1, no. 1, pp. 44–52, 1997.
- [21] J. D. Katz and R. D. Blake, "Microwave sintering of multiple alumina and composite components," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 70, pp. 1304–1308, 1991.
- [22] Á. Presenda *et al.*, "Mechanical Characterization of Conventional and Non-conventional Sintering Methods of Commercial and Lab-synthesized

- Y-TZP Zirconia for Dental Applications,” *Adv. Sci. Technol.*, vol. 87, pp. 151–156, 2014.
- [23] M. L. Ting *et al.*, “Microwave Sintering of Yttria-Stabilised Zirconia,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 268, pp. 1–6, jul 2019.
- [24] E. T. Thostenson and T. W. Chou, “Microwave processing: fundamentals and applications,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 9, pp. 1055–1071, 1999.
- [25] D. E. Clark and W. H. Sutton, “Microwave Processing of Materials,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 299–331, 1996.
- [26] H. J. Kitchen *et al.*, “Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: From fundamentals to manufacturing,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 2, pp. 1170–1206, 2014.
- [27] P. J. P. González, “Control de la temperatura en sistemas de calentamiento por microondas,” Ph.D. dissertation, Universitat Politècnica de València, 2015.
- [28] A. C. Metaxas and R. J. Meredith, *Industrial microwave heating*. Peter Peregrinus Ltd., 1993.
- [29] Z. Huang, M. Gotoh, and Y. Hirose, “Improving sinterability of ceramics using hybrid microwave heating,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 5, pp. 2446–2452, 2009.
- [30] R. R. Menezes, P. M. Souto, and R. H. Kiminami, “Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 190, no. 1-3, pp. 223–229, 2007.

## Capítulo 4

# Técnicas y métodos experimentales

*En este capítulo se detallan todos los equipos, técnicas y métodos utilizados a lo largo de la tesis doctoral. En primer lugar, se describen las técnicas de sinterizado: horno convencional y microondas. A continuación, se explican las dos técnicas empleadas para la determinación de fases: difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Seguidamente, se describe la metodología empleada para la determinación de la densidad y propiedades mecánicas; además de las técnicas de caracterización microestructural. Por último, se especifican otros ensayos llevados a cabo como la degradación hidrotérmica o la tribología, detallando los equipos así como las técnicas de caracterización de las mismas.*

## 4.1 Técnicas de sinterizado

### 4.1.1 Horno convencional

La sinterización de las muestras por el método convencional (CS) se realizó en un horno eléctrico (Carbolite Gero, HTF 1800) durante 2 h en condiciones atmosféricas a dos temperaturas diferentes: 1400 y 1500 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

### 4.1.2 Horno microondas

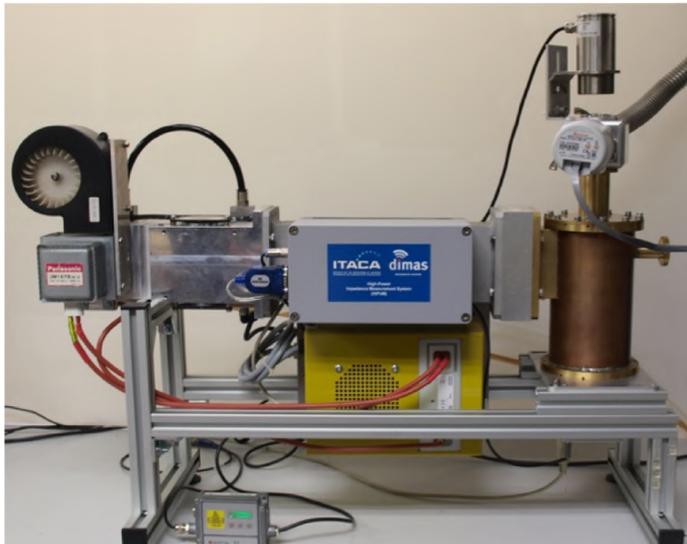
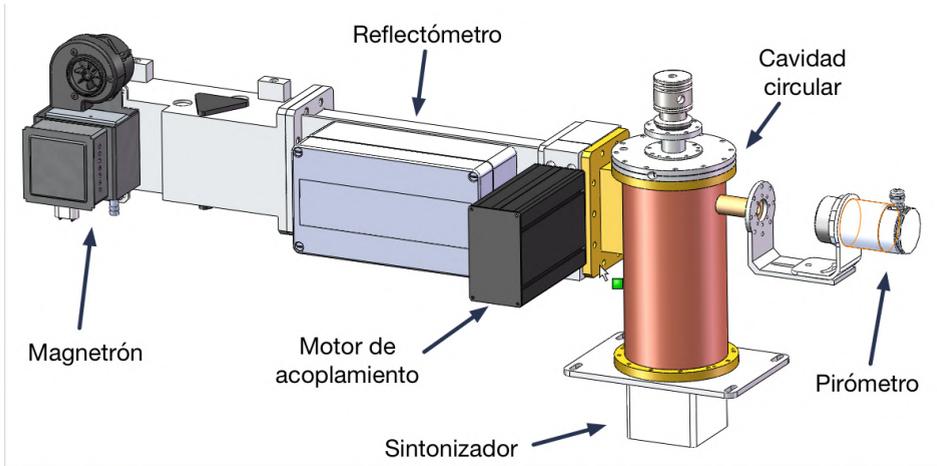
La sinterización por microondas se ha llevado a cabo en dos equipos de microondas con dos frecuencias distintas: 2,45 GHz y 5,8 GHz. Las temperaturas empleadas para su consolidación han sido 1200 y 1300 °C durante 10 min, con rampas de calentamiento de 50 °C/min [1]. Estas condiciones han sido seleccionadas en base a estudios previos de nuestro grupo de investigación, que demuestran que bajo estas temperaturas y tiempos de permanencia se pueden obtener materiales con valores de densidad cercanos a los teóricos [2–5].

Los principios teóricos de esta técnica de calentamiento se han desarrollado en la sección 3.3 dentro del Capítulo 3. A continuación, se describen las configuraciones de los dos hornos microondas.

#### 4.1.2.1 Equipo de microondas a 2,45 GHz

En la Figura 4.1, se muestra el esquema del equipo de microondas de 2,45 GHz, el cual ha sido diseñado y fabricado por el Instituto ITACA-UPV (Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas).

Consiste en un horno microondas de cavidad circular mono-modo, que opera en modo  $TE_{111}$ . La cavidad tiene dos aperturas de 12 mm de diámetro, una situada en la parte superior y otra en el lateral. Por la apertura superior se introduce el tubo de cuarzo que contiene la muestra a sinterizar. Mientras que



**Figura 4.1:** Equipo de microondas de 2,45 GHz.

la apertura lateral permite adaptar un pirómetro para medir la temperatura. Las posición y las dimensiones de las aperturas han sido diseñadas garantizando que no hubiera fugas de radiación de microondas al exterior.

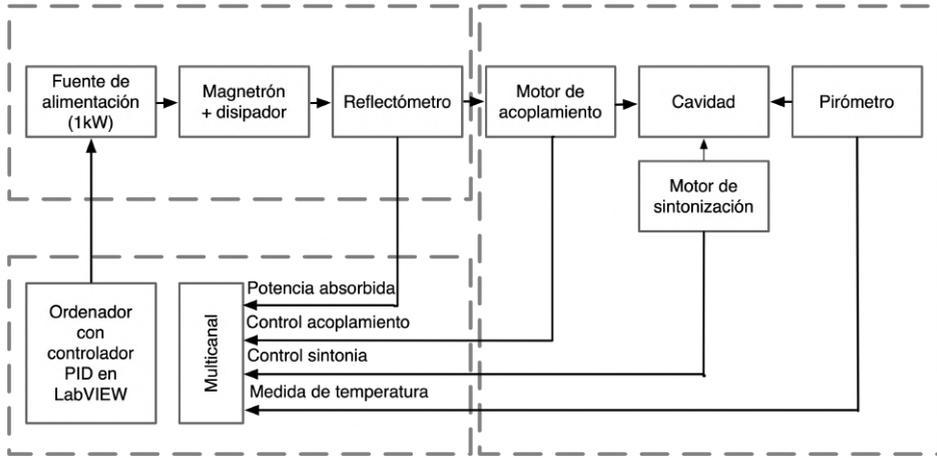


Figura 4.2: Diagrama de bloques del sistema de microondas.

En el esquema de bloques que se presenta en la Figura 4.2 se describe el funcionamiento del equipo. La cavidad circular sintonizable es el bloque más importante, cuya sección transversal se muestra en la Figura 4.3.

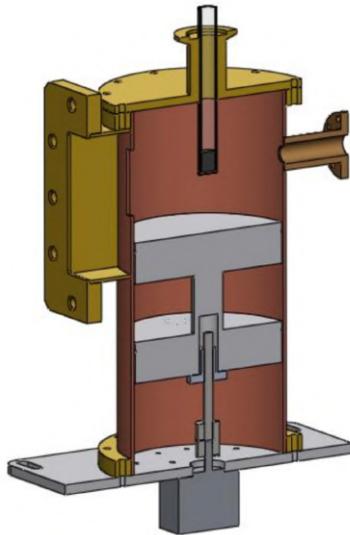


Figura 4.3: Diagrama de bloques del sistema de microondas.

### *Medida de temperatura*

En la sinterización convencional, las lecturas de temperatura se obtienen a través de termopares situados en el interior del horno. Sin embargo, esto no es posible en la sinterización por microondas ya que la introducción de otros dispositivos dentro de la cavidad puede interferir con el proceso. Dado que el calentamiento que tiene lugar en la sinterización por microondas es volumétrico y la radiación es absorbida y convertida en calor desde el interior del material, la temperatura de la muestra y del horno nunca es la misma.

Para determinar la temperatura de la muestra y controlar las velocidades de calentamiento durante la sinterización por microondas, se ha empleado un pirómetro para proporcionar lecturas de temperatura en tiempo real. Un pirómetro consiste en un sistema óptico acompañado de un detector que se fundamenta en la Ley Stefan-Boltzmann; donde relaciona la radiación térmica,  $j^*$ , con la temperatura,  $T$ , de un cuerpo sin que el dispositivo esté en contacto directo con él. En esta ley, la emisividad,  $\varepsilon$ , del material, que es la eficacia en la emisión de energía como radiación térmica, es un parámetro muy importante que debe conocerse. Esta ley se da en la siguiente expresión, donde la constante Stefan-Boltzmann,  $\sigma$ , equivale a  $5,670 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ :

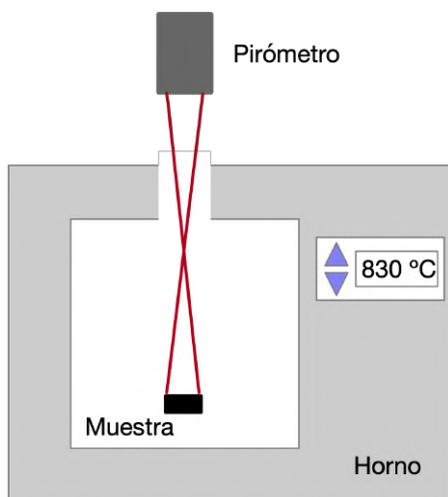
$$j^* = \varepsilon\sigma T^4 \quad (4.1)$$

En definitiva, se debe conocer la emisividad del material a las temperaturas de sinterización seleccionadas, para poder conocer la temperatura superficial de la muestra con un pirómetro.

El pirómetro utilizado para el test de emisividad y la medición de temperatura es un CT láser G5H de *Optris*, con un rango de temperatura comprendido entre 250 y 1650 °C. Las recomendaciones según el fabricante para la calibración del equipo se describen a continuación [6]:

- Con ayuda de un termopar: se mide la temperatura simultáneamente con un pirómetro y el termopar. De modo que la emisividad se adapta hasta conseguir que ambas lecturas de temperatura se igualen.
- Con una emisividad de referencia: Utilizando un objeto diferente con una emisividad conocida.

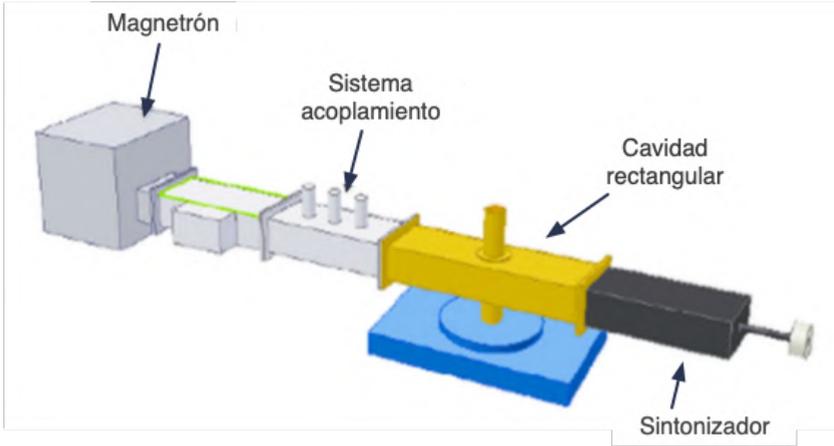
Debido a que las características de los materiales varían en presencia de microondas, se ha seleccionado el primer método para la calibración del pirómetro. Se ha utilizado un horno Thermolyne previamente calibrado con una apertura en la parte superior para facilitar la medida con el pirómetro. Esto permite un registro fiable de la temperatura y, al mismo tiempo, mantener la estabilidad térmica en el interior del horno, ya que no es necesario abrirlo durante el ensayo. La configuración de la calibración se muestra en la Figura 4.4. La muestra se coloca dentro del horno de modo que el láser pueda caer directamente sobre el centro de la superficie. En el caso de que las lecturas de temperatura del pirómetro sean diferentes a las del termopar, el valor de emisividad del pirómetro se ajusta hasta que las ambas lecturas de temperatura sean exactamente iguales.



**Figura 4.4:** Esquema del montaje para la calibración del pirómetro y medida de emisividad.

#### 4.1.2.2 Equipo de microondas a 5,8 GHz

El sistema de microondas de 5,8 GHz se detalla en la Figura 4.5. Este equipo pertenece al grupo *Microwave Application Group, MAG* de la *Universidad de Módena y Reggio Emilia* en Italia, donde realicé mi estancia doctoral.



**Figura 4.5:** Equipo de microondas de 5,8 GHz.

Las principales diferencias entre ambos equipos son: las frecuencias del magnetrón y el tipo de cavidad utilizada en cada uno de ellos. El microondas de 5,8 GHz tiene una cavidad de geometría rectangular (WR159).

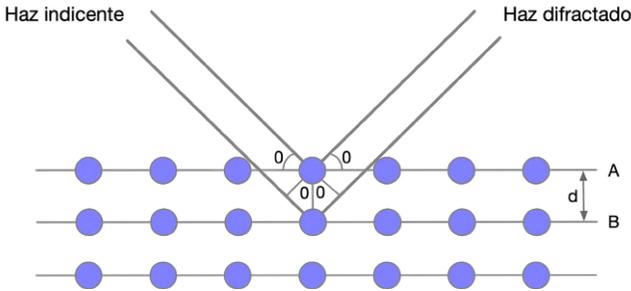
En este escenario, la temperatura es medida con una fibra de zafiro (MIKRON M680 Infraducer, Mikron Infrared Inc.) que permite medir la temperatura sin necesidad de contacto con la muestra; puesto que utiliza tecnología de infrarojos para la medición de temperatura.

## 4.2 Determinación de fases cristalinas

En esta sección se describen las dos técnicas empleadas para la determinación de las diferentes fases cristalinas de la circona: difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

### 4.2.1 Difracción de rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía con longitudes de onda cortas del tamaño de los espacios interatómicos de los sólidos, que proporciona información sobre la disposición espacial de los átomos en un material. Cuando un haz de rayos X interactúa con un sólido, parte del haz se dispersa en todas las direcciones debido a los electrones asociados a los átomos o iones que el haz encuentra en su camino. Sin embargo, la parte no dispersa del haz puede inducir el fenómeno de la difracción de rayos X, que se produce cuando los átomos están dispuestos con una periodicidad característica a lo largo de un eje cristalográfico y sus espacios interatómicos cumplen las condiciones de la longitud de onda de los rayos X con el ángulo de incidencia del haz [7].



**Figura 4.6:** Interacción del haz de rayos X con los átomos de un sólido con un ángulo incidente  $\theta$ .

Las condiciones geométricas que satisfacen el fenómeno de difracción de rayos X al estudiar las estructuras cristalinas son análogas a la reflexión de la luz que se produce en un espejo plano. Las condiciones para que un conjunto de planos paralelos, separados por la misma distancia,  $d$ , difracten un haz de rayos X incidente se conocen como ley de Bragg y están dadas por la siguiente relación [8]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \tag{4.2}$$

En este trabajo se ha empleado un difractómetro de polvo con configuración Bragg-Brentano, donde los rayos X filtrados se desvían de una línea de origen y caen sobre la muestra de polvo. Por lo tanto, los bloques de material comercial han sido cuidadosamente pulverizados para evitar una transformación significativa de t a m de fase. Los rayos difractados por los planos cristalinos se recogen en el detector y se convierten en impulsos eléctricos que se registran como un gráfico característico de la muestra. Las muestras se han medido con un difractómetro BRUKER modelo D8 Avance A25. El difractograma registrado abarca el rango  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , con un paso de  $0,03^\circ$  en  $2\theta$  y un tiempo de medición por paso de 0,02 s, a efectos de identificación de fase. La fuente de radiación empleada consiste en un Cu-K $\alpha$  por debajo de 40 kV y 30 mA. El detector de energía dispersiva es un LYNXEYE que permite tanto mediciones lineales como puntuales.

#### 4.2.2 *Espectroscopía Raman*

La espectroscopia Raman se basa en el principio de la dispersión inelástica de la luz por un sólido. Cuando la luz monocromática interactúa con la muestra, la mayoría de los fotones se dispersan elásticamente y, como consecuencia, a la misma frecuencia de los fotones incidentes, en lo que se conoce como dispersión de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña fracción de los fotones es dispersada en diferentes frecuencias. El cambio de frecuencia es característico de cada material e independiente de la frecuencia de la luz incidente. La diferencia entre la frecuencia de los fotones incidentes y los fotones dispersos inelásticamente debe coincidir con la frecuencia de cualquiera de los modos de vibración o rotación del material a analizar.

Para este estudio, se ha empleado una configuración de micro-Raman. Esta configuración es muy útil porque consiste en la combinación de un espectrómetro Raman con un microscopio óptico, lo que permite obtener espectros en regiones muy pequeñas ( $< 1 \mu\text{m}$ ). El equipo utilizado es un Horiba-MTB Xplora junto con un detector de dispositivo de acoplamiento de carga multi-canal (CCD) con refrigeración por efecto Peltier. Los ensayos se han realizado

utilizando el láser de 532 nm de longitud de onda. El registro de los espectros Raman están comprendidos entre 100 y 800  $\text{cm}^{-1}$ . Además, el espectrómetro ha sido calibrado con un estándar de sílice para controlar el desplazamiento de desplazamiento de los espectrogramas Raman.

Para conocer numéricamente el contenido de la fase m en las muestras se determina con el siguiente modelo lineal propuesto por Lim et al.[9, 10]:

$$V_m = \frac{I_m^{181} + I_m^{190}}{0,33(I_t^{147} + I_t^{265} + I_m^{181} + I_m^{190})} \quad (4.3)$$

dónde:  $V_m$  es la fracción de volumen de fase m;  $I$  la intensidad de pico integrada (área bajo pico) cuyos subíndices  $myt$  hace referencia a las fases monoclinica y tetragonal, respectivamente. Las intensidades características de fase tetragonal son 147 y 265  $\text{cm}^{-1}$  y mientras que las de la fase monoclinica son 181 y 190  $\text{cm}^{-1}$ . Las intensidades de los picos se han cuantificado con la función de análisis espectroscópico del software Origin 8, suponiendo una señal de fondo lineal, que se ha sustraído, mientras que la intensidad integrada de cada pico se ha calculado ajustando las curvas a una distribución de Lorentzian.

### 4.3 Determinación de la densidad aparente

La densidad de un material después de la sinterización puede determinarse mediante diferentes métodos: mediante el uso de un picnómetro de gas, aplicando del método de Arquímedes o a partir de sus dimensiones en el caso de ser un cuerpo geométrico. Además, se puede hablar de diferentes términos de densidad tales como la densidad teórica, aparente, geométrica o global.

La densidad teórica hace referencia a la densidad de un cuerpo perfectamente sólido y sin porosidad. La densidad aparente se basa en el principio de Arquímedes y la densidad global se aplica a los materiales porosos, puesto que el volumen total incluye los poros y espacios abiertos a diferencia de la densidad teórica.

La densidad aparente de un material o un cuerpo es la relación entre el volumen y el peso seco, incluyendo huecos y poros que contenga. Además, siempre se expresa con respecto a otra sustancia, normalmente el agua.

La metodología seguida para la determinación de la densidad aparente tras la sinterización de las muestras se basa en el principio de Arquímedes. Se ha seguido el procedimiento ASTM-C-373, que consiste en medir el peso de la muestra en  $m_1$  seco y sumergido en agua  $m_2$ . Para determinar el peso sumergido, el material se hierve en agua destilada durante 5 h y se deja reposar durante otras 24 h más antes de ser medido en una balanza analítica de gran precisión. La densidad aparente se calcula mediante la expresión 4.4.

$$\rho_{ap} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{agua} \quad (4.4)$$

En este trabajo los valores de densidad después de la sinterización se expresan en términos de densidad relativa,  $\rho_{\%}$  para simplificar la comparación de la densificación entre las muestras. La densidad relativa es la relación entre la densidad aparente,  $\rho_{ap}$ , y la teórica,  $\rho_{teo}$  (Ecuación 4.5).

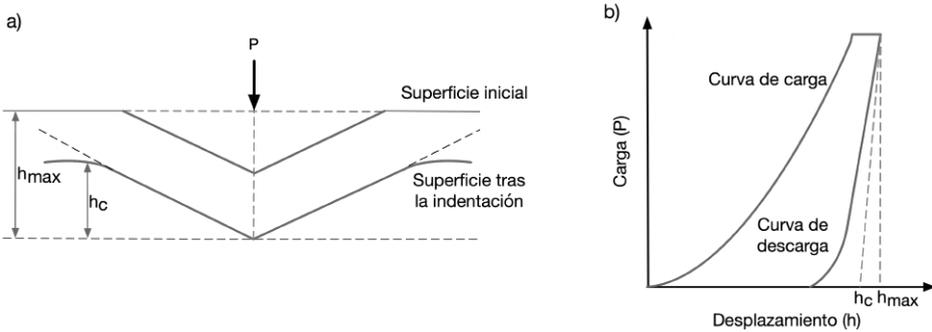
$$\rho_{\%} = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{teo}} \times 100 \quad (4.5)$$

#### 4.4 Análisis de propiedades mecánicas

En esta sección, se describen las diferentes técnicas utilizadas para la determinación de las propiedades mecánicas. Mediante la técnica de nanoindentación se miden la nanodureza,  $H_{nano}$ , y el módulo de Young,  $E$ ; mientras que la tenacidad a fractura ( $K_{IC}$ ) se determina mediante microindentación. Antes de realizar la caracterización mecánica de los materiales, las muestras han sido pulidas a espejo con pasta de diamante hasta 1  $\mu\text{m}$ .

### 4.4.1 Nanoindentación

La nanoindentación es una técnica de indentación instrumentada (del inglés, IIT) que trabaja dentro del rango de  $10^2$  y  $10^{-5}$  g. Consiste en un ensayo mecánico utilizado para determinar, entre otras propiedades, la dureza y el módulo de Young de los materiales a escalas nanométricas. La principal característica de la indentación instrumentada es que te permite obtener las propiedades mecánicas sin necesidad de observar la huella de indentación después del ensayo, con lo que las mediciones son respuestas son a tiempo real. El principio básico de esta técnica se basa en el cálculo de  $H_{nano}$  y  $E$  a partir del registro de las curvas de prueba de carga y descarga (curvas P-h) y la profundidad máxima de indentación,  $h_{max}$  (ver Figura 4.7). La resolución de la carga registrada, P y profundidad de indentación es bastante alta, alcanzando una magnitud tan baja como la del rango de ángstrom.



**Figura 4.7:** a) Parámetros principales de un ensayo de nanoindentación durante la carga y descarga. b) Curva típica de carga y desplazamiento obtenida a partir de una curva de nanoindentación.

A partir de la curva P-h y aplicando el método de Oliver y Pharr [11], el valor de la dureza,  $H_{nano}$ , puede calcularse según la siguiente expresión:

$$H_{nano} = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (4.6)$$

dónde  $A(h_c)$  es la superficie de contacto entre el indentador y el material al alcanzar  $P_{max}$

El módulo Young se calcula a partir de la rigidez de contacto medida durante la etapa inicial de descarga y aplicando la relación determinada por Sneddon [12] para la indentación de un sólido elástico semi-infinito:

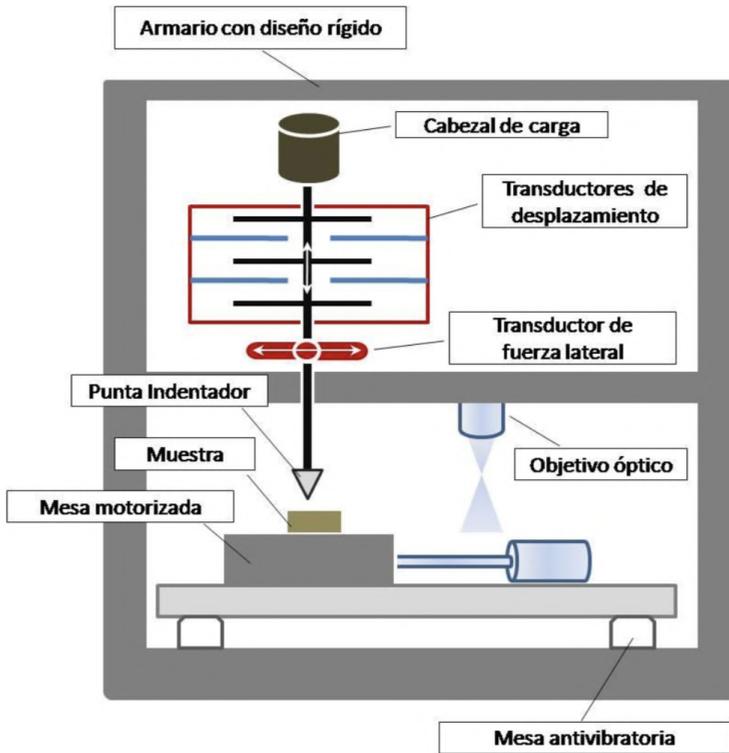
$$E = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{s}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (4.7)$$

dónde  $\beta$  es una constante que depende de la geometría del indentador (para la punta de Berkovich, el valor es 1,034); y  $E$  es el módulo de Young obtenido en el ensayo de nanoindentación.

La Figura 4.8 muestra un esquema de las partes principales de un sistema de nanoindentación. Un nanoindentador se compone de:

- Una mesa porta-muestras motorizada para el posicionamiento de la muestra.
- Un cabezal electromagnético de carga.
- Transductores de carga y desplazamiento capacitivos de alta resolución. Algunos cabezales llevan incorporados transductores de fuerza lateral para determinar la fuerza de rozamiento en ensayos de rayado.
- La punta del indentador que puede ser de diferentes geometrías. En este trabajo se ha utilizado la punta de Berkovich.
- Algunos equipos están dotados de un objetivo óptico para el posicionamiento de la muestra.

Además, los nanoindentadores suelen instalarse sobre mesas antivibratorias y en cajas de aislamiento térmico.

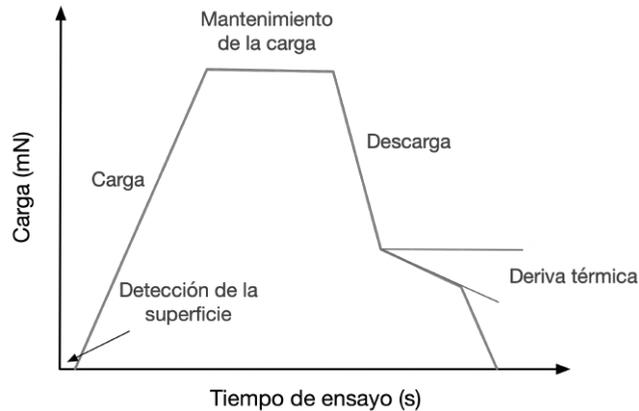


**Figura 4.8:** Esquema de las principales partes que componen un equipo de nanoindentación.

En un ensayo típico de nanoindentación el ciclo de carga se realiza en varias etapas (Figura 4.9):

1. La punta del indentador se acerca a la superficie de la muestra hasta que la punta detecta el contacto, a través de una señal y una sensibilidad previamente programada.
2. El indentador penetra en la muestra aumentando la carga hasta que se alcanza una profundidad o carga determinada.
3. La carga se mantiene durante varios segundos para dar tiempo suficiente para que se produzca la deformación plástica.

4. La descarga se realiza registrando la respuesta elástica hasta que se retira aproximadamente el 90 % de la carga.
5. La carga se mantiene constante durante varios segundos para determinar la deriva térmica no deseada, calculando la pendiente de esta sección de la curva.



**Figura 4.9:** Ciclo típico de carga y descarga de un ensayo de nanoindentación.

Las pruebas de nanoindentación en este trabajo se han realizado a la máxima profundidad,  $h_{max}$ , de 1000 nm con un nanoindentador Agilent Tech G-200. Se ha utilizado una punta Berkovich y el indentador se ha calibrado con una muestra de sílice. La rigidez de contacto,  $S$ , ha sido determinada por la técnica de Medición Continua de la Rigidez (del inglés, CSM), que permite el cálculo de nanodureza,  $H_{nano}$ , y módulo de Young,  $E$ , en función de la profundidad,  $h$ . La amplitud de oscilación ha sido programada a 2 nm con una frecuencia de 45 Hz.

#### 4.4.2 Tenacidad a fractura

Para materiales frágiles, como las cerámicas, la tenacidad a la fractura es una propiedad extremadamente importante, y aún más para el rendimiento de los componentes estructurales. Esta propiedad del material se define generalmente como la resistencia de un material a la propagación de fisuras o grietas. La base teórica de la mecánica de la fractura y las diferentes metodologías destinadas a determinar un valor aproximado para los diferentes materiales puede encontrarse en la bibliografía aportada [28-32]. La tenacidad a fractura depende de varios factores; entre ellos se encuentra la temperatura, la velocidad de deformación y la microestructura. Comúnmente es expresada como el factor de intensidad de la tensión crítica en un sistema de carga de modo I (tensión de tracción),  $K_{IC}$ .

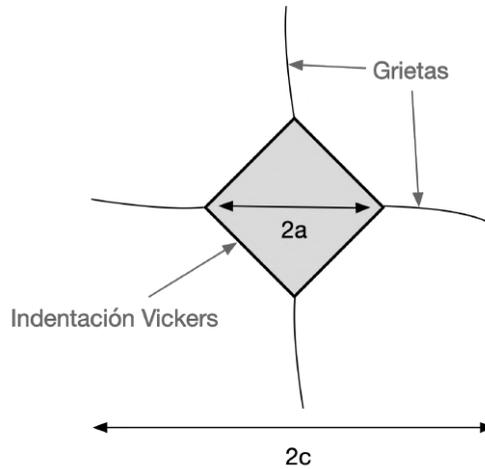
La determinación de  $K_{IC}$  de las muestras sinterizadas se ha realizado mediante el método tradicional de indentación por fractura. Esta técnica consiste en determinar directamente el valor de  $K_{IC}$  a partir de la longitud de las grietas inducidas intencionadamente en un ensayo de microindentación. Se basa en métodos de prueba estandarizados regulados por C 1327-9963 de la ASTM. La indentación de fractura se realiza presionando un material duro, como una punta de diamante, sobre el material a analizar. Una huella residual característica de los procesos de deformación irreversible se deja en la superficie de la muestra. Sin embargo, en este caso, las grietas emergen de las esquinas de la huella de indentación debido a las tensiones residuales hasta que se alcanza un equilibrio. Este método relaciona la longitud de las grietas con la resistencia a la fractura del material cuando se aplica una carga  $P$ .

El equipo empleado para el ensayo de microindentación es un indentador automático del modelo HMV-20 de Shimadzu. Posteriormente, se han analizado las huellas generadas de las muestras con un microscopio óptico NIKON H550L de alta resolución para una observación clara y detallada de las grietas en las cuatro direcciones. Finalmente, la longitud de las grietas ha sido medida a partir de las imágenes del microscopio con el software de análisis de imágenes Image Pro Plus.

Para el cálculo del  $K_{IC}$  se ha empleado la ecuación experimental propuesta por Evans [13], una de las fórmulas más utilizadas para determinar la tenacidad de fractura en materiales cerámicos:

$$K_{IC} = 0,16 \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \cdot H_V \cdot a^{0,5} \quad (4.8)$$

donde  $H_V$  es la dureza de Vickers,  $a$  (m) es la mitad de la longitud de la huella Vickers y  $c$  (m) es la mitad de la longitud de las grietas generadas tras la indentación (ver Figura 4.10).



**Figura 4.10:** Esquema que indica los parámetros de longitud de fisura necesarios para determinar  $K_{IC}$  por el método de microindentación.

## 4.5 Técnicas de caracterización microestructural

Para el análisis microestructural, las muestras han tenido que ser atacadas térmicamente para que el grano se revele. El ataque consiste en mantener la muestra durante 30 min a 100 °C menos de la temperatura a la que fue sinterizada.

#### 4.5.1 *Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)*

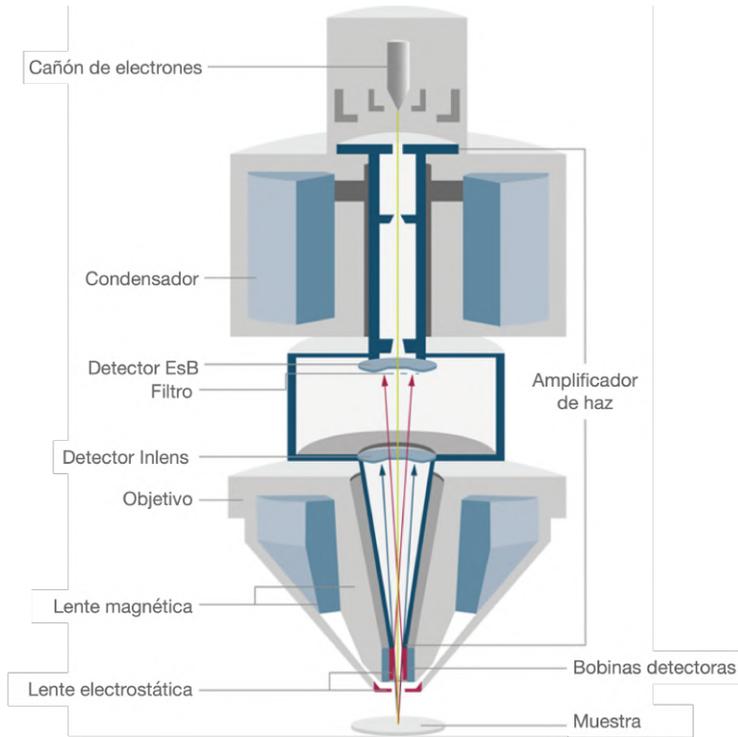
La microscopía electrónica de barrido (SEM, siglas en inglés) es una técnica experimental ampliamente utilizada para caracterizar todo tipo de materiales, ya sean orgánicos o inorgánicos, mediante un haz de electrones focalizado que escanea la superficie de la muestra a analizar. La morfología de la microestructura del material se revela con una resolución extremadamente alta en el orden de los nanómetros. También se pueden realizar microanálisis elementales si el equipo posee los accesorios adecuados.

Este tipo de microscopio se diferencia fundamentalmente de los microscopios ópticos en los principios operativos subyacentes porque se emplea un haz de electrones en lugar de un haz de luz para crear una imagen ampliada del material.

Un microscopio electrónico consiste en un cañón de electrones que actúa como fuente del haz de electrones. Este haz puede ser desviado por la acción de las bobinas de exploración para proporcionar una exploración completa de la superficie, para después registrar los diferentes tipos de interacción entre la muestra y el haz de electrones gracias a los detectores. Éstos detectores están conectados a otros dispositivos que permiten reconstruir la imagen del objeto, además de poder guardarlas.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) funciona utilizando un cañón de electrones de emisión de campo como fuente de electrones, lo que permite la formación de haces de baja y alta energía altamente focalizados (0,02 - 5 kV). Como consecuencia, se obtiene una mejor resolución espacial en comparación con los sistemas SEM tradicionales. Además, ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz de electrones.

El análisis FE-SEM se ha llevado a cabo en un sistema Zeiss Gemini Ultra 55 con una resolución espacial de 1,4 nm a 1 kV y un detector de electrones retrodispersado.



**Figura 4.11:** Esquema del sistema FE-SEM destacando los componentes principales.

Tras el ataque térmico es posible medir los tamaños de grano de las muestras gracias a un programa de análisis de imagen. Los valores de tamaño de grano corresponden al valor medio de los tamaños de grano de al menos 100 granos, usando el método de intercepción lineal.

## 4.6 Otros ensayos

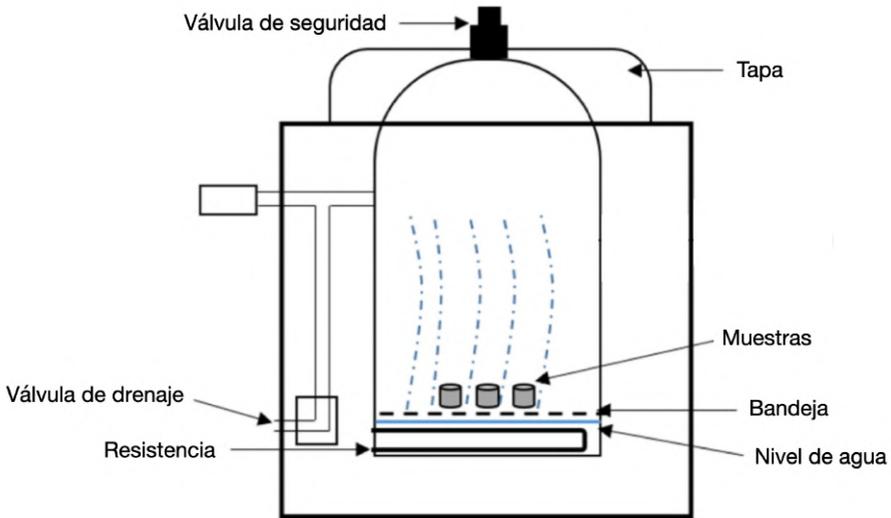
En este apartado se detallan otros ensayos que se han llevado a cabo en este trabajo para una completa caracterización de los materiales.

#### 4.6.1 Degradación hidrotermal: condiciones de simulación

La degradación hidrotermal (LTD, siglas del inglés Low Temperature Degradation) de los materiales compuestos de circonia se ha realizado bajo condiciones que simulan y aceleran el proceso de envejecimiento hidrotérmico. Las muestras son pulidas en espejo con pasta de diamante para lograr superficies altamente lisas, de modo que los cambios topográficos inducidos por la transformación de la degradación pueden ser evaluados de manera efectiva. A continuación, las muestras se esterilizan en autoclave con vapor a 120 °C y 1,2 bar (Figura 4.12). Estas condiciones se basan en varios estudios que indican que 1 hora corresponde aproximadamente a 3 años en contacto con fluidos humanos. Sin embargo, esta prueba de autoclave no ha sido estandarizada y, en muchos casos, la equivalencia de tiempo varía debido a factores externos y también depende de la configuración del equipo de autoclave. No obstante, esta prueba es considerablemente útil para los propósitos comparativos que se abordan en este estudio. Además, la simulación LTD puede realizarse fácilmente y permite investigar los efectos del envejecimiento de la zirconia sin necesidad de realizar experimentos in vivo. Es por ello, que este ensayo es ampliamente utilizado para estudiar la susceptibilidad de los materiales de zirconia para aplicaciones dentales y ortopédicas. Una revisión exhaustiva de Pereira et al. [14] recoge datos de las condiciones empleadas en varios estudios relacionados con LTD para determinar si los parámetros metodológicos en autoclave influyen en la cinética de degradación.

La caracterización de las muestras envejecidas se realiza después de cada 20 h de exposición a condiciones de LTD hasta que se alcanzan las 200 h. La caracterización consiste en el análisis de:

- El contenido de las fases mediante espectroscopía Raman.
- La topografía y rugosidad de la superficie caracterizada por microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Las propiedades mecánicas tales como nanodureza y modulo de Young determinado por la técnica de nanoindentación.



**Figura 4.12:** Esquema del funcionamiento del equipo autoclave para la simulación de LTD.

- La evaluación de la microestructura mediante FE-SEM.

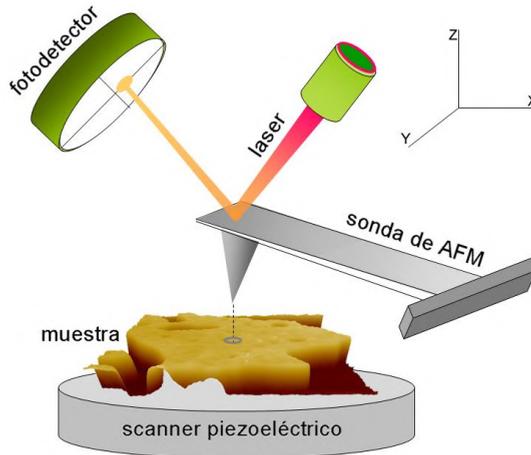
Todas estas técnicas de caracterización se han descrito con anterioridad en este mismo capítulo.

#### 4.6.1.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM, siglas del inglés)

Para evaluar los cambios topográficos inducidos por LTD en materiales de circonia, se han analizado las muestras mediante AFM. Como la transformación de t- a m- se acompaña de un cambio de volumen de aproximadamente 4 %, la expansión de los granos genera tensión entre sí que resulta en el empuje de los granos hacia la superficie. Por lo tanto, esta técnica sirve como una herramienta complementaria para el análisis de la degradación inicial del material.

Las técnicas de Microscopía con Sonda de Barrido (SPM, siglas del inglés) utilizan el principio básico de escanear una superficie con una sonda muy afilada para visualizar y medir diferentes propiedades de una muestra. AFM es un tipo de técnica SPM que proporciona un perfil 3D en una micro o nanoescala

midiendo las fuerzas atractivas y repulsivas entre una sonda puntiaguda y la superficie del material. El registro de las interacciones se realiza mediante un láser reflejado hacia un fotodetector que se conecta a un ordenador donde las señales se convierten en mapas topográficos.



**Figura 4.13:** Diagrama del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.

Un sistema AFM se compone de la sonda, el voladizo, un escáner piezoeléctrico, el láser, un fotodetector y un ordenador. En la Figura 4.13 se puede observar un diagrama esquemático.

Uno de los parámetros más importantes que se puede obtener con AFM y que permite la cuantificación de la textura de la superficie, es la rugosidad de la superficie. A partir de los perfiles AFM se pueden determinar varios indicadores de rugosidad. En particular, la rugosidad media,  $R_a$ , es la más utilizada debido a su sencillo cálculo pero útil información. Este indicador de rugosidad se define como la media aritmética de los valores absolutos de la altura del perfil de superficie y se describe mediante la siguiente expresión:

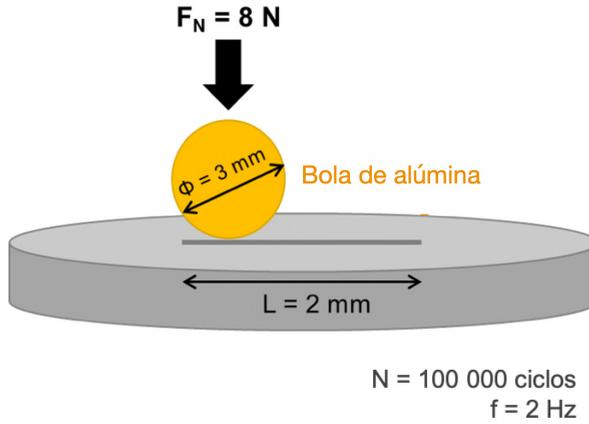
$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (4.9)$$

dónde  $Z(x)$  es la función que describe el perfil de superficie analizado en términos de altura  $Z$  en la posición  $x$  sobre la longitud de evaluación  $L$ .

La caracterización AFM de las muestras se ha realizado en modo de tapping con un sistema AFM Multimode de *Veeco*. Se han tomado dos imágenes topográficas para cada muestra: una con un área de escaneo de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  para tener una vista detallada de los granos y otra con un área de escaneo de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  para proporcionar un valor de rugosidad representativo. Se ha utilizado una sonda de silicona dopada de un radio de punta de 10 nm. El procesamiento de imágenes y los cálculos de rugosidad se realizan con el software Nanoscope Analysis.

#### **4.6.2 Ensayo de tribología**

Los ensayos de tribología se han realizado en tribómetro linal recíproco. El sistema consiste en un tribómetro controlado por ordenador en el que la muestra a evaluar se monta sobre una tabla de traslación, que oscila a una frecuencia determinada. Las bolas permanecen fijas, por lo que sólo se produce un desgaste por rozamiento tangencial. Las muestras se fijan al portamuestras, lo que permite el movimiento en las direcciones  $x$  e  $y$ . Las diferentes muestras cerámicas fueron frotadas contra una bola de alúmina de 3 mm de diámetro (G28), suministrada por Aparicio S.L. (España). Los parámetros experimentales del ensayo se mantienen constantes por razones comparativas y son los siguientes: carga normal = 8 N, frecuencia = 2 Hz, número de ciclos = 100.000, y desplazamiento = 2 mm en la dirección  $x$ . Teniendo en cuenta las propiedades mecánicas de la bola  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\nu = 0,21$  y  $E = 300$  MPa) y las de las muestras estudiadas, la presión de contacto inicial máxima de Hertz es  $p_0 = 2354$  MPa. Además, el ensayo se realiza en dos condiciones de contacto distintas: contacto seco y húmedo (con saliva artificial). Estas condiciones han sido seleccionadas en base a estudios preliminares que indican que estas condiciones permiten pistas de desgaste de tamaño y profundidad considerables para tiempos de prueba razonables [15]. La Figura 4.14 muestra las condiciones mecánicas de la prueba tribológica.



**Figura 4.14:** Esquema del tribómetro y condiciones empleadas.

Antes de los ensayos de tribología, las muestras han sido pulidas a espejo con pasta de diamante de hasta  $1 \mu\text{m}$ . El equipo utilizado para este ensayo es un tribómetro lineal *pin on disc* de *Microtest* que produce un movimiento oscilatorio de vaivén relativo lineal. Según Zheng et al. [16], las pruebas de fricción y desgaste de los componentes dentales deben realizarse idealmente en un modo de deslizamiento recíproco, en lugar de cualquier otro modo tribológico, para simular mejor el comportamiento de la masticación. Los parámetros del ensayo se han introducido previamente en el ordenador que controla el tribómetro. Las pruebas se realizan a temperatura ambiente.

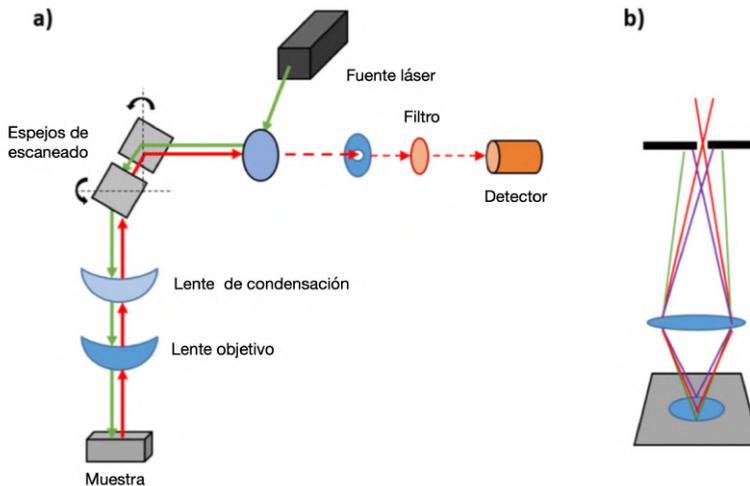
#### 4.6.2.1 Microscopía confocal

Una de las herramientas más valiosas para la caracterización cualitativa y semicuantitativa de las huellas de desgaste es la Microscopía Láser de Barrido Confocal debido a su sencillo y relativamente simple método de adquisición de imágenes. Además, la preparación del espécimen no requiere procedimientos complejos en comparación con otras técnicas de microscopía.

La característica principal de la microscopía confocal es la utilización de un orificio entre la muestra y el detector para seleccionar la información desde

un único plano focal. Este enfoque es diferente al de la microscopía estándar, donde las áreas por debajo y por encima de las muestras contribuyen a la borrosidad desenfocada. Al enfocar en un solo plano focal, se puede obtener una imagen óptica nítida.

En un microscopio confocal, un láser pasa a través de un diafragma (agujero de excitación) y se enfoca en un punto pequeño de la muestra donde, con la ayuda de espejos de escaneo, el área interesada de la muestra se escanea punto por punto en el plano focal. La luz de reflexión del plano focal pasa a través de un orificio de emisión que rechaza la luz desenfocada, pasa por un filtro y finalmente llega al detector, generando secciones ópticas. Finalmente, la información punto por punto se compila en un ordenador y se compone una imagen final. En la Figura 4.15 se muestra un diagrama que ilustra los principales elementos y la trayectoria de la luz de un sistema confocal.



**Figura 4.15:** a) Esquema del microscopio confocal que muestra la trayectoria del láser. b) Los orificios permiten la selectividad de los planos focales para la adquisición de una imagen nítida eliminando los planos desenfocados y, después de tomar varias imágenes a diferentes niveles de enfoque.

En este estudio, las imágenes a intervalos igualmente espaciados en el plano  $z$ , han sido adquiridas en modo confocal con un microscopio confocal FV1000 de *Olympus*. El perfil de la huella de desgaste a lo largo de la imagen se ha realizado con el software de análisis de imágenes para determinar la profundidad de la misma.

---

## Referencias

- [1] A. Borrell *et al.*, “Adaptive microwave system for optimum new material sintering,” in *IEEE MTT-S Int. Microw. Symp. Dig.*, 2013, pp. 1–4.
- [2] Á. Presenda *et al.*, “Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 5, pp. 7125–7132, 2015.
- [3] M. L. Ting *et al.*, “Microwave Sintering of Yttria-Stabilised Zirconia,” in *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 268, 2019, p. 1.
- [4] A. S. L. Ribeiro *et al.*, “ Comparison of a laboratorial scale synthesized and a commercial Y- TZP ceramics submitted to microwave sintering ,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2019.
- [5] A. Borrell *et al.*, “Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 313–320, 2013.
- [6] Optris Infrared Measurements, “Basic principles of non-contact temperature measurement.”
- [7] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-Rays and Diffraction: A Practical Approach*. Springer US, 1998.
- [8] L. R. B. Elton and D. F. Jackson, “X-Ray Diffraction and the Bragg Law,” *Am. J. Phys.*, vol. 34, p. 1036, 1966.
- [9] C. S. Lim *et al.*, “In-Situ Measurement of the Stress-Induced Phase Transformations in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia Using Raman Spectroscopy,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 6, pp. 1316–1712, 1992.
- [10] J. A. Muñoz Tabares and M. J. Anglada, “Quantitative analysis of monoclinic phase in 3Y-TZP by raman spectroscopy,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 6, pp. 1790–1795, 2010.

- [11] W. Oliver and G. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *J. Mater. Res.*, vol. 19, pp. 3–20, 2004.
- [12] I. N. Sneddon, "The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile," *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3, pp. 47–57, 1965.
- [13] A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 7-8, pp. 371–372, 1976.
- [14] G. K. Pereira *et al.*, "Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 55, pp. 151–163, 2015.
- [15] A. Borrell *et al.*, "Influence of relative humidity and low temperature hydrothermal degradation on fretting wear of Y-TZP dental ceramics," *Wear*, vol. 428-429, pp. 1–9, 2019.
- [16] J. Zheng *et al.*, "On the friction and wear behaviour of human tooth enamel and dentin," *Wear*, vol. 255, pp. 967–974, 2003.

# Composites de circonalúmina: 10Ce-TZP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Este capítulo se centra en la caracterización completa de uno de los dos composites ATZ a estudiar en este trabajo, concretamente 65 % vol. 10Ce-TZP + 35 % vol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Primeramente, se trata la consolidación de este composite para su aplicación biomédica mediante sinterización por microondas a dos frecuencias diferentes: 2,45 y 5,8 GHz con su posterior caracterización de las propiedades físicas y mecánicas. Además, dicho estudio se acompaña de un análisis comparativo con la sinterización convencional. Seguidamente, se realiza un estudio de la degradación hidrotermal a baja temperatura (LTD) de la circonalúmina; llevando a cabo una caracterización exhaustiva de los cambios en las propiedades mecánicas, la evolución de transformación de fase así como la modificación en la topografía de la superficie. Finalmente, se analiza su resistencia al desgaste tanto en condiciones secas como en húmedas con saliva artificial mediante un ensayo de tribología. Además, se caracteriza la huella generada determinando el volumen de desgaste y el COF, entre otros.*

## 5.1 Introducción

En la actualidad, el mercado de los biomateriales está en alza debido al aumento de la esperanza de vida y la calidad de vida, lo que hace que sea necesario el uso de diferentes materiales como sustituto de tejidos del cuerpo humano que han sido dañados. Dependiendo del tejido a reparar o reemplazar, se pueden utilizar materiales muy diferentes, incluyendo metales, polímeros y cerámicas. Cada grupo tiene sus ventajas e inconvenientes; aunque los materiales cerámicos se utilizan cada vez más debido a su biocompatibilidad y bioenfermedad, pero su dureza y fragilidad siguen siendo sus principales desventajas [1, 2]. Los compuestos a base de circon se utilizan comúnmente para desarrollar restauraciones sin metal e implantes dentales debido a sus excelentes propiedades mecánicas, biocompatibilidad y estética. Además, de acuerdo con un nuevo informe realizado por Grand View Research, Inc. de S. Francisco, EE.UU., se espera que el mercado mundial de la biocerámica alcance los 19.050 millones de dólares en 2022. Dicho informe concluye que las biocerámicas más utilizadas son y seguirán siendo la alúmina, la circon y sus compuestos. Por esta razón, el material a estudiar en este trabajo es un compuesto de circon reforzada con alúmina [3]. La adición de alúmina a la matriz de óxido de circonio promueve un aumento de la dureza y la resistencia a la fractura, mientras que ralentiza el crecimiento de grano reduciendo significativamente su tamaño [4, 5].

Las propiedades mecánicas y microestructurales de los materiales sinterizados están fuertemente ligados al grado de densificación y nucleación del grano que resulta del proceso de sinterización. Como se ha mencionado en la sección 3.3.1, esto viene determinado principalmente por los mecanismos de calentamiento que tienen lugar dentro del material. Es por ello que se van a analizar dos técnicas de sinterización cuyos mecanismos son totalmente distintos: horno convencional y microondas. Además, se comparan dos microondas trabajando a 2,45 y 5,8GHz para comprobar si existe algún cambio en sus propiedades finales.

Existen investigaciones recientes [6–8] que demuestran que es posible obtener composites de circon-a-alúmina densos mediante la sinterización por microon-

das sin que se produzca un engrosamiento sustancial del grano, ya que el tiempo de permanencia es considerablemente más corto y las tasas de calentamiento son bastante altas en comparación con la sinterización convencional. El consumo de energía también se reduce significativamente como consecuencia de los mecanismos que intervienen en el calentamiento por microondas y el acortamiento de los tiempos de procesado mencionado anteriormente. Todo ello resulta en la mejora de las propiedades mecánicas y la reducción del impacto ambiental [9, 10]. Otros estudios afirman que la adición de ceria como dopante a la matriz de circonita conlleva ciertas ventajas como una mayor tenacidad a fractura y una mejora en la resistencia a la degradación hidrotermal a baja temperatura [11, 12].

## 5.2 Material de partida

El composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue preparado por el grupo de materiales nanoestructurados del Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN-CSIC) de Oviedo [13]. Los materiales de partida seleccionados fueron  $\text{ZrO}_2$  con 10 mol %  $\text{CeO}_2$  (10Ce-TZP, Daiichi Kigenso, Japón) y alúmina (SPA 0.5, Sasol, Alemania). La proporción del composite fue de 65 % vol. de 10Ce-TZP y 35 % vol. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta composición se basó en un estudio previo [14]. Las especificaciones de la materia prima se detallan en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1:** Factores que influyen en la sinterización y microestructura.

Materia Prima	Proveedor	Nombre comercial	d50 ( $\mu\text{m}$ )	d90 ( $\mu\text{m}$ )	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Alúmina	Sasol	SPA 0,5	0,38	0,74	7,7
$\text{ZrO}_2$ 10% $\text{CeO}_2$	Daiichi Kigenso	10Ce-ZP	0,5	1	14,3

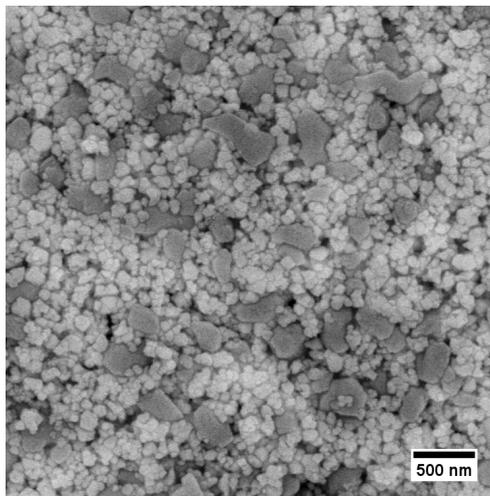
El procesado del material compuesto se ha realizado siguiendo una ruta de mezcla de polvos por vía húmeda. Las materias primas se dispersaron dentro de un molino de atrición (modelo S-1 Lab de *Union Process*) junto con el

material de molienda (bolas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3mm de diámetro) y etanol como medio seleccionado.

La barbotina de los polvos de partida de ZrO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue introducida directamente en el molino de atrición, con un contenido en sólidos del 67%. La molienda se realizó a una frecuencia de 45 Hz durante 4 horas, siendo la relación bolas/barbotina fijada a 2,5:1.

Tras la molienda, el material fue secado en una estufa a 180 °C durante 24 horas y posteriormente se tamizó hasta 63 μm para eliminar la fracción más gruesa de la mezcla resultante.

En la Figura 5.1, se muestra una micrografía de los polvos obtenida por FE-SEM en la que se aprecia la morfología de las partículas. Por otro lado, se observa una distribución homogénea y uniforme de la circon-a y alúmina. El tamaño de partícula corresponde con el facilitado por el fabricante, donde la circon-a tiene un tamaño bastante inferior a la alúmina.



**Figura 5.1:** Micrografía de los polvos del composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El contenido de fase tetragonal y monoclinica del material de partida se ha evaluado cualitativamente mediante difracción de rayos X. Los difractogramas son representaciones de ángulos en los que se produce la difracción en un material cristalino. Cada material tiene unos picos característicos dependiendo de la fase en la que se encuentre. Los ángulos más característicos de  $2\theta$  correspondientes a las fases t y m de la circona, así como, los de  $\alpha$ -alúmina se indican en la Tabla 5.2 para el rango  $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ . Se han llevado a cabo varios trabajos que emplean esta técnica para caracterizar las transformaciones de fase de los materiales de óxido de circonio [15, 16].

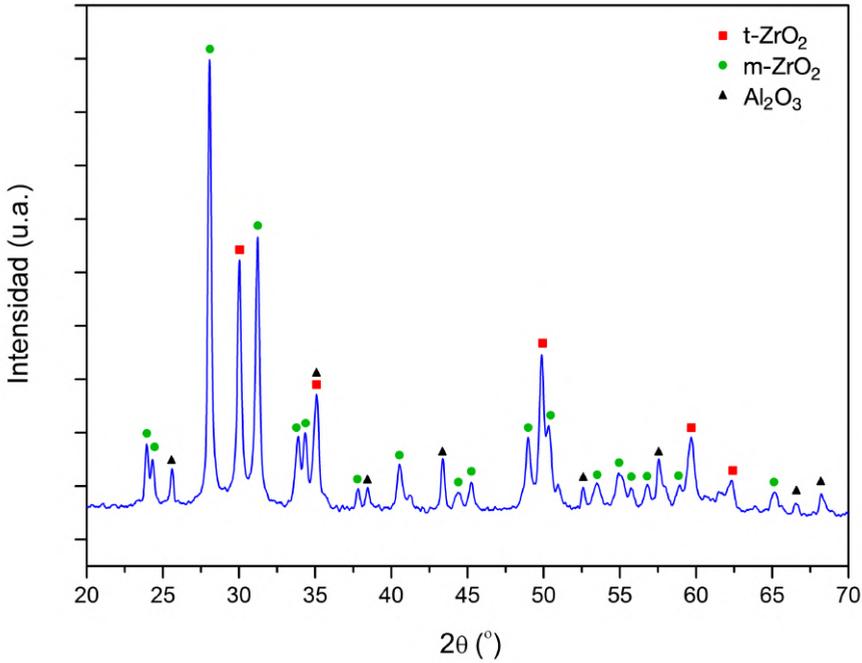
**Tabla 5.2:** Ángulos característicos de  $2\theta$  correspondientes a las fases tetragonal y monoclinica de la circona y de  $\alpha$ -alúmina.

\* Existen más picos para estas fases, sin embargo, se han mencionado los picos característicos de cada fase.

Fase	$2\theta$
t-ZrO <sub>2</sub>	30,2 34,6 35,2 50,7 59,5 60,3 62,9
m-ZrO <sub>2</sub>	24,1 24,5 28,2 31,5 34,1 34,5 *
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,6 35,2 37,8 43,4 52,6 57,6 *

Tal y como se puede comprobar en la Figura 5.2, el material se compone de circona en fase monoclinica y tetragonal y alúmina. La difracción de rayos X muestra que los picos de monoclinica son bastante prominentes, incluso mayores que el pico característico de la fase tetragonal; por lo tanto su porcentaje es significativo.

El propósito de la caracterización por difracción de rayos X es identificar las fases que están presentes en los materiales de partida. También permite una estimación relativa de la proporción de las fases en materiales de óxido de circonio multifásico mediante la comparación de las intensidades de los picos atribuidos a cada fase. El análisis debe realizarse cuidadosamente teniendo en cuenta los ángulos y la superposición de los picos. El llamado método Toraya [17] estima las fracciones volumétricas de m-ZrO<sub>2</sub> ( $V_m$ ) y t-ZrO<sub>2</sub> ( $V_t$ ) a partir



**Figura 5.2:** Difracción de rayos X del polvo de partida del composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

de las intensidades de los picos característicos de cada fase. A continuación, se muestra la expresión utilizada para la estimación de la fase monoclinica:

$$V_m = \frac{1,311(I_m^{(\bar{1}11)} + I_m^{(111)})}{1 + 1,311(I_m^{(\bar{1}11)} + I_m^{(111)} + I_t^{(101)})} \quad (5.1)$$

Aplicando la expresión anterior, la fracción volumétrica de m-ZrO<sub>2</sub> es 75 %, cuyo valor es mucho mayor a los obtenidos con circon-a estabilizada con itria [18].

### 5.3 Sinterización

Tanto el sinterizado convencional (HC) como por microondas (MW) requieren de muestras en verde previamente compactadas. Éstas se prensaron uniaxialmente a 80 MPa con una máquina universal de ensayos (Shimadzu AG-X Plus) para obtener cuerpos cilíndricos con un diámetro de 10 mm y una altura de 3 mm. Todas las muestras en verde tenían una densidad geométrica de  $\sim 55\%$  con respecto a la densidad teórica.

Las condiciones de sinterización seleccionadas mediante el horno convencional han sido: 1400 y 1500 °C, con unas velocidades de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup> durante 2 h a la máxima temperatura de sinterización (HC1400\_120 y HC1500\_120, respectivamente).

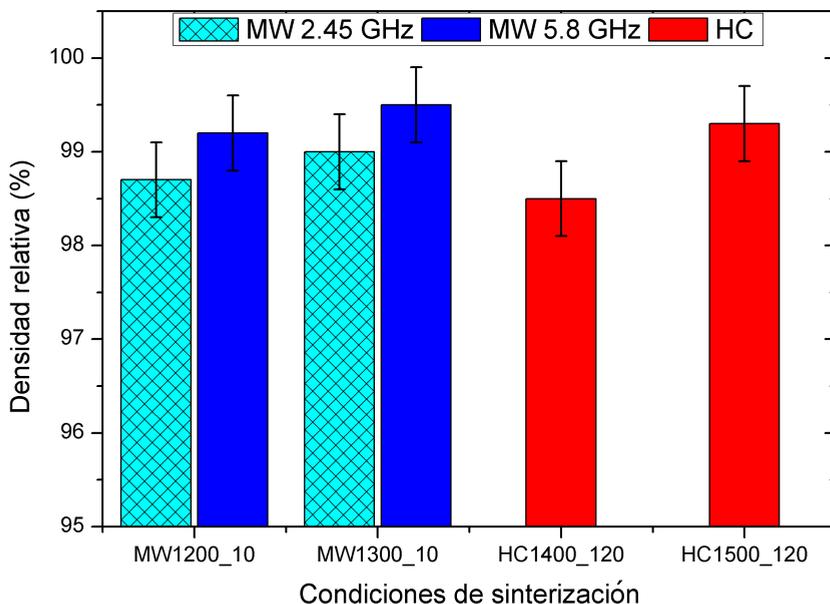
La sinterización por microondas se ha llevado a cabo en dos equipos diferentes a 2,45 y 5,8 GHz, que ya han sido detallados en la sección 4.1.2. En este caso, las temperaturas de sinterización en ambos equipos han sido 1200 y 1300 °C durante 10 min de estancia a la máxima temperatura (MW1200\_10 y MW1300\_10, respectivamente) y con una rampa de calentamiento de 50 °C·min<sup>-1</sup>. Estas condiciones han sido elegidas en base a estudios previos en nuestro grupo de investigación, que demuestran que bajo tales temperaturas y tiempos de permanencia se pueden obtener materiales con valores de densidad cercanos a los teóricos [7, 9].

Cabe mencionar que los composites que se estudian en este trabajo, son materiales poco absorbentes de microondas a bajas temperaturas con un factor de pérdidas dieléctricas bajo, cuyo valor a temperatura ambiente es inferior a 0,01 [19]. Este hecho dificulta que los materiales comiencen a absorber microondas a temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C) lo que hace necesario emplear un material susceptible, como el carburo de silicio, que lo ayude a calentarse (ver calentamiento híbrido en la sección 3.3.4).

## 5.4 Caracterización del material consolidado

### 5.4.1 Densificación tras el sinterizado

La densidad relativa del compuesto estudiado 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se puede ver en la Figura 5.3. La densidad teórica se ha medido a partir del material denso en polvo con un picnómetro de helio (AccuPyc 1330, Micro-meritics, Georgia, USA), cuyo valor es de 5,06 g/cm<sup>3</sup>. Con el aumento de la temperatura de sinterización, las densidades relativas experimentaron un aumento constante de 98,5 a 99,5 %.



**Figura 5.3:** Valores de densidad relativa del compuesto 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado por microondas en función de la frecuencia y mediante la técnica convencional a diferentes temperaturas.

El primer resultado significativo que puede extraerse de los valores de densidad es que varían en función de la la frecuencia del campo electromagnético aplicado. Los compuestos que fueron sinterizados a 2,45 GHz muestran una densidad

ligeramente inferior a los sinterizados a 5,8 GHz. Un aumento en la frecuencia de microondas puede llevar a una mejora en la absorción de microondas por el material cerámico, transmitiendo así más energía al material. Como resultado, se registró un ligero aumento en la densidad final de la cerámica.

Si se comparan ambas tecnologías de sinterización, la densidad de las muestras sinterizadas por microondas es mayor (del 98,7 % a 2,45-MW1200\_10 y 99,5 % a 5,8-MW1300\_10), aun procesándose a temperaturas y tiempos de sinterización muy inferiores comparados con el método convencional. Pues la muestra sinterizada convencionalmente HC1500\_120 tiene la misma densidad relativa que la muestra 5,8-MW1300\_10.

En resumen, para alcanzar densidades relativas superiores al 99,4 % se necesitan 1500 °C y 350 min si se sinteriza por horno convencional, mientras que mediante MW sólo se requiere 1300 °C y 35 min para obtener especímenes densos similares. Por lo tanto, un resultado notable es que la sinterización por microondas permite obtener muestras altamente sinterizadas en menos tiempo de procesado y a temperaturas considerablemente más bajas que con el método de sinterización convencional. Este hecho es importante destacarlo ya que cada vez más se demanda una reducción de los tiempos de procesado en muchos campos, entre ellos sector protésico y dental.

Las diferencias de la densificación entre los dos métodos de sinterización (HC y MW) pueden asociarse a los diferentes mecanismos utilizados para calentar las muestras. El calentamiento por HC es generado por elementos calefactores, tales como resistencias, y transferido al espécimen por radiación, conducción y convección, por lo que el exterior de la muestra se calienta antes que el núcleo. El calor penetra desde el exterior hasta el interior a través de los fenómenos de conducción.

Por el contrario, el calentamiento por MW puede alcanzar mayores velocidades de calentamiento que los métodos convencionales. Esto se debe a que la potencia de microondas es absorbida directamente por el material y se calienta. Además, ya se ha demostrado que el calentamiento dieléctrico activa el meca-

nismo de transporte de masa de superficie, que cierra eficientemente los poros [20].

Cabe destacar que la generación, propagación y absorción de microondas dentro del volumen del material, así como la temperatura o la evolución y distribución del campo electromagnético en las cavidades resonantes, influyen en la densificación y por tanto en las propiedades finales del material obtenido. Además, la potencia absorbida por la muestra puede verse afectada según la posición del espécimen dentro de la cavidad del microondas [21].

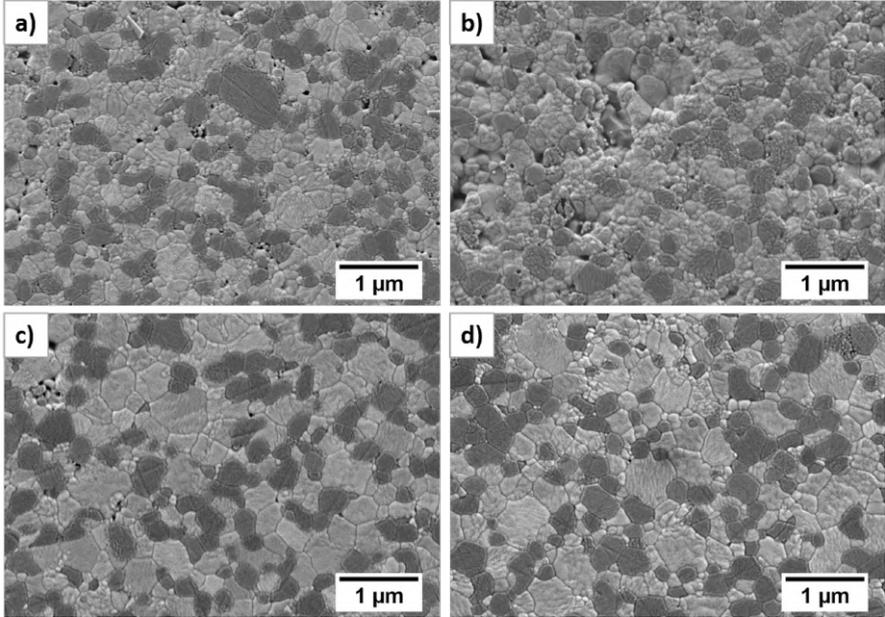
Por otro lado, en este estudio se ha observado que el uso de la frecuencia de 5.8 GHz para la sinterización de cuerpos cerámicos tiene algunos beneficios en comparación con el uso de una fuente de microondas de 2.45 GHz. Otro factor importante es la geometría de la cavidad y la homogeneidad de la distribución de la temperatura. En este trabajo se utilizó una cavidad rectangular a 5,8 GHz y una cavidad cilíndrica a 2,45 GHz. Un pequeño cambio en la potencia de microondas absorbida por el material puede conducir a una mayor densificación.

#### **5.4.2 Microestructura y tamaño de grano**

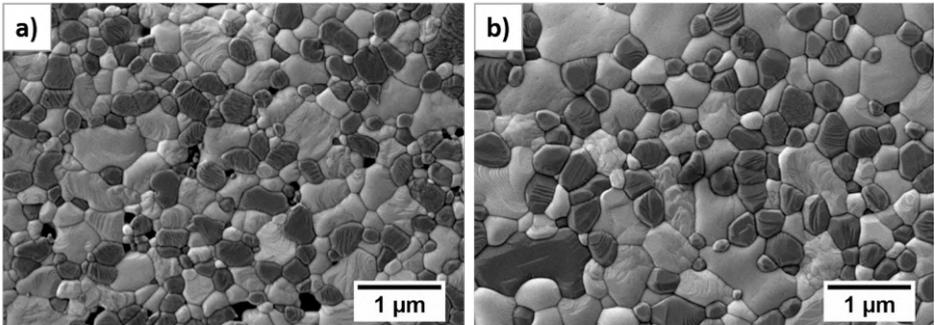
Las micrografías FE-SEM del composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido por sinterización por microondas a 2,45 y 5,8 GHz y su comparación con la sinterización convencional se muestran en las Figura 5.4 y 5.5.

Como se puede comprobar, las muestras que fueron sinterizadas por microondas a menor temperatura (1200 °C) muestran porosidad residual en comparación con las muestras sinterizadas a 1300 °C. Se pueden observar pequeñas diferencias en las muestras procesadas mediante MW a medida que aumenta la temperatura y la frecuencia. A 5,8 GHz, las muestras muestran una microestructura densa con menos porosidad residual que las obtenidas a 2,45 GHz.

Los tamaños de grano de circon-a y alúmina son inferiores a 550 nm para las muestras densificadas a ambas frecuencias. El tamaño de grano de la alúmina, que corresponde a los granos más oscuros, se mantiene entre 270 y 380 nm,



**Figura 5.4:** Micrografías FE-SEM del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizado por microondas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas. 2,45 GHz: a) 2,45-MW1200\_10, c) 2,45-MW1300\_10 y 5,8 GHz: b) 5,8-MW1200\_10, d) 5,8-MW1300\_10.



**Figura 5.5:** Micrografías FE-SEM del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizado convencionalmente en diferentes condiciones: a) HC1400\_120 y b) HC1500\_120.

mientras que el de la circonita tiende a aumentar con la temperatura y la frecuencia (de 240 nm a 2,45-MW1200\_10 a 520 nm a 5,8-MW1200\_10). En el proceso de sinterización, las partículas de óxido de circonio finamente distri-

buidas retrasan el movimiento de los límites del grano de alúmina, inhibiendo el crecimiento del grano de ésta [22]. El aumento del tamaño de grano de la circonita tiene lugar una vez que la muestra está completamente densa.

La muestra 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consolidada por sinterización convencional muestra un tamaño de grano ligeramente superior tanto para la circonita como para la alúmina. La Figura 5.5b muestra una microestructura totalmente densa; con granos de alúmina de  $\sim 430$  nm dispersos homogéneamente en la matriz de circonita ( $\sim 570$  nm). En la Figura 5.5a se observa una pequeña porosidad. Esto coincide con los datos de densidad relativa mostrados anteriormente en la Figura 5.3.

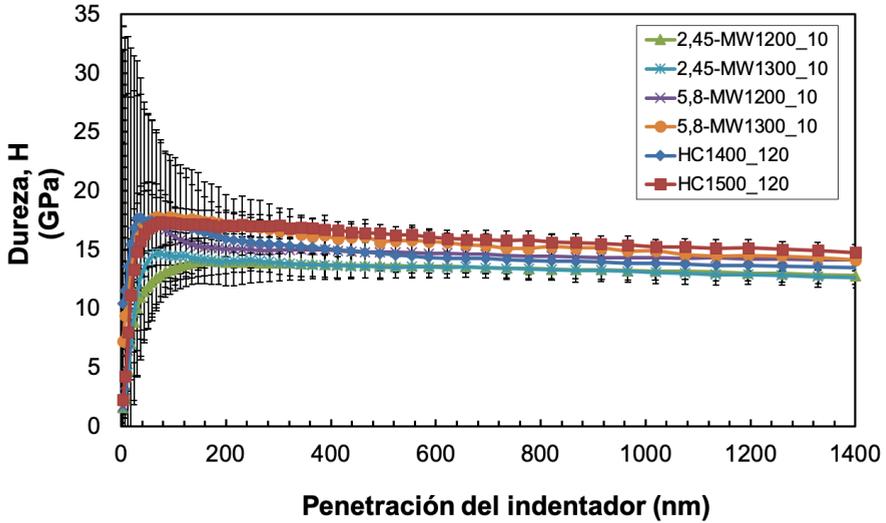
En definitiva, la sinterización por microondas presenta ciertas ventajas frente al método convencional, como por ejemplo, la disminución del tamaño de grano de las muestras sinterizadas por MW. Además, se reduce de manera evidente el consumo de energía y los tiempos de procesado; de hecho, la velocidad alta de calentamiento por microondas puede contribuir a obtener productos de mejor calidad, dando lugar a materiales finales con tamaños de grano más pequeños y microestructuras con menos defectos.

### 5.4.3 Dureza

Con respecto a las propiedades mecánicas, los valores obtenidos coinciden con la densidad relativa calculada. Los valores de dureza ( $H$ ) obtenidos a través de los diferentes modos y frecuencias de calentamiento se presentan en la Figura 5.6.

Las muestras que presentan menor densidad relativa tienen los valores de dureza más bajos. Como se puede ver, hay una diferencia en los valores de dureza de las muestras sinterizadas por MW a diferente frecuencia. Cuando la sinterización por microondas se realiza a 2,45 GHz, la dureza de los composites es ligeramente inferior ( $\sim 13$  GPa) en relación a los valores obtenidos a 5,8 GHz.

Este composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra valores de dureza más altos a en las muestras 5,8-MW1200\_10 y 5,8-MW1300\_10, cuyos valores de dureza son 14,2



**Figura 5.6:** Valores de dureza de composites  $10\text{Ce-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados por convencional y microondas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

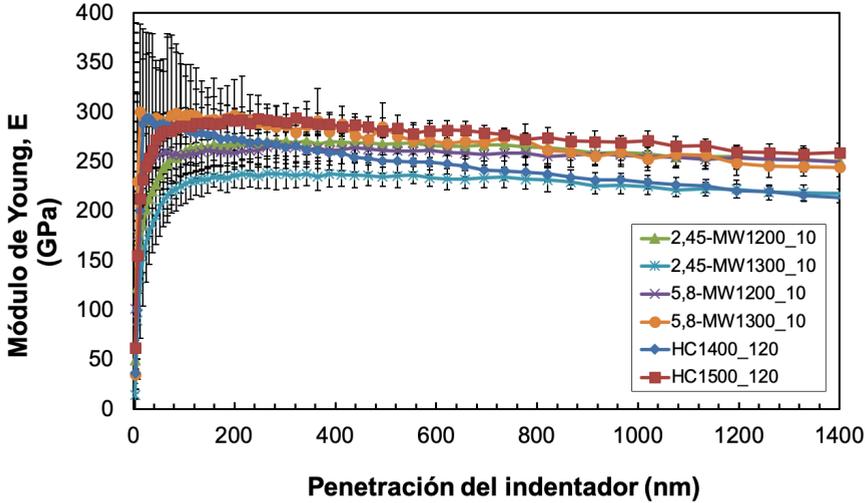
GPa y 14,6 GPa, respectivamente. Este último se aproxima al valor máximo de dureza obtenido en este trabajo (15,1 GPa), que corresponde a la muestra HC1500\_10.

Por lo tanto, se puede observar que las muestras sinterizadas en MW muestran valores de  $H$  comparables a los de las muestras sinterizadas convencionalmente, a pesar de estar sinterizadas durante mucho menos tiempo a una temperatura más baja.

#### 5.4.4 Módulo de Young

Los valores del módulo de Young se presentan en la Figura 5.7. No hay diferencias sustanciales entre las muestras sinterizadas por HC y MW. En general, una densidad más alta conduce a valores de módulo de Young más altos, aunque su relación no es lineal. Muchos factores afectan los valores de  $E$ , como

la porosidad, el tamaño de grano, la distribución de grano y los poros, entre otros.

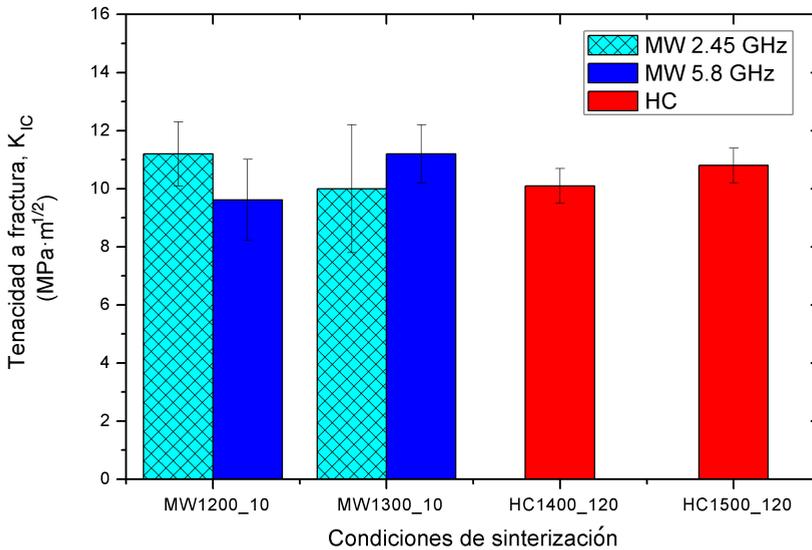


**Figura 5.7:** Valores de módulo de Young de 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizados por convencional y microondas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

Tanto el valor más alto como el más bajo corresponden a las muestras sinterizadas por horno convencional: HC1400\_120 y HC1500\_120, (278 y 220 GPa respectivamente). Respecto al módulo de Young de las muestras sinterizadas por MW también está comprendido entre 220 y 270 GPa, aunque los valores ligeramente más altos son obtenidos en las muestras consolidadas a la frecuencia más alta. Debe tenerse en cuenta que los valores del módulo de Young son muy similares a los que se encuentran en la literatura para compuestos similares; estos datos se recogen en la Tabla 5.3 que se muestra más adelante. Además, estos resultados confirman que el uso de Ce como agente estabilizador no tiene una influencia notable en el módulo de Young, ya que los valores son similares a los obtenidos con muestras estabilizadas con itria [23].

### 5.4.5 Tenacidad a fractura

Una de las propiedades mecánicas más importantes de las biocerámicas es la resistencia a la fractura,  $K_{IC}$ . En el caso del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la adición de ceria como estabilizador conlleva un aumento considerable de su resistencia a la fractura en comparación con los materiales de circona dopada con itria (Y-TZP), obteniéndose un material mucho más resistente a la fractura, que es de vital importancia en materiales utilizados para implantes y prótesis. La Figura 5.8 presenta los valores de  $K_{IC}$  para las muestras 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados por el método convencional y mediante microondas a 2,45 y 5,8 GHz.



**Figura 5.8:** Valores de tenacidad a la fractura de composites 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados por convencional y microondas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

Las muestras sinterizadas mediante HC tienen valores  $K_{IC}$  similares ( $10,0 \pm 0,4$  y  $10,8 \pm 0,5$  MPa · m<sup>1/2</sup> a HC1400\_10 y HC1500\_10, respectivamente). Mientras que las muestras consolidadas por MW presentan diferencias más pronunciadas. Particularmente al aumentar la temperatura de sinterización a

2,45 GHz, los valores de resistencia a la fractura disminuyen de  $11,2 \pm 1,1$  a  $10 \pm 2,2$  MPa· m<sup>1/2</sup>. Este descenso se explica por el aumento del tamaño de grano de la circon-a (>100 nm), puesto que la densidad también aumenta ligeramente.

Por otro lado, los valores de tenacidad a la fractura de las muestras sinterizadas a 5,8 GHz aumentan con la temperatura de sinterización, alcanzando valores  $K_{IC}$ ,  $9,6 \pm 1,3$  y  $11,2 \pm 1,0$  MPa· m<sup>1/2</sup> a 5,8-MW1200\_10 y 5,8-MW1300\_10 respectivamente, siendo este último valor también superior al obtenido por sinterización convencional a HC1500\_120.

Los valores de  $K_{IC}$  estimados para el composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran que la sinterización mediante MW da lugar a valores más altos (o comparables) que mediante la sinterización convencional; con lo que se puede determinar que la tecnología de microondas mejora la tenacidad de este material. Estos resultados coinciden con los encontrados por otros autores al sinterizar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, con un porcentaje diferente de ZrO<sub>2</sub> por microondas a 2,45 GHz [27].

Después de una inspección minuciosa de la literatura existente, se puede afirmar que no muchos estudios se han centrado en una composición similar de alúmina y circon-a dopada con ceria. La Tabla 5.3 contiene un resumen de la dureza, así como los valores de módulo de Young y resistencia a la fractura encontrados en la literatura [24–26], comparándolos con los mejores resultados obtenidos en este estudio. Nawa y Tenaka et al. también obtuvieron materiales con mayores valores de tenacidad a la fractura utilizando aditivos como TiO<sub>2</sub> y MgO [25, 26].

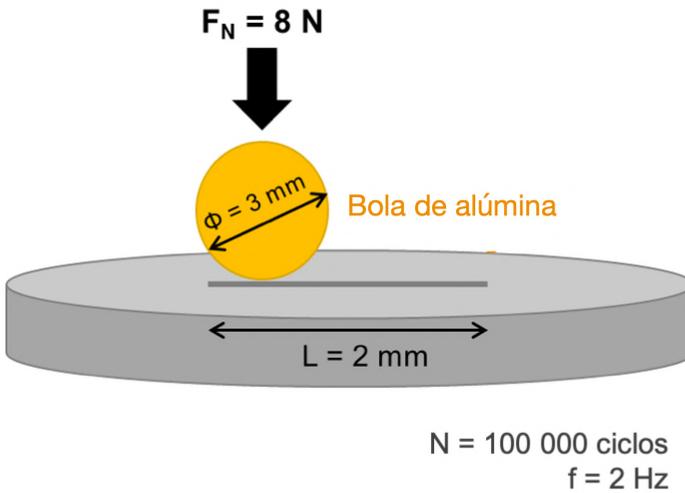
El resultado más destacado es que el material sinterizado por MW tiene altos valores de  $H$ ,  $K_{IC}$  y  $E$  y son al menos comparables con los que se encuentran en la literatura para materiales con una composición similar. En consecuencia, este composite de 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta valores dentro del rango admisible para su aplicación como implantes y prótesis.

**Tabla 5.3:** Valores de dureza, módulo de Young y tenacidad a fractura para composites Ce-TZP ensayados por diferentes autores y comparado con los resultados de esta tesis. La dureza ha sido estimada mediante : (a) micro - y (b) nanoindentación. La tenacidad a fractura ha sido estimada por: (c) el método de indentación y (d) el método SEVNB (excepto el valor con \*, que ha sido medido por el método de torsión doble).

Material	Autores	H (GPa)	E (GPa)	$K_{IC}$ (MPa· m <sup>1/2</sup> )
<b>Sinterización convencional</b>				
12Ce-TZP	[24]	9,8 - 10,8 <sup>a</sup>	-	7,8*
70 % vol. 10Ce-TZP + 30 % vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1500 °C)	[25]	11,6 <sup>a</sup>	248	18,1 <sup>c</sup> - 9,2 <sup>d</sup>
70 % vol. 10Ce-TZP + 30 % vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> (1400 °C)	[26]	11,7 <sup>a</sup>	247	20,1 <sup>c</sup>
65 % vol. 10Ce-TZP + 35 % vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1500 °C)	Estudio actual	15,1 <sup>b</sup>	278	10,8 <sup>c</sup>
<b>Sinterización por microondas</b>				
65 % vol. 10Ce-TZP + 35 % vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1300 °C, 5,8 GHz)	Estudio actual	14,6 <sup>b</sup>	270	11,2 <sup>c</sup>

## 5.5 Estudio tribológico y resistencia al desgaste

En esta sección se estudia la resistencia al desgaste mediante un ensayo tribológico con un tribómetro lineal recíproco, donde las condiciones de ensayo se describen en la Figura 5.9. Este ensayo ha sido descrito con más detalle en el apartado 4.6.2 dentro del capítulo 4.



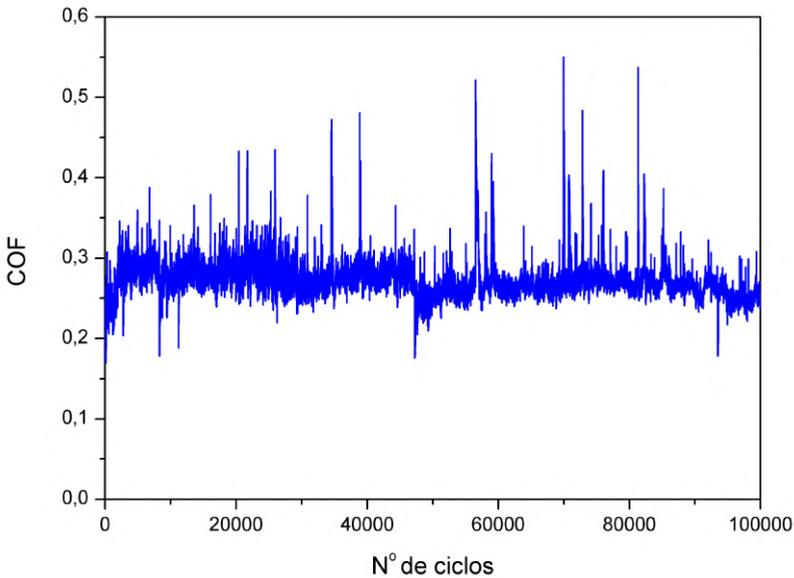
**Figura 5.9:** Condiciones de operación del ensayo tribológico.

Para este ensayo, se seleccionaron las muestras que presentaban mejores propiedades mecánicas; las cuales fueron: 2,45-MW1300\_10, 5,8-MW1300\_10 y HC1500\_120. Estas muestras se ensayaron bajo dos condiciones diferentes: en seco y en húmedo, en concreto con saliva artificial. En la Tabla 5.4 se muestra la composición química de la saliva artificial con la que se ha trabajado.

**Tabla 5.4:** Composición química de la saliva artificial.

Compuesto	Concentración (g/L)
NaCl	0,4
KCl	0,4
CaCl <sub>2</sub>	0,6
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,46
Urea	1

Uno de los parámetros característicos dentro de la tribología es el coeficiente de fricción (COF), el cual vincula la oposición al deslizamiento que ofrecen dos cuerpos en contacto. El valor del COF es característico de cada par de materiales en contacto; puesto que no es una propiedad intrínseca de un material. En la Figura 5.10, se muestra la evolución del COF en función del tiempo de ensayo para la muestra de 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  densificada mediante 2,45-MW1300\_10 ensayada en condiciones secas.



**Figura 5.10:** La evolución del coeficiente de fricción con el tiempo para la muestra 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizada por 2,45-MW1300\_10 ensayada tribológicamente en condiciones secas.

Se observa que en los primeros ciclos de ensayo, el COF crece ligeramente; y tras este aumento, se mantiene constante hasta los 100.000 ciclos. Este mismo comportamiento de fricción se presenta en el resto de muestras, tanto en condiciones secas o húmedas.

En la Tabla 5.5 se recogen los valores medios del COF obtenidos en las pruebas tribológicas para las tres muestras ensayadas. Estos valores se encuentran comprendidos entre 0,26 y 0,35; este rango corresponde a valores de COF mo-

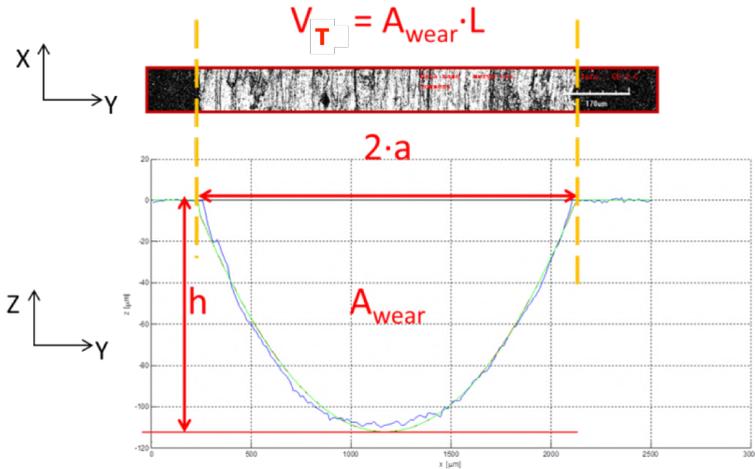
derados donde principalmente tiene lugar un desgaste adhesivo.

**Tabla 5.5:** Valores de coeficiente de fricción para el composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado por 2,45-MW1300\_10, 5,8-MW1300\_10 y HC1500\_120 en condiciones secas y húmedas.

Muestra	Condiciones de sinterización	Condiciones de ensayo tribológico	COF
10Ce-TZP/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,45-MW1300_10	Seco	0,26
		Húmedo (SA)	0,26
	5,8-MW1300_10	Seco	0,30
		Húmedo (SA)	0,28
	HC1500_120	Seco	0,35
		Húmedo (SA)	0,29

Las muestras ensayadas en condiciones secas tienen un COF ligeramente superior al de las muestras analizadas en condiciones húmedas; ya que la saliva artificial actúa como lubricante y por tanto la fricción es menor. Esta diferencia del COF es más pronunciado en la muestra sinterizada por HC, al compararse en condiciones secas y húmedas. Además, se puede comprobar que los composites obtenidos por microondas presentaron un COF inferior en comparación con las sinterizadas por el HC.

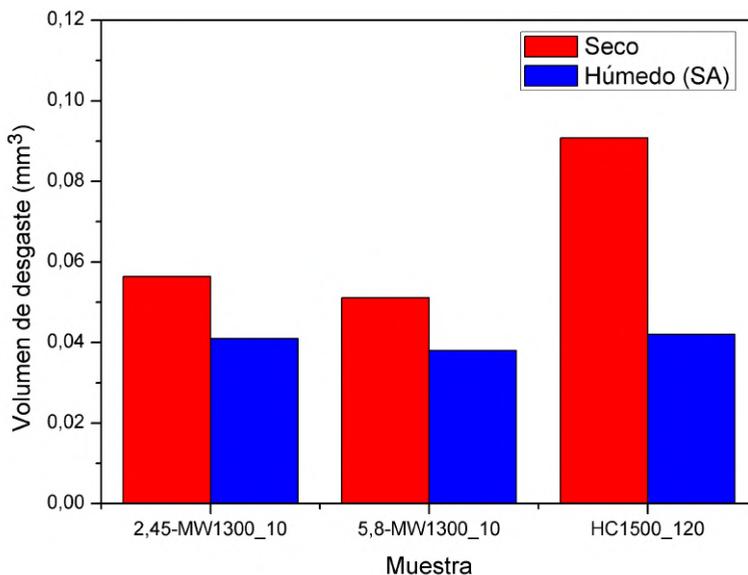
Otro parámetro de gran importancia en la tribología es el volumen de desgaste ( $V_T$ ), el cual hace referencia el volumen de material arrancado durante al ensayo. Este valor te permite cuantificar el desgaste de la muestra y compararla con el resto. Para la determinación de  $V_T$ , se obtuvo el perfil de la huella obtenida mediante un microscopio confocal. Seguidamente, se empleó una rutina Matlab para ajustar una curva al perfil experimental y una línea a la línea de base de dicho perfil. El área de desgaste ( $A_{wear}$ ) se obtuvo integrando el área del círculo que está por debajo de la base de la línea. Finalmente, el volumen de desgaste se obtuvo multiplicando esta área por la longitud de la pista de desgaste. En la Figura 5.11 se describe la rutina seguida para el cálculo de  $V_T$ .



**Figura 5.11:** Cálculo del volumen de desgaste a partir del perfil experimental y la longitud de la pista de desgaste.

El volumen de desgaste ocasionados por los ensayos tribológicos fue cuantificado; el promedio de los valores de  $V_T$  se muestra en la Figura 5.12. El volumen de desgaste fue dos veces mayor en condiciones secas que en condiciones húmedas. Estos valores en condiciones secas fueron de 0,056, 0,051 y 0,09  $\text{mm}^3$  para 2,45-MW1300\_10, 5,8-MW1300\_10 y HC1500\_120 respectivamente. Por el contrario, las muestras analizadas con saliva artificial alcanzaron 0,041, 0,038 y 0,042  $\text{mm}^3$  para 2,45-MW1300\_10, 5,8-MW1300\_10 y HC1500\_120 respectivamente.

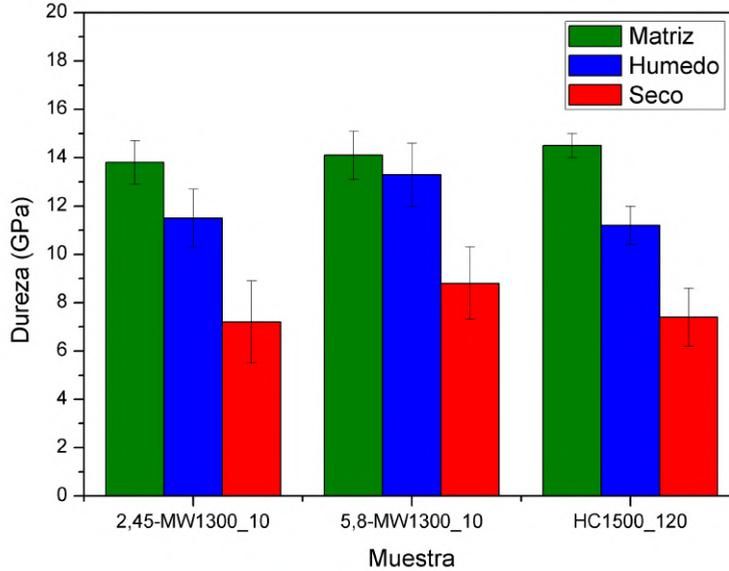
Si se comparan las muestras MW y HC en las mismas condiciones (húmedas y secas), se observan diferencias representativas en condiciones secas; donde la muestra HC1500\_120 presenta un volumen de desgaste de casi un 50 % más alto. Por el contrario, en condiciones húmedas no se presentan grandes diferencias en los valores de volumen de desgaste medidos. Estos resultados son consistentes con los valores del COF obtenidos, pues el valor más alto correspondía a la muestra HC1500\_120 en condiciones secas, mientras que no había grandes diferencias entre el resto.



**Figura 5.12:** Volumen de desgaste de la muestra 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizada por 2,45-MW1300\_10, 5,8-MW1300\_10 y HC1500\_120 en condiciones secas y húmedas (SA).

En la Figura 5.13 se muestran los valores de dureza de las muestras seleccionadas para el ensayo tribológico tanto en la matriz como en el interior de la pista de desgaste.

La dureza en la matriz del composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para todas las condiciones de sinterización coinciden con las obtenidas con anterioridad en la Figura 5.6. Los valores de dureza dentro de la huella de desgaste disminuyen considerablemente. En condiciones húmedas, la dureza dentro de la pistas de desgaste desciende entorno a un 20% para todas las muestras. Del mismo modo, existe una disminución de los valores de dureza de casi el 50% en condiciones secas. En definitiva, si que existen diferencias significativas si se compara entre las condiciones de ensayo; sin embargo, los valores son muy similares para las tres muestras seleccionadas: 2,45-MW1300\_10, 5,8-MW1300\_10 y HC1500\_120.

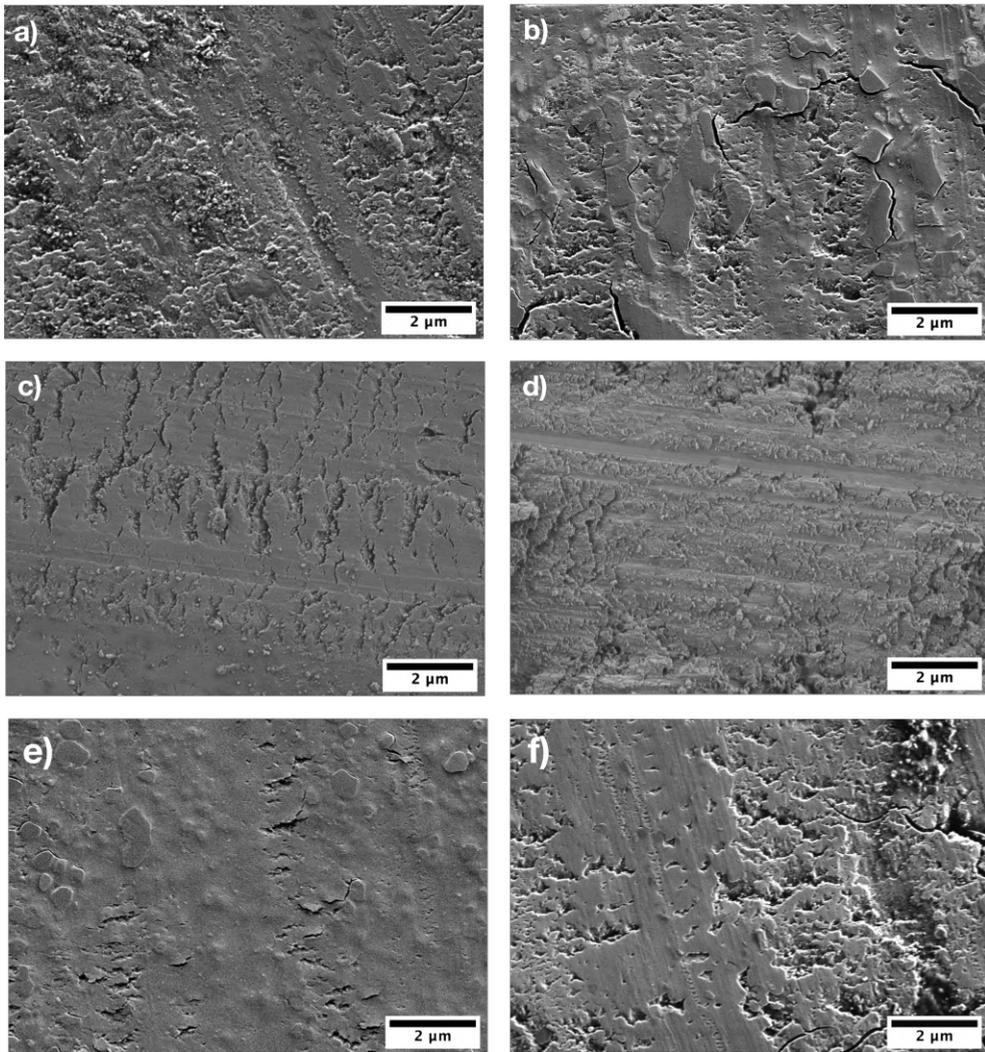


**Figura 5.13:** Dureza de las muestras seleccionadas para el ensayo tribológico tanto dentro como fuera de la pista de desgaste en condiciones húmedas (SA) y secas.

Esta disminución de dureza tan brusca no se debe a un cambio de fase de la circonita de tetragonal a monoclinica. Se ha comprobado tanto fuera como dentro de las pistas de desgaste que no existe tal transformación mediante espectroscopía Raman, puesto que no aparece ningún pico representativo de la fase monoclinica en ninguna de las muestras.

El motivo de esta pérdida de propiedades mecánicas es debido a la acumulación de material arrancado dentro de las huellas. De modo que la dureza medida corresponde al material adherido a la muestra y no al composite en sí. De este modo es posible explicar el descenso de la dureza dentro de las pistas de desgaste generadas tras el ensayo tribológico.

La Figura 5.14 muestra las micrografías FE-SEM de las pistas de desgaste de las diferentes muestras después de los ensayos tribológicos. Todas las muestras presentan los mismos mecanismos de desgaste: arado, deformación plástica y



**Figura 5.14:** Micrografías de la pista de desgaste del composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando las condiciones. 2,45-MW1300\_10 (a) húmedas (SA) y (b) secas; 5,8-MW1300\_10 (c) húmedas (SA) y (d) secas; y HC1500\_120 (e) húmedas (SA) y (f) secas.

fisuración superficial. De acuerdo con Erikson et al.[35], corresponde con un régimen de desgaste leve.

Además, se observaron restos de partículas alrededor de 50 a 100 nm de diámetro tanto dentro como fuera de las huellas de desgaste. Estos restos están en forma de polvo y escamas, como consecuencia de la fractura frágil [36]. También se encontraron grietas alrededor de la zona de contacto desgastada inducidas por la fricción.

## 5.6 Degradación hidrotermal del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Dado que la circona estabilizada es una de las biocerámicas más utilizadas debido a su alto grado de biocompatibilidad, la interacción constante con los fluidos humanos es inevitable. Estas cerámicas son empleadas en odontología como implantes y prótesis, estando expuestas a ambientes húmedos en la cavidad bucal durante toda su vida en servicio. La ventaja del endurecimiento debido a la transformación de fase tetragonal a monoclinica que proporciona a la circona una extraordinaria resistencia a la fractura, puede ser contraproducente cuando se expone a ambientes húmedos a temperaturas de entre 20 y 300 °C. Este fenómeno de envejecimiento es conocido como degradación hidrotermal a baja temperatura (LTD, siglás del inglés *Low Temperature Degradation*) [28–30].

Se han propuesto diferentes teorías sobre la interacción y los efectos del agua en LTD[4-6], pero los mecanismos que desencadenan este fenómeno aún no se han comprendido completamente. En la sección 2.2.4 se detallan las diferentes teorías. No obstante, está bien establecido que la degradación comienza desde la superficie y continúa hacia el interior. La transformación t-m va acompañada de un cambio en el volumen que da como resultado el introducción de defectos en el material, como levantamientos superficiales y microfisuras[7]. Como consecuencia de ello, se producen rugosidades superficiales y macrofisuras, ocasionando un desgaste mecánico de la superficie y afectando de manera drástica a sus propiedades estéticas [8-10].

En esta sección, se pretende evaluar el grado de resistencia a LTD del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El ensayo consiste en exponer las muestras previamente

sinterizadas a condiciones simuladas de LTD, tal y como se describe en la sección 4.6.1.

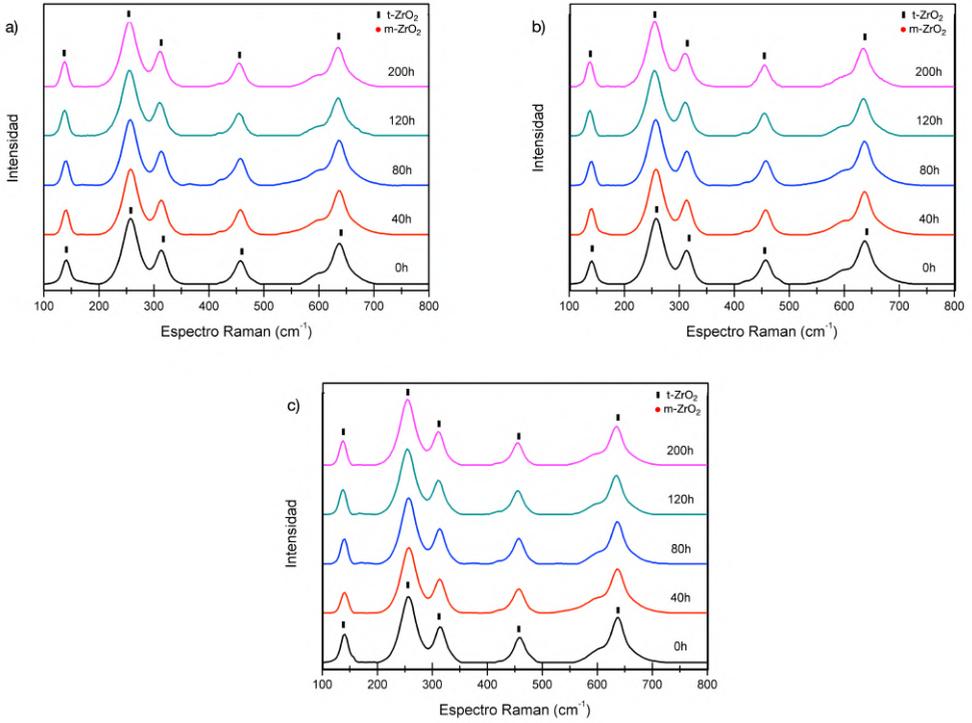
Las muestras seleccionadas para ser degradadas mediante este ensayo han sido las que han presentado mejores propiedades mecánicas. Como se muestra al inicio de este capítulo, las muestras a ensayar 2,45-MW1300\_10, 5,8-MW1300\_10 y HC1500\_120 alcanzaron un grado muy alto de densificación con excelentes propiedades mecánicas.

### 5.6.1 Transformación de fases

La Figura 5.15 muestra los espectros Raman para las muestras del composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas por HC y MW a 2,45 y 5,8 GHz. El láser del equipo incidió sobre la superficie de la muestra expuesta a LTD. La detección de la transformación de fase de tetragonal a monoclinica es bastante sencilla mediante espectroscopía Raman, pues aparece de manera clara el doblete característico de la fase monoclinica a 181 - 190 cm<sup>-1</sup>.

En este material, los espectros RAMAN no muestran un gran contraste entre las diferentes muestras, cuando se compara el método de sinterizado. Como puede comprobarse en la Figura 5.15, no se observa la presencia de picos monoclinicos en ninguna de las muestras aun habiendo estado expuestas 200 horas a LTD. Debido a este hecho, no es posible cuantificar la fracción en volumen de la fase monoclinica. Además, no se pueden describir la cinética de transformación de fase.

Tras estos resultados se comprueba que la adición de ceria como dopante para la estabilización de fases de la circon tiene una mayor eficacia que la itria, aumentando su resistencia a LTD. Estas mismas conclusiones han sido desarrolladas por otros autores. En el estudio que realizó Lawson en 1995 sobre los mecanismos de envejecimiento de la circon, afirmó que el uso de la ceria como dopante hacía que la circon fuera más resistente a la degradación hidrotermal [30]. En 2012, Kohorst et al. comprobaban que la ceria estabilizada con

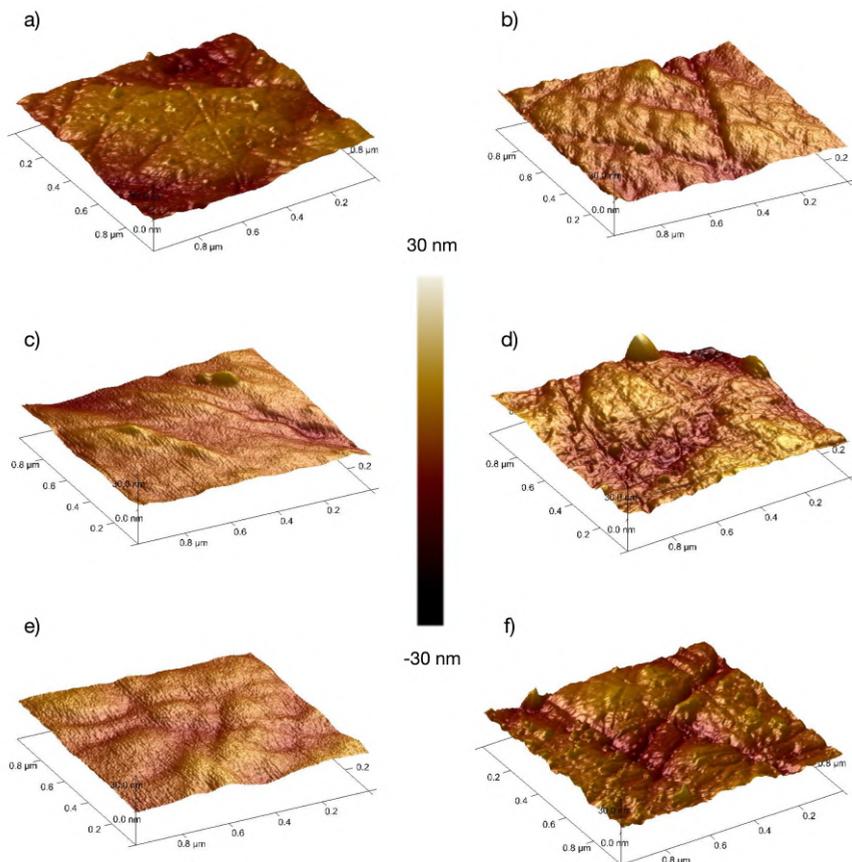


**Figura 5.15:** Espectros Raman para varios tiempos de exposición LTD para material 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizado mediante a) 2,45-MW1300\_10, b) 5,8-MW1300\_10 y c) HC1500\_120.

ceria (12Ce-TZP) no desarrollaba ningún cambio de fase a ninguna etapa del envejecimiento LTD [31].

### 5.6.2 Topografía y rugosidad en la superficie

Para analizar los cambios superficiales inducidos por la exposición a LTD, se han empleado la microscopía de fuerza atómica para caracterizar la superficie de las muestras. La rugosidad media de la superficie,  $R_a$ , también ha sido determinada como un medio para cuantificar este cambio. La Figura 5.16 muestra las imágenes obtenidas del AFM de las superficies del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizadas por HC y MW a 2,45 y 5,8 GHz.



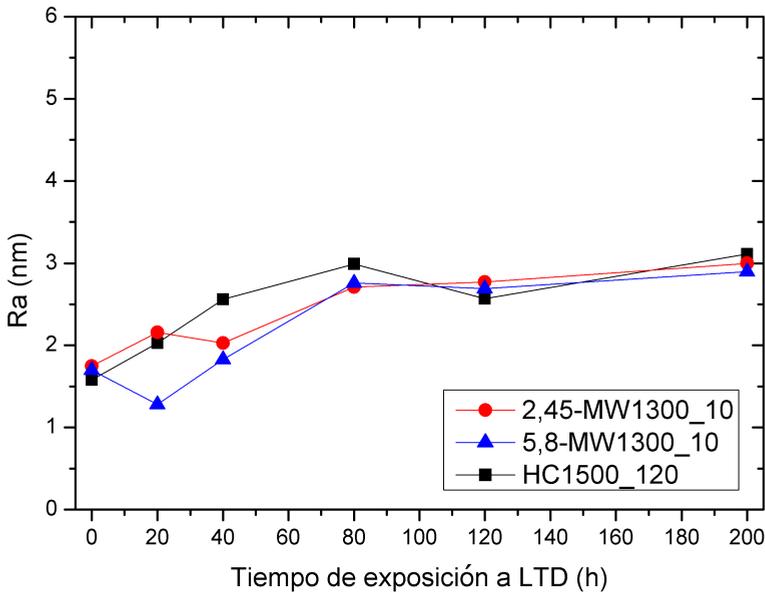
**Figura 5.16:** Imágenes topográficas AFM del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en varios tiempos de exposición LTD para 2,45-MW1300\_10: a) 0 h, b) 200 h; 5,8-MW1300\_10: c) 0 h, d) 200 h; y HC1500\_120: e) 0 h y f) 200 h.

Después de 200 horas de exposición a LTD, se comprueba que la superficies de las muestras ensayadas han aumentado ligeramente su rugosidad. Este incremento reafirma que la transformación de fases ha sido mínima, puesto que no se observan grandes diferencias en las topografías a 0 h y tras 200 h sometidas a LTD.

Es importante tener en cuenta que el AFM sólo puede detectar si se ha producido una transformación. Sin embargo, no es capaz de cuantificar la cantidad de

m-fase que ha sido transformada, lo que significa que, incluso si se puede observar una rugosidad sustancial, no implica que la superficie haya sido totalmente transformada. No obstante, AFM sirve como una herramienta complementaria para evaluar la transformación de fase a nivel superficial y sub-superficial.

Para comparar la rugosidad de las muestras sinterizadas mediante diferentes métodos de sinterización tras 200 h de degradación, se han determinado los valores de  $R_a$  los cuales se presentan en la Figura 5.17.



**Figura 5.17:** Rugosidad media de la superficie en varios tiempos de exposición a la degradación hidrotérmica para todas las muestras.

Todas las muestras de 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha dado valores de  $R_a$  bajos (inferiores a 3 nm) para los distintos tiempos de exposición a condiciones de LTD. No obstante, si que se observa que a medida que se aumenta el tiempo de exposición los valores de  $R_a$  tienden a aumentar ligeramente. Este comportamiento indica que comienzan a haber cambios topográficos aunque sin llegar a ser significativos. Por otro lado, aunque los valores de  $R_a$  antes de la exposición a las condiciones de LTD no se fijan en el mismo valor inicial, el cambio

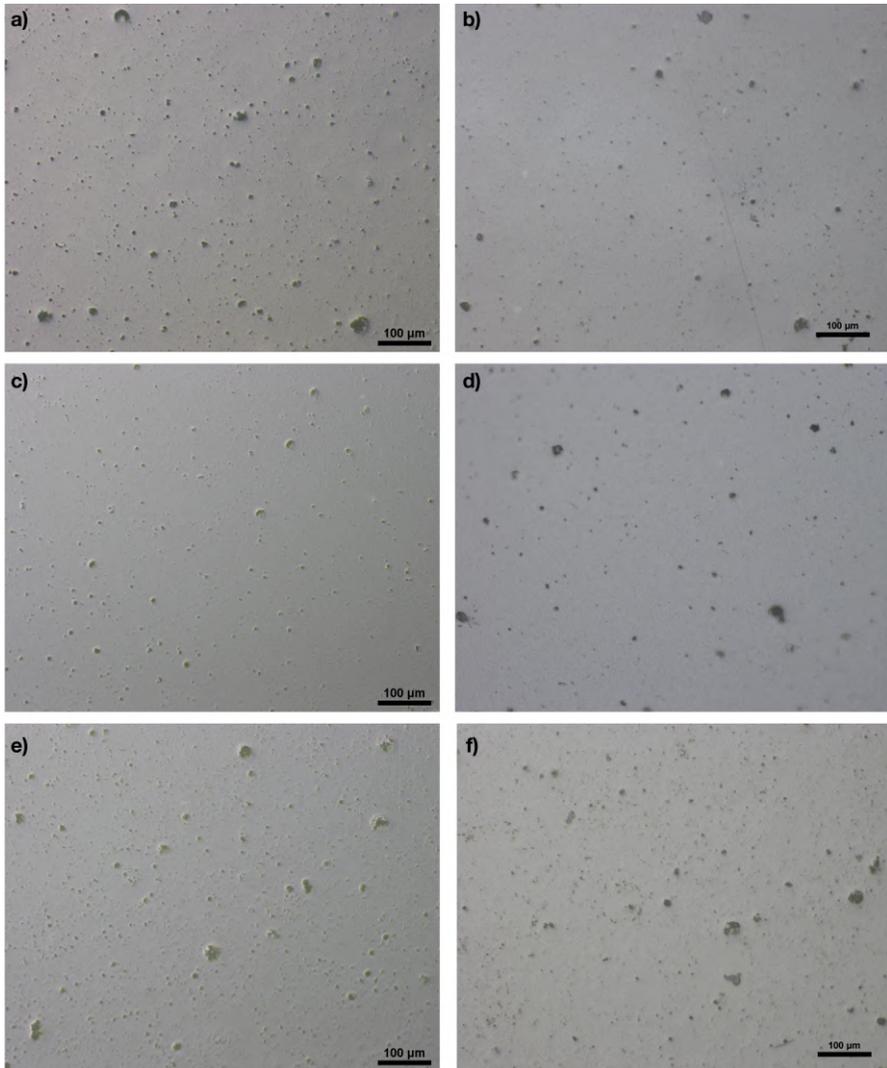
en  $R_a$  para las tres muestras estudiadas es muy similar, sin observar grandes diferencias entre ellas. Por ello, se puede afirmar que no existe influencia del método de sinterización en el composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la resistencia a la degradación; por lo menos las primeras 200 h de exposición.

Los resultados concuerdan con la evolución de la transformación de la fase tetragonal a monoclinica. A pesar de que el espectro Raman de todos los especímenes no dio lugar a picos de fase monoclinica después de 200 h de exposición a LTD, el análisis de las modificaciones de la superficie a un nivel submicrométrico con AFM indica que ya se están produciendo cambios en la microestructura, aunque no los suficientes para que se puedan analizar en los espectros Raman. Al seguir degradando las muestras empezarían a observarse los picos característicos de la fase monoclinica. Sin embargo, según Chevalier et al. [32], la simulación a LTD en un autoclave con las condiciones dadas durante 1 h tiene un impacto comparable a aproximadamente 3 años en contacto con fluidos humanos; por lo que 200 h son más que suficientes para la vida útil del composite estudiado.

### 5.6.3 Microscopía óptica Nomarski

El análisis a escala microscópica de las superficies degradadas se ha realizado mediante microscopía óptica Nomarski.

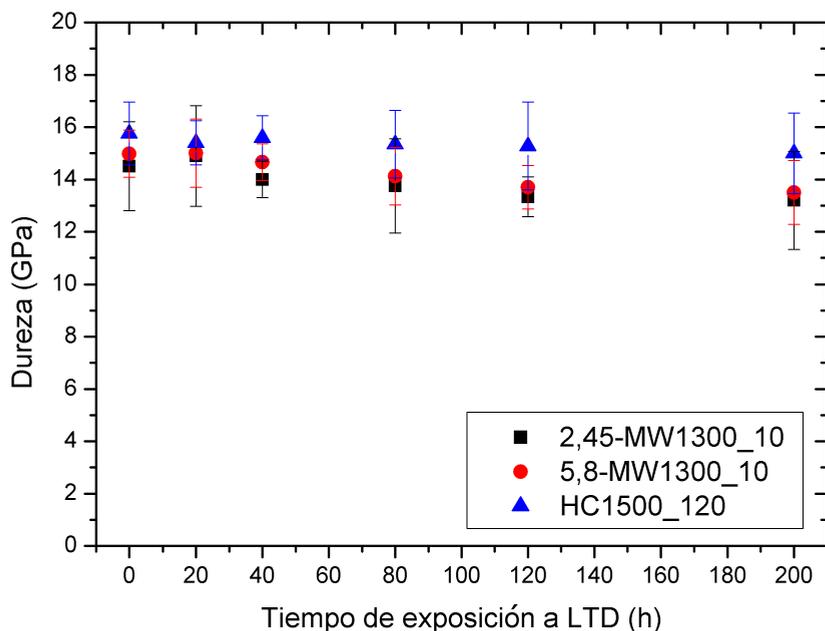
La Figura 5.18 muestra imágenes de las superficies expuestas justo después de la sinterización y después de 200 h de LTD. Los efectos de la degradación aparecen como rugosidad superficial por el aumento de volumen debido a la transformación de fases. Todas las muestras mantienen tras 200 h de degradación una superficie plana y lisa, ya que no se ha producido una degradación significativa, lo que concuerda con los resultados obtenidos con otras técnicas de caracterización.



**Figura 5.18:** Imágenes de microscopía de Nomarski del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en varios tiempos de exposición LTD para 2,45-MW1300\_10: a) 0 h, b) 200 h; 5,8-MW1300\_10: c) 0 h, d) 200 h; y HC1500\_120: e) 0 h y f) 200 h.

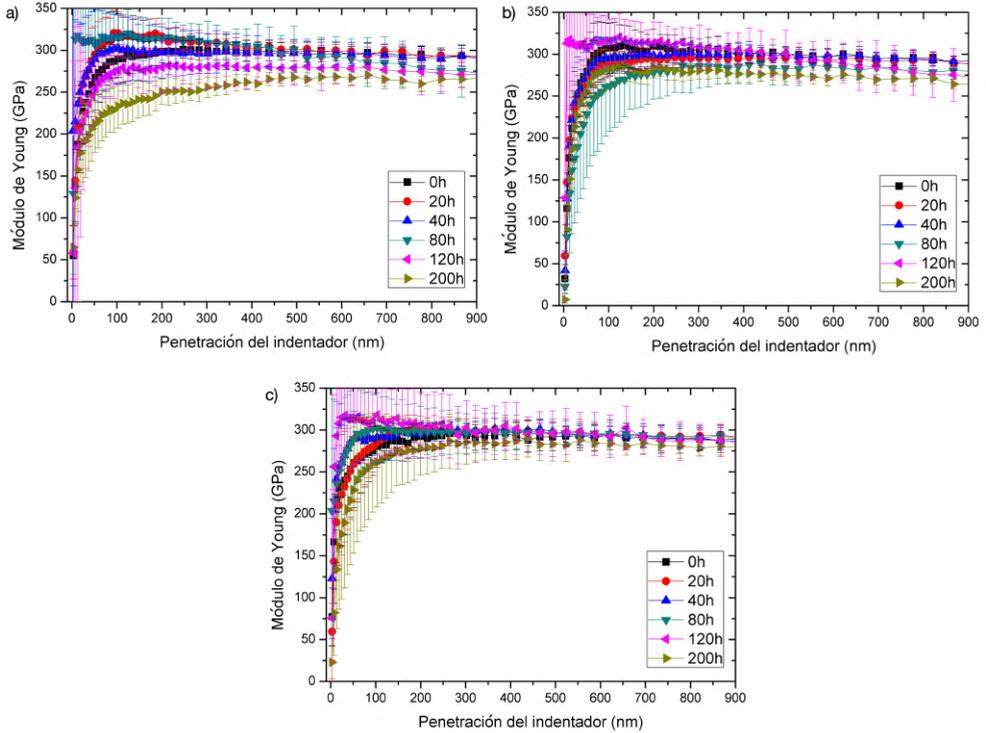
### 5.6.4 Efecto en las propiedades mecánicas

Como medio para evaluar la calidad estructural del material después de la exposición a LTD, se han determinado dos propiedades mecánicas importantes, E y H, en función del tiempo de degradación hidrotérmal. Las mediciones se realizaron en las superficies expuestas al LTD. Estas propiedades se ven afectadas por el método de sinterización empleado. Los resultados se resumen en la Figura 5.19.



**Figura 5.19:** Valores de dureza para todas las muestras en función del tiempo de exposición LTD.

Los valores determinados corroboran la alta resistencia al LTD del composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya que E y H permanecen casi inalterados. En la Figura 5.20 se muestran los valores de módulo de Young para el composite sinterizado por diferentes métodos.



**Figura 5.20:** Valores de módulo de Young para varios tiempos de exposición LTD para material 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado mediante a) 2,45-MW1300\_10, b) 5,8-MW1300\_10 y c) HC1500\_120.

## 5.7 Conclusiones

### 5.7.1 Caracterización del material consolidado

El tiempo de sinterización y las tasas de calentamiento aplicadas en la sinterización por microondas se redujeron significativamente en comparación con el método de sinterización convencional. La modificación de los mecanismos de densificación que acompaña al propio calentamiento por microondas provee al composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de unas propiedades mecánicas excelentes, alcanzando un grado de densificación próximo al teórico tanto a 2,45 como 5,8 GHz.

Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que la sinterización por microondas del composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en general, presenta mejores propiedades mecánicas, especialmente en términos de tenacidad a fractura, que la sinterización convencional. En cuanto a los valores de densidad relativa, las muestras sinterizadas por MW a 2,45 GHz o 5,8 GHz presentan una pequeña variación en la densificación, aunque se obtuvieron valores superiores en el caso de 5,8 GHz, independientemente de la temperatura de sinterización. Lo mismo ocurre con sus propiedades mecánicas (H, E, K<sub>IC</sub>), alcanzando valores como 14,6 GPa, 270 GPa y 11,2 MPa-m<sup>1/2</sup>, respectivamente, para la muestra 5,8-MW1300\_10; y 13 GPa, 225 GPa y 10 MPa-m<sup>1/2</sup>, para la muestra sinterizada a 2,45-MW1300\_10. Los valores de resistencia a la fractura de todos los materiales compuestos sinterizados son suficientemente altos para aplicaciones estructurales (prótesis e implantes).

En general, la sinterización por microondas es una excelente alternativa para la sinterización y consolidación de composites circonita-alúmina como 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a la fina microestructura y a las excelentes propiedades mecánicas de los materiales obtenidos. Además, esta tecnología requiere temperaturas de sinterización y tiempos de permanencia más bajos que la sinterización convencional, lo que conlleva una reducción de los costes energéticos y de los tiempos de procesamiento y, en consecuencia, la técnica de microondas tiene un menor impacto medioambiental.

### 5.7.2 *Estudio tribológico y resistencia al desgaste*

Se ha estudiado el comportamiento tribológico en condiciones de desgaste por contacto con un contramaterial de alúmina con el composite 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consolidado mediante la técnica no convencional de sinterización por microondas a 1300 °C. Además, se ha realizado un análisis comparativo con la sinterización convencional.

Los valores de coeficiente de fricción (COF) se encuentran comprendidos entre 0,26 y 0,35, correspondiendo los más bajos a los ensayos realizados en con-

diciones húmedas, puesto que la saliva artificial actúa como lubricante. Estos valores de COF indican que ocurre principalmente un desgaste adhesivo.

El desgaste por rozamiento en condiciones húmedas, utilizando saliva artificial, es bastante inferior que en condiciones secas. Las pistas de desgaste y la morfología del material sinterizados por MW indican un comportamiento de desgaste similar al densificado por HC, ya que también se producen deformaciones plásticas, delaminaciones y microfisuras superficiales.

No se pudo observar una relación entre el volumen de desgaste y la resistencia a la fractura en el composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , puesto que las diferencias en la tenacidad a la fractura no son muy pronunciadas entre las muestras y es difícil evaluar el papel de la tenacidad a la fractura en el comportamiento al desgaste de estos composites. Puede concluirse por tanto que, la sinterización mediante microondas a temperaturas de permanencia y tiempos de sinterización más bajos puede proporcionar materiales con una resistencia al desgaste por rozamiento comparable a la obtenida por horno convencional a temperaturas más altas y tiempos de procesamiento más largos.

### *5.7.3 Degradación hidrotermal del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$*

Tras el estudio de degradación hidrotermal del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se puede afirmar que este material tiene una alta resistencia a LTD. Tras 200 h de ensayo no se ha observado ningún cambio a la fase monoclinica en los espectros Raman, siendo imposible cuantificar la transformación de fases. Por lo tanto, se confirma que el uso de ceria como estabilizante de fase para la circonita consigue que aumente de manera significativa su resistencia a la degradación, como ya sugerían otros autores [30, 31].

Tanto los valores de nanodureza como la rugosidad superficial de las muestras degradadas corroboran la alta resistencia de este material al envejecimiento hidrotermal, ya que las muestras tienden a disminuir su dureza y a aumentar la rugosidad comparado con la circonita dopada con itria (Y-TZP) [18].

No se observan diferencias entre los distintos métodos de sinterización utilizados; con lo que, es posible obtener materiales altamente densificados y con propiedades similares utilizando métodos no convencionales, los cuales requieren de un menor tiempo de procesado y una menor temperatura. En definitiva, el uso de las microondas presenta grandes ventajas tanto económicas como de tiempo de fabricación como método de sinterización.

---

## Referencias

- [1] M. Vallet-Regí, “Ceramics for medical applications,” *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, vol. 1, no. 2, pp. 97–108, 2001.
- [2] I. Denry and J. A. Holloway, “Ceramics for dental applications: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 1, pp. 351–368, 2010.
- [3] “Bioceramics Market Size To Reach \$19.05 Billion By 2022.”
- [4] D. A. Rani *et al.*, “Effect of Rare-Earth Dopants on Mechanical Properties of Alumina,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 2, pp. 289–292, 2004.
- [5] S. M. Naga *et al.*, “Effect of the preparation route on the mechanical properties of Yttria-Ceria doped Tetragonal Zirconia/Alumina composites,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 1835–1840, 2013.
- [6] M. Oghbaei and O. Mirzaee, “Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications,” pp. 175–189, 2010.
- [7] A. Borrell *et al.*, “Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 313–320, 2013.
- [8] M. L. Ting *et al.*, “Microwave Sintering of Yttria-Stabilised Zirconia,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 268, pp. 1–6, 2019.
- [9] A. Borrell *et al.*, “Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques,” *Ceram. Int.*, vol. 38, pp. 39–43, 2012.
- [10] D. E. Clark and W. H. Sutton, “Microwave Processing of Materials,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 299–331, 1996.
- [11] P. Ramesh *et al.*, “Microwave sintering studies of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> ceramics,” *J. Mater. Synth. Process.*, vol. 4(3), pp. 163–173, 1996.
- [12] Z. Xie *et al.*, “Microwave sintering of Ce-Y-ZTA composites,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 76(11), pp. 46–50, 1997.

- [13] S. Rivera Monte, “Materiales estructurales cerámicos basados en circona estabilizada con ceria y refozados con alúmina. Aplicación en el campo dental y biomédico,” Ph.D. dissertation, 2016.
- [14] R. Lopez-Píriz *et al.*, “Performance of a new Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce-TZP ceramic nanocomposite dental implant: A pilot study in dogs,” *Materials (Basel)*., vol. 10, no. 6, p. 614, 2017.
- [15] J. A. Muñoz Tabares and M. J. Anglada, “Quantitative analysis of monoclinic phase in 3Y-TZP by raman spectroscopy,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 6, pp. 1790–1795, 2010.
- [16] M. R. Gauna *et al.*, “Monoclinic-tetragonal zirconia quantification of commercial nanopowder mixtures by XRD and DTA,” *Ceram. - Silikaty*, vol. 59, no. 4, pp. 318–325, 2015.
- [17] H. Toraya, M. Yoshimura, and S. Somiya, “Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X-Ray Diffraction,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 6, pp. 119–121, 1984.
- [18] Á. Presenda *et al.*, “Hydrothermal Degradation Behavior of Y-TZP Ceramics Sintered by Nonconventional Microwave Technology,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 12, pp. 3680–3689, 2015.
- [19] K. Berdel *et al.*, “Temperature dependence of the permittivity and loss tangent of high-permittivity materials at terahertz frequencies,” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, 2005.
- [20] A. R. Boccaccini, P. Veronesi, and C. Leonelli, “Microwave processing of glass matrix composites containing controlled isolated porosity,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001.
- [21] A. Amri and A. Saidane, “TLM modelling of microwave sintering of multiple alumina samples,” *IEE Proc. - Sci. Meas. Technol.*, 2004.
- [22] D. Sarkar, S. Adak, and N. K. Mitra, “Preparation and characterization of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>nanocomposite, Part I: Powder synthesis and transformation behavior during fracture,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2007.

- 
- [23] V. Tebaldo and G. Gautier, "Influences of evaluation methods and testing load on microhardness and Young's modulus of ZTA and ATZ ceramics," *Ceram. Int.*, 2013.
- [24] J. Chevalier and L. Gremillard, "Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 7, pp. 1245–1255, apr 2009.
- [25] M. Nawa *et al.*, "Tough and Strong Ce-TZP/Alumina Nanocomposites Doped with Titania," *Ceram. Int.*, vol. 24, no. 7, pp. 497–506, 1998.
- [26] K. Tanaka *et al.*, "Phase stability after aging and its influence on pin-on-disk wear properties of Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite and conventional Y-TZP." *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 67, no. 1, pp. 200–207, 2003.
- [27] R. Benavente *et al.*, "Microwave, Spark Plasma and Conventional Sintering to Obtain Controlled Thermal Expansion  $\beta$ -Eucryptite Materials," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. S2, pp. E187–E193, 2014.
- [28] J. Chevalier, L. Gremillard, and S. Deville, "Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, pp. 1–32, 2007.
- [29] J. Chevalier *et al.*, "The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920, sep 2009.
- [30] S. Lawson, "Environmental degradation of zirconia ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, no. 6, pp. 485–502, 1995.
- [31] P. Kohorst *et al.*, "Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 1213–1220, 2012.
- [32] J. Chevalier, B. Cales, and J. M. Drouin, "Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 8, pp. 2150–2154, dec 2004.



# Composites de circonalúmina: ATZ

*En este capítulo se detallan las propiedades del segundo composite de estudio de este trabajo, su composición es la siguiente: 80 % wt. 3Y-TZP + 20 % wt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ATZ). Se van a seguir la misma estructura empleada en el capítulo 5. Se analiza la densificación de este material mediante sinterización por microondas, así como su posterior caracterización de las propiedades físicas y mecánicas. Además, se comparan dichos resultados con los obtenidos mediante la sinterización convencional. A continuación, se estudia la degradación hidrotermal a baja temperatura (LTD) de la circonalúmina analizando los cambios en las propiedades mecánicas, la evolución de transformación de fase además de la modificación en la topografía de la superficie. Por último, se evalúa su resistencia al desgaste tanto en condiciones secas como en húmedas con saliva artificial mediante un ensayo de tribología. Se completa la caracterización cuantificando el volumen de desgaste y el COF, entre otros, a partir de la huella generada.*

## 6.1 Introducción

En los últimos años, la circonita y la alúmina han sido considerados los materiales cerámicos más importantes debido a sus excelentes propiedades intrínsecas, incluyendo dureza, resistencia a la fractura, módulo de Young, estabilidad química, desgaste y resistencia mecánica. Gracias a estas propiedades,  $ZrO_2$  y  $Al_2O_3$  son materiales idóneos para una amplia variedad de aplicaciones, de las cuales se destacan la producción de sensores, pilas de combustible, barreras térmicas, implantes y aplicaciones estructurales [1–3].

Estudios recientes afirman que la incorporación de alúmina en la matriz de la circonita, materiales de circonita reforzados con alúmina (ATZ), mejora las propiedades mecánicas (es decir, dureza, tenacidad y resistencia al desgaste)[4, 5], ya que estos compuestos combinan las mejores propiedades de la alúmina y la circonita. Estas cualidades permiten que  $ZrO_2$  y  $Al_2O_3$  sean compuestos prometedores para aplicaciones de implantes dentales y prótesis.

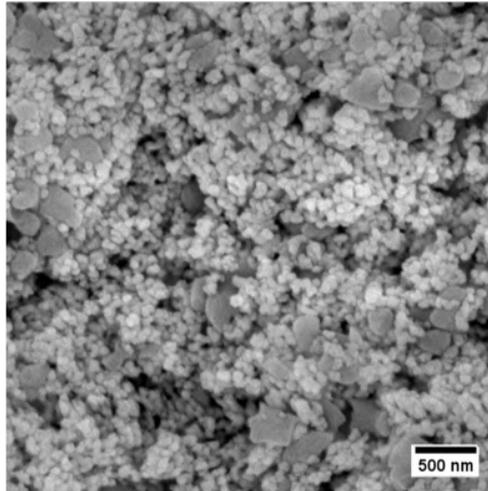
Hay varios estudios sobre la sinterización de compuestos de ATZ en la literatura. Li y et al. [4] sinterizaron un compuesto de  $ZrO_2$  (3YTZP) + 20 % de  $Al_2O_3$  en peso utilizando otra técnica de sinterización no convencional: la sinterización asistida mediante campo eléctrico pulsado (SPS, siglas del inglés *Spark Plasma Sintering*). Las muestras que fueron sinterizadas a 1400 °C por SPS alcanzaron valores de 12,6 GPa y 5,27 MPa·m<sup>1/2</sup> de dureza y resistencia a la fractura, respectivamente. Meena y Karunakar [5] también estudiaron un compuesto ATZ ( $ZrO_2$  (3YTZP) + 10 % vol.  $Al_2O_3$ ) que obtuvo un valor máximo de 19.9 GPa de dureza para una muestra sinterizada a 1300 °C por SPS. En definitiva, en la densificación de los materiales, los mecanismos y métodos de sinterización influyen en las propiedades finales y en la microestructura del material obtenido [6–9].

## 6.2 Material de partida

En este caso, se ha utilizado un composite comercial de circona-alúmina de la empresa Tosoh (TZ-3Y20A, Tosoh, Tokyo, Japan). Está compuesto por un 80% en peso de 3Y-TZP y un 20% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este trabajo, este composite será denominado como ATZ. Las especificaciones dadas por el fabricante se recogen en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1:** Especificación del polvo del composite ATZ dadas por el fabricante Tosoh.

Características del polvo	
$\text{Y}_2\text{O}_3$ (% mol)	3
Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$15 \pm 3$
Apariencia	Granulado



**Figura 6.1:** Micrografía de los polvos del composite ATZ.

En la Figura 6.1, se muestra una micrografía FE-SEM de los polvos de partida en la que se aprecia la morfología de las partículas de circona y alúmina. Al igual que en el composite estudiado en el capítulo anterior, se observa una distribución homogénea tanto de la circona como de la alúmina. El fabricante no

facilita información acerca del tamaño de partícula, no obstante se comprueba que el tamaño de la circonita es bastante inferior a la alúmina.

También, se ha evaluado el contenido de fase tetragonal y monoclinica del material de partida de manera cuantitativa a partir de su difractograma de rayos X. Los ángulos más característicos de  $2\theta$  correspondientes a las fases tetragonal y monoclinica de la circonita, así como, los de  $\alpha$ -alúmina, que fueron indicados en la Tabla 5.2 en la sección 5.2.

El difractograma de rayos X de los polvos de ATZ de partida se muestra en la Figura 6.2. Se comprueba que el material está compuesto por circonita en fase monoclinica y tetragonal y alúmina. En este caso, los picos correspondientes a la fase monoclinica son bastante más pequeños, siendo la fracción volumétrica de  $m\text{-ZrO}_2$  de 23 % (calculada con la ecuación 5.1).

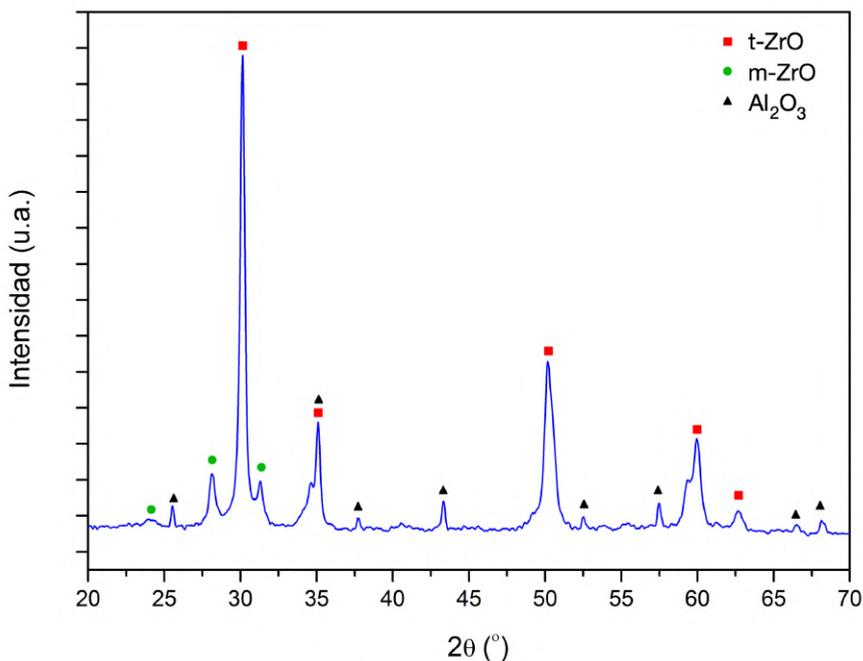


Figura 6.2: Difracción de rayos X del polvo de partida del composite ATZ.

## 6.3 Sinterización

La preparación de las muestras antes de la sinterización ha sido la misma que la empleada para el composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las muestras han sido prensadas uniaxialmente a 80 MPa con una máquina universal de ensayos (Shimadzu AG-X Plus) para obtener cuerpos cilíndricos con un diámetro de 10 mm y una altura de 3 mm. Todas las muestras en verde tenían una densidad geométrica de  $\sim 55\%$  con respecto a la densidad teórica.

Al igual que para 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las condiciones de sinterización seleccionadas mediante el horno convencional han sido: 1400 y 1500 °C, con unas velocidades de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup> durante 2 h a la máxima temperatura de sinterización.

Respecto a la sinterización por microondas, el composite ATZ ha sido sinterizado únicamente por el MW que trabaja a 2,45 GHz puesto que fue imposible obtener piezas densas con el de 5,8 GHz. Esto puede ser debido al cambio de sus propiedades dieléctricas a esa frecuencia de trabajo que imposibilita su densificación. En este caso, las temperaturas de sinterización por MW de 2,45GHz han sido 1200 y 1300 °C durante 10 min de estancia a la máxima temperatura y con una rampa de calentamiento de 50 °C·min<sup>-1</sup>, las cuales se emplearon en estudios previos [10, 11].

Además, se ha hecho uso también de un susceptor de carburo de silicio para favorecer el calentamiento a temperatura ambiente mediante el conocido calentamiento bidireccional o híbrido (ver sección 3.3.4).

## 6.4 Caracterización del material consolidado

### 6.4.1 Densificación tras el sinterizado

La Tabla 6.2 resume las condiciones de sinterización y la densidad final de los compuestos de ATZ sinterizados convencionalmente (HC) y mediante la tecnología de microondas (MW).

**Tabla 6.2:** Descripción general de los parámetros de sinterización y densidad relativa para las muestras de ATZ sinterizadas por convencional y microondas.

Método de sinterización	Temperatura de sinterización (°C)	Tiempo de estancia (min)	Nomenclatura	Densidad relativa (%)
MW	1200	10	MW1200_10	98,5
	1200	30	MW1200_30	99,0
	1300	10	MW1300_10	99,8
	1300	30	MW1300_30	99,8
CS	1400	120	HC1400_120	98,3
	1500	120	HC1500_120	99,2

La densidad relativa se calculó a partir de la densidad teórica de la muestra de ATZ;  $4,89 \text{ g/cm}^3$ . Los resultados indicaron que todos los especímenes alcanzaron un alto grado de densificación, ya que la mayoría de las densidades relativas estaban por encima del 99,0%. Las densidades relativas aumentaron con el aumento de las temperaturas de sinterización, tanto en microondas como en sinterización convencional. Las muestras sinterizadas por MW durante 30 min alcanzan una densidad similar que las muestras obtenidas a la misma temperatura a 10 min; de hecho MW1300\_10 y MW1300\_30 presentan el mismo valor de densidad relativa (99,8%).

Cabe destacar que las muestras sinterizadas por MW a 2,45 GHz mostraron una densidad relativa más alta que las sinterizadas por HC, alcanzando el 99,8% para MW1300\_10. Debe tenerse en cuenta que las temperaturas de sinterización y los tiempos de permanencia utilizados en la sinterización por microondas son significativamente más bajos que en un proceso convencional. En resumen, mientras que el tiempo de sinterización requerido para alcanzar densidades relativas superiores al 99,0% con HC1500 es de 350 min, el MW1300 produce muestras más densas en sólo 35 min. Cabe señalar que el coste económico final se reduce considerablemente debido a la disminución del tiempo de procesado y del consumo de energía y, en consecuencia, el impacto medioambiental también

desciende. Por lo tanto, la tecnología de microondas se considera una técnica más respetuosa con el medio ambiente que la sinterización convencional.

#### 6.4.2 Microestructura y tamaño de grano

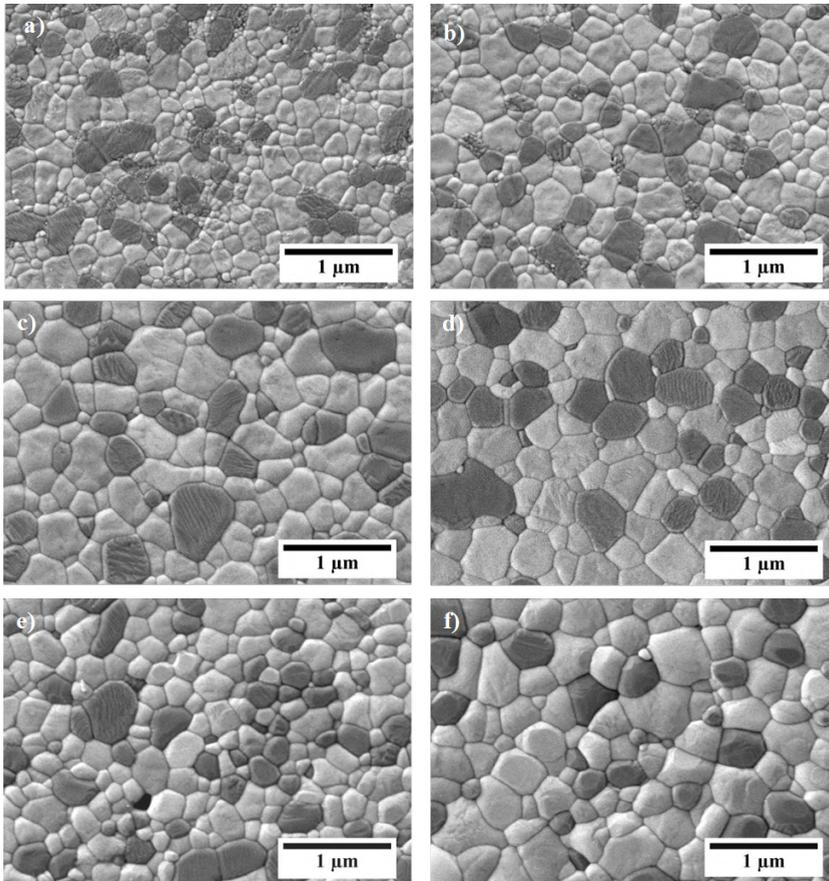
Las micrografías FE-SEM del composite ATZ densificados por MW y HC se muestran en la Figura 6.3. Las muestras son muy densas y tienen una gran homogeneidad, ya que los granos de alúmina (los más oscuros) están uniformemente dispersos en la matriz de circonia. Estos resultados son consistentes con los valores de densidad relativa proporcionados en la Tabla 6.2. Los granos más oscuros corresponden a la alúmina, mientras que los más claros se tratan de la circonia

La Tabla 6.3 muestra los tamaños de grano medios de la circonia y alúmina, que han sido medidos a partir de sus micrografías. El tamaño de grano aumenta con el tiempo de estancia y la temperatura de sinterización para ambos métodos, como se puede ver en las micrografías.

**Tabla 6.3:** Tamaño de grano promedio de circonia y alúmina para compuestos ATZ sinterizados convencionalmente y mediante microondas

Muestra	Tamaño de grano (nm)	
	Circonia	Alúmina
MW1200_10	210 ± 64	270 ± 84
MW1200_30	240 ± 67	300 ± 100
MW1300_10	280 ± 75	400 ± 157
MW1300_30	280 ± 70	380 ± 146
HC1400_120	240 ± 41	350 ± 98
HC1500_120	330 ± 56	450 ± 100

En cuanto a las muestras densificadas mediante MW, los tamaños medios de grano de  $ZrO_2$  y  $Al_2O_3$  en MW1200\_10 alcanzaron aproximadamente 210 y 270 nm, mientras que en MW1300\_10 fueron de 280 y 400 nm para  $ZrO_2$



**Figura 6.3:** Micrografía FE-SEM del composite ATZ bajo diferentes condiciones de sinterización: (a) MW1200\_10, (b) MW1200\_30, (c) MW1300\_10, (d) MW1300\_30, (e) HC1400\_120 and (f) HC1500\_120

y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Dichos valores no difieren mucho de las muestras sinterizadas por MW durante 30 min para la misma temperatura.

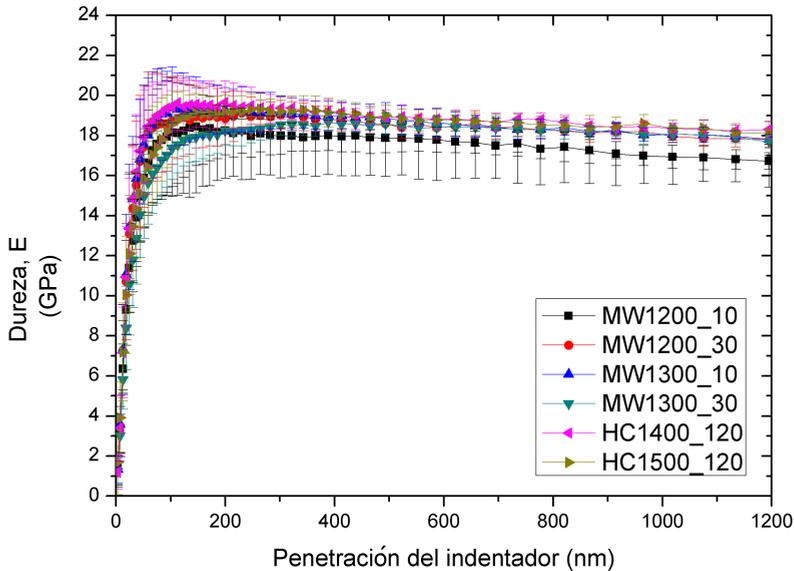
En el caso de las muestras sinterizadas por horno convencional, la evolución de los tamaños medios de grano fue similar a los de los MW; cuanto mayor es la temperatura de sinterización, mayor es el tamaño del grano. En la muestra HC1400\_120 los tamaños de grano de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fueron de 240 y 350 nm

respectivamente; y de 330 y 450 nm para HC1500\_120. Este último alcanzó el valor más alto tanto para el tamaño de grano de  $ZrO_2$  como para el de  $Al_2O_3$ .

Wu et al. [12] investigaron los efectos de la adición de  $Al_2O_3$  en 3Y-TZP sobre las propiedades mecánicas y la microestructura del compuesto. El aumento del contenido de alúmina favoreció ligeramente el crecimiento del grano durante la densificación. Por lo tanto, el tamaño medio de grano de  $ZrO_2$  es ligeramente mayor que el encontrado en la literatura [13].

### 6.4.3 Dureza

En la Figura 6.4 se muestran los valores de dureza en función de la penetración del indentador.



**Figura 6.4:** Valores de dureza de ATZ sinterizados por convencional y microondas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

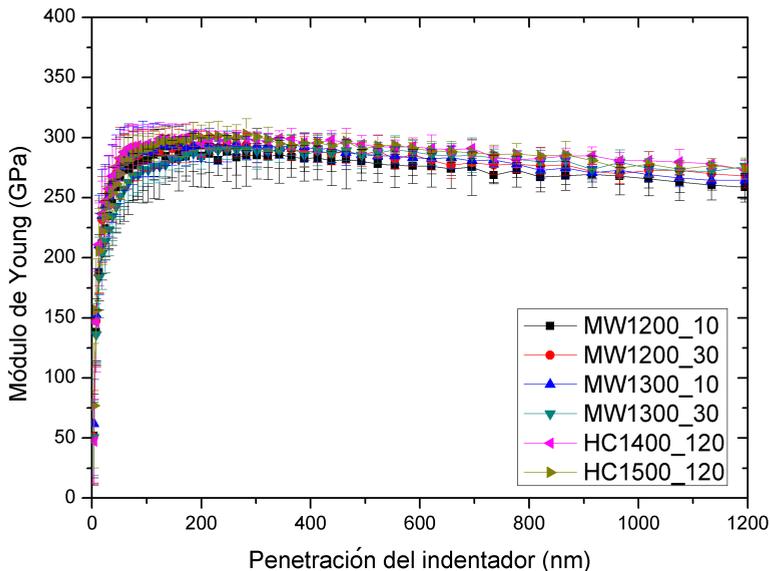
Los valores de  $H$  de las muestras sinterizadas de MW estaban entre 17,3 y 18,4 GPa. Como la densidad relativa (Tabla 6.2), la dureza aumenta con la

temperatura de sinterización. Sin embargo, a excepción del MW1200\_10, que alcanza los 17,3 GPa, las otras muestras tienen valores de  $H$  similares. Para las muestras sinterizadas con HC, la dureza no cambió significativamente después de aumentar la temperatura de sinterización, ya que tanto HC1400\_120 como HC1500\_120 alcanzaron 18,4 y 18,5 GPa respectivamente.

La dureza de los materiales está fuertemente influenciada por su densidad relativa y tamaño de grano. El aumento de la dureza de los compuestos de ATZ con la temperatura final de sinterización es consistente con el aumento de la densidad relativa.

#### 6.4.4 Módulo de Young

En cuanto a los valores de módulo de Young,  $E$ , son presentados en la Figura 6.5.

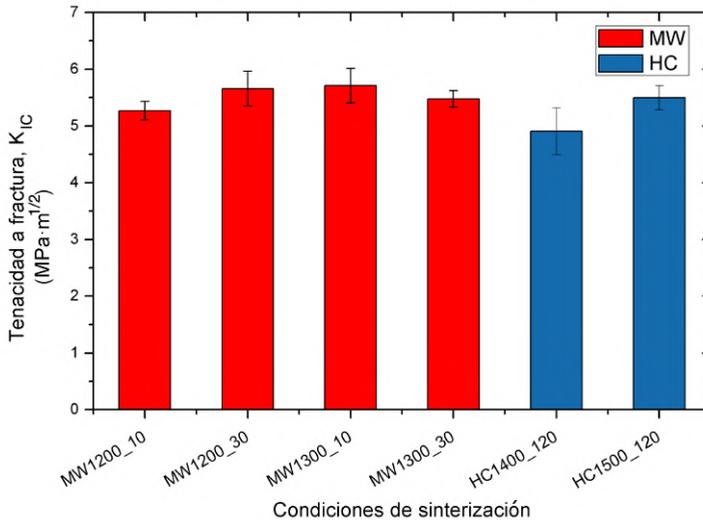


**Figura 6.5:** Valores de módulo de Young de ATZ sinterizados por convencional y microondas en función de la temperatura.

No se han observado cambios significativos ni con el método sinterización ni la temperatura. Todos los valores de  $E$ , tanto para las muestras de MW como para las de HC, fueron muy similares (entre 265-280 GPa). Estos resultados son similares a los estudiados por Kern y Gadow para compuestos de circona endurecidos con alúmina [14].

#### 6.4.5 Tenacidad a fractura

Los valores de tenacidad a la fractura se recogen en la Figura 6.6. Las muestras sinterizadas MW tienen valores de  $K_{IC}$  ligeramente superiores a los densificados por el HC. El valor más bajo de  $K_{IC}$  fue de 4,9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  en HC1400\_120, mientras que MW1300\_10 fue el más alto con 5,7  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Se produjo un aumento de los valores de  $K_{IC}$  del 15%, incluso cuando las muestras sinterizadas por MW requerían temperaturas más bajas y tiempos de permanencia más cortos que las sinterizadas por HC.



**Figura 6.6:** Valores de tenacidad a la fractura de composites ATZ sinterizados por convencional y microondas en función de la temperatura y tiempos de sinterización.

La Tabla 6.4 muestra algunos valores de propiedades mecánicas que se han encontrado en la literatura sobre el composite de ATZ estudiado por diferentes.

Los valores de dureza obtenidos en este estudio fueron superiores a los de la bibliografía, ya que hubo un aumento del 20% en la dureza. En resumen, la dureza de los materiales de ATZ ha mejorado. Además, el uso de una técnica no convencional como la tecnología de microondas permite obtener muestras muy densas con excelentes propiedades mecánicas a menor temperatura y en menor tiempo. Sin embargo, los valores  $K_{IC}$  encontrados de las muestras de ATZ son bastante más altos que los obtenidos en este estudio; aunque, los valores alcanzados fueron suficientes para las posibles aplicaciones [15].

## 6.5 Estudio tribológico y resistencia al desgaste

Para la realización del estudio tribológico fueron seleccionadas las muestras de ATZ que presentaron las mejores prestaciones mecánicas: MW1300\_10 y HC1500\_120.

En la Figura 6.7 se muestra la evolución del COF a lo largo del tiempo para la muestra HC1500\_120. Se observa que el COF aumenta justo en el comienzo del ensayo, y después permanece constante a lo largo del tiempo después de los 100.000 ciclos del ensayo. Todas las muestras ensayadas presentaban un comportamiento similar de fricción.

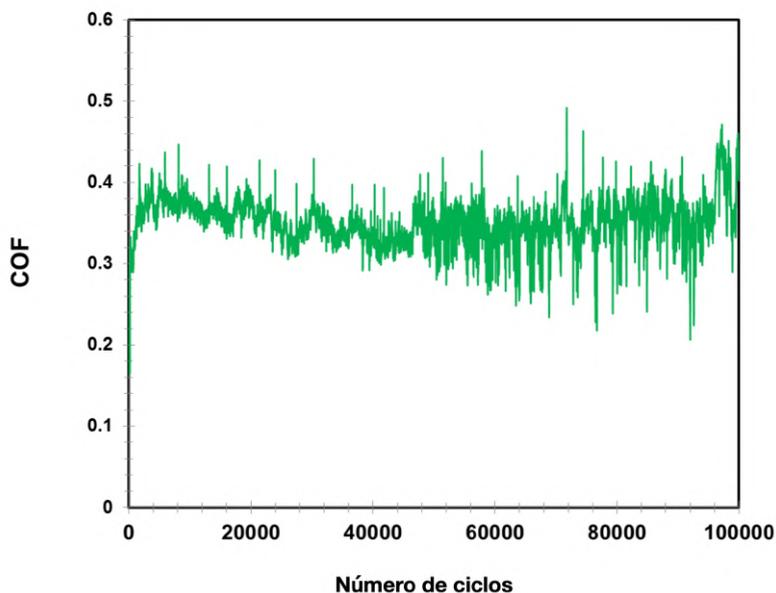
La Tabla 6.5 recoge los valores medios del COF obtenidos en los ensayos tribológicos. Estos valores están comprendidos entre 0,23 y 0,38. Para las muestras analizadas en condiciones secas el COF fue ligeramente superior que en las muestras ensayadas en condiciones húmedas. Por otra parte, las muestras obtenidas por microondas presentaron un menor COF en comparación con las sinterizadas por el HC, siendo este efecto más pronunciado en condiciones húmedas.

El volumen de desgaste ( $V_T$ ) del material extraído durante las pruebas tribológicas se cuantificó siguiendo la rutina en Matlab descrita en la Figura 5.11 en el capítulo 5. El promedio de los valores del volumen de desgaste se muestran en la Figura 6.8.

**Tabla 6.4:** Valores de dureza, módulo de Young y tenacidad a fractura para composites ATZ ensayados por diferentes autores comparado con los resultados del trabajo actual. La dureza ha sido estimada mediante : (a) micro - y (b) nanoindentación. La tenacidad a fractura ha sido estimada por: (c) el método de indentación.

Material	Autores	H (GPa)	E (GPa)	$K_{IC}$ (MPa· m <sup>1/2</sup> )
<b>Sinterización convencional</b>				
80 % vol. 3Y-TZP + 20 % vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1500 °C/ 2h)	[16]	12,5 <sup>a</sup>	-	6,2 <sup>c</sup>
80 % vol. 2,5Y-TZP + 20 % vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1500 °C/ 1h)	[14]	14,2 <sup>a</sup>	278	5,9 <sup>c</sup>
80 % peso 3Y-TZP + 20 % peso Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1400 °C/ 3h)	[17]	14,6 <sup>a</sup>	-	4,9 <sup>c</sup>
80 % peso 3Y-TZP + 20 % peso Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1500 °C / 2h)	Estudio actual	18,5 <sup>b</sup>	276	5,5 <sup>c</sup>
<b>Sinterización por microondas</b>				
80 % peso 3Y-TZP + 20 % peso Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1300 °C / 10 min)	Estudio actual	18,4 <sup>b</sup>	268	5,7 <sup>c</sup>

El volumen de desgaste es dos veces mayor en condiciones secas que en condiciones húmedas, ya que la saliva artificial actúa como lubricante, reduciendo así el desgaste. Los valores obtenidos de  $V_T$  fueron de  $2,9 \cdot 10^{-3}$  y  $3,0 \cdot 10^{-3}$  mm<sup>3</sup> para MW1300\_10 y HC1500\_120, respectivamente en condiciones secas. Por

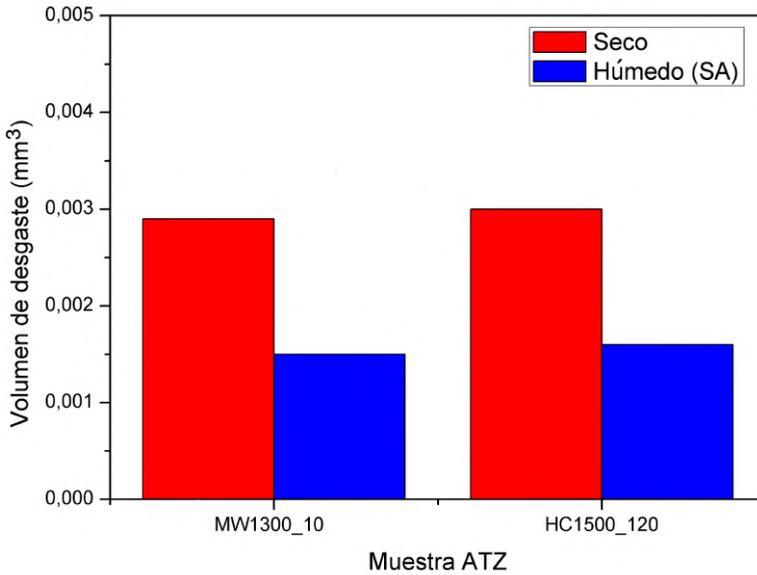


**Figura 6.7:** La evolución del coeficiente de fricción con el tiempo para la muestra ATZ sinterizada por HC1500\_120 ensayada tribológicamente en condiciones secas.

**Tabla 6.5:** Valores de coeficiente de fricción para el composite ATZ sinterizado por MW1300\_10 y HC1500\_120 en condiciones secas y húmedas.

Muestra	Condiciones de sinterización	Condiciones de ensayo tribológico	COF
ATZ	MW1300_10	Seco	0,37
		Húmedo (SA)	0,23
	HC1500_120	Seco	0,35
		Húmedo (SA)	0,38

el contrario, las muestras analizadas con saliva artificial alcanzaron  $1,5 \cdot 10^{-3}$  y  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$  para MW1300\_10 y HC1500\_120, correspondientemente.

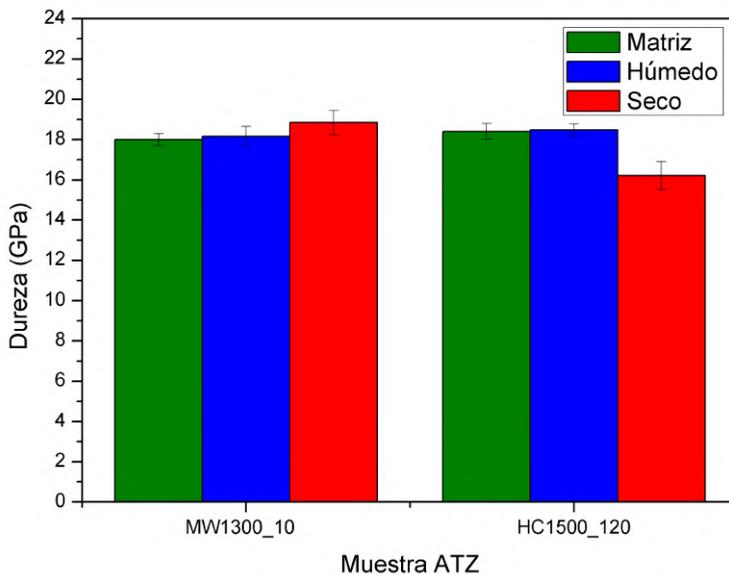


**Figura 6.8:** Volumen de desgaste la muestra de ATZ sinterizada por MW1300\_10 y HC1500\_120 en condiciones secas y húmedas (SA).

Sin embargo, si se comparan las muestras sinterizadas MW y HC en las mismas condiciones (húmedas y secas), no se observan grandes diferencias en el volumen de desgaste medido, aunque las muestras MW mostraron un volumen de desgaste ligeramente inferior al obtenido por HC. Estos resultados son consistentes con sus propiedades mecánicas, ya que no hay variaciones significativas entre ellos.

La Figura 6.9 muestra los valores de dureza de las dos muestras seleccionadas para el ensayo tribológico tanto en la matriz como en el interior de la pista de desgaste. Se obtuvieron pocas diferencias de dureza, excepto para HC1500\_120 en condiciones secas, cuya dureza disminuyó en un 12%. Estos resultados son consistentes con las micrografías de las huellas (Figura 6.10), ya que el desgaste no fue muy pronunciado, excepto para el HC1500\_120, cuya micrografía presentó el mayor desgaste. La reducción de la dureza de esta muestra se debe a que la medición se realizó en el material adherido, que se retiró y se volvió a adherir en la pista de desgaste. Por lo tanto, la dureza se midió parcialmen-

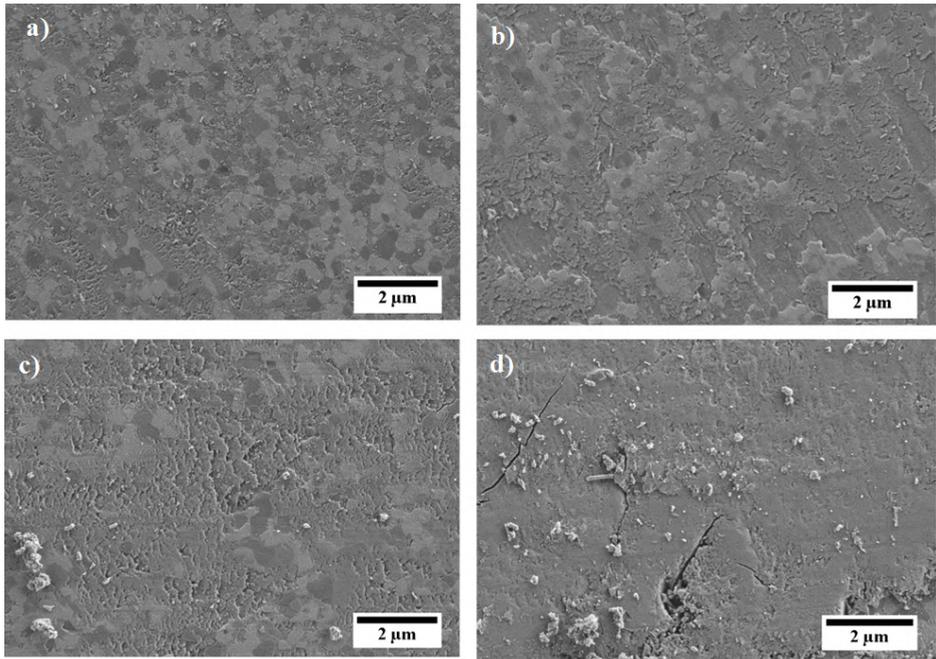
te entre el nuevo material adherido y el material sinterizado, lo que causó la reducción del valor de dureza.



**Figura 6.9:** Dureza de las muestras de ATZ seleccionadas para el ensayo tribológico tanto dentro como fuera de la pista de desgaste en condiciones húmedas (SA) y secas.

Después de las pruebas tribológicas, se evaluaron las pistas de desgaste obtenidas. Para determinar si la circon se había transformado de la fase tetragonal a la fase monoclinica dentro de la pista de desgaste. Las muestras se sometieron a un análisis Raman, pero no se encontraron picos de circon monoclinica en ninguna de las pistas, por lo que tampoco se produjo ningún cambio de la fase de la circon.

La Figura 6.10 presenta las microfografías FE-SEM de las pistas de desgaste de las diferentes muestras después de los ensayos tribológicos. Todas las muestras presentan los mismos mecanismos de desgaste que para el composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ : arado, deformación plástica y fisuración superficial; aunque con un volumen de desgaste muy inferior.



**Figura 6.10:** Micrografías de la pista de desgaste del composite ATZ variando las condiciones. MW1300\_10 (a) húmedas (SA) y (b) secas; y HC1500\_120 (e) húmedas (SA) y (f) secas.

Al igual que en el composite  $10\text{Ce-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observaron partículas de alrededor de 50 a 100 nm de diámetro y aglomeraciones que oscilaban entre 500 nm y 1  $\mu\text{m}$  dentro y fuera de las pistas de desgaste.

## 6.6 Degradación hidrotermal del composite ATZ

En esta sección, se pretende evaluar el grado de resistencia a LTD del composite ATZ, de igual modo que para el material  $10\text{Ce-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El ensayo consiste en exponer las muestras previamente sinterizadas a condiciones simuladas de LTD, tal y como ha sido descrito en la sección sección 4.6.1.

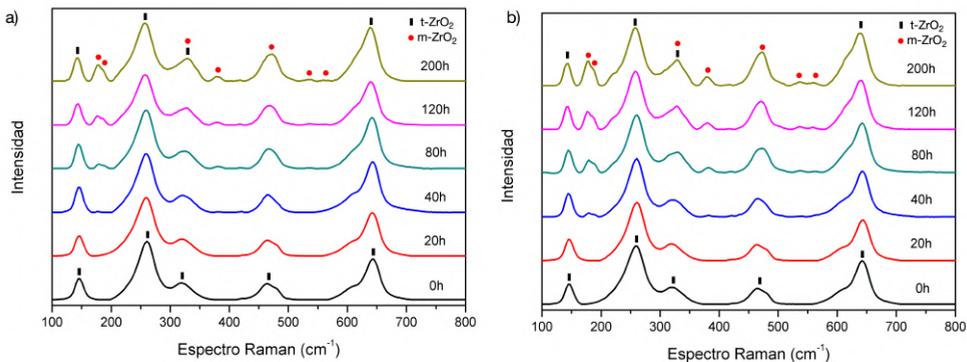
Para el ensayo de degradación, han sido seleccionadas las muestras que presentaron mejores propiedades mecánicas (MW1300\_10 y HC1500\_120). Ambos

especímenes alcanzaron un grado muy alto de densificación. Así mismo, fueron las muestras analizadas en el estudio de tribología.

### 6.6.1 Transformación de fases

La Figura 6.11 muestra los espectros Raman para las muestras del composite ATZ sinterizadas por HC y MW. El láser del equipo incidió sobre la superficie de la muestra expuesta a LTD. Mediante espectroscopía Raman es posible comprobar la transformación de fases, gracias al doblete característico de la fase monoclinica a 181 - 190  $\text{cm}^{-1}$ .

En ambas muestras no se observan picos de fase monoclinica después de la sinterización (0 h de exposición LTD) e incluso después de 20 h de exposición a las condiciones de LTD. A medida que las muestras de ATZ son expuestas a LTD durante más tiempo, la intensidad de los picos correspondientes a la fase monoclinica aumenta. A las 40 h, ya se puede distinguir dichos picos para la muestra HC1500\_120, mientras que para MW1300\_10 aparecen después de 80 h. Al aumentar el tiempo de degradación, la transformación se vuelve bastante significativo con una presencia clara del doblete a 181 - 190  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 6.11:** Espectros Raman para varios tiempos de exposición LTD para material ATZ sinterizado mediante a) MW1300\_10 y b) HC1500\_120.

Si se comparan ambos métodos de sinterización, se pueden observar diferencias en las intensidades del doblete característico de la fase monoclinica entre los

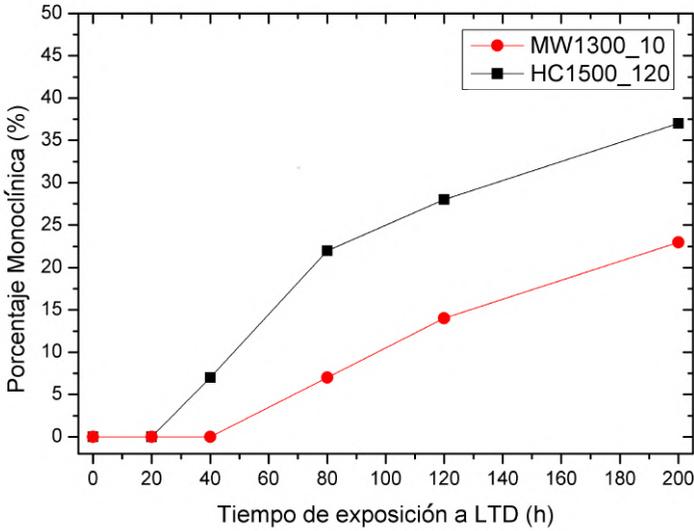
espectrogramas. El doblete es más pronunciado en la muestra HC1500\_120. Este hecho sugiere una mayor vulnerabilidad a la transformación inducida por el LTD en las muestras sinterizadas convencionalmente que mediante la técnica de microondas. Los picos de la fase tetragonal se vuelven cada vez menos intensos a medida que se aumenta el tiempo de exposición a LTD.

A diferencia del composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el material ATZ sí que se degrada. Esto es debido al uso de diferentes dopantes para la estabilización de fase. La adición de ceria aumenta considerablemente la resistencia al envejecimiento hidrotermal, mientras que para la itria no se observa tal resistencia a LTD. Además, el método de sinterización empleado para densificar el material ATZ tiene una influencia importante en el cantidad de fase transformada, puesto que dicha transformación progresa a diferentes velocidades según el método utilizado.

La transformación de fases es posible cuantificarla a partir de la fracción en volumen de la fase monoclinica,  $V_m$ , calculada a partir de las intensidades de los espectros Raman, siguiendo la ecuación 4.3 descrita en el capítulo 4. Los resultados de la cuantificación de  $V_m$  se muestran en la Figura 6.12.

Estas curvas muestran diferentes comportamientos en la cinética de la transformación de fase. La muestra MW1300\_10 sinterizada mediante MW se degrada más lentamente en comparación con la muestra HC1500\_120 densificada de manera convencional. Tras las 200 h de degradación,  $V_m$  es de 24% para MW1300\_10 y 37% en el caso de HC1500\_120. Por lo tanto, la muestra obtenida mediante MW es menos susceptible a LTD, a pesar de que ambos materiales sinterizados tienen microestructuras y propiedades similares.

Tras estos resultados se comprueba que agregar alúmina a la circonita, formando un composite, hace que la circonita se degrade más lentamente comparado con la circonita monolítica. Presenda et al. concluyeron que Y-TZP se transforma aproximadamente un 90% tras 100 h de ensayo con las mismas condiciones que este trabajo [18]. En definitiva, se aumenta la resistencia al envejecimiento con la adición de alúmina en la composición del material.



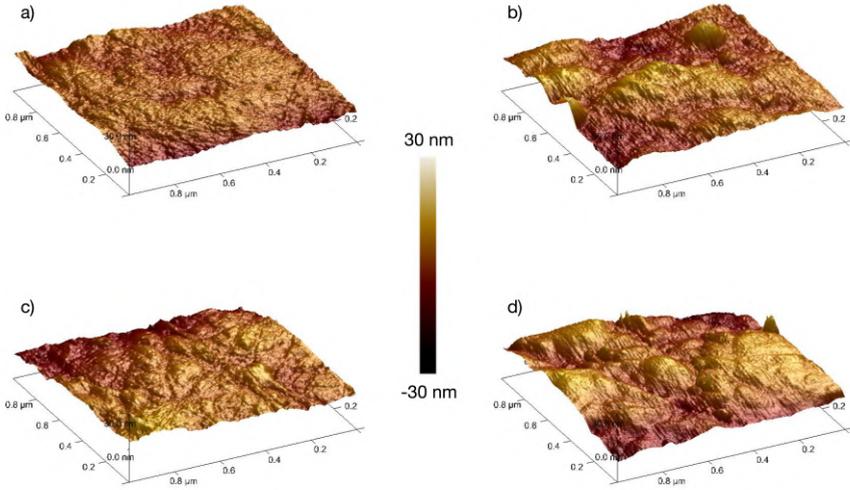
**Figura 6.12:** Fracción en volumen de la fase monoclinica,  $V_m$ , en función del tiempo de exposición a la degradación hidrotérmica para el material ATZ en ambas condiciones de sinterización (MW1300\_10 y HC1500\_120).

### 6.6.2 Topografía y rugosidad en la superficie

Para analizar los cambios superficiales inducidos por la exposición a LTD, se han empleado la técnica de AFM para la caracterización superficial de las muestras. La rugosidad media de la superficie,  $R_a$ , también ha sido determinada como un medio para cuantificar este cambio. La Figura 6.13 muestra las imágenes obtenidas del AFM de las superficies del composite ATZ sinterizadas mediante HC y MW a 2,45 GHz.

Después de 200 horas de exposición a LTD, se comprueba que la superficies de las muestras ensayadas han aumentado su rugosidad, con la aparición de abultamiento. A medida que aumenta el tiempo de exposición, la topografía se vuelve más irregular, aumentando la rugosidad de la superficie.

Como ya se ha comentado anteriormente, la técnica de AFM sólo puede detectar si se ha producido una transformación, no siendo capaz de cuantificar la cantidad de fase transformada. Sin embargo, AFM es una herramienta com-



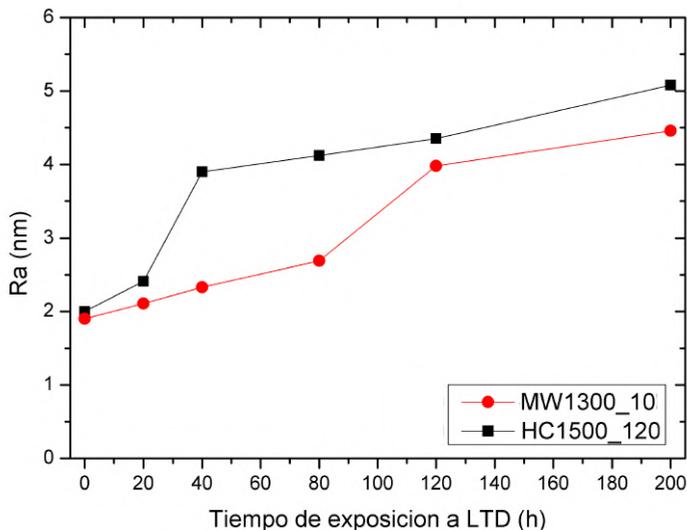
**Figura 6.13:** Imágenes topográficas AFM del composite ATZ en varios tiempos de exposición LTD para MW1300\_10: a) 0 h, b) 200 h; y HC1500\_120: c) 0 h y d) 200 h.

plementaria que permite evaluar la transformación de fase a nivel superficial y sub-superficial.

Para comparar la rugosidad de las muestras sinterizadas mediante diferentes métodos de sinterización, se han determinado los valores de  $R_a$  a diferentes tiempos de exposición. Estos valores se presentan en la Figura 6.14.

La muestra MW1300\_10 ha dado valores de  $R_a$  más bajos que HC1500\_120, donde se muestra mayores variaciones en la rugosidad, especialmente después de las primeras 20 h. Se observa un fuerte aumento después de las primeras 20 h para HC1500\_120, alcanzando unos 5,1 nm tras las 200 h de degradación. Sin embargo, no fue hasta después de las 80 h cuando se observó un cambio brusco en  $R_a$  en la muestra MW1300\_10. Este comportamiento indica que los cambios topográficos más significativos varían en función del método de sinterización.

Estos resultados concuerdan con la evolución de la transformación de la fase tetragonal a monoclinica según los espectros Raman obtenidos; pues tras las



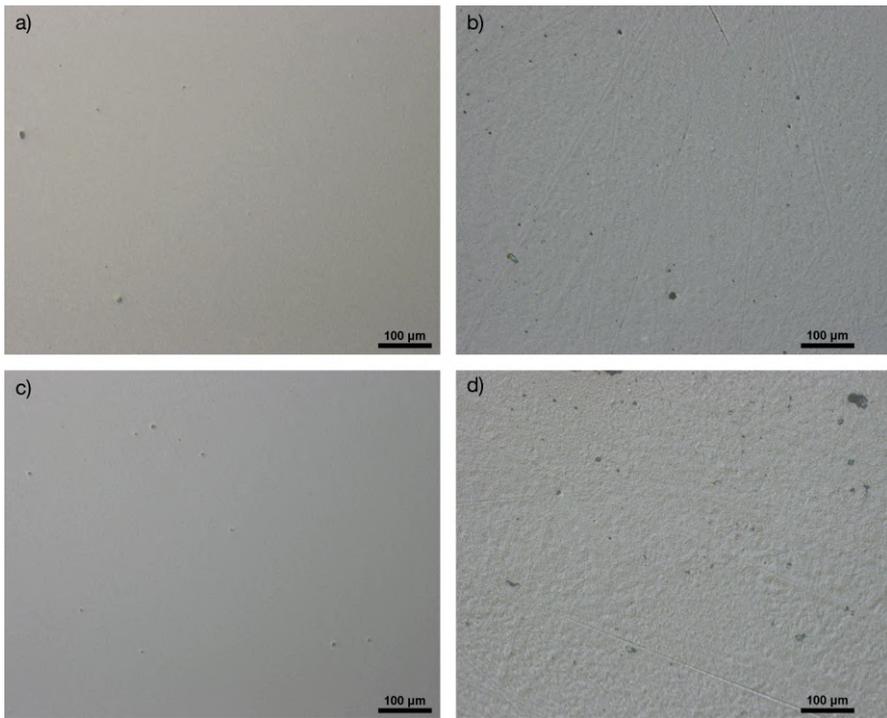
**Figura 6.14:** Rugosidad media de la superficie en varios tiempos de exposición a la degradación hidrotermal para todas las muestras.

80 h es cuando se empieza a observar el pico de monoclinica en los espectros Raman para la muestra MW1300\_10, que es cuando aparece el salto brusco en los valores de  $R_a$ . Lo mismo ocurre para la muestra HC1500\_120.

Aunque en los espectros Raman de ambas muestras no aparecen picos de monoclinica hasta después de 20 h de exposición a LTD; analizando las modificaciones de la superficie a nivel submicrométrico con AFM se observa que en la microestructura ya se van produciendo antes de la aparición de los picos. Conforme se aumenta el tiempo de exposición de las muestras a LTD, también aumenta la irregularidad del topografía de los materiales como consecuencia del empuje de los granos hacia la superficie para dar cuenta de la expansión volumétrica.

### 6.6.3 Microscopía óptica Nomarski

Otra de las técnicas utilizadas para estudiar las superficies degradadas es la microscopía óptica Nomarski. La figura Figura 6.15 muestra las micrografías de las superficies justo después de la sinterización (a 0 h) y después de 80 h de exposición a LTD.



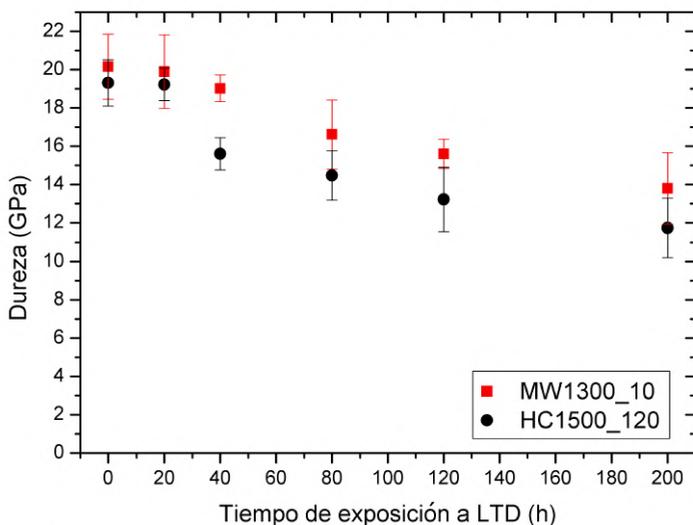
**Figura 6.15:** Imágenes de microscopía de Nomarski del composite ATZ en varios tiempos de exposición LTD para MW1300\_10: a) 0 h, b) 80 h; y HC1500\_120: c) 0 h y d) 80 h.

Los efectos de la degradación aparecen como rugosidad superficial por el aumento de volumen debido a la transformación de fases. Tras las 80 h, ya se observan cambios en la superficie, donde se observa un aumento de la rugosidad. Es cierto que las irregularidades, así como la transformación de fases, son menores que las observadas en muestras de circonita monolítica, como por ejemplo, Y-TZP [18]. Siendo la itria en ambos materiales el dopante de la circonita,

la adición de alúmina en la composición es quien dificulta el envejecimiento de la circon-a.

#### 6.6.4 Efecto en las propiedades mecánicas

Tras la exposición LTD, se evalúa la calidad estructural del material, analizando dos propiedades mecánicas de gran importancia, E y H, en función del tiempo de degradación hidrotérmica. Las mediciones se realizaron sobre las superficies expuestas al LTD. Los resultados se resumen en la Figura 6.16.

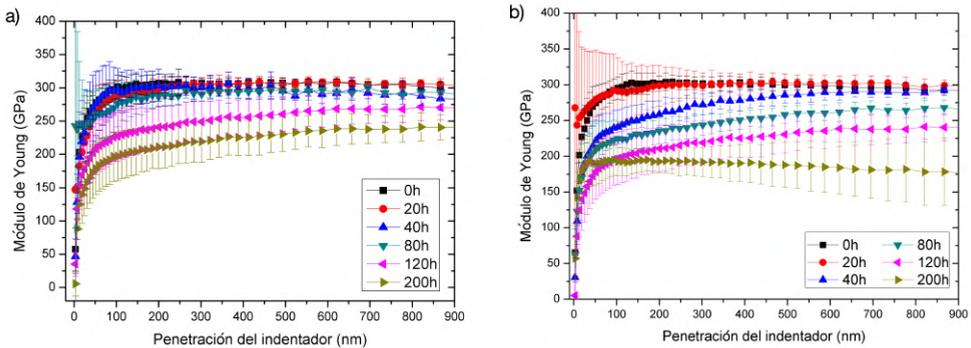


**Figura 6.16:** Valores de dureza para todas las muestras en función del tiempo de exposición LTD.

Como puede observarse, la dureza se ve afectada de diferente manera por el método de sinterización empleado, ofreciendo más resistencia al desgaste la muestra sinterizada por MW; lo que corrobora los resultados obtenidos en el resto técnicas. Tras la sinterización, antes de la exposición a LTD, las muestras tenían una dureza de 20,3 y 19,5 GPa para MW1300\_10 y HC1500\_120, respectivamente. A las 40 h se produce un descenso brusco de la dureza para HC1500\_120, obteniéndose 15,7 GPa. Sin embargo, la muestra MW1300\_10 disminuye su dureza más lentamente, siguiendo una tendencia menos pronun-

ciada. Tras las 200 h, los valores de dureza obtenidos son 13,8 y 11,9 GPa para MW1300\_10 y HC1500\_120, correspondientemente. Estos resultados muestran que MW1300\_10 resiste mejor la exposición a la degradación hidrotérmal.

En la Figura 6.17 se muestran los valores de módulo de Young para el composite densificado por ambos métodos de sinterización.



**Figura 6.17:** Valores de módulo de Young para varios tiempos de exposición LTD para material ATZ sinterizado mediante a) MW1300\_10 y b) HC1500\_120.

Al igual que la dureza, el módulo de Young se ve afectado tras la exposición a LTD. El módulo se modifica en ambas muestras, aunque para MW1300\_10 en menor medida que HC1500\_120. El primer cambio significativo en el valor de  $E$  aparece a las 40 h para HC1500\_120, mientras que en la muestra MW1300\_10 no se observa dicho cambio hasta después de las 80 h, corroborando los resultados obtenidos anteriormente. Tras las 200 h, los valores de  $E$  son 237 y 170 GPa para MW1300\_10 y HC1500\_120, respectivamente.

## 6.7 Conclusiones

### 6.7.1 Caracterización del material consolidado

El composite ATZ se ha obtenido con densidades próximas a la teóricas mediante el calentamiento por microondas, reduciéndose considerablemente los tiempos de sinterización en comparación con los métodos de sinterización con-

vencionales. El calentamiento por microondas viene acompañado con la modificación de los mecanismos de densificación, proporcionando al material ATZ de excelentes propiedades mecánicas. La densificación por microondas de este material a 5,8 GHz no fue posible, por lo que sólo se ha realizado el estudio a 2,45 GHz.

En cuanto a los valores de densidad relativa, las muestras sinterizadas por MW a 2,45 GHz y HC alcanzaron valores de densidad relativa superiores al 99%, independientemente de la temperatura de sinterización. Lo mismo ocurre con sus propiedades mecánicas (H, E,  $K_{IC}$ ), obteniéndose valores de 18,4 GPa, 268 GPa y 5,7 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectivamente, para la muestra MW1300\_10; y 18,5 GPa, 276 GPa y 5,5 MPa·m<sup>1/2</sup>, para la muestra sinterizada a HC1500\_120.

En general, el calentamiento por microondas es una buena alternativa para la sinterización y consolidación de composites circon-a-alúmina, incluyendo el composite ATZ. Además, esta tecnología requiere menores temperaturas y tiempos de permanencia que la sinterización convencional, reduciendo así los costes energéticos.

### **6.7.2 Estudio tribológico y resistencia al desgaste**

El estudio tribológico ha consistido en analizar el desgaste ocasionado por el contacto de una bola de alúmina sobre el composite ATZ, previamente sinterizado mediante dos técnicas diferentes: MW y HC. Las condiciones seleccionadas proporcionan al material un alto grado de densificación y excelentes propiedades mecánicas, tales como dureza, fractura, dureza y módulo elástico.

Los valores de coeficiente de fricción (COF) están comprendidos entre 0,23 y 0,38. Los valores más bajos corresponden a los ensayos realizados en condiciones húmedas, ya que la saliva artificial lubrica la superficie reduciendo el desgaste. Estos valores de COF indican que ocurre principalmente un desgaste adhesivo.

Este hecho corrobora que los valores de volumen de desgaste sean inferiores bajo condiciones húmedas, donde el deslizamiento es más brusco para ambas muestras. Las micrografías de las pistas de desgaste muestran un compo-

miento similar tanto para MW como HC, produciéndose deformaciones plásticas, delaminaciones y microfisuras superficiales.

Al igual que para el composite 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no se ha podido observar una relación entre el volumen de desgaste y la resistencia a la fractura en el material ATZ, debido a las pequeñas diferencias en la tenacidad a la fractura.

En definitiva, se puede concluir que, la sinterización por MW a temperaturas de permanencia y tiempos de sinterización más bajos puede proporcionar materiales con una resistencia al desgaste por rozamiento comparable a la obtenida mediante HC a temperaturas más altas y tiempos de procesamiento más largos.

### ***6.7.3 Degradación hidrotermal del composite ATZ***

La sinterización por microondas tiene una influencia significativa en las propiedades resultantes del material ATZ y, por lo tanto, en su susceptibilidad a la degradación hidrotermal. En la muestra MW1300\_10, la presencia de la fase monoclinica es inferior que para HC1500\_10 tras las mismas horas de exposición a las condiciones de LTD.

La adición de alúmina a la composición dificulta el cambio de fase, siendo el composite más resistente a la degradación que la circona monolítica, como por ejemplo, Y-TZP.

En resumen, existen muchos factores que influyen en el comportamiento frente a la resistencia a LTD, tales como la composición del material, cantidad y la distribución del estabilizador o los mecanismos de sinterización entre otros. En este trabajo, los resultados obtenidos indican que tanto la adición alúmina en la composición como el uso de microondas como método de sinterización favorecen a la resistencia al envejecimiento, produciéndose a menor velocidad.

## Referencias

- [1] J. R. Kelly and I. Denry, "Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview," *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 289–298, 2008.
- [2] P. F. Manicone, P. Rossi Iommetti, and L. Raffaelli, "An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications," *J. Dent.*, vol. 35, no. 11, pp. 819–26, 2007.
- [3] A. D. Bona, O. E. Pecho, and R. Alessandretti, "Zirconia as a dental biomaterial," *Materials (Basel)*., vol. 8, no. 8, pp. 4978–4991, 2015.
- [4] S. Li *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites prepared by spark plasma sintering," *Particuology*, vol. 10, no. 3, pp. 345–351, 2012.
- [5] K. L. Meena and D. B. Karunakar, "Development of alumina toughened zirconia nanocomposites using spark plasma sintering," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 9, pp. 16 925–16 935, 2018.
- [6] M. C. Moraes *et al.*, "Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments," *Mater. Res.*, vol. 7, no. 4, pp. 643–649, 2004.
- [7] M. G. Faga *et al.*, "Chemical treatment on alumina-zirconia composites inducing apatite formation with maintained mechanical properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 10, pp. 2113–2120, 2012.
- [8] A. Nevarez-Rascon *et al.*, "On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> content," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 962–970, 2009.
- [9] R. Benavente *et al.*, "Mechanical properties and microstructural evolution of alumina-zirconia nanocomposites by microwave sintering," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7 (B), pp. 11 291–11 297, 2014.

- 
- [10] A. Borrell *et al.*, “Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 313–320, 2013.
- [11] —, “Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques,” *Ceram. Int.*, vol. 38, pp. 39–43, 2012.
- [12] Z. K. Wu *et al.*, “Low temperature degradation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped 3Y-TZP sintered at various temperatures,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 7199–7204, 2013.
- [13] Á. Presenda *et al.*, “Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 5, pp. 7125–7132, 2015.
- [14] F. Kern and R. Gadow, “Alumina toughened zirconia from yttria coated powders,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 15, pp. 3911–3918, 2012.
- [15] M. Guazzato *et al.*, “Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics,” *Dent. Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 449–456, jun 2004.
- [16] F. Zhang, L. feng Li, and E. ze Wang, “Effect of micro-alumina content on mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/3Y-TZP composites,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 12417–12425, 2015.
- [17] S. Sequeira *et al.*, “Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 1, pp. 693–703, 2017.
- [18] Á. Presenda *et al.*, “Hydrothermal Degradation Behavior of Y-TZP Ceramics Sintered by Nonconventional Microwave Technology,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 12, pp. 3680–3689, 2015.



## Capítulo 7

# Conclusions

*In this work two zirconia-alumina composites have been investigated: 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (chapter 5) and ATZ (chapter 6). A non-conventional technique has been used for the sintering of both materials, such as microwave heating. Its main mechanical properties, wear behaviour under different contact conditions and its resistance to hydrothermal degradation at low temperature have been analysed. The following chapter describes the general conclusions and perspectives on the future work derived from this thesis.*

## 7.1 Conclusions

### *7.1.1 Mechanical and microstructure characterization of microwave sintered zirconia-alumina composites*

Two zirconia-aluminum composites have been sintered by both microwave at two different frequencies and conventional method, comparing their mechanical properties and microstructure. The materials resulting from microwave sintering have a very high degree of densification (relative density >99% T.D., generally higher than those obtained conventionally) using lower sintering temperatures and shorter processing times.

The microstructure is strongly related to the densification mechanisms, which depend on the sintering method used. Microwave sintered composites have a slightly finer microstructure than those obtained by conventional furnace.

On the other hand, the mechanical properties of both composites densified by microwave are comparable with those obtained conventionally, reaching even higher in some cases. Therefore, these parts are admissible and adjust to the expected values for structural applications, such as the dental and prosthesis field.

In short, sintering by microwave heating is a promising alternative for sintering and consolidating zirconia-alumina composites due to the fine microstructure and excellent mechanical properties of the materials obtained. In addition, this technology requires lower sintering temperatures and residence times than conventional sintering, which leads to a reduction in energy costs and processing times and, consequently, the microwave technique has a lower environmental impact.

### ***7.1.2 Tribological study and wear resistance of zirconia-alumina composites***

In order to study the influence of sintering conditions on the durability and long-term wear resistance of zirconia and alumina composite materials, self-compatible wear conditions have been applied. In the case of sintering conditions, the materials sintered by microwave sintering have a contact wear behaviour similar to that observed in conventional sintering, since the calculated wear rates are within the gross sliding regime and the volumetric wear loss is also within an order of magnitude comparable. Parameters studied that could influence wear behavior include particle size and fracture resistance. Due to the very similar values among all, the influence of the latter could not be evaluated effectively.

However, it is possible to state that the wear in wet conditions is significantly less than in dry contact, due to the fact that artificial saliva acts as a lubricant, facilitating sliding.

### ***7.1.3 Hydrothermal degradation at low temperature of microwave sintered zirconia-alumina composites***

Low-temperature hydrothermal degradation affects zirconia composite materials when exposed to humid environments and is therefore of great relevance for dental applications. The influence of microwave sintering on the progression of this phenomenon of aging of two zirconia-alumina composites has been studied.

The evolution of the phase transformation is very different for each composite. In the first of them, 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zirconia is stabilized with ceria. The addition of this donor increases aging resistance as well as fracture toughness, as announced in previous works. Therefore, after 200 h of exposure to degradation, no significant phase changes have been observed. However, for the second composite, ATZ, phase transformations due to ageing do appear. In this case,

it may be suggested that microwave sintering delays or phase transformation that accompanies hydrothermal degradation of zirconia-alumina composites.

The mechanical properties of the materials affected by the degradation have been modified. However, the microwave sintered ATZ composite is affected to a lesser extent than the conventionally obtained sample. The mechanical properties of 10Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite have not been so affected due to its high resistance to hydrothermal degradation at low temperature.

## 7.2 Future work

The results and conclusions obtained in this work have relevant implications for the use of microwave sintering for the manufacture of zirconia-alumina composites. However, there are other aspects that still need to be investigated in order to have a complete understanding of the parameters and conditions that affect the sintering mechanisms of zirconia when using the microwave technique.

In addition, the team aims to improve the design of the microwave cavity. Among the improvements is the cooling of the cavity itself in order to avoid excessive heating and thus hinder the appearance of plasma. The current microwave equipment is limited to sintering a single sample per test, so it requires a modification in the cavity to consolidate several bodies at once. In this way, time and resources would be optimized.

Moreover, carry out more realistic tests related to its final application. For example, perform *in vivo* studies or use artificial saliva for hydrothermal degradation instead of water. In addition, use temperatures closer to the human body temperature (36 - 38 °C) during the wear test for more accurate results.

Other lines of research would be aimed at the manufacture of real pieces, such as dental implants. Using a CAD-CAM System for the dimensioning and modeling of the green bodies. After sintering the sample, changes in sizing due

to shrinkage should be analyzed, as the nature of dielectric heating can result in greater volume variations when sintering.



# Anexo I. Publicaciones en revistas

1. Lorena Gil-Flores, María D. Salvador, Felipe L. Penaranda-Foix, Alba Dalmau, Adolfo Fernández, Amparo Borrell. *Tribological and wear behaviour of alumina toughened zirconia nanocomposites obtained by pressureless rapid microwave sintering* Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 2020, 101, pp 103415.
2. Lorena Gil-Flores, María D. Salvador, Felipe L. Penaranda-Foix, Roberto Rosa, Paolo Veronesi, Cristina Leonelli, Amparo Borrell. *Low temperature degradation behaviour of 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bioceramics obtained by microwave sintering technology* 17th International Conference on Microwave and High Frequency Heating (AMPERE 2019).
3. Amparo Borrell, Lorena Gil, Álvaro Presenda, Maria D. Salvador, Jozef Vleugels, Rodrigo Moreno. *Influence of relative humidity and low temperature hydrothermal degradation on fretting wear of Y-TZP dental ceramics* Wear 2019, 428-419, pp 1-9.

4. Amparo Borrell, Lorena Gil-Flores, René Guillén, María D. Salvador. *From freeze-dried precursors to microwave sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites* Processing and Application of Ceramics 2019, 13[2], pp 157-163.
5. Lorena Gil-Flores, María D. Salvador, Felipe L. Penaranda-Foix, Adolfo Fernández, Marta Suarez, Roberto Rosa, Paolo Veronesi, Cristina Leonelli, Amparo Borrell. *Microstructure and mechanical properties of 5.8 GHz microwave-sintered ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics* Ceramics International 2019, 45[14], pp 18059-18060.
6. Lorena Gil-Flores, María D. Salvador, Felipe L. Penaranda-Foix, A. Fernández, M. Suarez, Roberto Rosa, Paolo Veronesi, Cristina Leonelli, Amparo Borrell. *Effect of frequency on MW assisted sintering: 2.45 Ghz versus 5.8 Ghz* International Symposium on Heating by Electromagnetic Sources (HES2019).
7. Lorena Gil, María D. Salvador, Felipe L. Penaranda-Foix, José M. Catalá-Civera, Antoni J. Canós, Amparo Borrell. *Study of the Ce-effect on zirconia-alumina bioceramics obtained by microwave technology* 16th International Conference on Microwave and High Frequency Heating (AMPERE 2017).

## Anexo II. Participaciones en congresos

1. Lorena Gil-Flores, María D. Salvador, Felipe L. Penaranda-Foix, Roberto Rosa, Paolo Veronesi, Cristina Leonelli, Amparo Borrell. *Low temperature degradation behaviour of 10Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bioceramics obtained by microwave sintering technology*. **Presentación en póster**. 17th International Conference on Microwave and High Frequency Heating (AMPERE 2019). Valencia, España. 9-12 de septiembre de 2019.
2. Lorena Gil-Flores, M. Dolores Salvador, Amparo Borrell. *Sinterización rápida mediante microondas de nanocomposites ATZ: Propiedades mecánicas y tribológicas*. **Presentación oral**. VII Congreso Español de Pulvimetalurgia - II Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia (CEIPM2019). Madrid, España. 24-26 de junio de 2019.
3. Lorena Gil-Flores, María D. Salvador, Felipe L. Penaranda-Foix, Adolfo Fernández, Marta Suarez, Roberto Rosa, Paolo Veronesi, Cristina Leonelli, Amparo Borrell. *Effect of frequency on MW assisted sintering: 2.45 Ghz versus 5.8 Ghz*. **Presentación oral**. International Symposium on

- Heating by Electromagnetic Sources (HES2019). Padova, Italia. 22-24 de mayo de 2019.
4. Lorena Gil, María D. Salvador, Alba Dalmau, Javier Navarro-Laboulais, Amparo Borrell. *Tribological study of ceramic materials for biomedical use*. **Presentación oral**. XV Congreso Nacional de Materiales / I Iberian Meeting on Materials Science (CNMAT 2018). Salamanca, España. 4-6 de julio de 2018.
  5. Lorena Gil, María Dolores Salvador, Rodrigo Moreno, Amparo Borrell. *TZP based-ceramic composites sintered by microwave technology for biomedical applications*. **Presentación oral**. 12th Conference for Young Scientists in Ceramics. Madrid, España. 27 de junio de 2018.
  6. Lorena Gil, María Dolores Salvador, Adolfo Fernández, Amparo Borrell. *Study of mechanical properties and the hydrothermal behavior of Ce-TZP/ $Al_2O_3$  sintered by microwave*. **Presentación en póster**. 14th International Ceramic Congress (CIMTEC 2018). Perugia, Italia. 4-8 de junio de 2018.
  7. Lorena Gil, María Dolores Salvador, Amparo Borrell. *TZP based-ceramic composites sintered by microwave technology for biomedical applications*. **Presentación oral**. 12th Conference for Young Scientists in Ceramics. Novi Sad, Serbia. 18-21 de octubre de 2017.
  8. Lorena Gil, María D. Salvador, Felipe. L. Penaranda-Foix, José M. Catalá-Civera, Antoni J. Canós, A. Borrell. *Study of the Ce-effect on zirconia-alumina bioceramics obtained by microwave technology*. **Presentación oral**. 16th International Conference on Microwave and High Frequency Heating (AMPERE 2017). Delft, Holanda. 18-21 de septiembre de 2017.
  9. Lorena Gil, María Dolores Salvador, R. Torrecillas, S. Rivera, Amparo Borrell. *Effect on the mechanical properties of Ce-YTZP/ $Al_2O_3$  nano-composites for dentistry use*. **Presentación en póster**. 15th Conference

& Exhibition of the European Ceramic Society (XV ECERS). Budapest, Hungría. 9-13 de julio de 2017.

10. Lorena Gil. *Sinterización mediante microondas de biocerámicas base circonita para prótesis*. **Presentación oral**. IV Encuentro de estudiantes de doctorado de la UPV. Valencia, España. 1 de Junio de 2017.
11. Lorena Gil, Maria D. Salvador, Amparo Borrell. *Composites cerámicos base TZP sinterizados por microondas para prótesis dentales*. **Presentación oral**. I Jornada de Jóvenes Investigadores – Instituto de Tecnología Cerámica (I JJI-ITC). Castellón, España. 8 de marzo de 2017.





