

UNA VISIÓN GENERAL DE LOS CERÁMICOS DE CIRCONA – ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y APLICACIONES

AN OVERVIEW OF ZIRCONIA CERAMICS – STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATIONS

JOSÉ ALEJANDRO MUÑOZ-TABARES

Investigador postdoctoral, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM)

Circuito de la Investigación Científica s/n, Cd Universitaria, México D.F. C.P. 04510

j.a.munoz.tabares@gmail.com

RESUMEN

En años recientes, se ha despertado un nuevo interés en las cerámicas de zircona (ZrO_2) como materiales estructurales o avanzados, debido a su uso en la fabricación de restauraciones dentales (coronas, puentes y prótesis). Esta revisión presenta una descripción de la estructura de la zircona, el rol de las transformaciones de fase responsable de su excelente combinación de propiedades mecánicas, así como del fenómeno de degradación hidrotérmica que sufre el material.

PALABRAS CLAVE: Circona, Transformación tetragonal-monoclínica, Aumento de tenacidad, Degradación a baja temperatura, Cerámicos dentales

ABSTRACT

In recent years, there has been a renewed interest in zirconia ceramics (ZrO_2) as advanced structural materials due to its use in dental restorations manufacture (crowns, bridges and prostheses). This review presents an overview of the zirconia structure, the role of phase transformations responsible for its excellent combination of mechanical properties, as well as the hydrothermal degradation phenomenon experienced by the material.

KEYWORDS: Zirconia, Tetragonal-monoclinic transformation, Increase of toughness, Low temperature degradation, Dental ceramics.

1. INTRODUCCIÓN

La zircona (ZrO_2) es un importante material tecnológico debido a su variada combinación de propiedades intrínsecas, entre las que destacan: dureza, módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, conductividad iónica, resistencia mecánica y elevada tenacidad a la fractura. Gracias a estas propiedades el material ha encontrado diversos campos de aplicación, tales como: sensores, células de combustible, barreras térmicas (alabes de turbinas), implantes y aplicaciones estructurales.

El empleo de cerámicas de zircona como materiales estructurales o avanzados se basa en la capacidad de retener la fase tetragonal metaestable a temperatura ambiente y, en la capacidad de transformarla bajo tensión en los puntos cercanos a la punta de una grieta [1], mecanismo

conocido como aumento de tenacidad por transformación de fase. Este fue reportado por primera vez por R.C. Garvie, R.H. Hannink y R.T. Pascoe en el conocido artículo "Ceramic Steel? [1]. Sin embargo y pese al incremento de la tenacidad mediante este mecanismo, la transformación t-m ha sido también el punto débil de la circona debido principalmente al fenómeno de degradación hidrotérmica, también conocido como envejecimiento o degradación a baja temperatura. Este fenómeno ocurre por la lenta transformación t-m en la superficie, acompañada de microagrietamiento, cuando el material está en ambientes húmedos [2,3], lo que trae como consecuencia la pérdida de resistencia mecánica [4].

En la literatura existente existe una gran cantidad de artículos de revisión centrados en este material, sin embargo una inspección de los artículos publicados en el ámbito latinoamericano muestra una clara falta de claridad en varios aspectos, que abarcan desde la terminología empleada hasta el entendimiento del papel que juegan mecanismos tan importantes como la estabilización de la circona y su rol en las propiedades de la misma. Por esta razón, la presente contribución tiene como objetivo dar una descripción lo mas clara posible de la estructura de la circona, el rol de las transformaciones de fase responsable de su extraordinaria combinación de propiedades mecánicas, así como del fenómeno de degradación hidrotérmica que sufre el material. Para que sirva de base tanto a científicos e ingenieros que comienzan a trabajar con este material como para profesionales de otras áreas, como la odontológica, quienes comienzan a utilizar los cerámicos de circona como material dental, principalmente en prostodoncia.

2. ESTRUCTURA

2.1 Formas cristalográficas de la circona

La circona pura presenta tres formas polimórficas dependiendo de la temperatura, Figura 1. La fase cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) tiene una estructura tipo fluorita (centrada en las caras - fcc) es estable a temperaturas desde 2370°C y hasta la fusión (2680°C). La fase tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$) es estable a temperaturas entre 1150 °C y 2370 °C y tiene una celda primitiva centrada en el cuerpo (bcc). En la literatura es común que se describa la celda tetragonal en términos de la estructura tipo fluorita, con sus ejes aproximadamente paralelos a los de la fase cúbica [5]. Esto se logra mediante una rotación de 45° de los ejes a y b y tiene como objetivo facilitar la comparación directa de la fase tetragonal con la fase cúbica y monoclinica durante el análisis de las transformaciones de fase (ver Figura 1). Finalmente la fase monoclinica (grupo espacial $P2_1/c$) es estable a temperaturas por debajo de 850°C.

2.2 Estabilización de la circona pura

No fue hasta 1975 cuando la circona despertó interés como material de ingeniería, fecha en la cual se descubrió que la fase tetragonal (fase estable a alta temperatura) podía retenerse a temperatura ambiente con la adición de óxidos estabilizantes. Antes de este descubrimiento, el uso de la circona estaba restringido a aplicaciones no estructurales, como refractario, debido a los problemas asociados al cambio de fase que presenta durante el enfriamiento. Así, cuando la fase tetragonal es enfriada, por ejemplo desde la temperatura de sinterización, ocurre la transformación a fase monoclinica (estable a temperatura ambiente). Esta transformación que ocurre a unos 850 °C es de carácter martensítico, es decir, que ocurre sin difusión e involucra

el movimiento cooperativo y simultáneo de átomos y está acompañada de un cambio de volumen positivo (expansión) de 0.04 y una deformación de cizalla de 0.16. La imposibilidad de acomodar este importante cambio de volumen, dada la velocidad de la transformación, produce importantes tensiones residuales que inducen el microagrietamiento de las piezas y hace inservible al material para aplicaciones estructurales.

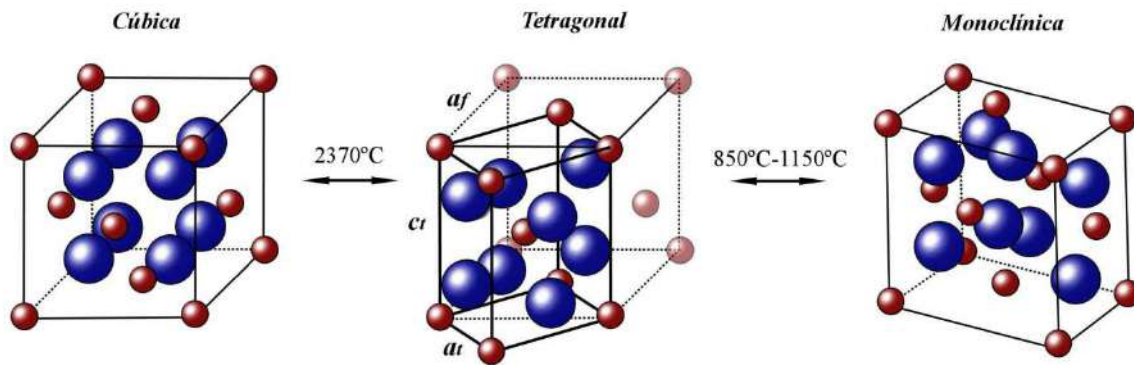


Figura 1. Estructuras cristalinas de circona pura.

La estabilidad de la fase tetragonal se logra mediante la adición de dopantes como CaO, MgO e Y_2O_3 . El papel de estos óxidos es la creación de vacancias dentro de la estructura cristalina, las cuales mantiene el equilibrio entre cargas positivas y negativas cuando los cationes Zr^{4+} son sustituidos por los cationes de estos óxidos (cuya valencia es diferente a la del Zr) [6]. La razón de la estabilización de la fase tetragonal reside en que en la circona monoclínica el número de coordinación de los iones Zr^{4+} es 7, mientras que en la circona tetragonal y cúbica el número es 8. La fase monoclínica es estable a temperatura ambiente debido a que su número de coordinación se ve favorecido por la naturaleza covalente de los enlaces Zr-O. Al incrementar la temperatura, la concentración de vacancias de oxígeno aumenta, por lo que para acomodar estas vacancias térmicamente generadas, la estructura cambia a una con número de coordinación 8 (fases tetragonal y cúbica). La estabilidad de la fase tetragonal requiere pequeñas concentraciones de vacancias, mientras que la fase cúbica requiere un número mucho mayor [6]. En el caso descrito, la concentración de vacancias de oxígeno se produce por las altas temperaturas (cambio en la presión de oxígeno). Sin embargo, éstas también pueden ser generadas a bajas temperaturas por otros medios, por ejemplo vacío [7] o por la adición de cationes trivalentes o pentavalentes en la red de la circona.

2.3 Materiales cerámicos de circona

Los materiales cerámicos de circona (monolíticos o compuestos) son referidos comúnmente como ZTC por sus siglas en inglés (ZrO_2 Toughened Ceramics). De esta familia, los sistemas más estudiados se clasifican en tres categorías: La circona TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals) es un material compuesto por fase tetragonal casi al 100%, con un tamaño de grano en el rango de 0.2-1 μm . Generalmente se estabiliza con óxidos de Itria o Ceria, por lo que se designa con los prefijos “Y” y “Ce” respectivamente y un número que representa la concentración de dicho óxido en porcentaje molar. Por ejemplo, la 3Y-TZP representa una circona tetragonal policristalina estabilizada con 3% molar de Y_2O_3 . Este es uno de los materiales cerámicos de circona que ha hallado mayor campo de aplicación [8], debido a su

alta resistencia a la fractura ($\sim 1\text{GPa}$) y a que presenta una moderada tenacidad a la fractura ($4\text{-}5\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [9,10].

Por otro lado, la PSZ (Partially Stabilized Zirconia) está formada por granos relativamente grandes de fase cúbica con precipitados (de forma lenticular) de fase tetragonal en su interior. La PSZ se obtiene mediante la adición de altas concentraciones de óxidos estabilizantes (8-10 %mol), generalmente Magnesia (Mg) o Calcia (Ca) y sinterización a alta temperatura ($\sim 1600^\circ\text{C}$). Este tipo de material, posee una microestructura con grandes granos cúbicos que les confieren una alta tenacidad a la fractura ($\sim 8\text{-}10\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$), pero tienen una resistencia significativamente menor comparada con Y-TZP [11,12]. Finalmente, los cerámicos DZC (Dispersed Zirconia Ceramics) son materiales compuestos por una dispersión de circonita tetragonal (típicamente 5-30 % en peso) en una matriz cerámica, donde las propiedades mecánicas, en especial la tenacidad a la fractura, dependerán mucho de la transformabilidad de la circonita dispersada. El ejemplo más reconocido de estos materiales es ZTA (ZrO_2 Toughened Alumina) debido a su gran desarrollo comercial [13].

3. TRANSFORMACIÓN DE FASE TETRAGONAL A MONOCLÍNICA

La transformación de fase tetragonal-monoclínica es la más importante ya que es la responsable de la mejora de la resistencia a propagación de grietas, así como del fenómeno de degradación que se analizará más adelante. Una aproximación termodinámica, reportada por Lange [14], describe la transformación t-m una partícula tetragonal esférica en términos del cambio de la energía libre ($\Delta G_{t \rightarrow m}$), ecuación 1:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G^c + \Delta U_{se} + \Delta U_s \quad (1)$$

donde ΔG^c es la diferencia en la energía libre entre la fase tetragonal y monoclínica, que es la fuerza motriz de la transformación ya que es <0 para temperaturas por debajo de la temperatura de equilibrio. Este término depende obviamente de la temperatura y de la composición (concentración de vacancias). El término ΔU_s (>0) es el cambio en energía asociada a la formación de nuevas superficies donde ocurre la transformación (grietas e intercaras de variantes monoclínicas) [14]. Finalmente, ΔU_{se} (>0) hace referencia al cambio de energía de deformación asociada al cambio de volumen (componentes dilatacional positivo) y forma (componente de cizalla) debido a la transformación. Este término depende de las propiedades elásticas de la partícula y la matriz que la rodea, como en el caso de materiales DZC, así como de la presencia de tensiones internas o externas. La existencia de tensiones de compresión (hidrostáticas) incrementará el valor del cambio en la energía de deformación, haciendo más difícil la transformación, debido a que dichas tensiones se opondrán al cambio de volumen involucrado en la transformación. Mientras que, tensiones de tracción o cizalla producirán el efecto contrario, favoreciendo la transformación.

Por otro lado, como se menciona anteriormente, la transformación t-m es de carácter martensítica, es decir que ocurre por cizalladura adifusional reversible [15]. Al ser de naturaleza martensítica, el cambio de estructura involucra el movimiento simultáneo y cooperativo de átomos una distancia menor al diámetro de un átomo, lo que produce un cambio abrupto en los parámetros de red [5]. Experimentalmente se ha encontrado que la geometría asociada a la transformación martensítica se puede describir mediante la existencia de un plano invariante (invariant plane strain IPS), o en otras palabras, la transformación

ocurre por una deformación de cizalla pura que forma un plano común (que hace de frontera) entre la fase precursora (austenita - tetragonal) y la fase formada (martensita - monoclinica). Experimentalmente se han encontrado algunas características geométricas de la transformación, como la formación de relieve cuando una placa de martensita se forma en un grano superficial o la distribución periódica de maclas que a menudo adopta la fase martensita.

Como es conocido, se requieren tres tipos de deformaciones para transformar una fase en otra a través de una transformación martensítica: (1) una deformación de red, que en el caso de la circonita implica un cambio de volumen positivo (ΔV) de 0.045 (~4%) que corresponde a la diferencia entre el volumen de la celda tetragonal y monoclinica [16]; (2) deformación de cizalla de red invariante (maclado o deslizamiento). Para la circonita, la magnitud de esta cizalla (γ) es de 0.16, asociado a la deformación de cizalla de 9° del eje c tetragonal que define el ángulo β de la fase monoclinica. Un punto importante de este tipo de deformación es que puede cambiar de sentido, mientras que la deformación de red no puede (siempre es positiva para la transformación t-m); (3) Finalmente, debe aplicarse una rotación (R) para garantizar que el plano de hábito sea un plano no rotado.

La correspondencia de red junto con los parámetros de red definen la deformación de red. Para la transformación tetragonal a monoclinica en la circonita, existen tres correspondencias de red simples las cuales se determinan a partir de cual de los ejes de la celda monoclinica (a_m , b_m , c_m) proviene del eje c de la fase tetragonal (c_t). Estas correspondencias se denominan, de acuerdo a Kriven et. al. [17], correspondencias A, B y C respectivamente. De estas correspondencias, la A y B son las que tienen menor concordancia entre la fase tetragonal y la monoclinica (puesto que c_t es mucho más largo que el eje a_m y b_m) y en consecuencia ocurre mayor deformación de la red. La correspondencia C tiene la deformación de red más pequeña, ya que el eje tetragonal más largo coincide con el eje monoclinico más largo. Por esta razón, aunque su deformación de cizalla no es tan pequeña como la correspondencia B, su ocurrencia se ve favorecida. Kayakawa et. al. [18] introdujeron un sistema más completo, que el propuesta por Kriven [17], para describir todas las posibles correspondencias entre la celda tetragonal y monoclinica. Así, en la transformación t-m las tres correspondencias A, B y C relacionan los vectores de la celda unidad de las dos fases. En la fase tetragonal estos tres vectores forman un sistema ortogonal, mientras que en la celda monoclinica el ángulo β_m entre los vectores a_m y c_m es de 99° aproximadamente. Por lo tanto, es imposible que en cualquiera de las correspondencias los pares de vectores entre las dos fases sean siempre paralelos. De modo que, para cada correspondencia de red son posibles dos variantes, lo que dan un total de seis posibles relaciones de orientación denominadas A-1, A-2, B-1, B-2, C-1 y C-2, las cuales se describen en la figura 2.

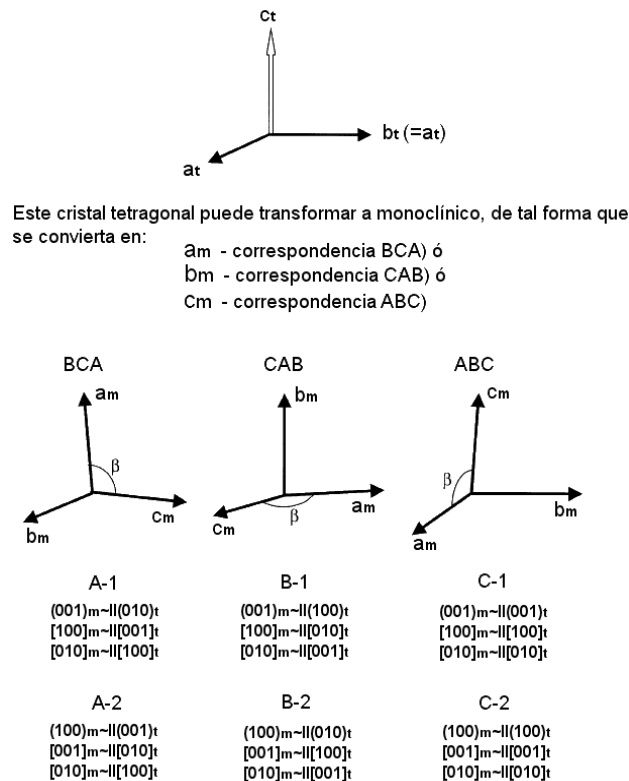


Figura 2. Correspondencias de red para la transformación t-m. *Imagen modificada a partir de la figura 4 de la referencia [16].*

4. MECANISMO DE AUMENTO DE TENACIDAD

El factor de intensidad de tensiones en la punta de una grieta, KI_{tip} , para un material cerámico, es comúnmente descrito como la suma del factor de intensidad de tensiones aplicado, es decir, inducido por cargas externas (K_{ap}) más el factor (K_{sh}) que incluye todos los mecanismos de aumento de tenacidad con que cuente dicho material. Entre estos podemos destacar: transformación de fase, microagrietamiento, puenteo entre las caras y desvío de la trayectoria de la grieta. Estos mecanismos, disminuyen o apantallan (shielding) el factor de intensidad de tensiones aplicado en la punta de la grieta, por lo que la tenacidad del material se verá aumentada. La condición de fractura se dará entonces cuando $KI_{tip} = KI_c$, donde KI_c es el factor de intensidad de tensiones crítico o tenacidad de fractura.

Para el caso de materiales cerámicos de circonita, la transformación de fase activada por tensión en la punta de la grieta es el principal mecanismo de aumento de tenacidad. Sin embargo, se ha demostrado que otros mecanismos también contribuyen a esta mejora, como el microagrietamiento o desvío de grieta [19-21]. En términos simples, el aumento de tenacidad ocurre cuando las tensiones de tracción en la proximidad de la punta de una fisura activan la transformación tetragonal-monoclinica, lo cual genera un campo de tensiones de compresión asociado a la constricción del material transformado (aumento de volumen) por el material circundante. Esta compresión se opone a la propagación de la fisura e induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material [1, 22]. Cuando la transformación tiene lugar sin restricciones (como en el caso de polvos de circonita), el cambio de fase y la subsiguiente

expansión volumétrica ocurre libremente. Por el contrario, en el cerámico sinterizado (completamente denso) la matriz impone restricciones a la dilatación volumétrica, siendo esta restricción la responsable del incremento en la tenacidad de fractura del material, figura 3.

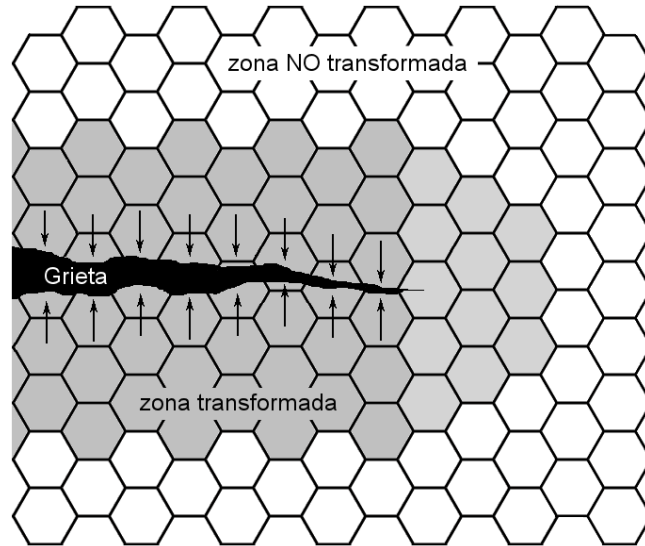


Figura 3. Mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase

El mecanismo de aumento de tenacidad puede resumirse entonces como sigue: (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 embebida en la matriz (rígida) genera tensiones residuales de compresión. (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, o en otras palabras esta compresión se opone a la propagación de la fisura e induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material [22]

McMeeking y Evans [22] desarrollaron un modelo teórico para el análisis del incremento de la tenacidad a la fractura, para lo cual consideraron una transformación completa puramente dilatacional (cambio de volumen pero no de forma) y estimaron el tamaño de la zona transformada delante de una grieta en modo I, cuyo radio viene dado por:

$$r = \frac{2(1+\nu)^2}{9\pi} \left(\frac{K_{ap}}{\sigma_m} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2)$$

donde r y θ son las coordenadas polares con origen en la punta de la grieta (Figura 3), σ_m es la tensión crítica para activar la transformación, ν el coeficiente de Poisson y los demás términos ya han sido definidos. Los autores [22] encontraron que la zona transformada delante de la punta de una grieta no contribuye al aumento de la tenacidad. El efecto de la transformación proviene de los flancos de la grieta cuando ésta empieza a propagarse. Las partículas inicialmente transformadas quedan detrás de la punta, e inducen tensiones residuales que actúan sobre las caras de la grieta tendiendo a cerrarla. La magnitud de estas tensiones dependerá entonces de la máxima altura de material transformado (h_{t-m}). De acuerdo a

McMeeking [22], cuando la propagación de la fisura es del orden de 5 veces el valor de la altura máxima, se dará el máximo aumento de tenacidad. Entonces la zona transformada se ha desarrollado en su totalidad y envuelve completamente a la grieta y el valor de apantallamiento será máximo [23].

5. APLICACIONES DE LA CIRCONA

Entre las múltiples aplicaciones comerciales de la circona destaca su uso como abrasivo. Aplicaciones más exigentes aprovechan su tenacidad, resistencia al desgaste y propiedades refractarias para fabricar componentes sometidos a ambientes agresivos tales como: dados de extrusión y hileras de trefilado, válvulas, herramientas de corte (cuchillos y tijeras), guías para conformado de chapa, células de combustible y sensores de oxígeno. Entre las principales aplicaciones de la circona está la deposición de barreras térmicas en la superficie de alabes de turbina de gas, que tiene como objetivo la reducción de la temperatura del componente. El uso de este enfoque ha permitido una reducción de la temperatura de hasta 170°C en la superficie del metal para una capa de 150 micras de espesor de circona estabilizada con itria. En la práctica, se emplean una concentración de itria en el rango de 6 a 8% en peso, ya que esta composición maximiza la vida útil del recubrimiento debido a la formación de la fase tetragonal prima y/o cúbica.

Por otro lado, los implantes ortopédicos y dentales son actualmente una de las aplicaciones más conocidas de este material. Su uso en este campo comenzó para resolver el problema de la fricción entre metales que ocurre entre el acetábulo y la cabeza femoral en las prótesis de cadera (aleaciones Co-Cr). Esta fricción, produce una gran cantidad de partículas que se alojaban en los tejidos circundantes (metalosis), provocando inflamación, dolor y una reacción de rechazo del implante. La mejora más importante en el desempeño de las prótesis de cadera se dio con la introducción del implante Charnley. Este implante está formado por una prótesis femoral metálica y un acetábulo fabricado de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) el cual posee un bajo coeficiente de fricción.

Los materiales cerámicos, más exactamente la alúmina Al_2O_3 , se introdujeron en la fabricación de cabezas femorales para intentar mejorar aún más el problema crítico de desgaste [24,25]. Estos materiales permiten obtener superficies con rugosidades muy bajas (0.01-0.03 μm Ra) [15] lo que unido a propiedades tales como: alta dureza, estabilidad química y mayor mojabilidad de su superficie, ayudan a disminuir el desgaste del material. Esta última propiedad, permite la formación de una película de fluido que actúa como lubricante y permite alcanzar velocidades de desgaste muy inferiores a otros pares; así el desgaste para la alúmina/alúmina vs. Metal/UHMWPE tiene una relación de 1:100 [15], mientras que para la alúmina/UHMWPE vs. Metal/UHMWPE esta relación es de 1:10. Resultados clínicos han demostrado los beneficios del empleo de articulaciones cerámicas [26-28]. Sin embargo, la baja resistencia a la fractura de la alúmina (300MPa) junto con una relativa baja tenacidad, representan una desventaja a considerar dado los niveles de carga a las que estará sometida la cadera durante las actividades diarias.

El uso de cabezas femorales de circona comenzó en 1985 [29]. Gracias a la alta resistencia mecánica a flexión (1GPa) y buena tenacidad a la fractura (5MPa \sqrt{m}), fue posible fabricar cabezas femorales de diámetros pequeños (22 o 26 mm). El uso de diámetros dentro de estos

rangos constituye una ventaja para el diseño de prótesis de cadera, ya que con esto se redistribuye la carga evitando así la reabsorción de hueso. Además, la circona (Y-TZP), como la alúmina, tiene una mojabilidad mayor que la de los metales, por lo que puede establecerse una capa de fluido que actuará como lubricante [30]. Los requisitos mínimos para los implantes de circona de grado biomédico se describen en la norma ISO 13356.

Aproximadamente el 20% de las cabezas femorales fabricadas en el mundo en 2001 fueron de cerámica, 60% de alúmina y 40% de circona [31]. Sin embargo, la utilización de la circona en cabezas femorales disminuyó posteriormente como consecuencia de las roturas ocurridas por degradación hidrotérmica entre el año 2001-2002, cuando 400 cabezas femorales fracturaron catastróficamente en un lapso de tiempo muy corto después de su implantación [4,29,31]. El origen del problema ha sido relacionado con una acelerado e inesperada degradación del material, el cual tuvo su inicio en las superficies internas de las cabezas femorales. Dichas fallas se limitaron a dos lotes en particular del productor líder Prozyr®, lo cual fue atribuido a una modificación de la ruta de procesamiento [31].

Una aplicación más reciente de la circona como biomaterial es la fabricación de restauraciones de piezas dentales, concretamente coronas y puentes. En general, los materiales empleados en odontología deben cumplir dos funciones esenciales que son: estética y resistencia mecánica, sin embargo la mayor parte de las cerámicas dentales no satisfacen ambos requisitos [32]. En el caso de la circona, se ha descrito previamente su superioridad en lo referente a sus propiedades mecánicas con respecto a otros cerámicos. En cuanto al aspecto estético, el material puede ser teñido por dopado de modo que iguale su color con el de los dientes naturales. Otra aplicación que ha comenzado a explorarse en esta área es la fabricación de implantes dentales, donde tanto el cuerpo del aditamento (tornillo) que se implanta en el hueso mandibular o maxilar (hueso alveolar), el sistema de soporte de la prótesis (pilar) y la corona se fabrican con Y-TZP. En la actualidad este aditamento es fabricado de titanio y/o sus aleaciones (Ti-6Al-4V) debido a su biocompatibilidad, no obstante su color lo hace poco estético; ya sea por evidenciarse a través de la encía o por quedar expuesto cuando existe una retracción gingival. Sin embargo muchos aspectos del comportamiento de la circona aun se desconocen, especialmente en este tipo de aplicaciones. Tal como ha sido remarcado por Chevalier et. al. “el uso de la circona para implantes dentales es bastante reciente y aun está en desarrollo” [31,33].

6. DEGRADACIÓN HIDROTÉRMICA DE LA CIRCONA

Como se comentó anteriormente, el mecanismo responsable de la alta resistencia a la fractura de la circona es la transformación de fase t-m, inducida por la tensión alrededor de la punta de una fisura durante su propagación. Sin embargo, esta transformación de fase se ha convertido en su talón de Aquiles, ya que la fase tetragonal puede transformar espontáneamente a fase monoclinica en la superficie del material bajo ciertas circunstancias, lo cual lleva a la caída drástica de sus propiedades mecánicas a largo plazo. Este fenómeno es conocido generalmente como degradación hidrotérmica, degradación a baja temperatura (LTD por sus siglas en inglés) [31] o envejecimiento. En este trabajo utilizaremos el término degradación hidrotérmica para referirnos a este fenómeno, puesto que la esencia del fenómeno es la espontánea transformación de fase que ocurre en medios acuosos y que es activada térmicamente, de aquí su denominación de “hidrotérmica” [2,3]. La palabra degradación se

utiliza para poner de manifiesto que esta transformación reduce las propiedades mecánicas del material [9], lo cual influye en su desempeño, por ejemplo, en su comportamiento al desgaste o en la resistencia a flexión [4].

La degradación hidrotérmica fue descrita por primera vez por Kobayashi et. al. [34], a temperaturas cercanas a 250°C en aire y sus principales características fueron resumidas por Yoshimura [35] como sigue: (1) la degradación ocurre más rápidamente en un rango de temperatura crítico entre 200-300 °C y es dependiente del tiempo; (2) es causada por la transformación t-m acompañada de microagrietamiento; (3) la transformación progresa desde la superficie hacia el interior del material; (4) el agua o vapor de agua aumenta la transformación; (5) la disminución del tamaño de grano y el incremento del contenido de estabilizante retardan la transformación; (6) el efecto a largo plazo de la degradación es la reducción de la resistencia mecánica.

Este fenómeno ha sido ampliamente documentado en la literatura [36-40] y ha despertado un gran interés en los últimos años, como consecuencia del gran número de fracturas de cabezas femorales de circona reportadas durante 2001 y 2002 [31].

6.1 Mecanismo de degradación (efecto del agua en la desestabilización de la fase t)

Desde el descubrimiento del fenómeno de degradación hidrotérmica, se han propuestos números mecanismo para explicar las observaciones experimentales que lo caracterizan, entre los que podemos mencionar: el mecanismo de corrosión y la transformación por desestabilización o formación de $Y(OH)_3$. Para una estudio más exhaustivo de lo modelos, el lector puede dirigirse a la revisión de Lawson [3] o a las referencias específicas para cada caso.

El mecanismo aceptado en la actualidad es el de aniquilación de vacancias por la difusión de especies derivadas del agua, debido a que los modelos anteriormente mencionados presentan problemas para explicar todas las observaciones experimentales. Una primera aproximación a este mecanismo fue propuesto por Kuroda et. al. [41], quienes sugirieron que los aniones de oxígeno formados en la superficie son responsables del ataque químico, promoviendo una reacción que reduce los iones Zr^{4+} con la consecuente aniquilación de vacancias. Posteriormente, Guo [42] propuso un mecanismo que se basa en la reacción de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie (H_2O_{ad}) con iones oxígeno provenientes, ya sea del aire (O''_{surf}) o de la red cristalina (disponibles al terminar la periodicidad de la red ZrO_2) para producir iones OH ($2(OH)'_{surf}$), de acuerdo con la siguiente reacción:



Ahora, dado que la circona posee una alta densidad de vacancias (V_o''), que depende de la concentración de dopante, la siguiente reacción tiene lugar ya sea por difusión de la vacancia y/o los iones OH .



donde $(OH)_o^*$ es un ion OH en el sitio de un oxígeno en la red ZrO_2 y $S_{o,surf}^x$ es un sitio superficial vacante de oxígeno; esta reacción, por un lado, aniquila vacancias y por otro introduce iones en la estructura cristalina (especialmente en la superficie). Cuando la concentración de vacancias se reduce por debajo de un valor crítico, se produce la transformación t-m (inicialmente en la superficie). Este mecanismo, solo requiere la difusión de vacancias de oxígeno y/o iones OH , cuyas movilidades son suficientemente altas aún a bajas temperaturas [43] y explica el efecto del contenido de dopante y del tamaño de grano en la cinética de degradación.

6.2 Factores que influyen en la degradación

Las principales variables que afectan la cinética de degradación, son por obvias razones, las que influyen en la estabilidad de la fase tetragonal. A continuación se describen las más importantes:

Tamaño y forma de grano: Uno de los principales factores que gobiernan la transformación es el tamaño crítico del grano tetragonal (que dependerá a su vez del contenido de estabilizante) el cual, una vez ha sido superado, producirá la transformación t-m espontáneamente [14]. Esta dependencia del tamaño de grano, está asociada con la energía de superficie y puede entenderse como la competencia entre la energía superficial específica de las fases tetragonal y monoclinica y la energía asociada al cambio de volumen. En un sentido más físico, al reducir el tamaño de partícula se incrementa el área superficial con respecto a su volumen y por tanto la efectividad de la interfase para constreñir el cambio de forma que acompaña a la transformación.

Contenido y distribución de estabilizante: La concentración de óxido estabilizante influye en la velocidad de degradación, debido a la su directa relación con el número de vacancias de oxígeno en la estructura cristalina. De modo que, durante la degradación será necesaria la interacción con un número mayor de iones oxígeno o hidroxilo del agua para lograr la desestabilización de un determinado grano. Además, el incremento tanto en el contenido de dopante, como en la temperatura de sinterización, o el uso de métodos de procesamiento especiales (enfriamiento rápido) pueden estabilizar las fases t` o cúbica, las cuales son no transformables. Por otro lado, la distribución del itrio en el polvo precursor también influye en la degradación, puesto que una distribución heterogénea puede llevar a la formación de zonas pobres en estabilizante que actuarán como puntos de nucleación (menor concentración de vacancias) [44].

Porosidad: La porosidad es también un factor importante, puesto que un material con poros superficiales ofrece a las moléculas de agua una vía de fácil acceso al interior del material, resultando en la degradación tanto de la superficie como del interior si existe porosidad interconectada. Este escenario llevara al material a una rápida decohesión de sus granos y por lo tanto a una disminución de sus propiedades mecánicas.

Tensiones residuales: Schmauder y Schubert [45] encontraron que el estado de tensiones de un grano es el factor dominante que determina su estabilidad. De modo que, tensiones residuales de cizalla y tracción desestabilizan la fase tetragonal mientras que las tensiones de compresión la estabilizan. Los autores encontraron que todos los factores antes mencionados

(tamaño y forma de grano, contenido y distribución de estabilizante, porosidad) produce un cambio en el estado de tensiones de los granos y por ende en su susceptibilidad a la degradación. Los autores llegaron a esta conclusión luego de que una muestra para Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de 2Y-TZP fuese observada antes y después de someterla a un tratamiento de degradación a 250°C por varios periodos de tiempo. Los resultados mostraron que sólo los granos más exteriores de la muestra (y por ende menos constreñidos) fueron resistentes al tratamiento de degradación, mientras que los granos en el interior transformaron completamente. Resultados, de los mismos autores, obtenidos mediante simulación por elementos finitos, determinaron que las tensiones residuales creadas por la anisotropía en expansión térmica disminuyen rápidamente en granos pequeños. De modo que, si se fija una distancia dentro de un grano, las tensiones promedio serán más grandes para un grano de mayor diámetro, lo que explica la existencia de un tamaño crítico de grano. Así mismo, la forma del grano también afecta el estado de tensiones, por ejemplo, un grano esférico tiene una distribución de tensiones más homogénea, al contrario que los granos facetados que tiene esquinas y cantos pronunciados. En estos casos, las esquinas inducirán una concentración de tensiones que actuarán como puntos preferenciales para la nucleación de fase monoclinica. En este mismo trabajo [45], se analizó el efecto del contenido de Y_2O_3 en el estado de tensiones de los granos, encontrando que para un grano de igual tamaño la componente de cizalla de las tensiones generadas por la expansión térmica es mayor en un grano con 2mol% de itria que para uno con 3mol%.

6.3 Cinética de transformación durante la degradación

La cinética de degradación (medida en términos de la cantidad de transformación t-m contra el tiempo), puede ser expresada por la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para procesos de nucleación y crecimiento [46]:

$$V_m = 1 - \exp(-(bt)^n) \quad (5)$$

En esta expresión V_m es la fracción de fase monoclinica (material transformado), t es el tiempo de exposición al agua (degradación), n es una constante (exponente JMA) que depende de la temperatura y del mecanismo que gobierna el proceso de formación de la nueva fase, lo cual está determinado por las características microestructurales del material y puede tomar valores entre 0.5 y 4 [46]. Finalmente, b es un parámetro que depende de la temperatura y que sigue la ley de Arrhenius.

Recordemos que la transformación t-m es de carácter martensítico, la cual se caracteriza por no depender de la temperatura. Por lo que, en principio, parece contradictorio que la circona transforme por un mecanismo de nucleación y crecimiento. Esta aparente paradoja se debe a que, aún cuando la transformación es martensítica, es activada por la difusión de las especies químicas derivadas del agua lo cual es un proceso activado térmicamente. 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 [CGD07] como son los granos más inestables por su bajo contenido en itrio, mayor tamaño de grano o por la existencia de mayores tensiones de tracción o cizalla. El número de núcleos transformados aumentará continuamente con el tiempo de degradación. Al mismo tiempo, las tensiones generadas por la transformación de un grano inducirán la transformación en el grano vecino (crecimiento) siempre y cuando esté “debilitado” por la acción del agua.

El mecanismo a nivel microestructural que explica el proceso de degradación y que es hoy en día ampliamente aceptado es el propuesto por Chevalier et. al. [31, 46]. Sin embargo, este micromecanismo no es estrictamente correcto. Por un lado, la expansión del 4% entre la fase tetragonal y la monoclinica no ocurre de forma instantánea (ver referencia [31]), puesto que la transformación t-m ocurre siguiendo una secuencia de eventos que comienzan con la formación de dos (o más) variantes monoclinicas [16] que tiene una componente de deformación dilatacional ($\Delta V=4\%$) y una de cizalla (16%).

Recientemente Muñoz-Tabares et. al. [47] propusieron un micromecanismo, basado en observaciones por Microscopia Electrónica de Transmisión, que tiene en cuenta las deformaciones generadas durante el proceso (transformación parcial de un grano), las cuales jugar un importante papel que no queda reflejado en el mecanismo propuesto por Chevalier et. al. Este mecanismo se presenta en la figura 4, junto con el perfil en profundidad de la transformación t-m determinado por espectroscopia micro-Raman. En primer lugar, la fase monoclinica se nuclea en la superficie de un grano a consecuencia de la desestabilización por la acción del agua. Esta fase, placas de martensita, se disponen en bandas paralelas (formación de variantes autoacomodadas) para minimizar el cambio de forma de la transformación. A medida que la transformación prosigue, la placa de martensita es detenida en el borde de grano, lo cual genera tensiones locales en el grano contiguo inferior. Estas tensiones inducen el microagrietamiento debido a que la componente de cizalla de la transformación obliga al material a que se mueva lejos de la frontera hacia la parte superior. Al mismo tiempo, el microagrietamiento produce la descohesión de los granos, liberando así el constreñimiento de los mismos. Esta relajación de las tensiones residuales (internas), produce una gran reducción de la energía de la transformación, por lo que estos granos pueden transformar "libremente". Por esta razón, en el perfil de transformación se observa un incremento en la cantidad de fase monoclinica (etapa de propagación) justo en el punto donde se da el microagrietamiento. Finalmente, La transformación total de los granos se dará por la formación de placas martensíticas con un plano de hábito aproximadamente paralelo a la placa inicial del grano superior (propagación autocatalítica). Ambos mecanismos son asistidos por la desestabilización de la fase tetragonal por la presencia de agua.

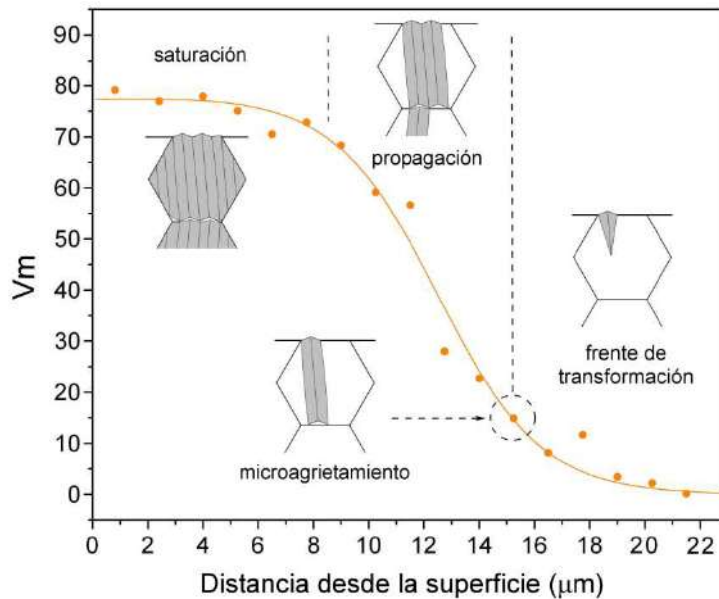


Figura 4. Mecanismo de degradación y su relación con el perfil de transformación.

6.4 Efecto del acabado superficial

Como se comentó anteriormente, en años recientes, se ha despertado un nuevo interés en este material por su uso en la fabricación de restauraciones dentales (coronas, puentes y prótesis) debido a las ventajas estéticas que presenta. En la mayoría de los casos, estas prótesis se fabrican mediante procesos de mecanizado (en húmedo o en seco) del cuerpo presinterizado, el cual, posteriormente será sinterizado completamente para alcanzar las dimensiones o el acabado final. Debido a la compleja forma de la pieza final, que trata de imitar un diente, actualmente se utilizan avanzadas técnicas de conformado como el CAD/CAM (Computer-Aided-Design/Computer-Aided-Manufacturing). Sin embargo, a pesar de los avances en esta área, es muy común que sea necesario el empleo de otras técnicas de desbaste como el fresado manual (utilizando fresas de diamante) para realizar los ajustes finales en la piezas. También es común en estas aplicaciones la realización de tratamientos superficiales como mecanizado ó granallado, con la finalidad de lograr una superficie retentiva (rugosa). Estos tratamientos buscan, por ejemplo, mejorar la adhesión con el esmalte (material vítreo) utilizado para dar acabado (color, brillo) a las coronas y puentes, o en la fabricación de implantes dentales (cuerpo del implante) para maximizar la interdigitación entre el hueso mineralizado y la superficie del implante. Por otro lado, es posible decir que los procesos de mecanizado son análogos (inclusive homólogos) a los procesos de desgaste que puede sufrir una pieza durante su uso.

El efecto de los procesos de mecanizado en el comportamiento a la degradación hidrotérmica de cerámicos de zircona ha sido poco estudiado, relacionandose generalmente los cambios observados (positivos o negativos) a la presencia de tensiones residuales, puesto que son la consecuencia más palpable de dichos procesos. Sin embargo, recientemente Muñoz-Tabares et. al. [48] han mostrado que el mecanizado (desbaste) de zircona produce cambios severos microestructurales que afectan el comportamiento frente a la degradación. Estos cambios

pueden dividirse en tres regiones desde la superficie: 1) zona recristalizada, 2) zona deformada plásticamente y 3) zona de transformación de fase t-m [48]. Los autores encontraron que el material así tratado fue completamente resistente a la degradación del material, lo cual fue explicado en términos de la formación de la delgada capa de nano-granos recristalizados [48].

Mas aún, los autores estudiaron la recuperación de la microestructura deformada mediante un tratamiento de recocido a 1200 °C y encontraron que, a pesar de la microestructura fue recuperada (fases y tamaño de grano), el material siguió siendo la resistencia a la degradación [49]. Esta alta resistencia fue atribuida a la presencia de textura de la fase tetragonal, la cual produce granos con polidominios. La formación de variantes monoclinicas durante la degradación de estos granos requerirá de diferentes correspondencias de red, debido a que cada eje tetragonal esta rotado 90° respecto al dominio contiguo, lo que lleva a un incremento en la energía libre de transformación, asociado a las distorsiones por el cambio de forma.

7. CONCLUSIONES

Actualmente la circona es uno de los materiales cerámicos más importantes a nivel industrial debido a su excelente combinación de propiedades. Este trabajo proporciona información básica sobre el material como son sus características físico-químicas, estructuras cristalinas, transformaciones de fase, así como una revisión de los mecanismos de aumento de tenacidad y de degradación hidrotérmica, los cuales juegan un papel fundamental en el desempeño y fiabilidad del material durante su aplicación.

REFERENCIAS

- [1] Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T. Ceramic steel?. *Nature* 258, 703-704, 1975.
- [2] Yhosimura M. Phase stability of zirconia. *American Ceramic Society Bulletin* 67, 1950-1955, 1988.
- [3] Lawson S. Enviromental Degradation of zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 15, 485-502, 1995.
- [4] Masonis J.L., Bourne R.B., Ries M.D., Mccalden R.W., Salehi A., KelmaN D.C. Zirconia femoral head fractures: A clinical and retrieval analysis. *The Journal of Arthroplasty* 19, 898-905, 2004.
- [5] Green D.J., Hannink R.H., Swain M.V. *Transformation Toughening of Ceramics*. Boca Ratón (FL) CRC Press Inc., 1989.
- [6] Shukla S., SeaL S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. *International materials reviews* 50, 45-64, 2005.
- [7] Mommer N., Lee T., Gardner J.A. Stability of monoclinic and tetragonal zirconia at low oxygen partial pressure. *Journal of Materials Research* 15, 377-381, 2000.
- [8] Lange F.F. Transformation toughening Part 2: Contribution to fracture toughness. *Journal of Materials Science* 17, 235-239, 1982.
- [9] Piconi C., Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 20, 1-25, 1999.

- [10] Tsukuma K., Kubota Y., Tsukidate T. Thermal and mechanical properties of Y_2O_3 stabilized tetragonal zirconia polycrystals. *Advances in ceramics Vol. 12, Science and Technology of zirconia II*. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1984, p. 382-390.
- [11] Becher P.F., Swain M.V. Grain-size dependent transformation behaviour in polycrystalline tetragonal zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 75, 493-502, 1992.
- [12] Ruiz L. Readey M.J. Effect of Heat Treatment on Grain Size, Phase Assemblage, and Mechanical Properties of 3 mol% Y-TZP. *Journal of the American ceramic society* 79 [9], 2331-2340, 1996.
- [13] Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 83 [3], 461-487, 2000.
- [14] Lange F.F. Transformation toughening Part 1: Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations. *Journal of Materials Science* 17, 225-234. 1982.
- [15] Piconi C., Labanti M., Magnani G., Caporale M., Maccauro G., Maglicchetti G. Analysis of a Failed Alumina THR Ball Head. *Biomaterials* 20, 1637-1646, 1999.
- [16] Kelly P., Rose L. The martensitic transformation in ceramics: its role in transformation toughening. *Progress in Materials Science* 47, 463-557, 2002.
- [17] Kriven W.M., Frase W.L., Kennedy S.W. *Science and Technology of zirconia*. American Ceramic Society, Columbus (OH), 1981, p 82.
- [18] Hayakawa H., Adachi K., Oka M. Crystallographi analysis of the monoclinic herringbone structure in arc-melted ZrO_2 2mol% Y_2O_3 alloy. *Acta Metallurgical et Materialia* 38 [9], 1753-1759, 1990.
- [19] Evans A.G., Heuer A.H. Review transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields *Journal of the American Ceramic Society* 63 [5-6], 241-248, 1980.
- [20] Evans A.G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 73 [2], 187-206, 1990.
- [21] Ritchie R.O. Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics, and composites: Role of crack tip shielding. *Materials Science Engineering A* 103, 15-28, 1988.
- [22] McMeekin R.M., Evans A.G. Mechanics of transformation toughening in brittle materials. *Journal of the American ceramic society* 65, 242-246, 1982.
- [23] Marshall D.B. Crack Shielding in Ceria-Partially-Stabilized Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 73 [10], 3119-3121, 1990.
- [24] Jasty M. Clinical review: Particulate debris and failure of total hip replacements. *Journal of Biomaterials Applications* 4, 273-276, 1993.

- [25] Rose R.M., NusbauM H.J., Schneider H., Rles M., PauL I., Crugnola A., Simon S.R., Radin E.L. On the true wear rate of ultra-high-molecular-weight polyethylene in the total hip prosthesis. *Journal of Bone Joint Surgery* 62A, 537–549, 1980.
- [26] Semlitsch M., Lehmann M., WebeR H., Doerre E., Willert H. New prospect for a prolonged functional life-span of artificial hip joint by using the material combination Polyethylene - Aluminium oxide ceramic - Metal. *Journal of Biomedical Materials Research* 11, 537-552, 1977.
- [27] Zichner L. P. Willert H.G. Comparison of alumina-polyethylene and metal-polyethylene in clinical trials: Alumina ceramic arthroplasty. *Clinical orthopaedics and related research* 292, 86-94, 1992.
- [28] Clarke I.C. Role of ceramic Implants. *Clinical Orthopaedics and Related Research* 282, 19-30, 1992.
- [29] Clarke I.C., Green D.D., Pezzotti G., Donaldson D. 20 years experience of zirconia total hip replacements. *Ceramic Orthopaedics Book* 79, 67-78, 2005.
- [30] Piconi C., Maccauro G., Muratori F., Branch E. Alumina and circonia ceramics in joint replacements. *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics* 1, 19-32, 2003.
- [31] Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial?. *Biomaterials* 27, 535–543, 2006.
- [32] Cales B. Colored zirconia ceramics for dental applications. *Proceedings of the 11th International Symposium on Ceramics in Medicine*, World Scientific Publishing Co., New York, NY USA, 1998.
- [33] Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. The Tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society* 92 [9], 1901–1920, 2009.
- [34] Kobayashi K., Kuwajima H., Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO_2 - Y_2O_3 solid electrolyte after ageing. *Solid State Ion* 3 [3], 489-493, 1980.
- [35] Sato T., Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO_2 polycrystals by annealing in water. *Journal of the American Ceramic Society* 68[6], 356-359, 1985.
- [36] Watanabe M., Iio S. Fukuura I. Ageing behaviour of Y-TZP. *Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1984, p. 391-398.
- [37] Schubert H. Investigations on the stability of yttria stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP). *Zirconia Ceramics* 7, Uchida Rokokuho, Tokyo, Japan, 1986, p. 65-8 1.
- [38] Lange F.F., Dunlop G.L. Davis B.L. Degradation during ageing of transformation-toughened ZrO_2 - Y_2O_3 materials at 250°C. *Journal of the American Ceramic Society* 69 [3], 237-240, 1986.
- [39] Yhosimura M., Noma T., Kawabata K., Somiya S. Role of H_2O on the degradation process of Y-TZP. *Journal Materials Science Letters* 6 [4], 465-467, 1987.
- [40] Chevalier J., Cales B., Drouin J. M. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 82 [8], 2150–2154, 1999.

- [41] Kuroda K., Saka H., Iio S., Watanabe M., Imura T. Tetragonal to monoclinic transformation in ZrO_2 - Y_2O_3 ceramics. En Proceedings of the 5th Conference on Martensitic Transformations. The Japan Institute of Metals, 1986, pp. 1161-6.
- [42] Guo X. On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapour. *Journal of Physics-Chemical Solids* 60, 539-546, 1999.
- [43] Kreuer K.D. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics* 125[1-4], 285-302, 1999.
- [44] Chevalier J., Deville S., Munch E., Jullian R., Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials* 25, 5539-5545, 2004.
- [45] Schmauder S., Schubert, H. Significance of internal stresses for the martensitic transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals during degradation. *Journal of the American Ceramic Society* 69 [7], 534-540, 1986.
- [46] Gremillard L., Chevalier J., Epicier T., Deville S., Fantozzi G. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics. *Journal of European Ceramic Society* 24 [13], 3483-3489, 2004.
- [47] Muñoz-Tabares J.A., Jiménez-Piqué E., Anglada M. Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia. *Acta Materialia* 59[2], 473-484, 2011.
- [48] Muñoz-Tabares J.A., Jiménez-Piqué E., Reyes-Gasga J., Anglada M. Microstructural changes in ground 3Y-TZP and their effect in mechanical properties. *Acta Materialia* 59[17], 6670-6683, 2011.
- [49] Muñoz-Tabares J.A., Anglada M. Hydrothermal degradation of ground 3Y-TZP. *Journal of the European Ceramic Society* 32[2], 325-333, 2012.