

# Efecto de la nitruración en la degradación hidrotérmica de circona tetragonal policristalina estabilizada con $Y_2O_3$

A. FEDER, L. LLANES Y M. ANGLADA

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, UPC, ETSEIB, 08028 Barcelona

Se ha estudiado el efecto de la nitruración a 1650 °C durante 2 horas en la degradación hidrotérmica de una cerámica policristalina (Y-TZP) estabilizada con 2.5% molar de itria. Se ha observado que la microestructura superficial de la cerámica nitrurada es resistente a la transformación de fase  $t \rightarrow m$  en presencia de agua a 100 °C durante el período de tiempo investigado (850 horas), mientras que el material de partida se transforma en la superficie, pero no sufre ninguna reducción significativa en la resistencia. Sin embargo, en las muestras nitruradas se observa una disminución de la resistencia a flexión biaxial con el tiempo de ataque hidrotérmico, la cual se atribuye a la presencia de una cantidad importante de fase monoclinica en el interior de la muestra. Es decir, los granos situados en esta zona son más transformables en las probetas nitruradas, sin que el agua desempeñe aparentemente ningún papel en la degradación de la resistencia de estas muestras. El comportamiento observado frente a la degradación hidrotérmica en las condiciones estudiadas se atribuye al cambio en la estructura cristalina de la capa superficial y a la transformabilidad de la fase tetragonal a fase monoclinica en el interior de las muestras.

*Palabras clave:* Y-TZP, nitruración, transformación de fase, degradación hidrotérmica

## Effect of nitridation on hydrothermal aging of Y-TZP

The effect of nitridation at 1650 °C during 2 hours on hydrothermal aging of Y-TZP stabilized with 2.5 % moles of yttria has been studied. It has been shown that the superficial layer of nitrided samples was resistant to  $t \rightarrow m$  phase transformation in water at 100 °C during the investigated time period (850 hours). Conversely, the non-nitrided material transformed at the surface but no significant reduction in biaxial strength was observed. However, the biaxial strength of nitrided samples diminishes with hydrothermal aging time, which is thought to be due to the presence of an important amount of monoclinic phase inside the sample which is due to the high transformability of tetragonal grains. It appears that water does not play any important role in degradation of nitrided samples. The observations has been associated to changes in crystalline structure of a surface layer and to the high transformability of the tetragonal phase to monoclinic one inside the nitrided samples.

*Keywords:* Y-TZP, nitridation, phase transformation, hydrothermal aging.

## 1. INTRODUCCION

Las cerámicas con base circona presentan unos valores relativamente elevados de tenacidad de fractura (4-10 MPam<sup>1/2</sup>) y de resistencia mecánica (>1 GPa), lo cual hace posible su utilización en aplicaciones estructurales. Sin embargo, un factor que limita sus aplicaciones es la fácil activación de la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica ( $t \rightarrow m$ ) cuando se ponen en contacto con agua u otros agentes químicos (por ejemplo, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) durante largos períodos de tiempo. La transformación  $t \rightarrow m$  es autocatalítica y se inicia en la superficie del material avanzando lentamente hacia el interior; después de largos intervalos de tiempo aparecen micro- y microfisuras que disminuyen drásticamente la resistencia a flexión (1).

La facilidad con que esta transformación  $t \rightarrow m$  es activada por la humedad, en la circona tetragonal policristalina estabilizada con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y-TZP), depende de distintos factores entre los cuales cabe destacar la fuerte influencia del estabilizante, el tamaño de grano de la fase tetragonal, la temperatura y la presión del vapor de agua (1-3). Se conoce que la transformación  $t \rightarrow m$  se activa con mayor facilidad al disminuir la fracción relativa de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y al aumentar el tamaño de grano de la fase tetragonal (2). También se ha demostrado experimentalmente que, en ausencia de tensiones externas, el rango de temperaturas en el cual esta transformación de fase es activada por la humedad está compren-

dido entre una temperatura ligeramente superior a la ambiente y 400 °C, y que su intensidad es máxima entre 200 y 300 °C (3).

En principio, es posible evitar la transformación  $t \rightarrow m$  cambiando la microestructura de la superficie por otra que sea estable frente al agua. Uno de los métodos de modificación superficial que han sido sugeridos es el de nitruración superficial de la Y-TZP a alta temperatura (1500-1700 °C) en presencia de nitrógeno gas y en contacto con ZrN (4). La finalidad perseguida con este tratamiento es provocar la sustitución de los iones O<sup>2-</sup> por iones N<sup>3-</sup>, de manera que para mantener la neutralidad de carga en la celda de ZrO<sub>2</sub> se forman vacantes de oxígeno. En realidad, la creación de vacantes de oxígeno es el factor principal para la estabilización de la fase cúbica (5).

En un trabajo previo (6) se ha encontrado que un tratamiento térmico en aire a 1650 °C aumenta la tenacidad de Y-TZP, sin apenas disminuir la resistencia, mientras que si el material se nitrura a esta temperatura se induce una capa superficial con una microestructura distinta a la tetragonal (7). Con el objetivo de determinar su comportamiento frente al ataque hidrotérmico a temperaturas moderadas, en este trabajo, se analiza el efecto que la nitruración superficial de Y-TZP, estabilizada con 2.5% molar Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ejerce sobre la resistencia a la degradación en contacto con agua hirviendo a 100 °C.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material de partida utilizado fue Y-TZP estabilizada con 2.5 % molar  $Y_2O_3$ . Su microestructura está formada por granos de fase tetragonal con un tamaño promedio de 0.3  $\mu m$ . Las muestras tienen forma de barras cilíndricas de 8 mm de diámetro y 63 mm de longitud. Las probetas utilizadas en los experimentos de degradación hidrotérmica fueron discos de 8 mm de diámetro y ~1.5 mm de espesor, mecanizados a partir de las barras cilíndricas. Su superficie fue pulida consecutivamente con pasta de diamante de 30 y 6  $\mu m$  de tamaño de partícula. La nitruración se realizó cubriendo las probetas (barras y discos) con polvo fino de ZrN y realizando un tratamiento térmico a 1650 °C, durante 2 horas, utilizando un horno tubular dentro del cual circula continuamente nitrógeno gas con un caudal de ~ 4 l/min. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 20 °C/min.

Después de la nitruración, los discos se sumergieron en un baño de agua destilada, a 100 °C, durante intervalos de tiempo comprendidos entre 140 y 850 horas. Con el fin de comparar los resultados con el material no nitrurado, también se utilizaron discos de Y-TZP en el estado inicial previo a la nitruración.

La observación de la microestructura en la superficie se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), y la zona adyacente a la superficie de los discos se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). Con este fin, se prepararon láminas delgadas de la zona superficial de los discos nitrurados siguiendo el procedimiento estándar de preparación de muestras de MET. La presencia de fase m-ZrO<sub>2</sub> en las muestras obtenidas se estudió mediante espectroscopia Raman utilizando un láser con una longitud de onda de 632.8 nm. La zona de análisis del haz incidente es circular con un diámetro de ~10  $\mu m$ . La proporción de fase m-ZrO<sub>2</sub> se calculó aplicando una ecuación calibrada para Y-TZP a partir de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (8).

A efectos comparativos, se estimó la tenacidad de fractura ( $K_{IC}$ ) mediante la medida de las longitudes de las fisuras formadas por indentación tipo Vickers (9) aplicando una carga de 298 N sobre la superficie de los discos. La microdureza superficial ( $H_v$ ) de los materiales ensayados se evaluó aplicando una carga de 2.94 N.

La resistencia mecánica  $\sigma_{max}$  se determinó mediante flexión biaxial, utilizando el ensayo denominado bola sobre tres bolas ("ball-on-three balls"), en el cual los discos a ensayar se soportan sobre tres bolas y la carga se aplica en el centro de la superficie opuesta por medio de otra bola. El soporte inferior está formado por tres bolas de WC de 1 mm de radio posicionadas a 120 ° formando un círculo de 3 mm de radio. La carga se aplicó a una velocidad de 200 N/s hasta la rotura. La tensión máxima ocurre en el centro de la cara del disco y se calculó por medio de una relación propuesta recientemente por Börger *et al.* a partir de un estudio por elementos finitos (10).

## 3. RESULTADOS

El efecto de los tratamientos térmicos de nitruración en barras cilíndricas de 8 mm de diámetro es la aparición de una capa superficial de ~1200  $\mu m$  de espesor (figura 1), la cual se distingue del resto del material por la presencia de un gradiente de tamaño de grano (4,7). Esta capa nitrurada se podría dividir en dos zonas principales: (i) la zona I, que es la zona más exterior, mide ~340  $\mu m$  de espesor y se caracteriza por una distribución homogénea de grano cuyo tamaño promedio es de ~23  $\mu m$ ; (ii) la zona II de ~860  $\mu m$  de espesor, presenta un gradiente de tamaño de grano (de 4 hasta 1,1  $\mu m$ ) que disminuye con la profundidad hasta alcanzar un tamaño más homogéneo de alrededor ~1.1  $\mu m$ .

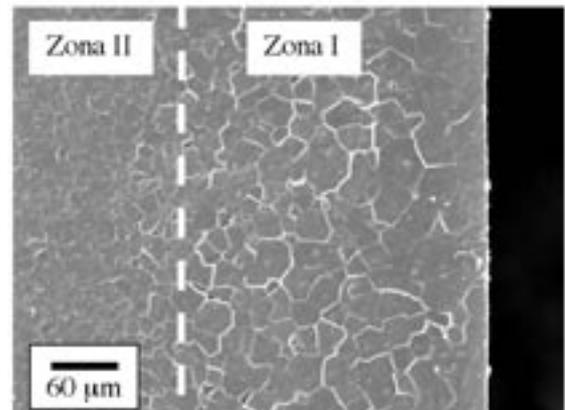


Figura 1. Microestructura en una sección transversal de una barra de Y-TZP después de la nitruración a 1650 °C durante 2 horas.

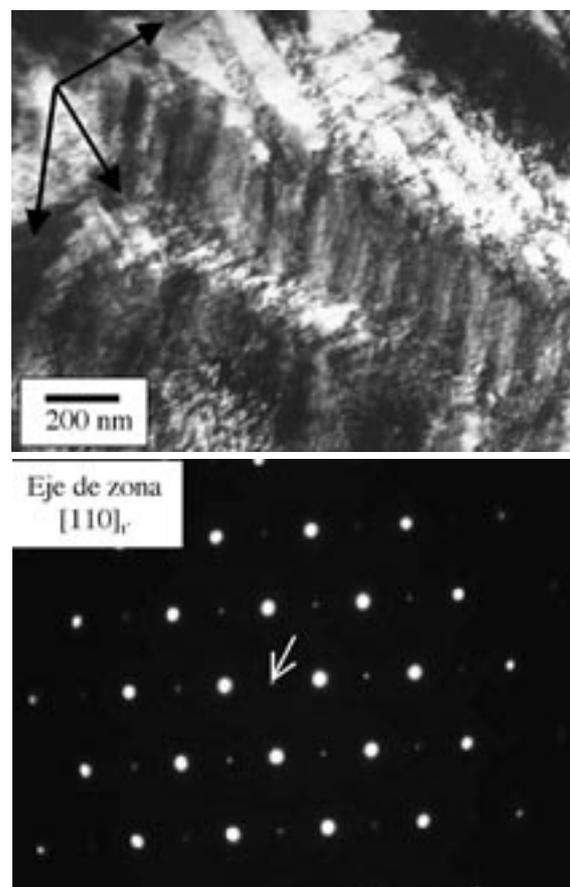


Figura 2. Microestructura de MET de la zona superficial del material nitrurado indicando la presencia de dominios  $t'$ -ZrO<sub>2</sub> (a) y difracción de electrones mostrando las reflexiones (112) prohibidas en la fase cúbica fcc.

Mediante análisis de espectroscopia Raman no se detectó fase monoclinica a través de esta capa nitrurada ni tampoco en el interior de las barras. Los análisis por MET de la zona I del material nitrurado durante dos horas revelan una microestructura de dominios (figura 2). Los dominios son configuraciones equivalentes con la misma estructura pero con orientaciones distintas. Este tipo de microestructura es característica a la fase tetragonal no-transformable  $t'$  de la circonita. Esta fase se ha estudiado detalladamente en trabajos previos (11,12) mediante MET y se ha establecido que los dominios pueden estar orientados en tres direcciones distintas. Además los dominios de fase  $t'$  se identifican por la presencia de las reflexiones (112), que son prohibidas para las estructuras de tipo fluorita (11,12) (figura 2 b).

La zona II de la capa nitrurada está constituida por granos de simetría c y t tal como se ha demostrado experimentalmente en un trabajo reciente (7). En este trabajo se ha estudiado la estabilidad de la capa nitrurada en barras cilíndricas mediante la exposición a 600 y 800 °C en aire de discos cortados a partir de las barras y se ha observado que la fase tetragonal es muy inestable a estas temperaturas transformando a simetría monoclinica. Mediante análisis realizados por espectroscopia Raman a distintas profundidades se ha observado un aumento progresivo de la fracción de fase monoclinica desde una profundidad de 340 μm (final de la zona I) hasta ~550 μm, seguido de una disminución hasta alcanzar valores mínimas cerca de la intercara con la zona III. Esto se debe a que a medida que se avanza hacia el eje de la barra, la proporción de fase c (la cual no es transformable a simetría monoclinica) disminuye y al mismo tiempo se reduce el tamaño de los granos t. Esto se asocia a la disminución del contenido de nitrógeno con la profundidad según Chung y col. (4).

En la figura 3 se presenta la variación de la fracción de fase monoclinica, evaluada mediante espectroscopia Raman, sobre la superficie de los discos en función del tiempo de mantenimiento en agua a 100 °C. Se observa claramente que la proporción de fase m en la superficie de Y-TZP aumenta con el tiempo, mientras que en las muestras nitruradas no se formó fase monoclinica en la superficie.

Es importante destacar que debido al pequeño espesor de los discos, en contraste con el mayor diámetro de las barras, la penetración de nitrógeno durante el tratamiento térmico se ha realizado prácticamente en todo el volumen y por tanto la zona III (la no-nitrurada) no existe en este caso. Sin embargo, a efectos del estudio de la degradación hidrotérmica empieza en la zona superficial de los discos y puesto que la resistencia a flexión es muy sensible a los defectos en la zona superficial, la no existencia de la zona III en los discos no se espera que pueda afectar a las principales conclusiones de este trabajo.

En la figura 4 se presenta la variación de la tenacidad de fractura (K<sub>IC</sub>) y de la microdureza superficial (H<sub>v</sub>), con el tiempo de degradación hidrotérmica para las muestras no nitruradas. El aumento de K<sub>IC</sub> observado en la gráfica se relaciona con el aumento de la proporción de fase m en la superficie de las muestras. El incremento de volumen (~4%) asociado a la transformación t→m activada por el agua genera fuerzas de compresión en la superficie dando lugar a un incremento en K<sub>IC</sub>. A partir de 630 horas, no se pudieron medir las fisuras de indentación puesto que la superficie de las muestras nitruradas se desconcha con facilidad al aplicar la punta del penetrador.

Por otra parte, el aumento en la proporción de fase m en la superficie de las muestras no nitruradas lleva consigo una disminución importante de H<sub>v</sub> tal como se observa en la figura 4. Además, la microdureza superficial de las muestras nitruradas no cambia con el tiempo de degradación hidrotérmica manteniéndose constante su valor (~14.5 GPa) después del tiempo máximo de mantenimiento en agua estudiado en este trabajo.

En la figura 5 se presenta la variación de la resistencia mecánica evaluada por flexión biaxial en función del tiempo de degradación. Es interesante observar que a pesar de la presencia de fase m en la superficie, la resistencia mecánica de la Y-TZP no presenta una variación importante con el tiempo de mantenimiento en agua. En contraste con este comportamiento, la resistencia a flexión biaxial de las muestras Y-TZP después de la nitruración disminuye significativamente en comparación con los valores obtenidos antes del tratamiento, a pesar de no detectarse fase monoclinica en la superficie.

Cabe destacar que la transformación t→m debido a la acción del agua avanza en profundidad con el tiempo de degradación de Y-TZP llegando a valores de 7-10 μm después de 600 horas. Esto se ha podido observar con claridad en las superficies de fractura analizadas por MEB ya que en la capa transformada el tipo de rotura es intergranular,

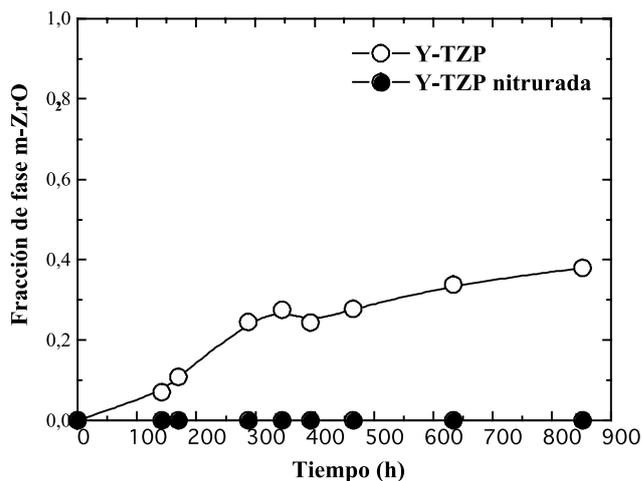


Figura 3. Variación de la fracción de fase m-ZrO<sub>2</sub> detectada mediante espectroscopia Raman en la superficie de las muestras degradadas.

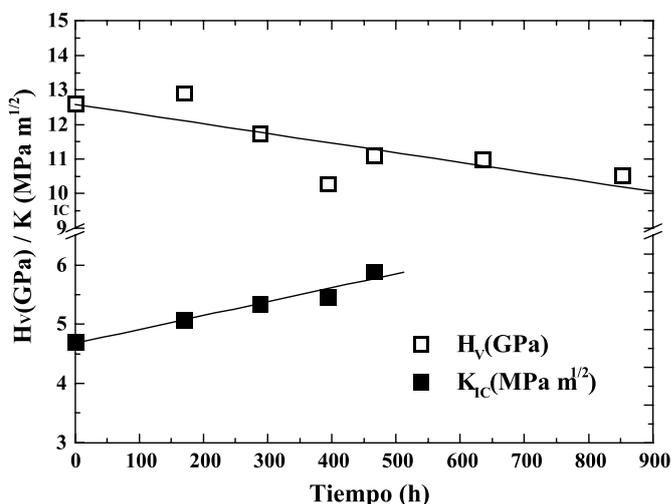


Figura 4. Evolución de K<sub>IC</sub> y H<sub>v</sub> en la superficie de la Y-TZP en función del tiempo de degradación.

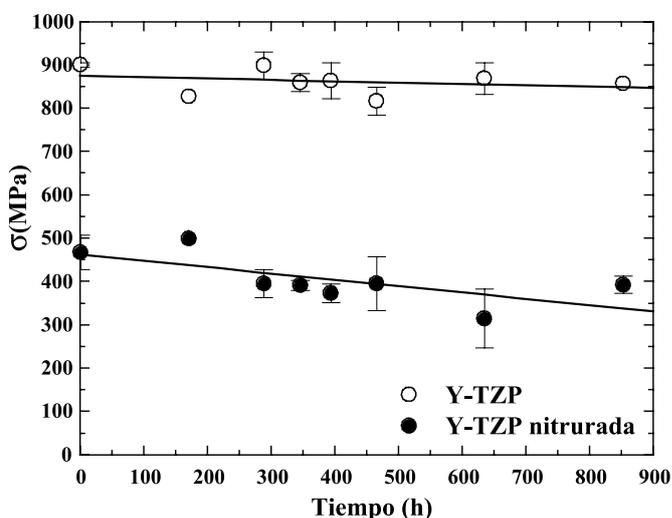


Figura 5. Variación de la resistencia a flexión biaxial con el tiempo de degradación.

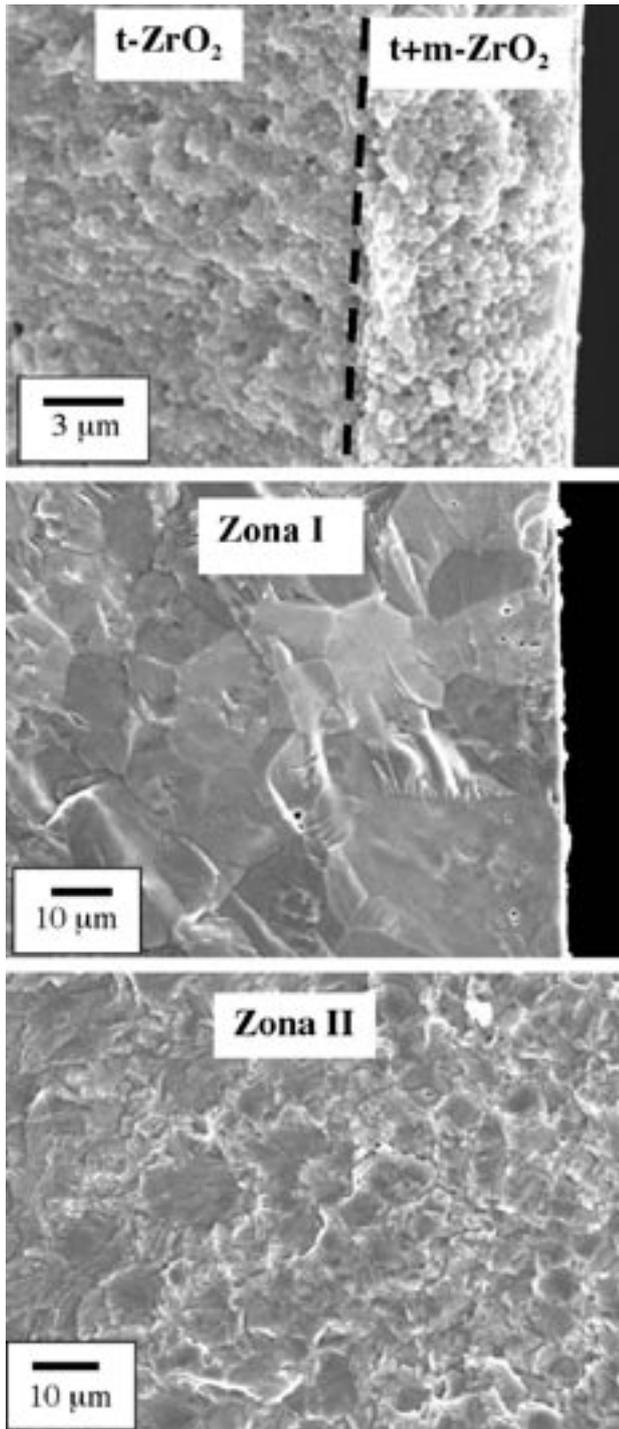


Figura 6. Superficie de fractura de Y-TZP después de 634 horas a 100 °C en agua (a), fractura transgranular en la zona I (b) y en la zona II (c) del material nitrurado.

mientras que en el resto del material la fractura es transgranular (ver figura 6 a). Por otra parte, en el caso del material nitrurado, el carácter de la fractura cambia de acuerdo a la microestructura, y, por tanto, con la profundidad y es independiente del tiempo de degradación hidrotérmica. En la zona más superficial (zona I), la rotura en los granos t'-ZrO<sub>2</sub> es transgranular (figura 6 b). A medida que se avanza hacia el interior, el tipo de fractura cambia, de manera que a una profundidad de ~350 μm (zona II), ésta adopta un modo híbrido transgranular (los granos de simetría cúbica) e intergranular (los granos de simetría tetragonal) (figura 6 c).

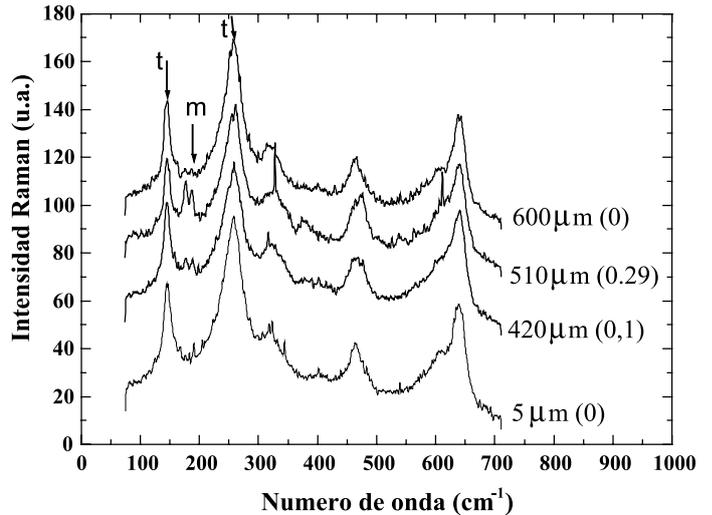


Figura 7. Espectros Raman en la sección transversal a varias distancias de la superficie de un disco nitrurado y degradado durante 634 horas. Los valores de la proporción de fase m-ZrO<sub>2</sub> calculada están entre paréntesis.

Para analizar las posibles transformaciones que han tenido lugar en el interior de la capa nitrurada, se han realizado barridos por espectroscopia Raman en una sección transversal pulida. En la figura 7 se presentan los picos Raman característicos a distintas profundidades y entre paréntesis se indica la fracción de fase monoclinica calculada. Se observa que a una distancia de ~500 μm desde la superficie se detecta aparición de fase monoclinica. Esta profundidad está en la zona II donde existen granos tetragonales de tamaño promedio grande que también se transforman después de ser expuestos a temperaturas de 600 °C en ensayos realizados y descritos en un trabajo anterior (7).

#### 4. ANALISIS

Es conocido que la difusión de nitrógeno en ZrO<sub>2</sub> a altas temperaturas tiene lugar de forma sustitucional, es decir, intercambiando los iones O<sup>2-</sup> por iones N<sup>3-</sup>, lo que provoca un aumento en el número de vacantes de oxígeno, con el fin de neutralizar la carga. El mecanismo de la estabilización de las fases tetragonal y cúbica mediante la introducción de aniones en la celda de ZrO<sub>2</sub> es similar al de la adición de cationes tal como ocurre al añadir itria a la circonita (13). Durante el tratamiento de nitruración, la baja presión parcial de oxígeno determina la eliminación de los iones O<sup>2-</sup> de la red cristalina de ZrO<sub>2</sub>, lo cual se pone también de manifiesto por el color oscuro observado después de la nitruración de las muestras de Y-TZP. El incremento de vacantes de oxígeno constituye el principal mecanismo para estabilizar la fase c. Cheng y Thompson (13) han reportado que la fase cúbica se estabiliza a partir de 1400 °C cuando mezclan polvos de Y-TZP y de ZrN, y se sinterizan en presencia de N<sub>2</sub> gas. En ausencia de nitrógeno, solamente una pequeña fracción de fase cubica es estable a temperatura ambiente para el contenido de itria presente en el material. Sin embargo, en presencia de nitrógeno esta cantidad es mayor, aunque no existen diagramas de fase con los que se pueda predecir, de forma cuantitativa, las fracciones de fase cúbica y tetragonal a temperatura ambiente. En todo caso, la fracción de fase cúbica estable a tempera-

tura ambiente es sin duda menor que a temperatura elevada lo cual se traduce en su descomposición en fase  $t'$  durante el enfriamiento desde la temperatura de nitruración. La observación de los dominios  $t'$  mediante MET da solidez a esta interpretación. El mecanismo que ha sido sugerido es que la fase cúbica sufre una descomposición sin difusión debido a la ordenación de las vacantes de oxígeno, seguida por una acomodación mecánica que lleva a la formación de los dominios (12).

La degradación hidrotérmica ha sido asociada a la activación de la transformación de fase  $t \rightarrow m$  en presencia de agua. Lange y col. propusieron que durante el proceso de degradación hidrotérmica se realiza una disolución de los iones itrio en el agua. Esto fue confirmado por la observación mediante MET de pequeños cristallitos de  $Y(OH)_3$  en la superficie de las muestras envejecidas a 250 °C (14). Este mecanismo fue confirmado más tarde por Watanabe y col. mediante análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (15). Los espectros de fotoelectrones correspondientes a los niveles energéticos  $Y3d$  y  $O1s$  presentan cambios que se asocian a la formación de enlaces  $Y-OH$ , debidos a la reacción con el agua.

A pesar del gran tamaño de grano alcanzado en la superficie (hasta 30  $\mu m$ ), la fase  $t'-ZrO_2$  que es mayoritaria en la superficie de las muestras nitruradas, es muy resistente a la transformación  $t \rightarrow m$ . Esto podría estar asociado al espesor de los dominios tetragonales (16). La Y-TZP convencional, no nitrurada, está formada por granos monodominios cuyo tamaño es  $\sim 10$  veces mayor que el de un dominio  $t'$  en la muestra nitrurada.

En resumen, la incorporación de los iones  $N^{3-}$  en la red de la circonita durante la nitruración a 1650 °C ha conducido a la formación de una capa superficial de circonita  $t'$  no transformable que aumenta considerablemente su resistencia a la degradación hidrotérmica. Por tanto, este método es muy eficaz para prevenir la transformación de fase en la superficie de Y-TZP en presencia de agua.

La disminución de la resistencia mecánica observada durante la degradación hidrotérmica de Y-TZP, prácticamente siempre ha sido asociada a los efectos de la transformación de fase sobre la superficie del material degradado. A menudo, la transformación de fase en la superficie y la disminución de la resistencia mecánica se considera que están ligados de forma indisoluble. Por consiguiente, la detección de fase monoclinica en la superficie ha sido prueba suficiente para considerar que también tiene lugar una disminución en la resistencia a la rotura. En este trabajo se ha determinado como ambos parámetros cambian con el tiempo de mantenimiento a 100 °C, y la conclusión que cabe destacar es que no se observa ninguna disminución significativa de la resistencia mecánica incluso después de cientos de horas a 100 °C, a pesar de formarse una capa de algunas micras de fase monoclinica en la superficie.

Por tanto, parece importante resaltar que, en el rango de condiciones estudiadas, no puede asociarse la presencia de fase monoclinica en la superficie con una disminución en la resistencia. Posiblemente, la reducción drástica observada por otros autores (1-3) en la resistencia mecánica esté relacionada con la producción de capas con fase monoclinica mucho más gruesas y la producción de microfisuras por donde el agua pueda penetrar de forma más rápida hacia el interior del material. En el caso del material no nitrurado estudiado en este trabajo, la fracción de fase monoclinica (máximo 0.4) así como su profundidad (7-10  $\mu m$ ) son demasiado reducidas para provocar la microfisuración del material.

El aumento de tenacidad observado durante la degradación hidrotérmica a 100 °C puede estar asociado a tensiones residuales de compresión inducidas por el cambio de fase  $t \rightarrow m$ . Este efecto es mucho más conocido en el caso de desgaste superficial o bien mediante el empobrecimiento en  $Y_2O_3$  inducido en una pequeña capa superficial

en Y-TZP. Ambos fenómenos activan la transformación  $t \rightarrow m$  y debido a la dilatación que acompaña esta transformación se inducen tensiones residuales de compresión en la superficie. Estas tensiones originan un aumento en la tenacidad aparente, lo cual afecta la medición de la tenacidad de fractura, tal como fue reportado ya hace tiempo por Green y col. (17). Por otra parte, estas tensiones residuales de compresión contrarrestan el efecto negativo del posible aumento en el tamaño de los defectos superficiales inducido por la transformación, de manera que la resistencia se mantiene prácticamente inalterada durante la degradación hidrotérmica. En todo caso, también debe mencionarse que la capa superficial transformada tiene una dureza menor y, consecuentemente, su resistencia al desgaste puede ser inferior a la del material no degradado.

La resistencia a la degradación hidrotérmica de la superficie del material nitrurado es muy superior a la del material de partida. Sin embargo, en este material se observa una disminución importante en la resistencia mecánica con el tiempo a 100 °C, a pesar de no observarse ningún cambio de fase en la superficie. Una explicación a este comportamiento está relacionada con la observación de fase monoclinica en el interior del material. En un trabajo anterior, se ha encontrado que en la zona II, la fase tetragonal es muy transformable debido al gran tamaño de los granos de fase tetragonal (7). Se observó que si se expone el material nitrurado a 600 °C, al aire durante tiempos inferiores a la hora, se forma fase monoclinica que genera fuertes tensiones residuales y disminuye la resistencia. Puesto que el interior de los discos nitrurados sometidos a degradación hidrotérmica no está en contacto con agua, la transformación  $t \rightarrow m$  posiblemente se ha activado por el mismo fenómeno que ocurre a 600 °C, es decir, por pequeños cambios en el perfil de concentración de nitrógeno. En nuestro caso, las tensiones de compresión máximas se encuentran en la zona donde más cantidad de fase  $m$  se ha formado, es decir a una distancia de  $\sim 500 \mu m$  de la superficie (figura 7). Debido a la existencia de estas tensiones internas de compresión en el interior, ahora la zona superficial se situará en estado de tracción lo que lleva a la disminución de  $\sigma_{max}$ . Además los defectos generados por la propia dilatación de la fase tetragonal también tenderán a disminuir la resistencia.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha modificado la microestructura de una capa superficial de Y-TZP mediante nitruración a 1650 °C durante 2 horas. Los materiales iniciales y los nitrurados han sido ensayados para determinar su resistencia a la degradación hidrotérmica. Se concluye que: a) la nitruración aumenta la resistencia a la transformación de fase  $t \rightarrow m$  en presencia de agua a 100 °C, pero disminuye su resistencia biaxial; b) En cambio, el material de partida presenta fase monoclinica en una capa superficial después del tratamiento hidrotérmico y su resistencia a la flexión biaxial no disminuye de forma significativa. Se han propuesto diversas explicaciones a los resultados encontrados basadas en la activación de la transformación  $t \rightarrow m$  y en la estructura cristalina de las muestras nitruradas.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología por el financiamiento del proyecto MAT-99-0781, a la Generalitat de Catalunya por la subvención No. 2001SGR00229, y al CIDEM por la subvención al CIEFMA de la XARXA IT. También se agradece a F.L. Cumbreira, F. Sánchez Bajo y F. Guiberteau por su colaboración en los análisis de DRX.

## BIBLIOGRAFÍA

1. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, <<Changes in crystalline phase and microstructure on the surface of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) by annealing in humid conditions>>, pp.501-508 en *Advances in Ceramics vol. 24: Science and technology of zirconia III*, Ed. S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida, The American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio (EE.UU.) 1988.
2. T. Masaki, <<Mechanical properties of Y-PSZ after aging at low temperature>>, *Int. J. High Technology Ceramics*, [2] 85-98 (1986).
3. M. Watanabe, S. Iio and I. Fukuura, <<Aging behaviour of TZP>>, pp.391-98 en *Advances in Ceramics vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, Ed. by N. Claussen, M. Ruhle, A. Heuer, , American Ceramic Society, Columbus, Ohio (EE.UU.) 1984.
4. T.J. Chung, J.S. Lee, D.H. Kim and H. Song, <<Surface nitridation of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP): Microstructural evolution and kinetics>>, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [11] 3193-99 (1999).
5. N. Claussen, R. Wagner, L. J. Gauckler and G. Petzow, <<Nitride-stabilized cubic zirconia>>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 [7-8] 369-70 (1978).
6. D. Casellas, A. Feder, L. Llanes and M. Anglada, <<Fracture toughness and mechanical strength of Y-TZP/PSZ ceramics>>, *Scripta Mater.*, 45 213-20 (2001).
7. A. Feder, J. Alcalá, L. Llanes and M. Anglada, <<Microstructure, mechanical properties and stability of nitrided Y-TZP>>, *J. Eur. Ceram. Soc* 23 [15] 2955-62 (2002).
8. D.Casellas, F.L.Cumbrera, F. Sánchez-Bajo, W.Forsling, L. Llanes and M. Anglada, <<On the transformation toughening of Y-ZrO<sub>2</sub> ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures>>, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 765-77 (2001).
9. G.R.Anstis, P.Chantikul, B. R. Lawn and D.B. Marshall, <<A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct Crack Measurements>>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [2] 533-8 (1981).
10. A. Borger, P. Supancic and R. Danzer, <<The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc>>, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 1425-1436 (2002).
11. M.S. Yanagisawa, H. Seto and M. Kato, "The morphology and crystallography of cubic-to-tetragonal phase transformations in ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", pp.523-530 en *Advances in Ceramics vol. 24: Science and technology of zirconia III*, Ed. S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida, The American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio (EE.UU.) 1988.
12. T. Sakuma, "Microstructural aspects on the cubic-tetragonal transformation in zirconia", *Key Eng. Mat. Vols. 153-154*, pp. 75-96 (1998).
13. Y.-B. Cheng and D. P. Thompson, "Role of anion vacancies in nitrogen-stabilized zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [3] 683-8 (1993).
14. 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.*, 69 [3] 237-40 (1986).
15. J.F. Li, R. Watanabe, B.P. Zhang, K. Asami, K. Hashimoto, "X-ray photoelectron spectroscopy investigation on the low-temperature degradation of 2 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [12] 3109-12 (1996).
16. J.F. Jue, J. Chen and A. V. Virkar, "Low-temperature aging of t'-zirconia: the role of microstructure on phase stability", *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [8] 1811-20 (1991).
17. D.J. Green and B.R. Maloney, "Influence of surface stress on indentation cracking", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [3] 223-25 (1986).

Recibido: 01.02.03

Aceptado: 30.11.03

