AUMENTO DE LA RESISTENCIA A LA DEGRADACIÓN POR ENVEJECIMIENTO A BAJAS TEMPERATURAS DE Y-TZP MEDIANTE CAPAS SUPERFICIALES NO TRANSFORMABLES

A. Feder, P. Morcillo y M. Anglada

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal.lúrgica
Universitat Politècnica de Catalunya,
ETSEIB, Avda. Diagonal 647, 08028 Barcelona

Resumen. Se ha investigado la resistencia a la degradación por envejecimiento a bajas temperaturas de 2.5Y-TZP así como de los materiales que resultan de modificar su superficie mediante tratamientos térmicos a 1650 ºC, en atmósfera de nitrógeno y en contacto con polvo de ZrN, o de AlN. En ambos casos, se forma una capa superficial, aunque por razones distintas: (i) difusión significativa de los iones de nitrógeno en una capa superficial de 2.5Y-TZP en el tratamiento con ZrN y (ii) reacción entre la superficie de 2.5Y-TZP y el polvo de AlN en el segundo tratamiento térmico. La resistencia biaxial de 2.5Y-TZP tratada con ZrN disminuye mientras que en los materiales tratados con AlN se mantiene constante. En ambos casos, la tenacidad de fractura aumenta, ya que ésta es controlada por la alta transformabilidad del mayor tamaño del grano tetragonal que se induce en el interior. Por el contrario, las capas superficiales que se forman poseen una alta resistencia a la transformación de fase t-m a 250 ºC en aire, lo cual convierte al material de partida en inerte frente a la propagación lenta de fisuras así como a la degradación por envejecimiento a bajas temperaturas.

Abstract. It has been investigated the resistance to low temperature ageing of 2.5Y-TZP, as well as of the this material after surface modification by heat treatments at 1650 ºC in a nitrogen atmosphere and in contact with ZrN, or AlN powder. From both treatments a surface layer results, although by different mechanisms: (i) significant diffusion of nitrogen ions in a surface layer of 2.5Y-TZP in the heat treatment with ZrN powder, and (ii) a reaction between 2.5Y-TZP with AlN powder in the second heat treatment. The biaxial strength of 2.5Y-TZP heat treated with ZrN powder diminishes, meanwhile it keeps constant for the heat treatment in contact with AlN powder. In both cases, the fracture toughness increases because it is controlled by the high transformability of the coarser tetragonal grain size that it is induced in the bulk. By contrast, the surface layers that are formed have a large resistance to t-m transformation during ageing at 250 ºC in air. Then the final result is a material that is inert to environmental subcritical crack growth and to degradation by ageing at low temperatures.

1.INTRODUCCION

Las cerámicas de base circona tienen valores de tenacidad de fractura (4-15 MPa $m^{1/2}$) y resistencia mecánica (500-1000 MPa) elevadas y por esta razón se utilizan en aplicaciones estructurales. Estas características mecánicas están relacionadas principalmente con el tipo y la cantidad de estabilizante añadido (Y_2O_3, MgO, CeO_2 etc.) para retener la fase tetragonal (t-ZrO_2) y/o cúbica (c-ZrO_2) a temperatura ambiente [ver ref. 1].

La transformación de fase t-m puede ser activada por una tensión externa o bien por la acción de la humedad ambiental sobre la superficie del material, y produce un aumento de volumen de ~4%. Si esta dilatación ocurre delante de una fisura induce un apantallamiento progresivo de la misma a medida que la grieta se extiende aumentando así la tenacidad de fractura (K_{IC}). Por tanto, la transformabilidad de la fase tetragonal de la circona es fundamental para obtener propiedades mecánicas atractivas.

Uno de los principales obstáculos para la utilización de Y-TZP (circona tetragonal estabilizada con itria) en determinadas aplicaciones es que sus propiedades mecánicas se degradan severamente cuando es expuesta a temperaturas entre 60 y 400 ºC durante largos intervalos de tiempo [2-5]. Este fenómeno solamente ocurre en presencia de agua o vapor de agua, y va acompañado de la activación de la transformación t-m en la superficie. Como consecuencia, se forman micro- y macrofisuras que se propagan y, con el tiempo, avanzan hacía el interior del material disminuyendo drásticamente la resistencia [2,3].

Se han propuesto diferentes mecanismos para explicar el efecto del vapor de agua sobre la transformación t-m, pero hasta el presente ninguna de ellas parece capaz de explicar todas las observaciones [4,5]. También se han desarrollado diferentes estrategias para retardar o evitar la degradación de Y-TZP durante el envejecimiento a bajas temperaturas [6,7].

En este trabajo, se ha estudiado la viabilidad de producir una capa superficial resistente a la transformación de fase t-m mediante dos tipos de

tratamiento superficial de Y-TZP a alta temperatura: (i) mediante nitruración y (ii) mediante la formación de una capa muy fina de alúmina.

Es bien conocido que la adición de nitruros metálicos al óxido de zirconio conduce a la estabilización de la fase c-ZrO_2 [8]. El mecanismo en que se basa la primera estrategia consiste en que a altas temperaturas (>1400 ºC) los iones de nitrógeno (N^{2-}) sustituyen los iones de oxígeno (O^{3-}) formando vacantes de oxígeno para neutralizar la carga eléctrica en la celda de ZrO_2 [8,9]. La formación de vacantes de oxígeno es la razón que explica la estabilización de la fase c-ZrO_2 durante el proceso de nitruración, lo cual ha sido demostrado recientemente por Chung *y col*.[6].

Respecto a la segunda estrategia, Lio *y col*. [7] han demostrado que no se produce transformación cuando la Y-TZP es recubierta por una capa delgada de alumina mediante CVD.

En este trabajo se analizan las propiedades mecánicas de Y-TZP con la superficie modificada mediante nitruración y mediante la formación de una capa por medio de una reacción con polvo de AlN a alta temperatura.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización de los tratamientos térmicos se han utilizado discos de ~1 mm de espesor y 4 mm de radio que fueron mecanizados a partir de barras cilíndricas de 2.5Y-TZP (circona tetragonal estabilizada con 2.5 % molar de Y_2O_3). La microestructura es monofásica tetragonal y el tamaño promedio del grano es de ~0.3 μm. Los discos fueron pulidos con pasta de diamante de 30 y 6 μm. Después, se trataron térmicamente a 1650 ºC durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno gas en contacto con polvo fino de ZrN, o bien, de AlN. El calentamiento y el enfriamiento se realizaron mediante rampas de 20 ºC/min. Los materiales resultantes se denominarán de acuerdo al tiempo de tratamiento térmico y al nitruro utilizado: 2HZ (para los discos tratados con ZrN) y 2HA (para los discos tratados con AlN). También se realizaron tratamientos térmicos a 1650 ºC durante 2 horas en aire (material denominado 2H) con el objetivo de comparar con las muestras obtenidas con los tratamientos anteriores. La microestructura se analizó mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). La transformabilidad de la fase tetragonal así como la proporción de fase monoclínica en las superficies de fractura se estudió mediante espectroscopia Raman.

Para evaluar de forma cualitativa la tenacidad de fractura (K_{IC}) se ha utilizado el método de indentación aplicando una carga de 294 N. En un trabajo anterior se ha observado que las fisuras generadas por indentación no están interconectadas por debajo de la huella, por tanto, son de tipo Palmqvist [10]. Por esta razón, la expresión utilizada para calcular K_{IC} es la propuesta por Niihara *y col*. [11] y calibrada posteriormente para Y-TZP tratada a altas temperaturas [10]:

$$K_{IC} = A\left(\frac{E}{H_V}\right)^{2/5}\frac{P}{d\sqrt{l}} \qquad (1)$$

donde A=0.0076 es una constante de calibración, E es el módulo de Young, H_V la dureza Vickers, P la carga de indentación, d la semi-diagonal de la huella de indentación y l la longitud de fisura.

La resistencia de los discos, σ_{max}, se evaluó utilizando el método de flexión biaxial denominado "ball-on-three-balls". En este método, 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. Las tres primeras, que forman el soporte inferior, son posicionadas a 120 º formando sus centros un círculo de 3 mm de radio. Las bolas utilizadas son de WC y su radio es de 1 mm. La resistencia biaxial se calculó aplicando una ecuación calibrada por Börger *y col*. utilizando el método de elementos finitos [12]:

$$\sigma_{max} = f\frac{P}{t^2} \qquad (2)$$

donde P es la carga de rotura, t es el espesor de la muestra y f es un factor que depende del coeficiente de Poisson (ν), del radio de la muestra (R) y del radio del soporte (R_a) [12].

Los ensayos de rotura se realizaron en modo de control de carga con dos velocidades distintas (200 y 10 N/s) con el objetivo de analizar la sensibilidad de los materiales a la propagación lenta de fisuras en presencia de humedad.

Para analizar la resistencia a la degradación ambiental de las muestras se realizaron envejecimientos a 250 ºC en aire durante intervalos de tiempo comprendidos entre 160 y 770 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microestructura

En la Fig. 1 se muestra la microestructura de la sección transversal de las muestras tratadas con ZrN (a) y con AlN (b). En los dos casos, los materiales están recubiertos por una capa superficial de características distintas según el tratamiento realizado (ver tabla 1). En 2HZ la capa que resulta es relativamente gruesa y se caracteriza por la presencia

de un gradiente de tamaño de grano. En cambio, el material 2HA tiene una capa delgada, distribuida de manera homogénea en la superficie. Cabe destacar que en este caso no se observa ningún gradiente de tamaño de grano. En la Fig. 2 se muestran los difractogramas de rayos X de la superficie de las muestras tratadas así como de la superficie de la 2.5Y-TZP inicial. El tratamiento con polvo de ZrN conduce a la aparición de la fase t'-ZrO2 en la superficie.

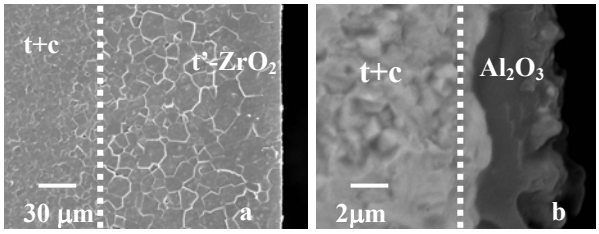


Fig. 1. Microestructuras de la sección transversal de muestras tratadas a 1650 ºC durante 2 horas con ZrN (a) y con AlN (b)

Tabla 1. Características microestructurales de los materiales estudiados.

Material	Espesor capa (μm)	D_g (μm) superficie	D_g (μm) Interior
2.5Y-TZP	---	0.3±0.1	0.3±0.1
2H	---	1.8±0.1 t-ZrO_2 4.4±0.1 c-ZrO_2	1.8±0.1 t-ZrO_2 4.4±0.1 c-ZrO_2
2HZ	~1200	25±3	1.8±0.3 t-ZrO_2 4.2±0.1 c-ZrO_2
2HA	~3.9±0.4	16±4	1.8±0.3 t-ZrO_2 4.8±0.1 c-ZrO_2

Los análisis por MET de la capa superficial de 2HZ ponen de relieve la existencia de láminas finas en los granos de gran tamaño (Fig. 3a). Estas láminas forman una microestructura de dominios característica de la fase tetragonal no-transformable (t') de la circona. Esto se revela por la presencia de las reflexiones {112} que están prohibidas para la fase cúbica fcc (Fig. 3b) [14]. La aparición de la fase t'-ZrO_2 puede explicarse por el aumento del número de vacantes en la celda de c-ZrO_2 [9]. Durante el tratamiento térmico, los iones de nitrógeno (N^{3-}) sustituyen los iones de oxígeno (O^{2-}) creando vacantes de oxígeno para obtener la neutralidad de la carga en la estructura [8]. En la etapa de enfriamiento, la fase c-ZrO_2 estabilizada por el nitrógeno a 1650 ºC sufre una transformación sin difusión a t'-ZrO_2 que tiene como resultado la aparición de los dominios t'-ZrO_2.

En el interior del material, la concentración de nitrógeno disminuye, y, por tanto, disminuye la proporción de fase t'-ZrO_2. A partir de una profundidad de 350 μm la microestructura está constituida solamente por las fases t-ZrO_2 y c-ZrO_2. La transformabilidad de la capa nitrurada varia según el tamaño de grano tetragonal y con la cantidad de nitrógeno incorporada [13].

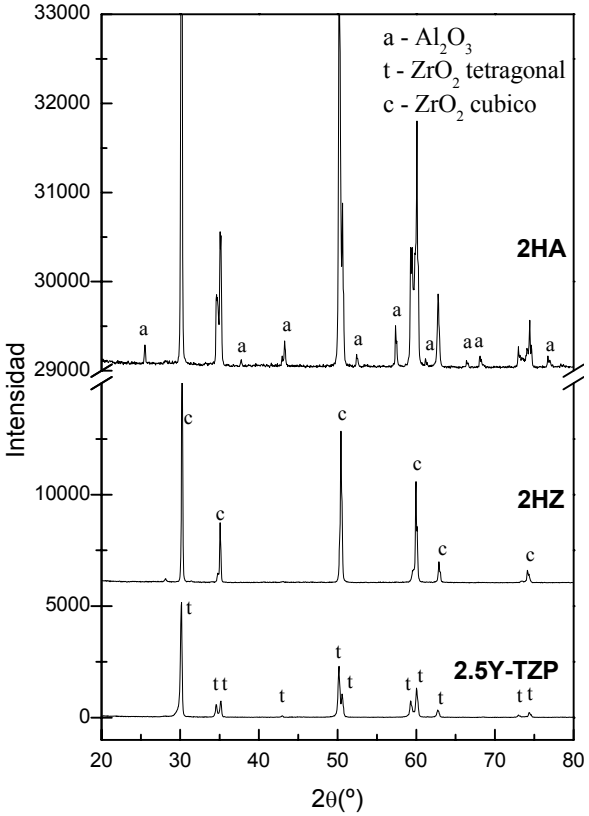


Fig. 2. Difractogramas de rayos X de la superficie.

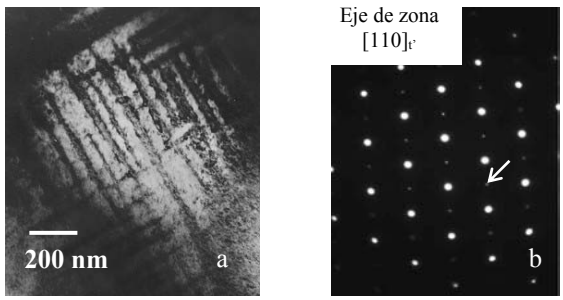


Fig. 3. MET de la superficie de 2HZ. (a) Dominios t'-ZrO_2; (b) reflexiones {112} prohibidas en la fase cúbica fcc.

Mediante DRX (Fig. 2) en la superficie de 2HA solo se ha detectado la presencia de Al_2O_3 así como de las fases t y c-ZrO_2. Debajo de la capa superficial se observa una microestructura dúplex formada por granos cúbicos de mayor tamaño rodeados por granos tetragonales de tamaño inferior (tabla 1). Esta microestructura es similar a la 2H, la cual ha sido analizada en otro trabajo [10]. Conviene apuntar que mediante estos tratamientos térmicos se consigue

retener a temperatura ambiente granos t-ZrO_2 de tamaño hasta 3 μm, lo que no es común en 2.5Y-TZP.

3.2 Características mecánicas

3.2.1 Microdureza (H_V)

En la Fig. 4 se muestra como H_V para 2HZ disminuye gradualmente con la profundidad. Esto se asocia al gradiente de microestructuras formadas debido al gradiente en la concentración de nitrógeno. Por otra parte, en el material 2HA, H_V no varia con la profundidad, lo cual es coherente con la homogeneidad de la microestructura en el interior.

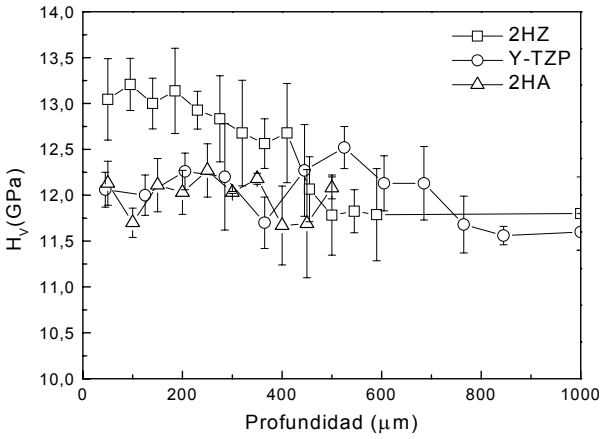


Fig. 4. Valores de microdureza Vickers (H_V) a varias profundidades.

3.2.2 Tenacidad de fractura (K_{IC})

En la tabla 2 se presentan los valores de K_{IC} así como de las longitudes de fisura generadas mediante indentación Vickers con una carga de 294 N. En la superficie de 2HZ no se ha conseguido obtener una huella de indentación suficientemente adecuada para medir las fisuras. La superficie de la muestra se desconcha al aplicar la punta del penetrador.

El aumento de K_{IC} observado en la superficie de 2HA se debe a la transformabilidad de la fase tetragonal del "substrato". Se ha visto que el tratamiento térmico induce un aumento importante del tamaño de grano t-ZrO_2 debajo de la capa de Al_2O_3 (ver tabla 1). Puesto que al eliminar la capa superficial de Al_2O_3 mediante desbaste y pulido fino, el tamaño de las fisuras de indentación apenas varía, esto implica que la diferencia en coeficientes de dilatación térmica entre alumina y circona así como el espesor del recubrimiento no son suficientemente elevados para influir de forma significativa en los valores de K_{IC}. Es decir, el incremento de K_{IC} en 2HA se debe a la mayor transformabilidad de la fase t-ZrO_2 del "substrato", lo cual origina un aumento en K_{IC} [10].

Tabla 2. Valores de longitud de fisura (l) y tenacidad de fractura (K_{IC}) en la superficie y en el interior de los materiales estudiados.

Material	l (μm) superficie	K_{IC}(MPa $m^{1/2}$) superficie	l (μm) interior	K_{IC}(MPa $m^{1/2}$) Interior
2.5Y-TZP	174±2	4.9±0.1	-	-
2H	110±10	6.2±0.4	-	-
2HZ	-	-	122±2	5.9±0.1
2HA	98±8	6.5±0.2	102±4	6.4±0.1

En el interior de 2HZ el valor de K_{IC} aumenta ya que el tamaño de grano t - ZrO_2 en el centro ha aumentado debido al tratamiento térmico realizado.

3.2.3 Resistencia biaxial (σ_{max})

En la Fig. 5 se ilustra el cambio de resistencia, σ_{max}, con la velocidad de aplicación de carga. En primer lugar cabe destacar que la resistencia de 2HZ disminuye ~42 % con respecto a la de 2.5Y-TZP sin tratar. En todos los casos la fractura se inicia en zonas situadas en o muy cerca de la superficie.

La razón de la caída en resistencia puede atribuirse a varios factores como: (i) aumento del tamaño de grano en la superficie; (ii) la no-transformabilidad de la microestructura en la superficie; (iii) la presencia de tensiones residuales de tracción en la capa superficial.

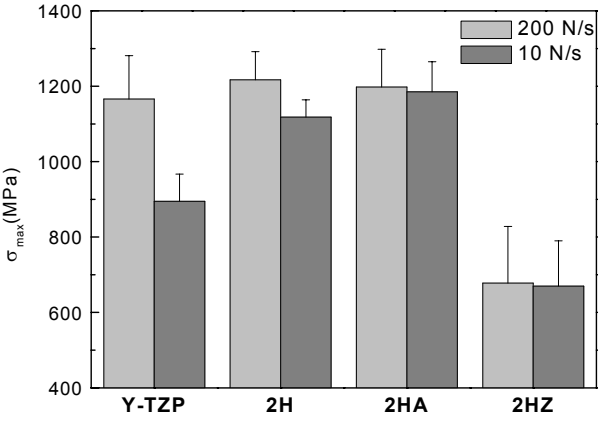


Fig. 5. Resistencia biaxial para dos velocidades de aplicación de carga (10 y 200 N/s).

En la figura 6 (a-d) se muestran superficies de fractura de 2HZ. El carácter de la fractura cambia de acuerdo a la microestructura, y, por tanto, con la profundidad. En la zona más superficial, la rotura en los granos t'-ZrO_2 es transgranular (Fig. 6a). Cerca de la superficie se han detectado microfisuras formadas en el proceso de fractura debido a las tensiones presentes en la capa (Fig. 6b). A medida que se avanza hacia el centro, el tipo de

fractura cambia, de manera que a una profundidad de ~350 μm, ésta adopta un modo híbrido transgranular (los granos c - ZrO_2) e intergranular (los granos t-ZrO_2) (Fig. 6c).

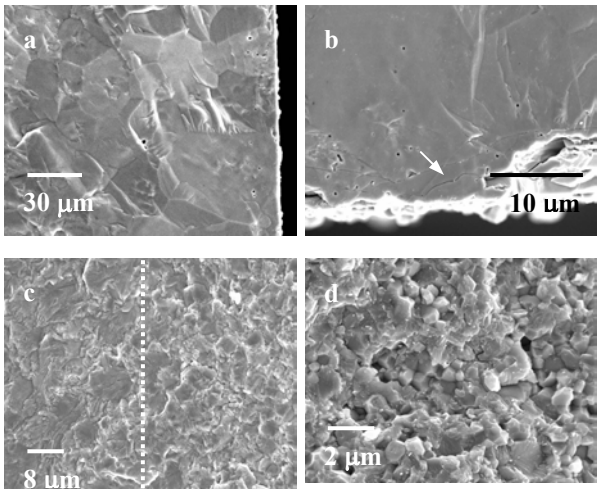


Fig. 6. Superficies de fractura de las muestras 2HZ: superficie (a); microfisuras cerca de la superficie (b); intercara entre la capa y el centro (c); centro (d).

En el centro de las muestras 2HZ, la fractura es mayoritariamente intergranular ya que la fase principal es t–ZrO_2 (Fig. 6d). Los análisis por espectroscopia Raman revelan que la microestructura en la zona superficial (hasta 350 μm de profundidad) es resistente a la transformación t-m puesto que no hay fase m- ZrO_2 en la superficie de fractura. Esto pone en evidencia el carácter no-transformable de la microestructura en esta zona, lo cual, combinado probablemente con la presencia de tensiones residuales en la superficie tiene consecuencias negativas en la resistencia de 2HZ.

La capa formada en 2HA tiene un efecto protector frente a la propagación lenta de grietas activada por el medio, ya que la resistencia biaxial no cambia con la velocidad de aplicación de la carga (Fig. 5). El tipo de fractura en el "substrato" es idéntica a la observada en 2H. Es decir, es una mezcla de transgranular e intergranular ya que su microestructura está constituida por granos t- y c-ZrO_2. El alto valor de σ_{max}, a pesar del gran tamaño de grano, puede asociarse a la mayor transformabilidad de la fase t-ZrO_2. Mediante análisis Raman en las fracturas de las muestras de 2HA se han detectado zonas altamente transformables (hasta 50 % de fase m - ZrO_2) así como zonas sin transformación formadas principalmente por fase c-ZrO_2.

En la Fig. 5 también se reporta σ_{max} para una velocidad de aplicación de carga de 10 N/s. A esta baja velocidad de carga, la humedad del laboratorio (~40%) puede actuar durante más tiempo, facilitando la activación de la transformación t-m. Así, en 2.5Y-TZP sin tratar, σ_{max} sufre una disminución del ~23% con respecto a 200 N/s, mientras que en las muestras 2H se produce una reducción de solamente el 8%. Por el contrario, las muestras tratadas, tanto con ZrN como con AlN, no sufren ninguna reducción en su resistencia al disminuir la velocidad de aplicación de carga. Obviamente, la razón de este diferente comportamiento reside en que 2HZ tiene una microestructura resistente a la transformación de fase t-m en la superficie ya que está formada en su totalidad por fase t'-ZrO_2. Por otra parte, la capa de Al_2O_3 depositada en la superficie del material 2HA es inerte a la interacción gas-sólido y por tanto protege el material contra la acción del vapor de agua del medio.

4. DEGRADACIÓN MEDIOAMBIENTAL

En la Fig. 7 se ilustra la variación de la resistencia biaxial de las muestras 2.5Y-TZP, 2HA y 2H en función del tiempo de mantenimiento a 250 ºC en aire. σ_{max} para 2.5Y-TZP y para 2H disminuyen con el tiempo de degradación. Para 2H la caída de σ_{max} es drástica. Esto se debe a que el tamaño de grano t-ZrO_2 de estos materiales es mayor (<3 μm) y por tanto presentan mayor transformabilidad [10]. En cambio, σ_{max} para 2HA se mantiene constante con el tiempo lo que indica el efecto protector que ejerce la capa de Al_2O_3 depositada en la superficie.

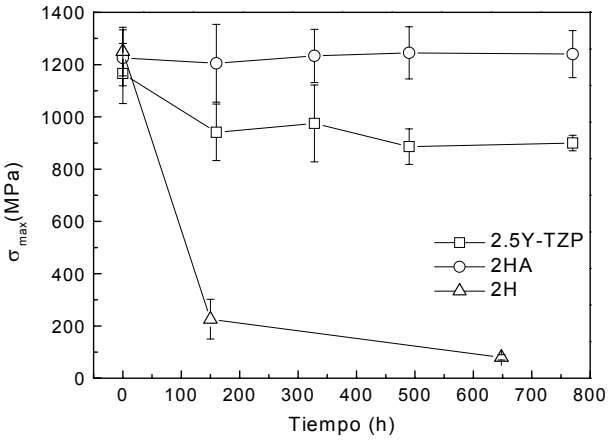


Fig. 7. Variación de la resistencia biaxial con el tiempo de envejecimiento a 250 ºC.

En la Fig. 8 se puede apreciar la variación de la fracción de fase m - ZrO_2 en la superficie de las muestras en función del tiempo de envejecimiento.

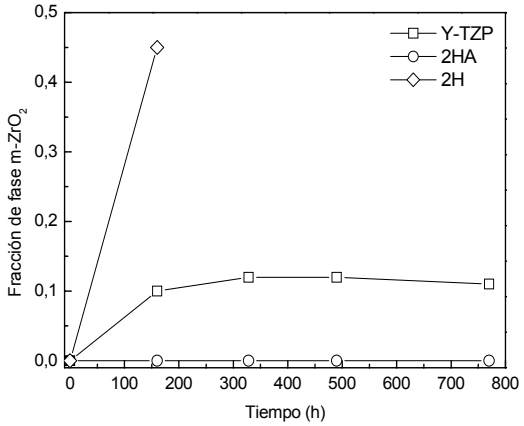


Fig. 8. Variación de la fracción de fase m-ZrO_2 con el tiempo de envejecimiento a 250 ºC.

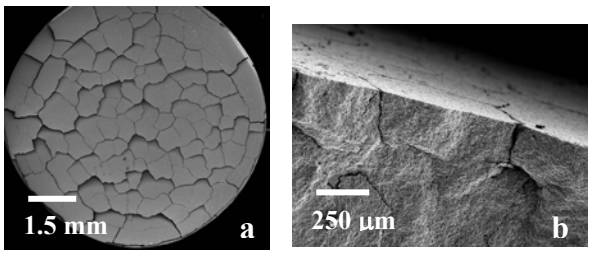


Fig. 9. Material 2H envejecido a 250 ºC durante 150 horas: superficie del disco (a) y superficie de fractura (b)

La fracción de fase m - ZrO_2 en la superficie de 2.5Y-TZP y 2H aumenta con el tiempo, mientras que en la superficie de 2HA no se ha detectado fase m-ZrO_2 ni después de 700 horas de envejecimiento a 250 ºC. La presencia de fase m-ZrO_2 por la acción del vapor de agua del ambiente en la superficie de las muestras analizadas tiene consecuencias en los valores de σ_{max} tal como se observa en la Fig. 7.

Mediante MEB en la superficie de 2H se ha detectado la presencia de fisuras en toda la superficie del disco, lo que explica la fuerte disminución de σ_{max}. Estas fisuras son el resultado de la dilatación que acompaña la transformación de fase t-m (Fig. 9).

5. CONCLUSIONES

Mediante tratamientos térmicos a 1650 ºC, en atmósfera de nitrógeno y en contacto con polvo de ZrN, o de AlN, la superficie de 2.5Y-TZP puede ser modificada resultando materiales inertes a la degradación por envejecimiento a bajas temperaturas y al mismo tiempo con excelente resistencia y tenacidad. Las razones de este comportamiento están en la formación de una capa de la fase t'-ZrO_2 en el tratamiento con ZrN y la formación de alúmina en el caso del tratamiento con polvo de AlN. La tenacidad de fractura aumenta debido a que está controlada por el crecimiento del grano tetragonal en el interior del material.

Agradecimientos

Los autores agradecen las financiaciones recibidas del MCYT (MAT-99-0781), al DURSI (2001SGR-00229), y al CIDEM (XARXA IT).

6. REFERENCIAS

[1] Green, D.J., Hannink, R.H.J., Swain, M.V., Transformation Toughening of Ceramics. Florida: CRC Press Inc., (1989).

[2] Sato, T., Ohtaki, S., Endo, T. y Shimada, M., "Changes in crystalline phase and microstructure on the surface of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) by annealing in humid conditions", Advances in Ceramics Vol. 24: Science and Technology of Zirconia III, 501-8 (1988).

[3] Masaki, T., "Mechanical properties of Y-PSZ after aging at low temperature", Int. J. High Technology Ceramics, [2] 85-98 (1986).

[4] Lange, F.F., Dunlop, G.L. y Davis, B.I., "Degradation during aging of transformation-toughened ZrO_2-Y_2O_3 materials at 250 ºC", J. Am. Ceram. Soc., 69 [3] 237-40 (1986).

[5] Li, J.F., Watanabe, R., Zhang, B.P., Asami, K. y Hashimoto, K., "X-ray photoelectron spectroscopy investigation on the low-temperature degradation of 2 mol% Y_2O_3-ZrO_2 ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 79 [12] 3109-12 (1996).

[6] Chung, T.J., Lee, J.S., Kim, D.H. y Song, H., "Surface nitridation of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP): Microstructural evolution and Kinetics", J. Am. Ceram. Soc. 82 [11] 3193-99 (1999).

[7] Iio, S., Watanabe, M., Kuroda, K., Saka, H. y Imura, T., "Tetragonal-to-monoclinic transformation during low-temperature aging and its restraint by coating", Advances in Ceramics Vol. 24: Science and Technology of Zirconia III, 501-8 (1988).

[8] Claussen, N., Wagner, R., Gauckler, L. J. y Petzow, G., "Nitride-stabilized cubic zirconia", J. Am. Ceram. Soc., 61 [7-8] 369-70 (1978).

[9] Cheng, Y.-B. y Thompson, D. P., "Role of anion vacancies in nitrogen-stabilized zirconia", J. Am. Ceram. Soc. 76 [3] 683-8 (1993).

[10] Casellas, D., Feder, A., Llanes, L. y Anglada, M., "Fracture toughness and mechanical strength of Y-TZP/PSZ ceramics", Scripta Mater., 45 213-20 (2001).

[11] Niihara, K., Morena, R., Hasselman, D.P.H., "A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist cracks in ceramics", J. Mater. Sci. Lett, 2, 221-223 (1983).

[12] Borger, A., Supancic, P. y Danzer, R., "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).

[13] Feder, A., Alcalá J., Llanes L. y Anglada M., "On the stability of nitrided Y-TZP at high temperature", para publicación en J. Eur. Ceram. Soc (2002).

[14] Lanteri, V., Chaim, R., Heuer, A.H., "On the microstructure resulting from the diffusionless cubic-tetragonal transformation in ZrO_2-Y_2O_3 alloys", J. Am. Ceram. Soc., 69 [10] C-258-261 (1986).