

# COMPORTAMIENTO TERMOMECAÁNICO DE MATERIALES BASADOS EN TITANATO DE CIRCONIO Y CIRCONA CÚBICA

E. López-López, R. Moreno, C. Baudín

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC  
CSIC-Campus de Cantoblanco, Kelsen 5, 28049 Madrid  
E-mail: emilioll@icv.csic.es

## RESUMEN

El titanato de circonio presenta anisotropía cristalográfica en su coeficiente de expansión térmica, por lo que tiene un alto interés como componente de materiales con bajo coeficiente de expansión. Por tanto, los materiales de titanato de circonio son candidatos a materiales estructurales, lo que hace preciso caracterizar su comportamiento termomecánico, aspecto no reportado en la bibliografía. En este trabajo se ha realizado la caracterización termomecánica de materiales de titanato de circonio en términos del coeficiente de expansión térmica, módulo de elasticidad, tensión de fractura y tenacidad y trabajo de fractura. La tenacidad y el trabajo de fractura han sido determinados mediante ensayos de fractura controlada. Se discuten los resultados en función de la composición y microestructura de los materiales.

## ABSTRACT

Zirconium titanate presents crystallographic anisotropy in thermal expansion. Hence, it can be considered as component of low thermal expansion materials. Thus, zirconium titanate materials are candidates for structural applications for which it is necessary to characterise their thermomechanical behaviour, not reported in the available literature. In this work, the thermomechanical behaviour of zirconium titanate materials has been characterized in terms of thermal expansion coefficient, Young modulus, fracture strength, fracture toughness and work of fracture. Fracture toughness and work of fracture have been determined by controlled fracture tests. Results are discussed on the basis of the composition and microstructure of the materials.

**PALABRAS CLAVE:** titanato de circonio, propiedades mecánicas, ensayos de fractura controlada.

## 1. INTRODUCCIÓN

El titanato de circonio presenta anisotropía cristalográfica en el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{a25-800^{\circ}\text{C}} = 6.2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{b25-800^{\circ}\text{C}} = 10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{c25-800^{\circ}\text{C}} = 8.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) [1], por lo que tiene un alto potencial como componente de materiales con bajo coeficiente de expansión, los cuales tienen aplicaciones en el ámbito de la cerámica estructural en condiciones extremas de variación de la temperatura.

Las fases presentes en los materiales de titanato de circonio dependen de la composición de partida, la temperatura y el tiempo de sinterización, y la velocidad de enfriamiento. El titanato de circonio presenta dos fases: de alta ( $\text{ZrTiO}_4$ ) y de baja ( $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ ) temperatura [2]. La presencia de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  favorece la formación de la fase de baja temperatura [3].

La fabricación de materiales estructurales requiere de métodos procesamiento que permitan obtener piezas masivas. La sinterización reactiva de compactos en verde obtenidos por colaje de suspensiones acuosas, ha permitido la fabricación de piezas masivas de materiales de titanato de circonio [4, 5].

La caracterización termomecánica de materiales de titanato de circonio es fundamental para su evaluación como componente de materiales estructurales, aspecto sobre el cual no hay ningún dato en bibliografía.

En este trabajo se ha realizado la caracterización termomecánica de materiales de titanato de circonio en términos de las propiedades involucradas en la respuesta a las variaciones de temperatura: coeficiente de expansión térmica, módulo de elasticidad y propiedades mecánicas -tensión de fractura, tenacidad y trabajo de fractura-. La tenacidad y el trabajo de fractura han sido determinados mediante ensayos de fractura controlada.

## 2. EXPERIMENTAL

Como polvos cerámicos precursores se usaron circona tetragonal policristalina estabilizada con 3 % mol de itria (Y-TZP, TZ3YS, TOSOH, Japón) y titania-anatasa (Merck, 808, Alemania). Presentan un tamaño medio de partícula de 0.4 y 0.3  $\mu\text{m}$ , respectivamente, y una superficie específica de 6.7 y 9.0  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Su pureza es superior al 99.9% en ambos casos.

El proceso de conformado por colaje de suspensiones se describe detalladamente en trabajos previos [4,5].

El tratamiento térmico de los compactos en verde fue realizado a  $1500^{\circ}\text{C}/2\text{h}$  con velocidades de calentamiento y enfriamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , obteniéndose materiales sinterizados denominados ZT70 1500 y ZT50 1500, para composiciones de partida con una relación molar de circona y titania 70/30 y 50/50 respectivamente.

Los compactos sinterizados se mecanizaron con discos y muelas de diamante para las distintas caracterizaciones.

Las curvas de dilatación y contracción de piezas de  $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$  se registraron en un dilatómetro diferencial (402 EP, Netzsch, Alemania) utilizando velocidades de calentamiento y enfriamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . A partir de estas curvas se calculó el coeficiente medio de expansión térmica. El valor dado es la media de tres medidas, y el error la desviación estándar.

La caracterización microestructural se realizó por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con análisis por dispersión de energías (MEB-EC-EDS, Hitachi S-4700 type I, Japón). Las muestras usadas fueron pulidas con diamante hasta  $3\mu\text{m}$  y posteriormente atacadas térmicamente ( $1400^\circ\text{C}$ -1min; velocidades de calentamiento y enfriamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

La dureza Vickers se determinó usando un microindentador electromecánico (Microtest, España) con una pirámide de diamante ( $136^\circ$ ). Los ensayos se realizaron a una velocidad de desplazamiento del marco de carga de  $0.05\text{mm}/\text{min}$  hasta una carga máxima de  $100\text{N}$  y un tiempo de permanencia de  $10\text{s}$ . El valor de la dureza se calculó usando la ecuación 1, donde  $P$  es la carga máxima aplicada en el ensayo y  $a$  es la semidiagonal de la huella, medida mediante microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) (H-P1, Carl-Zeiss, Alemania).

$$H = \frac{P}{2a^2} \quad (1)$$

El módulo de Young dinámico se determinó a partir de la frecuencia propia de vibración de probetas ( $4 \times 3 \times 50 \text{ mm}^3$ ) en flexión, producida por un impacto mecánico (Grindosonic, J. W. Lemmens, Bélgica). El valor dado es la media de diez medidas, y el error la desviación estándar.

Para la determinación del módulo de Young estático, la tensión de fractura y para la realización de los ensayos de fractura controlada se utilizó una máquina de ensayos electromecánica (EM1/50/FR, Microtest, España).

El módulo de Young estático se calculó a partir de la pendiente de curvas carga-desplazamiento registradas en ensayos de flexión en tres puntos utilizando una velocidad de aplicación de carga  $0.05\text{mm}/\text{min}$  y una distancia entre apoyos de  $40\text{mm}$ . Las curvas fueron corregidas utilizando el valor de  $2.0 \times 10^{-6} \text{ m}/\text{N}$  como flexibilidad del conjunto de apoyos y máquina de ensayo. El valor dado es la media de tres medidas, y el error la desviación estándar.

La tensión de fractura se determinó mediante ensayos de flexión en cuatro puntos (probetas de  $4 \times 3 \times 50 \text{ mm}^3$ ). La velocidad de desplazamiento fue de  $0.5\text{mm}/\text{min}$  y la distancia entre los apoyos inferiores y superiores fue de  $40$  y  $20\text{mm}$  respectivamente. El valor dado es la media de tres medidas, y el error la desviación estándar.

La tenacidad y el trabajo de fractura se determinaron mediante ensayos de fractura controlada en probetas ( $6 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$ ) sometidas a flexión en tres puntos (distancia de apoyos de  $40 \text{ mm}$ ) y a las que se les introdujeron previamente entallas en forma de V de longitud conocida (SEVNB: single edge V-notched beam en terminología anglosajona). En primer lugar se realizaron pre-entallas con un disco diamantado de  $300\mu\text{m}$  de espesor (Isocut, Buehler, Estados Unidos) hasta una longitud de aproximadamente un 70% del tamaño final de entalla. Usando esta pre-entalla como guía, el resto de entalla se realizó con una cuchilla impregnada con pasta de diamante (Metadi II, Buehler, Estados Unidos) de  $15\mu\text{m}$  y  $6\mu\text{m}$  sucesivamente, siendo el valor del radio del fondo de entalla aproximadamente  $30\text{-}40 \mu\text{m}$  (Fig. 1). Para cada material se calculó el tamaño de entalla a partir del cual se producirían ensayos estables si se realizaran en control de posición [6]. El tamaño final de entalla usado fue de una relación  $a/W$  de  $0.5$  para el material ZT50 1500 y de  $0.6$  para el material ZT70 1500, siendo  $a$  la longitud de la entalla y  $W$  la altura de la probeta. La longitud de entalla se midió por microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) (H-P1, Carl Zeiss, Alemania). Los ensayos de fractura controlada se realizaron usando un nuevo sistema desarrollado que ha sido descrito detalladamente en el trabajo "Controlled fracture tests of brittle ceramics" [7]. Este sistema permite la realización de ensayos de fractura controlada mediante el control de la apertura de la grieta (CMOD: crack mouth opening displacement en terminología anglosajona). A partir de las curvas carga-desplazamiento obtenidas se calcularon los valores de tenacidad y trabajo de fractura. La tenacidad de fractura se calculó de acuerdo con el procedimiento descrito por Guinea et al. [8], y el trabajo de fractura dividiendo el área bajo la curva carga-desplazamiento por el doble de la sección transversal de probeta sin entallar. Los valores dados son la media de tres medidas, y el error la desviación estándar.

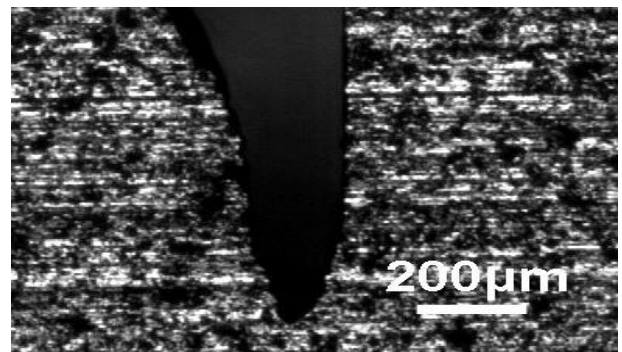


Figura 1. Micrografía MOLR del fondo de entalla característica en una probeta de ZT70 1500 usada en los ensayos de fractura controlada.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El material ZT70 1500 (Fig. 2) es un material bifásico constituido por titanato de circonio ( $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ ) y circona cúbica con titania e itria en solución sólida [5].

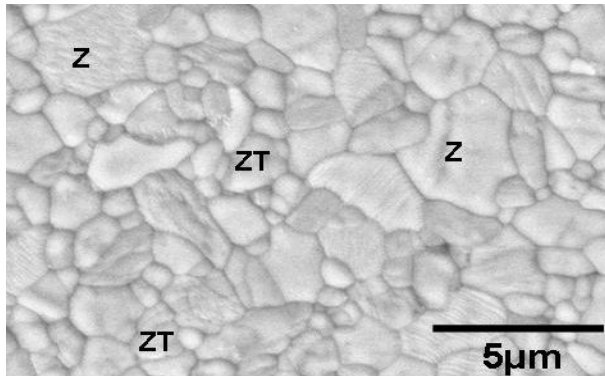


Figura 2. Microestructura del material ZT70 1500. ZT: titanato de circonio. Z: circona cúbica con titania e itria en solución sólida.

El material ZT50 1500 está constituido por una matriz de titanato de circonio ( $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ ), una segunda fase de circona cúbica con titania e itria en solución sólida, y un compuesto de tipo pirocloro como fase minoritaria (Fig. 3) [9].

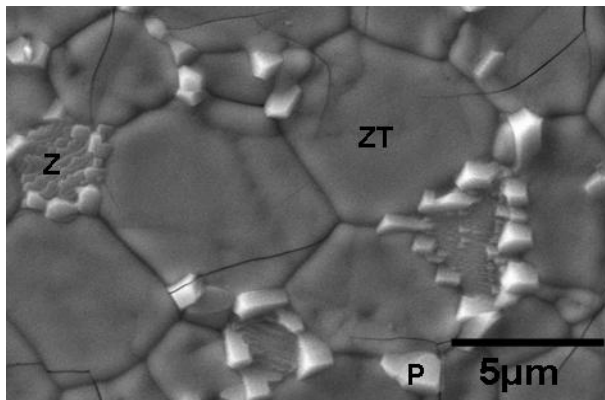


Figura 3. Microestructura del material ZT50 1500. ZT: titanato de circonio. Z: circona cúbica con titania e itria en solución sólida, P: pirocloro.

En ambos materiales se desarrollan tensiones durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización debido a la anisotropía en el coeficiente de expansión térmica del titanato de circonio y a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de las fases constituyentes. El nivel de las tensiones desarrolladas dependerá de la orientación cristalográfica de granos continuos.

El coeficiente medio de expansión térmica cristalográfico del titanato de circonio ( $\alpha \approx 8.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [1]) es menor que el coeficiente de expansión térmica de la circona cúbica ( $\alpha \approx 11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [10]), por lo que los granos de circona cúbica quedarán sometidos a tracción en los materiales a temperatura ambiente, lo

cual daría lugar a microgrietas circunferenciales, las cuales no se observan. El agrietamiento de los granos de titanato de circonio se produce a partir del tamaño de grano crítico, por lo cual se produce en el material con mayor tamaño de grano (ZT50 1500).

La tabla 1 muestra los valores de densidad de los materiales sinterizados y su coeficiente medio de expansión térmica entre 25 y 850°C. El menor valor del coeficiente de expansión térmica del material ZT50 1500 se debe tanto a la mayor cantidad de titanato de circonio, de menor coeficiente de expansión, como a la presencia de microgrietas.

Tabla 1. Densidad y coeficiente de expansión térmica medio entre 25-850°C de los materiales ZT70 1500 y ZT50 1500.

Material	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	$\alpha_{25-850}$ ( $\times 10^{-6}$ ) ( $^\circ\text{C}^{-1}$ )
ZT70 1500	$5.45 \pm 0.01$	$8.7 \pm 0.3$
ZT50 1500	$5.02 \pm 0.01$	$6.7 \pm 0.2$

La tabla 2 muestra los valores experimentales de módulo de Young estático y dinámico. Los valores calculados a partir de los modelos de Voigt y Reuss utilizando los datos de la tabla 3 se recogen en la tabla 4. Para el titanato de circonio se ha tomado el valor del módulo de Young determinado para granos de titanato de circonio mediante nanoindentación instrumentada en un trabajo previo [11].

De acuerdo con los valores calculados, los materiales ZT70 1500 y ZT50 1500 deberían presentar valores similares del módulo de elasticidad y superiores a los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, los valores experimentales muestran una gran diferencia, siendo muy inferiores para el material ZT50 1500, el cual, además, presenta una diferencia significativa entre los valores del módulo de Young estático y dinámico. El mayor valor del módulo de Young dinámico es debido a que los valores determinados por métodos dinámicos están dominados por la fase más rígida, mientras que los valores determinados por métodos estáticos se ven influidos por las microgrietas presentes, ya que su apertura puede acomodar parte de la deformación impuesta en el ensayo. Por lo tanto, el hecho de que el valor del módulo de Young del material ZT50 1500 sea muy inferior a los valores calculados tiene su explicación en la presencia de microgrietas en dicho material. La diferencia entre los valores calculados y experimentales para el material ZT70 1500 se puede deber a que, en general, los valores obtenidos por nanoindentación son superiores a los determinados por técnicas que caracterizan de manera masiva al material.

Tabla 2. Módulo de Young estático y dinámico de los materiales ZT70 1500 y ZT50 1500.

Material	E estático (GPa)	E dinámico (GPa)
ZT70 1500	$155 \pm 2$	$158 \pm 2$
ZT50 1500	$40 \pm 3$	$55 \pm 2$

Tabla 3. Módulo de Young y fracción volumétrica de las fases presentes en los materiales ZT70 1500 y ZT50 1500.

Fase	Fracción volumétrica ZT70 1500	Fracción volumétrica ZT50 1500	E (GPa)
$Z_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$	$\approx 0.60$	$\approx 0.83$	$\approx 170$ [11]
c-ZrO <sub>2</sub>	$\approx 0.40$	$\approx 0.17$	$\approx 210$ [12]

Tabla 4. Módulo de Young de los materiales ZT70 1500 y ZT50 1500 calculados a partir de los modelos de Voigt y Reuss.

Material	$E_{\text{voigt}}$ (GPa)	$E_{\text{reuss}}$ (GPa)
ZT70 1500	$\approx 186$	$\approx 184$
ZT50 1500	$\approx 177$	$\approx 175$

Los valores de la dureza presentan la misma tendencia que los valores del módulo de Young. Los valores calculados a partir de combinación lineal de las propiedades de las fases presentes, relación comprobada de manera empírica en otros sistemas, son similares y muy superiores a los obtenidos experimentalmente (Tabla 5). Por una parte, los valores de la dureza determinados por nanoindentación [11] son también superiores, lo cual explicaría las diferencias en el caso del material ZT70 1500. Por otra parte, el bajo valor de dureza del material ZT50 1500 se explica por la presencia de microgrietas.

Tabla 5. Durezas experimental y calculada de los materiales ZT70 1500 y ZT50 1500.

Material	$H_{\text{experimental}}$ (GPa)	$H_{\text{calculada}}$ (GPa)
ZT70 1500	$10.6 \pm 0.2$	$\approx 16$
ZT50 1500	$5.5 \pm 0.3$	$\approx 15$

La figura 4 muestra las curvas carga-desplazamiento registradas en los ensayos de fractura controlada de los materiales estudiados. En el caso del material ZT70 1500 la gráfica muestra un comportamiento de fractura típico de materiales frágiles, en los que el desplazamiento tiene que disminuir una vez iniciada la fractura para mantener la estabilidad, mientras que el material ZT50 1500 tiene un comportamiento de fractura característico de materiales con curva R.

La figura 5 muestra micrografías de los materiales estudiados donde se observan detalles del tipo de fractura, siendo de tipo mixta en ambos materiales. Los granos de circonita cúbica presentan fractura intergranular, mientras que los granos de titanato de circonio muestran fractura transgranular. Las tensiones residuales de tracción desarrolladas en los granos de circonita cúbica favorecerían la fractura intergranular observada mientras que la fractura de los granos de titanato de circonio se verá afectada por las grietas presentes en su interior.

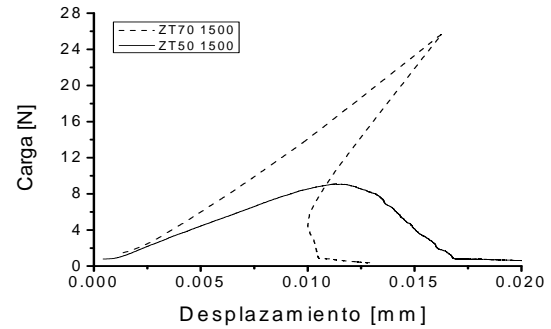


Figura 4. Curvas carga-desplazamiento de los ensayos de fractura controlada de los materiales ZT70 1500 y ZT50 1500.

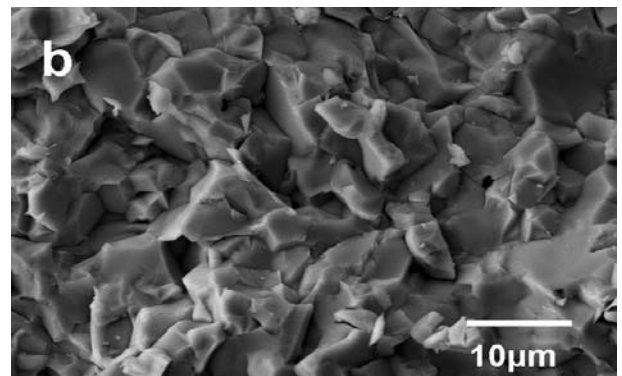
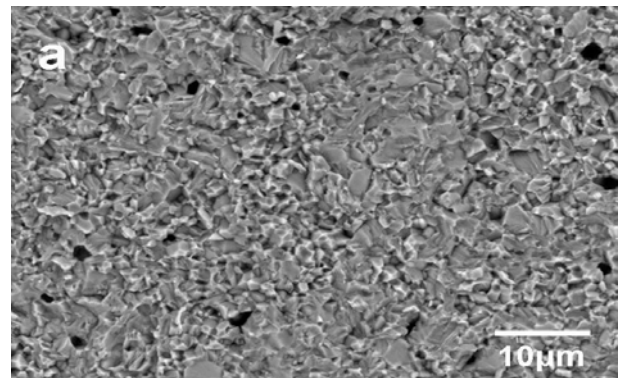


Figura 5. Micrografías MEB de las superficies de fractura de los materiales ZT70 1500 (a) y ZT50 1500 (b).

Tabla 6. Tensión de fractura, tenacidad y trabajo de fractura de los materiales ZT70 1500 y ZT50 1500.

Material	$\sigma_f$ (MPa)	$K_{IC}$ (MPa $m^{1/2}$ )	$\gamma_{\text{WOF}}$ (J/m <sup>2</sup> )
ZT701500	$283 \pm 11$	$2.2 \pm 0.2$	$4.6 \pm 0.2$
ZT501500	$60 \pm 3$	$0.6 \pm 0.1$	$3.9 \pm 0.1$

La mecánica de la fractura en régimen elástico y lineal (MFEL) establece que en un material sometido a una tensión aplicada  $\sigma$ , las tensiones y deformaciones en el frente de una grieta de longitud  $c$  están relacionadas por un factor de proporcionalidad de carácter universal llamado factor de intensidad de tensiones  $K_I$ . La grieta se propaga cuando el factor de intensidad de tensiones alcanza un valor crítico  $K_{IC}$  que depende sólo del

material. Por lo tanto, este valor crítico es una medida de la tenacidad de fractura del material. La ecuación 2 define la relación entre la tensión de fractura y la tenacidad según la MFEL.

$$\sigma = \frac{K_{IC}}{\sqrt{C}} \quad (2)$$

El tamaño del defecto que produce la fractura es el que relaciona la tenacidad y la tensión de fractura.

$$\frac{K_{ICZT701500}}{K_{ICZT501500}} = \frac{\sigma_{ZT701500}}{\sigma_{ZT501500}} \times \frac{\sqrt{C_{ZT701500}}}{\sqrt{C_{ZT501500}}} \quad (3)$$

Despejando la relación de tamaños de defecto de la ecuación 3 y sustituyendo los valores de  $K_{IC}$  y  $\sigma$  de cada material (tabla 6), nos queda la siguiente relación:

$$\frac{C_{ZT701500}}{C_{ZT501500}} = 1.6 \quad (4)$$

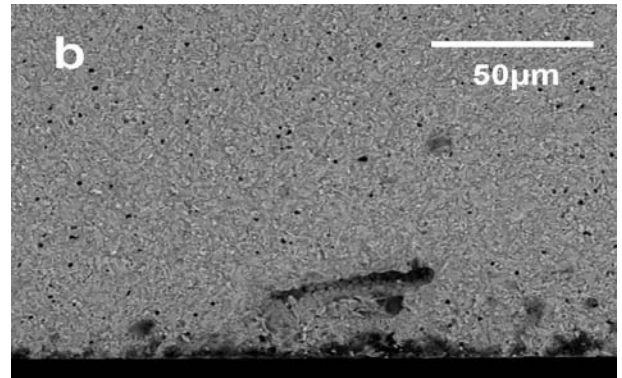
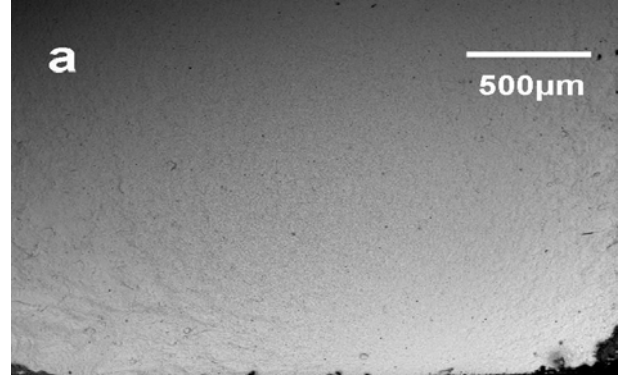
El tamaño de defecto crítico que produce la fractura en el material ZT70 1500 debería de ser mayor ( $\approx 1.6$  veces) que el que produce la fractura en el material ZT50 1500.

Las figuras 6 y 7 muestran superficies de fractura de ensayos de tensión de fractura. En las probetas del material ZT70 1500 fue posible identificar los defectos críticos y las distintas zonas asociadas a la fractura frágil [13]. Las superficies de fractura del material ZT50 1500 no mostraron defectos críticos (Fig.7 a). Probablemente, la fractura de este material se produce por coalescencia de microgrietas como las que muestra la figura 7b. Esto da lugar a una fractura muy tortuosa, aumentando la superficie de fractura. De hecho, el valor de trabajo de fractura  $\gamma_{WOF}$  del material ZT50 1500 es del mismo orden que el del material ZT70 1500 (tabla 6) a pesar de que los valores de la tenacidad de fractura son muy inferiores para ZT50 1500.

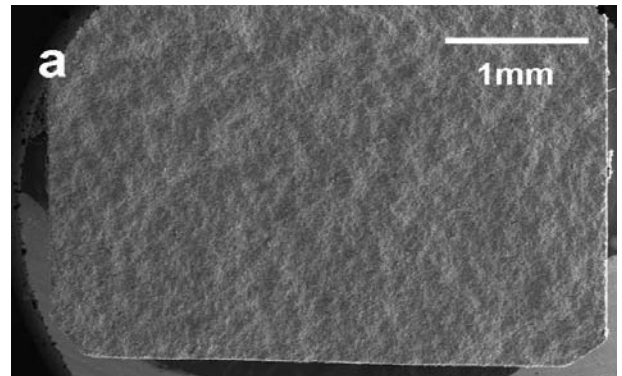
En la tabla 7 se comparan los valores de las propiedades termomecánicas determinadas en este trabajo para el material ZT70 1500 con los valores de estas mismas propiedades existentes en bibliografía para materiales de circonita cúbica estabilizada con itria (8-YSZ). El material desarrollado en este trabajo presenta menores coeficiente de expansión térmica y módulo de Young, mientras que los valores de tensión de fractura y tenacidad de fractura son del mismo orden que los de los materiales de circonita cúbica, por lo que presentará mejor comportamiento frente a las variaciones de temperatura.

*Tabla 7. Módulo de Young, tensión de fractura, tenacidad y trabajo de fractura del material ZT70 1500 y de materiales de circonita cúbica.*

Material	$\alpha_{25-850}$ ( $\times 10^{-6}$ ) ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	E (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
ZT70 1500	$8.7 \pm 0.3$	$155 \pm 2$	$283 \pm 11$	$2.2 \pm 0.2$
8-YSZ	11 [10]	210 [12]	290 [12]	2.2 [14]



*Figura 6. Micrografías MEB de la superficie de fractura de una probeta del material ZT70 1500. La superficie de tracción está localizada en la parte inferior de la micrografía. (a) General, (b) detalle del defecto crítico: poro longitudinal.*



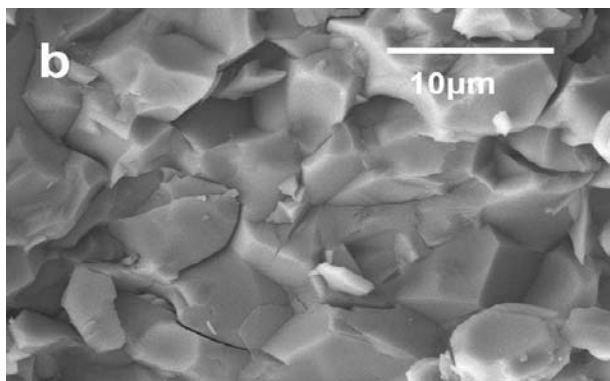


Figura 7. Micrografías MEB de la superficie de fractura de una probeta del material ZT50 1500. La superficie de tracción está localizada en la parte inferior de la micrografía. (a) General, (b) detalle de microgrietas perpendiculares a la superficie de fractura que originan la fractura por coalescencia.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha realizado la caracterización termomecánica de materiales de titanato de circonio de composiciones en del sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  con bajo contenido en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $< 2.2\%$  mol).

Para composiciones ricas en circona (ZT70 1500), la fase mayoritaria es el titanato de circonio de baja temperatura ( $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ ) y la fase secundaria circona cúbica con solución sólida de titania e itria. Este material presenta mejores propiedades termomecánicas que los materiales de circona cúbica para aplicaciones de variaciones extremas de la temperatura.

Composiciones con relación molar  $\text{Zr/Ti} \approx 1$  (ZT50 1500) dan lugar a materiales formados por el titanato de circonio de baja temperatura de ( $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ ) como fase mayoritaria, circona cúbica con titania e itria en solución sólida como segunda fase y una tercera fase minoritaria de tipo pirocloro. Este material presenta valores del coeficiente de expansión térmica y del módulo de Young muy inferiores a los de materiales de circona cúbica debido a la presencia de microgrietas.

#### AGRADECIMIENTOS

Proyectos: MEC MAT2006-13480 C02 y MCI-PET 2008-0113. Microtest S.A.

E. López-López agradece a la Comunidad de Madrid y al Fondo Social Europeo el contrato de investigación CPI/0552/2007.

#### REFERENCIAS

[1] Ikawa, H., Iwai, A., Iruta, K., Shimojima, H., Urabe, K. and Udagawa, S., *Phase transformation and thermal expansion of zirconium and hafnium titanates and their solid solutions*, J. Am. Ceram. Soc. 71, 120-127, (1988).

[2] McHale A. E. and Roth R. S., *Low-temperature phase relationships in the system  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$* . J. Am. Ceram. Soc., 1986, 69, 827-832.

[3] Bordet P., McHale A., Santoro A. and Roth R. S., *Powder neutron diffraction study of  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$  and  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$* . J. Solid State Chem., 1986, 64, 30-46.

[4] López-López, E., Baudín, C. and Moreno, R., *Synthesis of Zirconium Titanate based materials by Colloidal Filtration and Reaction Sintering*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2008, 5, 394-400.

[5] López-López, E., Baudín, C. and Moreno, R., *Thermal expansion of zirconia-zirconium titanate materials obtained by slip casting of mixtures of  $\text{Y-TZP-TiO}_2$* , J. Eur. Ceram. Soc., 2009, 29, 3219-3225.

[6] Bar-On I., Baratta F. I. and Cho K., *Crack stability and its effect on fracture toughness of hot-pressed silicon nitride beam specimens*, J. Am. Ceram. Soc., 1996, 79, 2300-2308.

[7] Baudín C., García A., Hernández J. and López M., *Controlled fracture tests of brittle ceramics*, An. Mec. Fractura, 2010, Aceptado.

[8] Guinea G. V., Pastor J. Y., Planas J. and Elices M., *Stress intensity factor, compliance and CMOD for a general three-point-bend beam*, Int. J. Fracture, 1998, 89, 103-116.

[9] López-López, E., Moreno, R. and Baudín, C., *Phase evolution in reaction sintered zirconium titanate based materials*, J. Eur. Ceram. Soc., aceptado.

[10] Liu, Z. G., Ouyang, J. H. and Zhou Y., *Influence of gadolinia on thermal expansion property of  $\text{ZrO}_2\text{-4.5 mol\%Y}_2\text{O}_3$  ceramics*, J. Alloys Compd., 2009, 473, 17-19.

[11] López-López E., Botero C. A., Jiménez-Piqué E., Llanes L., Moreno R. and Baudín C., *Determinación de propiedades de interés estructural de materiales de titanato de circonio*, An. Mec. Fractura, 2009, 26, 57-62.

[12] Donzel L. and Roberts S. G., *Microstructure and mechanical properties of cubic zirconia (8YSZ)/SiC nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc., 2000, 20, 2457-2462.

[13] Bueno S. and Baudín C., *Mechanical behaviour of structural ceramics*, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2007, 46, 103-118.

[14] Abraham I. and Gritzner G., *Mechanical properties of doped cubic zirconia ceramics*, J. Mater. Sci. Lett., 1993, 12, 995-997.