

Trabajo Fin de Grado

**SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL Y MECANIZADO POR LÁSER DEL
COMPUESTO EUTÉCTICO $ZrO_2-CaZrO_3$**

**DIRECTIONAL SOLIDIFICATION AND MACHINING OF $ZrO_2-CaZrO_3$
EUTECTIC COMPOSITE**

Autor

Adrián Ripol Ripalda

Director

José Ignacio Peña Torre

Titulación del autor

Grado en Ingeniería de las Tecnologías Industriales

Índice

1. Introducción	3
2. Objetivo	7
3. Materiales y métodos	8
3.1. Material	8
3.2. Fusión zonal por láser	8
3.3. Mecanizado láser.....	8
3.4. Dureza Vickers.....	9
3.5. Flexión por tres puntos.....	9
3.6. Lupa estereoscópica	10
3.7. Topografías	10
3.8. Servicio de Microscopía Electrónica.....	10
4. Preparación de las muestras	11
4.1. Procesamiento cerámico.....	11
4.2. Solidificación direccional por láser.....	14
5. Caracterización de las muestras	16
5.1. Caracterización microestructural.....	16
5.2. Caracterización mecánica.....	24
5.2.1. Determinación de la dureza y tenacidad.....	24
5.2.2. Medida del módulo de rotura o resistencia a flexión	28
5.2.3. Determinación del radio crítico.....	32
5.2.4. Conclusiones	34
6. Mecanizado por láser de las muestras	35
7. Conclusiones y trabajo futuro	44
8. Bibliografía	45
9. Anexos	47
9.1. Anexo materiales y métodos	47
9.1.1. Fusión zonal por láser	47
9.1.2. Mecanizado láser.....	47
9.1.3. Dureza Vickers	48
9.1.4. Flexión por tres puntos.....	49
9.1.5. Lupa.....	50
9.1.6. Topografías.....	50
9.1.7. Servicio Electrónico de Microscopía	51
9.2. Anexo propiedades mecánicas	51
9.3. Anexo radio crítico.....	53
9.4. Anexo mecanizado	55

1. Introducción

El campo de los implantes dentales está prácticamente dominado por los fabricados con titanio o zircona policristalina (ZrO_2). Pero dicho mercado está siguiendo una tendencia hacia la reducción del uso del titanio en favor de la zircona debido a los problemas de alergia generados en algunos pacientes o por la liberación y difusión de iones metálicos a los tejidos blandos.

Este es un sector muy amplio, para dar cuenta de ello se van a dar algunas cifras en lo referente a España, para hacernos una idea de la magnitud. En un año se estima que se colocan entre 1.2 y 1.4 millones de implantes dentales y que 2 de cada 10 personas entre los 25 y 79 años admiten tener algún implante dental (datos de un estudio realizado por la Sociedad Española de Periodoncia) ^{1, 2, 3}.

En España, el precio por un solo implante dental ronda entre los 700 y 1350€, mientras que, para una boca completa, puede estar en torno de los 20000 o 35000€ dependiendo del número de implantes y el material utilizado. El 95% de los implantes usados son de Titanio Grado 5 Ti6Al4V, que consiste en una aleación de titanio (90%), aluminio (6%) y vanadio (4%).

La zircona tiene la ventaja de ser un compuesto con alta biocompatibilidad, lo que hace que se reduzca el riesgo de sufrir inflamación en las encías y tiene muy baja conductividad térmica. También posee una gran dureza y resistencia, aunque su tenacidad, a pesar de ser elevada para una cerámica (8 MPam^{1/2}), está muy por debajo de la del titanio (75 MPam^{1/2}).

La zircona más utilizada, es la llamada YSZ (Yttria Stabilized Zirconia). Es bien conocido el problema de la corrosión de las circonas estabilizadas con itria, la cual es debida a la combinación de 3 factores: la presencia de humedad, de Y_2O_3 residual y de vacantes de oxígeno. Estos dos últimos factores están relacionados con el tamaño del grano cristalino. Cuanto más pequeño es el tamaño del grano, mayor es la facilidad para ser corroído en condiciones de humedad. Si la sinterización no se realiza a temperaturas mayores de 900 °C, la difusión del Y^{3+} a través del interior de los granos no se realiza correctamente, por lo que una temperatura de 1100 °C⁴ ayuda a mejorar la estabilidad de la YSZ. Además, el elevado contenido de Y_2O_3 , con tamaño de granos pequeños, favorece la presencia de un alto contenido en Y^{3+} y vacantes de oxígeno, lo que acelera la corrosión por el agua.

El titanio también posee problemas de corrosión, que se pueden solucionar mediante un recubrimiento cerámico de hidroxiapatita, el cual reduce la densidad de corriente de corrosión⁵.

Por cuestiones obvias, en un ambiente como la boca, que es húmedo, los problemas de corrosión de un tipo u otro de implantes va a estar presente. En este escenario se hace necesario reducir y minimizar la corrosión de los materiales que intervienen en el implante, por lo que se buscan nuevas circonas que no posean este inconveniente. Para ello, hay que buscar elementos estabilizadores, que no sean sensibles a la corrosión debido a la humedad, como es el calcio, utilizado en este proyecto. Además, la idea es que, una vez obtenido ya el implante, mediante tratamientos superficiales para mejorar el agarre a la superficie de la muestra, se le aplique un recubrimiento de una de

estas opciones: silicato de calcio, fosfato de calcio, o una combinación de ellos. Como podemos ver de nuevo, en estos recubrimientos, vuelve a aparecer el calcio, que va a facilitar la unión entre el recubrimiento y la circona. Este recubrimiento, debido a su bioactividad, hará también que el implante se integre adecuadamente en el hueso de la mandíbula y no produzca ningún problema de encapsulación, como ocurre cuando un tejido identifica la presencia de un cuerpo extraño.

La circona pura, para la presión atmosférica, puede presentarse en 3 formas polifórmicas, dependiendo de la temperatura:

- Cúbica: estable entre 2680 °C (temperatura de fusión) y 2379 °C. Con estructura tipo fluorita.
- Tetragonal: es estable a temperaturas de entre 2370 °C y 1200 °C. Esta estructura es una distorsión de la fluorita.
- Monoclínica: es estable por debajo de 1200 °C y, por tanto, a temperatura ambiente.

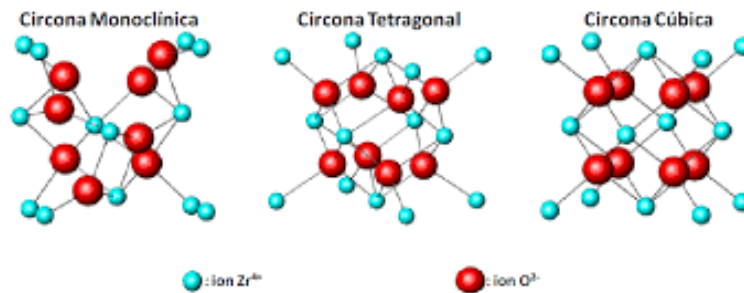


Imagen 1: Estructuras de la circona según su temperatura

La circona monoclinica es la que peores propiedades mecánicas presenta. Por ello, lo que interesa es que se encuentre a temperatura ambiente en estructura tetragonal o cúbica. Con algunos aditivos como el itrio, calcio, magnesio o escandio se pueden estabilizar las estructuras tetragonales o cúbicas a temperatura ambiente. La estructura resultante depende de la cantidad que se añada de aditivo. Para nuestro caso, en que se va a utilizar calcio y cuyo diagrama de fases se presenta más adelante (imagen 4), se puede conseguir estructuras cúbicas con concentraciones de óxido de calcio entre 10 y 20% molar, mientras que se empieza a tener estructura tetragonal por encima del 10%. El diagrama de fases $ZrO_2 - Y_2O_3$ junto con un detalle de la zona de bajas concentraciones de Y_2O_3 se muestra en la imagen 2.

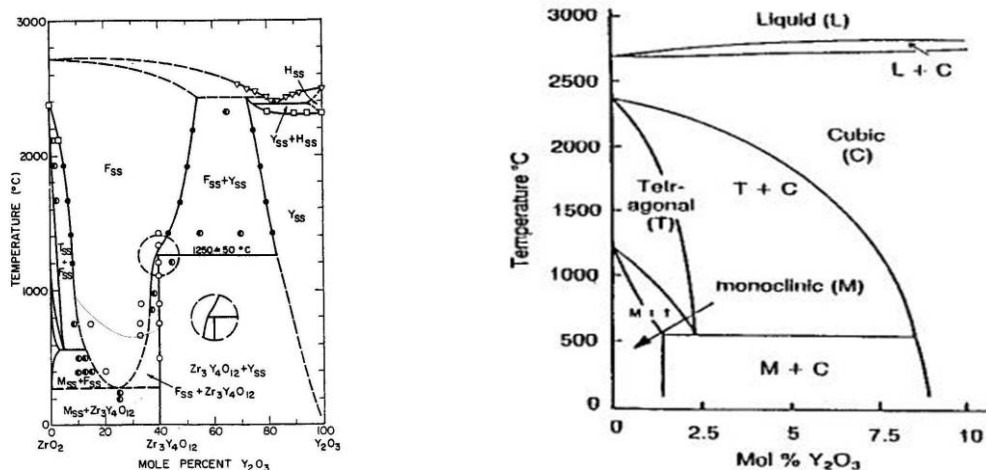


Imagen 2: Diagrama de fases $ZrO_2 - Y_2O_3$, y detalle de zona bajas concentraciones de itria

En el diagrama de fases de la imagen 2, se puede observar que ni la estructura cúbica ni tetragonal, son estables a temperatura ambiente. Scott⁶ demostró que con una composición de entre 3 y 7% en mol de Y_2O_3 , se podía conseguir obtener una estructura tetragonal estable a temperatura ambiente.

Como desventaja del uso de circonas como implantes dentales encontramos que, al ser un material de uso relativamente reciente en odontología, no hay muchos estudios a largo plazo, lo que hace que, con el tiempo, se vaya descubriendo nueva fenomenología. Actualmente, el coste de un implante de circona es mayor que el de titanio, no tanto debido al coste del material sino a la complejidad en el proceso de fabricación. Por otra parte, debido a que aún no se ha logrado fabricar implantes de un diámetro menor a 3.5 mm, no se pueden aplicar en dientes estrechos como los incisivos.

Con estos antecedentes, el objeto de este Trabajo de Fin de Grado es el estudio de un nuevo material para implantes dentales, basado en el sistema ZrO_2 -CaO, que mejore las propiedades de los actuales implantes de titanio o circona, y que por su método de obtención resulte económico y versátil en cuanto a su morfología.

Se plantea como mejor opción la utilización de la composición eutéctica de este sistema y la obtención del material a partir del fundido. Los materiales cerámicos eutécticos obtenidos por solidificación direccional son materiales densos y con una microestructura controlada, de tal manera que con una adecuada selección de las fases se pueden conseguir propiedades de naturaleza estructural o funcional, no alcanzadas con otros materiales. Los eutécticos están siendo objeto de estudio debido a sus grandes capacidades, y a la posibilidad de modificar sus propiedades mediante el control de la distribución de sus fases. Estos materiales suscitan un gran interés en el mundo de la industria, por sus potenciales aplicaciones tanto para materiales estructurales, como para dispositivos ópticos, magnéticos y electrónicos. Se han aplicado en diferentes sectores como energía o transporte, pero hasta el momento hay muy pocos trabajos que apunten su utilidad en el campo de los implantes dentales.

Para este estudio se obtendrán y caracterizarán cilindros cerámicos eutécticos y se estudiará las posibilidades que ofrece el mecanizado por láser para que el cilindro alcance la forma necesaria para ser utilizado como implante. Se partirá de cilindros cerámicos policristalinos del sistema CaO- ZrO_2 en su composición eutéctica. Estos cilindros se utilizarán como precursores para la obtención de materiales en forma de barra de sección circular mediante la técnica de Fusión Zonal por Láser. Los elevados gradientes alcanzados en la intercara de solidificación permiten velocidades de solidificación elevadas, del orden de decenas de centímetros por hora, varios órdenes de magnitud superior que con otros métodos como Czochralski o Bridgman. Además, al tratarse de una técnica que no utiliza crisoles, se pueden llegar a fundir materiales muy refractarios, como es este, que funde a 2250 °C.

En este trabajo, se abordarán diferentes apartados, cada uno destinado a explicar y mostrar resultados de todo el proceso de fabricación y caracterizaciones de las muestras.

En el primer apartado se describen los materiales usados en este trabajo para la preparación de las muestras y las técnicas experimentales empleadas para su caracterización.

En el segundo apartado, explicaremos de forma detallada cómo se obtienen y conforman las barras que servirán como precursores en el proceso de solidificación, con todos los procesos que se le aplican, desde el pesaje y mezcla de los polvos de partida, CaO y ZrO₂, compactación y sinterización. También se describe el proceso de solidificación mediante el método de Fusión Zonal por Láser. Con él se consiguen barras de sección circular con la composición eutéctica, es decir con las fases de ZrO₂(Ca)-CaZrO₃, que serán las que caracterizaremos en las siguientes etapas del trabajo.

En el tercer apartado se describe la microestructura de las muestras obtenida con microscopio electrónico de barrido y se hace una discusión de las fases formadas, su composición, tamaño y distribución y dependencia con la velocidad de solidificación. En esta discusión se discuten los diferentes tipos de eutécticos y su clasificación, según la geometría y distribución de las fases. Otro punto que se explica, son los ensayos mecánicos a los que se someten las barras, y se muestran los resultados de dichos ensayos. Estos ensayos cubren la medida de microdureza Vickers, de tenacidad mediante indentación con la punta Vickers y del módulo de rotura, o resistencia a flexión por tres puntos. Junto con el cálculo del radio crítico.

El cuarto apartado se muestran los resultados obtenidos al mecanizar los cilindros por láser, analizando las condiciones óptimas de mecanizado, el rendimiento del proceso y la topografía, mediante el microscopio confocal, de la superficie mecanizada.

Por último, se resumirán todas las conclusiones que se extraigan de este trabajo y posibles trabajos a realizar en un futuro.

2. Objetivo

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es el diseño y obtención de materiales cerámicos para implantes dentales, dentro del sistema ZrO_2 -CaO.

Concretamente, el nuevo material se formula con la composición eutéctica, dando lugar a una cerámica densa y resistente con composición ZrO_2 (Ca)- $CaZrO_3$. Este material se ha caracterizado desde el punto de vista microestructural y mecánico y sus propiedades se han comparado con las de los materiales habitualmente utilizadas en este sector y con otros materiales eutécticos.

Debido a su dureza se propone como método de conformado el mecanizado por láser, el cual se trata de una técnica de no contacto y de elevada precisión. Para valorar su idoneidad se ha realizado un estudio preliminar analizando el efecto de diferentes parámetros como la frecuencia de pulsos láser, la velocidad de desplazamiento del haz o el solapamiento del haz en los sucesivos barridos, en el rendimiento del proceso de eliminación del material.

3. Materiales y métodos

3.1. Material

Para la obtención de la mezcla de polvos ZrO_2 - CaO ⁷, se partió de polvos desecados de ZrO_2 de la marca Alfa con 99% pureza, y de CaO marca Sigma-Aldrich, con una pureza de 99,9%. Con estos materiales se prepararon precursores cilíndricos por prensado isostático que posteriormente se utilizaron para su fusión con radiación láser y crecimiento cristalino por solidificación direccional.

3.2. Fusión zonal por láser

Para el proceso de fusión zonal por láser, se usó un láser de CO_2 , de la marca Electronic Engineering, modelo Blade-600. Esta numeración, nos indica la potencia máxima que posee dicho sistema, siendo de 600 W máximo en modo continuo. Éste, emite un haz láser polarizado linealmente con una longitud de onda de 10.6 μm .

Éste láser, está compuesto por 8 fuentes, las cuales se pueden conectar o desconectar según la potencia necesaria en cada momento, y mediante el regulador de intensidad, poder ajustar los parámetros de forma precisa en cada momento. Como para el crecimiento de nuestros eutécticos no es necesaria toda la potencia que es capaz de aportar, se usarán 4 fuentes únicamente.

Otra opción que nos aporta este sistema, es el modo pulsado, operable a una frecuencia máxima de 1 kHz, anchura de pulso 150 μs , con una potencia máxima a la salida de 1800 W.

El sistema de crecimiento y espejos se encuentra encerrado en una cámara hermética, en la cual, si es necesario, se puede trabajar con diferentes tipos de atmósferas. Dicha cámara está hecha de acero, y las ventanas a través de las que se puede observar el interior son de cuarzo, de forma que no pueda salir radiación del sistema láser al exterior por posibles reflejos. La ventana a través de la que entra el haz láser a dicha cámara está fabricada de $ZnSe$, permitiendo el paso del haz de CO_2 . A una de las ventanas hay enfocada una cámara de video, conectada a un monitor para poder observar con más claridad y detalle el proceso de crecimiento. La cámara dispone de zoom y de un filtro para reducir la intensidad de luz que recibe el sensor debido a las elevadas temperaturas de fusión de los materiales con los que se ha trabajado.

3.3. Mecanizado láser

El láser que se ha usado para llevar a cabo el mecanizado ha sido un sistema láser de $Nd:YVO_4$. Es un aparato de tipo Q-switch, de la marca Trumpf. Posee una potencia máxima media de 7.2 W, con un haz tipo Gaussiano, TEM_{00} y factor calidad $M^2 < 1.2$. Su funcionamiento consta de un cristal KDP, encargado de generar el segundo armónico, duplicando la frecuencia de radiación del láser, haciendo que se obtenga un haz láser de salida de longitud de onda 532 nm, lo que se corresponde con la emisión de un color verde. Los pulsos que se generan, con el control de la cavidad de salida, pueden tener una duración del orden de los nanosegundos. Para realizar las formas que se introducen al sistema como input a través de un ordenador con un programa específico

de tipo CAD, usa un sistema de espejos galvanométricos para deflectar el haz de salida. A la salida del resonador, el haz tiene un diámetro de 7mm. A la salida del láser se coloca una lente de campo plano con distancia focal de 100 mm.

Este sistema láser, se encuentra anclado a una mesa con utillajes, que permite sujetar de forma firme y precisa los distintos elementos auxiliares de posicionamiento de la pieza a mecanizar, junto con un conducto extractor de humos, para eliminar todos los vapores generados, y que no se vuelvan a depositar sobre la pieza recién mecanizada.

El diámetro del haz en el punto focal se puede calcular gracias a la fórmula:

$$D_{bw} = \frac{4fM^2\lambda}{\pi D_0}$$

- f: distancia focal lente
- M^2 : calidad haz
- λ : longitud de onda
- D_0 : diámetro haz antes de la lente

Sustituyendo los valores, obtenemos que el diámetro del haz en el punto focal es de 12 μm .

3.4. Dureza Vickers

El ensayo de dureza Vickers se realizó en un microdurómetro de la marca Matsuzawa, modelo MXT50. Es capaz de realizar indentaciones con una punta piramidal de diamante, con cargas que van desde 1 gramo a los 1000 gramos. Este dispositivo tiene acoplada una cámara, conectada a un ordenador, para facilitar la visualización de las huellas realizadas tras el ensayo. Gracias al programa usado, se pueden tomar medidas muy precisas y realizar instantáneas para su futuro uso, como las que se expondrán posteriormente.

Todas las mediciones y ensayos, se realizaron acorde con las normas⁸ establecidas, por las cuales, se deben respetar unas medidas de espaciado entre muestra y muestra, para poder ser aceptables.

También, se especifica cómo deben de ser las fracturas y marcas, dejadas por el indentador, para poderse considerar válidas, como lo es, una marca cuadrada y con grietas que sobresalen de sus vértices. Todas estas cualidades las cumplen las muestras que se han usado en este trabajo.

3.5. Flexión por tres puntos

Para el ensayo a flexión se usó la máquina universal de ensayos Instron 5565. Ésta, se encontraba conectada a un ordenador, para introducir y controlar los parámetros del ensayo. También se podían ver las condiciones en directo, generando una gráfica con todos los resultados al final del mismo.

Los datos obtenidos se volcaron en un Excel, para realizar las gráficas mostradas, debido a que el programa de la máquina solo guarda los datos numéricos en bruto, y es necesario este paso para darles un tratamiento adecuado.

3.6. Lupa estereoscópica

Para las fotos detalle de los mecanizados, se usó un sistema lupa de la marca Optika, conectada a un ordenador para facilitar su uso, y dar la posibilidad de realizar capturas de lo observado, como las imágenes 26 a 29.

3.7. Topografías

Para obtener la topografía y el perfil de las superficies a mecanizar y mecanizadas se ha usado un microscopio confocal Nikon Sensofar Plμ2300. Como viene siendo habitual, está acompañado por un ordenador para la toma de imágenes y tratamiento, gracias a un programa informático. El soporte de la muestra se controla mediante el joystick que se aprecia en la imagen 43, junto al teclado del ordenador. El control de enfoque se realiza también de forma remota, desde ese joystick, con unos botones habilitados al efecto.

3.8. Servicio de Microscopía Electrónica

La observación de la microestructura se realizó en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza, el cual dispone de un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM) modelo Merlin, Carl Zeiss (Germany). Este dispositivo, lleva acoplado un detector EDX (INCA350 de Oxford Instruments) para determinar la composición de las fases.

4. Preparación de las muestras

4.1. Procesamiento cerámico

El paso inicial de todo este trabajo es la obtención de los precursores cerámicos que se usarán para el crecimiento de las barras, mediante una técnica de fusión zonal flotante asistida por láser.

Dichas barras están formadas por mezcla de polvos comerciales, en este caso circona (ZrO_2) y calcia (CaO), en la composición eutéctica.

Estos precursores, debido a las limitaciones impuestas por el equipo de crecimiento, son cilindros con un diámetro no superior a 3-4 mm. La longitud de los cilindros precursores no es un parámetro determinante, encontrándose entre 70-100 mm.

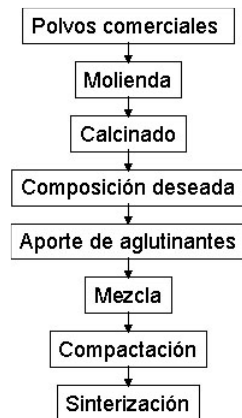


Imagen 3: Etapas proceso de conformado

El esquema de la imagen 3 nos indica los pasos del proceso realizado en la obtención de los precursores. Las barras están conformadas por una mezcla eutéctica de dichos compuestos. El tamaño de partícula de los precursores se encuentra por debajo de la micra, lo suficientemente pequeño para que no fuera necesario la etapa de molienda, evitando así problemas de contaminación. Los polvos fueron calcinados a 1000 °C durante una hora para eliminar la humedad, ya que el CaO es higroscópico pudiendo incrementar su peso en torno a un 10% por la humedad retenida.

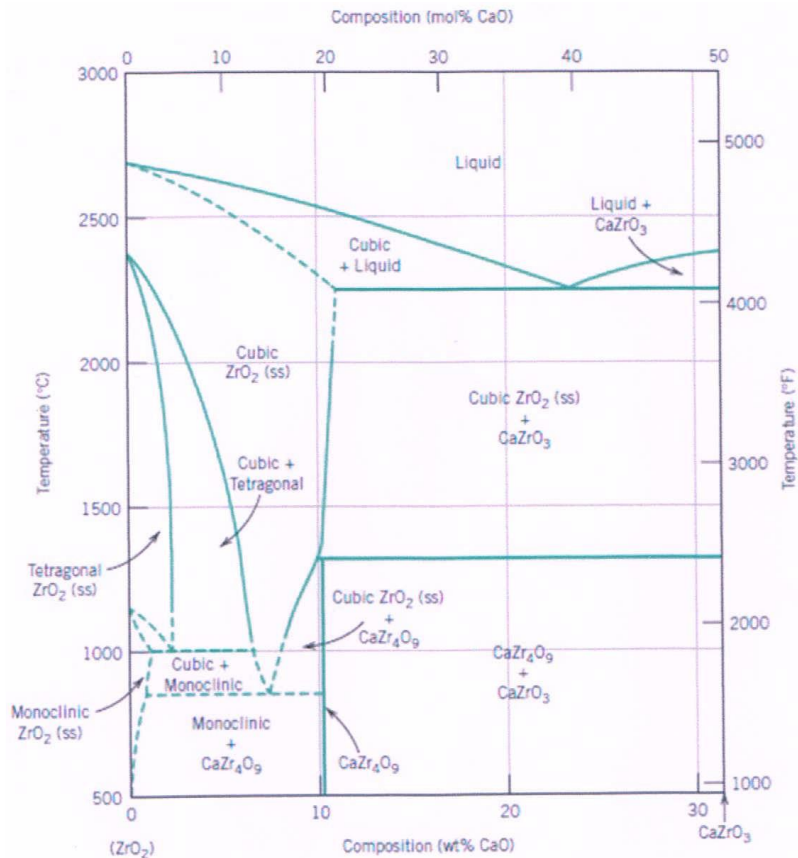


Imagen 4: Diagrama de fases ZrO_2 -CaO

Del diagrama de fases se puede determinar la composición eutéctica: 40% en mol de CaO y 60% de ZrO_2 , o, en porcentaje en peso, 23% de CaO y 77% ZrO_2 . También se puede conocer la temperatura de fusión del compuesto, la cual está en torno a los 2250°C.

Una vez pesados los polvos cerámicos en su composición eutéctica y mezclados en mortero de mano (de ágata), se le añade el aglutinante Duramax (una gota por gramo aproximadamente) y se sigue mezclando durante varios minutos en el mortero. El aglutinante facilita la compactación del polvo durante el prensado isostático.

El prensado isostático consiste en la aplicación de presión por igual en toda la superficie (isostático) de la muestra; esto se consigue con una prensa isostática en frío. Estas prensas, usan el agua para ejercer dicha presión distribuida, durante un tiempo y carga determinada.

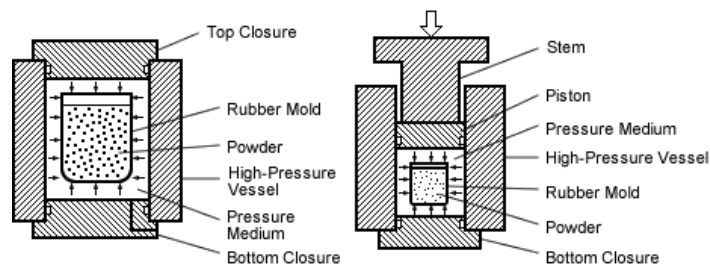


Imagen 5: Prensado Isostático

Como podemos ver en la imagen 5, el proceso se realiza con el movimiento de un pistón que desciende, generando la presión deseada del agua, en cuyo interior se encuentra sumergida la muestra, recubierta de un molde de goma.

En nuestro caso, los polvos se introdujeron en un molde de látex de 4 mm de diámetro y 100 mm de longitud, al que se le aplicó una fuerza de 10 toneladas, que corresponde a una presión isostática de 200 MPa, durante aproximadamente 3 minutos.

El siguiente paso es la sinterización de dicha muestra, ya que, tras sacarla del molde, es muy frágil y necesita tratamientos térmicos posteriores para ganar resistencia.

Con la sinterización los granos que conforman la pieza se aproximan, creándose uniones físicas entre ellos, lo que aumenta su densidad hasta llegar, en nuestro caso, a un 70% de la teórica, aproximadamente. Con tamaños de partícula nanométricos y el sinterizado adecuado se puede llegar a densidades cercanas a la teórica. En el sinterizado se produce una reducción de la energía libre del sistema por una disminución de la curvatura de las superficies y por reducción del área superficial. La temperatura de sinterización suele superar la mitad de la temperatura de fusión del material (T_f), típicamente en torno a un 65-80% de T_f .

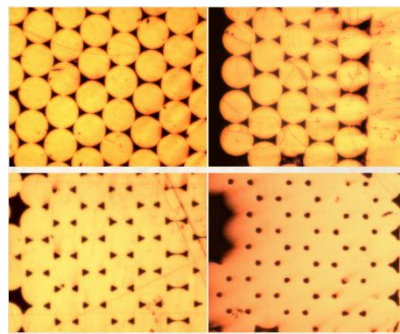


Figura 6: Sinterización hilo de cobre

La imagen 6 sirve para ilustrar el proceso, en el que se produce la formación de uniones físicas entre los granos (cuellos), la contracción volumétrica y el aumento de densidad por reducción de los espacios vacíos, quedando una porosidad residual en forma de poros redondos situados en las uniones triples entre los granos.

La sinterización de los precursores en verde se realizó en un horno de 1600 °C, siguiendo el perfil de tiempos y temperaturas mostrado en la imagen 7.

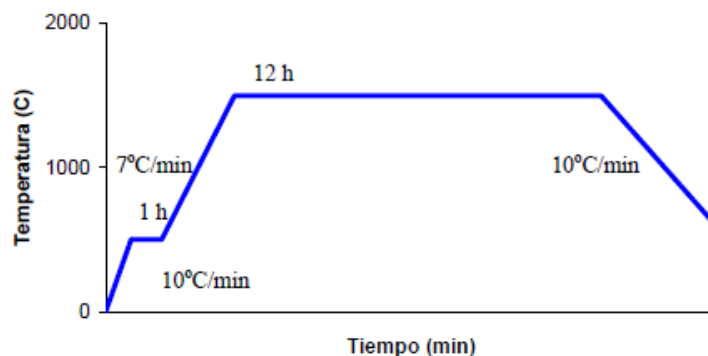


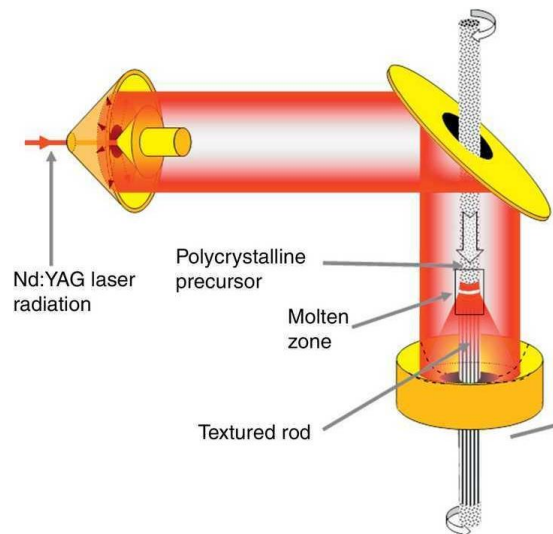
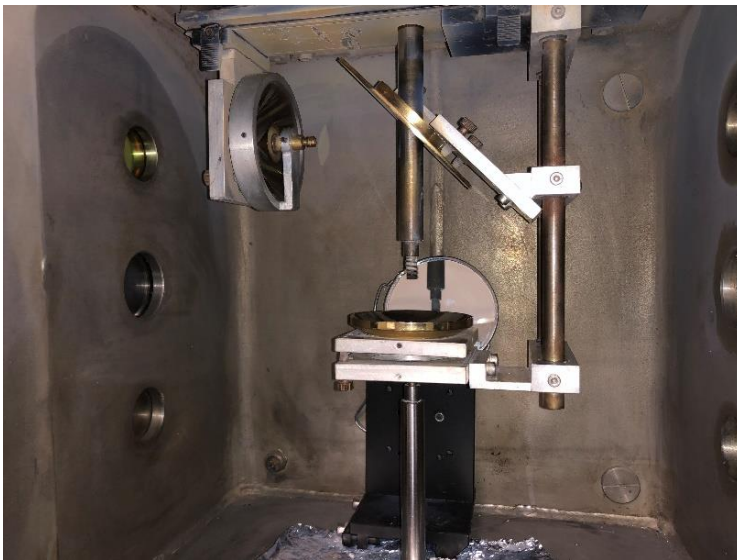
Imagen 7: Perfil de sinterización

Partimos de la temperatura ambiente, y ascendemos hasta los 500 °C, mediante una rampa de 10 °C/min, manteniéndonos en dicha temperatura durante 1h para eliminar la componente orgánica (aglutinante). Posteriormente, iniciamos otro ascenso de temperatura hasta alcanzar la temperatura final de 1500 °C, a un ritmo de 7 °C/min. Se mantienen las muestras en dicha temperatura durante 12 horas, a partir de las cuales, realizaremos el enfriamiento con una rampa de 10 °C/min.

La sinterización completa los procesos de preparación cerámica mostrados en la imagen 3. Ahora ya disponemos de los precursores con la composición, morfología y densidad adecuadas para llevar a cabo la solidificación direccional mediante la técnica de Fusión Zonal con Láser.

4.2. Solidificación direccional por láser

La técnica utilizada para obtener cerámicas a partir de la fusión y solidificación direccional es la Fusión Zonal con Láser. El sistema consta de una cámara sellada con un sistema de espejos, mostrados en la imagen 8, que permite incidir con un haz láser en una zona muy localizada de la muestra, generando así una gota mantenida por tensión superficial. Durante el crecimiento, esta se hace desplazar a lo largo del precursor. Se parte del precursor y de una semilla para iniciar el crecimiento, colocadas en ejes movidos por motores.



Imágenes 8: Sistema de espejos

El láser utilizado es un láser de CO₂. El sistema de espejos está alojado en el interior de una cámara sellada de crecimiento. El haz láser entra en la cámara a través de una ventana de ZnSe e incide sobre un espejo en forma de cono, que lo transforma en un anillo. El anillo reflejado es recogido por un espejo troncocónico a 45° y lo dirige hacia un espejo plano, inclinado 45°. Este espejo tiene un orificio central por donde pasa el eje superior que sujeta la semilla. El haz en forma de anillo es dirigido a un espejo parabólico que lo focaliza concentrando la radiación del láser alrededor de la cerámica, salvo la sombra dejada por el eje superior. Este espejo parabólico tiene un orificio central por el que pasa el eje inferior que sujeta al precursor.

Inicialmente la semilla y el precursor se encuentran separados. En un primer paso, con el sistema láser encendido, se baja la semilla, hasta que el láser incide sobre la parte inferior hasta fundirla, generando una gota. A partir de ese punto se acerca el precursor hasta establecer contacto con la gota de la semilla. La gota de la semilla moja el precursor y se establece un puente líquido entre ambos.

En ese momento se ajusta la potencia del láser rotando los dos ejes en la misma dirección, en este caso a 12 rpm, para comprobar que la zona se encuentra totalmente fundida. A pesar de que hay una zona de sombra generada por el soporte del cono (tal como se muestra en la imagen 9), que se hace coincidir con el eje superior, se consigue una zona totalmente fundida porque el calor se difunde por conducción térmica por la zona no irradiada con el haz láser. Cuando la conductividad térmica del material no es elevada o el diámetro del precursor es grande se hace necesario rotar el precursor para repartir de forma homogénea el calor en la muestra.

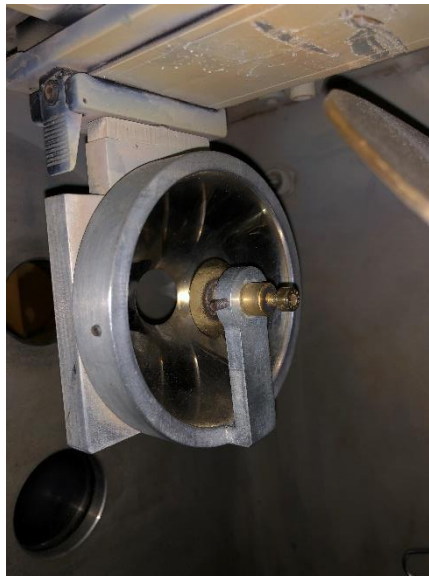


Imagen 9: Detalle espejos cónicos y soporte

Una vez que la zona fundida está estable se la hace desplazar a lo largo del precursor en contrarrotación de los ejes (± 50 rpm) y con una relación de velocidades de traslación, hacia arriba, de 250 y 150 mm/h, para la semilla y precursor, respectivamente. Con ello se consigue densificar el material al pasar por fusión y se corrigen posibles desalineamientos debidos a la falta de rectitud del precursor. La diferencia de velocidades permite reducir el diámetro del cilindro resultante, mejorando la homogeneidad del calentamiento, lo que influye en una microestructura más uniforme en la sección transversal de la muestra. Además, se produce una reducción adicional del diámetro debido a la densificación del cilindro, que alcanza la densidad teórica. Cuando la zona fundida se aproxima al eje inferior, se cambia el sentido de movimiento de los ejes y se procede al crecimiento del cilindro propiamente dicho. El crecimiento se realizó a velocidades de 50 mm/h y 100 mm/h, sin rotación. Se evitó utilizar rotación ya que se comprobó que la rotación generaba segregación de una de las fases, en forma de bandas.

Cuando se desea obtener cilindros de pequeño diámetro se realizan varios pasos previos de estiramiento, antes de realizar el crecimiento final.

5. Caracterización de las muestras

5.1. Caracterización microestructural

En este apartado se explican las características microestructurales de las muestras crecidas por solidificación direccional láser. La composición de partida es la correspondiente al eutéctico, esto es 40% en mol de CaO y 60% de ZrO₂. Del diagrama de fases, tras la fusión y solidificación se espera la formación de dos fases, una de óxido de circonio estabilizado en la fase cúbica con calcio (con composición CaZr₄O₉) y otra de circonato de calcio, CaZrO₃.

En la imagen 10 se muestra una imagen de SEM de la sección longitudinal de uno de los cilindros obtenidos. La micrografía corresponde a la zona del borde de la muestra, la parte negra de la derecha corresponde a la resina utilizada para su preparación. En la muestra se aprecian dos fases distribuidas en forma de láminas. Las fases más claras son de ZrO₂ y las más oscuras de CaZrO₃. El contraste lo da la diferencia entre densidades de las fases, mayor en el caso de la circona.

Las fases presentan una cierta ordenación, la cual se altera en la zona del interior en las que las láminas se pliegan, tal como se puede observar en las imágenes 11 y 12. Estas imágenes corresponden a la zona central de una muestra crecida a 50 y 100 mm/h, vista en sección transversal. El aumento de velocidad no cambia significativamente la morfología de las fases, aunque tiene un efecto en el tamaño, siendo este menor a mayores velocidades.

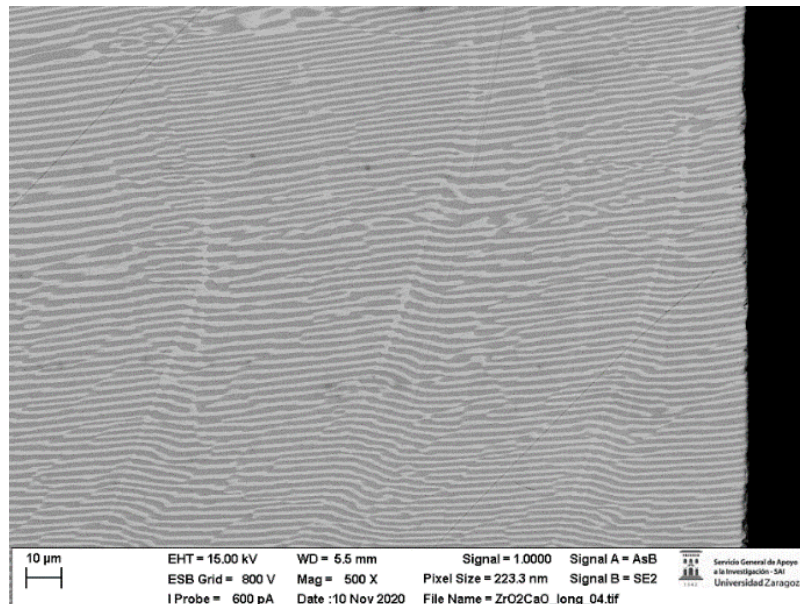


Imagen 10: Microestructura corte longitudinal barra crecida a 50 mm/h

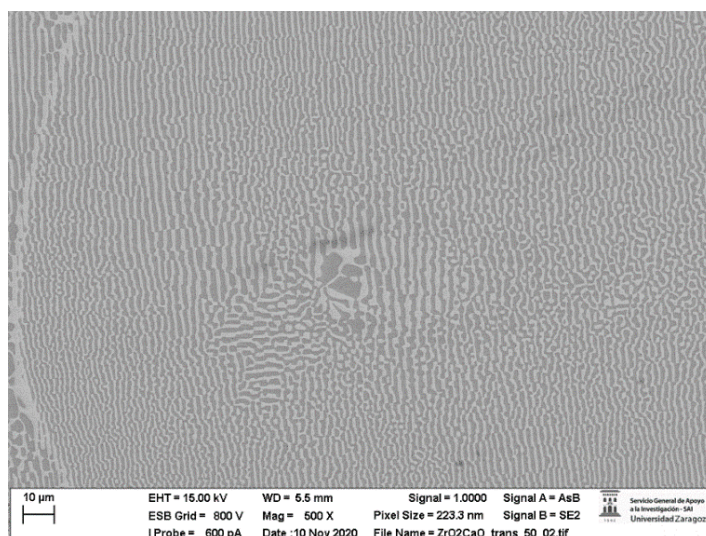


Imagen 11: Microestructura corte transversal barra crecida a 50 mm/h

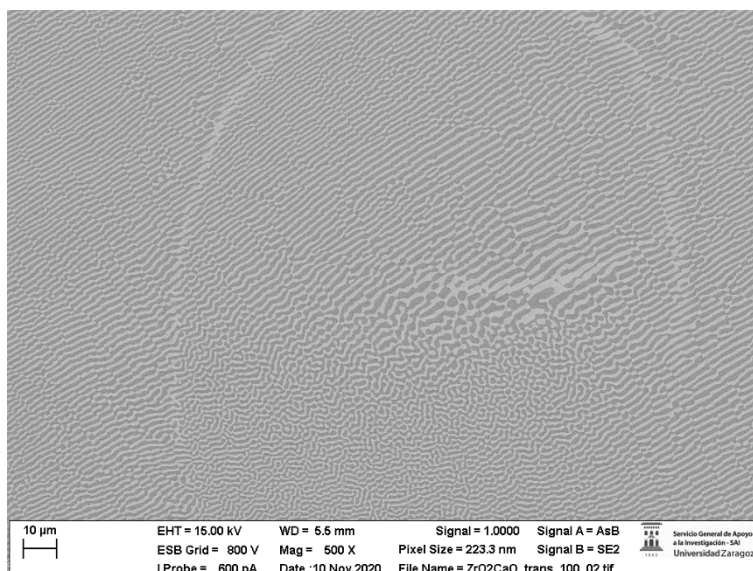


Imagen 12: Microestructura corte transversal barra crecida a 100 mm/h

De la observación de estas imágenes se puede concluir que este sistema crece con una estructura laminar, más ordenada en el borde de la muestra. En el interior del cilindro estas láminas tienden a doblarse indicando un débil facetamiento de las intercaras de las fases, o lo que es lo mismo una ausencia de relaciones epitaxiales fijas entre ambas fases.

Los compuestos eutécticos se caracterizan por la formación de dos o más fases simultáneas cuando la mezcla líquida en composición eutéctica se enfría por debajo de la llamada temperatura eutéctica. Esta forma natural de crecimiento da lugar a materiales multifásicos y abre la posibilidad de desarrollar materiales con propiedades a la carta, seleccionando adecuadamente las fases y utilizando técnicas de solidificación que permitan controlar la microestructura.

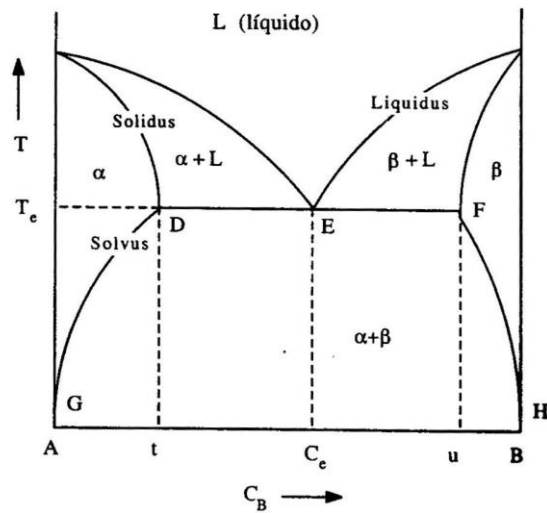


Imagen 13: Diagrama de fases de un eutéctico

Supongamos que tenemos la mezcla líquida eutéctica, de composición C_e (eutéctica), que como se puede ver en la imagen 13 es la composición con una menor temperatura de liquidus. Al descender de la temperatura eutéctica, T_e , dos fases precipitan de forma simultánea en forma de soluciones sólidas. Sus composiciones vienen determinadas por la fase α , con concentración t y la fase β , con concentración u . Durante el enfriamiento las concentraciones de las soluciones sólidas disminuyen siguiendo la línea de solvus. El resultado final es un material formado por dos fases que se van alternando y cuya distribución, tamaño y composición dependen del diagrama de fases y del procedimiento seguido para la solidificación.

Los eutécticos se pueden clasificar en ordenados o desordenados. Esta característica se puede predecir de antemano para un sistema dado, ya que viene determinada por las entropías molares de fusión de las fases, que tienen la siguiente expresión:

$$s = \frac{\Delta H_f}{RT_f}$$

- ΔH_f : calor latente de fusión
- R : constante de los gases
- T_f : temperatura absoluta de fusión

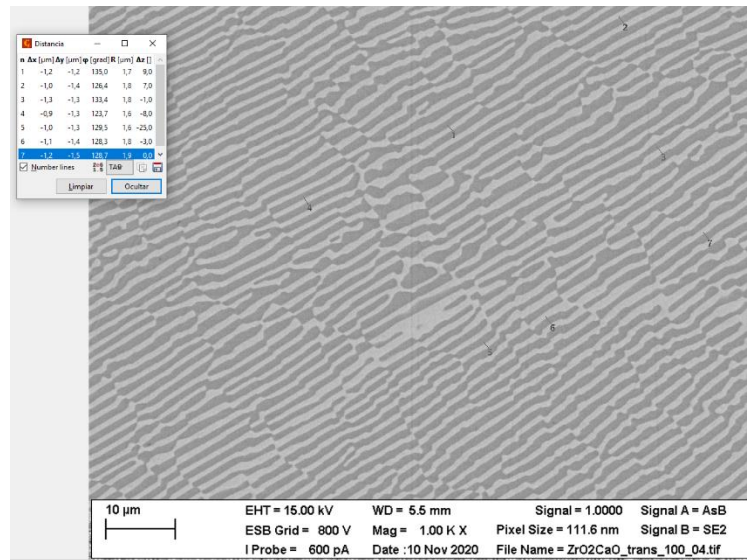
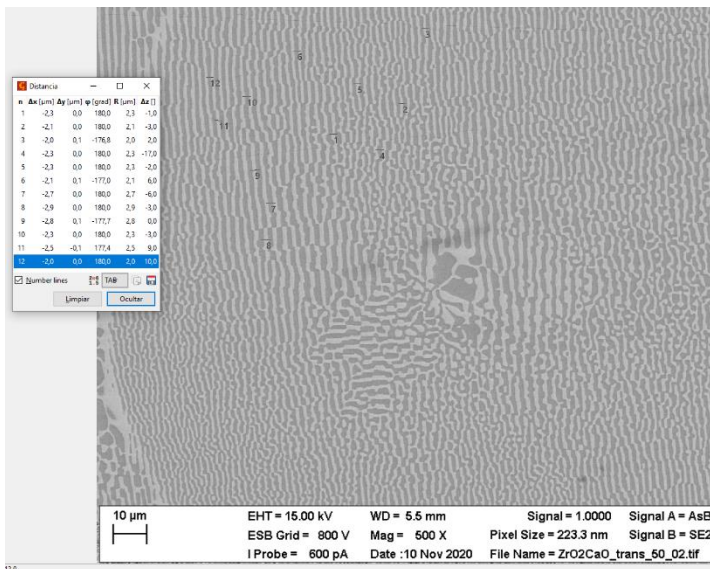
Dependiendo del valor de s para cada fase podemos determinar si el compuesto resultante, tendrá una disposición ordenada o no. Si $s < 2$ para las dos fases, el material crece de forma ordenada, mientras que si $s > 2$ en alguna de ellas, crece con facetas⁹. El hecho de que el sistema que estamos estudiando tenga un cierto ordenamiento es indicativo de que ambas fases tienen que tener una $s < 2$. Si uno de los dos materiales tuviera $s > 2$, el compuesto sería desordenado al crecer una de las fases con una alta anisotropía, lo que dificultaría que ambas fases puedan cambiar su forma amoldándose a las perturbaciones inherentes al crecimiento cristalino.

El valor de la entropía de fusión está relacionado con la complejidad de la estructura, siendo estructuras más simples las tetragonales y cúbicas. Según un estudio de Rosa I. Merino¹⁰, para la YSZ, se espera que su entropía sea cercana o inferior a 2, ya que la de ZrO₂ es 3.55 y su estructura es monoclinica que es bastante compleja que la cúbica. De la entropía de fusión del circonato no hay datos en la literatura, pero tratándose de una estructura tipo perovskita es de esperar que su valor no sea elevado.

Los eutécticos ordenados pueden clasificarse en laminares o fibrilares, haciendo referencia a la geometría en la que se distribuyen las fases, en forma de láminas alternadas, o de fibras de la fase minoritaria dentro de una matriz continua de la otra, respectivamente. Esta división depende de la relación en volumen de la fase minoritaria. Si dicha fase tiene una fracción volumétrica inferior al 28%, la estructura será fibrilar, de lo contrario, para más de un 28% será de tipo laminar. En el caso de nuestro sistema, las fracciones en volumen de las fases del eutéctico son $V(\text{CaSZ}) = 0.4$ y $V(\text{CaZrO}_3) = 0.6$ ¹¹, lo que nos indica que la fase minoritaria es el CaO, con un porcentaje del 40%, superior al 28%. Por ello, estamos ante un compuesto ordenado y con una distribución laminar de sus fases.

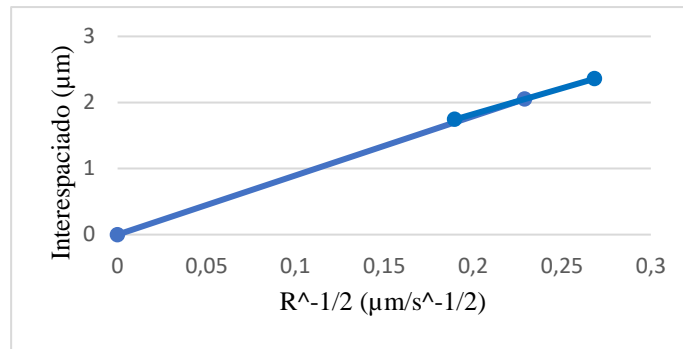
Se crecieron muestras a dos velocidades diferentes, de 50 y 100 mm/h para estudiar el efecto de la velocidad de crecimiento en la microestructura. Para ambas velocidades se encuentran zonas bien ordenadas y zonas en las que las láminas se pliegan, pero sin perder la estructura eutéctica, por lo general en el centro de la muestra.

Con la ayuda del programa Gwyddion, se midió el interespaciado entre láminas de las fotos de la microestructura de nuestras muestras. Para la velocidad de 50 mm/h, se ha obtenido un interespaciado medio de 2.36 μm , mientras que para 100 mm/h, es de 1.74 μm .



Imágenes 14: Toma de medidas interespaciado (izquierda 50 mm/h, derecha 100 mm/h)

Para comprobar si el sistema estudiado cumple la ley de Hund Jackson $\lambda^2 R = C$ se ha representado en una gráfica el interespaciado frente a la $R^{-1/2}$, siendo R la velocidad con la que se ha crecido, obteniendo:



Gráfica 1: Interespaciado frente a la velocidad (0.189=27.78 $\mu\text{m/s}$ =100 mm/h y 0.268=13.89 $\mu\text{m/s}$ =50 mm/h)

La pendiente de la recta tiene un valor de $8.95 \mu\text{m}^{3/2} \text{s}^{-1/2}$ y es la raíz cuadrada de la constante de la expresión de Hund Jackson¹². Por lo cual, para nuestras muestras, la C tiene un valor de $80.1 \mu\text{m}^3 \text{s}^{-1}$. Es un valor relativamente alto comparado con la constante de otros eutécticos. Los sistemas fibrilares suelen tener constantes bajas como el eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($C = 11$) y eutéctico $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ ($C = 50$). Los sistemas laminares tienen valores más altos como el sistema eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ ($C= 109$). Cuando el valor de la constante es alto, un aumento de velocidad puede disminuir de forma significativa el interespaciado, lo cual favorece la mejora de las propiedades mecánicas, de acuerdo a la ley de Hall-Petch. Desde el punto de vista del crecimiento es una ventaja trabajar con sistemas que dan lugar a fases de pequeño tamaño sin tener que recurrir a velocidades de solidificación excesivamente elevadas, las cuales suelen ser causa de problemas por la generación de poros en el interior de la muestra o variaciones en el diámetro de los cilindros por inestabilidades en el fundido durante el crecimiento. Por otra parte, cuando el interespaciado es muy sensible a la velocidad de solidificación, pequeñas variaciones de esta se ven reflejadas en falta de homogeneidad en la microestructura y, por ende, en las propiedades mecánicas.

Mediante la técnica de análisis químico EDX, de la cual está dotada el microscopio electrónico, se puede determinar la composición de las muestras. La técnica permite analizar la composición química de zonas extensas, como la del cuadrado seleccionado en la imagen 15 (etiquetada como 1), y de zonas puntuales, en este caso de las dos fases (indicadas como 2, fase clara, y 3, fase más oscura). La zona analizada, cuando es puntual, se extiende en torno a 1 micra de diámetro, por lo que si el tamaño de la fase es menor se recoge información de las fases adyacentes y la medida pierde precisión, pero puede servir de referencia, aunque no se pueda cuantificar de forma absoluta.

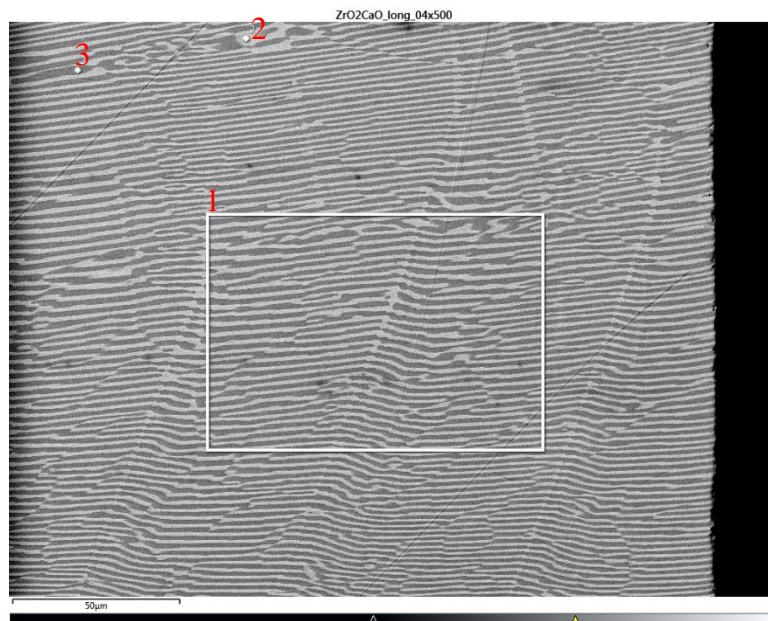


Imagen 15: Análisis químico de una zona cercana al borde de un cilindro crecido a 50 mm/h

- La zona 1 corresponde al cuadrado que cubre una zona amplia. La composición es de 58.76% de O, 16.27% de Ca y un 24.97% de Zr. Esta composición se corresponde a una relación Zr/Ca de 1.53, cercana a la relación nominal de 1,5. La fórmula en moles del compuesto eutéctico es $0.4 \text{ CaO} - 0.6 \text{ ZrO}_2$. Se puede concluir que en el proceso de fabricación no ha habido desviaciones en la composición debidas a errores de pesada de los polvos o evaporación durante el crecimiento.
- La zona 2 corresponde a la fase más clara. La composición obtenida es 61.6% en mol de O, 9.73% de Ca y 28.67% de Zr. Corresponde a una fórmula de $\text{Ca}_{0,31}\text{Zr}_{0,93}\text{O}_2$, es decir óxido de circonio, estabilizado con un 21% mol de calcia.
- La zona 3 corresponde a la fase más oscura. Se obtiene para ella una composición en % molar de 57.67% de O, 20.94% de Ca y 21.38% de Zr, prácticamente se corresponde con la fórmula estequiométrica del circonato de calcio, CaZrO_3 .

Si analizamos la imagen 16, que corresponde a otra zona de la muestra:

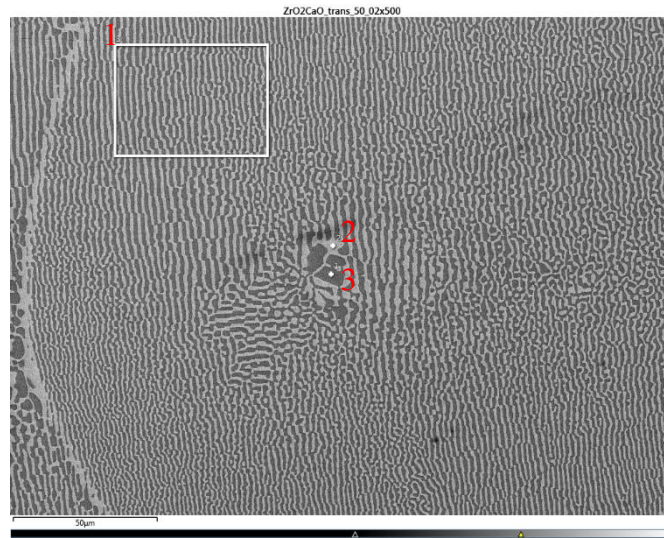


Imagen 16: Análisis químico de una zona del interior de un cilindro crecido a 50 mm/h

- Zona 1: 57.78%, 21.2% y 21.02% de O, Ca y Zr respectivamente.
 - Zona 2: un 61.92% de O, un 9.07% de Ca y 29% de Zr.
- $\text{Ca}_{0.29}\text{Zr}_{0.94}\text{O}_2$
- Zona 3: hay un 59.62% de O, 15.85 de Ca y un 24.53% de Zr.

Para un cilindro crecido a 100 mm/h, en corte transversal, obtenemos:

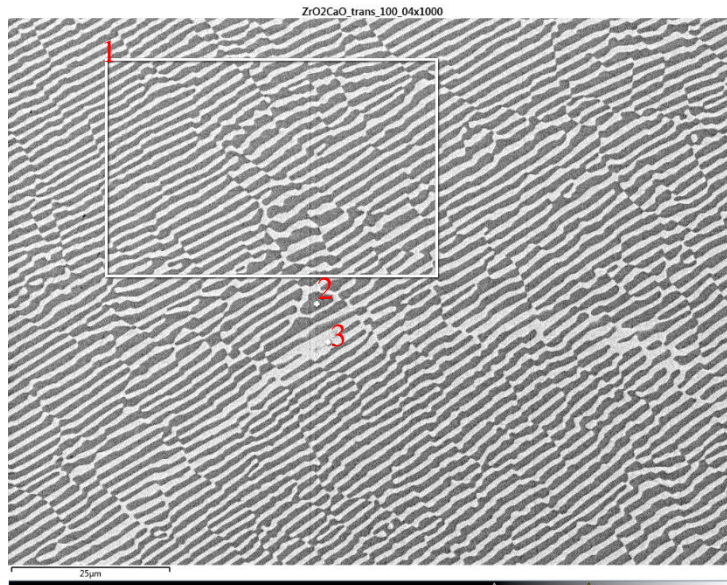


Imagen 17: Análisis químico de un cilindro crecido a 100 mm/h

- Zona 1: 59.94% de O, 15.71% de Ca y 24.35% de Zr
- Zona 2: un 58.39% de O, un 20.93% de Ca y un 28.45% de Zr
- Zona 3: un 61.68%, 9.87% y 28.45% de O, Ca y Zr respectivamente.

Concluimos de este análisis composicional que las fases corresponden a una solución sólida de óxido de circonio con calcio y circonato de calcio y que la composición general de la muestra coincide con la de partida y corresponde a la composición eutéctica, independientemente de la zona de la muestra analizada y de la velocidad a la que se creció la muestra.

En las imágenes de cortes transversales, con bajos aumentos, podemos apreciar otro fenómeno.

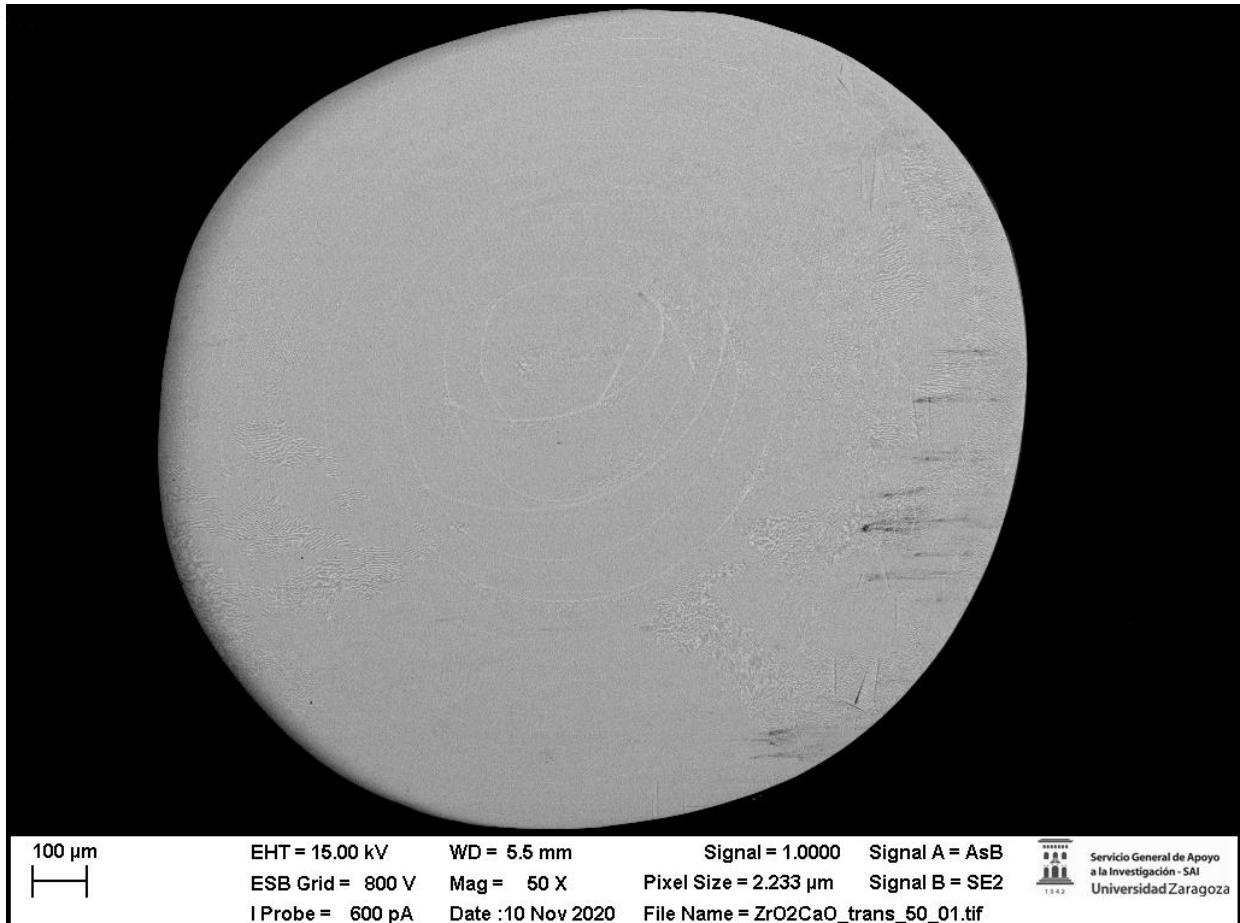


Imagen 18: Corte transversal de una barra crecida a 50 mm/h

Se trata de la presencia de líneas claras, en forma de círculos. La formación de estas líneas es debido a la segregación de la fase de zircona, la cual suele estar agravada por la rotación. Para evitarlas, ya que podrían degradar las propiedades mecánicas, se decidió realizar el crecimiento sin rotación.

Bandas de este tipo se detectan con claridad en el corte longitudinal de la muestra.

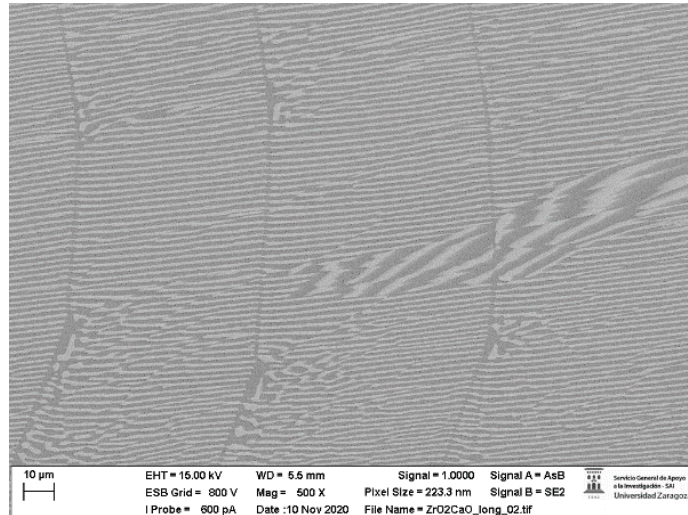


Imagen 19: Corte longitudinal de una barra crecida a 200 mm/h

En esta muestra, crecida a 200 mm/h y con 50 rpm de giro, la separación entre bandas es de unas 70 micras que es aproximadamente la distancia recorrida por la muestra durante una vuelta.

5.2. Caracterización mecánica

Un punto muy importante de este estudio es la caracterización de las propiedades mecánicas de las muestras. Para ello se realizan ensayos de dureza, tenacidad y flexión a tres puntos.

5.2.1. Determinación de la dureza y tenacidad

Para la medida de la dureza se ha utilizado un durómetro Vickers⁸. Además, se ha utilizado la técnica de indentación para estimar la tenacidad, analizando la formación y propagación de grietas en los vértices de la huella. Se ha elegido dicho método por tratarse de un material cerámico y relativamente frágil por lo que el uso de cargas bajas es recomendable. Para el estudio, se usó una carga de 4,9 N, equivalente en la máquina de ensayo a 500 g. Como ya se ha comentado, al usarse el método Vickers, la forma del penetrador es una pirámide con caras opuestas a 136°. En las muestras, a parte de la marca dejada por la pirámide, si la carga es suficiente podremos obtener cuatro grietas que salen de los vértices de dicha huella, siguiendo un patrón similar al mostrado en el esquema de la imagen 20:

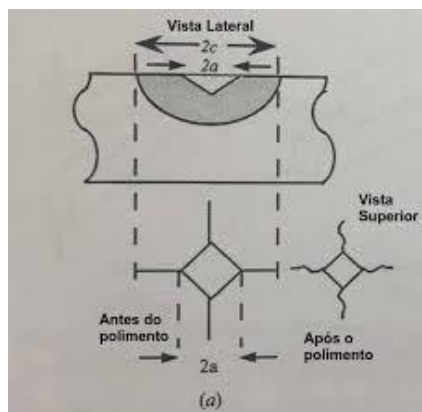
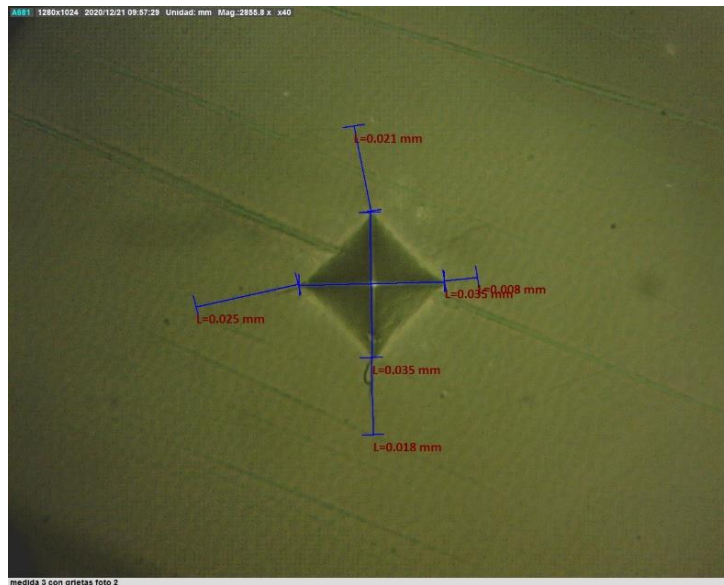


Imagen 20: Huella y grietas ensayo

En nuestro estudio, a la longitud 2a de la imagen 20 la hemos denominado 2d, y la longitud de las grietas la hemos indicado como l, quedando el parámetro c de la imagen como $c = d+l$.

Se realiza un total de 20 medidas de las huellas del penetrador, y de sus grietas cuando se generaron de forma válida (el criterio de validez está definido en el anexo de materiales y métodos, imagen 40). Entre cada marca se ha dejado un espacio aproximado de 3 huellas, tal como recomienda la norma (imagen 39). Todas las medidas son en mm y están recogidas en la tabla 1, del anexo de propiedades mecánicas.

Algunas fotografías de las huellas sobre las que se hicieron las mediciones se muestran en la imagen 21:



Huella 2



Huella 9



Huella 15

Imágenes 21: Marcas y grietas dejadas por el indentador

En estas fotos podemos ver claramente la huella dejada por el penetrador con forma de pirámide, y las grietas producidas. En algunas muestras, las grietas no salían perfectamente de los vértices, por lo que se desechaban, pero si estaban muy cerca del vértice se tomaban como buenas. Otras situaciones consideradas válidas eran aquellas en las que salían dos grietas del mismo vértice, siendo una pequeña y la otra más grande, como se puede ver en la foto de la muestra 15, con las grietas inferiores. Y finalmente, a veces las grietas de la derecha, salían rectas, pero pasada una distancia, tomaban una dirección vertical, como apreciamos en la foto de la muestra 9.

Una vez obtenidas las medidas sobre las huellas, pasamos a calcular la dureza. En este ensayo, la dureza se obtiene mediante la expresión:

$$Hv = \frac{P}{S}$$

Siendo P, la carga aplicada en N, y S, la superficie de la huella.

Dado que el penetrador tiene forma de pirámide, la fórmula anterior queda como:

$$Hv = 1.8544 \frac{P}{(2d)^2}$$

- 2d: diagonal en [m]
- HV: dureza Vickers [GPa]

Para la determinación de la tenacidad se ha utilizado la técnica de formación de grietas por indentación.

Entre las geometrías posibles que se pueden obtener se encuentran las grietas de tipo Palmqvist o de media radial. Según el criterio de Niihara¹³, las grietas Palmqvist son aquellas en las que $c/d \leq 2.5$, mientras que si $c/d > 2.5$, las grietas son del tipo media

radial. Dependiendo que tipo de grieta tenemos, usaremos una fórmula u otra para determinar la tenacidad de fractura del material:

$$K_{Palmqvist} = 0.035 * \left(\frac{H_v}{E}\right)^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{l}{d}\right)^{-\frac{1}{2}} H_v d^{\frac{1}{2}} \phi^{-\frac{3}{5}}$$

$$K_{media-radial} = 0.016 * \left(\frac{E}{H_v}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right)$$

Siendo:

- H_v : dureza Vickers
- E : módulo de Young
- P : carga aplicada
- d : semi diagonal
- l : longitud grieta
- c : $d+1$
- ϕ : factor numérico cuyo valor es en torno a 3

Para determinar la tenacidad es necesario conocer el módulo de Young. Este se puede obtener por varios métodos, pero en este caso hemos hecho una estimación utilizando como aproximación la regla de las mezclas. Se calcula a partir de los módulos de Young de cada fase ponderados con su fracción volumétrica.

Como ya hemos dicho en apartados anteriores, las fracciones en volumen de las fases del eutéctico son $V(\text{CaSZ})=0.4$ y $V(\text{CaZrO}_3) = 0.6$.

Los módulos de Young utilizados se han obtenido de la literatura, siendo 221^{14} y 230 GPa^{15} para CaSZ y CaZrO₃, respectivamente.

Obtenemos, a partir de la expresión: $E=V_1E_1+V_2E_2$

$$E = 0.4 * 221 + 0.6 * 230 = 226.4 \text{ GPa}$$

Para calcular c , se ha hecho una media de las longitudes de todas las grietas de cada huella, para obtener un c único por cada ensayo. Al igual que la d , se ha hecho la media entre la horizontal y la vertical. Una vez que tenemos la c y $2d$ de cada huella, se hace su división y comprobamos que en todas obtenemos un $c/d < 2.5$, por lo que determinamos que estamos ante grietas de Palmqvist.

En la tabla 2 del anexo de propiedades mecánicas, se muestran los resultados de las durezas, longitudes de grieta medias, $2d$ medias, c medias, c/d y la tenacidad.

Con ello, haciendo la media de las 20 muestras, obtenemos tanto la dureza media como la tenacidad media, de todas las muestras, obteniendo $7.56 \pm 0.05 \text{ (GPa)HV}$ y $2.86 \pm 0.1 \text{ MPa} * \text{m}^{1/2}$ para la tenacidad.

De la tesis doctoral de M. Cristina Mesa Capapé¹⁶, hemos consultado la dureza y tenacidad de barras de Al₂O₃-Er₃Al₅O₁₂, crecidas a 25, 350 y 750 mm/h. Sus valores de

dureza son 14.4, 15.3 y 16.0 GPa, respectivamente. Se observa un aumento de dureza con la velocidad, debido al refinamiento de la microestructura al aumentar la velocidad, siguiendo la relación de Hall-Petch ($H_v=H_0+k_y\lambda^{-1/2}$). La tenacidad es de 2.0, 1.7 y 1.8 MPa*m^{1/2} respectivamente, por lo que se mantiene bastante constante con las variaciones de microestructura. El material estudiado en este proyecto tiene una dureza menor, lo cual es esperable dado que la alúmina y el granate son más duros que los óxidos de circonio, pero cabe destacar que el material objeto de este estudio tiene una tenacidad superior.

Echigoya¹⁷ determinó valores de dureza para el compuesto Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) que oscilan entre los 10 y 17 GPa, mientras que la tenacidad se encontraba entre 4 y 9 MPa*m^{1/2}. La dureza de este compuesto sigue siendo superior debido a la presencia de alúmina como fase mayoritaria. La elevada tenacidad se consigue estabilizando la circona en fase tetragonal. Este sistema está, además reforzado por las tensiones residuales debidas a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre la alúmina y la circona. Una desventaja del compuesto alúmina/circona es su elevado módulo elástico y la presencia de itria, con los problemas de corrosión por la humedad.

La circona policristalina tetragonal¹⁸ posee una dureza de 12.75 GPa y una tenacidad de 5 a 15 MPa*m^{1/2}. Con esta comparación, se puede apreciar la diferencia de propiedades de la circona policristalina en su estructura cúbica y tetragonal. Confirmando las hipótesis mencionadas al inicio del trabajo de que la estructura tetragonal es más dura y tenaz que la cúbica, pudiendo comprobarse en los valores numéricos aquí comparados.

Tabla comparativa:

Propiedad	ZrO ₂ -CaZrO ₃	Al ₂ O ₃ -Er ₃ Al ₅ O ₁₂ -25	Al ₂ O ₃ -Er ₃ Al ₅ O ₁₂ -350	Al ₂ O ₃ -Er ₃ Al ₅ O ₁₂ -750	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	Circona policristalina
Dureza [GPa]	7.56	14.4	15.3	16	10-17	12.75
Tenacidad [MPa*m ^{1/2}]	2.86	2	1.7	1.8	4-9	5-15

5.2.2. Medida del módulo de rotura o resistencia a flexión

Otro de los ensayos que hemos realizado ha sido el ensayo a flexión por 3 puntos (imagen 22). Este ensayo consiste en apoyar la muestra sobre dos soportes, y hacer fuerza en el centro de la barra, con un tercer elemento, para así provocar una flexión en la muestra hasta llegar a su ruptura.

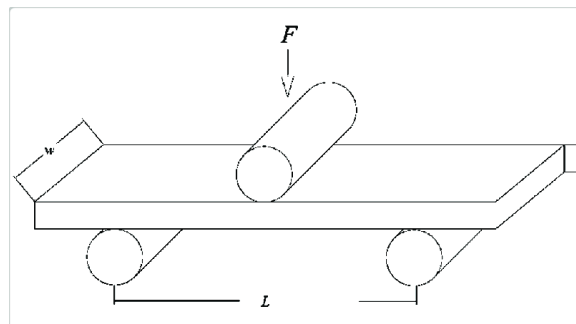


Imagen 22: Ensayo de flexión por 3 puntos

Para obtener dicha resistencia a flexión hemos usado esta fórmula para una barra circular¹⁹:

$$\sigma_f = 8 \frac{PL}{\pi d^3}$$

Siendo:

- P: carga aplicada
- L: longitud entre apoyos
- d: diámetro de la barra ensayada

Para este ensayo, se creció un cilindro de diámetro homogéneo, en torno a 1,3 mm. Para dicha barra se hicieron 2 pasadas de estiramiento y una final de crecimiento. La primera pasada fue hacia abajo, con una potencia de 129 W, con velocidades de desplazamiento de 175 mm/h en el eje superior y 250 mm/h en el inferior y una contrarrotación de 50 rpm. La segunda pasada de estiramiento fue hacia arriba, con las mismas velocidades, pero invertidas, 250 mm/h en el eje superior y 175 mm/h en el inferior, también con una contrarrotación de 50 rpm, pero esta vez usando 85 W. Finalmente, el crecimiento se realizó hacia abajo con los dos ejes trasladándose a la misma velocidad de 300 mm/h y sin rotación, obteniendo así la barra final mostrada en la imagen 23.

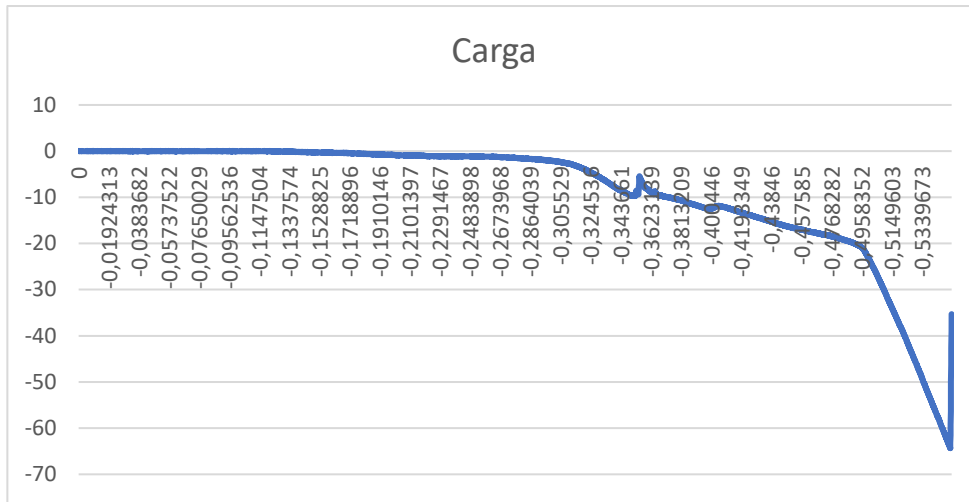


Imagen 23: barra crecida

La barra obtenida midió 3.8 cm de longitud y 1.3 mm de diámetro.

Esta barra la llevamos a la máquina de ensayo por 3 puntos. La distancia entre apoyos de la máquina (L) es de 11 mm. El resto de los datos necesarios para la fórmula se obtienen una vez acabado el ensayo.

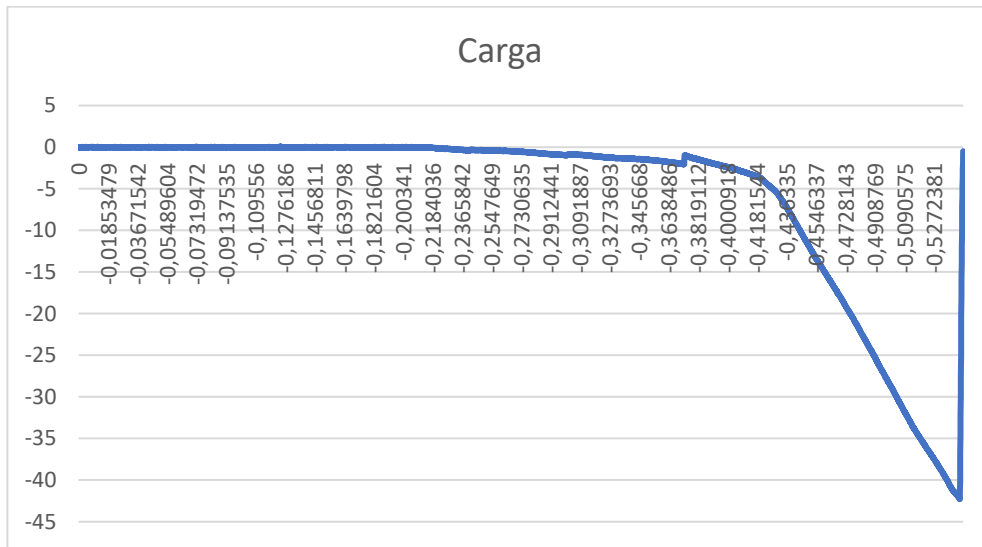
En la primera prueba, el máximo de carga alcanzado antes de romperse fue de 64.33 N (P), produciendo una gráfica, frente a la extensión de la máquina (mm):



Gráfica 2: Primer ensayo de flexión

En la gráfica 2 se puede ver el pico alcanzado, y que ahí se produce dicha rotura. Tanto la extensión como la carga es negativa, porque va en el eje negativo.

Tras esta primera prueba, la barra se rompió en varios trozos y sólo se pudo disponer de una parte suficientemente larga como para apoyarse en los soportes, y poder realizar un segundo ensayo. En este ensayo la carga máxima fue de 42.28 N como se puede ver en la gráfica 3.



Gráfica 3: Segundo ensayo flexión

En ambas pruebas, el diámetro del cilindro en la zona de rotura (d), fue el mismo, 1.3mm. Con todos los datos ya obtenidos, podemos introducirlos en la fórmula y obtener los resultados.

$$\sigma_{f1} = 8 \frac{64.33 * 11}{\pi * 1.3^3} = 820.19 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{f2} = 8 \frac{42.28 * 11}{\pi * 1.3^3} = 539.06 \text{ MPa}$$

El menor valor de resistencia a flexión del segundo ensayo es indicativo de la presencia de alguna microgrieta presente en la muestra. La presencia de defectos como pequeños poros o microgrietas degradan las propiedades mecánicas. Los poros pueden aparecer cuando la velocidad de crecimiento es excesivamente rápida, quedando gas atrapado en la muestra en forma de poros provenientes de las burbujas existentes en el líquido. Por esto es conveniente realizar el crecimiento cristalino moviendo la zona fundida hacia arriba, o moviendo los ejes hacia abajo, para que las burbujas producidas por el gas disuelto en el fundido, al ascender, se alejen de la superficie de solidificación.

La aparición de microgrietas se debe a los elevados gradientes térmicos inherentes a la técnica, en torno a 10^6 K/m en la dirección axial. Estos elevados gradientes se pueden reducir aumentando la velocidad de crecimiento por lo que a la hora de elegir la velocidad de crecimiento hay que buscar un compromiso entre microestructura (fases más pequeñas a mayor velocidad), ausencia de porosidad (disminuyendo la velocidad) y agrietamiento (menor al aumentar la velocidad de solidificación).

Otra manera muy efectiva de eliminar el agrietamiento y evitar la formación de poros atrapados en la muestra es reduciendo el diámetro del cilindro. Por encima de un diámetro crítico las tensiones termomecánicas durante el crecimiento generan grietas. Este diámetro se ha establecido en 1,2 mm para el sistema eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y 1,4 mm para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$. Es por esto que, en este caso, nos encontramos cerca del diámetro crítico obtenido para otros compuestos por lo que resultaría conveniente, antes de proseguir realizando más ensayos determinarlo y crecer cilindros con un diámetro inferior al crítico, para de este modo asegurar que las medidas no están condicionadas por la presencia de este tipo de defectos.

Con los resultados de estos dos ensayos, obtenemos una resistencia media a flexión de 680 MPa.

En el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, la resistencia a la flexión reportada aumenta con la velocidad de crecimiento de la muestra y se encuentra en torno a 1-2 GPa. Esto es debido a un afinamiento en la microestructura, gracias a la dependencia de la resistencia a flexión con el tamaño de defecto crítico. A mayor velocidad, el tamaño de las fases disminuye.

Para el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, según Borodin²⁰, la resistencia a la flexión alcanza valores de 1130 MPa.

En cuanto a la circona tetragonal policristalina²¹, tiene un valor de entre 900 y 1200 MPa, cuando está estabilizada con itria, mientras que si está estabilizada con magnesita tiene una resistencia de 450-700 MPa.

Tabla comparativa:

Propiedad	ZrO ₂ - CaZrO ₃ - 50	Al ₂ O ₃ - Er ₃ Al ₅ O ₁₂ - 25	Al ₂ O ₃ - Er ₃ Al ₅ O ₁₂ - 350	Al ₂ O ₃ - Er ₃ Al ₅ O ₁₂ - 750	Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	Circona policristalina
Resistencia Flexión [MPa]	680	1000	1600	2700	1130	900-1200

5.2.3. Determinación del radio crítico

Durante el proceso de solidificación direccional, los cilindros están sometidos a elevados gradientes térmicos, los cuales producen tensiones térmicas y deformaciones, que, si superan el valor de la deformación de ruptura, hará que se produzcan grietas.

A partir de la teoría de la elasticidad, podemos calcular dichas deformaciones, con la expresión:

$$\varepsilon(R) = \frac{\alpha \Delta T_R}{\sqrt{2}}$$

- α : coeficiente de expansión
- ΔT_R : diferencia de temperatura radial, entre el centro y la superficie de la muestra

Para este material, el valor de α es igual a $11.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. El valor de la deformación límite se ha estimado en 2×10^{-4} . Para estimarlos hemos utilizado el módulo de Young calculado con la regla de las mezclas y considerado una resistencia transversal de unos 45 MPa. La resistencia transversal se ha determinado en otros materiales desarrollados por nosotros mediante ensayos de resistencia transversal o ensayos brasileños, realizados sobre discos.

El radio crítico, es el radio a partir del cual barras de un diámetro superior, crecerán con grietas, debidas a las deformaciones. Para calcularlo, hemos determinado el coeficiente de enfriamiento, h obtenido como la suma de los coeficientes de transferencia de calor por radiación y convección dividido por la conductividad térmica del compuesto.

h_r : coeficiente de transferencia de calor por radiación

$$h_r = \varepsilon \sigma (T_m^2 + T_0^2) (T_m + T_0)$$

- ε : emisividad = 0.35
- σ : cte de Stefan = $5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4$
- T_m : temperatura fusión = $2250 + 273 = 2523 \text{ K}$
- T_0 : temperatura ambiente = $25 + 273 = 298 \text{ K}$

$$h_r = 0.35 * 5.67 \times 10^{-8} * (2523^2 + 298^2) * (2523 + 298) = 366.49 \text{ W/m}^2 \text{K}$$

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor por convección (h_c), lo hacemos para un cilindro típico de 2 mm de diámetro y utilizando la aproximación de Fejer²² para cilindros de alúmina:

$$h_c = 4.3 * k(T_f) * D^{-0.785}$$

- $k(T_f)$: conductividad térmica del aire a temperatura de fusión de la cerámica (2250°C) = 0.1187 W/mK
- D : diámetro del cilindro = 0.002 m

Para determinar el radio crítico hemos calculados el gradiente axial en la muestra durante el crecimiento y comparado con el gradiente crítico capaz de soportar el cilindro sin romperse utilizando las expresiones dadas por Brice²³. La teoría de Brice se discute en el anexo dedicado al cálculo del radio crítico.

De esta manera, el radio crítico queda definido por la intersección de las curvas del gradiente crítico y del gradiente calculado en función del radio del cilindro. La última fórmula del anexo, es una simplificación del utilizado en ese apartado, en el que $hR/2$ se considera muy pequeño respecto a la unidad y se desprecia.

La expresión para el gradiente térmico axial crítico es la siguiente:

$$G_{crit} = \frac{2\varepsilon_b\sqrt{2}}{R\alpha} \left(\frac{hR}{2}\right)^{-1/2} \left(1 - \frac{hR}{2}\right)$$

Siendo:

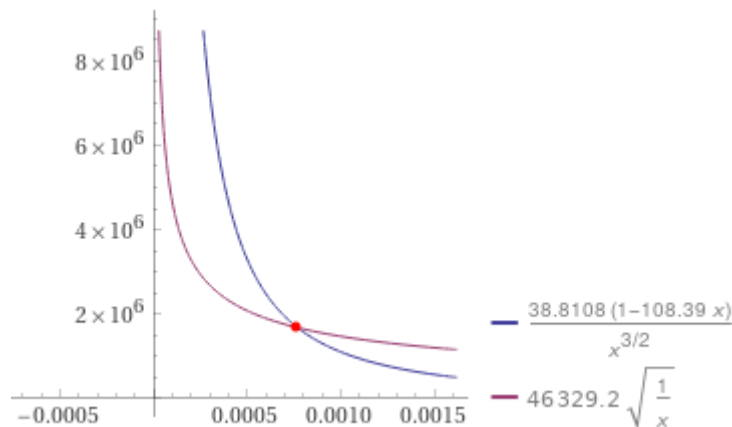
- ε_b : límite de deformación = 2×10^{-4}
- α : difusividad térmica
- R: radio del cilindro

$$G_{crit} = \frac{2 * 2 \times 10^{-4} \sqrt{2}}{1.4 \times 10^{-4} R} \left(\frac{216.78R}{2}\right)^{-1/2} \left(1 - \frac{216.78R}{2}\right)$$

Para el gradiente térmico axial calculado para la superficie del cilindro tras la solidificación, se usa la siguiente fórmula, desarrollada también en el anexo:

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{r=R} = (T_m - T_0) \left(\frac{2h}{R}\right)^{1/2} = (2250 - 25) \left(\frac{2 * 216.78}{R}\right)^{1/2}$$

Por último, lo que resta es igualar ambos gradientes en función del radio, y despejarlo, obteniendo así el radio crítico.



Gráfica 4: Representación gradiente crítico (azul) y gradiente calculado (morado)

Despejando, obtenemos que el radio crítico tiene un valor de 0.000768 m, lo que nos da unas barras de 1.54 mm de diámetro, que corresponde con un gradiente de 1.67×10^6 K/m, muy cercano al determinado experimentalmente de 10^6 K/m.

Las barras ensayas por flexión tienen un diámetro cercano a 1,3 mm, es decir próximo al diámetro crítico calculado. Sería deseable para los siguientes ensayos de flexión utilizar cilindros con un diámetro inferior a 1 mm asegurando así la ausencia de microgrietas que degraden el comportamiento bajo cargas de flexión.

5.2.4. Conclusiones

Propiedad	ZrO ₂ - CaZrO ₃	Al ₂ O ₃ - Er ₃ Al ₅ O ₁₂ - 25	Al ₂ O ₃ - Er ₃ Al ₅ O ₁₂ - 350	Al ₂ O ₃ - Er ₃ Al ₅ O ₁₂ - 750	Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	Circona policristalina
Dureza [GPa]	7.56	14.4	15.3	16	10-17	12.75
Tenacidad [MPa*m ^{1/2}]	2.86	2	1.7	1.8	4-9	5-15
Resistencia Flexión [MPa]	680	1000	1600	2700	1130	900-1200

En esta tabla se presenta un resumen de las tres características que hemos medido, y comparado con otros compuestos.

Gracias a ella vemos fácilmente donde se encuentra nuestro material respecto a otros eutécticos. Posee una dureza menor a todas ellas, debido a que las fases con la que las comparamos son más duras (alúmina, granates) o tienen estructuras más duras, como es el caso de la circona tetragonal. No obstante, la menor dureza y menor módulo elástico puede ser ventajoso en el proceso de osteointegración.

La tenacidad está por debajo de aquellos compuestos que contienen circona tetragonal. Por último, posee una resistencia a la flexión menor que todos los otros materiales, pero aun así el valor obtenido es elevado para una cerámica.

En cuanto al módulo de rotura, seguramente, el valor obtenido está muy por debajo de su resistencia intrínseca, por lo que la realización de nuevos ensayos con muestras de diámetro inferior al milímetro es necesario para obtener valores representativos, los cuales son de esperar que superen 1 GPa.

6. Mecanizado por láser de las muestras

Pasamos ahora a explicar el mecanizado de las barras objeto de estudio. Un proceso de mecanizado consiste en la eliminación de material mediante diferentes técnicas para conseguir dar una forma determinada a la pieza requerida. En el caso de este Trabajo de Fin de Grado, el método usado es un mecanizado por láser.

Los láseres producen mecanizados sin ningún contacto entre la máquina y la pieza en sí. Estos mecanizados se logran gracias a la gran potencia del haz láser, que se dirige a un lugar en concreto, gracias a una lente convergente, focalizando en un punto muy pequeño una gran densidad de energía térmica, lo que produce la evaporación de dicho material, por ello el uso del extractor antes mencionado.

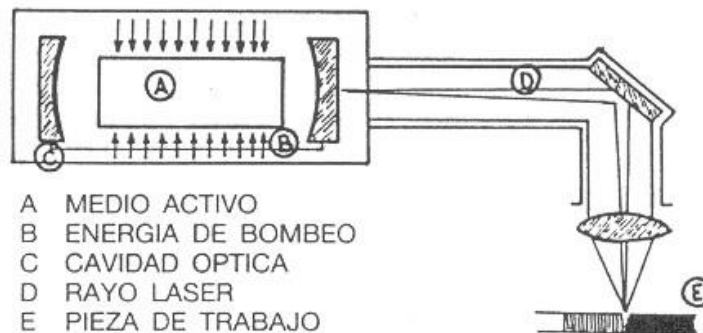


Imagen 24: Esquema sistema láser

En las pruebas que hemos realizado, se ha trabajado siempre con una intensidad de 7.5 A, que nos proporciona la mayor potencia de salida. Otros de los parámetros que se pueden alterar, y con los que jugaremos, son la velocidad de barrido y la frecuencia de los pulsos. La distancia entre líneas también se puede modificar, pero la dejamos fija para todas las pruebas, a un valor de 0.1 mm. También otra opción será el modificar la posición de la pieza con respecto al punto focal del haz láser. En los experimentos realizados se ha situado la superficie del cilindro en el foco, donde se consigue una mayor densidad de potencia.

Para obtener la configuración que mejor resultados nos aporte, se realizó un ensayo con una barra del sistema $ZrO_2-CaZrO_3$. Ésta, se dispuso de forma horizontal, respecto de su plano longitudinal, sujeta a un motor de corriente DC, de modo que por cada sector de 90° de la barra, se podían mecanizar 3 pequeños rectángulos a lo largo de su longitud. El sistema se muestra en la imagen 25. Y así, cuando nos quedáramos sin espacio en la dirección longitudinal, solo teníamos que usar el motor eléctrico para rotarlo 90° y poder realizar más pruebas. Se realizaron 12 pruebas distintas, en las que se variaba la frecuencia de los pulsos o la velocidad de desplazamiento del haz.

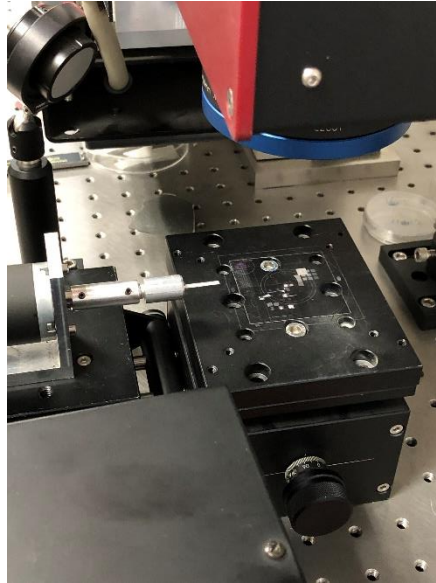


Imagen 25: Sistema de sujeción barra (blanca) con motor (izq. de la imagen)

En cada sector de 90°, todos los rectángulos se hacían a la misma frecuencia, y entre ellos se variaba la velocidad.

Quedando la distribución de condiciones ensayadas de esta forma:

- Sector 1: frecuencia de 20 kHz
- Sector 2: 25 kHz
- Sector 3: 30 kHz
- Sector 4: 35 kHz
- Y la velocidad a la que se mecanizaron los 3 rectángulos en cada sector fue de: 5, 15 y 30 mm/s.

Las topografías obtenidas con el microscopio confocal y las fotografías hechas con la lupa de todos los mecanizados se encuentran en el “Anexo mecanizado”.

Se puede ver que, en cuanto a acabado superficial, las condiciones que nos han reportado un mejor resultado han sido las correspondientes a la topografía e (imagen 45) y fotografía con la lupa e (imagen 46), que son frecuencia 25 kHz y una velocidad de 15 mm/s.

Se ha elegido esta muestra, debido a que tiene los aspectos que estamos buscando: buena homogeneidad y poca amplitud de pico a valle. La rugosidad de la muestra está entre $\pm 2 \mu\text{m}$, y sigue un patrón constante y homogéneo, contrastando con la muestra k, que es muy homogénea, pero con alta rugosidad.

Otra conclusión que se puede extraer de todos los mecanizados es que las velocidades lentas no aportan un buen acabado superficial, creando patrones poco homogéneos y alta rugosidad. Las mejores son las velocidades medias y altas.

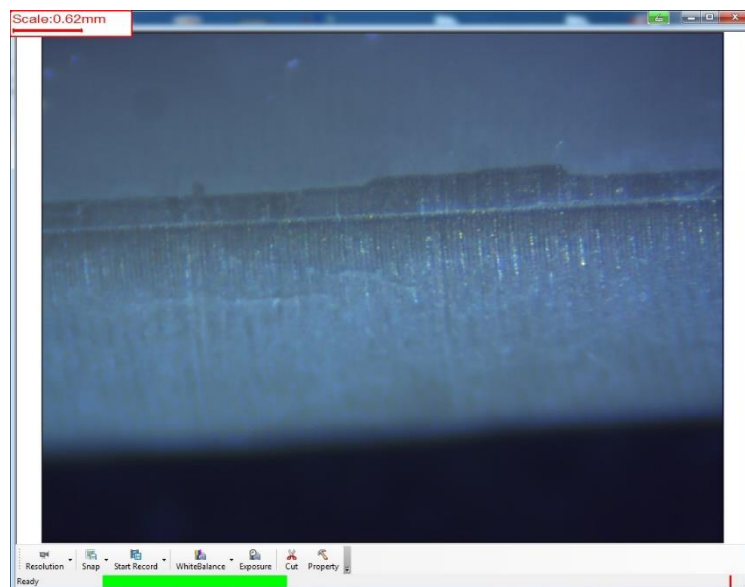
En la operación de mecanizado es importante determinar el rendimiento con el que se elimina el material. Para ello se ha seleccionado una muestra en la que llevar a cabo el mecanizado. Se ha limpiado con acetona para eliminar cualquier tipo de residuo y se ha pesado en una balanza de precisión. Lo siguiente es mecanizar la pieza durante un

tiempo y área determinados fijando una cierta frecuencia, velocidad de barrido y separación entre líneas de haz. Al finalizarlo, volvemos a pesar la muestra, y calculamos la diferencia de peso. Con todos estos datos, podemos determinar la cantidad de material eliminado, en un tiempo determinado, obteniendo así su rendimiento, obteniendo los siguientes resultados:

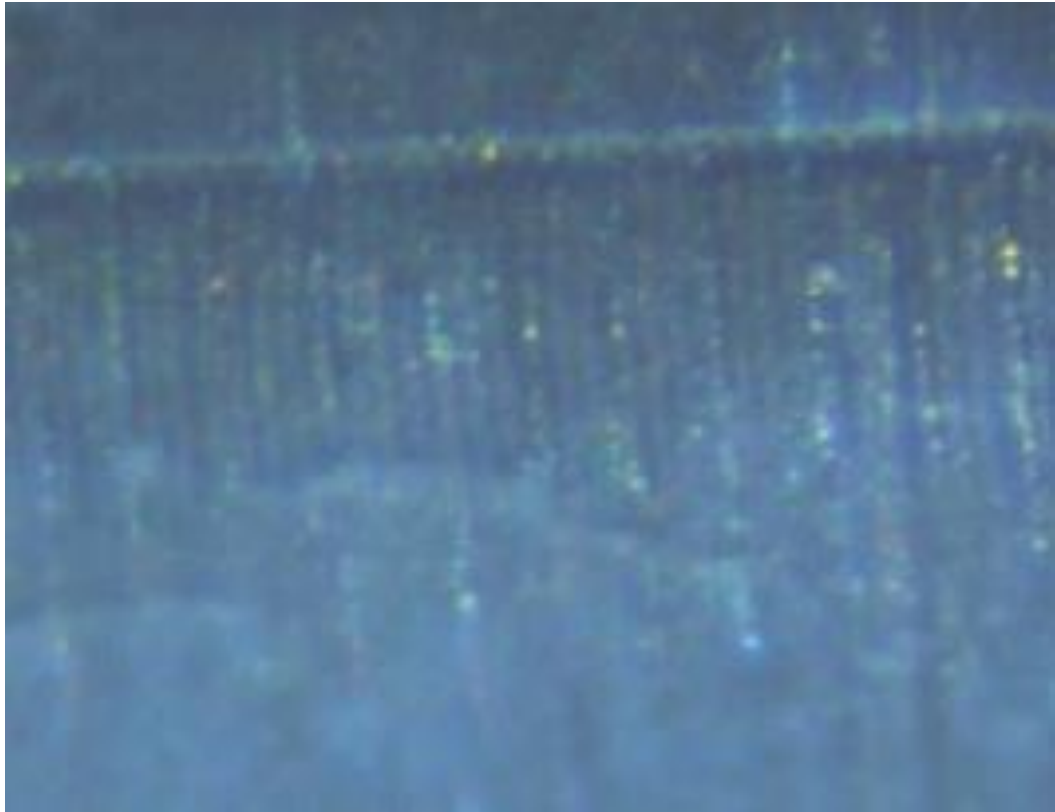
El peso inicial de la barra seleccionada fue de 136.5 mg, crecida en unas condiciones de 200 mm/h y una contrarrevolución de 50 rpm. Para su mecanizado se eligieron los siguientes parámetros de trabajo: 15 kHz, a una velocidad de 150 mm/s, con una separación entre líneas de 0.01 mm y una corriente de 7.5 A, siendo esta la máxima corriente que permite el sistema láser. Se eligieron estas condiciones basándonos en un estudio de mecanizado, con este mismo equipo, realizado por miembros del grupo de investigación sobre una YSZ²⁴. Este grupo concluyó que estas condiciones eran las óptimas para la eliminación de material.

El mecanizado se realizó con un rectángulo de 1 mm de ancho y 15 mm de largo. Para tener una diferencia de peso significativa fue necesario realizar varias pasadas en las mismas condiciones y así mecanizar durante un tiempo suficiente dado que la velocidad seleccionada fue elevada. Se realizaron 6 pasadas con un tiempo de procesado de 66 s. Después se limpió de nuevo la barra mecanizada y se pesó. El peso fue de 135.5 mg que corresponde a la eliminación de 1 mg de material en dicho proceso. El rendimiento, obtenido como masa eliminada por el tiempo del proceso, fue de 0.9 mg/min. El rendimiento obtenido en el estudio anteriormente citado fue de 3.4 mg/min, aunque este se consiguió desplazando la muestra del foco. El efecto de la posición de la muestra con respecto a la posición focal se discute más adelante.

A continuación, se muestran unas fotografías en las que se puede ver claramente la zona mecanizada de la barra, y los surcos dejados por el paso del haz láser. Estos surcos se superponen a los debidos al giro de la muestra durante el crecimiento:



a)



b)

Imagen 26: Zona central del rectángulo mecanizado (a) y foto de su detalle (b)

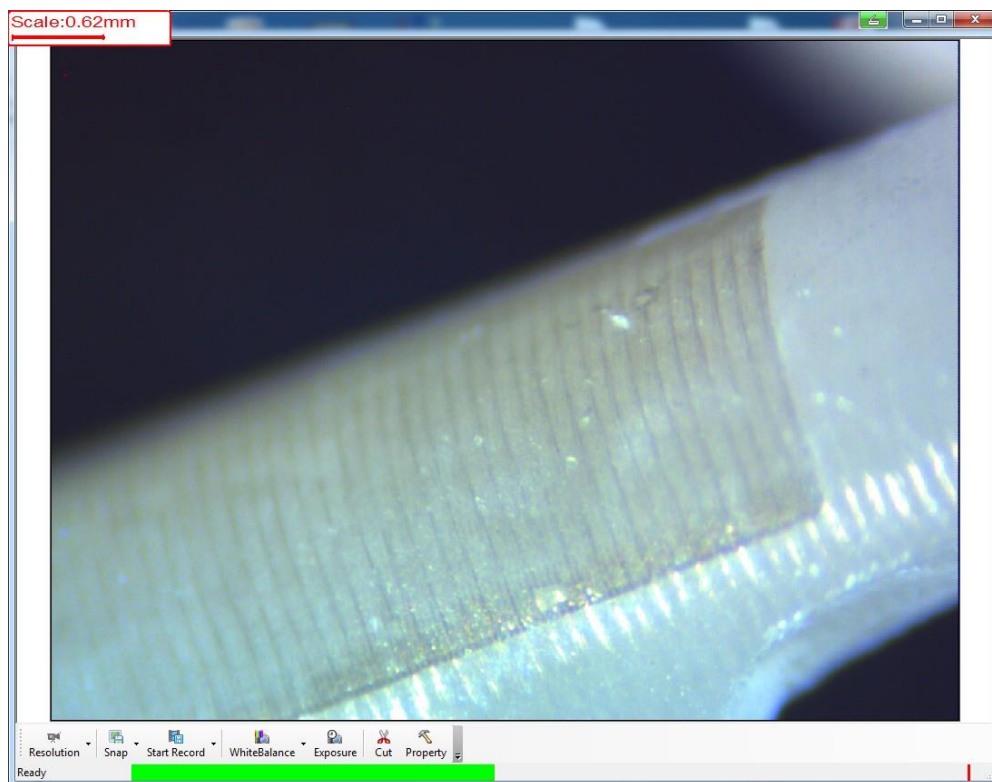


Imagen 27: Detalle del extremo del rectángulo mecanizado

Se volvió a repetir el proceso sobre una nueva barra, crecida a 200 mm/h y con una contrarrotación de 50 rpm, es decir en las mismas condiciones que la anterior. Su peso inicial, una vez limpiada, fue de 159.7 mg. Como antes, repetimos el mecanizado con las mismas condiciones, solo que ahora el rectángulo fue de 1 mm de ancho y 5 mm de largo. En este caso se empleó un tiempo de mecanizado más largo para eliminar mayor cantidad de material. Se realizaron un total de 82 pasadas, haciendo un tiempo total de proceso de 302 s.

Al limpiarla y pesarla por segunda vez, nos marca un peso de 155.95 mg, por lo que, con dicho mecanizado, hemos eliminado 3.75 mg. De nuevo, con una simple cuenta, obtenemos el rendimiento por minuto, igual a 0.74 mg/min. Este rendimiento es menor que el obtenido con menos tiempo lo que podría indicar que al realizar más pasadas pudiera ser necesario corregir la posición de la muestra conforme va aumentando la profundidad del surco. En las siguientes imágenes se muestran unas fotos del mecanizado:

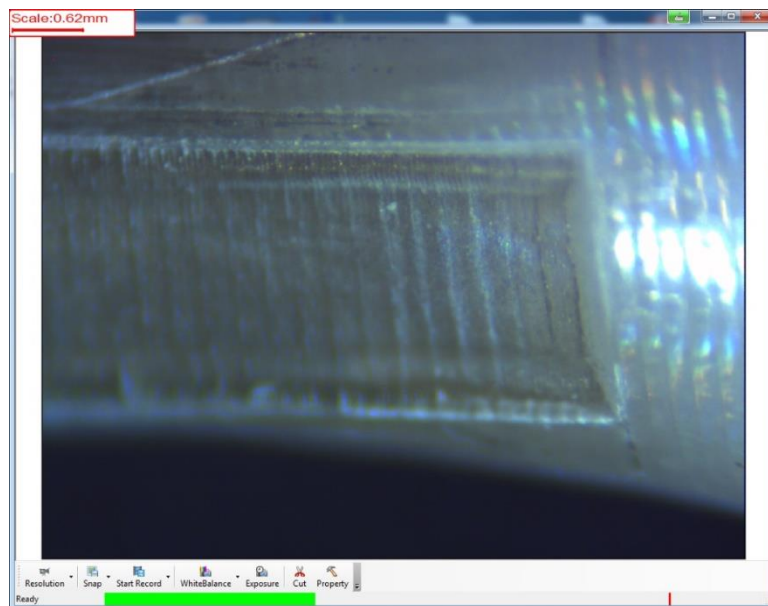


Imagen 28: Detalle extremo del rectángulo mecanizado de 5 minutos

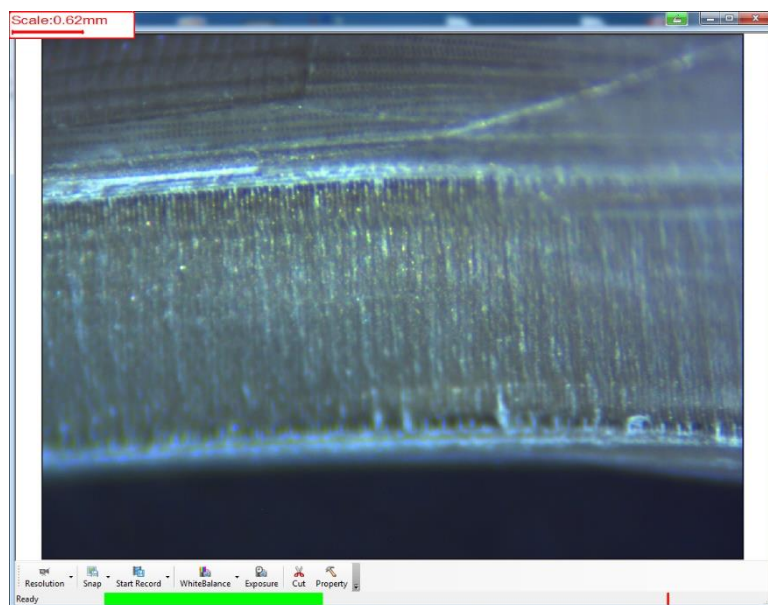


Imagen 29: Detalle zona central mecanizado durante 5 minutos

Se puede apreciar que el rectángulo ahora es más profundo que el anterior, y los surcos dejados por las pasadas sucesivas están más marcados.

Otro hecho que hay que tener en cuenta en el mecanizado es que parte del material evaporado puede depositarse de nuevo sobre el surco de la muestra.

Una posible solución a este problema de reposición del material evaporado es la estudiada en un trabajo de fin de grado²⁵. Sugiere realizar los mecanizados dentro de un medio acuoso, de forma que el material evaporado pase a disolverse instantáneamente al agua, haciendo así que no se redeposite. Por contrapartida, dicho líquido, con el paso del proceso, se va enturbiando perdiendo transparencia, lo que produce cierta dispersión del haz láser, por lo que es necesario renovar el líquido usado. En este trabajo se concluye, además, que los líquidos con una menor viscosidad son con los que mejores rendimientos se obtienen.

A esta última muestra, se le realiza un estudio con un microscopio confocal, obteniendo la siguiente topografía de la superficie sin mecanizar:

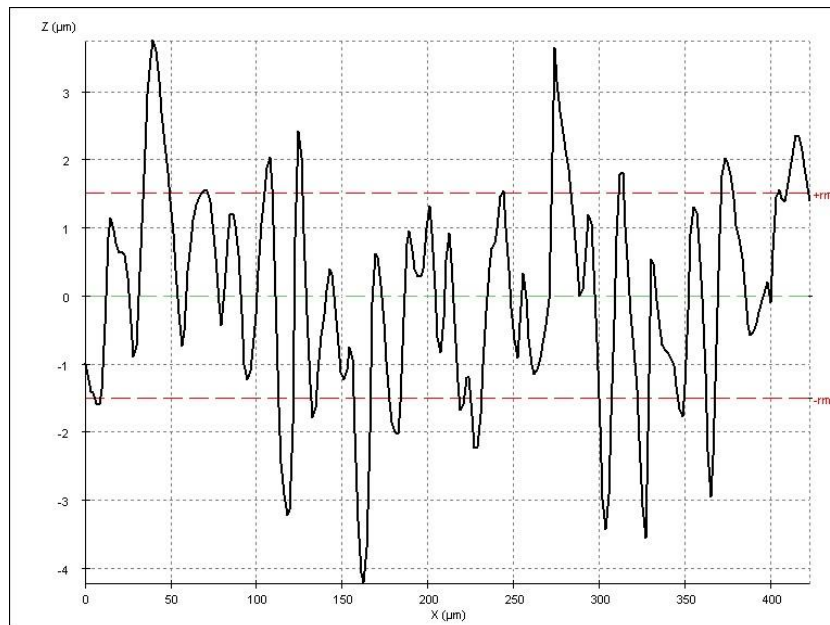


Imagen 30: Rugosidad barra en una parte sin mecanizar

La topografía de la imagen 30 corresponde a una zona de la barra sin mecanizar, mostrando la superficie tal cual se ha obtenido una vez crecida. La rugosidad que se aprecia es bastante regular, con unas amplitudes de pico a valle en torno de $\pm 1 \mu\text{m}$.

Una vez que se completa el mecanizado, se obtiene la siguiente topografía:

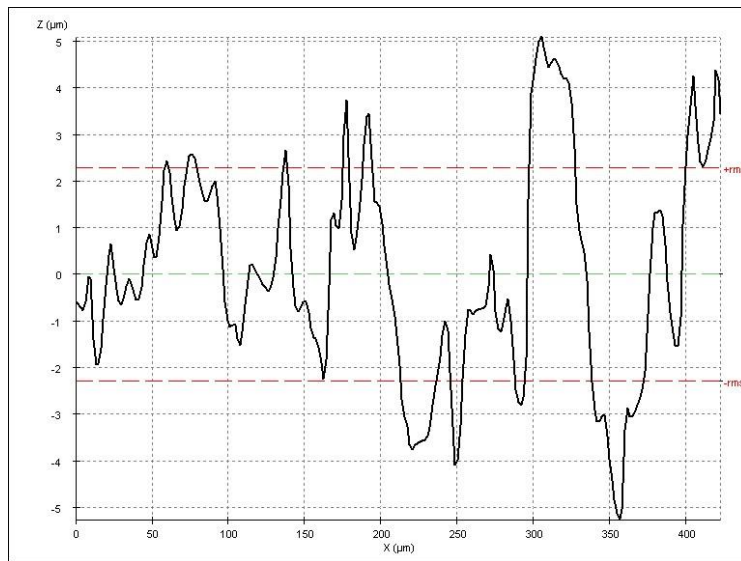


Imagen 31: Topografía zona central rectángulo mecanizado

En la imagen 31, en la topografía obtenida se puede ver claramente que se sigue un patrón algo más irregular, pero aceptable, con valles y crestas más pronunciados y profundos, en torno a $\pm 2 \mu\text{m}$, dejados por las sucesivas pasadas del láser. Se puede concluir que la superficie del surco mecanizado mantiene un buen acabado.

Esta herramienta nos permite también ver la profundidad del marcado, si el estudio se lleva a cabo en el borde del rectángulo, por lo que obtenemos una gráfica como esta:

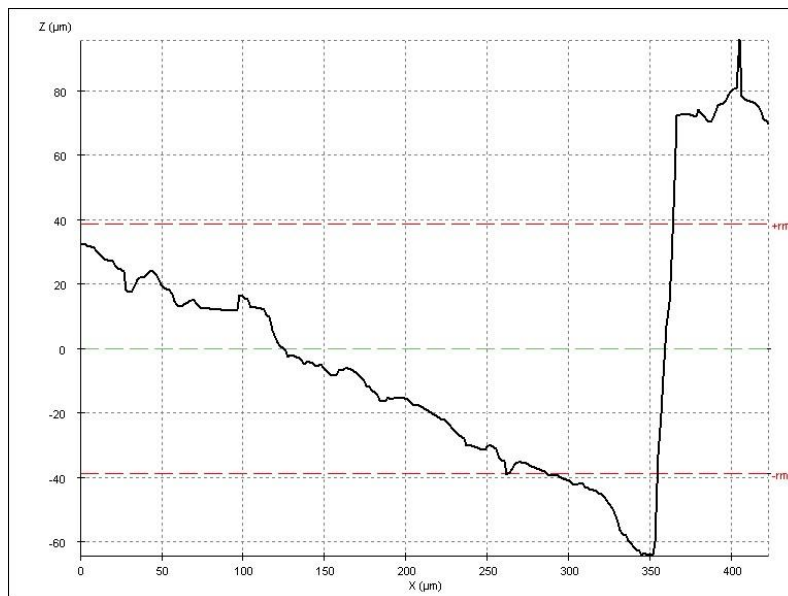


Imagen 32: Topografía de la profundidad del mecanizado

Con esta topografía (imagen 32), se aprecia claramente la profundidad a la que se ha llegado, unos $128 \mu\text{m}$. Luego hay un aumento hacia arriba, pero esto es debido a la inclinación de la barra durante la medida, ya que esta presentaba un engrosamiento en uno de sus extremos, que le impedía mantener la zona escarbada horizontal durante la medida con el microscopio confocal.

Todos estos ensayos se realizaron a su distancia focal, que, en este caso, corresponde a una altura de 128 mm respecto del punto de referencia del láser.

Como ya se ha comentado anteriormente, en nuestro caso, el parámetro de la distancia focal lo dejamos fijo en el punto focal, pero su desviación puede generar distintos efectos, o incluso ser beneficioso. Esto se estudió en la tesis doctoral de Daniel Sola²⁶, en la cual, se usaba una posición focal de referencia, 112 mm, para el mecanizado de orificios.

Al sacar la pieza del plano focal, el haz que incide sobre la superficie de la muestra aumenta de diámetro. Si la densidad de potencia se mantiene por encima del umbral de ablación se logra evaporar, en condiciones de fuera de foco, una mayor superficie. Las condiciones experimentales de Daniel fueron: 1 kHz, 50 pulsos y máxima intensidad de bombeo. Con todo ello, hizo un barrido de 2.5 mm, tomando medidas cada 0.5 mm de desplazamiento focal, tal como se muestra en las gráficas de la imagen 33.

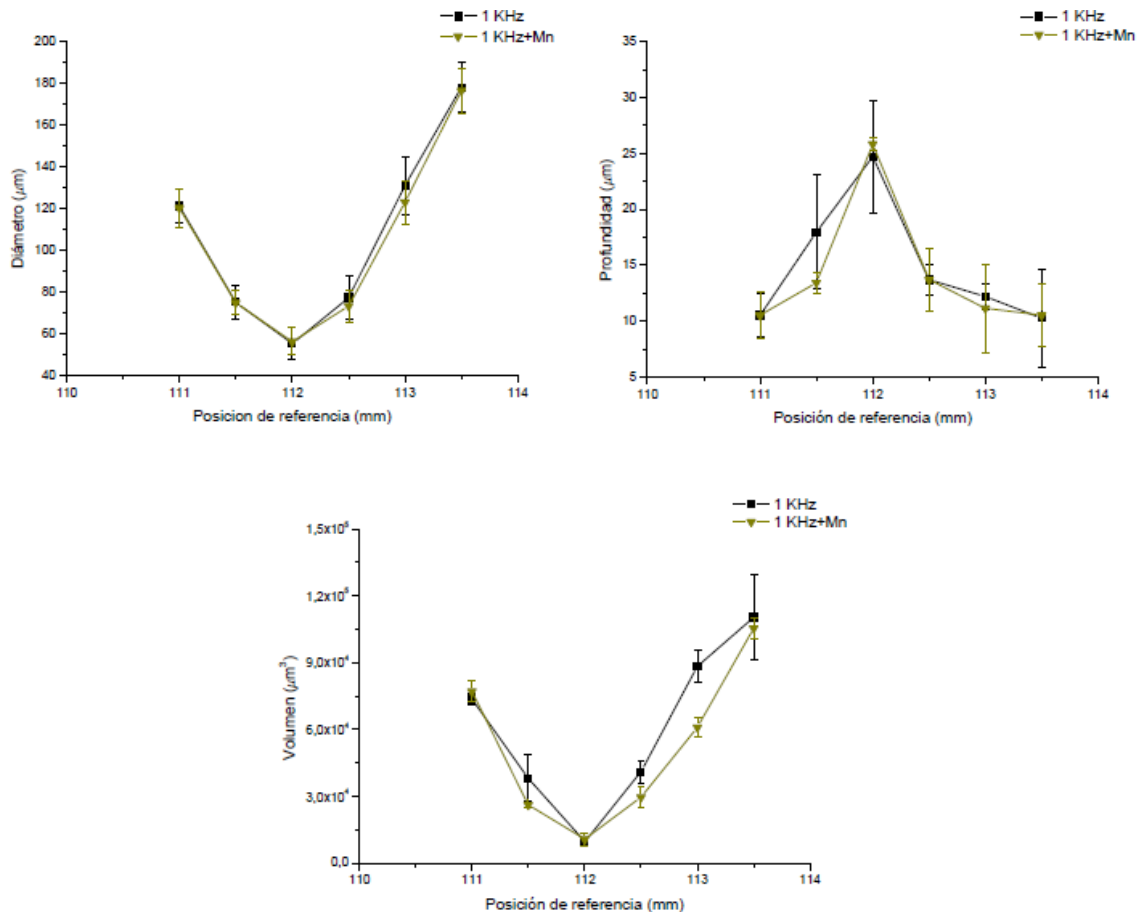


Imagen 33: Diámetro, profundidad y volumen escarbado dependiendo de la posición focal²⁶

En estas gráficas, podemos observar que, desplazando la muestra con respecto al plano focal, el mínimo diámetro mecanizado corresponde a la posición focal. Esto es debido a que, en esa posición, el haz posee el menor diámetro posible. Y si lo sacamos de esa posición, el diámetro del haz incidente es mayor, lo que provoca que se escarben superficies con mayores diámetros.

Esta misma relación se puede extraer de la gráfica del volumen, que, desplazando la muestra de su posición focal, podemos aumentar el volumen de materia

extraída. Sin embargo, la mayor penetración se obtiene para la posición focal. Esto es debido, a que al tener en dicha posición el diámetro de haz mínimo, la irradiación sobre dicho punto es máxima, por lo que mecaniza de forma más profunda.

Con dichos datos, lo siguiente que realizó, para ver qué posición interesaba más, fue calcular los rendimientos del volumen extraído por pulso (V_{pp}) en función de la energía de pulso (E_p) y el volumen promedio (V_p) en función del tiempo de procesado ($T_p = n \cdot \text{pulsos}/f$)

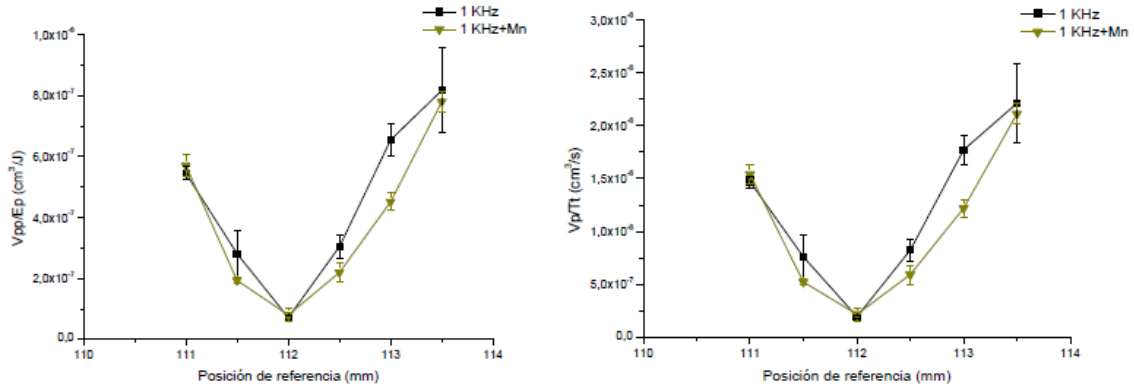


Imagen 34: Rendimientos en función de la posición²⁶

En la imagen 34, vemos que, si sacamos del plano focal la pieza, ambos rendimientos aumentan, lo cual es interesante, y siempre deseable a la hora de realizar algún proceso de mecanizado a piezas. Con ello, concluimos que lo más recomendable es que para mecanizar hay que sacarlo de su plano focal. Eligiendo la mejor posición, 113.5 mm, el rendimiento ha aumentado cerca de 14 veces respecto a la posición del plano focal.

Los valores obtenidos de dicha tesis solo son orientativos en este trabajo, debido, a que el material que se mecanizó fue $Al_2O_3-ZrO_2$ (3% Y_2O_3), mientras que nosotros hemos usado otro sistema. Pero las conclusiones establecidas por dicha tesis son de esperar que sucedan con el $ZrO_2-CaZrO_3$ en mayor o menor medida, obteniendo así parámetros similares en forma y tendencia.

Este mismo efecto, se observó en el mecanizado de YSZ ²⁴, de forma que se sugiere, que el colocar la pieza a mecanizar 0.4 mm por debajo del punto focal, hace que el área irradiada sea 3 veces mayor, pero aún con suficiente energía para su ablación, consiguiendo así un rendimiento en torno de $0.01 \text{ mm}^3/\text{s}$, equivalente a $3.66 \text{ mg}/\text{min}$.

En nuestro caso, para $ZrO_2-CaZrO_3$, el mayor rendimiento ha sido $0.9 \text{ mg}/\text{min}$, que, si lo multiplicamos por 3, obtenemos $2.7 \text{ mg}/\text{min}$, acercándonos al valor dado por el estudio, siempre salvando las distancias, de que es un material parecido, pero no igual. Por lo que es de esperar, que, con los resultados aportados por las tesis de Daniel y el estudio mencionado, se obtenga un rendimiento de mecanizado mayor, sacando a la pieza del punto focal.

7. Conclusiones y trabajo futuro

Se va a pasar ahora a hacer un resumen de las conclusiones que se han ido extrayendo durante el desarrollo de este trabajo.

La primera de ellas es que el sistema eutéctico seleccionado ZrO_2 -CaO está libre de los problemas de corrosión asociados a la presencia de itria como aditivo estabilizador de las fases tetragonal y cúbica ya que no incorpora este elemento.

El sistema de fusión zonal por láser es una excelente herramienta para realizar los crecimientos de las muestras, con el que se consigue un alto control de la microestructura y de la geometría de las muestras.

La resistencia a flexión es elevada y comparable al de otros eutécticos, se espera poder conseguir resistencias a flexión incluso mayores, solo cambiando algunos pequeños parámetros del crecimiento de las muestras, como es la reducción del diámetro de las mismas.

Se ha comprobado que el sistema ZrO_2 -CaO es fácil de mecanizar, obteniéndose unos rendimientos de ablación de material muy razonables. El objetivo del estudio del mecanizado por láser es dar al cilindro la geometría adecuada para ser implantado. Posteriormente se plantea recubrirlo con una cerámica bioactiva que favorezca la osteointegración, del tipo silicato de calcio, fosfato de calcio, o una combinación de ambos.

Como trabajo futuro se plantean las siguientes actividades:

- Mecanizado del cilindro para darle la forma definitiva.
- Generación de una rugosidad controlada en la superficie de los cilindros para favorecer la adhesión del recubrimiento cerámico bioactivo.
- Tratamiento por láser de los recubrimientos para mejorar la integración del conjunto eutéctico/recubrimiento
- Realización de ensayos en suero fisiológico artificial para evaluar la bioactividad de los implantes.

8. Bibliografía

1. <https://www.eldentistamoderno.com/2019/06/1-de-cada-4-personas-con-implantes-dentales-en-espana-desarrollan-periimplantitis-a-medio-plazo-segun-un-estudio-promovido-por-sepa/>
2. <https://www.dentaly.org/es/implantes-dentales/>
3. <https://www.implantesdentales.site/costes-y-marcas-de-implantes-dentales/>
4. X. Cao, R. Vassen, “Degradation of zirconia in moisture”. *Corrosion Science* 176. (2020).
5. M.H. Fathi, M. Salehi, A. Saatchi, V. Mortazavi, S. B. Moosavi, “In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless Steel dental implants” *Dental materials*, 2003a, 19(3), 188-198. (2001).
6. H.G. Scout. “Phase relationship in the zirconia-yttria system” *Journal of Materials Science*. 10 (9) 1527-1535. (1975).
7. J.I. Peña, H. Miao, R. I. Merino, G. F. de la Fuente, V. M. Orera, “Polymer matrix synthesis of zirconia eutectics for directional solidification into single crystal fibres” *Solid State Ionics* 101-103, 143-147. (1997).
8. Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.
9. K.A. Jackson. “Mechanism of growth”. *Liquid metal and solidification. American Society for metals, Cleveland*. pp. 174-186, (1958).
10. R. I. Merino, “Cerámicas eutécticas solidificadas direccionalmente para fotónica y electrocerámica” *Rev. Real Academia de Ciencias. Zaragoza*. 61:47-86, (2006).
11. R. I. Merino, J. A. Pardo, J. I. Peña, G. F. de la Fuente, A. Larrea, and V. M. Orera, “Luminescence properties of ZrO₂-CaO eutectic crystals with ordered lamellar microstructure activated with Er³⁺ ions” *Physical review B* Volume 56, number 17 (1997).
12. J.D. Hunt y K.A. Jackson. “Binary eutectic solidification”. *Transactions of the Metallurgical Society of the AIME*. 236 (6) 843-852, (1966)
13. K. Niihara, R. Morena y D.P.H. Hasselman. *J. Mater. Sci. Lett* 1, 13-16, (1982)
14. Xu-Shan Zhao, Shun-Li Shang, Zi-Kui Liu, Jian-Yun Shen “Elastic properties of cubic, tetragonal and monoclinic ZrO₂ from first-principles calculations”. *Journal of Nuclear Materials* Volume 415, Issue 1, 1 August 2011, Pages 13-17.
15. P. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, C. Baudín, “Young’s modulus and hardness of multiphase CaZrO₃-MgO ceramics by micro and nanoindentation”, *J.Eur. Ceram. Soc.* 38 (4) 2194-2201 (2018).
16. M. Cristina Mesa Capapé, “Tesis Doctoral Solidificación direccional por zona flotante con láser y caracterización de barras eutécticas del Sistema Al₂O₃-Er₂O₃-ZrO₂”. (2010)

17. J. Echigoya, Y. Takabayashi y H. Suto. "Hardness and fracture toughness of directionally solidified Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) eutectics". *Journal of Materials Science Letters*. 5 153-154. (1986).
18. <https://www.textoscientificos.com/quimica/ceramicas-avanzadas/caracteristicas-aplicaciones-zirconia#:~:text=Los%20materiales%20de%20TZP%20tienen,de%205%20Mpa%E2%88%9Am%20>
19. P. Coca, J. Rosique, "Ciencia de materiales, Teoría-ensayos-tratamientos" 14^a ed. Ediciones Pirámide (2000).
20. V.A. Borodin, M.Yu. Starostin y T.N. Yalovets. "Structure and related properties of shaped eutectic Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) composites. *Journal of Crystal Growth*. 104 (1) 148-153. (1990).
21. <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/5653/07%20-%20Cer%C3%A1micas%20de%20zircona%20para%20aplicaciones%20biom%C3%A9dicas.pdf>
22. M. Fejer, "Ph.D. Thesis, Standford University". (1986).
23. J.C. Brice. "The cracking of Czochralski-grown crystals" *J. Cryst. Growth*. 42, 427. (1977).
24. CEBOLLERO, J. A., et al. I. "Characterization of Laser-Processed Thin Ceramic Membranes for Electrolyte-Supported Solid Oxide Fuel Cells". *International journal of hydrogen energy*, 42(19) (2017).
25. A. García, "Mecanizado por láser de cerámicas avanzadas y vitrocerámicas en medios líquidos", (2014).
26. SOLA MARTÍNEZ, Daniel. "Tesis Doctoral Mecanizado Por Láser De Materiales Cerámicos Y Vitrocerámicos". (2010).

9. Anexos

9.1. Anexo materiales y métodos

9.1.1. Fusión zonal por láser



Imagen 35: Sistema láser Fusión zonal²⁶

9.1.2. Mecanizado láser



Imagen 36: Sistema láser Nd:YVO₄ de mecanizado Trumpf

El fabricante nos proporciona una tabla con el rango y algunos parámetros de trabajo:

f(kHz)	Pm (W)	Ep (mJ)	Δt (ns)	Pp (kW)
10	2,0	0,19	6,0	32,1
15	3,8	0,24	7,5	33,2
20	5,5	0,27	8,2	31,6
25	6,8	0,26	9,2	27,9
30	7,3	0,23	10,0	22,9
35	7,4	0,21	10,6	19,7
40	7,0	0,16	11,8	13,9
50	5,7	0,12	13,6	8,7
60	5,5	0,08	15,6	5,5
70	4,7	0,06	17,5	3,7
100	2,1	0,02	24,4	1,0

Imagen 37: Potencia de salida (Pm), Energía de pulso (Ep), Anchura de pulso (Δt) y Potencia de pico (Pp), en función de un rango de frecuencias, del fabricante

9.1.3. Dureza Vickers



Imagen 38: Durómetro Vickers Matsuzawa, modelo MXT50

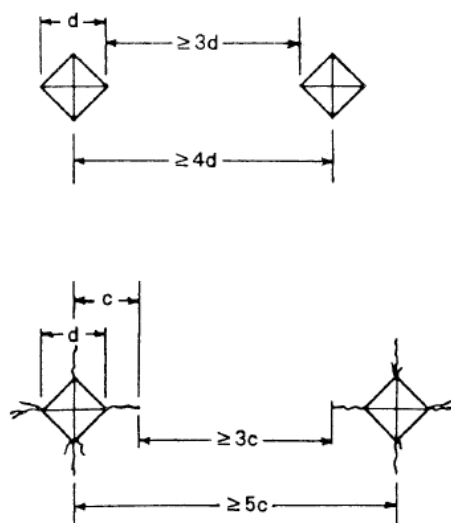


Imagen 39: Norma Vickers de espaciado entre muestras⁸

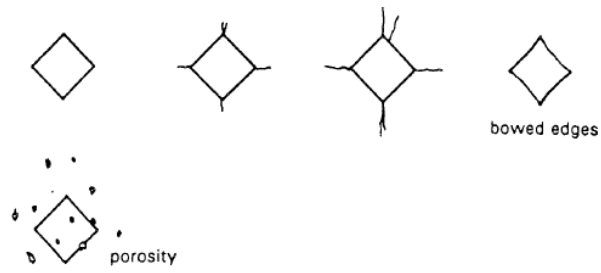


Imagen 40: Características visuales para la validez de un ensayo según la norma⁸

9.1.4. Flexión por tres puntos



Imagen 41: Máquina universal Instron 5565

9.1.5. Lupa



Imagen 42: Lupa Optika

9.1.6. Topografías

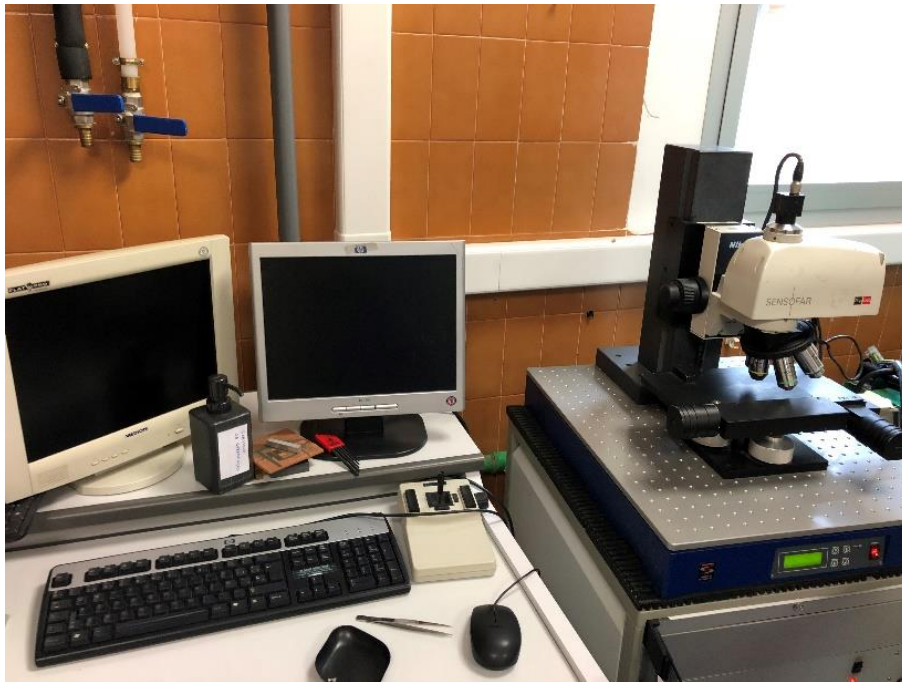


Imagen 43: Microscopio confocal Nikon Sensofar Plμ2300

9.1.7. Servicio Electrónico de Microscopía



Imagen 44: Aparato SEM²⁵

9.2. Anexo propiedades mecánicas

Nº Muestra	2d vertical	2d horizontal	Grieta izquierda	Grieta superior	Grieta derecha	Grieta inferior
1	0.035	0.034				
2	0.035	0.035				
3	0.035	0.035	0.025	0.018	0.008	0.021
4	0.035	0.034				
5	0.035	0.035	0.014	0.004	0.006	0.021
6	0.035	0.035				
7	0.035	0.035	0.024	0.020	0.006	0.024
8	0.034	0.035				
9	0.034	0.033	0.008	0.007	0.010	0.012
10	0.034	0.034	0.005	0.007	0.011	0.023
11	0.035	0.035	0.008	0.014	0.011	0.009
12	0.034	0.034	0.007	0.006	0.018	0.007
13	0.035	0.035	0.006	0.008	0.008	0.011
14	0.035	0.034	0.008	0.008	0.003	0.020
15	0.035	0.035	0.007	0.008	0.012	0.004/0.031
16	0.034	0.035	0.011	0.013	0.011	0.003
17	0.034	0.035	0.007	0.006	0.009	0.017
18	0.035	0.035	0.015	0.006	0.008	0.018
19	0.035	0.035				
20	0.035	0.035	0.008	0.004	0.005	0.018

Tabla 1: Resultados medidas huellas

N° Muestra	Media durezas (Pa)	Grieta promedio (m)	2d media (m)	c (m)	c/d	Tenacidad (Pa*m ^{^(1/2)})
1	7,63		0,0000345			
2	7,41		0,000035			
3	7,41	0,000018	0,000035	0,0000355	2,02	2,17
4	7,63		0,0000345			
5	7,41	0,0000112	0,000035	0,0000287	1,64	2,75
6	7,41		0,000035			
7	7,41	0,000018	0,000035	0,000036	2,05	2,14
8	7,63		0,0000345			
9	8,09	0,0000092	0,0000335	0,000026	1,55	3,05
10	7,86	0,000011	0,000034	0,0000285	1,67	2,73
11	7,41	0,000010	0,000035	0,000028	1,6	2,84
12	7,86	0,000009	0,000034	0,0000265	1,55	3,01
13	7,41	0,0000082	0,000035	0,0000257	1,47	3,21
14	7,63	0,0000097	0,0000345	0,000027	1,56	2,96
15	7,41	0,0000077	0,000035	0,0000252	1,44	3,31
16	7,63	0,0000095	0,0000345	0,0000267	1,55	3
17	7,63	0,0000097	0,0000345	0,000027	1,56	2,96
18	7,41	0,000018	0,000035	0,0000292	1,67	2,69
19	7,41		0,000035			
20	7,41	0,0000087	0,000035	0,0000262	1,5	3,11

Tabla 2: Resultados dureza y tenacidad

9.3. Anexo radio crítico

Partiendo del modelo de Brice, la distribución de temperaturas en función del radio a lo largo de la fibra, se expresa de la forma:

$$T(r, z) = T_0 + (T_m - T_0) \frac{1 - \frac{hr^2}{2R}}{1 - \frac{1}{2}hR} \exp \left[- \left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2} z \right]$$

- T_0 : Temperatura ambiente
- T_m : Temperatura de fusión
- h : constante de enfriamiento
- r : dirección radial

Tomando como punto de partida esta ecuación, podemos obtener la ecuación del gradiente axial:

$$\frac{dT}{dz} = (T_m - T_0) \left(- \left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2} \right) \frac{\left(1 - \frac{hr^2}{2R} \right)}{1 - \frac{1}{2}hR} \exp \left[- \left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2} z \right]$$

También se puede obtener el gradiente radial:

$$\frac{dT}{dr} = (T_m - T_0) \frac{-2hr}{1 - \frac{hr^2}{2R}} \exp \left[- \left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2} z \right] = r \left(\frac{h}{2R} \right)^{1/2} \frac{1}{1 - \frac{hr^2}{2R}} \frac{dT}{dz}$$

El gradiente axial se puede calcular en el centro o en la superficie, obteniendo las expresiones:

- Centro: $\left. \frac{dT}{dz} \right|_{r=0} = (T_m - T_0) \frac{\left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2}}{1 - \frac{1}{2}hR} \exp \left[- \left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2} z \right]$
- Superficie: $\left. \frac{dT}{dz} \right|_{r=R} = (T_m - T_0) \left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2} \exp \left[- \left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2} z \right]$

Particularizando para la intercara de solidificación, $z=0$:

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{r=0} = (T_m - T_0) \frac{\left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2}}{1 - \frac{1}{2}hR}$$

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{r=R} = (T_m - T_0) \left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2}$$

Gracias a estas fórmulas, podemos calcular los gradientes térmicos según el modelo de Brice.

Recuperando la fórmula del inicio del anexo, de $T(r,z)$, si se concreta para $r=0$ y $z=0$, obtenemos la temperatura en el interior:

$$T(0,0) = T_0 + \frac{(T_m - T_0)}{1 - \frac{1}{2}hR}$$

En la intercara de solidificación, siendo $r=R$ y $z=0$:

$$T(R, 0) = T_m$$

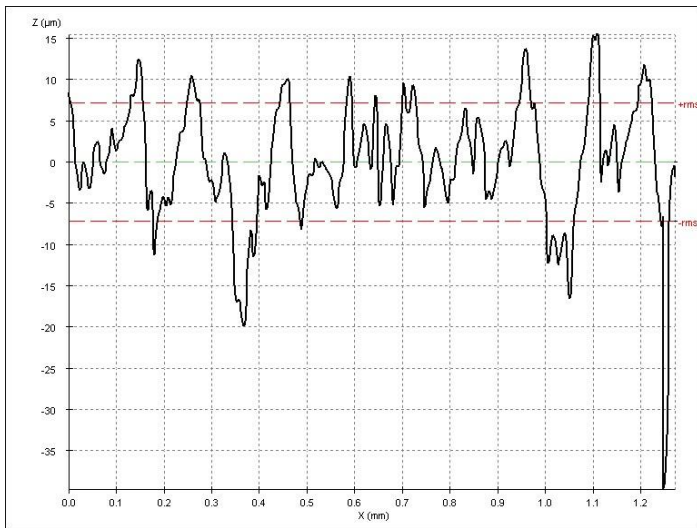
Brice también establece la relación que existe para la máxima velocidad de enfriamiento y máximo gradiente de temperatura axial (gradiente calculado), para que no se produzcan grietas:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{max} = 2\sqrt{2} \frac{k\varepsilon_b}{\alpha c_v R^2}$$

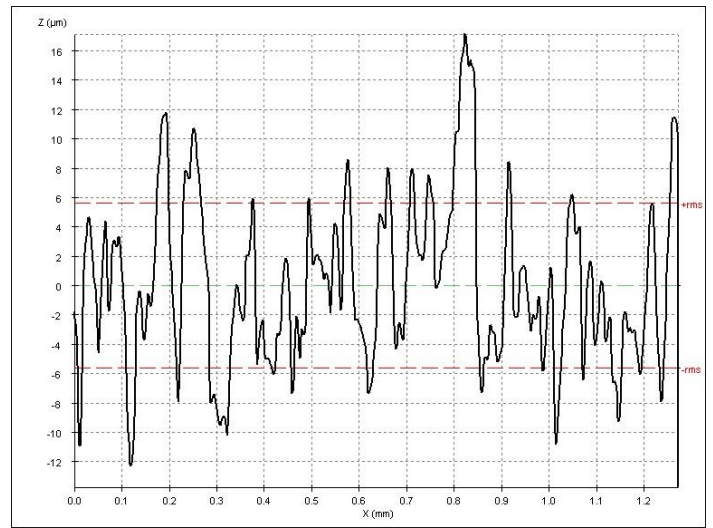
$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{max} = \frac{2\varepsilon_b}{\alpha R_{crit}^{3/2}} \sqrt{\frac{2}{h}}$$

9.4. Anexo mecanizado

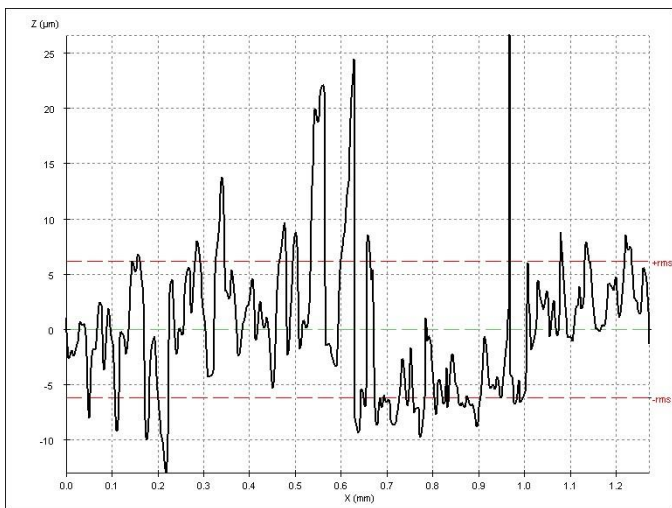
Se muestran en este apartado todas las topografías obtenidas con el perfilómetro confocal y las fotos hechas con la lupa de los cilindros mecanizados.



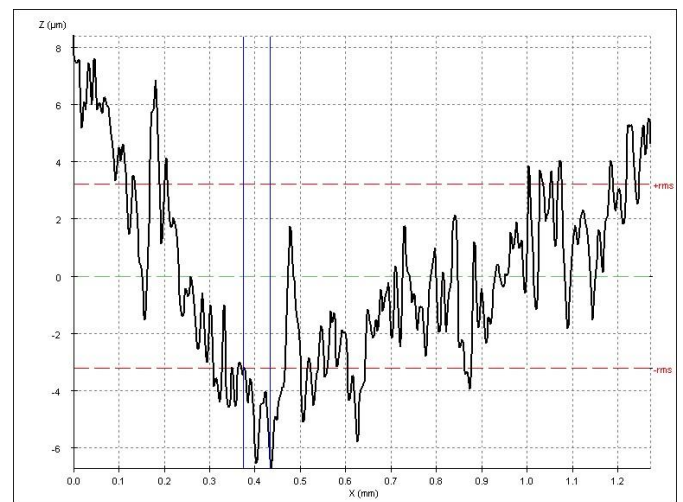
a)



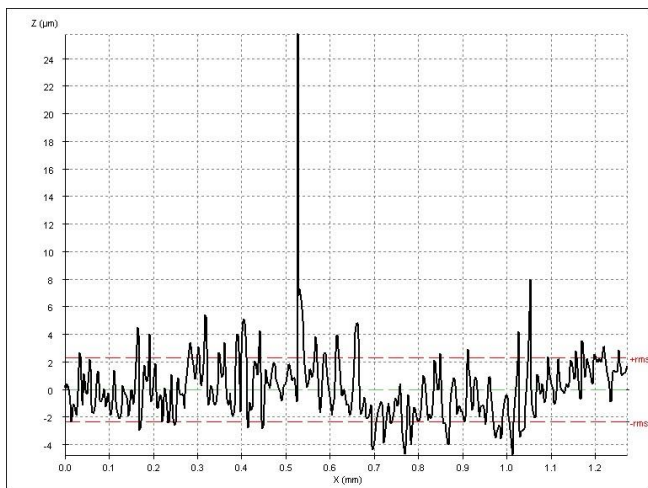
b)



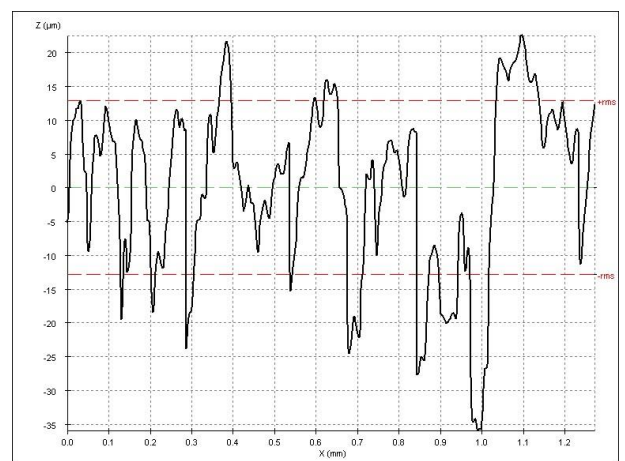
c)



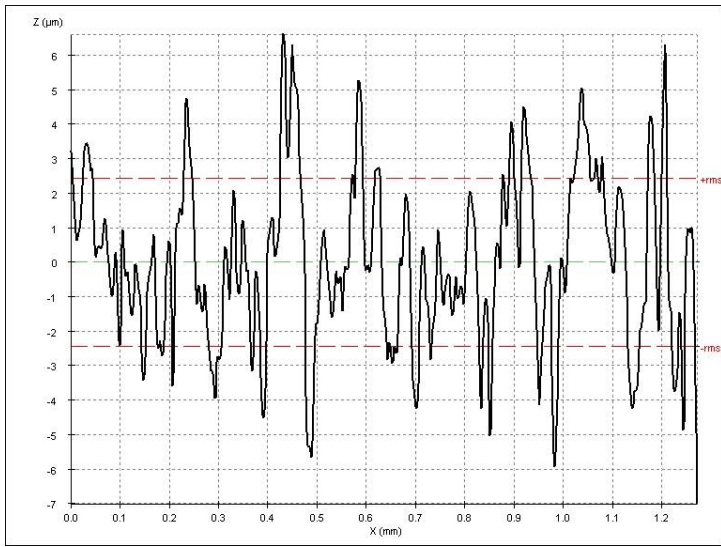
d)



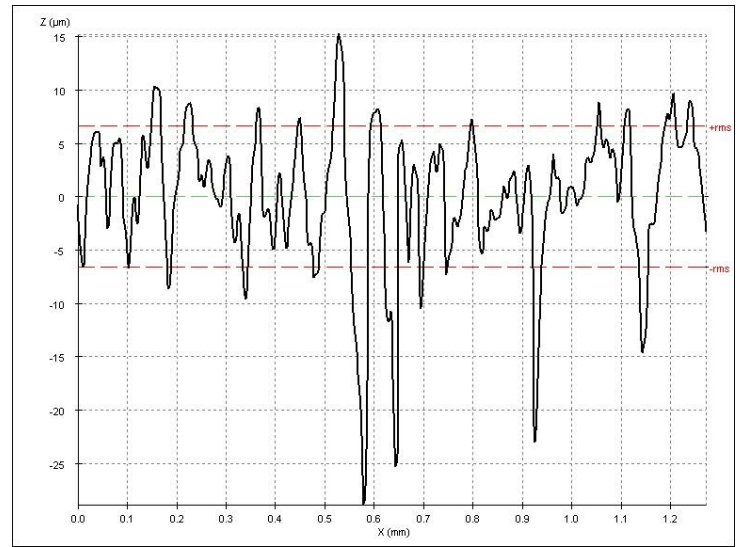
e)



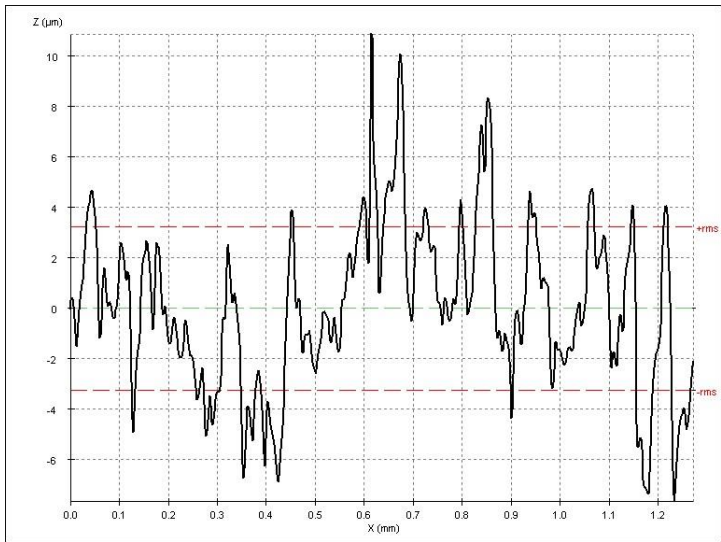
f)



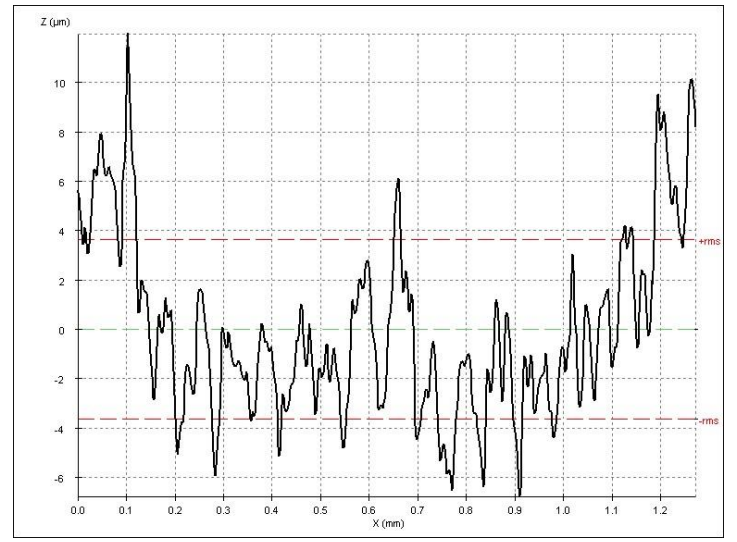
g)



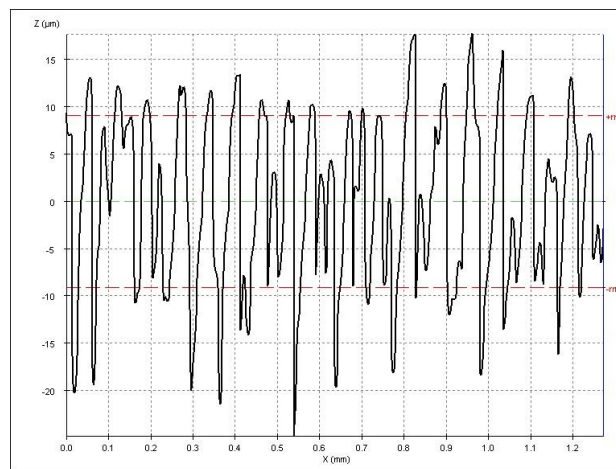
h)



i)

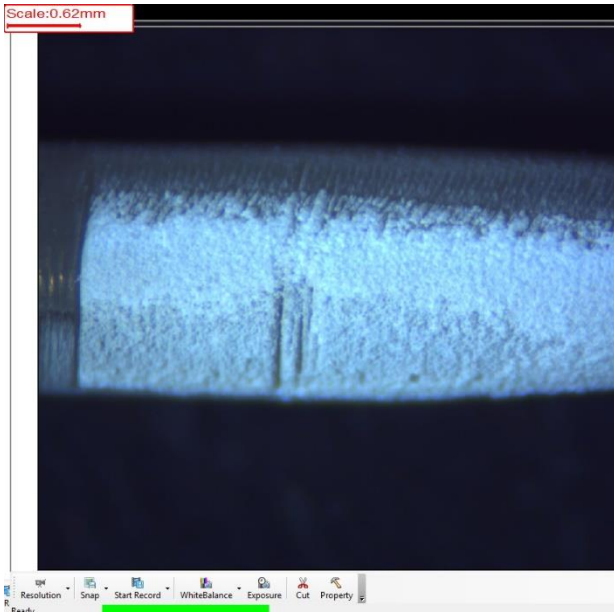


j)

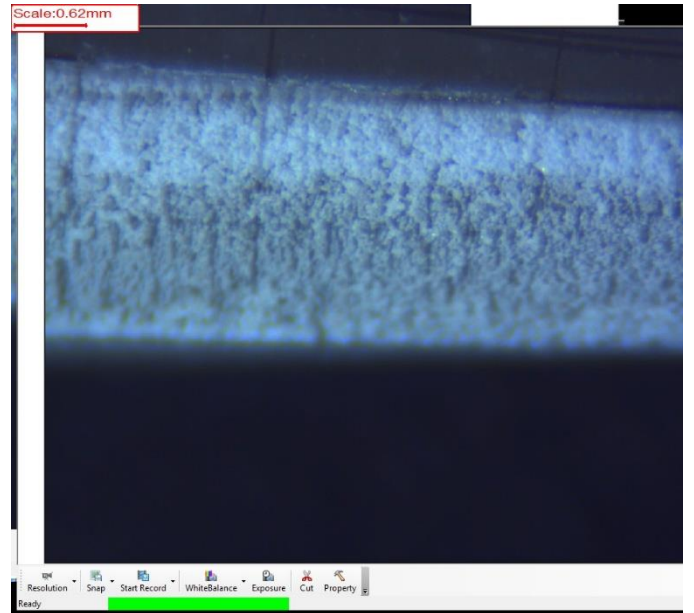


k)

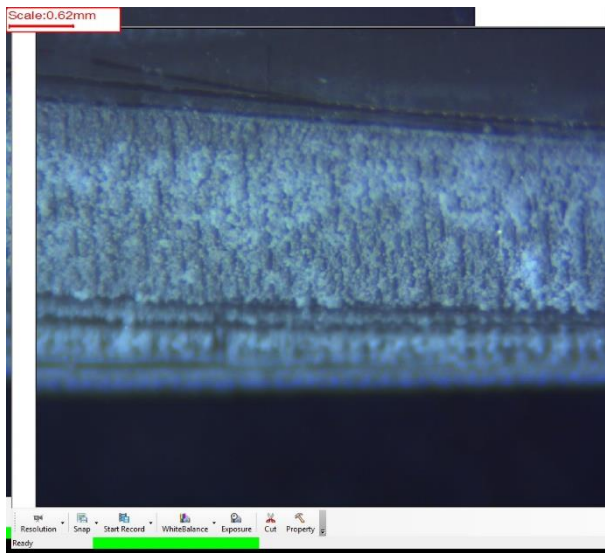
Imágenes 45: Topografías de los rectángulos mecanizados



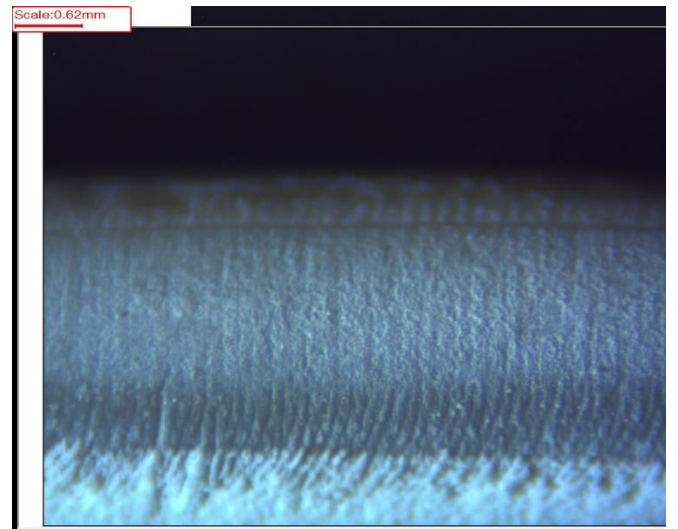
a)



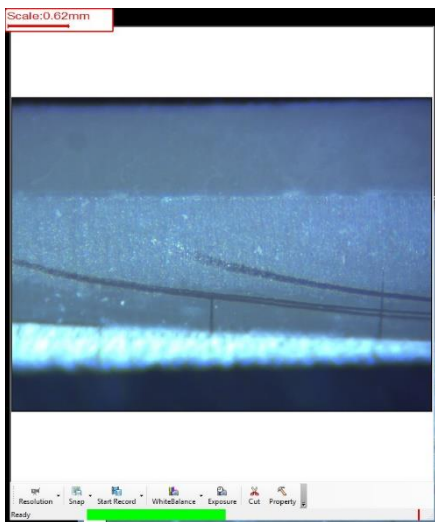
b)



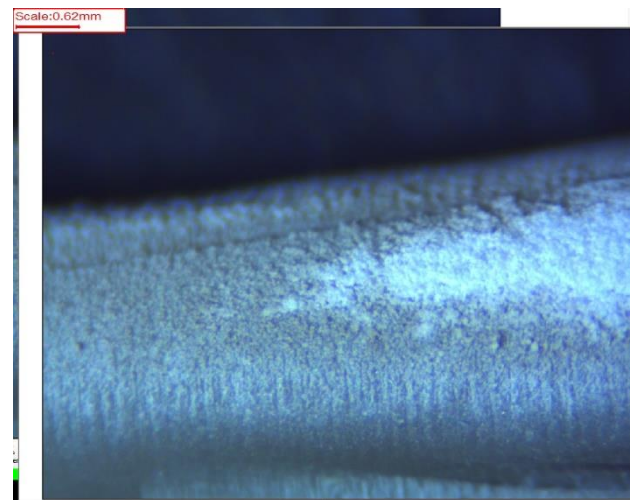
c)



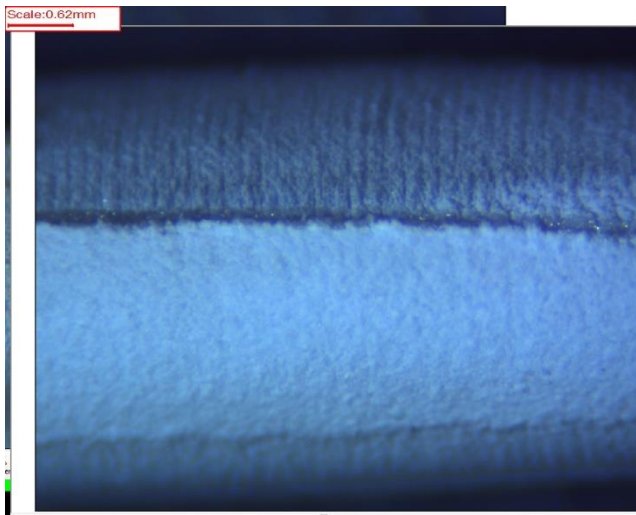
d)



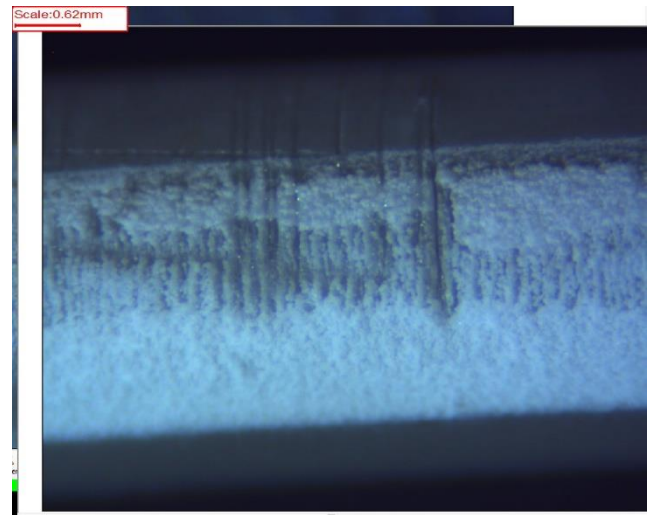
e)



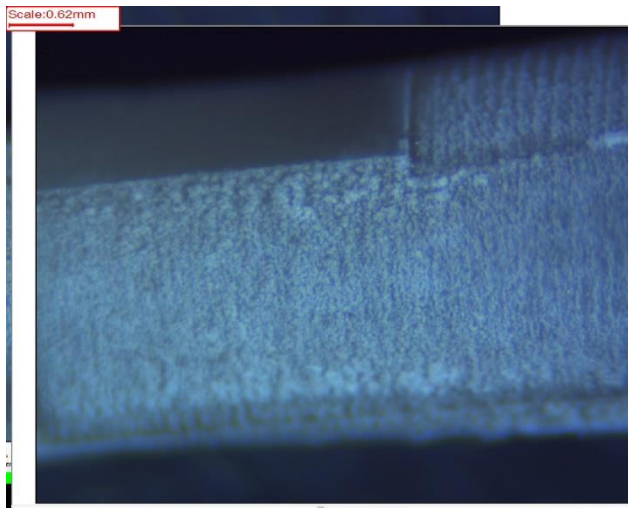
f)



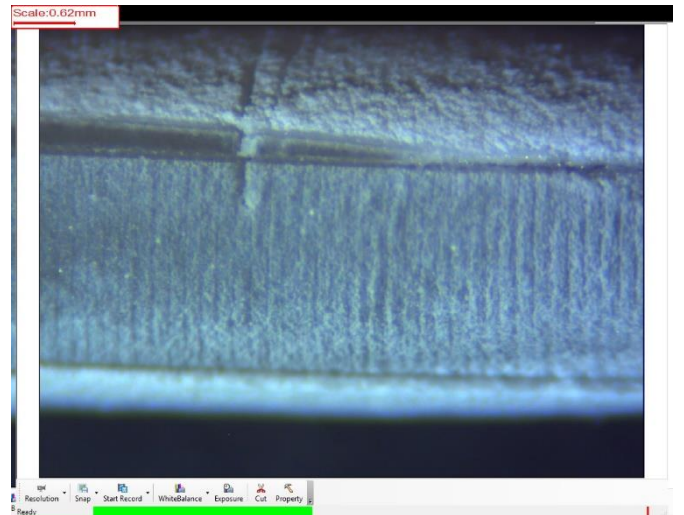
g)



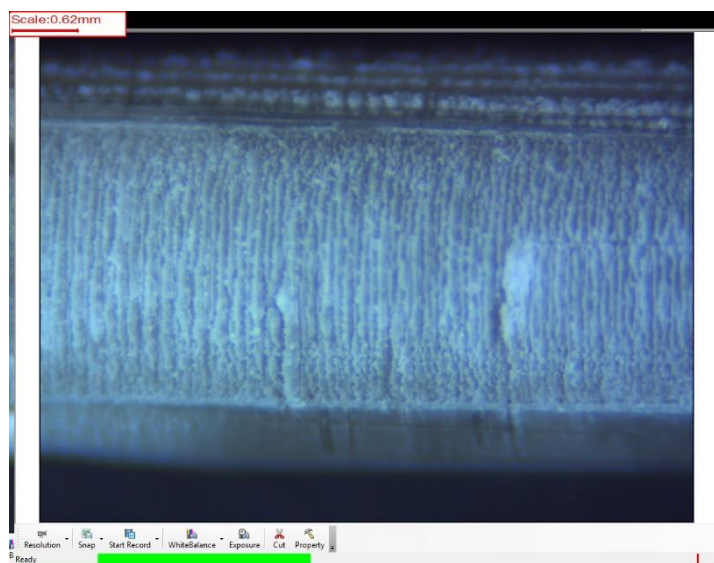
h)



i)



j)



k)

Imágenes 46: Fotos detalle mecanizado con la lupa

	5 mm/s	15 mm/s	30 mm/s
20 kHz	a	b	c
25 kHz	d	e	f
30 kHz	g	h	i
35 kHz	j	-	k

Tabla 3: Tabla resumen condiciones mecanizado