



Proyecto Fin de Carrera

FABRICACIÓN MEDIANTE FUSIÓN ZONAL CON LÁSER,
CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL, MECÁNICA,
TÉRMICA Y ÓPTICA Y ESTUDIO DE BIOACTIVIDAD DEL
COMPUUESTO $(\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Autor

Daniel Conejos Buj

Director

Daniel Sola Martínez

Ponente

José Ignacio Peña Torre

Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos

Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza

2014



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

**PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA INDUSTRIAL**

**FABRICACIÓN MEDIANTE FUSIÓN ZONAL CON LÁSER,
CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL, MECÁNICA,
TÉRMICA Y ÓPTICA Y ESTUDIO DE BIOACTIVIDAD DEL
COMPUUESTO $(\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$**

Autor: Daniel Conejos Buj

Director: Daniel Sola Martínez

Ponente: José Ignacio Peña Torre

Zaragoza, Febrero 2014

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos
Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica

A mis padres

**FABRICACIÓN MEDIANTE FUSIÓN ZONAL CON LÁSER, CARACTERIZACIÓN
MICROESTRUCTURAL, MECÁNICA, TÉRMICA Y ÓPTICA Y ESTUDIO DE
BIOACTIVIDAD DEL COMPLEJO $(\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$**

RESUMEN

El objetivo del presente proyecto ha sido la fabricación de vidrios de los compuestos cerámicos $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ mediante fusión zonal asistida con láser, su caracterización microestructural, mecánica, térmica y óptica y la realización de un estudio de bioactividad.

La elección de estas composiciones se debe a dos razones. Por una parte, es conocido que a altas temperaturas y presiones estos materiales adquieren estructura tipo granate, lo que les permitiría poder ser utilizados como matriz láser. Por otra, dada su composición química podrían ser materiales bioactivos. De esta manera, la variación de las propiedades ópticas del material podría utilizarse como sonda luminiscente para conocer la evolución de la microestructura del implante.

Los vidrios se obtuvieron mediante una técnica de solidificación direccional, en concreto, se utilizó fusión zonal asistida con láser (LFZ). Los precursores necesarios se fabricaron mezclando polvos comerciales de Al_2O_3 , CaO , MgO y SiO_2 con la composición deseada y utilizando compactación isostática en frío y sinterización.

Se realizó la caracterización microestructural mediante SEM comprobando la ausencia de fases cristalinas y se determinó la composición real de los vidrios mediante análisis EDX. Los ensayos de dureza Vickers, de nanoindentación y de flexión por tres puntos permitieron determinar las propiedades mecánicas de los vidrios. Con la caracterización térmica se obtuvieron las temperaturas de recristalización y de transición vítreas.

Mediante espectroscopía láser se caracterizaron, a temperatura ambiente, vidrios dopados con un 1% en peso de Nd_2O_3 obteniendo los espectros de emisión, de excitación y los tiempos de vida media, así como la densidad óptica.

Para determinar la bioactividad de estos materiales se realizaron ensayos *in vitro*. Las muestras se sumergieron en suero biológico artificial (SBF) y se observaron los cambios producidos en la superficie del material transcurridas 3, 7 y 8 semanas.

El proyecto se ha realizado en el Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica del Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas aquellas personas que de una forma u otra han colaborado en la realización de este proyecto. Muchas gracias a todos.

En mi primer lugar, a Daniel Sola y José Ignacio Peña, mis directores de proyecto, por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo y poder entrar un poquito en el mundo científico. Son grandes profesionales y grandes personas, ha sido un placer trabajar y aprender a su lado.

A Cristina Gallego, Rosa Bueno, Rosa Lou y M^a Ángeles Laguna del Servicio de Microscopía Electrónica por su participación en la caracterización de los materiales.

A los Servicios de Análisis Térmico y Caracterización de Superficies y Recubrimiento del Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón por la ayuda prestada.

A Luis Ortega San Martín de la Pontificia Universidad Católica de Perú por su colaboración en la interpretación de resultados.

A Ginés Lifante, Jon Martínez de Mendibil y Daniel Jaque del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid por su colaboración en la caracterización óptica y el gran trato recibido en la visita que realizamos a sus instalaciones.

A Piedad de Aza del Instituto de Bioingeniería de la Universidad Miguel Hernández de Elche por su participación en los estudios de bioactividad.

A BSH Electrodomésticos España y al 7º Programa Marco, a través del proyecto UV Marking (uv-marking.eu)

Al resto de profesores, doctorandos, becarios y personal del área, por su ayuda y enseñanzas durante este periodo de aprendizaje en la especialidad de materiales.

A todos mis compañeros y amigos que en algún momento de la carrera me han proporcionado su ayuda.

A Marta por todo el cariño y apoyo recibido tanto en los buenos como en los malos momentos. Sin su apoyo quizás no hubiera llegado hasta aquí.

Por último, pero no menos importante, quisiera agradecer a mi familia el apoyo mostrado durante estos años. En especial, a mis padres, que gracias a su trabajo y esfuerzo diario, consiguieron que, tanto mis hermanos como yo, pudiéramos estudiar lo que decidimos lejos de nuestra ciudad.

ÍNDICE**MEMORIA**

1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Antecedentes del proyecto	7
1.2. Definición y alcance del proyecto	9
1.3. Descripción de la memoria y anexos	10
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	11
2.1. Láseres de estado sólido basados en tierras raras	11
2.2. Granates	13
2.3. Vidrios bioactivos	14
3. FABRICACIÓN DE LAS MUESTRAS	16
3.1. Proceso de fabricación	16
3.2. Materiales de partida	16
3.3. Obtención de los precursores	17
3.4. Procesado por fusión por zona flotante asistida por láser	20
4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN	23
4.1. Técnicas de caracterización microestructural	23
4.2. Técnicas de caracterización mecánica	24
4.3. Técnicas de caracterización térmica	25
4.4. Técnicas de caracterización óptica	26
5. ESTUDIO DE BIOACTIVIDAD	28
6. RESULTADOS	30
6.1. Caracterización microestructural	30
6.2. Caracterización mecánica	32
6.3. Caracterización térmica	35
6.4. Caracterización óptica	37
6.5. Ensayos de bioactividad	40
7. CONCLUSIONES	44
8. BIBLIOGRAFÍA	46

ANEXOS

ANEXO 1. EL LÁSER	53
A1.1. Principios físicos	53
A1.2. Funcionamiento del láser	54
A1.3. Características generales de la luz láser	56
A1.4. Tipos de láseres	57
ANEXO 2. LOS GRANATES	60
A2.1. Estructura cristalina	60
A2.2. Química del cristal	61
A2.3. Propiedades de los granates	62
ANEXO 3. MATERIALES BIOCERÁMICOS	63
A3.1. Biomateriales	63
A3.2. Materiales biocerámicos	64
ANEXO 4. CÁLCULO DE LAS CANTIDADES DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA	69
ANEXO 5. PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES	72
A5.1. Preparación del material. Pesado y mezcla	72
A5.2. Compactación mediante prensado isostático en frío	74
A5.3. Sinterización	76
ANEXO 6. SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL MEDIANTE FUSIÓN POR ZONA FLOTANTE ASISTIDA CON LÁSER (LFZ)	78
A6.1. Técnicas de solidificación direccional	78
A6.2. Descripción del equipo láser	80
A6.3 Procesado mediante fusión por zona flotante asistida por láser (LFZ)	82
ANEXO 7. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	86
A7.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	86
A7.2. Técnicas de preparación de muestras para la observación microscópica	87
A7.3. Imágenes obtenidas en el SEM	89

ANEXO 8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	94
A8.1 Determinación de la dureza y tenacidad mediante ensayo Vickers	94
A8.2. Determinación de dureza y módulo elástico mediante nanoindentación	98
A8.3. Determinación de la tensión máxima de rotura mediante ensayos de flexión por 3 puntos	100
A8.4. Resultados obtenidos	101
ANEXO 9. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	110
ANEXO 10. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.	113
A10.1. Introducción a la espectroscopía óptica	113
A10.2. Absorbancia óptica	115
A10.3. Fotoluminiscencia	116
ANEXO 11. ENSAYOS DE BIOACTIVIDAD	120
A11.1. Ensayos “in vitro”	120
A11.2. Suero fisiológico artificial (SBF)	120
A11.3. Preparación del suero fisiológico artificial	121
A11.4. Observación mediante SEM de las muestras	123
ANEXO 12. POSTER CONGRESO EUROMAT (SEVILLA 2013)	141

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes del proyecto

El desarrollo de dispositivos ópticos basados en materiales dopados con iones del grupo de los lantánidos para su uso en sistemas de telecomunicación, como amplificadores ópticos, láseres de estado sólido, y displays 3D ha generado un gran interés en los últimos años. La obtención de nuevas longitudes de onda de emisión láser y de nuevas matrices vítreas dopadas con tierras raras suponen un primer paso para el desarrollo de esta clase de dispositivos [1].

Desde que en 1961, E. Snitzer consiguiera, por primera vez, emisión láser, utilizando un vidrio, se han estudiado diferentes composiciones de vidrios (silicatos, fosfatos, fluoruros) como matriz para alojar los iones trivalentes de las tierras raras. De entre todas ellas, los vidrios basados en aluminosilicatos y aluminosilicatos cárnicos son los más interesantes debido a sus propiedades físicas: alto módulo elástico y dureza, alto índice de refracción, gran estabilidad química, alta temperatura de transición vítreo, excelentes propiedades ópticas y buena resistencia a la corrosión [2].

Estos vidrios destacan por su capacidad para acomodar una alta concentración de iones activos, como el Neodimio (Nd^{3+}) o el Erbio (Er^{3+}), y por la baja energía fonónica que proporciona la red del aluminio. Estas propiedades han permitido utilizarlos en láseres, guías ópticas, amplificadores ópticos e incluso en medicina, dónde se han utilizado para el tratamiento *in vivo* de cáncer en órganos internos, usándolos como elementos capaces de emitir radiación en el interior del cuerpo [3,4].

Durante los últimos años, el grupo de Procesado y Caracterización de Cerámicas Estructurales y Funcionales, PROCACEF, ha realizado diversas investigaciones para encontrar materiales bioactivos con propiedades de emisión láser que, a partir de la medición de la modificación de las propiedades ópticas, permita determinar en qué estado se encuentra el proceso de integración ósea. Se han realizado diversos estudios sobre el desarrollo de vidrios y vitrocerámicos dopados con tierras raras dentro del sistema $CaSiO_3-Ca_3(PO_4)_2$ (Wollastonita-TCP), principalmente en su composición eutéctica, obteniendo buenos resultados en cuanto a sus propiedades ópticas y su bioactividad [5-8].

Sin embargo, este proyecto se va a centrar en el estudio de otro grupo de vidrios basados en el sistema cuaternario $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Existe bibliografía, dentro del ámbito de la geofísica y de la mineralogía, que indican que, en el interior del manto terrestre, debido a las elevadas presiones y temperaturas allí presentes, se forman dos compuestos con estructura de granate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (grosularia) y $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (piropo) [9-10]. Estos compuestos también se han conseguido obtener experimentalmente, partiendo de vidrios, y reproduciendo sus condiciones de formación, alta temperatura (1000-1400°C) y alta presión (25-40 kbar) [11].

La estructura de granate resulta muy interesante para la obtención de materiales dopados con buenas propiedades ópticas. Se ha demostrado que las propiedades espectroscópicas de los iones trivalentes del grupo de las tierras raras (Nd^{3+} , Er^{3+} , etc.) dependen de la composición química de la matriz vítreo, que es la que determina la estructura y la naturaleza de los enlaces. Por ejemplo, las propiedades de emisión espontánea de los niveles $^4\text{F}_{3/2}$ del Nd^{3+} y $^4\text{I}_{13/2}$ del Er^{3+} en vidrios óxidos aumentan con la relación de empaquetamiento de la matriz vítreo. Cuanto más pequeño son los iones alcalinos o alcalinotérreos mayor será esa relación de empaquetamiento [8].

La elección de una tercera composición intermedia, $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ se debe a que algunos estudios sugieren que la solubilidad de elementos traza dentro de un granate 50% grosularia - 50% piropo es mayor que la solubilidad en cada uno de ellos por separado, rompiendo la primera regla de Goldschmidt [12].

Por otra parte, debido a los compuestos de partida que forman estos vidrios (CaO , MgO , Al_2O_3 y SiO_2), estos materiales podrían presentar un carácter bioactivo. Algunos vidrios y vitrocerámicos biocompatibles que ya han sido patentados (Bioglass®, Ceravital®, Cerabone®, Ilmaplant® y Bioverit®) contienen en su composición estos mismos compuestos [13].

Como estos materiales no son habituales dentro del uso ingenieril, apenas se disponen de datos de sus propiedades, por lo que este proyecto se centrará en realizar una primera caracterización de las tres composiciones.

1.2. Definición y alcance del proyecto

El presente proyecto “*Fabricación mediante fusión zonal con láser, caracterización microestructural, mecánica, térmica y óptica y estudio de bioactividad del compuesto (Ca_xMg_(1-x))₃Al₂Si₃O₁₂*” se ha realizado en el área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, perteneciente al departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza.

El objetivo de este proyecto es la fabricación de vidrios con tres composiciones distintas, Ca₃Al₂Si₃O₁₂, Mg₃ Al₂Si₃O₁₂ y Ca_{1.5} Mg_{1.5} Al₂Si₃O₁₂.mediante la técnica de fusión zonal asistida con láser. Posteriormente se realizará la caracterización microestructural, mecánica, térmica y óptica de las tres composiciones y se estudiará la posible bioactividad de estos compuestos cerámicos.

La fabricación de las probetas se realiza a partir de polvos comerciales de los compuestos del sistema cuaternario Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂. Mediante compactación isostática en frío y posterior sinterización en horno a alta temperatura se obtienen los precursores necesarios para el procesado láser. Utilizando una técnica de solidificación direccional, en concreto, fusión por zona flotante asistida con láser (LFZ), se obtienen vidrios de los tres compuestos cerámicos. Para la obtención de vidrios hubo que determinar las condiciones óptimas de trabajo del sistema láser (potencia, velocidad de crecimiento y velocidad de rotación) que permitían obtener muestras vítreas, evitando la formación de fases cristalinas, que darían lugar a compuestos vitrocerámicos o cerámicas cristalinas.

Tras el proceso de fabricación, se realiza la caracterización de las muestras obtenidas para medir las propiedades que nos resultan más interesantes:

- Caracterización Microestructural. Mediante Microscopía Electrónica de Barrido, (SEM), se observa la microestructura de los vidrios obtenidos y se comprueba la no aparición de fases cristalinas durante el crecimiento. El SEM nos permite también, determinar la composición química real que poseen las muestras procesadas realizando un análisis de Energía Dispersiva de Rayos (EDX).
- Caracterización Mecánica. Se realizan ensayos de dureza Vickers, nanoindentación y ensayos de flexión por tres puntos para determinar las propiedades mecánicas: dureza, tenacidad, módulo elástico y tensión de rotura.

- Caracterización Térmica. Se realizan ensayos termogravimétricos (TGA) y de calorimetría de barido diferencial (DSC) para determinar la estabilidad de los vidrios y las temperaturas de transición vítrea (T_g) y de recristalización (T_r).
- Caracterización óptica. Para determinar las propiedades ópticas de estos vidrios cuando son dopados con Neodimio (Nd^{3+}), se fabrican muestras a las que se les añade un 1% en peso de Nd_2O_3 en su composición. Se caracteriza la densidad óptica y mediante espectroscopia láser a temperatura ambiente se obtienen los espectros de emisión, excitación y los tiempos de vida media de las 3 composiciones.

Por último, para comprobar el posible comportamiento bioactivo de estos materiales, se realizan ensayos *in vitro*. Para ello, se prepara suero biológico artificial (SBF) conforme a los protocolos existentes y se sumergen las muestras en él, manteniéndolas a una temperatura de 37° C. Mediante SEM, se identifican los cambios ocurridos en la superficie de los vidrios transcurridos unos periodos de 3, 7 y 8 semanas.

1.3. Descripción de la memoria y anexos

Tras haber introducido los antecedentes en los que se fundamenta el proyecto y haber definido el objetivo y alcance del mismo, a continuación, se explica el contenido de la memoria. En el capítulo 2 se exponen brevemente los conceptos teóricos de láser de estado sólido, estructura de granate y vidrio bioactivo. El capítulo 3 explica el proceso de fabricación de los vidrios. En el capítulo 4 se enumeran las técnicas experimentales de caracterización utilizadas y en el capítulo 5 cómo se realizan los ensayos de bioactividad. En el capítulo 6 se mostrarán los resultados obtenidos para terminar con las conclusiones finales en el capítulo 7.

Los anexos tratan de completar lo expuesto en la memoria. El anexo 1 explica el principio físico de la radiación laser. En el anexo 2 se trata con detalle la complicada estructura cristalográfica del granate. En el anexo 3 se describe el concepto de biomaterial y se enumeran los tipos de biomateriales cerámicos que existen actualmente. Los anexos 4, 5, 6 explican el proceso completo de fabricación de los vidrios: cálculo de las composiciones, preparación de los precursores y la técnica de fusión zonal con láser. En los anexos 7, 8, 9 y 10 se explican con detalle las técnicas de caracterización microestructural, mecánica, térmica y óptica utilizadas, así como los resultados completos obtenidos. Por último, el anexo 11 se centra en el estudio de la bioactividad.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Láseres de estado sólido basados en tierras raras

Un generador láser es un dispositivo capaz de transformar, basándose en el fenómeno de emisión estimulada descrito por A. Einstein a principios del siglo XX, energía eléctrica, óptica o química en radiación electromagnética coherente, monocromática y direccional.

Todo dispositivo láser consta de tres partes fundamentales: un medio activo, un sistema de bombeo y un resonador óptico, las cuales se representan en la figura 1.



Figura 1. Esquema de un láser

El medio activo es un conjunto de átomos o moléculas que pueden excitarse hasta producir una inversión de población en sus niveles energéticos. Puede encontrarse en cualquier estado de la materia; sólido, líquido, gas o plasma y determina las posibles longitudes de onda a las que puede emitir el generador láser. El principio físico de funcionamiento del láser se explica con más detalle en el anexo 1.

Los láseres de estado sólido son aquellos cuyo medio activo consiste en un material dieléctrico activado por centros ópticamente activos. Se utilizan tres tipos diferentes de centros láser activos: iones de tierras raras, iones de metales de transición y centros de color.

La matriz donde se alojan los centros activos puedes ser un cristal o un vidrio. Sus características fundamentales son una alta transparencia, buenas propiedades térmicas y facilidad de fabricación. Los cristales permiten efectos láser más fuertes que los vidrios, pero el tamaño de los cristales es limitado. Los vidrios tienen las ventajas de que pueden ser producidos en un volumen mayor con una adecuada homogeneidad y que la concentración de iones dopantes puede llegar a ser mayor que en los cristales.

Casi todos los láseres de vidrio han usado iones trivalentes lantánidos como ión activo. Los vidrios dopados con Neodimio son de lejos, los más estudiados y de los que más datos experimentales se tienen [14].

La razón de que la mayoría de láseres de estado sólido estén basados en el Nd^{3+} es por su configuración electrónica de 4 niveles, que aporta como principal ventaja la facilidad para conseguir las inversiones de población.

En la figura 2 podemos observar el funcionamiento de un láser de Neodimio. Los átomos son bombeados desde el nivel fundamental de energía $^4\text{I}_{9/2}$ hasta niveles excitados utilizando una lámpara flash (500 nm) o un láser de semiconductor (800 nm), longitudes de onda donde los iones de Nd^{3+} poseen una fuerte absorción. Una vez allí, decaen rápidamente a un nivel de energía intermedio $^4\text{F}_{3/2}$ desde el que ocurre la transición estimulada $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ generándose un fotón laser a 1064 nm. Generalmente, la acción láser también es posible desde el mismo nivel excitado $^4\text{F}_{3/2}$ al nivel fundamental $^4\text{I}_{9/2}$, emitiendo en torno a los 900 nm y hasta el nivel $^4\text{I}_{13/2}$ emitiendo en torno a 1300 nm. Finalmente el electrón decae hasta el nivel fundamental desde donde volverá a ser bombeado hasta el nivel superior. El requerimiento básico para obtener inversión de población es que los átomos deben relajarse desde el nivel láser inferior $^4\text{I}_{11/2}$ al nivel fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ con mayor rapidez que la transición láser $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$. En la mayoría de los láseres, el nivel excitado $^4\text{F}_{3/2}$ es un nivel metaestable con un largo tiempo de vida comparado con el que tiene el nivel $^4\text{I}_{11/2}$, por lo que, con un bombeo adecuado, los electrones se acumulan en ese nivel, asegurando una inversión de la población estable.

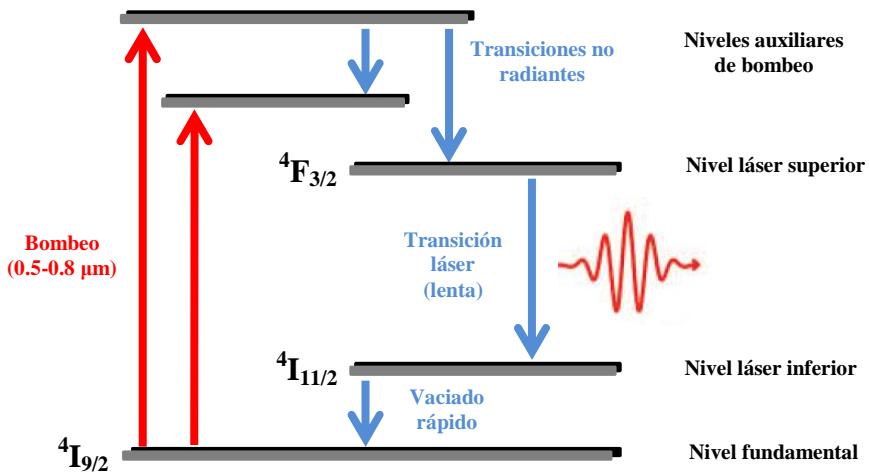


Figura 2. Niveles de energía y esquema de emisión de los láseres basados en Nd^{3+}

Algunos láseres de Nd³⁺ que podemos destacar son los láseres de Nd:YAG (iones de Nd³⁺ alojados en un granate de itrio y aluminio, Y₃Al₅O₁₂), el Nd: YVO₄ (Nd³⁺ en un cristal de itrio y vanadato), Nd:KGW (Nd³⁺ en un cristal de KGd(WO₄)₂) Nd:YLF o Nd³⁺ utilizando con matriz vidrios.

Cuando se diseña un nuevo láser de estado sólido, es muy importante una adecuada elección de la combinación matriz-centro activo. Por una parte, el centro activo debe disponer de transiciones ópticas en la región transparente del sólido, lo que requiere el uso de materiales con un elevado gap. Por otra parte, las transiciones involucradas en la acción láser deben mostrar altas secciones eficaces con objeto de producir sistemas láseres eficientes.

2.2. Granates

Uno de los láseres más utilizados, tanto en el ámbito industrial (para operaciones corte, taladrado o marcado) como en el ámbito científico y tecnológico es el láser de Nd:YAG. Este tipo de láser está formado por iones de Nd³⁺ alojados en una matriz de YAG. El YAG es un granate de aluminio e itrio (Y₃Al₅O₁₂).

Los granates son compuestos constituidos por óxidos complejos con una formulación química general C₃A₂D₃O₁₂, donde O representa los átomos o iones de oxígeno y A, C y D representan cationes. Poseen una estructura cristalográfica cúbica que consiste en un enrejado 3D constituido, en su mayoría, por octaedros y tetraedros. Cada tetraedro está unido a otros seis a través de tetraedros que comparten vértices [15]. En la figura 3 se muestra su complicada estructura cristalográfica que se explica con mayor profundidad en el anexo 2.

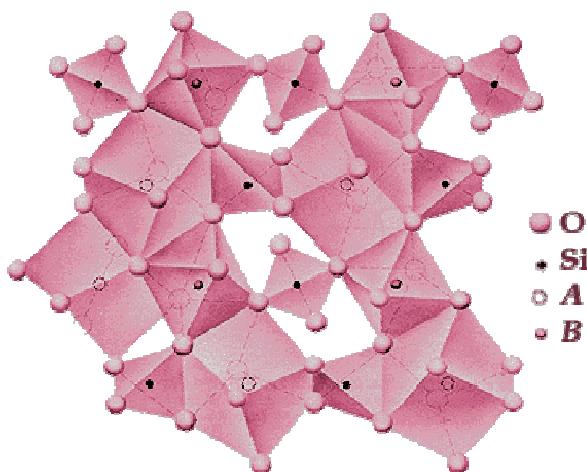


Figura 3. Estructura cristalina del granate

Existen minerales con estructura de granate que son conocidos desde la edad de bronce y se han venido utilizando como piedras preciosas y abrasivos. Dentro de este grupo nos encontramos con los granates basados en nesosilicatos con una fórmula general $C_3A_2(SiO_4)_3$, donde C es un catión divalente (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) y A un catión trivalente (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) y donde $[SiO_4]^{4-}$ ocupa la posición del tetraedro. Algunos de estos minerales son el piropo ($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$), la grosularia ($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$), el almandino ($Fe_3Al_2(SiO_4)_3$) o la espesartina ($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$), entre otros muchos [16].

De entre todos estos minerales, hemos elegido para realizar los estudios dos de ellos, el piropo $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ y la grosularia, $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ y una composición intermedia (50% piropo-50% grosularia) $Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2(SiO_4)_3$ ya que debido a los elementos que los forman (Ca, Mg), pueden presentar bioactividad. En la figura 4, se muestra el diagrama de fases de ambos compuestos.

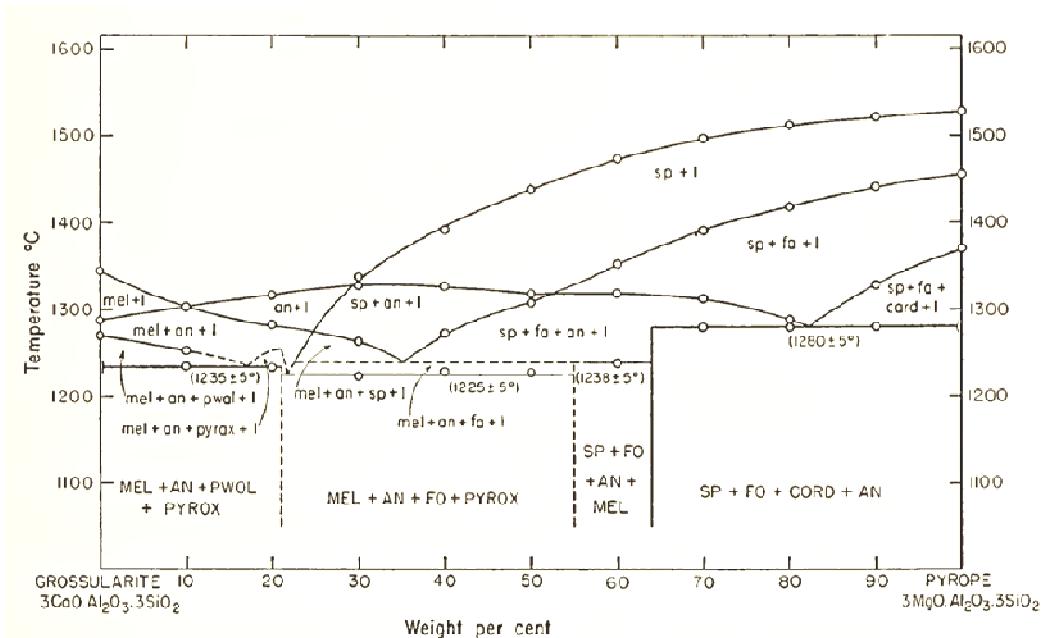


Figura 4. Diagrama de fases de la grosularia y del piropo [17]

2.3 Vidrios bioactivos

Un material bioactivo está a medio camino entre un material inerte y un material reabsorbible. Existen muchas definiciones del concepto de bioactividad pero una de las más simples es la que dio el descubridor de los vidrios bioactivos, L.L. Hench: “Bioactividad es la propiedad de un material que le permite unirse al tejido vivo”.

Los materiales bioactivos, entre los que se incluyen las cerámicas cristalinas, los vidrios y las vitrocerámicas, pueden fijarse directamente al tejido óseo mediante la

formación de una capa biológicamente activa de carbohidroxiapatita (CHA), que produce la unión interfacial entre implante y tejido. Esta capa formada es químicamente y estructuralmente equivalente a la fase mineral del hueso [13].

Las cerámicas bioactivas se han desarrollado como respuesta a la necesidad de suprimir la movilidad interfacial en los implantes inertes. En los años 70, la composición química de los vidrios que se venían utilizando hasta entonces, se cambió para que fuera posible su interacción con los sistemas fisiológicos y proporcionaran unión química entre el tejido vivo y la superficie del implante.

Desde que Hench, desarrolló el primer vidrio bioactivo (Bioglass® 45S5) se han desarrollado y caracterizado una larga serie de vidrios basados en el sistema cuaternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-NaO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, todos ellos conteniendo un 6% en peso de P_2O_5 . Inicialmente, se creía que la presencia de P_2O_5 era esencial para que los vidrios fueran bioactivos. Sin embargo, se han conseguido vidrios bioactivos de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ sin contener iones de fósforo mediante el proceso sol-gel [18]. Incluso, se ha llegado a obtener un vidrio bioactivo del sistema binario CaO-SiO_2 , compuesto por un 48,3% de CaO y un 51,7% de SiO_2 [19]. Por supuesto, un requerimiento fundamental para cualquier material biocompatible es que no contenga elementos tóxicos para el cuerpo humano.

Actualmente existen aplicaciones de vidrios bioactivos en reconstrucciones maxilofaciales y del oído interior, para la unión de la vertebra espinal, como implantes dentales o como dispositivos de acceso subcutáneo. También existen recubrimientos vítreos sobre Al_2O_3 , sobre acero inoxidable (prótesis de articulaciones, aislamiento de electrodos neuronales) o sobre Titanio y sus aleaciones (prótesis de hueso).

3. FABRICACIÓN DE LAS MUESTRAS

En este apartado se expone la metodología seguida para la obtención de vidrios de las tres composiciones estudiadas. En los anexos 4, 5 y 6 se detalla cada etapa de proceso de fabricación con mayor profundidad.

3.1. Proceso de fabricación

Para obtener vidrios de las 3 composiciones estudiadas, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ se ha utilizado una técnica de solidificación direccional partiendo de un precursor. En concreto, las muestras se han obtenido mediante fusión por zona flotante asistida por láser (LFZ).

El proceso de fabricación se divide en dos partes. La primera parte está dedicada a la obtención de barras precursoras que serán utilizadas en la segunda parte, la solidificación direccional con LFZ.

En la figura 5 se muestra un esquema con todas las etapas necesarias para la fabricación de las muestras y que se explican brevemente en los siguientes apartados.



Figura 5. Etapas del proceso de fabricación

3.2. Materiales de partida

La fabricación de las tres composiciones del compuesto $(\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (con $x=0, 0.5$ y 1) se ha llevado a cabo a partir de polvos comerciales de los compuestos básicos que lo forman:

- Al_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.99%)
- SiO_2 (Aldrich, 99.6%)
- CaO (Aldrich, 99.9%)
- MgO (Alfa, 99.5%)

Los porcentajes en moles y en peso, de cada compuesto de partida en cada una de las tres composiciones estudiadas se muestran en la tabla 1.

Compuestos	Al ₂ O ₃		SiO ₂		CaO		MgO	
	% mol	% peso	% mol	% peso	% mol	% peso	% mol	% peso
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	14.28	22.64	42.86	40.01	42.86	37.35	-	-
Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	14.28	25.30	42.86	44.70	-	-	42.86	30.00
Ca _{1.5} Mg _{1.5} Al ₂ Si ₃ O ₁₂	14.28	23.89	42.86	42.23	21.43	19.71	21.43	14.17

Tabla 1. Composiciones de las cerámicas estudiadas

Las cantidades necesarias de estos compuestos para la obtención de 20 gramos de cada composición se indican en la tabla 2. Esta cantidad resultó suficiente para fabricar los precursores de los vidrios sin dopar. El cálculo detallado de las cantidades a partir de la formulación química se justifica en el anexo 4.

Compuestos	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	4.5270	8.0027	7.4699	-
Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	5.0582	8.9399	-	5.9993
Ca _{1.5} Mg _{1.5} Al ₂ Si ₃ O ₁₂	4.7778	8.4467	3.9419	2.8334

Tabla 2. Cantidades (en gramos) de los compuestos de partida de las muestras sin dopar

Para la caracterización óptica se doparon las muestras con un 1% en peso de óxido de neodimio (III), Nd₂O₃, (Aldrich, 99.99%).

En este caso sólo se prepararon 5 gramos de cada composición, suficientes para obtener los precursores de los vidrios dopados. La cantidad de cada compuesto de partida se muestra en la tabla 3.

Compuestos	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Nd ₂ O ₃
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	1.1318	2.0007	1.8675	-	0.05
Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	1.2646	2.2350	-	1.4998	0.05
Ca _{1.5} Mg _{1.5} Al ₂ Si ₃ O ₁₂	1.1945	2.1117	0.9855	0.7084	0.05

Tabla 3. Cantidades (en gramos) de los compuestos de partida de las muestras dopadas

3.3. Obtención de los precursores cerámicos

La primera parte del proceso de fabricación consiste en obtener barras precursoras, que posteriormente se convertirán en vidrios mediante la fusión zonal con láser. Se distinguen tres etapas:

3.3.1. Preparación de las composiciones estudiadas

Una vez de determinada la cantidad necesaria de cada compuesto de partida, el primer paso es el pesado de los mismos en una balanza electrónica de precisión marca SARTORIUS TE1245 de precisión ± 0.05 mg.

Tras el pesado, los polvos se mezclan en un mortero de Ágata, el cual posee una dureza Mohs superior a los polvos evitando así su rayado. Normalmente, antes de esta etapa, se realiza un proceso de molienda, utilizando por ejemplo un molino de bolas. Sin embargo, dado el pequeño tamaño de los polvos comerciales de partida se consideró que no era necesario. Tras este proceso se consigue una distribución uniforme de todos los componentes. El pequeño tamaño de las partículas favorecerá el llenado del molde de látex que se usa en la compactación y el proceso de densificación que se produce durante la etapa de sinterización.

Durante el mezclado se añade a los polvos unas gotas de aglutinante orgánico, PVA (polyvinylalcohol) para mejorar la unión de las partículas y que la preforma obtenida tras la etapa de compactación tenga suficiente consistencia.

3.3.2. Compactación isostática en frío.

El segundo paso, es la compactación del material para obtener la preforma “en verde”, la cual ya posee la forma deseada y una resistencia adecuada para su manejo en etapas posteriores.

Dada la forma alargada de las probetas que queremos obtener, el mejor método para la compactación es el prensado isostático en frío o CIP (Cold Isostatic Pressing), dónde la presión es aplicada en toda la superficie del material utilizando un fluido, aceite en nuestro caso. Los polvos bien mezclados se introducen en unas “fundas” o moldes flexibles de látex y se compactan en la prensa hidráulica, aplicando una presión de 10 Tm (200 MPa) durante un tiempo de 3 minutos.

Con este proceso ya disponemos de unas barras cilíndricas de una longitud aproximada de 8 mm y un diámetro de 3 mm.

3.3.3 Sinterización

El último paso para la obtención de los precursores es la sinterización. El sinterizado es un proceso de densificación a alta temperatura cuyo objetivo es aumentar

la resistencia y reducir la porosidad de la preforma en verde. El sinterizado se realizó en estado sólido, es decir, ningún componente del precursor llegó a fundir.

Las muestras obtenidas mediante CIP se introdujeron en un horno marca Carbolite CF1300 y se siguió el programa de temperaturas indicado en la figura 6.

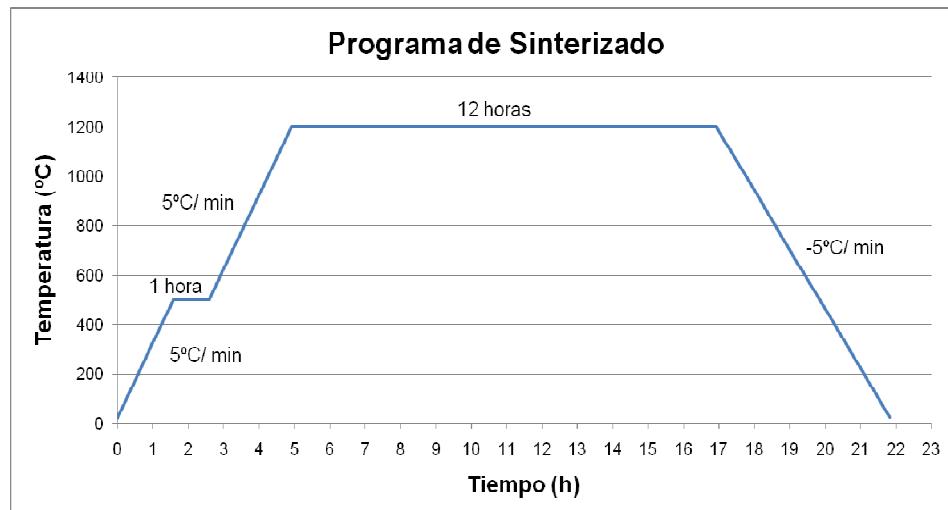


Figura 6. Programa de sinterizado de las muestras

Para que se produzca la sinterización, el material se lleva hasta una temperatura de 1200 °C, temperatura entre 0.7-0.8 veces la temperatura de fusión del material, y se mantiene durante 12 horas. Las rampas de subida y de bajada son de 5°C/min. Para eliminar el aglutinante utilizado en la compactación, se hace una parada intermedia a la temperatura de 500°C y se mantiene durante 1 hora, permitiendo eliminar todos los componentes orgánicos que pudiera tener la muestra.

Al término del proceso de sinterización se obtienen los precursores con una resistencia suficiente para ser utilizados en la siguiente etapa de procesado láser. En la figura 7, se observa el aspecto de los precursores obtenidos tras este proceso.



Figura 7. Precursores obtenidos mediante compactación isostática y sinterización

3.4. Procesado por fusión por zona flotante asistida por láser

Tras el sinterizado de las barras precursoras, el siguiente paso es el crecimiento de los vidrios mediante solidificación direccional, en concreto, se utilizó la técnica de fusión por zona flotante asistida por láser (LFZ). En la figura 8, se muestra un esquema de este proceso.

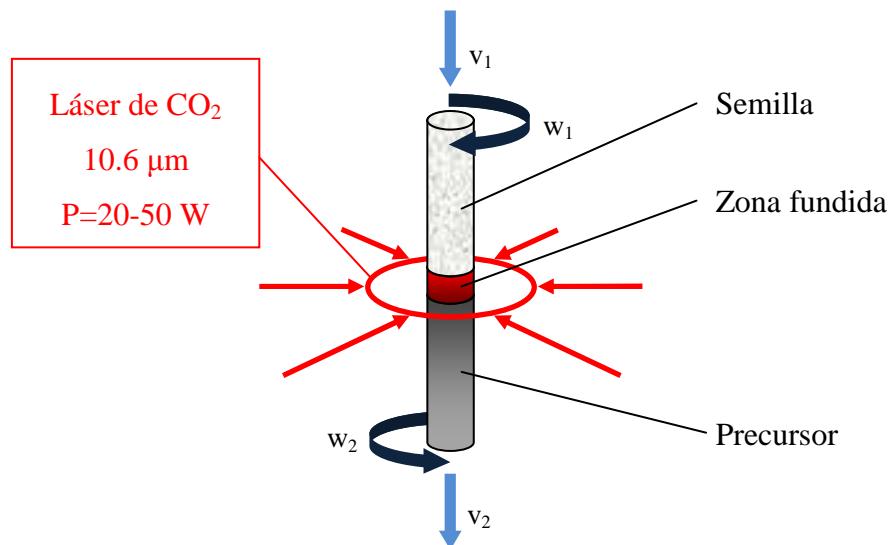


Figura 8. Esquema de solidificación direccional mediante LFZ

A partir de la focalización del haz láser sobre el precursor se establece una pequeña zona fundida que se desplaza a lo largo de la muestra dando lugar a un cilindro solidificado direccionalmente. La gran ventaja de esta técnica es la posibilidad de controlar la velocidad de desplazamiento de la zona fundida y por tanto la velocidad de enfriamiento, lo que permite tener cierto control sobre la microestructura final (cristalina, vitrocerámica o vítreo).

Recordemos que los vidrios no disponen de una disposición espacial ordenada de átomos de largo alcance, es decir, no tienen una estructura cristalina. El carácter amorfo de los vidrios hace que se pase de manera reversible del estado fundido al sólido a través de estados de diferente viscosidad, y no a través de un punto definido fusión-solidificación como ocurre en los sólidos cristalinos.

Para evitar que se formen fases cristalinas necesitaremos altas velocidades de enfriamiento, o lo que es lo mismo, altas velocidades de crecimiento, evitando que puedan formarse pequeños cristales en el interior del vidrio. El uso de la contrarrotación durante el crecimiento nos permite homogeneizar el fundido.

Para realizar el procesado por LFZ se dispone de un láser de CO₂, modelo Blade-600, de la marca Electronic Engineering, capaz de proporcionar una potencia de 600 W en modo continuo, emitiendo un haz polarizado a una longitud de onda en el infrarrojo de 10.6 μm. El equipo dispone de 8 fuentes y de un regulador de intensidad que permiten ajustar la potencia de salida.

El sistema láser está formado por una cámara de crecimiento sellada, que permite trabajar en distintas atmósferas, un sistema óptico para focalizar el láser y un sistema de movimiento con 2 ejes verticales, donde se puede controlar de manera independiente los movimientos de rotación y traslación. En el anexo 6, se describe con mayor detalle el equipo utilizado y todos los pasos a seguir en el crecimiento de vidrios mediante la técnica de fusión zonal con láser.

El crecimiento de los vidrios se suele realizar en dos o más etapas. La primera etapa es un proceso de densificación donde se elimina la porosidad que todavía posee el precursor sinterizado. En el caso de que sea necesario adelgazar la muestra, por ejemplo para facilitar la fusión del interior de la muestra y favorecer la evacuación del calor, se pueden realizar etapas intermedias, con distintas velocidades de desplazamiento en cada eje que permiten obtener una barra con mayor longitud y menor diámetro. La etapa final es la del crecimiento del vidrio, donde el material vuelve a fundir y solidificar con la microestructura deseada.

Los parámetros del proceso con los que se obtuvieron mejores resultados fueron los siguientes:

- Etapa inicial. Densificación: $\omega_1 = 50 \text{ rpm}$, $\omega_2 = -50 \text{ rpm}$
 $v_1 = v_2 = 300 \text{ mm/h}$
Potencia $\approx 35-50 \text{ W}$ (3 fuentes)

- Etapa Intermedia. Adelgazamiento: $\omega_1 = 50 \text{ rpm}$, $\omega_2 = -50 \text{ rpm}$
(Si es necesaria) $v_1 = 200 \text{ mm/h}$, $v_2 = 300 \text{ mm/h}$,
Potencia $\approx 25-35 \text{ W}$ (3 fuentes)

- Etapa final. Crecimiento del vidrio: $\omega_1 = 50 \text{ rpm}$, $\omega_2 = -50 \text{ rpm}$
 $v_1 = v_2 = 200 \text{ mm/h}$
Potencia $\approx 25-35 \text{ W}$ (3 fuentes)

En las muestras de la composición de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, se tuvieron problemas durante el crecimiento por la aparición de burbujas y formación de fases cristalinas. La solución tomada para conseguir vidrios casi sin defectos, fue adelgazar las muestras y aumentar la velocidad de rotación de los ejes hasta 150 rpm en la etapa final de crecimiento del vidrio.

Hay que indicar que los valores de potencia son aproximados porque dependen mucho del diámetro del precursor. Durante el crecimiento hay que ir ajustando la potencia del láser para, por un lado, conseguir que funda todo el material y por otro evitar que la zona fundida se adelgace mucho y se acabe separando en dos trozos.

En la figura 9, se puede observar el aspecto de las barras precursoras y de los vidrios obtenidos con esta técnica.



Figura 9. Precursor y vidrio obtenido con la técnica LFZ

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

4.1. Técnicas de caracterización microestructural

La microestructura de los vidrios obtenidos se observó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), Carl Zeiss MERLIN, disponible en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza. Este microscopio permite, además, identificar las fases y composiciones de las muestras mediante el detector EDX (Energía Dispersiva de rayos X) que lleva incorporado.

Se observaron al microscopio muestras de las tres composiciones para comprobar que durante el crecimiento por LFZ se había formado estructura vítreo. Se realizaron análisis EDX para comprobar que la composición de las muestras procesadas era cercana a la composición teórica. Como visualmente se podía apreciar que las muestras eran vidrios, se decidió observar las muestras sólo en sección transversal, ya que la microestructura formada sería uniforme en toda la muestra. Los resultados obtenidos así lo confirmaron.

Para realizar la observación en el SEM, las muestras se cortaron en discos de unos 8 mm de longitud con una sierra automática de disco de diamante, se embutieron en un portamuestras de latón con resina epoxi y endurecedor, se pulieron con discos de SiC y paños con suspensión de diamante en aceite hasta conseguir una rugosidad máxima de 0.25 μm y se recubrieron con una fina capa de carbono.



Figura 10. Portamuestras con las muestras embutidas para su observación en SEM

Las muestras que fueron sometidas al ensayo de bioactividad también fueron observadas con el SEM para determinar los posibles cambios producidos en su superficie tras su estancia en suero biológico artificial. En este caso, no se realizó el

pulido ni el recubrimiento de carbono para evitar eliminar la capa formada en la superficie de las muestras.

En el anexo 7, se detalla el principio de funcionamiento de esta técnica y el procedimiento completo de preparación de las muestras para su observación.

4.2. Técnicas de caracterización mecánica

Como se ha comentado en la introducción, dada la dificultad de encontrar materiales con estas composiciones en la superficie de la corteza terrestre, son unos materiales desconocidos desde el punto de vista ingenieril y se poseen pocos datos de sus propiedades mecánicas. Por tanto, se realizaron ensayos para determinar sus principales propiedades mecánicas. En el anexo 8, se describen con mayor detalle las técnicas de caracterización mecánica empleadas.

4.2.1. Ensayos de dureza Vickers. Determinación de la tenacidad a la fractura K_{IC} por indentación

Los ensayos de indentación Vickers nos permiten obtener dos propiedades muy utilizadas en materiales cerámicos, el valor de la microdureza y el valor de la tenacidad a la fractura K_{IC} utilizando el método indirecto de las grietas superficiales controladas.

Sobre muestras de cada composición se realizaron ensayos de microdureza con el método Vickers, utilizando el microdurómetro Matsuzawa MX70 disponible en los laboratorios del área.

Las muestras fueron cortadas transversalmente, embutidas en un portamuestras de latón y pulidas de la misma forma que las muestras del SEM. Para la realización de los ensayos se siguió la norma ASTM C1327-99 [20], realizando 10 indentaciones sobre la sección transversal de cada muestra. La carga aplicada en cada indentación fue de 0.3 Kgf (2.943 N) durante un tiempo de 15 s.

Para determinar la tenacidad hubo que variar los parámetros del ensayo para poder conseguir indentaciones válidas. Para las muestras de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ se aplicó una carga de 0.5 Kgf (4.905 N) durante un tiempo de 5 segundos y para las muestras de $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ se aplicó 1 Kgf (9.81 N) durante también 5 segundos. Con estos parámetros de carga se consiguió que, en la huella generada en la indentación, se formaran grietas en los vértices sin que se llegara a fragmentarse.

4.2.2. Ensayos de nanoindentación.

Los ensayos de nanoindentación nos permiten conocer otras dos propiedades del material, la dureza a nivel nanométrico y el módulo elástico o módulo de Young.

Para realizar estos ensayos, el Servicio de Caracterización de Superficies y Recubrimientos del ICMA dispone de un nanoindentador marca Agilent Technologies modelo G200 (USA). Este equipo permite registrar continuamente la carga aplicada y los desplazamientos de la punta con mucha precisión.

El valor de la dureza se obtiene relacionando la profundidad plástica con el área de la huella, ya que se considera que el indentador no se deforma de forma apreciable. El módulo de elasticidad se obtiene a partir de la curva carga-desplazamiento, en concreto a partir de la curva de descarga, pues es donde se presenta el comportamiento elástico del material.

Para cada muestra de cada composición se realizaron 16 indentaciones en una matriz 4x4 separadas entre sí 100 μm con un nanoindentador tipo Vickers (punta piramidal cuadrada) de diamante hasta una profundidad máxima de 1500 nm.

4.2.3. Ensayos de flexión por tres puntos

Los materiales cerámicos tienen mucha dificultad para determinar su comportamiento tensión-deformación mediante ensayos de tracción, por lo que para determinar la resistencia a la rotura de los vidrios se realizaron ensayos de flexión por tres puntos. Para realizar este tipo de ensayos se dispone en los laboratorios del departamento de una Máquina Universal de Ensayos Instron 5565.

Debido al carácter destructivo de estos ensayos y dado la poca disponibilidad de probetas, se realizaron sólo 5 ensayos para cada composición.

Como parámetros principales del ensayo indicar que la distancia entre apoyos fue de 10 mm y la velocidad de desplazamiento de la célula de carga de 100 $\mu\text{m/s}$.

4.3. Técnicas de caracterización térmica

Los ensayos térmicos realizados consistieron en someter a los vidrios a un programa de temperatura controlado y medir varias propiedades físicas en función de la variación de temperatura. En concreto, las propiedades más interesantes para nosotros

son dos, la variación de masa y la variación de flujo de calor. En el anexo 9 se explican con mayor profundidad estas técnicas de caracterización térmica.

Para medir la variación de masa, se utilizan los ensayos termogravimétricos (TGA), en los que se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra.

Para medir la variación de flujo de calor, se realizan ensayos de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*). Estos ensayos consisten en medir las diferencias en la cantidad de calor aportado a una substancia y a una referencia, en función de la temperatura de la muestra, cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. Estos ensayos permiten obtener la temperatura de recristalización y de transición vítrea, ya que estos procesos van acompañados de absorción o emisión de calor, los cuales quedan reflejados en los picos del diagrama.

El Servicio de Análisis Térmicos del ICMA dispone de un calorímetro (SDT 600 de TA Instruments) que permite realizar simultáneamente ambos ensayos. Los ensayos se realizaron en atmósfera de aire utilizando platino como material de referencia para el DSC y aumentando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 1150°C a un ritmo de 10°C/min. Las muestras eran discos de material con una longitud aproximada de 4 mm y un diámetro de 3 mm que tenían un peso entre 69-78 mg.

4.4. Técnicas de caracterización óptica

Dado el potencial uso de estos vidrios como matriz láser, resulta interesante caracterizar sus propiedades ópticas. Para ello, se doparon las tres composiciones estudiadas con un 1% en peso de óxido de Neodimio.

Utilizando un espectrofotómetro UV-visible-IR Lambda 1050 de Perkin Elmer se determinó la densidad óptica de cada uno de los vidrios. Posteriormente mediante espectroscopía láser se determinaron los espectros de emisión, de excitación y los tiempos de vida media de las tres composiciones a temperatura ambiente.

La densidad óptica (DO) o absorbancia de un material está relacionado con la cantidad de intensidad que absorbe un material cuando un haz de luz incide sobre él. Permite determinar en qué longitudes de onda el material absorbe más energía electromagnética. Estas longitudes de onda se corresponden con valores determinados

de energía, que permiten las transiciones electrónicas de los electrones desde el nivel fundamental a un nivel excitado de mayor de energía.

El espectro de excitación de un material nos proporciona información sobre las longitudes de onda que producen mayor excitación en los átomos de ese material. Estas longitudes de onda se corresponden también con las transiciones hasta un nivel excitado.

Con el espectro de emisión podemos obtener los valores de la longitud de onda de la emisión del material cuando es excitado con una determinada longitud de onda. Estas longitudes de onda de emisión están relacionadas con los valores de energía que tienen los fotones emitidos cuando un electrón excitado decae al estado fundamental.

Por último, el tiempo de vida nos da información sobre el tiempo que tarda un átomo excitado en volver al estado fundamental. En particular, el tiempo de vida representa el tiempo en el cual la emisión emitida decae en un factor I_0/e .

Para la realización de estos ensayos hubo que preparar las muestras ya que es necesario tener las caras de la muestra plano-paralelas y que estén perfectamente pulidas. Las muestras se cortaron a una longitud de 5 mm, se embutieron en un portamuestras de latón y se pulieron con discos de papel de SiC y con paños hasta conseguir una rugosidad menor de $0.25 \mu\text{m}$. En la figura 11 se muestra el portamuestras con las muestras ensayadas.

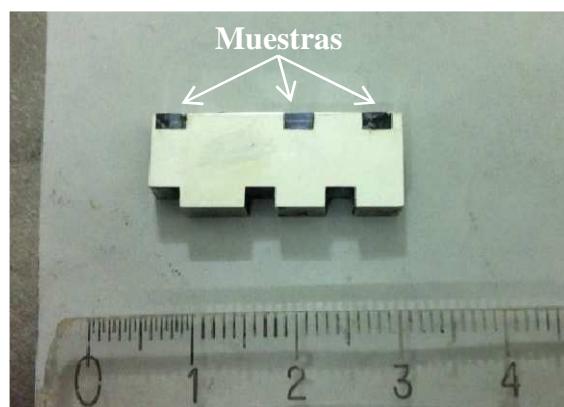


Figura 11. Portamuestras con las muestras ensayadas

Los ensayos se realizaron en el Dpto. de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, donde disponen de un láser sintonizable de Ti-Zafiro, modelo 3900S. Este láser permite variar la longitud de onda del haz entre 700-1000 nm. Se utilizó un monocromador SpectraPro-500i de Action Research Corporation. En el anexo 10 se explica con mayor profundidad estas técnicas.

5. ESTUDIO DE BIOACTIVIDAD

Para que un material pueda ser usado como implante dentro del cuerpo humano, es necesario que presente una alta biocompatibilidad. Existen una serie de protocolos, científicamente reconocidos, que indican los ensayos a seguir para determinar la biocompatibilidad de los materiales [21]. Dentro de estos ensayos, se distinguen los ensayos *in vitro* y los ensayos *in vivo*.

Antes de intentar averiguar cómo interactúa un material implantado con los tejidos y los fluidos biológicos (ensayos *in vivo*), es necesario realizar experimentos en laboratorio con medios fisiológicos y cultivos celulares y/o tejidos (ensayos *in vitro*) para determinar cuál va a ser el comportamiento de ese material (biodegradación, formación de hidroxiapatita, precipitación de cristales, etc.).

Uno de los ensayos *in vitro* más utilizado es el estudio de la reactividad de un material introduciéndolo en suero fisiológico artificial (SBF, Simulated Body Fluid). El SBF posee una composición química similar a la del plasma humano, como se puede observar en la tabla 4.

Iones	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Suero humano (mM)	142	5	1.5	2.5	103	27.0	1	0.5
c-SBF (mM)	142	5	1.5	2.5	147.8	4.2	1	0.5

Tabla 4. Comparación de la concentración de iones (mmol/dm³) en el plasma sanguíneo humano y en el suero biológico artificial.

Esta técnica, además de ser la más documentada, es muy útil para predecir la bioactividad en ensayos *in vivo*, no sólo cualitativamente sino también cuantitativamente [22]. Dentro de estos ensayos, podemos distinguir entre ensayos dinámicos, donde el SBF es continuamente repuesto para evitar la variación de su concentración, y ensayos estáticos, en la que el SBF no es repuesto y su concentración puede variar a lo largo del tiempo.

Para estudiar la posible bioactividad de nuestras muestras, se realizaron ensayos *in vitro* estáticos sumergiendo muestras de las 3 composiciones en SBF. El SBF se preparó en el propio laboratorio utilizando el protocolo propuesto por Kobubo [23]. Las muestras permanecieron sumergidas durante 8 semanas a una temperatura de 37° C, temperatura habitual del cuerpo humano.

Transcurridos las 8 semanas, las muestras se sacaron del SBF y se observaron con el microscopio óptico de barrido (SEM), para determinar los cambios producidos en su superficie.

A parte de los ensayos realizados en los laboratorios del área, se enviaron muestras a la Universidad Miguel Hernández de Elche donde se realizaron ensayos de bioactividad con SBF y se observó la superficie de las muestras transcurridas 3 y 7 semanas.

En el anexo 11, se explican con más detalle los ensayos de bioactividad, así como los pasos a seguir para la preparación del SBF.

6. RESULTADOS

6.1. Caracterización microestructural

El microscopio electrónico de barrido (SEM) confirmó que, mediante la técnica de fusión zonal por láser, es posible formar materiales vítreos de las tres composiciones de estudio. En las figuras 12 y 13 se muestran las imágenes obtenidas por SEM para la muestra con composición $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$.

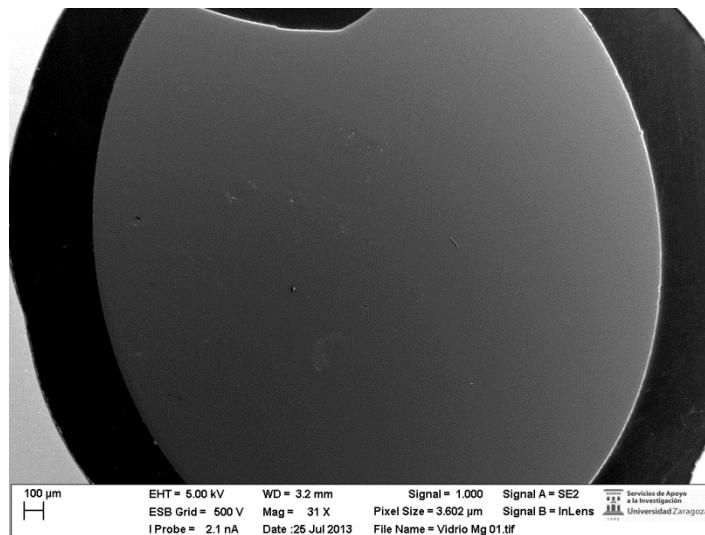


Figura 12. Vista general de la muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

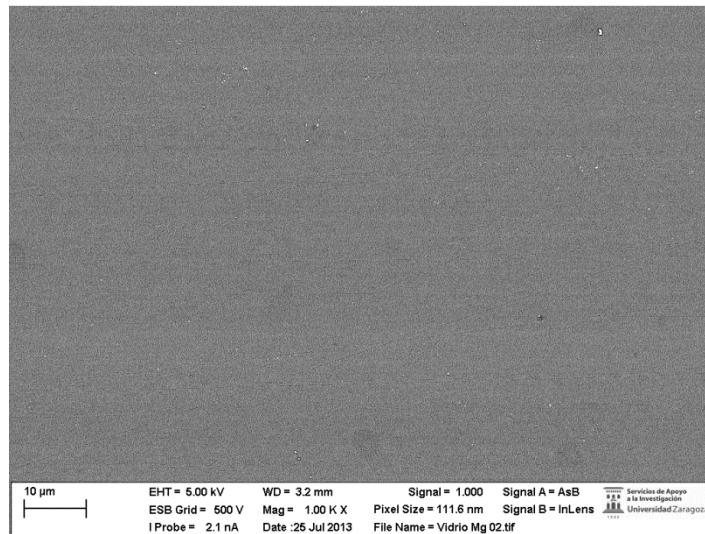


Figura 13. Detalle de la muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

Como se puede observar en las imágenes, no se aprecia la formación de distintas fases en el material, por lo que podemos confirmar que la muestra es vítreo.

En el caso de que se hubiera formado un material vitrocerámico o cristalino, se distinguirían distintas fases, como se aprecia en la figura 14. Esta imagen corresponde a una muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ obtenida también mediante la técnica de LFZ pero con condiciones de crecimiento diferentes que dieron lugar a un enfriamiento más lento y por tanto al crecimiento de cristales.

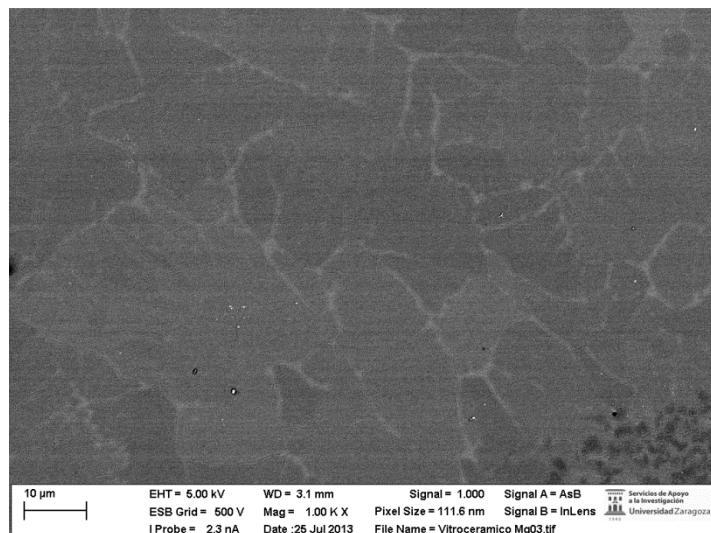


Figura 14. Detalle de una muestra vitrocerámica de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

Para las otras dos composiciones $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ y $Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2Si_3O_{12}$, el resultado obtenido es similar. En el anexo 7 se muestran las imágenes obtenidas con el SEM para las 3 composiciones.

Mediante el análisis EDX se comprobó que las muestras obtenidas tenían composiciones muy próximas a las deseadas. En la tabla 5 se muestran las composiciones, en % de átomos, teóricas (T) y las obtenidas mediante EDX en las muestras analizadas (E).

Composición (% at.)	Ca		Mg		Al		Si		O	
	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E
$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	15	11.86	-	-	10	9.15	15	13.87	60	65.13
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	-	-	15	14.26	10	7.45	15	13.70	60	64.60
$Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2Si_3O_{12}$	7.5	5.82	7.5	6.83	10	8.91	15	13.79	60	64.65

Tabla 5. Composiciones teóricas (T) y experimentales (E) de los tres compuestos estudiados

Las diferencias que se pueden apreciar entre la composición teórica y experimental, se consideran aceptables y pueden ser debidas a la pérdida de material durante el crecimiento con láser al alcanzarse elevadas temperaturas localmente. El

elemento que más se diferencia respecto a la composición teórica es el calcio que es el más volatil. Además, estos análisis obtenidos por EDX son semicuantitativos ya que no hemos utilizado patrones para calibrar el equipo, por lo que los datos no son absolutos.

6.2. Caracterización mecánica

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas caracterizadas para los vidrios de las tres composiciones. Se añade también los resultados que se obtuvieron del compuesto $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ con estructura no vítreo ya que, para esta composición, la obtención de vidrios resulta más complicada.

6.2.1. Dureza Vickers

En la tabla 6, se muestran los valores promedio y la desviación típica obtenidos en los ensayos de dureza Vickers. Se realizaron 10 indentaciones bajo unas condiciones de carga de 0.3 Kgf (2.943 N) aplicada durante un tiempo de 15 segundos. Se siguieron todas las indicaciones de la norma ASTM C 1327-99.

Compuesto	HV (Vickers)	Desviación típica	HV (GPa)	Desviación típica
$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	629	24.32	6.168	0.239
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	751	22.61	7.373	0.222
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (vitrocerámico)	838	114.33	8.224	1.120
$Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2Si_3O_{12}$	579	18.06	5.683	0.177

Tabla 6. Dureza Vickers de los tres compuestos estudiados

6.2.2. Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura se obtuvo mediante indentación utilizando el método indirecto de las grietas superficiales. En la tabla 7 se muestran los valores promedio y la desviación típica de los resultados obtenidos tras realizar 10 indentaciones en cada muestra. Para la muestra de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ se utilizó una carga de 0.5 Kgf (4.905 N) y para las demás 1 Kgf (9.81 N) durante un tiempo de 5 segundos.

Compuesto	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)	Desviación típica
$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	0.767	0.168
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	1.245	0.314
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (vitrocerámico)	1.869	0.402
$Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2Si_3O_{12}$	1.039	0.289

Tabla 7. Tenacidad K_{IC} de los tres compuestos estudiados

6.2.3. Nanodureza

A partir de los ensayos de nanoindentación obtuvimos los valores de nanodureza y módulo elástico. Los resultados promedio, tras realizar 16 indentaciones por muestra, se muestran en las tablas 8 y 9.

Compuesto	Nanodureza (GPa)	Desviación típica
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	8.03	0.09
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	7.48	0.20
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (vitrocerámico)	7.21	1.06
$\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	6.38	0.09

Tabla 8. Nanodureza de los tres compuestos estudiados

Compuesto	Módulo (GPa)	Desviación típica
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	94.40	0.80
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	99.90	1.50
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (vitrocerámico)	109.30	19.30
$\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	82.10	0.60

Tabla 9. Módulo elástico E de los tres compuestos estudiados

6.2.4. Resistencia a la rotura

En la tabla 10, se muestra el valor de la tensión máxima de rotura obtenida mediante ensayo a flexión de 3 puntos, con una distancia entre apoyos de 10 mm y una velocidad de aplicación de la carga de 100 μm . Se realizaron 5 ensayos por composición.

Compuesto	Resistencia a la rotura (MPa)	Desviación típica
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	438.753	233.137
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	51.611	40.941
$\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	529.348	211.664

Tabla 10. Resistencia a la rotura σ_f de los tres compuestos estudiados

Los resultados obtenidos de resistencia a la rotura tienen bastante dispersión debido a la dificultad de crecer vidrios libres de defectos. En concreto, para la muestra de $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, los valores obtenidos son más bajos (un orden de magnitud) ya que estas muestras contenían pequeñas burbujas en su interior que seguramente provocaron la rotura antes de lo esperado. Para el resto de propiedades no hay tanta diferencia entre los vidrios de las tres composiciones estudiadas.

6.2.5. Comparación de los resultados obtenidos

En la tabla 11, se resumen los valores obtenidos y se comparan con compuestos del sistema Wollastonita-Fosfato Tricálcico con distinta microestructura obtenidos mediante la misma técnica de LFZ en el grupo PROCACEF [24-25] y con otros vidrios y vitrocerámicos bioactivos ya comercializados [13].

Compuesto		Dureza Vickers	Tenacidad (MPa m ^{1/2})	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a la rotura (MPa)
Proyecto	Ca₃Al₂Si₃O₁₂	629	0.767	94.4	438.8
	Mg₃Al₂Si₃O₁₂	751	1.245	99.9	51.6
	Mg₃Al₂Si₃O₁₂ (vitrocerámico)	838	1.869	109.3	-
	Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al₂Si₃O₁₂	579	1.039	82.1	529.3
PROCACEF	W-TCP eutéctico cristalino	425	1.39	254.6*	73.8
	W-TCP eutéctico vitrocerámico	495	0,99	259.5*	82,3
	W-TCP eutéctico vidrio	459	1,08	259.5*	149
	W-TCP (85-15) 20 mm/h	452	1,27	292.7*	-
	W-TCP (85-15) 150 mm/h	577	1,28	292.7*	-
	W-TCP (90-10) 20 mm/h	535	1.50	328.8*	-
	W-TCP (90-10) 150 mm/h	587	1.16	328.8*	-
Comerciales	Bioglass® 45S5	-	-	35	42
	Cerabone®	680	2	118	215
	Bioverit® II	-	1.2-1.8	70	90-140
	Bioverit® III	-	0.6	45	60-90

Tabla 11. Propiedades mecánicas de distintos compuestos cerámicos
(*Módulo elástico obtenido por regla de las mezclas)

Si observamos la tabla, nuestros vidrios presentan buenos valores de dureza en comparación con los demás materiales. La tenacidad a la fractura es del mismo orden, excepto para el Ca₃Al₂Si₃O₁₂ que es un poco baja, pero superior en todo caso al Bioverit® III. El módulo elástico es del orden de los vidrios y vitrocerámicos comerciales y más próximo al valor del módulo elástico del hueso cortical, 7-30 GPa, que los compuestos de Wollastonita-TCP. El valor de la resistencia máxima a rotura es bastante mayor, excepto para el vidrio de Mg₃Al₂Si₃O₁₂ que como hemos comentado presentaba ciertos defectos que disminuían su resistencia.

6.3. Caracterización térmica

En las figuras 15, 16 y 17 se pueden observar los resultados de los ensayos termogravimétricos (TGA) y de calorimetría de barrido diferencial (DSC) realizados en muestras de las 3 composiciones, variando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 1150 °C.

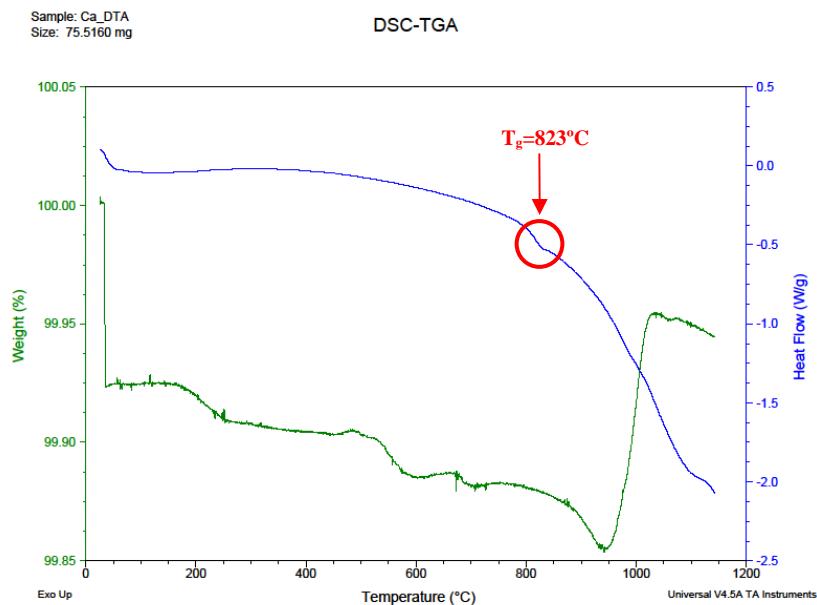


Figura 15. Ensayos TGA y DSC del vidrio de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$

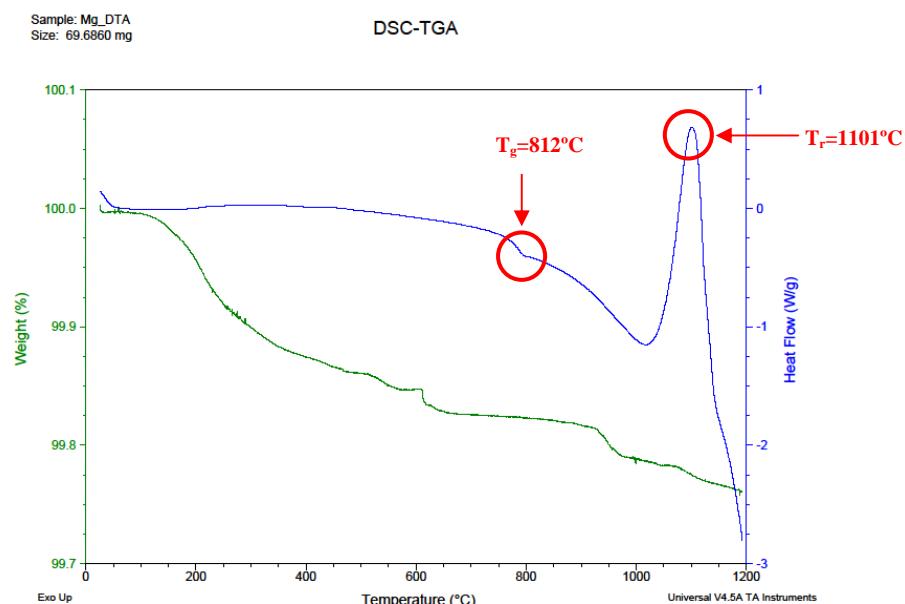


Figura 16. Ensayos TGA y DSC del vidrio de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

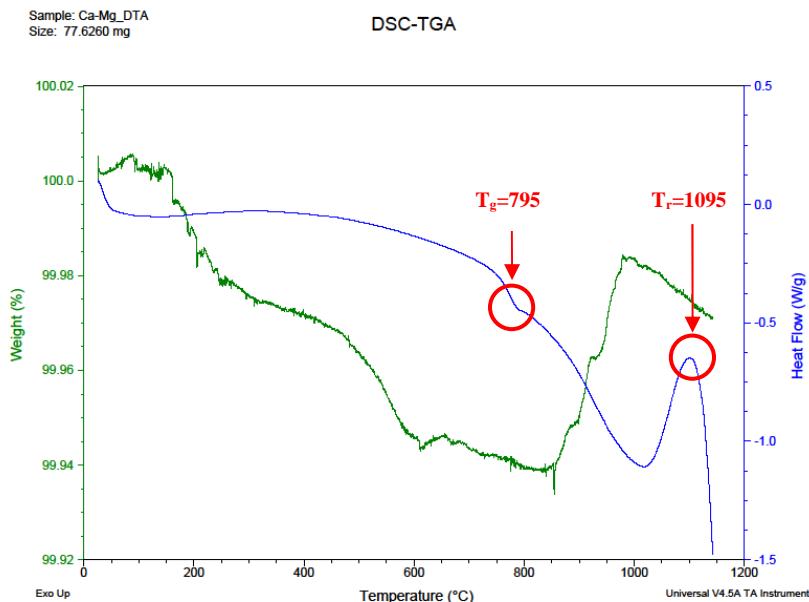


Figura 17. Ensayos TGA y DSC del vidrio de $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Los resultados del TGA indican que no se producen variaciones significativas de masa al aumentar la temperatura. Las pequeñas variaciones que se producen (menores del 0.10%) pueden deberse a procesos que ocurren en la superficie.

Con los resultados del ensayo DSC podemos obtener la temperatura de transición vítreo (T_g) y de recristalización (T_r) de los vidrios. Para ello, hay que determinar a qué temperaturas corresponden los picos de la gráfica del flujo de calor específico (W/g). La temperatura de transición vítreo se corresponde con un mínimo parcial de este valor debido al proceso endotérmico que tiene lugar, y la temperatura de recristalización se corresponde con un máximo ya que es un proceso exotérmico.

Extrayendo los valores de las gráficas obtenemos los valores que aparecen en la tabla 12. El compuesto $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ no presenta temperatura de recristalización. Esto se corresponde con lo observado durante el procesado con láser, ya que para esta composición se conseguía formar vidrio con mayor facilidad.

Compuesto	T_g (°C)	T_r (°C)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	823	-
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	812	1101
$\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	795	1095

Tabla 12. Temperaturas de transición vítreo y recristalización obtenidas mediante DSC

6.4. Caracterización óptica

En este apartado se muestran los resultados obtenidos durante la caracterización óptica de los vidrios dopados con Nd^{3+} de las tres composiciones.

En la figura 18, se muestra la densidad óptica, es decir, las longitudes de onda donde los vidrios absorben energía la cual utilizan para que los electrones pasen a un nivel excitado. Sobre la gráfica se indican las transiciones asociadas del Nd^{3+} desde el estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$.

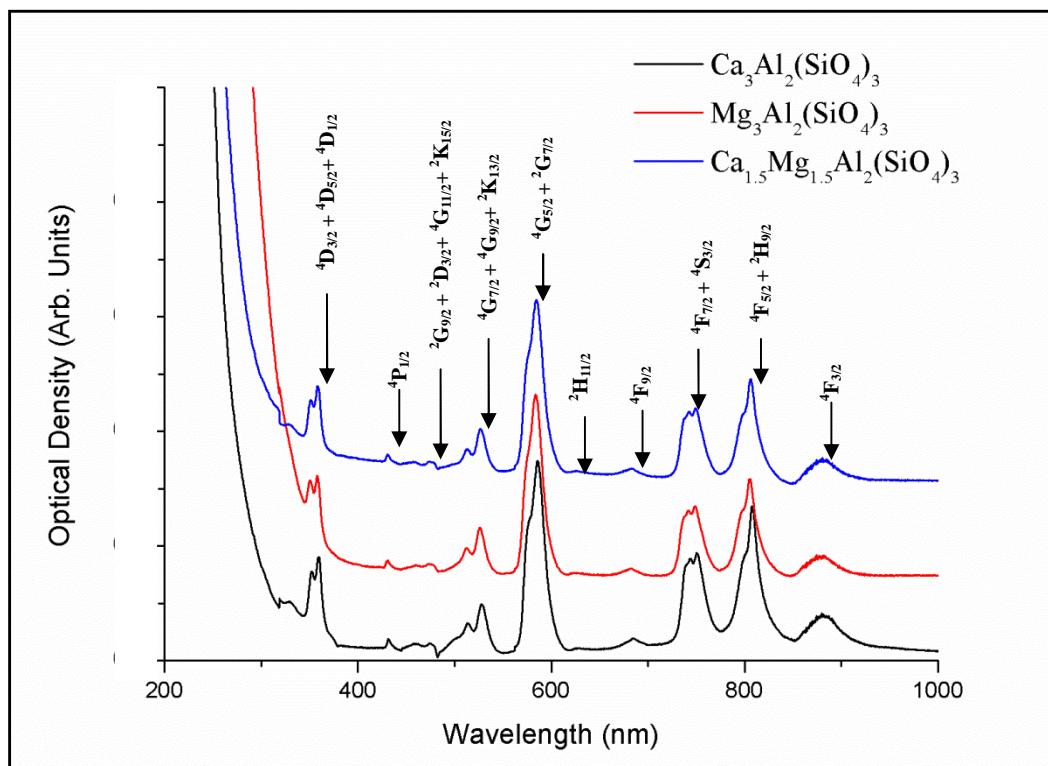


Figura 18. Densidad óptica o absorbancia de los vidrios dopados con Nd^{3+}

En la figura 19, se muestra el espectro de excitación de las tres composiciones a temperatura ambiente. Para excitar las muestras se utilizó un láser sintonizable de Ti-zafiro, variando la longitud de onda del haz láser entre 730 y 950 nm. El monocromador se fijó en un valor de 1061 nm que es el valor de longitud de onda que proporciona la mayor emisión en las muestras, como se puede apreciar en los espectros de emisión (figuras 20 y 21). Los espectros muestran las dos bandas asociadas a los niveles excitados $^4\text{F}_{5/2}$ y $^4\text{F}_{3/2}$. Su estructura, con bandas anchas y picos poco definidos, es propia de las matrices vitreas. En particular los máximos de excitación se encuentran en torno a 808 nm para el nivel $^4\text{F}_{5/2}$ y 878 nm para el $^4\text{F}_{3/2}$. No se observan grandes diferencias en los espectros de los tres vidrios.

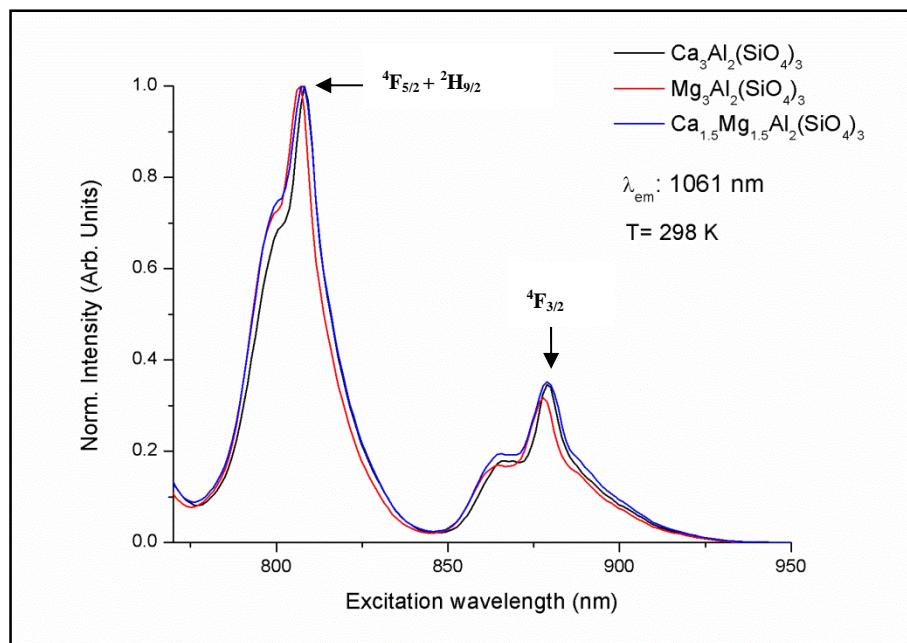


Figura 19. Espectro de excitación de los vidrios dopados con Nd^{3+} con $\lambda_{emisión}=1061\text{ nm}$

Fijando la longitud de onda del láser Ti-Zafiro, en los valores máximos obtenidos en el espectro de excitación, se obtuvieron los espectros de emisión para las dos longitudes de onda 808 (figura 20) y 878 (figura 21).

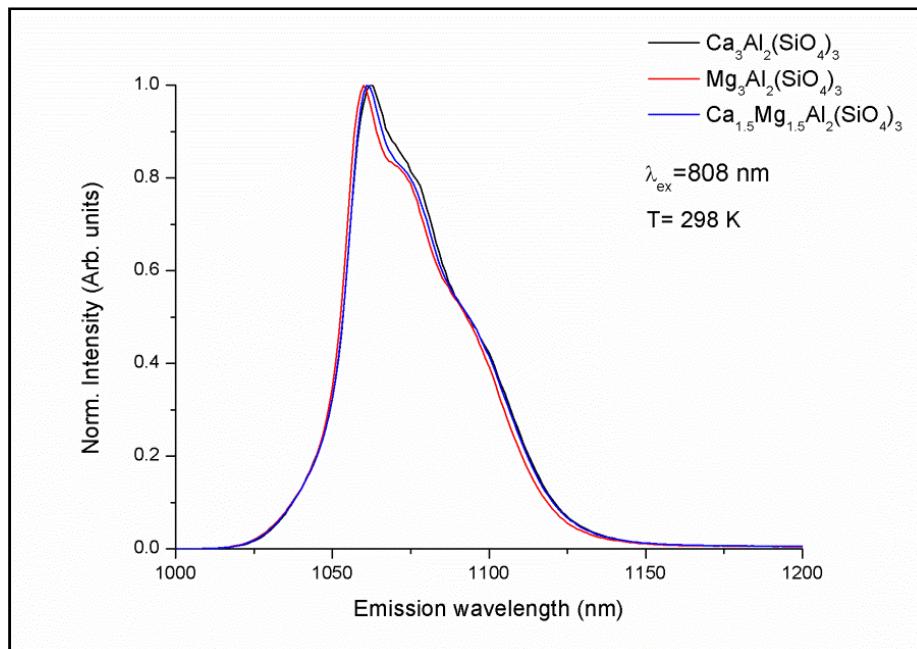


Figura 20. Espectro de emisión para la transición $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ con $\lambda_{excitación}=808\text{ nm}$ para los vidrios dopados con Nd^{3+}

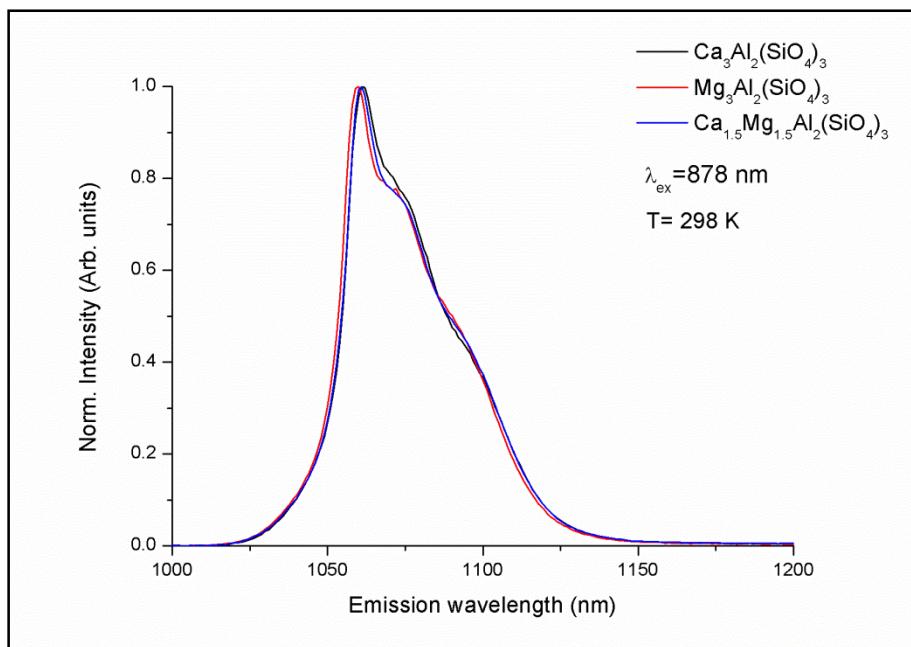


Figura 21. Espectro de emisión para la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ con $\lambda_{\text{excitación}} = 878 \text{ nm}$ para los vidrios dopados con Nd^{3+}

En estos espectros podemos ver que los vidrios estudiados el valor de emisión máximo se produce a una longitud de onda 1061 nm, que se corresponde con la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ del Neodimio. Tal y como ocurría con los espectros de excitación, la banda de emisión es ancha y poco definida, en la que no se pueden resolver las componentes de la transición.

En la tabla 13 se muestran los tiempos de vida obtenidos a temperatura ambiente para las tres composiciones. Los valores obtenidos son del orden de los tiempos obtenidos en otras matrices vítreas [5,14 y 26].

Compuesto	Tiempo de vida (μs)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	272
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	273
$\text{Ca}_{1,5}\text{Mg}_{1,5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	261

Tabla 13. Tiempo de vida de los vidrios dopados

En resumen, podemos concluir que los vidrios de las tres composiciones estudiadas poseen unas propiedades ópticas muy similares, tanto para los valores de densidad óptica, como para los espectros de excitación, emisión y tiempo de vida.

6.5. Ensayos de bioactividad

Transcurridas 8 semanas, las muestras sumergidas en suero biológico artificial (SBF) fueron analizadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM). En las siguientes imágenes (figuras 22-24) se muestra el aspecto que presentaba la superficie de las muestras ensayadas en los laboratorios del departamento.

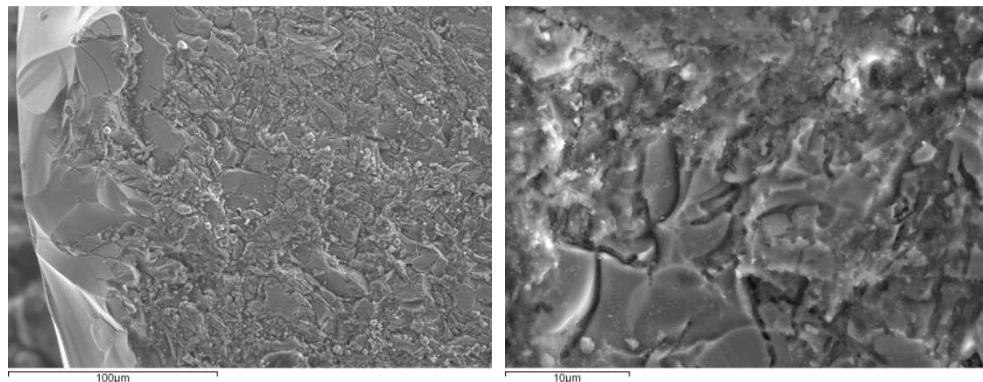


Figura 22. Imágenes obtenidas con SEM de la muestra de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ sumergida en SBF durante 8 semanas

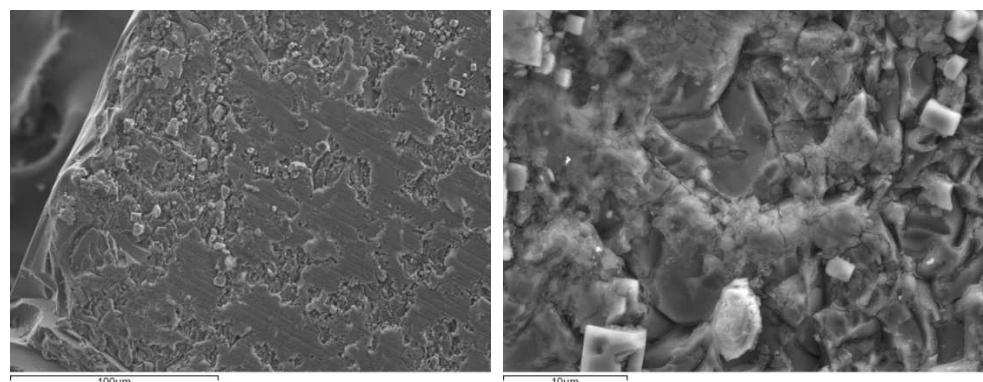


Figura 23. Imágenes obtenidas con SEM de la muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ sumergida en SBF durante 8 semanas

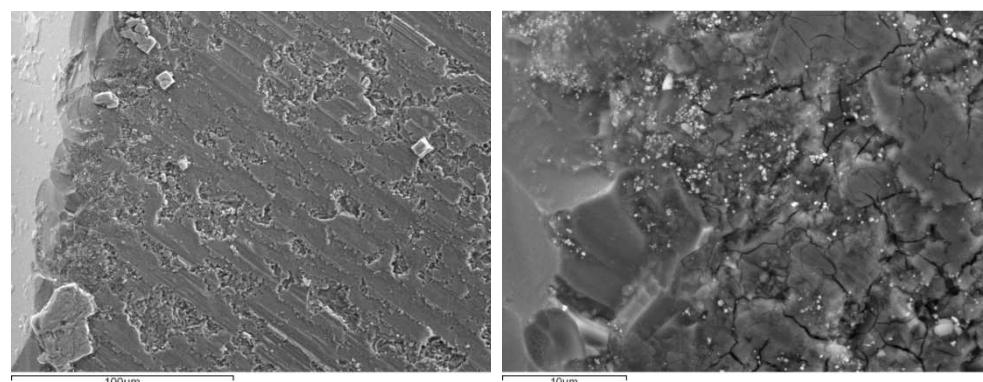


Figura 24. Imágenes obtenidas con SEM de la muestra de $Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2Si_3O_{12}$ sumergida en SBF durante 8 semanas

En las imágenes se puede observar cómo el material ha reaccionado con el SBF formándose un recubrimiento en la superficie del material.

Con el análisis EDX, se determinó la composición de las distintas fases que aparecen en la superficie. Para ello se seleccionó con el SEM las zonas que presentaban distintas morfología. Por ejemplo, en la muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ se analizaron tres zonas, dos zonas amplias (1 y 2) y una zona puntual (3) (ver figura 25).

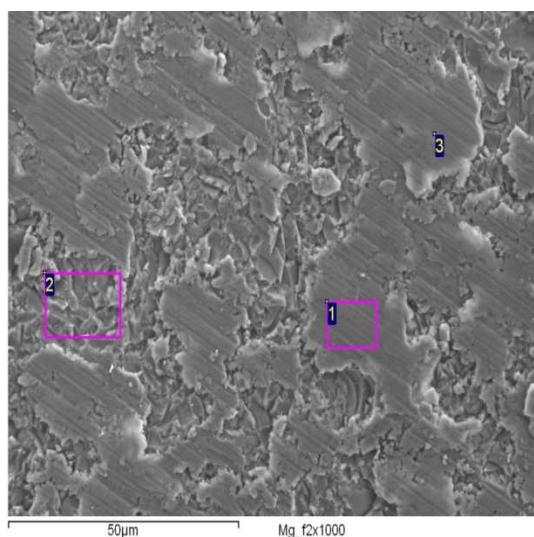


Figura 25. Imagen del SEM indicando las diferentes zonas analizadas con EDX en la muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

El resultado del análisis EDX se muestra en la tabla 14. Se puede observar que aparecen elementos que no formaban parte del compuesto inicial, como son: el sodio (Na), el fósforo (P), el Calcio (Ca) (recordemos que ésta es la muestra de magnesio) y el Cloro (Cl). Estos elementos estaban presentes en el SBF y han reaccionado con la muestra depositándose en la superficie.

Spectrum	In stats.	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca
1	Yes	65.34	0.20	12.52	7.71	12.50	1.13	0.61	
2	Yes	66.15	0.63	9.89	7.55	9.85	3.37	0.42	2.14
3	Yes	65.45	0.35	9.91	8.23	12.10	2.31	0.33	1.33
Max.		66.15	0.63	12.52	8.23	12.50	3.37	0.42	2.14
Min.		65.34	0.20	9.89	7.55	9.85	1.13	0.33	0.61

Tabla 14. Composición (en % atómico) de muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ obtenida mediante EDX para 3 zonas distintas

Se realizó otro análisis EDX con mayor resolución, obteniendo resultados de la composición similares a los obtenidos con menor resolución (ver figura 26 y 27).

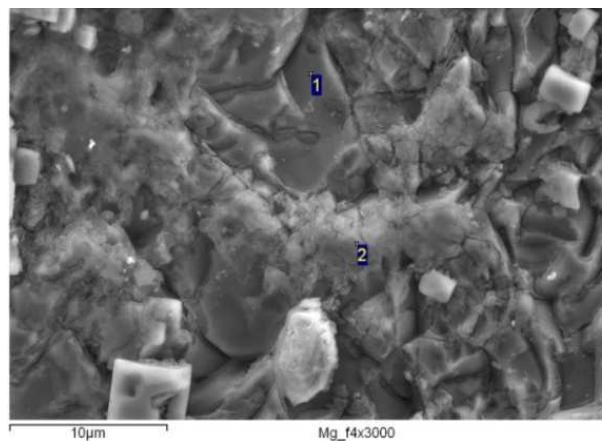


Figura 26. Imagen del SEM indicando las diferentes zonas analizadas con EDX en la muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

Spectrum	In stats.	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca
1	Yes	64.12		12.56	7.69	14.67	0.50		0.47
2	Yes	65.20	0.33	10.75	7.73	12.35	1.91	0.46	1.27
Max.		65.20	0.33	12.56	7.73	14.67	1.91	0.46	1.27
Min.		64.12	0.33	10.75	7.69	12.35	0.50	0.46	0.47

Tabla 15. Composición (en % atómico) de muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ obtenida mediante EDX para 2 zonas distintas con mayor resolución.

En la figura 26 se puede observar dos zonas diferenciadas. En la zona 2, se han formado cristales de cloruro de sodio (NaCl) que no aparecen en la zona 1. Pero hay otros elementos como el calcio y el fósforo, que aparecen en las dos zonas, aunque sigue siendo mayor en la zona 2.

Para completar el análisis, se realizó un perfil de concentraciones de los distintos elementos presentes con el objetivo de comparar entre el material vítreo, zona 1, y la capa formada, zona 2 (figura 27).

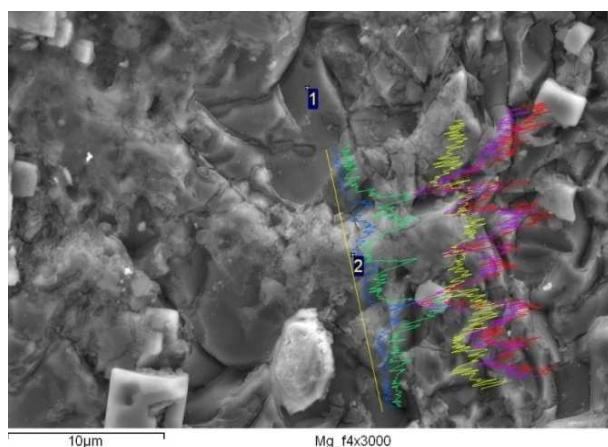


Figura 27. a) Imagen del SEM y perfil de concentraciones obtenido con EDX en la muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

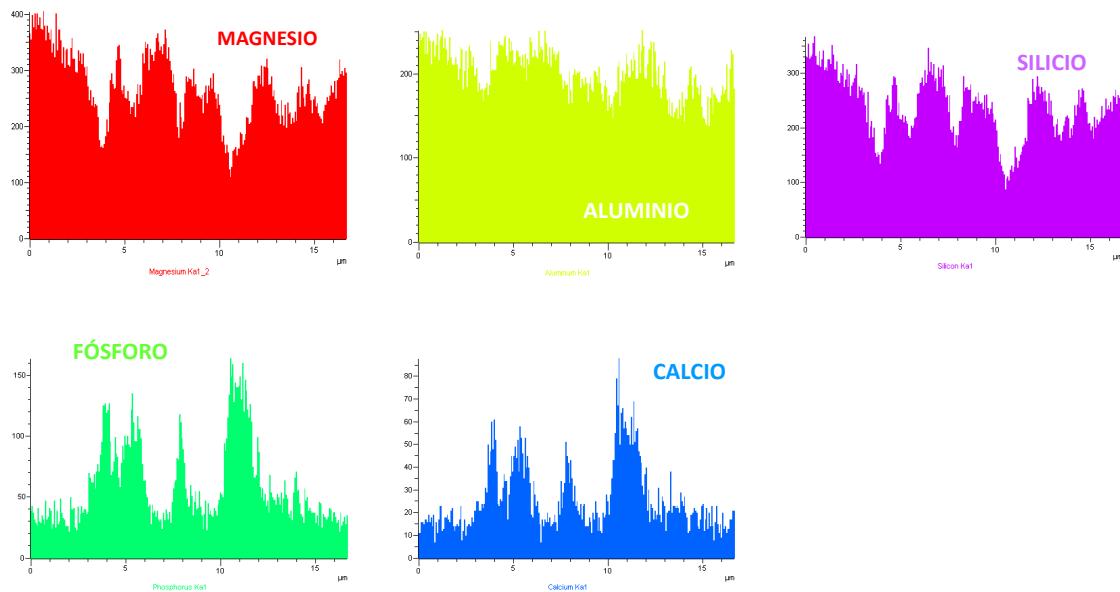


Figura 27. b) Perfil de concentraciones obtenido con EDX en la muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

En las gráficas se observa que las zonas en las que la concentración de calcio y fósforo es máxima (elementos no presentes en la composición inicial), coincide con las zonas que menos magnesio y silicio tienen. Podemos decir por tanto, que el material vítreo ha reaccionado con el suero fisiológico de tal manera que en la capa formada los átomos de calcio y fósforo sustituyen a los átomos de magnesio y silicio. El aluminio no presenta mucha variación en su composición.

Tras observar los ensayos realizados a 8 semanas en los laboratorios del departamento y los ensayos realizados a 3 y 7 semanas en la Universidad Miguel Hernández de Elche no podemos establecer ninguna relación entre la capa depositada en la superficie y el tiempo que ha pasado sumergido las muestras. La relación Ca/P de la superficie depende de la composición inicial de las muestras y no se corresponde con el valor entre 1.67 y 1.76 esperado para una estructura tipo apatita.

En el anexo 11, se muestran las imágenes obtenidas con SEM y las concentraciones obtenidas con EDX de todos los ensayos de bioactividad realizados.

7. CONCLUSIONES

Se han fabricado vidrios de los compuestos $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ mediante la técnica de fusión por zona flotante con láser obteniendo composiciones próximas a las teóricas.

Se han determinado las condiciones óptimas de crecimiento que permiten formar estos compuestos con estructura vítrea. El compuesto $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ es el que se obtiene con mayor facilidad, obteniendo vidrios sin defectos. Por el contrario, el compuesto $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ da mayores problemas en su crecimiento ya que se forman burbujas y tiende a formar fases cristalinas. Sin embargo, esto se consigue mejorar, adelgazando las muestras y aumentando la velocidad de rotación en la etapa de vitrificación. En muestras delgadas se requiere menor potencia para fundir el material y el calor se evacua más fácilmente sin llegar a dar tiempo al crecimiento de cristales. Las burbujas de aire también salen con mayor facilidad.

Se ha realizado la caracterización mecánica de los vidrios y se han comparado con otros compuestos obtenidos mediante LFZ y con materiales bioactivos comerciales ya utilizados, obteniendo buenos resultados en cuanto a sus propiedades mecánicas.

La caracterización térmica ha permitido determinar su estabilidad térmica y obtener las temperaturas de transición vítreo y de recristalización. Las temperaturas de transición vítreo son similares a las de otros vidrios dopados con Nd basados en calcio aluminosilicatos (795-823°C), sin embargo, las temperaturas de recristalización son mayores (1095-1101°C). El compuesto $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ no presenta temperatura de recristalización, constatándose lo que se pudo observar experimentalmente, que se forma vidrio con bastante facilidad, mientras los otros dos compuestos tienden a cristalizar más fácilmente.

La caracterización óptica ha mostrado los resultados esperados para vidrios dopados con tierras raras. El espectro de absorción muestra picos en las longitudes de onda esperadas para las transiciones electrónicas de los iones activos de Nd^{3+} . Los espectros de absorción y emisión indican que no hay casi variación según la matriz utilizada para alojar los iones de Nd^{3+} .

Los estudios de bioactividad muestran que en la superficie de las muestras se llega a formar una capa con elementos que proceden del suero fisiológico pero no podemos decir que se ha formado estructura apatita ya que los valores de la

concentración de fósforo medidos en la superficie son bajos. Que los vidrios no tengan fósforo en su composición inicial dificulta su biocompatibilidad ya que tiene que obtenerlo del SBF.

Los resultados de este proyecto, se han presentado en el Congreso Europeo de Materiales, EUROMAT, celebrado el pasado mes de septiembre en Sevilla (Ver póster en anexo 12).

Tras estos primeros pasos realizados, se podría seguir investigando en estos compuestos cerámicos. Algunos de los estudios que se podrían realizar son:

- Comprobar si estos vidrios son capaces de producir emisión láser. Para ello la muestra se coloca en el interior de una cavidad óptica formada por dos espejos, uno de ellos parcialmente reflectante, de tal manera que al bombar la muestra con un láser sintonizable a una longitud de onda de 800 nm se produzca amplificación y emisión láser.
- Realizar muestras dopadas con iones de erbio (Er^{3+}), otra tierra rara similar al neodimio, pero que posee transiciones electrónicas distintas que darán lugar a otros valores de emisión y que puede producir el fenómeno de upconversion.
- Tratar de reproducir las condiciones naturales de formación de estos minerales en el laboratorio para conseguir estructura cristalina de tipo granate. Para ello se focalizaría un láser pulsado en el interior del vidrio. Con la configuración óptica adecuada, el pulso láser puede proporcionar densidades de energía y de potencia lo suficientemente elevadas como para generar presiones y temperaturas localmente muy elevadas conduciendo a la formación de procesos de cristalización selectiva.
- Estudiar otras composiciones de vidrios bioactivos. En particular el compuesto Wollastonita- Fosfato Tricálcio- Diopsido en su composición eutéctica.

Personalmente, desarrollar este proyecto ha sido muy gratificante y enriquecedor. Tras haber trabajado durante años en la empresa privada, en un sector totalmente diferente a los materiales, este proyecto me ha permitido descubrir en primera persona la investigación científica. He podido conocer cómo se trabaja a nivel de laboratorio para obtener nuevos materiales y manejar algunas de las técnicas de caracterización que están disponibles hoy en día. También he descubierto la importancia de la colaboración multidisciplinar que es tan necesaria para obtener buenos resultados.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Downing et at. “A three-Color, Solid State, Three-Dimensional Display”, *Science* 273, 1185-1189 (1996)
- [2] J. Marhi et al. “Characterization of rare earth aluminosilicate glasses” *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 863-868
- [3] A. Prnová et al. “Er- and Nd-doped yttrium aluminosilicate glasses: Preparation and characterization” *Optical Materials* 33 (2011) 1872-1878
- [4] A. Steimacher et al. “Preparation of Nd₂O₃-doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization” *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 4749-4754
- [5] J.A. Pardo et al. “Spectroscopic properties of Er³⁺ and Nd³⁺ doped glasses with the 0.8CaSiO₃-0.2Ca₃(PO₄) eutectic composition” *J. Non-Cryst. Solids* 298 (2002) 23-31
- [6] R. Balda et al. “Laser spectroscopy of Nd³⁺ ions in glasses with the 0.8CaSiO₃-0.2Ca₃(PO₄) eutectic composition” *Optical Materials* 31 (2009) 1319-1322
- [7] R. Balda et al. “Spectroscopy properties and frequency upconversion of Er³⁺-doped 0.8CaSiO₃-0.2Ca₃(PO₄) glass” *Optical Materials* 31 (2009) 1105-1108
- [8] D. Sola et al. “Site-selective laser spectroscopy of Nd³⁺ ions 0.8CaSiO₃-0.2Ca₃(PO₄) biocompatible eutectic glass-ceramics” *Optics Express* (2012) Vol. 20 No. 10 10701-10711
- [9] Steeve Gréaux et al. “Phase transformations of Ca₃Al₂Si₃O₁₂ grossular garnet to the depths of the Earth’s mantle transition zone” *Physics of the Earth* 185 (2011) 89-99
- [10] K. Hirose et al. “In situ measurements of the phase transition boundary in Mg₃Al₂Si₃O₁₂: implications for the nature of the seismic discontinuities in the Earth’s mantle” *Earth and Planetary Science Letters* 184 (2001) 567-576
- [11] J. Ganguly et al. “Syntheses, volume and structural changes of garnets in the pyrope-grossular join: Implications for stability and mixing properties” *American Mineralogist*, Volume 78, pages 586-593, (1993)
- [12] W. van Westrenen et al. “Dopant incorporation into garnet solid solutions, a breakdown of Goldschmidt’s first rule” *Chem. Commun.* 2003, 786-787

- [13] P.N. de Aza et al. “Bioactive glasses and glass-ceramics” *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V., 46 [2] 45-55 (2007)
- [14] M.L. Baesso et al. “Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications” *J. Non-Cryst. Solids* 276 (2000) 8-18
- [15] C.P. Khattak and F.F.Y. Wang “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths”, Nort Holland Publishing Company, 563-600, 1979
- [16] J.L Amorós “El cristal. Morfología, estructura y propiedades físicas” Ed. Atlas
- [17] P. H. Abelson “Geophysical Laboratory” Carnegie Institution of Washington p.107
- [18] R. Li et al. “An investigation on bioactive glass powders by sol-gel processing” *J. Appl. Biomaterials*, 2. 231-239 (1991)
- [19] K. Ohura et al. “Bioactivity of CaO SiO₂ glasses added with various ions” *J. Mater. Sci.Mater. Med.*, 3, 95-100 (1992)
- [20] ASTM C1327-99 “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics”
- [21] García Carrodeguas R., “Normalización, reglamentación y control sanitario de los biomateriales”, en “Biomateriales” Ed. Faenza Eritrice Ibérica, 486-512 (2004)
- [22] Kobubo Tadashi, Takadami Hiroaki “How useful is SBF in predicting in vivo bone activity?” *Biomaterials*, Vol. 27 (No. 15), 2006, p.2907-2915
- [23] Chikara Ohtsuki “How to prepare Simulated Body Fluid (SBF) and its related solutions proposed by Kobubo and his colleagues”
- [24] D. Abril “Fabricación y caracterización de la biomateriales cerámicos basadas en el sistema wollastonita-fosfato tricálcico obtenidos por solidificación direccional” PFC Universidad de Zaragoza (2005)
- [25] A. Olmo “Fabricación mediante fusión zonal con láser, caracterización microestructural y estudio de la bioactividad de biocerámicas basadas en el sistema silicato de calcio-fosfato tricálcico” PFC Universidad de Zaragoza (2010)
- [26] U. Kang et al. “Radiative properties of Nd-doped transparent glass-ceramics in the lithium aluminosilicate system” *J. Non-Cryst. Solids* 278 (2000) 75-84
- [27] “El láser, la luz de nuestro tiempo” Universidad de Salamanca 2010

- [28] C. Robledo “Síntesis del garnet de óxido de aluminio e itrio a partir de Pseudoboehmita y Y₂O₃ secados y homogenizados por pulverización” Tesis Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
- [29] Instituto Latinoamericano de la Comunicacion Educativa, Biblioteca Digital, http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/37/htm/sec_14.htm
- [30] P.N. De Aza et al. “Crystalline Bioceramic Materials” *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V., 44 (3) 135-145 (2007)
- [31] L.L. Hench “Bioceramic. From Concept to Clinic”, *J. Am. Ceram.Soc.* 74 [7] 147-157 (1991)
- [32] J.A. Puértolas, R.Ríos, M. Castro, J.M. Casals. “Tecnología de materiales” Ed. Síntesis “Capítulo 11. Procesado de cerámicas”
- [33] M. Cristina Mesa “Solidificación direccional por zona flotante con láser y caracterización de barras eutécticas del sistema Al₂O₃-Er₂O₃-ZrO₂” Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza (2012)
- [34] D. Sola “Mecanizado por Láser de Materiales Cerámicos y Vitrocerámicos” Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza (2010)
- [35] J.A. Puértolas, R.Ríos, M. Castro, J.M. Casals. “Tecnología de materiales” Ed. Síntesis “Capítulo 20. Microscopía óptica y electrónica”
- [36]. E. Rocha y S. Díaz “Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers”, *Ingenierías*, Abril-Junio 2008, Vol. XI, No. 39
- [37]. Nihara et al. “Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios” *Journal of materials science letters*. 7 (1982) p.13-16
- [38] A. Rico et al. “Nanoindentación en materiales cerámicos: efecto de la carga y de la geometría del indentador” *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V., 46 (5) 253-258 (2007)
- [39] Skoog, Holler, Nieman “Principios de Análisis Instrumental” Ed. Mc Graw Hill
- [40] M. Fernández y C. Goberna “Técnicas de análisis y caracterización de materiales” *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*
- [41] J. García Solé “An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids” Universidad Autónoma de Madrid

- [42] ASTM “ASTM Standards for Surgical Implants” (1971)
- [43] E. Horowitz et al. “Regulation of Medical Devices”, en “Introduction to Bioceramics” Editado por L.L. Hench, J. Wilson 335-355 (1994)
- [44] M. Isabel Alemany “Biomateriales basados en el sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$. Estudio de la bioactividad”. Tesis doctoral Universidad de Elche (2009)

ANEXOS

ANEXO 1. EL LÁSER

A1.1. Principios físicos

La palabra "LASER" es un acrónimo que proviene del inglés "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", que traducido al castellano sería "Amplificación de luz mediante emisión estimulada de radiación". Por tanto, podemos definir un láser como un dispositivo que utiliza la emisión estimulada de radiación en un medio apropiado, para generar un haz de luz caracterizado por su alta monocromaticidad, coherencia y direccionalidad.

Para comprender con detalle cómo funciona un láser hay que entender primero cómo se produce la emisión de luz a nivel de los átomos. Un átomo se puede considerar como un núcleo alrededor del cual se mueven unos electrones con unas energías bien determinadas. Los electrones no pueden poseer cualquier valor de la energía sino solamente unos valores bien definidos que se identifican como niveles. Ahora bien, un electrón puede pasar de un nivel de energía a otro emitiendo o absorbiendo una unidad de luz (llamada fotón) con una energía igual a la diferencia entre los dos niveles de la transición.

Cuando un electrón se encuentra en un nivel de energía elevado, tiende a caer espontáneamente a un nivel de energía inferior con la subsiguiente emisión de luz. Esto es lo que se llama emisión espontánea y es la responsable de la mayor parte de la luz que vemos. Por otro lado, un fotón puede estimular la caída de un electrón a un nivel inferior si tiene una energía igual a la diferencia entre los dos niveles, en ese caso se emitirá un segundo fotón idéntico al que ha inducido la transición. Esta es la llamada emisión estimulada. El proceso contrario, aquel en el que el fotón se absorbe induciendo la subida de un electrón a un nivel de energía superior, se llama absorción estimulada. En la figura 28, se muestran estas transiciones entre niveles energéticos.

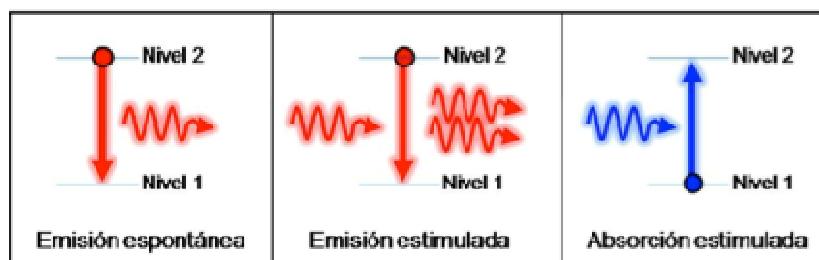


Figura 28. Transiciones de electrones entre niveles energéticos

El hecho de que la emisión estimulada produzca dos fotones idénticos a partir de un fotón inicial es precisamente lo que permite amplificar la luz y es también responsable de que la luz generada por emisión estimulada sea coherente. Pero, para que sea posible amplificar la luz por emisión estimulada, es necesario además que en el medio activo haya un número mayor de electrones en el nivel de energía superior que en el inferior; esto es lo que se llama inversión de población. Si por el contrario, hubiera más electrones en el nivel inferior que en el superior, entonces predominaría la absorción, y el medio amortiguaría la energía de la luz en vez de amplificarla.

La inversión de población es el principio vital de los láseres, y se consigue mediante el bombeo adecuado de ciertos materiales con niveles de energía electrónicos metaestables, es decir, con niveles de energía en los cuales los electrones tardan un tiempo relativamente largo en desexcitarse por emisión espontánea, lo cual favorece precisamente la acumulación de electrones en el estado de energía superior. En la figura 29, se muestra este concepto para un sistema láser con tres niveles de energía.

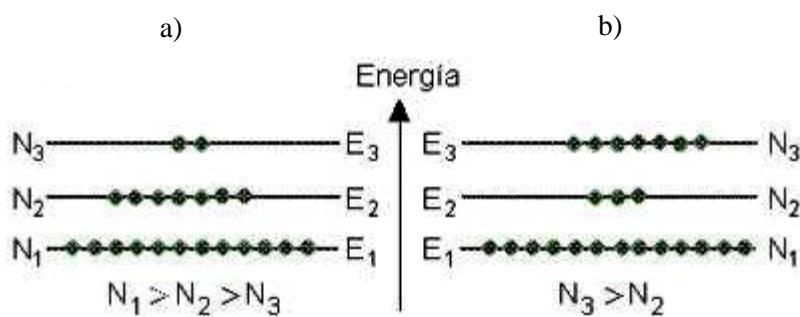


Figura 29. a) Población normal y b) inversión de población en un sistema de 3 niveles

A1.2 Funcionamiento del láser

Como hemos visto en el apartado anterior podríamos decir que los láseres son osciladores ópticos que amplifican la luz mediante la absorción e irradiación de energía. A continuación se explica su ejecución práctica.

Cualquier láser contiene al menos tres elementos fundamentales: un medio activo, un sistema de bombeo y una cavidad resonante. El medio activo es el material (sólido, líquido o gaseoso) que emite la luz. Para que el medio activo emita luz hay que excitarlo de alguna manera, de ello se encarga el sistema de bombeo. El sistema de bombeo puede consistir en otro láser, una lámpara convencional, o una corriente o descarga eléctrica, dependiendo del tipo de láser. El medio activo se coloca entre dos

espejos que forman una cavidad resonante, esto es, la luz se refleja entre los dos espejos y ayuda a la amplificación. Uno de los espejos es semi-reflectante por lo que parte de la luz amplificada sale de la cavidad resonante en forma de haz. En la figura 30, podemos observar estos elementos en un láser de rubí.

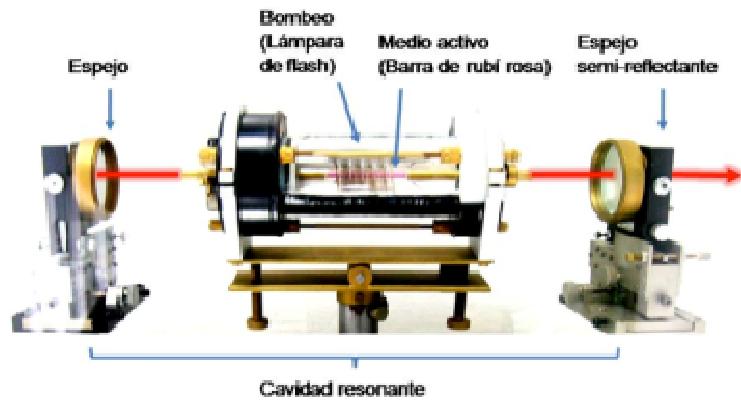


Figura 30. Elementos de un láser: medio activo (barra de rubí), bombeo (lámpara de flash) y cavidad resonante (espejos) [27]

El secreto del láser está en el medio activo que, debidamente bombeado, debe posibilitar la inversión de la población y la emisión estimulada. Además de estos componentes básicos un láser puede tener otros dispositivos intracavidad para modificar o controlar las características de la luz emitida (longitud de onda, pulsación, etc.), o elementos externos a la cavidad para amplificar la luz (a través de otro medio activo con su correspondiente bombeo) o modificar la duración de pulso, tasa de repetición, longitud de onda, polarización, etc.

Los cuatro procesos básicos que se producen y compiten entre sí en la generación del láser, son:

- **Bombeo.** Se provoca mediante una fuente de radiación o mediante el paso de una corriente eléctrica que excita los electrones del medio activo, llevándolos desde un estado de baja energía a estados de energía superior.
- **Emisión espontánea de radiación.** Los electrones que vuelven al estado fundamental emiten fotones. Es un proceso aleatorio y la radiación resultante está formada por fotones que se desplazan en distintas direcciones y con fases distintas generándose una radiación monocromática incoherente.
- **Emisión estimulada de radiación.** La emisión estimulada, base de la generación de radiación de un láser, se produce cuando un átomo en estado excitado recibe

un estímulo externo que lo lleva a emitir fotones y así retornar a un estado menos excitado. El estímulo en cuestión proviene de la llegada de un fotón con energía similar a la diferencia de energía entre los dos estados. Los fotones así emitidos por el átomo estimulado poseen fase, energía y dirección similares a las del fotón externo que les dio origen. La emisión estimulada descrita es la raíz de muchas de las características de la luz láser. No sólo produce luz coherente y monocromática, sino que también "amplifica" la emisión de luz, ya que por cada fotón que incide sobre un átomo excitado se genera otro fotón.

- **Absorción.** Proceso mediante el cual se absorbe un fotón. El sistema atómico se excita a un estado de energía más alto, pasando un electrón al estado metaestable. Este fenómeno compite con el de la emisión estimulada de radiación.

La probabilidad de que ocurra un proceso de absorción o emisión estimulada es la misma por lo que si se dan las condiciones de inversión de población se producen mayor número de emisiones que absorciones.

A1.3. Características generales de la luz láser

La amplificación y la naturaleza propia de la emisión estimulada, proporcionando fotones idénticos a los que la estimulan, son las razones fundamentales de las propiedades de la luz láser: monocromaticidad, coherencia y direccionalidad.

- **Monocromaticidad.** Emite una radiación electromagnética de una sola longitud de onda. La emisión láser se produce en un intervalo de frecuencias lo suficientemente estrecho como para que su emisión pueda considerarse perfectamente monocromática.
- **Coherencia.** Se dice que una onda electromagnética es coherente cuando su fase no varía aleatoriamente a través del espacio o a lo largo del tiempo. La coherencia del laser es resultado de la emisión espontánea en la que cada nuevo fotón es emitido de forma idéntica a los anteriores y por tanto contribuye de igual forma a la fase del campo electromagnético.
- **Direccionalidad.** Se trata de una consecuencia directa de la cavidad, ya que sólo los fotones que viajan en dirección perpendicular a sus espejos contribuyen al proceso de amplificación.

Aunque no es una propiedad natural de la luz láser, es habitual que el haz se encuentre polarizado en una dirección. Estas propiedades son las que diferencian la luz láser del resto de fuentes de luz convencionales y lo hacen tan útil en muchas aplicaciones. En la figura 31, podemos observar estas diferencias entre una fuente de luz convencional y la luz láser.

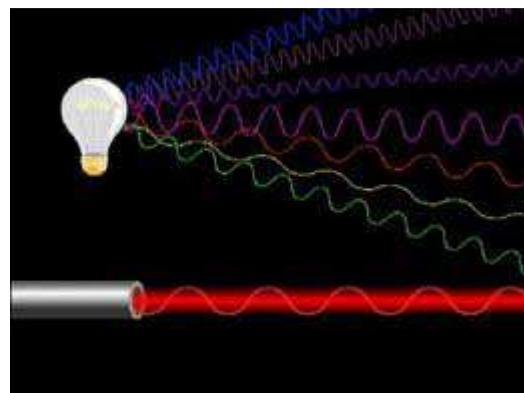


Figura 31. Diferencias entre la luz emitida por una bombilla y la luz láser

A1.4. Tipos de láseres

Existen distintas clasificaciones para los láseres siendo la más habitual la que se establece según el tipo de material que actúa como medio activo.

A1.4.1. Láseres de estado sólido

Estos láseres tienen como medio activo un material sólido (cristal o vidrio) dopado con una pequeña proporción de iones (del orden del 1%) que emiten radiación láser. El material base puede tener distintas formas: cilindro, prisma, disco. En estos láseres el bombeo es habitualmente óptico, con lámpara, LEDs u otro tipo de láser.

Los iones utilizados son los de metales de transición (Cr, Ti,...) o de tierras raras (Nd, Er, Yb,...). Estos elementos tienen niveles de energía internos que permiten transiciones en el rango óptico, siendo relativamente fácil conseguir la inversión de población. El material base, o matriz, suele ser un cristal, algún vidrio, o incluso un material cerámico. Las características fundamentales de la matriz son su transparencia, facilidad de fabricación y buenas propiedades térmicas.

En los láseres de estado sólido, los niveles energéticos de los iones entre los que se producen las transiciones están ensanchados debido al efecto de la red cristalina circundante. A veces este ensanchamiento es muy grande y por ello algunos láseres de estado sólido pueden emitir en una amplia banda de longitud de onda.

Dentro de este grupo se distinguen los siguientes tipos:

- **Laser basados en iones de Neodimio.** El láser de Nd:YAG es uno de los más utilizados. Está formado por una matriz de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) con el neodimio como impureza sustitucional del itrio en una proporción del 2%.
- **Laser de rubí.** Su importancia es sobre todo histórica, pues fue el primer láser construido. El rubí es corindón (Al_2O_3) en el que un pequeño porcentaje de aluminio (un 0.05%) es sustituido por cromo. La estructura energética del cromo es adecuada para obtener inversión en un esquema de tres niveles, aunque el umbral de ganancia no es muy alto. Por ello requiere un bombeo intenso que hace que no sea posible obtener intensidades demasiado elevadas.
- **Laser vibrónicos.** Son láseres de matriz cristalina con impurezas de metales de transición. La emisión se produce entre niveles electrónicos y vibraciones de la red cristalina (fonones). Esto hace que las líneas de emisión y absorción posibles se ensanchen, pudiendo sintonizarse la salida a la longitud de onda deseada. El láser vibrónico más utilizado es el de titanio:zafiro, utilizado en aplicaciones científicas por ser sintonizable en un amplio rango de longitudes de onda.
- **Laser de fibra.** La matriz no es una pieza de cristal o vidrio sino una fibra óptica, habitualmente fabricada con vidrio y los iones que la dopan son de tierras raras. Estos láseres son muy utilizados en telecomunicaciones.

A1.4.2. Láseres de gas.

Estos láseres utilizan como medio activo un gas o una mezcla de gases. Tienen la ventaja de que el volumen del medio activo puede ser grande, a diferencia de los sólidos, limitados por el tamaño de los cristales. Además, suelen ser relativamente baratos y destacan por su homogeneidad y la facilidad para refrigerarlos. Dentro de este grupo podemos distinguir:

- **Gas neutro**, el gas está compuesto de átomos neutros (He , Ne).
- **Gas ionizado**, los átomos del medio activo han perdido uno o varios electrones convirtiéndose en iones cargados positivamente (Ar^+ o Kr^+).
- **Gas molecular**, en los que el gas está compuesto de moléculas (CO_2).

- **Excímero**, basados en moléculas excitadas que no son estables en su nivel fundamental.
- **Vapor metálico**, el medio activo contiene algún metal calentado hasta estado de vapor (vapor de cobre).

Algunos de estos láseres están entre los más utilizados en aplicaciones científicas e industriales.

A1.4.3. Láseres de diodo semiconductor.

Los láseres de semiconductor o láseres de diodo utilizan un material semiconductor como medio activo. Los semiconductores tienen un número pequeño de portadores de corriente libres que pueden moverse a través de la red cristalina cuando se les aplica un campo externo. La acción láser se produce por transiciones electrónicas entre la banda de conducción y la banda de valencia en la unión p-n de un diodo.

Las ventajas de estos láseres son su alta eficiencia, pequeño tamaño y bajo peso, consumo escaso y la capacidad de ser excitados por fuentes de bajo voltaje. Son los más extendidos, utilizándose en telecomunicaciones, impresoras, lectores de discos compactos, etc.

A1.4.4. Láseres de colorantes

El medio activo es una disolución líquida de compuestos orgánicos colorantes en líquidos como alcohol metílico. Son los únicos láseres líquidos que se han desarrollado y su característica más destacada es la sintonizabilidad en un rango amplio de frecuencias.

A1.4.5. Láseres de electrones libres.

Su medio activo no es sólido, líquido, ni gaseoso, sino un haz de electrones a velocidades cercanas a la de la luz que convierten su energía cinética en radiación. La coherencia en la emisión se logra haciendo pasar los electrones por un oscilador de campos magnéticos alternos, de forma que todos emitan en fase.

ANEXO 2. LOS GRANATES

Los granates son compuestos formados por óxidos complejos que presentan una estructura cristalográfica cúbica que consiste en un enrejado 3D constituido, en su mayoría, por octaedros y tetraedros. Cada tetraedro está unido a otros seis a través de tetraedros que comparten vértices [28].

A2.1. Estructura cristalina

El grupo espacial que representa a los granates es el Ia3d (230), cuya fórmula general es $C_3A_2D_3O_{12}$, donde O representa los átomos o iones de oxígeno y A, C y D representan cationes. En la celda unitaria se encuentran ocho moléculas, lo que significa que existen varios átomos por punto de red. Los átomos de oxígeno se encuentran localizados en posiciones denominadas “h” existiendo 96 posiciones por celda unitaria y la simetría que guardan es -1. Los sitios de los cationes se clasifican en tres tipos:

- **Sitios tetraédricos**, denominados posiciones “d” y cada uno de estos sitios está rodeado de cuatro sitios “h” formando un tetraedro. Existen 24 posiciones “d” en la celda y cada una de estas posiciones tiene la simetría -4(S4).
- **Posiciones octaédricas**, cada posición octaédrica o posición “a” se encuentra rodeada por seis sitios “h” para construir un octaedro, existen 16 de estos sitios en la celda y contienen la simetría -3(S6)
- **Sitios dodecaédricos**, cada sitio “c” está rodeado por 8 posiciones “h” generando un dodecaedro con 12 caras triangulares, existen 24 de estos sitios que guardan una simetría 222(D2).

Cada sitio “d” está rodeado por 4 sitios “d”, 4 sitios “a” y seis “c”. Respecto de las posiciones “a” cada una de ellas está rodeada de 8 posiciones de su mismo tipo localizadas en las esquinas del cubo centrado en el cuerpo, también está rodeada por seis sitios “d” y seis “c”. Finalmente, cada sitio “c” lo rodean cuatro sitios “c”, cuatro “a” y seis “d”.

En la estructura de granate la mayoría de los poliedros comparten aristas y átomos, por lo cual la construcción de la celda unitaria requiere de una tarea considerable y conocimientos suficientes de cristalografía. En la figura 32 podemos ver

esta estructura. Los átomos más oscuros ocupan los sitios “a” y “d”, y corresponden a los átomos más pequeños. Las posiciones c son ocupadas por los átomos más grandes.

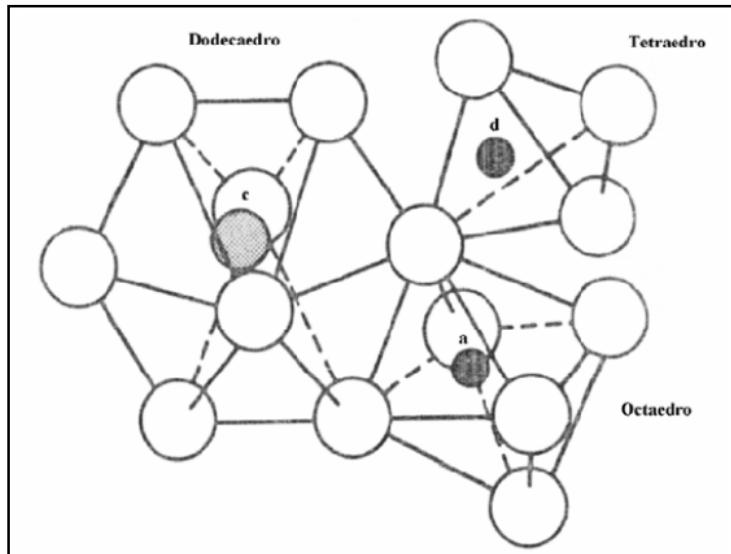


Figura 32. Estructura cristalina del granate

A2.2. Química del cristal

Los granates en su mayoría están constituidos por metales de transición y tierras raras. Los metales de transición están localizados en posiciones “d” o en su caso en sitios “a”, los átomos de tierras raras por su mayor radio iónico, se localizan en los sitios “c” o si es necesario en posiciones “a”. El sistema cúbico es el que caracteriza a los granates, expresando su parámetro de red como a y con ello es dado el volumen de celda.

Los principales granates que podemos encontrar en la naturaleza son:

- Piropo: $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$
- Almandino: $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$
- Espessartina: $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$
- Grosularia: $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$
- Hessonita: $(Ca,Fe)_3Al_2(SiO_4)_3$
- Melanita: $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$
- Aplomo: $Ca_3FeAl(SiO_4)_3$
- Uvarovita: $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$

A2.3. Propiedades de los granates

En general, los granates sintéticos tienen magníficas propiedades ópticas. Los granates de itrio aluminio son buenos “anfitriones” para algunas tierras raras como el Nd, Eu, Yb, etc. que se utilizan ampliamente en la producción de láseres de estado sólido. Estos elementos sustituyen al itrio en un porcentaje que varía entre el 0,7 y el 1.4% atómico. El granate de hierro dopado con silicio tiene efectos fotoinducidos lo que incrementa su uso potencial en dispositivos de estado sólido.

ANEXO 3. MATERIALES BIOCERÁMICOS

A3.1. Biomateriales

Los biomateriales son aquellos materiales que tratan de interaccionar interfacialmente con el sistema biológico para evaluar, tratar, aumentar o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo.

Los requisitos básicos que debe cumplir un biomaterial son los siguientes:

- El material debe ser biocompatible, es decir, debe ser aceptado por el organismo, no provocar que éste desarrolle sistemas de rechazo ante la presencia del biomaterial, y lógicamente, no ser toxicos, ni carcinógenos.
- Las propiedades físicas y mecánicas del biomaterial, deben ser las más apropiadas para ejercer la función para la que han sido elegidas (por ejemplo la sustitución de un tendón debe tener un módulo de tensión adecuado), algunas de estas propiedades deben mantenerse durante el tiempo de vida esperado para el implante.
- El material no debe incluir componentes solubles en el sistema vivo excepto si es de forma intencionada para conseguir un fin específico (por ejemplo en sistemas de liberación de fármacos).
- El sistema vivo no debe producir degradación en el implante excepto si ésta es intencionada y diseñada junto con el implante (por ejemplo en suturas reabsorbibles).
- El implante debe ser esterilizable para quedar libre de bacterias y endotoxinas adheridas a las paredes del implante.

La naturaleza de los biomateriales es muy variada, dependiendo de su función (soporte, diagnóstico, tratamiento, etc.) y de las propiedades que se deseen conseguir (ductilidad, resistencia, flexibilidad, tenacidad, resistencia al desgaste, etc.) se elegirá un tipo de material u otro. En la tabla 16 se enumeran algunas de las ventajas, desventajas y aplicaciones de los distintos grupos de materiales que pueden utilizarse como materiales biocompatibles [29].

Materiales	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones
Metales	Resistencia a impactos y al desgaste	Baja biocompatibilidad, corrosión, alta densidad	Fijación ortopédica, tornillos, clavos
Cerámicas	Biocompatibles, inertes, resistencia a la corrosión	Frágiles, alta densidad, baja resistencia mecánica, difícil fabricación, inelásticos	Protesis de cadera, dientes
Polímeros	Elásticos, fácil fabricación, baja densidad	Baja resistencia mecánica, degradabilidad	Suturas, arterias, tendones
Materiales Compuestos	Buena compatibilidad, inertes, resistencia a esfuerzos y a la corrosión	Poca consistencia en la fabricación del material	Válvulas cardíacas, marcapasos

Tabla 16. Principales ventajas, inconvenientes y aplicaciones de los biomateriales

A3.2. Materiales biocerámicos

Inicialmente los materiales biocerámicos se utilizaron como una alternativa a los materiales metálicos, con el propósito de incrementar la biocompatibilidad de los implantes. Pero su fragilidad, su baja tenacidad a la fractura y su baja resistencia al impacto limitaban sus posibles aplicaciones como biomateriales. Sin embargo, a finales de los años sesenta se desarrollaron nuevas cerámicas con propiedades mejoradas que aumentaron las posibilidades de usarlas en biomedicina. Propiedades como su alta resistencia a la compresión, su alta capacidad para ser químicamente inertes y su aspecto estético propiciaron que aumentara su uso considerablemente en aplicaciones dentales y aplicaciones ortopédicas. Actualmente las biocerámicas se han convertido en una clase diversa de biomateriales por las distintas posibilidades que aportan [30].

Las biocerámicas se pueden clasificar desde distintos puntos de vista, siendo la más utilizada, la clasificación según el tipo de respuesta del tejido implantado. Según esta clasificación distinguimos tres tipos de biocerámicas: bioinertes, bioactivas y biodegradables.

A3.2.1. Cerámicas Bioinertes:

Las cerámicas inertes o quasi inertes no sufren ningún cambio químico o son muy pequeños cuando se exponen a ambientes fisiológicos. Mantienen sus propiedades físicas y mecánicas, mientras están implantadas. La respuesta del tejido a estas biocerámicas es la formación de una capa muy fina de tejido fibroso del orden de varios micrómetros o incluso menor, que rodean al material implantado. La fijación de los

implantes en el cuerpo se realiza a través una fuerte unión física. Cuando se requiere una alta resistencia, la unión se realiza mediante perforaciones con tornillo o cementos. Si no es necesario una alta resistencia, las biocerámicas pueden ser porosas, con tamaños de poro entre 100 y 150 micras, que permiten el crecimiento del tejido dentro de los implantes asegurando su fijación. Ejemplos típicos de estas cerámicas bioinertes son la alúmina (α -Al₂O₃), la zirconia parcialmente estabilizada (ZrO₂) y el carbono pirolítico.

A3.2.2. Cerámicas Bioactivas:

Generalmente, cuando un material artificial se implanta en el cuerpo humano, es encapsulado por un tejido fibroso no calcificado que lo aísla de su entorno. Este proceso es una reacción natural destinada a proteger el cuerpo de sustancias extrañas.

Sin embargo, a principios de 1970, se descubrió un vidrio, llamado Bioglass®, que no inducía la formación de ningún tejido fibroso, pero que sí entraba en contacto directo con el hueso circundante y formaba una estrecha unión química con él. Desde entonces, se han estudiado distintos tipos de materiales cerámicos que tienen la capacidad de unirse al hueso vivo. Estos materiales se conocen como bioactivos.

La aparición de este tipo de materiales biocerámicos surgió de la necesidad de eliminar el movimiento interfacial que se produce con la implantación de cerámicas bioinertes. L.L. Hench modificó la composición química de las biocerámicas que ya existían para conseguir que tuvieran reactividad química con el sistema fisiológico y se formara una unión química entre las superficies del material implantado y el tejido adyacente.

Dentro de este grupo podemos distinguir tres tipos de materiales bioactivos, según su estructura interna: vidrios, vitrocerámicas y cerámicas.

A3.2.2.1 Vidrios Bioactivos

Casi todos estos vidrios están basados en el sistema cuaternario Na₂O-CaO-SiO₂-P₂O₅, ya que el calcio y el fósforo son los principales constituyentes de la fase mineral del hueso. En la tabla 17, podemos observar la composición de alguno de estos vidrios bioactivos.

Bioglass	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	F ₂ Ca	K ₂ O
45S5	45	24.5	24.5	6.0			
45S5F	43	12.0	23.0	6.0		16.0	
45B15S5	30	24.5	24.5	6.0	15.0		
45B5S5	40	24.5	24.5	6.0	5.0		
KCP1	45	24.5		6.0			24.5
45S5-N	50	24.5	19.5	6.0			
45S5-C	50	19.5	24.5	6.0			

Tabla 17. Composición en % en peso de algunos vidrios bioactivos [13]

Como podemos observar, todos ellos contienen un 6% de P₂O₅. Se han establecido, incluso una serie de líneas de bioactividad, dentro de este sistema.

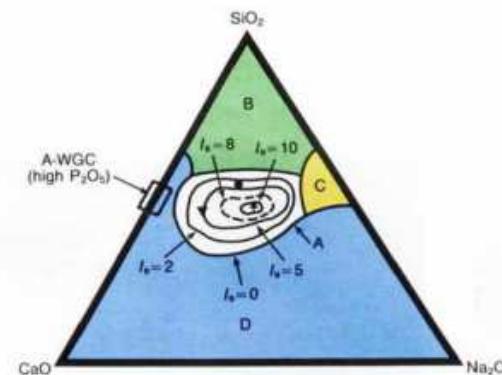


Figura 33. Sección correspondiente al 6% en peso P₂O₅ en el sistema Na₂O-CaO-SiO₂-P₂O₅ y líneas de isobioactividad en función de la composición en % en peso [31]

Inicialmente se pensaba que la presencia de P₂O₅ era fundamental para que un vidrio fuera bioactivo. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que algunos vidrios del sistema SiO₂-CaO-Na₂O [18] y del sistema binario SiO₂-CaO [19], sin la presencia de iones de fosfato, presentan una alta bioactividad y producen una fuerte unión con el hueso.

A3.2.2.2. Vitrocerámicas Bioactivos

Un material vitrocerámico es aquel que se ha obtenido al realizar sobre un vidrio un tratamiento térmico que permite la nucleación y crecimiento de fases cristalinas dentro de la matriz vítrea.

El alto interés que tienen los materiales vitrocerámicos en el campo de la biomedicina se debe a dos ventajas interesantes. Una es que estos materiales pueden tener formas complejas; de hecho, el primer paso del proceso implica la producción de

vidrios que se pueden obtener por una variedad de métodos bien conocidos y no muy caros (fundición, soplado, prensado o laminado). La otra ventaja es que, debido a la posterior cristalización del vidrio, los materiales vitrocerámicos poseen una microestructura muy fina, sin contener prácticamente porosidad residual, lo que proporciona unas excelentes propiedades mecánicas en el producto final.

La mayoría de las vitrocerámicas biocompatibles están basadas en composiciones similares al vidrio Bioglass®, sin embargo, algunas poseen bajos contenidos de óxidos alcalinos. En la tabla 18, se pueden comparar la composición del vidrio Bioglass® 45S5 y de algunas vitrocerámicas bioactivas.

Biocerámico	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaF ₂	MgO	K ₂ O
Bioglass®45S5	45	24.5	24.5	6.0	0	0	0	0
Ceravital®	40-50	30-35	5-10	10-50	0	0	2.5-5	0.5-3.0
Cerabone®	34.0	44.7	0	6.2	0	0.5	4.6	0
Ilmaplant®	44.3	31.9	4.6	11.2	0	5	2.8	0.2
Bioverit®	19-54	10-34	3-8	2-10	8-15	3-23	2-21	0

Tabla 18. Composición en % en peso de algunos vitrocerámicas bioactivos [13]

A3.2.2.3 Cerámicas Bioactivas

A parte de vidrios y vitrocerámicos, también otros materiales cerámicos pueden ser bioactivos. Ejemplos típicos son la hidroxioapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, con Ca/P=1.67), ciertos silicatos, (wollastonita (CaSiO_3) y diópsido ($\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2$) y un nuevo grupo de materiales cerámicos denominados Bioeutectic® basados en el sistema Wollastonita- Fosfato Tricálcico.

En cuanto a la implantación en el cuerpo, las cerámicas bioactivas forman una fuerte unión con el tejido adyacente. Excepto la hidroxioapatita, que se une directamente al hueso vivo, el resto de materiales bioactivos se unen al hueso a través de una capa de carbohidroxioapatita (CHA) que es biológicamente activa. Esta fase es química y estructuralmente equivalente a la fase mineral del hueso y es la responsable de la unión interfacial.

La capa de unión entre el material bioactivo y el tejido es, normalmente muy fuerte. En muchos casos, la resistencia interfacial de adhesión es igual o mayor que las fuerza de cohesión del implante o del tejido óseo. Generalmente, la rotura se produce en el implante o en el hueso, casi nunca se produce en la intercara de unión.

A3.2.3. Cerámicas biodegradables

Las cerámicas biodegradables o reabsorbibles comenzaron a utilizarse en 1969. Este tipo de biocerámicas se disuelven con el tiempo y son reemplazadas gradualmente por tejido natural. El resultado final es una capa interfacial muy delgada o incluso inexistente. Este hecho, haría a las cerámicas biodegradables los implantes ideales, ya que solo permanecen en el cuerpo mientras son necesarios para completar su función y desaparecen con el tejido regenerado. Su principal desventaja es que su resistencia mecánica disminuye durante el proceso de reabsorción.

Por tanto, la función de estos materiales es participar en el proceso dinámico de formación y reabsorción que toma lugar en el tejido óseo, así, son usados como andamiaje (scaffolding) o espacio de relleno permitiendo al tejido su infiltración y substitución.

Todas estas cerámicas, excepto el yeso ($\text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), están basadas en fosfatos cálcicos, variando su biodegradabilidad en el sentido:



La ratio de biodegradación se incrementa, como es lógico, si aumenta la superficie específica (los polvos se biodegradan más rápido que los sólidos porosos y estos, a su vez, más rápido que los sólidos densos), decrece la cristalinidad o decrece el tamaño de grano.

La biodegradación o reabsorción del fosfato cálcico es causada por tres factores:

- Disolución fisicoquímica, que depende de la solubilidad del material y del pH local del medio.
- Ataque preferencial de las fronteras de grano y degradación física en pequeñas partículas.
- Factores biológicos, como la fagocitosis, que producen una disminución del pH local y la actividad celular.

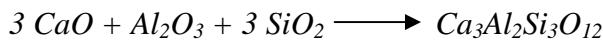
ANEXO 4. CÁLCULO DE LAS CANTIDADES DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA

A continuación se detallan los cálculos para la obtención de 20 gramos de compuesto de cada una de las tres composiciones estudiadas. Esta cantidad de material resulta suficiente para preparar los precursores que posteriormente se crecerán mediante solidificación direccional con LFZ.

En el caso de las muestras dopadas sólo fue necesaria la preparación de 5 gramos. Las proporciones son las mismas, sólo que al final se añade un 1% en peso de Nd_2O_3 (0,05 gr).

Ca₃Al₂Si₃O₁₂

Para obtener este compuesto a partir de los materiales de partida se tiene que cumplir la siguiente reacción:



El peso molecular de nuestro compuesto es el siguiente:

$$PM (\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}) = 3 \cdot 40,08 + 2 \cdot 26,982 + 3 \cdot 28,086 + 12 \cdot 15,999 = 450,45 \text{ gr/mol}$$

Para fabricar 20 gramos, necesitaremos:

$$n^o \text{ moles} = \frac{\text{Masa}}{PM} = \frac{20 \text{ gr}}{450,45 \text{ gr/mol}} = 0,04440 \text{ moles de Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$$

Por último, sólo falta calcular la cantidad de material necesario de los compuestos comerciales teniendo en cuenta la estequioometría de la reacción:

CaO: $n^o \text{ moles} = 3 \cdot 0,0444 = 0,1332 \text{ moles de CaO}$
 $m = n^o \text{ moles} \cdot PM = 0,1332 \cdot 56,08 = 7,4699 \text{ gr de CaO}$

Al₂O₃ $n^o \text{ moles} = 1 \cdot 0,0444 = 0,0444 \text{ moles de Al}_2\text{O}_3$
 $m = n^o \text{ moles} \cdot PM = 0,0444 \cdot 101,96 = 4,5270 \text{ gr de Al}_2\text{O}_3$

Si₂O $n^o \text{ moles} = 3 \cdot 0,0444 = 0,1332 \text{ moles de Si}_2\text{O}$
 $m = n^o \text{ moles} \cdot PM = 0,1332 \cdot 60,08 = 8,0027 \text{ gr de Si}_2\text{O}$

De forma esquemática quedaría así:

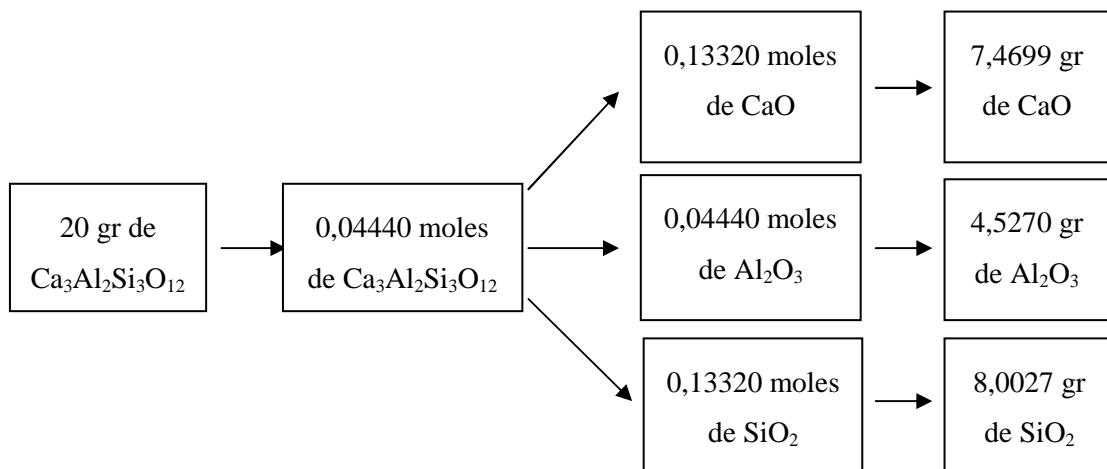


Figura 34. Cálculo de los compuestos de partida del $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

En este caso la reacción que se tiene que cumplir es la siguiente:



Calculamos el peso molecular del compuesto:

$$PM(\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}) = 3 \cdot 24,312 + 2 \cdot 26,982 + 3 \cdot 28,086 + 12 \cdot 15,999 = 403,146 \text{ gr/mol}$$

Teniendo en cuenta la reacción ajustada y los pesos moleculares de cada compuesto y realizando los mismos cálculos que para el compuesto anterior nos queda:

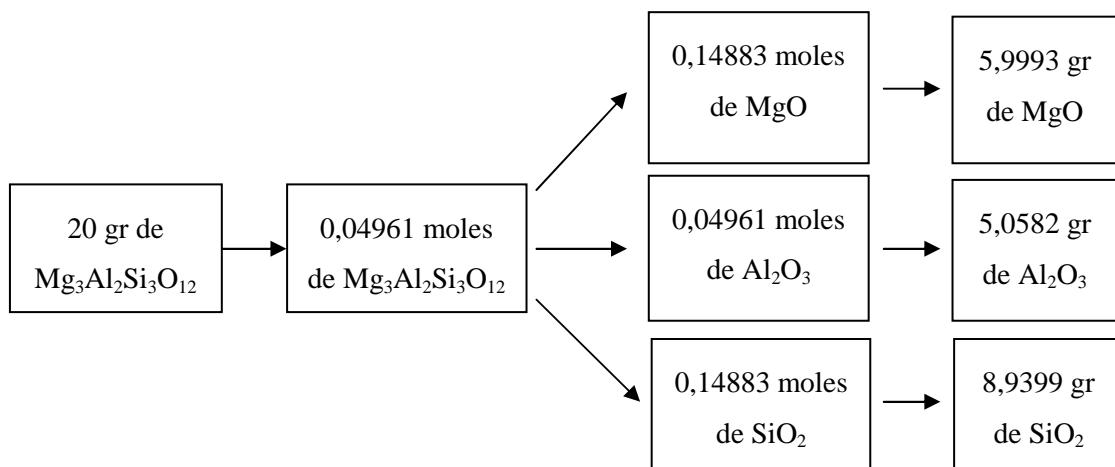
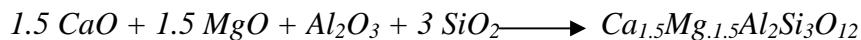


Figura 35. Cálculo de los compuestos de partida del $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al₂Si₃O₁₂

Para la última composición la reacción queda de la siguiente forma:



Calculamos el peso molecular del compuesto:

$$PM (Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2Si_3O_{12}) = 1,5 \cdot 40,08 + 1,5 \cdot 24,312 + 2 \cdot 26,982 + 3 \cdot 28,086 + 12 \cdot 15,999$$

$$PM (Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2Si_3O_{12}) = 426,798 \text{ gr/mol}$$

Teniendo en cuenta la reacción ajustada y los pesos moleculares de cada compuesto y realizando los mismos cálculos que para el primer compuesto nos queda:

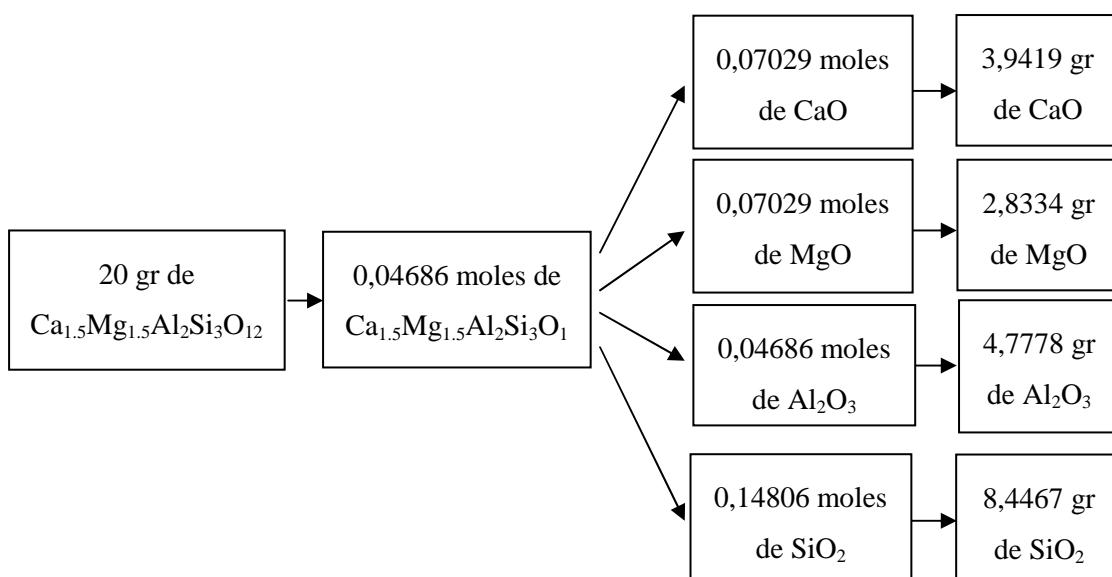


Figura 36. Cálculo de los compuestos de partida del Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al₂Si₃O₁₂

ANEXO 5. PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES

Los materiales cerámicos debido a sus características, requieren métodos de procesamiento diferentes a los utilizados para los materiales metálicos y plásticos. Puesto que las cerámicas tienen normalmente un alto punto de fusión, el moldeo a partir de la fase líquida no resulta práctico. Además, su fragilidad hace inviable usar métodos que impliquen deformaciones plásticas.

Uno de los métodos más utilizado para la obtención de cerámicas avanzadas es el procesado a partir de polvos y su posterior consolidación mediante sinterizado. En la figura 37, se muestra el esquema de preparación de los precursores.

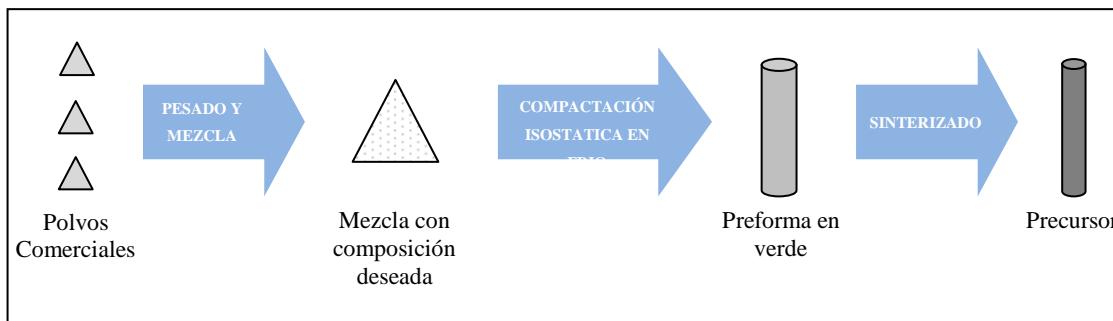


Figura 37. Proceso de preparación de los precursores

A5.1. Preparación del material. Pesado y mezcla

Para la realización de los cilindros precursores, se ha partido de polvos comerciales, cuya marca comercial y pureza se indican a continuación:

- Óxido de Calcio, CaO (Aldrich, 99,9%)
- Óxido de Magnesio, MgO (Alfa, 99,5%)
- Óxido de aluminio, Al₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99,99%)
- Dióxido de Silicio: SiO₂ (Aldrich, 99,5%)
- Óxido de Neodimio: Nd₂O₃ (Aldrich, 99.99%)

La cantidad necesaria de cada material de partida para obtener los compuestos estudiados se ha pesado en una báscula electrónica de precisión SARTORIUS TE1245 de precisión $\pm 0,05$ mg, como se muestra en la figura 38.



Figura 38. Balanza electrónica y compuestos de partida

Normalmente, el primer paso en este proceso de fabricación es la molienda. La molienda es un proceso mecánico de reducción del tamaño de las partículas de un polvo, hasta alcanzar, tamaños de partículas de menos de $1\mu\text{m}$. Existen diferentes formas de realizarla (molino de bolas, molienda por atracción, molino por chorro de aire, etc.) que se utilizan dependiendo el tamaño final de partícula que se quiera obtener.

En nuestro caso, los compuestos comerciales de partida ya poseen un tamaño de grano adecuado y por tanto, únicamente se utilizó un mortero de Ágata para mezclarlos manualmente y conseguir una distribución homogénea del material (figura 39).

Durante esta etapa se añade un aglutinante para mejorar la unión de las partículas y aumentar la resistencia mecánica del cuerpo prensado. Se utilizó un compuesto orgánico PVA (Polyvinylalcohol) que se elimina posteriormente en el sinterizado. La unión se produce al reaccionar la parte hidrófila del aglutinante con los oxígenos o hidróxidos de las partículas cerámicas estableciéndose puentes de hidrógeno o enlaces hidrofílicos.

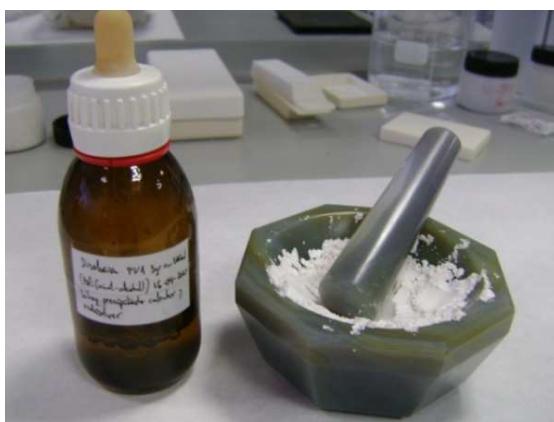


Figura 39. Mortero de Ágata con los polvos y el aglutinante

Un aspecto muy importante en el compactado de polvos es la distribución de tamaños de partículas. Si todas las partículas son del mismo tamaño siempre puede quedar algo de porosidad al empaquetarlas juntas. Sin embargo, si se utilizan distintas distribución de tamaños, las partículas pequeñas ocuparán el hueco que dejan las grandes obteniéndose mayor densidad.

A5.2. Compactación mediante prensado isostático en frío

Una vez que el material está perfectamente homogeneizado, el siguiente paso es el de realizar la compactación del material para obtener la preforma “en verde”, la cual ya adquiere la forma deseada y una resistencia adecuada para su manejo en etapas posteriores.

El método más sencillo de compactación es el prensado uniaxial, donde la presión se aplica en una única dirección. Sin embargo, debido a la elevada relación longitud-diámetro de nuestros precursores, no podemos utilizar este tipo de prensado para obtenerlos, ya que se produciría un elevado gradiente de densidad entre los extremos y la zona central del cilindro, impidiendo la obtención de muestras lo suficientemente largas para el posterior proceso de fusión zonal con láser. El método escogido para la compactación de nuestros precursores es el prensado isostático en frío.

El prensado isostático en frío (CIP) consiste en la aplicación de la presión a toda la superficie del material utilizando un fluido, normalmente agua o aceite. Una prensa hidráulica ejerce presión sobre el fluido que, a su vez, transmite la presión a toda la superficie del material (figura 40). Para ello, el polvo hay que encapsularlo en un recipiente flexible, sellarlo e introducirlo en una prensa isostática. Con el prensado isostático se consiguen densidades más uniformes aunque el rendimiento es inferior al prensado axial debido al mayor número de etapas necesarias para obtener la preforma.

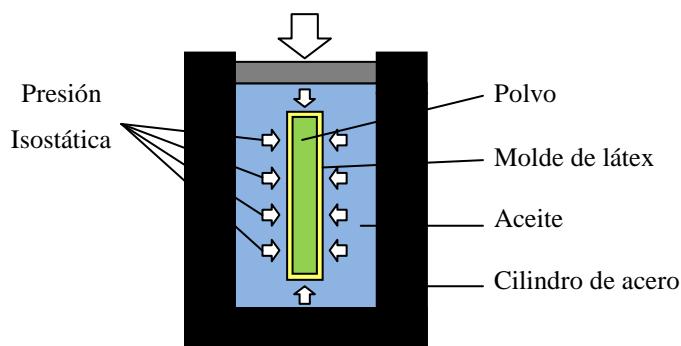


Figura 40. Esquema del prensado isostático en frío

Durante el proceso de compactación se distinguen tres etapas. En la primera, los granos fluyen y se recolocan, lo que incrementa ligeramente la densidad; en la segunda, los granos se deforman y se juntan disminuyendo el volumen del cuerpo; y, en la tercera, los intersticios entre las partículas tienden a desaparecer produciendo una densificación notoria [32].

El primer paso de este proceso consiste en el llenado de los moldes con los polvos cerámicos. En nuestro caso, utilizamos moldes flexibles de látex. El llenado del tubo de látex tiene que realizarse poco a poco, evitando que queden huecos vacíos en el interior. El tubo de plástico se coloca en el interior de un casquillo metálico perforado que permite mantener la forma deseada durante la etapa de llenado y en la etapa de prensado. Los agujeros del casquillo permiten que el fluido transmita la presión a toda superficie. En la figura 41, se muestran los elementos utilizados en el laboratorio para realizar este proceso.



Figura 41. Elementos necesarios para el llenado del molde

Para realizar la compactación se utiliza una prensa hidráulica capaz de suministrar una presión de hasta 25 Tn. En la figura 42, se muestra la prensa utilizada distinguiéndose la bomba hidráulica, el manómetro que controla la presión, el aceite que se utiliza como fluido de presión y el recipiente cilíndrico de acero donde se introducen el tubo de látex con los polvos cerámicos en su interior.

La presión ejercida para obtener las muestras es de 10 Tn que equivale a 200 MPa (la superficie interior del cilindro es de 500 mm^2). El tiempo de aplicación de la presión es de 3 minutos. Transcurrido este tiempo se retira la presión lentamente, se saca el molde con el polvo compactado del cilindro, se elimina el molde de látex y ya tenemos un compacto “en verde” con la forma de barra deseada.



Figura 42. Prensa hidráulica de 25 Tn para realizar la compactación isostática

En la figura 43, se muestra el aspecto que presentan las muestras tras la compactación.



Figura 43. Precursores obtenidos tras el proceso de CIP

A5.3. Sinterización

El siguiente paso para obtener los precursores es el sinterizado de la preforma en verde. Esta etapa le confiere una mayor resistencia mecánica al desarrollarse enlaces fuertes entre las partículas y reducirse la porosidad interna. La sinterización reduce la energía libre superficial al disminuir el área de la superficie de polvo mediante alguno o varios de los siguientes mecanismos [32]:

- Densificación: es el resultado de la sustitución de las intercaras gas-sólido por intercaras de menor energía sólido-sólido.
- Engrosamiento: mediante este mecanismo muchas partículas pequeñas se convierten en partículas más grandes y disminuyen su número.
- Reducción de la cantidad de juntas de grano por crecimiento de grano.

Podemos distinguir tres tipos distintos de sinterización:

- **Sinterización en estado sólido.** En este proceso todos los constituyentes del compacto permanecen en estado sólido durante el tratamiento térmico. En este caso, los mecanismos que predominan son los de difusión a través de las superficies libres, a lo largo de las juntas de grano o por el interior del grano.
- **Sinterización en presencia de fase líquida.** Durante el proceso de densificación interviene una fase líquida (algún compuesto con menor temperatura de fusión) que llena los poros del compacto.
- **Sinterización asistida por presión.** Este método utiliza la aplicación simultánea de presión y temperatura para eliminar la porosidad, consiguiendo una reducción de la porosidad importante (Hot Pressing, Hot Isostatic Pressure).

En nuestro caso, se realizará una sinterización en estado sólido, ya que a las temperaturas utilizadas ningún compuesto de partida llegará a fundir. Las muestras se introducen en un horno tipo mufla, dentro de un crisol de alúmina (figura 44) y se sigue el programa de temperaturas que se ha mostrado en la figura 6 de la página 19.



Figura 44. Horno utilizado para sinterizado

ANEXO 6. SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL MEDIANTE FUSIÓN POR ZONA FLOTANTE ASISTIDA CON LÁSER (LFZ)

A6.1. Técnicas de solidificación direccional

En la actualidad, existen distintas técnicas de solidificación direccional para la obtención de materiales cerámicos avanzados. Éstas técnicas se pueden clasificar de manera general en dos grupos [33]:

- Solidificación direccional en crisol (técnica Bridgman, técnica Czocharski)
- Solidificación direccional a partir de menisco (técnica LFZ)

A6.1.1. Técnica Bridgman

La técnica Bridgman (figura 45.a), parte del material fundido en un crisol refractario e inerte. El crisol se desplaza dentro del horno estableciendo un gradiente térmico que permite la solidificación del fundido. Su principal ventaja es que el tamaño de las muestras sólo está limitado por la capacidad del crisol. Como inconvenientes, indicar que si los materiales tienen un alto punto de fusión, se requieren crisoles muy caros, típicamente de platino o iridio o grafito en atmósferas inertes. Además, con esta técnica no se pueden conseguir gradientes de temperatura muy altos (<100 K/cm), por lo que las velocidades de crecimiento serán bajas dificultando la obtención de materiales con tamaños de fase pequeños o materiales vítreos ($\lambda > 10$ μm).

A6.1.2. Técnica Czocharski

A diferencia de lo que ocurre con la técnica anterior, en este caso el crisol no se desplaza, quedando el fundido fijo. Sobre la superficie del fundido se pone en contacto una semilla de la que posteriormente se tira hacia arriba produciendo la solidificación del cilindro (figura 45.b). Esta técnica también da lugar a gradientes bajos, y bajas velocidades de crecimiento, pudiendo llegar a conseguirse fibras de 60 mm de diámetro.

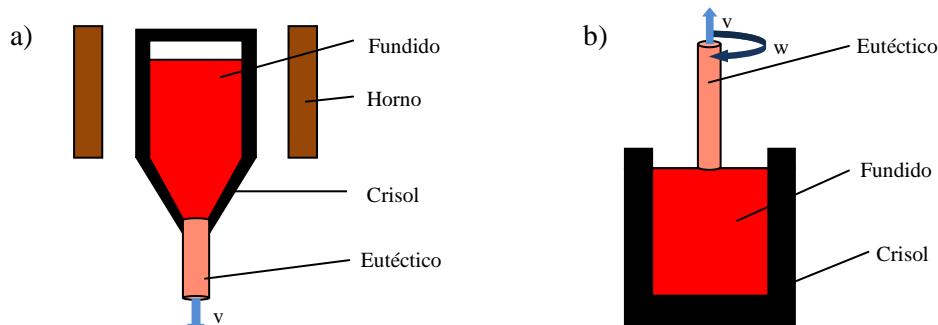


Figura 45. Técnicas de solidificación direccional a) Bridgman y b) Czocharski

A6.1.3. Técnica de fusión por zona flotante asistida con láser

Para la obtención de materiales con tamaños de fase muy pequeños (nanométricos) o incluso para obtener vidrios, como es nuestro caso, se necesita una técnica que permita alcanzar elevados gradientes térmicos y altas velocidades de crecimiento. La solidificación mediante fusión zonal con láser, permite conseguirlo partiendo de un precursor.

La técnica de fusión por zona flotante asistida por láser (LFZ), es una técnica muy eficaz para el crecimiento de materiales con geometría cilíndrica. El funcionamiento básico de esta técnica consiste en la fusión con el láser de un pequeño volumen de material, y el posterior desplazamiento de la zona fundida a través de la muestra (figura 46). Las especiales características de la radiación láser (coherencia y colimación) permiten obtener valores de energía muy elevados concentrados en un pequeño espacio (alta densidad de energía). Dado que la zona fundida se mantiene suspendida entre el precursor y la semilla esta técnica es denominada como crecimiento por zona flotante [34].

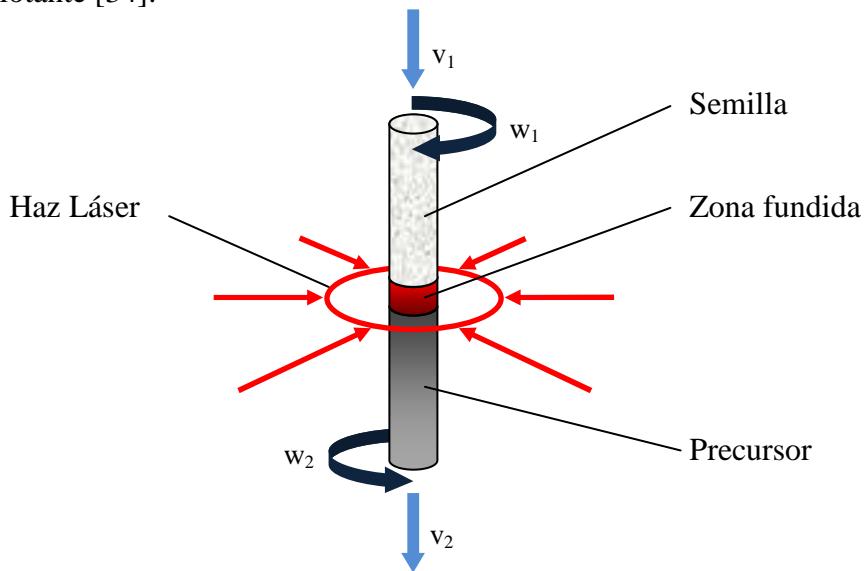


Figura 46. Esquema funcionamiento fusión zonal con láser

Las ventajas que proporciona este método son varias. En primer lugar, permite prescindir de crisoles, evitando la contaminación del fundido y dando la posibilidad de obtener materiales con elevado punto de fusión (hasta 3300K). En segundo lugar, se pueden obtener elevados gradientes térmicos, de hasta 1000 K/cm, que permiten crecimientos a velocidades (mm/min) no alcanzadas por otros métodos. Por último, como el crecimiento se produce en una cámara de vacío, permite trabajar en diferentes atmósferas.

Por el contrario, el principal inconveniente de esta técnica es la limitación en el tamaño de las barras fabricadas, limitándose a diámetros de unos pocos milímetros. El procesado de barras con diámetros elevados hace difícil la fusión del interior de la barra cuando se necesitan elevadas velocidades de crecimiento. Además, si el diámetro es grande, a los elevados gradientes térmicos axiales existentes se les une los gradientes térmicos radiales, lo que puede provocar el agrietamiento en las muestras.

A6.2. Descripción del equipo láser

Para la fabricación de las muestras se ha utilizado un láser de CO₂, modelo Blade-600 de Electronic Engineering, disponible en los laboratorios del Área de Ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica (figura 47).



Figura 47. Sistema láser de CO₂

Este sistema láser tiene una potencia máxima de salida en modo continuo de 600 W y emite un haz polarizado linealmente con una longitud de onda de 10.6 μm. El sistema también puede operar en modo pulsado, con una frecuencia máxima de 1 kHz, una potencia máxima de salida de 1800 W y una anchura de pulso de 150 μs. El equipo dispone de 8 fuentes y de un regulador de intensidad que permiten ajustar la potencia de salida.

En la figura 48 se muestra el interior de la cámara de procesado. Se pueden distinguir los siguientes elementos:

- Cámara de procesado realizada en acero. Posee suficiente estanqueidad para poder operar en vacío, bajo presión de gas y con cualquier tipo de atmósfera controlada

(argón, oxígeno, mezcla de gases, etc). La posibilidad de trabajar en distintas atmósferas, permite evitar la posible aparición de defectos en las barras procesadas. Una ventana de ZnSe (1) permite la entrada del haz láser a la cámara.

- Sistema óptico formado por elementos ópticos de cobre recubiertos con una fina lámina de oro para aumentar su reflectividad. Podemos diferenciar varios elementos: un reflaxicono (2), un espejo plano (3) y un espejo parabólico (4). El reflaxicono, espejo en forma de cono rodeado de otro espejo coaxial de mayor diámetro; transforma el haz láser, de sección circular, que entra en la cámara, en un haz con forma de anillo. El espejo plano, dirige el haz anular hacia el espejo paraboloide que lo focaliza alrededor del cilindro cerámico. De este modo se consigue un calentamiento simétrico en toda la barra, a excepción de una pequeña zona donde el láser no llega a incidir debido a la sombra que provoca el eje.

- Sistema mecánico de movimiento formado por 2 ejes verticales (5 y 6). Cada eje posee un motor de rotación y otro de traslación que permiten realizar los cuatro movimientos de forma independiente. Los extremos de los ejes disponen de unas mordazas para sujetar la semilla y el precursor.



Figura 48. Detalle del interior de la cámara de crecimiento

El equipo láser además dispone de un ordenador con un software (figura 49.a)) que permite controlar de forma independiente, los movimientos de los ejes (translación

y rotación de cada uno). Con un monitor conectado a una videocámara se observa y controla el crecimiento de la muestra (figura 49.b)).

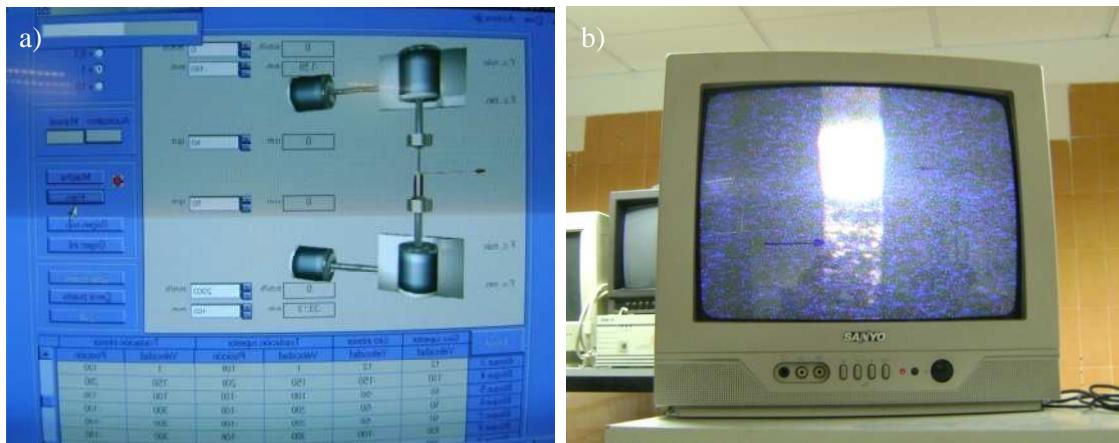


Figura 49. a) Software de control del movimiento de los ejes, b) monitor para observar el crecimiento de las muestras.

Mediante un panel de control situado en el armario eléctrico del equipo, podemos encender/apagar el láser, seleccionar el número de fuentes y controlar la potencia emitida durante el crecimiento. En la figura 50 se puede apreciar el panel de control con los valores normales de crecimiento que se utilizaron.



Figura 50. Panel de control del equipo láser

A6.3. Procesado mediante fusión por zona flotante asistida por láser (LFZ)

En este apartado, se explicarán los pasos a seguir para el procesado mediante LFZ y algunos aspectos importantes que hay que considerar durante el procesado.

En primer lugar, se colocan la barra precursora y la semilla (otra barra más pequeña del mismo material) sobre los dos ejes que proporcionan el movimiento (translación y rotación) de las muestras. Tras comprobar que precursor y semilla están

bien sujetos con las mordazas, se alinean y se aproximan hasta quedar muy próximos (figura 51).

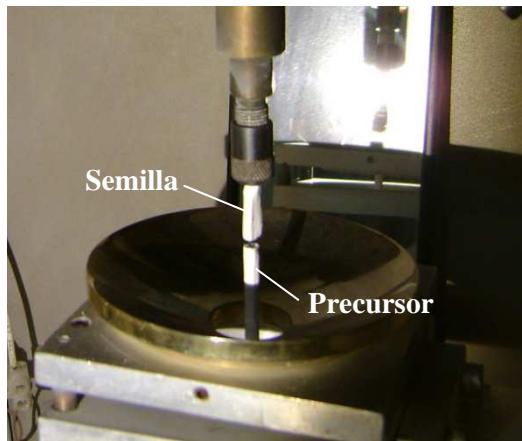


Figura 51. Colocación de precursor y semilla en la cámara de crecimiento

A continuación se pone en marcha el láser y se incide con el haz en el extremo inferior de la semilla. Poco a poco se va aumentando la potencia incidente hasta que se consigue fundir el material. En ese momento, se forma una gota de material fundido, que une la semilla con el precursor. Esta gota queda suspendida entre ambos extremos debido a la tensión superficial. La zona fundida permanece estacionaria y su volumen se mantiene constante.

Cuando se dispone de una zona fundida estable, ya se está en condiciones de comenzar la solidificación direccional. Las muestras comienzan a rotar con movimientos opuestos (contrarrotación) y se desplazan axialmente para que la zona donde incide el haz y que fundirá el material, se desplace por toda la muestra. El desplazamiento de la zona fundida se realiza preferiblemente hacia arriba por cuestiones de estabilidad y para evitar que las burbujas queden atrapadas en el vidrio durante el proceso de solidificación. El movimiento de contrarrotación entre semilla y precursor permite la homogenización de la temperatura del fundido y la evacuación de calor.

La posibilidad de variar la velocidad de desplazamiento y rotación de los ejes nos permiten cierto control sobre la microestructura que se forma en el material y por tanto sobre las propiedades mecánicas que poseerá. Como ya se ha comentado, si utilizamos velocidades bajas de desplazamiento se formarán materiales cristalinos, con tamaños de grano mayores cuanto menor sea la velocidad de crecimiento (esta técnica permite incluso obtener materiales monocristalinos). Por el contrario, si aumentamos la

velocidad de desplazamiento podemos conseguir enfriamientos rápidos que dan lugar a materiales vitrocerámicos o vidrios.

Durante el procesado es muy importante controlar la potencia que suministra el láser, ya que, en algunas ocasiones, la falta de uniformidad en el diámetro de las muestras ocasiona que no llegue a fundir el interior del material o al contrario, que la zona fundida crezca demasiado y se separen precursor y semilla.

Dependiendo de las características finales del material que queramos obtener se suelen realizar varias etapas hasta conseguir el material definitivo. Los parámetros cinemáticos de los ejes y la potencia del láser, se suelen cambiar entre cada etapa. Así, es habitual realizar una primera etapa para densificar el material que se ha obtenido mediante sinterización y todavía presenta cierta porosidad. En algunas ocasiones, interesa obtener muestras más delgadas. Esto se consigue fácilmente realizando una o varias etapas de adelgazamiento. Dando distintas velocidades de traslación a la muestra y a la semilla, se estira la muestra, reduciendo su diámetro y por tanto, aumentando su longitud. El proceso contrario de engrosamiento también se puede realizar, sólo habría que cambiar el eje lento y rápido entre sí. En la figura 52, se puede observar el crecimiento de un vidrio.



Figura 52. Crecimiento de un vidrio

Cuando se pretende crecer barras a elevadas velocidades es fundamental reducir el diámetro de la muestra. Por una parte, con diámetros pequeños se requiere menos potencia para fundir todo el volumen de la barra (hasta el interior de la barra) lo que favorecerá un rápido enfriamiento. Por otra, un diámetro pequeño favorece que las burbujas producidas por el oxígeno disuelto en la fase líquida, salgan del fundido, evitando que queden atrapadas en el interior y den lugar a defectos en el material. Otra manera de evitar la formación de burbujas de aire es utilizar atmósferas no oxidantes durante el procesado.

En la figura 53, se muestran algunos de los vidrios obtenidos mediante esta técnica.

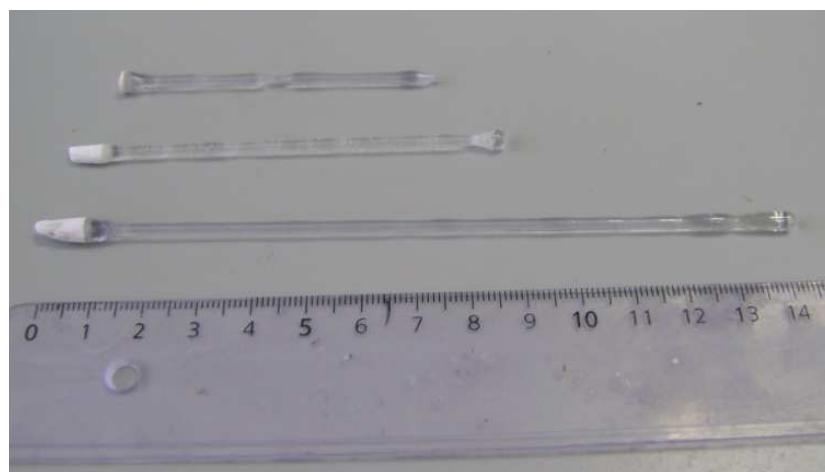


Figura 53. Vidrios obtenidos mediante ZFL

ANEXO 7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

A7.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es una herramienta fundamental para el estudio de la microestructura de los materiales (figura 54). Respecto a la microscopía óptica convencional presenta una serie de ventajas: tiene una mayor resolución (1-3 nm), mayor profundidad de campo y sus imágenes presentan contraste entre las distintas fases sin necesidad de ataque químico [35].

El SEM consigue la formación de una imagen a partir de la incidencia de un haz de electrones acelerados y bajo vacío sobre la superficie a observar. Se distinguen 3 partes fundamentales: la cámara de vacío que contiene la muestra, el haz de electrones que “barre” la superficie de la muestra y el detector de señales para formar la imagen.



Figura 54. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN

La imagen se construye a partir de los electrones que emite cada punto de la superficie cuando es bombardeada por un haz de electrones. Para ello, el microscopio dispone de una fuente de electrones monocromáticos con energía comprendida entre 0,5 y 40 KeV que se focalizan mediante una lente electromagnética sobre la muestra. Las lentes deflectoras permiten que el haz de electrones se mantenga fijo sobre un punto concreto de la muestra o bien que realice un barrido sobre toda la superficie. El sistema dispone de un detector que registra los electrones que se producen en cada punto de la muestra irradiada. La imagen se construye digitalmente asociando a cada punto de la superficie un valor de brillo directamente proporcional al número de electrones emitidos.

Existen dos tipos de detectores que proporcionan dos modos distintos de funcionamiento:

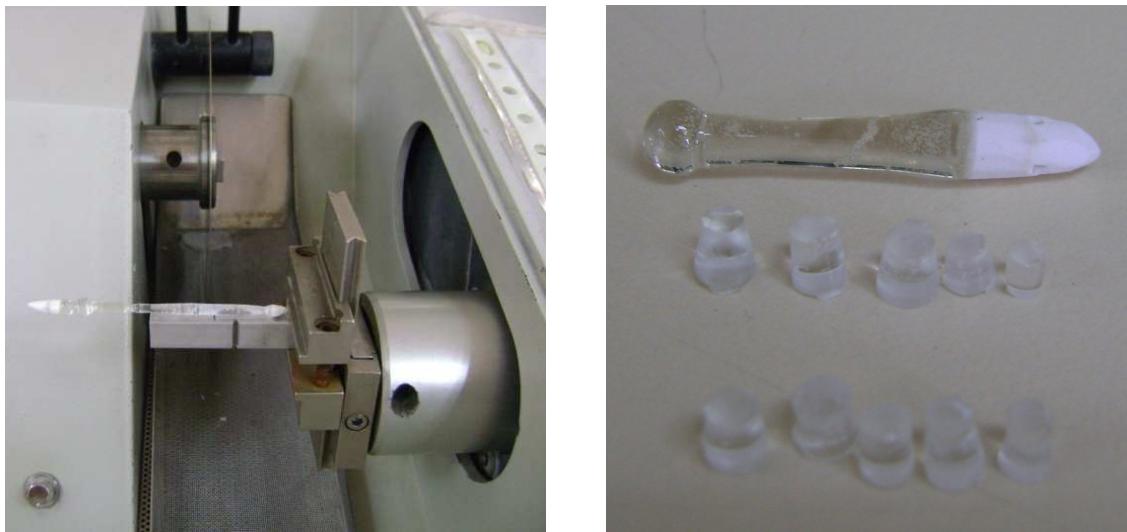
- **Modo de electrones secundarios.** Los electrones secundarios son electrones de baja energía que se producen al colisionar el haz incidente con los electrones atómicos de la muestra. Las imágenes obtenidas se interpretan de forma intuitiva, los contornos de las partículas quedan resaltados y se distingue fácilmente la morfología y topografía de la muestra.
- **Modo de electrones retrodispersados.** Los electrones retrodispersados son los producidos por colisiones a 180°, por lo que viajan en la misma dirección pero en sentido contrario que los electrones incidentes. El detector está colocado rodeando la boca de salida del haz incidente. Este método se usa para observar la microestructura de muestras multifásicas.

Con el microscopio electrónico de barrido también se puede realizar un microanálisis por energía dispersiva de rayos X característicos (EDX), lo que permite conocer *in situ* durante la realización de las observaciones la composición química de las distintas fases o granos que observamos en las imágenes. Al incidir el haz de electrones sobre el material se producen colisiones electrón-electrón que arrancan los electrones atómicos del material dejando huecos libres. Los electrones de niveles más externos ocuparán esos huecos libres, liberando la energía correspondiente a la diferencia entre esos niveles energéticos y que es característica de cada tipo de átomo.

A7.2. Técnicas de preparación de las muestras para la observación microscópica

Para observar con el microscopio electrónico las muestras obtenidas, tenemos que realizar previamente una serie de procesos que se detallan a continuación.

En primer lugar, las barras obtenidas que poseen una longitud de unos 5-10 cm de longitud se cortan en trozos más pequeños para embutirlas en un portamuestras. Para cortar las muestras se dispone en el laboratorio de una cortadora de precisión marca Struers Accutom-50. Utilizando un disco de diamante se cortan las muestras cerámicas a la longitud deseada. La muestra se pega en un bloque de aluminio utilizando un adhesivo. El ajuste de los parámetros de corte (fuerza, velocidad de avance, velocidad de giro del disco) y el uso de refrigerante, permiten obtener cortes finos sin que la muestra se rompa. En la figura 55 se puede apreciar este proceso.



*Figura 55. a) Corte de las muestras con cortadora automática,
b) Trozos obtenidos tras el corte*

A continuación, las muestras ya cortadas con una longitud de unos 8 mm se embuten en un portamuestras metálico (generalmente de latón). Para embutirlas hay que mecanizar en el porta unos agujeros del diámetro aproximado de las muestras. Las muestras quedan fijadas en el porta utilizando una resina epoxi con endurecedor (10 partes de resina por 3.6 de endurecedor). El tiempo de curado es de aproximadamente 9 horas, pero si se necesita antes, se puede acelerar el curado aumentando la temperatura. En la figura 56.a) se pueden observar la resina recubriendo las muestras colocadas en el interior del porta de latón.

Posteriormente, para dejar la superficie totalmente lisa, se realiza un proceso de pulido. Para ello se realizan varias pasadas en la pulidora marca Struers- Labopol-1 utilizando varios papeles de lija de distinta rugosidad. La rugosidad de las distintas lijas, se indican mediante un número que se corresponde con el número de granos de material abrasivo (SiC) por unidad de superficie. En nuestro caso, se utilizaron discos de 180, 320, 600, 800, 1200 y 2500 (de más rugosa a más fina). Cada etapa de pulido dura unos 2-3 minutos hasta que se consigue eliminar las rayas del pulido anterior. Para que el pulido sea uniforme en toda la muestra, cada etapa se realiza perpendicularmente a la etapa anterior.

Para conseguir un pulido aún más fino, pulido brillo espejo, se volvieron a pulir empleando paños con suspensiones de diamante en aceite (de valores 3 μm , 1 μm y 0.25 μm), con lo que se rebajó la rugosidad superficial hasta un valor de 0.25 μm . En la imagen 56.b) se muestra el aspecto del portamuestras con las muestras ya pulidas.

Tras el proceso de pulido se limpian las muestras con un baño de ultrasonidos para eliminar cualquier resto de suciedad que pudiera contaminar la muestra (aceite, partículas abrasivas, grasa, etc.).

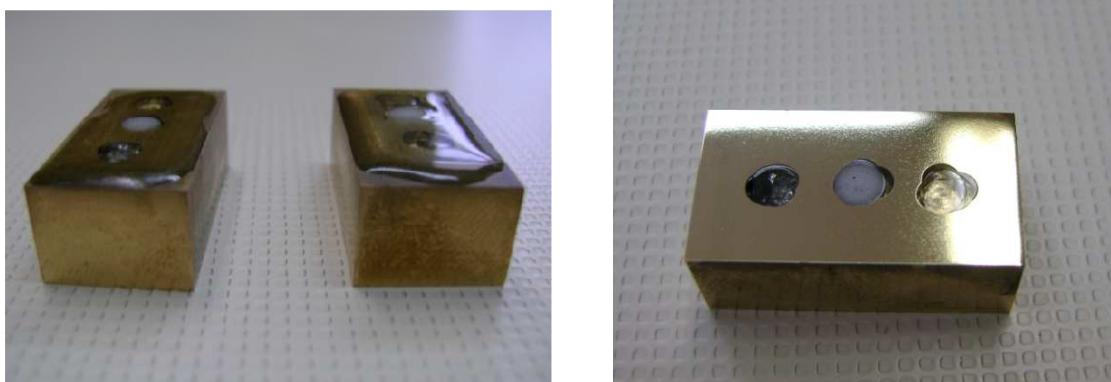


Figura 56. Muestras embutidas en portamuestras de latón. **a)** Tras aplicar la resina de fijación, **b)** Tras el proceso de pulido

Finalmente, como nuestras muestras son materiales cerámicos y por tanto no conductores, se tuvo que realizar una deposición de carbono en la superficie para hacerlas conductoras. La deposición se realiza mediante evaporación en vacío, generándose una fina película (1-5 nm) de carbono sobre la muestra pero que permite el paso de los electrones y rayos X. De esta manera se asegura que los electrones superficiales puedan alcanzar la conexión a tierra. Sobre el portamuestras se añade un trozo de cobalto que sirve para la calibración del microscopio electrónico en el estudio EDX.

A7.3. Imágenes obtenidas en el SEM

En las siguientes páginas se muestran las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido para los vidrios obtenidos de las tres composiciones $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ y para una muestra de $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ con estructura vitrocerámica.

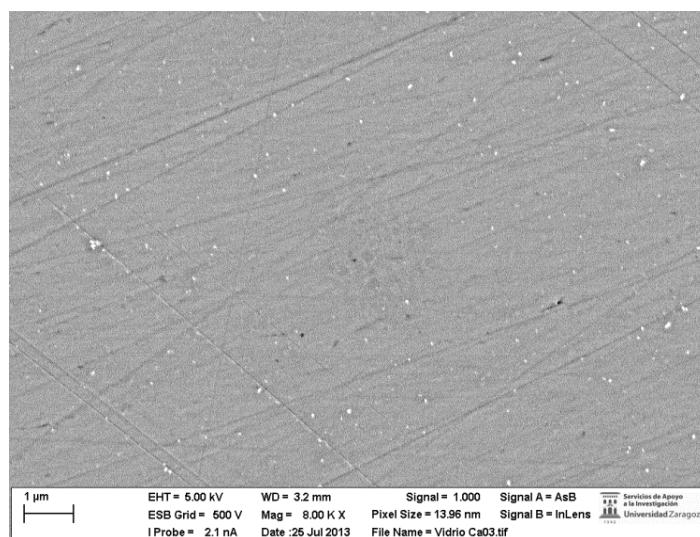
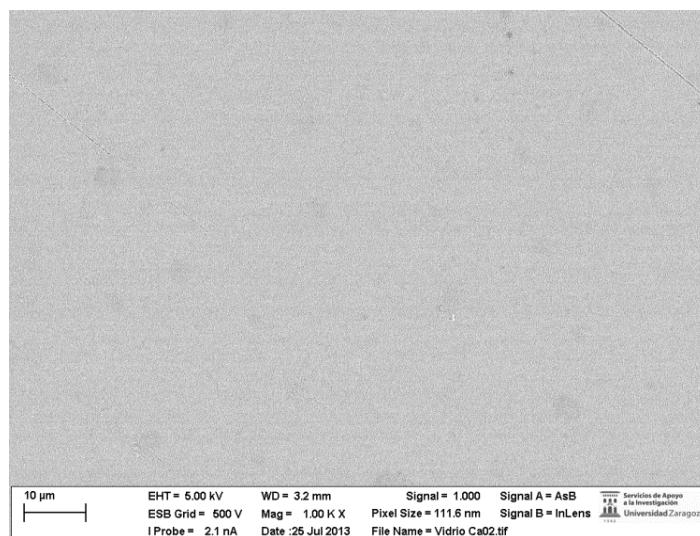
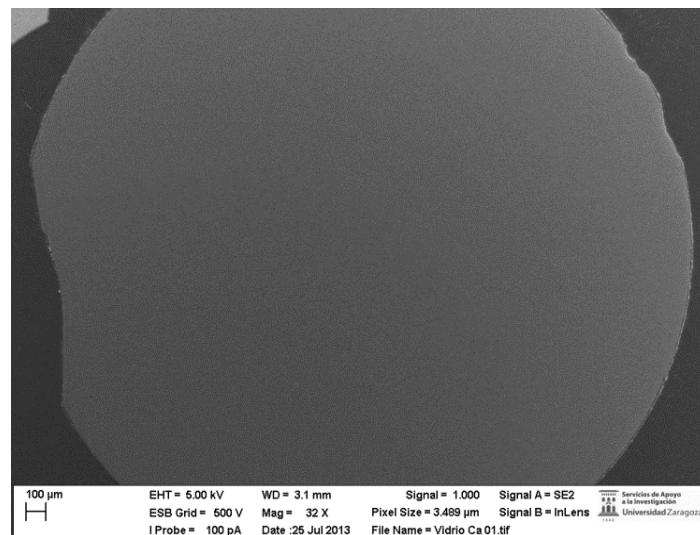


Figura 57. Imágenes obtenidas de la muestra de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$

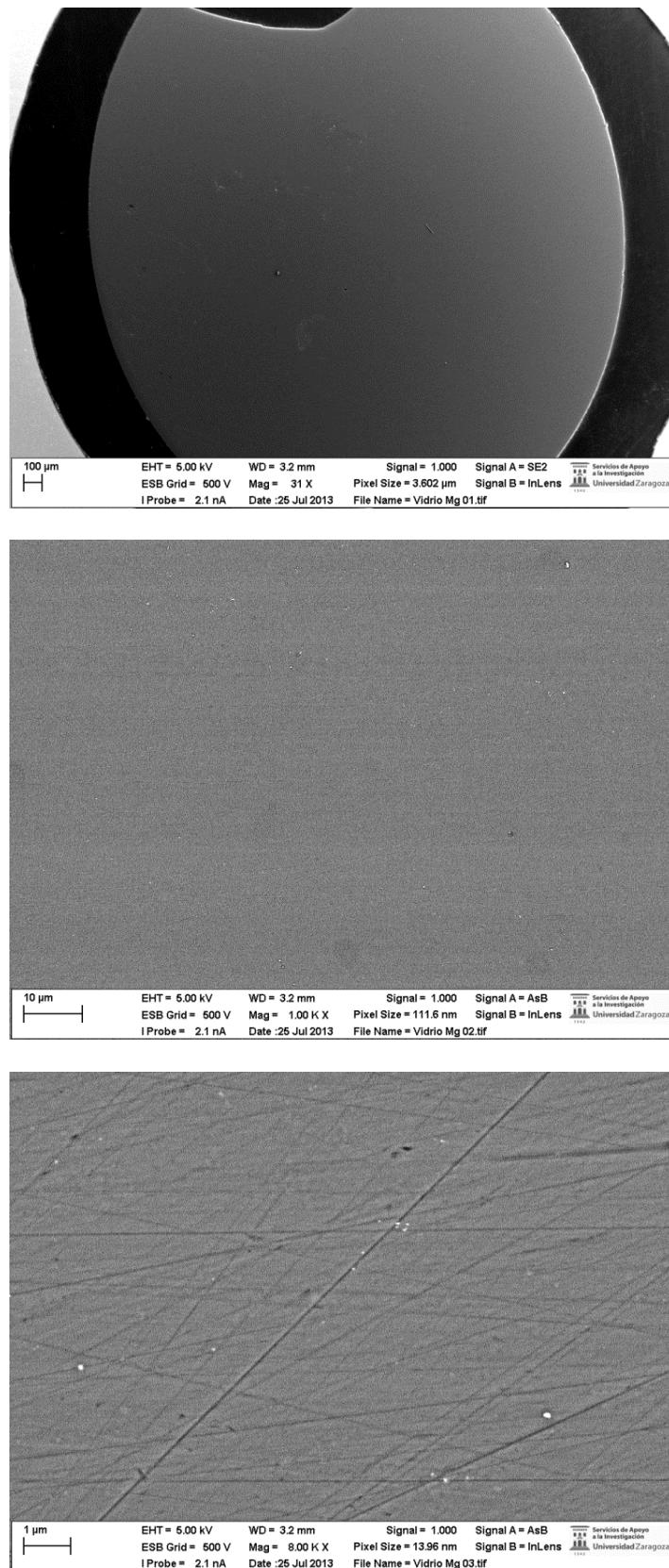


Figura 58. Imágenes obtenidas de la muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

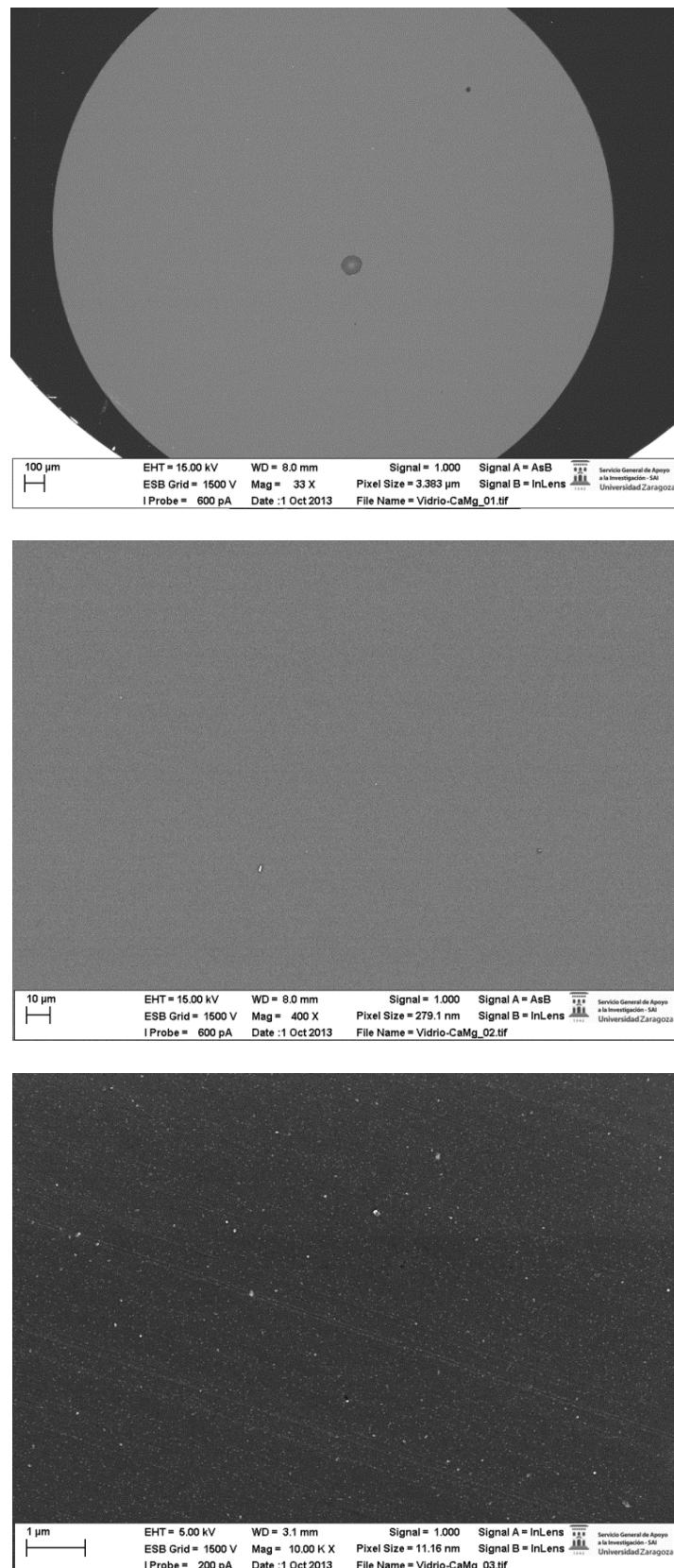


Figura 59. Imágenes obtenidas de la muestra de $Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2Si_3O_{12}$

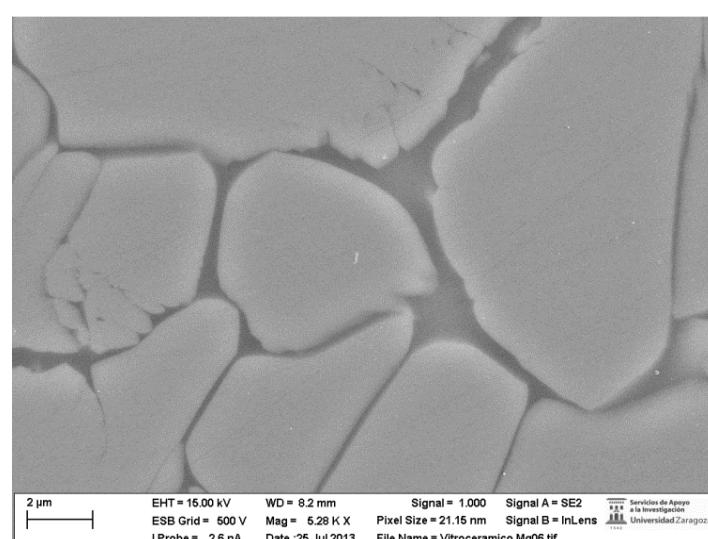
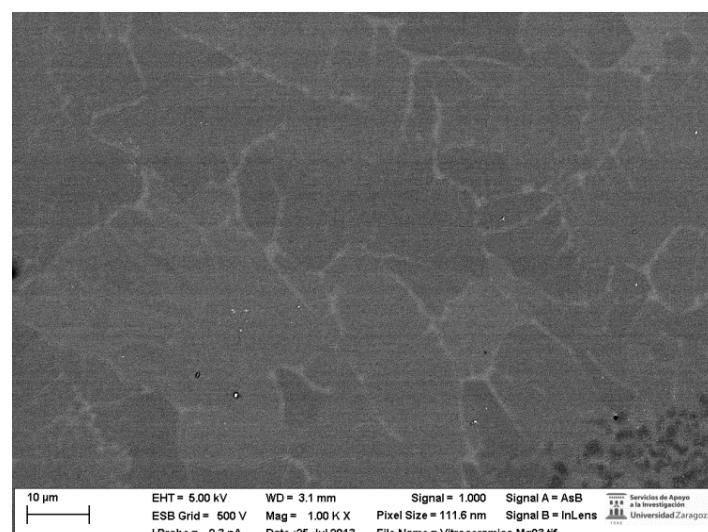
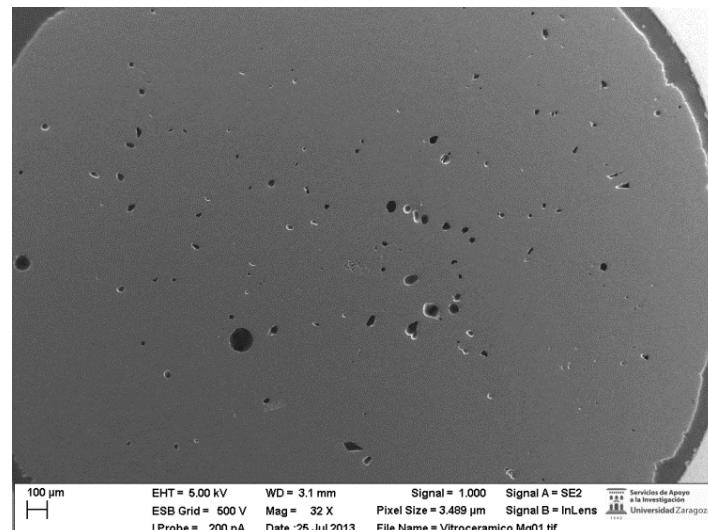


Figura 60. Imágenes obtenidas de la muestra de $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ vitrocerámico

ANEXO 8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MECÁNICA**A8.1. Determinación de la dureza y tenacidad mediante ensayo Vickers**

Los ensayos de dureza Vickers nos permiten determinar dos propiedades mecánicas del material, su dureza, o más concretamente el valor de su microdureza y, de forma indirecta, el valor de su tenacidad a la fractura K_{IC} utilizando el método de las grietas superficiales controladas.

A8.1.1. Microdureza

La dureza es una propiedad mecánica, de gran utilidad tecnológica, que indica la resistencia que opone un material a la indentación con un penetrador de otro material más duro sometido a una carga determinada.

Existen un gran número de procedimientos para determinar la dureza. Se puede determinar la dureza a nivel macroscópico, generando huellas del orden de mm (ensayos Brinell y Rockwell); se puede determinar la microdureza, dureza a nivel microscópico (ensayos Vickers o Knoop) donde la huella tiene el orden de micrómetros e incluso podemos determinar el valor de la nanodureza, que nos proporciona el valor a escala nanométrica.

Para medir la microdureza se utilizan dos métodos distintos, el método Vickers (más usado en Europa) y el método Knoop (más usado en Estados Unidos). Su principal diferencia radica en la forma del penetrador. El método Vickers utiliza como penetrador una pirámide cuadrangular de diamante cuyas caras opuestas forman un ángulo de 136° , mientras que el método Knoop utiliza como penetrador una pirámide de base romboidal. En la figura 61 se muestra la forma del penetrador Vickers y la huella generada.

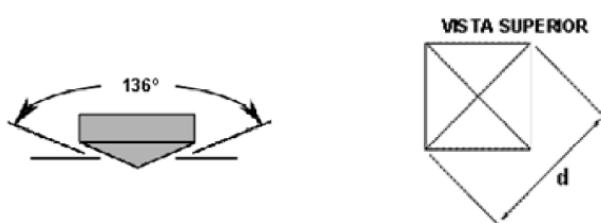


Figura 61. Penetrador tipo Vickers y grieta generada

Para realizar los ensayos se dispone en el laboratorio de un microdureómetro modelo Matsuzawa MX70 (figura 62). Los principales componentes del equipo son: un microscopio que permite seleccionar la zona que se desea analizar y visualizar el

aspecto de las huellas obtenidas, un indentador tipo Vickers con punta de diamante y un sistema de medida microscópica que, mediante dos líneas, permite obtener la longitud de la huella y de las grietas.



Figura 62. Microdurómetro Matsuzawa MX70 utilizado para la determinación de la microdureza y la tenacidad

Al aplicar una determinada fuerza con el indentador se obtiene en la superficie del material, una huella romboidal y posiblemente grietas en los vértices. Para determinar la dureza Vickers medimos la longitud de las dos diagonales de la huella y utilizamos la siguiente expresión:

$$HV = 0.0018544 \left(\frac{P}{d^2} \right)$$

donde:

- HV es la dureza Vickers expresada en GPa
- P es la carga aplicada en N
- d es la longitud media de las dos diagonales de la indentación en mm

Si queremos expresar el valor en unidades de número de dureza Vickers, la expresión a utilizar es la siguiente:

$$HV = 1.8544 \left(\frac{P}{d^2} \right)$$

donde:

- HV es la dureza expresada en número de dureza Vickers
- P es la carga aplicada en Kgf
- d es la longitud media de las dos diagonales de la indentación en mm

Todos los ensayos se han realizado siguiendo la norma C 1327-99, “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics” [20], sobre secciones transversales de las muestras. Para realizar los ensayos correctamente se han respetado todas las recomendaciones que marca dicha norma. Las más importantes se enumeran a continuación:

- Se recomienda realizar de 5 a 10 medidas, siendo preferible realizar 10.
- Las medidas se han realizado en zonas representativas, evitando los posibles defectos que pueda tener la muestra (poros, fronteras de grano, etc).
- Se ha mantenido una distancia entre medidas mayor de 5 veces la longitud de la grieta para evitar interacciones entre huellas y grietas de anteriores medidas.
- Se ha rechazado toda huella que no se ajusta a los patrones que permite la norma.
- La medida de las longitudes de la grieta se ha realizado inmediatamente después de descargar el material para evitar el posible efecto de crecimiento de la grieta.

Para realizar los ensayos, las muestras ensayadas se embutieron en un portamuestras y se pulieron exactamente igual que para su caracterización microestructural en el SEM.

A8.1.2.Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura es una de las propiedades macroscópicas que caracterizan la fragilidad de los materiales cerámicos. La tenacidad de un material se define como la capacidad de absorber energía hasta la rotura. Otra definición más reciente la define como la oposición del material al crecimiento de una grieta preexistente cuando se aplican tensiones sobre ella. Dada una pieza con una geometría determinada, existe una combinación entre tamaño de grieta y tensión aplicada que produce el crecimiento de la grieta de forma inestable (crecimiento rápido) o estable (crecimiento lento). La fractura se produce en la punta de la grieta porque en esa zona hay una elevada concentración de tensiones, tanto más elevada cuanto más longitud tenga el defecto y más pequeño sea el radio de la punta. En los materiales cerámicos, debido a su baja ductilidad, la condición de fractura se alcanza cuando la tensión en la punta de la grieta alcanza la tensión de cohesión del material.

Para determinar esta propiedad existen diversos métodos tanto numéricos (elementos finitos, integral de límite) como experimentales (complianza, fotoelasticidad, extensiometría) [35]. Sin embargo, debido al difícil mecanizado y prefisuración del defecto en probetas cerámicas y a que sólo se obtiene una medida por probeta, se prefieren métodos indirectos que nos proporcionan esta propiedad.

Uno de los métodos indirectos más utilizado, es la determinación de la tenacidad mediante indentación. Utilizando el mismo procedimiento que se realizó para determinar la dureza Vickers podemos determinar la tenacidad a la fractura en modo de tracción K_{IC} , mediante el método de las grietas superficiales controladas. Este método relaciona las longitudes de las grietas mostradas en la figura 63, que crecen en las esquinas de la indentación Vickers cuando se aplica una carga (P) con la tenacidad del material.

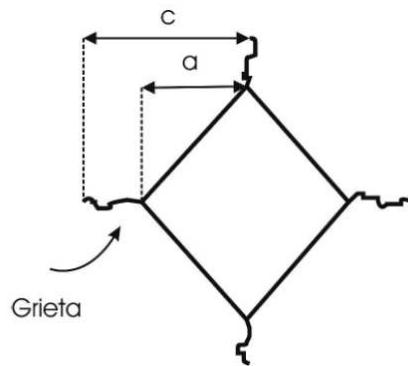


Figura 63. Huella obtenida mediante indentación Vickers

Dependiendo de la geometría de las huellas obtenidas, se distinguen dos tipos de grietas, grieta Palmqvist y grieta media radial (figura 64) que dan lugar a dos expresiones distintas para el cálculo de la tenacidad [37].

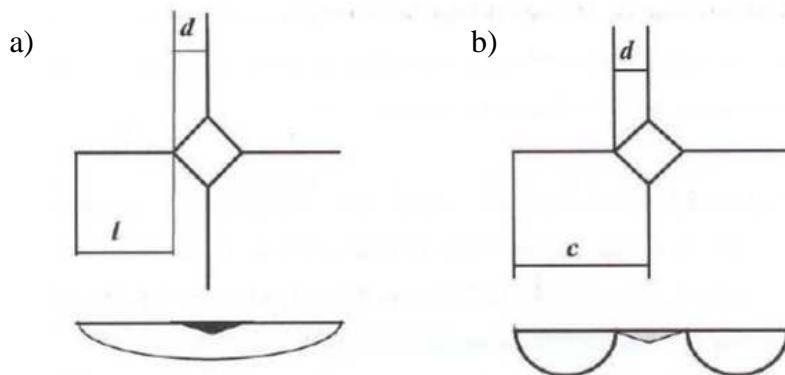


Figura 64. Geometría de la huella tras la indentación a) Grieta media radial y b) Palmqvist

Grieta Palmqvist:
$$K_{IC} = 0.035 \left(\frac{H_V}{E} \right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{l}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} H_V a^{\frac{1}{2}} \Phi^{-\frac{3}{5}}$$
 si $c/a < 2.5$

Grieta media-radial
$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$
 si $c/a > 2.5$

donde:

- K_{IC} es la tenacidad a fractura
- H_V es el valor de dureza Vickers
- E es el módulo de Young
- P es la carga aplicada
- c es la distancia desde el centro de la huella hasta el extremo de la grieta
- l es la distancia desde el vértice de la pirámide al extremo de la grieta
- a es la mitad de la diagonal de la huella ($d/2$)
- Φ es un factor numérico cuyo valor es del orden de 3

A8.2. Determinación de la dureza y módulo elástico mediante nanoindentación

Las necesidades de caracterización de los materiales cerámicos se han extendido a nuevas aplicaciones como consecuencia del desarrollo tecnológico en campos como la microelectrónica o la ingeniería de superficies, en las que las dimensiones oscilan entre los cientos de micras y las decenas de nanómetros. Es por ello que estos materiales no pueden caracterizarse por técnicas convencionales y requieren nuevas técnicas de caracterización a escala nanométrica [38].

La nanoindentación se ha convertido en una potente herramienta para determinar las propiedades mecánicas a nivel superficial. Esta técnica permite registrar de forma continua y con elevada resolución la carga, P , y el desplazamiento, h , que experimenta un indentador cuando penetra sobre la superficie del material.

Las indentaciones obtenidas tienen unas profundidades de penetración del orden de los nanómetros. La resolución de las mediciones es de micronewtons para la carga impuesta y de subnanómetros para el desplazamiento. Una ventaja de este método es que se trata de un método no destructivo.

Existen dos formas de realizar estos ensayos. La primera forma es realizar ensayos de indentación simple. En estos ensayos el nanoindentador ejerce una fuerza sobre la superficie de la muestra y se mide la penetración resultante. La punta de diamante se aproxima a la superficie a una velocidad determinada y cuando hace

contacto la carga se va incrementando hasta la carga máxima previamente determinada. Cuando se llega a la carga máxima se mantiene un tiempo constante sobre la muestra y la punta se retira a una velocidad dos veces más rápida que la velocidad de carga. Con este método se obtiene el valor de la dureza y el módulo elástico para la máxima carga.

Sin embargo, actualmente se emplea de modo habitual una técnica experimental conocida como nanoindentación dinámica. Durante ésta, se superpone una carga oscilante pequeña sobre la carga total en la muestra. De esta manera, la muestra se descarga de manera elástica continuamente a medida que se incrementa la carga total. Esto permite mediciones continuas del módulo elástico y de la rigidez como una función de la profundidad de la indentación.

A8.2.1. Nanodureza

La dureza es equivalente a la presión media bajo la punta del indentador y se calcula como la carga aplicada dividida por el área de contacto entre el indentador y la muestra.

Sin embargo, a diferencia de los métodos tradicionales de microindentación, dada la dificultad para medir las huellas por su pequeño tamaño, este método calcula la dureza utilizando la capacidad que tiene el equipo de medir con precisión los desplazamientos de la punta. Se realiza el cálculo del área en función de la geometría del indentador y la profundidad de contacto, ya que, como el indentador no se deforma de forma apreciable, podemos establecer una relación entre la profundidad plástica y el área de la huella.

La nanodureza generalmente se reporta con unidades de GPa y los resultados de indentaciones múltiples se promedian para incrementar la precisión.

A8.2. Módulo elástico

A partir de las curvas de carga-desplazamiento podemos obtener el módulo de elasticidad o módulo de Young. Este parámetro nos da la capacidad de deformación del material bajo estudio. El módulo de Young se calcula a partir de la curva de descarga, pues es donde se presenta el comportamiento elástico del material.

A8.3. Determinación de la tensión máxima de rotura mediante ensayos de flexión por 3 puntos

Normalmente, el comportamiento tensión–deformación de los materiales frágiles no se describe mediante el típico ensayo de tracción por varias razones. Por una parte, es difícil preparar probetas de tracción con la geometría requerida para el ensayo, por otra, es difícil sujetar las probetas con mordazas sin producir grietas ni daños y por último, existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos a partir de ensayos conducidos bajo cargas de tracción y de compresión. Por tanto, para determinar su comportamiento, se suelen emplear ensayos de flexión, en los que una probeta en forma de barra con sección rectangular o circular es flexionada usando una técnica de tres o cuatro puntos de aplicación de la carga. En la figura 65 se indica el esquema del ensayo de flexión por 3 puntos.

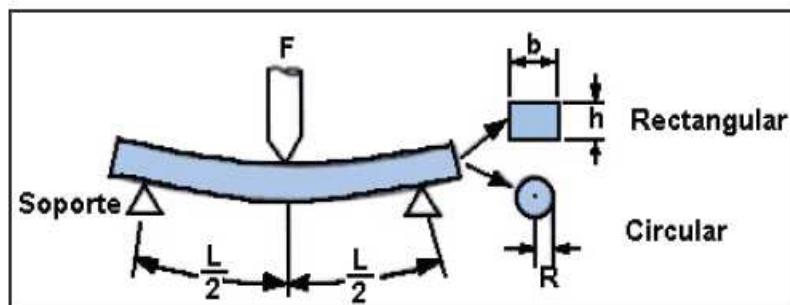


Figura 65. Esquema del ensayo de flexión por tres puntos

Durante el ensayo de flexión, en el punto de aplicación de la carga, la superficie superior está sometida a un estado de compresión, mientras que la superficie inferior está sometida a tracción. Existe una superficie intermedia que no experimenta ni compresión ni tracción, denominada fibra neutra. Los esfuerzos máximos de tracción se dan en la fibra externa de la mitad inferior, justo en el punto medio entre apoyos que coincide con el punto de aplicación de la carga y son los responsables de la rotura de la misma.

La tensión máxima, o tensión a la fractura en este ensayo de flexión, se denomina módulo de rotura, o resistencia a la flexión, σ_f , siendo un parámetro mecánico importante para la caracterización de materiales frágiles. Esta tensión se puede calcular a partir de la teoría de resistencia de materiales. Para una probeta de sección circular, teniendo en cuenta el espesor de la probeta, el momento de flexión y el momento de inercia de la sección, podemos llegar hasta la siguiente expresión:

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

donde:

- σ_f : resistencia a la flexión o módulo de rotura (MPa)
- P: carga aplicada (N)
- L: distancia entre apoyos (mm)
- d: diámetro de la probeta ensayada (mm)

Los ensayos de flexión por 3 puntos se realizaron con una máquina universal de ensayos INSTRON 5583. El equipo aplica fuerzas o desplazamientos a la probeta de ensayo con objeto de medir la resistencia del material, rigidez y demás parámetros que definen su comportamiento mecánico (figura 66).



Figura 66. Esquema del ensayo de flexión por tres puntos

La máquina aplica sobre la muestra objeto de ensayo una deformación con velocidad constante. Una célula de carga mide la fuerza ejercida en cada momento. De esta forma se obtienen las curvas de comportamiento mecánico del material (curvas tensión-deformación). A partir de dichas curvas se obtienen los parámetros característicos del comportamiento mecánico: tensión de rotura, fluencia, módulos elásticos, etc.

A8.4. Resultados obtenidos

A continuación se muestran las tablas con todos los resultados de los ensayos realizados para la caracterización mecánica de los tres compuestos.

A8.4.1. Dureza Vickers

Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂				
Nº Ensayo	d1 (μm)	d2 (μm)	HV (Vickers)	HV (GPa)
1	30,7	29	624,4	6,125
2	27,8	29,2	684,9	6,719
3	31,0	29,5	608,0	5,964
4	29,3	30,6	620,2	6,084
5	29,4	30,2	626,5	6,146
6	28,5	29,8	654,7	6,423
7	29,8	29,8	626,5	6,146
8	30,3	30,6	600,0	5,886
9	29,3	30,4	624,4	6,125
10	30,1	29,9	618,1	6,064
Valor mínimo			600,0	5,886
Valor máximo			684,9	6,719
Valor medio			628,8	6,168
Std. Dev.			24,3	0,239

 Tabla 19. Dureza Vickers para el compuesto Ca₃Al₂Si₃O₁₂

Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂				
Nº Ensayo	d1 (μm)	d2 (μm)	HV (Vickers)	HV (GPa)
1	27,4	27,5	738,3	7,243
2	27,7	28,0	717,3	7,036
3	27,0	28,1	733,0	7,190
4	26,5	27,5	763,1	7,486
5	27,7	26,9	746,4	7,323
6	26,5	27,1	774,6	7,598
7	28,0	27,4	725,0	7,113
8	27,8	26,1	766,0	7,514
9	26,8	27,0	768,8	7,542
10	26,3	27,0	783,3	7,684
Valor mínimo			717,3	7,036
Valor máximo			783,3	7,684
Valor medio			751,6	7,373
Std. Dev.			22,6	0,222

 Tabla 20. Dureza Vickers para el compuesto Mg₃Al₂Si₃O₁₂

Ca _{1,5} Mg _{1,5} Al ₂ Si ₃ O ₁₂				
Nº Ensayo	d1 (μm)	d2 (μm)	HV (Vickers)	HV (GPa)
1	30,4	30,6	598,0	5,867
2	31,3	30,2	588,3	5,772
3	32,3	31,8	541,6	5,313
4	30,3	30,8	596,1	5,848
5	30,6	30,6	594,1	5,828
6	31,4	30,5	580,8	5,697
7	32,1	31,1	557,1	5,465
8	31,1	30,5	586,4	5,753
9	30,7	31,5	575,2	5,643
10	30,8	31,4	575,2	5,643
Valor mínimo			541,6	5,313
Valor máximo			598,0	5,867
Valor medio			579,3	5,683
Std. Dev.			18,1	0,177

 Tabla 21. Dureza Vickers para el compuesto Ca_{1,5}Mg_{1,5}Al₂Si₃O₁₂

Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ Vitrocerámico				
Nº Ensayo	d1 (μm)	d2 (μm)	HV (Vickers)	HV (GPa)
1	24,8	25,1	893,7	8,767
2	24,2	24,3	946,0	9,280
3	26,7	27,5	757,5	7,431
4	23,6	23,7	994,6	9,757
5	23,6	25,1	938,3	9,204
6	25,0	28,0	792,2	7,771
7	25,0	23,8	934,4	9,167
8	26,5	28,9	725,0	7,113
9	29,3	27,1	699,6	6,863
10	29,1	27,2	702,0	6,887
Valor mínimo			699,6	6,863
Valor máximo			994,6	9,757
Valor medio			838,3	8,224
Std. Dev.			114,3	1,120

 Tabla 22. Dureza Vickers para el compuesto Mg₃Al₂Si₃O₁₂ vitrocerámico

A8.4.2. Tenacidad

Nº Ensayo	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂						
	c	a	I	c/a	HV (GPa)	K _{IC} (med. rad.) (MPa m ^{1/2})	K _{IC} (Palqvist) (MPa m ^{1/2})
1	58,4	19,45	38,9	3,000	5,800	0,710	-
	58,3	20,15	38,15	2,893	5,800	0,711	-
2	56,7	19,5	37,2	2,908	5,800	0,742	-
	62,2	20,1	42,05	3,092	5,800	0,646	-
3	62,7	19,8	42,9	3,167	5,742	0,641	-
	53,5	20	33,5	2,675	5,742	0,813	-
4	53,5	19,55	33,9	2,734	5,742	0,814	-
	61,7	20,25	41,4	3,044	5,742	0,657	-
5	64,2	19,9	44,25	3,224	5,771	0,618	-
	62,1	19,8	42,25	3,134	5,771	0,649	-
6	57,6	19,65	37,9	2,929	6,089	0,708	-
	45,6	19	26,55	2,397	6,089	-	1,217
7	60,9	19,05	41,8	3,194	6,169	0,647	-
	60,2	19,35	40,85	3,111	6,169	0,657	-
8	51,1	19,6	31,45	2,605	5,800	0,868	-
	48,9	20	28,85	2,443	5,800	-	1,193
9	62,7	20,2	42,45	3,101	5,642	0,647	-
	51,9	19,95	31,95	2,602	5,642	0,859	-
10	55,0	18,2	36,8	3,022	6,400	0,739	-
	51,9	19,5	32,4	2,662	6,400	0,806	-
Valor mín.						0,618	
Valor máx.						1,217	
Media						0,767	
Std. Dev.						0,168	

 Tabla 23. Determinación de la tenacidad a fractura del compuesto Ca₃Al₂Si₃O₁₂

Nº Ensayo	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$						
	c	a	l	c/a	HV (GPa)	K_{IC} (med. rad.) (MPa $m^{1/2}$)	K_{IC} (Palqvist) (MPa $m^{1/2}$)
1	78,1	26,5	51,6	2,947	6,356	0,902	-
	63,5	27	36,45	2,350	6,356	-	1,549
2	76,7	26,2	50,5	2,927	6,588	0,910	-
	0,0	26,35	-26,35	0,000	6,588	-	-
3	70,6	26,4	44,15	2,672	6,550	1,034	-
	62,9	26,3	36,55	2,390	6,550	-	1,534
4	79,8	25,45	54,3	3,134	6,728	0,849	-
	0,0	26,55	-26,55	0,000	6,728	-	-
5	64,4	26,7	37,65	2,410	6,428	-	1,517
	0,0	26,5	-26,5	0,000	6,416	-	-
6	63,4	26,15	37,2	2,423	6,501	-	1,505
	79,1	26,75	52,3	2,955	6,501	0,875	-
7	60,4	26,15	34,2	2,308	6,563	-	1,579
	63,6	26,5	37,1	2,400	6,563	-	1,536
8	67,7	23,85	43,85	2,839	7,277	1,044	-
	62,2	26,15	36,05	2,379	7,277	-	1,636
9	73,5	24,9	48,55	2,950	6,913	0,948	-
	61,6	26,4	35,15	2,331	6,913	-	1,622
10	70,8	26,9	43,9	2,632	6,428	1,039	-
	68,8	26,3	42,5	2,616	6,428	1,084	-
Valor mín.						0,849	
Valor máx.						1,636	
Media						1,245	
Std. Dev.						0,314	

 Tabla 24. Determinación de la tenacidad a fractura del compuesto $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ vitrocerámico							
Nº Ensayo	c	a	l	c/a	HV (GPa)	K _{IC} (med. rad.) (MPa m ^{1/2})	K _{IC} (Palqvist) (MPa m ^{1/2})
1	50,4	26,4	24,0	1,907	6,676	-	1,995
	55,7	25,8	29,9	2,159	6,676	-	1,745
2	56,0	27,85	28,1	2,009	6,285	-	1,874
	52,2	25,95	26,25	2,012	6,285	-	1,806
3	58,9	24,25	34,6	2,427	7,798	1,302	-
	35,0	24,05	10,9	1,453	7,798	-	2,957
4	70,7	27	43,65	2,617	6,488	1,085	-
	63,3	25,95	37,35	2,439	6,488	-	1,544
5	43,8	25,1	18,65	1,743	7,204	-	2,250
	46,0	25,15	20,85	1,829	7,204	-	2,132
6	64,9	26,5	38,4	2,449	7,049	-	1,634
	58,0	24,3	33,7	2,387	7,049	-	1,599
7	42,3	25,95	16,35	1,630	6,913	-	2,423
	51,0	25,35	25,65	2,012	6,913	-	1,890
8	48,8	25,85	22,9	1,886	6,926	-	2,042
	56,2	25,4	30,75	2,211	6,926	-	1,732
9	48,9	25,1	23,75	1,946	6,846	-	1,933
	57,4	26,45	30,95	2,170	6,846	-	1,785
10	48,2	26	22,2	1,854	6,741	-	2,052
	61,9	25,95	35,95	2,385	6,741	-	1,610
Valor mín.						1,085	
Valor máx.						2,957	
Media						1,869	
Std. Dev.						0,402	

 Tabla 25. Determinación de la tenacidad a fractura del compuesto Mg₃Al₂Si₃O₁₂ vitrocerámico

Nº Ensayo	Ca _{1,5} Mg _{1,5} Al ₂ Si ₃ O ₁₂						
	c	a	l	c/a	HV (GPa)	K _{IC} (med. rad.) (MPa m ^{1/2})	K _{IC} (Palqvist) (MPa m ^{1/2})
1	76,3	28,75	47,6	2,654	5,669	0,896	-
	61,4	27,9	33,5	2,201	5,669	-	1,441
2	0,0	27,35	-27,35	0,000	6,452	1,082	-
	64,5	25,75	38,7	2,503	6,452	0,726	-
3	82,9	26,35	56,5	3,144	6,741	0,967	-
	68,5	25,6	42,85	2,674	6,741	0,919	-
4	72,4	27,05	45,35	2,677	6,308	-	1,423
	62,3	26,65	35,65	2,338	6,308	-	-
5	74,4	25,15	49,2	2,956	7,365	0,817	-
	57,4	24,55	32,8	2,336	7,365	-	1,499
6	83,6	26,6	57	3,143	6,344	0,739	-
	76,5	26,95	49,55	2,839	6,344	0,844	-
7	89,3	26,9	62,35	3,318	6,025	0,687	-
	75,8	28,05	47,75	2,702	6,025	0,878	-
8	74,1	27,45	46,65	2,699	6,036	0,908	-
	74,2	27,45	46,7	2,701	6,036	0,907	-
9	72,5	28,2	44,3	2,571	5,689	0,966	-
	59,4	28,35	31,05	2,095	5,689	-	1,524
10	59,4	28,15	31,2	2,108	5,770	-	1,523
	71,1	28	43,1	2,539	5,770	0,988	-
Valor mín.						0,687	
Valor máx.						1,524	
Media						1,039	
Std. Dev.						0,289	

 Tabla 26. Determinación de la tenacidad a fractura del compuesto Ca_{1,5}Mg_{1,5}Al₂Si₃O₁₂

A8.4.3 *Nanodureza y módulo elástico*

	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$		$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$		$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ Vitrocerámica		$\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	
Nº Ensayo	Módulo (GPa)	Dureza (GPa)	Módulo (GPa)	Dureza (GPa)	Módulo (GPa)	Dureza (GPa)	Módulo (GPa)	Dureza (GPa)
1	95,40	8,01	99,10	7,36	91,50	6,52	81,70	6,18
2	95,50	8,11	100,10	7,52	90,50	6,49	82,10	6,29
3	94,70	8,07	101,00	7,70	129,40	7,88	81,70	6,37
4	94,50	8,06	102,40	7,80	117,40	7,24	82,30	6,37
5	93,40	7,95	102,60	7,83	126,00	7,95	81,20	6,28
6	94,90	8,10	100,90	7,61	89,10	6,19	81,90	6,38
7	94,10	8,01	100,40	7,52	131,70	8,15	82,30	6,42
8	93,70	7,91	99,00	7,33	115,60	7,50	82,50	6,43
9	94,60	8,05	98,10	7,20	131,10	9,24	82,30	6,45
10	95,30	8,18	100,00	7,49	91,00	6,38	81,50	6,35
11	95,40	8,20	99,70	7,47	143,50	8,84	83,20	6,52
12	93,40	7,94	100,80	7,54	89,80	5,96	81,20	6,29
13	93,10	7,87	100,40	7,55	88,90	6,22	81,80	6,35
14	93,70	7,93	99,20	7,38	119,80	8,26	83,20	6,54
15	94,60	8,09	97,60	7,15	99,60	6,19	82,40	6,44
16	94,30	8,04	97,50	7,18	94,10	6,43	81,80	6,37
Min.	93,10	7,87	97,50	7,15	88,90	5,96	81,20	6,18
Max.	95,50	8,20	102,60	7,83	143,50	9,24	83,20	6,54
Media	94,40	8,03	99,90	7,48	109,30	7,21	82,10	6,38
Std.Dev.	0,80	0,09	1,50	0,20	19,30	1,06	0,60	0,09
% COV	0,83	1,16	1,50	2,73	17,66	14,65	0,72	1,43

Tabla 27. Nanodureza y módulo elástico para los tres compuestos

A8.4.5 Tensión máxima de rotura

$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$			
Nº Ensayo	d (mm)	Carga máxima (N)	Tensión máxima de rotura (MPa)
1	2,45	54,757	94,816
2	2,15	205,700	527,058
3	2,80	334,172	387,646
4	1,70	142,087	736,456
5	2,50	274,762	447,791
Valor mín.			94,816
Valor máx.			736,456
Media			438,753
Std. Dev.			233,137

Tabla 28. Resistencia máxima de rotura para el compuesto $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$

$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$			
Nº Ensayo	d (mm)	Carga máxima (N)	Tensión máxima de rotura (MPa)
1	2,70	26,256	33,969
2	2,00	38,914	123,867
3	2,70	34,241	44,299
4	2,60	19,455	28,187
5	2,70	21,435	27,731
Valor mín.			27,731
Valor máx.			123,867
Media			51,611
Std. Dev.			40,941

Tabla 29. Resistencia máxima de rotura para el compuesto $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

$Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2Si_3O_{12}$			
Nº Ensayo	d (mm)	Carga máxima (N)	Tensión máxima de rotura (MPa))
1	1,60	76,136	473,336
2	2,20	219,808	525,672
3	2,20	172,553	412,661
4	1,70	171,429	888,539
5	2,30	165,572	346,531
Valor mín.			346,531
Valor máx			888,539
Media			529,348
Std. Dev.			211,664

Tabla 30. Resistencia máxima de rotura para el compuesto $Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al_2Si_3O_{12}$

ANEXO 9. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Se conoce, de forma general, como análisis térmico al “grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la variación de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado” [39].

En la tabla 31 se enumeran algunas de las propiedades físicas que se pueden medir y los correspondientes métodos que se emplean para ello.

PROPIEDAD FÍSICA	TÉCNICA	PARÁMETRO MEDIDO	EQUIPO
Variación de Masa	Termogravimetría	Masa, dm/dt	Termobalanza
Temperatura / Entalpía	Análisis térmico diferencial (DTA)	$T_s - T_r$ (DT)	Equipo ATD
	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	Flujo de calor dH/dT	Calorímetro
Propiedades mecánicas	Análisis termomecánico (Dilatometría) (TMA)	Volumen o longitud	Dilatómetro
	Análisis mecánico dinámico (DMA)	Frecuencia	Equipo DMA
Propiedades ópticas	Termoluminiscencia (TL)	Emisión de luz	Fotodetector
	Oxiluminiscencias	Emisión de luz	Equipo TL
	Espectroscopía de reflectancia dinámica (DRS)	Reflectancia	Espectrofotómetro
Propiedades eléctricas	Conductividad eléctrica (EC)	Corriente o Resistencia	Electrómetro
	Constante dieléctrica	Cte dieléctrica	Puente de capacitancia
Propiedades acústicas	Termosonometría	Sonido	Equipo TS
Técnicas combinadas	Detección gases emitidos (EGD)	Conductividad térmica	Celda de conductividad

Tabla 31. Técnicas de caracterización térmica, propiedades medidas y equipos utilizados [40]

El Servicio de Caracterización Térmica de Materiales del ICMA dispone de varios equipos para realizar ensayos térmicos, en concreto, varias termobalanzas (Q20, Q1000 y Q2000 de Thermal Analysis Instruments) y varios calorímetros diferenciales de barrido (SDT2960, Q600 y Q5000IR de Thermal Analysis Instruments) que nos permiten realizar ensayos para determinar la variación de masa y entalpía. A continuación se detallan los ensayos más habituales.

Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

El análisis térmico gravimétrico permite determinar la pérdida o ganancia de masa de un material en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra. Podemos realizar tres tipos distintos de análisis térmicos gravimétricos:

- Análisis térmico gravimétrico isotérmico, en la que los cambios de masa se registran a temperatura constante.
- Análisis térmico gravimétrico quasi-isotérmico, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa.
- Análisis térmico gravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada.

El termograma es la curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura y nos suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de los productos intermedios que pueden formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

Algunos factores que hay que tener en cuenta al realizar el análisis son: la velocidad de calentamiento de la muestra, la atmósfera en la que se realiza el análisis y la cantidad de muestra analizada ya que pueden afectar al resultado obtenido.

La termogravimetría permite estudiar los cambios de masa y la cinética de fenómenos de adsorción, desorción, deshidratación, vaporización, sublimación, descomposición, oxidación y reacciones sólido-gas y sólido-sólido con formación de gases. Sin embargo, esta técnica no suministra información de reacciones que no supongan un cambio de masa como es el caso de las transformaciones polimórficas. Su aplicación más importante es en el estudio de los polímeros.

Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial (DTA, *Differential Thermal Analysis*) se basa en registrar la temperatura de una muestra en comparación con la de un material térmicamente inerte cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante en una atmósfera controlada.

Los cambios de temperatura en la muestra con respecto a la referencia se deben a los procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar en ella, como los producidos por fusión, ebullición, sublimación, vaporización, cambios de fase, inversión de estructura cristalina, procesos de adsorción, etc. Fenómenos como los de deshidratación, reducción o cambios de fase darán lugar a efectos endotérmicos, mientras que reacciones de oxidación, descomposición o procesos de adsorción producirán efectos exotérmicos.

El resultado de estos procesos es un termograma diferencial en el que se registra la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia ($\Delta T = T_m - T_r$) frente a la temperatura del sistema, que se va modificando.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Si en lugar de medir cambios de temperatura entre la muestra y la referencia lo que se miden son diferencias en la cantidad de calor absorbido o desprendido lo que tendremos son los métodos calorimétricos de análisis. La calorimetría de barrido diferencial (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) mide las diferencias entre la cantidad de calor absorbido o desprendido entre una substancia y una referencia en función de la temperatura cuando ambas son sometidas a un calentamiento generalmente a velocidad constante.

El DSC permite determinar la temperatura y el contenido entálpico de cualquier evento que suponga la absorción o cesión de calor como ocurre en las transformaciones de fase o en las reacciones químicas. En nuestro caso, nos servirá para obtener la temperatura de transición vítrea y la temperatura de recristalización.

ANEXO 10. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

A10.1. Introducción a la espectroscopía óptica

La espectroscopía es una rama de la física que se centra en el estudio de la radiación absorbida, reflectada, emitida o difractada por una substancia. Aunque, estrictamente hablando, el término “radiación” sólo se refiere a fotones (radiación electromagnética), la espectroscopía también incluye las interacciones de otro tipo de partículas, como los neutrones, electrones y protones, que son usados para investigar la materia [41].

Los distintos tipos de radiación electromagnética se clasifican según su longitud de onda (o equivalentemente por su frecuencia o energía) estableciendo el espectro electromagnético. En la figura 67 se muestra el espectro electromagnético y se indican las entidades microscópicas afectadas por la excitación, así como las técnicas espectroscópicas más utilizadas en cada regiónpectral. La zona gris indica el rango óptico que nos interesa.

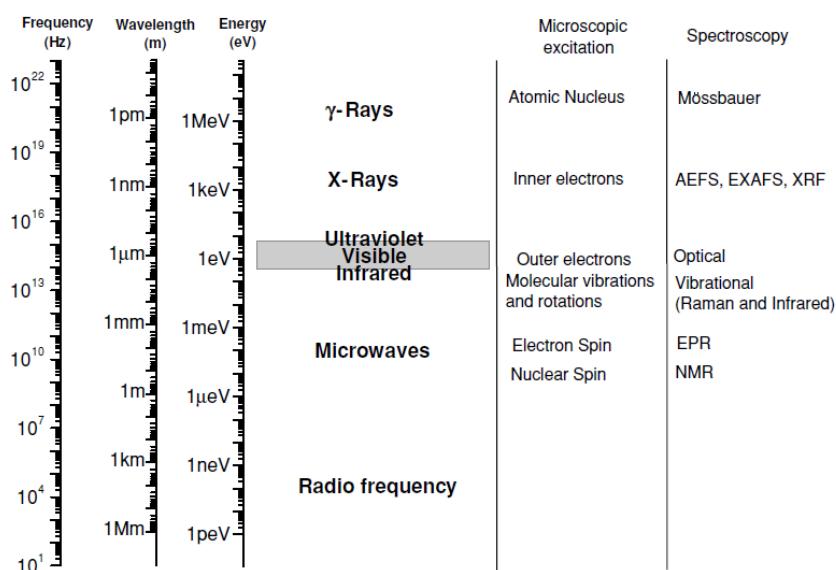


Figura 67. El espectro electromagnético, fuentes de excitación microscópica y las técnicas espectroscópicas existentes [41]

El espectro electromagnético se divide tradicionalmente en siete regiones bien conocidas: ondas de radio, microondas, infrarrojo, visible, ultravioleta, rayos-X y rayos- γ . Todas estas radiaciones tienen en común el hecho de que se propagan a través

del espacio como ondas electromagnéticas transversales y a la misma velocidad ($c \approx 3 \times 10^8$ m/s en el vacío). Las diferentes regiones del espectro electromagnético difieren en la longitud de onda y frecuencia, dando lugar a diferencias substanciales entre los fenómenos físicos involucrados. Los límites entre las diferentes regiones están fijados por convención más que por discontinuidades bruscas en el fenómeno físico involucrado. Cada tipo de radiación electromagnética monocromática es identificada por su frecuencia (v), su longitud de onda (λ), su energía fotónica (E) o su número de onda (\bar{v}).

Estas magnitudes están relacionadas por la conocida ecuación:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{v}$$

donde $h=6.62 \times 10^{-34}$ J·s es la constante de Planck

Las diferentes técnicas espectroscópicas trabajan en determinados rangos de frecuencia dentro del espectro electromagnético, dependiendo de los procesos que se desarrollan y de las magnitudes de los cambios de energía asociados a esos procesos.

Los niveles de energía electrónicos están separados por un determinado rango de valores de energía. Los electrones situados en los niveles más externos desarrollan transiciones en un rango de 1-6 eV. Estos electrones se conocen comúnmente como electrones de valencia y pueden ser excitados con radiación apropiada ultravioleta (UV), visible (VIS) o incluso cercana al infrarrojo (IR) con unas longitudes de onda que van desde los 200 nm hasta los 3000 nm. Este rango de longitud de onda se denomina el rango óptico y da lugar a la espectroscopia óptica.

Cuando se ilumina una muestra sólida con un haz de luz de intensidad I_0 , percibimos que, en general, la intensidad de ese haz se atenúa al atravesar la muestra, esto es, la intensidad I_t del haz transmitido es menor que I_0 . Los procesos que contribuyen a esa atenuación son los siguientes:

- **Absorción:** cuando la frecuencia del haz es resonante con una transición entre un nivel fundamental y un nivel excitado de los átomos del sólido. Una parte de esta intensidad es generalmente emitida (normalmente a una frecuencia menor de la del haz incidente), dando lugar a una emisión de intensidad I_e . La otra parte de la intensidad absorbida se pierde por un proceso sin radiación (calor).

- **Reflexión:** con una intensidad I_R desde las superficies externas e internas.
- **Dispersión:** con una intensidad I_S que se dispersa en varias direcciones, debido a procesos elásticos (a la misma frecuencia que el haz incidente) o inelásticos (a frecuencias más bajas o más altas que el haz incidente, dispersión Raman).

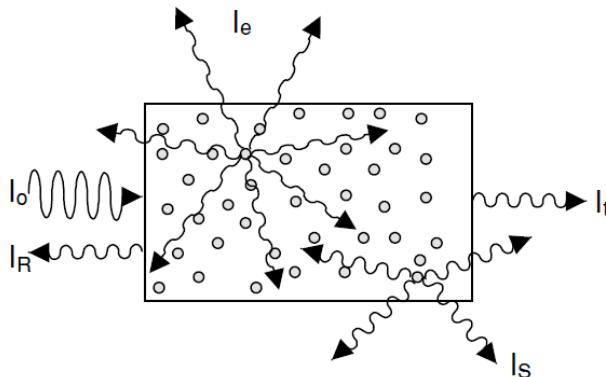


Figura 68. Posibles haces emergentes cuando una muestra sólida es incidida con un haz de luz de intensidad I_0 [41]

En la figura 68 están representados todos estos procesos. Los círculos representan átomos o defectos en el sólido que interactúan con la luz incidente.

La espectroscopía óptica (absorción, luminiscencia, reflexión y dispersión Raman) analiza la frecuencia e intensidad de todos los haces emergentes en función de la frecuencia e intensidad del haz incidente. También proporciona una excelente herramienta para obtener información de la estructura de los centros que absorben o emiten (átomos, iones, defectos, etc), su localización dentro de la red y su entorno. En otras palabras la espectroscopía óptica permite mirar dentro de los sólidos analizando la luz emergente.

A10.2. Absorbancia óptica

Si se denomina la intensidad incidente como I_0 y la intensidad transmitida como I_t , entonces la transmitancia, T , viene dada como el cociente entre ambas intensidades:

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

de tal modo que la densidad óptica o absorbancia, DO, se define como:

$$T = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = -\log(T)$$

A partir de la DO y conociendo el espesor de la muestra, d , se puede calcular el coeficiente de absorción, α , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{DO}{d \cdot \log e} = 2.303 \frac{DO}{d}$$

Las medidas de absorción óptica se realizan utilizando una fuente emitiendo luz visible, infrarroja y ultravioleta y un espectrofotómetro. El espectrofotómetro produce un haz de luz monocromático que va barriendo todas las longitudes de onda. Cuando el haz monocromático incide sobre la muestra, parte del haz atraviesa la muestra (haz transmitido), pudiéndose así calcular la absorbancia o densidad óptica (DO) a partir de las medidas del haz incidente y del haz transmitido. En la figura 69 podemos observar el esquema del montaje necesario para realizar estas medidas.

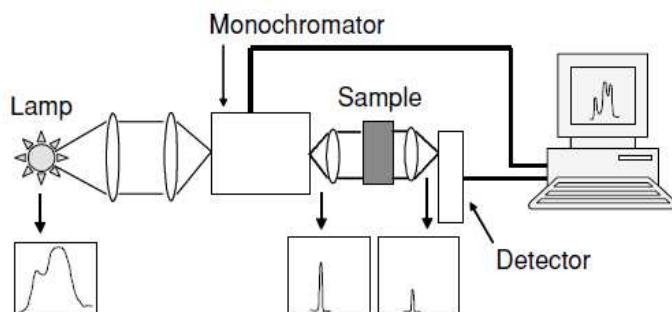


Figura 69. Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro simple [41]

A10.3. Fotoluminiscencia

La luminiscencia es, de alguna manera, el proceso inverso de la absorción. Como se explicó en el anexo 1, los electrones pueden pasar a un estado de mayor energía mediante la absorción de un fotón con un determinado valor de frecuencia o energía. Los átomos pueden volver al estado fundamental mediante emisión espontánea de fotones. Este proceso de desexcitación se conoce como luminiscencia.

Sin embargo, la absorción de luz no es el único mecanismo para conseguir un sistema excitado, existen distintos mecanismos para producir electrones excitados que dan lugar a distintos tipos de luminiscencia: radioluminiscencia (rayos X, rayos α, β y γ), termoluminiscencia (calor), electroluminiscencia (campos eléctricos), catodoluminiscencia (electrones), quimioluminiscencia (reacciones químicas), etc. La fotoluminiscencia ocurre después de la excitación de los átomos con luz, por ejemplo, mediante radiación dentro del rango óptico.

En la figura 70 podemos observar el montaje utilizado para medir la fotoluminiscencia. La muestra se excita con una lámpara seguida de un monocromador o directamente con un haz láser, consiguiendo en ambos casos un haz excitador monocromático. La luz emitida se recoge con una lente que lo focaliza en otro monocromador permitiendo seleccionar una determinada longitud de onda emitida. El haz emitido monocromático se analizada con un detector conectado a un ordenador.

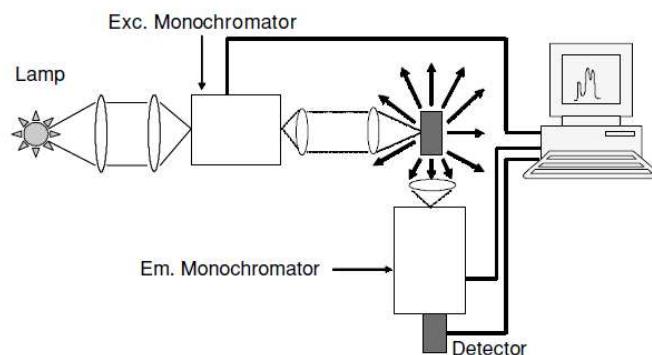


Figura 70. Esquema del montaje para medir fotoluminiscencia [41]

Con este montaje registraremos dos tipos de espectros:

- **Espectro de emisión.** Se excita la muestra con un haz de una longitud de onda fija y se mide la intensidad de la luz emitida por la muestra a diferentes longitudes de onda. Con esto se consigue determinar en qué longitudes de onda la muestra emite con mayor intensidad. Estos valores vienen fijados por los niveles de energía que cada material tiene para que un electrón pase del estado excitado al estado fundamental.
- **Espectro de excitación.** En este caso, el haz que excita la muestra se varía dentro de un determinado rango del espectro mientras la longitud de onda emitida se mantiene fija en el segundo monocromador. Con este espectro se determina qué longitud de onda es más eficiente para excitar la muestra, que dependerá de los distintos valores de energía que cada material necesita para excitar sus átomos desde el estado fundamental a otro estado excitado.

Los espectros obtenidos representan normalmente la intensidad de la radiación (absorbida o emitida) frente a la longitud de onda (nm), energía fotónica (eV) o el número de onda (cm^{-1}).

Por último, otro parámetro que se ha medido y que es importante determinar para estudiar el posible uso de nuestros materiales como fuente láser es el tiempo de vida de los electrones excitados.

Si en lugar de excitar la muestra con una onda continua excitamos la muestra con una onda pulsada obtendremos la densidad de centros N en el estado excitado. Estos centros excitados pueden decaer al estado fundamental por procesos de radiación (emisión de luz) o procesos de no-radiación, dando lugar a una señal de intensidad del tiempo de decaimiento. La evolución temporal de la población del estado excitado sigue la regla general:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T \cdot N(t)$$

donde A_T es el ratio de decaimiento total (o probabilidad de decaimiento total).

La solución a esta ecuación diferencial proporciona la densidad de centros excitados para un tiempo dado t :

$$N(t) = N_0 e^{-A_T t}$$

donde N_0 es la densidad de centros excitados a $t=0$, justo después del pulso de luz que ha sido absorbido.

El proceso de desexcitación se puede observar experimentalmente analizando el tiempo de decaimiento de la luz emitida. De hecho, la intensidad de la luz emitida a un tiempo dado t , $I_{em}(t)$, es proporcional a la densidad de centros desexcitados por unidad de tiempo. Así podemos escribir:

$$I_{em}(t) = C \times A N(t) = I_0 e^{-A_T t}$$

donde C es la constante de proporcionalidad e I_0 es la intensidad a $t=0$.

Esta ecuación se corresponde con una ley de decaimiento exponencial de la intensidad emitida, con un tiempo de vida dado por $\tau=1/A_T$. Este tiempo de vida representa el tiempo en el que la intensidad emitida decae a I_0/e y se puede obtener a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al representar gráficamente $\log I_{em}$ frente al tiempo.

Es importante recordar que este valor del tiempo de vida proporciona el ratio de decaimiento total (procesos con radiación y no radiación). Normalmente la ecuación se escribe como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A_{nr}$$

donde $\tau_0 = 1/A$, se llama tiempo de vida de radiación y se corresponde con el tiempo de decaimiento de luminiscencia obtenido por un proceso puramente de radiación ($A_{nr}=0$). En la mayoría de los casos $\tau < \tau_0$ debido a que el ratio de no-radiación difiere de cero.

La eficiencia cuántica η puede obtenerse fácilmente a partir de los tiempos de vida de radiación τ_0 y del tiempo de vida de luminiscencia τ :

$$\eta = \frac{A}{A + A_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

ANEXO 11 ENSAYOS DE BIOACTIVIDAD

A11.1. Ensayos “In Vitro”

Para que un material sea utilizado en un implante tiene que presentar una alta biocompatibilidad. En España no existe una normativa legal que regule los ensayos que han de realizarse para comprobar la biocompatibilidad de un material antes de ser introducido en un ser vivo. Sin embargo, existen una serie de protocolos en los cuales se enumeran los tipos de ensayos que pueden realizarse para comprobar la biocompatibilidad de un material [21].

A nivel mundial, existen tres tipos de normas, unas de carácter general para materiales y dispositivos, otras específicas para un tipo determinado de material y, por último, las que se refieren a un método de ensayo concreto [42-43].

Al implantar un material bioactivo en un ser vivo, el material interactúa con los fluidos biológicos y los tejidos vivos dando lugar a procesos de biodisolución-biodegradación, precipitación de cristales, formación de hueso, etc. Debido a la complejidad y dificultades de todo tipo que lleva consigo la implantación en animales, previamente a dichos ensayos, se investigan las propiedades biológicas de los materiales mediante técnicas “in vitro”: ensayos en medios fisiológicos y de cultivos celulares y de tejidos.

La técnica “in vitro” elegida es el estudio de la reactividad de los materiales en suero fisiológico artificial debido a que esta técnica está muy documentada en la bibliografía.

El fin último de este tipo de estudios es evaluar la variación en la composición del SBF al suspender el material en el seno del mismo, como consecuencia de los fenómenos de disolución-precipitación, así como los cambios estructurales producidos en los materiales.

A11.2. Suero fisiológico artificial (SBF)

La preparación del suero fisiológico artificial, SFB, (Simulated Body Fluid) se ha realizado según el método que estableció T. Kokubo [23]

Kokubo y sus colaboradores desarrollaron un fluido corporal simulado acelular que contiene concentraciones de iones inorgánicos similares a las concentraciones del

fluido extracelular humano, con el fin de reproducir la formación de apatita en materiales bioactivos *in vitro*. Este líquido puede ser utilizado no sólo para la evaluación de la bioactividad de los materiales artificiales *in vitro*, sino también para formar un recubrimiento de apatita sobre diversos materiales bajo condiciones biomiméticas.

El SBF original utilizado por Kokubo y Hench no contenía las concentraciones de sulfatos que aparecían en el suero humano pero esto fue corregido en 1991.

Los problemas de saturación de los cloruros que dificultan su disolución se corrigieron en 2003 consiguiendo el r-SBF, aunque la concentración de iones carbonato de 27 mM, semejante al suero humano, genera problemas de saturación y consecuentemente precipita el carbonato cálcico.

En 2004 Takadama y sus colaboradores dieron con la fórmula más aceptada n-SBF, reduciendo la concentración de iones carbonato a 4.2 mM. En la tabla 32, podemos observar las concentraciones de los distintos tipos de SBF.

Iones	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Suero humano (mM)	142	5	1.5	2.5	103	27.0	1	0.5
SBF original (mM)	142	5	1.5	2.5	148.8	4.2	1	0
c-SBF (mM)	142	5	1.5	2.5	147.8	4.2	1	0.5
r-SBF (mM)	142	5	1.5	2.5	103.0	27.0	1	0.5
n-SBF (mM)	142	5	1.5	2.5	103.0	4.2	1	0.5

Tabla 32. Concentración (mmol/dm³) de los distintos tipos de SBF y el plasma sanguíneo humano [44]

A11.3. Preparación del suero fisiológico artificial (SBF)

El SBF es una solución metaestable que contiene iones de calcio y de fosfato ya sobresaturada con respecto a la apatita. Para conseguir el SBF sin que aparezcan precipitados hay que seguir correctamente un protocolo, que consta de los siguientes pasos:

1) Limpieza

Para una correcta limpieza de los botes se limpian todos con una solución de ácido clorhídrico diluido, agente esterilizante y agua destilada, en este orden.

Se sumergen los botes en la solución de ácido clorhídrico diluido durante varias horas. Se retiran los botes de la solución y se lavan con agua del grifo.

Posteriormente se sumergen en el líquido esterilizante durante toda la noche. Al día siguiente se retiran del líquido, y se aclaran con agua destilada.

Por último, se lavan las botellas con agua de intercambio iónico varias veces y se cubren sus bocas con una película plástica. No es necesario secar los botes. En caso de que fuera necesario se secarían en un secador a una temperatura menor de 50°C.

2) Disolución de los productos químicos

En nuestro caso se prepararon 500 ml de SBF, suficientes para el estudio de nuestras muestras. El proceso es el siguiente:

Se ponen 500 ml de agua destilada en un vaso de precipitados. Se coloca el vaso con el agua destilada en un agitador magnético con calentador y se mantiene el agua a una temperatura de 36.5 ° C durante todo el proceso.

Se va añadiendo al agua destilada, uno por uno y en el orden dado, los productos químicos que aparecen en la tabla 31. El orden de disolución es muy importante para evitar problemas de precipitación. Antes de echar un compuesto hay que asegurarse de que el reactivo anterior se disolvió completamente en el líquido.

Nº orden	Producto	Marca comercial	PM (g/mol)	Cantidad (g)
1	NaCl	Scharlau	58.44	3.9973
2	NaHCO ₃	Panreac	84.01	0.1764
3	KCl	Panreac	74.56	0.1184
4	K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	Panreac	228.22	0.1141
5	MgCl ₂ · 6H ₂ O	Panreac	203.30	0.1525
6	HCl	Panreac	36.50	40 cm ³
7	CaCl ₂	Panreac	110.99	0.1387
8	Na ₂ SO ₄	Panreac	142.04	0.0355
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	Panreac	121.14	3.028
10	HCl	Panreac	36.50	Ajustar PH

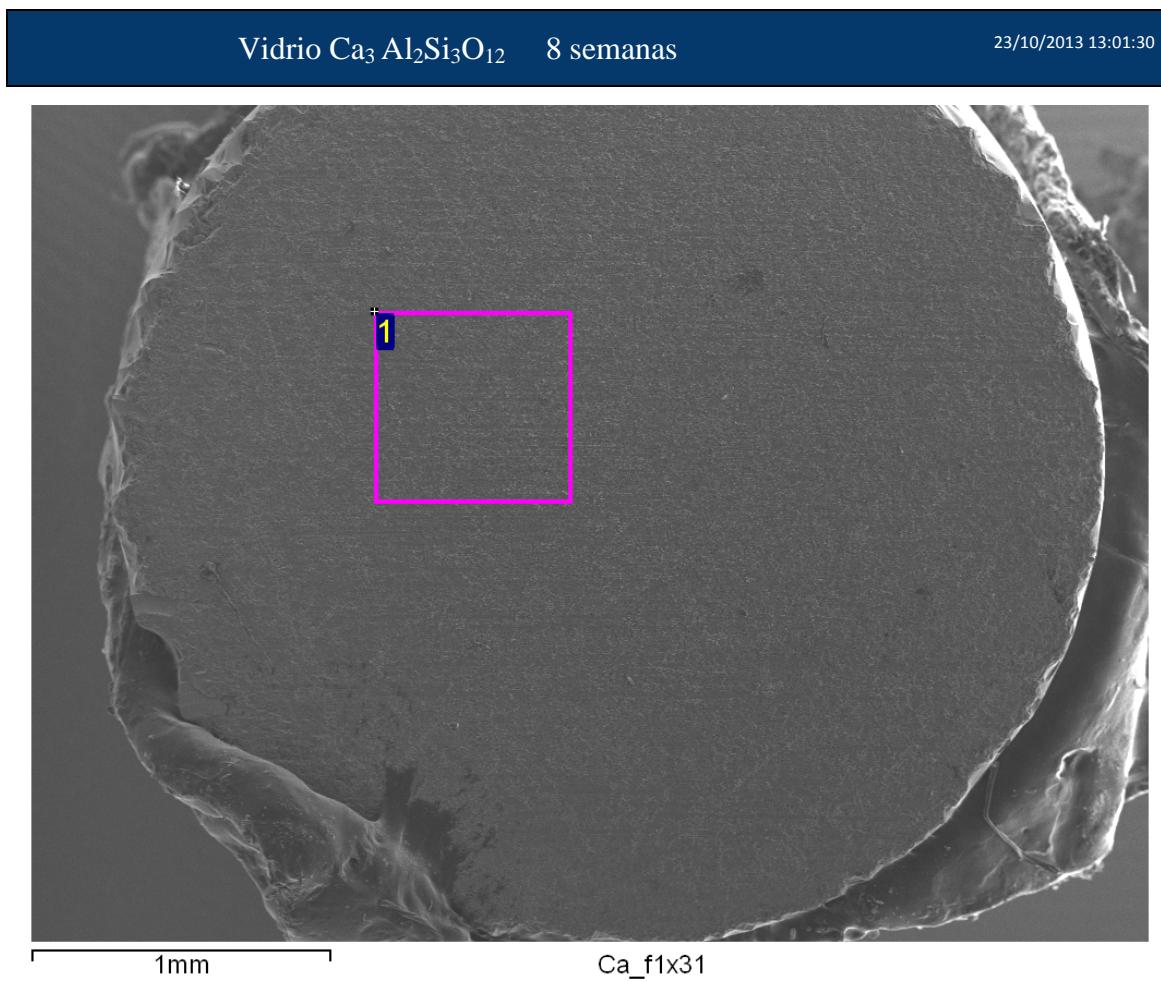
Tabla 31. Compuestos para la preparación de SBF

El pH del SBF se ajusta hasta obtener un valor de 7.25 a una temperatura de 36.5°C, temperatura normal del cuerpo humano, mediante el uso de 50 mM (mmol/dm³) de tris (hidroximetil aminometano) y aproximadamente 45 mM de HCl.

Cuando la capacidad de formación de apatita en la muestra a examen no se espera que sea tan alta, el pH del SBF a veces se ajusta a un valor mayor de 7.40.

A11.4. Observaciones mediante SEM de las muestras

En las páginas siguientes se muestran los resultados de las muestras sometidas a los ensayos de bioactividad. Se pueden observar las imágenes obtenidas con el SEM y los resultados de los análisis químicos, obtenidos mediante EDX. En los ensayos realizados en los laboratorios del área, las muestras estuvieron sumergidas en SBF durante 8 semanas y en los ensayos realizados en la Universidad de Elche las muestras se analizaron tras pasar 3 y 7 semanas en el SBF.



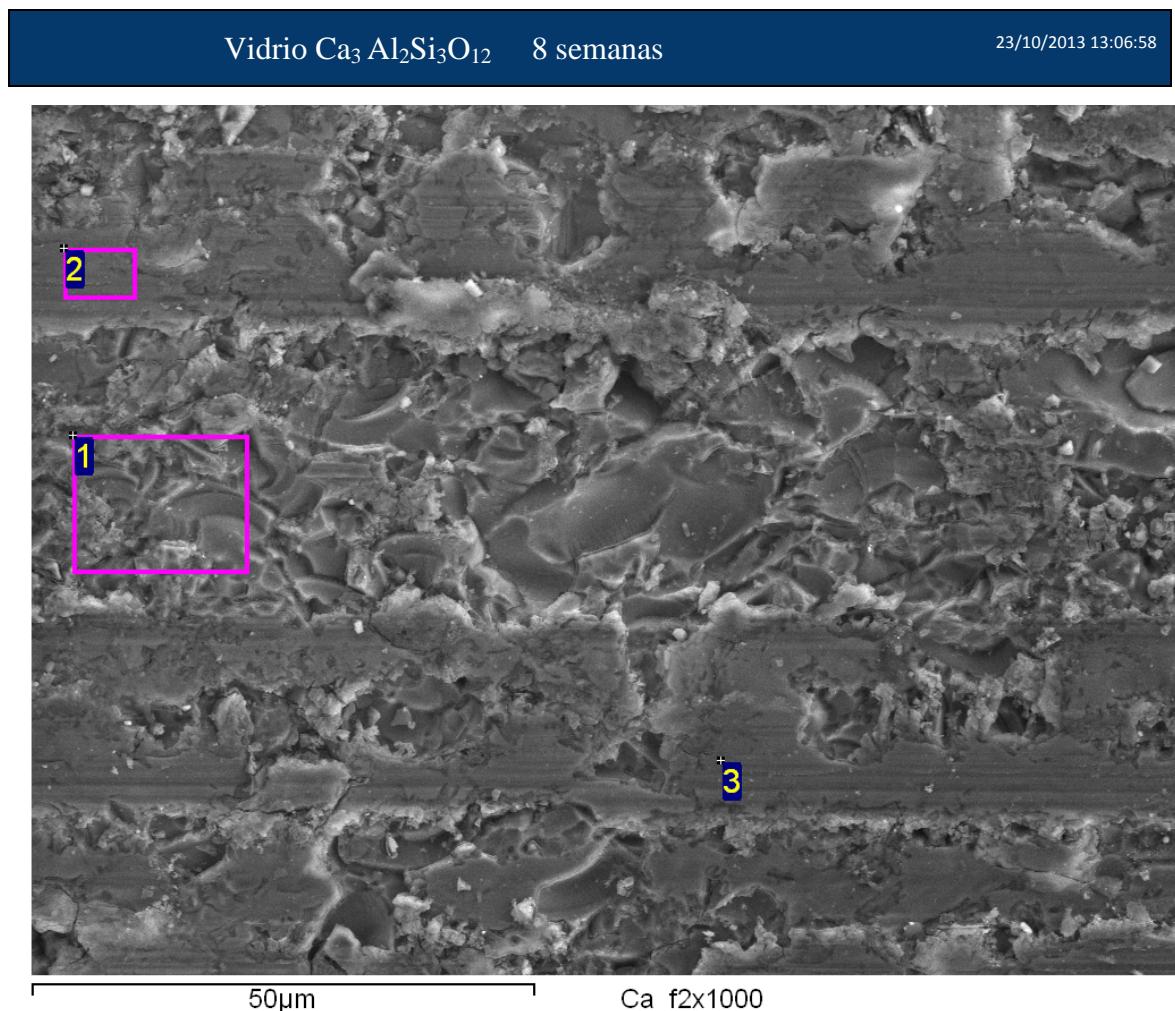
Standard :

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
 Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM
 Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
 Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
 CIKCI 1-Jun-1999 12:00 AM
 K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
 CaWollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	44.98	61.62
Na K	4.39	4.19
Mg K	0.39	0.35
Al K	9.48	7.70
Si K	10.78	8.41
P K	4.90	3.47
CI K	7.49	4.63
K K	0.30	0.17
Ca K	17.30	9.46
Totals	100.00	

Comment:

INCA



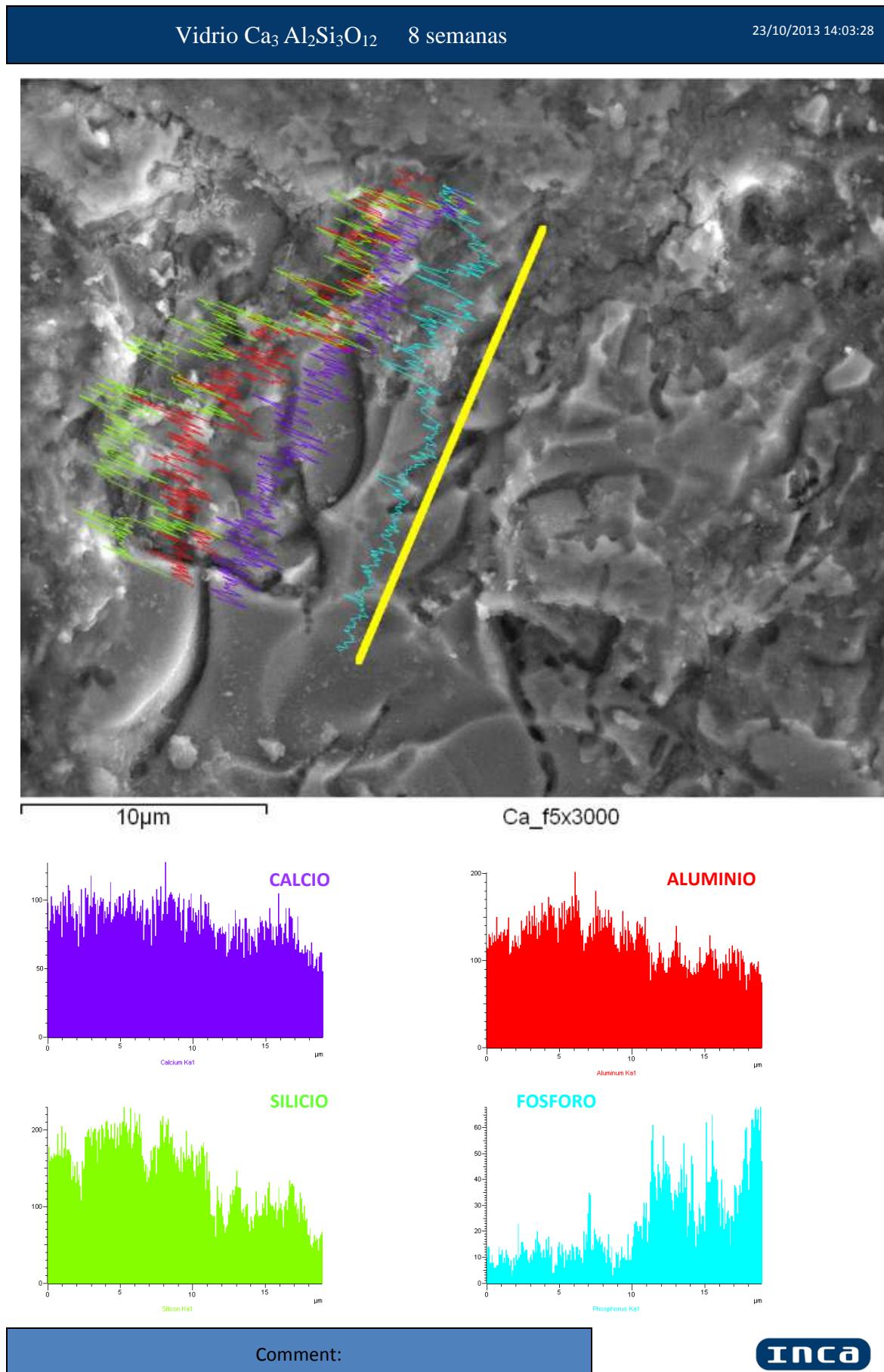
Processing option : All elements analysed (Normalised)

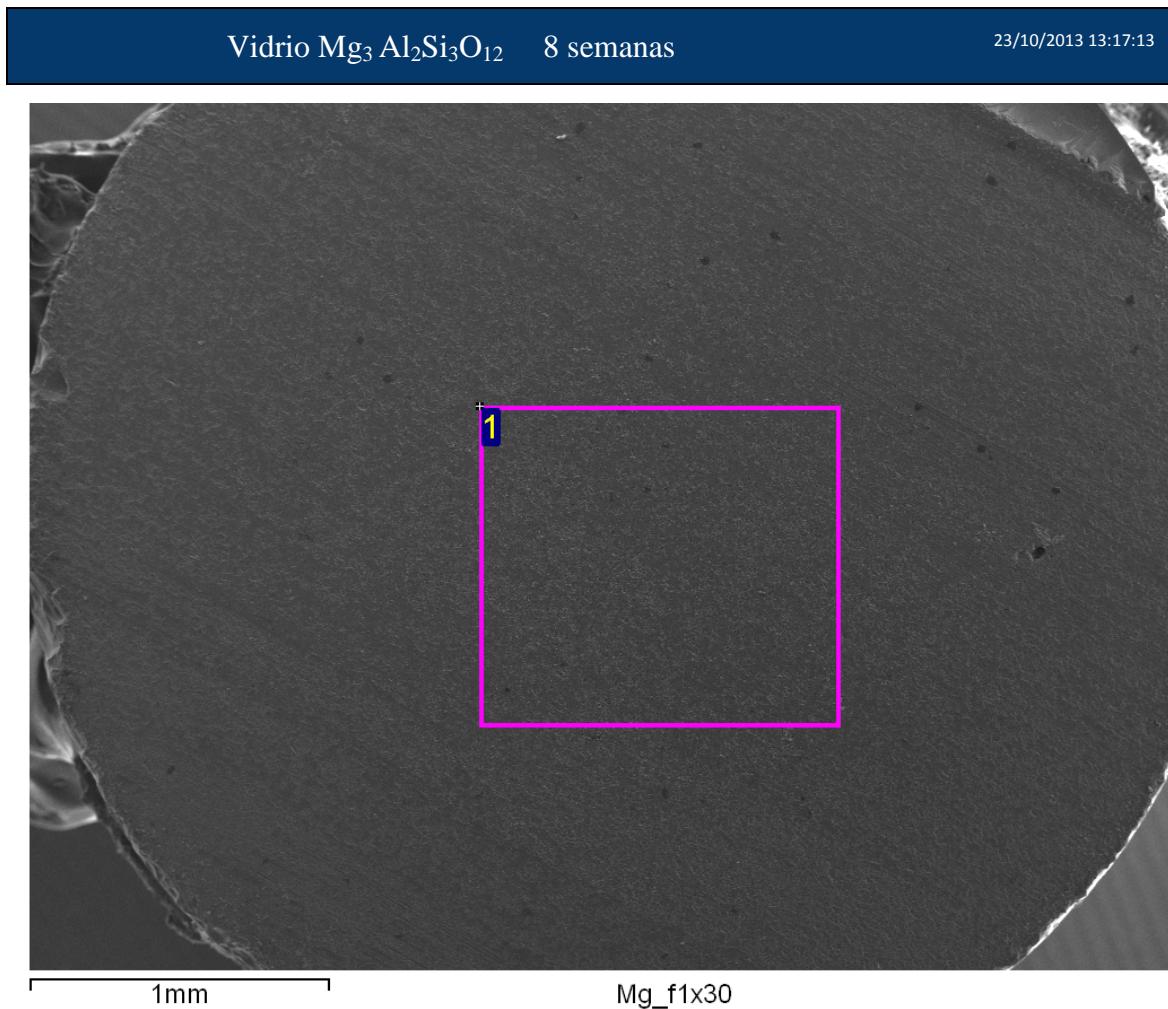
Spectrum	In stats.	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca
1	Yes	63.58	0.55	0.23	8.80	11.57	2.53	1.02	11.72
2	Yes	60.68	0.35		9.66	14.07	1.31	0.44	13.48
3	Yes	60.28	0.23		9.53	16.69	0.72		12.54
Max.		63.58	0.55	0.23	9.66	16.69	2.53	1.02	13.48
Min.		60.28	0.23	0.23	8.80	11.57	0.72	0.44	11.72

All results in atomic%

Comment:

INCA





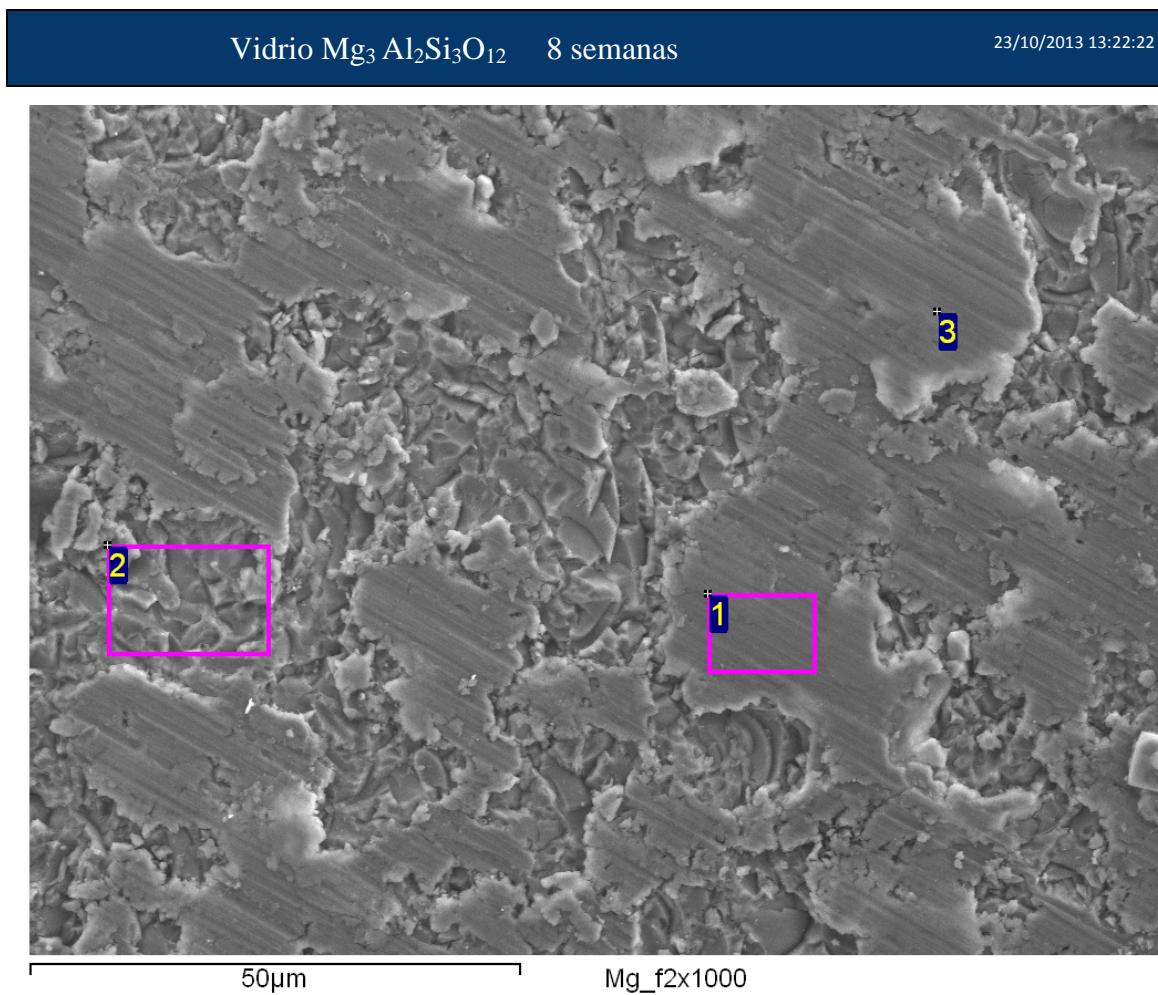
Standard :

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
 Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM
 Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
 Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
 ClKCl 1-Jun-1999 12:00 AM
 CaWollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	53.17	66.42
Na K	0.89	0.77
Mg K	11.55	9.49
Al K	10.11	7.49
Si K	13.40	9.54
P K	5.40	3.49
Cl K	1.02	0.57
Ca K	4.46	2.22
Totals	100.00	

Comment:

INCA



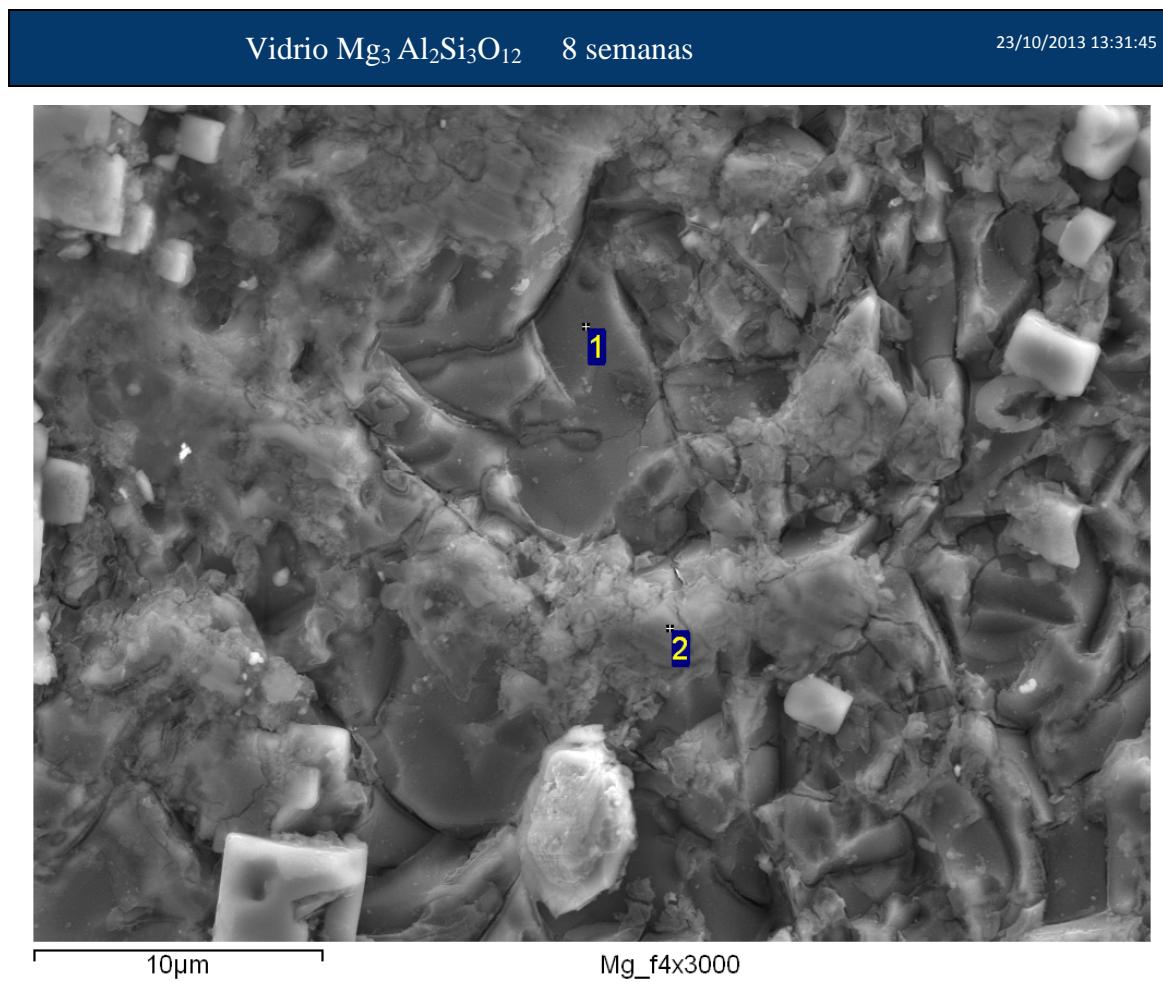
Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca
1	Yes	65.34	0.20	12.52	7.71	12.50	1.13		0.61
2	Yes	66.15	0.63	9.89	7.55	9.85	3.37	0.42	2.14
3	Yes	65.45	0.35	9.91	8.23	12.10	2.31	0.33	1.33
Max.		66.15	0.63	12.52	8.23	12.50	3.37	0.42	2.14
Min.		65.34	0.20	9.89	7.55	9.85	1.13	0.33	0.61

All results in atomic%

Comment:

INCA



Processing option : All elements analysed (Normalised)

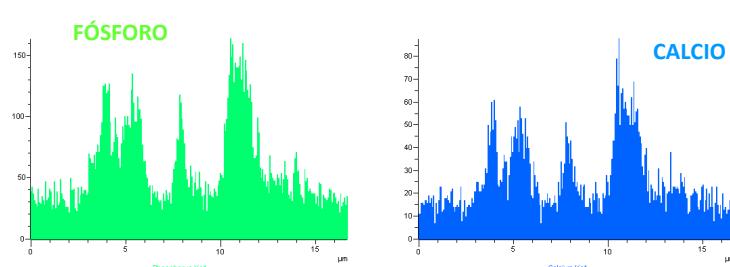
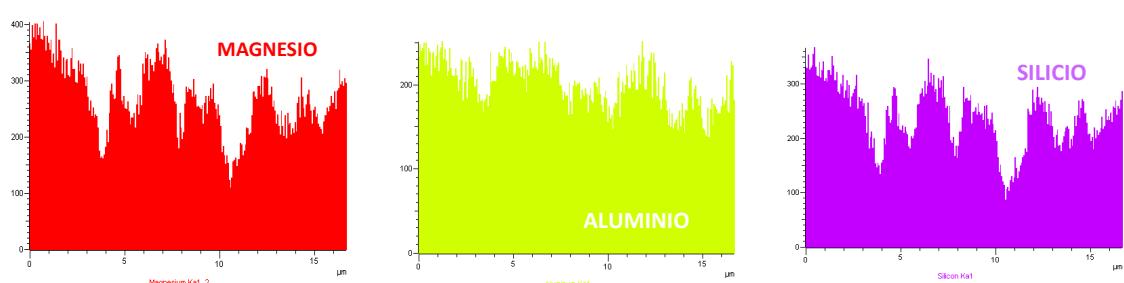
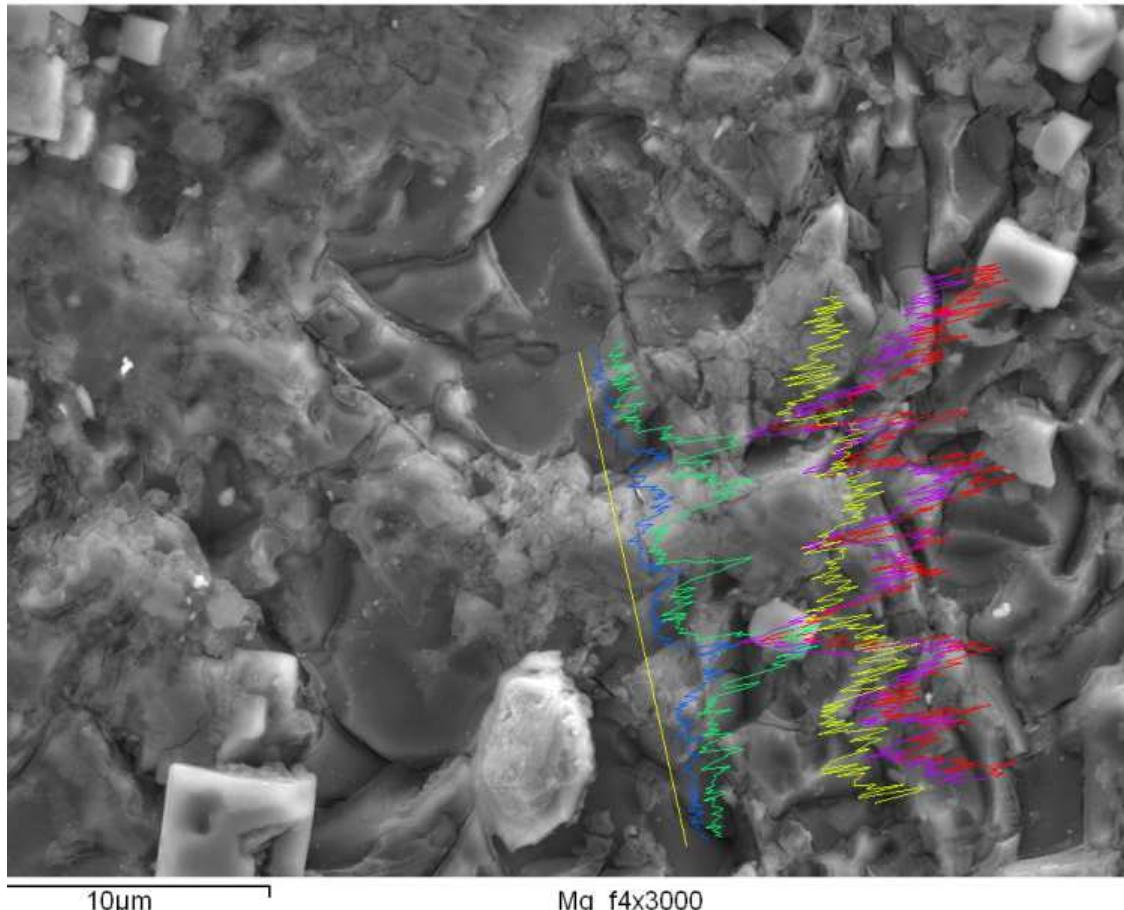
Spectrum	In stats.	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca
1	Yes	64.12		12.56	7.69	14.67	0.50		0.47
2	Yes	65.20	0.33	10.75	7.73	12.35	1.91	0.46	1.27
Max.		65.20	0.33	12.56	7.73	14.67	1.91	0.46	1.27
Min.		64.12	0.33	10.75	7.69	12.35	0.50	0.46	0.47

All results in atomic%

Comment:

INCA

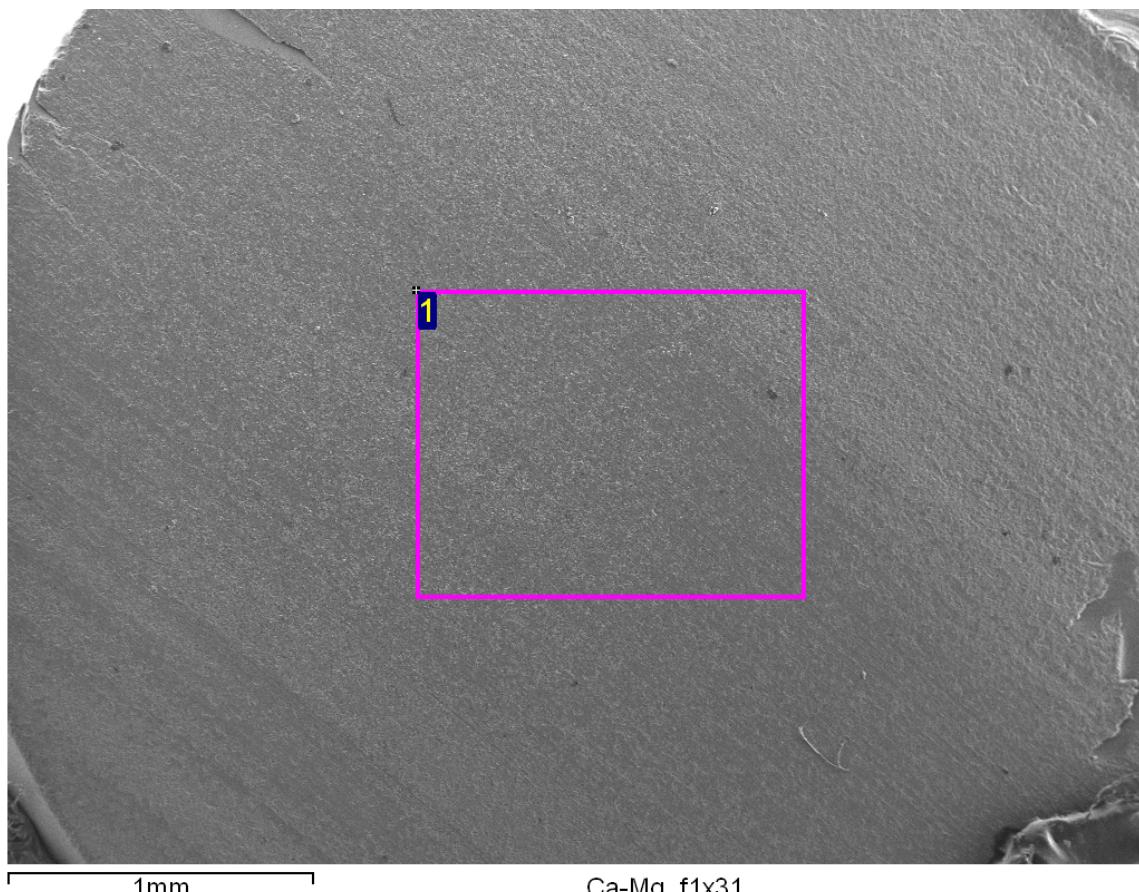
Vidrio $Mg_3 Al_2 Si_3 O_{12}$ 8 semanas 23/10/2013 13:37:05



Comment:

INCA

Vidrio Ca _{1.5} Mg _{1.5} Al ₂ Si ₃ O ₁₂	8 semanas	23/10/2013 13:41:36
--	-----------	---------------------



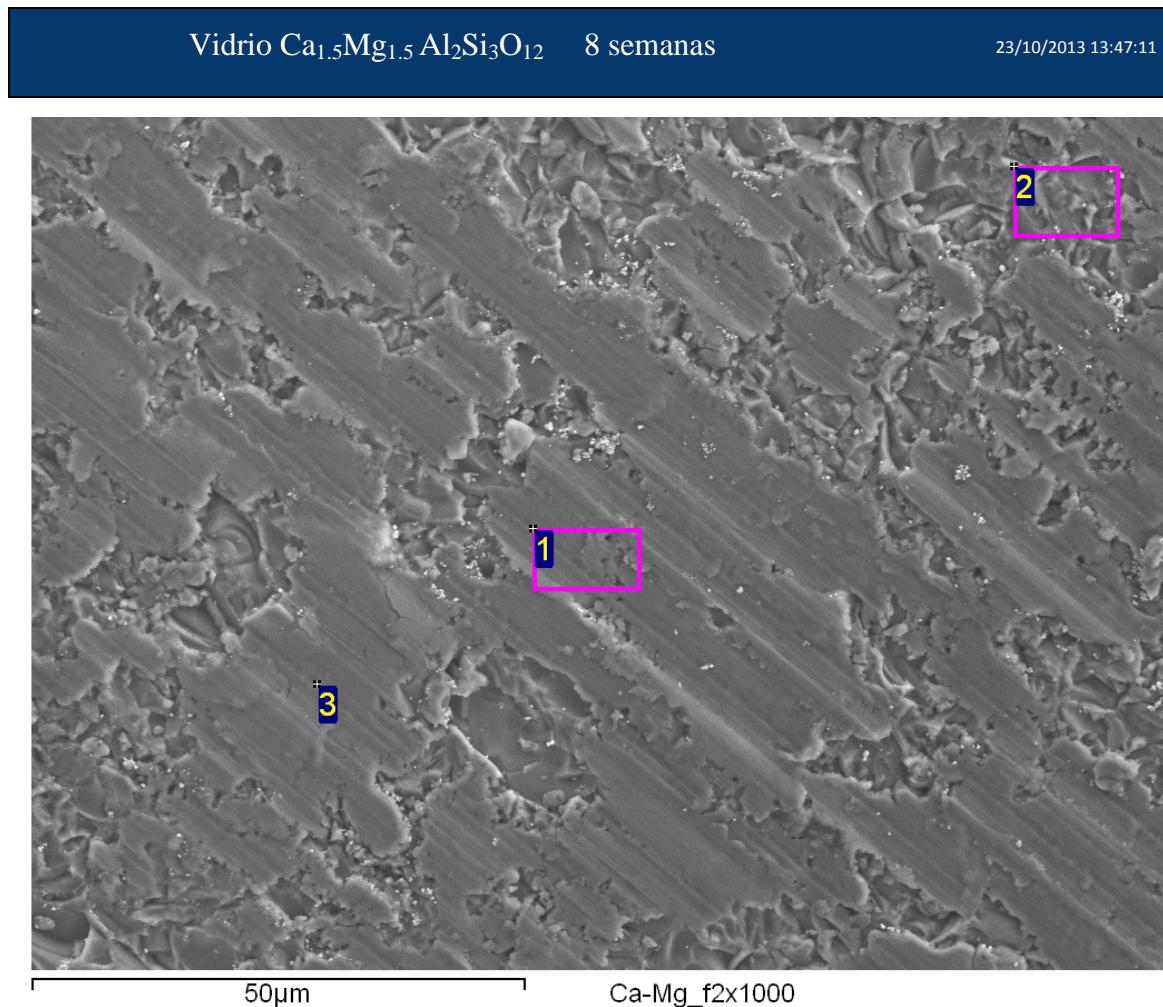
Standard :

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
 Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM
 Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
 Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
 CIKCl 1-Jun-1999 12:00 AM
 K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
 CaWollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	48.75	63.68
Na K	0.68	0.61
Mg K	6.99	6.01
Al K	11.28	8.74
Si K	16.75	12.46
P K	2.09	1.41
CI K	0.94	0.55
K K	0.29	0.15
Ca K	12.23	6.38
Totals	100.00	

Comment:

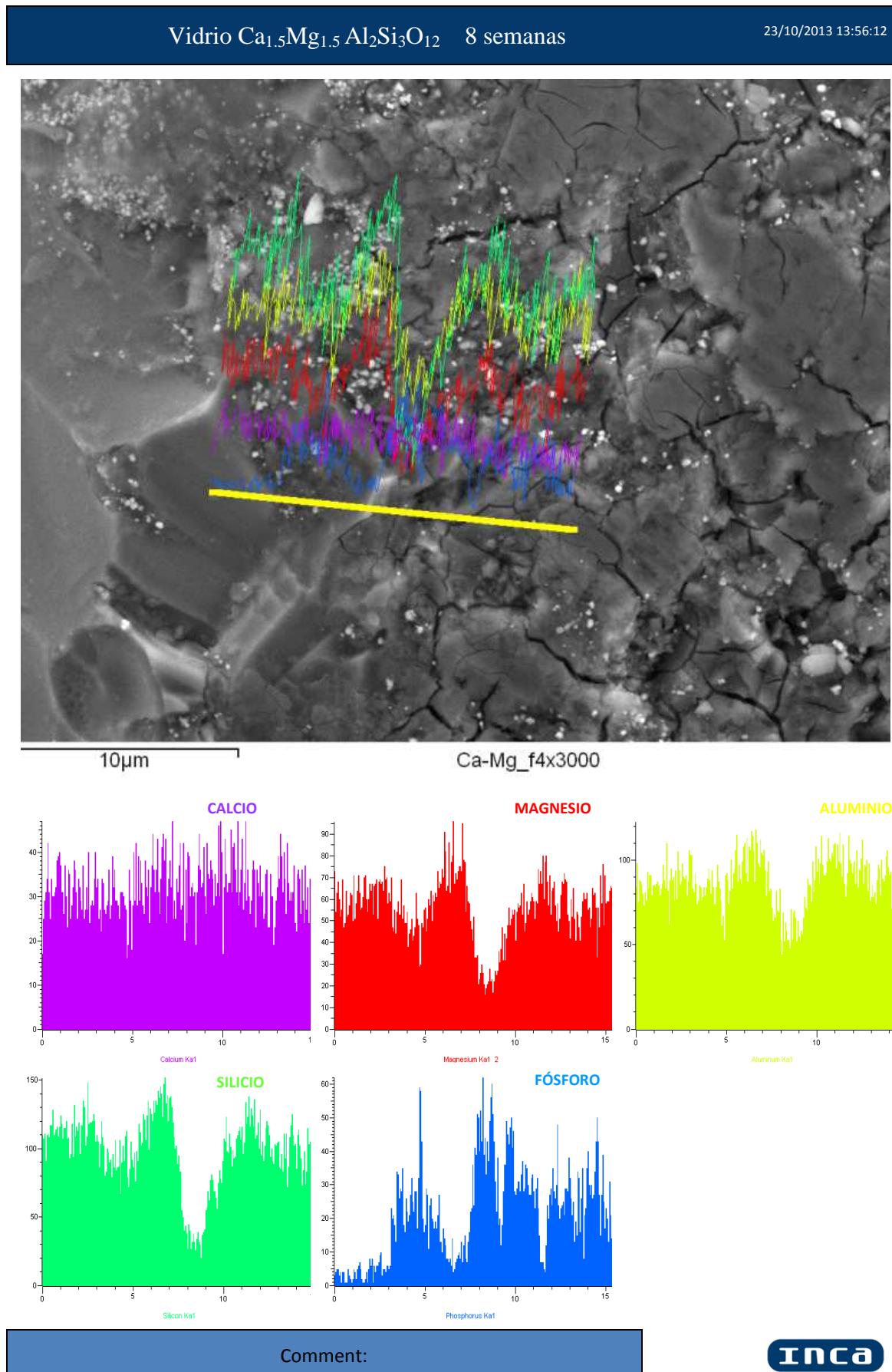
INCA

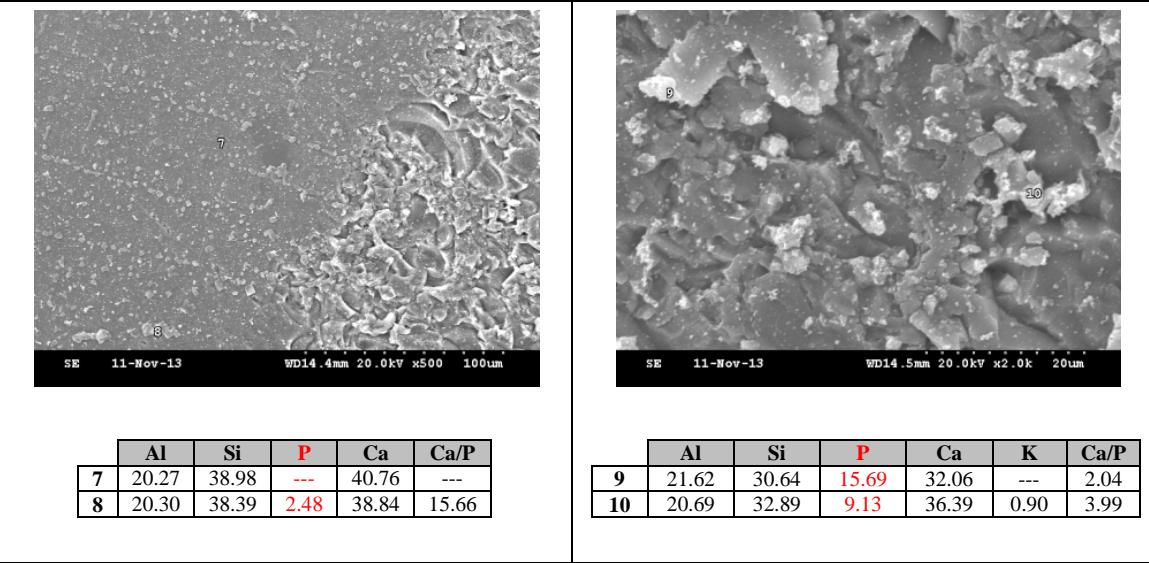
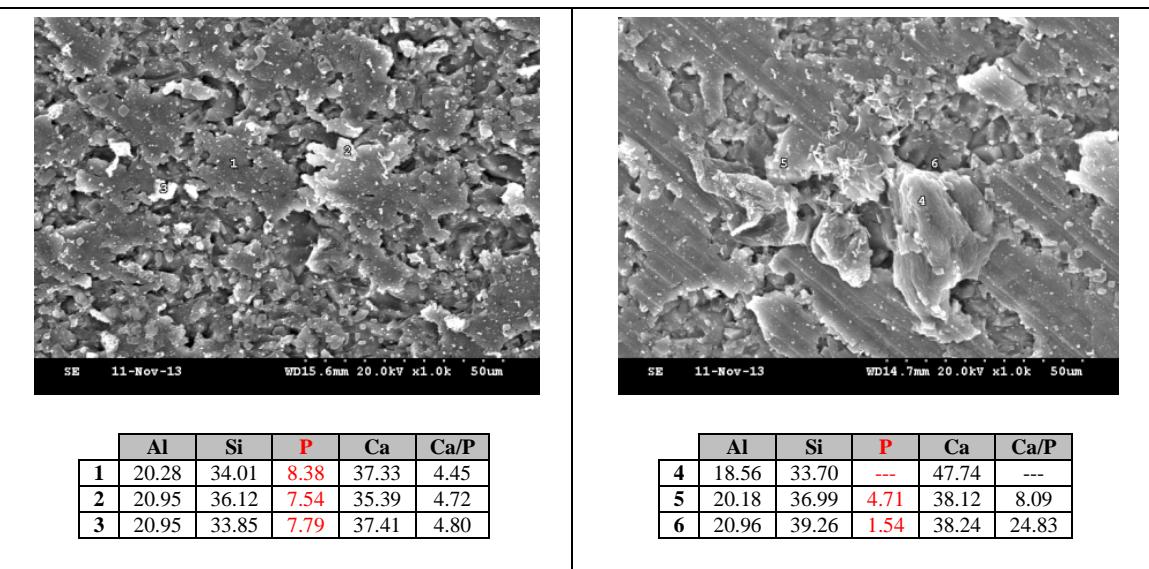
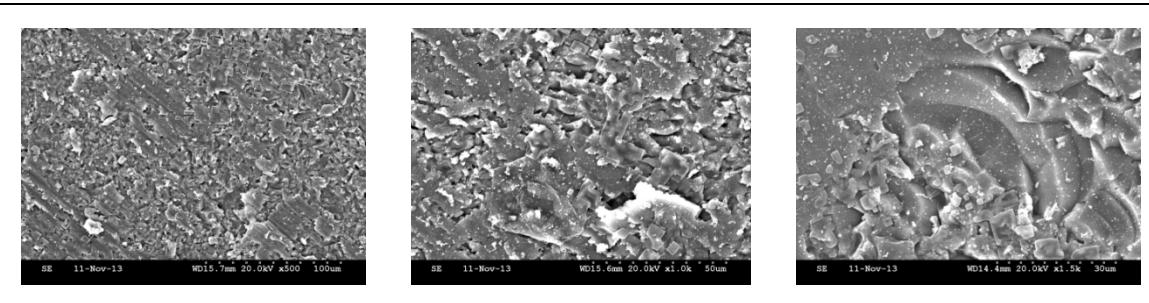


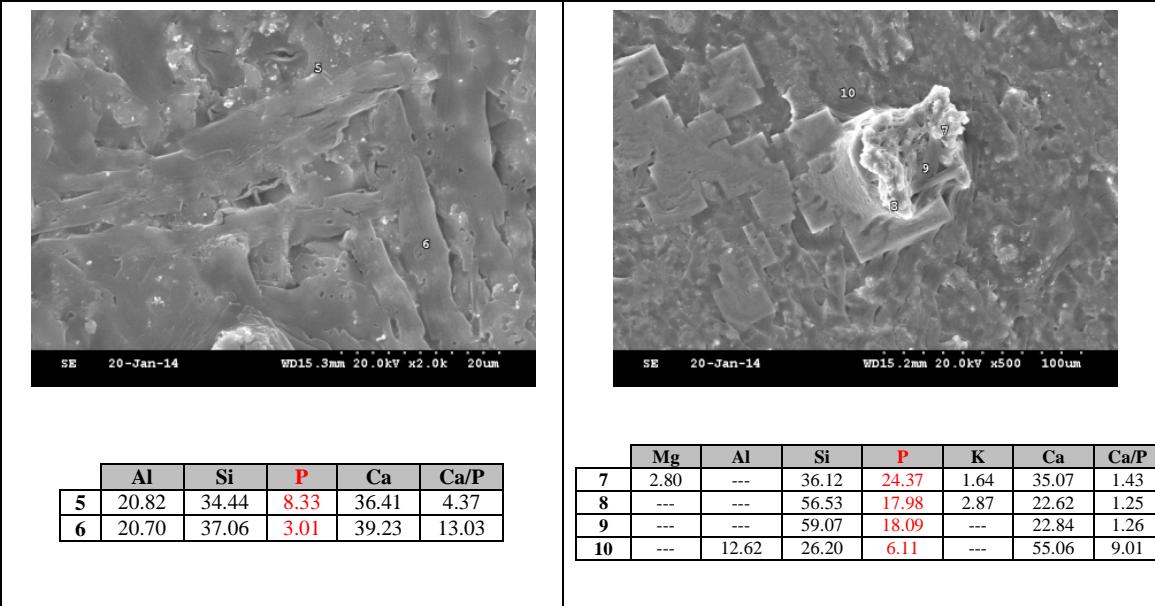
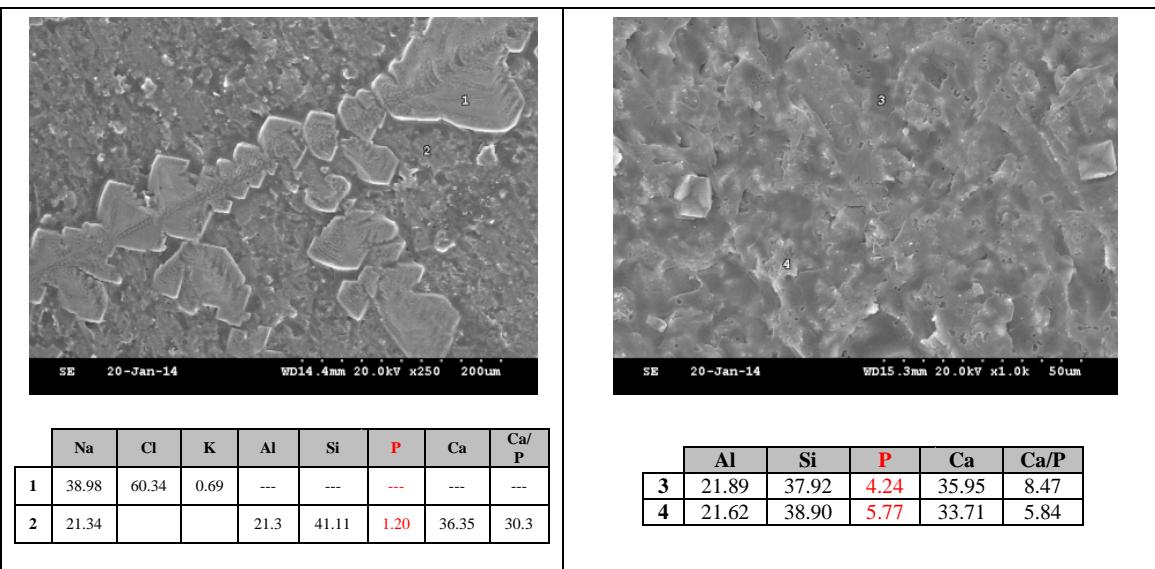
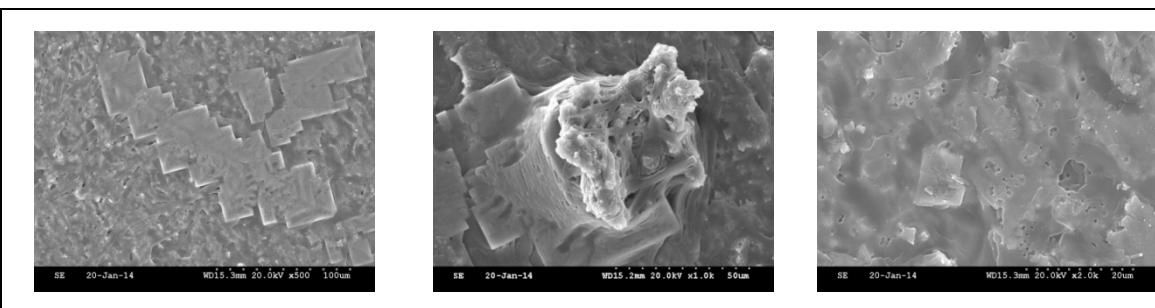
Too many elements to fit on page (8 max.) Please consider using the copy to clipboard function.

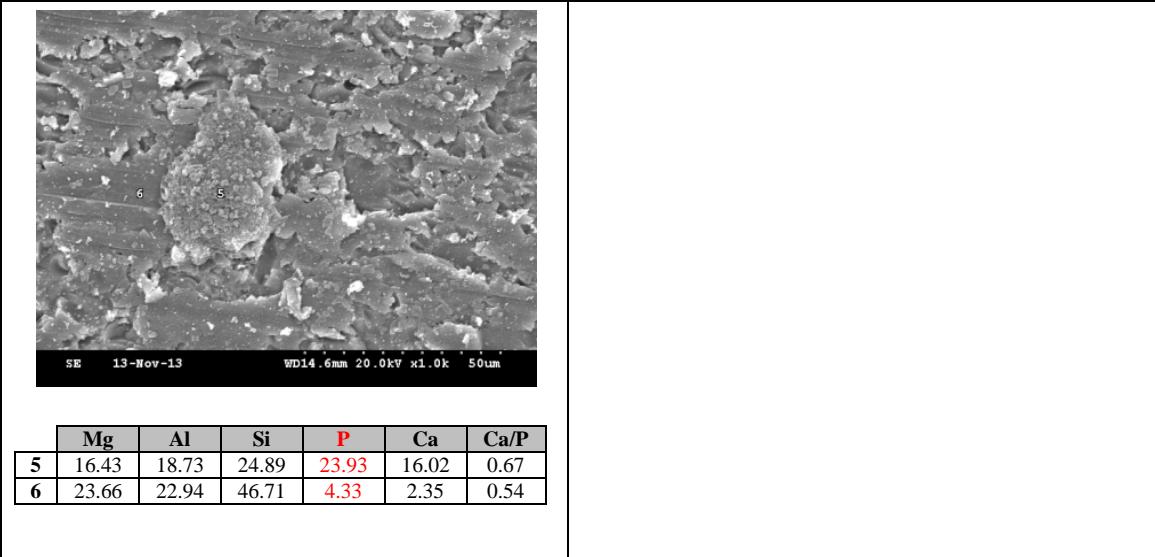
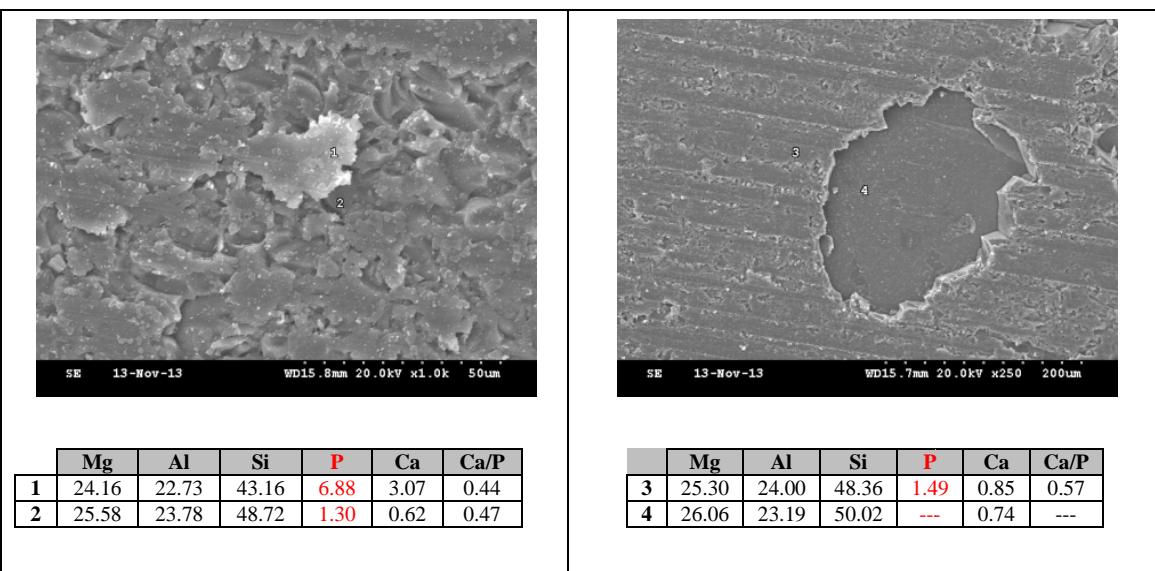
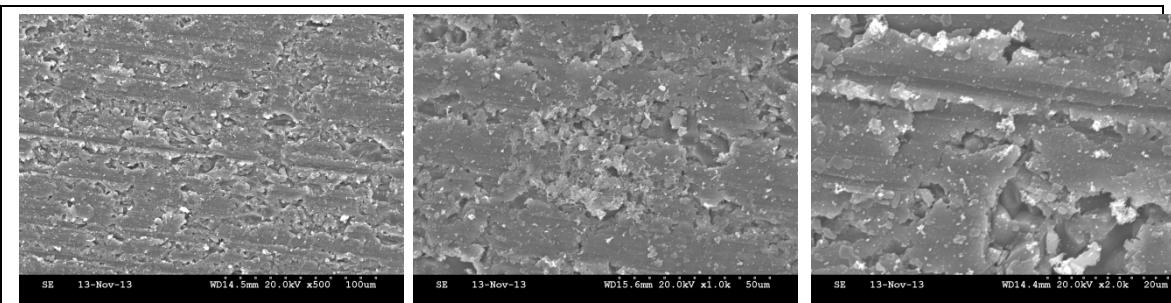
Comment:

INCA

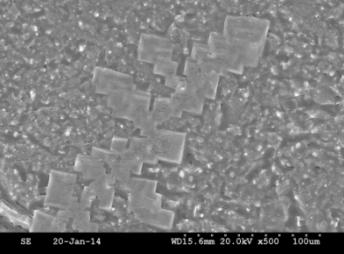
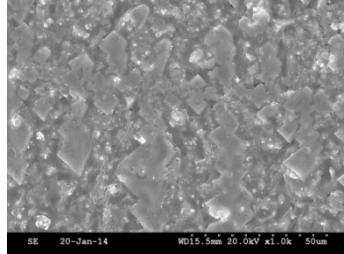
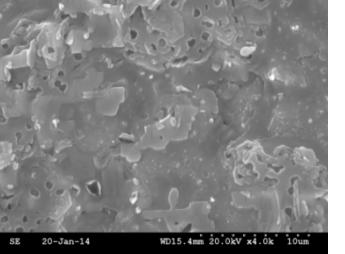
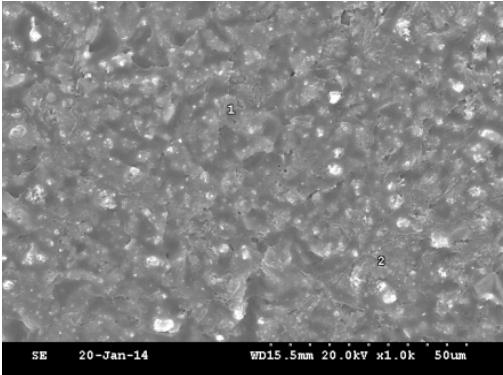
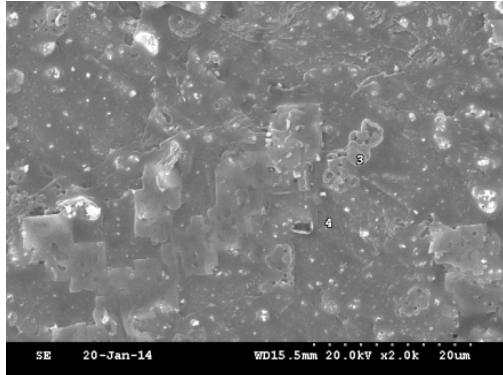
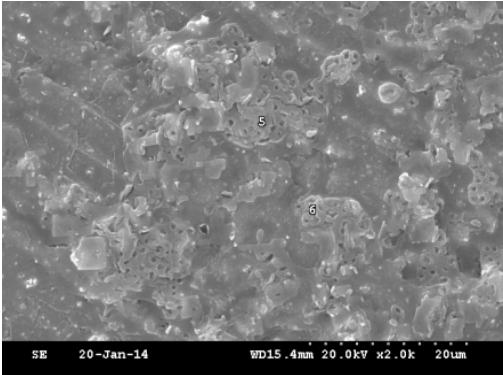
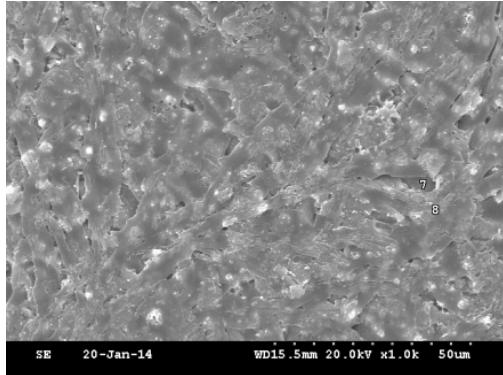


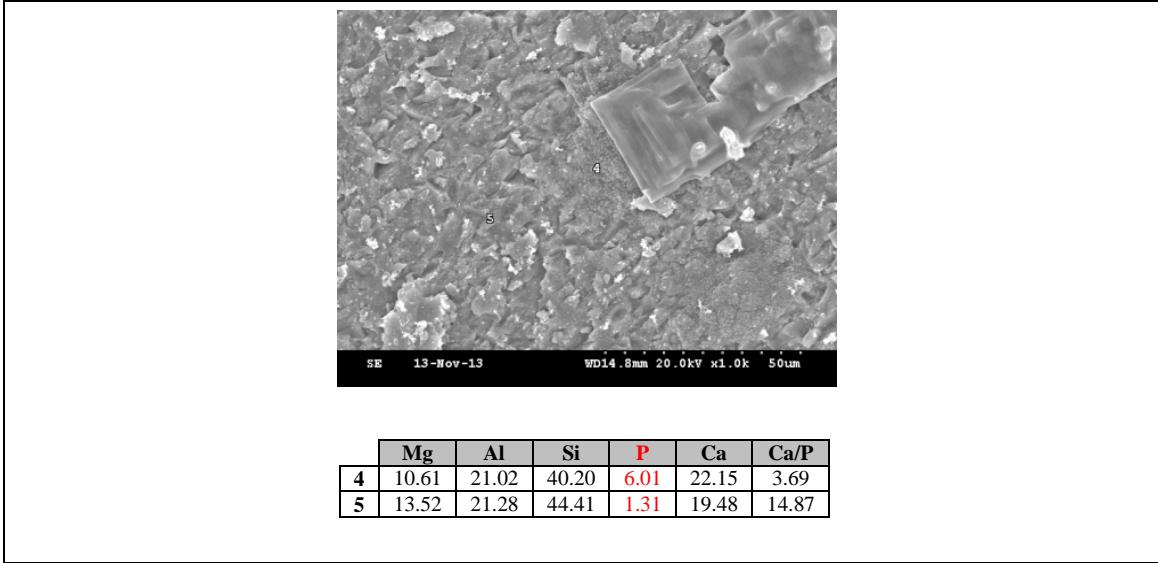
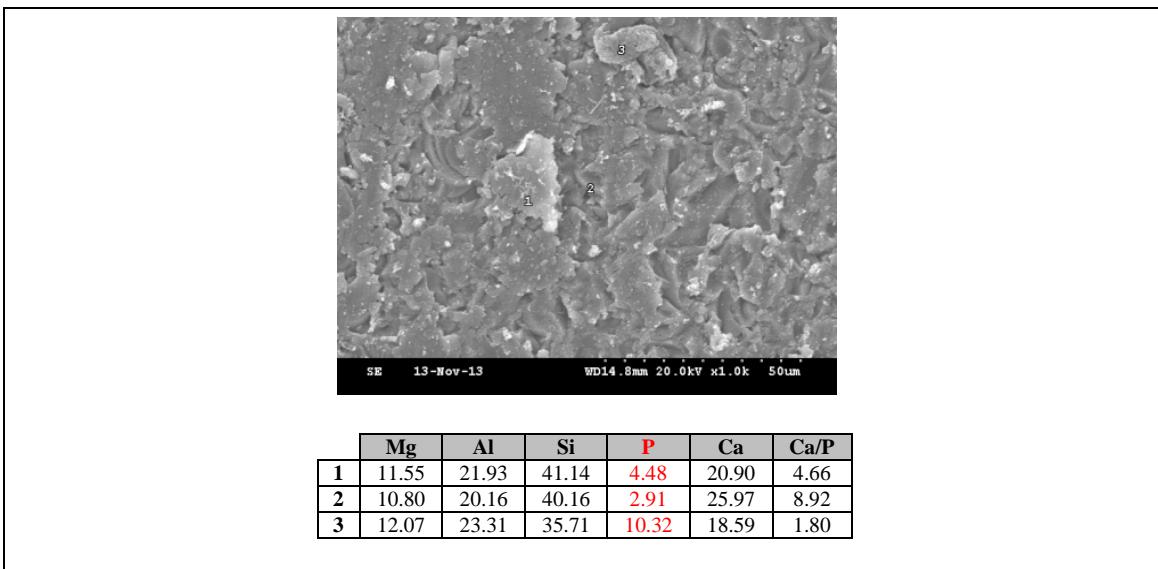
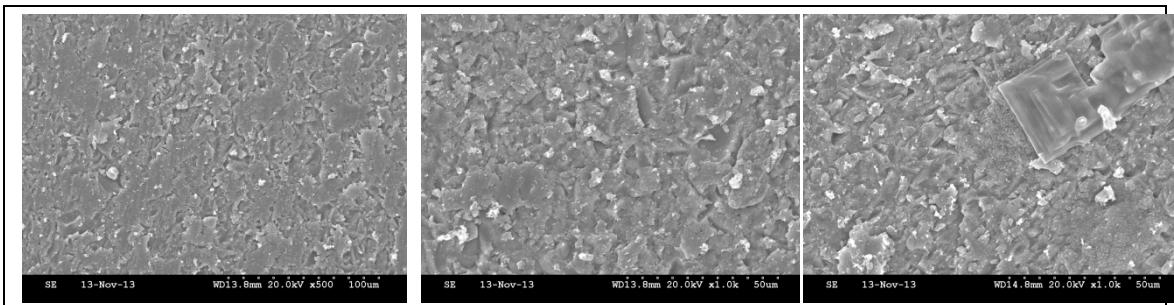
Vidrio $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 3 semanas

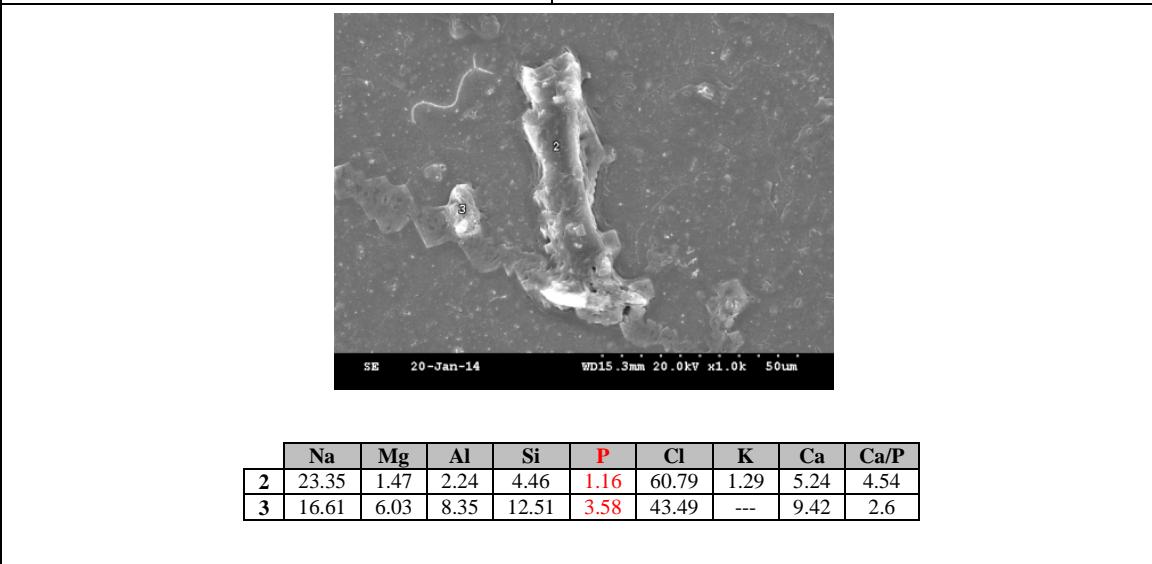
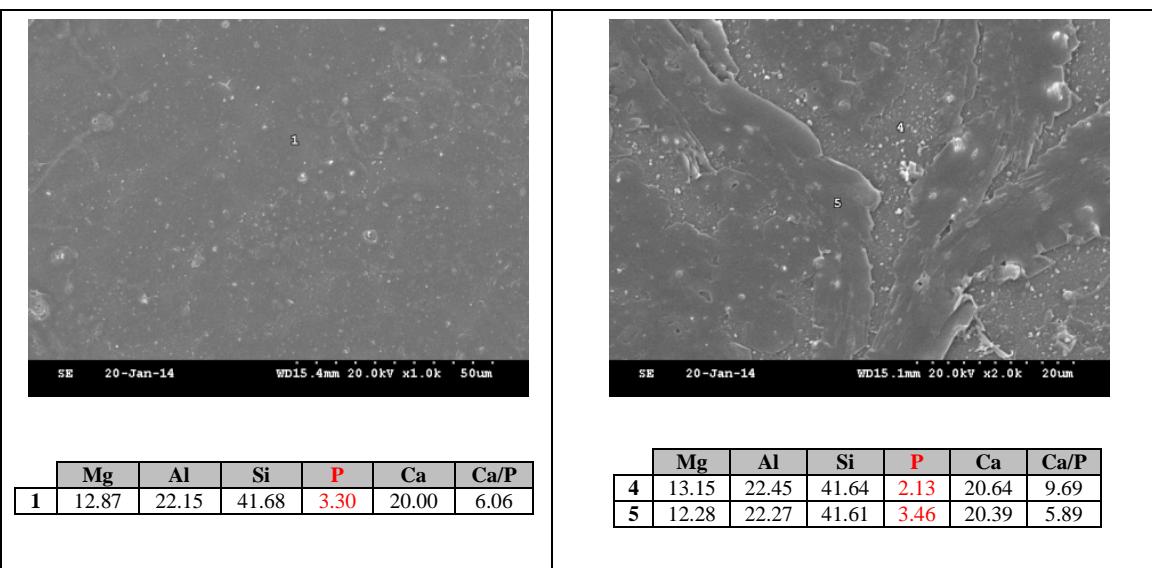
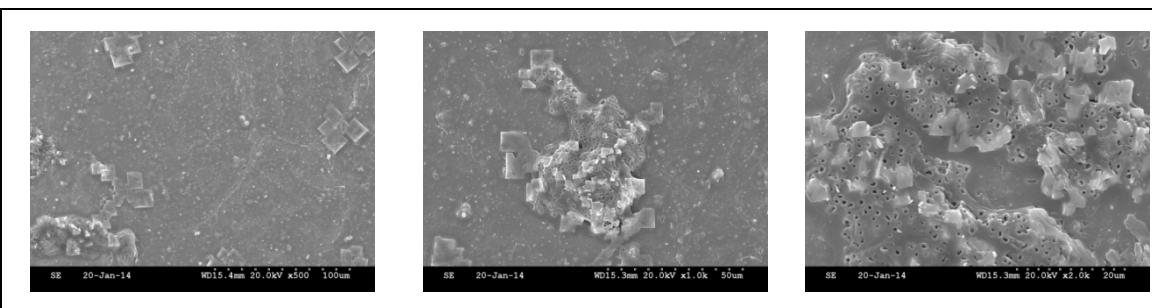
Vidrio $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 7 semanas

Vidrio $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 3 semanas

Vidrio $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 7 semanas

																																																		
																																																		
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th><th>Mg</th><th>Al</th><th>Si</th><th>P</th><th>Ca</th><th>Ca/P</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>22.73</td><td>24.72</td><td>45.33</td><td>5.32</td><td>1.90</td><td>0.39</td></tr> <tr> <td>2</td><td>22.18</td><td>22.58</td><td>41.77</td><td>8.70</td><td>4.78</td><td>0.54</td></tr> </tbody> </table>		Mg	Al	Si	P	Ca	Ca/P	1	22.73	24.72	45.33	5.32	1.90	0.39	2	22.18	22.58	41.77	8.70	4.78	0.54	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th><th>Mg</th><th>Al</th><th>Si</th><th>P</th><th>Ca</th><th>Ca/P</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3</td><td>24.44</td><td>23.63</td><td>44.52</td><td>5.32</td><td>2.09</td><td>0.39</td></tr> <tr> <td>4</td><td>23.13</td><td>22.79</td><td>47.23</td><td>4.54</td><td>2.32</td><td>0.51</td></tr> </tbody> </table>		Mg	Al	Si	P	Ca	Ca/P	3	24.44	23.63	44.52	5.32	2.09	0.39	4	23.13	22.79	47.23	4.54	2.32	0.51							
	Mg	Al	Si	P	Ca	Ca/P																																												
1	22.73	24.72	45.33	5.32	1.90	0.39																																												
2	22.18	22.58	41.77	8.70	4.78	0.54																																												
	Mg	Al	Si	P	Ca	Ca/P																																												
3	24.44	23.63	44.52	5.32	2.09	0.39																																												
4	23.13	22.79	47.23	4.54	2.32	0.51																																												
																																																		
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th><th>Mg</th><th>Al</th><th>Si</th><th>P</th><th>K</th><th>Ca</th><th>Ca/P</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>5</td><td>20.82</td><td>21.69</td><td>39.42</td><td>11.85</td><td>1.04</td><td>5.18</td><td>0.43</td></tr> <tr> <td>6</td><td>20.57</td><td>21.77</td><td>40.17</td><td>11.32</td><td>---</td><td>6.16</td><td>0.54</td></tr> </tbody> </table>		Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ca/P	5	20.82	21.69	39.42	11.85	1.04	5.18	0.43	6	20.57	21.77	40.17	11.32	---	6.16	0.54	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th><th>Mg</th><th>Al</th><th>Si</th><th>P</th><th>K</th><th>Ca</th><th>Ca/P</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>7</td><td>20.97</td><td>21.90</td><td>43.58</td><td>7.73</td><td>1.89</td><td>3.94</td><td>0.50</td></tr> <tr> <td>8</td><td>23.69</td><td>23.60</td><td>45.43</td><td>5.10</td><td>---</td><td>2.18</td><td>0.42</td></tr> </tbody> </table>		Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ca/P	7	20.97	21.90	43.58	7.73	1.89	3.94	0.50	8	23.69	23.60	45.43	5.10	---	2.18	0.42	
	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ca/P																																											
5	20.82	21.69	39.42	11.85	1.04	5.18	0.43																																											
6	20.57	21.77	40.17	11.32	---	6.16	0.54																																											
	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ca/P																																											
7	20.97	21.90	43.58	7.73	1.89	3.94	0.50																																											
8	23.69	23.60	45.43	5.10	---	2.18	0.42																																											

Vidrio $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 3 semanas

Vidrio $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 7 semanas

ANEXO 12. POSTER CONGRESO EUROMAT (SEVILLA, SEPTIEMBRE 2013)

PUCP

UAM
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE MADRID

icma
Instituto de Ciencia
de Materiales de Aragón

Directional Solidification and Properties of Pure and Nd³⁺ doped (Mg_x Ca_{1-x})₃Al₂Si₃O₁₂ glasses

D. Sola^{1*}, D. Conejos¹, L. Ortega SanMartin², J. Martínez de Mendibil³, G. Lifante³, J.I. Peña¹

1. Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza – CSIC, Zaragoza, Spain
2. Dpto. Ciencias, Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú
3. Dpto. de Física de Materiales, C-04, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain

* dsola@unizar.es

Introduction

Many different glass compositions have been used (silicates, phosphates, fluorides) as matrix materials for trivalent rare-earth ions to produce active optical devices, including lasers, infrared to visible up-converters, phosphors, etc. Among them, rare earth calcium aluminosilicate and aluminosilicate glasses have been studied for many years due to their high elastic modulus and hardness, high refraction index, high thermal conductivity, high glass transition temperature, excellent optical properties and good corrosion resistance. Moreover, they are known for their ability to accommodate high concentration of rare-earth active ions such as Nd³⁺ or Er³⁺ and their low phonon energy due to the aluminate network. These properties have led to various applications in solid state lasers, optical waveguides and optical amplifier hosts [1,2]. The features of these glasses allow obtaining glass-ceramic composites with garnet structure at high temperature and pressure [3].

Objectives

- Fabrication of glass rods by the Laser Floating Zone Technique with (Mg_xCa_{1-x})₃Al₂Si₃O₁₂ (x = 0, 0.5 and 1) compositions undoped and doped with 1% wt Nd₂O₃.
- Chemical analysis and microstructural characterization by SEM with electron probe microanalysis (EPMA).
- Determination of the crystallization and glass transition temperatures by Differential Thermal Analysis (DTA).
- Mechanical characterization: Hardness and Elastic Modulus by means of an Agilent G200 nano-indenter.
- Optical Characterization of the Nd³⁺-doped glasses.

Material Preparation

Starting materials:
Commercial Ceramic Powder
Al₂O₃ (Aldrich, 99.99 %)
SiO₂ (Aldrich, 99.6 %)
CaO (Aldrich, 99.9 %)
MgO (Alfa, 99.5 %)

Milled in a vibrator mill and fired at air for 1 hour

Laser Floating Zone Technique

Precursor Rod
Molten Zone
CO₂ Laser System
λ=10.64 μm
ω₀ = 50/150 rpm
Power, V_s, V_f: According to processing, around 50 W, 200 mm/h.

Final composition:
Ca₃Al₂(SiO₄)₃
Mg₃Al₂(SiO₄)₃
Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al₂(SiO₄)₃

Mixed and hand-milled in an Agate mortar

Sintering process

Isostatic Pressing: 200MPa for 2 min.

Glass rod is obtained by LFZ processing technique

Optical Characterization

Experimental Results

Microstructural and Mechanical Characterization

Figure 1. Longitudinal-section view of the Ca₃Al₂(SiO₄)₃ glass sample grown by the LFZ Technique.

Figure 4. Cross-section micrograph of the Mg₃Al₂(SiO₄)₃ glass sample and semi-quantitative chemical analysis for both glass samples.

Figure 5. Differential Thermal Analysis, DTA, of the Mg₃Al₂(SiO₄)₃ glass sample, glass-transition temperature, T_g, and crystallization temperature, T_c, for both glass samples.

Conclusions

- Glass samples of Ca₃Al₂(SiO₄)₃, Mg₃Al₂(SiO₄)₃ and Ca_{1.5}Mg_{1.5}Al₂(SiO₄)₃ have been successfully grown by the Laser Floating Zone Technique with resulting compositions similar to the target ones.
- Mechanical and thermal properties of these samples indicate that the glasses are suitable for being used as matrix in optical applications with Rare-Earth ions.
- Absorption edge shift is observed in the absorption spectra related to the ionic nature of the sample composition.
- Excitation and emission spectra show no significant variations in function of the glass matrix used for the Nd³⁺ ions.
- Judd Ofelt intensity parameters, branching ratios and room temperature lifetimes point out the suitability for optical applications.

Bibliography

[1] J. Mauchi et al. J Non-Cryst. Solids 351 (2005) 863–868.
[2] A. Primo et al. Optical Materials 33 (2011) 1872–1878.
[3] J. Ganguly, W. Cheng y H. St.C. O'Neill. American Mineralogist 78 (1993) 583–593.

ACKNOWLEDGEMENTS: This work has been financially supported by BSH Electrodomésticos S.A. and 7th Framework Programme EU N° 314630-UV Marking.

UV MARKING