



**Universidad**  
Zaragoza

# Trabajo Fin de Grado

ANÁLISIS DEL PROCESO DE FABRICACIÓN MEDIANTE  
FUSIÓN CON LÁSER Y CARACTERIZACIÓN DE  
COMPUESTOS DE ALÚMINA MONOCRISTALINA.

ANALYSIS OF THE MANUFACTURING PROCESS BY  
LASER MELTING AND CHARACTERIZATION OF  
MONOCRYSTALLINE ALUMINA COMPOUNDS.

Autor

Juan Franco Sinues

Director

Lorena Grima Soriano

Ponente

José Ignacio Peña Torre

Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos

Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza

Grado Ingeniería Mecánica

Curso 2017/2018



# ANEXOS



## INDICE

ANEXO 1. FABRICACIÓN DE LOS PRECURSORES .....	6
A.1.1. PREPARACIÓN DE LOS POLVOS: .....	6
A.1.2. COMPACTACIÓN DE LA MEZCLA:.....	7
A.1.3. SINTERIZADO DEL COMPUESTO: .....	9
ANEXO 2. SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL MEDIANTE FUSIÓN ZONAL ASISTIDA CON LÁSER (LFZ) .....	13
A.2.1. TÉCNICA DE FUSIÓN POR ZONA FLOTANTE ASISTIDA CON LÁSER (LFZ) : ...	13
A.2.2. EQUIPO UTILIZADO:.....	14
A.2.3. PROCESO A SEGUIR PARA LA FABRICACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	17
ANEXO.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.....	19
A.3.1. ENSAYOS DE MICRODUREZA .....	19
A.3.1.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	20
A.3.1.3. RESULTADOS OBTENIDOS.....	23
A.3.2. ENSAYOS DE FLEXIÓN .....	25
A.3.2.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	25
A.3.2.2. PREPARACION Y CONDUCCIÓN DEL ENSAYO .....	25
A.3.2.3. DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN MÁXIMA DE ROTURA.....	27
A.3.2.4. RESULTADOS OBTENIDOS.....	27
ANEXO.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL .....	28
A.4.1. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM .....	28
A.4.1.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	29
A.4.1.2. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LA OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA .....	30

## **INDICE DE IMAGENES**

Figura 1. Prensa isostática .....	8
Figura 2. Utensilios para la fabricación de precursores.....	9
Figura 3. Etapas del sinterizado en estado sólido .....	9
Figura 4. Flojo de átomos y vacantes durante el sinterizado.....	10
Figura 5. Laser de fusión zonal utilizado para el estudio .....	15
Figura 6. Sistema mecánico de movimiento del láser .....	16
Figura 7. Ordenador y monitos utilizado para el crecimiento de las muestras .....	17
Figura 8. Display del laser LFZ.....	17
Figura 9. Indentador del ensayo de microdureza.....	20
Figura 10. Características del indentador utilizado en el ensayo de microdureza.....	21
Figura 11. Microdurometro MATSUZAWA MX70.....	22
Figura 12. Muestra para ensayo de Vickers .....	23
Figura 13. Esquema del ensayo a flexión por tres puntos.....	25
Figura 14. Maquina de ensayos a flexión por tres puntos .....	26
Figura 15. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss Merlin.....	29
Figura 16. Cortadora de precisión <i>STRUERS</i> modelo Accutom-50.....	31
Figura 17. Fresa manual.....	31
Figura 18. Maquina pulidora <i>STRUERS</i> .....	32
Figura 19. Portamuestras para realizar el ensayo de microdureza y análisis en SEM.....	32



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tabla de resultados del ensayo de microdureza de las muestras crecidas a 300 mm/h .....	23
Tabla 2. Tabla de resultados del ensayo de microdureza de las muestras crecidas a 100 mm/h .....	24
Tabla 3. Tabla de resultados del ensayo de microdureza de las muestras crecidas a 300 mm/h .....	24
Tabla 4. Tabla de resultados del ensayo a flexión de las muestras crecidas a 300 mm/h .....	28
Tabla 5. Tabla de resultados del ensayo a flexión de las muestras crecidas a 100 mm/h .....	28
Tabla 6. Tabla de resultados del ensayo a flexión de las muestras crecidas a 50 mm/h .....	28

## ANEXO 1. FABRICACIÓN DE LOS PRECURSORES

Para la obtención de los precursores, uno de los métodos más utilizados para el procesado de cerámicas avanzadas es a partir de polvos, debido a que son materiales de elevada fragilidad y alto punto de fusión. Entre las diferentes posibilidades que existen de fabricar cerámicas a través de polvos, la técnica más utilizada en la actualidad debido a ser la más práctica y básica para su obtención es la siguiente:

1º. Obtención de los polvos.

2º. Compactación de la mezcla.

3º. Sinterizado del compacto.

Recordar que durante todo nuestro estudio las matrices utilizadas han sido fabricadas por la manera descrita anteriormente.

### A.1.1. PREPARACIÓN DE LOS POLVOS:

El primer paso para la fabricación de los precursores es elegir el material de partida, cual vamos a utilizar para todo nuestro estudio. Hay infinidad de proveedores que suministran todo tipo de materiales como pueden ser Sigma-Aldrich, CERALOX, y otras muchas más las cuales nos pueden proporcionar el material.

Para poder realizar un estudio totalmente seguro y sin que nos pueda afectar el tipo de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) escogida, intentaremos tener un material prácticamente puro, para así asegurarnos que no varían nuestros resultados debido a ningún material adicional que se encuentre en nuestro polvo de partida. Hemos escogido una alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de la casa Sigma-Aldrich, la cual nos asegura una pureza del 99,99%.

Una vez escogida la alúmina, se pesaron entre 2 y 3 gramos de alúmina, a partir de la cual, tras mezclarla en un mortero de ágata con unas gotas de aglutinante, obtenemos el polvo de partida listo para su posterior compactación. El aglutinante proporcionara algo de lubricación durante el

prensado y además le proporcionara al producto prensado una resistencia mecánica adecuada para su manejo, inspección y mecanizado en verde.

#### **A.1.2 COMPACTACIÓN DE LA MEZCLA:**

El segundo paso a realizar será la compactación de la mezcla formada anteriormente. Es importante que la mezcla quede bien homogénea para así evitar a la hora de prensar que puedan quedar imperfecciones y podamos extraer la “barrita” en perfectas condiciones.

El prensado isostático en frío o CIP (Cold Isostatic Pressing), consiste en prensar o comprimir un material con una prensa, esto nos va a proporcionar una resistencia adecuada para su posterior sinterizado con el cual conseguiremos las características deseadas. La técnica de prensado isostático en frío ofrece la posibilidad de elaborar piezas con diferentes geometrías además de reducir considerablemente el volumen del material y su posterior procesado mecánico.

El prensado isostático se basa en las leyes físicas de los líquidos y los gases; según las cuales, la presión se propaga en dichos medios de forma homogénea en todas las direcciones del espacio, generando sobre las superficies expuestas a esta presión, un nivel de fuerza que resulta directamente proporcional a dichas superficies. Para el procesado, se sumerge un molde de goma, cerrado herméticamente y lleno con polvo, en el recipiente de un equipo de moldeo a presión. Conseguiremos así densidades uniformes.



Figura 1. Prensa isostática.

La prensa utilizada en nuestro estudio es la prensa que aparece en la imagen anterior (Figura 1), en la cual podemos apreciar las diferentes partes de esta. Está formada por un recipiente cilíndrico de acero donde depositaremos la muestra. El recipiente habrá sido rellano anteriormente con agua destilada hasta la marca que se encuentra en el interior para evitar riesgos de avería. También podemos ver la bomba hidráulica con su correspondiente manómetro, el cual nos permitirá aplicarle a la muestra la presión deseada.

La fuerza aplicada en nuestro caso fue de 10 toneladas, durante aproximadamente 2 minutos. Ya que la superficie interior del cilindro es de  $500 \text{ mm}^2$ , 10 toneladas equivaldrían a 200 Mpa. Es importante no dejar caer la presión de nuestra prensa de manera muy rápida debido a que podríamos provocar imperfecciones o incluso la ruptura de la muestra, de esta manera, abriremos poco a poco el recipiente estanco dejando caer la presión de una manera muy prolongada.

Previamente, se introdujeron los polvos en unos tubos de látex. El llenado de los tubos debe hacerse uniformemente y con cuidado de forma que no queden huecos en el interior. Tras observar en los primeros intentos que los polvos no se compactaban bien, fue necesario añadir aglutinante PVA. En la Figura puede verse una muestra preparada para ser compactada (el casquillo metálico perforado permite mantener la forma de la muestra) y en la Figura 2, la misma muestra tras su compactación.



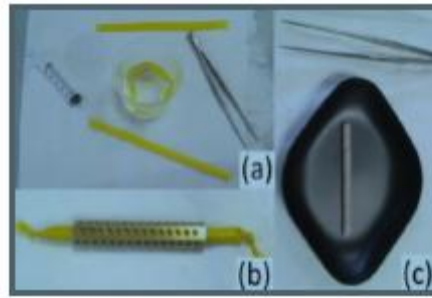


Figura 2. Utensilios para fabricación de precursores.

El tamaño de los cilindros realizados era de aproximadamente 5 cm de longitud y 3 mm de diámetro.

Sera importante conseguir unos cilindros perfectamente compactados y con un diámetro no muy grande, debido a que necesitaremos más potencia en el LFZ para su posterior crecimiento.

#### **A.1.3. SINTERIZADO DEL COMPUESTO:**

Sinterización es el tratamiento térmico de un polvo compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para aumentar la resistencia mecánica de la pieza, ya que se ha aumentado el tamaño de grano.

En el proceso (Figura 3), se produce la unión entre las superficies de contacto de las partículas, lo que provoca que resulten químicamente unidas.

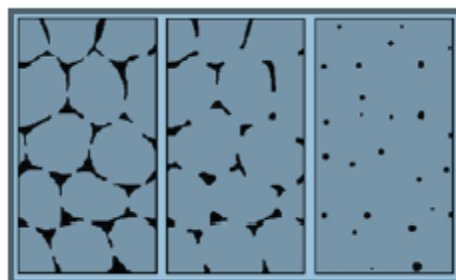


Figura 3. Etapas del sinterizado en estado sólido.

En el sinterizado existen dos factores importantes. La fuerza impulsora y la movilidad. La fuerza impulsora será mayor cuanto menor sea el tamaño de las partículas y mayor el área superficial. La movilidad aumenta con la temperatura, el calor proporciona movimiento a los átomos para que se dirijan según la fuerza impulsora.

La energía superficial entre dos sistemas o fases es directamente proporcional al área que los separa. Si consideramos un cambio en el número de átomos de una esfera, tendremos también un cambio de volumen y un cambio en la energía superficial. Esta variación en la energía se puede tomar como una presión que va a intentar aumentar el tamaño de la esfera. En el sinterizado, ésta presión dirige el flujo de masa para dar lugar a uniones entre partículas y otras acciones que reducen las curvaturas del sistema. Así, la superficie total disminuye y la escala de la microestructura aumenta. A menor tamaño de grano inicial, mayor presión. El flujo de masa también se puede entender como el movimiento de vacantes por difusión hacia donde la concentración de vacantes es menor. Así, el flujo de vacantes sería equivalente al flujo de átomos en la dirección opuesta. Ambos modelos son equivalentes y el efecto final es el aumento en el radio de curvatura de los cuellos formados entre las partículas. Este proceso está representado en la figura 4:

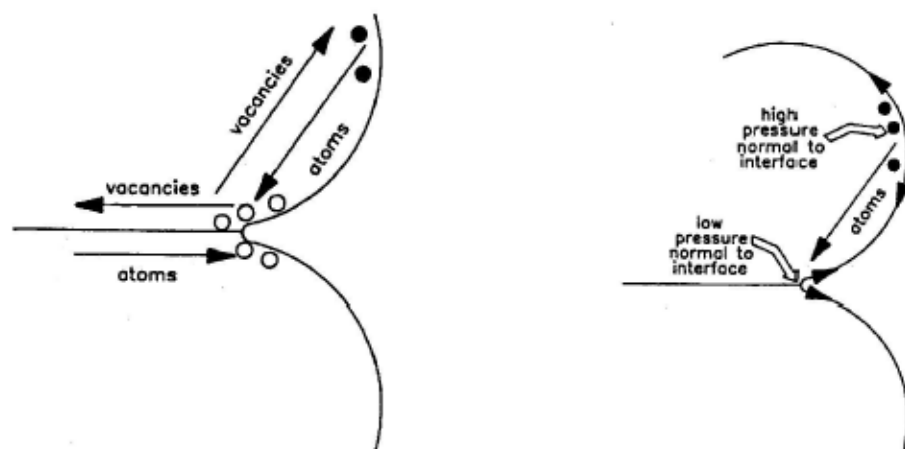


Figura 4. Flujo de átomos y vacantes durante el sinterizado.

Existen básicamente tres tipos de sinterización:

- Sinterización en estado sólido: Cuando 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.
- 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.

Para este proyecto se realizó una sinterización en estado sólido, ya que las temperaturas empleadas son menores que la de fusión de la cerámica de partida. Las muestras se introdujeron en un horno tipo mufla, dentro de un crisol de alúmina para evitar cualquier tipo de contaminación.

Los parámetros más importantes a tener en cuenta en cualquier proceso de sinterizado son:

- La temperatura
- El intervalo de tiempo para cada etapa del proceso
- Las características del polvo: composición, tamaño y distribución de partícula, forma de las partículas, grado de aglomeración, tamaño de los aglomerados.
- Características del compacto cerámico en verde: método de compactación, densidad y uniformidad en la densidad del compacto.
- Composición del sistema, incluyendo aditivos y atmósfera de tratamiento, así como la presencia o no de fase líquida.



- Presión de trabajo en los casos de prensado en caliente o procesos en atmósfera controlada.

Unas condiciones óptimas de sinterizado pueden mejorar muchas propiedades del material, como podrían ser su resistencia mecánica, ductilidad, conductividad, permeabilidad magnética o resistencia a la corrosión.

El proceso de sinterizado se puede describir en tres etapas:

- Inicial

Las partículas del compacto en verde se unen entre sí por el crecimiento de cuellos de botella entre las partículas y la formación de fronteras de grano en las zonas de unión. Acaba cuando los cuellos empiezan a conectar todas las partículas o cuando se produce una contracción del 5%, en el caso de que haya densificación.

- Intermedia

Se establecen redes interconectadas de partículas y poros en forma de canales a lo largo de las aristas de las partículas. La porosidad remanente es menor del 10%. Aumentan el tamaño de los granos y de los poros.

- Final

Es la etapa más lenta del proceso. Debido a la densificación los poros quedan aislados, generalmente por las esquinas, en las fronteras de grano o en el interior de los granos. Sólo queda porosidad cerrada.

## **ANEXO 2. SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL MEDIANTE FUSIÓN ZONAL ASISTIDA CON LÁSER (LFZ)**

En la actualidad, existen diferentes maneras de modificar de forma controlada las propiedades de un material. La mayor parte de las propiedades físicas de los materiales dependen de su microestructura.

En el ICMA (Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón), se ha desarrollado un método de ordenamiento microestructura mediante la solidificación direccional mediante fusión zonal asistida por láser.

Este método es el utilizado en nuestro estudio y es mediante la técnica de Fusión Zonal por Laser con el cual se consiguen gradientes térmicos de hasta 1.000 grados por milímetro lo que permite el crecimiento rápido de materiales cristalinos que tienen mejor tenacidad y resistencia a los choques térmicos, mejorando el conjunto de sus propiedades.

### **A.2.1. TÉCNICA DE FUSIÓN POR ZONA FLOTANTE ASISTIDA CON LÁSER (LFZ) :**

La modificación de la microestructura de piezas cerámicas mediante calentamiento local es habitual, con el objetivo de obtener superficies más densas, impermeables a gases o líquidos y con menos grado de rugosidad que las que presentan las cerámicas de partida. Una de las posibilidades que la tecnología actual ofrece para generar ese calentamiento local es la radiación por laser.

La técnica LFZ, es una herramienta muy eficaz para el crecimiento cristalino de materiales en geometría cilíndrica. Consiste en hacer incidir la radiación láser sobre los extremos de la barra precursora y de la semilla, situadas en los ejes de movimiento, e ir aumentando la potencia incidente hasta fundir ambos extremos, momento en el cual se forma una gota de material fundido que queda suspendida entre ambos extremos por tensión superficial. Durante el crecimiento, la zona fundida se desplaza a lo largo del precursor,

preferiblemente hacia arriba por cuestiones de estabilidad y para evitar que las burbujas queden atrapadas en el cristal durante el proceso de solidificación.

Dado que la zona fundida se mantiene suspendida entre el precursor y el cristal, esta técnica es considerada como uno de los métodos de crecimiento por zona flotante. Por tanto, es posible prescindir de crisoles que puedan actuar como fuente de contaminantes. Además, la posibilidad de desplazar, rotar y contra-rotar a velocidades dispares permite el engrosamiento y adelgazamiento de la barra crecida, de la misma forma que se favorece una distribución homogénea de la temperatura en el fundido. De esta forma, se puede controlar sus propiedades mecánicas. Por último, como el crecimiento se produce en una cámara de vacío, permite trabajar en diferentes atmósferas.

El principal inconveniente de esta técnica es la limitación en el tamaño de las fibras fabricadas, debido a la dificultad de fundir el interior de la barra cuando se necesitan elevadas velocidades de crecimiento y a los elevados gradientes térmicos que podrían provocar la formación de grietas y defectos. Por eso siempre tenemos que tener en cuenta que contra mayor sea el diámetro de la muestra a procesar, será más complicado conseguir un crecimiento cristalino.

#### **A.2.2. EQUIPO UTILIZADO:**

En el mercado podemos encontrar una gran variedad de láseres destinados a la manipulación de cerámicas y otros materiales, pero para la realización de las muestras en este proyecto hemos utilizado el que está instalado en el departamento de ciencia y tecnología de materiales y fluidos.

Es un láser de CO<sub>2</sub>, modelo Blade-600 de la casa ELECTRONIC ENGINEERING que vemos en la figura 5. Este láser posee 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  $\mu\text{m}$ . 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  $\mu\text{s}$ . Además, el equipo dispone de 8 fuentes y de un regulador de intensidad que permiten controlar la potencia de salida.

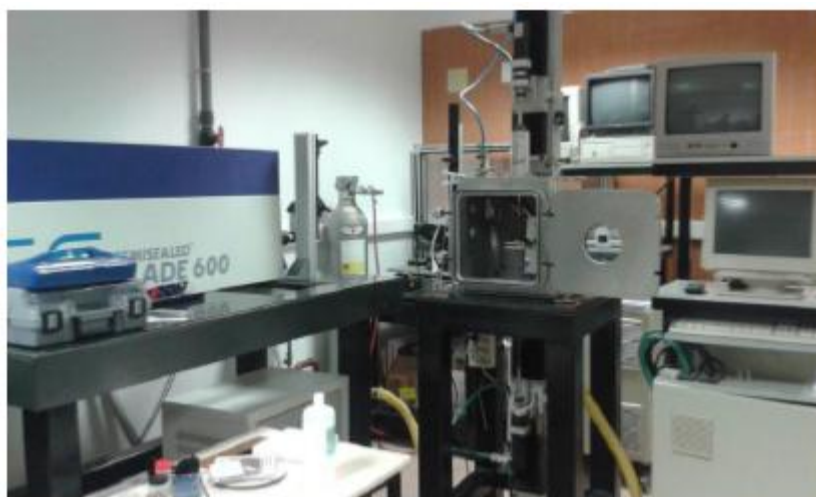


Figura 5. Láser de fusión zonal utilizado para el estudio.

El sistema óptico está compuesto por un reflexión, un espejo plano y dos espejos parabólicos. El haz láser, de sección circular, es transformado en un anillo por el reflexión y, mediante el espejo plano, es dirigido hacia un espejo parabólico que lo focaliza alrededor del cilindro cerámico, consiguiendo así un calentamiento homogéneo de la muestra, a excepción de una pequeña zona donde el láser no llega a incidir debido a la sombra que provoca el eje. Estos elementos están hechos de cobre, recubiertos con una fina lámina de oro para aumentar su reflectividad.

No se puede apreciar en las imágenes, pero el láser cuenta con un sistema de vacío el cual nos permite controlar la atmosfera de crecimiento, la cual puede modificar estructuralmente las muestras.

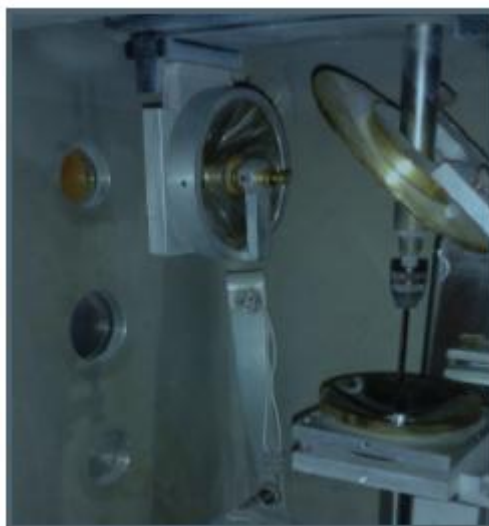


Figura 6. Sistema mecánico de movimiento del láser.

En esta foto (Figura 6) también puede verse el sistema mecánico de movimiento, formado por dos ejes verticales que llevan acoplados unos motores de rotación y 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. Estos motores son controlados por ordenador mediante un software. Además, un monitor conectado a una videocámara permite observar y controlar el crecimiento de la muestra. En la siguiente imagen podemos observar el monitor con una imagen del software utilizado para controlar el movimiento de las mordazas tanto direccionas como rotacional y la imagen directa de la videocámara (Figura 7).



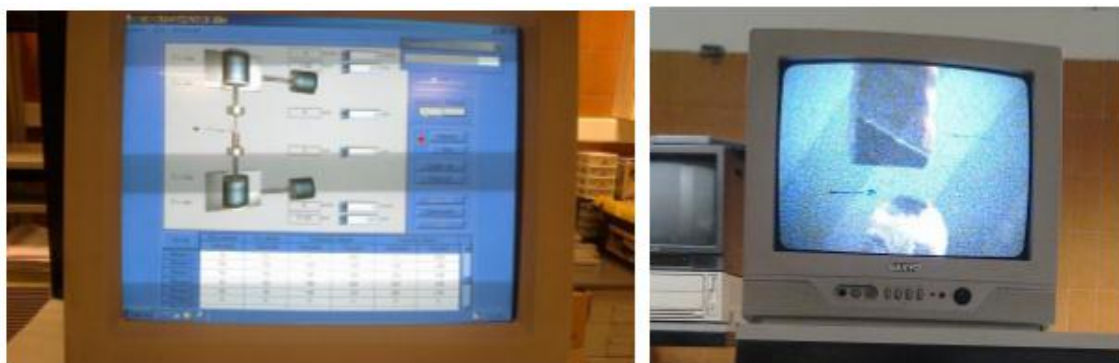


Figura 7. Ordenador y monitor utilizado para el crecimiento de las muestras.

Tiene un display el cual podemos observar en la figura 8, el cual nos permite accionar el láser y regular la potencia suministrada por este, además de seleccionar el número de fuentes que queremos que accione.



Figura 8. Display del LFZ.

### A.2.3. PROCESO A SEGUIR PARA LA FABRICACIÓN DE LAS MUESTRAS

En este apartado se explica con detalle los pasos que se siguieron para fabricar las muestras utilizando esta técnica y los aspectos a tener en cuenta.

En primer lugar, tenemos que seleccionar tanto la semilla como el precursor que vamos a procesar, intentando que sea de un tamaño longitudinal y radial adecuado para realizar el estudio.

Se coloca la semilla en una de las mordazas y el precursor en la otra. En ocasiones será necesario reducir el diámetro de estas debido a que no contamos con mordazas de más de 3-4 mm de diámetro.

Lo siguiente y una de las cosas más importantes para un exitoso estudio es que esté bien colocada la semilla-precursor, asegurándonos de ello antes de encender el láser de que es así. Acercaremos semilla y precursor de tal manera que haciéndolos rotar en sentidos contrarios, veremos en la pantalla si están colocados correctamente.

Una vez comprobado que están bien alineados, se pone en marcha el láser y se incide con el haz en el extremo inferior del precursor o de la semilla. Éste se hace descender hasta que se forma una gota de fundido. En ese momento, se para la mordaza superior y se repite el proceso, siendo en este caso el movimiento ascendente. Cuando se tiene una zona fundida que une las dos barras, se rota en el mismo sentido para uniformizar el fundido y después, simultáneamente, se contra-rotata y se hacen descender las dos mordazas a la misma velocidad. La contra-rotación ayuda a la homogeneización de la temperatura en la zona fundida. Una vez que está estable, si aparecen burbujas se puede recurrir a disminuir el diámetro de la muestra para que desaparezcan.

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, especialmente en las fabricadas a partir de polvos, 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. La potencia se regula a través del display.

Para la fabricación de la alúmina y alúmina dopada se emplearon potencias de 150 W.

La velocidad de crecimiento influye en las características posteriores de las probetas como podremos ver en una parte del proyecto. Normalmente, una velocidad de solidificación más rápida conduce a una microestructura más fina lo que es deseable para la producción de abrasivos.

En la mayoría de los casos antes de la etapa de crecimiento se realizó una etapa previa de densificación. Durante la densificación, la zona fundida recorre el precursor a una velocidad de 200 mm/h y con una contrarrotación entre ambos cilindros de 50 rpm (50,-50). Con esto conseguimos eliminar la porosidad del precursor y mejorar el alineamiento de los cilindros. Cuando resultó conveniente se realizó una reducción del diámetro de la barra desplazando el precursor a menor velocidad que el cristal. Con un menor diámetro logramos evitar el agrietamiento de las muestras, debido a los elevados gradientes que se producen durante el crecimiento.

### **ANEXO.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS**

#### **A.3.1. ENSAYOS DE MICRODUREZA**

La dureza de un material es su capacidad de resistir una deformación plástica localizada. Las medidas de dureza son ampliamente utilizadas porque a partir de ellas se obtiene una idea aproximada o comparativa de las características mecánicas de un material.

Para su determinación se utilizan ensayos basados en la resistencia que oponen los materiales a ser penetrados por un cuerpo más duro. De igual manera, la dureza es un indicador amplio de la resistencia al desgaste. La dureza es también un indicador razonable de maquinabilidad, soldabilidad y conformabilidad del acero.

Los ensayos a la dureza se basan en la Ley de semejanza la cual se ciñe a que los cuerpos semejantes de un material homogéneo cuando se les aplica una carga igual en magnitud y distribución, reciben un esfuerzo y se deforman en igual grado, tanto dentro como fuera de los límites de elasticidad y proporcionalmente al cuadrado de sus dimensiones lineales.

Los ensayos de dureza Vickers permiten determinar dos propiedades mecánicas del material: su dureza, o mejor dicho, su microdureza; y de forma indirecta, su tenacidad a la fractura  $K_{IC}$ , utilizando el método de las grietas superficiales controladas.

#### A.3.1.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Introducida en 1925 por Sandland Vickers en Inglaterra, este ensayo de dureza se deriva directamente del método Brinell. El ensayo Vickers es una prueba de dureza por penetración, en la cual se usa una máquina calibrada para aplicar una carga por medio de un penetrador (identador) piramidal de diamante sobre la superficie del material bajo prueba.

El ensayo consiste en hacer sobre la superficie de una probeta una huella con un penetrador (Figura 9) en forma de pirámide recta de base cuadrada con determinado ángulo entre las caras opuestas, y medir las diagonales de dicha huella después de quitar la carga.

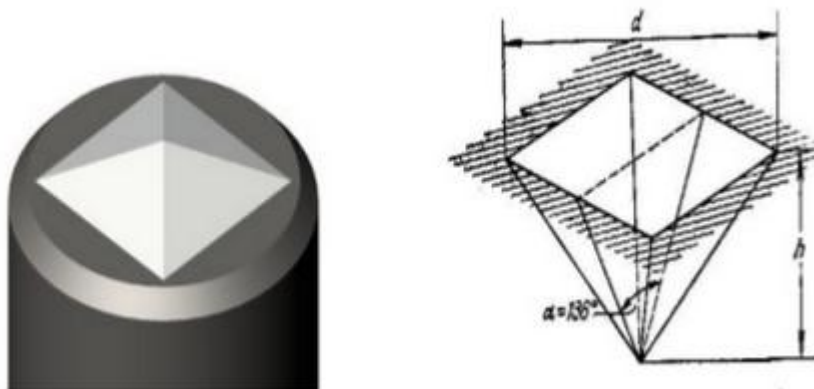


Figura 9. Indentador del ensayo de microdureza.

El Penetrador (Identador) es una punta de diamante conforma piramidal. Debe estar finamente pulido con aristas bien definidas. La base de la pirámide debe ser cuadrada y sus caras opuestas deben formar un ángulo de  $136^\circ$ . El buen estado de la punta del penetrador es de considerable importancia cuando la carga de prueba es pequeña y la huella también, por esta razón se recomienda verificar periódicamente la punta del penetrador para evitar fallas.

El número de dureza Vickers (HV) relaciona la carga aplicada y el área de la superficie dejada por la huella después de quitar la carga. Esta fórmula aparece en la figura 10:

$$HV = \frac{P(\text{aplicada})}{A(\text{huella})} = \frac{P}{d^2 / 2 \sin(\alpha/2)} = \frac{2P \sin \alpha/2}{d^2}$$

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

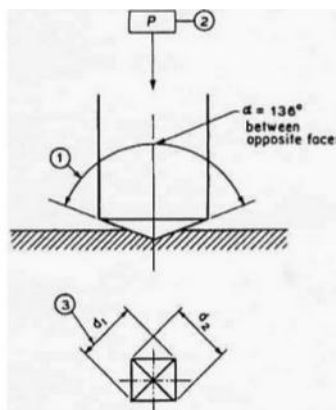


Figura 10. Características del indentador utilizado en el ensayo de microdureza.

Donde HV es la dureza expresada en número de dureza Vickers; P, es la carga aplicada en kgf; y d, es la longitud media de las dos diagonales de la indentación en mm.

Para realizar los ensayos se utilizó un microdurómetro *MATSUZAWA MX70* (Figura 11), el disponible en los laboratorios de la Universidad de Zaragoza, que se compone de un microscopio, que permite seleccionar la zona que se desea ensayar y ver 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.

El módulo MXT 70 incorpora un microprocesador que permite realizar el proceso de medida de forma automática eliminando los errores de manipulación, controlando el tiempo (5-50 seg) y la velocidad de aplicación (50 μm/seg) de la carga.



Figura 11. Microdurometro MATSUZAWA MX70.

Todos los ensayos se han realizado siguiendo la norma ASTM C 1327-99, *“Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics”* y se siguieron las recomendaciones que marca. Las más importantes son:

- Realizar de 5 a 10 medidas.
- Medir en zonas representativas, evitando los posibles defectos que pueda tener la muestra.
- Mantener una distancia entre medidas mayores de 5 veces la longitud de la grieta para evitar interacciones entre huellas y grietas de anteriores medidas.
- Rechazar toda huella que no se ajusta a los patrones que permite la norma.
- La medida de las longitudes de la grieta se debe realizar inmediatamente después de descargar el material para evitar el posible efecto de crecimiento de la grieta.
- El tiempo de aplicación de la carga fueron 15 segundos.

### A.3.1.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA REALIZAR EL ENSAYO

Para realizar los ensayos de microdureza, hemos utilizado las piezas embutidas en las portas (Figura 13) los cuales hemos utilizado para la caracterización del SEM.



Figura 12. Muestra para ensayo de Vickers.

### A.3.1.3. RESULTADOS OBTENIDOS

Muestra crecidas a 300 mm/h de velocidad.

	D1( $\mu\text{m}$ )	D2( $\mu\text{m}$ )	Dmedia( $\mu\text{m}$ )	HV(Gpa)	ERROR
Ensayo 1	18,3	18,1	18,2	16,47	
Ensayo 2	18,7	18,3	18,5	15,94	
Ensayo 3	18,3	19	19,65	15,65	
Ensayo 4	18,1	19,3	18,7	15,6	
Ensayo 5	17,7	19,1	18,4	16,11	
			HV.media	15,99	0,16

Tabla 3. Tabla de resultados del ensayo de microdureza de las muestras crecidas a 300 mm/h de velocidad.

Muestra crecidas a 100 mm/h de velocidad.

	D1(μm)	D2(μm)	Dmedia(μm)	HV(GPa)	ERROR
Ensayo 1	21,4	20,8	21,2	20,23	
Ensayo 2	20,4	20	20,2	22,29	
Ensayo 3	22	21,2	21,6	19,49	
Ensayo 4	20,6	22,6	21,6	19,6	
Ensayo 5	22	21,2	21,6	19,49	
			HV.media	20.22	0.53

Tabla 4. Tabla de resultados del ensayo de microdureza de las muestras crecidas a 100 μm/ min.

Muestra crecidas a 50 mm/h de velocidad.

	D1(μm)	D2(μm)	Dmedia(μm)	HV(GPa)	ERROR
Ensayo 1	20,4	21,7	21,05	20,52	
Ensayo 2	20	20	20	20,82	
Ensayo 3	21,7	20,4	21,05	20,52	
Ensayo 4	20,6	21	20,8	21,02	
Ensayo 5	20,9	22,4	21,5	19,67	
			HV.media	20,51	0,24

Tabla 5. Tabla de resultados del ensayo de microdureza de las muestras crecidas a 500 μm/ min.

Error cuadrático:

$$Err = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$



### A.3.2. ENSAYOS DE FLEXIÓN

En la actualidad, existen diferentes métodos y ensayos de flexión para caracterizar mecánicamente a flexión los materiales que deseemos. Uno muy utilizado y el cual realizamos en este estudio es el ensayo a flexión en tres puntos.

#### A.3.2.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Como su propio nombre indica, el ensayo persigue poner a prueba la resistencia a la flexión del material a ensayar, o lo que es lo mismo, busca analizar la rigidez del material ante un esfuerzo realizado en una dirección determinada.

Es un ensayo que consiste en colocar la probeta sobre dos apoyos separados una cierta distancia  $L$  (Figura 13). Una vez colocada la probeta, un elemento con forma de cuña situado en el centro de los apoyos y por encima de la probeta, comienza a descender, flexionando la parte central de la probeta, hasta que esta se rompe. Lo que buscamos es calcular la flecha en rotura, así como la tensión de flexión en dicho instante.

En este ensayo se siguen las directrices de la Norma UNE-EN ISO 178:2011/A1:2013 *Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión*.

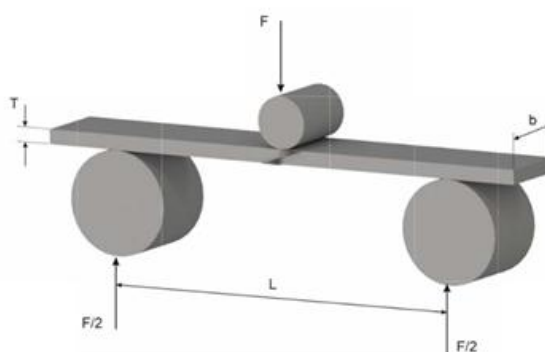


Figura 13. Esquema del ensayo a flexión por tres puntos.

#### A.3.2.2. PREPARACION Y CONDUCCIÓN DEL ENSAYO

El ensayo de flexión en tres puntos se realizó en una máquina de ensayos INSTRON 5565 (Figura 14) conectada a un equipo de adquisición de datos. El

conjunto permite capturar y guardar los valores de flexión y flecha producida por una fuerza a lo largo del tiempo que dura el ensayo, hasta que la probeta se rompe en el punto de aplicación de dicha fuerza.

A continuación podemos observar una imagen de la máquina utilizada:



Figura 14. Máquina de ensayos a flexión por tres puntos.

Para la preparación de la misma, en primer lugar tomamos las medidas geométricas de las probetas del ensayo con un calibre. Además, también es necesario medir la distancia entre los puntos de apoyo del utillaje utilizado.

A continuación, se coloca la célula de carga y se posiciona de manera adecuada el utillaje, de tal manera que se quede justo debajo y en medio del cilindro superior, donde está instalada la célula de carga.

Tras esto, debemos configurar el equipo de adquisición de datos e introducir los parámetros de ensayo deseados.

Por último. Se coloca una probeta de ensayo centrada entre los puntos de apoyo y actúa sobre el cilindro superior para que comience a bajar. En su bajada, el cilindro empuja el puente del utillaje haciendo que la cuchilla se acerque cada vez más a la probeta. Una vez esta toca la probeta, detenemos el

cilindro y tomamos dos valores directamente del interfaz del software usado en el equipo de adquisición de datos.

Ya podemos iniciar el ensayo. Comienza a ejercer fuerza el vástago contra la probeta y se van viendo reflejados los datos en el ordenador. Tras unos segundos y una vez que superamos el límite de flexión del material, se produce la rotura de la probeta.

Finalmente, se comanda el vástago para que vuelva a la posición inicial, se retira la probeta rota y se guarda el archivo pertinente que contiene los datos de la fuerza ejercida y la posición del cilindro en todo momento.

#### A.3.2.3. DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN MÁXIMA DE ROTURA

La tensión máxima, o tensión a la fractura en este ensayo, se denomina módulo de rotura, o resistencia a la flexión,  $\sigma_f$ , siendo un parámetro mecánico importante para la caracterización de los materiales frágiles. Esta tensión se puede calcular a partir de la teoría de la 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:

$$\sigma_f = 8PL / \pi d^3$$

dónde:

- $\sigma_f$ : 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)

#### A.3.2.4. RESULTADOS OBTENIDOS

A continuación se muestran las tablas con todos los resultados de los ensayos de flexión:

M300	Carga máxima (N)	Tensión máxima de rotura (MPa)
Ensayo 1	170.33	1058.93
Ensayo 2	178.25	1108.17
Ensayo 3	134.87	838.48
Ensayo 4	99.09	616.06
Ensayo 5	163.67	1017.53
Tensión Media		927.83

Tabla 6. Tabla de resultados del ensayo a flexión de las crecidas a 300 mm/h.

M100	Carga máxima (N)	Tensión máxima de rotura (MPa)
Ensayo 1	173.49	1390.79
Ensayo 2	189.00	1515.13
Ensayo 3	264.17	2117.73
Ensayo 4	114.47	917.65
Ensayo 5	168.9	1353.99
Tensión Media		1459.05

Tabla 7. Tabla de resultados del ensayo a flexión de las crecidas a 100 mm/h.

M50	Carga máxima (N)	Tensión máxima de rotura (MPa)
Ensayo 1	370.96	2505.64
Ensayo 2	220.34	2044.79
Ensayo 3	277.64	2576.54
Ensayo 4	284.7	2642.06
Ensayo 5	293.6	2724.65
Tensión Media		2498.73

Tabla 8. Tabla de resultados del ensayo a flexión de las crecidas a 50 mm/h.

## ANEXO.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

### A.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM

La microscopia electrónica de barrido o SEM se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto conseguimos hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico.

#### A.4.1.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es una herramienta fundamental para el estudio de la microestructura de los materiales. 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 [13].

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 tres 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 15. 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. 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.

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. Al incidir el haz de electrones sobre el material se producen colisiones que arrancan los electrones de niveles electrónicos profundos del material dejando huecos libres. Los electrones de niveles más externos ocupan esos huecos liberando la energía correspondiente a la diferencia entre esos niveles energéticos y que es característica de cada tipo de átomo.

#### A.4.1.2. 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 5-10 cm, 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 de la marca *STRUERS*, modelo Accutom-50. Utilizando un disco de diamante se cortan las muestras cerámicas de 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 de disco) y el uso de refrigerante, permite obtener cortes finos sin que la muestra se rompa. En la figura 16 se puede apreciar este proceso.



Figura 16. Cortadora de precisión *STRUERS* modelo Accutom-50.

A continuación, las muestras ya cortadas con una longitud adecuada (debido a su posterior empleo para ensayo de dureza Vickers, las muestras son de un tamaño mayor) se embuten en un portamuestras metálico. Para embutirlas hay que mecanizar en el porta unas ranuras del diámetro aproximado de las muestras.

El mecanizado de los portamuestras se realizó en el taller de mecanizado del departamento de Ciencias y Tecnologías de Materiales y Fluidos de la Universidad de Zaragoza.



Figura 17. Fresa manual.

Las muestras quedan fijadas en el porta utilizando una resina epoxi con endurecedor. Es necesario dejarlas reposar para que se endurezca y quede perfectamente sellado (Figura 19).

Posteriormente, para dejar la superficie totalmente lisa, se realiza un proceso de pulido. Para ello se realizan varias pasadas en la pulidora de marca *STRUERS* (Figura 18), modelo Labopol-1 utilizando varios papeles de lija de distinta rugosidad (siempre 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, se tiene que realizar de manera perpendicular a la etapa anterior.



Figura 18. Máquina pulidora STRUERS



Figura 19. Portamuestras para realizar el ensayo de microdureza y análisis en SEM.

Finalmente, como nuestras muestras son materiales cerámicos y por tanto no son conductores, se tuvo que realizar una deposición de carbono en la





superficie para hacerlas conductoras. De esta manera podemos observar de manera óptima las muestras en el microscopio.