



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y MATERIALES

MÁSTER EN INGENIERÍA MECÁNICA Y MATERIALES
TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

**MATERIALES CERÁMICOS AVANZADOS CON
APLICACIONES ODONTOLÓGICAS OBTENIDOS POR
SINTERIZACIÓN DE POLVOS MEDIANTE LA
TÉCNICA DE MICROONDAS**

ÁLVARO PRESENTA BARRERA

DIRECTORAS:

DRA. MARÍA DOLORES SALVADOR MOYA

DRA. AMPARO BORRELL TOMÁS

VALENCIA, ENERO 2014

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	I
RESUMEN.....	II
ABSTRACT	III
RESUM	IV
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.2 ANTECEDENTES.....	5
1.2.1 BIOMATERIALES CERÁMICOS CON APLICACIONES DENTALES.....	5
1.2.2 PROPIEDADES DE LA CIRCONA.....	11
1.2.3 SINTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS.....	16
1.3 BIBLIOGRAFÍA.....	22
CAPÍTULO 2: PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	27
2.1 MATERIALES Y POLVOS DE PARTIDA	29
2.2 PROCESADO DE LOS MATERIALES	29
CAPÍTULO 3: TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	33
3.1 TÉCNICAS DE SINTERIZADO	35
3.1.1 SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL	35
3.1.2 SINTERIZACIÓN POR MICROONDAS.....	35
3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	43
3.3 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE	44
3.4 ENSAYOS MECÁNICOS.....	46

3.4.1	<i>DUREZA VICKERS POR MICROINDENTACIÓN</i>	46
3.4.2	<i>TENACIDAD A LA FRACTURA</i>	49
3.5	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO.....	52
3.6	BIBLIOGRAFÍA.....	54
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		57
4.1	POLVOS DE PARTIDA.....	59
4.1.1	<i>ANÁLISIS DE FASES</i>	59
4.1.2	<i>PROPIEDADES DE LOS MATERIALES DE PARTIDA</i>	61
4.2	ESTUDIO DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS.....	62
4.2.1	<i>SINTERIZACIÓN</i>	62
4.2.2	<i>MEDIDAS DE DENSIDAD</i>	68
4.2.3	<i>PROPIEDADES MECÁNICAS</i>	71
4.2.4	<i>MICROESTRUCTURA Y TAMAÑO DE GRANO</i>	81
4.3	BIBLIOGRAFÍA.....	87
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES		91
CAPÍTULO 6: TRABAJO FUTURO		95
CAPÍTULO 7: DIFUSIÓN Y COMUNICACIONES		99

AGRADECIMIENTOS

El trabajo presentado en este documento no es exclusivo del autor, sino que refleja la colaboración, esfuerzo y dedicación de un grupo excepcional de investigadores. En primer lugar, quiero agradecer a la profesora Dra. Ma. Dolores Salvador Moya por haberme permitido integrarme a su grupo de investigación del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) y poder llevar a cabo este trabajo en su laboratorio y bajo su dirección, y a la Dra. Amparo Borrell Tomás, co-directora de este trabajo, por su enseñanza, tiempo y dedicación, por guiarme en todo momento a través de su conocimiento y experiencia para conseguir los objetivos establecidos.

Quiero agradecer, particularmente, a Rut Benavente Martínez por su paciencia, ayuda y apoyo para familiarizarme con los equipos y técnicas experimentales de caracterización y por sus consejos sobre el procesado de las muestras, y al Dr. Emilio Rayón Encinas por su tiempo y disponibilidad para aclarar dudas de carácter científico y también profesional.

Agradecer al programa de becas Santiago Grisolí de la Generalitat Valenciana por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

Al Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la UPV, profesores y compañeros del Máster por esta experiencia formativa tan enriquecedora no sólo a nivel académico y profesional, sino también personal.

A mis compañeros de la CPI, David por las conversaciones amenas sobre ingeniería de materiales y preparación de muestras, y Elaine por compartir ideas sobre análisis de datos.

Al equipo de ITACA, sobre todo a las personas del laboratorio de microondas y a Pedro, técnico de laboratorio, por su disponibilidad en cuestiones relacionadas al funcionamiento del horno de microondas, por sus explicaciones y ayuda para realizar el sinterizado de las muestras.

A mi familia, mis padres Álvaro y Rita, y a mi hermana Roxana, por su apoyo incondicional y comprensión para conseguir mis metas, porque a pesar de estar lejos ha valido la pena el sacrificio. Y a mi tío Luis Enrique porque gracias a su cariño he podido seguir luchando por estas metas. También a mi novia Andrea por su paciencia, comprensión y empuje para no darme por vencido cuando creo que ya no puedo dar más, por escucharme y aconsejarme y por creer en mí en todo momento.

RESUMEN

La sinterización mediante microondas es uno de los métodos más novedosos para el conformado de materiales cerámicos avanzados y, presenta una alternativa muy atractiva frente a la sinterización por métodos convencionales. Este método ofrece varias ventajas entre las que destacan una reducción significativa de tiempos de procesamiento, reducción de costes de producción y un ahorro de hasta un 70% en el consumo energético durante el procesado, lo cual se traduce claramente en beneficios económicos y medio ambientales. Este tipo de sinterización consiste en el calentamiento del material mediante la absorción de ondas electromagnéticas, siendo muy diferente a los métodos convencionales, donde el calentamiento se realiza a través de los mecanismos de transferencia de calor tradicionales: conducción, convección y radiación.

El objetivo principal de este trabajo consiste en estudiar la sinterización de materiales de circona 3Y-TZP con aplicaciones en el sector odontológico, empleando técnicas de microondas para su calentamiento. A través de ello, se busca obtener materiales densos con propiedades mecánicas que sean iguales o mejores que las que se pueden obtener por métodos tradicionales de sinterización.

Se han seleccionado tres materiales de circona estabilizados con itria: dos comerciales (LAVA y NANOKER) utilizados en el sector odontológico y uno ampliamente estudiado en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio comparativo de la densificación alcanzada, propiedades mecánicas y microestructura final de los materiales sinterizados mediante dos métodos diferentes: sinterización por microondas y mediante un horno convencional. Las muestras se sinterizarán a diferentes temperaturas: 1200 y 1300 °C con 10 min de estancia a la máxima temperatura para las muestras sinterizadas por microondas, y a 1300 y 1400 °C con una estancia de 2 h para las muestras sinterizadas en horno convencional.

Los materiales que se han obtenido mediante el uso de las microondas cuentan con valores de densidad próximos a la teórica y con unas propiedades mecánicas que, en muchos casos, superan a las de los materiales sinterizados empleando el método convencional. Por lo tanto, es posible establecer que la sinterización por microondas es una clara alternativa al procesamiento de materiales de polvos cerámicos para conformado de piezas con distintas formas para aplicaciones en el sector odontológico.

ABSTRACT

Microwave sintering is one of the most novel methods for processing advanced ceramic materials and it represents a very attractive alternative with respect to traditional sintering methods. It offers several important advantages, including significantly shorter processing times, lower production costs and savings in energy consumption of up to 70% during sintering, which clearly translates into economic and environmental benefits. This sintering method consists in the utilization of electromagnetic waves to heat the material, which is very different from conventional methods, where heating takes place through traditional heat transfer mechanisms: conduction, convection and radiation.

The main aim of this work is to study sintering of yttria-stabilized zirconia materials for dental applications with microwaves. Following this scheme, the goal is to obtain materials with mechanical properties that reach or even exceed those resulting from materials processed by traditional sintering techniques. In order to reach this goal, three different materials composed by yttria-stabilized zirconia have been selected: two commercial (LAVA and NANOKER), which are commonly used in the dental sector, and a third one which has been extensively studied at the Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) in Madrid.

A comparative analysis of resulting density, mechanical properties and microstructure of the sintered materials has been carried out via two different methods: microwave sintering and sintering in a conventional oven. Samples are sintered at different temperatures. For microwave sintering, the temperatures considered are 1200 and 1300 °C with a 10 min holding time at the sintering temperature. For samples sintered in a conventional oven, the selected temperatures are 1300 and 1400 °C with a 2 h holding time at the sintering temperature.

The materials obtained from microwave sintering have density values very close to their theoretical values and mechanical properties that, in many cases, exceed those obtained with the conventional sintering method. Therefore, it can be established that microwave sintering is a very interesting and innovative alternative to conventional sintering of ceramic powder materials for dental applications.

RESUM

La sinterització per mitjà de microones és un dels mètodes més novedosos per al conformat de materials ceràmics avançats i presenta una alternativa molt atractiva front a la sinterització per mètodes convencionals. Este mètode ofereix diversos avantatges entre les que destaquen una reducció significativa de temps de processament, reducció de costos de producció i un estalvi de fins a un 70% en el consum energètic durant el processat, la qual cosa, es tradueix clarament en beneficis per al medi ambient. Este tipus de sinterització consisteix en el calfament del material per mitjà de l'absorció d'ones electromagnètiques, sent molt diferent dels mètodes convencionals, on el calfament es realitza a través dels mecanismes de transferència de calor tradicionals: conducció, convecció i radiació.

L'objectiu principal d'este treball consisteix en estudiar la sinterització de materials de zircònia 3Y-TZP amb aplicacions en el sector odontològic emprant microones per al seu calfament. A través d'això, es busca obtindre materials densos amb propietats mecàniques que siguin iguals o millors que les que es poden obtindre per mètodes tradicionals de sinterització. Per a això, es van a estudiar tres materials de zircònia estabilitzats amb ítria: dos comercials (LAVA i NANOKER) utilitzats en el sector odontològic i un àmpliament estudiat en l'Institut de Ceràmica i Vidre (ICV) del Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC) de Madrid.

En este treball s'ha dut a terme un estudi comparatiu de la densitat, propietats mecàniques i microestructura final dels materials sinteritzats per mitjà de dos mètodes diferents: sinterització per microones i sinterització en forn convencional. Les mostres es sinteritzaran a diferents temperatures: 1200 i 1300 °C i amb 10 min d'estada a la màxima temperatura per a les mostres sinteritzades per microones, i a 1300 i 1400 °C i amb una estada de 2 h per a les mostres sinteritzades en forn convencional.

Els materials que s'han obtingut per mitjà de l'ús de les microones compten amb uns valors de densitat pròxims als teòrics i amb unes propietats mecàniques que, en molts casos, superen a les dels materials sinteritzats pel mètode convencional. Per tant, és possible establir que la sinterització per microones és una clara alternativa al processament de materials de pols ceràmics i per al conformat de peces amb diferent forma per aplicacions en el sector odontològic.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVOS

En las últimas décadas, los métodos de producción de nuevos materiales avanzados han acelerado el desarrollo de nuevos procesos de fabricación y conformado de componentes con propiedades superiores que permitan un mejor comportamiento y rendimiento en las condiciones en que operan. Los materiales cerámicos representan una familia de materiales con altas propiedades de resistencia y, actualmente, son ampliamente utilizados en diferentes sectores industriales, además de ser continuamente estudiados para aprovechar al máximo sus ventajas. Con este trabajo se busca investigar nuevas alternativas para producir materiales cerámicos funcionales que ofrezcan un valor añadido a los obtenidos a través de los procesos tradicionales.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la sinterabilidad del biomaterial cerámico de circonita (ZrO_2), con amplias aplicaciones odontológicas, mediante un proceso no-convencional basado en la técnica de microondas. Para ello, se va a utilizar un horno experimental de laboratorio, diseñado y construido por el Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas de la Universidad Politécnica de Valencia (ITACA-UPV) con el que se lleva trabajando conjuntamente desde el 2010. En este trabajo, se van a procesar y evaluar tres materiales cerámicos de circonita estabilizados con itria, proporcionados por diferentes casas comerciales. Los materiales obtenidos, mediante diferentes variables de procesado, se caracterizarán por diferentes técnicas con el fin de evaluar su viabilidad para potenciales aplicaciones en el sector odontológico.

Para poder conseguir el objetivo principal de este trabajo, se han planteado una serie de objetivos parciales, los cuales se citan a continuación:

- Evaluación cualitativa de las fases presentes en los polvos de partida de los tres materiales.
- Sinterización de los distintos materiales, con parámetros previamente establecidos, por medio de dos métodos: convencional y microondas (no-convencional).
- Evaluación de la densidad relativa y caracterización microestructural, tamaño de grano del material tras su sinterizado.

- Caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales tras su sinterizado mediante técnicas de micro-indentación: evaluación de la dureza y tenacidad a la fractura.
- Análisis comparativo de las propiedades de los materiales obtenidos mediante sinterización convencional y por microondas.

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 BIOMATERIALES CERÁMICOS CON APLICACIONES DENTALES

A través de la historia, el hombre ha buscado implementar materiales con características específicas que permitan reemplazar o modificar estructuras en el cuerpo humano con la finalidad de sustituir o mejorar su comportamiento. Desde hace más de 2000 años, las civilizaciones china y romana utilizaban oro en dentaduras y durante siglos se han documentado casos de ojos de vidrio utilizados como prótesis oculares. Sin embargo, no se tomaban en cuenta aspectos importantes y que terminaban siendo contraproducentes como la toxicidad del material o la baja resistencia mecánica del reemplazo para suplir las funciones que debía llevar a cabo, lo cual resultaba fatal en muchos casos. Dada la complejidad de un sistema biológico como el cuerpo humano, existen sólo algunos materiales que poseen las características necesarias para integrarse adecuadamente y que además puedan realizar las funciones de los elementos que reemplazan.

La ciencia de los biomateriales es la encargada del estudio de la interacción entre sistemas biológicos y materiales sintéticos o modificados naturalmente [1]. Esta ciencia ha permitido el desarrollo de nuevos materiales denominados *biocompatibles*. La biocompatibilidad se define como la capacidad de coexistencia de un material con tejido vivo sin causar daño alguno a éste. Entre los principales ejemplos de aplicaciones de los biomateriales se encuentran los sustitutos para válvulas del corazón, los reemplazos de articulaciones de cadera, las prótesis dentales y los lentes intraoculares. En la Tabla 1.1, se presentan aplicaciones a diferentes sistemas del cuerpo humano con el tipo de biomaterial correspondiente.

Tabla 1.1. Diversas aplicaciones de biomateriales a sistemas y órganos del cuerpo humano [1].

Aplicación	Tipo de material
Sistema óseo	
Remplazo de cadera	Titanio, aleaciones Ti-Al-V, acero inoxidable, polietileno
Placa de hueso para fijación de fractura	Acero inoxidable, aleación Co-Cr
Cemento óseo	Polimetilmetacrilato
Reparación de defecto óseo	Hidroxiapatita
Tendón artificial y ligamento	Teflón, Dacron
Implante dental para fijación dental	Titanio, alúmina, fosfato de calcio
Sistema cardiovascular	
Prótesis de vasos sanguíneos	Dacron, Teflon, poliuretano
Válvulas cardiacas	Tejido reprocesado, acero inoxidable, carbono
Catéteres	Goma de silicona, Teflón, poliuretano
Órganos	
Corazón artificial	Poliuretano
Reparado de piel	Compuesto silicona-colágeno
Riñón artificial	Celulosa, poliacrilonitrilo
Máquina cardiopulmonar	Goma de silicona
Sentidos	
Implante coclear	Electrodos de platino
Lente intraocular	Polimetilmetacrilato, goma de silicona, hidrogel
Lentes de contacto	Silicona-acrilato, hidrogel
Vendaje de córnea	Colágeno, hidrogel

Dentro de las aplicaciones más importantes de los biomateriales se encuentran las aplicaciones odontológicas, específicamente las prótesis y los implantes dentales (Figura 1.1). Una prótesis dental permite reemplazar un elemento faltante o dañado de la dentadura de una persona por un nuevo elemento que cumpla con las mismas funciones. Los ejemplos de prótesis dentales son coronas, puentes, incrustaciones o piezas dentales completas. Por otro lado, un implante actúa como la raíz del diente y realiza la función de fijación de las prótesis al hueso.

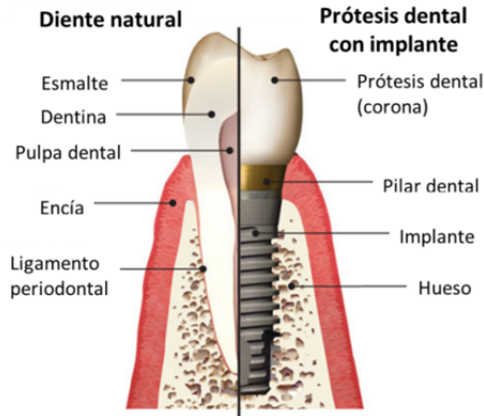


Figura 1.1. Diagrama comparativo de los elementos que conforman un diente natural y una prótesis dental.

Los materiales empleados para fabricar prótesis e implantes dentales están sujetos a cumplir una serie de requisitos, entre los cuales destacan:

- Buenas propiedades mecánicas: alta resistencia mecánica, dureza y tenacidad a la fractura, ya que están expuestos constantemente a ciclos de carga variable durante la vida en servicio de la pieza.
- Alta resistencia a la corrosión, ya que se encuentran todo el tiempo en condiciones de humedad donde, además, el pH varía ligeramente.
- Estabilidad e inercia química, es decir, nula reactividad con los tejidos, huesos y sistemas biológicos con los que se encuentran en contacto y capacidad para integrarse al tejido biológico y hueso, ya que algunos materiales pueden resultar tóxicos.
- Buenas propiedades térmicas para soportar cambios bruscos de temperatura.
- Buenas características estéticas, entre las cuales destacan translucidez, color y textura, que no permitan distinguir el reemplazo del resto de la dentadura.
- Alta resistencia al desgaste y durabilidad para no tener que volver a reemplazar el componente, ya que estarán expuestos al contacto con otras superficies bajo condiciones que aceleran su desgaste por un largo periodo de tiempo.

Existen tres tipos de materiales sintéticos que se utilizan para implantes y prótesis dentales: los metales, las resinas y las cerámicas. Dentro de los metales, los más representativos son las aleaciones de cromo y el titanio. Este último ha sido uno de los más empleados a partir de la década de 1950 debido a su nula toxicidad, elevada resistencia a la corrosión [2], y, sobre todo, a su gran capacidad de integración con el hueso, en un mecanismo de adhesión metal-biológico conocido como *osteointegración* [3]. Los materiales poliméricos que se emplean con fines odontológicos son las resinas acrílicas y epoxi para la fijación de piezas dentales [4]. Algunos polímeros con un peso molecular muy alto (*ultra-high-molecular-weight polymers*) han sido implementados como materiales para fabricar prótesis dentales, aunque su uso ha sido limitado.

Hasta hace poco, los materiales cerámicos no habían sido tomados en cuenta para aplicaciones médicas y dentales. Sin embargo, esto ha cambiado recientemente dando lugar al desarrollo de un nuevo sub-grupo de materiales denominado *biocerámicas* [5] y actualmente se han convertido en una alternativa atractiva para fabricar prótesis e implantes dentales. Las biocerámicas más comunes en el ámbito odontológico son la alúmina (Al_2O_3), la porcelana, la zircona (ZrO_2), el fosfato tricálcico (composición nominal: $Ca_3(PO_4)_2$, TCP) y la hidroxiapatita (composición nominal: $Ca_5(PO_4)_3OH$, HAP). Estos materiales cuentan con muchas ventajas que les han permitido ocupar un sitio sumamente importante dentro de las aplicaciones odontológicas. Desde la década de 1960 hasta hace unos años, se utilizaban mayoritariamente como recubrimientos de estructuras metálicas para restauraciones dentales. En los últimos años, esto ha quedado atrás y las nuevas tendencias apuntan al desarrollo de sistemas de prótesis dentales basados enteramente en materiales cerámicos [6]. Actualmente, empresas como Nobel Biocare y 3M se encuentran desarrollando y comercializando productos para prótesis dentales compuestos en su totalidad por materiales cerámicos.

Las biocerámicas cumplen con muy buen desempeño los requisitos anteriormente descritos. Excelentes propiedades mecánicas, una reactividad química prácticamente nula, durabilidad y una amplia combinación de propiedades ópticas han expandido considerablemente el rango de aplicaciones odontológicas de estos materiales. Además, permiten la elaboración de diseños complejos de piezas, como se requiere en las prótesis dentales. La Tabla 1.2 muestra algunas propiedades mecánicas y microestructurales relevantes de diferentes biocerámicas para aplicaciones dentales.

Tabla 1.2. Propiedades de algunas biocerámicas.

Material	Densidad [g/cm ³]	Porosidad [%]	Módulo de rotura [MPa]	Módulo de elasticidad [GPa]	Tenacidad a la fractura, K_{IC} [MPa·m ^{1/2}]	Dureza Vickers [HV]
Alúmina (Al ₂ O ₃) ^[7]	3,97	<0,1	550	380	4	2200
Y-TZP* Circona (Y-TZP ZrO ₂) ^[7]	6,06	<0,1	900-1200	210	7-10	1200
Hidroxiapatita ^[8] (HAP)	3,12	-	50-60	70-120	0,9	500
Fosfato tricálcico (β-TCP) ^[9]	3,14	-	50-60	120	1,3	900

*Circona tetragonal policristalina estabilizada con itria

Entre las técnicas más utilizadas para conformar piezas dentales con biocerámicas se encuentran: el prensado, ya sea en frío o en caliente, la colada en molde, la sinterización y el mecanizado asistido por ordenador [10]. La mayoría de los implantes y prótesis dentales se fabrican por medio de una combinación de estas técnicas. A continuación, se describen brevemente estas técnicas.

El método de colada en molde está basado en la técnica de fundición por cera, que consiste en producir un patrón en cera que después es cubierto por un material refractario moldeable, el cual queda endurecido posteriormente. La cera es fundida y eliminada del molde endurecido dejando el espacio que ha de ser rellenado por el material cerámico. Un horno de prensado, especialmente diseñado para este proceso, se encarga de rellenar el espacio dentro del molde mediante un fluido viscoso a una temperatura aproximada de 1180 °C. Con esta técnica se obtiene muy buenos acabados superficiales y dimensiones de la pieza con alto grado de precisión, ya que no ocurre ningún tipo de modificación dimensional durante el procesado, como sí ocurre en el proceso de sinterizado. Sin embargo, una de sus desventajas más significativas es el largo tiempo de procesado de las piezas, además, de que se requieren equipos muy complejos para rellenar el molde con el material cerámico.

A partir de la década de 1990, se introdujo la técnica de sinterización y se ha convertido en una de las más importantes en los últimos años. La sinterización consiste en la consolidación de un cuerpo de polvo cerámico previamente compactado a través de mecanismos de difusión de masa provocados por el calentamiento de la pieza a temperaturas elevadas. La pieza compactada previo a

la sinterización se conoce como pieza en estado “verde”. Esta pieza en verde es sometida al calentamiento en un horno, lo que permite que los bordes de grano vayan aumentando considerablemente el grado de compactación y reduciendo el volumen de la pieza inicial. En aplicaciones odontológicas, es necesaria la asistencia de ordenadores para realizar un mecanizado con dimensiones superiores a las de la pieza que se busca obtener ya que durante el sinterizado la pieza se contrae considerablemente. Tras la sinterización, se obtienen piezas con niveles muy bajos de porosidad, alta resistencia y tenacidad.

La Figura 1.2 muestra la evolución de las partículas durante la sinterización. Este método es muy utilizado para piezas de alúmina y zircona. Resultados clínicos han demostrado un excelente rendimiento de elementos conformados por medio de esta técnica tras 15 años en funcionamiento [11], confirmando la durabilidad de las piezas elaboradas a través de esta técnica. La sección 1.2.3 *Sinterización de Polvos Cerámicos* detalla los principios de operación de esta técnica y describe dos métodos diferentes de procesado, uno conocido como convencional y otro basado en microondas.

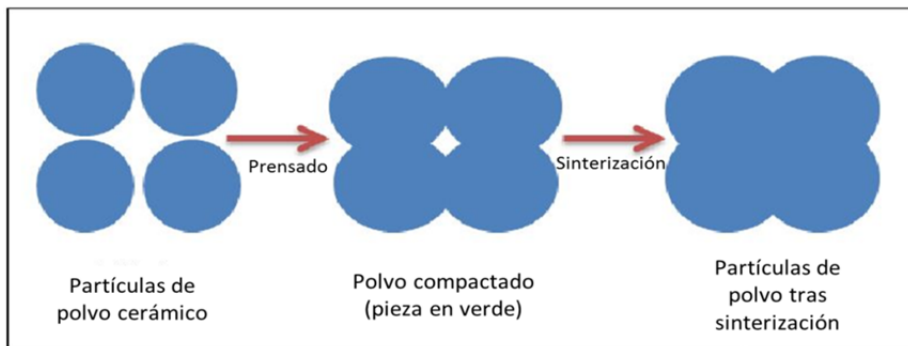


Figura 1.2. Evolución de las partículas de polvo en las diferentes etapas del proceso de sinterización.

El prensado en caliente o en frío de polvos cerámicos es otra técnica comúnmente utilizada para la fabricación de implantes o prótesis dentales. El prensado en caliente consiste en rellenar de polvo cerámico un molde con la forma de la pieza y llevar a cabo la sinterización de la pieza en verde dentro del mismo molde. Para compensar la contracción que ocurre en la pieza en verde, el molde es fabricado con dimensiones mayores a las de la pieza que se busca obtener con ayuda de un ordenador. El prensado en frío se utiliza principalmente para obtener piezas en verde con alta densidad, estabilidad y resistencia mecánica para ser procesadas

más adelante, sobre todo en la preparación de piezas para su posterior sinterización.

Como se ha comentado en los párrafos anteriores, los sistemas CAD/CAM también han servido como una herramienta importante en la elaboración de implantes y prótesis dentales. Con ayuda de los ordenadores, es posible diseñar las formas complejas que se requieren para las piezas de reemplazo con un alto grado de precisión. Debido a las altas propiedades de resistencia y dureza de los materiales que se buscan obtener para este tipo de aplicación, el mecanizado de cerámicas asistido por ordenador se ha visto limitado a dar forma a las piezas en verde, aunque existen algunas cerámicas basadas en leucita y silicatos de calcio que pueden ser mecanizadas tras haber sido sinterizadas.

1.2.2 PROPIEDADES DE LA CIRCONA

El óxido de zirconio (IV), o circona, cuenta con enlaces de tipo iónico altamente estables. Es un sólido cristalino de color blanco y se obtiene principalmente en forma de polvo para su posterior utilización. Debido a sus propiedades físicas y comportamiento químico, se considera un material cerámico y cuenta con una serie de características excepcionales, entre las cuales destacan su alta dureza y tenacidad a la fractura en comparación con otros materiales cerámicos, bajo coeficiente de fricción y elevada temperatura de fusión. Además, es un material estable aún en medios corrosivos y húmedos, con una buena resistencia a altas temperaturas y a la abrasión. Estas características convierten a la circona en un material muy versátil con un amplio campo de aplicaciones que van desde los intercambiadores de calor, pasando por componentes de turbina de aeronaves y generadoras de energía hasta implantes médicos y odontológicos, siendo estas últimas aplicaciones el propósito de este trabajo.

1.2.2.1 FASES DE LA CIRCONA

Dependiendo de la temperatura a la que se encuentre, la estructura cristalográfica de la circona en estado puro puede variar, dando lugar a una de sus tres fases [12]:

- Monoclínica (*m*): es la fase estable a temperatura ambiente y por debajo de 1170 °C. Cuenta con una estructura cristalográfica con distorsión tipo fluorita (Figura 1.3a).
- Tetragonal (*t*): es la fase estable entre 1200 a 2370 °C y posee una estructura cristalográfica también con distorsión tipo fluorita (Figura 1.3b).

- Cúbica (c): es la fase estable a temperaturas elevadas a partir de 2370 °C y hasta el punto de fusión del material. Su estructura corresponde a una cúbica de tipo fluorita (Figura 1.3c).

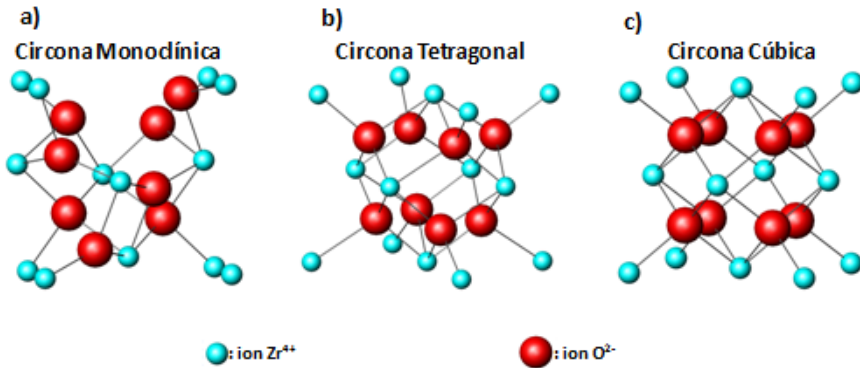


Figura 1.3. Modelo de la distribución espacial de los átomos de circonio y oxígeno en las tres fases de la circonita: monoclínica, tetragonal y cúbica [13].

Estas transformaciones de la estructura de red de la circonita son de tipo martensítica y están caracterizadas por tres factores importantes: (1) no ocurre difusión, es decir, involucra solo cambios de coordenadas en las posiciones de la red, en lugar de transporte de átomos; (2) ocurre atómicamente, lo que significa que es necesario un cambio de temperatura dentro de un rango en lugar de una temperatura específica; y (3) involucra un cambio de forma [14].

La circonita presenta diferentes propiedades en función de la fase en la que se encuentra. En lo que respecta a las propiedades mecánicas, existe una pérdida de propiedades significativa al cambiar de fase tetragonal o cúbica a monoclínica. La circonita pura a temperatura ambiente y presión atmosférica contiene únicamente la fase monoclínica y cuenta con una menor calidad como cerámica estructural. Por ejemplo, la tenacidad a la fractura disminuye de $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ en una circonita con fase tetragonal estabilizada con 3% molar de itria (Y_2O_3) [7] a $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ en circonita pura [15]. Además, tras exponer la circonita pura a un proceso de alta temperatura, como es la sinterización, el cambio de fase que ocurre de tetragonal a monoclínica debido al enfriamiento del material lleva asociado un cambio de volumen de aproximadamente 4%, lo que genera tensiones internas que ocasionan fracturas. Es por eso que es necesario añadir agentes estabilizantes de

fases que permitan mantener una configuración cúbica o tetragonal a temperatura ambiente.

Para la mayoría de sus aplicaciones, se utilizan diferentes óxidos para brindar estabilidad a la fase tetragonal de las biocerámicas de circona. En las primeras etapas de desarrollo, se formularon varias soluciones sólidas con el fin de estabilizar la fase tetragonal de la circona para usos médicos, entre las cuales destacaron ZrO_2 -MgO, ZrO_2 -CaO y ZrO_2 - Y_2O_3 [16]. Gracias a estos desarrollos, han surgido nuevos materiales cerámicos de circona que están basados en el mecanismo de endurecimiento de la transformación de fase de tetragonal a monoclinica. Estos materiales se clasifican en tres grupos básicos [16]:

- (1) ***Materiales cerámicos endurecidos con circona (Zirconia Toughened Ceramics, ZTC)***: Éstos se caracterizan por contar con partículas de circona dispersadas dentro de una matriz de otro material. Un ejemplo de este material son las alúminas endurecidas con circona (*Zirconia Toughened Alumina, ZTA*). Son materiales poco relevantes a nivel comercial y son los menos estudiados de los tres grupos.
- (2) ***Materiales de circona parcialmente estabilizados (Partially Stabilized Zirconia, PSZ)***: Éstos materiales han sido estudiados ampliamente, son comercialmente relevantes y cuentan con algunos de los mecanismos de endurecimiento más importantes. Estas cerámicas consisten en precipitados intragranulares de circona tetragonal embebidos dentro de una matriz de circona cúbica estabilizada. La estabilización parcial se lleva a cabo de manera intencional y se consigue mediante la adición de un dopante, como CaO, MgO, La_2O_3 y Y_2O_3 , en concentraciones menores a las que se requieren para conseguir la estabilización completa de la fase cúbica. Para referirse a estos materiales, se añade la versión abreviada del dopante al acrónimo PSZ, por ejemplo Mg-PSZ y Y-PSZ [17].
- (3) ***Materiales de circona tetragonal policristalina (Tetragonal Zirconia Polycrystals, TZP)***: A partir de la segunda mitad de la década de 1970, tras la introducción de las circonas PSZ, se comenzó a experimentar con diferentes concentraciones de óxidos estabilizantes, dando lugar a una serie de nuevos materiales denominados circonas tetragonales policristalinas, o TZP. A diferencia de los materiales PSZ, estos materiales contienen cantidades muy bajas de óxido estabilizante (1 – 3,5% molar), presentan granos finos con muy buenas propiedades y un contenido de hasta 98% de fase tetragonal tras su sinterizado [18, 19]. Los materiales de TZP dopados

con itria se han convertido en los más ampliamente estudiados, ya que cuentan con muy buenas propiedades. La siguiente sección describe algunos de los aspectos más importantes de los materiales de circona tetragonal policristalina estabilizada con itria, también conocidos como Y-TZP.

También existe un grupo de materiales cerámicos compuestos en el cual, a diferencia de los materiales ZTC, la circona actúa como la fase continua y se agregan otros compuestos que conforman la fase dispersa. A estos materiales se les conoce como materiales cerámicos compuestos base circona y se han convertido en materiales muy estudiados en los últimos años, debido a su gran potencial como biomateriales [20, 21].

1.2.2.2 CIRCONA Y-TZP

Los materiales Y-TZP son los más utilizados y estudiados actualmente ya que con ellos se obtienen granos tetragonales estructurados muy finos (tamaño de partícula por debajo de $0,5 \mu\text{m}$), cuentan con una alta resistencia a la fractura (900 – 1200 MPa) y sus valores de tenacidad ($6 - 10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) y dureza (por encima de 1200 HV) son relativamente altos [7]. El diagrama de fases para el sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se encuentra representado en la Figura 1.4 [22]. En este diagrama se observan las regiones que comprenden las tres distintas fases de la circona (c_{ss} , t_{ss} y m_{ss}) en función del contenido de itria y la temperatura, las soluciones sólidas que pueden formarse entre ellas, así como las zonas de TZP y PSZ. La cantidad de itria estabilizante para obtener TZP que se agrega oscila normalmente entre 2 – 3% molar, ya que a estas concentraciones se obtienen materiales compuestos en su totalidad por la fase tetragonal y se alcanzan valores de propiedades mecánicas muy buenos. En proporciones más altas (5 – 8% molar) se considera que la estructura es PSZ. La concentración de itria se agrega al comienzo del nombre. Por ejemplo, el material 3Y-TZP contiene una concentración molar de 3%.

Los materiales comerciales de circona Y-TZP contienen, aproximadamente, entre 1,5 – 3,5% molar de itria y sus temperaturas de sinterización ocurren normalmente a 1400 y 1500 °C. El aumento de la cantidad de estabilizante influye disminuyendo la tenacidad [23]. El tamaño de grano también influye en las transformaciones de fase, habiendo un valor crítico del tamaño por encima del cual la transformación es espontánea, disminuyendo las propiedades mecánicas, por lo que el tamaño de grano de la fase tetragonal debe mantenerse dentro de un rango estrecho.

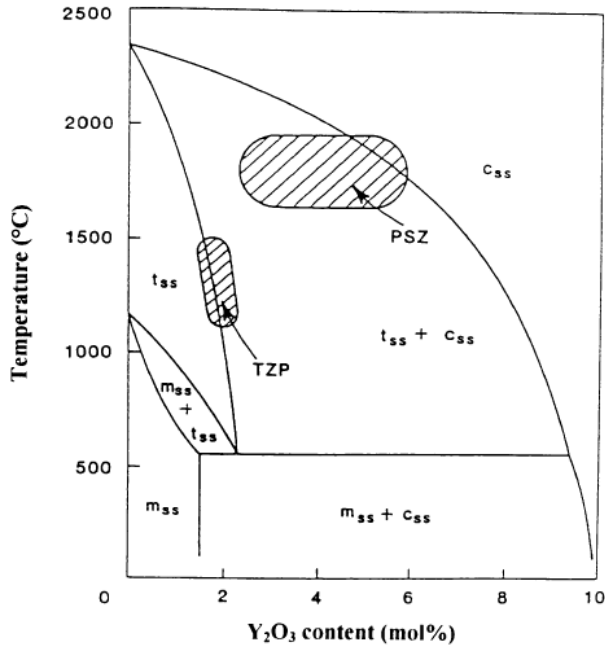


Figura 1.4. Diagrama de fases para el sistema Y_2O_3 - ZrO_2 [22].

Una de las características más importantes que presentan los materiales de zircona tetragonal es el endurecimiento que ocurre por la transformación de fase tetragonal a monoclinica, al propagarse una grieta dentro del material y que inhibe el crecimiento de la misma. Esta transformación de fase es responsable del aumento del volumen entre un 4 – 6%, lo que ocasiona también un aumento de tenacidad [24]. La zona alrededor de la fisura se encuentra compuesta por partículas transformadas a fase monoclinica, manteniendo un volumen constante en toda la zona y produciendo un cierre de las caras de la fisura que se opone a su propagación (Figura 1.5). La máxima tenacidad se obtiene cuando la zona transformada se ha desarrollado en su totalidad, y envuelve completamente la fisura [25]. Este mecanismo de endurecimiento es responsable de los altos valores de tenacidad de los materiales Y-TZP y los convierte en materiales con características únicas.

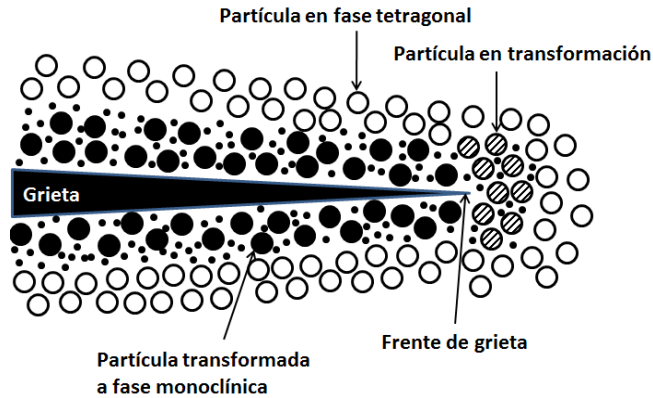


Figura 1.5. Representación del mecanismo de endurecimiento de la circona tetragonal durante agrietamiento, el cual es responsable del aumento de tenacidad [26].

1.2.3 SINTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS

La técnica de sinterización es una de las más importantes para conformar materiales a base de polvos cerámicos, entre los cuales se encuentran las circonas Y-TZP. El principio fundamental de la sinterización consiste en la activación de los mecanismos de transporte de materia al exponer un cuerpo de polvo prensado a un proceso a alta temperatura, estando esta temperatura por debajo del punto de fusión del material. En el caso de los materiales cerámicos, se busca obtener un cuerpo denso y resistente a partir de una pieza en verde. Existen dos tipos principales de sinterización: en presencia de fase líquida y en estado sólido [27]. La sinterización que se lleva a cabo en este trabajo es en estado sólido.

Se han propuesto cinco mecanismos importantes en las teorías clásicas de sinterización: (1) difusión superficial, (2) evaporación-condensación, (3) difusión por borde de grano, (4) difusión volumétrica y (5) difusión por flujo. La difusión superficial y la evaporación-condensación producen el crecimiento de cuellos entre las partículas, mientras que el resto de los mecanismos genera una contracción del material y por lo tanto una densificación del mismo [28]. La sinterización en estado sólido puede dividirse en tres etapas [29]:

- I. Inicial: Los mecanismos de transporte comienzan a ocurrir, dando lugar a la formación de cuellos entre las partículas (Figura 1.6a).

- II. Intermedia: En esta etapa los granos empiezan a crecer y se establecen canales entre los poros. Durante esta etapa se produce la mayor densificación y cambio microestructural. Al final de esta etapa los poros son aislados y los bordes de grano forman una red continua (Figura 1.6b).
- III. Final: La última etapa del proceso es la más decisiva ya que determina las propiedades que el material tendrá. Los poros aislados se localizan en los límites de grano, en la unión de tres o cuatro granos o bien pueden quedar atrapados dentro de los mismos (Figura 1.6c).

ETAPAS DE LA SINTERIZACIÓN

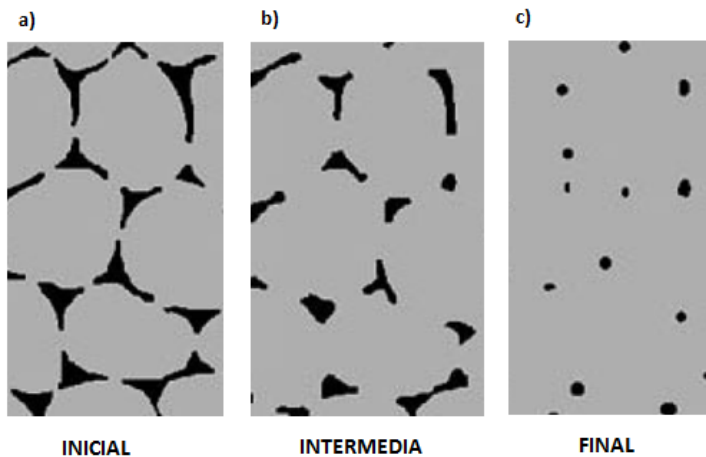


Figura 1.6. Evolución de las partículas a través de las tres etapas del proceso de sinterización: a) formación de cuellos, b) crecimiento de grano, y c) redondeo de poros.

Los factores más importantes que afectan el proceso de sinterizado son: temperatura, tiempo, atmósfera, composición del material y el tamaño inicial de partícula. Los polvos de partida juegan un papel fundamental en las características del material resultante. Como ya se ha indicado previamente, el tamaño de grano del material tras su procesado mejora o empeora sus propiedades mecánicas. El tamaño inicial de partícula condiciona directamente el tamaño de grano resultante, ya que en función del tamaño de las partículas previo al sinterizado, los mecanismos de difusión pueden ser favorecidos o inhibidos. Los polvos de partida suele ser micro- o nanométricos, siendo los nanométricos los más estudiados actualmente debido al potencial que tienen para obtener tamaños de grano muy fino.

1.2.3.1 SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL

Los métodos tradicionales de sinterización se realizan en hornos industriales especiales, entre los cuales destacan los de calentamiento por inducción. Los cuerpos en verde son colocados dentro de un horno con una atmósfera particular (vacío, aire, N₂), y sinterizados a una temperatura y un tiempo determinados. Las rampas de calentamiento son establecidas para controlar el proceso de calentamiento. Las temperaturas se encuentran usualmente entre los 1000 – 1700 °C y los tiempos pueden variar entre unos cuantos minutos a varias horas. Actualmente, la mayoría de los materiales comerciales con aplicaciones odontológicas son procesados por sinterización convencional. Una de las mayores desventajas de este método, es que estos sistemas requieren un consumo elevado de energía para alcanzar las temperaturas y tiempos necesarios para lograr una buena densificación del material.

Durante la sinterización convencional, el calor se transfiere por medio de los mecanismos de conducción, convección y radiación. Debido a esto, es la superficie del material la que primero alcanza la temperatura y, posteriormente, el calor se desplaza hacia el interior, generándose un gradiente de temperatura entre la superficie y el interior del material. Para poder lograr una homogenización completa de temperatura en el material es necesario que los tiempos de calentamiento sean considerablemente largos (> 2 h).

1.2.3.2 SINTERIZACIÓN POR MICROONDAS

Las frecuencias de ondas electromagnéticas comprendidas entre los 300 MHz (longitud de onda de 1 m) y 300 GHz (longitud de onda 1 mm) del espectro electromagnético se conocen como microondas (Figura 1.7). Paulatinamente, su utilización se fue expandiendo y actualmente se utilizan dentro de muchos campos de alta tecnología, entre los cuales destaca la generación de calor.

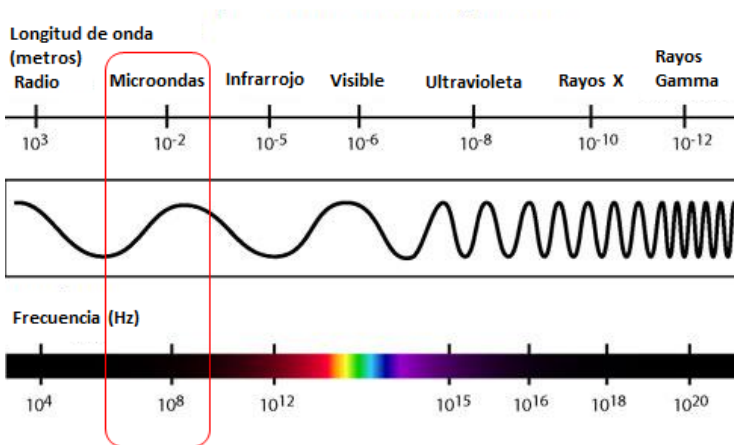


Figura 1.7. Esquema del espectro electromagnético donde se enmarca la región que comprenden las microondas.

Inicialmente, la aplicación de calentamiento por microondas estaba reservada para el procesamiento de productos alimenticios y solo en algunos casos se utilizaba para procesos industriales. A través del tiempo, se ha buscado expandir el rango de aplicaciones de las microondas como fuente de calor y se ha generado un interés importante debido a la reducción del consumo energético en los procesos industriales que a su vez se traduce en tiempos más cortos de procesado y reduce los costes significativamente.

La posibilidad de utilizar la energía de microondas para generar calor fue descubierta accidentalmente en 1950 mientras se realizaban pruebas con un magnetrón. En un comienzo, la energía de microondas era vista como un medio rápido para convertir energía eléctrica en calor, pero hoy en día se ha podido demostrar que existen otras ventajas que se pueden obtener y que diferentes procesos industriales pueden aprovechar, entre ellos la sinterización [35].

La sinterización por microondas se ha convertido en una de las más importantes en tiempos recientes debido al potencial que representa para llevar a cabo la sinterización de polvos cerámicos [30]. Esta técnica se presenta como un método de procesado rápido, económico y flexible. Entre las ventajas más importantes que presenta frente al sinterizado convencional se encuentra un menor consumo de energía y coste de procesamiento, reducción en el tiempo de sinterizado, altas velocidades de calentamiento, fiabilidad y seguridad. Además, se han realizado trabajos de investigación donde se ha podido constatar que se mejoran las propiedades físicas de los materiales obtenidos mediante esta técnica [32, 33].

El calentamiento que ocurre en el sinterizado por microondas difiere fundamentalmente del convencional en los mecanismos de transferencia de energía que ocurren. Mientras en el sinterizado convencional el calor es transferido por conducción, convección y radiación, el sinterizado por microondas está basado en la absorción de energía electromagnética por parte del material y la transformación de esta energía en calor desde su interior. En el sinterizado convencional es necesaria la presencia de otros elementos para proporcionar el calor por medio de los tres mecanismos previamente mencionados. En el sinterizado por microondas solo existe interacción entre la onda electromagnética y el material a sinterizar para llevar a cabo el calentamiento, lo que elimina la pérdida de energía que se produce por el calentamiento de otras partes en el horno convencional.

Los perfiles de temperatura de materiales sinterizados en hornos convencionales y de microondas son totalmente diferentes. En el sinterizado convencional, la superficie del material es la primera región en alcanzar la temperatura de sinterizado y el calor es transferido desde la superficie hacia el interior (Figura 1.8a). En cambio, en el calentamiento por microondas, el gradiente de temperatura que se forma consiste en una temperatura más elevada en el interior del material que en la superficie (Figura 1.8b).

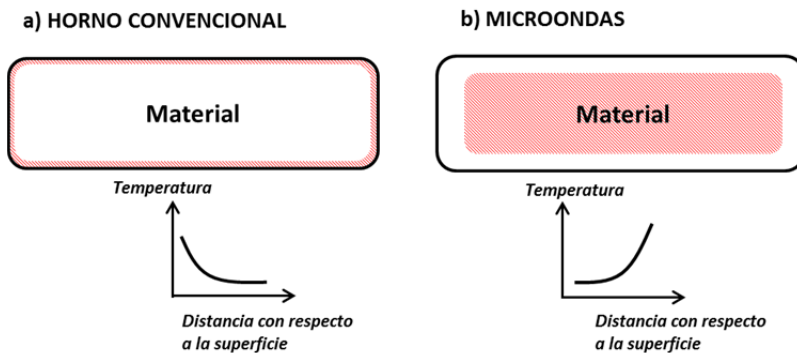


Figura 1.8. Diagrama de calentamiento por medio de a) horno convencional y b) microondas con sus respectivos perfiles de temperatura.

El uso de la técnica de sinterización mediante microondas reduce los tiempos de sinterización considerablemente, en la mayoría de los casos, en un factor igual o mayor a 10 [36].

Además de las ventajas en los tiempos de procesado y consumo energético, la sinterización por microondas permite conseguir tamaños de grano muy finos. El ciclo de sinterización en un horno convencional se realiza a bajas velocidades de calentamiento con tiempos de permanencia de varias horas, lo que produce un engrosamiento de grano en la estructura final del material. En cambio, la sinterización por microondas favorece el avance de la difusión de los iones y, en consecuencia, acelera el proceso de sinterización, dando lugar a una alta densificación seguida de un menor crecimiento de grano. Gracias a este fenómeno se pueden obtener cerámicas sinterizadas a temperaturas por encima de los 1300 °C en las que se retiene la nanoestructura inicial, dando lugar a materiales cerámicos nanoestructurados. La tasa de densificación depende fuertemente de la difusión de iones entre las partículas de la muestra, y la tasa de crecimiento de grano está determinada sobre todo por la difusión de borde de grano. Este control en la microestructura del material da lugar a mejores propiedades mecánicas en comparación con la sinterización convencional.

En resumen, este método de sinterización es un proceso rápido, flexible, limpio y económico que permite conseguir buenas propiedades finales en los materiales cerámicos.

1.3 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ratner, B., Hoffman, A. S. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Academic Press, 1996.
- [2] Gil, J., Planell, J. A., Padrós, A., Aparicio, C. *The Effect of Shot Blasting and Heat Treatment on the Fatigue Behavior of Titanium for Dental Implant Applications*. Dental Materials, 2007, **23**: p. 486-491.
- [3] Albrektsson, T. *Requirements for Ensuring a Long-Lasting, Direct Bone-to-Implant Anchorage in Man*. Acta Orthopaedica Scandinavica, 1981, **52**: p. 155-170.
- [4] Rosato, D. V. *Polymers, Processes and Properties of Medical Plastics: Including Markets and Applications*, en *Biocompatible Polymers, Metals, and Composites*. M. Szycher, ed. Technomic Publications, Lancaster, PA: p. 1019-1067.
- [5] Shackelford, J. F. *Bioceramics – A Historical Perspective*. Materials Science Forum, 1998, **293**: p. 1-4.
- [6] Denry, I., Holloway, J. A. *Ceramics for Dental Applications: A Review*. Material, 2010, **3**(1): p. 351-368.
- [7] Piconi, C., Maccauro, G. *Zirconia as a Ceramic Biomaterial*. Biomaterials, 1999, **20**: p. 1-25.
- [8] Al-Sanabani, J. S., Madfa, A. A., Al-Sanabani, F. A. *Application of Calcium Phosphate Materials in Dentistry*. International Journal of Biomaterials, 2013, **2013**: p. 1-12.
- [9] Viswanath, B., Raghavan, R., Gurao, N. P., Ramamurthy, U., Ravishankar, N. *Mechanical Properties of Tricalcium Phosphate Single Crystals Grown by Molten Salt Synthesis*. Acta Biomaterialia, 2008, **4**: p. 1448-1454.
- [10] Somiya, S. *Handbook of Advanced Ceramics*. Academic Press, 2003.
- [11] Haag, P., Andersson, M., von Steyern, V.P., Odén, A. *15 Years of clinical experience with Procera Alumina*. Applied Osseointegration Research, 2004, **4**: p. 7-12.
- [12] Subbarao, E.C. *Ferroelectrics and Superionic Conductors*. The Science and Technology of Rare Earth Materials. Academic Press, 1980: p.375-392.
- [13] Gutiérrez, C.F. *Nuevos Materiales Cerámica – Niobio con Aplicaciones Biomédicas*. (2009). Tesis Doctoral. Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid. Universidad Autónoma de Madrid.

- [14] Evans, A. G., Heuer, A. H. *Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields*. Journal of the American Ceramic Society, 1980, **63**: p. 241–248.
- [15] Eichler, J., Eisele, U., Rodel, J. *Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 2004, **87** (7): p. 1401-1403.
- [16] Kelly, J. R., Denry, I. *Stabilized Zirconia as a Structural Ceramic: An Overview*. Dental Materials, 2008, **24** (3): p. 289-298.
- [17] Heuer, A. H. *Transformation Toughening in ZrO₂-Containing Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1987, **70** (10): p. 689–698.
- [18] Rieth, P. H., Reed, J. S., Naumann, A. W. *Fabrication and Flexural Strength of Ultra-Fine Grained Yttria-Stabilized Zirconia*. Bulletin of the American Ceramic Society, 1976, **55** (8): p. 717.
- [19] Gupta, T. K., Bechtold, J. H., Kuznicki, R. C., Cadoff, L. H., Rossing, B. R. *Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia*. Journal of Materials Science, 1978, **12** (12): p. 2421-2426.
- [20] Morita, Y. *Wear Properties of Alumina/Zirconia Composite Ceramics for Joint Prostheses Measured with an End-Face Apparatus*. Biomedical Materials, 2004, **14** (3): p. 263-270.
- [21] Chevalier, J., Torrecillas R. *Crack Growth Resistance of Alumina, Zirconia and Zirconia Toughened Alumina Ceramics for Joint Prostheses*. Biomaterials, 2002, **23** (3): p. 937-945.
- [22] Scott, H.G. *Phase Relationship in Zirconia-Yttria Systems*. Journal of Materials Science, 1975, **10**: p. 1527-1535.
- [23] Tsukuma, K., Kabota, Y., Tsukidate, T. *Thermal and Mechanical Properties of Y₂O₃-Stabilized Zirconia Polycrystal*. Advances in Ceramics. American Ceramic Society, 1984: p. 382-390.
- [24] McMeeking, R. M., Evans, A. G. *Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials*. Journal of the American Ceramic Society, 1982, **65**: p. 242–246.
- [25] Hannink, R. H., Kelly, P. M., Muddle, B. C. *Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000, **83**: p. 461-487.
- [26] Butler, E. P. *Transformation Toughened Zirconia Ceramics*. Materials Science and Technology, 1985, **1** (6): p. 417-432.

- [27] Suárez, M. *Materiales Cerámicos Policristalinos de Al₂O₃*. (2009). Tesis Doctoral. Departamento de Física y Química Analítica. Universidad de Oviedo.
- [28] Ikegami, R., Kitami, Y., Tsutsumi, M. *Reduction in Specific Surface Area of an Alumina Powder at a Relatively Low Temperature*. *Ceramics International*, 1999, **25**: p. 183-190.
- [29] Coble, R. L. *Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Tests of Diffusion Models in Powder Compacts*. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32** (5): p. 793-799.
- [30] Borrell, A., Salvador, M. D., Rayón, E., Peñaranda-Foix, F. *Improvement of Microstructural Properties of 3Y-TZP Materials by Conventional and Non-Conventional Sintering Techniques*. *Ceramics International*, 2012, **38** (1): p. 39-43.
- [31] Borrell, A., Salvador, M. D., Peñaranda-Foix, F., Cátala-Civera, J. M. *Microwave Sintering of Zirconia Materials: Mechanical and Microstructural Properties*. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013, **10** (2): p. 313-320.
- [32] Goldstein, A., Travitzky, N., Singurindy, A., Kravchik, M. *Direct Microwave Sintering of Yttria-Stabilized Zirconia at 2.45GHz*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19** (12): p. 2067-2072.
- [33] Binner, J. G. P., Annapoorani, K., Paul, A., Santacruz, I., Vaidhyanathan, B. *Dense Nanostructured Zirconia by Two Stage Conventional/Hybrid Microwave Sintering*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28** (5): p. 973-977.
- [34] Boch, P., Lequeux, N. *Do Microwaves Increase the Sinterability of Ceramics?* *Solid State Ionics*, 1997, **101-103**, p. 1229-1233.
- [35] Oghbaei, M., Mirzaee, O. *Microwave versus Conventional Sintering: A Review of Fundamentals, Advantages and Applications*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **494** (12): p. 175-189.
- [36] Benavente, R. *Estudio de Materiales con Coeficiente de Dilatación Controlado Sinterizados por Técnicas No-Convencionales para Aplicaciones Espaciales*. (2013). Trabajo de Investigación. Instituto de Tecnología de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia.

CAPÍTULO 2: PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 MATERIALES Y POLVOS DE PARTIDA

Para llevar a cabo este trabajo, se ha planificado evaluar y comparar tres materiales diferentes de circona estabilizada con itria (Y-TZP). El primero de ellos es un material comercial 3Y-TZP de la empresa americana 3M, el cual es muy utilizado en el ámbito odontológico para fabricar implantes y prótesis dentales que se conoce como **LAVA Frame Framework Ceramic**. El material se presenta como un bloque presinterizado a una temperatura inferior a las que las muestras fueron sometidas posteriormente para su completo sinterizado.

El segundo material que se ha estudiado es un polvo de **3Y-TZP** proporcionado por el Instituto de Cerámica y Vidrio (**ICV**), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (**CSIC**).

El tercer material a evaluar en este trabajo es un polvo cerámico de circona 3Y-TZP de la empresa española **Nanoker Research S.L.**, la cual se dedica a la investigación y desarrollo de materiales cerámicos de altas prestaciones para aplicaciones industriales y biomédicas.

2.2 PROCESADO DE LOS MATERIALES

El plan de trabajo para llevar a cabo el procesamiento de estos materiales se ha definido de la siguiente manera:

- Determinación de las fases presentes mediante difracción de rayos X de los polvos de partida de los tres materiales.
- Sinterización de los materiales por medio de un método convencional, en el cual se emplea un horno de alta temperatura. Las temperaturas finales de sinterización son: 1300 °C y 1400 °C. El tiempo de sinterizado se ha establecido en 2 horas.
- Sinterización de los materiales por medio del método no convencional de microondas a dos temperaturas finales: 1200 °C y 1300 °C. El tiempo de sinterizado se ha establecido en 10 minutos.
- Evaluación de la densificación alcanzada tras el sinterizado conforme a la norma ASTM C 373 – 88.
- Caracterización mecánica de los conformados mediante técnicas de microindentación.

- Caracterización microestructural: estudio de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrida con emisión de campo y análisis de imagen para determinar el tamaño de grano de las muestras.

A diferencia de las muestras de los materiales que se obtuvieron en forma de polvos, los cuales han sido compactados para formar muestras de aproximadamente 10 mm de diámetro, las muestras de material LAVA se obtuvieron directamente del bloque previo al sinterizado. En la Figura 2.1 se puede observar gráficamente la secuencia que se ha llevado a cabo para el procesamiento y caracterización de las muestras.

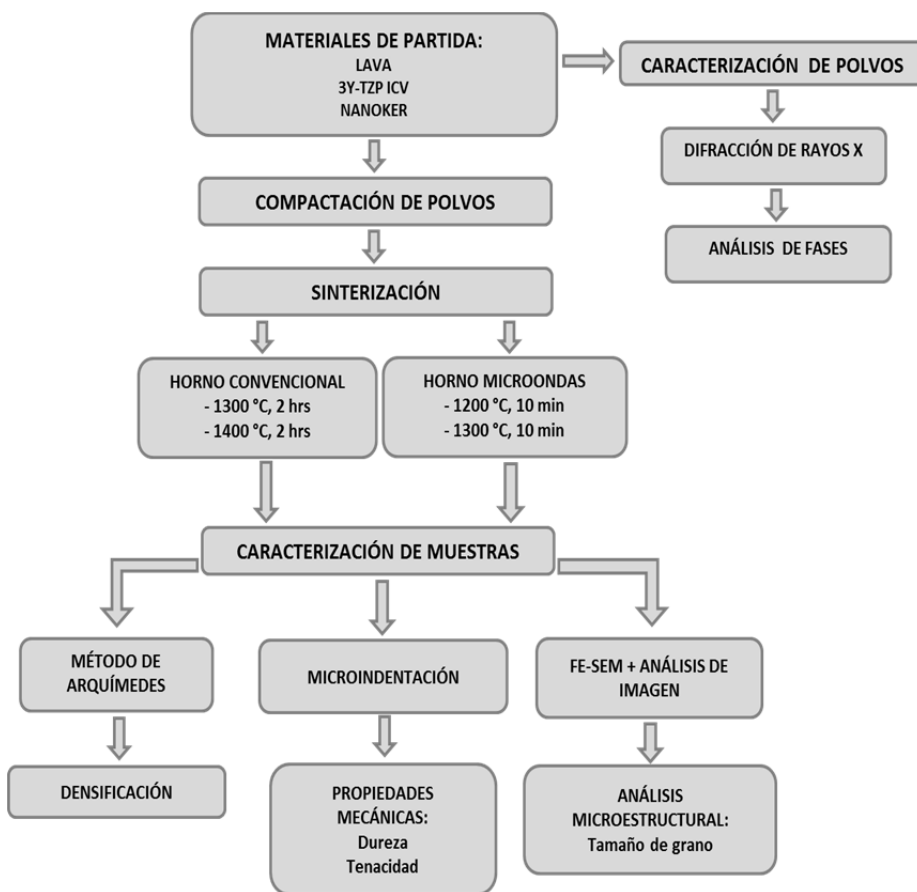


Figura 2.1. Diagrama del procesamiento y caracterización de las muestras.

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

A continuación, se hace una descripción de las diferentes técnicas y métodos experimentales utilizados en el presente trabajo, con una breve explicación del fundamento teórico de las mismas.

3.1 TÉCNICAS DE SINTERIZADO

3.1.1 SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL

Para la sinterización convencional se ha empleado un horno de calentamiento por inducción Thermolyne modelo 46100 con termopares calibrados para medir la temperatura. Se establecieron rampas de calentamiento de 10 °C/min con estancias de 2 h a la temperatura de sinterizado, las cuales fueron de 1300 y 1400 °C. A partir de aquí, las muestras sinterizadas por este método serán referidas como **HC** (Horno Convencional).

3.1.2 SINTERIZACIÓN POR MICROONDAS

La técnica de sinterizado por microondas es una atractiva alternativa al sinterizado convencional, no sólo por la reducción de costes energéticos y de tiempo, sino porque se abre una nueva puerta al concepto de calentamiento y con ello a la modificación de los mecanismos de difusión volumétricos [1–4]. En la sinterización convencional, el calor se transfiere mediante mecanismos de conducción, radiación y convección. La superficie de la muestra es la que primero se calienta, después el calor se desplaza hacia el interior, generándose un gradiente de temperatura entre la superficie y el interior de la muestra. Para lograr una homogenización de temperaturas en toda la muestra, se necesitan tiempos largos de calentamiento.

En el caso de la sinterización por microondas, la muestra absorbe la energía electromagnética volumétricamente y la transforma en calor, es decir, el calor se genera dentro del material y se distribuye por todo el volumen. Este mecanismo supone una mejora respecto al sinterizado convencional mejorando los mecanismos de difusión y, por lo tanto, las temperaturas de sinterización disminuyen y se optimizan las propiedades físicas y mecánicas [5, 6]. En este trabajo las muestras sinterizadas por esta técnica serán referidas como **MW**.

3.1.2.1 COMPORTAMIENTO DE LAS MICROONDAS

Según el modo en que las ondas microondas interactúan con los materiales, estos se pueden clasificar de tres formas diferentes [5]:

- **Transparentes:** las microondas atraviesan la totalidad del material sin ninguna pérdida energética (Figura 3.1a).
- **Opacos:** las microondas son reflejadas en toda su totalidad, no pudiendo penetrar en el material. Son los denominados conductores (Figura 3.1b).
- **Absorbentes/Translúcidos:** las microondas son absorbidas por el material, siendo la cantidad de absorción dependiente del valor del factor de pérdida dieléctrica que posea ese material (Figura 3.1c).

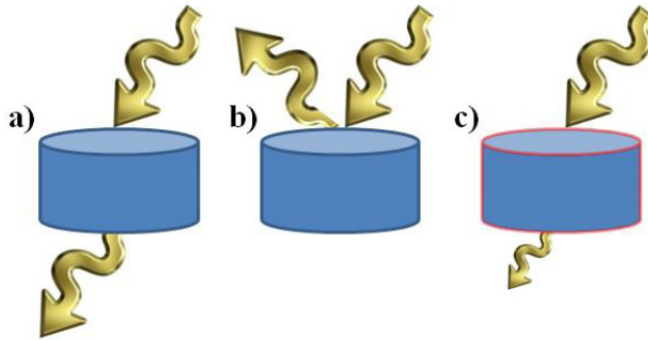


Figura 3.1. Interacción de los materiales con las microondas: a) transparente, b) opaco y c) absorbente.

Existe otro tipo de interacción con materiales que es la denominada absorción mixta. Este tipo de interacción se encuentra en materiales mixtos o multifase, donde una de las fases presenta una alta pérdida dieléctrica mientras que la otra la presenta baja. Un ejemplo de absorción mixta es el calentamiento híbrido por microondas.

3.1.2.2 DESCRIPCIÓN DEL CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

Se han propuestos diversos mecanismos físicos para explicar cómo se produce la transferencia energética desde las microondas hasta los materiales. Estos mecanismos son: la rotación bipolar, el calentamiento resistivo, el calentamiento electromagnético y el calentamiento dieléctrico. Dependiendo del material, la respuesta a la radiación puede deberse a un mecanismo o a una combinación de ellos.

La rotación bipolar se da en moléculas polares eléctricamente neutras con cargas eléctricas positivas y negativas separadas. En un campo de microondas, estos dipolos rotan en la dirección del incremento de la amplitud. Como resultando se

produce una fricción molecular que genera el calentamiento instantáneo y uniforme en todo el material.

El calentamiento resistivo se manifiesta en conductores (o semiconductores) con resistividades eléctricas relativamente altas, los cuales poseen electrones libres o un contenido iónico en el que los iones tienen suficiente libertad para que estos puedan generar corriente.

El calentamiento electromagnético se produce en materiales que poseen altas propiedades de susceptibilidad magnética y que son expuestos a la radiación microondas. Se describe una rotación de los polos magnéticos de los materiales de manera análoga a las moléculas polares en campos eléctricos oscilantes.

Por último, el calentamiento dieléctrico es una mezcla de rotación bipolar y calentamiento resistivo.

3.1.2.3 ASPECTOS TEÓRICOS

La interacción dieléctrica de los materiales con las microondas puede ser descrito por dos parámetros importantes [5 – 7]:

- La potencia absorbida, P .

- La profundidad de penetración de las microondas, D .

Ambas determinan la uniformidad en el calentamiento del material. El promedio de potencia absorbida, P , que es la absorción volumétrica de energía de microondas (W/m^3) en el material, se expresa según la Ecuación 4.1:

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_{eff} |E|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'_r \tan \delta |E|^2 \quad [3.1]$$

donde la tangente de pérdidas, $\tan \delta$, indica la capacidad de los materiales a polarizarse y calentarse, es decir, convierte la energía incidente en calor:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad [3.2]$$

El factor de pérdidas (ϵ'') mide la capacidad del material para transferir energía de microondas en calor y las medidas de la constante dieléctrica (ϵ') mide la capacidad del material para ser polarizado. En el procesamiento de materiales por

microondas interesan valores máximos de ϵ'' combinados con valores moderados de ϵ' .

La explicación más general se basa en que un cuerpo fundamental en estado neutro, tiene sus moléculas polarizadas, pero en posiciones aleatorias, las cuales pueden ser fácilmente orientadas por la acción de campos eléctricos externos (Figura 3.2).

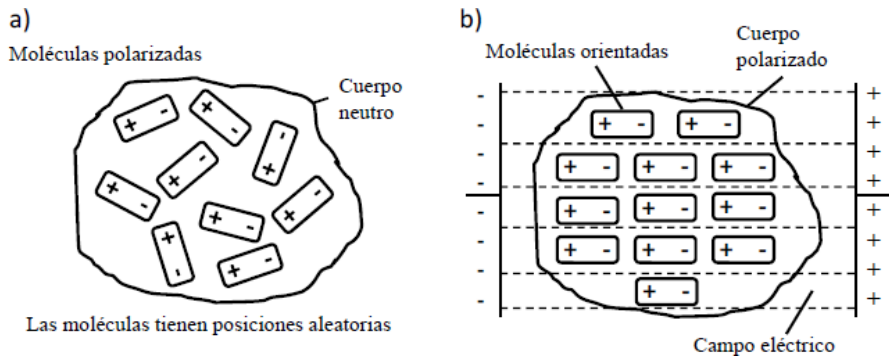


Figura 3.2. Orientación de las moléculas dentro de un material a) en estado natural y b) con la acción de campos dieléctricos externos [8].

Por consiguiente, si se invierte la polaridad del campo eléctrico, dichas moléculas tienden a modificar su posición de modo que se orientan conforme a la nueva acción del campo eléctrico. Si se obliga a que el campo esté cambiando constantemente de polaridad, se consigue que las moléculas cambien de posición rápidamente, intentando acompañar a las modificaciones del campo y, en consecuencia, provocando que se genere calor (Figura 3.3). El material se calienta en función de la energía absorbida en el proceso por la propia vibración de las moléculas.

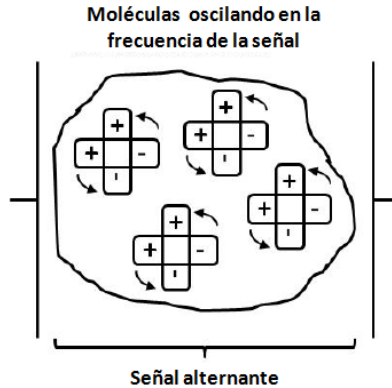


Figura 3.3. Moléculas reorientándose bajo el efecto de un campo eléctrico alternante [8].

La principal diferencia que se hace notar respecto al calentamiento convencional es que, en este último, la tendencia es que las partes externas del material absorban temperatura antes que las internas. Respecto al conocimiento en el tema de calentamiento por microondas, con la acción de un campo fuerte, se consigue que las moléculas del material vibren todas con la misma intensidad y al mismo tiempo, generando calor en toda la muestra de modo uniforme.

El otro parámetro importante en la interacción microondas-materia es la profundidad de penetración, D . Este parámetro determina la penetración a la cual la potencia es reducida a la mitad:

$$D = \frac{3\pi_0}{8.686\pi \tan \delta \left(\frac{\epsilon_r'}{\epsilon_0}\right)^{1/2}} = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2\epsilon'} (\sqrt{1+\tan^2 \delta}-1)^{1/2}} \quad [3.3]$$

Frecuencias altas y altos valores de propiedades dieléctricas se traducen en calentamientos superficiales, mientras que frecuencias bajas con valores dieléctricos pequeños dan lugar a calentamientos volumétricos.

Basándonos en las propiedades de los materiales, se conoce que los que tienen una alta conductividad y permeabilidad presentan una baja profundidad de penetración, para una frecuencia dada. Muchos materiales tienen una profundidad de penetración en torno a un micrómetro, por lo que el calentamiento tiende a permanecer en la superficie. En cambio, si usamos polvos con un tamaño de

partícula en torno a la profundidad de penetración, es posible calentarlas directamente y de manera homogénea en toda su superficie.

3.1.2.4 CALENTAMIENTO HÍBRIDO POR MICROONDAS

Uno de los principales problemas que presenta la sinterización de materiales mediante microondas es el calentamiento inicial de éstos. La mayor parte de la investigación sobre microondas es en baja frecuencia (2,45 GHz), provocando un difícil control inicial del calentamiento. Otro de los problemas que se pueden producir consiste en la aparición de una inestabilidad térmica, llegando a un descontrol de la temperatura y provocando un calentamiento excesivo de la muestra. Esto ocurre en gran variedad de materiales como la alúmina y la circona.

Los gradientes de temperatura que se presentan durante el calentamiento pueden causar propiedades desiguales y agrietamientos. Por esto, en muchos de los experimentos, se han utilizado aisladores o recubrimientos para prevenir estos gradientes. Sin embargo, estos aisladores pueden llegar a provocar una situación de temperatura fuera de control.

Una posible solución consiste en un método híbrido que combine el calentamiento directo por microondas junto al calentamiento por transmisión de calor. Este sistema de calentamiento es un ejemplo del calentamiento por absorción mixta, con una baja pérdida dieléctrica, tanto a bajas como a altas temperaturas.

Las microondas son absorbidas por el componente con mayores pérdidas dieléctricas mientras pasa a través del material con menores pérdidas, al que le concede una cierta cantidad de energía. Este calentamiento híbrido emplea un componente al que se le conoce como susceptor, el cual tiene una gran pérdida dieléctrica a bajas temperaturas. A estas temperaturas, el susceptor absorbe las microondas y alcanza altas temperaturas, transfiriendo el calor a la muestra a través de los mecanismos convencionales de calefacción. La muestra que tiene gran pérdida dieléctrica a altas temperaturas será entonces capaz de absorber microondas por sí misma una vez pasado el umbral de temperatura necesario.

La acción combinada, denominada calentamiento híbrido por microondas (Figura 3.4), se puede utilizar para la sinterización rápida de los polvos compactados. Se basa en calentar por dos direcciones la muestra, del núcleo hacia la superficie mediante la radiación de las microondas y de la cara externa a la interna por el calentamiento del susceptor.

En este trabajo, la sinterización de las muestras de MW se ha realizado por medio del calentamiento híbrido con un susceptor de carburo de silicio. El motivo para seleccionar este material es que posee una buena absorción de microondas a bajas temperaturas y no contamina las muestras de circonita. El diseño de la forma y tamaño de la cavidad del suscepto han sido optimizados previamente en el trabajo de Salvador Naya [9].

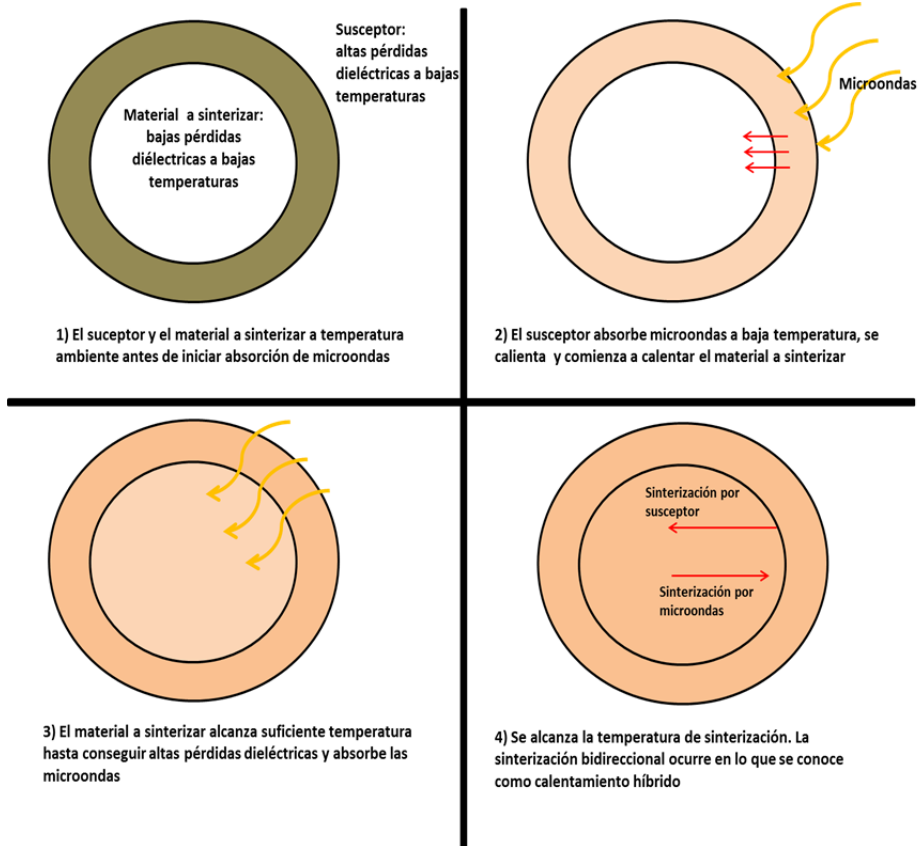


Figura 3.4. Etapas de la sinterización bidireccional con ayuda de suscepto por calentamiento híbrido.

3.1.2.5 EQUIPAMIENTO

El equipo de microondas empleado en este trabajo no es comercial, sino que ha sido diseñado y fabricado por el Instituto ITACA-UPV (Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas), para llevar a cabo los distintos proyectos de investigación que tienen en común junto con el

ITM-UPV (Instituto de Tecnología de Materiales), de la Universidad Politécnica de Valencia. El esquema general del horno microondas es el representado en la Figura 3.5.

De derecha a izquierda podemos ver el magnetrón de 1 kW, el sistema de alimentación, la bomba de refrigeración, la cavidad TE101, y un motor de cortocircuito para sintonizar la cavidad. El sistema consiste en una cavidad rectangular para excitar el modo TE101, basado en una guía de ondas WR340 y excitado a través de un iris circular para maximizar el componente H_x magnético del modo TE101. La muestra se introduce en la cavidad a través de un orificio de inserción situado justo en el centro y en la parte superior de la misma. El orificio de inserción tiene un diámetro de 3 cm para garantizar que no haya fugas de energía de microondas a través de ella.

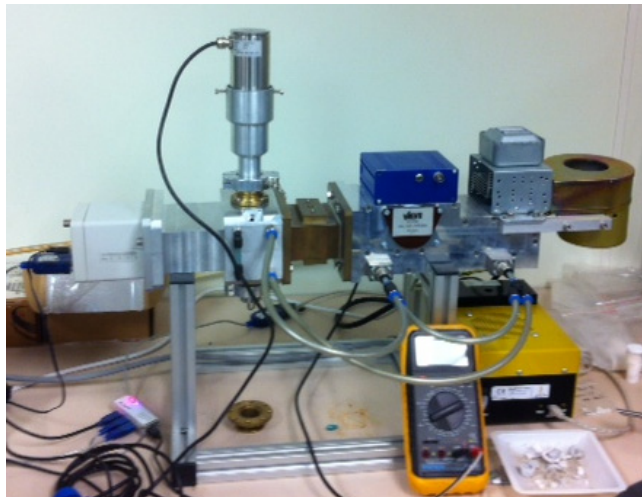


Figura 3.5. Fotografía del horno de microondas empleado.

La muestra se coloca en el interior de un tubo de cuarzo ya que este es transparente a la energía de microondas y permite el empleo de distintas atmósferas, incluso de vacío. En este trabajo la sinterización se ha llevado a cabo en una atmósfera al aire en condiciones estándares. Para monitorizar la temperatura, se emplea un pirómetro situado en la parte superior, el cual ha sido previamente calibrado.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la relación de la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. La Figura 3.6 muestra la geometría de la interacción de los rayos X con átomos en una muestra.

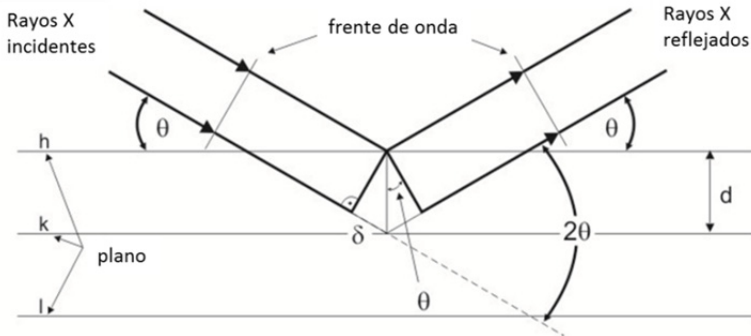


Figura 3.6. Geometría de la interacción de los rayos X con los átomos en una muestra.

La geometría que se presenta en el proceso de difracción de los rayos X cuando se analizan sustancias cristalinas es análogo al de la reflexión de la luz por un espejo plano, y la condición para que una familia de planos paralelos, separados regularmente, difracte un haz incidente de rayos X, se conoce como ley de Bragg y se expresa según la siguiente ecuación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad [3.4]$$

donde,

d = Distancia entre los planos de los átomos en la muestra,

θ = Ángulo del haz incidente con respecto al plano, el cual es igual al ángulo reflejado,

λ = Longitud de onda de los rayos X.

En el presente trabajo se ha utilizado un difractómetro de polvo, con una geometría denominada “Bragg-Brentano” (Figura 3.7), donde los rayos X filtrados divergen desde una línea origen (1) e inciden sobre la muestra en polvo (2). Los rayos difractados por los planos cristalinos son recogidos por un detector (3) y los mismos son convertidos en unos impulsos eléctricos que se traducen en un gráfico característico.

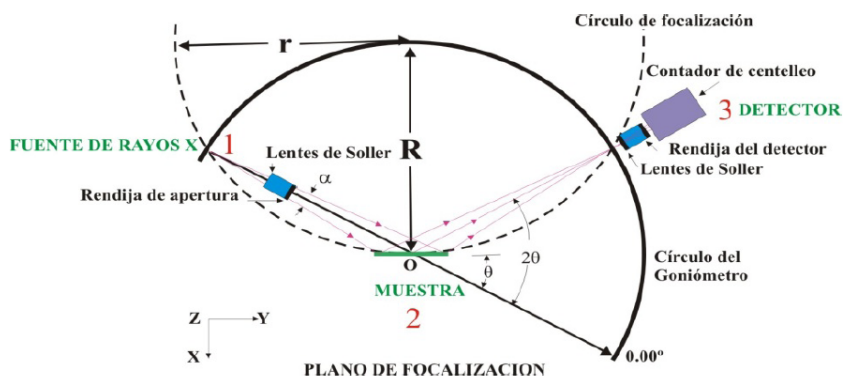


Figura 3.7. Geometría de la interacción de los rayos X con los átomos en una muestra.

El equipo empleado fue un difractómetro de Rayos X BRUKER AXS D5005 (DRXP), de la unidad de espectroscopía de Rayos X Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universitat de València. El difractómetro está provisto de tubo de ánodo de cobre, monocromador de haz primario y difractado, detector de centelleo, rendijas automáticas y portamuestras giratorio (15 – 120 rpm). Cuenta, además, con un ordenador y el programa Diffrac plus 5.0. El tamaño de paso de la medida fue de $0,02^\circ$ y el tiempo de lectura de 0,3 s. El barrido angular (2θ) se efectuó entre 15° y 80° .

3.3 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE

La densidad de un material puede determinarse de distintas formas dependiendo del grado de porosidad existente en el mismo. Así, podemos hablar de densidad teórica o verdadera que corresponde a la del material sin poros, densidad aparente que se basa en el principio de Arquímedes, densidad geométrica y densidad global o “bulk” empleada en materiales porosos. En este trabajo se ha determinado la densidad por el principio de Arquímedes.

La densidad aparente de un material sólido es el cociente de su masa seca dividida por el volumen aparente, que es la suma del volumen del sólido más el volumen de los poros cerrados. Se suele expresar referida a la densidad del agua, resultando una magnitud adimensional. Existen varios métodos para determinarla dependiendo de factores, como por ejemplo, la presencia de poroso el tipo de porosidad.

Los poros son las cavidades o canales que presenta un material y se pueden encontrar de varios tipos, tal como se indica en la Figura 3.8.

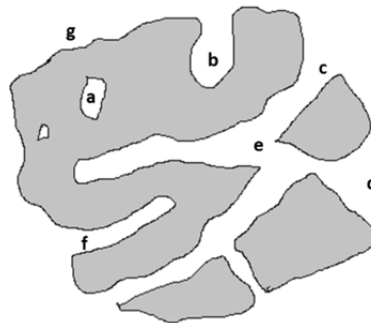


Figura 3.8. Tipos de poros en un material (a: poros totalmente aislados o cerrados; b, c, d, e, f: poros comunicados con la superficie externa del sólido o abiertos; b, f: abiertos sólo en un extremo; e: poros abiertos en ambos extremos; g: normalmente es rugosidad, pero se entiende como porosidad cuando la profundidad de las irregularidades que la forman es mayor que el ancho).

Para determinar la densidad aparente en las muestras sinterizadas, se ha recurrido a la norma ASTM C 373-88, que se basa en el principio de Arquímedes. El procedimiento seguido ha sido el siguiente: la muestra se pone a hervir en agua destilada durante 5 h, se deja reposar otras 24 h más y luego se determina el peso sumergido, M_2 , en una balanza analítica con una precisión de $\pm 0,0001$ g. Posteriormente, se seca al menos durante 5 h a 120 °C y se pesa obtiene el peso en seco, M_1 , de la muestra. La densidad aparente, $\rho_{aparente}$, se calcula mediante la Ecuación 3.5:

$$\rho_{aparente} = \frac{M_1}{M_1 - M_2} \times \rho_{líquido} \quad [3.5]$$

donde, $\rho_{líquido}$ es la densidad del líquido de inmersión a la temperatura de ensayo.

Para conocer la densificación que se consigue tras el sinterizado, es importante expresar este valor como un porcentaje respecto a una densidad de referencia, $\rho_{referencia}$, que en este caso viene dada por la densidad teórica del material. Así podemos definir la densidad relativa o porcentual, $\rho_{\%}$, con la siguiente ecuación:

$$\rho_{\%} = \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{preferencia}} \times 100 \quad [3.6]$$

3.4 ENSAYOS MECÁNICOS

Para llevar a cabo las medidas de dureza y tenacidad de los materiales tras su sinterizado, se han utilizado lo que se conocen como técnicas de microindentación. Estas técnicas son muy comunes y útiles en el ámbito de caracterización de materiales cerámicos, como la alúmina y la zircona, ya que se obtienen medidas directas de las propiedades mecánicas de una manera rápida y sencilla. Para realizar los ensayos, es necesario preparar la muestra previamente para que la superficie de la misma se encuentre limpia y finamente pulida.

3.4.1 DUREZA VICKERS POR MICROINDENTACIÓN

El ensayo se realiza presionando una pequeña punta de diamante en forma de pirámide, conocido como el indentador, con una carga determinada contra la superficie de la muestra dejando una huella. Los ensayos de dureza por microindentación se llevan a cabo dentro de un rango de cargas que van desde 1 a 5000 g (Figura 3.9). Los tamaños microscópicos de indentación es lo que distingue fundamentalmente esta técnica de otras escalas de dureza como lo son la Rockwell y la Brinell [10]. A diferencia de los nanoindentadores, los cuales se consideran sistemas de indentadores instrumentados, la dureza por microindentación es un sistema de ensayo universal [11].

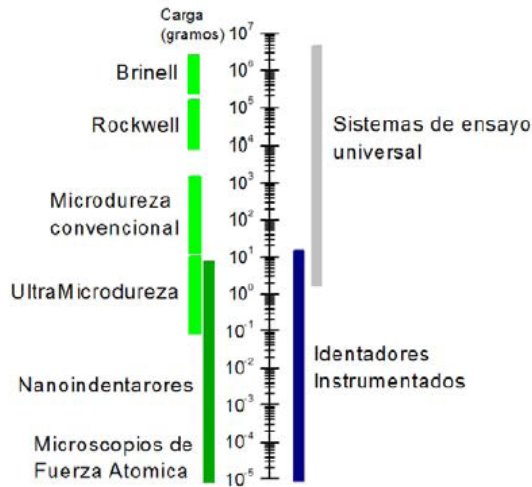


Figura 3.9. Escala de cargas de indentación según el tipo de técnica empleada [11].

El ensayo de dureza Vickers se lleva a cabo mediante un penetrador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada con ángulos entre caras de 136° (Figura 3.10a). Un sistema calibrado aplica una carga determinada perpendicularmente a la superficie del material manteniendo la carga por un tiempo determinado. La carga utilizada para medir la dureza por microindentación de las muestras en este trabajo es de 500 g y el tiempo de indentación es de 10 s. Esta carga permite obtener huellas con diagonales en el orden de $1 - 20 \mu\text{m}$ en los materiales de circona sinterizados. La dureza Vickers, HV , se calcula a partir de la carga aplicada P y las diagonales de la huella d_1 y d_2 (Figura 3.10b), mediante la siguiente ecuación establecida en la norma ASTM E 384:

$$HV \left[\frac{\text{kgf}}{\text{mm}^2} \right] = 1.8544 \times \frac{P}{(\bar{d})^2} \quad [3.7]$$

donde \bar{d} es la media de las dos diagonales en mm.

El instrumento empleado para realizar los ensayos de dureza por microindentación es un microdurómetro automatizado de la empresa Shimadzu modelo HMV-20 (Figura 3.11). Este instrumento cuenta, además, con un microscopio óptico conectado a un ordenador donde se encuentra un programa de análisis de huella que permite medir las diagonales en tiempo real inmediatamente después de haberse hecho la impresión en la superficie de la muestra.

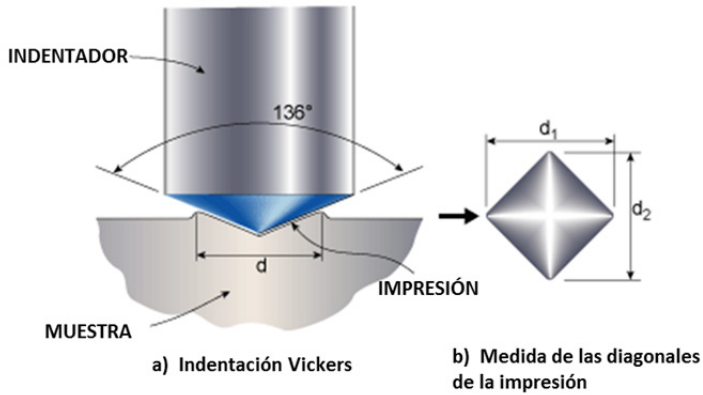


Figura 3.10. Ensayo de dureza Vickers: a) momento de la indentación, y b) diagonales resultantes en la huella tras la impresión de la carga.



Figura 3.11. Microdurómetro Shimadzu Modelo HMV-2 con microscopio integrado utilizado para los ensayos de dureza Vickers y tenacidad por microindentación conectado a ordenador.

Las unidades que se obtiene con la Ecuación 3.6 son kg/mm^2 . Para poder trabajar con valores en GPa, lo cual resulta útil en muchos casos y son los que se presentan en este trabajo, es necesario convertir los valores obtenidos previamente mediante la siguiente ecuación propuesta por Yovanovich [12]:

$$\text{Dureza [GPa]} = 0.009807 \times \text{Dureza [HV]} \quad [3.8]$$

Para tener un valor representativo de dureza, se han realizado 25 indentaciones en cada muestra, dividiendo la muestra en 5 secciones vertical y horizontalmente y tomando una medida en cada sección.

3.4.2 TENACIDAD A LA FRACTURA

La tenacidad a la fractura, K_{IC} , se define como la resistencia de un material a la propagación de una grieta. En deformación plana, es una propiedad fundamental del material que depende de muchos factores, entre los cuales destacan la temperatura, la velocidad de deformación y la microestructura. Para poder determinar la tenacidad de los materiales sinterizados en este trabajo, se ha propuesto llevar a cabo un método tradicional de indentación. Este método consiste en obtener directamente un valor de tenacidad a partir de la longitud de una grieta realizada por indentación sobre la superficie de una muestra. El método está basado en ensayos estándares de microdureza y la medida de esta propiedad está regulada por las normas ASTM C 1327-9963.

El método de fractura por indentación consiste en el contacto de un impresor duro y puntiagudo con el material, dejando una huella residual, característica de los procesos de deformación irreversible (Figura 3.15a). Esta deformación genera un campo de tensiones residuales de tracción debido a la deformación irreversible de la zona debajo de contacto (zona plástica). Las fisuras tienen una morfología y dimensiones conocidas, y crecen debido a las tensiones residuales hasta que se alcance el equilibrio (Figura 3.15b). Este método relaciona las longitudes de las grietas que crecen en las esquinas de la indentación Vickers con la tenacidad del material cuando se aplica una carga P .

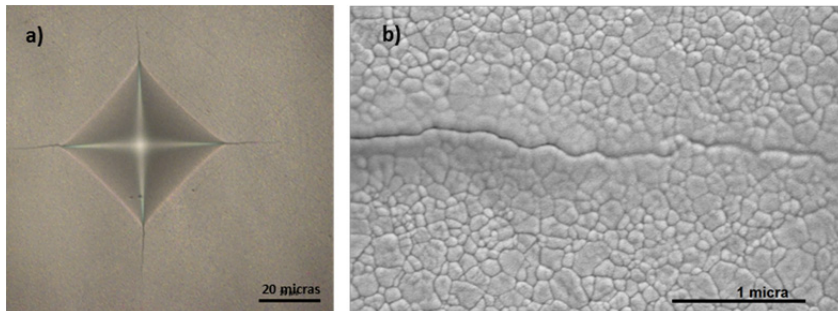


Figura 3.12. Método para determinar la tenacidad a la fractura por microindentación: a) imagen de microscopio óptico de huella de indentación con propagación de grietas en las esquinas y b) imagen de MEB-EC de una grieta en el mismo material.

Para poder conseguir grietas mediante indentación, es necesario emplear una carga que sea capaz de generar grietas sin causar daños significativos a la muestra. Basado en trabajos realizados previamente con estos materiales, se ha empleado una carga de 2 kg para obtener grietas con longitudes que van desde los 5–100 μm . La indentación se realiza con el mismo equipo que se utiliza para determinar la dureza por microindentación (Figura 3.11). Para conseguir un valor representativo de la tenacidad de la muestra se realizaron diez indentaciones.

Una vez realizadas las indentaciones, las muestras han sido analizadas en un microscopio óptico con mejor resolución y más aumentos que el que viene integrado al microdurómetro. En este microscopio, se han tomado imágenes de cada una de las indentaciones a un aumento donde se permitiera observar la indentación con las grietas completas. Después de obtener estas imágenes, se ha realizado la medición de la longitud las grietas con ayuda del programa de análisis de imagen IPWin4.

Para calcular K_{IC} por este método, se ha utilizado una de las ecuaciones experimentales más importantes para determinar esta propiedad, la cual fue propuesta por Niihara [13]:

$$K_{IC} = 0.0298 \times H \times \sqrt{a} \times \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \times \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.38} \quad [3.9]$$

donde,

K_{IC} = Tenacidad a la fractura, [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]

H = Dureza Vickers a la carga sometida, [MPa]

E = Módulo de Young [MPa]

c = Longitud media de las grietas obtenidas en las puntas de la huella Vickers (Figura 3.13), [μm]

a = Longitud media de la mitad de la diagonal de la huella Vickers (Figura 3.13), [μm].

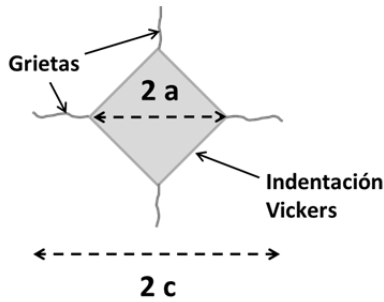


Figura 3.13. Diagrama de las longitudes a medir en la indentaciones para determinar la tenacidad a la fractura con la ecuación de Niihara.

La morfología y las dimensiones de las fisuras dependen de la propia tenacidad del material y de la carga aplicada. Para materiales con tenacidades bajas, las fisuras que se forman están conectadas por debajo de la huella de indentación y cuentan con un perfil semiéptico (Figura 3.14a). Para materiales con tenacidades relativamente altas se forma un sistema de fisuras radiales de poca profundidad que no están conectadas denominadas grietas Palmqvist (Figura 3.14b). En la mayoría de los casos, cuando se aplican cargas muy elevadas, es posible generar fisuras semiépticas en estos materiales.

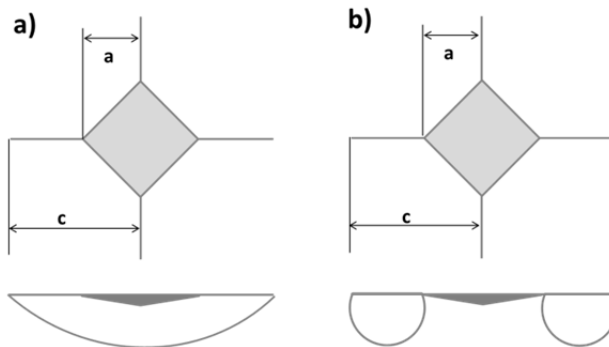


Figura 3.14. Esquema de las dos tipos de grieta a) semiéptica y b) Palmqvist.

Con penetradores Vickers los dos tipos de fisuras presentan el mismo aspecto en la superficie, así que es difícil distinguir entre ellos. Es generalmente aceptado que cuando el cociente de la relación $c/a > 2$ se trata de una grieta de tipo semiéptico y si el cociente de $c/a < 2$ se trata de una grieta de tipo Palmqvist [14].

3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis de todo tipo de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos que, mediante el recorrido a modo de barrido de un haz muy fino de electrones sobre una superficie de un material, lo caracteriza morfológicamente y, mediante los adecuados accesorios permite efectuar un microanálisis elemental. Este microscopio consiste en un sistema que permite crear y desviar un haz de electrones, así como medir las variaciones del parámetro escogido, denominado coeficiente de emisión electrónica secundaria. También consta de un dispositivo que permite la reconstrucción de la imagen del objeto y grabarla. La Figura 3.15 muestra un diagrama de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido.

Los microscopios electrónicos de barrido de emisión de campo (MEB-EC) operan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG), que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, se observa la microestructura de los materiales sinterizados. El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo empleado en este trabajo es un microscopio de la casa Zeiss modelo Gemini Ultra 55. El equipo tiene una resolución sub-nanométrica a 15 kV. Para muestras aislantes es necesario recubrirlas con una película de oro/paladio, mediante evaporación y deposición en vacío para hacer observaciones de este tipo. A cada muestra analizada se le realizaron fotos en distintas zonas para obtener una imagen representativa.

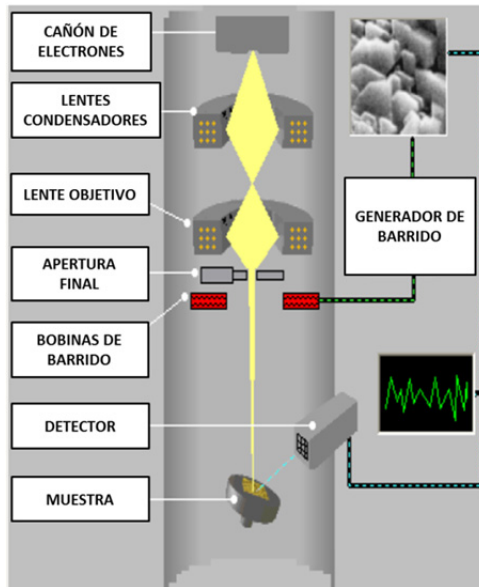


Figura 3.15. Diagrama de microscopio electrónico de barrido con sus características principales.

En este trabajo, las muestras han recibido un ataque térmico para poder revelar los granos y llevar a cabo su estudio. El ataque consiste en someter a las muestras a una temperatura 100 °C por debajo de la temperatura a la que fueron sinterizados. Es importante que la muestra haya sido pulida previamente para que la superficie sea lo más plana posible.

Las imágenes obtenidas por MEB-EC han servido para determinar el tamaño de grano de las muestras mediante la técnica de análisis de imagen con ayuda del programa IPWin4. Este programa permite medir el tamaño de grano de una manera rápida y sencilla. Además, estas imágenes permiten evaluar la forma de los granos e identificar fases en la superficie de la muestra en algunos casos.

3.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Boch, P., Lequeux, N. *Do Microwaves Increase the Sinterability of Ceramics?* Solid State Ionics, 1997. **101-103**, Part 2(0): p. 1229-1233.
- [2] Ebadzadeh, T., Valefi, M. *Microwave-Assisted Sintering of Zirconia*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **448**(12): p. 246 - 249.
- [3] Goldstein, A., Travitzky, N., Singurindy, A., Kravchik, M. *Direct Microwave Sintering of Yttria-Stabilized Zirconia at 2.45 GHz*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(12): p. 2067-2072.
- [4] Upadhyaya, D. D., Ghosh, A., Gurumurthy, K. R., Prasad, R. *Microwave Sintering of Cubic Zirconia*. Ceramics International, 2001. **27**(4): p. 415-418.
- [5] Oghbaei, M., Mirzaee, O. *Microwave versus Conventional Sintering: A Review of Fundamentals, Advantages and Applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **494**(12): p. 175-189.
- [6] Thostenson, E. T., Chou, T. W. *Microwave Processing: Fundamentals and Applications*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999. **30**(9): p. 1055-1071.
- [7] Acierno, D., Barba, A., Amore, M. *Heat Transfer Phenomena during Processing Materials with Microwave Energy*. Heat and Mass Transfer, 2004. **40**(5): p. 413-420.
- [8] Benavente, R. *Estudio de Materiales con Coeficiente de Dilatación Controlado Sinterizados por Técnicas No-Convencionales para Aplicaciones Espaciales*. (2013). Trabajo de Investigación. Instituto de Tecnología de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia.
- [9] Naya, S. *Sinterización por Microondas de la Circona: Diseño de la Cavidad y Optimización del Proceso para Material Nanométrico*. (2011). Proyecto fin de Carrera. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Valencia.
- [10] Chinn, R. E. *Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures*. ASM International, 2002.
- [11] Cembrero-Cil, J., Rayón-Encinas, E., Pérez-Puig, M. A., Busquets-Mataix, D., Pascual-Guillamón, M. *Introducción a la Nanotecnología. Desarrollo de un Proceso Teórico-Práctico mediante la Técnica de Electrodeposición*. Universidad Politécnica de Valencia, 2013.

- [12] Yovanovich, M. M. *Micro and Macro Hardness Measurements, Correlations, and Contact Models*. 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2006.
- [13] Niihara, K., Morena, R., Hasselman, D. P. H. *Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indentation Ratios*. Journal of Materials Science Letters, 1982. **1**(1): p. 13-16.
- [14] Cook, R. F., Pharr, G. M. *Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **4**(73): p. 787-817.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se presentan y se discuten en las siguientes secciones. Los materiales estudiados reciben una nomenclatura particular para discutir los resultados más fácilmente. A partir de esta sección, para referirse al material *LAVA Frame Framework Ceramic* se emplea el término **LAVA**, para el material de la empresa *Nanoker Research S.L.* se usa **NANOKER** y para el material de circona 3Y-TZP proporcionado por el *ICV-CSIC* se utiliza **ICV-3YTZP**. En lo que respecta a los métodos de sinterización, se emplea la abreviatura **HC** para las muestras sinterizadas por *horno convencional* y **MW** para las muestras sinterizadas por *microondas*, como se ha establecido en el capítulo anterior.

4.1 POLVOS DE PARTIDA

4.1.1 ANÁLISIS DE FASES

En este trabajo se emplea la técnica de difracción de rayos X (DRX) para realizar un análisis cualitativo de los polvos de partida de los materiales a sinterizar. El propósito es identificar las fases presentes en muestras de polvos. También permite una estimación relativa de proporciones de diferentes fases en especímenes multifase al comparar las intensidades de los picos atribuidas a cada fase. El análisis se lleva a cabo con la ayuda de un patrón de referencia. Con esta técnica se pretende confirmar la presencia de fase tetragonal en casi toda su totalidad en los materiales que se evalúan en este trabajo, además de indicar si existe presencia alguna de fase monoclinica en los materiales de partida.

La presencia de compuestos o de fases se puede determinar mediante el análisis de un difractograma donde se representan intensidades en función del ángulo de difracción. Los picos que aparecen en el difractograma corresponden a ángulos de difracción de fases o compuestos específicos. Es por eso que resulta necesario conocer previamente los ángulos a los cuales se manifiestan los picos. De esta forma se pueden comparar y determinar los compuestos y fases presentes en la muestra.

Para poder determinar las fases de circona mediante esta técnica se utiliza como referencia la base de datos de la biblioteca del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, en la cual se encuentran los ángulos de difracción correspondientes para diferentes compuestos y fases. Nuestro grupo de investigación ha caracterizado previamente polvos de materiales de circona 3Y-TZP de la empresa japonesa Tosoh basados en esta biblioteca y los resultados han

servido como referencia para este trabajo [1 – 3]. Además, existen trabajos de investigación donde se emplea este material y se pueden obtener difractogramas con los picos característicos de las fases identificados [3 – 6]. De esta manera se han obtenido los ángulos de difracción de las fases del material 3Y-TZP en polvo de la empresa Tosoh. Para la fase monoclinica, los picos se manifiestan a 24.2°, 28.2° y 31.4°, aproximadamente, mientras que para la fase tetragonal se observan picos a 30.2°, 34.6°, 35.2°, 50.7°, 59.5°, 60.3° y 62.9°, aproximadamente [7 – 9].

Conociendo los picos de los ángulos de difracción del material de referencia, se pueden analizar y comparar los difractogramas de los materiales que se han empleado en este trabajo (Figura 4.1). En todos los materiales es posible identificar los picos para los ángulos de difracción que corresponden a las fases tetragonal y monoclinica. Los picos prácticamente coinciden con los ángulos de difracción del material de referencia y cuentan con intensidades similares. Tanto los materiales comerciales (LAVA y NANOKER) como el estudiado en el ICV (ICV-3YTZP) están compuestos en casi toda su totalidad por la fase tetragonal, lo que es de esperarse, ya que los materiales 3Y-TZP contienen casi un 100% de fase tetragonal [10]. En todos los casos existe la presencia de fase monoclinica en los polvos de partida, aunque la baja intensidad de los picos en relación con los de la fase tetragonal indica que el contenido de esta fase es muy bajo.

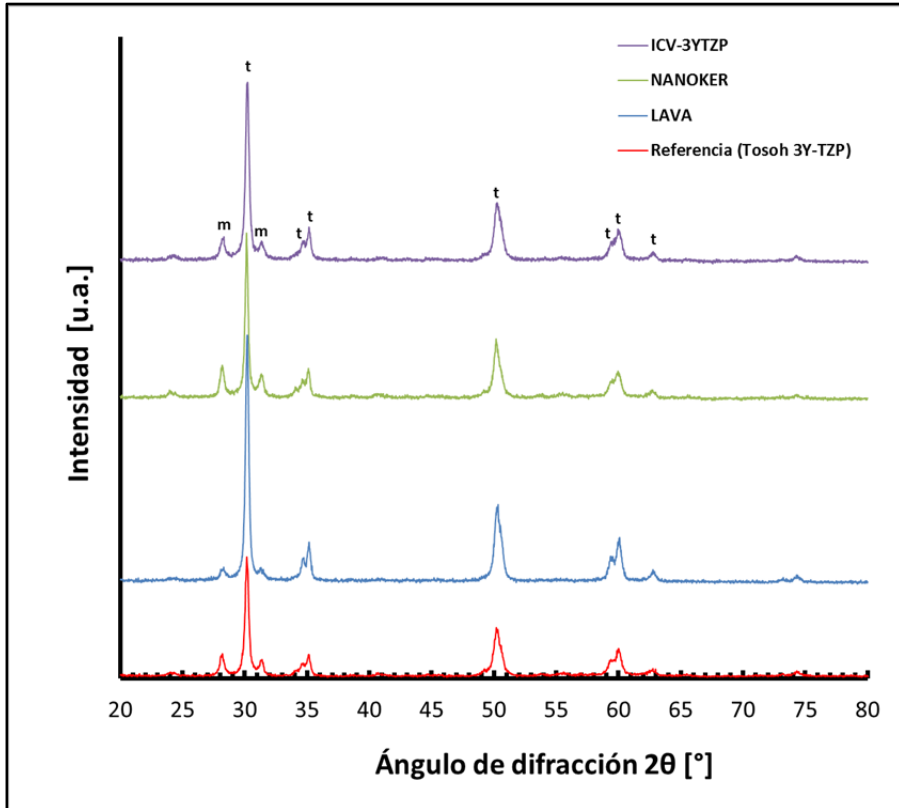


Figura 4.1. Difractogramas de los polvos de partida del material de referencia y los materiales empleados en este trabajo.

Cabe mencionar que no se ha encontrado la presencia de otras fases o compuestos. Esto sirve para corroborar que están compuestos únicamente por circona.

4.1.2 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Las propiedades de los polvos de partida de los materiales empleados en este trabajo se obtuvieron de hojas de especificaciones técnicas que las empresas tienen disponibles para sus clientes. Esta información sirve para comparar los valores de los materiales de partida con los resultados obtenidos. La Tabla 4.1 resume los valores de algunas de las propiedades más relevantes de los materiales de partida. En el caso de los valores de densidad, estos valores se han utilizado para determinar las densidades relativas de los materiales sinterizados.

Tabla 4.1. Propiedades de los materiales de partida empleados en este trabajo según las casas comerciales.

MATERIAL	DENSIDAD	DUREZA VICKERS	TENACIDAD A LA FRACTURA	TAMAÑO DE GRANO
	[g/cm ³]	[GPa]	[MPa·m ^{1/2}]	[μm]
LAVA	6,08	12,26	5 - 10	0,5
NANOKER	6,02 - 6,04	13 - 14	6,8 - 7,2	N.A.
ICV-3YTZP	6,05	12,3	N.A.	< 0,3

4.2 ESTUDIO DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

En esta sección se presentan y evalúan los resultados de los materiales sinterizados a través de las distintas técnicas de caracterización.

4.2.1 SINTERIZACIÓN

Las muestras de circona de LAVA, ICV-3YTZP y Nanoker han sido sinterizadas mediante las dos diferentes técnicas descritas en el capítulo anterior: sinterización convencional y sinterización por microondas. De esta manera se ha podido evaluar y comparar las propiedades de las muestras obtenidas por ambas técnicas. Así, pueden determinarse las diferencias principales que se obtienen entre ambas y establecer cuál de las dos técnicas presenta mejores propiedades.

Los materiales de partida obtenidos en forma de polvo (ICV-3YTZP y Nanoker) han sido compactados en una prensa uniaxial a 6.5 kN para formar probetas cilíndricas de aproximadamente 10 mm de diámetro y entre 2–4 mm de espesor. Las muestras del material LAVA han sido obtenidas del bloque de material que fue suministrado por la casa comercial. El bloque ha sido cortado en una máquina de alta precisión de la empresa Steuers para obtener las muestras, buscando mantener las mismas dimensiones de muestra que las de las probetas de los otros materiales.

4.2.1.1 MEDIDAS DE EMISIVIDAD

En la sinterización de materiales, es muy importante conocer la temperatura a la que está sometida la muestra a lo largo de todo el proceso. En hornos convencionales, la temperatura es medida por medio de termopares colocados en el interior del horno, como ocurre en el horno utilizado para llevar a cabo la sinterización convencional en este trabajo. En este caso, la temperatura del horno y de la muestra es la misma, ya que la muestra se encuentra dentro del horno y el calor se transmite por conducción. Sin embargo, en la sinterización por microondas no existe transferencia de calor por ninguno de los mecanismos de conducción, convección y radiación. Las microondas incidentes en la muestra son absorbidas directamente y transformadas en calor en su interior, sin necesidad de que la cavidad del horno también se encuentre a la misma temperatura.

Para poder medir la temperatura de la muestra correctamente de manera continua, resulta necesario emplear un sistema diferente de medida de temperatura. La solución consiste en emplear un pirómetro óptico (Figura 4.2), el cual da a conocer la temperatura de la superficie de la muestra mientras ésta se encuentra en la cavidad del horno de microondas.



Figura 4.2. Pirómetro óptico con haz de láser conectado a controlador.

Cuando se emplea un pirómetro óptico es necesario determinar la emisividad, e , del material a la temperatura correspondiente. La emisividad es una propiedad inherente que proporciona información sobre la capacidad o eficiencia del material para emitir radiación térmica. Esta propiedad varía en función de la temperatura, por lo que es imprescindible conocer el valor para cada material y temperatura de sinterización. En consecuencia, es necesario calibrar el pirómetro en el rango de temperaturas requerido para las muestras. Como en este trabajo todos los materiales empleados están compuestos únicamente de circona, no se

debe de determinar la emisividad de cada material individualmente. Al medir la emisividad de un material de circona, se puede utilizar ese valor para las demás muestras.

El pirómetro utilizado para medir la temperatura en este trabajo es un pirómetro óptico de la empresa Optris modelo CT Laser 2MH CF2 con un rango de medición de temperaturas entre 385 °C y 1600 °C. La Figura 4.3 muestra un diagrama de las áreas y distancias de medida que abarca este pirómetro. Las medidas se realizan en el interior de un cono, por lo que no debe ocurrir interferencia en el camino del haz.

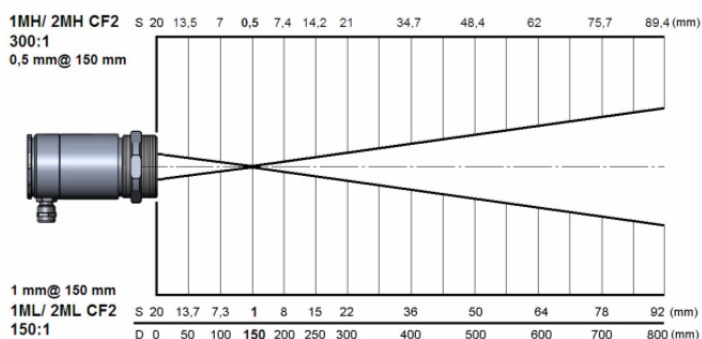


Figura 4.3. Diagrama de las áreas y distancias de medida del pirómetro CT Laser 2MH CF2.

Para calibrar el pirómetro, el fabricante recomienda los siguientes métodos:

- (1) Mediante la ayuda de un termopar: Este método consiste en medir la temperatura de la superficie de ensayo con un termopar y el pirómetro simultáneamente. La emisividad se modifica en el pirómetro hasta conseguir que las temperaturas que marca el termopar y el pirómetro sean las mismas.
- (2) Mediante una emisividad de referencia: Este método se basa en la utilización de otro objeto cuya emisividad sea conocida.

Para determinar las emisividades a distintas temperaturas de los materiales de circona, se ha empleado el primer método. Para ello, se ha conformado una muestra de circona con la finalidad de calentarla en un horno comercial y medir la emisividad a diferentes temperaturas. Los termopares han sido calibrados y el horno cuenta con una abertura en la parte superior, lo que permite medir la temperatura directamente sobre la superficie de la muestra sin necesidad de tener

que abrir el horno. Esto permite obtener un valor de emisividad fiable a la vez que se mantiene una buena estabilidad térmica dentro de la cavidad. El pirómetro ha sido calibrado de la siguiente manera:

- (1) La muestra de ensayo de circona se coloca dentro del horno a una altura previamente calculada para que el haz del pirómetro incida directamente en el centro de la muestra.
- (2) El horno es programado para que se caliente y estabilice a la temperatura deseada en el rango establecido.
- (3) La temperatura en la superficie de la muestra se mide con el pirómetro.
- (4) Los valores de emisividad del pirómetro se modifican en el controlador hasta hacer coincidir la temperatura que mide el pirómetro con los medidos por los termopares del horno comercial. De esta manera se establecen los valores óptimos de emisividad que han de introducirse en el pirómetro al medir la temperatura de las muestras en la cavidad del microondas.

Las temperaturas para las que se ha calibrado el pirómetro son 1100, 1200, 1300 y 1400 °C siguiendo el ciclo térmico que se muestra en la Figura 4.4. La velocidad de calentamiento que se ha establecido es de 10 °C/min. La muestra se calienta inicialmente hasta 1100 °C y a partir de ahí se va incrementando en intervalos de 100 °C hasta llegar a 1400 °C, con estancias de aproximadamente 20 min en cada una de las temperaturas que permitan llevar a cabo la medida de emisividad con el pirómetro correctamente.

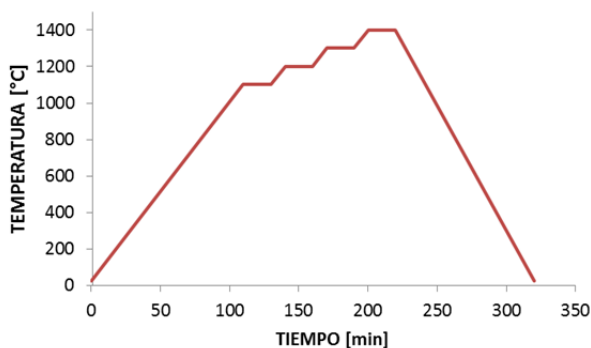


Figura 4.4. Ciclo térmico empleado para determinar emisividad de circona 3Y-TZP a diferentes temperaturas.

Los resultados obtenidos de emisividad de circona dentro del rango de las temperaturas estudiadas se recogen en la Tabla 4.2. Se ha mantenido la transmisividad, t , constante a un valor de 1,0.

Tabla 4.2. Medidas de emisividad de circona 3Y-TZP a las temperaturas indicadas

T_{horno}	Transmisividad	Emisividad	$T_{\text{pirómetro}}$
[°C]	t	e	[°C]
1100	1,0	0,910	1100
1200	1,0	0,942	1200
1300	1,0	0,923	1300
1400	1,0	0,939	1400

4.2.1.2 CONDICIONES DE SINTERIZACIÓN

Las velocidades de calentamiento para sinterizar las muestras en el horno convencional se establecieron en 10 °C/min con un tiempo de estancia de 2 h a la temperatura final de 1300 y 1400 °C.

La sinterización por microondas se ha llevado a cabo en un sistema automatizado [14], introduciendo los parámetros del proceso inicialmente. Los parámetros de sinterización fueron los siguientes: rampa de calentamiento de 1 °C/s, temperaturas de sinterización de 1200 y 1300 °C, tiempo de estancia de 10 min, y rampa de enfriamiento de 1,5 °C/min. Las temperaturas, tiempo de estancia y rampas de calentamiento han sido seleccionadas basadas en trabajos previos [3, 12]. Un sistema de control se encarga de realizar el sinterizado de la muestra siguiendo los parámetros establecidos por medio del ajuste del tamaño de la cavidad del microondas.

Para realizar el sinterizado por microondas ha sido necesario emplear un susceptor de carburo de silicio (SiC), ya que la circona es un material con bajas pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente y es necesario calentarla a una cierta temperatura para que pueda absorber las microondas incidentes.

La Tabla 4.3 resume las muestras sinterizadas para este trabajo con los materiales, tipo de sinterizado, temperatura y tiempo, así como la nomenclatura de las muestras.

Tabla 4.3. Resumen de las muestras sinterizadas en este trabajo

MATERIAL	SINTERIZACIÓN	TEMPERATURA [°C]	ESTANCIA [min]	NOMENCLATURA
LAVA	CONVENCIONAL	1300	120	LAVA_HC_1300
		1400	120	LAVA_HC_1400
	MICROONDAS	1200	10	LAVA_MW_1200
		1300	10	LAVA_MW_1300
NANOKER	CONVENCIONAL	1300	120	NAN_HC_1300
		1400	120	NAN_HC_1400
	MICROONDAS	1200	10	NAN_MW_1200
		1300	10	NAN_MW_1300
ICV-3YTZP	CONVENCIONAL	1300	120	ICV_HC_1300
		1400	120	ICV_HC_1400
	MICROONDAS	1200	10	ICV_MW_1200
		1300	10	ICV_MW_1300

Haciendo una comparación de los tiempos de procesado, se puede establecer que la sinterización por microondas ofrece una ventaja muy importante sobre la sinterización convencional. El tiempo de sinterización por microondas es, aproximadamente, 8 veces menor al convencional (Figura 4.5). Esto supone un ahorro energético y de costes significativo al momento de procesar un material. En las siguientes secciones, las propiedades resultantes (densidad relativa, dureza, tenacidad y tamaño de grano) son evaluadas para determinar si los materiales que se obtienen por microondas alcanzan o mejoran los valores de las muestras procesadas por sinterización convencional.

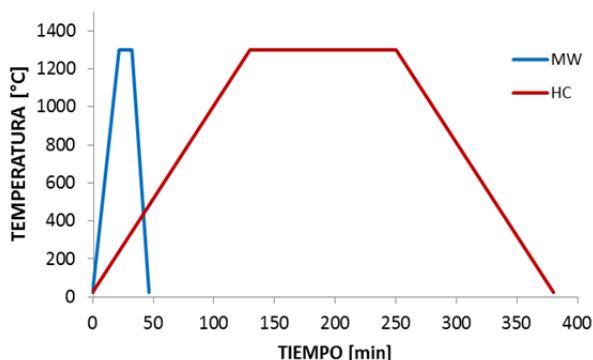


Figura 4.5. Gráfico comparativo de los tiempos de procesamiento entre sinterización convencional (HC) y por microondas (MW) a 1300 °C.

4.2.2 MEDIDAS DE DENSIDAD

Los resultados de densidad relativa que se obtuvieron por medio del método de Arquímedes tras el sinterizado por ambos métodos son presentados a continuación. Así, puede compararse directamente la densificación que ocurre en el material a diferentes temperaturas de sinterizado y mediante ambos métodos.

Los resultados para el material comercial LAVA se encuentran representados en la Figura 4.6. Este material presenta una densidad relativa por encima de 98,0% para ambas técnicas de sinterizado. En el caso de las muestras MW, el valor de densidad relativa de la muestra sinterizada a 1200 °C es menor al de la muestra sinterizada a 1300 °C, lo que era de esperarse, ya que una mayor temperatura de sinterización permite una mejor consolidación de los granos de la muestra. En las muestras procesadas por el método convencional los valores de densidad relativa obtenidos a 1300 y 1400 °C son muy parecidos, alrededor de 98,7%. El aumento de temperatura no ha favorecido considerablemente la densificación de este material.

Comparando los métodos entre sí, se puede observar que la muestra de MW sinterizadas a 1300 °C tiene un valor de densidad relativa de más del 99,0%, el cual es mayor que el de la muestra de HC sinterizada a la misma temperatura y también es mayor que el de la muestra de HC sinterizada a 1400 °C. Esto quiere decir que con la sinterización por microondas se han obtenido muestras de material LAVA más densas que las que se han obtenido por la sinterización convencional, incluso sinterizando las muestras a temperaturas más altas.

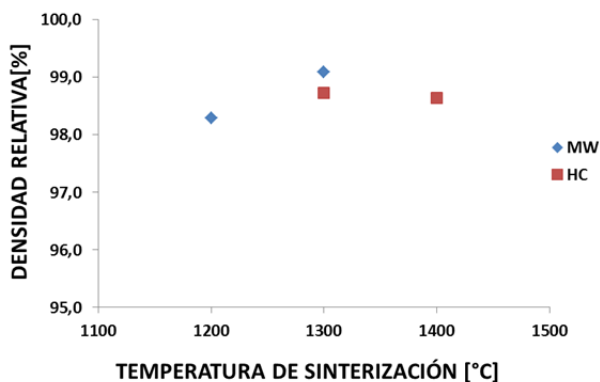


Figura 4.6. Gráfico comparativo de los valores de densificación obtenidos tras el sinterizado por ambos métodos para el material LAVA.

Los resultados de densidad relativa para las muestras de material NANOKER se presentan en la Figura 4.7. La densificación calculada en la muestra sinterizada por MW a 1200 °C es de 95,2%, un valor que resulta bajo para estos materiales sinterizados bajo estas condiciones. Se esperaba que este valor superará el 97,0% [1]. Sin embargo, al comparar este valor con el del material obtenido por HC a 1300 °C, el cual es de 94,9%, existe una mejora en la densificación del material mediante microondas, aun estando la temperatura de sinterización 100 °C por debajo.

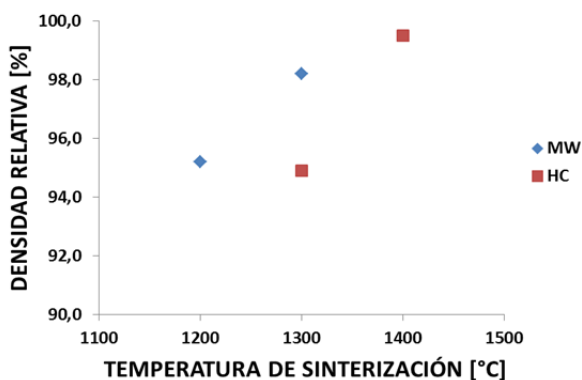


Figura 4.7. Gráfico comparativo de los valores de densificación obtenidos tras el sinterizado por ambos métodos para el material NANOKER.

La densidad relativa calculada de la muestra de MW a 1300 ° C se encuentra ligeramente por encima del 98%, aunque se esperaba que superara el 99,0% de densificación. De cualquier manera, se encuentra por encima del valor de densidad relativa determinado en la muestra de HC sinterizada a la misma temperatura, el cual está ligeramente por debajo del 95,0%. Estos resultados suponen una mejora de densificación de, aproximadamente, un 3,0% cuando el material NANOKER es sinterizado por microondas a la misma temperatura de 1300 °C.

La muestra que presenta mayor densificación es la de HC sinterizada a 1400 °C, ya que se alcanza hasta un 99,5% de densificación del material. Este valor se encuentra considerablemente por encima de la muestra sinterizada a 1300 °C por el mismo método y ligeramente por encima del de la muestra sinterizada a 1300 °C por microondas. A diferencia del material LAVA, el valor de densidad relativa más alto del material NANOKER se obtuvo por sinterización convencional. Sin embargo, no es posible afirmar que el sinterizado convencional resulta en mejor densificación de las muestras de este material, ya que el valor de la muestra sinterizada por microondas a una temperatura 100 °C menor está sólo a un 1% por debajo en términos de densidad relativa.

En cuanto al material ICV-3YTZP, los resultados de densidad relativa tras el sinterizado de las muestras se encuentran resumidos en la Figura 4.8. Este material no comercial, muestra una tendencia similar a la que ocurre en el material LAVA en términos de densidad relativa. Las muestras sinterizadas por ambos métodos aumentan su densificación al aumentar la temperatura de sinterización.

Al hacer una comparación entre los métodos a la misma temperatura de sinterización (1300 °C), se puede apreciar una densidad relativa del material sinterizado más alta en la muestra de MW que en la de HC. El valor de la densidad relativa de la muestra de MW sinterizada a 1300 °C está incluso por encima del valor de densidad relativa de la muestra de HC sinterizada a 1400 °C, como en el caso del material LAVA. En este caso, se puede concluir que la sinterización por microondas resulta en valores de densidad relativa más altos para el material ICV-3YTZP.

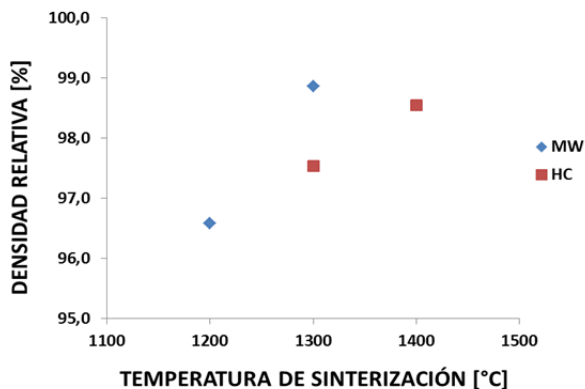


Figura 4.8. Gráfico comparativo de los valores de densificación obtenidos tras el sinterizado por ambos métodos para el material ICV-3YTZP.

4.2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de dureza Vickers y tenacidad a la fractura, mediante ensayos de microindentación, tras el sinterizado de los materiales.

4.2.3.1 DUREZA VICKERS

Para los ensayos de dureza, se ha buscado que la superficie de la muestra expuesta tuviera una forma rectangular y se ha dividido en 25 secciones, realizando una medida de dureza en cada sección, como se puede observar en la Figura 4.9. El valor presentado es la media de los 25 ensayos realizados sobre la muestra. De esta manera, se obtiene un valor más representativo de la dureza Vickers.

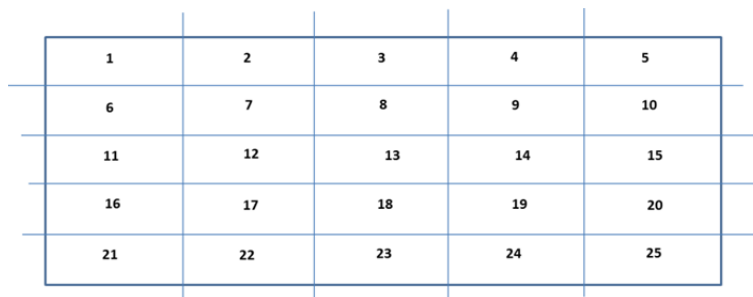


Figura 4.9. Diagrama del seccionamiento de la superficie expuesta de las muestras para realizar las medidas de dureza Vickers.

Los resultados de dureza de las muestras del material LAVA en función de la temperatura de sinterizado para ambos métodos se pueden observar en el gráfico de la Figura 4.10. En este gráfico se puede observar que todas las muestras de este material cuentan con una dureza por encima de 12,00 GPa, un valor típico para materiales de circona 3Y-TZP [11]. Los valores de dureza Vickers que se obtienen en este trabajo para el material LAVA se encuentran ligeramente por encima del determinado por la empresa 3M en su hoja de producto, el cual es de 12,26 GPa.

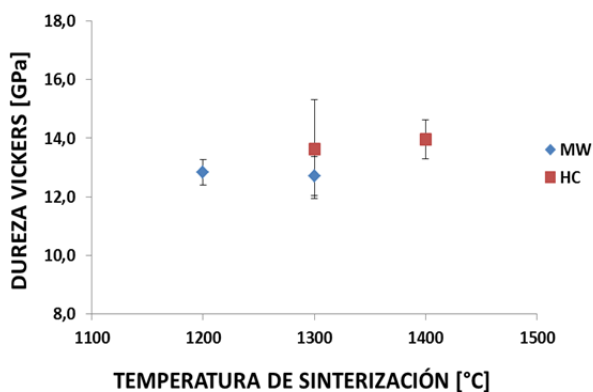


Figura 4.10. Gráfico comparativo de los valores de dureza Vickers obtenidos tras el sinterizado por ambos métodos para el material LAVA.

Las muestras de MW sinterizada a 1200 °C y 1300 °C cuentan con valores muy similares de dureza, aproximadamente 12,75 GPa. Se esperaba que el sinterizado a una temperatura más alta resultara en un valor más alto de dureza. Sin embargo, esto no ocurre. En base a estos resultados, se ha determinado que es necesario considerar la microestructura de estas muestras, la cual es presentada posteriormente a través de imágenes de MEB-EC. Con ello se pretende determinar si al aumentar la temperatura de sinterización se ha aumentado el tamaño de grano del material LAVA y que, de acuerdo con el efecto Hall-Petch, el cual establece que la dureza de un material disminuye cuando disminuye el tamaño de grano, se vea reflejado en los valores de dureza obtenidos.

En las muestras obtenidas por HC, existe una pequeña diferencia en los valores de dureza entre la muestra sinterizada a 1300°C y 1400°C. La muestra sinterizada a mayor temperatura cuenta con un valor de dureza de 14,00 GPa, el cual es considerablemente alto, mientras que la sinterizada a menor temperatura cuenta con una dureza de 13,62 GPa. Estos valores han sido reportados en otros trabajos

de investigación para materiales de circona 3Y-TZP sinterizados por este método, aunque con un menor tiempo de estancia [1]. En base a estos resultados es posible establecer que una temperatura más alta de sinterizado aumenta la dureza del material en el sinterizado convencional, ya que el material es más denso y, por lo tanto, se reduce la capacidad de penetración por otro material.

Haciendo un análisis comparativo entre los métodos de sinterización, se ha determinado que la muestra del material LAVA obtenida mediante MW sinterizada a 1300 °C cuenta con una dureza más baja (12,70 GPa) que la muestra sinterizada por el método convencional a la misma temperatura (13,62 GPa). Estos resultados contrastan con resultados obtenidos en otros trabajos de investigación [1], donde los resultados indican que los materiales de circona 3Y-TZP sinterizados por microondas a esta temperatura resultan en valores más altos de dureza en que los sinterizados mediante el método convencional a la misma temperatura.

Los resultados de dureza obtenidos para este material en particular pueden verse afectados por otros factores. Al realizar los ensayos de dureza por microindentación, los valores que se obtenían en las diferentes secciones de las muestras variaban considerablemente, sobre todo en la muestra de HC a 1300 °C donde se aprecia una variación considerable por medio de las barras de error, lo que puede interpretarse como una baja homogeneidad de dureza en la muestra. Este material fue el único que se obtuvo como un material presinterizado y no en forma de polvo como los otros materiales considerados en este trabajo. Es por ello que no se ha tenido un completo control del material de partida y es posible que el bloque no sea homogéneo desde un inicio.

En lo que respecta a los valores de dureza para el material NANOKER, la Figura 4.11 resume los resultados obtenidos. En este material, los resultados que se obtienen para las propiedades de dureza Vickers son generalmente más altos (> 12,80 GPa) que para el material LAVA. Estos valores de dureza son típicos de este material, ya que se ha podido constatar en hojas de producto de la empresa NANOKER que los valores oscilan entre 13,00 – 14,00 GPa.

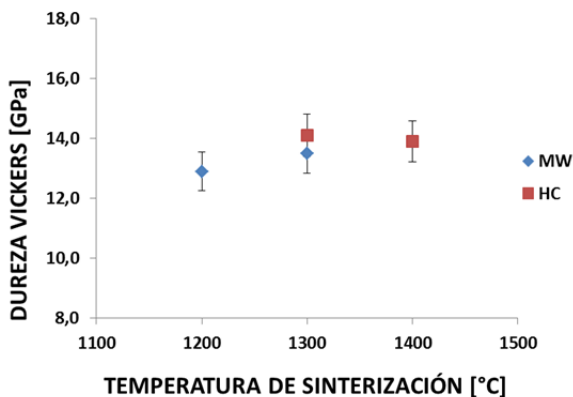


Figura 4.11. Gráfico comparativo de los valores de dureza Vickers obtenidos tras el sinterizado por ambos métodos para el material NANOKER.

Como se puede observar en este gráfico comparativo, la dureza de las muestras de MW aumenta ligeramente al incrementar la temperatura de sinterizado. En las muestras de HC los valores de dureza son muy parecidos para ambas temperaturas de sinterización.

Aunque es difícil determinar si la sinterización por microondas mejora las propiedades de dureza del material NANOKER respecto a la sinterización convencional, ya que los valores de las muestras de MW y de HC a 1300 °C son muy parecidos y se encuentran dentro del margen de error, sí es posible determinar que el sinterizado por microondas a 1300 °C durante 10 min permite alcanzar valores de dureza Vickers muy cercanos a los que se obtienen en materiales sinterizados por el método convencional a 1400 °C durante 2 h.

Los valores de dureza para el material ICV-3YTZP son presentados en la Figura 4.12. Este material es el único que cuenta con un estudio reológico previo que ha permitido obtener un material homogéneo y sin aglomerados y cuenta con los valores más altos de dureza Vickers, estando todos por encima de 13,60 GPa. Además, los márgenes de error son más pequeños, indicando que el material obtenido resulta más homogéneo en términos de dureza que en el caso de los comerciales.

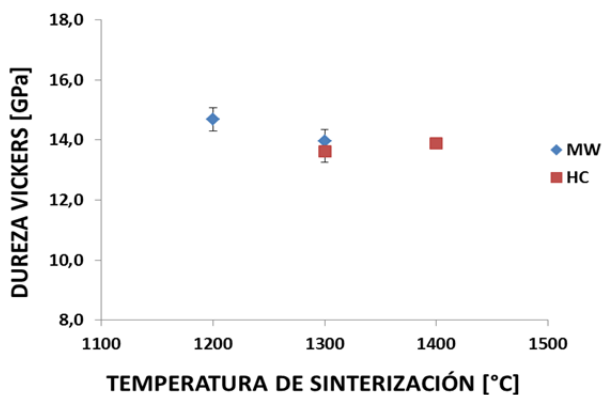


Figura 4.12. Gráfico comparativo de los valores de dureza Vickers obtenidos tras el sinterizado por ambos métodos para el material ICV-3YTZP.

Las muestras obtenidas por MW de este material poseen valores de dureza Vickers más altos que las muestras obtenidas por HC. La muestra sinterizada por MW a 1200 °C presenta una dureza Vickers de 14,69 GPa, el valor de dureza más alto obtenido en los tres materiales estudiados en este trabajo. Al aumentar la temperatura de sinterización a 1300 °C se obtiene un valor de dureza no muy diferente, aunque sí puede establecerse que de menor magnitud, ubicándose en 14,00 GPa. Estos resultados deben corroborarse analizando la microestructura del material para determinar si el tamaño de grano ha aumentado con la temperatura y la pérdida de dureza se deba al efecto Hall-Petch, el cual ha sido descrito previamente. La dureza de la muestra de MW está apenas por encima de la muestra de HC sinterizada a la misma temperatura. Pero, a diferencia del tiempo empleado para sinterizar la muestra HC que fue de 2 h, la sinterización por microondas sólo necesitó 10 min. En base a los resultados obtenidos para este material, es posible establecer que las propiedades de dureza son mejoradas en la sinterización por microondas.

En general, los materiales estudiados en este trabajo cumplen con los requisitos de dureza para aplicaciones dentales, tanto los sinterizados por microondas como los sinterizados en horno convencional, los cuales deben poseer valores de dureza de, al menos, 12,00 GPa. La dureza Vickers del material LAVA cuenta con una variación significativa y es difícil concluir si la sinterización por microondas mejora la dureza. En el material NANOKER, ocurre algo similar. Sin embargo, ya que no existe una diferencia significativa en los valores de dureza por ambos métodos, la ventaja que ofrece la sinterización por microondas en cuanto a tiempo de procesamiento, permite

concluir que la sinterización por microondas es una alternativa muy atractiva para sinterizar estos materiales comerciales. En lo que respecta al material ICV-3YTZP, la sinterización por microondas aumenta la dureza Vickers respecto a la sinterización convencional, lo que convierte a este método en una mejor opción para procesar este material.

Como todos los materiales están compuestos únicamente de circona 3YT-ZP, lo cual ha sido comprobado por medio de la técnica de DRX, es de esperarse que las muestras sinterizadas bajo las mismas condiciones tengan valores de dureza Vickers similares. En la Figura 4.13 se lleva a cabo una comparación de la dureza Vickers entre los materiales sinterizados por microondas. En este gráfico puede observarse que los valores de dureza de las muestras de MW sinterizadas a 1200 °C varían ligeramente, aunque todas cuentan con valores típicos de dureza de circona 3Y-TZP. En las muestras de MW a 1300 °C, la variación es menos pronunciada. En ambas temperaturas de sinterizado, se puede observar que las muestras de material ICV-3YTZP cuentan con los valores más altos de dureza Vickers.

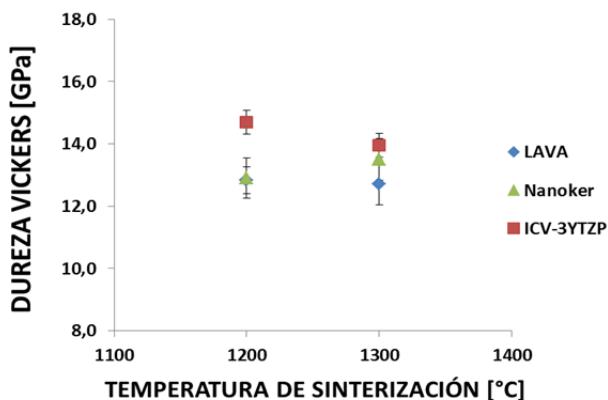


Figura 4.13. Gráfico comparativo de los valores de dureza Vickers entre los materiales estudiados en este trabajo por la técnica de microondas.

En la Figura 4.14, se puede observar un gráfico comparativo de la dureza Vickers entre los tres materiales de las muestras sinterizadas por el método convencional. Los valores de dureza de las muestras sinterizadas a 1300 °C son muy similares, lo que también ocurre con las muestras sinterizadas a 1400 °C. En base a esta comparación, se ha determinado que los materiales de este trabajo sinterizados

por esta técnica resultan con valores más parecidos entre sí que las sinterizadas por microondas, como se puede ver en el gráfico de la Figura 4.14.

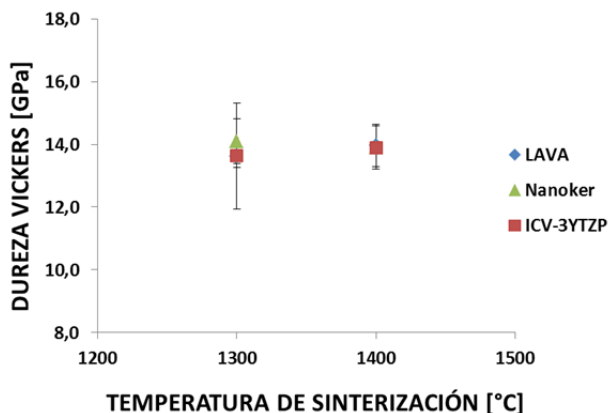


Figura 4.14. Gráfico comparativo de los valores de dureza Vickers entre los materiales estudiados en este trabajo sinterizados por el método convencional.

4.2.3.2 TENACIDAD A LA FRACTURA

Las propiedades de tenacidad a la fractura que se determinaron por ensayos de microindentación para los materiales estudiados en este trabajo son presentadas y discutidas en los siguientes párrafos. Se realizaron 10 indentaciones en cada muestra con una carga de 2 kg con el propósito de obtener un valor representativo de tenacidad a la fractura. Todos los valores de tenacidad se obtuvieron mediante la ecuación de Niihara [13], una de las fórmulas experimentales más ampliamente utilizadas para calcular esta propiedad.

La Figura 4.15 muestra los resultados de tenacidad a la fractura, K_{IC} , obtenidos para el material LAVA. En este material se obtienen los valores más altos de K_{IC} de los tres materiales estudiados en este trabajo. Los valores se encuentran dentro de un rango aceptable para materiales 3Y-TZP, con valores que van de 6 – 7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, estando dentro del rango requerido para materiales con aplicaciones dentales. Estos valores están por encima de los valores obtenidos para materiales de circonas 3Y-TZP en otros trabajos encontrados en la bibliografía [1, 12], los cuales cuentan con valores en el rango de 3 – 5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

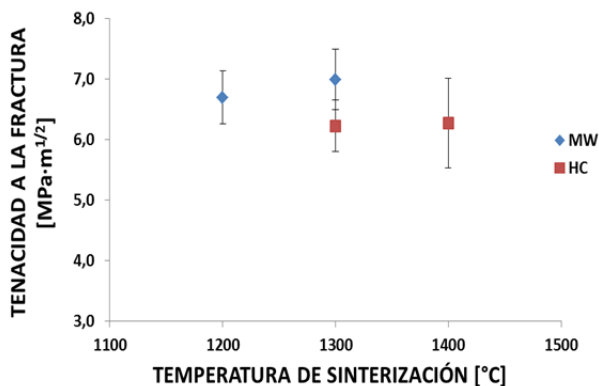


Figura 4.15. Gráfico comparativo de los valores de tenacidad a la fractura obtenidos tras el sinterizado por ambos métodos para el material LAVA.

Las muestras obtenidas por MW cuentan con valores más altos de K_{IC} que las muestras HC. Realizando una comparación directa de las muestras sinterizadas por diferentes métodos a la misma temperatura (1300 °C), es posible concluir que la sinterización por microondas mejora las propiedades de tenacidad a la fractura en este material. Estos resultados concuerdan con resultados obtenidos en otros trabajos bajo las mismas condiciones [1, 12].

Las muestras MW poseen valores similares de K_{IC} y, por lo tanto, esta propiedad no se ve afectada al aumentar la temperatura de sinterización. Lo mismo ocurre en las muestras de HC. De acuerdo con resultados de estos materiales encontrados en la bibliografía, las propiedades de tenacidad tienden a disminuir conforme se aumenta la temperatura de sinterización [12]. Sin embargo, en este caso sólo existe una pequeña variación del valor de K_{IC} a diferentes temperaturas de sinterizado para ambos métodos con valores que se encuentran dentro del margen de error de cada uno, por lo que no se puede establecer que al aumentar la temperatura de sinterización se obtengan valores más bajos de tenacidad para cualquiera de los dos métodos.

En la Figura 4.16 se resumen los valores de K_{IC} obtenidos para el material NANOKER. En este gráfico se puede apreciar que los valores de K_{IC} de las muestras de este material son considerablemente bajos, estando todos por debajo de los 6 MPa·m^{1/2}. Las muestras obtenidas por MW cuentan con valores de tenacidad inferiores a los que se obtienen en las muestras de HC, lo que contrasta con los resultados obtenidos en el material LAVA. Los valores de tenacidad, en este caso,

no se ven afectados significativamente por el aumento de temperatura de sinterizado, ya que los valores difieren ligeramente y se encuentran dentro del rango de error.

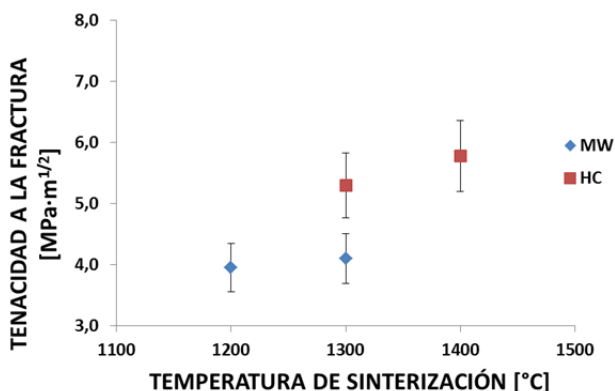


Figura 4.16. Gráfico comparativo de los valores de tenacidad a la fractura obtenidos tras el sinterizado por ambos métodos para el material NANOKER.

Al comparar los resultados de este material con resultados de otras fuentes bibliográficas, los valores de K_{IC} obtenidos están dentro de un rango admisible para aplicaciones dentales (3,9 – 5,8 MPa·m^{1/2}). Borrell, et. al. [2] han obtenido valores de, aproximadamente, 4,50 MPa·m^{1/2} en materiales de circona 3Y-TZP para ambas temperaturas (1200 y 1300 °C) de sinterización por microondas durante 10 min y 4,60 MPa·m^{1/2} en muestras sinterizadas a 1400 °C por el método convencional con 1 h de estancia. Otras fuentes presentan valores de K_{IC} de 3,39 y 2,80 MPa·m^{1/2} para estos materiales sinterizados en horno convencional a 1300 y 1400 °C, respectivamente [3], y 4,47 y 4,46 MPa·m^{1/2} en materiales sinterizados por microondas a 1200 y 1300 °C, respectivamente [12].

Al comparar los resultados de K_{IC} de este material con los otros materiales estudiados en este trabajo, los valores de tenacidad son considerablemente bajos. En la hoja de especificaciones del material elaborada por la empresa Nanoker, no se han encontrado los valores de K_{IC} , lo que dificulta comparar los valores obtenidos y establecer si estos valores son típicos para este material.

Los resultados de tenacidad a la fractura en función de la temperatura de sinterización del material ICV-3YTZP se pueden observar en la Figura 4.17. Este material cuenta con valores de K_{IC} que van desde 5,80 a 6,64 MPa·m^{1/2}, los cuales

son valores admisibles para aplicaciones dentales. La muestra obtenida por MW sinterizada a 1200 °C presenta el valor más alto de K_{IC} . Sin embargo, al aumentar la temperatura de sinterización a 1300 °C este valor disminuye hasta 5,81 MPa·m^{1/2}. En las muestras obtenidas por HC, K_{IC} no varía significativamente al aumentar la temperatura de sinterización y se encuentra en 6,30 MPa·m^{1/2}, aproximadamente, aunque ninguna de las dos muestras alcanza el valor de 6,64 MPa·m^{1/2} de la muestra de MW sinterizada a 1200 °C.

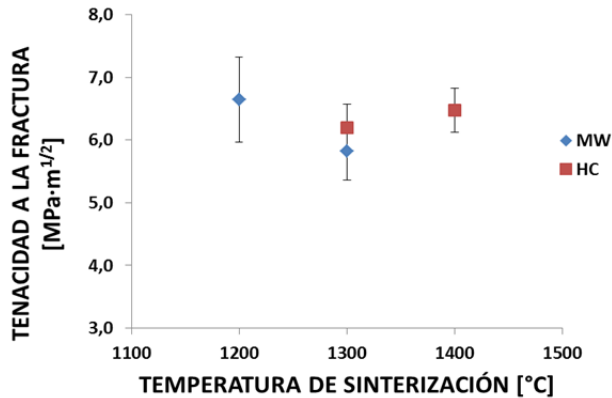


Figura 4.17. Gráfico comparativo de los valores de tenacidad a la fractura obtenidos tras el sinterizado por ambos métodos para el material ICV-3YTZP.

En las Figura 4.18 y Figura 4.19 se hace una comparación de tenacidad a la fractura entre los materiales estudiados en este trabajo. La primera compara las muestras sinterizadas por microondas y la segunda las muestras sinterizadas mediante el método convencional. Como se puede apreciar en los gráficos, estos materiales de circonita 3-YTZP presentan valores de K_{IC} con variaciones importantes. Se puede observar que el material LAVA tiene mejores valores de tenacidad a la fractura en la sinterización por microondas, sobre todo cuando la sinterización ocurre a 1300 °C. El material 3-YTZP también presenta altos valores de tenacidad para ambas técnicas de sinterizado. Los valores más bajos se han obtenido para el material NANOKER en ambos métodos de sinterizado.

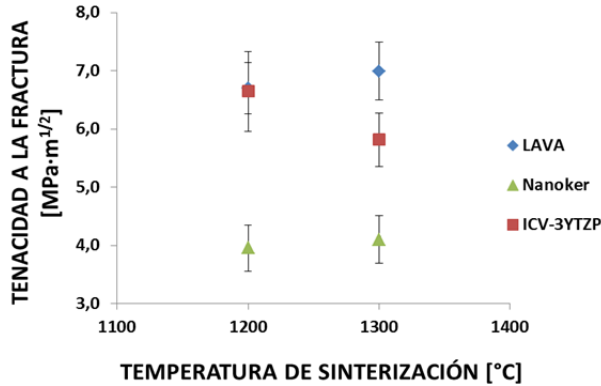


Figura 4.18. Gráfico comparativo de los valores de tenacidad a la fractura entre los materiales estudiados en este trabajo sinterizados por microondas

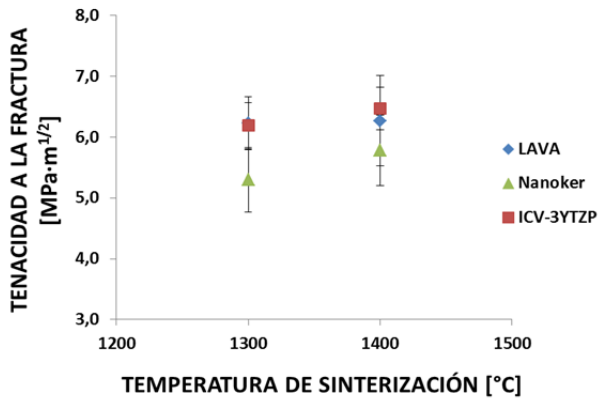


Figura 4.19. Gráfico comparativo de los valores de tenacidad a la fractura entre los materiales estudiados en este trabajo sinterizados por microondas

4.2.4 MICROESTRUCTURA Y TAMAÑO DE GRANO

En lo que respecta al tamaño de grano, se ha realizado un análisis de imagen sobre las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC). Para determinar valores representativos del tamaño de grano, se midieron 50 granos en cada muestra. Los valores presentados en la tabla de resultados son la media de los 50 granos que se midieron para cada muestra.

Los resultados de tamaño de grano de las muestras sinterizadas por ambos métodos con las respectivas temperaturas se encuentran resumidos en la Tabla

4.4. En base a estos resultados, se puede determinar que las muestras sinterizadas por microondas resultan en tamaños de grano más finos que en las muestras sinterizadas mediante el método convencional. Valores similares de tamaño de grano bajo estas condiciones han sido encontrados en la bibliografía [1, 2, 12]. En el caso del material ICV-3YTZP, el tamaño de grano no cambia significativamente al comparar ambos métodos de sinterizado.

El tamaño de grano se ve afectado directamente, entre otros factores, por el tiempo de estancia a la máxima temperatura de sinterización y se puede establecer que a mayor tiempo de sinterizado, mayor tamaño de grano final se alcanza. En la sinterización por microondas el tiempo de estancia a la máxima temperatura de sinterizado es menor (10 min) y los granos que se forman son más pequeños. En el horno convencional el tiempo de estancia es de 2 h, con lo que hay tiempo para formar granos más grandes. Además, en el sinterizado convencional el calentamiento del grano se inicia en la superficie, la cual se encuentra en contacto con las superficies de otros granos, y los mecanismos de difusión se activan primero en esta zona. En consecuencia, la formación de redes intragranulares se ve favorecida y los granos se consolidan entre sí más rápidamente que en el sinterizado por microondas. En la sinterización por microondas el calentamiento comienza desde el interior del grano y no en la superficie, lo que retrasa la formación de granos de mayor tamaño.

Tabla 4.4. Resultados de tamaño de grano de los materiales sinterizados.

MATERIAL	SINTERIZACIÓN	TEMPERATURA	ESTANCIA	TAMAÑO DE GRANO
		[°C]	[min]	[nm]
LAVA	CONVENCIONAL	1300	120	238 ± 54
		1400	120	343 ± 43
	MICROONDAS	1200	10	146 ± 64
		1300	10	162 ± 115
NANOKER	CONVENCIONAL	1300	120	229 ± 67
		1400	120	286 ± 68
	MICROONDAS	1200	10	173 ± 49
		1300	10	186 ± 43
ICV-3YTZP	CONVENCIONAL	1300	120	203 ± 48
		1400	120	199 ± 85
	MICROONDAS	1200	10	174 ± 67
		1300	10	194 ± 88

Como se puede observar en esta tabla, la temperatura de sinterización también influye directamente en el tamaño de grano. Tanto en las muestras obtenidas por MW como las muestras obtenidas por HC, existe un aumento en el tamaño de grano al aumentar la temperatura de sinterización. Este aumento se debe a que una mayor temperatura de sinterización aumenta la velocidad de difusión de materia entre los granos, contribuyendo a la consolidación de granos de mayor tamaño.

Los resultados de este trabajo muestran que en la sinterización por microondas ocurre un aumento de tamaño menor a 20 nm en todos los materiales al aumentar la temperatura de sinterización de 1200 a 1300 °C. En cambio, en la sinterización convencional el aumento de tamaño que ocurre de 1300 a 1400 °C puede alcanzar aproximadamente 100 nm, dependiendo del material. Esto se debe a que las rampas de calentamiento son diferentes para ambos métodos. En la sinterización convencional, las rampas de calentamiento son más lentas (10 °C/min) lo que permite más tiempo para que los granos puedan formar cuellos más anchos y consolidarse entre sí. En la sinterización por microondas se han utilizado rampas de calentamiento de 1 °C/s, lo que reduce el tiempo de interacción entre los bordes de grano y no permite que se formen granos de gran tamaño [2].

La microestructura para las muestras sinterizadas del material LAVA puede observarse en las micrografías de MEB-EC de la Figura 4.20. En estas imágenes se pueden observar los cambios en la microestructura de las muestras al ser sinterizadas por microondas y horno convencional. También, se pueden observar cambios a las diferentes temperaturas de sinterizado. La muestra obtenida por MW sinterizada a 1200 °C cuenta con los granos más finos entre todas las muestras de este material, aunque existe una variación considerable en los tamaños dentro de la misma muestra. Al comparar las muestras obtenidas por MW y HC sinterizadas a la misma temperatura, se puede apreciar que los granos de la muestra MW son más pequeños. La muestra obtenidas por HC sinterizada a 1400 °C cuenta con los granos más grandes, como era de esperarse, debido al largo tiempo de estancia y mecanismos de transferencia de calor que ocurren en la sinterización convencional.

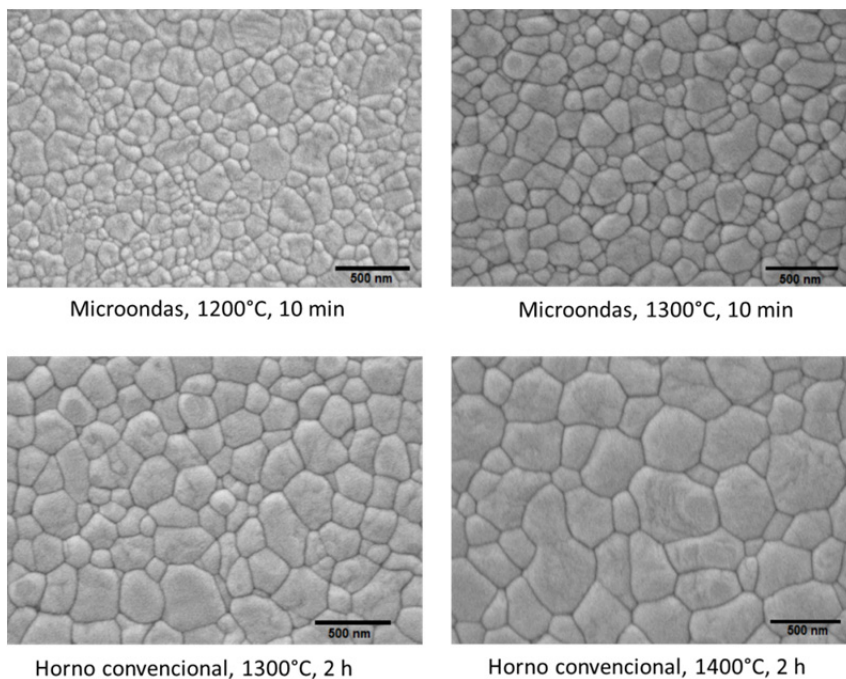
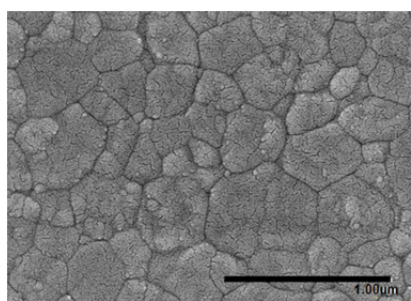


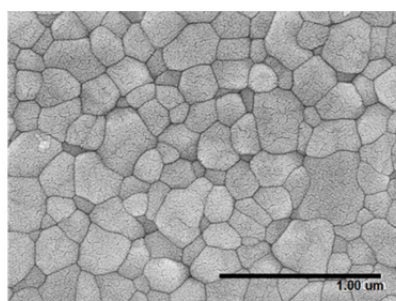
Figura 4.20. Imágenes de MEB-EC de las muestras sinterizadas de material LAVA con descripción indicando método, temperatura y tiempo de sinterizado.

Las micrografías de MEB-EC de la Figura 4.21 corresponden a la microestructura de las muestras de material NANOKER. En este material, se puede observar una

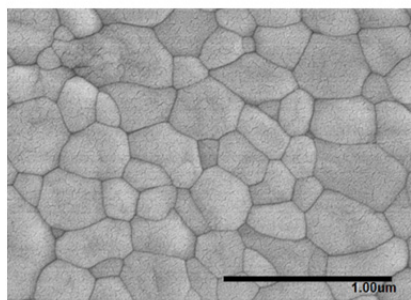
variación importante en los tamaños de grano en todas las muestras. De acuerdo con la imagen de la microestructura de la muestra obtenida por MW a 1200 °C, los granos resultantes varían considerablemente de tamaño, lo que también ocurre en la muestra de material LAVA sinterizada bajo las mismas condiciones. En las imágenes también se puede apreciar como la microestructura de la muestra obtenida por MW sinterizada a 1300 °C presenta granos más pequeños que los de la muestra obtenida por HC sinterizada a la misma temperatura. La imagen de la muestra obtenida por HC sinterizada a 1400 °C cuenta, en su mayoría, con una microestructura de granos más grandes en comparación con las otras muestras, aunque se pueden observar algunos granos pequeños atrapados entre los granos de mayor tamaño.



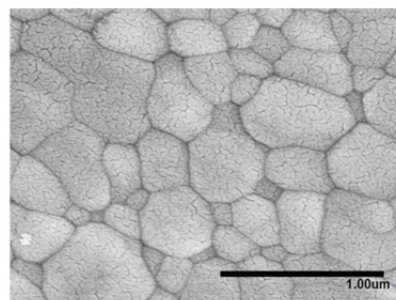
Microondas, 1200°C, 10 min



Microondas, 1300°C, 10 min



Horno convencional, 1300°C, 2 h



Horno convencional, 1400°C, 2 h

Figura 4.21. Imágenes de MEB-EC de las muestras sinterizadas de material NANOKER con descripción indicando método, temperatura y tiempo de sinterizado.

En la Figura 4.22 se presentan las micrografías de MEB-EC de la microestructura de las muestras del material ICV-3YTZP. En comparación con los otros materiales, las diferencias entre la microestructura de las muestras es menos evidente, como se puede constatar en los valores de tamaño de grano que se obtuvieron para estas

muestras en la Tabla 4.4, los cuales son muy parecidos entre sí. En las muestras obtenidas por HC se aprecia la presencia de algunos poros, sobre todo en la muestra sinterizada a 1300 °C, lo cual no ocurre en las muestras obtenidas por MW. En base a estas imágenes es posible establecer que mediante la sinterización por MW se pueden obtener materiales con una menor porosidad que mediante la sinterización convencional.

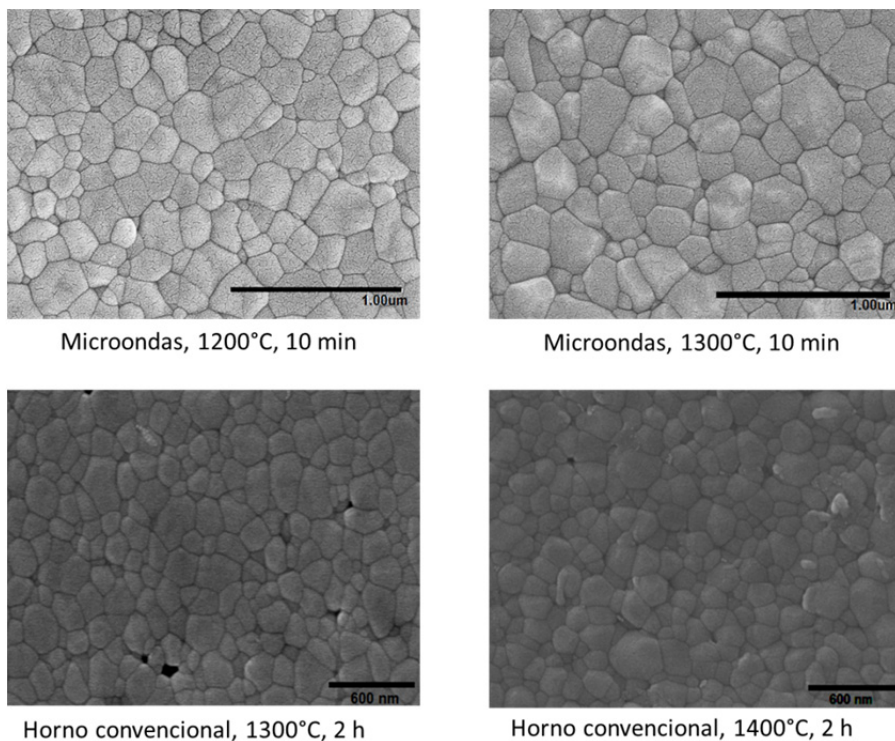


Figura 4.22. Imágenes de MEB-EC de las muestras sinterizadas de material 3Y-TZP con descripción indicando método, temperatura y tiempo de sinterizado.

En base a las micrografías de MEB-EC obtenidas tras el sinterizado de los materiales de circona 3Y-TZP estudiados en este trabajo, se puede apreciar una buena consolidación del material sinterizado con una porosidad muy baja, sobre todo en la sinterización por microondas, independientemente del material. Esto se refleja en los altos valores de densidad relativa y propiedades mecánicas obtenidos en todas las muestras y analizados en este trabajo.

4.3 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Borrell, A., Salvador, M. D., Peñaranda-Foix, F., Cátala-Civera, J. M. *Microwave Sintering of Zirconia Materials: Mechanical and Microstructural Properties*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2013, **10** (2): p. 313-320.
- [2] Borrell, A., Salvador, M. D., Rayón, E., Peñaranda-Foix, F. *Improvement of Microstructural Properties of 3Y-TZP Materials by Conventional and Non-Conventional Sintering Techniques*. Ceramics International, 2012, **38** (1): p. 39-43.
- [3] Naya, S. *Sinterización por Microondas de la Circona: Diseño de la Cavidad y Optimización del Proceso para Material Nanométrico*. (2011). Proyecto Fin de Carrera. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Valencia.
- [4] Muñoz, J. A. *Cambios Microestructurales en 3Y-TZP Desbastada y su Influencia en la Degradación Hidrotérmica*. (2010). Tesis Doctoral. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Politécnica de Cataluña.
- [5] Camposilvan, E., Marro, F. G., Mestra, A., Anglada, M. J. *Development of a Novel Zirconia Dental Post Resistant to Hydrothermal Degradation*. Materials Science and Engineering, 2012, **31**: p. 25-30.
- [6] Chintapalli, R., Mestra, A., García, F., Yan, H., Reece, M., Anglada, M. *Stability of Nanocrystalline Spark Plasma Sintered 3Y-TZP*. Materials, 2010, **3**: p. 800-814.
- [7] Srinivasan, R., De Angelis, R. J., Ice, G., Davis, B. H. *Identification of Tetragonal and Cubic Structures of Zirconia Using Synchrotron X-Radiation Source*. Journal of Materials Research, 1991, **6** (6): p. 1287-1292.
- [8] Callon, G. J., Goldie, D. M., Dibb, M. F., Cairns, J. A., Paton, J. *X-ray Diffraction Analysis of Yttria Stabilized Zirconia Powders Produced by an Organic Sol-Gel Method*. Journal of Materials Science Letters, 2000, **19**: p. 1689-1691.
- [9] Li, X., Shimizu, Y., Pyatenko, A., Wang, H., Koshizaki, N. *Tetragonal Zirconia Spheres Fabricated by Carbon-Assisted Selective Laser Heating in a Liquid Medium*. Nanotechnology, 2012, **23** (11): 115602.
- [10] Gupta, T. K., Bechtold, J. H., Kuznicki, R. C., Cadoff, L. H., Rossing, B. R. *Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia*. Journal of Materials Science, 1978, **12** (12): p. 2421-2426.

- [11] Piconi, C., Maccauro, G. *Zirconia as a Ceramic Biomaterial*. *Biomaterials*, 1999, **20**: p. 1-25.
- [12] Ferrando, M. *Análisis sobre la Sinterización mediante Microondas de Materiales de Circona Nanométrica Obtenida a través de Conformado Coloidal*. (2013). Proyecto Fin de Carrera. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Valencia.
- [13] Niihara, K., Morena, R., Hasselman, D. P. H. *Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indentation Ratios*. *Journal of Materials Science Letters*, 1982. **1**(1): p. 13-16.
- [14] Borrell, A., Salvador, M. D., Peñaranda-Foix, F. L., Plaza-González, P. J., García-Baños, B., García-Nieto, S. *Adaptive Microwave System for Optimum New Material Sintering*. *Microwave Symposium Digest (IMS), 2013 IEEE MTT-S International*: p. 1-4.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes que se han obtenido de este estudio de investigación son las siguientes:

- Al comparar los valores de las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos en este trabajo con los establecidos en las fuentes bibliográficas y los proporcionados por las casas comerciales, se ha podido confirmar que los materiales de circona Y-TZP estudiados, los cuales están compuestos en casi toda su totalidad por la fase tetragonal, cumplen con los requisitos de dureza y tenacidad a la fractura, para aplicaciones odontológicas.
- Se ha podido determinar que, de los tres materiales estudiados, el material ICV-3YTZP presenta los valores más altos de dureza y tenacidad a la fractura, así como de densidad relativa. Este resultado es consecuencia del estudio reológico llevado a cabo previamente en el ICV-CSIC, lo que ha permitido obtener un material de partida más homogéneo y sin aglomerados con posibilidades odontológicas.
- En lo que respecta a la microestructura de los materiales, se ha establecido que con la sinterización por microondas se obtienen granos más finos que mediante la sinterización convencional, debido al uso de rampas de calentamiento más rápidas y tiempos de estancia más cortos.
- El análisis comparativo entre ambas técnicas de sinterización permite concluir que los materiales de circona para aplicaciones dentales obtenidos mediante microondas presentan unas propiedades finales, en general, superiores a los materiales procesados por el método convencional. Una ventaja importante es la reducción en los tiempos finales de procesamiento por microondas, los cuales pueden reducirse hasta por un factor de 8.
- La técnica de sinterización por microondas es una excelente alternativa para sinterizar y conformar piezas dentales de materiales densos de circona.

CAPÍTULO 6: TRABAJO FUTURO

Los resultados obtenidos en este trabajo han sido prometedores en cuanto a la utilización de la técnica de sinterización por microondas y su aplicación para sinterizar materiales con aplicaciones dentales. Por lo tanto, las investigaciones futuras se concentrarán en expandir el potencial de esta técnica junto a una caracterización más profunda de los futuros materiales para centrarlos en aplicaciones dentales.

Como continuación de este estudio y con el objetivo de realizar el trabajo conducente a la tesis doctoral, se realizarán las siguientes tareas:

- Estudiar la degradación hidrotérmica de los materiales de circona estabilizada con itria mediante el análisis de fases por técnicas de DRX para determinar los cambios de fase tetragonal a monoclinica que ocurren a causa de este fenómeno, simulando las condiciones de humedad y cambios de temperatura a las que estos materiales están expuestos durante su vida en servicio.
- Determinar otras propiedades mecánicas de los materiales mediante diferentes técnicas de caracterización, entre las que destacan ensayos de resistencia a flexión, y ensayos de nano indentación para poder determinar módulo de Young, resistencia al desgaste y otras propiedades de los materiales sinterizados.
- Estudiar otros materiales con aplicaciones dentales que cuentan con circona en su composición como son los composites de Alúmina/Circona (Zirconia Toughened Alumina, ZTA) o materiales cerámicos compuestos con circona como la fase continua.

CAPÍTULO 7: DIFUSIÓN Y COMUNICACIONES

Con el propósito de difundir los resultados obtenidos en este trabajo de Master, se han enviado y aceptado dos comunicaciones para la participación en los siguientes congresos de carácter nacional e internacional:

- Para el congreso *International Ceramics Congress* que se celebrará en Montecatini Terme, del 8 al 13 de Junio de 2014, se ha aceptado un trabajo que lleva por título "*Mechanical Characterization of Conventional and Non-conventional Sintering Methods of Commercial and Lab-synthesized Y-TZP Zirconia for Dental Applications*", el cual será publicado en la revista *Advances in Science and Technology*.
- Para el *Congreso Nacional de Materiales* que se celebrará en Barcelona, del 18 al 20 de Junio de 2014, se ha aceptado el trabajo que lleva por título "*Obtención de Materiales de Matriz Circona para Aplicaciones Dentales*".

Además, se está trabajando en la elaboración de tres artículos relacionados con el trabajo Tesis de Master para su publicación en revistas científicas internacionales (JCI) en 2014.

