



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Volum I

Memòria – Pressupost

TREBALL DE FI DE GRAU



**“DISSENY DE
MATERIALS COMPOSTOS
CERÀMICS MITJANÇANT
IMPRESSIÓ 3D”**

TFG presentat per obtenir el títol de GRAU en
ENGINYERIA MECÀNICA

Per **Javier López Lázaro**
Josep Oriol Ribas Sánchez

Barcelona, 11 d'Octubre de 2016

Director: Gemma Fargas Ribas

Codirector: Joan Josep Roa Rovira

Departament de Ciència i Enginyeria dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (CMEM)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

VIST I PLAU D'AUTORIZACIÓ DE DEFENSA DE TFG

Jo, GEMMA FARGAS RIBAS Director/a del TFG

dut a terme per l'estudiant/a:

Nom : JAVIER

Cognoms : LÓPEZ LÁZARO

DNI : 46995167A

Nom : JOSEP ORIOL

Cognoms : RIBAS SÁNCHEZ

DNI : 48092144H

Grau en Enginyeria : MECÀNICA

ACREDITO:

Que els estudiants han assolit els requisits establerts en la normativa acadèmica dels estudis de Grau de l'Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona i que es troben en condicions de realitzar, en la present convocatòria, la defensa del treball de fi de Grau que a continuació es relaciona:

Títol del TFG: DISSENY DE MATERIALS COMPOSTOS CERÀMICS MITJANÇANT IMPRESSIÓ 3D

I perquè consti, a petició dels interessats i als efectes d'autorització de defensa de TFG, signo el present vist i plau.

Barcelona a, 11 d' Octubre de 2016

El/la Director/a del TFG



ÍNDEX DEL VOLUM I

ÍNDEX DEL VOLUM I.....	3
RESUM	8
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
AGRAÏMENTS	10
CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ.....	11
1.1 ZIRCÒNIA.....	11
1.1.1 Microestructura.....	12
1.1.2 Estabilització de la zircònia	13
1.1.3 3Y-TZP	16
1.1.4 Augment de la tenacitat de fractura per transformació	16
1.1.5 Degradació hidrotèrmica	17
1.1.6 Aplicacions	21
1.2 TÈCNiques DE CONFORMAT.....	23
1.2.1 Compactació isostàtica en fred, CIP	23
1.2.2 Tècnica sol - gel	24
1.2.3 Impressió 3D.....	26
1.3 ESTAT DE L'ART: IMPRESSIÓ 3D	31
CAPÍTOL 2: OBJECTIUS.....	36
CAPÍTOL 3: MÈTODES EXPERIMENTALS	38
3.1 MATERIALS	38
3.1.1 3Y - TZP	39
3.1.2 Agar - Agar	39
3.2 TÈCNiques DE CONFORMAT.....	39
3.2.1 Tècnica Sol-Gel.....	39
3.2.2 Impressió 3D.....	40
3.2.3 Compactació isostàtica en fred (CIP)	52
3.3 PREPARACIÓ DE MOSTRES.....	54
3.3.1 Embotit	55
3.3.2 Desbast i Polit	56
3.4 MICROSCÒPIA.....	58
3.4.1 Microscòpia òptica.....	58
3.4.2 Microscopi confocal	59
3.4.3 FESEM/FIB	61
3.5 CARACTERITZACIÓ MICROESTRUCTURAL	63
3.5.1 Rugositat	63
3.5.2 Densitat.....	64

3.5.3 Porositat	66
3.5.4 Microestructura	67
3.6 CARACTERITZACIÓ MECÀNICA	67
3.6.1 Duresa	67
3.6.2 Tenacitat a la fractura	72
3.6.3 Assaig de ratllada – Scratch	74
3.6.4 Fatiga.....	76
3.6.5 Reconstrucció tridimensional	78
CAPÍTOL 4: RESULTATS I DISCUSSIÓ	79
4.1 CARACTERITZACIÓ MICROESTRUCTURAL	79
4.1.1 Rugositat	79
4.1.2 Densitat.....	82
4.1.3 Porositat superficial	84
4.1.4 Microestructura.....	86
4.2 CARACTERITZACIÓ MECÀNICA	90
4.2.1 DURESA.....	90
4.2.2 Tenacitat a la fractura	106
4.2.3 Assaig de ratllada – scratch.....	110
4.2.4 Fatiga.....	113
4.2.5 Reconstrucció 3D	115
CAPÍTOL 5: CONCLUSIONS.....	120
CAPÍTOL 6: TREBALL FUTUR	122
CAPÍTOL 7: IMPACTE MEDIAMBIENTAL.....	123
CAPÍTOL 8: BIBLIOGRAFIA	125



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Memòria

TREBALL DE FI DE GRAU



"DISSENY DE MATERIALS COMPOSTOS CERÀMICS MITJANÇANT IMPRESSIÓ 3D"

TFG presentat per obtenir el títol de GRAU en
ENGINYERIA MECÀNICA

Per **Javier López Lázaro**
Josep Oriol Ribas Sánchez

Barcelona, 11 d'Octubre de 2016

Director: Gemma Fargas Ribas

Codirector: Joan Josep Roa Rovira

Departament de Ciència i Enginyeria dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (CMEM)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDIX DE LA MEMÒRIA

RESUM	8
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
AGRAÏMENTS	10
CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ.....	11
1.1 ZIRCÒNIA.....	11
1.1.1 Microestructura.....	12
1.1.2 Estabilització de la zircònia.....	13
1.1.3 3Y-TZP.....	16
1.1.4 Augment de la tenacitat de fractura per transformació.....	16
1.1.5 Degradació hidrotèrmica.....	17
1.1.6 Aplicacions.....	21
1.2 TÈCNIQUES DE CONFORMAT.....	23
1.2.1 Compactació isostàtica en fred, CIP.....	23
1.2.2 Tècnica sol – gel.....	24
1.2.3 Impressió 3D.....	26
1.3 ESTAT DE L'ART: IMPRESSIÓ 3D.....	31
CAPÍTOL 2: OBJECTIUS.....	36
CAPÍTOL 3: MÈTODES EXPERIMENTALS	38
3.1 MATERIALS.....	38
3.1.1 3Y - TZP.....	39
3.1.2 Agar - Agar.....	39
3.2 TÈCNIQUES DE CONFORMAT.....	39
3.2.1 Tècnica Sol-Gel.....	39
3.2.2 Impressió 3D.....	40
3.2.3 Compactació isostàtica en fred (CIP).....	52
3.3 PREPARACIÓ DE MOSTRES.....	54
3.3.1 Embotit.....	55
3.3.2 Desbast i Polit.....	56
3.4 MICROSCÒPIA.....	58

3.4.1 Microscòpia òptica.....	58
3.4.2 Microscopi confocal	59
3.4.3 FESEM/FIB	61
3.5 CARACTERITZACIÓ MICROESTRUCTURAL	63
3.5.1 Rugositat	63
3.5.2 Densitat.....	64
3.5.3 Porositat.....	66
3.5.4 Microestructura.....	67
3.6 CARACTERITZACIÓ MECÀNICA	67
3.6.1 Duresa	67
3.6.2 Tenacitat a la fractura	72
3.6.3 Assaig de ratllada – Scratch	74
3.6.4 Fatiga.....	76
3.6.5 Reconstrucció tridimensional	78
CAPÍTOL 4: RESULTATS I DISCUSSIÓ	79
4.1 CARACTERITZACIÓ MICROESTRUCTURAL	79
4.1.1 Rugositat	79
4.1.2 Densitat.....	82
4.1.3 Porositat superficial	84
4.1.4 Microestructura.....	86
4.2 CARACTERITZACIÓ MECÀNICA	90
4.2.1 DURESA.....	90
4.2.2 Tenacitat a la fractura	106
4.2.3 Assaig de ratllada – scratch.....	110
4.2.4 Fatiga.....	113
4.2.5 Reconstrucció 3D	115
CAPÍTOL 5: CONCLUSIONS.....	120
CAPÍTOL 6: TREBALL FUTUR	122
CAPÍTOL 7: IMPACTE MEDIAMBIENTAL.....	123
CAPÍTOL 8: BIBLIOGRAFIA	125

RESUM

La zircònia és un material que es troba en alça en diversos sectors industrials degut a les interessants propietats mecàniques així com la seva estabilitat química i biocompatibilitat. La dificultat a l'hora de fabricar peces de geometria complexa però, ha estat limitant la seva utilització i expansió.

En les darreres dècades i degut al avenços tecnològics que incorpora la tecnologia d'impressió 3D s'obre un ampli camp d'estudi. Aquesta podria permetre l'obtenció d'aquests dissenys avançats a preus realment competitiu respecte a tècniques convencionals.

En el següent projecte de final de grau es duu a terme un exhaustiu procés de caracterització microestructural i mecànica d'aquest material com a base d'un producte capaç de ser utilitzat per a la tecnologia d'impressió 3D.

Pel que fa al estudi microestructural de les mostres es realitzen diversos processos per a conèixer rugositat, densitat, porositat i mida de gra.

D'altra banda, per dur a terme la caracterització mecànica s'estudia la duresa a diferents escales, tenacitat, resposta a assaigs de ratllada i fatiga.

RESUMEN

La zirconia o dióxido de zirconio (ZrO_2) es un material que se encuentra en alza en diversos sectores industriales debido a las interesantes propiedades mecánicas así como su estabilidad química y biocompatibilidad. La dificultad en la fabricación de piezas con una geometría compleja sin embargo, ha limitado su utilización y expansión.

En las últimas décadas y debido a los avances tecnológicos que incorpora la tecnología de impresión 3D se abre un amplio campo de estudio. Esta podría permitir la obtención de estos diseños avanzados a precios realmente competitivos respecto a técnicas convencionales.

En el siguiente proyecto de fin de grado se lleva a cabo un exhaustivo proceso de caracterización microestructural y mecánica de este material como base de un producto capaz de ser utilizado para la tecnología de impresión 3D.

Se caracterizan muestras multicapa de diferentes alturas para obtener un modelo óptimo el cual posteriormente se somete a una caracterización más profunda.

En cuanto al estudio microestructural de las muestras se realizan varios procesos para conocer rugosidad, densidad, porosidad y tamaño de grano.

Por otro lado, para llevar a cabo la caracterización mecánica se estudia la dureza a diferentes escalas, tenacidad, respuesta a ensayos de rayado y fatiga en procesos tanto en seco como en húmedo.

ABSTRACT

Zirconia or zirconium dioxide (ZrO_2) is an emerging material in many industrial sectors due to the interesting mechanical properties as well as its chemical stability and biocompatibility. The difficulty to manufacture complex geometries has limited its use and expansion.

In recent decades due to the technological advances introduced in 3D printing technology opened new fields of study. This could allow the production of these advanced designs cheaper than conventional techniques.

The following bachelor's project develops an exhaustive process of mechanical and microstructural characterization of this material as the basis of a product to be used for 3D printing technology.

Multilayer samples are characterized by different heights in order to obtain an optimal model which will be subjected to a harder characterization.

The microstructure of samples is based in various processes known as roughness, density, porosity and grain size.

On the other hand, mechanical properties are studied through hardness, toughness, response to scratch tests and fatigue processes in both dry and wet.

AGRAÏMENTS

En nom d'ambdós participants en aquest treball de fi de grau, agraïm al coordinador Joan Josep Roa Rovira i a la directora Gemma Fargas Ribas, l'oportunitat de poder realitzar aquest projecte en instal·lacions d'última generació com es el centre CRNE i permetre endinsar-nos en el món de la investigació i recerca.

Agrair també l'inestimable ajuda dels tècnics implicats en el nostre el projecte. Especial menció a Fernando García Marro, Isaac López Insa, Montse Domínguez Escalante i Trifon Todorov Trifonov.

Finalment, agrair la sabiduria i experiència dels companys de laboratori amb els quals hem compartit molts moments durant la realització del treball. Especial menció a Ferran Crespo Petit, Albert Moreno Fina, Daniel López Moreno i Miguel Ochoa.

CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ

1.1 Zircònia

Zircònia és el nom comunament aplicat al diòxid de zirconi (ZrO_2) i, actualment, un material molt investigat degut a les seves interessants propietats mecàniques (tal com la elevada duresa, elevat mòdul elàstic, baix coeficient de fricció, elevada tenacitat de fractura i resistència mecànica entre d'altres), així com la seva estabilitat química i biocompatibilitat. Per totes aquestes propietats, aquest material disposa d'un gran ventall d'aplicacions tal i com es presentarà en aquesta secció introductòria.

Concretament, el ZrO_2 és un òxid cristal·lí polimòrfic que presenta tres microestructures diferents segons la disposició atòmica en l'interior de la xarxa cristal·lina en funció de la temperatura. Un dels principals inconvenients que presenta aquest material, es que degut al seu polimorfisme, presenta una transformació martensítica (tetragonal \rightarrow monoclínica) quan aquest material es troba en unes particulars condicions de temperatura i pressió (132-134 °C i 2 bars, respectivament). Aquest fenomen produeix una desestabilització de la xarxa cristal·lina produint un augment volumètric d'un 4% aproximadament. Aquest fenomen introdueix tensions residuals i com a conseqüència, microesquerdes. Com a conseqüència d'aquest canvi de fase, el material presenta una pèrdua de la seva integritat mecànica sent un dels principals problemes d'estudi d'aquest material.

Aquest fenomen, està àmpliament estudiat i és coneix com degradació hidrotèrmica [1,2]. Tal i com s'ha comentat anteriorment, aquest fenomen produeix una reducció de les seves propietats mecàniques tal i com ho va demostrar Armas i col·laboradors [3].

1.1.1 Microestructura

Zircònia (ZrO_2) és un òxid cristal·lí polimòrfic que pot arribar a presentar tres microestructures. L'única estructura i la més comuna, sota condicions normals, la qual podríem trobar a la natura, és aquella formada per cristalls monoclíncics o zircònia monoclíncica. Sota certes condicions específiques de temperatura la zircònia pot presentar dos estructures: tetragonal i cúbica.

Utilitzant la **figura 1.1**, ens centrarem en la zona esquerra del diagrama. Representa la distribució molar que pertany a l'òxid de zircònia (ZrO_2).

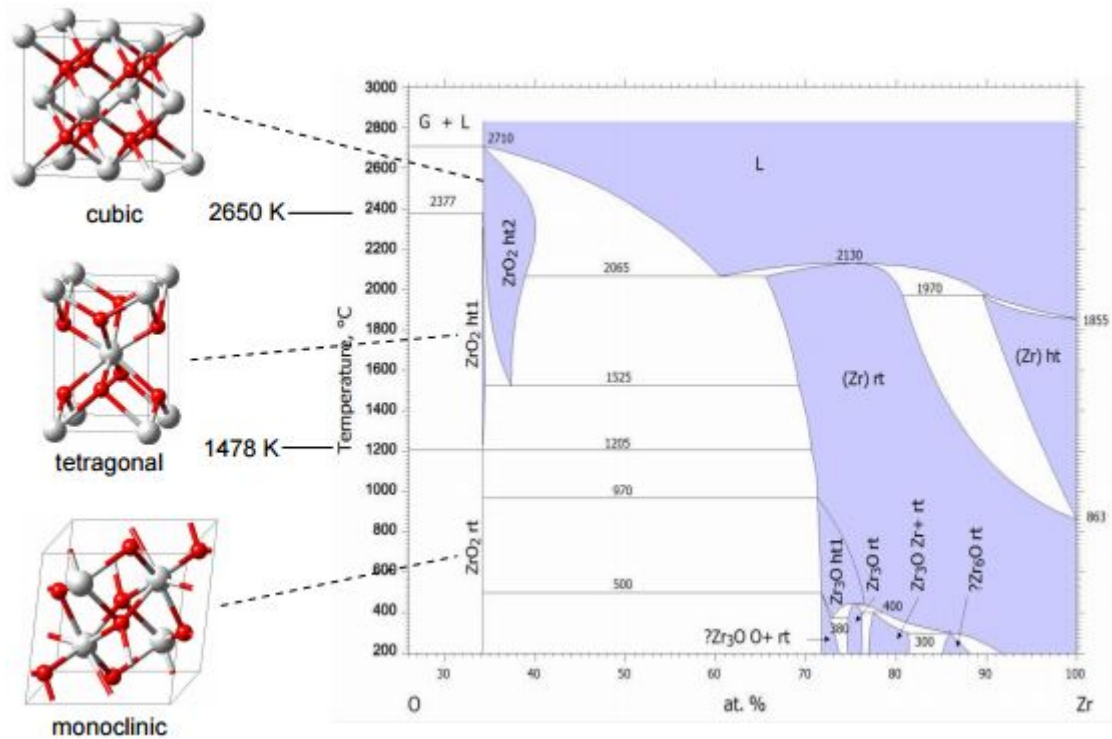


Figura 1.1. Diagrama de fases O-Zr [4].

Per sobre dels 2377 °C i fins a temperatures pròximes a la de fusió (2680 °C), la zircònia presenta una estructura cúbica tal com s'observa en la **figura 1.2 a**. Aquesta representació correspon a una estructura tipus fluorita on la disposició dels àtoms a la cel·la unitat seguirien una distribució centrada en les cares (f.c.c. - face centered cubic structure).

A temperatures compreses entre els 1205 °C i els 2377 °C la zircònia presenta una estructura tetragonal, veure **figura 1.2 b**. Aquesta disposició cristal·lina presenta una estructura distorsionada tipus fluorita, composta per cel·les centrades al cos (b.c.c. - body cubic centered structure).

Tal i com s'observa en el diagrama de fases anterior, per sota dels 1205 °C, el material presenta únicament una estructura monoclíncica, veure **figura 1.2 c**. La zircònia amb aquesta estructura cristal·lina a la natura és el mineral conegut com baddeleyite.

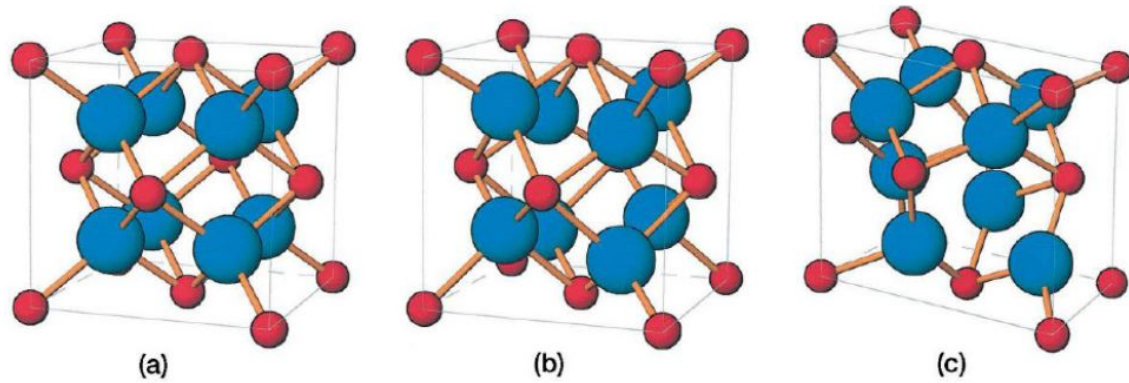


Figura 1.2. Representació estructures cristal·logràfiques zircònia. els àtoms vermells representen el Zirconi (Zr) i els blaus l'oxigen (O₂) [5].

Els paràmetres cristal·lins per a cada estructura cristal·lina mostrada anteriorment, es troben recollits en la **Taula 1.1**.

Taula 1.1. Paràmetres microestructurals per a cada fase que presenta la zircònia [6].

Fase	Rang estable [°C]	ρ [g/cm ³]	Paràmetres reticulars				Posicions atòmiques			
			a	b	c	β [°]	x	y	z	
Monoclínica	< 1205	5,83	5,2	5,2	5,3	99	Zr	0	0	0
							O ₂	0,25	0,25	0,25
Tetragonal	1205-2377	6,10	5,1	5,1	5,2	90	Zr	0	0	0
							O ₂	0,25	0,25	0,20
Cúbica	2377-2680	6,06	5,1	5,1	5,1	90	Zr	0,28	0,04	0,21
							O ₁	0,07	0,33	0,35
							O ₂	0,44	0,76	0,48

Tal i com s'observa en treballs previs de J.J. Roa i M. Anglada [7] l'estructura monoclínic presenta una reducció de les propietats mecàniques principalment en termes tant de duresa com de mòdul d'elasticitat. Aquesta reducció de la seva integritat mecànica, s'atribueix al canvi volumètric generat durant el canvi de fase i com a conseqüència la generació d'esquerdes intergranulars (12 GPa envers 18 GPa que presenta la fase tetragonal). Per tal d'evitar aquest problema, s'ha d'estabilitzar la fase tetragonal a temperatura ambient.

1.1.2 Estabilització de la zircònia

La zircònia mai havia presentat una estructura diferent a la monoclínic a temperatura ambient fins la publicació de *Ceramic steel*, l'any 1975, on es va demostrar que a temperatura ambient aquest material pot presentar diverses estructures cristal·lines més estables que la pròpia estructura monoclínic. Molts investigadors, van estudiar diferents elements estabilitzants per tal de mantenir la fase desitjada a temperatures ambient, sense la generació de tensions residuals. Aquests

elements estabilitzants, tal com Y^{3+} o Ca^{2+} estabilitzen l'estructura tetragonal de la zircònia [8].

Per a l'estabilització de la zircònia tetragonal partim de zircònia endurida (Zirconia-Toughened Ceramics, ZTC). La classificació del material resultant depèn directament de l'agent estabilitzant emprat. Tant es així que s'acostuma a nombrar la substància per el símbol químic del catió de l'òxid estabilitzant.

La nomenclatura és la següent: Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP) , Partially Stabilized Zirconia (PSZ), Dispersed Zirconia Ceramics (DZC) [9, 10]. A continuació, s'explicarà cadascun en detall:

- **Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP):**

Per a estabilitzar la zircònia TZP, amb gairebé un 100% de puresa de fase i una distribució de gra al voltant de $0,2-1\mu$, s'utilitzen òxids d'itri (Y) o be, cèria (Ce) [11]. A la taula 1.2 es troba un recull de les propietats més importants del material pel que fa a la estabilització amb ítria i cèria.

Generalment, ítria (Y_2O_3) amb una composició química del 3% molar anomenat 3Y-TZP. Aquesta es la ceràmica emprada en aquest projecte. Més informació pel que respecte a aquesta ceràmica és pot trobar al llarg del projecte.

- **Partially Stabilized Zirconia (PSZ):**

La PSZ presenta una microestructura de coexistència de fase cúbica i precipitats de fase tetragonal al interior, amb un tamany de grà majors que els formats a la TZP. S'utilitzen generalment òxids de Magnesi (Mg) o Calci (Ca) amb una concentració molar del 8-10% molar. [11]. A la **taula 1.2** es troba un recull de les propietats més importants del material pel que fa a la estabilització amb magnesi

- **Dispersed Zirconia Ceramics (DZC):**

La DZC presenta una estructura principalment tetragonal. De la transformabilitat de la zircònia depenen les posteriors propietats mecàniques.

Taula 1.2: *Propietats mecàniques d'òxids ceràmics [12].*

Propietat	Y-TZP	Ce-TZP	Mg-PSZ
Temperatura sinterització [°C]	1400 – 1500	1400 – 1500	1600
Densitat [g/cm ³]	6,05	6,15	5,75
Duresa [HV ₃₀]	1350	900	1020
Resistència a flexió [MPa]	1000	350	800
Resistència a compressió [MPa]	2000	-	2000
Mòdul de Young [GPa]	205	215	205
Relació de Poisson	0,3	-	0,23
Tenacitat a fractura [MPa \sqrt{m}]	9,5	15 – 20	8 - 15
Coef. Expansió tèrmica [$10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$]	10	8	10
Cond. tèrmica [W/mK]	2	2	1,8

Pel que fa a la zircònia cúbica (CZ) l'element que estabilitza l'estructura i propietats a temperatures ambientals principalment són l'òxid d'itri (Y_2O_3) o l'òxid de calci (CaO). Tot i així, les aplicacions de la zircònia cúbica son merament decoratives. De fet, s'utilitza per a la fabricació de diamants sintètics.

1.1.3 3Y-TZP

3Y-TZP es el nom que rep la zircònia TZP estabilitzada amb un 3% molar d'ítria (Y_2O_3). L'ítria es un dels materials més utilitzats per les seves bones propietats mecàniques, biocompatibilitat i resistència al desgast. La sinterització es realitza a temperatures al voltant dels 1400°C – 1500°C. A temperatures superiors, és generaria la estructura cúbica. Aquesta estructura no es desitjada ja que les seves propietats mecàniques són pitjors.

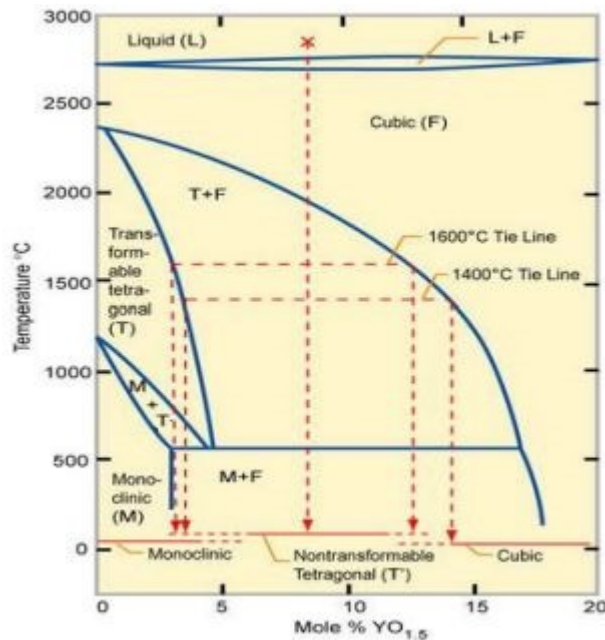


Figura 1.3. Diagrama de fases 3Y-TZP [13].

Amb aquest percentatge de dopatge, com es pot comprovar en la **figura 1.3**, s'aconsegueix una microestructura tetragonal amb una mida promig de gra d'uns 300 - 400 nm a temperatura ambient. Les principals propietat mecàniques per aquest material és mostren resumides en la **taula 1.3**.

Taula 1.3. Propietats mecàniques d'òxids ceràmics [14].

Mòdul de Young, E [GPa]	210
Resistència a flexió [MPa]	950
Duresa [GPa]	12,5
Tenacitat fractura [MPa√m]	10,5
Densitat [g/cm³]	6,02
Conductivitat tèrmica [W/mK]	2,5
Coef. expansió tèrmica [10⁻⁶/K⁻¹]	5-10

1.1.4 Augment de la tenacitat de fractura per transformació

La propietat mecànica per excel·lència de les ceràmiques base zircònia és l'augment de la tenacitat per transformació descoberta a principis del 1970 per R.C.Garvie i coautors [8].

Per a que hi hagi un augment de la tenacitat per transformació s'han de complir fins a tres requisits:

- i) Primer, hi ha d'haver-hi present en el material una fase metastable i la seva transformació a un estat de major estabilitat ha de poder ser induït sota un camp de tensions a la punta de l'esquerda, tal i com és mostra a la **figura 1.4**.
- ii) Segon, la transformació ha de ser instantània, sense difusió.
- iii) Tercer, ha d'estar associat a un canvi de forma i/o volum.

En el cas de la zircònia, la fase metaestable és la tetragonal mentre que la monoclinica és encara més estable a temperatura ambient. S'utilitza un procés instantani sense difusió com és el tremp que on s'involucra un moviment simultani i cooperatiu dels àtoms i a més a més es produeix una expansió de fins el 4% en volum quan es produeix la transició de fase tetragonal \rightarrow monoclinica

El resultat final és l'augment substancial de la tenacitat del material. Com s'observa a la **figura 1.4**, la matriu (zircònia tetragonal) s'oposa a la expansió volumètrica al refredar el material i genera tensions de compressió que provoca el tancament d'esquerdes o, si més no, deté la seva propagació.

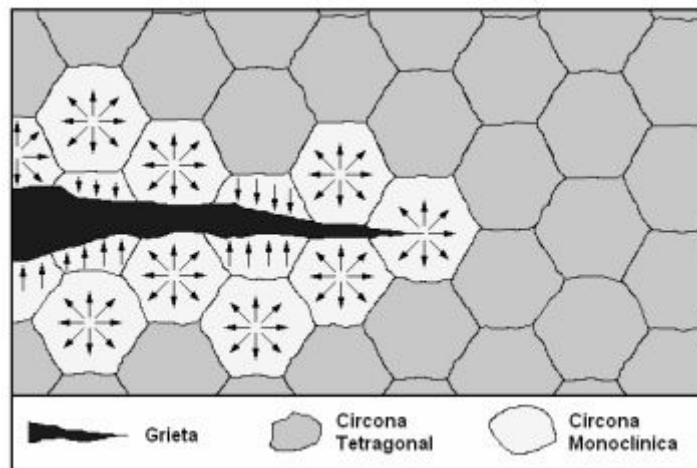


Figura 1.4. *Mecanisme d'augment de la tenacitat per canvi de fase [15].*

1.1.5 Degradació hidrotèrmica

Tal i com s'ha comentat en la secció anterior, gràcies a l'augment de volum que pateix la zircònia quan canvia de fase tetragonal a monoclinica, el material millora la seva resistència a fractura.

No obstant, en aquest canvi de fase també comporta algun efecte negatiu. El fenomen conegut com a degradació a baixa temperatura (LTD, Low Temperature Degradation) o degradació hidrotèrmica (HD, Hydrothermal Degradation): produint una transformació espontània de la zircònia (tetragonal \rightarrow monoclinica, $t \rightarrow m$) amb l'aparició de microesquerdes i la pèrdua de la integritat estructural del material. Tant

els valors de tenacitat com de resistència mecànica disminueixen considerablement. Aquest efecte va ser observat per primer cop per Kobayashi, Kuwajima i Masaki [16].

Les seves característiques principals [17] són:

- Transformació de fase, $t \rightarrow m$.
- Esdevé més ràpidament entre temperatures al voltant de 200°C i 300°C, i depèn del temps d'exposició, veure **figura 1.5**.
- Provoca microesquerdes que s'inicien a la superfície i van progressant cap a l'interior del material.
- L'aigua i/o el vapor d'aigua fa augmentar la seva ocurrència.
- La disminució de la mida de gra o l'augment del percentatge de l'estabilitzador, en aquest cas Y_2O_3 , provoquen un endarreriment en la seva aparició i progrés.

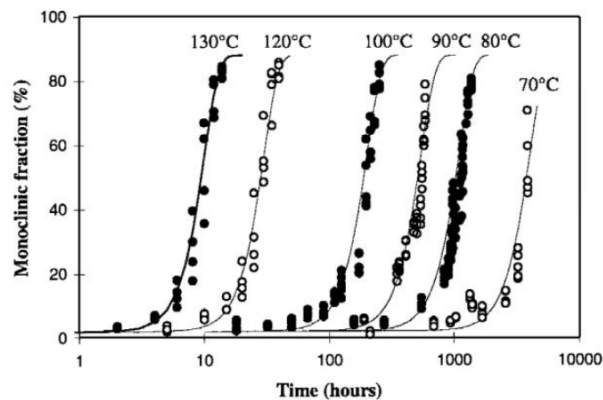


Figura 1.5. Gràfic de l'envelliment de 3Y-TZP per degradació LTD [16].

La quantitat d'articles i estudis que s'han realitzat en els últims anys relacionats amb la LTD són incomptables. Encara que a nivell atòmic encara no hi ha una explicació clara del que passa i que expliqui la seva espontaneïtat, els canvis microestructurals si que estan ben identificats.

A continuació, es detallen alguns dels motius principals pels quals aquesta degradació es veu accelerada i esdevé amb major facilitat:

- **Mida i forma del gra.** És el més important entre tots. La reducció en les dimensions de gra comporta intrínsecament l'augment de fronteres de gra. Tal fet comporta que la propagació de l'esquerda sigui a través de fronteres de gra, provocant a la seva vegada, el continu canvi de direcció. Tal i com s'ha comentat en l'**apartat 1.1.4**, a l'augmentar la tenacitat del material es generen tensions de compressió residuals. Ambdós fets produeixen que l'esquerda no es propagui doncs resulta molt costós en termes energètics comparat amb la propagació a través de grans. De fet, existeix el terme de mida crítica de gra per sota la qual no es patiria LTD. Després de diverses investigacions sobre el % en ítria i la mida crítica de gra, Lu i Chen [16] van establir un valor crític de 0,52

μm per a la 3Y-TZP. No està de més tenir en compte que tot hi existir la norma ISO 13356 [18] que especifica un valor màxim de mida de gra de $0,6 \mu\text{m}$, es recomana disminuir aquest valor màxim degut al potencial envelliment.

- **Percentatge de l'agent estabilitzant.** L'augment en contingut d'òxid d'ítria fa augmentar la resistència a la degradació. L'Ítria com a òxid dopant, fa disminuir les tensions degut a l'anisotropia de l'expansió tèrmica [1]. En casos de zircònia dopada amb altres òxids també pateixen LTD. Per exemple, l'adició de CeO_2 per sota d'un 10% en pes, també es degrada, encara que més lentament que la 3Y-TZP [19]. No obstant, si la quantitat d'aquest dopant arriba al 12 % en pes, el material resulta altament resistent a la LTD [20]. Altres casos com el Mg-PSZ i Ca-TZP també són susceptibles a la degradació LTD tal com és pot observar en la Ref. [1].
- **Acabat superficial i densitat.** Com la degradació LTD s'inicia a la superfície, l'estat d'aquesta resulta determinant. Poder tenir tensions de compressió a la superfície i d'aquesta manera impedir la LTD i la subseqüent transformació de fases [21,22].

Així mateix, mitjançant un polit posterior a la creació de les tensions, pot ajudar a reduir la LTD.

La porositat associada amb la baixa densitat facilita a l'aigua poder penetrar en el material i causar la transformació de fase, provocant la descohesió dels grans i subseqüentment una reducció de la seva integritat mecànica [23].

- **Contingut de la fase cúbica.** Per poder obtenir un material completament dens i disminuir el temps de la presència de la fase cúbica es recomana la sinterització del 3Y-TZP al voltant dels 1450°C .
- **Tensions residuals.** Com ja s'ha comentat anteriorment, les tensions de compressió ajuden a impedir la LTD i estabilitzen els grans. Mentre que les tensions residuals de tracció i cisalla desestabilitzen la fase tetragonal.

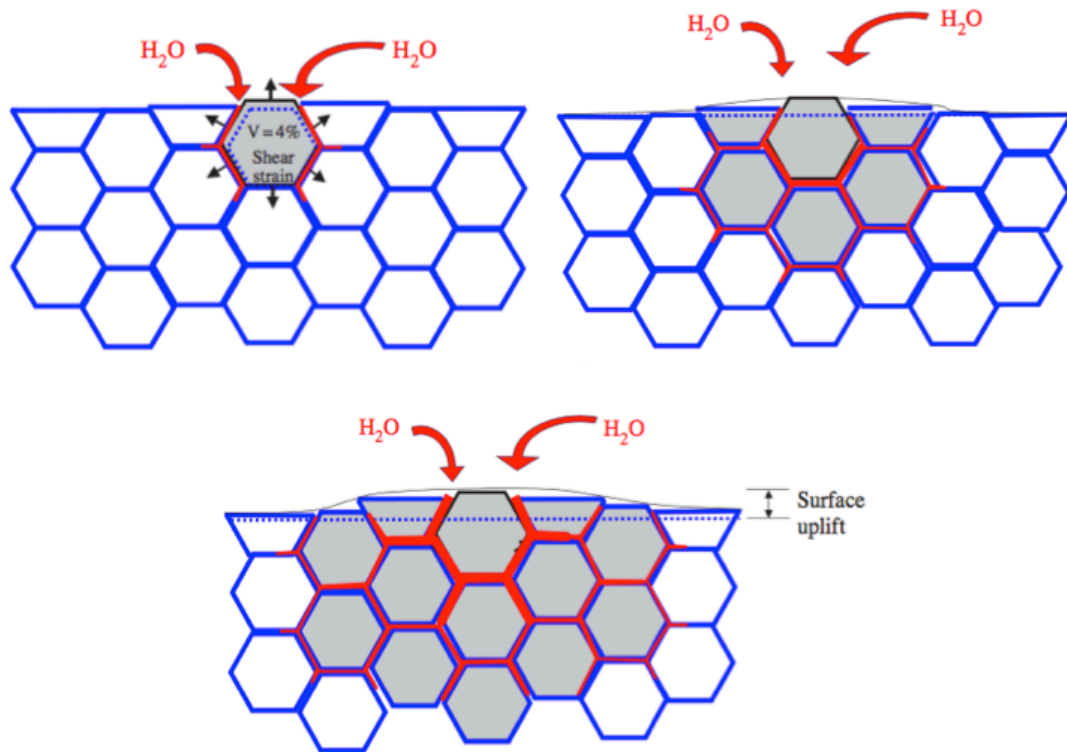


Figura 1.6. *Mecanisme de transformació de fase $t \rightarrow m$ proposat per Chevalier [23].*

A partir dels gràfics proposats per Chevalier, veure **figura 1.6**, es poden observar els canvis que pateixen els grans a l'interaccionar amb l'aigua. Un cop entra en contacte l'aigua amb la superfície, els primers grans pateixen la transformació de fase tetragonal a monoclínic (grans grisos) i, posteriorment, amb un efecte en cadena es va propagant a través dels límits de gra i provoca la transformació dels grans més propers. A més a més, la micro-fissura es va propagant i provoca un desprendiment dels grans més exteriors. S'observa com la transformació de fase ajuda a l'aigua a penetrar encara més dins el material.

Solucions, segons la zona, per tal d'evitar la transformació de fase o reduir-ne la velocitat a la que esdevé:

- **Microestructura.** Com ja s'ha esmentat anteriorment, una reducció en la mida del gra fa augmentar l'energia lliure superficial. Això s'aconsegueix sinteritzant el material a temperatures inferiors o utilitzant pols d'estructura fina. S'utilitza Ítria o Cèria com agent estabilitzant de la fase tetragonal i l'Alúmina per a evitar i retardar la degradació hidrotèrmica, ja que les seves partícules se situen en les límits de gra.
- **Superfície.** Es pot aïllar la superfície amb recobriments que impedeixin el contacte de l'aigua amb el material. La Cèria o l'Alúmina en són dos dels més utilitzats. També es pot tractar tèrmicament amb una nitruració. L'adició en superfície d'àtoms de N_2 genera vacants i fa augmentar l'estabilitat de la fase

tetragonal. Darrerament s'han publicat diversos articles sobre aquest mètode [24].

1.1.6 Aplicacions

Els àmbits d'aplicació de la zircònia son extensos i heterogenis. Aquesta gran variabilitat es deguda a la anàloga gran varietat de propietats que pot adquirir el material, aquest material pot ser àmpliament utilitzat en dos sectors ben diferenciats.

- **Aplicacions de la 3Y-TZP en el sector enginyeril.**

A l'aeronàutica o automoció per exemple, la trobem com a revestiment de barrera tèrmica amb la finalitat de protegir la matriu o augmentar rendiments de turbines i/o motors diesel.

En el sector de la mecanització s'utilitza per reduir les abrasions i allargar la vida útil de les eines de tall degut a la seva capacitat refractària i baix coeficient de fricció [25].

En el sector de l'energia es emprada en piles de combustibles al disposar d'una alta conductivitat iònica (permet el lliure moviment d'ions d'oxigen a través de la seva estructura a altes temperatures). Per contra, disposa d'una baixa conductivitat electrònica i, per tant, és una útil electroceràmica [25].

- **Aplicacions de la 3Y-TZP com a biomaterial en pròtesis.**

L'àmbit on es més extensament utilitzada es com a biomaterial degut a la seva bona biocompatibilitat. De fet, es àmpliament utilitzat en el desenvolupament de pròtesis tant òssies com dentals.

Fins els anys 70 – 80 els aliatges metàl·lics de Co-Cr eren àmpliament utilitzats per a pròtesis òssies. Tot i així degut a les partícules que es desprenien a causa de les friccions naturals dels cos humà no es podien seguir utilitzant. Diversos estudis van confluïr en l'aplicació de la Zircònia com a recobriment mitjançant tècniques com l'aplicació per flama o atomització per plasma. [26, 27, 28]. Una combinació de zircònia – alumina (Al_2O_3) obtenia, una elevada duresa, major estabilitat química i unes rugositats mitjanes (Ra) del ordre de 0,01 – 0,03 μm , aconseguint un desgast considerablement menor. El principal inconvenient que presenta aquest material es la baixa resistència a la fractura (~ 300 MPa) [29].

Amb el descobriment de les transformacions polimòrfiques mitjançant transicions entre fases es va obrir una porta molt més àmplia de l'ús de la zircònia com a biomaterial, amb unes millors propietat mecàniques. Entorn el 1985 es va realitzar la primera pròtesis de maluc de mida reduïda, veure **figura 1.7** [29, 30, 31, 32, 33].

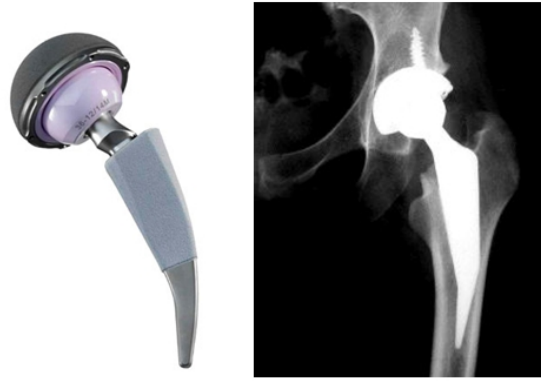


Figura 1.7. *Pròtesis de maluc completa [34].*

L'èxit de l'ús de la Zircònia com a biomaterial per a pròtesis de maluc era indubtable. Al 2001 el 20% de pròtesis eren ceràmiques; les quals el 60% eren alúmina i 40% de ZrO_2 . Es va impulsar el seu per a pròtesis de genoll i algunes articulacions. [35]

Tot i així, degut a certs canvis en el procediment de fabricació van resultar lots que es van fracturar per degradació hidrotèrmica espontània. Aquest fet va reduir dràsticament el seu ús a partir del 2001 - 2002. [29, 36, 37, 38]. Avui en dia s'empra com a recobriment per implants dentals compostos d'Alúmina-Zircònia.

- **Aplicacions de la 3Y-TZP com a biomaterial en odontologia.**

Els primers estudis relatius a l'ús de les ceràmiques per a restauració de peces dentals es basaven en l'aplicació d'una ceràmica de recobriment sobre una subestructura metàl·lica per obtenir un resultat estèticament acceptable, veure **figura 1.8**. No obstant, les propietats mecàniques (baixa resistència mecànica i coeficient d'expansió) que posseïen no eren les desitjades i sumat als defectes de fabricació provocaven una mala adhesió a l'implant metàl·lic, esquerdes i una posterior fractura del material. Actualment gairebé estan en desús. Amb l'aparició de la Zircònia i la possibilitat d'estabilitzar-la en fase tetragonal a temperatura ambient es va comprovar que la biocompatibilitat dels implants era millor que les utilitzades anteriorment.



Figura 1.8. *Comparativa de l'evolució en implants dentals. a) implant de titani amb pilar de titani (1980). b) implant de titani amb pilar de zircònia (2000). c) implant de zircònia (2005) [39].*

Els avantatges de l'ús de Zircònies en comptes d'aliatges metàl·lics o d'Alúmina en àmbits d'ús clínics i estètics són:

- Resultat estètic més realista a l'eliminar la brillantor dels metalls.
- Major higiene oral respecte al Titani, a la vegada d'una reducció de les bacteries patògenes [40].
- Possibilitat d'una reducció en les dimensions dels elements de connexió respecte els anteriors materials ceràmics prèviament utilitzats en pròtesis, gràcies a les millors propietats mecàniques [41].
- Disminució de la hipersensibilitat que poden produir alguns implants metàl·lics, com el Níquel o el Pal·ladi [42, 43].
- Conductivitat inferior a la que presenta l'Alúmina (2.5 W/mK vs 30 W/mK), que redueix la sensibilitat als canvis tèrmics i així s'eviten possibles irritacions bucal.

Les propietats d'un material tenaç i capaç de dissipar l'energia sense fracturar-se, fan de la Zircònia un material extensament utilitzat en el sector odontològic. **Figura 1.9.**



Figura 1.9. Diversitat d'implants de zircònia [44].

1.2 Tècniques de conformat

En aquest apartat es presenten les tècniques comunament utilitzades per a conformar materials ceràmics avançats. Són bàsicament tres: compactació isostàtica en fred (CIP), Sol-Gel i impressió 3D. Tres tècniques completament diferents que aporten diverses propietats al material final.

1.2.1 Compactació isostàtica en fred, CIP

La seva primera utilització data del 1913 quan H.D. Madden va compactar metalls [45]. Posteriorment, amb els estudis posteriors de Turner i Ashby es va aprofundir més en la tècnica i els efectes produïts sobre els materials [46]. De fet, actualment es una de les tècniques de pulvimetal·lúrgia més utilitzada tant per a metalls com ceràmiques.

Aquesta tècnica es basa en l'aplicació d'una elevada pressió, uniforme en totes direccions (isostàtica), a la pols dipositada en un motlle creant mostres per a la seva posterior sinterització. Per transmetre la pressió s'utilitza un medi com l'oli o aigua més un additiu que prevenen la corrosió de l'aparell. El rang de pressions oscil·la entre els 200 i els 760

MPa. La temperatura de treball es l'ambient [47]. A la **figura 1.10** es mostra la representació esquemàtica del procés.

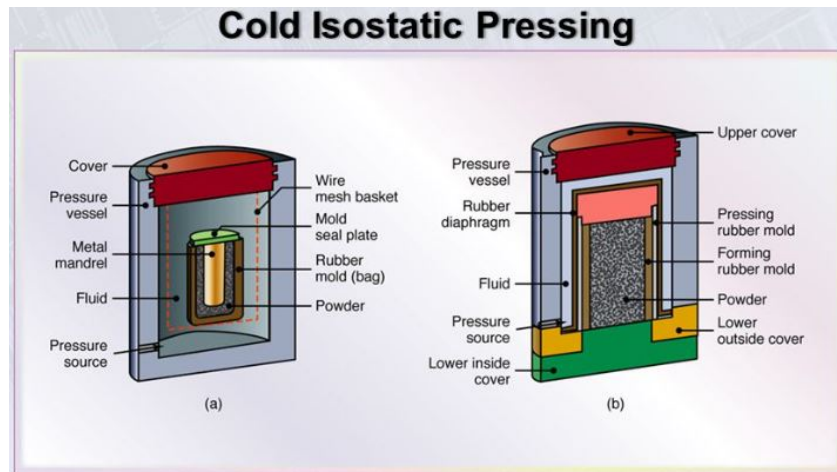


Figura 1.10. Representació esquemàtica d'un procés de compactació isostàtica en fred [48].

De la compactació de la pols ceràmica s'obté un material ceràmic compactat conegut com a "mostra en verd". Al extreure la peça s'obté directament la forma geomètrica desitjada tot i que al sinteritzar-la experimentarà una reducció en volum. Aquesta reducció dependrà bàsicament de la granulometria de la pols. Per a pols de granulometries majors (44 - 400 m) es pot veure reduïda la mida de partícula entre un 40 i un 50 % [47].

D'altra banda, els avantatges que aporta aquesta tècnica són més abundants que no pas els desavantatges. La densitat obtinguda mitjançant aquest procés es al 99% de la densitat teòrica del material i entre un 5-10% major que altres processos de pulvimetal·lúrgia convencional. Per tant, baixa porositat i millors propietats mecàniques. Les toleràncies, tot i la reducció de volum, són precises. Els valors estan en un rang de ± 0.2 mm per a dimensions axials i ± 0.5 mm per a dimensions radials.

Pel que fa al motlle sol ser elastomèric i no hi ha, en general, restriccions de forma. L'espessor de la parets pot variar entre 1,5 i 3 mm tot i que no influeix el resultat final. Hi ha dos tipus de motlle: fix o lliure. El fix sempre es manté a l'interior de la camisa; per a produccions en sèrie d'un sol disseny. El lliure es pot extreure, més orientat a produccions amb dissenys variables.

1.2.2 Tècnica sol - gel

La seva primera utilització data del 1860 de la mà de Thomas Graham tot i que no es va desenvolupar fins a principis del segle XX [49]. Concretament, va ser desenvolupada per el laboratori nacional Oak Ridge (ORNL) als anys 1990.

Aquesta tècnica es basa principalment en la gelificació, mitjançant un aglomerant, d'una dissolució col·loïdal. Obtenint doncs un material amb

una nova viscositat tipus gelatina. La **figura 1.11** mostra una representació esquemàtica del procés i les diferents opcions de processament.

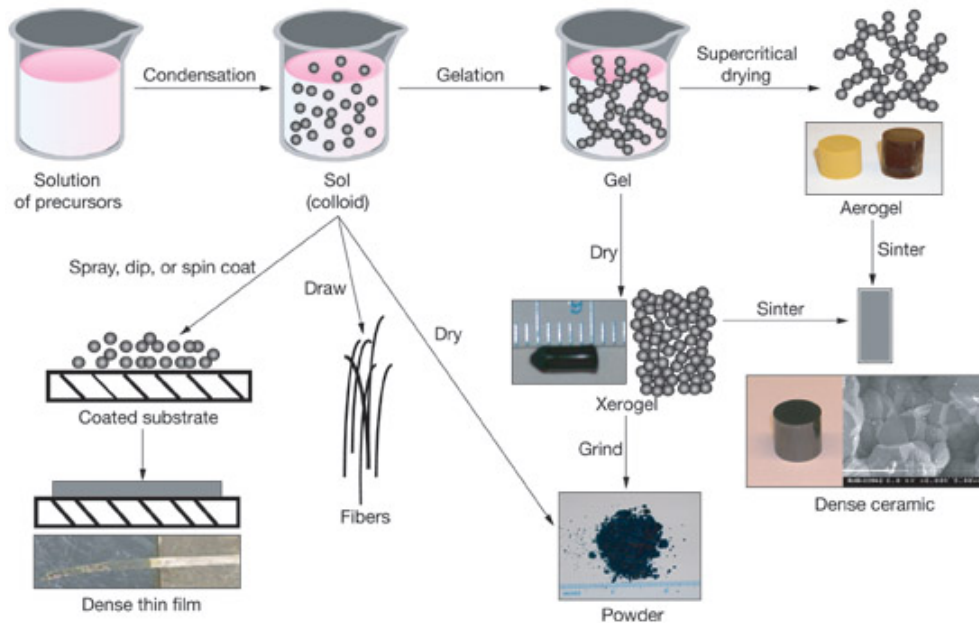


Figura 1.11. Representació tècnica Sol-Gel [50].

La descripció detallada del procés és:

- Realitzar una dissolució de la pols del material conjuntament amb el aglomerant o gelificant en el dissolvent (generalment aigua). S'obté una dissolució col·loïdal.
- Depenent del tipus d'aglomerant serà necessari activar-lo; per exemple, aportant energia en forma de calor, aportant catalitzadors, etc.
- Reacció de gelificació. La dissolució comença a solidificar-se creant una matèria amb una viscositat semblant a la gelatina. Aquest pas pot realitzar-se en qualsevol motlle pel que es un dels avantatge que aporta aquesta tècnica.
- Desemmotllar i deixar assecat completament per tal d'eliminar l'excés d'aigua i afavorir una completa solidificació. Un dels principals inconvenients d'aquesta tècnica es la reducció de volum que es produeix al deixar assecat completament la mostra tal i com passava amb el procés de CIP (**apartat 1.2.1**).
- Realitzar un tractament tèrmic per tal d'evaporar el gelificant i sinteritzar la mostra aconseguint una major densitat i millors propietats mecàniques.

1.2.3 Impressió 3D

El començament de la impressió 3D es remunta a 1976, quan es va inventar la impressora d'injecció de tinta. Posteriorment, al 1984, algunes adaptacions i avenços en el concepte de la injecció de tinta transformen la tecnologia de impressió amb tinta a la impressió amb materials. Charles Hull, posteriorment fundador de *3DSystems*, va inventar el mètode de la estereolitografia (SLA), un procés d'impressió que permet crear un objecte en tres dimensions a partir d'unes dades digitals. Aquesta tecnologia ofereix la possibilitat de crear un model 3D a partir d'una imatge i els usuaris poden comprovar com serà finalment el seu disseny abans d'invertir en la fabricació d'un model final definitiu. Bàsicament estava enfocada a fer maquetes per provar els prototips abans de la seva fabricació en cadena.

Diversos anys més tard, a finals dels anys 80, S. Scott Crump, fundador de *Stratasys*, va desenvolupar la tècnica de Fused Deposition Modeling (FDM), que consistia en la creació d'objectes tridimensionals mitjançant la superposició de capes de material fos que posteriorment solidificava amb la forma desitjada. Amb el temps aquest mètode va permetre una major difusió de la impressió 3D abaratint costos i permetent a petits usuaris i tallers no industrials tenir accés a aquesta tecnologia per a finalitats pròpies.

A la dècada dels 90, es milloren gran part d'aquestes tecnologies a nivell industrial i dos joves estudiants del Massachusetts Institute of Technology (MIT) dissenyen un model d'impressió 3D per injecció trucant una vella impressora tradicional.

A partir d'aquí neix el projecte RepRap i entra en joc tota la comunitat Maker, on tothom qui vulgui pot compartir idees, eines i coneixements. No obstant, el preu de les impressores fan que no tothom tingui accés a aquestes tecnologies. És per això, que en el 2005, el Dr. Bowyer desenvolupa la primera impressora 3D capaç d'imprimir la totalitat de les peces que la componen. És a partir de llavors, quan entra el concepte Open-source en el món de la impressió 3D.

Actualment, gràcies a les tecnologies 3D, gairebé qualsevol pot produir-se el producte desitjat adaptat a les seves necessitats. Són conegudes com a processos de fabricació additiva, els quals permeten fabricar un objecte des de zero. Els processos additius inclouen, entre d'altres, totes les tecnologies de Rapid Prototyping amb mètodes com la impressió 3D: FDM, FFF, SLA o SLS.

No obstant, podem classificar en tres tecnologies principals quan parlem d'impressores 3D:

- **Tecnologies de deposició de material plàstic**
 - **Fusion Deposition Modelling (FDM).** És la que ha popularitzat aquest mètode d'impressió. Aquesta tecnologia permet aconseguir peces utilitzant un plàstic ABS (semblant a l'utilitzat en les joguines de LEGO) o bé PLA (un polímer biodegradable que es produeix a partir d'un material orgànic). Veure **figura 1.12**.

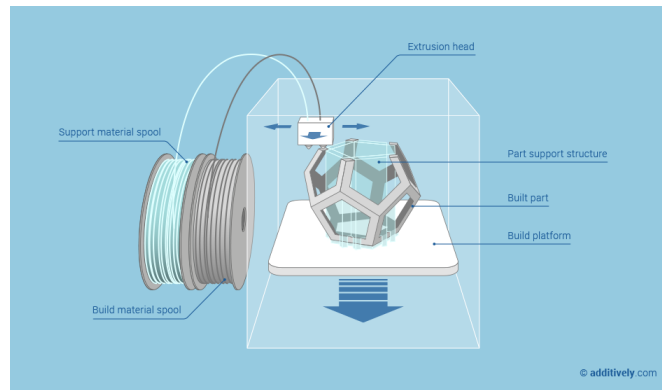


Figura 1.12. Representació impressora 3D per FDM [51].

- **Fused Filament Fabrication (FFF).** Com la tecnologia estava protegida per patent, va néixer una tecnologia similar, vista en les impressores RepRap. La impressió mitjançant aquesta tècnica es realitza començant per la creació d'una base per poder separar la peça. S'utilitza un fil de poc espessor de plàstic, que al passar per l'extrusor es calenta fins el punt de fusió. A la vegada, el plàstic es diposita a la posició que li correspongui de la capa que s'està imprimint. Després de dipositar-se al seu lloc, el material es refreda i solidifica, i si la capa ja està acabada, es desplaça verticalment per prosseguir amb la següent capa superior. Veure **figura 1.13**.

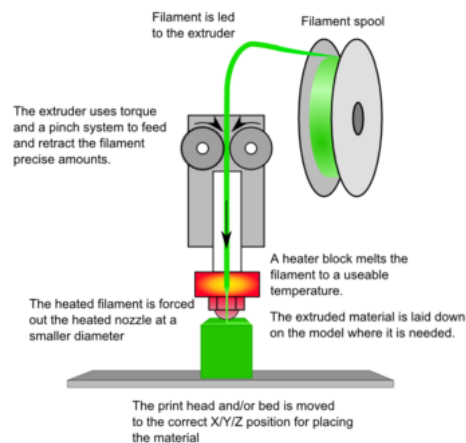


Figura 1.13. Representació impressora 3D per FFF [52].

- **Tecnologies d'impressió 3D amb làser**

- **Stereolithography (SLA).** Aquest mètode, que va ser una de les primeres tècniques d'impressió 3D, té un funcionament capa a capa també. Però a diferència del cas anterior, aquest comença amb una base que es va submergeint (o sortint) capa a capa en un bany de resina fotocurable. Un làser de llum ultraviolada fa sinteritzar la resina líquida i la solidifica. Llavors la base es desplaça cap avall per habilitar al làser a que torni a fer la seva funció en una nova capa, a la vegada una pel·lícula de resina torna

a cobrir tota la superfície superior. Amb aquesta metodologia es poden aconseguir figures amb gran acabat de detall, encara que, de la mateixa manera que la FFF es malgasta certa quantitat necessària de material de les parts que suporten la peça i que després són eliminades. Veure **figura 1.14**.

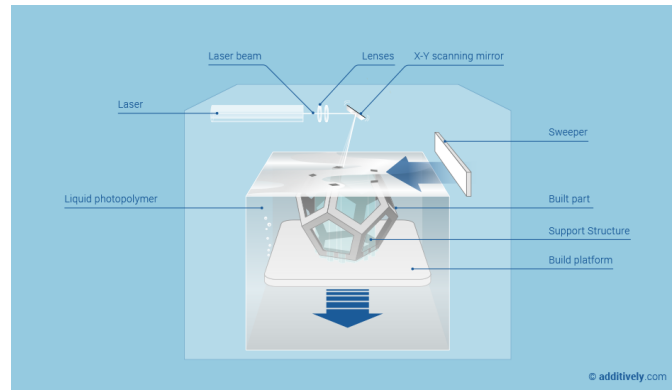


Figura 1.14. Representació impressora 3D per SLA [53].

- **Selective Laser Sintering (SLS).** Aquesta tecnologia va néixer a la Universitat de Texas als anys 80. Encara que tingui algunes similituds amb la tècnica SLA, la SLS permet utilitzar un gran nombre de materials en format pols, com són el poliestirè, materials ceràmics, vidre, niló i materials metàl·lics. El làser impacta en el pols, fon el material i es sinteritza solidificant-se. Tot el material en pols que no és sinteritzat es queda dipositat on hi estava inicialment i va fent de suport per la peça, un dels principals avantatges d'aquesta tècnica respecte les altres. Un cop finalitzada la peça, aquest material pot ser retirat i reutilitzat per pròximes impressions, per tant no hi ha pèrdues de material. Veure **figura 1.15**.

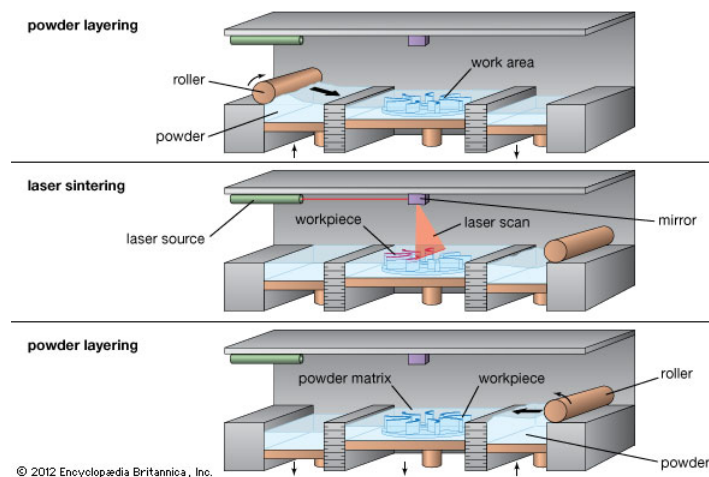


Figura 1.15. Representació impressora 3D per SLS [54].

- **Altres tecnologies d'impressió 3D**

Aquest grup el formen principalment tecnologies no tan conegudes i algunes similars a les anteriors però amb alguna variació.

- **PolyJet photopolymer (PJ).** Desenvolupada per Objet (adquirida per Stratasys), té una semblança a la manera en que les impressores convencionals dipositen la tinta. Un fotopolímer líquid s'expulsa i llavors és solidificat gràcies a una llum ultraviolada. També es tracta d'un procés capa a capa. En principi aquesta tecnologia permetria fer ús de diferents materials i colors de manera simultània capa a capa. Veure **figura 1.16**.

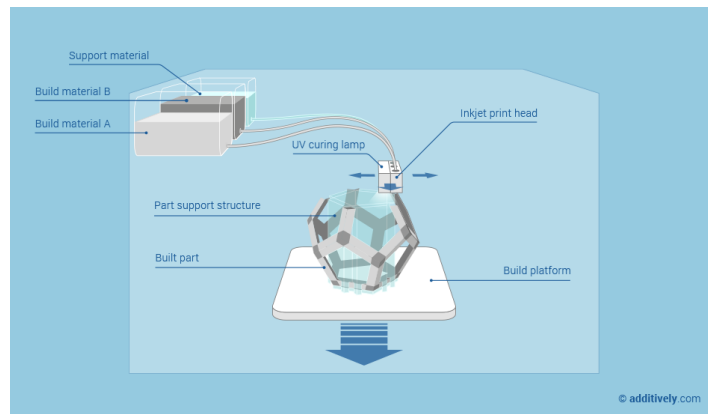


Figura 1.16. Representació impressora 3D per PJ [55].

- **Syringe Extrusion.** Sistema d'impressió que pot fer servir qualsevol tipus de material en format cremós o viscos. Utilitza una xeringa com a extrusor. Segons el material que es vulgui extruir caldrà que l'extrusor també escalfi o no. Veure **figura 1.17**.

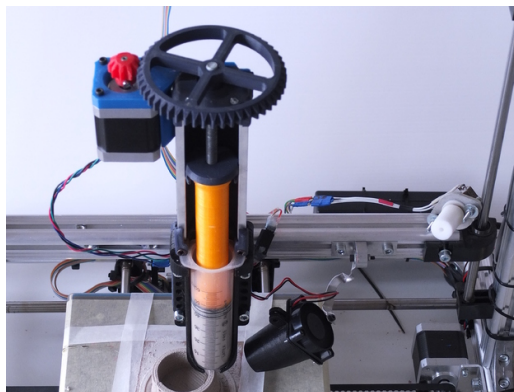


Figura 1.17. Representació impressora 3D per Syringe Extrusion [56].

- **Selective Laser Melting (SLM).** Similar a SLS, però aquest desfa el material en pols en comptes de només fondre'l a baixa temperatura. Veure **figura 1.18**.

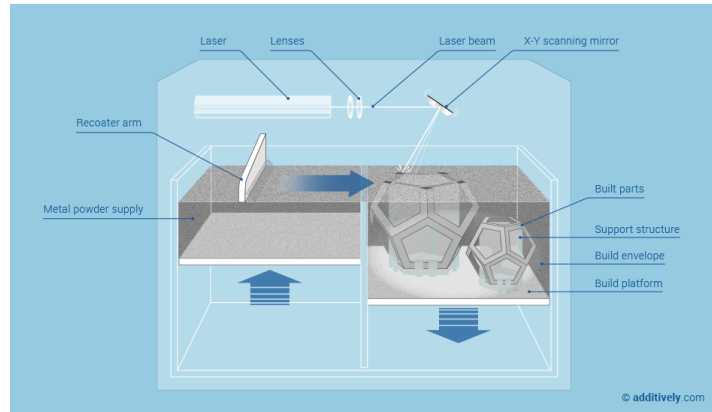


Figura 1.18. Representació impressora 3D per SLM [57].

- **Electron Beam Melting (EBM).** Semblant a l'anterior, però aquest utilitza un feix d'electrons en comptes d'un làser UV per desfer el material en pols. Veure **figura 1.19**.

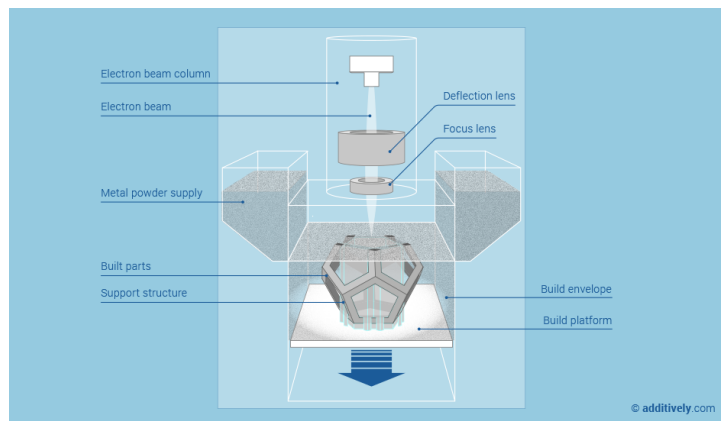
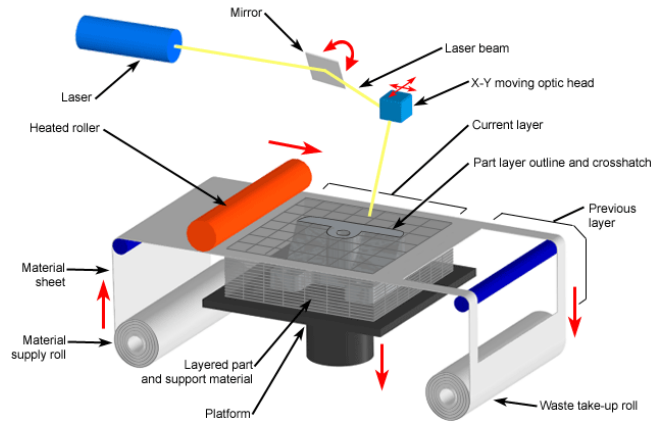


Figura 1.19. Representació impressora 3D per EBM [58].

- **Laminated Object Manufacturing (LOM).** Diverses capes de material, com paper adhesiu, plàstic o làmines de metall, son col·locades una sobre l'altre i s'enganxen amb resina o cola, per després ser tallades amb làser per obtenir la forma apropiada. Procés que recorda a la fabricació de la fibra de carboni. Veure **figura 1.20**.



Copyright © 2008 CustomPartNet

Figura 1.20. Representació impressora 3D per LOM [59].

Per finalitzar, a la **figura 1.21** es pot observar una taula resum entre algunes de les diferents tecnologies d'impressió 3D més emprades.

Materials	Technologies		
	Parts built through polymerization	Parts built through bonding agent	Parts built through melting
Ceramic		BJ	LM
Metal			EBM
Sand			
Plastic	SL, PJ		FDM, LS
Wax			MJ*

Lower	Durability	Higher
Smoother	Surface finish	Rougher
Higher	Detail	Lower
Prototypes Indirect processes	Application	Functional parts

* MJ achieves smooth surface finish and high detail

© additively.com

Figura 1.21 Comparativa de tècniques impressió 3D [60].

1.3 Estat de l'art: impressió 3D

Les tecnologies d'impressió 3D tenen un ampli ventall de tècniques i aplicacions, com s'ha vist anteriorment. Encara que el camp de la impressió 3D sigui relativament recent, al ser unes tecnologies tan innovadores i amb una gran possibilitat d'adaptació, fan d'aquestes tècniques un mercat creixent i en expansió. Darrerament han augmentat el nombre d'estudis d'investigació i això fa incentivar encara més aquest futur prometedor.

En un principi, aquestes tecnologies van sorgir per l'aplicació de materials plàstics gràcies a l'òptim control sobre la seva viscositat i la

conseqüent facilitat d'extrusió. No obstant, incentivat per la creixent popularització de les impressores 3D, cada vegada més es busquen altres materials per a poder imprimir. En són alguns exemples la fusta, feta a partir de varietats de fusta reciclada, el niló, el ciment combinat amb fibres per augmentar la seva solidesa o el paper, creat a partir de fulls de diaris. També s'ha provat en el sector alimentari, intentant aconseguir diversos aliments de la nostra dieta. La carn n'és l'exemple, la qual els investigadors intenten reproduir-ne la textura i el sabor de músculs i teixits animals. Per altra banda, en el sector de la medicina s'estan intentant imprimir òrgans en 3D, fet que representaria un gran avanç per compensar amb la síntesi de models artificials la manca de donacions d'òrgans reals i així poder reduir les ja famoses llistes d'espera [61].

Des de joies d'or i plata fins a xocolata, aquesta tecnologia esta encara en procés d'exploració dels seus propis límits de fabricació i donarà molt a parlar en els pròxims anys, ja que representa una vertadera revolució industrial. Passant de la creació en sèrie a la creació personalitzada i al moment per a cada usuari. A més a més multiplica les possibilitats creatives de l'individu, possibilitant donar forma a qualsevol prototip o disseny que un tingui en ment. No obstant, moltes son les barreres que s'han de superar per a que acabi de ser acceptada de manera general per la societat. Com per exemple, les controvèrsies originades per la primera pistola 3D imprimible "Liberator" [62], veure **figura 1.22**.



Figura 1.22. Pistola "Liberator" [63].

La innovació d'aquestes tècniques es pot apreciar fixant-se en la revolució dels processos de fabricació que estan generant. Com a exemple, OLO 3D Inc. possibilita utilitzar un smartphone com a part de la seva impressora estereolitogràfica. Utilitza la llum pantalla del dispositiu i unes resines fotocurables [64].

Made In Space, Inc. juntament amb la NASA van realitzar proves i estudis sobre impressores 3D sota els efectes de la microgravetat, veure **figura 1.23**. Els resultats van ser que aquest tipus d'impressores, amb algunes petites modificacions, poden imprimir i funcionar sota els efectes de la microgravetat de la mateixa manera que ho realitzen sobre la superfície terrestre.

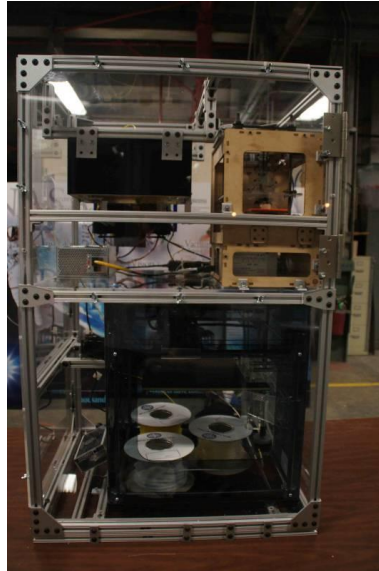


Figura 1.23. Impressora modificada per fer proves en microgravetat [65].

Gràcies a aquests resultats es va poder fer un projecte per dur i utilitzar satisfactòriament una impressora 3D a l'estació espacial internacional (ISS) al 2014. Veure **figura 1.24.**

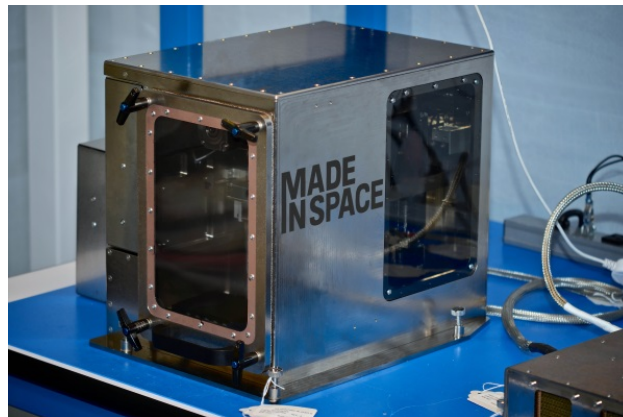


Figura 1.24. La impressora 3D de Made in Space Inc. [66].

Amb una quantitat de calor suficient, no hi ha material que es resisteixi a una impressora 3D. Primer van ser els polímers i matèries toves com la xocolata. Després va ser el torn de l'acer i, més recentment del vidre. Però amb la ceràmica la cosa no és tan senzilla. No només no es fon com d'altres materials, sinó que a més a més el seu procés de fabricació exigeix una pressió i temperatura que no la feien compatible amb aquesta tecnologia. Però un grup d'enginyers van trobar la manera d'utilitzar la impressora comercial per aconseguir estructures ceràmiques molt més resistents que les industrials.

La ceràmica, el gres, la porcellana o els taulells són materials a base d'argiles (silicats d'alumini) que el seu mètode de fabricació bàsic prové del Neolític. A escala industrial, mitjançant un procés anomenat sinteritzat, l'argila en pols es sotmesa al premsat amb altes càrregues de

pressió i a una cocció per sobre dels 1500 °C. Un cop elaborada la peça, tan sols materials amb dureses com el corindó o el diamant la poden mecanitzar.

Algunes impressores 3D s'han atrevit a treballar amb partícules ceràmiques dissoltes en resines fotosensibles o ceràmica en pols fungible, però els resultats són tan lents d'obtenir, simples i fràgils que alguns pioners com Shapeway van desistir-hi. Però en un projecte dels laboratoris HRL dels Estats Units s'ha aconseguit evitar els problemes que planteja aquest material tan dur i fràgil a la vegada. Han pogut convertir materials artificials precursors de la ceràmica com el siloxà o el silà en resines sensibles a la llum ultraviolada. Mitjançant la estereolitografia (SLA) van aconseguir endurir la resina al aplicar la llum UV, però el procés era massa lent, de 4 a 8 hores per una estructura de 5 cm. La solució ve donada amb l'ús del sistema de guiat de llum (SPPW) que endureix la resina seguint un patró determinat i és capaç d'imprimir panells de 2 cm de gruix en 1 minut. El següent pas va ser endurir les impressions coent-les amb el procediment de la piròlisi, posant el material a 1000 °C i en absència d'O₂. Amb aquestes tècniques s'aconsegueixen unes ceràmiques índexs de porositat molt baixos i amb resistències 10 cops superiors a la de les espumes ceràmiques convencionals. Són capaços de suportar temperatures de fins a 1700 °C i dissipar molt bé la calor, com es pot observar a la **figura 1.25**. Per altra banda, per aquestes tècniques són necessàries uns equips amb un preu no tan assequible [67].



Figura 1.25. Material ceràmic imprès per 3D de HRL Laboratories, LLC sota altes temperatures [68]

Un altre estudi com el realitzat per Dongxu Yao i col., exposat a l'article "Near zero shrinkage porous Al₂O₃ prepared via 3D-printing and reaction bonding" tracta la impressió amb Alúmina i l'eliminació de la porositat, per obtenir unes millors propietats mecàniques. Defensa les avantatges que suposa per a la fabricació de geometries complexes.

L'ús de compostos de zircònia i alúmina com a millora de les propietats mecàniques fan molt interessant la utilització d'aquests materials, com es presenten a l'article "Influence of 3Y-TZP on Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃-based Composites" de M.-T. Weng et al.

Per altra banda, el sector odontològic, entre d'altres, està molt interessat en aquestes tècniques per a la fabricació de pròtesis i implants dentals. J. Ebert i col. exposen en el seu article "*Direct inkjet Printing of dental prostheses made of zirconia*", els avantatges de la impressió de pròtesis dentals base zircònia envers les tècniques de fabricació tradicionals CAD/CAM. Aquestes últimes a part de ser menys precises, poden comportar l'aparició de micro-fisures. El principal problema que exposen, és la reducció de volum degut a la pèrdua d'humitat un cop s'ha imprès la peça, comportant possibles esquerdes.

CAPÍTOL 2:

OBJECTIUS

Les tècniques d'impressió 3D evolucionen constantment i són un tipus de tecnologia que estan en ple procés d'expansió. La possibilitat de personalització, la seva senzillesa i rapidesa i el disminuït cost que comporta produir una peça qualsevol, fan de la impressió 3D un tipus de tecnologia molt utilitzada en diferents àmbits. Si ens centrem en el potencial que pot aportar en el món de la medicina i en concret en els implants odontològics, es pot entendre el gran interès que desperten en els fabricants de pròtesis dentals. Aquestes pròtesis estan fetes generalment de materials ceràmics gràcies a les seves bones propietats mecàniques i a la seva excel·lent biocompatibilitat amb el cos humà. Tenint en compte això, l'objectiu es poder imprimir amb tècniques 3D aquest tipus de compostos, ja siguin zircònia, cèria, alúmina, o aliatges d'aquests. D'aquesta manera es reduiria notablement els costos de post-processat que aquest tipus de peces comporten.

En treballs anteriors a aquest [6, 69], s'han aconseguit trobar unes condicions òptimes per a poder imprimir amb certa facilitat material ceràmic, fent servir la tècnica Sol-Gel per poder obtenir un hidrogel suficientment pastós per poder extruir-lo. La dificultat es basava en el desconeixement de les característiques que havia de tenir el material en verd per a poder ser imprès i en els paràmetres d'una impressora 3D de plàstics adaptada per a extruir materials ceràmics. Un cop obtingut resultats suficientment satisfactoris es va prosseguir l'estudi amb la realització d'aquest treball.

Un dels principals objectius d'aquest treball de fi de grau, un cop ja caracteritzades les condicions idònies d'impressió, és trobar el número de capes al qual les propietats mecàniques de les provetes impreses siguin les òptimes. Per a poder arribar a aquest punt, es necessari tot un treball previ i familiaritzar-se amb els aparells i tècniques que es fan servir.

Primer de tot, cal conèixer mínimament el món de la impressió 3D així com la utilització del model d'impressora disponible als laboratoris i la configuració dels seus paràmetres.

A més a més, cal conèixer les característiques i el comportament del material ceràmic, que en aquest cas únicament es farà servir zircònia. S'ha de tenir en consideració que encara que hi hagin diversos mètodes d'obtenció de provetes ceràmiques com puguin ser la compactació isostàtica en fred (CIP) o la tècnica Sol-Gel, en aquest treball s'ha volgut focalitzar en l'ús exclusivament de la impressió 3D.

Degut a la impossibilitat d'imprimir un material en format pols amb aquest tipus d'impressora, cal adaptar primer el material convertint-lo en un hidrogel. Per això s'utilitza un gelificant com és l'Agar-Agar. Un cop deixat passar els temps d'assecat i pèrdua d'humitat abans i després d'imprimir, és necessari un procés de sinterització del material ceràmic.

Més endavant, cal adaptar les mostres per a poder ser assajades. Depenent de l'assaig que es vagi a realitzar a posteriori, cal conèixer les tècniques d'embotició, desbast i polit. Familiaritzar-se amb aquestes tècniques no resulta tan trivial com pugui semblar i cal un punt d'experiència per a poder obtenir mostres ben preparades.

Un cop les mostres estan preparades per a assajar, cal conèixer les diferents tècniques d'assaig que existeixen i/o estan disponibles al nostre abast. L'ús d'aquests equips requereixen un coneixement mínim de la normativa i una formació prèvia per a poder utilitzar-los.

La prioritat del treball ha estat poder trobar, si existeix, el nombre de capes mínim a partir del qual el valor de duresa s'estabilitza. És a dir, encara que s'imprimeixin amb aquesta tècnica peces d'alçades superiors, el valor de duresa no hauria de variar significativament respecte aquest número buscat. Trobar el gruix mínim el qual té unes propietats mecàniques de duresa òptimes podria significar millorar l'eficiència de la tècnica i un estalvi de material en impressions posteriors. Encara que no es pot saber quins resultats s'obtidran, a priori es pot pronosticar que s'hauria d'obtenir una distribució lineal (apartat 3.2.2.2).

Un cop conegut el nombre de capes òptim, cal realitzar un estudi exhaustiu amb provetes d'aquesta altura. Per aquest motiu, es realitza un anàlisi microestructural i un anàlisi mecànic. En l'anàlisi microestructural es busca la caracterització de valors com la rugositat, la porositat i la densitat. I mitjançant l'anàlisi mecànic es vol trobar la duresa i la tenacitat a fractura de les mostres.

CAPÍTOL 3: MÈTODES EXPERIMENTALS

3.1 Materials

De la composició i les quantitats estipulades en la **taula 3.1** s'obté el material base amb el qual es realitzen les impressions. Es tracta d'un hidrogel ceràmic, la composició del qual s'ha obtingut experimentalment en els estudis previs de Morena Fina A. i Crespo Petit F. [6, 69].

Taula 3.1. *Composició gel ceràmic [6,69].*

Aigua Destil·lada	50 ml
3Y-TZP	15 g
Agar - Agar	0,7 g

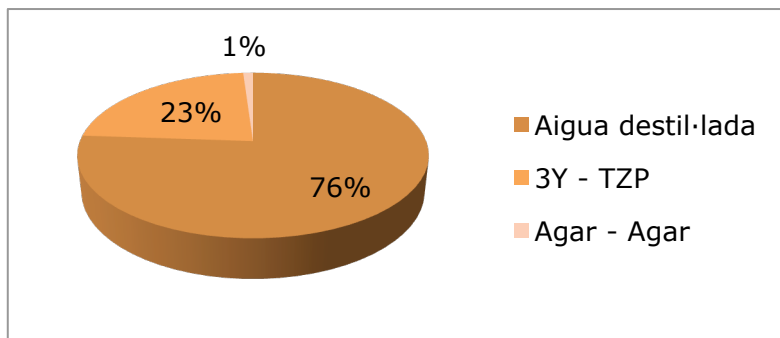


Figura 3.1. *Percentatges de composició.*

3.1.1 3Y - TZP

Com ja s'ha comentat anteriorment, el material emprat per a la preparació de mostres es pols de zircònia tetragonal estabilitzada amb un 3% molar de ítria (TZ-3Y-E, Tosoh, Tokyo Japan).

Segons el fabricant, disposa d'una mida de gra de 0,04 μm , una densitat de 6,05 g/cm^3 i una duresa HV_{10} de 1250. No es tracta d'un material 100% pur, la taula 3.2 recull la composició química real de la pols [70].

Taula 3.2. Percentatges en pes de la composició química TZ-3Y-E [70].

Y_2O_3 [%]	HfO_2 [%]	Al_2O_3 [%]	SiO_2 [%]	Fe_2O_3 [%]	Na_2O [%]	Pigment [%]
5,2 ±0,5	< 5,0	0,1 ~ 0,4	≤ 0,02	≤ 0,01	≤ 0,04	-

3.1.2 Agar - Agar

La paraula agar prové del malai i significa gelea. De fet, es tracta d'una substància gelatinosa. Serveix com a estructura primària de la paret cel·lular de diverses espècies d'algues roges que actua a més com a pigment aportant colors característics.

Químicament és una mescla heterogènia de dos polisacàrids com son la agarpectina i l'agarosa que comparteixen el mateix esquelet.

Dissolt en aigua calenta i posterior refredat es torna gelatinós. En el camp dels materials compostos es utilitza com a aglutinant; per exemple, per obtenir materials gelatinosos a partir de substàncies en forma de pols.

En aquest projecte, l'agent aglomerant utilitzat es l'agar - agar (AGAR-AGAR - NATUURLIJK NATUURLIJK, Germany). De fet, degut al seu preu tant reduït ha estat extensament utilitzat com a aglutinant en dissolucions ceràmiques.

3.2 Tècniques de conformat

3.2.1 Tècnica Sol-Gel

La metodologia de la preparació del hidrogel es basa en el comentat anteriorment en l'**apartat 1.2.2**. A continuació es detalla exactament el procediment per obtenir el gel ceràmic el qual s'utilitzarà com a material d'extrusió mitjançant una xeringa 3D.

- Pesar les quantitats estipulades a la **taula 3.1** en una bàscula de precisió de 3 dígits (FND GX-400). Introduir tots els components del gel ceràmic en un vas de precipitats.
- Homogeneïtzar la dissolució mitjançant un aparell d'ultrasons durant 2 minuts, en el nostre cas s'ha utilitzat un aparell Omni Ruptor 4000, veure **figura 3.2**. Utilitzar una freqüència de sortida

de 40 Hz que permet la ruptura de partícules. Realitzar moviment circulars durant l'homogeneïtzació per tal de prevenir precipitacions.



Figura 3.2. Sonificador Omni Ruptor 4000.

- Introduir un iman agitador a la dissolució.
- Introduir la dissolució homogeneïtzada en un bany maria (~100 °C) realitzat sobre una placa escalfadora i agitadora. Activar el camp magnètic per a que faci girar l'agitador a unes 200 rpm. Mantindre durant 15 minuts.

El bany ha d'estar entre 90 – 100 °C durant tot el procediment per tal de garantir el procés de gelificació. L'agitador evita precipitacions i ajuda a mantenir la dissolució homogènia.

- Re-homogeneïtzar la dissolució (pas 2) per garantir la suspensió de la pols ceràmica, evitant la seva precipitació.
- Refredar la dissolució abocant-la en un pre-motlle sobre una superfície neta fins obtenir una textura tipus gelatina.
- Desemmotllar i guardar la pasta.
- Aquesta pasta es pot mantenir guardada en un pot tapat fins la seva utilització.
- Abans d'imprimir cal obtenir, manualment, una pasta homogènia mòlta i lleugerament més deshidratada.

3.2.2 Impressió 3D

A continuació es mostra detalladament el procés per tal d'aconseguir mostres ceràmiques partint del hidrogel.

Es treballarà amb una impressora 3D anomenada *RepRap BCN 3D+* amb capsal Dual Paste adaptada per a l'extrusió de pasta ceràmica construïda i modificada per la fundació CIM en col·laboració amb la UPC.

La pasta d'impressió serà forçada a través d'una xeringa i un filtre determinat amb l'ajut d'un pistó i el seu corresponent èmbol; es tracta d'un procés d'extrusió. Per motius constructius del capçal, les xeringues utilitzades seran de 3 cm³ amb una longitud de 8 cm i un diàmetre intern de 9,5mm. El proveïdor es *Nordson EFD Optium Systems* i la referència del producte es 7012075 (xeringues i pistons). També disposen d'una ampla gamma de filtres dels quals s'utilitzen els que tenen un diàmetre de sortida de 1,5mm.

- **Funcionament**

De la **figura 3.3** se n'extreu la següent taula que recull els principals elements que componen la impressora.

Taula 3.3: *Relació d'elements que integren l'impressora.*

1	Base o llit de vidre
2	Xeringues i filtres
3	Carro
4	Display de control

L'impressora ens permet fins a 3 graus de llibertat, un per cada eix espacial. A la **figura 3.3** estan representats els eixos de color vermell.

- El desplaçament en l'eix X es realitza pel carro. La potència que desenvolupa un petit motor ubicat al bastidor de la impressora es transmesa per un sistema de corretja. Per prevenir xocs en els extrems es disposa de dispositius finals de carrera a cada extrem que aturen el motor.
- L'element responsable de desplaçar-se per l'eix Y es la base o llit de vidre. Aquest moviment es transmet del motor, situat a la part inferior i posterior de la impressora, fins la pròpia base a través d'una transmissió per corretja. El sistema d'aturada en els extrems també es duu a terme mitjançant dispositius de final de carrera.
- El moviment en l'eix Z també és transmès pel carro. En aquest cas es disposa d'un sistema de cargol – femella. Pel que fa al sistema d'atura en els extrems es anàleg que en els eixos X, Y.

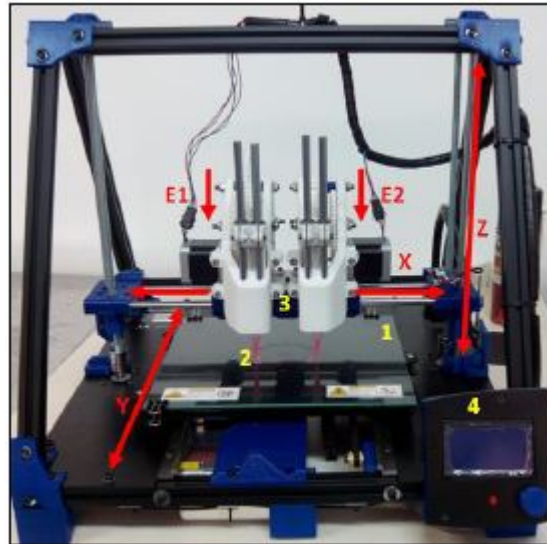


Figura 3.3. *Impressora RepRap BCN 3D amb capsal Dual Paste [71].*

Pel que fa al sistema d'extrusió, es disposa d'un capsal Dual Paste. A la **figura 3.4** es fa referència als dos extrusors en color vermell (E1 i E2). El mecanisme d'extrusió està compost per un tren d'engranatges que s'encarreguen de transmetre la força necessària al èmbol per la correcta extrusió de la ceràmica, veure il·lustració 3.2. El nombre de dents dels que disposa cada engranatge son els següents $Z_1 = Z_3 = Z_5 = Z_7 = 12$ dents i $Z_2 = Z_4 = Z_6 = Z_8 = 48$ dents. El primer engranatge es solidari al motor mentre que el darrer engrana amb l'èmbol que disposa d'un sistema de cremallera per moure's, veure **figura 3.4** i **figura 3.5**.

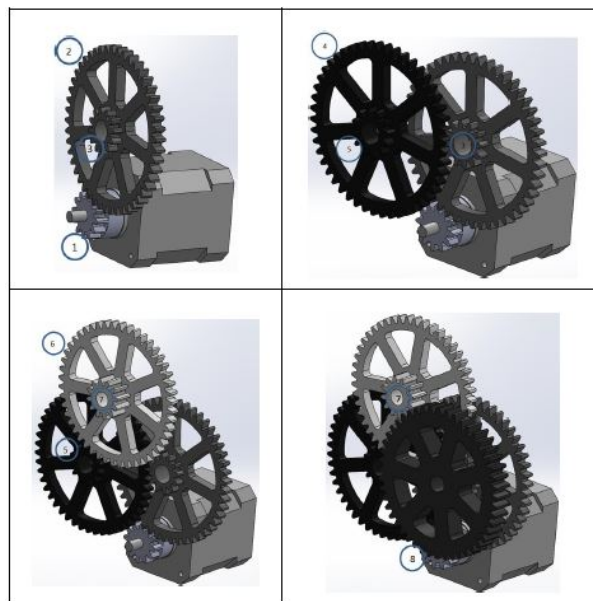


Figura 3.4. *Tren d'engranatges destinat al mecanisme d'extrusió [71].*

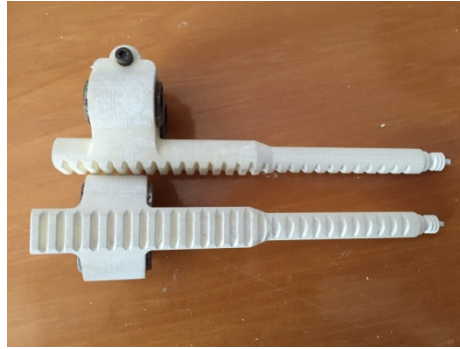


Figura 3.5. *Detall de l'èmbol amb cremallera*

La relació de transmissió que s'obté del mecanisme es

$$i = \frac{\Sigma Z_{conduïdes}}{\Sigma Z_{conductores}} = 256 \quad (1)$$

es a dir, la velocitat aportada pel motor en el primer engranatge (Z_1) es reduïda 256 vegades pel moviment de sortida en l'últim engranatge (Z_8). En la **figura 3.6** es mostra el sistema d'extrusió més detallat.

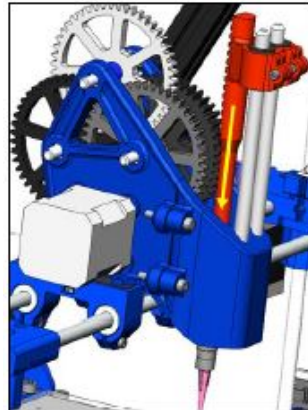


Figura 3.6. *Sistema d'extrusió [71].*

- **Disseny i paràmetres de configuració**

A continuació es comenten breument els passos a seguir per tal conformar les mostres desitjades.

- Disseny de la peça.** Utilitzar un programa CAD (*SolidWorks*) per a generar una determinada peça.
- Adequació a l'entorn.** La geometria generada haurà de ser reorientada i transformada en una determinada extensió compatible amb el programari de la impressora. El programari utilitzat es lliure i s'anomena *Netfabb Basic 5.2*
- Configuració dels paràmetres d'impressió.** La selecció dels paràmetres d'impressió determinarà en gran mesura la qualitat

de les mostres. El programa que controla l'impressora s'anomena Repetier Host V1.6.1- *Slic3r*.

iv) **Imprimir el disseny.**

A continuació es detalla el procediment amb més profunditat.

1. Disseny de la peça

Prèviament al disseny de la peça cal considerar certs aspectes.

- La geometria de la peça es mantindrà constant en totes les mostres.
- El volum total ha de ser inferior a 3 cm³ doncs es el límit imposat per la xeringa.
- En el cas d'impressió ceràmica cal tindre en compte l'alçada de capa doncs depèn directament del filtre d'impressió. El gruix serà de 1,5mm.

Tal i com s'ha comentat en el capítol 2, el nostre principal objectiu es trobar el nombre de capes mínim a partir del qual el valor de duresa s'estabilitza. Es decideix imprimir mostres amb un nombre de capes parells, en principi, 2, 4, 6, 8, 10.

El nostre disseny serà un quadrat de 20x20x3 mm. Aquest disseny correspondria a una impressió de dues capes. Únicament variant l'alçada inicial en Z es podran realitzar les demés impressions. Per a crear l'arxiu CAD s'utilitza el *SolidWorks*. Cal exportar el sòlid en extensió .STL doncs serà necessari per la configuració final.

2. Adequació a l'entorn

A partir del disseny en *SolidWorks* en extensió .STL i per tal d'aconseguir el disseny definitiu cal reorientar i mallar la peça. Utilitzant el programari lliure Netfabb Basic 5.2 [<http://www.netfabb.com/basic.php>] ho podem realitzar. Aquest permet rotar, escalar i posicionar la peça entre altre coses, veure **figura 3.7**. S'ha de tenir en compte com desitgem que s'imprimeixi la nostra mostra i sobretot si es viable o no. La major estabilitat es presenta si tenim bases majors que no pas alçades. En el cas que ens ocupa, si fos necessari imprimir mostres de moltes capes podria ser que es desplomés per si sola, veure **figura 3.8**.

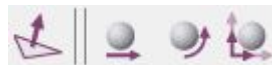


Figura 3.7. Icones de posicionament. D'esquerra a dreta. Alinear peces, moure peça, rotar peça, escalar peça.

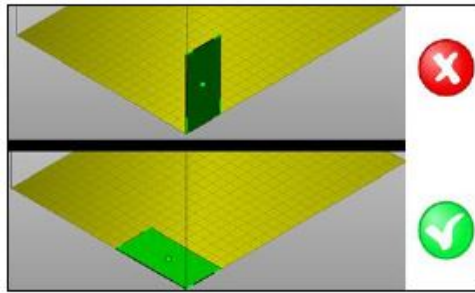


Figura 3.8. Correcta col·locació de la peça [71].

Per acabar, realitzarem el mallat del disseny amb l'eina Repair. Seguidament Automatic Repair i Apply Repair, veure **figura 3.9**.

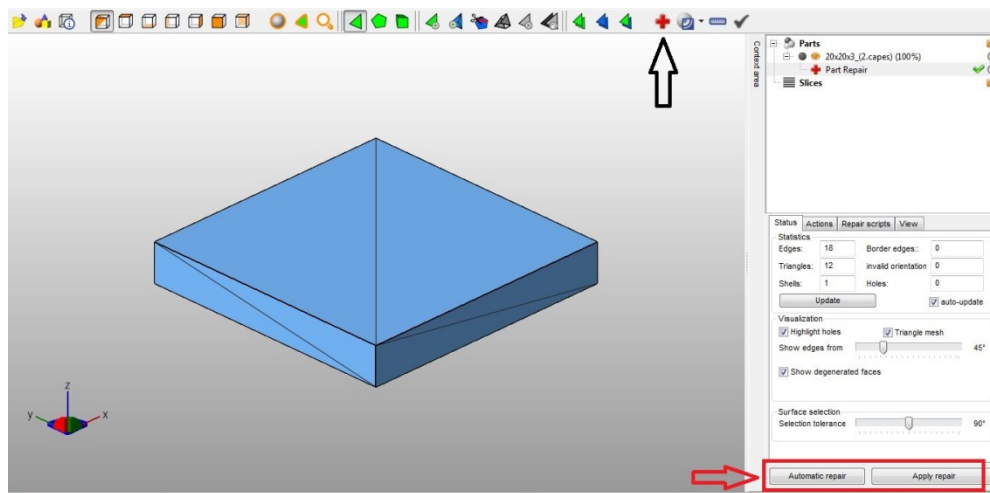


Figura 3.9. Realització del mallat.

3. Configuració dels paràmetres d'impressió

L'últim pas abans d'imprimir la peça es generar el codi per a la impressora i configurar tots els paràmetres. Es podria realitzar amb el propi software del aparell anomenat *Slic3r*. Tot i així, nosaltres utilitzem el *Repetier - Host V1.6.1*, un programa genèric d'impressió 3D que incorpora diferents aplicacions, una de les quals *Slic3r*, veure **figura 3.10**. Aquest permet obrir la peça amb una extensió *.STL* i convertir-la en format G-code; comprensible per la impressora.

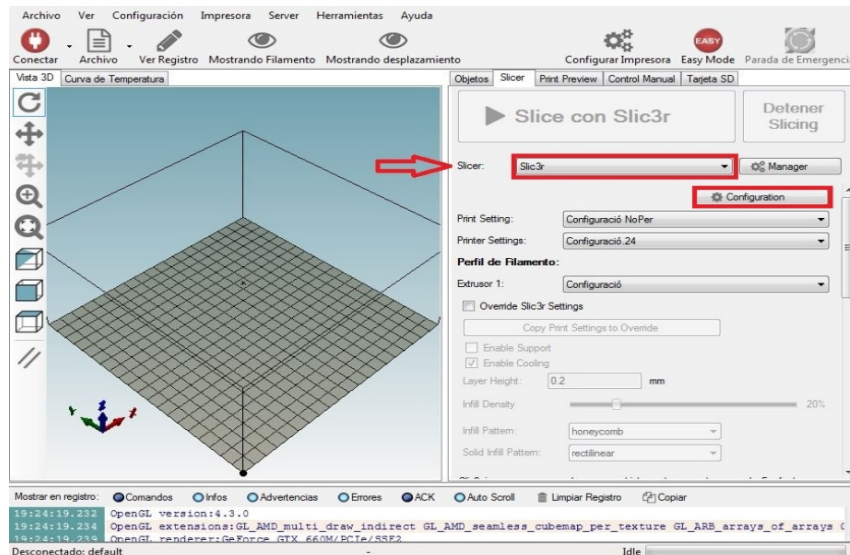


Figura 3.10. Visió general del Repetier – Host V1.6.1 amb Slic3r.

A més a més d’obtenir el codi màquina, en el menú de configuració del Slic3r hi trobem un ampli ventall de possibilitats pel que fa a paràmetres d’impressió, paràmetres de filament d’extrusió i d’impresora, veure **figura 3.11**. Per tal de poder modificar tots els paràmetres necessaris cal canviar la configuració del Slic3r a mode Expert (File – Preferences – Mode), veure **figura 3.12**. A continuació es descriuen i argumenten els valors emprats.

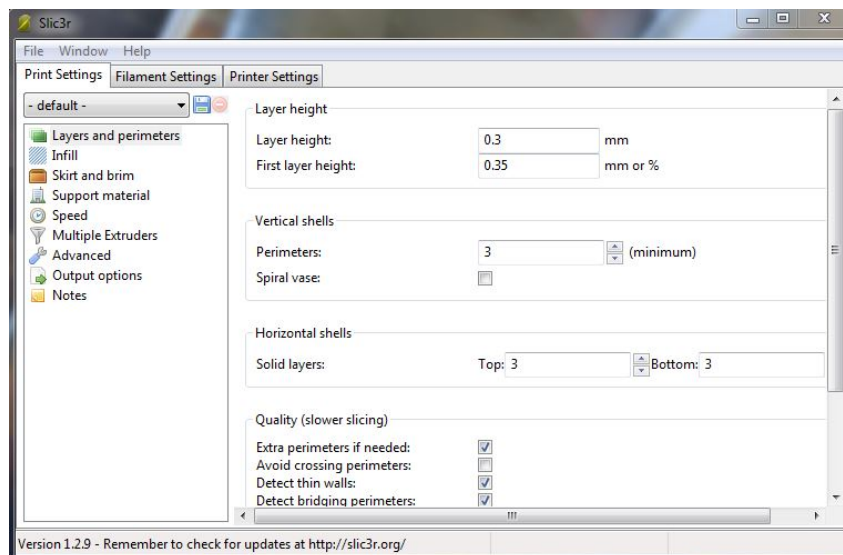


Figura 3.11. Paràmetres d’impressió utilitzats a Slic3r.

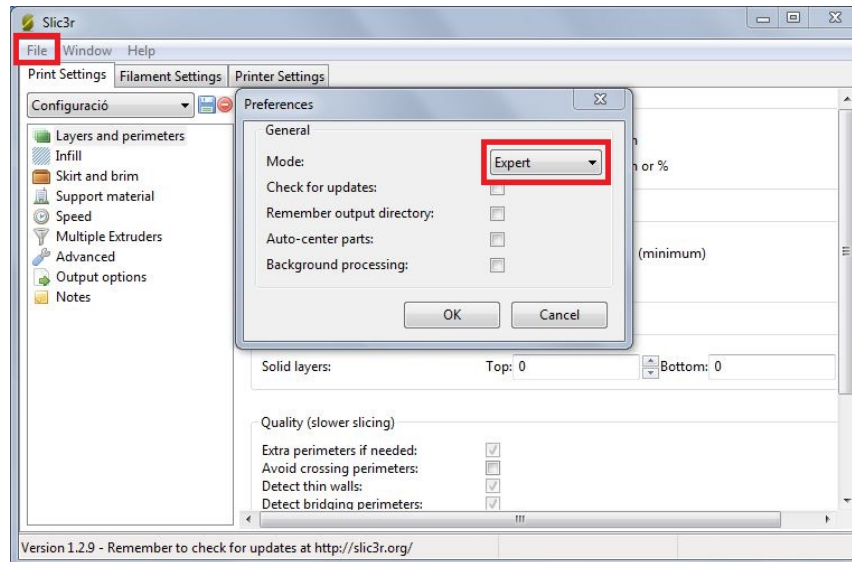


Figura 3.12. Menú preferences a Slic3r.

Pel que fa a Print Settings únicament es modifiquen els quatre primers paràmetres.

- **Layers and perimeters.** Aquest paràmetre fa referència a l'alçada de capes. Com ja s'ha comentat anteriorment, disposarem d'un alçada fixa i constant de 1,5 mm, marcada pel diàmetre del filtre. Fixarem doncs, Layer Height a 1,5 mm i els demés paràmetres a 0 per tal de desactivar-los.
- **Infill.** Permet variar la densitat i la geometria de material per capa impresa. Les nostres provetes tindran una configuració rectilínea al 100% infill per tal d'afavorir la continuïtat del filament i aconseguir, a priori, una bona integritat estructural. Veure **figura 3.13** i **figura 3.14**. Els demés paràmetres els deixem per defecte doncs no afecten al procés.

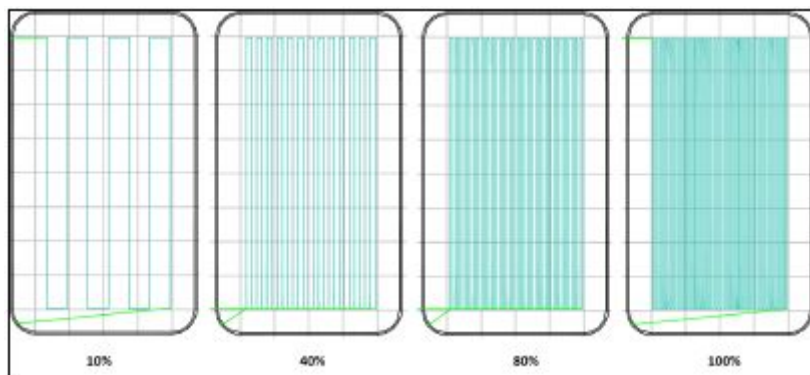


Figura 3.13. Exemples de infill en % [71].

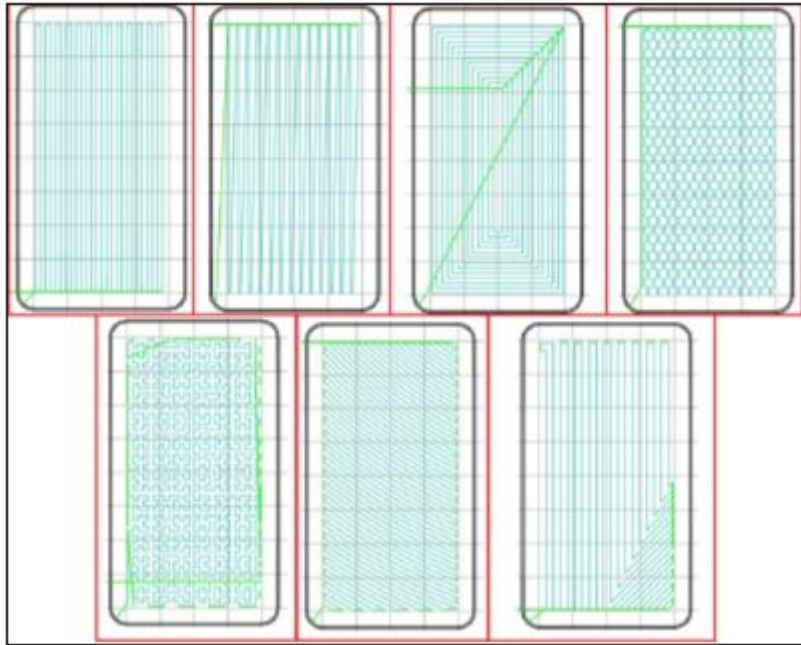


Figura 3.14. D' esquerra a dreta i de dalt a baix: Rectilinear, line, concentric, honeycomb, hibercurve, archimedean chords, octagram spiral [71].

- **Skirt and brim.** Si es manté aquest paràmetre activat l'impressora realitzarà una pre-rutina abans d'imprimir el nostre disseny. Bàsicament consisteix en extruïr un perímetre que rodeja el nostre disseny per tal d'eliminar possibles bombolles d'aire o un excés d'aigua a la xeringa i augmentar les possibilitats d'aconseguir un filament d'extrusió continu. En el nostre cas els paràmetres emprats son d'un Loop a 6 mm del disseny i amb una única capa. Els demés valors resten a 0.
- **Speed.** Amb aquest menú podem controlar la velocitat de desplaçament de la màquina. No te relació amb la velocitat d'extrusió. A la **figura 3.15** es detallen els valors de tots els paràmetres. Cal comentar que aquest valors son obtinguts experimentalment, doncs responen correctament a les nostres necessitats de disseny.

Speed for print moves		
Perimeters:	60	mm/s
Small perimeters:	15	mm/s or %
External perimeters:	50%	mm/s or %
Infill:	8	mm/s
Solid infill:	20	mm/s or %
Top solid infill:	15	mm/s or %
Support material:	10	mm/s
Support material interface:	100%	mm/s or %
Bridges:	0	mm/s
Gap fill:	20	mm/s

Speed for non-print moves		
Travel:	20	mm/s

Modifiers		
First layer speed:	100%	mm/s or %

Figura 3.15. *Paràmetres de velocitat a Print Settings.*

En el menú Filament Settings únicament es varia un valor.

- El diàmetre, que controla la velocitat d'extrusió. En contra de ser el diàmetre intern de la xeringa, s'adopta el valor de 8,6 mm. Es tracta d'un valor obtingut experimentalment [6, 69].
- L'impressora, al estar modificada per imprimir ceràmica no disposa de ventiladors ni resistències per afavorir cap procés; els valors restants es mantenen a 0.

Per últim, el menú Printer Settings.

- En l'apartat general trobem una finestra emergent on podem modificar la mida del llit (x:110 , y:240). Existeix també l'opció de canviar l'origen d'impressió per conèixer la situació on imprimirem les peces.
- En aquest mateix sub-menú trobem l'opció Z offset. Es tracta d'una eina que en el nostre cas utilitzem contínuament. Com s'ha comentat anteriorment, em realitzat el nostre disseny de peça CAD i programa tal que disposi de dues capes. Tenint en compte que el nostre objectiu es imprimir mostres de capes parells (2,4,6,8,10) la intenció era clara, únicament modificant el valor de Z offset i amb una única rutina d'impressió podem realitzar totes les provetes. Ara bé, tenint en compte que cada capa té una alçada de 1,5 mm i, que cada rutina d'impressió en tindrà el doble, les següent impressions es realitzaran a una Z offset múltiple de 3mm, veure **taula 3.4**.

Taula 3.4. *Relació nombre de capes – alçada inicial d'impressió*

Nombre de capes mostra	Z offset [mm]
2	0
4	3
6	6
8	9
10	12

- Per últim, cal modificar el paràmetre **Nozzle diàmetre** a Extruder 1. Aquest fa referència al diàmetre del filtre que es 1,5 mm.

4. Imprimir el disseny

Realitzat tot el treball previ d'elaboració de la pasta ceràmica, el disseny de la peça i la configuració, el Slic3r genera el g-code i previsualitza la rutina en pantalla. La previsualització pot ser modificada per l'usuari gairebé sense limitacions. Pot ser total, parcial i fins i tot pot mostrar el recorregut que realitzarà el capsal, veure **figura 3.16**.

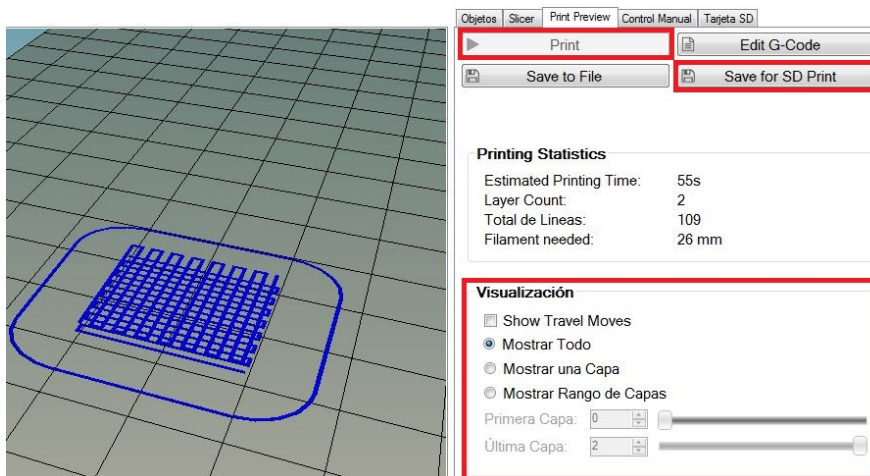


Figura 3.16. *Menú de previsualització i impressió.*

Un cop comprovada la previsualització podem o bé imprimir directament amb el botó Print (en cas que tinguem l'impressora connectada al PC) o bé guardar la rutina en una targeta SD la qual s'introduirà a la impressora rere el display de control.

Abans d'executar el programa d'impressió, cal:

- **Omplir la xeringa.** La forma més ràpida d'omplir la xeringa amb la pasta ceràmica es amb l'ajut d'una màniga pastissera. Es important omplir-la amb el filtre ja posat. S'ha de tenir en compte que una xeringa proporciona un total de 4 capes d'impressió. Per tant, per a imprimir mostres de majors alçades caldrà repetir aquest procés.
- **Extrusió manual.** Per tal de minimitzar la possibilitat de que quedin bombolles d'aire i obtindre una mala impressió es recomanable una extrusió manual. Es a dir, pressionar la pasta

per l'orifici d'entrada fins aconseguir filament al de sortida. Paral·lelament podem bloquejar o permetre la sortida per l'altre extrem, en el filtre, i compactar al màxim possible el contingut.

- **Impressió.** Un cop estiguem satisfets del nivell de compactació a l'interior de la xeringa, s'introdueix en el capçal i s'inicia el programa. Cal recordar que la rutina també disposa d'una precompactació tal i com s'ha comentat anteriorment. Per tal de poder manipular la mostra i afavorir la pèrdua d'aigua, la impressió es realitza sobre un paper absorbent.

Generalment la mostra impresa trigarà 48 hores, en condicions normals, en deshidratar-se. Tot i així, a més volum (nombre de capes en el nostre cas) el temps pots canviar significativament.

Un cop deshidratades les mostres es realitza un tractament tèrmic de sinterització per tal d'aconseguir unes determinades propietats mecàniques tal i com s'ha comentat en l'**apartat 1.1.2**. Per sinteritzar les mostres les mantindrem durant 1h a 1450 °C. Per assolir la temperatura des unes condicions normals es triguen 8h, veure **figura 3.17**. El forn utilitzat es de la marca nabertherm capaç d'arribar als 3000 °C, veure **figura 3.18**.

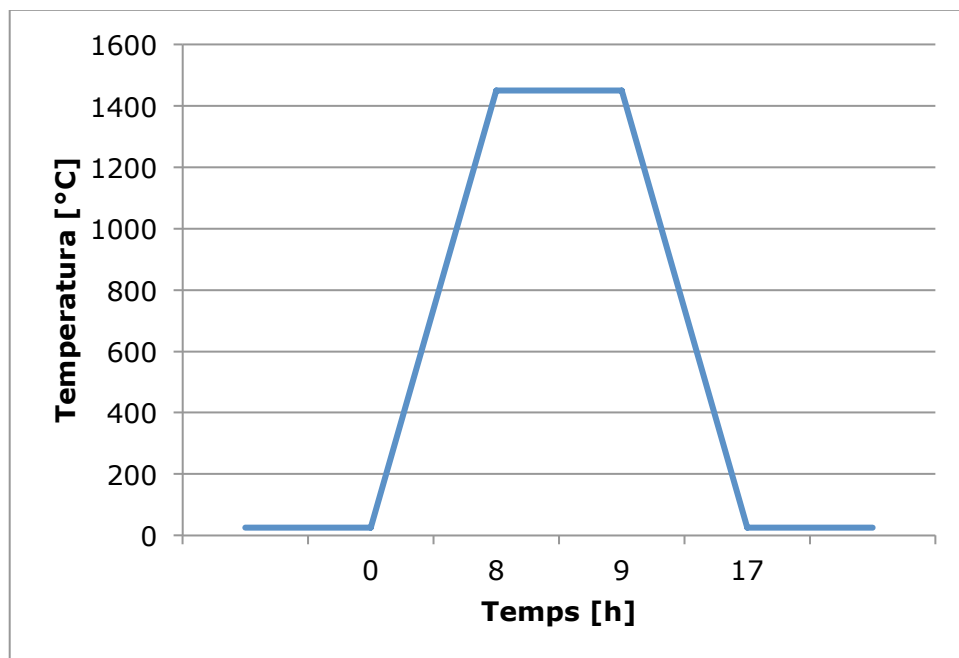


Figura 3.17. *Procés de sinterització.*



Figura 3.18. *Forn utilitzat per sinteritzar les mostres.*

3.2.3 Compactació isostàtica en fred (CIP)

Mitjançant aquesta tècnica és possible obtenir unes mostres amb una densitat al voltant del 99% respecte la teòrica, ja que el material queda tan compactat que té molt poca porositat.

La compactació isostàtica en fred es va realitzar mitjançant la compactadora elèctrica CIP-YLJ-20TA de la marca MTI Corporation, que permet obtenir pastilles sòlides de 3/4" de diàmetre (19 mm) **figura 3.19**.



Figura 3.19. *Compactadora isostàtica YLJ-20TA*

Aquest equip incorpora un motor elèctric amb una potència de 180 W que fa funcionar un circuit hidràulic amb una pressió màxima de 278 MPa.

El procés de creació de la pastilla compactada en fred és el següent:

1. Prèviament a la compactació isostàtica en fred d'una pastilla en format pols, s'ha de fabricar una preforma de la pastilla amb una compactació a baixa pressió. Aquesta geometria no té resistència i tan sols serveix per definir una geometria per la seva posterior compactació a una pressió bastant superior. El muntatge de la instal·lació ve representat a la **figura 3.20**.



Figura 3.20. Muntatge de l'equip per elaborar la preforma.

2. Després del muntatge corresponent de les parts per a compactar la preforma, s'inicia la compactació a 8 bar de pressió durant 30 segons. La quantitat que permet el procés i la màquina és de 3 grams del material (3Y-TZP), així doncs serà aquest el pes de la nostra pastilla CIP, **figura 3.21**.



Figura 3.21. Preforma realitzada

3. Per a que la pastilla no es contami ni amb el líquid de compressió, s'hi aboca la pastilla a l'interior d'un guant de làtex, se li realitza el buit i se li fa un nus per a que quedi estanc.

4. Per a fer el buit s'utilitza la bomba de buit BUCHI Vacuum Pump V-100 i es segueix un procediment per tal de garantir la completa evacuació de l'aire a l'interior del guant. Cal destacar que aquest pas pot no sortir bé la primera vegada i s'haurà de repetir fins a la correcta finalització d'aquesta etapa.



Figura 3.22. *BUCHI Vacuum Pump V-100*

5. Abans de realitzar el muntatge per a la compressió CIP, s'ha de comprovar que el nivell del líquid de la càmera CIP sigui el correcte, sinó s'haurà de reomplir fins a la marca.
6. Finalment, la compactació CIP es realitza durant 1 minut a 30 bar de pressió. La pastilla obtinguda d'aquesta compactació s'anomena material en verd i necessita d'un posterior procés de sinteritzat per a obtenir les propietats mecàniques i microestructurals.

3.3 Preparació de mostres

Un cop es disposa de les mostres impreses i sinteritzades, realitzem primer un anàlisi microestructural i posteriorment el mecànic.

Pel que fa al anàlisi microestructural s'estudia la rugositat, la densitat i la porositat de les mostres. La porositat s'estudiarà amb les mostres polides i embotides mentre que tant la rugositat com la densitat s'utilitzen les mostres tal i com s'obtenen directament del tractament tèrmic.

Posteriorment, amb les provetes polides, es realitza la caracterització mecànica. Es basa en un estudi de duresa, mapa de dany i tenacitat a fractura del nostre material. També realitzem assaig de ratllada (scratch) tot i que no embotim les mostres, únicament les polim.

3.3.1 Embotit

Com s'ha comentat anteriorment, excepte els estudis de rugositat, densitat i assaig de ratllada totes les mostres seran embotides amb pols d'un material termoplàstic (baquelita).

Al estudiar la variabilitat de les propietats mecàniques en funció del nombre de capes es necessari dur un estricte control del gruix de la mostra. Aquest aspecte dificulta el procés de desbast i polit doncs bàsicament aquests consisteixen en arrencar material de la capa més superficial. Es decideix embotir per tal de sotmetre les mostres a processos de desbast i polit exactament iguals gràcies a una polidora automàtica que únicament accepta mostres embotides. Tot i així existeixen alguns desavantatges. Al embotir mostres molt poroses la baquelita pot infiltrar-se i a més a més aquesta pot aportar l'efecte de molla. Un efecte no desitjat ja que pot modificar els valors de duresa.

El procés s'ha realitzat amb una encastadora automàtica LaboPress-3 de la marca Struers i el termoplàstic ha estat la baquelita, veure **figura 3.23**.



Figura 3.23. Encastadora automàtica.

El principi de funcionament es molt bàsic. Al aplicar una determinada pressió i temperatura durant un cert temps la pols del termoplàstic es fon creant una matèria viscosa que ocupa tota la cavitat disponible encapsulant la mostra. El mateix dispositiu disposa d'un circuit d'aigua de refrigeració per tal d'obtenir la mostra directament. A www.struers.com hi podem trobar el manual del fabricant.

Per obtenir la nostra mostra embotida es diposita la peça ceràmica per la cara a polir posteriorment en contacte amb el pistó. Amb la mostra dins hi aboquem 15 ml de pols de baquelita. La configuració utilitzada és la següent: a una temperatura de 180 °C, aplicarem una força de 15kN durant 4 minuts. Fixem que el sistema de refrigeració actuï durant 3 minuts més. A la **figura 3.24** podem veure el resultat.

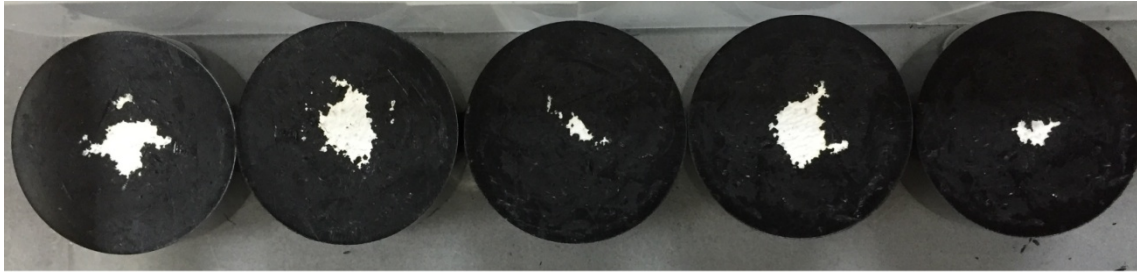


Figura 3.24. *Mostres embotides.*

3.3.2 Desbast i Polit

Per tal d'analitzar algunes propietats microestructural i mecàniques es necessari disposar d'una mostra amb un bon acabat superficial. Aconseguir mostres plano - paral·leles amb una reducció nanomètrica de la rugositat superficial, fins i tot acabats especulars, es essencial. Sense aquesta superfície es probable que la realització d'assajos superficials no siguin correctes i a més a més complica la visualització dels resultats mitjançant microscòpia.

Per obtenir aquestes superfícies el procediment de desbast i polit ha de ser rigorós com s'ha comentat anteriorment. El procés s'ha realitzat amb les polidores RotoPol-31 i LaboPol-5 de la marca Struers, veure **figura 3.25.**



Figura 3.25. *Polidores automàtiques. RotoPol-31 a l'esquerra i LaboPol-5 a la dreta.*

Tant el desbast com el polit es basen en el mateix principi. L'objectiu es erosionar la superfície de la mostra en major o menor mesura mitjançant una altra superfície que conté partícules abrasives (més dures que el material a polir). Ambdós procediments es diferencien bàsicament per la mida de les partícules abrasives i, per tant, de la capacitat d'erosionar.

La maquinària utilitzada es basa en aquesta fricció entre superfícies. Per això disposa d'un plat magnètic, que gira horàriament, on s'hi destina el disc abrasiu i d'un subjecta-mostres capaç de girar en els dos sentits aplicant una determinada força sobre les mostres. La velocitat del plat base i la força aplicada a les mostres son regulables. Ambdues polidores disposen d'un sistema de lubricació per aigua, a més a més, la LaboPol-5 disposa d'un sistema extern per aplicar-hi dispersions lubricant de forma automàtica. Podem trobar els manuals del fabricant a www.struers.com.

El procediment i els paràmetres modificables utilitzats es reflecteixen a la **taula 3.5**.

Taula 3.5. *Procediment de desbast i polit de les mostres.*

Ordre	Disc	Lubricant	Velocitat [rpm]	Força [N]	Rotació mostres	Temps [min]
0	P180	Aigua	150	Manual	-	-
1	MD Piano 220	Aigua	150	15	Contrària	10
2	MD Piano 500	Aigua	150	15	Contrària	10
3	MD Piano 1200	Aigua	150	15	Contrària	10
4	MD - Dac (blau)	Dispersió 6 µm	150	15	Contrària	15
5	MD - Dac (blau)	Dispersió 3 µm	150	15	Contrària	15
6	MD Nap (marró)	Sílica Col·loïdal	150	15	Contrària	20

A la taula anterior apareix un primer pas numerat 0. A la **figura 3.24**, s'observen diferents provetes únicament embotides. Es probable que la baquelita acabi cobrint la superfície a polir per complet o en un alt percentatge. Per tal d'accelerar el procés es realitza un desbast manual fins que es puguin veure tres dels quatre costats de la mostra. Posteriorment es procedeix amb les polidores automàtiques.

En principi, amb aquest procediment s'hauria d'obtenir acabats metal·logràfics amb una rugositat de 0,05 µm. Tot i així es aconsellable anar comprovant entre fase i fase la qualitat del acabat mitjançant un microscopi òptic (**apartat 3.4.1**) i si es necessari, allargar el temps d'aplicació en algun plat.

Es possible que al acabar el procediment les mostres estiguin contaminades amb partícules dels panys o de la mateixa baquelita. Per eliminar les impureses s'introduiran les mostres en acetona durant 10 minuts.

3.4 Microscòpia

3.4.1 Microscòpia òptica

El microscopi òptic s'ha fet servir per a poder observar en detall les empremtes dels assajos de duresa realitzats

La lupa estereoscòpica s'ha fet servir per a observar sense grans augments la porositat superficial de les mostres.

El microscopi estereoscòpic o lupa binocular s'utilitza per a obtenir una imatge estereoscòpica (3D) de la mostra. Per això, i com passa en la visió binocular convencional, és necessari que els dos ulls observin la imatge amb angles lleugerament diferents. Òbviament tots els microscopis estereoscòpics, per definició, han de ser binoculars, fet que a vegades porta a confondre ambdós aparells.

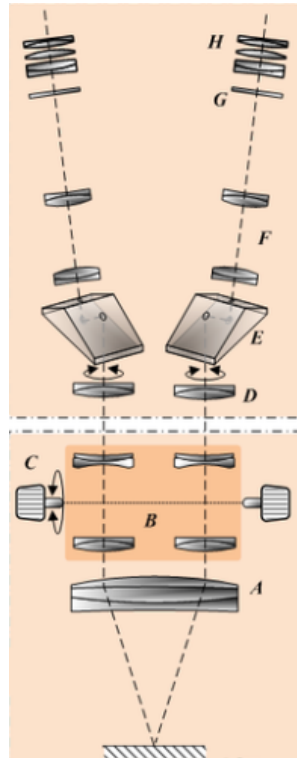


Figura 3.26. Representació del funcionament d'una lupa estereoscòpica

En aquest TFG s'ha fet servir la lupa estereoscòpica de la marca Olympus model SZX16. L'equip permet la caracterització microscòpica superficial de mostres sòlides des de 0,7X fins a 11,5X augments. Es complementa amb una càmera digital incorporada la qual permet obtenir imatges digitals a l'ordinador. El microscopi òptic utilitzat ha estat el model BX51 de la marca Olympus.

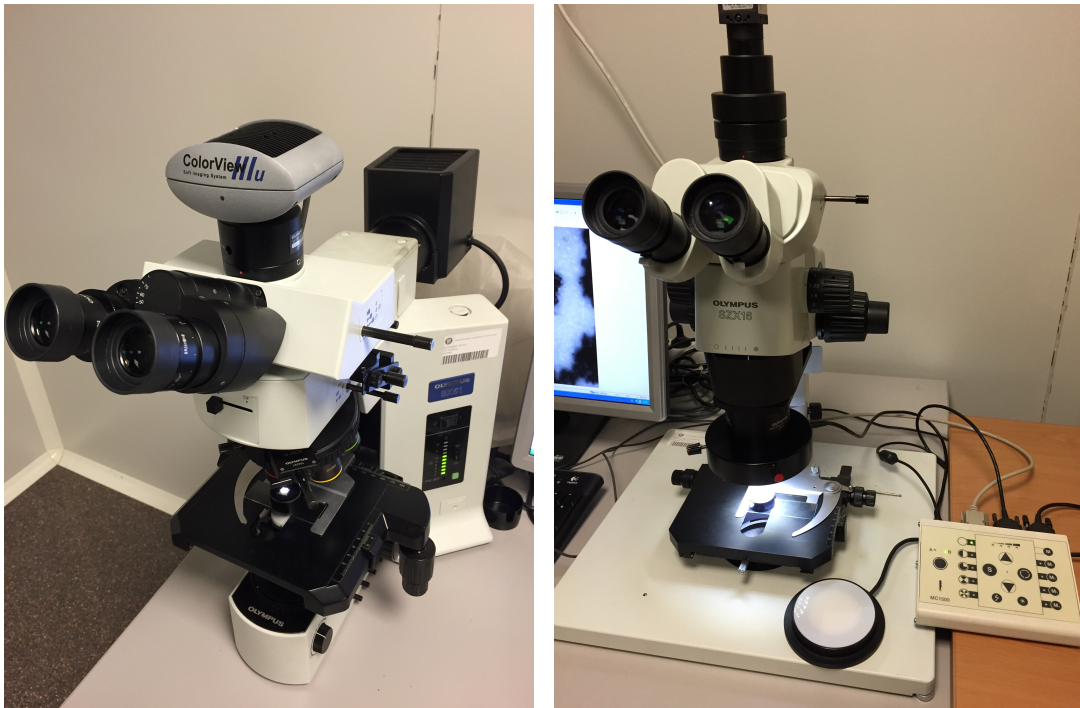


Figura 3.27. *Fotografies del microscopi òptic BX51 (esquerra) i de la lupa estereoscòpica SZX16 (dreta)*

3.4.2 Microscopi confocal

La microscòpia confocal s'ha fet servir com a solució per a caracteritzar els valors de rugositat de les mostres, ja que amb d'altres tècniques no va ser possible.

La tècnica de microscòpia confocal consisteix en la presa d'imatges al llarg de diferents plans focals i una posterior reconstrucció creant una imatge en tres dimensions. S'utilitzen dos diafragmes confocals, un situat davant de la mostra i l'altre darrere; d'aquesta manera es pot dirigir la il·luminació a un únic punt de la mostra. Mitjançant un làser com a font de llum s'escombra la mostra en tots els punts del volum, pla a pla. La creació de les imatges bidimensionals va seguida per la interpretació d'aquestes per un ordinador i finalment la generació d'una imatge tridimensional completa. Permet obtenir imatges de gran qualitat mitjançant tècniques de filtrat espacial que eliminen la llum provinent de plans fora del focus, permeten controlar la profunditat de camp.

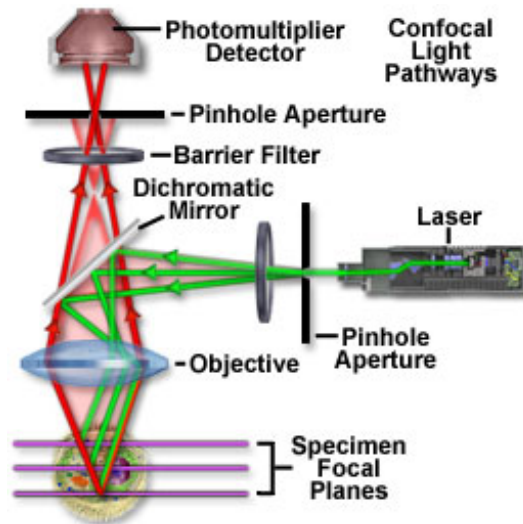


Figura 3.28. Representació del funcionament d'un microscopi confocal [72].

El microscopi làser confocal utilitzat és el model OLYMPUS LEXT OLS 2100. L'ajuda d'una taula estabilitzadora com a base del microscopi garanteix una obtenció d'imatges nítides sense vibracions. El model de la taula instal·lada és Table Stable Ltd. TS-150.

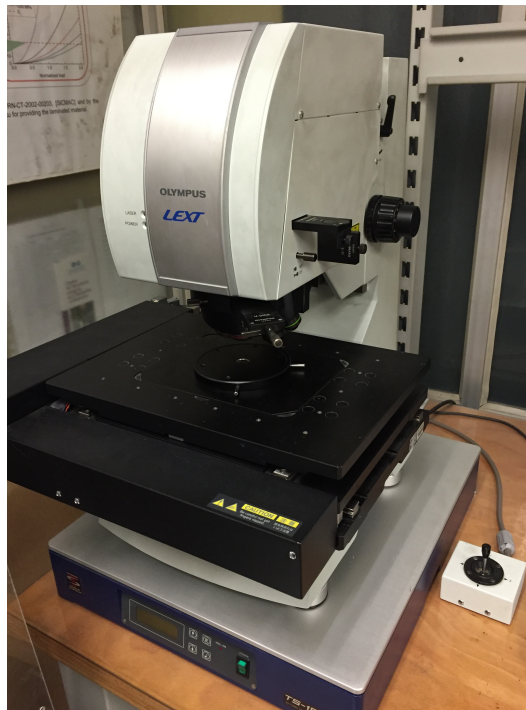


Figura 3.29. Microscopi làser confocal utilitzat.

3.4.3 FESEM/FIB

Aquesta tècnica avantguardista sorgeix de la necessitat d'observació de les superfícies dels materials a augments superiors respecte dels utilitzats en les tècniques com la microscòpia òptica o la microscòpia confocal. La principal limitació de la microscòpia òptica és la longitud d'ona de la llum, que va des dels ~380 nm del color violet fins als ~740 nm del color vermell. En canvi, gràcies al comportament ondulatori dels electrons accelerats mitjançant una diferència de potencial, l'ús d'aquesta tècnica permet observar a resolucions molt superiors. Aquesta tecnologia permet obtenir informació topogràfica i elemental a magnificacions que van des dels 10x fins als 300000x.

La tècnica FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) requereix que les mostres a observar siguin conductores. És per això, que prèviament a la utilització d'aquesta màquina s'han de recobrir les mostres d'algun material conductor. Les nostres mostres es van recobrir de Platí i Pal·ladi mitjançant una cambra de buit **figura 3.30**. A l'interior de la cambra les partícules de l'aliatge estan en suspensió i les mostres són forçades a girar, provocant d'aquesta manera, que es dipositin sobre la superfície de les mostres.



Figura 3.30. Mostra recoberta de Platí i Pal·ladi a l'interior de la cambra de buit

Un cop recobertes ja es pot utilitzar el FESEM. Per accelerar els electrons és necessària una diferència de potencial, l'equip permet un rang entre 0,1-30 kV i pot arribar a aconseguir una resolució de 1,1 nm a 20 kV. Això ocorre a la columna del microscopi i els electrons accelerats abandonen el canó són enfocats per les lents condensadora i objectiva. Aquestes tenen la funció de reduir la imatge del filament per tal de focalitzar el feix d'electrons de la manera més prima possible, obtenint d'aquesta manera una resolució superior. Finalment, les bobines deflectores escampen aquest feix d'electrons sobre la mostra.

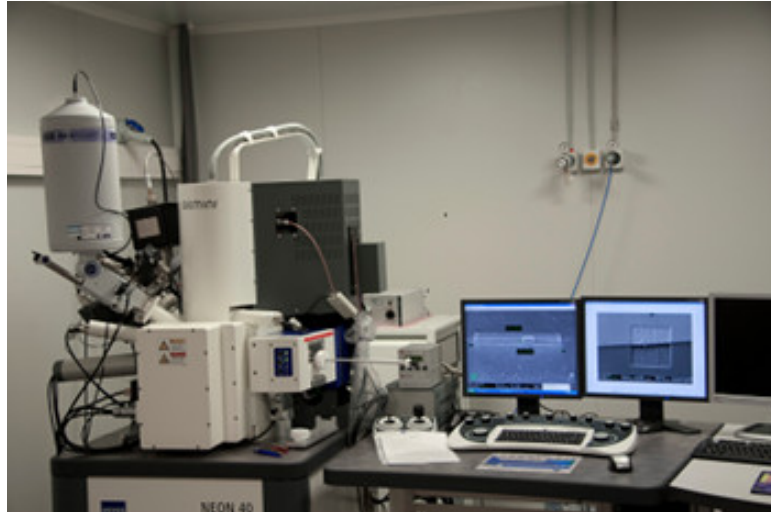


Figura 3.31. *Microscopi de Feix d'Ions Focalitzats (FIB/SEM) utilitzat*

Al contactar el feix d'electrons amb la superfície, es produeixen un seguit d'interaccions entre els electrons i els àtoms de la mostra. Els electrons perden energia amb l'impacte i provoca la dispersió d'altres electrons i es produeixen raigs X, electrons Auger.

Amb un detector d'electrons secundari es poden generar imatges i també es possible adquirir la senyal dels raig X generats per poder fer un anàlisi espectrogràfic de la composició del material.

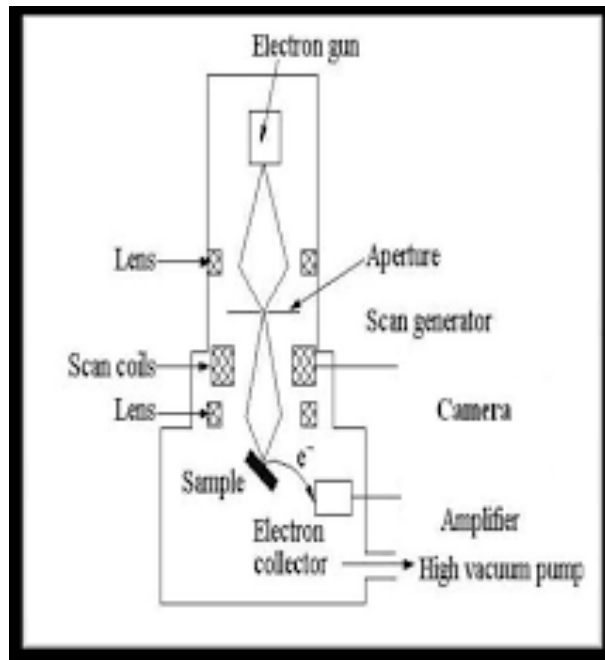


Figura 3.32. Esquema FESEM

Tot i estar dotat l'equip de la tecnologia FIB (Feix d'Ions Focalitzats) no va ser utilitzada en el nostre projecte.

3.5 Caracterització microestructural

3.5.1 Rugositat

En aquest treball s'ha volgut caracteritzar i definir els valors de rugositat que s'obtenen amb una impressió 3D de material ceràmic. Per a poder obtenir resultats reals és important realitzar aquest estudi prèviament al desbast i polit de les mostres. És a dir, l'obtenció dels valors de porositat s'ha realitzat just després del procés de sinterització de les mostres en el forn a 1450 °C.

En un principi, l'obtenció de resultats de rugositats es va intentar fer amb un perfilòmetre mecànic.

La perfilometria mecànica o de contacte és una tècnica d'anàlisi superficial 2D, basada en un estilet. La tècnica consisteix en la mesura del desplaçament vertical que es produeix a l'estilet mentre es realitza un escombrat lineal mantenint constant la força que aquest realitza sobre la superfície de la mostra. La realització d'escombrats successius i paral·lels permet compondre els resultats per obtenir un mapa tridimensional amb resolució nanomètrica a l'eix vertical. Existeixen nombrosos estilets diferents segons l'aplicació, amb radis que van des de 50 nm a 25 µm.

El perfilòmetre mecànic utilitzat és el model Dektak 150 de la marca Veeco i està col·locat a sobre d'una taula estabilitzadora. L'equip consisteix en una eina de mesura per a la caracterització topogràfica de superfícies, adequada per la determinació de canvis d'altura.

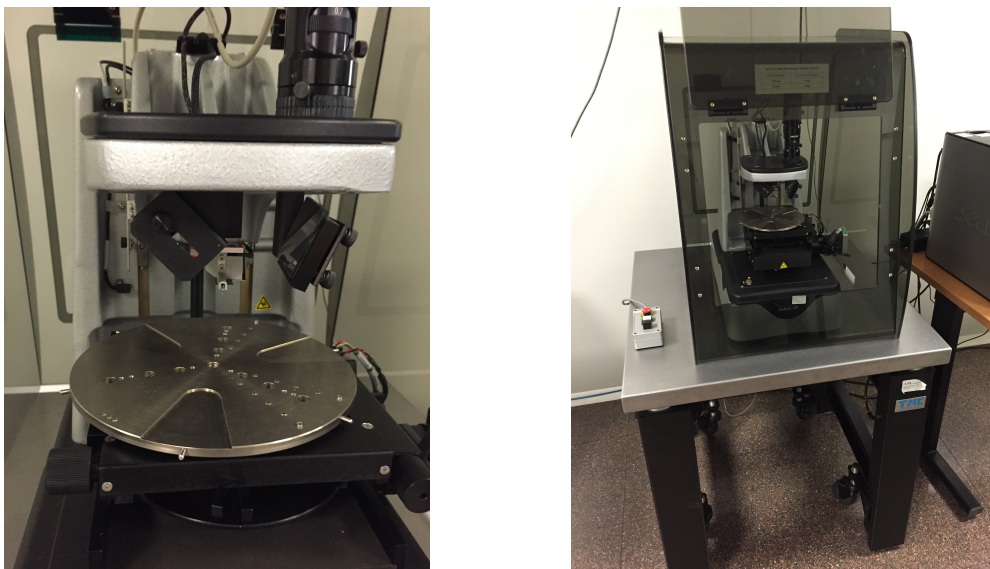


Figura 3.33. *Perfilòmetre Dektak 150 en detall (esquerra) i perfilòmetre amb taula estabilitzadora (dreta)*

Però mitjançant aquesta tècnica no vam poder arribar a obtenir resultats correctes. El contacte constant de l'estilet del perfilòmetre sobre les superfícies rugoses i el relatiu poc pes de les provetes provocava un arrossegament d'aquesta cada cop que trobava una acumulació poc normal de material. Com a conseqüència d'això la proveta es movia i els valors obtinguts no podien ser presos en consideració. Com a solució es va fixar la proveta per evitar el moviment d'aquesta i no perdre la referència. Però tampoc va resultar ser la solució definitiva, ja que la punta del perfilòmetre quedava enganxada sobre aquests mateixos punts problemàtics i patia un sobreesforç. Llavors la gràfica resultant tenia uns pics d'alçada no reals, causats pels salts que la punta anava fent a l'enganxar-se i superar posteriorment la zona problemàtica. Es va haver de buscar una altra solució a causa de la possibilitat d'arribar a malmetre la punta i per la poca fiabilitat dels resultats.

Finalment, amb l'ajuda d'un microscopi confocal i el seu software de tractament d'imatges es van poder obtenir uns valors de rugositat.

L'estudi sobre la rugositat de les mostres s'ha realitzat basant-nos en els paràmetres R_a , R_q , R_{sm} :

- R_a es defineix com la mitja aritmètica de totes les mesures que l'equip ha anat adquirint, és a dir, és el valor mig de la rugositat mesurada.
- R_q es defineix com l'arrel quadrada de la desviació mitja del perfil mesurat, o el que és el mateix, l'arrel de la mitjana sobre les irregularitats o imperfeccions que hi han a la mostra de longitud L .
- R_{sm} és el paràmetre fonamental per a verificar si la medició de rugositat està ben realitzada. Mesura la distància mitja entre pics de rugositat en una longitud de mostreig.

3.5.2 Densitat

Per a la determinació de la densitat de les provetes s'ha fet servir el mètode d'Arquímedes. Aquesta metodologia no és del tot exacte quan es tracta de materials porosos, ja que l'aigua no arriba als porus confinats a l'interior del material. No obstant, el càlcul es pot prendre com a correcte. Encara que sigui un valor aproximat degut a la alta porositat del material, podem acceptar l'ús d'aquesta metodologia ja que, com s'ha demostrat en el treball [69] la diferència entre la densitat per Arquímedes i la densitat obtinguda mitjançant la picnometria d'Heli és petita.

El principi d'Arquímedes afirma que tot cos submergit en un fluid experimenta una força vertical i cap amunt igual al pes del fluid desplaçat. Per tant, mitjançant una balança i un fluid, es pot calcular amb facilitat la densitat del material.

Com en aquest cas s'utilitza aigua, que té una densitat de 1 g/cm^3 , el càlcul resulta ben simple. La diferència entre el pes en sec i el pes en mullat ens donen directament el volum:

$$V = \frac{m_{sec} - m_{mullat}}{1 \text{ g/cm}^3} \quad (2)$$

On,

el volum V ve expressat en cm^3

la massa m s'expressa en g.

Llavors, un cop calculat el volum de la mostra la densitat resulta de la divisió entre la seva massa en sec i el seu volum:

$$\rho = \frac{m_{sec}}{V} \quad (3)$$

On,

la densitat ρ ve expressat en g/cm^3 .

Per a la realització d'aquest assaig s'ha emprat una bàscula de precisió de 5 dígits. La precisió és tan acurada que a l'hora de realitzar una mesura cal tancar les mampares protectores laterals perquè no es vegi afectada ni per possibles corrents d'aire. L'electrònica de l'aparell també ajuda a fer una bona mesura marcant per pantalla un petit senyal de quan la mesura està estabilitzada. Cal una preparació prèvia dels accessoris de la balança per a realitzar la mesura i un recipient amb aigua suficientment ample per que la cistella on es pesarà no toqui. Un cop feta la preparació, es procedeix a pesar la proveta en un platet destinat a fer la mesura en sec. Seguidament, es col·loca la mostra en la cistella submergida i es pren nota d'aquest segon valor. Mitjançant les fórmules anteriorment descrites s'obtenen els valors de densitat de les mostres. És necessària fer la mesura de la proveta en mullat amb certa agilitat doncs el material és porós i a l'absorbir aigua aniria augmentant el seu pes fins a omplir tots els porus.

En aquest treball s'ha utilitzat la balança de precisió de la marca Mettler Toledo i els accessoris per el càlcul de densitat complementaris, **figura 3.34**.

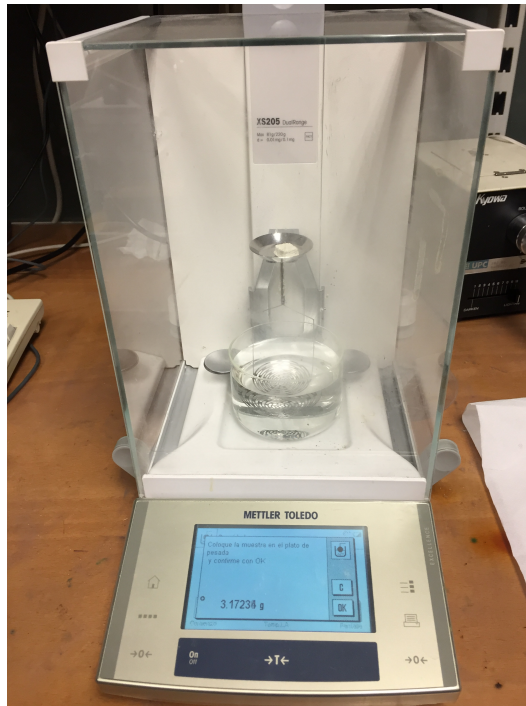


Figura 3.34. *Equip utilitzat per mesurar la densitat.*

3.5.3 Porositat

L'estudi de la porositat superficial de les mostres s'ha obtingut amb un microscopi òptic i el posterior tractament de les imatges s'ha realitzat amb el mateix programari de l'ordinador que controla el microscopi.

Per a poder comparar entre els valors de porositat de diferents mostres, sempre s'ha utilitzat els mateixos augments per a la presa de fotografies. S'han realitzat 3 imatges per mostra. El fet de realitzar 3 imatges en diferents zones d'una mateixa proveta, ens assegura que la mitjana aritmètica valors de porositat superficial serà més representativa que no pas el que podria representar una de sola.

Per a poder observar la porositat s'ha realitzat la següent metodologia. Primerament, s'ha pres la imatge en una zona adient per a estudiar. És a dir, sense agafar zones com les vores o els extrems de la proveta, ja que al estar de color negre per la baquelita es podrien confondre amb porositat i provocar un error en les dades. Seguidament, amb un anàlisi d'imatge Tresholde s'ha estudiat fins a quin rang es diferencia entre zircònia (tons blancs) o baquelita (tons negres). Els valors van resultar en 0-55 per la gamma de color negre i 56-241 per al color blanc. Aquest ajust és molt important ja que defineix a partir de quina gamma de color el programari pren el valor pel càlcul o no. I tenint en compte la gran porositat del nostre material, s'ha de diferenciar bé entre la porositat que està just a la superfície que és d'un color negre pur o la porositat més interna que es veu d'un color més grisós. Aquest últim tipus de porositat no s'ha de tenir en consideració, ja que és un estudi únicament sobre la porositat superficial. Un cop obtingut, amb la opció Phase Color Coding la imatge automàticament quedarà convertida en una imatge

amb tan sols 2 colors, blanc i negre. Per a saber quin % de porositat té la imatge, és a dir quina % de la fotografia conté cada color, s'utilitza l'opció Phase Color Analysis.

3.5.4 Microestructura

Per poder estudiar les característiques de la microestructura del nostre material es va fer servir l'equip dotat amb tecnologia FESEM/FIB. Estem parlant d'observar amb garanties una mida de gra de l'ordre de dècimes de micròmetre, per tant, només amb aquest tipus de tecnologia es pot a visualitzar a tanta magnificació i amb tant de detall.

Posteriorment al procés de sinterització i polit de les provetes, cal realitzar un tractament tèrmic de revelat de gra. Aquest es realitza de forma similar a la sinterització, veure **apartat 3.2.2**. Les característiques del procés canvien; és necessària 1 hora a la temperatura de 1250°C, una temperatura 200°C inferiors a la temperatura de sinterització. Posteriorment, i com es comentava en l'**apartat 3.4.3**, cal dipositar una fina capa de material conductor per tal de poder visualitzar la microestructura mitjançant FESEM/FIB.

A més a més, ens interessa visualitzar mostres sense polir i per tant, realitzem el tractament tèrmic posteriorment a la sinterització. La deposició es realitza de la mateixa forma que les altres mostres.

Per a realitzar l'estudi complet partim d'una menor fins a una major magnificació.

El procediment de càlcul es basa en el mètode d'intersecció lineal o de Heyn i la normativa ASTM E112.

3.6 Caracterització mecànica

En els següents apartats es detallen els estudis i assaigs realitzats a les mostres per tal d'obtenir característiques mecàniques.

Com s'ha comentat anteriorment, menys a l'assaig de ratllada (Scratch) les mostres han d'estar polides i presentar uns acabats metal·logràfics o superfície especular.

3.6.1 Duresa

Tal i com s'ha comentat en l'apartat 2, el principal objectiu d'aquest projecte de fi grau era minimitzar el nombre de capes d'impressió obtenint unes òptimes propietats mecàniques.

Per tal d'assolir aquest objectiu i conèixer a més a més altres propietats del material estudiem la duresa del material.

S'entén per duresa la resistència que oposa un material sòlid a ésser deformat tant elàstica com plàsticament a causa de l'acció d'una o més forces externes.

Treballem doncs amb la duresa que s'obté del material a tres diferents escales macroindentacions, microindentacions i nanoindentacions.

Els duròmetres utilitzats es poden veure a la **figura 3.35**.



Figura 3.35. Duròmetres. D'esquerra a dreta, Frank (Macro), Akashi MVK-H0 (Micro), Nano Indenter XP (Nano).

3.6.1.1 Macroduresa i microduresa

Per a caracteritzar la macroduresa utilitzem tant l'assaig Brinell com el Vickers.

L'assaig de compressió Brinell es utilitza per analitzar la duresa d'un material. Tot i així, la nostra finalitat es caracteritzar el camp de deformació. Bàsicament, estudiar quin tipus d'esquerdes genera aquest assaig (anells circulars, secundaris o radials) i trobar els límits de càrrega.

Per a realitzar les petjades s'utilitza una màquina d'assaig universal capaç d'exercir tensions, compressions i fatigues, de la marca Instron, veure **figura 3.36**.



Figura 3.36. Màquina d'assaig universal.

El mètode Brinell es coneix com el mètode per obtenir dureses més antic. Va ser proposat per l'enginyer suec Johan August Brinell l'any 1900. L'assaig de compressió es basa, anàlogament al assaig Vickers, en fer penetrar un indentador en el material a caracteritzar per tal de quantificar la seva capacitat de resistència a la deformació plàstica. La principalment diferència es la forma del indentador, doncs en l'assaig Brinell s'utilitza un d'esfèric. Per tal de reproduir correctament l'assaig cal seguir la norma reguladora ASTM E10. Tot i així, tal i com s'ha comentat anteriorment, pel que fa al nostre estudi ens interessa més veure el comportament del material i les esquerdes generades que no pas un valor de duresa. La normativa aplicable en el creixement d'esquerdes es: E647 - 99, E1820 - 05.

Pel que fa als nostres assaigs per realitzar les petjades utilitzem un indentador de carbur de tungstè de 2,5 mm de diàmetre. Les càrregues monotòniques introduïdes són de 10 kgf, 20 kgf, 50 kgf, 150 kgf, 180 kgf i 200 kgf.

El procediment dut a terme per introduir els paràmetres de treball es el següent:

- Preparació prèvia.
 - Posicionar l'indentador i la mostra adequadament.
 - Calibrar cèl·lula de càrrega. (Canal LOAD. Set Up - Cal - Cal - Auto - Go).
 - Encendre hidràulics (Panell Hidràulics. On - Esperar 3 min - High).
 - Activar amplitud de control (Comprovació - llum encès).
 - Activar *Load Protect* (Protecció. Activar-la sempre que hi hagi manipulació (Comprovació - llum encès).
 - Esperar 5 min (Augment temperatura de l'oli).
- Preparació de l'assaig monotònic.
 - Acostar manualment, i amb precaució, l'indentador a la mostra.
 - Desactivar *Load Protect*.
 - Precàrregar manualment per estabilitzar (Canal LOAD. Go to - -20N (Compressió → Càrrega negativa)) (Comprovació - llum encès).
 - Introduir la funció de càrrega.
 - Monotònic (Canal LOAD. Waveform - trapezoïdal - Introduir càrrega desitjada)
 - La velocitat d'augment de càrrega es preseleccionada per l'usuari (valor predeterminat).
 - Introduir límits de seguretat.
- Realització de l'assaig.
 - Iniciar l'assaig (Canal LOAD. Waveform - START).
 - Automàticament la càrrega màxima és aplicada sobre la mostra durant 20 segons per tal d'estabilitzar l'assaig.

- Mitjançant els dos displays l'usuari pot seleccionar l'informació que desitja veure (Càrrega màxima, càrrega mínima, càrrega instantània).
- Finalització de l'assaig.
 - Al acabar l'indentació Finish – END.
 - Activar *Load Protect*.
 - Passar a control de posició manual (Position – Immediate).
 - Allunyar manualment l'indentador de la mostra per a la seva manipulació.
 - Els resultats els observem amb un microscopi òptic, veure **apartat 3.4.1**.

D'altra banda, i com ja s'ha comentat anteriorment, també utilitzem l'assaig Vickers per caracteritzar les mostres a escala macro. Bàsicament caracteritzem la duresa de les mostres i, a més a més, les esquerdes generades son utilitzades posteriorment en l'**apartat 3.6.2** per tal d'estudiar la tenacitat a la fractura de la nostre ceràmica.

Per a realitzar les petjades s'utilitza el duròmetre Frank veure **figura 3.35**.

L'assaig Vickers, desenvolupat per Robert L- Smith i George E. Sandland al 1921 representa un mètode alternatiu al Brinell per mesurar la duresa d'un material. Consisteix en fer penetrar un indentador de forma piramidal, amb un angle igual a 136° entre cares, en el material a caracteritzar per tal de quantificar la seva capacitat de resistència a la deformació plàstica. La poca profunditat de penetració permet utilitzar aquest mètode en mostres de poc espessor i obtenir valors de duresa superficials molt fiables. Per tal de reproduir correctament l'assaig cal seguir la norma reguladora ASTM E92-82.

El duròmetre Frank disposa d'un ventall de càrregues de 5 kg a 250 kg.

Pel que fa als nostres assaigs, en un principi es van realitzar indentacions de 100 kgf, 50 kgf, i 20 kgf. En segona instància també es van realitzar petjades de 10 kg i 5 kg.

El procediment es senzill.

- Primer, adaptat l'indentador, focalitzem la nostra mostra. I cerquem una zona el mes neta d'imperficcions possibles.
- Seleccionem la càrrega desitjada i activem la palanca que la deixa caure. Un cop aquesta arriba al final del seu recorregut esperem 20 segons per tal que s'estabilitzi la càrrega segons diu la normativa.
- Retirem la càrrega i observarem a la pantalla la petjada realitzada.

- Per tal de prendre els valors de les seves diagonals s'utilitza el peu de rei. Aquest pren les mesures directament en micròmetres.

S'ha de tenir en compte, que per realitzar indentacions correctament, aquestes han d'estar suficientment allunyades d'altres petjades, límits de la mostra o grans porositats.

En qualsevol dels casos, per acabar obtenint valors de duresa a partir de les petjades utilitzarem la següent equació:

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (4)$$

On,

P = càrrega aplicada en kgf,

d = mitjana de les diagonals mesurades en micròmetres.

Per a caracteritzar la microduresa utilitzem l'assaig Vickers. L'objectiu es caracteritzar les mostres a petites càrregues i, principalment, analitzar i poder comparar els valors de dureses que s'obtenen del mateix procediment d'assaig en provetes obtingudes mitjançant la tècnica CIP.

Per a realitzar les petjades s'utilitza el duròmetre Akashi, veure **figura 3.35**.

El duròmetre Akashi permet càrregues de 0'1kgf, 0'2kgf, 0'5kgf i 1kgf. En el nostre cas, es van realitzar indentacions de 1 kgf i 0,2 kgf.

El procediment es senzill.

- Situada la mostra, focalitzem una zona neta (amb el menor percentatge de porositat) on es realitzarà la indentació.
- Girem el capçal per disposar l'indentador i seleccionem la càrrega.
- Es deixa caure la càrrega; el botó s'il·luminarà.
- Un cop s'apagui, podem retirar la càrrega i mesurar la petjada.
- La mesura serà directa si fem servir taules o bé s'haurà de dividir per 4 cada valor de diagonal mesurada per tal de procedir amb les equacions esmentades en l'apartat anterior.

3.6.1.2 Nanoduresa

Els assajos de nanoindentació permeten obtenir valors de duresa sense danyar gaire la mostra doncs son assaigs de caràcter no destructiu degut al tamany de l'empremta. L'objectiu principal d'aquest assaig es caracteritzar la duresa del material a nivell molt local per tal d'evitar les falses lectures de duresa degudes a la alta porositat del material.

Per a realitzar les petjades s'utilitza el duròmetre Nano Indenter XP, de la marca MTS System Corporation, veure **figura 3.35**.

L'equip, el qual ha d'estar aïllat tèrmica i acústicament, situat sobre una taula estabilitzadora, permet realitzar indentacions Vickers. Disposa d'una gran precisió i sensibilitat doncs es capaç de treballar amb càrregues de l'ordre de mN (resolució de $\pm 50\text{nN}$) i profunditats preestablertes de μm (resolució de $\pm 0,1\text{nm}$).

El procediment d'assaig el realitza un tècnic.

- Fixar la mostra sobre el porta-mostres cilíndric mitjançant un adhesiu.
- Introduir aquest porta-mostres al carro de la màquina (capacitat per a 5 porta-mostres)
- Aïllar l'aparell.
- Calibrar l'aparell.
 - Realitzar una sèrie de indentacions a una superfície de sílice.
 - Amb els resultats, s'apliquen els ajustos.
- Situar la punta en el punt desitjat de la nostra mostra.
- Mitjançant una punta de diamant Berkovich, realitzar una matriu de 36 indentacions (6x6).
 - Les indentacions tenen entre 0-2 μm de profunditat.
 - La velocitat d'avanç es de 0,05 mm/s.
 - La força incremental es màxim fins a 2 μm .

Els resultats s'analitzen mitjançant el software instal·lat anomenat MTS Testworks. Aquest, basa el seu mètode d'anàlisi amb el de Oliver i Pharr [75] i per tant, s'obtenen directament valors de duresa i mòdul de Young.

3.6.2 Tenacitat a la fractura

Tal hi com s'ha comentat en l'**apartat 1.1.4** una de les propietat per excel·lència de les ceràmiques amb base zircònia, és l'augment substancial de la tenacitat a la fractura per transformació de fase.

Per definició, la tenacitat a fractura es una propietat que mesura la resistència del material a la fractura fràgil quan hi ha una esquerda.

El fet de treballar amb mostres compostes per capes fines o micro fases dificulta el càlcul doncs no es trivial. Tot hi així, finalment s'ha provat que la nanoindentació és una tècnica adequada per la caracterització mecànica per a micro volums en termes de tenacitat a la fractura i també de duresa i mòdul de Young.

A partir dels 70 es va començar a estimar el valor de la tenacitat a partir de la longitud de les esquerdes generades als vèrtex conseqüència de la indentació. Varen sorgir varies equacions per a realitzar el càlcul tot i

que les proposades per Anstis et al i per Laugier son les més utilitzades [73].

Segons el perfil d'esquerda existeixen dues equacions diferents, veure **figura 3.37**.

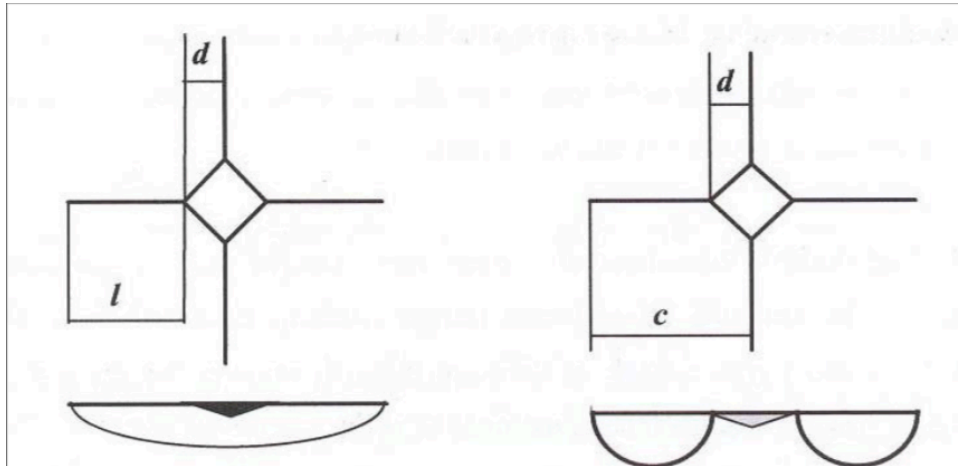


Figura 3.37. Tipus d'esquerda. Half-penny a l'esquerra. Palmqvist a la dreta [74].

Per a esquerdes tipus semi el·líptica o half-penny, s'utilitza la següent equació.

$$K_{IC} = \xi_R \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (5)$$

On, ξ_R = Constant del material experimental (= 0,016)

E = Mòdul de Young [GPa]

H = Duresa [GPa]

P = Càrrega indentació [N]

2c = Longitud total esquerda [m] $\rightarrow 2c = 2l + 2a \rightarrow$ on, l = longitud desde el vèrtex i 2a = diagonal de la indentació.

Per a esquerdes tipus Palmqvist, s'utilitza la següent equació.

$$K_{IC} = \chi_v \left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \left(\frac{E}{H}\right)^{2/3} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (6)$$

On, χ_v Constant del material experimental (= 0,015)

E = Mòdul de Young [GPa]

H = Duresa [GPa]

P = Càrrega indentació [N]

2c = Longitud total esquerda [m] $\rightarrow 2c = 2l + 2a \rightarrow$ on, l = longitud desde el vèrtex i 2a = diagonal de la indentació.

Pel que fa al nostre estudi, es realitzarà el càlcul de la tenacitat a fractura tant en mostres impreses en 3D com per a mostres realitzades mitjançant CIP.

3.6.3 Assaig de ratllada – Scratch

Els instruments per a realitzar assajos de ratllada són ideals per a caracteritzar les propietats mecàniques superficials de pel·lícules primes o recobriments, com per exemple, l'adhesió, la fractura i la deformació. L'assaig de ratllada ofereix la possibilitat de caracteritzar la pel·lícula i quantificar els paràmetres com la força de fricció i la resistència adhesiva, utilitzant una varietat de mètodes complementaris fan d'aquesta assaig una eina molt valuosa per la investigació, el desenvolupament i el control de qualitat.

La tècnica implica generar una ratllada controlada mitjançant una punta de diamant sobre la proveta. La punta, que és de tipus Rockwell C, va recorrent la superfície sota una càrrega especificada. La força aplicada pot ser de tipus constant durant tot el recorregut, de tipus progressiu i anar augmentant fins al valor màxim especificat o de tipus incremental i anar augmentar la càrrega escalonadament.

A una determinada càrrega, que serà la crítica, el recobriment o la capa més superficial comença a trencar-se. Aquesta càrrega crítica es pot detectar molt precisament gràcies a un sensor acústic col·locat al indentador i també mitjançant les observacions que es puguin realitzar amb el microscopi òptic. La càrrega crítica s'utilitza per a quantificar les propietats adhesives de la pel·lícula més exterior, la força tangencial o de fricció i també la profunditat de penetració. Tots aquests paràmetres, juntament amb l'emissió acústica, constitueixen una caracterització molt extensa del recobriment.

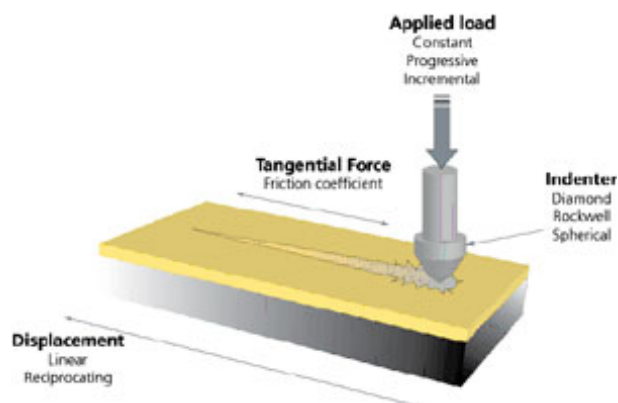


Figura 3.38. Representació de l'assaig de ratllada

En aquest treball s'ha realitzat aquest tipus d'assaig per a observar la diferència entre la direcció de ratllada en les provetes.

Cada capa de la mostra està impresa en una direcció la qual serà perpendicular a la següent capa. És a dir formant una estructura en forma de reixeta, **figura 3.39**.

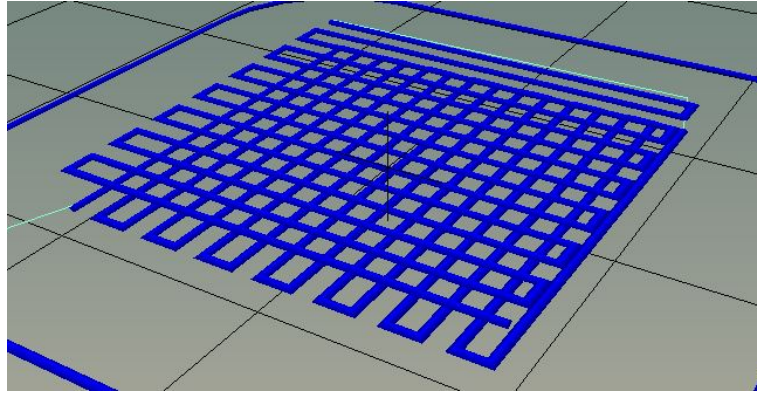


Figura 3.39. Representació del recorregut d'impressió en una proveta de 2 capes (Repetier-Host)

Per tant, la ratllada es pot realitzar en dos sentits bàsicament. Paral·lelament a la línia d'impressió o perpendicularment a aquesta. L'interessant de la realització d'aquest assaig en aquests dos sentits és observar si veritablement entre línia i línia d'impressió la mostra té punts crítics. Altres factors com la porositat superficial i subsuperficial es podran observar amb un post-estudi de les imatges i les gràfiques de dades obtingudes.

La realització del Scratch test s'ha fet mitjançant l'equip Revetest de la marca CSM Instruments, veure **figura 3.40**.



Figura 3.40. Equip Revetest que s'ha fet servir per l'assaig Scratch.

3.6.4 Fatiga

Al treballar amb una ceràmica amb gran tradició i projecció en el sector odontològic es va decidir caracteritzar treballar sobre la resposta del material en un procés d'alimentació humana.

Bàsicament, en un procés així, el material està sotmès a fatiga. Així doncs es realitzen determinats cicles de fatiga per estudiar el possible comportament del material si aquest s'utilitzés en fins odontològics.

En primera instància es realitzen assaigs en sec per establir uns valors base d'estudi. Posteriorment es realitzen exactament els mateixos assaigs submergits en aigua, assimilant-ho al procés de mastegar humana.

La fatiga d'un material és un fenomen pel qual qualsevol objecte sotmès a càrregues estàtiques i dinàmiques cícliques que acaba per trencar-se.

Per tal de realitzar els assaigs doncs, primer es realitza una càrrega monotònica de 425N (segons estudis odontològics) sobre la proveta com a càrrega de control amb la finalitat de poder comparar resultats amb el cicle dinàmic de treball el qual, sobre un punt cautelosament llunyà, s'executa posteriorment.

El procediment dut a terme per introduir els paràmetres de treball per a realitzar la càrrega monotònica es el següent:

- Preparació prèvia.
 - Posicionar l'indentador i la mostra adequadament.
 - Calibrar cèl·lula de càrrega. (Canal LOAD. Set Up - Cal - Cal - Auto - Go).
 - Encendre hidràulics (Panell Hidràulics. On - Esperar 3 min - High).
 - Activar amplitud de control (Comprovació - llum encès).
 - Activar *Load Protect* (Protecció. Activar-la sempre que hi hagi manipulació (Comprovació - llum encès).
 - Esperar 5 min (Augment temperatura de l'oli).

- Preparació de l'assaig monotònic.
 - Acostar manualment, i amb precaució, el indentador a la mostra.
 - Desactivar *Load Protect*.
 - Precàrregar manualment per estabilitzar (Canal LOAD. Go to - - 20N (Compressió → Càrrega negativa)) (Comprovació - llum encès).
 - Introduir la funció de càrrega.
 - Monotònic (Canal LOAD. Waveform - trapezoïdal - Introduir càrrega (-425N))
 - La velocitat d'augment de càrrega es preseleccionada per l'usuari (valor preseleccionat).

- Introduir límits de seguretat. (Límit màx. = 0 - Límit mín. = -600N)
- Realització de l'assaig.
 - Iniciar l'assaig (Canal LOAD. Waveform - START).
 - Automàticament la càrrega màxima és aplicada sobre la mostra durant 20 segons per tal d'estabilitzar l'assaig.
 - Mitjançant els dos displays l'usuari pot seleccionar l'informació que desitja veure (Càrrega màxima, càrrega mínima, càrrega instantània).
- Finalització de l'assaig.
 - Al acabar l'indentació Finish - END.
 - Activar *Load Protect*.
 - Passar a control de posició manual (Position - Immediate).
 - Allunyar manualment l'indentador de la mostra per a la seva manipulació.
 - Els resultats els observem amb un microscopi òptic, veure **apartat 3.4.1**.

Pel que fa a l'assaig de fatiga dinàmica es tracta d'un procediment on s'executen 10.000 cicles amb una càrrega màxima de 425 N i una freqüència de 4 Hz.

El procediment dut a terme per introduir els paràmetres de treball per a realitzar el cicle es gairebé idèntic al procediment per realitzar una càrrega monotònica. Únicament caldrà variar la preparació de l'assaig doncs no es tracta d'una funció trapezoïdal sinó sinusoidal.

Per tal d'entendre els valors a introduir en la Waveform - Sinusoidal cal primerament prendre les següents consideracions.

Al tractar-se d'una funció sinusoidal la màquina treballa amb una càrrega mínima, màxima i mitjana les quals haurem d'introduir.

Sabent que la nostra càrrega màxima ($P_{m\grave{a}x}$) serà de - 425 N i la mínima ($P_{m\grave{i}n}$) ha de ser un 10% (error de màquina) serà de - 42 N. Utilitzant l'equació següent obtenim el valor de P_{med} .

$$P_{medio} = \frac{P_{m\grave{a}x} + P_{m\grave{i}n}}{2} \quad (7)$$

Per tant, prenem com a $P_{med} = -233$ N.

Realitzats aquests càlculs previs coneixem els valors a introduir i podem preparar l'assaig.

- Preparació de l'assaig dinàmic.
 - Acostar manualment, i amb precaució, l'indentador a la mostra.
 - Desactivar *Load Protect*.
 - Precàrregar manualment per establir (Canal LOAD. Go to - - 20N (Compressió → Càrrega negativa)) (Comprovació - llum encès).
 - Precàrregar manualment a valor mig (Canal LOAD. Go to - P_{medio} (Comprovació - llum encès).
 - Introduir la funció de càrrega.
 - Dinàmic (Canal LOAD. Waveform - sinusoidal)
 - Finalment, el nombre de cicles s'introdueix un cop ha començat el cicle (Pantalla actual - Opció 5 - Variar el nombre de cicles)
 - La velocitat d'augment de càrrega es preseleccionada per l'usuari (valor preseleccionat).
 - Introduir límits de seguretat. (Límit màx. = 0 - Límit mín. = - 600N)

Per a realitzar l'assaig únicament cal seguir la metodologia comentada anteriorment en el cas de càrregues monotòniques.

3.6.5 Reconstrucció tridimensional

Per tal de conèixer en profunditat la microestructura que s'obté amb impressió d'un material ceràmic desenvolupem una reconstrucció 3D a partir d'imatges 2D preses a diferents profunditats. D'aquesta forma podrem arribar a conèixer realment com es desenvolupa la microestructura interna del material; l'evolució de la porositat, zones de compactació i densificació resultat de les indentacions...

A més a més realitzem el mateix procediment per a una mostra obtinguda mitjançant CIP amb la finalitat de poder comparar els resultats obtinguts.

Per tal de prendre fotografies a diferents alçades realitzem un procés exhaustiu de polit. Es tracta de desgastar la superfície de la mostra un determinat temps amb el disc MD nap (marró) utilitzant sílica col·loïdal com a lubricant. Aquest disc és el menys abrasiu i l'utilitzat en l'última etapa de polit, quan la mostra ja adopta un acabat especular.

Les imatges es prenent amb el microscopi confocal, **veure 3.4.2.**

CAPÍTOL 4: RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1 Caracterització microestructural

4.1.1 Rugositat

Tal i com s'ha comentat en l'**apartat 3.5.1**, tot i realitzar diverses mesures de rugositat amb el perfilometre, finalment únicament vàrem poder obtenir valors de rugositat superficial mitjançant tractament d'imatges. La perfilometria mecànica va resultar inútil ja que s'enganxaven les mostres provocant falses lectures.

R_a és el valor promig de totes les mesures mentre que R_q es defineix com l'arrel quadrada de la desviació del perfil mesurat. De fet, aquest terme resulta més sensible als pics i valls i, per tant, per a una mateixa superfície R_q serà sempre major que R_a .

Pel que fa al nostre estudi, per a cada mostra es van realitzar quatre diferents mesures. A més també s'hi va incorporar l'estudi de la rugositat segons el sentit d'extrusió de la mostra, veure **figura 4.1**.

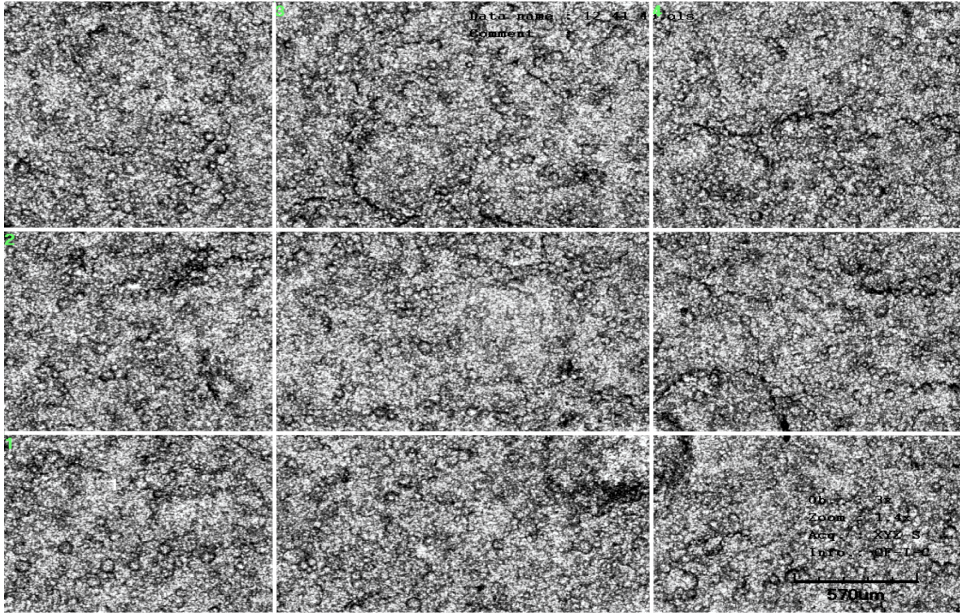


Figura 4.1. Rugositat obtinguda per tractament d'imatge.

A continuació es presenten tant als valors numèrics com la representació d'aquest per una més àgil comprensió.

Taula 4.1. Rugositats de les mostres impreses.

Mitjana Rugositats		
Nº capes	Ra [μm]	Rq [μm]
2	$76,9 \pm 6,2$	$97,2 \pm 6,7$
4	$67,2 \pm 1,4$	$87,4 \pm 3,7$
6	$83,7 \pm 17,6$	$106,6 \pm 19,5$
8	$71,1 \pm 5,0$	$90,5 \pm 6,0$
10	$66,9 \pm 0,7$	$82,7 \pm 1,2$

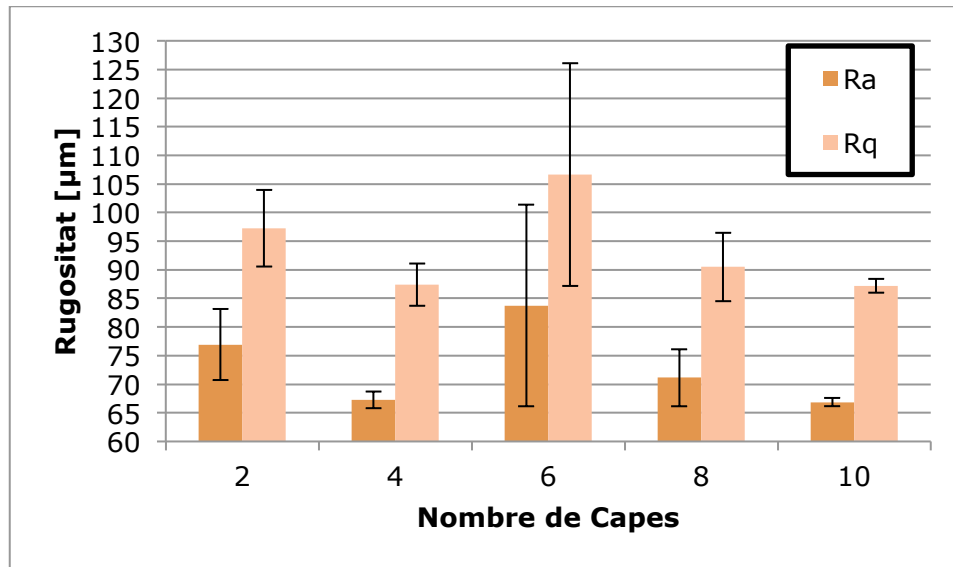


Figura 4.2. Representació rugositats.

Dels resultats anteriors podem extreure una idea ben clara; es tracta d'un material heterogeni.

Tot i així, en general podem afirmar que es tracta d'un material altament rugós i tal i com s'ha comentat amb anterioritat, efectivament $R_q > R_a$.

Cal tenir en compte per això que l'acabat superficial no depèn del nombre de capes de la mostra sinó bàsicament del procediment d'elaboració de la pasta, el procediment d'extrusió i les condicions de l'atmosfera on es deixa assecar.

Pel que fa a l'elaboració de la pasta resulta un factor clau el grau d'homogeneïtzació del hidrogel. Per a obtenir una pasta homogènia es necessari mesclar a 3000 rpm mentre que nosaltres, per indisponibilitat de maquinària, ho fem a 300 rpm. Posteriorment, en els **apartats 4.1.3 i 4.1.4**, s'amplia tant aquest aspecte com les seves conseqüències.

En el procediment d'extrusió, majoritàriament el grau d'humitat, la velocitat d'extrusió i la mida de la peça entren en joc.

Aconseguir un hidrogel homogeni amb un grau d'humitat adequat es clau per a obtenir una extrusió continua. Conseqüència d'aquest factor d'humitat es veu directament afectada la velocitat d'extrusió. Aquesta oscil·la lleugerament depenent les condicions de la pasta.

La mida de la peça entra en joc exponencialment. Es a dir, a mostres més grans, més introducció de possibles errors. Canviar de xeringa cada 4 capes produeix una extrusió intermitent. Mentre es produeix aquest canvi ja s'està assecant sobre la taula d'extrusió. La cohesió entre capes 4 i 5 no serà bona.

Per últim, tant l'atmosfera on s'asseca la mostra com les condicions en que es treballa a diferents èpoques de l'any resulten de vital importància en els aspecte anteriorment comentats.

4.1.2 Densitat

La densitat de les mostres ha estat mesurada mitjançant el mètode d'Arquímedes. Com ja s'ha comentat en l'**apartat 3.5.2**, no es realitza el càlcul mitjançant picnometria d'Heli doncs la diferència entre resultats, segons estudis anteriors [69], es menyspreable.

Les mostres per a realitzar aquest estudi estan en les mateixes condicions que les utilitzades per a calcular la rugositat, és a dir, no estan encastades en baquelita.

A continuació es mostren els resultats promig de les densitats obtingudes. Es caracteritza la densitat per a una mostra de cada diferent alçada de capes. A continuació, també es realitza una comparació amb el valor de la densitat teòrica del material, descrit a la **taula 1.2**.

Taula 4.2. Resultats densitats per Arquímedes.

Nombre de capes	Massa en sec (g)	Densitat (g/cm ³)
2	0,557	5,32
4	1,055	5,38
6	1,697	5,15
8	2,349	5,13
10	3,281	5,00

Taula 4.3. Comparació de densitats.

Densitat mitjana (g/cm ³)	Densitat teòrica (g/cm ³)	Diferència [%]
5,20 ± 0,15	6,05	86

A través de la **figura 4.3** es poden assimilar diverses conclusions més fàcilment.

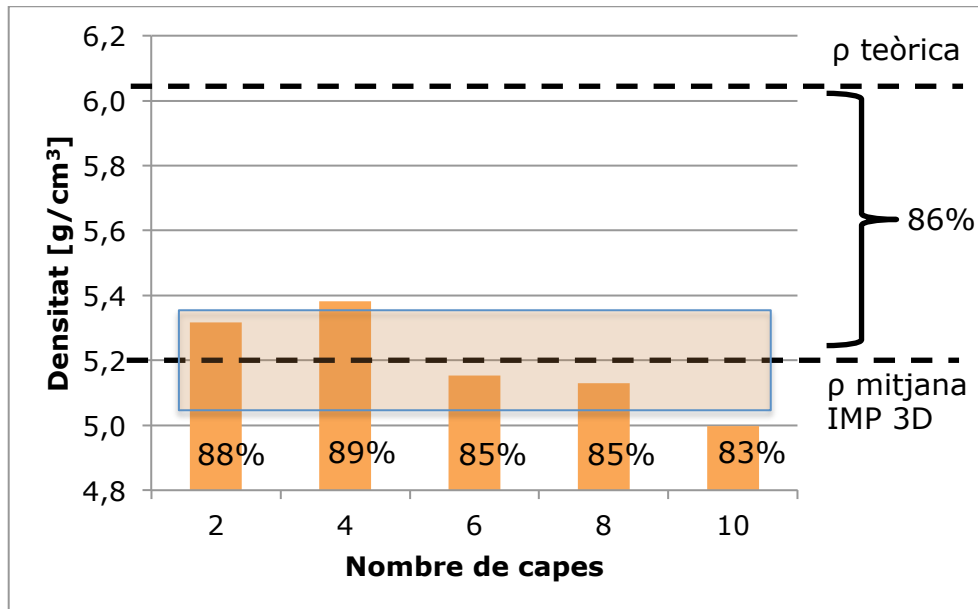


Figura 4.3. Representació densitat.

Per als valors obtinguts arribem a la conclusió doncs que la densitat del material no varia segons el nombre de capes doncs disposem d'una desviació de 0,15.

Pel que fa a comparacions, la densitat de les mostres impreses és, de mitjana, un 14% inferior a la densitat teòrica del material. Fet que pot estar degut a diversos factors com per exemple, irregularitats al elaborar el hidrogel, un procés d'impressió intermitent o la pròpia granulometria del material.

Per a irregularitats al elaborar el hidrogel bàsicament ens referim a la falta d'una bona homogeneïtzació de la pasta. Un hidrogel ha de ser mesclat a 3000 rpm mentre que es realitza a una desena part.

El procés d'impressió es intermitent doncs existeix la barrera física de la xeringa i també una impressió no continua degut al aire que es troba confinat a la pasta.

Comparant amb els treballs anteriors a aquest [6] i [69], els resultats no difereixen gaire. En mostres impreses amb distribució rectiliniària 100% i de 4 capes d'alçada els valors que obtenen són 5,554 g/cm³ i 5,546 g/cm³. Valors comparables als 5,383 g/cm³ obtinguts en aquest treball.

Ja que utilitzem el mateix procés d'elaboració i extrusió, la diferència pot ser deguda ja sigui a factors ambientals (canvi de temperatura de la sala d'assecat al hivern respecte la primavera i/o estiu) com també la mateixa tècnica d'Arquímedes, que en materials porosos no acaba de ser del tot precisa.

4.1.3 Porositat superficial

Un cop encastades, desbastades i polides (fins obtenir acabats especulars) les mostres, es realitza l'estudi de porositat superficial. Tenint en compte el procediment de realització esmentat en l'**apartat 3.5.3** i prenent nou imatges per a cada mostra de diferent alçada, s'obtenen els següents resultats.

Taula 4.3. Porositat superficial mostres impreses.

Nombre de capes	Mitjana Porositat [%]
4	17,4 ± 14,4
6	12,7 ± 6,8
8	6,9 ± 6,2
10	6,4 ± 3,5

Degut a la variabilitat en el procediment d'elaboració del hidrogel i la conformació de les mostres era raonable, en primera instància, esperar obtenir uns valors de porositat superficial totalment heterogenis tal i com succeïa amb la rugositat.

Tot i així, posteriorment als estudis realitzats, concloem que a major nombre de capes disminueix el percentatge de porositat i la desviació d'aquesta. El paràmetre s'estabilitza a partir de 8 - 10 capes doncs les diferències entre porositats de mostres amb major nombre de capes disminueixen, veure **figura 4.4**.

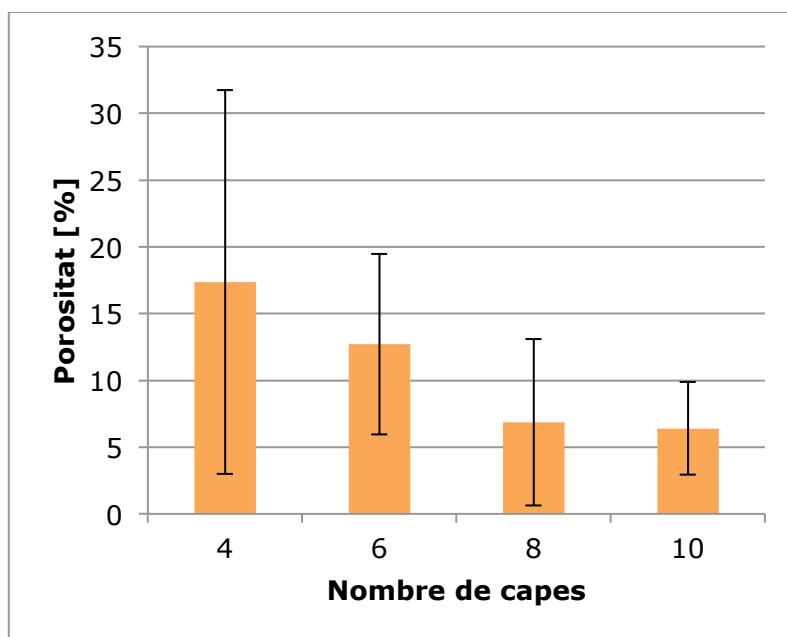


Figura 4.4. Porositat mostres impreses.

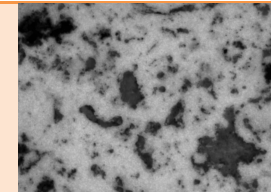

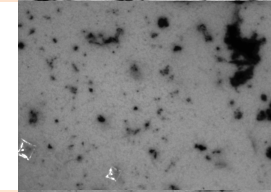

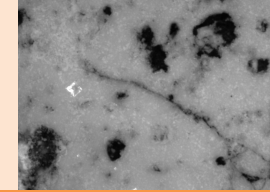

Cal tenir en compte que tot i calcular les porositats superficials de les mostres, aquestes han estat prèviament desbastades i polides. Per tant, es tracta d'una superfície lleugerament interna (μm) a la superfície real.

De fet, tal i com es defensa en treballs anteriors [6], existeix una diferència gradual de porositat en una mateixa mostra degut a l'efecte de percolació. Tot i afegir major nombre de capes i augmentar la possibilitat d'introduir més errors d'impressió, el propi pes compacta les mostres i conseqüentment disminueix la porositat, veure **figura 4.4**.

A partir de mostres amb 8 – 10 capes la porositat tendeix a estabilitzar-se.

Aquest estudi no conté les mostres de dues capes. En el procés de deshumidificació existeixen tensions superficial. La mostra de dues capes al ser tant prima i degut a aquestes tensions resultava ser impracticable. La mostra en verd, després de l'assecat, era totalment corba.

Taula 4.4. Exemples de porositat de mostres impreses.

Imatge Real	Imatge Filtrada	Porositat [%]
		~ 11 %
		~ 5 %
		~ 6 %

En la **taula 4.4** es presenten 3 de les moltes fotografies realitzades a mostres de 10 capes d'impressió. Se n'extreuen diverses idees o resultats comentats prèviament.

- Els valors de porositat oscil·len al voltant del 6%.
- Existeix porositat interna. Aquesta es d'un color més aviat gris. No es té en compte alhora de realitzar els càlculs.

Anem una mica més lluny i comparem els valors resultants dels nostres estudis amb d'altres previs, com per exemple, els de Crespo Petit [69].

En el seu estudi, per a mostres de 4 capes 100% rectiliniari, obté una porositat mitjana del 21.5%. Pel que fa als nostres resultats s'obtenen valors lleugerament superiors al 17%.

Tot i així, la variabilitat amb la que es treballa ens pot conduir a obtenir valors dispars. La **taula 4.5** es d'una mostra amb 4 capes d'impressió la qual hauria de tenir una porositat al voltant del 20%. Tal i com s'observa, existeix la possibilitat d'obtenir mostres totalment inservibles com es el cas.

Taula 4.5. Variabilitat en la porositat en la impressió



4.1.4 Microestructura

4.1.4.1 Mida de gra

Seguint l'**apartat 3.5.4** es procedeix a continuació a la caracterització microestructural del nostre material. Calculem doncs la mida de gra mitjançant el mètode de la intersecció o Heyn.

Partim de petites magnificacions a grans augments, veure **figura 4.5**.

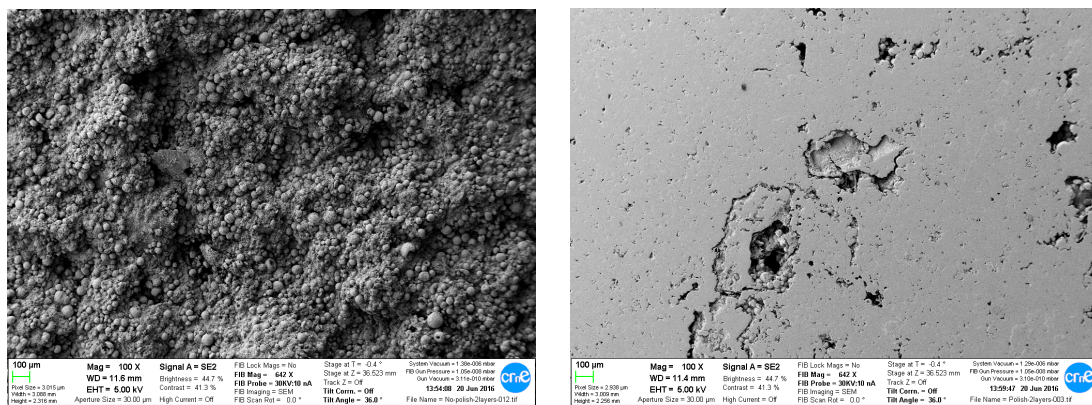


Figura 4.5. Imatges FESEM d'una mostra sense polir (esquerra) i polida (dreta).

A gran escala, en la **figura 4.5**, tot hi disposar d'una granulometria discontinua, s'obté una mitjana aritmètica de mides de partícula d'aproximadament 60 µm partint de deu mesures diferents.

Prèviament a la realització d'indentacions, tal i com s'observa a les imatges anteriors, es estrictament necessari un procés de polit per a poder caracteritzar mecànicament les mostres (**apartat 3.6**).

Si es realitza l'estudi mecànic sense acabats especulars les indentacions resultants no es realitzarien perpendicularment a la superfície degut als possibles contactes amb una o diverses imperfeccions.

Tornant a la caracterització microestructural, s'estudien les mostres a majors magnificacions.

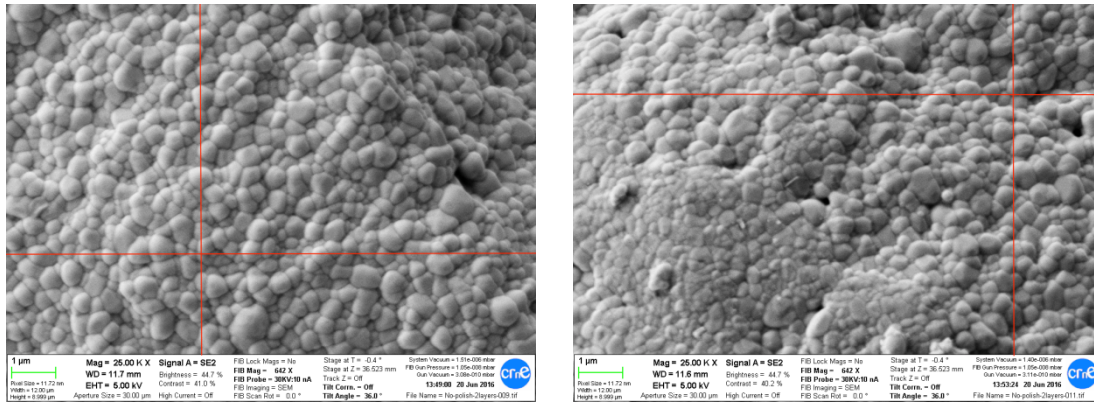


Figura 4.6. Imatges FESEM d'una mostra no polida.

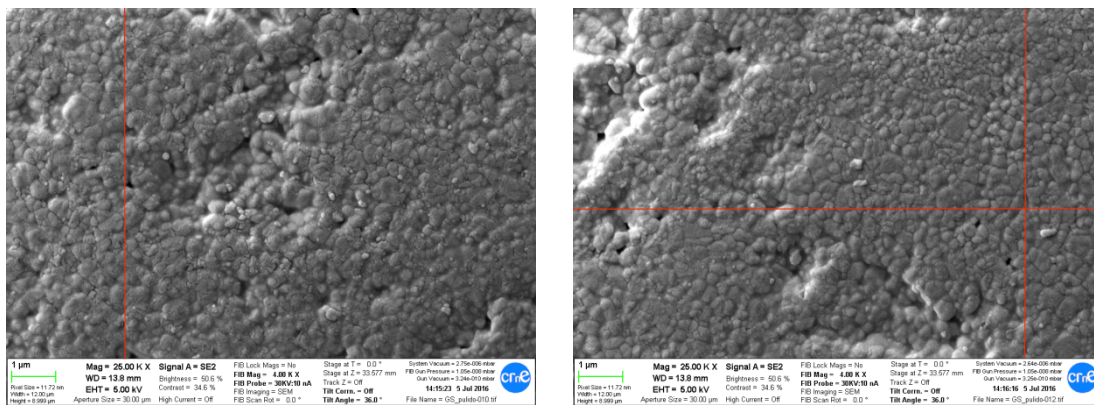


Figura 4.7. Imatges FESEM d'una mostra polida.

Incrementant els augments ja podem observar perfectament la mida de gra, veure **figures 4.6 i 4.7**. Per a poder obtenir resultat representatius es prenen deu imatges de diverses zones d'una mateixa mostra. A continuació, es realitzen dues mesures en ambdós eixos. Els resultats es presenten a continuació.

Taula 4.6. Resultats mida de gra.

Mitjana mida de gra [μm]	
No polida	$0,30 \pm 0,02$
Polida	$0,25 \pm 0,03$

Com ja s'ha comentat a l'**apartat 1.1.3**, la mida teòrica de gra de la zircònia pura està sobre els 300-400 nm. Els resultats obtinguts indiquen que tenim una mida de gra al voltant dels 300 nm, per tant els resultats obtinguts es poden prendre com a correctes.

4.1.4.2 Defectes en la microestructura

A la **figura 4.8** s'observa una vista en detall d'una esfera de 60 µm amb forat de 15 µm.

Els clots que es veuen poden estar ocasionats a causa d'una mala homogeneïtzació de l'Agar-Agar amb la zircònia en el procés de gelificació. Aquest compost que en un principi ens havia servit per aconseguir gelificar la nostra pasta i poder obtenir una textura extruïble, té un punt de fusió molt inferior al del 3Y-TZP. Per tant, al barrejar-se i posteriorment patir el procés de sinterització, les partícules del compost orgànic confinades a l'interior de les esferes de 3Y-TZP provoquen un efecte "guèiser". La tendència és d'evaporar-se però a l'estar retingudes han de crear aquests forats per poder escapar a l'exterior.

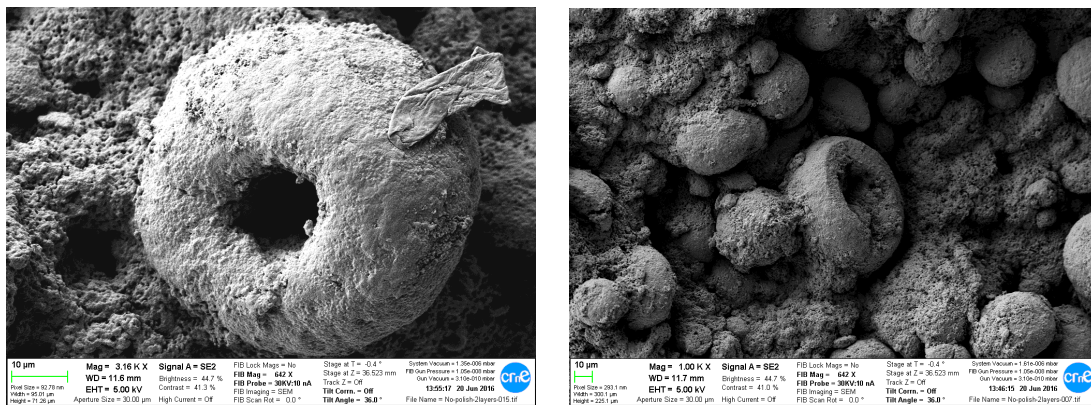


Figura 4.9. Imatges FESEM de detalls d'esfera.

A escala macroscòpica es poden observar que, tot i el procés de polit, hi ha grans porositats i defectes d'impressió, veure **figura 4.10**.

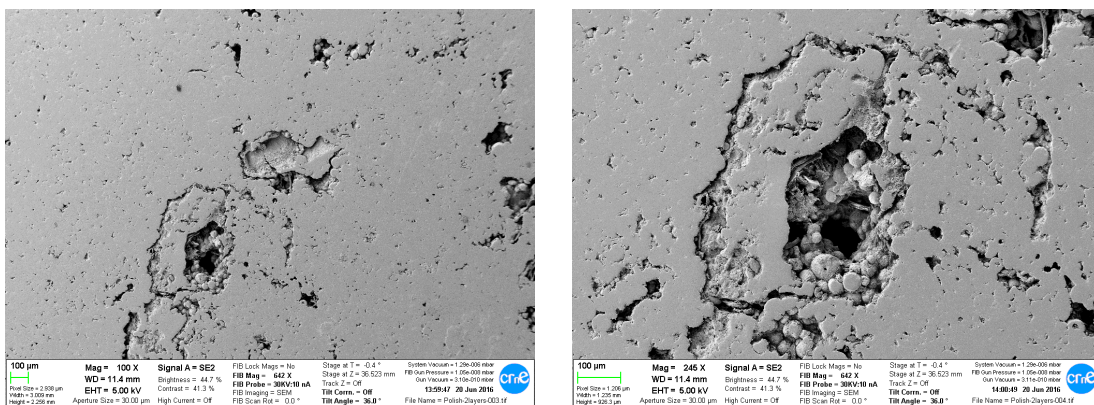


Figura 4.10. Imatge FESEM de detall d'imperficcions.

Pel que fa a la **figura 4.11**, es pot veure en detall la diferència entre el tipus de microestructura. A la superfície es detecten amb facilitat formes esfèriques en secció. Això és degut a que aquestes mostres han estat desbastades i polides. Si ens fixem en l'interior d'una imperfecció podem

detectar com les esferes estan completament senceres ja que estan en un pla inferior a la superfície.

A l'interior de la imperfecció es poden observar possibles restes de solució de sílica col·loïdal del procés de polit. A més a més, tal i com es comentava anteriorment, es visualitzen algunes esferes amb forats que han patit l'efecte "guèiser" ja descrit.

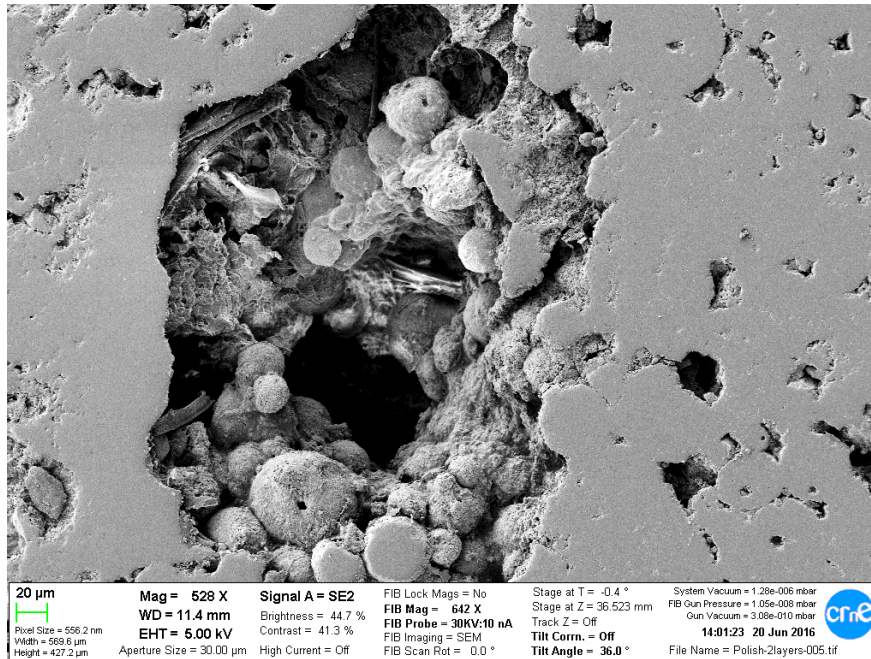


Figura 4.11. *Imatge FESEM de detall imperfeccions.*

4.2 Caracterització mecànica

4.2.1 DURESA

A continuació es presenten els resultats obtinguts de la caracterització de la duresa de les mostres realitzades.

4.2.1.1. Macroduresa i microduresa

Tal i com s'esmenta en l'**apartat 3.6.1**, utilitzem l'assaig de compressió Brinell per tal de caracteritzar el camp de deformació.

L'estudi es realitza sobre mostres de 10 capes. Les càrregues aplicades son de 10 kg, 20 kg, 50 kg, 150 kg, 180 kg i 200 kg.

La quantitat dels resultats no va ser la desitjada degut a una sèrie de factors. En general, únicament es podien apreciar l'aparició d'algunes poques esquerdes circulars a càrregues de 50 Kg, veure **figura 4.12**. A més càrrega les esquerdes eren mes notables i fins i tot existia alguna propagació d'aquestes sobre la matriu del material. A 180 Kg algunes mostres trencaven o s'esquerdaven, influència de la porositat. A 200 Kg totes les mostres trencaven.

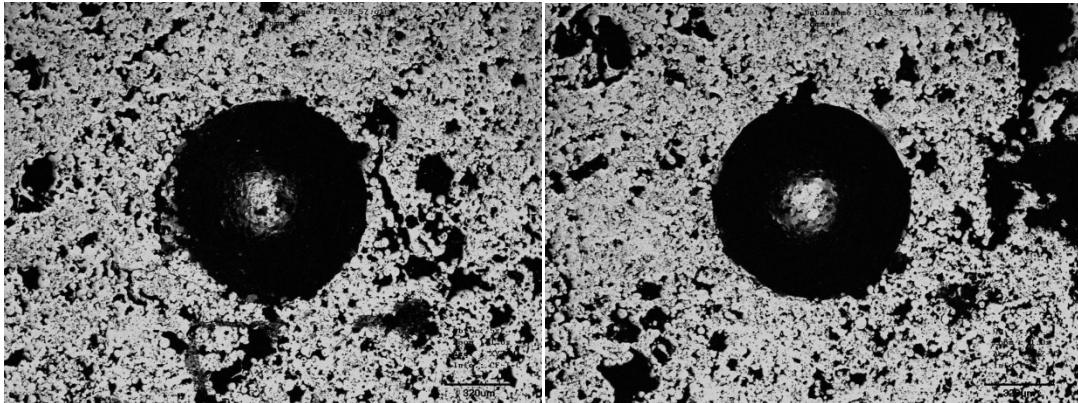


Figura 4.12. *Indentacions a 50 Kg.*

D'altre banda, utilitzem l'assaig Vickers a macro i micro escala per tal de caracteritzar la duresa en relació al nombre de capes de les mostres.

Inicialment l'estudi consistia en caracteritzar la duresa de mostres de 2,4,6,8 i 10 capes mitjançant les indentacions resultants de l'aplicació de càrregues de 100, 50 i 20 kgf pel que fa a macro escala i, paral·lelament, amb càrregues de 1 i 0,2 kgf a micro escala.

Es van realitzar entre 3 i 5 indentacions per càrrega i mostra en funció de l'alçada sobre la superfície per tal d'obtenir uns resultats mínimament contrastats. Paral·lelament també es va estudiar la resposta de les mostres per a indentacions en la secció transversal. Els resultats varen ser els següents.

Taula 4.6. Duresa mostres impressió.

INDENTACIONS EN SUPERFÍCIE			
Nombre capes	Càrrega [kgf]	Duresa [HV]	Duresa [Gpa]
4	100	273 ± 119	2,7 ± 1,2
	50	322 ± 101	3,2 ± 1,0
	20	309 ± 130	3,0 ± 1,3
	1	471 ± 79	4,6 ± 0,8
	0,2	622 ± 183	6,1 ± 1,8
6	100	292 ± 167	2,9 ± 1,6
	50	313 ± 106	3,1 ± 1,0
	20	351 ± 179	3,4 ± 1,8
	1	489 ± 86	4,8 ± 0,8
	0,2	687 ± 222	6,7 ± 2,2
8	100	317 ± 102	3,1 ± 1,0
	50	355 ± 94	3,5 ± 0,9
	20	334 ± 185	3,3 ± 1,8
	1	559 ± 106	5,5 ± 1,0
	0,2	660 ± 185	6,5 ± 1,8
10	100	305 ± 236	3,0 ± 2,3
	50	356 ± 135	3,5 ± 1,3
	20	373 ± 10	3,7 ± 0,1
	1	581 ± 52	5,7 ± 0,5
	0,2	671 ± 28	6,6 ± 0,3
Secció Transversal	100	397 ± 111	3,9 ± 1,1
	50	439 ± 104	4,3 ± 1,0
	20	459 ± 113	4,5 ± 1,1

1	560 ± 39	5,7 ± 0,3
0,2	744 ± 107	8,0 ± 0,6

Representant gràficament els resultats anteriors, es poden visualitzar molt més fàcilment.

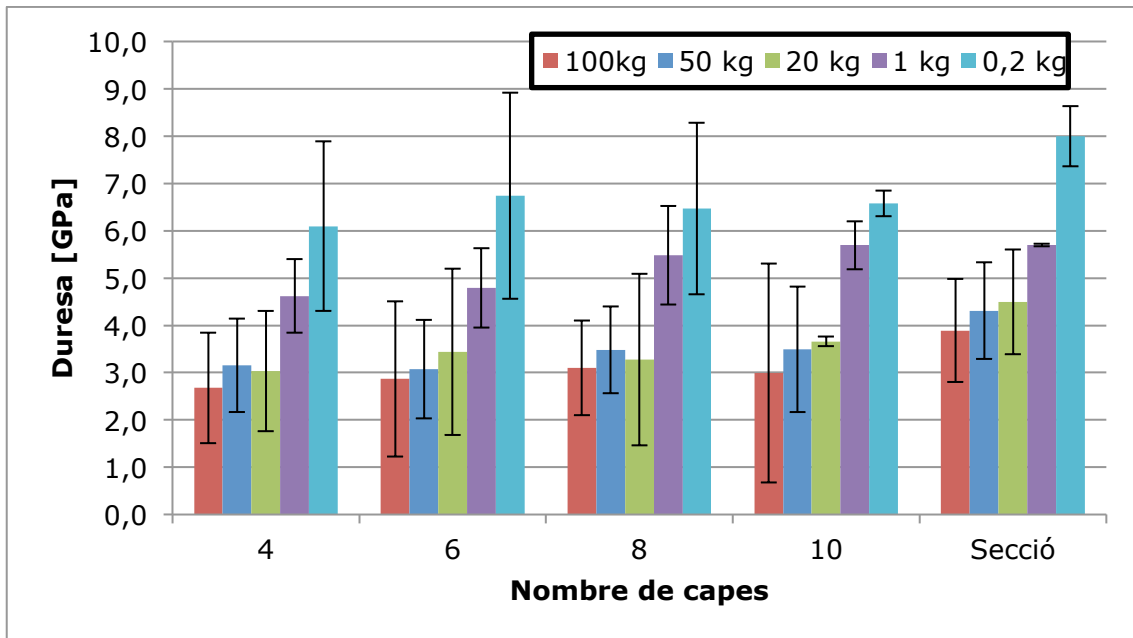


Figura 4.13. Representació gràfica duresa.

A partir dels resultats experimentals mostrats en la taula anterior (**taula 4.6**) i la **figura 4.13** se n'extreuen diverses idees.

- Primer, la impossibilitat de realitzar assaigs sobre les mostres de 2 capes, tal i com es comentava anteriorment en l'**apartat 4.1.3**. Resultaven ser massa primes i corbades per tal d'aconseguir un bon acabat i poder realitzar les indentacions posteriors amb certa fiabilitat. La majoria, trencaven.
- Sotmetre les mostres a 100 kgf provoca chipping en alguns assaigs i, per tant, es descarten els assaigs, veure **figura 4.15A**.
- Per contra, a l'altre extrem, amb càrregues de 0,2 kgf tampoc s'obtenen valors fiables. La metodologia en la mesura era extremadament sensible a errors humans.
- A major nombre de capes la duresa s'estabilitza. Cal aprofundir més en la hipòtesis.
- A càrregues intermèdies és on el comportament és més estable i previsible. Entre 20 i 1 kgf l'efecte ISE es menor, veure **figura 4.14A**.

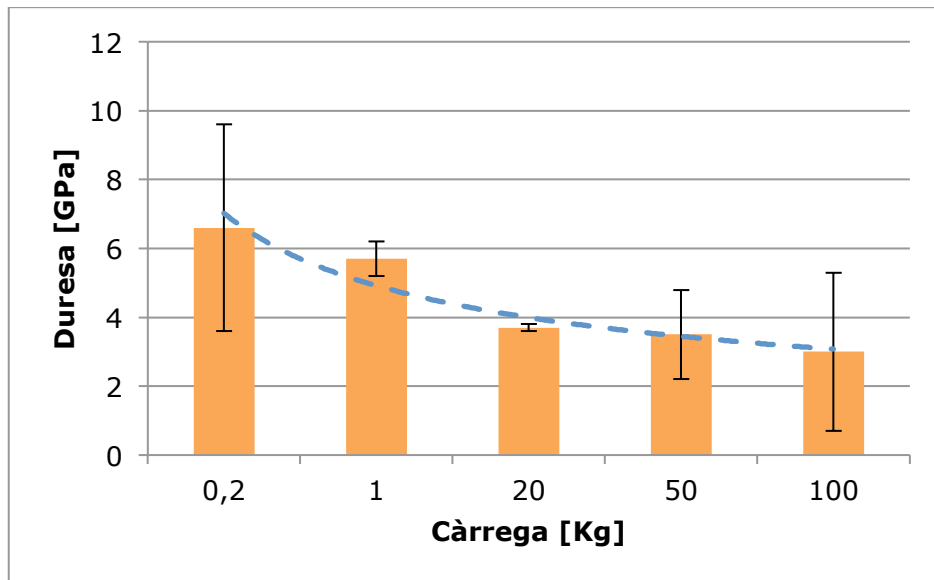


Figura 4.14A. *Duresa mostra de 10 capes d'alçada.*

Queda demostrat l'anomenat Indentation Size Effect (ISE). Aquest fa referència a la correlació entre càrrega i duresa.

Alhora de realitzar indentacions amb majors càrregues la superfície es major i, per tant, hi ha més zona afectada per porositat. Com a resultat el camp de deformació es major, existeix una dissipació d'energia superior i el valor de duresa cau.

Pel que fa a l'estudi en paral·lel segons l'orientació de la indentació.

- Tal i com s'imaginava prèviament a l'estudi, al ser mostres quadrades d'un material compost per capes, la situació de les indentacions no influeix. Es tracta d'un comportament de duresa isotròpic. Es a dir, es idèntic tant en indentacions superficials com en secció transversal.

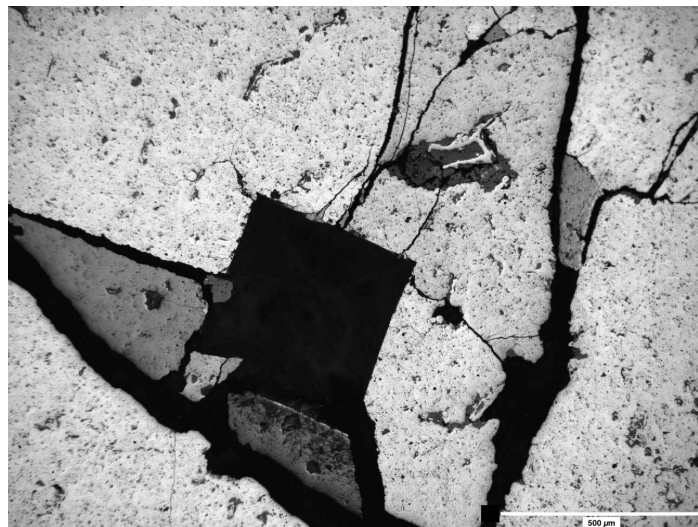


Figura 4.15A. *Chipping al aplicar càrrega de 100 KG.*

A la següent etapa d'estudi es decideix treballar únicament amb mostres de 10 capes i ampliar el rang d'indentacions. Es realitzen noves provetes i s'estudien a 20, 10 i 5 kgf.

Paral·lelament, es realitza l'estudi del comportament front els assaigs per a mostres de 10 capes sense embotir.

Polir mostres de fins a 6 capes sense encastar resultava un procés complex. Al decidir treballar amb mostres de 10 capes apareix la possibilitat de no embotir. Aconseguint un estalvi de temps considerable.

Es comprova experimentalment que tant mostres embotides com sense embotir pateixen respostes similars a les càrregues.

Taula 4.7. Duresa per a un rang reduït de càrregues.
Mostres de 10 capes.

EMBOTIT		
Càrrega [kgf]	Mitja HV	Mitja [GPa]
20	192 ± 21	1,9 ± 0,2
10	177 ± 76	1,7 ± 0,7
5	213 ± 131	2,1 ± 1,3
NO EMBOTIT		
Càrrega [kgf]	Mitja HV	Mitja [GPa]
20	161 ± 3	1,6 ± 0
10	170 ± 32	1,7 ± 0,3
5	345 ± 0*	3,4 ± 0*

*: Únicament disposem d'una mesura ja que les altres mesures no resulten fiables.

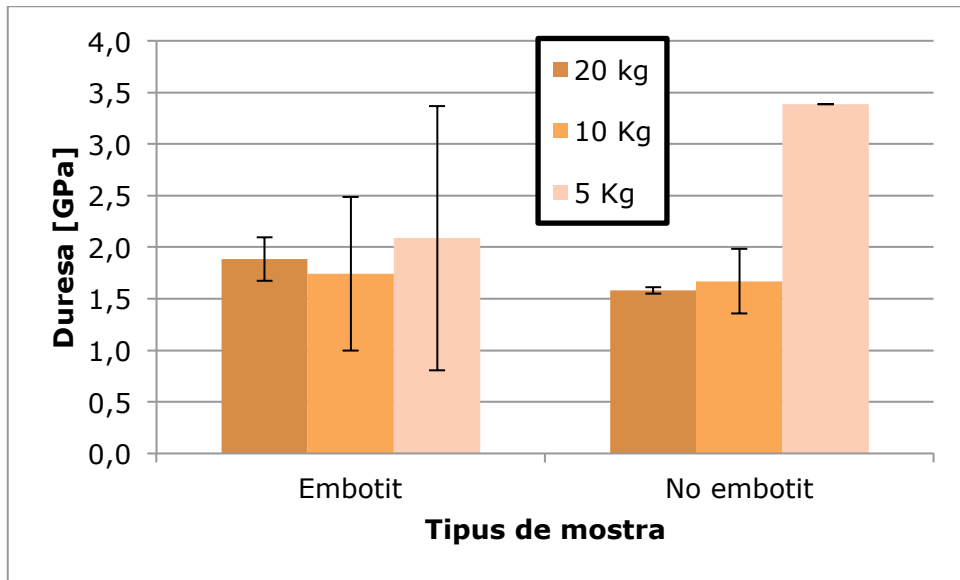


Figura 4.14. Contrast entre mostres embotides i lliures.

Reafirmem la hipòtesis. A partir de mostres amb 10 capes d'impressió s'obtenen comportaments de duresa estables. A més a més, mostres encastades en baquelita i lliures pateixen semblants respostes.

Posteriorment, es realitzen mostres de 12 i 14 capes d'impressió per tal de comprovar si a partir d'alçades de 10 capes s'estabilitzen els valors de duresa. Aquestes es sotmeten a tot el rang d'indentacions (100, 50, 20, 10, 5, 1 Kgf).

Taula 4.8. Duresa per a un rang ampli de càrregues.

12 Capes		
Càrrega [kgf]	Mitja HV	Mitja [GPa]
100	268 ± 0	2,6 ± 0
50	373 ± 51	3,7 ± 0,5
20	245 ± 129	2,4 ± 1,3
10	298 ± 229	2,9 ± 2,2
5	794 ± 501	7,8 ± 4,9
1	633 ± 1	6,2 ± 0,0

14 Capes		
Càrrega [kgf]	Mitja HV	Mitja [GPa]
100	139 ± 4	1,4 ± 0

50	124 ± 35	1,2 ± 0,3
20	115 ± 3	1,1 ± 0
10	250 ± 163	2,5 ± 1,6
5	273 ± 246	2,7 ± 2,4
1	169 ± 96	1,7 ± 0,9

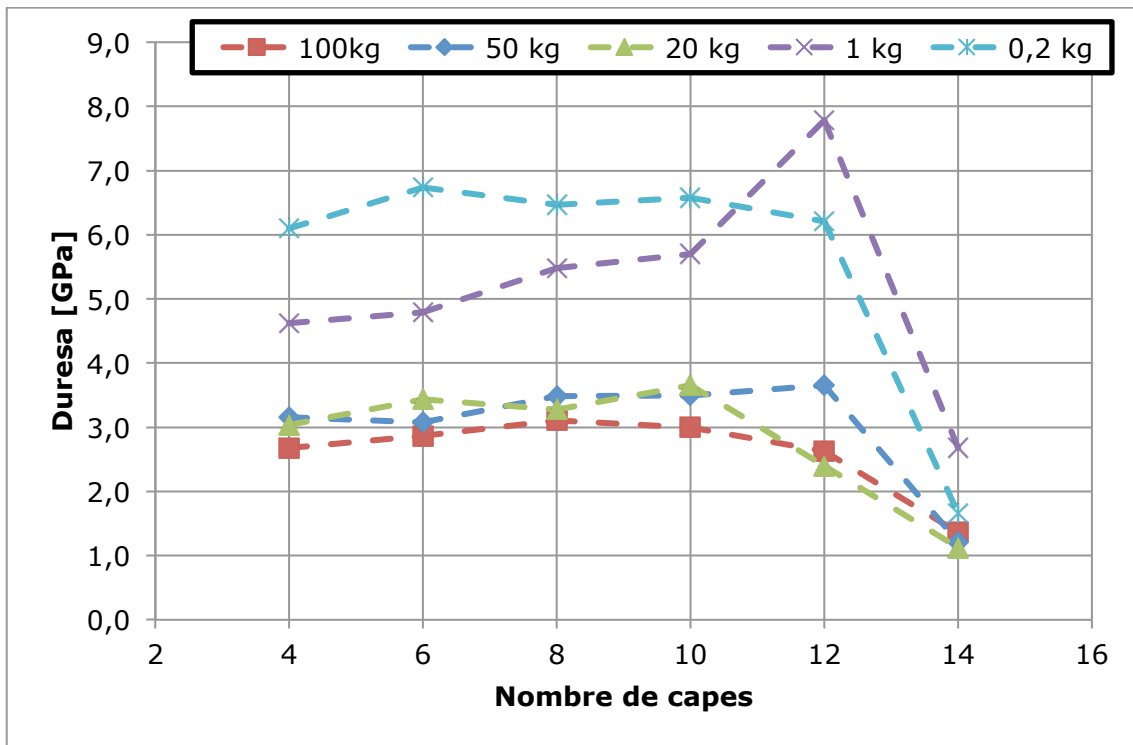


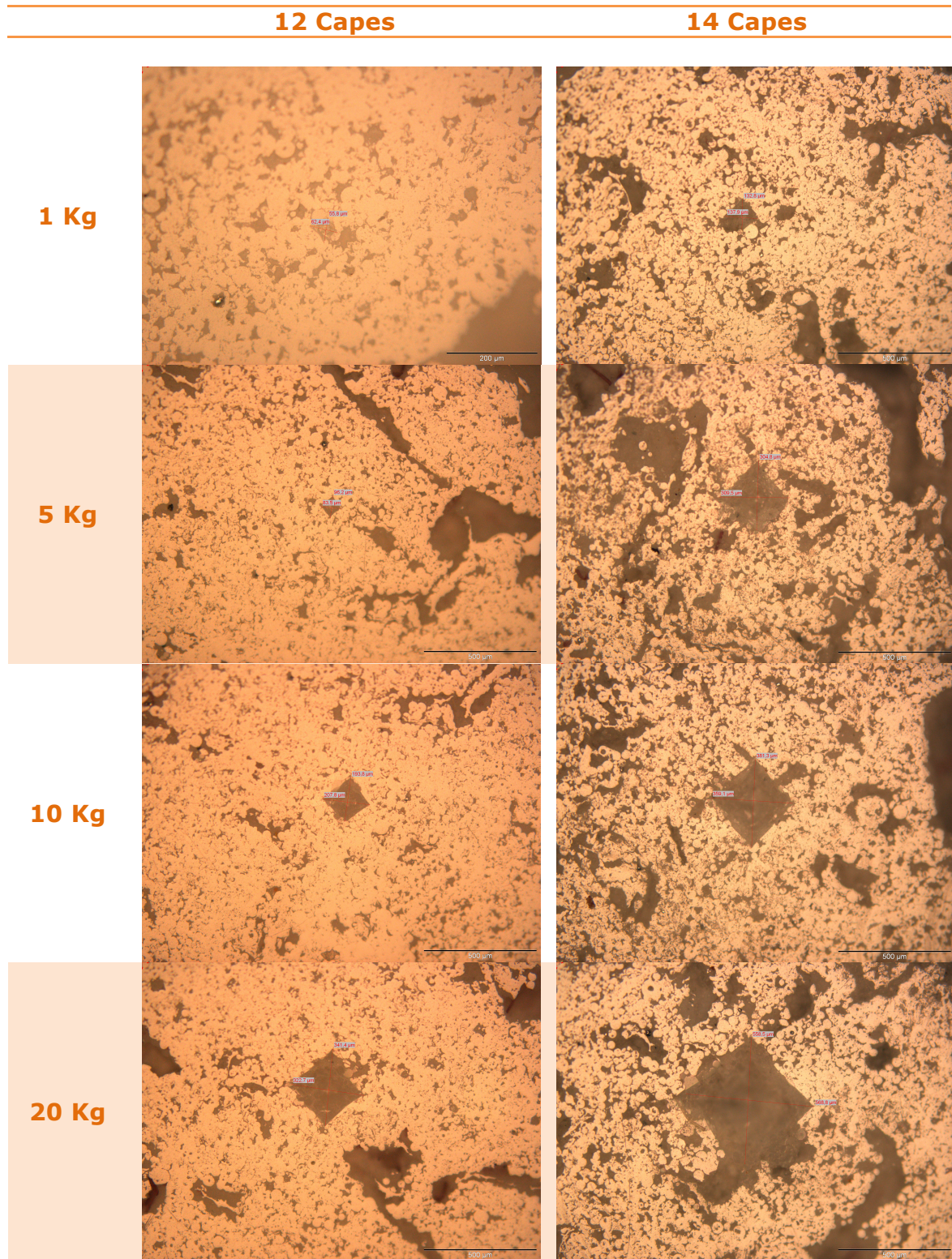
Figura 4.15. Estudi de dureses per a mostres de 12c i 14c.

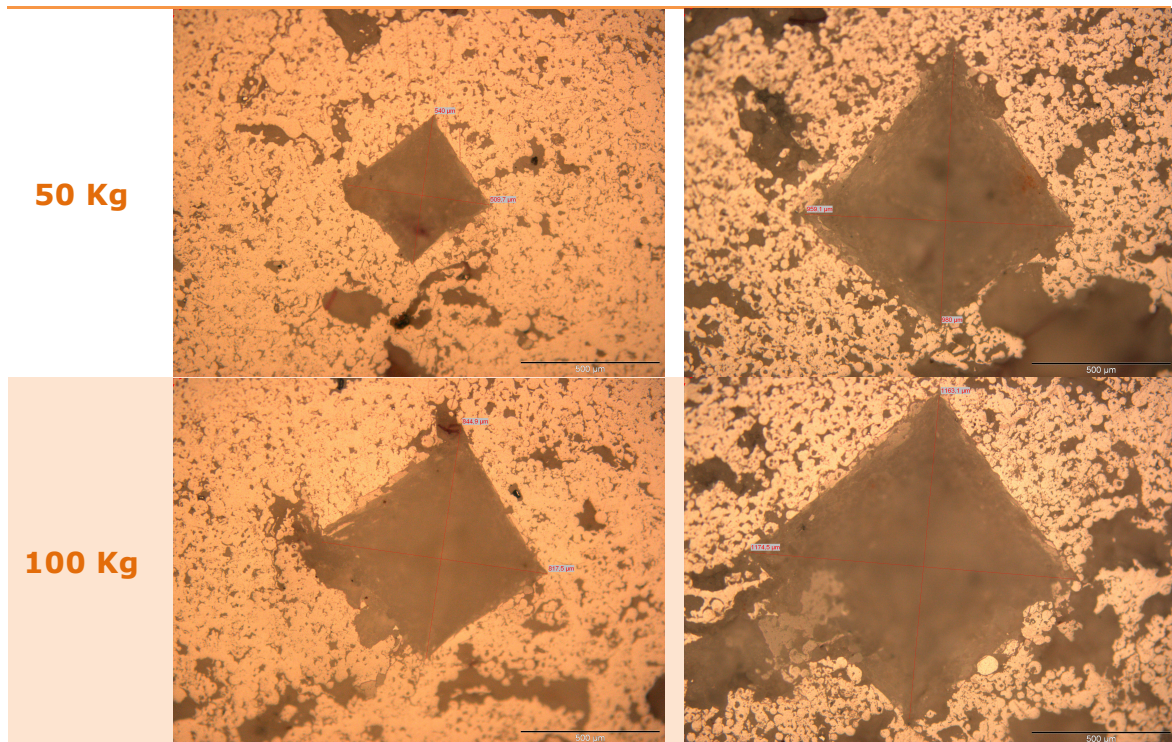
Fins a 10 capes els valors de duresa es mantenen tal i com es proposa en la hipòtesis.

A 12 capes però els valors de dureses tendeixen a disminuir sensiblement.

Pel que fa a 14 capes els valors decauen dràsticament per a tot el rang de càrregues.

Taula 4.9. Comparació petjades 12c i 14c.





A la **taula 4.9**, es mostra el mapa de dany resultant per a dues mostres de diferent alçada. A simple vista es detecten grans diferències entre les petjades en ambdues mostres. La mostra de 14 capes disposa d'impressions d'una mida superior a les de 12 capes degut al major percentatge de porositat. Conseqüentment el valor de duresa es inferior, tal i com es reflexa a la **figura 4.15**.

Existeixen diversos fenòmens que podrien explicar aquesta davallada de la duresa. Tal i com es comentava en apartats anteriors, es treballa amb una enorme variabilitat a l'hora d'elaborar el hidrogel, el procés d'impressió i la deshumidificació. En aquest cas en particular, al ser una mostra de 14 capes la cohesió es pot veure greument afectada. Al imprimir de forma intermitent amb diferents xeringues, les capes pateixen una velocitat de deshumidificació diferent.

En resum, els valors de duresa son un 50% o inclús 75% més baixos dels teòrics. Tot i així, comparant amb anteriors treballs [69] s'obtenen valors semblants.

L'elevada porositat interna en les interfases del material es resultat d'aquesta manca de duresa. Per tal de dur a terme un estudi més rigorós es necessari evitar la porositat, per tant, realitzar indentacions a escala nanomètrica.

D'altre banda, tal i com s'esmenta en l'**apartat 3.6.1.1**, es vol comparar quantitativa i qualitativament dos mètodes de conformació com son el CIP i la impressió 3D. Es realitza doncs un estudi de duresa sobre una mostra realitzada mitjançant CIP.

Taula 4.10. Comparativa de duresa per a diferents elaboracions.

	CIP	Impressió 10c
Càrrega [Kg]	Mitjana [GPa]	Mitjana [GPa]
100	13,68 ± 0,30	3,0 ± 2,3
50	12,70 ± 0,20	3,5 ± 1,3
20	12,92 ± 0,03	3,7 ± 0,1
10	13,44 ± 0,25	3,9 ± 1,0
5	12,90 ± 0,02	4,9 ± 0,7
1	12,71 ± 0,17	5,7 ± 0,5

Si representem els resultats s'obté una visualitza més ràpida.

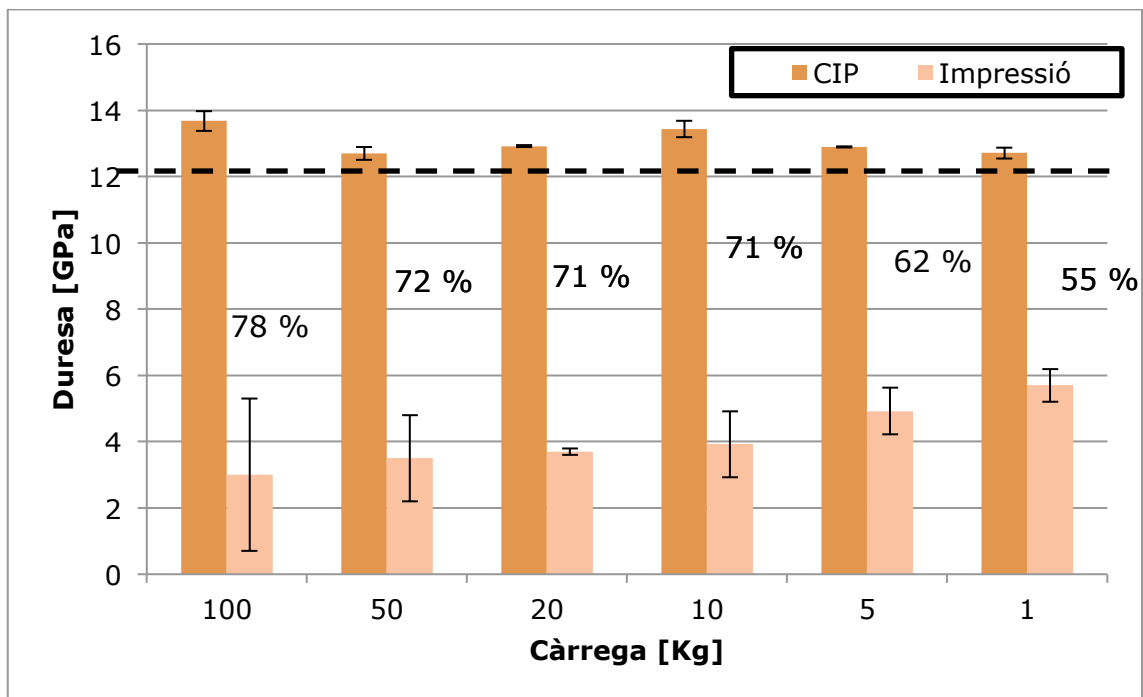


Figura 4.16. Gràfic comparatiu CIP-IMP 3D.

Els resultats que s'obtenen a la **taula 4.10**, no disten gaire entre si. A més a més, estan compresos entre 12 i 18 GPa, que tal i com s'apuntava en l'**apartat 1.1.1**, son els límits inferior (fase monoclínica) i superior (fase tetragonal). Descartem que el material sigui defectuós.

Tal i com s'avançava en l'apartat anterior, la disminució de duresa entre un 50 - 75% del valor teòric i els obtinguts a CIP es degut a la alta porositat interna.

A la **figura 4.16** es veu representada la diferencia de dureses que s'obtenen entre les dues tècniques de conformat; obtenint amb CIP un material màssic i un altre altament porós com es la impressió 3D.

De fet, es realitza un estudi de porositat per al mostra CIP com a material màssic. Aquest valor oscil·la entre 0-0,5% mentre que la porositat d'una mostra de 10 capes realitzada amb impressió 3D disposa d'un 7% (superficial). Es necessari doncs realitzar indentacions a escala nanomètrica.

4.2.1.2 Nanoduresa

L'estudi de dureses mitjançant nanoindentació neix de la necessitat d'estudiar i establir que el valors de duresa obtinguts al nostre material imprès son entre un 50% i un 75% inferiors als teòrics deguts a la alta porositat.

Es realitzen assaigs de nanoduresa amb la finalitat d'obtenir resultats on la duresa no estigui condicionada per les imperfeccions i la porositat del material. Es procedeix cercant una zona de la proveta digne d'estudi, minimitzant errors en la superfície encara que es pràcticament impossible no coincidir amb cap a la mateixa zona. Seguint l'**apartat 3.6.1**, es duu a terme l'assaig del qual se n'obtenen fins a 36 valors diferents segons la posició de la indentació, veure **figura 4.17**.

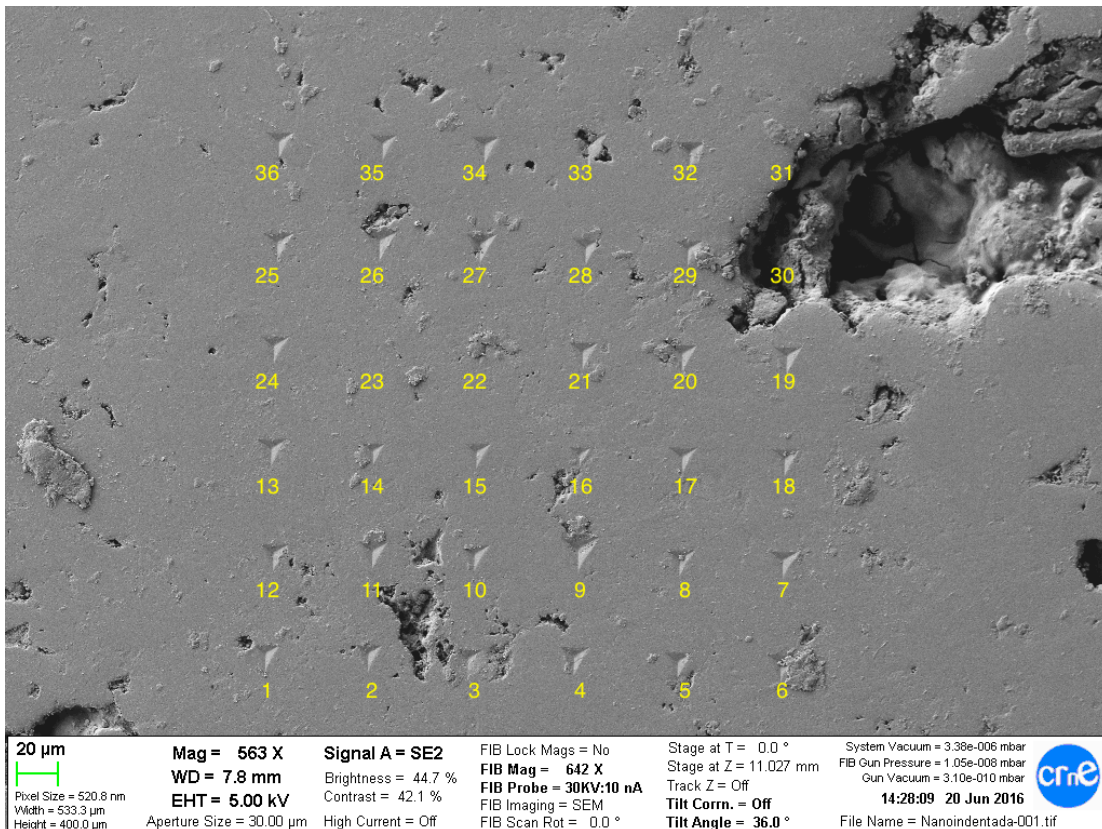
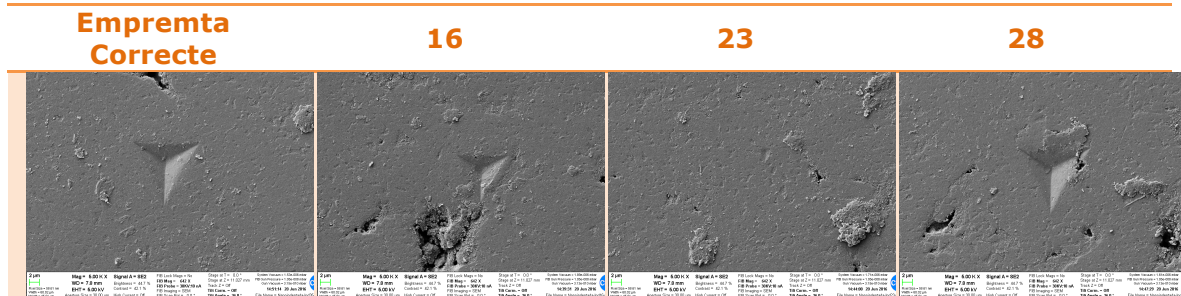


Figura 4.17. Imatge FESEM. Cartografia nanoindentacions.

A simple vista, mitjançant tant els valors numèrics com observant la **figura 4.17** s'extreuen diverses conclusions.

Existeixen diverses mesures nul·les. En les indentacions nº 14, 16, 23 i 28 es produeix error. Comparativament a empremtes correctes, aquestes eren relativament més petites i en algun dels casos inclús no es podia observar, veure **taula 4.11**. Per tant són mesures no representatives que queden fora d'estudi. Probablement, conseqüència de les irregularitats en la superfície de la mostra.

Taula 4.11. Casos particulars d'empremtes.



Mesures d'impacte irregular. Tant les indentacions nº 30 com 31, impacten justament en un gran clot i per tant, tot i obtenir valors no es poden prendre com a correctes.

Falses mesures. Tot i que en major o menor mesura totes les indentacions es veuen afectades per la porositat interna, de la indentació nº 32, s'obté directament una duresa nul·la.

Superficialment no sembla que hi hagi cap problema a les proximitats de l'empremta. No obstant, al construir la gràfica duresa envers desplaçament, veure figura x, s'observa com la duresa ha patit una davallada com a conseqüència d'un possible col·lapse d'interfases degut a la porositat interna.

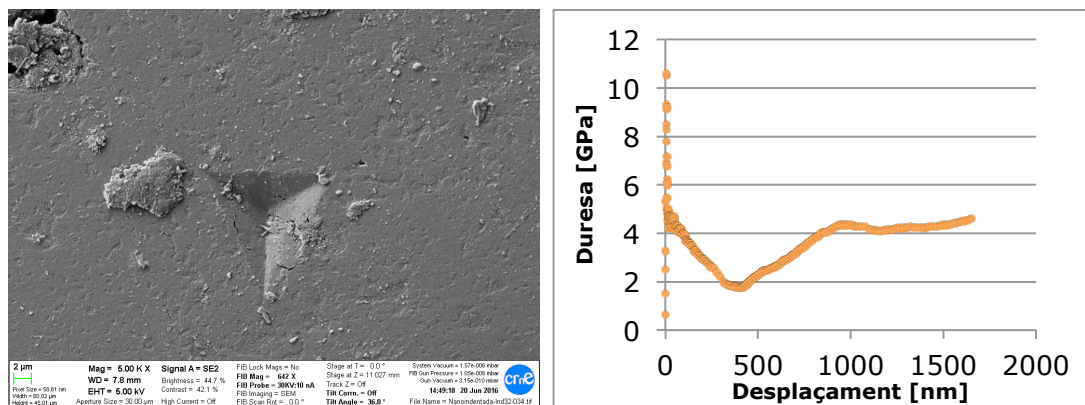


Figura 4.18. Caracterització empremta 32.

A la **taula 4.12** estan recollides les mitjanes de l'immens recull de dades sobre cada petjada. Cal tenir en compte que tot i indentar des de la superfície fins a 2 µm de profunditat, l'estudi es centra en el rang de major estabilitat (comprès entre 1,2 i 1,8 µm de profunditat).

Taula 4.12. Resultats assaig de nanoduresa.

Test	Mòdul de Young [GPa]	Duresa [GPa]
Mitjana	132,1 ± 31,4	7,1 ± 2,9

A continuació, i de forma esquemàtica, es representa la cartografia de dureses resultant, veure **figura 4.19**.

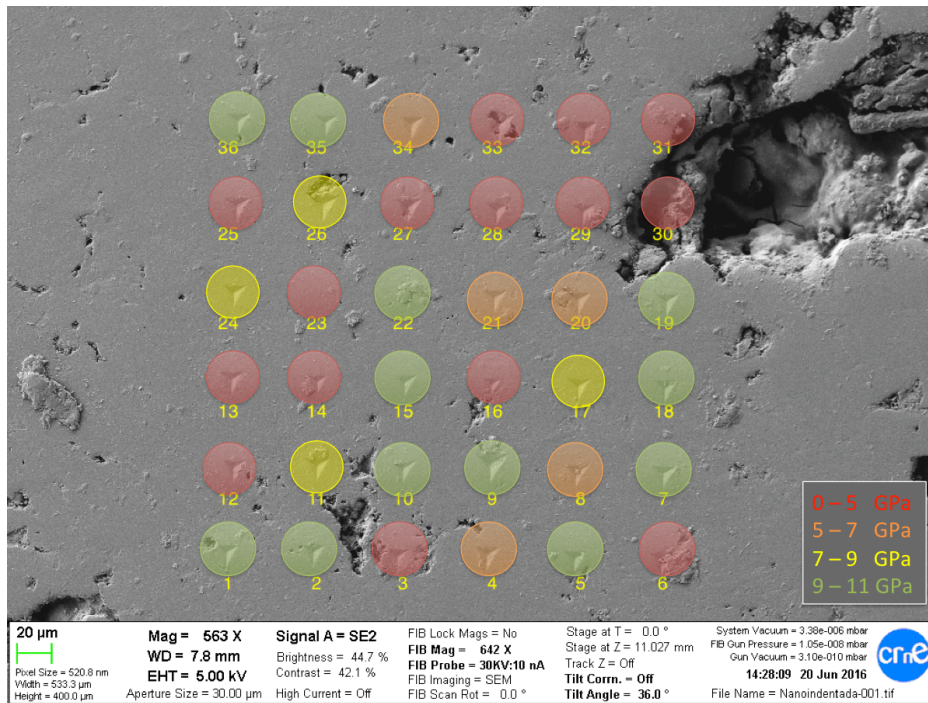


Figura 4.19. Imatge FESEM. Cartografia nanodureses.

Confirmem les sospites que teníem després de realitzar tants els assaigs de macro com de microduresa.

Amb la cartografia anterior es pot observar com moltes de les mesures s'apropen als valors reals compresos entre 12 i 18 GPa. El gran nombre de resultats propers al límit inferior d'aquest rang ens confirma que si centrem els estudis en una zona localitzada on, aparentment, no hi ha gaires defectes superficials, els valors de duresa són més propers als teòrics.

A continuació, particularitzem sobre algunes de les indentacions per tal d'extreure major informació i conclusions.

Ens centrem en la indentació número 33. Ens adonem que la duresa que obtinguda és gairebé nul·la. Els 0,9 GPa disten molt dels 12 GPa teòrics. Observant la **figura 4.20**, es confirmen totes les hipòtesis que havíem realitzat anteriorment. Val a dir que la zona a indentar era aparentment lliure de porositat i imperfeccions. Per tant, l'orifici sorgeix fruit de

realitzar la indentació que trenca, aparentment, la capa que recobria superficialment una porositat subsuperficial.

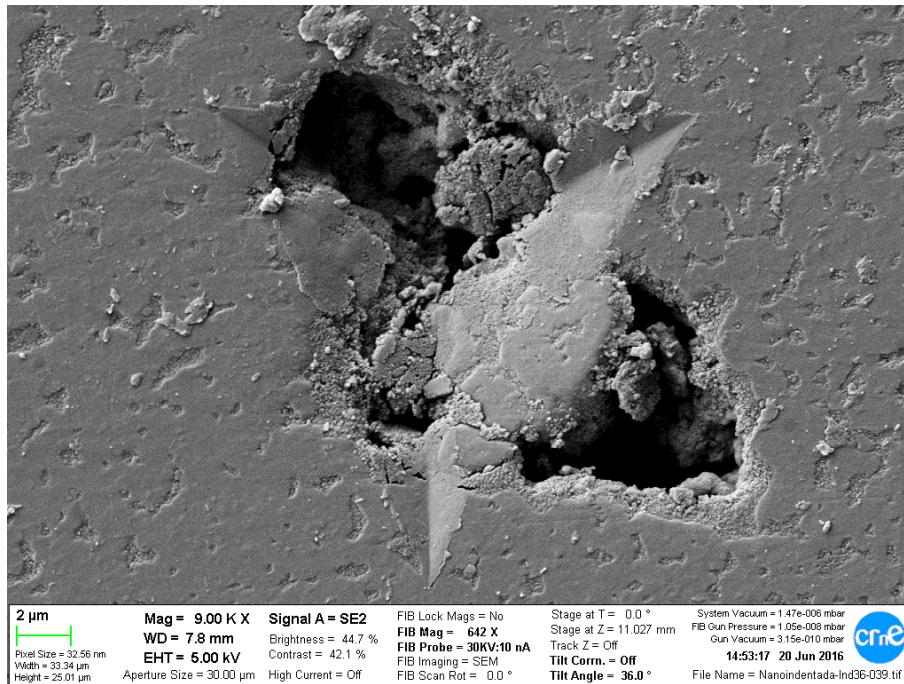


Figura 4.20. Imatge FESEM. Detall nanoindentació núm. 33.

En d'altres casos s'observa com prop de les indentacions existeixen grans porositats que es propaguen cap a l'interior del material i afecten en gran part a la resistència mecànica de la mostra.

És el cas de les indentacions nº 3 i 27, per exemple. Disposen d'un valor de duresa de 2,12 GPa i 2,85 GPa, respectivament. S'observa com les emprems no queden particularment netes i com està parcialment realitzada sobre un petit porus que condiona totalment la mesura, veure **figura 4.21**.

Per aquest motiu, en moltes ocasions els resultats dels nostres estudis eren tan dispersos. Podríem haver estat assajant sobre porositats internes existents a unes poques micres per sota de la superfície o de la mateixa indentació.

Parlem doncs d'uns resultats massa condicionats per aquest fet.

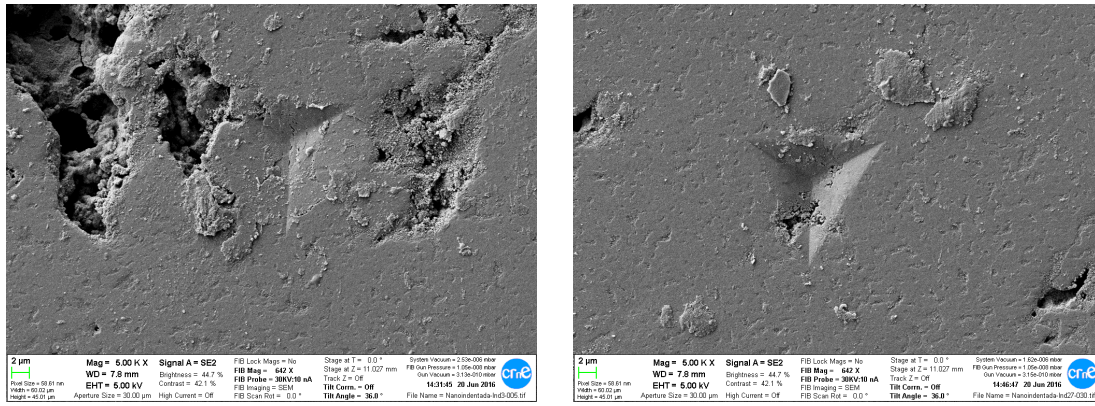


Figura 4.21. Imatges FESEM. Detall nanoindentacions. A l'esquerra núm. 3. A la dreta núm. 27.

A la **figura 4.22** es pot observar com en aquest cas no hi ha cap porus al voltant de la indentació. Aquest assaig en concret és el que obté el valor mig de duresa més elevat de tot l'estudi, 10,73 GPa. Podem assegurar que quan la zona està lliure d'imperficcions s'obtenen uns resultats molt propers als teòrics.

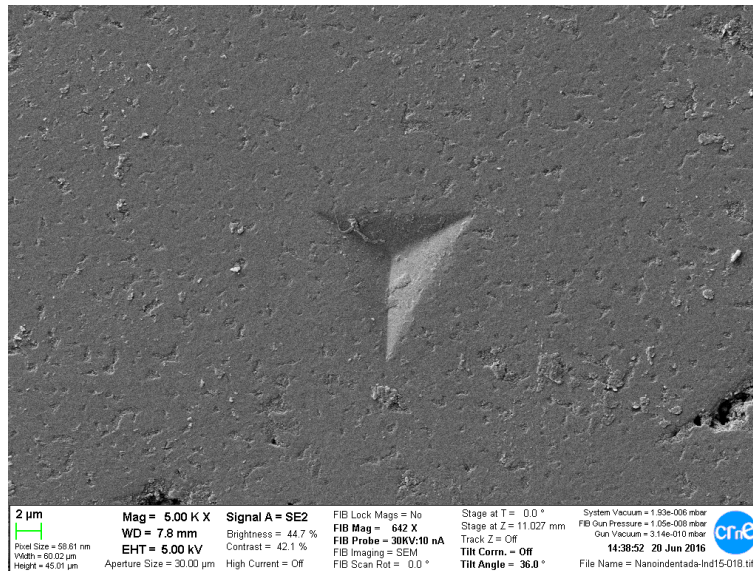


Figura 4.22. Imatge FESEM. Detall nanoindentació núm. 15.

En d'altres ocasions, com és el cas de la indentació nº 9, veure **figura 4.23**, durant l'assaig de nanoduresa es produeixen un seguit d'esquerdes a les parets de l'interior de l'empremta. Al fixar-nos amb deteniment es pot observar com les esquerdes segueixen un patró circular. Aquest fet ens pot indicar el col·lapse de les interfases i densificació del material. En l'**apartat 4.2.4** s'amplia aquest fenomen.

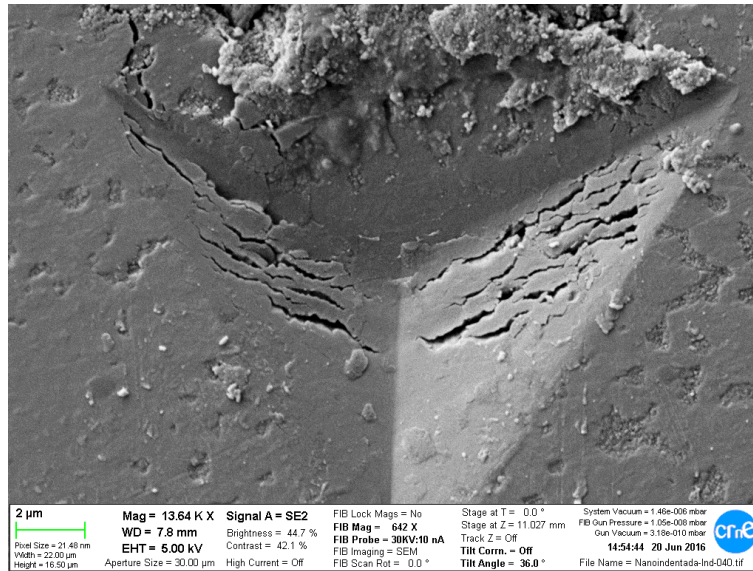


Figura 4.23. Imatge FESEM. Detall nanoindentació núm 9.

A la **figura 4.24**, es poden observar acumulacions d'un material diferent al de la mostra sobre la superfície. Aquest fenomen s'anomena *Spattering* i es produeixen durant el procés de recobriment de la mostra amb un material conductor. Succeeix quan la superfície ja ha quedat recoberta totalment però segueix dipositant-se el material en suspensió sobre la superfície. En el nostre cas es tracta d'acumulacions sobrants de Platí i Pal·ladi a sobre la mostra de 3Y-TZP.

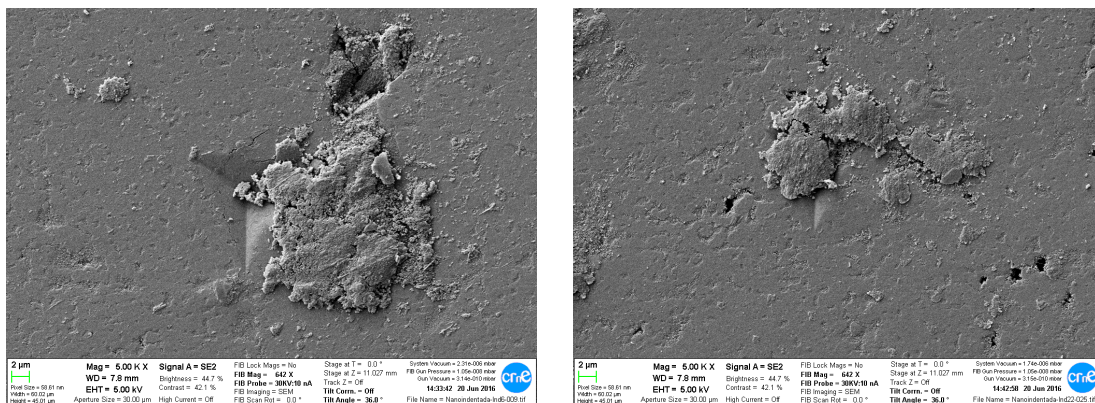


Figura 4.24. Imatge FESEM. Detall nanoindentacions. A l'esquerra número 6. A la dreta número 22.

Les deposicions resten sobre l'indentació ja que el procediment és el següent.

1. Sinterització i polit.
2. Assaig de nanoindentacions.
3. Recobriment al buit de Platí - Pal·ladi.
4. Observació FESEM/FIB.

4.2.2 Tenacitat a la fractura

Tal hi com s'ha comentat en l'**apartat 3.6.2**, realitzar l'estudi de tenacitat no resulta trivial al treballar amb mostres formades per fines capes com es el nostre cas. Segons el tipus d'esquerda, es poden utilitzar diferents equacions.

4.2.2.1 Impressió 3D

Pel que fa a les mostres realitzades amb impressió 3D en general no es possible realitzar l'estudi doncs les esquerdes no compleixen la normativa reguladora. Per exemple, a la **figura 4.25** es pot observar com hi ha esquerdes que no neixen del vèrtex de la indentació i no segueix una progressió lineal sinó que avança a través de la porositat. Tot i hi així, es realitza un estudi de forma qualitativa.

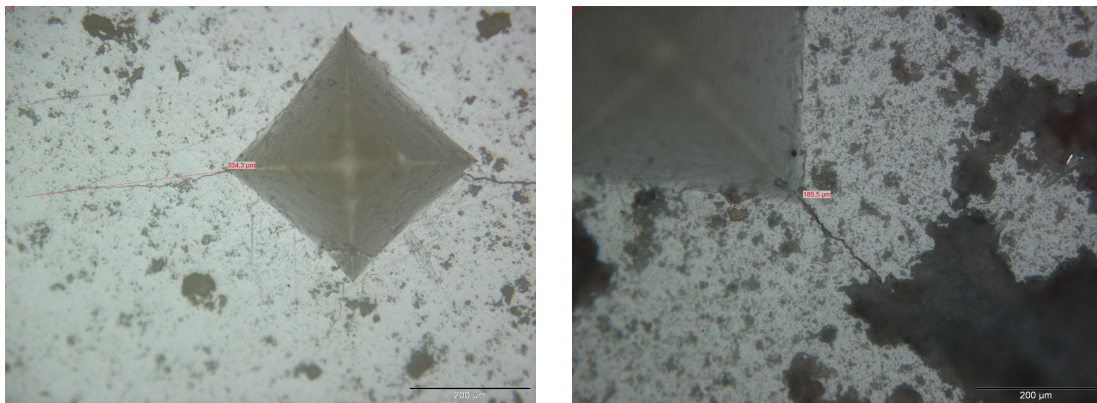


Figura 4.25. Esquerda resultant d'una indentació.

Al desconèixer el tipus d'esquerda que s'obté es realitza aquesta caracterització per als dos models d'esquerda. El càlcul es realitza per a càrregues de 50 i 100 kg doncs es on apareixen esquerdes.

Tabla 4.13. *Valors de tenacitat per a mostres impreses.*

	Càrrega [Kg]	50	100
Tenacitat [MPa · \sqrt{m}]	Model Half - Penny	4,49 ± 0,72	3,78 ± 1,17
	Model Palmqvist	3,17 ± 1,40	1,94 ± 1,09

Representem els resultats en una quadricula.

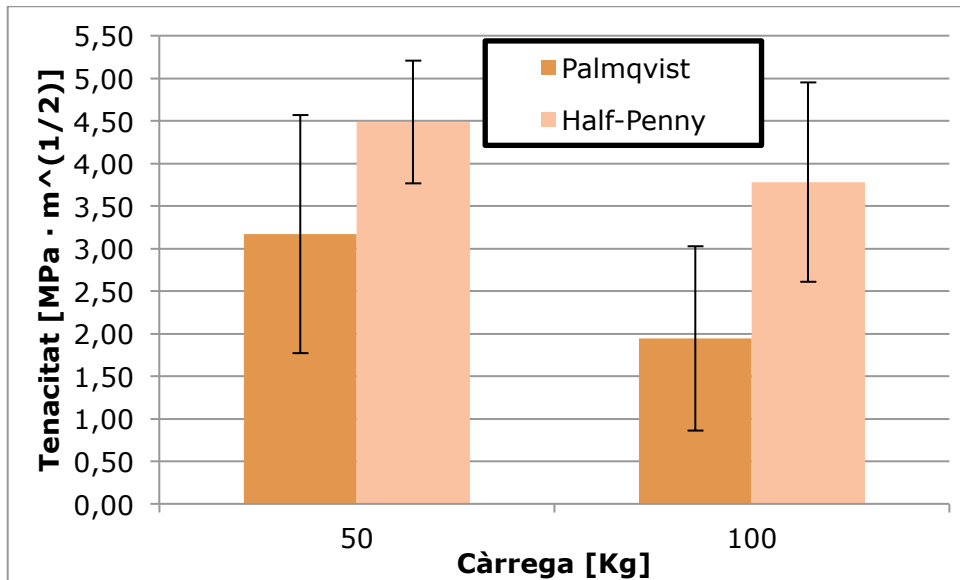


Figura 4.26. Representació resultats tenacitat.

Les diferències entre un mètode de càlcul i l'altre, si es té en compte l'error associat, són menyspreables.

4.2.2.2 CIP

Pel que fa a les mostres obtingudes mitjançant CIP, si s'obtenen esquerdes aptes per a poder realitzar l'estudi, veure **figura 4.27**.

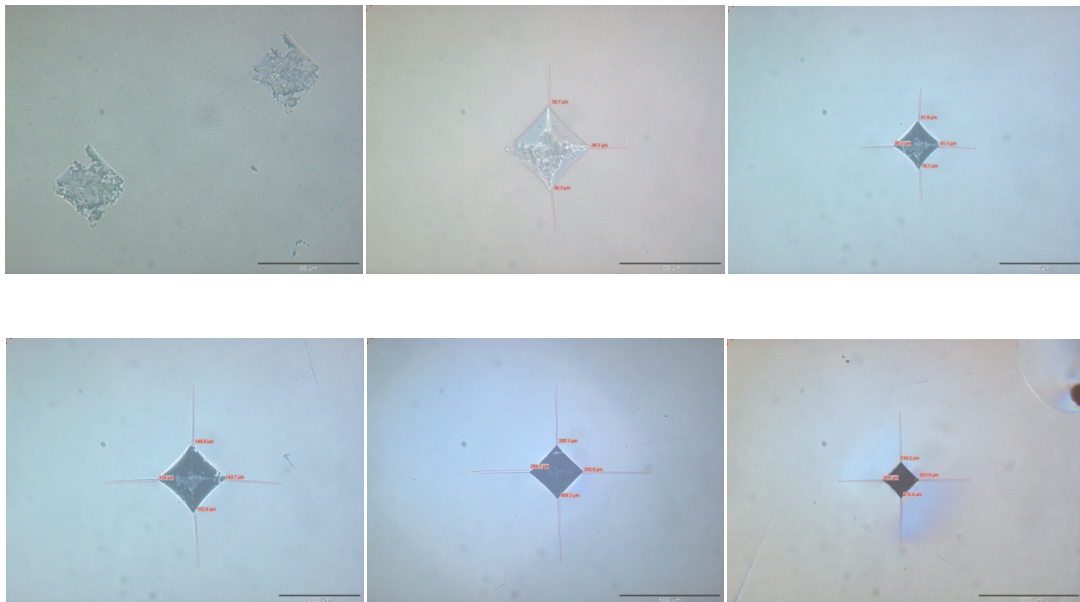


Figura 4.27. Esquerdes resultants indentacions. D'esquerra a dreta i de dalt a baix (1, 5, 10, 20, 50 i 100 Kg).

En aquest cas no es realitza l'estudi mitjançant el model Half - Penny. En l'**apartat 4.2.5** es realitza una reconstrucció 3D mitjançant la qual s'observa que la progressió de l'esquerda es tipus Palmqvist, veure **figura 4.28**.

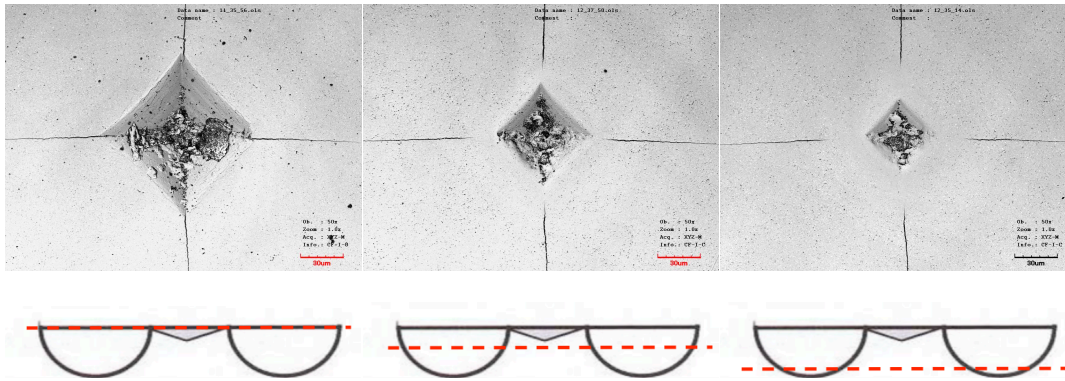


Figura 4.28. Esquerdes tipus Palmqvist.

El resultat de tenacitat que s'obtenen es troben en la següent taula i la seva representació gràfica.

Taula 4.14. Resultats tenacitat per a mostra CIP

Càrrega [Kg]	5	10	20	50	100
Tenacitat [MPa · \sqrt{m}]	3,80 ±	2,11 ±	1,82 ±	1,22 ±	1,09 ±
Model Palmqvist	0,34	0,30	0,19	0,17	0,18

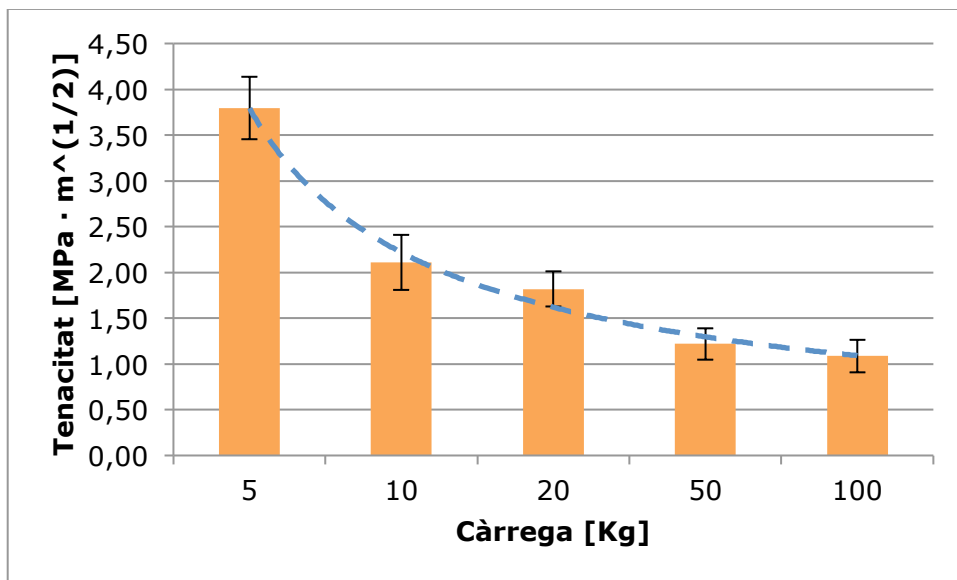


Figura 4.29. Representació tenacitat per a mostra CIP

Al tractar-se d'un material massís es lògic el resultat obtingut. A majors càrregues aplicades la capacitat d'absorbir o acumular energia de deformació es menor.

Si comparem les tenacitats obtingudes mitjançant el mètode de Palmqvist per a ambdós tipus de conformació de mostres obtenim el següent gràfic, veure **figura 4.30**.

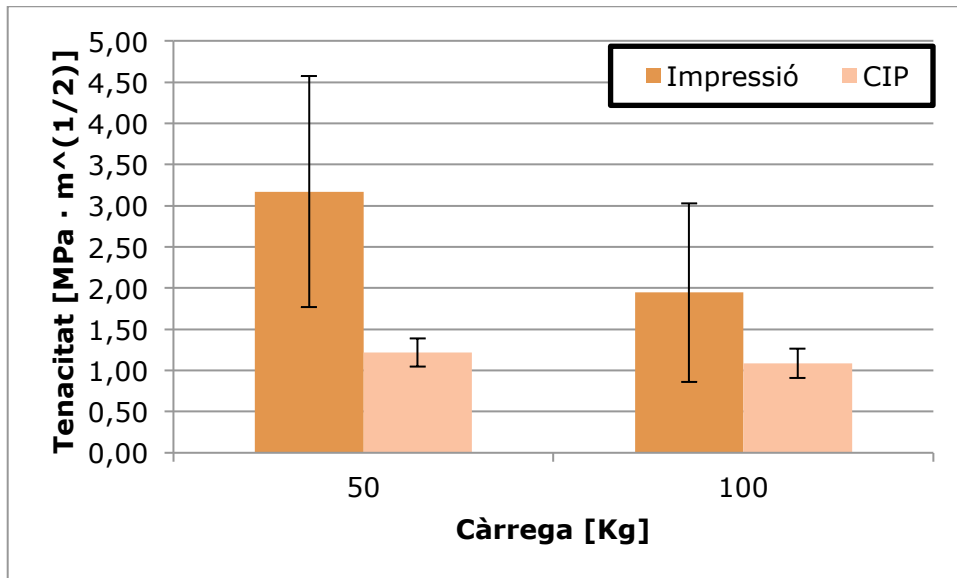


Figura 4.30. Comparació tenacitats Palmqvist IMP – CIP.

Com ja coneixem d'anteriors apartats, la duresa de les mostres impreses son entre un 50 – 75 % inferiors a les que s'obtenen de les mostres CIP. En canvi, en quan a valors de tenacitat, la impressió obté millors resultats degut precisament a la porositat.

Tenir una major densitat de porositat provoca la dissipació d'energia i l'esquerda es propaga amb més dificultats envers un material massic com es l'elaboració amb CIP.

4.2.3 Assaig de ratllada – scratch

Com ja es va comentar anteriorment a l'**apartat 3.6.3**, l'assaig de ratllada es realitza amb l'objectiu de caracteritzar la resistència mecànica de la superfície de la mostra.

Com ja es conegut, les nostres mostres han estat impreses en estructura rectiliniari, es a dir, a partir d'un patró en estructura zig-zag. La caracterització es duu a terme tant paral·lelament com perpendicularment a les línies d'impressió, veure **figura 4.31**.

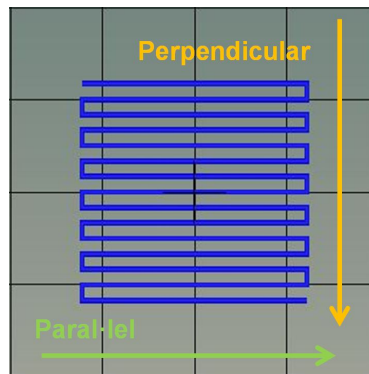


Figura 4.31. Direccions de ratllada.

En principi es suposa que no s'obindrà la mateixa resposta independentment de la direcció.

Primer es realitza un assaig amb càrrega progressiva. La força exercida s'incrementarà de 1N fins arribar a 20N. La longitud total de l'assaig està fixada en 4 mm. L'objectiu és determinar la càrrega crítica de cada cas per, a continuació, realitzar un altre assaig a càrrega constant.

Els valors recollits indiquen cada vegada que es produïa un arrencament de material o un gran pic a les gràfiques.

Taula 4.15. Resultats Scratch.

Paral·lel	Perpendicular
4,92 N	6,11 N
17,64 N	13,05 N
-	16,51 N

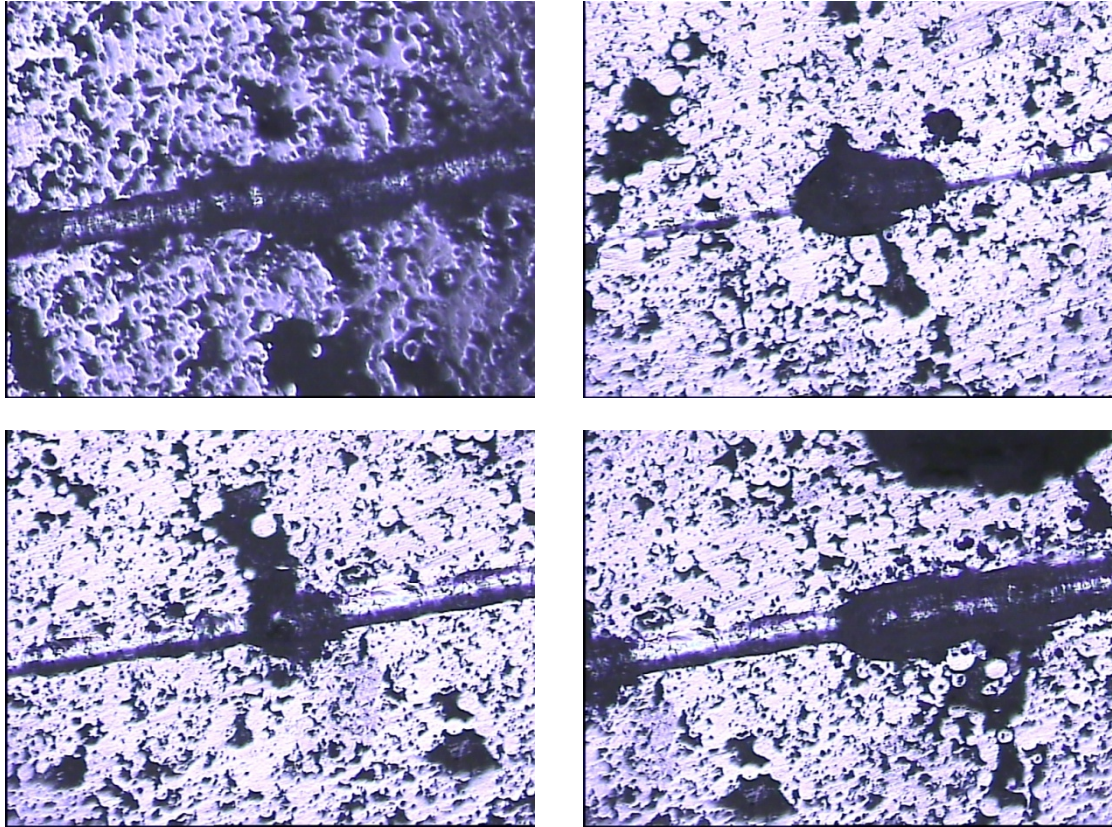


Figura 4.32. *Imatges assaig de ratllada progressiu. Esquerra assaig paral·lel. Dreta assaig perpendicular.*

Tot i obtenir valors diferents de càrregues crítiques per a les dues direccions d'assaig, es determina que aquesta petita diferència que existeix no es suficient. D'altra banda, el que afecta en gran mesura a la falta d'adherència del material i la final descohesió és l'augment de densitat de porositat. Tal i com es pot veure a la **figura 4.33**, en zones d'imperficcions localitzades es produeix Chipping.

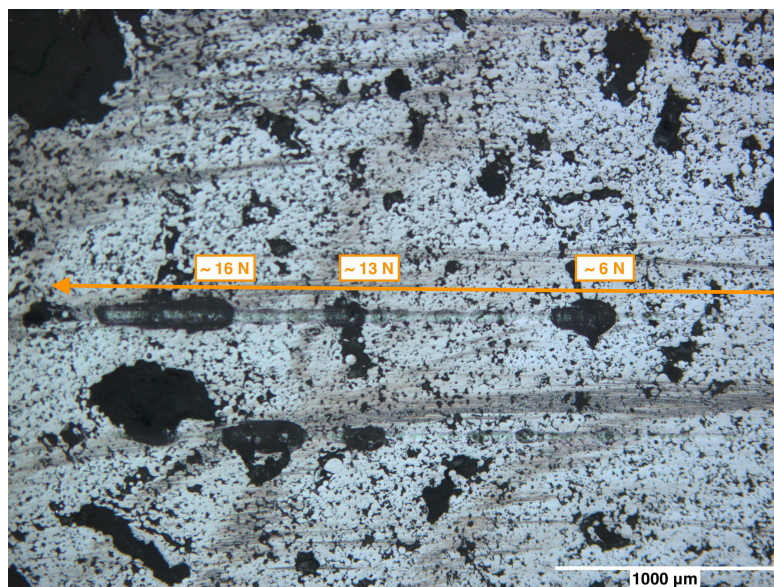


Figura 4.33. *Detall assaig progressiu Scratch*

A continuació, es realitzen assaigs amb càrrega constant de 5N. La longitud total de ratllada són 3 mm.

Qualitativament, com s'observa a la **figura 4.34** (esquerra), la descohesió del material es produeix a causa d'imperficcions tal i com es comentava anteriorment.

Quantitativament, pel que fa a la **figura 4.34** (dreta), es tracta d'una fotografia realitzada respecte una distància del inici de 0,58 mm, però durant el recorregut d'aquest assaig es produeix arrencament del material superficial a 1,96 mm i 2,94 mm.

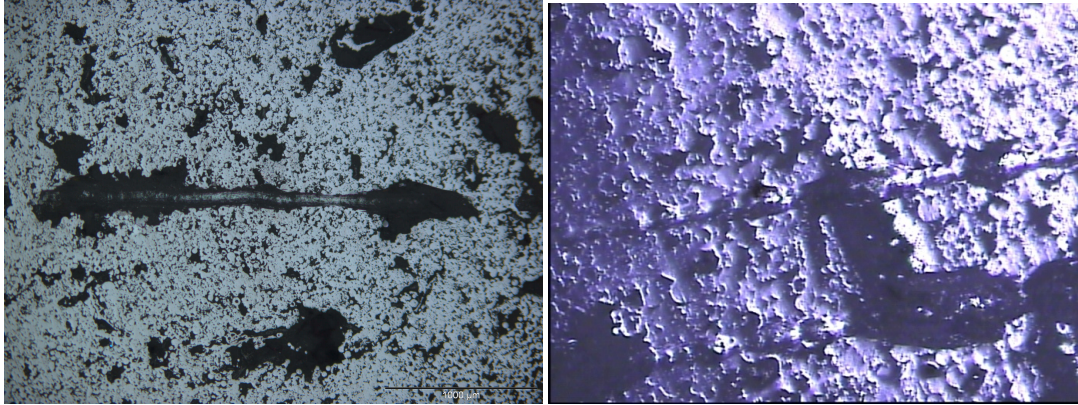


Figura 4.34. Resultat d'un assaig de scratch a 5N constant.

Per tant, es pot concloure que la resistència mecànica de la superfície és independent de la direcció d'impressió.

Altre cop, la porositat es el factor clau en aquests assaigs doncs es produeix descohesió del matèria. Imperficcions que tal i com es comentava en l'**apartat 4.2.1.3**, superficialment pot esser no es manifestin però si existeixin en una subcapa de la mostra.

4.2.4 Fatiga

Tal i com es comentava en l'**apartat 3.6.4**, amb la finalitat de caracteritzar el nostre material en un ús real, com es l'odontologia, es realitzen assaigs de fatiga en sec i en aigua.

La càrrega aplicada es de 425 N doncs es el valor de força que s'exerceix al mastegar segons estudis odontològics.

En la **figura 4.35** es presenten les indentacions provocades per una de monotònica de 425 N en sec.

Tal i com s'apuntava en l'**apartat 4.2.1.3** apareixent esquerdes circulars degut al continu col·lapse i densificació de les interfases del material.

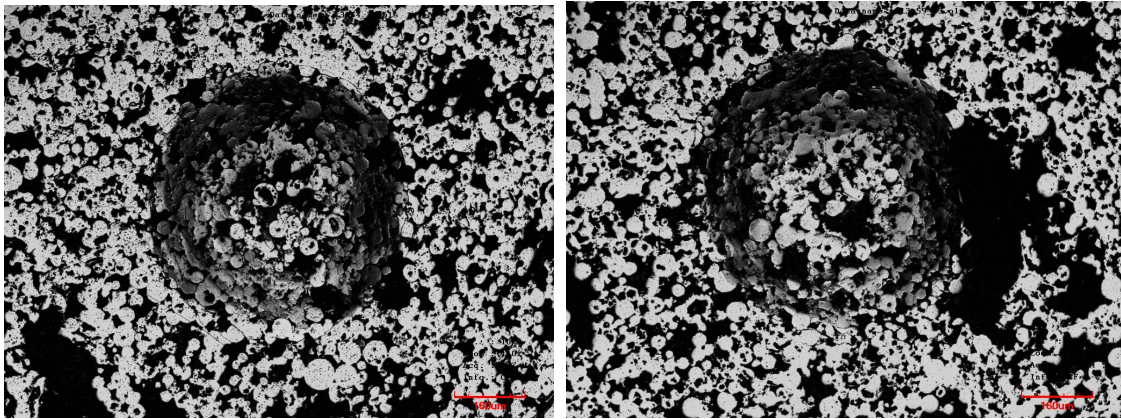


Figura 4.35. Càrregues monotòniques de 425 N en sec.

Pel que fa al cicle de 10.000 repeticions a una freqüència de 4 Hz i càrrega màxima de 425 N, veure **figura 4.36**.

No es poden veure esquerdes circulars al voltant de la indentació. Aquest fenomen es produït a causa del continu treball al que està sotmès la mostra. Al avaluar-la en un nombre elevat de cicles les esquerdes han acabat expandint-se i trencant la mostra. Generant així una circumferència de major diàmetre tot i treballar amb el mateix indentador.

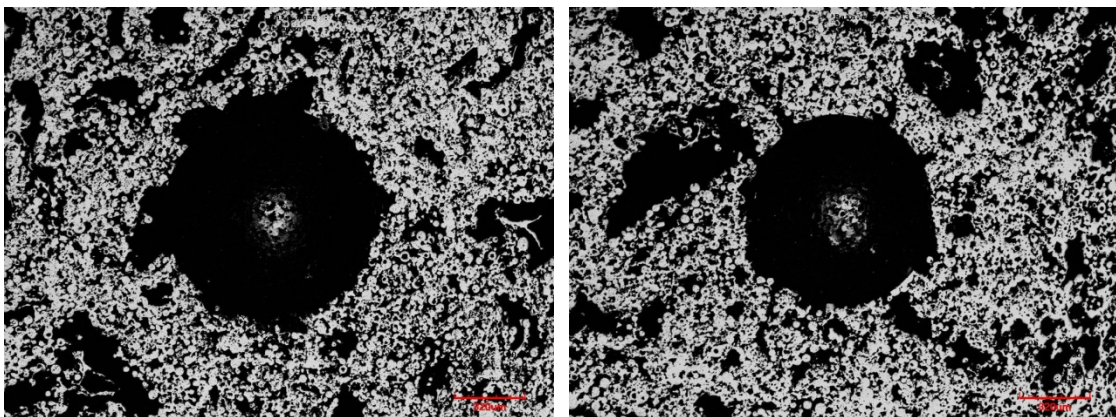


Figura 4.36. Imatges resultants del cicle de fatiga en sec.

Avaluem a continuació l'assaig de fatiga en aigua.

Pel que fa a l'aplicació de la càrrega monotònica, veure **figura 4.37**. S'aprecien perfectament els anells d'esquerdes produïts degut al continu col·lapse i densificació de les interfases del material.

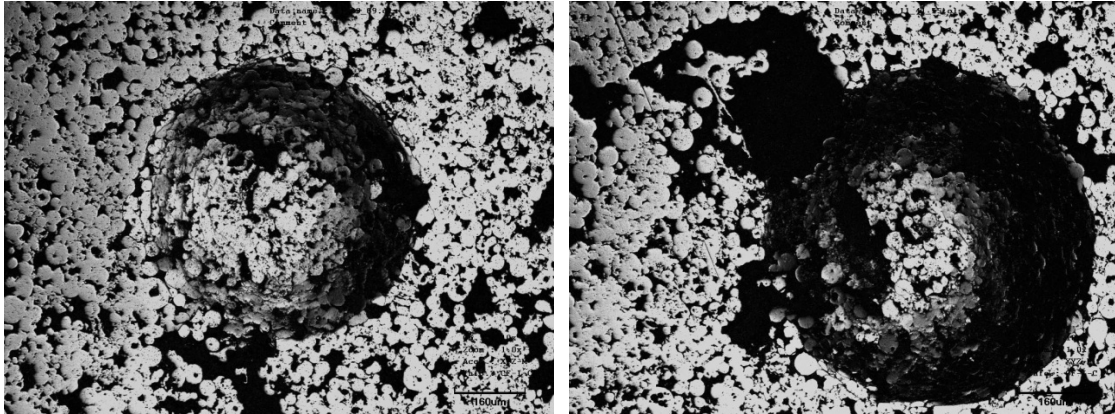


Figura 4.37. Càrregues monotòniques de 425 N en aigua.

Pel que fa al cicle de 10.000 repeticions a una freqüència de 4 Hz i càrrega màxima de 425 N, submergit en aigua, veure **figura 4.38**.

Com succeïa amb l'assaig en sec, no es poden diferenciar esquerdes circulars interiors a la petjada ni al voltant d'aquesta.

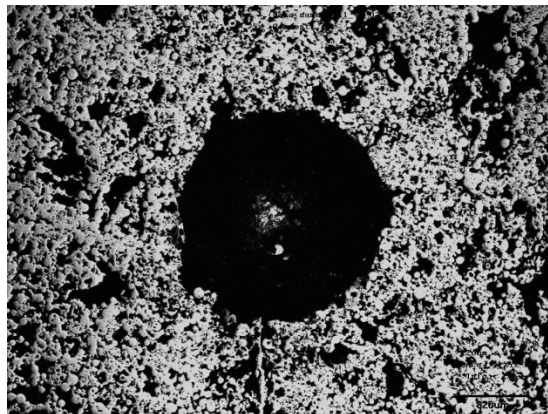


Figura 4.38. Imatge resultant del cicle de fatiga en aigua.

Si comparem, per finalitzar, entre els assaigs en sec i moll s'arriba bàsicament a la següent conclusió.

A càrregues monotòniques al enfonsar la mostra en un bany la pressió que s'exerceix a la mostra està distribuïda uniformement i degut a aquest fet es poden diferenciar amb més claredat els diferents nivells de col·lapse i densificació de la indentació i les conseqüents esquerdes circulars.

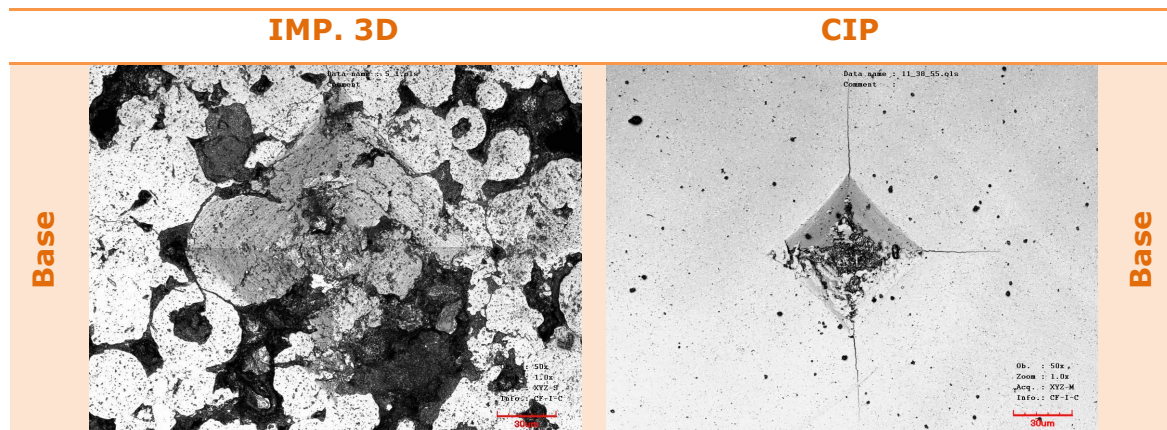
Pel que fa a la comparació entre cicles de fatiga en sec i en aigua no hi ha grans diferències. En ambdós casos acaba sent igual de destructiu i no es poden apreciar detalls importants.

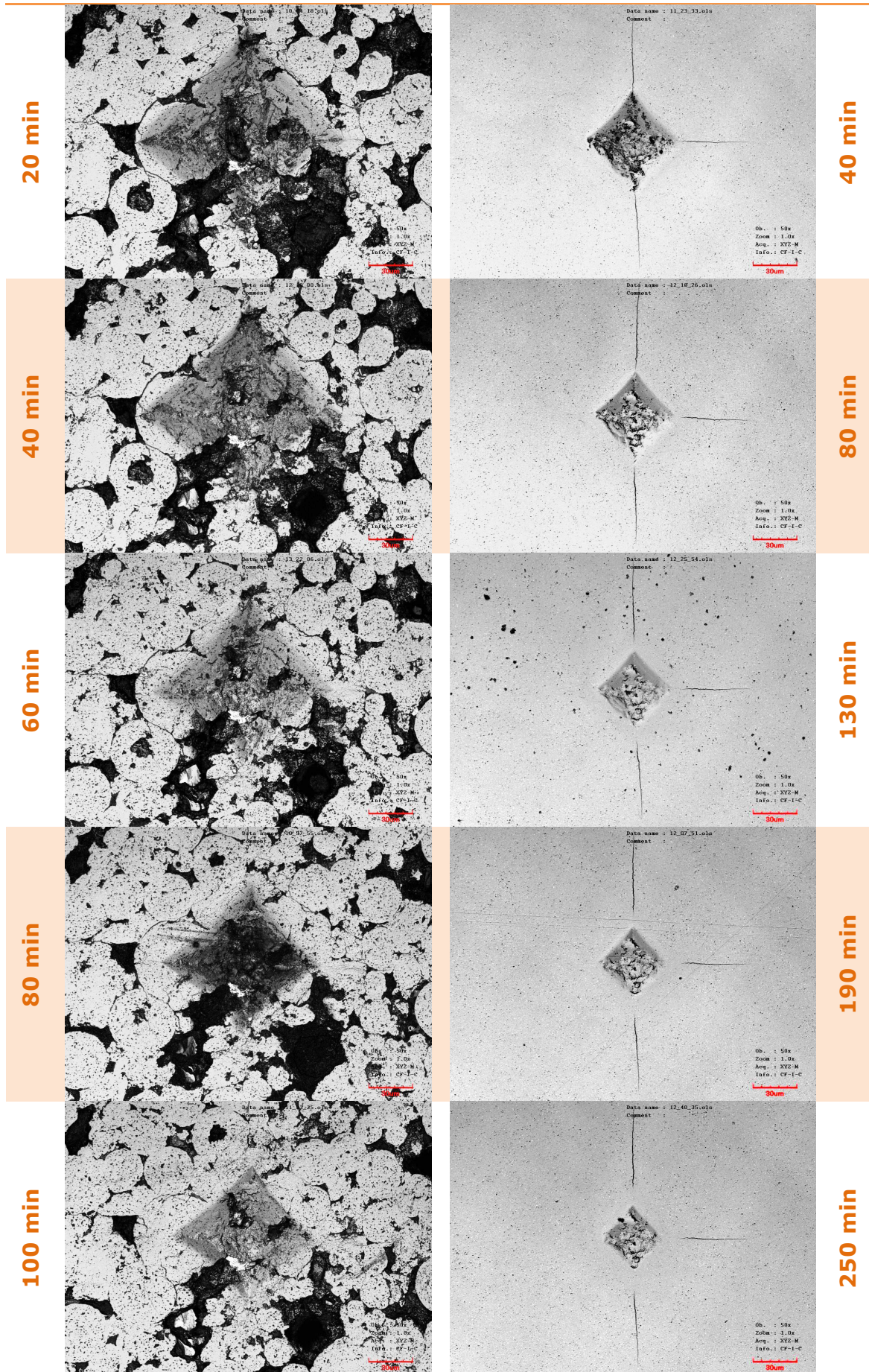
4.2.5 Reconstrucció 3D

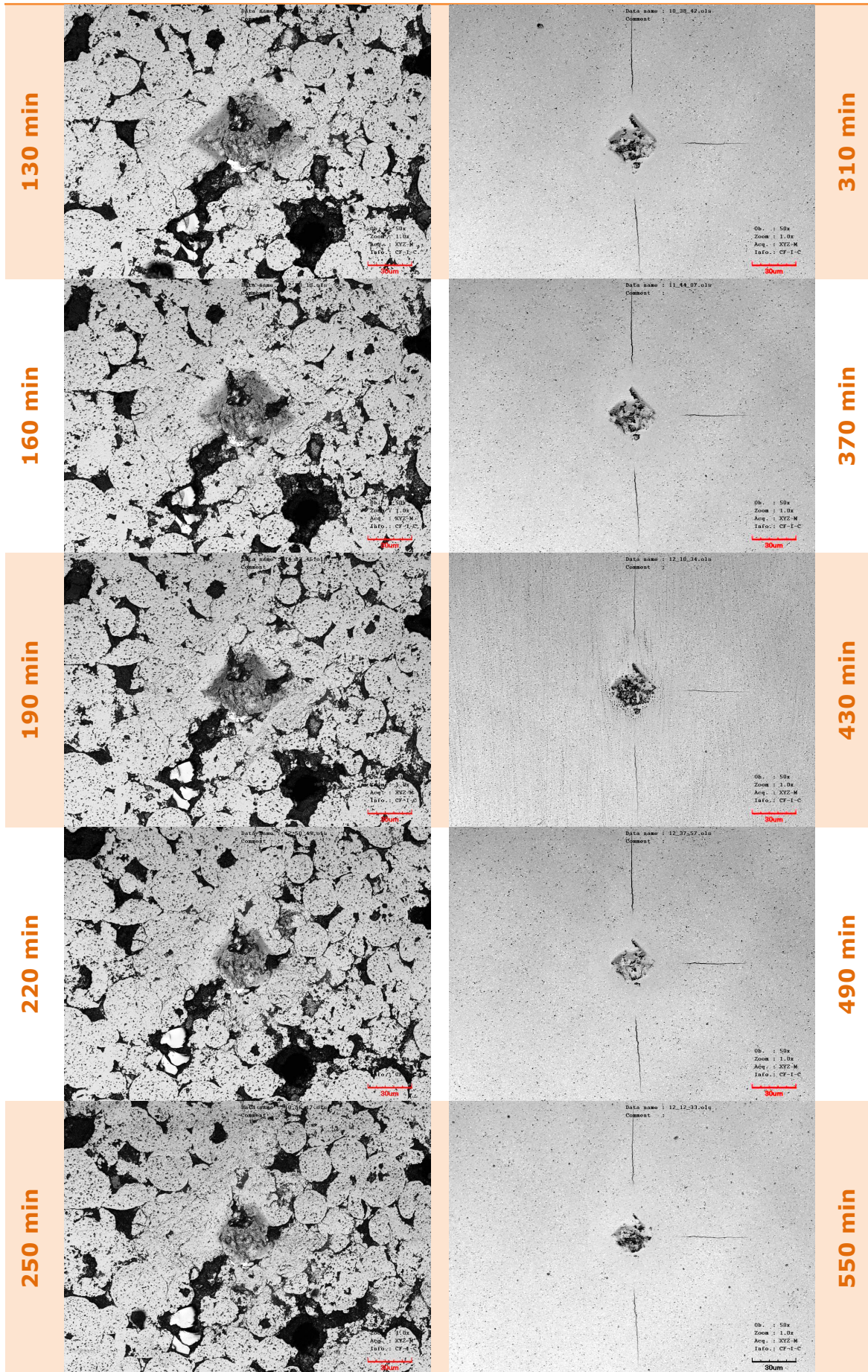
L'estudi s'ha realitzat mitjançant empremtes de diverses càrregues aplicades. No obstant, al voler observar en detall els petits canvis en cada etapa de polit, no totes les reconstruccions resulten adients. És per això i per no saturar de grans quantitats d'imatges similars, que l'estudi es centra només en les càrregues de 5 kg en mostres impreses en 3D i en mostres CIP. Val a dir que a la secció d'**annexos** s'adjunta la totalitat de les imatges preses.

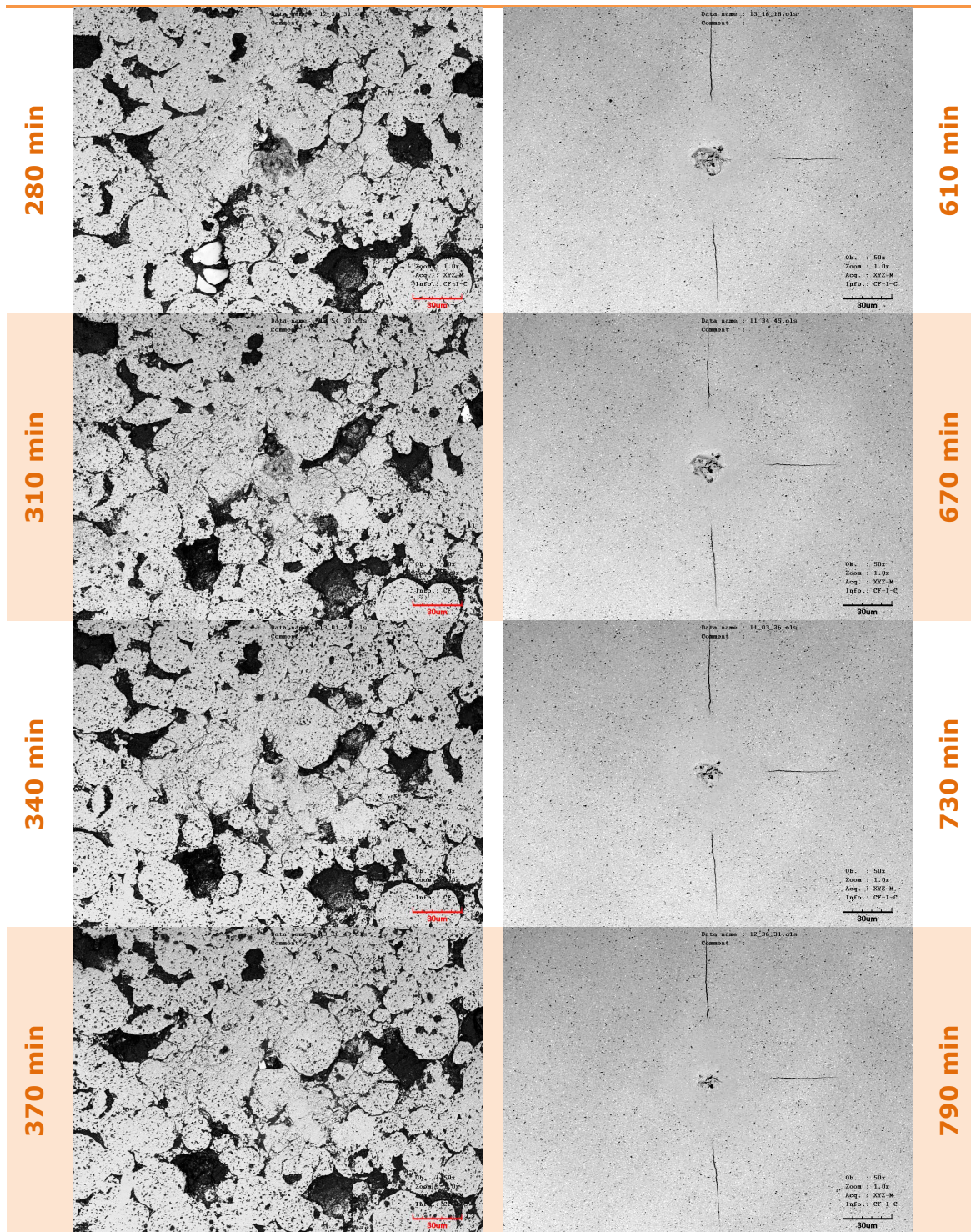
A continuació es detallen les particularitats de cada cas:

- 1 kg: empremta massa petita. A la polida nº 7 desapareix totalment.
- 5 kg: empremta idònia. Al no ser gaire profunda l'àrea d'impacte és d'una tonalitat grisa que permet visualitzar a la perfecció els porus interns i el seus canvis amb el pas del procés. El temps total de polit fins a la desaparició de l'empremta és de 5h i 50 min. S'ha elegit aquesta càrrega per a comparar amb CIP.
- 10 kg: empremta prou profunda com per no arribar a polir fins el final en unes 15 hores de polit. A les proximitats es detecta perfectament l'àrea afectada al desbastar i reduir la petjada.
- 20 kg: empremta prou profunda com per no polir-la totalment. És massa negra per detectar les porositats internes. A les proximitats es detecta perfectament l'àrea afectada a l'anar desbastant i reduint la petjada.
- 50 kg: empremta massa profunda i d'una tonalitat tant negra que impedeix l'observació a l'interior.
- 100 kg: empremta extremadament profunda i negra. En el transcurs de les 32 polides la mida de l'empremta gairebé no es redueix.









En les imatges de la mostra impresa en 3D, s'observen diversos aspectes importants:

- En els primers compassos del procés la mida de la petjada i la d'alguns porus resulta ser molt similar.
- Es tracta d'una indentació de 5 kg, per tant, no es produeixen esquerdes als vèrtexs de la indentació. Aquestes es comencen a produir a partir de càrregues de 50 kg, veure **apartat 4.2.1.1.**

- L'estructura interna de la mostra disposa d'una geometria heterogènia en funció de la profunditat. Tal i com es comentava a l'**apartat 4.2.1.2**, tot i que al inici del procés es detecta una porositat superficial, aquesta evoluciona aleatòriament a través de les interfases de la mostra. Seguint amb aquest aspecte, algunes cavitats que inicialment semblaven llunyanes acaben afectant la indentació a plans inferiors.
- En les darreres etapes es visualitza una zona de densificació del material produït pel col·lapse de les interfases superiors, veure **figura 4.39**.

En el cas de la mostra CIP:

- El desbast d'aquesta proveta és molt més lent que en el cas de la d'impressió 3D. A causa de la duresa el temps de polit és més del doble; 790 minuts envers els 370 minuts del 3D.

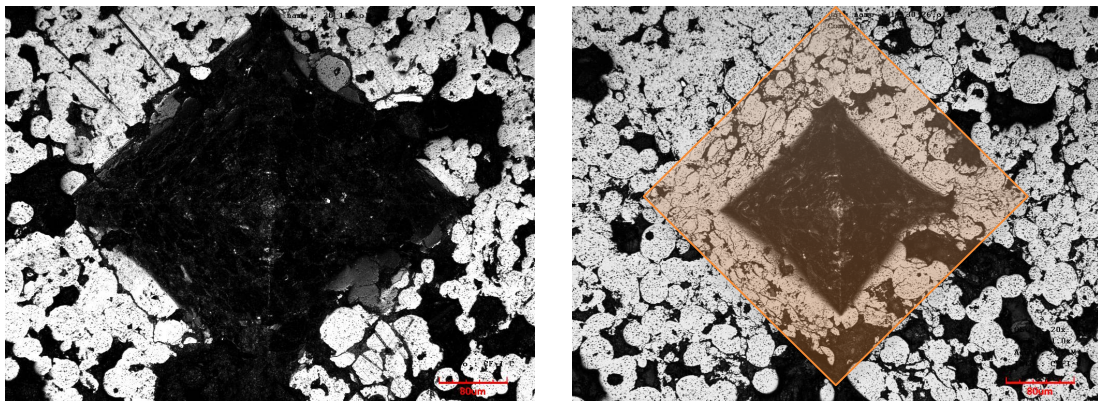


Figura 4.39. Comparativa mostra de 20 kg al inici (esquerra) i després de 580 min (dreta).

CAPÍTOL 5: CONCLUSIONS

En aquest treball s'ha dut a terme un estudi sobre la influència del nombre de capes de zircònia impreses en la microestructura i propietats mecàniques d'aquest ceràmic avançat. Els resultats s'han comparat amb mostres de zircònia obtingudes mitjançant el mètode convencional de compressió isostàtica en fred (CIP). A continuació, es concreten els resultats més rellevants:

- El nombre de capes impreses no influencia la rugositat resultant de les mostres un cop sinteritzades. El valor és d'un ordre de magnitud superior al que presenten les mostres obtingudes pel mètode convencional.
- La densitat de les mostres impreses (5.20 ± 0.15 g/cm³) és similar independentment del nombre de capes impreses i un 14% inferior si es compara amb les obtingudes a partir del mètode convencional CIP.
- El percentatge de porositat superficial disminueix a mesura que el nombre de capes impreses augmenta com a conseqüència principalment del fenomen de la percolació.

La duresa disminueix progressivament a mesura que els valors de càrrega aplicada en l'assaig augmenten, fet que posa de manifest la presència del fenomen d'Indentation Size Effect. El valor s'estabilitza entre un 4-5 GPa, aproximadament tres vegades inferior al material obtingut pel mètode convencional. Tan sols s'assoleixen valors de duresa comparables quan es realitzen assaigs de nanoindentació en els que es redueix la influència dels defectes superficials.

Els valors de tenacitat de les mostres impreses resulten ser superiors a les obtingudes pel mètode convencional. Aquest fet es suposa que es degut a la dificultat de propagació de l'esquerda com a conseqüència de la presència de porus.

Els assaigs de ratllada posen de relleu que la metodologia utilitzada en aquest treball per a la impressió de mostres permet l'obtenció d'un material isòtrop.

CAPÍTOL 6: TREBALL FUTUR

Es considera que els propers objectius a assolir en una hipotètica continuació d'aquesta investigació es basaria principal en poder disminuir o, si més no, controlar el percentatge de porositat de les mostres impreses en 3D.

El principal inconvenient que trobem en tots els estudis es la importància que pren la porositat en la resistència mecànica.

Algunes idees podrien ser.

- Aconseguir un hidrogel amb una homogeneïtzació òptima.
 - o Augmentar la velocitat a l'hora de mesclar els diferents components.
 - o Aconseguir l'eliminació d'aire confinat a l'interior. Realitzant el procés al buit, per exemple.
- Aconseguir un procés continu d'impressió.
 - o Eliminar el temps de reposició. No utilitzant xeringues de volum limitat sinó emprant un procés sense interrupcions.
- Aconseguir una atmosfera controlada que disposi d'un control exacte d'humitat en el procés d'impressió.
- Aconseguir una atmosfera controlada que disposi d'un control exacte d'humitat en el procés de secat.

CAPÍTOL 7: IMPACTE MEDIAMBIENTAL

Els productes utilitzats en aquests estudis no suposen un risc per al medi ambient doncs no són nocius i s'han dipositat en els corresponents dipòsits de reciclatge.

Bàsicament es genera un impacte medi ambiental degut a la utilització d'energia per alimentar la diferent maquinària alhora de elaborar i caracteritzar les mostres.

Durant el procés de sinterització s'ha utilitzat el forn Nabertherm. Aquest forn permet arribar a altes temperatures gràcies a unes resistències elèctriques. Per arribar als 1450 °C que cal per sinteritzar les nostres mostres s'ha de fer de forma progressiva. Calen unes 8 hores de pujada fins aquesta, després 1 hora a temperatura constant i finalment un refredament controlat fins a temperatura ambient d'un 8 hores. En total, el forn treballa 17 hores seguides.

Cal tenir en consideració el consum en electricitat i aigua a l'hora de realitzar el procés de desbast i polit, especialment en l'estudi de la reconstrucció 3D (16h de polit). No és d'oblidar el desgast dels plats de polir i els lubricants utilitzats.

La màquina d'assaig universal utilitzada en les diverses proves de fatiga treballant en cicles de 40 minuts.

L'equip de microscòpia confocal tant a les indentacions de reconstrucció 3D com de fatiga està en funcionament durant llargues estones de treball.

També és de mencionar la utilització d'aparells de microscòpia complexa com el FIB/FESEM, encara que no s'ha utilitzat més d'un 3 hores, el consum d'aquest aparell i de tota la maquinària relacionada per mantenir-lo en condicions idònies és força elevat.

Cal recordar que l'energia elèctrica consumida la proporciona una companyia elèctrica que majoritàriament disposa d'energies convencionals que cremen combustibles fòssils (emissions CO₂) i d'energia nuclear (residus nuclears).

CAPÍTOL 8:

BIBLIOGRAFIA

- [1] Lawson S. "Environmental Degradation of zirconia ceramics", Journal of the European Ceramic Society 15, 485-502, 1995.
- [2] J.A. Muñoz-Tabares, M. Anglada. "Hydrothermal degradation of ground 3Y TZP", Journal of the European Ceramic Society 32, 325-333, 2012.
- [3] Z. De Armas, F.G. Marro, E. Jiménez-Piqué, M. Anglada, "Estudio por nanoidentación de 3Y-TZP envejecida por degradación hidrotérmica", XII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, 12-20, 2010.
- [4] Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T. B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio (1990) 3, 2940-2941 as implemented in the Pauling File Binaries Edition, Version 1.0, Release 2002/1, P. Villars (editor-in-chief).
- [5] Mahmood Mamivand, Mohsen Asle Zaeem, Haitham El Kadiri, Long-Qing Chen, (June 2013) "Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia". Acta Materialia 61 (2013) 5223-5235.
- [6] Moreno Fina A. Caracterització microestructural i mecànica de multicapes base zircònia per impressió 3D. Treball de final de grau EUETIB (2016).
- [7] J.J. Roa, M. Anglada, Mechanical properties of $12\text{Ce-ZrO}_2 / 3\text{Y-ZrO}_2$, JECS 2015.
- [8] Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T., "Ceramic steel?", Nature 258, 703-704, 1975.
- [9] Green D., Hannink RH, Swain M. Transformation Toughening in Zirconia. Florida: CRC Press Inc., 1989.

- [10] Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C., "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics", Journal of the American Ceramic Society 83 [3], 461-487, 2000.
- [11] Casellas D., Feder A., Llanes L., Anglada M., "Fracture Toughness and Mechanical Strength of Y-TZP/PSZ ceramics", Scripta Materialia 45, 213-220, 2001.
- [12] OpenCourseWare de la Universidad Carlos III de Madrid. (2007). Circona. Consultada al Maig de 2016, a <http://ocw.uc3m.es/ciencia-eoiv/ceramicas-y-vidrios/bloque-iv/Circona.pdf>
- [13] Scott H.G., "Phase relationships in the zirconia-yttria system". Journal Materials Science 10, 1527-35, 1975.
- [14] Piconi C, Rimondini L, Cerroni L. La Zirconia in Odontoiatria. Milano, Italy: Elsevier Mason; 2011.
- [15] Puchol Pascual X. "Influencia del arenado y el consiguiente tratamiento térmico en el mecanismo de degradación de cerámicos dentales basados en circona". Proyecto de fin de carrera ETSEIB (2010).
- [16] Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase-change and mechanical-properties of ZrO_2 - Y_2O_3 solid electrolyte after aging. Solid State Ionics 1981;3-4:489-93.
- [17] Yhosimura M., Noma T., Kawabata K., Somiya S. Role of H_2O on the degradation process of Y-TZP. Journal Materials Science Letters 6 [4], 465-467, 1987.
- [18] International Organization for Standardization. TC150 Implants for surgery-ISO 13356: Ceramic materials based on Yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP). 1997.
- [19] Sato T, Shimada M. Transformation of Ceria doped tetragonal Zirconia Polycrystals by annealing in water. American Ceramic Society Bulletin 1985;64:1382-4.
- [20] Tsukuma K. Mechanical-properties and thermal stability of CeO_2 containing tetragonal Zirconia Polycrystals. American Ceramic Society Bulletin 1986;65:1386-9.
- [21] Sato T, Besshi T, Tada Y. Effects of surface-finishing condition and annealing on transformation sensitivity of a 3mol% Y_2O_3 stabilized tetragonal zirconia surface under interaction of lubricant. Wear 1996;194:204-11.
- [22] Deville S, Chevalier J, Gremillard L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. Biomaterials 2006;27:2186-92.
- [23] Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of Zirconia and implications for biomedical implants. Annual Review of Materials Research 2007. p. 1-32.
- [24] Cheng YI, Thompson DP. "Nitrogen-Containing tetragonal zirconia" NITROGEN-. Journal of the American Ceramic Society 1991;74:1135-8

- [25] Ralph Nielsen "Zirconium and Zirconium Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH, Weinheim.
- [26] Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E., "Biomaterials Science an Introduction to Materials in Medicine", Elsevier Science, USA, 1996, p. 335-345.
- [27] Helmer J, Driskell T. Research on bioceramics. Symposium on Use of Ceramics as Surgical Implants. South California: Clemson University; 1969.
- [28] Monticelli G, Santori F, Sandrolini-Cortesi S, Sandrolini-Cortesi M. First consideration of the use of ZrO₂ in hip prosthesis stem coating. Paper VIII. Annual meeting EASO. Copenhagen 1981.
- [29] Clarke I.C., Green D.D., Pezzotti G., Donaldson D., "20 years experience of zirconia total hip replacements", Ceramic Orthopaedics Book 79, 67-78, 2005.
- [30] Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials 1999;20:1-25.
- [31] Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of Yttrium oxide partially stabilized Zirconia. Journal of Biomedical Materials Research 1989;23:45-61.
- [32] Cales B. Zirconia as a sliding material - Histologic, laboratory, and clinical data. Clinical Orthopaedics and Related Research 2000:94-112.
- [33] Christel P, Meunier A, Dorlot J. Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopedic surgery. New York: Ann NY Acad Sci; 1988.
- [34] DR. Rodriguez F.J. (2013). Recambio de prótesis de cadera. Que es y porqué. Consultada al Maig 2016, a <https://traumatologiar.com/2013/09/26/recambio-de-protesis-de-cadera-que-es-y-porque/>
- [35] Blaise L, Webb J, Drouin JM, Calés B. Zirconia femoral component for knee prosthesis. 15th ESB conference. Arcachon 1999.
- [36] Calandruccio J, Jobe M. Arthroplasty of the thumb carpometacarpal joint. Seminary in artrop 1997;82:135-47.
- [37] Piconi C, Maccauro G, Pilloni L, Burger W, Muratori F, Richter HG. On the fracture of a zirconia ball head. Journal of Materials Science-Materials in Medicine 2006;17:289-300.
- [38] Chevalier J., "What future for zirconia as a biomaterial?", Biomaterials 27, 535-543, 2006.
- [39] Consulta al Maig 2016, a <http://www.dentalimplantscosthq.com/zirconia-dental-implants/>
- [40] Scarano A, Piattelli M, Caputi S, Favero GA, Piattelli A. Bacterial adhesion on commercially pure titanium and zirconium oxide disks: An in vivo human study. Journal of Periodontology 2004;75:292-6

- [41] Manicone PF, Iommetti PR, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry* 2007;35:819-26
- [42] Moffa JP. Biological effects of Nickel containing dental alloys. *Journal of the American Dental Association* 1982;104:501-5.
- [43] Purt R. Palladium ceramic alloys: possible health hazards? *Quintessence of dental technology* 1987;11:35-41
- [44] Consulta al Maig 2016, a <http://www.dentalimplantscosthq.com/zirconia-dental-implants/>
- [45] M Koizumi, M Nishihara, "Isostatic pressing: Technology and applications", book, 17, El Sevier applied science, 1991
- [46] Turner, C.D. and Ashby M.F., "The Cold Isostatic Pressing of Composite Powders-I. Experimental Investigations Using Model Powders", *Acta Mater*, Vol. 44. Nº 11, 4521-4530, 1996
- [47] Leonir Gómez, "Procesos secuenciales de consolidación. Una aplicación en la obtención de materiales pulvimetalúrgicos", *CITEG Revista Arbitrada*, Año 2, Nº3, 61-68, Enero-Junio 2008.
- [48] R.M. GERMAN, *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ; 1984.]
- [49] Graham, T., *Journal of the Chemical Society.*, vol. 17, p.318,1864
- [50] Lawrence Livermore National Laboratory. (2005). A mastery of sol-gel chemistry. Consultada al Maig 2016, a <https://str.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>
- [51] Consultada al Maig 2016, a <https://www.additively.com/en/learn-about/fused-deposition-modeling>
- [52] Consultada al Maig 2016, a http://reprap.org/wiki/Fused_filament_fabrication
- [53] Consultada al Maig 2016, a <https://www.additively.com/en/learn-about/stereolithography>
- [54] Consultada al Maig 2016, a <http://global.britannica.com/topic/selective-laser-sintering>
- [55] Consultada al Maig 2016, a <https://www.additively.com/en/learn-about/photopolymer-jetting>
- [56] Consultada al Maig 2016, a <http://www.thingiverse.com/thing:482873>
- [57] Consultada al Maig 2016, a <https://www.additively.com/en/learn-about/laser-melting>
- [58] Consultada al Maig 2016, a <https://www.additively.com/en/learn-about/electron-beam-melting>
- [59] Consultada al Maig 2016, a <http://www.custompartnet.com/wu/laminated-object-manufacturing>

- [60] Consultada al Maig 2016, a <https://www.additively.com/en/learn-about/3d-printing-technologies>
- [61] Consultada al Maig 2016, a <http://blogthinkbig.com/gama-materiales-impresion-3d/>
- [62] Consultada al Maig 2016, a <https://telecotowalk.wordpress.com/2013/11/01/la-historia-del-futuro-industrial-como-surgio-la-impresion-3d/>
- [63] Consultada al Maig 2016, a <http://www.extremetech.com/extreme/155084-the-liberator-the-first-downloadable-3d-printed-gun-gets-test-fired>
- [64] Consultada al Maig 2016, a <http://www.olo3d.net/#video>
- [65] Michael P. Snyder, Jason J. Dunn, and Eddie G. Gonzalez, "Effects of Microgravity on Extrusion based Additive Manufacturing", Made In Space AIAA SPACE 2013 Conference and Exposition San Diego, CA.
- [66] Consultada al Maig 2016, a <http://www.universetoday.com/112548/3-d-printer-to-fly-to-space-in-august-sooner-than-planned/>
- [67] Consultada al Maig 2016, a <http://science.sciencemag.org/content/351/6268/58>
- [68] Consultada al Maig 2016, a <http://hrl.com/news/2016/0101/>
- [69] Crespo Petit F., "Effect of porosity on the mechanical properties of zirconia based ceramics obtained via 3D printing". Projecte de final de carrera EUETIB (2016).
- [70] TOSOH. (2016). Advanced Ceramics. Zirconia Powder. Consultat al maig de 2016, a <http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>
- [71] BCN3D+ Dual Paste V 1.0, Guia de usuario, Fundació CIM, Barcelona TECH, UPC 2015
- [72] Consultada al Maig 2016, a <http://fluoview.magnet.fsu.edu/theory/index.html>
- [73] N. Cuadrado, D. Casella, M. Anglada, E. Jiménez-Piqué, "Evaluation of fracture toughness of small volumes by means of cube-corner nanoindentation".
- [74] A. Lacueva Laborda, "Estudio de la dureza y tenacidad de fractura en fibras eutécticas $Al_2O_3 - EuAlO_3$ procesadas por fusión zonal con láser". Proyecto fin de carrera escuela de ingeniería y arquitectura de zaragoza (2011).
- [75] Oliver W., Pharr G., "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", Journal Material Research 7, 1564-1583, 1992.



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Pressupost

TREBALL DE FI DE GRAU



“DISSENY DE MATERIALS COMPOSTOS CERÀMICS MITJANÇANT IMPRESSIÓ 3D”

TFG presentat per obtenir el títol de GRAU en
ENGINYERIA MECÀNICA

Per **Javier López Lázaro**
Josep Oriol Ribas Sánchez

Barcelona, 11 d'Octubre de 2016

Director: Gemma Fargas Ribas

Codirector: Joan Josep Roa Rovira

Departament de Ciència i Enginyeria dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (CMEM)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

En aquest document es presenta el pressupost desglossat associat al desenvolupament treball de fi de grau.

MATERIAL FUNGIBLE

Producte	Quantitat	Cost per unitat	Cost
3Y-TZP	0,225 kg	151 €/kg	34 €
Agar-Agar Natuurlijk	10,5 kg	15 €/kg	157,5 €
Aigua destil·lada	0,75 l	0,496 €/l	0,4 €
Pasta de diamant Saint Gobain 6 µm	0,15 kg	90 €/kg	13,5 €
Pasta de diamant Saint Gobain 3 µm	0,15 kg	90 €/kg	13,5 €
Buehler Mastermet 2 colloidal Silica 1 µm	0,8 kg	180 €/kg	144 €
Struers MD-Piano 220 disc polir	2 u.	100 €/u.	200 €
Struers MD-Piano 600 disc polir	1 u.	100 €/u.	100 €
Struers MD-Piano 1200 disc polir	1 u.	100 €/u.	100 €
Struers MD-Dac	2 u.	65 €/u.	130 €
Struers MD-Nap	3 u.	90 €/u.	270 €
Baquelita Durofast	0,5 kg	8 €/kg	4 €
Acetona	0,4 l	10 €/l	4 €
Paper de laboratori	4 u.	0,5 €/u.	2 €

SUBTOTAL 1172,8 €

CARACTERIZACIÓ DE LES MOSTRES

	Quantitat	Cost per unitat	Cost
Impresora 3D	30 h	15 €/h	450 €

Sonificador d'ultrasons	2 h	5 €/h	10 €
Escalfador agitador	2 h	5 €/h	10 €
Forn	85 h	20 €/h	1700 €
Embotidora	3 h	5 €/h	15 €
Polidora	50 h	15 €/h	750 €
Perfilometre mecànic	1 h	15 €/h	15 €
Microscopi Confocal	60 h	50 €/h	3000 €
Microscopi òptic i lupa	30 h	20 €/h	600 €
Duròmetre Frank	10 h	15 €/h	150 €
Màquina d'assaig universal	25 h	50 €/h	1250 €
Duròmetre Akashi	10 h	15 €/h	150 €
Nanoindenter	8 h	50 €/h	400 €
Recobriments Platí-Pal·ladi	1 h	3 €/h	3 €
FESEM/FIB	3 h	50 €/h	150 €
Scratch test machine	3 h	30 €/h	90 €
Arquímedes test	1 h	5 €/h	5 €
Compactadora isostaàtica	1 h	5 €/h	5 €
		SUBTOTAL	8753 €
ALTRES COSTOS			
Material de laboratori			220 €
Ús del laboratori			1000 €
Material d'oficina			10 €
		SUBTOTAL	1230 €
COST DE L'ENGINYERIA PER PART DEL PROJECTISTA			
	Quantitat	Cost per unitat	Cost

Preparació de mostres	90 h	20 €/h	1800 €
Caracterització de mostres	145 h	20 €/h	2900 €
Anàlisi de resultats	30 h	20 €/h	600 €
Desenvolupament de la memòria	120 h	20 €/h	2400 €
SUBTOTAL			7700 €
COST D'ENGINYERIA DE SUPORT			
	Quantitat	Cost per unitat	Cost
Coordinador de TFG	35 h	40 €/h	1400 €
Director de TFG	15 h	40 €/h	600 €
SUBTOTAL			2000 €
COST TOTAL DEL PROJECTE			
Cost total associat a material			1173 €
Cost total associat a caracterització de les mostres			8753 €
Cost total associat a altres costos			1230 €
Cost total associat a projectistes (x 2)		7700 €	15400 €
Cost total associat a enginyeria de suport			2000 €
TOTAL			28556 €