

Projecte de Fi de Carrera

Enginyeria de Materials

**Microestructures generades per làser en compòsits
alúmina - zircònia**

MEMÒRIA

Autor: Nil Santomà Cardús
Director: Emilio Jiménez Piqué
Convocatòria: Primavera 2015-2016



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

El treball que es presenta a continuació té l'objectiu d'estudiar i determinar com es veuen afectades superfícies ceràmiques amb composicions majoritàriament d'alúmina i zircònia quan se'ls aplica un feix làser en condicions variables tant pel que fa a la freqüència, la intensitat i la distància focal. També es determinarà si l'aplicació del feix làser provoca l'aparició d'eutèctics o altres fenòmens com microporus o microesquerdes.

Com a introducció, en primer lloc, es presentarà una base teòrica amb l'explicació dels diferents fenòmens que tenen lloc quan s'aplica un feix làser sobre superfícies ceràmiques, així com una petita explicació dels diferents tipus de làser que es poden utilitzar en l'àmbit industrial, fent especial èmfasi en el funcionament del làser d'estat sòlid, que és el que s'utilitzarà en la realització d'aquest treball.

Per realitzar aquest estudi es partirà de dues provetes diferents: la proveta *Biolox Delta*, amb base d'alúmina reforçada amb zircònia i la proveta *NANO ZR*, amb base zircònia reforçada amb alúmina. Les provetes es tallaran, es poliran i seran sotmeses al feix làser en diferents condicions diferents mitjançant set tipus d'assajos en els que es variarà la intensitat, la freqüència i la distància focal.

Un cop realitzats els forats es procedirà a la seva observació tan amb el microscopi confocal amb el qual es mesuraran les profunditats i els diàmetres de cada forat, com amb el SEM, amb el qual s'observaran canvis microestructurals.

En els resultats del treball es podran relacionar els diferents paràmetres del làser amb les corbes d'ablació de cada proveta i amb la variació del diàmetre dels forats. També es podrà observar la formació d'eutèctics i l'aparició de microporus i microesquerdes sobre les superfícies.

Sumari

RESUM	1
SUMARI	4
1. INTRODUCCIÓ	7
1.1. Tractaments de materials ceràmics	8
1.1.1. Mecanitzat mecànic	8
1.1.2. Mecanitzat químic	9
1.1.3. Mecanitzat elèctric	9
1.1.4. Mecanitzat per radiació	9
1.2. Tipus de làser	10
1.2.1. Làser de gas	11
1.2.2. Làser de colorants líquids	11
1.2.3. Làser d'estat sòlid	11
1.2.4. Làser semiconductor o díode làser	11
1.3. Efecte del làser en superfícies ceràmiques	12
1.4. Làser d'estat sòlid. Nd:YLF	18
1.5. Mostres d'estudi	19
1.5.1. Biolox Delta	19
1.5.2. NANO ZR	21
1.6. Generació d'eutèctics	23
1.7. Objectius	24
2. MÈTODE EXPERIMENTAL	25
2.1. Tall de les mostres	25
2.2. Polit de les mostres	27
2.3. Aplicació del làser sobre les mostres	29
2.4. Observació de les mostres	33
3. RESULTATS	36
3.1. Variació de la intensitat	36
3.1.1. Corbes d'ablació	36
3.1.2. Superfície d'afectació	43

3.2. Variació de la freqüència	49
3.2.1. Corbes d'ablació	49
3.2.2. Superfície d'afectació	52
3.3. Variació de la distància focal	54
3.3.1. Corbes d'ablació	54
3.3.2. Superfície d'afectació	55
3.4. Microestructura.....	56
4. ESTIMACIÓ DE COSTOS _____	61
CONCLUSIONS _____	62
BIBLIOGRAFIA _____	64
Referències bibliogràfiques.....	64
Bibliografia complementària.....	65

1. Introducció

Els materials poden estar classificats com a ceràmics, metàl·lics o plàstics, cadascun dels quals presenta certs avantatges i inconvenients respecte dels altres.

Així com per exemple els metalls són resistents, durs o barats, per contra reaccionen químicament i són pesats. Els plàstics, de la mateixa manera, tenen l'avantatge de ser fàcils de fabricar i molt lleugers tot i que no poden treballar a altes temperatures.

Per la seva banda, les ceràmiques presenten una sèrie d'avantatges que permeten utilitzar-les en un gran ventall d'aplicacions de forma més òptima que els metalls o els plàstics. Alguns d'aquests avantatges són la seva gran resistència al desgast, gran resistència a altes temperatures, una duresa alta, estabilitat química o una baixa conductivitat tèrmica i elèctrica.[1]

Les ceràmiques més utilitzades pel que fa a l'àmbit estructural són la Zircònia (ZrO_2), l'Alúmina (Al_2O_3), el Carbur de silici o Carborúndum (SiC), el Carbur de Bor (B_4C), el Carbur de Titani (TiC) o el Nitrur de Titani entre altres.

Les ceràmiques es poden classificar segons diferents característiques i propietats, com el seu color, la porositat o la seva funció. Altres classificacions es basen en la seva estructura cristal·lina, la qual pot ser monocristal·lina, policristal·lina o amorfa o la classificació segons la seva composició química, la qual es pot veure representada a la figura 1.

Cal tenir en compte però que aquests tipus de materials també presenten grans desavantatges com un baixa tenacitat i dificultat a l'hora de ser mecanitzades.

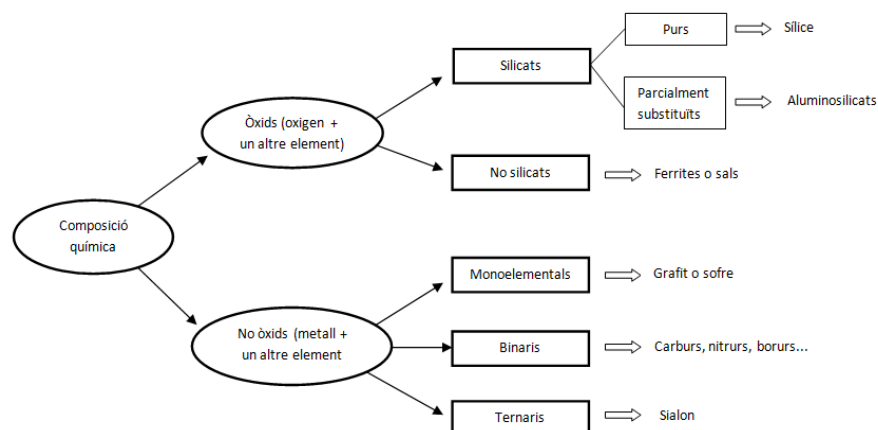


Figura 1. Classificació de les ceràmiques segons la seva composició química

A continuació es presenta la taula 1 amb algunes de les aplicacions on s'utilitzen materials ceràmics.

Aplicació	Avantatges	Exemples
Rodaments, juntes	Alta duresa, baixa fricció	SiC, Al ₂ O ₃
Eines de tall	Alta resistència i duresa	Si ₃ N ₄
Motors	Aïllament tèrmic, resistència alta temperatura	ZrO ₂ , SiC, Si ₃ N ₄
Implants	Biocompatibilitat, resistència a la corrosió	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
Construcció	Durabilitat, resistència a la corrosió	Ciments i formigó avançats

Taula 1. Aplicacions de diferents materials ceràmics

1.1. Tractaments de materials ceràmics

Per entendre més a fons aquesta dificultat en la fabricació o mecanització de les ceràmiques es comentaran breument els processos més comuns que es duen a terme, acabant amb una explicació més extensa del procés que es realitzarà en aquest treball, el làser.

1.1.1. Mecanitzat mecànic

Es realitza aplicant esforços mecànics juntament amb partícules d'abrasiu. Es pot realitzar mitjançant una mòlta del material amb rodes que incorporin abrasius, mètode amb el qual es poden obtenir formes complexes tot i que pot provocar esquerdes o tensions residuals. [2]

Una segona opció és l'ús d'ultrasons, els quals fan vibrar les partícules d'abrasiu les quals van arrancant material.

Finalment també es pot utilitzar un raig d'aigua barrejat amb abrasius que erosiona la ceràmica de forma que s'aconsegueix un temps de mecanitzat superior al mètode de mòlta.[3]

1.1.2. Mecanitzat químic

En el què es realitza un atac químic sobre la superfície del material. Donat però que les ceràmiques no són reactives químicament, aquest és un mètode apropiat només per remoure petits gruixos de superfície d'uns pocs mil·límetres.[4]

1.1.3. Mecanitzat elèctric

S'utilitza energia elèctrica combinada amb productes químic per tal d'erosionar el material. Existeixen diferents mètodes dins del mecanitzat elèctric com són el mecanitzat electroquímic, per a realitzar cavitats complexes o el mecanitzat per descàrrega elèctrica, per a ceràmiques conductores elèctriques amb una resistivitat menor a $100 \Omega \cdot m$. [5]

1.1.4. Mecanitzat per radiació

En aquest tipus de mecanització no hi ha cap tipus de contacte per part de la peça i la quantitat de material afectat dependrà de l'energia que s'hi apliqui. Existeixen tres mètodes de mecanitzat per radiació; Un d'ells consisteix en l'aplicació d'un feix d'electrons que escalfa la superfície del material de forma que es poden aconseguir mecanitzacions ràpides.[4] Un altre mètode és la mecanització per arc de plasma en el què s'utilitza un gas ionitzat per mecanitzar el material a alta temperatura. Degut que el procés es realitza en una càmera de buit, les dimensions de la peça a mecanitzar no podran sobrepassar certes mides.[4] Per últim s'utilitza la mecanització per làser en què s'aplica energia òptica de gran densitat per extreure material fonent-lo, descomponent-lo i evaporant-lo. Aquest últim mètode de mecanització s'explicarà amb més detall en el següent punt.

A la figura 1 es pot veure un resum dels diferents mètodes de mecanització.

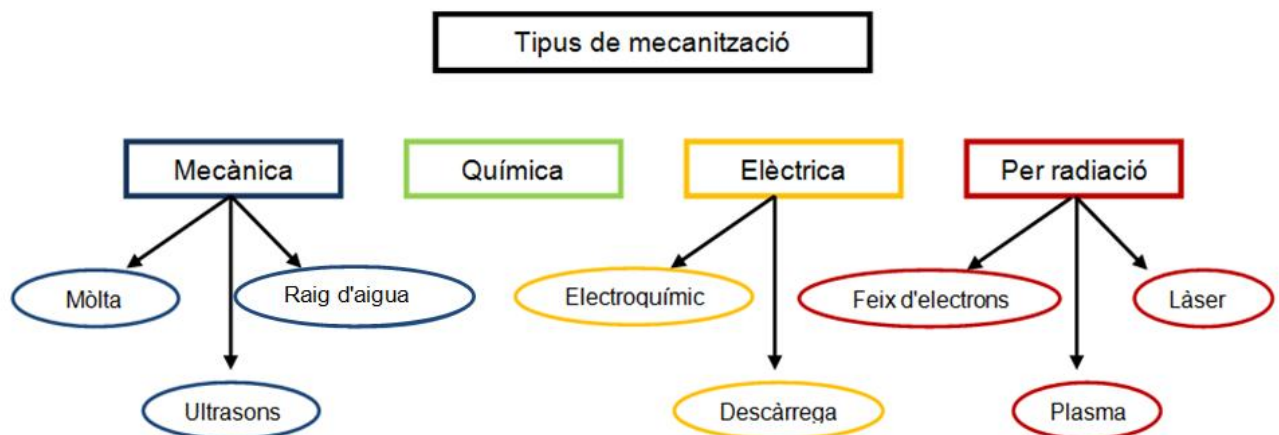


Figura 2. Tipus de mecanització de materials ceràmics

A la taula 2 es pot veure un resum comparatiu entre diferents mètodes de mecanització de peces ceràmiques.

Procés de mecanitzat	Inversió	Equipament necessari	Potència necessària	Eficiència	Desgast de les eines
Mecànic	Baixa	Baix	Baixa	Molt baixa	Baix
Ultrasons	Baixa	Baix	Baixa	Alta	Mig
Electroquímic	Molt alta	Mig	Mitja	Baixa	Molt baix
Químic	Mitja	Baix	Alta	Mitja	Molt baix
Descàrrega elèctrica	Mitja	Alt	Baixa	Alta	Alt
Plasma	Molt baixa	Baix	Molt baixa	Molt baixa	Molt baix
Làser	Mitjana	Baix	Molt baixa	Molt alta	Molt baix

Taula 2. Comparativa entre mètodes de mecanització

1.2. Tipus de làser

Com s'ha vist en l'apartat anterior, el mecanitzat per làser té grans avantatges respecte d'altres mètodes de mecanitzat:

- És un procés on la peça a mecanitzar no pateix cap tipus de contacte ja que rep l'energia en forma de radiació. D'aquesta manera s'eliminen forces de tall, desgasts d'eines o vibracions que es poden donar en els altres tipus de mecanitzat.
- És un procés tèrmic en el qual l'eficiència del làser depèn de les propietats tèrmiques i òptiques del material, fet que permet poder mecanitzar materials durs i fràgils.
- És un procés flexible en el qual, utilitzant sistemes de posicionament segons eixos o amb robots, es poden realitzar perforacions, talls, ranurats, soldadures o tractaments tèrmics.

Aquests avantatges es poden optimitzar si es coneixen cadascun dels tipus de làser que hi ha al mercat, cada un d'ells amb la seva pròpia longitud d'ona, que els fa ser més idonis per segons quin mecanitzat es desitgi. Actualment els làsers de tipus industrial es poden classificar en 4 grups que es veuran a continuació.

1.2.1. Làser de gas

Es poden classificar en atòmics, iònics o moleculars segons en quin nivell d'energia té lloc la transició del làser. Els més utilitzats per a tractaments de ceràmiques són els de monòxid de carboni i diòxid de carboni.

1.2.2. Làser de colorants líquids

Els quals utilitzen un colorant orgànic dissolt en un dissolvent com a medi làser. Són fàcils de fabricar i permeten un rang de longituds d'ona molt ampli que va des de 0,2 a 1 μm tot i que tenen poca potència.

1.2.3. Làser d'estat sòlid

El medi actiu consisteix en ions dopats amb Neodimi (Nd), Tuli (Tm) o Iterbi (Yb) dispersats en una matriu cristal·lina. Els més emprats són el Nd:YAG el qual té una matriu cristal·lina de Granat d'Itri i Alumini o el Nd:YLF que té una matriu formada per Itri, Liti i Fluor i s'explicarà en profunditat més endavant.

1.2.4. Làser semiconductor o díode làser

En els quals el medi làser és un material semiconductor. Es basen en la recombinació de portadors de càrrega entre unons de semiconductors p-n quan s'hi aplica un potencial.

1.3. Efecte del làser en superfícies ceràmiques

A continuació es veuran els efectes que tenen lloc sobre les superfícies ceràmiques quan s'hi aplica un medi làser.

Reflexió, absorció, dispersió i transmissió

En la figura 2 es poden observar els diferents fenòmens físics que es donen quan es fa incidir un feix làser en una superfície ceràmica.

L'absorció és la interacció de la radiació electromagnètica amb els electrons del material en el què s'incideix i depèn tant de la longitud d'ona del material com de la seva orientació respecte del feix làser, arribant a màxims d'absorció quan aquesta orientació és d'uns 80°. [6] L'energia que absorbeix el material ve donada per la següent expressió:

$$Q_a = Q(r)^n \quad (1)$$

on Q és l'energia del feix làser i n és el nombre de les reflexions que tenen lloc en la cavitat que es forma

$$n = \frac{\pi}{4\theta} \quad (2)$$

on θ és l'angle que forma la normal amb la cavitat que s'ha format degut al làser.

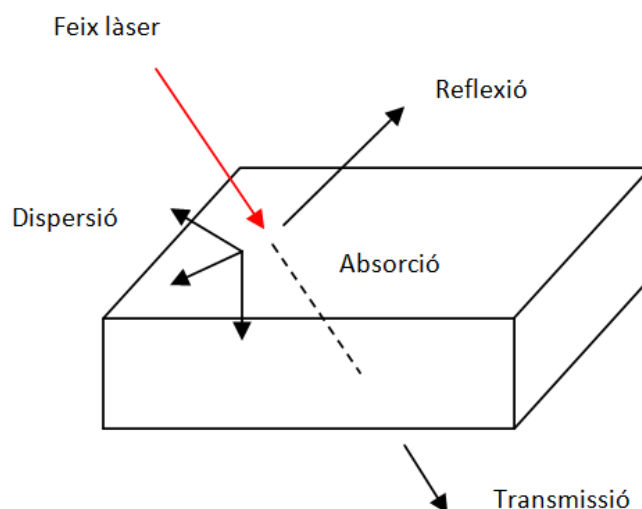


Figura 3. Interacció del làser amb la superfície ceràmica

L'energia que no és absorbida per la superfície pot reflexar sobre aquesta, es pot dispersar o es pot transmetre a través.

Efectes tèrmics

A mesura que creix la temperatura sobre la superfície del material es donen diferents fenòmens físics com són la transferència de calor, la fosa de material, la vaporització de la superfície, la formació de plasma o l'ablació tal i com es veu en la figura 4.

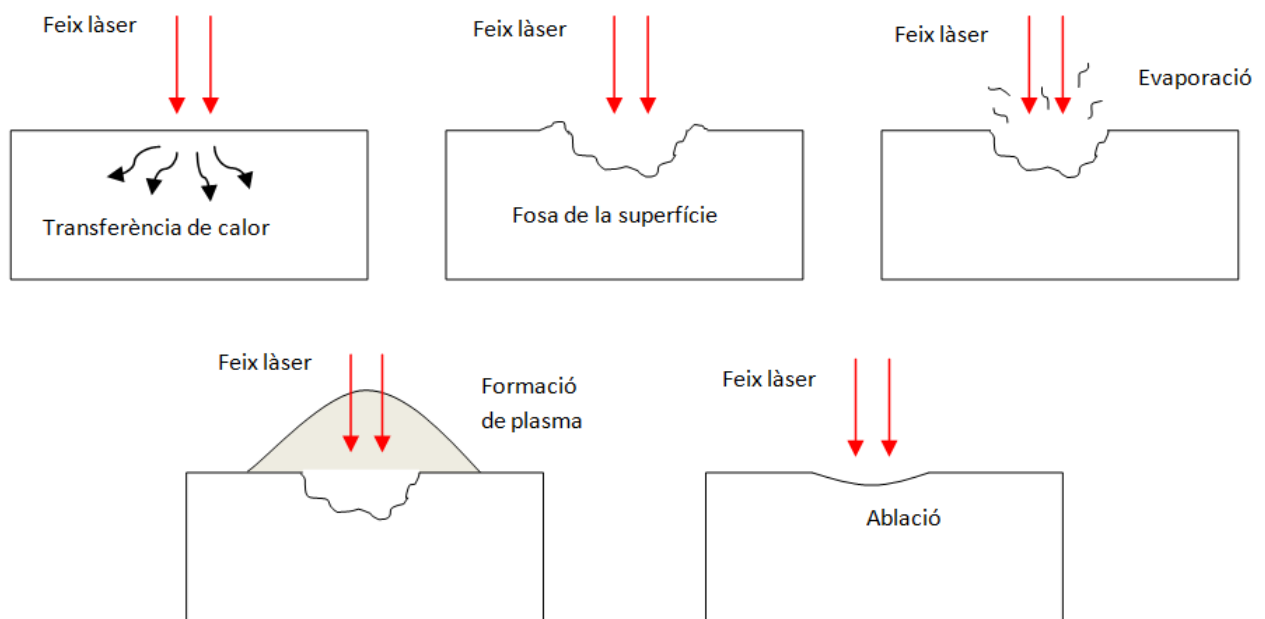


Figura 4. Fenòmens físics degut a l'aportació d'energia

L'energia absorbida per la superfície del làser es transforma en calor la qual es transmet seguint la segona llei de Fourier de transferència de calor:

$$\frac{\partial T(x,y,z,t)}{\partial t} = \alpha(T) \left[\frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial z^2} \right] \quad (3)$$

On T és la temperatura, t és el temps, x , y i z són les dimensions espacials i $\alpha(T)$ és el coeficient de difusió del material en funció de la temperatura.

Quan s'arriba a densitats de potència suficientment elevades la temperatura de la superfície ceràmica arriba a la temperatura de fusió i el material es comença a fondre. Com es pot

veure a la figura 4, la temperatura creix fins arribar a un valor màxim en el que el temps de funcionament del làser coincideix amb t_p .

Per trobar la interfase sòlid líquid cal graficar la temperatura amb la profunditat del forat creat per la fosa del material per a diferents temps de funcionament del làser tal i com es veu en la figura 5⁷.

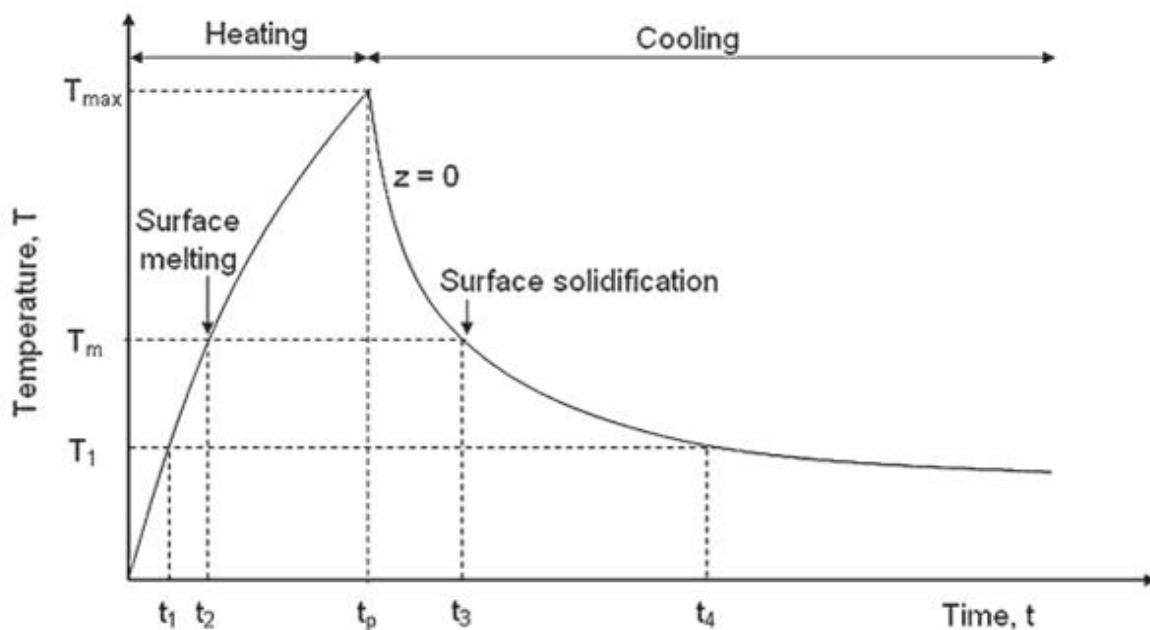


Figura 5. Temperatura de la superfície en funció del temps

A la figura 6 es pot veure que la profunditat màxima s'assoleix per a un temps de funcionament del làser corresponent a t_p . [7]

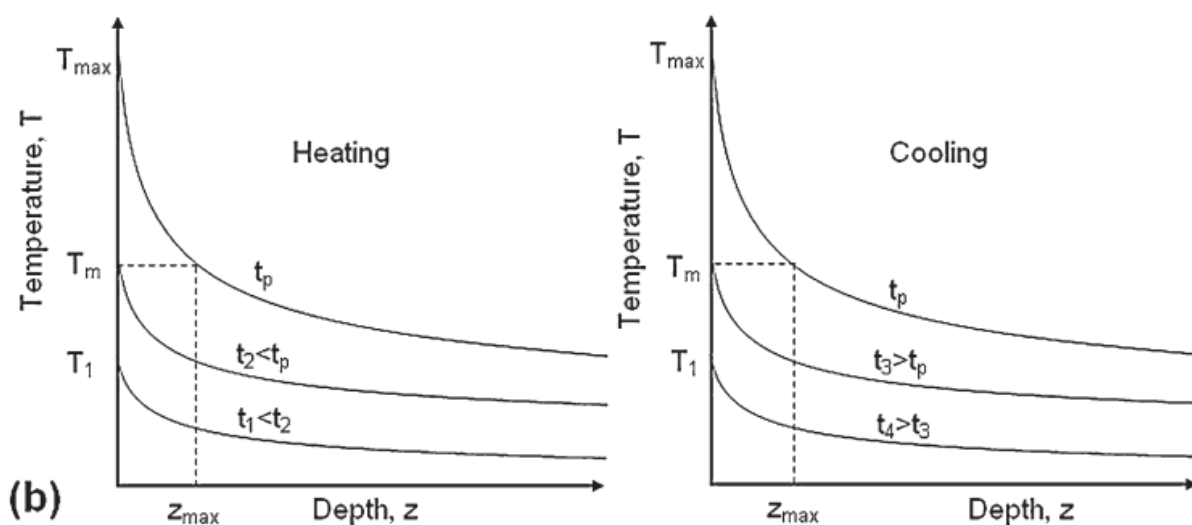


Figura 6. Temperatura de la superfície en funció de la profunditat per a diferents temps de funcionament del làser

A més, a la figura 7, es pot observar com, per a mateixos temps d'exposició t_p , a majors intensitats del làser major és la profunditat que s'aconsegueix en la superfície.[7]

Per últim, si s'aplica una intensitat constant, a més temps d'exposició, major serà la profunditat del forat tal i com es veu a la figura 8.[7]

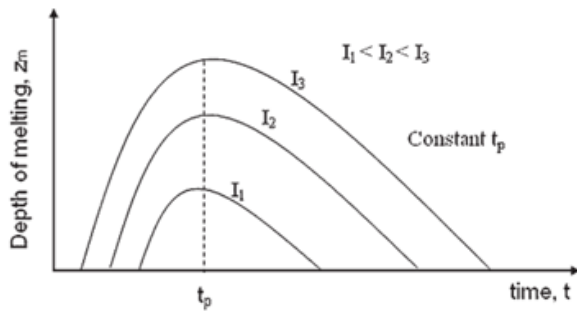


Figura 8. Profunditat en funció del temps per a diferents intensitats i temps d'exposició constant

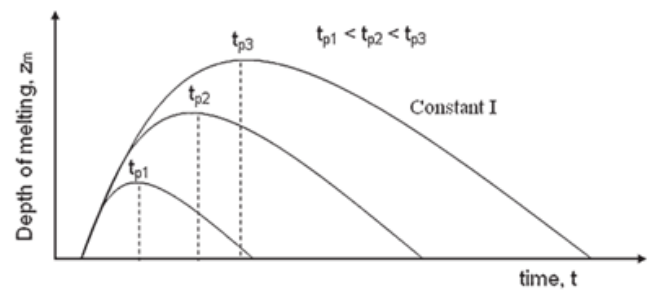


Figura 7. Profunditat en funció del temps per a diferents temps d'exposició i intensitat constant

Un cop s'ha arribat al punt de fusió del material, si se segueix incrementant la intensitat del làser o el temps d'exposició, el material fos començarà a vaporitzar amb una velocitat (V_{evap}) i profunditat (d_{evap}) que venen donades per les següents expressions:

$$V_{evap} = \frac{Q_a}{\rho(cT_b + L_v)} \quad (4)$$

$$d_{evap} = \frac{Q_a t_p}{\rho(cT_b + L_v)} \quad (5)$$

On Q_a és l'energia absorbida pel material vista a l'equació (1), ρ és la densitat de la ceràmica, c és la capacitat calorífica de la ceràmica, T_b és el punt d'ebullició de la ceràmica, L_v és la calor latent de vaporització i t_p és el temps que el làser està en funcionament.

El vapor provinent del líquid fos exercirà una pressió sobre la superfície ceràmica anomenada pressió de retrocés que farà que el material fos sobresurti del forat i creï uns sortints al voltant d'aquest tal i com es veu a la figura 9.

La pressió de retrocés ve donada per la següent expressió:

$$\frac{AP_{\text{retrocés}}}{Q_a} = \frac{1,69}{\sqrt{L_v}} \left(\frac{b}{1+2,2b^2} \right) \quad (6)$$

On A és la secció transversal del làser, Q_a és l'energia absorbida pel material vista a l'equació (1), L_v és la calor latent de vaporització i $b^2 = KT_s/m_vL_v$, on K és la constant de Boltzmann, m_v és la massa de vapor i T_s és la temperatura de la superfície.

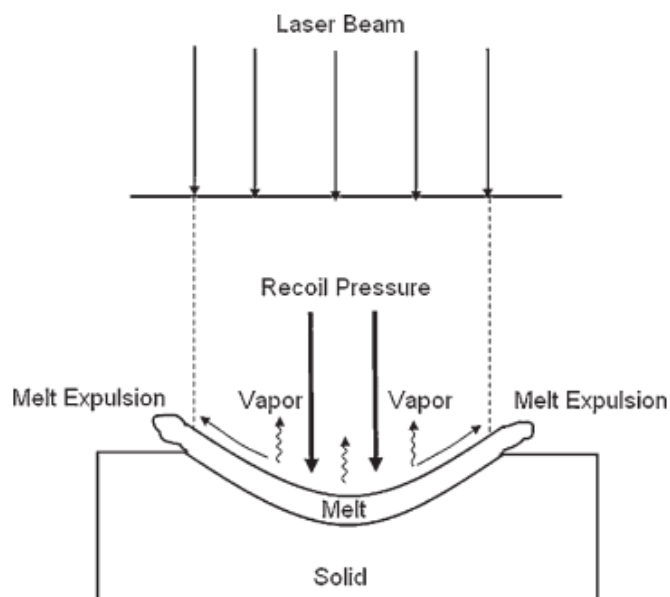


Figura 9. Pressió de retrocés

El següent fenomen que es pot observar si es continua aplicant energia sobre la superfície quan s'està produint la vaporització és la formació de plasma, que no és més que el mateix vapor el qual s'ionitza al interaccionar amb el feix làser. Aquesta interacció pot tenir lloc de dues formes diferents, ambdues representades a la figura 10 ; la primera d'elles és el que s'anomena ionització en cascada, en la que es considera que hi ha una sèrie d'electrons lliures anomenats llavors els quals absorbeixen l'energia procedent del làser. Quan l'energia adquirida per aquests electrons és superior al potencial d'ionització de les molècules, aquestes s'ionitzen per col·lisió amb els electrons lliures. La ionització de les molècules produirà nous electrons lliures que actuaran ara de llavors. L'altra forma d'interacció s'anomena mecanisme d'absorció de multifotons i, en aquest cas, cada electró s'ionitza de forma independent, sense necessitat de llavors.

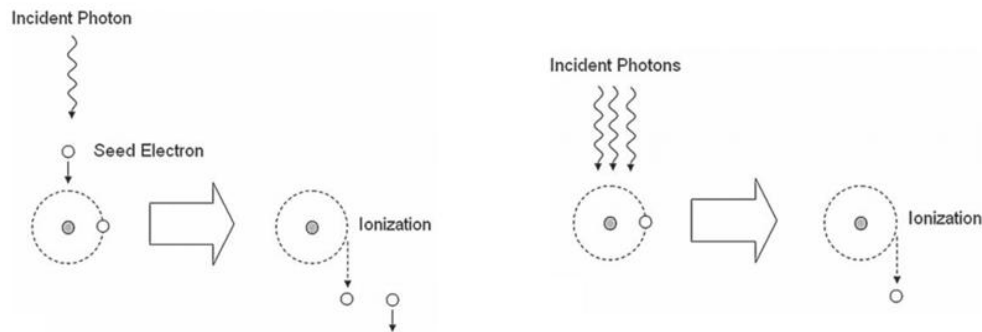


Figura 10. A l'esquerra ionització en cascada i a la dreta absorció de multifotons

Un últim fenomen que pot tenir lloc en superfícies afectades per un feix làser és l'ablació. Aquest terme s'utilitza per definir processos d'eliminació de material per interaccions fototèrmiques o fotoquímiques.

En un procés fototèrmic, l'energia del làser absorbida pel material es converteix en energia tèrmica. L'aportació d'aquesta energia tèrmica fa augmentar la temperatura de la superfície, fet que afavoreix l'eliminació de material degut a la generació de tensions tèrmiques i a l'evaporació en el que s'anomena ablació tèrmica.

En un procés fotoquímic, l'energia del làser trenca les cadenes moleculars del material, fet que dóna lloc a l'eliminació del material per fragmentació molecular sense un dany tèrmic significatiu en el que s'anomena fotoablació.

El fenomen de l'ablació es representa amb les anomenades corbes d'ablació en les que es grafica l'ablació generada sobre la superfície en nanòmetres en funció de l'energia aplicada en microjoules.

1.4. Làser d'estat sòlid. Nd:YLF

Com s'ha vist anteriorment, els làsers d'estat sòlid utilitzen un medi actiu sòlid. En el cas del làser Nd:YLF, el medi sòlid és una barra formada per Itri i Fluorur de liti (YLiF_4) dopada amb Neodimi (Nd). A més, els làsers necessiten una entrada d'energia que pot ser elèctrica o òptica. En el cas del làser d'estat sòlid s'utilitzen làmpades de criptó o xenó. Per últim es necessita un mirall semireflectant a la zona posterior del làser i un mirall totalment reflectant a la part anterior. Tots els components del làser Nd:YLF estan representats a la figura 11.

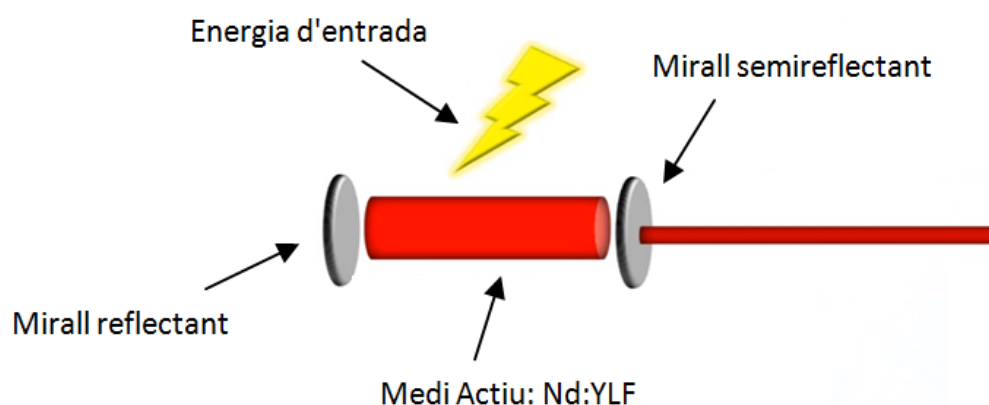


Figura 11. Components d'un làser d'estat sòlid Nd:YLF

El seu funcionament és el següent: La barra sòlida dopada amb Neodimi s'excita mitjançant una làmpada de xenó o criptó per tal d'aconseguir que els àtoms de la barra es mantinguin excitats, en el seu nivell superior d'energia, en el que s'anomena inversió de població. Quan l'energia dels àtoms cau al nivell inferior es produeix el que s'anomena bombeig òptic, moment en què els àtoms alliberen energia en forma de fotons. El procés es mostra representat a la figura 12.

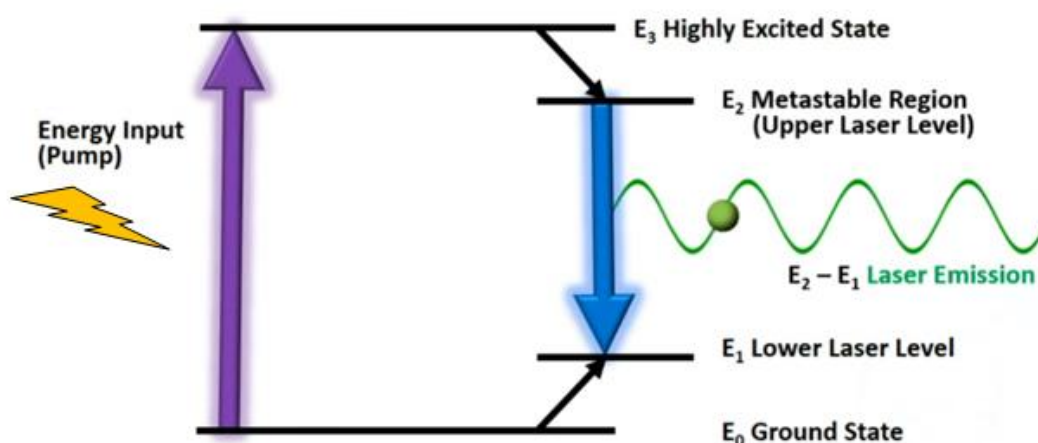


Figura 12. Estat d'energia dels àtoms

El moment en què es tenen àtoms emeten fotons en totes direccions s'anomena emissió espontània. En aquest moment els fotons comencen a rebotar en els miralls reflectants travessant al seu pas els àtoms excitats fent que, a l'hora, aquests alliberin fotons. Part d'aquests fotons sortiran emesos a través del mirall semireflectant moment en el qual s'obté l'emissió làser.

1.5. Mostres d'estudi

Les mostres utilitzades en l'estudi han estat proporcionades per les empreses *CeramTec* i *Panasonic*. Per part de *CeramTec* s'han obtingut les mostres de *BioloX Delta* mentre que per part de *Panasonic* s'han obtingut les mostres de *NANO ZR*.

1.5.1. BioloX Delta

BioloX Delta, figura 13, és una ceràmica formada per alumina (Al_2O_3) endurida amb zircònia (ZrO_2) ZTA (Zircona toughened Alumina) i amb petits continguts d'òxid d'estrónci (SrO), cròmia (Cr_2O_3) i ítria (Y_2O_3). *BioloX Delta* s'utilitza en l'àmbit mèdic per a la confecció de pròtesis.



Figura 13. *BioloX Delta*

La base d'alumina representa un 80% del volum de *BioloX Delta* i proporciona una gran biocompatibilitat, resistència al desgast i duresa, tot i que per si sola presenta poca resistència, fet pel qual es dopa amb zircònia. L'addició de zircònia en un 17% del volum fa

augmentar la resistència del compòsit degut a que, si es produeix una esquerda en el material, la zircònia, que inicialment presenta una estructura metastable tetragonal, reverteix a una estructura monoclínic amb el conseqüent augment de volum, fet que permet tancar l'esquerda i evitar que aquesta propagui.

No obstant, la fase tetragonal de la zircònia no és metastable a temperatura ambient. Per aconseguir que ho sigui, la zircònia s'ha de dopar amb un 2% en volum d'íttria.

L'1% en volum restant està format en un 0,5% per òxid d'estronci, el qual es combina amb l'alúmina per formar plaquetes d'exaaluminat d'estronci que milloren la resistència del material, i en un 0,5% per cròmia, que s'afegeix per augmentar la duresa. Tot i això, segons un estudi de la mateixa empresa CeramicTec, no queda demostrat que l'addició del 0,5% de cròmia en volum suposi un augment significatiu de la duresa del compòsit, tal i com es veu a la taula 3.[8]

Chromia content	0,00 %	0,14 %	0,32 %	0,50 %
Hardness HV0.5 [GPa]	18,32	18,31	18,26	18,21
Standard Deviation [GPa]	0,193	0,186	0,141	0,181
Hardness HV1 [GPa]	17,71	17,74	17,71	17,72
Standard Deviation [GPa]	0,100	0,095	0,095	0,095
Hardness HV10 [GPa]	17,09	17,04	16,97	17,18
Standard Deviation [GPa]	0,072	0,088	0,181	0,124

Taula 3. Duresa en funció del contingut de cròmia

A la figura 14 es pot observar una fotografia de la microestructura de *BioloX Delta* realitzada amb el SEM del Centre de Recerca en Nanoenginyeria de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Barcelona.

A la fotografia s'hi poden diferenciar els grans d'alúmina dels de zircònia. També podem observar les plaquetes d'hexaaluminat d'estronci les quals presenten formes més rectangulars.

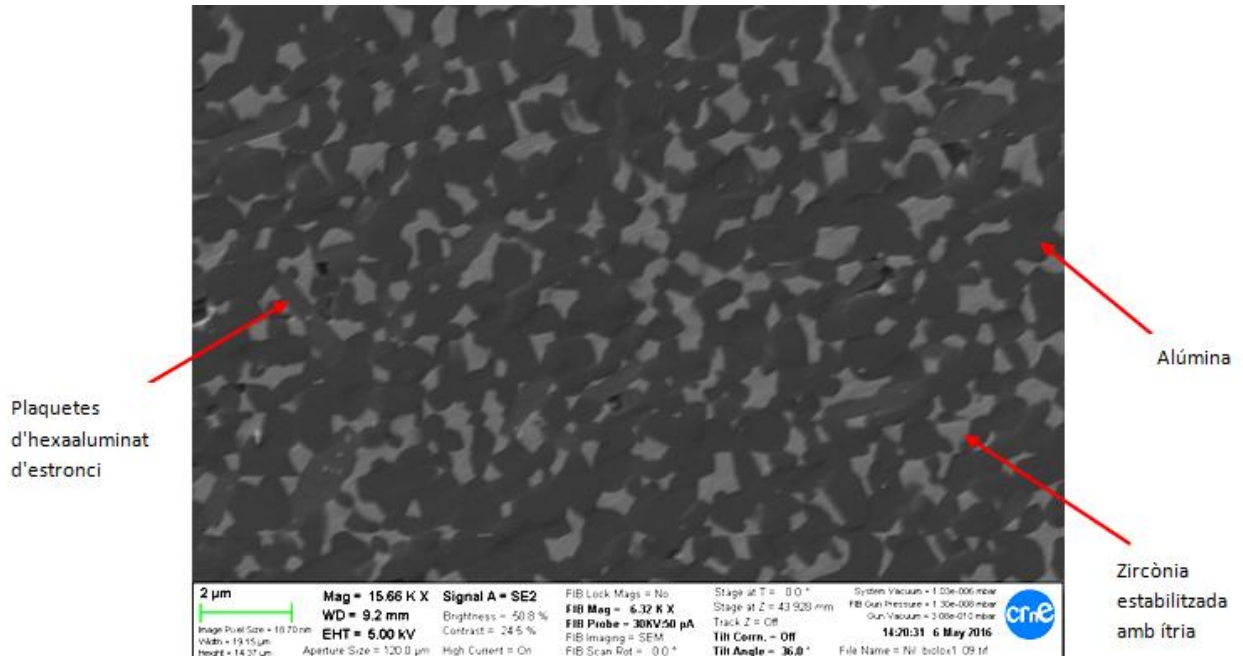


Figura 14. Microestructura de Biolox Delta fotografiada amb SEM

Biolox Delta presenta un mòdul elàstic de 360 GPa i una tenacitat de fractura de 6,5 MPa·m^{1/2}. [9]

1.5.2. NANO ZR

NANO ZR és una ceràmica de base zircònia estabilitzada amb cèria Ce-TZP (Tetragonal Zircona Polycrystal) reforçada amb alumina. La seva bona biocompatibilitat i alt coeficient de tenacitat de fractura fan que sigui un material destinat en l'àmbit mèdic, més concretament a pròtesis dentals.

La cèria en les mostres de NANO ZR té la mateixa funció que l'ítria en les de Biolox: estabilitzar la fase tetragonal de la zircònia a temperatura ambient. [10]

A la taula 4 es poden veure algunes de les propietats de NANO ZR.

// Properties	// Measured Values	// Unit	// Standard Used
Density	5.52	g / cm ³	JS R 1634
Bending strength	1290	MPa	ISO 6872 (Biaxial)
Fracture toughness	8.62	MPam ^{1/2}	ISO 6872 (SEVNB)
CTE (25 ° C- 500 ° C)	10.0	10 ⁻⁶ K ⁻¹	ISO 6872
Hardness	11.5	GPa	JS R 1610 (Vickers)
Elastic modulus	245	GPa	JS R 1602
Thermal expansion	6.22	W/(mK)	Laser Flash
Radioactivity	0.067	Bq /g	ISO 6872
Solubility	0.00	µg / cm ²	ISO 6872

Taula 4. Propietats de NANO ZR

A la figura 15 es pot observar una fotografia de la microestructura de NANO ZR realitzada amb el SEM. S'hi poden diferenciar els grans de zircònia estabilitzada amb cèria dels grans d'alúmina.

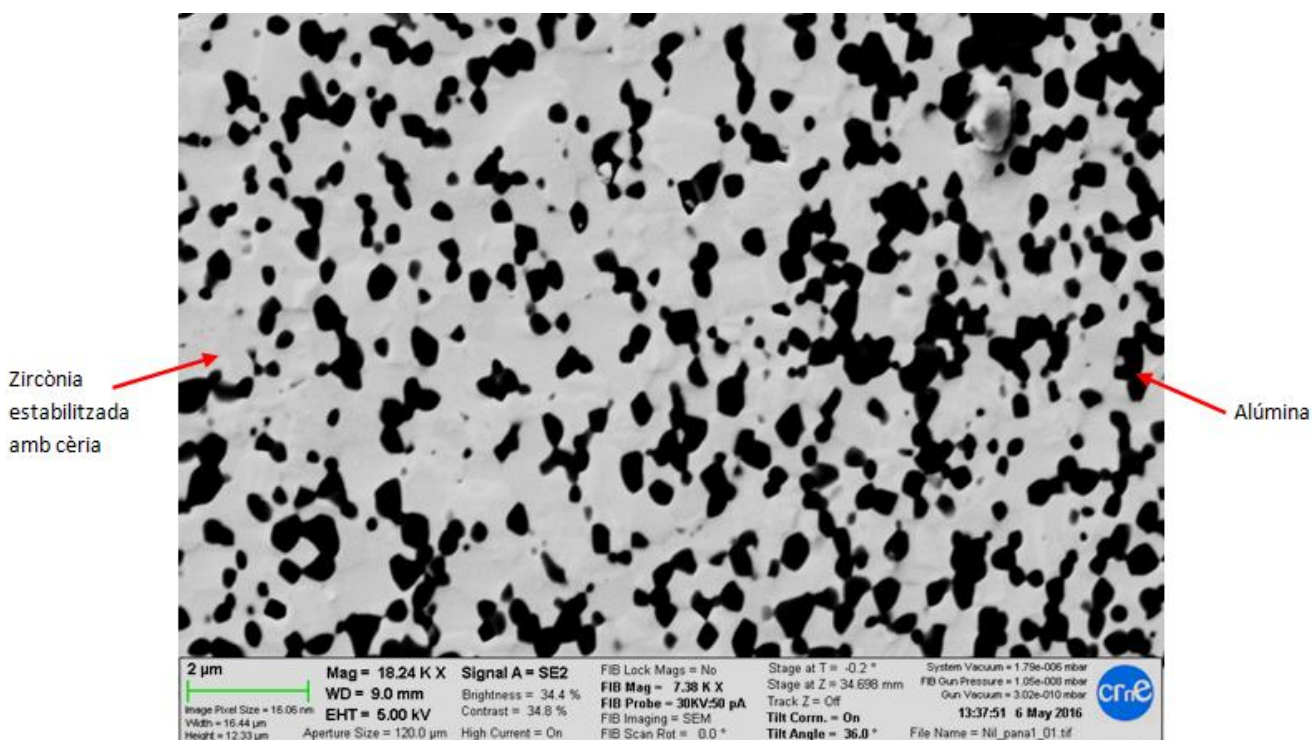


Figura 15. Microestructura de NANO ZR fotografiada amb SEM

1.6. Generació d'eutèctics

Els eutèctics són microestructures que apareixen en materials compostos per dues o més fases amb composicions molt concretes de cada una d'elles i a una temperatura determinada. El seu estudi, sobretot en els últims anys en el cas de les ceràmiques, ha esdevingut clau degut a la millora de propietats mecàniques que suposa obtenir una microestructura eutèctica.

Amb l'aplicació del làser sobre les superfícies ceràmiques es poden obtenir gradients tèrmics de l'ordre d'entre 10^3 i 10^4 K/cm, fet que dona més facilitat a l'hora d'obtenir estructures eutèctiques que no pas amb els mètodes de fabricació de ceràmiques com el mètode Bridgman en el què s'obtenen gradients de l'ordre de 10^2 K/cm. [11]

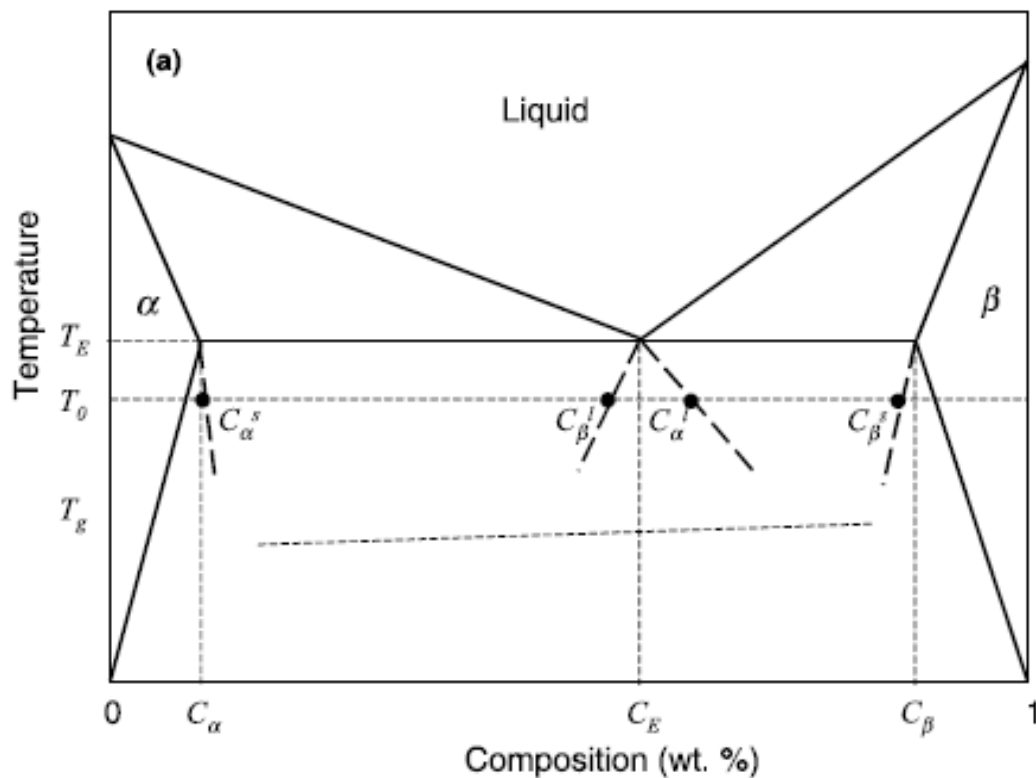


Figura 16. Diagrama de fase d'un eutèctic binari. [12].

A la figura 16 es pot veure un diagrama de fase d'un eutèctic compost per dues fases α i β . Els paràmetres més rellevants del diagrama són la temperatura de formació de l'eutèctic, T_E , la temperatura de creixement, T_0 i la composició eutèctica C_E en % en pes.

1.7. Objectius

Un cop vista la base teòrica de l'estudi, cal plantejar una sèrie d'objectius als que es vol arribar duent a terme el treball.

Un primer objectiu consistirà en observar i determinar la possible formació d'eutèctics en ambdues provetes degut a l'efecte del làser. De l'estudi anomenat *Directionally solidified eutectic ceramics oxides* realitzat per *Javier Llorca i Victor M. Orea*, s'han extret les següents imatges d'eutèctics d'un sistema alumina - zircònia estabilitzada amb ítria ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$) per tal de facilitar la posterior identificació d'aquests en les provetes estudiades.

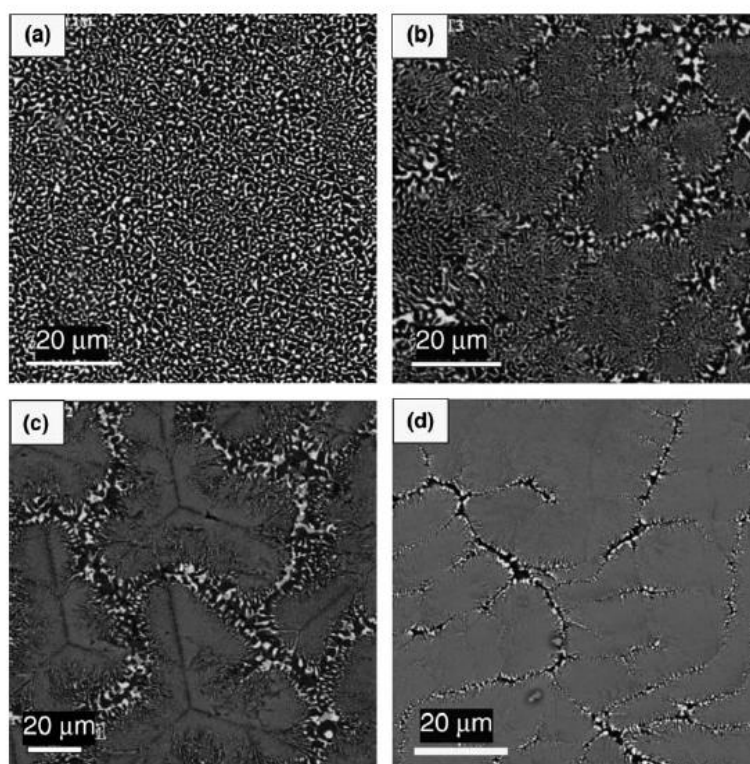


Figura 17. Eutèctics en una microestructura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ obtinguda pel mètode de floating-zone a diferents ratis de creixement. (a): 10 mm/h, (b): 100 mm/h, (c): 300 mm/h, (d): 1500 mm/h. [12].

Un segon objectiu consistirà en determinar com afecten els diferents paràmetres del làser sobre les superfícies ceràmiques. Per fer-ho, es representaran diferents gràfics amb els quals es podrà observar la tendència en les profunditats i longituds dels forats realitzats amb el làser en funció de la seva intensitat, freqüència, temps d'aplicació o distància focal.

2. Mètode experimental

En aquest apartat s'explicarà pas a pas com s'ha dut a terme la part experimental del treball amb l'objectiu de donar una informació clara i concisa per tal de, si es desitja, poder repetir l'experimentació amb la major reproductibilitat possible a fi d'ampliar el treball o de corroborar resultats.

2.1. Tall de les mostres

Partint de les mostres inicials de *Biolox Delta* i *NANO ZR* mostrades a les figures 16 i 17 respectivament, s'ha procedit al seu tall.



Figura 18. Mostra de Biolox Delta



Figura 19. Mostra de NANO ZR

Per realitzar el tall de les mostres s'ha utilitzat una màquina de tall semiautomàtica anomenada *Accutom-2* de la companyia *Struers*. (Figures 18 i 19).



Figura 20. Struers Accutom-2



Figura 21. Struers Accutom-2

Aquesta màquina disposa d'un disc amb recobriment de diamant per realitzar un tall a base de fricció del disc amb la mostra. A l'hora, dos sortidors ruixen el disc amb una barreja d'oli i aigua per evitar que aquest s'escalfi. La màquina disposa d'una velocitat de fins a 3000 revolucions per minut tot i que el tall es realitzarà a entre 1800 i 2400 revolucions per minut, per evitar excessives vibracions que podrien esquarterar la mostra. Finalment, l'avanç del disc de tall ve determinat per una molla que es troba a la part anterior de la màquina i que, depenent de la seva tensió, dóna una velocitat d'avanç d'entre 2 i 5 mil·límetres cada minut.

Els talls es realitzaran de forma que s'obtinguin quarts a partir de la mostra de *BioloX* i mostres rectangulars a partir de la mostra de *NANO ZR* tal i com es veu a les figures 20 i 21 respectivament.



Figura 23. Proveta BioloX



Figura 22. Proveta NANO ZR

Com es pot veure a les figures anteriors, a l'hora de realitzar els talls es van produir algunes zones irregulars als perímetres de les mostres. Donat que la zona a estudiar de les mostres serà la seva superfície, aquestes zones irregulars no suposaran un problema. A fi de reduir-les s'haurien de realitzar els talls a menors velocitats tant de tall com d'avanç, tot i que el temps de tall augmentaria de forma significativa.

2.2. Polit de les mostres

Un cop s'ha dut a terme el tall de les mostres cal polir la seva superfície per tal d'eliminar rugositats i imperfeccions a fi de facilitar la seva posterior observació amb el microscopi confocal.

Per realitzar el polit s'utilitzarà una polidora de la companyia *Buehler*, concretament el model *Alpha, 2 speed grinder polisher*, la qual permet fixar la velocitat de gir del disc a 180 o a 360 revolucions per minut.

Tot i que la polidora té l'opció de realitzar un polit completament automàtic, donat que les provetes d'estudi no s'embotiran en bases de baquelita, el polit es realitzarà de forma semiautomàtica.



Figura 24. Polidora Buehler Alpha

El polit de les provetes es durà a terme en dues fases diferents, una primera serà la fase de desbast i la segona serà la fase d'acabat. A l'hora, en cada fase s'utilitzaran tres discs de polit diferent.

Per dur a terme la fase de desbast s'han utilitzat tres discs de diamant resinats de la companyia *Struers* els quals són vàlids per al polit de materials de duresa entre els rangs de HV 150 i HV 2000.¹¹

En primer lloc s'utilitzarà el disc *MD-Piano 220*, seguit del disc *MD-Piano 500* i es finalitzarà la fase de desbast amb el disc *MD-Piano 1200*. Com es pot veure a la figura 23, a mesura que es canvien els discs, aquests van presentant cada vegada una rugositat menor.



Figura 25. D'esquerra a dreta: MD-Piano 220, MD-Piano 500 i MD-Piano 1200

El polit de desbast es realitzarà amb aigua per tal de lubricar la superfície dels discs, evacuar el material que es va desbastant i evitar el possible sobreescalfament tant de les provetes com dels mateixos discs.

S'ha de tenir en compte d'anar girant les provetes 90°, tant en la fase de desbast com en la de polit, per tal que les direccions transversal i longitudinal de les provetes quedin polides de forma similar.

Un cop les provetes han estat desbastades es passarà a la fase d'acabat per a la qual també faran falta tres discs diferents. Per la fase d'acabat s'han utilitzat discs amb pel·lícula de diamant de 6 micres, 3 micres i 1 micra (Figura 24) també de la companyia *Struers*.



Figura 26. D'esquerra a dreta: Disc de 6 μm, disc de 3 μm i disc de 1 μm

En aquesta segona fase s'utilitzaran pastes de diamant de 6 micres, 3 micres i 1 micra respectivament.

2.3. Aplicació del làser sobre les mostres

Un cop les superfícies han estat polides ja s'hi pot fer incidir el làser que, com s'ha vist en apartats anterior, és del tipus estat sòlid, concretament Nd:YLF.

Per tal de poder analitzar diferents paràmetres del làser i veure com afecta la seva variació en la superfície de les provetes, s'han realitzat diferents tipus d'assajos, els quals es mostren a la taula 5:

		Condicions			
Número d'assaig		Intensitat (A)	Freqüència (Hz)	Temps (s)	Distància focal (cm)
1	1.1	Variable*	1	1	2,5
	1.2	Variable*	1	60	2,5
2	2.1	Variable*	1	10	2,5
	2.2	Variable*	10	1	2,5
3	3.1	4,41	Variable**	1	2,5
	3.2	4,41	Variable**	60	2,5
4		4,41	1000	1	Variable***

Taula 5. Condicions per als assajos amb làser

* De 2A a 4,41A amb un pas de 0,25A.

** 1Hz, 2Hz, 10Hz, 100Hz, 1000Hz, 5000Hz.

*** De 2 cm a 3,5 cm amb un pas de 0,1 cm.

Amb l'assaig número 1 es podrà determinar com influeix el nombre de polsos realitzats sobre la superfície i la seva intensitat, donat que en l'assaig 1.1 es realitzarà un sol pols, mentre que en el 1.2 se'n realitzaran 60 en les mateixes condicions.

En el cas del segon assaig, tant en el 2.1 com en el 2.2 s'aplicaran el mateix número de polsos tot i que en diferents temps. En l'assaig 2.1, s'aplicarà un pols cada segon durant 10 segons, mentre que en el 2.2, en un sol segon s'aplicaran 10 polsos. En aquest segon assaig serà interessant comprovar si hi ha una diferència significativa en el temps d'aplicació de polsos i si aquesta diferència varia a mesura que s'augmenta la intensitat.

En el tercer assaig, aplicant la intensitat màxima permesa pel làser, es determinarà quines conseqüències comporta la variació de la freqüència de polsos sobre la superfície ceràmica. En aquest assaig es pot esperar una gran afectació, sobretot en l'assaig 3.2, donat que en el cas d'aplicació a 5000Hz, la proveta rebrà 300.000 polsos amb una intensitat elevada.

Per últim, en l'assaig numero 4, fixant la intensitat, la freqüència i el temps, es mourà la proveta respecte del punt focal, el qual es troba a 2,5 cm de la lent. Variant la distància d representada a la figura 25, s'espera que l'afectació de la superfície ceràmica disminueixi, tant quan aquesta distància disminueix com quan augmenta.

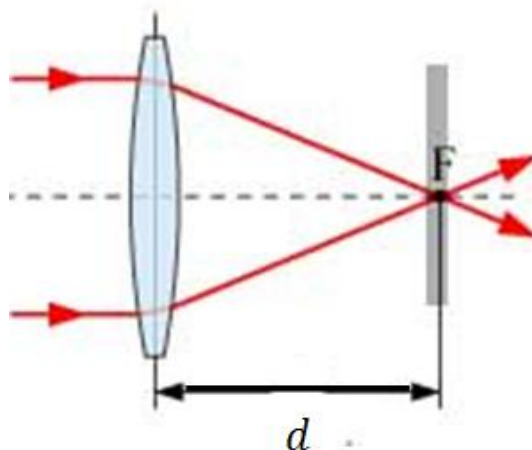


Figura 27. Distància focal

Donat que els assajos a realitzar consten d'un total de 72 punts per a cada proveta, a fi de facilitar la identificació de cada un d'ells, aquests es realitzaran de forma que cada assaig es durà a terme en una sola fila, excepte l'assaig 4, que es realitzarà en dues files. D'aquesta forma, un cop s'hagin realitzat tots els punts, quedarà una matriu de 8 files, cadascuna amb els nombre de forats corresponent al tipus d'assaig realitzat.

A continuació es farà una breu explicació dels elements necessaris per tal de poder aplicar el feix làser sobre les mostres, així com la seva organització i funcionament.

A la figura 26 es poden observar tots els elements necessaris per tal de poder aplicar el feix làser sobre les provetes.

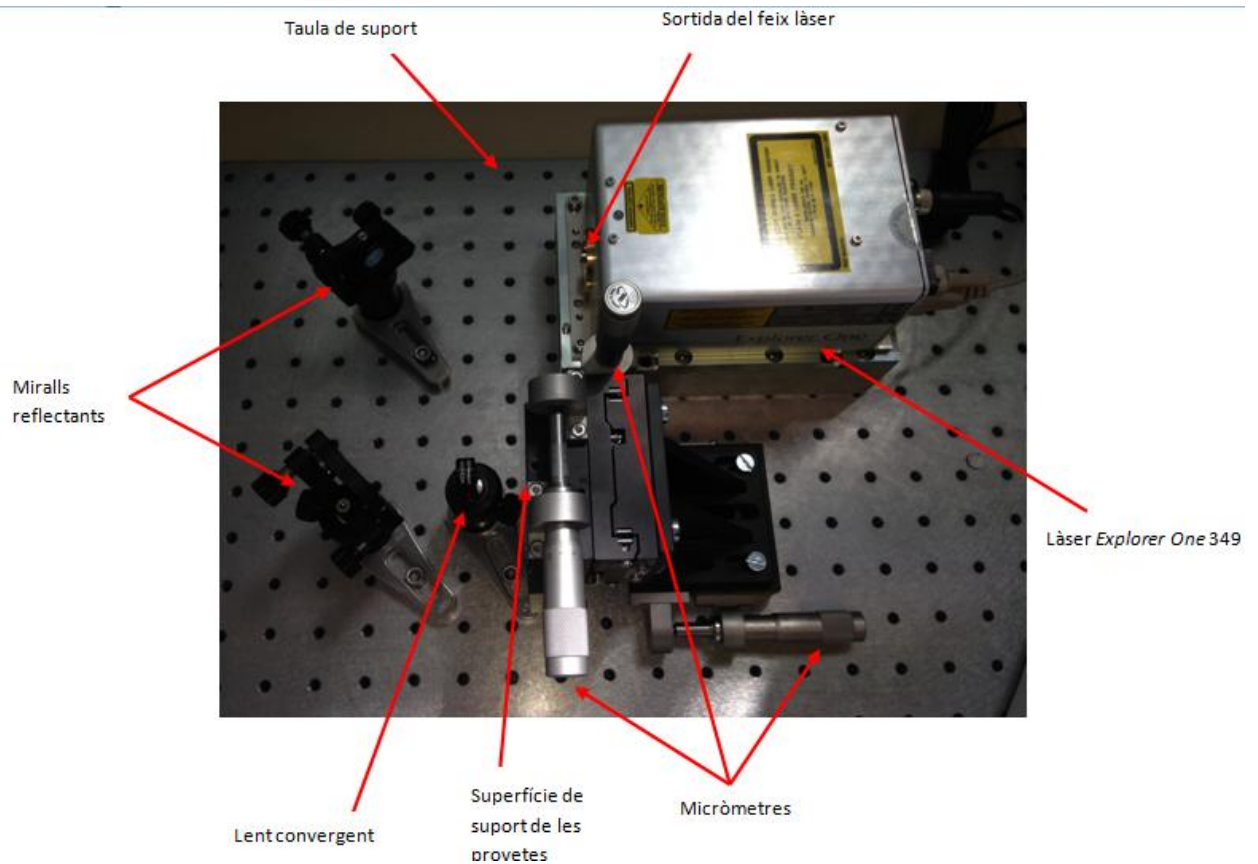


Figura 28. Muntatge làser

Com es pot veure a la figura anterior, els elements van collats a una taula de suport la qual permetrà fixar la configuració òptima per dur a terme els assajos. Sobre la taula de suport s'hi col·locaran el làser, dos miralls reflectants, els qual estaran situats de forma que condueixin el feix làser cap a la lent convergent, la mateixa lent convergent, que focalitzarà el feix làser sobre la superfície de suport de les provetes i la zona de suport de les provetes. En aquest últim element s'hi pot diferenciar la superfície en sí, la qual estarà recoberta amb un plàstic que permetrà enganxar-hi les provetes de forma provisional, i per tres micròmetres els qual permetran modificar les direccions x, y i z de la superfície.

A les figures 27 i 28 es poden veure els miralls, la lent i la superfície de suport de les provetes amb més detall, així com la trajectòria seguida pel feix làser.

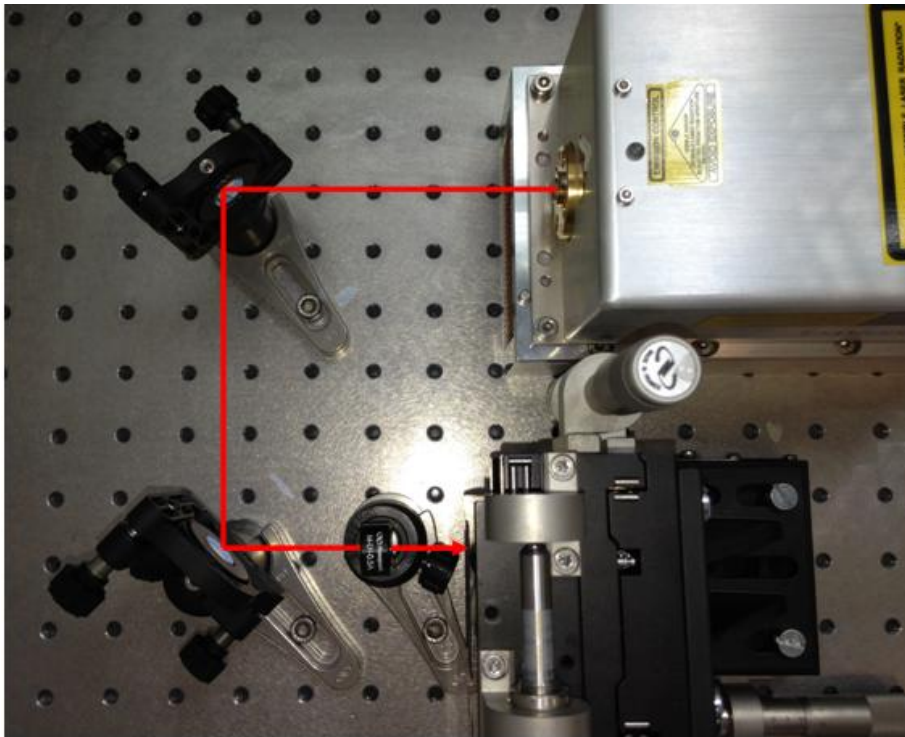


Figura 29. Detalls dels diferents elements i trajectòria del feix làser

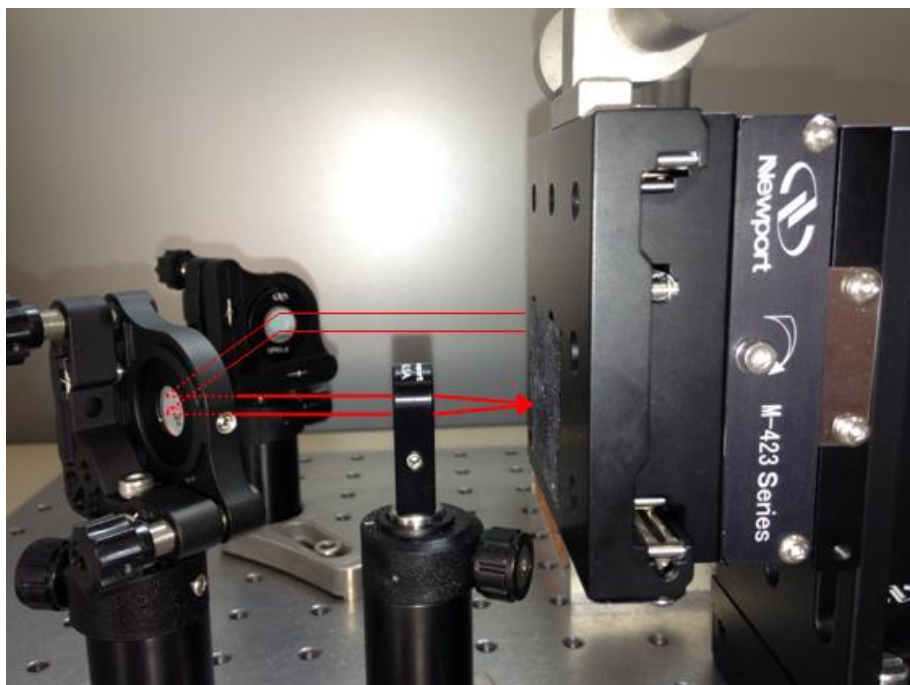


Figura 30. Detalls dels diferents elements i trajectòria del feix làser

2.4. Observació de les mostres

Un cop s'han realitzat els 72 punts sobre cada una de les dues provetes es procedirà a observar-les amb el microscopi confocal, el qual ens permetrà determinar paràmetres com la profunditat o longitud en cada un dels forats així com obtenir-ne imatges 3D.

A continuació s'exposaran les imatges de la matriu de punts per a cada proveta (figures 29 i 30) així com exemples d'algunes imatges dels forats realitzats amb el làser. En el següent apartat es comentaran els resultats observats.

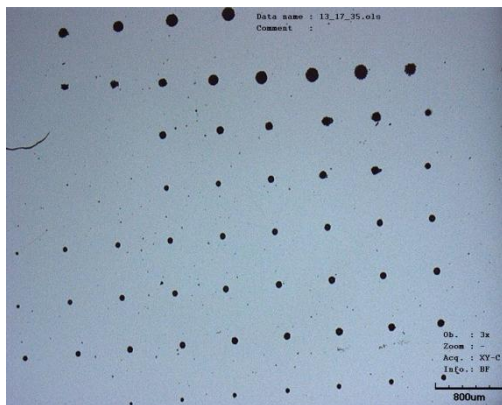


Figura 31. Matriu de punts a la proveta Biolox

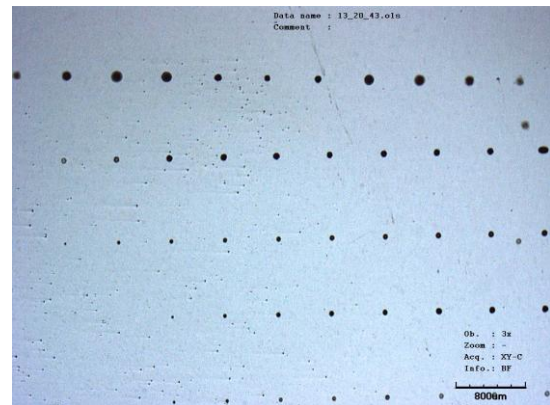


Figura 32. Matriu de punts a la proveta NANO ZR

El microscopi confocal ens permet visualitzar imatges amb l'opció de microscopi convencional, com es pot veure a la figura 31, però també ens dóna l'opció de calcular profunditats i realitzar imatges en 3D com es veu en les figures 32 i 33 respectivament.



Figura 33. Forat en la proveta NANO ZR

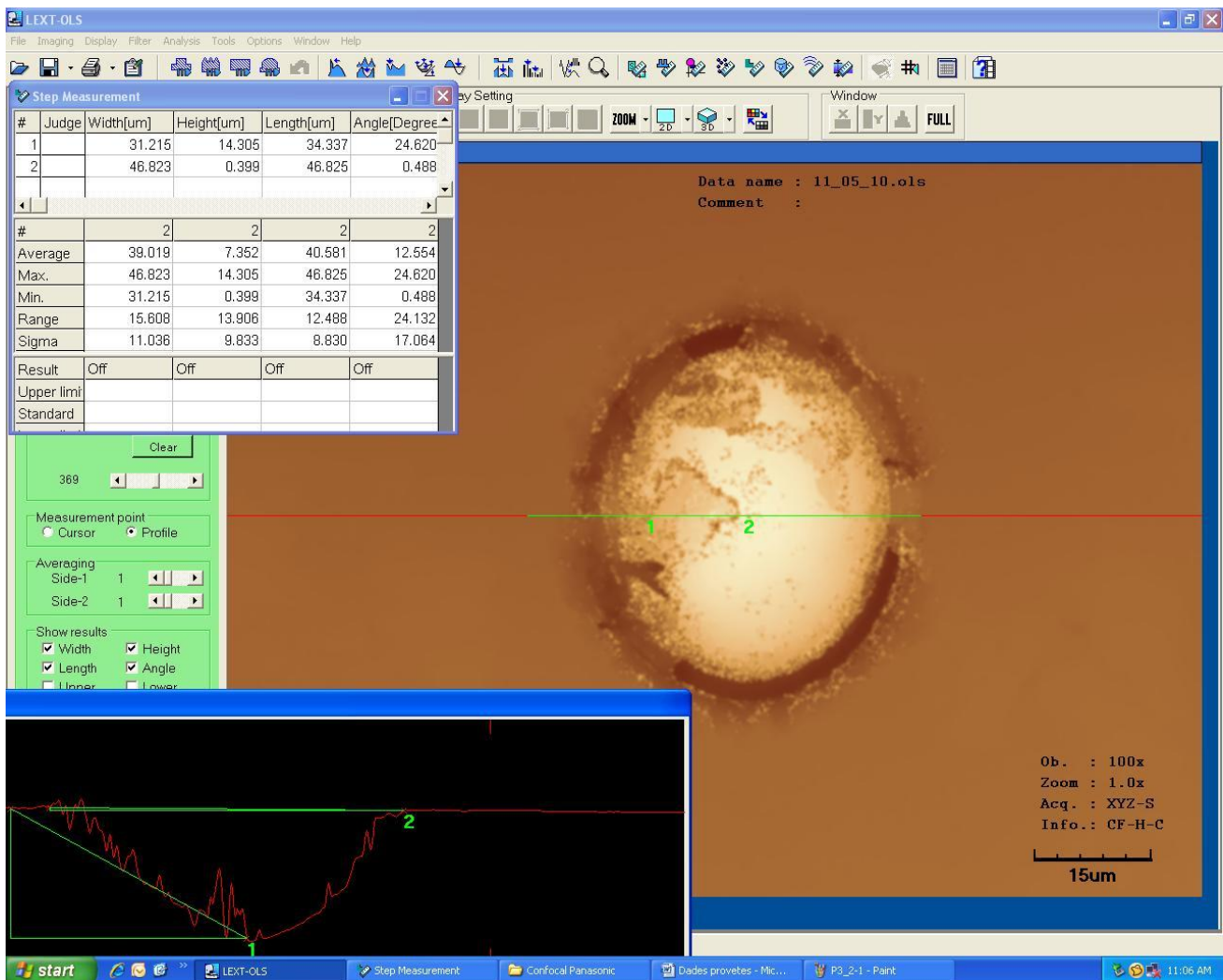


Figura 34. Mesures de longituds i profunditats

A la figura 32 es poden observar les mesures realitzades al forat representat a la figura 31. En aquest cas, el forat, el qual forma part de l'assaig 1.2 comentat a la taula amb una intensitat de 4,25 A, presenta una profunditat de 14,305 µm i una longitud de 46,823 µm.

A la figura 33 es pot observar el forat que es mostra a la figura 31 però amb una visió tridimensional.

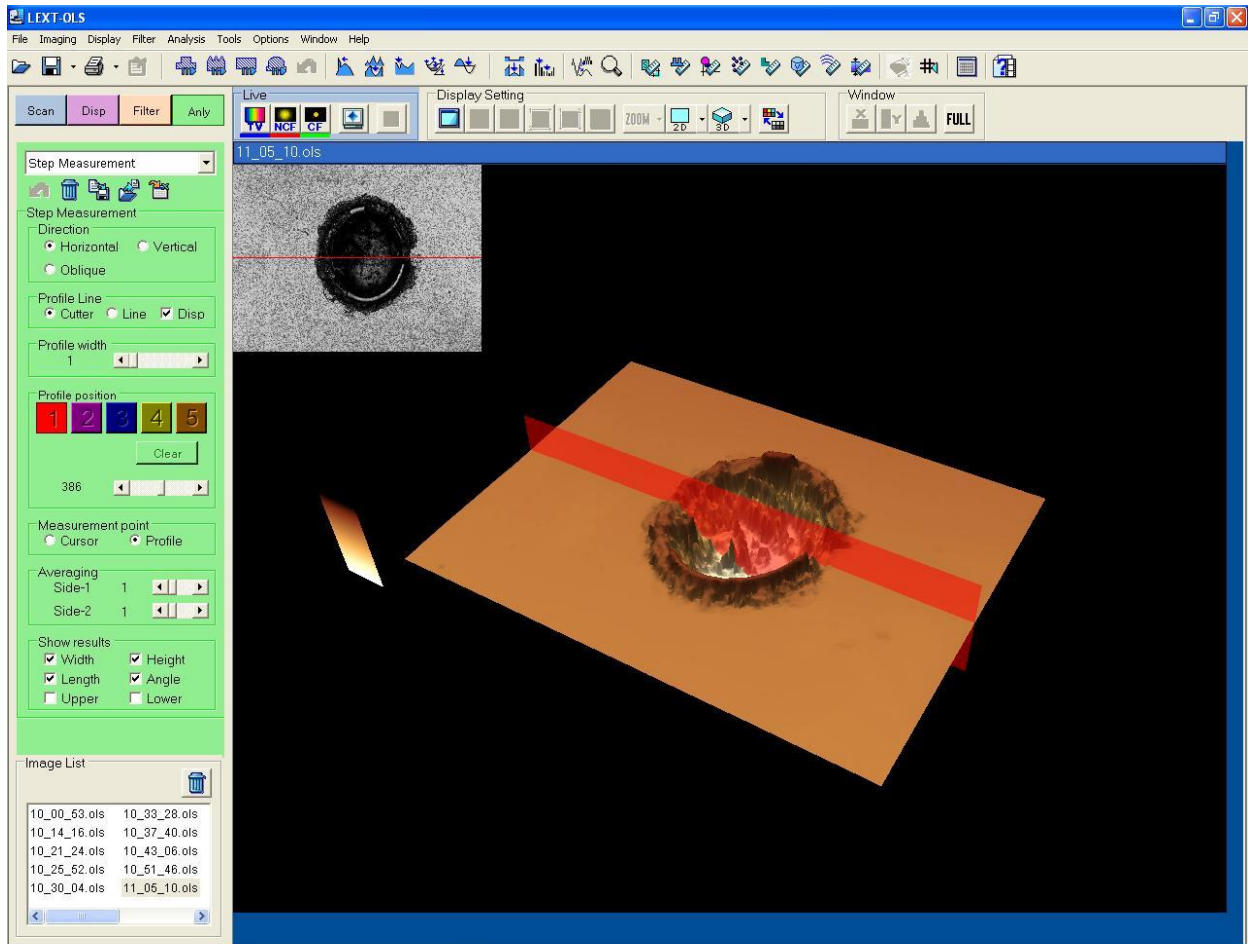


Figura 35. Representació 3D d'un forat realitzat amb làser

Cal dir que hi ha assajos que han causat una afectació tan gran a la proveta que el microscopi confocal no és capaç de detectar la profunditat del forat. De la mateixa manera hi ha assajos en els que no s'hi observa cap tipus d'afectació degut a la baixa intensitat aplicada amb el làser.

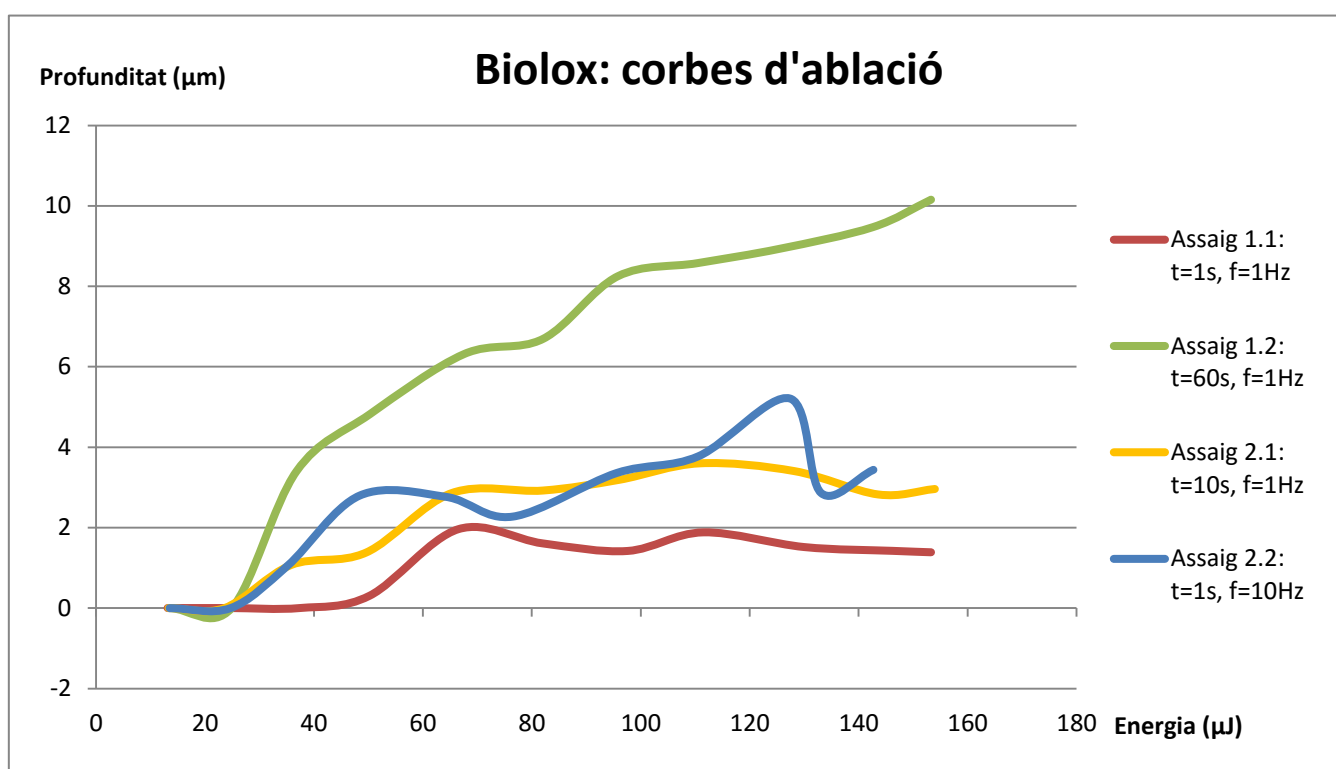
3. Resultats

A continuació es presentaran els resultats obtinguts, amb els quals es determinarà com afecta la variació dels diferents paràmetres del làser sobre la superfície ceràmica. A més, es compararà l'efecte dels diferents assajos sobre les dues provetes per veure si hi ha diferències en l'afectació que pateixen. Finalment es presentaran fotografies de la microestructura afectada realitzades amb el SEM per determinar si hi ha hagut formació d'eutèctics o per observar qualsevol dels fenòmens que tenen lloc a l'aplicar un feix làser vistos a la part introductòria del treball.

3.1. Variació de la intensitat

3.1.1. Corbes d'ablació

Com s'ha vist a la introducció teòrica del treball, l'ablació és un dels fenòmens que té lloc en les superfícies ceràmiques quan s'hi aplica un feix làser. Per representar l'ablació es presentaran dos gràfics, un per a la proveta de *BioloX* (Gràfic 1) i un altre per a la proveta *NANO ZR* (Gràfic 2). En cada un d'ells es poden veure representades quatre línies de tendència cada una de les quals fa referència als assajos 1.1, 1.2, 2.1 i 2.1 presentats a l'apartat de mètode experimental.



Gràfic 1. Corbes d'ablació de la proveta BioloX

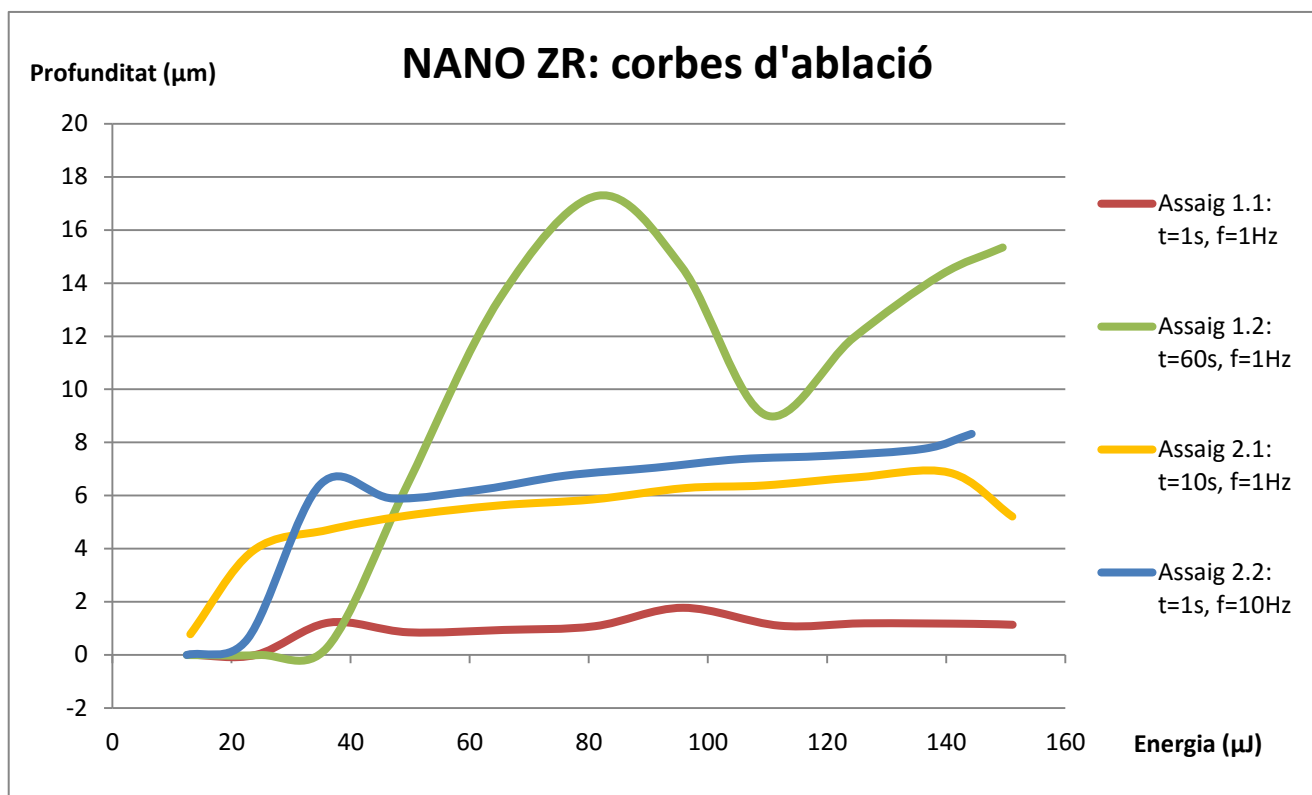
Com es pot observar en el Gràfic 1, la profunditat d'ablació varia significativament segons els diferents assajos aplicats, especialment amb l'assaig 1.2 en el què s'aplica els feix làser amb una freqüència d'1 Hz durant 60 segons. En aquest cas, la profunditat màxima que arriba a tenir el forat és de poc més de 10 micres amb una energia aplicada de 153,3 μ J.

Si es comparen els assajos 1.1, 1.2 i 2.1 en els quals s'apliquen les mateixes condicions de freqüència però variant el temps d'aplicació, es pot observar que com més temps s'aplica el làser, és a dir, com més polsos s'apliquen sobre la superfície, més afectació presenta aquesta. Per a una intensitat màxima de 4,41 A, els tres assajos presenten energies similars, entre 153,3 i 154 μ J. En canvi, si a aquesta energia s'aplica durant 1 segon, l'ablació produïda és de 1,388 μ m, si s'aplica durant 10 segons l'ablació que es produeix és de 2,96 μ m i amb 60 segons l'ablació creix fins els 10,156 μ m, fet que permet observar que l'augment de l'ablació no és lineal amb el temps. Per últim es pot observar que, a més temps d'aplicació del làser, la corba d'ablació presenta més pendent, és a dir que s'arriba a un nivell d'afectació més alt en menys temps, fet que es veu clarament amb la corba de l'assaig 1.2.

Finalment és interessant també comparar els assajos 2.1 i 2.2. En aquests assajos s'apliquen el mateix nombre de polsos: 10. En l'assaig 2.1 s'apliquen en 10 segons, és a dir un pols cada segons, mentre que en l'assaig 2.2 s'apliquen els 10 polsos en un sol segon. Cal dir que el temps d'aplicació del làser es controla de forma manual, fet que pot comportar algunes inexactituds pel que fa al nombre de polsos aplicats, sobretot quan la freqüència de polsos és elevada. Observant les dues corbes es pot veure que són les úniques que presenten creuaments entre elles, fet que ens indica que l'ablació és molt semblant per a algunes de les energies aplicades. Caldria realitzar més assajos amb aquests paràmetres per determinar més acuradament si realment l'efecte d'aplicar el mateix nombre de polsos en diferents temps afecta significativament o no a l'ablació sobre la superfícies ceràmica.

La primera petita conclusió que es pot treure amb aquest primer gràfic és que a més polsos aplicats major és l'ablació produïda a la superfície. Caldrà veure ara si aquesta conclusió també es compleix per a la proveta de *Panasonic*.

En el Gràfic 2 es presenten les corbes d'ablació dels quatre assajos realitzats a intensitat variable realitzats a la superfície de la proveta *NANO ZR*.



Gràfic 2. Corbes d'ablació de la proveta *NANO ZR*

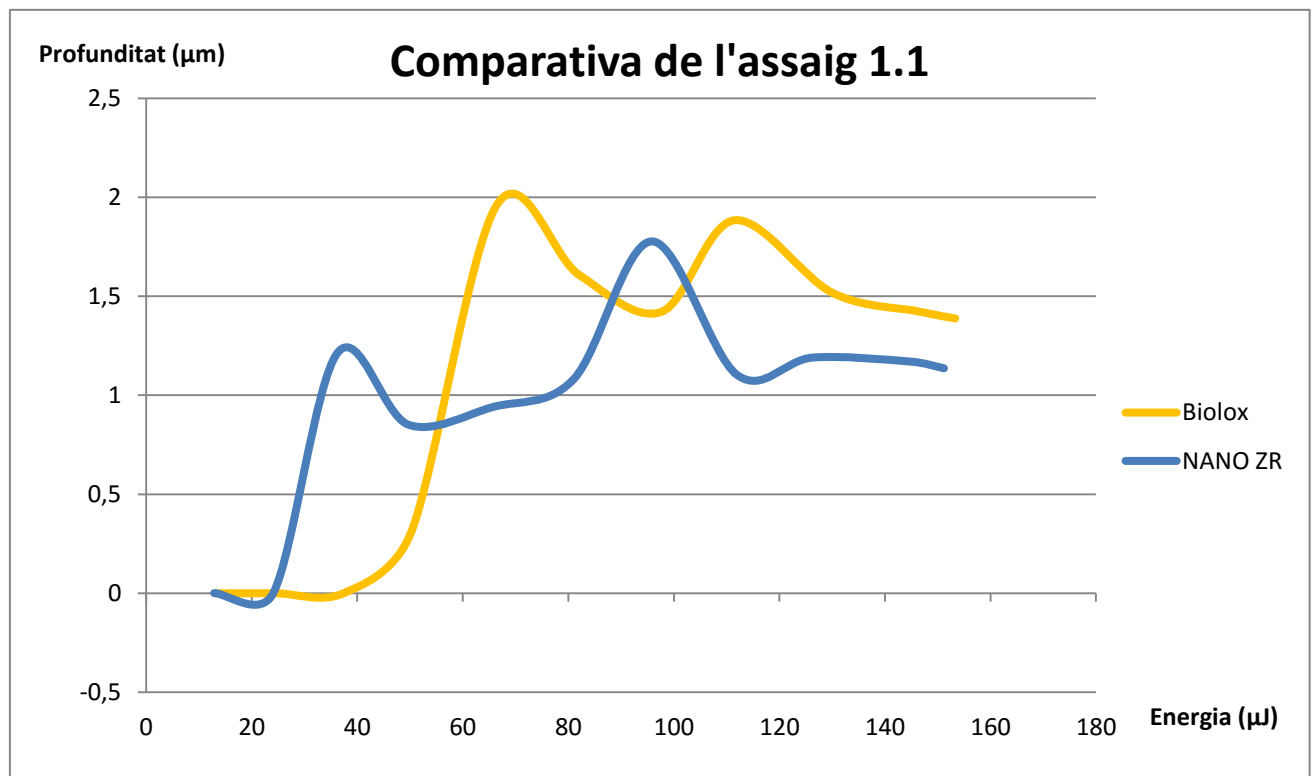
Com en la proveta de *BioloX*, en el cas de *NANO ZR*, l'ablació de la superfície també varia de forma significativa segons l'assaig realitzat. L'assaig que produeix una ablació més gran sobre la proveta, igual que en el cas de la proveta *BioloX*, és l'assaig 1.2, tot i que en el cas de la proveta *NANO ZR* l'afectació és significativament més gran i arriba fins a 17,28 micres de profunditat. A diferència de la proveta de *BioloX*, aquesta màxima ablació no s'aconsegueix per a la màxima energia, sinó que es dona per a una energia de 81,5 µJ. Passat aquest punt l'ablació decau fins a 9 micres i torna a augmentar fins a gairebé 16 a una energia màxima de 149,5 µJ.

Quan es comparen els assajos 2.1 i 2.2 s'observa un patró més clar que en la proveta *BioloX*: quan se supera una energia al voltant dels 48 µJ les dues corbes presenten un pendent molt semblant. A més, com es pot observar, la corba de l'assaig 2.2, en el que s'apliquen els 10 polsos en un sol segon, presenta una ablació aproximadament 1 µm més gran que la corba de l'assaig 2.1 en el rang d'energies d'entre els 48 i els 140 µJ. Així doncs,

en el cas de la proveta de *Panasonic* i en una primera aproximació, es podria dir que aplicar un mateix nombre de polsos en un temps més reduït produeix més ablació que fer-ho en més temps.

Per últim, si s'observa la corba de l'assaig 1.1, es pot veure que presenta un comportament força lineal, amb una profunditat d'ablació gairebé constant i d'1 micra, amb un pic d'1,78 micres a una energia de 95,8 μJ .

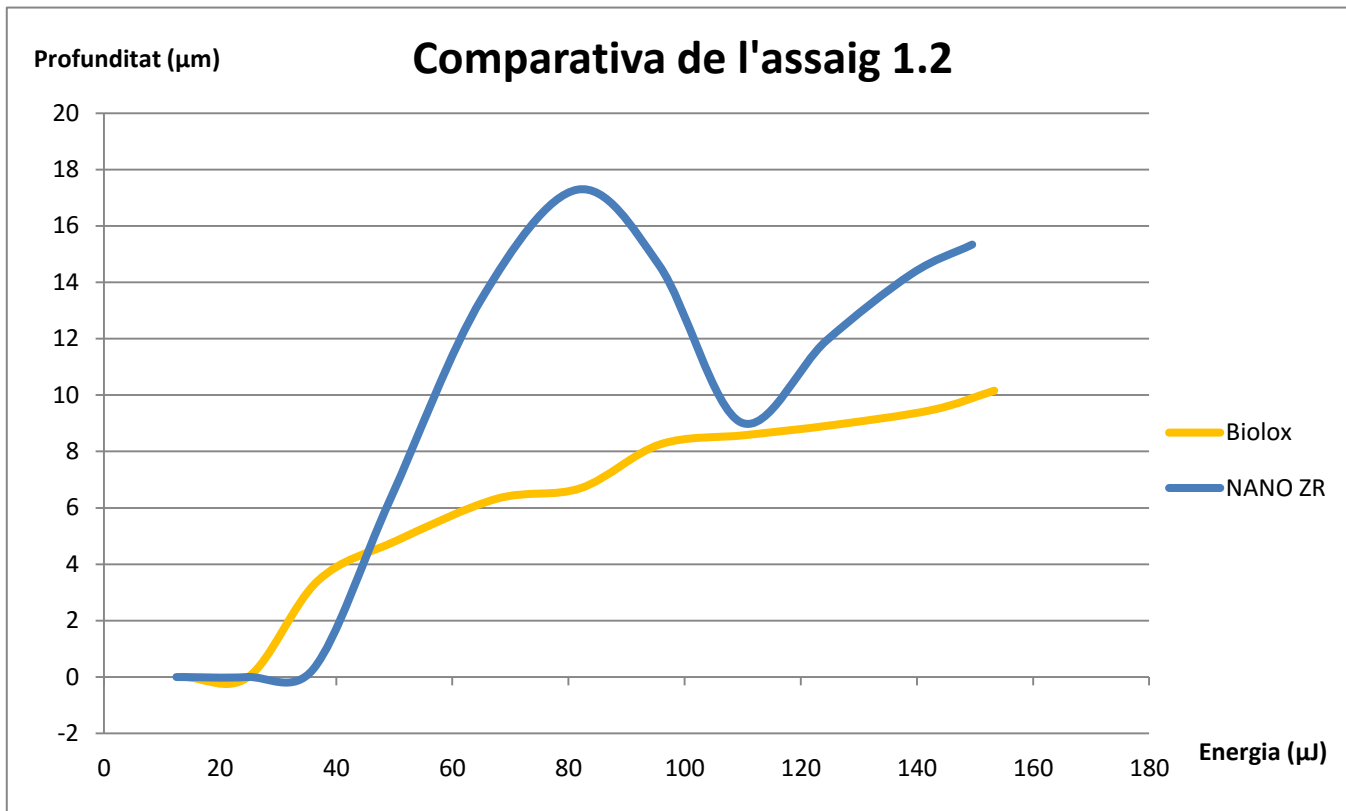
Per acabar d'analitzar les corbes d'ablació, es realitzarà un anàlisi comparatiu entre les dues provetes per cada assaig, de forma que es podrà determinar si la composició de les provetes té una influència significativa en el nivell d'ablació produït.



Gràfic 3. Comparativa de l'assaig 1.1

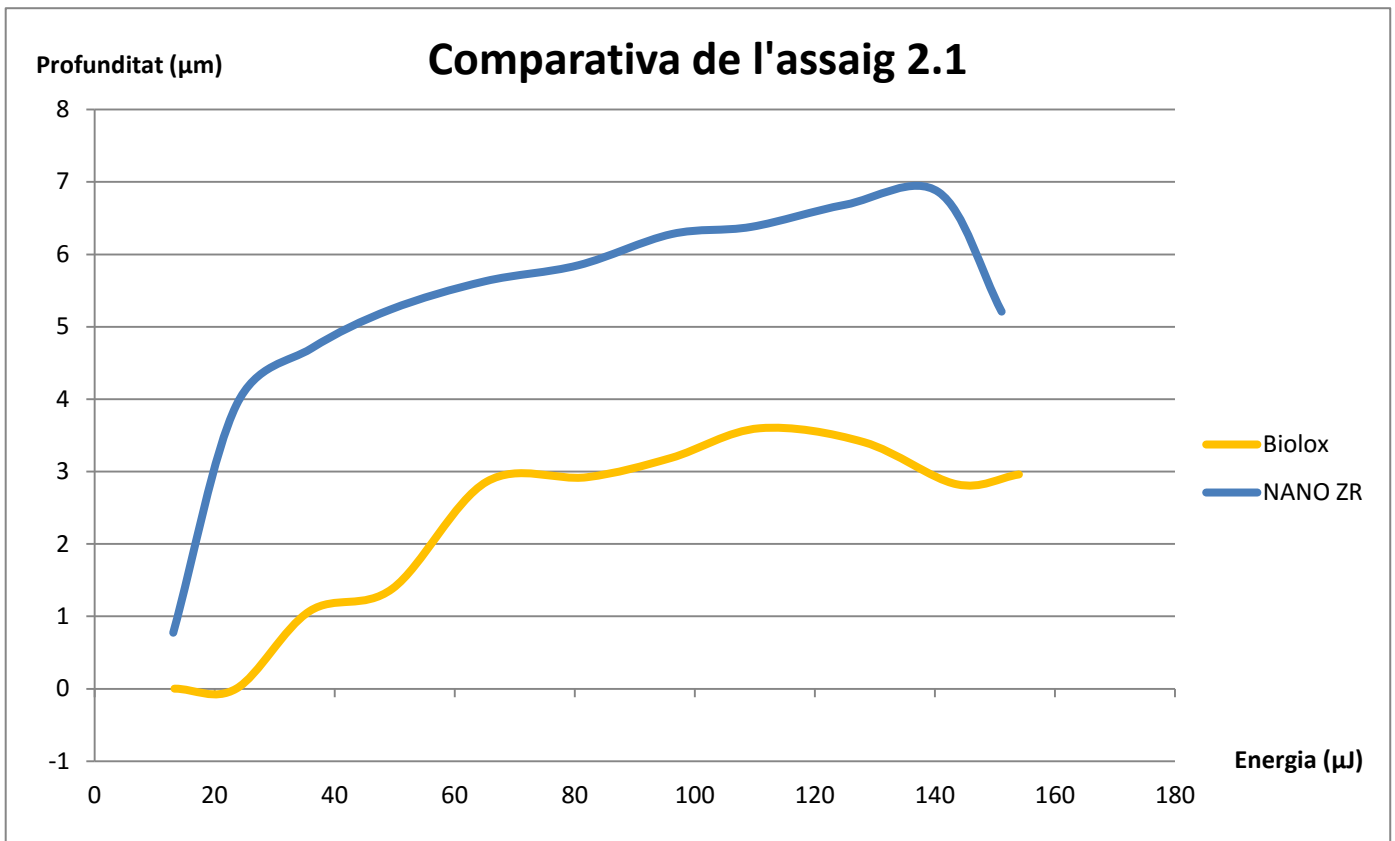
Per al primer assaig realitzat, en el que s'ha aplicat un sol pols amb diferents intensitats, es pot observar en el Gràfic 3 una tendència semblant en les dues provetes. Les dues mostren dos pics d'ablació: el primer pic se situa a una energia de 67 μJ amb una ablació de gairebé 2 micres per a la proveta de *BioloX* i a 36 μJ amb una ablació de 1,2 μm per a la proveta *NANO ZR*, mentre que el segon pic se situa a 111,5 μJ amb una ablació de 1,88 μm per a la proveta de *BioloX* i a 95,5 μJ amb una ablació de 1,78 μm per a la proveta *NANO ZR*. Vist el

comportament en aquest primer assaig es podria dir, a l'espera de la comparació de la resta d'assajos, que la tendència de l'ablació és semblant en les dues provetes i que la proveta de Biolox presenta nivells més alts d'ablació.



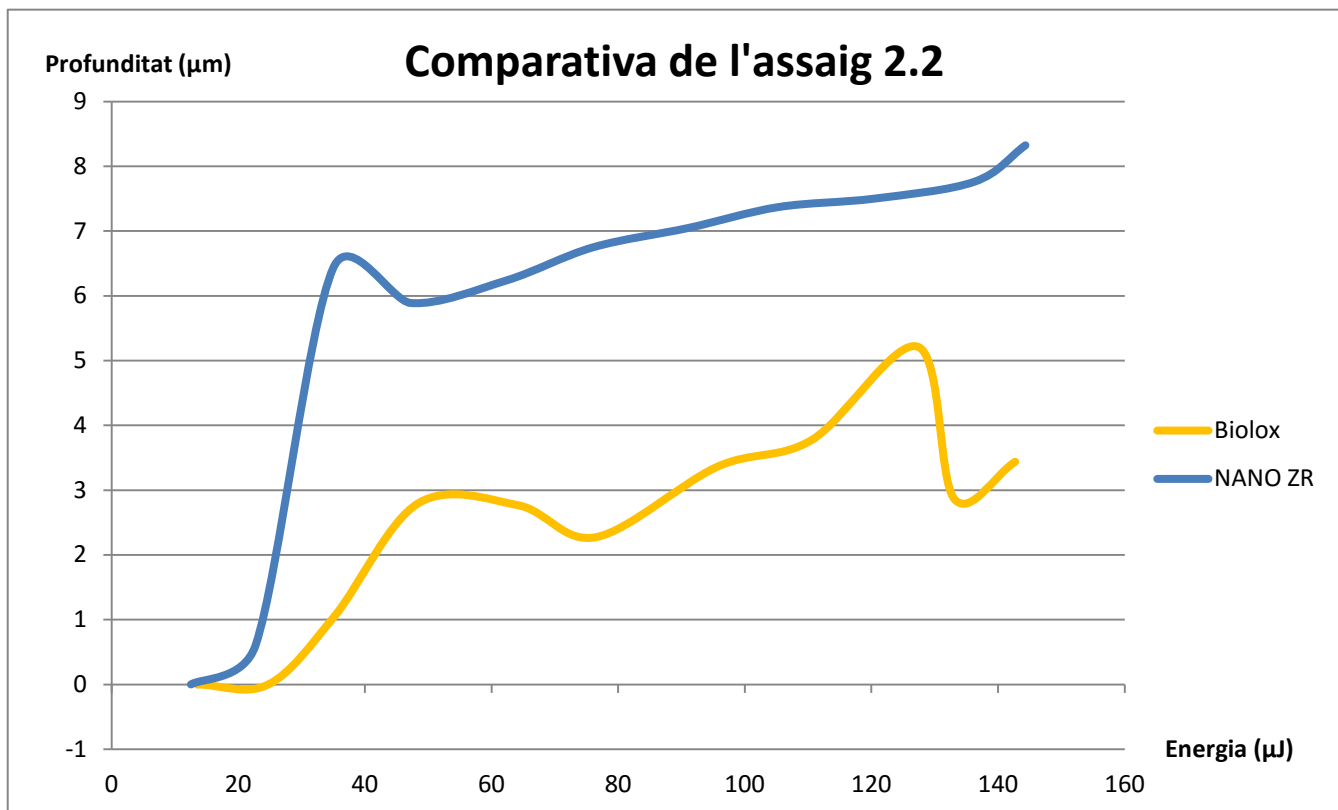
Gràfic 4. Comparativa de l'assaig 1.2

Ara bé, quan es passa a analitzar l'assaig 1.2 mitjançant el Gràfic 4 s'observa que ni la tendència d'ablació és semblant per a les dues provetes ni que l'ablació és superior a la proveta de *Biolox*, sinó el contrari. En aquest segon assaig, en què s'apliquen 60 polsos làser en un minut, l'afectació és significativament major en la proveta *NANO ZR*, fins el punt de presentar diferències de més de 10 micres de profunditat per a una energia de 82 µJ. Per tant, en aquest punt, a l'espera de les comparatives dels assajos 2.1 i 2.2, no podem determinar quina de les dues provetes es veu més afectada per l'ablació.



Gràfic 5. Comparativa de l'assaig 2.1

Quan s'analitza el Gràfic 5, en el què es representa la comparativa de l'assaig 2.1 sobre les dues provetes, es torna a veure una tendència força semblant entre les dues superfícies afectades i, com en el cas de l'assaig 1.2, l'ablació és major en la proveta *NANO ZR*. Les corbes presenten una diferència d'ablació força constant en tot el rang d'energies que es troba entre les 2 i les 4 micres.

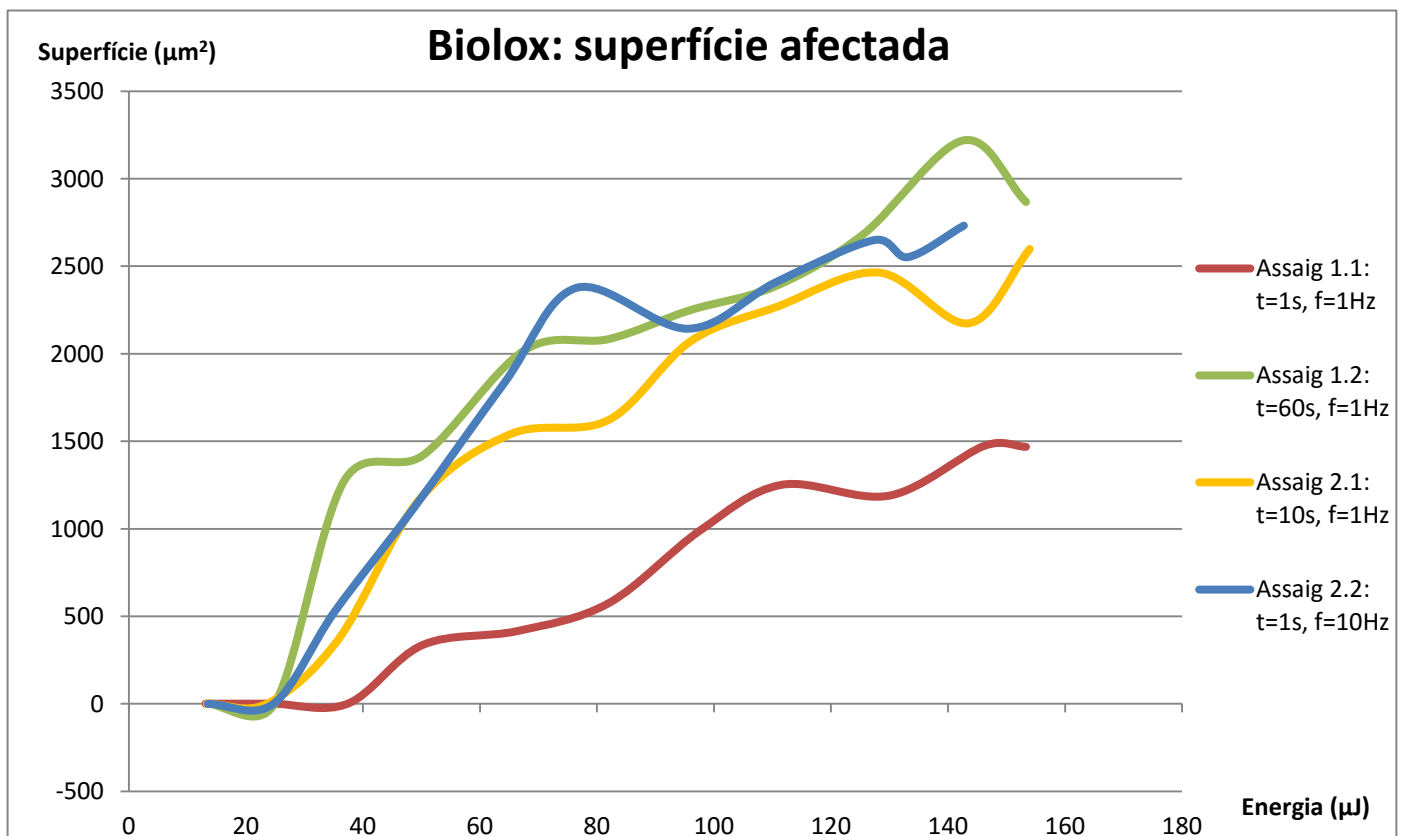


Gràfic 6. Comparativa de l'assaig 2.2

Per últim, la comparativa del quart assaig, en què s'apliquen 10 polsos en un sol segon, es mostra en el Gràfic 6. De nou, la proveta *NANO ZR* presenta més ablació que no pas la superfície de la proveta *Biolox* i la tendència de les dues corbes torna a ser semblant: les dues corbes augmenten amb un pendent elevat, superior en el cas de la proveta *NANO ZR*, fins a una energia d'uns 40 μJ , punt en el qual s'estabilitzen i segueixen augmentant amb un pendent menor i semblant en les dues provetes. En el cas de la corba de la proveta *Biolox*, a diferència del pendent sempre positiu de la corba de la proveta *NANO ZR*, es pot observar que el pendent és més irregular, mostrant un pic com el que es troba als 128 μJ d'energia, el qual presenta una ablació de poc més de 5 micres seguit d'un fort pendent negatiu que fa baixar l'ablació fins a les 2,8 micres als 133 μJ d'energia.

3.1.2. Superfície d'afectació

En aquest apartat es determinarà com afecta l'augment de la intensitat sobre la proveta en termes de superfície afectada, la qual es mesurarà en μm^2 a partir del diàmetre del forat realitzat pel feix làser. Com en el cas de l'ablació, es realitzaran dos gràfics comparant els assajos 1.1, 1.2, 2.1 i 2.2 per a cada proveta i, posteriorment, es realitzaran quatre gràfics en els que es comparà com varia la quantitat de superfície afectada segons la proveta.

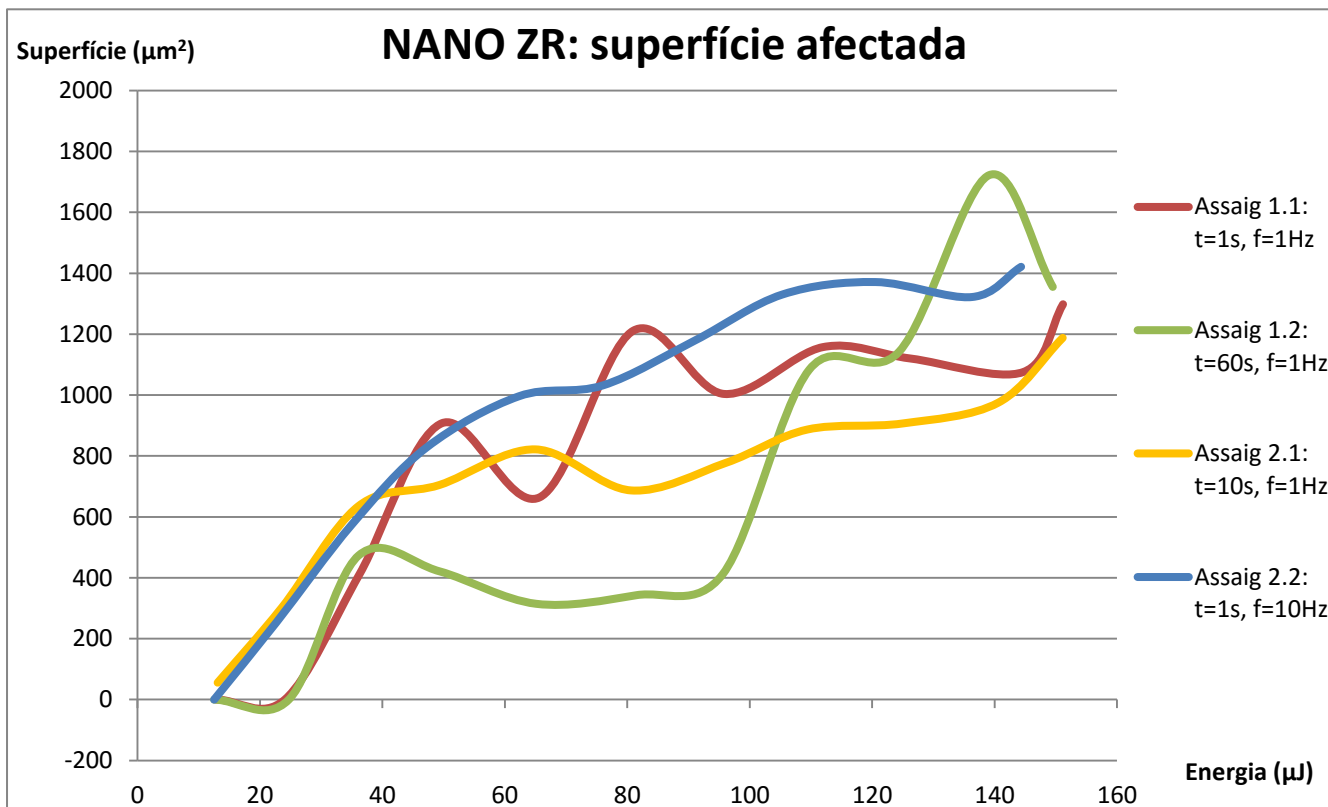


Gràfic 7. *Biolox: superfície afectada*

El Gràfic 7 ens mostra la superfície de la proveta *Biolox* afectada en funció de l'energia del feix làser per a cada assaig realitzat. Com es pot observar, de la mateixa manera que succeïa en la corba d'ablació de la proveta *Biolox* (Gràfic 1), l'assaig 1.1 és el que menys afecta la superfície amb una zona d'afectació màxima de $1500 \mu\text{m}^2$. En canvi, les corbes dels assajos 2.1 i 2.2, que en el gràfic d'ablació se situaven poc per sobre de l'assaig 1.1, en el cas de la superfície afectada se situen al mateix nivell que l'assaig 1.2 en el que s'apliquen 60 polsos i se superen els $3000 \mu\text{m}^2$. Si es comparen els assajos 2.1 i 2.2 en què s'apliquen

el mateix nombre de polsos, es pot observar que el fet d'aplicar els 10 polsos en un sol segon implica una zona afectada major, encara que la diferència entre els dos assajos és molt petita. També es pot observar que la superfície d'afectació va sempre en augment a mesura que s'augmenta l'energia.

El Gràfic 8 ens mostra la superfície de la proveta *NANO ZR* afectada en funció de l'energia del feix làser per a cada assaig realitzat.

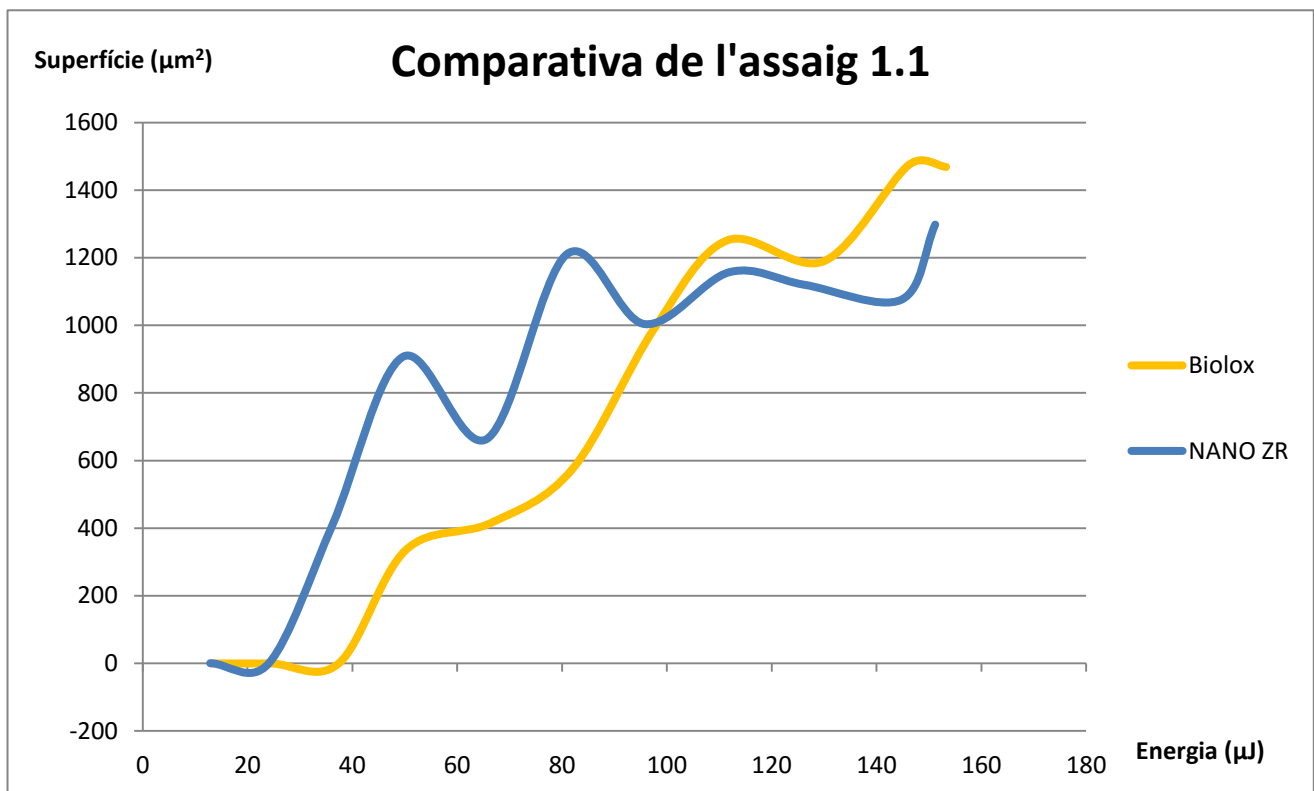


Gràfic 8. *NANO ZR*: superfície afectada

La primera observació que crida l'atenció en aquest cas és que, a diferència de les corbes d'ablació dels Gràfics 1 i 2 i de l'afectació de la superfície de la proveta *BioloX* del Gràfic 7, en aquest cas, l'assaig 1.1 no és el que menys afectació provoca a la superfície *NANO ZR*. És més: en el rang d'energies de 0 a 120 μJ, la superfície afectada amb l'assaig 1.1 és fins i tot major que l'afectada per l'assaig 1.2 en el qual la freqüència de polsos es multiplica per 60. Amb aquests resultats es podria afirmar doncs que la superfície afectada no està relacionada amb l'energia aplicada pel feix làser. Caldrà analitzar altres factors com la variació de freqüència o la variació de la distància focal per determinar si hi ha alguna relació

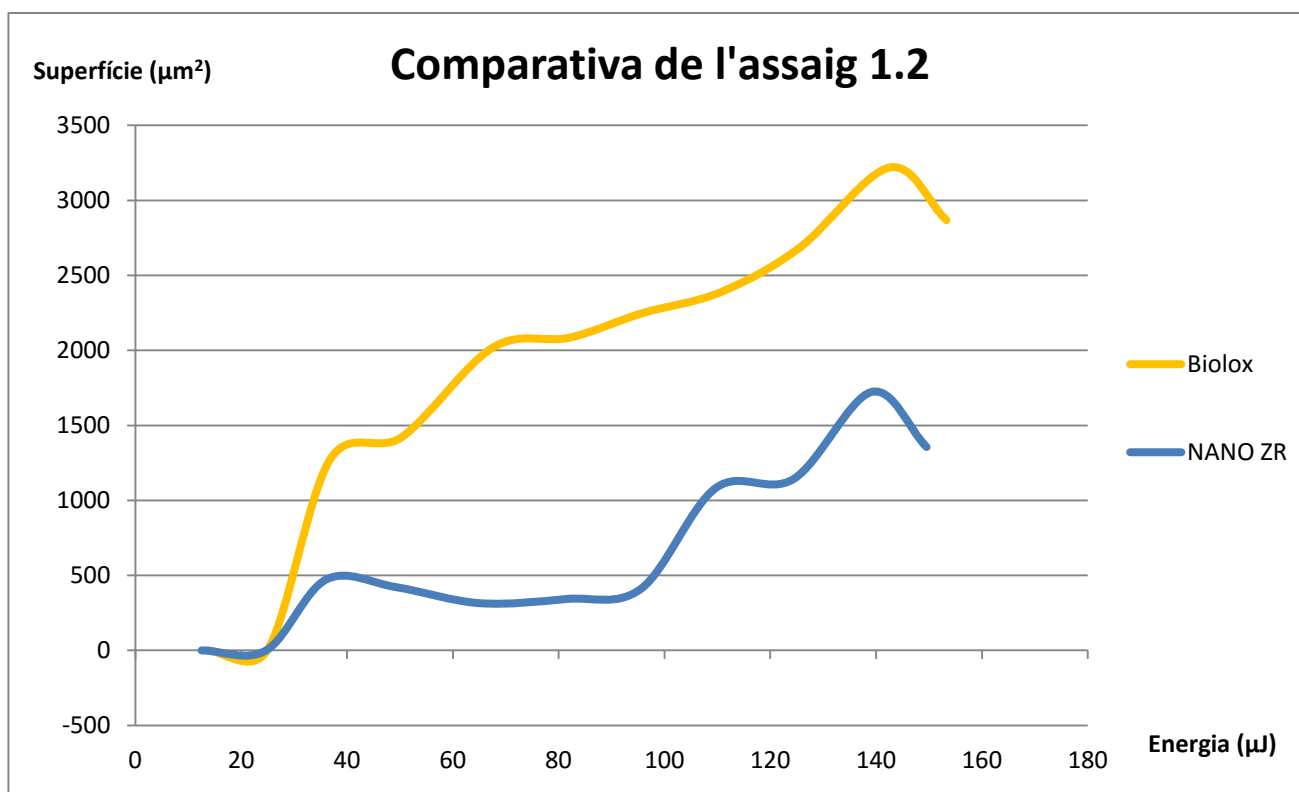
pel que fa la superfície afectada. El comportament que si que es pot assimilar al del Gràfic 7, és el de les corbes dels assajos 2.1 i 2.2, en els quals la superfície d'afectació realitzant 10 polsos en 1 segon és major. Això ens podria indicar que un augment de freqüència comporta un augment de la superfície afectada, tot i que, com s'acaba de dir, caldrà comprovar-ho amb els assajos 3.1 i 3.2 en els quals es varia la freqüència.

A continuació, de la mateixa forma que s'ha fet amb l'ablació, es presentaran quatre gràfics en els què es compararan les possibles diferències entre les dues provetes per a un mateix assaig realitzat.



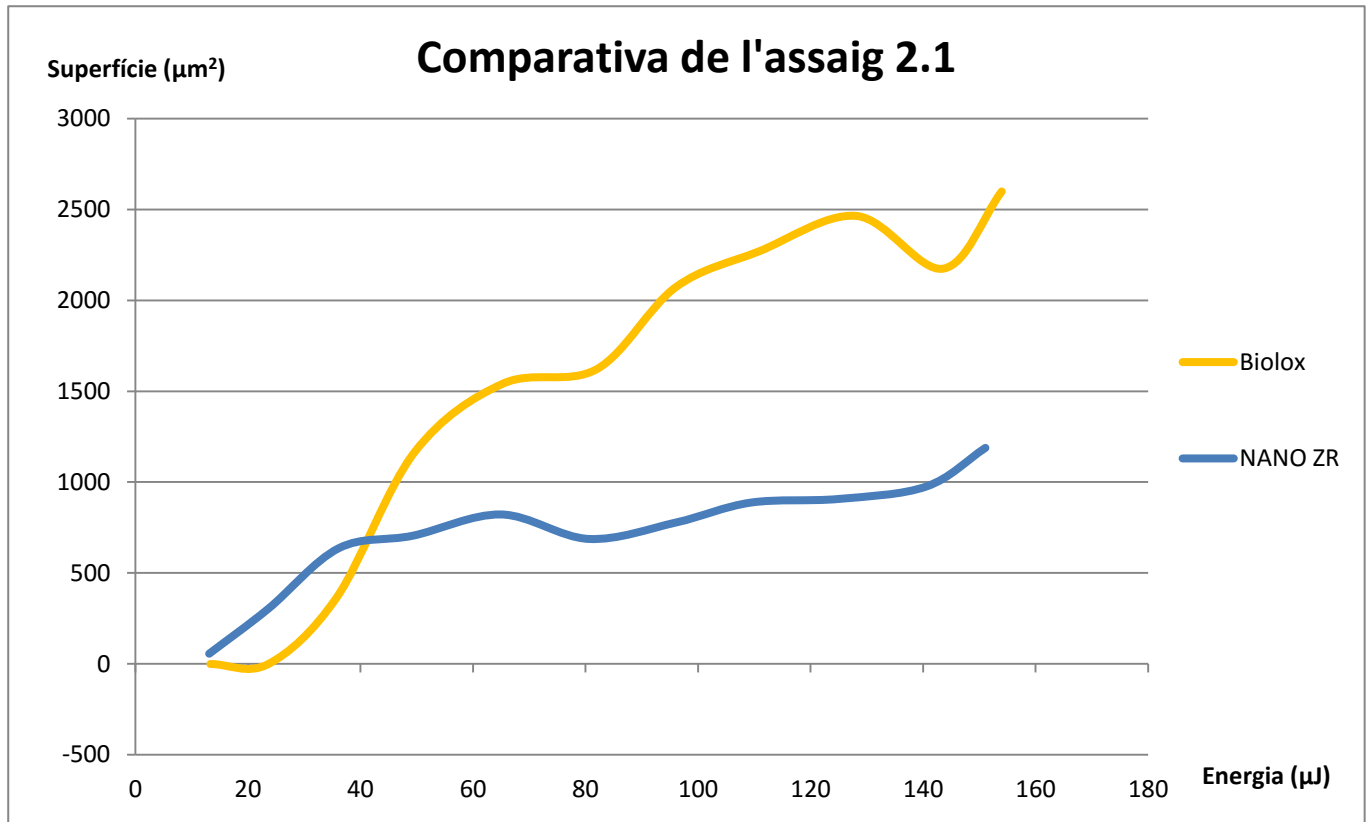
Gràfic 9. Comparativa de l'assaig 1.1

En el primer assaig realitzat es pot observar com en el rang de 0 a 100 μJ la superfície afectada és major en el cas de la proveta *NANO ZR*, mentre que a partir dels 100 μJ d'energia la superfície afectada en la proveta *Biolox* passa a ser major, amb una superfície màxima afectada de gairebé 1500 μm^2 .



Gràfic 10. Comparativa de l'assaig 1.2

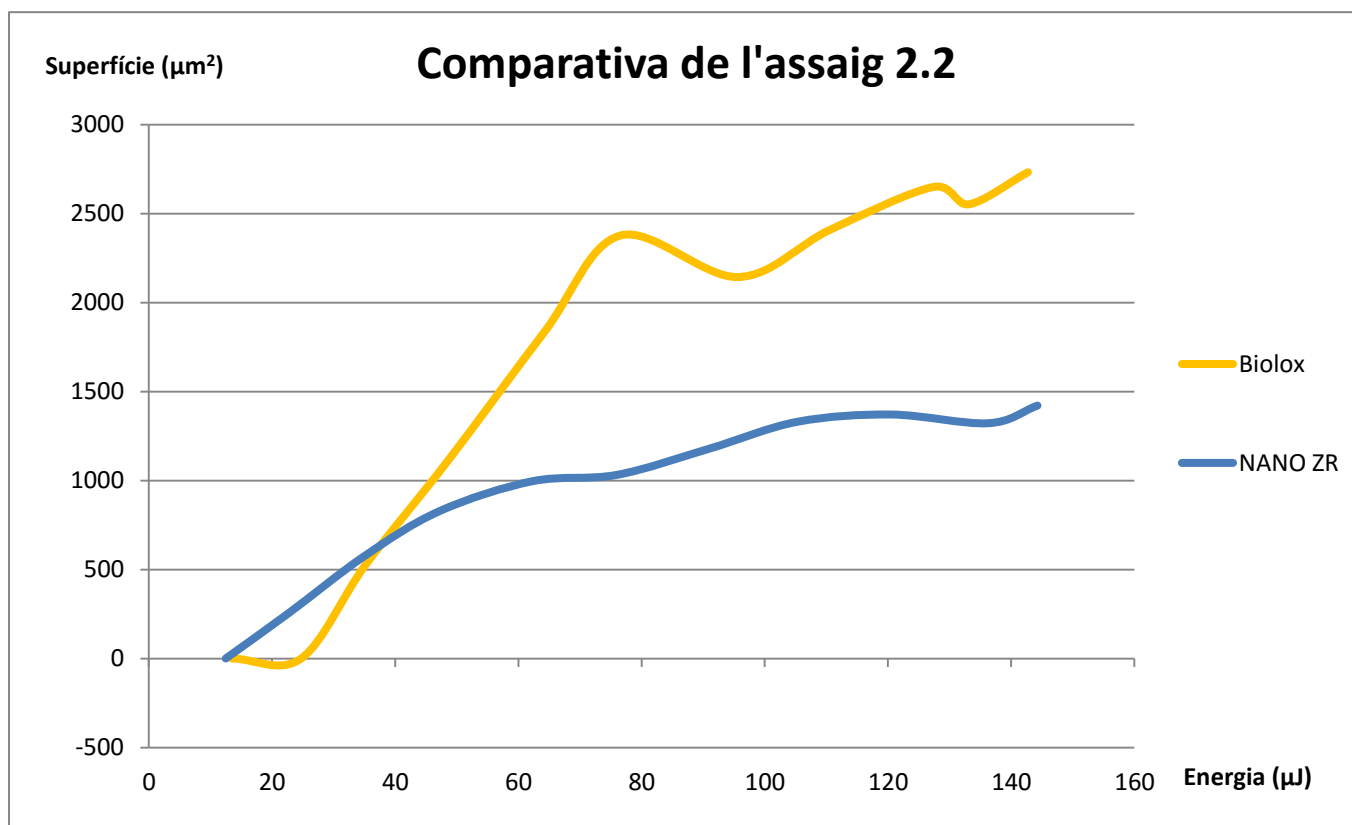
Per l'assaig 1.2, en què s'apliquen 60 polsos sobre la superfície, es pot observar que la superfície afectada és molt major a la proveta de *Biolox*, de l'ordre d'entre dues i tres vegades més. Si s'observa el Gràfic 4, en el què es mostra l'ablació per al mateix assaig, es pot veure que la proveta més afectada és la de *NANO ZR* i no pas la de *Biolox*. A la vista d'aquests resultats i a l'espera de l'anàlisi dels assajos 2.1 i 2.2, es podria dir que la proveta *NANO ZR* es veu més afectada pel fenomen d'ablació mentre que la proveta *Biolox* es veu més afectada en termes de superfície.



Gràfic 11. Comparativa de l'assaig 2.1

Els resultats de l'assaig 2.1 (Gràfic 11) ens ajuden a corroborar aquesta hipòtesi. Tot i que fins als 40 μJ la proveta *NANO ZR* es veu més afectada, a partir d'aquest punt l'afectació en la proveta *Biolox* augmenta, superant significativament la superfície afectada de la proveta *NANO ZR*. En canvi, com es pot veure en el Gràfic 5, la proveta *NANO ZR* presenta una afectació per ablació molt superior a la proveta *Biolox*.

Finalment, en l'últim assaig, representat en el Gràfic 12, es pot observar un comportament semblant a l'assaig 2.1. La superfície afectada en la proveta *NANO ZR* és major en el rang dels 0 als 40 μJ però a partir d'aquest punt la zona afectada és major per a la proveta *BioloX*.



Gràfic 12. Comparativa de l'assaig 2.2

Un cop realitzat l'anàlisi de les dues provetes variant el primer dels paràmetres del làser, la intensitat, podem afirmar que a més intensitat, és a dir, major energia aplicada a la proveta, major afectació s'obtindrà, ja sigui en termes d'ablació o en termes de quantitat de superfície afectada.

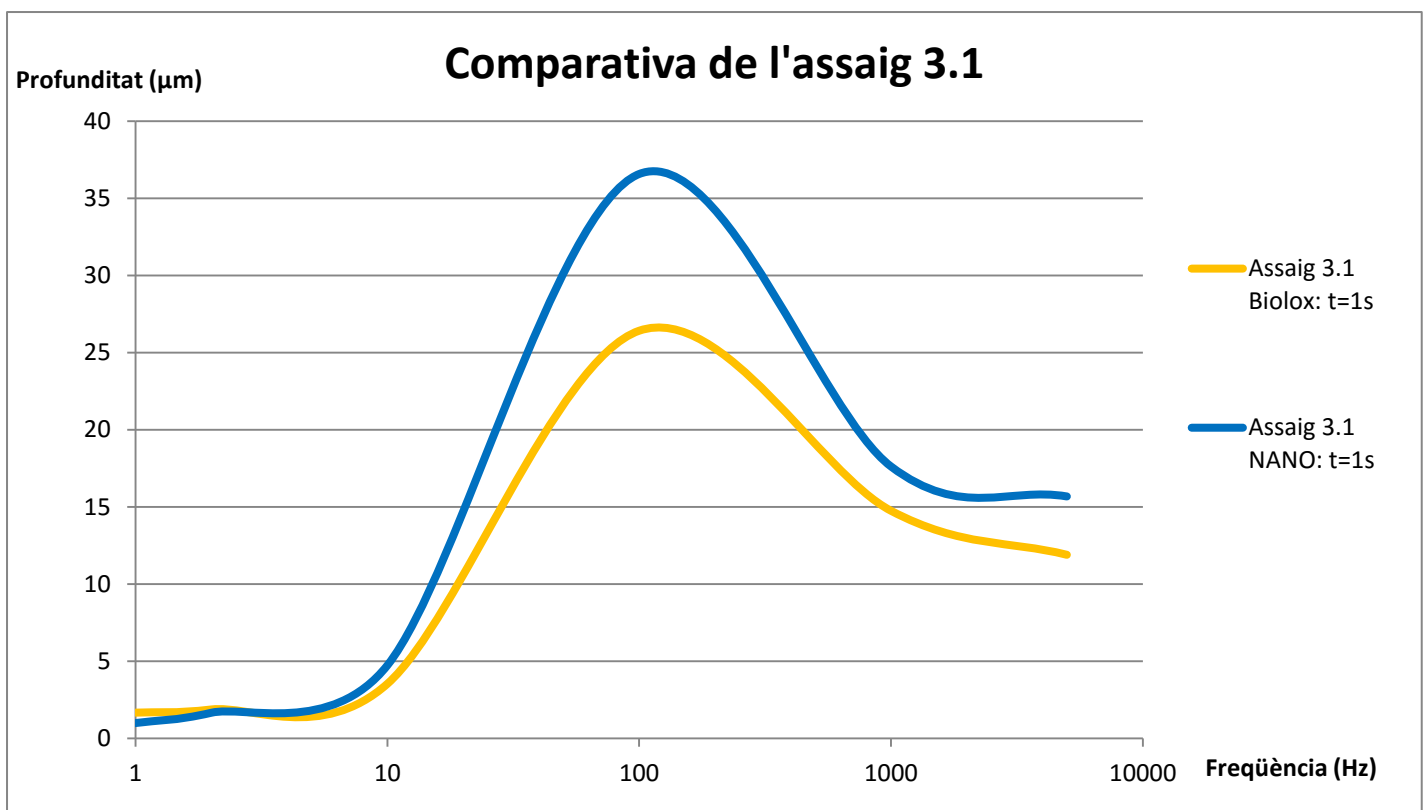
També es pot concloure que, tot i que la quantitat de superfície afectada no sembla estar relacionada amb el tipus d'assaig que es realitza, el tipus de proveta sí que té un efecte significatiu pel que fa a l'afectació, ja que, com s'ha comentat, la proveta *BioloX* es veu molt més afectada en termes de superfície mentre que la proveta *NANO ZR* és més perjudicada per l'efecte d'ablació.

3.2. Variació de la freqüència

En aquest apartat s'analitzarà com afecta a les superfícies ceràmiques la variació de la freqüència del feix làser. Per fer-ho s'han realitzat els assajos 3.1 i 3.2 en els que s'aplica el feix làser a freqüències de 1, 2, 10, 100, 1000 i 5000 Hz durant 1 segon i 60 segons respectivament. Cal dir que els valors de la profunditat dels forats realitzats a 1000 i 5000 Hz poden no correspondre als valors reals ja que, al ser forats molt profunds poden no ser ben mesurats amb el microscopi confocal.

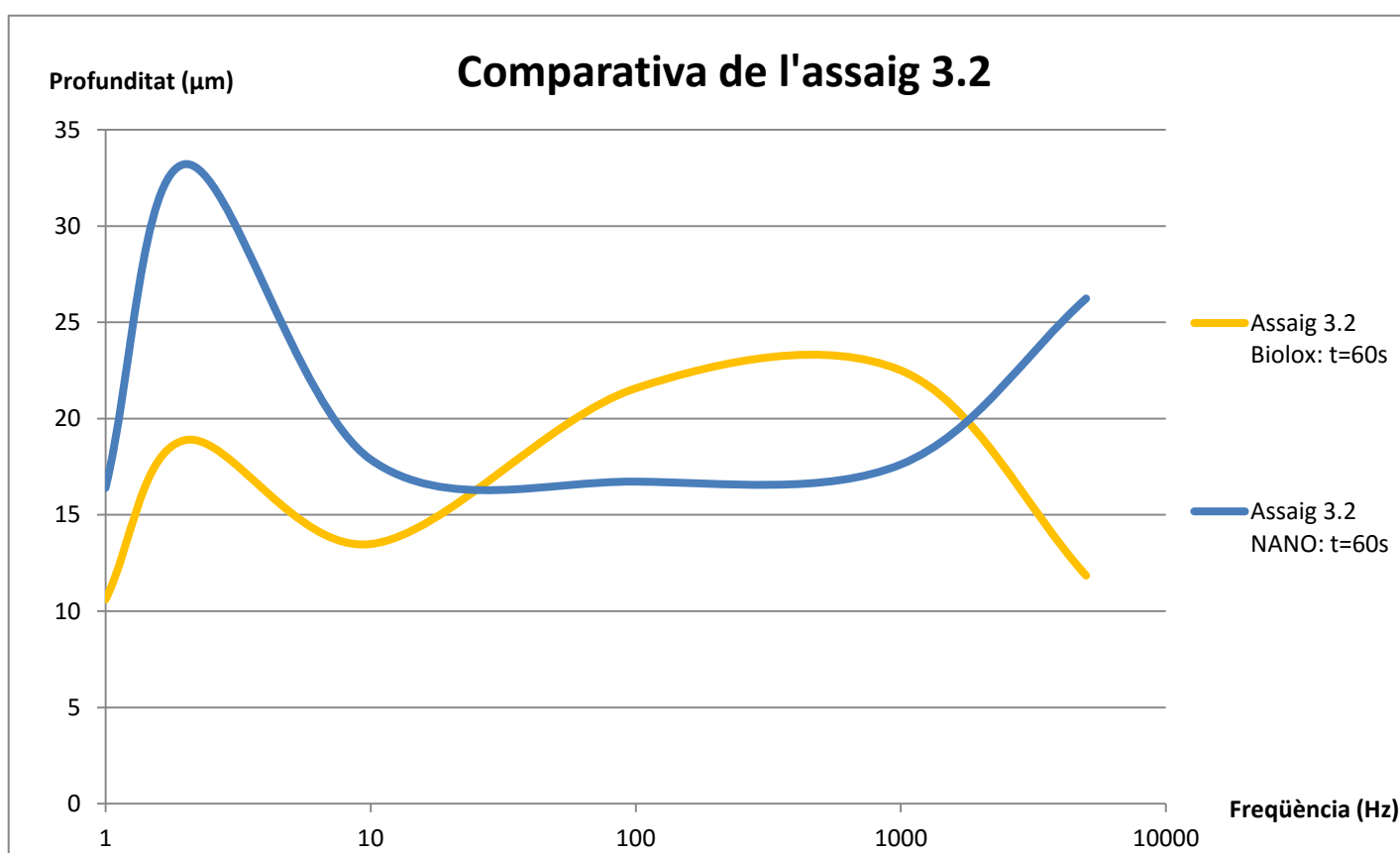
3.2.1. Corbes d'ablació

De la mateixa manera que amb els casos en els que es variava la intensitat, per a la variació de freqüències s'analitzaran les corbes d'ablació obtingudes amb els dos assajos i per a les dues provetes, de forma que es podran veure les tendències de l'afectació així com possibles diferències entre elles. Per fer-ho es representen els gràfics 13 i 14 en el es grafiquen, per a les dues provetes, els assajos 3.1 i 3.2 respectivament.



Gràfic 13. Comparativa de l'assaig 3.1

Per a l'assaig 3.1 es pot veure una tendència pràcticament idèntica en les dues provetes, les quals presenten un màxim d'ablació quan s'aplica el feix làser a 100 Hz. En el cas de la proveta *BioloX* aquest màxim arriba fins 26 micres mentre que per a la proveta *NANO* arriba a les 36 micres. Així doncs es segueix complint la conclusió extreta amb els assajos d'intensitat variable en què la proveta *NANO* es veia més afectada per l'ablació que la proveta *BioloX*.



Gràfic 14. Comparativa de l'assaig 3.2

El Gràfic 14 ens mostra un clar exemple de l'error de mesura de profunditats amb el confocal. Les mesures dels dos primers punts a 1 i 2 Hz són correctes, ja que la profunditat, al no ser molt elevada a aquesta freqüència, es pot mesurar correctament amb el confocal. Com es veu amb aquests dos primers punts la tendència d'ablació és creixent i major per a la proveta *NANO*, com ja es podia esperar amb les conclusions extretes anteriorment. Ara bé, al sotmetre les provetes a un gran nombre de polsos, en aquest cas més de 600 (10 HZ durant 60 segons), la mesura de la profunditat del forat ja no es pot realitzar correctament.

És per això que a partir dels 10 Hz les corbes perden la seva tendència a l'alça i ja no es comporten de forma semblant.

A les figures 36 i 37 es poden observar dues fotografies fetes amb el microscopi confocal de forats realitzats amb el feix làser sobre la proveta *NANO ZR*, corresponents a l'assaig 3.2. La primera d'elles correspon a un forat realitzat a 1000 Hz i 60 segons, mentre que la segona correspon a un forat realitzat a 1 Hz i 60 segons.

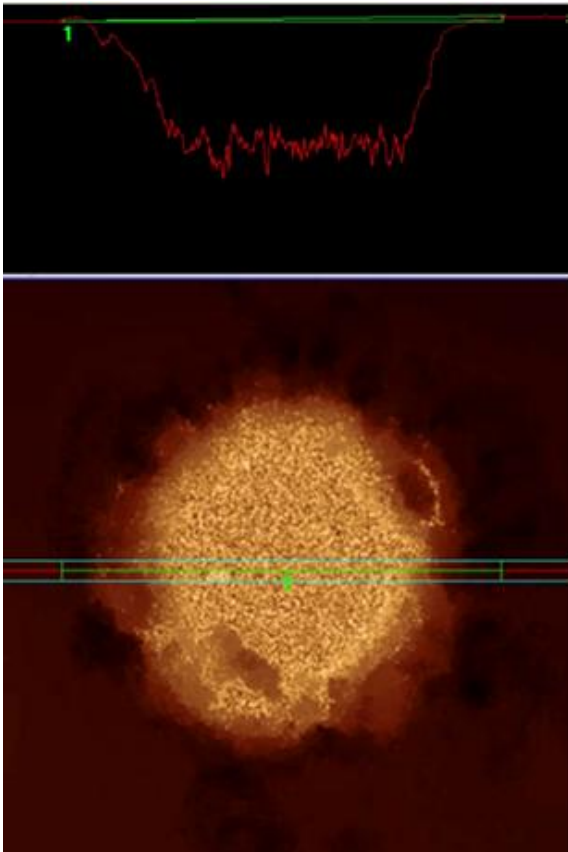


Figura 37. Forat realitzat a 60.000 polsos

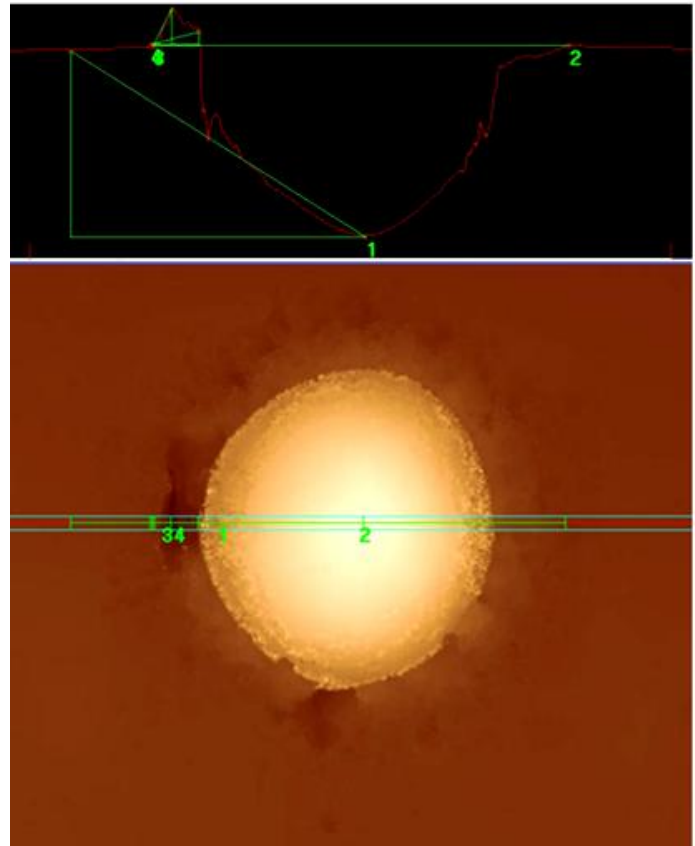
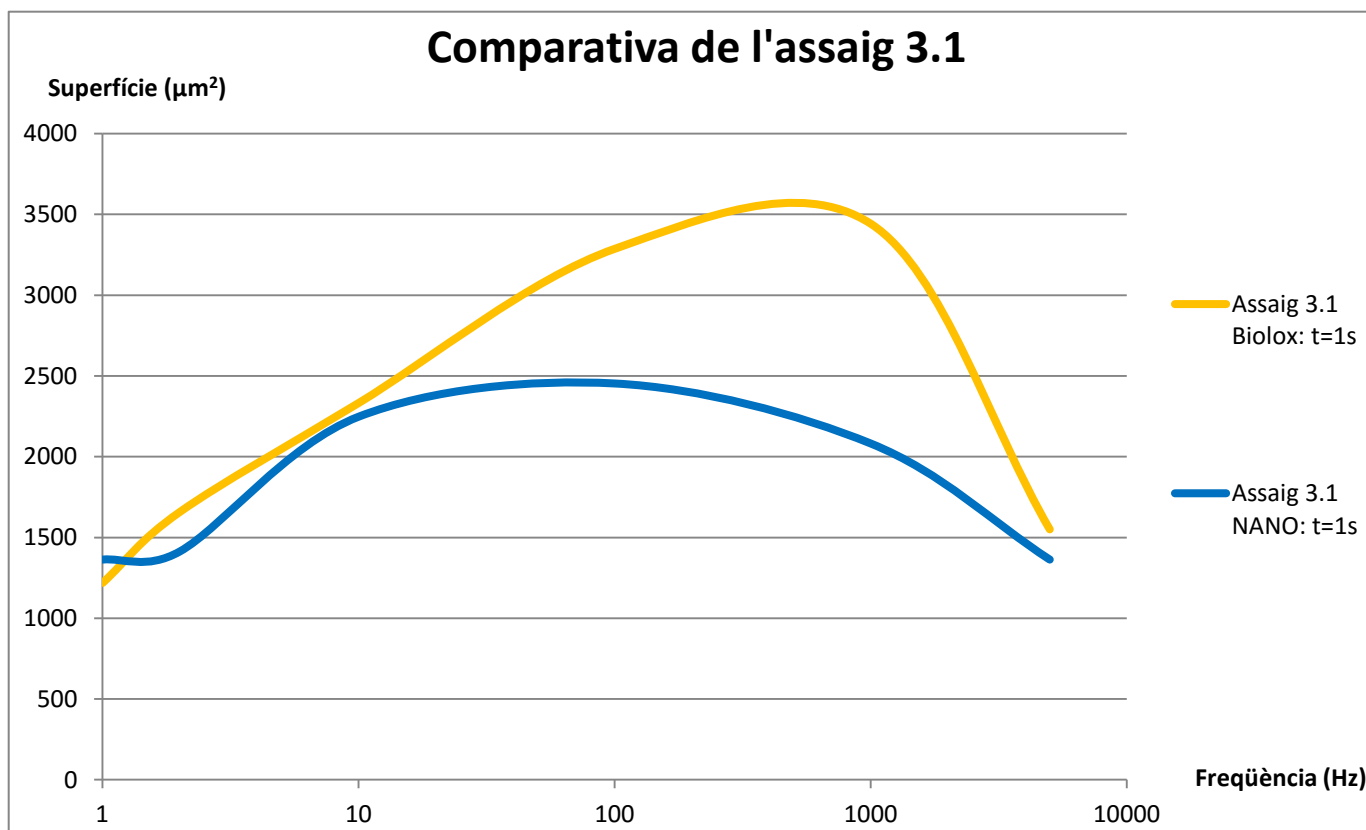


Figura 36. Forat realitzat a 60 polsos

Com es pot observar, en la figura 37 es pot apreciar perfectament el perfil del forat, fet que permet determinar la seva profunditat real. Per contra, el forat realitzat amb 60.000 polsos presenta un perfil amb molts pics i valls, fet que indica que el confocal no ha pogut arribar a mesurar el forat fins la seva màxima profunditat. És per això que les mesures de profunditat a partir dels 600 polsos no es poden prendre com a vàlides i per tant no es pot arribar a cap conclusió amb l'anàlisi de l'ablació amb els assajos 3.1 i 3.2.

3.2.2. Superfície d'afectació

En aquest apartat i de la mateixa manera que s'ha fet amb els assajos de variació d'intensitat, s'analitzarà com varia la superfície afectada en funció de la freqüència. Per fer-ho es representaran dos gràfics en els que es compararan l'afectació de cada proveta amb l'assaig 3.1 (Gràfic 15) i amb l'assaig 3.2 (Gràfic 16).

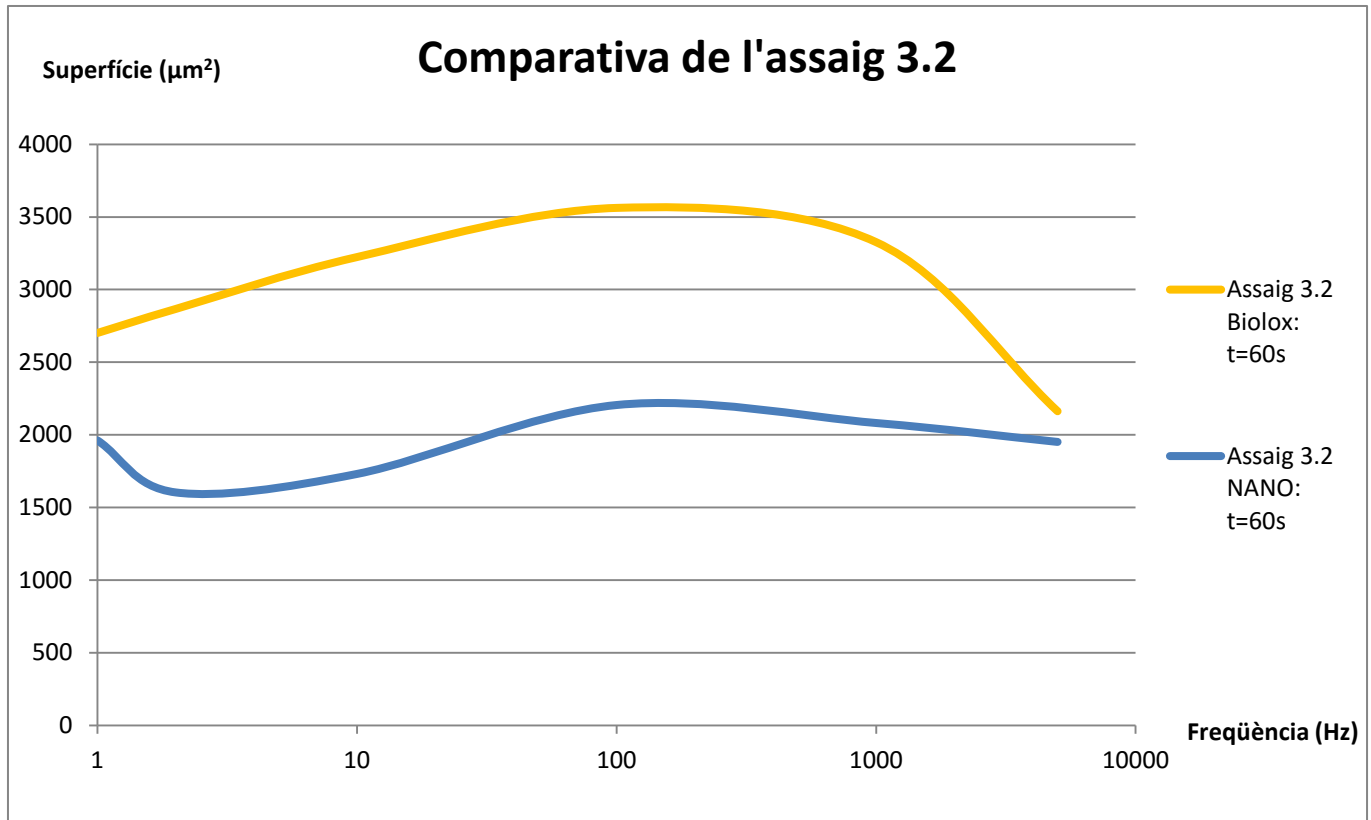


Gràfic 15. Comparativa de l'assaig 3.1

Com s'observa en les corbes del Gràfic 15, l'evolució de la superfície afectada presenta una forma parabòlica en les dues provetes, amb el màxim a més de $3500 \mu\text{m}^2$ a 1000 Hz per a la proveta *Biolox* i a $2500 \mu\text{m}^2$ a 100 Hz per a la proveta *NANO*. Així doncs, la conclusió extreta en els assajos de variació de la intensitat, en què s'afirmava que la proveta *Biolox* era més afectada en termes de superfície se segueix sostenint.

Cal destacar també la davallada de superfície afectada que té lloc quan s'apliquen els 5000 Hz, fet que fa pensar que aplicar més polsos a la superfície no implica augmentar la superfície afectada.

El Gràfic 16 ens mostra les corbes que representen la superfície afectada en funció de la freqüència de polsos aplicats durant 60 segons.



Gràfic 16. Comparativa de l'assaig 3.2

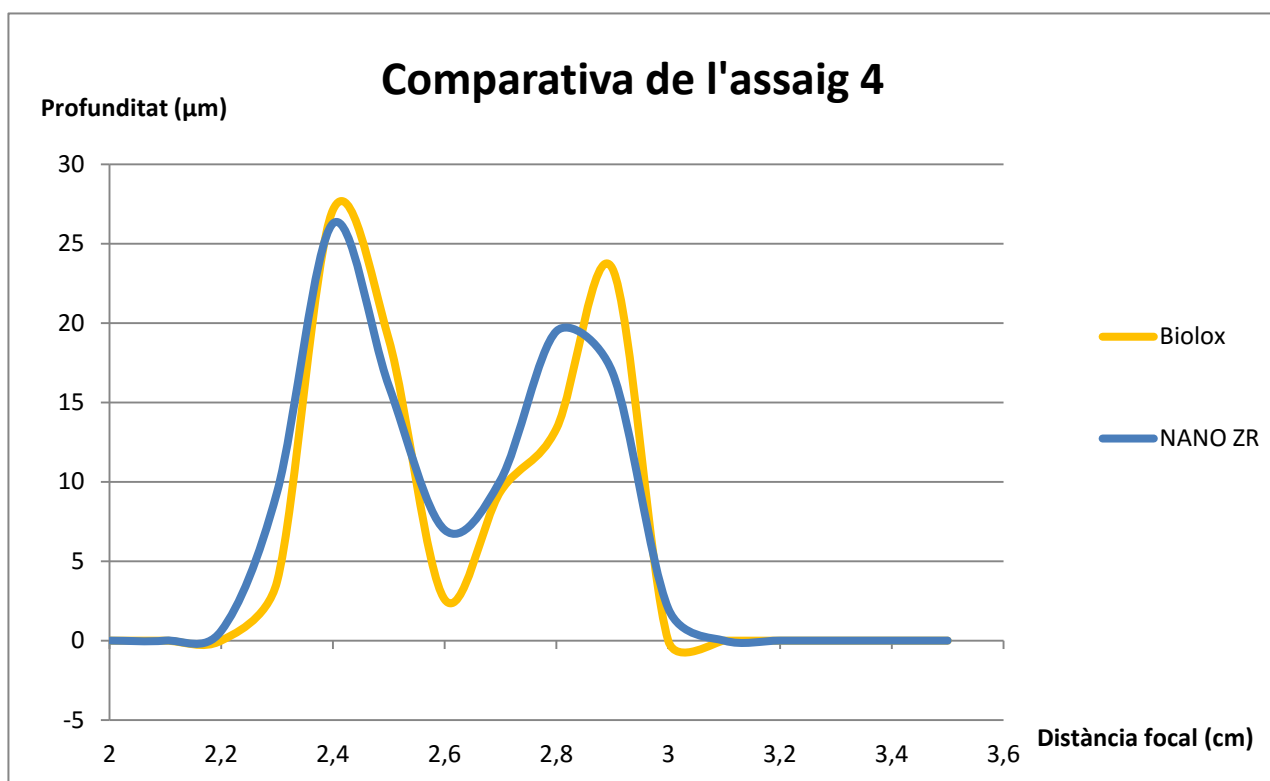
En aquest cas es pot observar que les corbes presenten més linealitat que no pas en l'assaig 3.1, fet que ens indica que l'augment de polsos no té influència significativa sobre la superfície. Aquest fet també es pot corroborar si comparem els dos gràfics: per a 1000 Hz aplicats durant un segon sobre la proveta *BioloX*, és a dir, aplicant-hi 1000 polsos, s'obté una superfície afectada de 3500 µm². Per a la mateixa proveta i la mateixa freqüència però amb un temps de 60 segons, és a dir realitzant 60.000 polsos s'obté una superfície afectada de poc més de 3300 µm². Per tant, tot i que el nombre de polsos s'ha multiplicat per 60, la superfície d'afectació no ha variat. Per últim es pot tornar a observar que la proveta amb més superfície afectada és la de *BioloX*.

3.3. Variació de la distància focal

Per últim queda veure com afecta la variació de la distància focal sobre l'ablació i la superfície de proveta afectada. Per realitzar aquest assaig s'ha aplicat el feix làser durant un segon a intensitat màxima, 4,41 A., i a una freqüència de 1000 Hz a diferents distàncies de la lent convergent. S'ha començat a una distància de 2 cm i s'ha anat augmentant 0,1 cm fins arribar als 3,5.

3.3.1. Corbes d'ablació

A continuació es presentarà el Gràfic 17 on es veurà la comparativa de l'ablació entre les dues provetes.



Gràfic 17. Comparativa de l'ablació per l'assaig 4

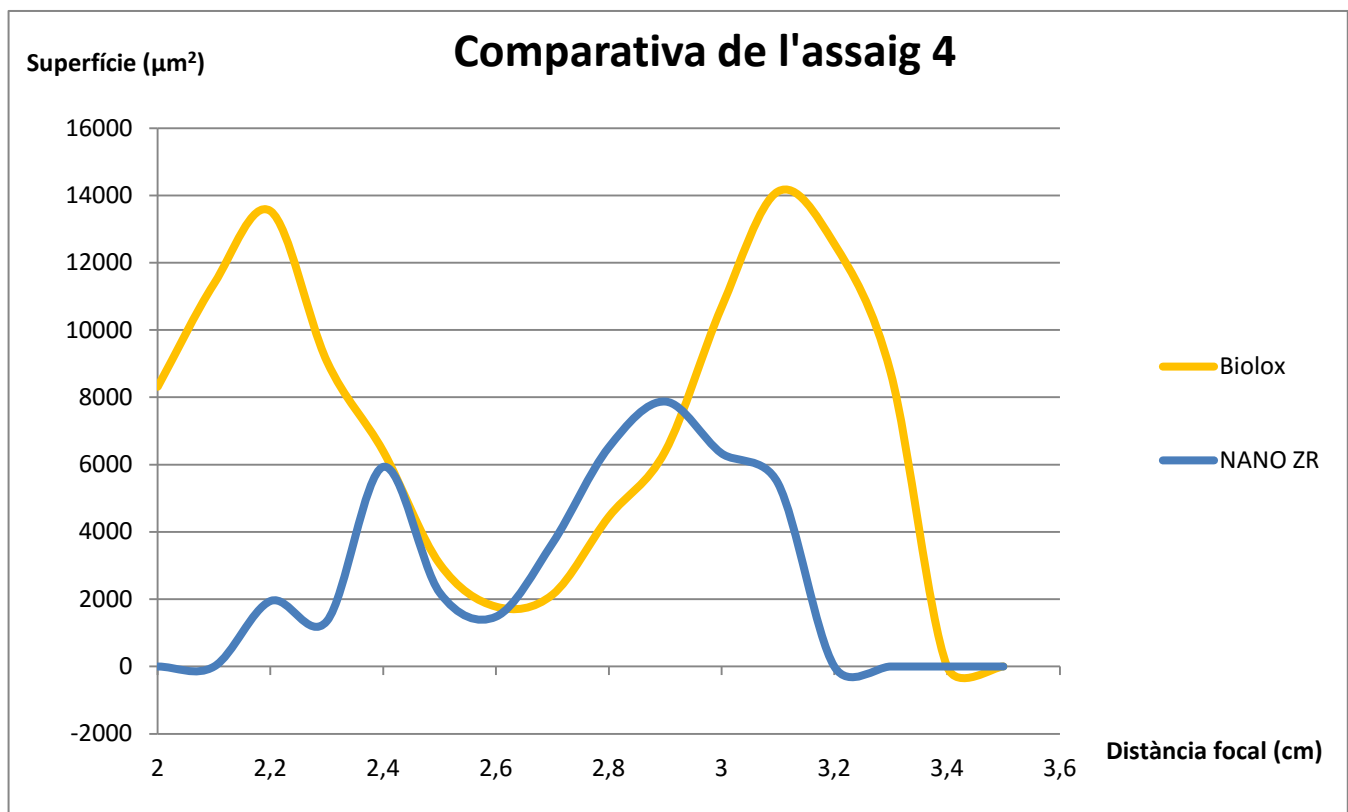
Malauradament, en aquest cas ens tornem a trobar amb que els forats realitzats a una distància propera als 2,5 cm presenten una profunditat massa gran per ser mesurada amb el confocal, fet que fa perdre la idea de la tendència que hauria de tenir la corba. Sabent això, es pot deduir la forma de la corba, la qual hauria de ser una paràbola amb el pic màxim als

2,5 cm ja que és la distància per a la qual l'energia està més concentrada i es produeix major ablació.

Pel que fa la comparació entre les dues provetes, podem observar que les dues presenten pràcticament els mateixos valors d'ablació en tots els punts, a diferència dels altres assajos en que la proveta *NANO* era la més afectada.

3.3.2. Superfície d'afectació

En el Gràfic 18 es pot veure la comparativa entre provetes de la superfície afectada per a cada distància.



Gràfic 18. Comparativa de la superfície afectada per l'assaig 4

Pel que fa a les corbes d'afectació de superfície, es poden determinar tres zones diferents, les quals es veuen de forma més marcada en la proveta *BioloX* ja que, com passava en els assajos anteriors, és la més afectada pel que fa a superfície. La primera zona fa referència als punts més allunyats, els que es troben a 2, 2,1, 3,4 o 3,5 cm en els quals arriba molt poca energia i la superfície d'afectació és baixa o fins i tot nul·la en el cas de la distància de

3,5 cm.

A continuació, a mesura que ens acostem al punt confocal, l'energia que arriba a la superfície augmenta però encara ho fa de forma dispersa, fet que crea una zona d'afectació elevada, com es pot veure en els punts que coincideixen amb les distàncies de 2,2, 2,3, 3 o 3,1 cm en els quals s'arriba a superfícies afectades màximes de fins a $14.000 \mu\text{m}^2$, valors molt elevats comparats amb els que havíem obtingut amb els assajos anteriors en els quals no se sobrepassaven els $4.000 \mu\text{m}^2$.

Per últim, la tercera zona fa referència al mateix punt confocal i punts propers, és a dir, els 2,4, 2,5 i 2,6 cm. En aquests punts el feix làser es troba concentrat en molt poca superfície, fet que fa baixar la zona afectada a menys de $2000 \mu\text{m}^2$.

Per tant, en vista d'aquests resultats, podem afirmar que el paràmetre que controla la superfície d'afectació de la proveta en major mesura és la variació de la distància focal.

3.4. Microestructura

Per acabar amb l'apartat de resultats, s'observarà la microestructura de les dues provetes mitjançant un microscopi SEM/FIB amb l'objectiu de trobar eutèctics formats a partir de l'aplicació del feix làser. A més, el FIB, també ens permetrà realitzar talls en les provetes per observar si hi ha variació de la microestructura a unes poques micres de profunditat.

Les dues primeres figures (Figures 38 i 39) mostren el forat realitzat amb l'assaig 1.1 amb una intensitat de 4,41 A. sobre la proveta *Biolox*.

A la primera de les imatges es pot veure la diferència de microestructures entre la zona externa del forat i la zona interna. Si ens fixem en l'ampliació del forat que es mostra a la figura 39 podem apreciar la formació d'eutèctics.

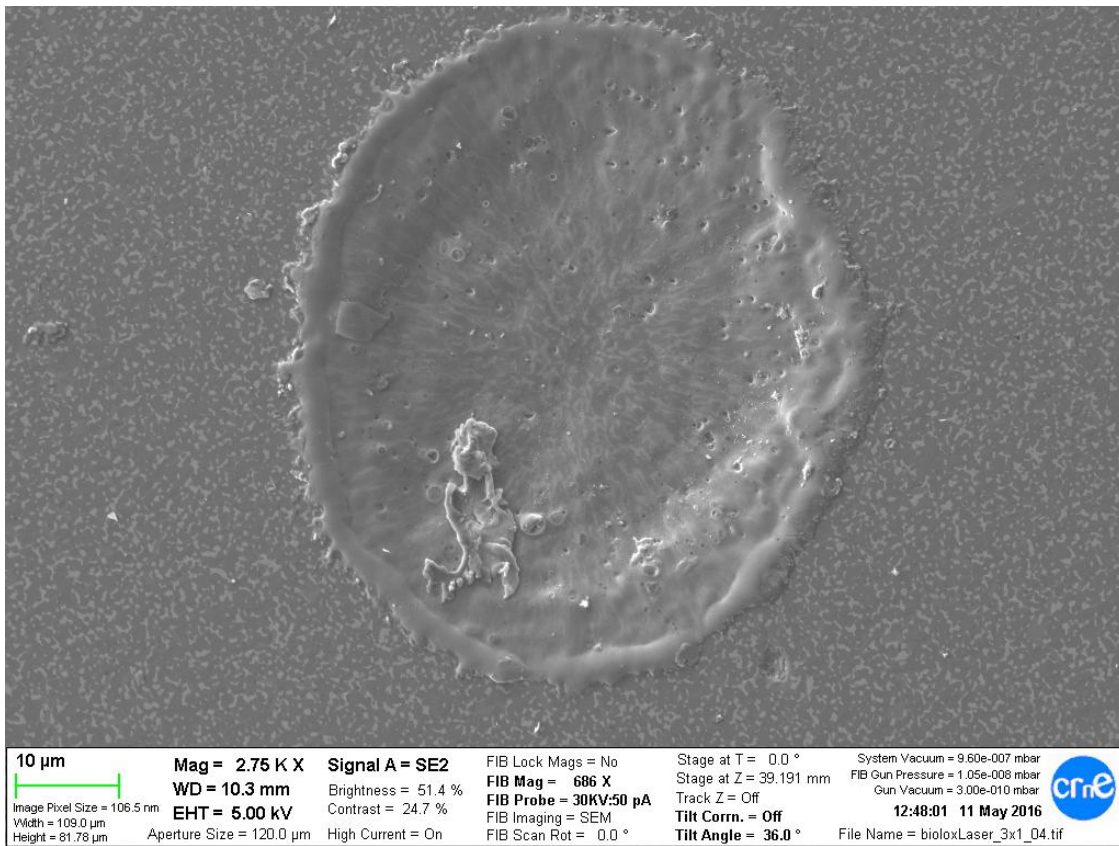


Figura 38. Forat corresponent a l'assaig 2.1 a 4,41 A. sobre la proveta Biolox

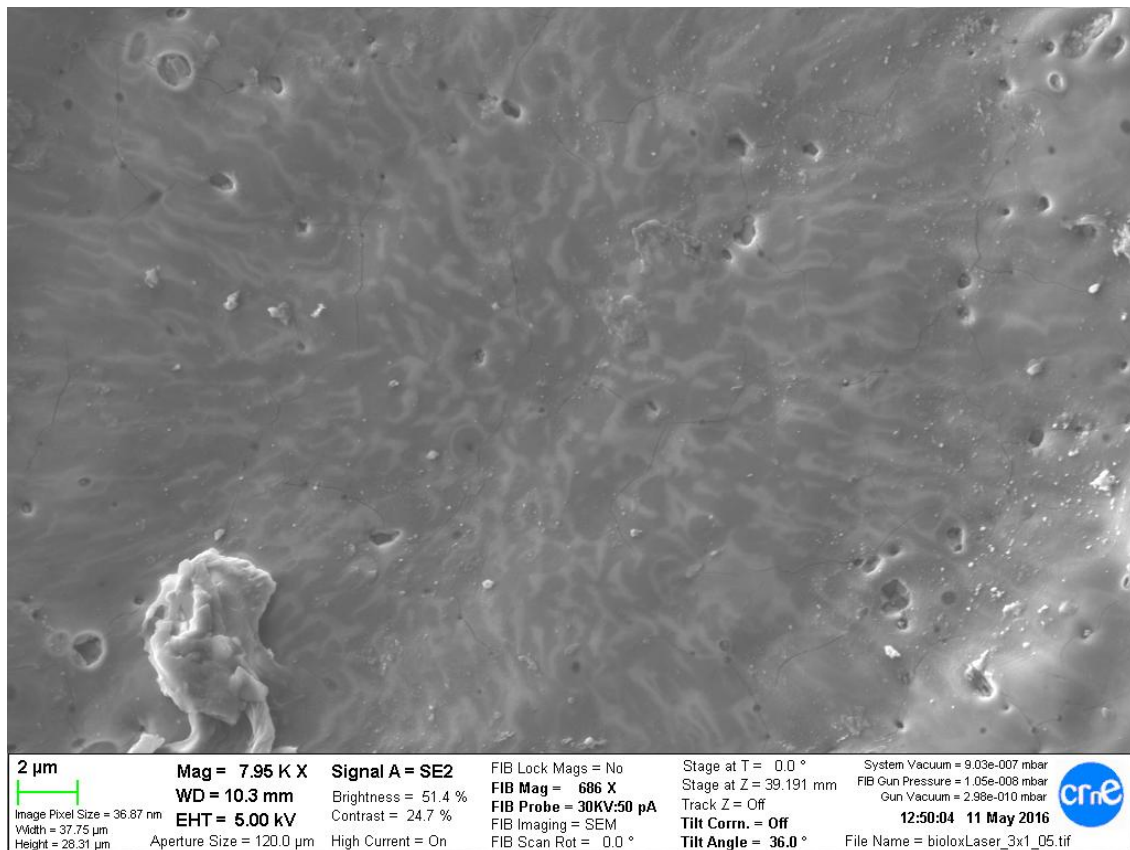


Figura 39. Forat corresponent a l'assaig 2.1 a 4,41 A. sobre la proveta Biolox

A la figura 40 es pot observar el tall realitzat sobre el mateix forat de les figures 38 i 39. Tot i que caldria realitzar més observacions sobre la mostra per arribar a una conclusió determinant, a priori es podria dir que la microestructura interior no es veu afectada per l'aplicació del feix làser. El que sí que es pot observar són microporus i microesquerdes sobre la superfície afectada.

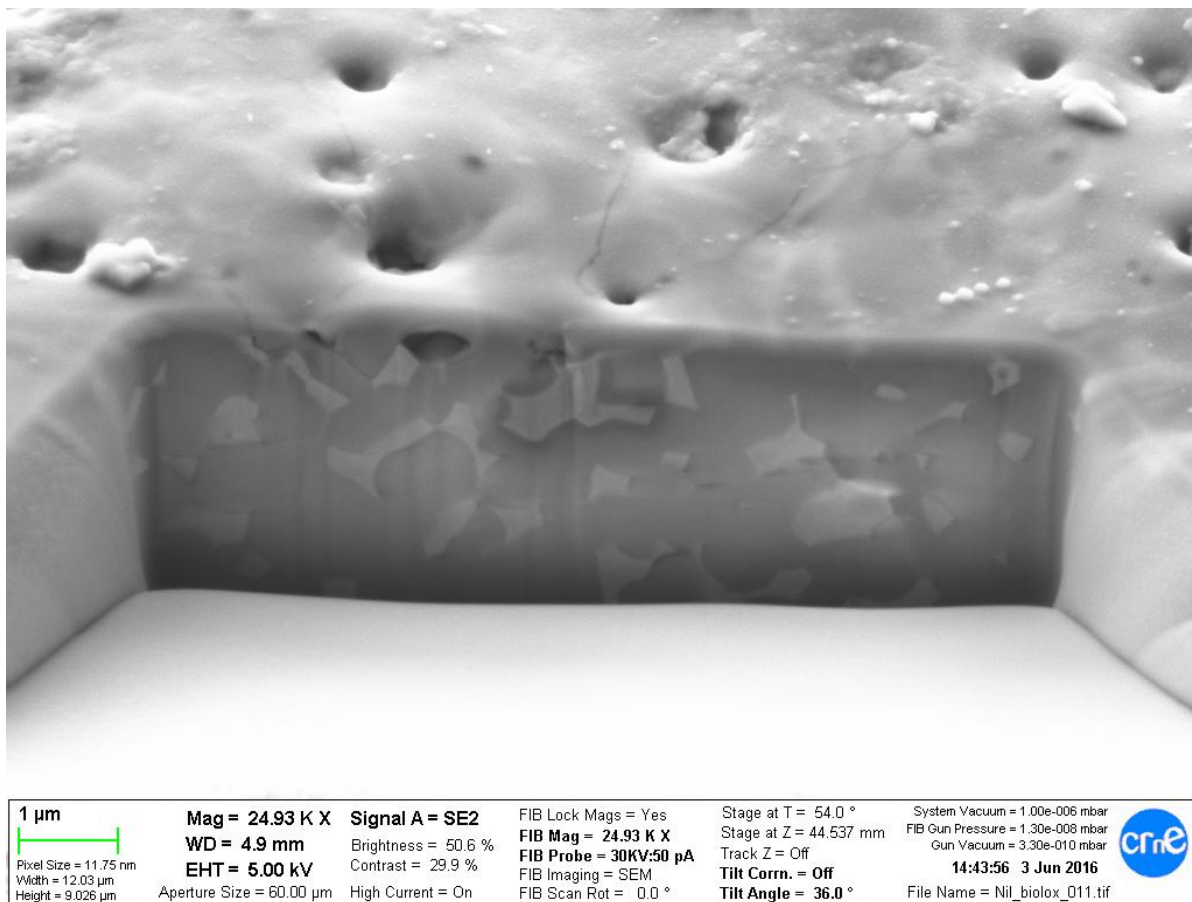


Figura 40. Tall realitzat a l'assaig 2.1 a 4,41 A sobre la proveta BioloX

En el cas de la proveta *NANO ZR*, per veure si la microestructura es veu afectada interiorment s'ha realitzat un tall al forat corresponent a l'assaig 1.2 amb una intensitat de 4,25 A.

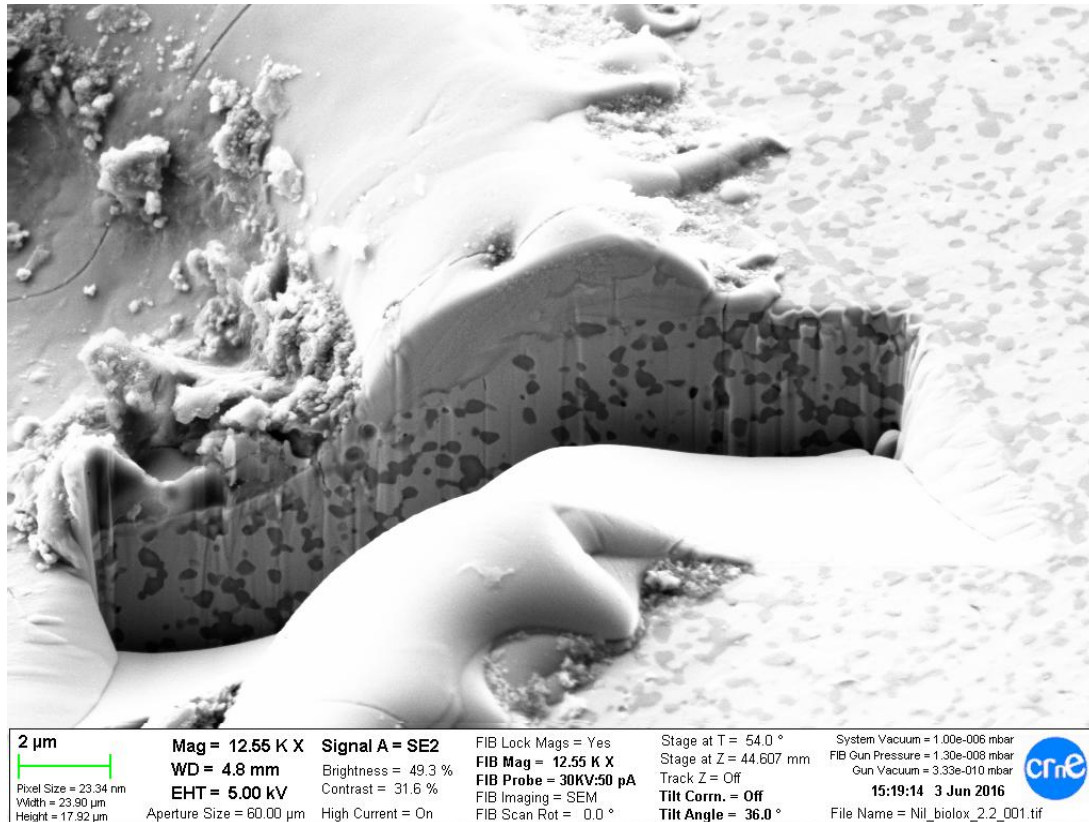


Figura 41. Tall realitzat a l'assaig 2 amb una intensitat de 4,25 A.

Com es pot observar a la figura 41, la microestructura interior no es veu afectada per la incidència del feix làser. El que es pot apreciar és com el material fos ha sobresortit del forat tal i com s'ha vist en el segon dels fenòmens físics comentats a la figura 4.

A la figura 41 es mostra un altre tall realitzat sobre el mateix forat però a una zona més centrada del cràter. De la mateixa manera que en la figura 40, en aquest cas tampoc s'aprecia cap canvi a la microestructura. Un detall que sí que es pot observar és l'aparició de microesquerdes sobre la superfície del forat les quals penetren fins a una profunditat de poc més d'una micra.

En el cas de la proveta *NANO ZR* no s'ha apreciat formació d'eutèctics.

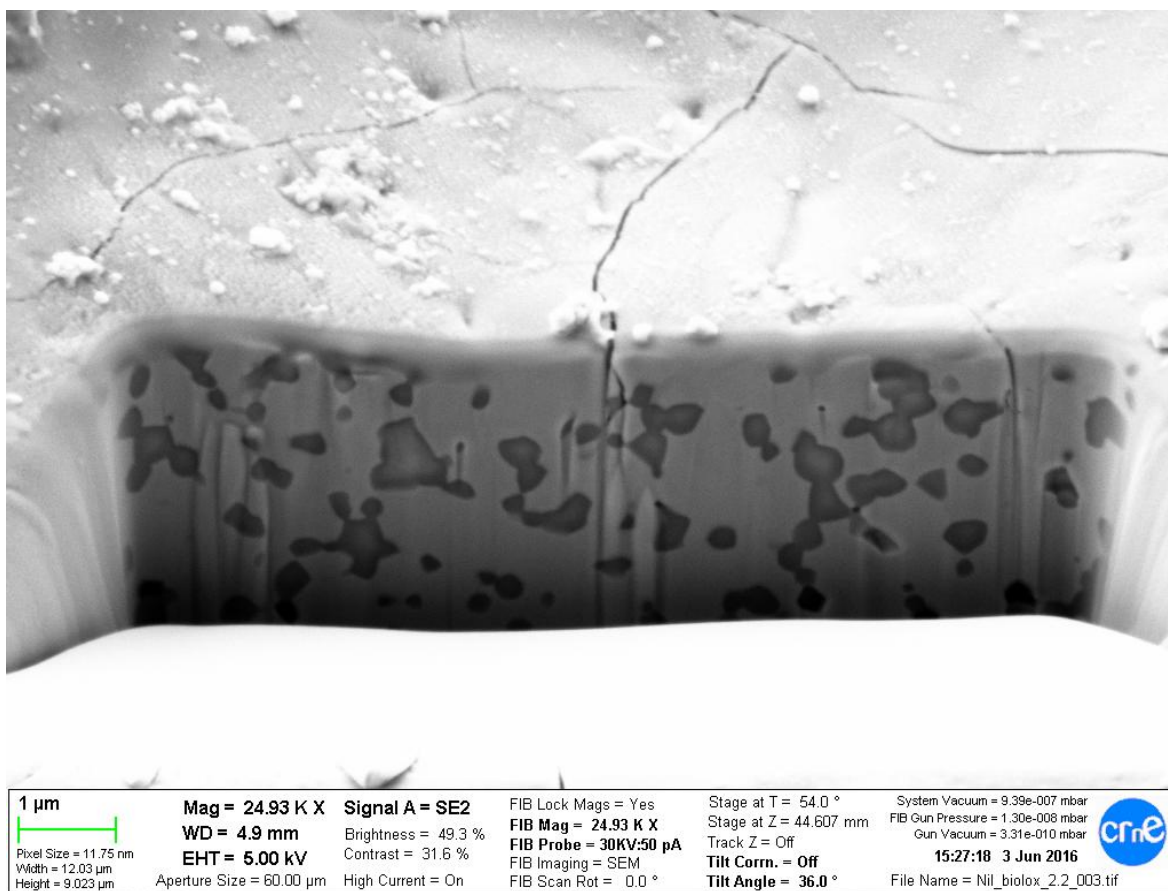


Figura 42. Tall realitzat a l'assaig 2 amb una intensitat de 4,25 A.

4. Estimació de costos

A continuació es presenta una taula amb el desglossat de totes les hores que s'han necessitat per dur a terme el treball i el cost de cadascuna d'aquestes hores, així com el preu final del projecte.

Hores desglossades		Nombre d'hores	Preu per hora (€/h)	Preu (€)
Laboratori	Tall de provetes	9	20	180
	Polit de provetes	15	20	300
	Làser	25	50	1.250
	SEM/FIB	6	100	600
	Observació confocal	35	50	1.750
Treball	Redacció	120	20	2.400
	Lectura	40	20	800
Preu total				7.280

Taula 6. Estimació de costos del projecte

Partint d'un preu base de 20€/h com a enginyer de materials [13], s'ha realitzar l'aproximació dels costos del projecte realitzat. Les hores en les que s'ha utilitzat material del laboratori com els microscopis o el làser incorporen part del seu cost en les hores de treball. Amb aquesta estimació de costos, després d'un total de 250 hores de feina, el preu mig per hora és de 29,12€/h.

Conclusions

Un cop completat l'estudi sobre les provetes es poden extreure una sèrie de conclusions; en primer lloc, com s'ha pogut observar, la variació dels diferents paràmetres del làser, afecta de forma significativa sobre ambdues superfícies ceràmiques tot i que ho fa de forma diferent sobre cadascuna d'elles. En tots els casos d'assaig s'ha demostrat que la proveta *NANO ZR* es veu més afectada per l'ablació que per la quantitat de superfície afectada, mentre que, per contra, l'energia del feix làser sobre proveta *Biolox* afecta de forma més notòria la quantitat de superfície afectada en comptes de la profunditat.

Així doncs, es pot extreure que, en futurs estudis amb les provetes utilitzades en aquest treball, convindrà utilitzar la proveta *NANO ZR* si es desitja realitzar més ablació que quantitat de superfície afectada i convindrà utilitzar la proveta *Biolox* si el que es desitja és obtenir una gran zona de superfície afectada.

Pel que fa als diferents paràmetres del làser es poden extreure unes conclusions més trivials que unes altres. A més intensitat del feix làser, més energia incideix sobre la superfície ceràmica i més afectada es veu, ja sigui en termes d'ablació com en termes de superfície. Una altra conclusió força trivial ve donada per la distància focal, en què com més a prop ens situem dels 2,5 cm, més focalitzada es troba l'energia i, per tant, menys superfície es veu afectada però la profunditat del forat (tot i que no s'ha pogut veure representat en els gràfics corresponents degut a la impossibilitat de mesurar la profunditat real amb el confocal) és major. Per últim, una conclusió no tan clara a priori es troba en la variació de la freqüència del feix làser, en que la major afectació que reben les provetes no es troba quan s'aplica el major nombre de polsos, sinó que es troba en el rang d'entre els 100 i 1000 Hz. Això és degut a que a l'aplicar una freqüència de 5000 Hz, el feix làser perd molta energia fet que comporta una afectació menor sobre la superfície. En els assajos de variació de freqüència, al ser realitzats a una intensitat màxima de 4,41 amper, la proveta s'ha vist molt afectada dificultant així la determinació de la profunditat dels forats mitjançant el confocal. Es recomana, per tant, que de repetir aquests assajos es realitzessin a una intensitat menor.

Pel que fa a l'afectació de la microestructura de les provetes, s'ha pogut observar l'aparició d'eutèctics en la proveta *Biolox* tot i que de forma molt superficial, ja que al realitzar un tall amb el FIB s'ha pogut veure que la microestructura interior no estava afectada. També s'han pogut observar l'aparició de microporus i microesquerdes sobre la superfície.

Pel que fa a la proveta *NANO ZR*, no s'ha pogut constatar la formació d'eutèctics sobre la seva superfície ni cap tipus d'afectació a unes micres de profunditat en la zona del cràter. Si que ha mostrat, però, unes microesquerdes amb més recorregut i més profunditat que en la proveta *Biolox*.

Finalment, com a recomanacions per a estudis posteriors caldria remarcar una bona organització a l'hora de realitzar els forats amb el làser, ja d'aquesta forma s'aconsegueix una localització de cada punt amb el seu assaig corresponent, fet que és bàsic per extreure els posteriors resultats i conclusions.

A la figura es pot veure la matriu de punts realitzats sobre la proveta *Biolox Delta*.

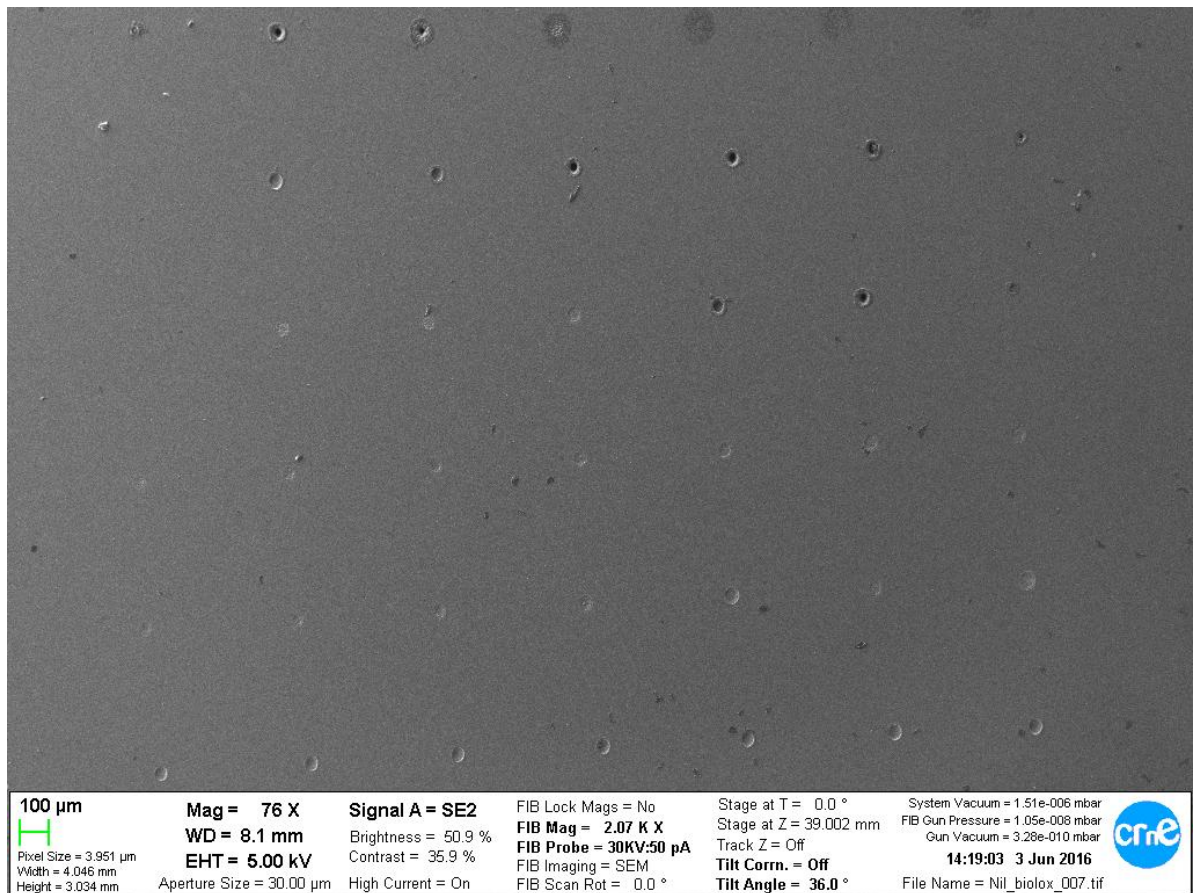


Figura 43. Matriu de punts sobre la proveta *Biolox*.

Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1]. *New structural Materials Technologies: Opportunities for the Use of Advanced Ceramics and Composites - A Technical Memorandum*, U.S. Congress, 1986.
- [2]. Schwartz, M., *Handbook of structural Ceramics*, McGraw-Hill, New York, 1992, ISBN: 0070557195
- [3]. Gudimetla P., Wang ,J., Wong, W., *Kerf formation analysis in the abrasive waterjet cutting of industrial ceramics*, 2002.
- [4]. Kalpakjian, S., Schmid, S.R., *Manufacturing Engineering and Technology*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2011, ISBN: 0201361310.
- [5]. Tuersley, I., P., Jawaid, A., Pashby, I.R., *Review: Various Methods of Machining Advanced Ceramic Materials*. J. Mater. Process. Technol., 1994.
- [6]. Chryssolouris, G., *Laser Machining Theory and Practice*. Springer-Verlag, New York, 1991.
- [7]. Dahotre, N. B., Harimkar, S. P., *Laser Fabrication and Machining of Materials*. Springer, New York, NY, 2008.
- [8]. Meinhard Kuntz, *The effect of chromia content on hardness of zirconia platelet toughened alumina composites*, October 22nd, 2014.
- [9]. Norbert Schneider, *Structural surface modification of dense load-bearing ZTA*, Nantes, 2014
- [10]. M. Yousefpoura, N. Askaria, H. Abdollah-Poura, A. Amanzadehc, N.Riahib, *Investigation On Biological Properties Of Dental Implant By Ce-Tzp/Al₂O₃/Ha Bio-Nano-Composites*, 2011

[11]. <https://e-shop.struers.com>

[12]. Javier Llorca, Victor M. Orea, *Directionally solidified eutectic ceramics oxides*, Progress in Materials Science 51 (2006) 711–809

[13]. Michael Page, *Estudio de remuneración de Ingenieros*, 2015.

Bibliografia complementària

Anoop, N. Samant, Narendra B. Dahotre, *Laser Machining of Structural Ceramics*, Department of Materials Science Engineering, The University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, United States, 2008.

Dahotre, N. B., Harimkar, S. P., *Laser Fabrication and Machining of Materials*. Springer, New York, NY, 2008.

Walter Koechner, Michael Bass, *Solid-State Lasers: A Graduate Text*, School of Optics, University of Central Florida, Orlando, FL 32816, USA, 2003.