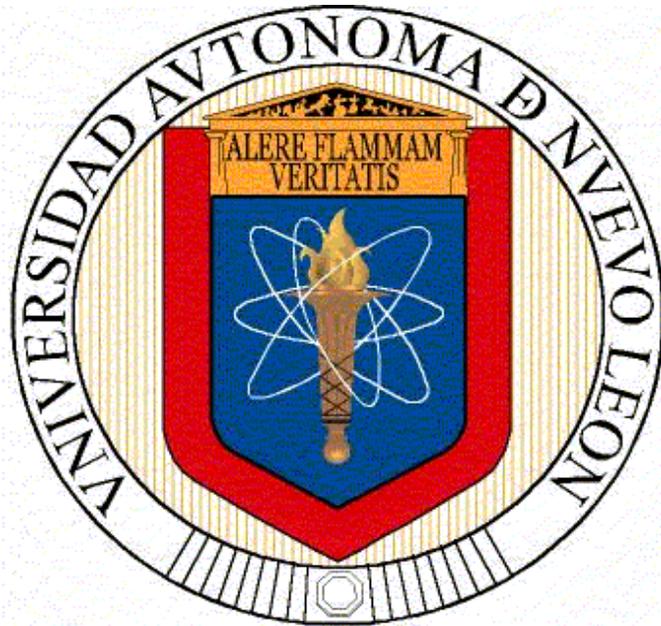


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



TESIS

**“SINTERIZACIÓN DE MAGNESIA CON DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE ÓXIDOS DE NANOPARTÍCULAS Fe_2O_3 ,
 Al_2O_3 Y SiO_2 RESPECTIVAMENTE MEDIANTE LÁSER PULSADO”**

**PRESENTA
LINDA VIVIANA GARCÍA QUIÑONEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

AGOSTO, 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**“SINTERIZACIÓN DE MAGNESIA CON DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE ÓXIDOS DE NANOPARTÍCULAS Fe_2O_3 ,
 Al_2O_3 Y SiO_2 RESPECTIVAMENTE MEDIANTE LÁSER PULSADO”**

**PRESENTA
LINDA VIVIANA GARCÍA QUIÑONEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

ASESOR

Dr. TUSHAR KANTI DAS ROY

AGOSTO, 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“SINTERIZACIÓN DE MAGNESIA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDOS DE NANOPARTÍCULAS Fe₂O₃, Al₂O₃ Y SiO₂ RESPECTIVAMENTE MEDIANTE LÁSER PULSADO”** realizada por la alumna LINDA VIVIANA GARCÍA QUIÑONEZ, con número de matrícula 1613605 sea aceptada para defensa como opción al grado de DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES.

El comité de Tesis



Asesor

Dr. Tushar Kanti Das Roy



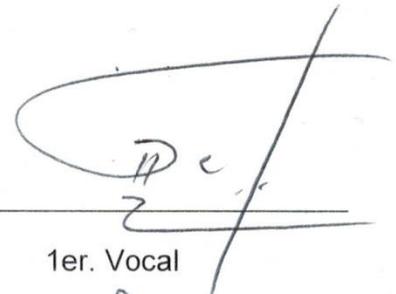
Co-asesor

Dr. Sadasivan Shaji



2do. Vocal

Dr. Pedro Leobardo Valdez Tamez



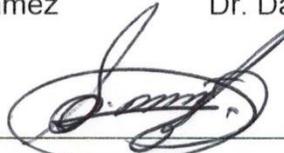
1er. Vocal

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez



3er. Vocal

Dr. David Avellaneda Avellaneda



Vo.Bo

Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garzas, Nuevo León a 23 de Agosto del 2016

PRÓLOGO

En la actualidad la búsqueda del conocimiento lleva a los científicos e investigadores a desarrollar nuevas formas de procesar materiales para lograr que estos obtengan propiedades y características especiales para las distintas aplicaciones en las cuales son empleados, pero otro factor que también se involucra en esta búsqueda es aquel que conlleva a desarrollarlos de una manera más rápida eficiente y que produzca resultados comparables a los que actualmente se tienen.

En este contexto, el presente trabajo concierne a una alternativa innovadora que tiene como objetivo, la optimización del proceso de sinterización de materiales refractarios empleando nuevas tecnologías como es el uso del láser pulsado.

Esta alternativa tecnológica, que considera diversos parámetros como son la aplicación de dos diferentes longitudes de onda, diversas fluencias de energía y distintas velocidades de traslación, fue desarrollada para demostrar que es posible sinterizar materiales refractarios con la aplicación del láser.

En lo personal me siento honrado al haber tenido la oportunidad de estar asesorando y dirigiendo la tesis de doctorado de la M.I.I Linda V. García Quiñonez, quien a lo largo de sus estudios de posgrado demostró su gran deseo de aportar nuevos conocimientos y entrega a este trabajo.

Dr. Tushar Kanti Das Roy

Ciudad Universitaria

Agosto 2016

RESUMEN CURRICULAR

Candidata al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales con el tema: “Sinterización de magnesia con diferentes concentraciones de óxidos de nanopartículas Fe_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2 respectivamente mediante láser pulsado”.

Biografía: Nacida el 07 de Septiembre de 1984 en la ciudad de Córdoba, Veracruz, hija del señor Enrique García Castro y la señora María Del Rosario Quiñonez de la Fuente.

Estudios: Graduada de la Carrera de Ingeniería Industrial del Instituto Tecnológico de Orizaba en el año 2007. Obtuvo su maestría en Ingeniería Industrial por el Instituto Tecnológico de Orizaba en el año 2010 con el proyecto titulado “Estudio de la entropía organizacional mediante la determinación de variables financieras, humanas y técnicas”. Actualmente estudiante de posgrado, con cuatro publicaciones en revistas indexadas.

DEDICATORIA

A Dios por permitirme estar viva y por las bendiciones que me da cada día.

A mis padres María del Rosario Quiñonez de la Fuente y Enrique García Castro, a quienes me han heredado el tesoro más valioso que pueda dársele a un hijo; amor. A quienes, sin escatimar esfuerzo alguno, han sacrificado gran parte de su vida para formarme y educarme. A quienes la ilusión de su vida ha sido convertirme en una persona de provecho. A quienes nunca podré pagar sus desvelos ni aún con las riquezas más grandes del mundo. Gracias

Dedicada especialmente a mi esposo Cristian y a mi hija Ximena, ya que son la razón por la que lucho cada día, son el motor que inspira cada momento que me llevó a concluir una de las metas más importantes de mi vida, gracias por estar a mi lado y nunca dejarme caer, por el tiempo que no estuve a su lado y por las cosas que nos faltan por vivir y que empezaremos en este momento de nuestras vidas, los amo con toda el alma.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme dado la vida y haberme permitido concluir lo que empecé, mi doctorado.

A CONACYT por el apoyo económico (beca de doctorado) para la realización de mis estudios.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por dejarme trabajar en sus instalaciones y por los diversos apoyos prestados a lo largo de mis estudios.

A mis padres, María del Rosario Quiñonez de la Fuente y Enrique García Castro ya que son los pilares que me forjaron y siempre me impulsaron a seguir adelante, esto es un tributo a toda su dedicación hacia mí.

A mis hermanos, Nadia y Enrique que siempre estuvieron ahí.

Especialmente quiero agradecer a una persona que sin lugar a dudas respeto y admiro por lo que es en conocimiento, experiencia y sobre todo en la enseñanza diaria, a mi asesor al Dr. Tushar K. Das Roy.

Así como también quiero agradecer al Dr. Sadasivan Shaji por sus enseñanzas, apoyo, paciencia y sobre todo por mostrarme que se puede superar cualquier barrera, empleando el conocimiento y la dedicación.

Al Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez por sus comentarios, enseñanzas y apoyo a lo largo de este trabajo.

Al Dr. Pedro Valdez por sus comentarios y formar parte de este trabajo.

Al Dr. David Avellaneda por sus atenciones, comentarios y ánimos a lo largo de este camino así como a la Dra. Shadai Lugo por su constante apoyo en la realización de este trabajo y en las revisiones.

A la Dra. Bindu Krishnan por sus comentarios, enseñanzas y tiempo dedicado a lo largo de mi trabajo.

A mis amigos en especial a Isabel Mendivil, Grisel García y Ernesto Ornelas por apoyarme, escucharme y enseñarme todo lo que estuvo en sus manos, y a todos los demás mil gracias.

A la Dra. Ana María Guzmán, Dr. Alejandro Torres, M.C Gabriela González Juárez y a la M.C María Lara Banda, por sus aportaciones y comentarios que enriquecieron este proyecto.

Contenido

	Página
Prólogo	i
Resumen curricular	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Contenido	vi
Resumen	x
CAPÍTULO 1 PLANTEAMIENTO	1
1.1 Hipótesis	2
1.2 Objetivo general	2
1.2.1 Objetivos específicos	2
1.3 Justificación	3
CAPÍTULO 2 REFRACTARIOS Y TÉCNICAS DE SINTERIZACIÓN LÁSER	5
2.1 Introducción	5
2.2 Materiales refractarios	5
2.3 Óxido de Magnesio (MgO)	8
2.4 Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)	9
2.5 Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	10
2.6 Óxido de Silicio (SiO ₂)	12
2.7 Proceso de sinterización de materiales refractarios	13

2.7.1	Clasificación del sinterizado	16
2.8	Nanopartículas y su desempeño en el proceso de sinterización	18
2.9	Técnicas de sinterización por láser	20
2.9.1	Mecanismos enlazantes	21
2.9.2	Sinterización en estado sólido	22
2.9.3	Sinterización en fase líquida o parcialmente fundida.....	23
2.9.3.1	Separación de granos.....	23
2.9.3.2	Granos compuestos.....	24
2.9.3.3	Granos recubiertos	25
2.9.4	Fusión- solidificación	26
2.9.5	Sinterización selectiva por láser	27
2.9.5.1	Materiales usados en sinterización selectiva por láser.....	28
2.10	Fusión selectiva por láser	29
2.11	Sinterización por láser directo	30
2.12	Descripción de las espinelas	30
2.13	Conclusión del capítulo.....	31
CAPÍTULO 3	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	33
3.1	Introducción	33
3.2	Difracción de Rayos X (DRX)	34
3.2.1	Identificación de fases	34
3.2.2	Pureza de la muestra.....	35
3.2.3	Análisis cuantitativo	35
3.2.4	Determinación de diagramas de fase	36
3.2.5	Determinación de la estructura cristalina.....	36

3.3	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	37
3.4	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	40
3.4.1	Principios del método	41
3.4.2	Espectros de alta resolución XPS.....	42
3.4.3	Conclusión del capítulo.....	44
CAPÍTULO 4	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA, PREPARACIÓN E IRRADIACIÓN DE PELLETS	45
4.1	Introducción	45
4.2	Óxido de magnesio (MgO) y nanopartículas caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX).....	46
4.3	Tamaño de las nanopartículas (Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂).....	52
4.4	Molienda y tamizado del óxido de magnesio (MgO)	53
4.5	Dispersión de las nanopartículas	53
4.6	Prensado uniaxial	54
4.7	Metodología para la irradiación de los pellets.....	55
4.8	Caracterización microestructural mediante el uso de la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	59
4.9	Composición química obtenida por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).....	61
4.10	Conclusión del capítulo.....	62
CAPÍTULO 5	SINTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO (MgO) CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO HIERRO (Fe₂O₃)	64
5.1	Introducción	64
5.2	Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)	66
5.3	Resultados de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	76
5.4	Resultados de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)	95

5.5 Conclusión del capítulo.....	106
CAPÍTULO 6 SINTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO (MgO) CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO ALUMINIO (Al₂O₃).....	107
6.1 Introducción.....	107
6.2 Resultados de Difracción de Rayos X (XRD)	109
6.3 Resultados de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	118
6.4 Resultados de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).....	134
6.5 Conclusión del capítulo.....	145
CAPÍTULO 7 SINTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO (MgO) CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE SILICIO (SiO₂)	146
7.1 Introducción	146
7.2 Resultados de Difracción de Rayos X (XRD)	148
7.3 Resultados de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	157
7.4 Resultados de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos (XPS)	171
7.5 Conclusión del capítulo	184
CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES.....	185
RECOMENDACIONES.....	189
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	190
ÍNDICE DE FIGURAS.....	195
ÍNDICE DE TABLAS	207
APÉNDICE	209

RESUMEN

Se realizó un estudio acerca del proceso de sinterización de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de 3, 5, 7 y 10 % en peso de nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de silicio (SiO_2) así como los producidos pellets mediante compactación uniaxial.

Los pellets fueron posteriormente irradiados con dos longitudes de onda 532 y 1064 nm correspondientes al láser pulsado Q switch Nd:YAG. Al material obtenido se le realizó una caracterización de morfología y microestructura, con técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrio (MEB), Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).

Los parámetros del experimento comprenden dos fluencias de energía 0.8 y 1.7 J/cm^2 para la longitud de onda de 532 nm, mientras que para la longitud de onda de 1064 nm se emplearon la fluencia de energía de 2.5 y 3.0 J/cm^2 . Sólo en el caso de las nanopartículas de óxido de silicio se emplearon las fluencias de energía de 3.8 y 4.7 J/cm^2 . Por otra parte se analizaron distintas velocidades de traslación 110, 250, 400 y 550 $\mu\text{m}/\text{s}$ así como los tiempos de irradiación para cada una de ellas. Se evaluaron los parámetros antes mencionados al momento de hacer incidir la energía del láser sobre los pellets refractarios.

Se observó que los pellets mostraron cambios en las distintas intensidades y cantidad de planos de reflexión, cambios de estado químico para cada una de las nanopartículas adicionadas a la matriz, así como nuevas fases correspondientes a distintas espinelas, en el caso de las nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) se obtuvo la espinela magnesioferrita (MgFe_2O_4), para las nanopartículas de óxido de aluminio (Al_2O_3) se obtuvo magnesio-alúmina (MgAl_2O_4) y finalmente para las nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) la presencia de la espinela forsterita (Mg_2SiO_4). Los cambios morfológicos son apreciables en las micrografías en donde se observa el crecimiento de cuellos entre los granos, disminución de las porosidades y formación de las nuevas fases en los límites de grano.

Con esto, se evidencia que es posible lograr la sinterización de materiales cerámicos empleando nuevas tecnologías, como lo es el láser.

En este trabajo de tesis, se describirán las principales contribuciones que se aportaron, mediante el desarrollo del trabajo y evaluación de distintos parámetros, a este amplio tema de estudio.

CAPÍTULO 1

PLANTEAMIENTO

En años recientes la síntesis y el procesamiento de los materiales se han convertido en un tema de crucial importancia para lograr obtener metales, cerámicos y polímeros con mejores propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y/o ópticas; debido a esto, la importancia del sinterizado se ve incrementada como parte del procesamiento de estos materiales. El proceso de sinterizado, es una de las tecnologías más antiguas de la humanidad originada en la era prehistórica con el quemado de la cerámica, posteriormente se definió como tratamiento térmico para enlazar las partículas en una estructura coherente y predominantemente sólida, vía eventos de transporte de masa que ocurren extensamente a nivel atómico. En la época actual uno de los más importantes y benéficos usos del sinterizado, es la fabricación de todo tipo de cuerpos o partes incluyendo aquellas en base polvo metalúrgico y por supuesto polvos cerámicos como por ejemplo cojinetes de hierro sinterizados, pisos, capacitores y varistores cerámicos. El sinterizado es usado para elaborar ladrillos refractarios para el revestimiento de horno de arco eléctrico, hornos básicos de oxígeno (BOF), metalurgia secundaria y hornos básicos.

En la actualidad, existen diversas técnicas para la sinterización de materiales entre las cuales podemos mencionar: El calentamiento con un horno eléctrico o de gas, a alta temperatura que utiliza una resistencia, también conocido como horno por inducción [1-3], por descarga eléctrica [4], por una fuente de microondas [5-7] y el uso del láser [8-13]. Esta última técnica presenta diversas ventajas con respecto a las técnicas anteriores, una de ellas es que permite el calentamiento local, es decir, en una zona determinada, esto permite modificar las propiedades ópticas, crear cambios estructurales, inducir procesos de cristalización, endurecimiento de materiales y sinterización, en menor tiempo que los métodos convencionales.

Los parámetros o variables que se pueden controlar en el proceso de sinterización láser son: la longitud de onda, la potencia incidente, la absorción del material, la selección del área y el tiempo de interacción, [14-17], lo que hace posible procesar los materiales y la composición química.

1.1 Hipótesis

Los diferentes parámetros tales como la selección del tipo de nanopartícula, el porcentaje en peso y las condiciones del láser pulsado Q switch Nd:YAG; la longitud de onda, fluencia de energía y velocidad de traslación sobre la matriz de Óxido de Magnesio cáustico (MgO) hacen posible modificar la estructura y morfología de refractarios base (MgO).

1.2 Objetivo general

Estudiar los efectos de la sinterización con láser pulsado en pellets de Óxido de Magnesio (MgO) adicionando diferentes contenidos de nanopartículas de Fe_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2 .

1.2.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar pellets de óxido de magnesio cáustico activo (MgO) con diferentes concentraciones de nanopartículas.
2. Determinar los parámetros óptimos de longitud de onda y fluencia de energía para provocar la sinterización de los pellets de MgO con diferentes concentraciones de nanopartículas.
3. Determinar parámetros óptimos de: porcentaje en peso de las nanopartículas, tipo de nanopartículas, configuración de escaneo y tiempo de irradiación.
4. Caracterización microestructural de los pellet sinterizados, mediante: DRX, MEB, EDX y XPS.

1.3 Justificación

El láser se ha convertido en una herramienta sumamente importante para el procesamiento de materiales, utilizando procesos como sinterización selectiva por láser, sinterización láser directa y sinterización láser por fusión para materiales como polímeros, metales o cerámicos. Entre las principales ventajas que muestra el uso del láser en los procesos de sinterización son la eficiencia, la precisión y la obtención de altas temperaturas en cortos periodos de tiempo a diferencia de métodos convencionales. En años recientes se ha buscado generar nuevos sistemas con el objetivo de promover cambios en la estructura, morfología y propiedades de materiales con altos puntos de fusión como son los cerámicos a los cuales se pueden adicionar algún tipo de dopante para generar fases que contribuyan con los puntos antes mencionados. En resultados recientemente publicados se ha determinado que es posible sinterizar un cerámico (MgO) dopado con diferentes óxidos (Fe_2O_3 y Al_2O_3) para generar espinelas a partir de la utilización de un láser como fuente de calentamiento [18-20]. Un importante aspecto para la utilización de nanopartículas ha sido su tamaño, su distribución y forma [17, 21], lo que conlleva a alterar sus propiedades, permitiendo el diseño de la capa interfacial de materiales nanoestructurados, también se pudo observar que la adición de nanopartículas a diferentes concentraciones fomentó la formación de espinelas en los diferentes tipos de nanopartículas, esto es debido a que presentan una disminución importante en la temperatura de fusión hasta aproximadamente 200 °C, debido a las propiedades que son atribuibles a su escala nanométrica, otras de las ventajas que se presentan con ellas es el incremento en su contacto superficial y los puntos antes mencionados. Por lo anterior, la presente investigación se centró en evaluar los cambios morfológicos y microestructurales que resultaran sobre pellets de óxido de magnesio cáustico (MgO) con la adición de nanopartículas de diferentes óxidos (Fe_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2), y variando los diferentes parámetros del láser Q switch Nd:YAG debido a

sus ventajas: una alta precisión debido a la longitudes de onda con las que puede trabajar [22], la alta temperatura que puede alcanzar y por lo tanto, la sinterización toma lugar en un corto intervalo de tiempo (milisegundos), por lo que este proceso puede ser llevado a cabo dentro de este sistema refractario con una alta eficiencia y en menos tiempo que los logrados con métodos convencionales.

CAPÍTULO 2

REFRACTARIOS Y TÉCNICA DE SINTERIZACIÓN CON LÁSER

2.1 Introducción

Los refractarios se han utilizado para llevar a cabo investigaciones tecnológicas y científicas, para la obtención de diversos productos, es por ello que industrias tales como la metalúrgica, cementera, fabricación de vidrio y cerámica los han utilizado. Dentro de los materiales refractarios se encuentra el óxido de magnesio (MgO) el cual cuenta con propiedades refractarias como alto punto de fusión, resistencia a la corrosión, alta estabilidad térmica y es un excelente aislante térmico [23, 24]; para desarrollar estas propiedades se requiere de un proceso térmico llamado sinterización. Este proceso de sinterización necesita de una fuente de calentamiento. En esta investigación se utiliza un láser para generar el proceso de sinterización en pellets de una mezcla refractaria de MgO y nanopartículas de diferentes óxidos a partir del uso del láser pulsado. La técnica de sinterización láser tiene su propia clasificación dependiendo de las necesidades del producto a realizar, los materiales de partida y los ligantes que empleamos para generar el proceso de sinterización.

2.2 Materiales refractarios

Los materiales refractarios juegan un papel sumamente importante para una amplia gama de industrias siendo las principales: la metalurgia, el cemento y el vidrio. Son materiales que están diseñados para permanecer en una gran variedad de condiciones severas de servicio incluyendo exposición en altas temperaturas, en contacto con líquidos, gases corrosivos y procesos de abrasión, son sometidos a esfuerzos mecánicos y térmicos inducidos [24].

Estos a su vez son clasificados en dos grupos:

- a) Por su composición química: Son subdivididos de acuerdo a su composición química en ácidos (zircón, arcilla, sílice), neutros (alúmina, cromitas, carburo de silicio, carbón, mulita) y básicos (dolomita, magnesita, magnesia-carbón, alúmina-magnesia-carbón, cromo-magnesia, magnesita-cromo). Un material ácido contiene exceso de

sílice (SiO_2), sobre materiales básicos (los cuales regularmente contienen CaO) considerando una “línea base” definida como neutralidad (la cual es una proporción de 1:1 de CaO/SiO_2) [23].

- b) Por su proceso de manufactura: Se subdividen en dos categorías, los refractarios que tienen forma y los refractarios que carecen de forma incluyendo morteros, concretos y otros monolíticos [3].

También es importante mencionar las características de estos materiales entre las que encontramos:

- a) Físicas: Principalmente caracterizan por su densidad, porosidad y abrasión.
- b) Térmicas: Expansión térmica, choque térmico y conductividad térmica.
- c) Químicas: Resistencia a la corrosión y erosión.
- d) Resistencia mecánica: Elevada resistencia a compresión uniaxial.

Un material refractario se considera como tal, cuando su temperatura de fusión (ablandamiento) está por encima de $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Los materiales refractarios cubren una amplia gama de composiciones así como de estructuras y son difíciles de caracterizar, puesto que la estructura es afectada por las condiciones de trabajo [25]. Estos materiales se usan para delimitar y conformar espacios en los que existe transferencia de calor y donde se efectúan las reacciones involucradas en la manufactura de hierro, acero, vidrio y cemento, así como la extracción de productos del petróleo y en la generación de energía eléctrica [26].

Los refractarios comunes están compuestos de partículas gruesas de óxidos unidas por un material con tamaño de partícula fino. El material refractario se sinteriza durante el horneado proporcionando una microsoldadura entre las partículas.

En la tabla 2.1 se muestran las composiciones de los refractarios comunes (% en peso) [27].

Tabla 2.1 Clasificación de los materiales refractarios de acuerdo al % en peso de cada compuesto.

% en peso						
Clasificación de los Refractario	Nombre del refractario	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Acido	Sílice	95-97				
	Ladrillo refractario de alta resistencia	51-53	43-44			
	Ladrillo refractario de alta alúmina	10-45	50-80			
Básicos	Magnesita			83-93	2-7	
	Olivina	43		57		
Neutro	Cromita	3-13	12-30	10-20	12-25	30-50
	Cromita-Magnesita	2-8	20-24	30-39	9-12	30-50

En este estudio se consideraron los refractarios básicos, en particular en el óxido de magnesio (MgO).

2. 3 Óxido de Magnesio (MgO)

Es el producto final de la descomposición térmica de numerosos compuestos y minerales de magnesio. El óxido de magnesio (MgO) se presenta raramente en la naturaleza como periclasa. El MgO, por lo general se encuentra en algunos animales como las ostras y corales. Las propiedades físicas de los óxidos de magnesio comerciales varían según la naturaleza del material inicial, el tiempo, la temperatura de descomposición y las impurezas presentes en forma de vestigios, por lo que es difícil atribuir propiedades bien definidas a los diversos productos que incorporan a la composición química del óxido de magnesio MgO.

El óxido de magnesio (MgO) es un compuesto cerámico cristalino, de modo que los átomos se encuentran ordenados, una celda base que se repite una y otra vez, formando una red cristalina. El enlace que se forma entre los átomos de magnesio y oxígeno es del tipo iónico, resultando por lo tanto de naturaleza fuerte y estable. La estructura cristalina del óxido de magnesio en la cual se encuentran ordenados los iones, es una estructura cúbica centrada en las caras figura 2.1.

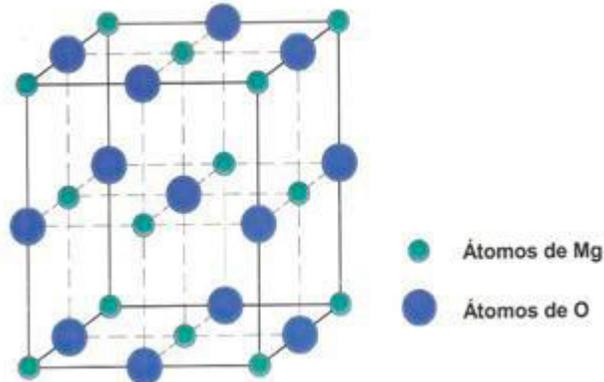


Figura 2.1 Estructura cristalina del MgO [28].

Los átomos de oxígeno adoptan las posiciones de la red, mientras que los átomos de magnesio, mucho más pequeños (0.66 Å de radio frente a 1.40 Å de oxígeno) se colocan en los huecos octaédricos, dejando libres exclusivamente los huecos tetraédricos [28]. Debido a su alta estabilidad térmica el óxido de

magnesio es bien conocido como un material refractario básico. Pertenece al grupo de cerámica de alta temperatura u es un aislante eléctrico excepcional [29].

Debido a que se utilizaron en el desarrollo de este proyecto nanopartículas de óxido de hierro, óxido de aluminio y de silicio a continuación se describen cada uno de ellos.

2.4 Óxido de Hierro (Fe_2O_3)

El óxido de hierro o también llamado hematita, óxido férrico, ocre rojo, especularita, azafrán martis y martita, es de color rojo sangre (del griego *haima*= sangre) si es dividido finamente o de color gris centellante si tiene cristales gruesos. Estructura tipo *corundum*, la celda unitaria es hcp con parámetros de red $a=b=0.5034$ nm y $c= 1.375$ nm. Es extremadamente estable y es a menudo el miembro final de las transformaciones de otros óxidos de hierro. En la figura 2.2 se observa la estructura del óxido de hierro (Fe_2O_3).

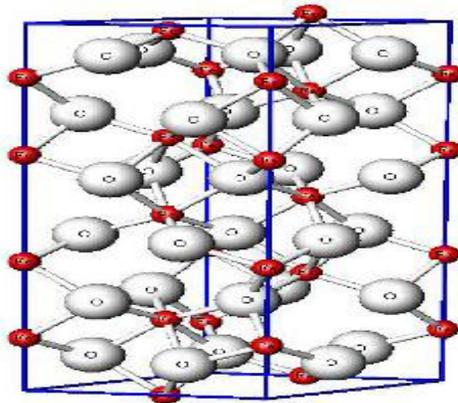


Figura 2.2 Estructura del óxido de hierro [23].

La amplia aplicación de óxidos de hierro es debido a que muchas disciplinas científicas tienen interés en este óxido. En la figura 2.3 se muestra el esquema de las distintas disciplinas y sus diferentes aplicaciones.

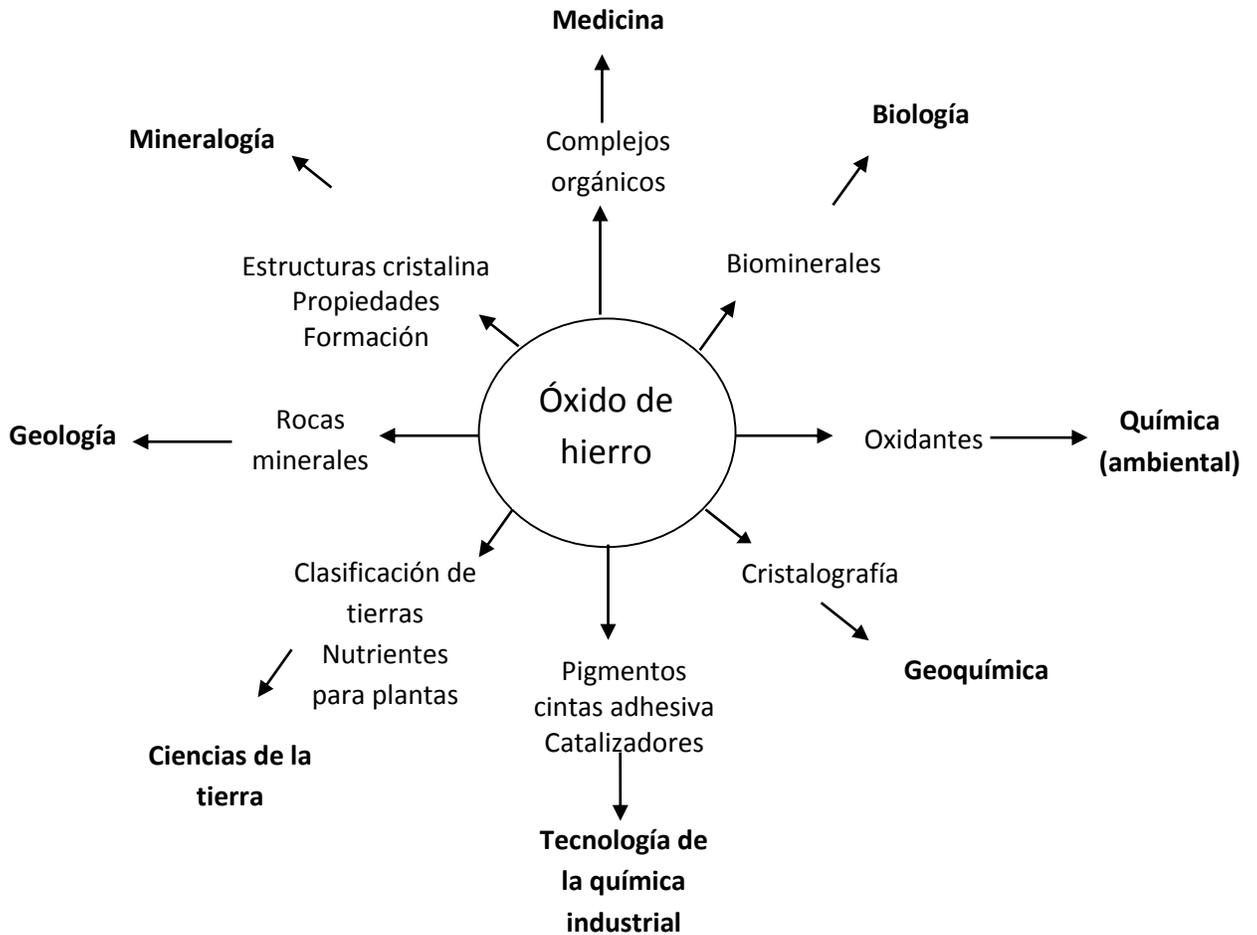


Figura 2.3 Multidisciplinas y sus diversas aplicaciones de óxido de hierro (Fe_2O_3) [24].

2.5 Óxido de Aluminio (Al_2O_3)

El óxido de aluminio (Al_2O_3) o alúmina, es el único que se produce en la naturaleza como mineral *corindón* (Al_2O_3); *diáspora* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); *gibbsita* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); y más comúnmente como *bauxita*. Las piedras preciosas de zafiro y rubí se componen de corindón (y por lo tanto también son formas naturales de alúmina).

La importancia de la alúmina es doble ya que se utiliza como material de partida para la fundición de metal y se utiliza como materia prima para una amplia gama de productos cerámicos avanzados, así como un agente activo en el procesamiento químico. La historia de la alúmina está vinculada al del alumbre de donde se tomó su nombre. El alumbre es un compuesto de aluminio y

disulfato de potasio ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), que en la época antigua fue usado para diversas aplicaciones médicas.

La alúmina fundida es idéntica en propiedades físicas y químicas al corindón natural. Es un material muy duro y su dureza sólo es superada por el diamante y unas pocas sustancias sintéticas tales como el carburo de silicio. Esta propiedad de la alúmina se presta para su uso como un material abrasivo. Otra propiedad útil del material es su alto punto de fusión, por encima de $2000^\circ C$, que lo hace útil como un refractario y como revestimiento de hornos. La estructura de óxido de aluminio (figura 2.4) tiene dos tipos de sitios; hexagonal y octaédrica. Los sitios hexagonales son los átomos de la esquina en la celda mientras que los sitios octaédricos están presentes entre dos capas de apilamiento vertical. Los cationes de aluminio son de $2/3$ de los sitios octaédricos y los aniones de oxígeno están en un tercio de los sitios octaédricos. Cada oxígeno es compartido entre cuatro octaedros. La presencia de oxígeno en los sitios octaédricos permite una unión fuerte y por lo tanto, da lugar a las características propias de la alúmina.

Más del 90% de la producción de alúmina en todo el mundo se utiliza en la producción de aluminio. Esto se debe a la conversión de la bauxita de origen natural en alúmina, es el primer paso necesario antes de que se pueda convertir en aluminio. Sin embargo, no restringe la utilidad y aplicación de este como un material industrial; se estima que más de 4 millones de toneladas de alúmina se utilizan en aplicaciones de materiales en todo el mundo. Las variadas aplicaciones de alúmina son debido a su abundancia y sus múltiples formas, así como sus propiedades de estabilidad, pureza, refractariedad y la inercia química.

Los más importantes usos de la alúmina en el campo de los cerámicos son como material aislante, en la electrónica y en el esmaltado [30, 31], también tiene usos militares y biomédicos.

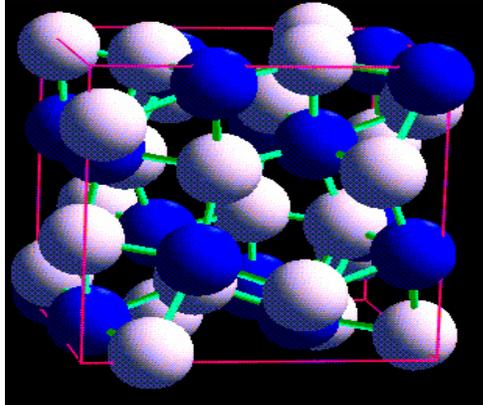


Figura 2.4 Estructura del óxido de aluminio [23].

2.6 Óxido de Silicio (SiO_2)

El óxido de silicio o también llamado sílice, se produce naturalmente en formas tanto cristalinas y amorfas, pertenece al grupo IV. Las diversas formas de sílice cristalina son: α -cuarzo, β -cuarzo, *tridimita- α* , β -*tridimita*, α -*crystalita* y β -*crystalita*. La forma más abundante es α -cuarzo y el término de cuarzo se utiliza a menudo en lugar del término general sílice cristalina, α -cuarzo es termodinámicamente estable en la forma de sílice cristalina en condiciones ambientales, la nomenclatura utilizada es el de α para una fase de menor temperatura y β para una fase de mayor temperatura. Las propiedades físicas y químicas de la sílice lo hacen adecuado para muchos usos. La mayoría de la sílice de uso comercial se obtiene de fuentes de origen natural, y se clasifican por el uso final o su empleo en la industria. Las tres categorías de productos de sílice comerciales predominantes son: arena, grava y cristales de cuarzo, aunque la arena de sílice se ha utilizado para muchos propósitos diferentes a lo largo de la historia, su uso más antiguo y principal ha sido en la fabricación de vidrio (por ejemplo, recipientes, placas planas para la fabricación de ventanas y la fibra de vidrio). Las arenas también son utilizadas en la cerámica (cerámica, ladrillos y teja), en la fundición (moldes de fundición y en el núcleo así como refractario), en abrasivos (por ejemplo desengrasar limpiadores, aserrado y lijado), aplicaciones de fracturamiento hidráulico y muchos otros usos. Varios usos requieren que el material sea molido (por ejemplo, limpiadores para fregar,

algunos tipos de fibra de vidrio, algunas aplicaciones de fundición, etc). En la figura 2.5 se observa la estructura de la sílice.

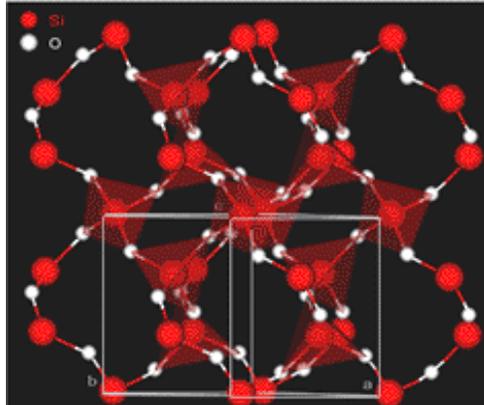


Figura 2.5 Estructura del óxido de silicio [28].

2.7 Proceso de sinterización en materiales refractarios

El sinterizado, es esencialmente la eliminación de poros entre las partículas originales (acompañado de la contracción del material cerámico compactado) combinado con el crecimiento del grano y un enlace fuerte entre las partículas adyacentes. Los siguientes criterios se deben cumplir antes que el sinterizado ocurra [24]:

- Debe existir un mecanismo de transporte del material.
- Medio de origen o fuente de energía para activar y mantener este transporte de material.

Los primeros mecanismos de transporte son difusión y flujo viscoso. El calor es la fuente de energía primaria debido al contacto entre partícula- partícula y la tensión superficial. Existe una serie de etapas que se deben llevar a cabo cuando se habla de la sinterización, entre ellas podemos mencionar el reacomodo de partículas y la formación de cuellos en los puntos de contacto en cada partícula; la segunda etapa es referida como la sinterización intermedia (comienza la densificación) y la etapa final de la misma, las cuales se explicarán a detalle. De igual manera, la sinterización se puede clasificar en estado sólido, en fase líquida, visco- vítreo y por último el sinterizado de compuestos viscosos

o vitrificación y cómo cada uno de estos afecta la sinterización en diversos materiales (principalmente en los cerámicos).

Para desarrollar la resistencia después del conformado o compactado de los polvos (adquirir las propiedades finales del componente ingenieril), se requiere de un tratamiento a alta temperatura, como se aprecia en la siguiente figura 2.6.

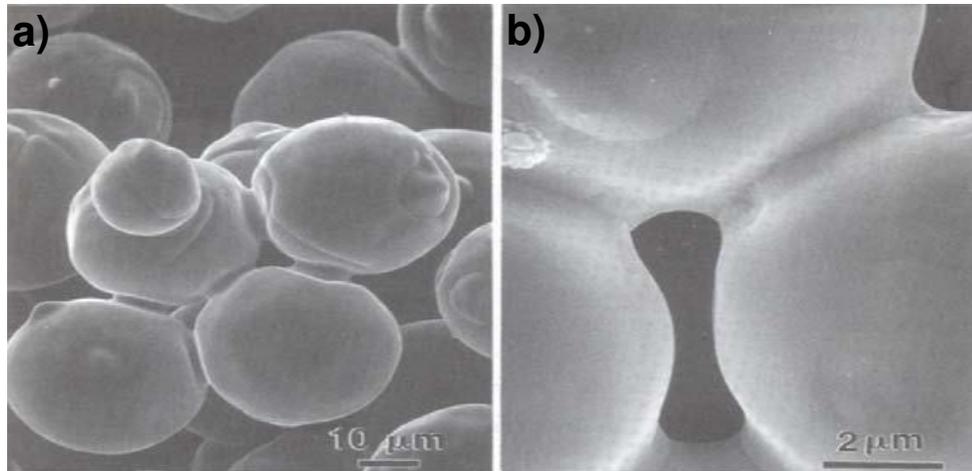


Figura 2.6 a) Unión de nano partículas mediante el sinterizado de partículas, b) formación de cuellos y disminución de la porosidad [28].

El sinterizado no comienza por lo regular hasta que la temperatura del producto exceda $1/2$ ó $2/3$ con respecto a la temperatura de fusión, la cual es suficiente para causar una significativa difusión atómica para el sinterizado en estado sólido o una significativa difusión y flujo viscoso, cuando una fase líquida está presente o es producida por una reacción química [23].

Las etapas del sinterizado son las siguientes:

La etapa inicial involucra el reacomodo de partículas y la formación inicial de cuellos en los puntos de contacto en cada partícula. El reacomodo consiste de ligeros movimientos o rotación de partículas adyacentes para incrementar los puntos de contacto. El enlace ocurre entre los puntos de contacto donde el transporte de material puede ocurrir y donde la energía superficial es alta. Los cambios que ocurren durante la primera etapa del sinterizado se pueden observar en la figura 2.7 a).

La segunda etapa del sinterizado es referida como la etapa de sinterizado intermedia. Los cambios físicos que ocurren durante la segunda etapa del sinterizado son ilustrados en la figura 2.7 b). El tamaño de los cuellos entre las partículas crece, la porosidad disminuye y los centros de las partículas originales se mueven más cerca, esto resulta en una contracción equivalente a la cantidad de porosidad que disminuye. El límite de grano se comienza a mover, por lo tanto una partícula (ahora llamada grano) comienza a crecer, mientras el grano adyacente es consumido, esto permite el cambio de geometría, que es necesario para acomodar más adelante el crecimiento de cuellos y la eliminación de porosidad.

La tercera etapa del sinterizado es referida como el final del sinterizado. Esta involucra la eliminación de la porosidad mediante la difusión de vacancias a través del límite de grano, debido a esto, los poros deben permanecer cerca de los límites de grano. La eliminación de poros y difusión de vacancias son ayudados por el movimiento de los límites de grano y el crecimiento del grano controlado. Sin embargo, si el crecimiento de grano es muy rápido el límite de grano puede moverse más rápido que los poros y dejarlos aislados dentro del grano. Conforme el grano continúa creciendo, el poro se comenzará a separar del límite de grano y disminuye la oportunidad de ser eliminado, por lo que el crecimiento de grano debe ser controlado para alcanzar un máximo de eliminación de poros. Esta etapa se ilustra en la figura 2.7 c). El crecimiento del grano es llevado a cabo por energía superficial. Las fuerzas de la naturaleza reducen el área superficial a un mínimo para minimizar la energía libre superficial. Los límites de grano curvados se mueven de una manera que aumenta el radio de curvatura. Esto puede ser solamente acomodado por el crecimiento de grano: granos más pequeños tienen radios de curvatura menores y mayor energía para moverse para cambiar de forma e incluso para ser consumidos por granos más grandes.

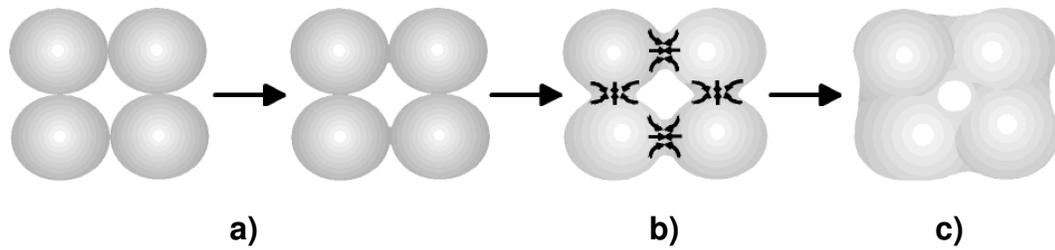


Figura 2.7 Etapas del proceso de sinterización [28].

2.7.1 Clasificación del sinterizado

El sinterizado puede clasificarse de diferentes maneras [23]:

- Sinterizado en estado sólido: en este tipo de sinterizado solo intervienen sólidos y poros.
- Sinterizado en fase líquida: en este tipo de sinterizado intervienen dos fases (sólido y líquidos). Este sinterizado está concentrado en la parte sólida ya que la gran mayoría de los materiales son sólidos (<20% líquido).
- Sinterizado visco- vítreo: es el mecanismo por el cual el polvo vítreo densifica (también llamado flujo viscoso) como ocurre en vidriería y esmaltado. En este sinterizado interviene solamente líquido (vidrio fundido) y poros.
- Sinterizado de compuestos viscosos o vitrificación: en este sinterizado involucra un gran contenido de líquido (>20% líquido) y es el sinterizado con usos artesanales como la porcelana.

La masa fluye por varios mecanismos de transporte en respuesta de la fuerza impulsora del sinterizado (la reducción en el área superficial). Estos mecanismos de transporte son la difusión superficial, difusión volumétrica, evaporación condensación, difusión en el límite de grano, flujo viscoso y flujo plástico. Y para llevar a cabo este proceso de sinterización es necesario la utilización de alguna fuente de calentamiento como los hornos eléctricos, microondas o por medio del uso de láser. A continuación se presentan algunas

investigaciones en las cuales se han empleados estos métodos para sinterizar materiales refractarios.

En el trabajo desarrollado por C. Gómez [23, 32] estudió una matriz refractaria de óxido de magnesio (MgO) dopada con diferentes concentraciones de nanopartículas de Fe_2O_3 y Al_2O_3 (1, 3 y 5 % en peso, para ambas nanopartículas) donde las probetas fueron calentadas a 1600 °C por 4 horas en un **horno eléctrico**, los resultados mostraron que la adición de las nanopartículas de Fe_2O_3 y Al_2O_3 , promovían la formación de espinelas de magnesioferrita y magnesio-alúmina, respectivamente; ambos espineles fueron detectados cuando se adicionaba un 3% de concentración de nanopartículas de cada uno de los óxidos.

Otra técnica por la cual se puede llevar a cabo la sinterización es mediante el **uso del microondas** esto es claramente observando en el trabajo de N. Clament [33] en este trabajo, se analiza la ruta de síntesis de polvos de óxido de magnesio (MgO) asistida por microondas debido a que esta nueva ruta de síntesis abre un nuevo camino para la preparación de nanomateriales el control de la forma, cristalinidad y la disminución del tamaño; con esta técnica obtuvieron nanoestructuras de MgO exitosamente sintetizadas por simples y rápidos métodos de combustión asistido por microondas. Las muestras sintetizadas de MgO muestran excelentes propiedades optoelectrónicas en comparación con el calentamiento convencional, el método de combustión asistido por microondas toma lugar en cortos tiempos de reacción, la simplicidad y la utilización de energía son algunas de sus principales ventajas ya que es un método más económico y rápido que los convencionales.

Una técnica adicional del sinterizado está representada por el trabajo de Z. Liu [34], en el cual se desarrolla un proceso basado en sinterización selectiva por láser para fabricar partes en verde de alúmina en 3D en un proceso de depósito de capa por capa, para lo cual se utilizaron polvos de alúmina calcinada con una área superficial de 8.9 m²/g y tamaño de partícula de 0.4 μm así como la utilización de un ácido estereático como ligante; los polvos de alúmina

mezclados con el ácido fueron sinterizados en una máquina, la cual usa un láser de dióxido de carbono de alta energía con longitud de onda de 10.6 μm , utilizando una velocidad de traslación de 889 mm/s y un espaciamiento del rayo láser de 127 μm , con un sólo escaneo. Este grupo concluyó que la mayor cantidad de energía para fusionar el ligante orgánico es promovida por el calentamiento localizado sobre la cama de polvos; debido a los parámetros del láser, potencia del láser, el espaciamiento del rayo láser, la velocidad de traslación y la cantidad de escaneos, son influyentes para optimizar la fusión del material.

Una de las principales ventajas de utilizar este tipo de nuevas técnicas de calentamiento, es debido a que el tiempo de sinterización ocurre en menos tiempo, selección de áreas, donde se alcanzan elevadas temperaturas para sinterizar, debido a las longitudes de onda con las que el láser irradia el material. También es importante mencionar que como el tamaño de las partículas en el proceso de sinterización afectan, es necesario hacer referencia a las nanopartículas y su desempeño en el proceso de sinterizado.

2.8 Nanopartículas y su desempeño en el proceso de sinterizado

Las nanopartículas contribuyen a mejorar el proceso de sinterización dentro de los materiales refractarios (sección 2.7.1), pero es de suma importancia que estas no se encuentren aglomeradas, para lo cual se emplean dispersantes. Los dispersantes también reciben el nombre de desfloculantes, los cuales sirven para estabilizar una suspensión para evitar la floculación incrementando la repulsión entre las partículas. Los dispersantes se pueden dividir en tres clases principales basados de acuerdo a su estructura química como sigue:

- a) Iones simples y moléculas.
- b) Polímeros con cadenas cortas con una cabeza funcional (o al final) comúnmente referidos como surfactantes.
- c) Polímeros con bajo a medio peso molecular.

En la mayoría de las investigaciones relacionadas con la dispersión, se ha estudiado la desaglomeración de nanopartículas mediante medios mecánicos, magnéticos o ultrasónicos, en los cuales se pueden utilizar algún tipo de disolvente (reciben el nombre “tipo húmedo” por la presencia de un disolvente). La dispersión que se ha utilizado recientemente sin el empleo de disolventes son los denominados tratamientos en seco. Algunos de estos procesos son desaglomeraciones efectivas de:

- a) Nanopartículas de sílice, empleando técnicas de fluido supercrítico con dióxido de carbono que permiten modificar la superficie de las nanopartículas con diferentes aditivos como pueden ser los tratamientos con silanos, obteniendo nanopartículas no aglomeradas [35].
- b) Partículas sub-micrométricas, mayores a 100 nm, depositadas sobre partículas orgánicas de mayor tamaño. Se producen mediante el empleo de rotores con alta cizalla empleando velocidades superiores a 50 ms^{-1} [28].

La incorporación de nanopartículas en una matriz refractaria puede desarrollarle cambios en sus propiedades físicas, químicas y mecánicas en comparación si se trabaja con partículas de una escala mayor [36]. Una de las principales tendencias en el desarrollo de tecnología de materiales cerámicos es el uso de polvos metálicos a tamaño nanométrico.

Cuando el tamaño de grano se reduce a nanoescala, el volumen relativo de los átomos y las moléculas en el límite de grano mejoran y las condiciones de las propiedades de los átomos de inicio o moléculas son destruidas permitiendo una alteración microestructural y cambios en las propiedades físicas, químicas y mecánicas [37].

Azhari [38] incorporó nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) a una matriz refractaria magnesia-cromo, las muestras fueron calentadas a 1350, 1450, 1550 y 1650 ° C por dos horas, dando como resultado la formación de la espinela

magnesioferrita, la migración iónica del óxido de hierro (Fe_2O_3) mejoró el proceso de sinterización.

D. K. Agrawal [5] realizó una experimentación con nanocompositos de carburo de tungsteno (WC) y Cobre (Cu) como material ligante, los cuales fueron sinterizados mediante la técnica de microondas en el cual observaron mejores propiedades mecánicas que las partes producidas por métodos convencionales, también observaron una fina y uniforme microestructura y una mayor densificación; estos nanocompositos fueron sinterizados a 1250 °C- 1320 °C por 10 y 30 minutos.

M. Zenou y colaboradores [39] utilizaron dos láseres, el primero fue un láser continuo con una potencia máxima de 2 W, el segundo un láser Q-Switch Nd:YAG, los láseres fueron combinados para irradiar nanopartículas de Cu en sustratos de vidrio, el tamaño de las nanopartículas fue de ~ 50 nm, los resultados mostraron que se llevó a cabo el proceso de sinterización de las nanopartículas de Cu, en condiciones ambientales, evitando la oxidación y lograron valores de resistividad más bajos que el valor del cobre, los cuales son similares a valores obtenidos en atmósferas no oxidantes, esto en pocos milisegundos con fluencias de energía de 30 a 50 J/cm².

En seguida abordaremos cuales son las técnicas de sinterización con láser que se pueden emplear para la obtención de nuevos materiales.

2.9 Técnicas para la sinterización láser

Los desarrollos en la nanociencia, microelectrónicos, medicina y biología no podrían ser posibles, sin el avance de los equipos láser [8], el cual es un acrónimo de la palabra “**Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (LASER)**”, en español, amplificación de luz a través de emisión estimulada de radiación.

El láser proporciona una forma de emisión de radiación luminosa de características especiales. La radiación láser es monocromática (una sola longitud de onda), posee una gran direccionalidad (escasa divergencia) y puede concentrar un elevado número de fotones en fase, en áreas muy pequeñas. Todo equipo láser contiene tres elementos esenciales, el primero es un medio activo (el cual puede ser líquido, gas o sólido), el segundo es una fuente de energía (corriente eléctrica) que excitará a los átomos del medio activo, el tercero son dos resonadores ópticos (uno de ellos consiste en una cavidad), estos son dos espejos paralelos entre sí como se observa en la figura 2.8.

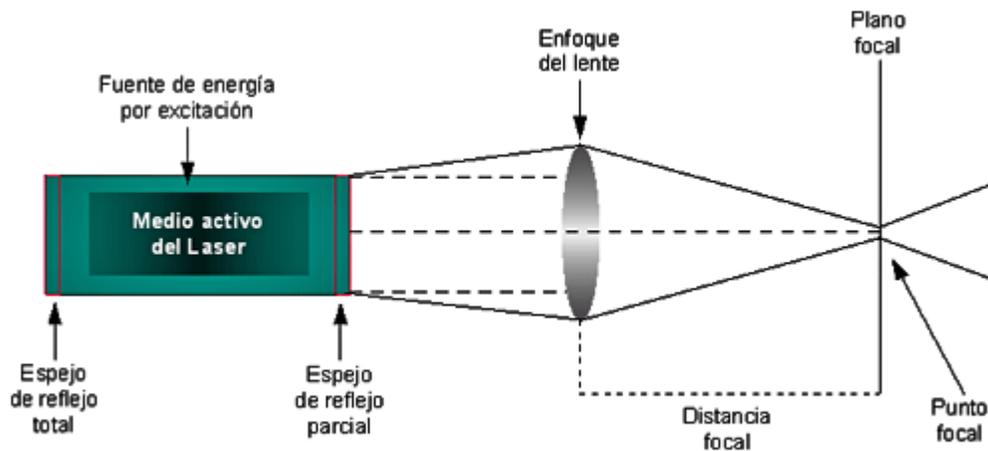


Figura 2.8 Diagrama de los elementos de funcionamiento del láser [40].

El láser utilizado como fuente de calentamiento local permite modificar las propiedades ópticas, crear cambios estructurales, inducir procesos de cristalización, sinterización, e incluso endurecimiento de materiales. Por lo que el láser actualmente se utiliza como una nueva tecnología de sinterización en materiales (metales y cerámicos). Algunos ejemplos de materiales sinterizados por láser son: numerosos sistemas de metales (Fe-Cu, Fe-Sn, Cu-Sn) [41-43], (Al, Cr, Ti, Fe, Cu) [44, 45], y cerámicos (Al_2O_3 , FeO, NiO, ZrO_2 , SiO_2 , CuO) [46, 47].

La técnica de sinterización puede ser clasificada dentro de tres categorías con respecto a los mecanismos enlazantes los cuales se describen en seguida:

2.9.1 Mecanismos enlazantes

Para crear los dos patrones dimensionales, un mecanismo de unión apropiada debe ser utilizado para el enlace entre partículas de polvo adyacentes para formar la capa. La fusión implica una alimentación continua de polvos en la zona fundida con el fin de compensar la contracción, esto puede requerir sistemas de alimentación de polvo y control de máquinas complejas. Como todas las partículas deben ser fundidas, el proceso es relativamente lento pero las partes resultantes tienen una alta densidad, aunque contiene importantes tensiones residuales, si no hay alimentación de polvo continua se aplica la contracción en la cama de polvos que durante la fusión resulta en poros atrapados. Estos poros pueden conducir a propiedades mecánicas impredecibles, ya que ni el tamaño ni la ubicación de los poros es calculable [41]. A continuación se describen los tres diferentes tipos de sinterización.

2.9.2 Sinterización en estado sólido

Es un proceso térmico que ocurre a $\frac{1}{2}$ o $\frac{2}{3}$ de la temperatura de fusión, donde la temperatura de fusión es la temperatura de fundido del material. Varias reacciones físicas y químicas ocurren, en donde la difusión es la más importante, la cual se trata de la formación de cuellos entre las partículas de polvo adyacentes (figura 2.9). La principal fuerza impulsora para la sinterización es la disminución de la energía libre cuando las partículas crecen juntas, dando lugar a un gradiente en la concentración de vacancias entre el cuello altamente curvado (alta concentración de vacancias) y las superficies de los planos (baja concentración de vacancias) causando un flujo de vacancias y de átomos hacia el cuello. Mientras la temperatura es suficientemente alta para proporcionar la cinética necesaria para el transporte de vacancias a través de los límites de grano [48].

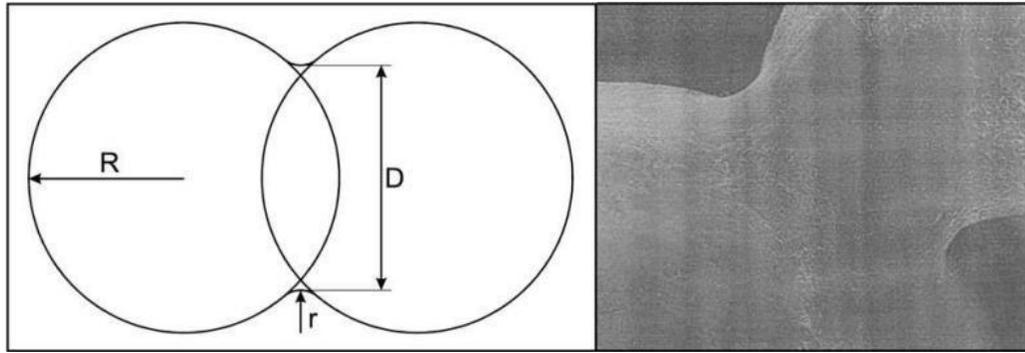


Figura 2.9 a) Formación de cuellos en el proceso de sinterización en estado sólido donde R: Radio, D: Diámetro. r: Distancia de difusión entre las partículas; b) formación de cuello entre dos partículas de acero inoxidable [48].

2.9.3 Sinterización en fase líquida o parcialmente fundida

Cuando el calor suministrado a una partícula de polvo es insuficiente para fundir toda la partícula, sólo una ligera capa en el borde del grano está fundida, el núcleo del grano queda afectado, de esta manera el material fundido actúa como un ligante entre los núcleos de las partículas no fundidas, este mecanismo de unión puede darse tanto en metales como en polímeros, aunque la consolidación de los polvos poliméricos también es resultado de otros mecanismos (consolidación a la temperatura de transición vítrea, reordenamiento de la cadena de polímeros y la reticulación) [48].

La mayoría de estas tecnologías de sinterización en fase líquida combinan un material sólido estructural durante todo el proceso y un material aglutinante. En algunos casos, el sólido y las fases líquidas resultan del mismo material [48], cada una de estas etapas intermedias de este proceso de sinterización son referidas a continuación:

2.9.3.1 Separación de granos

Esta tecnología utiliza diferentes ligantes y granos estructurales. El material estructural puede ser un metal, así como un cerámico; los materiales ligantes son en su mayoría metales. Las partículas del ligante son mucho más pequeñas que las partículas estructurales, por lo tanto, la alta relación de superficie-volumen de los granos en combinación con su relativamente bajo punto de fusión, favorece la fusión preferencial del material ligante. La combinación de pequeñas partículas de ligante y partículas estructurales más grandes tiene el

beneficio adicional de un mejor empaquetamiento con pequeños poros que favorecen la difusión del ligante líquido por fuerzas capilares y causan un reordenamiento de las partículas [48] como se muestran en las figuras 2.10 a) y 2.10 b).

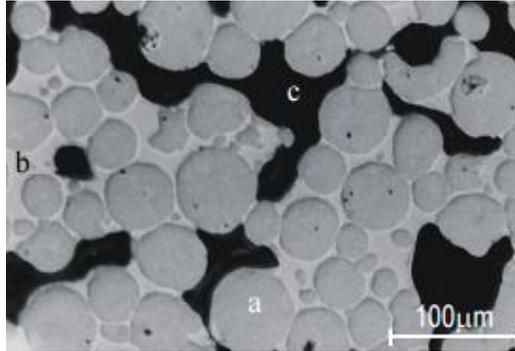


Figura 2.10 a) Sinterización en fase líquida (LPS) de mezcla de polvos de acero inoxidable y cobre (a: partículas de acero sin fundir; b: partículas de cobre (Cu) fundidas; c: porosidad) [48].

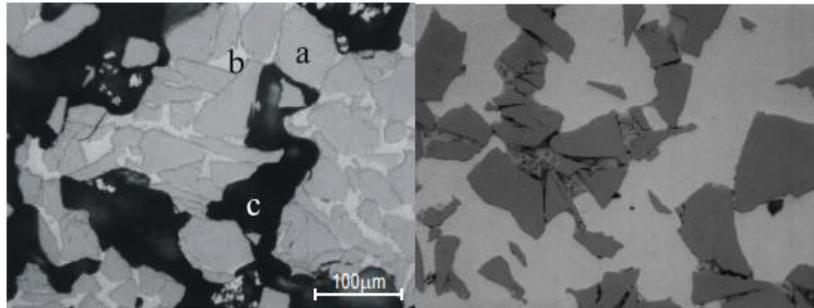


Figura 2.10 b) Sinterización en fase líquida (LPS) de mezcla de polvos de WC-Co (a: partículas de WC sin fundir; b: partículas de cobalto (Co) fundidas; c: porosidad) la imagen de la izquierda corresponde a la micrografía antes de la infiltración del cobre (Cu) y la imagen de la derecha corresponde a la micrografía tomada después de la infiltración del cobre (Cu) [48].

2.9.3.2 Granos compuestos

Granos de polvo compuestos contienen tanto el aglutinante y el material estructural dentro de cada grano de polvo individual. El polvo se puede obtener mediante la aleación mecánica de una mezcla de dos polvos diferentes, haciendo que las partículas de polvo sean molidas repetidamente, fracturadas y soldadas entre sí para posteriormente ser procesadas [48].

En la figura 2.11 a) muestra una mezcla inicial de polvos de carburo de wolframio (WC) y partículas de cobalto (Co) resultado de una aleación

mecánica entre partículas de polvo de WC-Co con una estructura compuesta de micro granos en la que dos fases diferentes pueden ser identificadas (figura 2.11 b). Mientras que en la figura 2.11 c) se puede observar la mezcla de polvos irradiados inicialmente sólo con la mezcla de los mismos y en la figura 2.10 d) se observan la micrografía obtenida de los polvos de WC-Co irradiados después de la aleación mecánica dando como resultado una mayor densidad y una mejor rugosidad de la superficie [49].

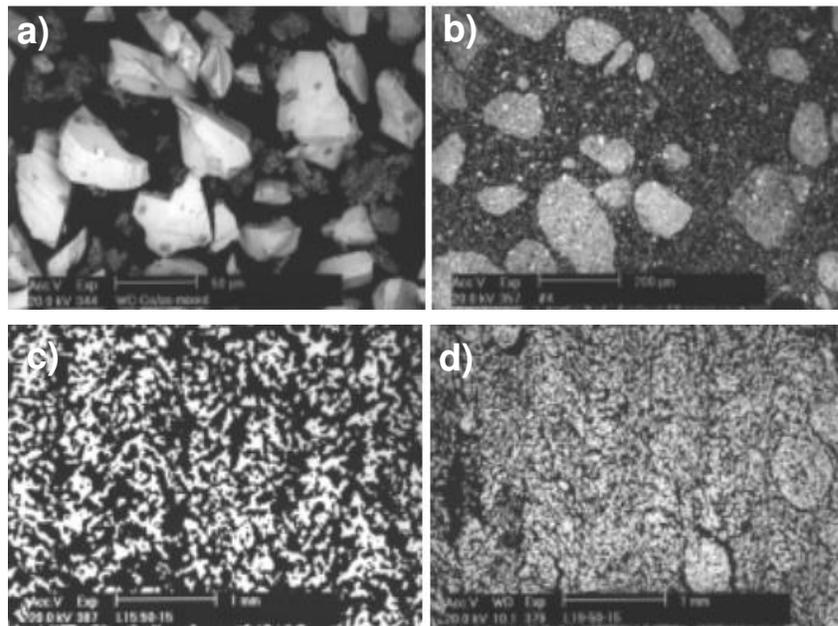


Figura 2.11 a) Mezcla de polvos de WC-Co, b) Aleación mecánica de polvos de WC-Co, c) mezcla de polvos WC-Co sinterizados, d) polvos de aleación mecánica de WC-Co sinterizados [49].

2.9.3.3 Granos recubiertos

Una tercera posibilidad de combinar un ligante y un material estructural es recubrir el material estructural con la fase ligante. Esto asegura que la radiación láser entre en contacto con las partículas de polvo la cual es preferentemente absorbida por el material ligante que va a ser fundido; en el caso de los granos separados puede ocurrir que el material estructural (por ejemplo el hierro (Fe)) absorbe más energía del láser que el material ligante (por ejemplo el cobre (Cu)) haciendo que el material estructural se funda antes que el ligante [9] (ver figura 2.12).

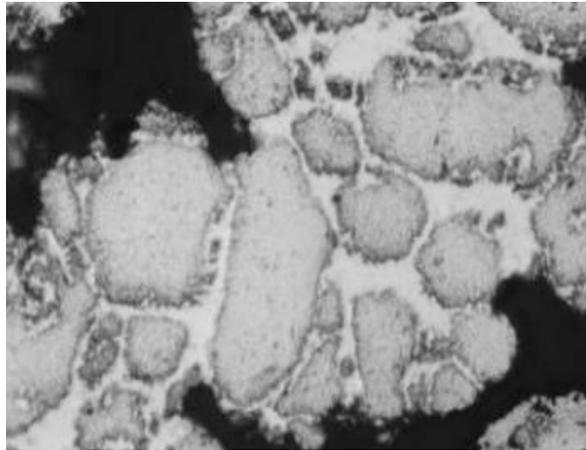


Figura 2.12 Partículas de acero no fundidas delimitadas por partículas de cobre fundidas [9].

2.9.4 Fusión-solidificación

Impulsados por la necesidad de producir objetos completamente densos, con propiedades mecánicas comparables a las de los materiales en bulto y por el deseo de evitar largos ciclos de procesamiento, la fusión selectiva por láser se ha desarrollado, esta técnica principalmente es aplicada en polímeros así como en los metales los cuales pueden ser completamente fundidos mediante la aplicación del láser. Sin embargo, la denominación Selective Laser Melting (SLM) o fusión selectiva por láser se reserva para los materiales metálicos. Todos los metales pueden ser considerados como material candidato, sin embargo, existen grandes diferencias en la facilidad de procesamiento (por ejemplo absorción del láser, la tensión superficial y la viscosidad del metal líquido, etc.) [48].

En la figura 2.13 se muestra una parte de Titanio (Ti) la cual fue elaborada mediante la técnica de Fusión selectiva por láser (SLM), se puede observar que la densidad de la parte es casi un 100 %, sin embargo, la micrografía también revela un grieta (parte inferior izquierda) causada por el estrés térmico [48].

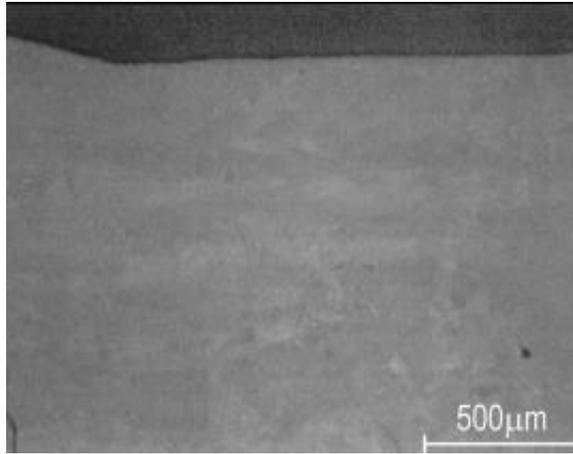


Figura 2.13 Sección transversal de un pieza de titanio (Ti) producida por fusión láser selectiva (SLM) [48].

2.9.5 Sinterización Selectiva por Láser (SLS)

Es un proceso de manufactura inteligente basado en el uso de polvos, generalmente diseñado para el desarrollo de rápidos prototipos e instrumentación, también es conocida como procesos de fabricación de forma libre y abierta o como una tecnología de fabricación de capas en la cual un láser continuo o pulsado se utiliza como fuente de calor, para escanear y alinear las partículas en tamaños y formas determinadas para cada una de las capas que lo conforman. La geometría de las capas escaneadas corresponden a diversas secciones de los modelos establecidos por el Diseño Asistido por Computadora (CAD) o de archivos producidos por estereolitografía (STL), después se escanea la primera capa, el escaneo continúa con la segunda capa que se coloca sobre la primera repitiendo el proceso desde la capa inferior a la capa superior hasta que la pieza es terminada (ver figura 2.14). Este proceso también se utiliza en la fabricación de moldes, manipulación rápida de manufacturado de electrodos, moldes de polímeros, fundición a presión, fundición a presión de circonio, aplicaciones biomédicas, así como en piezas de circonio y titanio [8].

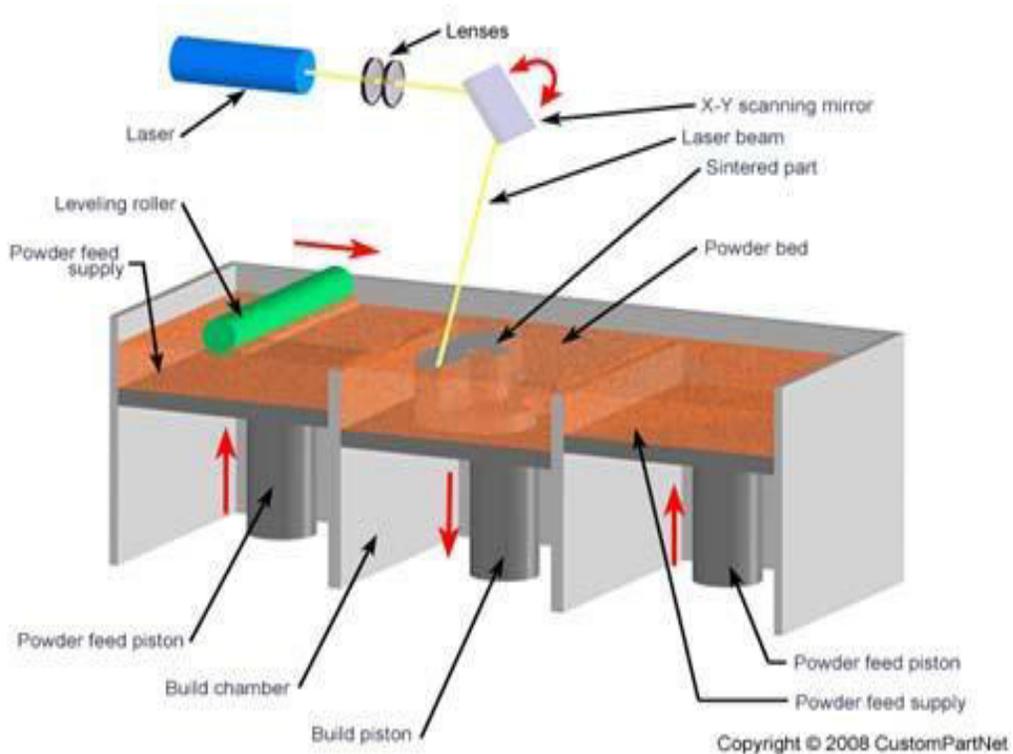


Figura 2.14 Esquema del proceso de sinterización selectiva por láser [8].

2.9.5.1 Materiales usados en Sinterización Selectiva por Láser (SLS)

La flexibilidad del proceso de SLS permite una gran variedad de materiales, algunos de estos materiales hacen que SLS sea un proceso superior a otras técnicas de prototipos rápidos donde las propiedades del material dependen del proceso. Entre estos materiales, los más comunes son: ceras, polvos de parafinas, polvos polímero-metal, o diversos tipos de aleaciones de acero, polímeros, nylon y carbonatos. Los polvos de policarbonatos se utilizan inicialmente como material de partida, tanto para la experimentación como el modelado en el proceso de SLS. Por ejemplo, sistemas y aleaciones metálicas (Fe-Co, Fe-Sn, Co-Sn), metales (Al, Cr, Ti, Fe, Cu), cerámicas (Al_2O_3 , FeO, NiO, ZrO_2 , SiO_2 , CoO) y otras aleaciones (bronce y níquel) se han puesto a prueba para la sinterización por láser. La sinterización logra un mayor rendimiento si utiliza una mezcla de polvo que consiste en dos grupos de materiales: los materiales termoplásticos (nylon, poliésteres, ceras, algunas

mezclas de nylon o policarbonato especialmente) y los materiales de terminación cuyas propiedades mecánicas y térmicas determinan el uso decisivo de nuevos productos [50, 51].

2.10 Fusión selectiva por láser

El éxito de la sinterización láser como una creación rápida de prototipos y tecnologías de fabricación se debe principalmente a la capacidad de procesar casi cualquier tipo de material para la producción de prototipos metálicos funcionales, piezas o herramientas, en las que se desea una alta densidad. Esto se puede obtener a través de diferentes mecanismos de unión en los polvos en el que el proceso de fusión selectiva por láser (SLM) es el más apropiado. En SLM las partes de densidad total pueden ser producidas sin la necesidad de etapas de post-procesamiento, mientras que los mismos materiales pueden ser utilizados en la producción en serie. Con el fin de alcanzar una alta densidad, las partículas de polvo metálico son completamente fundidas. En consecuencia, el proceso de fusión por láser está acompañado por el desarrollo de tensiones residuales, que surgen de los altos gradientes térmicos presentes en el material. Estas tensiones pueden conducir a su deterioro debido a las distorsiones, desprendimiento o grietas. Además de las tensiones térmicas, el efecto de aglomerado también es un grave obstáculo para capas intermedias de conexión. Un último fenómeno es el efecto de vaporización cuando el polvo se irradia con altas intensidades de energía como se observa en la figura 2.15 [52].

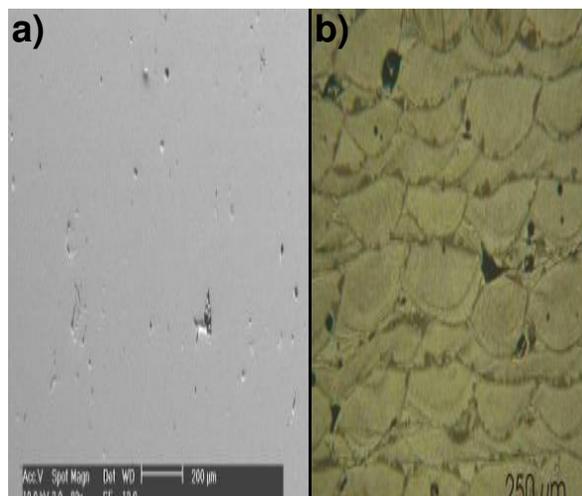


Figura 2.15 a) Sección transversal de una parte de acero inoxidable producido por fusión selectiva por láser b) morfología de la sección transversal (SLM) [48].

2.11 Sinterización por láser directo (LSD)

Es un gran reto para la sinterización por láser directo (SLD) la creación de prototipos, utilizando aleaciones de bajo punto de fusión como fuente aglutinante, sinterización de polvos metálicos, etc. La combinación de sinterización por láser y la infiltración directa de metal fundido permite la producción de fuertes componentes, de forma total y sin contracciones [14, 53] en donde esta técnica es utilizada.

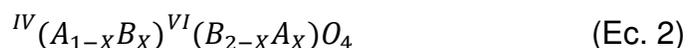
Estos procesos dan lugar a la formación de nuevas fases entre las que destacan las espinelas las cuales serán descritas a continuación.

2.12 Descripción de las espinelas

La espinela es un mineral encontrado naturalmente y que se forma por la reacción de dos óxidos metálicos. Su nombre se remonta al siglo XVI se deriva del latín *spina*, que hace alusión a la forma de “pequeña lanza” observada en sus cristales. La fórmula general de la espinela es de la forma AB_2O_4 , donde A y B representan a los metales procedentes del óxido. La formación de espinela se observa como la formación de una capa en la interface entre estos dos óxidos y el espesor de esta capa obedece a la ecuación de Arrhenius:

$$K = k_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (\text{Ec. 1})$$

En general, la estructura de la espinela (Fd3m), que fue determinada de forma independiente en 1915 por Bragg y Nishiwaka, está formada de un arreglo aproximadamente cúbico de átomos de oxígeno altamente empacados. Cationes bi- valentes A y tri- valentes B, llenan parcialmente las cavidades tetraédricas T y octaédricas M. Estos cationes cambian de posición con la temperatura. La distribución de los cationes en la espinela se describen por la siguiente formula estructural:



Donde el *IV* se refiere al sitio T y el *VI* al sitio M y X es el parámetro de inversión. A bajas temperaturas ($T \rightarrow 0$ K), X tiende a 0 para la espinela normal

(por ejemplo $MgAl_2O_4$) y tiende a 1 para la espinela inversa ($MgFe_2O_4$). Ambos valores de X corresponden a valores bajos de entropía o estados altamente ordenados. Por el contrario, cuando la temperatura es infinita ($T \rightarrow \infty$), se espera que en ambas espinelas el valor de X tienda a $2/3$, lo cual corresponde a una estructura totalmente desordenada, maximizando la entropía y con una distribución de cationes al azar.

Dos factores determinan principalmente la posibilidad de combinación entre los átomos para formar la espinela, siendo estos factores la carga catiónica y los tamaños relativos de los cationes. Con respecto a la carga catiónica, para el caso de la espinela normal, se debe neutralizar ocho cargas negativas combinando los cationes en tres posibles formas.

En la figura 2.16 se puede apreciar la celda unitaria tetraédrica de la formación de una espinela. Las aplicaciones y/o usos de las espinelas son muy variados y pueden ser divididos en dos grupos: los usos tradicionales y las aplicaciones modernas [54]. Debido a los materiales con los se trabajó durante el desarrollo de este proyecto se espera obtener formaciones de espinelas en el mismo. Sin embargo, para corroborar esto es necesario utilizar técnicas de caracterización las cuales serán empleados en el siguiente capítulo.

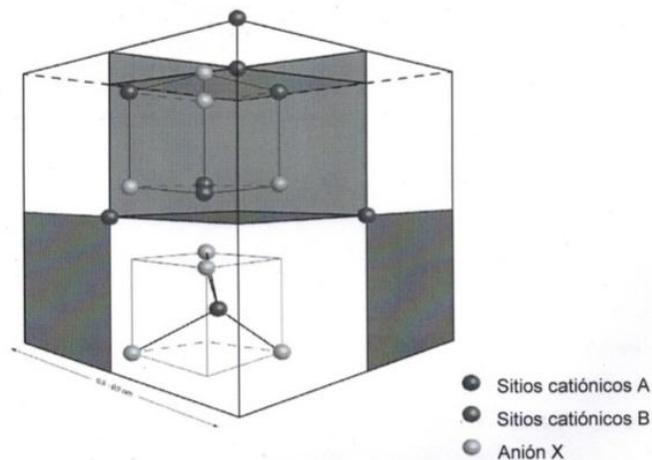


Figura 2.16 Representación esquemática de la espinela en general [54].

2.13 Conclusión del capítulo

En este capítulo se analizó a los materiales refractarios y sus propiedades mecánicas, térmicas y químicas, también se discutió los distintos métodos por los cuales se puede llevar a cabo la sinterización, concluyendo que uno de los más importantes corresponde al láser, con el cual se pueden realizar distintas técnicas de sinterización como por ejemplo la sinterización selectiva por láser, fusión selectiva por láser y la sinterización por láser directo. Obteniendo resultados comparables a los obtenidos a las técnicas convencionales de sinterización.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Introducción

Hay una gran variedad de técnicas que se emplean en la caracterización de materiales y representa la determinación de todos los aspectos de composición y estructura que son relevantes para las propiedades en consideración. Cuando se elige una técnica de caracterización (o una combinación de técnicas) lo primero es definir qué se necesita conocer o estudiar.

En este capítulo se describen las técnicas que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo de investigación siendo estas: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), empleando análisis semi-cuantitativo de las fases con Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y análisis con Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS). Estos análisis fueron empleados para obtener información, de identificación de fases, morfología, estudios de los microestructura de las muestras refractarias de los pellets de óxido de magnesio (MgO) y las diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de silicio (SiO_2) que fueron irradiados con diferentes parámetros entre los que destacan la longitud de onda, la fluencia de energía, velocidad de traslación y tiempo de radiación.

3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En el ámbito de los materiales, se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizándola técnica de Difracción de Rayos X la cual se describe a continuación: cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material, los Rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que inciden ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados

en lugar de ser eliminados, este fenómeno se conoce como **difracción**. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la **Ley de Bragg**:

$$\text{Sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde θ (theta) es la mitad del ángulo entre al haz difractado y la dirección original del haz, λ (lamda) es la longitud de onda de los Rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz, los cuales son presentados en la figura 3.1.

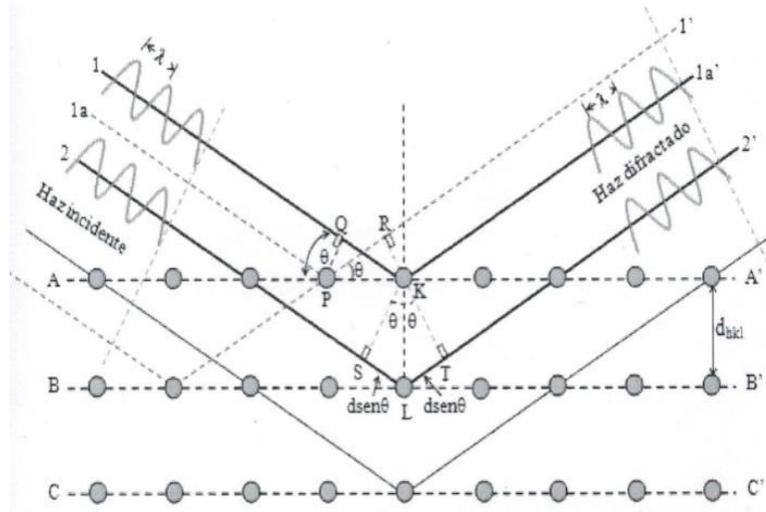


Figura 3.1 Esquema de difracción de rayos X, por planos hkl separados por la distancia interplanar d_{hkl} [23].

Al caracterizar materiales con la técnica de difracción de rayos X (DRX), obtenemos la siguiente información:

3.2.1 Identificación de fases

Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, ya que se encuentre en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase.

3.2.2 Pureza de la muestra

En una mezcla de compuestos, cada fase cristalina presente contribuyen al patrón de Difracción de Rayos X global. En química preparativa de materiales esto puede utilizarse para identificar el grado de avance de una reacción y la pureza del producto; la Difracción de Rayos X también puede utilizarse para identificar impurezas, bien sean reactivos que no han reaccionado completamente o subproductos de reacción. Sin embargo, esto tiene una limitación: la impureza debe ser cristalina, además la capacidad para detectar una impureza depende de la capacidad de ésta para dispersar la radiación y eso depende de su número atómico (Z).

3.2.3 Análisis cuantitativo

Los métodos de análisis cuantitativo basado en la Difracción de Rayos X (DRX) pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos que emplean picos seleccionados y métodos que utilizan todo el difractograma.

Dentro de los métodos basados en picos seleccionados se encuentran:

- **Método de difracción-absorción:** se basa en la relación de intensidades de un pico en la fase pura y en la mezcla. Requiere el conocimiento de los coeficientes de absorción de la fase pura y de la mezcla.
- **Método de la adición estándar:** en la mezcla debe existir una fase de referencia con un pico no solapado con ningún pico de la fase a analizar.
- **Método del estándar interno:** en este método la intensidad integrada de un pico de la fase analizada se compara con la intensidad de un pico de una fase añadida en proporciones conocidas.

Dentro de los métodos que utilizan todo el difractograma se encuentran:

- **Método de descomposición del difractograma:** se basa en la separación del difractograma. En los difractogramas individuales de cada

componente de la mezcla, una vez separados se asignan las áreas integradas a cada componente y se aplican las metodologías anteriores.

- **Método de Rietveld:** Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de Difracción de Rayos X, utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ellos.

3.2.4 Determinación de diagramas de fase

La Difracción de Rayos X junto con el análisis térmico y la microscopía son las técnicas más utilizadas para establecer los diagramas de fase. La determinación del diagrama de fases mediante Rayos X normalmente comienza con la determinación de los equilibrios a temperatura ambiente. El primer paso es preparar una serie de aleaciones de composición conocida a las que se deja alcancen el equilibrio con un enfriamiento lento y se registra el patrón de Difracción de Rayos X, en este caso en una cámara de Debye-Scherrer.

3.2.5 Determinación de estructuras cristalinas

Si se conocen los valores de los ángulos de Bragg y los valores de la distancia interplanar (hkl) de las reflexiones de un difractograma es posible obtener las constantes de celda. Para obtener los parámetros de celda es necesario lograr el indexado del patrón de difracción: asignación de índices de Miller a todas las reflexiones del difractograma. Una vez obtenido el indexado, calcular el valor del parámetro de red es inmediato. En redes centradas en el cuerpo y centradas en las caras aparecen restricciones sobre los valores de hkl en las reflexiones que se observan, hay ciertas reflexiones que no aparecen en el patrón de difracción y se conocen como ausencias sistemáticas [55, 56].

Otra técnica de caracterización de gran importancia y utilizada en este trabajo es la Microscopía Electrónica de Barrido la cual se describe a continuación.

3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Tradicionalmente, el primer instrumento que vendría a la mente para la caracterización de materiales a pequeña escala sería el microscopio óptico. El microscopio óptico ofreció a los científicos un primer vistazo a la mayoría de las muestras y se podía utilizar para documentar sistemáticamente los avances de una investigación. A medida que aumenta lo sofisticado de la investigación, el microscopio óptico a menudo ha sido reemplazado por un instrumento que tiene una resolución espacial superior o una mejor profundidad de enfoque. Entre los que podemos mencionar son, el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) y el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) instrumento de análisis para este trabajo. El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) ofrece al investigador una imagen de alta magnificación de la superficie de un material, un haz de electrones, es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente, este haz de electrones, en su viaje pasa a través del vacío de la cámara y tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostática que actúan entre ellos, un campo eléctrico, generado por una placa, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar para conocer la morfología de las mismas. Este proceso es ilustrado en la figura 3.2.

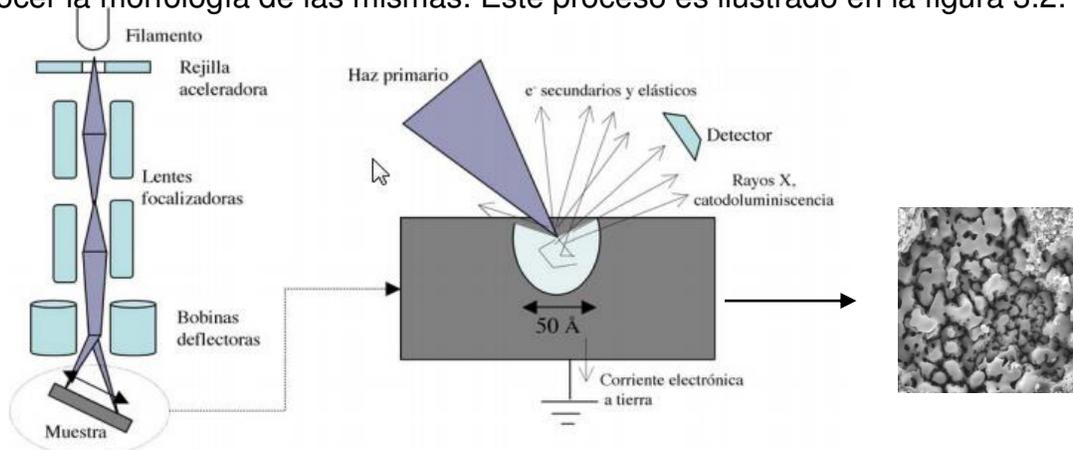


Figura 3.2 Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido [57].

Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se produce una gran variedad de procesos. Los productos de esta interacción son los que utiliza para formar las imágenes de tres tipos: imágenes de electrones secundarios, electrones retrodispersados y mapeo elemental por Rayos X. Los electrones secundarios y retrodispersados son convencionalmente separados de acuerdo a su energía, estos se producen por diferentes mecanismos, cuando un electrón con alta energía interactúa con un átomo, experimenta ya sea dispersiones inelásticas con los electrones atómicos o dispersiones elásticas con el núcleo atómico. En una colisión inelástica con un electrón, una cierta cantidad de energía se transfiere a otro electrón. Si la energía transferida es muy pequeña, el electrón emitido probablemente no tiene suficiente energía para ser expulsado a la superficie.

Si la energía transferida supera la función de trabajo del material, el electrón emitido puede salir del sólido. Cuando la energía del electrón emitido es menos de aproximadamente 50 eV, se conoce como un electrón secundario. La mayoría de los electrones secundarios se producen a unos pocos nanómetros (nm) de la superficie, debido a que los producidos a mayor profundidad en el material, sufren colisiones inelásticas adicionales que reducen su energía y son atrapados en el interior del sólido.

Los electrones de alta energía son electrones primarios que han sido dispersados sin pérdida de energía cinética por el núcleo de un átomo, aunque puede ocurrir después de estas colisiones, los electrones primarios ya han perdido parte de su energía en la dispersión inelástica. Los electrones retrodispersados son considerados como los electrones que salen con una energía mayor de 50 eV, incluyendo los electrones de Auger; sin embargo, la mayoría de estos electrones retrodispersados tienen energías comparables con la energía del haz. Cuanto mayor sea el número atómico de un material, más probable es que la retrodispersión ocurra.

La interacción de electrones es de gran importancia en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), se produce cuando los electrones primarios

colisionan y expulsan átomos. El átomo excitado decae a su estado fundamental emitiendo ya sea un fotón de Rayos X o un electrón de Auger. La señal de emisión de Rayos X se puede ordenar por energía en un detector de energía dispersiva o por la longitud de onda con un espectrómetro de longitud de onda, estas distribuciones son características de los elementos que las produjeron y el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) puede usar estas señales para producir imágenes elementales que muestran la distribución espacial de los elementos particulares en el campo de visión. No todos los electrones que inciden pierden energía; una parte importante de ellos son dispersados elásticamente, es decir, re-emitidos por el material en todas las direcciones y con la misma energía que llegaron.

Todos estos procesos tienen lugar en una pequeña zona de unos 50 Å, el tamaño de esta región y por lo tanto el contraste de la imagen se deriva directamente del proceso que detectemos. Así la resolución límite de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción el objeto. Ambos factores dependen a su vez de otros, como la energía del haz electrónico incidente. Esta es seleccionable por el usuario y oscila entre 1 y 40 eV. A mayor energía, mayor penetración del haz en la muestra y mayor focalización del mismo. El número de electrones producidos en el proceso de interacción depende del material (cuanto mayor es el número atómico mayor es la emisión).

El contraste por diferente elemento químico así como de su forma sobre una zona rugosa, borde o arista es mayor debido entre otras cosas a la mayor concentración de carga en esos puntos, lo que es llamado contraste topográfico. Si desplazamos el haz a través de la muestra, podemos generar líneas, formando una imagen como las observadas en la figura 3.3.

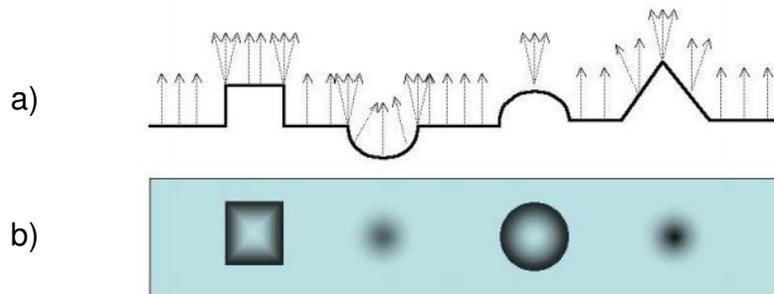


Figura 3.3 a) Esquema de un perfil de una muestra con diferentes objetos geométricos y b) como se verían estos en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) [57].

En cada punto se recolectan el número de electrones emitidos por la muestra (secundarios y retrodispersados), la emisión será constante hasta que cambie la morfología o el material, entonces se apreciara un cambio en el número de electrones dispersados recogidos por el detector.

De esto se deduce que en una imagen de MEB la información vertical no tiene sentido físico, en el proceso de formación de la imagen perdemos información sobre la distancia vertical, el contraste de la imagen viene dado por la morfología exterior, así muchas veces objetos prominentes pueden aparecer en una imagen como agujeros.

Otra técnica la cual que permite identificar tanto la composición química, como el estado de oxidación de los compuestos entre otros es la Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X o también conocida como (XPS), la cual se describe a continuación.

3.4 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

En la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) se emplean Rayos X de una energía característica (longitud de onda) para excitar electrones de los orbitales en el átomo. Los fotoelectrones emitidos desde el material se recolectan en función a su energía cinética y el número de electrones recolectados en un intervalo de tiempo definido es representado gráficamente frente a su energía cinética. Esto resulta en un espectro de recuento de electrones (número por segundo) contra la energía cinética del electrón. Los picos aparecerán en espectros a energías discretas debido a la

emisión de electrones de los estados específicos de energía de enlace en el material, la posición de los picos identifica los elementos químicos del material, las áreas de los picos son proporcionales al número de orbitales en el volumen de análisis y son usados para cuantificar la composición elemental.

La posición y forma de los picos en un espectro de XPS también pueden ser analizadas con mayor detalle para determinar el estado químico de los elementos que constituyen el material, incluyendo el estado de oxidación, la carga parcial y la hibridación.

3.4.1 Principios del método

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X se basa en el principio de fotoemisión, el proceso es ilustrado en la figura 3.4 para electrones en orbitales atómicos. Los principios son semejantes para los orbitales moleculares y electrones libres o bandas de valencia. Un fotón (Rayos X) cuya frecuencia $\nu=c/\lambda$, (λ = longitud de onda), tiene una energía cinética $h\nu$; como este fotón pasa a través de un material, este puede interactuar con los electrones del mismo.

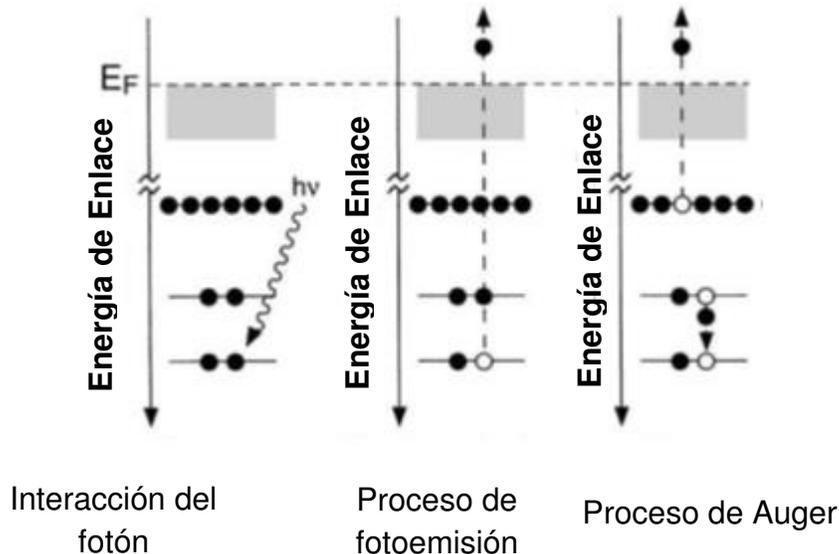


Figura 3.4 Esquema del proceso de excitación que conduce a la fotoemisión de un electrón del núcleo y el subsecuente proceso de relajación Auger [57].

La absorción de los Rayos X por un átomo puede conducir a una excitación del mismo. El proceso de absorción del fotón conserva la energía dejando un electrón en el átomo para una primera aproximación con una energía cinética (KE o E_k) que es igual a la energía del fotón incidente menos la energía (BE o E_B) del enlace inicial (estado fundamental electrónico) del electrón ($E_k = h\nu - E_B$).

La escala de energía cinética (KE) del espectro es convertida a una escala de energía de enlace inicial (BE) usando la conservación de energía. Los picos aparecen en el espectro a energías donde la excitación electrónica ha ocurrido, la excitación electrónica por el fotón deja detrás un hueco (sitio de carga positivo). Un proceso de relajación importante que puede ocurrir, cuando los electrones en lugar de los Rayos X son usados para excitar el electrón, este método es llamado espectroscopia de electrones de Auger.

La espectroscopia de fotoelectrones se aplica ampliamente a todo tipo de sólidos, incluyendo metales, cerámicos, semiconductores y polímeros, en muchas formas incluyendo laminas, fibras y polvos. En general, es un método no destructivo de análisis. Cuando se aplica a sólidos, el XPS es una técnica superficial. La profundidad nominal de análisis está en el orden de 1 a 10 nm (10 a 100 monocapas). La sensibilidad de la superficie se puede aumentar mediante la recolección de los fotoelectrones emitidos en ángulos específicos a la superficie, la típica resolución espacial sobre el área de la superficie de la muestra es del orden de 1 a 5 mm, los tiempos de análisis van desde menos de 5 min para identificar la composición química de una muestra a 1 h o más para la caracterización del estado químico de cada elemento. Para su análisis estos se representan en espectros los cuales se describen a continuación.

3.4.2 Espectros de Alta resolución XPS

Un espectro de alta resolución de XPS define una región de estrecha energía nominalmente 10 a 20 eV, en torno a un pico de fotoemisión. Los espectros de alta resolución se toman para obtener un mejor análisis cuantitativo para cada elemento en el material así como la información del estado químico de los

elementos. Nos concentraremos en los principios de fotoemisión que definen la forma del pico en una exploración de alta resolución.

El estado químico de un elemento afecta la posición y forma de estos picos de fotoemisión, el cual es un efecto del estado inicial que se define antes de que ocurra el proceso de fotoemisión, desafortunadamente el estado químico de un átomo no es el único factor implicado en el cambio o amplitud de un pico XPS. Los factores que ocurren después del proceso de fotoemisión también pueden influir en la energía de enlace (BE) de los fotoelectrones, estos factores son llamados efectos del estado final.

3.5 Conclusión del capítulo

En este capítulo se definieron las técnicas de caracterización que se emplearon en este trabajo, como son la difracción de Rayos X (DRX) la cual nos permitirá identificar fases que puedan estar presentes, así como la descripción de como ocurre este proceso, es una de las técnicas más importantes empleada para la caracterización de materiales. Otra de las técnicas igualmente importante que la anterior, se refiere a la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), esta técnica nos permite conocer la morfología de las superficies de los materiales para identificar cambios en ellos, y por último pero no menos importante esta la Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) la cual nos permite identificar la composición química de los elementos presentes.

CAPÍTULO 4**CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA, PREPARACIÓN E
IRRADIACIÓN DE PELLETS****4.1 Introducción**

En este capítulo se describen el proceso y el análisis para identificar las fases cristalinas y morfología utilizando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia de Trasmisión de Electrones (TEM) para la matriz de óxido de magnesio (MgO), y las nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de silicio (SiO_2).

Posteriormente, se describe la técnica empleada para obtener una dispersión adecuada de las nanopartículas en la matriz refractaria de óxido de magnesio (MgO). De la misma manera se detalla la forma del compactado uniaxial de los polvos, para la obtención de pellets refractarios, así como también se menciona el diseño experimental para la irradiación de los mismos y sus distintas caracterizaciones.

4.2 Óxido de Magnesio (MgO) y nanopartículas caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX)

Antes de comenzar la experimentación se verifico la composición y la pureza de las materias primas para este trabajo. El óxido de magnesio cáustico activo (MgO) fue suministrado por grupo Peñoles y las nanopartículas fueron adquiridas a la compañía Sky Spring Nanomaterials, Inc.

Se procedió a realizar un análisis de caracterización del óxido de magnesio cáustico activo (MgO), utilizando para esto la Difracción de Rayos X (DRX). Se empleó un difractómetro marca Bruker D8 Advance equipado con un goniómetro vertical, los análisis se llevaron a cabo en un rango de análisis de 10 a 90°, en un tiempo de 1°/ s. La fuente de rayos X cuenta con un ánodo de

cobre cuya radiación es ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Los experimentos se realizaron a 40 Kv y 30 mA. La figura 4.1 muestra el difractograma del precursor óxido de magnesio (MgO), además de sus planos característicos correspondientes la carta PDF # 0045-0946.

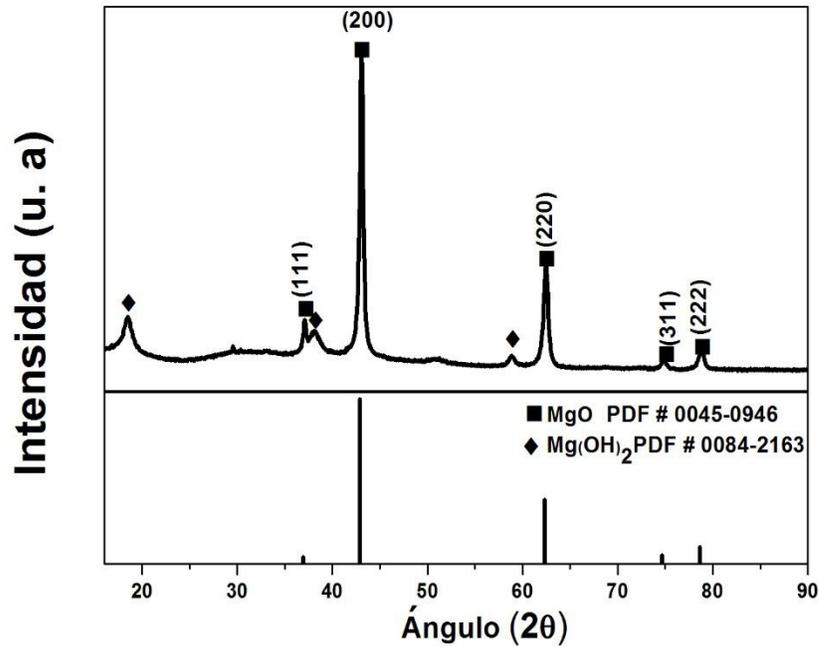


Figura 4.1 Difracción de Rayos X del Óxido de Magnesio (MgO) con sus planos característicos.

De la misma forma se realizó la Difracción de Rayos X (DRX) de las nanopartículas de óxido de hierro- alfa ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) lo anterior se muestra en la figura 4.2 donde las posiciones de los picos observadas corresponden a la carta PDF# 0087- 1166.

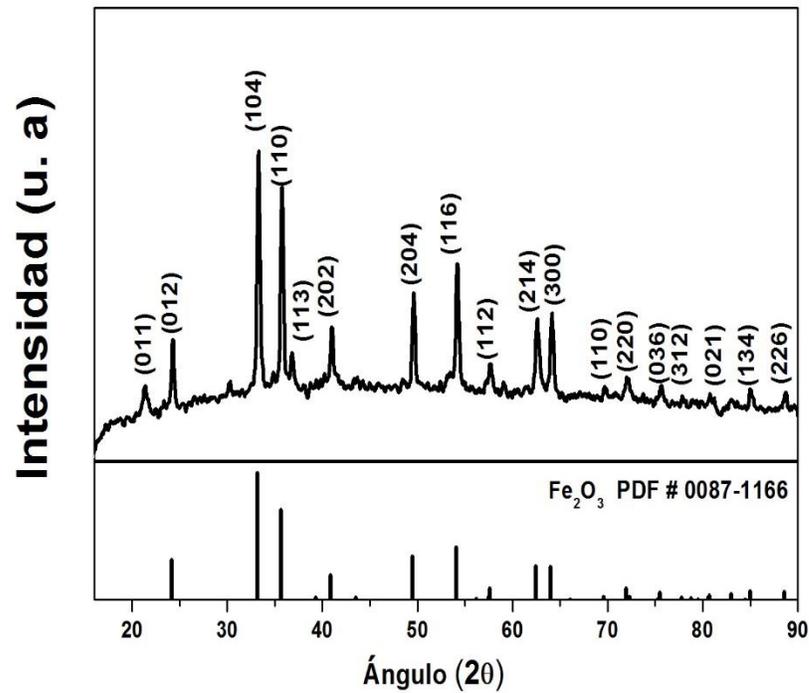


Figura 4.2 Difracción de rayos X de nanopartículas de óxido de hierro α - Fe_2O_3 .

Las nanopartículas utilizadas en el presente estudio Óxido de Aluminio (α - Al_2O_3) tienen una alta pureza (99.9 %) de acuerdo a la ficha técnica del producto.

En la figura 4.3 se muestran las reflexiones características del óxido de aluminio (α - Al_2O_3) correspondientes al PDF # 0088-0826. Con esto se constata que las nanopartículas que se están incorporando a la matriz, son las adecuadas y corresponden al óxido de aluminio.

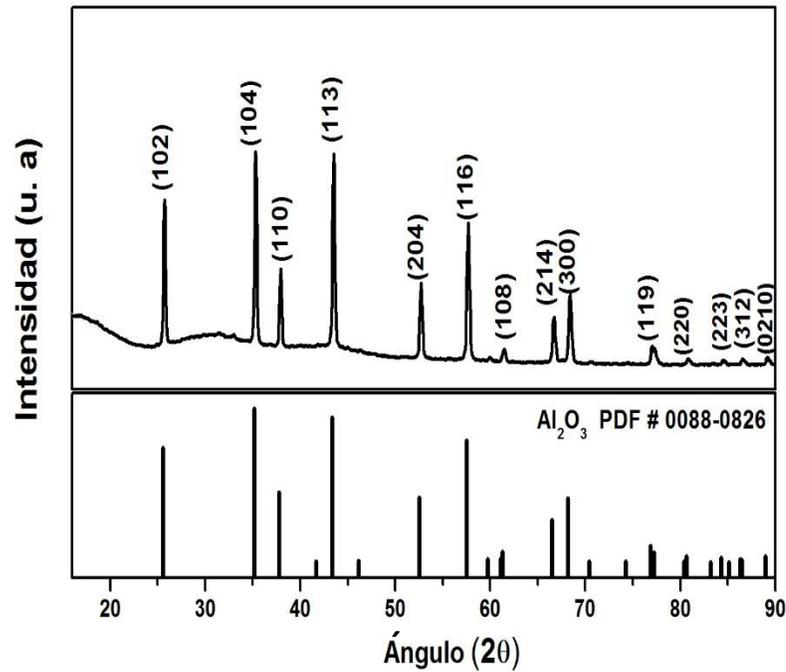


Figura 4.3 Difracción de rayos X de nanopartículas de óxido de aluminio α - Al_2O_3 .

Se realizó la Difracción de Rayos X (DRX) de las nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) como lo muestra la figura 4.4, en el cual se aprecia una fase completamente amorfa, ya que no existe un ordenamiento de largo alcance, sin embargo existe un ordenamiento local con respecto a la disposición tetraédrica del oxígeno alrededor de los átomos de silicio [28].

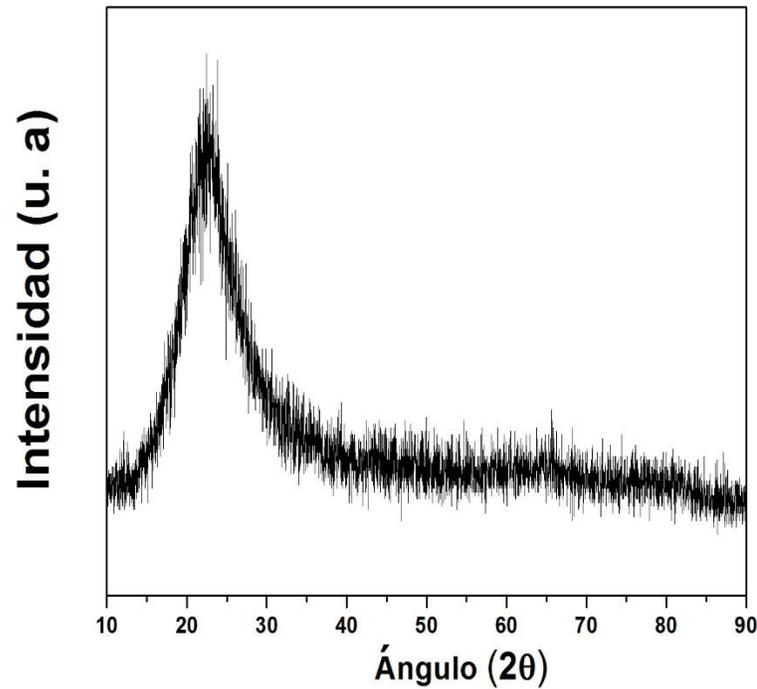


Figura 4.4 Diffractograma de nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2).

Posteriormente, las nanopartículas fueron analizadas utilizando el Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM) y con esto conocer su morfología. En la figura 4.5 a) y b) podemos observar los patrones de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED) e imágenes del mismo que corresponden al patrón de difracción PDF # 0087-1166 de las nanopartículas de óxido de hierro, corroborando lo obtenido por Difracción de Rayos X (DRX).

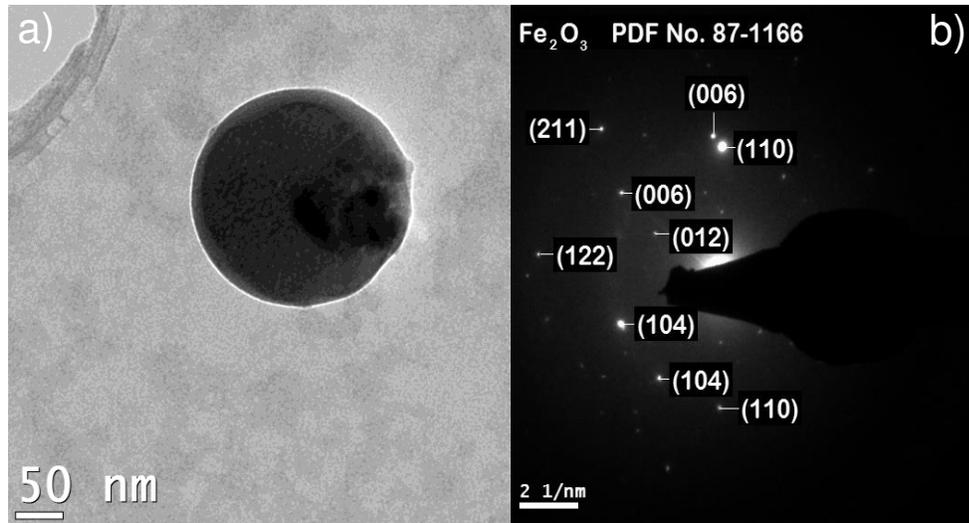


Figura 4.5 a) Micrografías de TEM de las nanopartículas de hierro (Fe_2O_3) y b) Patrones de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED) de las nanopartículas correspondientes al PDF# 0087-1166.

En la tabla 4.1 se presentan los valores correspondientes a las distancias interplanares y los planos de las nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3).

Tabla 4.1 Distancias interplanares y planos de difracción de las nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3).

Número de planos detectados	D 1/nm	d 1/nm	PDF # 0087-1166 Fe_2O_3	Intensidad
1	7.424	3.712	(104)	999
2	7.424	3.712	(104)	999
3	7.952	3.976	(110)	712
4	7.952	3.976	(110)	712
5	8.65	4.325	(006)	19
6	8.65	4.325	(006)	19
7	12.146	6.073	(211)	5
8	5.434	2.717	(012)	312
9	12.376	6.188	(122)	25

Continuando con la caracterización, en la figura 4.6 a) y b) se observan los patrones de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED) de las nanopartículas de aluminio (Al_2O_3), así como las imágenes del mismo que corresponden al patrón de difracción PDF # 0088-0826, confirmando lo obtenido anteriormente por DRX.

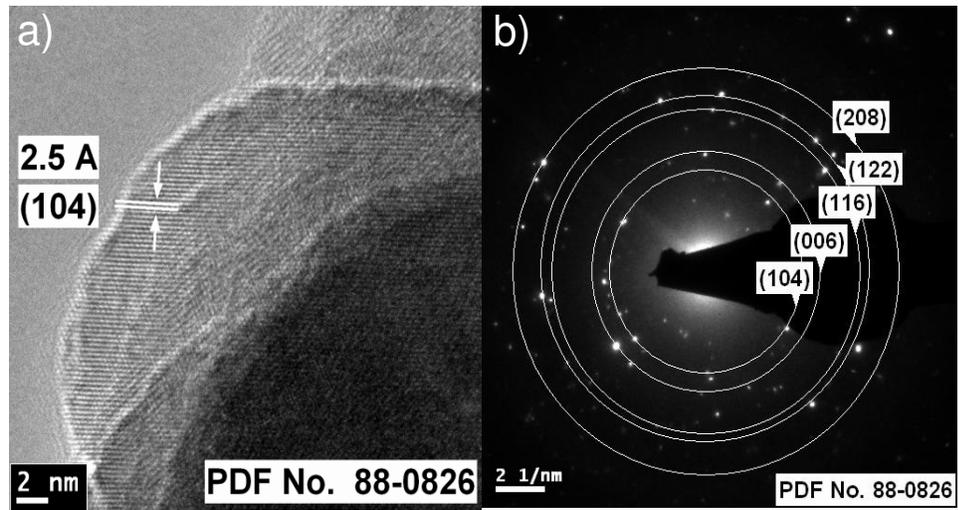


Figura 4.6 a) Micrografías de TEM de las nanopartículas de aluminio (Al_2O_3) y b) Patrones de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED) de las nanopartículas correspondientes al PDF# 0088-0826.

En la tabla 4.2 se presentan los valores correspondientes a las distancias interplanares y los planos correspondientes a las nanopartículas de óxido de aluminio (Al_2O_3).

Tabla 4.2. Distancias interplanares y planos de difracción de las nanopartículas de óxido de aluminio.

Número de planos detectados	D 1/nm	d 1/nm	PDF # 88-0826 (Al_2O_3)	Intensidad
1	7.781	3.8905	(104)	999
2	9.203	4.6015	(006)	5
3	12.42	6.21	(116)	790
4	13.243	6.0215	(122)	27
5	15.563	7.7815	(208)	9

Las nanopartículas de silicio (SiO_2) utilizadas en este trabajo fueron también analizadas utilizando el Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM). En la figura 4.7 se observa tanto la morfología de las mismas con su patrón de electrones en un área seleccionada (SAED).

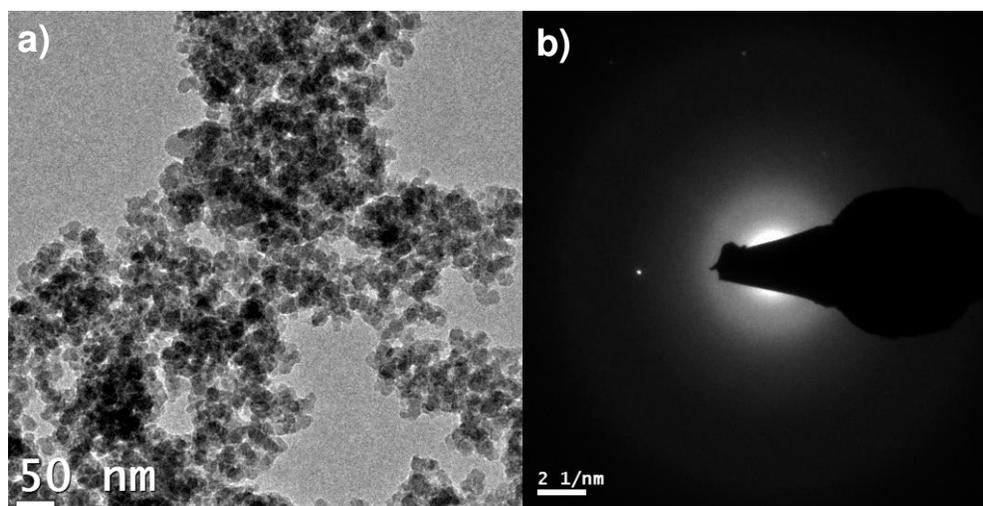


Figura 4.7 a) Micrografías de TEM de las nanopartículas de silicio (SiO_2) y b) Patrones de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED).

Ya que el material de partida no presenta arreglo cristalino por lo cual no presenta el patrón de electrones, pero es importante destacar que esto corrobora lo obtenido en la figura 4.4.

4.3 Tamaños de las nanopartículas (Fe_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2)

Las nanopartículas utilizadas en el presente estudio tienen una alta pureza y diámetros que oscila entre los 20 a 60 nm. Los valores mostrados en la tabla 4.3, fueron proporcionados por la empresa Skyspring Nanomaterials, Inc.

Tabla 4.3 Tamaños promedio de las nanopartículas de Fe_2O_3 .

Compuesto Químico	Pureza %	Tamaño nm
Hematita (Óxido de Hierro) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	99.0	20-40
Alúmina (Óxido de Aluminio) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	99.9	50
Silice (SiO_2)	99.0	20-60

4.4 Molienda y tamizado del óxido de magnesio (MgO)

El óxido de magnesio (MgO) fue molido en un molino de bolas de tungsteno (Figura 4.8 a y b) en proporciones de 10 gramos por 3 minutos, después se realizó un tamizado con malla 325 (Figura 4.8 c), esto para obtener un tamaño de partícula menor a 45 μm .

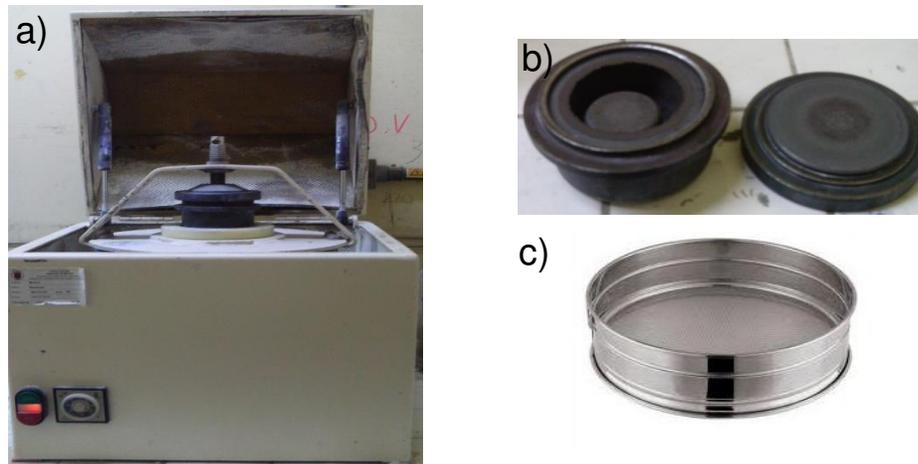


Figura 4.8 a) Vibrador donde se coloca el equipo de molienda, b) Molino de bolas de tungsteno, c) Tamiz.

4.5 Dispersión de las nanopartículas

Continuando con el procedimiento experimental, se realizó la integración de las nanopartículas en la matriz, para lo cual se requiere realizar una dispersión de las mismas. Existen diferentes tipos de dispersión los cuales ya fueron mencionados (capítulo 1 sección 1.2), por lo que para este trabajo se optó por el tipo húmedo, el cual incluye tres componentes, el primero es un copolímero acrílico llamado Zephyrym PD 3315; el segundo corresponde al medio líquido, siendo esto, acetona, debido a que el dispersante utilizado es soluble en la misma, esto basados en trabajos previos [23] y por último se adicionaron las nanopartículas.

Una vez obtenida la dispersión se sometió a ultra sonido durante 25 min y posteriormente se agregó a la matriz.

Se realizaron mezclas refractarias con las diferentes concentraciones de nanopartículas de acuerdo al diseño experimental definido en la tabla 4.4.

Se consideraron estas concentraciones debido a que se realizaron estudios previos, donde se adicionaron porcentajes (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 % en peso) pero no se detectó mediante la técnica de DRX ningún cambio en la estructura.

Tabla 4.4 Composición de las mezclas refractarias.

Material de partida	Porcentaje en peso de nanopartículas % P				Zephyrym %	Acetona %	MgO %
	3	5	7	10			
MgO					0	0	100
Fe ₂ O ₃	X				10	5	97.0
		X			10	5	95.0
			X		10	5	93.0
				X	10	5	90.0
Al ₂ O ₃	X				10	5	97.0
		X			10	5	95.0
			X		10	5	93.0
				X	10	5	90.0
SiO ₂	X				10	5	97.0
		X			10	5	95.0
			X		10	5	93.0
				X	10	5	90.0

4.6 Prensado uniaxial

Teniendo la mezcla refractaria se procedió a obtener los pellets mediante un prensado uniaxial, utilizando para esto una prensa hidráulica tipo H de 20 toneladas, Dogotuls. Los polvos de MgO con diferentes concentraciones de nanopartículas fueron colocados dentro de un molde (dado de acero) y prensados por 2 minutos a 100 MPa, lo anterior para obtener pellets cilíndricos con un tamaño de diámetro de 1 cm y una altura de 0.5 cm.

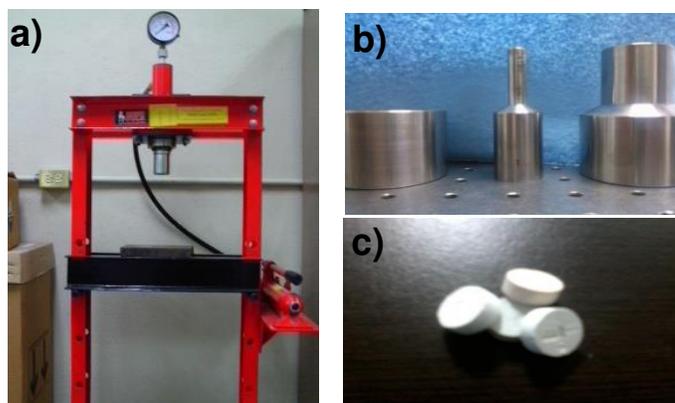


Figura 4.9 a) Prensa hidráulica de 20 toneladas, b) Molde utilizado para hacer pellets de polvo de MgO y nanopartículas, c) pellets con diámetro de 1 cm.

4.7 Metodología para la irradiación de los pellets

Los pellets fueron colocados en un actuador, es un dispositivo que controla las diferentes velocidades de traslación (figura 4.10). Para este trabajo se analizaron cuatro diferentes velocidades de traslación las cuales se definen en la tabla 4.5 con el fin de establecer cuáles serían los mejores parámetros para cada fluencia de energía con las velocidades propuestas. Es importante destacar que se evaluaron otras velocidades, pero provocan la pérdida total de la superficie de los pellets, mientras que en las velocidades seleccionadas ocurrían cambios en la superficie pero sin la pérdida del material.

Tabla 4.5 Velocidades de traslación para cada longitud de onda.

Longitud de onda nm	Velocidades de traslación $\mu\text{m/s}$
532	110, 400 y 550
1064	250, 400 y 550

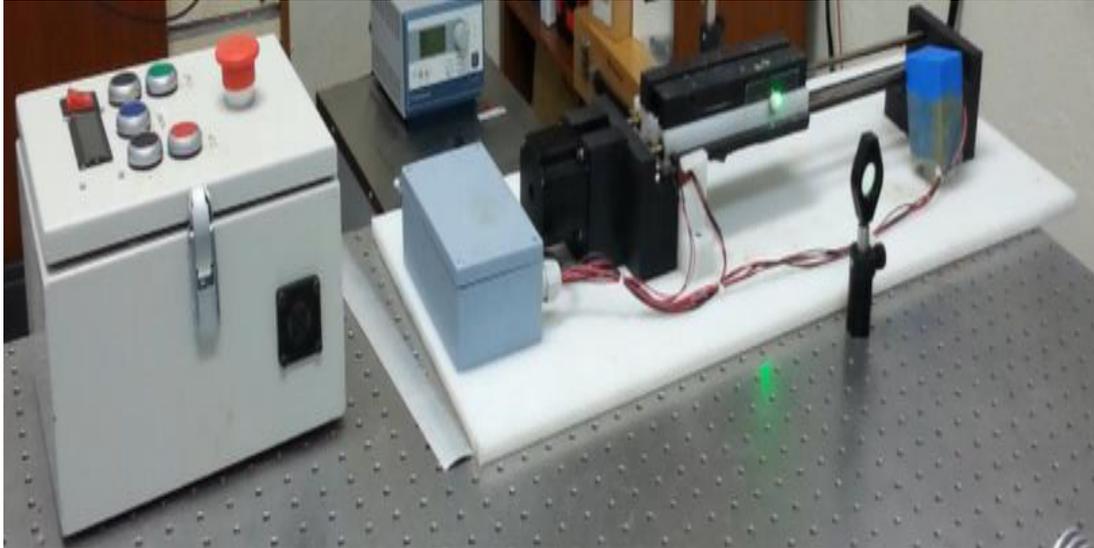


Figura 4.10 Actuador utilizado para escanear pellets de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3).

El patrón de traslación de los pellets se presenta en la figura 4.11 donde se observa que se irradió dos veces la superficie del pellet en cada una de las secciones horizontal y vertical para establecer los tiempos de irradiación para cada una de las velocidades de traslación los cuales se muestran en la tabla 4.6.

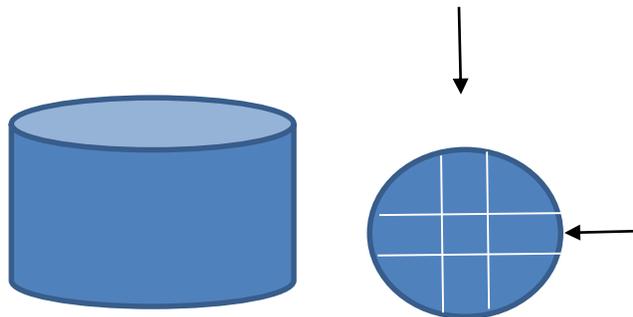


Figura 4.11 Patrón de traslación de los pellets.

Tabla 4.6 Tiempo de irradiación para cada velocidad de traslación.

Velocidades de traslación μm/s	Tiempo de irradiación s	Distancia recorrida μm
110	180	19800
250	140	35000
400	90	36000
550	60	33000

Posteriormente, los pellets fueron irradiados utilizando para ello un láser pulsado Nd: YAG (Solar Laser System, LQ 929), el cual cuenta con cuatro diferentes armónicos con longitudes de onda de 266, 355, 532 y el fundamental 1064 nm, el cual es mostrado en la figura 4.12.

En este trabajo se analizaron las longitudes de onda correspondientes a 532 nm y 1064 nm, en base a los análisis previos de absorbancia realizados a las nanopartículas.

Una vez establecidas las longitudes de onda de trabajo, se procedió a determinar las fluencias de energía con las cuales se evaluaría el proyecto, empleando la ecuación 1.

$$\text{Fluencia de energía} = \frac{\text{Energía del láser}}{\text{Área irradiada}} \quad \text{Ec. 1}$$

Para realizar el cálculo de las mismas, se obtuvo el tamaño del área irradiada del rayo láser, el cual fue impactado en sustratos de vidrio con una capa de 50

nm de plata. Los resultados se muestran en la tabla 4.7, así como las fluencias de energía para cada longitud onda.

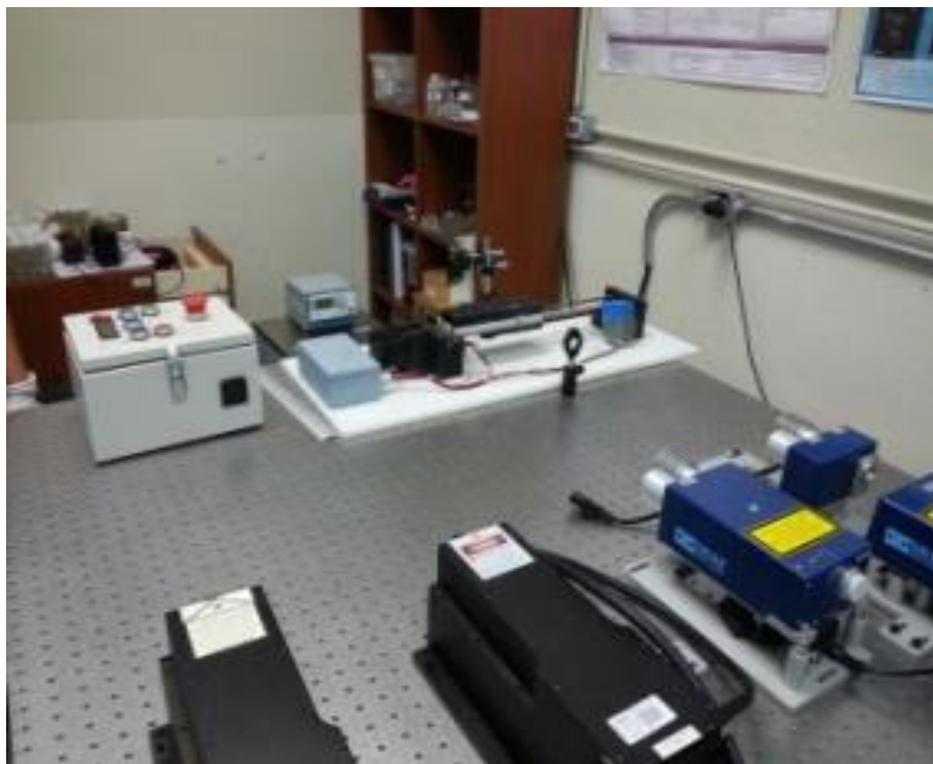


Figura 4.12 Láser pulsado Nd: YAG con sus diferentes armónicos.

Tabla 4.7 Tamaños del área irradiada obtenidos para las diferentes distancias focales.

Distancia focal	Longitud de onda	Diámetro del área irradiada	Energía del láser	Fluencia de energía	Potencia del láser
cm	nm	mm	mJ	J/cm²	Watt/cm²
12.5	532	4.1	230	1.7	1.7 E ⁸
11.5	532	6	230	0.8	8.1 E ⁷
9.0	1064	5.5	600	2.5	9.7 E ⁷
8.0	1064	5	600	3.0	1.17 E ⁸

En la tabla 4.8 se muestran los tamaños del área irradiada para el caso de la longitud de onda de 1064 nm y fluencias de energía de 3.8 y 4.7 J/cm², dichos

resultados se obtuvieron empleando la ecuación 1. Este incremento en la fluencia de energía de la longitud de onda, se debe al mantenimiento que fue realizado al equipo mejorando la cantidad de energía incidente en la muestra.

Tabla 4.8 Tamaños del área irradiada obtenidos para la longitud de onda de 1064 nm.

Distancia focal	Longitud de onda	Diámetro del área irradiada	Energía del láser	Fluencia de energía	Potencia del láser
cm	nm	mm	mJ	J/cm²	Watt/cm²
9.0	1064	5.8	1000	3.8	8.7 E ⁷
8.0	1064	5.2	1000	4.7	1.3 E ⁸

Para poder establecer una relación entre los cambios en las propiedades de las diferentes matrices con las nanopartículas una vez que son irradiadas y las condiciones de irradiación (fluencia de energía, velocidad de traslación, longitud de onda y tiempo de irradiación), estas fueron evaluadas para cada uno de los tipos de nanopartículas antes mencionadas con las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS).

4.8 Caracterización microestructural mediante el uso de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Los pellets fueron irradiados y se continuo con el análisis de MEB, las muestras fueron colocadas en un porta muestras metálico y puestas en una recubridora de oro de alto vacío modelo Q150R ES, como se observa en la figura 4.13 a). Debido a que estas muestras son poco conductoras, fue necesario incrementar la superficie conductora, para esto el tiempo de rociado del oro sobre la muestra fue de 180 s. Recubiertas de oro, se le adicionó una capa de pintura de plata o de carbón esto se aprecia en la figura 4.13 b) y el uso de cinta conductora de grafito se puede apreciar en la figura 4.13 c) (esto se colocó alrededor de los

pellets, procurando que la cinta de grafito hicieran contacto con la superficie del portamuestras), todo esto se hace con la finalidad principal de llevar la conducción de electrones del MEB a tierra y obtener una alta calidad en las imágenes.



Figura 4.13 a) Equipo de recubrimiento; b) pintura de plata y c) cinta de carbón.

Los pellets recubiertos fueron analizados semicuantitativamente para definir las fases presentes así como para realizar caracterización microestructural, utilizando para esto un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca FEI NOVA NANOSEM 200 con espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX) como se muestra en la figura 4.14.

Con esta técnica se observa la morfología y las nuevas fases presentes generadas en las muestras después del proceso de la sinterización. Se utilizó un detector de electrones retrodispersados (siglas en inglés BSED – Back-Scattered Electron Detector).



Figura 4.14 Microscopio Electrónico de Barrido.

4.9 Composición química obtenida por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

Los pellets fueron analizados empleando un sistema de espectrómetro de fotoelectrones de Rayos X marca Thermo Scientific. Las muestras fueron excitadas por radiación monocromatizada Al K α con energía de 1486.6 eV. El equipo utilizado se presenta en la figura 4.15, con esta técnica se pueden determinar los elementos presentes, así como sus estados de oxidación y con ello corroborar los resultados obtenidos con las técnicas anteriores.



Figura 4.15 Equipo Thermo Scientific para llevar a cabo el análisis (XPS).

4.10 Conclusión del capítulo

En el presente capítulo se abordó la caracterización del óxido de magnesio (MgO), así como las nanopartículas de óxido de hierro, aluminio y silicio para establecer si su uso era el adecuado para este trabajo y cumplían con los parámetros mencionados por los proveedores mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y TEM. También se describe la elaboración de los pellets ya que sin una adecuada dispersión e incorporación en la matriz, podrían aglomerarse y no ser adecuados para el desarrollo experimental. Se discutió además el proceso de compactado el cual consiste en llevar a cabo la consolidación del material de partida aplicando para ello una presión externa. De esta forma se obtiene una pieza (llamada pellet) con la forma y dimensiones finales, a excepción de los posibles cambios que pueden ser introducidos durante el proceso de sinterización. La presión externa aplicada junto con el movimiento relativo, la deformación y fractura de las partículas, permite la

densificación del polvo, que está directamente relacionado con la presión de compactación, características del material y la cantidad de material ligante.

Finalmente la irradiación proporciona la energía suficiente para que la matriz de óxido de magnesio (MgO) y la nanopartículas entre en contacto para generar cambios en la microestructura y morfología de los pellets.

CAPÍTULO 5**SINTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO (MgO) CON
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO HIERRO (Fe₂O₃)****5.1 Introducción**

En este capítulo abordaremos los resultados obtenidos para las muestras refractarias en forma de pellets formulados con óxido de magnesio y diferentes concentraciones (3, 5, 7 y 10 % en peso) de nanopartículas de óxido de hierro (Fe₂O₃). En la tabla 5.1 se muestra el diseño de experimentos con los distintos parámetros que se consideraron y las técnicas de caracterización llevadas a cabo para esta investigación.

Los resultados muestran que la superficie de los pellets, tienen un cambio significativo en su morfología y estructura. Presentando las diferentes etapas del proceso de sinterización.

A continuación se mencionan los parámetros importantes que dieron como resultado muestras con superficies sinterizadas.

Con una longitud de onda de 532 nm, concentración de 7 % en peso de nanopartículas de óxido de hierro (Fe₂O₃), fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s con un tiempo de traslación 180 s, son los parámetros donde el proceso de sinterización es evidente. Mientras que para la longitud de onda de 1064 nm corresponden a 10 % en peso de concentración de dichas nanopartículas, fluencia de energía de 4.7 J/cm², velocidad de traslación de 250 μm/ s y tiempo de traslación de 140 s.

Tabla 5.1 Parámetros empleados en la irradiación de pellets de nanopartículas de óxido de hierro (Fe₂O₃).

Parámetros de la irradiación														Análisis a pellets irradiados			
Concentración % en peso	Longitud de onda nm		Fluencia de energía J/cm ²				Velocidad de traslación μm/s				Tiempo de irradiación s				DRX	SEM	XPS
	532	1064	0.8	1.7	2.5	3.0	110	250	400	550	180	140	90	60			
3	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
5	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
7	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
10	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X

Para poder establecer una relación entre los cambios en las propiedades de la matriz con las nanopartículas una vez que son irradiadas y las condiciones de irradiación, se requiere determinar sus principales propiedades. Para esto se emplearan las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).

5.2 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 5.1 a), se presentan los resultados para los pellets irradiados con una longitud de onda de 532 nm, concentración de 3 % en peso de nanopartículas de Fe₂O₃, con tres diferentes velocidades de traslación (110, 400 y 550 μm/s), sus respectivos tiempos (180, 90 y 60 s) y con una fluencia de energía de 1.7 J/cm².

Se observa la presencia de la espinela magnesioferrita (MgFe₂O₄) correspondiente al PDF# 0014-7519 con los planos de difracción (111), (222) y (400). En la figura 5.1 b) se observan los resultados de la fluencia de energía de 0.8 J/cm² bajo las mismas condiciones antes mencionadas con la diferencia de la falta de reflexión en el plano (222); esto es debido a que la fluencia de energía de 0.8 J/cm² y la concentración no fueron suficientes para generar cambios estructurales en los pellets. También se detectó la presencia del Óxido de magnesio (MgO), así como del hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) identificado en la carta PDF # 0084-2163, esto es debido a que el óxido de magnesio (MgO) utilizado en este trabajo es cáustico, lo que provoca que la humedad del ambiente lo hidrate ya que los experimentos fueron realizados sin utilizar atmósfera controlada.

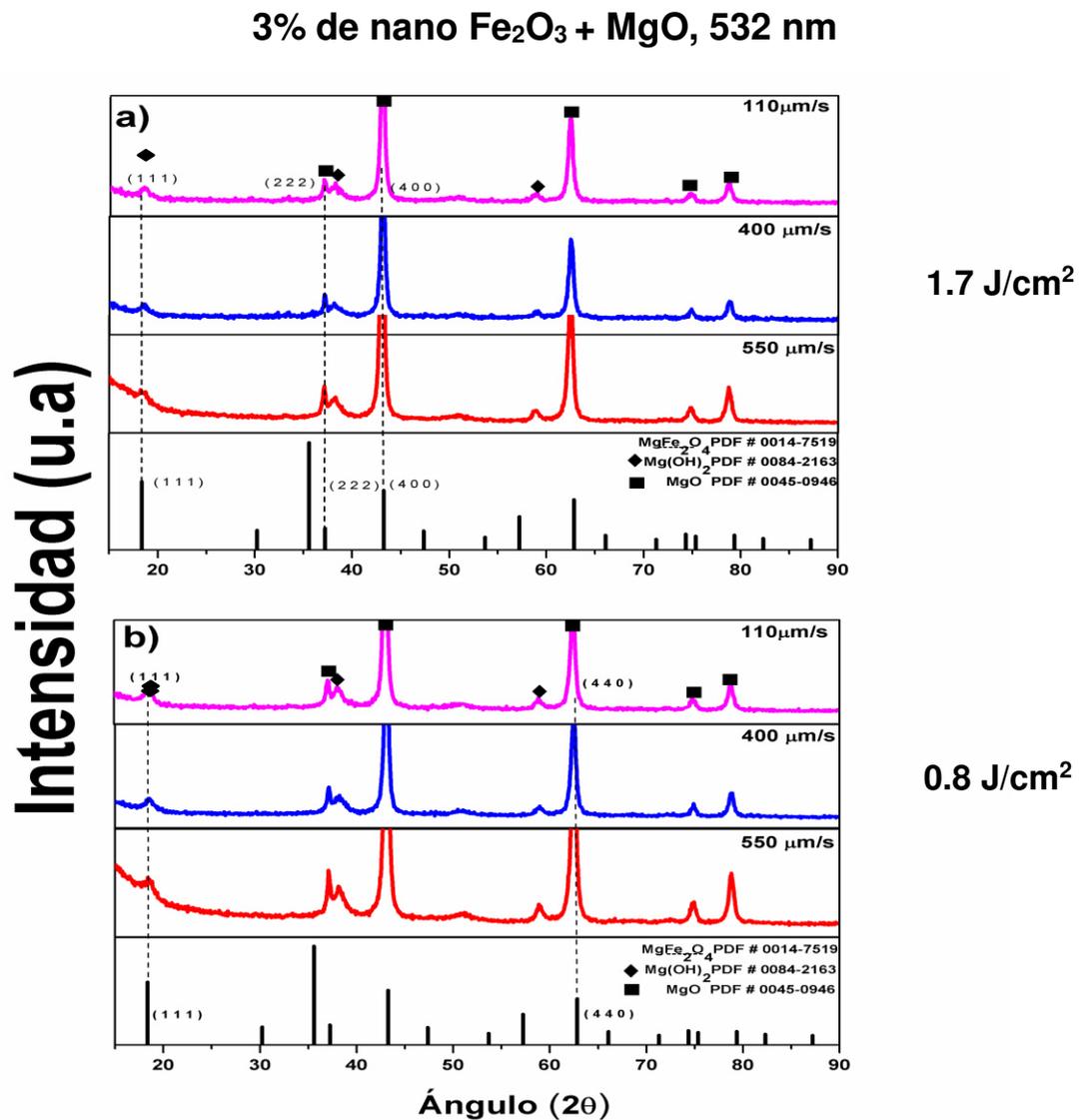


Figura 5.1 Difractogramas de pellets de MgO con 3 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm **a)** fluencia de energía de 1.7 J/cm²; **b)** fluencia de energía de 0.8 J/cm², a diferentes velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.

Evaluando si el aumento de la concentración de nanopartículas contribuiría a mejorar la presencia de la espinela de magnesioferrita (MgFe₂O₄) observado con anterioridad, en la figura 5.2 a), se muestran los difractogramas obtenidos con la longitud de onda de 532 nm, concentración de 5 % en peso de nanopartículas, fluencia de energía de 1.7 J/cm² con las tres diferentes velocidades de traslación (110, 400 y 550 μm/s) y sus tiempos respectivos.

Los planos en donde se detectó la espinela son (111), (311), (222), (440) y (422) correspondientes al PDF# 0014- 7519 de la magnesioferrita, donde se obtuvo una mayor intensidad en las reflexiones correspondientes a la espinela, lo que indica que un incremento en la concentración de nanopartículas mejora la presencia de la espinela, debido a que hay una mayor cantidad de nanopartículas en la superficie, que al hacer incidir el rayo láser, tienen una mayor movilidad atómica debido al calor producido.

5% de nano Fe₂O₃ + MgO, 532 nm

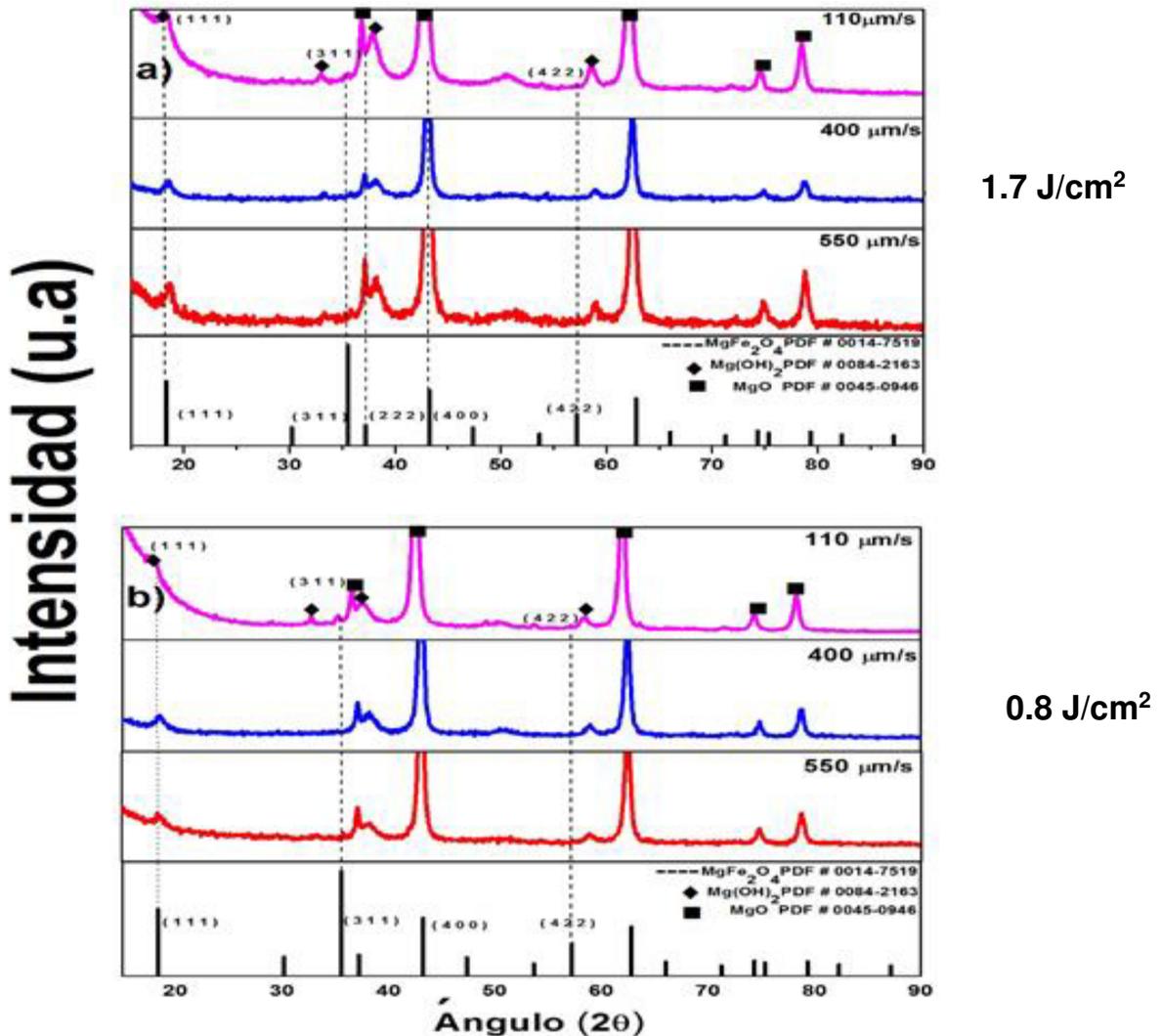


Figura 5.2 Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm **a)** fluencia de energía de 1.7 J/cm²; **b)** fluencia de energía de 0.8 J/cm², a diferentes velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.

En la figura 5.3 a) y b) se observan los difractogramas obtenidos para 7% en peso de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados con la longitud de onda de 532 nm, utilizando, con sus respectivas fluencias de energía 1.7 y 0.8 J/cm² y las diferentes velocidades de traslación; 110, 400 y 550 μm/s, donde detectó la espinela de Magnesioferrita (MgFe₂O₄) correspondió al PDF# 0014-7519, en las reflexiones características (111), (311), (222), (400), (422), (440), (531), (533) y (444), las cuales muestran un incremento de la reflexiones de los planos correspondientes a la fase espinela. Una mayor concentración de nanopartículas dio como resultado el aumentó de la formación de la nueva fase. Además, se observan con mayor intensidad los picos característicos del óxido de magnesio (MgO) debido al efecto de sinterización. Para el caso de la velocidad de traslación, es mejor cuando la traslación es lenta. Con 1.7 J/cm² se detectó la presencia de óxido de calcio (CaO), fase que no se presentó en la fluencia de 0.8 J/cm², lo cual se atribuye a una mayor presencia de la fase, también se observa una disminución del tamaño de los picos de hidróxido de magnesio (el cual se presenta debido a la hidratación del óxido de magnesio, debido a la absorcion de humedad del ambiente), debido a que con mayor formación de la espinela (MgFe₂O₄) el oxígeno (O) del hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) es consumido para formar la espinela.

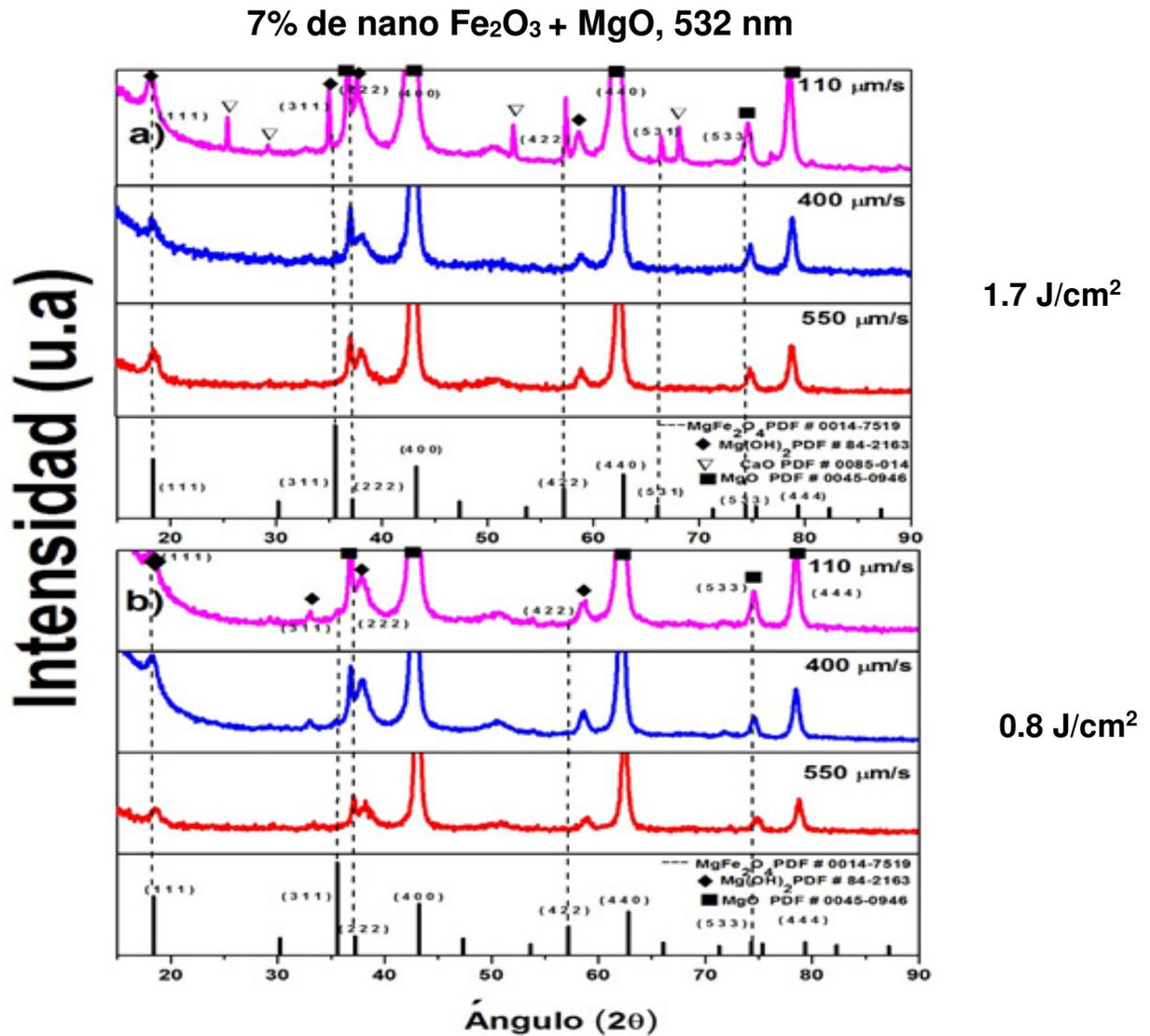


Figura 5.3 Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm **a)** fluencia de energía de 1.7 J/cm²; **b)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² con sus respectivas velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.

Para el caso de la longitud de onda de 532 nm se consideraron estas tres concentraciones (3, 5 y 7 % en peso), debido a que en pruebas previas realizadas en el laboratorio y evaluadas con DRX a concentraciones menores a 3 % de nanopartículas no se observaron cambios.

Finalmente, en la figura 5.4 se muestra una comparativa entre las tres diferentes concentraciones 3, 5 y 7 %, en la cual se observan el incremento en

la intensidad de los picos para el 7 % en peso de nanopartículas, con una velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$ y un tiempo de 180 s, con respecto a las otras concentraciones.

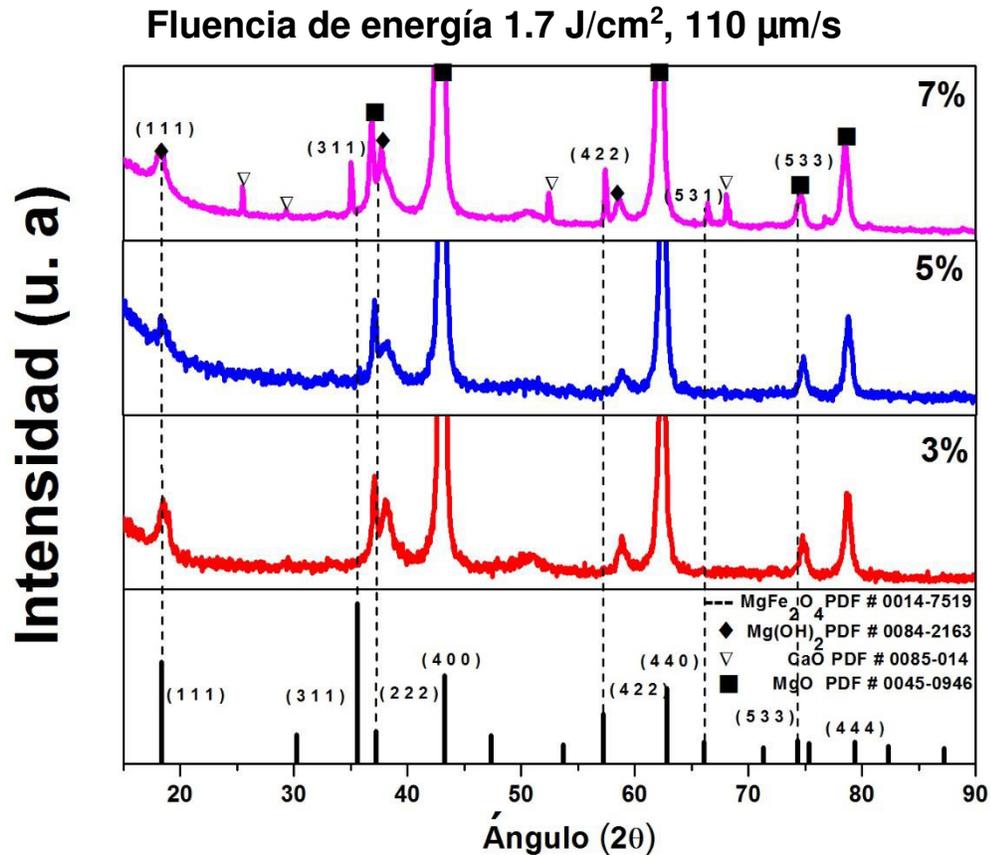


Figura 5.4 Comparativa entre las distintas concentraciones de nanopartículas (3, 5 y 7 % en peso) con la longitud de onda de 532 nm a fluencia de energía de 1.7 J/cm², empleando la velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$.

Con respecto a la longitud de onda 1064 nm, los parámetros fueron modificados, específicamente la velocidad de traslación, ya que la velocidad de 110 $\mu\text{m/s}$ en la longitud de onda mencionada, provoca pérdida del material en los pellets irradiados, dejando sin zonas para realizar los análisis: las velocidades empleadas fueron 250, 400 y 550 $\mu\text{m/s}$. Las fluencias de energía empleadas en esta longitud de onda fueron 2.5 y 3.0 J/cm² y los tiempos de irradiación fueron 140, 90 y 60 s. Las concentraciones se modificaron en base a lo observado en los difractogramas de las figuras 5.1, donde se tiene una presencia poco significativa de la nueva fase en la concentración de 3 % en peso

de las nanopartículas; debido a esto se emplearon concentraciones de 5, 7 y 10 % en peso.

La figura 5.5 a) muestra los difractogramas correspondientes a los pellets irradiados con una longitud de onda de 1064 nm, 5 % de nanopartículas de Fe_2O_3 , fluencia de energía de 3.0 J/cm^2 , tres diferentes velocidades de traslación (250, 400 y $550 \text{ }\mu\text{m/s}$) con sus respectivos tiempos (140, 90 y 60 s) mientras que en la figura 5.5 b) se observan los resultados de la fluencia de energía de 2.5 J/cm^2 bajo las mismas condiciones antes mencionadas. Se observan las reflexiones correspondientes a la carta PDF # 0014-7519 las cuales son (111), (311), (222), (400) y (440) para la fluencia de 3.0 J/cm^2 en donde la intensidad de los picos de MgO se debe a que esta concentración contribuye a la formación de la fase magnesioferrita (MgFe_2O_4), se observó también la presencia de hidróxido de magnesio debido a que el pellet no es sinterizado en su totalidad.

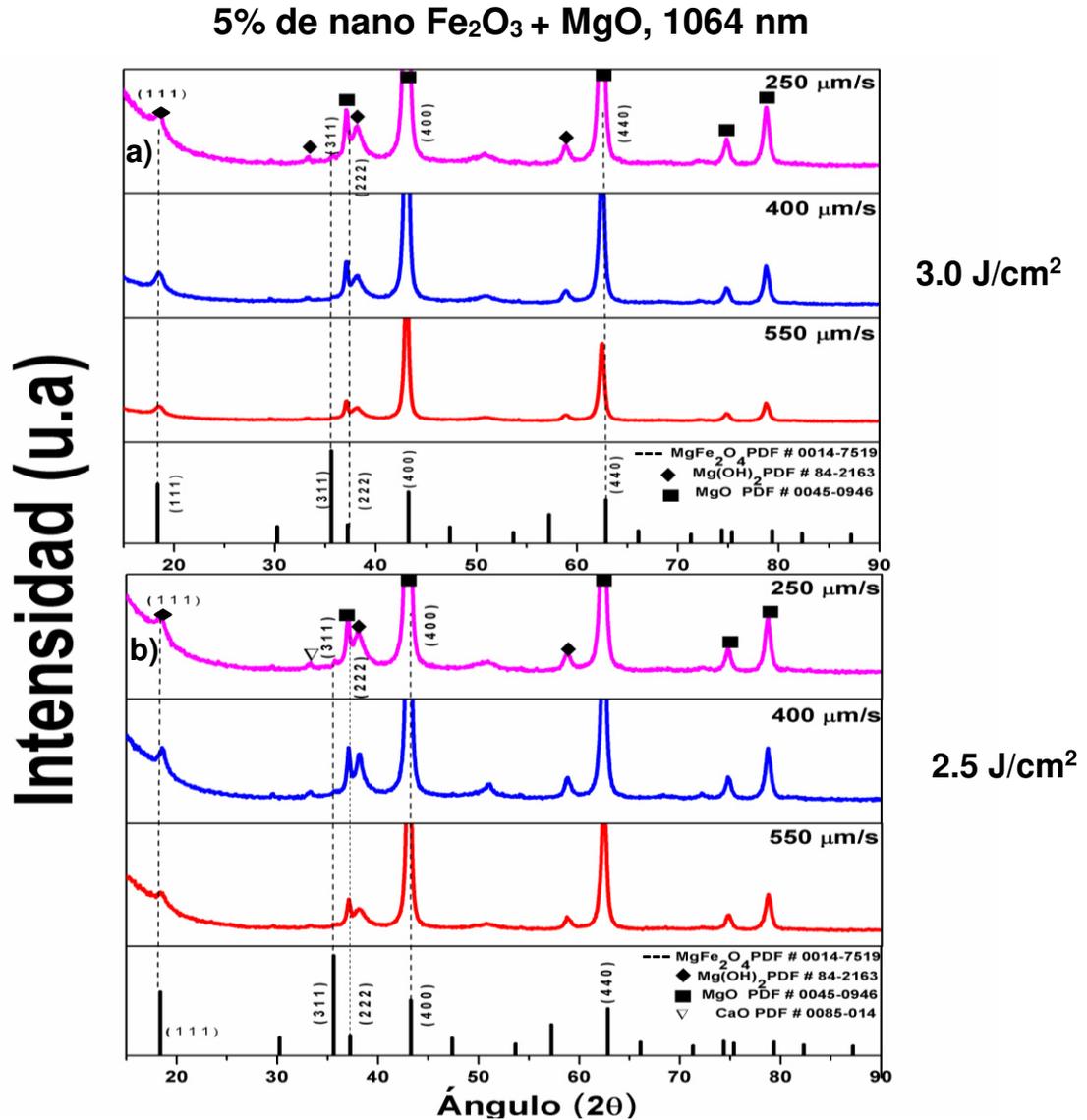


Figura 5.5 Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm **a)** fluencia de energía de 3.0 J/cm²; **b)** fluencia de energía de 2.5 J/cm², con sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 µm/s.

La figura 5.6 a) y b) se presentan los análisis de los pellets irradiados con longitud de onda de 1064 nm, 7 % en peso de nanopartículas de óxido de hierro (Fe₂O₃), fluencias de energía de 3.0 y 2.5 J/cm², y sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 µm/s. Se puede apreciar las reflexiones correspondientes a los planos (111), (311), (222), (400), (440) y (522) los cuales corresponden a la espinela magnesioferrita de acuerdo al PDF # 0014-7519;

también se detectó la presencia hidróxido de magnesio [29] aunque este disminuyó comparado con el porcentaje anterior.

Para la fluencia de energía de 3.0 J/cm² se presentaron reflexiones de la espinela magnesioferrita en la velocidad correspondiente a 400 μm/s y un tiempo de irradiación de 90 s, de igual manera se localizaron picos asociados al óxido de calcio (CaO) y al hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂); mientras que para la fluencia de energía de 2.5 J/cm² también se presentó la espinela pero con menor intensidad en sus reflexiones, lo que sugiere que la penetración de la fluencia de energía no fue suficiente para generar el proceso de sinterización de la misma manera que la fluencia anterior.

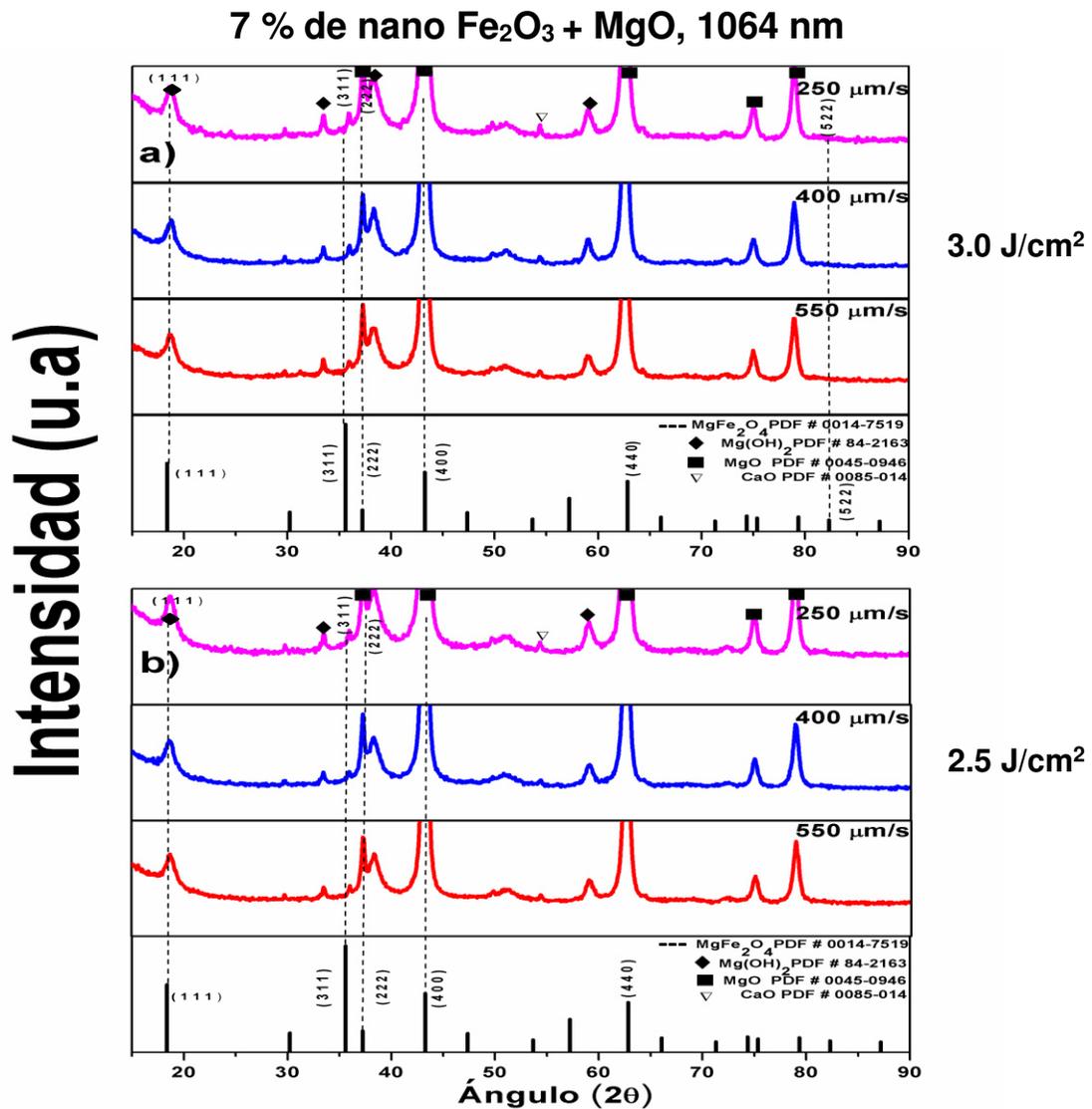


Figura 5.6 Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm **a)** fluencia de energía de 3.0 J/cm²; **b)** fluencia de energía 2.5 J/cm² con sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s.

La figura 5.7 muestra los resultados de cada una de las velocidades de traslación para observar si se presentaba algún cambio microestructural de los pellets. Donde las reflexiones correspondiente a la fase magnesioferrita (MgFe₂O₄) en la carta PDF # 0014-7519 con sus respectivos planos (111), (311), (222), (400), (440), (531), (533) y (522) se presentaron para la velocidad de traslación de 250 y 400 μm/s tanto para la fluencia de energía de 3.0 J/cm² como para la de 2.5 J/cm²; se detecto la presencia del óxido de calcio y de

hidróxido de magnesio. La velocidad de traslación también influye debido a la exposición de los pellets a la irradiación con el láser, el tiempo de irradiación que se hace prolongado a diferencia de las velocidades mayores.

10 % de nano Fe₂O₃ + MgO, 1064 nm

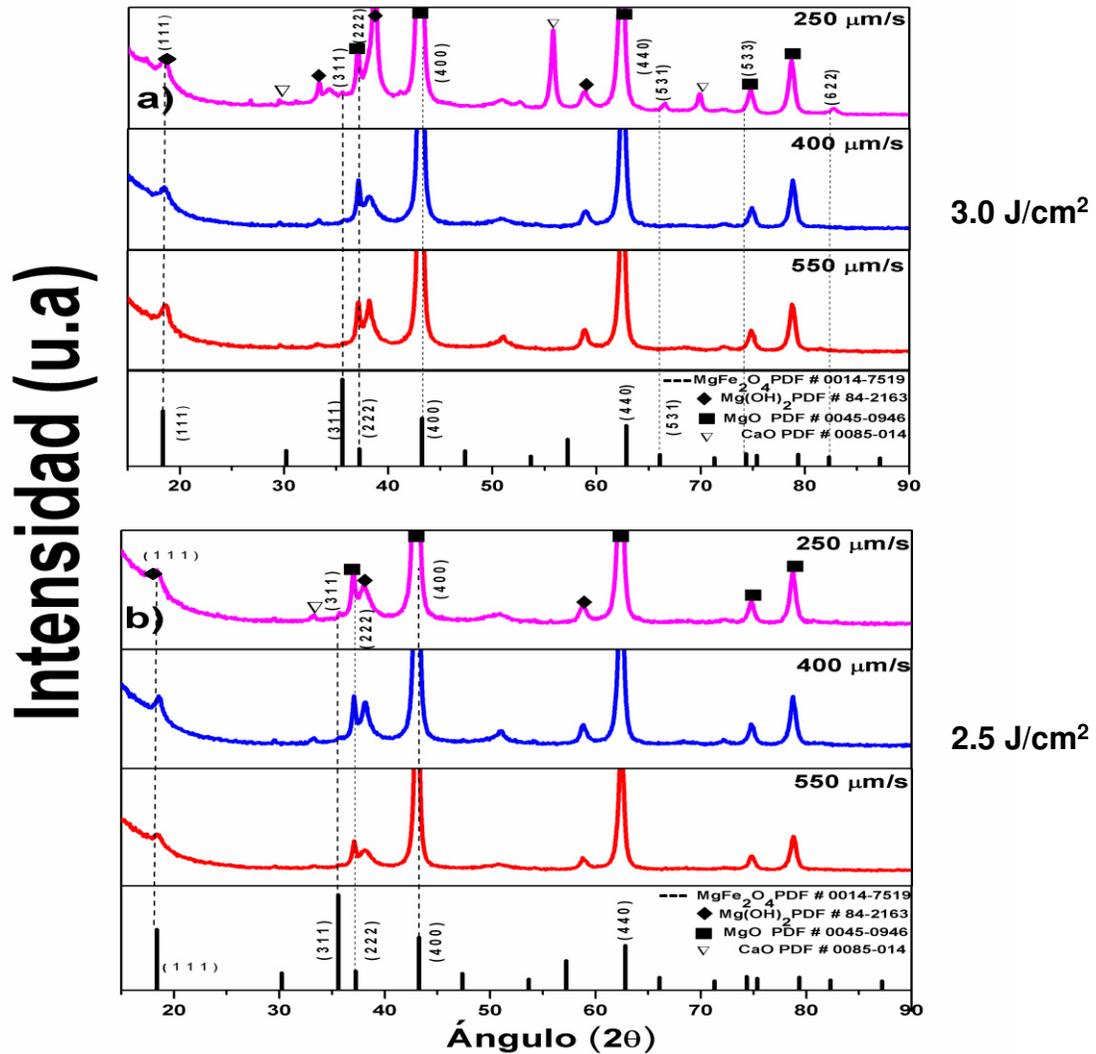


Figura 5.7 Difractogramas de pellets de MgO con de 10 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm **a)** fluencia de energía de 3.0 J/cm²; **b)** fluencia de energía 2.5 J/cm² con sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s.

5.3 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Una vez finalizada la evaluación correspondiente a los resultados de Difracción de Rayos X se procedió a observar en el MEB el efecto de la sinterización láser en la morfología de los pellets analizados. Debido a que los mejores resultados

del proceso de sinterización, obtenidos en la técnica anterior son: para cada una de las concentraciones 3, 5 7 y 10 % las nanopartículas, fluencias de energía 1.7 y 0.8 J/cm², velocidad de traslación de 110 μm/s para la longitud de onda de 532 nm, mientras que para la longitud de onda de 1064 nm se destacan las fluencias de 3.0 y 2.5 J/cm², velocidad de traslación de 250 μm/s se decidió presentar para este trabajo las micrografías correspondientes a los parámetros antes mencionados y observar los cambios morfológicos.

En la figura 5.8 se presenta el mapeo elemental de la distribución del 5 % en peso de las nanopartículas de óxido de hierro en la mezcla con óxido de magnesio (MgO) antes de ser irradiada, corroborando que estas fueron dispersadas homogéneamente dentro la misma.

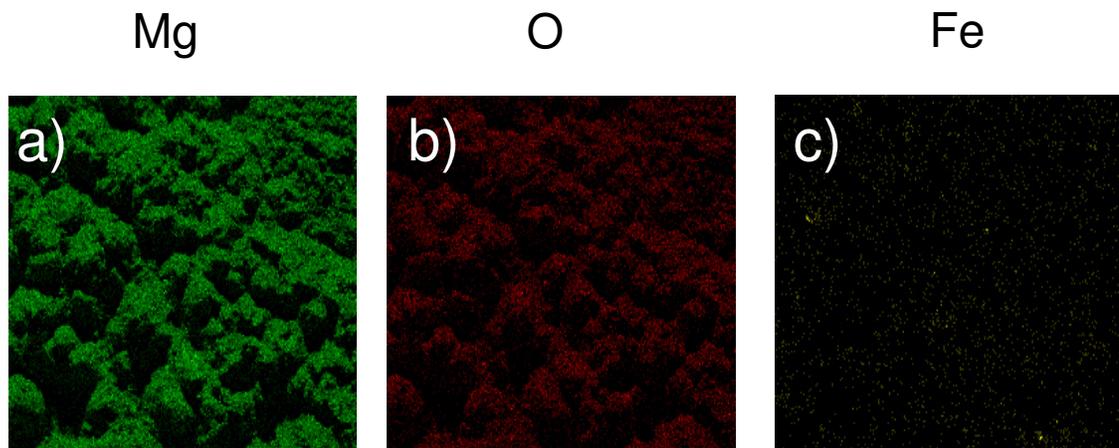


Figura 5.8 Mapeo de la dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz donde a) Magnesio (Mg), b) Oxígeno (O) y c) Hierro (Fe) del 5 % en peso de las nanopartículas.

En las figuras 5.9 a) y b) se observa la morfología de pellets irradiados con fluencia de energía de 1.7 J/cm², se observa el inicio de contacto entre los granos, pequeñas zonas de tamaño menor a 5 μm donde el láser interactuó con la matriz. Para las figuras 5.9 c) y d) se observa una gran cantidad de polvo sin interacción pero con algunos puntos de contacto entre las partículas, con tamaños de las zonas mayores a 5 μm empleando una fluencia de energía de 0.8 J/cm²; finalmente las figuras 5.9 e) y f) corresponden a la matriz refractaria de MgO y las nanopartículas sin irradiación donde se observa una superficie compactada.

Las magnificaciones utilizadas para los pellets analizados son 1000 x, 2500 x y 5000 x, en algunos casos se presentan las micrografías correspondientes a 10000 x e incluso 20000 x para observar como se dan estos cambios en la morfología de las diferentes concentraciones y como los parámetros evaluados (fluencia de energía, velocidad de traslación y tiempo de irradiación) afectan la morfología del material cerámico.

3 % de nano Fe_2O_3 + MgO

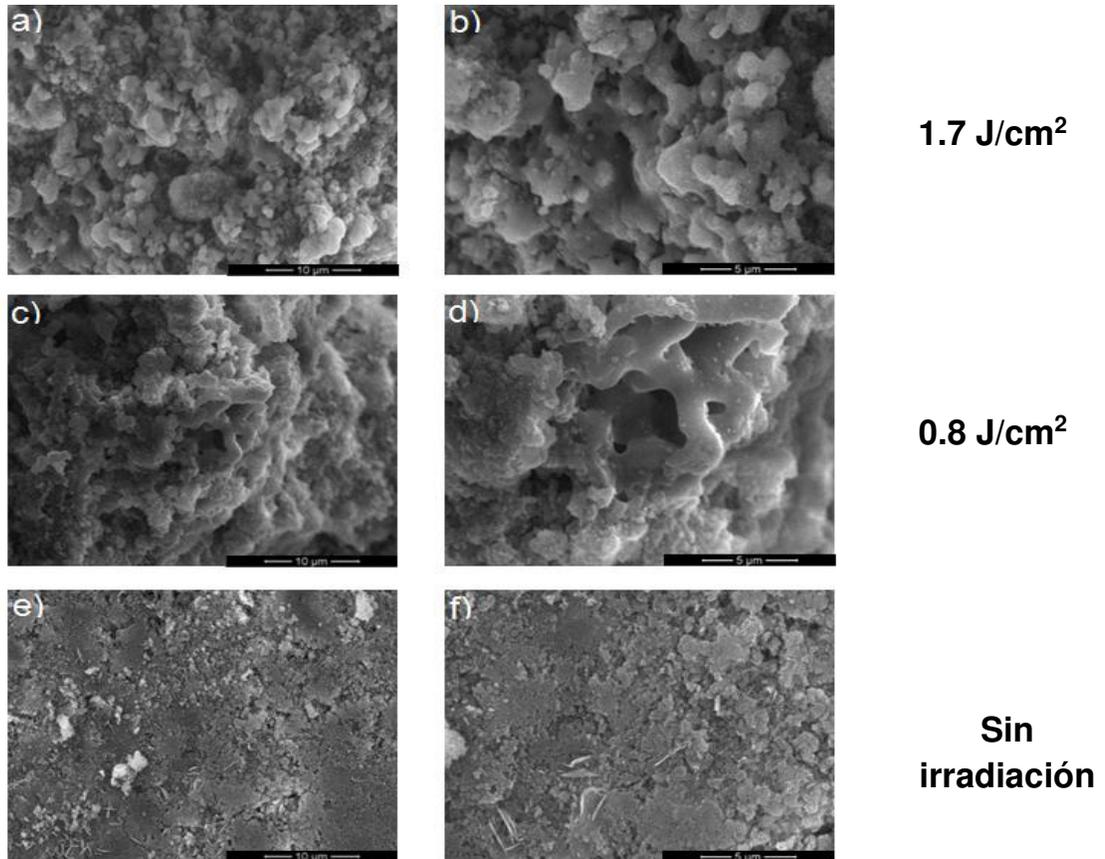


Figura 5.9 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 3 % de nanopartículas de óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 532 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 , velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m}/\text{s}$, **c)** y **d)** fluencia de energía de 0.8 J/cm^2 , con velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m}/\text{s}$ **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

La figura 5.10 corresponde a micrografías de pellets con una concentración del 5 % en peso de Fe_2O_3 , donde a) y b) corresponden a una fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 a 110 $\mu\text{m}/\text{s}$, donde se observa una mayor superficie con cambio donde hay puntos de contacto entre las partículas, formación de cuellos y de porosidad interna entre los granos, lo cual corresponde a la primer etapa de la

sinterización, la cual ocurre durante el calentamiento y es caracterizado por un rápido crecimiento de los cuellos interparticulados [58], mientras que c) y d) corresponde a una fluencia de energía de 0.8 J/cm² con 110 μm/s y se observan puntos de contacto entre las partículas. La figura e) y f) corresponden a pellets sin irradiación las cuales sirven de comparativo entre las micrografía de los pellets irradiados. En la figura 5.11 se muestra un análisis de EDX correspondiente a muestras de 5 % de Fe₂O₃ irradiadas con una longitud de onda de 532 nm y fluencia de energía de 1.7 J/cm² confirmando la presencia de la fase de Mg y Fe que podrían atribuirse a la formación de magnesioferrita de acuerdo a los resultados obtenidos en DRX.

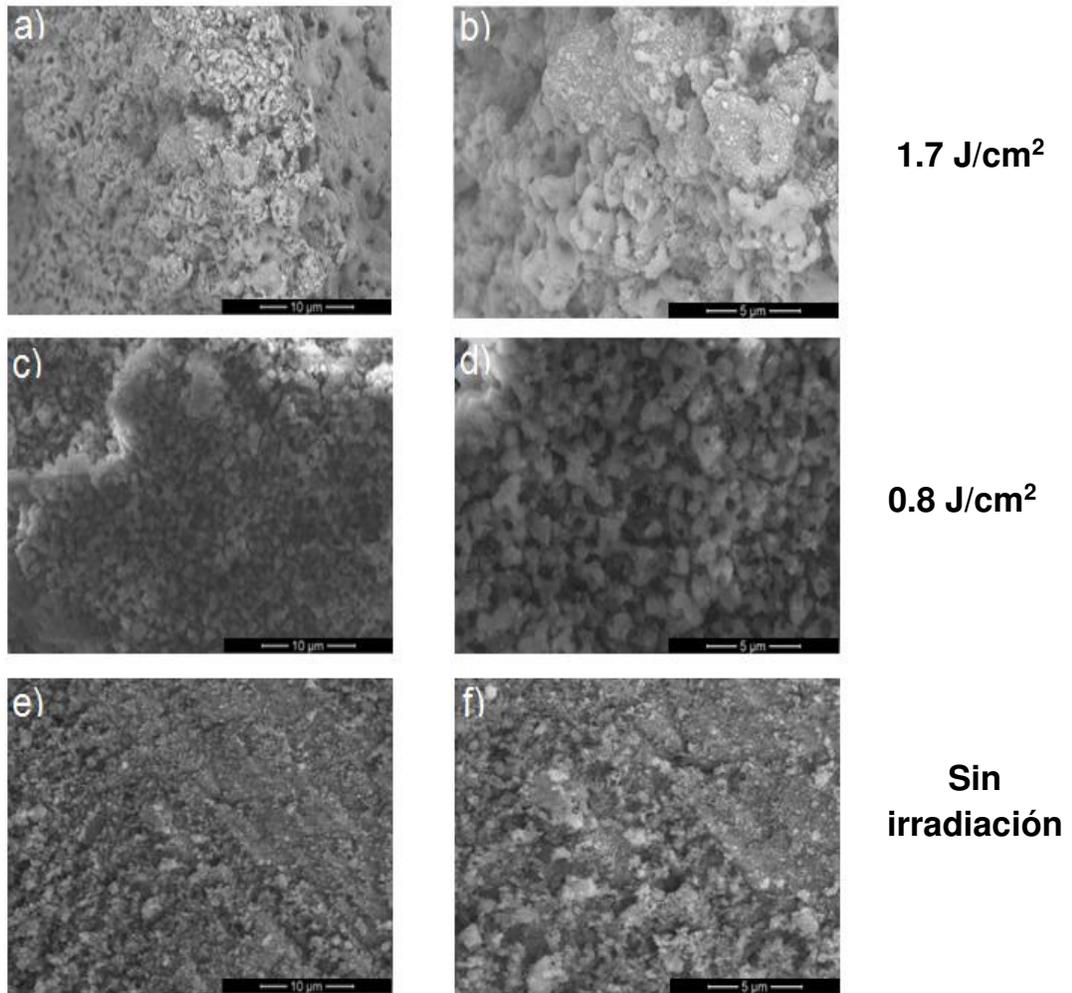
5 % de nano Fe_2O_3 + MgO

Figura 5.10 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 532 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 , **c)** y **d)** fluencia de energía de 0.8 J/cm^2 **e)** y **f)** superficie sin irradiación. Las fluencias de energía tuvieron una velocidad de traslación de $110 \mu\text{m/s}$.

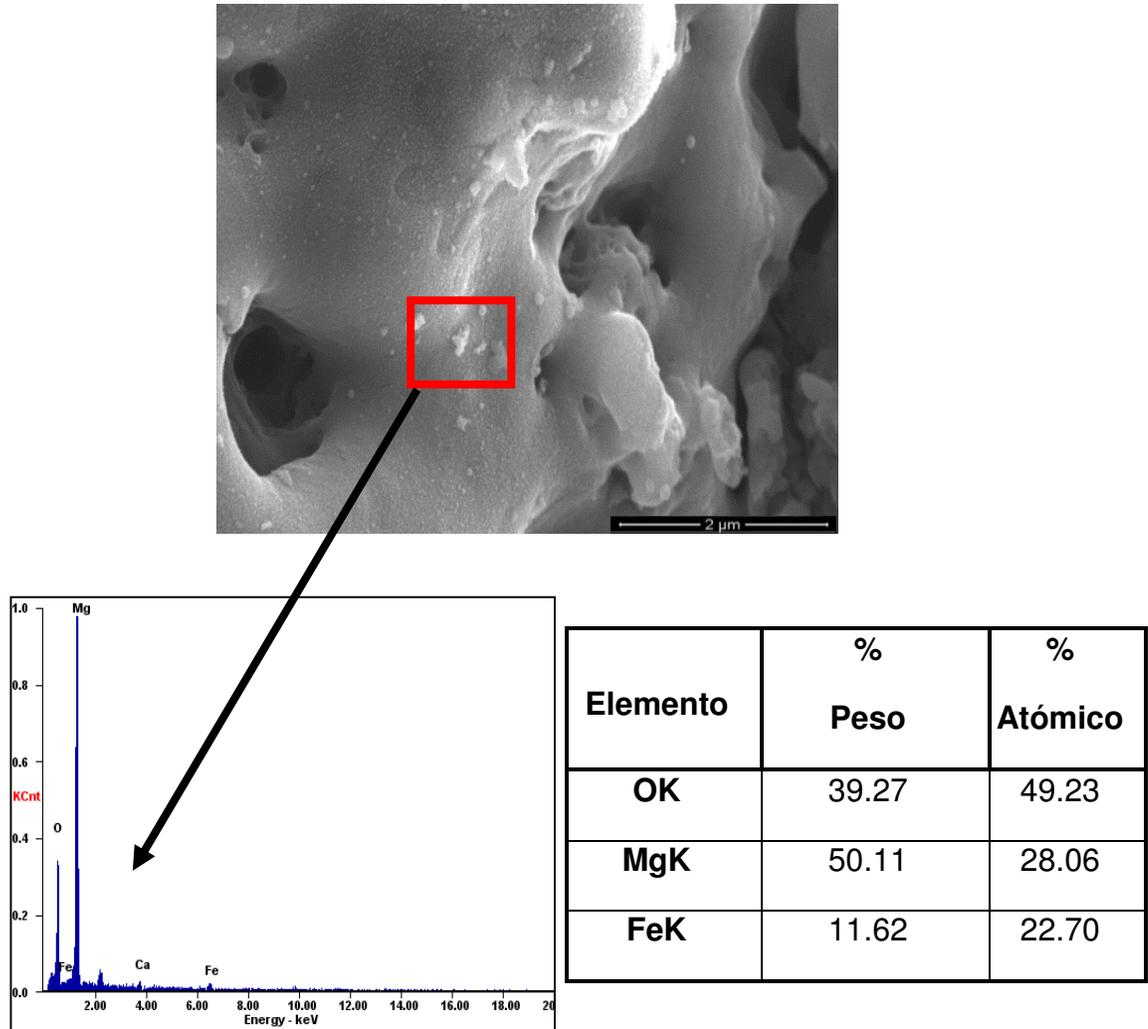


Figura 5.11 Análisis EDX de pellets de MgO con 5 % en peso de nanopartículas de óxido de hierro dentro de la matriz de MgO irradiada con una longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s.

Finalmente, se analizó los pellets con 7 % de Fe₂O₃ irradiados con la longitud de onda de 532 nm, fluencias de energía de 1.7 y 0.8 J/cm², con velocidad de traslación de 110 μm/s; los resultados obtenidos son mostrados en la figura 5.12, donde a) y b) muestran el cambio morfológico más significativo con respecto a la evaluación de las concentraciones anteriores, se observa la formación de cuellos entre los granos, se forman enlaces sinterizados entre las partículas sin densificación, esto es usualmente debido al transporte de sitios en la superficie a otros sitios por difusión superficial [58], los tamaños de los granos están en un promedio de 10 μm . La profundidad de interacción del láser con la matriz es notoria, no hay presencia de polvo suelto, existe formación de

microgrietas, c) y d) se presentan condiciones similares a los incisos anteriores sólo que la profundidad de interacción es menor, mientras que e) y f) corresponden al pellet sin irradiar, se observa polvo suelto compactado.

7 % de nano Fe_2O_3 + MgO

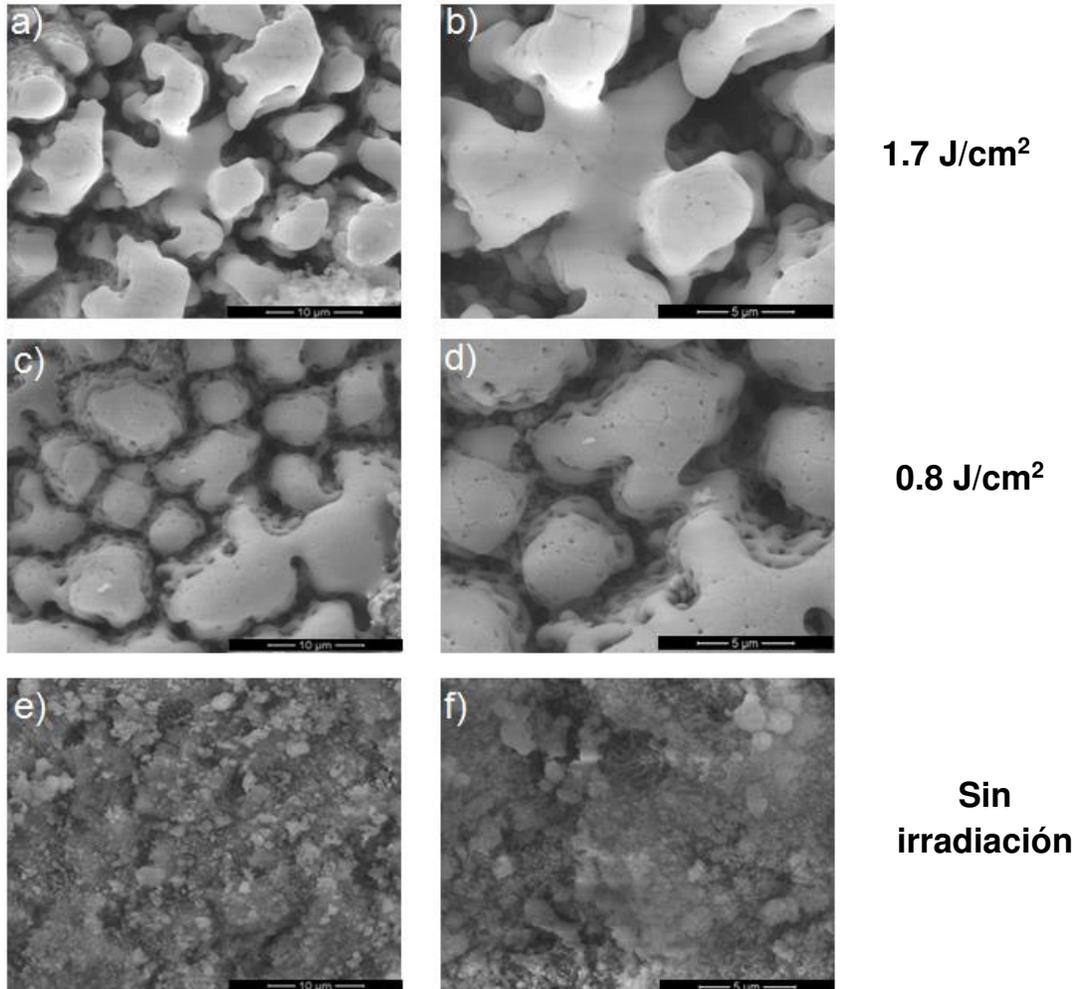


Figura 5.12 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 532 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 1.7 J/cm², **c)** y **d)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² **e)** y **f)** superficie sin irradiación. Las fluencias de energía tuvieron una velocidad de traslación de 110 μm/s.

En la figura 5.13 se observa el análisis de área mediante la técnica de EDX, donde se evidenció la presencia de fase Magnesio (Mg), así como de hierro (Fe). El área indicada se atribuye a la formación de la magnesioferrita (MgFe_2O_4) de acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

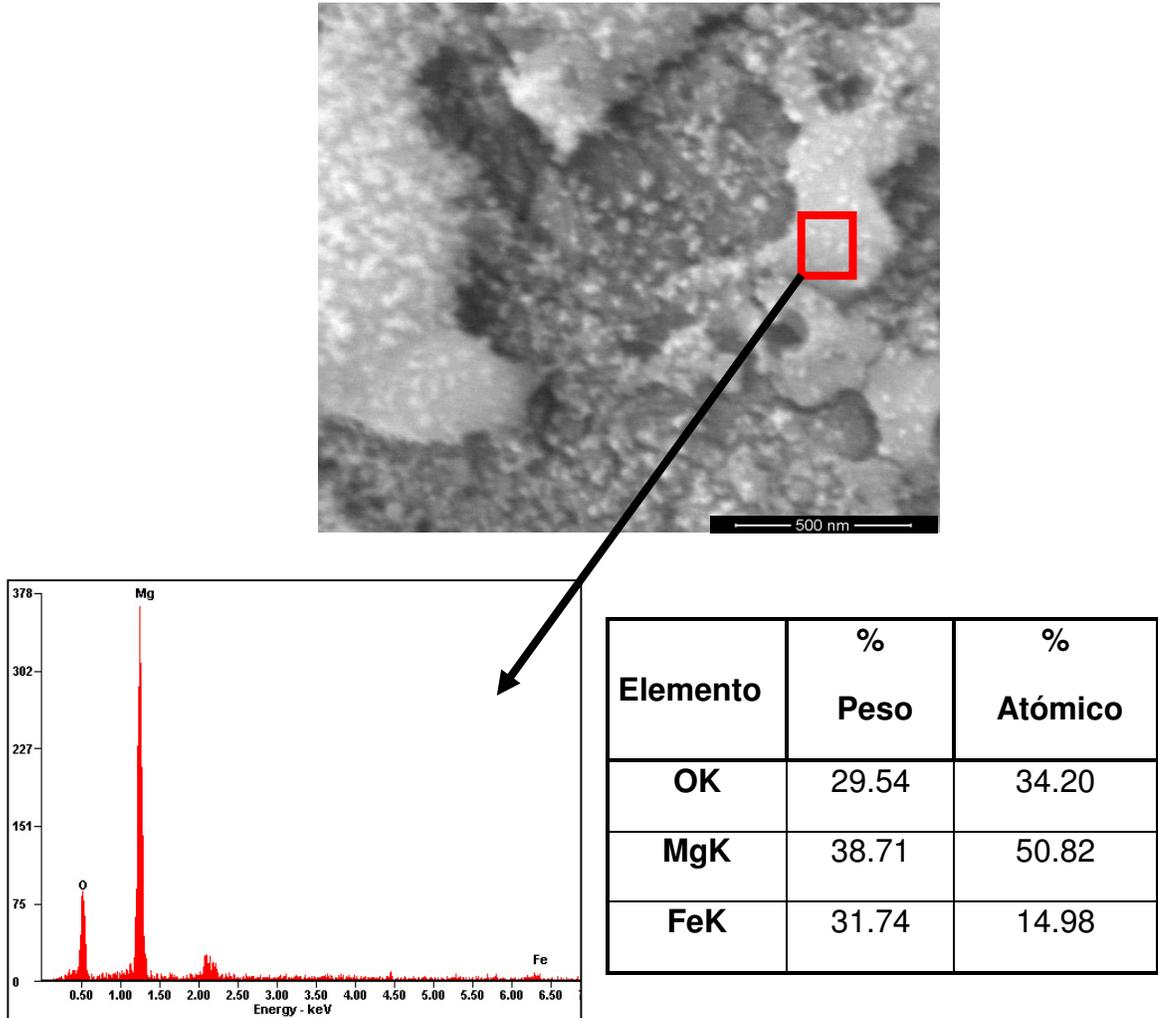


Figura 5.13 Análisis EDX correspondiente a pellets de MgO con 7 % en peso de nanopartículas de óxido de hierro dentro de la matriz de MgO irradiada con longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s.

En la figura 5.14 se muestran las micrografías con magnificaciones de 5000 x correspondientes a 2 μm para las distintas concentraciones de nanopartículas de óxido de hierro (3, 5 y 7%), con fluencia de energía de 1.7 y 0.8 J/cm², velocidad de traslación de 110 μm/s y longitud de onda de 532 nm. Los cambios en la microestructura sobre el proceso de sinterizado son evidentes conforme la concentración de nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) va en aumento.

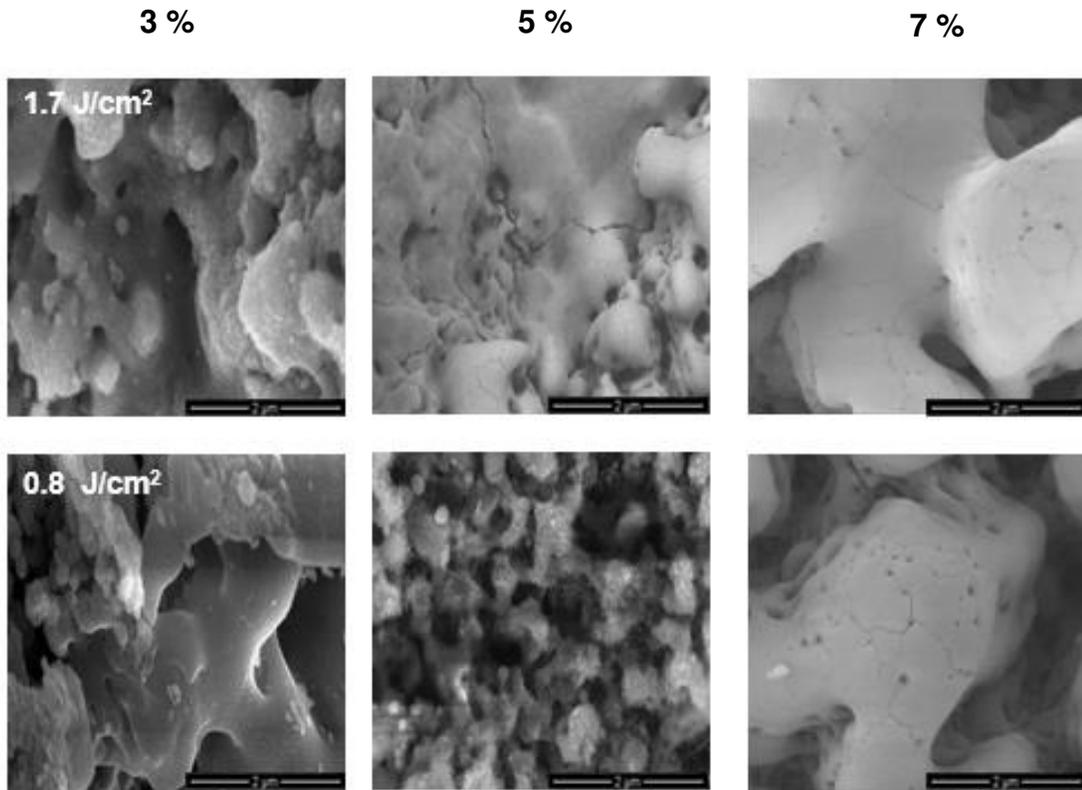
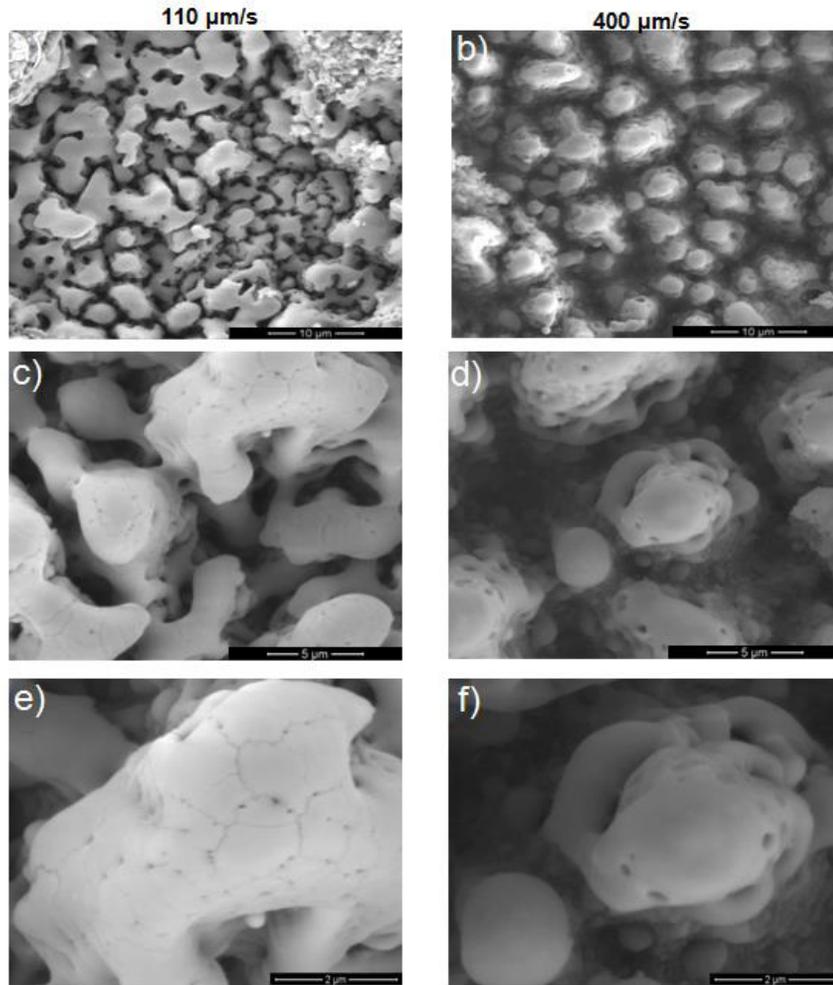


Figura 5.14 Micrografías de las muestras irradiadas con láser Nd: YAG, a magnificaciones de 5000 x con las diferentes concentraciones 3, 5 y 7 % de nanopartículas de Fe_2O_3 utilizando la longitud de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 y 08 J/cm^2 y velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m}/\text{s}$.

La figura 5.15, se observa el crecimiento de los granos, disminución de la porosidad, y una mayor penetración del láser a capas inferiores. Se evaluó la fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 y dos velocidades de traslación 110 y 400 $\mu\text{m}/\text{s}$ donde en dichas micrografías se observan partículas sinterizadas con un cambio/ en el tamaño, lo anterior se debe a que la velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m}/\text{s}$, se lleva a cabo con más tiempo, lo que provoca una mayor interacción con las nanopartículas promoviendo el transporte de masa, lo que ocasiona un incremento notorio en el proceso de sinterizado, dando como resultado partículas más grandes en comparación a la velocidad de traslación de 400 μm .



**Longitud de onda 532 nm,
fluencia de energía 1.7 J/cm²**

Figura 5.15 Micrografías de zonas irradiadas de pellets refractarios de MgO con 10% de nanopartículas de Fe_2O_3 , empleando la longitud de onda de 532 nm del láser Nd: YAG a magnificaciones de 10, 5 y 2 μm utilizando la fluencia de energía de 1.7 J/cm² con velocidades de traslación de 110 (a, c, e) y de 400 $\mu\text{m/s}$ (b, d, f).

Establecidas las concentraciones que presentaron mejores resultados, de las concentraciones de 5, 7 y 10 % en peso. A continuación se muestran los resultados obtenidos para la longitud de onda de 1064 nm: en la figura 5.16 se observan los análisis del 5 % de Fe_2O_3 donde podemos apreciar que para las fluencias de 3.0 y 2.5 J/cm² la formación de granos es evidente. No se aprecian porosidades, sin embargo en la fluencia menor sí existen porosidad, pero se presenta en menor proporción que su similar con la longitud de onda anterior; las microgrietas son menores y no sólo se presentó superficialmente, también se presentó en las capas inferiores del pellet las cuales interactuaron en el proceso de sinterización [8]. No se observa presencia de polvo suelto, lo que

conlleva a que las nanopartículas se fusionaron con la matriz, la estructura de los poros comienzan a formar redes y desarrollan una interconexión cilíndrica, los granos comienzan a ser más grandes que las partículas iniciales, resultado de la etapa intermedia de la sinterización [58].

5 % de nano Fe_2O_3 + MgO, 1064 nm

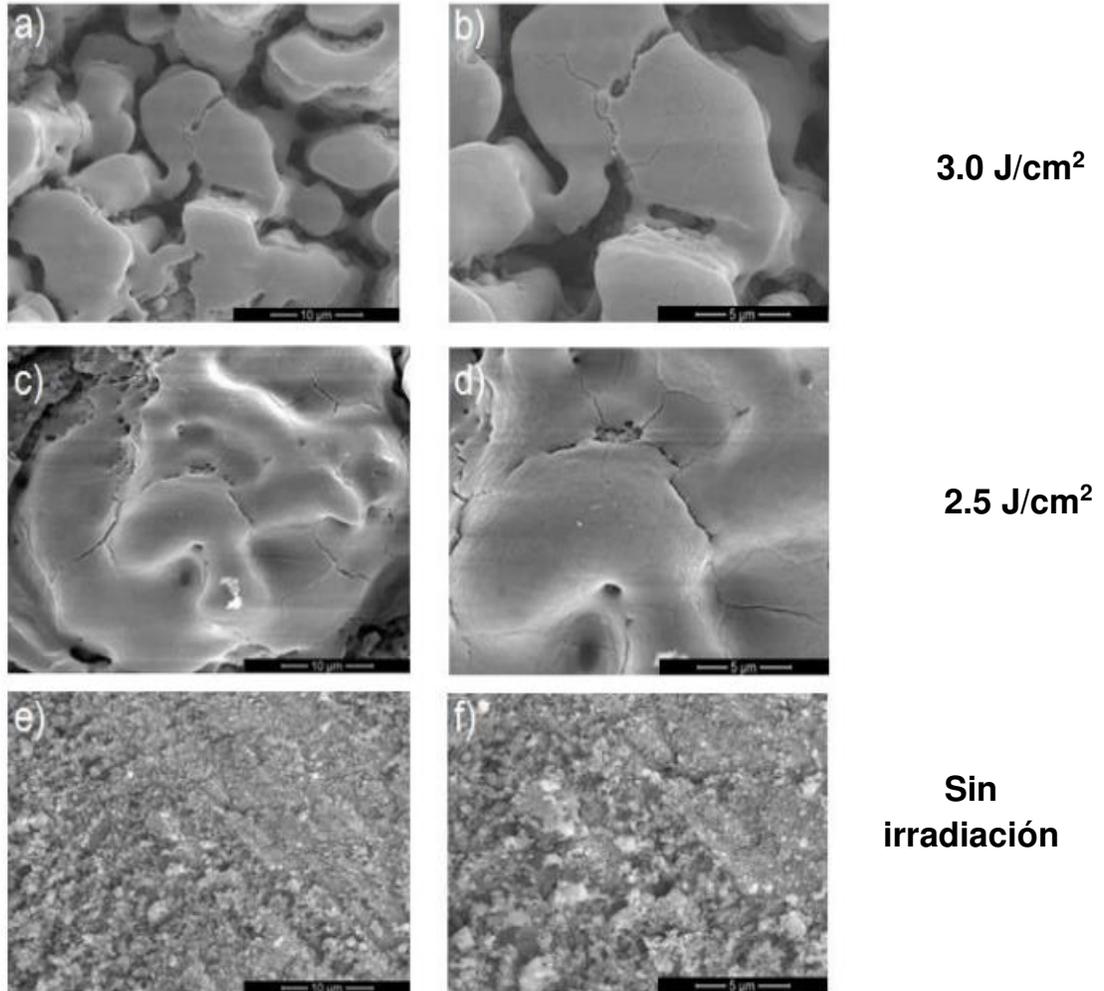


Figura 5.16 Micrografías de las zonas irradiadas de pellets de MgO con 5% de nanopartículas de óxido de hierro utilizando la longitud de onda de 1064 nm **a)** y **b)** correspondientes a la fluencia de energía de 3.0 J/cm², velocidad de traslación 250 μm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 2.5 J/cm² con velocidad de traslación 250 μm/s **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

A continuación se presentan los análisis de EDX (figura 5.17) a los pellets, donde se aprecia una marcada presencia de la fase de magnesio (Mg) y de hierro (Fe) corroborando los resultados que se obtuvieron mediante DRX.

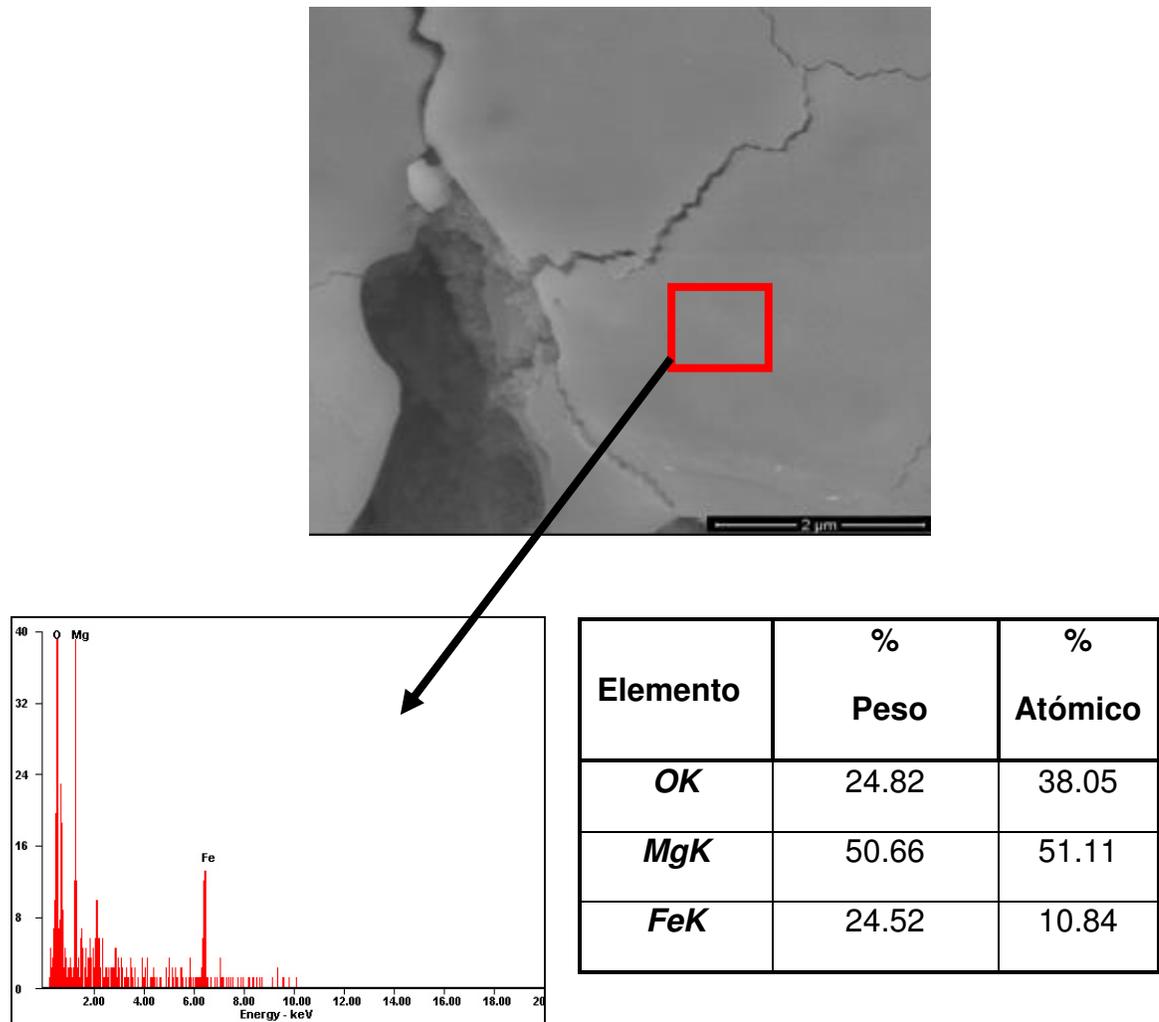


Figura 5.17 Análisis EDX correspondiente a pellets refractarios con 5 % en peso de las nanopartículas de óxido de hierro dentro de la matriz de MgO irradiados con longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 3.0 J/cm^2 con una velocidad de traslación de $250 \mu\text{m/s}$.

En la figura 5.18 se observa como en los límites de grano se dan las formaciones de magnesioferrita (MgFe_2O_4).

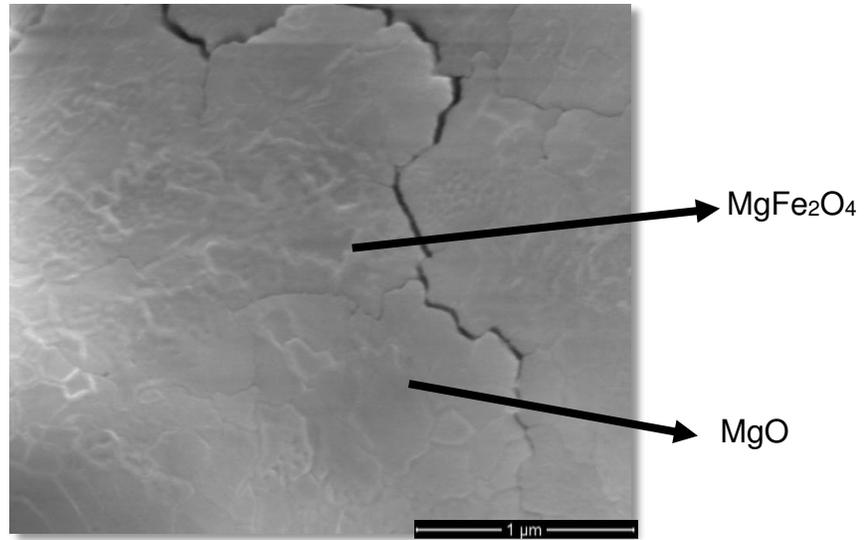


Figura 5.18 Micrografía obtenida por SEM del 5 % en peso de nanopartículas de Fe₂O₃ adicionado a la matriz de MgO, con longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 3.0 J/cm² llevada a cabo a una velocidad de traslación de 250 μm/s.

La figura 5.19 se observan los resultados para pellets con concentración 7 % de nanopartículas de Fe₂O₃, donde la figura a) y b) corresponden a la fluencia de energía de 3.0 J/cm² presenta un menor cambio en su morfología. Se observan como los granos de MgO están recubiertos con las nanopartículas y forman grandes porosidades, mientras que c) y d) corresponden a la fluencia de energía de 2.5 J/cm², donde se ha formado a un aglomerado de gran tamaño, no hay presencia de porosidades y se observan los límites de grano.

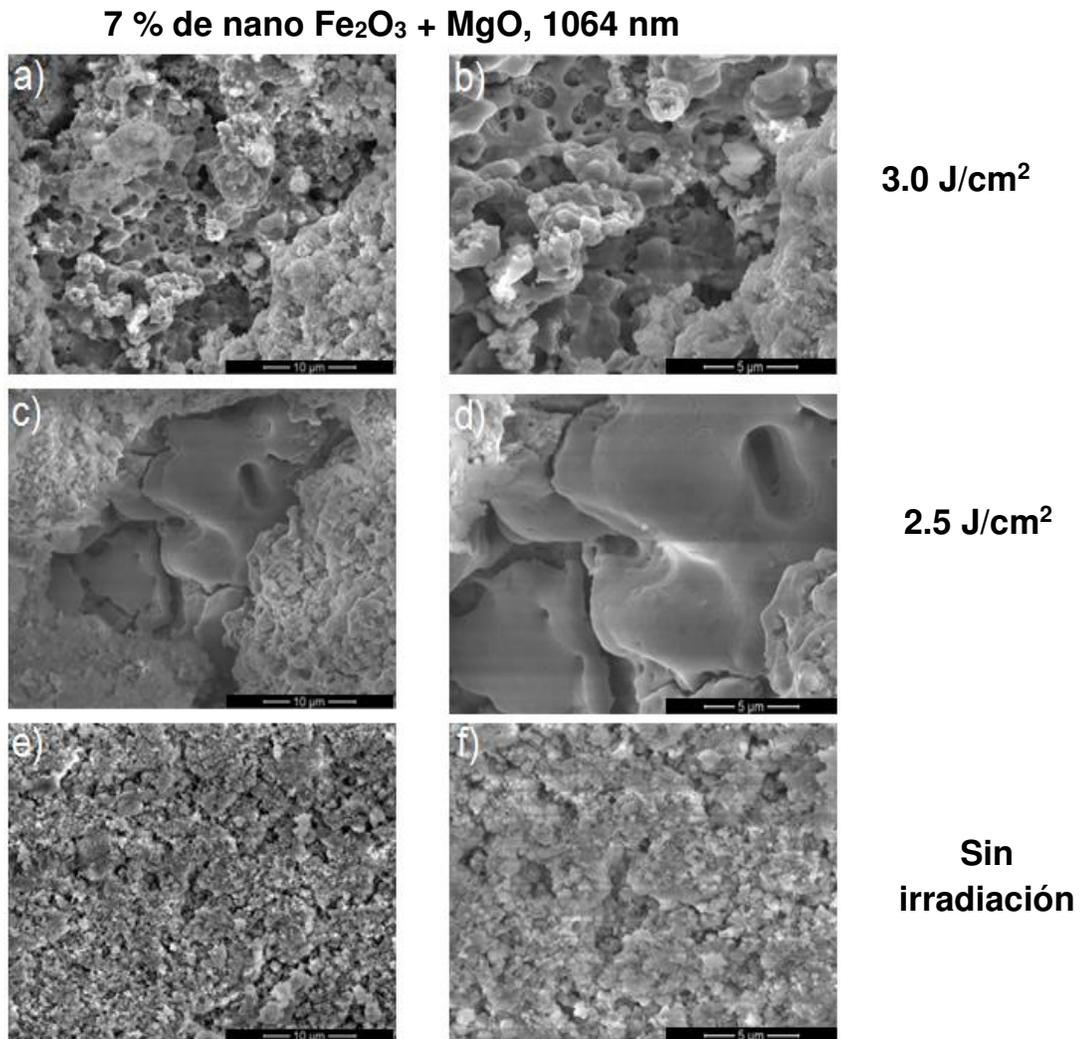


Figura 5.19 Micrografías de las zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 1064 nm; **a)** y **b)** correspondientes a la fluencia de energía de 3.0 J/cm² utilizando la velocidad de traslación de 250 μm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 2.5 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

Los análisis de EDX para esta condición figura 5.20 muestra la presencia del hierro así como la matriz refractaria; la combinación de ellos formó una nueva fase magnesioferrita (MgFe₂O₄) [23].

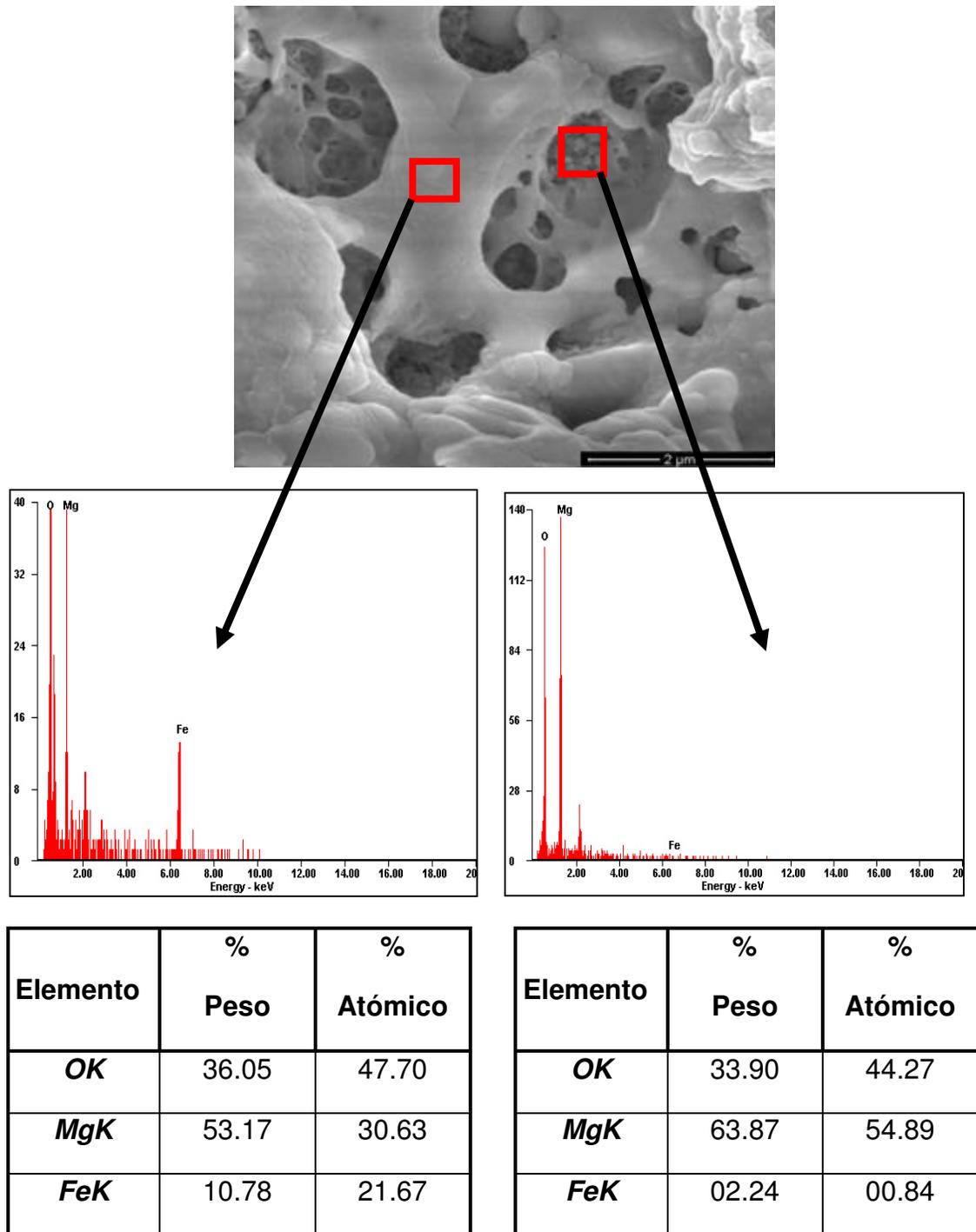


Figura 5.20 Análisis EDX del pellet de MgO con 7 % de óxido de hierro dentro de la matriz de MgO irradiada con la longitud de onda de 1064 nm, fluencia de energía de 3.0 J/cm² y una velocidad de traslación de 250 μm/s. Así como la zona en la cual existen partículas que no sufrieron sinterización.

Las muestras con una concentración de 10 % en peso, velocidad de traslación de $250 \mu\text{m/s}$ y fluencias de energía correspondientes a los 3.0 y 2.5 J/cm^2 se presentan en la figura 5.21. En las figuras a) y b) se observan los aglomerados sinterizados, microgrietas, pequeñas porosidades así como crecimiento de los granos debido principalmente a la difusión superficial que involucra el movimiento de los átomos entre los sitios (vacancias, rebordes, dobleces y adatoms).

La población de estos sitios y el movimiento entre ellos es activado térmicamente, lo que significa que la temperatura tiene un significado importante [58] y esta temperatura se obtiene con el láser, el cual realizó cambios en la superficie para la primer fluencia de energía, también se observan cuellos vecinos, similares a anillos que rodean el espacio del poro y estos se interconectan, mientras que en c) y d) se observa una sola zona sinterizada sin porosidades y formando al igual que en la concentración anterior, un aglomerado fundido y sinterizado [8] e) y f) son zonas sin irradiación.

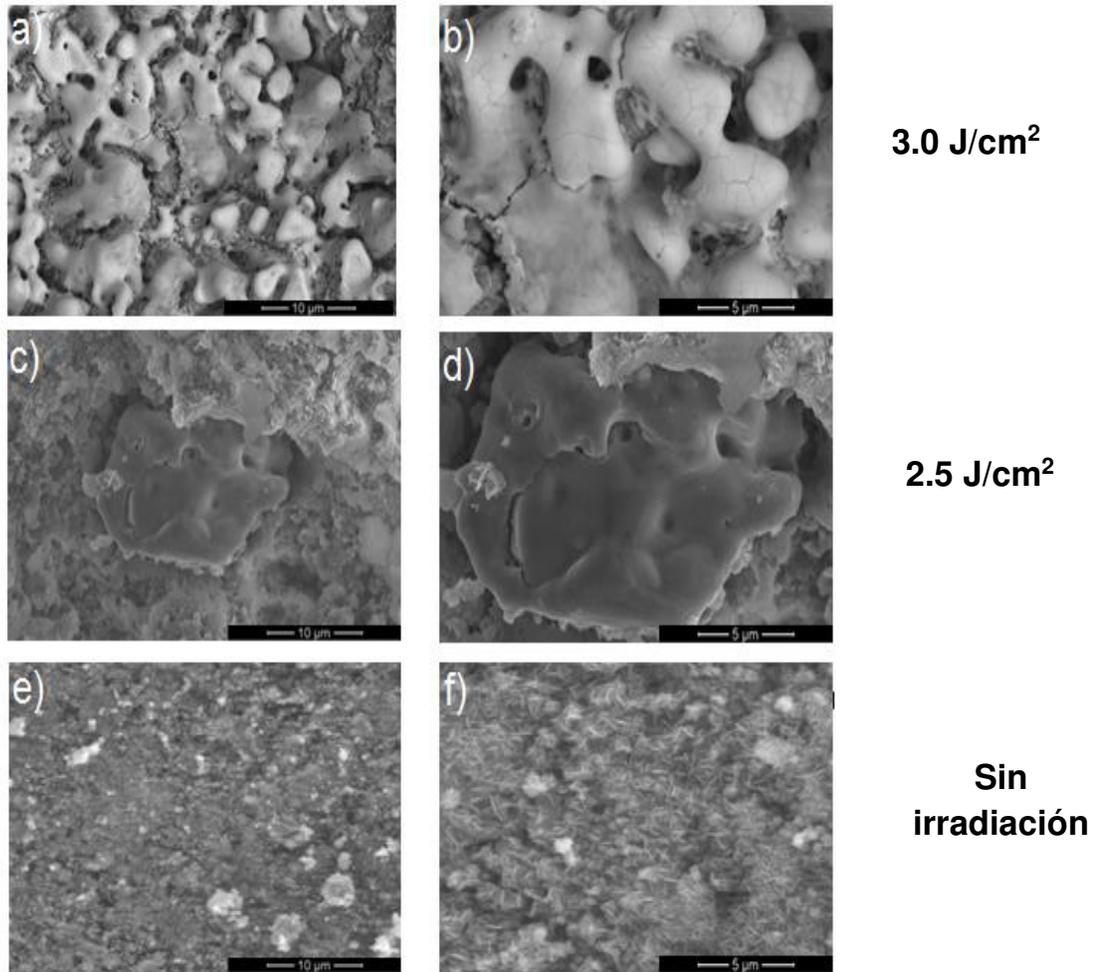
10 % de nano Fe_2O_3 + MgO, 1064 nm

Figura 5.21 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 10 % de nanopartículas de óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 1064 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 3.0 J/cm², **c)** y **d)** fluencia de energía de 2.5 J/cm² **e)** y **f)** superficie sin. La velocidad de traslación utilizada fue de 250 μm/s.

En la figura 5.22 se presentan los resultados del análisis EDX que se realizó a la concentración de 10 % de óxido de hierro, donde se aprecia la presencia de magnesio, oxígeno y hierro lo que puede corresponder a la formación del espinel magnesioferrita.

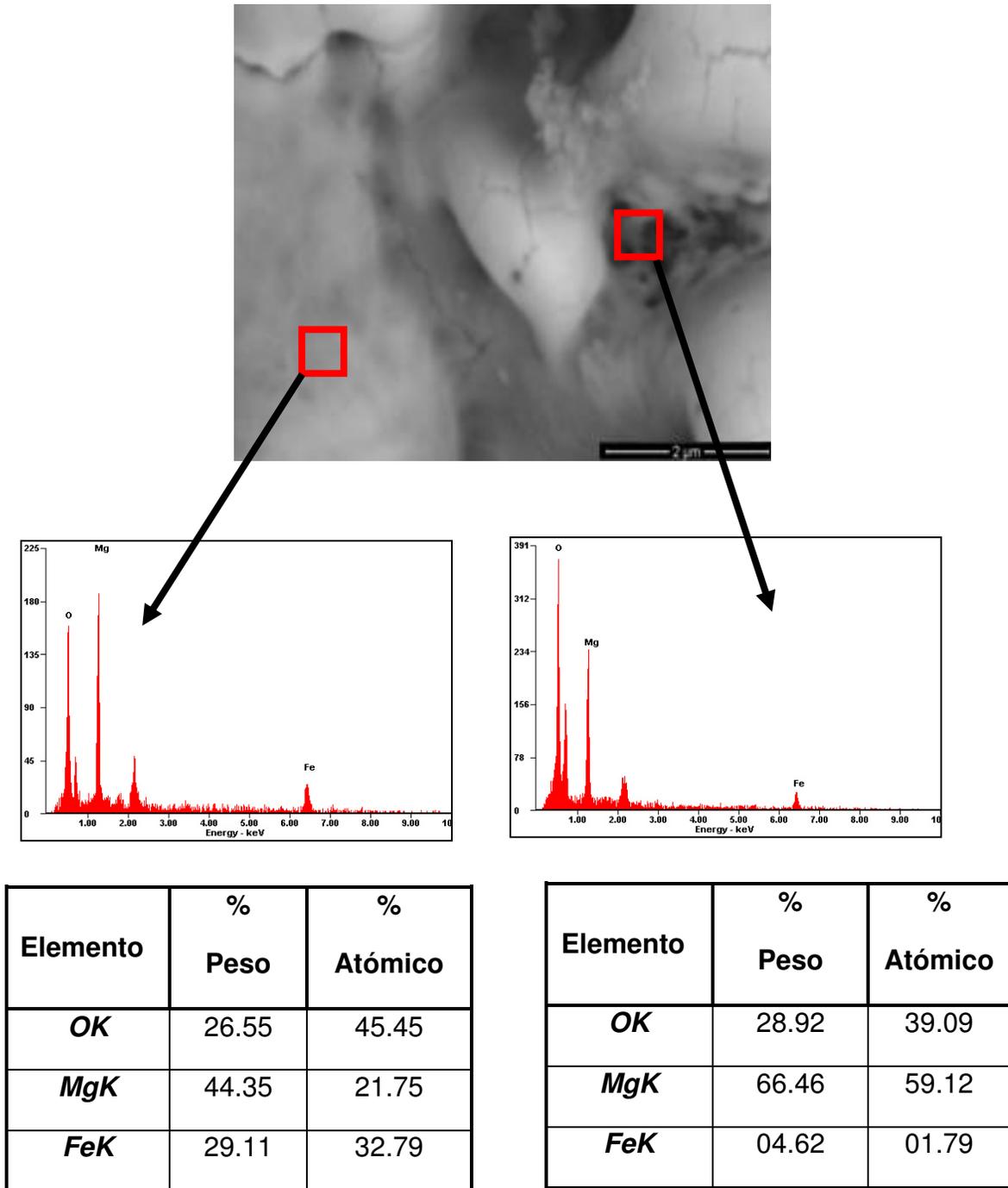


Figura 5.22 Análisis EDX del pellet de MgO correspondiente al 10 % de óxido de hierro dentro de la matriz de MgO irradiada con la longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 3.0 J/cm² usando la velocidad de traslación de 250 μm/s, así como la zona en la cual hay partículas que no sufrieron sinterización.

En la figura 5.23 se observa la evolución microestructural de las concentraciones 5, 7 y 10 % utilizadas para evaluar la longitud de onda de 1064 nm con los mejores parámetros correspondientes a la sinterización láser. Es importante mencionar que estos cambios sólo se dieron en la superficie de los pellets donde la incidencia del láser tuvo lugar con las nanopartículas adicionadas y el óxido de magnesio (MgO) correspondiente a la matriz.

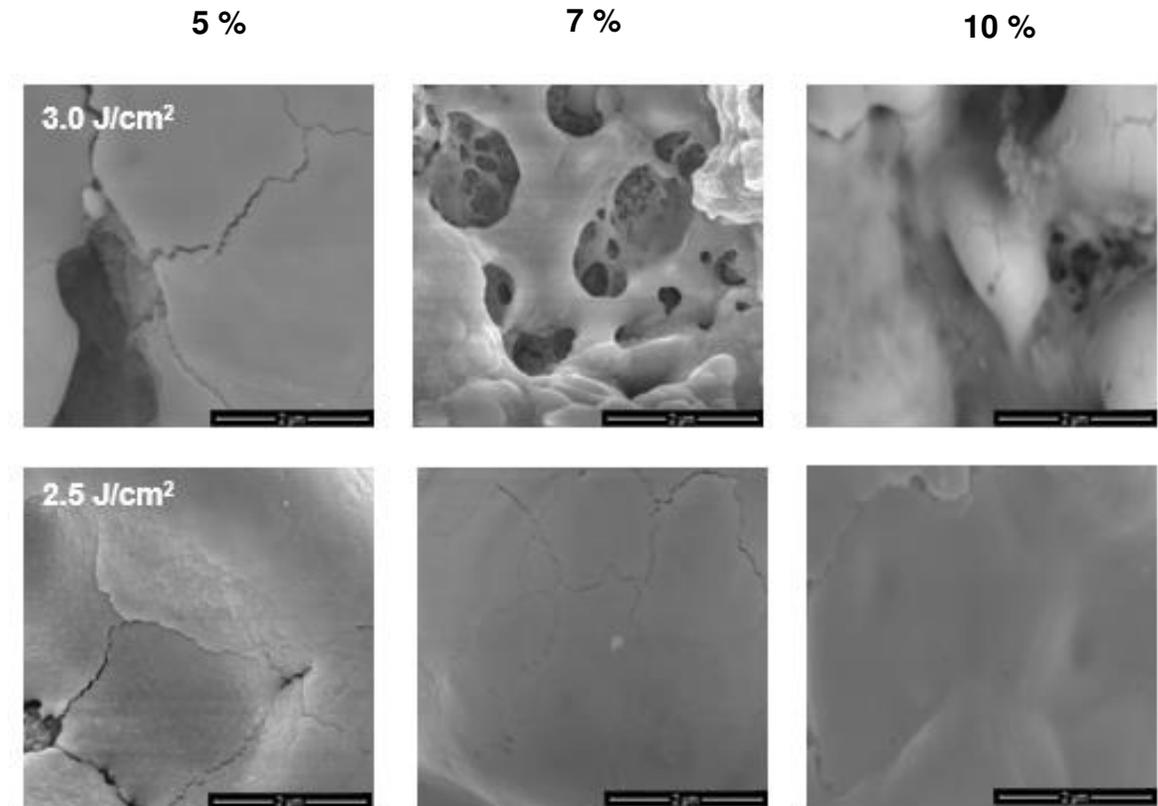


Figura 5.23 Micrografías de las zonas irradiadas de los pellets refractarios, a magnificaciones de $2\ \mu\text{m}$ con las diferentes concentraciones de nanopartículas de Fe_2O_3 , con la longitud de onda de 1064 nm y dos fluencias de energía, utilizando la velocidad de traslación de $250\ \mu\text{m/s}$.

En base a los resultados obtenidos podemos concluir que la fluencia de energía de $3.0\ \text{J/cm}^2$ muestra una mejor evolución microestructural del proceso de sinterización con respecto a $2.5\ \text{J/cm}^2$, para las diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 1064 nm. En la figura 5.24 se muestra una evolución micrográfica de las dos longitudes de onda (532 y 1064 nm), con la velocidad de traslación ($400\ \mu\text{m/s}$) y tiempo de traslación (90 s) que son comunes para ambos. En la figura 5.24 (a-c) con

fluencia de energía de 1.7 J/cm² se aprecia un cambio, mientras que la figura 5.24 (d-f) con fluencia de energía de 3.0 J/cm² se observa un cambio microestructural con zonas totalmente sinterizadas, sin polvos sueltos en sus alrededores, formación de microgrietas, tamaño de porosidad disminuido (con respecto a la fluencia anterior) y también se observa crecimiento de los granos.

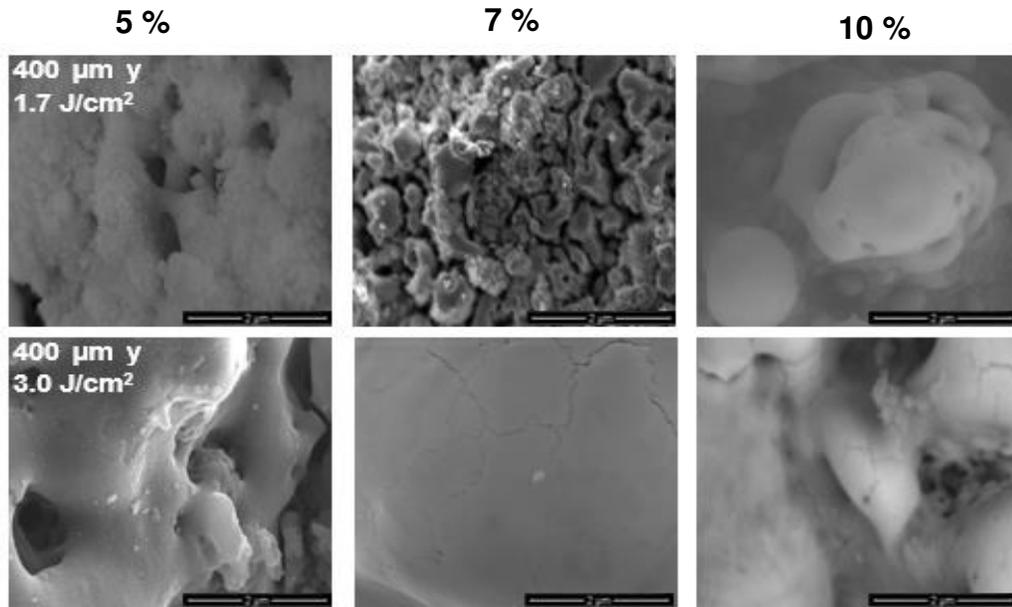


Figura 5.24 Micrografías de las zonas irradiadas con la láser Nd: YAG de pellets refractarios **a)**, **b)**, **c)** fluencia de energía de 1.7 J/cm², longitud de onda de 532 nm; a magnificaciones de 2 μm con las diferentes concentraciones y con la velocidad de traslación de 400 μm/s, **d)**, **e)** y **f)** fluencia de energía de 3.0 J/cm² empleando para ello la longitud de onda de 1064 nm, a la misma velocidad.

5.4 Resultados de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

En base a los resultados del análisis del MEB, fueron seleccionadas las muestras con las condiciones que presentan un mayor cambio microestructural con relación al proceso de sinterizado. A estas, se les caracterizó mediante la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS). Para determinar los elementos presentes así como su estado de oxidación y poder comparar estos resultados con los obtenidos empleando las técnicas anteriores.

La figura 5.25 muestra los resultados para las concentraciones de 3, 5 y 7 % de nanopartículas de óxido de hierro con una análisis superficial con la longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm², velocidad de traslación de 110 μm/s y tiempo de irradiación de 180 s, donde se detectó la presencia de magnesio (Mg), el oxígeno (O), el hierro (Fe) y finalmente el carbono (C) los cuales son obtenidos del análisis superficial y posteriormente se realizó espectros de alta resolución para cada uno de los elementos.

Los estados químicos y composición de los pellets de MgO sin irradiar, las nanopartículas de Fe₂O₃, la mezcla entre ellos y finalmente los pellets irradiados fueron estudiados por XPS. Todas las muestras fueron sometidas a un decapado superficial durante este análisis, esto con el fin de remover impurezas superficiales de los pellets y todas las energías de enlace fueron ajustadas usando la energía de enlace del carbono adventicio C1s 284.6 eV.

MgO con Fe₂O₃, Fluencia de energía 1.7 J/cm², 110 μm/s

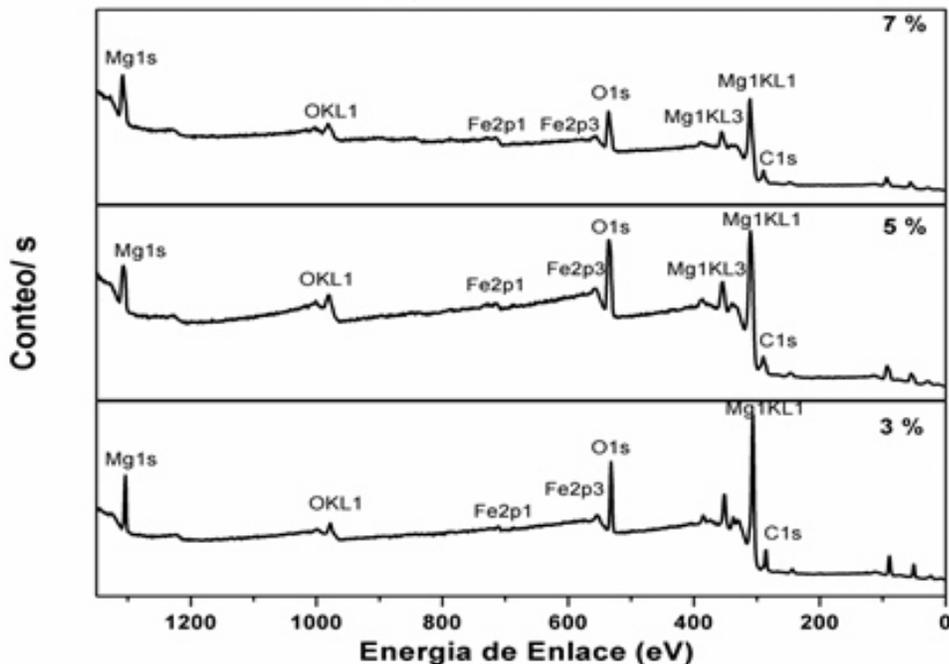


Figura 5.25 Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de hierro con sus diferentes concentraciones, utilizando una fluencia de energía de 1.7 J/cm² y empleando la longitud de onda de 532 nm.

Para las tres concentraciones de nanopartículas (3, 5 y 7 % en peso) en este sistema los picos O1s, Mg1s y Fe2p fueron identificados en la tabla 5.2, donde

podemos observar las energías de enlace eV, para el oxígeno en cada una de las concentraciones de nanopartículas así como el material de partida, también se presentan los valores obtenidos en la literatura y se realiza una comparativa donde se observa que son valores obtenidos, son cercanos a los reportados en otros trabajos de investigación. En la tabla 5.3 se describen las energías de enlace para el Magnesio en las distintas concentraciones que se evaluaron para este trabajo, así como los valores obtenidos para la espinela magensioferrita y los valores reportados por otros autores con respecto al material analizado.

Tabla 5.2 Energías de enlace para el oxígeno O1s del material de partida polvos de MgO y las nanopartículas de Fe₂O₃, así como de los pellets irradiados, con longitud de onda de 532 nm y fluencia de energía de 1.7 J/cm².

Compuesto	O1s eV MgO		O1s eV Mg(OH) ₂		O1s eV MgFe ₂ O ₄	
	Trabajo realizado	Literatura Consultada	Trabajo Realizado	Literatura Consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO como material de partida	529.62	529.2 [59], 530.4 [60]	531.69	531.5 [60], 532.5 [61]		
MgFe ₂ O ₄ (3 % en peso)	530.8		531.1		531.7	531.2 [62], 531 [63]
MgFe ₂ O ₄ (5 % en peso)	530.4		532.35		531.5	
MgFe ₂ O ₄ (7 % en peso)	529.61		533.16		531.31	

Tabla 5.3 Energías de enlace para material de partida de Mg1s, Fe2p, nanopartículas de Fe₂O₃ y pellets irradiados MgO/Fe₂O₃ con concentraciones de (3, 5 y 7 % en peso), longitud de onda de 532 nm y fluencia de energía de 1.7 J/cm².

Compuesto	Mg1s eV MgO		Mg1s eV Mg(OH) ₂		Mg1s eV MgFe ₂ O ₄		Fe2p eV Δ	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO/ Fe ₂ O ₃	1303.9	1303.6 [64]	1302.03	1302.7 [65]			709.96 (13.15)	710.6 [66]
MgFe ₂ O ₄ (3 % en peso)	1305.6		1303.7		1304.5		710.7 (12.38)	713 [67], 710 [63]
MgFe ₂ O ₄ (5 % en peso)	1304.52		1301.66		1303.18	1303.1 [64], 1304.0 [62]	710.5 (13.23)	
MgFe ₂ O ₄ (7 % en peso)	1304.24		1301.39		1303.17		713.25 (12.13)	

Los espectros de los polvos de MgO; y las nanopartículas de óxido de hierro (material de partida) son mostrados en la figura 5.26 a-c. Los espectros correspondientes a los pellets refractarios irradiados (3, 5 y 7 % en peso) son mostrados en la figura 5.26 d-l para los niveles de Mg1s, O1s y Fe2p.

Todas las muestras, tienen presencia de Mg(OH)₂, el cual fue detectado como una impureza que se presentó en los análisis de DRX; la presencia del hidróxido puede ser debido a que, como ya se mencionó anteriormente, el magnesio es caustico activo y este puede absorber agua por lo que el Mg(OH)₂, pudo haberse producido durante la irradiación llevada a cabo en condiciones atmosféricas o en su manejo.

La deconvolución de los espectros de los pellets elaborados con óxido de magnesio MgO y las nanopartículas con las diferentes concentraciones muestran un corrimiento en las energías de enlace del MgO por la formación de la espinela magnesioferrita MgFe₂O₄ debido a la irradiación láser. La formación de la espinela, así como su evidencia espectral no está presente para todas las áreas de análisis en el material, debido a que la sinterización por láser es una técnica puntual.

La deconvolución de los espectros de oxígeno O 1s para las nanopartículas insertada en la figura 5.26 c), es el resultado de dos picos de energía de enlace de 529.62 y 531.02 eV asociados a las nanopartículas y a la cinta de carbón, respectivamente. El estado químico de las nanopartículas de óxido de hierro y de los pellets refractarios en MgO/Fe₂O₃ para las concentraciones (3, 5 y 7 % en peso) son mostrados en la figura 5.26 c, f, i y l. Los espectros de hierro Fe 2p son localizados en energías de enlace de 709.96 y 723.11 eV que corresponden al doblete de los picos de hierro Fe (III) Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2} para el compuesto de óxido de hierro (Fe₂O₃).

De manera semejante, los espectros Fe 2p para los pellets refractarios irradiados con 3 % en peso corresponde a energías de enlace de 710.7 y 723.8 eV, mientras que para la concentración de 5 % en peso resulta en dos picos

cuyas energías de enlace son 710.5 y 723.73 eV. Los mismos picos fueron identificados para los pellets refractarios con la concentración de 7 % en peso los cuales obtuvieron energías de enlace de 713.25 y 725.38 eV.

El cambio químico para la concentración de 7 % en peso, fue observado en concordancia a los análisis de DRX en el cual la formación de la espinela fue más evidente y corresponde a lo reportado en la literatura.

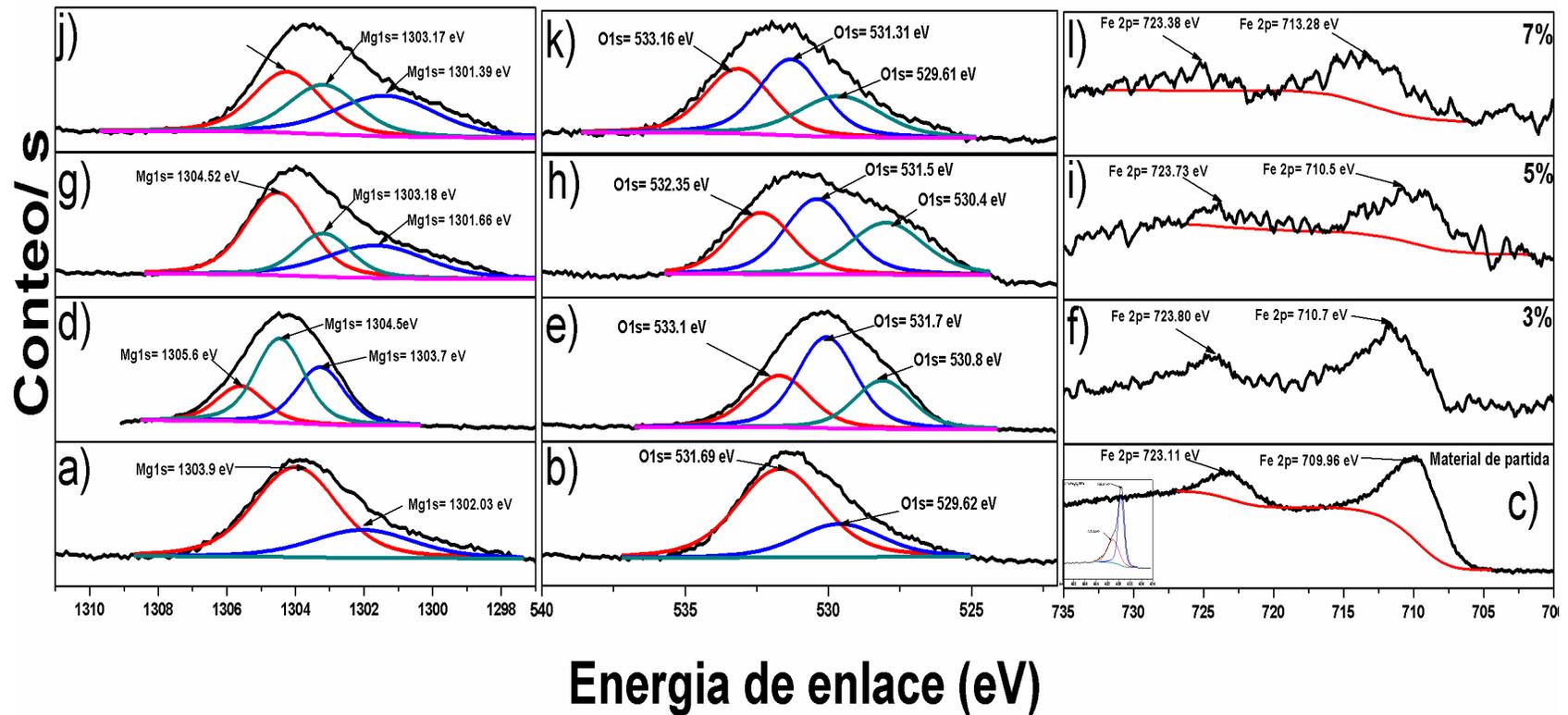


Figura 5.26 Espectros de alta resolución (XPS) de **a)** Mg1s, **b)** O1s y **c)** Fe2p de los pellets sin irradiar y de las nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en **c)** corresponde a O1s de las NPs, **(d-f, g-i, j-l)** espectros de Mg1s, O1s y Fe2p para pellets irradiados con concentraciones de 3, 5 y 7 % en peso, utilizando para ello la longitud de onda de 532 nm, con la fluencia de energía de 1.7 J/cm², velocidad de traslación de 110 μm/s.

La figura 5.27 muestra los resultados del análisis superficial para los pellets de concentraciones de 5, 7 y 10 % en peso de nanopartículas de óxido de hierro, correspondientes a la longitud de onda de 1064 nm, fluencia de energía 3.0 J/cm², velocidad de traslación de 250 μm/s y tiempo de irradiación de 140 s.

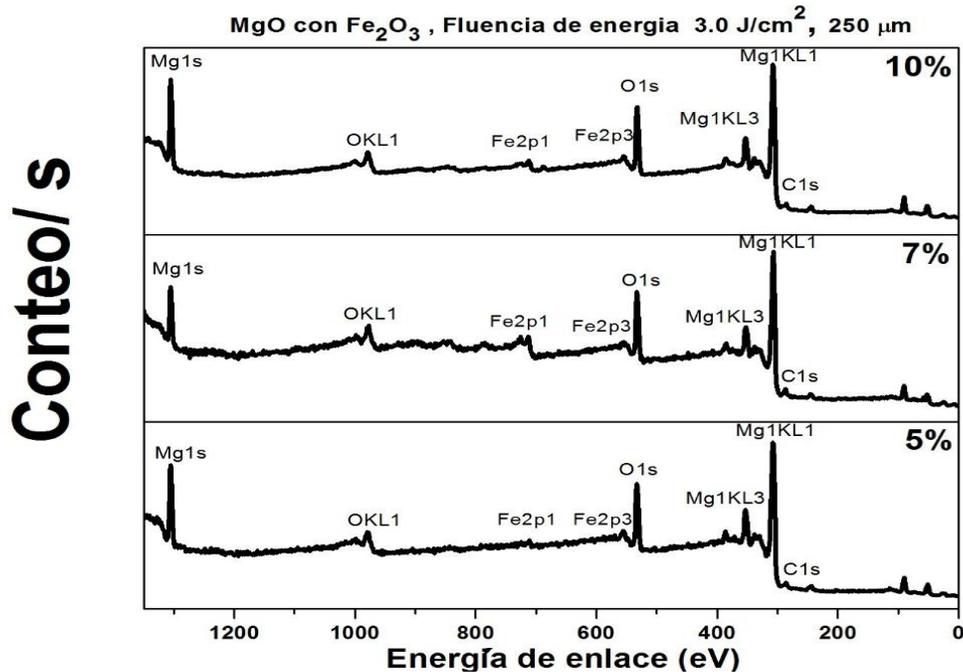


Figura 5.27 Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de hierro con sus diferentes concentraciones (5,7 y 10 % en peso), empleando una fluencia de energía de 3.0 J/cm², velocidad de traslación de 250 μm/s y una longitud de onda de 1064 nm.

Al igual que el análisis anterior todas las muestras fueron sometidas a un decapado superficial y las energías ajustadas usando el valor de 284.6 eV correspondiente al carbón adventicio, para las tres concentraciones de nanopartículas (5, 7 y 10 % en peso). En las tablas 5.4 y 5.5 se muestran las energías de enlace para el óxido de magnesio (MgO) y las nanopartículas de óxido de hierro para identificar los cambios logrados por el proceso de sinterización, así mismo, se presentan los valores de energía de enlace de trabajos similares, corroborando se identifican los valores más relevantes obtenidos en este trabajo de investigación.

Tabla 5.4 Energías de enlace para el oxígeno O1s del material de partida polvos de MgO, los pellets irradiados y las nanopartículas de Fe₂O₃ en la longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 3.0 J/cm².

Compuesto	O1s eV MgO		O1s eV Mg(OH) ₂		O1s eV MgFe ₂ O ₄	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO como material de partida	529.62	529.2 [59], 530.4 [60]	531.69	531.5 [60], 532.5 [61]		
MgFe ₂ O ₄ (5 % en peso)	527.09		531.70		530.25	531.2 [62], 531 [63]
MgFe ₂ O ₄ (7 % en peso)	530.12		533.56		531.61	
MgFe ₂ O ₄ (10 % en peso)	529.19		533.02		531.16	

Tabla 5.5 Energías de enlace para material de partida de Mg1s, Fe2p, nanopartículas de Fe₂O₃ y pellets irradiados MgO/Fe₂O₃ con concentraciones de (5, 7 y 10 % en peso) con longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 3.0 J/cm².

Compuesto	Mg1s eV MgO		Mg1s eV Mg(OH) ₂		Mg1s eV MgFe ₂ O ₄		Fe2p eV Δ	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO/ Fe ₂ O ₃	1303.9	1303.6 [63]	1302.03	1302.7 [65]			709.96 (13.15)	710.6 [66]
MgFe ₂ O ₄ (5 % en peso)	1304.80		1301.98		1303.20		709.96 (13.37)	
MgFe ₂ O ₄ (7 % en peso)	1304.95		1302.34		1303.65	1303.1 [64], 1304.5 [62]	712.4 (11.89)	
MgFe ₂ O ₄ (10 % en peso)	1304.70		1302.26		1303.24		710.11 (13.17)	

Los espectros del polvo de óxido de magnesio (MgO), las nanopartículas de óxido de hierro sin irradiación son mostrados en la figura 5.28 a-c.

Los espectros correspondientes a los pellets refractarios irradiados con 5, 7 y 10 % en peso son mostrados en la figura 5.28 d-l para los niveles de Mg 1s, O 1s y Fe 2p. Todas las muestras, tienen presencia de Mg(OH)₂ similar a lo obtenido en los análisis de Difracción de Rayos X (DRX). La deconvolución de los espectros de los pellets elaborados con óxido de magnesio MgO y las nanopartículas con las diferentes concentraciones muestran un corrimiento en las energías de enlace del MgO por la formación de la espinela magnesioferrita (MgFe₂O₄) debido al proceso de sinterización.

La deconvolución de los espectros de oxígeno O1s correspondientes a las nanopartículas, en la figura 5.28 c) son resultado de los picos de energía de enlace de 529.65 y 531.02 eV asociados a las nanopartículas y a la cinta de carbón. El estado químico de las nanopartículas de óxido de hierro y de los pellets refractarios en MgO/Fe₂O₃ para las distintas concentraciones son mostrados en la figura 5.28 c, f, i y l. La curvatura de los espectros de hierro Fe2p son localizados en energías de enlace de 709.96 y 723.11 eV que corresponden al doblete de los picos de hierro Fe (III) Fe2p_{3/2} y Fe2p_{1/2} para el compuesto de óxido de hierro (Fe₂O₃).

Los espectros correspondientes a Fe2p para los pellets refractarios irradiados con 5 % en peso corresponde a energías de enlace de 709.96 y 723.23 eV, mientras que para la concentración de 7 % en peso resulta en dos picos cuyas energías de enlace son 712.4 y 724.29 eV. Mientras que para el 10 % en peso se obtuvieron energías de enlace de 710.11 y 723.28 eV. Lo cual corresponde con valores reportados de la espinela magnesioferrita (MgFe₂O₄) [6].

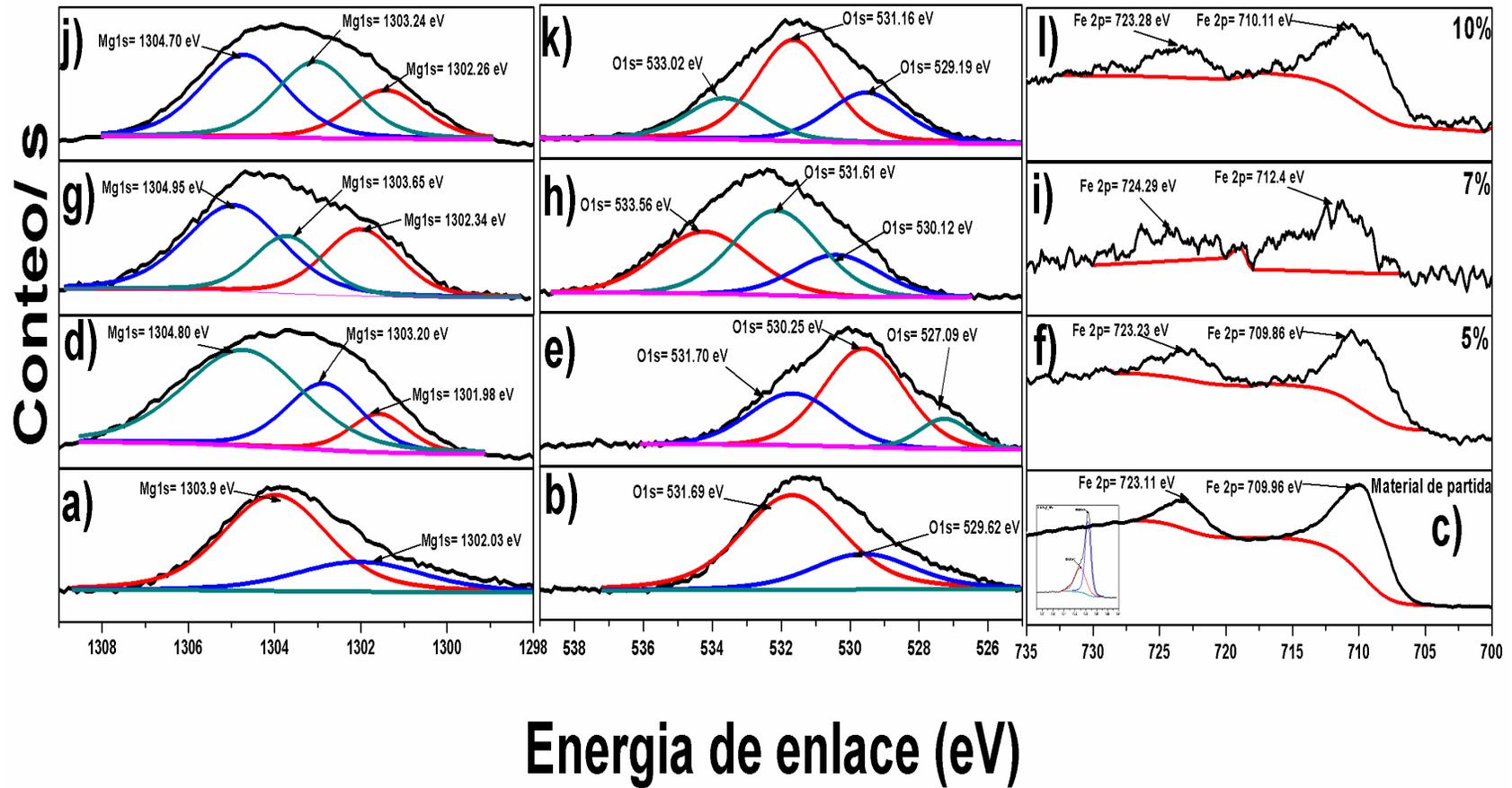


Figura 5.28 Espectros de alta resolución (XPS) de **a)** Mg 1s, **b)** O 1s y **c)** Fe 2p de los pellets sin irradiar y de las nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en c) corresponde a O 1s de las NPs, **(d-f, g-i, j-l)** espectros de Mg 1s, O 1s y Fe 2p para pellets irradiados con concentraciones de 5, 7 y 10 % en peso, la longitud de onda empleada fue de 1064 nm con una fluencia de energía de 3.0 J/cm², velocidad de traslación de 250 μm/s.

5.5 Conclusión del capítulo

La principal razón por la cual se adicionaron las nanopartículas a la matriz de óxido de magnesio (MgO) es eficientizar un proceso de sinterizado ya que las nanopartículas tienen una mayor área superficial y más energía por unidad de volumen, la cual promueve un sinterizado más rápido, sobre todo en las nanopartículas de forma nanoesféricas, también los polvos a nanoescala exhiben una gran reducción en la temperatura de sinterización hasta de 200 °C menos de la temperatura de fusión. En este sentido este trabajo su aplicación contribuyó en el proceso de sinterización.

Una vez que se han finalizado los análisis con las diferentes técnicas de caracterización a las cuales fueron sometidos los pellets de óxido de magnesio (MgO) y nanopartículas de óxido de hierro (Fe₂O₃), los parámetros que favorecieron para obtener el sinterizado de los pellets fueron: la concentración de nanopartículas de 7 %, la fluencia de energía en el caso de la longitud de onda de 532 nm corresponde a 1.7 J/cm², para las concentraciones velocidad de traslación de 110 μm/s y 400 μm/s. Estos parámetros permitieron a la matriz de óxido de magnesio (MgO) y las nanopartículas interactuar en el proceso de sinterizado.

En la longitud de onda de 1064 nm, se observó que los parámetros adecuados corresponden con 7 y 10 % en peso de las nanopartículas, fluencia de energía corresponden a 3.0 J/cm² con empleando la velocidad de traslación de 250 μm/s. Los resultados muestran que el proceso de sinterización se realizó de manera uniforme en las zonas irradiadas, esto debido a la sinterización desarrollada en estado sólido, llevada a cabo por la difusión superficial como mecanismo de transporte de masa, la cual es atribuible a las parámetros utilizados por el láser así como de las propiedades de las nanopartículas de óxido de hierro, lo que favoreció a la formación de cuellos, límites de grano y disminución de los tamaños de las porosidades.

CAPÍTULO 6**SINTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO (MgO) CON
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO (Al₂O₃)****6.1 Introducción**

Finalizada la caracterización de las nanopartículas de óxido de hierro en la matriz de óxido de magnesio (MgO), se procedió a la elaboración de pellets para evaluar los cambios morfológicos y estructurales que podrían tener con otro tipo diferente de nanopartícula. En la tabla 6.1 se puede observar las condiciones y parámetros que se emplearon para el análisis de las nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃) con tamaño de 50 nm, entre los que destacan: concentración, longitud de onda, fluencia de energía, velocidad de traslación y las diferentes técnicas mediante las que se analizaron.

Los análisis muestran que la superficie irradiada de los pellets presentan un cambio significativo en su morfología y estructura utilizando la longitud de onda de 532 nm, adicionando 7 % de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃) empleando una fluencia de energía de 1.7 J/cm² y una velocidad de traslación de 110 μm/s.

Mientras que la longitud de onda de 1064 nm, muestra cambios significativos en la concentración de 10 % de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃), fluencia de energía de 3.0 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/ s con un tiempo de traslación de 140 s. También se encontraron estos cambios en la concentración de 7 % utilizando estos mismos parámetros, sin embargo, son concluyentes los resultados para una mayor concentración de nanopartículas. Se muestra la evolución de los resultados de las diversas concentraciones a lo largo de este capítulo.

Tabla 6.1 Parámetros empleados en la irradiación de pellets de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃).

Parámetros de la irradiación														Análisis a pellets irradiados			
Concentración % en peso	Longitud de onda nm		Fluencia de energía J/cm ²				Velocidad de traslación μm/s				Tiempo de irradiación s				DRX	SEM	XPS
	532	1064	0.8	1.7	2.5	3.0	110	250	400	550	180	140	90	60			
3	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
5	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
7	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
10	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X

6.2 Resultados de Difracción de Rayos X (XRD)

Iniciando con la longitud de onda de 532 nm con una concentración de 3 % en peso, se evaluaron las fluencias de energía de 0.8 y 1.7 J/cm² empleando las velocidades de traslación de 110, 400 y 550 μm/s y sus respectivos tiempos de irradiación de 180, 90 y 60 s. La figura 6.1 a) y b) muestra las reflexiones obtenidas para los parámetros antes mencionados; las cuales se presentan en los planos de difracción (111), (311) y (400), mientras que con la fluencia de energía de 0.8 J/cm², se observa presencia en el plano de difracción de (111) y (400) correspondiente a la carta PDF # 0086-2258 asociada a la espinela magnesio-alúmina; la fluencia de 1.7 J/cm² presenta un plano de reflexión adicional (311) correspondiente a la carta antes mencionada. Se hizo evidente en esta concentración, debido a que la velocidad de traslación más lenta que se usó (110 μm/s), permitió la interacción de la radiación láser con el material y la fluencia de energía contribuyó a la formación de la nueva fase, dando lugar al proceso de sinterización; también se detectó la presencia del hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) y los picos característicos para el óxido de magnesio (MgO).

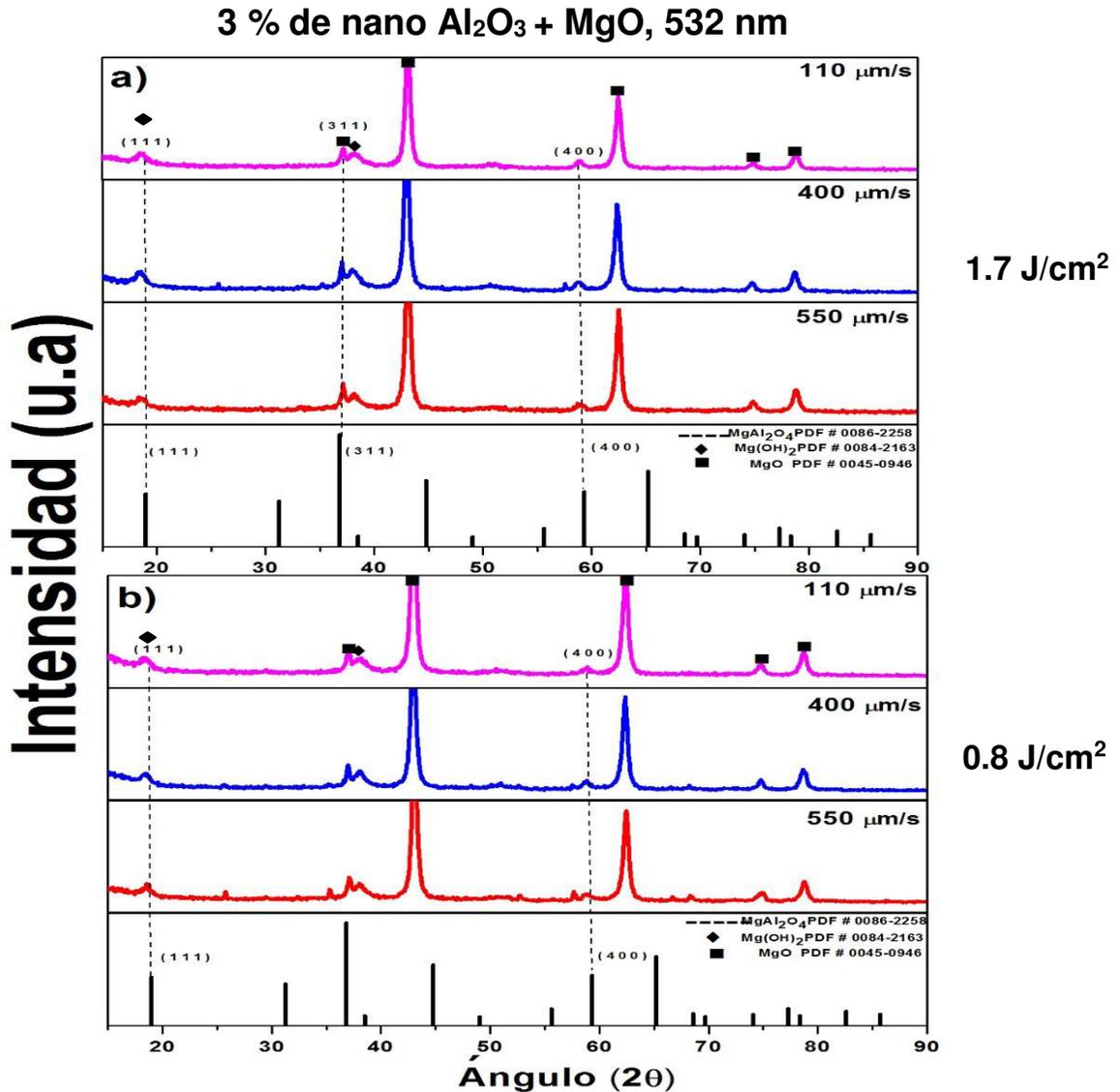


Figura 6.1 Difractogramas de pellets de MgO con 3 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm, **a)** fluencia de energía de 1.7 J/cm² con velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s y **b)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² con 110, 400 y 550 μm/s.

En la figura 6.2 a) y b) se analizó la mezcla con 5 % en peso de nanopartículas, con la longitud de onda de 532 nm, fluencias de energía de 1.7 y 0.8 J/cm², las velocidades de traslación de 110, 400 y 550 μm/s y los tiempos de irradiación de 180, 90 y 60 s, se obtuvo una mayor intensidad en las reflexiones correspondientes a la espinela magnesio-alúmina, lo que indica que un incremento en la concentración de nanopartículas si mejora la presencia de la espinela, mientras que la velocidad de traslación permitió un incremento en la

cantidad de planos y la fluencia de energía contribuyó a mejorar la temperatura para que dicha fase se formará. En el caso de la fluencia de energía de 1.7 J/cm², los planos en donde se detectó la espinela son; (111), (311), (400) y (442), correspondientes al PDF# 0086-2258; se detectó la presencia del hidróxido de magnesio.

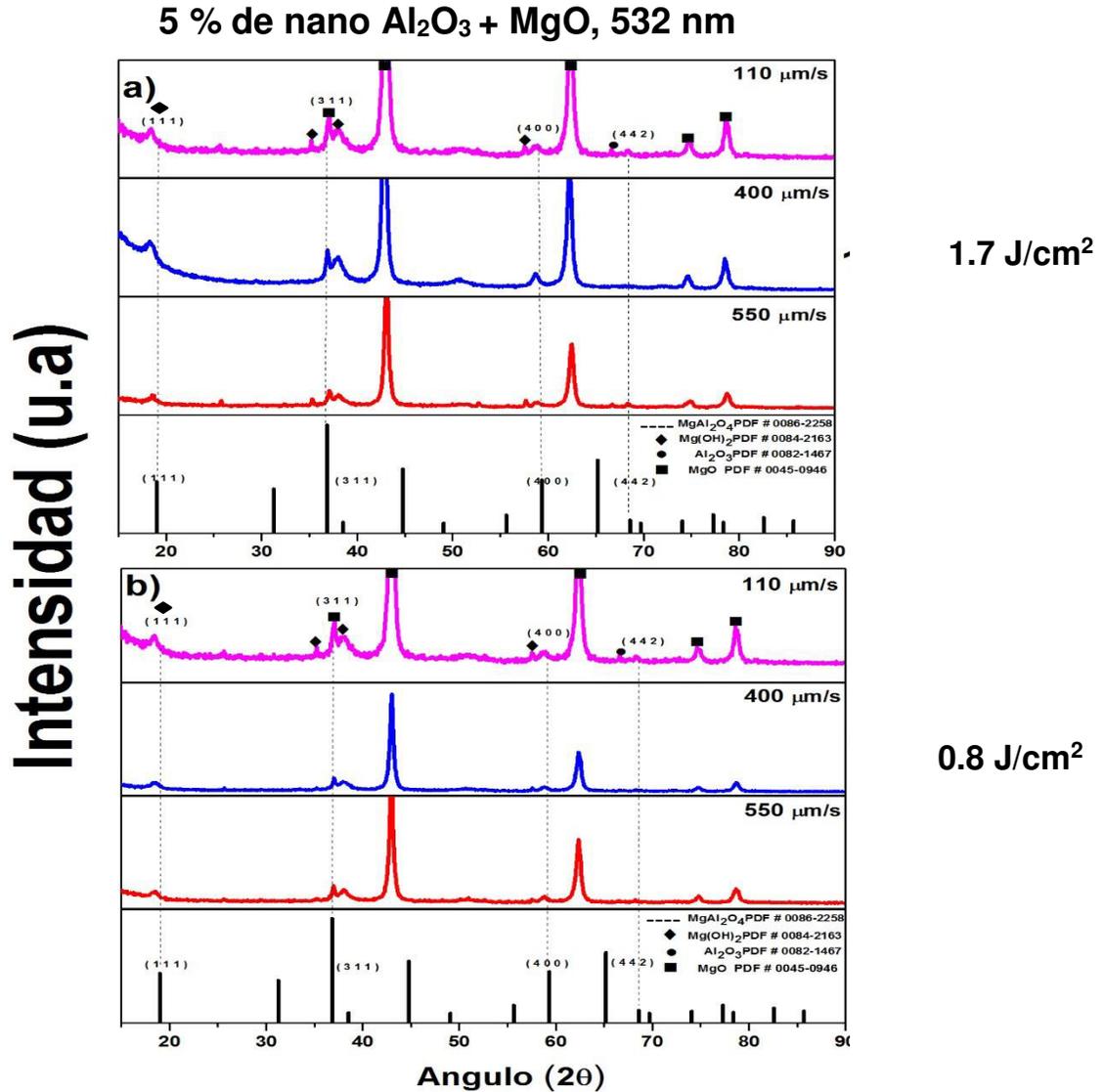


Figura 6.2 Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm **a)** fluencia de energía de 1.7 J/cm², con velocidades de traslación de 110, 400 y 550 μm/s ; **b)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² con 110, 400 y 550 μm/s.

Con los resultados observados en las concentraciones anteriores, se adicionó un 7 % en peso de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃), lo anterior para estudiar el efecto de dicho porcentaje sobre la matriz de óxido de magnesio

(MgO). En la figura 6.3 a) y b) se muestran los resultados de los difractogramas donde se utilizó la longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 y 0.8 J/cm², velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s y tiempo de irradiación de 180, 90 y 60 s. Se observan las reflexiones de los picos característicos de la espinela magnesio-alúmnina en los planos (111), (220), (311), (400) y (442) que corresponden a la carta PDF # 0086-2258, la intensidad de los mismos se ve incrementada con respecto a las concentraciones anteriores de 3 y 5 % en peso, mientras que para la fluencia de energía de 0.8 J/cm² no hay presencia del plano (220). La intensidad de los picos es atribuible al incremento en la concentración de las nanopartículas, la velocidad de traslación y a un mayor tiempo de incidencia del láser. Se observa la presencia de nanopartículas de óxido de aluminio, que puede ser atribuible a zonas en las que la irradiación no tuvo lugar, así como la presencia de hidróxido de magnesio debido a que el material de la matriz se encuentra hidratado.

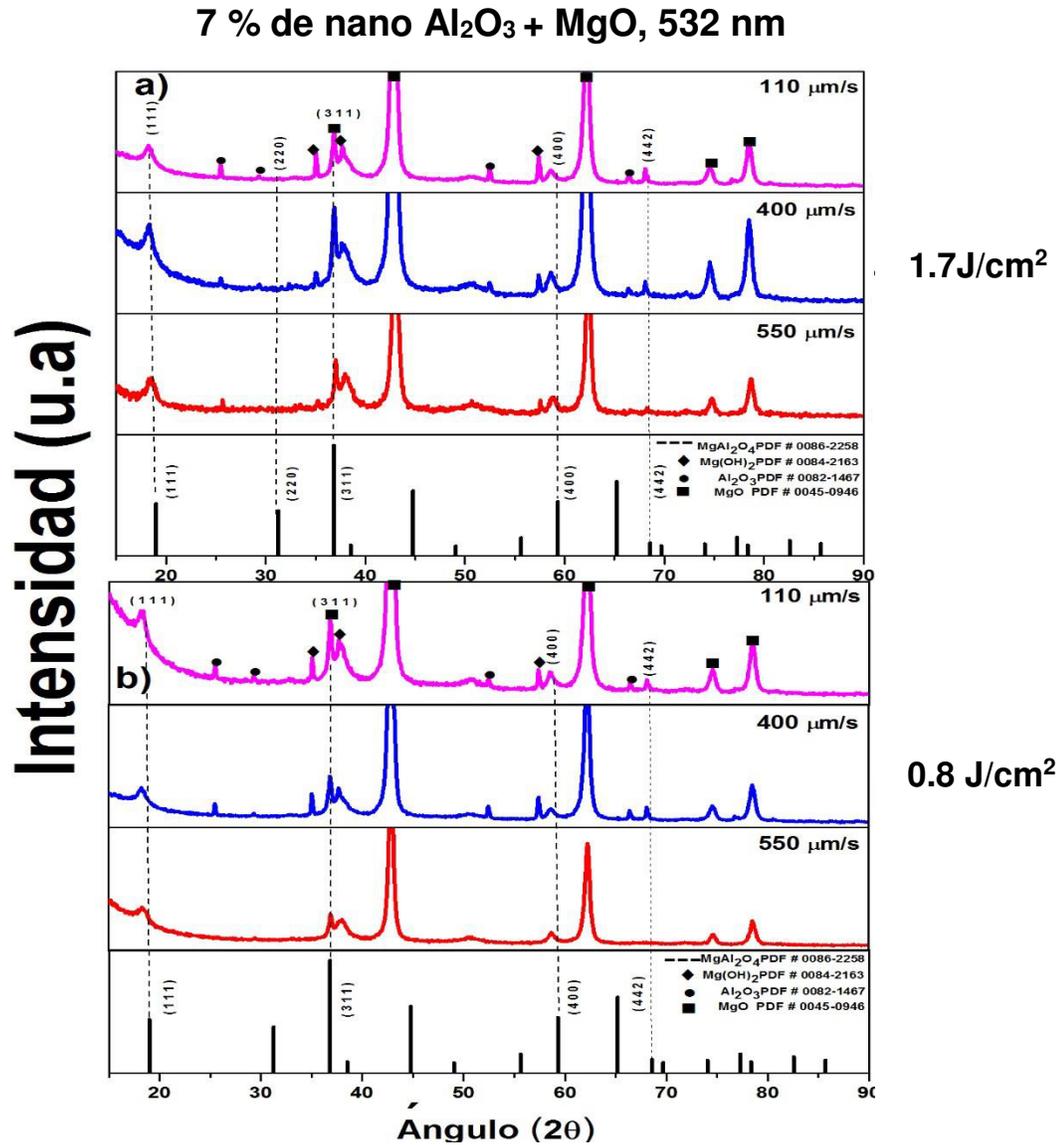


Figura 6.3 Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm **a)** fluencia de energía de 1.7 J/cm²; **b)** fluencia de energía de 0.8 J/cm², a diferentes velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.

En la figura 6.4 se muestra los difractogramas con las diferentes concentraciones 3, 5 y 7 %, evaluando la longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm² y la velocidad de traslación de 110 μm/s, así como el tiempo de irradiación de 180 s, ya que son los parámetros donde se obtuvo una mayor intensidad de los picos de MgO, debido al incremento de tamaño de los granos así como la intensidad de los picos de la fase magnesio-alumina. También se observa que la intensidad de las reflexiones incrementa con respecto a tres

parámetros fundamentales que son la concentración, el segundo corresponde a la fluencia de energía y por último la velocidad de traslación, la cual permite la interacción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con las nanopartículas de óxido de aluminio, y con esto generar a un proceso de sinterización y la formación de una nueva fase magnesio-alumina.

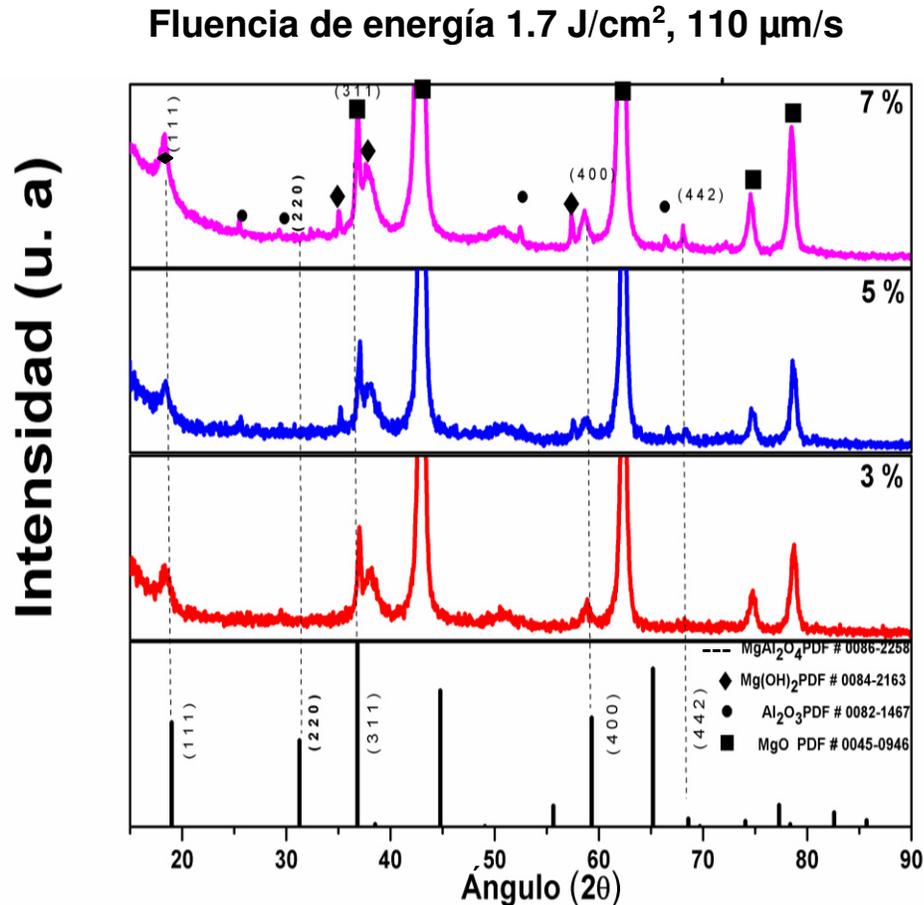


Figura 6.4 Comparativa entre las distintas concentraciones de nanopartículas de aluminio (3, 5 y 7 %) irradiadas con la longitud de onda de 532 nm con fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s.

Concluidos los análisis de la longitud de onda de 532 nm, se procedio a analizar el 5 % en peso, ya que el 3 % en la longitud anterior no muestra cambios importantes en el proceso de sinterización y la formación de nuevas fases; en la figura 6.5 a) y b) se observan los difractogramas para el 5 % en peso de las nanopartículas, longitud de onda de 1064 nm, fluencias de energía de 3.0 y 2.5

J/cm², velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s y tiempos de irradiación de 140, 90 y 60 s. Se puede observar que las reflexiones de la espinela magnesio-alúmina corresponden a los planos (111), (220), (311), (400), (442) y (533) de la carta PDF # 0086-2258; en la fluencia de 2.5 J/cm² no se encuentra difractando el plano (533), debido a que existe una menor formación de la espinela y provoca que sea menor la cantidad de planos difractados; se detectó la presencia de hidróxido de magnesio y óxido de aluminio (Al₂O₃) correspondiente a la nanopartículas.

5 % de nano Al₂O₃ + MgO, 1064 nm

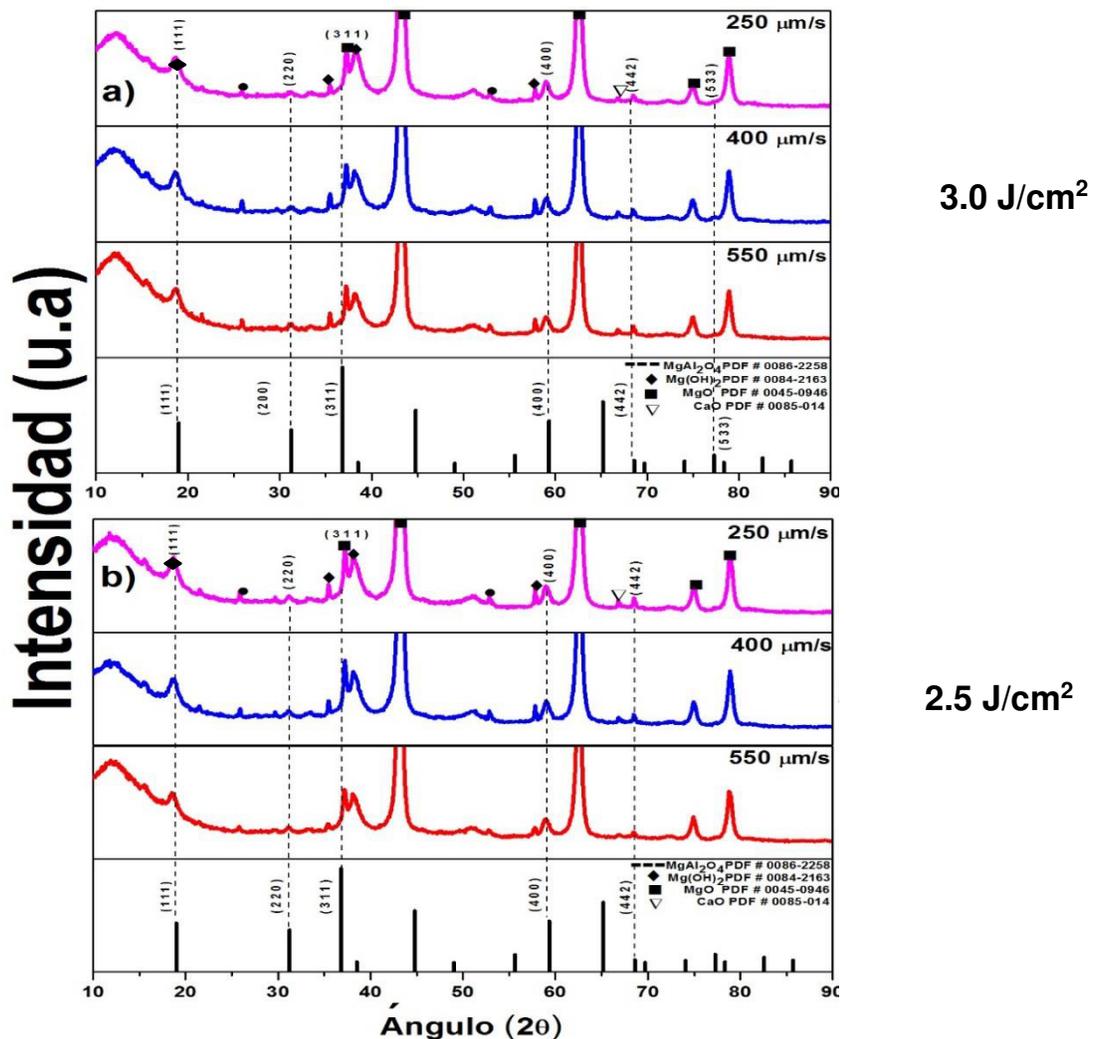


Figura 6.5 Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm **a)** fluencia de energía de 3.0 J/cm² con las velocidades de traslación de 250, 400 y 550 μm/s ; **b)** fluencia de energía de 2.5 J/cm² con 250, 400 y 550 μm/s.

En la figura 6.6 a) y b) se presentan los difractogramas de los pellets con 7 % en peso de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃), con fluencias de energía de 3.0 y 2.5 J/cm², velocidades de traslación de 250, 400 y 550 μm/s y tiempo de irradiación de 140, 90 y 60 s. Se detectaron las reflexiones correspondientes a los planos (111), (200), (311), (400), (422) y (533) los cuales son pertenecientes a la espinela magnesio-alúmina de acuerdo al PDF # 0086-2258; en las velocidades de traslación de 250 y 400 μm/s, se detectó la presencia de nanopartículas de óxido de aluminio con menor intensidad al igual que el hidróxido de magnesio, lo anterior debido a que las fluencias de energía aportaron la temperatura necesaria, mientras que las nanopartículas interactuaron con la matriz para dar paso a la sinterización del material.

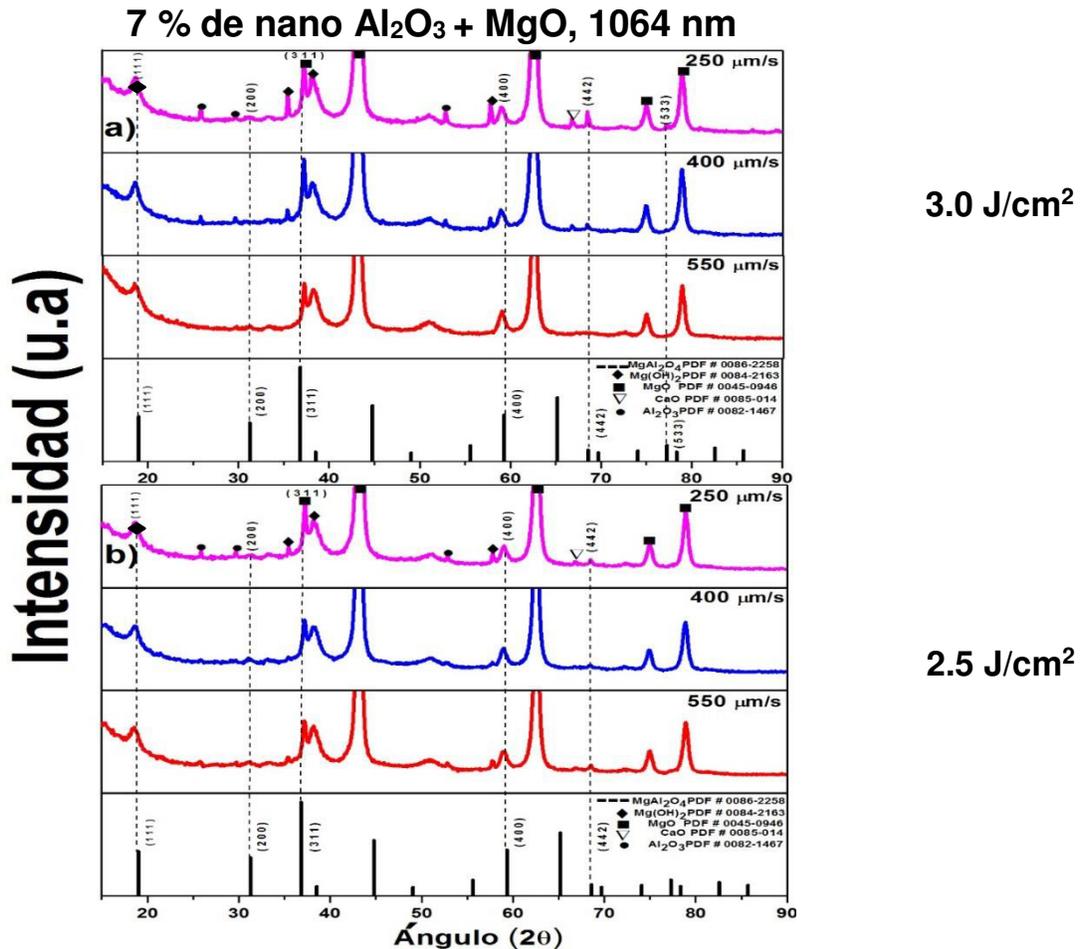


Figura 6.6 Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm **a)** fluencia de energía de 3.0 J/cm² con velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s; **b)** fluencia de energía 2.5 J/cm² con 250, 400 y 550 μm/s.

Finalmente, se analizaron las muestras correspondientes al 10 % de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃) figura 6.7 a) y b) con fluencias de 3.0 y 2.5 J/cm², velocidades de traslación de 250, 400 y 550 μm/s y 140, 90 y 60 s de tiempo de irradiación. En esta ocasión se detectaron las reflexiones correspondientes al PDF# 0086-2258 con sus respectivos planos (111), (220), (311), (400), (440),(442) y (533), los cuales corresponden a la espinela magnesio-alúmina; donde los picos con mayor intensidad corresponden a la adición de las nanopartículas en mayor concentración mejorando la formación de la espinela. La velocidad de traslación también influye debido a la exposición de los pellets a la irradiación láser, la única reflexión que no es apreciable en la fluencia de energía de 2.5 J/cm² es la correspondiente al plano (440). Las fluencias de energía empleadas para irradiar estos pellets mejoraron significativamente los distintos mecanismos de activación de la energía para generar la difusión superficial y con ello llevar a cabo la sinterización.

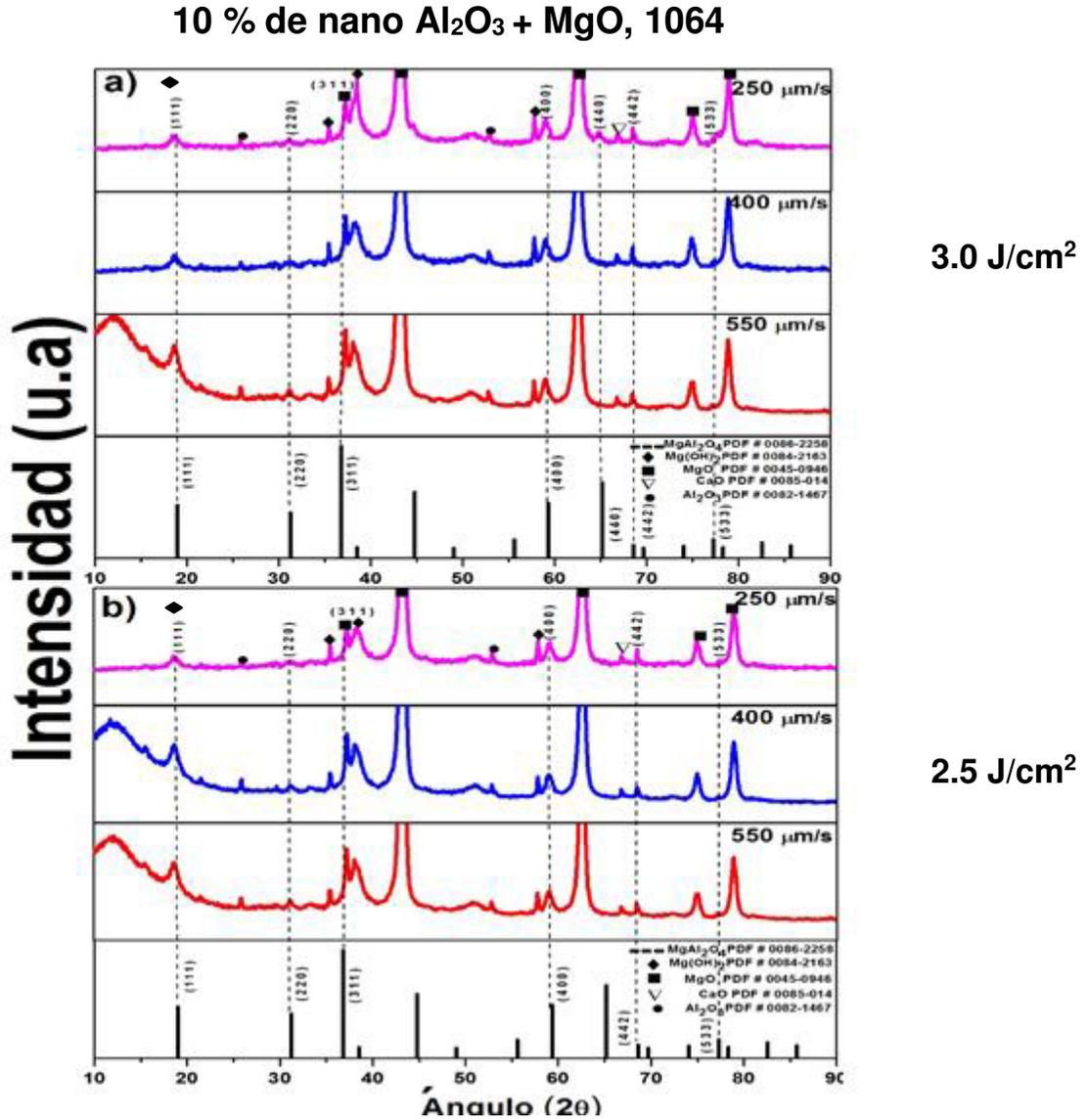


Figura 6.7 Difractogramas de pellets de MgO con 10 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm **a)** fluencia de energía de 3.0 J/cm² con velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s; **b)** fluencia de energía de 2.5 J/cm² con 250, 400 y 550 μm/s.

6.3 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Una vez finalizada la evaluación correspondiente a las pruebas de Difracción de Rayos X (DRX), se procedió a observar los cambios morfológicos, mediante la utilización de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) adicionando el EDX. En la figura 6.8 se presenta el mapeo de la distribución del 5 % en peso de las nanopartículas de óxido de aluminio en la mezcla con MgO,

corroborando que la dispersión se llevo de manera correcta logrando que la mezcla fuera homogénea.

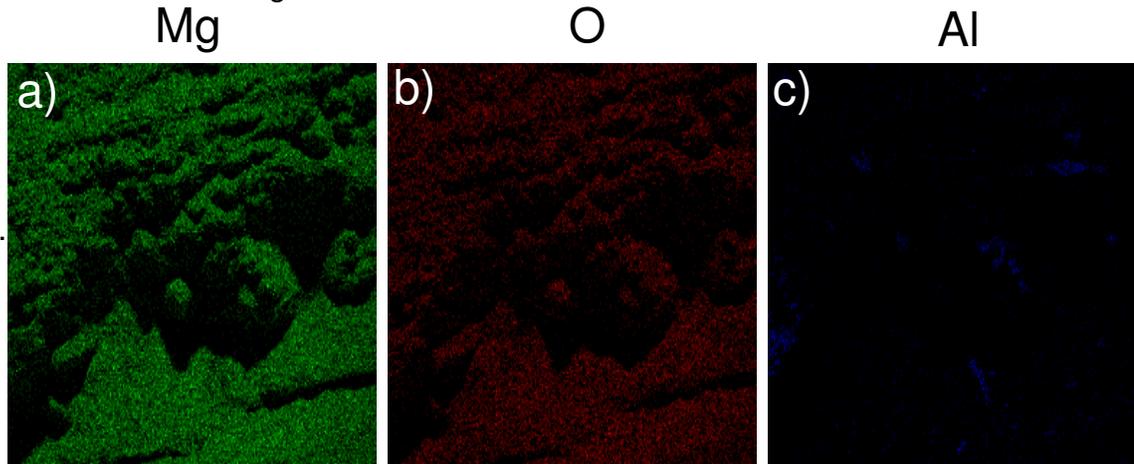


Figura 6.8 Mapeo para la dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz donde a) Magnesio (Mg), b) Oxígeno (O) y c) Aluminio (Al) de 5 % en peso de nanopartículas.

Como los resultados de DRX mostrarón que las mejores condiciones del proceso de sinterización son apreciables con respecto a la longitud de onda de 532 nm en las fluencias de energía de 1.7 y 0.8 J/cm² empleando la velocidad de traslación de 110 µm/s, es para esa condición que se realiza el análisis MEB. Sin embargo, para la longitud de onda de 1064 nm, la concentración de partida esta representada con 5% en peso debido a que la mezcla con 3 % y utilizando la técnica de DRX no mostro cambios significativos, el resto de los parámetros fueron fluencias de análisis son 3.0 y 2.5 J/cm² y la velocidad de traslación de 250 µm/s.

En la figura 6.9 se observan micrografías correspondientes a pellets de 3 % en peso de nanopartículas de Al₂O₃, longitud de onda de 532 nm con sus respectivas fluencias de energía 1.7 y 0.8 J/cm² y velocidad de traslación de 110 µm/s. Se observa que a) y b) correspondientes a la fluencia de energía de 1.7 J/cm² y se constata que se produce un cambio en la morfología debido a una mayor fluencia de energía, la cual provocó contacto entre las partículas, además se observa aglomeración de las nanopartículas con la matriz, sin embargo no hay cambios en la morfología para los pellets irradiados con 0.8 J/cm² correspondientes a las figuras c) y d) así como las no irradiadas e) y f), debido a que la temperatura no fue suficiente para generar una energía de

activación entre las nanopartículas, lo que es correspondiente con los difractogramas. Otro aspecto que se observó, es que la concentración de nanopartículas no es la suficiente para generar el proceso de sinterización ya que hay pocas nanopartículas y estas no alcanzan a iniciar la segunda etapa de la sinterización, aún utilizando la mejor fluencia de energía para esta longitud de onda.

3 % de nano Al₂O₃ + MgO, 532 nm

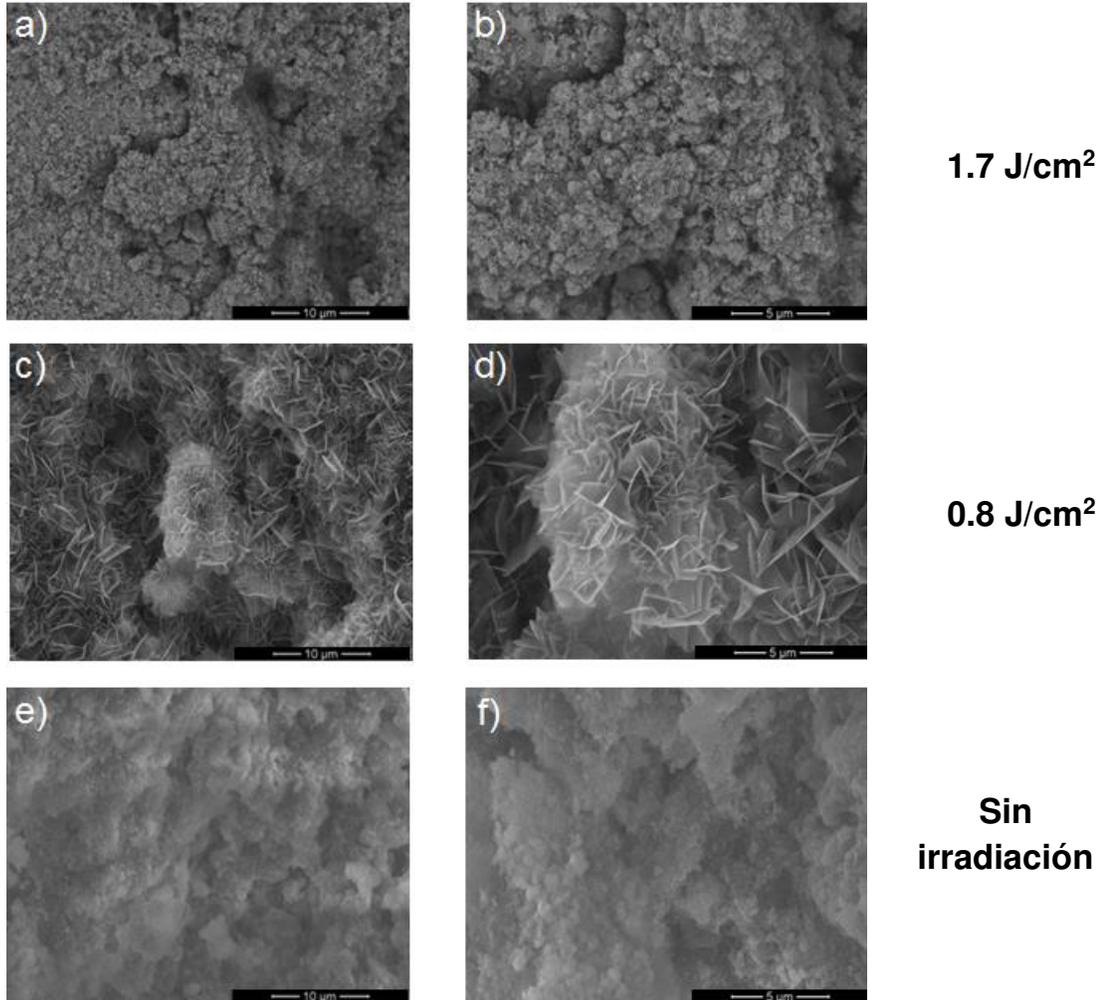


Figura 6.9 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 3 % de óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 532 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 1.7 J/cm² con velocidad de traslación de 110 μm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 0.8 J/cm², con 110 μm/s, **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

La figura 6.10 corresponde a la concentración del 5 % en peso de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃). Para esta concentración se evaluó la fluencia de energía de 1.7 y 0.8 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s.

En las imágenes a) y b) presentan una superficie con contacto de partículas, formación de cuellos entre los granos, con porosidad abierta de gran tamaño, correspondientes con la etapa inicial de la sinterización, ya que hay mayor área superficial entre las partículas con lo que se presentan más puntos de contacto lo que permite una mayor energía de activación y movilidad atómica, mientras que c) y d) presentan puntos de contacto entre las partículas y menor superficie de cambio e) y f) corresponden a la superficie sin irradiación donde se observa polvo compacto que no presenta cambio debido a que no fue irradiado.

5 % de nano Al₂O₃ + MgO, 532 nm

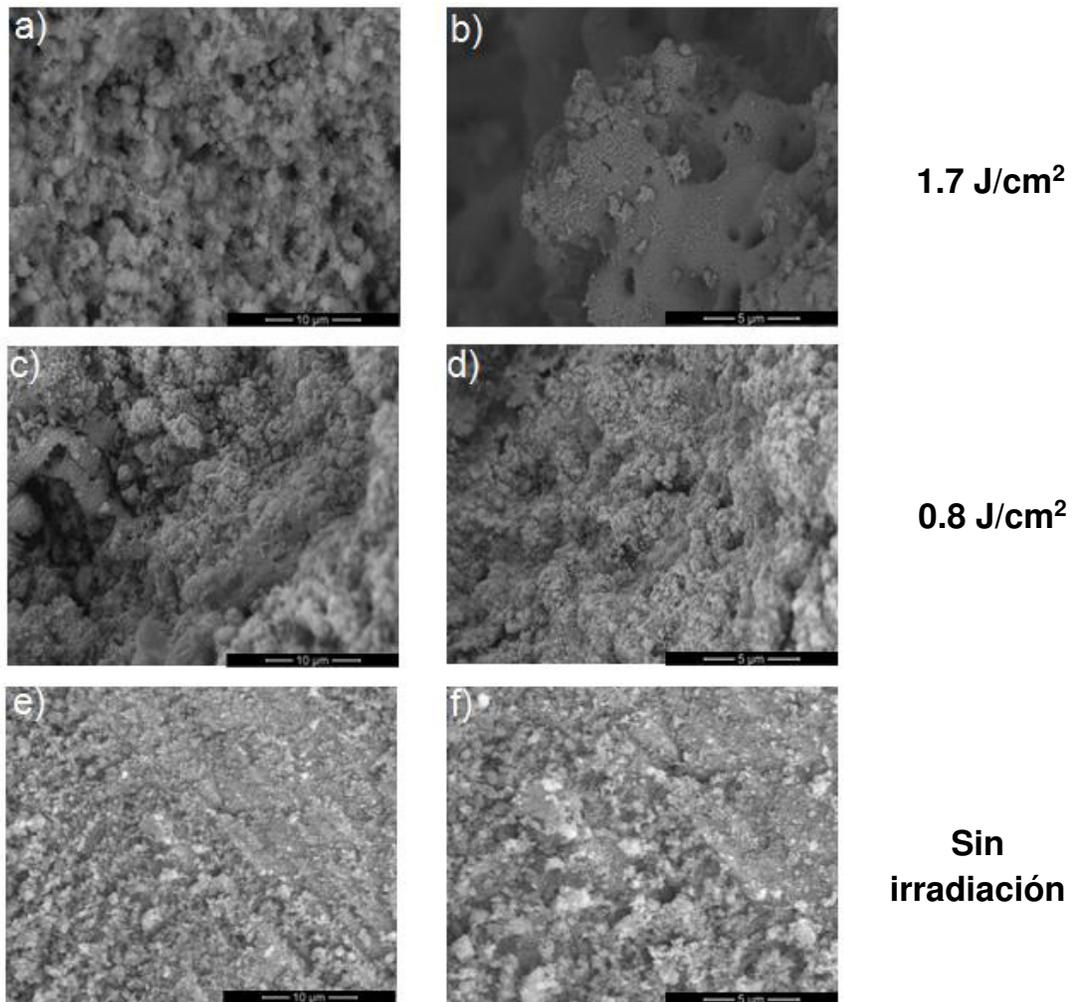


Figura 6.10 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 5 % de óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 532 nm; **a)** y **b)** fluencia de 1.7 J/cm² con velocidad de traslación de 110 μm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² con velocidad de traslación de 110 μm/s, **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

La figura 6.11 muestra el análisis de EDX de la concentración de 5 % en peso de las nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃), donde se emplea la longitud de onda de 532 nm, la fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s. Se detectó oxígeno (O), magnesio (Mg) y aluminio (Al), lo que sugiere que puede existir la formación de una nueva fase debida al proceso de sinterización entre las nanopartículas y la matriz de óxido de magnesio (MgO).

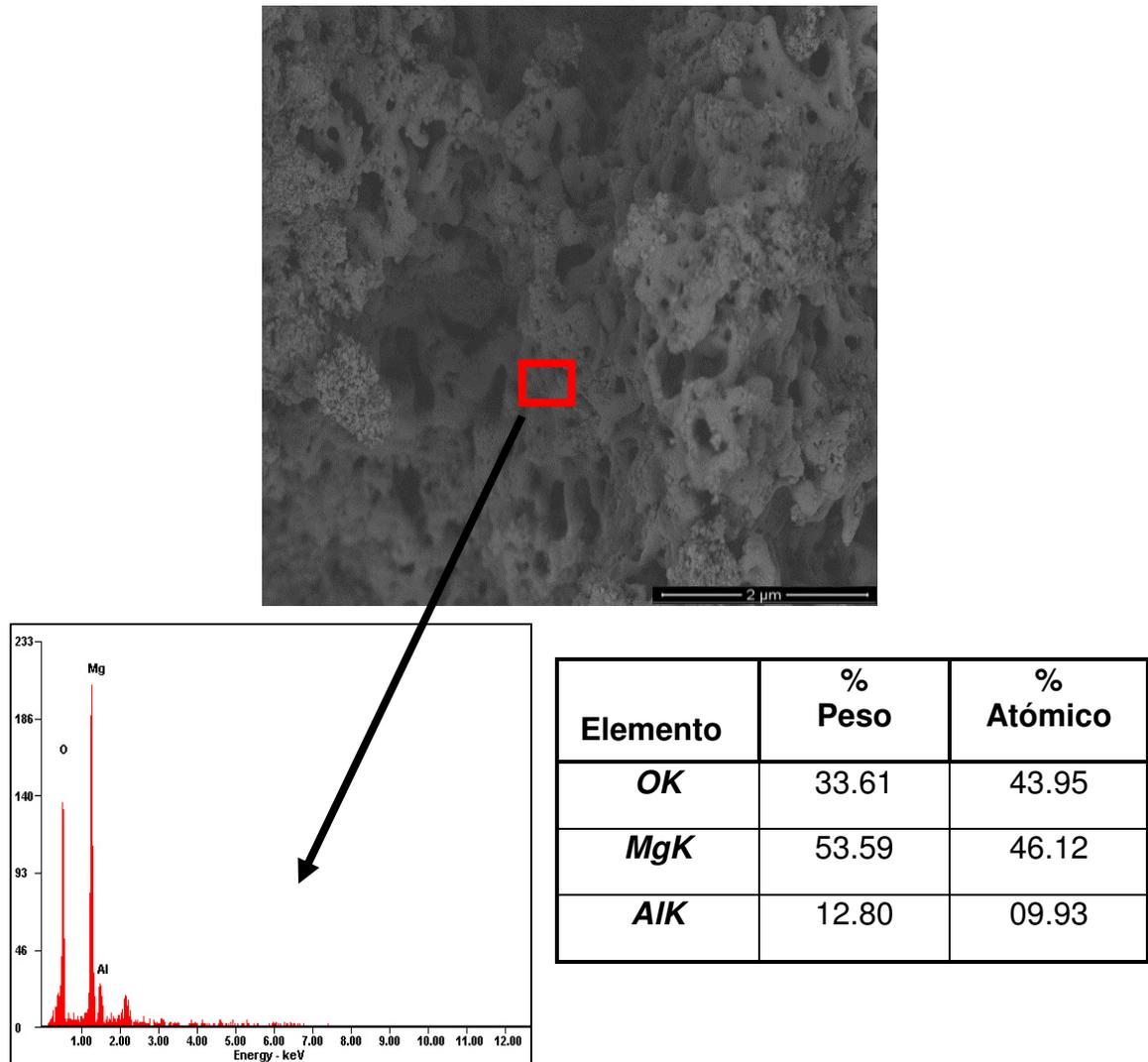


Figura 6.11 Análisis EDX correspondiente a zonas irradiadas de pellets de MgO con la concentración del 5 % de nanopartículas de óxido de aluminio, con fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s.

La figura 6.12, a) y b) corresponden a micrografías del 7 % en peso de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃), empleando la fluencia de energía de 1.7 y 0.8 J/cm², velocidad de traslación de 110 μm/s se observa cambios en la morfología, mayor cantidad de formación de cuellos, presencia de porosidades de menor tamaño y en forma cilíndrica, así como granos de MgO cubiertos por las nanopartículas, lo cual es un indicativo de la etapa intermedia del proceso de sinterización, donde hay una difusión superficial, ya que las partículas tienen áreas superficiales mayores y más energía por unidad de volumen, lo que promueve la sinterización en menos tiempo [58]; las figuras c) y d) que corresponden a 0.8 J/cm², las porosidades son de mayor tamaño y los granos de MgO no se encuentran totalmente cubiertos, lo anterior debido a que la energía aplicada no fue suficiente para generar la temperatura necesaria, generando menos cambios que los provocados en la fluencia de energía de 1.7 J/cm². Finalmente, e) y f) corresponden a la zona que no recibió irradiación, en estas imágenes se observan las nanopartículas compactadas y sin ningún cambio en el proceso de sinterización.

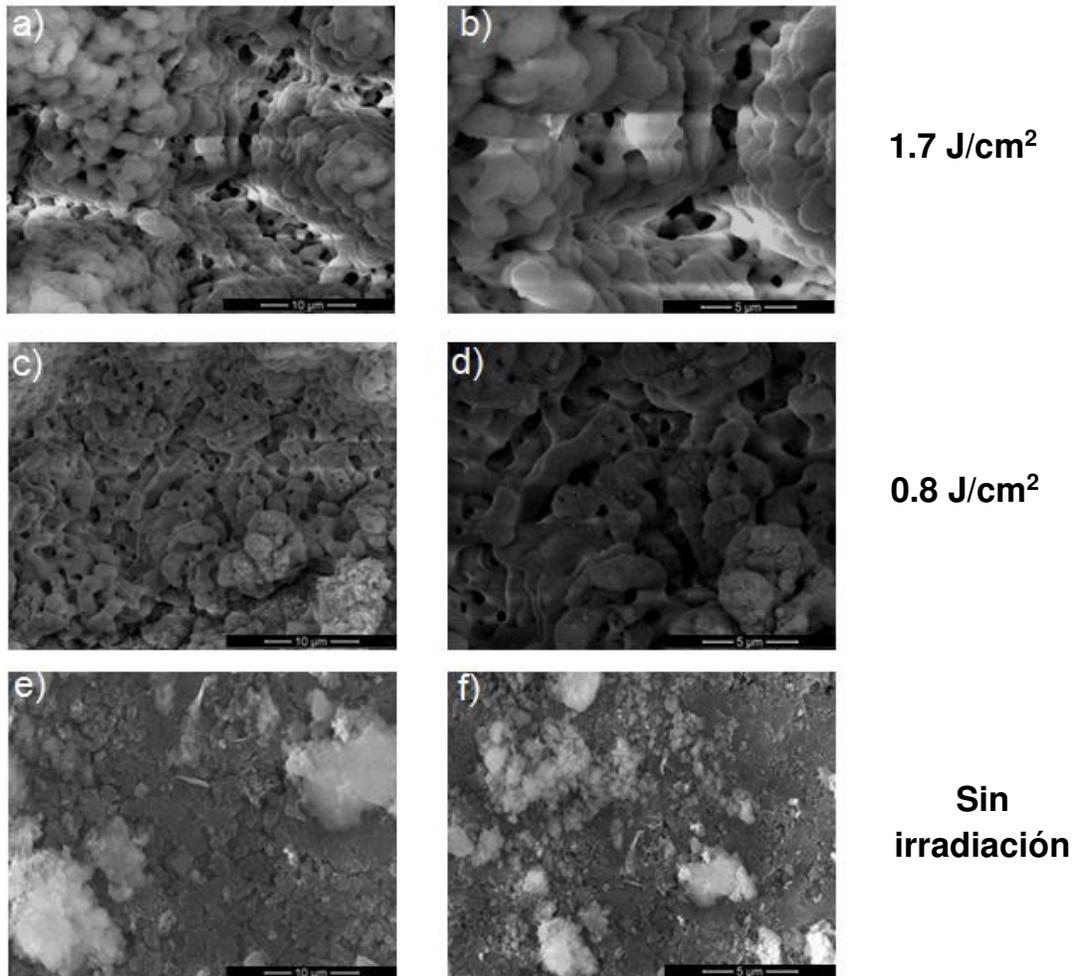
7 % de nano Al₂O₃ + MgO, 532 nm

Figura 6.12 a) y b) Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; c) y d) fluencia de energía de 1.7 J/cm² con velocidad de traslación de 110 μm/s, c) y d) fluencia de energía de 0.8 J/cm² con 110 μm/s, e) y f) superficie sin irradiación

En la figura 6.13 se muestra el análisis de EDX realizado a las muestras con 7 % en peso de las nanopartículas, fluencia de energía de 1.7 J/cm², velocidad de traslación de 110 μm/s; se detectó la presencia de oxígeno (O), magnesio (Mg) y aluminio (Al), en esta zona irradiada se pueden atribuir que es aquella en la que se localiza la formación de la espinela magnesio-alúmina, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas de Difracción de Rayos X (DRX).

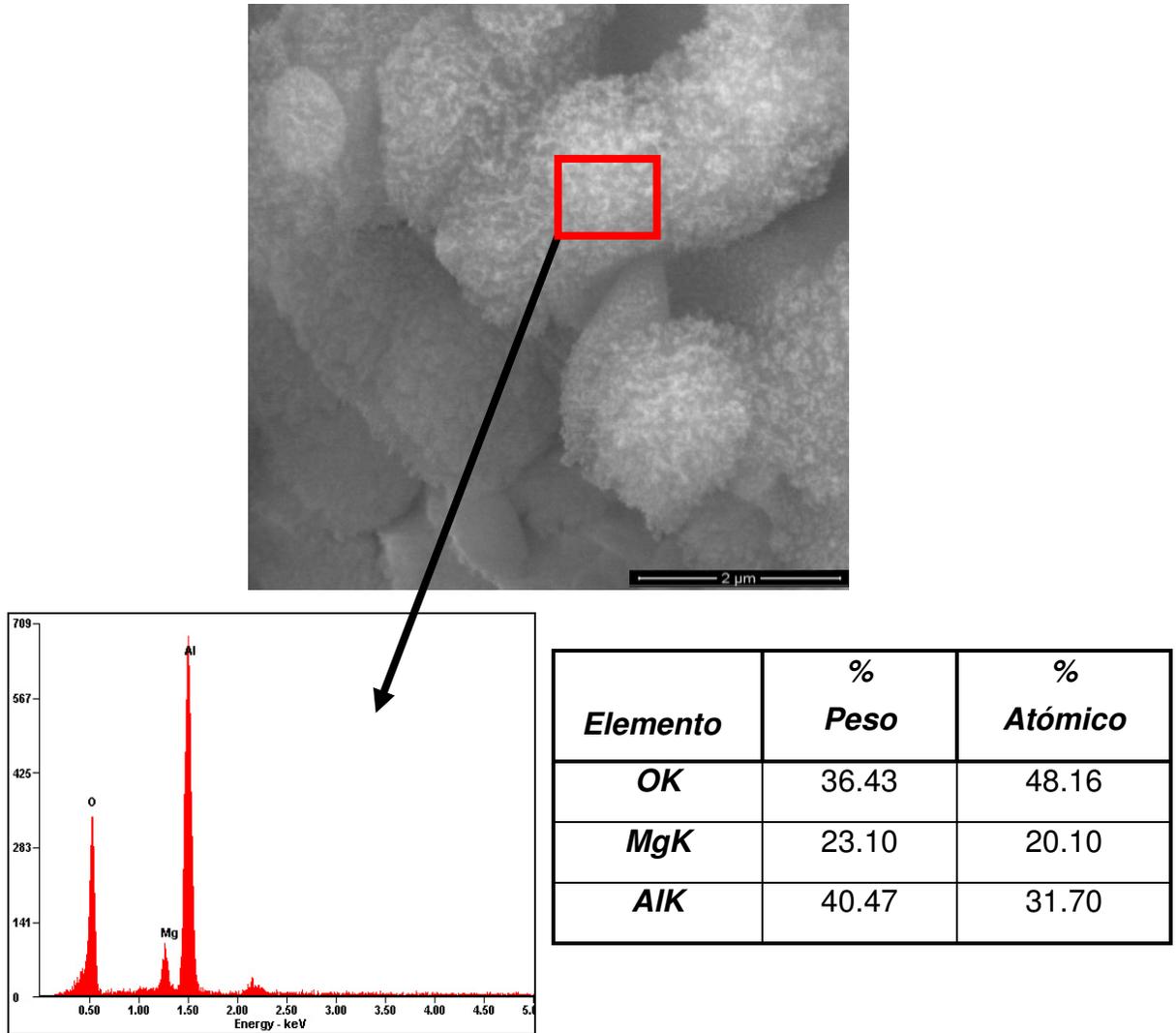


Figura 6.13 Análisis EDX correspondiente a las zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % en peso de nanopartículas de óxido de aluminio, con la longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μ m/s.

Para tener una comparativa de las distintas concentraciones de nanopartículas estudiadas, se procedió a analizar microestructuralmente las muestras de 3, 5 y 7%, longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 y 0.8 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μ m/s. Se observa que los cambios en la microestructura son evidentes, conforme la concentración y la fluencia de energía aumenta corroborando lo obtenido en el análisis descrito en la sección anterior.

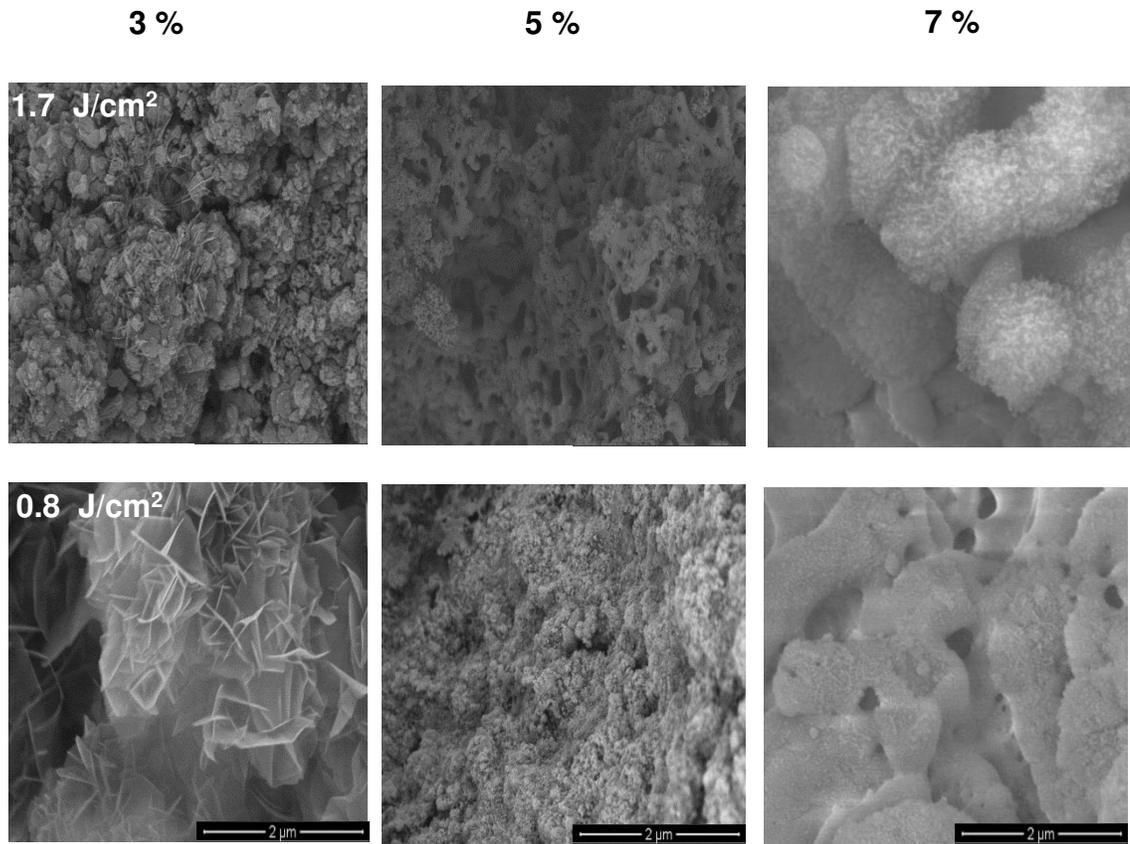


Figura 6.14 Micrografías de las muestras irradiadas con láser Nd: YAG, a magnificaciones de 5000 x con las diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de aluminio y dos fluencias de energía, utilizando la velocidad de traslación de 110 μm/s y longitud de onda de 532 nm.

Finalizados los análisis de las muestras irradiadas a 532 nm se procedió a analizar concentraciones de nanopartículas de 5, 7 y 10 % en peso, para la longitud de onda de 1064 nm.

En la figura 6.15, a) y b) presentan las imágenes para el análisis del 5 % en peso de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃) en la matriz de MgO, fluencia de energía 3.0 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s, se observa la interacción de la matriz de MgO con las partículas de óxido de aluminio (Al₂O₃). Se constata la formación de redes de poros abiertas formadas por la ocupación de vacancias con forma redonda y la formación de cuellos, el proceso de sinterizado es evidente en una etapa inicial.

Las figuras c) y d) corresponden a la fluencia de 2.5 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s; donde se observa zonas de interacción del láser con la

mezcla refractaria. Las porosidades son de mayor tamaño y se puede observar zonas de polvo suelto que no ha sufrido cambio en los alrededores de la mezcla refractaria irradiada; e) y f) son zonas en las que no hay irradiación por lo que no sufrieron cambio morfológico significativos.

5 % de nano Al₂O₃ + MgO, 1064 nm

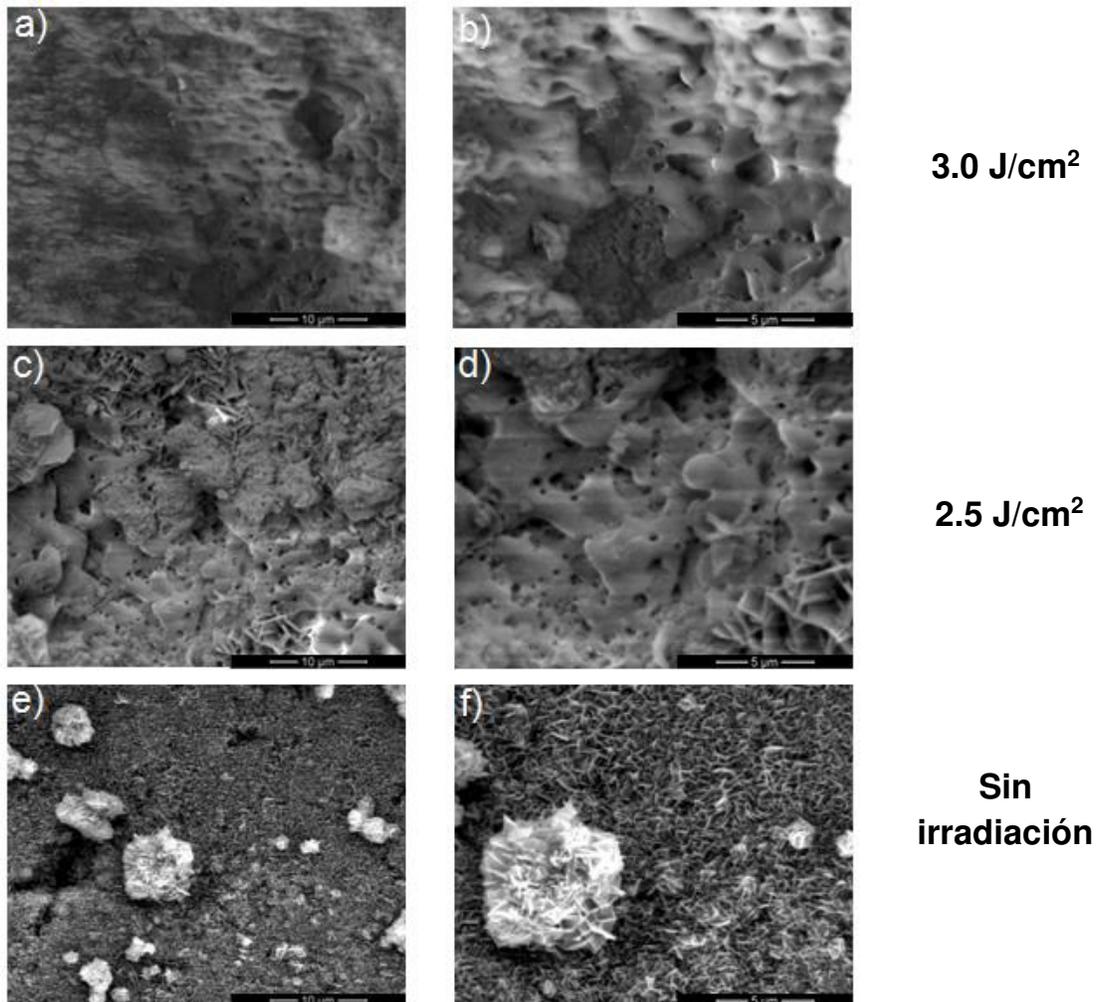


Figura 6.15 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 3.0 J/cm² velocidad de traslación utilizada de 110 μm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 2.5 J/cm² con 110 μm/s, **e)** y **f)** superficie sin irradiación

En la figura 6.16 se muestran los análisis de EDX de pellets de 5 % en peso de las nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃), fluencia de energía 3.0 J/cm², velocidad de traslación de 250 μm/s.

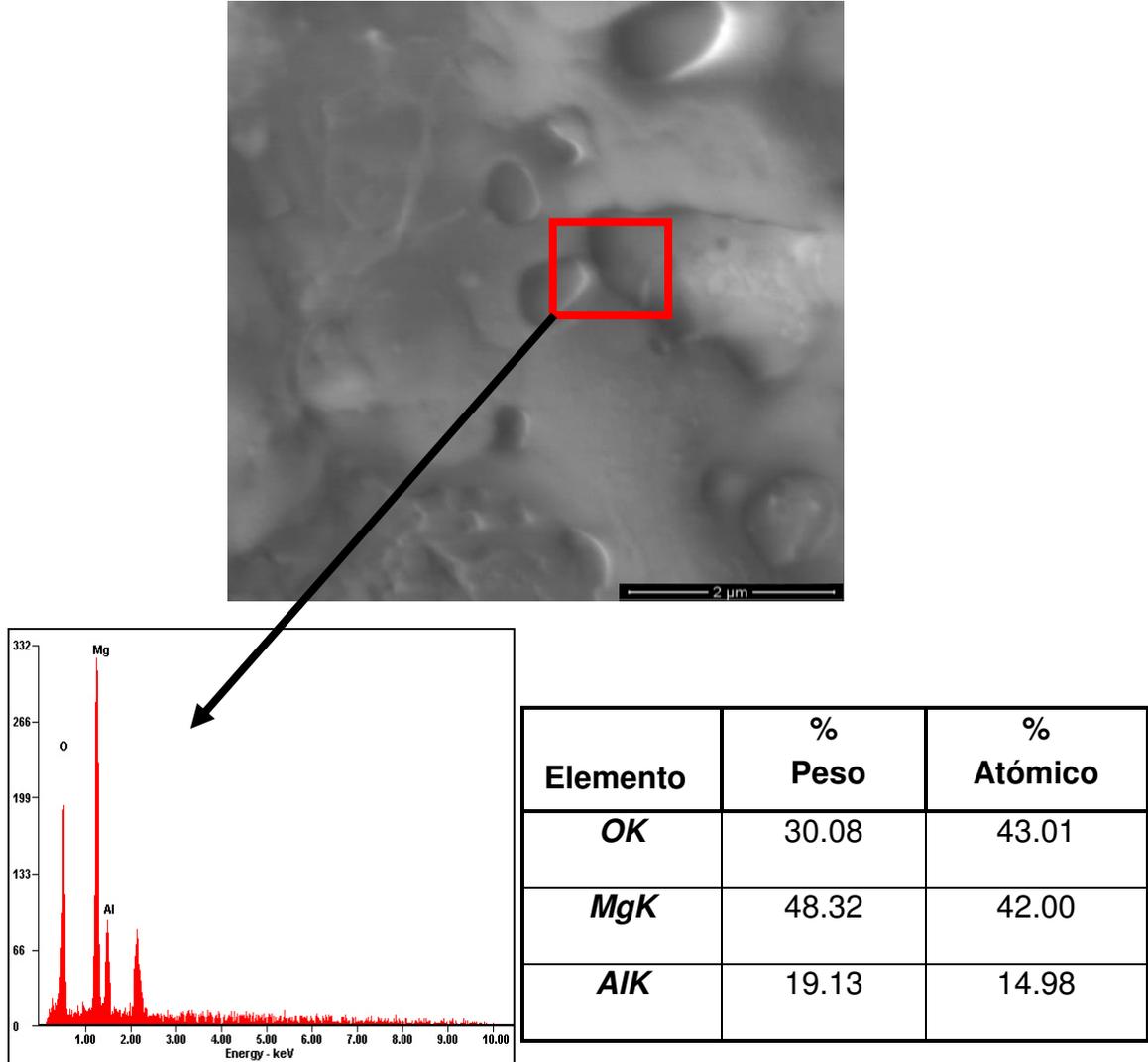


Figura 6.16 Análisis EDX correspondiente a zonas irradiadas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 1064 nm con fluencia de energía de 3.0 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s.

La figura 6.17 muestra los resultados para el análisis efectuado a la concentración del 7 % en peso de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃), donde a) y b) corresponden a la fluencia de energía de 3.0 J/cm². Se observan pequeños cambios en la morfología que podemos considerar poco

significativos, como en el caso de 5 % en peso, mientras que en la figura c) y d) se observa rotación de las partículas y poca formación de cuellos, ya que la absorción de la energía disminuyó con respecto a la empleada en el caso anterior. Las imágenes e) y f) representan zonas sin irradiación.

7 % de nano Al₂O₃ + MgO, 1064 nm

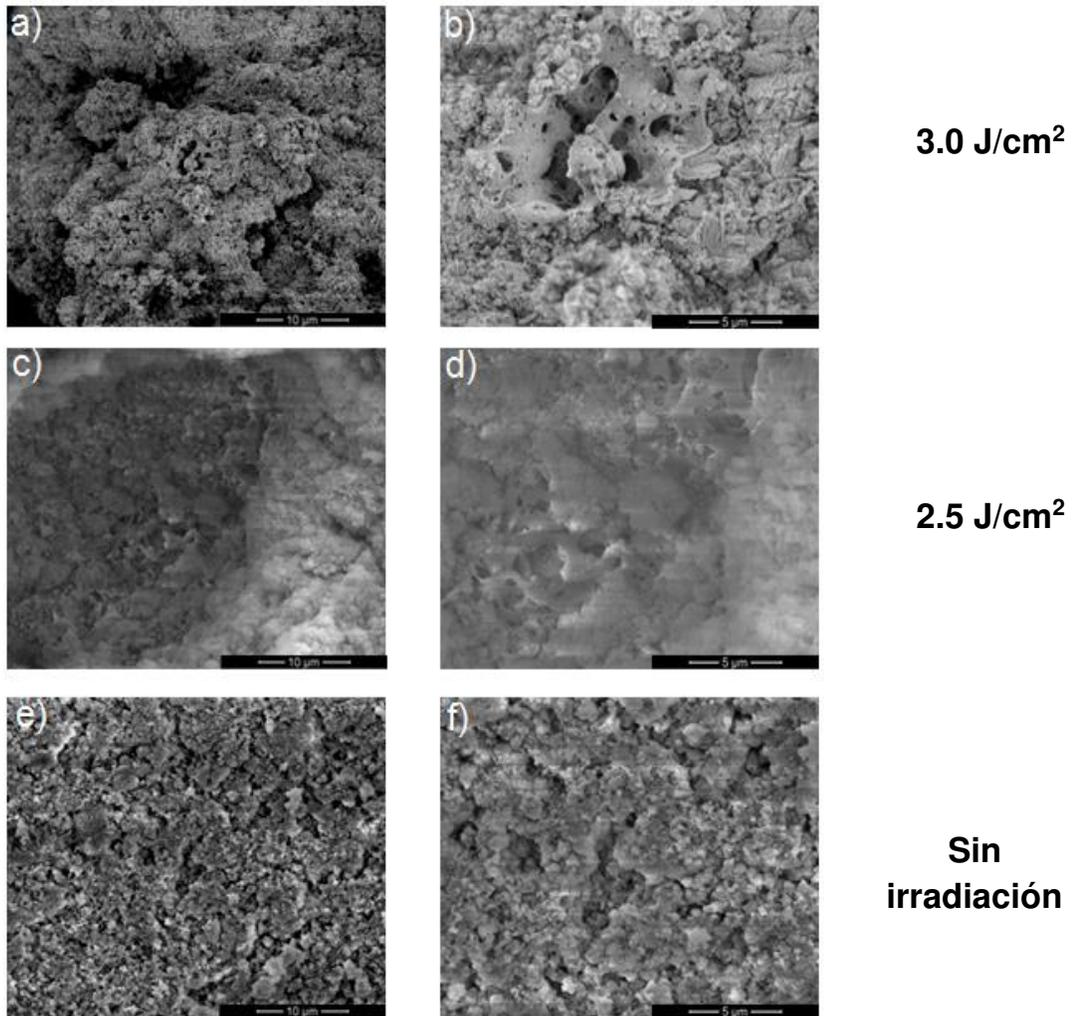


Figura 6.17 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; **a)** y **b)** correspondientes a la fluencia de energía de 3.0 J/cm² y velocidad de traslación 250 μm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 2.5 J/cm² con 250 μm/s **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

En la figura 6.18, a) y b) se observan las micrografías obtenidas para una concentración de 10 % en peso de las nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃), fluencia de energía de 3.0 J/cm², velocidad de traslación de 250 μm/s.

En estas condiciones se observan cambios en porosidades de menor diámetro con respecto a la concentración anterior, la extensión de la zona irradiada es de 20 μm , existen puntos de contacto entre las partículas, formación de una red de poros abiertos y cerrados, así como zonas con crecimiento de grano, lo que da lugar a la etapa intermedia de la sinterización, ya que esta etapa es importante para la densificación y determina las propiedades del pellet sinterizado [58]; mientras que las imágenes c) y d) corresponden a 2.5 J/cm². Se puede observar la presencia de porosidades con mayor diámetro con respecto a la fluencia anterior y polvo suelto alrededor de la zona irradiada, sin embargo, es un cambio importante con respecto a e) y f) que son zonas que no están irradiadas.

Es importante mencionar que debido al incremento en la concentración, tamaño, forma y distribución de las nanopartículas, así como la velocidad de traslación se dio un cambio morfológico, ya que se evidencia el proceso de sinterización que dio paso a la formación de una nueva fase de acuerdo a los datos obtenidos en Difracción de Rayos X (DRX).

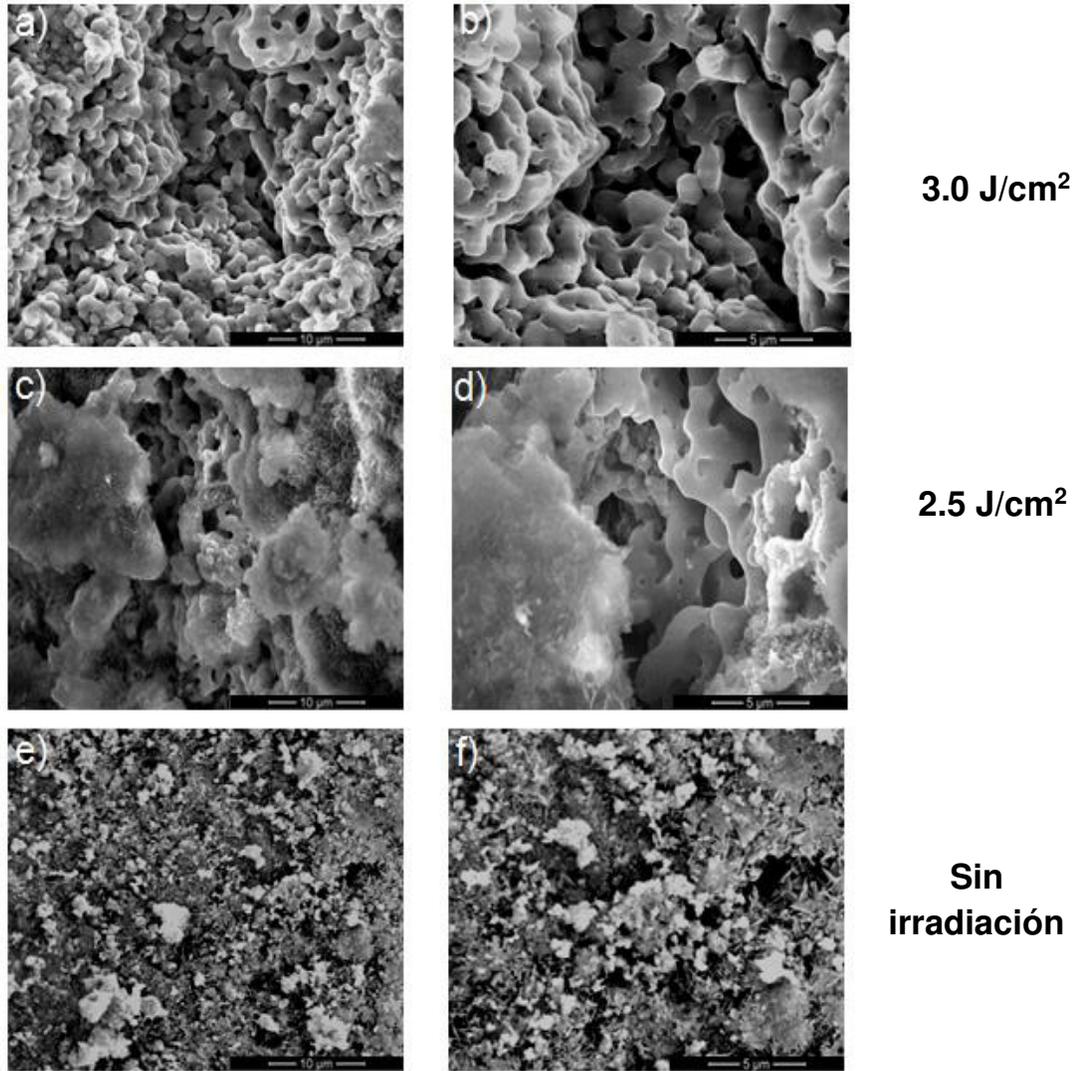
10 % de nano Al₂O₃ + MgO, 1064 nm

Figura 6.18 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 10 % de nanopartículas de óxido aluminio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 3.0 J/cm² con velocidad de traslación de 250 µm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 2.5 J/cm² con 250 µm/s, **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

En la figura 6.19 se muestra la evolución con 5, 7 y 10 % de nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃) en la matriz, las cuales fueron irradiadas con la longitud de onda de 1064 nm y con la velocidad de traslación de 250 µm/s, así mismo, las fluencias de energía empleadas son 3.0 J/cm² y 2.5 J/cm². En ese sentido 5 y 7 %, la porosidad se redujo notoriamente y se observó una superficie sinterizada esto ocurrió para ambas fluencias de energía. A una concentración de 10 % de nanopartículas de Al₂O₃, se observan microgrietas

debido principalmente a que el proceso de solidificación se lleva a cabo de manera casi instantánea ya que el proceso de irradiación se realiza a temperatura ambiente y a que con mayor % en peso de la fase de magnesio-alúmina (MgAl₂O₄), los diferentes coeficientes de expansión térmica del MgO y de la espinela MgAl₂O₄ durante el enfriamiento provocan las microgrietas. Estos resultados están relacionados con los obtenidos en Difracción de Rayos (DRX), para cada una de las concentraciones analizadas, debido a la formación de una nueva fase en este caso la espinela magnesio-alúmina.

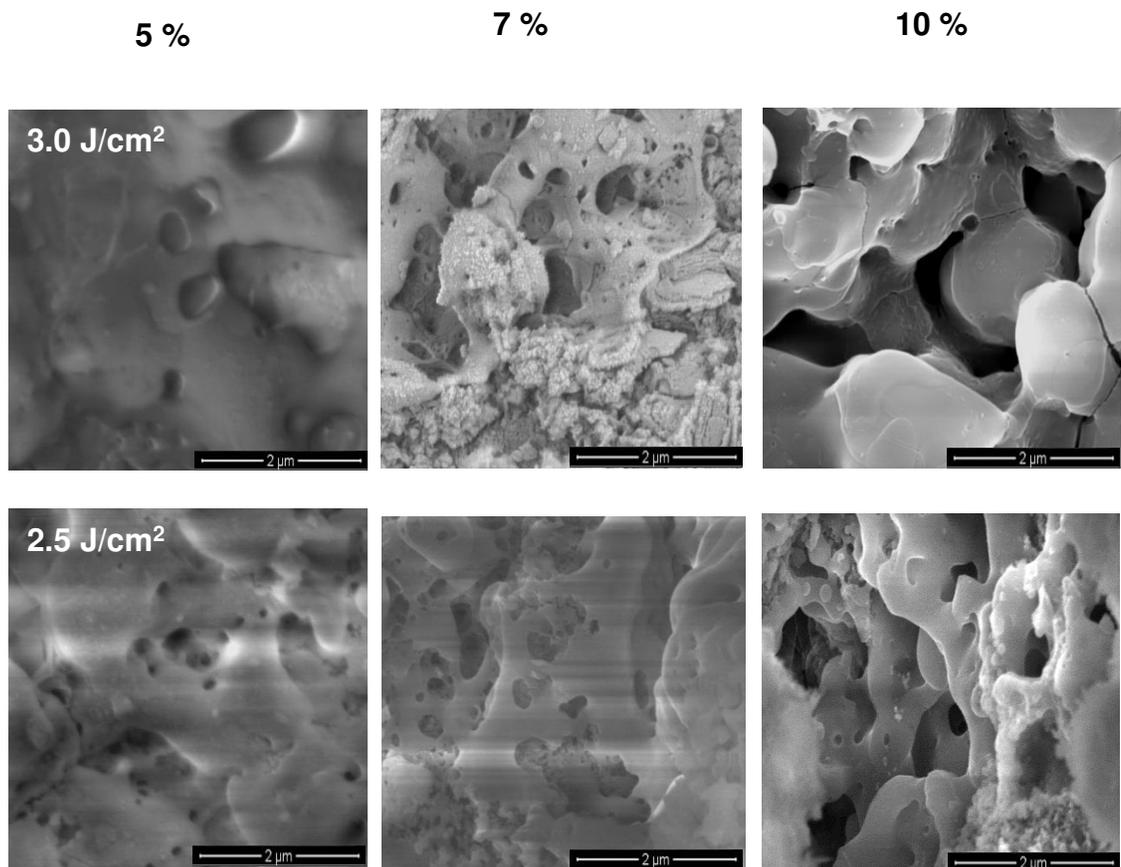


Figura 6.19 Micrografías de las muestras irradiadas con láser Nd: YAG, a magnificaciones de 2 µm con las diferentes concentraciones de nanopartículas de Al₂O₃, utilizando la longitud de onda de 1064 nm, dos fluencias de energía y velocidad de traslación de 250 µm/s.

En la figura 6.20, las imágenes a) y b) muestran una comparativa entre una espinela obtenida por la técnica de microondas [68] y una obtenida por sinterización láser, se constatan condiciones similares entre la morfología obtenida por las dos técnicas, lo notorio en este proceso consiste en que los

parámetros empleados reducen el tiempo de procesamiento de la matriz refractaria. En la tabla 6.2 se muestran los parámetros empleados.

Tabla 6.2 Parámetros comparativos entre a) técnica de microondas y b) láser para la obtención de la espinela magnesio-alúmina

Tiempo de irradiación	% Al ₂ O ₃	% MgO	Cantidad en gramos de Al ₂ O ₃	Cantidad en gramos de MgO
a) 60 min	55	45	3.2	10
b) 2.2 min	10	90	0.05	.50

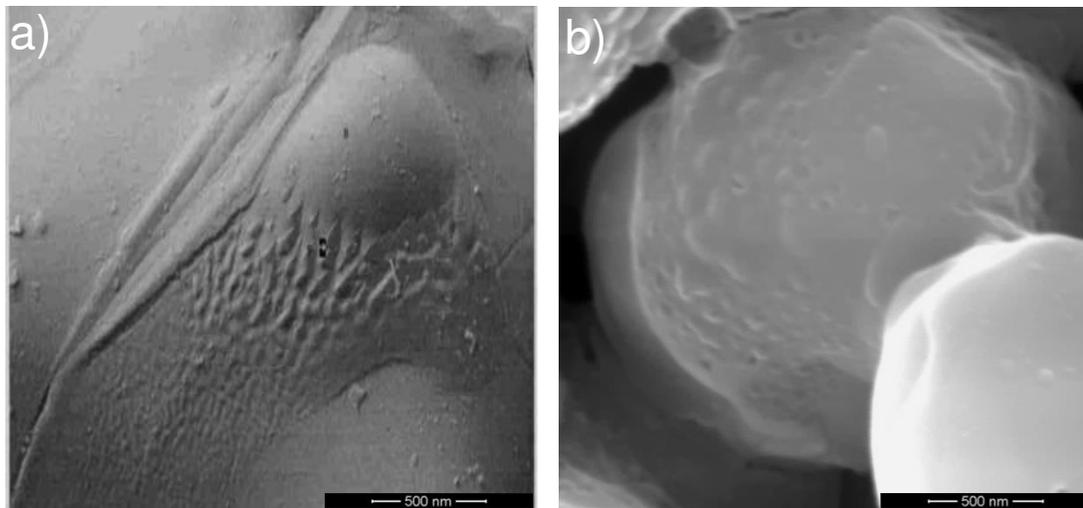


Figura 6.20 a) Espinela magnesio alúmina obtenida por la técnica de sinterización por microondas [68] y b) Espinela obtenida por la técnica de sinterización láser.

La técnica de sinterización láser permite facilitar el proceso de sinterización en materiales cerámicos, y presenta resultados comparables a las técnicas convencionales. Finalmente, se empleó la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS) para corroborar los resultados obtenidos en los análisis de DRX y MEB, los cuales se presentan en la siguiente sección.

6.4 Resultados de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

Los estados químicos y composición de los pellets de MgO puro, las nanopartículas de Al₂O₃, la mezcla entre ellos y finalmente los pellets irradiados fueron estudiados por XPS. Todas las muestras fueron sometidas a un decapado superficial durante este análisis, esto con el fin de remover impurezas superficiales, así mismo, las energías de enlace se usaron con respecto a la energía de enlace del carbono adventicio C1s con valor de 284.6 eV. Para las tres concentraciones de nanopartículas (3, 5 y 7 % en peso) en este sistema los picos Mg 1s, Al 2p, C 1s y O 1s fueron identificados en las tablas 6.3 y 6.4.

La figura 6.21 muestra los resultados obtenidos para las concentraciones de 5 y 7 % de nanopartículas de óxido de aluminio, la longitud de onda evaluada corresponde a los 532 nm, una velocidad de traslación de 110 µm/s. No se presentan los resultados del 3% debido a que no se localizó en los puntos analizados la presencia de aluminio.

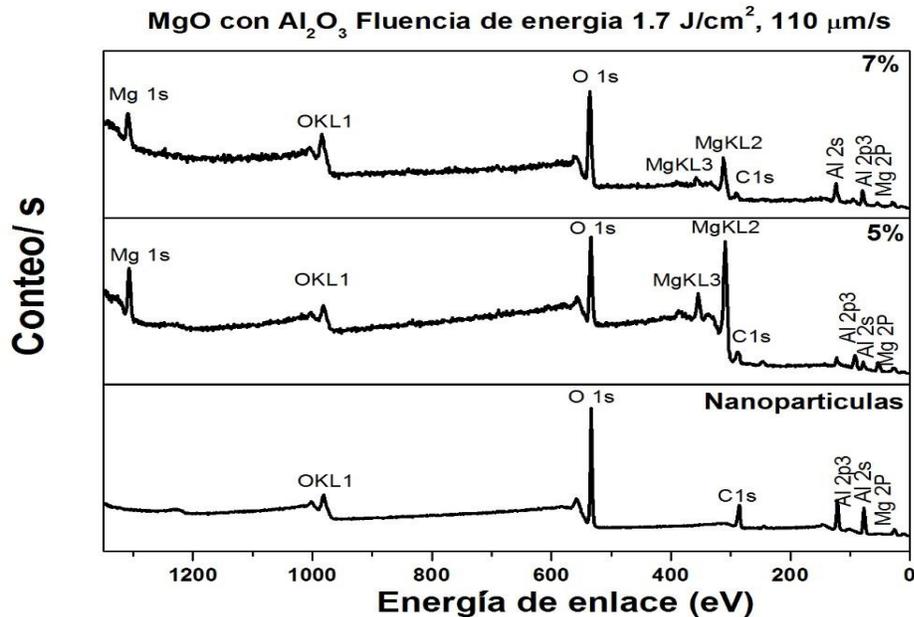


Figura 6.21 Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de aluminio con 5 y 7 %, y empleando la longitud de onda de 532 nm y fluencia de energía de 1.7 J/cm².

La figura 6.22 muestra los espectros de alta resolución de los pellets de MgO y las nanopartículas de óxido de aluminio como material de partida e irradiados.

En la figura 6.22 (a y b) corresponden a los espectros de alta resolución para la energía del Mg1s y al O1s para los valores correspondientes al óxido de magnesio en 1303.9 eV y 531.69 eV, mientras que para el hidróxido magnesio se encuentra en 1302.03 y 529.62 eV reportado en literatura [59, 64, 69]. La figura c) corresponde a los valores obtenidos para las nanopartículas donde se obtuvo un valor de energía de enlace de 74.25 eV para el aluminio y 531.4 eV para el oxígeno, mientras el valor de energía de enlace de 532.69 eV corresponde al oxígeno de la cinta de carbón, utilizada para el montaje de las nanopartículas para su análisis.

Las gráficas d), e), g) y h) muestran los espectros de alta resolución de Mg1s y O1s de los pellets irradiados con 5 y 7 % de nanopartículas, donde los distintos valores para cada una de las fases están representada en las tablas 5.3 y 5.4.

Los espectros de la figura 6.22 f) e i), correspondientes al aluminio (Al2p) para los pellets irradiados con la concentración de 5 % de nanopartículas resulta en la formación de dos picos a energías de enlace después de la deconvolución donde uno corresponde a las nanopartículas localizado en 76.15 eV y el otro es correspondiente a la espinela magnesio- alúmina en 74.65 eV. Estos mismos picos fueron identificados para los pellets refractarios e irradiados con la concentración de 7 % en peso, en la cual se identificaron a energías de enlace de 75.44 y 74.47 eV.

Los análisis de XPS confirman la presencia de la espinela formada en la mezcla refractaria debido a la radiación láser. Los análisis completos de los materiales de partida y los pellets sinterizados, la posición de los picos en términos de energías de enlace, cambios en la posición de los picos de los elementos presentes indican modificaciones en el estado químico debido a la radiación láser.

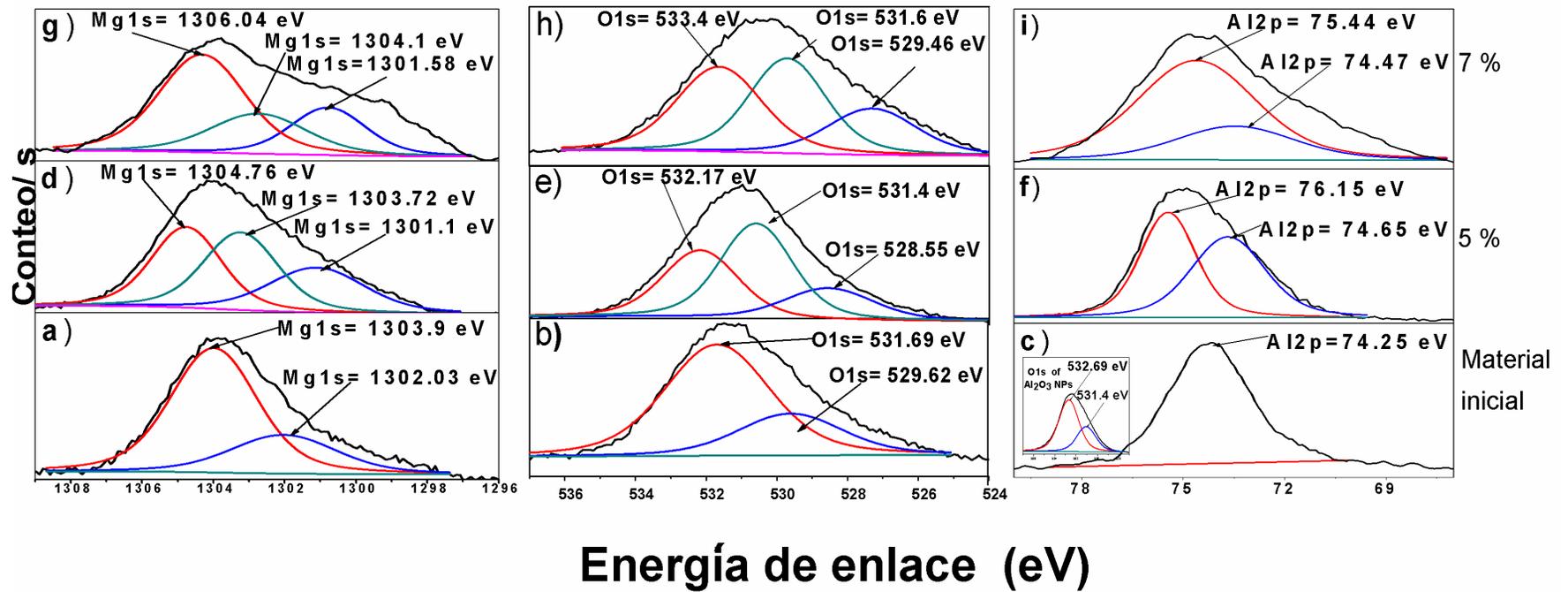


Figura 6.22 Espectros de alta resolución (XPS) de a) Mg1s, b) O1s y c) Al2p de los pellets sin irradiar y de las nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en c) corresponde a O1s de las NPs, (d-f, g-i) espectros de Mg1s, O1s y Al2p para pellets irradiados con concentraciones de 5 y 7 % en peso, empleando una longitud de onda de 532 nm a fluencia de energía de 1.7 J/cm², velocidad de traslación de 110 μm/s.

Tabla 6.3 Energías de enlace para el oxígeno O1s del material de partida polvos de MgO, las nanopartículas de Al₂O₃ y los pellets irradiados, con longitud de onda de 532 nm y fluencia de energía de 1.7 J/cm².

Compuesto	O1s eV (MgO)		O1s eV (Mg(OH) ₂)		O1s eV (MgAl ₂ O ₄)	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO como material de partida	529.62	529.2 [59], 530.4 [60]	532.5	531.5 [69], 532.5 [61]		
MgAl ₂ O ₄ (5 % en peso)	528.55		532.17		531.4	531.6 [70, 71], 531.46 [71]
MgAl ₂ O ₄ (7 % en peso)	529.46		533.4		531.6	

Tabla 6.4 Energías de enlace para material de partida de Mg1s, Al2p, nanopartículas de Al₂O₃ y pellets irradiados MgO/Al₂O₃ con concentraciones de (5 y 7 % en peso), longitud de onda de 532 nm y fluencia de energía de 1.7 J/cm².

Compuesto	Mg1s eV (MgO)		Mg1s eV (Mg(OH) ₂)		Mg1s eV (MgAl ₂ O ₄)		Al2p eV (Δ)	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO/ Al ₂ O ₃	1303.9	1303.6 [64]	1302.03	1302.7 [65]			74.25	73.8-74 [72]
MgAl ₂ O ₄ (5 % en peso)	1303.72		1301 .1		1304.76	1304.5 [73]	74.65 (Al ₂ O ₃) y 76.15 (MgAl ₂ O ₄)	75.0 [74]
MgAl ₂ O ₄ (7 % en peso)	1304.1		1301.58		1306.04		74.47 (Al ₂ O ₃) y 75.44 (MgAl ₂ O ₄)	

Al igual que en los análisis de la longitud de onda de 532 nm, los espectros fueron ajustados al carbón adventicio. La figura 6.23 muestra los resultados para las concentraciones de 5, 7 y 10 % en peso de nanopartículas de óxido de aluminio, iniciando con el análisis de polvos donde, se detectaron los elementos correspondientes al magnesio (Mg), el oxígeno (O) y el aluminio (Al). La longitud de onda evaluada corresponde a 1064 nm y una velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$.

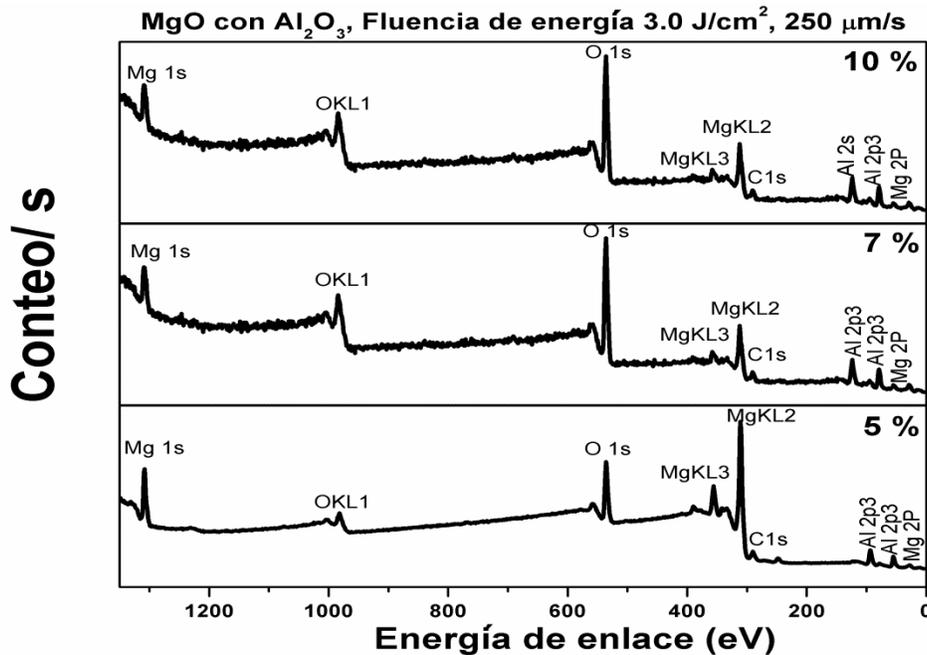


Figura 6.23 Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de aluminio con diferentes concentraciones, empleando la longitud de onda de 1064 nm utilizando una fluencia de energía de 3.0 J/cm².

Al igual que el análisis anterior, todas las muestras fueron sometidas a un dekapado superficial con el fin de remover impurezas y todas las energías de enlace fueron ajustadas. Para las tres concentraciones de nanopartículas 5, 7 y 10 % en peso, en este sistema los picos Mg1s, Al2p, C1s y O1s fueron identificados en las tablas 6.5 y 6.6. Los espectros de los polvos de MgO y las nanopartículas de óxido de aluminio (material de partida) son mostrados en la figura 6.24 a, b y c. Los espectros correspondientes a los pellets refractarios irradiados (5, 7 y 10 % en peso) son mostrados en la figura 6.24 d-l. Todas las muestras tienen presencia de Mg(OH)₂, el cual fue detectado como una

impureza. La deconvolución de los espectros de los pellets elaborados con óxido de magnesio MgO y las nanopartículas con las diferentes concentraciones muestran un corrimiento en las energías de enlace del MgO por la formación de la espinela magnesio alúmina (MgAl₂O₄), esto es debido a la irradiación láser, como se observa en la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), para estas condiciones de velocidad de traslación y fluencia de energía.

En la figura 6.24 c) se observan los espectros de oxígeno O1s para las nanopartículas donde los picos de energía de enlace de 532.69 y 531.04 eV se encuentran asociados a las mismas y a la cinta de carbón respectivamente. En la figura 6.24 c, f, i y l se observa el estado químico de las nanopartículas de óxido de aluminio y de los pellets refractarios en MgO/Al₂O₃ para las distintas concentraciones; los espectros de aluminio Al2p son localizados en energías de enlace de 74.25 eV que corresponden al compuesto de óxido de aluminio (Al₂O₃).

Para los pellets refractarios irradiados con 5 % en peso corresponde, a energías de enlace de 73.50 y 74.90 eV, 7 % en peso resulta en dos picos cuyas energías de enlace son 73.90 y 75.30 eV, 10 % en peso obtuvieron energías de enlace de 74.20 y 75.70 eV. El cambio químico para altas concentraciones (10 % en peso) de nanopartículas es asociado a lo reportado para la presencia de la espinela magnesio alúmina (MgAl₂O₄) [6]. Para la concentración de 10 % en peso este cambio químico fue observado y corresponde a lo obtenido en el análisis de Difracción de Rayos X (DRX), en el cual la formación de la espinela fue más evidente.

Tabla 6.5 Energías de enlace para el oxígeno O1s del material de partida polvos de MgO, las nanopartículas de Al₂O₃ y los pellets irradiados, con longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 3.0 J/cm².

Compuesto	O1s eV (MgO)		O1s eV (Mg(OH) ₂)		O1s eV (MgAl ₂ O ₄)	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO como material de partida	529.62	529.2 [59], 530.4 [60]	532.5	531.5[60], 532.5 [61]		
MgAl ₂ O ₄ (5 % en peso)	529.2		532.30		531.35	531.2 [70]], 531.4 [71]
MgAl ₂ O ₄ (7 % en peso)	529.56		532.56		531.2	
MgAl ₂ O ₄ (10 % en peso)	529.25		532.58		531.42	

Tabla 6.6 Energías de enlace para material de partida de Mg1s, Al2p, nanopartículas de Al₂O₃ y pellets irradiados MgO/Al₂O₃ con concentraciones de (5,7 y 10 % en peso), con longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 3.0 J/cm².

Compuesto	Mg1s eV (MgO)		Mg1s eV (Mg(OH) ₂)		Mg1s eV (MgAl ₂ O ₄)		Al2p eV (Δ)	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO/ Al ₂ O ₃	1303.9	1303.6 [64]	1302.03	1302.7 [37]			74.25	73.8-74 [72]
MgAl ₂ O ₄ (5 % en peso)	1304.75		1301.0		1304.95	1304.5 [73]	73.50 (Al ₂ O ₃) y 74.90 (MgAl ₂ O ₄)	75.0 [74]
MgAl ₂ O ₄ (7 % en peso)	1304.65		1300.78		1304.65		73.90 (Al ₂ O ₃) y 75.30 (MgAl ₂ O ₄)	
MgAl ₂ O ₄ (10 % en peso)	1304.95		1300.89		1304.75		74.20 (Al ₂ O ₃) y 75.70 (MgAl ₂ O ₄)	

(Al₂O₃)

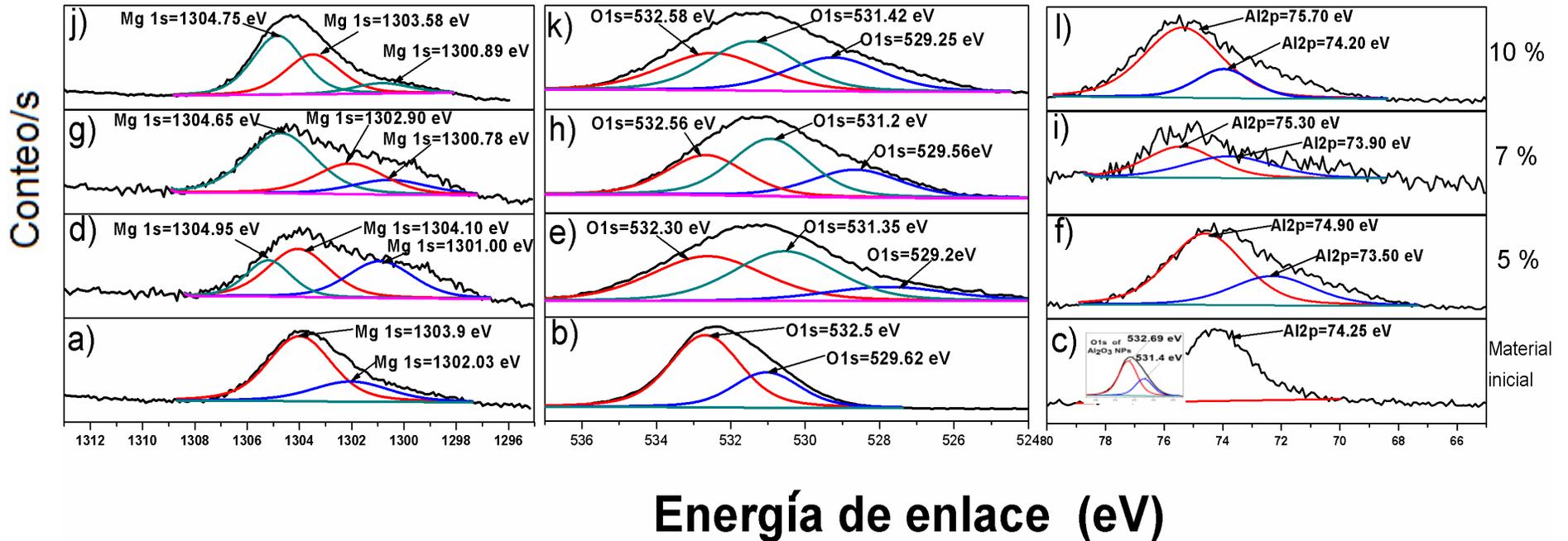


Figura 6.24 Espectros de alta resolución (XPS) de a) Mg1s, b) O1s y c) Al2p de los pellets sin irradiar y de las nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en c) corresponde a O1s de las NPs, (d-f, g-i) espectros de Mg1s, O1s y Al2p para pellets irradiados con concentraciones de 5, 7 y 10 % en peso, empleando una longitud de onda de 1064 nm a fluencia de energía de 3.0 J/cm², velocidad de traslación de 250 μm/s.

6.5 Conclusión del capítulo

Finalizados los análisis por las distintas técnicas de caracterización empleadas para las mezclas con nanopartículas de óxido de aluminio (Al_2O_3), se concluye que los parámetros que influyen en el proceso de sinterización por láser para los pellets irradiados sobre la mezcla refractaria de óxido de magnesio (MgO) con nanopartículas de óxido de aluminio (Al_2O_3) son: la concentración ya que afecta los cambios estructurales y morfológicos de los pellets, donde la mejor concentración corresponde al 7 % en peso de nanopartículas para la longitud de onda de 532 nm con fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 , lo que permitió la segunda etapa del proceso de sinterización, se obtuvieron formación de cuellos, baja porosidad y formación de límites de grano y la formación de la espinela magnesio-alúmina (MgAl_2O_4).

Con respecto a las velocidades de traslación empleadas en este trabajo, se concluye que la mejor está representada por $110 \text{ }\mu\text{m/s}$ para la correspondiente longitud de onda ya que una velocidad de traslación menor, mejora la absorción de la energía láser en la matriz llevándose a cabo la sinterización. Al emplear la longitud de onda de 1064 nm, se determinó que los mejores parámetros corresponden a: 10 % en peso, fluencia de energía de 3.0 J/cm^2 , velocidad de traslación de $250 \text{ }\mu\text{m/s}$ donde se provocó mayor porosidad y microgrietas en el proceso de sinterización en estado sólido.

CAPÍTULO 7**SINTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO (MgO) CON
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO SILICIO (SiO₂)****7.1 Introducción**

En este capítulo se exponen los resultados experimentales relacionados con el proceso de sinterización utilizando los pellets de MgO y concentraciones de 3, 5, 7 y 10 % de nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂), los cuales fueron irradiados con un láser Nd: YAG a dos diferentes longitudes de onda 532 nm y 1064 nm.

Las muestras que presentaron un proceso de sinterizado en estado líquido fueron con una longitud de onda de 1064 nm, mientras que para la longitud de onda de 532 nm el proceso de sinterización fue menos significativo. Las velocidades de traslación fueron 110, 250, 400 y 550 μm/s, así como las fluencias de energía 0.8 y 1.7 J/cm² para la longitud de onda de 532 nm, mientras que para la longitud de onda de 1064 nm fueron 3.8 y 4.7 J/cm².

La caracterización de fases de cada uno de los pellets se llevó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), continuando con un análisis de la morfología utilizando para ello el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), y también se utilizó Espectroscopia de Fotoelectrones por Emisión de Rayos X (XPS) para conocer la composición y estado químico de los elementos analizados en la muestra.

Los análisis permitieron observar que la superficie de los pellets, muestra un cambio significativo en su morfología y estructura empleando los diferentes parámetros: concentración de las nanopartículas, longitud de onda, fluencia de energía y velocidad de traslación con sus tiempos de traslación. En la tabla 7.1 se puede observar el diseño experimental que se aplicó para los pellets.

Tabla 7.1 Parámetros empleados en la irradiación de pellets de nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂).

Parámetros de la irradiación															Análisis a pellets irradiados		
Concentración % en peso	Longitud de onda nm		Fluencia de energía J/cm ²				Velocidad de traslación μm/s				Tiempo de irradiación s				DRX	SEM	XPS
	532	1064	0.8	1.7	3.8	4.7	110	250	400	550	180	140	90	60			
3	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
5	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
7	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
10	X		X	X			X		X	X	X		X	X	X	X	X
		X			X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X

A continuación se detallan la caracterización de las técnicas de DRX, MEB y XPS iniciando con :

7.2 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)

Los pellets de Óxido de Magnesio (MgO) con nanopartículas de SiO₂ irradiados con láser se analizaron por Difracción de Rayos X (DRX), lo anterior con el objetivo de para obtener los cambios estructurales debidos a la sinterización provocada por la energía del láser. En la figura 7.1 a) y b), se observan los difractogramas con concentración de 3% en peso de nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂) para la longitud de onda de 532 nm, fluencias de energía de 1.7 y 0.8 J/ cm², velocidad de traslación de 110, 400 y 550 μm/s y tiempos de irradiación de 180, 90 y 60 s. Se pueden observar los planos de difracción (310), (112) y (420) para ambas fluencias de energía, las cuales corresponden al PDF # 0087-2036 forsterita, en la figura 7.1 a) muestra planos con reflexiones intensas, pero poca cantidad de planos, lo que es atribuible a la concentración de nanopartículas así como a la distribución de las mismas dentro de la matriz y finalmente la fluencia de energía que no permitió que en las zonas irradiadas se llevará a cabo un cambio significativo en el proceso de sinterización.

Mientras que la figura 7.1 b), no presenta difracción en el plano (310) con una fluencia de energía de 0.8 J/ cm², lo que corrobora lo antes mencionado. De igual manera se puede apreciar la existencia de hidróxido de magnesio el cual ha estado presente en todos los difractogramas obtenidos para las nanopartículas analizadas.

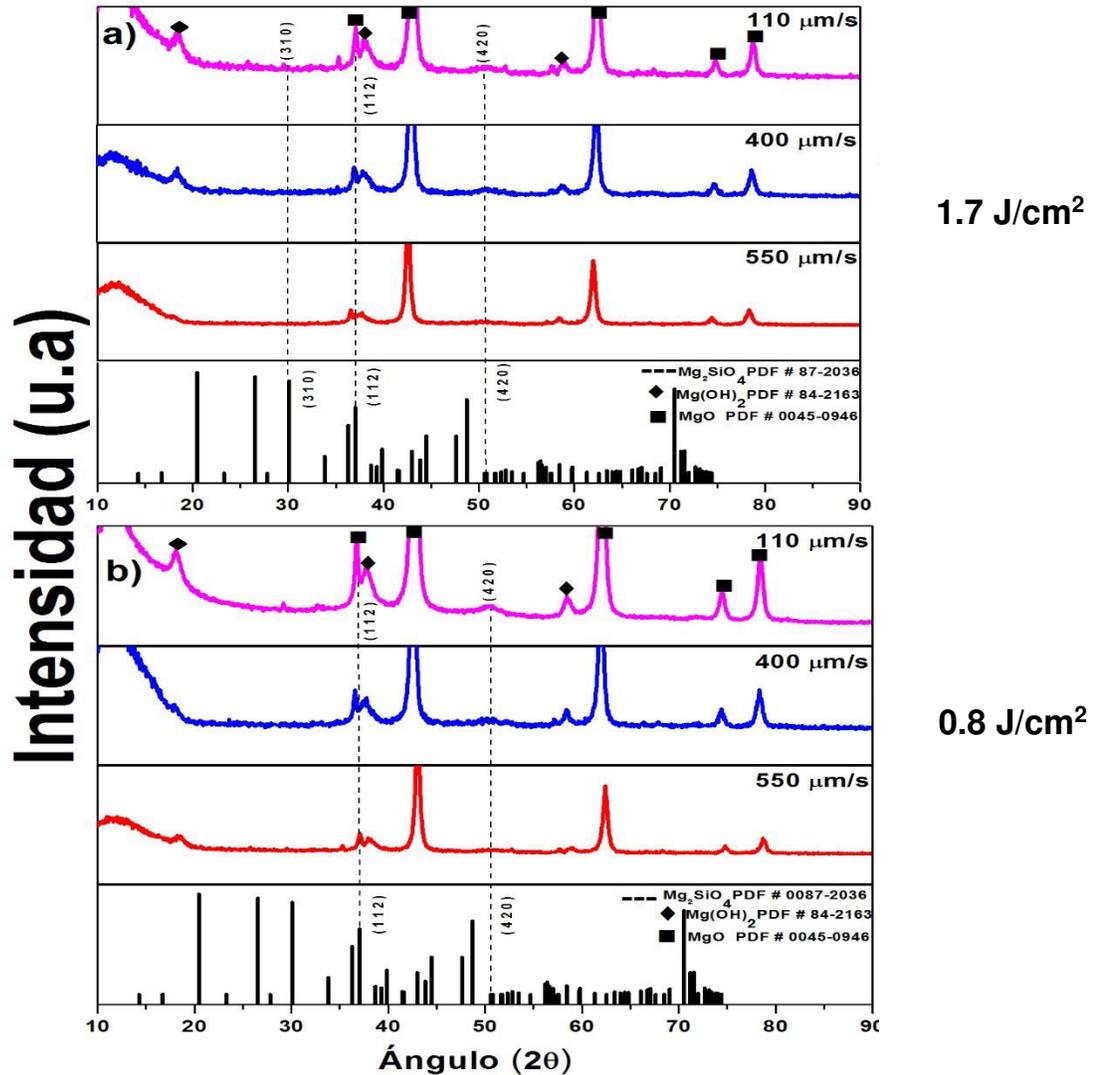
3 % de nano SiO₂ + MgO, 532 nm

Figura 7.1 Difractogramas de pellets de MgO con 3 % de nanopartículas de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm; **a)** fluencia de energía de 1.7 J/cm² a diferentes velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s; **b)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² con velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.

La figura 7.2 a) y b) muestra los difractogramas correspondientes a la concentración del 5 % en peso de las nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂), fluencias de energía de 1.7 y 0.8 J/cm², para las diferentes velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s, donde a) obtuvo una mayor intensidad de los picos correspondientes a la espinela forsterita en la fluencia de 1.7 J/cm², los planos en donde se detectó la presencia fueron (310), (040), (112), (420), (143)

y (004) de acuerdo al PDF # 0087-2036 correspondiente a la espinela forsterita esto se debe a que la concentración de nanopartículas mejora la cantidad de superficie que tuvo interacción con la matriz y la energía suministrada por el láser, mientras que para b) con fluencia de energía de 0.8 J/cm², los planos correspondientes a (040) y (143) no difractaron para esta concentración ya que la fluencia de energía no fue la suficiente para generar la difusión de los átomos en toda la superficie.

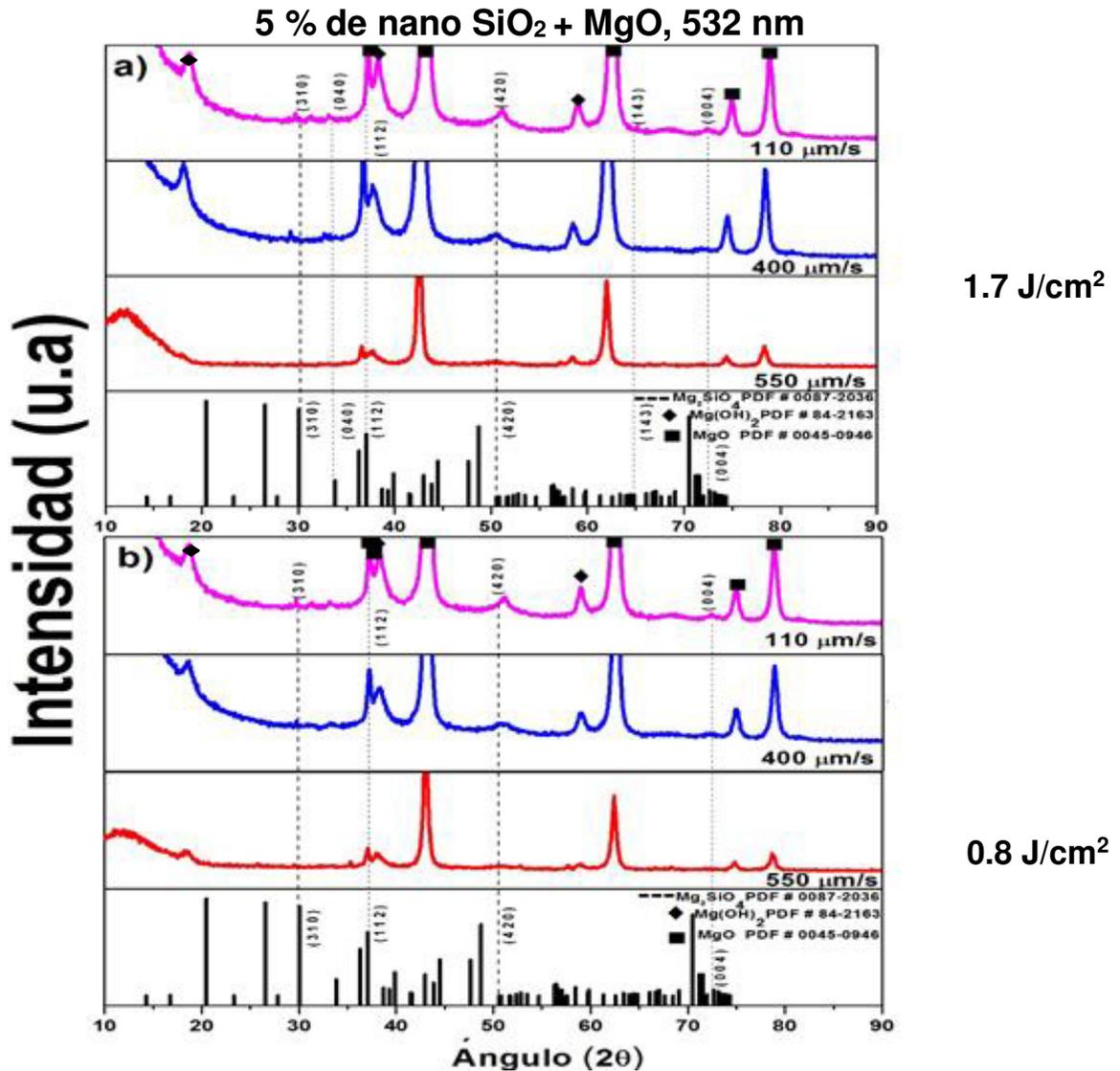


Figura 7.2 Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm **a)** fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s; **b)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² a diferentes velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.

En la figura 7.3 a) y b) se presentan los difractogramas que corresponden a 7 % en peso de las nanopartículas de silicio, fluencias de energía de 1.7 y 0.8 J/cm² velocidad de traslación de 110, 400 y 550 μm/s. La figura 7.3 a) corresponde a los planos cristalinos (121), (310), (040), (112), (420), (161) y (004) correspondiente a 1.7 J/cm² incrementando la presencia de esta nueva fase lo que nos lleva a establecer que existió una mayor formación de la fase debido a su intensidad y presencia. Mientras b) corresponde a 0.8 J/cm² con aquellos planos donde difractó la nueva fase (121), (310), (112), (420) y (004) ya que los planos (040) y (161) no tienen presencia en el difractograma. Lo que indica que la fluencia de energía es un parámetro clave para la formación de una nueva fase, así como la concentración y la velocidad de traslación, sin embargo, en 400 μm/s también se detectó la presencia de la fase forsterita en la fluencia de energía de 1.7 J/cm², pero la intensidad de los picos fue menor, lo que indica que el tamaño de grano de esta fase incremento.

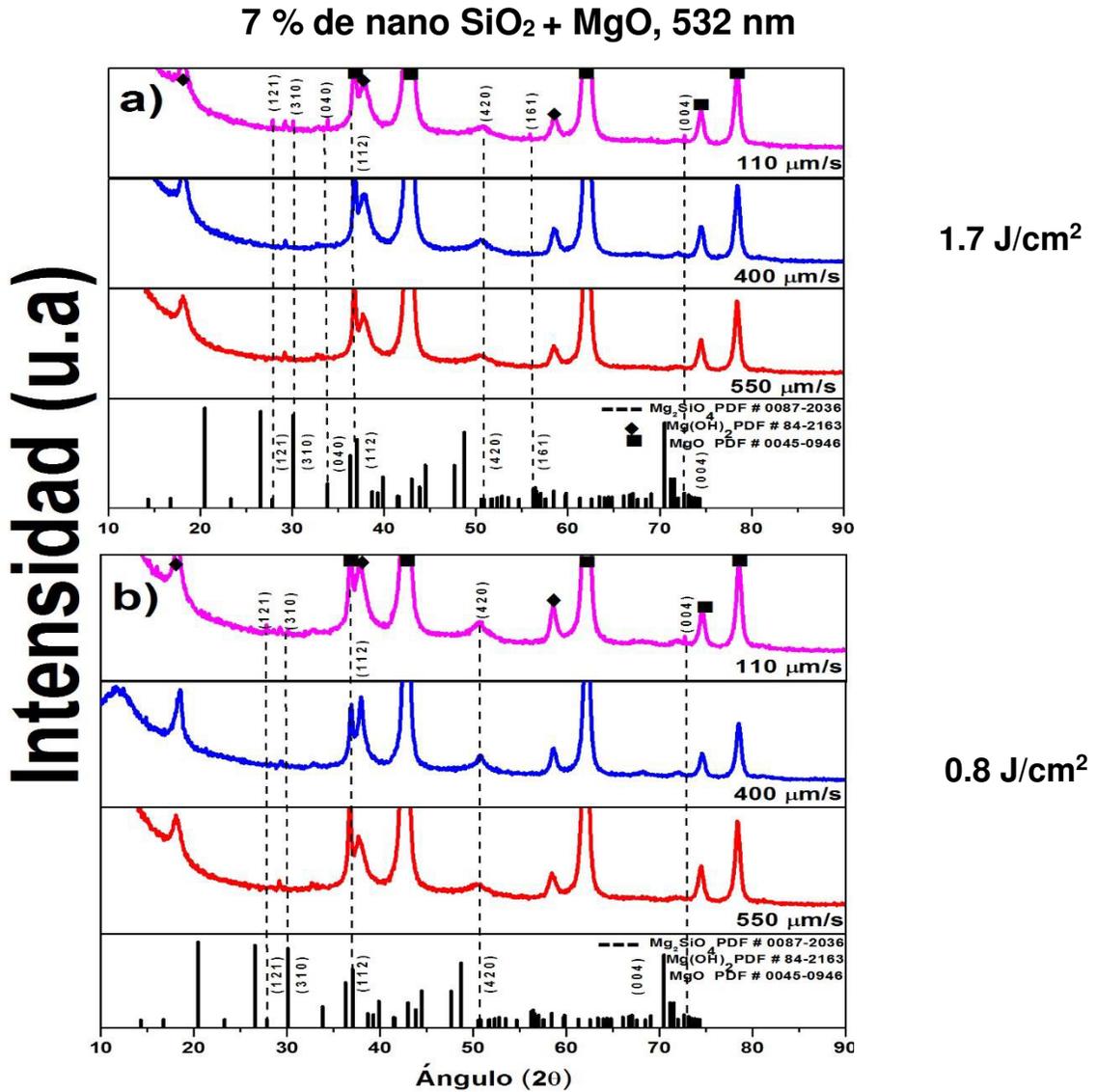


Figura 7.3 Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de NP's de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm; **a)** fluencia de energía de 1.7 J/cm² con velocidades de traslación de 110, 400 y 550 μm/s; **b)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² con sus respectivas velocidades.

Finalizados los análisis correspondientes a la longitud de onda de 532 nm, se iniciaron los análisis correspondientes a la longitud de onda de 1064 nm. Es importante aclarar que se inició en el 5 % y no el 3 % debido a que en esta concentración la presencia de cambios fue muy poco significativa, mientras el otro cambio en la fluencia de energía se debió al mantenimiento que se le realizó al láser y esto mejoró la energía de éste emitida, lo que provocó un

cambio significativo en los cálculos de la fluencia de energía para éste tratamiento. En la figura 7.4 a) y b) se muestran los difractogramas de la concentración del 5 % en peso de las nanopartículas de óxido silicio, longitud de onda 1064 nm, fluencias de energía de 4.7 y 3.8 J/cm², para las diferentes velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s, se obtuvo una mayor intensidad de los picos correspondientes a la espinela forsterita (Mg₂SiO₄) en el caso de 4.7 J/cm², sin embargo, en el caso de b) con 3.8 J/cm² el plano (040) y (004) no difractaron para esta concentración.

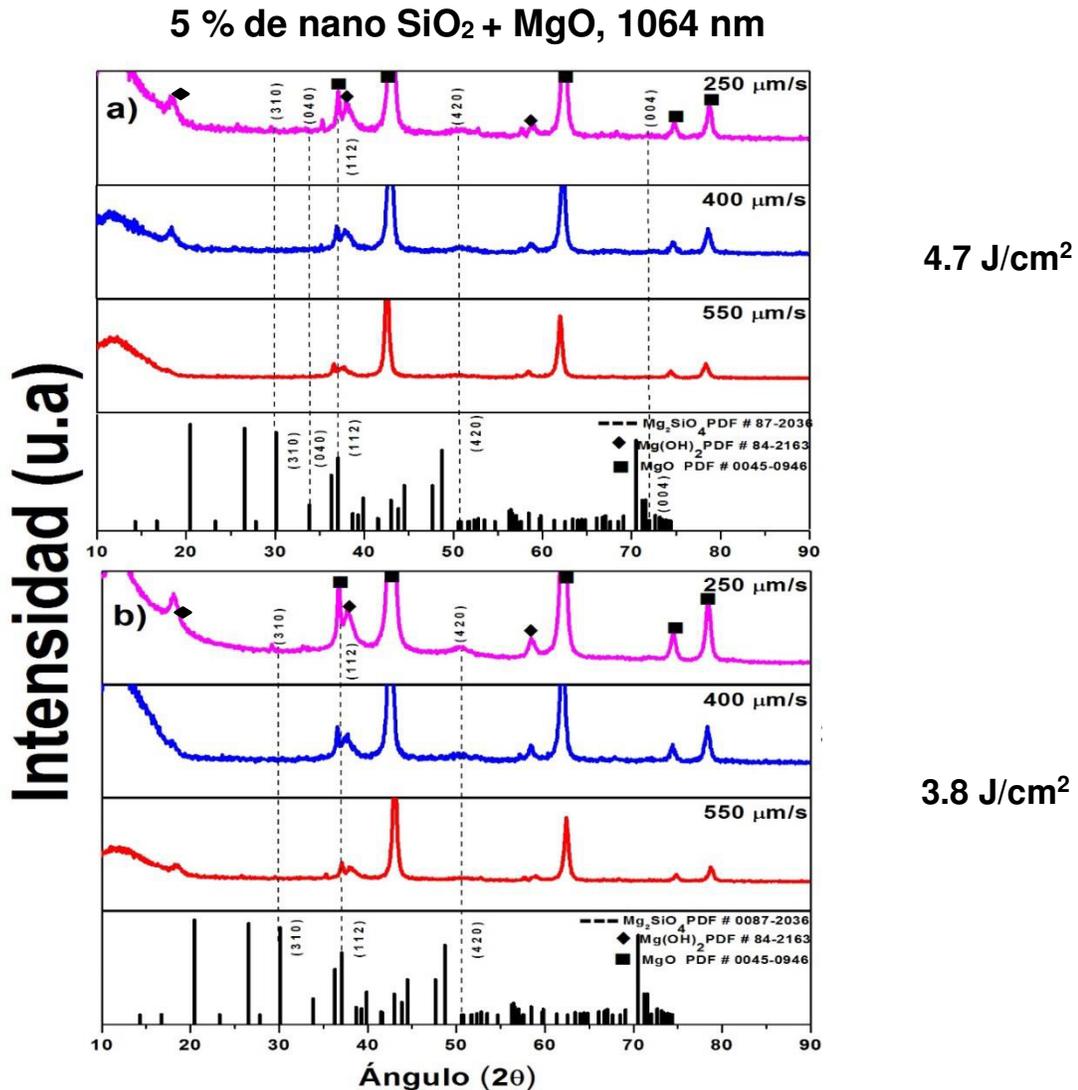


Figura 7.4 Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm; **a)** fluencia de energía de 4.7 J/cm²; **b)** fluencia de energía 3.8 J/cm² con sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s.

A continuación en la figura 7.5 a) y b) se muestran los difractogramas correspondientes a los pellets irradiados con 7 % de nanopartículas de óxido de silicio, longitud de onda de 1064 nm, fluencias de energía de 4.7 y 3.8 J/cm² y velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s. Donde se detectaron las reflexiones correspondientes a los planos (200), (121), (310), (040), (112), (420), (143) y (004) de la carta PDF # 0087-2036, la cual corresponde a la fase forsterita, la detección de los picos de esta fase se debió principalmente al proceso de sinterización, presente con la fluencia de energía suministrada, debido a que se obtuvo la temperatura adecuada para llevar a cabo la formación de una nueva fase, mientras en b) no se observan los planos (200), (121) y (143), principalmente debido a la que la fluencia de energía no fue la suficiente para obtener una mayor superficie sinterizada.

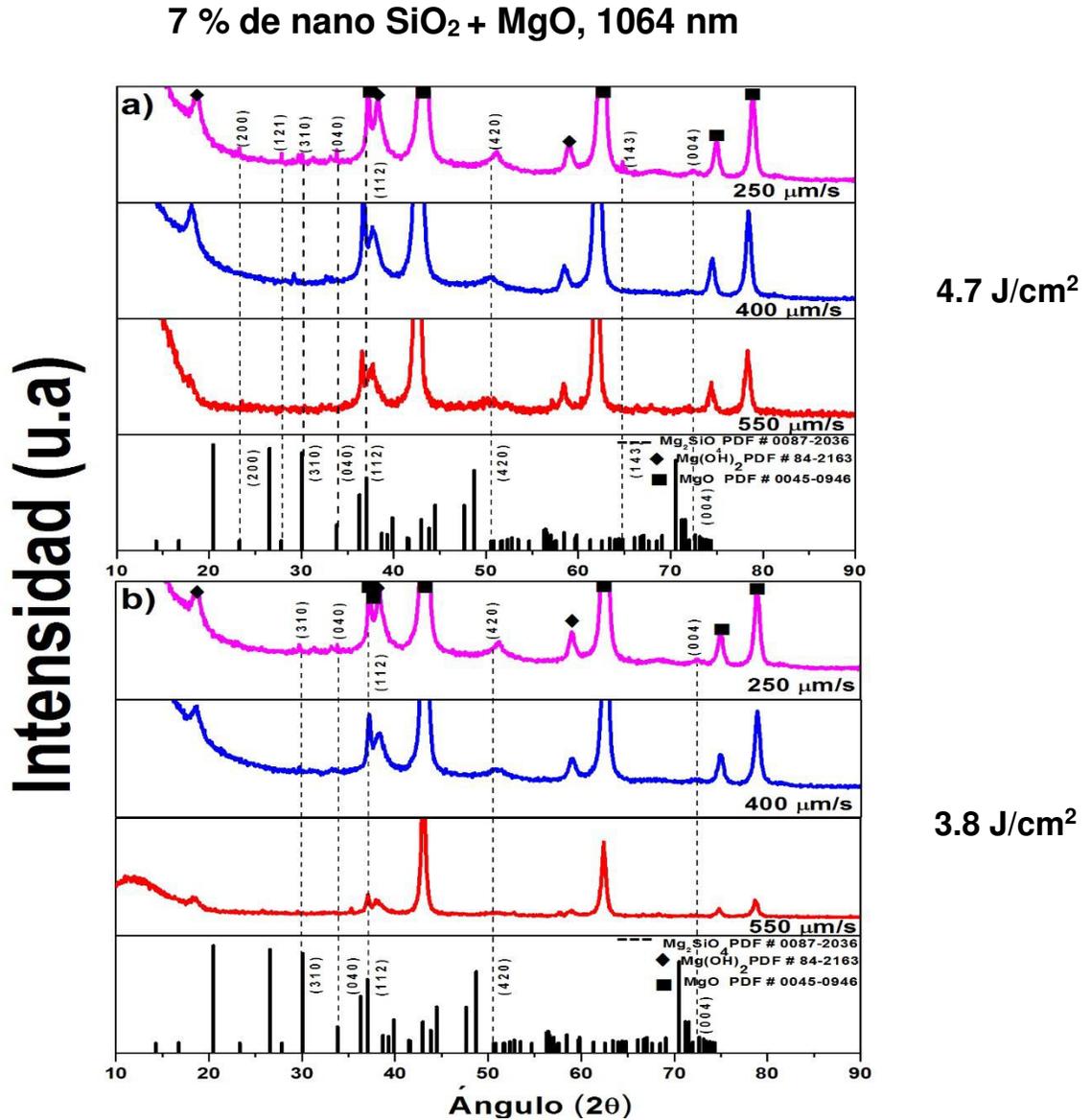


Figura 7.5 Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de NP's de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm; **a)** fluencia de energía de 4.7 J/cm²; **b)** fluencia de energía 3.8 J/cm² con sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s.

En la figura 7.6 a) y b) se muestran los difractogramas de la concentración de 10 % en peso de las nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂), longitud de onda de 1064 nm, fluencias de energía de 4.7 y 3.8 J/cm², velocidad de traslación de 250, 400 y 550 μm/s y tiempo de 140, 90 y 60 s. En el espectro a) se observan las reflexiones correspondientes a la carta PDF# 0087-2036 las cuales son (110), (121), (310), (040), (112), (132), (420), (161) y (004) para la fluencia de energía de 4.7 J/cm² en donde la intensidad de los picos de MgO, se debe a

que esta concentración contribuye a la formación de la fase forsterita (Mg₂SiO₄) y al proceso de sinterización, mientras b) con 3.8 J/cm², no se detectó la presencia del plano (110) y (132) debido a que la energía suministrada no fue suficiente para sinterizar una mayor superficie del pellet. Se observó la presencia de hidróxido de magnesio pero este disminuyó con respecto a las concentraciones anteriores.

10 % de nano SiO₂ + MgO, 1064

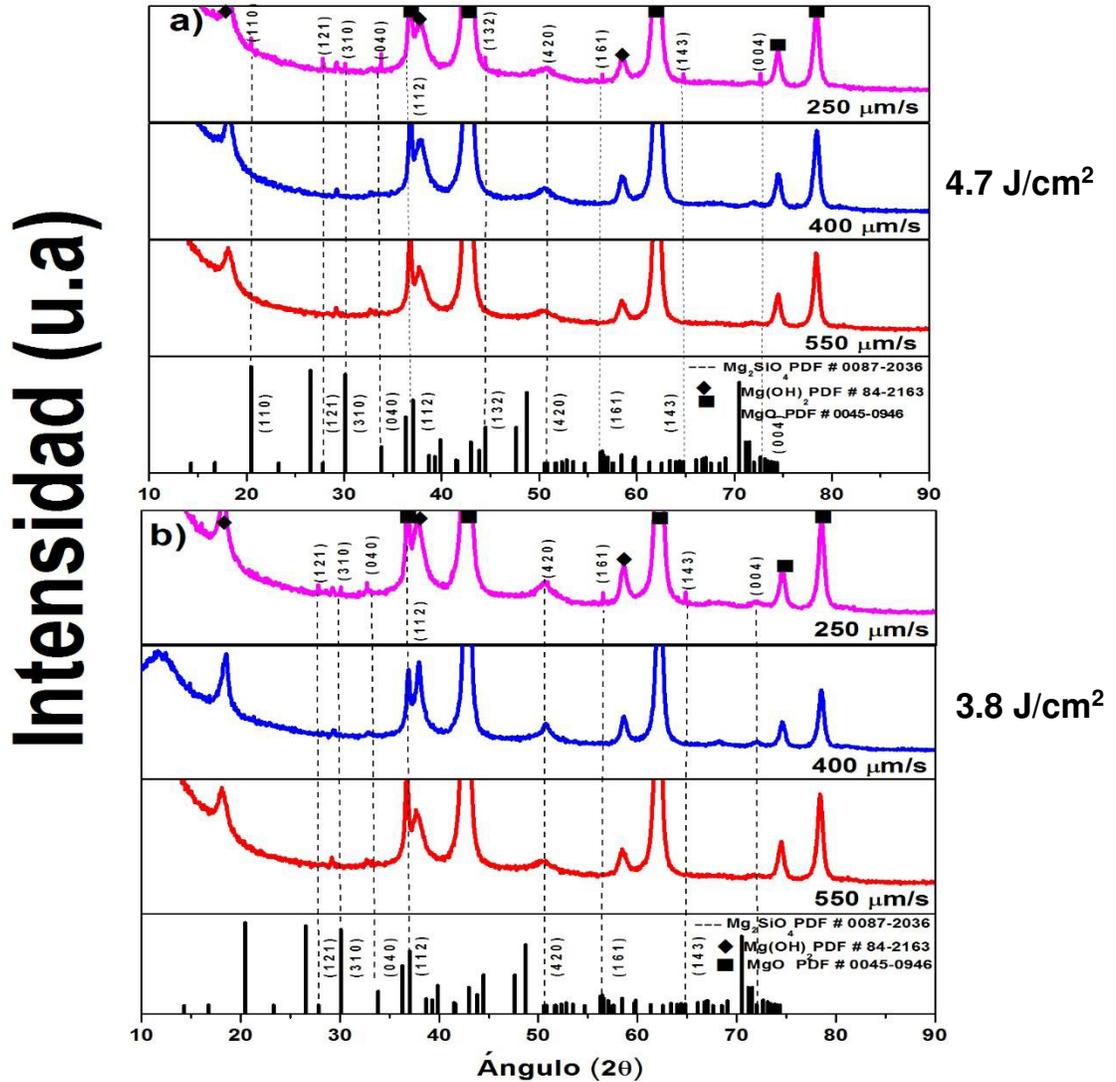


Figura 7.6 Difractogramas de pellets de MgO con 10 % de nanopartículas de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm; **a)** fluencia de energía de 4.7 J/cm²; **b)** fluencia de energía de 3.8 J/cm², con sus respectivas velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.

En la figura 7.7 se observa una comparativa entre las diferentes concentraciones de nanopartículas 5, 7 y 10 % en peso, empleando la longitud de onda de 1064 nm para irradiarlas, así como la fluencia de energía de 4.7 J/cm² y una velocidad de traslación de 250 μm/s, donde se observa que al incrementar la concentración así como la fluencia de energía se presenta una mayor cantidad de reflexiones correspondientes a la espinela forsterita (Mg₂SiO₄), lo que lleva a corroborar los resultados obtenidos a los largo de este análisis.

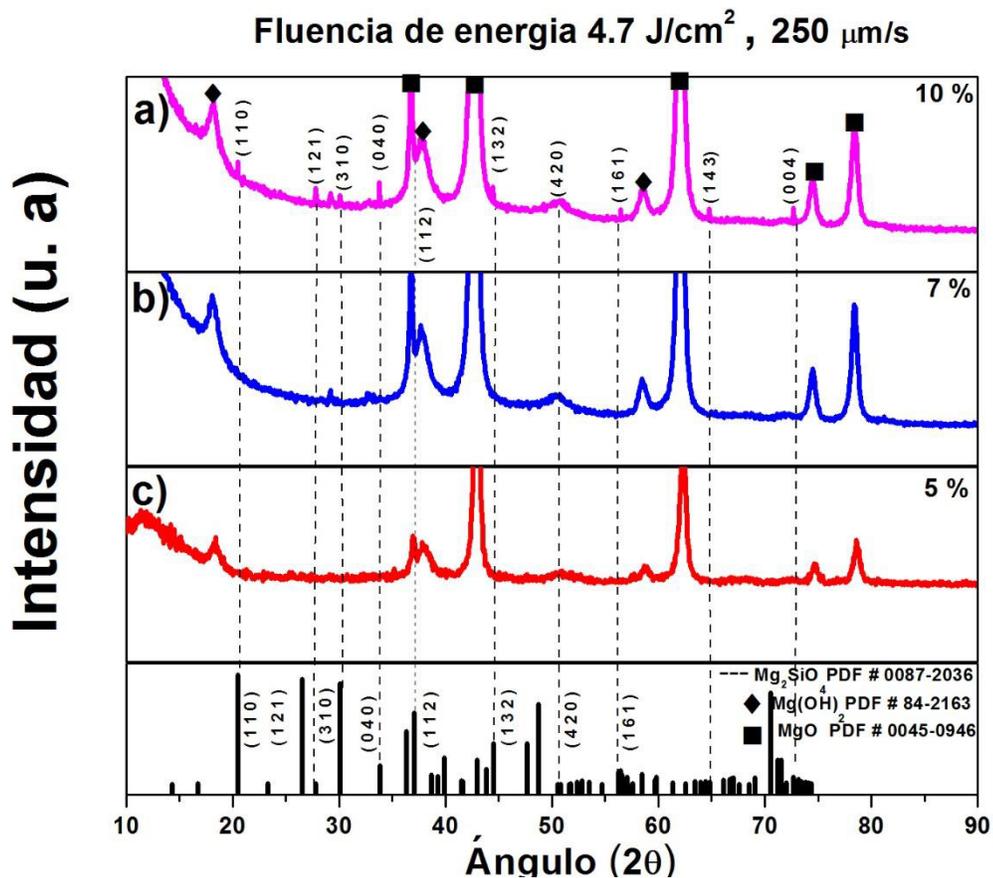


Figura 7.7 Comparativa entre las distintas concentraciones de nanopartículas de silicio 5, 7 y 10 % en peso con la longitud de onda de 1064 nm a fluencia de energía de 4.7 J/cm², empleando la velocidad de traslación de 250 μm/s.

7.3 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Una vez finalizada las pruebas correspondiente a Difracción de Rayos X se procedió al análisis de las fases detectadas en los pellets y para observar los

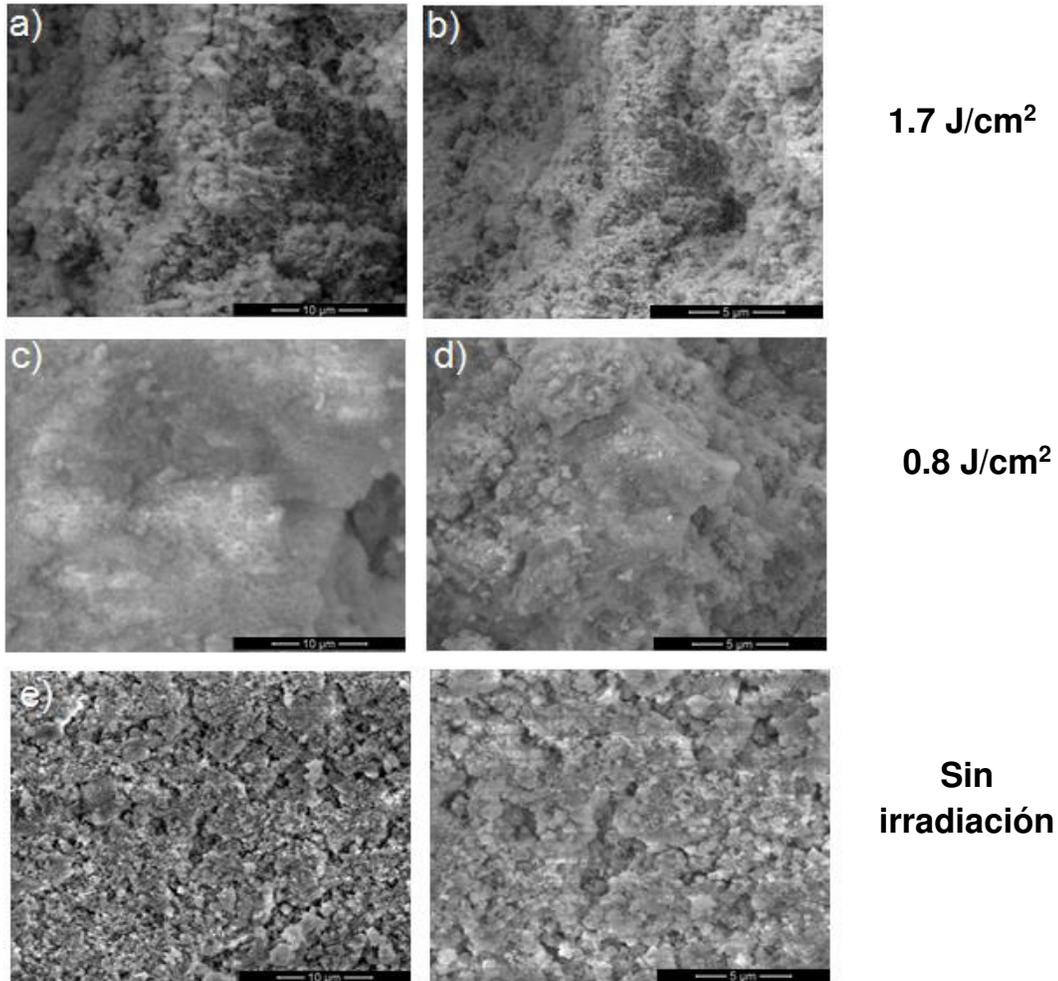
3 % de nano SiO₂ + MgO, 532 nm

Figura 7.9 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 3 % de nanopartículas de óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 532 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² con velocidad de traslación de 110 μm/s, **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

En la figura 7.10 las micrografías corresponden a los pellets con 5 % de nanopartículas de silicio, longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 0.8 y 1.7 J/cm² y la velocidad de traslación de 110 μm/s, se observa que a), b) y c), d) no presentaron cambios significativos en la morfología, lo que indica que aún con el aumento en la concentración de nanopartículas esta no fue suficiente. Sin embargo, otro aspecto a considerar es la morfología de las nano debido a que estas no son esféricas, tienen apariencia de hojuelas, esto disminuye los puntos de contacto entre la matriz lo que provoca que el proceso

de sinterización necesite una mayor fluencia de energía, una vez evaluada esta concentración se decidió incrementar la concentración para analizar si esto afecta esto mismo se manifestó en capítulos anteriores, mientras que las micrografías e) y f) son zonas donde son no hay irradiación [75].

5 % de nano SiO₂ + MgO, 532 nm

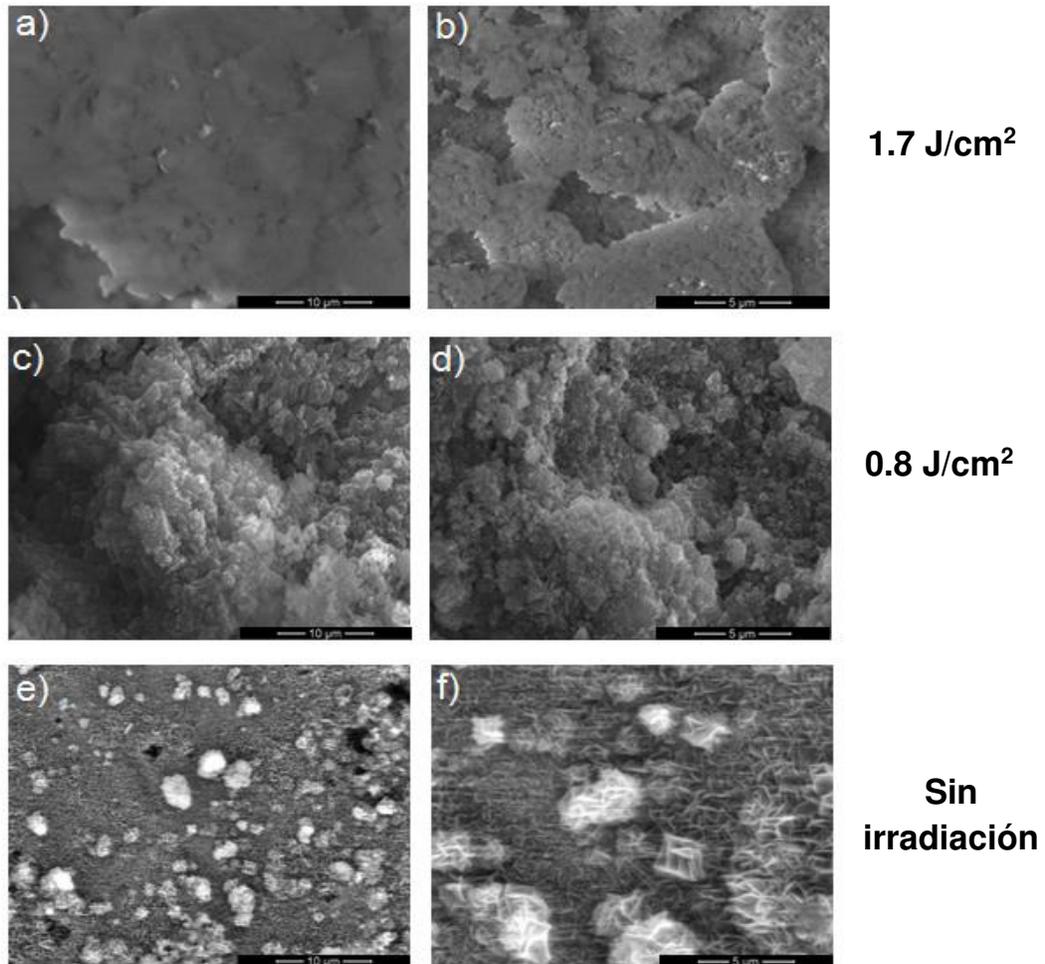


Figura 7.10 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 532 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² con velocidad de traslación de 110 μm/s **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

La figura 7.11 corresponde a micrografías de pellets con la concentración del 7 % en peso de nano- SiO₂, longitud de onda de 532 nm, fluencias de energía de 1.7 y 0.8 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s los resultados se muestran a continuación:

En las micrografías a) y b) afluencia de energía de 1.7 J/cm², en las cuales se observa un cambio en la morfología dando lugar a zonas de tamaño de 5 μm con formación de cuellos, presencia de porosidades así como pequeñas zonas en las que se observa un cambio correspondiente a la primer etapa de la sinterización.

Esto es atribuible al incremento de la concentración de nanopartículas y empleando la fluencia de energía y velocidad de traslación adecuada, por lo que es posible iniciar el proceso de sinterización de la matriz de óxido de magnesio (MgO) adicionando nanopartículas de óxido de silicio, con esta condición se logra la formación de la espinela forsterita (Mg₂SiO₄).

Mientras que las micrografías c) y d) corresponden a la fluencia de 0.8 J/cm² donde se observa que la mezcla refractaria no sufrió ningún cambio morfológico y se presenta compactada. Finalmente en e) y f) corresponden a la zona que no recibieron irradiación, se observan las nanopartículas compactadas y sin ningún cambio.

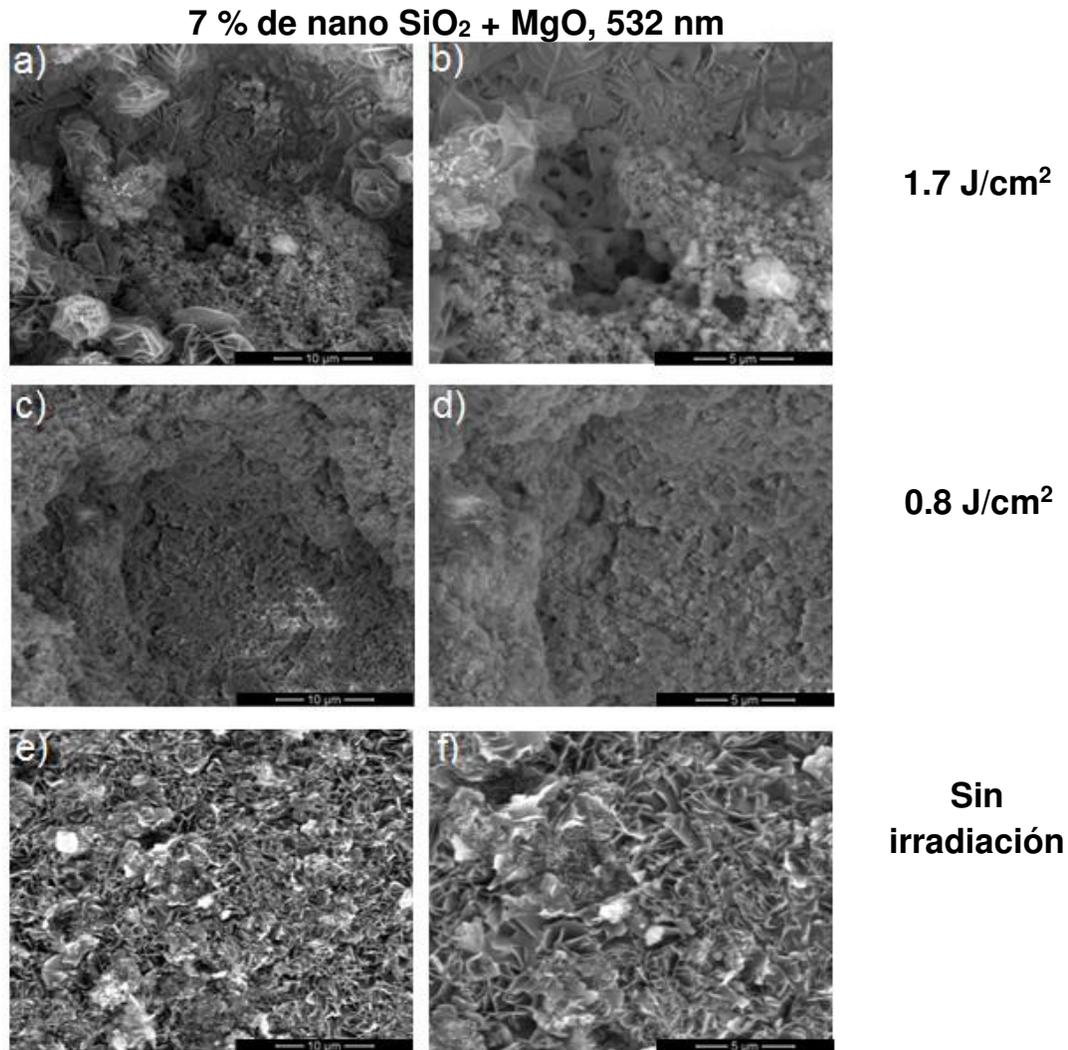


Figura 7.11 Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 532 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 0.8 J/cm² con velocidad de traslación de 110 μm/s **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

En la figura 7.12 se muestra el análisis de EDX para pellets de óxido de magnesio con de 5 % en peso de las nanopartículas de óxido de silicio, también se detallan los elementos químicos detectados de acuerdo a los porcentajes atómicos, oxígeno (O), magnesio (Mg) y silicio (Si).

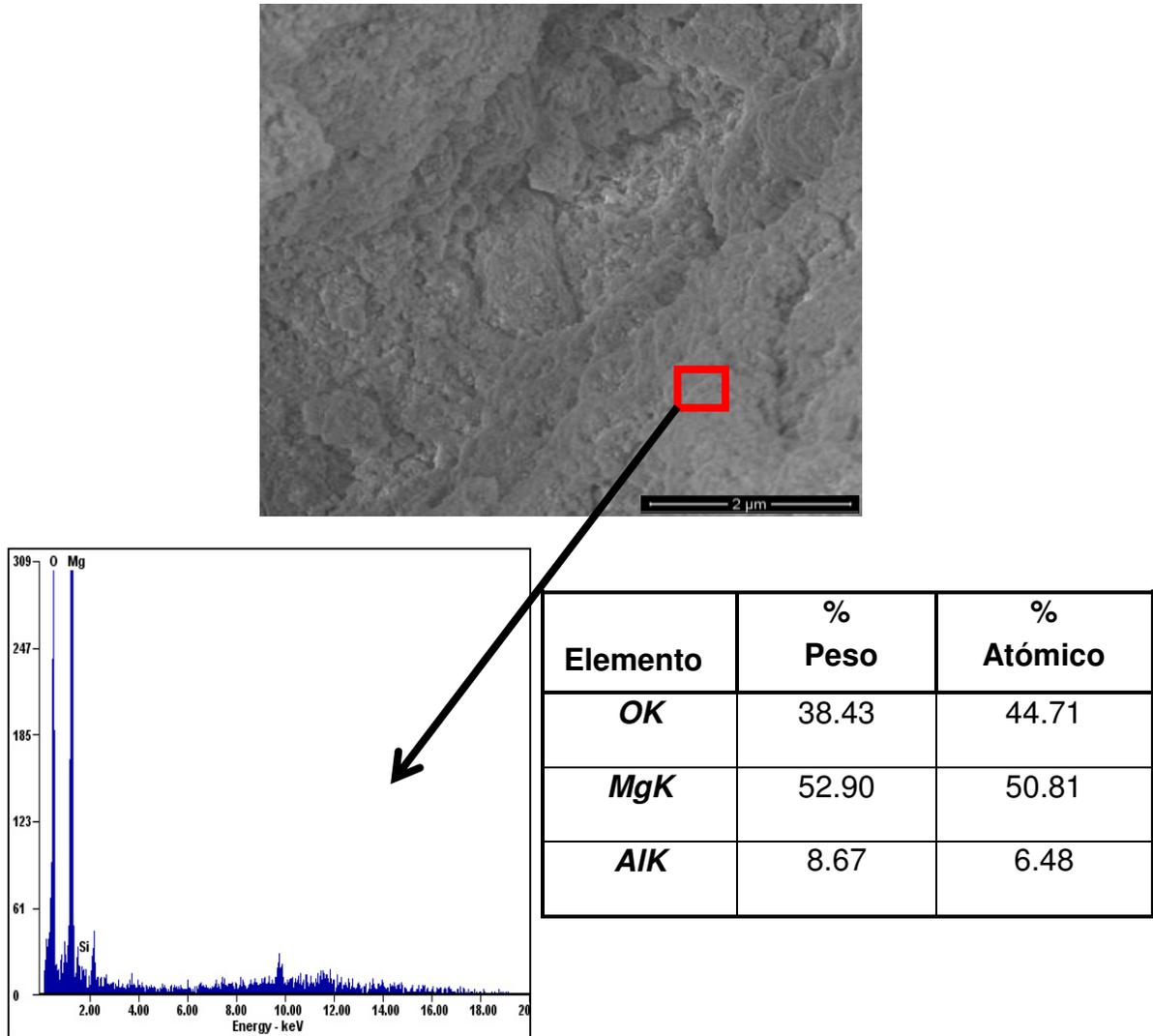


Figura 7.12 Análisis EDX de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de silicio dentro de la matriz de MgO irradiada con longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s.

En la figura 7.13 se muestran las micrografías para las distintas concentraciones de nanopartículas de óxido de silicio 3, 5 y 7 %, empleando la longitud de onda de 532 nm, fluencias de energía de 1.7 y 0.8 J/cm², velocidad de traslación de 110 μm/s. Se observó cambios en la microestructura con respecto al proceso de sinterización, principalmente debido al incremento de la concentración y la fluencia de energía.

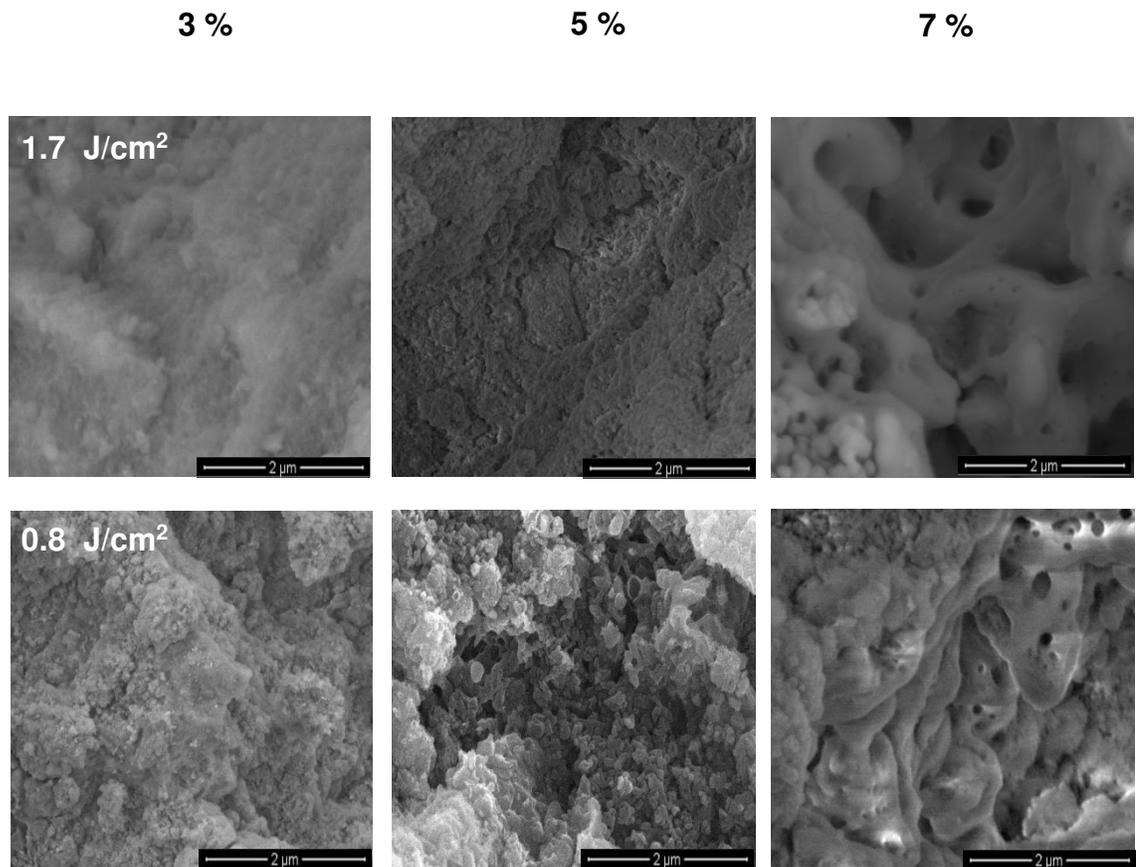


Figura 7.13 Micrografías de las muestras irradiadas a magnificaciones a 2 μm con las concentraciones de 3, 5 y 7 %, utilizando la longitud de onda de 532 nm, fluencias de energía 1.7 J/cm² y 0.8 J/cm² y velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a pellets irradiados, formulados con óxido de magnesio (MgO) y con concentraciones de 5, 7 y 10 % en peso de nanopartículas de óxido de silicio, con la longitud de onda de 1064 nm.

La figura 7.14 corresponde a pellets de óxido de magnesio y 5 % en peso de nano- SiO₂ irradiados con fluencia de 4.7 J/cm², las micrografías a) y b) presentan interacción de la matriz de MgO con las nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂), en presencia de sinterización líquida, con porosidades abiertas y cerradas, con formación de cuellos entre los granos, el tamaño de los granos sinterizados tiene tamaños mayores a 5 μm , lo que indica que la mezcla refractaria sufrió cambios morfológicos debido a la fluencia de energía que se le aplicó, así como la velocidad de traslación que para el caso de la longitud de

onda de 1064 nm es de 250 $\mu\text{m/s}$. Mientras que en las zonas definidas en c) y d) representan la fluencia de energía de 3.8 J/cm^2 también presenta cambios sin embargo las porosidades fueron incrementadas y el tamaño de los granos es menor a 5 μm , lo que indica que la fluencia de energía y la velocidad de traslación no fueron suficientes para producir la difusión superficial de los átomos a través de las partículas y disminuir las porosidades en la mezcla refractaria. En las micrografías e) y f) corresponden a la mezcla refractaria sin irradiación donde se muestran los nanopartículas en forma de hojuelas.

5 % de nano SiO₂ + MgO, 1064 nm

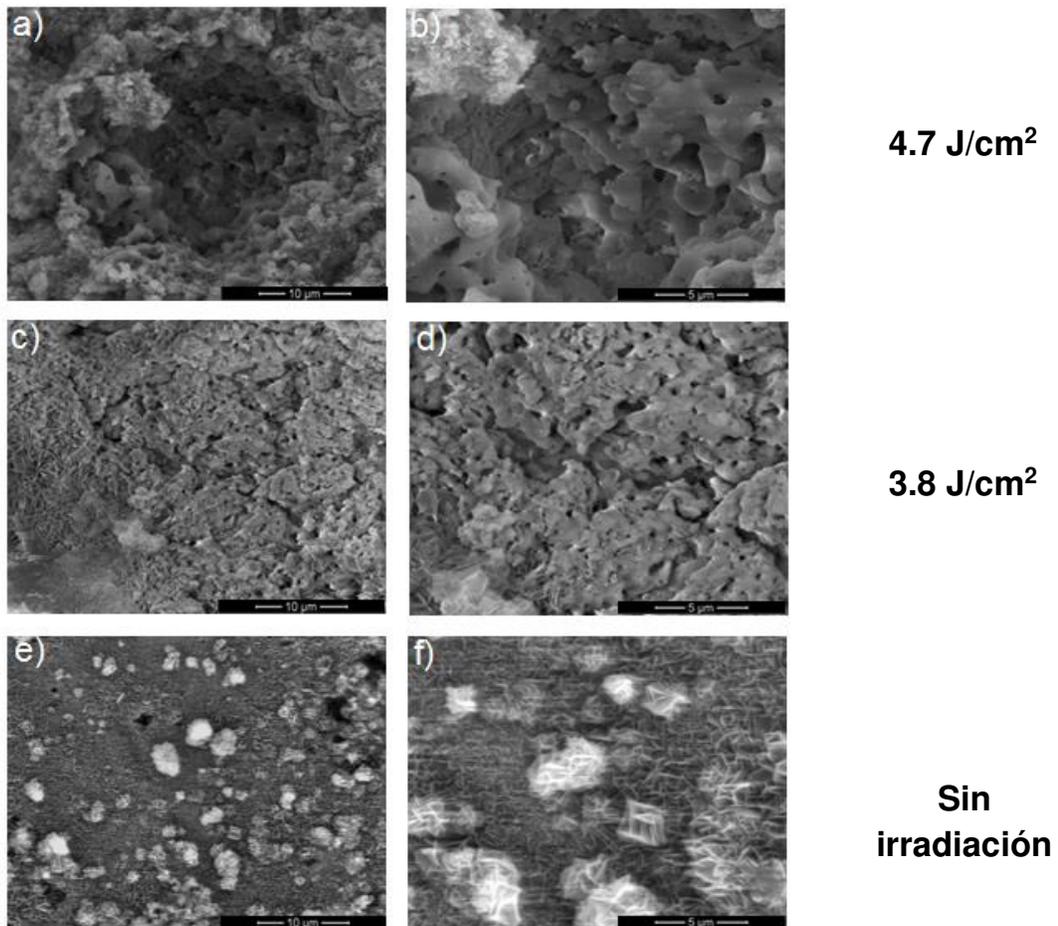


Figura 7.14 Micrografías de las zonas irradiadas de pellets de MgO con 5% de nanopartículas de óxido de silicio utilizando la longitud de onda de 1064 nm **a)** y **b)** correspondientes a la fluencia de energía de 4.7 J/cm^2 y velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$, **c)** y **d)** fluencia de energía de 3.8 J/cm^2 con velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$, **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

En la figura 7.15 las micrografías a) y b) las micrografías corresponden al 7 % en peso de nanopartículas de óxido de silicio, empleando una fluencia de

energía de 4.7 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s, donde se observa una disminución de la porosidad con respecto a la concentración del 5 %, así como un incremento de tamaño de grano en la zona que tuvo interacción con el láser, dando paso al proceso de sinterización en su etapa intermedia, aunque existe presencia de material sin reaccionar alrededor de la misma. En el caso de las micrografías c) y d) tienen una similitud con la concentración del 5 % de nano SiO₂ empleando la fluencia de energía más alta, sin embargo, en este caso, la fluencia de energía empleado corresponde al 3.8 J/cm², e) y f) corresponden a zonas sin irradiación. Lo que lleva a establecer que la concentración, la fluencia de energía y la velocidad de traslación, afectan la morfología de la mezcla refractaria, llevándose a cabo los procesos de sinterización y logrando con esto la formación de una nueva fase espinela forsterita (Mg₂SiO₄).

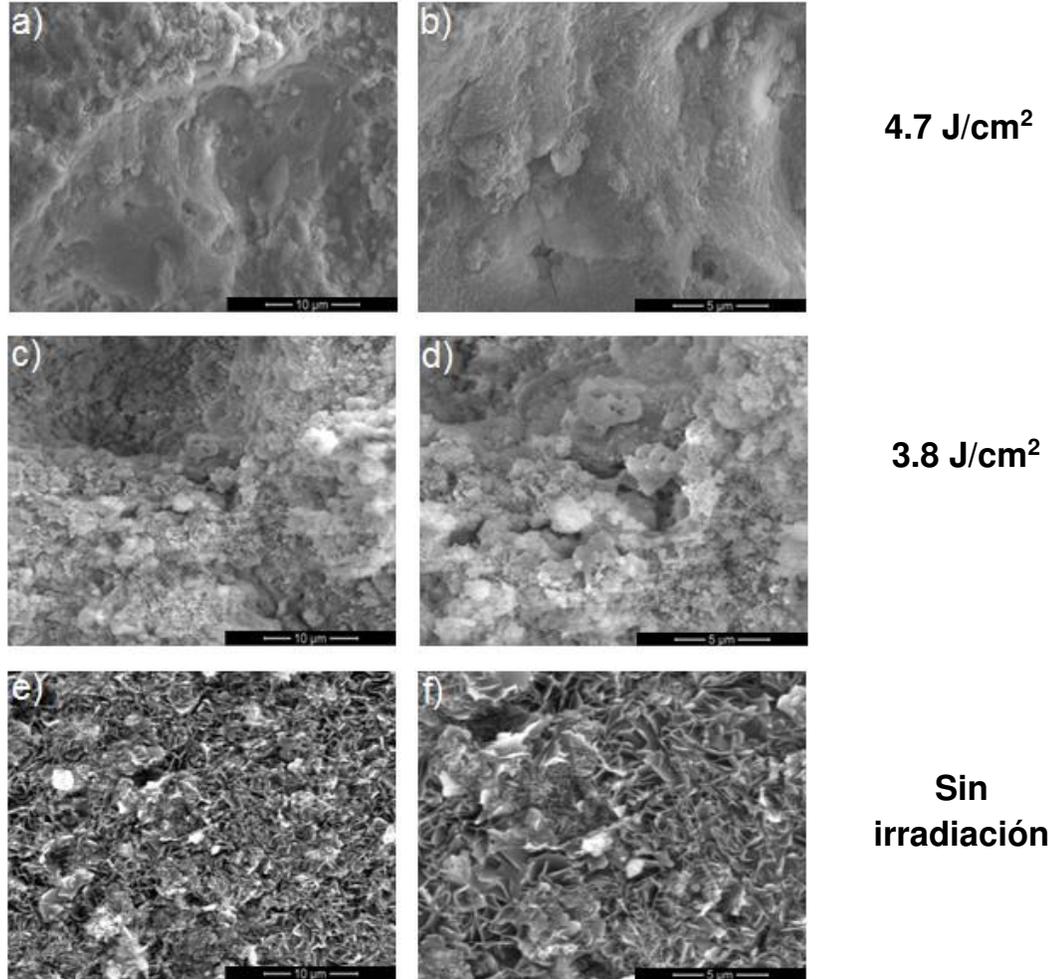
7 % de nano SiO₂ + MgO, 1064 nm

Figura 7.15 Micrografías de las zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 4.7 y la velocidad de traslación de 250 µm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 3.8 J/cm² con la velocidad de traslación de 250 µm/s, **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

En la figura 7.16 se muestra en análisis de EDX que se realizó a las muestras con 7 % en peso de nanopartículas de óxido de silicio, fluencia de energía de 4.7 J/cm² y velocidad de traslación de 250 µm/s. Se detectó la presencia de elementos como oxígeno (O), magnesio (Mg) y silicio (Si), en estas se les atribuye la presencia de fase forsterita (Mg₂SiO₄) ya que se relaciona con los resultados obtenidos en Difracción de Rayos X (DRX).

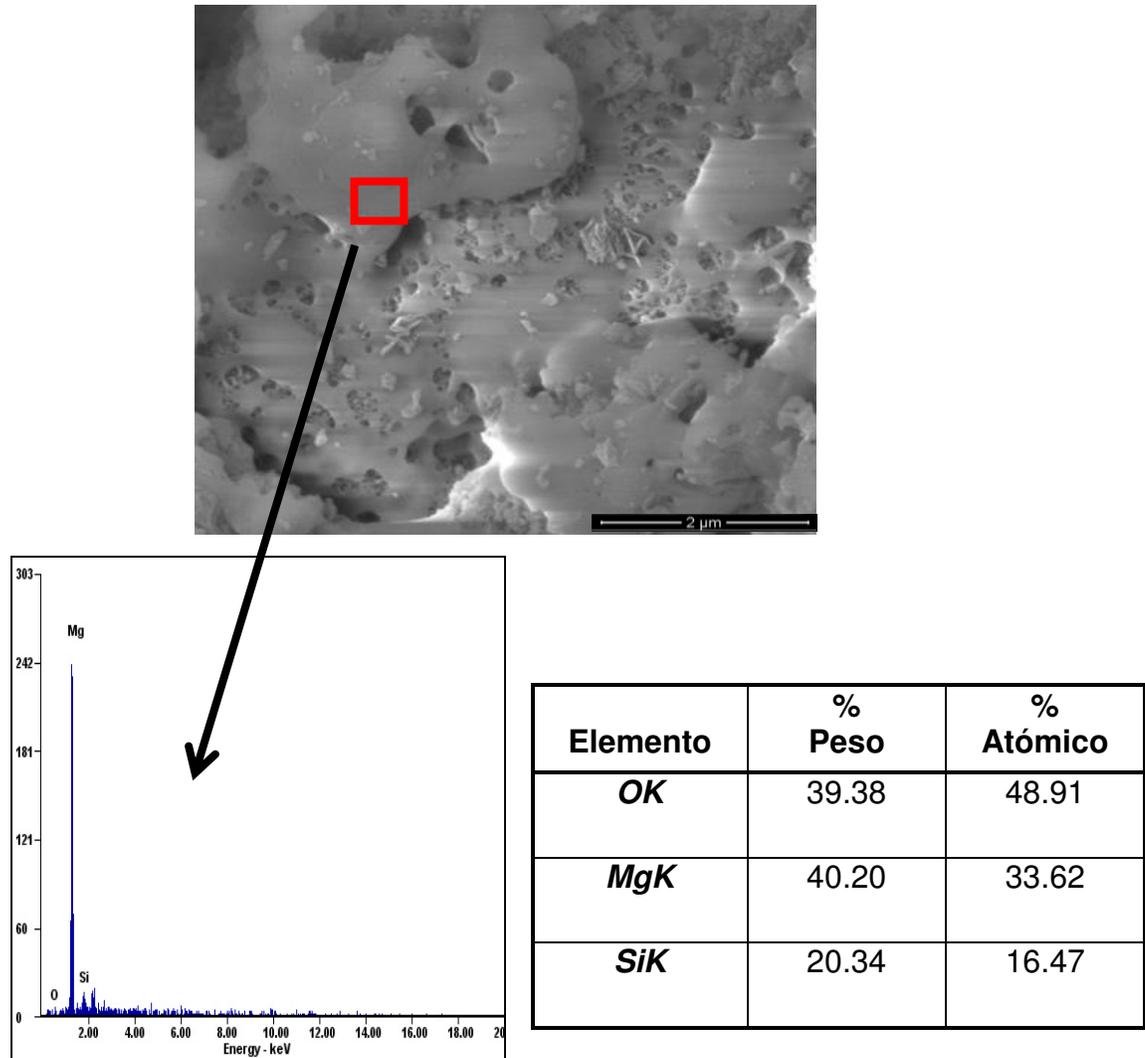


Figura 7.16 Análisis EDX correspondiente a la concentración del 7 % en peso de nanopartículas de óxido de silicio dentro de la matriz de MgO irradiada con longitud de onda de 1064 nm, fluencia de energía de 4.7 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s.

En la figura 7.17 a) y b) se observan las micrografías obtenidas para una concentración de 10 % en peso de las nanopartículas de óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 1064 nm, fluencia de energía de 4.7 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s, donde se observan cambios ya que surgen porosidades de menor diámetro, la extensión de la zona irradiada es 10 μm, existen puntos de contacto entre las partículas, formación de cuellos y zonas sinterizadas mientras que c) y d) correspondientes a 3.8 J/cm² se observa la presencia de porosidades con mayor diámetro y polvo suelto alrededor de la zona irradiada, sin embargo, es un cambio importante con

respecto a e) y f) de las micrografías que son zonas las cuales no están irradiadas, es importante mencionar que debido al incremento en la concentración de las nanopartículas, la fluencia de energía y la velocidad de traslación, las cuales son parámetros que influyeron en el proceso de sinterización, resultó en un cambio morfológico evidente.

10 % de nano SiO₂ + MgO, 1064 nm

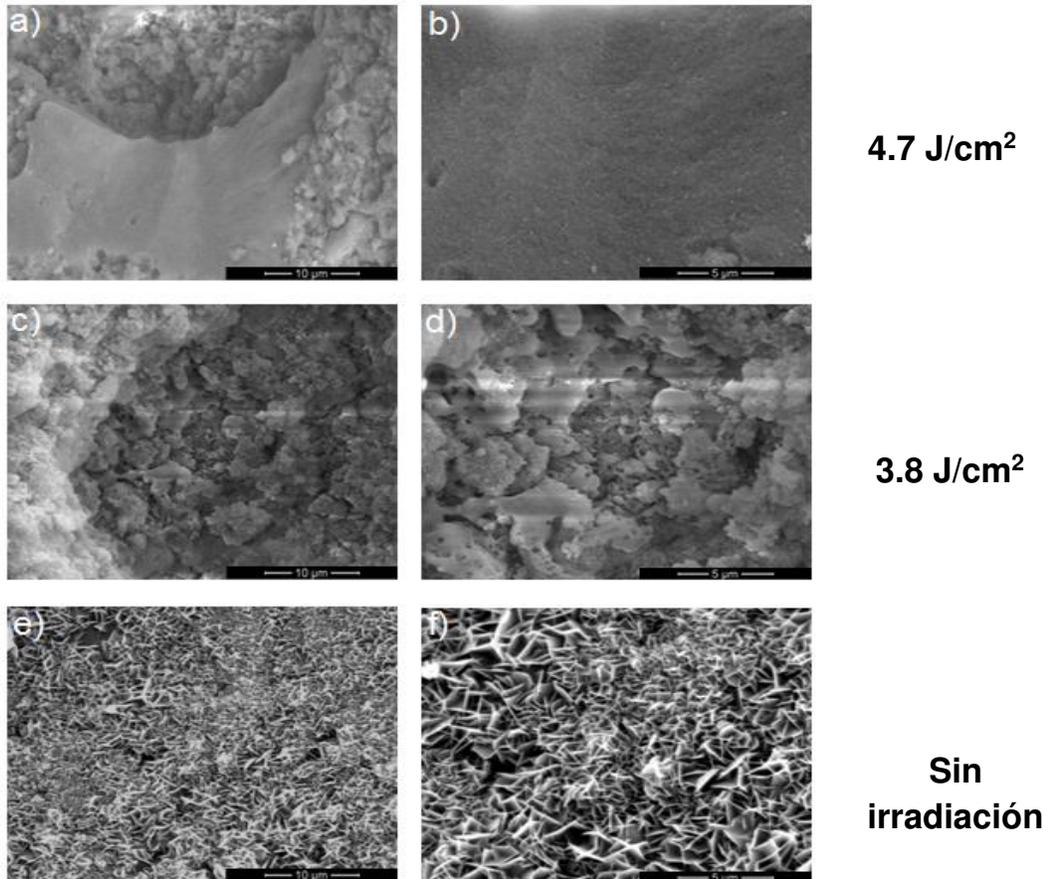


Figura 7.17 Micrografías de las zonas irradiadas de pellets de MgO con 10 % de nanopartículas óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; **a)** y **b)** fluencia de energía de 4.7 J/cm² y velocidad de traslación de 250 µm/s, **c)** y **d)** fluencia de energía de 3.8 J/cm² con velocidad de traslación de 250 µm/s, **e)** y **f)** superficie sin irradiación.

En la figura 7.18 se muestran los análisis de EDX para muestra de 10 % en peso de las nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂), longitud de onda de 1064 nm, fluencia de energía de 4.7 J/cm² y velocidad de traslación de 250 µm/s en donde podemos observar elementos tales como oxígeno (O), magnesio (Mg) y

silicio (Si). Esta zona se le atribuye la presencia de espinela forsterita de acuerdo a datos en Difracción de Rayos X (DRX).

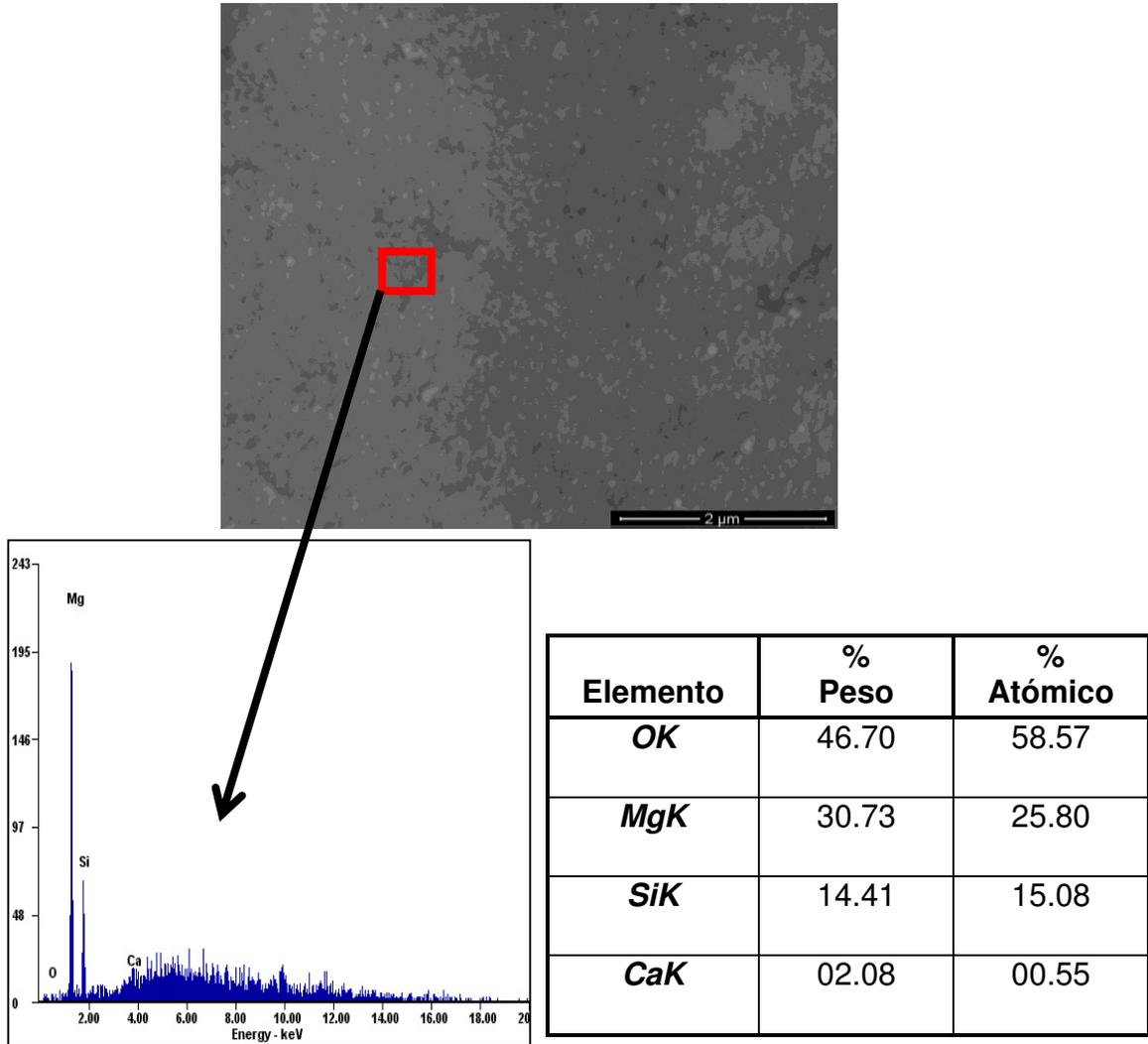


Figura 7.18 Análisis EDX correspondiente al 10 % de nanopartículas de óxido de silicio dentro de la matriz de MgO irradiada empleando longitud de onda de 1064 nm a fluencia de energía de 4.7 J/cm² y una velocidad de traslación de 250 μm/s.

En la figura 7.19 se muestra la evolución de las diferentes concentraciones de las nanopartículas de óxido de silicio 5, 7 y 10 % , irradiadas con la longitud de onda de 1064 nm y velocidad de traslación de 250 μm/s, fluencias de energía de 4.7 y 3.8 J/cm². Se observa que el proceso de sinterización se incrementa la concentración de nanopartículas (10 % en peso), lo anterior es debido a que la interacción de la mezcla refractaria con el láser provocó un incremento de la

temperatura con las fluencias de energía aplicadas para llevar a cabo las diferentes etapas del proceso de sinterización en fase líquida.

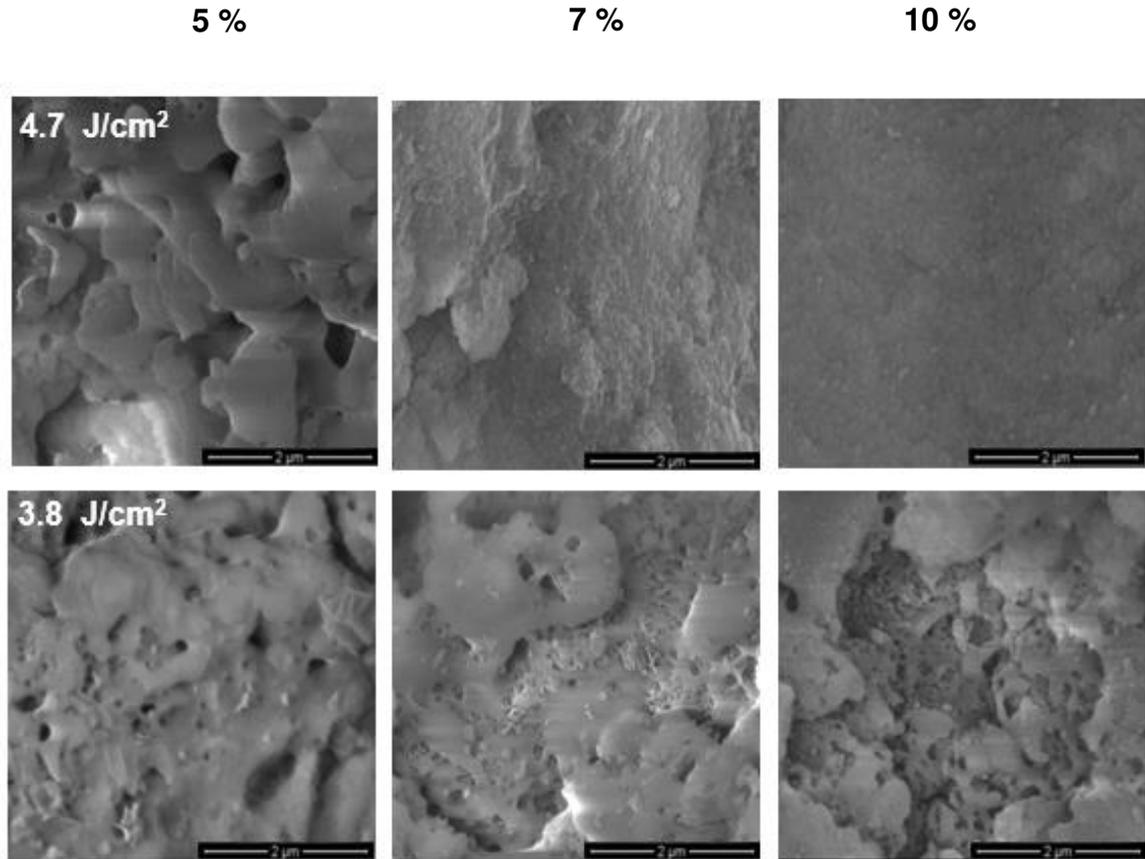


Figura 7.19 Micrografías de las zonas irradiadas con láser Nd: YAG de los pellets refractarios, a magnificaciones de 2 μm con concentraciones de 5, 7 y 10 % de nanopartículas de SiO₂, con la longitud de onda de 1064 nm, fluencias de energía 4.7 y 3.8 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s.

7.4 Resultados de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

En la presente sección se analizarán los estados químicos y composición de los pellets de óxido de magnesio (MgO), las nanopartículas de SiO₂, la mezcla refractaria sin irradiar y finalmente pellets irradiados. Todas las muestras fueron sometidas a un decapado superficial durante este análisis, esto con el fin de remover impurezas superficiales y todas las energías de enlace fueron

ajustadas usando la energía de enlace del carbono adventicio C1s a 284.6 eV. Para las tres concentraciones de nanopartículas (3, 5 y 7 % en peso) en este sistema, los picos Mg1s, Si2p, C1s y O1s fueron identificados y presentados según información presentada en la tabla 6.3 y 6.4.

En la figura 7.20, se muestra los resultados del análisis de la superficie para las concentraciones de 5 y 7 % de nanopartículas de óxido de silicio, la longitud de onda evaluada corresponde a los 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s. No se presentan los resultados del 3 % debido a que no se localizó en las áreas analizadas la presencia de silicio.

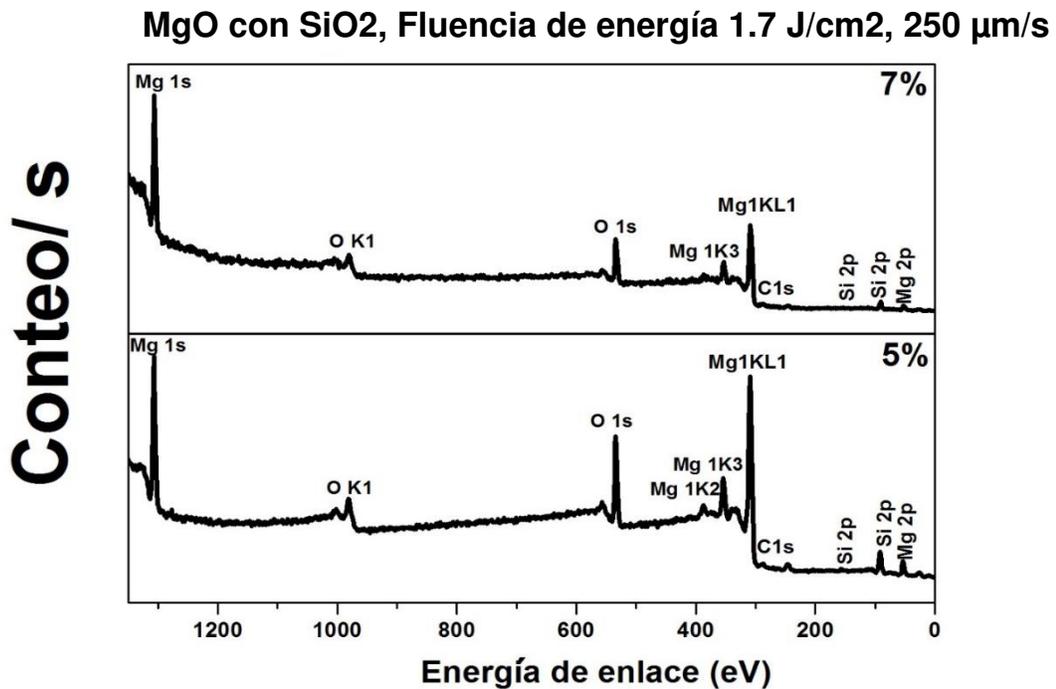


Figura 7.20 Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de silicio con sus diferentes concentraciones, utilizando una fluencia de energía de 1.7 J/cm² y empleando la longitud de onda de 532 nm.

En la figura 7.21 a-b se observan los espectros y resultados de los pellets compactados de óxido de magnesio (MgO), mientras c) corresponde a las nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂).

La deconvolución de los espectros de los pellets irradiados con la adición de nanopartículas muestran un corrimiento en las energías de enlace correspondientes al hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) y el óxido de magnesio

(MgO) para la formación de la espinela forsterita lo anterior debido al proceso de sinterizado por la irradiación láser.

La deconvolución de los espectros de O1s (figura 7.21c) para las nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂) resultan en dos picos de energía de enlace de 532.69 y 531.4 eV, el primero asociado al oxígeno de la cinta de carbón y el segundo a las nanopartículas de SiO₂.

Para las nanopartículas de óxido de silicio y los pellets refractarios irradiados con longitud de onda de 532 nm, concentraciones de nanopartículas 5 y 7 % en peso, los espectros de alta resolución son mostrados en la figura 7.21 (c, e, f así como i). La curva correspondiente al silicio (Si 2p) de los espectros de la nanopartículas resultaron en energías de enlace de 103.15 eV que corresponden a Si. Las curvas correspondientes a Si2p para los pellets irradiados, con la concentración de 5 % de nanopartículas resulta en la formación de dos picos a energías de enlace de 104.00 y 102.63 eV. Estos mismos picos fueron identificados para los pellets refractarios e irradiados con la concentración de 7 % en peso donde se identificaron a energías de enlace de 105.30 y 102.58 eV. El pico adicional presente en ambas concentraciones por la deconvolución corresponde al Silicio de la espinela forsterita (Mg₂SiO₄).

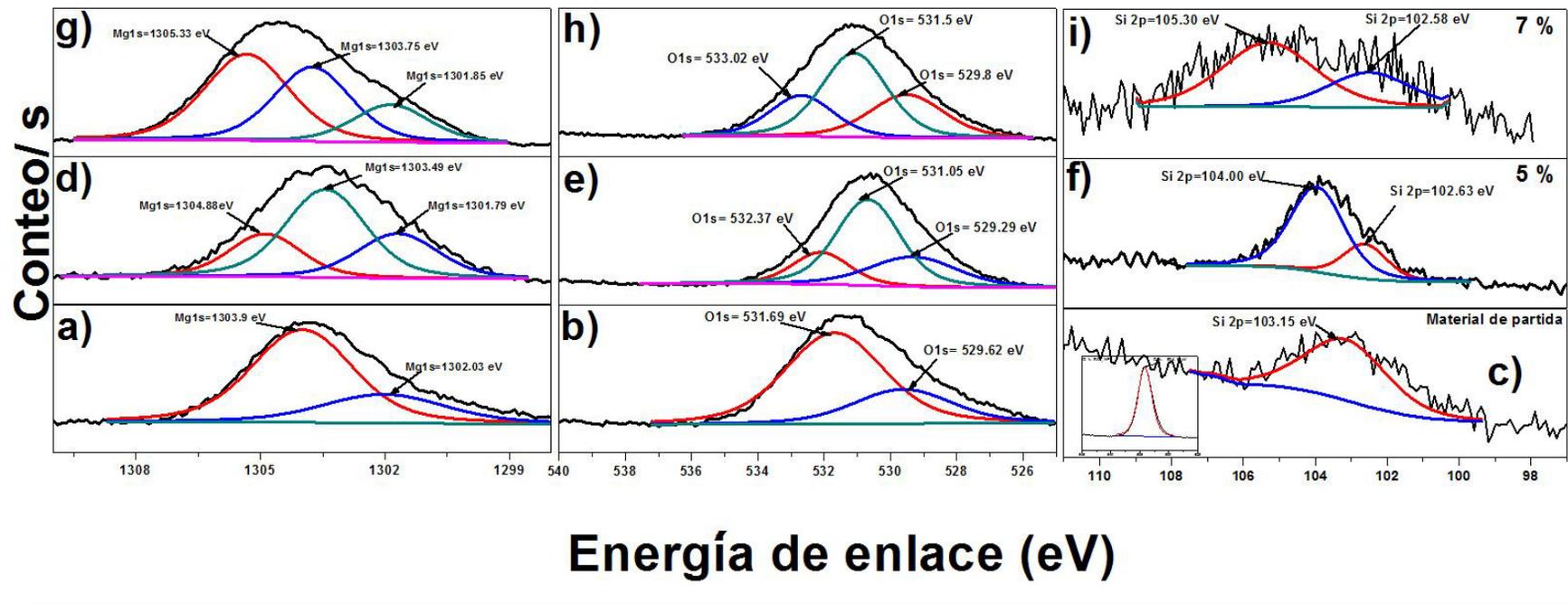


Figura 7.21 Espectros de alta resolución (XPS) de a) Mg1s, b) O1s corresponden a pellets en verde de MgO y c) Si2p nanopartículas correspondientes a pellets en verde. La imagen insertada en c) corresponde a O1s de las NPs, (d-f, g-i) espectros de Mg1s, O1s y Si2p para pellets irradiados con concentraciones de 5 y 7 % en peso, empleando una longitud de onda de 532 nm a fluencia de energía de 1.7 J/cm², velocidad de traslación de 110 μm/s.

En las tablas 7.2 y 7.3 se muestra en resumen los valores correspondientes al análisis de XPS para las diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de silicio así como de la matriz.

Los análisis de XPS confirman la presencia de la espinela formada en la mezcla refractaria debido al proceso de sinterización en fase líquida que se llevó a cabo mediante la irradiación láser. Los análisis completos de los materiales de partida y los pellets sinterizados, la posición de los picos en términos de energías de enlace, cambios en la posición de los picos de los elementos presentes y cambios en el ancho de los mismos indican cambios en el estado químico.

Tabla 7.2 Energías de enlace para el oxígeno O1s del material de partida polvos de MgO, los pellets irradiados y las nanopartículas de SiO₂, con longitud de onda de 532 nm y fluencia de energía de 1.7 J/cm².

Compuesto	O1s eV (MgO)		O1s eV (Mg(OH) ₂)		O1s eV (Mg ₂ SiO ₄)	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO como material de partida	529.62	529.9 [59], 530.4 [60]	532.5	531.5 [69], 532.5 [61]		532.80 [76]
Mg ₂ SiO ₄ (5 % en peso)	531.05		529.29		532.37	
Mg ₂ SiO ₄ (7 % en peso)	531.5		529.8		533.02	

Tabla 7.3 Energías de enlace para material de partida de Mg1s, Si2p, nanopartículas de SiO₂ y pellets irradiados MgO/SiO₂ con concentraciones de (5 y 7% en peso) con longitud de onda de 532 nm y fluencia de energía de 1.7 J/cm².

Compuesto	Mg1s eV (MgO)		Mg1s eV (Mg(OH) ₂)		Mg1s eV (Mg ₂ SiO ₄)		Si 2p eV (Δ)	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO/ SiO ₂	1303.9	1303.6 [64]	1302.03	1302.7 [65]			103.15	103.30 [77]
Mg ₂ SiO ₄ (5 % en peso)	1303.49		1301.79		1304.88	1304.5 [73]	102.63 (SiO ₂) y 104.00 (Mg ₂ SiO ₄)	
Mg ₂ SiO ₄ (7 % en peso)	1303.75		1301.85		1305.33		102.58 (SiO ₂) y 105.30 (Mg ₂ SiO ₄)	

La figura 7.22 muestra los resultados de los análisis superficiales para las concentraciones de 5, 7 y 10 % en peso de nanopartículas de óxido de silicio, evaluando la longitud de onda de 1064 nm, fluencia de energía de 4.7 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s, iniciando con el análisis de polvos donde se detectaron los elementos correspondientes al magnesio (Mg), el oxígeno (O) y el silicio (Si), mostrando una disminución en las intensidades de los picos correspondientes a magnesio y a su vez un incremento en los picos de oxígeno, lo que lleva a confirmar un cambio en sus estados químicos y composición.

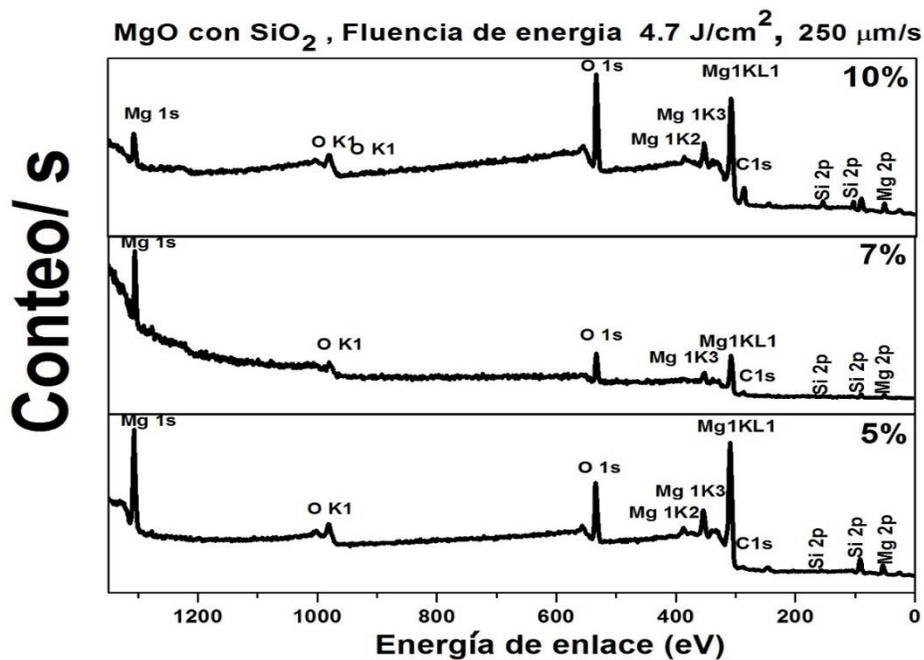


Figura 7.22 Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de silicio con sus diferentes concentraciones, utilizando una fluencia de energía de 4.7 J/cm² y empleando la longitud de onda de 1064 nm.

Al igual que el análisis anterior, todas las muestras fueron sometidas a un dekapado superficial con el fin de remover impurezas superficiales de los pellets y todas las energías de enlace fueron ajustadas usando la energía de enlace del carbono adventicio. Para las tres concentraciones de nanopartículas (5, 7 y 10 % en peso) de la longitud de onda de 1064 nm, los picos Mg1s, Si2p, C1s y O s fueron identificados en la tabla 7.4 y 7.5.

Tabla 7.4 Energías de enlace para el oxígeno O1s del material de partida polvos de MgO, los pellets irradiados y las nanopartículas de SiO₂, con longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 4.7 J/cm².

Compuesto	O1s eV (MgO)		O1s eV (Mg(OH) ₂)		O1s eV (Mg ₂ SiO ₄)	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO como material de partida	529.62	529.2 [59], 530.4 [60]	531.69	531.5 , 532.5 [61]		
Mg ₂ SiO ₄ (5 % en peso)	530.02		531.63		532.91	531.80, [76] 531.4 [4]
Mg ₂ SiO ₄ (7 % en peso)	531.62		533.20		534.28	
Mg ₂ SiO ₄ (10 % en peso)	531.43		533		534.31	

Tabla 7.5 Energías de enlace para material de partida de Mg1s, Si2p, nanopartículas de SiO₂ y pellets irradiados MgO/SiO₂ con concentraciones de (5,7 y 10 % en peso), con longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 4.7 J/cm².

Compuesto	Mg1s eV (MgO)		Mg1s eV (Mg(OH) ₂)		Mg1s eV (Mg ₂ SiO ₄)		Si 2p eV (Δ)	
	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada	Trabajo realizado	Literatura consultada
MgO/ SiO ₂	1303.9	1303.6 [64]	1302.03	1302.7 [65]			103.15	103.3 [77]
Mg ₂ SiO ₄ (5 % en peso)	1303.65		1302.57		1304.86	1304.5 [73]	102.34 (SiO ₂) y 103.18 (Mg ₂ SiO ₄)	
Mg ₂ SiO ₄ (7 % en peso)	1303.80		1302.27		1304.50		103.58 (SiO ₂) y 104.68 (Mg ₂ SiO ₄)	
Mg ₂ SiO ₄ (10 % en peso)	1303.42		1301.91		1304.73		102.01 (SiO ₂) y 104.83 (Mg ₂ SiO ₄)	

Los espectros de los polvos de MgO, las nanopartículas de óxido de silicio sin irradiar e irradiados, se observan en la figura 7.23.

Los espectros a y b corresponden a polvo de MgO mientras que c) corresponde a las nanopartículas de óxido de silicio.

La deconvolución de los espectros de oxígeno O1s para las nanopartículas insertada en la figura 7.23c) resultó dos picos de energía de enlace de 532.69 y 531.04 eV asociados a las nanopartículas y a la cinta de carbón respectivamente.

El estado químico de las nanopartículas de óxido de silicio y de los pellets refractarios en MgO/SiO₂ para las concentraciones (5,7 y 10 % en peso), son mostrados en la figura 7.23 c, f, i y l, los cuales fueron irradiados con la longitud de onda de 1064 nm con fluencia de energía de 4.7 J/cm². La curvatura de los espectros de silicio Si2p son localizados en energías de enlace de 103.18 eV que corresponden al compuesto de óxido de silicio (SiO₂). Así mismo, la curva de Si2p para los pellets refractarios irradiados con 5 % en peso corresponde a energías de enlace de 102.34 y 103.18 eV, mientras que para la concentración de 7 % en peso resulta en dos picos cuyas energías de enlace son 103.58 y 104.68 eV. Los mismos picos fueron identificados para los pellets refractarios con la concentración de 10 % en peso, los cuales obtuvieron energías de enlace de 102.01 y 104.83 eV. El cambio químico para altas concentraciones (10 % en peso) asociado a lo reportado en Si para la presencia de la espinela forsterita (Mg₂SiO₄) [6]. Para la concentración de 10 % en peso el cambio químico fue observado en concordancia a los análisis de DRX, en el cual la formación de la espinela fue más evidente en dicha concentración con menor presencia de Mg(OH)₂.

Todas las muestras, tienen presencia de Mg(OH)₂, el cual fue detectado como una impureza. La deconvolución de los espectros de los pellets elaborados con óxido de magnesio MgO y las nanopartículas con las diferentes

concentraciones muestran un corrimiento en las energías de enlace del MgO por la formación de la espinela forsterita (Mg₂SiO₄)

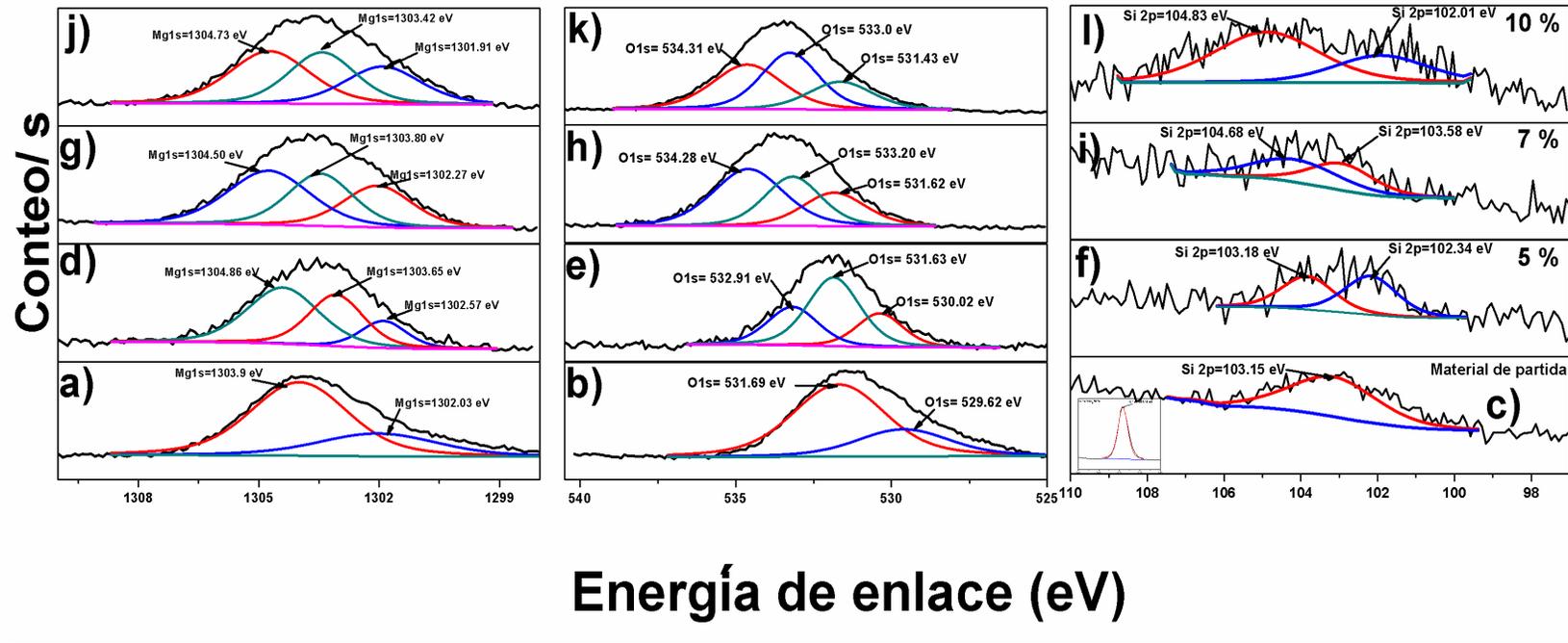


Figura 7.23 Espectros de alta resolución (XPS) de a) Mg1s, b) O1s de pellets sin irradiar y c) Si2p nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en c) corresponde a O1s de las NPs, (d-f, g-i) espectros de Mg1s, O1s y Si2p para pellets irradiados con concentraciones de 5,7 y 10 % en peso, empleando una longitud de onda de 1064 nm a fluencia de energía de 4.7 J/cm², velocidad de traslación de 250 μ m/s.

7.5 Conclusión del capítulo

Con 7 % de nanopartículas de óxido de silicio y con una longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s es la mejor condición de parámetros que permitieron que ocurriera el proceso de sinterizado en fase líquida ya que en la mayor parte de los sistemas que presentan sinterización en presencia de fase líquida, las energías interfaciales tienen un efecto dominante sobre la velocidad de sinterización. Las tensiones capilares harán que el líquido se redistribuya entre las partículas y en los pequeños poros, conduciendo a un posterior reordenamiento. Los puntos de contactos entre aglomerados serán disueltos debido a su solubilidad más alta en la fase líquida, y los fragmentos también experimentarán un reordenamiento, lo cual se puede observar en los resultados obtenidos en DRX, MEB y XPS para la formación de una nueva fase forsterita (Mg₂SiO₄). En las velocidades de traslación de 400 y 550 μm/s, los cambios morfológicos y estructurales son menos presentes.

La longitud de onda de 1064 nm, muestra cambios morfológicos y estructurales importantes cuando la concentración de nanopartículas es de 10 % en peso, la fluencia de energía de 4.7 J/cm², velocidad de traslación de 250 μm/s. A diferencia de su similar de 1.7 J/cm², la nueva fase es evidente ya que los análisis arrojaron que la espinela se formó al adicionar mayores concentraciones de las nanopartículas y empleando los parámetros del láser que permiten un mejor proceso de sinterización para este tipo de nanopartículas.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

A continuación se presentan los resultados experimentales para evaluar el proceso de sinterización de los distintos parámetros utilizados, así como el uso de nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de silicio (SiO_2) en una matriz de óxido de magnesio (MgO), dos longitudes de onda de 532 nm con fluencias de energía 0.8, 1.7, J/cm^2 y la longitud de onda de 1064 nm con fluencias de energía de 2.5, 3.0, 3.8 y 4.7 J/cm^2 y cuatro distintas velocidades de traslación 110, 250, 400 y 550 $\mu\text{m}/\text{s}$.

Uso de nanopartículas en la mezcla refractaria

Podemos concluir que el tamaño de las nanopartículas y su forma, contribuyeron a los cambios. La energía del láser provocó que el proceso de difusión se llevara a cabo debido a que existieron mayores puntos de contacto entre las nanopartículas con los granos de MgO .

Lo anterior provocó que se llevara a cabo el proceso de sinterizado y formación de nuevas fases, entre las que se encuentran la magnesioferrita (MgFe_2O_4), magnesio-alumina (MgAl_2O_4) y la forsterita (Mg_2SiO_4).

Se utilizó la sinterización selectiva por láser, ya que permite seleccionar las áreas en las cuales se hace incidir la irradiación proveniente del láser, mientras que el proceso de sinterización que se presentó fue en estado sólido y líquido.

Mezcla de Óxido de Magnesio (MgO) y Nanopartículas de óxido de hierro (Fe₂O₃)

Los mejores resultados donde se presentó la sinterización en estado sólido fueron:

Concentración de 7 % en peso de nanopartículas de óxido de hierro, longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/s.

En los pellets estudiados se presentaron etapas iniciales e intermedias del proceso de sinterizado, con formaciones de cuellos, porosidades que disminuyeron con etapas intermedias, formación de límites de grano y amplias zonas sinterizadas. En los pellets tuvo lugar el crecimiento de granos “coarsening”, esto debido a que la energía depositada en una área específica (fluencia de energía) favoreció a la movilidad atómica entre las nanopartículas y los granos de MgO, por lo que existieron formas de transporte (difusión superficial, volumétrica e intergranular). La velocidad de traslación de 110 μm/s permitió que la fluencia de energía tuviera el tiempo suficiente para llevar a cabo el proceso de sinterizado.

Con la longitud de onda de 1064 nm los mejores resultados se obtuvieron para las concentraciones de 7 y 10 % en peso, fluencia de energía de 3.0 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s, se observan mayores zonas sinterizadas, ya que existió un incremento de la energía interna del sistema, disminución de la porosidad y se llevó a cabo la difusión superficial de los pellets. Debido a que el proceso de sinterización necesita una energía térmica, la cual fue suministrada por el láser pulsado con 3.0 J/cm², lo que provocó la formación de cuellos que llegaron a soldarse en el estado sólido unos a otros, dando lugar a la formación de una nueva fase correspondiente a la espinela magnesioferrita, la cual se detectó mediante las técnicas empleadas para este trabajo.

Mezcla de Óxido de Magnesio (MgO) y Nanopartículas de óxido de aluminio (Al₂O₃)

A longitud de onda de 532 nm, con concentración de 7 %, fluencia de energía de 1.7 J/cm² y velocidad de traslación de 110 μm/ se obtuvieron muestras con zonas sinterizadas.

La energía generada por el láser permitió que las nanopartículas tuvieran mayor contacto superficial y que la energía de activación suministrada sobre un área por las fluencias de energía contribuyera a la movilidad atómica de estas para generar la difusión superficial.

Con longitud de onda 1064 nm, concentraciones de 7 y 10 % utilizando la fluencia de energía de 3.0 J/cm² y velocidad de traslación de 250 μm/s permitieron cambios microestructurales apreciables, debido a que estos parámetros contribuyeron al proceso de sinterización, empleando para esto un láser pulsado como mecanismo de activación de energía.

Mezcla de Óxido de Magnesio (MgO) y Nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂)

Con la longitud de onda de 532 nm no presentaron cambios importantes en la morfología y en lo relacionado a lo estructural, lo que nos lleva a concluir que la energía suministrada a los pellets con las concentraciones de 3, 5 y 7 % en peso de nanopartículas de óxido de silicio no es suficiente.

Con la longitud de onda de 1064 nm, concentraciones de 7 y 10 % en peso, fluencia de energía de 4.7 J/cm² y la velocidad de traslación de 250 μm/s, se observaron muestras sinterizadas.

En los resultados se constata que en el proceso de sinterizado ocurrido corresponden a la sinterización en fase líquida, donde ésta moja adecuadamente al sólido dando lugar a la capilaridad que forma fuertes enlaces con las partículas vecinas, este proceso es muy rápido y durante las primeras etapas

de la sinterización los flujos líquidos pueden llenar los poros entre las partículas. Este proceso de sinterización llevó a detectar la presencia de la fase forsterita (Mg_2SiO_4).

Se logró cumplir con el objetivo principal de este trabajo, es decir, evaluar el proceso de sinterización, adicionalmente se lograron producir diferentes fases como la magnesioferrita (MgFe_2O_4), magnesio alúmina (MgAl_2O_4) y forsterita (Mg_2SiO_4) empleando para esto un láser pulsado Nd:YAG como una fuente que suministra la energía necesaria en una área particular empleando la técnica de sinterización selectiva por láser.

RECOMENDACIONES

Una vez finalizada la investigación y obtenidos los resultados como parte de la formación científica se sugiere los puntos siguientes:

1. Realizar el proceso de sinterización en atmosferas controladas ya que se demostró que al realizarlo al medio ambiente, este provoca que se hidrate el material de partida.
2. Con respecto a la concentración se puede realizar un análisis comparando valores de 7.5, 8.0, 8.5 9.0 y 9.5 % en peso de nanopartículas y con esto establecer si hay una concentración que mejore los resultados obtenidos en esta investigación.
3. Con respecto a la longitud de onda, se pueden evaluar las longitudes de onda de 266 y 352 nm para analizar el efecto de estas en el proceso de sinterización por láser considerando la absorción de las nanopartículas.
4. Se sugiere estudiar cuidadosamente la velocidad de traslación ya que se pueden evaluar otras velocidades que provoquen cambios estructurales y morfológicos en estos materiales en los parámetros establecidos en este trabajo, considerando la energía suministrada por el láser.
5. Elaborar un modelo de simulación que permita calcular la temperatura que está obteniendo el láser en el proceso de sinterización para evaluarlo con los métodos convencionales.

REERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Thomazini, D., et al., *Alumina ceramics obtained by chemical synthesis using conventional and microwave sintering*. *Cerâmica*, 2011. **57**: p. 45-49.
2. Liu, G., et al., *Composition and structure of a composite spinel made from magnesia and hercynite*. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2012. **13**(4): p. 480-485.
3. Bag, M., *Development of Environment Friendly New Generation MgO-C Brick Using Nano Carbon*, in *Ceramic Engineering2011*, National Institute of Technology Rourkela.
4. Allen, M.L., et al., *Electrical sintering of nanoparticle structures*. *Nanotechnology*, 2008. **19**(17): p. 175201.
5. Agrawal, D.K., *Microwave processing of ceramics*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1998. **3**(5): p. 480-485.
6. P. Figiel, M.R., B. Smuk, *Properties of alumina ceramics obtained by conventional and non-conventional by method for sintering ceramics*. *journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2011. **48**(1): p. p. 29.
7. Lewis, D., et al., *Conventional and high frequency microwave processing of nanophase ceramic materials*. *Nanostructured Materials*, 1997. **9**(1-8): p. 97-100.
8. Qian, B. and Z. Shen, *Laser sintering of ceramics*. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2013. **1**(4): p. 315-321.
9. Kruth, J.P., et al., *Lasers and materials in selective laser sintering*. *Assembly Automation*, 2003. **23**(4): p. 357-371.
10. Fischer, P., et al., *Pulsed laser sintering of metallic powders*. *Thin Solid Films*, 2004. **453-454**(0): p. 139-144.
11. Taku Saiki, Y.I., Kennan Ri, Marina Yoshida, Yuuki Koga, *Electrical Property of Laser-Sintered Nanopastes with Reduced Metal Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Liquids*. *Advances in Materials*, 2014. **3**(6): p. 8.
12. Song, Y.-A. and W. Koenig, *Experimental Study of the Basic Process Mechanism for Direct Selective Laser Sintering of Low-Melting Metallic Powder*. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 1997. **46**(1): p. 127-130.
13. Rapp, L., et al., *Pulsed-laser printing of silver nanoparticles ink: control of morphological properties*. *Optics express*, 2011. **19**(22): p. 21563-21574.
14. Son, Y., et al., *Nanoscale Electronics: Digital Fabrication by Direct Femtosecond Laser Processing of Metal Nanoparticles*. *Advanced Materials*, 2011. **23**(28): p. 3176-3181.
15. Yadroitsev, I., P. Bertrand, and I. Smurov, *Parametric analysis of the selective laser melting process*. *Applied Surface Science*, 2007. **253**(19): p. 8064-8069.

16. Mireles, J., et al., *Development of a Fused Deposition Modeling System for Low Melting Temperature Metal Alloys*. Journal of Electronic Packaging, 2013. **135**(1): p. 011008-011008.
17. Sanyal, M.K., A. Datta, and S. Hazra, *Morphology of nanostructured materials*, in *Pure and Applied Chemistry* 2002. p. 1553.
18. García, L.V., et al., *Laser sintering of magnesia with nanoparticles of iron oxide and aluminum oxide*. Applied Surface Science, 2015. **336**: p. 59-66.
19. Richerson, D.W., *Modern Ceramic Engineering*. Vol. 3. 2006, United States of America. 1-697.
20. Ignat, S., et al., *Magnesium alloys laser (Nd:YAG) cladding and alloying with side injection of aluminium powder*. Applied Surface Science, 2004. **225**(1-4): p. 124-134.
21. Durán Botia, P., *El procesado de polvos cerámicos nanoparticulados*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1999. **38**(5): p. 403-415.
22. Zhang, H., et al., *Flying spot laser triangulation scanner using lateral synchronization for surface profile precision measurement*. Applied optics, 2014. **53**(20): p. 4405-4412.
23. Rodríguez, C.G., *Estudio de propiedades de Magensia sinterizada adicionando nanopartículas de óxido de hierro (Fe₂O₃), Óxido de aluminio (Al₂O₃) Y Óxido de silicio (SiO₂) para uso en ollas de metalurgia secundarias*, 2013, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
24. Toro, F.I.D.D., *Desarrollo de una tecnología refractaria basada en MgO-CaZrO₃ reforzado con hercinita para hornos rotatorios de cemento* 2009, UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON.
25. León, J.E.C., *Investigación sobre el efecto de la hercynita en la microestructura y propiedades de una combinación refractaria base MgO- CaZrO₃*, 2003, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN. p. 220.
26. Rodrigo, P.O., *Comportamiento fisico-quimico de hormigones refractarios base Al₂O₃-MgAl₂O₄ ante escorias de coque de petroleo*. Ingenierías 2013. **XVI**: p. 38-46.
27. Askeland, D.P., *Ciencia e Ingenieria de los materiales* 3rd ed, ed. 9876543211998, Estados Unidos de America: International Thomson Editores 778.
28. Castellanos, E.A.R., *Desarrollo de un refractario basado en MgO-CaZrO₃ enriquecido con espinela (MgAl₂O₄) como nueva alternativa tecnologica para los hornos rotatorios productores de cemento*, 2008, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
29. Ding, Y., et al., *Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over Size, Shape, and Structure via Hydrothermal Synthesis*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(2): p. 435-440.
30. Rogojan, R., et al., *Nanoalumina obtained by pyrosol method*, in *Materials Science-Poland* 2012. p. 368.

-
31. Gupta, S., et al., *Ozone oxidation methods for aluminum oxide formation: Application to low-voltage organic transistors*. *Organic Electronics*, 2015. **21**(0): p. 132-137.
 32. Gómez Rodríguez, C., et al., *Effect of addition of Al₂O₃ and Fe₂O₃ nanoparticles on the microstructural and physico-chemical evolution of dense magnesia composite*. *Ceramics International*, 2015. **41**(6): p. 7751-7758.
 33. Selvam, N.C.S., et al., *Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(41): p. 9809-9815.
 34. Liu, Z.H., et al., *Selective Laser Sintering of High-density Alumina Ceramic Parts*, in *Proceedings of the 35th International MATADOR Conference*, S. Hinduja and K.-C. Fan, Editors. 2007, Springer London. p. 351-354.
 35. Li, L., Y. Urushihara, and J. Matsui, *Preparation of modified non-agglomerated dry nanofillers using supercritical fluids*. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2007. **40**(11): p. 993-998.
 36. Mongillo, J., *Nanotechnology 101*, ed. S. 101. Vol. 1. 2007, Estados Unidos: Greenwood.
 37. Arico, A.S., et al., *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. *Nat Mater*, 2005. **4**(5): p. 366-377.
 38. Azhari, A., F. Golestani-Fard, and H. Sarpoolaky, *Effect of nano iron oxide as an additive on phase and microstructural evolution of Mag-Chrome refractory matrix*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. **29**(13): p. 2679-2684.
 39. Zenou, M., *Laser sintering of copper nanoparticles*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014. **47**(025501): p. 11.
 40. Macedo, Z.S. and A.C. Hernandez, *Laser sintering of Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric ceramics*. *Materials Letters*, 2002. **55**(4): p. 217-220.
 41. Kruth, J.P., et al., *Basic Powder Metallurgical Aspects in Selective Metal Powder Sintering*. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 1996. **45**(1): p. 183-186.
 42. Van der Schueren, B. and J.-P. Kruth, *Powder deposition in selective metal powder sintering*. *Rapid Prototyping Journal*, 1995. **1**(3): p. 23-31.
 43. Vaziri, A., et al., *Effect of beam interaction time on laser alloying with pulsed Nd-YAG laser*. *Materials Science and Technology*, 2009. **25**(10): p. 1234-1237.
 44. Shiomi, M., et al., *Finite element analysis of melting and solidifying processes in laser rapid prototyping of metallic powders*. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 1999. **39**(2): p. 237-252.
 45. Vaziri, S.A., et al., *Effect of laser parameters on properties of surface-alloyed Al substrate with Ni*. *Optics and Lasers in Engineering*, 2009. **47**(9): p. 971-975.
 46. Manthiram, A., D.L. Bourell, and H.L. Marcus, *Nanophase materials in solid freeform fabrication*. *JOM*, 1993. **45**(11): p. 66-70.
-

-
47. Sobolev, K., et al., *Engineering of SiO₂ Nanoparticles for Optimal Performance in Nano Cement-Based Materials*, in *Nanotechnology in Construction 3: Proceedings of the NICOM3*, Z. Bittnar, et al., Editors. 2009, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 139-148.
 48. Kruth, J.P., *Binding Mechanisms in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting* 2004: p. 16.
 49. T. Laoui, L.F., J.P. Kruth, *Effect of mechanical alloying on Selective Laser Sintering of WC-9Co powder*. Powder Metallurgy, 2000. **42(3)**: p. p203 - p205.
 50. Kumar, S., *Selective laser sintering: A qualitative and objective approach*. JOM, 2003. **55(10)**: p. 43-47.
 51. Regenfuss, P., et al., *Principles of laser micro sintering*. Rapid Prototyping Journal, 2007. **13(4)**: p. 204-212.
 52. Kruth, J.P., et al., *Selective laser melting of iron-based powder*. Journal of Materials Processing Technology, 2004. **149(1-3)**: p. 616-622.
 53. Sindel, M., *Direct Laser Sintering of Metals and Metal Melt Infiltration for Near Net Shape Fabrication of Components*. 2010: p. 8.
 54. Martínez, J.A.A., *Sinterización e incorporación de la fase Co₂SnO₄ en varistores cerámicos basados en SnO₂*, 2013, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN: Monterrey, N.L. p. 101.
 55. Guinebretière, R., *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, in *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials* 2010, ISTE. p. i-xxxii.
 56. Birkholz, M., *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, in *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering* 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. I-XXII.
 57. C. Richard Brundle, C.A.E.J., Shaun Wilson, *Encyclopedia of materials characterization*, in *Encyclopedia of materials characterization*, C.A.E.J. C. Richard Brundle, Shaun Wilson, Editor 1992, Manning Publications: Butterworth-Heinemann. p. 745.
 58. German, R.M., *Sintering Theory and Practice*. Vol. 1. 1996, Estados Unidos.
 59. Morimoto, K., et al., *Hybridization of sugar alcohols into brucite interlayers via a melt intercalation process*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **368(1)**: p. 578-583.
 60. Aswal, D.K., et al., *XPS and AFM investigations of annealing induced surface modifications of MgO single crystals*. Journal of Crystal Growth, 2002. **236(4)**: p. 661-666.
 61. Santamaria, M., et al., *Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS)*. Electrochimica Acta, 2007. **53(3)**: p. 1314-1324.
 62. Shen, Y., et al., *One-pot synthesis of MgFe₂O₄ nanospheres by solvothermal method*. Materials Letters, 2013. **96**: p. 85-88.
 63. Gong, C., et al., *Preparation of carbon-coated MgFe₂O₄ with excellent cycling and rate performance*. Electrochimica Acta, 2013. **90**: p. 119-127.
-

-
64. Mittal, V.K., et al., *Cation distribution in NixMg1-xFe2O4 studied by XPS and Mössbauer spectroscopy*. Solid State Communications, 2006. **137**(1-2): p. 6-10.
 65. Haycock, D.E., et al., *The electronic structure of magnesium hydroxide (brucite) using X-ray emission, X-ray photoelectron, and auger spectroscopy*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1978(12): p. 1791-1796.
 66. Yamashita, T. and P. Hayes, *Effect of curve fitting parameters on quantitative analysis of Fe0.94O and Fe2O3 using XPS*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2006. **152**(1-2): p. 6-11.
 67. Zhao, L., et al., *Synthesis, characterization and adsorptive performance of MgFe2O4 nanospheres for SO2 removal*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **184**(1-3): p. 704-709.
 68. Salazar Rodríguez, S.B., *Influencia del grafito en el procesamiento del espinel MgAl2O4 mediante microondas*, 1999, Universidad Autónoma de Nuevo León.
 69. D. K. Aswal, K.P.M., Shilpa Tawde, Sipra Chodhury, N. Bagkar, Ajay Singh, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, *XPS and AFM investigations of annealing induced surface modifications of MgO single crystals*. Journal of Crystal Growth, 2002. **236**: p. 661-666.
 70. Haycock, D.E., et al., *The electronic structure of magnesium dialuminium tetraoxide (spinel) using X-ray emission and X-ray photoelectron spectroscopies*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1978(12): p. 1785-1790.
 71. Szijjártó, G.P., et al., *Nature of the active sites in Ni/MgAl2O4-based catalysts designed for steam reforming of ethanol*. Journal of Catalysis, 2013. **305**: p. 290-306.
 72. He, H., et al., *ESCA studies of aluminophosphate molecular sieves*. The Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(51): p. 13703-13707.
 73. Kumar, P., et al., *Influence of Mg Addition on the Catalytic Activity of Alumina Supported Ag for C3H6-SCR of NO*. Catalysis Letters, 2009. **131**(1-2): p. 85-97.
 74. Villa, A., et al., *Au on MgAl2O4 spinels: The effect of support surface properties in glycerol oxidation*. Journal of Catalysis, 2010. **275**(1): p. 108-116.
 75. Gao, C., et al., *Nano SiO2 and MgO Improve the Properties of Porous β -TCP Scaffolds via Advanced Manufacturing Technology*. International journal of molecular sciences, 2015. **16**(4): p. 6818-6830.
 76. Bancroft, G.M., et al., *Toward a comprehensive understanding of solid-state core-level XPS linewidths: Experimental and theoretical studies on the linewidths in silicates*. Physical Review B, 2009. **80**(7): p. 075405.
 77. Briggs, D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195. Surface and Interface Analysis, 1981. **3**(4): p. 254.*
-

ÍNDICE DE FIGURAS		Pág.
Figura 2.1	Estructura cristalina del MgO	8
Figura 2.2	Estructura del óxido de hierro.	9
Figura 2.3	Multidisciplinas del óxido de hierro	10
Figura 2.4	Estructura del óxido de aluminio.	12
Figura 2.5	Estructura del óxido de silicio.	13
Figura 2.6	Sinterizado de partículas	14
Figura 2.7	Etapas del proceso de sinterizado	16
Figura 2.8	Diagrama de los elementos del funcionamiento del láser	21
Figura 2.9	a) Formación de cuellos en el proceso de sinterización en estado sólido donde R: Radio, D: Diámetro; b) formación de cuello entre dos partículas de acero inoxidable	23
Figura 2.10	a) Sinterización en fase líquida (LPS) de mezcla de polvos de acero inoxidable y cobre (a: partículas de acero sin fundir; b: partículas de cobre (Cu) fundidas; c: porosidad). b) Sinterización en fase líquida (LPS) de mezcla de polvos de WC-Co (a: partículas de WC sin fundir; b: partículas de cobalto (Co) fundidas; c: porosidad) la imagen de la izquierda corresponde a la micrografía antes de la infiltración del cobre (Cu) y la imagen de la derecha corresponde a la micrografía tomada después de la infiltración del cobre (Cu)	24
Figura 2.11	a) Mezcla de polvos de WC-Co, b) Aleación mecánica de polvos de WC-Co, c) mezcla de polvos WC-Co sinterizados, d) polvos de aleación mecánica de WC-Co sinterizados.	25
Figura 2.12	Partículas de acero (Fe) no fundidas delimitadas por partículas de cobre (Cu) fundidas.	26
Figura 2.13	Sección transversal de una pieza de titanio (Ti) producida por fusión láser selectiva (SLM).	27
Figura 2.14	Esquema del proceso de sinterización selectiva por láser	28
Figura 2.15	Sección transversal de una parte de acero inoxidable 1.4404 producido por fusión selectiva por láser (SLM).	29
Figura 2.16	Representación esquemática de la espinela en general.	31
Figura 3.1	Esquema de difracción de rayos X, por planos hkl separados por la distancia interplanar d_{hkl} .	34

Figura 3.2	Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.	37
Figura 3.3	a) Esquema de un perfil de una muestra con diferentes objetos geométricos y b) como se verían estos en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	40
Figura 3.4	Esquema del proceso de excitación que conduce a la fotoemisión de un electrón del núcleo y el subsecuente proceso de relajación Auger.	41
Figura 4.1	Difracción de Rayos X del Óxido de Magnesio (MgO) con sus planos característicos	46
Figura 4.2	Difracción de rayos X de nanopartículas de óxido de hierro α -Fe ₂ O ₃ .	47
Figura 4.3	Difracción de rayos X de nanopartículas de óxido de aluminio α -Al ₂ O ₃ .	48
Figura 4.4	Difractograma de nanopartículas de óxido de silicio (SiO ₂).	49
Figura 4.5	a) Micrografías de TEM de las nanopartículas de hierro (Fe ₂ O ₃) y b) Patrones de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED) de las nanopartículas correspondientes al PDF# 0087-1166.	50
Figura 4.6	a) Micrografías de TEM de las nanopartículas de aluminio (Al ₂ O ₃) y b) Patrones de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED) de las nanopartículas correspondientes al PDF# 0088-0826.	51
Figura 4.7	a) Micrografías de TEM de las nanopartículas de silicio (SiO ₂) y b) Patrones de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED).	52
Figura 4.8	Tamaños promedio de las nanopartículas de Fe ₂ O ₃ .	53
Figura 4.9	a) Prensa hidráulica de 20 toneladas, b) Molde utilizado para hacer pellets de polvo de MgO y nanopartículas, c) pellets con diámetro de 1 cm.	55
Figura 4.10	Actuador utilizado para escanear pellets de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de hierro (Fe ₂ O ₃).	56
Figura 4.11	Patrón de traslación de los pellets.	57
Figura 4.12	Láser pulsado Nd: YAG con sus diferentes armónicos.	58
Figura 4.13	a) Equipo de recubrimiento; b) pintura de plata y c) cinta de carbón.	60
Figura 4.14	Microscopio Electrónico de Barrido	61
Figura 4.15	Equipo Thermo Scientific para llevar a cabo el análisis (XPS).	62
Figura 5.1	Difractogramas de pellets de MgO con 3 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm a) fluencia de energía de	67

Figura 5.2	1.7 J/cm ² ; b) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² , a diferentes velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s. Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm a) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² ; b) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² , a diferentes velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.	68
Figura 5.3	Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm a) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² ; b) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² con sus respectivas velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.	70
Figura 5.4	Comparativa entre las distintas concentraciones de nanopartículas (3, 5 y 7 % en peso) con la longitud de onda de 532 nm a fluencia de energía de 1.7 J/cm ² , empleando la velocidad de traslación de 110 μm/s.	71
Figura 5.5	Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm a) fluencia de energía de 3.0 J/cm ² ; b) fluencia de energía de 2.5 J/cm ² , con sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s.	73
Figura 5.6	Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm a) fluencia de energía de 3.0 J/cm ² ; b) fluencia de energía 2.5 J/cm ² con sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s.	75
Figura 5.7	Difractogramas de pellets de MgO con de 10 % de nanopartículas de óxido de hierro, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm a) fluencia de energía de 53.0 J/cm ² ; b) fluencia de energía 2. J/cm ² con sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s.	76
Figura 5.8	Mapeo de dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz donde a) Magnesio (Mg), b) Oxígeno (O) y c) Hierro (Fe).	77
Figura 5.9	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 3 % de nanopartículas de óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 532 nm; a) y b) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² , velocidad de traslación de 110 μm/s, c) y d) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² ,	78

	con velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$ e) y f) superficie sin irradiación.	
Figura 5.10	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 532 nm; a) y b) fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 , c) y d) fluencia de energía de 0.8 J/cm^2 e) y f) superficie sin irradiación. Las fluencias de energía tuvieron una velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$.	80
Figura 5.11	Análisis EDX de pellets de MgO con 5 % en peso de nanopartículas de óxido de hierro dentro de la matriz de MgO irradiada con una longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 y velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$.	81
Figura 5.12	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 532 nm; a) y b) fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 , c) y d) fluencia de energía de 0.8 J/cm^2 e) y f) superficie sin irradiación. Las fluencias de energía tuvieron una velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$.	82
Figura 5.13	Análisis EDX correspondiente a pellets de MgO con 7 % en peso de nanopartículas de óxido de hierro dentro de la matriz de MgO irradiada con longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 y velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$.	83
Figura 5.14	Micrografías de las muestras irradiadas con láser Nd: YAG, a magnificaciones de 5000 x con las diferentes concentraciones 3, 5 y 7 % de nanopartículas de Fe_2O_3 utilizando la longitud de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 y 08 J/cm^2 y velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$.	84
Figura 5.15	Micrografías de zonas irradiadas de pellets refractarios de MgO con 10% de nanopartículas de Fe_2O_3 , empleando la longitud de onda de 532 nm del láser Nd: YAG a magnificaciones de 10, 5 y 2 μm utilizando la fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 y las velocidades de traslación de 110 a), c) y e) y 400 $\mu\text{m/s}$ b), d) y f).	85
Figura 5.16	Micrografías de las zonas irradiadas de pellets de MgO con 5% de nanopartículas de óxido de hierro utilizando la longitud de onda de 1064 nm a) y b) correspondientes a la fluencia de energía de 3.0 J/cm^2 , velocidad de traslación 250 $\mu\text{m/s}$, c) y d) fluencia de energía de 2.5 J/cm^2 con velocidad de traslación 250 $\mu\text{m/s}$ e) y f) superficie sin irradiación.	86
Figura 5.17	correspondiente a pellets refractarios con 5 % en peso de las nanopartículas de óxido de hierro dentro de la matriz	87

	de MgO irradiados con longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 3.0 J/cm ² con una velocidad de traslación de 250 μm/s.	
Figura 5.18	Micrografía obtenida por SEM del 5 % en peso de nanopartículas de Fe ₂ O ₃ adicionado a la matriz de MgO, con longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 3.0 J/cm ² llevada a cabo a una velocidad de traslación de 250 μm/s.	88
Figura 5.19	Micrografías de las zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 1064 nm; a) y b) correspondientes a la fluencia de energía de 3.0 J/cm ² utilizando la velocidad de traslación de 250 μm/s, c) y d) fluencia de energía de 2.5 J/cm ² y velocidad de traslación de 250 μm/s e) y f) superficie sin irradiación.	89
Figura 5.20	Análisis EDX del pellet de MgO con 7 % de óxido de hierro dentro de la matriz de MgO irradiada con la longitud de onda de 1064 nm, fluencia de energía de 3.0 J/cm ² y una velocidad de traslación de 250 μm/s. Así como la zona en la cual existen partículas que no sufrieron reacción.	90
Figura 5.21	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 10 % de nanopartículas de óxido de hierro, empleando la longitud de onda de 1064 nm; a) y b) fluencia de energía de 3.0 J/cm ² , c) y d) fluencia de energía de 2.5 J/cm ² e) y f) superficie sin. La velocidad de traslación utilizada fue de 250 μm/s.	92
Figura 5.22	Análisis EDX del pellet de MgO correspondiente al 10 % de óxido de hierro dentro de la matriz de MgO irradiada con la longitud de onda de 1064 nm y fluencia de energía de 3.0 J/cm ² usando la velocidad de traslación de 250 μm/s, así como la zona en la cual hay partículas que no sufrieron reacción.	93
Figura 5.23	Micrografías de las zonas irradiadas de los pellets refractarios, a magnificaciones de 2 μm con las diferentes concentraciones de nanopartículas de Fe ₂ O ₃ , con la longitud de onda de 1064 nm y dos fluencias de energía, utilizando la velocidad de traslación de 250 μm/s.	94
Figura 5.24	Micrografías de las zonas irradiadas con la láser Nd:YAG de pellets refractarios a) , b) , c) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² , longitud de onda de 532 nm; a magnificaciones de 2 μm con las diferentes concentraciones y con la velocidad de traslación de 400 μm/s, d) , e) y f) fluencia de energía de 3.0 J/cm ² empleando para ello la longitud de onda de 1064 nm, a la	95

	misma velocidad.	
Figura 5.25	Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de hierro con sus diferentes concentraciones, utilizando una fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 y empleando la longitud de onda de 532 nm.	96
Figura 5.26	Espectros de alta resolución (XPS) de a) Mg 1s, b) O 1s y c) Fe 2p de los pellets sin irradiar y de las nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en c) corresponde a O1s de las NPs, (d-f, g-i, j-l) espectros de Mg1s, O1s y Fe2p para pellets irradiados con concentraciones de 3, 5 y 7 % en peso, utilizando para ello la longitud de onda de 532 nm, con la fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 , velocidad de traslación de $110 \mu\text{m/s}$.	102
Figura 5.27	Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de hierro con sus diferentes concentraciones (5,7 y 10 % en peso), empleando una fluencia de energía de 3.0 J/cm^2 , velocidad de traslación de $250 \mu\text{m/s}$ y una longitud de onda de 1064 nm.	103
Figura 5.28	Espectros de alta resolución (XPS) de a) Mg 1s, b) O 1s y c) Fe 2p de los pellets sin irradiar y de las nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en c) corresponde a O 1s de las NPs, (d-f, g-i, j-l) espectros de Mg1s, O1s y Fe2p para pellets irradiados con concentraciones de 5, 7 y 10 % en peso, la longitud de onda empleada fue de 1064 nm con una fluencia de energía de 3.0 J/cm^2 , velocidad de traslación de $250 \mu\text{m/s}$.	105
Figura 6.1	Difractogramas de pellets de MgO con 3 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm, a) fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 con velocidades de traslación 110, 400 y $550 \mu\text{m/s}$ y b) fluencia de energía de 0.8 J/cm^2 con 110, 400 y $550 \mu\text{m/s}$.	110
Figura 6.2	Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm a) fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 , con velocidades de traslación de 110, 400 y $550 \mu\text{m/s}$; b) fluencia de energía de 0.8 J/cm^2 con 110, 400 y $550 \mu\text{m/s}$.	111
Figura 6.3	Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm a) fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 ; b) fluencia de energía de 0.8 J/cm^2 , a diferentes velocidades de traslación 110, 400 y $550 \mu\text{m/s}$.	113

Figura 6.4	Comparativa entre las distintas concentraciones de nanopartículas de aluminio (3, 5 y 7 %) irradiadas con la longitud de onda de 532 nm con fluencia de energía de 1.7 J/cm ² y velocidad de traslación de 110 μm/s.	114
Figura 6.5	Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm a) fluencia de energía de 3.0 J/cm ² con las velocidades de traslación de 250, 400 y 550 μm/s ; b) fluencia de energía de 2.5 J/cm ² con 250, 400 y 550 μm/s.	115
Figura 6.6	Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm a) fluencia de energía de 3.0 J/cm ² con velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s; b) fluencia de energía 2.5 J/cm ² con 250, 400 y 550 μm/s.	116
Figura 6.7	Difractogramas de pellets de MgO con 10 % de nanopartículas de óxido de aluminio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm a) fluencia de energía de 3.0 J/cm ² con velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s; b) fluencia de energía de 2.5 J/cm ² con 250, 400 y 550 μm/s.	118
Figura 6.8	Mapeo para la dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz donde a) Magnesio (Mg), b) Oxígeno (O) y c) Aluminio (Al).	119
Figura 6.9	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 3 % de óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 532 nm; a) y b) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² con velocidad de traslación de 110 μm/s, c) y d) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² , con 110 μm/s, e) y f) superficie sin irradiación.	120
Figura 6.10	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 5 % de óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 532 nm; a) y b) fluencia de 1.7 J/cm ² con velocidad de traslación de 110 μm/s, c) y d) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² con velocidad de traslación de 110 μm/s, e) y f) superficie sin irradiación.	121
Figura 6.11	Análisis EDX correspondiente a zonas irradiadas de pellets de MgO con la concentración del 5 % de nanopartículas de óxido de aluminio, con fluencia de energía de 1.7 J/cm ² y velocidad de traslación de 110 μm/s.	122
Figura 6.12	a) y b) Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; c) y d) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² , con velocidad de	124

	traslación de 110 $\mu\text{m/s}$, c) y d) fluencia de energía de 0.8 J/cm^2 con 110 $\mu\text{m/s}$, e) y f) superficie sin irradiación.	
Figura 6.13	Análisis EDX correspondiente a las zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % en peso de nanopartículas de óxido de aluminio, con la longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 y velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$.	125
Figura 6.14	Micrografías de las muestras irradiadas con láser Nd: YAG, a magnificaciones de 5000 x con las diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de aluminio y dos fluencias de energía, utilizando la velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$ y longitud de onda de 532 nm.	126
Figura 6.15	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; a) y b) fluencia de energía de 3.0 J/cm^2 velocidad de traslación utilizada de 110 $\mu\text{m/s}$, c) y d) fluencia de energía de 2.5 J/cm^2 con 110 $\mu\text{m/s}$, e) y f) superficie sin irradiación	127
Figura 6.16	Análisis EDX correspondiente a zonas irradiadas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 1064 nm con fluencia de energía de 3.0 J/cm^2 y velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$.	128
Figura 6.17	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de óxido de aluminio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; a) y b) correspondientes a la fluencia de energía de 3.0 J/cm^2 y velocidad de traslación 250 $\mu\text{m/s}$, c) y d) fluencia de energía de 2.5 J/cm^2 con 250 $\mu\text{m/s}$ e) y f) superficie sin irradiación.	129
Figura 6.18	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 10 % de nanopartículas de óxido aluminio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; a) y b) fluencia de energía de 3.0 J/cm^2 con velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$, c) y d) fluencia de energía de 2.5 J/cm^2 con 250 $\mu\text{m/s}$, e) y f) superficie sin irradiación	131
Figura 6.19	Micrografías de las muestras irradiadas con láser Nd: YAG, a magnificaciones de 2 μm con las diferentes concentraciones de nanopartículas de Al_2O_3 , utilizando la longitud de onda de 1064 nm, dos fluencias de energía y velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$.	132
Figura 6.20	a) Espinela magnesio alúmina obtenida por la técnica de sinterización por microondas y b) Espinela obtenida por la técnica de sinterización láser.	133

Figura 6.21	Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de aluminio con 5 y 7 %, y empleando la longitud de onda de 532 nm y fluencia de energía de 1.7 J/cm ² .	134
Figura 6.22	Espectros de alta resolución (XPS) de a) Mg 1s, b) O 1s y c) Si 2p de los pellets sin irradiar y de las nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en c) corresponde a O 1s de las NPs, (d-f, g-i) espectros de Mg 1s, O 1s y Si 2p para pellets irradiados con concentraciones de 5 y 7 % en peso, empleando una longitud de onda de 532 nm a fluencia de energía de 1.7 J/cm ² , velocidad de traslación de 110 μm/s.	136
Figura 6.23	Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de aluminio con sus diferentes concentraciones, empleando la longitud de onda de 1064 nm utilizando una fluencia de energía de 3.0 J/cm ² .	140
Figura 6.24	Espectros de alta resolución (XPS) de a) Mg 1s, b) O1s y c) Si 2p de los pellets sin irradiar y de las nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en c) corresponde a O1s de las NPs, (d-f, g-i) espectros de Mg1s, O1s y Si2p para pellets irradiados con concentraciones de 5,7 y 10 % en peso, empleando una longitud de onda de 1064 nm a fluencia de energía de 4.7 J/cm ² , velocidad de traslación de 250 μm/s.	144
Figura 7.1	Difractogramas de pellets de MgO con 3 % de nanopartículas de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm; a) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² a diferentes velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s; b) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² con velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.	149
Figura 7.2	Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm a) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² y velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s; b) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² a diferentes velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s	150
Figura 7.3	Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de NP's de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 532 nm; a) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² con velocidades de traslación de 110, 400 y 550 μm/s; b) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² con sus respectivas velocidades.	152
Figura 7.4	Difractogramas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm; a) fluencia de energía	153

	de 4.7 J/cm ² ; b) fluencia de energía 3.8 J/cm ² con sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s.	
Figura 7.5	Difractogramas de pellets de MgO con 7 % de NP's de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm; a) fluencia de energía de 4.7 J/cm ² ; b) fluencia de energía 3.8 J/cm ² con sus respectivas velocidades de traslación 250, 400 y 550 μm/s.	155
Figura 7.6	Difractogramas de pellets de MgO con 10 % de nanopartículas de óxido de silicio, irradiados empleando la longitud de onda de 1064 nm; a) fluencia de energía de 4.7 J/cm ² ; b) fluencia de energía de 3.8 J/cm ² , con sus respectivas velocidades de traslación 110, 400 y 550 μm/s.	156
Figura 7.7	Comparativa entre las distintas concentraciones de nanopartículas de silicio 5, 7 y 10 % en peso con la longitud de onda de 1064 nm a fluencia de energía de 4.7 J/cm ² , empleando la velocidad de traslación de 250 μm/s.	157
Figura 7.8	Mapeo para la dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz donde a) Magnesio (Mg), b) Oxígeno (O) y c) Silicio (Si).	158
Figura 7.9	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 3 % de nanopartículas de óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 532 nm; a) y b) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² y velocidad de traslación de 110 μm/s, c) y d) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² con velocidad de traslación de 110 μm/s e) y f) superficie sin irradiación.	159
Figura 7.10	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 532 nm; a) y b) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² y velocidad de traslación de 110 μm/s, c) y d) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² con velocidad de traslación de 110 μm/s e) y f) superficie sin irradiación.	160
Figura 7.11	Micrografías correspondientes a zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas de óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 532 nm; a) y b) fluencia de energía de 1.7 J/cm ² y velocidad de traslación de 110 μm/s, c) y d) fluencia de energía de 0.8 J/cm ² con velocidad de traslación de 110 μm/s e) y f) superficie sin irradiación.	162
Figura 7.12	Análisis EDX de pellets de MgO con 5 % de nanopartículas de óxido de silicio dentro de la matriz de MgO irradiada con longitud de onda de 532 nm, fluencia de energía de 1.7 J/cm ² y una velocidad de	163

Figura 7.13	traslación de 110 $\mu\text{m/s}$. Micrografías de las muestras irradiadas a magnificaciones a 2 μm con las concentraciones de 3, 5 y 7 %, utilizando la longitud de onda de 532 nm, fluencias de energía 1.7 J y 0.8 J/cm^2 y velocidad de traslación de 110 $\mu\text{m/s}$.	164
Figura 7.14	Micrografías de las zonas irradiadas de pellets de MgO con 5% de nanopartículas de óxido de silicio utilizando la longitud de onda de 1064 nm a) y b) correspondientes a la fluencia de energía de 4.7 J/cm^2 y velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$, c) y d) correspondientes a la fluencia de energía de 3.8 J/cm^2 con velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$ e) y f) superficie sin irradiación.	165
Figura 7.15	Micrografías de las zonas irradiadas de pellets de MgO con 7 % de nanopartículas óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; a) y b) fluencia de energía de 4.7 y la velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$ J/cm^2 , c) y d) fluencia de energía de 3.8 J/cm^2 con la velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$, e) y f) superficie sin irradiación.	167
Figura 7.16	Análisis EDX correspondiente a la concentración del 7 % en peso de nanopartículas de óxido de silicio dentro de la matriz de MgO irradiada con longitud de onda de 1064 nm, fluencia de energía de 4.7 J/cm^2 y velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$.	168
Figura 7.17	Micrografías de las zonas irradiadas de pellets de MgO con 10 % de nanopartículas óxido de silicio, empleando la longitud de onda de 1064 nm; a) y b) fluencia de energía de 4.7 J/cm^2 y velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$, c) y d) fluencia de energía de 3.8 J/cm^2 con velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$, e) y f) superficie sin irradiación.	169
Figura 7.18	Análisis EDX correspondiente al 10 % de nanopartículas de óxido de silicio dentro de la matriz de MgO irradiada empleando longitud de onda de 1064 nm a fluencia de energía de 4.7 J/cm^2 y una velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$.	170
Figura 7.19	Micrografías de las zonas irradiadas con láser Nd: YAG de los pellets refractarios, a magnificaciones de 2 μm con concentraciones de 5, 7 y 10 % de nanopartículas de SiO_2 , con la longitud de onda de 1064 nm, fluencias de energía 4.7 y 3.8 J/cm^2 y velocidad de traslación de 250 $\mu\text{m/s}$.	171
Figura 7.20	Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de silicio con sus diferentes concentraciones, utilizando una fluencia de energía de 1.7 J/cm^2 y empleando la longitud de onda de 532 nm.	172

-
- Figura 7.21** Espectros de alta resolución (XPS) de a) Mg1s, b) O1s y c) Si2p de los pellets sin irradiar y de las nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en c) corresponde a O1s de las NPs, (d-f, g-i) espectros de Mg1s, O1s y Si2p para pellets irradiados con concentraciones de 5 y 7 % en peso, empleando una longitud de onda de 532 nm a fluencia de energía de 1.7 J/cm², velocidad de traslación de 110 μm/s. 174
- Figura 7.22** Análisis superficial de la matriz de MgO con la adición de nanopartículas de óxido de silicio con sus diferentes concentraciones, utilizando una fluencia de energía de 4.7 J/cm² y empleando la longitud de onda de 1064 nm. 178
- Figura 7.23** Espectros de alta resolución (XPS) de a) Mg 1s, b) O 1s y c) Si 2p de los pellets sin irradiar y de las nanopartículas empleadas como material de partida. La imagen insertada en c) corresponde a O 1s de las NPs, (d-f, g-i) espectros de Mg 1s, O 1s y Si 2p para pellets irradiados con concentraciones de 5,7 y 10 % en peso, empleando una longitud de onda de 1064 nm a fluencia de energía de 4.7 J/cm², velocidad de traslación de 250 μm/s. 183

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Clasificación de los refractarios de acuerdo a la composición.	7
Tabla 4.1	Distancias interplanares y planos de difracción de las nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3).	50
Tabla 4.2	Distancias interplanares y planos de difracción de las nanopartículas de óxido de aluminio.	51
Tabla 4.3	Tamaños promedio de las nanopartículas de Fe_2O_3 .	52
Tabla 4.4	Composición de las mezclas refractarias.	54
Tabla 4.5	Velocidades de traslación para cada longitud de onda.	55
Tabla 4.6	Tiempo de irradiación para cada velocidad de traslación.	57
Tabla 4.7	Tamaños del área irradiada obtenidos para las diferentes distancias focales.	58
Tabla 4.8	Tamaños del área irradiada obtenidos para la longitud de onda de 1064 nm.	59
Tabla 5.1	Parámetros empleados en la irradiación de pellets de nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3).	65
Tabla 5.2	Energías de enlace para el oxígeno O 1s del material de partida polvos de MgO y las nanopartículas de Fe_2O_3 , así como de los pellets irradiados.	98
Tabla 5.3	Energías de enlace para material de partida de Mg 1s, Fe 2p, nanopartículas de Fe_2O_3 y pellets irradiados MgO/ Fe_2O_3 con concentraciones de (3, 5 y 7 % en peso).	99
Tabla 5.4	Energías de enlace para el oxígeno O 1s del material de partida polvos de MgO, los pellets irradiados y las nanopartículas de Fe_2O_3 en la longitud de onda de 1064 nm.	104
Tabla 5.5	Energías de enlace para material de partida de Mg 1s, Fe 2p, nanopartículas de Fe_2O_3 y pellets irradiados MgO/ Fe_2O_3 con concentraciones de (5, 7 y 10 % en peso).	105
Tabla 5.6	Energías de enlace para material de partida de Mg 1s, Al 2p, nanopartículas de Al_2O_3 y pellets irradiados MgO/ Al_2O_3 con concentraciones de (5 y 7 % en peso).	104
Tabla 6.1	Parámetros empleados en la irradiación de pellets de nanopartículas de óxido de aluminio (Al_2O_3).	108

Tabla 6.2	Parámetros comparativos entre a) técnica de microondas y b) láser para la obtención de la espinela magnesio-alúmina	133
Tabla 6.3	Energías de enlace para el oxígeno O 1s del material de partida polvos de MgO, los pellets irradiados y las nanopartículas de Al ₂ O ₃ .	137
Tabla 6.4	Energías de enlace para material de partida de Mg 1s, Al 2p, nanopartículas de Al ₂ O ₃ y pellets irradiados MgO/Al ₂ O ₃ con concentraciones de (5 y 7 % en peso).	138
Tabla 6.5	Energías de enlace para el oxígeno O 1s del material de partida polvos de MgO, los pellets irradiados y las nanopartículas de Al ₂ O ₃ .	142
Tabla 6.6	Energías de enlace para material de partida de Mg 1s, Al 2p, nanopartículas de Al ₂ O ₃ y pellets irradiados MgO/Al ₂ O ₃ con concentraciones de (5,7 y 10 % en peso).	143
Tabla 7.1	Parámetros empleados en la irradiación de pellets de nanopartículas de óxido de silicio (SiO ₂).	147
Tabla 7.2	Energías de enlace para el oxígeno O 1s del material de partida polvos de MgO, los pellets irradiados y las nanopartículas de SiO ₂ .	176
Tabla 7.3	Energías de enlace para material de partida de Mg 1s, Si 2p, nanopartículas de SiO ₂ y pellets irradiados MgO/SiO ₂ con concentraciones de (5 y 7% en peso).	177
Tabla 7.4	Energías de enlace para el oxígeno O 1s del material de partida polvos de MgO, los pellets irradiados y las nanopartículas de SiO ₂ .	179
Tabla 7.5	Energías de enlace para material de partida de Mg 1s, Si 2p, nanopartículas de SiO ₂ y pellets irradiados MgO/SiO ₂ con concentraciones de (5,7 y 10 % en peso).	180

APÉNDICE

Publicaciones

Artículo 1. Laser sintering of magnesia with nanoparticles of iron oxide and aluminum oxide. L.V. García, M.I. Mendivil, T.K. Das Roy, G.A. Castillo, S. Shaji, Applied Surface Science 336 (2015) pag. 59–66.

Artículo 2. Effect of addition of Al₂O₃ and Fe₂O₃ nanoparticles on the microstructural and physico-chemical evolution of dense magnesia composite. C. Gómez Rodríguez, T.K. Das Roy, S. Shaji, G.A. Castillo Rodríguez, L. García Quiñonez, Edén Rodríguez, J.O. González, J.A. Aguilar-Martínez, Ceramics International 41 (2015) pag.7751–7758.

Artículo 3. CuInGaSe₂ nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid médium. M.I. Mendivil, L.V. García, B. Krishnan, D. Avellaneda, J.A. Martinez, S. Shaji, Materials Research Bulletin 72 (2015) pag. 106–115.

Artículo 4. CdS thin films prepared by laser assisted chemical bath deposition L.V. Garcia, M.I. Mendivil, G. Garcia Guillen, J.A. Aguilar Martinez, B. Krishnan, D. Avellaneda, G.A. Castillo, T.K. Das Roy, S. Shaji, Applied Surface Science 336 (2015) pag.329–334.

Artículo 5. Structure and properties of CdS thin films prepared by pulsed laser assisted chemical bath deposition L.V. Garcia, S.L. Loredó, S. Shaji, J.A. Aguilar Martineza, D.A. Avellaneda, T.K. Das Roy, B. Krishnan, Materials Research Bulletin 83 (2016) pag. 459–467
