

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**Tratamiento Superficial Láser a Cerámica  
Composicional a Base de  $Al_2O_3$ .**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS CON OPCIÓN  
TERMINAL EN TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

**SUSTENTANTE:  
ADALBERTO CASTRO HERNÁNDEZ**

**DIRECTORA: DRA. MARINA VLASOVA.  
CODIRECTOR: DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR.  
SINODALES: DR. MYKOLA KAKAZYEY, DR. JORGE URUCHURTU  
CHAVARÍN, DR. ISAÍ ROSALES CADENA, DR. JOSÉ GONZALO  
GONZÁLEZ RODRÍGUEZ Y DR. RENÉ GUARDÍAN TAPIA.**

**CUERNAVACA, MORELOS.**

**SEPTIEMBRE, 2019.**

## **Agradecimientos.**

Quiero agradecer al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por haberme permitido formarme en estas instalaciones.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada.

Quiero agradecer a todas las personas que, directa o indirectamente, han contribuido al desarrollo de mi tesis de doctorado.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Marina Vlasova por haberme dado la oportunidad de realizar el trabajo de esta tesis bajo su dirección. Por su tiempo y dedicación, por su ayuda, sus enseñanzas, aportaciones, discusiones y amabilidad a lo largo de este tiempo del desarrollo de la tesis.

Gracias al Dr. Pedro A. Márquez Aguilar por todo el apoyo brindado, por transmitirme sus conocimientos lo cual fueron de mucha ayuda durante todo este tiempo.

Gracias al Dr. Mykola Kakazyey por su ayuda y aportaciones a este trabajo.

A mi comité revisor de tesis por todas las observaciones y comentarios, así como su amabilidad y tiempo dedicado a este trabajo, muchas gracias: Dra. Marina Vlasova, Dr. Pedro Márquez, Dr. Mykola Kakazyey, Dr. Isaí Rosales, Dr. Jorge Uruchurtu, Dr. Gonzalo González y Dr. René Guardián.

A mi novia, América, por su amor y cariño, por hacerme feliz todos los días, por su apoyo en todas las decisiones personales y profesionales, por su ayuda, comprensión y paciencia en todos los momentos.

A mi familia. Mis padres Abel y María de Jesús, mis hermanos Jorge y Oziel; por su apoyo incondicional y por estar siempre conmigo.

Y sobre todo a Dios, por darme la vida y permitirme finalizar esta etapa en mi vida profesional.

## Índice.

Resumen.....	i
Abstract.....	ii
Agradecimientos.....	iii
<b>Capítulo 1. Antecedentes.....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción.....	1
1.2. Antecedentes.....	2
1.3. Justificación.....	5
1.4. Hipótesis.....	6
1.5. Objetivos.....	6
1.6. Alcance.....	7
<b>Capítulo 2. Marco teórico.....</b>	<b>8</b>
2.1. Cerámica avanzada.....	8
2.2. Diagramas de fase de sistemas binarios partiendo del sistema ternario Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub> .....	8
2.3. Posibles fases de formación del sistema ternario Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub> .....	12
2.4. Cerámicas de óxidos.....	13
2.4.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14
2.4.2. TiO <sub>2</sub> .....	16
2.4.3. Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	17
2.4.4. Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	20
2.4.5. Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> .....	21
2.4.6. θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
2.5. Rutas comunes del procesamiento y precursores para la producción de las alúminas de transición.....	25
2.6. Fases polimórficas del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26

2.6.1. Datos comunes de diferentes técnicas de investigación de las fases polimórficas del $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	28
2.7. Materiales compuestos.....	29
2.8. Sinterización.....	30
2.9. Microprocesamiento basado en láser.....	31
2.10. Láser.....	36
2.10.1. Emisión espontánea, emisión estimulada e inversión de la población...37	
2.10.2. Partes básicas de un láser.....	38
2.11. Laser de $\text{CO}_2$ .....	39
<b>Capítulo 3. Desarrollo experimental.....</b>	<b>40</b>
3.1. Características de los polvos usados.....	40
3.2. Preparación de las diferentes muestras de polvos a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	40
3.3. Método de compactación de las muestras de polvos a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	42
3.4. Compactación de los polvos a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	43
3.5. Métodos de sinterización de las muestras de polvos compactos a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	44
3.5.1. Características generales de la mufla.....	45
3.5.2. Características generales del láser de $\text{CO}_2$ .....	45
3.6. Tratamiento térmico en la mufla a las muestras de polvos compactos a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	47
3.7. Tratamientos térmicos bajo radiación láser a las muestras cerámicas a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	48
3.8. Técnicas de caracterización de las muestras cerámicas a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ ..	50
3.8.1. Difracción de rayos X (XRD).....	50
3.8.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) con Reflexión Total Atenuada (ATR).....	53
3.8.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis de rayos X por el espectrómetro de dispersión de energías (EDS).....	58

3.8.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) con microanálisis de rayos X por el espectrómetro de dispersión de energías (EDS).....	64
3.8.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	68

**Capítulo 4. Resultados y discusión.....72**

4.1. Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (XRD) de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	73
4.1.1. Análisis cualitativo (identificación de fases) de la estructura superficial de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	74
4.1.2. Análisis semicuantitativo de la estructura superficial de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	85
4.1.2.1. Análisis de la evolución de la intensidad.....	85
4.1.2.2. Análisis del tamaño de cristalita.....	88
4.1.2.3. Análisis del coeficiente de textura.....	91
4.1.3. Análisis cualitativo (Identificación de fases metaestables) de la estructura superficial de la cerámica y de los canales con la misma concentración de $Al_2O_3$ en las mezclas iniciales (80 %mol) y diferentes parámetros de irradiación láser.....	103
4.2. Caracterización de la microestructura química por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) con Reflexión Total Atenuada (ATR) de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	110

4.2.1. Análisis cualitativo de la microestructura química superficial de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	112
4.2.2. Análisis semicuantitativo de la microestructura química superficial de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	123
4.3. Caracterización morfológica y química por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	127
4.3.1. Análisis morfológico de la superficie de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	127
4.4. Caracterización morfológica y química por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	134
4.4.1. Análisis morfológico y químico de la superficie de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	134
4.4.2. Análisis morfológico y químico de la vista transversal de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	157
4.5. Caracterización y visualización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario	

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	178
4.5.1. Análisis topográfico de la superficie de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.....	178
<b>Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>181</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>185</b>
<b>Anexo 1.....</b>	<b>199</b>

## Lista de tablas.

### Capítulo 2.

**Tabla II.I.** Rutas de formación de  $\alpha$ -alúmina en función del precursor empleado.....26

**Tabla II.II.** Datos de difracción de rayos X de las alúminas de transición.....27

### Capítulo 3.

**Tabla III.I.** Contenido de polvo en las mezclas iniciales: x % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + y % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + z % en moles de  $\text{TiO}_2$ .....41

**Tabla III.II.** Parámetros de la radiación láser.....49

### Capítulo 4.

**Tabla IV.I.** Composición de fases en las cerámicas y los canales ( $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 = 70/30 = 2.333$ ).....84

**Tabla IV.II.** Coeficientes de textura (*TCs*) de varios planos (*hkl*) para  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 15 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 35 % en moles de  $\text{TiO}_2$ .....94

**Tabla IV.III.** Coeficientes de textura (*TCs*) de varios planos (*hkl*) para  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 55 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 13.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 31.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$ .....94

**Tabla IV.IV.** Coeficientes de textura (*TCs*) de varios planos (*hkl*) para  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 12 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 28 % en moles de  $\text{TiO}_2$ .....95

**Tabla IV.V.** Coeficientes de textura (*TCs*) de varios planos (*hkl*) para  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 65 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 24.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$ .....95

**Tabla IV.VI.** Coeficientes de textura (*TCs*) de varios planos (*hkl*) para  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 9 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 21 % en moles de  $\text{TiO}_2$ .....96

**Tabla IV.VII.** Coeficientes de textura (*TCs*) de varios planos (*hkl*) para  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra



con mezcla inicial de polvos: 75 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 7.5 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 17.5 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	96
<b>Tabla IV.VIII.</b> Coeficientes de textura ( <i>TCs</i> ) de varios planos ( <i>hkl</i> ) para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 14 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	97
<b>Tabla IV.IX.</b> Coeficientes de textura ( <i>TCs</i> ) de varios planos ( <i>hkl</i> ) para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 50 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 15 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 35 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	97
<b>Tabla IV.X.</b> Coeficientes de textura ( <i>TCs</i> ) de varios planos ( <i>hkl</i> ) para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 55 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 13.5 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 31.5 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	98
<b>Tabla IV.XI.</b> Coeficientes de textura ( <i>TCs</i> ) de varios planos ( <i>hkl</i> ) para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 60 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 12 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 28 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	98
<b>Tabla IV.XII.</b> Coeficientes de textura ( <i>TCs</i> ) de varios planos ( <i>hkl</i> ) para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 65 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 10.5 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 24.5 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	99
<b>Tabla IV.XIII.</b> Coeficientes de textura ( <i>TCs</i> ) de varios planos ( <i>hkl</i> ) para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 70 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 9 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 21 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	99
<b>Tabla IV.XIV.</b> Coeficientes de textura ( <i>TCs</i> ) de varios planos ( <i>hkl</i> ) para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 75 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 7.5 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 17.5 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	100
<b>Tabla IV.XV.</b> Coeficientes de textura ( <i>TCs</i> ) de varios planos ( <i>hkl</i> ) para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 14 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	100
<b>Tabla IV.XVI.</b> Bandas de absorción IR observadas en los espectros de las cerámicas y superficie de los canales.....	122
<b>Tabla IV.XVII.</b> Posición de las bandas de absorción IR presentadas en las referencias.....	123

## Lista de figuras.

### Capítulo 2.

<b>Figura 2.1.</b> Diagrama de equilibrio $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ . (a) % en moles y (b) % en peso ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2 = \text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) [13].....	9
<b>Figura 2.2.</b> Diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ . Donde: en (a) $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:5 = \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1 = \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 = 1:1 = \text{YAlO}_3$ [14]; en (b) $\text{Y}_3\text{A}_5 = \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 = \text{Y}_2\text{A}$ , $\text{YA} = \text{YAlO}_3$ , $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$ [15]; y en (c) $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:5 = \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1 = \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 = 1:1 = \text{YAlO}_3$ [16].....	10
<b>Figura 2.3.</b> Diagrama de fases del sistema de $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ . Donde: en (a) B = Bixbyita ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ , cúbico), F = Fluorita, L = Líquido; P = Pirocloro ( $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), R = Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), $\alpha/\beta = \alpha/\beta\text{-Y}_2\text{TiO}_5$ , H = $\text{Y}_2\text{O}_3$ , hexagonal [17]; en (b) P = $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\alpha = \alpha\text{-Y}_2\text{TiO}_5$ , $\beta = \beta\text{-Y}_2\text{TiO}_5$ , F = Fase fluorita en solución sólida [18]; y en (c) $\alpha = \alpha\text{-Y}_2\text{TiO}_5$ , $\beta = \beta\text{-Y}_2\text{TiO}_5$ , P = $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Tipo pirocloro en solución sólida), F = Tipo fluorita en solución sólida, Y = $\text{Y}_2\text{O}_3$ , T = $\text{TiO}_2$ (Rutilo), L = Líquido [19].....	11
<b>Figura 2.4.</b> Estructura del corindón de Alpha-alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).....	15
<b>Figura 2.5.</b> Estructura cristalina del polimorfo rutilo de $\text{TiO}_2$ (Tetragonal).....	17
<b>Figura 2.6.</b> Estructura cristalina de $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	18
<b>Figura 2.7.</b> Estructura cristalina de $\text{Y}_2\text{O}_3$ con los dos sitios catiónicos cristalográficos $C_2$ y $C_3$ .....	19
<b>Figura 2.8.</b> Vista general de la estructura cúbica del pirocloro, mostrando los poliedros vinculados. [34].....	21
<b>Figura 2.9.</b> Estructura cristalina de YAG con los tres sitios catiónicos: dodecaédrico, octaédrico y tetraédrico.....	22
<b>Figura 2.10.</b> Esquema de la estructura cristalina de YAG.....	23
<b>Figura 2.11.</b> Esquema de la celda unitaria de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (monoclínico). [24].....	25
<b>Figura 2.12.</b> Curvas de difracción de rayos-X de polvos de: (a) chi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) kappa- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (c) gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (d) delta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (e) theta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (f) eta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (g) alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [20].....	28
<b>Figura 2.13.</b> Espectros de absorción IR de (a) alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) theta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [32].....	29
<b>Figura 2.14.</b> Esquema de media sección de la zona de interacción y profundidad del material modificado.....	32
<b>Figura 2.15.</b> Esquema de media sección de la zona de interacción y profundidad del material modificado.....	33
<b>Figura 2.16.</b> Esquema de interacción entre la fuente de calor y el material base. (a) Vista superior y (b) Vista transversal.....	34

**Figura 2.17.** Tres procesos de interacción entre un átomo y ondas electromagnéticas. En el inciso (a) A representa un átomo en su nivel fundamental, en los incisos (b) y (c) A\* representa un átomo en su nivel excitado.....38

**Figura 2.18.** Láser de CO<sub>2</sub> excitado con CD.....39

### Capítulo 3.

**Figura 3.1.** Esquema de una máquina de prensado. Compresión de dado.....42

**Figura 3.2.** Dado para la máquina de prensado (a) y compresión de dado (b).43

**Figura 3.3.** Mufla de alta temperatura (a) y láser de CO<sub>2</sub> (b).....44

**Figura 3.4.** Esquema del haz a la salida de un láser de CO<sub>2</sub> mostrando sus principales características geométricas. (1) Haz láser, (2) Espejo, (3) Lente convergente, (4) Aire, y (5) Foco del haz.....46

**Figura 3.5.** Esquema del haz láser colimado a la salida de un láser de CO<sub>2</sub>. (1) Haz láser colimado, (2) Espejo, y (3) Aire, (4) Diámetro del haz láser colimado.....47

**Figura 3.6.** Esquema de la irradiación láser (haz colimado) a las muestras cerámicas compuestas de x %mol de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + y %mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + z %mol de TiO<sub>2</sub>. (1) Haz láser colimado, (2) Espejo, y (3) Aire.....49

**Figura 3.7.** Interacción de los rayos X con los átomos.....51

**Figura 3.8.** Óptica de enfoque típica empleada en la difracción de polvo moderna: sin (a) y con (b) el monocromador de haz difractado. F - foco de la fuente de rayos-X; SoS - rendijas de Soller; DS - ranura de divergencia; Fi – filtro-β; ScS - ranura de dispersión (opcional); RS - ranura de recepción; M - monocromador; D - detector.....52

**Figura 3.9.** Esquema del difractómetro usando el detector Lynxeye (a) y el difractómetro (b) BRUKER D2 PHASER.....53

**Figura 3.10.** Ilustración de la reflexión interna total.....56

**Figura 3.11.** Penetración de la onda evanescente en la muestra.....56

**Figura 3.12.** Espectrómetro FTIR Alpha Platinum ATR.....58

**Figura 3.13.** Diagrama esquemático del microscopio electrónico de barrido: Las dos partes principales del SEM, la columna de electrones y la consola electrónica (a); y microscopio electrónico de barrido LEO 1450-VP (b).....61

**Figura 3. 14.** Origen y detección de señales de datos (a); y tipo de electrones excitados por haz de electrones y radiación (esquemática), y profundidad de información en el SEM. (La emisión de fluorescencia puede provenir desde una profundidad de hasta 100 μm).....63

**Figura 3.15.** Evaporador BIO RAD SC500 SPUTTER COATER (a) y esquema de la pulverización catódica (b).....64

<b>Figura 3.16.</b> Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Hitachi SU5000 FE-SEM (a), y punta de emisión de campo Schottky (b).....	68
<b>Figura 3.17.</b> Ilustración esquemática de los componentes básicos de AFM: punta (Tip)/cantilever/chip, haz láser enfocado, fotodiodo cuádruple (Quad photodiode). El recuadro es una micrografía de un cantilever/punta de AFM real visto desde un lado; el cantilever es de 100 $\mu\text{m}$ de largo, y la punta de 10 $\mu\text{m}$ de alto.....	71
<b>Figura 3.18.</b> Microscopio de fuerza atómica XE-Bio Park Systems, con microscopía óptica invertida Nikon ECLIPSE Ti.....	71

#### Capítulo 4. Resultados y discusión.

<b>Figura 4.1.</b> Imágenes de las muestras: mezcla de polvos compactadas (a), cerámica después del tratamiento térmico (b), canales sobre la superficie de la cerámica después del tratamiento láser (c), y canales removidos de la cerámica (d).....	72
<b>Figura 4.2.</b> Diagramas de difracción de rayos X de los patrones de referencia de las tarjetas JCPDS.....	76
<b>Figura 4.3.</b> Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 50 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 15 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 35 % en moles de $\text{TiO}_2$ . ( $\Delta$ ) $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\nabla$ ) $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ( $\diamond$ ) $\alpha$ - $\text{TiO}_2$ , ( $\square$ ) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\circ$ ) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , (*) $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .....	77
<b>Figura 4.4.</b> Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 55 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 13.5 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 31.5 % en moles de $\text{TiO}_2$ . ( $\Delta$ ) $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\nabla$ ) $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ( $\diamond$ ) $\alpha$ - $\text{TiO}_2$ , ( $\square$ ) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\blacksquare$ ) $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ , ( $\circ$ ) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , (*) $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .....	78
<b>Figura 4.5.</b> Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 60 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 12 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 28 % en moles de $\text{TiO}_2$ . ( $\Delta$ ) $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\nabla$ ) $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ( $\diamond$ ) $\alpha$ - $\text{TiO}_2$ , ( $\square$ ) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\circ$ ) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , (*) $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .....	79
<b>Figura 4.6.</b> Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 65 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 10.5 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 24.5 % en moles de $\text{TiO}_2$ . ( $\Delta$ ) $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ ) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\circ$ ) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , (*) $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .....	80
<b>Figura 4.7.</b> Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial	

de polvos: 70 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 9 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 21 % en moles de $\text{TiO}_2$ . ( $\Delta$ ) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\diamond$ ) $\alpha\text{-TiO}_2$ , ( $\square$ ) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\circ$ ) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , ( $*$ ) $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ .....	81
<b>Figura 4.8.</b> Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 75 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 7.5 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 17.5 % en moles de $\text{TiO}_2$ . ( $\Delta$ ) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ ) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\blacksquare$ ) $\alpha\text{-Y}_2\text{TiO}_5$ , ( $\circ$ ) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , ( $*$ ) $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ .....	82
<b>Figura 4.9.</b> Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 14 % en moles de $\text{TiO}_2$ . ( $\Delta$ ) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ ) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	83
<b>Figura 4.10.</b> El cambio en el contenido relativo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (b) y $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (c) depende de la concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales. (1) Cerámicas y (2) canales obtenidos a $P_2 = 45 \text{ W}$ , $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ . En (d) la tendencia del contenido relativo de las fases $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2) y $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (3) de los canales obtenidos a $P_2 = 45 \text{ W}$ , $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ .....	87
<b>Figura 4.11.</b> El cambio del tamaño de cristalita del pico difractado (104) del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), del pico difractado (222) del $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (b) y del pico difractado (420) del $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (c) depende de la concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales. (1) Cerámicas, (2) canales obtenidos a $P_1 = 45 \text{ W}$ , $v_1 = 0.26 \text{ mm/s}$ , (3) canales obtenidos a $P_2 = 45 \text{ W}$ , $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ y (4) canales obtenidos a $P_3 = 70 \text{ W}$ , $v_3 = 0.075 \text{ mm/s}$ .....	91
<b>Figura 4.12.</b> El cambio de $TC_{(hkl)}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el pico difractado (104) (1) y para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en el pico difractado (222) (2) en las cerámicas (a) y de los canales obtenidos a $P_1 = 45 \text{ W}$ y $v_1 = 0.26 \text{ mm/s}$ (b) depende de la concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales. Ajuste polinomial para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el pico difractado (104) (3) y para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en el pico difractado (222) (4)...	102
<b>Figura 4.13.</b> El cambio de $TC_{(hkl)}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el pico difractado (104) (1) y para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en el pico difractado (222) (2) de los canales depende de la potencia de radiación láser a $v = \text{cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$ (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a $P = \text{cte.} = 45 \text{ W}$ (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 75 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 7.5 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 17.5 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	102
<b>Figura 4.14.</b> El cambio de $TC_{(hkl)}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el pico difractado (104) (1) y para $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en el pico difractado (222) (2) de los canales depende de la potencia de radiación láser a $v = \text{cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$ (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a $P = \text{cte.} = 45 \text{ W}$ (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 80 % en mol de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6 % en mol de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 14 % en mol de $\text{TiO}_2$ .....	103

<b>Figura 4.15.</b> Diagramas de difracción de rayos X de los patrones de referencia del $\text{Al}_2\text{O}_3$ de las tarjetas JCPDS.....	104
<b>Figura 4.16.</b> Vista del pico (104) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el difractograma de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en mol de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6 % en mol de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 14 % en mol de $\text{TiO}_2$ . ( $\alpha$ ) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\theta$ ) $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ ) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ( $35.563^\circ$ ).....	105
<b>Figura 4.17.</b> Vista de la curva en Origin, forma Gaussiana.....	107
<b>Figura 4.18.</b> Deconvolución de los picos de los difractogramas de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en mol de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6 % en mol de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 14 % en mol de $\text{TiO}_2$ . (a) Con corrección de fondo, y (b) Sin corrección de fondo. ( $\alpha$ ) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\theta$ ) $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ( $35.563^\circ$ ).....	108
<b>Figura 4.19.</b> El cambio de la intensidad en los picos difractados del pico (104) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) y del pico (220) de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2) de las muestras depende de los parámetros de radiación láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en mol de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6 % en mol de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 14 % en mol de $\text{TiO}_2$ .....	109
<b>Figura 4.20.</b> Tipos de estructuras de óxidos binarios y óxidos ternarios de aluminio, titanio e itrio.....	111
<b>Figura 4.21.</b> Espectros de reflectancia IR de las cerámicas con diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales.....	113
<b>Figura 4.22.</b> Espectros de reflectancia IR de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_1 = 45 \text{ W}$ y $v_1 = 0.26 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales.....	114
<b>Figura 4.23.</b> Espectros de reflectancia IR de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_2 = 45 \text{ W}$ y $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales.....	115
<b>Figura 4.24.</b> Espectros de reflectancia IR de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_3 = 70 \text{ W}$ y $v_3 = 0.075 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales.....	116
<b>Figura 4.25.</b> Espectros de reflectancia IR (a) y ajuste a línea base (b) de las cerámicas con diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales. ( $\Delta$ ) $\nu \text{ AlO}_6$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ ) $\nu \text{ TiO}_6$ en $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\bullet$ ) $\nu \text{ AlO}_4$ en $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y ( $\circ$ ) $\nu \text{ YO}_7$ en $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .....	118
<b>Figura 4.26.</b> Espectros de reflectancia IR (a) y ajuste a línea base (b) de la superficie de los canales en la cerámica obtenidos por irradiación láser a $P_1 = 45 \text{ W}$ y $v_1 = 0.26 \text{ mm/s}$ , y con diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales. ( $\Delta$ ) $\nu \text{ AlO}_6$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ ) $\nu \text{ TiO}_6$ en $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\bullet$ ) $\nu \text{ AlO}_4$ en $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y ( $\circ$ ) $\nu \text{ YO}_7$ en $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .....	119

<b>Figura 4.27.</b> Espectros de reflectancia IR (a) y ajuste a línea base (b) de la superficie de los canales en la cerámica obtenidos por irradiación láser a $P_2 = 45$ W y $v_2 = 0.075$ mm/s, y con diferentes concentraciones de $Al_2O_3$ en las mezclas iniciales. ( $\Delta$ ) $\nu$ $AlO_6$ en $\alpha-Al_2O_3$ , ( $\square$ ) $\nu$ $TiO_6$ en $Y_2Ti_2O_7$ , ( $\bullet$ ) $\nu$ $AlO_4$ en $Y_3Al_5O_{12}$ y ( $\circ$ ) $\nu$ $YO_7$ en $Y_3Al_5O_{12}$ .....	120
<b>Figura 4.28.</b> Espectros de reflectancia IR (a) y ajuste a línea base (b) de la superficie de los canales en la cerámica obtenidos por irradiación láser a $P_3 = 70$ W y $v_3 = 0.075$ mm/s, y con diferentes concentraciones de $Al_2O_3$ en las mezclas iniciales. ( $\Delta$ ) $\nu$ $AlO_6$ en $\alpha-Al_2O_3$ , ( $\square$ ) $\nu$ $TiO_6$ en $Y_2Ti_2O_7$ , ( $\bullet$ ) $\nu$ $AlO_4$ en $Y_3Al_5O_{12}$ y ( $\circ$ ) $\nu$ $YO_7$ en $Y_3Al_5O_{12}$ .....	121
<b>Figura 4.29.</b> El cambio de la intensidad de las bandas IR en la posición $563\text{ cm}^{-1}$ de la unidad $AlO_6$ en la fase $\alpha-Al_2O_3$ de las cerámicas (1) y de los canales a $P_1 = 45$ W y $v_1 = 0.26$ mm/s (2) depende de la concentración de $Al_2O_3$ en las mezclas iniciales.....	125
<b>Figura 4.30.</b> El cambio de la intensidad de las bandas IR en la posición $683\text{ cm}^{-1}$ de la unidad $TiO_6$ en la fase $Y_2Ti_2O_7$ (a) y en la posición $717\text{ cm}^{-1}$ de la unidad $YO_7$ en la fase $Y_3Al_5O_{12}$ (b) de las cerámicas (1) y de los canales a $P_1 = 45$ W y $v_1 = 0.26$ mm/s (2) depende de la concentración de $Al_2O_3$ en las mezclas iniciales.....	125
<b>Figura 4.31.</b> El cambio de la intensidad de las bandas IR en la posición $563\text{ cm}^{-1}$ de la unidad $AlO_6$ en la fase $\alpha-Al_2O_3$ depende de la potencia de irradiación láser (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser (b). Concentraciones de $Al_2O_3$ en las mezclas iniciales de (1) 50 %mol, (2) 60 %mol, (3) 70 %mol y (4) 80 %mol.....	126
<b>Figura 4.32.</b> Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de $Al_2O_3$ en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d).....	128
<b>Figura 4.33.</b> El cambio del ancho del canal depende de la potencia de radiación láser sobre la superficie de las cerámicas a $v = Cte. = 0.075$ mm/s (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas a $P = Cte. = 45$ W (b). Concentraciones de $Al_2O_3$ en las mezclas iniciales de (1) 50 %mol, (2) 60 %mol, (3) 70 %mol y (4) 80 %mol.....	129
<b>Figura 4.34.</b> Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de la superficie de los canales en la cerámica y de productos de ablación a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y misma concentración de $Al_2O_3$ en las mezclas iniciales (50 %mol); 2,000 magnificaciones.....	130
<b>Figura 4.35.</b> El cambio del tamaño de los productos de ablación depende de la potencia de radiación láser sobre la superficie de las cerámicas a $v = Cte. =$	

0.075 mm/s (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas a $P = \text{Cte.} = 45 \text{ W}$ (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 50 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 15 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 35 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	130
<b>Figura 4.36.</b> Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y misma concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (70 %mol). Filas: a) 300 magnificaciones y b) 2,000 magnificaciones.....	131
<b>Figura 4.37.</b> Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y misma concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (80 %mol). Filas: a) 300 magnificaciones y b) 2,000 magnificaciones.....	132
<b>Figura 4.38.</b> El cambio del tamaño de los cristales depende de la potencia de radiación láser sobre la superficie de las cerámicas a $v = \text{Cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$ (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas a $P = \text{Cte.} = 45 \text{ W}$ (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 80 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 14 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	133
<b>Figura 4.39.</b> Micrografías electrónicas de barrido de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d).....	135
<b>Figura 4.40.</b> El cambio del ancho del canal depende de la potencia de radiación láser sobre la superficie de las cerámicas a $v = \text{Cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$ (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas a $P = \text{Cte.} = 45 \text{ W}$ (b). Concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales de (1) 50 %mol, (2) 60 %mol, (3) 70 %mol y (4) 80 %mol.....	136
<b>Figura 4.41.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d). 500 magnificaciones.....	139
<b>Figura 4.42.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d). 1,000 magnificaciones.....	140
<b>Figura 4.43.</b> Micrografías electrónicas de barrido por electrones retrodispersados de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes	



parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d).....	141
<b>Figura 4.44.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d). 4,000 magnificaciones.....	142
<b>Figura 4.45.</b> El cambio del tamaño de los cristales depende de la potencia de radiación láser sobre la superficie de las cerámicas a $v = \text{Cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$ (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas a $P = \text{Cte.} = 45 \text{ W}$ (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 80 % en moles de $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6 % en moles de $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 14 % en moles de $\text{TiO}_2$ .....	143
<b>Figura 4.46.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_1 = 45 \text{ W}$ y $v_1 = 0.26 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales sobre la superficie de los canales (Números sobre las micrografías).....	144
<b>Figura 4.47.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_2 = 45 \text{ W}$ y $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales sobre la superficie de los canales (Números sobre las micrografías).....	145
<b>Figura 4.48.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_3 = 70 \text{ W}$ y $v_3 = 0.075 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales sobre la superficie de los canales (Números sobre las micrografías).....	146
<b>Figura 4.49.</b> El cambio del contenido de O (1), Al (2), Ti (3) e Y (4) en los cristales de la superficie de los canales en la cerámica depende de las diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales. Canales obtenidos a $P_2 = 45 \text{ W}$ y $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ (a); y a $P_3 = 70 \text{ W}$ y $v_3 = 0.075 \text{ mm/s}$ (b).....	148
<b>Figura 4.50.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y misma concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (50 %mol); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares sobre la superficie de los canales (Números sobre las micrografías).....	149
<b>Figura 4.51.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y misma concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (80 %mol); y	

microanálisis puntual de elementos en varios lugares sobre la superficie de los canales (Números sobre las micrografías).....	150
<b>Figura 4.52.</b> El cambio del contenido de Al (1) y O (2) en los granos de la superficie de los canales en la cerámica depende de la potencia de irradiación láser (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 80 % en moles de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6 % en moles de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 14 % en moles de TiO <sub>2</sub> .....	151
<b>Figura 4.53.</b> Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Columnas I, II y III) y 50 %mol concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales.....	153
<b>Figura 4.54.</b> Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Columnas I, II y III) y 60 %mol concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales.....	154
<b>Figura 4.55.</b> Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Columnas I, II y III) y 70 %mol concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales.....	155
<b>Figura 4.56.</b> Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Columnas I, II y III) y 80 %mol concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales.....	156
<b>Figura 4.57.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d). 50 magnificaciones.....	159
<b>Figura 4.58.</b> El cambio en el grosor de las diferentes zonas en el canal depende de los parámetros de irradiación láser. Muestras con concentraciones de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales de (a) 50 %mol, (b) 60 %mol, (c) 70 %mol y (d) 80 %mol. (1) Zona superficial fundida y recristalizada densa, y (2) Zona intermedia fundida y recristalizada porosa.....	160
<b>Figura 4.59.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d). 1,000 magnificaciones.....	161
<b>Figura 4.60.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Filas I, II y III) y misma concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (50 %mol); y	

microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales en la parte superior de los canales (Números sobre las micrografías).....	163
<b>Figura 4.61.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Filas I, II y III) y misma concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (60 %mol); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales en la parte superior de los canales (Números sobre las micrografías).....	164
<b>Figura 4.62.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Filas I, II y III) y misma concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (70 %mol); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales en la parte superior de los canales (Números sobre las micrografías).....	165
<b>Figura 4.63.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Filas I, II y III) y misma concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (80 %mol); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales en la parte superior de los canales (Números sobre las micrografías).....	166
<b>Figura 4.64.</b> Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (50 %mol).....	168
<b>Figura 4.65.</b> Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (60 %mol).....	169
<b>Figura 4.66.</b> Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (70 %mol).....	170
<b>Figura 4.67.</b> Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (80 %mol).....	171
<b>Figura 4.68.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en las mezclas iniciales (50 %mol). Y microanálisis lineal de elementos desde la parte superior de los canales (Líneas sobre las micrografías).....	173

<b>Figura 4.69.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (60 %mol). Y microanálisis lineal de elementos desde la parte superior de los canales (Líneas sobre las micrografías).....	174
<b>Figura 4.70.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (70 %mol). Y microanálisis lineal de elementos desde la parte superior de los canales (Líneas sobre las micrografías).....	175
<b>Figura 4.71.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (80 %mol). Y microanálisis lineal de elementos desde la parte superior de los canales (Líneas sobre las micrografías).....	176
<b>Figura 4.72.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (50 %mol). Y microanálisis lineal de elementos desde la parte superior de los canales (Líneas sobre las micrografías). 500 magnificaciones.....	177
<b>Figura 4.73.</b> Imágenes 3D de AFM de la superficie de los canales después del tratamiento láser en la superficie de las cerámicas a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (Filas a, b y c). 20x20 $\mu\text{m}$ .....	180

## Capítulo 1. Antecedentes.

### 1.1. Introducción.

Los cerámicos compuestos pueden exhibir combinaciones únicas y atractivas de propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas. Por ejemplo, tales compuestos pueden poseer una mayor dureza, resistencia al desgaste, rigidez y resistencia a la fluencia (particularmente a temperaturas elevadas), junto con una mayor resistencia a la fractura, tenacidad, resistencia al choque térmico y conductividad eléctrica que muchas cerámicas monolíticas. Alternativamente, tales compuestos pueden poseer propiedades similares, pero con un peso significativamente diferente en relación con los materiales monolíticos. Como resultado, se ha llevado a cabo una actividad mundial apreciable para desarrollar cerámicos compuestos para una variedad de aplicaciones en las industrias automotriz, aeronáutica, de producción de energía y de procesamiento de materiales básicos.

La fabricación de compuestos densos y ricos en cerámica de forma compleja a menudo implica pasos que requieren mucho tiempo, trabajo intensivo o que implican altas temperaturas y/o presiones aplicadas (por ejemplo, prensado uniaxial o isostático en caliente). Los defectos generados durante el procesamiento del material compuesto, como las distorsiones en las dimensiones y la forma, también han dado como resultado bajos rendimientos o han requerido el uso de un costoso paso de mecanizado final. Estas dificultades técnicas y los costos relativamente altos encontrados en el procesamiento convencional deben evitarse para aumentar la viabilidad comercial de los cerámicos compuestos. Las técnicas de sinterización convencional se usan comúnmente en el procesamiento de cerámicas para producir componentes densos de forma rápida y económica con formas complejas y casi en forma de red. Sin embargo, estos métodos no son adecuados para la fabricación de materiales compuestos de alto punto de fusión, debido a las complicaciones y

los costos asociados con la sinterización de cerámicos refractarios. Dichas limitaciones pueden evitarse con enfoques de sinterización por láser. Uno de los propósitos de este trabajo es describir el método de sinterización por láser o el proceso del tratamiento térmico superficial por láser que es capaz de producir cerámicos compuestos. [1]

Las propiedades físicas de la cerámica se ven fuertemente afectadas por la microestructura. La orientación de los granos también puede jugar un papel importante en las propiedades cerámicas. Aunque los tratamientos térmicos por láser pueden influir en los cambios microestructurales, también lo hacen los componentes del material cerámico. La sinterización por láser es una técnica que puede inducir la textura en las cerámicas mediante el desplazamiento del haz láser (recristalización de una fase líquida o textura de fusión). Por lo tanto, con el tratamiento térmico por láser se pueden generar materiales texturizados. [2]

## **1.2. Antecedentes.**

En estos últimos años la obtención de cerámica de  $Al_2O_3$ , entre otras, se ha hecho por métodos como: Prensado isostático en frío (Cold isostatic pressing, CIP), prensado isostático en caliente (Hot isostatic pressing, HIP), extrusión (Extrusion), horno continuo de empujadores (Pusher furnace), horno discontinuo de vacío (Batch furnace), horno discontinuo de mufla (Batch furnace), sinterización por descargas de plasma (Spark plasma sintering, SPS), proyección por plasma atmosférico (Atmospheric plasma Spraying, APS), etc. En nuestros días, otros métodos modernos para la sinterización de cerámica avanzada se han desarrollado, es la sinterización selectiva por láser (Selective laser sintering, SLS), sinterización de metal directa por láser (Direct metal laser sintering, DMLS), fusión selectiva por láser (Selective laser melting, SLM), fusión por haz de electrones (Electron beam melting, EBM), sinterización selectiva por calor (Selective heat sintering) y lasercusing. Donde capa por capa

es sinterizada hasta formar un objeto en 3D con las condiciones, forma y dimensiones deseadas. Además, estos procesos usan la tecnología de fusión de lecho de polvo (Powder bed fusion). Es decir, como parte común, el material base es un polvo. Un láser sinteriza las áreas seleccionadas causando que las partículas se fusionen y solidifiquen. El modo de generación de las piezas es en el que los elementos son generados de capa en capa, iniciando el proceso por las cotas más bajas y terminando por las superiores. Estos procesos o tecnologías son ampliamente usados para producir componentes de cerámica a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El método de sinterización láser no es el único método usado para el procesamiento de cerámicas avanzada, sino también es usado en la actualidad, el método de síntesis láser de cerámica de diferentes compuestos. [3]

El sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  muestra poca investigación. Como sistemas binarios, existe una gran cantidad de trabajos dedicados a la investigación de la formación de fases, y también a las propiedades de los materiales cerámicos obtenidos en base a composiciones binarias. Tales sistemas binarios son  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Los sistemas binarios como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , son sistemas eutécticos. [4]

La síntesis de materiales cerámicos compuestos basados en mezclas de polvo del sistema binario de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ha sido de interés durante muchos años debido a su uso como materiales estructurales o funcionales. Esto significa que las propiedades físicas requeridas del material dependen de la aplicación. Por lo tanto, las propiedades físicas y mecánicas tales como resistencia, dureza, tenacidad a la fractura, resistencia al desgaste, resistencia al calor y resistencia a la corrosión son muy importantes para las cerámicas estructurales. Mientras que para la cerámica funcional son importantes las propiedades físicas, tales como eléctricas, magnéticas, térmicas, ópticas, piezoeléctricas, junto con algunas de las propiedades mencionadas anteriormente. Sobre la base de estos requisitos de cerámica, ha sido necesario un desarrollo continuo. [5]

Una característica distintiva de tales materiales cerámicos es la capacidad de obtener propiedades mecánicas sobresalientes, estabilidad térmica y microestructural, al implementar las condiciones de eutéctica solidificada direccionalmente. Un método para obtener material eutéctico solidificado direccionalmente es un procesamiento por láser de materiales cerámicos obtenidos de composiciones eutécticas binarias. Sin lugar a duda, los regímenes de irradiación (Potencia, velocidad de movimiento del haz y otros parámetros) en el caso del tratamiento superficial de la cerámica, son factores fundamentales de la formación de fases. Además, la distribución de temperatura específica en los materiales cerámicos porosos en las direcciones vertical y horizontal sugieren que el material cerámico resultante debe tener una composición de fase compleja. Esto significa que su aplicación podría expandirse significativamente. [6]

La sinterización y síntesis láser de cerámica es hecha bajo un proceso denominado irradiación laser direccional. Se piensa que la irradiación láser es prometedora para la preparación de materiales complejos con nuevas propiedades, formados en condiciones de calentamiento direccional y con posterior enfriamiento, ambos de alta velocidad. La principal diferencia entre la síntesis laser y la síntesis tradicional de cerámica es que el volumen total de las muestras no se calienta, pero la temperatura del tratamiento es igual a  $2/3$  el punto de fusión de sus componentes. Además, teniendo en cuenta la presencia de gradientes de temperatura en el recorrido direccional del haz láser, es interesante determinar los efectos de textura en la zona de fusión/recristalización rápida del material compuesto. [7]

La formación de la zona fundida y su movimiento dirigido es una característica de la síntesis láser direccional. [8]

La complejidad y el corto tiempo de los procesos en la zona de irradiación requieren investigaciones que permitan separar los procesos de sinterización, de los procesos de fusión y formación de nuevas fases. Como regla general, el proceso de calentamiento a alta temperatura de la superficie (Hasta 2000 °C o



más), junto con la formación de nuevas fases, se produce el desarrollo de procesos de ablación y descomposición de compuestos primarios y recién formados. Esto, a su vez, debe conducir a un cambio en la composición de fases de la capa superficial y al desarrollo de nuevos mecanismos de formación de fases que difieren de los que proceden en el caso de los métodos tradicionales. En condiciones de irradiación láser direccional, cuando se realiza el proceso de fusión-solidificación direccional de la capa superficial, los efectos de texturizado emergentes conducen a la modificación adicional de las propiedades superficiales de la zona de irradiación (canal). Las mezclas binarias basadas en el sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  de óxidos tienen composiciones eutécticas. Por lo tanto, bajo irradiación láser direccional, en la capa superficial de las muestras cerámicas, también se debe formar material fundido eutéctico y, al enfriarse, deben solidificarse nuevos compuestos con elementos de textura. [9, 10, 118, 119]

### **1.3. Justificación.**

La obtención de cerámica a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bajo un procesamiento tradicional (prensado y sinterización en mufla o sinterización convencional) ha sido muy estudiado. La manera y los mecanismos que intervienen en el proceso de sinterización son la investigación esencial para conseguir la microestructura requerida y las propiedades finales en los sólidos. Las fases presentes y la microestructura en los materiales diseñados son diferentes dependiendo del proceso de obtención. Las condiciones de los diferentes procesos tienen un efecto profundo sobre las propiedades de los materiales. Los cambios microestructurales durante el proceso de sinterización bajo irradiación láser para obtener cerámica a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son de suma importancia, ya que estos cambios bajo estos procesos originan mejores propiedades y nuevas aplicaciones de este material cerámico.

En este caso, el método a usar es la sinterización selectiva por láser (O parte de ella, ya que no se trabajará con objetos 3D creados por capas). Otro punto importante en la investigación es la síntesis láser de cerámica compuesta a partir del poco estudiado sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

#### **1.4. Hipótesis.**

Se plantea que en el proceso de sinterización bajo irradiación láser a la mezcla de polvos del sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , la síntesis de nuevas fases procede. Estas fases formadas y la microestructura dependen de la composición del material inicial irradiado y de los parámetros de la irradiación láser.

#### **1.5. Objetivos.**

##### **General.**

Investigar las características de formación de la cerámica compuesta a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenida por tratamiento láser.

##### **Específicos.**

- Aplicar irradiación láser bajo los parámetros adecuados para sinterizar cerámica a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Diferentes velocidades de desplazamiento lineal del haz láser y diferentes potencias de radiación).
- Identificar las fases presentes en las muestras cerámicas después de la irradiación láser.
- Analizar la evolución de las fases.
- Determinar los cambios morfológicos y microestructurales de las muestras cerámicas después del tratamiento láser.
- Establecer las características del proceso de formación de las muestras cerámicas debido a la fusión, evaporación-sublimación y recristalización en la zona de irradiación láser.

## **1.6. Alcance.**

El propósito de este trabajo es proporcionar un marco estructural del sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (material de partida), considerando diferentes composiciones de mezcla iniciales de polvos y la variación de los parámetros de irradiación láser para la síntesis de nuevos materiales cerámicos. Este marco estructural presentará algunos nuevos datos morfológicos, microestructurales y fases presentes en las diferentes muestras cerámicas después del tratamiento láser.

La caracterización de las cerámicas se realizará por medio de técnicas de identificación de materiales, tales como difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (SEM - EDS), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con espectroscopía de dispersión de energía (FESEM - EDS), y microscopía de fuerza atómica (AFM) para conocer las características estructurales, morfología, fases, tamaño de cristalita, orientación cristalográfica y rugosidad de los materiales cerámicos. Es necesario conocer estas propiedades para posteriormente darle aplicación específica a los mismos.

## Capítulo 2. Marco teórico.

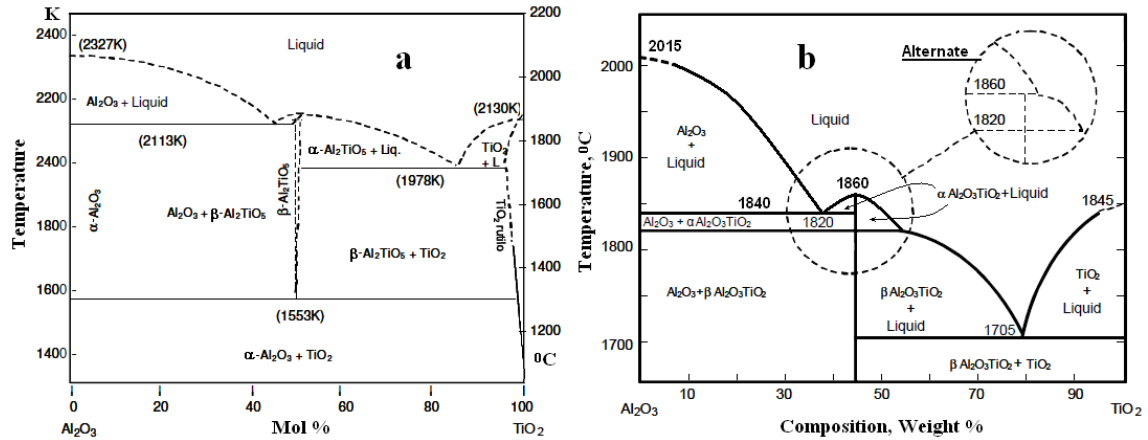
### 2.1. Cerámica avanzada.

La definición de lo que constituye una cerámica se ha ampliado en las últimas décadas. En lugar de un puñado de óxidos y silicatos que constituyen el tema de la cerámica, ahora hay sulfuros, nitruros y muchas otras clases de compuestos. Además de la cerámica estructural tradicional, hay cerámicas utilizadas como materiales dieléctricos, magnéticos y ópticos. Los vidrios, por supuesto, son tradicionalmente un subconjunto de cerámica. Sin embargo, la cerámica puede adoptar muchas formas, incluidos cristales individuales, cuerpos sinterizados, películas, fibras, recubrimientos y polvos no consolidados en una gran variedad de tamaños de partículas y morfologías de partículas. [11] Existen muchas maneras distintas de clasificar los materiales cerámicos. Una de ellas es definirlos con base en la clase de sus compuestos químicos (Por ejemplo, óxidos, carburos, nitruros, sulfuros, fluoruros, etc.). Otra forma, es clasificar las cerámicas por su función principal. Eléctricos, magnéticos, ópticos automotriz, mecánico y estructural, biomédicos, construcción, químicos, domésticos, otros. [12]

### 2.2. Diagramas de fase de sistemas binarios partiendo del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ .

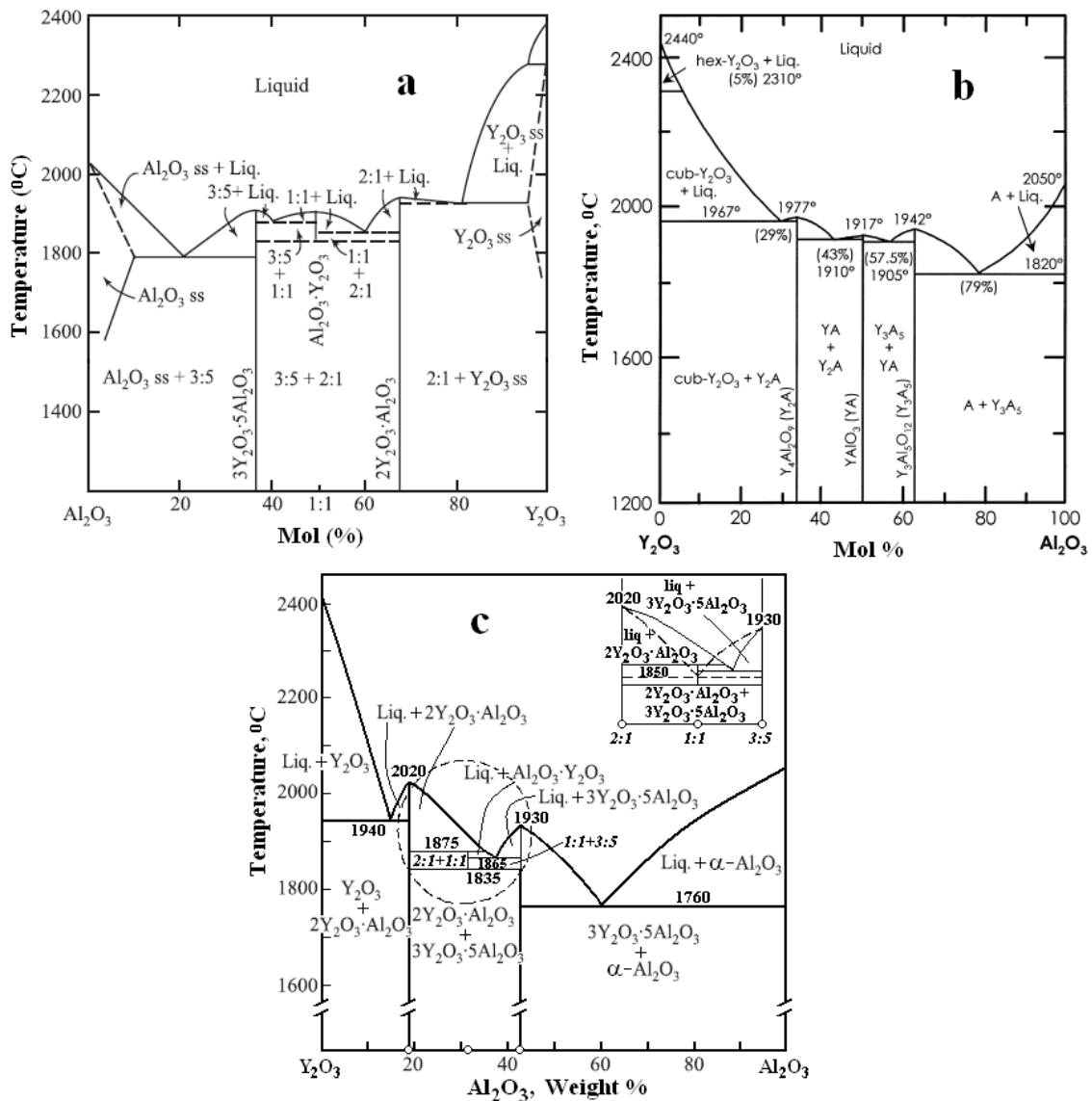
No hay un diagrama ternario que represente todos los datos con respecto al sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Fueron incluidos diagramas de fase de equilibrio para los sistemas binarios considerados en este trabajo. Los diagramas están graficados dependiendo de la fuente. Para los sistemas los diagramas son complementados con nuevas temperaturas de transición refinadas o datos adicionales de acuerdo con los autores. Algunas diferencias en los puntos de fusión de los mismos compuestos pueden ser notadas entre los diagramas.

El sistema alúmina – titania es mostrado en la siguiente figura.



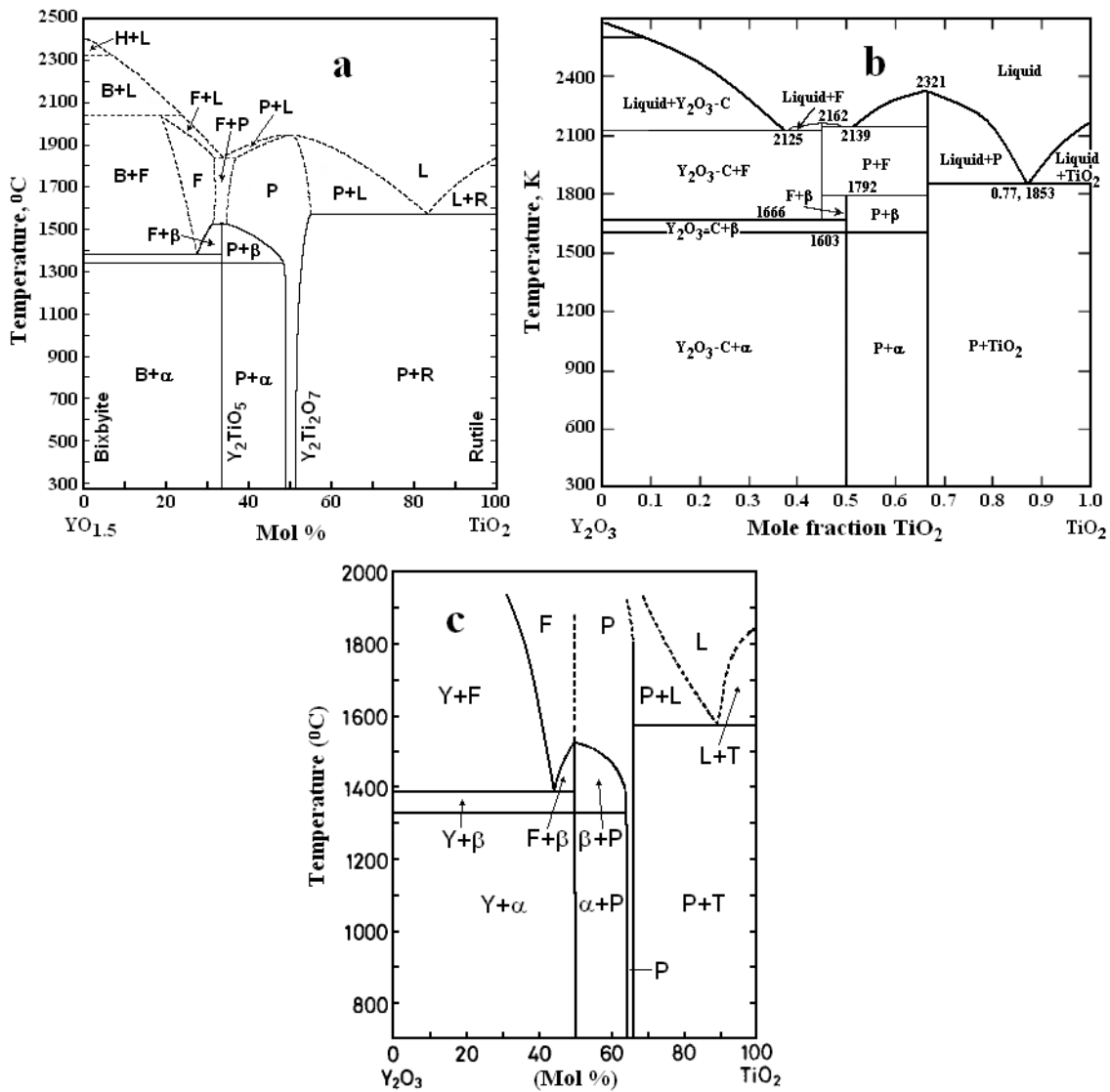
**Figura 2.1.** Diagrama de equilibrio  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ . (a) % en moles y (b) % en peso ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2 = \text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) [13].

El sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  es mostrado en la **Figura 2.2**. En donde es posible observar a los óxidos  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG),  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (YAM) y  $\text{YAlO}_3$  (YAP).



**Figura 2.2.** Diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ . Donde: en (a)  $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:5 = \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1 = \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 = 1:1 = \text{YAlO}_3$  [14]; en (b)  $\text{Y}_3\text{A}_5 = \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 = \text{Y}_2\text{A}$ ,  $\text{YA} = \text{YAlO}_3$ ,  $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$  [15]; y en (c)  $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:5 = \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1 = \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 = 1:1 = \text{YAlO}_3$  [16].

Por último, el diagrama de fases del sistema de  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  es mostrado en la **Figura 2.3.**



**Figura 2.3.** Diagrama de fases del sistema de  $Y_2O_3 - TiO_2$ . Donde: en (a) B = Bixbyita ( $Y_2O_3$ , cúbico), F = Fluorita, L = Líquido; P = Pirocloro ( $Y_2Ti_2O_7$ ), R = Rutilo ( $TiO_2$ ),  $\alpha/\beta = \alpha/\beta-Y_2TiO_5$ , H =  $Y_2O_3$ , hexagonal [17]; en (b) P =  $Y_2Ti_2O_7$ ,  $\alpha = \alpha-Y_2TiO_5$ ,  $\beta = \beta-Y_2TiO_5$ , F = Fase fluorita en solución sólida [18]; y en (c)  $\alpha = \alpha-Y_2TiO_5$ ,  $\beta = \beta-Y_2TiO_5$ , P =  $Y_2Ti_2O_7$  (Tipo pirocloro en solución sólida), F = Tipo fluorita en solución sólida, Y =  $Y_2O_3$ , T =  $TiO_2$  (Rutilo), L = Líquido [19].

### 2.3. Posibles fases de formación del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ .

Las cerámicas resultantes (Con respecto al sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ ) después del tratamiento térmico, pueden ser de sistemas de óxido de componente único, binario o multicomponente. Esto dependerá del contenido de óxidos en las mezclas iniciales y de la temperatura de sinterización. Los óxidos que se podrían formar de acuerdo con los datos presentes en los diagramas de fase son:

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Corindón, romboédrico, No. 83-2080);  
 $\alpha$ - $\text{TiO}_2$  (Titania, Rutilo, Tetragonal, No. 89-4202, No. 21-1276),  
 $\beta$ - $\text{TiO}_2$  (Anatasa, Tetragonal, No. 21-1272),  
 $\text{TiO}_2$  (Brookita, Ortorrómbico),  
 $\text{TiO}_2$  (Akaogiita, Monoclínica);  
 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (Titanato de aluminio),  
 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (Tialita, Ortorrómbico, No. 01-073-1630, No. 26-0040),  
 $\text{Al}_6\text{TiO}_{13}$ ;  
 $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  (C-, cub-, Tipo C- Bixbyita, Itria, Cúbica, No. 41-1105, No. 25-1200),  
 $\beta$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  (H-, hex-, Tipo A-, Romboédrica, Trigonal o Hexagonal, No. 20-1412),  
 $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Tipo B-, Monoclínica, No. 44-0399);  
 $\text{YAlO}_3$  (Óxido de aluminio itrio, YAH, Hexagonal),  
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG, Itrio aluminio granate, Itrogranate, Cúbica, No. 82-0575, No. 033-0040),  
 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (YAM, Monoclínica),  
 $\text{YAlO}_3$  (YAP, Ortorrómbica o Perovskita, No. 08-0147);  
 $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  (Titanato de itrio ortorrómbico, Ortorrómbico, No. 40-0795),  
 $\beta$ - $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  (Óxido de titanio itrio, Hexagonal, No. 27-981),  
 $\text{YTiO}_3$ ,  
 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Titanato de itrio, Pirocloro, Cúbica, No. 89-2065, No. 27-982, No. 42-0413). [13-24, 116, 117]



Nota: El nombre químico, nombre común, sistema cristalográfico y el número de la ficha JCPDS – ICDD, 1999 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data) están descritos entre paréntesis.

## 2.4. Cerámicas de óxidos.

Los óxidos son los compuestos cerámicos dominantes. En parte, esto se debe a su carácter generalmente refractario y, en parte, a que son químicamente estables a altas temperaturas en presencia de una atmósfera que contiene oxígeno. El ion óxido,  $O^{2-}$ , tiene la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6$ , dándole una configuración electrónica de capa llena. La transferencia de electrones en la mayoría de los óxidos de interés cerámico es esencialmente completa, haciendo que la unión en los óxidos sea fuertemente iónica.

Muchos compuestos de óxidos se pueden aproximar como un empaquetamiento más cercano de iones de óxido con los cationes ocupando intersticios tetraédricos u octaédricos. Son posibles dos alternativas: el empaquetamiento más cercano a cúbico y el empaquetamiento más cercano a hexagonal. Dependiendo del tamaño de los cationes y los requisitos de enlace del catión, se producen muchas estructuras que son distorsiones de los arreglos básicos de empaque. Los compuestos con enlaces fuertemente dirigidos (Es decir, más covalente que iónico) a menudo tienen arreglos de aniones que no están más empaquetados.

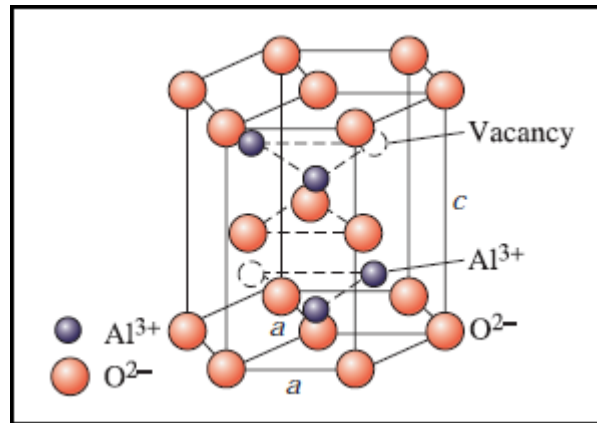
Los óxidos binarios y óxidos ternarios, también se denominan óxidos simples y óxidos complejos. Tales óxidos binarios y ternarios que se describirán son:  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $\alpha$ - $TiO_2$ ,  $\alpha$ - $Y_2O_3$ ,  $Y_2Ti_2O_7$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$  y  $\theta$ - $Al_2O_3$ . Primero se describirán las estructuras cristalinas y después la química del cristal. Los parámetros útiles para describir la química cristalina de los óxidos binarios son la composición y el radio iónico del catión. La coordinación de cationes aumenta al aumentar el radio de cationes de manera sistemática. Los datos tabulares para las propiedades específicas son ilustrativos y no exhaustivos. [11]

### 2.4.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La única modificación cristalográfica termodinámicamente estable de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o conocida como corindón. El corindón tiene una red cristalina hexagonal con parámetros de celda  $a = 4.754 \text{ \AA}$  y  $c = 12.99 \text{ \AA}$ . Los iones O<sup>2-</sup> están arreglados en una disposición hexagonal, con el catión Al<sup>3+</sup> ocupando dos tercios de las posiciones intersticiales octaédricas. Tiene una densidad de  $3.95 \text{ g cm}^{-3}$ , con un punto de fusión de  $2072 \text{ }^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $2977 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La alúmina exhibe muchas propiedades interesantes, como alta resistencia, alta dureza y excelente resistencia a la corrosión. Esto hace que la cerámica transparente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sea un candidato prometedor para aplicaciones como ventanas electromagnéticas, armaduras transparentes y envolturas de lámparas de halogenuros metálicos. Las cerámicas sinterizadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tamaño de grano submicrónico son los materiales más duros entre todas las armaduras transparentes, incluso incluyendo el zafiro. Por lo tanto, se cree que la alúmina policristalina transparente es una alternativa prometedora para el zafiro. Las propiedades ópticas y mecánicas de las cerámicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparentes dependen en gran medida de su tamaño de grano y porosidad residual. En otras palabras, la resistencia mecánica de las cerámicas transparentes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está estrechamente relacionada con su tamaño de grano y la distribución de tamaño. La resistencia mecánica es crucial para ciertas aplicaciones, como ventanas y armaduras de IR. [25]

La estructura del corindón. Es una de las estructuras cristalinas de la alúmina, conocida como alpha alúmina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En la alúmina, los aniones de oxígeno se empaquetan en un arreglo hexagonal, y los cationes de aluminio ocupan algunas de las posiciones octaédricas disponibles (Ver **Figura 2.4**).



**Figura 2.4.** Estructura del corindón de Alpha-alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

La alúmina es probablemente el material cerámico más ampliamente utilizado. Las aplicaciones incluyen, sin limitarse a ellas, bujías, refractarios, sustratos para empaques electrónico, y abrasivos. [26]

El óxido de aluminio cristaliza en la estructura romboédrica de corindón  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . También se conoce como zafiro. Es sistema es uniaxial y las propiedades ópticas medidas en un monocristal son, por lo tanto, anisotrópicas. La estructura de la subred de oxígeno es muy compacta. [27]

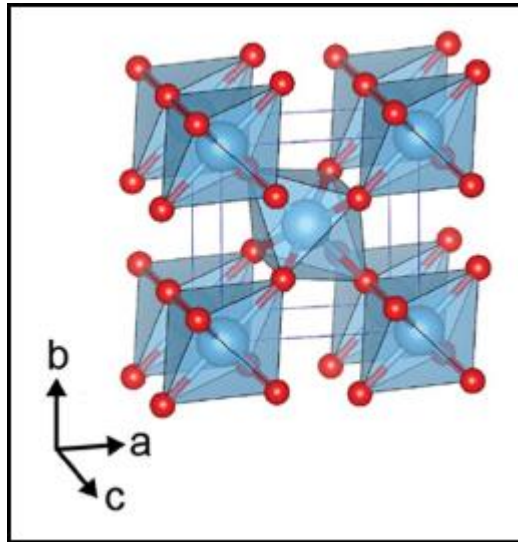
La forma hexagonal (romboédrica) del óxido de aluminio es diversamente denominada  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , alúmina (Generalmente aplicada a la cerámica policristalina no completamente densa), corindón (nombre mineral), rubí (Corindón rojo [que contiene cromo]) o zafiro (Corindón azul; también se usa con frecuencia para denotar el cristal sintético puro). Este es un material duro y estable que se funde a 2319 K. La alta resistencia mecánica y dieléctrica del óxido de aluminio lo hacen deseable como material huésped para láser. El óxido de aluminio dopado con cromo- y titanio- son medios comunes de ganancia láser de estado sólido. El óxido de aluminio tiene una banda prohibida directa de 8.8 eV. [28]

### 2.4.2. TiO<sub>2</sub>.

El dióxido de titanio existe en tres estructuras cristalinas: rutilo, brookita y anatasa. El rutilo se reduce fácilmente, y el cristal tendrá algunas vacantes de oxígeno o intersticiales de titanio. Como la estructura no puede ser tratada como un cristal cúbico ligeramente perturbado, hay efectos de polarización pronunciados. [29]

La titania (TiO<sub>2</sub>) se usa ampliamente en diversas aplicaciones tecnológicas, tales como, catálisis, sensores y pigmentos blancos para pinturas o cosméticos. Otros usos para la titania son los convertidores de energía de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como colorantes sensibilizados para celdas fotovoltaicas, catalizadores para degradar fotoquímicamente contaminantes orgánicos, y electrodos en baterías de litio. Más recientemente, el TiO<sub>2</sub> ha sido probado como material dieléctrico para la próxima generación de capacitores ultrafinos y como cristal fotónico para material fotónico de banda prohibida. Las aplicaciones para el TiO<sub>2</sub> dependen en gran medida de la estructura cristalina, la morfología y el tamaño de las partículas. El TiO<sub>2</sub> tiene tres polimorfos cristalinos: anatasa, rutilo y brookita. Cada fase exhibe diferentes propiedades físicas, tales como índice de refracción, reactividad química, y reactividad fotoquímica. [32]

El TiO<sub>2</sub> puede formarse en muchas estructuras, de las cuales las más prominentes son los polimorfos de rutilo, anatasa y brookita, presentes en la naturaleza. La forma rutilo está representada en la **Figura 2.5**. [33]



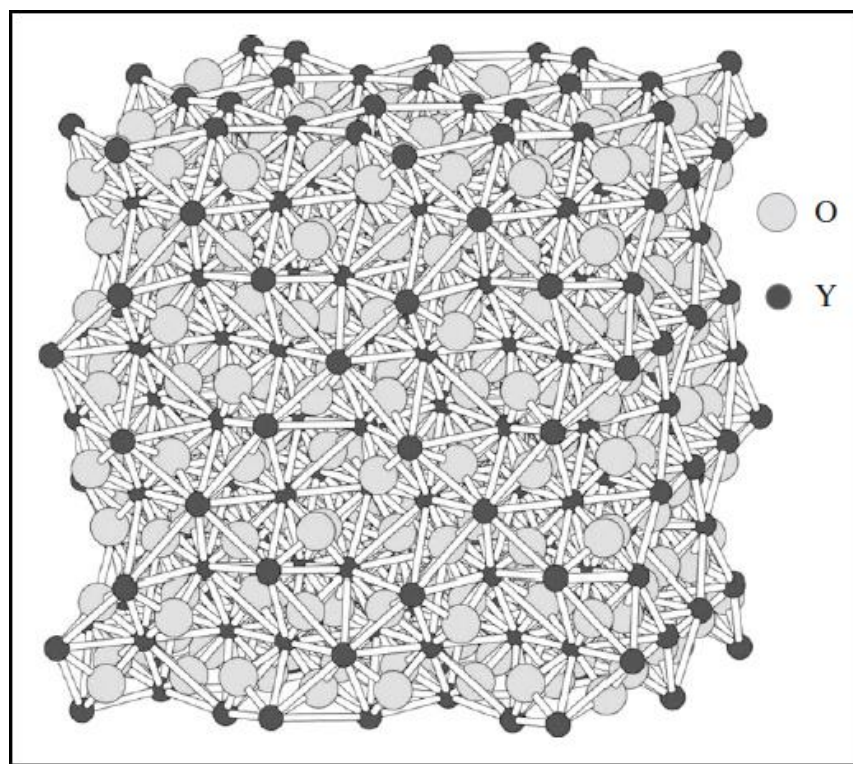
**Figura 2.5.** Estructura cristalina del polimorfo rutilo de  $\text{TiO}_2$  (Tetragonal).

### 2.4.3. $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

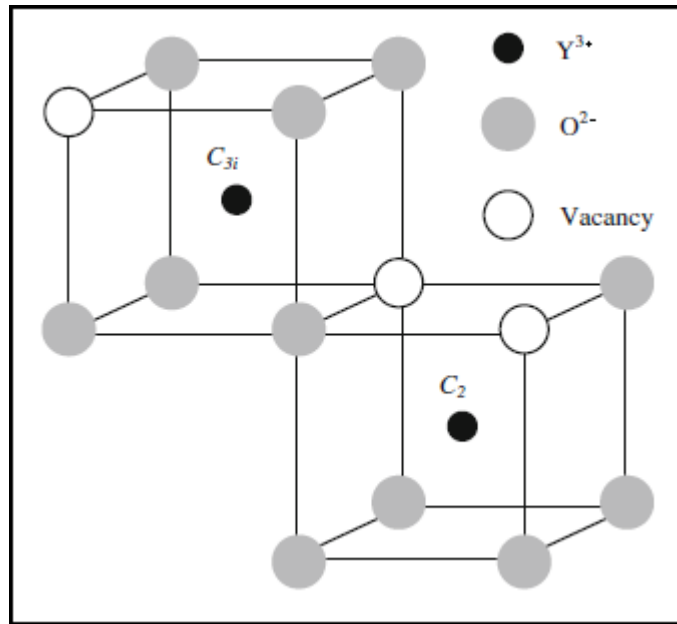
El  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , conocido como itria ( $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ ), es un material óptico prometedor, tiene excelentes propiedades físicas y químicas, como un alto punto de fusión ( $2430^\circ\text{C}$ ), un amplio rango de transparencia ( $0.2\text{-}8\ \mu\text{m}$ ), y una alta resistencia a la corrosión, con una densidad de  $5.01\ \text{g cm}^{-3}$  y un punto de ebullición de  $4300^\circ\text{C}$ . Las propiedades físicas típicas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  incluyen conductividad térmica de  $13.6\ \text{W m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$  a  $300\ \text{K}$ , índice refractivo de  $\sim 1.935$ , densidad de  $5.04\ \text{g cm}^{-3}$ , y número atómico efectivo de  $36.7$ . El  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tiene una estructura de cristal cúbica con un grupo  $\text{Ia}_3$ , como se muestra en las **Figuras 2.6** y **2.7**. [25]

El sesquióxido de itrio (itria) es un material cúbico centrado en el cuerpo con estructura bixbyita o cúbica-C. El grupo espacial es  $\text{Y}_h^7$  o  $\text{Ia}_3$ , la longitud de la celda unitaria es  $1.0604\ \text{nm}$  y la celda unitaria tiene 16 unidades de fórmula (80 átomos). La densidad teórica es  $5.033\ \text{g/cm}^3$ , el punto de fusión es  $2710\ \text{K}$ , y un cambio de fase a una forma hexagonal ocurre a  $2640\ \text{K}$ . Los iones de itrio ocupan dos sitios diferentes, ocho sitios octaédricos con punto de simetría de  $\text{C}_{3i}$  y 24 sitios prismáticos con simetría  $\text{C}_2$ . Seis iones de oxígeno rodean cada

ion de itrio. Las posiciones iónicas en la celda unitaria se conocen a partir de mediciones de difracción de rayos X y de difracción de neutrones. La itria es un excelente material huésped de iones trivalentes para láseres de estado sólido. Se ha investigado una variedad de candidatos a dopantes de iones metálicos, particularmente neodimio, así como muchos otros metales de tierras raras. La itria tiene una banda prohibida de aproximadamente 6.0 eV. [30]



**Figura 2.6.** Estructura cristalina de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 2.7.** Estructura cristalina de  $Y_2O_3$  con los dos sitios cationicos cristalograficos  $C_2$  y  $C_{3i}$ .

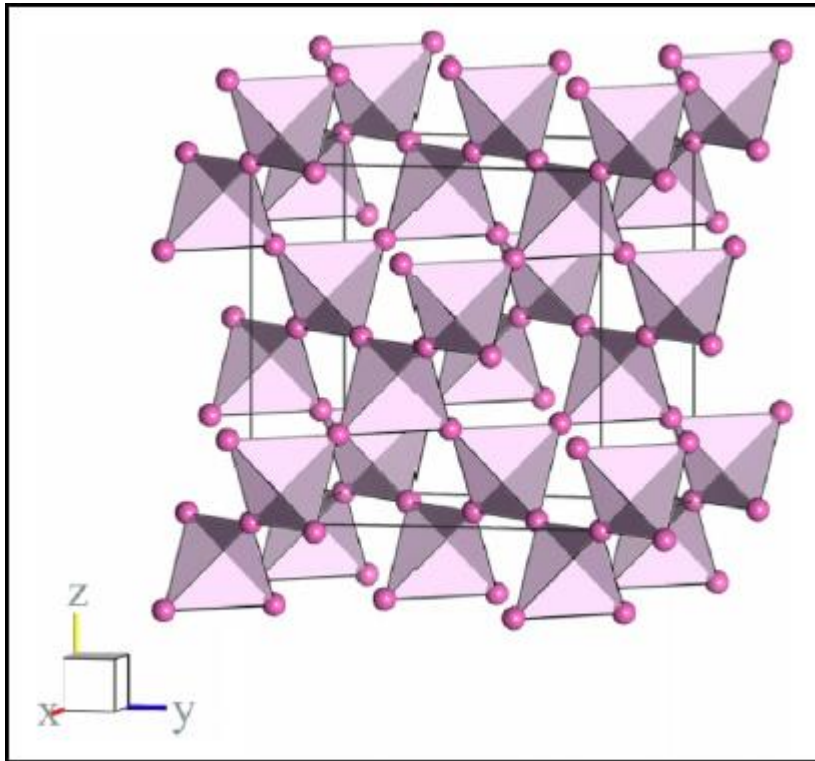
Debido a su alto número atómico efectivo y alta densidad, es decir, 35 y 4.56 g  $cm^{-3}$ , respectivamente, el  $Y_2O_3$  podría ser un centelleador más efectivo que el granate de itrio y aluminio (YAG). El  $Y_2O_3$  posee una conductividad térmica más alta y un coeficiente de expansión térmica más bajo que el ampliamente utilizado YAG, lo cual es crítico para la gestión térmica, porque se generará más calor, a medida que las potencias del láser continúen aumentando. Otras aplicaciones potenciales de cerámicas transparentes de  $Y_2O_3$  incluyen domos infrarrojos, boquillas, refractarios, componentes de dispositivos semiconductores y convertidor eficiente de NIR-visible. Debido a sus características refractarias, el  $Y_2O_3$  se ha desarrollado principalmente en cerámicas transparentes en lugar de monocristales. La primera cerámica de itria transparente fue reportada hace unos 50 años. [25]

#### 2.4.4. $Y_2Ti_2O_7$ .

El titanato de itrio,  $Y_2Ti_2O_7$ , pertenece a la familia de compuestos con la fórmula química general de  $A_2B_2O_7$ . Los pirocloros son materiales refractarios con propiedades importantes, que incluyen conductividad iónica, no linealidad óptica y alta tolerancia a la radiación. Tienen muchas aplicaciones potenciales, incluyendo recubrimientos de barrera térmica, dieléctricos de alta permitividad, electrolitos sólidos en celdas de combustible de óxido sólido y materiales para la eliminación segura de desechos nucleares que contienen actínidos. Además, los pirocloros son prometedores como pigmentos cerámicos, dados sus altos puntos de fusión ( $\sim 1600$  °C), alto índice de refracción ( $n > 2$ ), y la capacidad de aceptar dopantes metálicos de transición. La estructura general del pirocloro tiene una alta simetría ( $Fd-3m$ ) y está constituida por tetraedros que comparten vértices como se muestra esquemáticamente en la **Figura 2.8**.

El titanato de itrio,  $Y_2Ti_2O_7$ , a menudo abreviado como YTO, es un miembro especialmente importante de la familia del pirocloro. Tiene tanto interacciones electrón-fonón extremadamente fuertes como altas concentraciones de vacancias de oxígeno (la completa celda unitaria [ $Z = 8$ ] de YTO permite que algunos de los iones de oxígeno se muevan relativamente libres), lo que resulta en una baja energía de activación y difusión. Debido a la gran cantidad de vacancias de oxígeno, puede ser un semiconductor de tipo-n mediante el dopaje de los sitios  $Y^{3+}$  y  $Ti^{4+}$  y un aumento de la conductividad de hasta dos órdenes de magnitud puede ocurrir con el dopaje. El  $Y_2Ti_2O_7$  también se muestra prometedor como una capa amortiguadora en sustratos de superconductores. Un estudio teórico reciente de la estructura y las propiedades de enlace del  $Y_2Ti_2O_7$  ha demostrado que es un buen candidato para un material duro debido a las cortas distancias interatómicas entre iones que hacen que los enlaces Ti-O e Y-O tengan un carácter covalente.



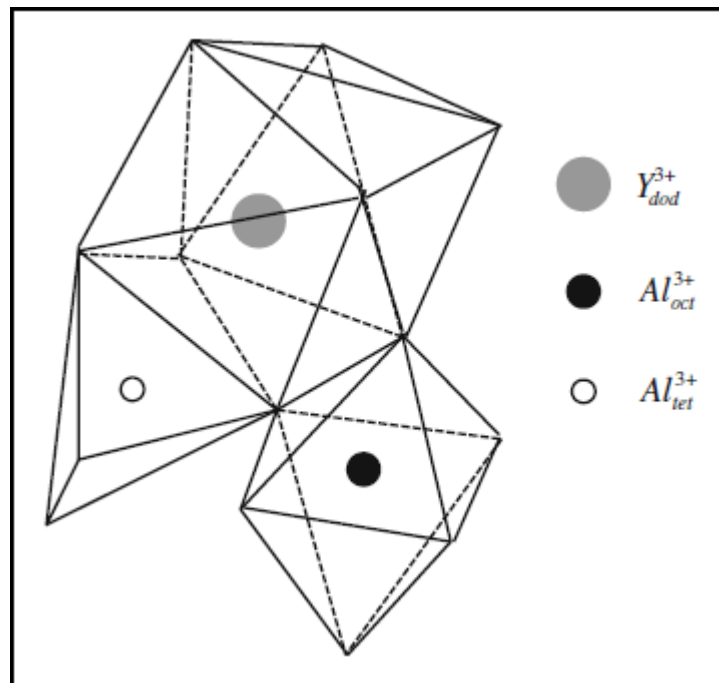


**Figura 2.8.** Vista general de la estructura cúbica del pirocloro, mostrando los poliedros vinculados. [34]

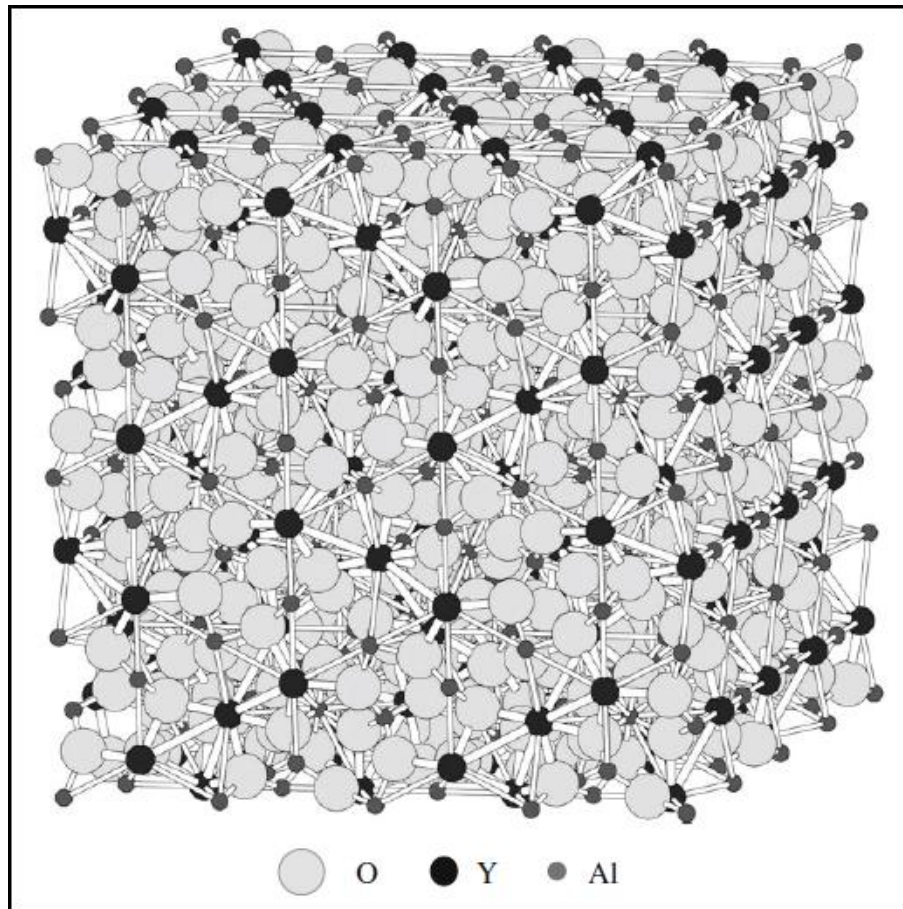
#### 2.4.5. $Y_3Al_5O_{12}$ .

El granate de itrio y aluminio ( $Y_3Al_5O_{12}$  o YAG o  $Y_3^{3+}Al_2^{3+}Al_3^{3+}O_{12}$ ) es un material cristalino del grupo granate. También es una de las tres fases de los compuestos de itria-aluminio, mientras que las otras dos son: monoclinica de itrio-aluminio (YAM) y perovskita de itrio-aluminio (YAP), como se ilustra en el diagrama de fases binario de  $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$  en la **Figura 2.2**. El YAG tiene una estructura de cristal cúbico y pertenece al sistema de cristal isométrico. La estructura cristalina de YAG con los tres sitios catiónicos, es decir, dodecaédrica, octaédrica y tetraédrica, se muestra esquemáticamente en la **Figura 2.9**, mientras que una estructura cristalina más completa se ilustra en la **Figura 2.10**.

Debido a la estructura cristalina cúbica centrosimétrica, sus propiedades ópticas son isotrópicas. Debido a su alta estabilidad térmica, propiedades químicas estables y propiedades ópticas homogéneas únicas, las cerámicas transparentes YAG no son solamente un material estructural importante de alta temperatura, sino también un excelente material huésped para la aplicación de fluorescencia y láseres de estado sólido de alta potencia. Las cerámicas de YAG dopadas con Nd y Er son materiales láser típicos. El YAG dopado con Ce (Ce:YAG) es usado como fósforo en tubos de rayos catódicos y diodos emisores de luz blanca y como centelleador. Desde el primer reporte sobre cerámica policristalina transparente de Nd:YAG para medios láser en 1995, se han prestado extensivas atenciones al desarrollo y fabricación de cerámicas de YAG. [25]



**Figura 2.9.** Estructura cristalina de YAG con los tres sitios cationicos: dodecaédrico, octaédrico y tetraédrico.



**Figura 2.10.** Esquema de la estructura cristalina de YAG.

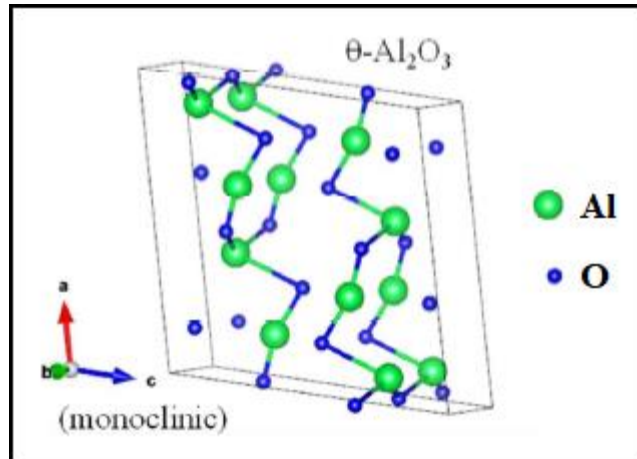
El granate de itrio y aluminio (YAG o Itrógranate) es un material sintético no magnético con la fórmula química  $Y_3Al_5O_{12}$  o  $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ . Es un medio huésped para láseres de estado sólido dopados con tierras raras, un material de baja pérdida para dispositivos acústicos y una piedra preciosa. Los cristales YAG tienen una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo con el grupo espacial  $Ia\bar{3}d$  (u  $O_h^{10}$ ). La celda unidad tiene una dimensión del borde de 12.008 Å y contiene ocho unidades de fórmula, dando una densidad teórica de 4.554 g/cm<sup>3</sup>. El YAG sufre un cambio de fase a 2193 K. El granate de itrio y aluminio tiene una banda prohibida directa a 6.5 eV. [31]

#### 2.4.6. $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Las fases de alúminas de transición metaestables que incluyen las fases  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\eta$  poseen un empaquetamiento cúbico centrado en las caras de los aniones de oxígeno, pero la única característica diferente de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es que los cationes de aluminio (Al<sup>3+</sup>) están igualmente distribuidos entre los sitios tetraédricos y octaédricos en la red de oxígeno. A pesar de que es metaestable, la  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existe como una estructura muy estable y conocida con simetría monoclinica, preservando su identidad estructural incluso a temperaturas de hasta 1300 K, lo que genera una nueva química para comprender la fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las propiedades luminiscentes de estas nanoestructuras son extremadamente importantes debido a su gran banda prohibida (~8.8 eV), así como muchas otras propiedades interesantes, como la banda prohibida electrónica ajustable, la alta estabilidad térmica y las dinámicas redes de las fases individuales de alúmina. Las propiedades de estas nanoestructuras pueden ser fáciles de explorar y comprender, lo que crea un enorme interés entre varios grupos de investigación que trabajan en esta área. Hoy en día, la síntesis de nanomateriales luminiscentes de baja dimensión (Unidimensionales, 1-D) con diferentes morfologías, como nano-cables, tubos, cinturones, pilares y varillas, han evolucionado debido a su gran relación de aspecto con su alta eficiencia de luminiscencia, así como a los potenciales de relevancia en nano-óptica, sensores y puertas lógicas.

Entre todas las fases de nanoestructuras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las fases  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son importantes por su aplicación potencial en dispositivos optoelectrónicos como en sensores ópticos debido a su nueva propiedad luminiscente inducida por defectos emergentes. Las ventajas de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son su gran tamaño de grano y menor número de defectos en su estructura cristalina. Esto puede ayudar a ajustar las propiedades ópticas según las aplicaciones deseadas.

La estructura puede ser fácilmente realizada bajo el modelo de celda unitaria de  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrado en la **Figura 2.11**.



**Figura 2.11.** Esquema de la celda unitaria de  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (monoclínico). [24]

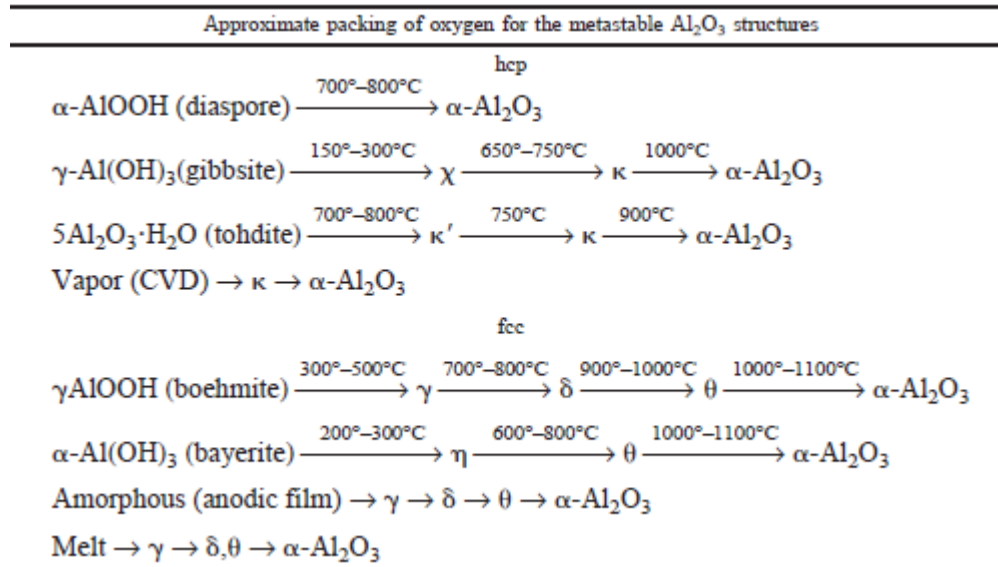
## 2.5. Rutas comunes del procesamiento y precursores para la producción de las alúminas de transición.

Las fases metaestables de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se obtienen comúnmente mediante una de las rutas de procesamiento resumidas en la **Tabla II.I**. Esta tabla muestra las rutas de procesamiento comunes que resulta en la formación de diferentes estructuras y las secuencias de transformaciones de fase hacia la fase estable de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las diferencias en la secuencia de transformación de fase generalmente se atribuyen a diferencias en la estructura del precursor. Los rangos de temperatura de estabilidad dados para las alúminas de transición son solo aproximados y dependen, entre otras cosas, del grado de cristalinidad, la presencia de impurezas en los materiales de partida, y el posterior historial térmico. Todas las fases observadas en las alúminas de transición son reproducibles y se mantienen estables a temperatura ambiente, pero la secuencia de las transformaciones no es reversible cuando la temperatura

disminuye. La estructura de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es la única forma estable a temperaturas superiores a 1200 °C. [35]

**Tabla II.I.** Rutas de formación de  $\alpha$ -alúmina en función del precursor empleado.



Nota: Empaquetamiento cúbico centrado en las caras (Face-centered cubic packing, fcc) y empaquetamiento hexagonal compacto (Hexagonal close-packed arrangement, hcp) de acuerdo con los aniones de oxígeno. Precursores: Diáspora, gibbsita, tohdita, boehmita, bayerita, amorfo (película anódica), y alúmina fundida.

## 2.6. Fases polimórficas del $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El óxido de aluminio o alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) muestra muchos polimorfos estructurales. Junto con el óxido estable,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , hay una gran variedad de formas metaestables de alúmina, como las fases  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -. [22]

Los polimorfos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Usualmente denotados por diferentes letras griegas) se pueden dividir en varios grupos. Un grupo comprende las fases metaestables de baja temperatura  $\gamma$ ,  $\eta$ , y  $\chi$ . Otro grupo está constituido por las fases metaestables de alta temperatura  $\delta$ ,  $\theta$ , y  $\kappa$ . La fase estable de alta temperatura es  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corindón). [21]

La alúmina tiene la particularidad de existir en una variedad de estructuras metaestables, las llamadas alúminas de transición (tales como  $\chi$ ,  $\kappa$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ), así como su fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [32]

Por lo tanto, hay varios archivos de difracción de polvo ICDD para las alúminas de transición, como se muestra en la **Tabla II.II**.

**Tabla II.II.** Datos de difracción de rayos X de las alúminas de transición.

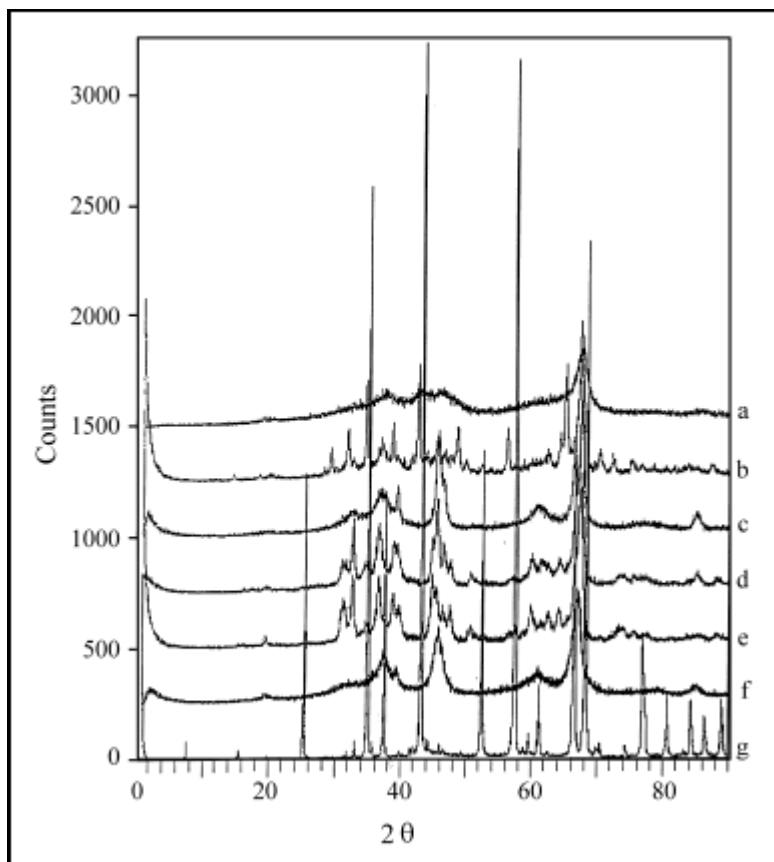
Fases	Referencia JCPDS-ICDD n°						
$\beta$ (Beta)	29-1164,	10-0414.					
$\tau$ (Tau)	12-0539.						
$\sigma$ (Sigma)	47-1292,	04-0875.					
$\chi$ (Chi)	34-0493,	04-0880.					
$\chi'$ (Chi)	13-0373.						
$\eta$ (Eta)	21-0010,	00-0875.					
$\gamma$ (Gamma)	29-1486,	29-0063,	10-0425,	48-0367,	50-0741,	47-1308,	79-1558.
$\kappa$ (Kappa)	04-0878,	52-0803.					
$\theta$ (Theta)	35-0121,	11-0517,	23-1009,	47-1771.			
$\delta$ (Delta)	16-0394,	04-0877,	46-1131,	47-1770,	56-1186.		
$\delta^*$ (Delta)	46-1215.						
$\alpha$ (Alpha)	43-1484,	42-1468,	10-0173,	46-1212,	83-2080,	71-1124.	

Nota: Los números en color degradado están mencionados en las referencias, pero no se encontró el patrón con el código de referencia en las fichas JCPDS – ICDD.

Datos generales de las alúminas de transición, basados en las referencias de la tabla anterior:  $\alpha$  (Alpha) – Sistema cristalino: Romboédrico;  $\delta$  (Delta) – Sistema cristalino: Tetragonal;  $\delta^*$  (Delta) – Sistema cristalino: Ortorrómbico;  $\theta$  (Theta) – Sistema cristalino: Monoclínico;  $\kappa$  (Kappa) – Sistema cristalino: Ortorrómbico;  $\sigma$  (Sigma) – Sistema cristalino: Cúbico;  $\gamma$  (Gamma) – Sistema cristalino: Cúbico;  $\chi'$  (Chi) – Sistema cristalino: Hexagonal;  $\chi$  (Chi) – Sistema cristalino: Cúbico;  $\beta$  (Beta) – Sistema cristalino: Ortorrómbico;  $\eta$  (Eta) – Sistema cristalino: Hexagonal;  $\tau$  (Tau) – Sistema cristalino: No encontrado. [36-51]

### 2.6.1. Datos comunes de diferentes técnicas de investigación de las fases polimórficas del $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

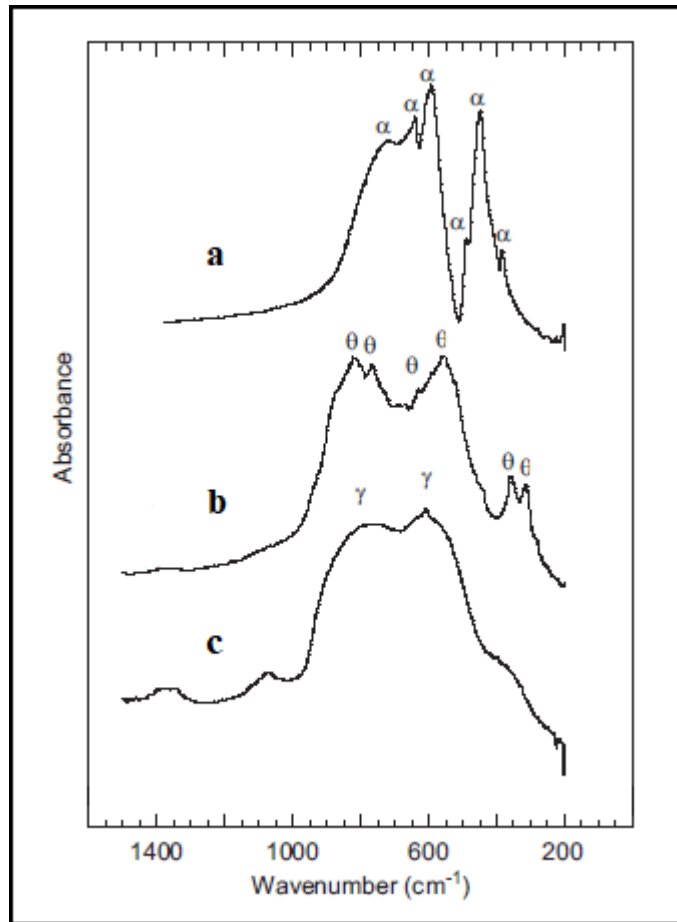
La **Figura 2.12** muestra las curvas de difracción de rayos-X de polvo de las alúminas de transición.



**Figura 2.12.** Curvas de difracción de rayos-X de polvos de: (a) chi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) kappa- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (c) gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (d) delta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (e) theta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (f) eta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (g) alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [20]

Los espectros IR de algunas alúminas de transición son mostrados en la **Figura 2.13**.





**Figura 2.13.** Espectros de absorbancia IR de (a) alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) theta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [32]

## 2.7. Materiales compuestos.

Un material compuesto puede definirse como una mezcla heterogénea de dos o más fases homogéneas que se han unido entre sí. Siempre que la existencia de las fases no se distinga fácilmente a simple vista, o que la escala estructural de la distribución de las fases sea mucho menor que la de la estructura que las utiliza, el compuesto resultante puede considerarse como un material homogéneo con propiedades físicas y mecánicas propias. Además, la geometría de los compuestos puede ser irregular. [52]

Cualquiera de dos materiales podría, en principio, combinarse para formar un compuesto, y podrían mezclarse en muchas geometrías. Una clase de material a partir del cual se hacen los compuestos son las cerámicas. [53]

Los materiales compuestos no solo dependen de su geometría. Existen diferentes tipos de compuestos funcionalmente clasificados. Por gradiente de: fracción, forma, orientación y tamaño del material. [54]

## **2.8. Sinterización.**

Debido al alto punto de fusión de las materias primas, la fabricación de cerámica comúnmente incluye una etapa de tratamiento térmico en la que un polvo, ya formado en una forma requerida, se convierte en un sólido denso. Este paso se refiere a la sinterización.

Se conoce con el término sinterización al conjunto de procesos que tiene lugar durante el tratamiento térmico de un polvo o compactado cerámico, denominado cuerpo en verde, a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas (En el proceso, se produce difusión atómica entre las superficies de contacto de las partículas, lo que provoca que resulten químicamente unidas). El transporte de la masa durante la sinterización se produce por difusión en estado sólido, o en determinados casos, por formación de líquido a muy alta temperatura, pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar.

Existen cuatro categorías de sinterización que dependen de la composición inicial y del grado en que se forman las segundas fases durante el tratamiento térmico, estas son: sinterización en estado sólido, sinterización en fase líquida, vitrificación, y sinterización viscosa.

En la sinterización el cuerpo en verde es calentado a una temperatura que es típicamente 0.5-0.9 del punto de fusión.

En otras palabras, usualmente la temperatura de sinterización ( $T_S$ ) es aproximadamente  $2/3$  la temperatura de fusión ( $T_F$ ), como lo indica la siguiente fórmula:  $T_S \sim 2/3 T_F$ .

Los factores más importantes que interviene en el proceso de sinterización pueden dividirse en dos categorías; una son las variables relacionadas con el material y otras las relacionadas con el propio proceso de sinterización. Para la primera son: Forma de las partículas, tamaño de las partículas, distribución de tamaños, grado de dispersión, composición, grado de pureza, y grado de homogeneidad; y para la segunda son: temperatura, tiempo, presión, atmósfera, y rampa de calentamiento y de enfriamiento.

Las variables relacionadas con el material influyen fundamentalmente en la compactación y sinterización, es decir, en la densificación y crecimiento de grano. El resto de las variables son de carácter termodinámico y su efecto ha sido ampliamente estudiado sobre el proceso de sinterización. [55]

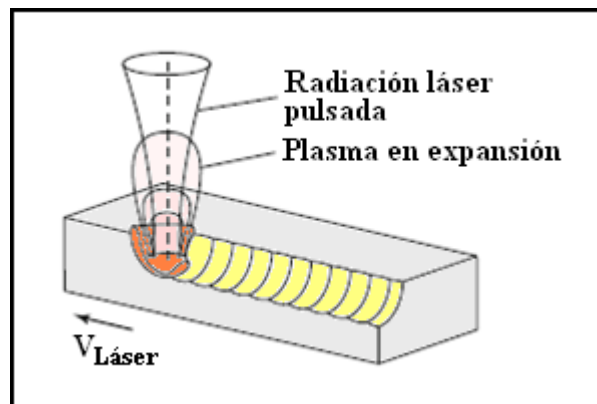
## **2.9. Microprocesamiento basado en láser.**

Dependiendo del régimen de los parámetros usados, la tecnología de los sistemas y la óptica, las principales aplicaciones del láser que se pueden realizar son la perforación, el corte preciso, el marcado y la microunión. Otras aplicaciones son soldadura, grabado, ablación, fabricación aditiva y limpieza.

Los láseres de onda continua (Continuous wave, CW) emiten radiación láser con una potencia que depende continuamente de la potencia de bombeo. Los láseres CW se utilizan para aplicaciones que requieren un impacto térmico, por ejemplo, soldadura o corte por fusión. Actualmente, las fuentes láser disponibles utilizadas para la microfabricación por precisión láser ofrecen potencias en el rango de 200W. Los sistemas pulsados con pulsos láser largos ( $\sim 1$  ms) se utilizan cuando se requieren densidades de potencia más altas en escalas de tiempo cortas, por ejemplo, para micro soldadura.

Las características para la radiación láser para la modificación del material (marcado, perforado y corte) depende de dos parámetros importantes. Primero, parámetros de la irradiación láser: longitud de onda, modo de operación (continuo o pulsado), tiempo de interacción con el material, distribución de la intensidad de la radiación, y densidad de potencia de haz. Segundo, parámetros para el material: propiedades ópticas como reflectancia, absorbancia y estado de la superficie; propiedades termodinámicas como conductividad térmica y calor específico; y propiedades mecánicas como densidad.

Los láseres pulsados con intensidades altas se utilizan para el corte por ablación láser, lo que resulta en la fusión, la vaporización e ignición del plasma (Ver **Figura 2.14**). Mientras la columna de plasma se expande, los gradientes de presión en la interfaz de líquido gas conducen a la expulsión de material fundido y vaporizado fuera de la zona de corte. Por lo tanto, no es necesaria una boquilla de gas que permita el uso de escáneres láser altamente dinámicos. El corte por ablación láser se realiza principalmente con altas energías de pulso ( $\geq 10\mu\text{ J}$ ) y tasas de repetición en el régimen de kHz. El corte por ablación láser es descrito debido a que los láseres de onda continua pueden producir tanta potencia que resulta en este proceso.

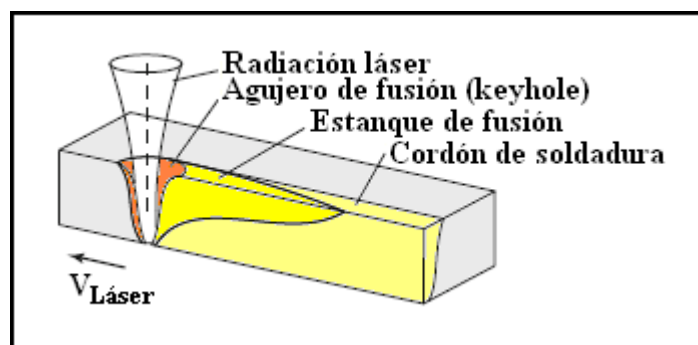


**Figura 2.14.** Esquema de media sección de la zona de interacción y profundidad del material modificado.

En la micro soldadura láser, la energía para fundir el material es suministrada por radiación láser. La radiación láser es absorbida por la pieza de trabajo y transformada en calor. La radiación láser absorbida puede considerarse como una fuente de calor superficial. Sin embargo, teniendo en cuenta los mecanismos de transporte de calor, el volumen circundante se calienta, lo que provoca un cambio de fase y la formación de una zona de soldadura. En la soldadura por puntos, el proceso comienza con una fase de calentamiento, donde la potencia del láser se absorbe en el volumen sólido de la pieza de trabajo. El calor se absorbe cerca de la superficie y se conduce más hacia el volumen. El transporte de calor advectivo también está presente si se produce flujo del material fundido o de vapor. Además de la intensidad del láser, también se han establecido diferentes tecnologías de proceso.

La soldadura en modo de agujero, también conocida como soldadura profunda: el gradiente de presión de vapor en la superficie de fusión es una fuerza impulsora de fusión importante que puede conducir a la formación de agujeros y una soldadura con una alta relación de aspecto (Ver **Figura 2.15**). Este proceso es descrito, ya que en el procesamiento láser es posible que ocurran esos cambios superficiales en el material irradiado con algunos parámetros láser.

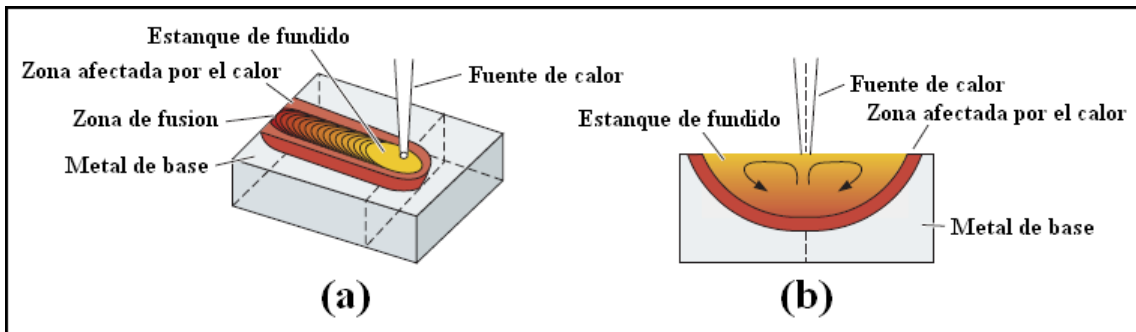
[56]



**Figura 2.15.** Esquema de media sección de la zona de interacción y profundidad del material modificado.

En los procesos de soldadura por fusión, una porción de los metales a unir se funde y, en muchos casos, se agrega metal de relleno fundido adicional. El estanque de metal líquido se llama zona de fusión. La estructura y las propiedades de la zona de fusión dependen de muchas de las mismas variables como en una fundición de metales. Velocidades de enfriamiento rápidas o tiempos de solidificación cortos promueven una microestructura más fina y propiedades mejoradas.

El diagrama esquemático muestra la interacción entre la fuente de calor y el material, en donde se observan tres zonas distintas: zona de fusión, zona afectada por el calor y el material base (ver **Figura 2.16**) [57].



**Figura 2.16.** Esquema de interacción entre la fuente de calor y el material base. (a) Vista superior y (b) Vista transversal.

Una de las principales ventajas del láser como herramienta para el procesamiento de materiales es la capacidad de controlar con precisión en qué parte del material y a qué velocidad se deposita la energía. Este control se ejerce mediante la selección adecuada de los parámetros de procesamiento láser para lograr la modificación deseada del material.

Los detalles de la respuesta del material dependerán del sistema del material particular y las condiciones de procesamiento del láser. Si las tasas de excitación inducidas por láser son lentas en comparación con el tiempo de termalización, entonces el proceso se denomina fototérmico, y se puede considerar que la energía láser absorbida se transforma directamente en calor.

En este caso, la respuesta del material estará en función de las velocidades locales de calentamiento y enfriamiento del material, las temperaturas máximas alcanzadas, y los gradientes de temperatura.

El calentamiento láser con fluencias por debajo del límite de fusión puede activar una variedad de procesos dependientes de la temperatura dentro del material sólido. Las altas temperaturas generadas pueden mejorar las tasas de difusión promoviendo el dopaje de impurezas, la reorganización de la estructura cristalina y la sinterización de materiales porosos. Las barreras energéticas para las reacciones químicas también se pueden superar, aumentando su cinética de reacción mucho más allá de las tasas de temperatura ambiente. Se pueden producir transformaciones rápidas de fases cristalinas de alta temperatura. Los grandes gradientes de temperatura logrados con el calentamiento por láser localizado pueden conducir a un autoenfriamiento rápido del material, quedando atrapado en estructuras altamente no equilibradas. Además, la rápida generación de grandes gradientes de temperatura puede inducir tensiones térmicas y excitación termoelástica de las ondas acústicas. Estas tensiones pueden contribuir a la respuesta mecánica del material, tales como el endurecimiento, la deformación o el agrietamiento en el trabajo.

Las fluencias por encima del límite de fusión pueden conducir a la formación de piscinas transitorias de material fundido en la superficie. El material fundido soportará movilidades atómicas y solubilidades mucho más altas que en la fase sólida, dando como resultado una rápida homogeneización del material. Se pueden lograr altas tasas de autoenfriamiento con velocidades frontales de solidificación de hasta varios m/s mediante la rápida disipación de calor en el material no afectado por el calor. Tal enfriamiento rápido puede congelar defectos y solutos sobresaturados, así como formar fases de material metaestable. Las tasas de resolidificación más lentas pueden permitir la recristalización de granos más grandes que el material original. A temperaturas muy superiores a la temperatura de fusión, el movimiento hidrodinámico puede remodelar y redistribuir el material. Las fuerzas convectivas y termocapilares

pueden causar deformaciones significativas que se congelan durante la solidificación. Se pueden formar una variedad de formas, como hendiduras con borde, cráteres con forma de sombrero e incluso puntas a escala nanométrica. La ablación láser es la eliminación de material de un sustrato por absorción directa de la energía láser. La ablación con láser generalmente se discute en el contexto de los láseres pulsados; sin embargo, también es posible con irradiación CW intensa. El inicio de la ablación ocurre por encima de una fluencia límite, que dependerá del mecanismo de absorción, las propiedades particulares del material, la microestructura, la morfología, la presencia de defectos y los parámetros del láser, como la longitud de onda y la duración del pulso. A bajas fluencias, los mecanismos fototérmicos para la ablación incluyen evaporación y sublimación del material. Para sistemas multicomponentes, las especies más volátiles pueden agotarse más rápidamente, cambiando la composición química del material restante. Con mayor fluencia, la nucleación heterogénea de las burbujas de vapor conduce a la ebullición normal.

Las respuestas del material a menudo implican una combinación de ablación, fusión superficial y procesos activados térmicamente, que pueden conducir a cambios acumulativos en la textura, la morfología y la química de la superficie del material. Por ejemplo, el calor residual que queda después de la ablación del material de una superficie puede conducir a una mayor fusión u otros procesos activados térmicamente en la superficie restante y el volumen circundante de material. Estos efectos colectivos pueden dar como resultado modificaciones complejas de los materiales, las cuales pueden ser utilizadas por diversas aplicaciones de procesamiento de materiales con láser. [58]

## **2.10. Láser.**

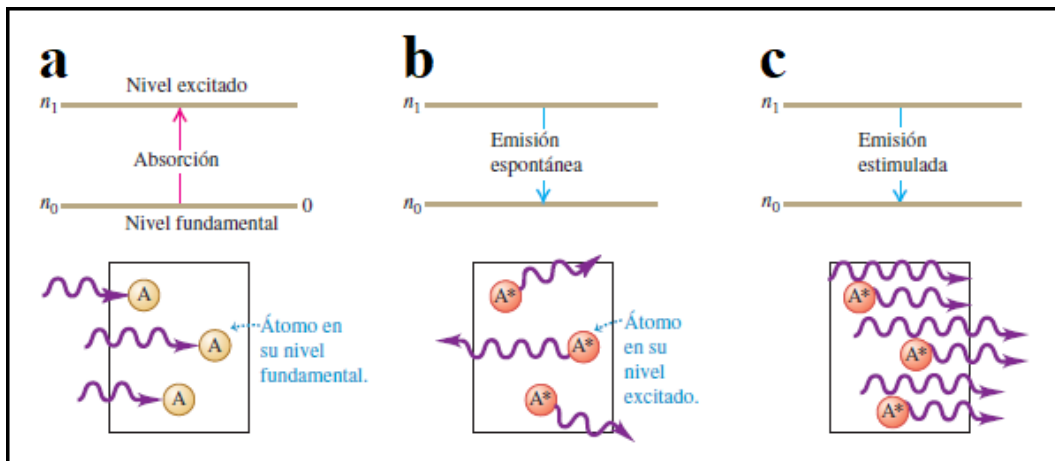
El láser es una fuente luminosa que produce un haz de luz altamente coherente y muy aproximadamente monocromática, debido a una emisión de muchos átomos en conjunto. El nombre láser es acrónimo de "light amplification by



stimulated emission of radiation”, que significa amplificación de luz por emisión estimulada de radiación. Los principios del funcionamiento del láser se explican con base en los fotones y los niveles de energía de los átomos [59].

### **2.10.1. Emisión espontánea, emisión estimulada e inversión de la población.**

Este proceso se ve en forma esquemática en la **Figura 2.17 a**, que representa un gas en un recipiente transparente. Hay tres átomos A, y cada uno absorbe un fotón pasando a un nivel excitado, en el que se representan por A\*. Algún tiempo después, los átomos excitados regresan al nivel fundamental, emitiendo cada uno un fotón de la misma frecuencia que la que absorbieron originalmente. Este proceso se llama emisión espontánea; la dirección y la fase de los fotones emitidos son aleatorias (Ver **Figura 2.17 b**). En la emisión estimulada (Ver **Figura 2.17 c**), cada fotón incidente se encuentra con un átomo excitado con anterioridad. Una especie de resonancia induce a cada átomo a emitir un segundo fotón con la misma frecuencia, dirección, fase y polarización que el fotón incidente, el cual no cambia durante el proceso. Para cada átomo hay un fotón antes de una emisión estimulada, y dos fotones después; de ahí el nombre de amplificación de luz. Como los dos fotones tienen la misma fase, emergen juntos en forma de radiación coherente. El láser usa la emisión estimulada para producir un haz formado por grandes cantidades de fotones coherentes. Se necesita crear un estado de desequilibrio en el que la cantidad de átomos en un estado de mayor energía sea mayor que la que hay en un estado de menor energía. A ese caso se le llama inversión de población [59].



**Figura 2.17.** Tres procesos de interacción entre un átomo y ondas electromagnéticas. En el inciso (a) A representa un átomo en su nivel fundamental, en los incisos (b) y (c) A\* representa un átomo en su nivel excitado.

### 2.10.2. Partes básicas de un láser.

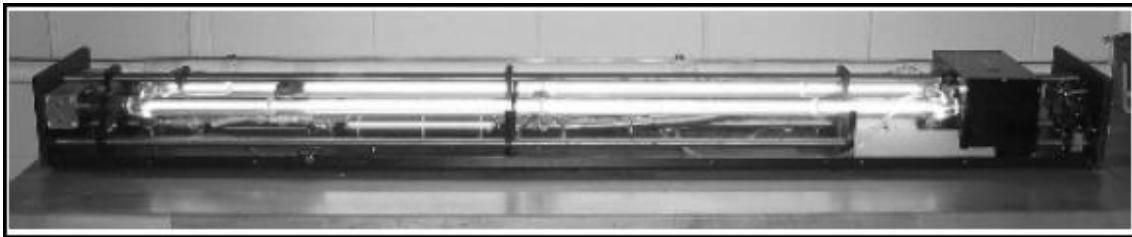
Medio activo o amplificador óptico. Material o sustancia compuesta por átomos, los cuales pueden absorber y emitir ondas electromagnéticas. En general, al láser se le da el nombre del medio activo. Un mecanismo de excitación o bombeo. En el láser el bombeo puede ser eléctrico u óptico, mediante tubos de flash o luz. Puede provocarse mediante una fuente de radiación como una lámpara, el paso de una corriente eléctrica, o el uso de cualquier otro tipo de fuente energética que provoque una emisión. Un resonador óptico o cavidad resonante. Está compuesto por dos espejos que logran la amplificación y a su vez crean la luz láser. Dos tipos de resonadores: Resonador estable, emite un único haz láser, y Resonador Inestable, emite varios haces.

El láser es una fuente luminosa que se distingue por propiedades únicas: coherencia (correlación de fase entre dos puntos en el espacio o en el tiempo), monocromaticidad (a diferencia de la luz blanca, la radiación láser tiene un solo color o longitud de onda), direccionalidad (emisión de la luz en una dirección

predeterminada) y alta potencia (para una radiación en régimen continuo, se alcanzan valores de varios kilowatts y, en régimen de pulsos, de hasta varios megawatt). [60]

### 2.11. Láser de CO<sub>2</sub>.

El láser de CO<sub>2</sub> usa una mezcla de dióxido de carbono, nitrógeno y helio en la relación aproximada de 1:2:8, esto corresponde al medio activo. El láser de CO<sub>2</sub> emite longitudes de onda de 10.6  $\mu\text{m}$  y 9.6  $\mu\text{m}$ . La cavidad resonante es un tubo que contiene al gas, en el cual en los extremos hay un espejo, que es vidrio recubiertos con una delgada capa de cobre y oro para que no absorban esta radiación electromagnética emitida por el gas de CO<sub>2</sub>. Para hacer que el gas se excite se usa un sistema de intercambio de calor, generado por corriente directa (CD) y controlado por un flujo de agua. En la siguiente figura se observa el láser de CO<sub>2</sub> (Ver **Figura 2.18**) [61].



**Figura 2.18.** Láser de CO<sub>2</sub> excitado con CD.

La energía de la radiación del láser de CO<sub>2</sub> es usada para modificar superficialmente a los materiales. En la interacción de la radiación infrarroja con los materiales se produce mucho calor, con el cual dependiendo de las propiedades del material puede sufrir cambios físicos y químicos. La alúmina presenta una reflectancia de alrededor del 5 % a 10.6  $\mu\text{m}$ , es decir, más del 90 % de la radiación a esa longitud de onda es absorbida [62].

## Capítulo 3. Desarrollo experimental.

### 3.1. Características de los polvos usados.

En este trabajo se usaron polvos comerciales (reactivos analíticos con pureza de ~99.9 %, productos de Reasol) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , todos con un tamaño de partícula de  $\sim 1 \mu\text{m}$ .

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . Polvo blanco. La temperatura de fusión de trióxido de dialuminio (Óxido de aluminio III o alúmina) es  $T_F = 2072 \text{ }^\circ\text{C}$ . Radio iónico  $\text{Al}^{+3} = 0.51 \text{ \AA}$ . Radio iónico  $\text{O}^{-2} = 1.32 \text{ \AA}$ .

$\text{TiO}_2$ . Polvo blanco. La temperatura de fusión de dióxido de titanio (Óxido de titanio IV) es  $T_F = 1870 \text{ }^\circ\text{C}$ . Radio iónico  $\text{Ti}^{+4} = 0.68 \text{ \AA}$ .

$\text{Y}_2\text{O}_3$ . Polvo blanco. La temperatura de fusión de trióxido de diitrio (Óxido de itrio III) es  $T_F = 2430 \text{ }^\circ\text{C}$ . Radio iónico  $\text{Y}^{+3} = 0.89 \text{ \AA}$ .

### 3.2. Preparación de las diferentes muestras de polvos a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A partir de estos polvos fueron preparadas las mezclas con concentración de  $x$  % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $y$  % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  +  $z$  % en moles de  $\text{TiO}_2$ . Las composiciones de las mezclas se calculan de manera que, con el aumento en el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas, la relación molar de  $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  fuera constante e igual a 2.333 (70 %  $\text{TiO}_2$  / 30 %  $\text{Y}_2\text{O}_3 = 2.333$ ) (Ver **Tabla III.I**). La tabla expresa el porcentaje molar (o porcentaje en moles, abreviatura: %mol, símbolo: %n) y el porcentaje en peso (o porcentaje en masa o porcentaje peso-peso o porcentaje masa/masa, abreviatura: %peso-peso o %masa/masa o %peso o %masa, símbolo: %p-p o %m/m).

**Tabla III.I.** Contenido de polvo en las mezclas iniciales: x % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + y % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + z % en moles de  $\text{TiO}_2$ .

Muestras, <i>N</i>	x % en mol (% en peso)	y % en mol (% en peso)	z % en mol (% en peso)
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$
1	50 (45.2)	15 (30.0)	35 (24.8)
2	55 (50.2)	13.5 (27.3)	31.5 (22.5)
3	60 (55.3)	12 (24.5)	28 (20.2)
4	65 (60.5)	10.5 (21.6)	24.5 (17.9)
5	70 (65.8)	9 (18.7)	21 (15.5)
6	75 (71.2)	7.5 (15.8)	17.5 (13.0)
7	80 (76.7)	6 (12.8)	14 (10.5)

En base a los polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . se prepararon varias muestras con un peso de 2 g cada una.

Composición de las mezclas iniciales de polvos:

1.- 50 %mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 15 %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 35 %mol de  $\text{TiO}_2$ .

En este caso: 0.904 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.6 g de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 0.496 g de  $\text{TiO}_2$ .

2.- 55 %mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 13.5 %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 31.5 %mol de  $\text{TiO}_2$ .

En este caso: 1.004 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.546 g de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 0.45 g de  $\text{TiO}_2$ .

3.- 60 %mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 12 %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 28 %mol de  $\text{TiO}_2$ .

En este caso: 1.106 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.49 g de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 0.404 g de  $\text{TiO}_2$ .

4.- 65 %mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10.5 %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 24.5 %mol de  $\text{TiO}_2$ .

En este caso: 1.21 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.432 g de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 0.358 g de  $\text{TiO}_2$ .

5.- 70 %mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 9 %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 21 %mol de  $\text{TiO}_2$ .

En este caso: 1.316 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.374 g de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 0.31 g de  $\text{TiO}_2$ .

6.- 75 %mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7.5 %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 17.5 %mol de  $\text{TiO}_2$ .

En este caso: 1.424 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.316 g de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 0.26 g de  $\text{TiO}_2$ .

7.- 80 %mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 %mol de  $\text{TiO}_2$ .

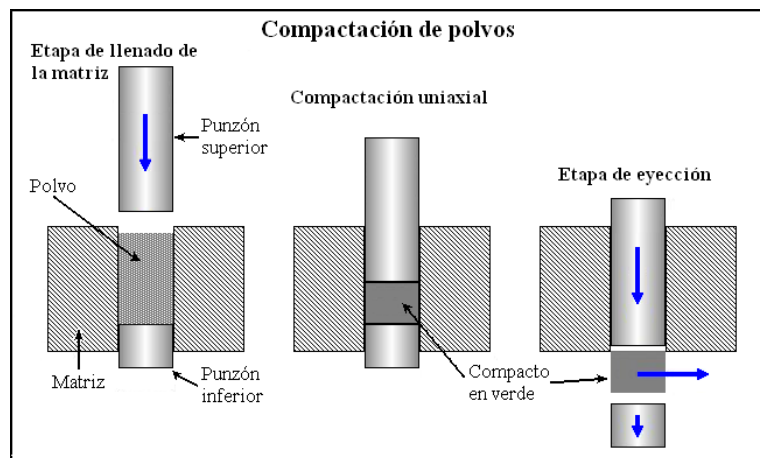
En este caso: 1.534 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.256 g de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 0.21 g de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.3. Método de compactación de las muestras de polvos a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

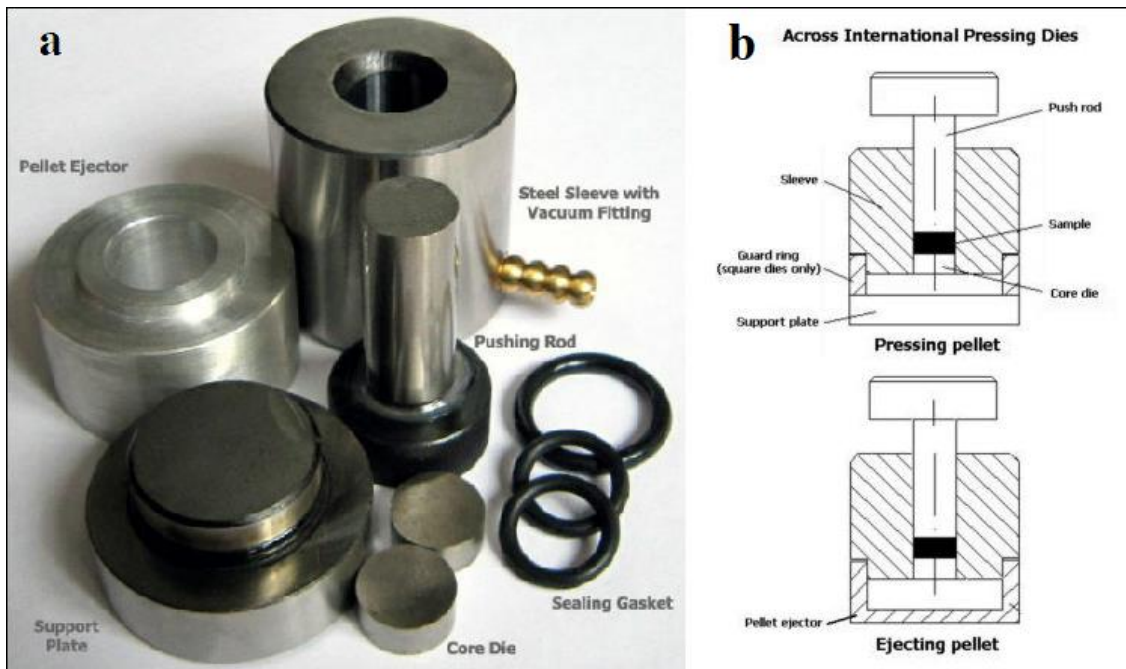
El prensado uniaxial en caliente o en frío (también llamado compresión de dado) consiste en la aplicación de presión en una única dirección hasta conseguir la compactación de los polvos cerámicos. La pieza así conformada tendrá la forma de la matriz y de las superficies de los punzones con los que se aplica la presión.

La compresión de dado se limita a las formas relativamente simples. Se usa un dado de acero o carburo de tungsteno que contiene una cavidad en un lado y un punzón que se amolda a la cavidad. Se pone el polvo en la cavidad del dado, y se aplica la fuerza a través de los punzones para apretar el polvo en forma deseada. El esquema general de compactación se muestra en la siguiente figura (Ver **Figura 3.1**). [63]

En este documento, para la compactación de los polvos de óxido de aluminio, el método usado fue de compresión uniaxial en frío. El equipo empleado fue la máquina hidráulica eléctrica de laboratorio de prensado uniaxial de (0-3569)  $\text{kg}/\text{cm}^2$  o (0-350) MPa. El dado empleado fue un 18mm ID Vacuum Pellet Press Steel Dry Pressing Die Mold, marca Across International (Ver **Figura 3.2**).



**Figura 3.1.** Esquema de una máquina de prensado. Compresión de dado.



**Figura 3.2.** Dado para la máquina de prensado (a) y compresión de dado (b).

### 3.4. Compactación de los polvos a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El procesamiento de materiales cerámicos está basado en una secuencia de etapas que determinan las propiedades del producto final. Para la obtención de cerámica bajo un procesamiento tradicional las etapas son la compactación y sinterización. En la práctica, para obtener cerámicos con las características requeridas en base a una buena compactación, es necesario compactar a una máxima presión para obtener un compacto con mínimo de porosidad y máxima densidad.

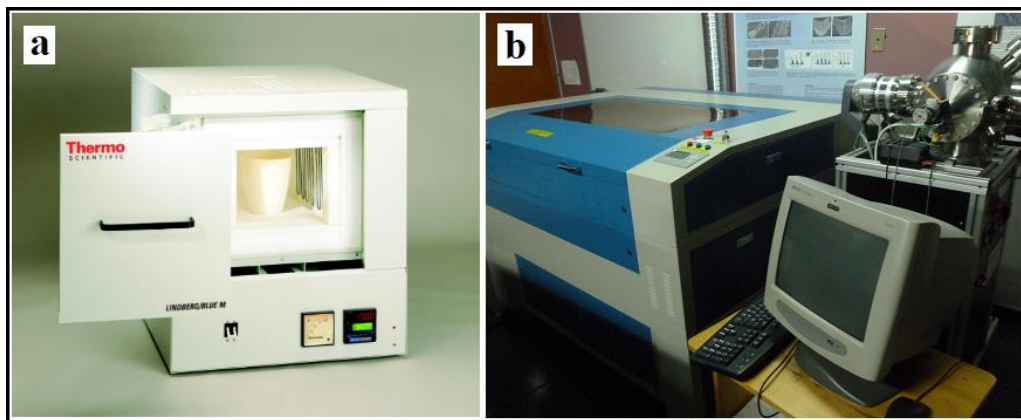
En este trabajo, las mezclas de polvo se homogeneizaron y se compactaron en tabletas (pellets en forma de cilindros) de 17.8 mm de diámetro y 4.4 mm de altura, a una presión de 300 MPa por prensado uniaxial. El proceso fue realizado de la siguiente manera: Primero se pesaron las mezclas de polvos (x %mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + y %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + z %mol de  $\text{TiO}_2$ ), con las composiciones indicadas en la sección 3.2, 2 g cada una y mezcladas con un mortero y pistilo de ágata. Después, cada mezcla de polvo fue introducida en el contenedor de la

máquina de prensado hasta una presión de 300 MPa (3059.1486 kg/cm<sup>2</sup>). La altura inicial de cada muestra en el contenedor fue de 10 mm y un diámetro de 17.8 mm. Luego, cada muestra compactada es retirada del molde. Las muestras al final de la compactación tienen una altura de ~5 mm.

### 3.5. Métodos de sinterización de las muestras de polvos compactos a base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En nuestros días, existe una amplia gama de métodos para la obtención de cerámica, desde los más tradicionales hasta los más avanzados. En este trabajo, para los tratamientos térmicos (sinterización del material) fueron usados 2 métodos diferentes. La sinterización convencional (Sinterización en horno de laboratorio de alta temperatura o mufla) y la sinterización selectiva por láser. En el primero, la mufla es capaz de alcanzar altas temperaturas en la cámara. En el segundo, la incidencia de la radiación láser sobre un material permite alcanzar temperaturas alrededor de 3000 °C. En ambos casos, la temperatura es suficiente para la sinterización de la cerámica a base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En este trabajo, el equipo empleado fue una mufla de mesa para altas temperaturas de (500-1700) °C, marca THERMO SCIENTIFIC, modelo BF; y una cortadora láser de CO<sub>2</sub>, modelo Rabbit HX-1290SE, LTD (Ver **Figura 3.3**).



**Figura 3.3.** Mufla de alta temperatura (a) y láser de CO<sub>2</sub> (b).



### 3.5.1. Características generales de la mufla.

La mufla de mesa para altas temperaturas hasta 1700 °C o de temperaturas de 500 °C a 1700 °C, tiene una capacidad de 17 L, con medidas internas de la cámara de 27.9x26.7x22.9 cm. Cuenta con controladores de temperatura en el panel de control. Los parámetros que pueden cambiar en la mufla son, la temperatura del tratamiento térmico ( $T_{Tr}$ ) y la duración o tiempo del tratamiento térmico ( $t_{Tr}$ ).

### 3.5.2. Características generales del láser de CO<sub>2</sub>.

El láser de CO<sub>2</sub> tiene una longitud de onda de 10 600 y 9 600 nm (10.6 μm y 9.6 μm), el modo de operación es continuo (CW) y la potencia máxima del láser es de 170 W. Los parámetros importantes en el procesamiento de materiales bajo irradiación láser que pueden variar son: el tiempo de interacción con el material o velocidad de desplazamiento ( $v$ , en mm/s), la distribución de la intensidad de la irradiación o diámetro del haz ( $d$ , μm), y la potencia del láser ( $P$ , en W que también puede representarse en términos de irradiancia W/m<sup>2</sup> dependiendo de la aplicación).

El parámetro de densidad de potencia (Conocida también como irradiancia) depende de la potencia y del diámetro del haz del láser, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{P}{\pi\left(\frac{1}{2}d\right)^2}$$

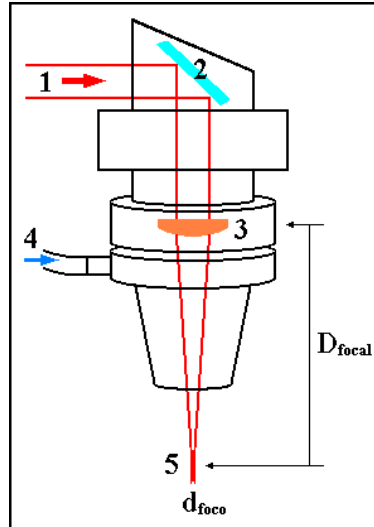
Donde:

$\rho$  = Densidad de potencia. [W/cm<sup>2</sup>]

$P$  = Potencia. [W]

$d$  = Diámetro de haz. [cm]

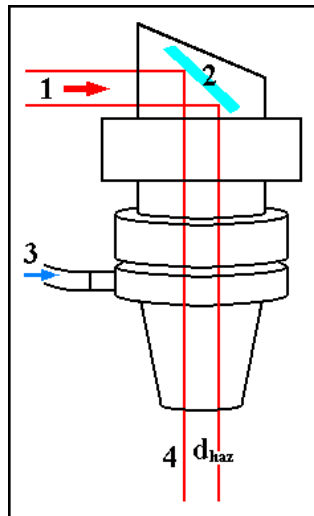
El láser de CO<sub>2</sub> tiene una lente convergente de tipo F-theta en la salida, esto hace focalizar el haz (Ver **Figura 3.4**).



**Figura 3.4.** Esquema del haz a la salida de un láser de CO<sub>2</sub> mostrando sus principales características geométricas. (1) Haz láser, (2) Espejo, (3) Lente convergente, (4) Aire, y (5) Foco del haz.

La distancia desde la lente hasta el foco es aproximadamente 5.1 cm (Distancia focal,  $D_{Focal} = 51.5$  mm) y el diámetro del haz en el foco ( $d_{Foco}$ ) es de  $\sim 0.1$  mm. El diámetro del haz depende de la distancia de la lente al área de trabajo. El proceso de irradiación realizado con el láser de CO<sub>2</sub> con  $d_{Foco} = 0.01$  cm a  $P = 45$  W corresponde una densidad de potencia ( $\rho$ ) de  $572.96$  kW/cm<sup>2</sup>, y a  $P = 70$  W corresponde una densidad de potencia ( $\rho$ ) de  $891.27$  kW/cm<sup>2</sup>.

Además, es posible trabajar con el haz del láser colimado con un diámetro mayor (Ver **Figura 3.5**). El diámetro del haz es de  $\sim 3$  mm. La densidad de potencia es  $2405$  W/cm<sup>2</sup> a una potencia de  $170$  W.



**Figura 3.5.** Esquema del haz láser colimado a la salida de un láser de CO<sub>2</sub>. (1) Haz láser colimado, (2) Espejo, y (3) Aire, (4) Diámetro del haz láser colimado.

### 3.6. Tratamiento térmico en la mufla a las muestras de polvos compactos a base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El tratamiento térmico en la mufla se realizó para obtener un material cerámico más consolidado que en la compactación de las muestras de mezcla de polvos. En este caso, se usó una temperatura muy próxima a la temperatura de sinterización ( $T_s$ ) de cada uno de los compuestos de la mezcla de polvos. El consolidar con un tratamiento térmico a las muestras compactas de mezclas de polvos fue debido a que en el proceso de compactación no se agregó algún aditivo que permitiera mejores resultados de contracción de las muestras compactadas. La principal razón de no usar aditivos, como los disolventes (Ej. alcohol) u otro material orgánico como la parafina, fue para evitar algún fallo, es decir, la destrucción de las muestras compactas. Algunos disolventes o materiales orgánicos tienen puntos de fusión muy bajos ( $<100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Bajo la radiación láser, la temperatura aumenta muy rápidamente ( $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), iniciando la sublimación-destrucción o combustión-destrucción del disolvente o material orgánico en el aire, ya que están atrapados en el interior de las muestras compactadas. Durante este proceso se elimina CO<sub>2</sub>(gas) y/o H<sub>2</sub>O(vapor).

Cuando la temperatura incrementa con alta velocidad los productos, tales como,  $\text{CO}_2$ (gas) y  $\text{H}_2\text{O}$ (vapor) salen a alta velocidad, por esta razón es posible la destrucción de los muestras compactadas de polvos con aditivos. Estas condiciones expuestas, después de la irradiación láser, fueron obtenidas en pruebas experimentales previas.

Entonces, en la primera etapa del proceso de sinterización, las muestras compactadas obtenidas de las mezclas de polvos del sistema ternario fueron sinterizadas a  $T_{Tr} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $t_{Tr} = 4 \text{ h}$  en atmósfera aire. Después de esta primera etapa del proceso de sinterización fueron obtenidas muestras cerámicas.

### **3.7. Tratamientos térmicos bajo radiación láser a las muestras cerámicas a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

La obtención de cerámica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bajo un procesamiento por irradiación láser ha sido menos estudiado que bajo un procesamiento tradicional. Los cambios microestructurales de la cerámica a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante el proceso de sinterización bajo este método son de suma importancia, ya que estos cambios originan mejores propiedades y nuevas aplicaciones de este material cerámico. Con el proceso de irradiación láser se obtienen nuevos materiales con composiciones y estructuras diferentes a la manera tradicional.

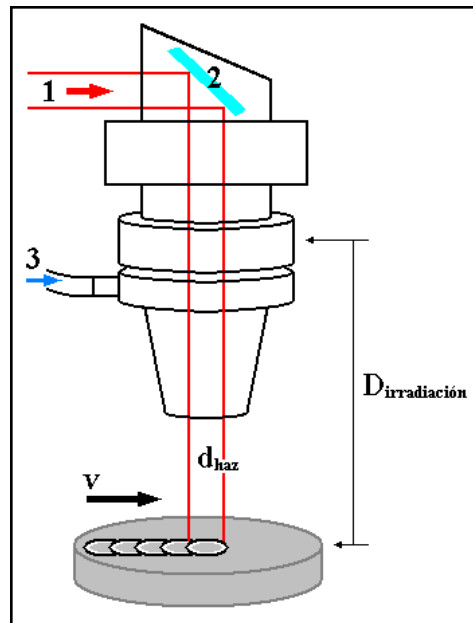
Por lo tanto, En la segunda etapa del proceso de sinterización, las piezas de trabajo obtenidas (cerámicas) fueron sometidas a tratamiento con láser. Este tratamiento sobre la superficie de las cerámicas se realizó con el láser de  $\text{CO}_2$ , y los parámetros de la radiación láser que se usaron fueron los siguientes: la potencia de radiación ( $P$ ) fue de 45 W y 70 W; la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas ( $v$ ) fue de 0.075 mm/s y 0.26 mm/s; y el ancho del haz láser fue de  $\sim 3 \text{ mm}$  (Ver **Tabla III.II**).

Estas condiciones de irradiación fueron elegidas de acuerdo con pruebas experimentales previas.

**Tabla III.II.** Parámetros de la radiación láser.

Muestras, $N$	Tratamientos láser	Potencia de radiación del láser, $P$ [W]	Velocidad de desplazamiento lineal del haz láser, $v$ [mm/s]
1-7	1	45	0.26
	2	45	0.075
	3	70	0.075

Además, otra razón por la cual se usaron estos valores en los parámetros de irradiación fue, para obtener un área superficial mayor modificada por la irradiación láser. El desplazamiento del haz del láser fue trazando una línea sobre la muestra cerámicas (Ver **Figura 3.6**).



**Figura 3.6.** Esquema de la irradiación láser (haz colimado) a las muestras cerámicas compuestas de  $x$  %mol de  $Al_2O_3$  +  $y$  %mol de  $Y_2O_3$  +  $z$  %mol de  $TiO_2$ . (1) Haz láser colimado, (2) Espejo, y (3) Aire.

### 3.8. Técnicas de caracterización de las muestras cerámicas a base de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Para el presente trabajo se utilizaron diferentes técnicas para la recopilación e interpretación de los resultados obtenidos; como son: difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, microscopía electrónica de barrido con microanálisis y microscopía de fuerza atómica. Estas mismas son descritas a continuación.

#### 3.8.1. Difracción de rayos X (XRD).

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X de una longitud de onda específica del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas del material llega a éste, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la radiación dispersada en otros átomos. Sin embargo, los rayos X que llegan a ciertos planos cristalográficos formando ángulos específicos con ellos se refuerzan, en vez de aniquilarse. A este fenómeno se llama difracción. Los rayos X se difractan, o el haz se refuerza, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg:

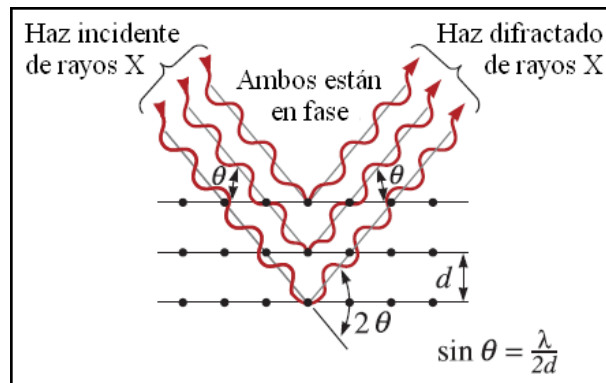
$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Donde:

$\theta$  = Es la mitad del ángulo que forma el haz difractado y el haz original.

$\lambda$  = Longitud de onda de los rayos X.

$d_{hkl}$  = Distancia interplanar que produce refuerzo constructivo del haz. (Ver **Figura 3.7**). [26].



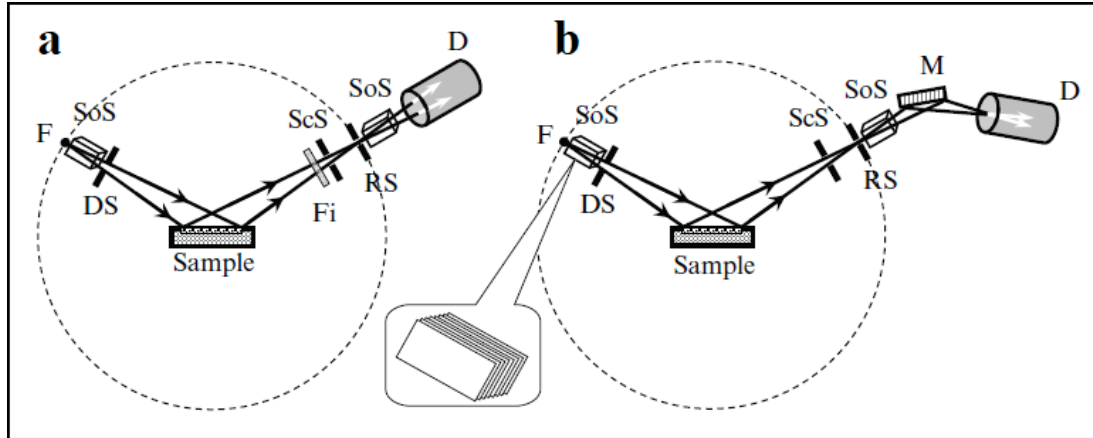
**Figura 3.7.** Interacción de los rayos X con los átomos.

Cuando el material se prepara en forma de un polvo fino, siempre hay al menos algunas partículas de dicho polvo (cristales diminutos o agregados de cristales diminutos) cuyos planos ( $hkl$ ) están orientados con el ángulo  $\theta$  adecuados para satisfacer la ley de Bragg. En consecuencia, se produce un haz difractado que forma un ángulo  $2\theta$  con el rayo incidente.

La fórmula de Bragg permite calcular la longitud de onda de los rayos a partir de la constante reticular  $d_{hkl}$ , o inversamente, ésta última si se conoce la longitud de onda, y de aquí su doble aplicación al estudio de los rayos X y de la estructura de los cristales. [26]

En el presente trabajo se ha utilizado un difractómetro de polvo, con una geometría denominada “Bragg-Bentrano” (Ver **Figura 3.8**). Las características más comunes de la óptica de enfoque en difracción de polvo se resumen en la **Figura 3.8**. Las direcciones de los haces se muestran mediante flechas en la figura. En cada caso, tanto el punto focal de la fuente como la ranura de recepción son equidistantes del eje común del goniómetro, los cuales coinciden con el centro de la muestra, y están ubicados sobre la superficie de un cilindro-círculo goniómetro. Este último se muestra usando una línea discontinua. La ranura de Soller, vista en la vista ampliada, está construida a partir de múltiples placas paralelas delgadas para limitar la divergencia del haz en la dirección

perpendicular a las superficies de la placa (y al plano de la figura) generalmente dentro de 1 a 5 °. Ambos esquemas no están a escala. [64]

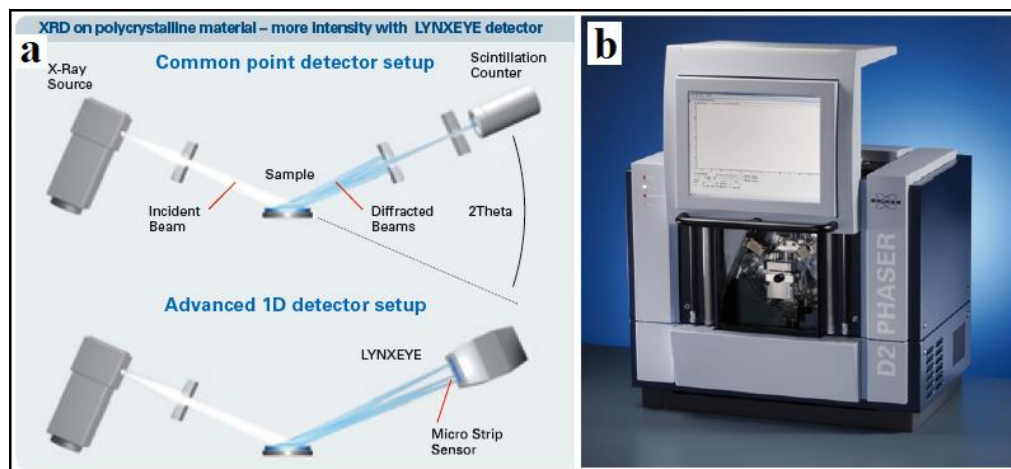


**Figura 3.8.** Óptica de enfoque típica empleada en la difracción de polvo moderna: sin (a) y con (b) el monocromador de haz difractado. F - foco de la fuente de rayos-X; SoS - rendijas de Soller; DS - ranura de divergencia; Fi – filtro- $\beta$ ; ScS - ranura de dispersión (opcional); RS - ranura de recepción; M - monocromador; D - detector.

La caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X fue llevada a cabo en un difractómetro BRUKER D2 PHASER, operado a 30 kV y 10 mA, usando la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre (Cu) con  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ , filtro de níquel (Ni), detector Lynxeye, apertura de 1 mm, rejilla de 1 mm y barrido en el intervalo de 5° a 90° valor de  $2\theta$ , con un tamaño de pasos (o incrementos) de 0.02°, el tiempo total efectivo aproximado de 35 minutos, y un tiempo de adquisición por paso de 0.5 s (Ver **Figura 3.9**).

Difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés, X-Ray Diffraction).





**Figura 3.9.** Esquema del difractómetro usando el detector Lynxeye (a) y el difractómetro (b) BRUKER D2 PHASER.

### 3.8.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) con Reflexión Total Atenuada (ATR).

La espectroscopía infrarroja se utiliza para analizar las características vibracionales de moléculas, estructuras cristalinas y cristales, utilizando para ello diferentes tipos de muestras y diferentes instrumentaciones.

Los espectros aparecen con numerosas bandas características en el intervalo del espectro infrarrojo (sobre  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), cada una con un fwhm de  $4\text{-}7\text{ cm}^{-1}$ . Se pueden asociar bandas individuales con grupos químicos específicos.

Los espectros son a menudo complicados, y rara vez se puede asignar cada banda de una molécula a grupos específicos. Únicamente en las moléculas más simples se pueden asignar todas las bandas con movimientos atómicos específicos. Sin embargo, un conocimiento incompleto de los espectros no disminuye su utilidad para realizar análisis cuantitativos y cualitativos.

Casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistemas de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo.

En espectroscopia infrarroja es habitual presentar los espectros como un gráfico de transmitancia porcentual, %  $T$ , frente al número de ondas,  $\text{cm}^{-1}$ . Además de disponer de las computadoras actuales, capaces de analizar los espectros de transformada de Fourier, variar la escala de la absorbancia en la ordenada es tan sencillo como pulsar el botón del ratón de una computadora. Dependiendo del instrumento utilizado el eje  $y$  será %  $T$  o  $A$ , y el eje  $x$  será  $\text{cm}^{-1}$  o  $\mu\text{m}$ .

La longitud de onda a la cual la energía se absorbe depende de: la identidad de los átomos en la molécula; la estructura molecular, estructura cristalina y cristales; y el enlace de los átomos. [65]

FTIR significa infrarrojo con transformada de Fourier (por sus siglas en inglés, Fourier Transform Infrared), el método preferido de espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia infrarroja es un estudio de la interacción de la radiación con vibraciones moleculares el cual puede ser utilizado para una amplia gama de tipos de muestras, ya sea a granel o en cantidades microscópicas en un amplio rango de temperaturas y estados físicos. Un espectro infrarrojo se obtiene comúnmente al pasar la radiación infrarroja a través de una muestra y determinar qué fracción de la radiación incidente se absorbe a una energía particular (la energía a la que aparece cualquier pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de una molécula de muestra).

Aparte de la espectroscopia IR convencional para medir la luz transmitida desde la muestra, la espectroscopia IR de reflexión se desarrolló utilizando una combinación de espectroscopia IR con teorías de reflexión. En las técnicas de espectroscopia de reflexión, las propiedades de absorción de una muestra pueden extraerse de la luz reflejada.

Las técnicas de reflectancia se pueden usar para muestras que son difíciles de analizar por el método de transmisión convencional.

Lo interesante y base de esta técnica es que la radiación reflejada no es igual que la que llega a la muestra porque las moléculas modifican la radiación al

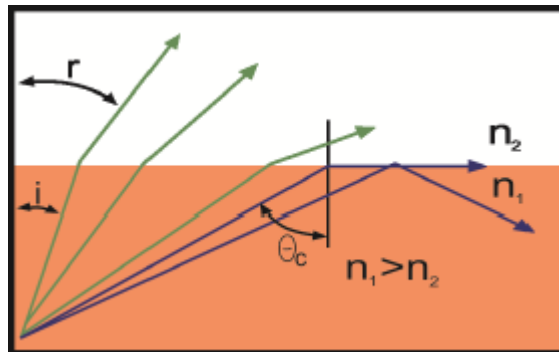
interaccionar con ella. Dicho de otro modo, absorben parte de esa radiación. Gracias a esa absorción, y según como se produzca (es decir, qué longitudes de onda de la radiación se absorben y cuáles no), es posible poder conocer indirectamente propiedades interesantes de la molécula.

En total, las técnicas de reflectancia se pueden dividir en dos categorías: reflexión interna y reflexión externa. El método de reflexión interna, la interacción de la radiación electromagnética en la interfaz entre la muestra y un medio con un mayor índice de refracción es estudiado, mientras que las técnicas de reflectancia externa surgen de la radiación reflejada desde la superficie de la muestra. La reflexión externa cubre dos tipos diferentes de reflexión: la reflexión especular (regular) y la reflexión difusa. La primera generalmente asociada con la reflexión de superficies lisas y pulidas como espejo, y la última asociada con la reflexión de superficies rugosas.

La espectroscopia de reflexión interna se suele denominar espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR por sus siglas en inglés, Attenuated Total Reflection).

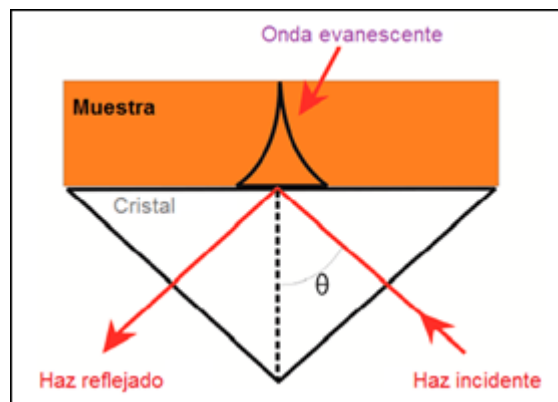
La reflexión interna es la reflexión en la superficie de la muestra que está en estrecho contacto con un material de superficie de alto índice de refracción ( $n_1$ ). La luz IR se hace llegar desde el lado del material para que la radiación se refleje totalmente en la interfaz que lo separa de la muestra. (La razón de usar un material con alto índice de refracción es proporcionar la reflexión total, ya que si los índices refracción  $n_1$  y  $n_2$  fuesen parecidos se tendería a producir también refracción).

La técnica, se basa en la reflexión que experimente la radiación en la interfaz de separación de dos medios de distinta densidad óptica (distinto índice de refracción  $n$ ) cuando esta viene del medio más denso. Se producen dos fenómenos: la refracción y la reflexión, observándose más este segundo cuando mayor es el ángulo de incidencia. Superado cierto valor de dicho ángulo (ángulo crítico,  $\theta_c$ , que es función de los  $n$  de ambos medios), se produce la reflexión interna total de la radiación (Ver **Figura 3.10**).



**Figura 3.10.** Ilustración de la reflexión interna total.

En espectroscopía ATR se coloca en estrecho contacto con la muestra un cristal de alto índice de refracción y buenas propiedades de transmisión de la radiación IR. De este modo, cuando se hace pasar radiación IR por este cristal con un ángulo de incidencia igual o superior al crítico, la radiación experimentara reflexión total en la interfaz muestra-cristal. En la muestra se crea lo que se llama una onda evanescente que penetrara en esta entre 2 y 15  $\mu\text{m}$ , por lo cual para observar el efecto es esencial que exista un contacto real de la muestra y el cristal (Ver **Figura 3.11**). La intensidad de esta onda evanescente va decayendo a medida que se aleja de la interfaz.



**Figura 3.11.** Penetración de la onda evanescente en la muestra.

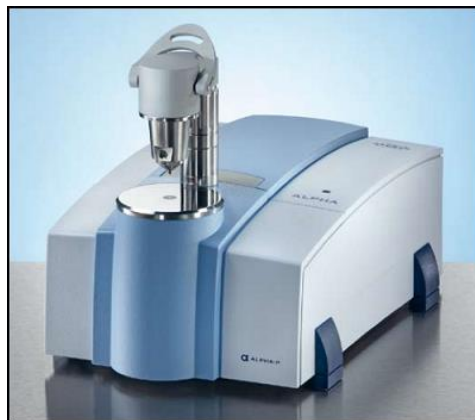
Como es natural, se producirá una interacción de la onda evanescente con la muestra. Concretamente, la muestra absorberá radiación de las regiones del espectro IR. Por consiguiente, la cantidad de radiación de estas regiones que se refleja será menor que la radiación incidente. Por eso se dice que la reflexión esta atenuada. El espectro ATR de la muestra no es más que la representación gráfica del grado en que se absorbe la radiación en función de la longitud de onda.

Los cristales ATR están hechos de materiales que tienen un índice de refracción muy alto y baja solubilidad en agua. Entre estos materiales, el diamante, el seleniuro de zinc (ZnSe) y el germanio (Ge) son los materiales más comunes utilizados en los cristales de ATR. El diamante se puede utilizar para una amplia gama de muestras, ya que es resistente al rayado y la abrasión y puede tolerar un amplio rango de pH, así como oxidantes fuertes y reductores. Además, debido a sus propiedades ideales, a menudo se utiliza como película protectora para cristales ATR tales como el sulfuro de zinc (ZnS).

El diamante tiene un índice de refracción de 2.4 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , el germanio tiene un índice de refracción de 4.0 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , el seleniuro de zinc tiene un índice de refracción de 2.41 a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y el sulfuro de zinc tiene un índice de refracción de 2.2 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Dos configuraciones de accesorios ATR están disponibles. En un solo rebote ATR, se produce un solo reflejo interno utilizando un prisma (el cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en estrecho contacto con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito), mientras que el ATR de rebote múltiple experimenta múltiples reflejos internos (hasta 25) utilizando prismas especiales. Los espectros de IR pueden reportar transmitancia porcentual o absorbancia,  $T(100) = \% T = (I/I_0)(100)$ ,  $(A = -\text{Log} T = \text{Log}(I_0/I), T = (I/I_0))$  en función de los números de onda incidentes. [66]

Los espectros IR se obtuvieron utilizando un espectrómetro FTIR modelo Alpha Platinum ATR (single reflection diamond Attenuated Total Reflection) de Bruker a una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ . La técnica FTIR se usó en el modo de reflexión en el intervalo espectral (O rango espectral) de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  o  $25\text{-}2.5\text{ }\mu\text{m}$  (Fuente de IR medio). El módulo de reflexión total atenuada consta de un cristal de diamante con un índice de refracción de 2.4 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , ideal para materiales opacos y duros. La configuración del cristal ATR es en un solo rebote, es decir, se produce una sola reflexión interna usando un prisma de diamante. La palanca-pinza se ajusta sobre la platina para que la muestra tenga mejor contacto con el cristal de diamante (Ver **Figura 3.12**).



**Figura 3.12.** Espectrómetro FTIR Alpha Platinum ATR.

### **3.8.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis de rayos X por el espectrómetro de dispersión de energías (EDS).**

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) permite la observación y caracterización de materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos en una escala de nanómetros (nm) a micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). La popularidad del SEM se debe a su capacidad de obtener imágenes tridimensionales de las superficies de una amplia gama de

materiales. Aunque el uso principal del SEM es obtener imágenes topográficas en el rango de aumento de 10-10,000x.

En el SEM, el área a examinar o el microvolumen a analizar se irradia con un haz de electrones finamente enfocado, que puede ser barrido en una trama a través de la superficie de la muestra para formar imágenes o puede ser estático para obtener un análisis en una posición. Los tipos de señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen electrones secundarios (Secondary electrons), electrones retrodispersados (backscattered electrons), rayos X característicos (X-ray) y otros fotones (Phonons) de diversas energías. Estas señales se obtienen de volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra y se pueden utilizar para examinar muchas características de la muestra (topografía de superficie, cristalografía, composición, etc.).

Las señales de imagen de mayor interés son los electrones secundarios y retrodispersados porque varían principalmente como resultado de las diferencias en la topografía de la superficie. La emisión de electrones secundarios, confinada a un volumen muy pequeño cerca del área de impacto del haz para ciertas elecciones de la energía del haz, permite obtener imágenes con una resolución que se aproxima al tamaño del haz de electrones enfocado. La apariencia tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad de campo del microscopio electrónico de barrido, así como al efecto de relieve de las sombras del contraste de electrones secundarios y retrodispersados.

En el SEM, los rayos X característicos también se emiten como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de la radiación X característica emitida por las muestras puede proporcionar tanto la identificación cualitativa como la información elemental cuantitativa de las regiones de un espécimen nominalmente de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro y 1  $\mu\text{m}$  de profundidad en condiciones normales de operación. [69]

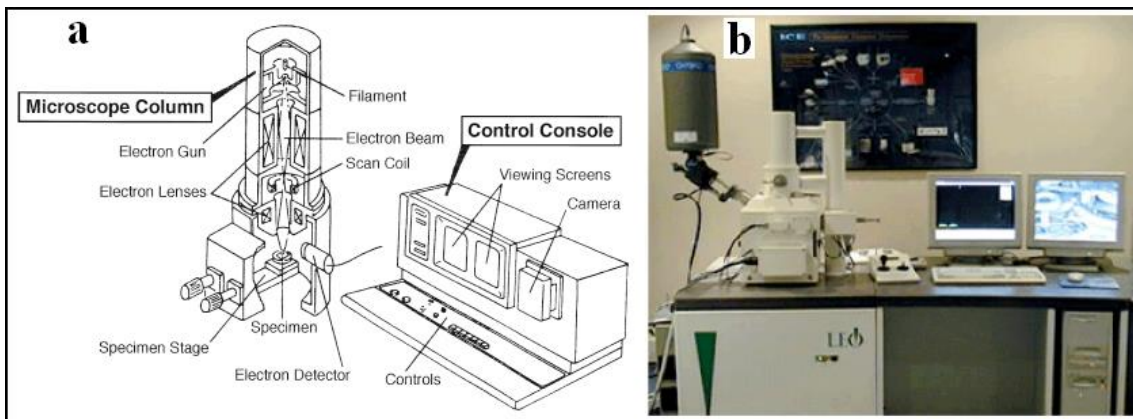
Los dos componentes principales de un SEM son la columna de electrones y la consola de control (Ver **Figura 3.13**). La columna de electrones consiste en un

cañón de electrones (Electron gun) y dos o más lentes de electrones (Electron lenses), que influyen en las rutas de los electrones que viajan hacia abajo por un tubo evacuado. La base de la columna generalmente se toma con bombas de vacío que producen un vacío de aproximadamente  $10^{-4}$  Pa (aproximadamente  $10^{-6}$  torr, o aproximadamente una billonésima parte de la presión atmosférica). La consola de control consta de una pantalla de visualización del tubo de rayos catódicos (CRT por sus siglas en inglés, cathode ray tube) y las perillas y el teclado de la computadora que controlan el haz de electrones.

Una parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones, la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos: Un cañón de electrones con un filamento que actúa como un emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico. Un sistema de lentes electromagnéticas (O lentes de electrones, electron lenses en inglés) encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento. Un sistema de barrido (O bobinas de escaneo, scan coil en inglés) que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra. Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica. Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los electrones, en forma de imágenes en un monitor de TV o computadora, fotografía, espectro de elementos, etcétera (Ver **Figura 3.13**). [70]





**Figura 3.13.** Diagrama esquemático del microscopio electrónico de barrido: Las dos partes principales del SEM, la columna de electrones y la consola electrónica (a); y microscopio electrónico de barrido LEO 1450-VP (b).

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales de datos que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información estructural y compositiva de la muestra. Varias señales de datos son liberadas simultáneamente por una muestra irradiada, y en presencia de detectores apropiados, las señales pueden analizarse (Ver **Figura 3.14 a**). Las señales de datos surgen ya sea de colisiones elásticas (núcleo de electrones) o inelásticas (electrón-electrón). Las colisiones elásticas producen electrones retrodispersados que transportan datos topográficos y de composición. Las colisiones inelásticas depositan energía dentro de la muestra, que luego regresa al estado fundamental mediante la liberación de electrones secundarios, rayos X y fonones de calor. [71]

En otras palabras, en la interacción entre el haz de electrones primario y la muestra, se emiten varios tipos de radiación que, cuando se recogen en un detector adecuado, se pueden utilizar para la formación de imágenes (Ver **Figura 3.14 b**).

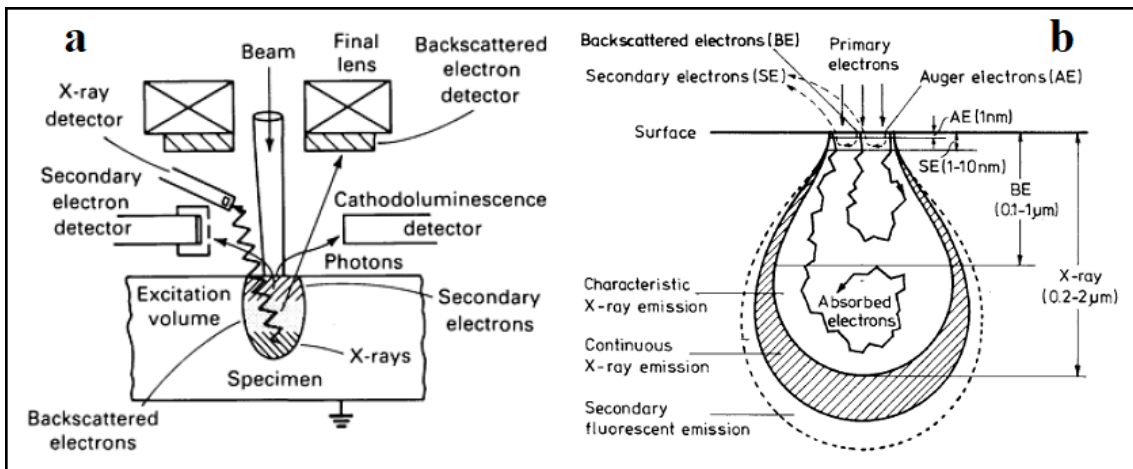
La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados una imagen cualitativa

de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

Electrones secundarios: La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (electronvoltios).

Electrones retrodispersados: La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (electronvoltios). Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

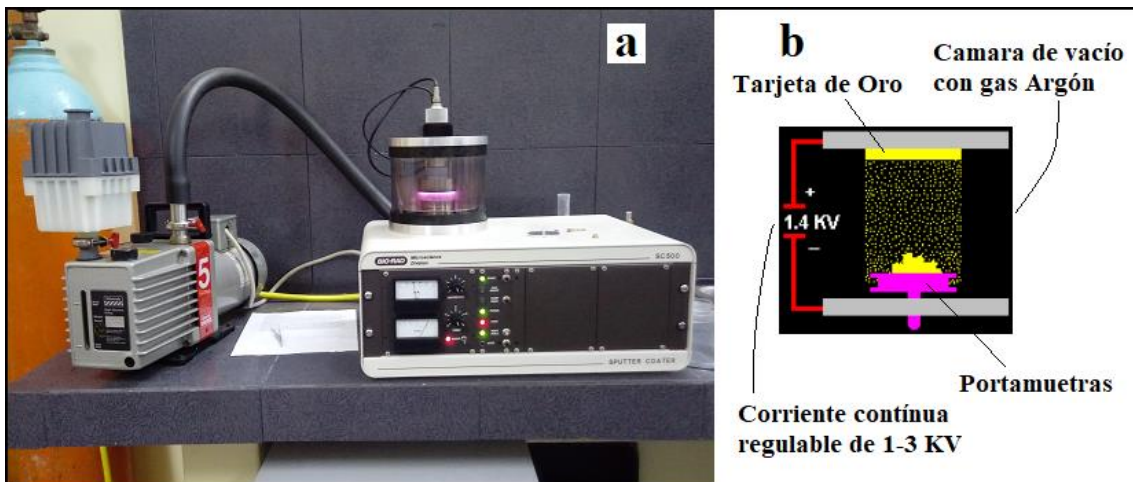
Microanálisis de rayos X por el espectrómetro de dispersión de energías: El analizador EDS (Espectrómetro de dispersión de energía de rayos X, EDS por sus siglas en inglés Energy Dispersive Spectrometry) el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Esto se debe a que los electrones producidos en los filamentos del microscopio electrónico se hacen incidir sobre la superficie de un material, se produce una excitación de éste, y una emisión de radiación. Parte de esta radiación es de tipo de rayos X, con una energía y longitud de onda propias del material, lo que nos permite deducir y cuantificar los elementos químicos que lo componen. [72]



**Figura 3. 14.** Origen y detección de señales de datos (a); y tipo de electrones excitados por haz de electrones y radiación (esquemática), y profundidad de información en el SEM. (La emisión de fluorescencia puede provenir desde una profundidad de hasta 100  $\mu\text{m}$ ).

Para la preparación de las muestras los requisitos indispensables que se deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales, pero no en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se le recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

En este trabajo, debido a que las muestras son aislantes es necesario recubrirlas con una película de oro-paladio, mediante evaporación y deposición en vacío para poder hacer las observaciones por este método. Todas las muestras fueron tratadas con el evaporador oro-paladio (Au-Pd) POLARON SC7620 SPUTTER COATER, y con el evaporador de oro (Au) BIO RAD SC500 SPUTTER COATER para que fueran conductoras y observables por el MEB (Ver **Figura 3.15**).



**Figura 3.15.** Evaporador BIO RAD SC500 SPUTTER COATER (a) y esquema de la pulverización catódica (b).

El microscopio electrónico de barrido empleado fue la unidad ZEISS LEO 1450VP SEM. La fuente de electrones es generada por un filamento de Tungsteno (W), trabaja con un voltaje de aceleración de 200 V a 30 KV, con presión variable de 1 Pa a 400 Pa, y acoplada una unidad Oxford para microanálisis de rayos X por EDS.

Además, cada muestra fue lijada y pulida hasta obtener una superficie plana en el corte o vista transversal. Las lijas usadas fueron de Carburo de Silicio (SiC) marca FANDELI hojas de agua de 230 mm x 280 mm, con diferente grado desde 220 hasta 2500. Y limpiadas con alcohol etílico para eliminar residuos después del pulido.

#### **3.8.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) con microanálisis de rayos X por el espectrómetro de dispersión de energías (EDS).**

Más recientemente, los cátodos de emisión de campo se hicieron disponibles comercialmente, lo que proporciona imágenes de alta resolución al reducir aún más el diámetro de la sonda y aumentar el brillo en otras 100 veces lo que

necesitan de un vacío más alto ( $10^{-7}$  Pa en comparación con  $10^{-5}$  Pa para los cañones termiónicos). El voltaje de aceleración oscila entre 1 y 50 kV, mientras que la corriente a través de la superficie es del orden de 10 pA. [70]

La ventaja del cañón de emisión de campo es que la fuente es muy pequeña, por lo que se puede obtener una sonda de tamaño nanométrico con un brillo muy alto. Este brillo permite aproximadamente 1000 veces más corriente en las sondas de electrones más pequeñas que en el cañón de filamento de tungsteno convencional. Sin embargo, las fuentes de emisión de campo requieren vacíos limpios y altos del orden de  $10^{-8}$  Pa ( $10^{-10}$  torr) o mejores para operar de manera confiable, y tales presiones requieren especial atención a la tecnología de vacío. A pesar del aumento en el costo y la complejidad de los SEM de emisión de campo, estos microscopios han encontrado una aplicación generalizada en muchos campos de investigación y tecnología donde son importantes la alta resolución y las capacidades de bajo haz de energía.

La mayoría de los SEM modernos están equipados para almacenar imágenes digitalmente. Las imágenes pueden observarse en la pantalla de una computadora, imprimirse directamente y/o conservarse en un CD u otro dispositivo de almacenamiento para su posterior observación o como un registro permanente. Una vez en forma digital, la imagen puede procesarse de varias maneras, como la amplificación no lineal, la diferenciación y muchas otras formas nuevas y productivas. [67]

Las fuentes de electrones convencionales se basan en el uso de altas temperaturas para permitir que los electrones en el cátodo superen la barrera de energía de la función de trabajo y escapen al vacío. Estas fuentes termoiónicas son relativamente económicas y no necesitan un vacío especial, pero tienen las desventajas de bajo brillo, vida útil limitada y gran dispersión de energía. La emisión de campo es una forma alternativa de generar electrones que está libre de estas desventajas. El cátodo de emisión de campo suele ser

un alambre formado en una punta afilada (100 nm o menos de radio) y sostenido por una horquilla de tungsteno como se muestra en la **Figura 3.16 b**. Cuando se aplica un potencial negativo al cátodo, la punta concentra el campo eléctrico. Cuando el campo en la punta alcanza una magnitud de aproximadamente 10 V/nm, la barrera potencial se reduce en altura y también se vuelve tan estrecha que los electrones pueden "hacer un túnel" directamente a través de ella y salir del cátodo. El tungsteno se usa generalmente como material de cátodo porque es lo suficientemente fuerte como para resistir la alta tensión mecánica producida en la punta por el campo eléctrico, pero los nanotubos de carbono y silicio también se han empleado con éxito. Se puede obtener una densidad de corriente catódica de hasta  $10^5$  A/cm<sup>2</sup> a partir de un emisor de campo en comparación con aproximadamente 3 A/cm<sup>2</sup> de una fuente termoiónica.

Dos formas de emisor de campo ahora son de uso común en el SEM. El primero se conoce como un emisor de campo frío (CFE por sus siglas en inglés, cold field emitter). La segunda clase de fuentes incluye emisores de campo Schottky (SFE por sus siglas en inglés, Schottky field emitter) y térmicos (TFE por sus siglas en inglés, thermal field emitter).

En el emisor Schottky, el campo en la punta se usa principalmente para reducir la barrera efectiva de la función de trabajo. Para reducir aún más la función de trabajo, se deposita ZrO<sub>2</sub> (Dióxido de circonio, óxido de circonio IV o también conocido como zirconia) en la punta aplanada desde un pequeño dispensador. Como resultado, aunque el SFE es una fuente termoiónica, su brillo y densidad de emisión son comparables con los de un CFE. El cañón del SFE son generalmente similares a las de otros emisores de campo, pero incluyen una rejilla supresora para eliminar la emisión termiónica no deseada de las regiones fuera de la punta. [68]

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés, Field Emission Scanning Electron Microscopy) proporciona información topográfica y elemental con aumentos de 10x a 300,000x, con una profundidad de campo prácticamente ilimitada. En comparación con la microscopía electrónica de barrido convencional (SEM), la emisión de campo SEM (FESEM) produce imágenes más claras y menos distorsionadas electrostáticamente con una resolución espacial de hasta 1.5 nanómetros, de tres a seis veces mejor.

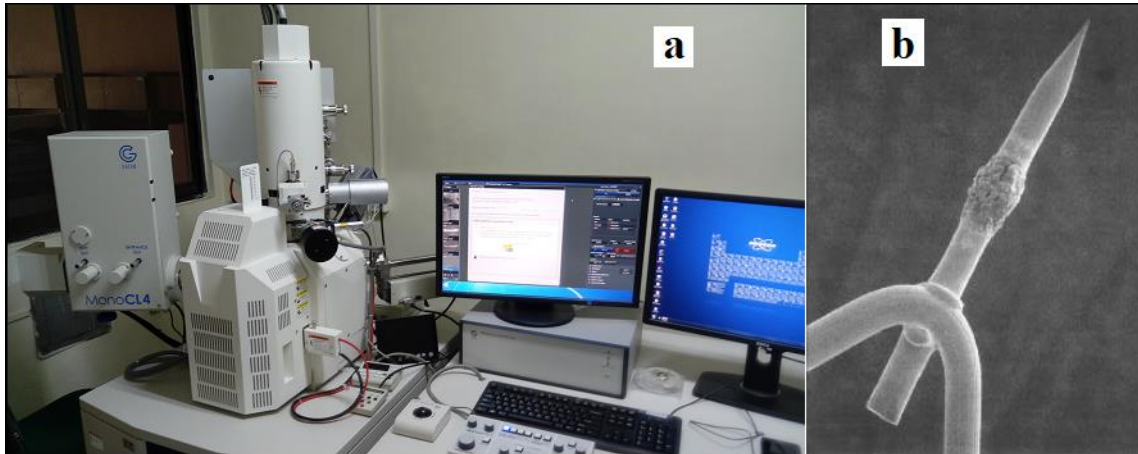
Otras ventajas del FESEM incluyen: La capacidad de examinar puntos de contaminación de áreas más pequeñas en voltajes de aceleración de electrones compatibles con la espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Penetración reducida de las sondas de electrones de baja energía cinética más próximas de la superficie del material inmediato. Imágenes de alta calidad y bajo voltaje con carga eléctrica despreciable de las muestras (voltajes de aceleración que varían de 0.5 a 30 kilovoltios). Esencialmente no es necesario colocar recubrimientos conductores sobre materiales aislantes.

Las aplicaciones de FESEM incluyen: Análisis de la sección transversal del dispositivo semiconductor para anchos de apertura, óxidos de entrada, grosores de película y detalles de construcción. Determinación avanzada de espesor del recubrimiento y uniformidad estructural. Características geométricas de la pequeña contaminación y medición de la composición elemental. Para aplicaciones que exigen el mayor aumento posible.

Principio de funcionamiento: Un cátodo de emisión de campo en el cañón de electrones de un microscopio electrónico de barrido proporciona haces de sondeo más estrechos con energía de electrones tanto baja como alta, lo que da como resultado una resolución espacial mejorada y una carga y daño de muestra minimizados.

Además, el innovador análisis FE-SEM permite una transición simple entre el modo de alto vacío y presión variable.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo empleado fue la unidad Schottky FE-SEM, modelo SU5000 marca HITACHI (Ver **Figura 3.16 a**). La fuente de electrones es un emisor Schottky de  $ZrO_2/W$ , trabaja con un voltaje de aceleración de 0.5-30 kV, a presión variable de 10 a 300 Pa, y cuenta con microanálisis EDS.



**Figura 3.16.** Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Hitachi SU5000 FE-SEM (a), y punta de emisión de campo Schottky (b).

### 3.8.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés, Atomic Force Microscopy) es un método para ver la forma de una superficie en detalle tridimensional (3D) hasta la escala nanométrica. La AFM puede obtener imágenes de todos los materiales, duros o blandos, sintéticos o naturales (incluidas las estructuras biológicas, como las células y las biomoléculas), independientemente de la opacidad o la conductividad. La muestra generalmente se captura en el aire, pero puede estar en entornos líquidos y, en algunos casos, al vacío. La morfología de la superficie no se percibe de la manera habitual, es decir, por la línea de visión, reflejos o sombras. Más bien, en cada punto o píxel dentro de una formación 2D sobre la superficie, se realiza una medición de la altura de la superficie utilizando una sonda aguda de fuerza



sólida. Se podría decir que la AFM es una "microscopía ciega"; esencialmente utiliza el tacto para obtener imágenes de una superficie, a diferencia de los microscopios de luz o electrones. La sonda de fuerza puede moverse sobre una muestra estacionaria o permanecer estacionaria a medida que la muestra se mueve debajo de la sonda. Por lo general, uno elige mostrar las medidas de altura como colores o tintes, alguna variante de oscuro-es-bajo/brillante-es-alto, con un gradiente de color o entre escala de grises. Por lo tanto, se obtiene una imagen de la topografía superficial con fines de visualización, para varias superficies relevantes para la ciencia de los materiales duros y blandos, la nanotecnología y la biología.

El rango típico de estas mediciones es de varios micrómetros verticalmente con resolución de altura de subnanómetros y varias decenas de micrómetros lateralmente, que van hasta  $\sim 100 \mu\text{m}$ , con una resolución lateral más alta de  $\sim 1 \text{ nm}$  (cuando no está limitado por la densidad de píxeles de la imagen, es decir, resolución física en oposición a la resolución digital).

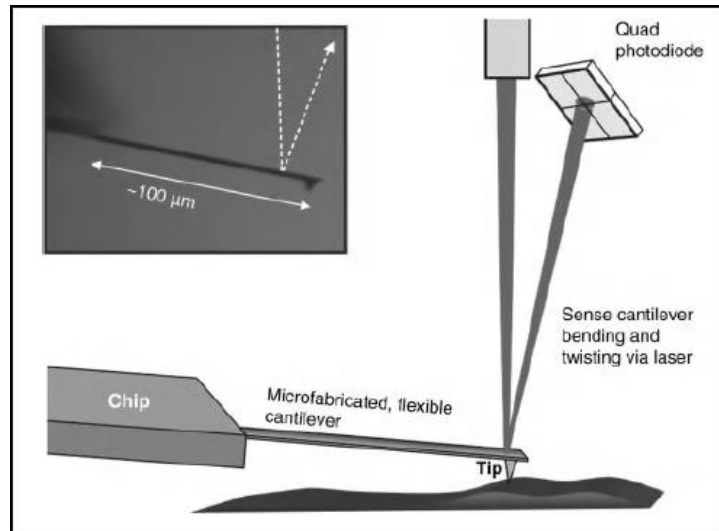
Dado que la imagen está construida a partir de números de altura, también se pueden medir distancias de pico a valle, calcular desviaciones estándar de altura, compilar la distribución de alturas o pendientes de colinas, e incluso analizar por Fourier una superficie para identificar componentes periódicos (ondas o retículas) o escalas de longitud dominante (similar a una técnica de dispersión).

Como beneficio adicional, con números de altura real en la mano, uno puede renderizar imágenes en perspectiva 3D. Los reflejos de luz simulados por computadora y las sombras se incorporan para dar la sensación de un objeto a macroescala y para mejorar la percepción de la textura, aunque las características pueden ser a nanoescala (es decir, por debajo de la resolución de los microscopios de luz reales). Se puede ajustar el ángulo de iluminación simulada, así como el ángulo de "vista". Con la alta precisión de AFM, se pueden medir estructuras cristalinas moleculares o atómicas y, de hecho, obtener imágenes con pasos llamativos y serpenteantes.

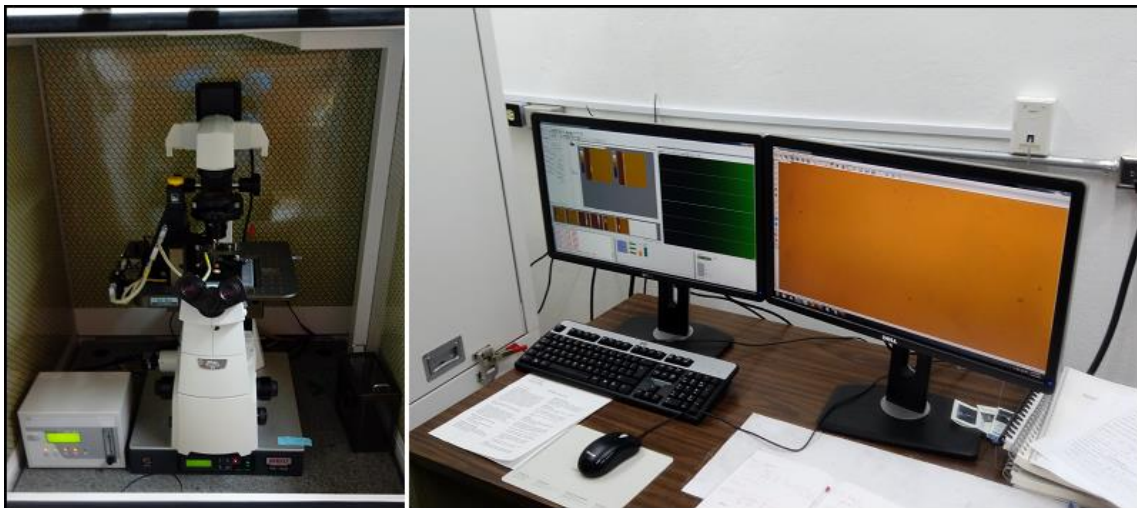
¿Cómo determina exactamente la AFM la altura local de una superficie? Al tocarlo con un objeto afilado, mientras se mide el desplazamiento vertical o "Z" necesario para hacerlo. En la mayoría de los diseños AFM, y como se muestra en la **Figura 3.17**, la punta aguda (también conocida como stylus, sonda o aguja) está unida a un microcantilever flexible, esencialmente un trampolín microscópico (O literalmente una micro viga voladiza), que se dobla (O curva) bajo la influencia de la fuerza. El comportamiento es el de una punta unida a un muelle (O resorte); un cantilever doblado hacia arriba o hacia abajo es el de un resorte comprimido o extendido. La flexión generalmente se mide reflejando un haz láser fuera del cantilever y sobre un fotodiodo dividido (un "filo de cuchilla" horizontal), cuya salida mide la posición del punto láser. El movimiento vertical de la punta, a su vez, se cuantifica a partir de esta flexión en el cantilever. Las fuerzas laterales que aprietan la punta, haciendo que el cantilever se tuerza, se pueden medir a través del movimiento horizontal del punto láser (en un "borde de cuchilla" vertical). La medición generalmente manejará un rango de punta vertical de cientos de nanómetros y con una resolución subnanométrica. Las constantes de resorte vertical de los cantilever en uso común varían desde  $10^{-2}$  N/m a  $10^2$  N/m (o nN/nm), lo que resulta en un rango de fuerza medible de pico-Newtons a micro-Newtons.

Los AFM normalmente emplean dispositivos de escaneo que desplazan no solo X e Y sino también Z, mediante retroalimentación, para compensar las variaciones de altura y mantener la fuerza de prensado aproximadamente constante. Este desplazamiento reactivo Z es, entonces, la medida buscada de la altura de la superficie. [71]

El microscopio de fuerza atómica empleado fue de la marca Park Systems, modelo XE-Bio, con microscopía de conductancia iónica (ICM por sus siglas en inglés, Ion Conductance Microscopy), y con microscopía óptica invertida con un equipo Nikon ECLIPSE Ti; todo esto en la misma plataforma. Con escaneo en XY y Z, en modo de sin contacto real (True Non-Contact) (Ver **Figura 3.18**).



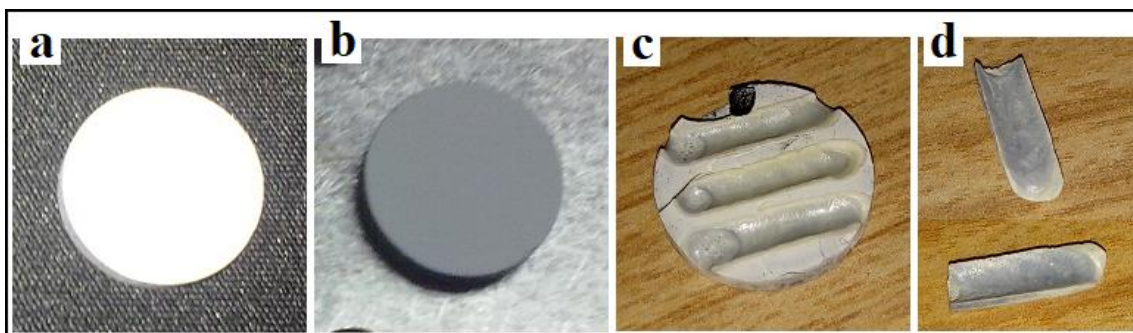
**Figura 3.17.** Ilustración esquemática de los componentes básicos de AFM: punta (Tip)/cantilever/chip, haz láser enfocado, fotodiodo cuádruple (Quad photodiode). El recuadro es una micrografía de un cantilever/punta de AFM real visto desde un lado; el cantilever es de 100  $\mu\text{m}$  de largo, y la punta de 10  $\mu\text{m}$  de alto.



**Figura 3.18.** Microscopio de fuerza atómica XE-Bio Park Systems, con microscopía óptica invertida Nikon ECLIPSE Ti.

## Capítulo 4. Resultados y discusión.

Las muestras de la mezcla de polvos del sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  compactadas no presenta contracción después del tratamiento térmico, es decir, no hay cambio significativo en el diámetro y altura de las muestras. Por otro lado, después del tratamiento láser, si existe un cambio sobre la superficie de esas mismas muestras cerámicas. Las muestras cerámicas, durante el desplazamiento lineal del haz láser a través de su superficie (El cual fue trazando una línea sobre la superficie de la muestra cerámica), están sometidas a un proceso de calentamiento rápido y un posterior enfriamiento rápido. Como resultado del tratamiento láser, la superficie de la muestra cerámica presenta una huella de material cerámico fundido y recristalizado sobre su superficie. La huella tiene forma de un canal cóncavo. Esta característica se debe fundamentalmente a la contracción del material cerámico en la región de la interacción láser (Ver **Figura 4.1**). En otras palabras, durante la irradiación láser es generada una temperatura de  $\sim 3000\text{ }^\circ\text{C}$  en la parte superior de las muestras cerámicas, esto hace que las muestras cerámicas del sistema ternario de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  se fundan y recristalicen formando un canal. Este canal tiene la superficie brillante (Ver **Figura 4.1 c y d**).



**Figura 4.1.** Imágenes de las muestras: mezcla de polvos compactadas (a), cerámica después del tratamiento térmico (b), canales sobre la superficie de la cerámica después del tratamiento láser (c), y canales removidos de la cerámica (d).

Todas las mediciones se llevaron a cabo en la parte central del canal cóncavo (excluyendo las superficies laterales) para minimizar los errores en el análisis de fase y estructural debido al gradiente de temperatura causado por la forma gaussiana del haz láser.

#### **4.1. Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (XRD) de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

El análisis estructural de las cerámicas y de la superficie de los canales en las cerámicas obtenidas de las mezclas iniciales de polvos de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 15 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 35 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 55 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 13.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 31.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 12 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 28 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 65 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 24.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 9 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 21 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 75 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 17.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$  y 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en moles de  $\text{TiO}_2$  es presentado por los fragmentos de los patrones de difracción de rayos X del difractómetro. Además, no solo fue realizada la identificación de fases, sino también, un análisis de los cambios de intensidad de los picos difractados, la determinación del tamaño de cristalita y cálculos del coeficiente de textura.

#### **4.1.1. Análisis cualitativo (identificación de fases) de la estructura superficial de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

Todas las cerámicas y canales fueron investigados mediante difracción de rayos X (XRD). Los fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser, en el intervalo  $2\theta$  de 10 a  $70^\circ$ , están reportados en las **Figuras 4.3 – 4.9**. Este intervalo fue elegido debido a que sólo en esta parte, de los espectros de difracción de rayos X, aparecen picos difractados en todas las cerámicas y en todos los canales.

La identificación de las fases presentes en los espectros de difracción de rayos X se realizó con las fichas JCPDS – ICDD, 1999. Las tarjetas usadas fueron la no. 83-2080 para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la no. 89-2065 para  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , la no. 82-0575 para  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , la no. 89-4202 para  $\alpha\text{-TiO}_2$ , la no. 41-1105 para  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ , la no. 01-073-1630 para  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ , y la no. 40-0795 para  $\alpha\text{-Y}_2\text{TiO}_5$ . Los patrones de referencia correspondientes a las fichas JCPDS están graficados en la **Figura 4.2**. En este gráfico pueden observarse los ángulos  $2\theta$  y los planos correspondientes a cada pico difractado, además de las intensidades estándares.

La investigación de las muestras cerámicas y canales obtenidos a partir de las mezclas iniciales con diferentes contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y una relación de contenido constante de  $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  y diferentes parámetros de irradiación láser, mostró que la fase principal es  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Pirocloro). Además, es acompañada por la formación de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Itrogranate),  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  (Tialita),  $\alpha\text{-Y}_2\text{TiO}_5$  (Titanato de itrio ortorrómbico),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Corindón),  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  (Bixbyita), y  $\alpha\text{-TiO}_2$  (Rutilo) (Ver **Figuras 4.3 – 4.9**).

La formación de las fases indicadas anteriormente no solo está determinada por el contenido de los diferentes óxidos en las mezclas iniciales, sino también por los parámetros de irradiación láser (Ver **Tabla IV.I**).

Además, la **Tabla IV.I** muestra que con el incremento de la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales la composición de fases varía mucho. Gradualmente, es realizada la transición de cerámicas multicomponente, predominantemente con componente ternario  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a cerámicas de componente binario  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Además, estas fases presentes son consistentes con lo establecido con los diagramas de fase.

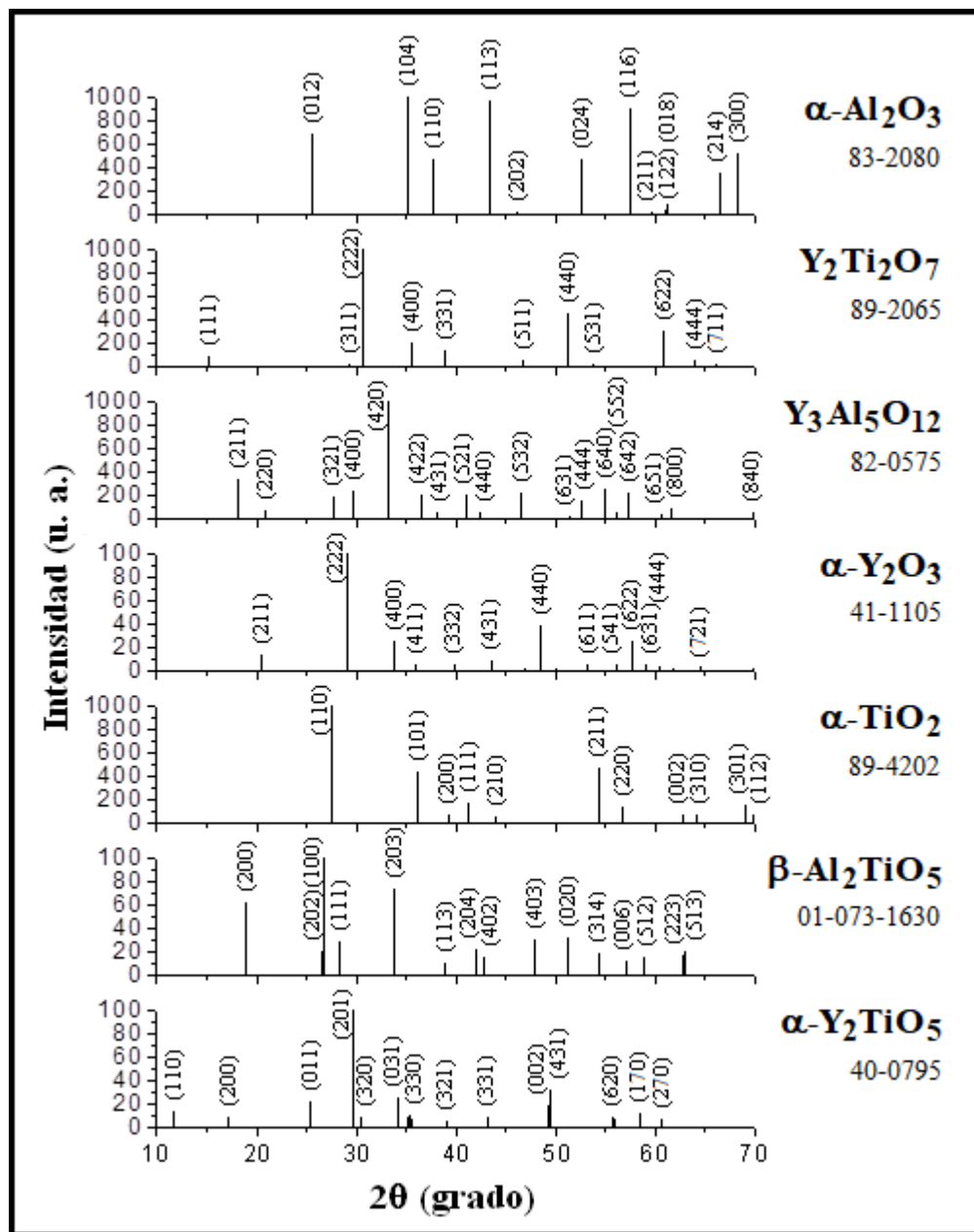
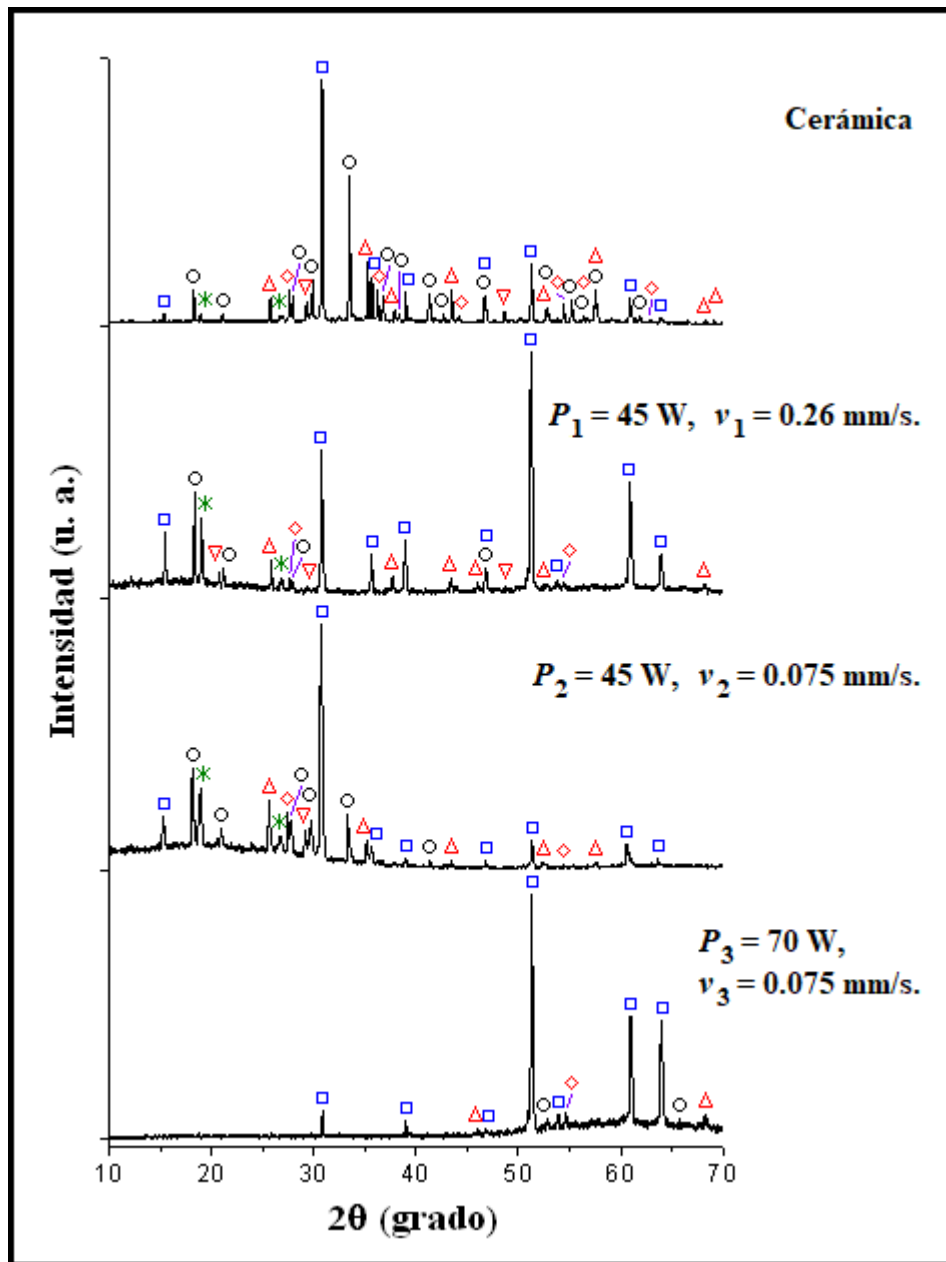
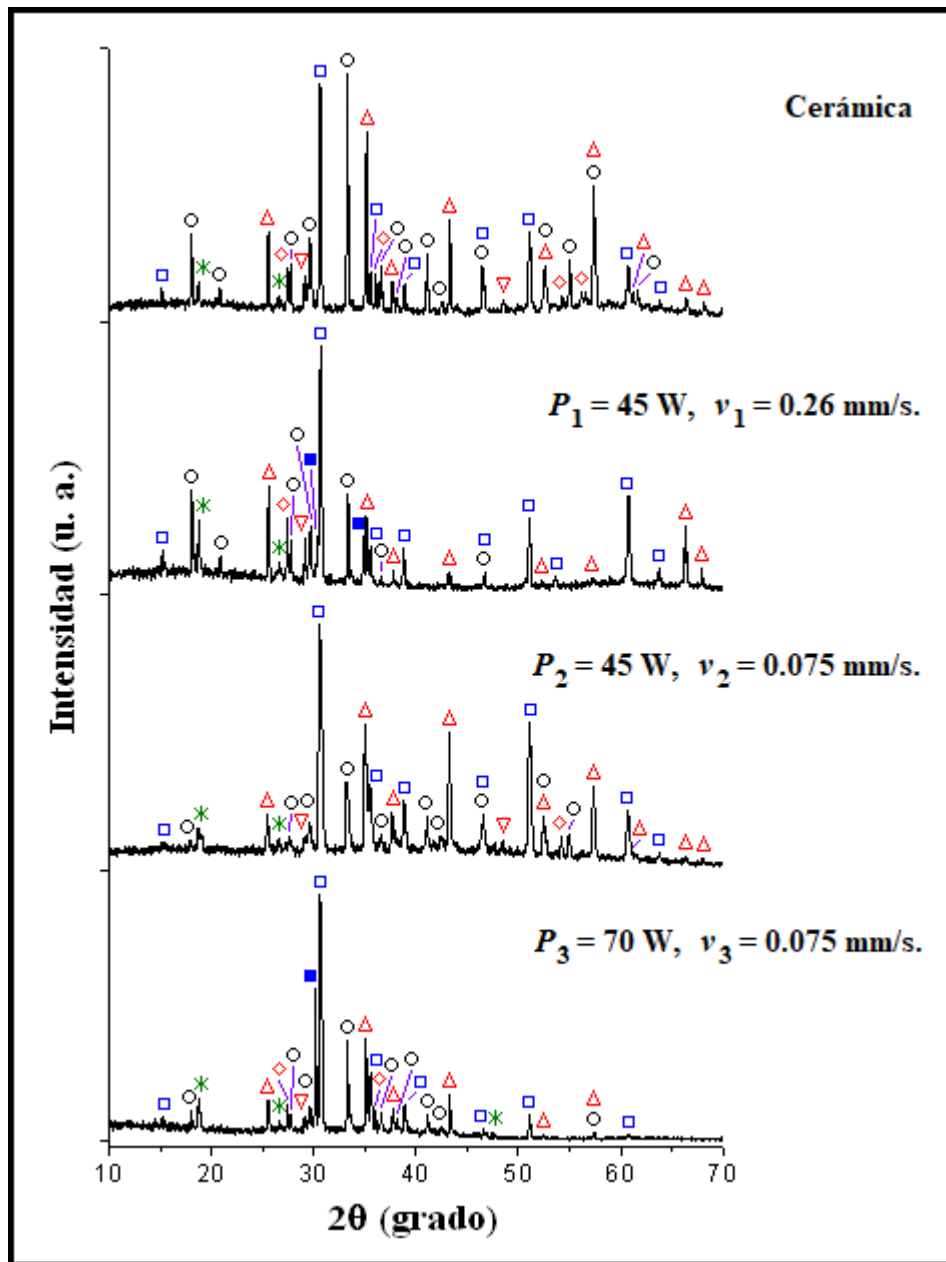


Figura 4.2. Diagramas de difracción de rayos X de los patrones de referencia de las tarjetas JCPDS.

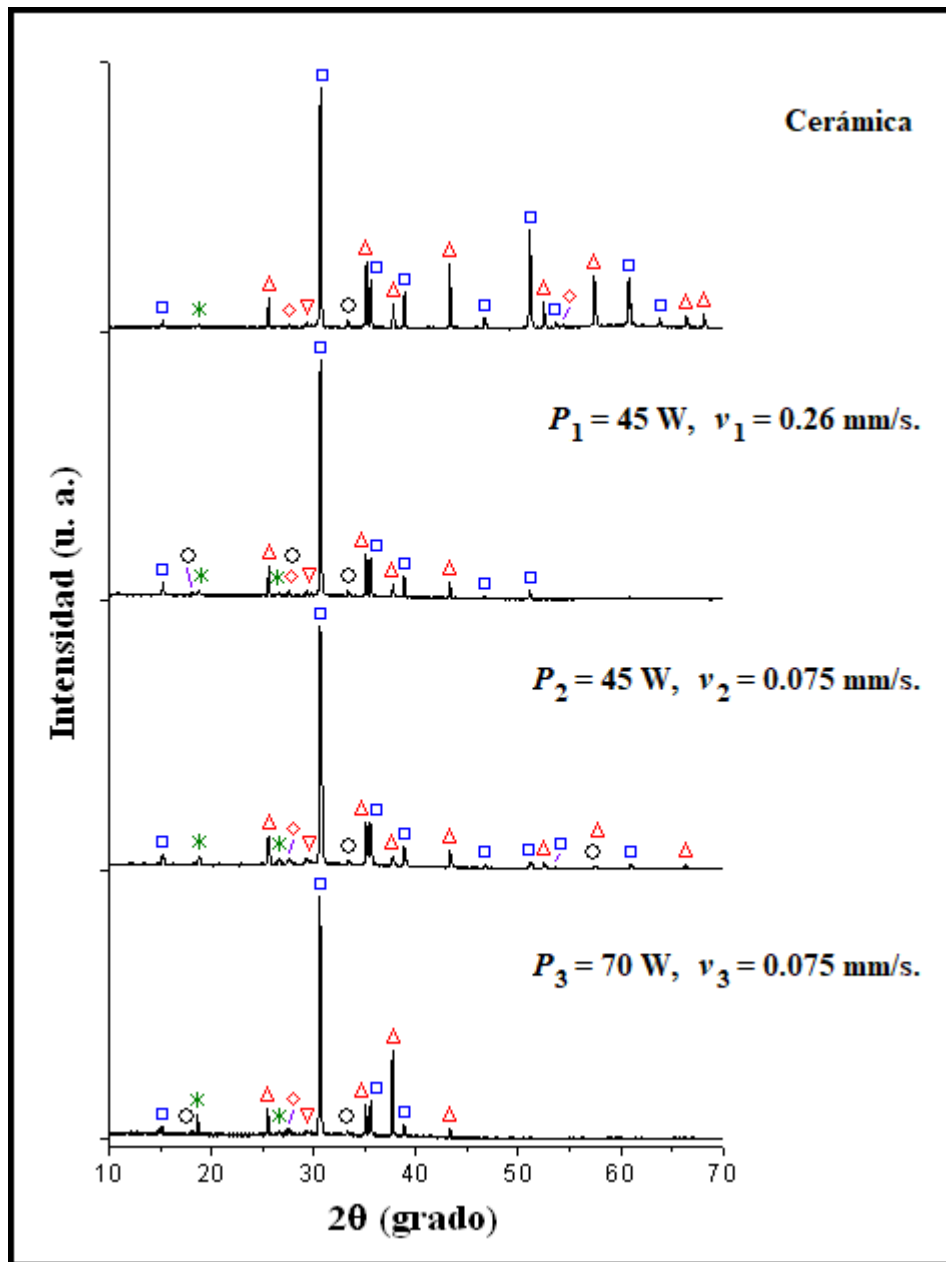




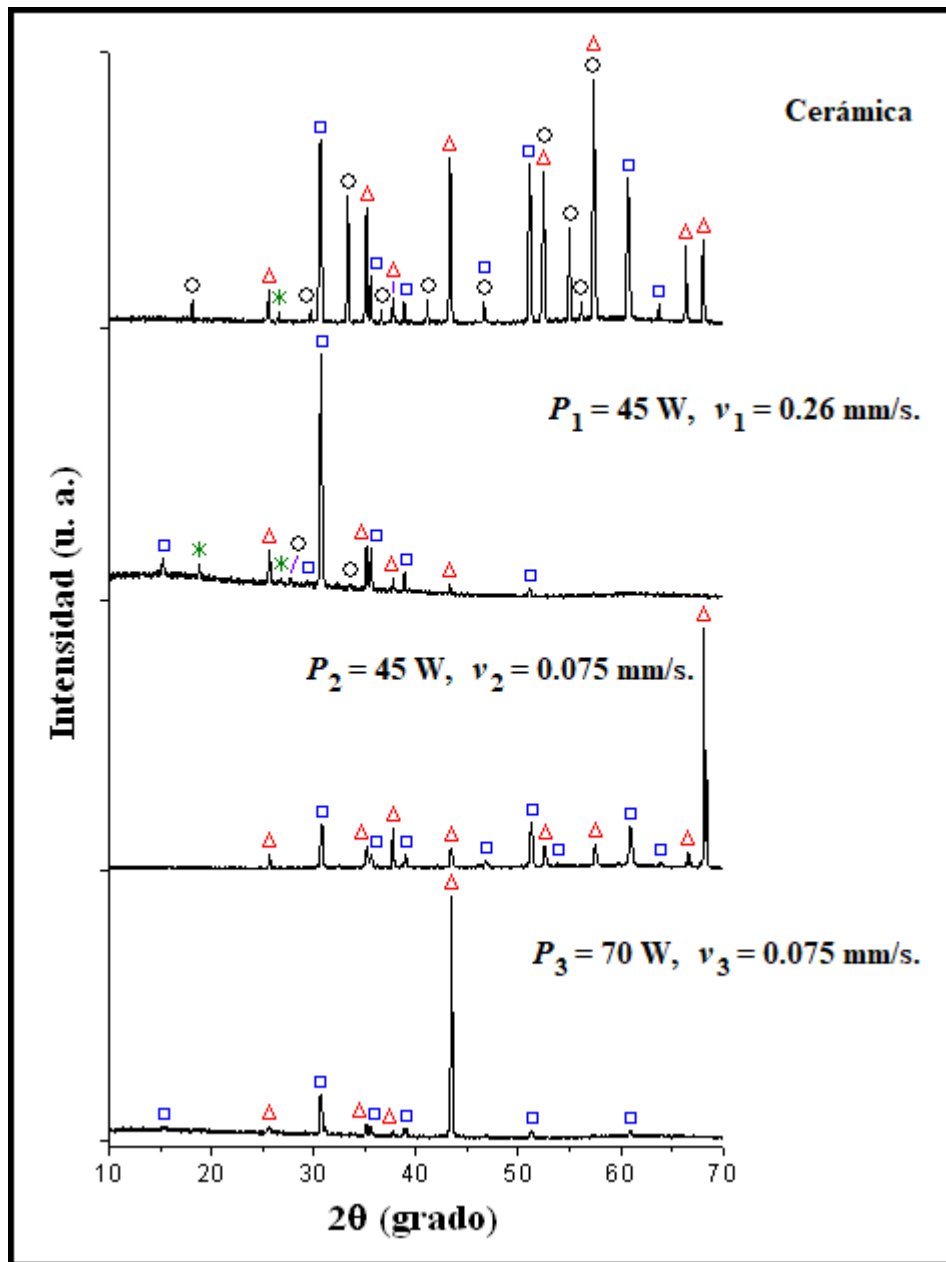
**Figura 4.3.** Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 50 % en moles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 15 % en moles de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 35 % en moles de TiO<sub>2</sub>. (Δ) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (▽) α-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◇) α-TiO<sub>2</sub>, (□) Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (○) Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, (\*) β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>.



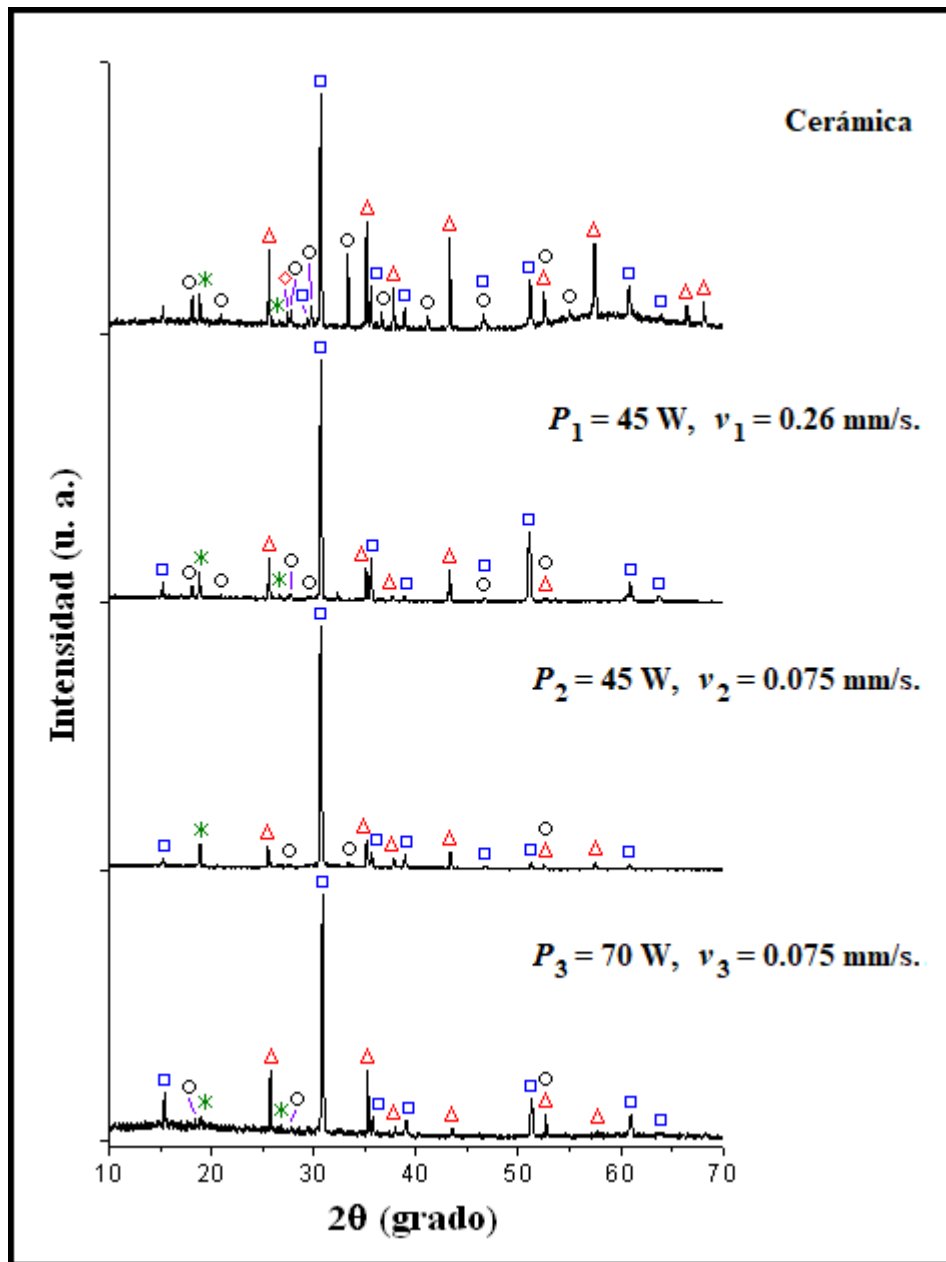
**Figura 4.4.** Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 55 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 13.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 31.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$ . ( $\Delta$ )  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\nabla$ )  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ( $\diamond$ )  $\alpha$ - $\text{TiO}_2$ , ( $\square$ )  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\blacksquare$ )  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ , ( $\circ$ )  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , (\*)  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .



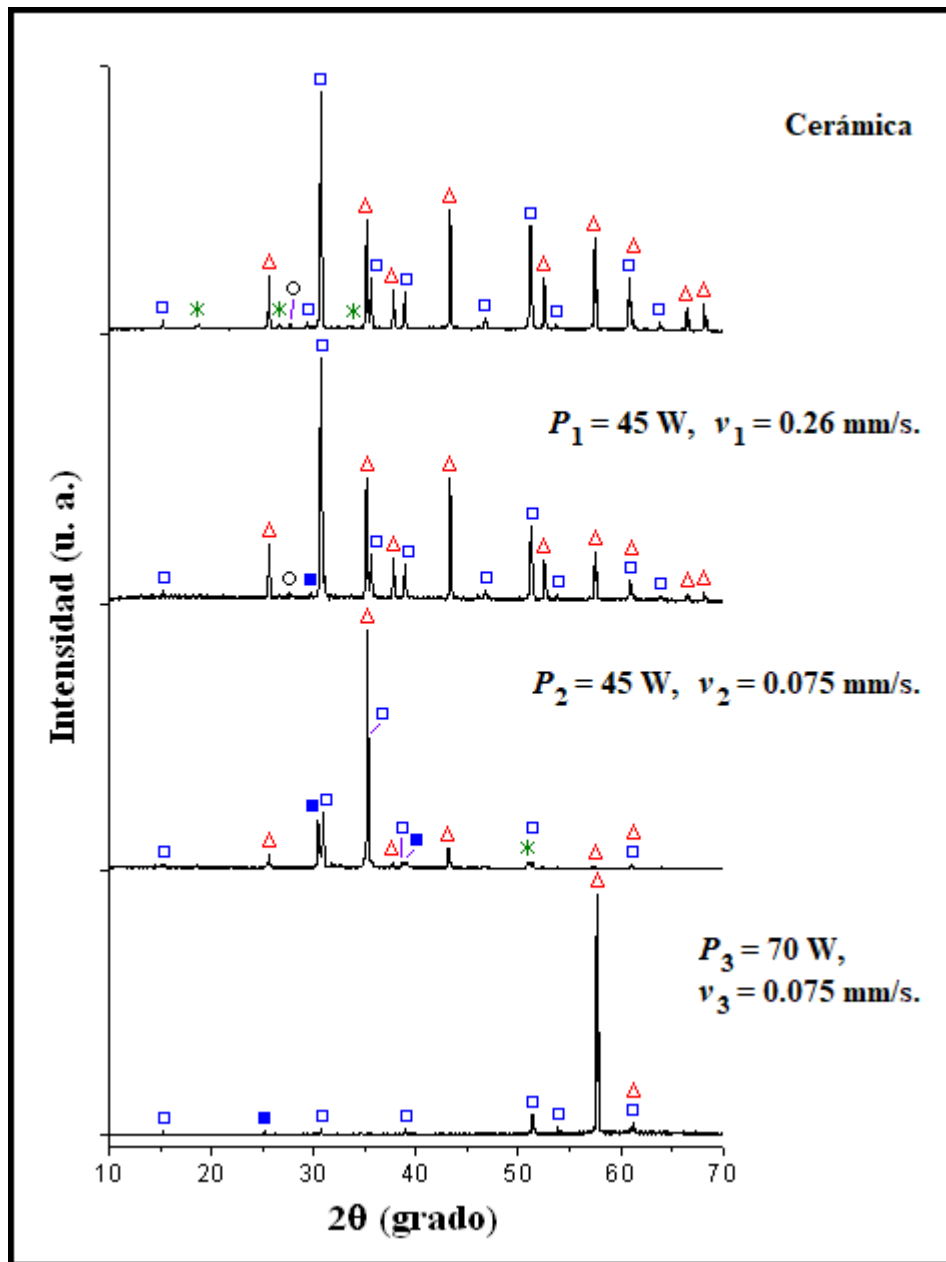
**Figura 4.5.** Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 60 % en moles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 12 % en moles de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 28 % en moles de TiO<sub>2</sub>. (Δ) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (▽) α-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◇) α-TiO<sub>2</sub>, (□) Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (○) Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, (\*) β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>.



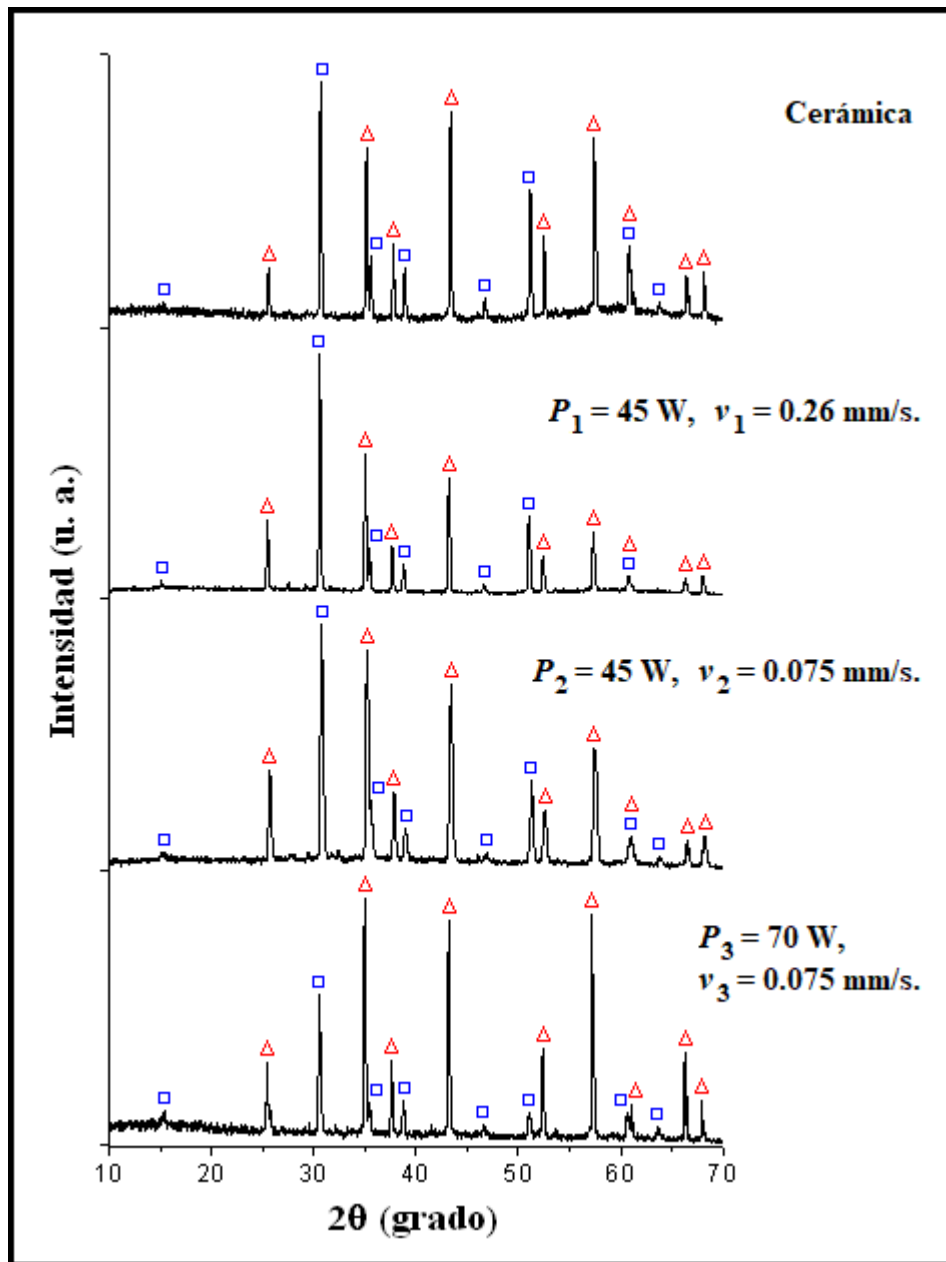
**Figura 4.6.** Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 65 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 24.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$ . ( $\Delta$ )  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ )  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\circ$ )  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , ( $*$ )  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ .



**Figura 4.7.** Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 9 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 21 % en moles de  $\text{TiO}_2$ . ( $\Delta$ )  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\diamond$ )  $\alpha\text{-TiO}_2$ , ( $\square$ )  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\circ$ )  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , (\*)  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ .



**Figura 4.8.** Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 75 % en moles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7.5 % en moles de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 17.5 % en moles de TiO<sub>2</sub>. (Δ) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (□) Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (■) α-Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, (○) Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, (\*) β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>.



**Figura 4.9.** Fragmentos de los patrones de difracción de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en moles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 % en moles de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 14 % en moles de TiO<sub>2</sub>. (Δ) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (□) Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**Tabla IV.I.** Composición de fases en las cerámicas y los canales ( $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 = 70/30 = 2.333$ ).

Composición de fases.							
N	Concentración de la mezcla inicial			Cerámicas ( $T_S = 1400$ $^{\circ}\text{C}$ , $t_S = 60$ min)	Canales sobre las cerámicas ( $P_1 = 45$ W, $v_1 = 0.26$ mm/s)	Canales sobre las cerámicas ( $P_2 = 45$ W, $v_2 = 0.075$ mm/s)	Canales sobre las cerámicas ( $P_3 = 70$ W, $v_3 = 0.075$ mm/s)
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , %mol	$\text{Y}_2\text{O}_3$ , %mol	$\text{TiO}_2$ , %mol				
1	50	15	35	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Poco $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{TiO}_2$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Poco $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ . Trazas de $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Poco $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Trazas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$ .
2	55	13.5	31.5	Básicamente $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Poco $\text{TiO}_2$ . Trazas de $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Trazas de $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ , $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Poco $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Trazas de $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Poco $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ . Trazas de $\text{TiO}_2$ , $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ .
3	60	12	28	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ .
4	65	10.5	24.5	Básicamente $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Poco $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .	Básicamente $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .	Básicamente $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .
5	70	9	21	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Poco $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Trazas de $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{TiO}_2$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Poco $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Poco $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .
6	75	7.5	17.5	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trazas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ .	Básicamente $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Trazas de $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ , $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ .	Básicamente $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Trazas de $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ .
7	80	6	14	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	Básicamente $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	Básicamente $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .



#### **4.1.2. Análisis semicuantitativo de la estructura superficial de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

##### **4.1.2.1. Análisis de la evolución de la intensidad.**

En los difractogramas de rayos X, para las intensidades se toman las alturas de los picos o para trabajos más precisos las áreas (Intensidades integradas). Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 o 999 y el resto se reescala respecto a éste. Además, para el análisis semicuantitativo es posible usar métodos que emplean picos seleccionados o métodos que utilizan todo el difractograma. La intensidad integrada, ya sea en picos seleccionados o todo el difractograma, es proporcional al contenido de fase o fases del material analizado por difracción de rayos X. [72-74]

En este trabajo, las reflexiones en los planos (104) de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (222) de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y (420) de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  fueron seleccionadas para el análisis de la evolución de la intensidad (Evolución del contenido relativo) de las cerámicas y de los canales con diferente concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales. Conjuntamente se trabajó con el área de los picos seleccionados (Área equivalente a la intensidad integrada) y fue utilizada la siguiente ecuación:

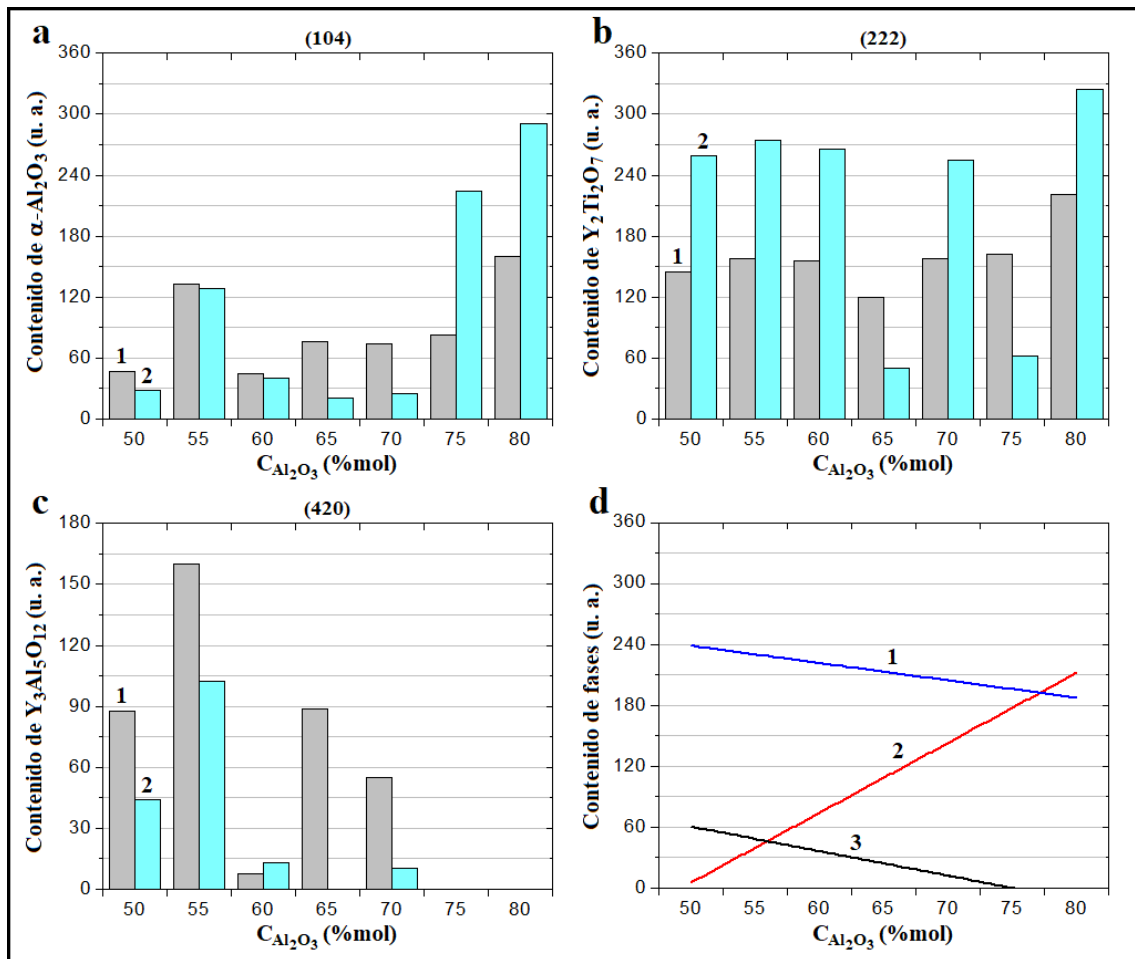
$$I \sim A \cdot B$$

Donde  $I$  es el contenido relativo de la fase en unidades arbitrarias, siendo  $A$  la amplitud del pico observado a su media máxima intensidad, o es la denominada anchura a media altura (FWHM por sus siglas en inglés, full width at half maximum), y  $B$  es la máxima intensidad del pico seleccionado.

En los difractogramas de rayos X, el plano (104) de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se encuentra en el ángulo  $2\theta = 35.14^\circ$ , el plano (222) de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  se encuentra en el ángulo  $2\theta = 30.671^\circ$  y el plano (420) de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  se encuentra en el ángulo  $2\theta = 33.297^\circ$ .

Mencionado anteriormente, la transición de cerámicas de componente ternario  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a cerámicas de componente binario  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se llevó a cabo. En consecuencia, aumenta la intensidad de los picos de difracción de corindón y disminuye la intensidad de los picos de difracción de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Ver **Figura 4.10 a y c**). Como resultado del procesamiento láser, estos cambios se intensifican (Ver **Tabla IV.I y Figura 4.10 a y c**). Además, en los canales obtenidos a  $P_2 = 45 \text{ w}$ ,  $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ , no solo hay un aumento significativo en la intensidad de los picos de difracción de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y una reducción de la intensidad de los picos de difracción de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , sino también la aparición de  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-TiO}_2$ . (Ver **Tabla IV.I**).

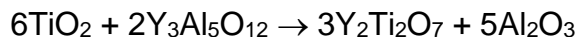
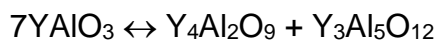
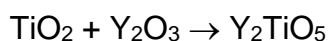
Con el fin de observar la tendencia del cambio en el contenido de las fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  en los canales obtenidos a  $P_2 = 45 \text{ w}$ ,  $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ , fue calculado un modelo lineal con la forma:  $y = mx + b$ . En donde, las ecuaciones explícitas de la recta son:  $y = 6.89753x - 339.89108$  con  $r^2 = 0.34881$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $y = -1.71096x + 324.11772$  con  $r^2 = -0.16601$  para  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $y = -2.4181x + 181.34499$  con  $r^2 = 0.3755$  para  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Ver **Figura 4.10 d (1 - 3)**). La tendencia muestra que el contenido relativo de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  aumenta, y de modo contrario, el contenido relativo de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  disminuye; en el caso de la fase  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  disminuye hasta desaparecer.



**Figura 4.10.** El cambio en el contenido relativo de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (b) y Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (c) depende de la concentración de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las mezclas iniciales. (1) Cerámicas y (2) canales obtenidos a  $P_2 = 45$  W,  $v_2 = 0.075$  mm/s. En (d) la tendencia del contenido relativo de las fases Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) y Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (3) de los canales obtenidos a  $P_2 = 45$  W,  $v_2 = 0.075$  mm/s.

Además, otro resultado del procesamiento láser es que la composición de fases de los diferentes canales difiere sustancialmente de la composición de fases de las cerámicas iniciales (Ver **Figuras 4.3 – 4.9** y **Tabla IV.I**). Por otra parte, estos resultados permiten concluir que en la región del calentamiento por láser a alta temperatura no solo se realiza la fusión del material cerámico, sino también los procesos de formación y descomposición completa o parcial de nuevas fases en la capa superficial de las cerámicas.

La formación de nuevas fases, tales como  $Y_2Ti_2O_7$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $\beta-Al_2TiO_5$ ,  $\alpha-Y_2TiO_5$ , procede de acuerdo con las reacciones mencionadas más abajo. Por otro lado, la descomposición de fases ocurre, en algunos casos, como reacción reversible y por efecto del proceso de termodestrucción del material cerámico, tales fases por descomposición son  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\alpha-Y_2O_3$ ,  $\alpha-TiO_2$  y  $Y_2Ti_2O_7$ . De este modo, las reacciones plausibles de formación y descomposición que ocurren se dan a continuación: [10, 25, 75-77]



#### 4.1.2.2. Análisis del tamaño de cristalita.

Los datos de difracción de rayos X han permitido realizar estimaciones del tamaño de cristalita, en todas las muestras. De igual manera, las reflexiones en los planos (104) de  $\alpha-Al_2O_3$ , (222) de  $Y_2Ti_2O_7$  y (420) de  $Y_3Al_5O_{12}$  fueron seleccionadas para el análisis del cambio de tamaño de cristalita de las cerámicas y de los canales con diferente concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales. Partiendo de los difractogramas se realizaron cálculos de tamaño de cristalita y para su estimación se utilizó la ecuación de Scherrer [78]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Los términos que aparecen en la ecuación anterior se definen de la siguiente manera:

$D$  = Tamaño de cristalita en la dirección normal de los planos de la familia  $hkl$ .

$\lambda$  = Longitud de onda de la radiación. [1.54184 Å o 0.154184 nm]

$\beta$  = Anchura a media altura del pico (FWHM por sus siglas en inglés, full width at half-maximum). [rad]

$\theta$  = Ángulo de la reflexión considerado. [°]

$K$  = Constante de Scherrer o constante de proporcionalidad dependiente de cómo se determina el ancho, la forma de los cristales, la distribución de tamaños y los índices  $hkl$ . [0.9]

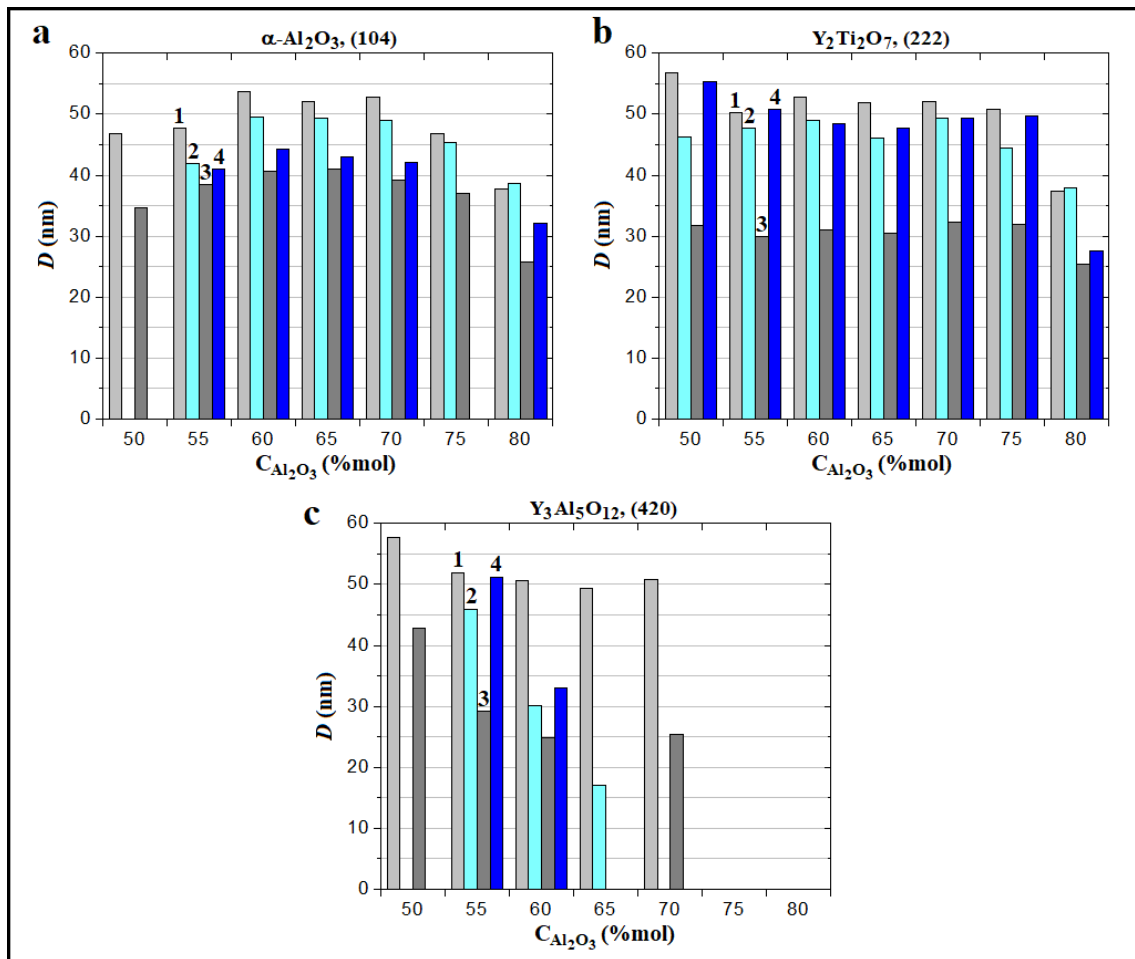
Para caracterizar el ensanchamiento de los picos de difracción se utilizó la anchura a media altura (FWHM). El ensanchamiento de los picos de difracción se debe fundamentalmente al efecto del tamaño de cristalita.

La constante de proporcionalidad,  $K$  (La constante de Scherrer) depende de cómo se determina el ancho, la forma del cristal y la distribución del tamaño. Los valores más comunes para  $K$  son: 0.94 para FWHM de cristales esféricos con simetría cúbica; y 0.89 para la amplitud integral (integral breadth con el método Stokes y Wilson) de cristales esféricos con simetría cúbica. Es posible usar 1 porque 0.94 y 0.89 ambos redondean hasta 1. En este caso, la constante de Scherrer  $K$  fue asumido para ser 0.9.  $K$  actualmente varía desde 0.62 a 2.08. Factores que afectan  $K$  y el análisis del tamaño de cristalita: 1) cómo se define el ancho del pico, 2) cómo está definido el tamaño de la cristalita, 3) la forma del cristal y 4) la distribución del tamaño.

1) Anchura a media altura del pico (FWHM): el ancho del pico de difracción, en radianes, a una altura a mitad de camino entre el fondo y el pico máximo. Y Amplitud integral: el área total debajo del pico dividida por la altura del pico, el ancho de un rectángulo tiene la misma área y altura que el pico (método Stokes y Wilson); requiere una evaluación muy cuidadosa de las colas del pico y del

fondo. 2) El tamaño de cristalita se define como la raíz cúbica del volumen de una cristalita, se asume que todos los cristalitos tienen el mismo tamaño y forma. 4) Para una distribución de tamaños, el tamaño medio se puede definir como, el valor medio de las raíces cúbicas de los volúmenes de las cristalitas individuales, o la raíz cúbica del valor medio de los volúmenes de las cristalitas individuales. El método de Scherrer (usando FWHM) da la relación de la raíz media a la cuarta potencia a el valor de la raíz media cuadrática del espesor. El método Stokes y Wilson (utilizando la amplitud integral) determina el volumen promedio del espesor de las cristalitas medidas perpendicularmente al plano reflectante. 3) Aunque la forma de los cristalitos suele ser irregular, a menudo podemos aproximarlos como: esferas, cubo, tetraedro u octaedro, paralelepípedos como agujas o platos, prismas o cilindros. La mayoría de las aplicaciones del análisis de Scherrer asume formas de cristalitas esféricas. Si nosotros conocemos la forma de la cristalita promedio de otro análisis, podemos seleccionar el valor adecuado para la constante de Scherrer  $K$ . [79-81]

Al igual que en las cerámicas, en las capas superficiales fundidas (Canales), las cristalitas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  tienen un tamaño nanométrico. Sin embargo, en los canales, el tamaño de la cristalita es más pequeño que en las cerámicas, debido a la alta velocidad de enfriamiento del material fundido durante el movimiento de la zona de calentamiento. En general, con un aumento en la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales, el tamaño de la cristalita ( $D$ ) en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  de las cerámicas y de los canales disminuye (Ver **Figura 4.11 a – c**).



**Figura 4.11.** El cambio del tamaño de cristalita del pico difractado (104) del  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a), del pico difractado (222) del  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (b) y del pico difractado (420) del  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (c) depende de la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales. (1) Cerámicas, (2) canales obtenidos a  $P_1 = 45$  W,  $v_1 = 0.26$  mm/s, (3) canales obtenidos a  $P_2 = 45$  W,  $v_2 = 0.075$  mm/s y (4) canales obtenidos a  $P_3 = 70$  W,  $v_3 = 0.075$  mm/s.

#### 4.1.2.3. Análisis del coeficiente de textura.

Además, el análisis cuidadoso de los datos de difracción de rayos X reveló el cambio sistemático de las intensidades de los planos ( $hkl$ ) con respecto a las intensidades estándares, esto puede estar relacionado con la evolución de la textura cristalográfica durante el procesamiento de la superficie de la cerámica

con láser. En este sentido, se ha realizado un cálculo detallado de los coeficientes de textura para los picos predominantes ( $hkl$ ) observados en los espectros de difracción de rayos X. El cálculo de  $TC_{(hkl)}$  fue realizado sólo para las fases predominantes  $Y_2Ti_2O_7$  y  $\alpha-Al_2O_3$  en las muestras cerámicas y canales sobre la superficie de las cerámicas. La información cuantitativa sobre la orientación preferencial de los cristalitas se ha expresado en términos del coeficiente de textura,  $TC_{(hkl)}$ , definido como:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_m(hkl)}{I_0(hkl)} \left[ \frac{1}{n} \sum \frac{I_m(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

Donde:

$TC_{(hkl)}$  = Coeficiente de textura.

$I_m(hkl)$  = Intensidades medidas de las reflexiones ( $hkl$ ).

$I_0(hkl)$  = Intensidades estándares de las reflexiones ( $hkl$ ) conforme a las fichas JCPDS-ICDD.

$n$  = El número de reflexiones utilizadas en el cálculo. [82, 83]

Cada grano en un agregado policristalino normalmente tiene una orientación cristalográfica diferente de la de sus vecinos. Considerado como un todo, las orientaciones de todos los granos pueden estar aleatoriamente distribuidas o pueden tender a agruparse, en mayor o menor grado alrededor de una o varias orientaciones particulares. Cualquier agregado caracterizado por esta condición se dice que posee orientación preferente o textura. La orientación preferente puede tener una gran influencia sobre las intensidades de los picos de difracción. La orientación preferente es un fenómeno muy frecuente en materiales cerámicos, entre otros. De hecho, la presencia de orientación preferente es la regla habitual, no la excepción.

Cada espectro de difracción de rayos X ilustra un número diferente de picos o reflexiones predominantes para cada fase. Por consiguiente; si son 7 los picos usados en los cálculos de  $TC_{(hkl)}$ ; para una cerámica o canal extremadamente



texturizado, uno de los valores de  $TC_{(hkl)}$  debería ser igual a 7 mientras los otros valores deberían ser igual a 0; inversamente, si los valores de  $TC_{(hkl)}$  son iguales a 1 para todos los picos indica una orientación completamente al azar. [78, 84] En nuestro caso, para los picos en algunos ángulos de difracción, los valores de  $TC_{(hkl)}$  están siendo menores a 1; mientras que para otros picos en otros ángulos de difracción los valores de  $TC_{(hkl)}$  son mayores a 1. Aunque los valores mayores de  $TC_{(hkl)}$  en las cerámicas y en la superficie de los canales en general, son próximos a 2, es posible indicar que existe texturizado. Además, este comportamiento indica que la orientación preferencial de los cristalitas no solo depende de los parámetros de irradiación láser sino también del contenido de polvos en las mezclas iniciales. Para visualizar mejor estos valores de  $TC_{(hkl)}$  son mostradas las siguientes tablas (Ver **Tablas IV.II – IV.XV**).

Concerniente a los planos cristalográficos, dos planos paralelos son equivalentes y tienen índices idénticos. Además, por disposición atómica, una familia de planos representa grupos de planos equivalentes. Sólo en el sistema cúbico, los planos que tienen los mismos índices, independientemente del orden y del signo, son equivalentes [85]. Otro aspecto importante de los índices de Miller de planos es que los planos y sus múltiplos no son idénticos [26]. El esquema de cuatro índices ( $hkil$ ) en el sistema cristalino hexagonal mediante los índices de Miller-Bravais tiene redundancia, pues  $i$  equivale a la suma de  $h$  y  $k$ :  $i = -(h + k)$  o  $h + k = -i$ . Los tres índices  $h$ ,  $k$  y  $l$  son idénticos para ambos sistemas [85, 26]. A pesar de esto, la reflexión (024) o (0224) perteneciente a  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , la cual es una reflexión de segundo orden de (012) o (0112), se omitió de los cálculos. De igual manera, las reflexiones (111) y (444) pertenecientes a  $Y_2Ti_2O_7$ , fueron omitidas de los cálculos. Esta omisión para poder visualizar mejor los valores de  $TC_{(hkl)}$  y debido a que son picos con intensidades estándares considerablemente bajas (Ver **Tablas IV.II – IV.XV**).

**Tabla IV.II.** Coeficientes de textura ( $TC$ s) de varios planos ( $hkl$ ) para  $\alpha$ - $Al_2O_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 50 % en moles de  $Al_2O_3$  + 15 % en moles de  $Y_2O_3$  + 35 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$ o $(hkil)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45$ W $v_1 = 0.26$ mm/s	$P_2 = 45$ W $v_2 = 0.075$ mm/s	$P_3 = 70$ W $v_3 = 0.075$ mm/s
(012) o (01 $\bar{1}$ 2)	1.213	0.227	2.732	
(104) o (10 $\bar{1}$ 4)	1.856		0.79	
(110) o (11 $\bar{2}$ 0)	0.914	0.189		
(113) o (11 $\bar{2}$ 3)	1.075	0.082	0.246	
(202) o (20 $\bar{2}$ 2)		4.391		1.865
(116) o (11 $\bar{2}$ 6)	1.126		0.231	
(214) o (21 $\bar{3}$ 4)	0.452			
(300) o (30 $\bar{3}$ 0)	0.357	0.11		0.135

**Tabla IV.III.** Coeficientes de textura ( $TC$ s) de varios planos ( $hkl$ ) para  $\alpha$ - $Al_2O_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 55 % en moles de  $Al_2O_3$  + 13.5 % en moles de  $Y_2O_3$  + 31.5 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$ o $(hkil)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45$ W $v_1 = 0.26$ mm/s	$P_2 = 45$ W $v_2 = 0.075$ mm/s	$P_3 = 70$ W $v_3 = 0.075$ mm/s
(012) o (01 $\bar{1}$ 2)	0.959	1.921	0.733	1.033
(104) o (10 $\bar{1}$ 4)	1.367	0.952	1.278	1.785
(110) o (11 $\bar{2}$ 0)	0.643	0.605	1.127	1.211
(113) o (11 $\bar{2}$ 3)	0.766	0.277	1.255	0.826
(116) o (11 $\bar{2}$ 6)	0.831	0.211	0.799	0.145
(018) o (01 $\bar{1}$ 8)	2.65		2.232	
(214) o (21 $\bar{3}$ 4)	0.498	2.445	0.369	
(300) o (30 $\bar{3}$ 0)	0.286	0.582	0.207	

**Tabla IV.IV.** Coeficientes de textura ( $TCs$ ) de varios planos ( $hkl$ ) para  $\alpha$ - $Al_2O_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 60 % en moles de  $Al_2O_3$  + 12 % en moles de  $Y_2O_3$  + 28 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$ o $(hkil)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45$ W $v_1 = 0.26$ mm/s	$P_2 = 45$ W $v_2 = 0.075$ mm/s	$P_3 = 70$ W $v_3 = 0.075$ mm/s
(012) o (01 $\bar{1}$ 2)	0.858	1.361	1.758	0.602
(104) o (10 $\bar{1}$ 4)	1.263	1.23	1.708	0.485
(110) o (11 $\bar{2}$ 0)	1.074	0.896	1.042	2.756
(113) o (11 $\bar{2}$ 3)	1.256	0.513	0.687	0.157
(116) o (11 $\bar{2}$ 6)	1.089		0.132	
(214) o (21 $\bar{3}$ 4)	0.855		0.661	
(300) o (30 $\bar{3}$ 0)	0.598			

**Tabla IV.V.** Coeficientes de textura ( $TCs$ ) de varios planos ( $hkl$ ) para  $\alpha$ - $Al_2O_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 65 % en moles de  $Al_2O_3$  + 10.5 % en moles de  $Y_2O_3$  + 24.5 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$ o $(hkil)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45$ W $v_1 = 0.26$ mm/s	$P_2 = 45$ W $v_2 = 0.075$ mm/s	$P_3 = 70$ W $v_3 = 0.075$ mm/s
(012) o (01 $\bar{1}$ 2)	0.405	1.539	0.237	0.244
(104) o (10 $\bar{1}$ 4)	0.874	1.138	0.249	0.207
(110) o (11 $\bar{2}$ 0)	0.454	0.985	0.881	0.247
(113) o (11 $\bar{2}$ 3)	1.288	0.338	0.221	3.302
(116) o (11 $\bar{2}$ 6)	1.043		0.29	
(214) o (21 $\bar{3}$ 4)	1.697		0.501	
(300) o (30 $\bar{3}$ 0)	1.232		4.614	

**Tabla IV.VI.** Coeficientes de textura ( $TCs$ ) de varios planos ( $hkl$ ) para  $\alpha$ - $Al_2O_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 70 % en moles de  $Al_2O_3$  + 9 % en moles de  $Y_2O_3$  + 21 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$ o $(hkil)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45$ W $v_1 = 0.26$ mm/s	$P_2 = 45$ W $v_2 = 0.075$ mm/s	$P_3 = 70$ W $v_3 = 0.075$ mm/s
(012) o (01 $\bar{1}$ 2)	1.273	1.738	1.52	2.304
(104) o (10 $\bar{1}$ 4)	1.153	0.938	1.258	1.552
(110) o (11 $\bar{2}$ 0)	1.025	0.407	1.101	0.663
(113) o (11 $\bar{2}$ 3)	1.035	0.918	0.804	0.246
(116) o (11 $\bar{2}$ 6)	1.028		0.318	0.236
(214) o (21 $\bar{3}$ 4)	0.856			
(300) o (30 $\bar{3}$ 0)	0.623			

**Tabla IV.VII.** Coeficientes de textura ( $TCs$ ) de varios planos ( $hkl$ ) para  $\alpha$ - $Al_2O_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 75 % en moles de  $Al_2O_3$  + 7.5 % en moles de  $Y_2O_3$  + 17.5 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$ o $(hkil)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45$ W $v_1 = 0.26$ mm/s	$P_2 = 45$ W $v_2 = 0.075$ mm/s	$P_3 = 70$ W $v_3 = 0.075$ mm/s
(012) o (01 $\bar{1}$ 2)	0.421	0.673	0.292	
(104) o (10 $\bar{1}$ 4)	0.575	0.967	3.257	
(110) o (11 $\bar{2}$ 0)	0.489	0.74	0.194	
(113) o (11 $\bar{2}$ 3)	0.658	1.022	0.294	
(116) o (11 $\bar{2}$ 6)	0.536	0.437	0.054	0.798
(122) o (12 $\bar{3}$ 2)	4.663	3.801	1.898	1.202
(214) o (21 $\bar{3}$ 4)	0.367	0.208		
(300) o (30 $\bar{3}$ 0)	0.292	0.152		

**Tabla IV.VIII.** Coeficientes de textura ( $TC$ s) de varios planos ( $hkl$ ) para  $\alpha$ - $Al_2O_3$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en moles de  $Al_2O_3$  + 6 % en moles de  $Y_2O_3$  + 14 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$ o $(hkil)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45$ W $v_1 = 0.26$ mm/s	$P_2 = 45$ W $v_2 = 0.075$ mm/s	$P_3 = 70$ W $v_3 = 0.075$ mm/s
(012) o (01 $\bar{1}$ 2)	0.449	1.1	0.902	0.514
(104) o (10 $\bar{1}$ 4)	0.916	1.388	1.375	1.054
(110) o (11 $\bar{2}$ 0)	0.927	1.061	1.049	0.773
(113) o (11 $\bar{2}$ 3)	1.142	1.199	1.204	0.996
(116) o (11 $\bar{2}$ 6)	1.073	0.69	0.835	1.085
(018) o (01 $\bar{1}$ 8)	2.161	1.66	1.701	2.076
(214) o (21 $\bar{3}$ 4)	0.773	0.511	0.534	1.138
(300) o (30 $\bar{3}$ 0)	0.559	0.392	0.4	0.365

**Tabla IV.IX.** Coeficientes de textura ( $TC$ s) de varios planos ( $hkl$ ) para  $Y_2Ti_2O_7$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 50 % en moles de  $Al_2O_3$  + 15 % en moles de  $Y_2O_3$  + 35 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45$ W $v_1 = 0.26$ mm/s	$P_2 = 45$ W $v_2 = 0.075$ mm/s	$P_3 = 70$ W $v_3 = 0.075$ mm/s
(222)	1.021	0.335	1.854	0.075
(400)	1.012	0.485	0.879	
(331)	1.096	1.034	0.697	0.344
(511)	1.892	1.457	1.4	0.547
(440)	0.576	1.246	0.49	1.395
(531)		1.573		2.599
(622)	0.391	0.864	0.669	1.028

**Tabla IV.X.** Coeficientes de textura ( $TC$ s) de varios planos ( $hkl$ ) para  $Y_2Ti_2O_7$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 55 % en moles de  $Al_2O_3$  + 13.5 % en moles de  $Y_2O_3$  + 31.5 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45$ W	$P_2 = 45$ W	$P_3 = 70$ W
		$v_1 = 0.26$ mm/s	$v_2 = 0.075$ mm/s	$v_3 = 0.075$ mm/s
(222)	0.611	0.684	0.584	1.306
(400)	0.649	0.663	1.041	1.866
(331)	0.757	0.977	1.283	1.477
(511)	2.983	1.265	1.835	0.933
(440)	0.517	0.468	0.781	0.301
(531)		2.046		
(622)	0.471	0.89	0.464	0.104

**Tabla IV.XI.** Coeficientes de textura ( $TC$ s) de varios planos ( $hkl$ ) para  $Y_2Ti_2O_7$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 60 % en moles de  $Al_2O_3$  + 12 % en moles de  $Y_2O_3$  + 28 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45$ W	$P_2 = 45$ W	$P_3 = 70$ W
		$v_1 = 0.26$ mm/s	$v_2 = 0.075$ mm/s	$v_3 = 0.075$ mm/s
(222)	0.878	1.603	1.927	1.328
(400)	0.95	1.449	1.85	1.051
(331)	1.148	1.225	1.468	0.624
(511)	1.17	0.585	0.738	
(440)	0.827	0.138	0.113	
(531)	1.382		0.782	
(622)	0.637		0.114	

**Tabla IV.XII.** Coeficientes de textura ( $TC$ s) de varios planos ( $hkl$ ) para  $Y_2Ti_2O_7$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 65 % en moles de  $Al_2O_3$  + 10.5 % en moles de  $Y_2O_3$  + 24.5 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45\text{ W}$ $v_1 = 0.26\text{ mm/s}$	$P_2 = 45\text{ W}$ $v_2 = 0.075\text{ mm/s}$	$P_3 = 70\text{ W}$ $v_3 = 0.075\text{ mm/s}$
(222)	0.608	1.292	0.313	0.844
(400)	0.822	1.387	0.554	1.395
(331)	0.621	1.176	0.827	1.743
(511)	1.175		1.501	
(440)	1.18	0.145	0.761	0.412
(531)			2.036	
(622)	1.581		1.001	0.606

**Tabla IV.XIII.** Coeficientes de textura ( $TC$ s) de varios planos ( $hkl$ ) para  $Y_2Ti_2O_7$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 70 % en moles de  $Al_2O_3$  + 9 % en moles de  $Y_2O_3$  + 21 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45\text{ W}$ $v_1 = 0.26\text{ mm/s}$	$P_2 = 45\text{ W}$ $v_2 = 0.075\text{ mm/s}$	$P_3 = 70\text{ W}$ $v_3 = 0.075\text{ mm/s}$
(222)	1.05	1.69	2.657	1.811
(400)	1.065	1.533	0.929	0.842
(331)	0.909	0.372	1.258	1.065
(511)	1.732	0.813	0.82	
(440)	0.529	1.1	0.161	0.688
(622)	0.703	0.48	0.162	0.594

**Tabla IV.XIV.** Coeficientes de textura ( $TCs$ ) de varios planos ( $hkl$ ) para  $Y_2Ti_2O_7$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 75 % en moles de  $Al_2O_3$  + 7.5 % en moles de  $Y_2O_3$  + 17.5 % en moles de  $TiO_2$ .

$(hkl)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45\text{ W}$	$P_2 = 45\text{ W}$	$P_3 = 70\text{ W}$
		$v_1 = 0.26\text{ mm/s}$	$v_2 = 0.075\text{ mm/s}$	$v_3 = 0.075\text{ mm/s}$
(222)	0.857	1.032	0.354	0.066
(400)	0.992	1.047	4.108	
(331)	1.131	1.241	0.366	0.513
(511)	1.161	1.186		
(440)	0.855	0.728	0.091	0.518
(531)	1.368	1.435		3.651
(622)	0.629	0.324	0.081	0.252

**Tabla IV.XV.** Coeficientes de textura ( $TCs$ ) de varios planos ( $hkl$ ) para  $Y_2Ti_2O_7$  en la cerámica y canales formados por diferentes parámetros láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en moles de  $Al_2O_3$  + 6 % en moles de  $Y_2O_3$  + 14 % en moles de  $TiO_2$ .

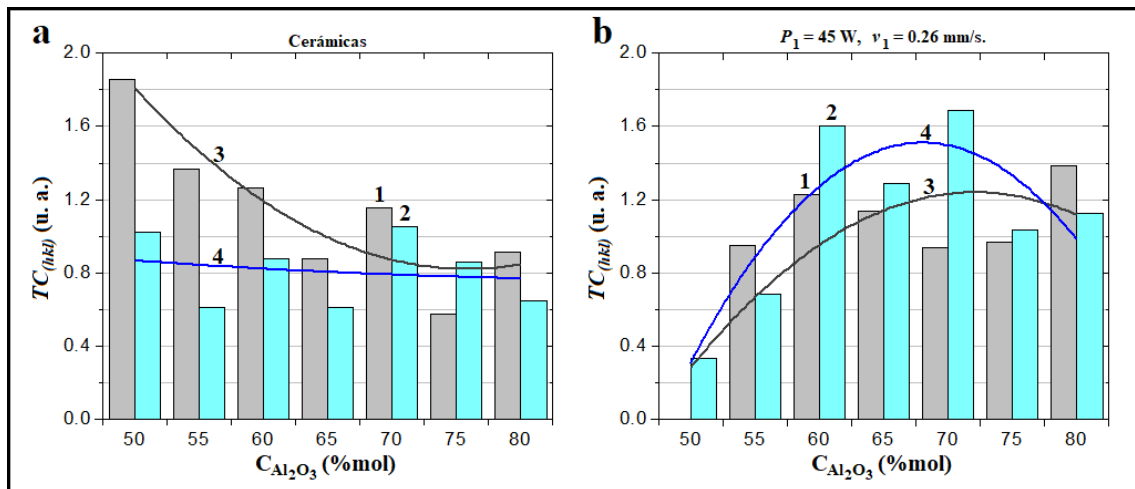
$(hkl)$	Cerámica	$TC_{(hkl)}$ (u. a.)		
		$P_1 = 45\text{ W}$	$P_2 = 45\text{ W}$	$P_3 = 70\text{ W}$
		$v_1 = 0.26\text{ mm/s}$	$v_2 = 0.075\text{ mm/s}$	$v_3 = 0.075\text{ mm/s}$
(222)	0.648	1.123	0.924	0.712
(400)	0.946	1.159	1.344	0.977
(331)	1.249	1.244	1.191	1.575
(511)	1.644	1.288	1.366	1.911
(440)	0.803	0.838	0.751	0.342
(622)	0.699	0.337	0.412	0.47

Mencionado anteriormente, las fases predominantes en las muestras cerámicas y canales sobre la superficie de las cerámicas fueron  $Y_2Ti_2O_7$  y  $\alpha-Al_2O_3$ . Por consiguiente, fueron seleccionadas las reflexiones en los planos (104) de  $\alpha-Al_2O_3$  y (222) de  $Y_2Ti_2O_7$  para el análisis de la evolución de la textura de todas las muestras.

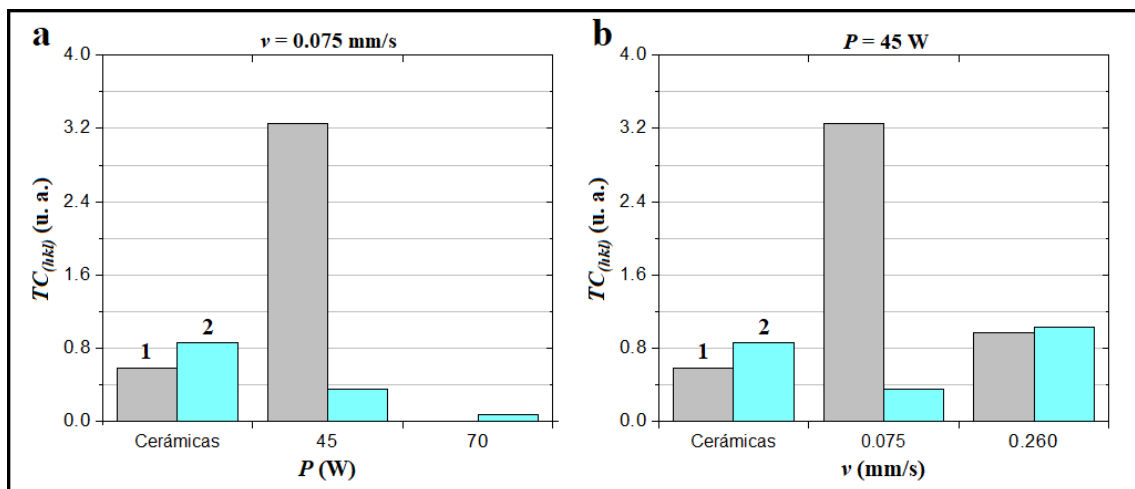


El texturizado de los cristalitas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  depende de la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales y de los parámetros de irradiación láser ( $P$  y  $v$ ) (Ver **Figura 4.12 – 4.14**). Además, para poder visualizar mejor la tendencia de los  $TC$ s fue realizado un ajuste polinomial de segundo grado de la forma:  $y = ax^2 + bx + c$  (Ver **Figura 4.12 (a y b) (3 y 4)**). En donde, los polinomios cuadráticos son:  $y = -0.22514x^2 + 0.00148x + 9.35993$  con  $r^2 = 0.7407$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $y = -0.01124x^2 + 0.0006x + 1.27507$  con  $r^2 = 0.4472$  para  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , en 3 y 4, respectivamente (Ver **Figura 4.12 a**);  $y = 0.28267x^2 - 0.00196x - 8.95193$  con  $r^2 = 0.4254$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $y = 0.50267x^2 - 0.00369x - 15.58964$  con  $r^2 = 0.64571$  para  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , en 3 y 4, respectivamente (Ver **Figura 4.12 b**). En las cerámicas, los valores más altos de los  $TC$  corresponden a la baja concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales. Por otra parte, los valores más bajos de  $TC$ s corresponden a la mayor concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (Ver **Figura 4.12 a**). En los canales obtenidos a  $P_1 = 45$  W y  $v_1 = 0.26$  mm/s, al aumentar la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales los valores de  $TC$  tienden a incrementar, pero en los canales con alta concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales, el texturizado cristalográfico de estos cristalitas está deteriorado (Ver **Figura 4.12 b**).

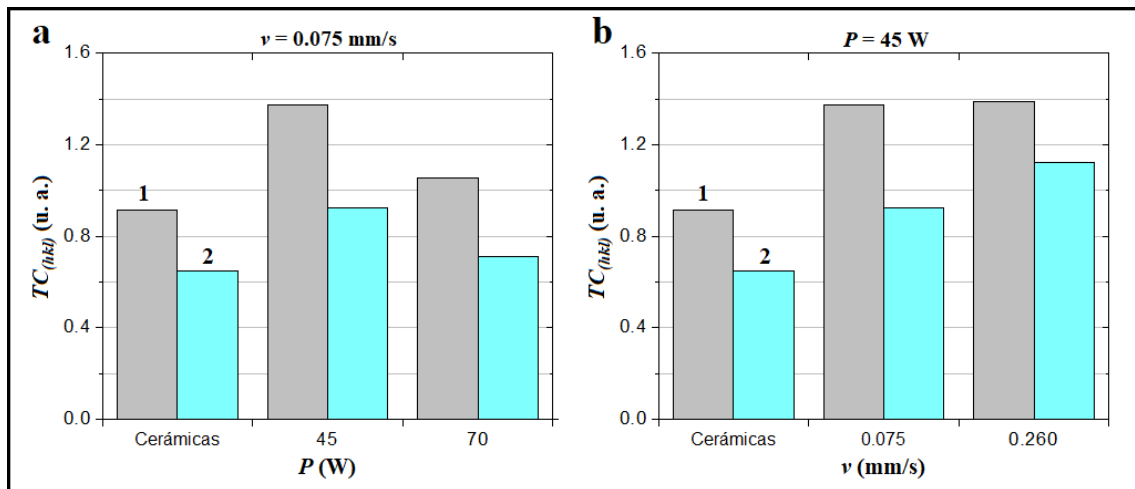
Por otro lado, los valores de  $TC_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  y de  $TC_{\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$  están aumentando en las condiciones de baja potencia de irradiación láser y de baja velocidad de desplazamiento lineal del haz láser, es decir, el movimiento lento de la zona de calentamiento láser produce una temperatura de fusión definida, la cual al recrystalizarse el material fundido favorece la texturización. La disminución significativa en los valores de  $TC_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  y de  $TC_{\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$  indican la complejidad de los datos de textura de las fases cristalinas (Ver **Figura 4.13 y 4.14**).



**Figura 4.12.** El cambio de  $TC_{(hkl)}$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el pico difractado (104) (1) y para  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en el pico difractado (222) (2) en las cerámicas (a) y de los canales obtenidos a  $P_1 = 45 \text{ W}$  y  $v_1 = 0.26 \text{ mm/s}$  (b) depende de la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales. Ajuste polinomial para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el pico difractado (104) (3) y para  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en el pico difractado (222) (4).



**Figura 4.13.** El cambio de  $TC_{(hkl)}$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el pico difractado (104) (1) y para  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en el pico difractado (222) (2) de los canales depende de la potencia de radiación láser a  $v = \text{cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$  (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a  $P = \text{cte.} = 45 \text{ W}$  (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 75 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 17.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.14.** El cambio de  $TC_{(hkl)}$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el pico difractado (104) (1) y para  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en el pico difractado (222) (2) de los canales depende de la potencia de radiación láser a  $v = \text{cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$  (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a  $P = \text{cte.} = 45 \text{ W}$  (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 80 % en mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en mol de  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.1.3. Análisis cualitativo (Identificación de fases metaestables) de la estructura superficial de la cerámica y de los canales con la misma concentración de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mezclas iniciales (80 %mol) y diferentes parámetros de irradiación láser.

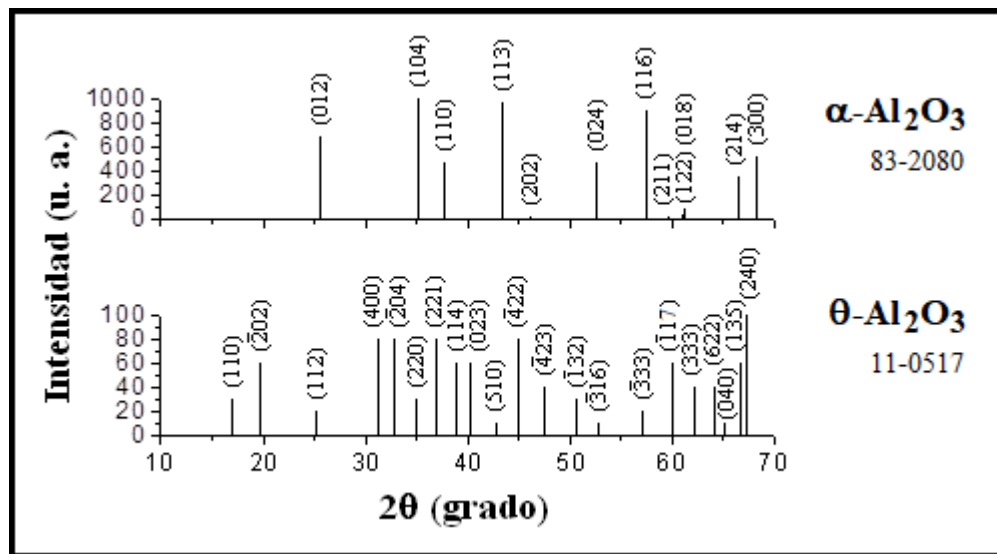
Se ha dirigido la atención hacia el comportamiento más complejo que muestra las fases metaestables del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El proceso de descomposición de las fases que integran el material cerámico se produce, en mayor grado, por la síntesis en reacción reversible de los productos existentes durante la irradiación láser. Y en menor grado, por el proceso de termodestrucción del material cerámico inducido por la radiación láser de alta energía.

En el primer caso, la descomposición de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  hacia  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre otras reacciones; durante el calentamiento a alta temperatura del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y su posterior enfriamiento rápido marcan las condiciones de metaestabilidad. Es decir, la

transformación de estado rápida (De material fundido a material recristalizado) puede evolucionar hacia un estado de equilibrio menor.

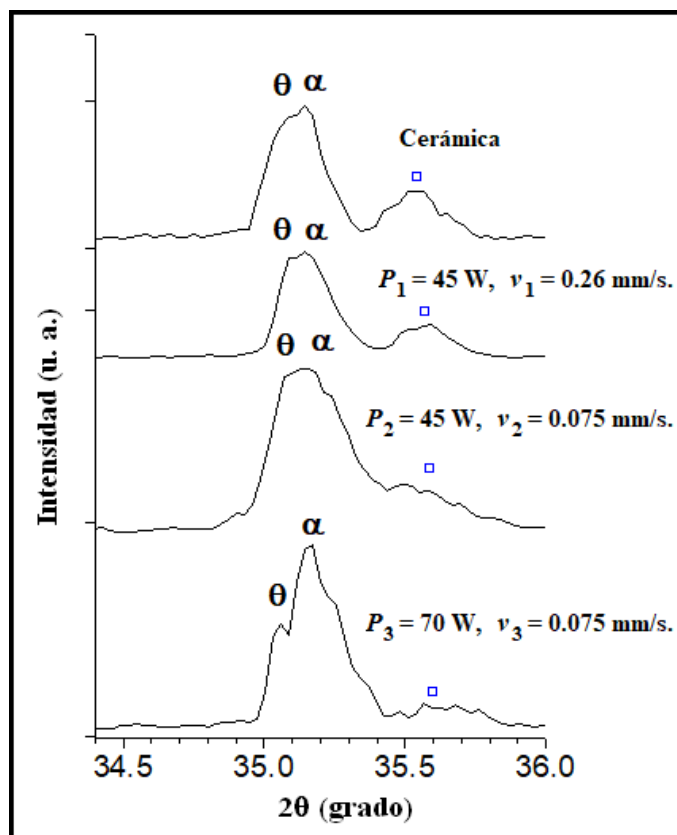
Y en el segundo caso, la termodestrucción de los compuestos del material cerámico, depositándose como productos de ablación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desde las diferentes zonas de temperatura (gradientes de temperatura) sobre la superficie de los canales.

Existen varias fases de polimorfos de transición en las estructuras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este trabajo fue posible identificar una estructura metaestable,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  no es una alúmina de transición, pero es la estructura final formada por encima de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Los patrones de referencia correspondientes a las fichas JCPDS – ICDD, están graficados en la **Figura 4.15**. En este grafico pueden observarse los ángulos  $2\theta$  y los planos correspondientes a cada pico difractado, además de las intensidades estándares.



**Figura 4.15.** Diagramas de difracción de rayos X de los patrones de referencia del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de las tarjetas JCPDS.

En los difractogramas de la cerámica y canales sobre la cerámica con mezcla inicial de polvos de 80 % en mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en mol de  $\text{TiO}_2$ , existe una superposición de picos en el ángulo  $2\theta \sim 35^\circ$ , y solo se presenta en este pico, principalmente. Para observar de manera más detallada esta superposición fueron graficados los fragmentos de los patrones de difracción de rayos X en el intervalo  $2\theta$  de  $34.4 - 36^\circ$  (Ver **Figura 4.16**). El plano (104) de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se encuentra en el ángulo  $2\theta = 35.14^\circ$ , y el plano (220) de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  se encuentra en el ángulo  $2\theta = 35.023^\circ$ .



**Figura 4.16.** Vista del pico (104) de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el difractograma de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en mol de  $\text{TiO}_2$ . ( $\alpha$ )  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\theta$ )  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ )  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $35.563^\circ$ ).

En los difractogramas de rayos X, para poder visualizar de manera más detallada el cambio de forma y de intensidad de los picos fue realizada la descomposición de picos de difracción. El solapamiento de los picos, en un ajuste, hacen que la modelización de las formas de los picos no sea trivial. El primer paso en la deconvolución de los picos (Deconvolución es un término que a menudo se aplica al proceso de descomposición de picos que se superponen entre sí, extrayendo así información sobre el pico oculto) es determinar la forma del pico.

Las funciones que se usan para determinar la forma del perfil de difracción son: Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo-Voigt (p-V), Pearson-VII (P-VII), Thompson-Cox-Hastings p-V modificada (TCH-pV) o combinación de estas. En este caso, se asume que los picos en los difractogramas tienen forma Gaussiana. La ecuación Gaussiana en XRD tiene la siguiente forma:

$$y(x) = G(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H_k} e^{-C_G x^2}$$

Donde  $x$  es la coordenada  $(2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$ , en el que  $2\theta_i$  es el ángulo Bragg del punto  $i$  y  $2\theta_k$  es el ángulo Bragg del pico  $hkl$ .  $H_k$  es el FWHM (anchura a mitad del máximo de intensidad) o  $(2\theta' - 2\theta'')$  y  $C_G$  es el factor de normalización para que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(x) dx = 1$$

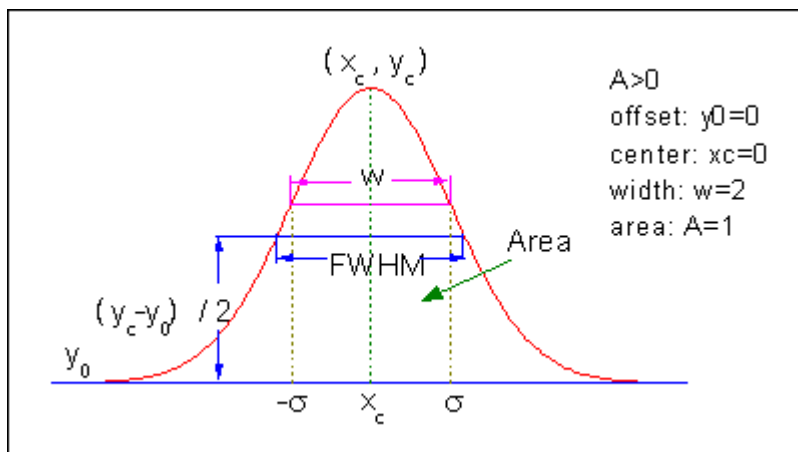
En algunos casos  $C_G = 4 \ln 2$ . [86, 87]

En Origin 9.0 la ecuación se expresa de la siguiente manera:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}$$

Donde  $w = FWHM/\sqrt{\ln 4}$ .

Esta función está graficada en la **Figura 4.17**.



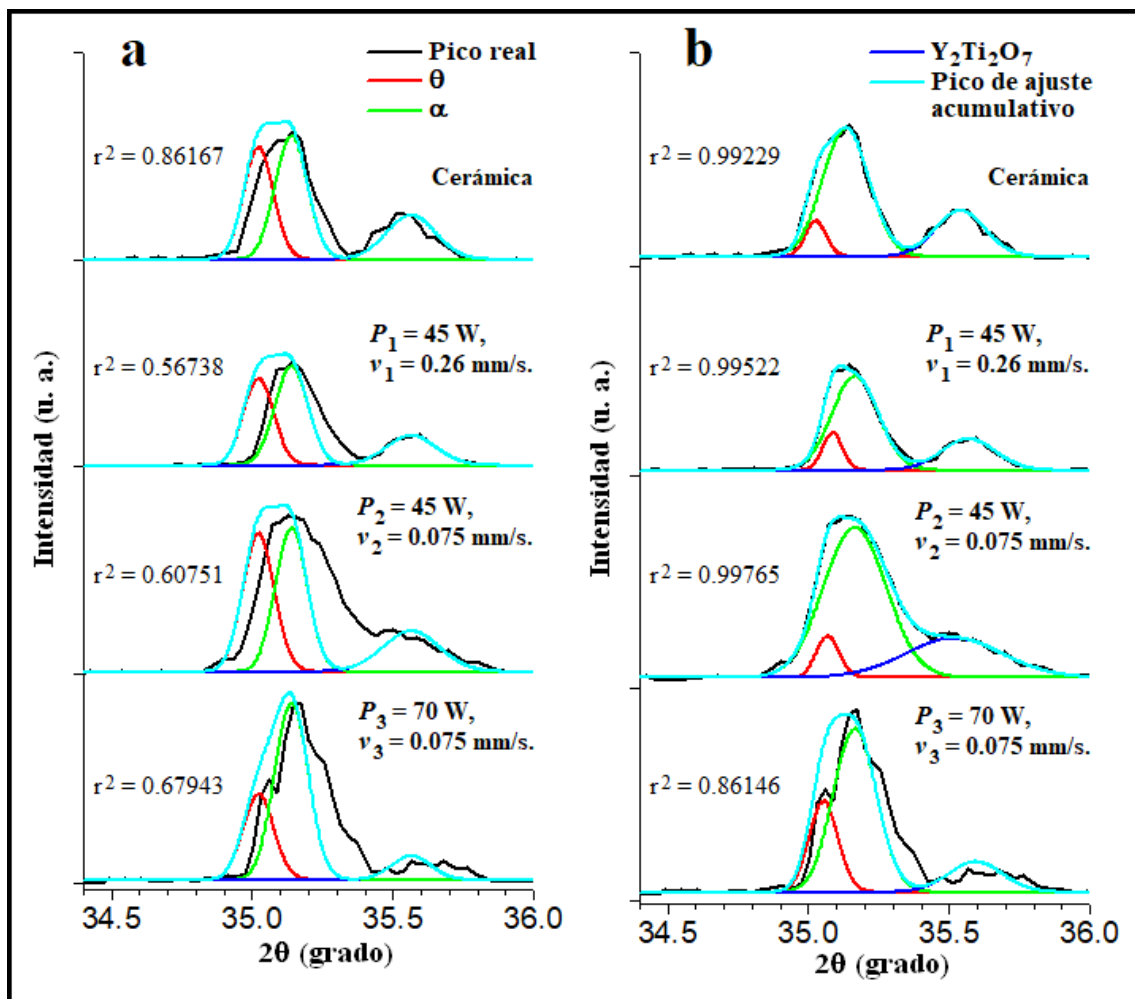
**Figura 4.17.** Vista de la curva en Origin, forma Gaussiana.

Entonces, usando Origin 9.0 (1991-2013) fue realizada una manipulación de datos para sustraer una línea recta (Restar el ruido de fondo), además, se realizó un análisis de picos y línea base con ajuste de pico múltiple. El ajuste se hizo hasta hacer concordar las intensidades de los picos separados con los picos reales, manteniendo un coeficiente de correlación alto (Ver **Figura 4.18 a**).

Por otro lado, Se realizó un análisis de picos y línea base con ajuste de pico múltiple. Esta vez, realizando varias iteraciones hasta obtener un coeficiente de correlación alto. El ajuste termina en este paso y no fue necesario hacer coincidir las intensidades de los picos separados con los picos reales (Ver **Figura 4.18 b**).

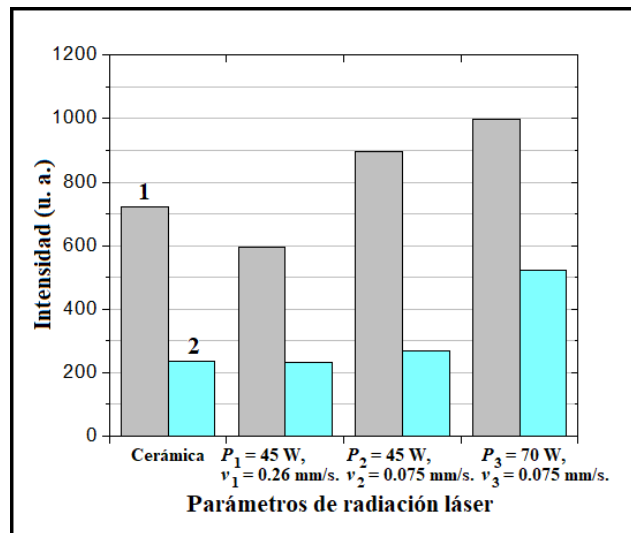
En otras palabras y de manera más general, se obtuvo línea base con deconvolución en la **Figura 4.18 a** y solo deconvolución en la **Figura 4.18 b**. Para cálculos más exactos no se modeliza el ruido de fondo y como el coeficiente de correlación es más alto en la **Figura 4.18 b**, esta es más fiable.

Además, el conjunto de los procesos anteriores conduce a un cambio en la intensidad de los picos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ver **Figura 4.19**). Es necesario mencionar que los picos están reescalados como en el análisis de la evolución de la intensidad hecho anteriormente.



**Figura 4.18.** Deconvolución de los picos de los difractogramas de rayos X de la cerámica y de los canales sobre la superficie de la cerámica. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en mol de  $Al_2O_3$  + 6 % en mol de  $Y_2O_3$  + 14 % en mol de  $TiO_2$ . (a) Con corrección de fondo, y (b) Sin corrección de fondo. ( $\alpha$ )  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , ( $\theta$ )  $\theta$ - $Al_2O_3$ ,  $Y_2Ti_2O_7$  ( $35.563^\circ$ ).





**Figura 4.19.** El cambio de la intensidad en los picos difractados del pico (104) de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1) y del pico (220) de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2) de las muestras depende de los parámetros de radiación láser. Muestra con mezcla inicial de polvos: 80 % en mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en mol de  $\text{TiO}_2$ .

#### **4.2. Caracterización de la microestructura química por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) con Reflexión Total Atenuada (ATR) de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

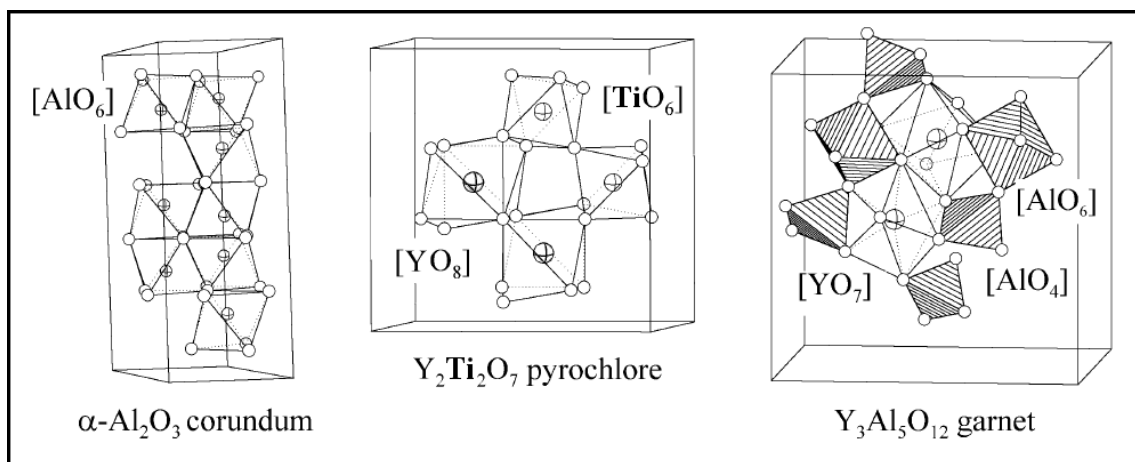
El análisis de los cambios de la microestructura química de las cerámicas y de la superficie de los canales en las cerámicas obtenidas de las mezclas iniciales de polvos de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 15 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 35 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 55 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 13.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 31.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 12 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 28 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 65 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 24.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 9 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 21 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 75 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 17.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$  y 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en moles de  $\text{TiO}_2$  es presentado por los espectros de absorción infrarroja del espectrómetro FTIR-ATR.

El espectrómetro FTIR-ATR genera espectros con patrones que proporcionan percepciones estructurales. Los patrones en los espectros ayudan a identificar la muestra, ya que las moléculas o compuestos exhiben huellas digitales específicas de IR. Los espectros aparecen con numerosas bandas características en el intervalo del espectro infrarrojo. Se pueden asociar bandas individuales con grupos químicos específicos. En química orgánica e inorgánica las moléculas o compuestos se representan por formulas químicas. De igual manera, en ciencia de materiales, los materiales tales como, metales, cerámicos, polímeros, etc.; se representan por formulas químicas. Estas moléculas o compuestos tienen una estructura y configuración definida. Entonces, los espectros IR no solo ayudan a identificar y comparar los componentes de las muestras, sino también se puede obtener información

estructural. La microestructura química analizada por espectrometría FTIR-ATR, en química orgánica es llamada grupos funcionales o moléculas, en química inorgánica es llamada grupos inorgánicos o iones, y en los materiales cerámicos (la estructura es el compuesto inorgánico considerando su estructura cristalina), la microestructura es un grupo de átomos unidos por enlaces químicos, considerando las interacciones geométricas de un átomo con respecto a sus vecinos.

Considerando los resultados de difracción de rayos X, las fases predominantes son  $Y_2Ti_2O_7$  (pirocloro),  $\alpha-Al_2O_3$  (corindón) e  $Y_3Al_5O_{12}$  (itrogranate).

La **Figura 4.20** muestra las estructuras cristalinas seleccionadas en los sistemas dados y las microestructuras atómicas respecto a sus vecinos. [88]

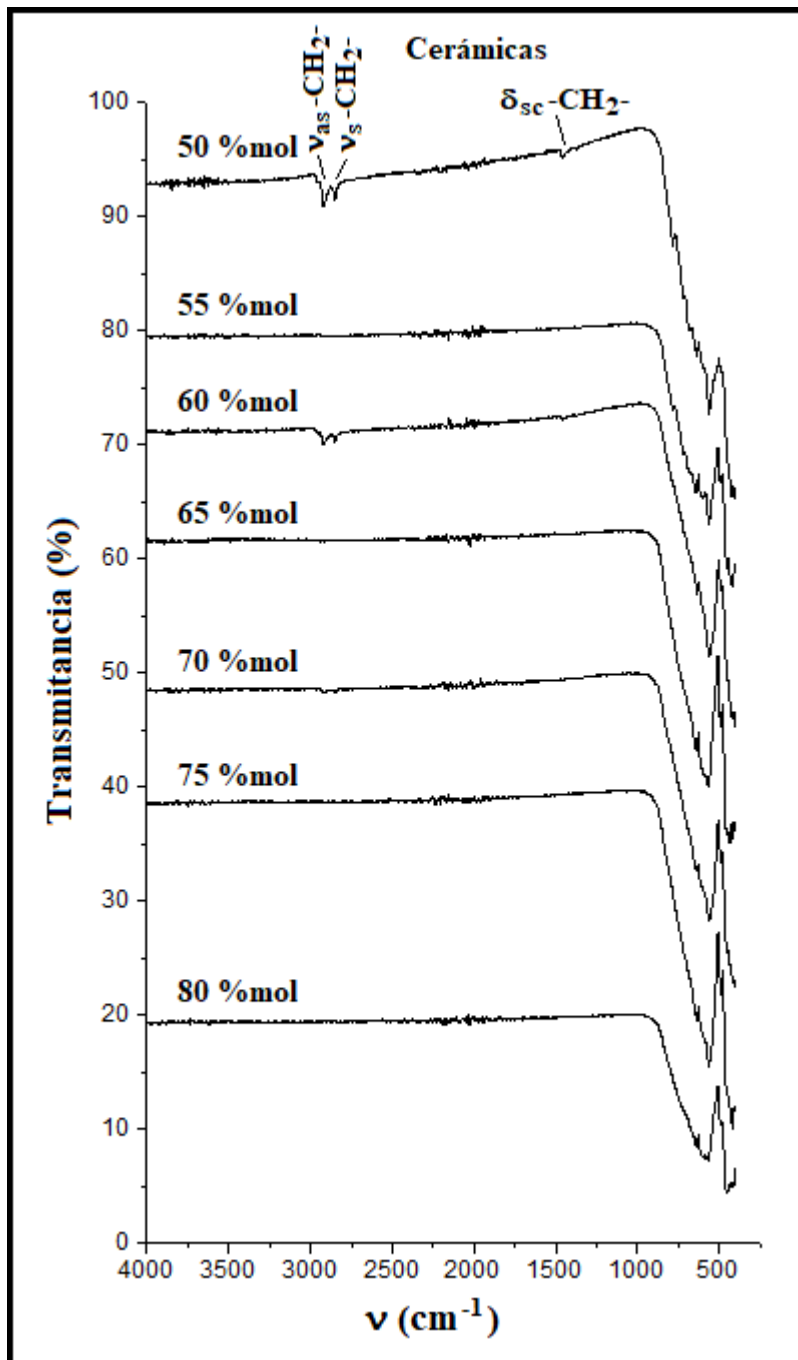


**Figura 4.20.** Tipos de estructuras de óxidos binarios y óxidos ternarios de aluminio, titanio e itrio.

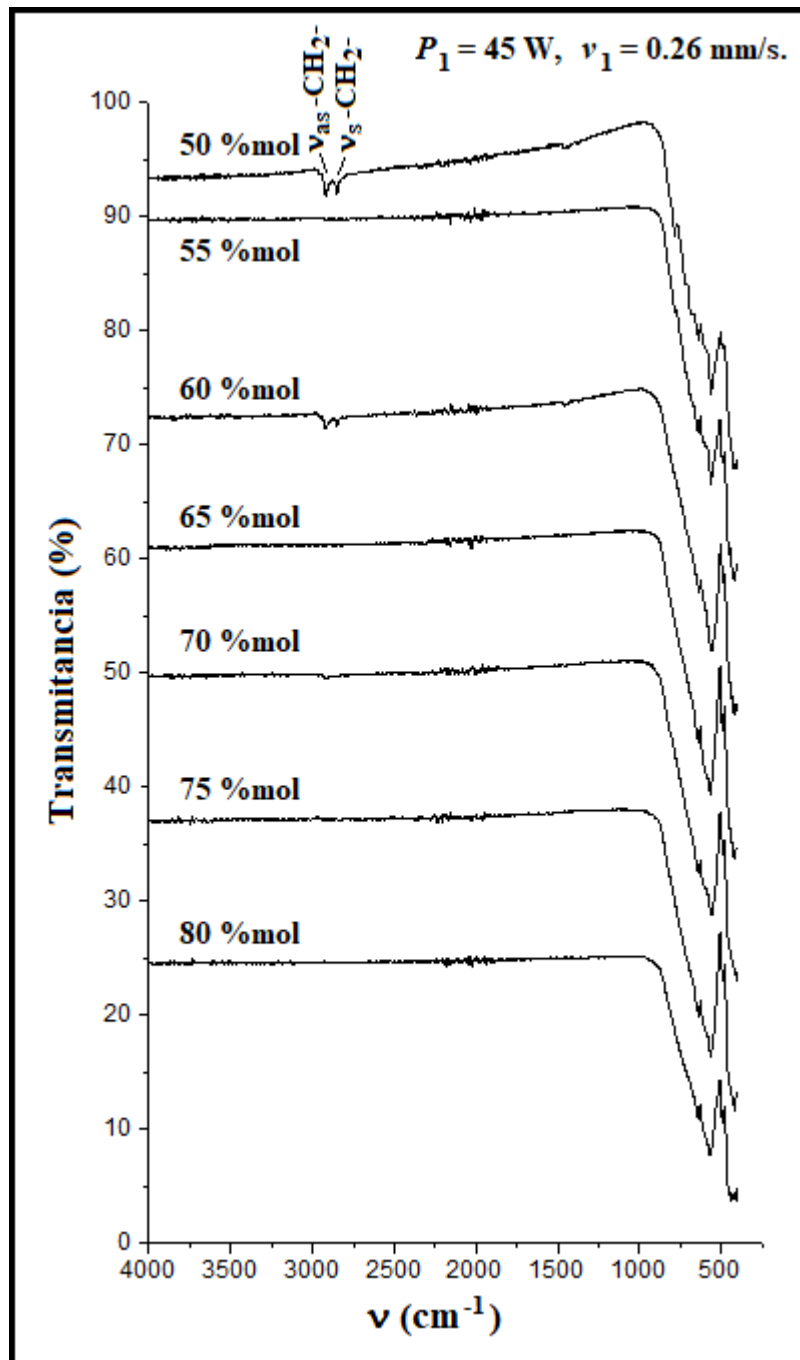
#### 4.2.1. Análisis cualitativo de la microestructura química superficial de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.

Las cerámicas y los canales fueron caracterizadas mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) con Reflexión Total Atenuada (ATR). Los espectros de IR están reportados en las **Figuras 4.21 – 4.24**. Estas figuras muestran los espectros de absorción infrarroja característicos para las cerámicas y los canales con diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser, en el intervalo de número de ondas de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

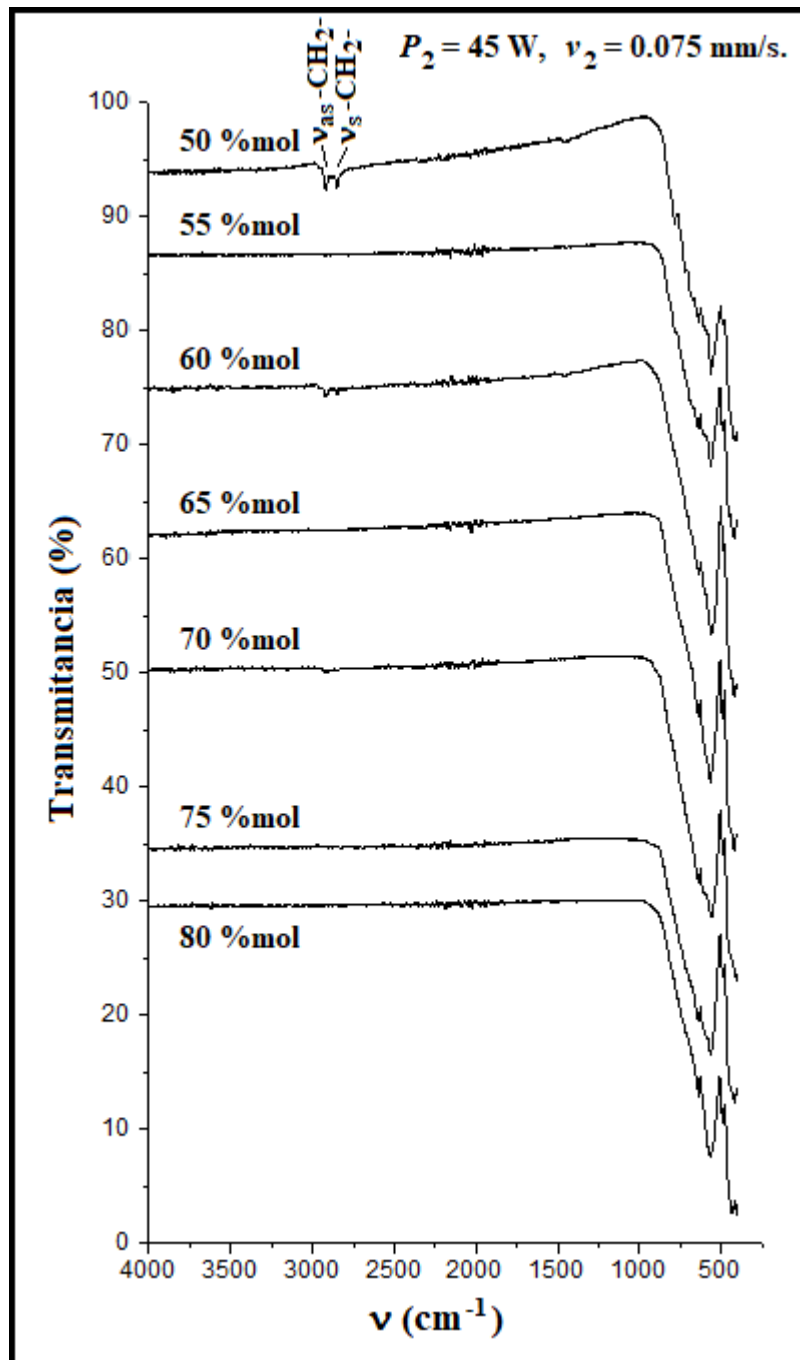
Los espectros IR de las cerámicas y de los canales con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan bandas en la posición de 2918.9 y 2849.7  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas corresponden al  $-\text{CH}_2-$  (metileno) del ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , alcano cíclico o alicíclico). La banda entre el intervalo de 2935~2915  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica ( $\nu_{\text{as}}$ ) del  $-\text{CH}_2-$ , la banda entre el intervalo de 2865~2845  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de tensión simétricas ( $\nu_{\text{s}}$ ) del  $-\text{CH}_2-$ . Otra banda significativa del ciclohexano aparece en el espectro IR de la cerámica con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en 1455.5  $\text{cm}^{-1}$ . La banda entre el intervalo de 1470~1445  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de flexión tijera en plano ( $\delta_{\text{sc}}$ ) del  $-\text{CH}_2-$  [89, 90]. Este disolvente fue usado para la limpiar la superficie del cristal ATR.



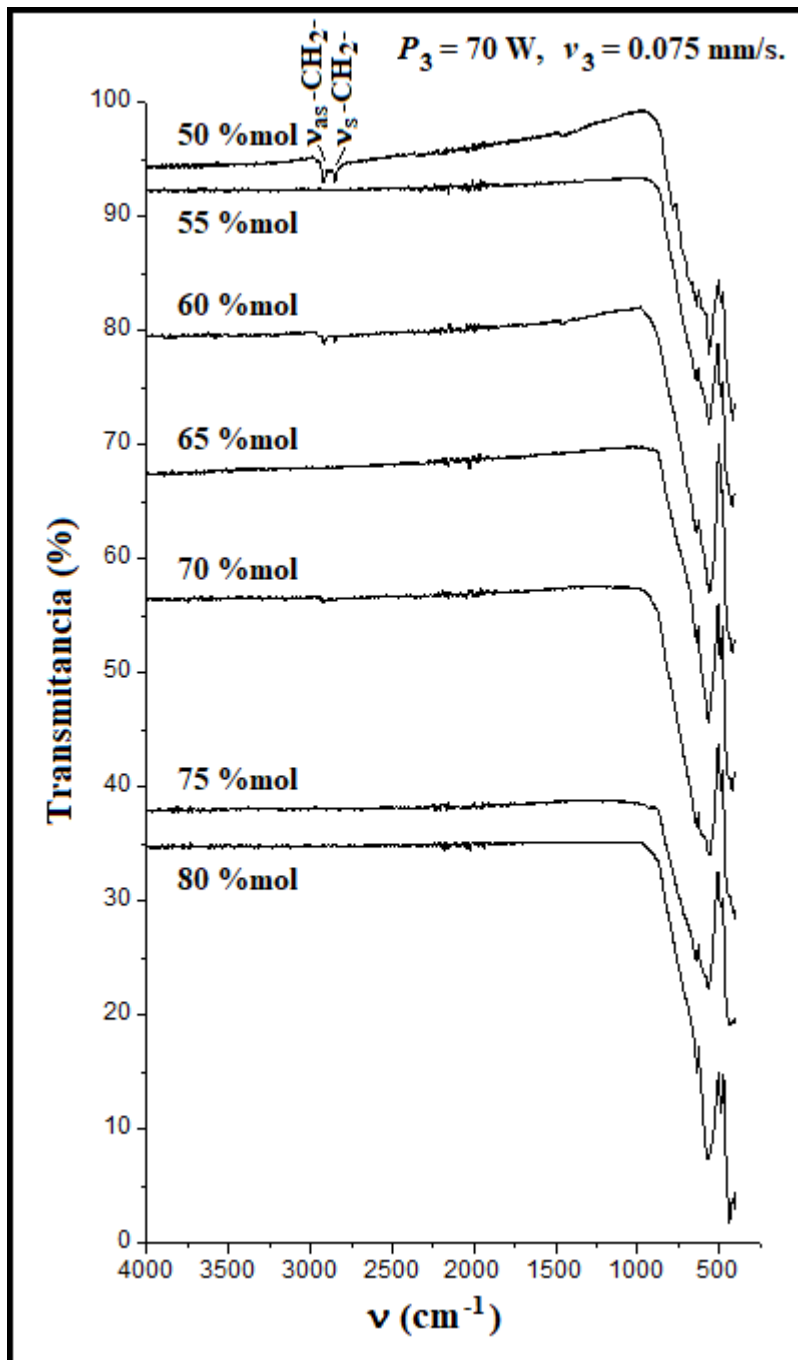
**Figura 4.21.** Espectros de reflectancia IR de las cerámicas con diferentes concentraciones de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales.



**Figura 4.22.** Espectros de reflectancia IR de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_1 = 45 \text{ W}$  y  $v_1 = 0.26 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales.



**Figura 4.23.** Espectros de reflectancia IR de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_2 = 45 \text{ W}$  y  $\nu_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales.



**Figura 4.24.** Espectros de reflectancia IR de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_3 = 70 \text{ W}$  y  $v_3 = 0.075 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales.

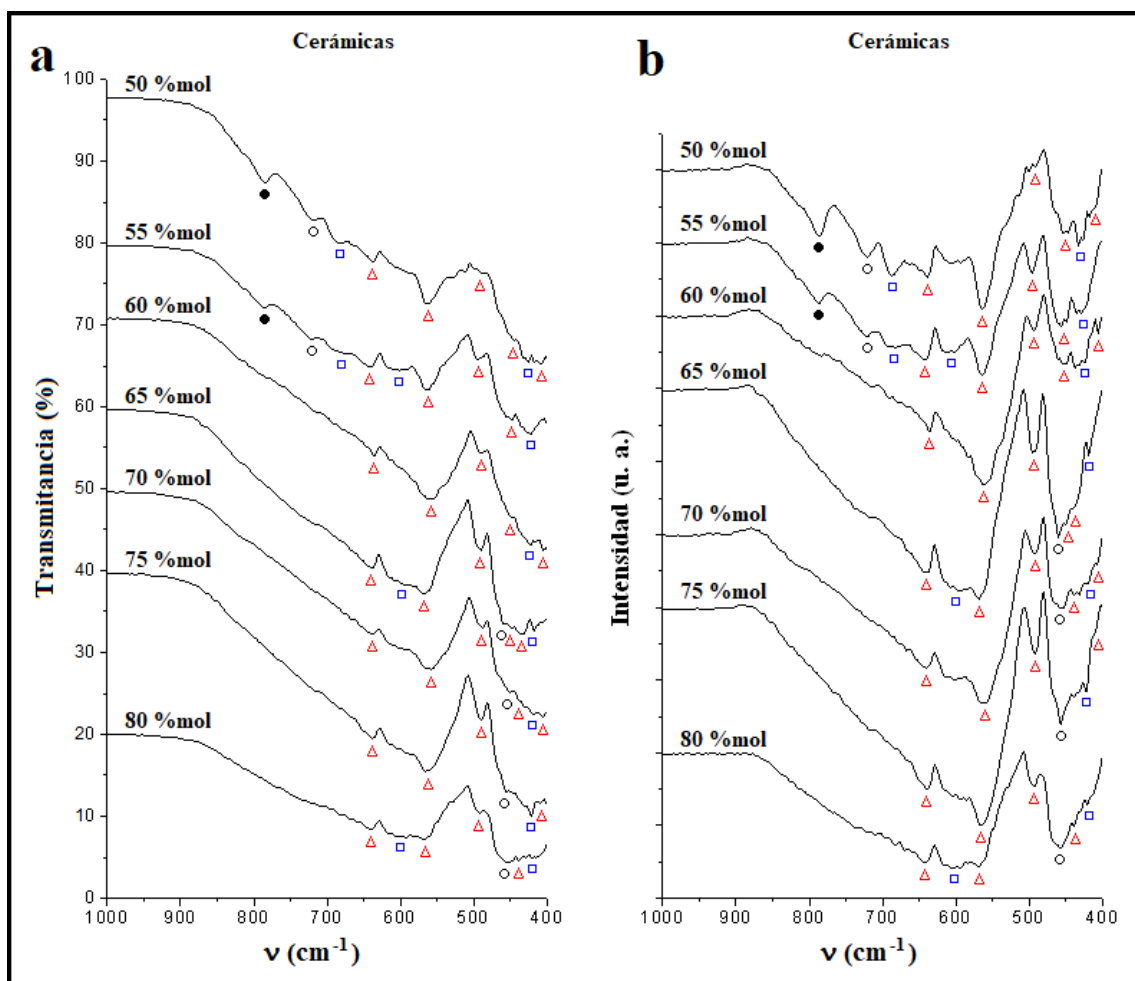


Son mostradas otras figuras para poder visualizar mejor las bandas en los espectros de absorción infrarroja característicos para las cerámicas y los canales con diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser, debido a que estas bandas aparecen en el intervalo de número de ondas de 400 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Además, los espectros de absorción IR fueron ajustados a línea base para observar mejor los cambios en las bandas de absorción (Ver **Figuras 4.25 – 4.28 (a y b)**).

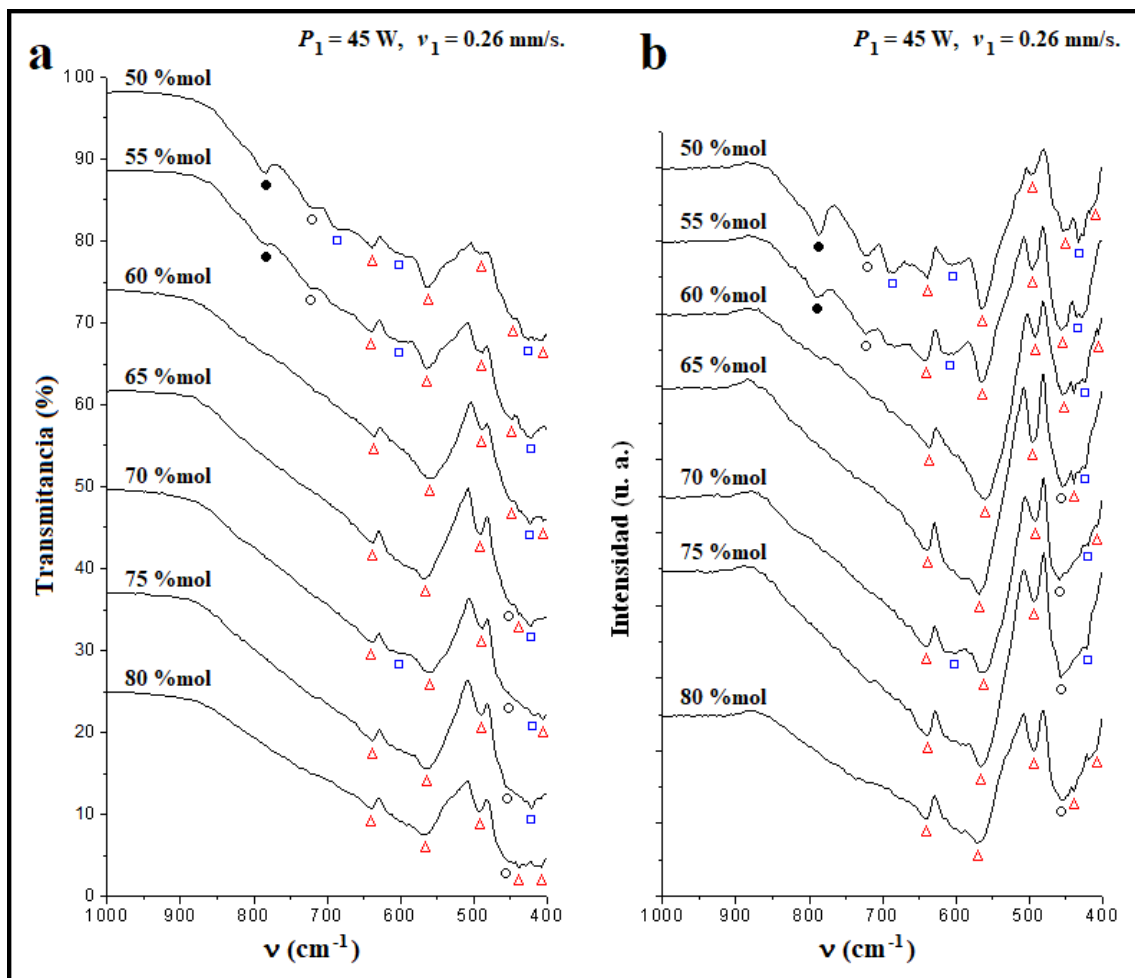
Los espectros en el intervalo de  $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  representan una estructura cristalizada caracterizada por una banda ancha con picos aparentes (Es decir, se observa una amplia banda de absorción en la región de  $400\text{ -}850\text{ cm}^{-1}$ , y sobre esta línea se ubican bandas más estrechas). Los espectros IR obtenidos de las muestras, cerámicas y canales, difieren el uno del otro. En los espectros IR de todas las cerámicas y de todos los canales, fue observado un grupo de bandas que indica la presencia de bandas de Al coordinado octaédricamente ( $\text{AlO}_6$ ) debido a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Al-O en el rango de  $500\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas en el rango de  $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a las vibraciones del enlace Al-O en las unidades  $\text{AlO}_4$  (Al coordinado tetraédricamente). Las bandas debido a las vibraciones del enlace Ti-O ( $\text{TiO}_6$ ) fueron observadas en los espectros IR de las cerámicas y de los canales en el rango de  $590\text{-}640\text{ cm}^{-1}$  [91]. Además, aparecen bandas en el rango de  $450\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas representan las características vibracionales metal- oxígeno (Al-O, Y-O, Y-O-Al) de la estructura del YAG [92].

De este modo, las bandas que aparecen en los espectros, en la posición de 408, 437, 445, 489, 563 y  $638\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asignadas al modo de estiramiento de Al-O en la estructura octaédrica ( $\text{AlO}_6$ ) del  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La banda alrededor de  $785\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con las vibraciones de estiramiento Al-O en el tetraedro ( $\text{AlO}_4$ ) del  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , y las bandas alrededor de 717 y  $458\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con el modo de estiramiento Y-O en la unidad ( $\text{YO}_7$ ) del

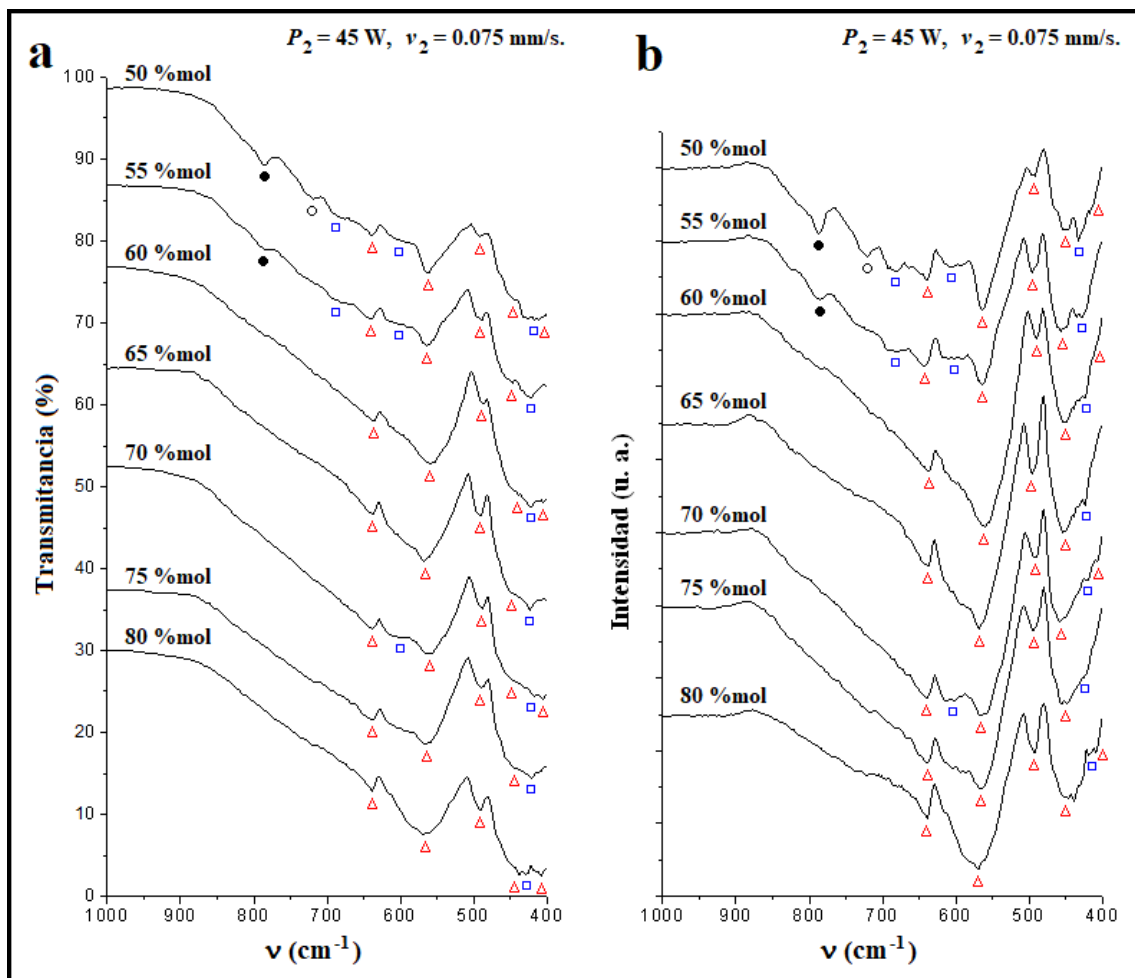
$Y_3Al_5O_{12}$ . Las bandas que aparecen alrededor de 420, 600 y 682  $cm^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento de Ti-O en la unidad octaédrica ( $TiO_6$ ) del  $Y_2Ti_2O_7$  (Ver Figuras 4.25 – 4.28).



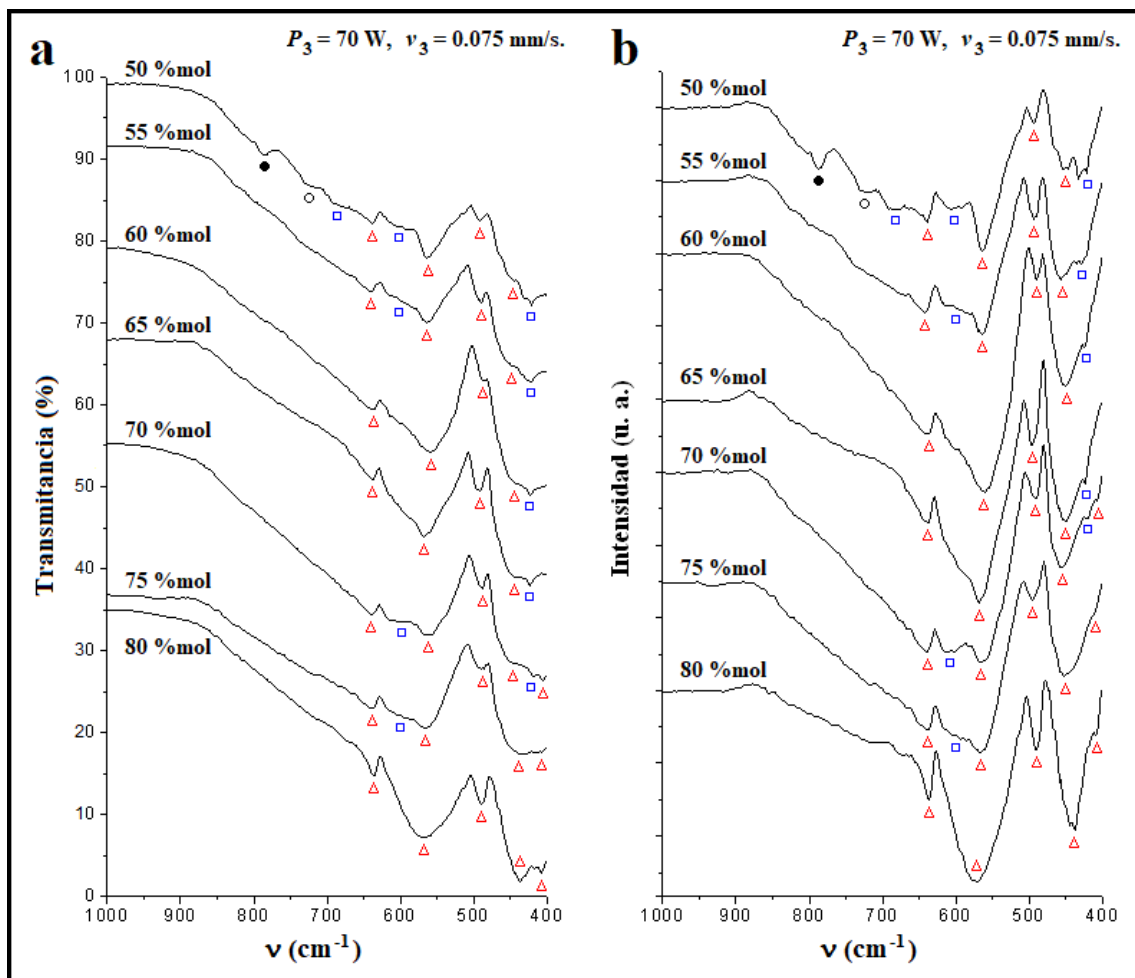
**Figura 4.25.** Espectros de reflectancia IR (a) y ajuste a línea base (b) de las cerámicas con diferentes concentraciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las mezclas iniciales. ( $\Delta$ )  $\nu$  AlO<sub>6</sub> en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( $\square$ )  $\nu$  TiO<sub>6</sub> en Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ( $\bullet$ )  $\nu$  AlO<sub>4</sub> en Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> y ( $\circ$ )  $\nu$  YO<sub>7</sub> en Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.



**Figura 4.26.** Espectros de reflectancia IR (a) y ajuste a línea base (b) de la superficie de los canales en la cerámica obtenidos por irradiación láser a  $P_1 = 45 \text{ W}$  y  $v_1 = 0.26 \text{ mm/s}$ , y con diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales. ( $\Delta$ )  $\nu \text{ AlO}_6$  en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ )  $\nu \text{ TiO}_6$  en  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\bullet$ )  $\nu \text{ AlO}_4$  en  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y ( $\circ$ )  $\nu \text{ YO}_7$  en  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .



**Figura 4.27.** Espectros de reflectancia IR (a) y ajuste a línea base (b) de la superficie de los canales en la cerámica obtenidos por irradiación láser a  $P_2 = 45 \text{ W}$  y  $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ , y con diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales. ( $\Delta$ )  $\nu \text{ AlO}_6$  en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ )  $\nu \text{ TiO}_6$  en  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\bullet$ )  $\nu \text{ AlO}_4$  en  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y ( $\circ$ )  $\nu \text{ YO}_7$  en  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .



**Figura 4.28.** Espectros de reflectancia IR (a) y ajuste a línea base (b) de la superficie de los canales en la cerámica obtenidos por irradiación láser a  $P_3 = 70 \text{ W}$  y  $v_3 = 0.075 \text{ mm/s}$ , y con diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales. ( $\Delta$ )  $\nu \text{ AlO}_6$  en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\square$ )  $\nu \text{ TiO}_6$  en  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\bullet$ )  $\nu \text{ AlO}_4$  en  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y ( $\circ$ )  $\nu \text{ YO}_7$  en  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

Tomando en cuenta los espectros IR de las cerámicas y de los canales en la superficie de las cerámicas con diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser, fue realizada una tabla con los datos de las bandas de absorción IR (Ver **Tabla IV.XVI**). Además, para el análisis de los espectros IR, se utilizaron los datos presentados en las referencias [48, 92-109] (Ver **Tabla IV.XVII**).

**Tabla IV.XVI.** Bandas de absorción IR observadas en los espectros de las cerámicas y superficie de los canales.

Concentración de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %mol	Números de onda $\nu$ , cm <sup>-1</sup>			
	Cerámicas (T <sub>S</sub> = 1400 °C, t <sub>S</sub> = 60 min)	Canales (P <sub>1</sub> = 45 W, $\nu_1$ = 0.26 mm/s)	Canales (P <sub>2</sub> = 45 W, $\nu_2$ = 0.075 mm/s)	Canales (P <sub>3</sub> = 70 W, $\nu_3$ = 0.075 mm/s)
50	785w, 717w, 684w, 638w, 563st, 489vw, 446m, 425sh, 408sh.	785w, 717w, 683w, 638w, 600vw, 563st, 489vw, 446m, 425sh, 408sh.	785w, 717w, 679w, 638w, 600vw, 563st, 491vw, 446m, 423sh, 412sh.	785w, 717vw, 679vw, 638w, 600vw, 563st, 491w, 446m, 419sh.
55	785w, 717w, 681w, 640w, 600w, 563st, 494w, 448m, 419sh.	785w, 717w, 638w, 600w, 563st, 489w, 448m, 419sh.	785w, 679w, 640w, 600vw, 563st, 491w, 446m, 421sh.	640w, 601vw, 563st, 491w, 446m, 421sh.
60	636w, 561st, 489w, 450m, 423sh, 407sh.	636w, 561st, 489m, 450m, 423sh, 407sh.	638w, 561st, 487w, 448m, 421sh, 407sh.	638w, 561st, 487w, 448m, 423sh.
65	640w, 600vw, 564st, 491w, 459m, 448sh, 432sh, 417sh.	640w, 566st, 489w, 459m, 439sh, 421sh.	638w, 564st, 491w, 450m, 423sh.	638w, 566st, 491w, 446m, 423sh.
70	638w, 561st, 489w, 453m, 435sh, 417sh, 407sh.	638w, 600vw, 561st, 489w, 458m, 418sh, 407sh.	638w, 600vw, 561st, 489w, 448m, 418sh, 407sh.	638w, 600vw, 563st, 489w, 448m, 417sh, 407sh.
75	638w, 564st, 489w, 457m, 421sh, 408sh.	638w, 564st, 489w, 457m, 421sh.	638w, 563st, 489w, 445m, 421sh.	638w, 600vw, 563st, 489w, 434m, 410sh.
80	640w, 602vw, 566st, 491w, 453m, 437sh, 416sh.	638w, 564st, 491w, 457m, 437sh, 408sh.	638w, 566st, 491w, 439m, 428sh, 407sh.	636w, 566st, 489w, 437m, 407sh.

Abreviaciones: st: strong (fuerte), m: middle (medio), w: weak (débil), wd: width (ancho), n: narrow (estrecho), sh: shoulder (hombro), v: very (muy). Nota: El color de las bandas corresponde a las fases relacionadas: Negro a Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, rojo a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y azul a Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**Tabla IV.XVII.** Posición de las bandas de absorción IR presentadas en las referencias.

Tipo de fase	Referencia	Números de onda $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Experimental	637, 563, 489, 445, 437, 408;
	[48]	645, 608, 484, 457, 386;
	[93]	1070, 650-800, 640, 594, 484, 449, 386;
	[94]	635, 569, 442, 385;
	[95]	1160, 1040, 800, 680, 620, 460;
	[96]	639, 589, 442;
	[97]	1072, 720, 715, 656, 595, 459;
	[98]	568.2, 560.5, 468.3, 460.2, 410;
	[99]	571m, 504sh, 467s, 424s;
	[100]	576, 495, 485, 475, 430;
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	[101]	840-810, 720, 570, 550, 520, 500, 460, 440;
	[102]	820;
	[103]	660wd, 590wd, 453m, 430m, 412m.
	[92]	794, 727, 693, 569, 515, 449;
	[104]	790, 725, 693, 568, 514, 460;
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	[105]	789, 726, 691, 567, 532;
	[106]	788, 720, 688;
	[107]	788.34, 724, 690, 562, 462;
	[108]	787, 721, 690, 567, 510, 494, 453, 432;
	[109]	794, 727, 694, 569, 516, 461, 432;

**4.2.2. Análisis semicuantitativo de la microestructura química superficial de las cerámicas y de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

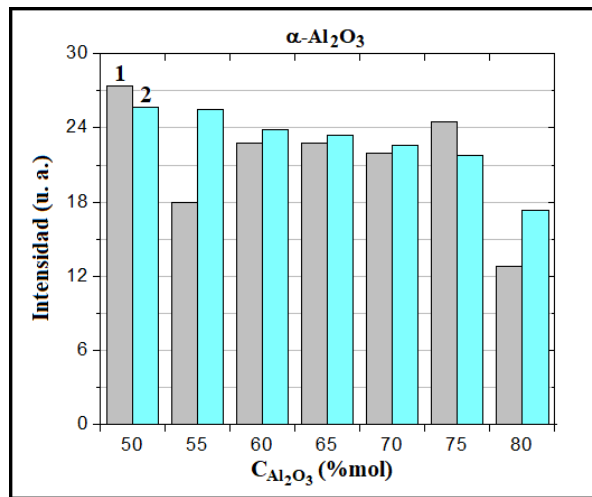
Para ver la evolución de la intensidad de las diversas absorciones de energía de los espectros IR de las cerámicas y de los canales fue seleccionada la banda en la posición  $563 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces Al-O ( $\nu \text{ AlO}_6$ ) en la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corindón); debido a que el espectro del corindón se manifiesta más claramente y esta banda aparece de manera más constantes en todos los espectros IR.

Una característica específica en las cerámicas y en los canales obtenidos a  $P_1 = 45 \text{ W}$  y  $v_1 = 0.26 \text{ mm/s}$  es que, al aumentar el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales, la intensidad de las bandas ( $\nu \text{ AlO}_6$ ) de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la posición  $563 \text{ cm}^{-1}$  disminuye (Ver **Figuras 4.29**). Esto puede estar asociado a la rugosidad promedio de las muestras investigadas. A mayor concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales mayor es la rugosidad promedio. Para que exista una buena absorción IR de las muestras, la superficie de estas debe estar en estrecho contacto con el cristal ATR. La mayor rugosidad impide una buena absorción IR.

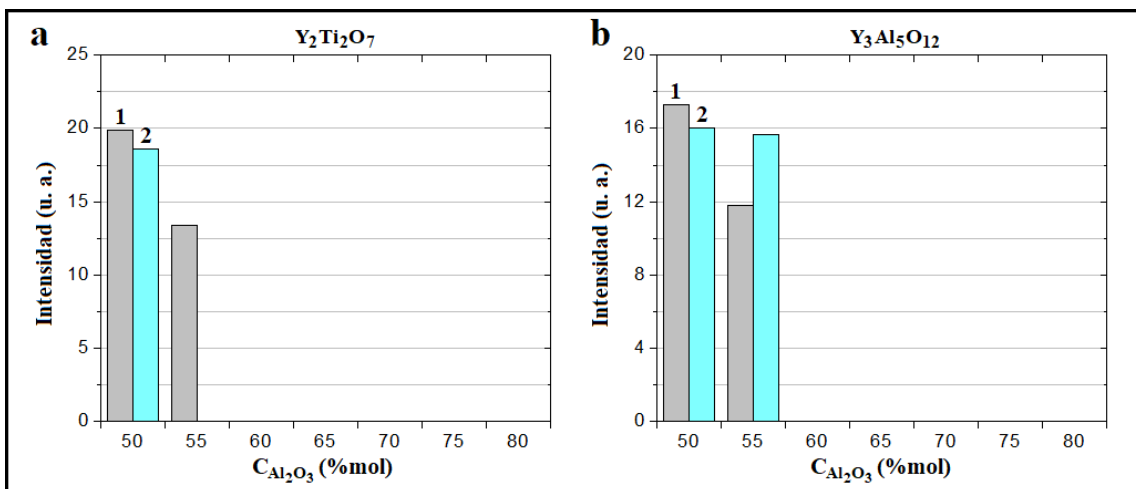
Además, en los espectros IR de los canales formados en las cerámicas, la intensidad de las bandas ( $\nu \text{ AlO}_6$ ) de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la posición  $563 \text{ cm}^{-1}$  no solo disminuye, sino que la banda de absorción se vuelve más ancha y es mayor que la de las cerámicas (Ver **Figuras 4.25 – 4.29**).

Sobre el intervalo de  $400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  están localizadas otras bandas menos intensas asignadas a las fases  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (pirocloro) e  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (itrogranate). Aunque los espectros de estas fases están en superposición con la fase corindón, las bandas más significativas (intensas) aparecen. En las cerámicas y en los canales, al aumentar el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales, la intensidad de las bandas de absorción de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  e  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  no solo disminuye, sino que también llegan a desaparecer, es decir, las cerámicas y los canales se agotan de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  e  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Ver **Figuras 4.25 - 4.28 y 4.30**). La atenuación más intensa de las bandas de absorción de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  e  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  está también asociada con la descomposición de estos compuestos (Ver **Figuras 4.30**).



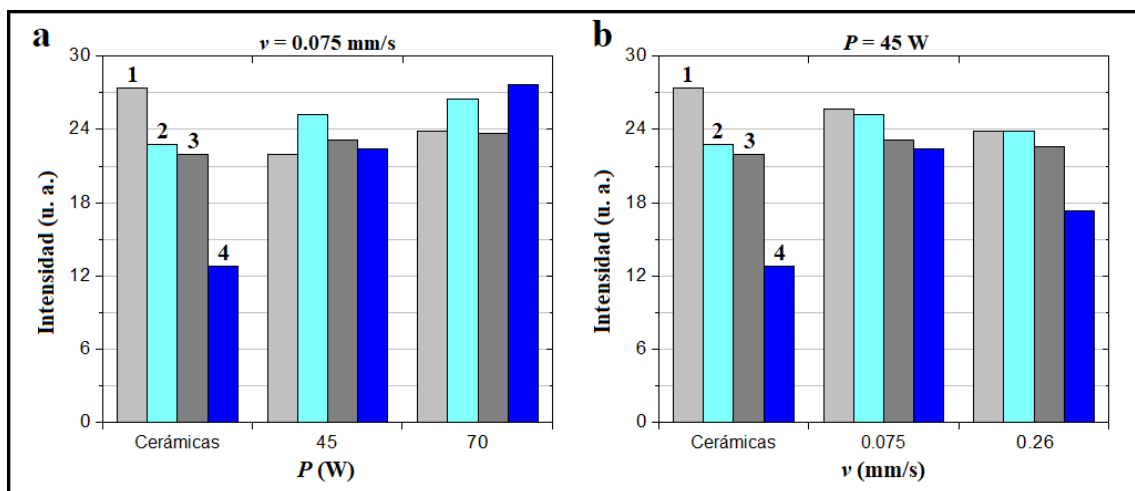


**Figura 4.29.** El cambio de la intensidad de las bandas IR en la posición  $563\text{ cm}^{-1}$  de la unidad  $\text{AlO}_6$  en la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de las cerámicas (1) y de los canales a  $P_1 = 45\text{ W}$  y  $\nu_1 = 0.26\text{ mm/s}$  (2) depende de la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales.



**Figura 4.30.** El cambio de la intensidad de las bandas IR en la posición  $683\text{ cm}^{-1}$  de la unidad  $\text{TiO}_6$  en la fase  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (a) y en la posición  $717\text{ cm}^{-1}$  de la unidad  $\text{YO}_7$  en la fase  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (b) de las cerámicas (1) y de los canales a  $P_1 = 45\text{ W}$  y  $\nu_1 = 0.26\text{ mm/s}$  (2) depende de la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales.

El enriquecimiento de corindón en la superficie de las cerámicas y canales no solo está asociado al incremento de la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales sino también a los parámetros de irradiación láser. Al aumentar la potencia de irradiación, los canales se enriquecen de corindón (Ver **Figura 4.31 a**); correspondientemente, también se producen cambios similares a medida que disminuye la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser (Ver **Figura 4.31 b**). Este enriquecimiento de corindón en la superficie de los canales puede estar asociado con la descomposición de la fase  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que se corrobora con los datos de XRD.



**Figura 4.31.** El cambio de la intensidad de las bandas IR en la posición  $563 \text{ cm}^{-1}$  de la unidad  $\text{AlO}_6$  en la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  depende de la potencia de irradiación láser (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser (b). Concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales de (1) 50 %mol, (2) 60 %mol, (3) 70 %mol y (4) 80 %mol.

#### **4.3. Caracterización morfológica y química por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

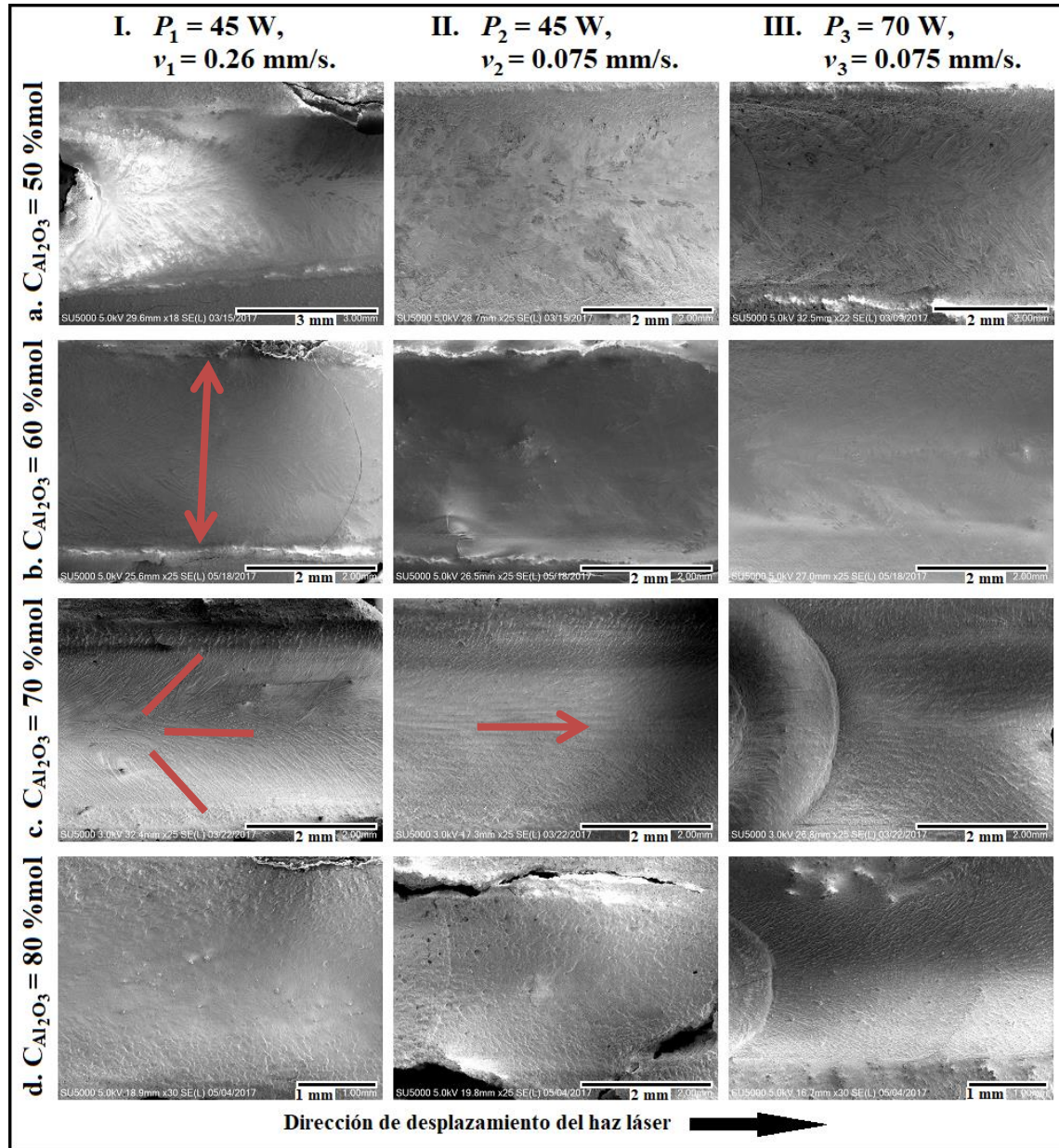
El análisis de los cambios de morfología en la superficie de los canales en las cerámicas obtenidas de las mezclas iniciales de polvos de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 15 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 35 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 12 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 28 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 9 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 21 % en moles de  $\text{TiO}_2$  y 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en moles de  $\text{TiO}_2$  es presentado por las micrografías tomadas por FESEM. Además, fue realizado microanálisis químico elemental, puntual, por EDS para la identificación de elementos en la superficie de los canales.

##### **4.3.1. Análisis morfológico de la superficie de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

El análisis de los cambios de morfología (textura morfológica) de las superficies de los canales es presentado por las micrografías hechas por FESEM. Además, fue realizado microanálisis puntual en diferentes zonas para identificación de elementos.

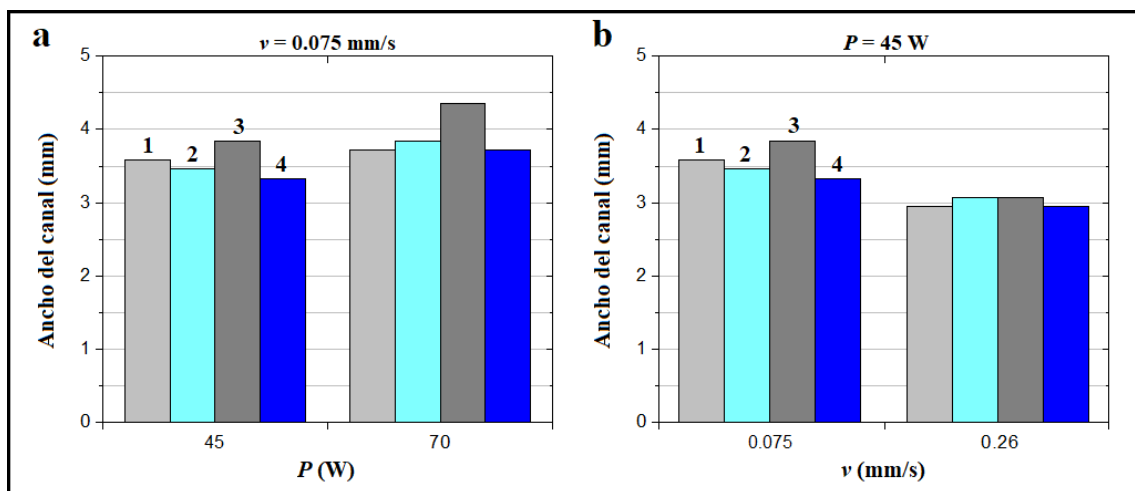
En el canal el material cerámico funde y se recristaliza, dando lugar a un nuevo material cerámico con diferentes características morfológicas y/o estructurales. La superficie del canal formado tiene una textura compleja. Además, se puede observar dentro del canal un defecto característico de este proceso, defectos que parecen valles en forma de líneas diagonales transversales. La orientación

de las líneas está dirigida hacia la dirección de desplazamiento del haz láser. Esto se debe al desplazamiento del haz láser, que genera zonas de calentamiento y enfriamiento (Ver **Figura 4.32**).



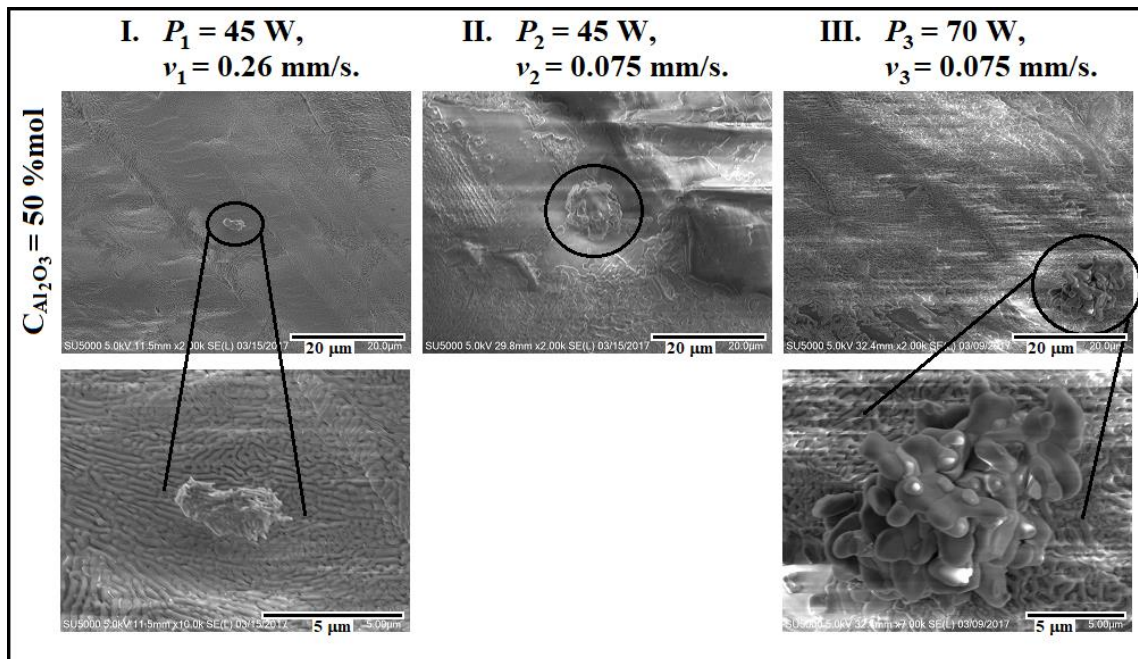
**Figura 4.32.** Micrográficas electrónicas de barrido de emisión de campo de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d).

Por otro lado, el ancho del canal depende de los parámetros de radiación del láser, es decir, de la potencia y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser. Y este tiene un ancho comprendido entre 2.95 y 4.36 mm. A mayor velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de la superficie de las cerámicas menor es el ancho del canal formado. En cambio, a mayor potencia de radiación láser el ancho del canal formado es mayor (Ver **Figura 4.33**). Los resultados del ancho del canal por FESEM son cotejados con el ancho del canal por SEM para mostrar un resultado más preciso de esta característica.

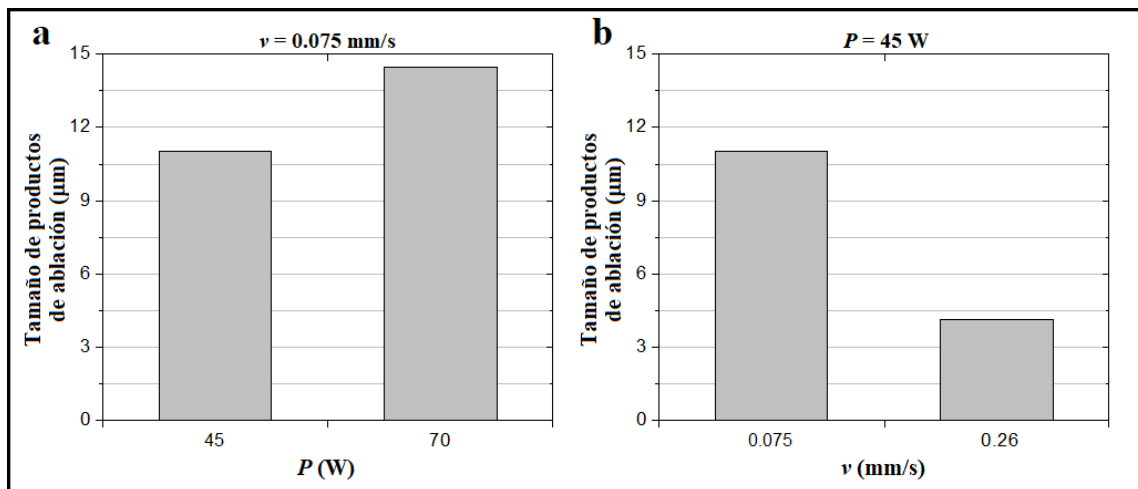


**Figura 4.33.** El cambio del ancho del canal depende de la potencia de radiación láser sobre la superficie de las cerámicas a  $v = \text{Cte.} = 0.075$  mm/s (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas a  $P = \text{Cte.} = 45$  W (b). Concentraciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las mezclas iniciales de (1) 50 %mol, (2) 60 %mol, (3) 70 %mol y (4) 80 %mol.

Además, sobre la superficie del canal están depositados y sueltos los productos de ablación en forma de aglomerados de diferente tamaño. El tamaño de estos aglomerados aumenta conforme disminuye la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser y conforme aumenta la potencia de radiación láser. Los aglomerados se forman a partir del mismo material cerámico y misma morfología que el canal (Ver **Figura 4.34** y **4.35**). [110]

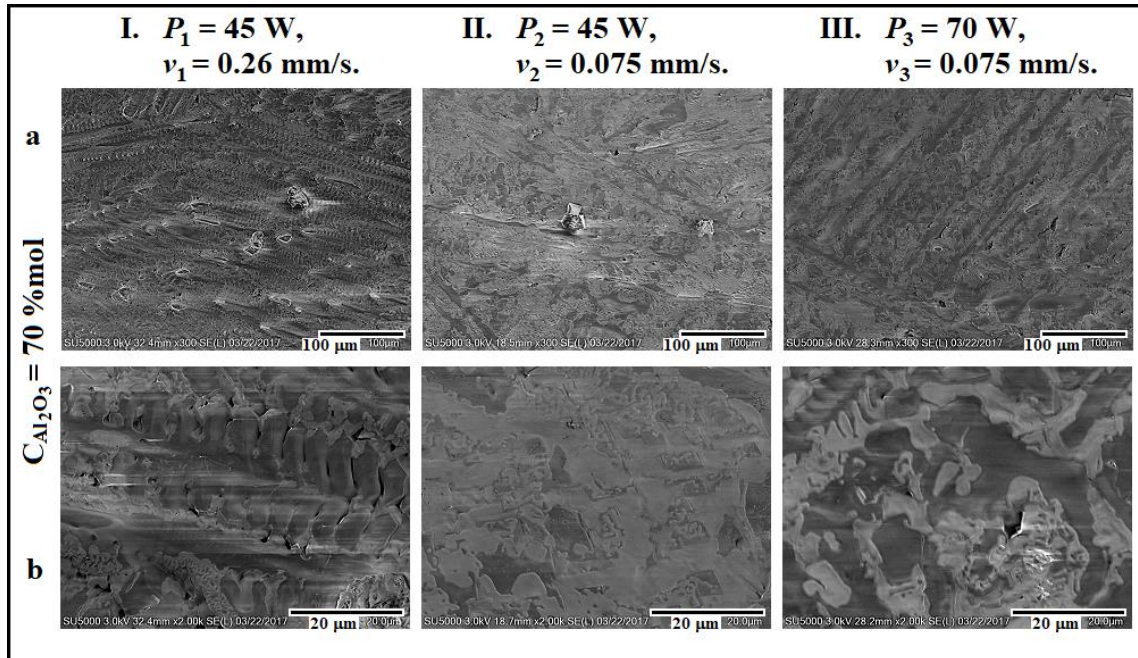


**Figura 4.34.** Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de la superficie de los canales en la cerámica y de productos de ablación a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y misma concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (50 %mol); 2,000 magnificaciones.



**Figura 4.35.** El cambio del tamaño de los productos de ablación depende de la potencia de radiación láser sobre la superficie de las cerámicas a  $v = \text{Cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$  (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas a  $P = \text{Cte.} = 45 \text{ W}$  (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 15 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 35 % en moles de  $\text{TiO}_2$ .

En cambio, la aparición de cristalitas en forma de dendritas tiene lugar en la muestra con concentración inicial de 70 % en mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 9 % en mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 21 % en mol de  $\text{TiO}_2$  (Ver **Figura 4.36 a y b (I)**). [111]

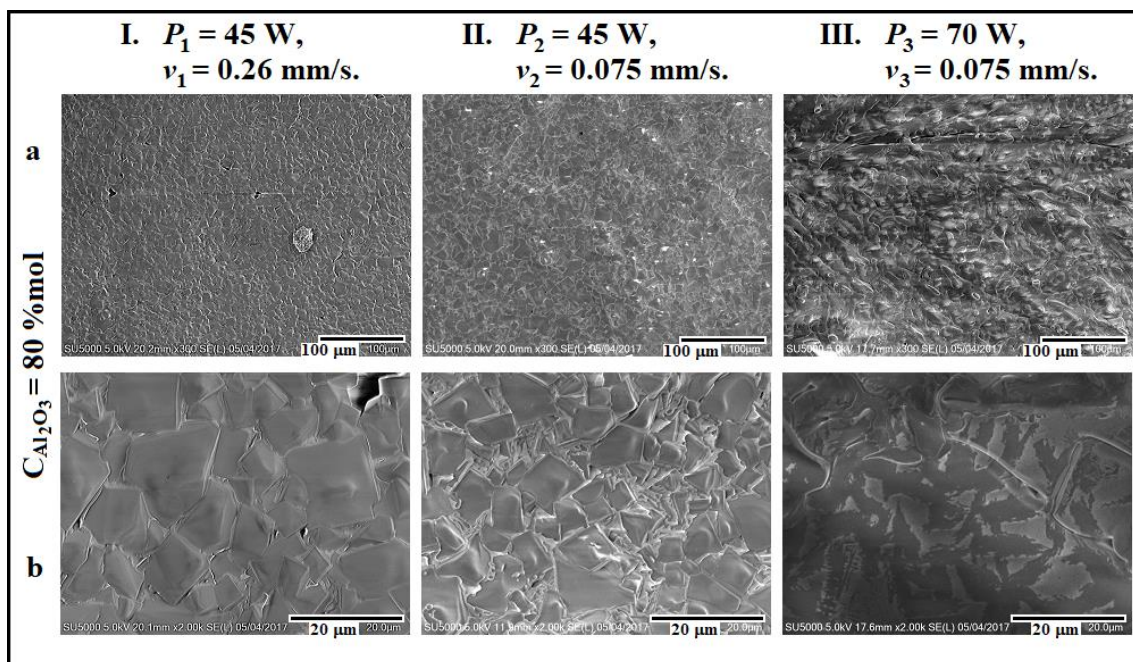


**Figura 4.36.** Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y misma concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (70 %mol). Filas: a) 300 magnificaciones y b) 2,000 magnificaciones.

Adicionalmente, la formación de granos toma efecto en los canales con mezcla inicial de polvo de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El límite de grano presenta otro material que envuelve al grano (Ver **Figura 4.37**). En el canal formado a  $P_3 = 70$  W y  $v_3 = 0.075$  mm/s, no solo se observa otro material que envuelve al grano, sino también se puede observar que este material está incrustado en el grano, es decir, este material se introdujo en la superficie del grano (Ver **Figura 4.37 b (III)**). Por otro lado, las micrografías indican que el cambio de tamaño de los granos (cristales) depende de la velocidad de desplazamiento del haz del láser. Es visible que a más baja velocidad el tamaño del grano es mayor y a más alta

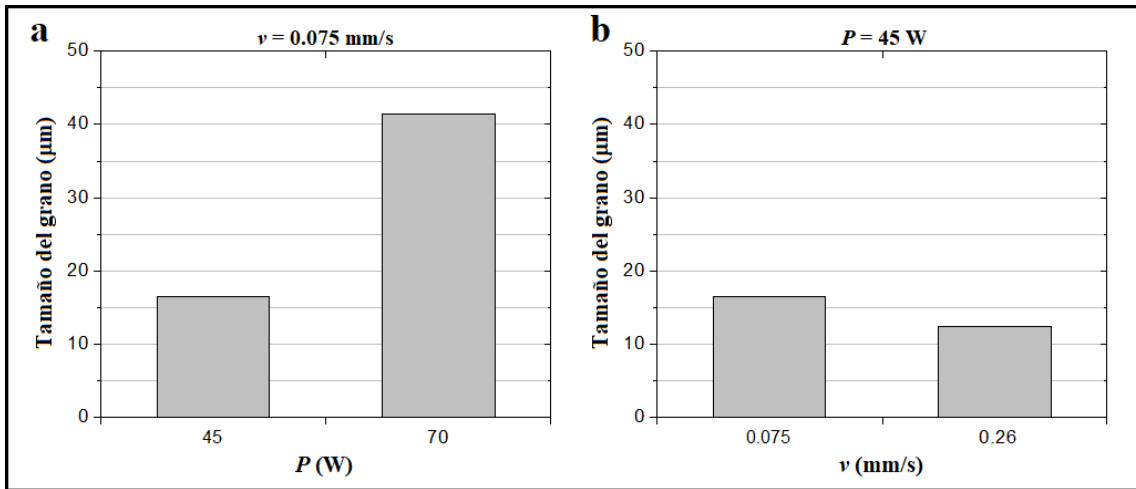
velocidad el tamaño de los granos es menor. De la misma manera, el tamaño de los granos depende también de la potencia de irradiación. Esto se debe a que al incrementar la potencia el calentamiento es más fuerte y el enfriamiento más lento, dando la posibilidad del engrosamiento de los granos (Ver **Figura 4.37 a (I, II y III)** y **Figura 4.38**).

Para la **Figura 4.38** se tomó un área de  $50 \times 50 \mu\text{m}$  sobre las micrografías y se calculó el tamaño de los cristales promedio. Los resultados del tamaño de los cristales por FESEM son cotejados con el tamaño de los cristales por SEM para mostrar un resultado más preciso de esta característica.



**Figura 4.37.** Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y misma concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (80 %mol). Filas: a) 300 magnificaciones y b) 2,000 magnificaciones.





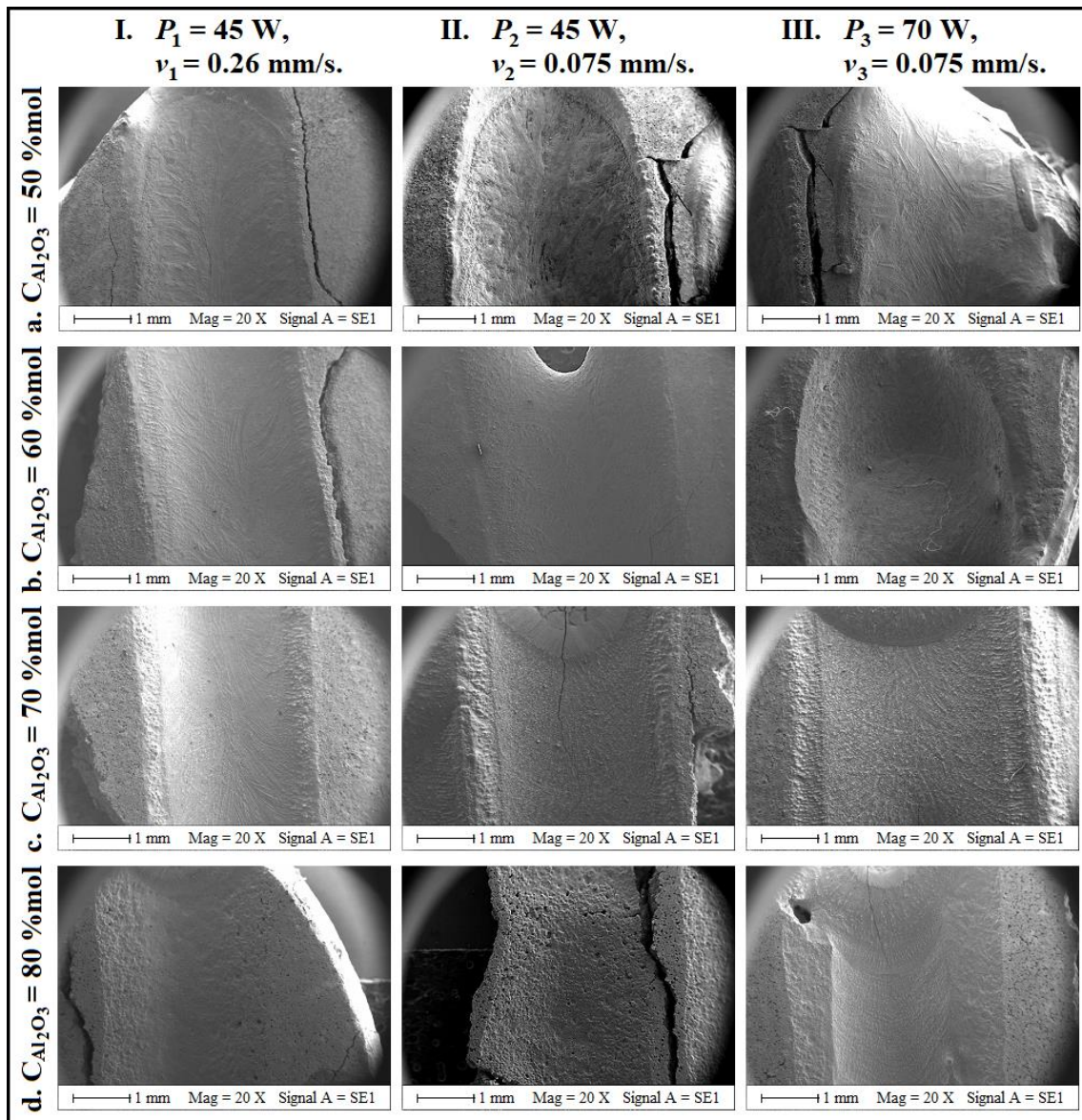
**Figura 4.38.** El cambio del tamaño de los cristales depende de la potencia de radiación láser sobre la superficie de las cerámicas a  $v = \text{Cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$  (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas a  $P = \text{Cte.} = 45 \text{ W}$  (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en moles de  $\text{TiO}_2$ .

#### **4.4. Caracterización morfológica y química por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

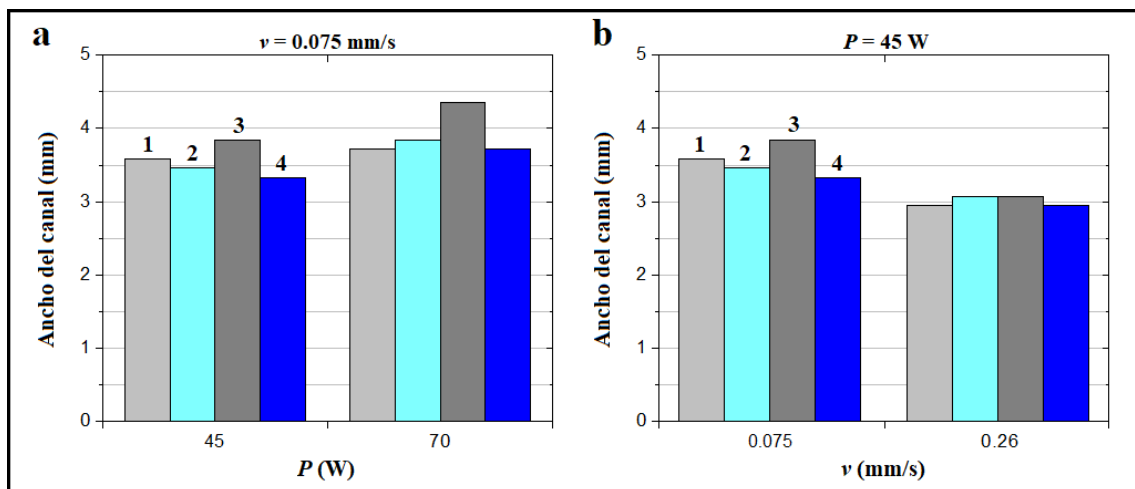
El análisis de los cambios de morfología en la superficie de los canales en las cerámicas obtenidas de las mezclas iniciales de polvos de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 15 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 35 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 12 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 28 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 9 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 21 % en moles de  $\text{TiO}_2$  y 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en moles de  $\text{TiO}_2$  es presentado por las micrografías tomadas por SEM. Además, fue realizado microanálisis químico elemental, puntual, lineal y mapeo (o de imagen), por EDS para la identificación de elementos y para analizar la distribución de elementos, respectivamente, en la superficie de los canales y en la parte transversal de los canales.

##### **4.4.1. Análisis morfológico y químico de la superficie de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

Las micrografías ilustran que después del tratamiento láser a las muestras cerámicas fueron formados canales. La superficie de los canales tiene una morfología y textura compleja y esta fue analizada a diferentes amplificaciones con electrones secundarios. La anchura de los canales está comprendida entre 2.95 y 4.36 mm, y esta depende de los parámetros de irradiación láser, es decir, la potencia y la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser (Ver **Figura 4.39 y 4.40**).



**Figura 4.39.** Micrografías electrónicas de barrido de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d).



**Figura 4.40.** El cambio del ancho del canal depende de la potencia de radiación láser sobre la superficie de las cerámicas a  $v = \text{Cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$  (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas a  $P = \text{Cte.} = 45 \text{ W}$  (b). Concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales de (1) 50 %mol, (2) 60 %mol, (3) 70 %mol y (4) 80 %mol.

La morfología y textura de la superficie de los canales del sistema de polvos ternario de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  no solo depende de los parámetros de irradiación láser, sino también del contenido de los componentes iniciales (Ver **Figuras 4.41, 4.42 y 4.43**).

En el tratamiento por láser de la cerámica con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la superficie del canal muestra sinterización donde los mecanismos de engrosamiento de las partículas de polvo dominan (Ver **Figuras 4.41, 4.42 y 4.43 (a)**), este engrosamiento da como resultado la formación de una red continua de material sólido (blanco) y porosidad (negro) (Ver **Figura 4.43 y 4.44 (a)**). Los cambios microestructurales no van acompañados de una densificación significativa. Además, el engrosamiento de las partículas es usado frecuentemente para describir el proceso en cerámicas porosas, en donde debido al incremento en el tamaño promedio del grano es acompañado por un aumento en el tamaño promedio del poro. [55]

Además, en los canales con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $P_1 = 45 \text{ W}$  y  $v_1 = 0.26$

mm/s, la microestructura cambia de formas de laminillas a semi-dendritas (brazos dendríticos secundarios cortos) y hasta dendritas (cristales ramificados o estructura en forma de árbol), respectivamente (Ver **Figuras 4.41 y 4.42 (a, b y c) (I)**). La formación de cristales ramificados desaparece al disminuir la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser o al aumentar la potencia de irradiación (Ver **Figuras 4.41 y 4.42 (b y c) (I, II y III)**). [57, 111]

Los canales con mezcla inicial de polvo de 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la dispersión de fases en la sinterización tiene lugar, formando zonas de sinterización con diferente morfología (Ver **Figuras 4.41, 4.42 y 4.43 (b y c) (I, II y III)**). Además, al aumentar el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales, de 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , al disminuir la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser y al aumentar la potencia de irradiación, los agregados (granos o cristales en forma de zonas de sinterización definidas) son propensos al crecimiento en la sinterización por tratamiento con láser (Ver **Figuras 4.41, 4.42 y 4.43 (b y c) (I, II y III)**). [110]

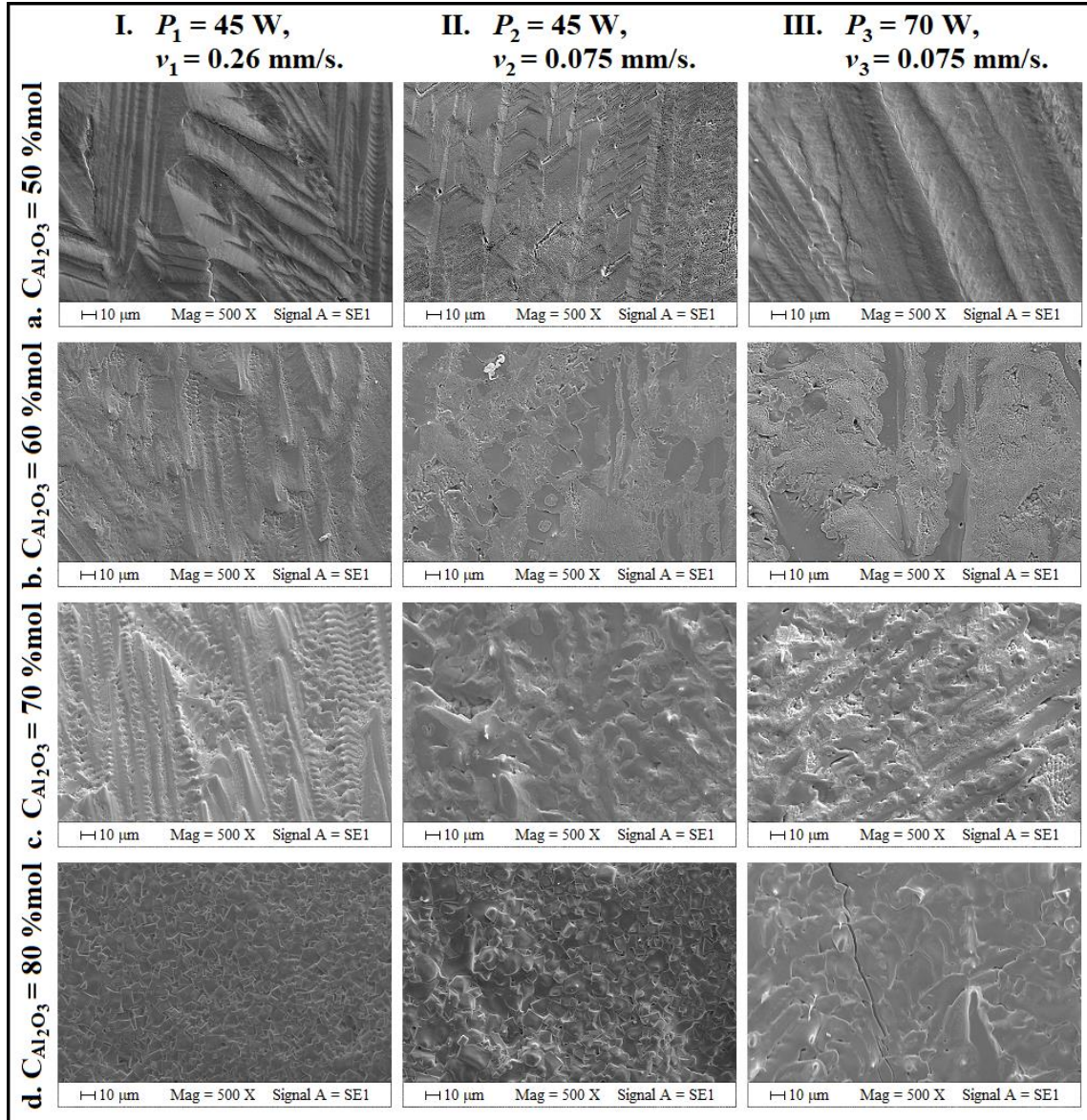
Los canales con mezcla inicial de polvo de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan la formación de granos. El espacio del poro entre los límites de grano presenta un material diferente que envuelve a los granos, es decir, existe un compuesto intergranular (Ver **Figuras 4.41, 4.42 y 4.43 (d) (I, II y III)**). Cuando la potencia de irradiación es baja y la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser es alta, los granos tienen una morfología poliédrica y su orientación es al azar. A esta clase de granos se les llama equiáxicos. Otra característica es que los granos tienen textura equigranular (cristales de aproximadamente del mismo tamaño, o también llamados granos monodispersos) (Ver **Figuras 4.41, 4.42 y 4.43 (d) (I)**). Además, al aumentar la potencia de irradiación y disminuir la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser los granos tienden a crecer. Esto se debe a que, al incrementar la potencia del láser, a la vez que un tiempo de interacción mayor del haz láser sobre la cerámica por la disminución de la velocidad de desplazamiento del haz láser, provocan que el calentamiento sea

más fuerte y el enfriamiento más lento, dando la posibilidad del crecimiento de los granos (Ver **Figuras 4.41, 4.42, 4.43 y 4.44 (d) (I, II y III)** y **Figura 4.45**).

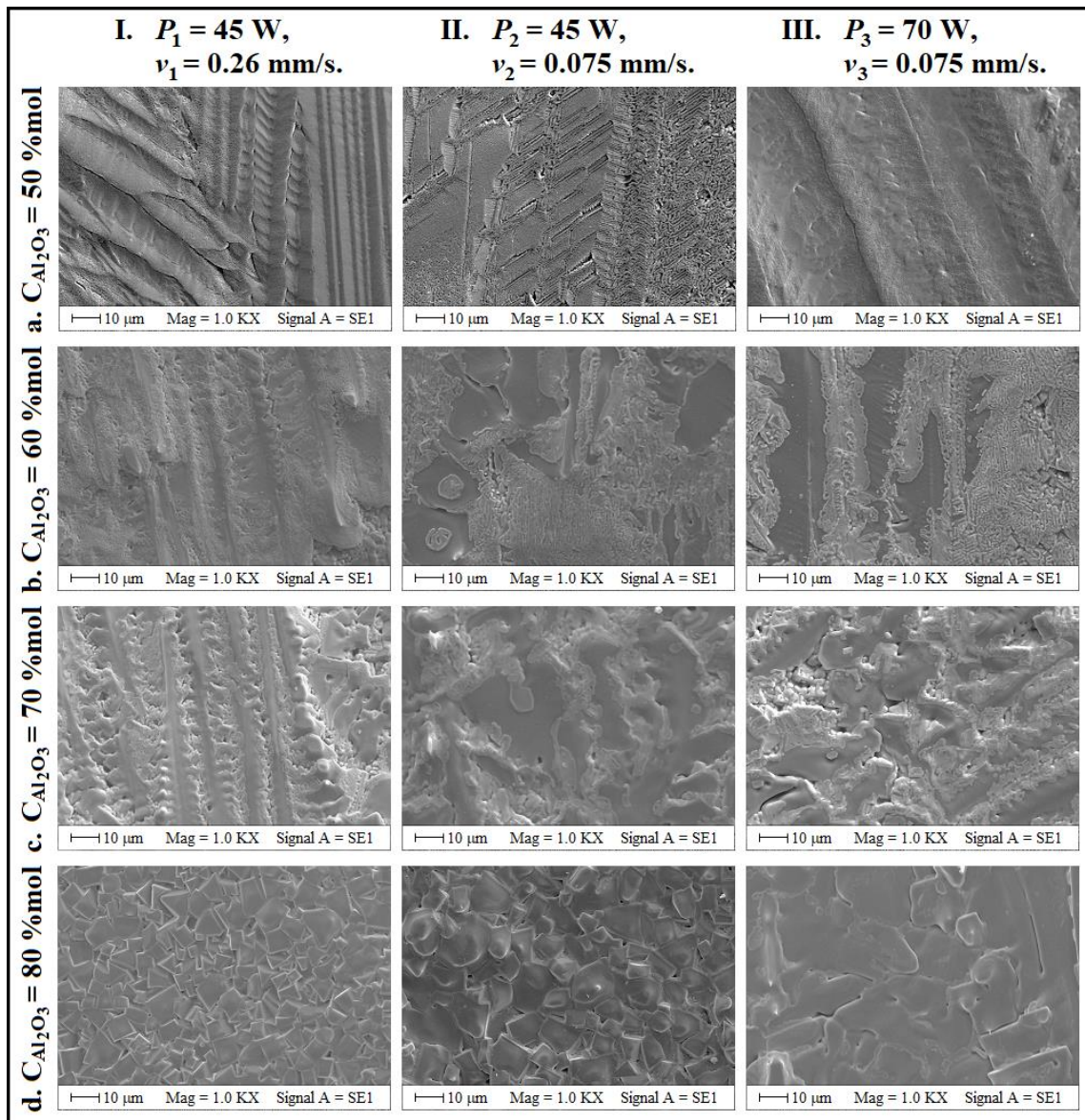
Además, los canales con mezcla inicial de polvo de 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan nanopartículas intragranulares (Ver **Figura 4.44 b, c y d**). Estas nanopartículas fueron depositadas en la superficie de los canales debido al proceso de irradiación láser de la cerámica. En la irradiación láser, el calentamiento de la cerámica es tan alto que ocurre el cambio de estado de agregación de este material; como son la fusión, evaporación, sublimación, hasta la termodestrucción. El material removido (en forma de gas) de la zona de interacción del haz láser con la cerámica es enfriado y después es depositado en la superficie del canal. Este material es llamado comúnmente, producto de ablación y el mecanismo en general es el proceso de ablación (Ver **Figura 4.44 b, c y d**). [112]

Las imágenes por electrones retrodispersados muestran cualitativamente zonas con diferente fase sobre la superficie de los canales (canales en las cerámicas con diferente composición química inicial), debido a los distintos números atómicos medios que conforman al material cerámico ( $Z_{\text{Prom}}$  del compuesto). Estas zonas se diferencian con el color gris a diferentes tonalidades (Es decir, escala de grises). Los números atómicos de los elementos que conforman a los canales sobre la superficie de las cerámicas son:  $Z_{\text{O}} = 8 = {}_8\text{O}$ ,  $Z_{\text{Al}} = 13 = {}_{13}\text{Al}$ ,  $Z_{\text{Ti}} = 22 = {}_{22}\text{Ti}$ ,  $Z_{\text{Y}} = 39 = {}_{39}\text{Y}$ . Los canales son de material oxídico y por lo mismo son compuestos del sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Las fases predominantes en los canales sobre la superficie de las cerámicas fueron  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , de acuerdo con los datos de XRD y FTIR. Los números atómicos medios de los compuestos tienen el siguiente orden:  $Z_{\text{Al}_2\text{O}_3} < Z_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}} < Z_{\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7}$  ( $Z_{\text{Prom}}$  de los compuestos: 10, 13.9 y 16.2, respectivamente). Las zonas con menor  $Z$  se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor  $Z$ . Las zonas con mayor concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son más oscuras o gris oscuras, las zonas con concentración de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  son de color gris claro, y las

zonas con concentración de  $Y_2Ti_2O_7$  son más claras o próximas a blanco (Ver **Figura 4.43**). [113]

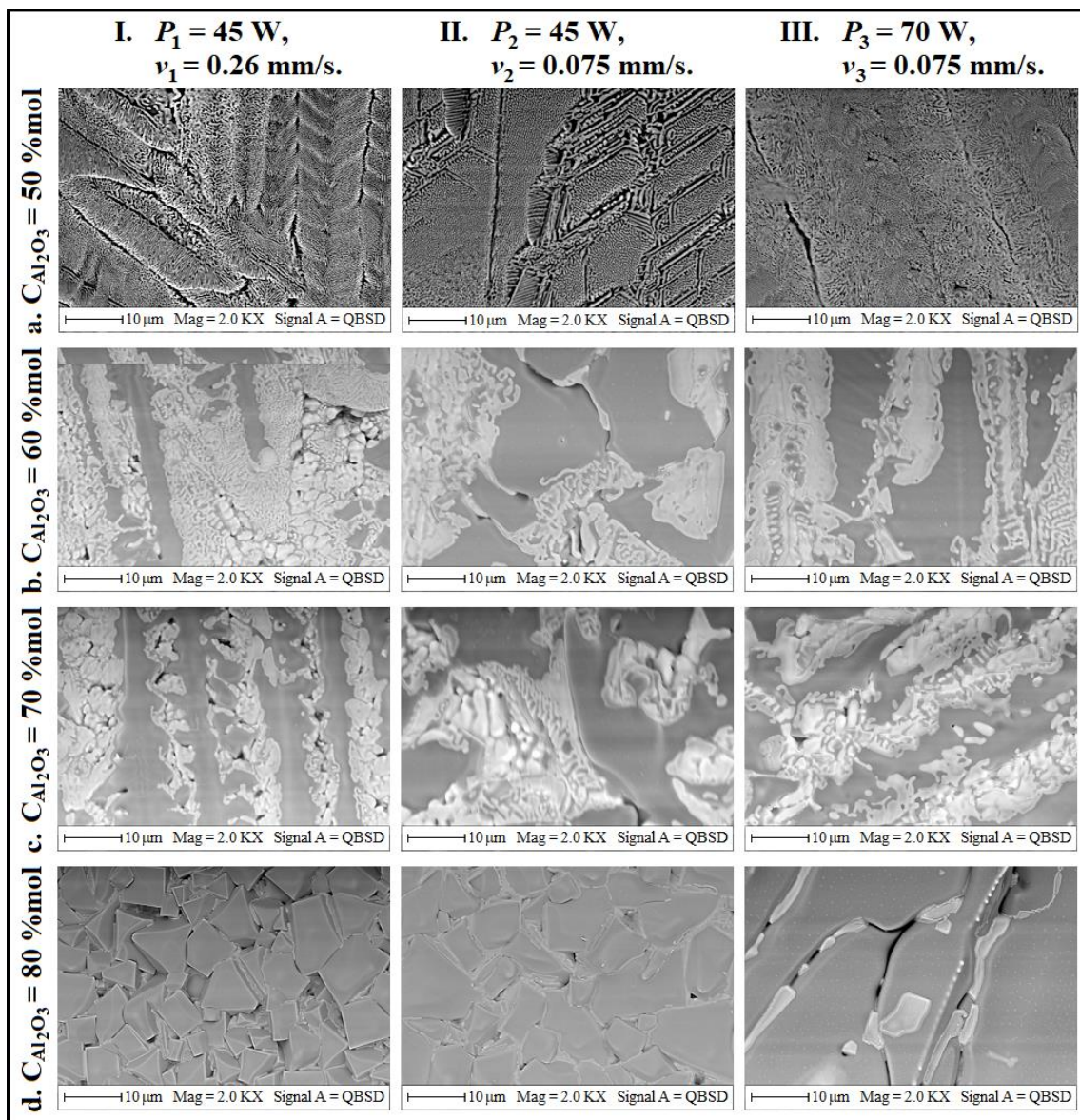


**Figura 4.41.** Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d). 500 magnificaciones.

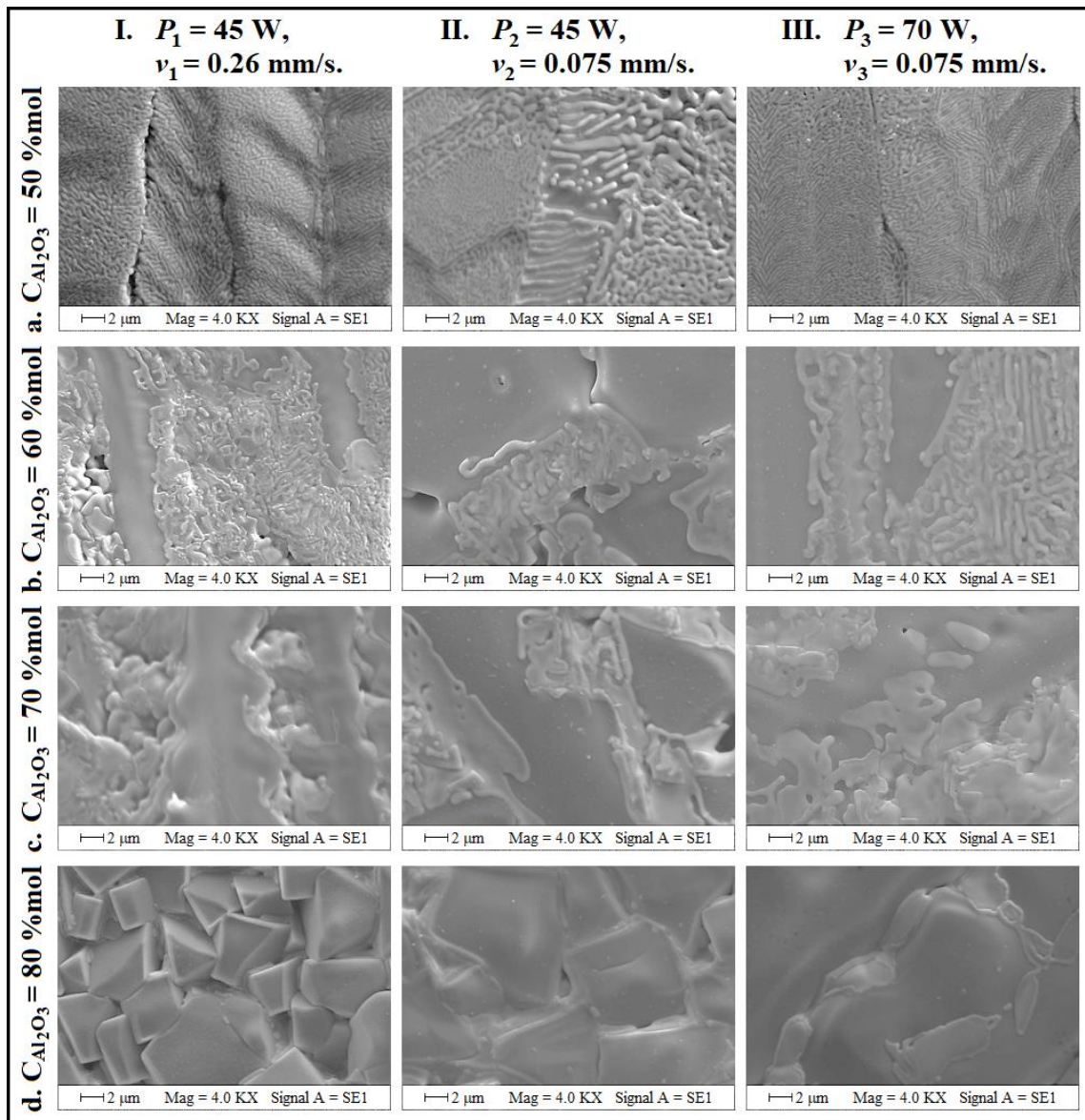


**Figura 4.42.** Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d). 1,000 magnificaciones.

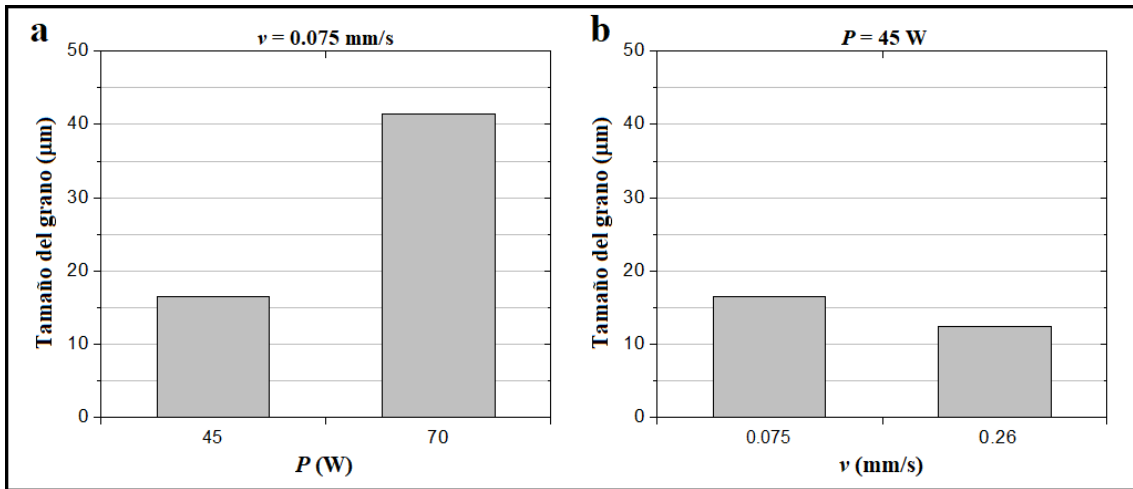




**Figura 4.43.** Micrografías electrónicas de barrido por electrones retrodispersados de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d).



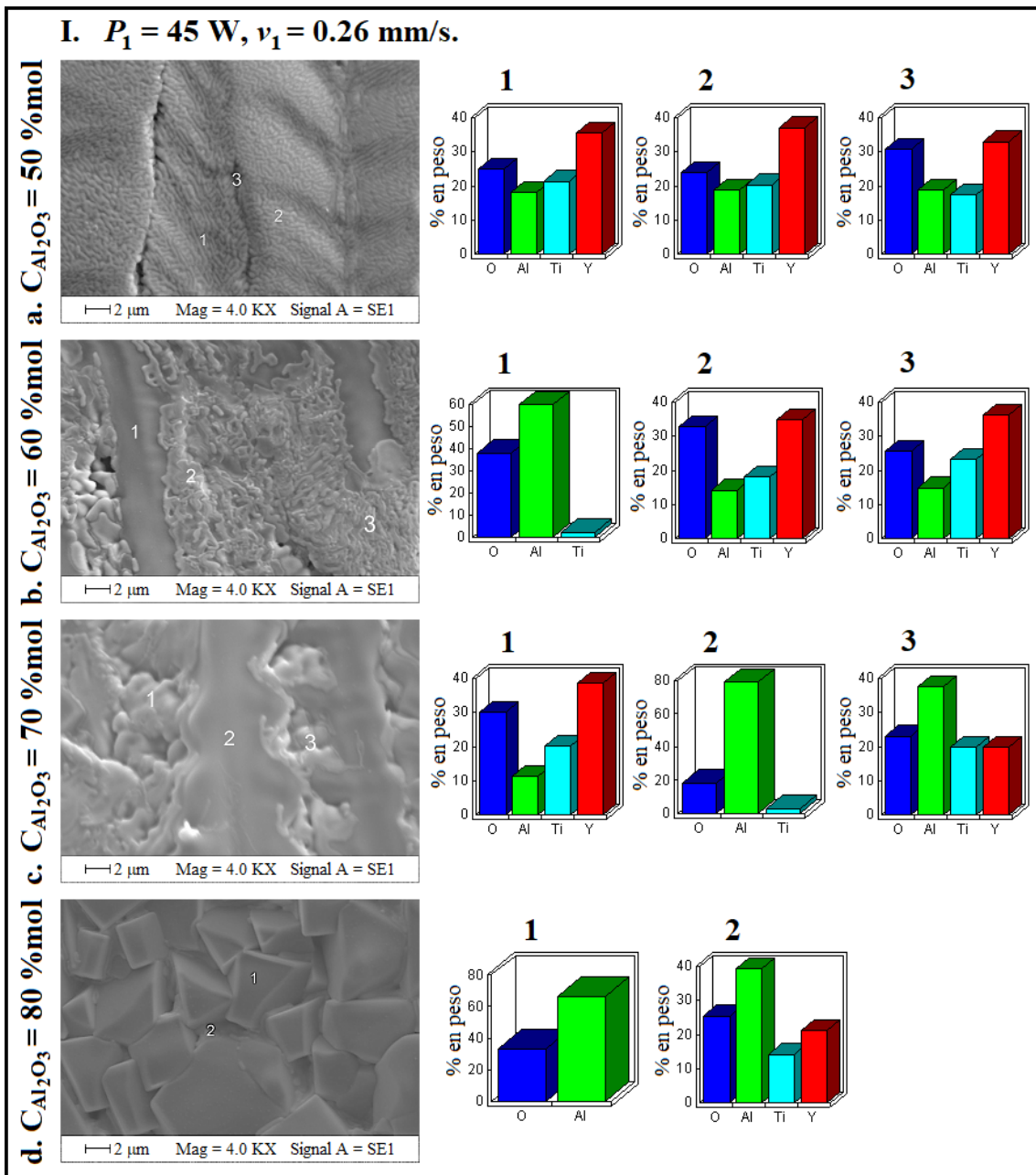
**Figura 4.44.** Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d). 4,000 magnificaciones.



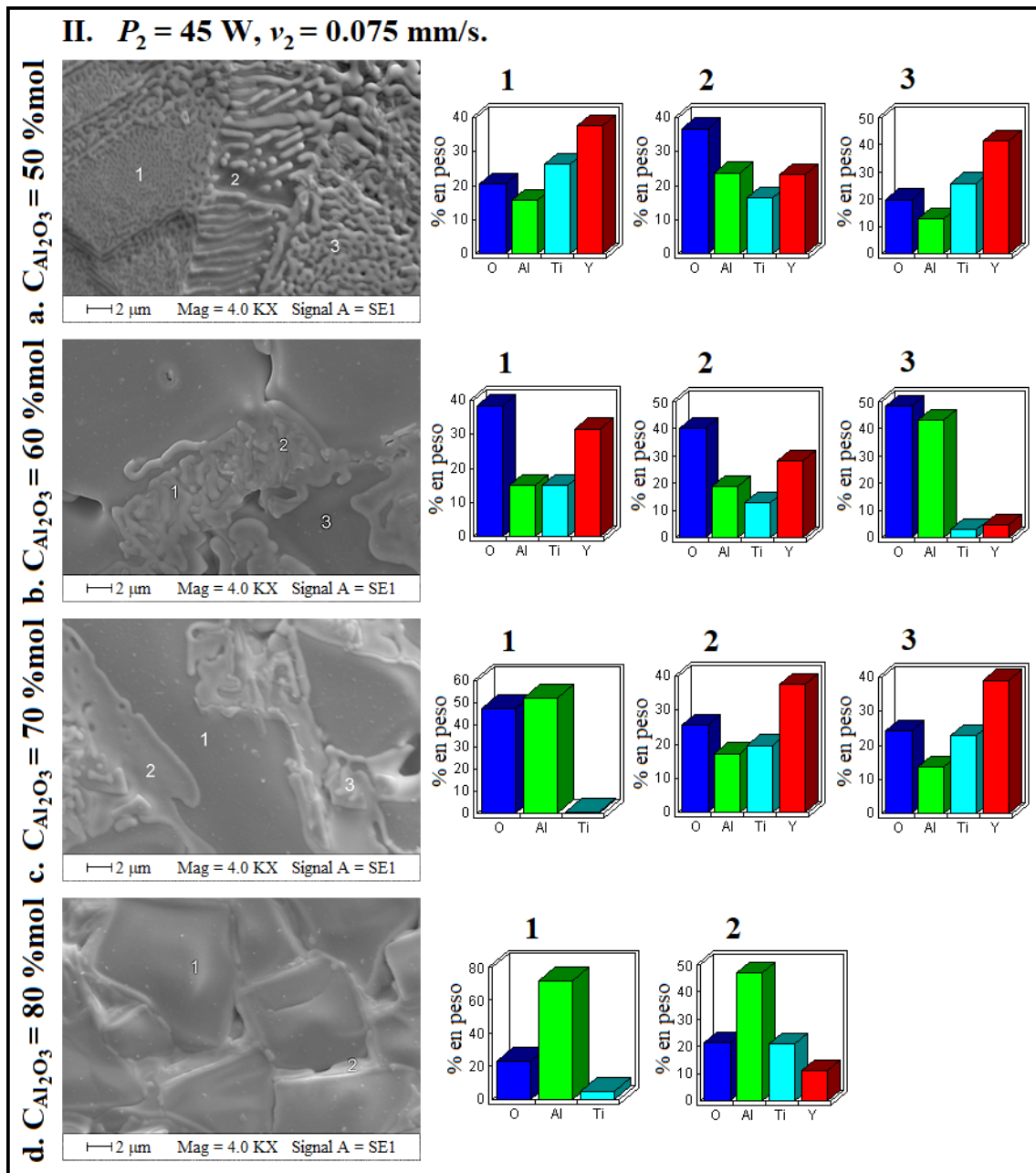
**Figura 4.45.** El cambio del tamaño de los cristales depende de la potencia de radiación láser sobre la superficie de las cerámicas a  $v = \text{Cte.} = 0.075 \text{ mm/s}$  (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser a través de las superficies de las cerámicas a  $P = \text{Cte.} = 45 \text{ W}$  (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en moles de  $\text{TiO}_2$ .

Los resultados del microanálisis por EDS son mostrados en las siguientes micrografías y en las gráficas de barras los resultados cuantitativos (Ver **Figuras 4.46 – 4.48**).

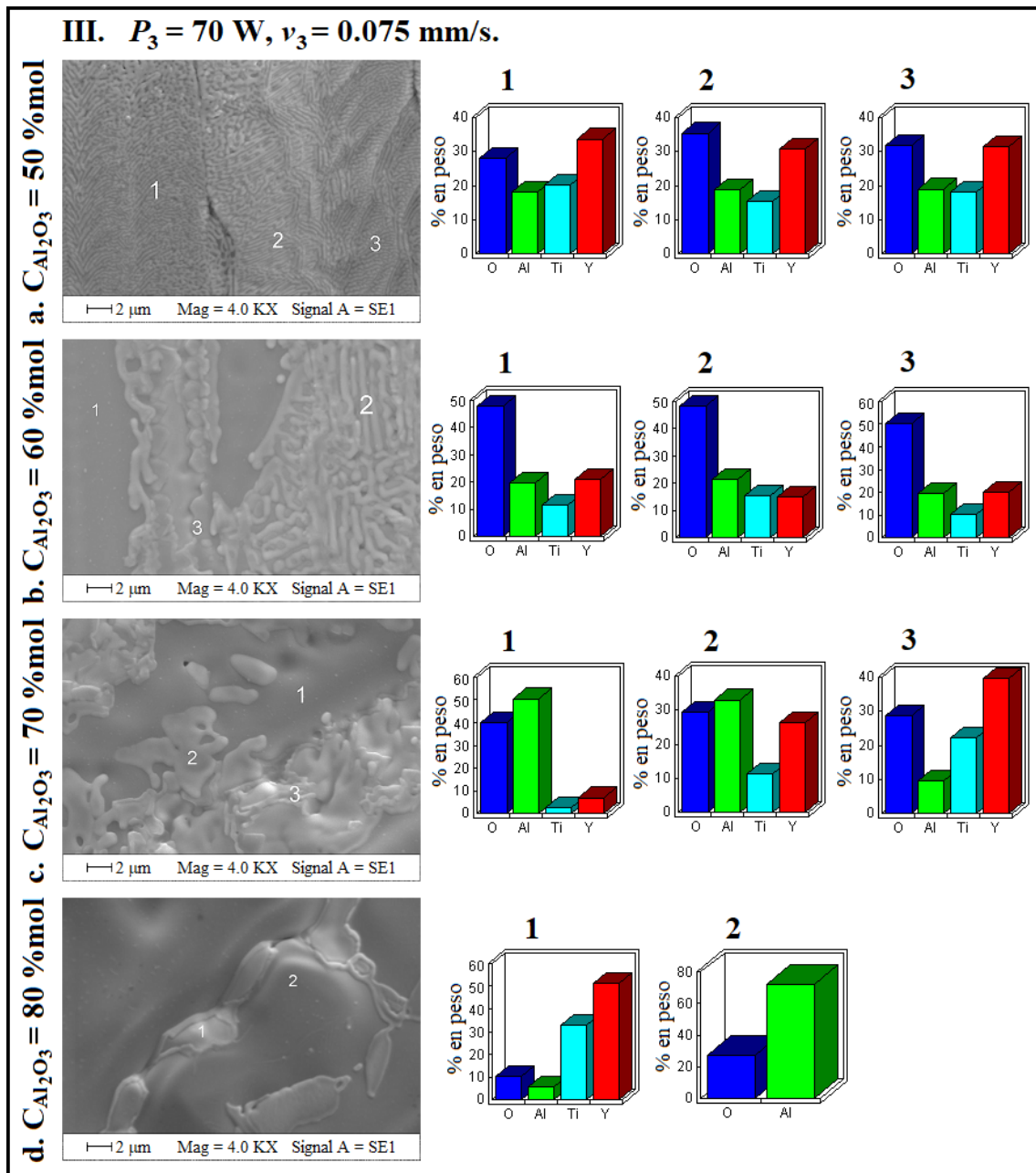
Las micrografías ilustran los diferentes lugares sobre la superficie del canal donde fueron tomados los microanálisis puntuales de elementos. Estos lugares fueron elegidos de acuerdo con las tonalidades de la escala de grises de las micrografías por electrones retrodispersados y de acuerdo con la diferente morfología de las micrografías por electrones secundarios. Los elementos identificados en cada microanálisis puntual son O, Al, Ti e Y. Fue notado que, dependiendo del contenido de óxidos en las mezclas iniciales del sistema ternario de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , no solo la morfología de la superficie del canal cambia, sino también, el contenido de elementos en el microanálisis puntual (Ver **Figuras 4.46 – 4.48**). [114]



**Figura 4.46.** Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_1 = 45 \text{ W}$  y  $v_1 = 0.26 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales sobre la superficie de los canales (Números sobre las micrografías).



**Figura 4.47.** Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_2 = 45 \text{ W}$  y  $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales sobre la superficie de los canales (Números sobre las micrografías).

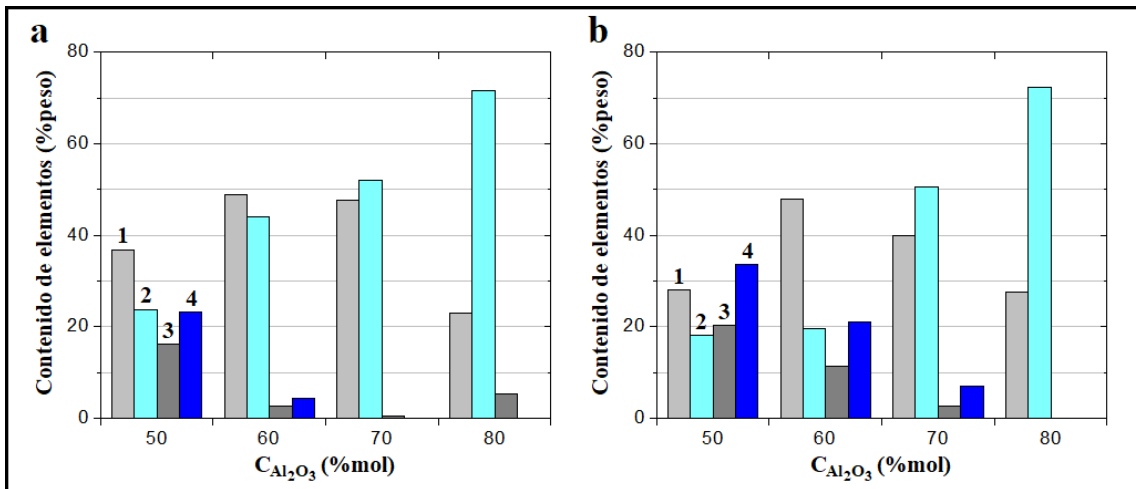


**Figura 4.48.** Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica bajo el mismo parámetro de irradiación láser ( $P_3 = 70 \text{ W}$  y  $v_3 = 0.075 \text{ mm/s}$ ) y diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales sobre la superficie de los canales (Números sobre las micrografías).

Los agregados mostrados en las micrografías fueron elegidos, debido a que su superficie es más regular, lisa y homogénea, para analizar el cambio de contenido de los elementos presentes en los microanálisis puntuales. Bajo los diferentes parámetros de irradiación láser, el contenido de Al aumenta al aumentar la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales. Con una tendencia inversa, el contenido de Ti e Y disminuye hasta desaparecer al aumentar la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (Ver **Figura 4.49**).

Esto es debido a la difusión de los diferentes compuestos que conforman al canal. El proceso de unión por difusión hace que el contenido de Al aumente debido a que estos granos están conformados por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cada compuesto que conforma al canal tiene un punto de fusión diferente, por ejemplo: para  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $T_{\text{Fusión}} = 2050$  °C, para  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$   $T_{\text{Fusión}} = 1600$  °C y para  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$   $T_{\text{Fusión}} = 1920$  °C, además de las temperaturas eutécticas relacionadas con el sistema ternario. En el tratamiento por láser se alcanzan temperaturas próximas a 3,000 °C, suficiente para fundir cada uno de los compuestos formados del sistema ternario de polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ . Además, en el tratamiento por láser no solo ocurre la fusión del material cerámico sino también la síntesis de nuevos compuestos cerámicos. En un posterior enfriamiento de este material fundido hacia temperatura ambiente, el primer compuesto a solidificarse o cristalizarse es el de mayor punto de fusión, en este caso el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por tanto, los otros compuestos deben difundir hacia fuera del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por la diferencia del estado de agregación. Además, se debe considerar que el enfriamiento es muy rápido y por consiguiente la solidificación. Este es un factor importante por el cual no todo el material con menor punto de fusión difunde hacia afuera, parte es atrapado y solidificado dentro del grano. A medida que posteriormente la temperatura desciende, otra parte del material fundido solidifica, y es de acuerdo con las temperaturas de fusión que les corresponden a los diferentes compuestos sintetizados. Por último, es muy probable que la solidificación de los materiales eutécticos sea los últimos en cristalizarse. Los productos de ablación depositados sobre la superficie del canal no solo son de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sino

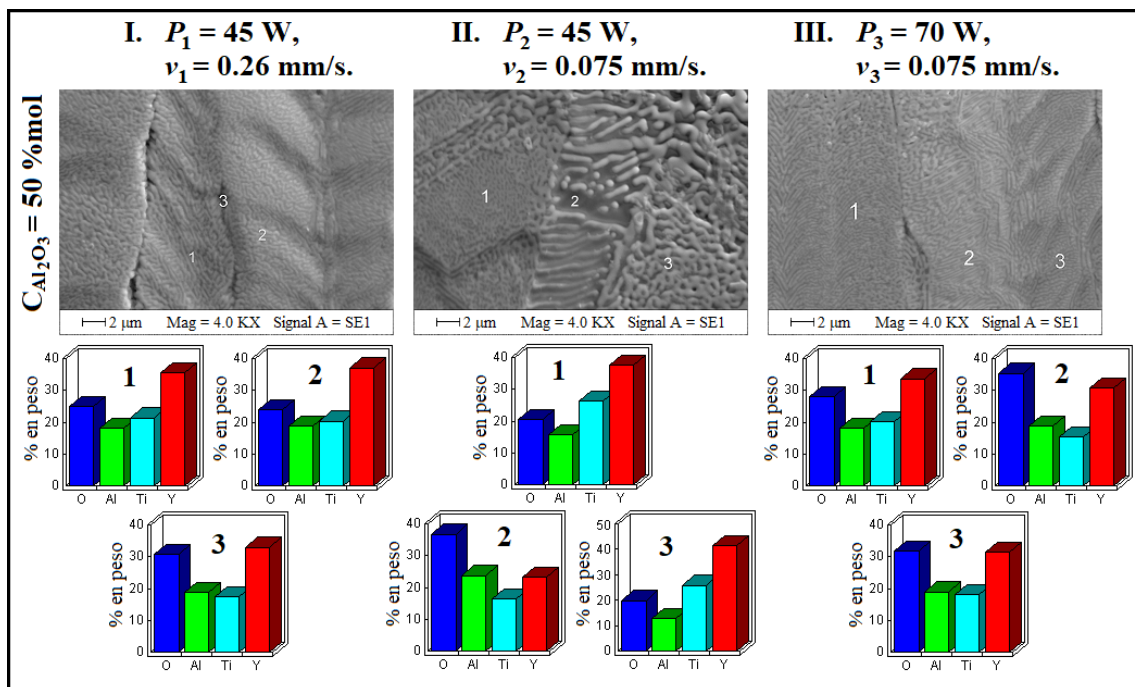
también de productos de síntesis del sistema ternario de polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Estas son las razones por las cuales los elementos de Ti e Y aparecen en el microanálisis puntual de estos agregados. La difusión parcial de los diferentes compuestos en la solidificación y los productos de ablación de diferentes compuestos depositados sobre la superficie del canal.



**Figura 4.49.** El cambio del contenido de O (1), Al (2), Ti (3) e Y (4) en los cristales de la superficie de los canales en la cerámica depende de las diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales. Canales obtenidos a  $P_2 = 45 \text{ W}$  y  $v_2 = 0.075 \text{ mm/s}$  (a); y a  $P_3 = 70 \text{ W}$  y  $v_3 = 0.075 \text{ mm/s}$  (b).

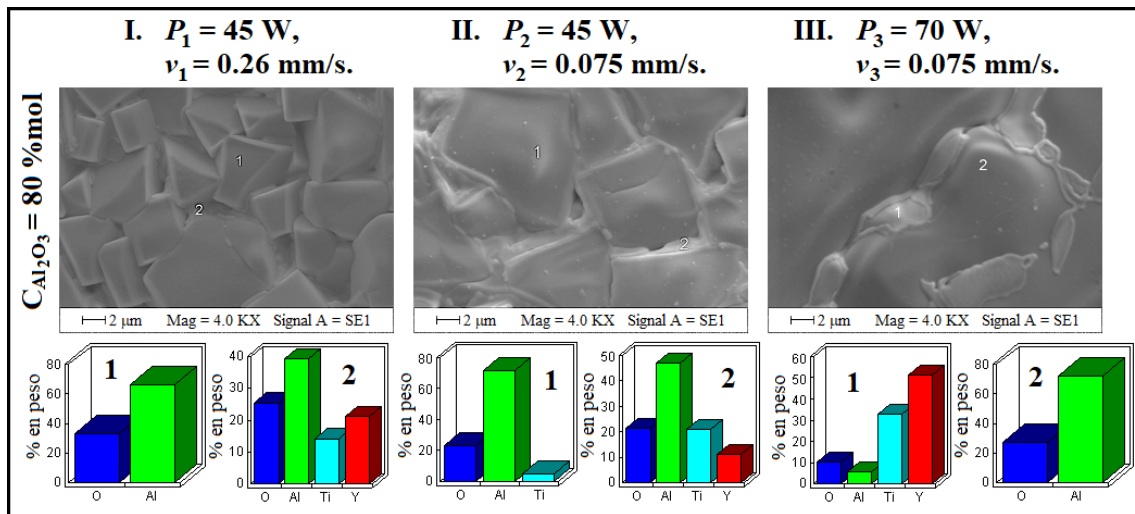
Además, las micrografías y los microanálisis puntuales de elementos de los canales con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes parámetros de irradiación láser, no presentan cambios significativos en el contenido de elementos. Es decir, aunque la superficie del canal tenga una morfología diferente, los elementos y el contenido de estos es muy parecido (Ver **Figuras 4.50**).





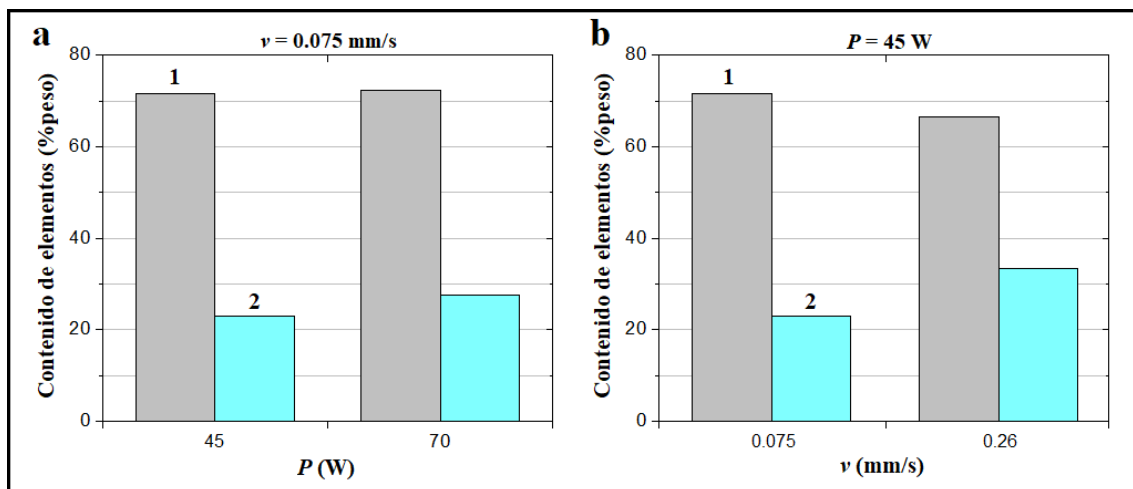
**Figura 4.50.** Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y misma concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (50 %mol); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares sobre la superficie de los canales (Números sobre las micrografías).

En adición, las micrografías y los microanálisis puntuales de elementos de los canales con mezcla inicial de polvo de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes parámetros de irradiación láser, no solo ilustran a los granos poliédricos que presentan una fase diferente concentrada en los bordes de grano, sino también de que estos granos están formados en su mayoría por O y Al; para esta composición de elementos la fase asumida es  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es decir, son granos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La fase concentrada en los bordes del grano presenta elementos tales como O, Al, Ti e Y (Ver **Figuras 4.51**).



**Figura 4.51.** Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y misma concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (80 %mol); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares sobre la superficie de los canales (Números sobre las micrografías).

Los microanálisis puntuales en los granos mostrados en la **Figura 4.51** fueron analizados de acuerdo con la siguiente figura. Al incrementar la potencia de irradiación láser el contenido de Al aumenta. Los compuestos formados principalmente por Ti e Y, y de manera secundaria con Al son más fácilmente liberados como productos de ablación. A mayor potencia más alta es la temperatura en el tratamiento por láser. En general, el grano es enriquecido con Al, correspondiente a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ver **Figura 4.52 a**). De la misma manera, con la disminución de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser sobre la superficie de la cerámica el contenido de Al aumenta. Cuanto más lento se desplace el haz láser sobre la superficie de la cerámica mayor es el tiempo de interacción con esta y mayor es el calentamiento durante el tratamiento (Ver **Figura 4.52 b**).



**Figura 4.52.** El cambio del contenido de Al (1) y O (2) en los granos de la superficie de los canales en la cerámica depende de la potencia de irradiación láser (a) y de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser (b). Muestra con mezcla inicial de polvos de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en moles de  $\text{TiO}_2$ .

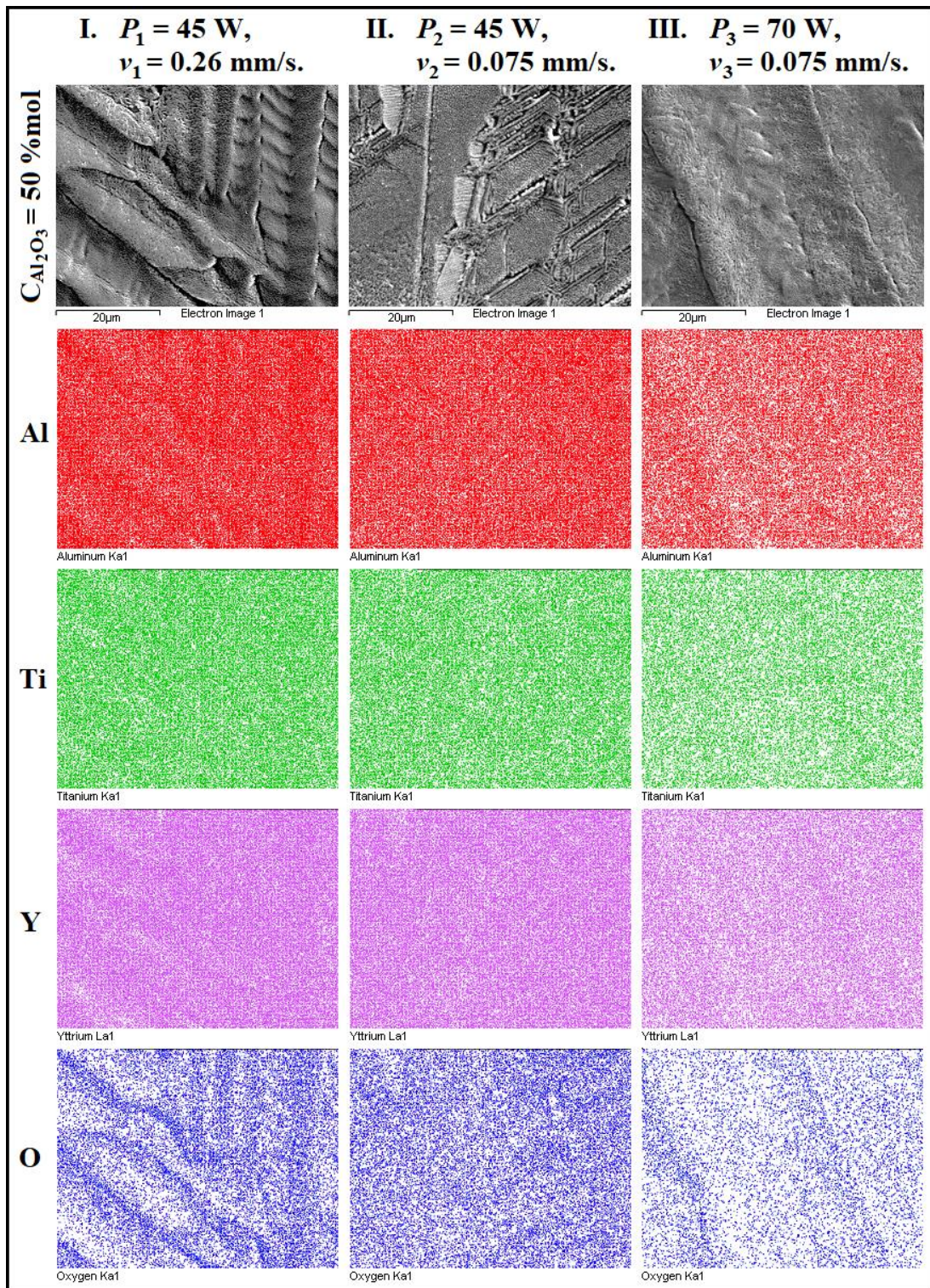
Además, también fueron realizados estudios de imágenes en algunas áreas microscópicas específicas de la superficie de los canales (centro del canal), lo que permitió la evaluación de la distribución de los elementos presentes en la superficie del canal.

Los mapeos químicos obtenidos en el análisis EDS sobre la superficie de los canales son presentados en las siguientes figuras (Ver **Figuras 4.53 – 4.56**). Los mapeos fueron realizados a 2.0 KX magnificaciones. Los mapeos con su subsecuente distribución de elementos fueron hechos para los elementos presentes en el microanálisis puntual, es decir, O, Al, Ti e Y.

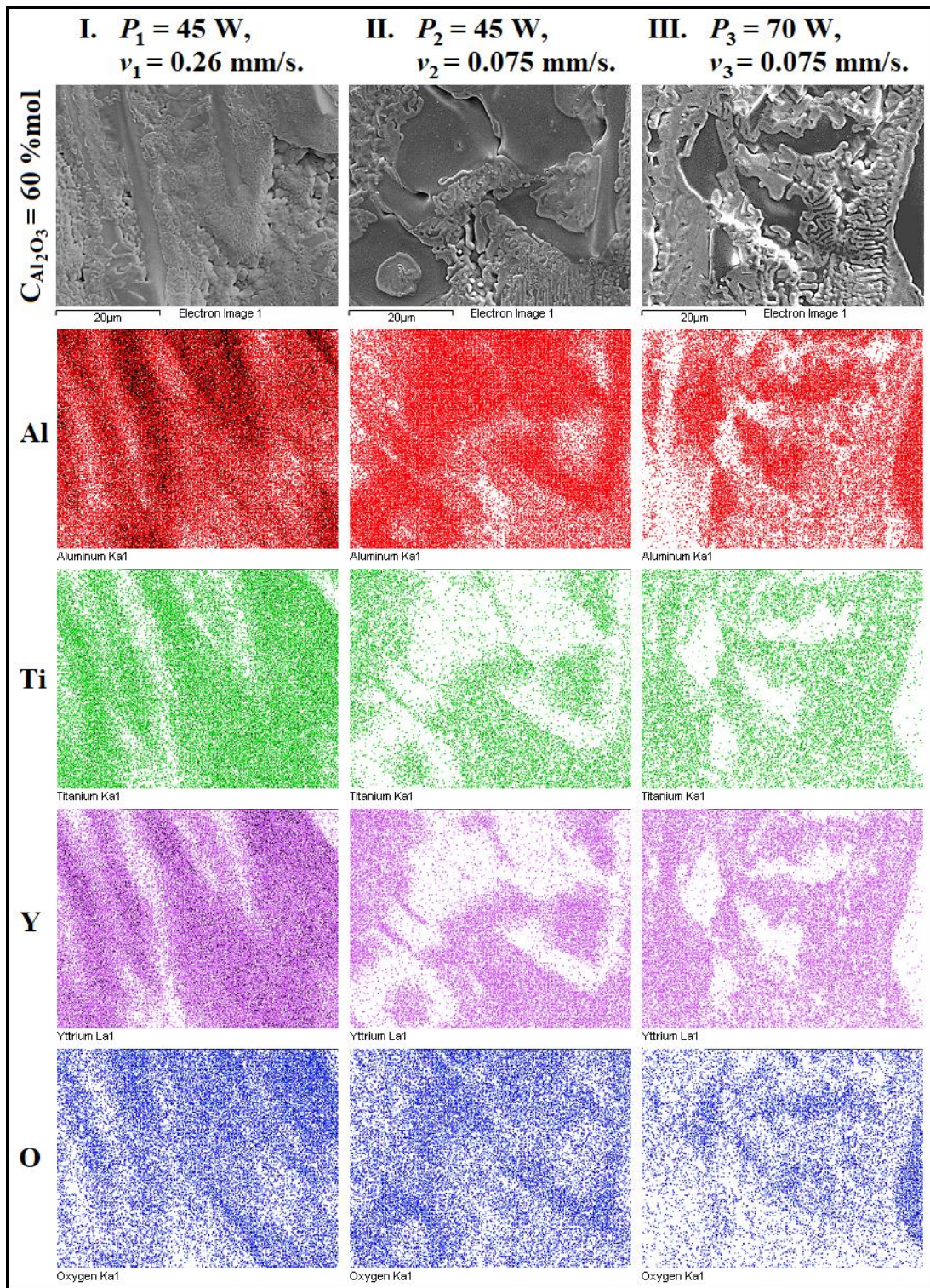
Las micrografías tomadas en la superficie de los canales y los diferentes mapeos químicos realizados sobre estas, de los canales con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes parámetros de irradiación láser, mostraron una distribución uniforme y homogénea de todos los elementos que lo conforman; tales elementos son O, Al, Ti e Y (Ver **Figuras 4.53**).

Los canales con mezcla inicial de polvo de 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  revelan diferentes zonas donde se acumulan los diferentes elementos. Esto es debido a la formación de diferentes fases; cada fase tiene una morfología específica siendo la manera de cómo se distribuyen los elementos sobre la superficie del canal. Otra manera de visualizarlo es que la difusión de los compuestos hacia los compuestos de su misma especie es preferencial, aunque no es completa. Además, las zonas donde hay mayor acumulación de Ti e Y son las mismas, eso sugiere la formación de fases donde intervienen esos elementos, tales como  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en mayor proporción y YAG entre otras. Del mismo modo, las zonas donde hay mayor acumulación de Al es diferente y opuesta a las zonas donde hay mayor acumulación de Ti e Y. Es posible asumir que son zonas de mayor concentración de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Ver **Figuras 4.54 y 4.55**).

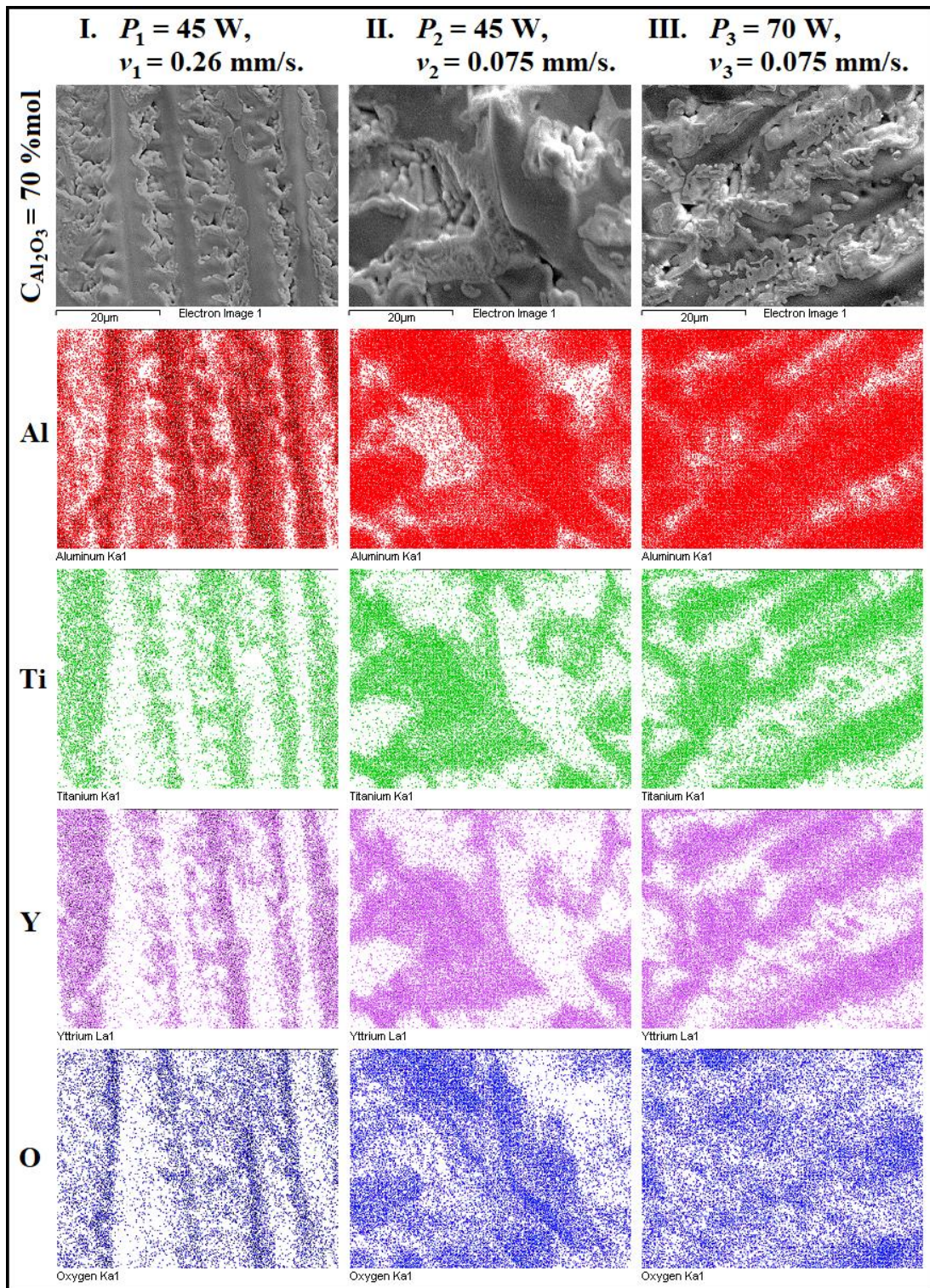
Las micrografías tomadas en la superficie de los canales y los diferentes mapeos químicos realizados sobre estas, de los canales con mezcla inicial de polvo de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestran al Al como elemento predominante. Los granos presentes en las micrografías tienen la mayor concentración de Al de acuerdo con los mapeos químicos. Fue asumido que estos granos son formados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , descrito anteriormente. Los bordes de grano tienen la mayor acumulación de Ti e Y. En la distribución de los elementos, aunque existe acumulación preferente de estos, no es total. En las zonas donde hay mayor acumulación de Al existen pequeñas concentraciones de Ti e Y distribuidas uniformemente; y en las zonas donde hay mayor acumulación de Ti e Y existen pequeñas concentraciones de Al distribuidas uniformemente. Con respecto al elemento O, la distribución de este es irregular, y esta depende del contenido de cada óxido formado y la zona donde se acumula este (Ver **Figuras 4.56**).  
[114, 115]



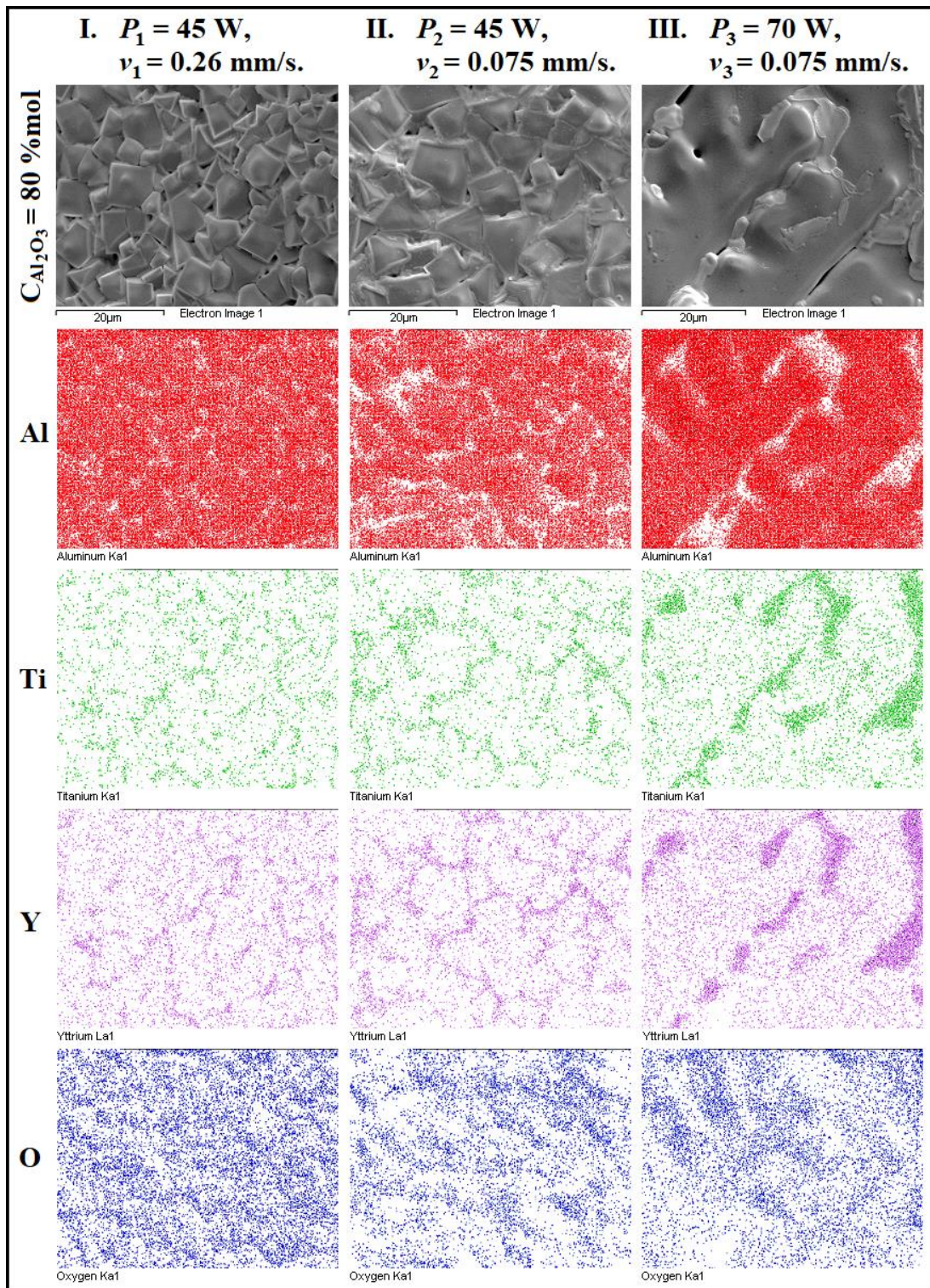
**Figura 4.53.** Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Columnas I, II y III) y 50 %mol concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales.



**Figura 4.54.** Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Columnas I, II y III) y 60 %mol concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales.



**Figura 4.55.** Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Columnas I, II y III) y 70 %mol concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales.



**Figura 4.56.** Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la superficie de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Columnas I, II y III) y 80 %mol concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales.



#### **4.4.2. Análisis morfológico y químico de la vista transversal de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

Además, después de observar la superficie del canal, cada espécimen (canal) fue cortado transversalmente. Esto para observar el volumen del canal en su sección transversal.

En las micrografías de las secciones transversales de los canales se pueden distinguir varias zonas que difieren en la morfología. Desde la superficie del canal, una zona fundida y recristalizada densa y homogénea; adyacente a esta, otra zona intermedia fundida y recristalizada porosa, en otras palabras, con macro defectos en forma de burbujas encapsuladas en la solidificación durante el tratamiento láser. Por último, adyacente a esta capa intermedia, la cerámica sinterizada que no fue afectada por la irradiación láser (Ver **Figuras 4.57 y 4.58**). Esta estructura del canal refleja la presencia de un gradiente de temperatura en dirección perpendicular a la superficie. La dirección de la temperatura de calentamiento en la cerámica disminuye desde la superficie de la cerámica irradiada hacia la profundidad del espécimen. Correspondientemente, la viscosidad de la cerámica fundida, su velocidad de enfriamiento, y la capacidad de los productos gaseosos y de vapor para pasar a través de la cerámica fundida viscosa solidificada se dificulta. [10]

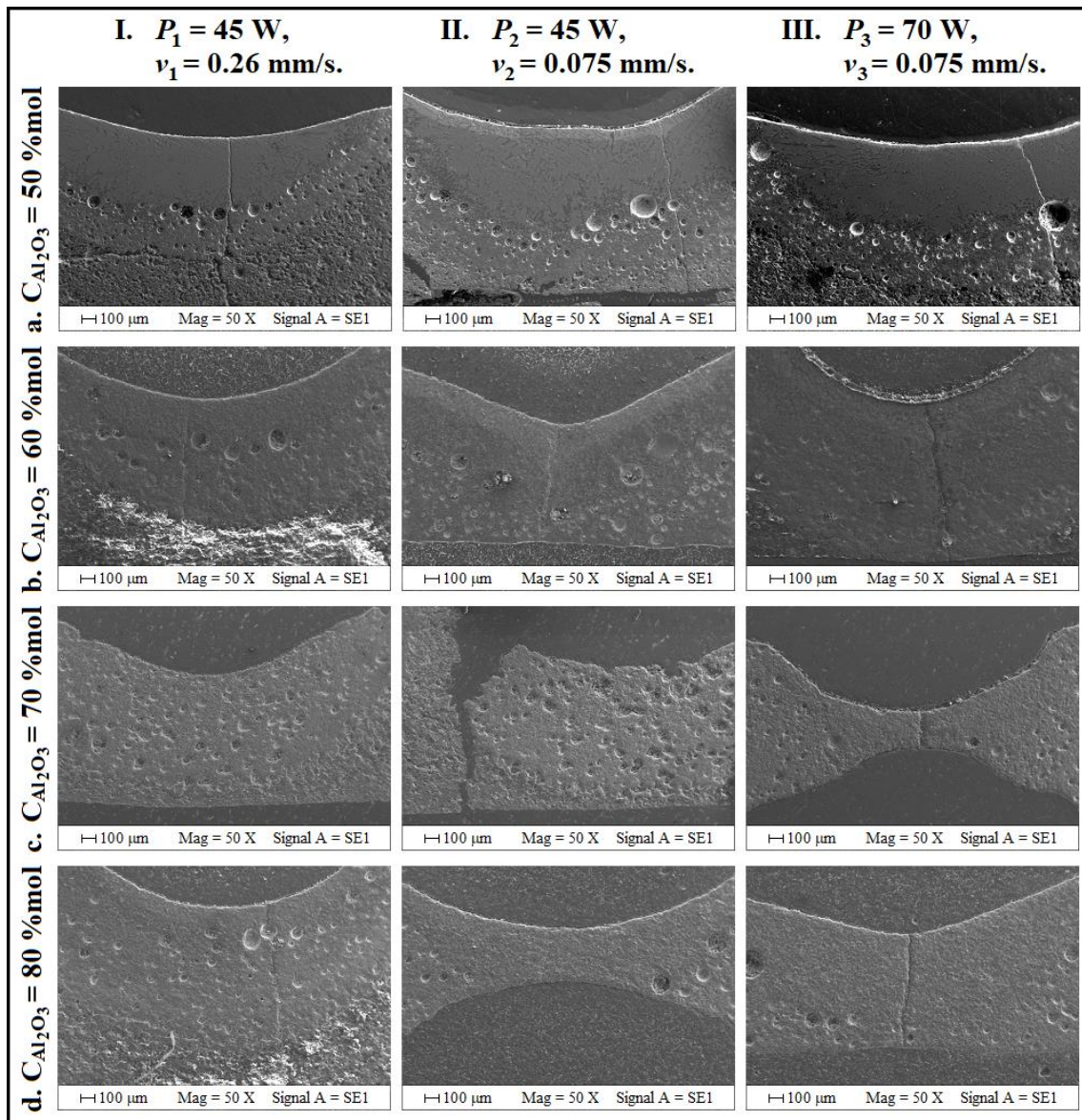
A medida que aumenta el parámetro de irradiación láser, es decir, con el aumento de la potencia y la disminución de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser, el grosor de las capas cambia (Ver **Figuras 4.58**). En general, la zona fundida y recristalizada densa y homogénea (Zona o capa 1) aumenta en espesor. Excepto, en la transición del parámetro I al parámetro II, el grosor de la zona 1 aumenta, mientras que en la transición del parámetro II al parámetro III disminuye, pero solo en el canal con concentración inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se puede concluir que, durante el calentamiento

intensivo del canal con concentración inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ocurren dos procesos simultáneamente, estos son, la ablación de los compuestos  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , y el calentamiento más profundo (fusión) de la cerámica.

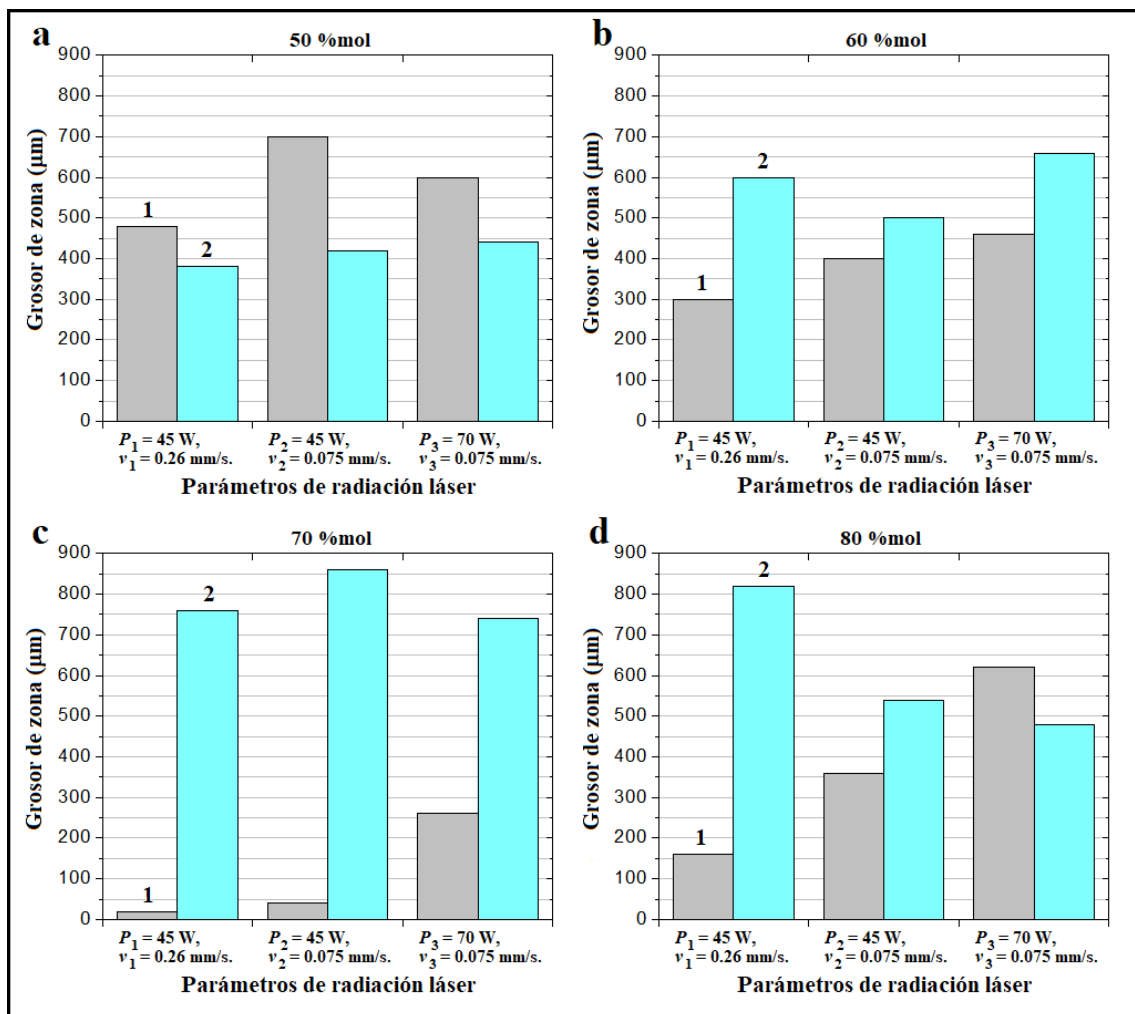
Se producen cambios poco análogos en el grosor de la capa 2 o zona intermedia fundida y recristalizada porosa. Sin embargo, en el canal con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el grosor de la capa 2 que contiene burbujas aumenta a medida que aumenta la intensidad del calentamiento por láser de la superficie de la cerámica. En cambio, en el canal con mezcla inicial de polvo de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el grosor de la capa 2 disminuye al aumentar la intensidad del calentamiento por láser.

En el canal con mezcla inicial de polvo de 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el grosor de la capa 2 que contiene burbujas es mucho más grande que la capa 1.

Los canales con mezcla inicial de polvo de 60 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la capa fundida y recristalizada densa y homogénea o capa 1 aumenta a medida que aumenta la potencia de irradiación y a medida que disminuye la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser (Ver **Figura 4.57** y **Figura 4.58 b y d**).



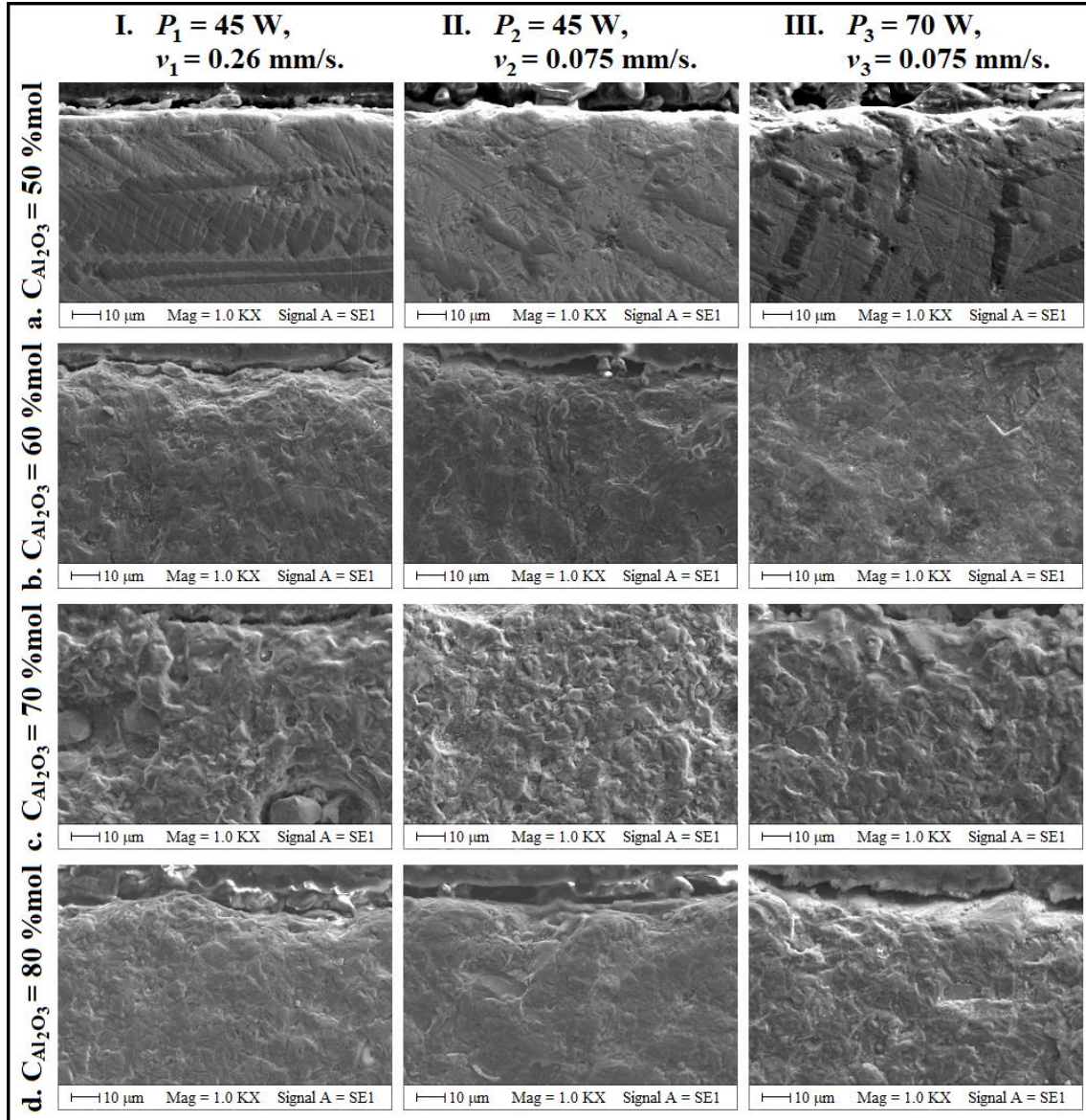
**Figura 4.57.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d). 50 magnificaciones.



**Figura 4.58.** El cambio en el grosor de las diferentes zonas en el canal depende de los parámetros de irradiación láser. Muestras con concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales de (a) 50 %mol, (b) 60 %mol, (c) 70 %mol y (d) 80 %mol. (1) Zona superficial fundida y recristalizada densa, y (2) Zona intermedia fundida y recristalizada porosa.

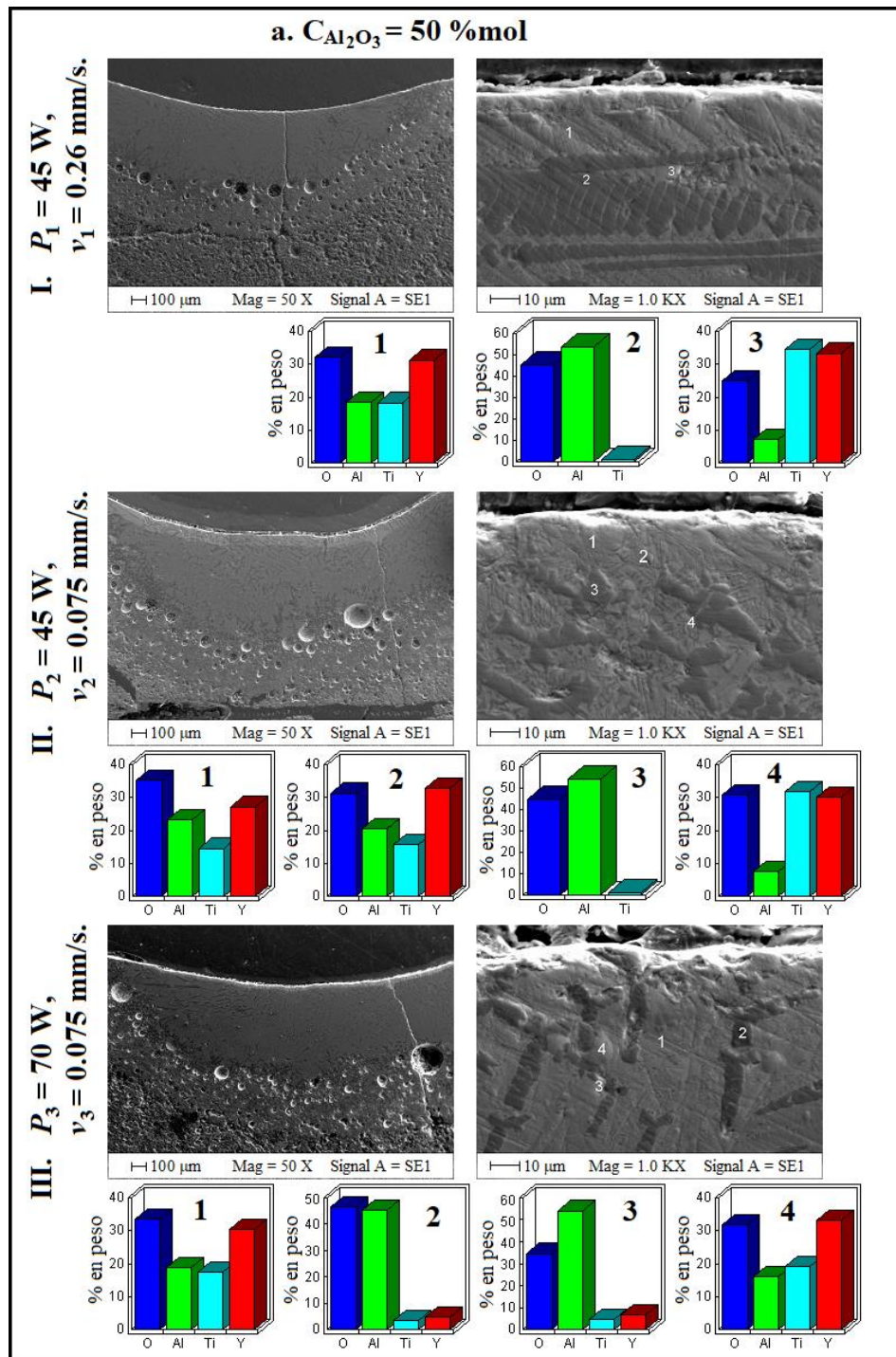
Esta característica puede ser corroborada en la **Figura 4.59**, la capa 1 es más densa y de mayor grosor en el canal con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; que el canal con mezcla inicial de polvo de 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la capa 1 es de menor grosor y con mayor porosidad debido a la presencia de burbujas en la capa 2. Además, el canal con mezcla inicial de

polvo de 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta cristales pseudomorfos en los poros. [36]

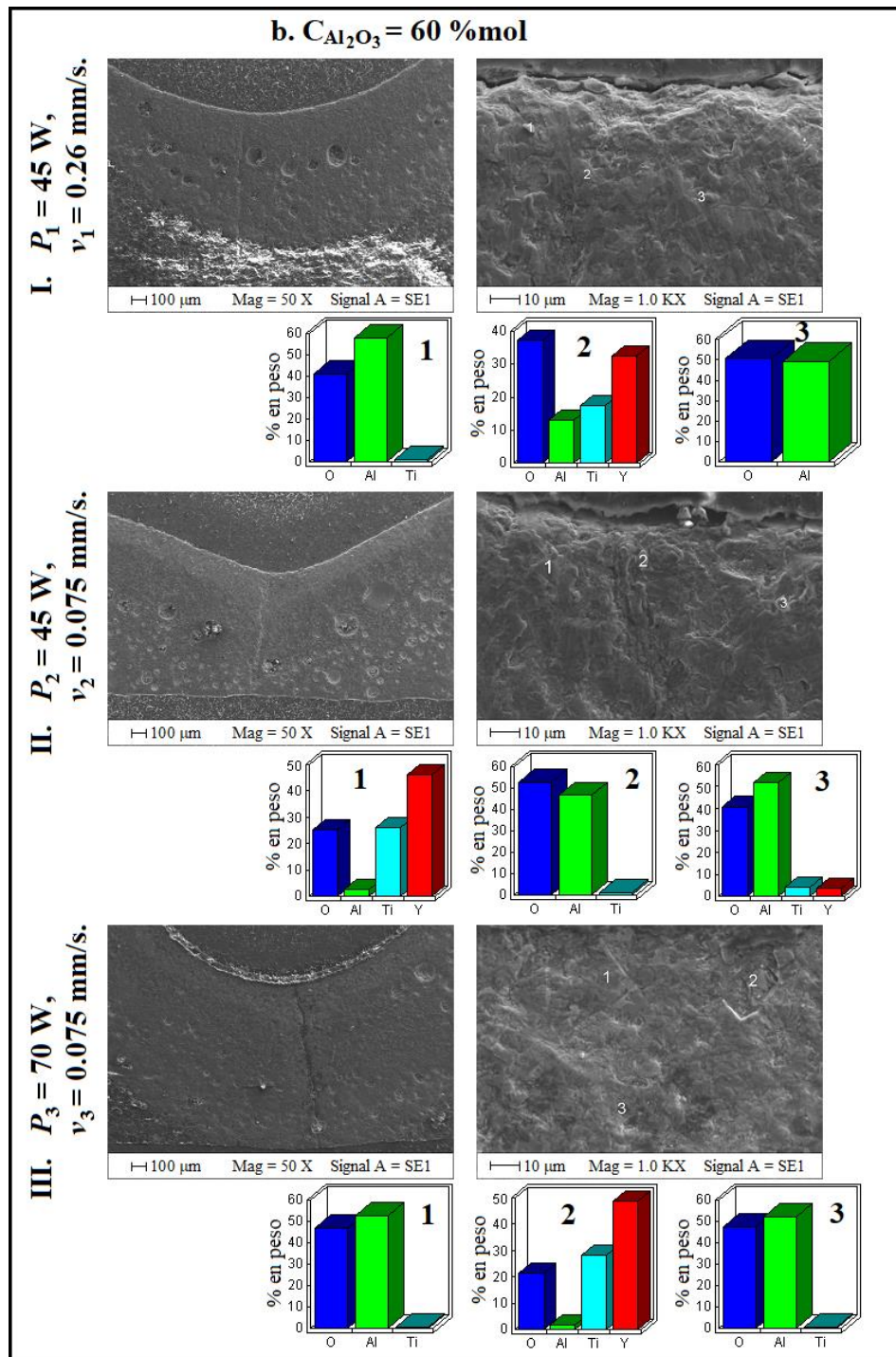


**Figura 4.59.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b, c y d). 1,000 magnificaciones.

Los datos del microanálisis por EDS de la capa superficial en la sección transversal de los canales, o zona superficial fundida y recristalizada densa del canal con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , corroboran la presencia de Al, Ti, Y y O (Ver **Figura 4.60**). Este microanálisis puntual de elementos se realizó en la parte central y superior de los canales. Además, el microanálisis permite revelar una serie de características de esta capa. En otras palabras, en los canales con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esta capa o zona, no contiene áreas locales en las que solo están presentes Al y O (Es decir,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A medida que aumenta la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales, en la parte superior de los canales, las áreas locales que contiene Al y O se muestran más y más claramente (Ver **Figuras 4.60 – 4.63**). Además, en todos los canales, los elementos identificados en cada microanálisis puntual son O, Al, Ti e Y, variando la presencia de alguno o algunos de estos elementos y también con diferente porcentaje en peso. En adición, dependiendo de la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales, no solo la morfología de la superficie del canal cambia, sino también, el contenido de elementos en el microanálisis puntual (Ver **Figuras 4.60 – 4.63**). De manera análoga, la morfología y el contenido de elementos en el microanálisis puntual cambia al variar los parámetros de radiación láser.

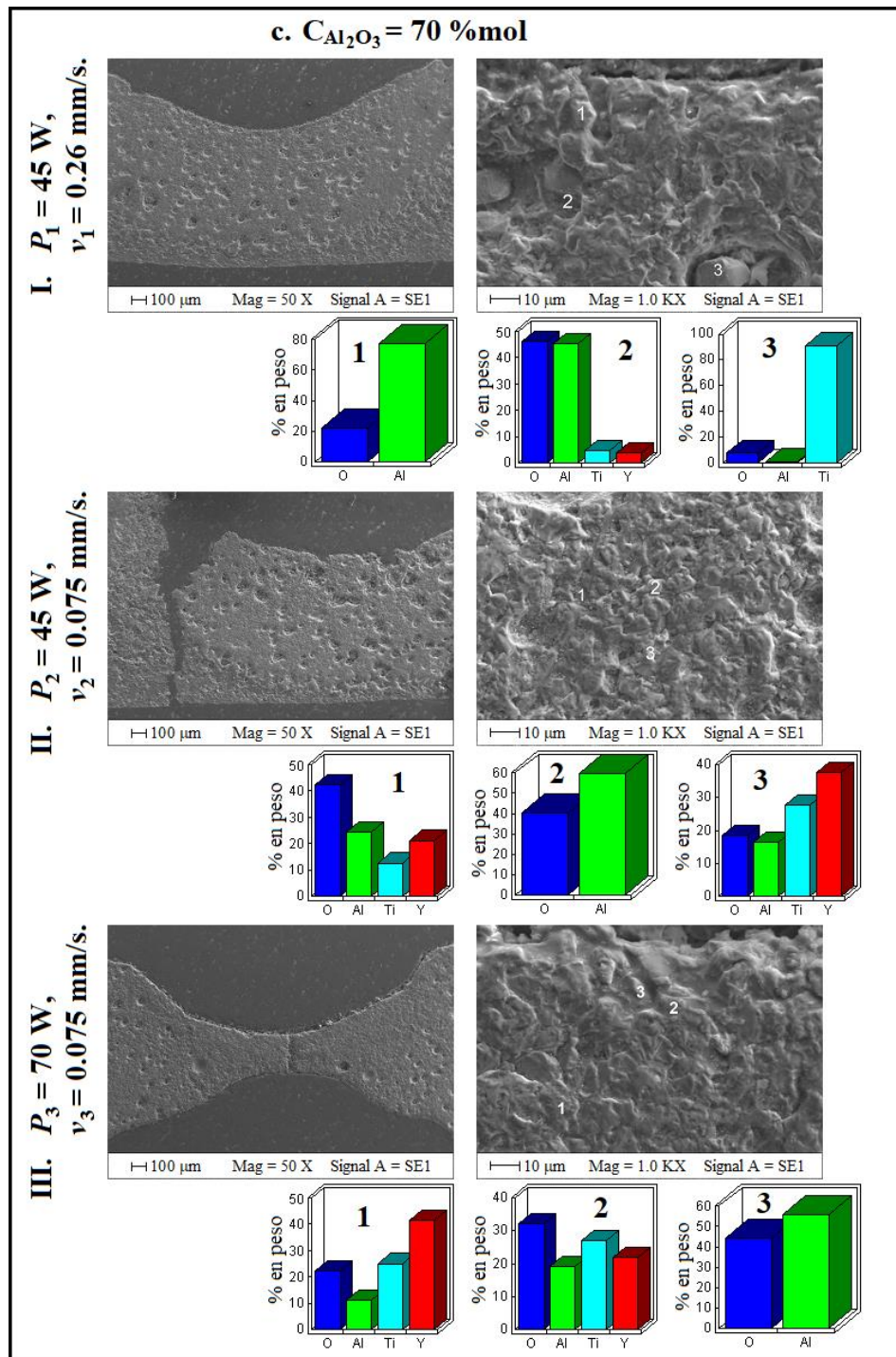


**Figura 4.60.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (50 %mol); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales en la parte superior de los canales (Números sobre las micrografías).

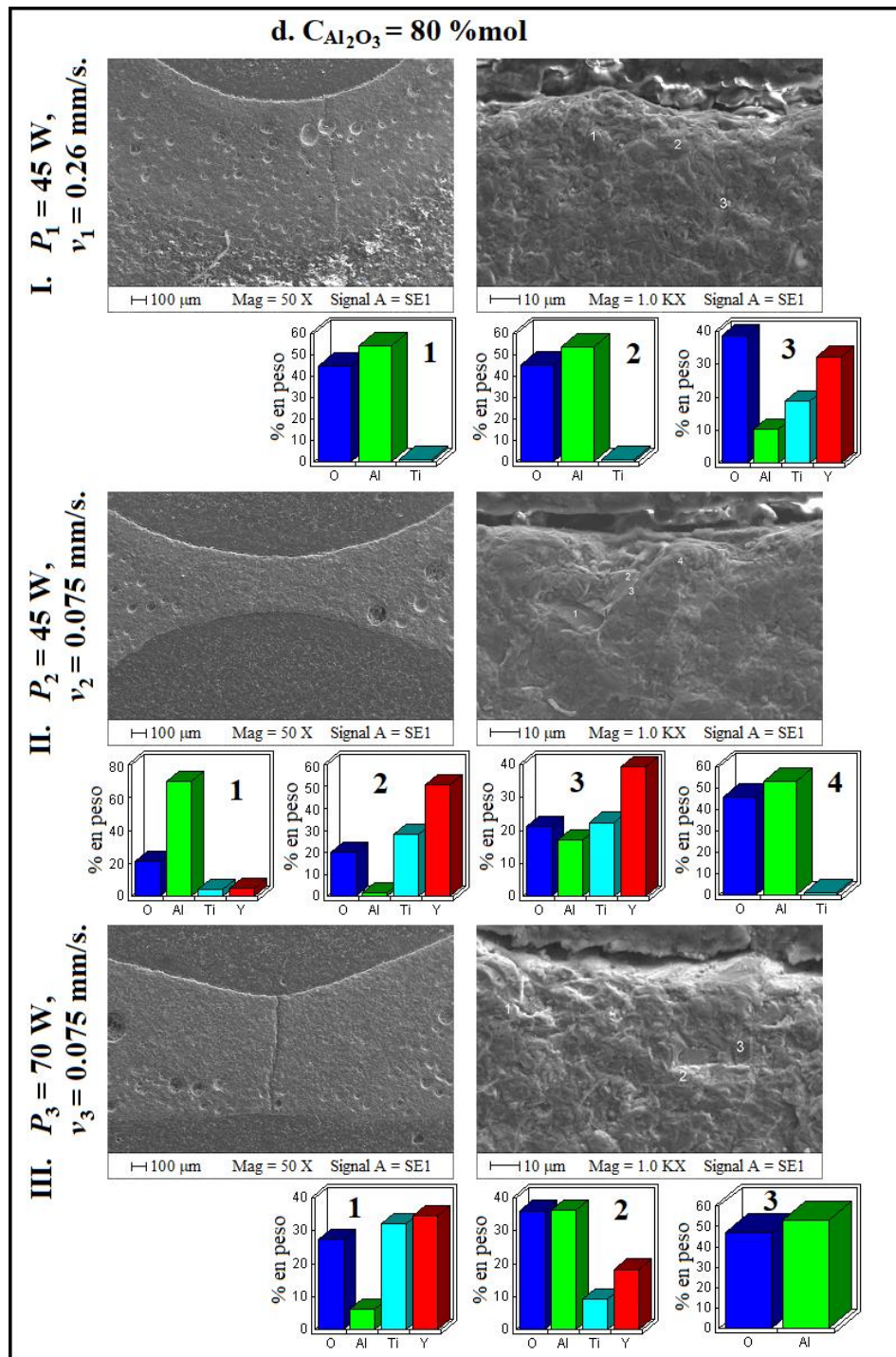


**Figura 4.61.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (60 %mol); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales en la parte superior de los canales (Números sobre las micrografías).



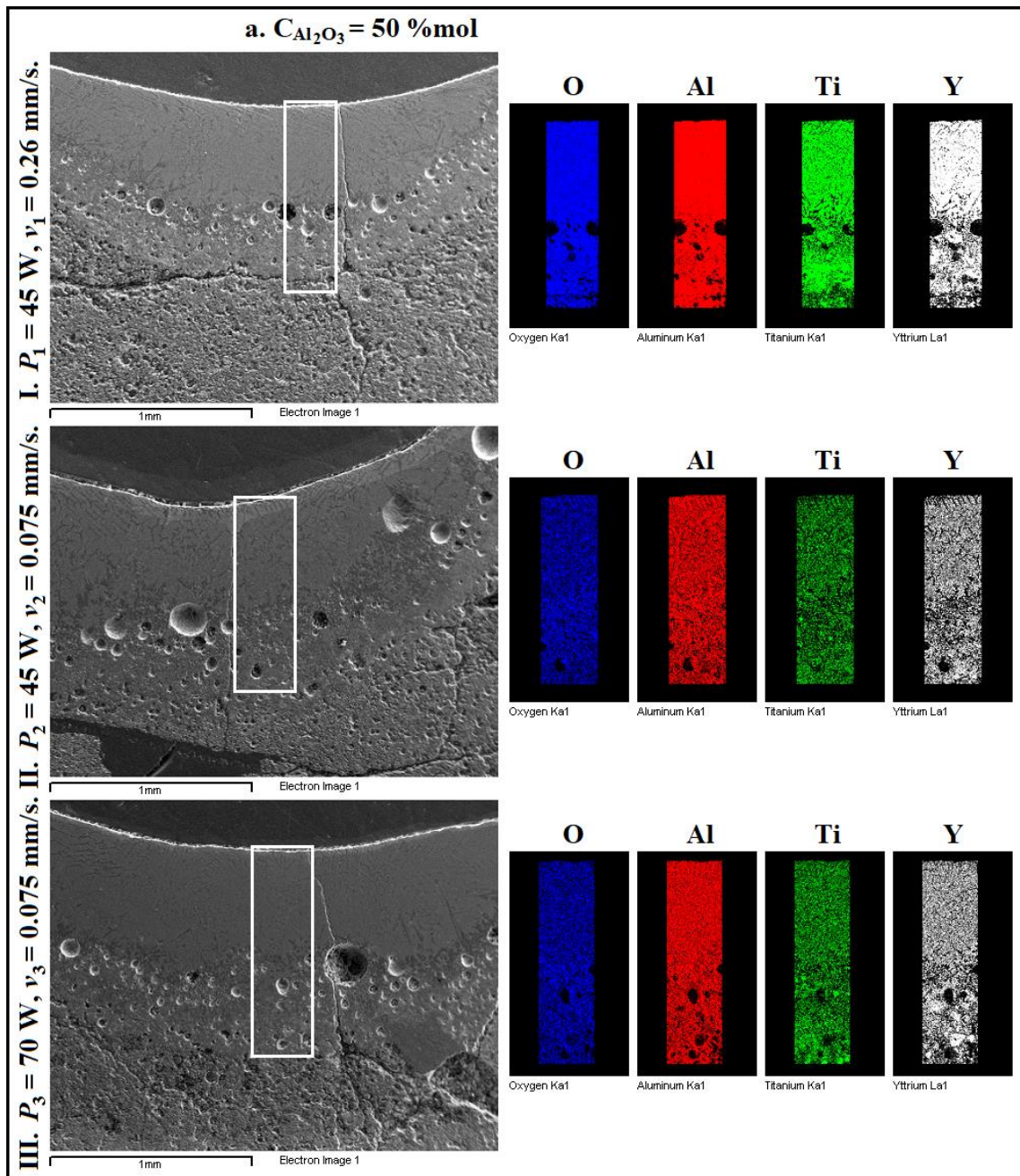


**Figura 4.62.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (70 %mol); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales en la parte superior de los canales (Números sobre las micrografías).

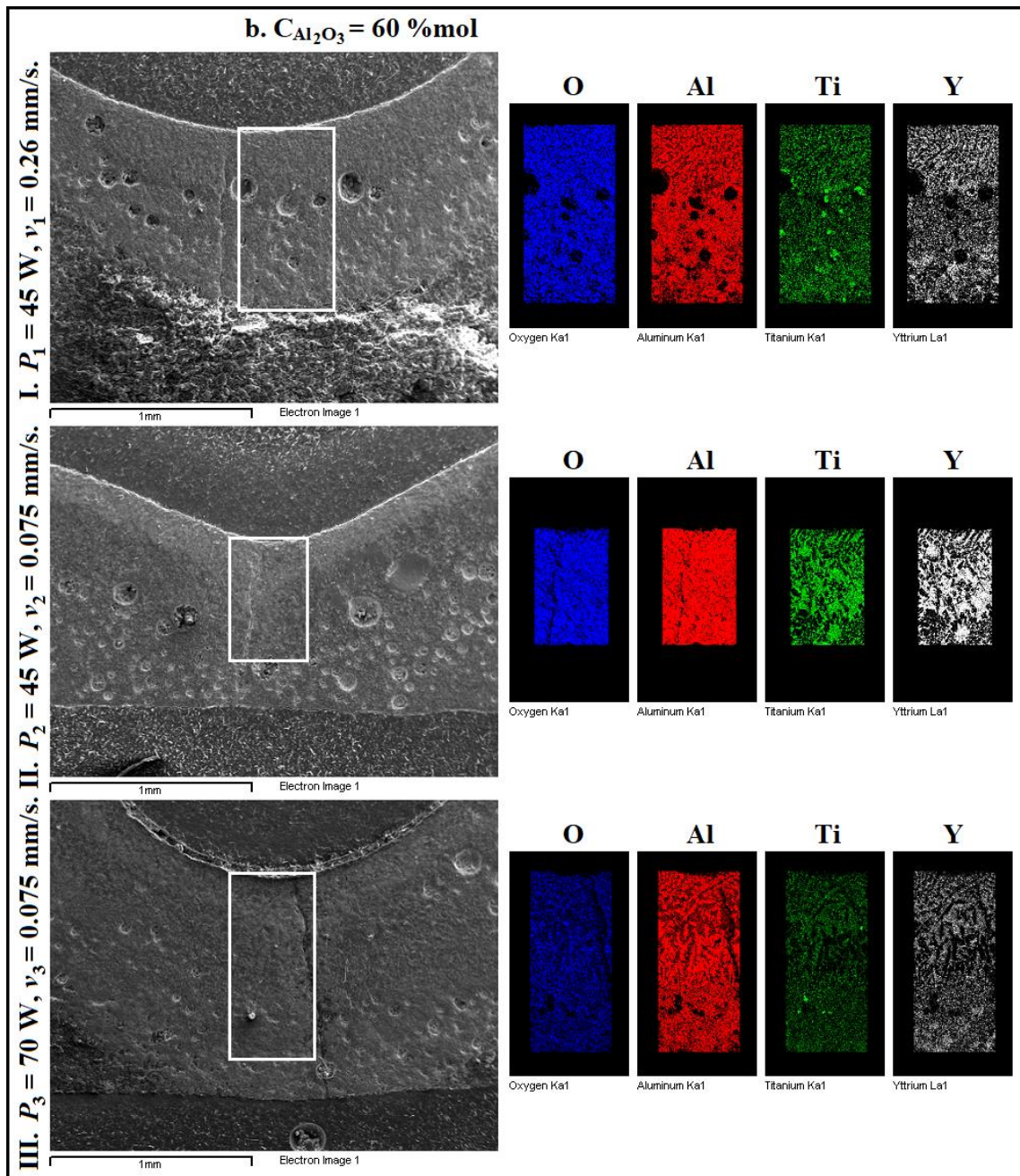


**Figura 4.63.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros de irradiación láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (80 %mol); y microanálisis puntual de elementos en varios lugares locales en la parte superior de los canales (Números sobre las micrografías).

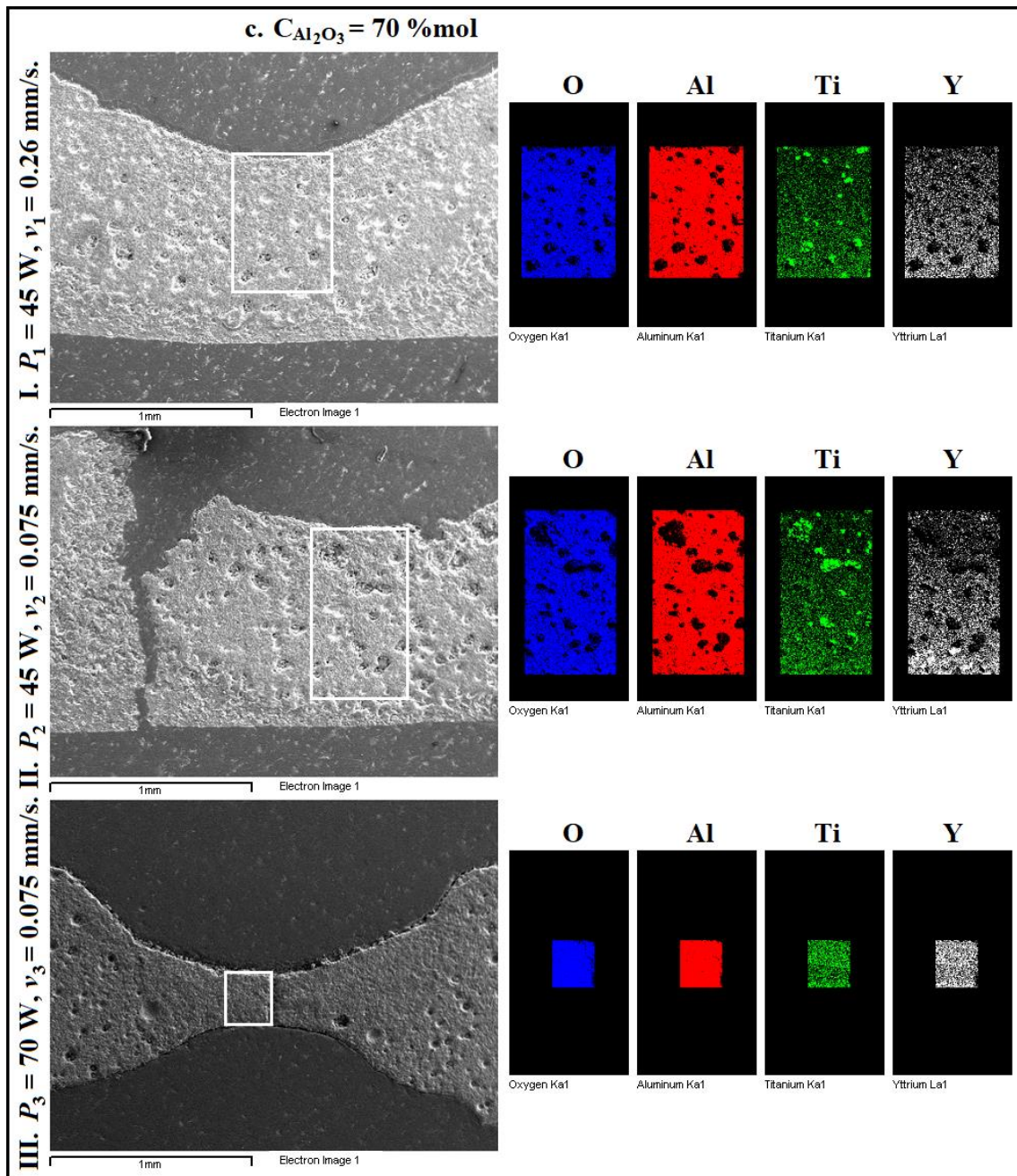
Fueron tomadas micrografías en la sección transversal de los canales y mapeos químicos en pequeñas áreas desde la parte superior del canal hacia el volumen de estos. Esto debido a la búsqueda de una capa superficial más definida a las 2 capas ya mencionadas anteriormente. La distribución de elementos es muy uniforme en todos los canales bajo las diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en esta escala (50 magnificaciones). Solo fue posible diferenciar la capa superficial más densa y la capa intermedia porosa. Los canales con mezcla inicial de polvo de 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestran al Al como elemento predominante (Mayor saturación e intensidad en el color rojo). Las burbujas encapsuladas no presentan identificación de elementos, esta característica determina la porosidad de la capa intermedia. Puede ser concluido que, solo existen 2 capas producto de la radiación láser (Ver **Figuras 4.64 – 4.67**).



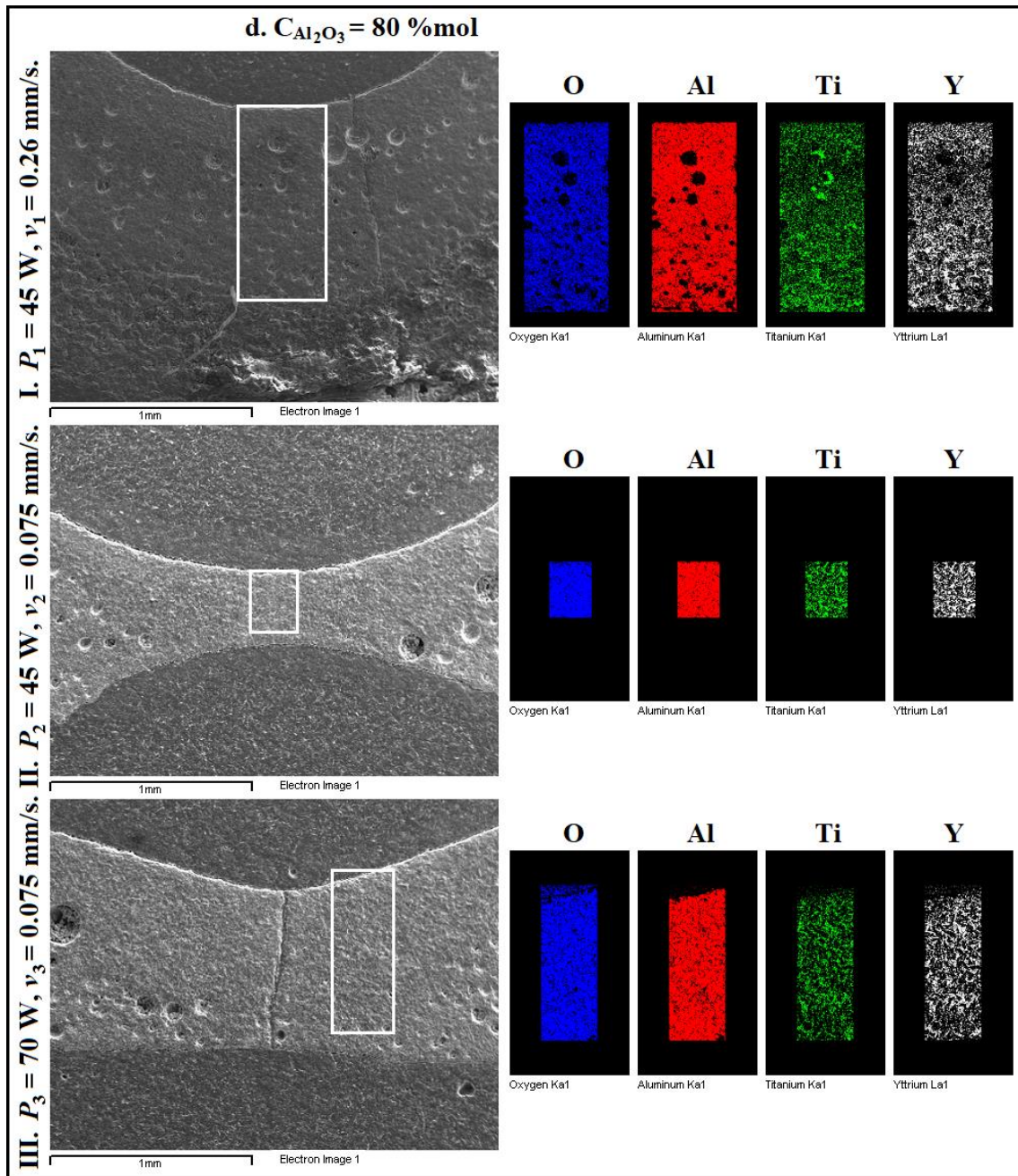
**Figura 4.64.** Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (50 %mol).



**Figura 4.65.** Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (60 %mol).



**Figura 4.66.** Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (70 %mol).

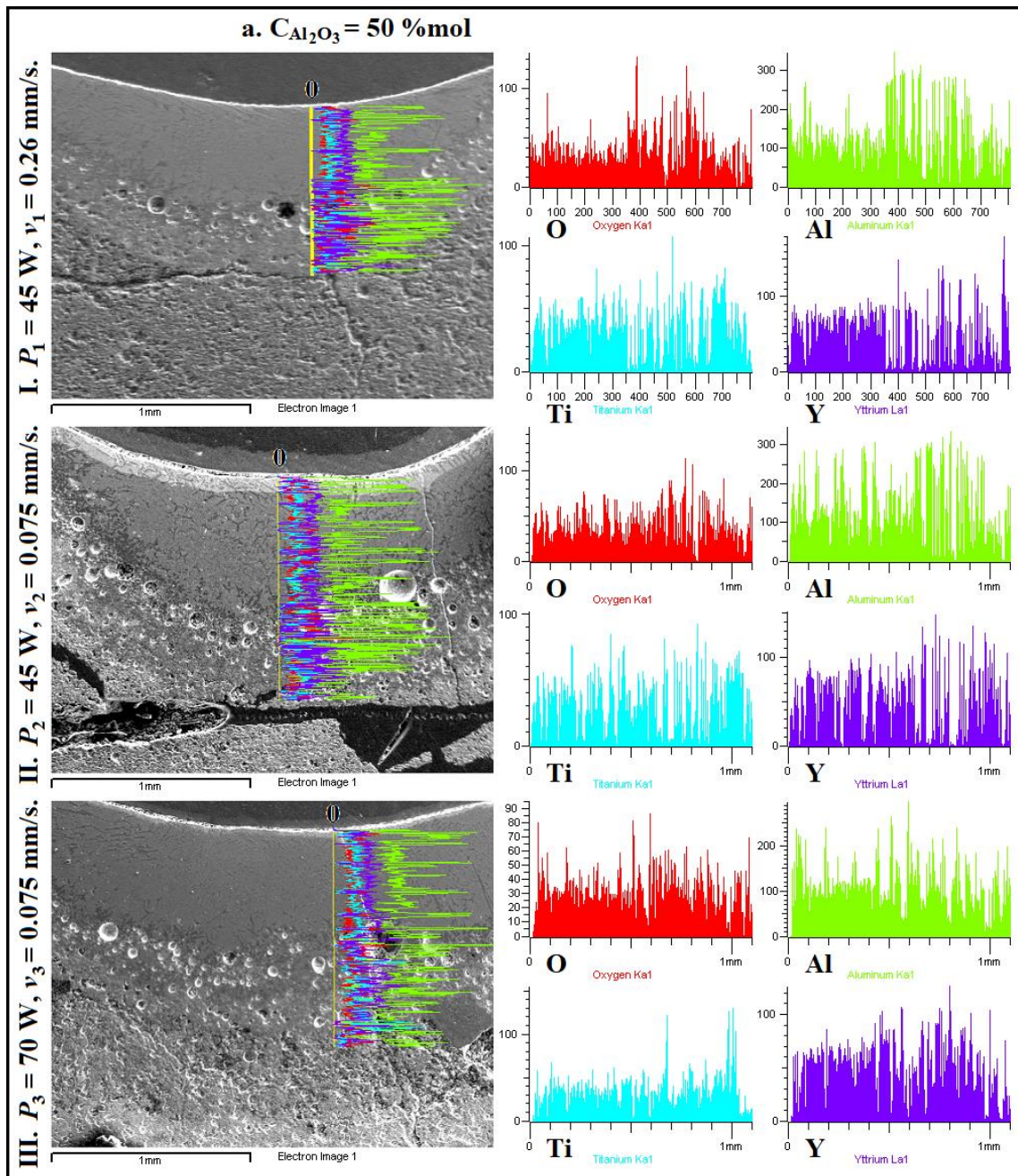


**Figura 4.67.** Micrografías electrónicas de barrido y mapeos químicos de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (80 %mol).

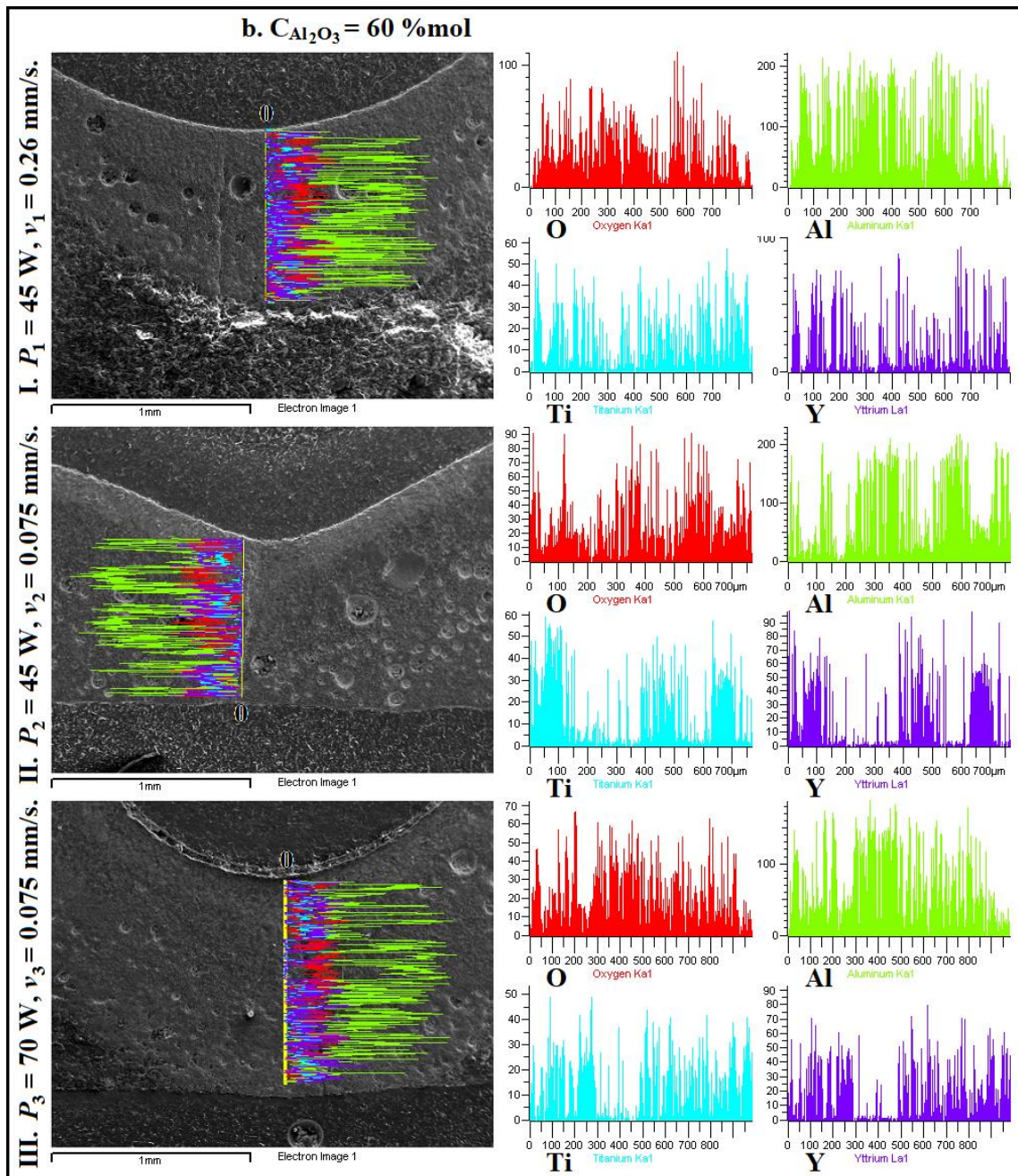
En las micrografías tomadas a 50 magnificaciones de la sección transversal de los canales fue realizado un microanálisis lineal de elementos desde la parte superior del canal hacia el volumen de estos. Este análisis fue hecho para cotejar el microanálisis anteriormente mencionado. El microanálisis lineal de elementos mostro que, a través del volumen de los canales (línea), el contenido de elementos difiere. Existe una mayor intensidad de los elementos en diferentes lugares. En los canales bajo la misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales y bajo los diferentes parámetros láser, la distribución o la intensidad de elementos es muy parecida o uniforme. En general, la capa superficial más densa y la capa intermedia porosa presenta la misma distribución de elementos con excepción de la presencia de las burbujas. Las burbujas encapsuladas no presentan identificación de elementos, pero cuando existe la identificación de elementos es debido a la acumulación de material cerámico eliminado durante el pulido de los canales. Además, otra característica determina por este microanálisis, independientemente del parámetro de irradiación láser usado, es que la intensidad del Al es mucho mayor que el Ti e Y en todos los canales (Ver **Figuras 4.68 – 4.71**).

Además, en los canales con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $Al_2O_3$ , el microanálisis lineal de elementos de la parte superior de la capa 1 mostró que, en la transición del parámetro I al parámetro III, los compuestos que contienen Y, Ti y O se encuentran hacia la profundidad de la capa, mientras que los granos de corindón se ubican más en la parte superficial de la capa (Ver **Figura 4.72**). Además, es posible encontrar granos en forma de semi-dendritas con un brazo primario largo y un brazo dendrítico secundario largo. [57]

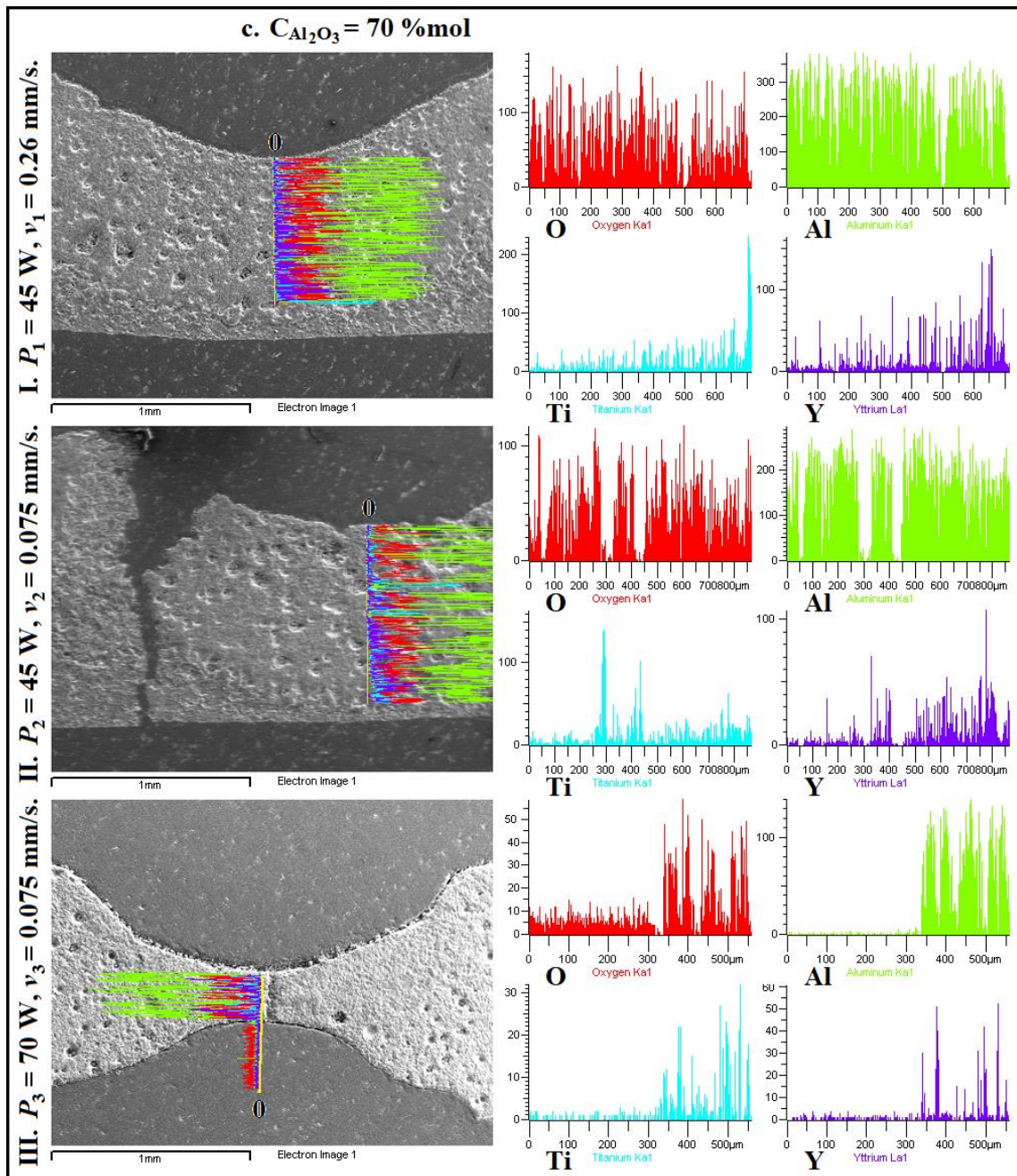




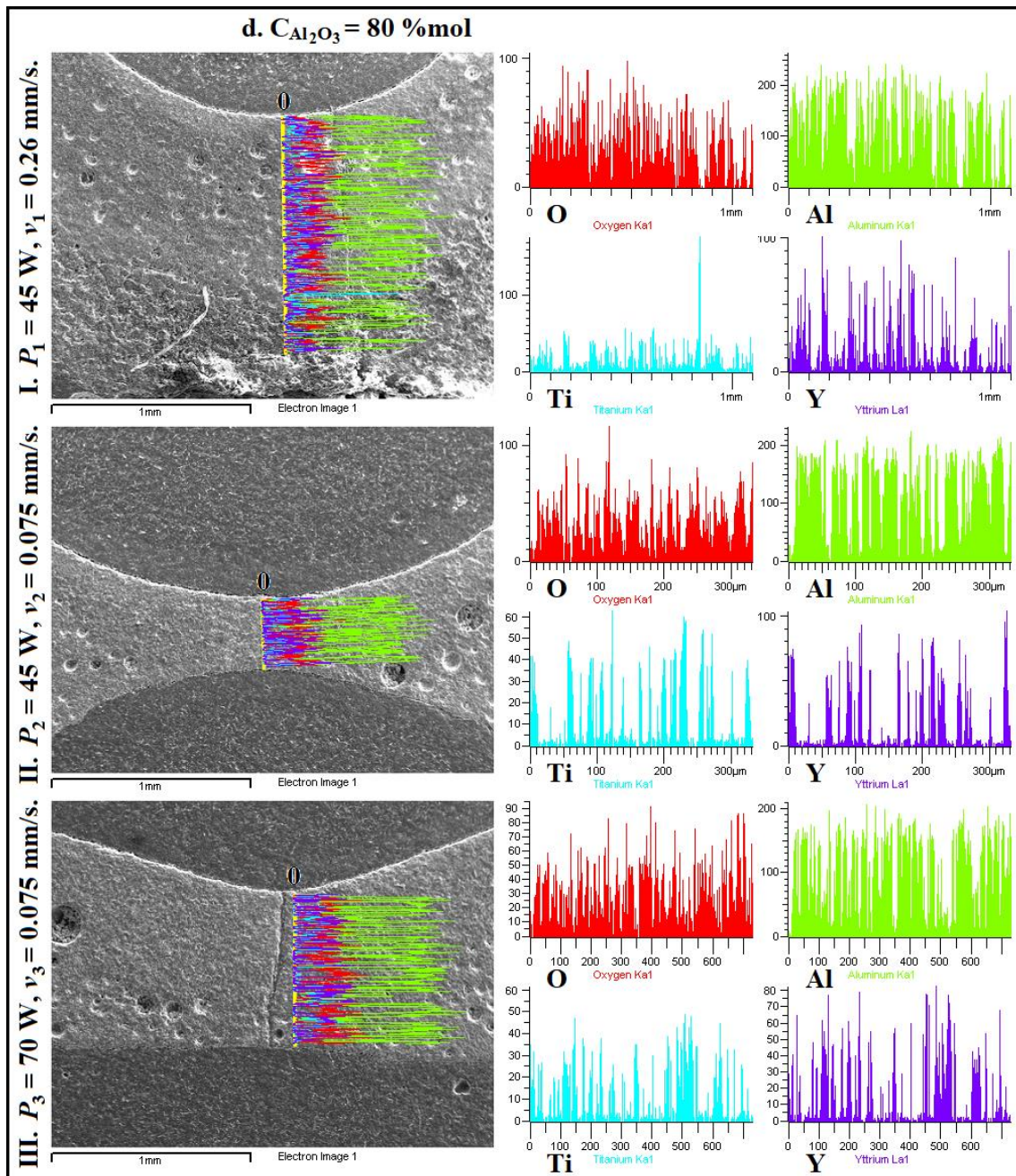
**Figura 4.68.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (50 %mol). Y microanálisis lineal de elementos desde la parte superior de los canales (Líneas sobre las micrografías).



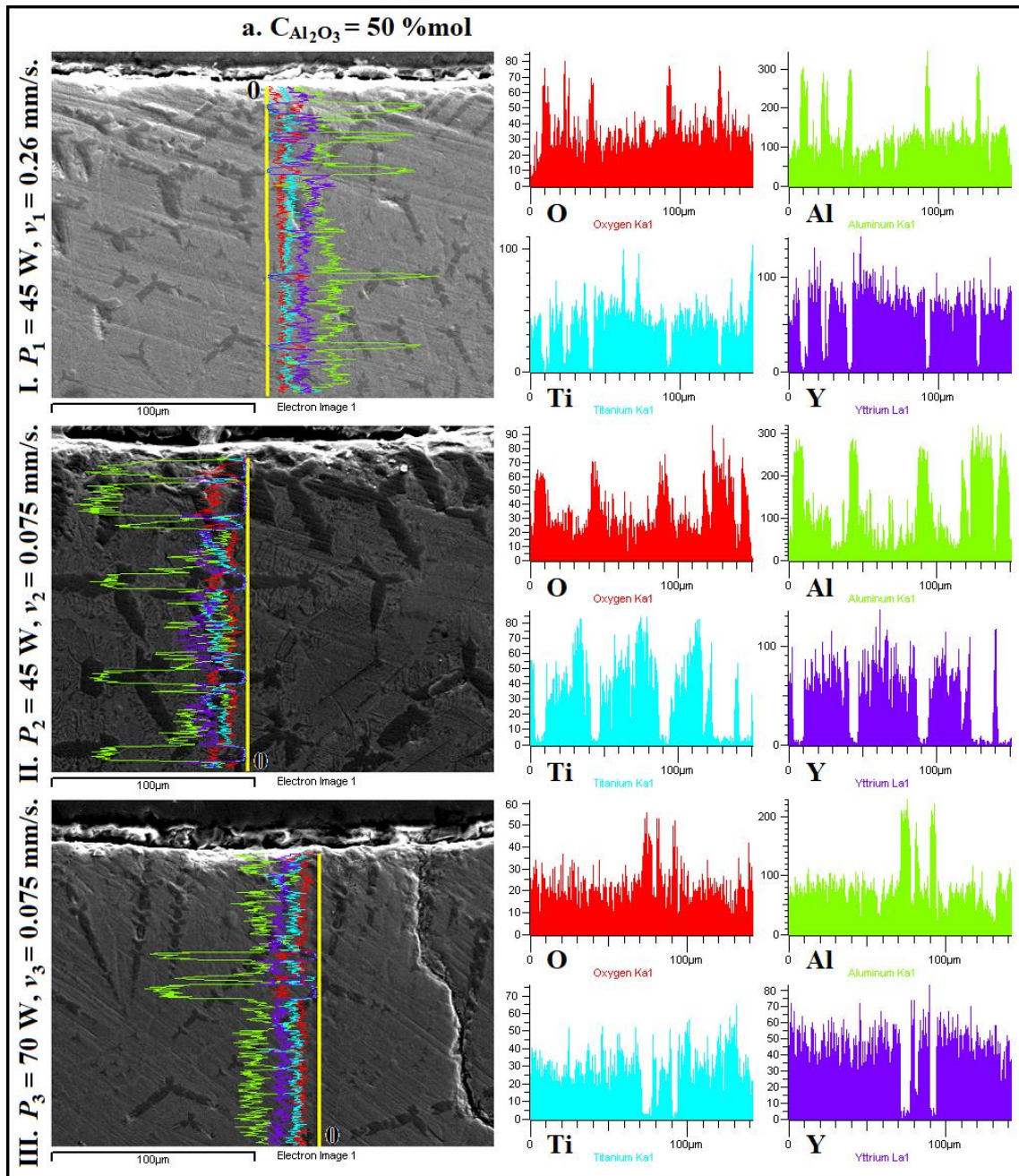
**Figura 4.69.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (60 %mol). Y microanálisis lineal de elementos desde la parte superior de los canales (Líneas sobre las micrografías).



**Figura 4.70.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (70 %mol). Y microanálisis lineal de elementos desde la parte superior de los canales (Líneas sobre las micrografías).



**Figura 4.71.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (80 %mol). Y microanálisis lineal de elementos desde la parte superior de los canales (Líneas sobre las micrografías).



**Figura 4.72.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los canales en la cerámica a diferentes parámetros láser (Filas I, II y III) y misma concentración de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (50 %mol). Y microanálisis lineal de elementos desde la parte superior de los canales (Líneas sobre las micrografías). 500 magnificaciones.

#### **4.5. Caracterización y visualización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

El análisis topográfico de la superficie de los canales en las cerámicas obtenidas de las mezclas iniciales de polvos de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 15 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 35 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , 65 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10.5 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 24.5 % en moles de  $\text{TiO}_2$ , y 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 6 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 14 % en moles de  $\text{TiO}_2$  es presentado por las imágenes tomadas por AFM. Además, fueron obtenidos el perfil, imágenes 3D y rugosidad de pequeñas áreas sobre la superficie del canal.

##### **4.5.1. Análisis topográfico de la superficie de los canales con diferentes concentraciones de polvos del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en las mezclas iniciales y diferentes parámetros de irradiación láser.**

La investigación por AFM ha demostrado que la superficie de los canales tiene una topografía compleja.

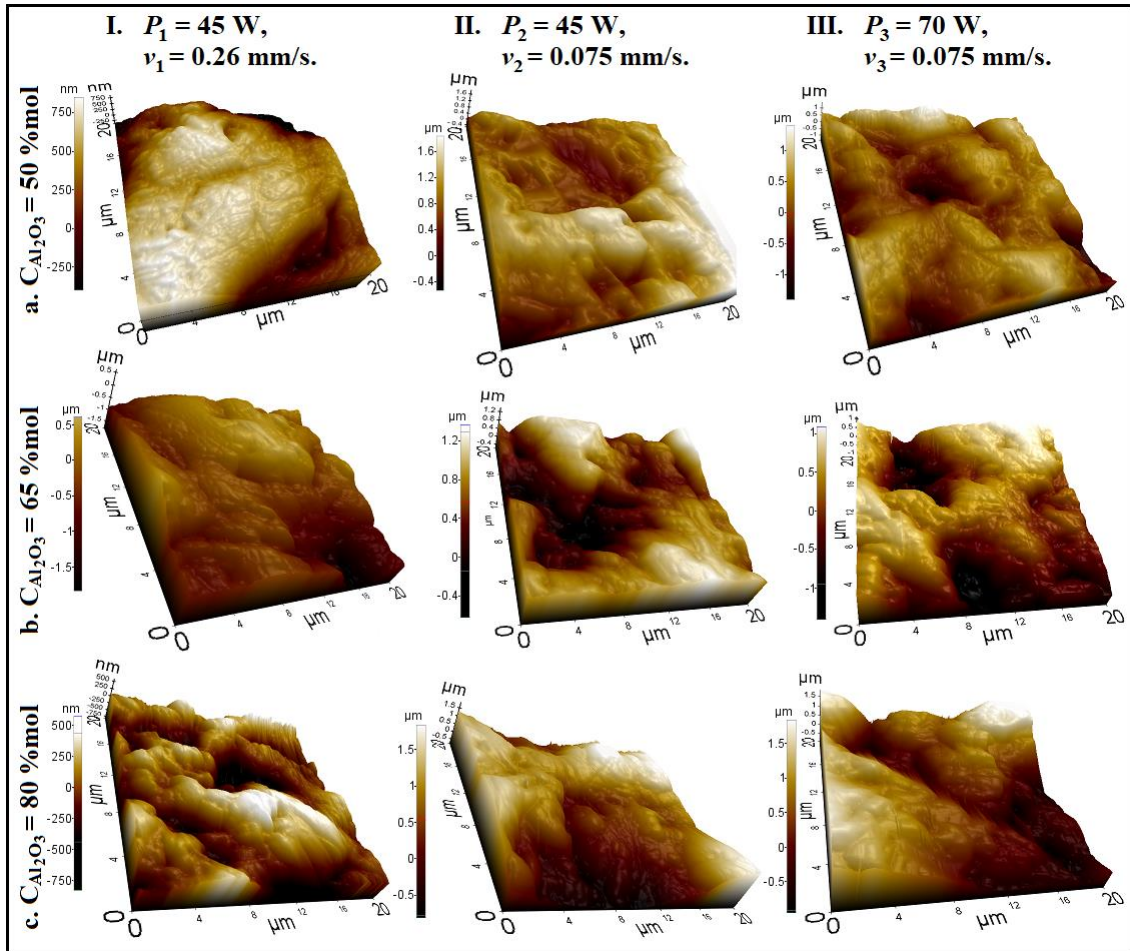
La caracterización y visualización de las muestras a dimensiones microscópicas, sirve para determinar la rugosidad de estas o para observar su topografía. La información que se obtiene por la técnica, una vez capturadas las imágenes de la topografía se pueden tratar para obtener más información, tales como, medidas de sección: Se pueden realizar cortes (Trazado de líneas) en la imagen para obtener el perfil y obtener medidas de tamaños o profundidad; rugosidad: Se puede conocer la rugosidad de toda la imagen o una zona concreta mediante parámetros; e imagen en 3D: Obtener la imagen en tres dimensiones teniendo en cuenta también la profundidad. Existen varios programas para analizar las imágenes de microscopía de fuerza atómica, freeware como: SPIP, NIH Image y Scion Image.

Los datos de AFM solo pueden proporcionar información sobre la capa más externa de la superficie de los canales. Teniendo en cuenta los resultados de SEM en la sección transversal, solo la capa 1, que es la capa más superficial, puede ser analizada. Junto con las protuberancias de la superficie de los canales, las cuales son típicas del proceso del movimiento del material fundido bajo las condiciones de calentamiento y enfriamiento rápido, donde también se pueden observar cavidades profundas y poco profundas en la superficie de los canales; las cuales indican la liberación de productos de gas y vapor desde las capas subyacentes a la superficie a través de la cerámica fundida viscosa en enfriamiento (Ver **Figura 4.73**).

En los canales con mezcla inicial de polvo de 50 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de 65 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  revelan que, cuanto mayor es la intensidad del proceso de calentamiento láser (Con el aumento de  $P$  y con la disminución de  $v$ ), mayor es la rugosidad de la superficie, la cual se forma debido al aumento en la altura de los abultamientos y al desarrollo de procesos de ablación (Ver **Figura 4.73 a y b**). La mayor rugosidad superficial se forma tanto por el aumento de la altura de las estratificaciones, como por la formación de poros con mayor profundidad, debido al desarrollo de los procesos de ablación. Además, en los canales se refleja que las temperaturas de ablación son diferentes para cada fase correspondiente, de acuerdo con la diferencia entre los puntos de fusión.

En los canales con mezcla inicial de polvo de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestran que, la rugosidad disminuye al aumentar la potencia de irradiación y al disminuir la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser (Ver **Figura 4.73 c**). Esto puede estar relacionado con el incremento en el tamaño de los granos durante el tratamiento láser. Debido a que, al incrementar la potencia del láser, a la vez que un tiempo de interacción mayor del haz láser sobre la cerámica por la disminución de la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser, provocan que el calentamiento sea más fuerte y el enfriamiento más lento, dando la posibilidad del crecimiento de los granos. Además, de que en los bordes de los

granos está localizada la fase  $Y_2Ti_2O_7$ , la cual tiene un punto de fusión menor que la fase  $Al_2O_3$ . Esto hace que los poros sean más grandes y con mayor profundidad durante el proceso de ablación.



**Figura 4.73.** Imágenes 3D de AFM de la superficie de los canales después del tratamiento láser en la superficie de las cerámicas a diferentes parámetros de irradiación láser (Columnas I, II y III) y diferentes concentraciones de  $Al_2O_3$  en las mezclas iniciales (Filas a, b y c). 20x20  $\mu\text{m}$ .



## Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones.

De acuerdo con la investigación por difracción de rayos X:

El estudio del proceso de formación de la cerámica compuesta a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenida por tratamiento láser mostró que, la formación de fases en la zona de irradiación láser (canal) del sistema de polvos ternario de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  depende del contenido de los componentes y de los parámetros de irradiación láser.

Las muestras cerámicas preparadas desde las mezclas de polvos del sistema ternario, mostraron que son un cerámico compuesto, que consiste principalmente de las fases  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

Dependiendo del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas de polvos iniciales, es obtenida una cerámica trifásica  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  o cerámica bifásica  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Como resultado del calentamiento a alta temperatura durante el tratamiento láser de la superficie de la cerámica, no solo se produce la formación de nuevas fases, sino también, ocurre la disociación de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; esta disociación es acompañada por la formación de nuevos compuestos, tales como  $\text{TiAl}_2\text{O}_5$  y  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ ; y la liberación de óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

El contenido relativo de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en las muestras cerámicas y en los canales aumenta conforme aumenta el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales. Además, de manera contraria el contenido de la fase  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  disminuye ligeramente al aumentar el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales.

El tamaño de la cristalita de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y de la fase  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en las muestras cerámicas y en los canales es estable. En la muestra con alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la mezcla inicial disminuye el tamaño de cristalito debido a que una fase impide el crecimiento de cristalito de la otra fase.

El movimiento direccional de la zona de fusión-recristalización provoca la textura cristalográfica de los cristalitos en la capa superficial de la cerámica.

El grado de texturización y el tamaño de las cristalitas dependen de los parámetros de irradiación ( $P$  y  $\nu$ ) y la relación de las fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en la capa superficial.

De acuerdo con la investigación por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier:

Fue posible determinar las fases presentes en los espectros de IR, de acuerdo con la identificación de bandas características de los grupos químicos asociados a las estructuras cristalinas de las fases.

Las vibraciones de estiramiento de estos grupos químicos para cada fase cristalina son:  $\nu \text{AlO}_6$  en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\nu \text{TiO}_6$  en  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\nu \text{AlO}_4$  en  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y  $\nu \text{YO}_7$  en  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

Además, al evidenciar la evolución de las intensidades de algunas bandas es apreciable la presencia de una sola fase,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

De acuerdo con la investigación por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo:

La morfología de la superficie de los canales del sistema de polvos ternario de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  depende del contenido de los componentes y de los parámetros de irradiación láser.

Los canales presentan depositados sobre su superficie productos de ablación, formados por el mismo material cerámico que el canal.

La muestra con concentración de 70 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta cristales ramificados. Esta formación desaparece al disminuir la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser o al aumentar la potencia de radiación.

La muestra con concentración de 80 % en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta cristales con morfología poliédrica. Al disminuir la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser y al aumentar la potencia de radiación, el engrosamiento de las partículas pasa a densificarse más. Por último, estos granos poliédricos presentan una fase diferente concentrada en los bordes de grano.

De acuerdo con la investigación por microscopía electrónica de barrido:

La morfología y textura de la superficie de los canales del sistema de polvos ternario de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  no solo depende de los parámetros de irradiación láser, sino también del contenido de los componentes iniciales.

Con el menor contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales la difusión de las partículas es menor, y es en forma de una red continua de material sólido. Con el aumento del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales el engrosamiento de las partículas es mayor. El engrosamiento de las partículas está limitado a la difusión de las nuevas fases predominantes. Cuando hay muchas fases en la superficie del canal debido al bajo contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales, el mecanismo de sinterización está representado por la baja unión entre la superficie de las partículas. Cuando la superficie del canal tiene 2 fases componentes debido al alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales, el mecanismo de sinterización está representado por una alta difusión atómica produciendo el engrosamiento de la partícula con su misma fase.

Los canales con contenido de 60% en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 70% en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan granos ramificados (dendritas). Esta formación desaparece al disminuir la velocidad de desplazamiento lineal del haz láser o al aumentar la potencia de radiación.

Al aumentar la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales, la formación de granos tiene lugar, estos granos tienen una morfología poliédrica. Estos granos poliédricos presentan una fase diferente concentrada en los bordes de grano.

Dependiendo del modo de irradiación en aire, la superficie de los canales está contaminada por productos de ablación depositados en forma de óxidos de Y, Ti y Al.

La investigación por el microanálisis químico elemental (puntual y mapeo) por EDS, de los canales obtenidos a partir de las diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las mezclas iniciales y de los diferentes parámetros de irradiación láser, mostró la composición de las fases asumidas para cada análisis puntual y la distribución de estas fases asumidas en las diferentes zonas sobre las

micrográficas, de acuerdo con los elementos presentes en cada análisis, O, Al, Ti e Y. Las fases principales asumidas son  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Corindón), Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Pirocloro) y Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG). El contenido de las fases indicadas está principalmente determinado por la concentración de los diferentes óxidos en las mezclas iniciales. Estos resultados por EDS se relacionan con los resultados de XRD y FTIR.

En la sección transversal, la fusión-recristalización y/o sinterización de la superficie de las muestras se debe a la distribución de temperatura del calentamiento por la irradiación láser en las cerámicas y de las propias condiciones del haz láser.

La conclusión más importante de este estudio permite presentar la macrotextura de dos capas de material cerámico fundido que se forman en el tratamiento láser sobre la superficie de la cerámica. La capa fundida y recristalizada densa y homogénea; adyacente a esta, otra capa intermedia fundida y recristalizada porosa debido al contenido de burbujas. Por último, adyacente a esta capa intermedia, la cerámica sinterizada que no fue afectada por la irradiación láser. El material cerámico principal y el canal tienen una composición de fase y morfología diferente. Al cambiar los parámetros de irradiación, es posible controlar el grosor de las capas en el canal, además, de su composición y la morfología de la superficie. Bajo calentamiento láser intensivo, como resultado del desarrollo de procesos de ablación, la capa más superficial se elimina gradualmente, y la composición de fase de la capa superficial recién formada se vuelve más similar a la composición de fase de las capas subyacentes. Dependiendo de los parámetros de irradiación en aire, la superficie de los canales está contaminada por productos de ablación depositados en forma de óxidos de Al, Y y Ti. Esto significa que después del tratamiento láser se forma un material completamente nuevo cuyas propiedades y usos son aplicables como cerámicas funcionales y estructurales.

## Referencias.

- [1] Ken H. Sandhage and Nils Claussen, Chapter 5, 5.4 Reaction Casting of Ceramic/Metal and Ceramic/Intermetallic Composites, in: S. Sōmiya et al. (Eds.), Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier Inc., 2003, Pages 421-434.
- [2] Seongtae Kwon, Edward M. Sabolsky and Gary L. Messing, Chapter 5, 5.6 Control of Ceramic Microstructure by Templated Grain Growth, in: S. Sōmiya et al. (Eds.), Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier Inc., 2003, Pages 459-469.
- [3] M. Vlasova, M. Kakazey, P. A. Márquez Aguilar, R. Guardian Tapia, V. Stetsenko, A. Bykov, S. Lakiza. Phase Formation and Microstructure of Ceramics at Selective Laser Synthesis in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  Powder Compositions. Advances in Ceramic Science and Engineering, Volume 2, Issue 3, (2013) 120-129.
- [4] P.A. Márquez Aguilar, M. Vlasova, A. Escobar Martínez, T. Tomila, V. Stetsenko, Properties of the surface of ceramic formed under laser irradiation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  compacts, Applied Surface Science, 298 (2014) 192-198.
- [5] M. Vlasova, M. Kakazey, P.A. Marquez Aguilar, E.A. Juarez-Arellano, R. Guardian Tapia, V. Stetsenko, A. Bykov, S. Lakiza, A. Ragulya, Directed Laser Processing of Compacted Powder Mixtures  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , Science of Sintering, 45 (2013) 247-259.
- [6] M. Vlasova, M. Kakazey, B. Sosa Coeto, P. A. Marquez Aguilar, I. Rosales, A. Escobar Martinez, V. Stetsenko, A. Bykov, A. Ragulya, Laser Synthesis of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Ceramics from Powder Mixtures  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , Science of Sintering, 44 (2012) 17-24.
- [7] M. Vlasova, M. Kakazey, P.A. Marquez Aguilar, V. Stetsenko, A. Bykov, S. Lakiza, Structural and phase evolution in laser treatment of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  powder mixtures, Journal of Alloys and Compounds, 586 (2014) S199-S204.
- [8] P. A. Márquez Aguilar, M. Vlasova, S. Lakiza, M. Kakazey, A. Bykov, V. Stetsenko, Laser synthesis features of composite ceramics

$Y_3Al_5O_{12}-Y_2Ti_2O_7-Al_2O_3-Al_2TiO_5$ , *Advances in Science and Technology*, Vol. 88 (2014) pp 74-79.

[9] M. Vlasova, P.A. Marquez Aguilar, M. Kakazey, V. Stetsenko, A. Ragulya, A. Bykov, Phase Formation in the Region of Laser Irradiation of  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$  Oxide Eutectic Mixtures, *Journal of Material Science & Engineering*, Vol 1, Issue 3, (2012) 114.

[10] M. Vlasova, P.A. Marquez Aguilar, A. Escobar Martinez, M. Kakazey, R. Guardian Tapia, A. Trujillo Estrada, Phase transformations on the surface of YAG composite ceramics under the action of directed laser treatment, *Appl. Surface Science*, 377 (2016) 416-425.

[11] William B. White, Chapter 1, 1.1 Basic Science of Advanced Ceramics, in: S. Sōmiya et al. (Eds.), *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier Inc., 2003, Pages 3-80.

[12] Donald R. Askeland y Pradeep P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Capítulo 14: Materiales cerámicos, Cuarta Edición. Ed. Cengage Learning, 2010.

[13] Irene Barrios de arenas, Reactive Sintering of Aluminum Titanate, Chapter 22, in: Arunachalam Lakshmanan (Ed.), *Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques*, InTech, 2012, pp. 501-526.

[14] S. P. Taguchi, F. V. Motta, R. M. Balestra, S. Ribeiro, Wetting behaviour of SiC ceramics Part II -  $Y_2O_3/Al_2O_3$  and  $Sm_2O_3/Al_2O_3$ , *Materials Letters*, 58 (2004) 2810-2814.

[15] E. A. Aguilar, R. A. L. Drew, Melt extraction processing of structural  $Y_2O_3-Al_2O_3$  fibers, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 1091-1098.

[16] N. A. Toropov, I. A. Bondar, F. Ya. Galadhov, Kh. S. Nikogosyan and N. V. Vinogradova, Phase Equilibria in the Yttrium Oxide – Alumina System, *Physical Chemistry*, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 1964, pp. 1158-1164.

- [17] Tobias A. Schaedler, Olga Fabrichnaya, Carlos G. Levi, Phase equilibria in the  $\text{TiO}_2\text{-YO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$  system, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 2509-2520.
- [18] Weiping Gong, Dajian Li, Zhongshen Chen, Feng Zheng, Yong Liu, Yong Du, Baiyun Huang, Phase equilibria of the  $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 33 (2009) 624-627.
- [19] N. Mizutani, Y. Tajima and M. Kato, Phase relations in the system  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, (3-4) (1976) 168.
- [20] Chien Chon Chen, Phase Equilibria at Ti–Al Interface Under Low Oxygen Pressure, *Atlas Journal of Materials Science*, 1 (1): 1–11, 2014.
- [21] F.V. Motta, R.M. Balestra, S. Ribeiro, S.P. Taguchi, Wetting behaviour of SiC ceramics Part I.  $\text{E}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  additive system, *Materials Letters*, 58 (2004) 2805–2809.
- [22] Stefan Hoffmann, Stefan T. Norberg, Masahiro Yoshimura, Structural models for intergrowth structures in the phase system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2897–2906.
- [23] Serkan Abal, Effect of  $\text{TiO}_2$  doping on microstructural properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based single crystal ceramics, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 12, No. 1, (2011) pp. 21-25.
- [24] S. M. Lang, C. L. Fillmore, and L. H. Maxwell, The System Beryllia-Alumina-Titania: Phase Relations and General Physical Properties of Three-Component Porcelains, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 48, No.4, 1952, pp. 298-312.
- [25] Ling Bing Kong, Yizhong Huang, Wenxiu Que, Tianshu Zhang, Sean Li, Jian Zhang, Zhili Dong, Dingyuan Tang, Chapter 2. Transparent Ceramic materials, in: Carlos P. Bergmann (Ed.), *Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*, Springer, Porto Alegre, Brazil, 2015, pp. 29-91.

- [26] Donald R. Askeland y Pradeep P. Phulé, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Capítulo 3: Arreglos atómicos e iónicos, Cuarta Edición. Ed. Cengage Learning, 2010, p. 67-127.
- [27] Francois Gervais, Aluminum Oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Part II: Critiques, Subpart 3: Insulators, Volume II, in: Edward D. Palik (Ed.), Handbook of Optical Constants of Solids II, Academic Press, INC., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, Boston San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1998, pp. 761-775.
- [28] William J. Tropf and Michael E. Thomas, Aluminum Oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Revisited, Part II: Critiques, Subpart 3: Insulators, Volume III, in: Edward D. Palik (Ed.), Handbook of Optical Constants of Solids II, Academic Press, INC., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, Boston San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1998, pp. 653-682.
- [29] M.W. Ribarsky, Titanium Dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) (Rutile), Part II: Critiques, Subpart 3: Insulators, , Volume I, in: Edward D. Palik (Ed.), Handbook of Optical Constants of Solids II, Academic Press, INC., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, Boston San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1998, pp. 795-804.
- [30] William J. Tropf and Michael E. Thomas, Yttrium Oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), Part II: Critiques, Subpart 3: Insulators, Volume II, in: Edward D. Palik (Ed.), Handbook of Optical Constants of Solids II, Academic Press, INC., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, Boston San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1998, pp. 1079-1096.
- [31] William J. Tropf, Yttrium Aluminum Garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), Part II: Critiques, Subpart 3: Insulators, Volume III, in: Edward D. Palik (Ed.), Handbook of Optical Constants of Solids II, Academic Press, INC., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, Boston San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1998, pp. 963-986.
- [32] Wei Wang, Baohua Gu, Liyuan Liang, William A. Hamilton, and David J. Wesolowski, Synthesis of Rutile ( $\alpha\text{-TiO}_2$ ) Nanocrystals with Controlled Size and



Shape by Low-Temperature Hydrolysis: Effects of Solvent Composition, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, No. 39, 2004, 14789-14792.

[33] James E. S. Haggerty, Laura T. Schelhas, Daniil A. Kitchaev, John S. Mangum, Lauren M. Garten, Wenhao Sun, Kevin H. Stone, John D. Perkins, Michael F. Toney, Gerbrand Ceder, David S. Ginley, Brian P. Gorman & Janet Tate, High-fraction brookite films from amorphous precursors, *Scientific Reports*, 7: 15232, 2017, 1-11.

[34] Michel B. Johnson, David D. James, Alex Bourque, Hanna A. Dabkowska, Bruce D. Gaulin, Mary Anne White, Thermal properties of the pyrochlore,  $Y_2Ti_2O_7$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009). 725–729.

[35] Igor Levin and David Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [8] (1998), pp. 1995-2012.

[36] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo, Standard Transition Aluminas. *Electron Microscopy Studies, Materials Research*, Vol. 3, No. 4, 2000, 104-114.

[37] V. P. Sirotnikin, V. F. Shamrai, A. V. Samokhin, N. V. Alekseev, and M. A. Sinaiskii, Phase Composition of  $Al_2O_3$  Nanopowders Prepared by Plasma Synthesis and Heat-Treated, *Inorganic Materials*, 2012, Vol. 48, No. 4, pp. 342–349.

[38] Sergey V. Tsybulya, and Galina N. Kryukova, New X-ray powder diffraction data on  $\delta$ - $Al_2O_3$ , *Powder Diffraction*, Vol 18, No. (4), December 2003.

[39] Frank R. Feret, Daniel Roy, Clermont Boulanger, Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction, *Spectrochimica Acta, Part B*, 55, 2000, 1051-1061.

[40] Jitendra Gangwar, Bipin Kumar Gupta, Pawan Kumar, Surya Kant Tripathi and Avanish Kumar Srivastava, Time-resolved and photoluminescence spectroscopy of  $\theta$ - $Al_2O_3$  nanowires for promising fast optical sensor applications, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 17034–17043.

- [41] Paola Palmero, Barbara Bonelli, Fernando Lomello, Edoardo Garrone, Laura Montanaro, Role of the dispersion route on the phase transformation of a nano-crystalline transition alumina, *J Therm Anal Calorim* (2009) 97:223–229.
- [42] Sunandan Pakrashi, Deepak Kumar, V. Iswarya, M. Bhuvaneshwari, N. Chandrasekaran, Amitava Mukherjee, A comparative ecotoxicity analysis of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -phase aluminium oxide nanoparticles towards a freshwater bacterial isolate *Bacillus licheniformis*, *Bioprocess Biosyst Eng* (2014) 37:2415–2423.
- [43] Shihua Zhao, Zheng Wang, Mingquan Wang, Yuting Cui and Quanlin Liu, Synthesis and Photoluminescence Properties of Micron-Alumina, *Surface Review and Letters*, Vol. 21, No. 2 (2014) 1450031 (4 pages).
- [44] Ning Li, Zhaoyin Wen, Xiangwei Wu, Jingchao Zhang, Yu Liu, Synthesis of nano- $\alpha$ - $\beta$ "/ $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders by a citrate complex process, *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) 648–651.
- [45] Y. Rozita, R. Brydson and A. J. Scott, An investigation of commercial gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles, *Journal of Physics: Conference Series* 241 (2010) 012096.
- [46] Yanming Xue, Jing Lin, Ying Fan, Jie Li, Ammar Elsanousi, Xuewen Xu, Dong Liu, Yang Huang, Long Hu, Yan Liu, Fanbin Meng, Jin Zou, Chengchun Tang, Synthesis and hydrogen absorption of high-specific-surface ultrafine theta- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanowires, *Journal of Crystal Growth* 382 (2013) 52–55.
- [47] L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, A.M. Huntz, R. Tétot, Experimental and ab initio infrared study of  $\chi$ -,  $\kappa$ - and  $\alpha$ -aluminas formed from gibbsite, *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 901–908.
- [48] A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Roy, R. Tétot, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 1171–1176.

- [49] Hendrik M. Reinhardt, Hee-Cheol Kim, Norbert A. Hampp, Transformation of anodic aluminum oxide to nanoporous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ruby and Ti-sapphire micropatterns, *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (2013) 1281–1287.
- [50] Yanchun Wang, Kaimin Shih, Xiaobin Jiang, Phase transformation during the sintering of  $\gamma$ -alumina and the simulated Ni-laden waste sludge, *Ceramics International*, 38 (2012) 1879–1886.
- [51] Rong-Sheng Zhou And Robert L. Snyder, Structures and Transformation Mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  Transition Aluminas, *Acta Cryst.*, (1991), B47, 617-630.
- [52] A. Kelly and A. Mortensen, Composite Materials: Overview, *Composites, Materials*, in: K.H. Jürgen Buschow et al. (Eds), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, Pages 1361-1371.
- [53] M.F. Ashby, Composite Materials, Microstructural Design of, *Composites, Materials*, in: K.H. Jürgen Buschow et al. (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, Pages 1356-1361.
- [54] A. Neubrand, Functionally Graded Materials, *Composites, Materials*, in: K.H. Jürgen Buschow et al. (Eds), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, pp. 3407-3413.
- [55] Lutgard C. Dejonghe and Mohamed N. Rahaman, Chapter 4, 4.1 Sintering of Ceramics, in: S. Sōmiya et al. (Eds.), *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier Inc., 2003, Pages 187-264.
- [56] Oliver Suttman, Anas Moalem, Rainer Kling, and Andreas Ostendorf, Drilling, Cutting, Welding, Marking and Microforming, Chapter 13, in: Koji Sugioka, Michel Meunier, Alberto Piqué (Eds.), *Laser Precision Microfabrication*, Springer Series in Materials Science, 135, 2010, pp. 311-335.
- [57] Donald R. Askeland y Pradeep P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Capítulo 8: Principios de Solidificación, Cuarta Edición. Ed. Cengage Learning, 2010, p. 357-405.
- [58] Matthew S. Brown and Craig B. Arnold, Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification, Chapter 4, in: Koji

Sugioka, Michel Meunier, Alberto Piqué (Eds.), Laser Precision Microfabrication, Springer Series in Materials Science, 135, 2010, pp. 91-120.

[59] Hugh D. Young, Roger A. Freedman, A. Lewis Ford, Física Universitaria, con física moderna, Cap. 38: Fotones, electrones y átomos, Volumen 2, Decimosegunda edición, Editorial Addison-Wesley, 2009, 1307-1348.

[60] Csele, Mark, Fundamentals of light sources and lasers, Wiley-Interscience publication, Hoboken, New Jersey, 2004.

[61] Csele, Mark, Fundamentals of light sources and lasers, Chapter 11: Infrared Gas Laser, Wiley-Interscience publication, Hoboken, New Jersey, 2004, 283-294.

[62] Stephen M. Pompea and Robert P. Breault, Characterization and Use of Black Surfaces for Optical Systems, Chapter 6, Part 1. Properties, in: Michael Bass (Ed.), Handbook of optics, Volume IV, Optical Properties of Materials Nonlinear Optics, Quantum optics; Third edition, McGraw-Hill, 2010, P. 422.

[63] Ken H. Sandhage and Nils Claussen, Chapter 5, 5.4 Reaction Casting of Ceramic/Metal and Ceramic/Intermetallic Composites, in: S. Sōmiya et al. (Eds.), Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier Inc., 2003, Pages 421-434.

[64] Vitalij K. Pecharsky y Peter Y. Zavalij, chapter 11, Powder Diffractometry, in: Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second edition, Springer, 2009. pp. 263-300.

[65] Kenneth A. Rubinson y Judith F. Rubinson, Análisis instrumental, Capítulo 10: Espectroscopias infrarroja y Raman: espectroscopias vibracionales, Prentice Hall, primera edición por Pearson Educación, 2001, p. 445-482.

[66] Zahra Monsef Khoshhesab, Chapter 11: Reflectance IR Spectroscopy, in: Theophile Theophanides (Editor), Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology, InTech, 2012, pp. 233-244.

[67] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, Joseph R. Michael, Chapter 1: Introduction, in: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Third

Edition, Springer, Boston, MA, Springer Science + Business Media, LLC 2003, pages 1-20.

[68] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, Joseph R. Michael, Chapter 2: The SEM and Its Modes of Operation, in: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Third Edition, Springer, Boston, MA, Springer Science + Business Media, LLC 2003, pages 21-60.

[69] Barbara L. Gabriel, Scanning Electron Microscopy, in: ASM Handbook, volume 12: Fractography, ASM International, The Materials Information Company, United States of America, 1987, pp. 312-334.

[70] H.E. Exener, Qualitative and Quantitative Surface Microscopy, Chapter 10, in: R.W. Cahn and P. Haasen (Ed.), Fourth ed., Elsevier Science BV, 1996, p. 943-1032.

[71] Greg Haugstad, Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications, Chapter 1. Overview of AFM, First Edition. Wiley, New Jersey, 2012, pages 1-32.

[72] B. D. Cullity, S. R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction", 3rd Ed., Prentice Hall, 2001.

[73] C. Hammond, "The Basics of Crystallography and Diffraction", International Union of Crystallography Texts on Crystallography 21, Fourth edition, Oxford University Press, 2015.

[74] David Benavente, Juan Carlos Cañaveras, Javier Martínez-Martínez, María C. Muñoz Cervera, Miguel Ángel Rodríguez García y Salvador Ordóñez, Mineral identification by X-ray diffraction using online and free access databases, Enseñanza de las Ciencias de la Tierra, 2012 (20.3), Pags. 280-289.

[75] M. Marezio, J. P. Remeika, and A. Jayaraman, High-Pressure Decomposition of Synthetic Garnets, J. Chem. Phys., volume 45, pp. 1821-1824, (1966).

[76] M. Tamura, H. Sakasegawa, K. Shiba, H. Tanigawa, K. Shinozuka, H. Esaka, Decomposition of  $Y_2Ti_2O_7$  Particles in 8 Pct Cr Oxide-Dispersion-

Strengthened Martensitic Steel during Tempering, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 42, Issue 8, pp 2176–2188, 2011.

[77] D. Hreniak, S. Gierlotka, W. Łojkowski, W. Stręk, P. Mazur and R. Fedyk, High-pressure Induced Structural Decomposition of RE-doped YAG Nanoceramics, Solid State Phenomena Vol 106 (2005) pp 17-22.

[78] D. Djouadi, M. Meddouri, A. Chelouche, Structural and optical characterizations of ZnO aerogel nanopowder synthesized from zinc acetate ethanolic solution, Optical Materials 37 (2014) 567–571.

[79] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, J. Appl. Cryst. 11 (1978) p102-113.

[80] Leroy Alexander and Harold P. Klug, Determination of Crystallite Size with the X Ray Spectrometer, Journal of Applied Physics 21, 137-143, (1950).

[81] James R. Connolly, Introduction to X-Ray Powder Diffraction, Diffraction Basics, Part 2, Spring 2012.

[82] S. Rупpi, Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 23 (2005) 306–316.

[83] Sandip P. Harimkar. Narendra B. Dahotre. Crystallographic and morphological textures in laser surface modified alumina ceramic. Journal of Applied Physics, 100, 024901 (2006).

[84] Lamia Znaidi, Tahar Touam, Dominique Vrel, Nacer Souded, Sana Ben Yahia, Ovidiu Brinza, Alexis Fischer and Azzedine Boudrioua, AZO Thin Films by Sol-Gel Process for Integrated Optics, Journal Coatings, 2013, 3, 126-139.

[85] William D. Callister, Jr., Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Capítulo 3: La estructura de los sólidos cristalinos, Editorial Reverté, S.A., México, 2007, Páginas 31-70.

[86] Vitalij K. Pecharsky y Peter Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second edition, Springer, 2009, ISBN: 978-0-387-09578-3.

- [87] Hongwei Guo, A Simple Algorithm for Fitting a Gaussian Function, IEEE Signal Processing Magazine, 2011, 134-137.
- [88] Alexandra Navrotsky and Sergey V. Ushakov, Chapter 3: Thermodynamics of Oxide Systems Relevant to Alternative Gate Dielectrics, in: A.A. Demkov and A. Navrotsky (eds.), Materials Fundamentals of Gate Dielectrics, Springer, 2005, 57-108.
- [89] <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-infrarroja/778-espectro-infrarrojo-en-cicloalcanos.html> (Dic del 2018).
- [90] <http://www.quimicaorganica.net/espectro-infrarrojo-cicloalcanos.html> (Dic del 2018).
- [91] Anna Adamczyk and Elzbieta Dlugon. The FTIR studies of gels and thin films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> systems. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 89 (2012) 11-17.
- [92] Hanan Ali, Maram T. H. Abou Kana, Mohamed Atta Khedr. Spectroscopy and Optical Properties of Sm<sup>3+</sup>:YAG Nanocrystalline Powder Prepared by Co-Precipitation Method: Effect of Sm<sup>3+</sup> Ions Concentrations. Open Journal of Applied Sciences, 2014, 4, 96-102.
- [93] L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, A.M. Huntz, R. Tétot, Experimental and ab initio infrared study of  $\chi$ -,  $\kappa$ - and  $\alpha$ -aluminas formed from gibbsite, Journal of Solid State Chemistry, 183 (2010) 901-908.
- [94] A. S. Barker Jr., Phys. Rev. B 132 (1963) 1474.
- [95] N. M. Bobkoba and N. F. Popovskaya, Synthesis of Tialite Ceramics Using the Method of Heterogenous Precipitation, Glass and Ceramics, Vol. 57, Nos. 11 – 12, 2000, 418–422.
- [96] C.H. Shek, J.K.L. Lai, T.S. Gu and G.M. Lin, "Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders", Nanostructured Materials, vol. 8, no. 5, pp. 605-610, 1997.

- [97] K. Djebaili, Z. Mekhalif, A. Boumaza, and A. Djelloul, "XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales Grown on PM2000 Alloy", *Journal of Spectroscopy*, Volume 2015, 2015.
- [98] Z. S. Chen, W. P. Gong, T. F. Chen and S. L. Li. Synthesis and Characterization of Pyrochlore-Type Yttrium Titanate Nanoparticles by Modified Sol-Gel Method. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 34, No. 3, June 2011, pp.429-434.
- [99] Antonio F. Fuentes, Khalid Boulahya, Mirosław Maczka, Jerzy Hanuza, Ulises Amador. Synthesis of disordered pyrochlores, A<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Y, Gd and Dy), by mechanical milling of constituent oxides. *Solid State Sciences* 7 (2005) 343–353.
- [100] Osvald Knop and Francois Brisse and Lotte Castelliz. Pyrochlores. V. Thermoanalytic, X-ray, neutron, infrared, and dielectric studies of A<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, titanates. *Can. J. Chem.*, Vol. 47, 1969, 971-990.
- [101] Jasmeet Kaur Gill, O.P. Pandey, K. Singh. Ionic conductivity, structural and thermal properties of Ca<sup>2+</sup> doped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlores for SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37 (2012) 3857-3864.
- [102] Yanhui Zhang, Min Wang, Zhanggao Le, Guolin Huang, Lixia Zou, Zhongsheng Chen. Preparation and characterization of pyrochlore oxide Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocrystals via gel-combustion route. *Ceramics International*. 40 (2014) 5223–5230.
- [103] S. Anila, Annamma John, Jijimon K. Thomas, Sam Solomon. Structural and optical characterization of Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Y<sub>2</sub>Ti<sub>1.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>O<sub>7</sub> nanomaterials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2017).
- [104] Rongrong Wang, Jianghao Liu, Wei Ji, Yucheng Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Weimin Wang, Jinyong Zhang, Jiaoqun Zhu. Effects of ball-milling on fabrication of YAG ceramics by a phase transformation assisted spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds* 701 (2017) 279-287.
- [105] A. M. Hofmeister and K. R. Campbell. Infrared spectroscopy of yttrium aluminum, yttrium gallium, and yttrium iron garnets. *J. Appl. Phys.* 72 (2), 15 July 1992, 638-646.



- [106] Zhihong Sun, Duorong Yuan, Haoqiang Li, Xiulan Duan, Haiqing Sun, Zengmei Wang, Xuecheng Wei, Hongyan Xu, Caina Luan, Dong Xu, Mengkai Lv. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds* 379 (2004) L1–L3.
- [107] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, H. Sarpoolaky. Synthesis of an alumina–YAG nanopowder via sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds* 456 (2008) 282–285.
- [108] Prasad Apte, Harry Burke, and Helen Pickup. Synthesis of yttrium aluminum garnet by reverse strike precipitation. *J. Mater. Res.*, Vol. 7, No. 3, Mar 1992, 706-711.
- [109] Paz Vaqueiro and M. Arturo López-Quintela. Synthesis of yttrium aluminium garnet by the citrate gel process. *J. Mater. Chem.*, 1998, 8(1), 161–163.
- [110] Makio Naito, Nobuhiro Shinohara and Keizo Uematsu, Chapter 2, 2.1 Raw Materials, in: S. Sōmiya et al. (Eds.), *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier Inc., 2003, Pages 81-129.
- [111] Yujie Zhong, Ke Zhang, Xu Wang, Wen Zhang and Qian Sun, Competitive growth of dendrites and eutectic in  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic ceramics, *Ceramics International*, Volume 44, Issue 18, 15 December 2018, Pages 23301-23304.
- [112] Peter Greil, Chapter 5, 5.2 Pyrolysis of Active and Passive Filler-loaded Preceramic Polymers. in: S. Sōmiya et al. (Eds.), *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier Inc., 2003, Pages 369-390.
- [113] Shigeyuki Sōmiya, Fritz Aldinger, Nils Claussen, Richard M. Spriggs, Kenji Uchino, Kunihito Koumoto and Masayuki Kaneno. *Handbook of Advanced Ceramics, Volume I: Materials Science: Basic Science of Ceramics*, Elsevier Ltd., Academic Press, No. of pages 1320, 2003.
- [114] Héctor Morillas, Iker Marcaida, Cristina García-Florentino, Maite Maguregui, Gorka Arana, Juan Manuel Madariaga, Micro-Raman and SEM-EDS analyses to evaluate the nature of salt clusters present in secondary marine aerosol, *Science of the Total Environment*, 615 (2018) 691–697.

- [115] Hainan Bai, Jiulin Hu, Yusen Duan, Takahiro Kozawa, Makio Naito, Jingxian Zhang, Shaoming Dong, Surface modification of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ceramic electrolyte by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -doped ZnO coating to enable dendrites-free all-solid-state lithium-metal batteries. *Ceramics International*, volume 45, Issue 12, 15 August 2019, Pages 14663-14668.
- [116] Anurag Pandey, Vineet Kumar Rai, Colour emission tunability in  $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  upconverted phosphor, *Appl. Phys. B*, 109 (2012) 611–616.
- [117] Xingliang He, Yan Zhou and Hong Liang,  $\text{Cu}^{n+}$ -assisted synthesis of multi- and single-phase yttrium oxide nanosheets, *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1-6.
- [118] M. Vlasova, B. Sosa Coeto, M. Kakazey, P.A. Márquez Aguilar, A. Escobar Martínez, V. Stetsenko, A. Bykov, Laser synthesis of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ceramics from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  powder mixtures, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 3 (2), 2012, 61-68.
- [119] M. Vlasova, M. Kakazey, P. A. Márquez Aguilar, Microstructural Evolution in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Compacts During Laser Irradiation, Chapter 18 in book: *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, 2011, pp. 393-420.

**Artículos científicos publicados en revistas:**

1. Adalberto Castro Hernández, Marina Vlasova, Pedro A. Márquez Aguilar and Mykola Kakazey, Selective Laser Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al Powder Compacts, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 1765 (Symposium 4A – Advanced Structural Materials-2014), 2015, Materials Research Society, pp. 83-90. DOI: 10.1557/opl.2015.811
2. Pedro A. Márquez Aguilar, Marina Vlasova, Mykola Kakazey, Adalberto Castro Hernández, Phase Transformation in Zone of Laser Treatment of Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compositional Ceramics, Journal MRS Advances, 2017, Materials Research Society, Volume 2, Issue 61 (International Materials Research Congress XXV), 2017, pp. 3831-3836. DOI: 10.1557/adv.2017.606
3. M. Vlasova, M. Kakazey, A. Castro Hernandez, P.A. Márquez Aguilar, R. Guardian Tapia, I.V. Mel'nikov, V.N. Petrovsky, Surface Changes in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Base Composite Ceramics Under Action of Laser Treatment, Ceramics International, Volume 45, Issue 5, 2019, Pages 5454-5466. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.249>
4. M. Vlasova, M. Kakazey, P.A. Marquez Aguilar, R. Guardian Tapia, M.C. Reséndiz-González, A. Castro Hernandez, I.V. Mel'nikov and Ya. Fironov, Laser Corrosion of TiN-TiB<sub>2</sub> Ceramics, Research & Development in Material Science, Volume 10, Issue 2, pp.1-7 2019. DOI: 10.31031/RDMS.2019.10.000731
5. M. Vlasova, M. Kakazey, P. A. Marquez Aguilar, R. Guardian Tapia, A. Castro Hernandez, I. Mel'nikov, Ya. Fironov, D. Bahena Uribe, Processes Connected with Local Laser Heating of TiB<sub>2</sub> Armor Ceramics, Science of Sintering, Volume 51, No. 2, (2019), pp. 125-134. doi:<https://doi.org/10.2298/SOS1902125V>
6. M. Vlasova, M. Kakazey, P.A. Marquez Aguilar, R. Guardian Tapia, M.C. Reséndiz-González, A. Castro Hernandez, I.V. Mel'nikov, Ya. Fironov, TiN-TiB<sub>2</sub> Ceramics Degradation in the Region of a Steady-State Laser Heating, Surface and Coating Technology, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.058>
7. A. Castro Hernández, M. Vlasova, M. Kakazey, P.A. Márquez Aguilar, Physico-Chemical Processes During Laser Machining of TiN-TiB<sub>2</sub> Ceramics, 2019. En revision - Oct 2019

### **Memorias en Extenso de Congreso:**

1. Adalberto Castro Hernández, Marina Vlasova, Pedro Antonio Márquez Aguilar, Mykola Kakazey. Transformación de Fase Sobre la Superficie de la Cerámica Composicional de  $Y_2Ti_2O_7 - Y_3Al_5O_{12} - Al_2O_3$  Bajo Tratamiento Láser Dirigido. Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A. C. y Universidad de Guanajuato, Tema: Materiales, XXXIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ, “La Ingeniería Química como Motor de la Innovación”, San José del Cabo, BCS, México, 1-4 Mayo 2018. ISBN 978-607-95593-6-6. MAT – 326-334. Pág. 2132-2140.

2. Adalberto Castro Hernández, Marina Vlasova, Pedro Antonio Márquez Aguilar, Mykola Kakazey, Procesos Relacionados con el Calentamiento Local por Láser de Cerámicas de Blindaje de  $TiB_2$ , Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A. C., Tema: Materiales, XL Encuentro Nacional de la AMIDIQ, “Retos de la Ingeniería Química para el Desarrollo Nacional”, Huatulco, Oaxaca, México, 7-10 Mayo 2019. ISBN Pendiente.

### **Participaciones en Congresos:**

1. Adalberto Castro Hernández, Marina Vlasova, Pedro A. Márquez Aguilar and Mykola Kakazey, Selective Laser Sintering of  $Al_2O_3$ -Al Powder Compacts, Topic: 4. Fundamental Materials Science, Symposium: 4A. Advanced Structural Materials, Poster Presentation, XXIII International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, México, 17-21 August 2014.

2. P. A. Márquez Aguilar, M. Vlasova, A. Castro Hernández, M. Kakazey, 1-D Laser Sintering of  $Al_2O_3$ -Al Composites, Poster, ECerS 2015, 14<sup>th</sup> International Conference of the European Ceramics Society, Toledo, Spain, 21-25 June 2015.

3. Adalberto Castro Hernández, Marina Vlasova, Pedro A. Márquez Aguilar and Mykola Kakazey, Peculiarities of Formation in the Electric Arc Sintering of  $Al_2O_3$  Ceramics, Topic: 4. Fundamental Materials Science, Symposium: 4E. Powder Processing, Sintering & Consolidation Technologies, Poster, XXIV International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, México, 16-20 August 2015.

4. M. Vlasova, P. A. Márquez Aguilar, M. Kakazey, A. Bykov, V. Stetsenko, A. Escobar Martínez, A. Castro Hernández, Structural - Phase Transformations in the Surface Layer of YAG-YAP Ceramics Via Laser Processing, Topic: 6. Materials for Specific Applications, Symposium: 6D. Innovative Production and Application of Structural and Functional Ceramic- and Metal-Matrix Composites, Talk, XXIV International Materials Research Congress, Quintana Roo, México, 16-20 August 2015.

5. Marina Vlasova, Pedro A. Márquez Aguilar, Mykola Kakazey, Adalberto Castro Hernández, Phase Transformation in Zone of Laser Treatment of  $Y_2Ti_2O_7$ - $Al_2O_3$

Composite Ceramics, Topic: D. Structural Materials, Symposium: D.1. Advanced Structural Materials, Oral regular, XXV International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, México, 14-19 August 2016.

6. M. Vlasova, A. Castro Hernández, P. A. Márquez Aguilar, M. Kakazey, Phase Transformation on the Surface of  $Y_2Ti_2O_7$ - $Y_3Al_5O_{12}$ - $Al_2O_3$  Composite Ceramics at Directed Laser Treatment, Topic: D. Structural Materials, Symposium: D.1. Advanced Structural Materials: Synthesis, Mechanics, Properties and Applications, Oral regular, XXVI International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, México, 20-25 August 2017.

7. Adalberto Castro Hernández, Marina Vlasova, Pedro Antonio Márquez Aguilar, Mykola Kakazey, Transformación de Fase Sobre la Superficie de la Cerámica Composicional de  $Y_2Ti_2O_7$  -  $Y_3Al_5O_{12}$  -  $Al_2O_3$  Bajo Tratamiento Láser Dirigido, Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A. C. y Universidad de Guanajuato, Tema: Materiales, Oral, XXXIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ, “La Ingeniería Química como Motor de la Innovación”, San José del Cabo, BCS, México, 1-4 Mayo 2018.

8. Sergio Rubén Gonzaga Segura, Arturo Molina Ocampo, Alejandro Sedano Aguilar, Heriberto Villanueva Pliego, René Guardián Tapia, Adalberto Castro Hernández, Synthesis of Magnesium Matrix Composite Materials Reinforced with Calcium and Zinc Particles Via Mechanical Alloying (AM), Topic: E. Structural Materials and Metallurgy, Symposium: E1. Structural Lightweight Metallic Alloys: Synergies Between Processing and Alloy Development, Poster, XXVII International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, México, 19-24 August 2018.

9. Adalberto Castro Hernández, Marina Vlasova, Pedro Antonio Márquez Aguilar, Mykola Kakazey, Procesos Relacionados con el Calentamiento Local por Láser de Cerámicas de Blindaje de  $TiB_2$ , Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A. C., Tema: Materiales, Oral, XL Encuentro Nacional de la AMIDIQ, “Retos de la Ingeniería Química para el Desarrollo Nacional”, Huatulco, Oaxaca, México, 7-10 Mayo 2019.

10. P. A. Márquez Aguilar, M. Vlasova, M. Kakazey, A. Castro Hernández, Morphological and Phase Composition of Films Obtained from the Products of Laser Ablation of  $TiN$ - $TiB_2$  Ceramics, Poster, ECerS 2019, 16<sup>th</sup> Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Politecnico di Torino, Turin, Italy, 16-20 June 2019.

11. A. Castro Hernández, M. Vlasova, M. Kakazey, P.A. Márquez Aguilar, Physico-Chemical Processes During Laser Machining of  $TiN$ - $TiB_2$  Ceramics, Topic: E. Structural Materials and Metallurgy, Symposium: E3. Aeronautical and Aerospace Processes, Materials and Industrial Applications, Poster, XXVIII International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, México, 18-23 August 2019.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Instituto de  
Investigación en  
Ciencias  
Básicas y  
Aplicadas

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, 03 de mayo de 2019.

**DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ**  
**COORDINADOR DE POSGRADO**  
**EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada “**Tratamiento Superficial Láser a Cerámica Composicional a Base de  $Al_2O_3$** ” que presenta el alumno **ADALBERTO CASTRO HERNÁNDEZ**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS** con opción terminal en **TECNOLOGÍA DE MATERIALES**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DRA. MARYNA VLASOVA	Aprobado	
DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR	Aprobado	
DR. MYKOLA KAKAZYEY	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. ISAÍ ROSALES CADENA	Aprobado	
DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA	Aprobatorio	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Instituto de  
Investigación en  
Ciencias  
Básicas y  
Aplicadas

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS

Cuernavaca, Morelos, 03 de mayo de 2019.

**ADALBERTO CASTRO HERNÁNDEZ  
PRESENTE**

Por este conducto le notifico que su tesis de Doctorado titulada **“Tratamiento Superficial Láser a Cerámica Composicional a Base de  $Al_2O_3$ ”**

Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos

NOMBRE	FIRMA
DRA. MARYNA VLASOVA	
DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR	
DR. MYKOLA KAKAZYEY	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	
DR. ISAÍ ROSALES CADENA	
DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA	

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente

**Por una humanidad culta**

*Una universidad de excelencia*

**DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN  
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

RJRD\*RSU/nmc