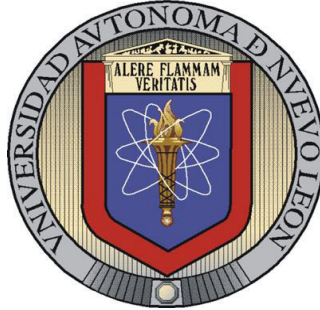


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



TESIS

**“ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL
ÓXIDO DE MAGNESIO (MgO) CON ÓXIDO DE CROMO (Cr₂O₃)”**

PRESENTADA POR:

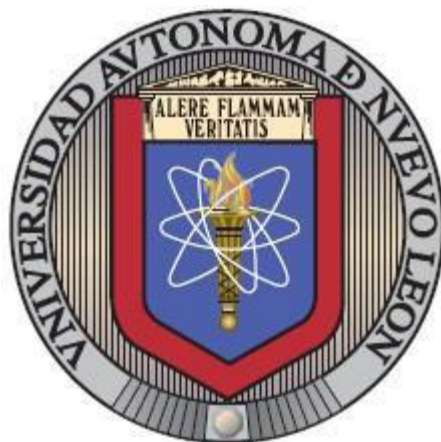
KATIA DEL CARMEN MARTÍNEZ GUZMÁN

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

JUNIO 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL
ÓXIDO DE MAGNESIO (MgO) CON ÓXIDO DE CROMO (Cr₂O₃)”**

PRESENTA:

KATIA DEL CARMEN MARTÍNEZ GUZMÁN

ASESOR

Dr. TUSHAR KANTI DAS ROY

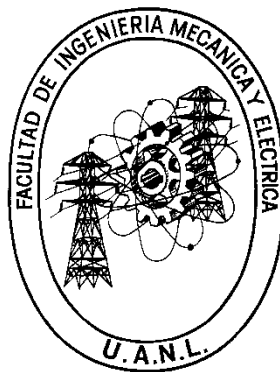
TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO JUNIO DEL 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL
ÓXIDO DE MAGNESIO (MgO) CON ÓXIDO DE CROMO (Cr₂O₃)”**

PRESENTA:

KATIA DEL CARMEN MARTÍNEZ GUZMÁN

ASESOR

Dr. TUSHAR KANTI DAS ROY

TESIS


**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO JUNIO DEL 2019

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

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Estudio de la microestructura y propiedades del óxido de magnesio (MgO) con óxido de cromo (Cr₂O₃)**” realizada por la alumna **Katia del Carmen Martínez Guzmán**, con matrícula **1607010**, sea aceptada para defensa como opción al grado de **Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales**

El Comité de Tesis



Dr. Tushar Kanti Das Roy

Director



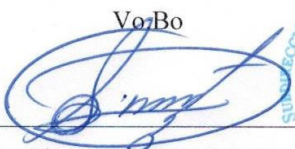
Dr. Sadasivan Shaji

Revisor



Dr. David Avellaneda Avellaneda

Revisor

Vo:Bo


Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, junio de 2019

Resumen curricular

Katia del Carmen Martínez Guzmán

Candidata al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

Tesis: Estudio de la microestructura y propiedades del óxido de magnesio (MgO) con óxido de cromo (Cr₂O₃)

Biografía:

- Datos Personales: Originaria de Ciudad Ixtepec Oaxaca, nacida el 05 de Julio de 1993, hija del señor *Ángel Alfonso Martínez Solórzano* y la Profesora en Educación Primaria y Licenciada en Educación Media en la Especialidad de Psicología Educativa *Sonia Guzmán Cabrera*.

Educación:

- Egresada de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) en la carrera de Ingeniero en Mecatrónica.
- Egresada del Colegio de Bachilleres del Estado de Oaxaca (COBAO) Plantel 02 El Espinal

Dedicatoria

Dedicada especialmente a mi madre Sonia, ya que es la razón por la que lucho día con día para continuar con mis estudios gracias a su apoyo incondicional a lo largo de todos estos años estando lejos de casa, ella es el motor que me inspira en todo momento para poder concluir con cada una de las metas más importantes en mi vida, muchas gracias por siempre estar a mi lado aun a pesar de los miles de kilómetros que no separan, por estar ahí conmigo apoyándome en cada momento que pienso no poder. Eres mi mayor ejemplo a seguir y la persona que más admiro por todo lo que ha luchado para haber llegado hasta dónde estás.

A mi abuela Emilia, mi otro mayor ejemplo a seguir con todo ese valor y fuerza que tuvo para sacar a todos sus hijos adelante aún a pesar de todos los obstáculos que se le pusieron en la vida y más siendo una persona iletrada.

Las admiro tanto por esa fuerza de voluntad por salir delante de ambas, son mi gran motor de vida. Nadxielaatu ne duubi nacaaa laxhi dua sñaa Sonia nee sñaavida Emilia (Las amo con todo mi corazón mamá Sonia y abuela Emilia).

Agradecimientos

Antes que nada, agradezco a Dios por estar conmigo y permitirme concluir mi maestría.

A mi madre Sonia por la confianza y el apoyo brindado a pesar de la distancia que sin duda alguna en el trayecto de mi vida me ha demostrado su amor, su comprensión, corrigiendo mis faltas y celebrando mis triunfos; pero sobre todo por demostrarme que todo se puede en esta vida sin importa de dónde vengas y que posición económica tengas.

A mi padre Ángel Alfonso por su apoyo.

A mi hermana María Cecilia por siempre estar ahí apoyándome a pesar de la gran diferencia de edades.

A CONACyT, por la beca otorgada para poder desarrollar este trabajo de tesis con apoyo de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica – Universidad Autónoma de Nuevo León (FIME-UANL) por los laboratorios equipados que nos proporcionó para realizar el trabajo.

A mi asesor el Dr. Tushar Kanti Das Roy por ser una persona que respeto y admiro por su gran conocimiento, por la experiencia en el área y sobre todo por sus consejos como persona.

Al Dr. Sadasivan Shaji por creer en mí y haberme guiado a lo largo de mi tesis, por todos sus consejos, apoyo y paciencia, pero principalmente por demostrarme que cualquier obstáculo se puede superar con dedicación y conocimiento.

A la Dra. Bindu Khrihnan por todas sus atenciones, comentarios, enseñanzas y ánimos durante la junta de grupo y clases, por creer en mí y haberme apoyado para continuar con la redacción de tesis y aprendizaje en su área de trabajo.

Al Dr. David Avellaneda Avellaneda por todas las atenciones, comentarios y apoyo a lo largo de este camino.

A la Dra. Ana María Guzmán, Dr. Jacobo Ruiz, Dr. Josué Amílcar, Dra. Marla por sus aportaciones y comentarios a lo largo de mi tesis, enriqueciéndome de más conocimiento al ir aclarando mis dudas.

A mis compañeros el M.C. Daniel Acuña, M.C. Sara Gómez, M.C. Joseph Cruz, M.C. Alan Lara por haber estado ahí conmigo apoyándome en este camino, compartiendo conocimientos con sus áreas y estar ahí conmigo.

Índice de figuras

Figura 1.1	Evolución de proceso de sinterizado	8
Figura 1.2	Estructura cristalina del MgO	13
Figura 1.3	Estructura cristalina del Cr ₂ O ₃ (misma estructura que el Al ₂ O ₃ o Corindón)	14
Figura 1.4	Componentes principales del láser	17
Figura 2.1	a) Tamiz, b) Tamiz con MgO y polvo fino de MgO	24
Figura 2.2	a) Balanza Ohaus Pioneer, b) Dado, c) Prensa Carver	24
Figura 2.3	Horno convencional	25
Figura 2.4	Rapas de calentamiento de 1600 °C y 1650 °C	25
Figura 2.5	Patrón de difracción de óxido de magnesio (MgO)	26
Figura 2.6	Patrón de difracción del óxido de cromo (Cr ₂ O ₃)	27
Figura 2.7	a) Pulidora Struers, b) Resina poliéster	28
Figura 2.8	Recubridora de oro	29
Figura 2.9	a) Muestra irradiada, b) 10 ml de alcohol isopropílico	34
Figura 2.10	a) Sin muestra, b) Con muestra	34
Figura 2.11	a) Láser LQ 929, b) Láser LQ 629-100	34
Figura 2.12	a) Vaso precipitado con el medio líquido y la muestra, b) Dirección del haz del láser	35
Figura 3.1	Pastillas experimentales a 1550 °C con adiciones de a) 1% Cr ₂ O ₃ , b) 3% Cr ₂ O ₃ , c) 5% Cr ₂ O ₃	37

Figura 3.2	Patrón de difracción del óxido de magnesio (MgO)	38
Figura 3.3	Patrón de difracción del óxido de cromo (Cr ₂ O ₃)	38
Figura 3.4	Difracción del óxido de magnesio (MgO) con sus planos característicos en verde y sinterizado	39
Figura 3.5	Difracción del óxido de cromo (Cr ₂ O ₃) con sus planos característicos	39
Figura 3.6	Patrón de difracción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr ₂ O ₃) en verde	41
Figura 3.7	Patrón de difracción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr ₂ O ₃) sinterizado a 1600 °C	42
Figura 3.8	Patrón de difracción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr ₂ O ₃) sinterizado a 1650 °C	43
Figura 3.9	Patrón de difracción del espinel de óxido de magnesio cromita (MgCr ₂ O ₄)	44
Figura 3.10	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 1V (1 % adición de óxido de cromo Cr ₂ O ₃ de una matriz de óxido de magnesio MgO en verde)	47
Figura 3.11	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 1T1 (1 % adición de óxido de cromo Cr ₂ O ₃ de una matriz de óxido de magnesio MgO a 1600 °C)	48
Figura 3.12	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 1T2 (1 % adición de óxido de cromo Cr ₂ O ₃ de una matriz de óxido de magnesio MgO a 1650 °C)	49
Figura 3.13	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 3V (3 % adición de óxido de cromo Cr ₂ O ₃ de una matriz de óxido de magnesio MgO en verde)	50

Figura 3.14	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 3T1 (3 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO a 1600 $^\circ\text{C}$)	51
Figura 3.15	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 3T2 (3 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO a 1650 $^\circ\text{C}$)	52
Figura 3.16	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 5V (5 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO en verde)	53
Figura 3.17	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 5T1 (5 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO a 1600 $^\circ\text{C}$)	54
Figura 3.18	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 5T2 (5 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO a 1650 $^\circ\text{C}$)	55
Figura 3.19	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 7V (7 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO en verde)	56
Figura 3.20	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 7T1 (7 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO a 1600 $^\circ\text{C}$)	57
Figura 3.21	Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 7T2 (7 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO a 1650 $^\circ\text{C}$)	58
Figura 3.22	Espectroscopia XPS correspondientes a Mg de acuerdo a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de	62

	cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 (T1) y 1650 °C (T2)	
Figura 3.23	Espectroscopia XPS correspondientes a Cr de acuerdo a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 (T1) y 1650 °C (T2)	63
Figura 3.24	Espectroscopia XPS de óxido de cromo (Cr_2O_3)	64
Figura 3.25	Espectroscopia XPS correspondientes a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 (T1) y 1650 °C (T2).	65
Figura 3.26	Espectroscopia Raman correspondientes a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) en verde	69
Figura 3.27	Espectroscopia Raman correspondientes a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 (T1)	69
Figura 3.28	Espectroscopia XPS correspondientes a Cr de acuerdo a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 (T1) y 1650 °C (T2)	70
Figura 4.1	Patrón de difracción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr_2O_3) sinterizado a 1600 °C irradiado en: Aire, Acetona, Alcohol Isopropílico y Metanol (de abajo hacia arriba)	74
Figura 4.2	Patrón de difracción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr_2O_3) sinterizado a 1650 °C	75

irradiado en: Aire, Acetona, Alcohol Isopropílico y Metanol (de abajo hacia arriba)

- Figura 4.3** Micrografía de SEM (1 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO en verde) a) 1V y b) 1V, c) 1V 10 Hz, d) 1v 100 Hz, e) 1V 10 Hz y f) 1V 100 Hz en Aire 78
- Figura 4.4** Micrografía de SEM (1 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 1T1 y b) 1T2 por sinterización convencional, c) 1T1 10 Hz, d) 1T2 10 Hz, e) 1T1 100 Hz y f) 1T2 100 Hz en Aire 79
- Figura 4.5** Micrografía de SEM (1 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 1T1 y b) 1T2 por sinterización convencional, c) 1T1 10 Hz, d) 1T2 10 Hz, e) 1T1 100 Hz y f) 1T2 100 Hz en Acetona 80
- Figura 4.6** Micrografía de SEM (1 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 1T1 y b) 1T2 por sinterización convencional, c) 1T1 10 Hz, d) 1T2 10 Hz, e) 1T1 100 Hz y f) 1T2 100 Hz en Alcohol Isopropílico 81
- Figura 4.7** Micrografía de SEM (1 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 1T1 y b) 1T2 por sinterización convencional, c) 1T1 10 Hz, d) 1T2 10 Hz, e) 1T1 100 Hz y f) 1T2 100 Hz en Metanol. 82
- Figura 4.8** Micrografía de SEM (3 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO en verde) a) 3V y b) 3V, c) 3V 10 Hz, d) 3v 10 Hz, e) 3V 100 Hz y f) 3V 100 Hz en Aire 83
- Figura 4.9** Micrografía de SEM (3 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 3T1 y b) 3T2 por 84

sinterización convencional, c) 3T1 10 Hz, d) 3T2 10 Hz, e) 3T1 100 Hz y f) 3T2 100 Hz en Aire

- Figura 4.10** Micrografía de SEM (3 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 3T1 y b) 3T2 por sinterización convencional, c) 3T1 10 Hz, d) 3T2 10 Hz, e) 3T1 100 Hz y f) 3T2 100 Hz en Acetona 85
- Figura 4.11** Micrografía de SEM (3 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 3T1 y b) 3T2 por sinterización convencional, c) 3T1 10 Hz, d) 3T2 10 Hz, e) 3T1 100 Hz y f) 3T2 100 Hz en Alcohol Isopropílico 86
- Figura 4.12** Micrografía de SEM (3 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 3T1 y b) 3T2 por sinterización convencional, c) 3T1 10 Hz, d) 3T2 10 Hz, e) 3T1 100 Hz y f) 3T2 100 Hz en Metanol 87
- Figura 4.13** Micrografía de SEM (5 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO en verde) a) 5V y b) 5V, c) 5V 10 Hz, d) 5v 10 Hz, e) 5V 10o Hz y f) 5V 100 Hz en Aire 88
- Figura 4.14** Micrografía de SEM (5 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 5T1 y b) 5T2 por sinterización convencional, c) 5T1 10 Hz, d) 5T2 10 Hz, e) 5T1 100 Hz y f) 5T2 100 Hz en Aire 89
- Figura 4.15** Micrografía de SEM (5 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 5T1 y b) 5T2 por sinterización convencional, c) 5T1 10 Hz, d) 5T2 10 Hz, e) 5T1 100 Hz y f) 5T2 100 Hz en Acetona 90
- Figura 4.16** Micrografía de SEM (5 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 5T1 y b) 5T2 por 91

sinterización convencional, c) 5T1 10 Hz, d) 5T2 10 Hz, e) 5T1 100 Hz y f) 5T2 100 Hz en Alcohol Isopropílico

- Figura 4.17** Micrografía de SEM (5 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 5T1 y b) 5T2 por sinterización convencional, c) 5T1 10 Hz, d) 5T2 10 Hz, e) 5T1 100 Hz y f) 5T2 100 Hz en Metanol. 92
- Figura 4.18** Micrografía de SEM (7 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO en verde) a) 7V y b) 7V, c) 7V 10 Hz, d) 7v 100 Hz, e) 7V 10 Hz y f) 7V 100 Hz en Aire 93
- Figura 4.19** Micrografía de SEM (7 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 7T1 y b) 7T2 por sinterización convencional, c) 7T1 10 Hz, d) 7T2 10 Hz, e) 7T1 100 Hz y f) 7T2 100 Hz en Aire 94
- Figura 4.20** Micrografía de SEM (7 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 7T1 y b) 7T2 por sinterización convencional, c) 7T1 10 Hz, d) 7T2 10 Hz, e) 7T1 100 Hz y f) 7T2 100 Hz en Acetona 95
- Figura 4.21** Micrografía de SEM (7 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 7T1 y b) 7T2 por sinterización convencional, c) 7T1 10 Hz, d) 7T2 10 Hz, e) 7T1 100 Hz y f) 7T2 100 Hz en Alcohol Isopropílico 96
- Figura 4.22** Micrografía de SEM (7 % adición de óxido de cromo Cr_2O_3 de una matriz de óxido de magnesio MgO) a) 7T1 y b) 7T2 por sinterización convencional, c) 7T1 10 Hz, d) 7T2 10 Hz, e) 7T1 100 Hz y f) 7T2 100 Hz en Metanol 97

Figura 4.23	Espectroscopía XPS correspondiente a Mg de acuerdo las muestras sinterizadas a 1600 y 1650 °C irradiadas en Aire (A), Acetona, Alcohol Isopropílico (AI) y Metanol (M)	101
Figura 4.24	Espectroscopía XPS correspondiente a Cr de acuerdo a las muestras sinterizadas a 1600 y 1650 °C irradiadas en Aire (A), Acetona, Alcohol Isopropílico (AI) y Metanol (M)	102
Figura 4.25	Espectroscopía XPS correspondiente a los Survey de acuerdo a las muestras sinterizadas a 1600 y 1650 °C irradiadas en Aire (A), Acetona, Alcohol Isopropílico (AI) y Metanol (M)	103

Índice de tablas

Tabla 1.1	Clasificación funcional de cerámicos	3
Tabla 1.2	Clasificación de óxidos refractarios	10
Tabla 1.3	Naturaleza del óxido de cromo	14
Tabla 1.4	Parámetros del láser	21
Tabla 2.1	Muestras preparadas para SEM, antes de ser irradiadas	29
Tabla 2.2	Muestras preparadas para SEM, después de ser irradiadas	30
Tabla 2.3	Muestras preparadas para XPS	31
Tabla 2.4	Muestras preparadas para RAMAN	32
Tabla 2.5	Muestras preparadas para Láser LQ 629-100	33
Tabla 2.6	Muestras preparadas para Láser LQ 929	33
Tabla 3.1	Micrografías de SEM comparando en verde, a 1600 °C, 1650 °C con adiciones de 1%, 3%, 5% y 7% de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO)	60

Índice

Resumen curricular	I
Dedicatoria	II
Agradecimientos	III
Índice de figuras	V
Índice de tablas	XIII
Resumen	XVIII
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN: MATERIALES CERÁMICOS ...	1
1.1 Introducción	1
1.1.1 Cerámicos	1
1.1.2 Propiedades y aplicaciones de cerámicos	2
1.2 Historia sobre cerámicos y refractarios	5
1.2.1 Introducción	5
1.2.2 ¿Qué es un cerámico?	5
1.2.3 Variables de operaciones del prensado y sinterizado.	6
1.2.4 ¿Qué es un refractario?	9
1.2.5 Materiales cerámicos refractarios	11
1.2.6 Características y propiedades requeridas en el refractario	11
1.2.7 Clasificación de materiales refractarios.....	11
1.3 Óxido de Magnesio (MgO) y Óxido de Cromo (Cr ₂ O ₃) ...	12

1.3.1	Introducción	12
1.3.2	Obtención de materia prima	12
1.3.3	Ladrillos de magnesia y cromo	15
1.4	Láser	16
1.4.1	Introducción	16
1.4.2	Funcionamiento del láser	16
1.4.3	Propiedades del láser	17
1.4.4	Irradiación láser	18
1.5	Hipótesis	19
1.6	Objetivo	19
1.7	Objetivos específicos	19
1.8	Justificación	20
1.9	Metodología científica	20
1.10	Referencias	21
Capítulo 2	DESARROLLO EXPERIMENTAL: MgO CON Cr₂O₃ – SINTERIZACIÓN E IRRADIACIÓN CON LÁSER PULSADO	23
2.1	Introducción	23
2.2	Tamizado	23
2.3	Elaboración de pastillas	24
2.4	Sinterizado de muestras	25

2.5 Preparación de muestras	26
2.5.1 Introducción	26
2.5.2 Difracción de Rayos X (DRX o XRD). Materia prima	26
2.5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB o SEM) ..	28
2.5.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) ..	30
2.5.5 Espectroscopía RAMAN	32
2.5.6 Láser. Irradiación superficial	32
Capítulo 3 EFECTOS DE LA ADICIÓN DE Cr₂O₃ Y SINTERIZACIÓN DE MgO EN LA ESTRUCTURA, COMPOSICIÓN Y FASE.	36
3.1 Introducción	36
3.2 Sinterización a 1600 y 1650 °C	36
3.3 Difracción de Rayos X (DRX)	37
3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectrómetro de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)	46
3.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	61
3.6 Espectroscopía RAMAN	67
3.7 Resultados generales	71
3.8 Referencias	71
Capítulo 4 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR IRRADIACIÓN DE LÁSER PULSADO	73
4.1 Introducción	73

4.2 Difracción de Rayos X	73
4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	76
4.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	100
4.5 Resultados generales	105
4.6 Referencias	105
Capítulo 5 CONCLUSIONES	107
5.1 Sinterización convencional	107
5.2 Irradiación con láser pulsado en aire	107
5.3 Medio líquido	108
5.4 Recomendaciones	108

Resumen

Se realizó un estudio cuyo propósito fue analizar muestras con forma de pastillas utilizando óxido de magnesio (MgO) con adiciones a 1, 3, 5 y 7% de óxido de cromo (Cr₂O₃), con un peso total de 2 gramos por cada pastilla. El estudio se divide en dos partes: sinterización convencional e irradiación superficial. Ambas partes caracterizadas. Como primer parte, fueron sometidas a sinterización convencional a dos temperaturas: 1600 y 1650 °C, una vez siendo sinterizadas se procedió a obtener su morfología y análisis químico por medio de las técnicas de caracterización que son DRX, EDX, RAMAN, XPS y MEB. Como segunda parte del proyecto, las muestras sinterizadas se sometieron a irradiación superficial por dos láseres: LQ 629-100 con 90 mJ por pulso a 100 Hz con una fluencia de energía de 0.044 J/cm² y LQ929 con 350 mJ a 10 Hz con una fluencia de energía de 0.445 J/cm², ambas a una longitud de onda de 532 nm. Fueron irradiados por dos medios: Aire y Líquido, teniendo como medios líquidos Acetona, Alcohol Isopropílico y Metanol. Las muestras irradiadas fueron caracterizadas por DRX, XPS y MEB. La finalidad de usar dos temperaturas, dos láseres con diferente fluencia de energía y los medios de irradiación fue para observar los cambios morfológicos entre ambas. Se obtuvieron cambios evidentes en la morfología entre las temperaturas sinterizadas como primera parte, así como cambios significativos en la morfología con respecto al medio utilizado como segunda parte, observando una mejor irradiación superficial dependiendo mucho de las propiedades del medio líquido aunado con la fluencia de energía y el tiempo irradiado.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN: MATERIALES CERÁMICOS

1.1 Introducción

Los materiales refractarios tienen un papel muy importante en el área industrial específicamente en las industrias metalúrgicas, cementeras, vidrieras y cerámicas ya que sin estos materiales la producción de estas industrias sufriría una baja notable en sus actividades industriales. Dichos materiales en general son requeridos ya que soportan altas temperaturas a diferencia de los demás materiales que tienden a fundirse con estas temperaturas a trabajar para desarrollar los procesos requeridos en la industria. Muchos materiales refractarios han sido utilizados para llevar investigaciones tecnológicas y científicas.

El proceso de sinterización es esencial en la producción de materiales cerámicos utilizados principalmente en aplicaciones de ingeniería para el uso a largo plazo de materiales refractarios, este proceso tiene un papel sumamente importante en la calidad y servicio de los productos finales, porque define las propiedades finales del producto refractario. El material refractario como adición que se ocupará en este trabajo de investigación es el Cromo, el cual resiste altas temperaturas y tiene resistencia a la corrosión. La adición de este material en una matriz de óxido de magnesio en bajas concentraciones puede modificar sus propiedades.

El láser se usa actualmente como fuente de óptica y energía (calor), lo que permite modificar las propiedades ópticas, crear cambios estructurales, inducir procesos de cristalización, sinterización e incluso endurecimiento del material.

En base a lo ya mencionado, este proyecto consiste en la irradiación de óxido de magnesio sinterizado con distintas concentraciones de óxido de cromo (4 adiciones para ser precisos) con ayuda del proceso del láser para poder obtener modificación superficial. La irradiación laser está realizada en aire y líquidos. Los estudios incluyen la estructura, composición y morfología de los materiales irradiados con láser pulsado.

1.1.1 Cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos químicos constituidos por metales y no metales (óxidos, nitruros y carburos) pertenecen al grupo de las cerámicas, que incluye minerales de arcilla, cemento y vidrio. Por los general son materiales aislantes

eléctricos y térmicos que a elevadas temperaturas y en ambientes agresivos son más resistentes que los metales y los polímeros. Desde un punto de vista mecánico, los cerámicos son materiales más duros pero muy frágiles al mismo tiempo [1].

Los cerámicos se clasifican en cerámicos tradicionales y cerámicos avanzados, las cerámicas avanzadas son materiales preparados por medio de la refinación de cerámicas de estado natura y otros procesos especiales. La familia de los materiales cerámicos incluye materiales inorgánicos policristalinos y monocristalinos, vidrios inorgánicos y vidrios-cerámicos.

Las cerámicas tradicionales se utilizan para fabricar ladrillos, vajijas, sanitarios, tinas de baño, refractarios y abrasivo. Las cerámicas avanzadas se utilizan en los sustratos que albergan chips de computadora, sensores y activadores, capacitores, comunicaciones inalámbricas, generadores de chispa, inductores y aislantes eléctricos. Algunas cerámicas se utilizan como recubrimientos de barrera para proteger los sustratos metálicos en motores de turbina. Las cerámicas también se utilizan en productos de consumo como pinturas, plásticos, neumáticos y en aplicaciones industriales tales como losetas para transbordadores espaciales, soporte de catalizadores y los sensores de oxígeno utilizados en los automóviles [2].

1.1.2 Propiedades y aplicaciones de cerámicos

Existen muchas formas de clasificar a los materiales cerámicos, una de ellas es definirlos con base en la clase de sus compuestos químicos, por ejemplo: óxidos, carburos, nitruros, sulfatos, fluoruros, etc.; otra de las formas de clasificarlos en según su función principal. Los materiales cerámicos también pueden aparecer en la naturaleza en forma de óxidos o como materiales naturales, el cuerpo humano tiene la capacidad asombrosa de fabricar hidroxiapatita, un material que se encuentra en los huesos y en los dientes. Los materiales cerámicos también se utilizan como recubrimientos. Los *vidriados* son recubrimientos cerámicos aplicados a objetos de vidrio, los *esmaltes* son recubrimientos cerámicos aplicados a objetos metálicos. En la Tabla 1.1 aparecen diferentes aplicaciones de los materiales cerámicos. La alúmina y la sílice son los materiales cerámicos de mayor uso.

Tabla 1.1 Clasificación funcional de cerámicos [1]

Función	Aplicación	Ejemplos de cerámicas
Eléctrica	Dieléctricos para condensadores y para microondas	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , Ta ₂ O ₅ Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ , Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ BaTi ₄ O ₉ , Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ , Zr _x Sn _{1-x} TiO ₄ , Al ₂ O ₃
	Óxidos conductores	SnO ₂ (ITO) dopado con In
	Superconductores	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} (YBCO)
	Encapsulados eléctricos	Al ₂ O ₃
	Aisladores	Porcelana
	Celdas de combustible de óxido sólido	ZrO ₂ , LaCrO ₃
	Piezoelectrica	Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (PZT), Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
	Electroóptica	PLZT, LiNbO ₃
Magnética	Medio para grabación	γ-Fe ₂ O ₃ , CrO ₂ (casetes de "cromo")
	Ferrolíquidos, tarjetas de crédito	Fe ₃ O ₄
	Circuladores, aisladores	Ferrita al níquel-zinc
Óptica	Inductores, imanes	Ferrita al manganeso-zinc
	Fibras ópticas	Dopado con SiO ₂
	Vidrios	Base de SiO ₂
	Láseres	Al ₂ O ₃ , almandinato de itrio y aluminio (YAG)
Automotriz	Iluminación	Al ₂ O ₃ , vidrios
	Sensores de oxígeno, celdas de combustible	ZrO ₂
	Soporte catalítico	Cordierita
	Bujías	Al ₂ O ₃
	Neumáticos	SiO ₂
	Parabrisas/ventanas	Vidrios base de SiO ₂
Mecánica/estructural	Herramientas de corte	WC-Co cerámicas Silicio-aluminio-oxiniruro (Sialon) Al ₂ O ₃
	Materiales compuestos	Fibras de vidrio de sílice, SiC, Al ₂ O ₃
	Abrasivos	SiC, Al ₂ O ₃ , diamante, BN, ZrSiO ₄
Biomédica	Implantes	Hidroxiapatita
	Odontología	Porcelana, Al ₂ O ₃
	Imágenes de ultrasonido	PZT
Construcción	Edificios	Concreto Vidrio
		Muebles sanitarios
		PZT, B ₄ C
Otras	Aplicaciones militares	
	Materiales para blindajes	
	Sensores	SnO ₂
	Nuclear	UO ₂
	Procesamiento de metales	Vidrios para eliminación de desechos Refractarios basados en alúmina y en sílice, sensores de oxígeno, moldes de fundición, etc.
Química	Catalizadores	Óxidos varios (Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂)
	Filtración de aire y líquidos	
	Sensores	
	Pinturas, hules	
Doméstica	Azulejos, muebles para baño, línea blanca, utensilios para cocina, alfarería, artes, joyas	Arcilla, alúmina y cerámicas basadas en sílice, vidrios-cerámicos, diamante, rubí, zirconia cúbica y otros cristales

* Los acrónimos se indican con letra cursiva.

A continuación, un breve resumen de las aplicaciones de algunos materiales cerámicos de más amplio uso:

- *Alúmina* (Al_2O_3) utilizado para contener metales fundidos o en las aplicaciones donde el material debe operar a altas temperaturas y donde también se requiera una elevada resistencia. La alúmina también se usa como sustrato con una constante dieléctrica reducida para receptáculos o empaques electrónicos que alojan chips de silicio. También se le han encontrado en algunas aplicaciones únicas de uso médico y dental. La alúmina contaminada con cromo se utiliza para fabricar aparatos de rayos láser. Se utilizan finas partículas de alúmina como soporte de catalizadores.
- El *diamante* (C) es el material más duro que existe en la naturaleza. Los diamantes industriales se utilizan como abrasivos para pulverizar y pulir. Mediante depósitos químicos al vapor se preparan recubrimientos de diamante y materiales tipo diamante resistentes a la abrasión como por ejemplo para materiales de corte. De igual manera es utilizado en joyería.
- La *sílice* (SiO_2) es el material cerámico de más uso, es el ingrediente esencial de los vidrios y de muchos materiales vidrios-cerámicos. Los materiales basados en sílice se usan en aislamiento térmico, refractarios, abrasivos, compuestos reforzados de fibras, cristalería para laboratorio, etc. En forma de fibras largas continuas la sílice se utiliza para la fabricación de fibras ópticas en comunicaciones. Como polvo la sílice se emplea en neumáticos, pinturas, entre otras aplicaciones.
- El *carburo de silicio* (SiC) se usa con frecuencia como recubrimiento para metales, materiales compuestos de carbono-carbono y otros materiales cerámicos para protegerlos de temperaturas extremas; también se utiliza como abrasivo en las ruedas rectificadoras y como un particulado y refuerzo fibroso tanto en matrices metálicas como en matrices de materiales compuestos. Se utiliza para fabricación de calefactores para hornos. El carburo de silicio es semiconductor y muy buen candidato para dispositivos electrónicos a altas temperaturas.
- El *nitruro de silicio* (Si_3N_4) tiene propiedades parecidas a las del SiC , aunque su resistencia a la oxidación y su resistencia a altas temperaturas es un poco menor. Tanto el nitruro de silicio como el carburo de silicio son posibles candidatos para componentes para motores de automóviles y turbinas de gas, ya que permiten temperaturas de operaciones más elevadas y mejores eficiencias en el combustible con menos peso que los metales y las aleaciones tradicionales.

- El *dióxido de titanio* (TiO_2) se utiliza para la fabricación de materiales cerámicos electrónicos como el BaTiO_3 ; sin embargo, su uso más extenso es en forma de pigmento blanco para la fabricación de pinturas y blanquear la leche. El titanio se utiliza en ciertos vidrios-cerámicos como agente de formación de núcleos. Se utilizan pequeñas partículas de TiO_2 para fabricar lociones bronceadoras que sirven de protección contra los rayos ultravioleta.
- La *zirconia* (ZrO_2) se usa para fabricar muchos otros materiales cerámicos como el zirconio. También se usa para fabricar sensores del gas oxígeno utilizados en los automóviles y para medir el oxígeno disuelto en los aceros líquidos. La zirconia se utiliza como aditivo en muchos materiales cerámicos electrónicos, así como en materiales refractarios, y por su forma cubica se utiliza para hacer joyería [1].

1.2 Historia sobre cerámicos y refractarios

1.2.1 Introducción

Cerámicos o no cerámicos, los materiales refractarios se caracterizan por su elevada resistencia a las altas temperaturas sin deterioro de sus propiedades físicas y químicas. Se puede decir que los materiales refractarios son los grandes desconocidos tanto para el público en general como para los medios industriales, pero ¿por qué se sucede este hecho? ¿por qué son tan pocos conocidos? ¿Qué es un material refractario? Es este un contexto, es una disciplina que goza de escasa bibliografía y literatura científica que explique a detalle no sólo los avances en el área de investigación sino también, las aplicaciones.

En resumen, se dará una breve explicación de lo que son los materiales cerámicos y refractarios, en específico una pequeña descripción acerca del óxido de magnesio (MgO) y óxido de cromo (Cr_2O_3) [2].

1.2.2 ¿Qué es un cerámico?

El término “cerámica” proviene de la palabra griega “*keramikos*” que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción. La mayoría de los cerámicos son compuestos formados por elementos metálicos iónicos, o bien de carácter predominantemente iónico con algún carácter covalente. Hasta hace 40 años aproximadamente, los materiales más importantes de esta clase se denominaban “cerámicos tradicionales”, que son aquellas para las cuales

la materia prima de partida es la arcilla; los productos considerados dentro de esta familia son porcelana fina, porcelana eléctrica, ladrillos, baldosas y también vidrios y cerámicos refractarios; con el paso del tiempo se han realizado progresos importantes en el conocimiento fundamental de estos materiales y de los fenómenos que ocurren en ellos que son los responsables de sus propiedades especiales, por consiguiente, ha surgido una nueva generación de estos materiales y el término “cerámica” se ha utilizado en un sentido mucho más amplio [3].

Los materiales cerámicos se funden a altas temperaturas y presentan un comportamiento frágil a la tensión. En consecuencia, el moldeo y el procesamiento termomecánico, ampliamente utilizados para metales, aleaciones y termoplásticos, no pueden ser aplicados al procesar los materiales cerámicos. En vista de que la fusión, el moldeo y el procesamiento termomecánico no son opciones viables para los materiales cerámicos policristalinos, generalmente se procesan los materiales cerámicos en formas útiles a partir de polvos cerámicos. Un polvo es un conjunto de partículas finas. El paso de fabricación de un polvo cerámico se le conoce como la síntesis de los materiales cerámicos. Se parte de un polvo cerámico y se prepara con el fin de formarlo mediante triturado, molido, separación de impurezas, mezclado de polvos diferentes, secado, secado por aspersión para formar aglomerados blandos, posteriormente se utilizan varias técnicas diferentes como compactación, fundición en cinta, extrusión y moldeo por escurrimiento, para convertir polvos correctamente procesados a la forma deseada, conocida como *cerámica verde*. Una *cerámica verde* es un material cerámico que todavía no se ha sinterizado. Los pasos para la conversión de un polvo cerámico en una forma útil se conocen como *procesamiento de polvos*. La *cerámica verde* se consolida utilizando un tratamiento de alta temperatura conocida como *sinterizado* o quemado [1].

1.2.3 Variables de operaciones del prensado y sinterizado

El prensado [4] es un proceso mediante el cual los polvos cerámicos son confinados para ser moldeados en un medio rígido llamado dado, medio que ayuda a aplicar presión sobre nuestro polvo. Se aplica la presión en una sola dirección para poder realizar el prensado uniaxial mediante un pistón o embolo rígido.

Se presentará a continuación el análisis desde el punto de vista del prensado y del tipo de gránulos los procesos de vía húmeda y vía seca.

El prensado en seco: Es el método empleado por la industria del pavimento y revestimiento cerámicos, principalmente por los motivos siguientes: como primer lugar, facilita el secado de las piezas eliminándose prácticamente la contracción de secado, por lo que se pueden obtener piezas con una gran exactitud dimensional y cantos más perfectos, como segundo lugar porque este procedimiento de moldeo es, con diferencia, el de mayor productividad.

Los principales objetivos de la operación de prensado son:

- a) Moldear las piezas con la geometría y dimensiones preestablecidas, sin que éstas presenten ni en crudo ni en cocido aquellos defectos que son directamente imputables a una incorrecta realización de esta operación. La distribución no homogénea del polvo en los alveolos de los moldes y/o una falta de reproductibilidad en el desarrollo global de esta operación, son las causas de los defectos tales como el descuadre, calibre, desuniformidad y falta de planaridad en la pieza cocida, motivados por la desuniformidad de la densidad aparente en crudo en la misma pieza o entre varias piezas.
- b) Contribuir a configurar una microestructura en la pieza cruda, que cumpla los requisitos de: proporcionar a la pieza después de seca la resistencia mecánica suficiente para su procesado en crudo, conferir a la pieza durante la etapa de precalentamiento de la cocción la permeabilidad necesaria para que todas las reacciones vinculadas a una transferencia de gases entre la pieza y la atmósfera del horno se completen en el ciclo previsto, y permita alcanzar en el producto cocido las propiedades y características requeridas (contracción lineal, capacidad de absorción de agua, resistencia mecánica, planaridad, etc.) con los ciclos de cocción empleados.

Los factores que por una u otras razones pueden influir sobre la operación de prensado son:

a) Ciclo de prensado o programa de compactación: Comprende de un conjunto de acciones sincronizadas que desarrollan los elementos principales de la prensa, que intervienen en las distintas etapas del prensado. El llenado del molde es la etapa más crítica de la operación, su incorrecta realización (falta de reproductividad y uniformidad) es la causa principal de la mayor parte de los defectos. La velocidad de llenado del molde, la forma, el tamaño, la distribución y el número de piezas que se moldean en una prensada, son los principales factores que determinan la uniformidad en el llenado de los moldes.

b) Características del polvo que se prensa: La operación del prensado y la microestructura de la pieza prensada están marcadamente afectadas por las propiedades de las partículas (naturaleza, tamaño, distribución, forma, etc.) por las características de los aglomerados de partículas (forma, tamaño, distribución de los gránulos o aglomerados, etc.) y por los aditivos de prensado (humedad, ligantes, plastificantes, etc.).

c) *Llenado de los moldes*: Una buena fluidez del polvo permite que el llenado del molde se realice a velocidades elevadas sin prejuicios de la uniformidad de la pieza prensada y debe poseer una densidad aparente adecuada. Una densidad aparente excesivamente baja conduce, por una parte, a un elevado volumen de aire que hay que evacuar en el prensado, y por otro, la razón de compactación [5].

Una vez realizado el prensado uniaxial se procede a la parte del sinterizado que es la parte fundamental de un cerámico y/o refractario, ya que el sinterizado es esencialmente un proceso físico consistente en el tratamiento térmico con o sin aplicaciones de presión externa de un polvo, esto para producir un cuerpo cerámico denso y resistente. La temperatura de tratamiento térmico debe ser eficaz para estimular la interacción de la materia para que conlleven a la densificación requerida y a la vez debe de ser inferior al punto de fusión del material utilizado [4].

El proceso de sinterizado se explica en la Figura 1.1, este proceso se divide en tres etapas: la primera etapa después de no tener alguna alteración en verde involucra el reacomodo de las partículas y formas iniciales de cuellos en los puntos de contacto entre partículas, la segunda etapa se refiere a los cambios físicos que ocurren en ella como por ejemplo los tamaños de cuellos que crecen entre las partículas, la porosidad comienza a disminuir, comienza a generarse cambios de geometría, crecen los granos (antes llamados partículas); como tercera y última etapa del sinterizado se refiere a cuando se eliminó en su mayoría la porosidad y difusión de vacancias, estos fueron ayudados por el crecimiento del grano durante el proceso.

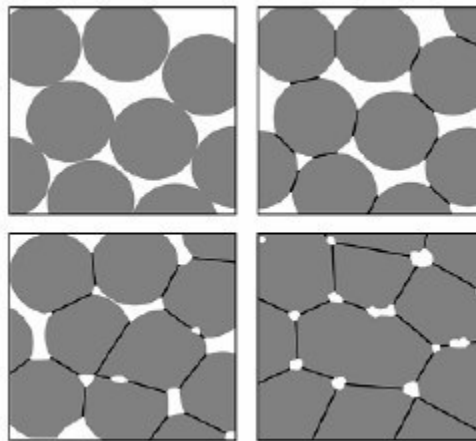


Figura 1.1 Evolución del proceso de sinterizado

1.2.4 ¿Qué es un refractario?

Toman este nombre aquellas sustancias capaces de resistir sin deformarse y fundirse a altas temperaturas, superiores a 1600 °C [2].

La Real Academia de la Lengua lo define como “el cuerpo que resiste la acción del fuego sin cambiar de estado ni descomponerse”, sin embargo, esto puede generar dudas ya que un pedazo de acero o inclusive una piedra cumpliría esa función y desde luego, no son materiales refractarios. Entonces “Todo material cerámico o no, capaz de resistir las temperaturas elevadas y las condiciones del medio, y todo ello, durante un periodo de tiempo que resulte económicamente rentable y sin deterioro de sus propiedades tanto físicas como químicas”, viendo esta definición se observa como abarca todos los aspectos inherentes al funcionamiento de un material refractario que son:

- *Tipo de material:* se desliga de la apreciación del que un material refractario deber ser necesariamente cerámico. Ejemplo: existe un acero denominado 25/50 que es un acero refractario.
- *Temperaturas elevadas:* no se indica cual es la temperatura mínima con la cual un material deba ser considerado como material refractario.
- *Condiciones del medio:* no basta con que el material soporte elevadas temperaturas, también debe ser capaz de soportar el ataque físico-químico del medio en el cual este inmerso.
- *Factor tiempo:* el material debe ser capaz de cumplir lo anteriormente descrito por un periodo de tiempo predeterminado y que dé lugar a su total amortización.
- *Deterioro de propiedades:* el material cumple los requisitos anteriores, pero no se modifican sus propiedades, al menos como conjunto porque es evidente que en la zona de desgaste se producirá una interfase totalmente diferente, debido a la interacción material-medio.

Debido a las complicaciones y diversidades en la composición química de la materia de los minerales que un ceramista utiliza como materia prima, por eso H. Seger, ceramista alemán (1882) propuso *formular todos los ingredientes cerámicos como si se tratase de una suma de óxidos*, clasificándolos en tres columnas, de izquierda a derecha: *óxidos básicos, anfóteros (neutros) y ácidos*. A partir de ello otra de las clasificaciones de los materiales refractarios es: Ácidos, Neutros, Básicos y Especiales, donde los materiales especiales son los materiales refractarios avanzados [6].

Tabla 1.2 Clasificación de óxidos refractarios [6]

ÓXIDOS BÁSICOS		ÓXIDOS NEUTROS O ANFÓTEROS	ÓXIDOS ÁCIDOS
R_2O	+ RO	R_2O_3	$RO_2 + R_2O_5 + RO_3$
Li ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂ P ₂ O ₅ CrO ₃
Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SnO ₂ Sb ₂ O ₅ VO ₃
K ₂ O	SrO	Co ₂ O ₃	ZrO ₂ Bi ₂ O ₅
Ag ₂ O	BaO	Ni ₂ O ₃	* B ₂ O ₃
Au ₂ O	PbO	Cr ₂ O ₃	
Cu ₂ O	FeO	Mn ₂ O ₃	
	CoO		
	NiO		
	CdO		
	MnO		

Los sectores de empleo en el que utilizan son:

- *Industria siderúrgica integral:* hornos altos, estufas, baterías de horno de cok, mezcladoras de arrabio, cucharas, vagones torpedo, hornos eléctricos.
- *Industria del acero:* hornos eléctricos, convertidores, cucharas, artesas, hornos desgasificados, hornos de tratamiento térmico y de afino, hornos de laminación de empuje y de vigas galopantes.
- *Industria del vidrio:* hornos de fusión de vidrio hueco y plano, baños de estaño, hornos de temple.
- *Industria metalúrgica:* hornos de fusión de cobre, hornos de aluminio, hornos de cocción de ánodos, hornos de pisos de tostación de piritas, hornos de plomo, torres fusoras.
- *Industria del cemento:* hornos rotativos, intercambiadores de calor, cabezales de horno, enfriadores de satélites.
- *Tratamiento de residuos:* hornos de incineración de parrillas, rodillos y lecho fluidificado para residuos sólidos urbanos y residuos industriales, y cámaras de combustión.
- *Industria cerámica:* hornos túnel, de cámara, vagonetas, hornos de bizcochado.
- *Industria petroquímica:* hornos de nafta, de etano e instalaciones de proceso, calderas, hornos de cracking.
- *Chimeneas.*

- *Industrias varias:* hornos verticales y secaderos de pulpa para azucareras, hogares de combustión para centrales eléctricas, cubilotes y hornos de arco para fundiciones, etc. Hornos verticales de cal y rotativos para papeleras, hornos de sinterización.

En pocas palabras, viendo lo descrito anteriormente, sin material refractarios actualmente sería imposible fabricar acero, cemento, vidrio, cerámica, gasolina, metales no férricos, cal o cosas tan imprescindibles como el azúcar que consumimos [7].

1.2.5 Materiales cerámicos refractarios

Los refractarios aluminosos se fabrican a base de bauxita, silimatina y corindón, se caracterizan por un punto de fusión de 1800 °C, gran resistencia mecánica, térmica y corrosiva. Las condiciones que debe reunir el material refractario son: resistir la temperatura a la que se haya de ser sometido, así como a los ataques físicos y químicos del cuerpo con el que se ponga en contacto sin deformarse. Los materiales refractarios más comerciales que se fabrican son: ladrillos, dovelas, bloques, placas y crisoles.

1.2.6 Características y propiedades requeridas en el refractario

Conocer las principales características de los materiales refractarios, que se utilizan o se podrían utilizar resulta imprescindible para lograr un buen trabajo de la misma: planificar, prever y explicar el comportamiento del refractario, proporciona un factor de control de grandes posibilidades para asegurar y mejorar rendimientos: en contraparte, el desconocimiento provocara serios riesgos y perdidas de producción al asumir causas equivocadas a los problemas que se presenta [8].

1.2.7 Clasificación de materiales refractarios

Generalmente los refractarios son ampliamente divididos en dos grupos diferentes:

- 1) Por su composición química: Son subdivididos de acuerdo a su composición química en *ácidos* (zircón, arcilla, sílice), *neutros* (alúmina, cromitas, carburos de silicio, carbón, mulita) y *bases* (dolomita, magnesita, magnesia-carbón, alúmina – magnesio-carbón, cromo-magnesia, magnesia-cromo), etc.
- 2) Por su proceso de manufactura: Se subdividen en dos categorías, los refractarios que tienen forma (como los diferentes ladrillos con un acabado especial, el cual incluyen sistemas óxidos y no-óxidos) y los refractarios que carecen de forma incluyendo morteros, concretos y otros monolíticos [9].

1.3 Óxido de Magnesio (MgO) y Óxido de Cromo (Cr₂O₃)

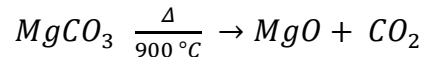
1.3.1 Introducción

Las materias primas que se emplearon en este proyecto de investigación, fueron: óxido de magnesio (MgO) y óxido de cromo (Cr₂O₃), para llegar a esta composición química nuestros óxidos son procesados desde su materia prima de obtención. A continuación, se dará una breve explicación sobre la obtención de cada materia prima, información de nuestro elemento compuesto, así como estructura cristalina, esto es para tener un mejor conocimiento del material utilizado.

1.3.2 Obtención de materia prima.

Se le denomina “magnesia” al óxido de magnesio (MgO), mineralógicamente se le conoce como periclase, la cual puede ser obtenida de manera natural y sintética.

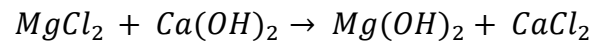
Se le llama *magnesia natural* al producto que se obtiene de calcinar la magnesia (MgCO₃) la cual se descompone en óxidos de magnesio y dióxido de carbono al calentarla a temperaturas superiores a los 900 °C. químicamente la reacción se representa de la siguiente manera:



Ecuación 1.1

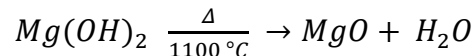
Existen dos formas de obtener la magnesia de manera sintética: a partir de agua de mar o partiendo de salmueras.

A partir de agua de mar consiste en adicionar cal, la cual esta reacciona con el cloruro de magnesio presente en el agua produciendo hidróxido de magnesio.



Ecuación 1.2

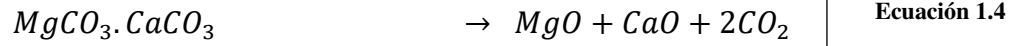
El hidróxido se quema aproximadamente a 1100 °C para obtener el MgO



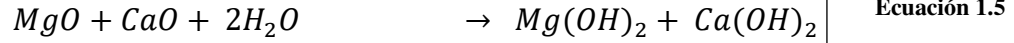
Ecuación 1.3

Después de esto se compacta y sinteriza en forma de briquetas a una temperatura superior a 1800 °C.

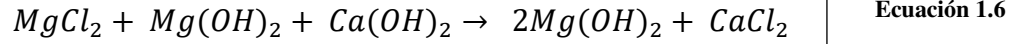
Para obtener MgO a partir de salmueras, se hacen reaccionar las sales ricas en magnesio con cal para obtener cloruro de magnesio, el cual a su vez se hace reaccionar con el hidróxido de calcio proveniente de la calcinación de dolomita (MgCO₃.CaCO₃) produciéndose así una fase solida de hidróxido de magnesia Mg(OH)₂.



Ecuación 1.4

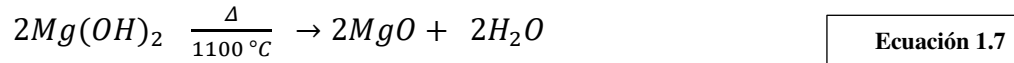


Ecuación 1.5



Ecuación 1.6

El hidróxido es quemado a una temperatura de 1100 °C para producir el óxido de magnesio.



Ecuación 1.7

Al tener ya MgO se sinteriza a una temperatura superior a los 2000 °C, eso con el fin de obtener briquetas como un producto más denso, refractario y sinterizado, el cual es conocido como *magnesia sinterizada* [10].

Entonces, el óxido de magnesio tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés) como se muestra en la Figura 1.2, con una densidad de 3.545 g/cm³, molaridad de 40.13 g/mol, trabajando con una temperatura de fusión de 2800 °C de acuerdo a la hoja de datos de seguridad de la materia prima y un punto de ebullición a 3600 °C y con un enlace Iónico

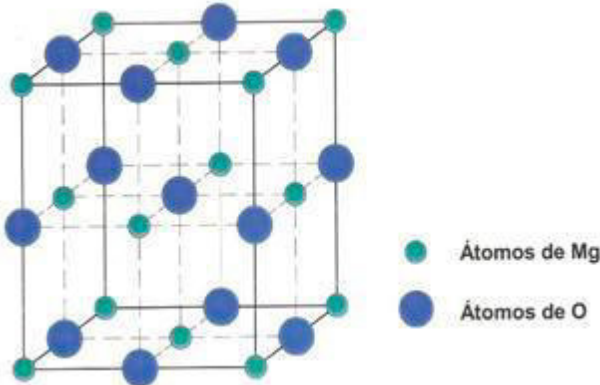


Figura 1.2 Estructura cristalina del MgO.

El óxido de cromo (Cr₂O₃) es de color verde [11] normalmente es conocido como Mineral Eskolaite cuando se maneja como casi puro [12, 13] o comúnmente conocida como Cromia y posee la estructura del corindón (Al₂O₃) [14] [15]. Se forma al quemar el metal en presencia de oxígeno, por descomposición térmica del óxido de Cr(VI) o del dicromato de amonio y por tostación el óxido hidratado Cr₂O₃·nH₂O. Este último es llamado comúnmente como hidróxido crómico, a pesar de que el contenido en agua es variable, precipita al añadir álcali a soluciones de sales de Cr(III). Si se calcina a temperaturas demasiado elevadas, el óxido resulta inerte frente a ácidos y bases, pero por

lo demás, tanto el óxido como su forma hidratada son anfóteros. Se disuelven fácilmente en ácidos para dar aquí iones $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y en soluciones alcalinas concentradas para dar cromitos.

Tabla 1.3 Naturaleza del óxido de cromo [16]

Óxido	Estado de oxidación del Cr	Naturaleza del óxido
CrO	+2	Básico
Cr ₂ O ₃	+3	Anfótero
CrO ₃	+6	Ácido

Para entender mejor ¿Qué es un anfótero? Un anfótero es un material que puede comportarse como ácido o como base [16] esto quiere decir que en nuestro caso nuestro óxido de cromo funciona como ácido o como base.

El método adecuado para preparar cromo metal en el laboratorio es la reducción aluminotérmica de Cr₂O₃; reducción del cloruro de potasio y cromo con Mg; electrólisis de una solución de Cr₂O₃ y Cr₂(SO₄)₃·12H₂O; y calentando el metal obtenido a 600 ° (a vacío) para eliminar el hidrógeno. el cromo dúctil se puede obtener reduciendo CrCl₃ con Ca en la bomba [17].

Entonces, el óxido de cromo tiene como estructura cristalina romboédrica como se muestra en la Figura 1.3, con una densidad de 5.22 g/cm³, molaridad de 151.99 g/mol, trabajando con una temperatura de fusión de 2435 °C y un punto de ebullición a 4000 °C de acuerdo a la ficha de datos de seguridad de mi materia prima y con un enlace covalente

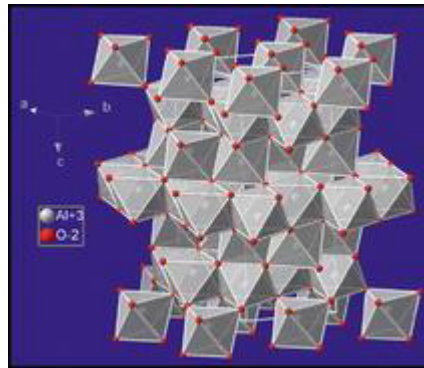


Figura 1.3 Estructura cristalina del Cr₂O₃ (misma estructura que el Al₂O₃ o Corindón). [15]

Para disminuir la contaminación del medio ambiente con cromo hexavalente es necesario mantenerlo dentro de una fase estable, esto se logra modificando la escoria líquida con compuestos que puedan ligar al Cr convencionalmente dentro de una fase espinel. Algunos de los formadores de los compuestos complejos con el cromo son el óxido de magnesio (MgO) y alúmina o corindón (Al_2O_3) los cuales ligan eficazmente al cromo dando como resultado una disminución en la actividad química del óxido de cromo, evitando así la lixiviación del mismo. ¿Qué es la lixiviación? Es un proceso hidrometalúrgico mediante el cual se provoca la disolución de un elemento desde el mineral que lo contiene para ser recuperado en etapas posteriores mediante electrólisis. [18].

1.3.3 Ladrillos de magnesia y cromo

Los componentes principales de estos ladrillos son: cromo magnesiano cosinterizado, a partir de la magnesita reactiva preformada más mineral fino de cromita en un horno rotatorio, cromo de magnesita fusionada, magnesita electro fusionada; y cromita, que desarrolla una magnesita densa, enriquecida y relativamente homogénea, a veces espinela de cuarzo. Estos ladrillos refractarios de magnesia y cromo presentan una resistencia superior a los ladrillos de escoria, resistencia para descostrar y alta resistencia requerida en los recipientes de desgasificación y ollas de refinación (hornos de acero, hornos de cobre y convertidores) [2].

Los refractarios de magnesia cromita pueden ser preparados de mezclas de granos de magnesia y mineral cromo, de magnesia fundida y mineral cromo, y de magnesia fundida con granos de cromo- la calidad de la materia prima tienen un efecto directo sobre las propiedades en los refractarios ya que afecta la composición, localización de las fases de silicatos y formación de espineles secundarios. Las fases de silicatos influyen negativamente a la resistencia a la corrosión de los refractarios porque ellas forman compuestos de bajos puntos de fusión [9].

En un artículo en específico se investigó el efecto del tamaño de partícula de Cr_2O_3 en la densificación de refractarios de MgO, en dicho proyecto se mezclaron granos de MgO ($<45 \mu\text{m}$) con 2 % en peso de Cr_2O_3 ($2 \mu\text{m}$) y nano- Cr_2O_3 (10-20 nm) siendo sinterizados a 850-1450 °C durante 5 h en aire. Con esto se demostró que la Magnesia se potenciaba al reducir el tamaño de partícula del cromo añadido al rango de 20 nm. De acuerdo con los resultados se observó que la mayor tasa de disolución de Cr_2O_3 en MgO en el sistema MgO- Cr_2O_3 fue responsable de la densificación más rápida las mezclas que contienen nano- Cr_2O_3 [19].

1.4 Láser

1.4.1 Introducción

El láser es interesante y útil. La razón de esto es que la radiación emitida por los láseres tiene propiedades inusuales que la distinguen de las fuentes ordinarias de luz. Debido a las propiedades inusuales, son posibles muchas aplicaciones, que van desde mediciones de distancia hasta holografía, detección de velocidad de rotación angular hasta óptica no lineal. Los efectos producidos por la interacción de los rayos láser de alta potencia con la materia incluyen el calentamiento, la fusión y la vaporización de materiales sólidos, la emisión de partículas y plasmas cargadas, las descargas eléctricas en gases y las aplicaciones de estos efectos en áreas como el procesamiento de materiales [20].

1.4.2 Funcionamiento del láser

En la actualidad, es prácticamente imposible imaginar el campo de investigación sin el uso de la óptica del láser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, Amplificación de Luz por Emisión Estimulada de Radiación), utilizado de manera abrumadora en el desarrollo tecnológico actual, acompañado de repercusiones económicas, sociales e incluso políticas. La importancia del láser sólido pulsado, está no sólo en su extensa aplicación científica, sino también en sus aplicaciones directas en medicina, cosmetología y otros campos.

Existen cuatro procesos básicos en la generación de la emisión laser:

El bombeo. Se realiza mediante una fuente de radiación (lámpara). El paso de una corriente eléctrica o el uso de cualquier otro tipo de fuente energética da lugar a la transición energética de los electrones de los átomos o moléculas a un estado de excitación.

La emisión espontánea de radiación. Durante este proceso, los electrones vuelven al estado fundamental emitiendo fotones. Este es un proceso aleatorio y la radiación resultante está formada por fotones que se desplazan en distintas direcciones y con distintas fases, generándose una radiación monocromática incoherente.

Emisión estimulada de radiación. Se produce cuando un átomo en estado excitado recibe un estímulo externo que lo lleva a emitir fotones y así retornar a un estado de menor energía. Este estímulo proviene a partir de la llegada de un fotón con energía similar a la diferencia de energía entre los dos estados. Los fotones así emitidos poseen fase, energía y dirección similares a las del fotón externo que les dio origen. La emisión estimulada es la raíz de muchas de las características de la luz del láser. No sólo produce luz coherente

y monocromática sino, también “amplifica” la emisión de la luz que, por cada fotón que incide sobre un átomo excitado se genera otro fotón.

Absorción. Es un proceso mediante el cual un átomo o molécula absorbe un fotón. El sistema atómico se excita a un estado de energía más alto, pasando un electrón al estado metaestable. Este fenómeno compite con la emisión estimulada de la irradiación.

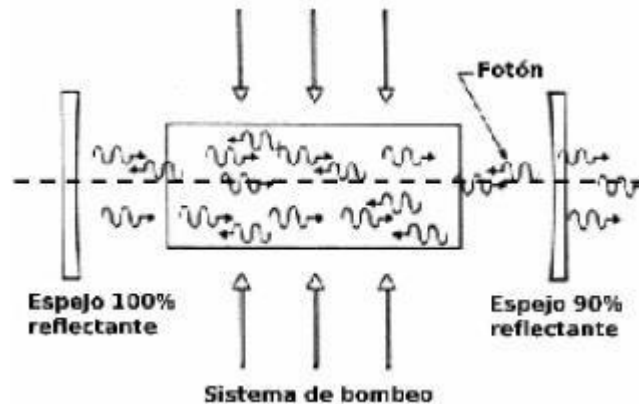


Figura 1.4 Componentes principales del láser [21]

La estructura principal de un láser consta del medio activo, los espejos que forman el resonador láser y el sistema de bombeo. En la Figura 1.4 se muestra la cavidad amplificadora con un sistema de bombeo y un par de espejos planos (o ligeramente cóncavos) en sus extremos, la línea punteada indica el eje óptico del sistema.

El par de espejos paralelos recibe el nombre de resonador óptico. Uno de los espejos del resonador es casi 100 % reflectante y el otro tiene una reflectancia típica de alrededor del 90 %.

Un láser sólido pulsado del tipo Nd:YAG consta esquemáticamente de tres partes: El sistema electrónico y de bombeo óptico, la parte opto-mecánica y el sistema de enfriamiento [21].

1.4.3 Propiedades del láser

Las principales propiedades de interés que son diferentes en la radiación láser en comparación con la radiación de fuentes de luz convencionales son la intensidad, la direccionalidad, la monocromaticidad y la coherencia de la radiación laser.

La intensidad: es el sello por el cual los láseres son más conocidos. La lluvia de chispas y el destello de luz de una superficie metálica golpeada por un rayo láser se ha vuelto familiar. Los pulsos de alta potencia de la radiación laser pueden vaporizar superficies metálicas y refractarias en una fracción de segundos.

La direccionalidad del haz: La radiación laser se limita a un estrecho cono de ángulos, debido al estrecho ángulo de divergencia de la radiación láser es fácil recolectar toda la radiación con un simple sistema de lentes, la direccionalidad de la radiación es un factor importante en la capacidad de los láseres para entregar altas irradiaciones a un objetivo y, por lo tanto, para producir efectos interesantes.

La monocromaticidad: La luz no cubre una amplia gama de frecuencias como lo hace la luz ordinaria, la distribución de frecuencias no es infinitamente pequeña, pero en un láser de gas es bastante simple obtener una estabilidad de frecuencia de una parte de 10^{10} . Para los láseres de estado sólido, las distribuciones de frecuencia suelen ser del orden de varios megahercios. La monocromaticidad facilita el enfoque ya que la aberración cromática de la lente no es importante.

La coherencia: está relacionada con la estrechez del ángulo de divergencia del haz. Una fuente incoherente se puede enfocar a un área pequeña solo con un gran sacrificio en el poder total de la fuente, de modo que las propiedades de coherencia se relacionen indirectamente con la capacidad del láser para producir una alta irradiancia, sin embargo, la coherencia del rayo láser no es una preocupación primordial. Una vez que un cierto número de vatios por centímetro cuadrado se envía a una superficie, el efecto será parecido si la radiación es coherente o no [20].

1.4.4 Irradiación láser

Nos enfocamos en la parte de irradiación laser debido a que necesitamos una técnica para irradiar superficialmente una zona en específico de la muestra hecha, en los últimos años se ha hecho uso del láser como medio de irradiación superficial o modificación superficial, gracias a la modificación superficial se pueden obtener diferentes morfologías, tamaños de granos, densidades y porosidades por la exposición a la luz láser al igual que cambios inducidos superficialmente [22] esta modificación superficial puede servir como una alternativa a los métodos convencionales de películas gruesas, películas delgadas y metalizaciones químicas [23]. Al irradiar por aire se puede observar en la muestra una capa porosa debido al medio de irradiación [24], Al ser irradiado en medio líquido este reduce la energía de la superficie independiente de la naturaleza del sólido generando la necesidad de crear una reorganización superficial [25], los resultados obtenidos en irradiaciones por medio líquido sugieren un papel importante para la ablación del material y la reconstrucción de la superficie [26].

1.5 Hipótesis

La sinterización de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con diferentes adiciones de óxido de cromo (Cr_2O_3) conduce a cambios en su microestructura y propiedades. La irradiación láser en estos cerámicos sinterizados en dos medios (aire y líquido) podría conducir a cambios en la morfología de su superficie, granos y porosidad.

1.6 Objetivo

Estudio de la influencia de la variación en los parámetros del láser en el proceso de sinterización como modificación superficial para obtener cambios morfológicos en la matriz del refractario de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr_2O_3).

Evaluación de las propiedades de la formación de fases de la matriz refractaria óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr_2O_3) utilizando el láser Nd:YAG.

1.7 Objetivos específicos

- Estudiar efectos de la adición de diferentes concentraciones de óxido de cromo (Cr_2O_3) en la matriz de óxido de magnesio (MgO).
- Estudio de la microestructura y la morfología en materiales refractarios sinterizados.
- Modificación superficial del material mediante la irradiación con láser pulsado en aire y líquidos.
- Estudiar los efectos del medio (aire y líquido) en irradiación láser.
- Caracterización microestructural, análisis cualitativos de las fases de los granos irradiados con láser a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis EDX (Espectrómetro de Dispersión de Energía de Rayos X)
- Para determinar las fases mineralógicas mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), análisis elemental y fase de definición utilizando Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

1.8 Justificación

Existen reportes en la industria refractaria donde la magnesia-cromo y su alto nivel de contaminación de cromo hexavalente fueron reemplazados en las industrias del acero y cemento, desgraciadamente hasta la fecha no se ha encontrado un buen reemplazante [27]. Por ello surge la idea de investigar estos materiales refractarios, pero con la adición del láser pulsado para la obtención de nuevos diseños superficiales.

1.9 Metodología científica

1. Analizar la materia prima mediante la técnica de Difracción de Rayos X (XRD).
2. Proceso de molienda del óxido de magnesio (MgO) para obtener tamaños de partículas del orden $<45 \mu\text{m}$.
3. Con ayuda de una prensa hidráulica uniaxial se compactarán los polvos de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de 1%, 3%, 5% y 7% de óxido de cromo (Cr_2O_3) teniendo así 40 muestras con un peso unitario de 2 gr.
4. Se utilizará dos procesos de sinterizado, 1600 °C y 1650 °C con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10 °C por minuto con una estancia de 5 horas.
5. Se pulirán las 40 muestras (10 muestras de 1%, 10 muestras de 3%, 10 muestras de 5% y 10 muestras de 7%) por ambas caras que pasarán por 8 lijas de agua de las siguientes numeraciones: 80, 120, 220, 320, 400, 600, 1200, 2000 y 4000 granos/ plg^2 y un paño con alúmina calcinada para obtener un acabado espejo.
6. Como primer paso 12 pastillas (1%V*, 1%T1*, 1%T2*, 3%V*, 3%T1*, 3%T2*, 5%V*, 5%T1*, 5%T2*, 7%V*, 7% T1*, 7%T2*) serán observadas en el SEM para obtener nuestras imágenes de referencia.
7. Se realizarán la caracterización de Difracción de Rayos X (XRD), Espectrómetro de dispersión de energía de rayos x (EDX), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Raman a las muestras antes mencionadas para obtener una base de nuestro proyecto.
8. Las 40 muestras serán irradiadas por dos láseres diferentes que son: LQ 629-100 (100 Hz) y LQ929 (10 Hz).
9. Se volverá a realizar la caracterización microestructural de cada una de las muestras irradiadas por ambas caras mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para observar la evolución de las etapas de sinterizado con la irradiación y Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

V* = Muestra en verde (sin tratamiento térmico)

T1* = muestra a 1600 °C

T2* = muestra a 1650 °C

Las 40 muestras pulidas por ambas caras serán irradiadas por dos medios: líquido (Acetona, Alcohol isopropílico y Metanol) y aire por los siguientes parámetros.

Tabla 1.4 Parámetros del láser

Tamaño de partícula <45µm				
Medio	Longitud de onda	Tiempo de escaneo	Frecuencia Hz	Frecuencia Hz
Aire	532 nm	60 s	10	100
Acetona	532 nm	60 s	10	100
Alcohol isopropílico	532 nm	60 s	10	100
Metanol	532 nm	60 s	10	100

1.10 Referencias.

1. Askeland, D.R., P.P. Fulay, and W.J. Wright, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 2017: Cengage learning.
2. Illera, R.M.L. and E.M. González, *PROPUESTA DE FABRICACIÓN EN CUBA DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN NO TRADICIONALES CON ÉNFASIS EN LA PRODUCCIÓN DE CEMENTOS ESPECIALES*.
3. Callister, W.D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Vol. 1. 2002: Reverté.
4. Bruni, Y.L., *Compositos del sistema ZrO₂-CaO-Al₂O₃ obtenidos por reacción-sinterización de zirconia y cemento de alta alúmina*. 2014, Facultad de Ciencias Exactas.
5. Albaro, J.A., et al., *Características de polvos cerámicos para prensado*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1987. **26**: p. 31-37.
6. Güeto, J.M., *Tecnología de los materiales cerámicos*. 2005: Ediciones Díaz de Santos.
7. Inoriza, R., *Introducción a los materiales refractarios*. Técnica Industrial, 2003. **248**: p. 54.

8. Neira, P.C., *Refractarios: un aspecto clave en la industria del cemento*. Materiales de Construcción, 1985. **35**(199): p. 13-25.
9. Gómez Rodríguez, C., *Estudio de propiedades de magnesia sinterizada adicionando nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de silicio (SiO_2) para uso en ollas metalúrgicas secundarias*. 2013, Universidad Autónoma de Nuevo León.
10. Esparza Garcés, C.E., *Modelo térmico de la fusión de MgO en un horno de arco eléctrico*. 1997, Universidad Autónoma de Nuevo León.
11. Martí, F.B., *Química analítica cualitativa*. 2002: Editorial Paraninfo.
12. Santos, H., et al., *Structural changes of Cr-beidellite treated up to 1350° C in oxygen or nitrogen atmospheres*. Cerâmica, 2018. **64**(369): p. 64-68.
13. Dymshits, A.M., et al., *Thermoelastic properties of chromium oxide Cr_2O_3 (eskolaite) at high pressures and temperatures*. Physics and Chemistry of Minerals, 2016. **43**(6): p. 447-458.
14. Navrotsky, A., *Physics and chemistry of earth materials*. Vol. 6. 1994: Cambridge University Press.
15. Lunk, H.-J., *Discovery, properties and applications of chromium and its compounds*. ChemTexts, 2015. **1**(1): p. 6.
16. Brown, T.L., et al., *Química: La ciencia central*. 1998: Prentice-Hall Hispanoamericana.
17. Rollinson, C.L., *The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten: Pergamon International Library of Science, Technology, Engineering and Social Studies*. Vol. 21. 2015: Elsevier.
18. Arredondo Torres, V.M., *Estudio termodinámico y caracterización de escorias a base de Cr_2O_3* . 2006.
19. Zargar, H., et al., *The effect of nano- Cr_2O_3 on solid-solution assisted sintering of MgO refractories*. Ceramics International, 2012. **38**(8): p. 6235-6241.
20. Ready, J., *Effects of high-power laser radiation*. 2012: Elsevier.
21. Muñoz, O.A.O., *Diseño y construcción de un laser solido pulsado del tipo YAG: Nd+++*. Revista Boliviana de Física, 2007. **13**(13): p. 54-57.
22. Sartinska, L., et al., *Laser induced modification of surface structures*. Applied surface science, 2007. **253**(9): p. 4295-4299.
23. Stolz, B., et al., *Selective surface modification of ceramics with laser radiation*. Applied surface science, 1997. **109**: p. 242-248.
24. Vlasova, M., et al., *Modification of a $SiC-Cr_5Si_3$ ceramic surface by laser irradiation*. Ceramics international, 2007. **33**(3): p. 433-437.
25. Kautek, W., et al., *Physico-chemical aspects of femtosecond-pulse-laser-induced surface nanostructures*. Applied Physics A, 2005. **81**(1): p. 65-70.
26. Ali, N., et al., *Effect of liquid environment on the titanium surface modification by laser ablation*. Applied Surface Science, 2017. **405**: p. 298-307.
27. Bazan, V., et al., *Penetration and dissolution of refractory of magnetite-chrome by fayalite slag*. Dyna, 2012. **79**(173): p. 48-55.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL: MgO CON Cr₂O₃ – SINTERIZACIÓN E IRRADIACIÓN CON LÁSER PULSADO

2.1 Introducción

En el presente capítulo se describirá paso a paso el proceso experimental para la formación de las pastillas de óxido de magnesio (MgO) con adiciones a 4 porcentajes (1, 3, 5 y 7 %) de óxido de cromo (Cr₂O₃). Como primer instancia se describirá el proceso de tamizado al cual fue sometido el óxido de magnesio (MgO) con malla de 325 para obtener las partículas de 45 μm aproximadamente para después describir el proceso de compactación de los polvos con ayuda de un dado y así finalizar con el proceso de sinterización de todas las muestras a dos temperaturas: 1600 y 1650 °C.

El segundo proceso a describir, el proceso de preparación de muestras para someterlas a las pruebas de caracterización como lo son: Difracción de Rayos x (DRX o XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopia Raman para así finalizar con el proceso de irradiación laser de forma superficial.

2.2 Tamizado

En proceso de tamizado es algo tedioso debido a que se ocupa un tamiz con una malla 325 muy fina para obtener un tamaño de partícula de 45 μm aproximadamente, para una mejor recolección del polvo fino tamizado (MgO) se procedió a poner una lámina debajo del tamiz y en seguida poner sobre el tamiz pequeñas porciones de óxido de magnesio como se muestra en la Figura 2.1. Para evitar que se hidrate con el oxígeno, con ayuda de unas brochas de delgadas cerdas se procede a hacer un barrido sobre la tela del tamiz para ayudar al polvo a pasar entre ella.



Figura 2.1 a) Tamiz b) Tamiz con MgO y polvo fino de MgO

2.3 Elaboración de pastillas

Como primer paso, después del proceso de tamizado se procede a pesar con ayuda de una balanza Ohaus Pioneer de precisión (Figura 2.2 a) para poder hacer las 4 porciones de óxido de cromo; una vez pesado se vierte en un dado (Figura 2.2 b) para compactar las pastillas con ayuda de una prensa hidráulica (Figura 2.2 c) a 1800 Psi aproximadamente con 2 gramos de peso total. Se prensaron 40 pastillas con las siguientes características:

- 10 pastillas con 1% de Cr₂O₃
- 10 pastillas con 3% de Cr₂O₃
- 10 pastillas con 5% de Cr₂O₃
- 10 pastillas con 7% de Cr₂O₃

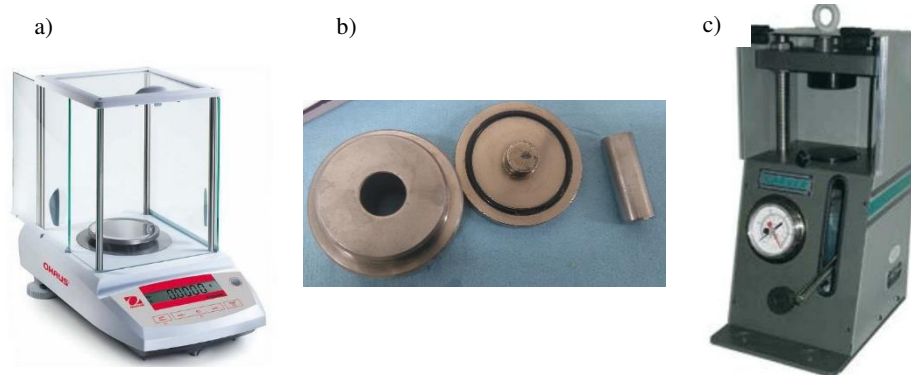


Figura 2.2 a) Balanza Ohaus Pioneer, b) Dado, c) Prensa Carver

2.4 Sinterizado de muestras

Teniendo las muestras ya compactadas se procedió a someter 4 pastillas de cada porcentaje a dos temperaturas que fueron 1600 °C y 1650 °C en un horno convencional electrónico marca THERMOLYNE como se muestra en la Figura 2.3, el horno fue programado para que su temperatura de ascenso y descenso fuera de 10 °C por minuto con un tiempo de permanencia de 5 horas en la temperatura deseada. Dichos parámetros son mostrados en la figura 2.4 para ambas temperaturas.



Figura 2.3 Horno convencional

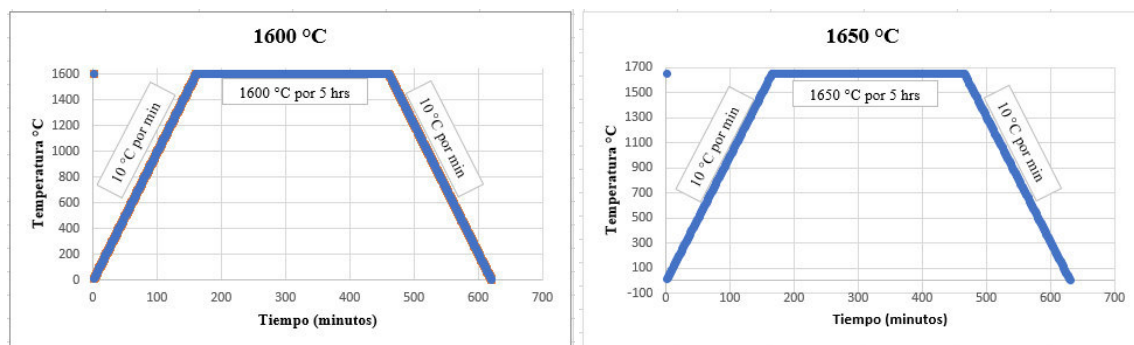


Figura 2.4 Rampas de calentamiento de 1600 y 1650 °C

2.5 Preparación de muestras

2.5.1 Introducción

Para poder llevar a cabo un buen resultado de una técnica de caracterización se tiene que realizar una buena preparación de las muestras, toda nuestra caracterización se basa en el buen procedimiento de creación de pastillas desde el prensado uniaxial. A continuación, se explicará brevemente lo que se procedió a hacer en cada prueba de caracterización y algunos motivos del porque fueron tomados en cuenta para llevarlas a cabo.

2.5.2 Difracción de Rayos X (DRX o XRD): Materia prima

Con ayuda de Difracción de Rayos X (DRX) obtendremos difractogramas de ambas materias primas utilizadas que son óxido de magnesio (MgO) y óxido de cromo (Cr₂O₃), con ayuda de estos difractogramas podremos corroborar que precisamente estemos trabajando con dicha materia prima ya mencionada, nuestra difracción nos mostrará en forma de picos característicos los planos (dependiendo de su estructura cristalina) en el cual han sido difractados.

A continuación, se muestra en la Figura 2.5 el patrón de difracción del óxido de magnesio (MgO) y en la Figura 2.6 el patrón de difracción del óxido de cromo (Cr₂O₃).

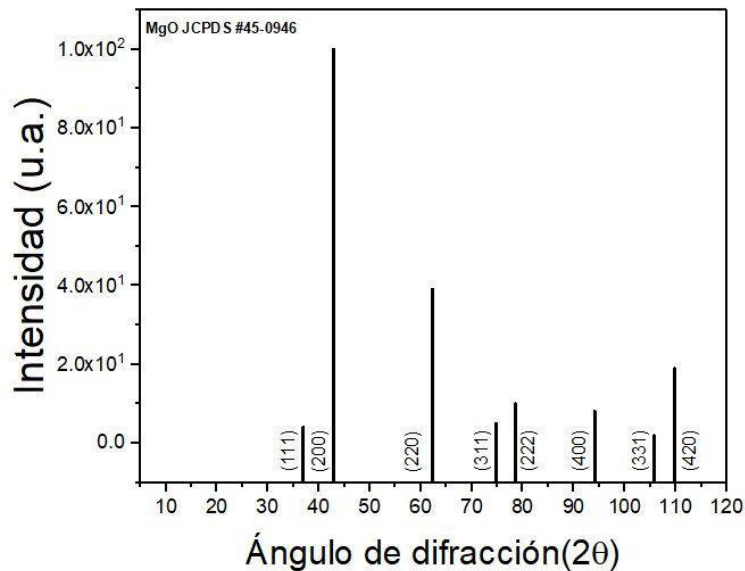


Figura 2.5 Patrón de difracción del óxido de magnesio (MgO)

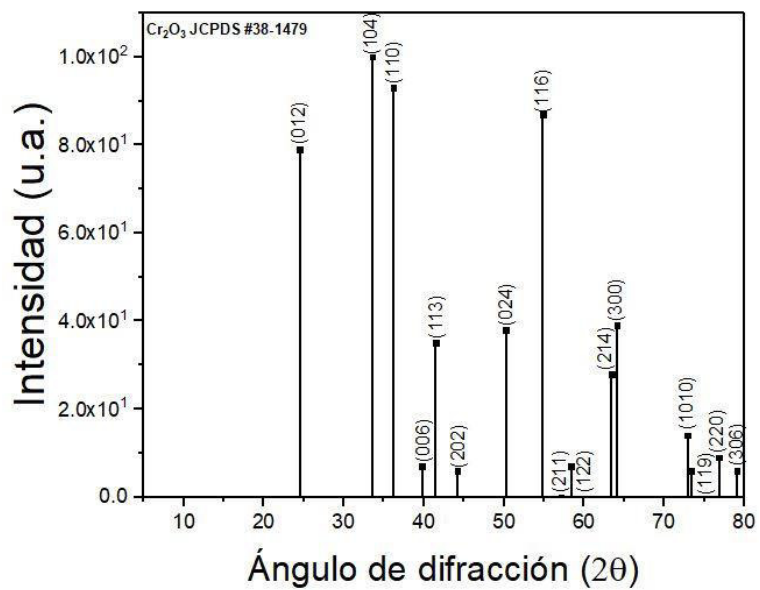


Figura 2.6 Patrón de difracción del óxido de cromo (Cr₂O₃)

2.5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB o SEM)

Una vez teniendo las muestras sinterizadas se procedió a montarlas en frío con ayuda de resina poliéster, y ¿Por qué montarlas en frío? esto es debido a una practicidad en el momento de agarrado de la pieza para el proceso de pulir, teniendo las muestras montadas se procedió a pulir cada pastilla por ambas caras con ayuda de la pulidora Struers (Figura 2.7), se ocuparon alrededor de 8 lijas de agua de las siguientes numeraciones: 80, 120, 220, 320, 400, 600, 1200, 2000, 4000 granos / plg² y un paño con ayuda de polvo de alúmina calcinada 90% 325 µm para obtener un acabado espejo.

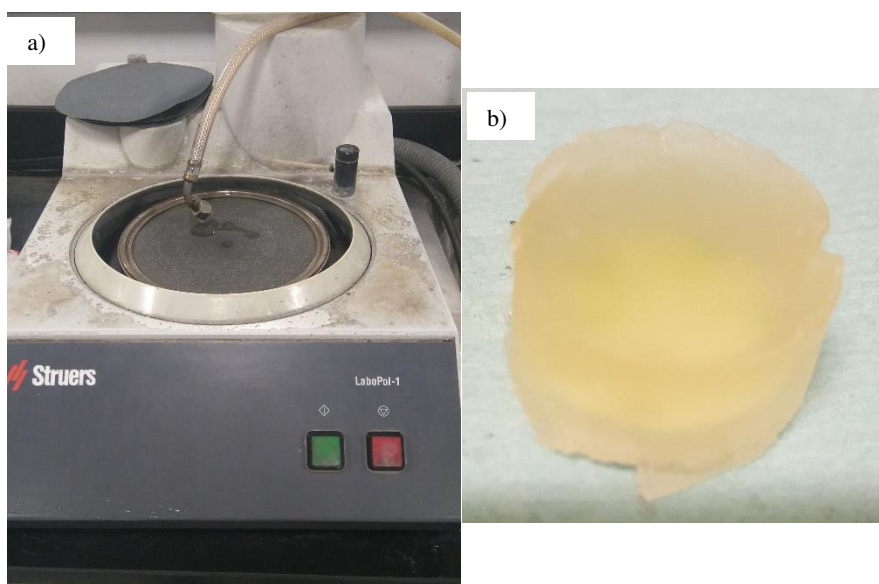


Figura 2.7 a) Pulidora Struers, b) Resina poliéster

El proceso de pulir consiste en pasar las muestras por cada lija alrededor de 20 minutos cada una y al cambio de lija girar las muestras a 90 ° en contra de las manecillas del reloj. Esto es recomendable para ir eliminando cualquier línea o raya en la muestra durante el pulido por cada lija, para finalizar el proceso de pulido se pasa por el paño con la finalidad de obtener un acabado espejo y así, asegurar de esta manera que la superficie este completamente lisa y libre de defectos, esto es para obtener mejores imágenes durante la prueba de SEM.

Teniendo todas las pastillas con su respectivo acabado espejo se procedió a recubrir las muestras de oro (Figura 2.8) y con cinta de grafito para poder hacer las mediciones de SEM con mayor calidad, ya que los electrones conducirán con facilidad en la muestra y no se generará una carga dentro de ellas debido a que no son conductoras originalmente.















Figura 2.8 Recubridora de oro

Una vez recubiertas con oro se procedió a analizar como se muestra en la Tabla 2.1 las 12 muestras antes de ser tratadas y después de haber realizado la caracterización se procedió a obtener las micrografías de 40 muestras irradiadas superficialmente presentadas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1 Muestras preparadas para SEM, antes de ser irradiadas.

Temperatura Porcentaje	1%	3%	5%	7%
1600 °C				
1650 °C				
Verde				

Tabla 2.2 Muestras preparadas para SEM, después de ser irradiadas.









Temperatura / Porcentaje	1%	3%	5%	7%
1600 °C	 Sinterizado (4)	 Sinterizado (4)	 Sinterizado (4)	 Sinterizado (4)
1650 °C	 Sinterizado (4)	 Sinterizado (4)	 Sinterizado (4)	 Sinterizado (4)
Verde	 Verde (2)	 Verde (2)	 Verde (2)	 Verde (2)

2.5.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Las muestras una vez sido observadas por el SEM se procedieron a ser preparadas alrededor de 24 horas dejándolo en vacío dentro del equipo como protocolo para poder proceder a su prueba de caracterización mediante este medio, la razón principal que se tomó para realizar la prueba es para demostrar que en nuestras muestras existe la presencia de óxido de cromo (Cr₂O₃) superficialmente, esto es debido ya que al utilizar porcentajes pequeños es poco probable ser detectado mediante la prueba de XRD.

Se realizaron las pruebas en las muestras que se representara en la Tabla 2.3 como también, la materia prima de óxido de magnesio (MgO) y óxido de cromo (Cr₂O₃).

Tabla 2.3 Muestras preparadas para XPS

Muestras	5%	7%	Cr ₂ O ₃	MgO
1600 °C				
1650 °C				
Verde				
				
				

Se decidió elegir solo 6 muestras con la mayor concentración de las adiciones de óxido de cromo (Cr₂O₃) y de ambas temperaturas, como manera de optimizar las muestras para observar los resultados obtenidos.

2.5.5 Espectroscopía Raman

De igual manera se procedió a realizar la prueba de caracterización por Raman solo para comprobar la existencia del óxido de cromo (Cr₂O₃) dentro de nuestras muestras.

Se seleccionaron 12 muestras, así como también la materia prima de óxido de cromo (Cr₂O₃) para poder realizar la prueba de Raman tal como se refleja en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Muestras preparadas para RAMAN

Temp. Porcentaje	1%	3%	5%	7%	
1600 °C					
1650 °C					
Verde					
Cr ₂ O ₃					

2.5.6 Irradiación Láser

Teniendo la primera parte de pastillas sinterizadas convencionalmente y analizadas por SEM, EDX, XRD, XPS y Raman se procedió a someter las muestras a irradiación superficial por dos medios: aire y líquido (acetona, alcohol isopropílico y metanol) como se muestra en la Tabla 2.5 y Figura 2.9 por dos medios laser que fueron: LQ 629-100 (100 Hz) Tabla 2.5 y LQ929 (10 Hz) Tabla 2.6.

Tabla 2.5 Muestras preparadas para Láser LQ 629-100

		Láser 629-100	t = 60 s	λ = 532 nm	100 Hz
Temp.	Medio	Aire	Acetona	Alcohol Isopropílico	Metanol
1600 °C		1%	1%	1%	1%
		3%	3%	3%	3%
		5%	5%	5%	5%
		7%	7%	7%	7%
		1%V			
		3%V			
		5%V			
1650 °C		1%	1%	1%	1%
		3%	3%	3%	3%
		5%	5%	5%	5%
		7%	7%	7%	7%
		1%V			
		3%V			
		5%V			

Tabla 2.6 Muestras preparadas para Láser LQ 929

		Láser LQ 929	t = 60 s	λ = 532 nm	10 Hz
Temp.	Medio	Aire	Acetona	Alcohol Isopropílico	Metanol
1600 °C		1%	1%	1%	1%
		3%	3%	3%	3%
		5%	5%	5%	5%
		7%	7%	7%	7%
		1%V			
		3%V			
		5%V			
1650 °C		1%	1%	1%	1%
		3%	3%	3%	3%
		5%	5%	5%	5%
		7%	7%	7%	7%
		1%V			
		3%V			
		5%V			

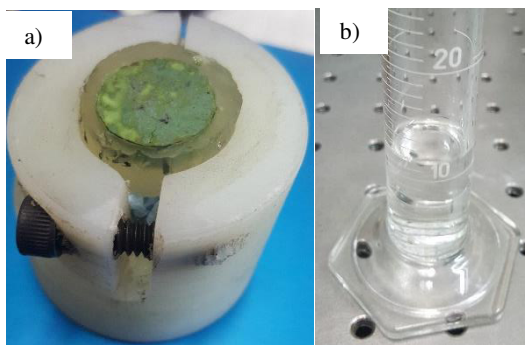


Figura 2.9 a) Muestra irradiada, b) 10 ml de alcohol isopropílico.

Teniendo 10 ml de cada medio líquido dentro de nuestro vaso de precipitado se puede observar el cambio de volumen con la muestra con el medio líquido (Figura 2.10) y se ocuparon los siguientes láseres con las mismas condiciones de ser irradiados por 60 segundos con 10 ml de cada medio líquido (Figura 2.11), para poder irradiar se acomodó el haz de luz del láser con dirección hacia el piso ya que se necesitaba realizar la irradiación de forma vertical (Figura 2.12) así, el haz irradiaba directamente sobre la cara pulida, donde el punto verde indica la dirección para la irradiación superficial.

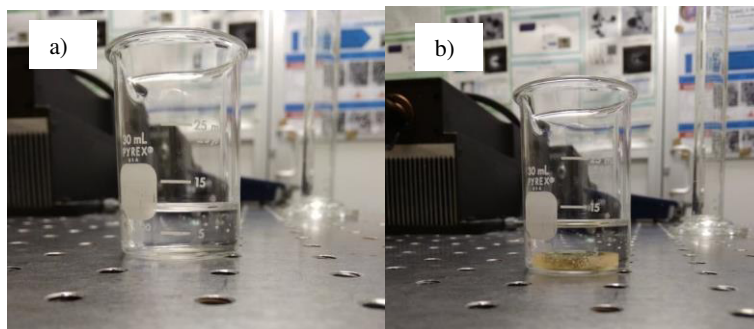


Figura 2.10 a) Sin muestra, b) Con muestra

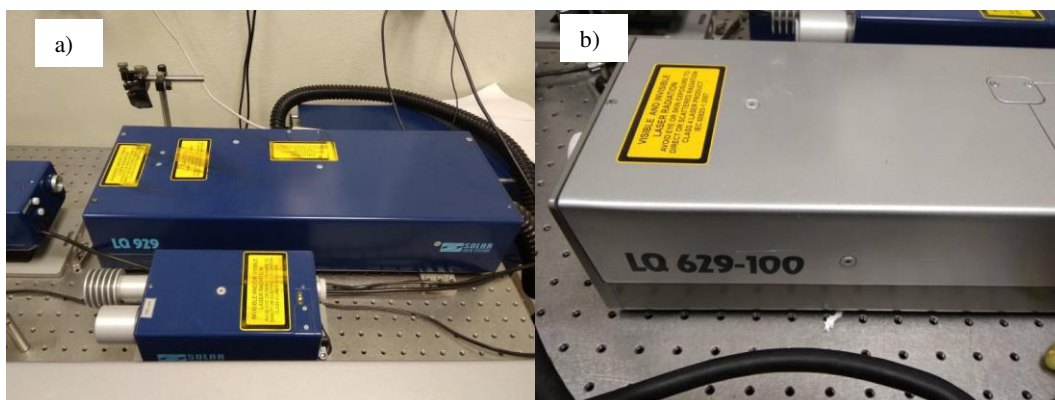


Figura 2.11 a) Láser LQ 929, b) Láser LQ 629-100

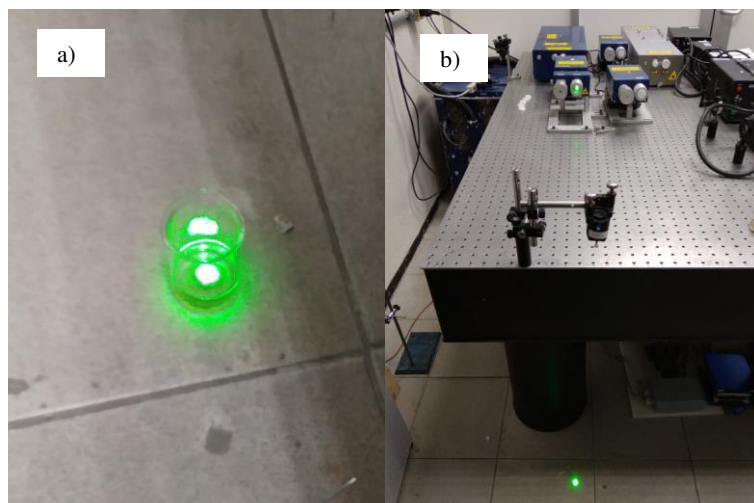


Figura 2.12 a) Vaso precipitado con el medio líquido y la muestra b) Dirección del haz de luz del láser

Después de ser irradiadas por ambos laser y por distintos medios de nuevo fueron sometidas a análisis por SEM, XRD, XPS para verificar si ocurrió algún cambio superficial.

CAPÍTULO 3

EFFECTOS DE LA ADICION DE Cr_2O_3 Y SINTERIZACIÓN DE MgO EN LA ESTRUCTURA, COMPOSICIÓN Y FASE

3.1 Introducción

En este capítulo se explicará el primer parte experimental junto con sus resultados. Se expondrán los resultados obtenidos partiendo de la sinterización convencional para después continuar con las pruebas de Difracción de Rayos X (DRX) antes y después de haber sido sometidos a un tratamiento térmico (conocido normalmente como sinterizado convencional) a 1600 y 1650 °C, esto principalmente para comprobar la existencia de óxido de cromo (tipo III) dentro de la matriz de óxido de magnesio; así mismo, las pruebas de Espectrómetro de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopia Raman se realizaron para la comprobar la existencia del óxido de cromo ya mencionado. El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), se empleará para observar la microestructura superficial de las muestras cerámicas antes y después de la sinterización convencional. Esto con el propósito de detectar algún cambio microestructural en este proceso.

3.2 Sinterización a 1600 y 1650 °C

En la prueba experimental se empleó la temperatura de sinterización de 1550 °C para las muestras de MgO con adiciones de 1, 3 y 5% de Cr_2O_3 como se muestra en la Figura 3.1 con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto de ascendencia y descendencia con permanencia de 5 horas a dicha temperatura. Las primeras muestras físicamente no se observaron en buenas condiciones, esto quiere decir que eran muy quebradizas y porosas generando ser sensibles al desmoronarse, lo que sugiere una carente sinterización aunado a lo observado por el MEB donde se observaron laminas sobrepuestas y no la formación de cuellos. Por lo tanto, se decidió descartar las pruebas anteriores y variar la temperatura en el rango de 1600 y 1650 °C para obtener una mejor sinterización entre ambos iones. La temperatura empleada se fijó debido al límite que tienen los hornos convencionales ocupados.

En el capítulo 2 se muestra en las Tablas 2.1 y 2.2 las muestras físicas de las adiciones correctas a trabajar tanto sinterizadas como en verde.

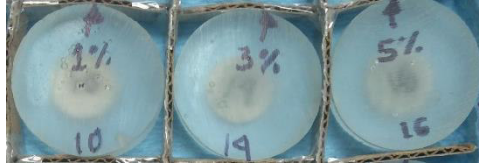


Figura 3.1 Pastillas experimentales a 1550 °C con adiciones de a) 1% Cr_2O_3 , b) 3% Cr_2O_3 , c) 5% Cr_2O_3

Las adiciones utilizadas fueron a 1, 3, 5 y 7% de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO). Éstas fueron formadas con una presión ejercida a 1800 PSI aproximadamente. En la sinterización se utilizó una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10 °C por minuto con una permanencia de 5 horas a 1600 y 1650 °C con un peso total de 2 g por cada muestra.

3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

El óxido de magnesio sinterizado fue suministrado por el grupo Peñoles y el óxido de cromo fue adquirido de la compañía Sigma-Aldrich teniendo una alta pureza (99.9%) de acuerdo a la ficha técnica del producto.

Se tiene como materia prima $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ a 1600 y 1650 °C se procedió como primer punto obtener los patrones de difracción de las materias primas de acuerdo a las cartas correspondientes a ellas como se muestran en la Figura 3.2 y 3.3

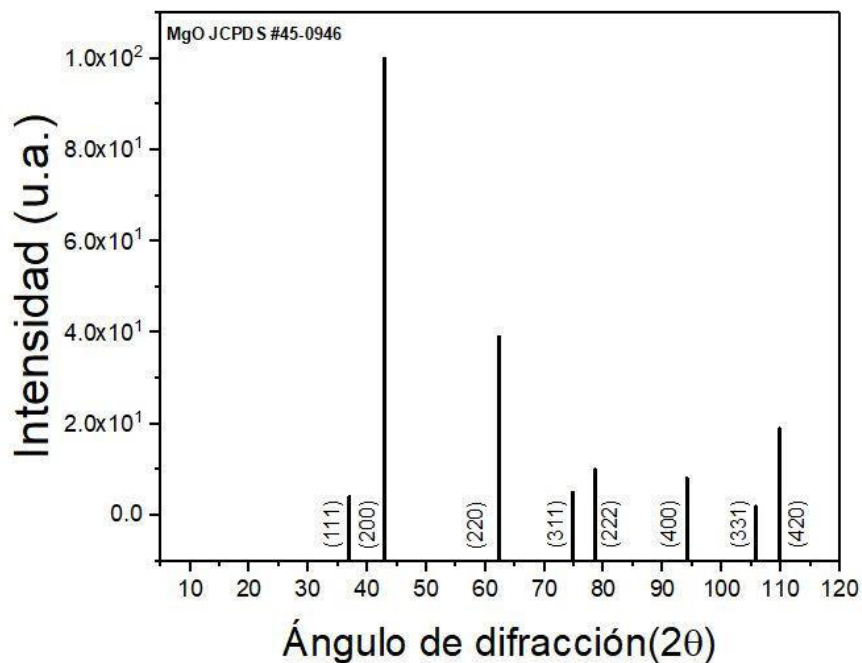


Figura 3.2 Patrón de difracción del óxido de magnesio (MgO)

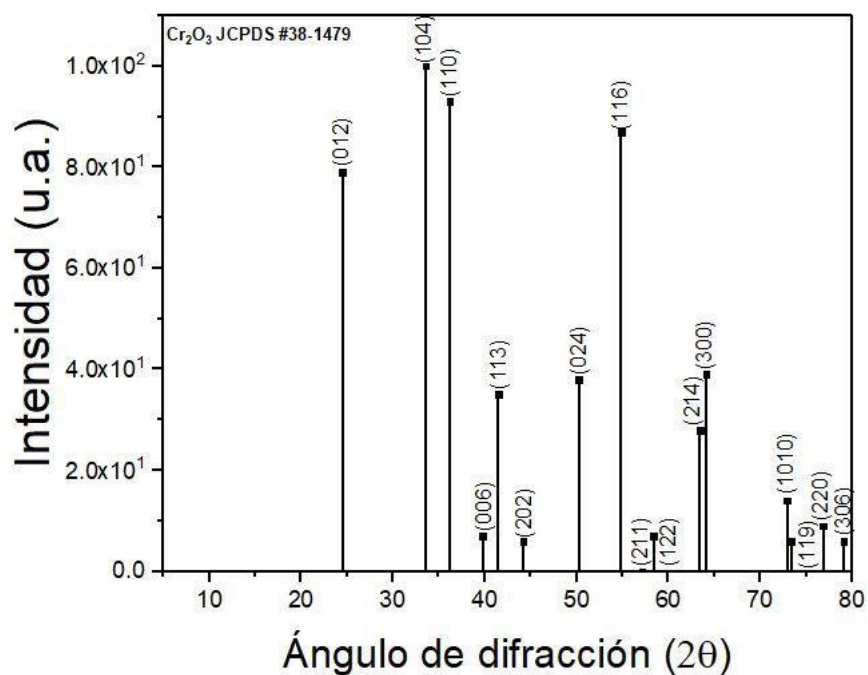


Figura 3.3 Patrón de difracción del óxido de cromo (Cr_2O_3)

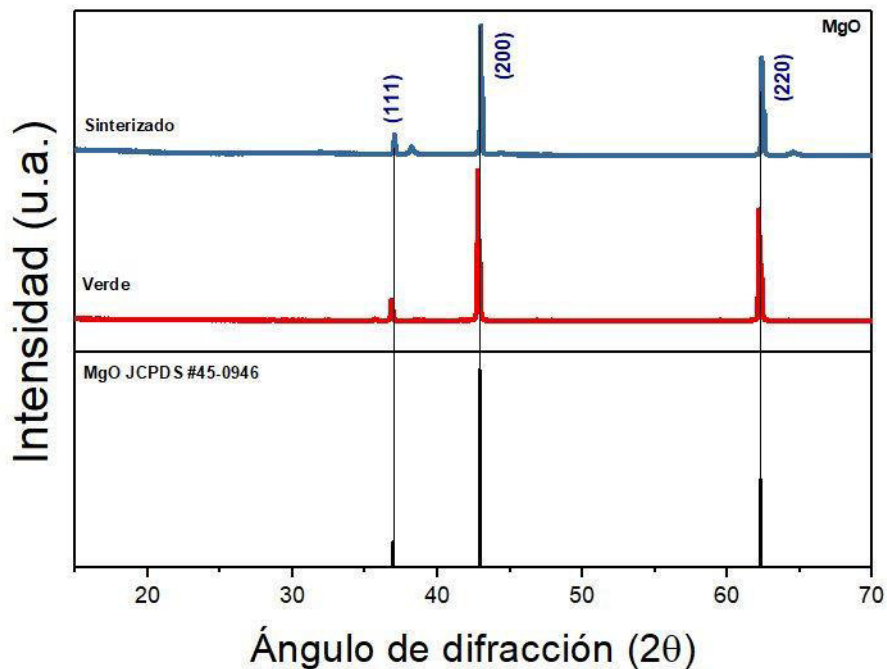


Figura 3.4 Difracción del óxido de magnesio (MgO) con sus planos característicos en verde y sinterizado.

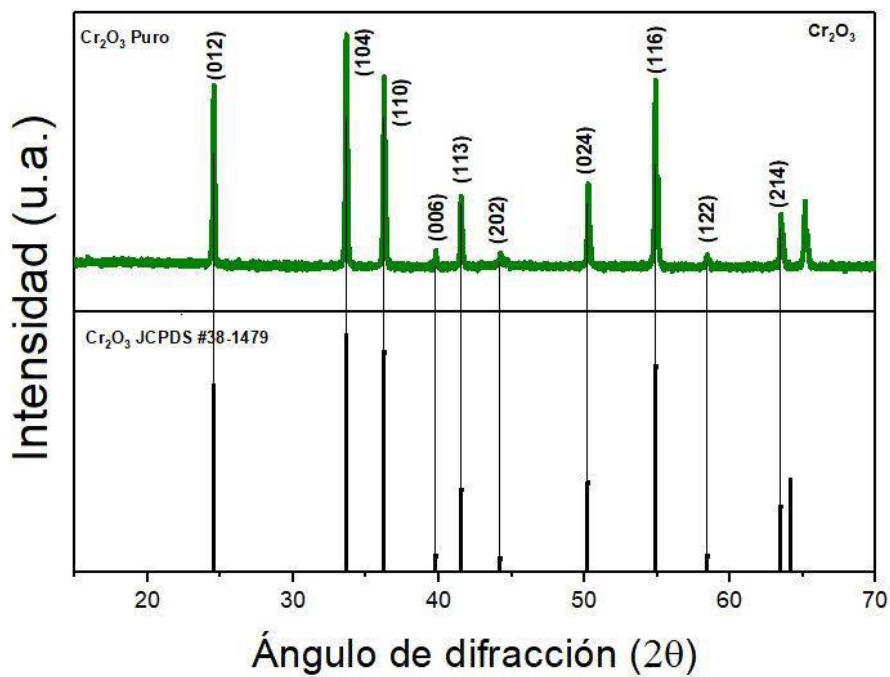


Figura 3.5 Difracción del óxido de cromo (Cr_2O_3) con sus planos característicos.

Los planos en donde se detecta la presencia del óxido de magnesio (MgO) son (111), (200) y (220) como se representa en la Figura 3.4 con los valores de 2θ : 36.93° , 42.91° y 62.30° correspondientes a la carta JCPDS 45-0946 teniendo como estructura cristalina una cúbica centrada en las caras; así mismo, los planos que se detectan como presencia de óxido de cromo (Cr_2O_3) son (012), (104), (110), (006), (113), (202), (024), (116) (122) y (214) como se muestra en la Figura 3.5 con los valores de 2θ : 24.49° , 33.59° , 36.19° , 39.74° , 41.48° , 44.19° , 50.22° , 54.22° , 58.39° y 63.44° correspondientes a la carta JCPDS 38-1479 representando una estructura cristalina romboédrica, lo que indica en ambos casos la presencia de la materia prima en óptimas concentraciones.

Teniendo esos patrones como línea base se continúa obteniendo los patrones de difracción de las muestras en verde teniendo como planos detectados para el óxido de magnesio (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420) como se muestra en la Figura 3.6 con los valores de 2θ : 36.93° , 42.91° , 62.30° , 74.69° , 78.63° , 94.05° , 105.73° y 109.76° y para el óxido de cromo teniendo los planos (012), (104), (024) y (116) con los valores de 2θ : 24.49° , 33.59° , 50.22° y 54.85° representando una alta concentración en la muestra debido a que no ha tenido un tratamiento térmico y la materia prima se mantiene intacta. El comportamiento antes mencionado no se obtuvo para las muestras sinterizadas a 1600 y 1650°C , en estas solo se obtuvieron los planos sólo para óxido de magnesio en (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420) como se muestra en las Figuras 3.7 y 3.8 con los valores de 2θ : 36.93° , 42.91° , 62.30° , 74.69° , 78.63° , 94.05° , 105.73° y 109.76° . Con ello se demuestra que la concentración de óxido de cromo tiende a dispersarse dentro de la muestra sinterizada provocando poca interacción y dispersión de electrones para poder detectar algún plano característico de dicho óxido.

Entonces ¿Por qué si tenemos ambos óxidos comprobados como materia prima no se encuentra el óxido de cromo presente en la difracción de rayos X como muestras sinterizadas? El equipo de DRX tiene una limitante de detectar, el cual es para concentraciones mayores a 5% en los componentes. Así, una explicación viable del porque en este análisis no se detectan los picos característicos de la adición de óxido de cromo (Cr_2O_3), por ejemplo, Hou y colaboradores lo explicaron [1] como el óxido de cromo afecta significativamente en las propiedades dieléctricas de los cerámicos y al adicionar ciertos porcentajes de dicho óxido sin exceder el límite de solubilidad para no inhibir el crecimiento de dicho grano. Esto quiere decir que hay una limitante con respecto a la temperatura y con ciertas adiciones para el óxido de cromo, de esta manera provoca la no generación del crecimiento esperado del grano de los óxidos interactuando.

La difracción de rayos X en polvo puede ser útil en una amplia variedad de situaciones, todos las posiciones e intensidades integradas en conjunto de los picos tienen un patrón de difracción de rayos X y pueden ser comparados con una base de datos. Una mezcla de dos o más fases cristalinas pueden ser analizadas de manera fácil y precisa en términos de fracciones de fase independientemente si se conocen o no las estructuras cristalinas de las fases, así mismo; una estructura cristalina de un material nuevo o desconocido puede determinarse cuando existe un material similar con una estructura conocida [2]. Dicho esto, se procedió a investigar alguna reacción en el material para no aparecer los picos característicos del óxido de cromo esperado, se encontró la creación de un espinel.

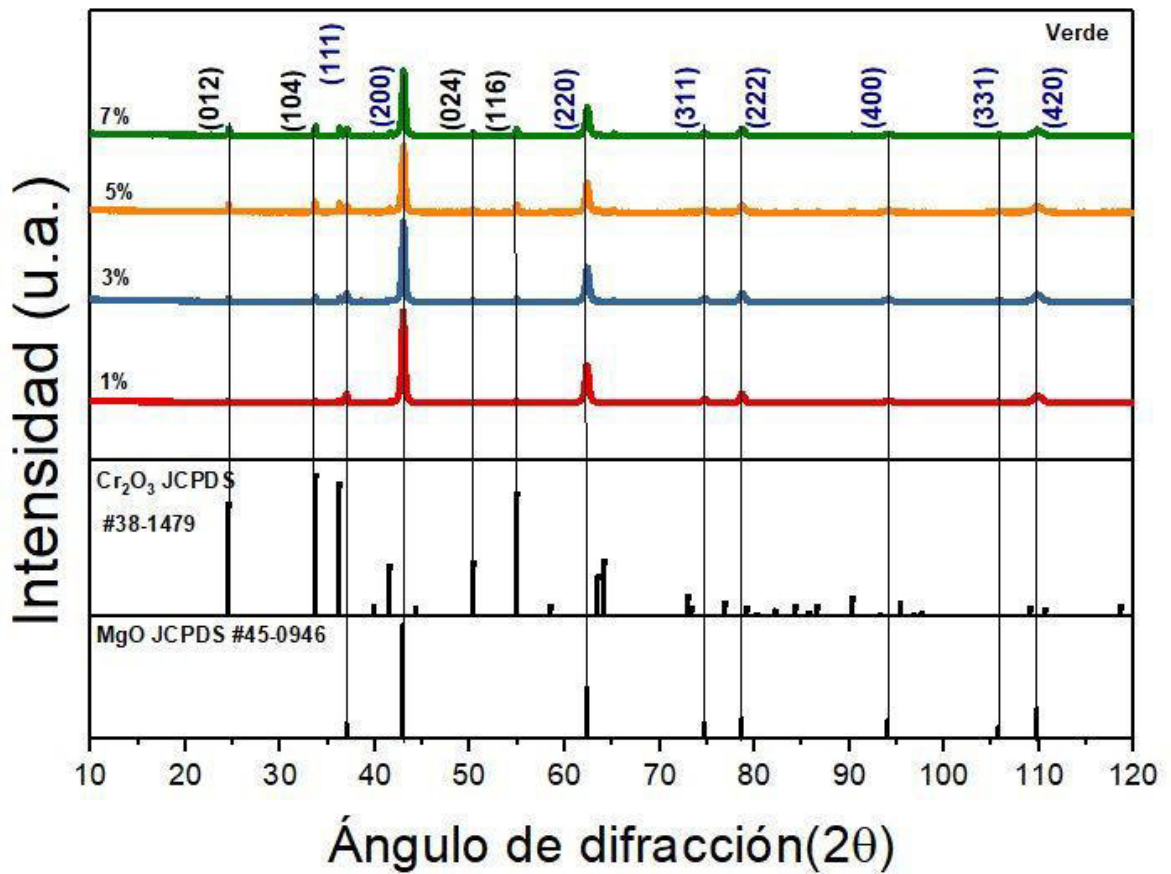


Figura 3.6 Patrón de difracción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr_2O_3) en verde.

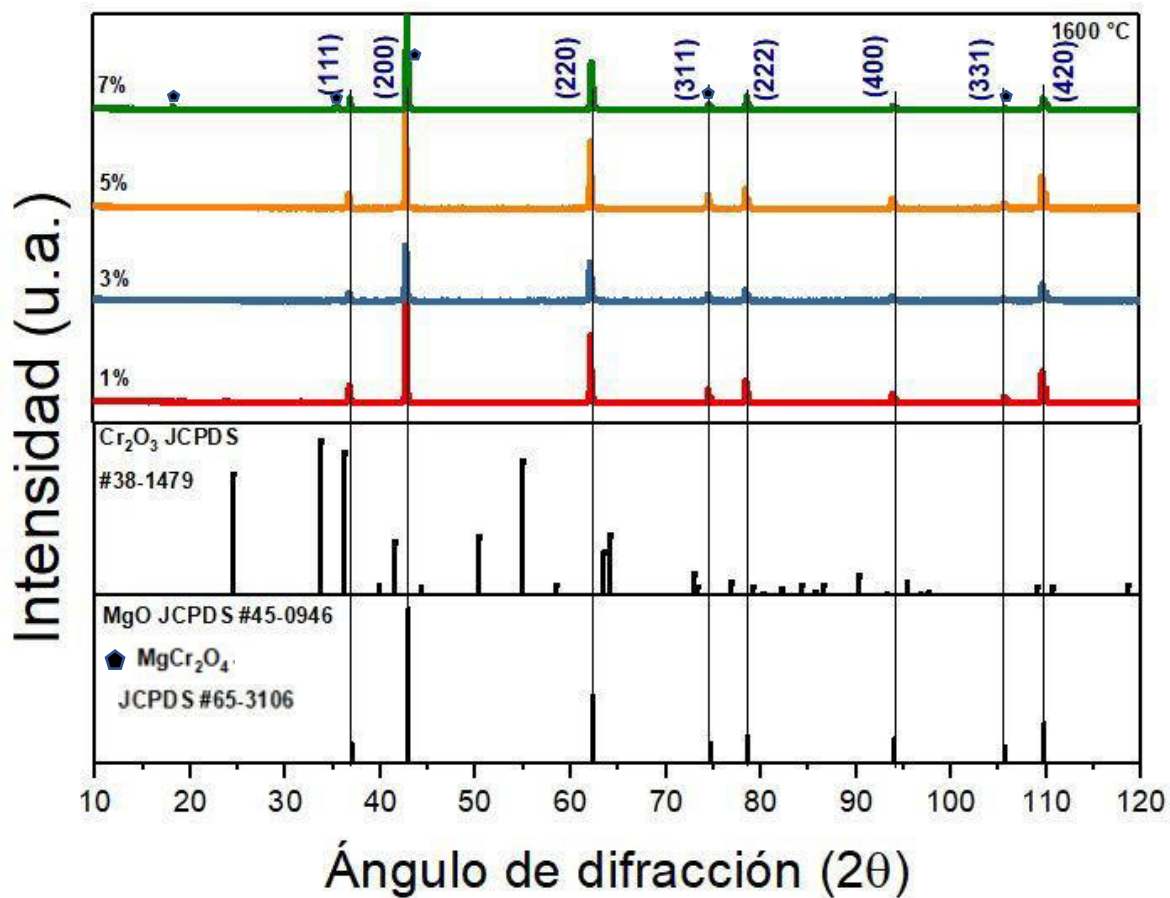


Figura 3.7 Patrón de difracción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr_2O_3) sinterizado a 1600 °C.

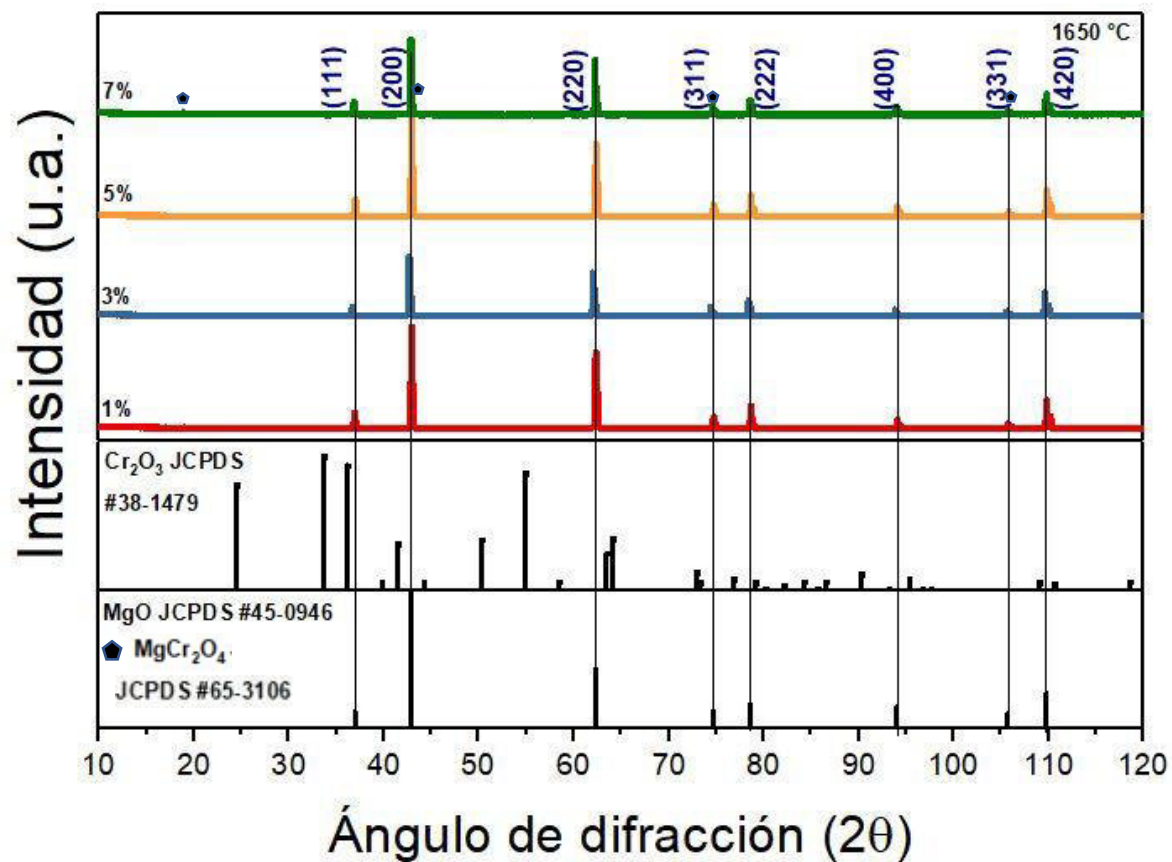


Figura 3.8 Patrón de difracción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr_2O_3) sinterizado a 1650 °C.

De acuerdo a la literatura [3] menciona que al ser sometidos a alguna temperatura se puede obtener un espinel llamado óxido de magnesio cromo (MgCr₂O₄) donde a continuación se mostrará el patrón de difracción de dicho espinel (Figura 3.9). Los planos en donde se detectó la espinel antes mencionada son (111), (331), (440) y (533) como se muestra en la Figura 3.7 con los valores de 2θ: 18.43°, 35.72°, 63.09° y 74.66° correspondientes a la carta JCPDS 65-3106 de la espinel magnesio cromita, donde se obtuvo una mayor intensidad en las reflexiones correspondientes a la espinel, y en la Figura 3.8, los planos donde fue detectado son (111), (440), (533) y (555) con los valores de 2θ: 18.43°, 63.09°, 74.66° y 106.43° lo cual indica que ocurrió un incremento en la concentración en bulto de los óxidos mejorando la presencia de la espinel al momento de ser realizadas las sinterizaciones convencionales.

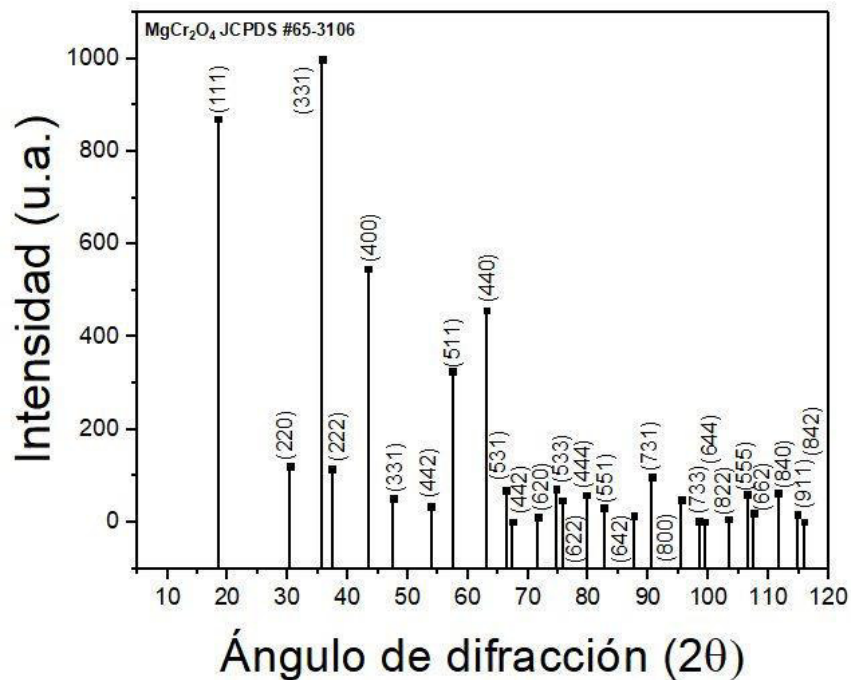


Figura 3.9 Patrón de difracción del espinel de óxido de magnesio cromita (MgCr₂O₄).

Al incrementar la temperatura de manera prolongada facilita la formación del espinel magnesio cromita (MgCr_2O_4) [4] consolidando la cristalinidad eficientemente, así mismo, el cambio de color a diferentes adiciones se debe a las variaciones que ocurren en el tratamiento térmico afectando en enlace covalente del Cr^{+3} [5], esto demuestra el color verde oscuro conforme va aumentando la adición y el rosa fuerte en el ladrillo refractario al momento de finalizar la sinterización convencional. Riu y colaboradores indican que al adicionar óxido de magnesio en su matriz que en su caso fue Alúmina (Al_2O_3) ayudó a la no deformación de granos; así mismo, a la tenacidad a la fractura y a la tolerancia se mejoraron notablemente mediante pequeñas adiciones de ellas, la dureza y modulo elástico de igual forma pero la resistencia a la fractura disminuyo con las adiciones del óxido de cromo [6], el uso del óxido de cromo (Cr_2O_3) conduce a la formación de partículas más finas, también conduce a una formación más débil del óxido de magnesio (MgO), ambos fenómenos se deben a la diferencia en las propiedades mecánicas y a los tamaños de partículas, La parte de hidratación / deshidratación se debe a la reducción del Cr_2O_3 a Cr metal [7] esto quiere decir que agregar pequeñas adiciones del óxido de cromo a nuestra matriz se pudo añadir propiedades mecánicas a las muestra, siendo el óxido de magnesio resistente a la fractura, al ir adicionando en mayores cantidades de óxido de cromo se pudo notar que era más quebradizo ante cualquier presión sobre la muestra pero eso no quitaba la dureza que obtuvieron después de haber sido sinterizadas convencionalmente.

3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectrómetro de Dispersión de Energía de rayos X (EDX)

Se realizaron análisis de SEM y EDX a las siguientes muestras correspondientes de la Figura 3.10 a la 3.21

- 1V – 1 % de adición de Cr_2O_3 en verde
- 1T1 - 1 % de adición de Cr_2O_3 a 1600 °C
- 1T2 - 1 % de adición de Cr_2O_3 a 1650 °C
- 3V – 3 % de adición de Cr_2O_3 en verde
- 3T1 - 3 % de adición de Cr_2O_3 a 1600 °C
- 3T2 - 3 % de adición de Cr_2O_3 a 1650 °C
- 5V – 5 % de adición de Cr_2O_3 en verde
- 5T1 - 5 % de adición de Cr_2O_3 a 1600 °C
- 5T2 - 5 % de adición de Cr_2O_3 a 1650 °C
- 7V – 7 % de adición de Cr_2O_3 en verde
- 7T1 - 7 % de adición de Cr_2O_3 a 1600 °C
- 7T2 - 7 % de adición de Cr_2O_3 a 1650 °C

Las magnificaciones utilizadas en las muestras analizadas son 5 k, 10 k y en algunos casos a 7 k con 5 μm , 10 μm y 100 μm , para poder observar los cambios morfológicos en las diferentes concentraciones y así poder ver como el cambio de temperatura afecta la morfología del material cerámico utilizado.

1% Verde

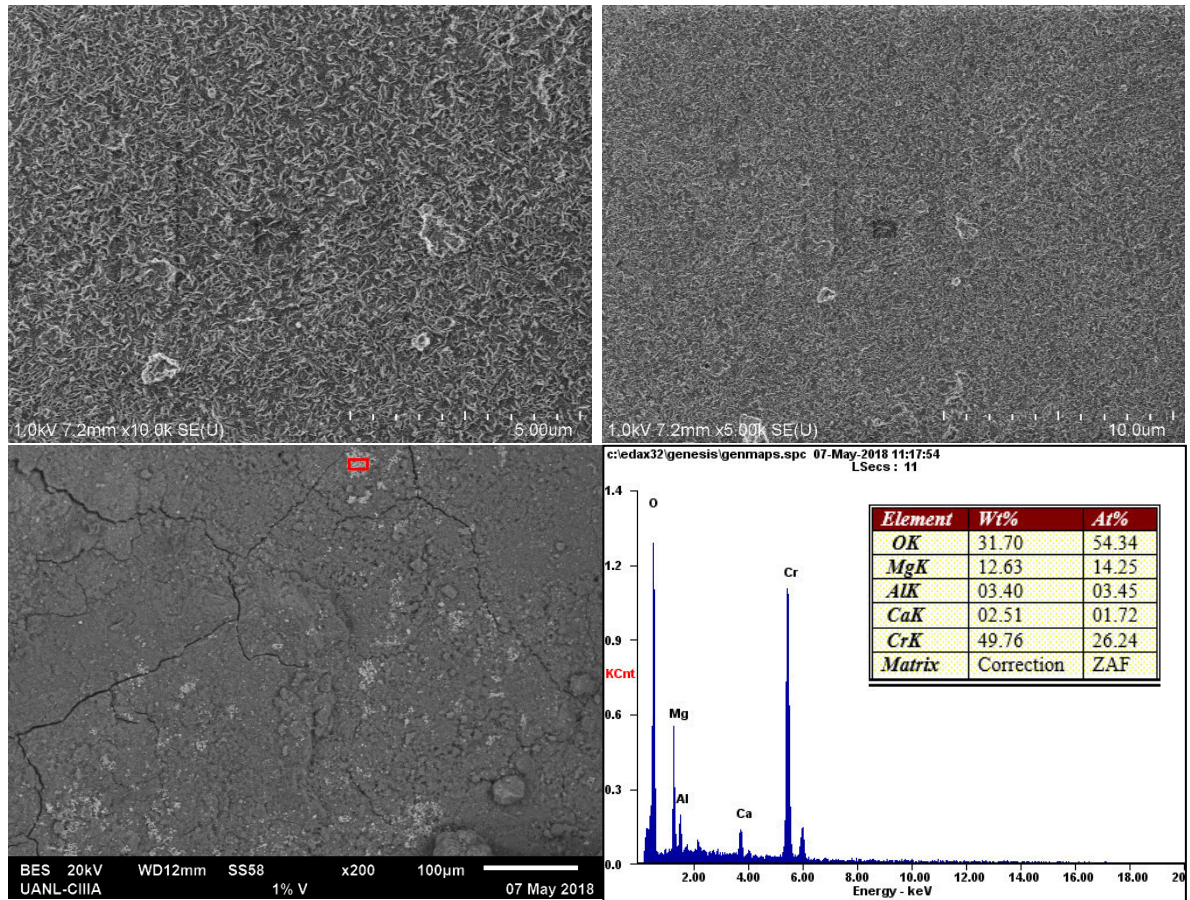


Figura 3.10 Micrografías de SEM a 5 μm y 10 μm con EDX 1V (1 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) en verde).

En la Figura 3.10 se observa la morfología de la muestra sin haber presenciado ningún tratamiento térmico motivo por el cual, se le conoce como material en verde. Se observa los polvos sin interactuar mostrando que estos polvos corresponden a la matriz refractaria de óxido de magnesio con una pequeña adición de óxido de cromo. En la misma figura se muestra un análisis EDX correspondiente a la muestra en verde con 1% de adición del óxido de cromo en una zona pequeña color gris claro donde se obtiene la presencia de la adición.

1% T1

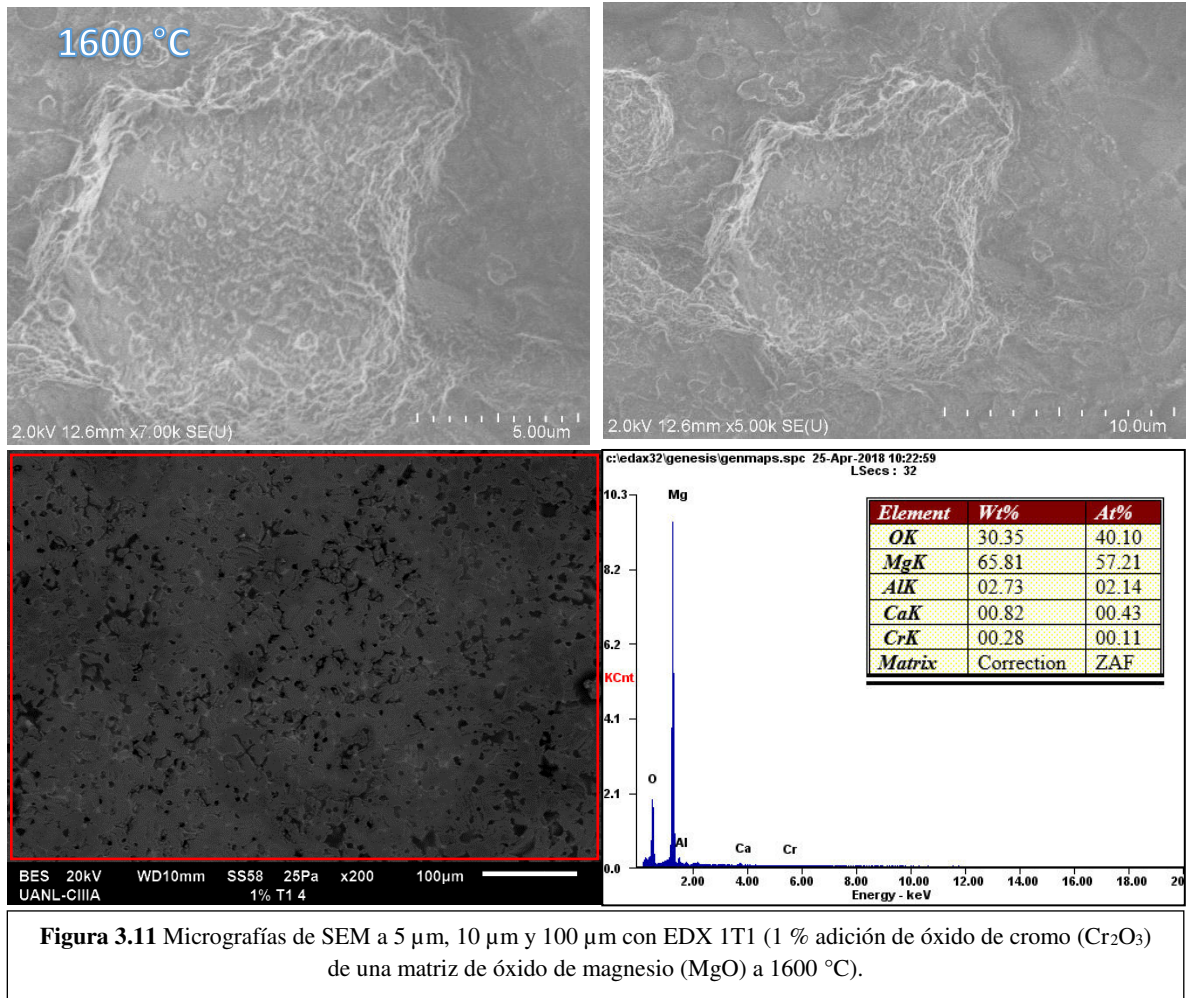


Figura 3.11 Micrografías de SEM a 5 μm, 10 μm y 100 μm con EDX 1T1 (1 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 °C).

La Figura 3.11 corresponde a la micrografía de la matriz refractaria de óxido de magnesio con una adición a 1% de óxido de cromo con una temperatura de 1600 °C donde se puede observar una pequeña interacción entre las partículas al haber sido sometido por una sinterización convencional, y con ayuda del EDX se observa una pequeña presencia del óxido de cromo como aditamento. Debido a la sinterización convencional y a la baja adición se observa más morfología como óxido de magnesio.

1% T2

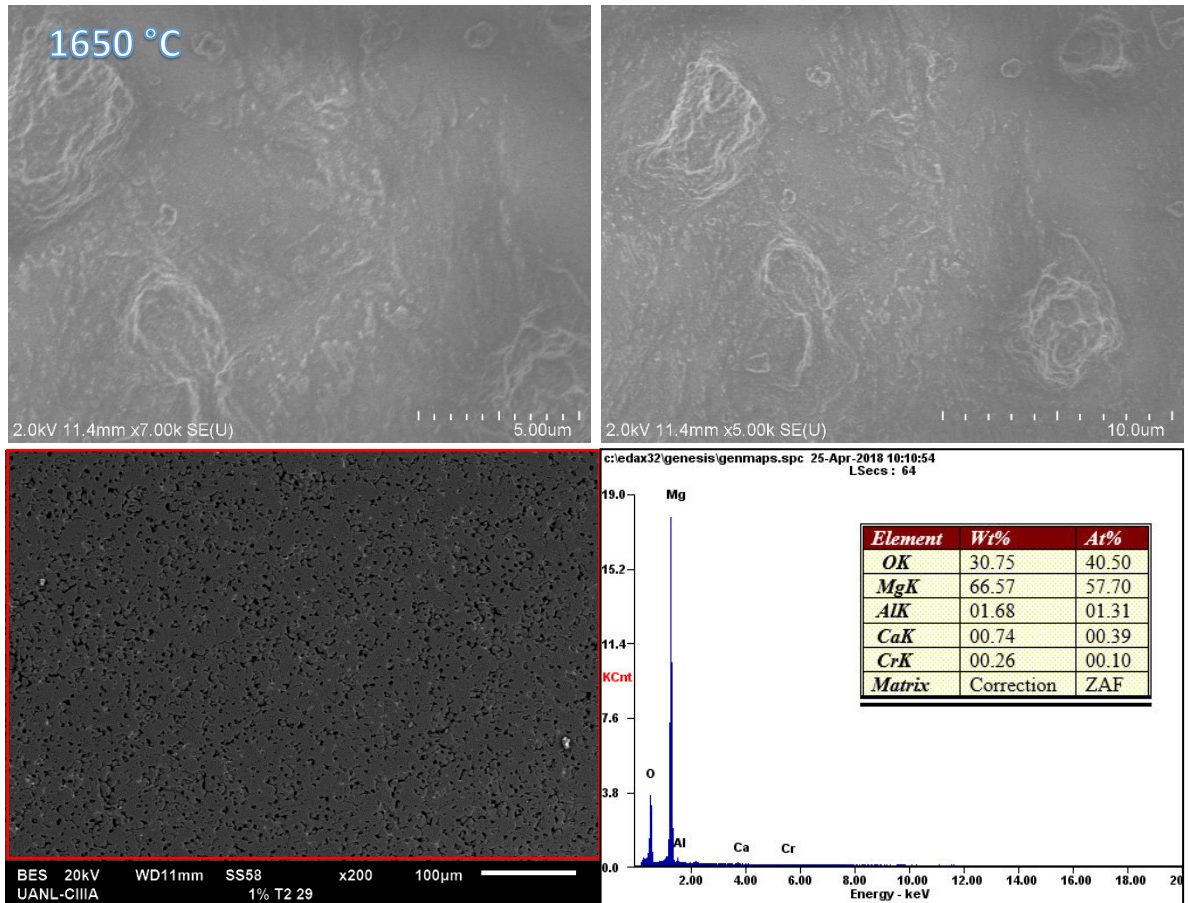


Figura 3.12 Micrografías de SEM a 5 μm, 10 μm y 100 μm con EDX 1T2 (1 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1650 °C).

La Figura 3.12 corresponde a la micrografía de la matriz refractaria de óxido de magnesio con una adición a 1% de óxido de cromo con una temperatura de 1650 °C donde se puede observar que con muy mínima diferencia entre ambas temperaturas con 1650 °C se tiene un mejor ligado entre las partículas, de igual manera se demuestra la existencia de dicha adición con ayuda del EDX.

3% Verde

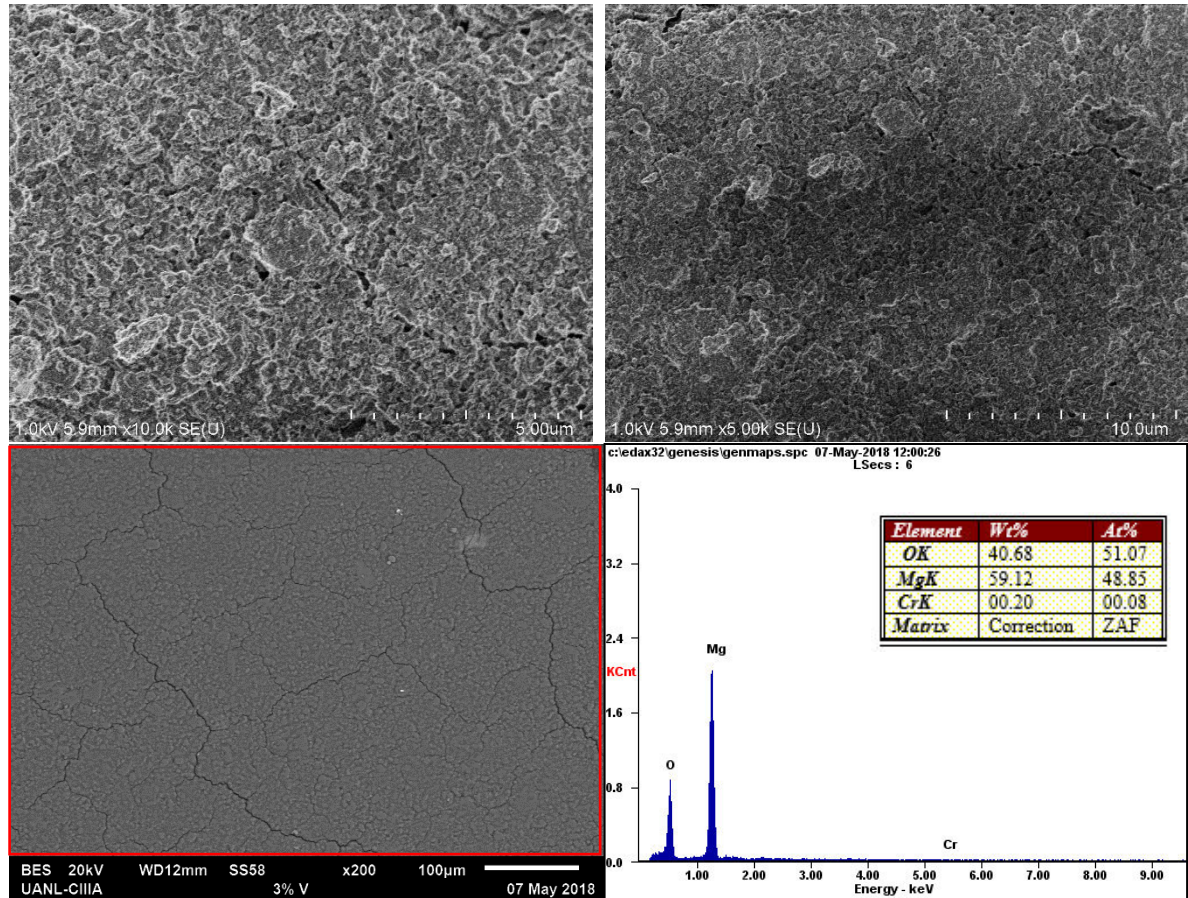


Figura 3.13 Micrografías de SEM a 5 μm , 10 μm y 100 μm con EDX 3V (3 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) en verde).

La Figura 3.13 muestra la morfología de nuestra muestra sin tratamiento térmico (sinterizado convencional) de una matriz refractaria de óxido de magnesio con la adición a 3% de óxido de cromo, se puede observar un buen conformado en el proceso de prensado uniaxial y con ayuda del EDX comprobar la presencia en bulto de la adición de óxido de cromo sobre la muestra correspondiente.

3% T1

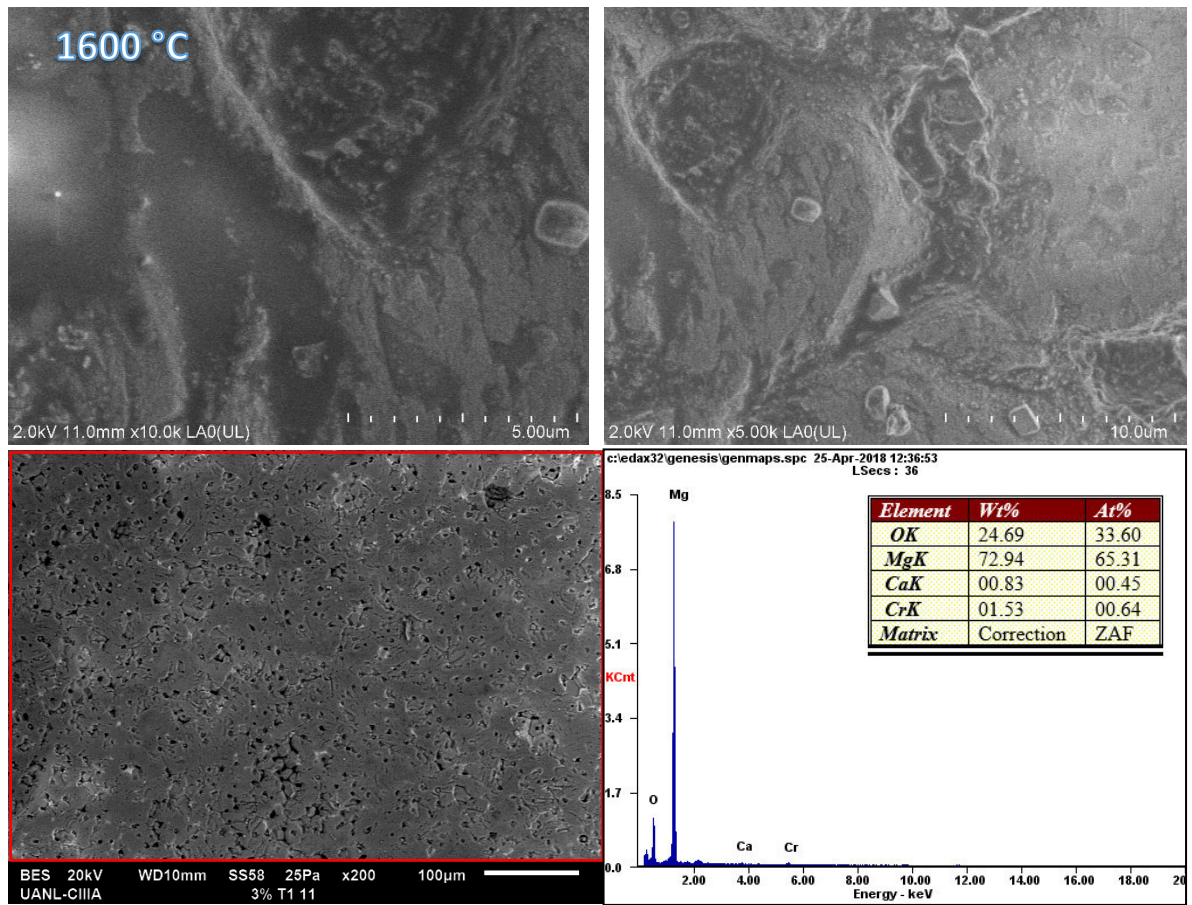


Figura 3.14 Micrografías de SEM a 5 μm, 10 μm y 100 μm con EDX 3T1 (3 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 °C).

La Figura 3.14 corresponde a la micrografía de la matriz refractaria de óxido de magnesio con una adición a 3% de óxido de cromo con una temperatura de 1600 °C se observa un mejor ligado entre las partículas, así mismo podemos observar pequeños cristalitas correspondientes el MgO con forma cubicas, de igual manera se demuestra la existencia de dicha adición con ayuda del EDX.

3% T2

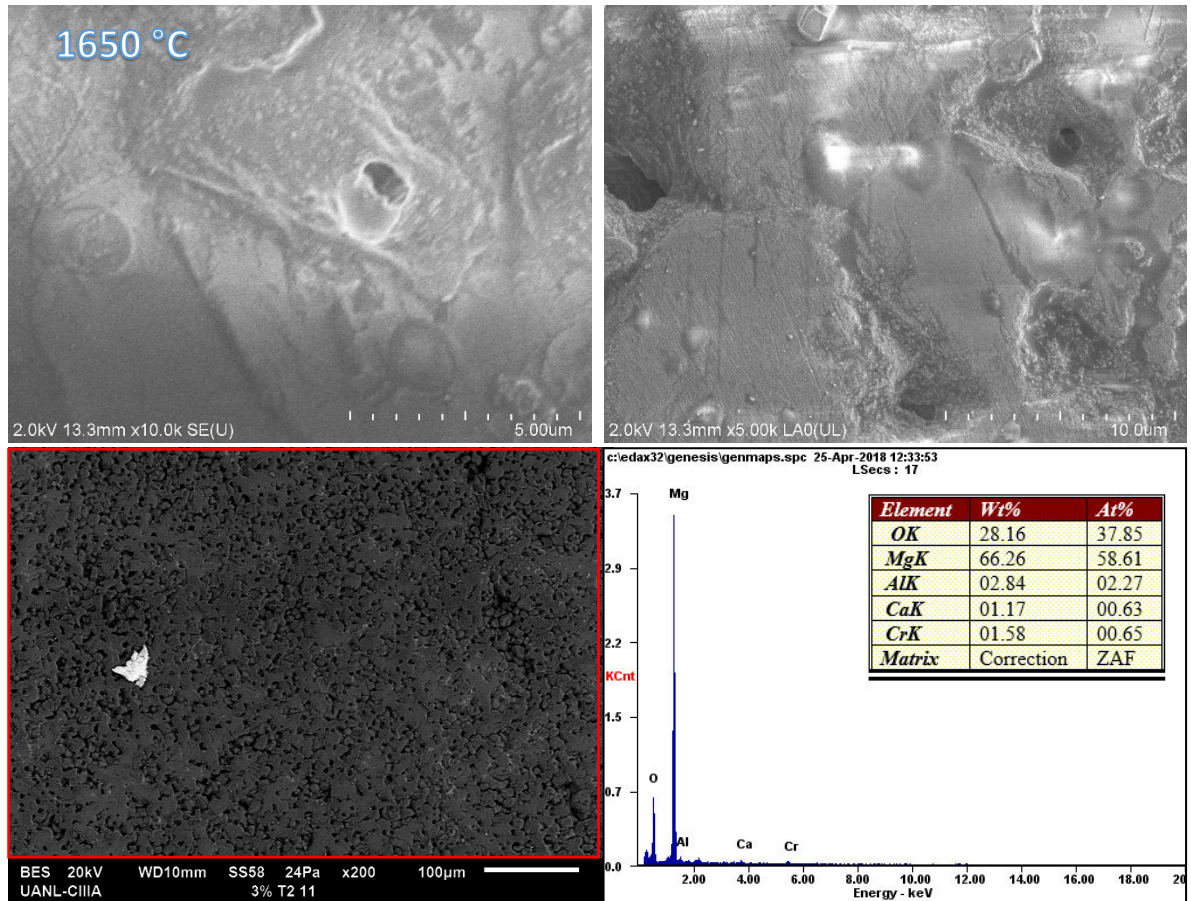


Figura 3.15 Micrografías de SEM a 5 μm, 10 μm y 100 μm con EDX 3T2 (3 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1650 °C).

La Figura 3.15 corresponde a la micrografía de la matriz refractaria de óxido de magnesio con una adición a 3% de óxido de cromo a una temperatura de 1650 °C donde podemos observar un mejor ligado entre partículas durante el sinterizado convencional con 50 °C comparándola con la micrografía anterior, de igual manera se puede observar la presencia de óxido de magnesio con forma cubica. La presencia del óxido de cromo se demuestra con ayuda del EDX.

5% Verde

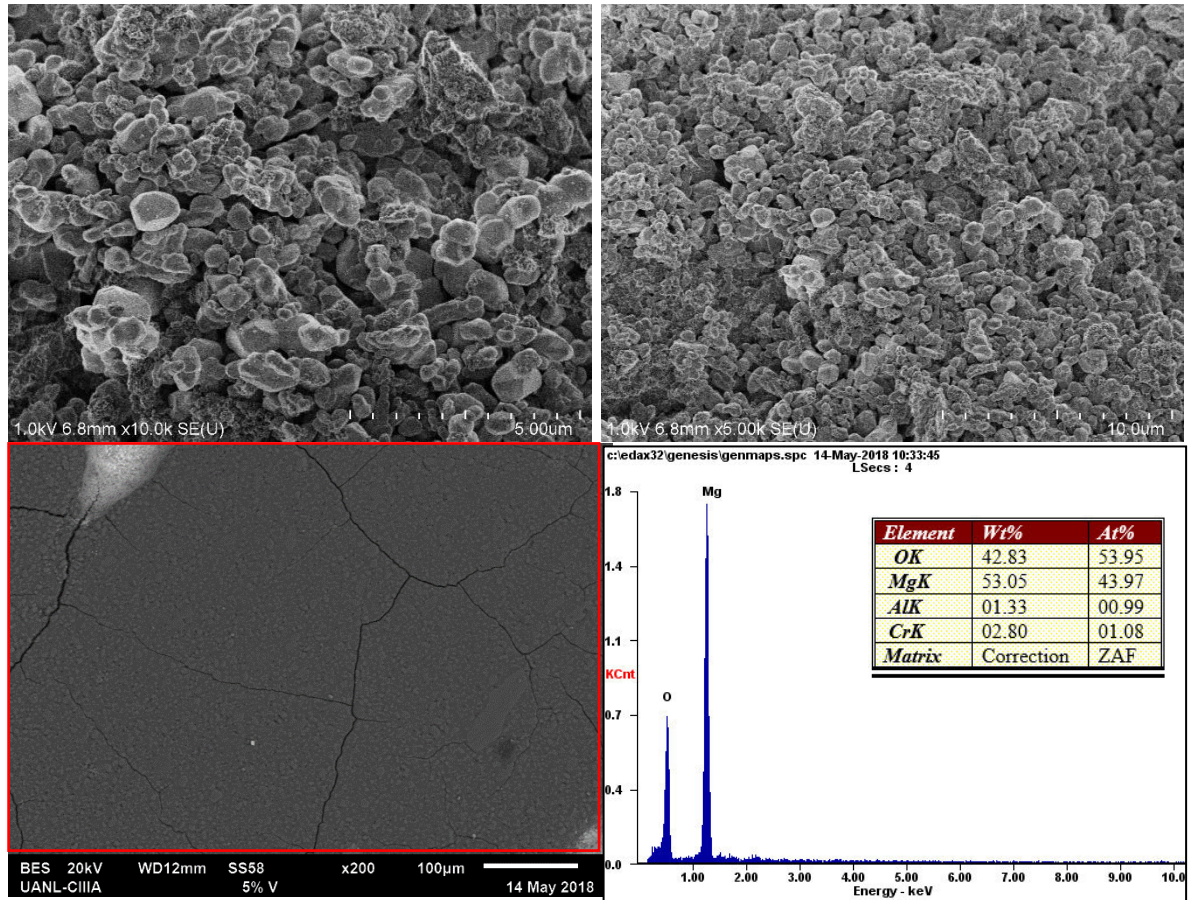


Figura 3.16 Micrográficas de SEM a 5 μm, 10 μm y 100 μm con EDX 5V (5 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) en verde).

La Figura 3.16 muestra la morfología de nuestra muestra sin tratamiento térmico (sinterizado convencional) de una matriz refractaria de óxido de magnesio con la adición a 5% de óxido de cromo, se puede observar muchas partículas no conformadas debido a que la muestra está en verde, pero con un buen conformado en el proceso de prensado uniaxial y con ayuda del EDX comprobar la presencia en bulto de la adición de óxido de cromo sobre la muestra correspondiente.

5% T1

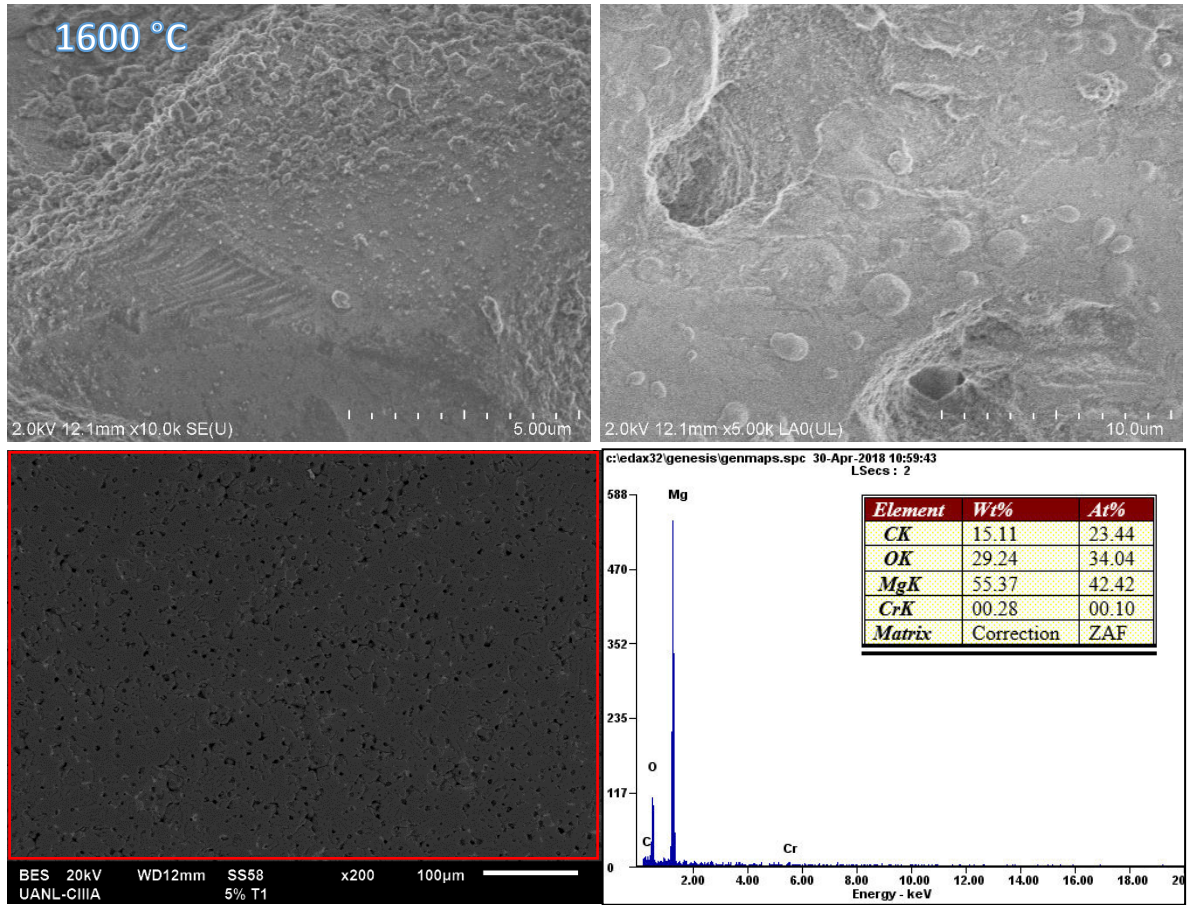


Figura 3.17 Micrografías de SEM a 5 μm , 10 μm y 100 μm con EDX 5T1 (5 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 $^\circ\text{C}$).

La Figura 3.17 corresponde a la micrografía de la matriz refractaria de óxido de magnesio con una adición a 5% de óxido de cromo con una temperatura de 1600 $^\circ\text{C}$, en esta micrografía se puede observar que se generó un buen ligado de partículas durante la sinterización convencional y también la presencia de la matriz de óxido de magnesio como en la superficie de la micrografía, de igual manera se demuestra la existencia de dicha adición con ayuda del EDX.

5% T2

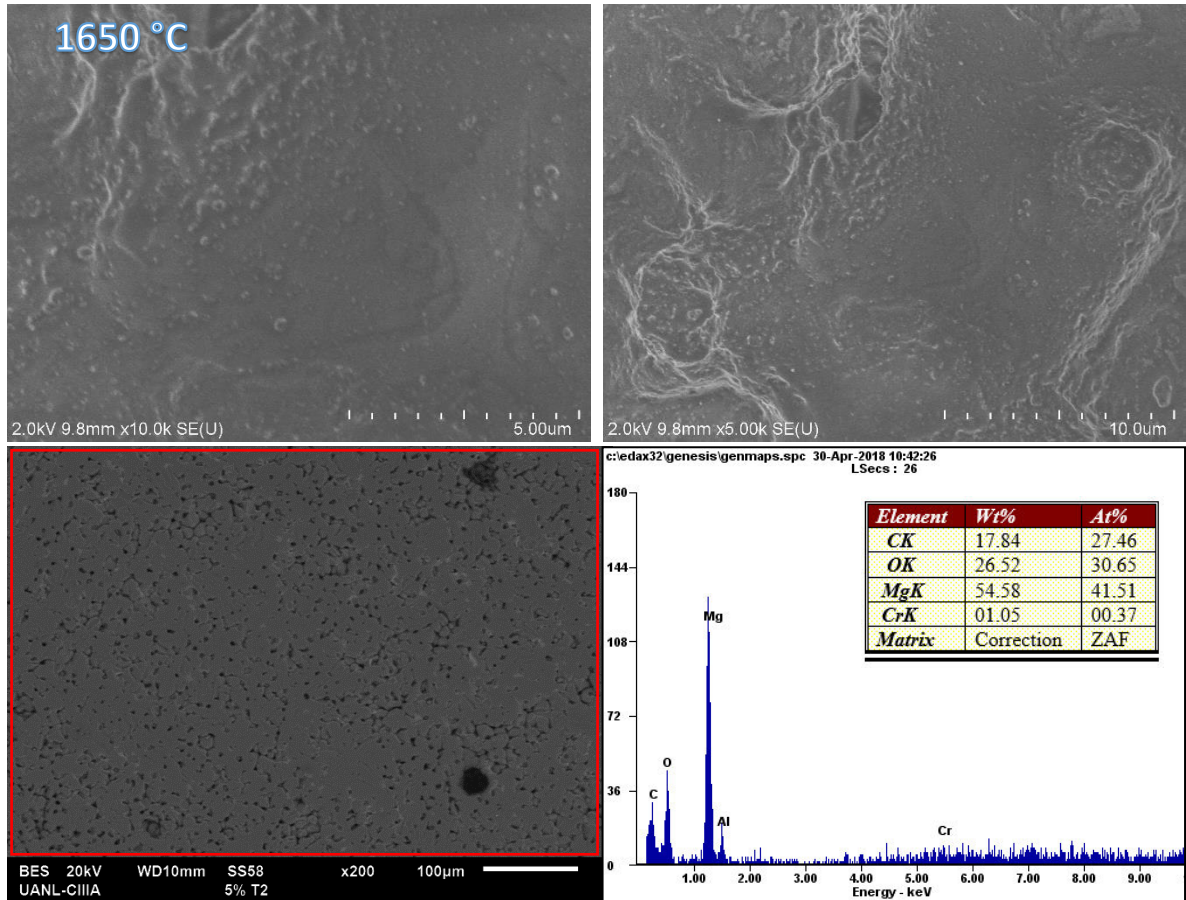


Figura 3.18 Micrografías de SEM a 5 µm, 10 µm y 100 µm con EDX 5T2 (5 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1650 °C).

La Figura 3.18 corresponde a la micrografía de la matriz refractaria de óxido de magnesio con una adición a 5% de óxido de cromo con una temperatura de 1650 °C, en esta micrografía se aprecia una buena sinterización entre las partículas de la materia prima generando una superficie mejor conformada después del proceso térmico al que fue sometido, así mismo, con ayuda del EDX podemos demostrar la presencia del óxido de cromo.

7% Verde

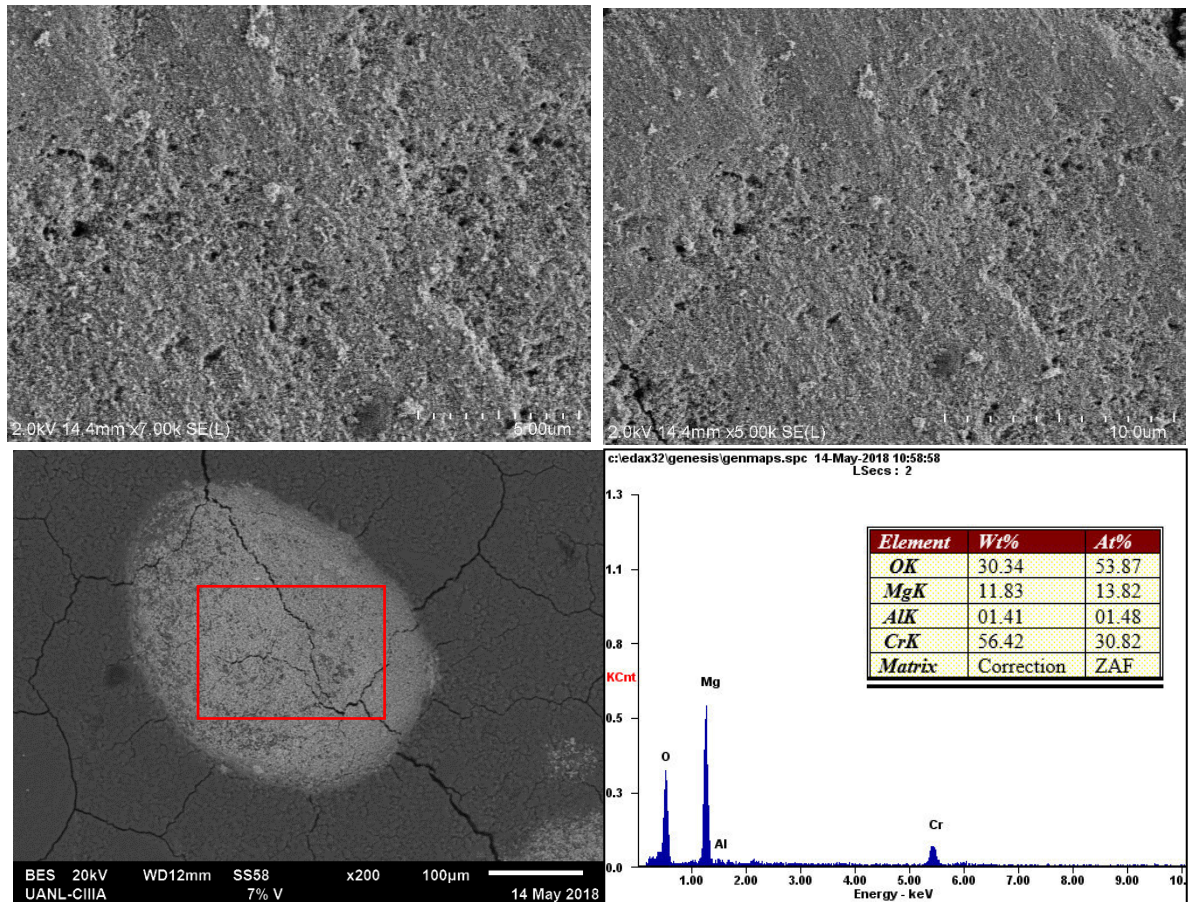


Figura 3.19 Micrografías de SEM a 5 μm, 10 μm y 100 μm con EDX 7V (7 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) en verde).

La Figura 3.19 corresponde a la micrografía de la matriz refractaria de óxido de magnesio con una adición a 7% de óxido de cromo en verde, debido a que no se sometió a una sinterización convencional, se puede observar un buen prensado uniaxial al momento del conformado de la muestra en forma de pastillas, con la ayuda del EDX podemos demostrar la presencia del óxido de cromo en nuestra muestra.

7% T1

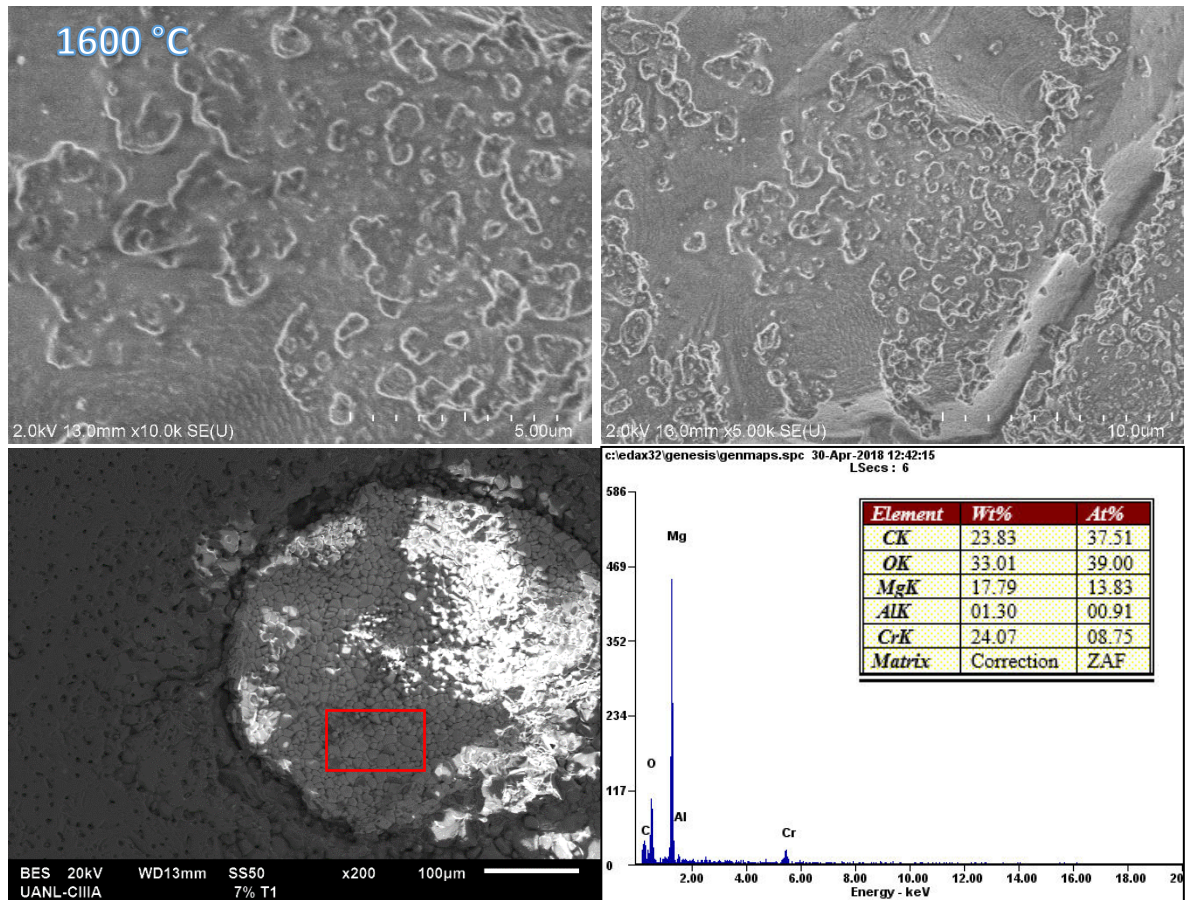


Figura 3.20 Micrografías de SEM a 5 μm, 10 μm y 100 μm con EDX 7T1 (7 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 °C).

La Figura 3.20 corresponde a la micrografía de la matriz refractaria de óxido de magnesio con una adición a 7% de óxido de cromo sometido a 1600 °C como sinterización convencional, dicha imagen nos puede decir que hay dos rutas posibles para la separación de fases: por un proceso de nucleación y crecimiento o por descomposición por espinodal. [8] que en este caso se generó un espinel magnesio cromita (MgCr_2O_4) el cual se puede representar de diferentes maneras y en este caso puede ser representado como el canal entre las distintas escalas de grises que une a la superficie. Con ayuda del EDX se comprueba la evidencia del óxido de cromo en la muestra.

7% T2

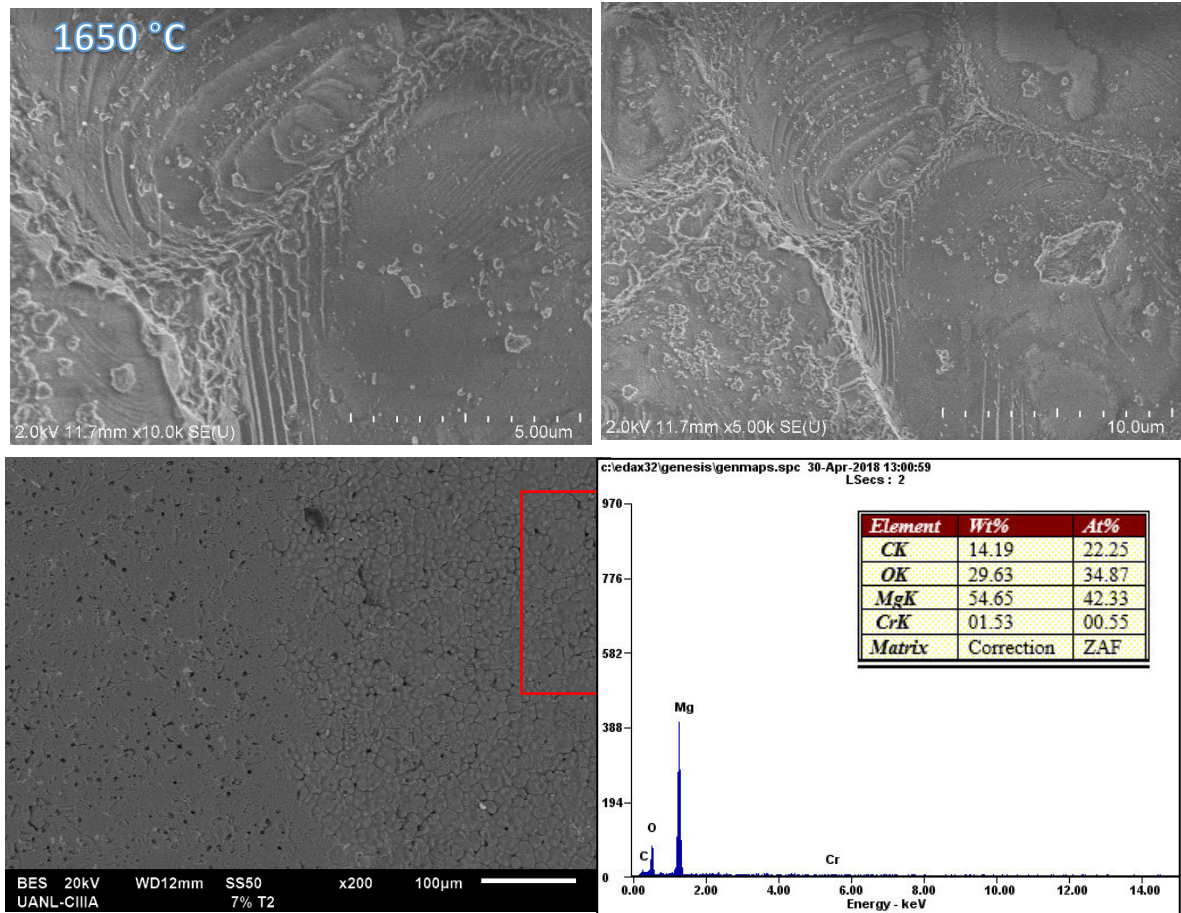


Figura 3.21 Micrografías de SEM a 5 μm, 10 μm y 100 μm con EDX 7T2 (7 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1650 °C).

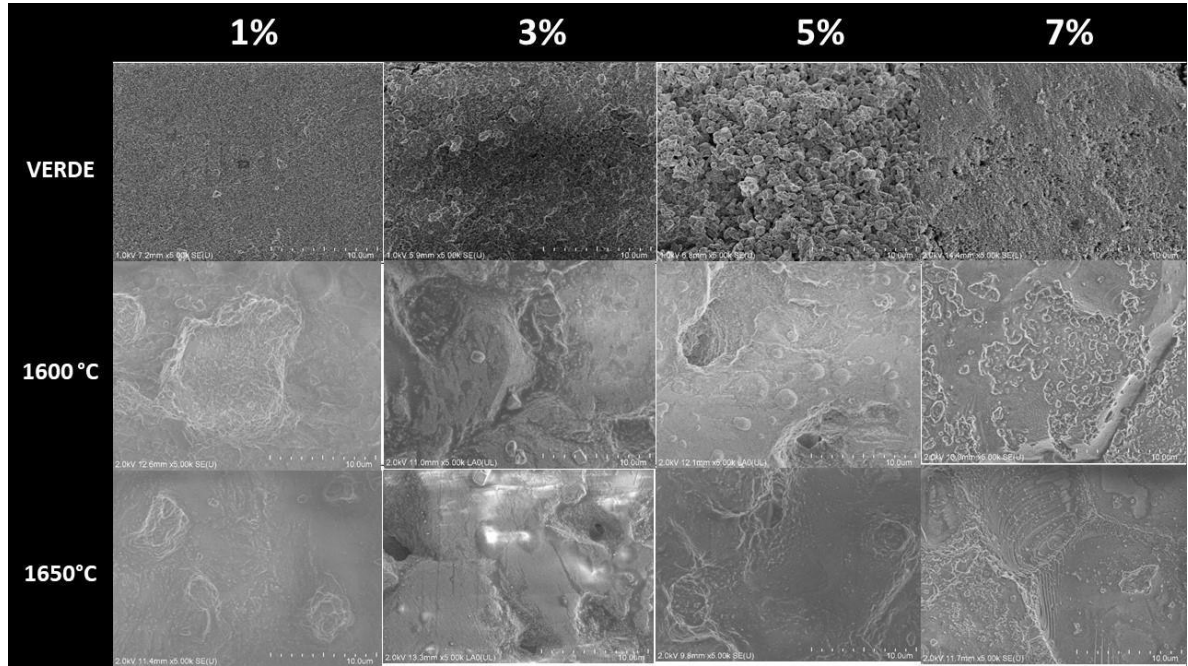
La Figura 3.21 corresponde a la micrografía de la matriz refractaria de óxido de magnesio con una adición a 7% de óxido de cromo sometido a 1650 °C como sinterización convencional, de nuevo se observa una gran diferencia sobre la superficie de la muestra con tan solo 50 °C de diferencia, en esta micrografía se observa una buena interacción entre las partículas durante su sinterizado creando una superficie más uniforme. De igual manera se puede observar con formas cubicas el óxido de magnesio como una de sus formas características teniendo en cuenta que tenemos existencia de ello en toda la muestra y la presencia de óxido de cromo con ayuda del EDX.

Así mismo, Ghasemi y colaboradores reportaron que con la adición de nanopartículas de óxido de Cromo (Cr_2O_3) [3] presentan una mejor compactación del cuerpo al rellenar los huecos intergranulares entre los granos de MgO y obtienen presencia de una espinal conocida como MgCr_2O_4 utilizando una temperatura de $1650\text{ }^\circ\text{C}$. Debido a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre el MgO ($\sim 13.5 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y MgCr_2O_4 ($\sim 8.5 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) puede generar una formación excesiva de microgrietas en la microestructura, provocando un incremento en la porosidad. Al adicionar Cr_2O_3 creando el espinel MgCr_2O_4 se obtiene una mejor resistencia a la hidratación, motivo por el cual al momento de realizar las pruebas de SEM se perdía tiempo en deshidratar las muestras en verde a comparación de las muestras sometidas al tratamiento térmico.

El tamaño de grano varia significativamente con el contenido de MgO . Por lo tanto, el contenido de MgO es un parámetro importante para el desarrollo de microestructuras cerámicas [9], al ser un material cerámico no se puede apreciar tan fácil una forma característica de dicho material en las micrografías, debido al espinel formado se puede representar de diferentes maneras y dicho espinel es demostrado con la difracción del espinel magnesio cromita.

Al realizar EDX nos proporciona información en cuanto a la distribución elemental dentro de la muestra, nos ofrece la imagen y una visión general excelente de la organización del material en términos de química como de morfología [10], entonces, la finalidad de realizar dicha prueba fue para comprobar en las muestras sinterizadas la existencia del óxido de cromo (Cr_2O_3).

Tabla 3. 1 Micrograffías de SEM comparando en verde, a 1600 °C, 1650 °C con adiciones de 1%, 3%, 5% y 7% de óxido de cromo (Cr₂O₃) en una matriz de óxido de magnesio (MgO).



Como se puede observar en la Tabla 3.1 a medida que se va adicionando más óxido de cromo a la muestra se va generando una mejor compactación o densificación de la pieza. Esto debido a la propiedad característica del óxido de cromo que tiende a acomodarse dentro de la pieza en bulto, siempre y cuando la muestra esté siendo sometido a un sinterizado convencional. Con ayuda del óxido de cromo se puede estabilizar el tamaño de grano del óxido de magnesio; esto quiere decir que limita a cierto punto el crecimiento de ello logrando de esta manera una buena densificación. Al ser sometidos a temperaturas se observa que a mayor temperatura mejor sinterización obtenida, la morfología muestra una superficie más plana a 1650° y a 1600°C. se tienen superficies aún rugosas donde no se logró crear un buen ligado de partículas. Al trabajar con óxidos y cerámicos tendremos por reacción un espinel que en este caso se produjo el espinel magnesio cromita (MgCr₂O₄).

3.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El XPS se usa de forma rutinaria en la industria y la investigación cuando se necesita un análisis de estado químico o elemental en las superficies e interfaces [11]. La información que puede aportar la técnica de las superficies de las muestras son las siguientes:

- La identificación de todos los elementos (excepto H y He) presentes en las muestras.
- Determinación semicuantitativa de la composición superficial elemental aproximada (error $<\pm 10\%$).
- Información sobre el entorno molecular (estado de oxidación, átomos vecinos, etc.).
- Información sobre las estructuras aromáticas o no saturadas, o especies paramagnéticas a partir del estudio de los picos satélite (shake-up).
- Identificación de los grupos orgánicos que se usan reacciones de derivatización.
- Análisis elemental no destructivo hasta profundidades de 10 nm de la muestra y estudio de heterogeneidad en la superficie mediante: (1) medidas XPS a diferentes ángulos y (2) estudio de fotoelectrones con diferentes profundidades del escape.
- Análisis elemental destructivo hasta profundidades de cientos de nanómetros de la muestra usando erosión controlada con iones.
- Variaciones laterales en la composición superficial (resoluciones espaciales hasta 5 μm para los instrumentos de laboratorio y resoluciones espaciales hasta de 40 nanómetros para los instrumentos que emplean radiación sincrotón)
- Identificación de materiales mediante Huella Dactilar usando espectros de la banda de la valencia y de la identificación de los orbitales de enlace.
- Estudios en superficies hidratadas (congeladas) [10].

El principal motivo del uso del XPS es para comprobar la existencia del óxido de cromo (Cr_2O_3) en las muestras con matriz óxido de magnesio (MgO). En las figuras 3.22 y 3.23 se presentan los espectros de alta resolución de las muestras analizadas, para los espectros de Mg y Cr.

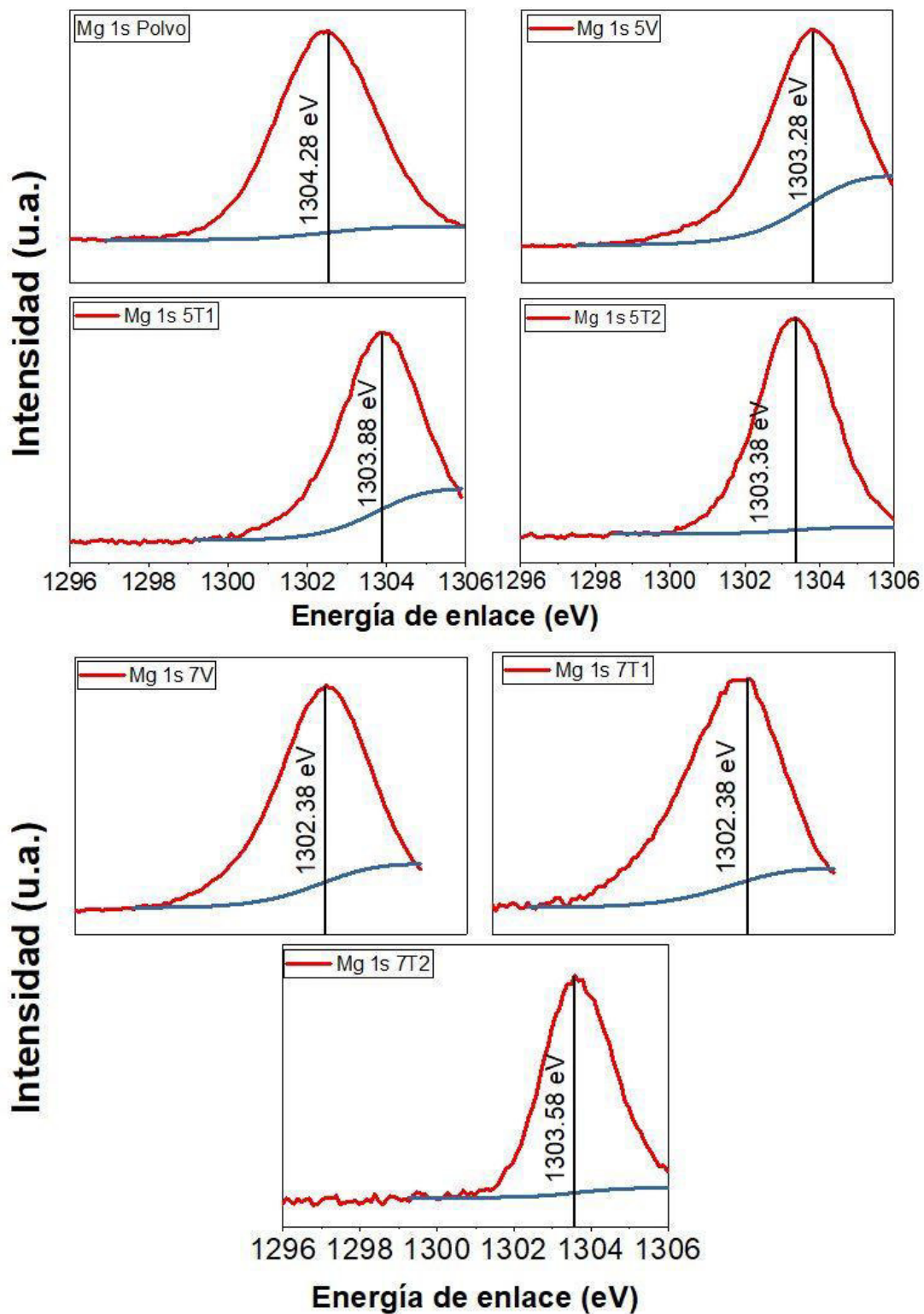


Figura 3.22 Espectroscopia XPS correspondientes a Mg de acuerdo a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 (T1) y 1650 °C (T2).

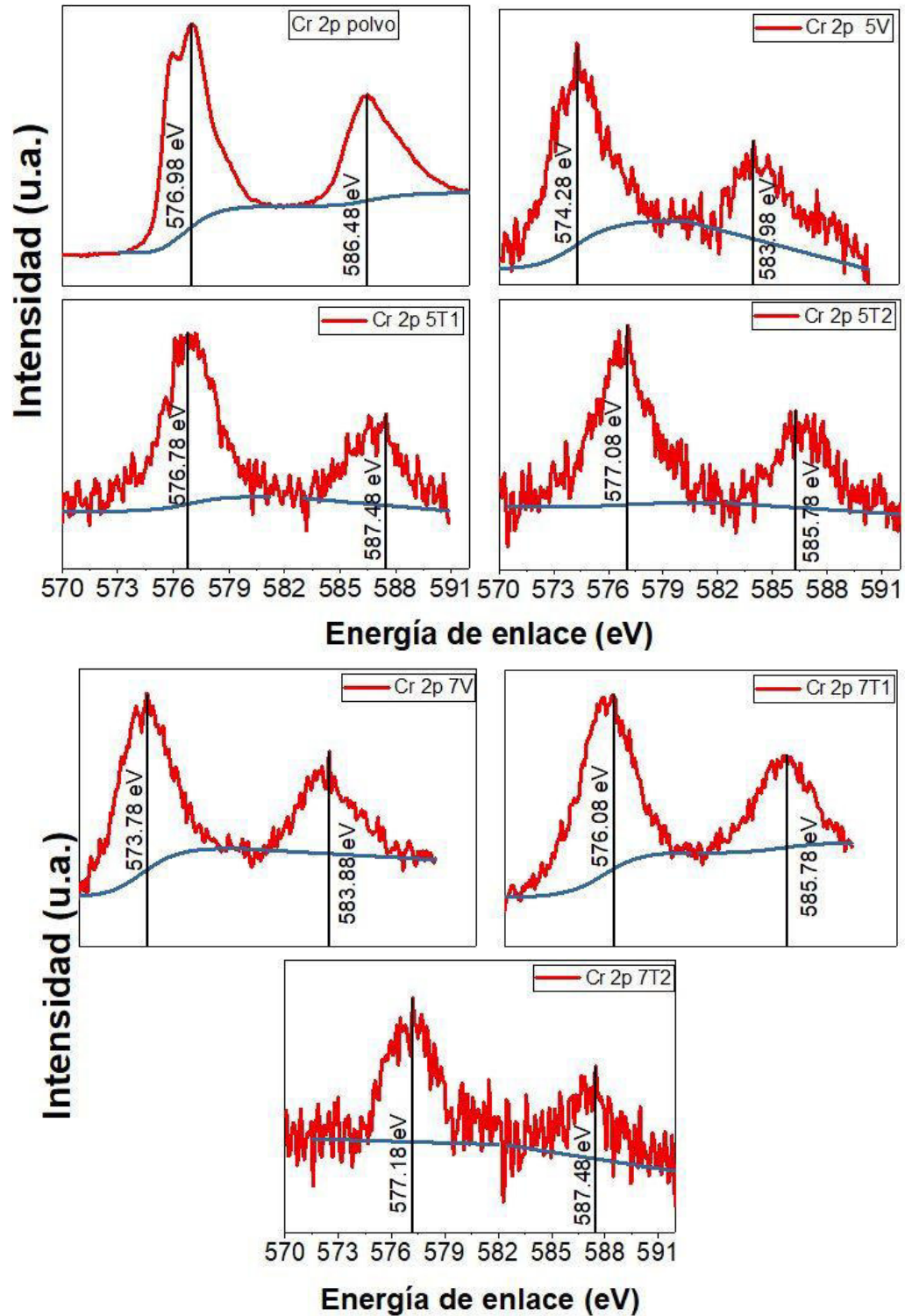


Figura 3.23 Espectroscopia XPS correspondientes a Cr de acuerdo a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 (T1) y 1650 °C (T2).

Las características de la superficie de la muestra de una matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr_2O_3) fueron estudiadas por XPS. La técnica de XPS se emplea para el análisis químico de la superficie y el estado químico de los componentes. Los resultados de XPS muestran que los elementos Mg, Cr y O están presentes en las superficies de las muestras con forma de pastillas. Las energías de enlace para las líneas principales correspondientes de Mg 1s representada en la Figura 3.22 corresponden para Mg 1s polvo – 1304.28 eV, Mg 1s 5V – 1302.28 eV, Mg 1s 5T1 – 1303.88 eV, Mg 1s 5T2 – 1303.38 eV, Mg 1s 7V – 1302.38 eV, Mg 1s 7T1 – 1302.38 eV y Mg 1s 7T2 – 1303.58 eV, el espectro de O 1s consistió en dos picos característicos a 531.58 y 530 que corresponden a la literatura ya reportada [12, 13] indicando la formación de hidróxido.

La Figura 3.23 corresponde a las energías de enlace para las líneas principales de Cr 2p que son Cr 2p polvo 576.98 eV – 586.48 eV, Cr 2p 5V 574.28 eV – 583.98 eV, Cr 2p 5T1 576.78 eV – 587.48 eV, Cr 2p 5T2 574.08 eV – 585.78 eV, Cr 2p 7V 573.78 eV – 583.88 eV, Cr 2p 7T1 576.08 eV – 585.78 eV y Cr 2p 7T2 577.18 eV – 587.48 eV, teniendo como espectro de O 1s en base a la literatura ya reportada en 531.eV [14].

De acuerdo con el artículo de Biesinger [15] se puede observar que los picos de Cr_2O_3 obtenidos en nuestras pruebas cerámicas de la Figura 3.23 están cercanas a los picos obtenidos en el artículo mencionado (Figura 3.24).

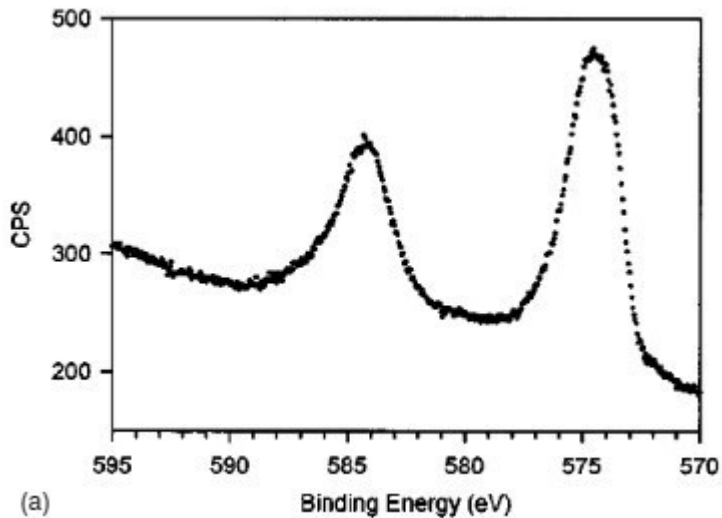


Figura 3.24 Espectroscopia XPS de óxido de cromo (Cr_2O_3) [6]

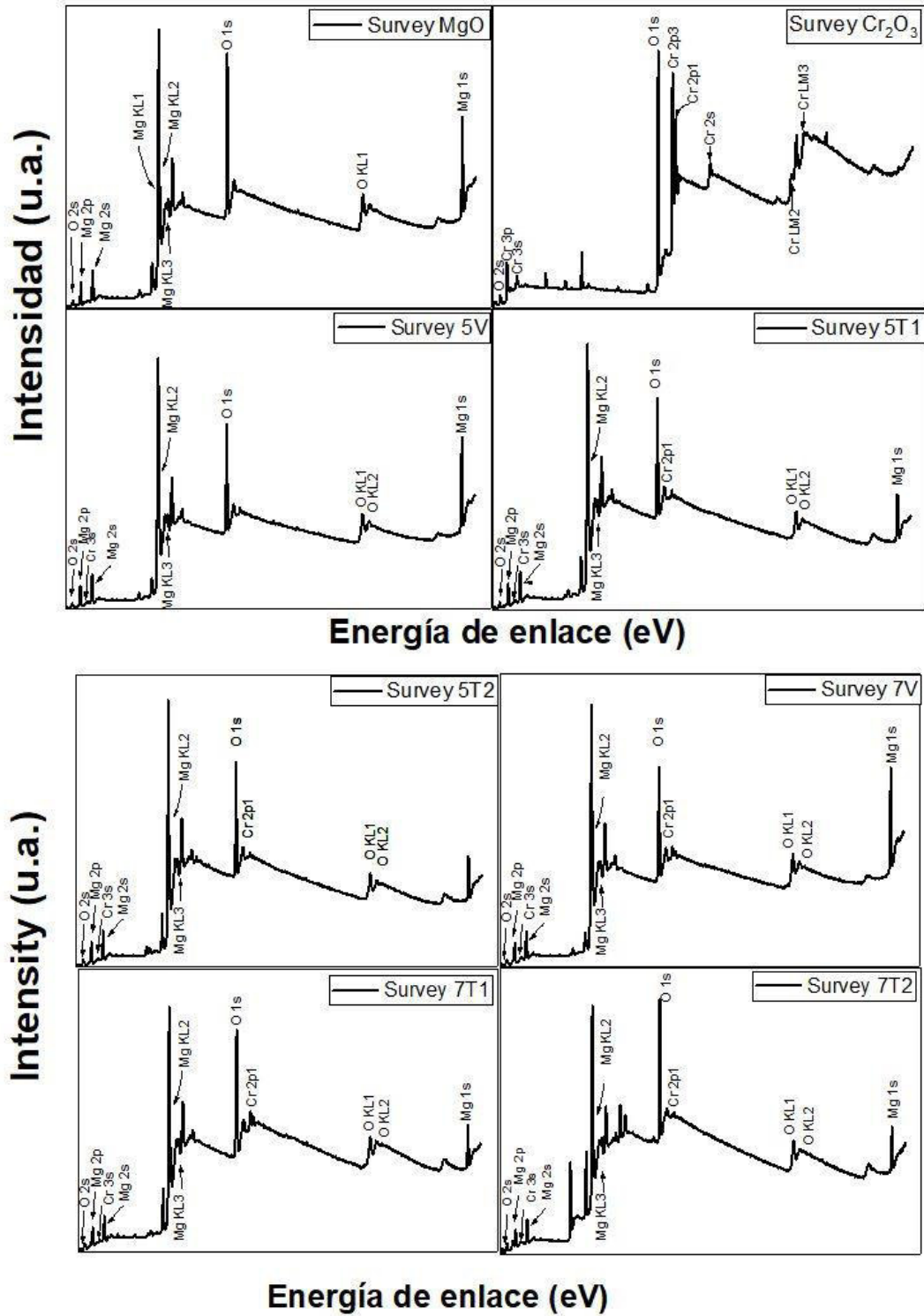


Figura 3.25 Espectroscopia XPS correspondientes a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 (T1) y 1650 °C (T2).

La Figura 3.25 muestra los resultados para las concentraciones de las materias primas óxido de magnesio (MgO) y óxido de cromo (Cr_2O_3) así como también las adiciones de 5V, 5T1, 5T2, 7V, 7T1 y 7T2 recordando que la V representa a la muestra en verde, T1 a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ y T2 a $1650\text{ }^\circ\text{C}$, 5 y 7 representando el peso en adición a la muestra en bulto. Respecto al análisis de polvos de MgO se detectaron los elementos correspondientes magnesio (Mg), oxígeno (O) y los electrones de Auger de ambos elementos, en el polvo de Cr_2O_3 se detectaron cromo (Cr), oxígeno (O) y los electrones de Auger correspondientes a ambos elementos. Con respecto a las muestras con adiciones de 5 y 7 % en Verde, 1600 y $1650\text{ }^\circ\text{C}$ se detectaron la presencia de magnesio (Mg), cromo (Cr), oxígeno (O) y los electrones de Auger correspondientes a los 3 elementos.

La adsorción de agua da como resultado la formación de grupos de OH, los picos no identificados corresponden a impurezas, posiblemente una de ellas sea un hidróxido, la finalidad de esta técnica fue realizada para detectar de nuevo la presencia del óxido de cromo dentro de las muestras.

3.6 Espectroscopía Raman

Los microscopios Raman se usan más comúnmente para la caracterización de materiales. Los microscopios Raman pueden examinar áreas microscópicas de materiales al enfocar el rayo láser hacia el nivel del micrómetro sin mucha preparación de la muestra, siempre que la superficie de la muestra esté libre de contaminación. Esta técnica debe dominarse microscopía Raman. Ya que la microscopía Raman no se utiliza principalmente para fines de diagnóstico por imágenes, de forma similar a la microespectroscopía FTIR. Una diferencia importante entre las microscopias Raman y FTIR es su resolución espacial. La resolución espacial del microscopio Raman y micro es al menos un orden de magnitud más alto que el microscopio FTIR.

La microespectroscopía Raman (a menudo llamado micro-Raman), como la mayoría de la espectroscopía Raman, es del tipo dispersivo. Requiere la recopilación de un espectro en cada número de onda por separado, no como el FTIR que recopila un espectro en un rango de números de onda simultáneamente, los principios de funcionamientos y espectros constan de los siguientes elementos:

- Fuente de láser.
- Sistemas de iluminación y recogida de muestras.
- Analizador espectral, y
- Detección y control informático y te sistemas de procesamiento.

La espectroscopia Raman requiere una luz altamente monocromática, que solo puede ser proporcionada por una fuente de láser. La fuente de láser es comúnmente un láser de onda continua, no un láser pulsado. La fuente de láser genera rayos láser con las longitudes de onda en el rango de luz visible o cerca del rango. En un microscopio Raman, la iluminación de la muestra y la recolección se realizan en el microscopio. El sistema óptico del microscopio nos permite obtener un espectro Raman desde un área microscópica: esta es la principal diferencia entre los espectrómetros micro-Raman y Raman convencionales.

Un rayo láser para a través de un filtro para convertirse en un único rayo de longitud de onda, que luego se enfoca en una superficie de muestra con el microscopio. La luz dispersada Raman reflejada desde un área microscópica de la muestra se recoge en el microscopio y se envía al detector.

La luz dispersada Raman, que resulta de la dispersión inelástica, es débil en comparación con la luz láser incidente. Por lo tanto, se debe usar un filtro holográfico para bloquear la luz láser que ingresa al sistema detector. La longitud de onda de la luz de dispersión de Raman se selecciona mediante un sistema de rejilla de difracción antes de ser registrada por un detector.

Las muestras de color o las impurezas en las muestras de polímeros pueden absorber la radiación láser y volver a emitirla como fluorescencia. La intensidad de la fluorescencia puede ser hasta 104 veces más alta que la de la luz dispersada Raman. El problema de la fluorescencia es el principal inconveniente de usar la espectroscopia Raman. Por lo tanto, un espectro Raman puede ser completamente enmascarado por fluorescencia. Se pueden usar tres métodos principales para minimizar la fluorescencia:

1. Irradiar la muestra con rayos láser de alta potencia durante un tiempo prolongado para eliminar la fluorescencia de la impureza;
2. Cambiar la longitud de onda de la excitación del láser a una longitud de onda más larga (infrarrojo cercano). La posibilidad de fluorescencia se reduce porque la energía de excitación del rayo láser es menor; y
3. Usar una fuente de láser pulsado para discriminar contra la fluorescencia porque la vida útil de la dispersión Raman (10-12-10-10 s es mucho más corta que la de la fluorescencia (10-7-10-9 s). Por lo tanto, se puede usar una puerta de electrones para medir de manera preferencial las señales Raman.

Sin embargo, el uso de un láser de longitud de onda larga genera un problema de reducción de la intensidad de Raman, ya que la intensidad de la luz disminuye exponencialmente con la longitud de onda. Se ha desarrollado un tipo de transformada de Fourier de la espectroscopia Raman (FT-Raman) que puede resolver problemas de fluorescencia, en particular junto con el uso de la longitud de onda más larga. FT-Raman utiliza una fuente de láser Nd-YAG, que genera la excitación de la longitud de onda IR (1064 nm) que no causa fluorescencia en las muestras. Además, el instrumento FT-Raman recoge la señal de Raman mediante el interferómetro de Michelson, que puede alojar haces grandes. Un haz más grande puede compensar parcialmente la pérdida de usar una longitud de onda más larga. Sin embargo, FT-Raman no es útil en la microscopía Raman en la que se debe de usar el diafragma de orificios para asegurar la resolución espacial [16].

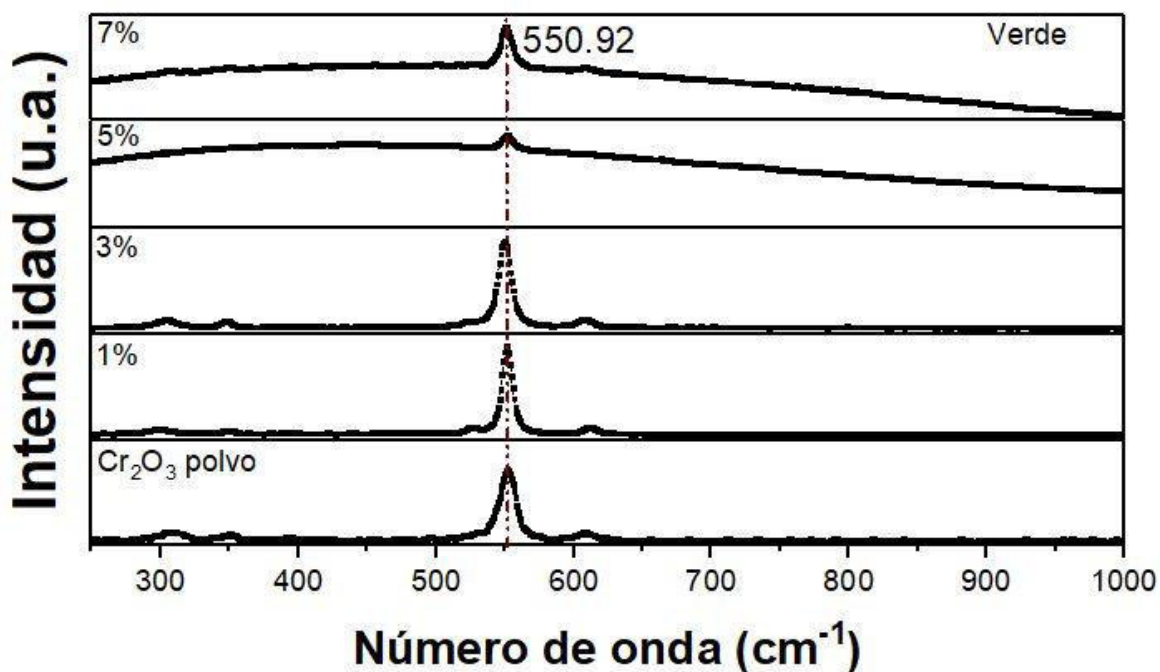


Figura 3.26 Espectroscopia Raman correspondientes a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) en verde.

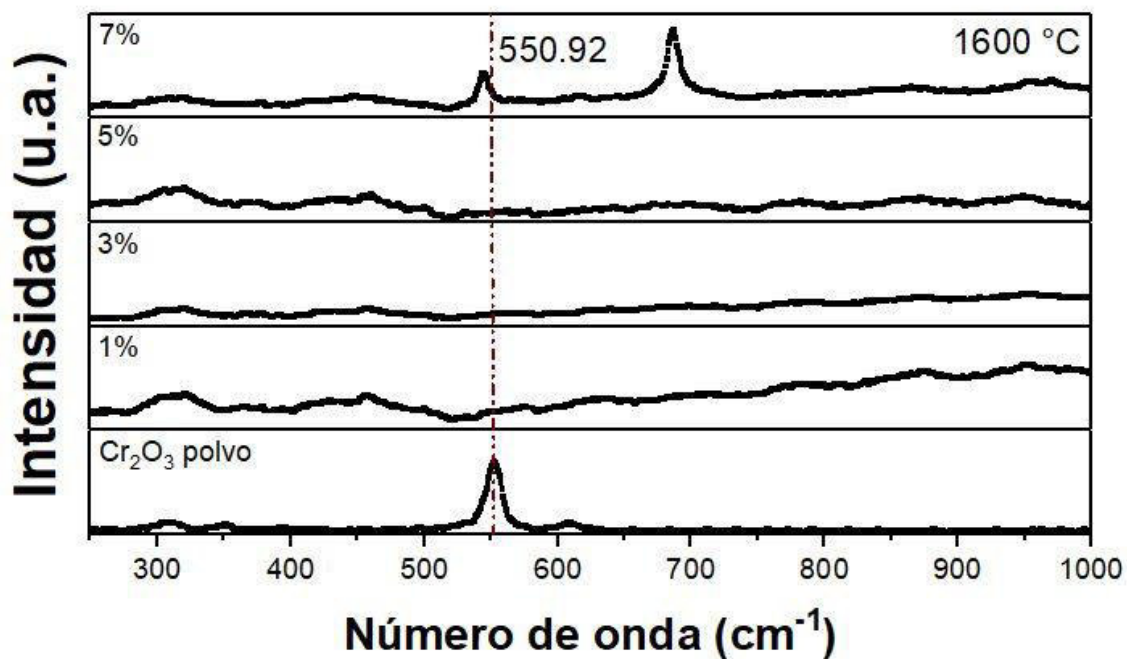


Figura 3.27 Espectroscopia Raman correspondientes a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr_2O_3) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1600 (T1).

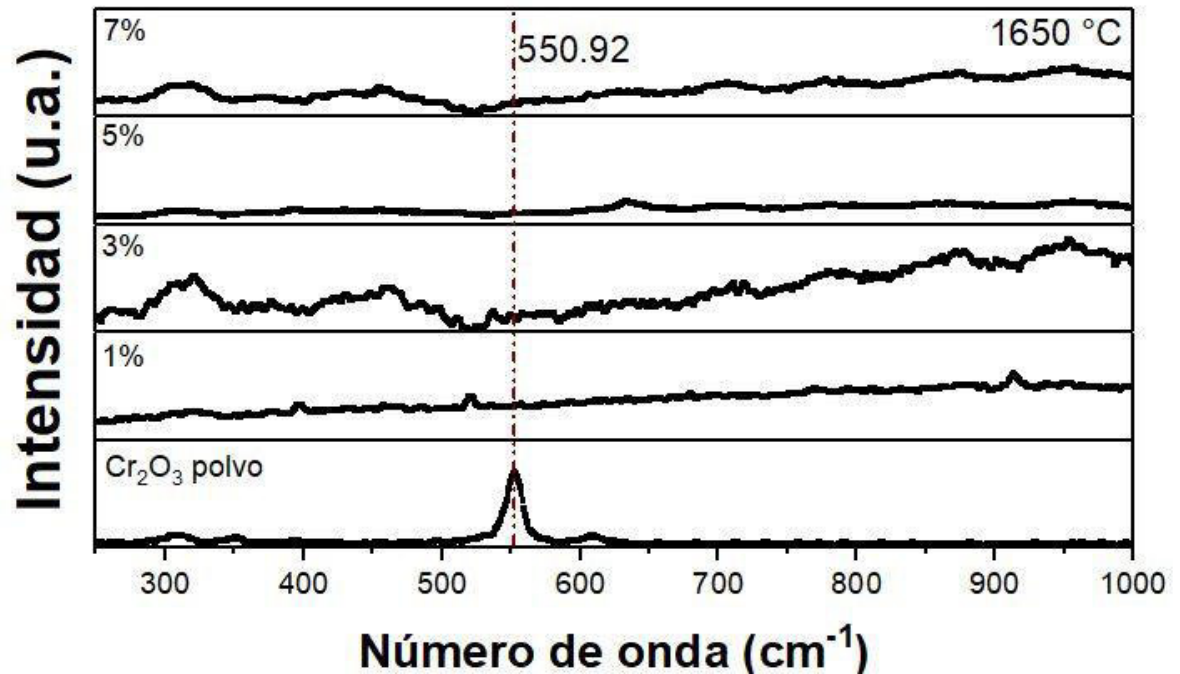


Figura 3.28 Espectroscopia Raman correspondientes a la materia prima y con las adiciones correspondientes de óxido de cromo (Cr₂O₃) en una matriz de óxido de magnesio (MgO) a 1650 (T2).

El óxido de cromo Cr₂O₃ tiene una estructura de corindón que pertenece al grupo espacial D_{3d}⁶ y consiste en una serie de aniones de óxidos compactos y hexagonales con 2/3 de los huecos octaédricos ocupados por el cromo. La simetría para los átomos de Cr es C₃, mientras que para los átomos de O están en los sitios que tienen simetría C₂ [17, 18]. Las principales frecuencias de los picos resultantes del ajuste en espectroscopia Raman del cristalino Cr₂O₃ son: 305, 348, 397, 524, 550, 610, 826 [19, 20].

Los espectros de Cr₂O₃ son más pobres debido a las dificultades de orientación [21]. La fase identificada en la Figura 3.28 es 550.92 cm⁻¹ correspondiente satisfactoriamente a 550 cm⁻¹. Las líneas más débiles que aparecen tanto en las Figuras 3.26, 3.27 y 3.28 podrá deberse al alto contenido de fluorescencia obtenida durante la prueba, realizando dicha prueba se puede comprobar la existencia de óxido de cromo dentro de las muestras realizadas.

3.7 Conclusiones del capítulo.

Observamos un efecto en la estructura, composición y fase de acuerdo a las adiciones de óxido cromo (Cr₂O₃), se creó un espinel magnesio cromita (MgCr₂O₄) principalmente en las muestras con mayores adiciones. Dicho espinel pudo ser demostrado con ayuda de DRX de acuerdo a su carta de difracción correspondiente, así mismo, se verificaron las materias primas utilizadas antes y después de la sinterización convencional. Con MEB se visualizó en la morfología cuellos y disminución de porosidades características correspondientes a una buena sinterización convencional, de igual manera las variaciones que genera el aumento de temperatura con respecto a las adiciones. Se observaron superficies menos rugosas después ser sinterizadas, mientras mayor adición de óxido de cromo mejor compactación y densificación de la muestra debido a que el óxido de cromo ayuda a cuidar el tamaño de grano del óxido de cromo creando una estabilidad interna. Con la técnica de EDX se confirmó la composición de los elementos dentro de las muestras y con XPS, de igual manera se comprobó la presencia y estado químico de las materias primas utilizadas en las muestras antes y después de haber sido sinterizadas. El Raman nos ayudó a realizar la última demostración de la presencia de fases convenientes a las materias primas utilizadas.

Entonces, teniendo los resultados obtenidos se puede decir que al usar 7% de óxido de cromo a 1650 °C sería la temperatura y adición viable para obtener mejores resultados con respecto a su morfología y visualmente hablando.

3.8 Referencias.

1. Hou, Y., et al., *Effect of Cr₂O₃ addition on the structure and electrical properties of Pb ((Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.20} (Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.80}) O₃ ceramics*. Materials Science and Engineering: B, 2005. **116**(1): p. 104-108.
2. Kaufmann, E.N., *Characterization of materials*. 2003: Wiley-interscience.
3. Ghasemi-Kahrizsang, S., H.G. Dehsheikh, and M. Boroujerdnia, *MgO–CaO–Cr₂O₃ composition as a novel refractory brick: Use of Cr₂O₃ nanoparticles*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2017. **56**(2): p. 83-89.
4. Mao, L., et al., *Preparation of MgCr₂O₄ from waste tannery solution and effect of sulfate, chloride, and calcium on leachability of chromium*. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2016. **18**(3): p. 573-581.
5. Hålenius, U., G. Andreozzi, and H. Skogby. *Structural relaxation and colour in the spinel-magnesiochromite (MgAl₂O₄-MgCr₂O₄) and gahnite-zincochromite (ZnAl₂O₄-ZnCr₂O₄) solid solution series*. in *EGU General Assembly Conference Abstracts*. 2009.
6. Riu, D.-H., Y.-M. Kong, and H.-E. Kim, *Effect of Cr₂O₃ addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al₂O₃*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(10): p. 1475-1481.
7. Bobet, J.-L., et al., *Addition of nanosized Cr₂O₃ to magnesium for improvement of the hydrogen sorption properties*. Journal of alloys and compounds, 2003. **351**(1-2): p. 217-221.
8. Shao, H., K. Liang, and F. Peng, *Crystallization kinetics of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics*. Ceramics International, 2004. **30**(6): p. 927-930.

9. Rittidech, A., L. Portia, and T. Bongkarn, *The relationship between microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-MgO ceramics*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **438**: p. 395-398.
10. Faraldos, M. and C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. 2011: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
11. Brundle, C.R., C.A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. 1992: Gulf Professional Publishing.
12. Ardizzone, S., et al., *Magnesium salts and oxide: an XPS overview*. Applied surface science, 1997. **119**(3-4): p. 253-259.
13. Aswal, D., et al., *XPS and AFM investigations of annealing induced surface modifications of MgO single crystals*. Journal of Crystal Growth, 2002. **236**(4): p. 661-666.
14. Henderson, M.A. and S.A. Chambers, *HREELS, TPD and XPS study of the interaction of water with the α -Cr₂O₃ (001) surface*. Surface Science, 2000. **449**(1-3): p. 135-150.
15. Biesinger, M., et al., *X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds*. Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 2004. **36**(12): p. 1550-1563.
16. Leng, Y., *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. 2009: John Wiley & Sons.
17. Khamlich, S., et al., *Synthesis, characterization, and growth mechanism of α -Cr₂O₃ monodispersed particles*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011. **72**(6): p. 714-718.
18. Maslar, J.E., et al., *In situ Raman spectroscopic investigation of chromium surfaces under hydrothermal conditions*. Applied Surface Science, 2001. **180**(1-2): p. 102-118.
19. Monnereau, O., et al., *Chromium oxides mixtures in PLD films investigated by Raman spectroscopy*. Journal of optoelectronics and Advanced Materials, 2010. **12**(8): p. 1752.
20. Kikuchi, S., et al., *Non-destructive rapid analysis discriminating between chromium (VI) and chromium (III) oxides in electrical and electronic equipment using Raman spectroscopy*. Analytical Sciences, 2005. **21**(3): p. 197-198.
21. Beattie, I.R. and T.R. Gilson, *The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron(III) oxide and chromium(III) oxide*. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1970(0): p. 980-986.

CAPÍTULO 4

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR IRRADIACIÓN DE LÁSER PULSADO.

4.1 Introducción

En este capítulo se explicarán los resultados obtenidos con irradiación láser y el medio ocupado. En base a la literatura se puede saber que el medio líquido y el tiempo de irradiado genera variantes en los resultados a obtener. La irradiación superficial ofrece mayores ventajas a comparación de los procesos convencionales de sinterizado, por eso, se pensó en realizar dichos experimentos para observar los cambios en las morfologías, microestructura, el acabado final superficial, algún cambio de fase y la permanencia del espinel.

Una vez que se finalizó la primera parte de caracterización de las muestras de la matriz de óxido de magnesio con las adiciones de óxido de cromo, se procedió a realizar las irradiaciones superficiales a las muestras por ambos láseres que son LQ 629-100 con 90 mJ por pulso a 100 Hz con una fluencia de energía de 0.044 J/cm^2 y LQ929 con 350 mJ a 10 Hz con una fluencia de energía de 0.445 J/cm^2 , y ambos con una longitud de onda de 532 nm; se procedió a utilizar diferentes intensidades en dos medios: aire y líquido (Acetona, Alcohol isopropílico y Metanol) en 10 ml por cada líquido. Dichas muestras irradiadas serán caracterizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Con ayuda de dichas caracterizaciones podremos observar el cambio morfológico superficial después de haber sido sometidos a un tratamiento térmico superficial por 2 medios, los medios utilizados tienen mucho que ver en su cambio morfológico, de igual manera afecta dicho cambio el láser utilizado y el tiempo por el que fue sometido a la irradiación.

4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Todas las muestras obtenidas después de la irradiación fueron caracterizadas nuevamente mediante la técnica de Difracción de Rayos X para poder observar si se presentó algún cambio de fase en ellas. Nuevamente observamos que nuestras muestras no figuraron un cambio de fase después de ser irradiados y de igual manera aún observamos la presencia del espinel magnesio cromita.

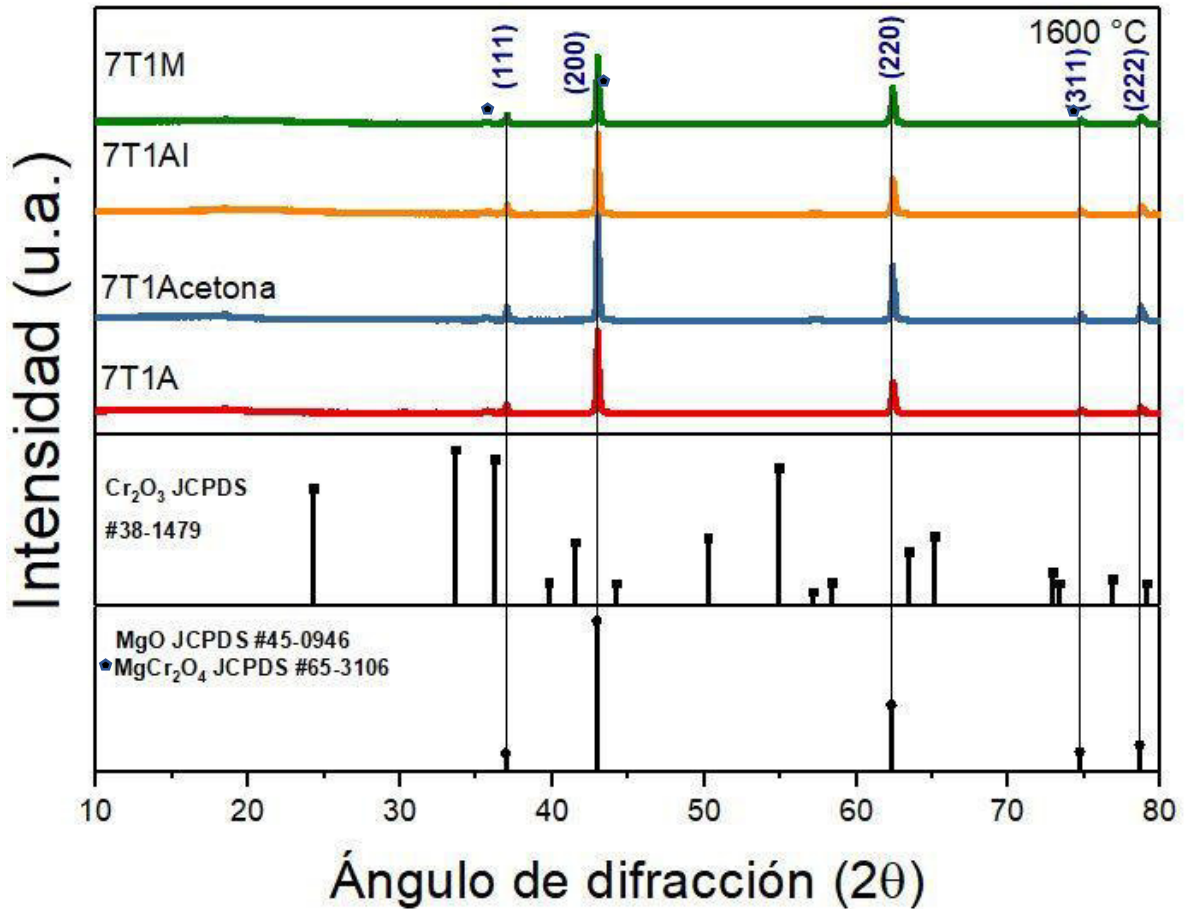


Figura 4.1 Patrón de difracción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr₂O₃) sinterizado a 1600 °C irradiado en: Aire, Acetona, Alcohol Isopropílico y Metanol (de abajo hacia arriba).

Los planos donde se detectó la presencia del óxido de magnesio en la Figura 4.1 (111), (200), (220), (311) y (222) con los valores de 2θ : 36.93°, 42.91°, 62.30°, 74.69° y 78.63° teniendo la presencia del espinel en 1600 °C en los planos (331), (440) y (533) con los valores de 2θ : 35.72°, 63.09° y 74.66° con los valores de 2θ : 63.09° y 74.66° correspondientes a la carta JCPDS 65-3106 de la espinel magnesio cromita.

Con esta información podemos notar que mantiene el mismo patrón de difracción de rayos X antes y después de ser sinterizados, se presentan 3 de 4 picos característicos del espinel encontrados sin irradiación, se mantiene todo casi igual y esto quiere decir que el láser no propicio a algún cambio de fase dentro de nuestro material.

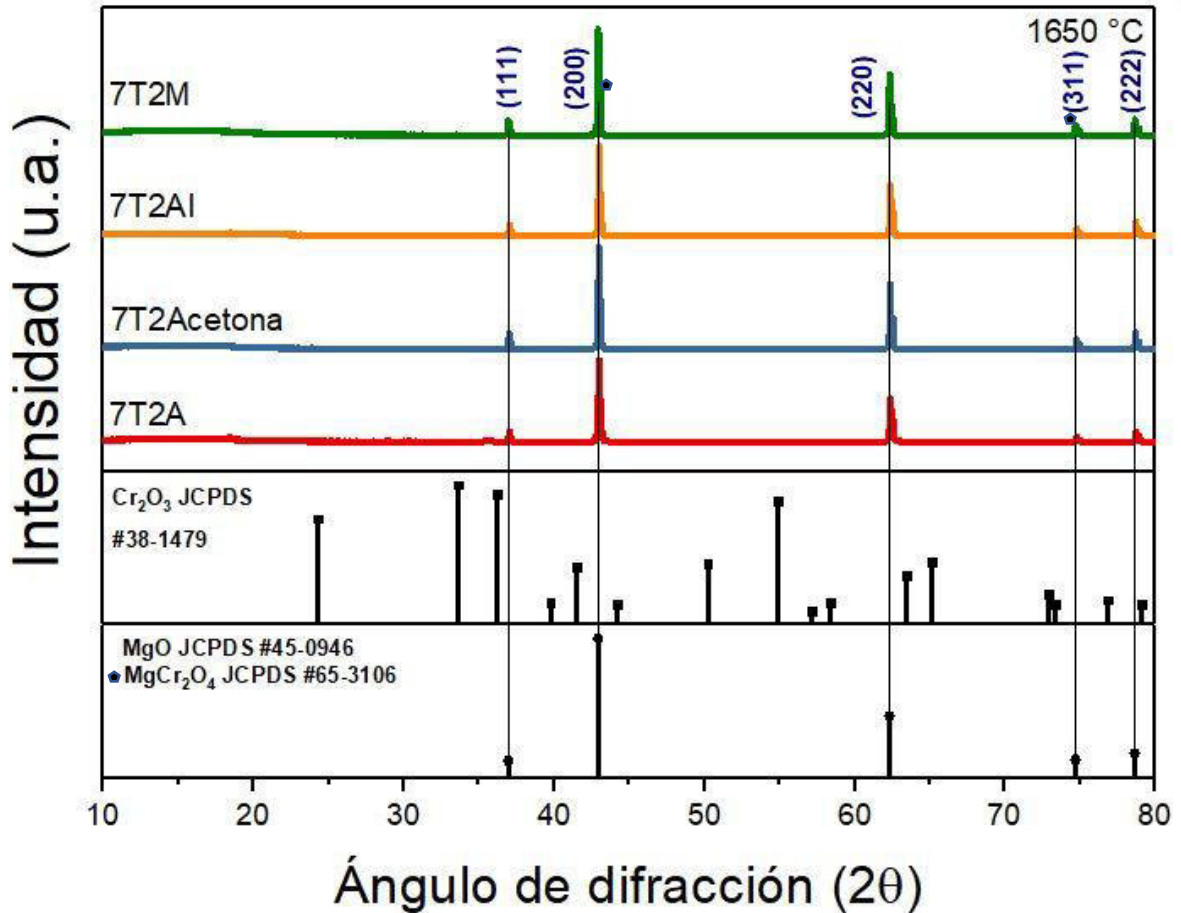


Figura 4.2 Patrón de difracción de la matriz de óxido de magnesio (MgO) con adiciones de óxido de cromo (Cr₂O₃) sinterizado a 1650 °C irradiado en: Aire, Acetona, Alcohol Isopropílico y Metanol (de abajo hacia arriba)

Los planos donde se detectó la presencia del óxido de magnesio en la Figura 4.2 en (111), (200), (220), (311) y (222) con los valores de 2θ: 36.93°, 42.91°, 62.30°, 74.69° y 78.63° teniendo la presencia del espinel en 1650 °C en los planos (440) y (533) con los valores de 2θ: 63.09° y 74.66° correspondientes a la carta JCPDS 65-3106 de la espinel magnesio cromita.

En este caso se encontraron 2 de 4 picos característicos del espinel encontrados en las pruebas sin irradiación, de nuevo todo se mantiene semejante a los resultados del capítulo 3 obtenidos, nuestro material no presento algún cambio de fase diferente propiciado por la irradiación superficial.

Después de haber sido irradiados se puede obtener a) cambio en el grado de cristalinidad (intensidad del patrón), b) cambio en la red (aumento y desplazamiento de los picos) y 3) transformación de fase (intensidad relativa máxima y ampliación importante inesperada). En las pruebas obtenidas irradiadas y sin irradiar se puede

observar algunos picos sin desplazamiento, así como un ligero aumento en la intensidad, esto significa que hay una pequeña cantidad de material que no ha sido afectado por la irradiación [1].

Se puede seguir observando la presencia de los picos de MgO en todas las muestras aún después de haber sido sometidos a irradiación, en este caso el espinel magnesio cromita solo permanece visible conforme a los resultados de DRX.

4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Una vez finalizado el análisis de difracción de rayos X (DRX), se procedió a analizar mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar los cambios morfológicos obtenidos con la irradiación en conjunto con los medios utilizados.

A continuación, bajo el siguiente orden se presentará una serie de micrografías obtenidas después de ser irradiaron por Aire, Acetona, Alcohol isopropílico y Metanol.

- Figura 4.3. 1V irradiado en aire.
- Figura 4.4 1T1 y 1T2 irradiados en aire.
- Figura 4.5 1T1 y 1T2 irradiados en acetona
- Figura 4.6 1T1 y 1T2 irradiados en alcohol isopropílico.
- Figura 4.7 1T1 y 1T2 irradiados en metanol.
- Figura 4.8. 3V irradiado en aire.
- Figura 4.9 3T1 y 3T2 irradiados en aire.
- Figura 4.10 3T1 y 3T2 irradiados en acetona
- Figura 4.11 3T1 y 3T2 irradiados en alcohol isopropílico.
- Figura 4.12 3T1 y 3T2 irradiados en metanol.
- Figura 4.13. 5V irradiado en aire.
- Figura 4.14 5T1 y 5T2 irradiados en aire.
- Figura 4.15 5T1 y 5T2 irradiados en acetona
- Figura 4.16 5T1 y 5T2 irradiados en alcohol isopropílico.
- Figura 4.17 5T1 y 5T2 irradiados en metanol.
- Figura 4.18. 7V irradiado en aire.
- Figura 4.19 7T1 y 7T2 irradiados en aire.
- Figura 4.20 7T1 y 7T2 irradiados en acetona
- Figura 4.21 7T1 y 7T2 irradiados en alcohol isopropílico.
- Figura 4.22 7T1 y 7T2 irradiados en metanol.

Los tiempos de irradiación a los que fueron sometidas todas las muestras fue a 60 segundos con una longitud de onda de 532 nm en aire, acetona, alcohol isopropílico y metanol. A continuación, se mostrará una serie de imágenes con los resultados obtenidos.

El tratamiento de la superficie con láser de la cerámica de ingeniería ofrece ventajas en comparación con las técnicas de procesamiento convencionales y se ha realizado mucha investigación para desarrollar aplicaciones. Aun así, existe una brecha considerable en el conocimiento que debe llenarse para establecer el proceso [2].

1% Verde en Aire

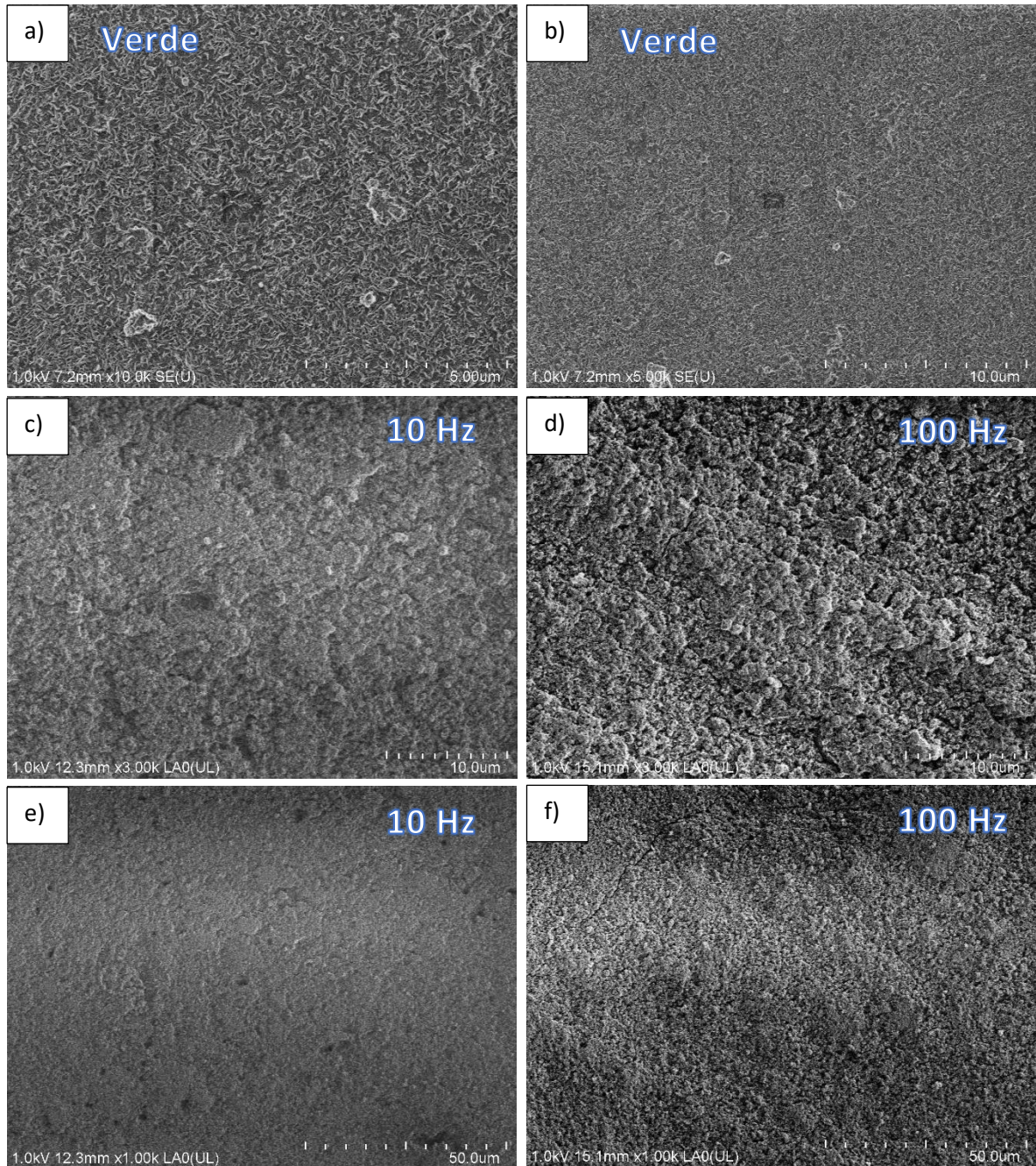


Figura 4.3 Micrografía de SEM (1 % adición de óxido de cromo (Cr₂O₃) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) en verde) a) 1V y b) 1V, c) 1V 10 Hz, d) 1v 100 Hz, e) 1V 10 Hz y f) 1V 100 Hz en Aire.

1% T1 y T2 en Aire

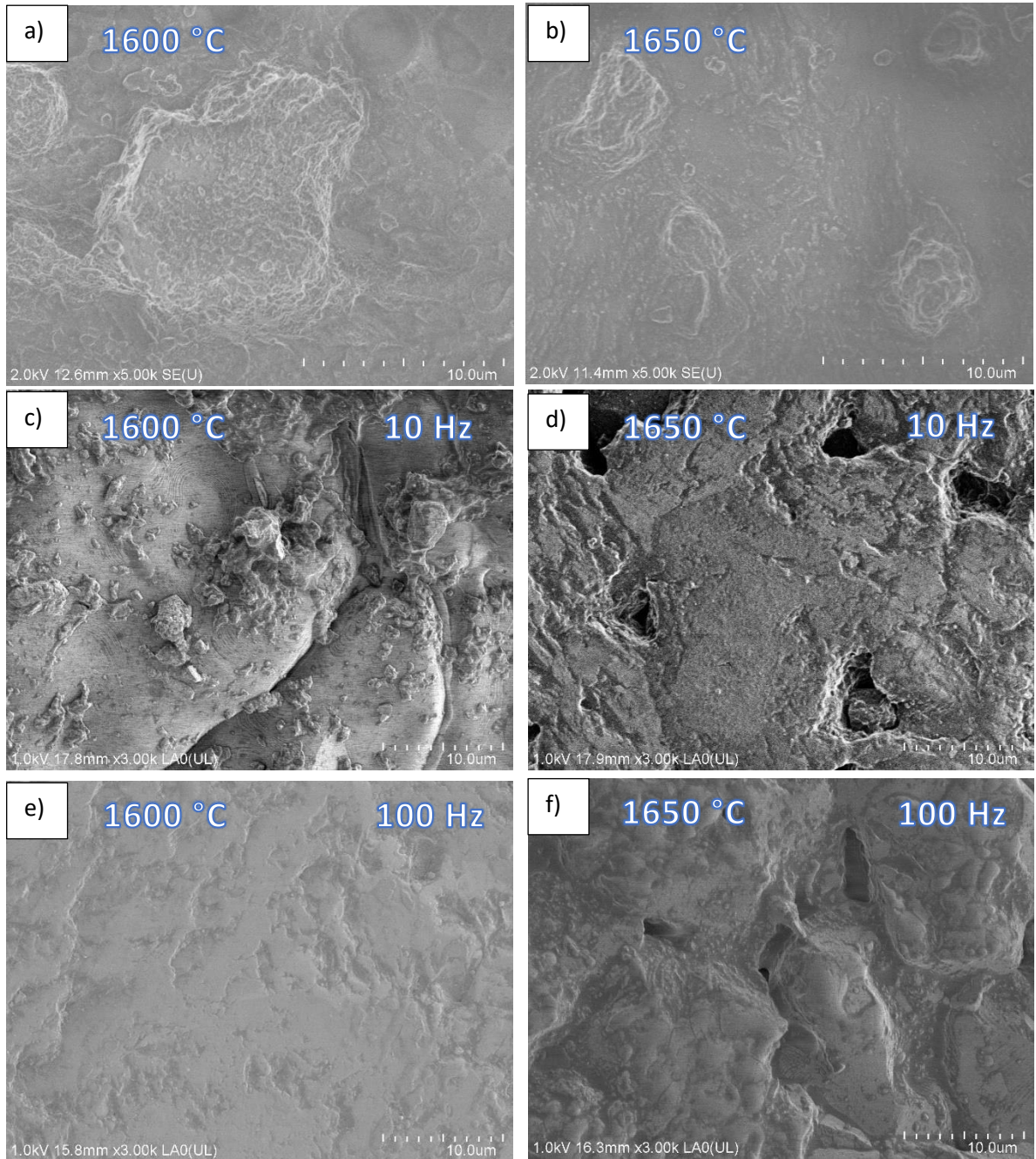


Figura 4.4 Micrografía de SEM (1 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 1T1 y b) 1T2 por sinterización convencional, c) 1T1 10 Hz, d) 1T2 10 Hz, e) 1T1 100 Hz y f) 1T2 100 Hz en Aire

1% T1 y T2 en Acetona

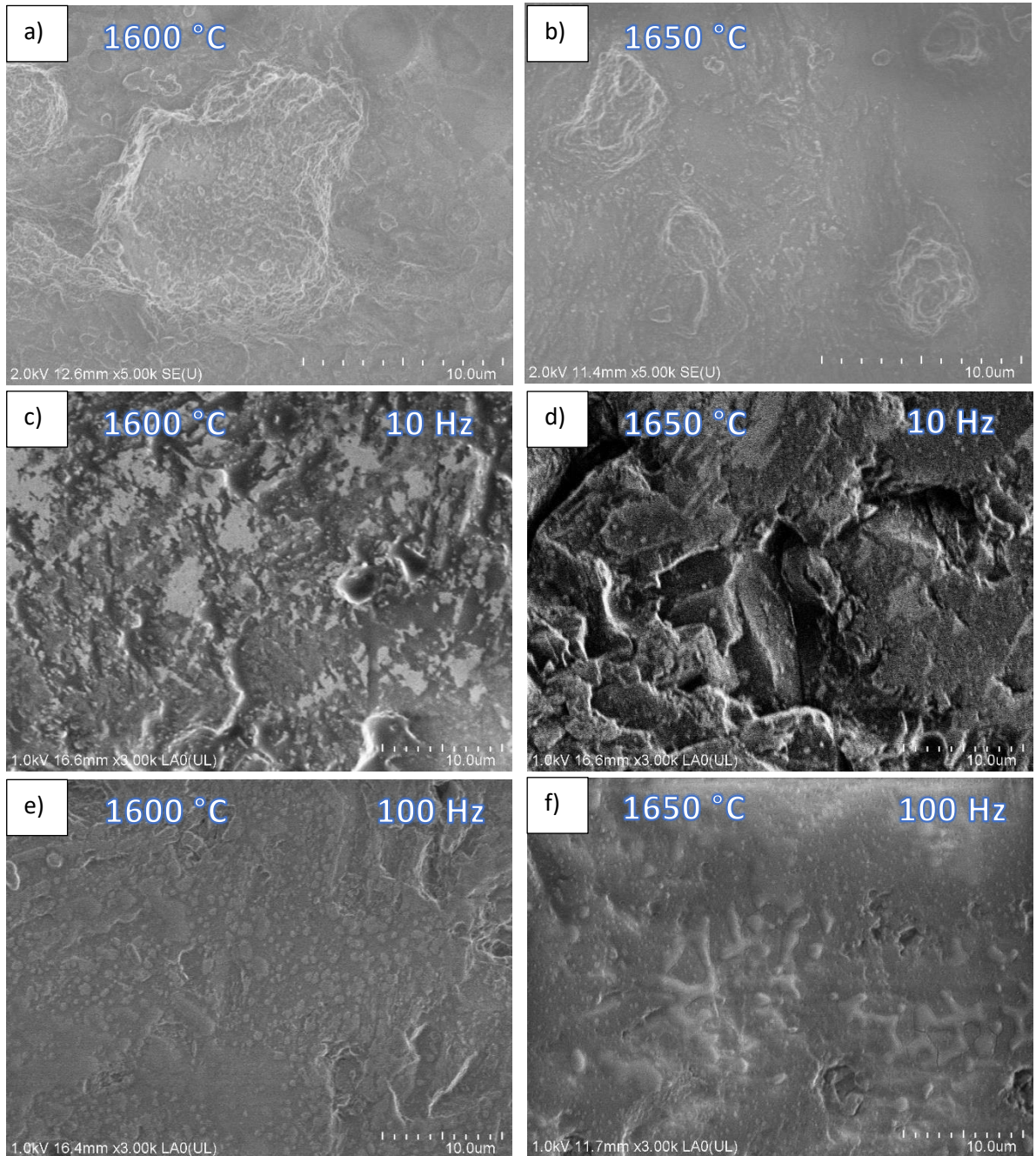


Figura 4.5 Micrografía de SEM (1 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 1T1 y b) 1T2 por sinterización convencional, c) 1T1 10 Hz, d) 1T2 10 Hz, e) 1T1 100 Hz y f) 1T2 100 Hz en Acetona.

1% T1 y T2 en Alcohol isopropílico

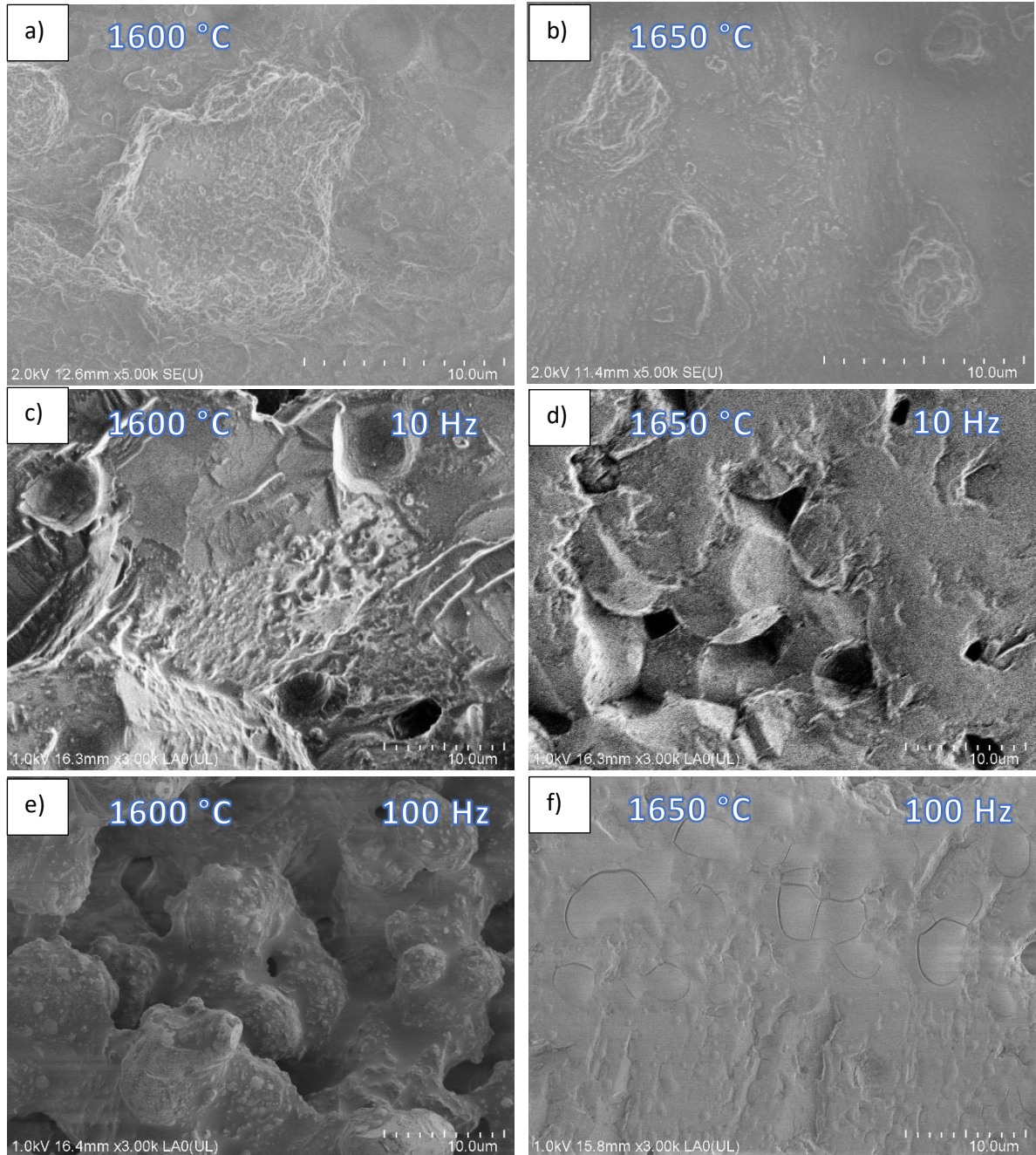


Figura 4.6 Micrografía de SEM (1 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 1T1 y b) 1T2 por sinterización convencional, c) 1T1 10 Hz, d) 1T2 10 Hz, e) 1T1 100 Hz y f) 1T2 100 Hz en Alcohol isopropílico.

1% T1 y T2 en Metanol

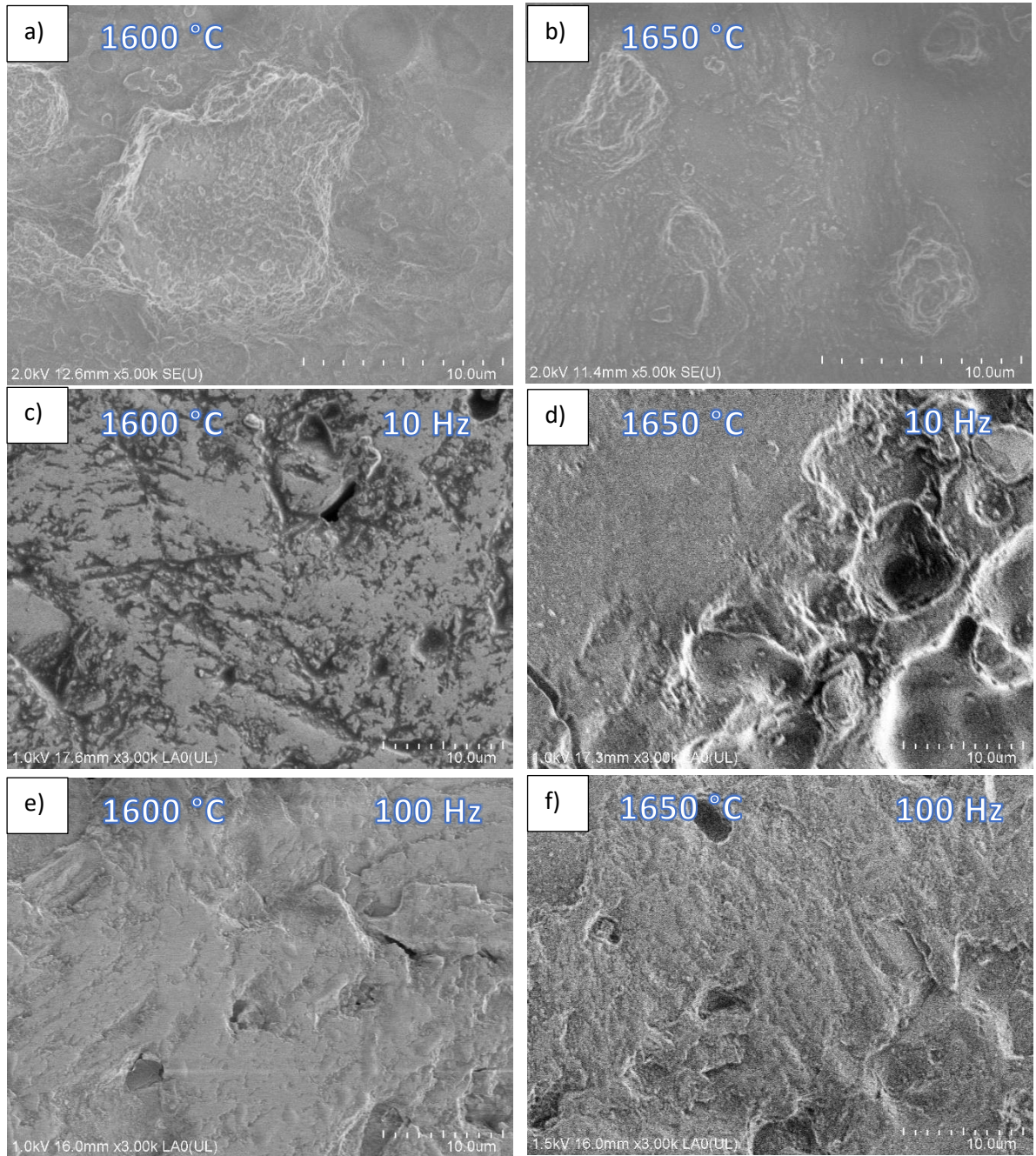


Figura 4.7 Micrografía de SEM (1 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 1T1 y b) 1T2 por sinterización convencional, c) 1T1 10 Hz, d) 1T2 10 Hz, e) 1T1 100 Hz y f) 1T2 100 Hz en Metanol.

3% Verde en Aire

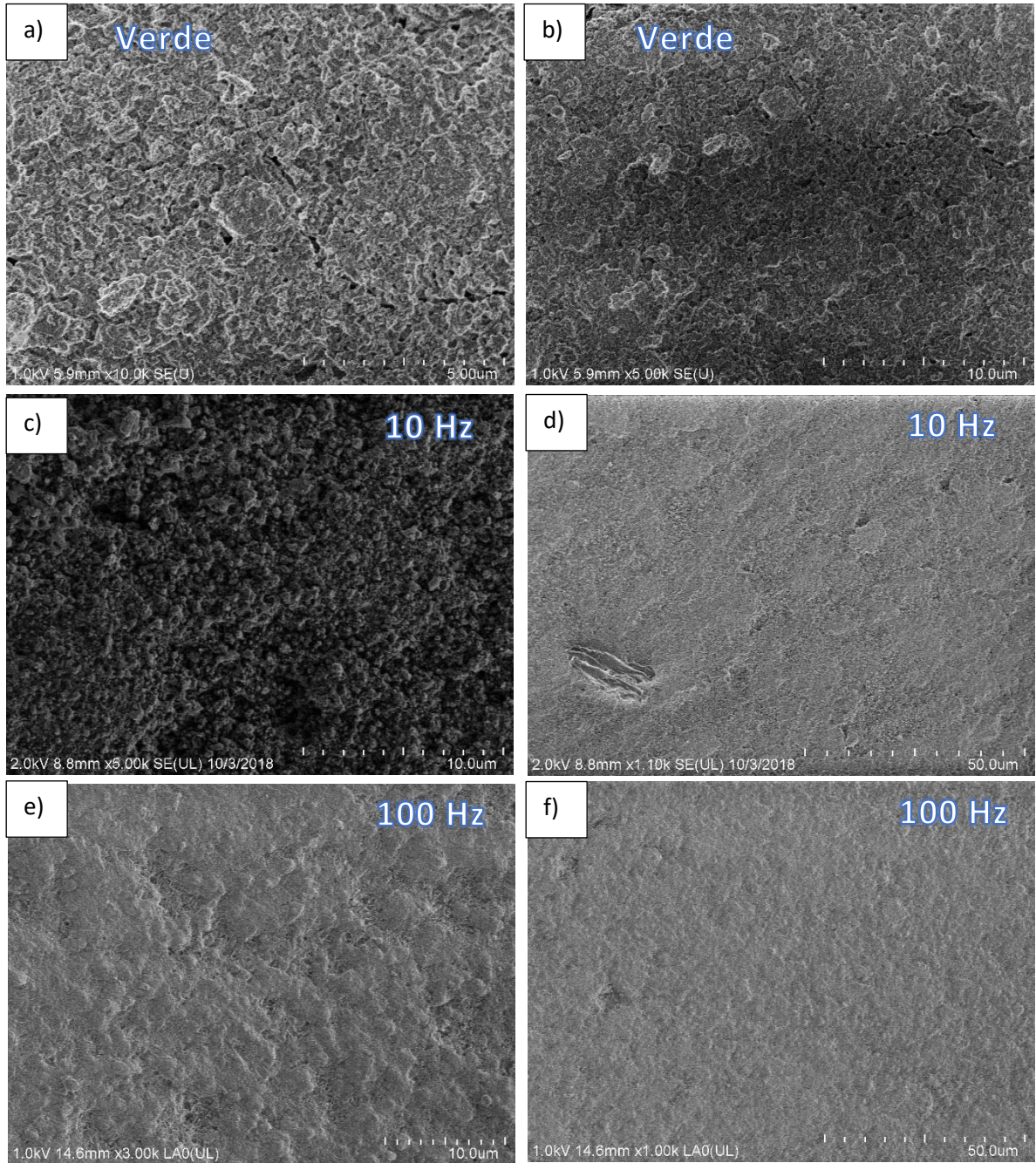


Figura 4.8 Micrografía de SEM (3 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) en verde) a) 3V y b) 3V, c) 3V 10 Hz, d) 3v 10 Hz, e) 3V 100 Hz y f) 3V 100 Hz en Aire.

3% T1 y T2 en Aire

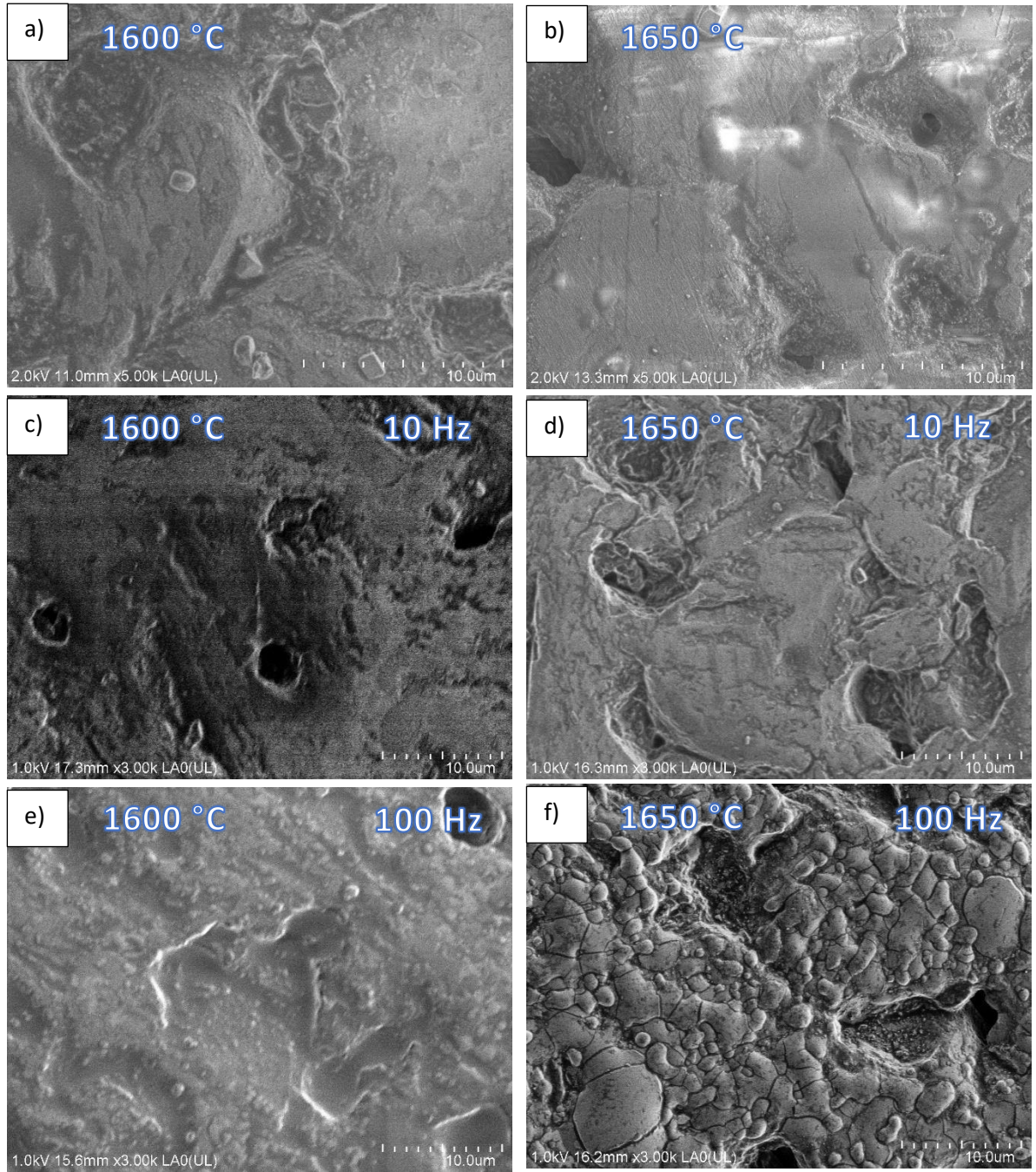


Figura 4.9 Micrografía de SEM (3 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 3T1 y b) 3T2 por sinterización convencional, c) 3T1 10 Hz, d) 3T2 10 Hz, e) 3T1 100 Hz y f) 3T2 100 Hz en Aire.

3% T1 y T2 en Acetona

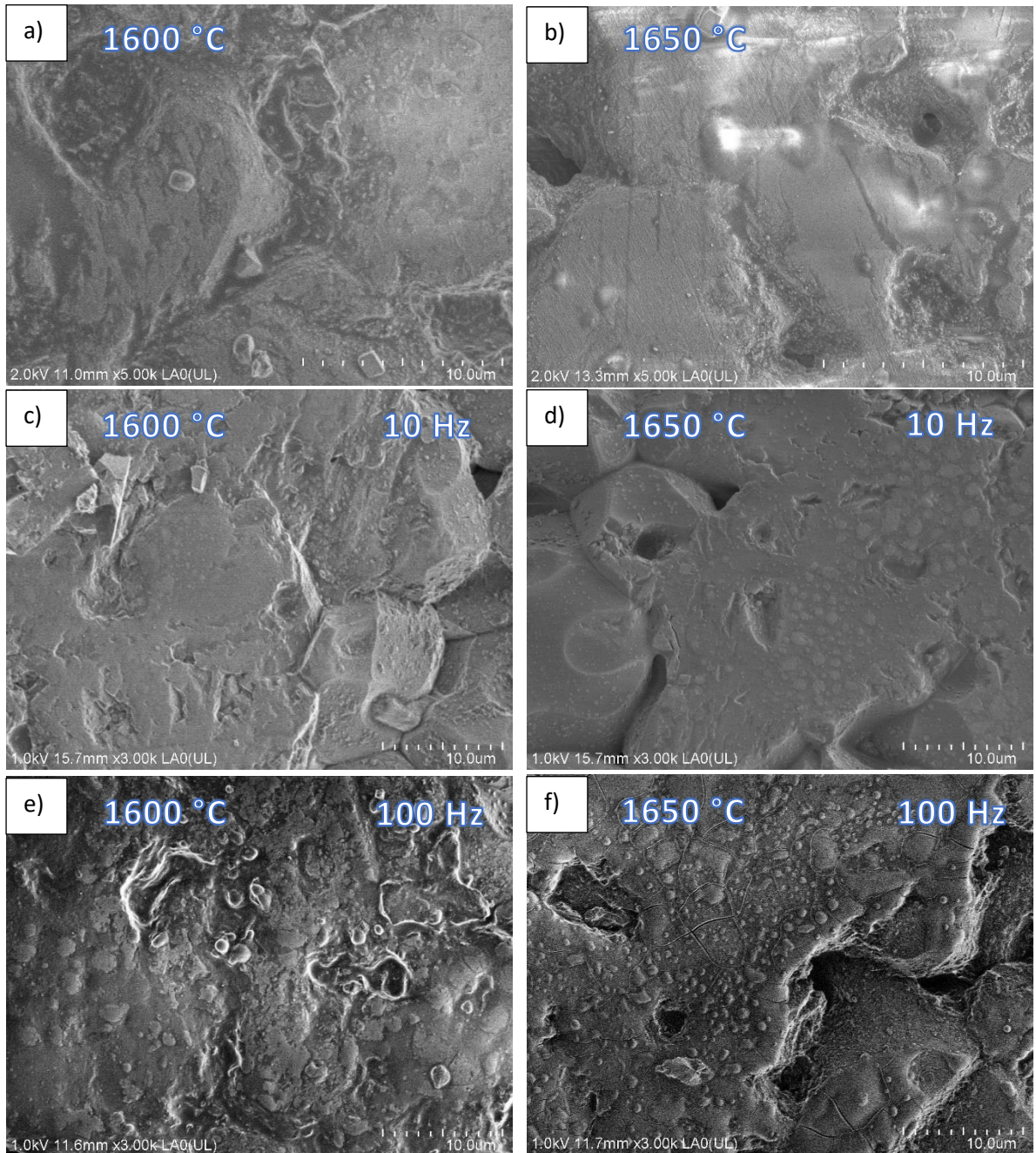


Figura 4.10 Micrografía de SEM (3 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 3T1 y b) 3T2 por sinterización convencional, c) 3T1 10 Hz, d) 3T2 10 Hz, e) 3T1 100 Hz y f) 3T2 100 Hz en Acetona.

3% T1 y T2 en Alcohol Isopropílico

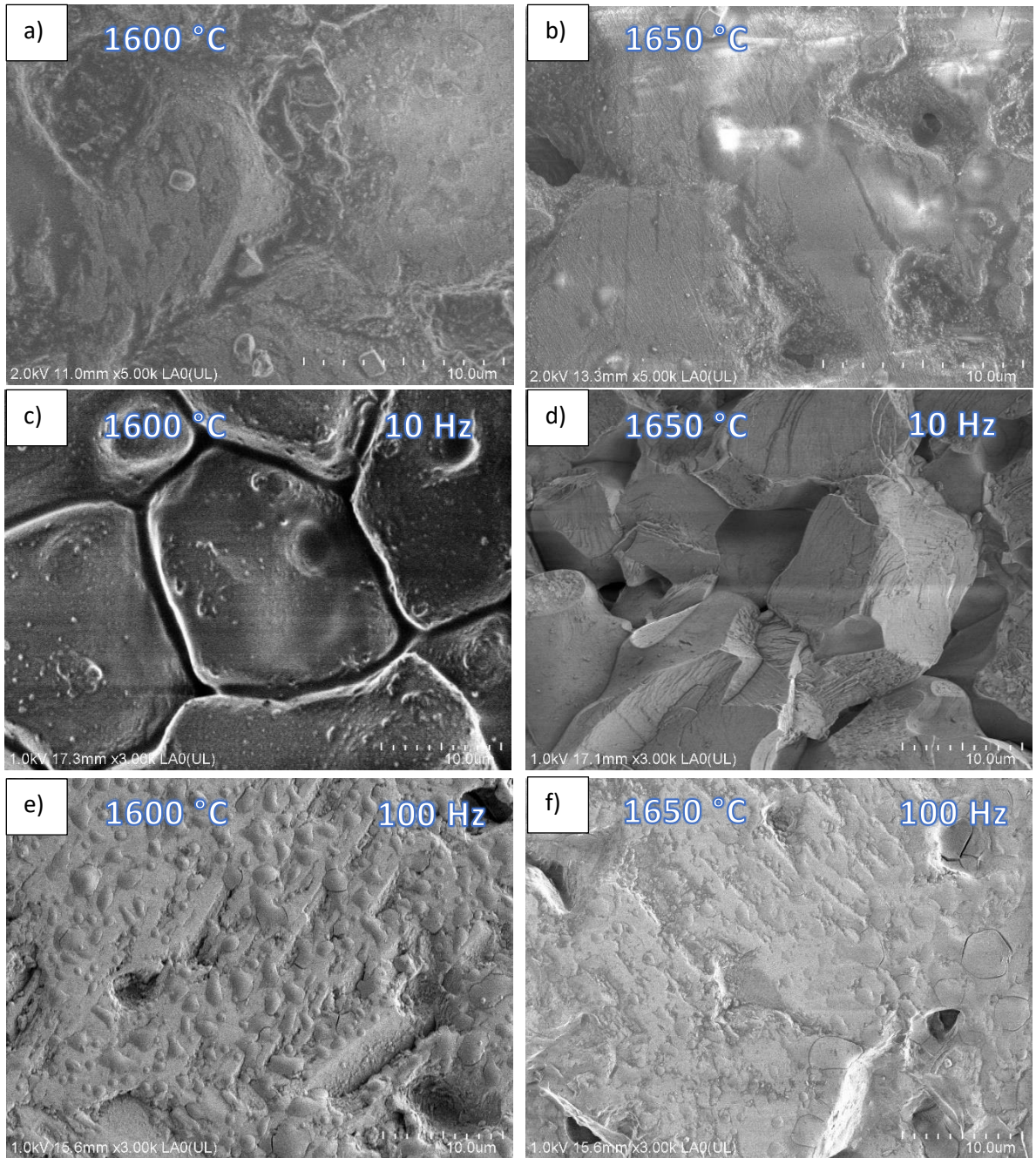


Figura 4.11 Micrografía de SEM (3 % adición de óxido de cromo (Cr₂O₃) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 3T1 y b) 3T2 por sinterización convencional, c) 3T1 10 Hz, d) 3T2 10 Hz, e) 3T1 100 Hz y f) 3T2 100 Hz en Alcohol isopropílico.

3% T1 y T2 en Metanol

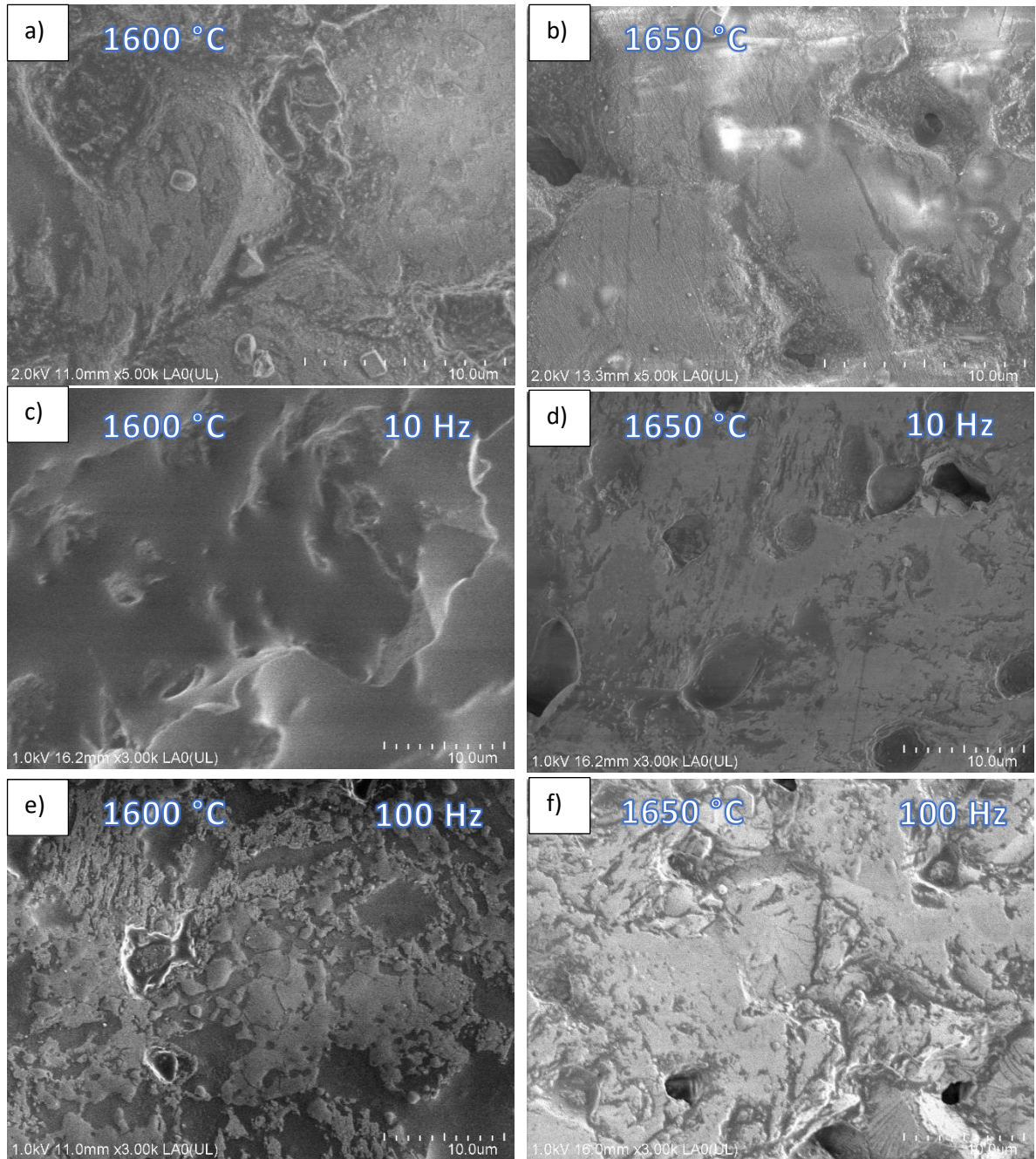


Figura 4.12 Micrografía de SEM (3 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 3T1 y b) 3T2 por sinterización convencional, c) 3T1 10 Hz, d) 3T2 10 Hz, e) 3T1 100 Hz y f) 3T2 100 Hz en Metanol.

5% Verde en Aire

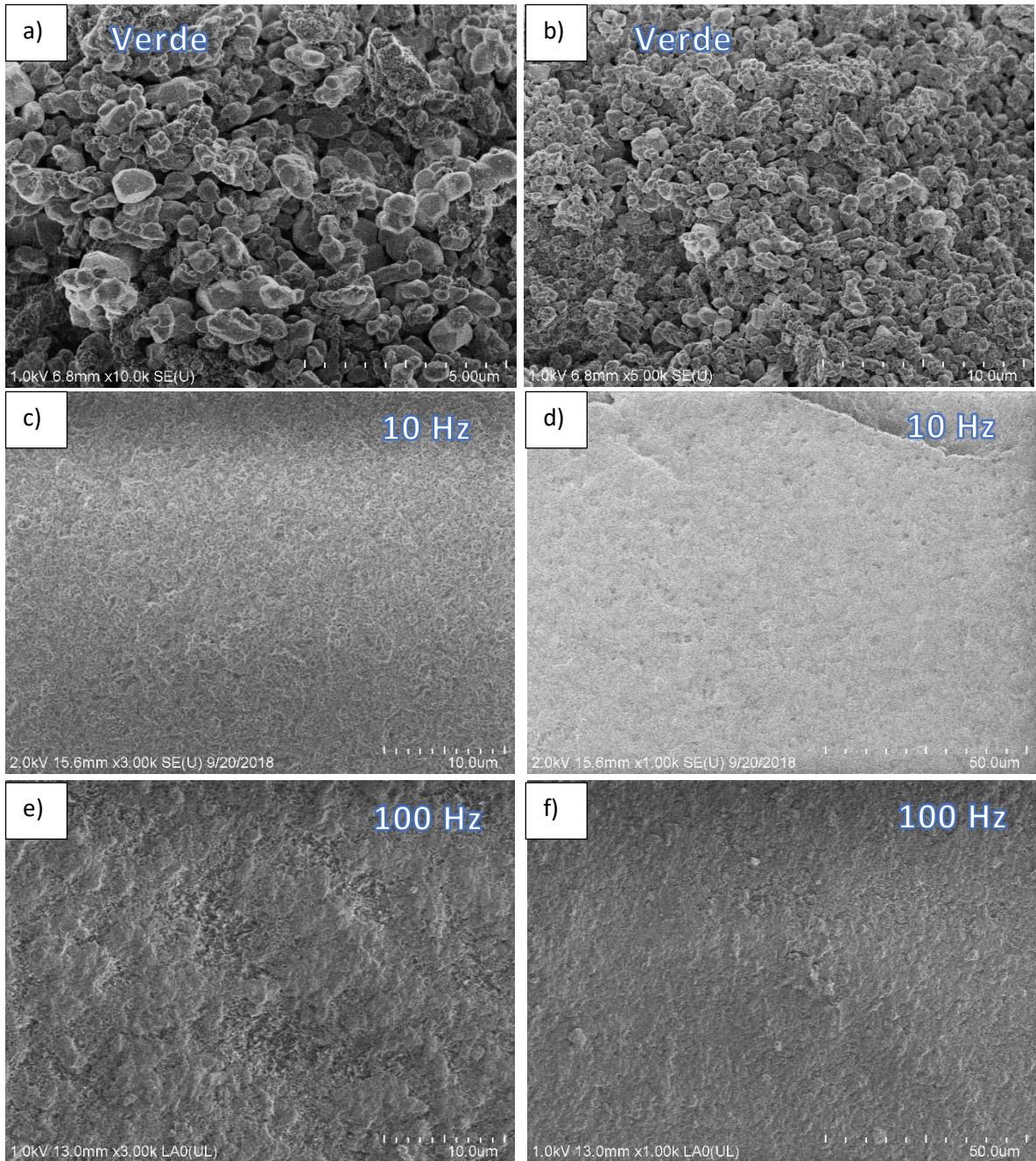


Figura 4.13 Micrografía de SEM (5 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) en verde) a) 5V y b) 5V, c) 5V 10 Hz, d) 5v 10 Hz, e) 5V 10o Hz y f) 5V 100 Hz en Aire.

5% T1 y T2 en Aire

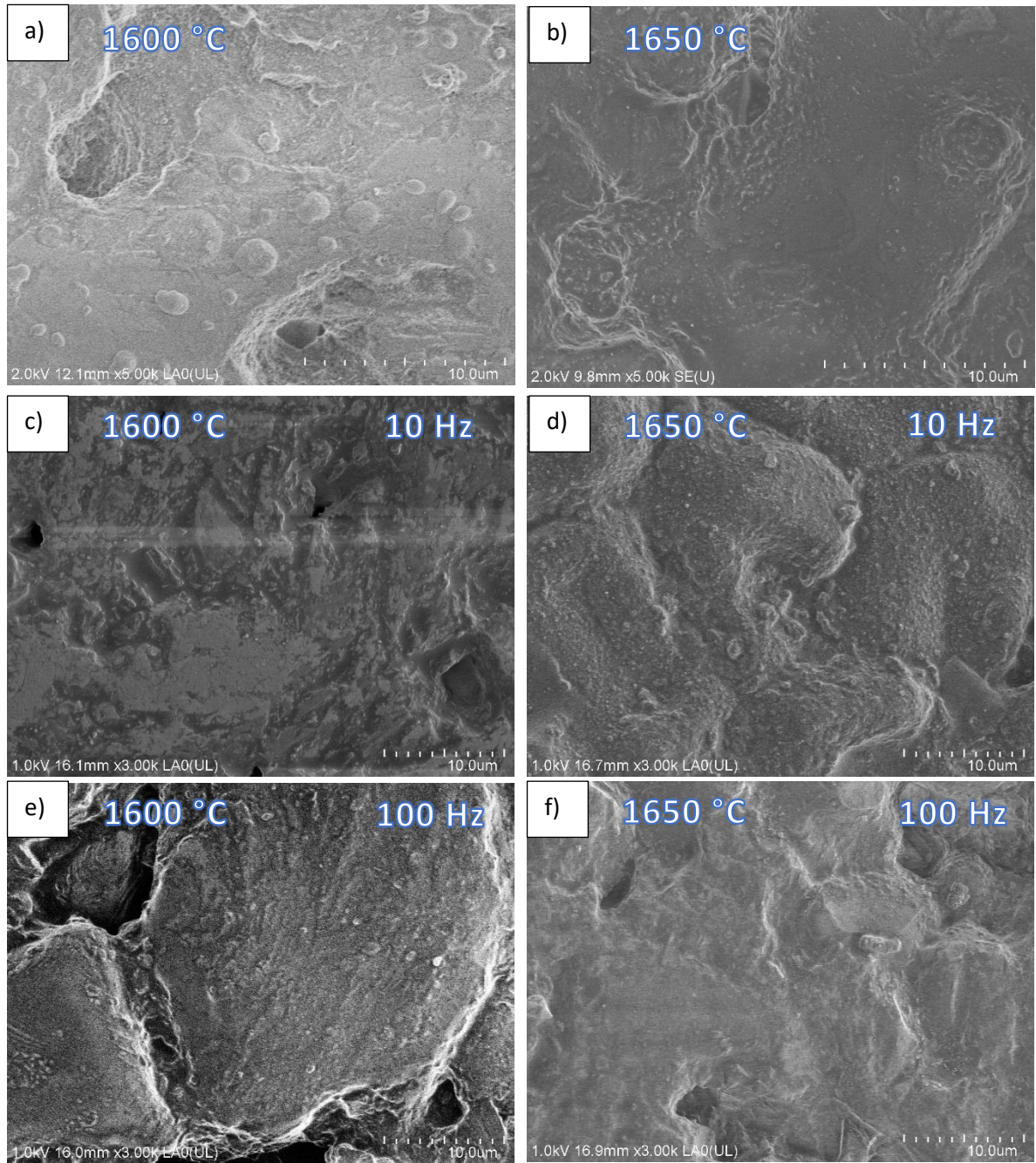


Figura 4.14 Micrografía de SEM (5 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 5T1 y b) 5T2 por sinterización convencional, c) 5T1 10 Hz, d) 5T2 10 Hz, e) 5T1 100 Hz y f) 5T2 100 Hz en Aire.

5% T1 y T2 en Acetona

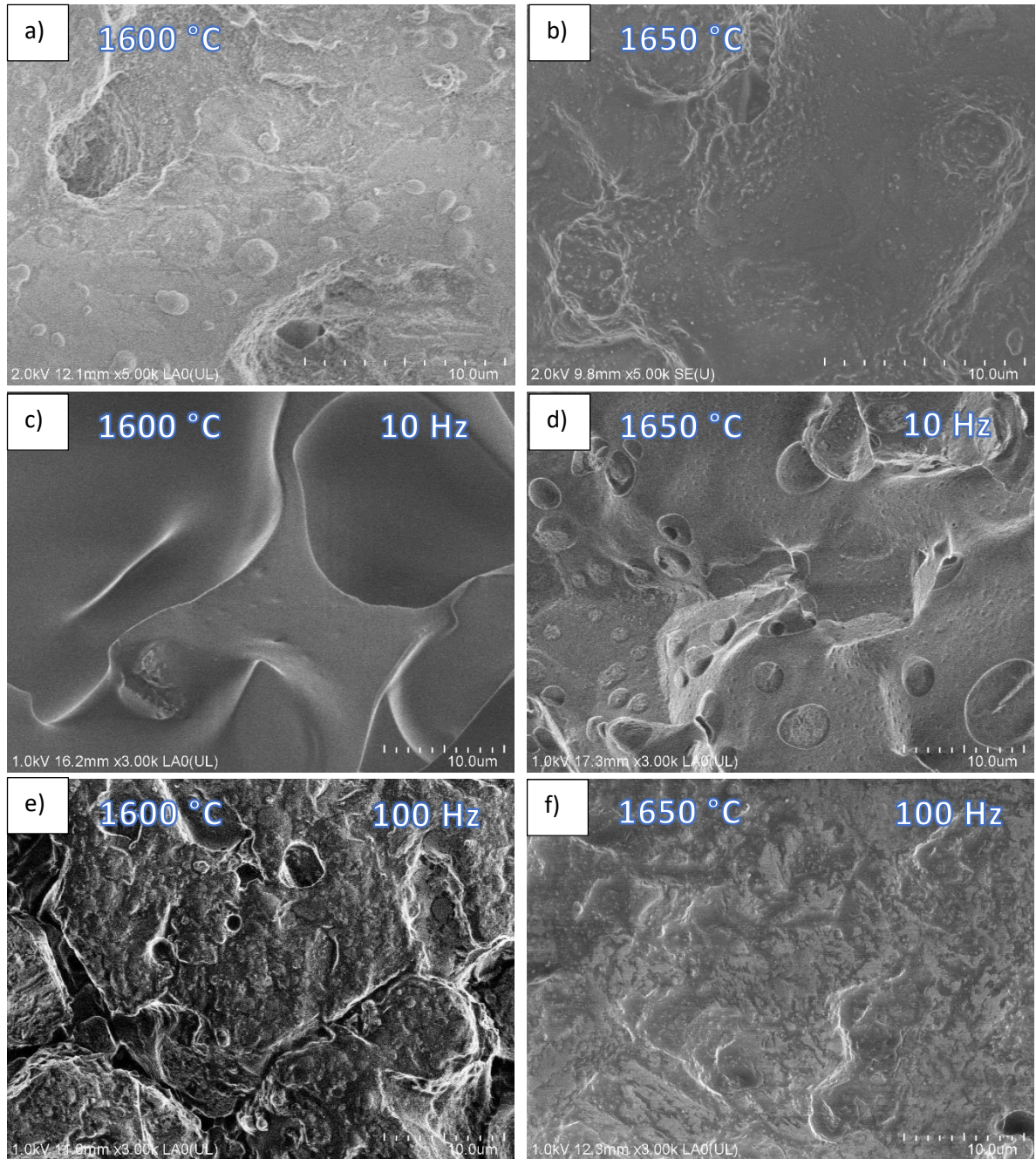


Figura 4.15 Micrografía de SEM (5 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 5T1 y b) 5T2 por sinterización convencional, c) 5T1 10 Hz, d) 5T2 10 Hz, e) 5T1 100 Hz y f) 5T2 100 Hz en Acetona.

5% T1 y T2 en Alcohol isopropílico

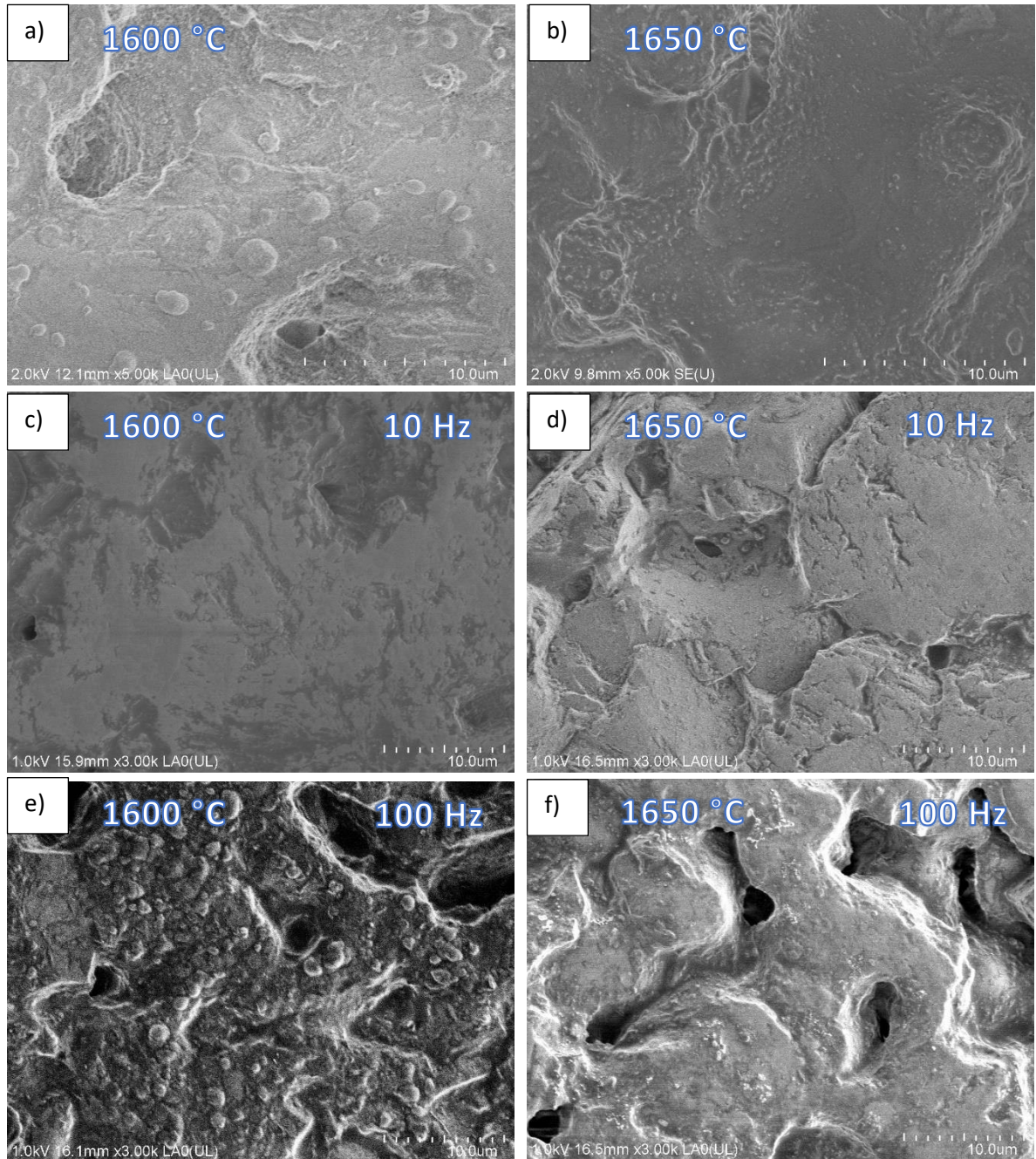


Figura 4.16 Micrografía de SEM (5 % adición de óxido de cromo (Cr₂O₃) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 5T1 y b) 5T2 por sinterización convencional, c) 5T1 10 Hz, d) 5T2 10 Hz, e) 5T1 100 Hz y f) 5T2 100 Hz en Alcohol isopropílico.

5% T1 y T2 en Metanol

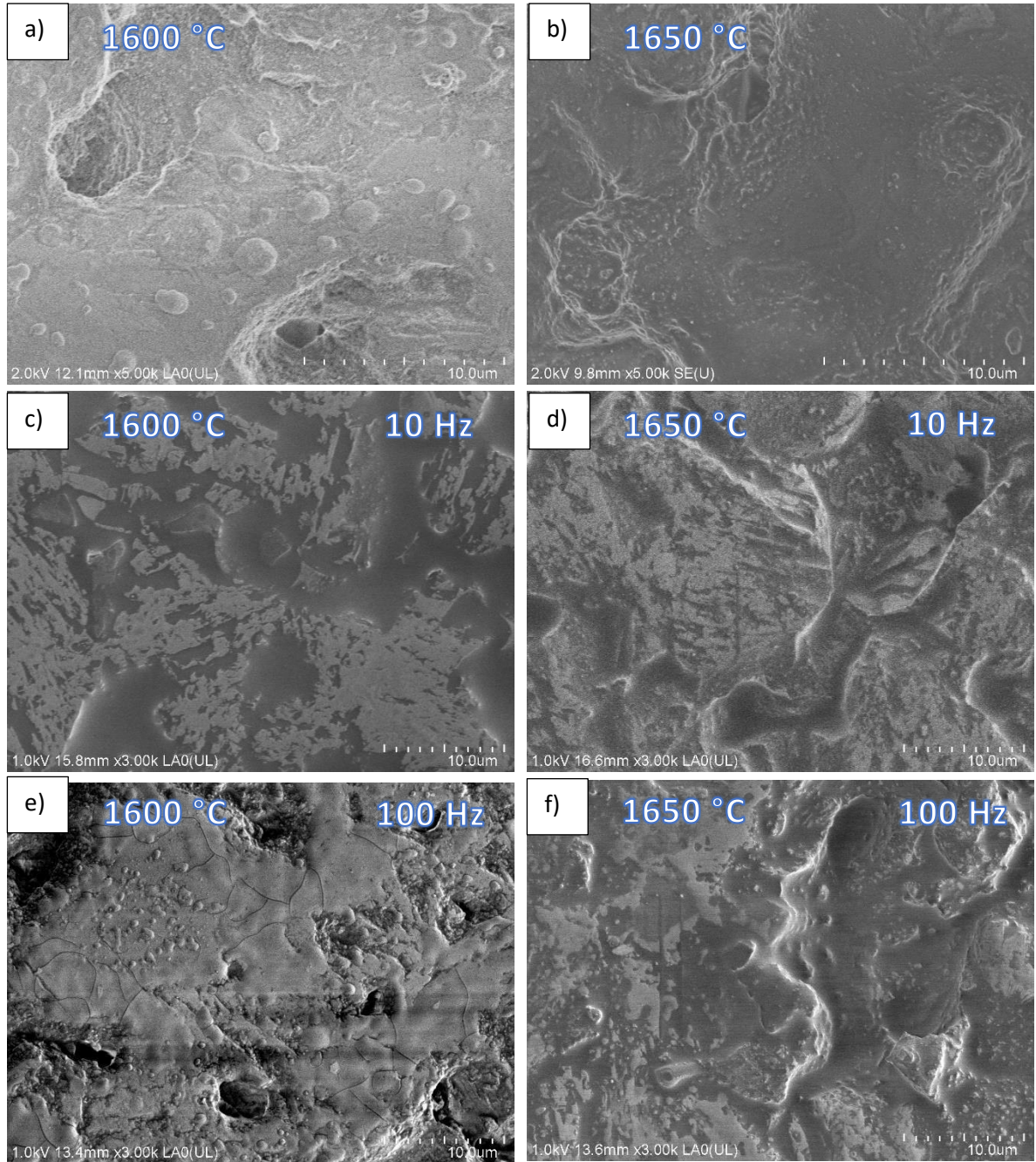


Figura 4.17 Micrografía de SEM (5 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 5T1 y b) 5T2 por sinterización convencional, c) 5T1 10 Hz, d) 5T2 10 Hz, e) 5T1 100 Hz y f) 5T2 100 Hz en Metanol.

7% Verde en Aire

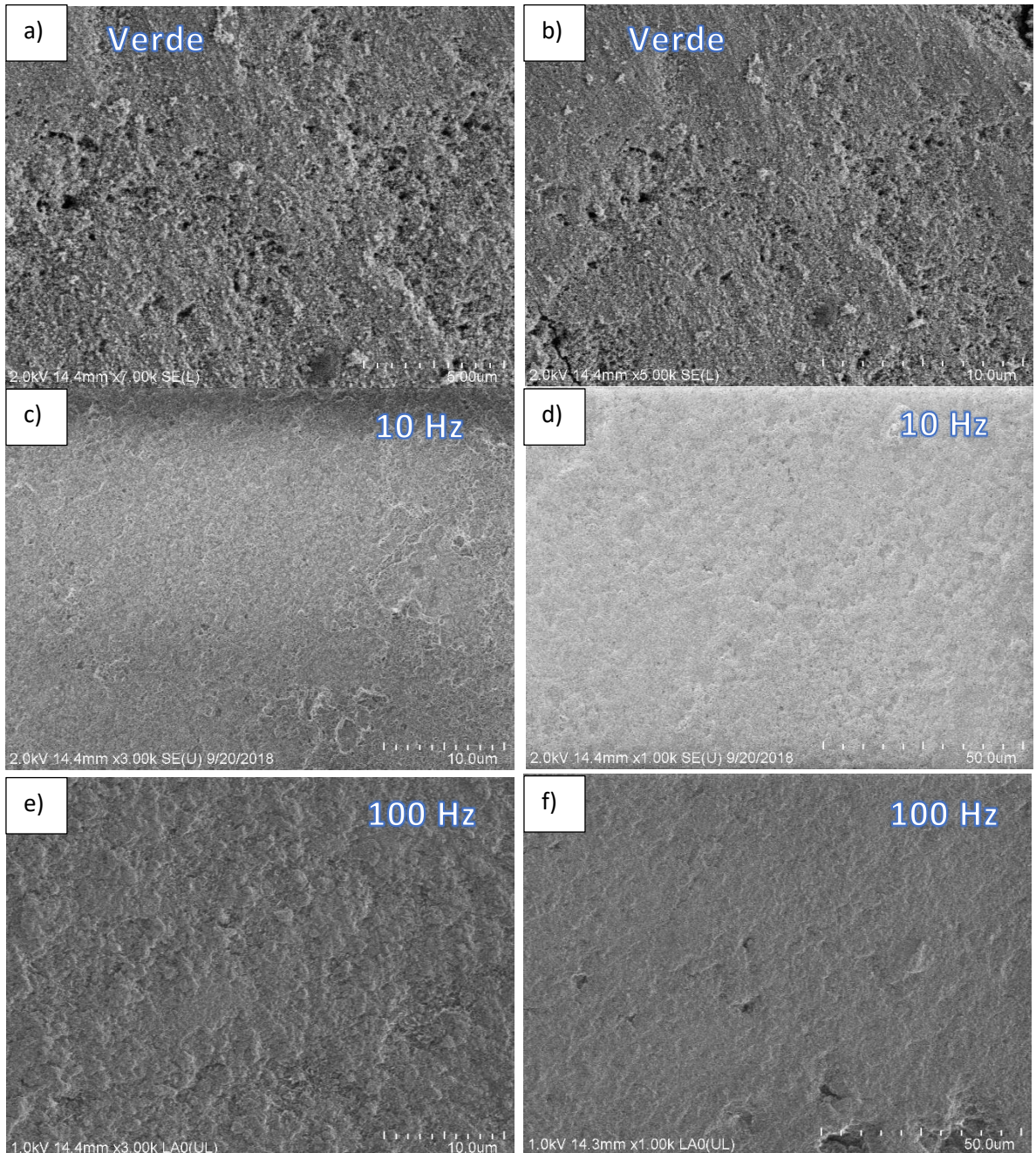


Figura 4.18 Micrografía de SEM (7 % adición de óxido de cromo (Cr₂O₃) de una matriz de óxido de magnesio (MgO) en verde) a) 7V y b) 7V, c) 7V 10 Hz, d) 7v 100 Hz, e) 7V 10 Hz y f) 7V 100 Hz en Aire

7% T1 y T2 en Aire

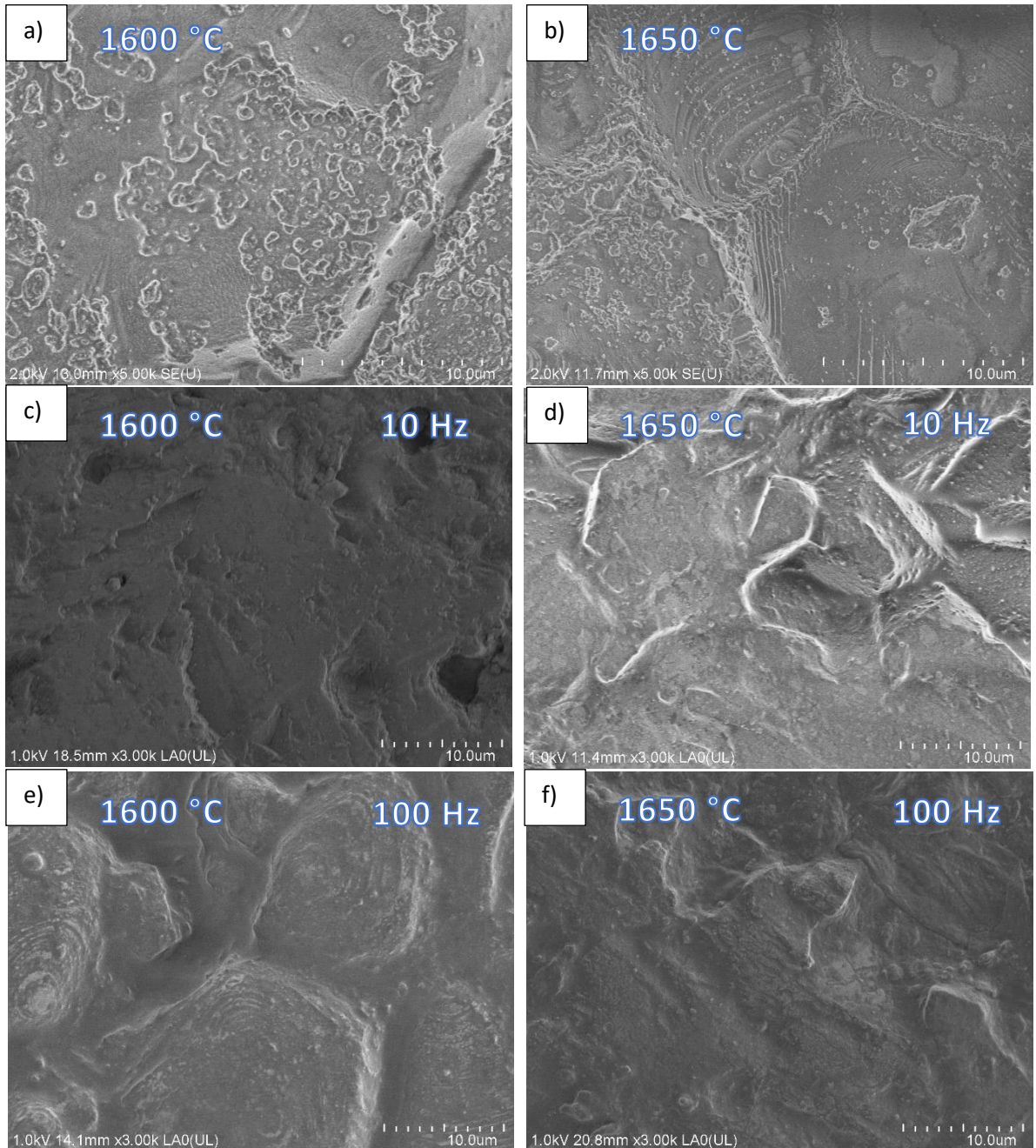


Figura 4.19 Micrografía de SEM (7 % adición de óxido de cromo (Cr₂O₃) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 7T1 y b) 7T2 por sinterización convencional, c) 7T1 10 Hz, d) 7T2 10 Hz, e) 7T1 100 Hz y f) 7T2 100 Hz en Aire.

7% T1 y T2 en Acetona

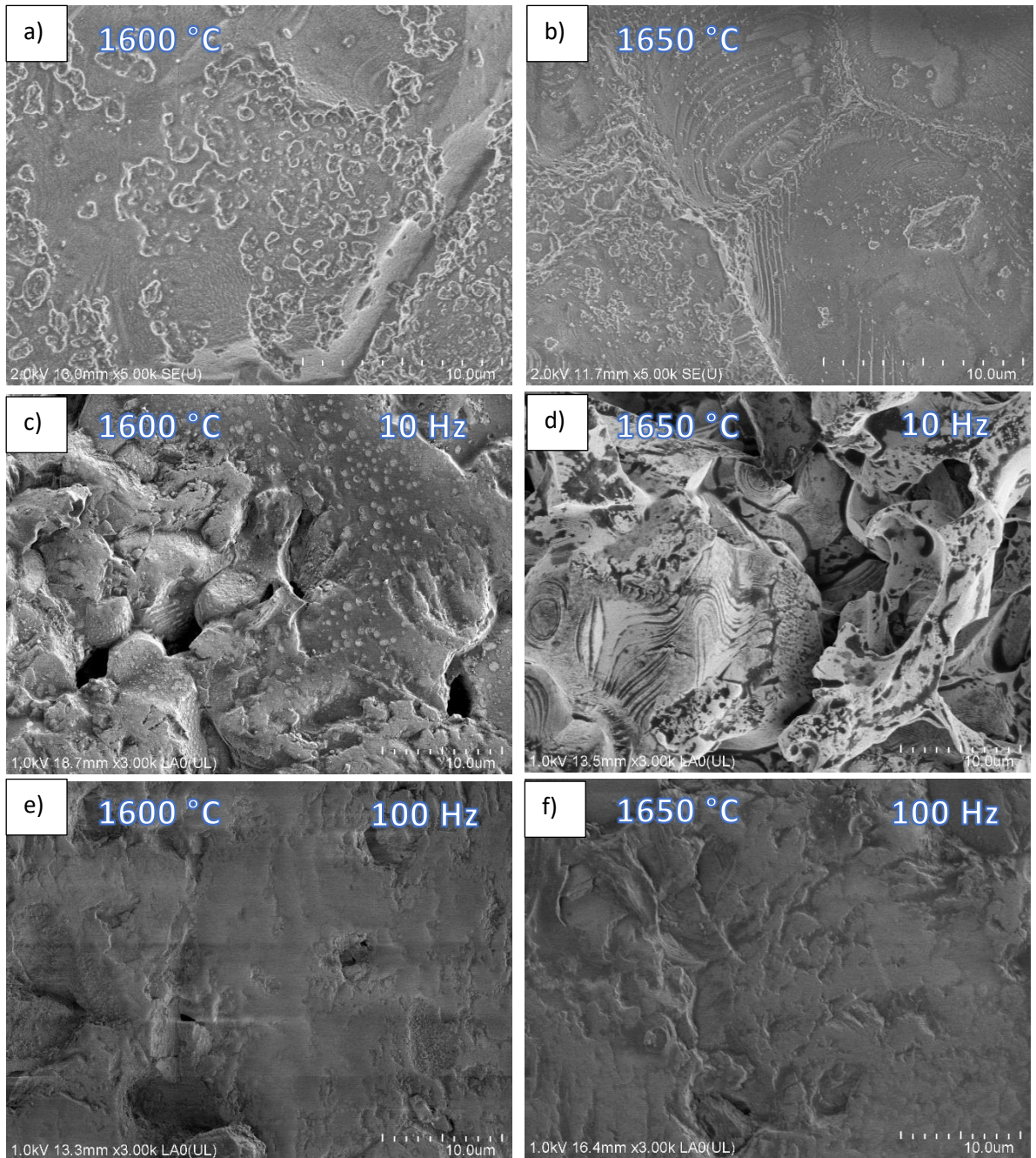


Figura 4.20 Micrografía de SEM (7 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 7T1 y b) 7T2 por sinterización convencional, c) 7T1 10 Hz, d) 7T2 10 Hz, e) 7T1 100 Hz y f) 7T2 100 Hz en Acetona.

7% T1 y T2 en Alcohol isopropílico

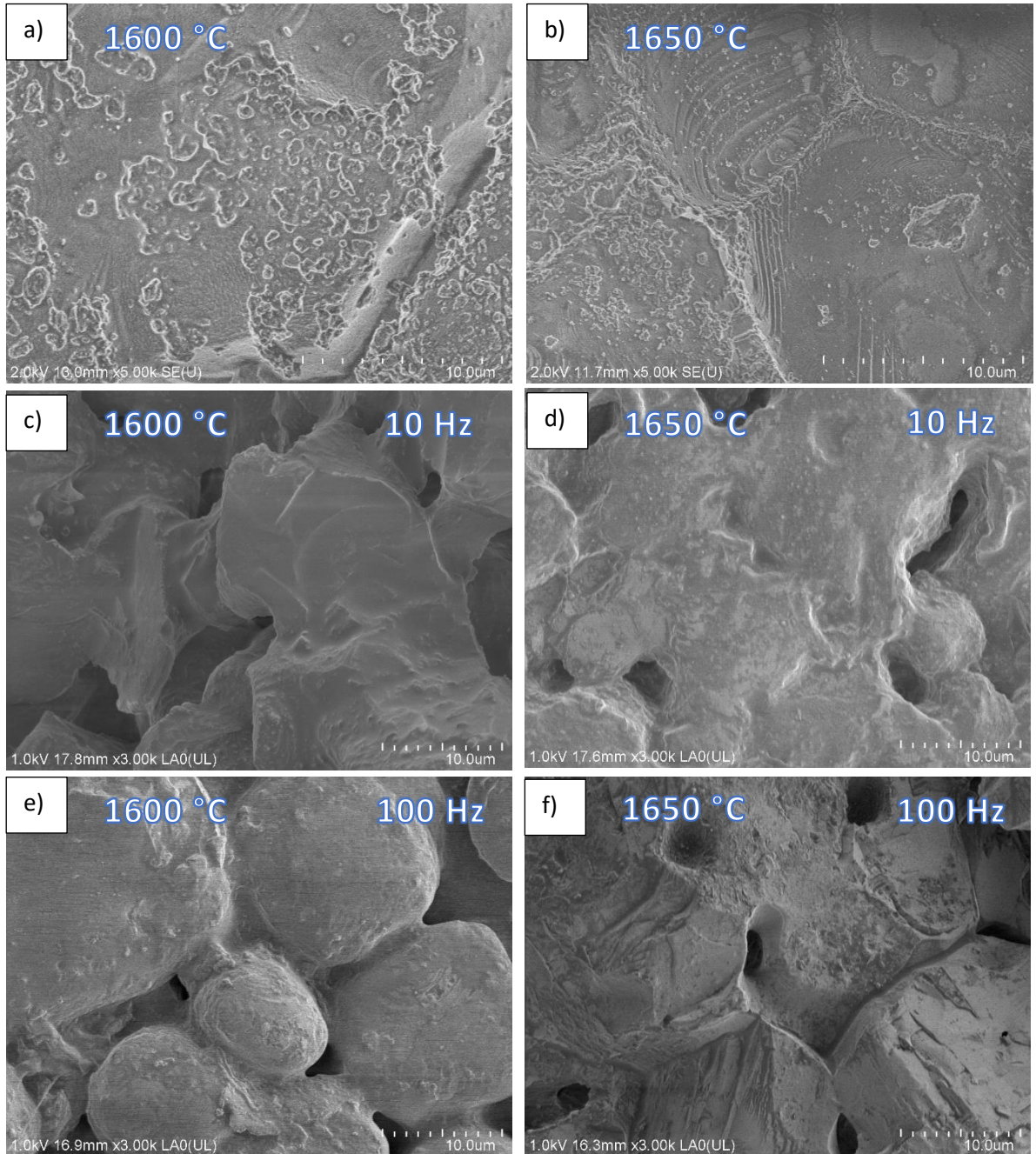


Figura 4.21 Micrografía de SEM (7 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 7T1 y b) 7T2 por sinterización convencional, c) 7T1 10 Hz, d) 7T2 10 Hz, e) 7T1 100 Hz y f) 7T2 100 Hz en Alcohol isopropílico.

7% T1 y T2 en Metanol

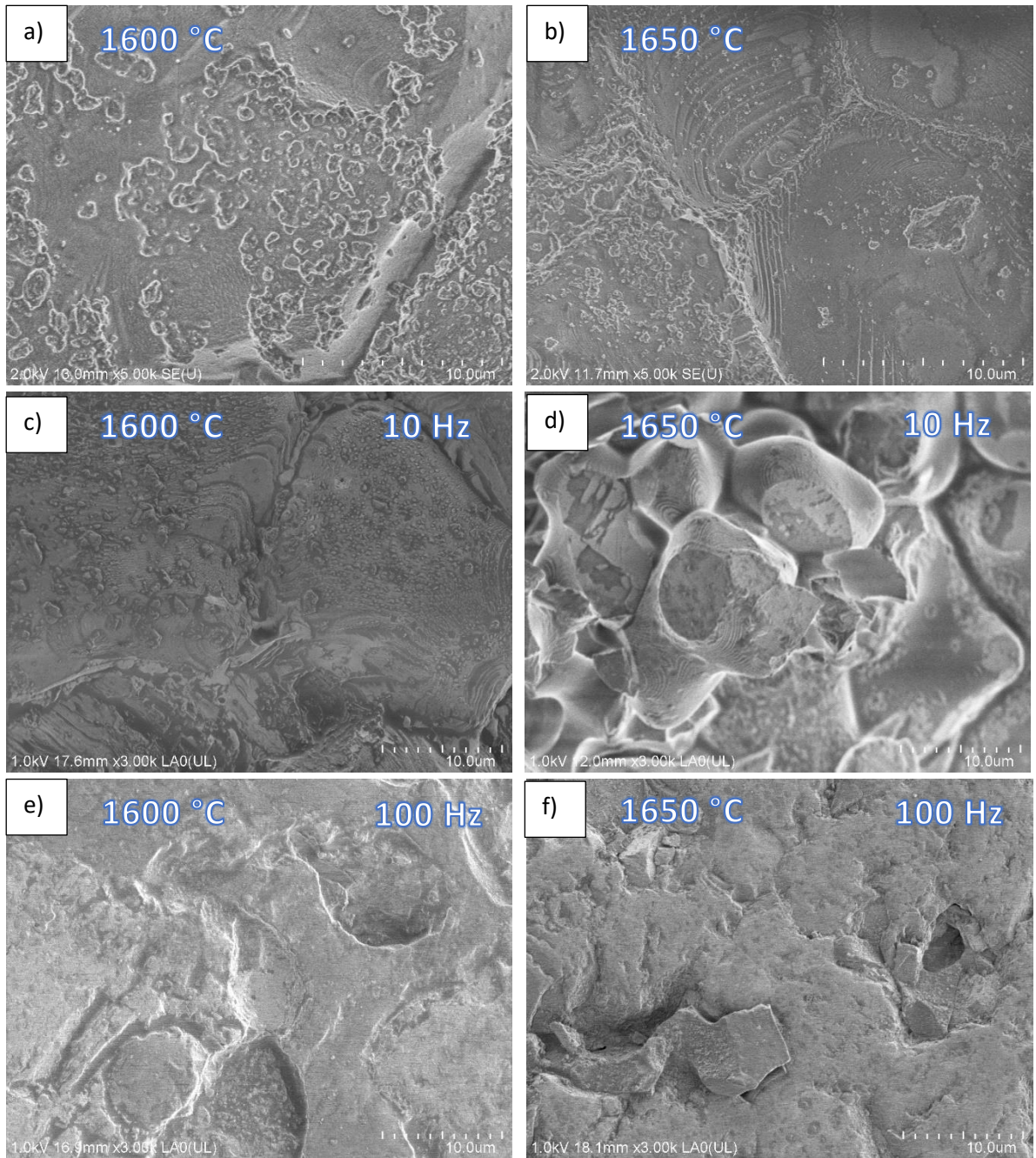


Figura 4.22 Micrografía de SEM (7 % adición de óxido de cromo (Cr_2O_3) de una matriz de óxido de magnesio (MgO)) a) 7T1 y b) 7T2 por sinterización convencional, c) 7T1 10 Hz, d) 7T2 10 Hz, e) 7T1 100 Hz y f) 7T2 100 Hz en Metanol.

La popularidad de los sistemas de láser pulsado, particularmente en el texturizado de superficies de cerámicas estructurales, se ha atribuido en parte a su alta precisión, flexibilidad, velocidad de eliminación de material repetible y controlable que se puede lograr con efectos insignificantes en las propiedades del material a granel [3-6]. Las principales características del mecanizado por láser, que prácticamente no se pueden lograr con técnicas convencionales son: 1) el rayo láser es altamente direccional, coherente y monocromático (la misma longitud de onda), 2) el rayo láser entrega una alta energía/potencia en una pequeña área concentrada ($\sim 0.1 \text{ mm}^3$), 3) genera temperaturas más altas ($>5000 \text{ K}$) en un tiempo muy corto de interacción láser-material ($<1 \text{ ms}$), 4) mayores tasas de calentamiento y enfriamiento ($\sim 10^4 \text{ K/s}$) debido a la absorción del haz láser de alta energía y el autoenganche por material a granel, respectivamente [7].

En las muestras a) y b) de todas las figuras anteriores con sinterización convencional se observan muchos poros y microfisuras, los granos se empaquetan con las grietas de los límites de grano, pero en las muestras irradiadas c), d), e) y f) se puede observar el incremento preferido de los granos sin poros a lo largo de la dirección del incidente del láser [8].

El tratamiento de la superficie es, además de limpiar [9] superficialmente las muestras de residuos, aumentar la rugosidad de la superficie a nivel microscópico, lo que dará como resultado una alta energía superficial.[10] La sinterización por láser es un proceso muy eficiente, que proporciona cerámicas con alta densidad en un intervalo de tiempo casi 16 veces más corto que el tiempo empleado en un horno convencional [11] así mismo; a pesar de sus beneficios en comparación con otros tratamientos de superficie, el calor generado por el láser tiene algunos efectos secundarios indeseables en la superficie de la cerámica, como lo son microfisuras, salpicaduras y zonas afectadas por el calor [12, 13].

El tamaño de los grupos depositados depende de una serie de parámetros experimentales, como la duración del pulso del láser, la naturaleza del sustrato, el líquido [14]. Con respecto a las grietas observadas con el láser LQ629 a 100 Hz se pudo observar la presencia de grietas, podría explicarse por el aumento del grosor vuelto a ablandarse, cuando la energía del láser aumenta, el grosor ablandado aumenta y varía de 9 a 60 μm , de la energía del láser más baja a la más alta (es decir, de 0.044 a 0-445 J/cm^2 , respectivamente). En consecuencia, la reducción de volumen es mayor durante la solidificación: esto crea tensiones dentro de la muestra y podría llevar a la formación de estas grietas[15], o también, a una reacción exotérmica producida durante la interacción láser-cerámica que da como resultado un aumento en la temperatura de la superficie provocando choques térmicos [2]. La superficie se vuelve más suave, pero al mismo tiempo, está cubierta por numerosas microfisuras, como se ha informado anteriormente [16, 17].

Las propiedades del medio líquido como índice de refracción, viscosidad, la polaridad y la densidad influyen en el tamaño y la forma de las partículas que se generaran, así mismo los parámetros del láser tales como longitud de onda, ancho de pulso, frecuencia y fluencia permiten el control sobre la morfología [18-22] como ya se ha reportado, nos indica que todos estos parámetros influyen en el resultado que estemos buscando obtener. El rayo incidente del láser sobre la muestra se ve influenciado por el líquido, por esto se observan diferentes morfologías por el confinamiento ocurrido entre el medio líquido con la irradiación.

De acuerdo a los resultados obtenidos se pueden observar en las micrográficas que están en verde y fueron sometidas a irradiación la capa superficial tiende a ablandarse creando una pequeña generación de cuellos entre los granos de las muestras, las muestras sinterizadas irradiadas por aire se notan una mejor irradiación superficial observándose morfologías más uniformes y menos rugosas. La irradiación en líquido a diferencia de la irradiación en aire se observan mejor sinterización superficial, pero cada medio líquido varia en la forma de modificar su superficie al ser irradiados, por ejemplo, con acetona se observa mayor ablandamiento superficial creando una superficie más uniforme, pero por reacción a la acetona se observa que aun con ambos láseres ocupados se generan pequeños poros con forma de burbujas de aguas sobre la superficie. Las muestras irradiadas por alcohol isopropílico se muestra una mejor sinterización superficial irradiada pero aún existen rugosidades notables sobre ellas. Las muestras con Metanol son las que mejor sinterización superficial con ayuda de irradiación tuvieron, ya que presencian menor rugosidades y una superficie más estable sobre ellas. Ahora hablando sobre la fluencia del láser se puede observar que utilizando el láser LQ629 con una fluencia de energía de 0.044 J/cm^2 se presencia grietas debido a ser el de mayor energía (100 Hz). La sinterización por irradiación láser demuestra que es una técnica eficaz para una sinterización superficial en los materiales.

4.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

En base a los resultados obtenidos en MEB se seleccionaron las muestras con las condiciones de mayores adiciones de óxido de cromo. A esas muestras, se les caracterizó mediante la técnica de caracterización de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Esto es principalmente para obtener los elementos presentes en los estados de oxidación y de esta manera poder comparar con los resultados obtenidos con respecto a las técnicas anteriores.

El producto final de la irradiación láser depende tanto de la longitud de onda como de los materiales a irradiar [23], en este proyecto se utilizó una longitud de onda de 532 nm por ambos láseres teniendo una energía diferente de 10 y 100 Hz, de igual manera se ocuparon 3 medios líquidos: acetona, alcohol isopropílico y metanol; también se realizó la irradiación en aire.

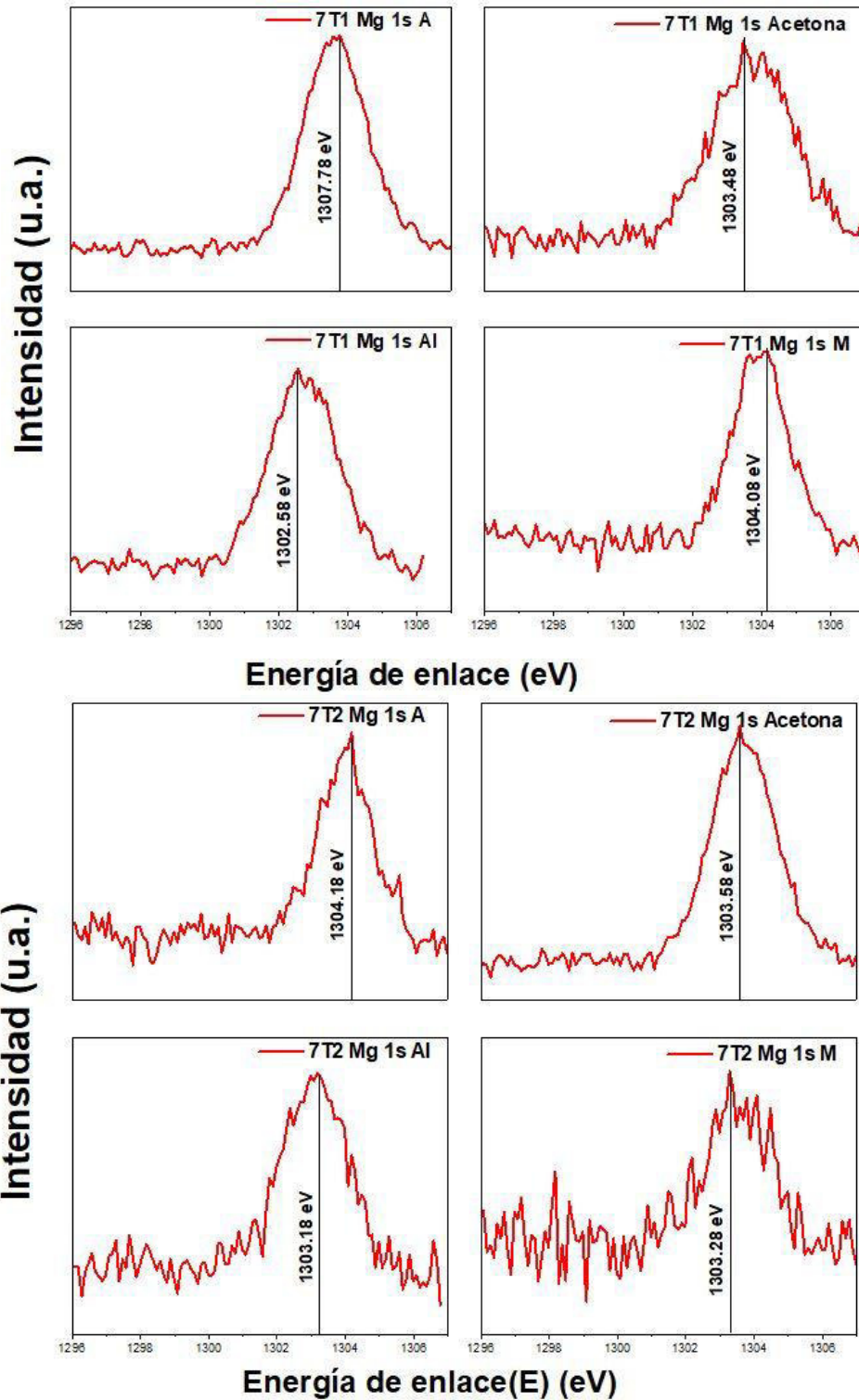


Figura 4.23 Espectroscopía XPS correspondiente a Mg de acuerdo las muestras sinterizadas a 1600 y 1650 °C irradiadas en Aire (A), Acetona, Alcohol isopropílico (AI) y Metanol (M)

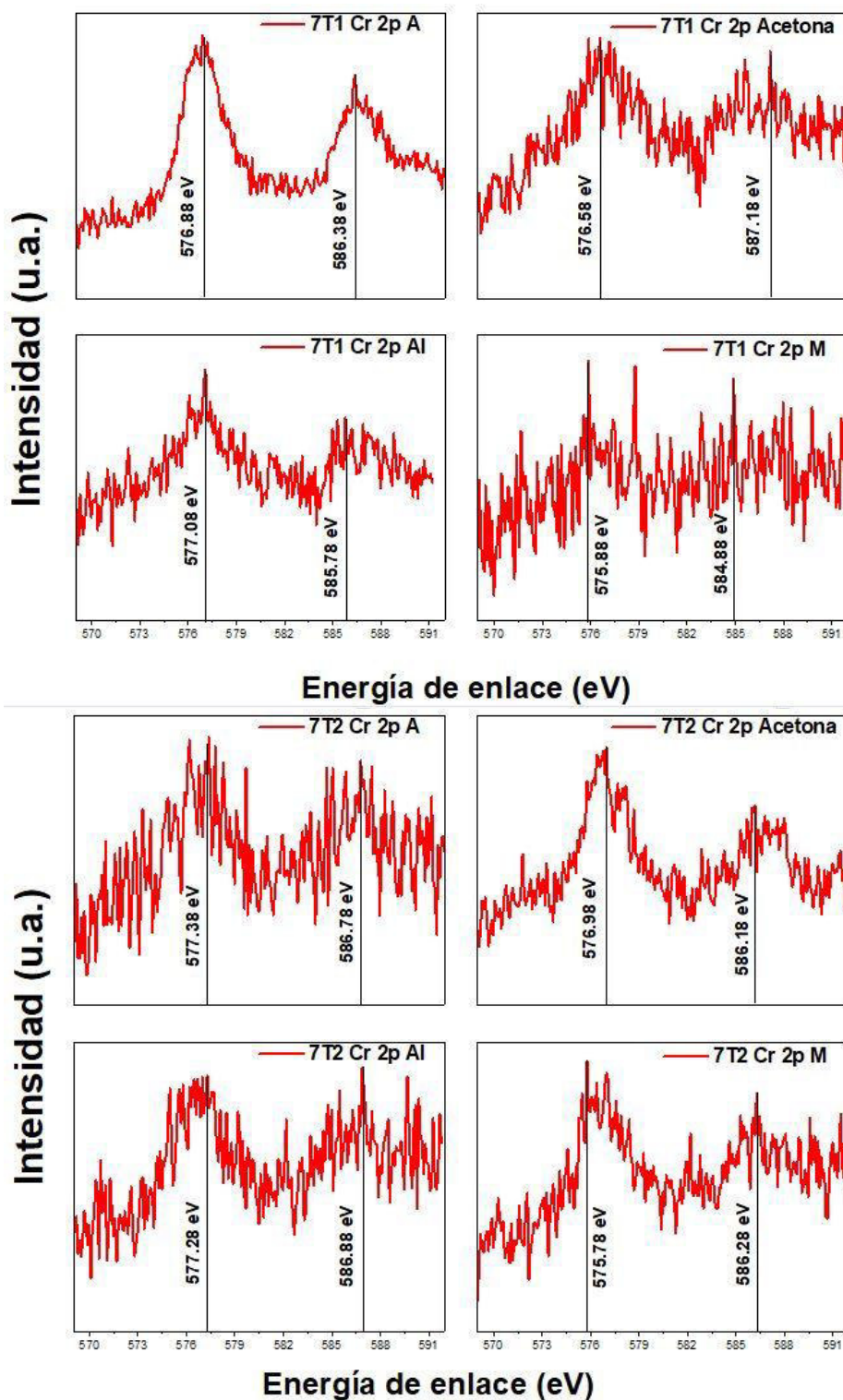


Figura 4.24 Espectroscopía XPS correspondiente a Cr de acuerdo a las muestras sinterizadas a 1600 y 1650 °C irradiadas en Aire (A), Acetona, Alcohol isopropílico (AI) y Metanol (M).

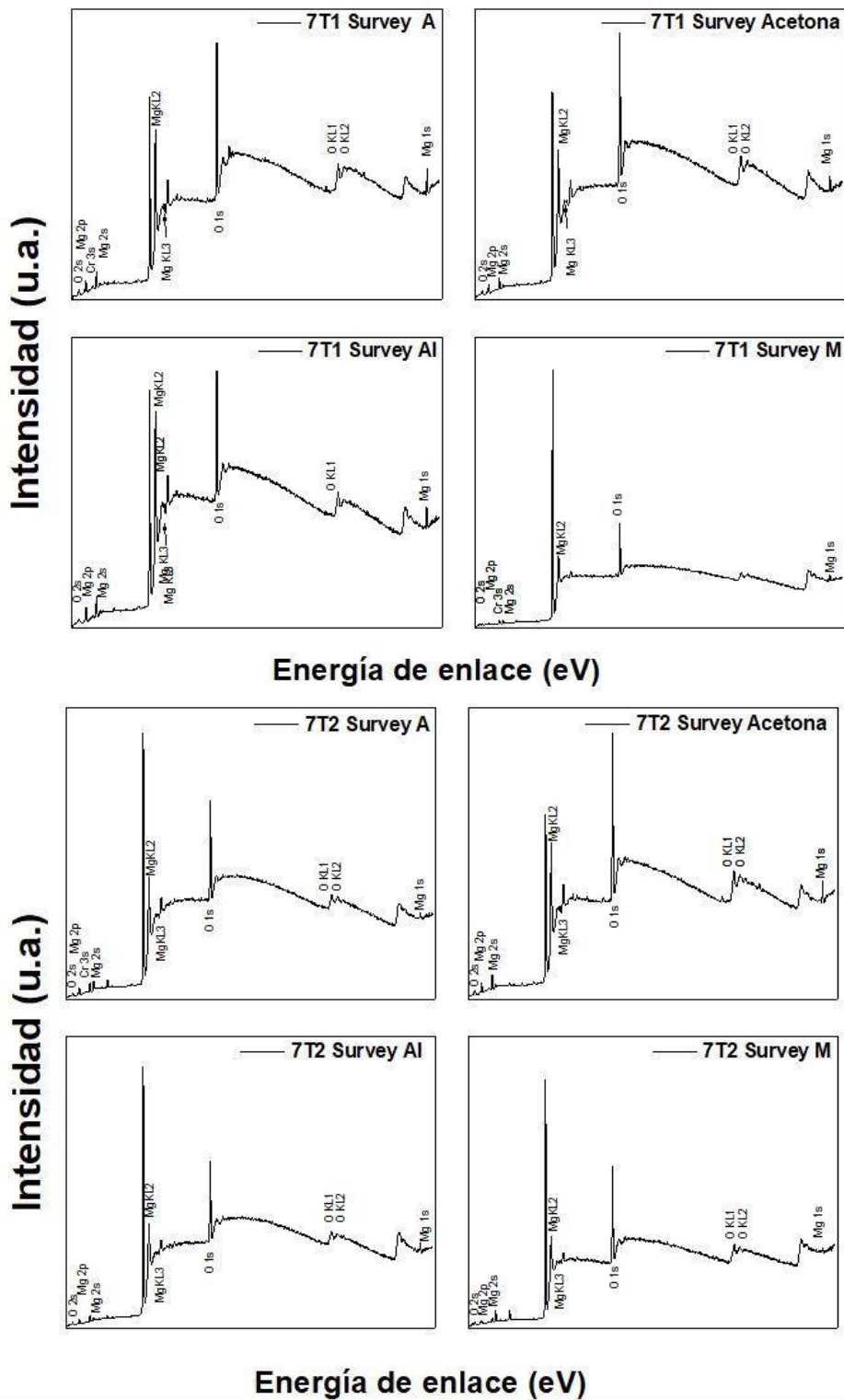


Figura 4.25 Espectroscopía XPS correspondiente a los Survey de acuerdo a las muestras sinterizadas a 1600 y 1650 °C irradiadas en Aire (A), Acetona, Alcohol isopropílico (AI) y Metanol (M).

Las características de la superficie de la muestra sinterizadas convencionalmente de una matriz de óxido de magnesio con adiciones de óxido de cromo siendo irradiadas fueron estudiadas por XPS. Los estados de XPS muestran que los elementos de Mg, Cr y O se encuentran presentes en las superficies de las muestras irradiadas. Se tiene como energía de enlace para las líneas principales correspondientes de Mg 1s para 7% a 1600 °C (7T1) como se representa en la Figura 4.23 corresponden para Mg 1s 7T1 A – 1303.78 eV, Mg 1s 7T1 Acetona – 1303.48 eV, Mg 1s 7T1 AI – 1302.58, Mg 1s 7T1 M – 1304.08 eV y para la temperatura de 1650 °C en Mg 1s 7T2 A – 1304.18 eV, Mg 1s 7T2 Acetona – 1303.58 eV, Mg 1s 7T2 AI – 1303.18 eV, Mg 1s 7T2 M – 1303.28 eV.

La Figura 4.24 representa las energías de enlace para las líneas principales de Cr 2p son Cr 2p 7T1 A 577.88 eV – 586.38 eV, Cr 2p 7T1 Acetona 576.58 eV – 586.18 eV, Cr 2p 7T1 AI 577.08 eV – 585.78 eV, Cr 2p 7T1 575.88 eV – 584.88 eV, y para la temperatura de 1650 °C en Cr 2p 7T2 A 577.38 eV – 586.78 eV, Cr 2p 7T2 Acetona 576.98 eV – 586.18 eV, Cr 2p 7T2 AI 577.28 eV – 586.88 eV, Cr 2p 7T2 M 575.78 eV – 586.28 eV.

La Figura 4.25 representa los resultados obtenidos para las concentraciones de las materias primas, la concentración de 7% a 1600 y 1650 °C (T1 y T2) por Aire (A), Acetona, Alcohol Isopropílico (AI) y Metanol (M). con respecto a los resultados obtenidos se obtuvieron magnesio (Mg), oxígeno (O), electrones de Auger correspondientes a magnesio y oxígeno.

El XPS es una herramienta poderosa para investigar las estructuras químicas para determinar las composiciones de los fragmentos depositados devueltos por la irradiación láser.

4.5 Conclusiones del capítulo.

Se pudo demostrar que una irradiación con láser en materiales cerámicos da como resultado una modificación significativa de su superficie. Se observan disminuciones notables en la rugosidad y porosidad de la superficie cuando se produce un ablandado en la superficie ($0.044 \text{ J/cm}^2 \leq \text{fluencia del láser} \leq 0.445 \text{ J/cm}^2$) variando por el medio irradiado.

Con la ayuda de DRX se observó de nuevo los picos característicos correspondientes a las materias primas que son óxido de magnesio y óxido de cromo, y al espinel magnesio cromita obtenida por haber utilizado ambos óxidos. El XPS confirma el estado químico sobre la superficie de las muestras irradiadas, Con el MEB se apreció la morfología de las muestras irradiadas por dos medios demostrando que los resultados dependen mucho (hablando del láser) de la longitud de onda como del material al irradiar, también las propiedades del medio líquido intervienen mucho en los resultados obtenido con la irradiación.

El mejor resultado se obtuvo con la adición de 7% de óxido de cromo, con la temperatura de 1650 °C (como se demostró en el capítulo anterior), teniendo como láser el LQ 929 teniendo 350 mJ por pulso con una fluencia de energía de 0.445 J/cm^2 y el medio líquido Metanol. Se observaron un mejor ablandamiento superficial observándose mejores límites de granos y cuellos entre ellos.

4.6 Referencias.

1. Liu, X., et al., *XRD investigation of ion irradiated Ti3Si0.90Al0.10C2*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010. **268**(5): p. 506-512.
2. Shukla, P.P., *Viability and characterization of the laser surface treatment of engineering ceramics*. 2011, © Pratik Shukla.
3. Tshabalala, L.C. and S. Pityana, *Surface texturing of Si3N4–SiC ceramic tool components by pulsed laser machining*. Surface and Coatings Technology, 2016. **289**: p. 52-60.
4. Moncayo, M.A., et al., *Laser surface modification of alumina: integrated computational and experimental analysis*. Ceramics International, 2013. **39**(6): p. 6207-6213.
5. Tönshoff, H. and H. Kappel, *Surface modification of ceramics by laser machining*. CIRP Annals, 1998. **47**(1): p. 471-474.
6. Mahmood, D., et al. *Laser surface treatment of porous ceramic substrate for application in solid oxide fuel cells*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. IOP Publishing.
7. Vora, H.D. and N.B. Dahotre, *Surface topography in three-dimensional laser machining of structural alumina*. Journal of Manufacturing Processes, 2015. **19**: p. 49-58.
8. Ji, L. and Y. Jiang, *Dielectric and microstructure modification of Ta2O5 ceramics by laser sintering*. Materials Letters, 2006. **60**(1): p. 86-89.
9. Vlasova, M., et al., *Laser irradiation of α -SiC ceramics*. Ceramics International, 2009. **35**(6): p. 2503-2508.

10. Liu, D., et al., *A new modified laser pretreatment for porcelain zirconia bonding*. Dental Materials, 2013. **29**(5): p. 559-565.
11. Macedo, Z.S. and A.C. Hernandez, *Laser sintering of Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric ceramics*. Materials letters, 2002. **55**(4): p. 217-220.
12. Henriques, B., et al., *Bond strength enhancement of zirconia-porcelain interfaces via Nd: YAG laser surface structuring*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2018. **81**: p. 161-167.
13. Lin, Y., et al., *Effect of Er: YAG laser irradiation on bonding property of zirconia ceramics to resin cement*. Photomedicine and laser surgery, 2013. **31**(12): p. 619-625.
14. Dolgaev, S., N. Kirichenko, and G. Shafeev, *Deposition of nanostructured Cr₂O₃ on amorphous substrates under laser irradiation of the solid-liquid interface*. Applied surface science, 1999. **138**: p. 449-454.
15. Antou, G., et al., *Modification of ceramic thermal spray deposit microstructures implementing in situ laser remelting*. Surface and Coatings Technology, 2003. **172**(2-3): p. 279-290.
16. Nicolas, G., et al., *Laser induced surface modifications on ZrO₂ ceramics*. Applied surface science, 1997. **109**: p. 289-292.
17. Kokai, F., et al., *XeCl laser ablation of yttria stabilized zirconia*. Applied Physics A, 1992. **54**(4): p. 340-342.
18. Shaji, S., et al., *Copper antimony sulfide nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid and their thin film for photovoltaic application*. Applied Surface Science, 2019. **476**: p. 94-106.
19. Albu, C., et al., *Periodical structures induced by femtosecond laser on metals in air and liquid environments*. Applied Surface Science, 2013. **278**: p. 347-351.
20. Yang, G., *Laser ablation in liquids: principles and applications in the preparation of nanomaterials*. 2012: CRC Press.
21. Fisher, J., *Basic laser physics and interaction of laser light with soft tissue*, in *Endoscopic laser surgery handbook*. 1987, Marcel Dekker, New York. p. 1-127.
22. Kazakevich, V., et al. *Laser-induced surface modification of metals and alloys in liquid argon medium*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. IOP Publishing.
23. Yung, K., D. Zeng, and T. Yue, *XPS investigation of Upilex-S polyimide ablated by 355 nm Nd: YAG laser irradiation*. Applied Surface Science, 2001. **173**(3-4): p. 193-202.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES GENERALES

5.1 Sinterización convencional

Se realizaron dos variables en temperaturas siendo 1600 y 1650 °C, y teniendo 4 adiciones diferentes a 1, 3 5 y 7 % de óxido de cromo dentro de la matriz de óxido de magnesio teniendo como peso total de la muestra 2g, teniendo estas variables después de realizar la parte experimental se concluye que al utilizar 1650 °C como temperatura en las muestras se obtiene una sinterización eficiente al observar la disminución de porosidad y la generación de cuellos entre los límites de granos correspondientes a una buena sinterización convencional. Con la sinterización convencional se obtuvo una buena densificación. Al usar los óxidos de magnesio y el óxido de cromo se obtuvo un espinel conocido como magnesio cromita.

Con ayuda de DRX se confirmaron los picos característicos de la materia prima y la existencia del espinel magnesio cromita, tanto el XPS y el EDX nos confirmaron la presencia de los óxidos y todos los elementos que componen las muestras, así mismo el Raman funciona para confirmar la presencia del óxido de cromo. El MEB nos permitió visualizar la morfología obtenida después de la sinterización convencional y las muestras en verde, de igual manera las variantes generadas por las diferencias de temperaturas. Se obtuvo superficies menos rugosas con la temperatura de 1650 °C.

5.2 Efectos de irradiación con láser pulsado en aire.

La irradiación superficial contribuyó a modificar la rugosidad y porosidad, al ablandarlo todo depende principalmente de la longitud de onda del láser utilizado, el número de pulsos, tiempo de irradiación y las muestras, así mismo el medio aire o el medio líquido interviene en el proceso de una buena irradiación, teniendo esto se elige como mejor láser el LQ929 a 10 Hz, por mayor fluencia donde se observaron micrografías con una superficie menos rugosa y estable (sin microfisuras).

El espinel magnesio cromita continuo presente después de la irradiación en las muestras.

5.3 Efectos del medio líquido.

El XPS mostró la composición elemental de las muestras después de haber sido irradiadas superficialmente confirmado la presencia de la materia prima en ellas, mientras que el DRX siguió demostrando los picos característicos del óxido de cromo en la matriz de óxido de magnesio, así mismo la presencia del espinel magnesio cromita.

Las propiedades del medio líquido como el índice de refracción, la viscosidad, la polaridad y la densidad, influyen mucho en el resultado que se desea obtener, el medio con la interacción del láser genera resultados diferentes morfológicamente, con el medio líquido como Metanol se observaron mejores resultados superficialmente obteniendo un mejor ablandamiento en su superficie de acuerdo al MEB.

Los mejores resultados obtenidos en este proyecto se obtuvieron con una adición de 7% de óxido de cromo con una temperatura de 1650 °C, utilizando el láser LQ 929 teniendo 350 mJ por pulso con una fluencia de energía de 0.445 J/Cm², siendo el medio líquido el Metanol.

5.4 Recomendaciones para trabajos futuros.

Al terminar el proceso experimental y obteniendo los resultados se puede sugerir lo siguiente:

1. En futuros experimentos, se recomienda emplear un dado más práctico para la obtención de las muestras, preferentemente de acero inoxidable, ya que durante el prensado había pérdida del material dentro de las rugosidades en el dado.
2. La sinterización convencional ideal sería en ambientes controlados, ya que al ser sinterizados al medio ambiente las muestras fueron hidratadas. Se recomienda tratar con temperaturas de 1700 o 1800 °C.
3. Se podría hacer pruebas con dos adiciones más como a 9 y 11% para poder observar la presencia del espinel y la reacción de mayores adiciones de óxido de cromo con respecto a la porosidad, rugosidad y sinterización convencional.