

# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

## **“SÍNTESIS DEL GARNET DE ITRIO-ALUMINIO Y OBTENCIÓN DE FIBRAS MEDIANTE EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN EN FASE LÍQUIDA”**

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales  
presenta:

RIGOBERTO LÓPEZ JUÁREZ

Asesor: Dr. Juan Zarate Medina

Co-asesora: Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes

MORELIA MICHOACÁN, NOVIEMBRE DE 2005

## DEDICATORIAS

---

*A dios por permitirme existir y disfrutar de la vida. ¡Gracias por la oportunidad de vivir!*

*A mi padre, que durante toda mi formación siempre me ofreció su apoyo, y que ahora ha partido para siempre, y sin embargo permanece a mi lado.*

*A mi madre que no se ha dejado vencer por las circunstancias, y quien aun en los momentos más difíciles sigue dando lecciones de vida.*

*A todos mis hermanos que de alguna manera contribuyeron para que ahora este en estas instancias.*



## AGRADECIMIENTOS

---

*Quisiera agradecer antes que nada al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y a todo el personal académico y administrativo por las facilidades prestadas para el desarrollo de este trabajo.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el soporte económico brindado durante el desarrollo de este trabajo.*

*Un agradecimiento especial a la Dra. Ena Athenea Aguilar y al Dr. Juan Zarate por sus valiosos consejos y críticas como asesores de este trabajo de tesis, por todo su apoyo, gracias. Al Dr. Juan Muñoz, investigador del CINVESTAV unidad Querétaro por su valiosa colaboración en la medición de propiedades mecánicas.*

*A Francisco Solorio y la Sra. Vicky por su disposición y apoyo en los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido y Rayos X respectivamente. Al Dr. Jorge Verduzco y la Dra. María Eugenia Contreras por sus sugerencias y observaciones.*

*A mis compañeros, Mercedes, Francisco, José Chávez, German, Rogelio, Gabriel, Danna, Neftalí y todos aquellos que me brindaron su amistad.*



---

# INDICE

INDICE DE FIGURAS .....	i
INDICE TABLAS .....	ii
RESUMEN .....	1
OBJETIVOS .....	2
INTRODUCCION .....	3
 <b>CAPITULO I ANTECEDENTES</b>	
<i>1.1. Garnets</i> .....	5
<i>1.1.1. Estructura cristalina</i> .....	5
<i>1.1.2. Química del cristal</i> .....	6
<i>1.1.3. Propiedades ópticas</i> .....	7
<i>1.1.4. Garnet de itrio-aluminio</i> .....	7
<i>1.1.5. Diagrama de fases del sistema <math>Al_2O_3</math>-<math>Y_2O_3</math></i> .....	9
<i>1.2. La Fase Amorfa</i> .....	11
<i>1.3. Síntesis de Polvos Cerámicos</i> .....	14
<i>1.3.1. Síntesis mecano-química</i> .....	15
<i>1.3.2. Métodos químicos</i> .....	15
<i>1.3.2.1. Reacción en estado sólido</i> .....	15
<i>1.3.2.2. Técnicas a partir de soluciones</i> .....	16
<i>Precipitación</i> .....	16
<i>Evaporación o extracción del solvente</i> .....	17
<i>Técnica sol-gel y método del citrato precursor (Método Pechini)</i> ...	18
<i>Secado por pulverización (spray drying)</i> .....	19
<i>1.3.2.3. Técnica de reacción en fase vapor</i> .....	20
<i>1.3.3. Producción de YAG mediante otras técnicas</i> .....	21
<i>1.3.3.1. Producción de YAG con adición de elementos dopantes</i> .....	23
<i>1.4. Producción de Fibras</i> .....	24
<i>1.4.1. Métodos diversos</i> .....	24
<i>1.4.2. Extracción en fase líquida de fibras</i> .....	28

---

---

1.5. Nanoindentación y Medición de Propiedades Mecánicas en Materiales .....	31
1.5.1. La técnica de nanoindentación .....	31
1.5.2. Aplicación de la técnica de nanoindentación .....	34

## **CAPITULO II      DESARROLLO EXPERIMENTAL**

2.1. Síntesis del Garnet de Itrio-Aluminio .....	37
2.1.1. Reactivos de partida .....	37
2.1.2. Preparación de la solución precursora .....	37
2.1.3. Evaporación del solvente por Spray Drying .....	38
2.1.4. Tratamientos térmicos de los polvos .....	40
2.2. Caracterización de los Polvos .....	40
2.3. Conformado en Barras para la Extracción de Fibras .....	41
2.4. Extracción de Fibras Mediante el Método de Extracción en Fase Líquida .....	42
2.5. Caracterización por MEB y DRX de las Fibras .....	42
2.6. Preparación de las Fibras para la Determinación de Propiedades Mecánicas Mediante Nanoindentación .....	43

## **CAPITULO III      ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

3.1. Análisis de los Polvos sin Adición de Tierras Raras .....	46
3.1.1. Resultados de análisis térmico simultaneo .....	46
3.1.2. Resultados de termodilatometría .....	47
3.1.3. Resultados de DRX .....	48
3.1.4. Microscopia electrónica de barrido .....	50
3.1.5. Microscopia electrónica de transmisión .....	51
3.2. Análisis de los Polvos con la Adición de Tierras raras .....	52
3.3. Análisis de las Fibras .....	60
3.4. Análisis de Propiedades Mecánicas de las Fibras .....	64

## **CAPITULO IV      CONCLUSIONES .....**

## **RECOMENDACIONES .....**

## **BIBLIOGRAFIA .....**

76

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Sitios a, c y d en la estructura de los garnets .....	6
Figura 1.2. Celda unitaria del garnet de itrio-aluminio .....	8
Figura 1.3. Diagrama de fases del sistema $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ .....	10
Figura 1.4. Aparato para extraer filamentos amorfos mediante melt-spinning .....	12
Figura 1.5. Representación de: (a) red cristalina de un silicato y (b) modelo aleatorio con la misma composición .....	14
Figura 1.6. Formación de aglomerados en el secado por pulverización .....	19
Figura 1.7. Fibras obtenidas por Pullar et al. Mediante una ruta sol-gel .....	25
Figura 1.8. Fibras cristalinas de mullita obtenidas mediante una variante del método de extracción en fase líquida .....	26
Figura 1.9. Aparato para la extracción de fibras mediante el método $\mu$ -PD .....	28
Figura 1.10. Método de extracción en fase líquida .....	30
Figura 1.11. Nanoindentación producida por una punta triangular tipo Berckovich .....	34
Figura 1.12. Curva carga-desplazamiento para la sección transversal de una fibra Nicalon™ .....	35
Figura 1.13. Modulo de Young y dureza para una fibra Nicalon™ .....	36
Figura 2.1. Diagrama del equipo de secado .....	39
Figura 2.2. Diagrama de flujo de la ruta experimental utilizada .....	41
Figura 2.3. Aparato de extracción de fibras .....	42
Figura 2.4. Diagrama de bloques para la extracción de fibras .....	43
Figura 2.5. Nanoindentador Ubi 1 HT .....	44
Figura 2.6. Punta triangular tipo Berckovich .....	45
Figura 3.1. Análisis térmico .....	47
Figura 3.2. Análisis termodilatométrico .....	48
Figura 3.3. Patrón de difracción de RX de los polvos, muestras calcinadas durante una hora, a) 750b) 800, c) 825, d) 850, e) 900 y f) 1200°C .....	49
Figura 3.4. Imágenes de microscopia electrónica de barrido, polvos de YAG calcinados a 850 y 900 °C por una hora .....	51
Figura 3.5. Imágenes de campo claro de polvos de YAG calcinados a 900 °C durante una hora .....	52
Figura 3.6. Imagen de alta resolución de polvos YAG calcinados a 900 °C durante una hora .....	52
Figura 3.7. Difractograma de rayos X de polvos de YAG:Eu 2%, a) 800, b) 850 y c) 900 °C .....	53
Figura 3.8. Difractograma de rayos X de polvos de YAG:Eu 5%, a) 800, b) 850 y c) 900 °C .....	54
Figura 3.9. Difractograma de rayos X de polvos de YAG:Nd 2%, a) 800, b) 850 y c) 900 °C .....	55
Figura 3.10. Difractograma de rayos X de polvos de YAG:Nd 5%, a) 800, b) 850 y c) 900 °C .....	55
Figura 3.11. Imágenes de MEB de polvos con adición de 2 (a) y 5 % (b) de europio, calcinados a 900 °C durante 1 hora .....	56
Figura 3.12. Imágenes de MEB de polvos con adición de 2 (a) y 5 % (b) de neodimio, calcinados a 900 °C durante 1 hora .....	56
Figura 3.13. Imágenes de filtrado de energía obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión de polvos con adición de 2 % de europio calcinados a 900 °C por 1 hora .....	57

Figura 3.14. Imagen de alta resolución (a) y patrón de difracción de electrones (b) de polvos de YAG: Eu 2% calcinados a 900 °C durante una hora .....	58
Figura 3.15. Imágenes de MET en campo claro (a) y campo oscuro (b) de polvos con 5 % de europio calcinados a 900 °C por una hora .....	58
Figura 3.16. Imágenes de MET en campo claro (a) y alta resolución (b) de polvos con 5 % de europio calcinados a 900 °C por una hora .....	59
Figura 3.17. Imágenes de MET de polvos con 5 % de neodimio: a) campo claro, b) alta resolución, calcinados a 900 °C durante una hora .....	60
Figura 3.18. Análisis de rayos X para las diversas composiciones de fibras sin tratamiento alguno .....	61
Figura 3.19. Imágenes de microscopia electrónica de barrido de fibras de YAG, YAG:Nd2%, YAG:Eu2% y YAG:Eu5% .....	62
Figura 3.20. Imágenes de microscopia electrónica de barrido de fibras de YAG, YAG:Nd5% y YAG:Eu5% .....	63
Figura 3.21. Imagen de MO de la sección transversal de una fibra de YAG para realizar ensayos de nanoindentación .....	64
Figura 3.22. Imagen de MFA del área de una fibra de YAG:Nd5% para ensayos de nanoindentación .....	65
Figura 3.23. Imagen de MFA de algunas nanoindentaciones sobre una fibra de YAG:Nd5% .....	66
Figura 3.24. Curvas de dureza y módulo elástico en función de la profundidad de indentación en la muestra con 2 % de neodimio .....	67
Figura 3.25. Curvas de carga contra profundidad de indentación, para fibras con composición YAG, YAG:Eu2% y YAG:Eu5% .....	68
Figura 3.26. Imagen en 3D de las nanoindentaciones correspondientes a la figura 3.22 .....	69
Figura 3.27. Gráfica de la dureza con la composición de las fibras .....	72
Figura 3.28. Curva de módulo elástico contra composición de las fibras .....	73

## INDICE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del garnet de itrio-aluminio sin dopantes .....	9
Tabla 2. Propiedades del garnet de itrio-aluminio con adiciones de Yb y Nd .....	9
Tabla 3. Propiedades mecánicas de las fibras con diferentes composiciones .....	69
Tabla 4. Propiedades mecánicas de diferentes fibras comerciales .....	71

## RESUMEN

El Garnet de Itrio y Aluminio (YAG), es ampliamente usado en la producción de sistemas láser en estado sólido, en recubrimientos de dispositivos electrónicos, como fósforo para tubos de rayos catódicos y, últimamente, se ha considerado como un buen material para aplicaciones estructurales a elevadas temperaturas, como refuerzo de matrices cerámicas, principalmente alúmina y en la producción de fibras. Existen una gran variedad de métodos para la síntesis de YAG, desde el mezclado convencional de polvos hasta un gran número de métodos mediante vía húmeda. Con la finalidad de reducir el tiempo de procesamiento, así como la temperatura de cristalización de la fase YAG, se ha empleado el secado mediante pulverización. Los polvos resultantes, son principalmente esféricos, con un diámetro aproximado de 1  $\mu\text{m}$ . La temperatura de cristalización de la fase pura se ha observado por debajo de los 850  $^{\circ}\text{C}$  de acuerdo con los análisis térmicos y de difracción de rayos X.

Se sintetizaron polvos con y sin adiciones de tierras raras con el objetivo de producir fibras mediante el método de extracción en fase líquida. Las fibras obtenidas tienen un diámetro promedio entre 20-30  $\mu\text{m}$ , el área transversal es casi circular, excepto donde la rueda tiene contacto con la fibra durante la extracción. El análisis de difracción de rayos X muestran que las fibras son amorfas. Mediante la determinación de las propiedades mecánicas se encontró que las fibras de YAG tienen un módulo elástico de 78.7 GPa y una dureza de 5.4 GPa. La adición de neodimio en un 2% sustituyendo al itrio, muestra que se incrementa el módulo de elasticidad a 112 GPa y se obtiene una dureza de 8.7 GPa respecto al YAG puro.

## OBJETIVOS

Encontrar una modificación a la ruta del citrato precursor para la preparación de polvos precursores del garnet de itrio-aluminio (Yttrium Aluminum Garnet- YAG) con y sin la adición de tierras raras, reduciendo el tiempo de las etapas de tratamientos térmicos, evitando la segregación de los componentes para obtener una fase pura de YAG.

Evitar etapas de molienda de las rutas tradicionales de polvos, logrando una distribución estrecha de tamaño de partícula de los polvos finales.

Caracterizar los polvos mediante análisis termogravimétrico, termodilatometría, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

Obtener y caracterizar las fibras de la fase YAG pura y con adición de óxidos de europio y neodimio en un 2 y 5% en sustitución del  $Y_2O_3$ .

Determinar las propiedades mecánicas de las fibras de YAG mediante la determinación del módulo de elasticidad y dureza mediante la técnica de nanoindentación.

## **INTRODUCCIÓN**

El Garnet de Itrio y Aluminio (Yttrium Aluminum Garnet), es ampliamente usado en la producción de sistemas láser en estado sólido, en recubrimientos de dispositivos electrónicos, como fósforo para tubos de rayos catódicos, y últimamente se ha considerado como un buen material para aplicaciones estructurales a elevadas temperaturas, como refuerzo de matrices cerámicas, principalmente alúmina y en la producción de fibras[1]. Estas aplicaciones están íntimamente relacionadas con sus propiedades ópticas, estabilidad química a elevadas temperaturas, buena resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas.

Existen varios métodos para obtener YAG, entre ellos pueden mencionarse el método tradicional de mezclado de polvos y algunos más complicados como el sol-gel, del cual se obtienen polvos muy finos, el inconveniente es que se presenta la fase intermedia YAP durante el tratamiento térmico de cristalización, que desaparece hasta aproximadamente 1000 °C. Otro de los métodos más utilizados es la precipitación homogénea, el procedimiento es simple, el agente precipitante se genera de manera uniforme mediante un tratamiento térmico, generando núcleos para la posterior precipitación, sin embargo, lo más complicado radica en evitar segregaciones de los componentes, una vez que se tienen los precipitados se realizan varios lavados subsecuentes, que consumen bastante tiempo. En la etapa de calcinación aparecen dos o tres fases intermedias, obteniendo la fase YAG pura cuando se alcanzan los 1100 °C[2]. En el presente trabajo, se propone una ruta simple de obtención de la fase YAG con un ahorro considerable de tiempo de procesamiento, utilizando el secado por pulverización, donde los componentes en solución tienen el más alto grado de dispersión, y en el momento de secado instantáneo de cada una de las gotas formadas se evita la segregación de los componentes, manteniendo un alto grado de pureza de los polvos obtenidos y una distribución homogénea de tamaño de los aglomerados.

Conjuntamente con la síntesis de polvos cerámicos, se obtuvieron fibras con la finalidad de reforzar matrices cerámicas. Los materiales compuestos reforzados con fibras cerámicas tienen menor densidad y alto punto de fusión respecto a los materiales metálicos. Las propiedades mecánicas mejoran, por mencionar, la tenacidad a la fractura. Teniendo en cuenta esto, se han desarrollado algunos métodos comerciales y a nivel laboratorio para la producción de fibras. La técnica sol-gel ha sido explorada ampliamente, simultáneamente se

han utilizado, la extracción en fase líquida en sus dos modalidades, Crucible Melt Extraction (CME) y Pendant Drop Melt Extraction (PDME). En este trabajo se obtienen fibras de la fase YAG pura y con adición de tierras raras utilizando una variación del método PDME. Posteriormente, las fibras obtenidas son caracterizadas mediante MEB, DRX. Las propiedades mecánicas son determinadas por la novedosa técnica de nanoindentación en combinación con microscopía de fuerza atómica.

## CAPITULO I ANTECEDENTES

En este capítulo se realiza una revisión de los temas más importantes relacionados con los garnets, síntesis de polvos cerámicos y fibras, así como propiedades mecánicas y métodos de obtención, entre otros temas relacionados. Uno de estos temas es la medición de propiedades mecánicas utilizando nanoindentación, una de las técnicas más innovadoras.

### 1.1. Garnets

#### 1.1.1. Estructura cristalina

La determinación de la estructura garnet se realizó en 1926 por Menzer[3], posteriormente, se realizaron una serie de trabajos sobre el refinamiento de la estructura en cristales sintetizados de YIG (Yttrium Iron Garnet) [3]. El grupo espacial que representa a los garnets es el  $Ia3d$  (230) y cuya fórmula general es  $\{C_3\}[A_2](D_3)O_{12}$ , donde O representa los átomos o iones de oxígeno, A, C y D representan cationes. En la celda unitaria se encuentran ocho moléculas, lo que significa que existen varios átomos por punto de red. Los átomos de oxígeno se encuentran localizados en posiciones denominadas “h”, existiendo 96 posiciones por celda unitaria y la simetría que guardan es  $-1$ . Los sitios de los cationes se clasifican en tres tipos[3]:

- (1) Sitios tetraédricos – también se denominan posiciones “d” y cada uno de estos sitios está rodeado de cuatro sitios “h” formando un tetraedro (figura 1.1). Existen 24 posiciones “d” en la celda y cada una de estas posiciones tiene la simetría  $-4(S_4)$ .
- (2) Posiciones octaédricas – cada posición octaédrica o posición “a” se encuentra rodeada por seis sitios “h” para construir un octaedro, existen 16 de estos sitios en la celda, y contienen la simetría  $-3(S_6)$ .
- (3) Sitios dodecaédricos – cada sitio “c” está rodeado por 8 posiciones “h” generando un dodecaedro con 12 caras triangulares, existen 24 de estos sitios que guardan una simetría  $222(D_2)$ .

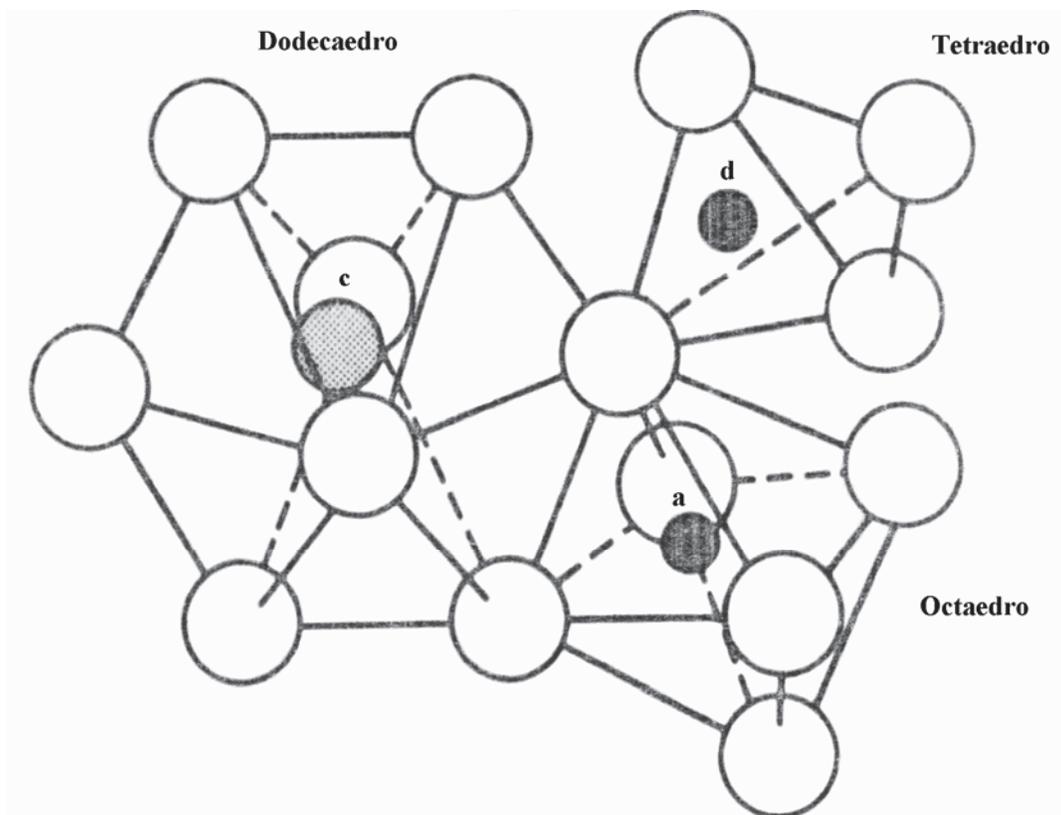


Figura 1.1. Sitios a, c y d en la estructura de los garnets. Los átomos más oscuros ocupan los sitios a y d, y corresponden a los átomos más pequeños. Las posiciones c son ocupadas por los átomos más grandes, denotados en color gris en esta figura[4].

Cada sitio “d” está rodeado por 4 sitios “d”, 4 sitios “a” y seis “c”. Respecto de las posiciones “a”, cada una de ellas está rodeada de 8 posiciones de su mismo tipo localizadas en las esquinas del cubo centrado en el cuerpo, también está rodeada por seis sitios “d” y seis “c”. Finalmente, cada sitio “c” lo rodean cuatro sitios “c”, cuatro “a” y seis “d”.

En la estructura garnet la mayoría de los poliedros comparten aristas y átomos, por lo cual la construcción de la celda unitaria requiere de una tarea considerable y conocimientos suficientes de cristalografía.

### 1.1.2. Química del cristal

Para el inicio de la discusión, consideremos las posiciones que ocupan los cationes en los poliedros, que están íntimamente relacionadas con el radio efectivo de los iones. Los garnets en su mayoría están constituidos por metales de transición y tierras raras. Los metales de

transición están localizados en posiciones “*d*” o en su caso en sitios “*a*”, los átomos de tierras raras por su mayor radio iónico, se localizan en los sitios “*c*” o si es necesario en posiciones “*a*”. El sistema cúbico es el que caracteriza a los garnets, expresando su parámetro de red como *a* y con ello es dado el volumen de la celda. El parámetro de red se puede considerar como la suma lineal de las contribuciones de los dodecaedros triangulares (sitios *c*), los espacios octaédricos (sitios *a*) y los sitios tetraédricos (sitios *d*). La siguiente ecuación muestra esa relación:

$$a = K_C \langle r_C \rangle + K_A \langle r_A \rangle + K_D \langle r_D \rangle \quad (1)$$

donde  $\langle r_C \rangle$ ,  $\langle r_A \rangle$ , y  $\langle r_D \rangle$  son los radios efectivos promedio de los cationes en los sitios *c*, *a* y *d* respectivamente, y  $K_C$ ,  $K_A$  y  $K_D$  indican la contribución a la constante de red de los mismos sitios[3].

### 1.1.3. Propiedades ópticas

En general, los garnets sintéticos tienen magníficas propiedades ópticas. Los garnets de itrio aluminio son buenos “anfitriones” para algunas tierras raras como el Nd, Eu, Yb, etc. que se utilizan ampliamente en la producción de lasers en estado sólido. Estos elementos sustituyen al itrio, y el porcentaje en que lo sustituyen varía entre 0.7 y 1.4 % atómico. El garnet de hierro aporta información valiosa de los materiales magnéticos además de ser muy útil en una serie de dispositivos magneto-ópticos. El garnet de hierro dopado con silicio tiene efectos fotoinducidos lo que incrementa su uso potencial en dispositivos en estado sólido[3].

### 1.1.4. Garnet de Itrio-Aluminio

El garnet de itrio-aluminio tiene una estructura cúbica con un parámetro de red de 12 Å. La fórmula química de acuerdo con la fórmula general para los garnets es  $\{Y_3\}[Al_2](Al_3)O_{12}$  ( $Y_3Al_5O_{12}$  ó  $5/2Al_2O_3 \cdot 3/2Y_2O_3$ ). Es un óxido complejo, la figura 1.2 muestra la celda unitaria de este compuesto. El aluminio se encuentra ocupando los sitios “*d*” tetraédricos y los sitios “*a*” octaédricos (los átomos en color rojo y amarillo en la figura 1.2). El itrio se encuentra

ocupando los sitios “d” dodecaédricos (átomos en color verde en la figura 1.2). Finalmente, el oxígeno se encuentra en las 96 posiciones generales “h”.

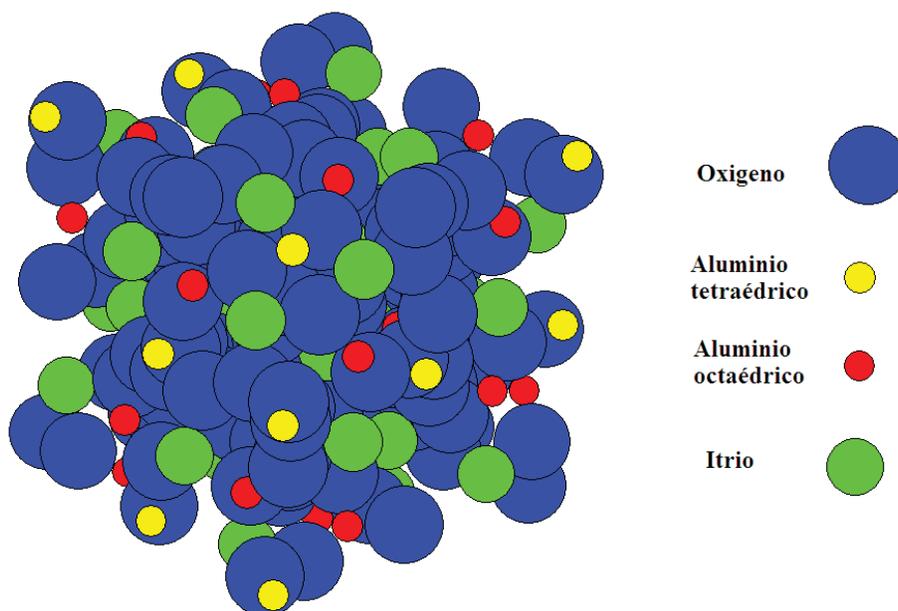


Figura 1.2. Celda unitaria del garnet de itrio-aluminio. Los átomos de oxígeno se encuentran en color azul, los átomos de aluminio en rojo y amarillo, el itrio en verde.

Como ya se ha discutido en la sección introductoria, este material tiene aplicaciones funcionales ópticas, ya que dopado con  $\text{Nd}^{+3}$  es componente de láseres, y con adiciones de  $\text{Tb}^{+3}$  ó  $\text{Eu}^{+3}$  se utiliza como fósforo (en detectores de radiación y actuadores).

Las tablas 1 y 2, presentan algunas propiedades del garnet de itrio-aluminio puro y con algunos dopantes para aplicaciones en láser y en fósforos (pantallas fosforescentes), respectivamente.

Tabla 1. Propiedades del garnet de itrio-aluminio sin dopantes.

Fórmula química	$Y_3Al_5O_{12}$
Estructura cristalina	Cúbica
Parámetro de red	12.00 Å
Punto de fusión	1940 °C
Densidad	4.56 g/cm <sup>3</sup>
Dureza Mohs	8.5
Dopante	Ninguno
Coeficiente de expansión térmica	$7.8 \times 10^{-6} / K$ (111)
	$7.7 \times 10^{-6} / K$ (110)
	$8.2 \times 10^{-6} / K$ (100)
Conductividad térmica	0.14W/cmK a 20°C
Índice de refracción	1.82
Módulo Elástico	300 GPa

Tabla 2. Propiedades del garnet de itrio-aluminio con adiciones de Yb y Nd.

Fórmula química	Yb:Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Nd:Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
Estructura cristalina	Cúbica	Cúbica
Parámetro de red	12.01 Å	12.01 Å
Punto de fusión	1970°C	1970 °C
Densidad	4.56 g/cm <sup>3</sup>	4.56 g/cm <sup>3</sup>
Dureza Mohs	8.5	8.5
Dopante	0~100 at.% Yb	0 ~ 1.1 at.% Nd
Coeficiente de expansión térmica	$7.8 \times 10^{-6} / K, [111]$	$7.8 \times 10^{-6} / K, [111]$
Conductividad térmica	0.14W/cmK a 20°C	0.13W/cmK a 300k
Índice de refracción	1.82	1.82
Vida media de fluorescencia	951 μs	230 μs

Los datos aquí reportados están basados en mediciones sobre material monocristalino, tablas 1 y 2.

### 1.1.5. Diagrama de fases del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El garnet de itrio aluminio, como se mostró en las secciones anteriores es un óxido complejo formado por alúmina e itria, es un compuesto de fusión congruente con un punto de fusión aproximado de 1942 °C, de acuerdo al diagrama de fases mostrado en la figura 1.3. En el diagrama pueden observarse cuatro eutécticos y dos compuestos de fusión congruente además del YAG: El denominado eutéctico 1 (79 % mol alúmina y 21 % mol itria), el eutéctico 2

(57.5 % mol alúmina y 42.5 % mol itria), el eutéctico 3 con un 43 % de alúmina y el resto de itria y, finalmente, el eutéctico 4 con un 29 % mol de alúmina y 71 % mol de itria. El compuesto de fusión congruente  $YAlO_3$  (denominado en inglés yttrium aluminum perovskite o YAP) es una fase metaestable que puede presentarse en diversos métodos de síntesis del YAG como se discutirá en sección 1.3, y por ello es importante mencionarla. El otro compuesto de fusión congruente  $Y_4Al_2O_9$  comúnmente denominado YAM (por su nombre en inglés Yttrium Aluminum Monoclinic) es menos común durante la producción del garnet[1].

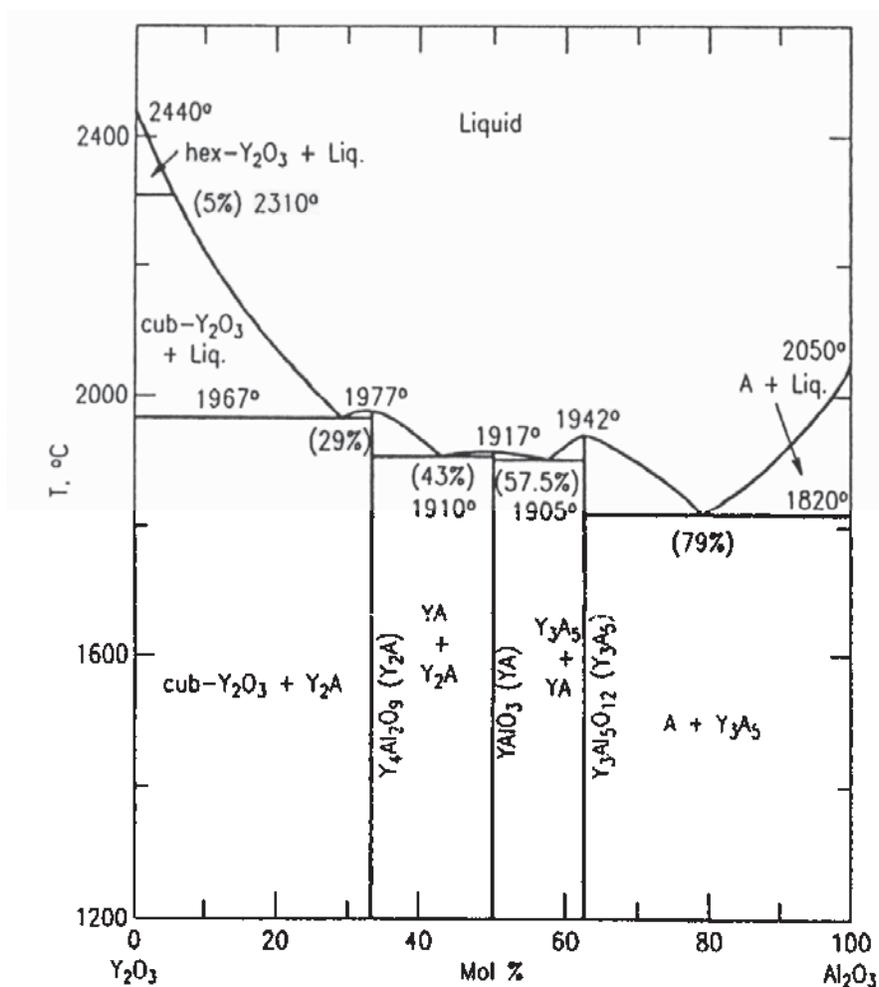


Figura 1.3. Diagrama de fases del sistema  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ [5].

Aunque el diagrama de fases muestra que teóricamente no es posible la obtención de la fase pura YAG fuera de la composición de equilibrio para este compuesto de fusión congruente, es posible agregar un pequeño exceso de alúmina o de itria y aún así obtener la fase pura. Se ha

reportado[6] que se puede tener un 0.5% de alúmina adicional a la cantidad teórica estequiométrica y un 2% de itria, sin embargo, termodinámicamente es más favorable la presencia en exceso de itria que de alúmina, ambas cantidades en exceso son disueltas por la estructura del garnet formando defectos denominados antisitios de acuerdo con las siguientes reacciones:



Estas dos reacciones anteriores son las más favorecidas por la termodinámica, no obstante pueden ocurrir una serie de reacciones de manera que pueden formarse fases como YAP o segregarse alúmina e itria.

## 1.2. La Fase Amorfa

Cualquier material inorgánico con estructura cristalina en condiciones de equilibrio, ya sea metal o no metal puede teóricamente producirse en forma amorfa (vítrea), la condición que se debe cumplir para lograrlo es una velocidad de extracción de calor suficientemente grande para evitar la cristalización. Todos los materiales cristalinos tienen una velocidad crítica de enfriamiento por arriba de la cual se puede obtener el material en fase amorfa, esta velocidad varía dependiendo del material, así, por ejemplo para los metales, la velocidad crítica de enfriamiento es del orden de  $10^{12}$  °K/seg mientras que para algunos óxidos esta velocidad es del orden de 1-10 °K/seg. Para un gran número de composiciones cerámicas las velocidades de enfriamiento utilizadas son  $\geq 10^6$  °K/seg para producir formas nanocristalinas o vidrios. Por comparación, la velocidad de enfriamiento que se logra en la industria de la producción de vidrios metálicos es de  $10^6$  °K/seg. Esta elevada velocidad de enfriamiento provoca que la viscosidad del líquido aumente rápidamente, esto a simple vista originaría una gran cantidad de núcleos que, mediante crecimiento posterior, generarían un material cristalino, pero cuando la viscosidad es muy grande el líquido comienza a comportarse como sólido, esto implica que la difusión de los átomos para hacer crecer los cristales sea frenada de tal forma que los

átomos no pueden alcanzar las posiciones de equilibrio en la red cristalina y se obtiene la fase amorfa. Adicionalmente, la composición también influye en la formación de una fase vítrea. En un material cristalino cuando se adicionan átomos más grandes que forman soluciones sólidas sustitucionales, la red cristalina se ve incrementada y si la concentración de este elemento es lo suficientemente grande, la red será inestable y el cristal no se formará durante la solidificación o será más difícil su construcción, de esta manera la adición de ciertos elementos puede desestabilizar la fase cristalina mediante el efecto del tamaño de los átomos sustituyentes[6]. Los vidrios usualmente se forman mediante la solidificación rápida del material líquido a elevada temperatura. Tal vez el método más conocido en la obtención de materiales sólidos no cristalinos es el melt-spinning method[7], donde el material fundido es forzado a salir a través de un dado y puesto en contacto con un disco metálico que sirve como medio de extracción de calor (figura 1.4). Otro método de obtención de materiales no cristalinos es mediante condensación química de vapor sobre sustratos. Esto es posible debido a que el sustrato extrae rápidamente el calor sin dar tiempo a que los átomos del vapor depositado puedan alcanzar el estado cristalino. La fase vítrea de materiales es posible obtenerla mediante electrodeposición, por ejemplo ciertas aleaciones Ni-P están entre los materiales producidos por este método. Las reacciones químicas también son una alternativa para la síntesis de materiales sin estructura cristalina[7].

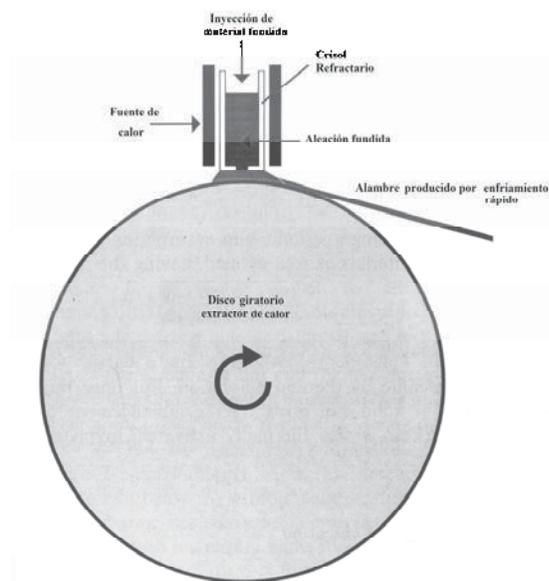


Figura 1.4. Aparato para extraer filamentos amorfos mediante melt-spinning[6].

La principal diferencia estructural entre un material no cristalino y uno cristalino es la ausencia de periodicidad atómica de largo alcance[7]; sin embargo, eso no implica la ausencia de orden de corto alcance en el orden de unos cuantos Angstroms. Este orden de corto alcance que caracteriza a los materiales amorfos puede explicarse en términos de una función de distribución radial de átomos teniendo como referencia un átomo central. La función de distribución radial  $\rho(R)$  se define como la densidad de átomos en una esfera sólida de radio  $R$  desde el centro del átomo seleccionado. Por simple inspección podría asegurarse que un material amorfo no se puede caracterizar mediante rayos X, pero realizando algunas modificaciones durante el análisis es posible determinar el número promedio de átomos vecinos dentro de la primera esfera de coordinación y determinar las distancias promedio de esos átomos. Un espectro de difracción de rayos X de una fase amorfa se caracteriza por la presencia de unos cuantos picos muy anchos, principalmente, en vidrios metálicos estos picos son muy frecuentes e indican las distancias de los diversos átomos vecinos del átomo central. Acorde con algunas teorías de la estructura amorfa, la existencia de estos picos anchos implica la existencia de nanocristales distribuidos dentro del material, el tamaño de estos cristales sería menor a  $0.1 \mu\text{m}$ . Dentro de los materiales amorfos, los de mayor importancia hasta ahora son los silicatos. Estos compuestos se han estudiado con cierta amplitud y se dice que los átomos se encuentran formando una red tridimensional de poliedros, principalmente tetraedros, donde los átomos de oxígeno se encuentran ligados a dos cationes. Estos poliedros alcanzan un orden de alrededor de unos  $8 \text{ \AA}$ , que es el tamaño de la celda unitaria correspondiente al material cristalino. El modelo que establece estos arreglos dentro de los vidrios es el modelo de red aleatoria y es el más aceptado (figura 1.5) [7]. Se ha postulado que el ordenamiento que guardan los átomos de un vidrio metálico es el de un icosaedro que es la forma más estable dentro de la fase amorfa para estos vidrios, esta estructura permite minimizar la energía local de la estructura a expensas de la energía total, lo contrario sucede en un material cristalino donde se disminuye la energía total del material a expensas de la energía local.

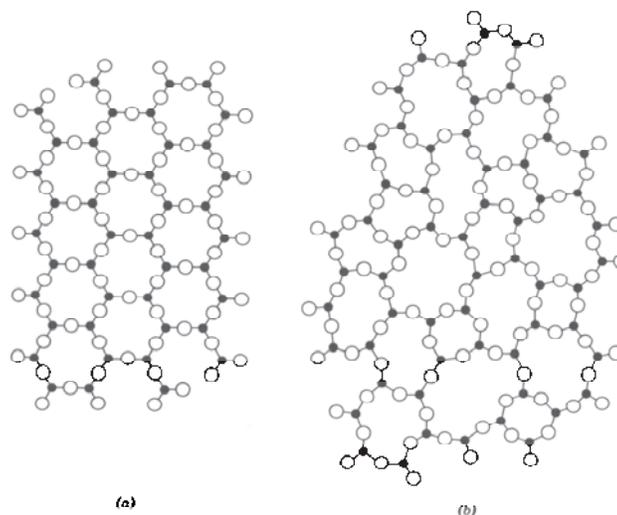


Figura 1.5. Representación de: (a) red cristalina de un silicato y (b) modelo aleatorio con la misma composición[7].

En la formación de la fase amorfa en metales y cerámicos, es evidente la necesidad de extraer calor del líquido a grandes velocidades, esta transferencia de calor se realiza mediante conducción y convección principalmente, ya que la radiación no contribuye de manera considerable y no se obtendría un vidrio con bajas velocidades de enfriamiento. Esto implica que en la mayoría de los métodos utilizados se utilice una fuente de extracción de calor. En el caso del *melt-spinning method*, la fuente de extracción la constituye el disco metálico, construido por lo general de cobre, un metal altamente conductor. Otro medio de extracción de calor es el uso de gases inertes que se inyectan a contracorriente durante el proceso[7].

### 1.3. Síntesis de Polvos Cerámicos

La utilización actual y a futuro de las cerámicas en actividades de alto desempeño a aplicaciones de “alta tecnología” han estimulado el interés en una gran variedad de nuevas técnicas para la preparación de polvos cerámicos especiales o avanzados con características únicas. Entre estas características está la pureza de los polvos, la homogeneidad química, la reproducibilidad de las composiciones de dopantes, y el control de tamaño de partícula, entre otras, dependiendo de los requerimientos. Se han utilizado un gran número de reactivos con diferentes propiedades, la finalidad es encontrar una ruta experimental que sea redituable para aplicarla a nivel industrial.

En el transcurso del tiempo se han desarrollado una variedad de técnicas para la síntesis de productos cerámicos. Estas técnicas pueden agruparse en: métodos mecánicos y métodos químicos[8,9]. El método mecánico más importante que se debe mencionar es el llamado síntesis mecano-química.

Los métodos químicos involucran la reacción en estado sólido o método convencional de polvos, las técnicas a partir de soluciones y las reacciones en fase vapor.

### ***1.3.1. Síntesis mecano-química***

La síntesis mecano-química es un proceso de molienda que hace uso de un molino de bolas el cual es altamente energético. La fractura y aglomeración continua producida por los eventos entre el medio de molienda y los reactivos, producen polvos finos de un compuesto químico constituido de partículas con una distribución de tamaño de partícula[10]. El mecanismo exacto de la síntesis mecano-química actualmente no está claramente entendido, pero se considera que ocurre mediante un mecanismo de difusión en estado sólido. Considerando que el proceso de difusión en estado sólido requiere de una energía de activación, esta energía puede ser suministrada por la elevada energía generada en el molino y considerando la elevación de la temperatura debido a la naturaleza del proceso, es muy factible que el mecanismo considerado sea el más probable. Mediante esta técnica se ha sintetizado  $\text{MoSi}_2$ [9].

### ***1.3.2. Métodos químicos***

Los métodos químicos permiten obtener cerámicos avanzados ya que permiten controlar el tamaño de partícula, la composición química y la pureza de los productos[4,9].

#### ***1.3.2.1. Reacción en estado sólido***

Esta técnica consiste en combinar compuestos, como carbonatos, sulfatos, y otros compuestos que se descomponen fácilmente para la producción de óxidos simples, como  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , etc. La reacción química entre los materiales iniciales también puede ser utilizada para la

producción de polvos de óxidos compuestos, como titanatos, ferritas, y silicatos, partiendo de una mezcla de óxidos simples, oxalatos o acetatos.

La reacción es extremadamente endotérmica, por lo cual requiere una temperatura considerable. Los productos de la descomposición consisten de sólidos y gases, por lo que el equilibrio de la reacción en algunas ocasiones depende de la presión parcial de los productos gaseosos.

Considerando que la reacción involucra sólidos, la cinética de la reacción puede estar controlada por la reacción en la superficie sólida, la transferencia de energía en la superficie, o la difusión de gases a través de la capa de productos sólidos formada. Es importante considerar que la morfología de las partículas generadas depende de la naturaleza de los reactivos, el tamaño de partícula inicial, de las condiciones atmosféricas y del tiempo de descomposición, de tal forma que es difícil controlar la morfología de los productos, constituyendo una limitante de este método que se suma a la elevada temperatura requerida en el proceso. Es muy conocida la producción de MgO a partir de MgCO<sub>3</sub> o de Mg(OH)<sub>2</sub>, el tamaño de partícula puede fluctuar entre 2 y 3 nm, si la reacción se realiza en vacío.

### ***1.3.2.2. Técnicas a partir de soluciones***

Estas técnicas pueden consistir en la evaporación de líquido, o en la precipitación adicionando un agente a la solución original. En la etapa inicial se mezclan los componentes deseados dando como resultado una solución homogénea. Posteriormente, se forma la fase sólida mediante precipitación, evaporación, o extracción del solvente. La segregación de los componentes es mínima al formarse los precipitados ó el gel cuando se extrae el solvente en unos cuantos milisegundos. Los polvos resultantes están compuestos de sales que se descomponen a bajas temperaturas generando un producto cristalino y, finalmente, se puede moler fácilmente para obtener polvos submicrométricos.

### ***Precipitación***

Esta técnica es ampliamente utilizada para la preparación de una gran variedad de semiconductores, como el ZnO. El método se basa en la adición de un agente precipitante a la

solución de iones, de manera que se obtiene una sal insoluble de continuamente. La sal formada se filtra, se lava varias veces para eliminar algunos iones indeseables y su posterior calcinación genera la fase cristalina buscada. El agente precipitante más utilizado comúnmente, por ser barato y por descomponerse a baja temperatura es la urea, pero pueden tenerse en mente algunos otros, como el bisulfito de amonio.

La precipitación puede ser homogénea o coprecipitación. En la precipitación homogénea se genera o agrega de forma continua el agente precipitante de manera que se forman pequeños núcleos de sólido que crecen conforme pasa el tiempo. El tamaño de partícula puede controlarse controlando la velocidad de generación o alimentación del agente precipitante. Este método precipita los iones de manera individual, uno inmediatamente después del otro, esto genera segregación. Para resolver este problema se utiliza la coprecipitación, en donde se precipitan todos los cationes al mismo tiempo.

### ***Evaporación o extracción del solvente***

Un procedimiento alternativo para la producción de polvos es preparar una solución con los iones de interés, entonces el solvente se remueve en forma de vapor dando como resultado una sal. El mezclado es homogéneo e íntimo debido a una eliminación rápida del solvente, para esta técnica se recomienda que los componentes tengan solubilidades muy similares.

La técnica del secado mediante pulverización se ha utilizado con éxito para preparar algunos compuestos como se mencionará con más detalle en la sección 1.3.2.6.

Cuando al secado por pulverización se le realizan algunas modificaciones para calcinar inmediatamente, después de secados los polvos, e incluso la solución se puede esperar en la misma cámara de calcinación se denomina *spray pirólisis*. Mediante esta técnica se han producido polvos muy finos de magnesia partiendo de una solución de acetato de magnesio[8]. Una alternativa que se puede aplicar es adsorber la solución en un material orgánico poroso como la celulosa, entonces se pirolizan las fibras de celulosa y, posteriormente, se calcinan en una atmósfera controlada. Esta técnica ha sido usada para producir partículas coloidales y fibras de una amplia variedad de óxidos, carburos y metales.

### ***Técnica sol-gel y método del citrato precursor (Método Pechini)***

El procesamiento mediante sol-gel es aplicable para preparar polvos finos así como recubrimientos delgados. El procesamiento implica el mezclado de moléculas o partículas coloidales en una suspensión y con algunos aditivos, estas partículas se unen en redes continuas denominadas gel. Las redes formadas restringen la difusión y, por lo tanto, la segregación de los diferentes componentes. El gel es secado, calcinado y molido hasta obtener polvos. Una limitante de esta técnica es el costo de los reactivos y el uso de las diversas etapas de lavado y molienda donde se pueden introducir impurezas, por otro lado, se obtienen productos de mayor pureza y la fase buscada se forma a menor temperatura si se compara con el método de precipitación.

Un método que recientemente ha tenido gran importancia en la síntesis de productos cerámicos es el denominado método “Pechini” o del citrato precursor. El método utiliza nitratos o carbonatos de los metales deseados, ácidos orgánicos y alcoholes. La función que juegan los diversos reactivos de naturaleza orgánica es promover una mejor distribución de los cationes en la solución antes de reaccionar para obtener la resina deseada, evitando la segregación de los componentes, contribuyendo a la disminución de las distancias de difusión. Los alcoholes y ácidos orgánicos contienen grupos funcionales OH y COOH respectivamente, estos grupos son altamente reactivos y forman cadenas entrelazadas de macromoléculas, y en los espacios de estas cadenas se colocan los cationes, que por impedimentos estéricos, deben distribuirse homogéneamente en todo el volumen de la resina resultante. Los cationes por tener cargas eléctricas del mismo signo y, debido a que tienen un tamaño diferente, no pueden concentrarse o aglutinarse en un sólo volumen, de tal forma que son distribuidos homogéneamente para evitar fuerzas de repulsión, al mismo tiempo las macromoléculas formadas están unidas por enlaces covalentes y las energías de enlace impiden la acumulación de un sólo tipo de iones que, de otra manera, romperían la macromolécula. Durante el proceso, se requiere de tratamientos térmicos durante varias horas, con la finalidad de homogeneizar la solución. El agua en exceso se elimina por evaporación produciendo una resina polimérica consistente de estéres. Esta resina es transparente antes de ser calcinada, posteriormente, se eliminan los compuestos orgánicos, los polvos se muelen y calcinan para obtener los polvos finales. Las etapas de molienda que son necesarias pueden introducir impurezas que son

indeseables en cualquier material cerámico para aplicaciones específicas. Este método se utilizó originalmente para la síntesis de  $\text{SrTiO}_3$ .

### *Secado por pulverización (spray drying)*

El secado mediante pulverización es una técnica para eliminar solvente, ya sea de una suspensión o una solución. El equipo en el cual se lleva a cabo el proceso es llamado *Spray Dryer*. El equipo consiste de una cámara, a donde es alimentada la solución o suspensión adecuadamente preparadas. Al mismo tiempo, se inyecta un flujo de algún gas, por lo general se trata de aire a presión. La forma en que la alimentación como el aire son inyectados puede tener dos diferentes arreglos, en paralelo o en contracorriente. La eliminación del solvente toma fracciones de segundo, produciendo aglomerados suaves (figura 1.6).

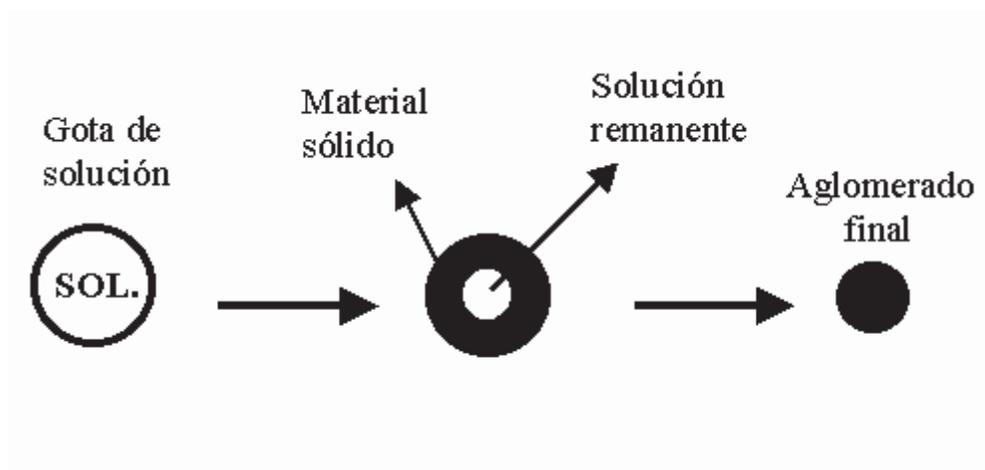


Figura 1.6. Formación de aglomerados en el secado por pulverización[10].

Existen algunas variables importantes que pueden manipularse ya sea en el equipo o en la preparación de la alimentación, para obtener aglomerados esféricos y de tamaño controlado, entre estas se encuentra la temperatura, la concentración, la presión de aspersion, etc. Sin embargo también se pueden obtener algunas otras morfologías, como donas y esferas porosas, si el solvente forma burbujas de vapor que colapsan, y si el material es plástico[9]. Además de la forma, también el contenido de humedad se puede controlar, dependiendo de las necesidades en los procesos que siguen al secado, además que los polvos resultantes tienen buena fluidez. Esta técnica de secado tiene importancia industrial, la mayoría de las empresas

que fabrican componentes electrónicos como capacitores, componentes piezoeléctricos, etc. secan sus polvos mediante *Spray drying* antes del proceso de prensado.

El secado por pulverización mantiene la homogeneidad, evitando la segregación de componentes, por ello se han producido ferritas, titanatos y niobatos mediante esta técnica[4,10]. Costa *et al.*[11] han sintetizado niobatos de plomo y magnesio, empleando como materias primas nitratos de plomo y magnesio, y un complejo de niobio, estos reactivos fueron disueltos en ácido nítrico. La solución resultante se alimentó al secador obteniéndose aglomerados esféricos de partículas amorfas, y mediante una calcinación entre 700 y 1300 °C produjeron polvos cristalinos de niobato de plomo y magnesio. Con esta técnica Costa *et al.*, lograron sintetizar este compuesto a una temperatura baja, debido al mezclado que ofrece el secado por pulverización.

Para obtener buenos resultados en el secado, se recomienda, en caso que la alimentación sea una solución, que se encuentre lejos de la saturación y en caso de una suspensión, es importante controlar la reología, ya sea el pH, la viscosidad, u otro parámetro.

### ***1.3.2.3. Técnica de reacción en fase vapor***

Esta técnica se utiliza principalmente para la elaboración de polvos de óxidos refractarios. El ejemplo más claro es el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La reacción de síntesis involucra la reacción de Si sólido con nitrógeno gas a elevada temperatura (1200-1400 °C) por 10 o 30 horas. El proceso se aprovecha comercialmente para la elaboración comercial de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . El estudio del proceso revela que el silicio sólido se vaporiza, combinándose con el nitrógeno en una reacción en fase gas.

La preparación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  también puede realizarse con  $\text{SiCl}_4$  líquido y amoníaco gaseoso, la reacción puede realizarse en hexano a 0 °C, el producto está libre de impurezas metálicas (< 0.03 %). El polvo generado es amorfo por lo que cristaliza tratándolo entre 1200 a 1400 °C.

### ***1.3.3. Producción de YAG mediante otras técnicas***

El primer método que se utilizó para la síntesis de la fase YAG, fue el método convencional de polvos[12], el principal problema con esta ruta es que requiere de una elevada temperatura y un tiempo prolongado de calcinación para la formación de la fase YAG. Esto provoca un crecimiento de grano y con ello una disminución de las propiedades mecánicas de los productos finales. Por ello, se han desarrollado una serie de métodos húmedos[13,14], con la finalidad de disminuir la temperatura de formación e incrementar la pureza de este compuesto. Algunas técnicas intermedias entre el método del mezclado convencional de polvos y las técnicas húmedas pueden reducir los costos de los reactivos con una homogeneidad aceptable. Por ejemplo, la técnica de síntesis hidrotérmica[14], donde se mezclan óxidos o geles que se someten a una temperatura de 180-700°C y presión de 1-100 MPa. La mezcla es calcinada posteriormente, produciendo polvos finos a una temperatura relativamente baja.

Las mezclas de sales que se descomponen a temperaturas muy similares producen polvos reactivos y relativamente finos. Por ejemplo, los carbonatos de sales de iones alcalinos y los hidróxidos pueden generar una mezcla de óxidos de tamaño de partícula muy fino de baja temperatura.

La mezcla de sales y la adición de un agente quelante que promueve la polimerización, produce una distribución homogénea de los cationes en la red del polímero, esto se logra eliminando el solvente. El producto es una especie de resina que es molida y mediante una calcinación posterior se obtienen los polvos cristalinos. Uno de los inconvenientes de este método es el tiempo de procesamiento, ya que se deben de realizar uno o dos tratamientos térmicos prolongados para poder eliminar el solvente y generar la resina polimérica; adicionalmente, la etapa de molienda puede incluir algunas impurezas de sodio y silicio. Por otro lado, el polímero generado asegura una buena distribución de los elementos reduciendo drásticamente la temperatura de cristalización. Esta técnica recibe el nombre de método del precursor polimérico, donde existen algunas variantes dependiendo del agente que se adicione para producir el polímero, en la producción de garnets de itrio y aluminio esta técnica recibe el nombre de ruta del citrato precursor, debido a que se utiliza ácido cítrico y etilenglicol, que al calentarse forman una resina polimérica consistente de un éster.

Liu y Gao sintetizaron YAG a partir de tri-etanolamina, ácido nítrico, nitratos de itrio y aluminio[15]. Mediante tratamientos térmicos produjeron un precursor que, posteriormente, calcinaron a diferentes temperaturas, y observaron la formación de la fase YAG y  $YAlO_3$  a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , desapareciendo la fase meta-estable  $YAlO_3$  hasta los  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Lu *et al.*[16] obtuvieron YAG partiendo de las mismas sales que Liu *et al.*, excepto que agregaron aluminio puro en forma de pelets y sustituyeron el ácido nítrico por ácido cítrico. El precursor es un sol, y por calcinación obtuvieron la fase YAG a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , sin la presencia de fases intermedias. Han *et al.*[17] sintetizaron YAG disolviendo polvo de  $Y_2O_3$  en un sol de alúmina, la ruta de cristalización presenta la fase hexagonal meta-estable  $YAlO_3$ , y, para que desaparezca completamente, los polvos deben ser calcinados a temperaturas mayores a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . La presencia de fases intermedias también se ha observado en el método de precipitación con urea[18], donde se observaron otras fases como  $Y_4Al_2O_9$ ,  $Y_2O_3$  y  $Y_2O_2SO_4$ . El método del citrato precursor[1] disminuyó considerablemente la temperatura de cristalización hasta los  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , sin embargo requiere de tratamientos térmicos prolongados. Por otro lado, el método de precipitación homogénea[2] ha dado la fase pura YAG a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , pero se requiere calcinar a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  para lograr una cristalización completa. Zhihong Sun *et al.*[19] propusieron una nueva ruta sol-gel para la producción de YAG, los reactivos iniciales fueron iso-propóxido de aluminio, nitrato de itrio hexa-hidratado y ácido nítrico. Inicialmente, disolvieron el compuesto de aluminio en agua desionizada a temperatura moderada (aproximadamente  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) bajo agitación constante, posteriormente, agregaron el nitrato de itrio, la formación del sol se obtuvo por la hidrólisis del compuesto de aluminio con la adición del ácido nítrico. Posteriormente el sol formado se sometió a un proceso de secado lento a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  durante varios días. Después, se calcinó el gel resultante en un rango de temperaturas de  $200\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ . La presencia de la fase garnet se observó después de calcinar una muestra a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 horas, el análisis de difracción de rayos X no mostró otra fase diferente a la del YAG. El inconveniente con esta ruta sol-gel es el prolongado tiempo requerido para la producción de los precursores. La temperatura de cristalización es, relativamente baja, pero el tiempo de calcinación es excesivo. Mas recientemente, Zhang *et al.*[20], lograron reducir la temperatura de cristalización, obteniendo la fase cristalina aproximadamente a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando un reactor a presión. Originalmente, produjeron hidróxidos de aluminio-itrio a partir de nitrato de itrio, itria, ácido nítrico e hidróxido de amonio. Los precipitados se dispersaron en una serie de

mezclas de alcohol-agua para observar la influencia del tipo de solvente. La dispersión se colocó en la autoclave para llevar a cabo la reacción. La presión dentro del reactor se estableció entre 10.6 y 12.5 MPa. No obstante que la temperatura de cristalización está muy por debajo de las reportadas con anterioridad, se debe emplear una presión elevada para lograr la reacción, lo cual presenta una limitante, y los polvos se deben calcinar durante 2 horas o más para lograr una transformación cristalina completa.

### ***1.3.3.1. Producción de YAG con adición de elementos dopantes***

La adición de algunos elementos como son tierras raras y algunos elementos de transición a la estructura garnet de itrio-aluminio tiene la finalidad de producir un material fluorescente, fosforescente o para generar un haz de luz láser. Además, estos materiales con tierras raras también tienen aplicación como recubrimiento refractario, en tubos de rayos catódicos y en algunos otros dispositivos electrónicos. Varios trabajos se han publicado al respecto[21-25] principalmente, con elementos como el neodimio, europio, terbio, cerio, etc. Estos elementos que pertenecen al grupo de tierras raras, tienen orbitales electrónicos  $f$  en sus últimas capas lo que permite que los electrones puedan sufrir algunas transiciones entre niveles y subniveles electrónicos, absorbiendo energía en forma de radiación electromagnética y emitiendo energía en forma de luz. El neodimio de hasta un 9 % atómico[21,22] sustituyendo al itrio en la estructura garnet es utilizado para la producción de sistemas láser. El europio, el terbio y el cerio son adicionados para obtener “fósforos” [23-26]. La estructura garnet es ideal para obtener estos materiales ya que es químicamente inerte, resistente a altas temperaturas entre otras propiedades ya mencionadas en secciones anteriores. Los porcentajes útiles de tierras raras en la estructura garnet para su aplicación práctica no rebasa el 10 % atómico en sustitución del itrio. Como es sabido, el itrio ocupa sitios rodeado por 8 oxígenos, y éstos son los sitios que ocupan las tierras raras formando soluciones sólidas sustitucionales. Para incrementar la solubilidad de estos elementos, se pueden agregar elementos como el silicio, no obstante, sus propiedades ópticas se verían afectadas y, algunas fases intermedias pueden aparecer durante el tratamiento térmico.

Por otro lado, se ha observado que los espectros de absorción y emisión, de los polvos obtenidos, se ven afectados considerablemente por la morfología de éstos, la que depende del

método de obtención y de la concentración de los reactivos, principalmente. Los métodos utilizados varían desde la co-precipitación, sol-gel, citrato precursor hasta la combustión en microondas. Para obtener un material fósforo con buenas características de emisión se requiere que las partículas tengan un rango de tamaño estrecho, que sean menores a 3  $\mu\text{m}$  y que sean esféricas, preferentemente. Muy pocos métodos húmedos pueden cumplir con estos requerimientos, de hecho, el único que puede satisfacer estas necesidades es el secado por pulverización y la atomización ultrasónica.

La solubilidad del garnet de itrio-aluminio en alúmina es despreciable y su coeficiente de expansión térmica es de  $8.9 \times 10^{-6}/\text{K}$ , este valor es intermedio entre los valores de la alúmina que son:  $9 \times 10^{-6} /\text{K}$  en la dirección  $c$  y  $7.9 \times 10^{-6}/\text{K}$  en la dirección  $a$ , por lo cual este compuesto puede ser utilizado para el reforzamiento de alúmina, ya sea en forma de fibras o de partícula[18]. Cuando se adiciona en forma de partículas, en tamaño promedio de 1  $\mu\text{m}$ , evita el crecimiento de grano de la matriz, ayudando a retener las propiedades del material compuesto a elevadas temperaturas.

## ***1.4. Producción de Fibras***

### ***1.4.1. Métodos diversos***

La producción de fibras cerámicas, principalmente de alúmina, SiC, SiO<sub>2</sub>, se ha incrementado en los últimos años, principalmente, debido a las nuevas áreas de aplicación. Las condiciones de altas temperaturas, atmósferas oxidantes, requieren de materiales químicamente estables y al mismo tiempo con propiedades mecánicas adecuadas para estas aplicaciones[27], los materiales que cumplen con estos requisitos son los materiales cerámicos. Por otro lado, los materiales monolíticos mejoran sus propiedades mecánicas cuando son reforzados con una fase distinta, principalmente, en forma de fibras, aunque la adición de partículas también es posible. Las fibras pueden ser fibras cortas denominadas whiskers, o fibras continuas.

La obtención de fibras se ha probado por diferentes métodos, el más utilizado es el método sol-gel. Por ejemplo, Pullar *et al.*[28,29] han obtenido fibras de YAG con un diámetro promedio de 5.5  $\mu\text{m}$ , partiendo de soles comerciales y no comerciales, el método consiste en el mezclado de un sol de aluminio e itrio adicionando un polímero orgánico para poder extraer

las fibras en forma de hilos continuos, estos filamentos son amorfos al extraerse. Posteriores tratamientos térmicos son llevados a cabo en un rango de 200-800 °C por 2 horas con vapor de agua. Finalmente, las fibras son calcinadas a diversas temperaturas para observar la transformación de fase. Las fibras obtenidas presentan defectos en forma de cráteres con un tamaño del orden del diámetro de las fibras, como puede observarse en la figura 1.7.

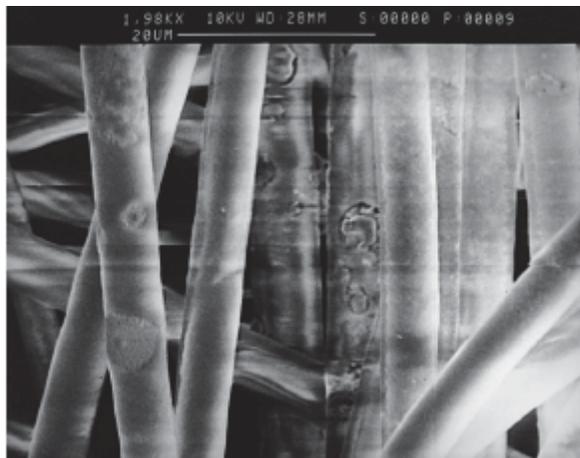


Figura 1.7. Fibras obtenidas por Pullar *et al.*[28] mediante una ruta sol-gel, las fibras fueron calcinadas a 1000 °C por 3 horas, se observan defectos en forma de cráteres.

Estas fibras son, en su mayoría, frágiles con algunas excepciones cuando se sometieron a algún tratamiento con vapor de agua. Kruger *et al.*[30] utilizaron un método similar, para la obtención de fibras con una composición del eutéctico YAG-alúmina (E1) con diámetro promedio de 15  $\mu\text{m}$ . Las fibras extraídas, tienen que experimentar tratamientos térmicos con vapor de agua y en atmósfera de nitrógeno. La temperatura de sinterización es de 1700 °C durante 3 minutos. Se observó que el tratamiento térmico con atmósfera de vapor de agua favorece la densificación. Por el contrario, la presencia de nitrógeno retarda la eliminación de los componentes orgánicos provocando que se obtengan fibras con un mayor grado de porosidad. Las fibras obtenidas mediante cualquiera de los dos tratamientos térmicos presentan una porosidad hasta del 20 %.

Weber *et al.*[31,32] produjeron fibras amorfas de YAG con adiciones de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , y sin dopantes[31]. El método consiste en mezclar composiciones estequiométricas de los óxidos correspondientes y una posterior calcinación a 1400 °C durante 30 horas. El material así

formado, es suspendido en un flujo de gas argón, fundido mediante un láser de CO<sub>2</sub>, posteriormente, se coloca en contacto con un alambre de tungsteno precalentado con un diámetro de 100 μm. Entonces comienza la extracción de la fibra tirando del alambre a una velocidad de 1.5 m s<sup>-1</sup> aproximadamente. Para poder extraer la fibra es necesario que el líquido esté subenfriado, es decir, que se encuentre a 600 °C por debajo de la temperatura de fusión del material, de tal forma que la viscosidad sea la adecuada para la extracción. Es imposible extraer fibras si la temperatura disminuye demasiado o si es muy alta. Las adiciones de las tierras raras parece ser que favorecen la formación de fase vítrea, además, la presencia de un exceso de alúmina en un 1 % mol también favorece la extracción. La composición estequiométrica de YAG sin adición de dopantes no es adecuada para la extracción mediante este método y es imposible la extracción. El mismo método se ha utilizado [32] para fabricar fibras cristalinas de mullita con pequeñas adiciones de circonia, itria y titania sustituyendo a la sílica. Las fibras amorfas resultantes de la extracción son tratadas térmicamente hasta los 1600 °C durante 30 segundos para lograr la cristalización. Las fibras tienen un diámetro promedio de 20-30 μm, como puede verse en la figura 1.8.

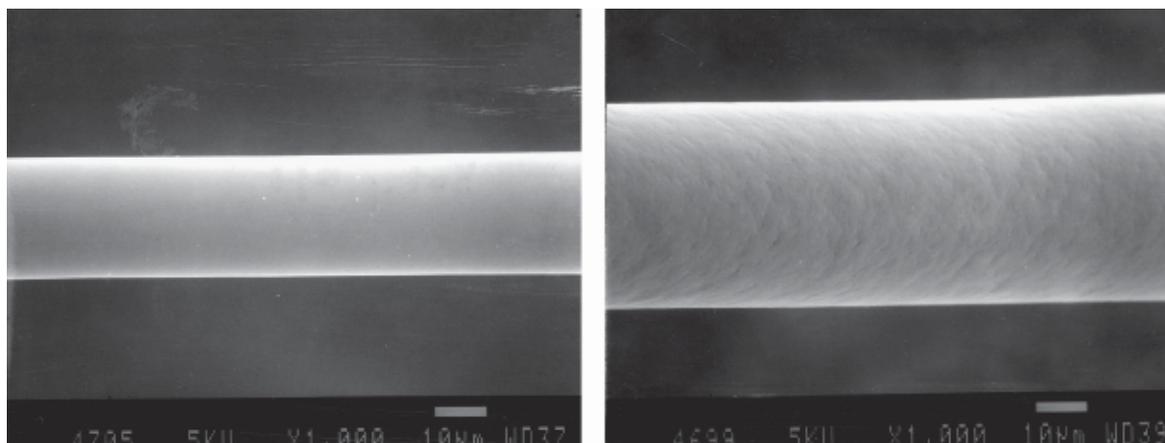


Figura 1.8. Fibras cristalinas de mullita obtenidas mediante una variante del método de extracción en fase líquida[32].

Liu *et al.*[33] siguieron una ruta distinta para obtener fibras de YAG, partiendo de compuestos órgano-metálicos, como acetato de itrio y formiato de aluminio. Las fibras son generadas mediante extrusión a partir de la mezcla de los compuestos orgánicos que, previamente, ha

sido sometida a una serie de tratamientos. Las fibras presentan un diámetro menor a las 20  $\mu\text{m}$ , con diámetros casi circulares y en forma de riñón o “hueso de perro” (dogbone). La temperatura de calcinación final es de 1570-1650  $^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. El tamaño de grano que presentan las fibras es de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Las pruebas mecánicas realizadas sobre las fibras muestran que tienen una resistencia a la flexión de 1.7 GPa. Las condiciones de velocidad de calcinación que dieron los mejores resultados, son, a velocidades grandes de calentamiento 15  $^{\circ}\text{C m}^{-1}$  para lograr una mejor densificación. Se esperaría que un tamaño de grano más pequeño diera mejores propiedades, sin embargo se observó que las mejores propiedades mecánicas se obtienen sinterizando a 1600  $^{\circ}\text{C}$ . Con la finalidad de obtener fibras monocristalinas de YAG puras y dopadas con erbio para aplicaciones a elevada temperatura, en telecomunicaciones y en medicina, Mileiko *et al.*[34] y Cornacchia *et al.*[35], utilizaron dos métodos muy similares. Mileiko *et al.* emplearon un tipo de molde construido con alambres y papel de molibdeno donde se coloca un monocristal comercial de YAG que es sometido a alta temperatura en un horno, el material fundido llena el molde progresivamente mediante capilaridad. Una vez que se han cristalizado las fibras el molde es retirado con ayuda de una solución ácida para eliminar el molibdeno. Las fibras resultantes son monocristalinas. El método es caro ya que requiere de equipo especial y el material de inicio es un monocristal de YAG el cual es muy caro. Estas fibras monocristalinas pueden ser utilizadas en aplicaciones de alta temperatura y en matrices base níquel. Cornacchia *et al.* produjeron fibras monocristalinas con adiciones de hasta un 50 % mol  $\text{Er}_2\text{O}_3$  sustituyendo al  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . El método utilizado es denominado  $\mu$ -PD (figura 1.9), donde el material es cargado en un crisol de iridio, el material es fundido en un horno de inducción, la fibra crece con la ayuda de una semilla de YAG puro crecido en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . La producción es lenta, 0.5mm/min, el diámetro de las fibras es de 0.8 – 1 mm con una longitud de 50 cm. La aplicación principal de estas fibras es en telecomunicaciones y en medicina, debido a las características de absorción y emisión que tiene el erbio.

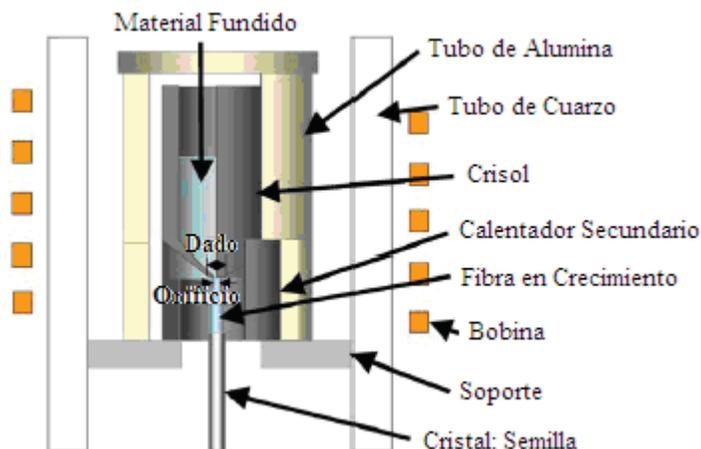


Figura 1.9. Aparato para la extracción de fibras mediante el método  $\mu$ -PD[35].

#### 1.4.2. Extracción en fase líquida de fibras

El método de extracción en fase líquida fue desarrollado inicialmente por Maringer y Mobley[36,37] en 1974-1975. Originalmente, se desarrolló con la finalidad de obtener fibras metálicas, principalmente de aceros comerciales y de algunas aleaciones importantes, para reforzar concreto y algunos cerámicos. Algunos años después se aplicó para la extracción de materiales cerámicos como  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{TiO}_2$  [38-40] realizando algunas modificaciones al proceso original y, más recientemente[37,38], se han producido fibras de YAG y algunas composiciones en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

El método consiste en fundir el material del cual se extraerán las fibras, que puede ser un metal, aleación, o un cerámico. Para fundir el material se requiere de una fuente de calor, que puede ser una flama de oxi-acetileno o un rayo láser (150 W). Una vez fundido el material, se pone en contacto la pileta líquida con una rueda de metal para producir un filamento o fibra. La finalidad de utilizar una rueda metálica radica en que se debe extraer calor de la fibra para que solidifique rápidamente y tener un material amorfo. Los metales como el cobre, aluminio, molibdeno, o alguna aleación, tienen conductividades térmicas considerables por lo cual son los materiales más apropiados para este proceso. Por cuestiones económicas, el metal que se elige es el cobre. El método originalmente desarrollado tiene dos variantes, en la primera se genera una pileta líquida en un crisol y sus siglas en inglés son CME (crucible melt extraction), una vez que se tiene la pileta, se pone en contacto con la

rueda, ya sea que la rueda sea la que realice el movimiento, o que la pileta se eleve mediante algún mecanismo. El nivel del líquido puede mantenerse constante, alimentando más material a la pileta, o la rueda puede ajustarse continuamente al nivel del líquido, de manera que el proceso de extracción sea continuo. En la segunda variante del método, se debe preparar una barra del material a extraer, el diámetro de esta barra debe ser alrededor de los 3 mm, esta barra es alimentada a un crisol en donde se precalienta mediante resistencias colocadas en el crisol, la barra puede incluso llegar a fundir, antes de que se haga incidir la fuente de calor principal, que puede ser una flama de oxi-acetileno o un rayo láser, la gota se mantiene debido a la tensión superficial de manera que no es necesario algún dispositivo para mantenerla fija. Es posible que la presión producida cuando la flama choca con la gota la llegue a distorsionar un poco y, de esta manera, la extracción no sea del todo adecuada, a esta última variante se le conoce como Pendant Drop Melt Extraction (PDME), aunque, como se ha descrito anteriormente, varía un poco del proceso original, donde se genera una gota que está pendiendo y el disco se pone en contacto produciendo el filamento o fibra, adicionalmente, el disco cuenta con un limpiador para eliminar pequeñas partículas que puedan permanecer adheridas a la rueda y, que de alguna forma, interfieran en la morfología de las fibras. Los dos métodos son presentados en la figura 1.10.

Las fibras obtenidas mediante este método, en general, son amorfas a excepción de algunos filamentos de metales. Las pruebas mecánicas realizadas han demostrado que tienen considerable resistencia a la tensión (muy cerca de 1 GPa)[40-42] así como un módulo de Young aceptable, debido a la naturaleza amorfa de las fibras. El método ha probado ser muy versátil y puede obtenerse casi cualquier tamaño y geometría deseada en las fibras, ya que la rueda metálica puede modificarse con facilidad. Las fibras en general tienen una sección transversal circular a excepción en donde tiene contacto con la rueda. La rueda deja una huella a lo largo de la fibra, y su profundidad y tamaño depende de la profundidad de penetración de la punta de la rueda. El diámetro de la fibra también está relacionado con la profundidad de penetración de la punta, a mayor penetración, el diámetro es mayor, de tal manera que, cuando la rueda apenas toca la gota, la sección transversal es prácticamente circular y el diámetro es muy pequeño. Adicionalmente, se ha demostrado [42] que la fractura de las fibras inicia en la huella que genera la rueda, debido a la generación de grietas y a la presencia de esfuerzos

debido al proceso de solidificación y a las diferencias en la velocidad de enfriamiento de la fibra.

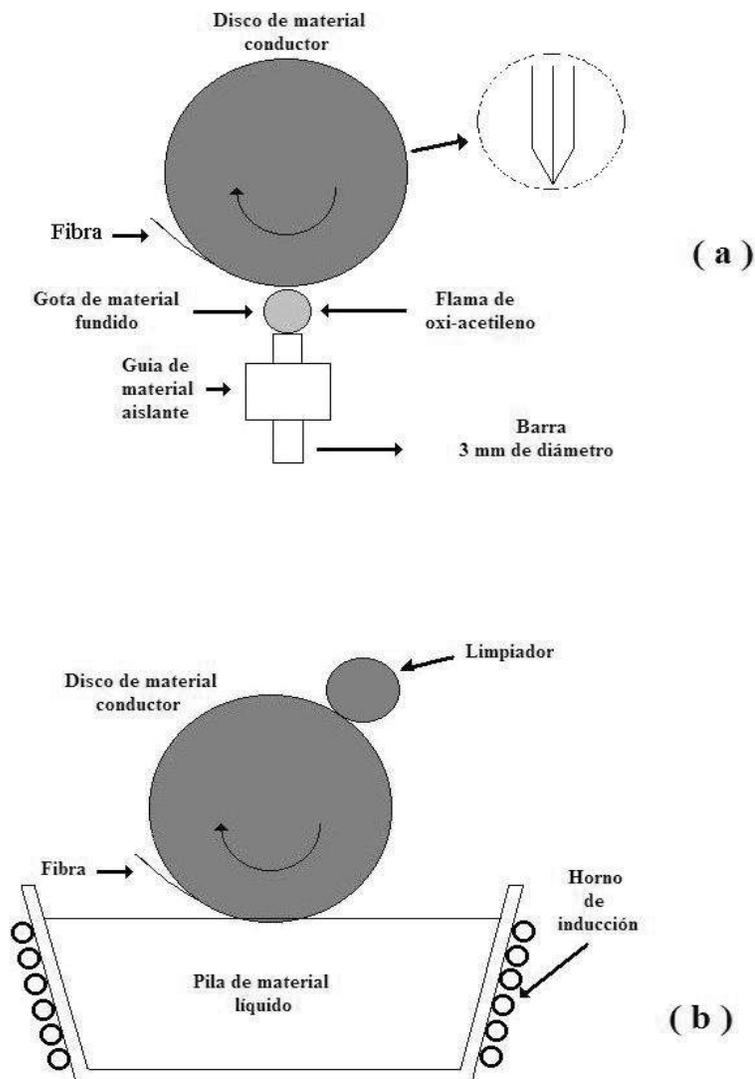


Figura 1.10. Método de extracción en fase líquida, (a) Variación del método Pendant Drop Melt Extraction (PDME), (b) Crucible Melt Extraction (CME)[37].

Otro aspecto importante, es la formación de ondas (denominadas ondas de Rayleigh) debido al espesor de la capa extraída por el disco y los fenómenos de transferencia de calor, viscosidad, tensión superficial y algunos parámetros, como son: la velocidad de extracción y la profundidad de penetración de la rueda.

### ***1.5. Nanoindentación y Medición de Propiedades Mecánicas en Materiales***

Las propiedades mecánicas de un material, como son la dureza, módulo de Young, tenacidad a la fractura, resistencia a la tensión o a la compresión, son importantes para saber si soportarán las condiciones a las cuales estará sometida cierta pieza mecánica.

Para determinar la dureza existen una serie de técnicas que varían en la magnitud de la carga aplicada y en el tipo de indentador, dependiendo del material a evaluar, para metales es común utilizar la dureza Rockwell, la Brinell, ó la Vickers. Los indentadores son esféricos o piramidales. Las huellas producto de las indentaciones pueden ser observadas en un microscopio óptico o a simple vista. En materiales cerámicos es común utilizar indentadores tipo Vickers, estos indentadores están hechos de diamante, tienen una geometría piramidal de cuatro lados. Con el avance del tiempo y de los materiales, se desarrolló la medición de la microdureza, donde el tamaño de la huella resultado de la indentación se encuentra en el orden de micras. Más recientemente, con el surgimiento de nuevos materiales, como películas y recubrimientos delgados, y algunos nanomateriales, se hizo imposible utilizar la técnica de microindentación para determinar la dureza, es así, que surgió una técnica capaz de medir la nanodureza, esta técnica es la nanoindentación. La técnica no se reduce a los nanomateriales, también puede utilizarse en materiales en bulto. El tamaño de la muestra necesaria para la prueba, es pequeña, con lo cual se ahorra material que, en algunos casos, como en los materiales compuestos, son muy costosos.

#### ***1.5.1. La técnica de nanoindentación***

Al igual que en la indentación tradicional se utiliza un indentador de un material duro (diamante, con un módulo de elasticidad = 1141 GPa, y una relación de Poisson = 0.09) con geometría conocida, por lo general, se utiliza un indentador tipo Berkovich con una geometría triangular[43]. El indentador se pone en contacto con la muestra bajo la acción de una carga definida. Las cargas que se aplican en nanoindentación están en el orden de los  $\mu\text{N}$  (típicamente, cargas entre 10- 10000  $\mu\text{N}$ ). Una vez que se realiza la indentación el equipo realiza los cálculos de dureza haciendo uso de la fórmula convencional de dureza.

$$H = \frac{P}{A} \quad (2)$$

donde:

P = Carga aplicada.

A = Área medida de la impresión.

H = Dureza.

El área que deja la indentación, es calculada mediante una función de área que está relacionada con la profundidad de penetración que, a su vez, está relacionada con la geometría del indentador. Esto permite obtener una gráfica carga contra profundidad de contacto, de donde se puede determinar el módulo de Young y la dureza. Por lo regular, la función de área se determina durante la calibración del equipo con un material estándar conocido, como lo es el zafiro o la sílica fundida. Estos materiales tienen las siguientes propiedades: Módulo de elasticidad (E) = 72 GPa, dureza (H) = 9.4 GPa para la sílica fundida y E = 380 GPa, H = 38 GPa para el zafiro. Se realiza un experimento donde se registran continuamente la profundidad de penetración y la carga aplicada, de esta manera, se obtiene una curva que tiene un comportamiento de sucesión polinomial como sigue:

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} \quad (3)$$

donde:

$h_c$  = profundidad de contacto (nm).

$C_0, C_1, C_2$ , etc. = constantes.

Una vez realizada la calibración, el equipo se encuentra listo para llevar a cabo las mediciones. Una de las características más importantes del nanoindentador (Hysitron Ubi 1™) es que puede realizar varias indentaciones en un área pequeña e inmediatamente después de terminadas las indentaciones es capaz de obtener la imagen, mediante microscopía de fuerza atómica. La obtención de la imagen es muy importante ya que el comportamiento de los datos obtenidos pueden explicarse de manera más clara con la observación de ésta y el comportamiento del material al aplicarse la carga correspondiente.

El módulo de elasticidad que determina el equipo de nanoindentación está dado por la ecuación:

$$\frac{(1-\nu^2)}{E} = \frac{1}{E_r} \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (4)$$

donde  $\nu$  y  $\nu_i$  es la relación de Poisson para el material muestra y del indentador, respectivamente,  $E$ ,  $E_r$  y  $E_i$  son el módulo de elasticidad y módulo reducido de la muestra, y el módulo de elasticidad del indentador, respectivamente.

La curva de carga y descarga durante el proceso de nanoindentación (como en la figura 1.11) se ajusta a una ecuación exponencial

$$P=A(h-h_f)^m \quad (5)$$

en esta ecuación  $P$  es la carga aplicada,  $h$  es el desplazamiento (nm),  $h_f$  es el desplazamiento final (nm) después de la descarga completa,  $A$  y  $m$  son constantes.

Es importante remarcar el hecho que hasta hace uno o dos años los equipos de nanoindentación debían complementarse con AFM para la caracterización completa de los materiales y poder analizar las imágenes.

Una indentación típica sobre un material suave como el aluminio se muestra en la figura 2.6. En esta figura, se pueden apreciar claramente los apilamientos a los costados de la indentación. Además se realizan algunas otras correcciones como el efecto por tamaño de la punta y hundimiento.

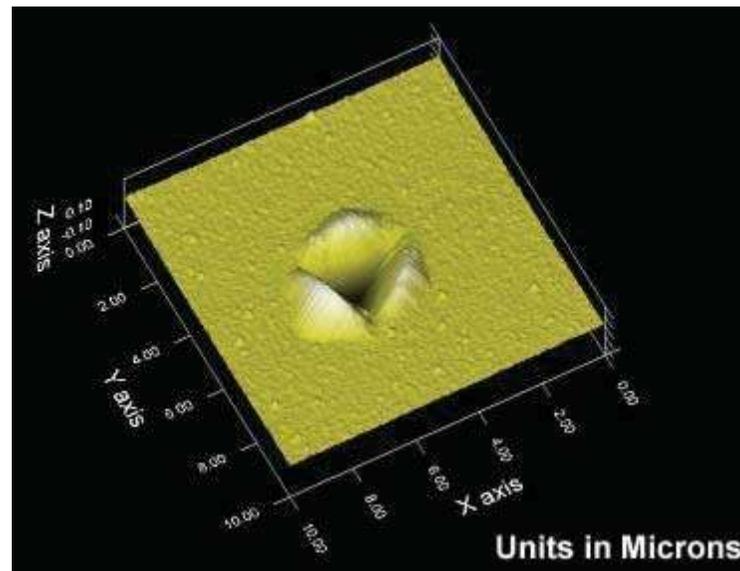


Figura 1.11. Nanoindentación producida en aluminio por una punta triangular tipo Berkovich.

### *1.5.2. Aplicación de la técnica de nanoindentación*

Peter Nagy[42] realizó pruebas de nanoindentación en recubrimientos delgados sobre vidrio y observó que se generan algunos apilamientos de material alrededor de la indentación lo que puede afectar el valor del área de contacto y como resultado la dureza. Una de las ventajas de esta técnica es que se puede determinar la afección de la impresión y realizar las correspondientes correcciones. Otro aspecto que puede influir es la rugosidad de la muestra, si la muestra está muy rugosa (valores típicos mayores de 50 nm podrían afectar considerablemente los resultados).

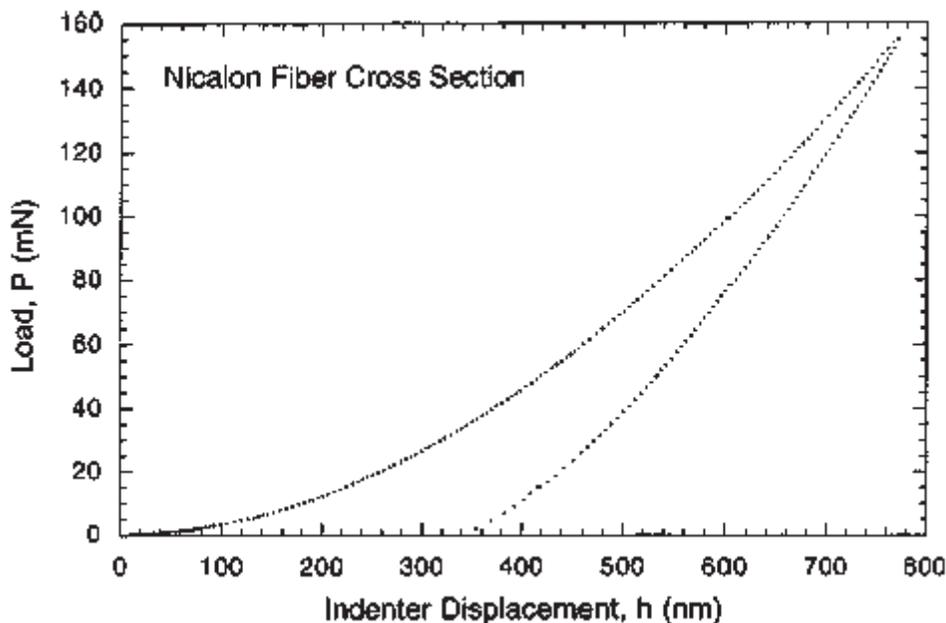


Figura 1.12. Curva carga-desplazamiento para la sección transversal de una fibra Nicalon™[44].

Davison *et al.*[44] realizaron pruebas sobre matrices de alúmina, SiC, BN y en la sección transversal de fibras Nicalon™. Las propiedades de estos materiales, de acuerdo a los valores determinados mediante nanoindentación, son muy inferiores a los valores teóricos de los materiales en bulto, debido a la porosidad, granos muy grandes, entre otros defectos que presentan. La figura 1.11, presenta una curva carga contra profundidad de contacto en la sección transversal de fibras Nicalon™, el comportamiento es típico, es decir presenta un comportamiento exponencial suave, hasta que se alcanza la carga deseada, y en la segunda parte, que corresponde a la descarga, es similar. Sin embargo, el comportamiento general de la fibra es heterogéneo considerando que los valores determinados de módulo de Young y dureza fluctúan considerablemente. El módulo de Young, disminuye conforme se incrementa la profundidad de contacto hasta valores de 170 GPa, al inicio este valor es de 200 GPa. La dureza no es consistente ya que disminuye y se incrementa aleatoriamente con un valor promedio de 21 GPa como puede observarse en la figura 1.12. Ureña *et al.*[45] analizaron mediante nanoindentación las propiedades nanoestructurales de un material compuesto con matriz de aluminio y refuerzo de fibras cortas (wiskers) de carbono, determinaron la influencia del recubrimiento de las fibras sobre las propiedades mecánicas y lograron evaluar algunas características muy importantes que, por otras técnicas, no fue posible. Lee *et al.*[46]

investigaron mediante nanoindentación propiedades nanoestructurales de películas de  $C_3N_4$  sobre sustratos de silicio, lo cual permitió obtener valores de dureza y módulo de elasticidad eliminando la influencia del sustrato, que mediante el uso de microindentación sería imposible debido a los espesores de los recubrimientos obtenidos. Otras investigaciones se han realizado con la ayuda de esta técnica, sobre recubrimientos de diamante para implantes biológicos[47], para observar la adherencia de los recubrimientos que deben estar sometidos a desgaste. Longtin *et al.*[48] determinaron propiedades nanoestructurales de fibras de carbono obtenidas mediante deposición de vapor químico. La determinación de estas propiedades sólo fue posible utilizando nanoindentación ya que las fibras están constituidas por diferentes capas e interfases, de tal manera que estas interfases se extienden sólo unas cuantas micras o cientos de nanómetros y es imposible utilizar microindentación para determinar las características interfaciales, que son de vital importancia en las propiedades totales de las fibras.

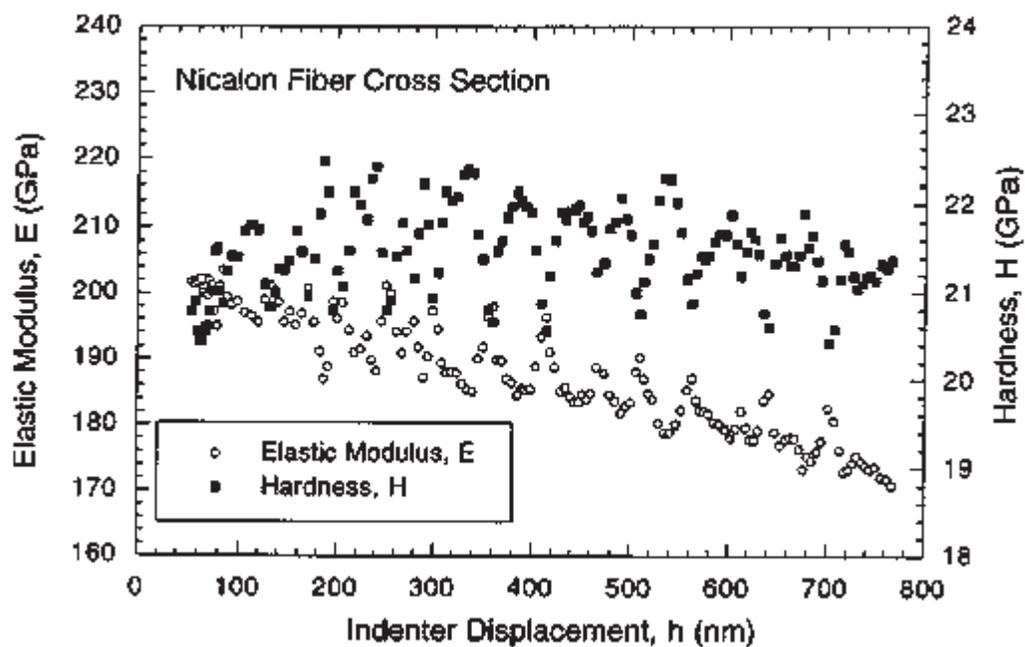


Figura 1.13. Modulo de Young y dureza para una fibra Nicalon™, los datos son obtenidos de la figura 1.12[44].

## CAPITULO II                    DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el procedimiento de preparación de las soluciones precursoras, obtención de los polvos precursores, tratamientos térmicos, y la caracterización de los polvos de la fase pura YAG y con adiciones de tierras raras. También se describe el método utilizado en la obtención de fibras a partir de los polvos sintetizados así como la medición de propiedades mecánicas de las fibras obtenidas.

### *2.1. Síntesis del Garnet de itrio-aluminio*

#### *2.1.1. Reactivos de partida*

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron etilenglicol (99.9% de pureza, J.T. Baker, México) este reactivo se encuentra en estado líquido y es de color transparente. Acido cítrico (99.9% puro, J.T. Baker México) en forma de cristales de color blanco. Nitrato de aluminio con un 99.9 % de pureza (J.T. Baker USA) en estado cristalino, nitrato de itrio grado reactivo (Aldrich Chem. Com., Milwaukee USA), y agua desionizada. Con la finalidad de observar el efecto de algunas tierras raras en la síntesis del garnet y disminuir la viscosidad durante la fusión y la formación de fase amorfa en la formación de fibras se agregaron óxidos de europio y neodimio (ambos óxidos con un 99.99 % de pureza, ALFA-AESAR). Estos óxidos se adicionaron por separado en la parte inicial, cuando se forma la solución precursora constituida por nitratos.

#### *2.1.2. Preparación de la solución precursora*

Como paso inicial se disolvieron sales de aluminio e itrio en agua desionizada en las cantidades adecuadas para obtener al final una mezcla con una relación molar itrio/aluminio de 3:5, las concentraciones de las soluciones resultantes fueron 0.10 molar en  $Al^{+3}$  y 0.060 molar en  $Y^{+3}$ , en todos los casos. Una vez que se han disolvieron por separado los nitratos de aluminio e itrio, estos se mezclaron formando una solución de nitratos. Por separado se disolvió ácido cítrico en agua desionizada (la concentración del ácido cítrico en la solución precursora final fue de 0.05 M) y posteriormente, se mezcló con la solución de nitratos y

etilenglicol (el etilenglicol se encuentra en relación molar 1:1 con el ácido cítrico). La solución resultante se agitó por 15 minutos para asegurar una mezcla homogénea de los componentes. Para la adición de europio y neodimio, los óxidos de estos elementos se disolvieron con el ácido cítrico (la concentración de estos elementos es de  $6.064 \times 10^{-4}$  M y  $1.51 \times 10^{-3}$  M para un 2 y 5 % atómico en sustitución del óxido de itrio, respectivamente) y el procedimiento es el mismo que el mencionado anteriormente.

### 2.1.3. Evaporación del solvente por spray drying

Las condiciones de operación del equipo de secado fueron: una presión de aire de  $4 \text{ Kg/cm}^2$ , un flujo de alimentación de  $0.33 \text{ lt/hr}$  (este flujo corresponde a 4 en la escala de la bomba de alimentación del equipo)[49], y la temperatura del aire de entrada de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Las diferentes soluciones con las composiciones YAG, YAG:Eu2%, YAG:Eu5%, YAG:Nd2% y YAG:Nd5% fueron alimentadas al secador por pulverización (Spray Dryer), de tal manera que el solvente fue evaporado en fracciones de segundo, dando como resultado un “polvo” húmedo homogéneo. Un diagrama general del equipo de spray drying es mostrado en la figura 2.1.

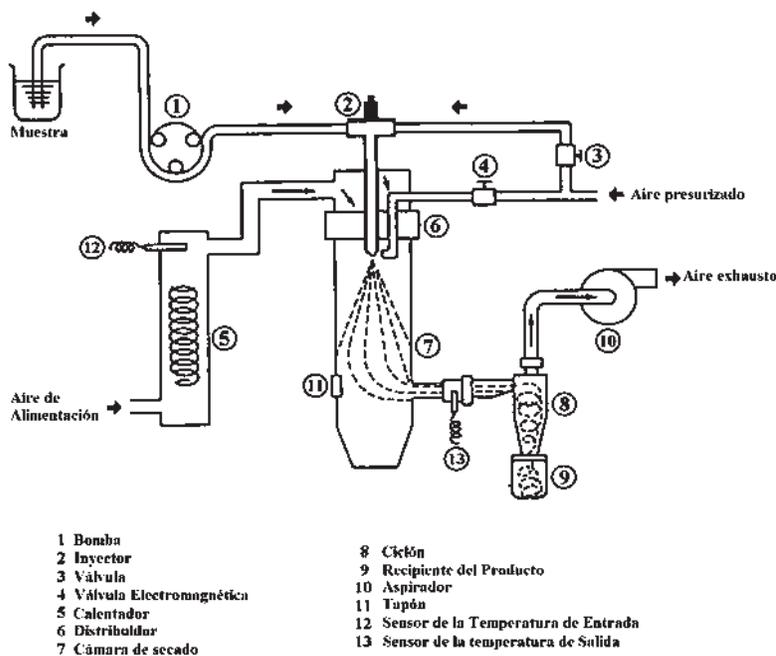


Figura 2.1. Diagrama del equipo de secado[49].

En la sección 1.3.2.6 ya se describió a grandes rasgos el proceso de secado, no obstante es importante mencionar con más detalle el proceso. En la figura 2.1, la muestra es alimentada mediante una bomba peristáltica (1) a la boquilla (2). Por otra parte un flujo de aire proveniente de un compresor es regulado por una válvula (3) y éste es impactado con la muestra en la boquilla, donde la muestra es pulverizada en pequeñas gotas de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de diámetro y el área superficial por ml de muestra es de 3000  $\text{cm}^2$ . Entonces, la muestra es secada en la cámara (7) mediante aire que entra en contacto con la muestra absorbido por el aspirador (10), y calentado por el calentador (5) a la temperatura establecida en el set point. Este aire seca instantáneamente a la muestra, eliminando cerca del 90 % del solvente. La muestra es secada aún más en su trayectoria hacia el ciclón (8). La muestra en forma de polvos muy finos es separada y colectados en el vaso del producto (9). Todo el proceso hasta la colección de los polvos es muy rápido y toma aproximadamente 0.5 segundos.

#### ***2.1.4. Tratamientos térmicos de los polvos***

Finalmente, los polvos precursores fueron calcinados a varias temperaturas para observar el comportamiento de la transformación de la fase YAG. Las temperaturas elegidas para los tratamientos térmicos de los polvos con la composición YAG fueron 750, 800, 850, 900 y 1200 °C. Estas temperaturas son elegidas en base a los diferentes resultados que se reportan en la literatura [15,17,18] (normalmente la temperatura de obtención se reporta por arriba de los 900-950 °C) donde se obtiene la fase pura YAG. Los polvos con adiciones de tierras raras fueron calcinados a 800, 850 y 900 °C.

#### ***2.2. Caracterización de los Polvos***

Las diferentes muestras de polvos tratados térmicamente fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro de rayos X SIEMENS D5000 con radiación Cu  $K\alpha$  de 1.54056 nm operado a 20 KV. Para complementar el análisis de R-X se realizó un análisis termodilatométrico para determinar la temperatura precisa de inicio de formación de la fase cristalina YAG y la trayectoria de sinterización posible, este análisis se realizó hasta 1500

°C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto en un termo-dilatómetro THETA INSTRUMENTS. Los análisis termogravimétrico y térmico diferencial se determinaron con un equipo TA INSTRUMENTS SDT Q600, estos análisis permitieron determinar cambios de peso y flujos de calor asociados con la eliminación de solventes, reacciones químicas y transformaciones de fase. Con la finalidad de observar el tamaño de los aglomerados y su morfología se realizó microscopía electrónica de barrido (MEB) haciendo uso de un microscopio JEOL JSM-6400 y microscopía electrónica de transmisión (MET) con un microscopio Phillips TECNAI súper Twin con un voltaje de aceleración de 200 KV que genera un flujo electrónico con una longitud de onda de 0.00124 nm. La ruta experimental seguida se muestra en la figura 2.2.

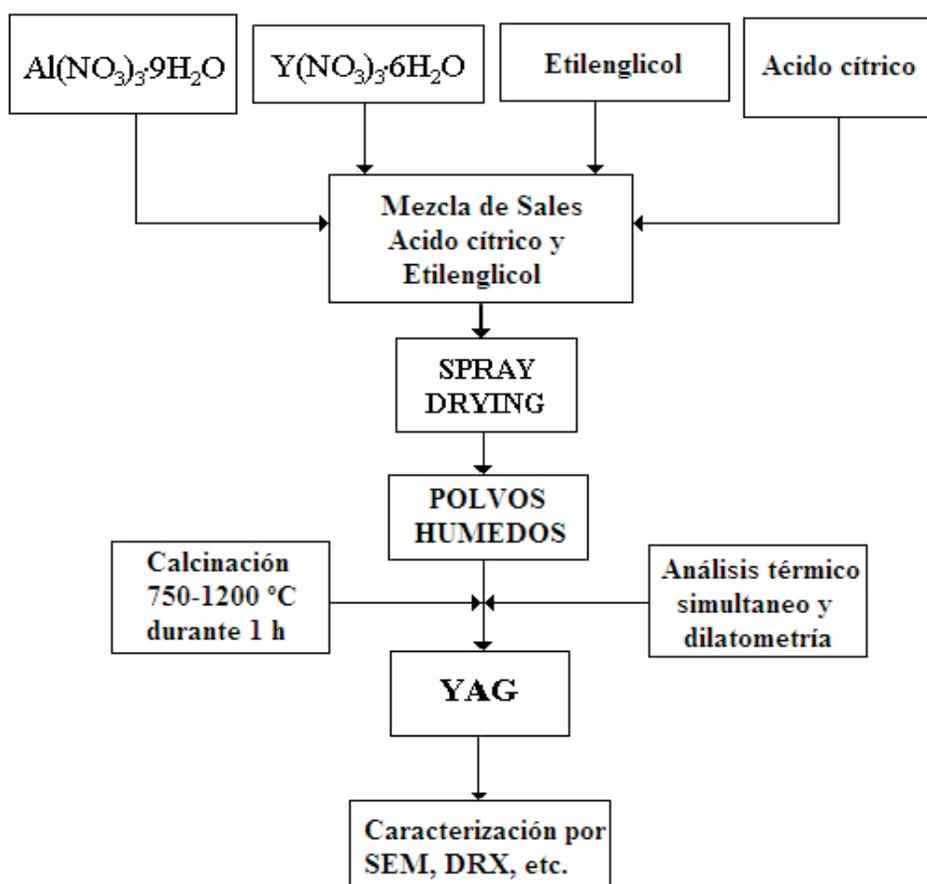


Figura 2.2. Diagrama de flujo de la ruta experimental utilizada.

### ***2.3. Conformado en Barras Para la Extracción de Fibras***

Como se mencionó en la sección anterior, con la finalidad de promover la formación de fase amorfa en el material se adicionó 2 y 5 % atómico de europio y neodimio en sustitución del itrio. Una vez obtenidos los polvos cristalinos después de los tratamientos térmicos, se adicionó un 5 % de hidroxipropil-celulosa como plastificante para dar resistencia a las barras que se produjeron y un 20 % de agua. Esta mezcla se alimentó a una máquina estrusora, obteniéndose barras de 3 mm de diámetro y 12 cm de largo. Estas barras se secaron durante 24 horas a temperatura ambiente, para permitir la eliminación de agua antes de calcinarse y su posterior sinterización. Una vez secadas, las barras fueron calcinadas a 1000 ° C por media hora, eliminando en este paso la hidroxipropil-celulosa y el agua remanente. Como paso siguiente las barras fueron sinterizadas a una temperatura de 1500 °C durante una hora. La finalidad de la sinterización es dar suficiente resistencia a las barras para su manejo. La etapa siguiente fue la extracción de las fibras, con este propósito se obtuvieron barras de los polvos, sin la adición de dopantes y con la adición de 2 y 5 % de europio y neodimio para observar su efecto en el proceso de extracción.

### ***2.4. Extracción de Fibras Mediante el Método de Extracción en Fase Líquida***

El método de extracción de las fibras es una variante del método denominado PDME (Pendant Drop Melt Extraction). El aparato para la extracción consiste de un disco de cobre-berilio de 14 centímetros de diámetro. El filo de la rueda tiene un grosor aproximado de 8 micras. La rueda se mueve mediante la acción de un motor eléctrico. La alimentación de la barra de material se realiza mediante un mecanismo que avanza aproximadamente a 3 mm/min. La fuente de calor para fundir la barra cerámica y producir una gota líquida consiste de una flama de oxi-acetileno (gases de alta pureza). La velocidad de extracción se estableció en 1.5 m/s. Se ha reportado ampliamente[29-33] que esta es la velocidad recomendada para obtener fibras con diámetro homogéneo. En la figura 1.10a y 2.3 se muestra el aparato de extracción de fibras. Una vez que se genera la gota del cerámico, el disco metálico se pone en contacto con la gota fundida produciéndose un filamento o fibra que se colecta en un extremo de la rueda.



Figura 2.3. Aparato de extracción de fibras.

El proceso es intermitente ya que la fuente de material (gota) se termina después de un tiempo de iniciada la extracción, adicionalmente, la velocidad de alimentación de barra supera a la fusión del material. El diagrama de flujo para la producción de las fibras se presenta en la figura 2.4.

### ***2.5. Caracterización por MEB y DRX de las Fibras***

Para determinar la estructura que presentan las fibras al extraerse se realizó difracción de rayos X. Las fibras obtenidas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido con la finalidad de observar la morfología, diámetro de las fibras extraídas y algunos detalles importantes. Con la finalidad de llevar a cabo mediciones de dureza y módulo de elasticidad se utilizó nanoindentación combinada con microscopía de fuerza atómica. En el nanoindentador utilizado se cuenta con la técnica de microscopía de fuerza atómica.

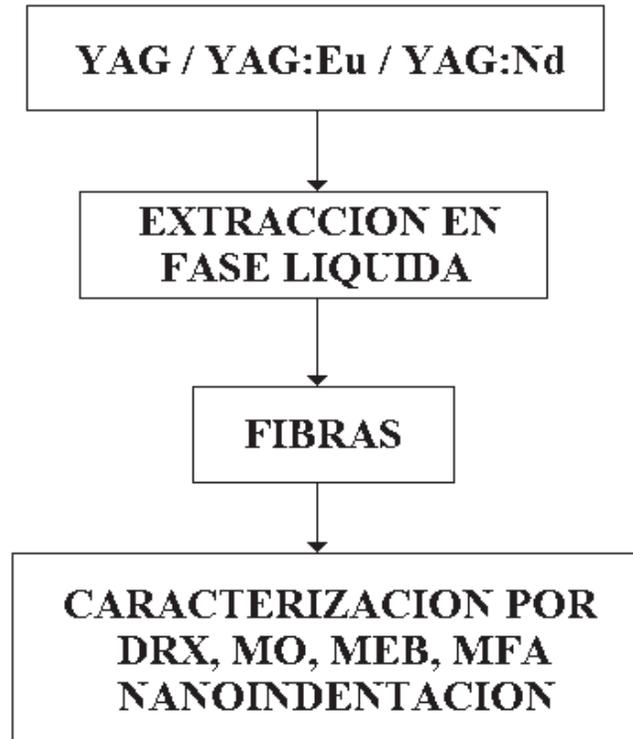


Figura 2.4. Diagrama de bloques para la extracción de fibras.

### ***2.6. Preparación de las Fibras Para la Determinación de Propiedades Mecánicas Mediante Nanoindentación***

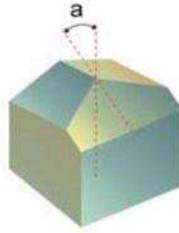
Las fibras obtenidas con el método de extracción en fase líquida se prepararon para medir dureza y módulo de Young. Con este objetivo las fibras se embebieron en resina epóxica, el proceso de solidificación y endurecido de la resina tomó aproximadamente 8 horas. Posteriormente, la muestra se desbastó con papel de SiC del número 120 hasta llegar al número 2000. Finalmente, se pulió la superficie desbastada, primero con alúmina de 3  $\mu\text{m}$  y después con alúmina de 0.03  $\mu\text{m}$  en una máquina Struers. Las muestras para medición de propiedades mecánicas mediante nanoindentación deben tener caras paralelas para que no se muevan durante la medición de las propiedades mecánicas. La superficie de la sección transversal debe estar perfectamente pulida, ya que una rugosidad excesiva puede influir en las mediciones.



Figura 2.5. Nanoindentador Ubi 1 HT.

Para realizar las mediciones se utilizó un nanoindentador Hysitron Ubi 1 (figura 2.5). Este equipo maneja un rango de carga de 10 a 10000  $\mu\text{N}$  y está capacitado para realizar mediciones a carga variable o constante con incrementos fijos. Las mediciones son automatizadas y se deben establecer las condiciones de variación de carga, el número de indentaciones y la distancia entre éstas. Se hicieron 36 mediciones a carga variable, comenzando en 9 mN, con una distancia entre cada indentación de 1.5 veces el tamaño de éstas.

La determinación de la dureza y del módulo de elasticidad se hizo a partir de la curva carga contra profundidad de penetración como ya se mencionó en la sección 1.4. La figura 2.5 muestra una imagen del equipo Ubi 1. La punta con que se realizan las indentaciones tiene una geometría triangular tipo Berkovich (figura 2.6).



---

Berkovich:  $a = 65.03^\circ$   
Mod. Berkovich:  $a = 65.27^\circ$

Figura 2.6. Punta triangular tipo Berckovich.

En la determinación de las propiedades mecánicas, el equipo de nanoindentación Ubi 1 permite realizar las correcciones por apilamiento, que se presentan, principalmente, en materiales relativamente suaves como los metales.

## CAPITULO III ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de los diferentes análisis mediante las diversas técnicas, así como la discusión de los mismos. El orden en el que se presentan corresponde a la caracterización de los polvos y, finalmente, a la caracterización de las fibras.

### *3.1. Análisis de los Polvos sin Adición de Tierras Raras*

#### *3.1.1. Resultados del análisis térmico simultáneo*

Los resultados del análisis térmico simultáneo se presentan en la figura 3.1. La figura 3.1a corresponde al análisis termogravimétrico, donde se observa una pérdida de peso cercana al 50 % alrededor de los 500 °C, lo cual se atribuye a la pérdida de agua, componentes orgánicos y nitratos de este sistema. El comportamiento posterior permanece aproximadamente sin cambio en el peso de la muestra, sin embargo, el inicio de la cristalización ocurre a una temperatura menor de 900 °C, lo cual no repercute en la pérdida de peso, ya que se trata de un reacomodo de los átomos para formar la estructura cristalina. A 1000 °C se observa una pérdida de peso considerable en el material, este comportamiento puede ser debido a que existe alguna cantidad de carbón remanente por la adición del ácido cítrico inicial, y que su oxidación se posterga hasta estas temperaturas[1], la pérdida total de peso es aproximadamente de un 55 % lo que concuerda con estudios previos[1,14]. La figura 3.1b, corresponde al análisis térmico diferencial, en esta figura se presentan tanto la curva de DTA como su derivada, la obtención de la derivada tiene como finalidad maximizar los cambios en la curva para distinguir de manera más clara los eventos que se registran en la muestra. Aproximadamente a 100 °C se observa un pequeño pico endotérmico correspondiente a la eliminación de agua, en el rango de 350-600°C se observan pequeños cambios en la derivada que corresponden a la eliminación de nitratos. A la temperatura de 800°C se puede apreciar un pico en la derivada que corresponde a un cambio exotérmico debido a una cristalización. Finalmente, en el rango de temperatura de 1025-1075 °C, aparecen dos picos exotérmicos que corresponden a la oxidación del carbono remanente.

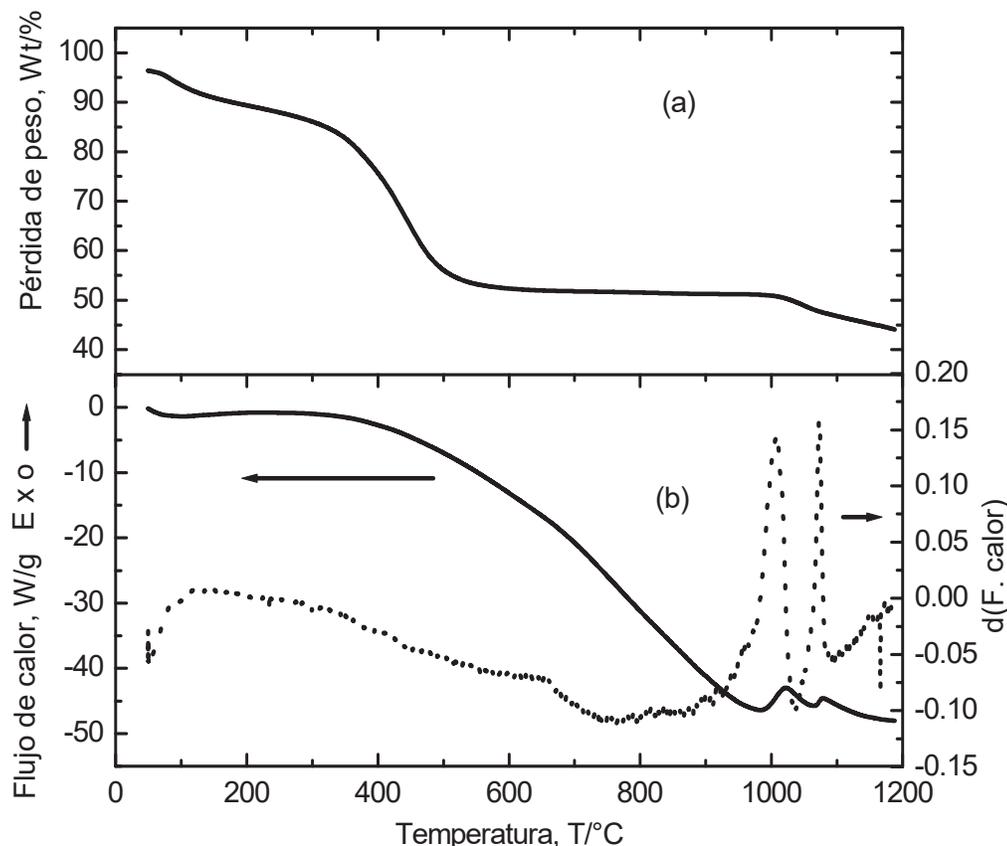


Figura 3.1. Análisis, a) Termogravimétrico (TGA) y b) Térmico Diferencial (DTA) de polvos de YAG.

### 3.1.2. Resultados de termodilatometría

En la figura 3.2, se observa el análisis termodilatométrico de una muestra de polvos obtenidos bajo las condiciones ya mencionadas con anterioridad. En esta figura, se puede observar que en el rango de temperatura comprendido entre 25-780 °C, la muestra sufre una contracción asociada con el acercamiento de los componentes debido a la pérdida de los compuestos orgánicos y nitratos. Posteriormente, se puede apreciar que, alrededor de 825 °C, inicia una expansión, debido al reacomodo de los átomos para alcanzar las posiciones de equilibrio en la red cristalina de la fase YAG, con la derivada de la curva de termodilatometría, se determina el máximo, correspondiente a la velocidad máxima de transformación de la fase, concordando con el análisis térmico diferencial y DRX (figura 3.3). Por lo cual, se puede deducir que el inicio de la cristalización tiene lugar en esta temperatura. Por arriba de 850 °C, la muestra sufre un encogimiento debido al proceso de crecimiento de grano y sinterización. La

termodilatometría es un proceso dinámico, en donde se registran instantáneamente todos los cambios que la muestra experimenta al elevarse la temperatura, por lo cual realiza una determinación más precisa del inicio de la cristalización.

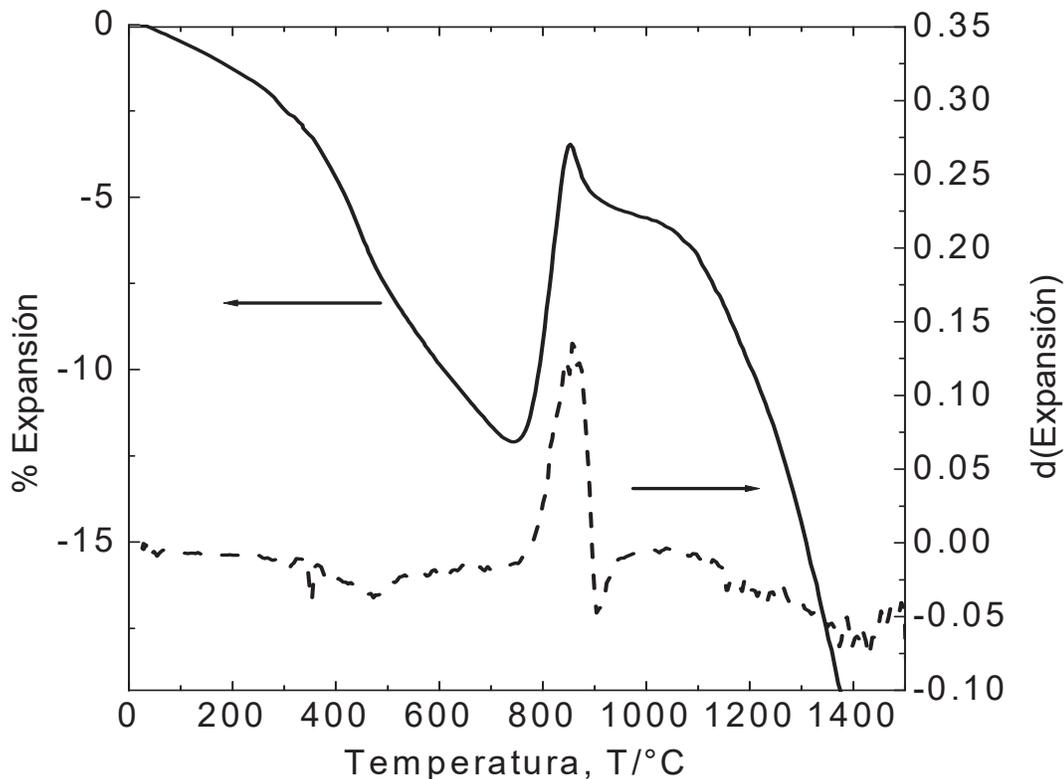


Figura 3.2. Análisis termodilatométrico de polvos de YAG.

### 3.1.3. Resultados de DRX

Para hacer un seguimiento a la transformación cristalina y corroborar los resultados del análisis termodilatométrico se aplicó la técnica de difracción de rayos X a los polvos calcinados a diversas temperaturas que van desde los 750 a los 1200 °C. En la figura 3.3, se presenta el análisis mediante difracción de rayos X de los polvos calcinados a 750, 800, 825, 850, 900 y 1200 °C. De acuerdo con los difractogramas correspondientes a 750 y 800 °C los polvos son amorfos. Cuando la muestra se calcina a mayor temperatura (825 °C de acuerdo al análisis termodilatométrico) aparece la fase cristalina cúbica centrada en el cuerpo, que es la fase YAG, donde el pico más intenso corresponde al plano (420), que aparece

aproximadamente a un ángulo  $2\theta$  de 33 grados. La cristalización directa de la fase YAG aproximadamente, a los 825 °C, sugiere que la etapa de secado mediante pulverización mantiene un mezclado adecuado, reduciendo las distancias de difusión y de esta manera disminuyendo la temperatura de cristalización evitando la aparición de fases intermedias como la fase YAP (Yttrium Aluminum Perovskite) o YAM muy comunes en el procesamiento de este material, como se ha reportado en algunas investigaciones[13,15,17,18,20]. Como es bien sabido, la temperatura de formación de cualquier fase cristalina está relacionada con los coeficientes de difusión de los átomos constituyentes, los coeficientes de difusión a su vez, se ven afectados por una serie de factores, como son el tamaño del ión, su valencia y, por supuesto, por la distancia o camino libre medio que tienen que recorrer para alcanzar sus posiciones finales de equilibrio en la celda unitaria, estos factores constituyen barreras, el tamaño y valencia de los iones en este caso no se ven afectados por lo cual se remarca la disminución de las distancias inter-iónicas mediante el uso del secado por pulverización.

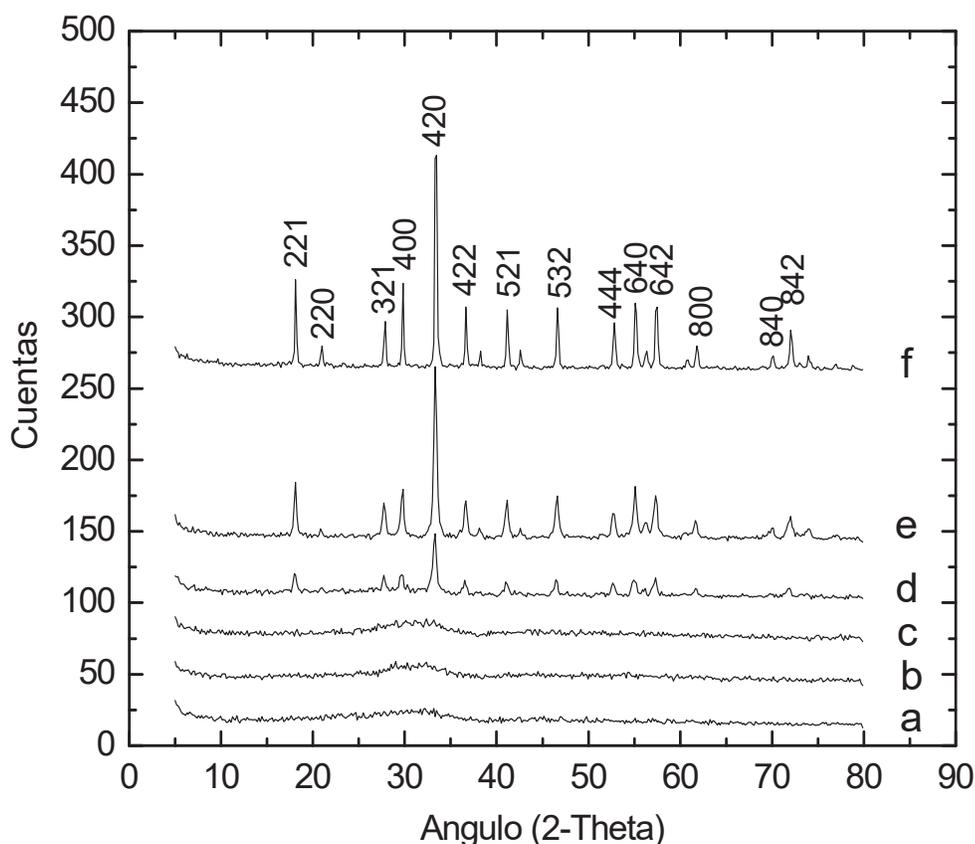


Figura 3.3. Patrón de difracción de RX de los polvos de YAG, muestras calcinadas durante una hora, a) 750b) 800, c) 825, d) 850, e) 900 y f) 1200°C.

La fase YAP presenta dos picos característicos que la diferencian de la fase YAG aproximadamente a los 45 y 50 grados, los cuales no se observan en el análisis de rayos X. Analizando los difractogramas restantes, se aprecia que la calcinación posterior a 900 y 1200 °C incrementa la cristalinidad del material y lo que se refleja en el incremento de la intensidad de los picos de difracción y su forma más estrecha.

El análisis por difracción de rayos X sugiere una cristalización directa, sin la aparición de otras fases intermedias como el YAP, donde la desaparición de esta fase requiere de una calcinación a temperaturas de 1200 a 1300 °C. También este análisis demuestra que la temperatura de inicio de cristalización de la fase YAG es menor a 900 °C, lo cual está de acuerdo con el análisis térmico diferencial donde se observa de manera muy ligera la reacción de transformación a aproximadamente, 825 °C.

#### ***3.1.4. Microscopía electrónica de barrido***

En la figura 3.4b, se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra calcinada a 900 °C, se puede observar que los polvos consisten de aglomerados de partículas en su mayor parte esféricas que se encuentran por abajo de 2  $\mu\text{m}$ , esta morfología es similar en las otras muestras y es característica de polvos obtenidos en secado por pulverización, como ya se ha señalado en secciones anteriores. El mecanismo de este tipo de secado permite obtener esta morfología, los aglomerados en forma de donas o de agujas se producen cuando el mecanismo ya mencionado se desvía del comportamiento, es decir que algunas gotas formadas tienen espacios, y al formarse la esfera y producirse la transferencia de masa tienen que colapsar obteniéndose esas morfologías.

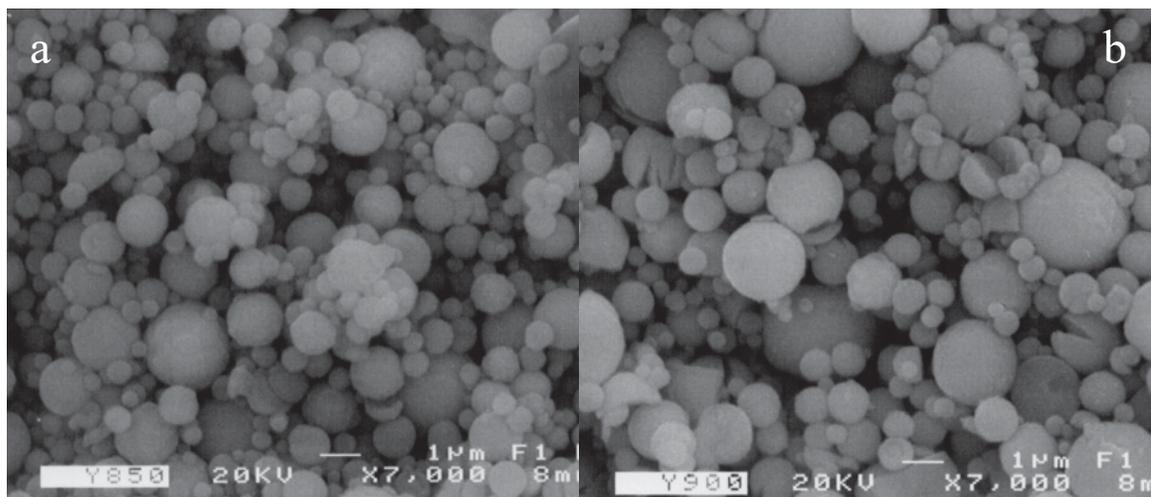


Figura 3.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, polvos de YAG calcinados (a) 850 y (b) 900 °C por una hora.

### ***3.1.5. Microscopía electrónica de transmisión***

En la figura 3.5 pueden observarse imágenes de microscopía electrónica de transmisión en campo claro de polvos calcinados a 900 °C durante una hora. Los aglomerados esféricos están constituidos por cristales de 50 nm aproximadamente. En la unión de dos aglomerados puede distinguirse el inicio de la fusión entre los cuellos de estos dos aglomerados, resultado de la calcinación, teniendo en cuenta que esta temperatura es considerable. Estos aglomerados concuerdan con los que se observaron en las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

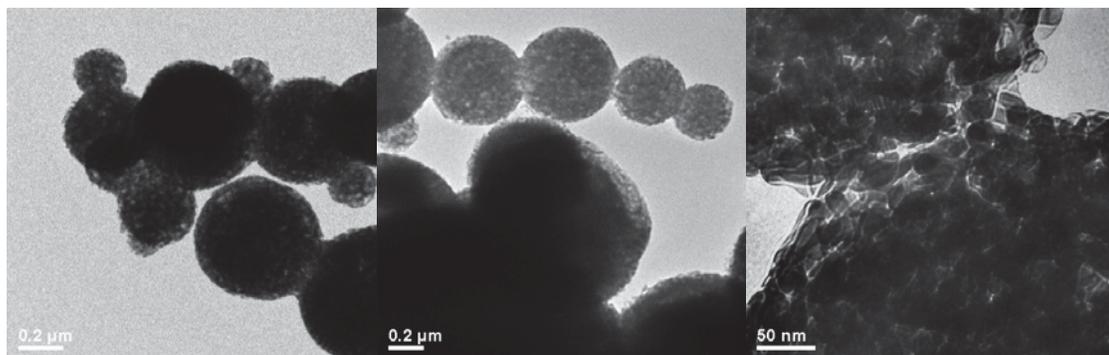


Figura 3.5. Imágenes de campo claro de polvos de YAG calcinados a 900 °C durante una hora.

La figura 3.6 muestra una imagen de alta resolución de polvos de YAG calcinados a 900 °C durante una hora. El modo de alta resolución permite distinguir diferentes planos cristalinos en condición de difracción, en este caso se observa el plano (211) de la fase YAG con una distancia interplanar de 4.905 Å.

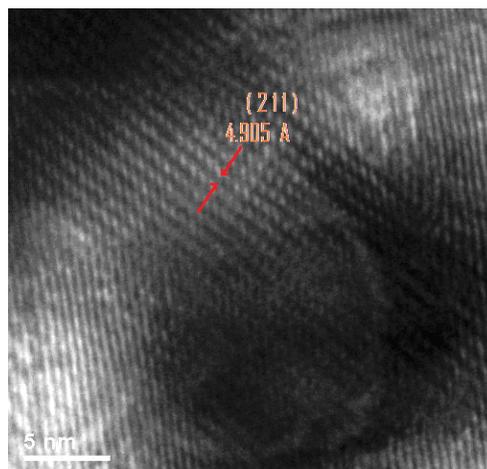


Figura 3.6. Imagen de alta resolución de polvos YAG calcinados a 900 °C durante una hora.

### 3.2. Análisis de los polvos con la adición de tierras raras

Los resultados obtenidos de termodilatometría y rayos X para las muestras sin la adición de tierras raras son complementarios, de tal manera que para las muestras con adición de tierras raras se omite el análisis termodilatométrico y sólo se presentarán los análisis restantes. Como

es sabido los iones  $\text{Eu}^{+3}$  y  $\text{Nd}^{+3}$  entran en solución sólida[50], por lo cual los polvos con adiciones de estos elementos presentan la misma estructura cristalina que los polvos sin adición de dopantes, es decir la estructura YAG cúbica, esto se observa en los difractogramas de rayos X de las figuras 3.7 y 3.8 con adiciones de europio en 2 y 5 % en sustitución del itrio. El mayor porcentaje de adición provoca que se tenga, aparentemente, una disminución en la intensidad de los picos, sugiriendo que, a mayor concentración de dopante, se requiere de mayor tiempo de difusión, relacionado con el coeficiente de difusión diferente al del itrio. Mientras que cuando se adiciona 2 % parece también ser notable la disminución de la intensidad en el difractograma si se compara con la gráfica para el garnet puro a la misma temperatura (850 °C). Como se sabe, los radios iónicos del  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$  y  $\text{Nd}^{+3}$  son 1.015, 1.25 y 1.12 Å respectivamente; de acuerdo con esto, los iones de tierras raras necesitarían un tiempo de difusión mayor que el ión itrio durante el ordenamiento.

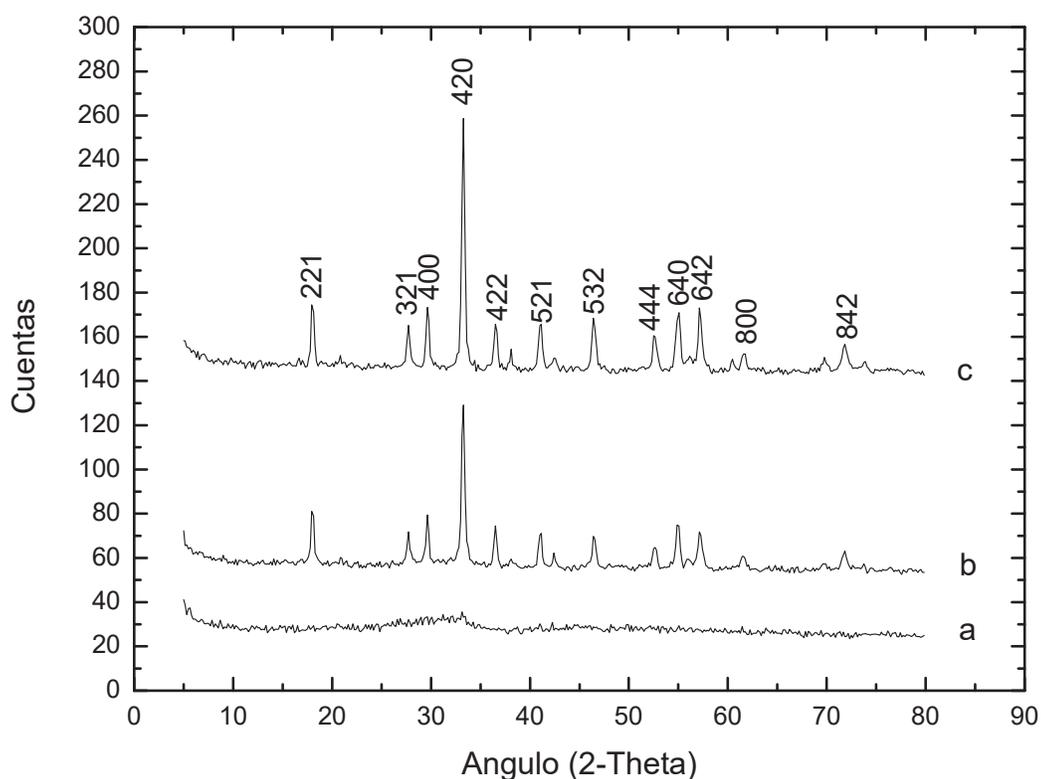


Figura 3.7. Difractograma de rayos X de polvos de YAG: Eu 2%, a) 800, b) 850 y c) 900 °C.

Las figuras 3.9 y 3.10, muestran análisis de difracción de rayos X del garnet con adiciones de neodimio al 2 y 5 %, respectivamente. El comportamiento es muy similar comparando cuando se adiciona europio, la difusión parece retardarse debido a la diferencia en radio iónico y a la diferencia de electronegatividades en los diferentes iones que afectan los coeficientes de difusión globales. A pesar de ello, nuevamente no se observan fases distintas a la fase garnet, como se reportan en algunos trabajos[17,18].

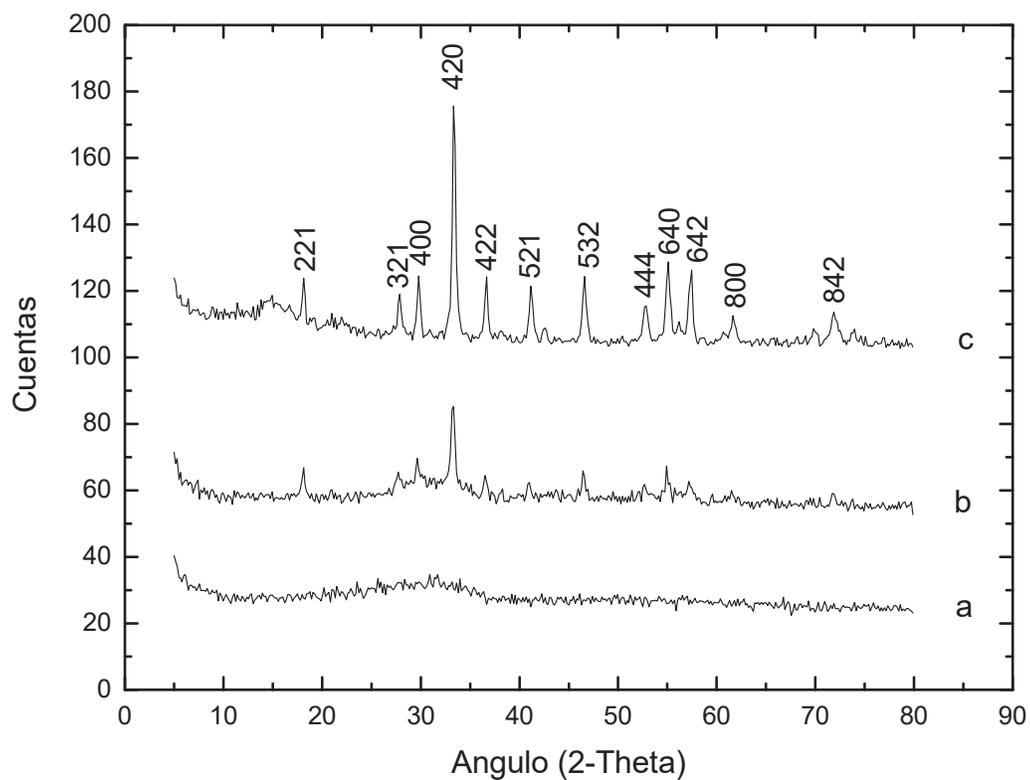


Figura 3.8. Difractograma de rayos X de polvos de YAG: Eu 5%, a) 800, b) 850 y c) 900 °C.

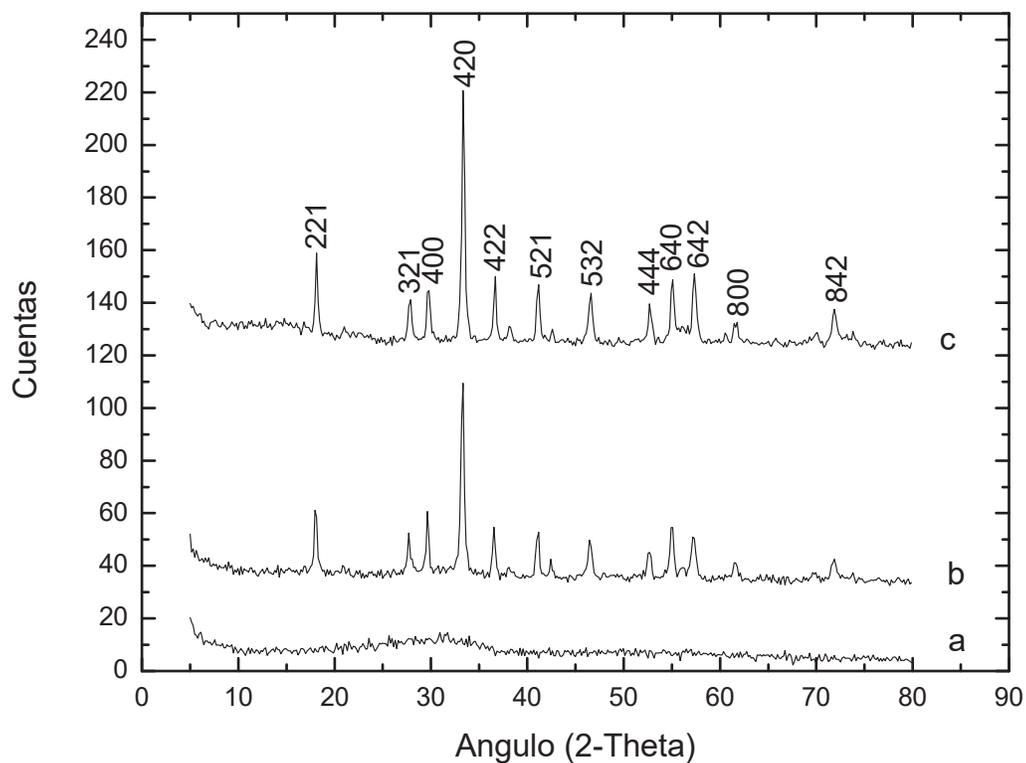


Figura 3.9. Difractograma de rayos X de polvos de YAG: Nd 2%, a) 800, b) 850 y c) 900 °C.

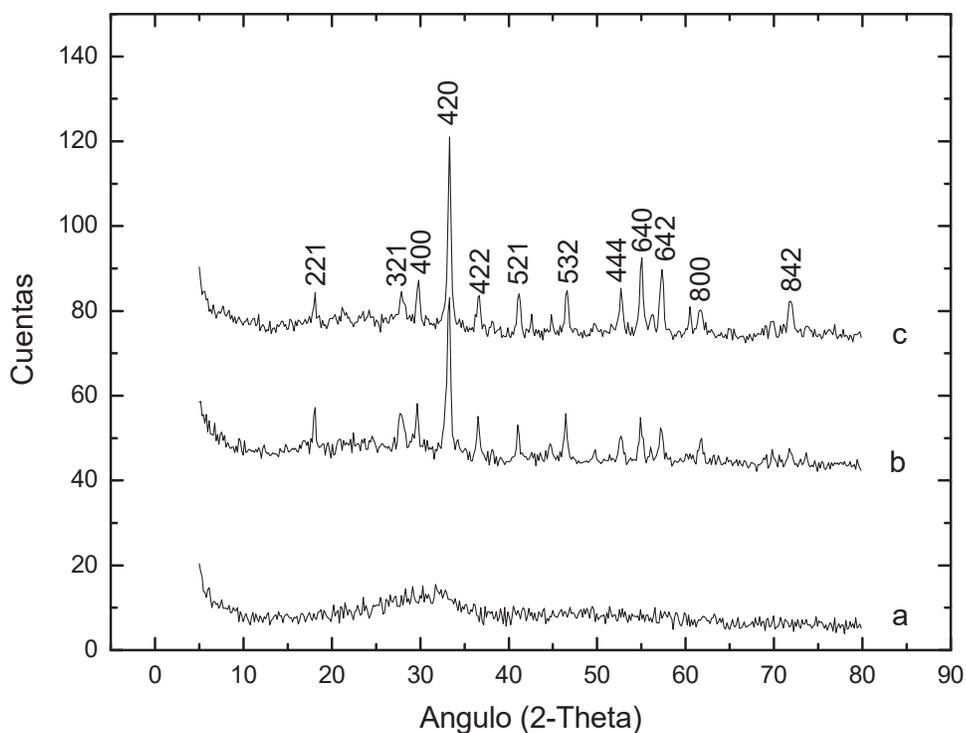


Figura 3.10. Difractograma de rayos X de polvos de YAG: Nd 5%, a) 800, b) 850 y c) 900 °C.

La caracterización de los polvos mediante microscopía electrónica de barrido demuestra que los polvos con adición de las tierras raras en las diversas composiciones preparadas presentan las mismas características de los polvos sin la adición de estos componentes. La morfología es esférica con diámetro promedio de 1  $\mu\text{m}$ . Se observan algunos aglomerados facturados y algunos con forma de donas, formas características de aglomerados obtenidos mediante *spray drying*. Las imágenes de los polvos con adición de tierras raras se presentan en las figuras 3.11 y 3.12. En este caso, la morfología de los polvos obtenidos no es afectada por la composición de la solución alimentada.

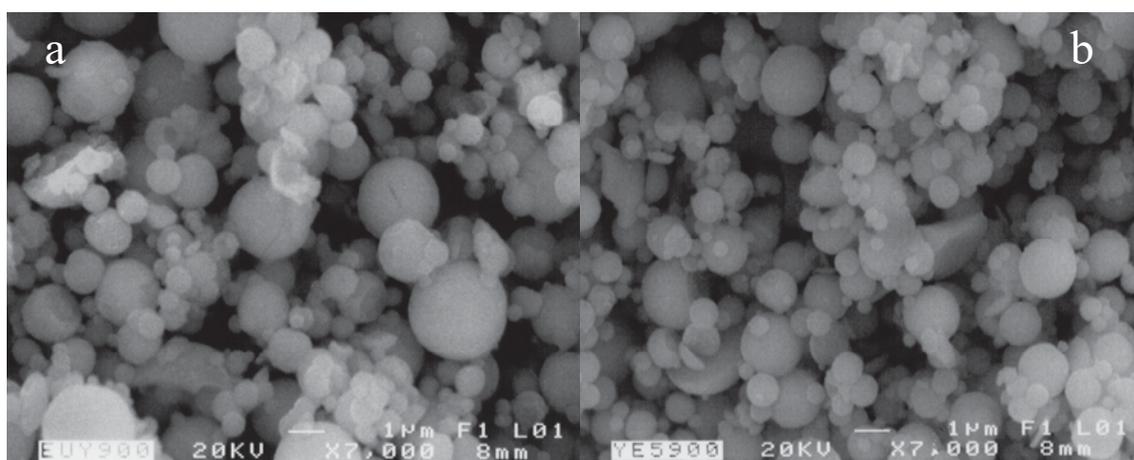


Figura 3.11. Imágenes de MEB de polvos con adición de 2 (a) y 5% (b) de europio, calcinados a 900 °C durante 1 hora.

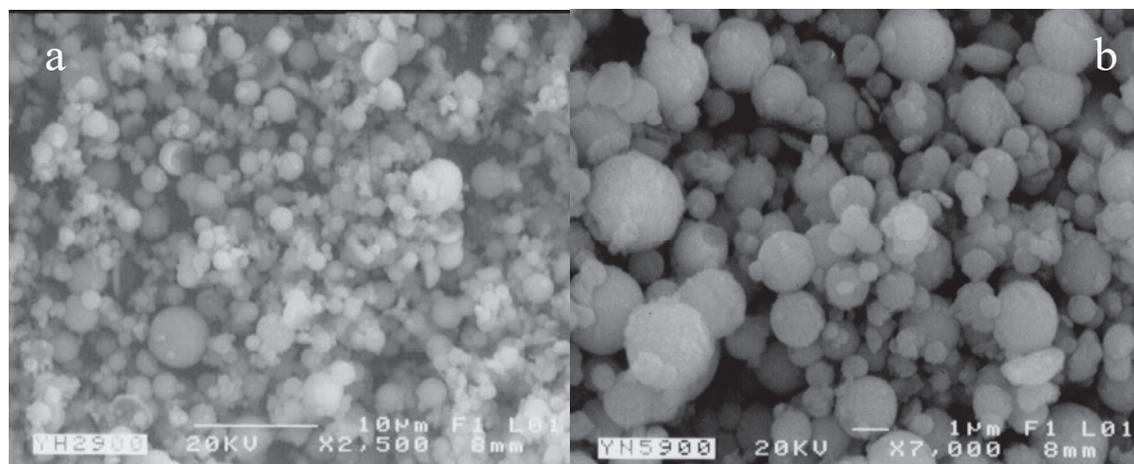


Figura 3.12. Imágenes de MEB de polvos con adición de 2 (a) y 5% (b) de neodimio, calcinados a 900 °C durante 1 hora.

En el MET se realizó un análisis químico para determinar la distribución de los diferentes elementos en los polvos con adición de 2 % de europio, como puede observarse en la figura 3.13. Estas imágenes son filtrados de energía que permiten determinar la composición química. El aluminio se encuentra de color rojo en la figura 3.13b, el itrio de color verde y de color azul se encuentra el europio. En los aglomerados más grandes de la imagen 3.13b no es posible observar claramente la distribución en la parte central del aglomerado ya que son muy gruesos para poder realizar adecuadamente esta técnica, pero aun así es posible distinguir en los bordes la distribución del europio e itrio. La posibilidad de una segregación de europio y la formación de una fase distinta esta descartada, de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, que concuerdan con la distribución elemental mostrada en estas imágenes de filtrado de energía.

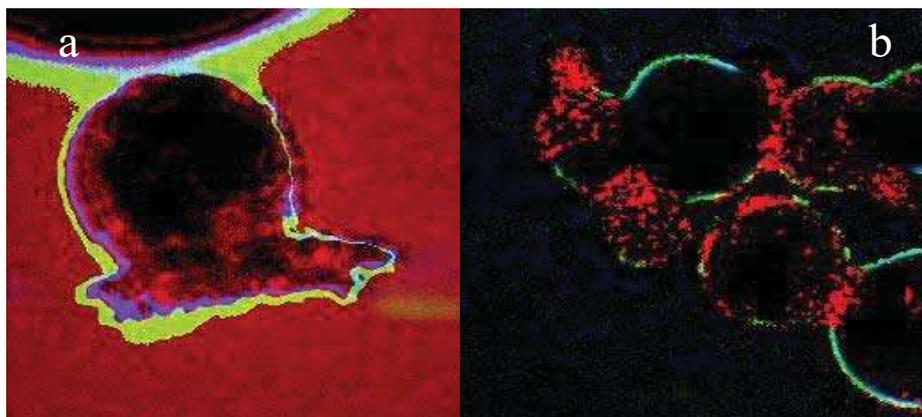


Figura 3.13. Imágenes de filtrado de energía (análisis químico) obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión de polvos con adición de 2 % de europio calcinados a 900 °C por 1 hora.

En la figura 3.14 se presentan imágenes de alta resolución y el patrón de difracción de electrones de polvos con adición de 2 % de europio. En la figura 3.14b se muestran los planos cristalográficos (400) y (321) de la fase YAG con una distancia interplanar de 3.08 (0.308 nm) y 3.24 Å (0.324 nm), respectivamente. Estos planos son dos de los más característicos de esta fase cristalina. La distancia interplanar normal de los planos (400) es de 3.002 Å de acuerdo con la tarjeta de rayos X JCPDS 33-0040, con la adición de europio en un 2 % se incrementa la distancia interplanar en aproximadamente 2.5 %, como resultado de la diferencia en tamaño entre los iones ( $Y^{+3} < Eu^{+3}$ ).

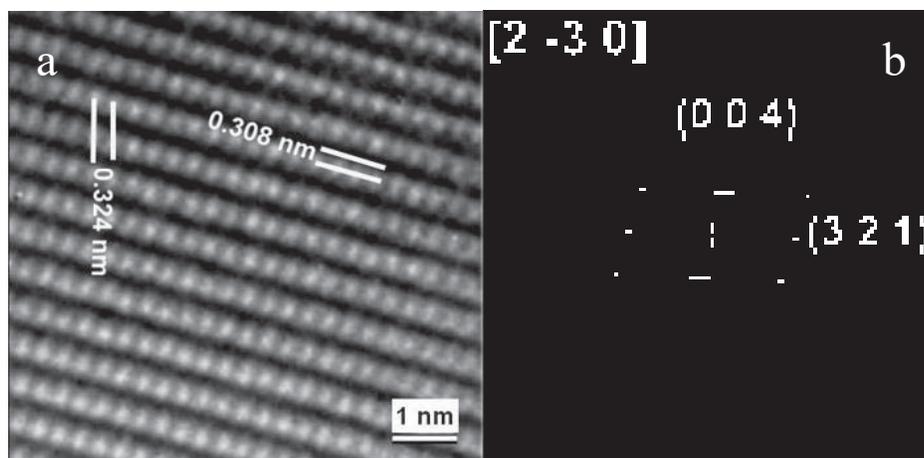


Figura 3.14. Imagen de alta resolución (a) y patrón de difracción de electrones (b) de polvos de YAG: Eu 2% calcinados a 900 °C durante una hora.

Los resultados de microscopía electrónica de transmisión nuevamente muestran los aglomerados esféricos conformados por partículas más pequeñas para los polvos con 5 % de europio, como es mostrado en las figuras 3.15 y 3.16.

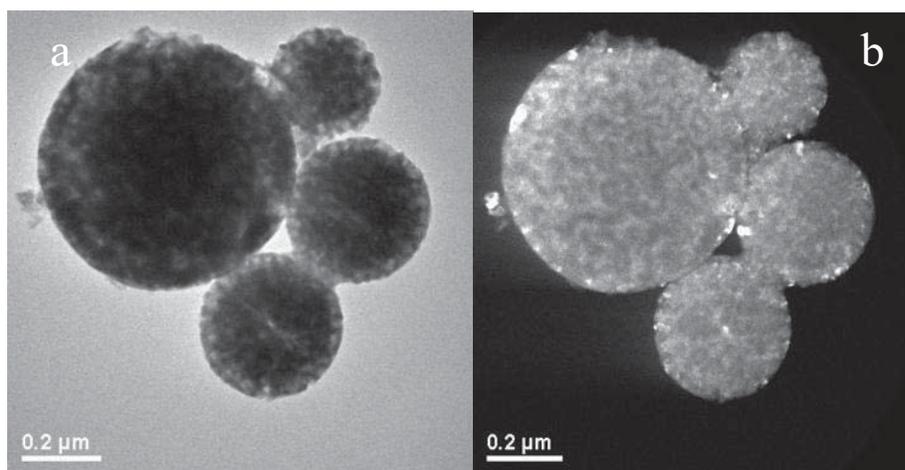


Figura 3.15. Imágenes de MET en campo claro (a) y campo oscuro (b) de polvos con 5 % de europio calcinados a 900 °C por una hora.

Las partículas constituyentes de los aglomerados tienen un tamaño aproximado de 40 nanómetros. En la figura 3.15b, se muestra una imagen de campo oscuro, pueden observarse algunas partículas brillantes, estas son cristales que se encuentran en condiciones de difracción en esa dirección, confirmando la cristalinidad del material. Un aglomerado individual de aproximadamente 100 nanómetros puede observarse en la figura 3.16a en la modalidad de campo claro. En este aglomerado se muestra de manera más clara el tamaño que tienen las

partículas individuales (aproximadamente 40 nanómetros en promedio). La imagen 3.16b está tomada en el modo de alta resolución, los planos atómicos de la fase YAG están bien definidos. El plano (420) con una distancia interplanar de 2.687 Å es el que sugiere este análisis en esta zona.

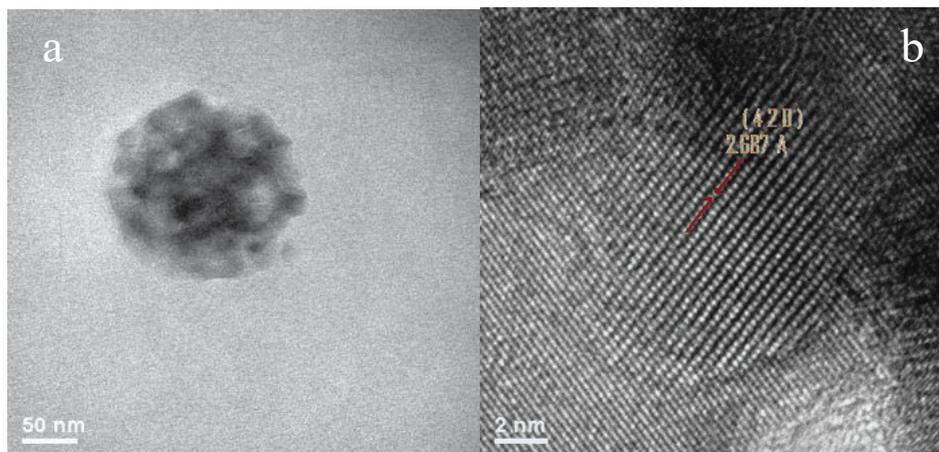


Figura 3.16. Imágenes de MET en campo claro (a) y alta resolución (b) de polvos con 5 % de europio calcinados a 900 °C por una hora.

La caracterización de los polvos con 5 % de neodimio muestran características muy similares con adición de 5 % de europio, y es de esperarse que así sea, debido a la técnica de procesamiento utilizada. Estos resultados muestran una partícula individual de 50 nm aproximadamente y su imagen de alta resolución respectivamente (figura 3.17a y b). Los planos cristalinos mostrados en la figura 3.17b sugieren cierta amorficidad del material; sin embargo, este patrón también puede atribuirse a que no todos los planos se encuentran en condiciones de difracción de Bragg y es así que se observan ciertas partes amorfas. Por otro lado es posible que existan ciertas partes amorfas respecto a los polvos con europio, ya que la difusión de ambos elementos difiere a diferentes factores como ya se ha mencionado con anterioridad, por ejemplo la diferencia en radios iónicos.

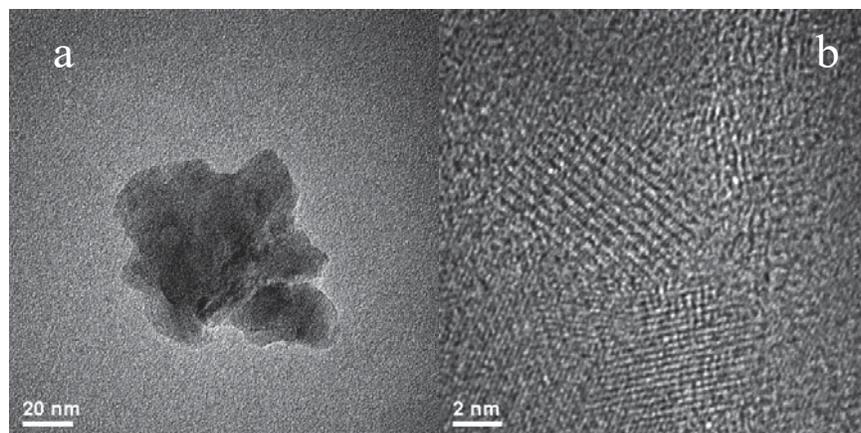


Figura 3.17. Imágenes de MET de polvos con 5 % de neodimio: a) campo claro, b) alta resolución, calcinados a 900 °C durante una hora.

### 3.3. Análisis de las fibras

El método de extracción fue descrito en la parte experimental, y se mencionó que existe una velocidad de enfriamiento de alrededor de  $10^5$  °K por segundo. Esto permite obtener fibras amorfas, es decir sin un orden cristalino de largo alcance. El análisis de rayos X así lo confirma en la figura 3.18. Las diferentes curvas que se muestran corresponden a todas las composiciones de fibras que se experimentaron. Todas las composiciones son amorfas excepto en la composición YAG pura donde pueden observarse dos picos pequeños que indican la presencia de cierto orden cristalino. El principal pico que se observa es el correspondiente al plano (420) de la fase pura YAG el cual se encuentra aproximadamente a los 33 grados. El resto de las composiciones son completamente amorfas.

Se ha sugerido que la adición de tierras raras promueve la formación de fase vítrea (amorfa), disminuyendo la viscosidad del material; de tal manera que la película de líquido extraída durante el proceso es más delgada debido a que la transferencia de momentum disminuye y el enfriamiento de la fibra es más rápido no permitiendo que se forme un arreglo en el material y generando fase amorfa. A primera vista esto sucede en las fibras con adiciones de europio y neodimio de acuerdo con los difractogramas de rayos X.

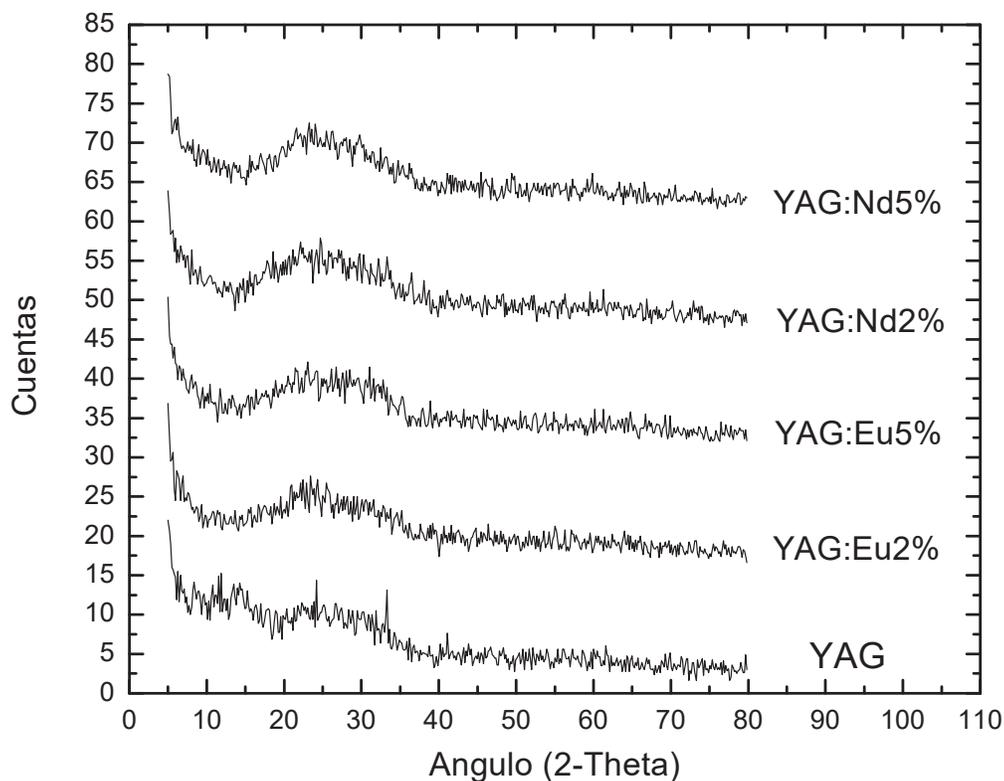


Figura 3.18. Análisis de rayos X para las diversas composiciones de fibras sin tratamiento alguno.

El método de extracción en fase líquida ya se ha utilizado anteriormente para la obtención de fibras con diversas composiciones[37,38,40,41]. Las fibras poseen sección transversal circular a excepción donde el disco metálico tiene contacto con la misma; el contacto con el disco genera la formación de una pequeña huella a lo largo de fibra en forma de canal. Esta huella constituye un defecto de alguna manera, ya que en pruebas de tensión realizadas muestran que la falla de la fibra comienza en esta parte. Además, en esta sección se concentran algunos esfuerzos resultantes de la elevada velocidad de enfriamiento. La delgada capa inicial que se extrae rápidamente se enfría y solidifica, posteriormente una capa de líquido adicional se adhiere a ésta, de tal manera que la velocidad de enfriamiento de esta capa posterior es ligeramente menor generando que se acumulen esfuerzos. Las pruebas de tensión realizadas en otros trabajos demuestran que esta sección de la fibra contiene esfuerzos disminuyendo la resistencia de la fibra. Al inicio de la extracción el disco tiene contacto con la gota del material cerámico formándose una película delgada de material sólido que se adhiere al disco. Una vez que esta capa se forma instantáneamente, el disco sigue girando, durante este periodo, una mayor cantidad de material se solidifica incrementando el espesor de la fibra. Finalmente, la

fibra se libera del disco mediante la acción de la fuerza centrífuga, de gravedad y debido a la contracción del material cerámico, de manera tal, que las fibras son colectadas en un extremo. La morfología de las fibras extraídas se muestra en la figura 3.19 y 3.20. Las fibras presentan un diámetro de 20-30  $\mu\text{m}$  independientemente de su composición y todas las fibras mantienen las mismas características. Es difícil percibir a simple vista la influencia de las tierras raras durante la extracción; no obstante la extracción de fibras del garnet puro fue un poco más difícil. La forma de la sección transversal está dominada por la acción de la tensión superficial, ya que, al iniciarse la formación de una película delgada en el disco metálico, el material líquido tiende a reducir la energía superficial, formándose así una sección circular en la fibra. La variación del diámetro en las fibras es debido a que, durante la extracción, la gota del cerámico está disminuyendo constantemente de manera que el disco al inicio puede extraer fibras más gruesas (30  $\mu\text{m}$ ) y cuando la gota está por terminarse el diámetro incluso puede ser de 15  $\mu\text{m}$ .

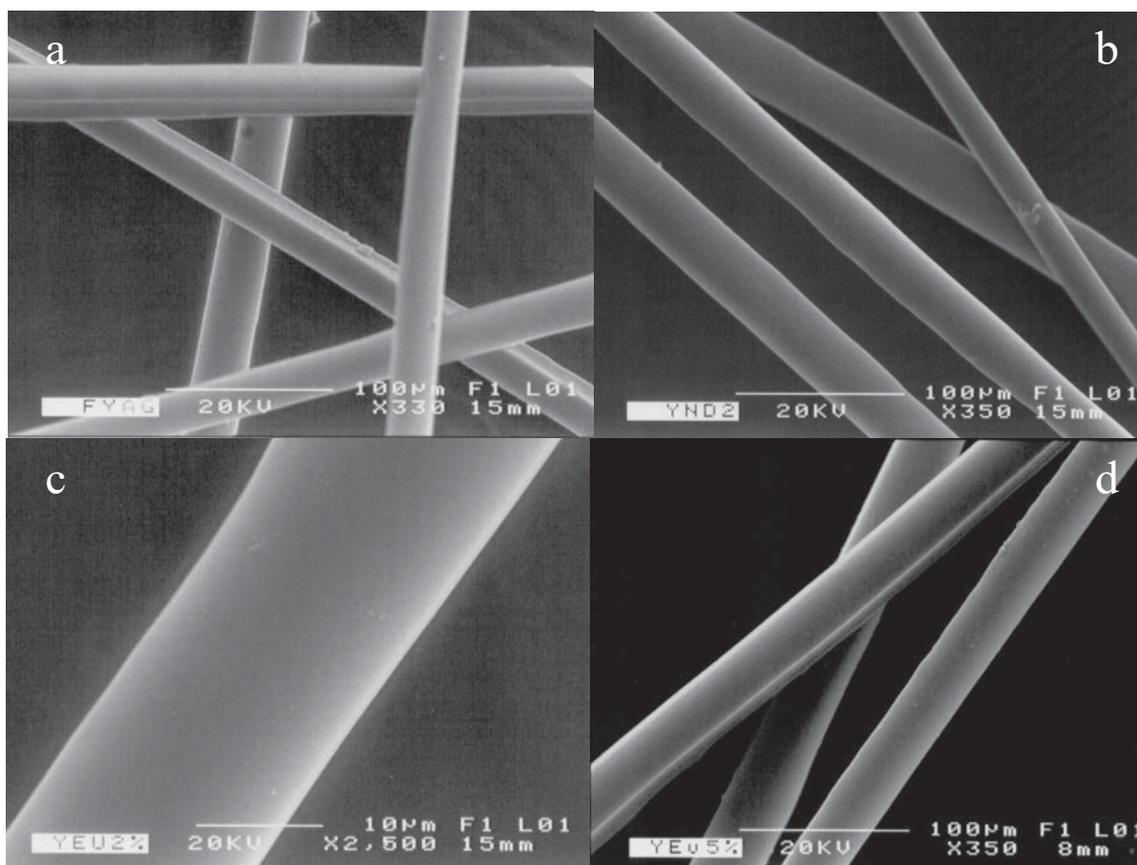


Figura 3.19. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de fibras de YAG (a), YAG: Nd 2% (b), YAG: Eu 2% (c) y YAG: Eu: 5% (d).

Las fibras pueden obtenerse en diámetros menores si así se desea, cambiando el disco metálico por otro con un filo más fino. El disco utilizado tiene un radio de curvatura de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ . Es posible obtener fibras de unas cuantas  $\mu\text{m}$  de tal manera que el tamaño de la huella que produce el disco sea mucho menor.

El método de extracción en fase líquida, es muy versátil, se pueden extraer fibras con diferentes morfologías sólo basta con modificar el disco metálico, la longitud de las fibras pueden variar desde milímetros hasta unos 5-45 cm. Se pueden extraer fibras de cualquier tamaño, incluso se pueden extraer películas delgadas. Por otro lado, es el método más barato conocido hasta ahora para la producción de fibras, si tomamos en cuenta el método del sol-gel.

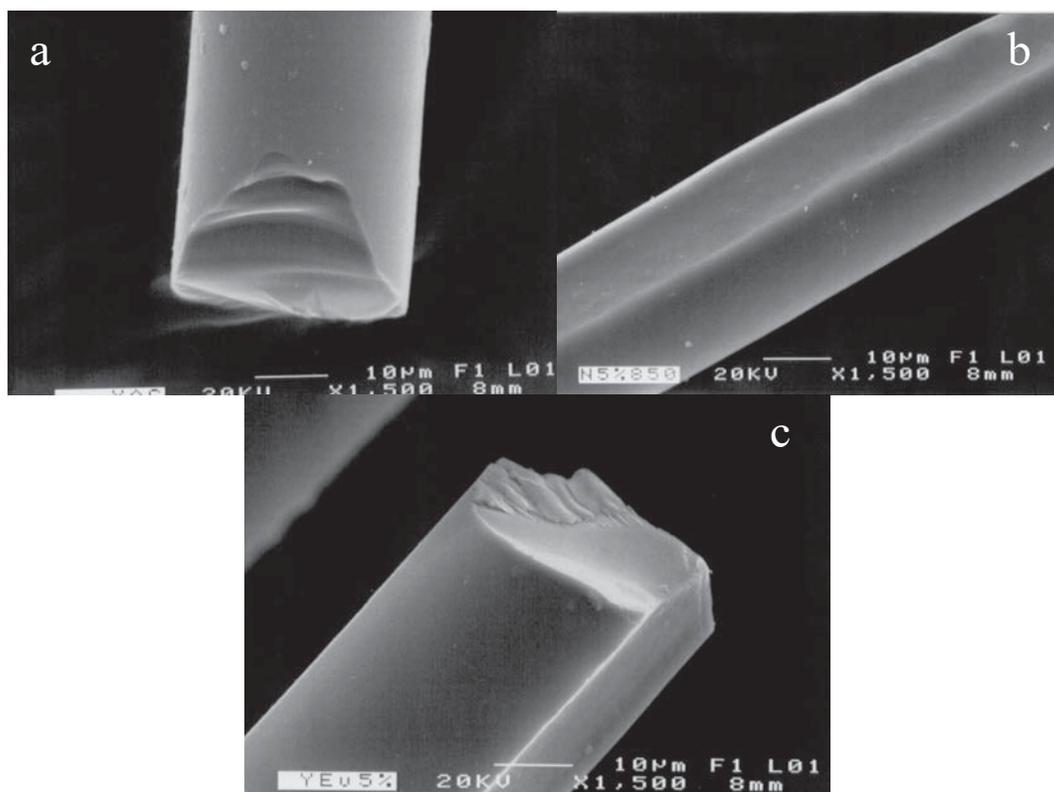


Figura 3.20. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de fibras de YAG (a), YAG: Nd 5% (b) y YAG: Eu 5% (c).

Por inspección microestructural en las fibras de la figura 3.20, donde se presentan algunas fibras fracturadas, no se observa porosidad en el volumen del material.

### 3.4. Análisis de propiedades mecánicas de las fibras

Como resultado de la preparación de las muestras para la medición de propiedades mecánicas mediante nanoindentación, en la figura 3.21 se muestra una imagen tomada con el microscopio óptico de la sección transversal de una fibra, puede observarse claramente la marca que deja el disco metálico al extraerse la fibra. El área donde deben efectuarse las mediciones debe ser seleccionada. Esta área puede tener un tamaño de  $16 \times 16 \mu\text{m}$ , donde se depositan 36 indentaciones a intervalos de distancia de  $2 \mu\text{m}$ , el equipo inicia aplicando la carga mayor ( $9000 \mu\text{N}$ ) y va disminuyendo hasta alcanzar los  $10 \mu\text{N}$ . Al finalizar la prueba automáticamente se toma una imagen por MFA de toda el área donde se colocaron las indentaciones. De esta manera, si existiera un comportamiento anormal de los datos obtenidos puede relacionarse con algunos defectos de la indentación, o que la indentación se hubiera colocado fuera de la muestra, lo cual puede pasar con facilidad en muestras tan pequeñas como la sección transversal de una fibra, lo cual no ocurre en materiales en bulto, donde se tiene una gran sección donde realizar las mediciones.

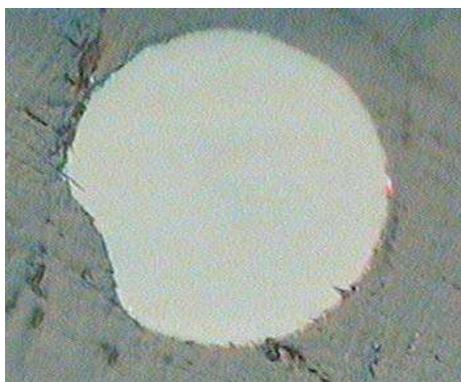


Figura 3.21. Imagen de MO de la sección transversal de una fibra de YAG para realizar ensayos de nanoindentación.

Es importante recalcar la dificultad que se tiene durante el montaje de las muestras y pulido ya que la resina epóxica donde son montadas es mucho más suave que las fibras, lo cual implica algunos problemas al momento de pulir y lograr una superficie aceptable para las pruebas. Aunado a ello, toma un tiempo suficiente en localizar las fibras antes de la prueba. Una imagen de fuerza atómica antes de realizar las indentaciones se muestra en la figura 3.22.

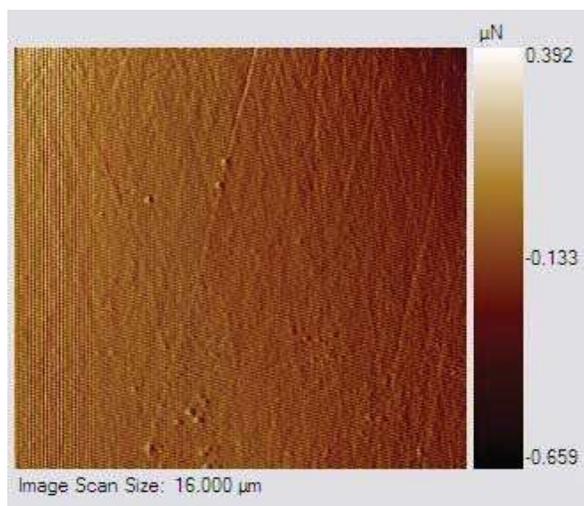


Figura 3.22. Imagen de MFA del área de una fibra de YAG: Nd 5% para ensayos de nanoindentación.

En la figura 3.23 se muestran algunas indentaciones sobre una fibra de YAG:Nd5% las cuales se encuentran bien distribuidas en el área seleccionada que corresponde a la figura 3.22. En la parte superior de la imagen es posible distinguir la fibra y el inicio de la resina donde se encuentra montada la muestra. La distancia entre cada indentación debe ser por lo menos de 1.5 veces el tamaño de la misma para evitar incluir en las mediciones alguna variación por endurecimiento provocado por una indentación muy próxima.

Cuando una indentación es colocada fuera de la muestra sobre la resina se refleja inmediatamente en la curva de carga contra profundidad de contacto, en la gráfica se observa una gran profundidad a cargas muy pequeñas ya que la resina es mucho más suave que la fibra.

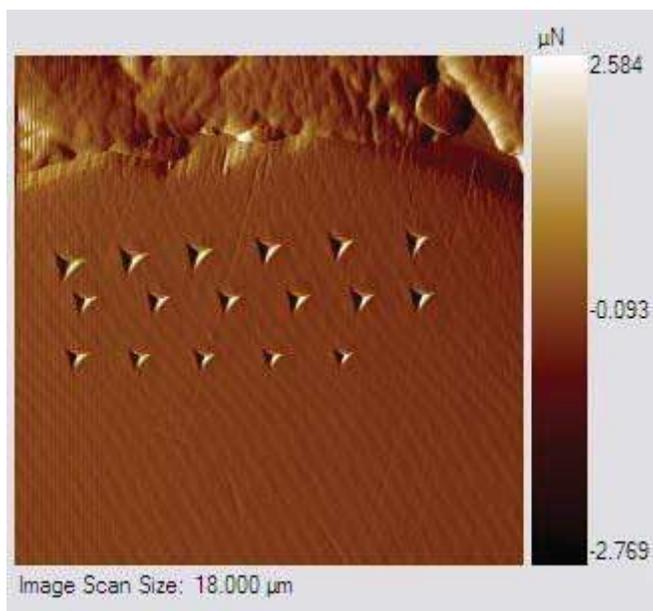


Figura 3.23. Imagen de MFA de algunas nanoindentaciones sobre una fibra de YAG: Nd 5%.

Existen algunos efectos que pueden influir en la medición de las propiedades mecánicas, como son el apilamiento en los costados de la indentación, el efecto por el tamaño del indentador el cual se observa en una profundidad de contacto menor a los 50 nm y el hundimiento, este último fenómeno ocurre cuando el material es demasiado suave y el indentador se hunde en su totalidad en la muestra. Todos estos efectos son tomados en cuenta y el equipo puede determinar los valores de dureza y módulo de elasticidad de la muestra directamente de la curva. En la figura 3.24, se muestran las curvas de dureza y módulo elástico en función de la profundidad de la indentación para las fibras con adiciones de 2 % de neodimio, estas propiedades permanecen aproximadamente constantes con la profundidad y no se observa algún comportamiento extraño de las muestras. Los valores correspondientes a profundidades menores a 50 nm se eliminaron ya que el efecto del tamaño de la punta es común dentro de este rango y ambas propiedades se ven influenciadas, observándose valores por arriba del promedio. Los datos para las diversas composiciones investigadas se comportan de manera similar a la composición con 2 % de neodimio.

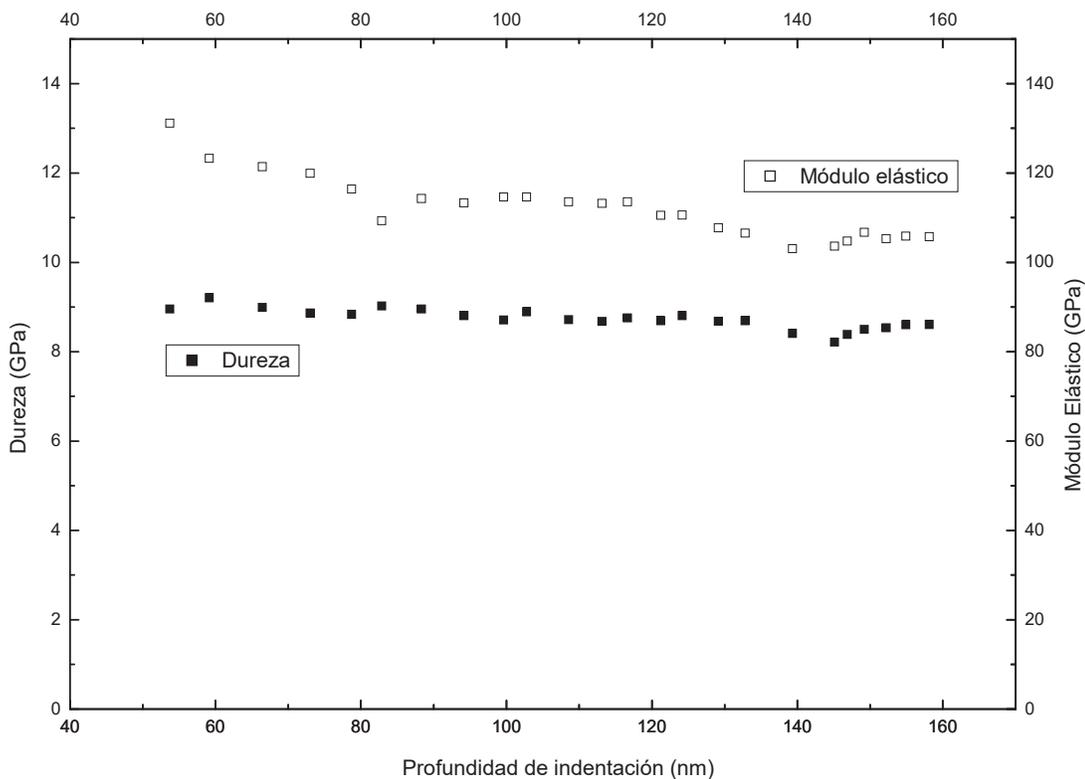


Figura 3.24. Curvas de dureza y módulo elástico en función de la profundidad de indentación en la muestra con 2 % de neodimio.

En la figura 3.25, se muestran tres curvas de carga contra profundidad de la indentación, para la composición YAG, YAG:Eu2% y YAG:Eu5%, para las composiciones con adiciones de europio, las cargas aplicadas son a 9 mN y para las fibras de YAG a 5 mN; sin embargo las mismas cargas y número de pruebas se realizaron para cada composición.

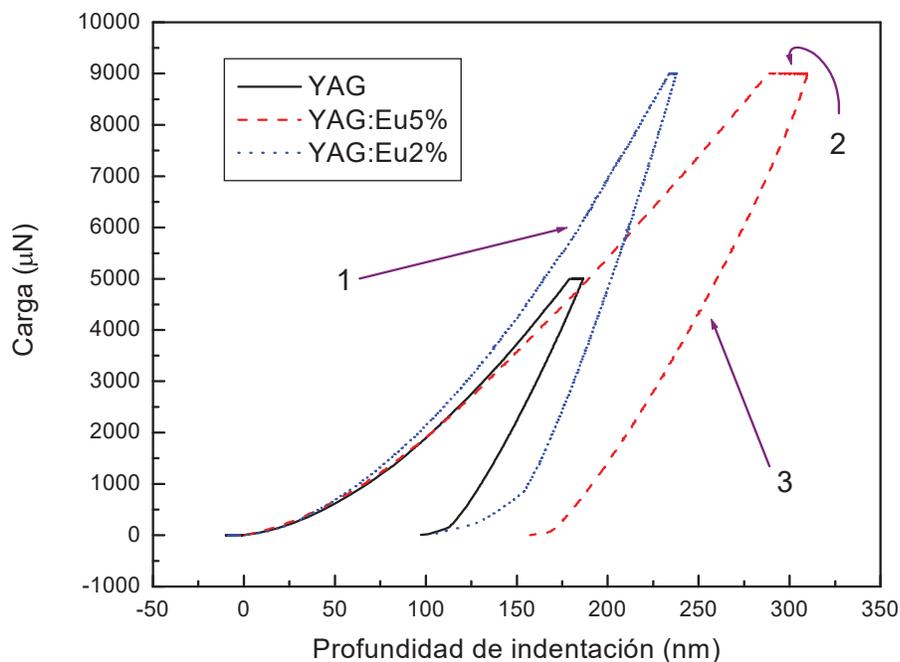


Figura 3.25. Curvas de carga contra profundidad de indentación, para fibras con composición YAG, YAG: Eu 2% y YAG: Eu 5%

Durante cada prueba se genera una curva de este tipo, así que para 36 indentaciones se construyen 36 gráficas de este tipo y de cada una de ellas se obtiene un valor de dureza y módulo elástico. Cada curva se divide en 3 secciones, la sección 1 que corresponde al proceso de aplicación de la carga del indentador, la porción 2 que es el periodo durante el cual se mantiene la carga aplicada y, finalmente, la sección 3 del proceso de retiro lento de la carga. En esta misma gráfica es posible distinguir que la muestra con adición de 5 % de europio es más suave, ya que su curva carga-descarga está más hacia la derecha, lo que indica que a un valor de carga dado la profundidad de la indentación es mayor comparando con las composiciones YAG y YAG:Eu2%.

El equipo Hysitron tiene la capacidad de reconstruir la imagen en 3D lo que permite observar con más detalle la superficie de contacto de la indentación y, de esta manera, cuantificar el efecto de la recuperación elástica no uniforme de la muestra. La figura 3.26, muestra una imagen en 3D de las indentaciones de la figura 3.23. Este método de medir las propiedades mecánicas está siendo utilizado actualmente y, principalmente, en la evaluación de películas delgadas, materiales compuestos y en algunos materiales en bulto donde la realización de pruebas a mayor escala es prohibitivo debido al costo del propio material.

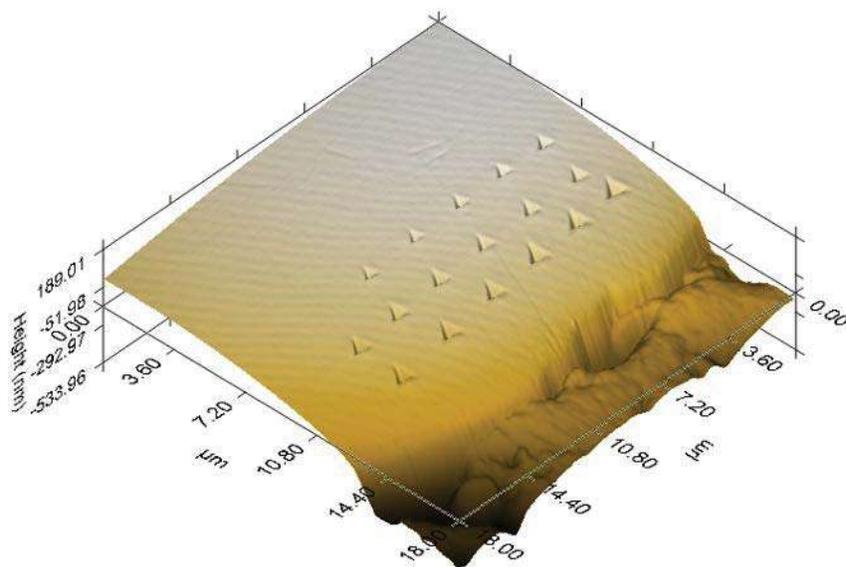


Figura 3.26. Imagen en 3D de las nanoindentaciones correspondientes a la figura 3.22.

Las diferentes composiciones de fibras se sometieron a la misma cantidad de indentaciones para determinar sus propiedades (36 indentaciones a carga variable). Los resultados se muestran en la tabla 3. La determinación de las propiedades mecánicas de las fibras mediante nanoindentación muestra que las fibras sin adición de tierras raras tienen una dureza y módulo de Young menor que cuando se adicionan tierras raras en un 2% en sustitución del itrio.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de las fibras con diferentes composiciones.

Composición	Diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
YAG	20-30	5.40	78.72
YAG:Eu2%	20-30	6.10	97.98
YAG:Eu5%	20-30	4.56	60.68
YAG:Nd2%	20-30	8.73	112
YAG:Nd5%	20-30	6.85	48.91

Se puede observar, que la adición de 2 % de Eu o Nd mejoran las propiedades de las fibras. Sin embargo, con un 5 % de los mismos elementos ambas propiedades se ven disminuidas.

Con adición de 2 % de neodimio resultan los mejores resultados de dureza y módulo de elasticidad.

Los valores del módulo elástico están íntimamente relacionados con la fortaleza de los enlaces presentes en el material, como las fibras están compuestas por una fase amorfa, donde solo existe arreglo a corto alcance, las interacciones atómicas son más débiles que si se tuviera una estructura cristalina dentro del material[6,7,50]. La adición de tierras raras, modifica las interacciones atómica dentro de las fibras, ya que la fortaleza y naturaleza de estas interacciones están relacionadas con el tamaño del ión y de electronegatividad. Cuanto mayor sea el tamaño del ión más débil son las interacciones entre los diferentes átomos que forman el material. Por otro lado, las electronegatividades del itrio, europio y neodimio son 1.22, 1.2 y 1.14 Paulings, mientras que la electronegatividad del oxígeno es 3.44 y sólo es menos electronegativo que el fluor. Esto significa que las interacciones entre el neodimio y el oxígeno son mucho más fuertes que entre el oxígeno e itrio, lo cual explica su mayor módulo de elasticidad, de igual manera, las interacciones entre el europio y el oxígeno son más fuertes que entre el itrio y el oxígeno. El neodimio es el catión más electropositivo de los tres. Si consideramos el tamaño de los átomos, el europio tiene el radio iónico más grande entre estos tres cationes y se esperaría que la adición de este elemento al garnet disminuyera las propiedades, sin embargo, la electronegatividad menor de este respecto del itrio permite obtener mejores propiedades. Ahora, si consideramos el Eu y Nd, este último tiene un tamaño menor (1.12 Å) respecto del europio (1.25 Å) en un 11 %, esto sugiere que el neodimio interaccionaría más fuertemente con el oxígeno resultando en un material más fuerte, y eso es lo que se observa, el módulo de Young con adición de 2 % de neodimio comparando con la adición de 2 % de europio incrementa el módulo de elasticidad en un 15 %. Al adicionar 5% de ambos componentes por separado se esperaría que el comportamiento de las propiedades mecánicas fuera el mismo, sin embargo, el módulo elástico de las fibras con adiciones de 5 % de neodimio es un poco menor que las fibras con adiciones de 5 % de europio. Sin embargo, la dureza siempre es mayor cuando se encuentra presente el neodimio. Estas diferentes interacciones sugieren que se debe a que las fibras con un 2% de elementos dopantes pueden contener cierta cantidad de nanocristales en todo el volumen de la fibra. Por el contrario con un 5 % de los mismos elementos la tendencia a que se produzca una fase amorfa es mayor disminuyendo las propiedades mecánicas.

La fase amorfa de las fibras se ve reflejada en los valores moderados de dureza y módulo de elasticidad en las diferentes composiciones de las fibras. Esto se puede apreciar con mayor claridad si comparamos el módulo elástico de algunas fibras comerciales con las obtenidas mediante extracción en fase líquida. En la tabla 4, se encuentran estos valores y se observa claramente que la cristalinidad de las fibras comerciales confieren un módulo elástico mayor y es más evidente cuando se trata de fibras monocristalinas, como en el caso de las fibras comerciales Saphikon compuestas de 100 por ciento alúmina en forma de monocristales lo que elimina la existencia de límites de grano y porosidades, que disminuyen las propiedades mecánicas en las otras fibras.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de diferentes fibras comerciales.

Tipo de fibra	Composición (% w)	Diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Nextel 312 (3M)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -62, $\text{SiO}_2$ -24, $\text{B}_2\text{O}_3$ -14	10-12	1700	152
Nextel 440	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -70, $\text{SiO}_2$ -28, $\text{B}_2\text{O}_3$ -2	10-12	2000	186
Nextel 480	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -70, $\text{SiO}_2$ -28, $\text{B}_2\text{O}_3$ -2	10-12	2070	220
Nextel 550	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -73, $\text{SiO}_2$ -27	10-12	2240	220
Nextel 610	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -99, $\text{SiO}_2$ -0.2-0.3, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -0.4-0.7	10-12	1900	370
Saffil (ICI)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -96, $\text{SiO}_2$ -4	3	1000	100
Saphikon	Single cristal $\text{Al}_2\text{O}_3$	70-250	3100	380
Sumitomo	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -85, $\text{SiO}_2$ -15	9	2600	250
	<b><math>\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}</math></b>	<b>20-30</b>	<b>700</b>	<b>78.72</b>
	<b><math>\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}2\%*</math></b>	<b>20-30</b>	<b>-----</b>	<b>97.98</b>
	<b><math>\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}5\%*</math></b>	<b>20-30</b>	<b>-----</b>	<b>60.68</b>
	<b><math>\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}2\%*</math></b>	<b>20-30</b>	<b>-----</b>	<b>112.0</b>
	<b><math>\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}5\%*</math></b>	<b>20-30</b>	<b>-----</b>	<b>48.91</b>

\* el porcentaje en estas fibras es porcentaje atómico respecto al itrio.

La representación de los resultados de manera gráfica para las diferentes composiciones se presenta en las figuras 3.27 y 3.28. Los resultados de dureza se encuentran representados en la figura 3.27. Las fibras con mayor dureza son las que se produjeron con adición de 2 % de neodimio.

En la figura 3.27, se presentan los resultados de dureza para las composiciones obtenidas, en donde se observa que el comportamiento es muy similar al del módulo elástico, primero hay un incremento con una adición de 2 % de tierras raras, y una posterior disminución con un 5%, y al igual que con el módulo elástico, este comportamiento se relaciona con las características de los iones que se están adicionando.

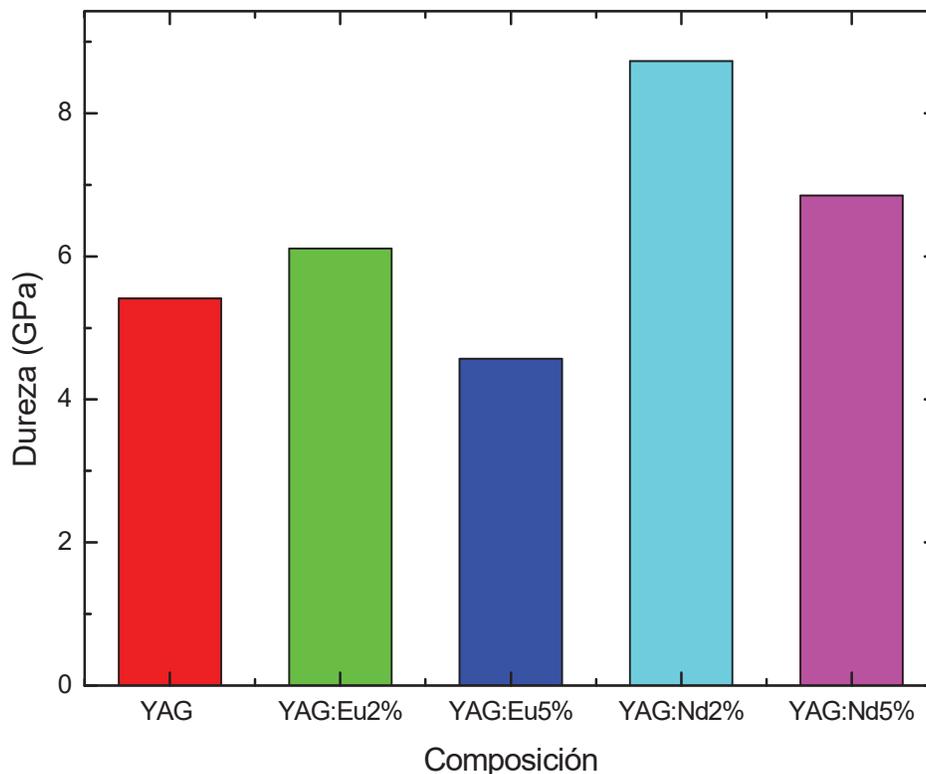


Figura 3.27. Gráfica de la dureza con la composición de las fibras.

El módulo de elasticidad mayor lo presentan también las fibras con neodimio al 2%, esto puede observarse en la figura 3.28. Evidentemente, al adicionar un mayor porcentaje de tierras raras las interacciones entre los átomos son más débiles disminuyendo las propiedades mecánicas de las fibras, incluso estas propiedades son menores comparando con la composición del garnet puro. Posiblemente, como ya se mencionó, un mayor porcentaje de tierras raras aumenta la amorficidad del material. En un material amorfo las distancias interatómicas son mayores respecto del material cristalino de la misma composición[6,7], este incremento en las distancias genera un enlace o interacción más débil disminuyendo

considerablemente la energía del enlace y, en consecuencia, las propiedades mecánicas del material.

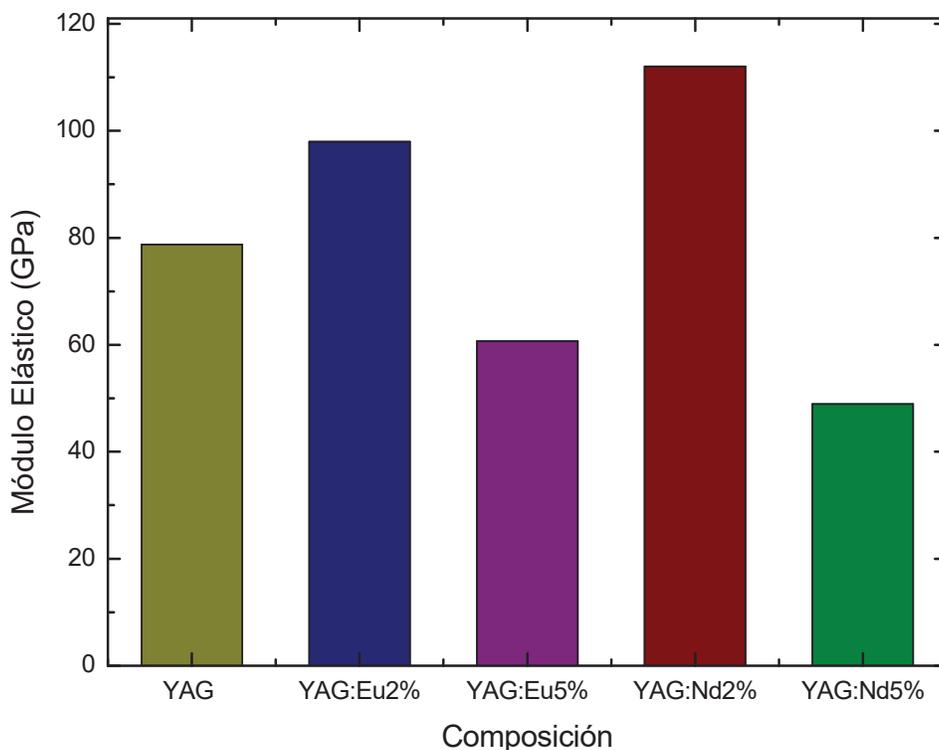


Figura 3.28. Curva de módulo elástico contra composición de las fibras.

Remarcando el trabajo realizado y de acuerdo con los resultados obtenidos en la síntesis del garnet de itrio-aluminio es posible decir que la utilización de la técnica de secado por pulverización permite una reducción en las distancias efectivas de difusión de los iones itrio y aluminio, reduciendo de esta manera la temperatura de cristalización de la fase YAG, esto es posible ya que la eliminación del solvente durante el proceso de secado se lleva a cabo en fracciones de segundo no permitiendo la segregación de los componentes y manteniendo el mezclado a nivel atómico de cada uno de los componentes. Por otro lado, la extracción de fibras mediante el método en fase líquida demostró la posibilidad de obtener fibras de YAG en fase amorfa. Es importante resaltar la determinación de las propiedades mecánicas mediante nanoindentación, ya que utilizando micro-indentación se hubieran obtenido resultados menos confiables debido a algunos efectos asociados con el tamaño de las indentaciones.

## CAPITULO IV CONCLUSIONES

Los resultados anteriores permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- § Se ha logrado sintetizar el garnet de itrio aluminio puro y con adiciones de 2 y 5 % de europio y neodimio a una temperatura aproximada de 825 °C sin la presencia de fases intermedias. Esto fue posible debido a la disminución de las distancias efectivas de difusión de los iones, como resultado del método de procesamiento utilizado.
- § Los polvos están constituidos por aglomerados esféricos con un tamaño de 1 µm. El tamaño de partícula es de aproximadamente 40 nm de acuerdo con las imágenes de microscopía electrónica de transmisión.
- § El método de extracción en fase líquida ha permitido la extracción de fibras con varias composiciones del garnet de itrio-aluminio. Las fibras están constituidas por una fase amorfa como se ha demostrado mediante los análisis de rayos X, este comportamiento es debido a la elevada velocidad de enfriamiento (del orden de  $10^5$  °K/s).
- § La superficie de las fibras es uniforme y presentan sección transversal circular a excepción donde tienen contacto con el disco metálico. Estas fibras presentan propiedades mecánicas moderadas debido a la presencia de la fase amorfa y la existencia de orden de corto alcance. Por otro lado, las fibras no presentan defectos como porosidades y límites de grano.
- § Las mejores propiedades mecánicas de las fibras se obtuvieron con la adición de un 2 % de neodimio a la fase YAG (dureza = 8.7 GPa, módulo de elasticidad = 112 GPa).

## RECOMENDACIONES

1. Con la finalidad de comparar la eficiencia del proceso utilizado en este trabajo para la síntesis del YAG, es conveniente sintetizarlo mediante alguna otra técnica, como precipitación homogénea, o bien utilizando el método de polimerización mediante el uso de ácidos orgánicos poli-funcionales cuya molécula sea lo suficientemente reactiva y haciendo uso del secador por pulverización como medio de secado y homogenizado.
2. En trabajos posteriores sería recomendable hacer estudios de refinación de estructura de la fase YAG utilizando métodos conocidos, para realizar una determinación de los parámetros de red de la fase cristalina y relacionarla con la adición de elementos dopantes y posibles defectos en la estructura.
3. Fabricar materiales compuestos de matriz alúmina con refuerzo de YAG en forma de partículas y fibras, y determinar las propiedades mecánicas de estos materiales compuestos para establecer la viabilidad de su aplicación en condiciones específicas.
4. Evaluar las propiedades ópticas de las fibras, a través de espectros de emisión y absorción.

---

**BIBLIOGRAFIA**

1. M. Cinibulk, "Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet from a Mixed-Metal Citrate Precursor", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [5] 1276-1278 (2000).
2. D. J. Sordelet, M. Akinc, M. L. Panchula and Y. Han, "Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet Precursor Powders by Homogeneous Precipitation", *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, [14] 123-130 (1994).
3. C.P. Khattak and F.F.Y. Wang, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", North-holland Publishing Company, pp 563-600, 1979.
4. David W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering", Editorial Marcel Dekker, Second Edition, pp 250-310, 1992.
5. R. S. Roth, "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society, Vol. XI, pp 132, Fig. 4370, 1995.
6. Monde A. Otooni, "Elements of Rapid Solidification", Editorial Springer, pp 1-92, 1998.
7. W. D. Kingery, H. k. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", Editorial John Wiley and Sons, Second edition, pp 21-381, 1976.
8. Maija M. Kuklja and Ravindra Pandey, "Atomistic Modeling of Native Point Defects in Yttrium Aluminum Garnet Crystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10] 2881-86 (1999).
9. James S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", Editorial John Wiley and Sons, pp 47-325, 1988.
10. M.N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering", Editorial Marcel Dekker, pp 76-90, 1995.
11. A.L. Costa, C. Galassi, E. Roncari, "Direct synthesis of PMN samples by spray-drying", *Journal of the European Ceramic Society*, [22] 2093-2100 (2002).
12. Viechniki, D. & Caslavsky, J.L., "Solid state formation of Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(Nd:YAG)", *Amer. Ceram. Bull.*, 58 [8] 790-791 (1979).
13. J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee and T. Mori, "Low-Temperature Fabrication of Transparent Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Ceramics without Additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [4] 961-963 (2000).
14. D. R. Messier and George E. Gazza, "Synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> by Thermal Decomposition of Hydrated Nitrate Mixtures", *Ceramic Bulletin*, 51 [9] 692-694, 697 (1972).

- 
15. Y. Liu and Lian Gao, "Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Yttrium Aluminum Garnet Powder Using Triethanolamine", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [10] 1651-1653 (2003).
  16. Q. Lu, W. Dong, H. Wang, and X. Wang, "A novel Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet from Metal-Inorganic Precursors", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [2] 490-492 (2002).
  17. K. R. Han, H. Jin Koo and C. Sup Lim, "A Simple Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet by Dissolving Yttria Powder in Alumina Sol", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [6] 1598-1600 (1999).
  18. N. Matsushita, N. Tsuchiya and K. Nakatsuka, "Precipitation and Calcination Processes for Yttrium Aluminum Garnet Precursors Synthesized by the Urea Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [8] 1977-1984 (1999).
  19. Zhihong Sun, Duorong Yuan, Haoqiang Li, Xiulan Duan, Haiqing Sun Zengmei Wang, Xuecheng Wei, Hongyan Xu, Caina Luan, Dong Xu, Mengkai Lv, "Synthesis of Yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method", *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 379, pp L1-L2 (2004).
  20. Xudong Zhang, Hong Liu, Wen He, Jiyang Wang, Xia Li and Robert I. Boughton, "Novel synthesis of YAG by solvothermal method", *Journal of crystal Growth*, Vol. 275, 1913-1917 (2005).
  21. Xia Li, Hong Liu, Jiyang Wang, Hongmei Cui, Xudong Zhang, Feng Han, "Preparation of YAG:Nd nano-sized powder by co-precipitation method", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 379, 347-350 (2004).
  22. Yiguang Wang, Ligong Zhang, Yi Fan, Jisong Luo, David E. McCready, Chongmin Wang and Linan An, "Synthesis, Characterization, and optical Properties of Pristine and Doped Yttrium Aluminum Garnet Nanopowders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [2] 284-286 (2005).
  23. G. Del Rosario, S. Ohara, L. Mancic, O. Milosevic, "Characterization of YAG:Ce powders thermal treated at different temperatures", *Applied Surface Science*, Vol. 238, 469-474 (2004).
  24. Yen-Pei Fu, Shen Tsao, Chen-Ti Hu, "Preparation of  $Y_3Al_5O_{12}$ :Cr powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties", *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 395, 227-230 (2005).
  25. Jun-Ji zhang, Jin-wei Ning, Xue-jiang Liu, Yu-bai Pan, Li-ping Huang, "A novel synthesis of phase-pure ultrafine YAG:Tb phosphor with defferent Tb concentration", *Materials Letters*, Vol. 57, 3077-3081 (2003).
  26. Y. H. Zhou, J. Lin, M. Yu, S. M. Han, S. B. Wang, H. J. Zhang, "Morphology control and luminescence properties of YAG:Tb phosphors prepared by spray pyrolysis", *Materials Research Bulletin*, 38, 1289-1299 (2003).
-

27. K. K. Chawla, *Ceramic Matrix Composite*, Editorial Chapman & Hall, First Edition, pp 45-167, 1993.
28. R.C. Pullar, M.D. Taylor and A.K. Bhattacharya, "The manufacture of Yttrium aluminum Garnet (YAG) Fibres by Blow Spinning from a Sol-Gel Precursor", *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 1759-1764 (1998).
29. R.C. Pullar and A.K. Bhattacharya, "Polycrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) fibres produced from the steaming of an aqueous sol-gel precursor", *Materials Letters*, 39, 173-178 (1999).
30. Reinhard Kruger, Walter Glaubitt, and Peer Lobman, "Structural evolution in Sol-Gel Derived Yttrium Aluminum Garnet-Alumina Precursor Fibers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [11] 2827-33 (2002).
31. J. K. Richard Weber, John J. Felten, Benjamin Cho & Paul C. Nordine, "Glass fibres of pure and erbium- or neodymium-doped yttria-alumina compositions", *Nature* Vol. 393, 25, pp 769-771, 1998.
32. J. K. Richard Weber, B. Cho, A.D. Hixon, J.G. Abadie, P.C. Nordine, W.M. Kriven, B.R. Johnson and D. Zhu, "Growth and Crystallization of YAG- and Mullite-composition Glass Fibers", *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 2543-2550 (1999).
33. Yin Liu, Zhi-Fan Zhang, John Halloran, and Richard M. Laine, "Yttrium Aluminum Garnet Fibers from Metalloorganic Precursors", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [3] 629-45 (1998).
34. S. T. Mileiko, V.N. Kurlov, A.A. Kolchin, V.M. Kiiko, "Fabrication, properties and usage of single-crystalline YAG fibres", *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1831-1837 (2002).
35. F. Cornacchia, M. Alshourbagy, A. Toncelli, M. Tonelli, H. Ogino, A. Yoshikawa, T. Fukuda, "Growth and spectroscopic properties of Er:YAG crystalline fibers", *Journal of Crystal Growth*, 275, 534-540 (2005).
36. O. M. Stewart , R. E. Maringer and C. E. Mobley, "Methods of Producing Continuous Filaments using a Rotating, Heat Extracting Member, U. S. Patent, No. 3812901, May 28, 1974.
37. R. E. Maringer and C. E. Mobley, "Casting of metallic filament and fiber", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 11, No. 6, pp 1067-1071, 1974.
38. J. O. Strom-Olsen, G. Rudkowska and P. Rudkowski, "Fine metallic and ceramic fibers by melt extraction", *Materials Science and Engineering*, A179/A180, 158-162 (1994).

- 
39. M. Allahverdi, R. A. L. Drew, J. O. Strom-Olsen, "Melt-extracted oxide ceramic fibres-the fundamentals", *Journal of Materials Science*, 31, 1035-1042 (1996).
40. M. Allahverdi, R. A. L. Drew, P. Rudkowska, G. Rudkowski, J. O. Strom-Olsen, "Amorphous CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers by melt extraction", *Materials Science and Engineering A*, A207, 12-21 (1996).
41. E. A. Aguilar, R. A. L. Drew, B. Saruhan, C. Milz, and B. Hildman, "Processing and crystallisation of rapidly solidified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers", *British Ceramic Transactions*, Vol. 99, No. 6, pp 256-259 (2000).
42. E. A. Aguilar, R. A. L. Drew, "Melt extraction processing of structural Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers", *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 1091-1098 (2000).
43. Péter M. Nagy, "Characterisation of Layered Materials by Combined Nanoindentation and AFM", *The Americas Microscopy and Analysis*, pp 13-15, 2004.
44. D. L. Davison and G. M. Pharr, "Matrix Properties of Textile reinforced Ceramic Matrix Composites Measured by Nanoindentation", *Journal of Composites Technology & Research*, Vol. 23, No. 2, pp 102-110 (2001).
45. A. Ureña, J. Rams, M. D. Escalera, M, Sánchez, "Characterization of interfacial mechanical properties in carbon fiber/aluminum matrix composites by nanoindentation technique", *Composites Science and Technology*, 65, 2025-2038 (2005).
46. Kyung-Hwang Lee, Osamu Takai, "Nanoindentation study on nanomechanical characteristics of a-CN film deposited by shielded arc ion plating", *Diamond and Related Materials*, 14, 1444-1450 (2005).
47. Shane A. Catledge, James Borham, and Yogesh K. Vohra, "Nanoindentation hardness and adhesion investigations of vapor deposited nanostructured diamond films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, No. 8, 5347-5352 (2002).
48. R. Longtin, C. Fauteux, E. Coronel, U. Wiklund, J. Pegna, M. Boman, "Nanoindentation of carbon microfibres deposited by laser-assisted chemical vapor deposition", *Applied Physics A*, 79, 573-577 (2004).
49. Yamato Mini-Spray Dryer Instruction Manual, Yamato Scientific America, pp 1-35, 1992.
50. J. C. Anderson, K. D. Leaver, R. D. Rawlings and J. M. Alexander, "Materials Science", Editorial Chapman and Hall, Fourth edition, pp 70-107, 1990.