

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

Estudio de la sinterización, microestructura, comportamiento físico, mecánico  
y termoluminiscente de compósitos topacio/corindón *in situ* sintetizados vía  
HYSY-CVD

Tesis que presenta

Stephanie de los Ángeles Sinclair López

Para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en

Ingeniería Metalúrgica y Cerámica

Director de Tesis  
Martín Ignacio Pech Canul

Ramos Arizpe, Coah

Abril 2024

## DEDICATORIA

A Dios, por darme sabiduría y la fuerza necesaria para culminar esta meta.

A mi madre Mayra y abuela Isolina, que siempre han estado para mí en todo momento, guiándome con sus valiosos consejos e impulsándome a ser mejor persona.

A mis hermanos Einstein y Emily, por su apoyo emocional, por no soltar mi mano durante el largo proceso, ayudándome a levantarme cada día.

A mi compañera de aventuras y desvelos, Lea. Y a mis 7 ángeles que llegaron a salvar mi vida y brindarme consuelo en los momentos difíciles.

*“Espero que no consideremos el futuro solo como una oscuridad sombría. Aún tenemos muchas páginas en nuestra historia y no deberíamos hablar como si el final ya estuviese escrito.”*

Kim Namjoon

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (**CONAHCYT**), por otorgarme una beca de Doctorado para proveer los recursos económicos durante mi estancia en el programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica y Cerámica.

Al centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Saltillo (**CINVESTAV**) por darme la oportunidad de realizar mis estudios doctorales.

Al Dr. Martín Ignacio Pech Canul, director de tesis, por el apoyo, confianza, tiempo dedicado y asesoría para la realización de este proyecto.

Al Dr. Luis Alfredo González López, Dr. José Escorcía García y Dr. Carlos A. Gutiérrez Chavarría por sus asesorías, recomendaciones y valiosos consejos para la presente investigación.

A la Dra. Milka del Carmen Acosta Enríquez, adscrita al Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora y al Laboratorio de Física de Radiaciones en especial al Dr. R. Meléndrez Amavizca y Alejandro Salas de la Universidad de Sonora por el apoyo y las facilidades para realizar los análisis de termoluminiscencia indispensables en la investigación.

Al Dr. Julián Marcazzó del Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Tandil, Argentina por su valioso apoyo en las mediciones de termoluminiscencia de las muestras.

A los auxiliares de los laboratorios de análisis y al personal del centro de investigación, especialmente al Dr. Miguel Aguilar González, Dr. Francisco Botello, M.C. Sergio Rodríguez e Ing. Felipe Márquez.

A mi familia y amigos en general, por siempre brindarme su apoyo incondicional.

## CONTENIDO

<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS, HIPÓTESIS Y ANTECEDENTES .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 HIPÓTESIS.....</b>	<b>5</b>
<b>1.4 OBJETIVOS Y METAS.....</b>	<b>6</b>
<b>1.4.1 OBJETIVO GENERAL .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4.3 METAS Y ALCANCES .....</b>	<b>7</b>
<b>1.5 ANTECEDENTES.....</b>	<b>9</b>
<b>1.5.1 Generalidades del topacio mineral .....</b>	<b>9</b>
<b>1.5.2 Síntesis de topacio .....</b>	<b>9</b>
<b>1.5.3. Descomposición térmica del topacio.....</b>	<b>10</b>
<b>1.5.4. Propiedades termoluminiscentes del topacio en dosimetría.....</b>	<b>11</b>
<b>1.5.5. Materiales compuestos para potencial aplicación en dosimetría.....</b>	<b>12</b>
<b>1.5.6. Rutas de procesamiento para la obtención de compósitos dosimétricos termoluminiscentes.....</b>	<b>14</b>
<b>1.5.7. Emisión y respuesta termoluminiscente de compósitos reportados para diversas aplicaciones dosimétricas .....</b>	<b>18</b>
<b>1.5.8. Dosímetro comercial TLD-100, LiF: (Mg, Ti) .....</b>	<b>21</b>
<b>1.5.9. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C como dosímetro LOE (Luminiscencia ópticamente estimulada) .....</b>	<b>22</b>
<b>1.6. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>24</b>
<b>1.6.1. Deposición química de vapor del sistema híbrido (HYSY-CVD) .....</b>	<b>24</b>
<b>1.6.2. Definición de compósitos .....</b>	<b>25</b>
<b>1.6.3. Constituyentes de los compósitos.....</b>	<b>26</b>
<b>1.6.4. Clasificación de los compósitos .....</b>	<b>27</b>
<b>1.6.5. Intercara.....</b>	<b>31</b>

1.6.6.	<b>Sinterización: Mecanismos de densificación</b> .....	31
1.6.7.	<b>La radiación</b> .....	35
1.6.8.	<b>Dosimetría de radiación</b> .....	35
1.6.9.	<b>Efectos biológicos de la radiación</b> .....	37
1.6.10.	<b>Aplicaciones de la dosimetría termoluminiscente</b> .....	38
1.6.11.	<b>Luminiscencia</b> .....	40
1.6.12.	<b>Termoluminiscencia (TL)</b> .....	43
1.6.13.	<b>Modelo matemático del proceso de TL</b> .....	44
1.6.14.	<b>Determinación de los parámetros termoluminiscentes</b> .....	48
1.6.15.	<b>Características dosimétricas de materiales TL</b> .....	49
1.6.16.	<b>Datación por luminiscencia ópticamente estimulada (LOE)</b> .....	57
<b>CAPÍTULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....		59
2.1.	<b>Síntesis de polvos de topacio por el método de HYSY-CVD</b> .....	60
2.1.1.	<b>Preparación de comprimido del precursor (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)</b> .....	60
2.1.2.	<b>Preparación de comprimido del sustrato (Al(OH)<sub>3</sub>)</b> .....	60
2.2.	<b>Preparación de compósitos topacio/corindón <i>in situ</i> a partir de la sinterización de los polvos de topacio sintético</b> .....	61
2.3.	<b>Caracterización por TG/CDB, DTP, DRX y MEB-EEDX de materiales de partida, polvos de topacio sintético, compósitos topacio/corindón y de muestras del diseño experimental</b> .....	63
2.4.	<b>Diseño experimental L<sub>8</sub> de Taguchi</b> .....	65
2.5.	<b>Medición de densidad de comprimidos sinterizados utilizando el Principio de Arquímedes</b> .....	66
2.6.	<b>Determinación de propiedades mecánicas de los compósitos sinterizados de topacio/corindón</b> .....	67
2.6.1.	<b>Microdureza Vickers</b> .....	67
2.6.2.	<b>Módulo de ruptura por pruebas de flexión en 4 puntos</b> .....	69
2.7.	<b>Determinación de coeficiente de expansión térmica (CTE) por dilatometría</b> .....	71
2.8.	<b>Determinación de la energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) mediante gráfico de Tauc empleando la función de Kubelka-Munk</b> .....	72
2.9.	<b>Caracterización por termoluminiscencia (TL)</b> .....	74

<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Síntesis de topacio por HYSY-CVD y estudio de evolución microestructural de los compósitos topacio/corindón ....</b>	<b>77</b>
<b>3.1. Caracterización de materiales de partida (DRX, DTP, TG/CDB y MEB/EEDX) .....</b>	<b>77</b>
<b>3.2. Caracterización de polvos de topacio sintético (DRX, DTP, TG/CDB y MEB/EEDX) .....</b>	<b>83</b>
<b>3.3. Análisis de fases por medio de DRX de comprimidos sinterizados a diversas temperaturas y tiempos de permanencia .....</b>	<b>86</b>
<b>3.4. Análisis TG/CDB de compósitos topacio/corindón sinterizados a diversas temperaturas (825, 875, 925 y 975 °C) y tiempos de permanencia de 80 min</b>	<b>93</b>
<b>3.5. Evolución microestructural de comprimidos sinterizados a diversas temperaturas y tiempos de permanencia (micrografías y espectros EEDX) .....</b>	<b>95</b>
<b>3.6. Densidad y porosidad residual de comprimidos sinterizados a diversas temperaturas y tiempos de permanencia .....</b>	<b>99</b>
<b>3.7. Evolución del porcentaje de densificación de comprimidos sinterizados a temperaturas constantes.....</b>	<b>100</b>
<b>3.8. Análisis termoluminiscente de las muestras sinterizadas a diversas temperaturas .....</b>	<b>106</b>
<b>3.9. Conclusiones .....</b>	<b>113</b>
<b>CAPÍTULO IV: Compósitos topacio/corindón sinterizados bajo los parámetros y niveles del diseño experimental y análisis estadístico .....</b>	<b>116</b>
<b>4.1. Análisis semicuantitativo de fases por medio de DRX y TG/CDB de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental .....</b>	<b>116</b>
<b>4.2. Micrografías, espectros EEDX y distribución de tamaños de partículas .....</b>	<b>120</b>
<b>4.3. Densidad promedio y porosidad residual .....</b>	<b>124</b>
<b>4.4. Estabilidad de las fases al medio ambiente.....</b>	<b>125</b>
<b>4.5. Análisis estadístico de ANOVA y ANOVA (S/N).....</b>	<b>126</b>
<b>4.5.1. Optimización de factores sobre la variable de respuesta (densidad promedio) por medio de la gráfica de efectos principales e interacciones.....</b>	<b>127</b>
<b>4.5.2. Análisis de varianza (ANOVA) para maximizar la variable de respuesta de densidad promedio.....</b>	<b>130</b>
<b>4.5.3. Optimización de factores sobre la variable de respuesta de porosidad residual por medio de la gráfica de efectos principales e interacciones .....</b>	<b>131</b>

4.5.4.	Análisis de varianza (ANOVA) para maximizar la variable de respuesta de porosidad residual .....	134
4.6.	Conclusiones .....	135
<b>CAPÍTULO V: Verificación de condiciones óptimas de sinterización por determinación de CTE, <math>E_g</math>, propiedades mecánicas y TL de los compósitos.....</b>		
5.1.	Pruebas de verificación de condiciones óptimas de sinterización .....	137
5.2.	Predicción de densidad y porosidad residual .....	142
5.3.	Determinación de coeficiente de expansión térmica lineal ( $\alpha_l$ ) (CET) mediante curvas dilatométricas.....	142
5.4.	Medición de microdureza Vickers (HV) .....	144
5.5.	Determinación de módulo de ruptura (MDR) por flexión en 4 puntos ....	146
5.6.	Determinación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) por gráfico de Tauc a partir de la función de Kubelka-Munk .....	150
5.7.	Curvas de brillo y deconvolución .....	153
5.8.	Comparación de las curva de brillo del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2 con el dosímetro comercial TLD-100 .....	156
5.9.	Análisis de detección de la radiación a dosis más bajas (mGy) del compuesto óptimo de topacio/corindón.....	157
5.10.	Número atómico efectivo $Z_{eff}$ .....	158
5.11.	Dosis mínima detectable $DMD$ .....	158
5.12.	Desvanecimiento de las curvas de brillo .....	160
5.13.	Determinación de parámetros cinéticos: orden cinético $b$ , energía de activación $E$ y factor de frecuencia $s$ .....	161
5.14.	Conclusiones .....	166
VI.	CONCLUSIONES GENERALES .....	169
VII.	PERSPECTIVAS.....	174
VIII.	REFERENCIAS .....	175
IX.	ANEXOS A: Tablas de densidad y porosidad, análisis estadístico y curvas de brillo .....	198
X.	ANEXOS B: Productos obtenidos durante el Proyecto Doctoral .....	210

## FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Resumen gráfico del desarrollo experimental de compuestos de topacio natural y sintético para dosimetría. ....	15
<b>Figura 2.</b> Metodología experimental para la obtención de compósitos para dosimetría. ....	16
<b>Figura 3.</b> Comparación de curvas de brillo TL de compósitos topacio-teflón, topacio-vidrio y dosímetro comercial TLD-100, LiF:(Mg, Ti) [16]. ....	19
<b>Figura 4.</b> (a) Respuesta TL a la dosis de compuestos topacio-teflón [10] y (b) topacio-vidrio [47]. ....	20
<b>Figura 5.</b> Diagrama esquemático del sistema empleado en la síntesis por HYSY-CVD. ....	25
<b>Figura 6.</b> Constituyentes de los compósitos, matriz (fase continua) y refuerzo (fase dispersa o funcional). ....	26
<b>Figura 7.</b> Clasificación de los materiales compuestos según la geometría del refuerzo. ....	28
<b>Figura 8.</b> Clasificación de los compósitos según la proporción, geometría, tamaño y orientación de la fase de refuerzo [107]. ....	29
<b>Figura 9.</b> Cambios que ocurren durante la etapa inicial de sinterización. (a) Partículas de partida, (b) reordenamiento y (c) formación de cuello [111]. ....	32
<b>Figura 10.</b> Cambios que ocurren durante la segunda etapa de sinterización. (a) Crecimiento de cuello y contracción del volumen, (b) alargamiento de los límites del grano, y (c) crecimiento continuo de cuello y alargamiento del límite de grano, contracción del volumen y crecimiento de grano [111]. ....	33
<b>Figura 11.</b> Cambios que ocurren durante la etapa final de sinterización. (a) Crecimiento de grano con fase discontinua de poro, (b) crecimiento de grano con reducción de porosidad, y (c) crecimiento de grano con eliminación de porosidad [111]. ....	34
<b>Figura 12.</b> Representación esquemática de los mecanismos de sinterización para un sistema de dos partículas. ....	35
<b>Figura 13.</b> Diagrama esquemático de (a) fluorescencia y (b) fosforescencia [124]. ....	41
<b>Figura 14.</b> Diagrama esquemático de defectos puntuales [126, 127]. ....	42
<b>Figura 15.</b> Diagrama esquemático de centros de color [40]. ....	43
<b>Figura 16.</b> Modelo de excitación electrónica por efecto de la radiación y de emisión luminosa termoestimulada (TL) [128]. ....	44
<b>Figura 17.</b> Comparación entre las curvas de brillo que siguen una cinética de primer orden (curva asimétrica) y de segundo orden (curva simétrica) [129]. ....	48



<b>Figura 18.</b> Representación esquemática de los parámetros utilizados en el método de “forma del pico” (PS) de una curva de brillo [134, 135].	49
<b>Figura 19.</b> Curvas de emisión TL de los materiales más empleados en la dosimetría (representados por las líneas de color rojo) comparada con la curva de LiF: (Mg, Ti) (línea de color azul) [128, 138].	51
<b>Figura 20.</b> Respuesta TL en función de la dosis absorbida [124].	55
<b>Figura 21.</b> (a) Reactor de horno tubular utilizado en la síntesis de los polvos de topacio utilizando el método de HYSY-CVD y (b) comprimidos de precursor y sustrato compactados uniaxialmente.	61
<b>Figura 22.</b> Representación esquemática del método de sistema híbrido de deposición química de vapor (HYSY-CVD).	61
<b>Figura 23.</b> Diagrama esquemático del reactor cilíndrico semicontinuo utilizado en la sinterización de los compósitos topacio/corindón.	62
<b>Figura 24.</b> Rampa de calentamiento/permanencia/enfriamiento utilizada en la sinterización de los polvos de topacio sintético.	63
<b>Figura 25.</b> Fotografía de (a) comprimidos sinterizados de compósitos topacio/corindón y (b) compósitos recubiertos con Au-Pd para su caracterización por MEB/EEDX.	64
<b>Figura 26.</b> Fotografía de microscopio de emisión de campo JSM-7800F Prime.	65
<b>Figura 27.</b> Medición de densidad de muestras de comprimidos sinterizados empleando el Principio de Arquímedes.	67
<b>Figura 28.</b> Fotografía de compósito sinterizado de topacio/corindón montado en resina y preparado mediante desbaste y pulido a espejo.	68
<b>Figura 29.</b> Fotografía de indentador para la determinación de la microdureza Vickers.	69
<b>Figura 30.</b> Fotografía de máquina universal utilizada para medir el módulo de ruptura por flexión en 4 puntos.	70
<b>Figura 31.</b> Fotografía de (a) probetas de compósito topacio/corindón y (b) probetas fracturadas en ensayo a flexión (las líneas indican la dirección de la fractura).	71
<b>Figura 32.</b> Fotografía de dilatómetro NETZSCH utilizado para la determinación del CTE.	72
<b>Figura 33.</b> Escala del espectro electromagnético.	73
<b>Figura 34.</b> Cálculo de energía de banda prohibida mediante el gráfico de Tauc [173].	74
<b>Figura 35.</b> Esquema general de un equipo lector de DTL [180].	76
<b>Figura 36.</b> Patrón de difracción de rayos X de polvos de Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ( <b>ω-Hexafluorosilicato de sodio, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub></b> ).	77
<b>Figura 37.</b> Distribución de tamaños de partícula de polvos de Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> .	78
<b>Figura 38.</b> TG y CDB de polvos de Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> .	79
<b>Figura 39.</b> (a) Micrografía y (b) espectro EEDX de polvos de Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> .	80
<b>Figura 40.</b> Patrón de difracción de rayos X de polvos de Al(OH) <sub>3</sub> ( <b>δ-Hidróxido de aluminio, Al(OH)<sub>3</sub></b> ).	80
<b>Figura 41.</b> Distribución de tamaños de partículas de polvos de Al(OH) <sub>3</sub> .	81
<b>Figura 42.</b> TG y CDB de polvos de Al(OH) <sub>3</sub> .	82

<b>Figura 43.</b> (a) Micrografía y (b) espectro EEDX de polvos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ .....	82
<b>Figura 44.</b> Patrón de difracción de rayos X de polvos de topacio sintético ( $\kappa$ -topacio, $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ y $\epsilon$ , $\text{AlF}_3$ ). .....	83
<b>Figura 45.</b> Distribución de tamaño de partícula de polvos de topacio sintético. ....	84
<b>Figura 46.</b> TG y CDB de una muestra representativa de polvos de topacio sintetizado por HYSY-CVD. ....	85
<b>Figura 47.</b> (a) Microscopía y (b) espectro EEDX de polvos de topacio sintético. ....	85
<b>Figura 48.</b> Patrón de difracción de rayos X de material bifásico (T-F) y de compósitos topacio/corindón sinterizados a 825 °C con respecto al tiempo de permanencia ( $\kappa$ -topacio, $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ , $\epsilon$ -fluoruro de aluminio, $\text{AlF}_3$ y $\theta$ -corindón, $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	87
<b>Figura 49.</b> Gráfica de cuantificación de las fases formadas en función del tiempo de permanencia durante la sinterización de las muestras a 825 °C. ....	87
<b>Figura 50.</b> Patrón de difracción de rayos X de material bifásico (T-F) y de compósitos topacio/corindón sinterizados a 875 °C con respecto al tiempo de permanencia ( $\kappa$ -topacio, $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ , $\epsilon$ -fluoruro de aluminio, $\text{AlF}_3$ y $\theta$ -corindón, $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	88
<b>Figura 51.</b> Gráfica de cuantificación de las fases formadas en función del tiempo de permanencia durante la sinterización de las muestras a 875 °C. ....	89
<b>Figura 52.</b> Patrón de difracción de rayos X de material bifásico (T-F) y de compósitos topacio/corindón sinterizados a 925 °C con respecto al tiempo de permanencia ( $\kappa$ -topacio, $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ , $\epsilon$ -fluoruro de aluminio, $\text{AlF}_3$ y $\theta$ -corindón, $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	90
<b>Figura 53.</b> Gráfica de cuantificación de las fases formadas en función del tiempo de permanencia durante la sinterización de las muestras a 925 °C. ....	91
<b>Figura 54.</b> Patrón de difracción de rayos X de compósitos topacio/corindón sinterizados a 975 °C con respecto al tiempo de permanencia ( $\kappa$ -topacio, $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ y $\theta$ -corindón, $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). ....	92
<b>Figura 55.</b> Gráfica de cuantificación de las fases formadas en función del tiempo de permanencia durante la sinterización de las muestras a 975 °C. ....	93
<b>Figura 56.</b> TG y CDB de compósitos topacio/corindón sinterizados (a) 825 °C y (b) 875 °C por 80 min. ....	94
<b>Figura 57.</b> TG y CDB de compósitos topacio/corindón sinterizados (a) 925 °C y (b) 975 °C por 80 min. ....	95
<b>Figura 58.</b> Análisis MEB de comprimidos de topacio sintético sinterizados a 825 °C para tiempos de permanencia de (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 80 min con análisis EEDX. ....	96
<b>Figura 59.</b> Análisis MEB de comprimidos de topacio sintético sinterizados a 875 °C para tiempos de permanencia de (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 80 min con análisis EEDX. ....	97

<b>Figura 60.</b> Análisis MEB de comprimidos de topacio sintético sinterizados a 925 °C para tiempos de permanencia de (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 80 min con análisis EEDX. ....	98
<b>Figura 61.</b> Análisis MEB de comprimidos de topacio sintético sinterizados a 975 °C para tiempos de permanencia de (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 80 min con análisis EEDX. ....	99
<b>Figura 62.</b> Gráfica de densidad promedio de comprimidos sinterizados a temperaturas de 825, 875, 925 y 975 °C y tiempos de 0, 20, 40, 60 y 80 min con su desviación estándar. ....	100
<b>Figura 63.</b> Evolución de densificación de comprimidos con respecto a la temperatura de sinterización (825, 875, 925 y 975 °C) y tiempos de permanencia. ....	101
<b>Figura 64.</b> Resumen gráfico de las reacciones que ocurren durante la síntesis de topacio por el método HYSY-CVD y la posterior sinterización de los compósitos de topacio/corindón. ....	104
<b>Figura 65.</b> Representación gráfica que describe los fenómenos asociados a la sinterización de los compósitos topacio/corindón. ....	105
<b>Figura 66.</b> Curvas de brillo de comprimidos sinterizados a (a) 825 °C por 0 min, (b) 825 °C por 80 min, (c) 875 °C por 0 min, (d) 875 °C por 80 min. ....	106
<b>Figura 67.</b> Curvas de brillo de comprimidos sinterizados a (a) 925 °C por 0 min, (b) 925 °C por 80 min, (c) 975 °C por 0 min, (d) 975 °C por 80 min. ....	107
<b>Figura 68.</b> Deconvolución computacional de las curvas de brillo de muestras sinterizadas a (a) 825 °C por 0 min, (b) 825 °C por 80 min, (c) 875 °C por 0 min, (d) 875 °C por 80 min. ....	108
<b>Figura 69.</b> Deconvolución computacional de las curvas de brillo de muestras sinterizadas a (a) 925 °C por 0 min, (b) 925 °C por 80 min, (c) 975 °C por 0 min, (d) 975 °C por 80 min. ....	109
<b>Figura 70.</b> Respuesta TL en función de dosis beta (Gy) de muestras sinterizadas a (a) 825 °C por 0 min, (b) 825 °C por 80 min, (c) 875 °C por 0 min, (d) 875 °C por 80 min. ....	110
<b>Figura 71.</b> Respuesta TL en función de dosis beta (Gy) de muestras sinterizadas a (a) 925 °C por 0 min, (b) 925 °C por 80 min, (c) 975 °C por 0 min, (d) 975 °C por 80 min. ....	111
<b>Figura 72.</b> Patrón de difracción de rayos X de material sinterizado bajo los niveles del diseño experimental L <sub>8</sub> de Taguchi ( $\kappa$ -topacio, $\text{Al}_2\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}\text{SiO}_4$ , $\epsilon$ -fluoruro de aluminio, $\text{AlF}_3$ y $\theta$ -corindón, $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). ....	117
<b>Figura 73.</b> Gráfica de cuantificación de fases formadas en la sinterización de las muestras de acuerdo con el diseño experimental. ....	118
<b>Figura 74.</b> TG y CDB de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental L <sub>8</sub> de Taguchi (M1-M4). ....	119
<b>Figura 75.</b> TG y CDB de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental L <sub>8</sub> de Taguchi (M5-M8). ....	120

<b>Figura 76.</b> Micrografías MEB, espectros EEDX y distribución de tamaños de partículas de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental $L_8$ de Taguchi (M1-M4).....	122
<b>Figura 77.</b> Micrografías MEB, espectros EEDX y distribución de tamaños de partículas de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental $L_8$ de Taguchi (M5-M8).....	123
<b>Figura 78.</b> Densidad promedio con desviación estándar de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental $L_8$ de Taguchi.....	124
<b>Figura 79.</b> Patrón de difracción de rayos X de muestras analizadas tres meses después de la sinterización a partir del diseño experimental ( <b><math>\kappa</math>-topacio, <math>Al_2SiO_4F_{1.44}(OH)_{0.56}</math>, <math>\epsilon</math>-fluoruro de aluminio, <math>AlF_3</math>, <math>\theta</math>-corindón, <math>Al_2O_3</math>, <math>\tau</math>-quiolita, <math>Na_5Al_3F_{14}</math>, <math>\alpha-Al_3Si_2O_7(OH)_3</math></b> ).....	126
<b>Figura 80.</b> Gráfica de efectos principales de medias para maximizar la densidad de las muestras sinterizadas.....	128
<b>Figura 81.</b> Gráfica de efectos principales de relación S/N para maximizar la densidad de las muestras sinterizadas.....	128
<b>Figura 82.</b> Gráfica de interacción de medias para maximizar la densidad en los factores de temperatura-tiempo (T <sub>xt</sub> ) y temperatura-presión de compactación (T <sub>xPC</sub> )... ..	129
<b>Figura 83.</b> Gráfica de efectos principales de medias para maximizar la porosidad residual de las muestras sinterizadas.....	132
<b>Figura 84.</b> Gráfica de efectos principales de relación S/N para maximizar la porosidad de las muestras sinterizadas.....	132
<b>Figura 85.</b> Gráfica de interacción de medias para maximizar la porosidad residual en los factores de temperatura-tiempo (T <sub>xt</sub> ) y temperatura-presión de compactación (T <sub>xPC</sub> ).....	133
<b>Figura 86.</b> Patrón de difracción de rayos X de muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas 1 de incremento de densidad ( <b><math>\kappa</math>-topacio, <math>Al_2SiO_4F_{1.44}(OH)_{0.56}</math> y <math>\epsilon</math>-fluoruro de aluminio, <math>AlF_3</math></b> ).....	137
<b>Figura 87.</b> Patrón de difracción de rayos X de muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas 2 de incremento de porosidad residual ( <b><math>\kappa</math>-topacio, <math>Al_2SiO_4F_{1.44}(OH)_{0.56}</math> y <math>\theta</math>-corindón, <math>Al_2O_3</math></b> ).....	138
<b>Figura 88.</b> TG y CDB de muestras sinterizadas bajo las condiciones óptimas 1 y 2.....	139
<b>Figura 89.</b> Micrografías MEB, espectros EEDX y distribución de tamaños de partículas de (a) material bifásico (T-F), (b) compuesto topacio/corindón a 1000x y (c) compuesto topacio/corindón a 100x sinterizados bajo condiciones óptimas.....	140
<b>Figura 90.</b> Mapeo elemental del material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1.....	141
<b>Figura 91.</b> Mapeo elemental del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2.....	141
<b>Figura 92.</b> Curva dilatométrica de material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1 (incremento de densidad).....	143

<b>Figura 93.</b> Curva dilatométrica de compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2 (incremento de porosidad).....	144
<b>Figura 94.</b> Micrografía de la indentación por microdureza Vickers de muestras sinterizadas a las condiciones óptimas 1 de incremento de densidad (material bifásico T-F).....	145
<b>Figura 95.</b> Micrografías de la indentación por microdureza Vickers de muestras sinterizadas a las condiciones óptimas 2 de incremento de porosidad (compósito topacio/corindón). .....	146
<b>Figura 96.</b> Curva de esfuerzo-deformación de muestras sinterizadas a condiciones óptimas 1 material bifásico T-F y 2 compuesto topacio/corindón. ....	147
<b>Figura 97.</b> Micrografías de la superficie de fractura por flexión en 4 puntos del material bifásico (T-F).....	148
<b>Figura 98.</b> Micrografías de la superficie de fractura por flexión en 4 puntos del compuesto topacio/corindón. ....	148
<b>Figura 99.</b> Propagación de la grieta por la ruptura mediante flexión del compuesto topacio/corindón.....	149
<b>Figura 100.</b> Gráfico de Tauc para el cálculo de $E_g$ de los polvos de topacio sintetizado por HYSY-CVD.....	151
<b>Figura 101.</b> Gráfico de Tauc para el cálculo de $E_g$ del compuesto topacio/corindón sinterizado a condiciones óptimas 2 de incremento de porosidad. ....	152
<b>Figura 102. (a)</b> Curvas de brillo y <b>(b)</b> deconvolución del material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1.....	154
<b>Figura 103. (a)</b> Curvas de brillo y <b>(b)</b> deconvolución del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2.....	154
<b>Figura 104.</b> Deconvolución computacional de las curvas de brillo de <b>(a)</b> polvos de topacio sintético y <b>(b)</b> corindón grado reactivo. ....	155
<b>Figura 105.</b> Respuesta TL en función de dosis beta (Gy) de <b>(a)</b> material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1 y <b>(b)</b> compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2.....	156
<b>Figura 106.</b> Comparación de las curvas de brillo de TLD-100, LiF: (Mg, Ti) con el compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2. ....	157
<b>Figura 107.</b> Respuesta TL en función de dosis más bajas (mGy) de compuesto óptimo de topacio/corindón. ....	158
<b>Figura 108. (a)</b> Curvas de brillo del compuesto topacio/corindón sinterizado a condiciones óptimas y medidas a diferentes tiempos después de la irradiación y <b>(b)</b> desvanecimiento de las curvas de brillo con respecto al tiempo.....	161
<b>Figura 109.</b> Análisis de picos TL por método de forma de pico de material bifásico (T-F). ....	207
<b>Figura 110.</b> Análisis de picos TL del compuesto por el método de la “forma de pico”. ...	209

## TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Reactivos y condiciones experimentales usados para la síntesis de topacio. ....	10
<b>Tabla 2.</b> Resumen de condiciones experimentales, tipo de radiación y picos TL, reportados en estudios de topacio natural y sintético. ....	12
<b>Tabla 3.</b> Métodos y condiciones experimentales de obtención de compósitos reportados por diversos autores. ....	17
<b>Tabla 4.</b> Tipos de radiación, número y ubicación de picos TL de compósitos reportados por diversos autores. ....	18
<b>Tabla 5.</b> Materiales TL más comunes en dosimetría y sus principales propiedades [70]. ....	22
<b>Tabla 6.</b> Etapas de la sinterización [112]. ....	31
<b>Tabla 7.</b> Efectos en el organismo en función de la dosis [120]. ....	38
<b>Tabla 8.</b> Dosis mínima permitida para exposición ocupacional [123]. ....	40
<b>Tabla 9.</b> Número atómico efectivo de algunos dosímetros [140]. ....	52
<b>Tabla 10.</b> Sensibilidad de los materiales TL más comunes [124]. ....	53
<b>Tabla 11.</b> Arreglo ortogonal $L_8$ de Taguchi para la sinterización de las muestras sinterizados utilizando diferentes parámetros y niveles. ....	66
<b>Tabla 12.</b> Porosidad residual de comprimidos sinterizados a 825, 875, 925 y 975 °C durante 0, 20, 40, 60 y 80 min. ....	100
<b>Tabla 13.</b> Porosidad residual de las muestras M1-M8 sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental. ....	125
<b>Tabla 14.</b> Análisis de medias de respuestas y relación señal-ruido de la densidad de las muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental. ....	127
<b>Tabla 15.</b> Niveles óptimos 1 que conducen al incremento de la densidad en la sinterización de las muestras de diseño experimental para análisis de medias y relación S/N. ....	129
<b>Tabla 16.</b> ANOVA de medias para maximizar la densidad de los compósitos topacio/corindón. ....	130
<b>Tabla 17.</b> ANOVA de medias agrupadas para maximizar la densidad de los compósitos topacio/corindón. ....	131
<b>Tabla 18.</b> Análisis de medias de respuestas y relación señal-ruido de la porosidad residual de las muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental. ....	131
<b>Tabla 19.</b> Niveles óptimos 2 que conducen al incremento de la porosidad residual en la sinterización de las muestras de diseño experimental para análisis de medias y relación S/N. ....	133
<b>Tabla 20.</b> ANOVA de medias para maximizar la porosidad de los compósitos topacio/corindón. ....	134

<b>Tabla 21.</b> ANOVA de medias agrupadas para maximizar la porosidad residual de los compósitos topacio/corindón. ....	134
<b>Tabla 22.</b> Resumen de resultados de densidad y porosidad residual de muestras sinterizadas bajo las condiciones óptimas. ....	138
<b>Tabla 23.</b> Resultados de microdureza Vickers para muestras sinterizadas bajo las condiciones óptimas. ....	145
<b>Tabla 24.</b> Comparación de módulo de ruptura (MDR) y módulo de Young (E) entre el material bifásico (T-F) y el compósito topacio/corindón. ....	147
<b>Tabla 25.</b> Valores de $E_g$ de topacio natural y corindón reportados en la literatura. ....	150
<b>Tabla 26.</b> Radios iónicos ( $\text{Å}$ ) de los elementos que componen al compósito topacio/corindón [111, 213]. ....	153
<b>Tabla 27.</b> Dosis mínima detectable <i>DMD</i> de muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas. ....	159
<b>Tabla 28.</b> Parámetros geométricos utilizados para la determinación de b, E y s del material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1. ....	163
<b>Tabla 29.</b> Parámetros geométricos utilizados para la determinación de b, E y s del compósito topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2. ....	164
<b>Tabla 30.</b> Energía de activación (E) del material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1. ....	164
<b>Tabla 31.</b> Energía de activación (E) del compósito topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2. ....	165
<b>Tabla 32.</b> Densidad experimental de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas y tiempos obtenida por Principio de Arquímedes. ....	198
<b>Tabla 33.</b> Densidad teórica de las muestras sinterizadas a partir de las fracción en peso de las fases presentes. ....	198
<b>Tabla 34.</b> Porosidad residual de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas y tiempos calculada a partir de la densidad experimental y de la densidad teórica. ....	199
<b>Tabla 35.</b> Fracción en peso de las fases que componen el compósito topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas y extraídos del análisis por DRX. ....	199
<b>Tabla 36.</b> Cálculo del porcentaje de porosidad a partir de la densidad teórica del compósito. ....	200
<b>Tabla 37.</b> Arreglo ortogonal con interacciones. ....	200
<b>Tabla 38.</b> Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de <i>DMD</i> del material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas. ....	204
<b>Tabla 39.</b> Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de <i>DMD</i> del compósito topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas. ....	205

## ABREVIATURAS

HYSY-CVD	Deposición química de vapor del sistema híbrido
TL	Termoluminiscencia
DTL	Dosímetros termoluminiscentes
LOE	Luminiscencia ópticamente estimulada
DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EEDX	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
TG	Termogravimetría
CDB	Calorimetría diferencial de barrido
DTP	Distribución de tamaño de partícula
ANOVA	Análisis de varianza
S/N	Relación señal/ruido
T	Temperatura de sinterización (°C)
t	Tiempo de permanencia (min)
PC	Presión de compactación (MPa)
V <sub>r</sub>	Velocidad de calentamiento/enfriamiento (°C/min)
P	Posición de la pastilla en el reactor (°)
T <sub>xt</sub>	Interacción temperatura-tiempo
T <sub>x</sub> PC	Interacción temperatura-presión de compactación
D <sub>R</sub>	Dosis absorbida
Gy	Unidades de dosis absorbida (Gray) (J/Kg)
H <sub>T</sub>	Dosis equivalente
Sv	Unidades de dosis equivalente (Sievert) (J/Kg)
X	Exposición a la dosis
Z <sub>eff</sub>	Número atómico efectivo
DMD	Dosis mínima detectable
CET	Coefficiente de expansión térmica
E <sub>g</sub>	Energía de banda prohibida
σ <sub>4-pt</sub>	Esfuerzo máximo de tensión a la ruptura



## NÚMEROS DE CARTAS JCPDS DE FASES DETECTADAS POR DRX

Nombre	Fórmula química	Número de Carta
Hexafluorosilicato de sodio	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	JCPDS No. 72-115
Hidróxido de aluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	JCPDS No. 70-2038
Topacio	$\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$	JCPDS N° 76-0480
fluoruro de aluminio	$\text{AlF}_3$	JCPDS N° 80-1007
Corindón	$\text{Al}_2\text{O}_3$	JCPDS N° 43-1484
Quiolita	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	JCPDS N° 74-0755
Aluminosilicato hidratado	$\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_3$	JCPDS N° 73-1190

## RESUMEN

Se prepararon compósitos topacio/corindón a partir de la sinterización de los polvos de topacio sintético mediante el método de deposición química de vapor del sistema híbrido (HYSY-CVD) a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia, con la formación *in situ* del corindón en la matriz de topacio. Se confirmó la reproducibilidad de las fases formadas en la síntesis de topacio. El proyecto se llevó a cabo en cinco etapas. Se estudió la sinterización de los compósitos mediante la evolución microestructural y la determinación de sus propiedades físicas y respuesta termoluminiscente para seleccionar los niveles de temperatura y tiempo de permanencia empleando un diseño experimental. Se encontró que a tiempos de permanencia entre 0 y 20 min cuando se alcanza la temperatura de sinterizado de 825 °C y 875 °C, se obtiene un material bifásico (T-F) de topacio-fluoruro de aluminio, sin evidencias de la fase corindón. A mayores tiempos de permanencia (40-80 min) se forma el compósito topacio/corindón. Para temperaturas de 875 °C y 925 °C durante 40 min de permanencia, se obtiene una proporción de 24 y 53 % de corindón y para 975 °C por 20 min, de 60.8 %. Como resultado de la reconversión a topacio, a mayores tiempos ocurre una disminución en los porcentajes de corindón. El mayor valor de densidad medido fue de 3.13 g/cm<sup>3</sup> para el material bifásico (T-F) obtenido al inicio del tiempo de permanencia (0 min) cuando se alcanzan los 825 °C (densificación del 91 % y porosidad residual del 11 %) y 3.05 g/cm<sup>3</sup> (porosidad del 17 %) para el compósito topacio/corindón sinterizado bajo los niveles de 925 °C con 20 min de permanencia; la menor densidad registrada fue para 975 °C y 80 min con 2.16 g/cm<sup>3</sup>, porosidad de 42 % y densificación de 47 %. El estudio de la sinterización reveló que debido a la liberación de los subproductos gaseosos de SiF<sub>4</sub> y HF durante la reacción de formación del corindón, en todas las muestras la consolidación es parcial o incompleta. Sin embargo, la mejor respuesta termoluminiscente se obtuvo para los compósitos sinterizados al alcanzar las temperaturas de 925 °C y 975 °C, y para este último, la deconvolución computacional reveló un pico útil ubicado a 221 °C para una posible aplicación dosimétrica, así como una amplia respuesta lineal que varía desde 5 hasta 300 Gy, correspondiente al compósito topacio/corindón.

Utilizando los niveles de temperatura y tiempo de permanencia obtenidos en las primeras etapas del estudio (experimento de selección) se prepararon compósitos de topacio/corindón y muestras de material bifásico (T-F) y se sinterizaron de acuerdo con un diseño experimental  $L_8$  de Taguchi. Mientras que al tratar térmicamente los polvos de topacio a mayor tiempo (40 min) el corindón se formó *in situ*. A menores tiempos no ocurrió la reacción de formación de corindón en el material sintetizado (fases topacio y fluoruro de aluminio), manteniéndose como un material bifásico (T-F). La mayor densidad registrada fue de  $3.13 \text{ g/cm}^3$  (M3, compósito topacio/corindón) con una proporción de 9.5 % de corindón y porosidad residual de 12.15 %. La caracterización microestructural revela la intercara entre las fases topacio y corindón, con partículas de corindón con morfología de placas hexagonales de tamaño promedio de  $1.634 \pm 0.42 \text{ }\mu\text{m}$ . Las condiciones de sinterización para maximizar la densidad son:  $825 \text{ }^\circ\text{C}$ , 0 min de permanencia, 10 MPa,  $90^\circ$  y  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , y para maximizar la porosidad residual:  $925 \text{ }^\circ\text{C}$ , 40 min de permanencia, 18 MPa,  $0^\circ$  y  $15 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , con una variabilidad en la medición de las variables de respuesta del 6.7 % (contribución del error experimental).

En las pruebas de verificación por triplicado bajo las condiciones óptimas de sinterización se obtuvo el material bifásico (95.5 % de topacio y 4.5 % de  $\text{AlF}_3$ ) con densidad de  $3.31 \text{ g/cm}^3$  y el compósito topacio/corindón (40.9 % de topacio y 59.1 % de corindón) con porosidad residual máxima de 44.16 %. El compósito presentó una microdureza Vickers de 41.1 HV, módulo de ruptura (MDR) de 27.5 MPa, y módulo de Young  $E$  de 81.61 MPa, mostrando una región elástica en las curvas de esfuerzo-deformación. En ensayos de dilatometría presenta una contracción menor al 1 % en un rango de temperatura desde  $598 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $608 \text{ }^\circ\text{C}$  con valores de CET de  $6.93 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $21 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $597 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $8.05 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $609 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ). El compósito óptimo de topacio/corindón presentó el pico más útil para dosimetría ubicado a  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  con una amplia respuesta lineal desde 0.42 Gy a 300 Gy y 2 mGy hasta 200 mGy para dosis bajas, un  $Z_{eff}$  de 11.74,  $DMD$  de 81 Gy y un desvanecimiento de la señal del 4 % y 8 % después de 15 días y 60 días, respectivamente, quedando dentro del límite aceptable del 10 % para los materiales dosimétricos. La mejora en la respuesta termoluminiscente en los compósitos topacio/corindón se atribuye al corindón

formado *in situ* durante la sinterización del topacio sintético y se asocia a la formación de defectos en la red (centros de color y vacancias de oxígeno) y a fenómenos en estados energéticos metaestables dentro de la banda prohibida de 5.65 eV. Los resultados sugieren el potencial de aplicación de los compósitos óptimos de topacio/corindón como dosímetros en radioterapia, datación geológica y en el área ambiental.

## ABSTRACT

The reproducibility of the phases formed in topaz synthesis using the hybrid system chemical vapor deposition (HYSY-CVD) method was confirmed, and topaz/corundum composites were prepared from the sintering of synthetic topaz powders at different temperatures and residence times, with *in situ* formation of corundum in the topaz matrix. The project was carried out in five stages. The sintering of the composites was studied through microstructural evolution and the determination of their physical properties and thermoluminescence response to select the temperature and residence time levels to be used in the experimental design. At residence times between 0-20 min, when the sintering temperature of 825 °C and 875 °C is reached, a biphasic (T-F) topaz-aluminum fluoride material is obtained without evidence of the corundum phase. At longer residence times (40-80 min), the topaz/corundum composite is formed. For temperatures of 825 °C and 925 °C for 40 min, a proportion of 24 and 53 % corundum is obtained, and for 975 °C for 20 min, 60.8 %. As a result of reconversion to topaz, a decrease in the corundum percentages occurs at longer times. The highest density value was 3.13 g/cm<sup>3</sup> for the biphasic material (T-F) obtained at the beginning of the residence time (0 min) when 825 °C is reached (densification of 91 % and residual porosity of 11 %) and 3.05 g/cm<sup>3</sup> (17 % porosity) for the topaz/corundum composite sintered under the levels of 925 °C with 20 min of residence time, the lowest density recorded was for 975 °C and 80 min with 2.16 g/cm<sup>3</sup>, 42 % porosity and 47 % densification. The sintering study revealed that consolidation is partial or incomplete in all samples due to the release of gaseous by-products of SiF<sub>4</sub> and HF during the corundum formation reaction. However, the best thermoluminescent response was obtained for the sintered when reaching temperatures of 925 °C and 975 °C, and for the latter, computational deconvolution revealed a useful peak located at 221 °C for a possible dosimetric application, as well as a broad linear response varying from 5 to 300 Gy, corresponding to the topaz/corundum composite. Using the temperature and residence time levels obtained in the early stages of the study (selection experiment), topaz/corundum composites and biphasic material (T-F) material samples were prepared and sintered according to a Taguchi L<sub>8</sub> experimental design. While upon heat treatment of the

topaz powders at a longer residence time (40 min), the corundum was formed *in situ*; at shorter times, the corundum formation reaction did not occur in the synthesized material (topaz and aluminum fluoride phases), remaining as a biphasic material (T-F). The highest density recorded was  $3.13 \text{ g/cm}^3$  (M3, topaz/corundum composite), with a proportion of 9.5 % corundum and residual porosity of 12.15 %. Microstructural characterization reveals the interface between the topaz and corundum phases, with corundum particles with hexagonal plate morphology with an average size of  $1.634 \pm 0.42 \text{ }\mu\text{m}$ . The sintering conditions to maximize density are: 825 °C, 0 min residence time, 10 MPa, 90 °, and 10 °C/min, and to maximize porosity: 925 °C, 40 min residence time, 18 MPa, 0° and 15 °C/min, with variability in the measurement of the response variables of 6.7 % (contribution of experimental error). In triplicate verification tests under optimum sintering conditions, the biphasic material (95.5 % topaz and 4.5 %  $\text{AlF}_3$ ) with a density of  $3.31 \text{ g/cm}^3$  and the topaz/corundum composite (40.9 % topaz and 59.1 % corundum) with a maximum residual porosity of 44.16 % were obtained. The composite presents a Vickers microhardness of 41.1 HV, modulus of rupture (MOR) of 27.5 MPa, and Young's modulus  $E$  of 81.61 MPa, showing an elastic region in the stress-strain curves. In dilatometry tests, it shows a shrinkage of less than 1 % in a temperature range from 598 °C to 608 °C with CTE values of  $6.93 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (21 °C to 597 °C) and  $8.05 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (609 °C to 1050 °C). The optimum topaz/corundum composite presented the most useful peak for dosimetry located at 290 °C with a broad linear response from 0.42 Gy to 300 Gy and 2 mGy to 200 mGy for lower doses, a  $Z_{eff}$  of 11.74,  $LDL$  (effective atomic number) of 81 Gy and signal fading of 4 % and 8 % after 15 days and 60 days, respectively, falling within the acceptable limit of 10 % for dosimetric materials. The improvement in the thermoluminescent response in the topaz/corundum composites is attributed to corundum formed *in situ* during the sintering of synthetic topaz and is associated with the formation of lattice defects (color centers and oxygen vacancies) and phenomena in metastable energy states within the 5.65 eV forbidden band. The results suggest the potential application of optimal topaz/corundum composites as dosimeters in radiotherapy, geological dating, and the environmental area.

# CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS, HIPÓTESIS Y ANTECEDENTES

## 1.1 INTRODUCCIÓN

El topacio  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$  es un mineral perteneciente al grupo de los aluminosilicatos, formado en etapas neumolíticas (400-500 °C) o hidrotérmicas (100-400 °C) de la actividad ígnea en rocas ácidas (superior al 65 % de  $\text{SiO}_2$ ) [1, 2]. Presenta una dureza de 8 en la escala de Mohs, densidad de  $3.5 \text{ g/cm}^3$  y alta estabilidad química, incluso al ácido fluorhídrico [3]. Desde hace más de 50 años, el topacio se ha estudiado debido a sus excelentes propiedades piroeléctricas, piezoeléctricas, ópticas y luminiscentes, que lo hacen adecuado para una variedad de aplicaciones estructurales y funcionales, generando así, creciente interés en su potencial uso como material dosimétrico [4].

El uso de la radiación es una actividad en crecimiento que ha impulsado la investigación del desarrollo de nuevos materiales dosimétricos termoluminiscentes en estado sólido (DTL) [5]. Los dosímetros tanto naturales como sintéticos se utilizan en aplicaciones médicas, de esterilización, nucleares, depuración de agua, tratamientos de lodos, medición de radionucleidos [5-7] y son parte fundamental en los programas de control de calidad que utilizan las radiaciones ionizantes [6] asegurando la verificación de la dosis absorbida, comparando las dosis medidas con las dosis prescritas en las especificaciones estándar. Los dosímetros sintéticos presentan la ventaja de una síntesis controlada, con una composición química precisa, presentando altos niveles de reproducibilidad. Por otro lado, los dosímetros naturales son una alternativa de menor costo, además de estar disponibles en grandes cantidades [8].

La termoluminiscencia (TL) ha demostrado ser útil para medir la dosis a la que está expuesto un material [9]. De acuerdo con Souza & col. [10], las características que son deseables para un dosímetro TL en estado sólido son: (i) una sensibilidad TL en el rango de dosis de  $10^{-4}$  a 100 Gy (dosis típicamente involucradas en dosimetría personal y radioterapia), (ii) posibilidad de fabricar un dosímetro pequeño y de fácil manejo, (iii) resistencia mecánica en condiciones de manipulación normal (temperatura, luz ambiental y humedad), (iv) bajo costo, (v) dependencias de la respuesta del tipo y energía de la

radiación, (vi) independencia de la respuesta TL de la orientación del dosímetro y (vii) independencia de la respuesta del tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura. Para la fabricación de dosímetros eficientes en una amplia gama de dosis de radiación, grupos de investigación de todo el mundo están realizando esfuerzos continuos para desarrollar nuevos dosímetros y mejorar las propiedades dosimétricas de los materiales existentes [11-15]. La principal motivación en proponer compósitos en dosimetría, es la fabricación de materiales con características de termoluminiscencia superiores que las obtenidas con los materiales existentes, ya que, con el compósito, las características de cada uno de los constituyentes se ven aumentadas, dando como resultado un material con propiedades superiores, que por sí solas los constituyentes no son capaces de alcanzar.

Dentro de los dosímetros comerciales más utilizados se encuentra el LiF: (Mg, Ti) (TLD-100), LiF: (Mg, Cu, P) (TLD-700H), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TLD-500), CaSO<sub>4</sub>: Dy (TLD-900) y CaF<sub>2</sub>: Dy (TLD-200). Sin embargo, estos dosímetros son aplicables dentro de un rango específico de radiación y hasta el momento se desconoce la existencia de algún dosímetro TL en estado sólido que pueda usarse para todas las dosis. La única forma de obtener la información deseada es mediante una combinación de diversas técnicas dosimétricas [16]. Por lo tanto, es importante seguir investigando nuevos materiales, ya que todavía existe un margen de mejora de propiedades como la eficiencia para diferentes rangos de dosis de radiación, sensibilidad, desvanecimiento y respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida en un amplio rango, para que puedan servir de potenciales candidatos de reemplazo para los disponibles comercialmente [15].

En CINVESTAV-Unidad Saltillo, el grupo de investigación de materiales compuestos ha estudiado la respuesta termoluminiscente (TL), ópticamente estimulada (LOE) y radioluminiscente (RL) del topacio sintético, obtenido por medio de la técnica de deposición química de vapor (DVQ), empleando hexafluorosilicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) como precursor y óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hidróxido de aluminio (Al(OH)<sub>3</sub>) y caolinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) como sustratos reactantes, obteniéndose variaciones en las cantidades de fase de topacio formado del 60, 100 y 47 %, respectivamente. Las muestras procesadas a partir de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron una respuesta TL lineal con incremento de dosis entre 0.022-66 Gy, mientras que, el LOE respondió desde 0.22-100 Gy con ajuste lineal del 0.999 en los



primeros 10 y 20 s [17]. Continuando con la investigación, se estudió la sinterización basado en un diseño experimental  $L_8$  de Taguchi y análisis de varianza (ANOVA), comprobándose la factibilidad de sinterización del topacio, al formar corindón de forma *in situ* con el aumento de la temperatura, con una densidad promedio de  $2.906 \text{ g/cm}^3$ . El topacio sintético sinterizado posee características termoluminiscentes favorables, con intensidad de pico TL entre 150 y 250 °C (rango apropiado para aplicaciones dosimétricas) y estabilidad mecánica, con una microdureza de 54.560 HV con 90 % de fase corindón, comprobándose que la presencia de fase corindón resulta beneficiosa para las propiedades termoluminiscentes, al alcanzarse una mayor intensidad de pico TL con un porcentaje de fase corindón de 30.7 % [18].

Los estudios previos realizados por el grupo de investigación de CINVESTAV-Unidad Saltillo han permitido sugerir el potencial de aplicación del topacio sintético en el área de dosimetría [19-23]. Por lo que se considera pertinente continuar con estudios de desarrollo de compósitos sintéticos sinterizados de topacio/corindón, al analizar la consolidación del material a niveles de sinterización, que permitan el empleo del compósito desde los puntos de vista físico/mecánico, representando así, una ventana de oportunidad para su aprovechamiento. Cabe destacar, que hasta donde ha sido posible la búsqueda, en la literatura no se han reportado compósitos topacio-corindón. Lo publicado hasta el momento, está limitado a compósitos de topacio natural con teflón y vidrio para aplicaciones en dosimetría.

El objetivo de este trabajo es investigar sistemáticamente los fenómenos fisicoquímicos asociados a la sinterización de los compósitos topacio/corindón mediante el estudio de la evolución microestructural de las muestras densificadas. Establecer las condiciones óptimas de procesamiento de los compósitos, demostrando que se trata de un material compuesto: (i) mediante comparación de las propiedades de las fases constituyentes y las del compósito, (ii) estableciendo el papel que juegan las fases, es decir, matriz, fases de reforzamiento o fases funcionales. Asimismo, establecer una correlación entre la microestructura, las propiedades físicas, mecánicas y luminiscentes de los compósitos. En el caso de las propiedades luminiscentes, es importante identificar los defectos en la red cristalina que confieren el comportamiento luminiscente.

La presente tesis se ha organizado en 5 capítulos. En el Capítulo 1 se muestra la justificación, hipótesis, objetivos generales y específicos, las metas de la investigación y los antecedentes como las principales características y propiedades termoluminiscentes del topacio mineral, las condiciones de síntesis por diversos métodos y la descomposición del topacio para la obtención de corindón y mullita. Se abordan los estudios de los materiales compuestos con posibles aplicaciones dosimétricas como el topacio/Teflón, vidrio/Teflón, wollastonita/Teflón, y citrino/Teflón con sus rutas de procesamiento y su respuesta termoluminiscente (TL), así como otras propiedades importantes como la sensibilidad, desvanecimiento, reproducibilidad, linealidad, etc. Luego, se describe brevemente el método de síntesis y sinterización utilizados como base para la presente investigación y se abordaron los aspectos fundamentales de los materiales compuestos. El Capítulo 2 abarca la metodología empleada para la síntesis y sinterización de los polvos de topacio, las técnicas de caracterización y los equipos utilizados. En el Capítulo 3 se muestran los resultados de la caracterización del material de partida, la densidad y porosidad residual de los comprimidos sinterizados a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia, con un estudio de la densificación con la evolución microestructural y el análisis termoluminiscente del material bifásico (T-F) y del compuesto topacio/corindón para seleccionar los niveles de temperatura y tiempo para la optimización de la sinterización de los compósitos topacio/corindón así como una propuesta de las reacciones de formación de corindón *in situ* a partir de la sinterización de los polvos de topacio sintetizado por HYSY-CVD. Se presenta el análisis estadístico ANOVA y relación señal/ruido S/N de los compósitos sinterizados bajo los parámetros y niveles del diseño  $L_8$  de Taguchi, en donde se optimizaron los parámetros de procesamiento para maximizar la densidad y la porosidad residual del material. En el Capítulo 5 se realizaron las verificaciones de las condiciones óptimas, con la determinación del coeficiente de expansión térmica (CET), de la microdureza Vickers, del módulo de ruptura (MDR) y módulo de elasticidad ( $E$ ), de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ), curvas de brillo, linealidad a bajas (mGy) y altas (Gy) dosis, desvanecimiento y una comparación del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas con el dosímetro comercial TLD-100. Se estableció, además, una correlación entre los parámetros óptimos con la microestructura, propiedades físicas, mecánicas y luminiscentes. Para finalizar se presentan las conclusiones generales, referencias y el trabajo a futuro.

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

Debido a que el topacio sintético y el corindón exhiben propiedades luminiscentes de gran interés para su potencial aplicación en el área de dosimetría y dado que los compósitos son materiales con propiedades mejoradas a partir de sus constituyentes individuales, se considera pertinente realizar un estudio sistemático sobre compósitos topacio/corindón que permita entender los fenómenos fisicoquímicos asociados a la sinterización, a la formación del corindón, y a los que dan lugar al comportamiento termoluminiscente.

Si bien se han reportado en la literatura, compósitos de topacio natural, hasta el momento se carece de estudios sobre compósitos de topacio sintético sinterizado con corindón. Empleando la metodología de Diseño→Experimentación→Optimización→Validación (DEOV), la investigación plantea establecer si es factible lograr la consolidación de las fases topacio y corindón como un compósito, y dilucidar los mecanismos asociados a la formación del corindón y a la densificación. Además, determinar si con la microestructura y las propiedades resultantes, los compósitos obtenidos bajo condiciones óptimas tienen el potencial de aplicación en alguna de las áreas de dosimetría. Con la determinación de las propiedades físicas, térmicas y mecánicas, del análisis de las curvas de brillo, de las propiedades termoluminiscente, del planteamiento de reacciones químicas y de reacciones de formación de defectos, así como de la determinación del ancho de la banda prohibida, se busca generar conocimiento nuevo sobre compósitos topacio/corindón con potenciales aplicaciones en el área de los materiales en estado sólido para dosimetría.

## 1.3 HIPÓTESIS

La incorporación de corindón formado *in situ* durante la sinterización de compósitos a partir de topacio sintetizado por la ruta HYSY-CVD, mejorará el comportamiento termoluminiscente, extendiendo los rangos de dosis e incrementará los valores de microdureza, de módulo de elasticidad por flexión y el módulo de ruptura de los compósitos en comparación con las fases constituyentes. Los fenómenos fisicoquímicos de la sinterización elucidados permitirán explicar el papel del corindón formado *in situ* en el grado de consolidación o formación de porosidad de los compósitos.

## **1.4 OBJETIVOS Y METAS**

### **1.4.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el efecto del corindón formado *in situ* durante la sinterización de compósitos topacio/corindón, sobre la microestructura y las propiedades físicas, mecánicas y termoluminiscentes de los compósitos sintetizados mediante la ruta de deposición química de vapor del sistema híbrido (HYSY-CVD), para el potencial uso de los compósitos en dosimetría.

### **1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Establecer las reacciones para la formación *in situ* del corindón desde la etapa de síntesis y durante la sinterización a temperatura constante y proponer un modelo gráfico para dilucidar los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante las etapas del proceso.
- Sintetizar el topacio y estudiar el proceso de sinterización de los compósitos de topacio/corindón mediante un análisis de la evolución microestructural y la determinación de sus propiedades físicas (densidad y porosidad) y respuesta termoluminiscente utilizando un plan experimental para seleccionar los niveles de temperatura y tiempo a emplear en el experimento de optimización.
- Establecer las condiciones óptimas de sinterización de los compósitos topacio/corindón mediante un diseño experimental  $L_8$  de Taguchi y análisis de varianza (ANOVA y ANOVA S/N) para correlacionarlas con las propiedades termofísicas, mecánicas y termoluminiscentes.
- Efectuar la verificación de las condiciones óptimas de sinterización para determinar las propiedades físicas (densidad, porosidad y CET), mecánicas (Módulo de elasticidad  $E$  y módulo de ruptura (MDR)) y dosimétricas de los compósitos topacio/corindón bajo condiciones optimizadas.
- Determinar las curvas de brillo, respuesta lineal en función de la dosis en dos regiones (tanto en Gy como en mGy), desvanecimiento, dosis mínima detectable, parámetros cinéticos (orden, energía de activación y factor de frecuencia) de los compósitos bajo condiciones óptimas, así como la energía de banda prohibida de los

mismos para compararla con la del topacio sintético y asociarla al comportamiento termoluminiscente, relacionándolo con los defectos estructurales.

### 1.4.3 METAS Y ALCANCES

1. De la primera y segunda etapa del estudio, dilucidar los mecanismos de síntesis/sinterización (difusión de especies de Si, F e H<sub>2</sub>, transporte de vapor, reacciones con liberación de gases, reconversión de topacio y transporte de material por difusión) mediante la caracterización por DRX, TG/CDB, MEB/EEDX y el planteamiento de las reacciones que dan lugar a la formación *in situ* del topacio y corindón por la ruta de HYSY-CVD.
2. Determinar la densidad, el porcentaje de porosidad residual y la respuesta termoluminiscente de los materiales en el experimento de selección de niveles (de temperatura y tiempo) para la optimización de los parámetros de sinterización de la primera fase del estudio y correlacionar el procesamiento con la microestructura y las propiedades determinadas en las etapas 3-5.
3. Establecer las condiciones óptimas de sinterización (temperatura de 825 °C o 925 °C), tiempo de permanencia de 0 min o 40 min, presión de compactación de 10 MPa o 18 MPa, posición de la pastilla en el reactor de 0° o 90°, velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 °C/min o 15 °C/min), **Txt** (interacción temperatura – tiempo) y **TxPC** (interacción temperatura – presión de compactación) para la obtención de los compósitos topacio/corindón mediante un diseño experimental L<sub>8</sub> de Taguchi. (3ª etapa).
4. Confirmar la estabilidad de las fases en los compósitos topacio/corindón sinterizados de acuerdo al diseño experimental L<sub>8</sub> de Taguchi, al exponerlos durante 90 días bajo condiciones ambientales (cambios de temperatura y humedad) en el laboratorio.
5. Conocer la microestructura de los compósitos estableciendo morfología, porosidad, distribución, tamaño y papel de las fases topacio y corindón como matriz o fase de reforzamiento/funcional, así como la intercara, empleando difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS). (3ª etapa).
6. Determinar los valores del coeficiente de expansión térmica lineal ( $\alpha_l$ ) (CET), microdureza Vickers, el esfuerzo máximo de tensión a la ruptura ( $\sigma_{4-pt}$ ) (MOR) y el

módulo de elasticidad ( $E$ ) mediante pruebas de dilatometría, indentación y ensayos de flexión en 4 puntos de acuerdo con las normas estándar ASTM E831-19, ASTM C1327-15 y ASTM C1161-18, respectivamente, para conocer la estabilidad térmica del material bifásico (T-F) y del compuesto topacio/corindón, así como las propiedades mecánicas de los compósitos obtenidos bajo condiciones óptimas. (etapa 4).

7. Establecer el modo de fractura de los compósitos ensayados en pruebas de flexión en 4 puntos en la cuarta etapa, mediante análisis de superficie de fractura por microscopía electrónica de barrido (MEB).
8. En el estudio de termoluminiscencia (5ª etapa), a partir de las curvas de brillo, establecer los parámetros cinéticos, orden ( $b$ ), energía de activación ( $E$ ) y el factor de frecuencia ( $s$ ) asociados a las trampas presentes en los compósitos topacio/corindón y determinar las principales propiedades termoluminiscentes (curvas de brillo, respuesta lineal en función de dosis bajas (mGy) y altas (Gy), número atómico efectivo, dosis mínima detectable y desvanecimiento).
9. Determinar el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los compósitos obtenidos bajo condiciones óptimas de sinterización empleando la técnica de espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) mediante el gráfico de Tauc usando la función de Kubelka-Munk. (5ª etapa), para asociarla al comportamiento termoluminiscente.
10. Correlacionar los parámetros óptimos de procesamiento/sinterización con la microestructura, la densidad, la microdureza, el módulo elástico y el módulo de ruptura, así como el comportamiento termoluminiscente para establecer la aplicación de los compósitos topacio/corindón en alguna(s) de las áreas de dosimetría ambiental, de datación geológica y de radioterapia. (5ª etapa).

## 1.5 ANTECEDENTES

### 1.5.1 Generalidades del topacio mineral

El topacio es un fluorosilicato de aluminio con composición química  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$ , conteniendo para el flúor-topacio 55.4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 32.6 %  $\text{SiO}_2$  y 20.7 % F y para el hidroxil-topacio la composición es de 56.6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 33.4 %  $\text{SiO}_2$  y 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ . La única variación principal encontrada en diferentes muestras está relacionada con la relación de concentración  $[\text{OH}]/[\text{F}]$ . El topacio presenta una densidad entre 3.49-3.57  $\text{g}/\text{cm}^3$  y una dureza de 8 en la escala de Mohs [21].

La estructura cristalina consiste en grupos de  $\text{SiO}_4$  que unen cadenas octaédricas de  $\text{Al}[\text{O}_4(\text{F},\text{OH})_2]$  en zigzag paralelas al eje cristalino-*c*. Cuatro de los seis aniones que rodean al ion  $\text{Al}^{3+}$  pertenecen al tetraédrico  $\text{SiO}_4$  y los dos restantes son un grupo  $\text{F}^-$  y  $\text{OH}^-$ . El topacio cristaliza en el sistema ortorrómbico ( $a=4.6499 \text{ \AA}$ ,  $b=80.7968 \text{ \AA}$  y  $c=8.3909 \text{ \AA}$ ), con simetría rombo-bipiramidal  $3L^2 3PC$  perteneciente al grupo espacial Pbnm, al grupo puntual  $2/m 2/m 2/m$  [3] y normalmente es un cristal prismático bien desarrollado con terminaciones piramidales. El mineral topacio está contenido en diques de pegmatita, particularmente aquellos que transportan estaño y también como piedras en gravas [20].

Se colorea debido a los centros de color inducidos por radiación, por las trampas de electrones y por las impurezas presentes. Exhibe la propiedad de pleocroísmo, que se refiere a la aparición de varios colores dependiendo de su ángulo de visión. Los depósitos más importantes se encuentran en Brasil, encontrándose piedras de color amarillo, azul y rosa (menos frecuente). A lo largo del territorio mexicano se conocen numerosas mineralizaciones de topacio, siendo el yacimiento ubicado en San Luis Potosí, el más reconocido por la abundancia, calidad y tamaño de los cristales [24].

### 1.5.2 Síntesis de topacio

La síntesis de topacio puede llevarse a cabo empleando diferentes métodos y materiales de partida. En la Tabla 1 se resumen los reactivos y condiciones experimentales, reportadas por diferentes autores en los últimos 80 años.

**Tabla 1.** Reactivos y condiciones experimentales usados para la síntesis de topacio.

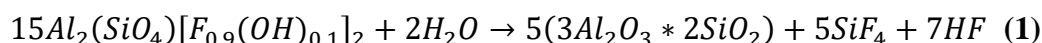
Método de síntesis	Reactantes	Temperatura (°C)	Tiempo (Min)	Presión (MPa)	Referencia
Hidrólisis térmica	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiF <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	750-950	-	-	[25]
Procesamiento de alta presión	AlF <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	900	-	1960	[26]
Hidrotermal	AlF <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	> 800 < 800	-	196 49	[27]
Sinterización	SiO <sub>2</sub> , AlF <sub>3</sub>	-	-	-	[28]
Sinterización	NH <sub>4</sub> F, Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	725-750	-	-	[29]
Hidrotermal	AlF <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	450-650	-	98	[30]
DVQ	Al(HFA <sub>3</sub> ), SiCl <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , NF <sub>3</sub>	700-900	5-60	-	[3]
Sinterización	Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> , AlF <sub>3</sub>	750	-	-	[31]
Sinterización	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , AlF <sub>3</sub>	770-800	-	-	[2]
DVQ	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	700-750	60-90	30	[17]
HYSY-CVD	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	750	90	30	[18]

### 1.5.3. Descomposición térmica del topacio

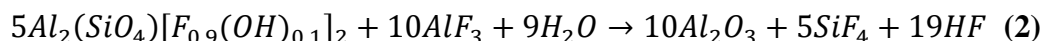
Desde 1994 se ha estudiado la descomposición térmica del topacio natural como fuente de producción de mullita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) porosa [32]. De acuerdo con Day, R., la descomposición a mullita y otras fases silíceas ocurre a 1100 °C, dependiendo de la presencia de vapor de agua en la atmósfera de calentamiento. Hampar & Zussman [33] propusieron un mecanismo de reacción para explicar su descomposición térmica para producir cristobalita, mullita y corindón. Mayer & Hughes [34] produjeron el fluoro-topaz, formado por la reacción entre AlF<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> por encima de los 600 °C, generando cristales de mullita aciculares en el procesamiento a 1100 °C; lograron determinar que el crecimiento de la mullita tuvo lugar en una fase líquida después de la nucleación de cristales de mullita sobre la superficie del topacio. Okada & Otsuka [35] crecieron mullita en fase vapor que contenía AlOF y SiF<sub>4</sub>. La porosidad de la mullita a partir del topacio y la formación de cristales tipo aguja son características microestructurales intrínsecas asociadas a su descomposición [36]. Al calcinar el polvo de topacio a 1300 °C formó un cuerpo poroso y



rígido de cristales de mullita con forma de aguja intercaladas. La descomposición térmica del topacio ocurre a 1000 °C y la transformación de topacio a mullita se completa a los 1300 °C, con una expansión térmica y pérdida de peso considerable [37]. El topacio es inestable a temperaturas más altas que 800 °C, por lo que presenta la característica de perder tetrafluoruro de silicio a 800-810 °C. Los productos de descomposición del topacio son mullita o corindón, dependiendo de la cantidad de fluoruro de aluminio. En ausencia del fluoruro de aluminio, el topacio se disocia con la formación de mullita, de acuerdo con la reacción (1) [38]:



En presencia o exceso de fluoruro de aluminio, la disociación del topacio se produce con la formación de corindón, según la reacción (2) [38]:



#### 1.5.4. Propiedades termoluminiscentes del topacio en dosimetría

Se presenta a continuación las propiedades termoluminiscentes reportadas del topacio mineral y sintético para su potencial aplicación como nuevos dosímetros DTL. Hasta ahora, no se han estudiado las propiedades TL del topacio sintético sinterizado. Moss y col. [39] estudiaron al topacio de Utah, exponiéndolo a radiaciones X y gamma ( $^{137}Cs$  y  $^{60}Co$ ). Las muestras presentaron una saturación cerca de  $7 \times 10^4$  R y un desvanecimiento del 30 % en las primeras 2 horas, 9 % en un mes y 5 % en un año. Un año después, Azorín [40] reportó un estudio de propiedades termoluminiscentes del topacio, empleando como fuente de radiación  $^{60}Co$ , informando un comportamiento lineal desde  $10^{-2}$  Gy hasta  $5 \times 10^2$  Gy y un desvanecimiento del 30 % en las primeras 24 horas, 10 % en 6 meses y 5 % al transcurrir un año. Ferreira y col. [41] reportaron las propiedades TL del topacio extraído de Minas de Gerais (Brasil), informando cuatro picos en la curva de brillo en lugar de los 2 picos reportados con anterioridad. Años más tarde, Souza y col. [42] reportaron 6 picos termoluminiscentes del topacio.

Yukihara y Okuno [43] publicaron un estudio sobre topacio transparente y azul con un comportamiento lineal a dosis bajas y supralineal en el rango de 20-100 Gy. Souza y col. [44] estudiaron el efecto del tratamiento térmico, reportaron una mayor intensidad en las muestras tratadas a 400 °C y menor intensidad en las de 800 °C, relacionando dicha

diferencia de intensidad con el defecto en la estructura atómica (AlO<sub>4</sub>)<sup>0</sup>. Sardar y col. [45] reportaron un estudio de topacio de Pakistán. Las muestras que fueron irradiadas con rayos gamma <sup>60</sup>Co y/o <sup>137</sup>Cs presentaron un comportamiento lineal entre 10<sup>-2</sup> y 10<sup>2</sup> Gy y un desvanecimiento del 27 % y 4 % a las 30 h y 3000 h, respectivamente. E. Trujillo-Vázquez [22] presentó una investigación sobre las propiedades TL del topacio sintetizado por DVQ a partir de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para lo cual se utilizó una fuente beta de <sup>90</sup>Sr de 0.022-66 Gy, donde se reveló una respuesta lineal al aumentar la intensidad con la dosis y un desvanecimiento < 22 % durante las primeras 24 horas. Recientemente, S. A. Sinclair [18] reportó un estudio sobre la respuesta termoluminiscente de compuesto sintético sinterizado de topacio/corindón, empleando una fuente de radiación beta <sup>90</sup>Sr con dosis desde 0.02-66 Gy, presentando una respuesta lineal a medida que aumenta la dosis. En la Tabla 2 se resumen las condiciones utilizadas en los estudios mencionados, especificando fuente de radiación, número de picos detectados en la curva de brillo y su ubicación en el rango de temperatura.

**Tabla 2.** Resumen de condiciones experimentales, tipo de radiación y picos TL, reportados en estudios de topacio natural y sintético.

<b>Fuente de radiación</b>	<b>Número de picos</b>	<b>Ubicación de pico TL</b>	<b>Autores</b>
Rayos X, <sup>137</sup> Cs, <sup>60</sup> Co	2	140 °C, 305 °C	Moss (1978)
<sup>60</sup> Co	2	180 °C, 285 °C	Azorín (1799)
<sup>90</sup> Sr- <sup>90</sup> Y, <sup>60</sup> Co	4	100 °C, 130 °C, 200 °C, 250 °C	Ferreira (1986)
<sup>60</sup> Co, UV, Luz visible	6	80 °C, 140 °C, 170 °C, 230 °C, 280 °C, 330 °C	Souza (1997)
<sup>60</sup> Co	2	122 °C - 126 °C 190 °C - 195 °C	Yukihara (1998)
Gamma <sup>60</sup> Co	4	100 °C, 180 °C, 210 °C, 300 °C	Souza (2006)
Gamma <sup>60</sup> Co	2	160 °C, 260 °C	Sardar (2011)
Beta <sup>90</sup> Sr	2	135 °C, 271 °C	Trujillo-Vázquez (2016)
Beta <sup>90</sup> Sr	1	150 °C - 250 °C	S.A. Sinclair (2020)

### 1.5.5. Materiales compuestos para potencial aplicación en dosimetría

Con el propósito de desarrollar nuevos dosímetros TL en estado sólido, desde el año 2000, se han estudiado las propiedades termoluminiscentes de los compósitos elaborados con una

mezcla de topacio-teflón y topacio-vidrio [10, 46-48]. Los estudios reportados han mostrado que los compósitos de topacio natural son candidatos muy prometedores para aplicaciones termoluminiscentes, ya que han mostrado características dosimétricas adecuadas como amplio rango de linealidad de respuesta a la dosis, homogeneidad, reproducibilidad aceptable y desvanecimiento lento de las curvas de brillo TL. Para dosis altas se puede utilizar en sucesivos ciclos de irradiación-lectura-recocido sin cambiar su sensibilidad. Sin embargo, existe una limitación para este tipo de compuestos, debido a que el teflón se volatiliza a temperaturas superiores de 300 °C y el pico utilizado en dosimetría ocurre entre 150-400 °C [10, 16]. Las mediciones de TL y el recocido deben realizarse hasta 400 °C para proporcionar la integral completa de la curva de emisión, debido a que el tratamiento térmico a 400 °C es más eficiente para despoblar las trampas TL, al eliminar por completo la señal antes de su reutilización [47].

Los compósitos de topacio-vidrio han presentado una respuesta lineal para los rayos gamma desde 10 mGy hasta 1 Gy, con una saturación de la señal TL que ocurre con dosis gamma mayores a 2 KGy [49]. También se han estudiado las características termoluminiscentes de la arena de playa de distintas localidades de Brasil, demostrando ser útiles para dosimetría de altas dosis. Vaujapurkar y Bhatnagar [50] estudiaron arena procedente de Rajasthan, India, la cual presentó dos picos TL a 80 y 220 °C. El primer pico no es útil para dosimetría debido a su rápido decaimiento térmico a temperatura ambiente (desvanecimiento), mientras que el segundo presenta una respuesta adecuada en función de la dosis absorbida. Esto sugiere que la arena podría utilizarse como dosímetro para radiación gamma y rayos X con dosis de hasta 20 KGy.

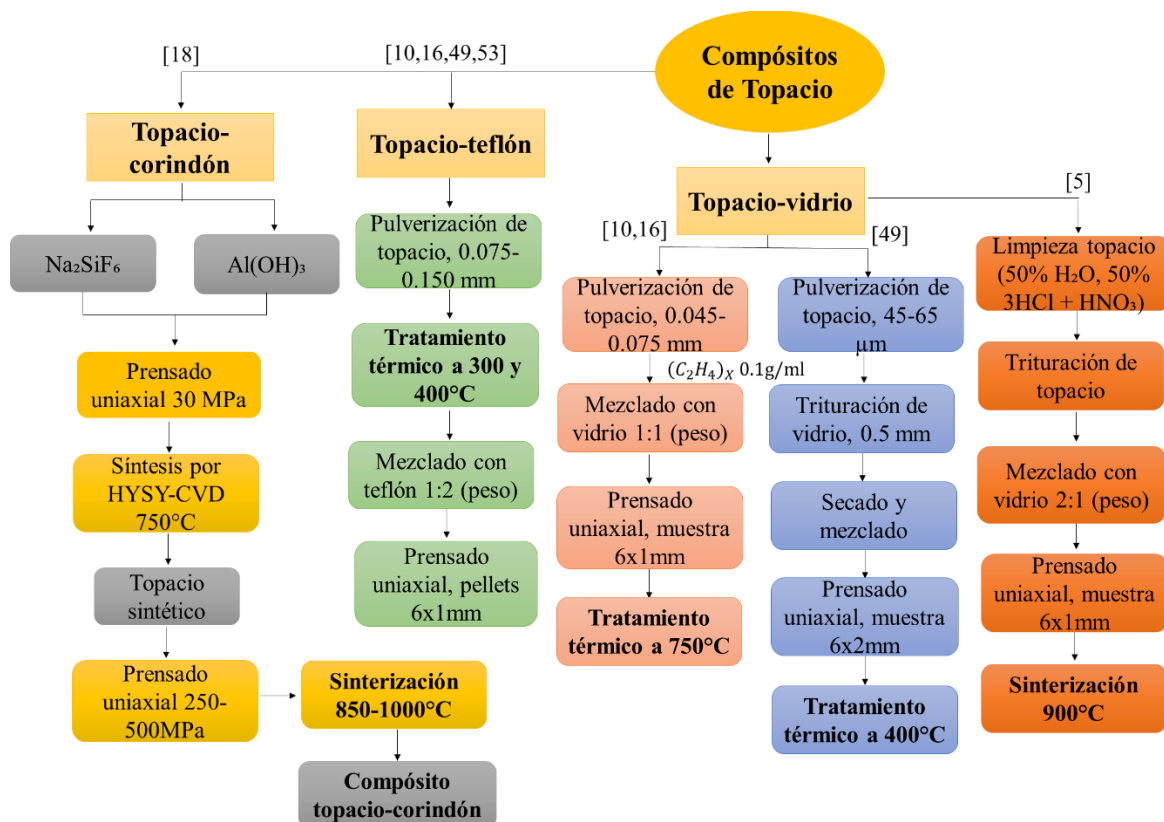
Para la fabricación de un material dosimétrico con propiedades termoluminiscentes mejoradas (sensibilidad y respuesta TL), es necesario considerar y realizar la elección de impurezas que estarán formando parte de la estructura cristalográfica del material. En distintas investigaciones se han empleado elementos de tierras raras como dopantes [51, 52].

### **1.5.6. Rutas de procesamiento para la obtención de compósitos dosimétricos termoluminiscentes**

En los últimos 18 años, diversos autores han reportado las características termoluminiscentes de materiales compuestos para potenciales aplicaciones en dosimetría, empleando para su fabricación distintos métodos, condiciones de procesamiento y materiales de partida. La sinterización es el método más empleado para la fabricación de dosímetros elaborados mediante la mezcla de distintos materiales. En la Figura 1 se presenta un resumen gráfico del desarrollo experimental empleado para la obtención de compuestos para dosimetría. Para topacio-teflón y topacio-vidrio se ha seguido la misma ruta de preparación. Los cristales de topacio se pulverizaron hasta obtener un tamaño entre 0.075 y 0.150 mm y se trataron térmicamente a 300 °C durante 30 min, seguido de otro tratamiento térmico a 400 °C por 90 min. El polvo tratado térmicamente se mezcló con teflón en proporción 1:2 (en peso) y se prensó uniaxialmente, produciendo pellets de tamaño de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor [10, 16, 49, 53]. Para los compuestos de topacio-vidrio, los cristales de topacio se pulverizaron en tamaños entre 0.045-0.075 mm, se mezclaron con polvo de vidrio con proporción 1:1 (en peso), se añadió como aglutinante alcohol polivinílico a 0.1 g/ml, se prensó uniaxialmente hasta obtener muestras de tamaño de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor y se trataron térmicamente a 750 °C por 180 min [10, 16].

El vidrio de ventanas recicladas clasificadas como transparente para uso industrial se ha utilizado en la preparación de compósitos. Se pulverizaron cristales de topacio hasta un tamaño entre 45-65 µm. La muestra de vidrio se trituró hasta obtener un diámetro de 0.5 mm. Después de la molienda, el polvo de vidrio se secó y se mezcló con cristales de topacio (50 % en masa) y se formaron mediante prensado uniaxial muestras de 6 mm de diámetro y 2 mm de espesor [49]. Se han recolectado muestras de topacio de la mina Sabser (SM) en Skardu, Pakistán, con tamaños de cristales entre 1.5 a 3.5 cm. Los cristales de topacio se limpiaron con 50 % de agua y 50 % de solución regia (3HCL+HNO<sub>3</sub>) para eliminar la suciedad y las partículas de otros materiales. El topacio se trituró y se mezcló uniformemente (2 % en peso) y vidrio (1 % en peso) hasta obtener muestras con dimensiones de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor, aplicando presión con una prensa hidráulica [5]. Dentro de las investigaciones también se ha reportado que, con la

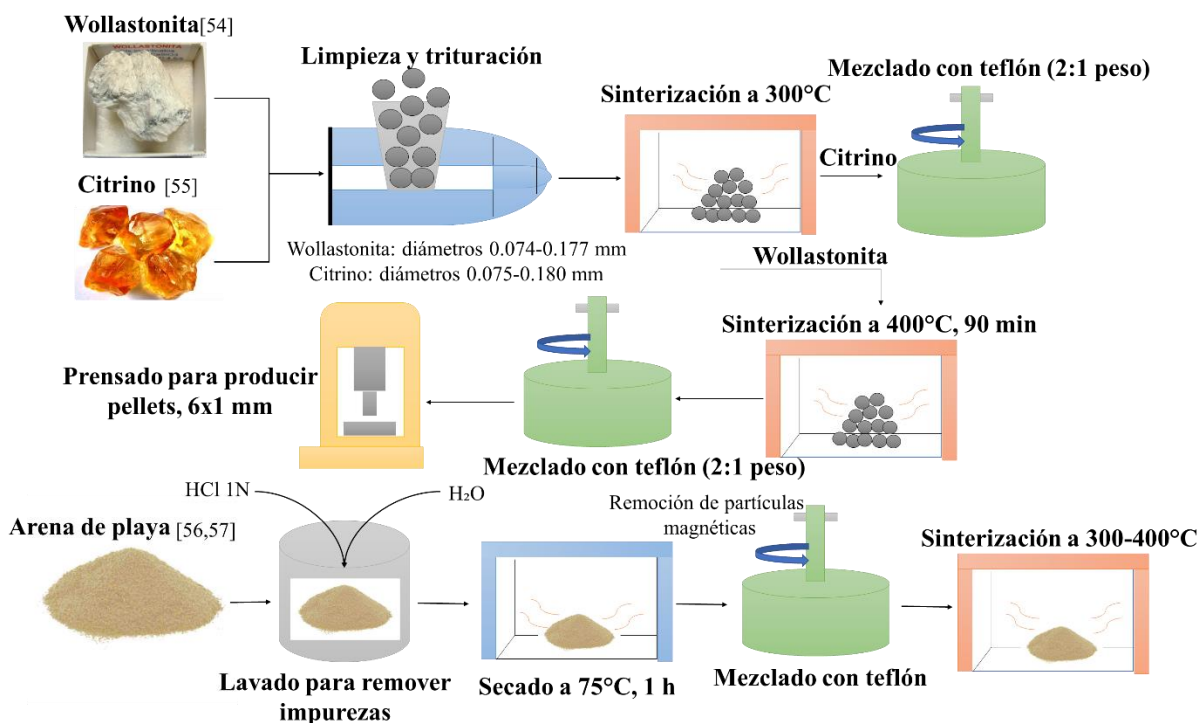
sinterización de topacio sintético, se forma corindón de manera *in situ* (en dicha matriz de topacio). Las cantidades de fase corindón se controlan mediante el aumento de la temperatura [18].



**Figura 1.** Resumen gráfico del desarrollo experimental de compuestos de topacio natural y sintético para dosimetría.

Para la fabricación de compósitos wollastonita-teflón y citrino-teflón, la wollastonita se limpia y se tritura hasta obtener un diámetro entre 0.074-0.177 mm. El polvo triturado se trató térmicamente a 300 °C durante 30 min, seguido de otro tratamiento térmico a 400 °C durante 90 min. El polvo se mezcló con teflón en proporción 1:2 (en peso) y se prensó hasta producir pellets de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor [54]. Para el citrino, las muestras extraídas se lavaron y se pulverizaron hasta obtener partículas entre 0.075-0.180 mm de diámetro, para someterlas a un tratamiento térmico de 300 °C por 1 hora. El compuesto se preparó utilizando teflón-citrino en proporción 2:1 (en peso) [55].

Se han estudiado muestras de arena de diferentes playas brasileñas. Para eliminar las impurezas orgánicas, la arena se lavó con una solución de ácido clorhídrico 1 N y se enjuagó con agua destilada para eliminar el HCl, se secó en un horno eléctrico a 75 °C durante 1 h. Se eliminaron las partículas magnéticas (hierro) y se prepararon pellets de arena sinterizada utilizando teflón como ligante [56, 57]. En la Figura 2 se muestra un resumen gráfico del desarrollo experimental para la preparación de compósitos de wollastonita-teflón y citrino-teflón. En la Tabla 3 se presentan las condiciones experimentales empleadas para la preparación de compósitos que han sido elaborados con minerales extraídos de distintas regiones geográficas, así como también los elaborados con materiales sintéticos.



**Figura 2.** Metodología experimental para la obtención de compósitos para dosimetría.

**Tabla 3.** Métodos y condiciones experimentales de obtención de compósitos reportados por diversos autores.

<b>Método de preparación</b>	<b>Materiales de partida</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Referencia</b>
<b>Sinterización</b>	Topacio natural-Teflón	300 y 400	30 y 90	[10]
	Topacio natural-Vidrio	750	180	
<b>Sinterización</b>	Topacio incoloro natural-Teflón	300 y 400	30 y 90	[16]
	Topacio incoloro natural-Vidrio	750	180	
<b>Sinterización</b>	Arena de playa-Teflón	300 y 400	60 y 90	[56]
<b>Sinterización</b>	Topacio natural incoloro-Vidrio	400	60	[47]
<b>Sinterización</b>	Topacio natural-Teflón	300	30	[49]
	Topacio natural-Vidrio de ventana	400	90	
<b>Sinterización</b>	Arena de playa-Teflón	300 y 400	60 y 90	[57]
<b>Sinterización</b>	Wollastonita-Teflón	300 y 400	30 y 90	[54]
<b>Sinterización</b>	MnSiO <sub>3</sub> , CaMg (Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ), Ca <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> , Ca <sub>2</sub> Fe <sub>5</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -Teflón	300 y 400	60 y 90	[58]
<b>Sinterización</b>	Topacio natural-Teflón	300 y 400	30 y 90	[53]
<b>Sinterización</b>	Topacio mineral-Vidrio	900	60	[5]
<b>Sinterización</b>	Citrino mineral (SiO <sub>2</sub> )-Teflón	300	60	[55]
<b>Técnica patentada (Universidad Federal de Tecnología en Curitiba, Paraná, Brasil)</b>	Alejandrita (BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )-Polímero fluorado	400	60	[59]
<b>Sinterización</b>	Topacio sintético [Al <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> F <sub>1.44</sub> (OH) <sub>0.56</sub> ]-Corindón (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	850-1000	30-60	[18]

### 1.5.7. Emisión y respuesta termoluminiscente de compósitos reportados para diversas aplicaciones dosimétricas

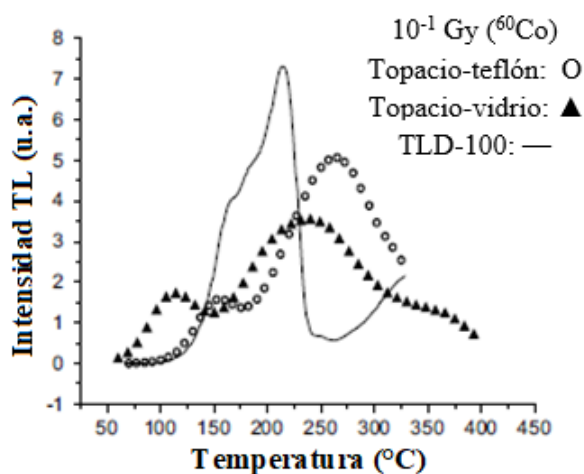
Para que un material sea considerado como dosímetro termoluminiscente (DTL), debe mostrar en las curvas de brillo un pico termoluminiscente a alta temperatura para no verse afectado por la temperatura ambiente y lo suficientemente baja para no interferir con la emisión del cuerpo negro de la plancha de calentamiento que ocurre a aproximadamente a los 400 °C. Varios autores han informado de los resultados de la emisión termoluminiscente de compósitos TL (ver Tabla 4).

**Tabla 4.** Tipos de radiación, número y ubicación de picos TL de compósitos reportados por diversos autores.

Compósito	Fuente de radiación	Número de picos	Ubicación de picos TL	Referencia
Topacio-teflón	Rayos $-\gamma$ $^{60}\text{Co}$	1	260 °C	[10]
Topacio-vidrio		2	120 y 250 °C	
Topacio-teflón	Haces de electrones 8, 10, 12 y 14 MeV	1	200 °C	[53]
Topacio-teflón	Rayos $-\gamma$ $^{60}\text{Co}$	2	150 y 260 °C	[16]
Topacio-vidrio		2	120 y 250 °C	
Topacio-teflón	Rayos $-\gamma$ $^{60}\text{Co}$	2	120 y 220 °C	[47]
Topacio-vidrio		2	110 y 210 °C	
Topacio-corindón	$\beta$ -rays $^{90}\text{Sr}$	1	193 °C	[18]
Wollastonita-teflón	Rayos $-\gamma$ $^{60}\text{Co}$	3	100-150 °C, 200 °C y 245 °C	[54]
Citrino-teflón	Rayos $-\gamma$ $^{60}\text{Co}$	2	160 °C y 220 °C	[55]
Arena-teflón	Rayos $-\gamma$ $^{60}\text{Co}$	2	110 °C y 170 °C	[56]
Arena-teflón	Rayos $-\gamma$ $^{60}\text{Co}$	2	110 °C y 170 °C	[57]



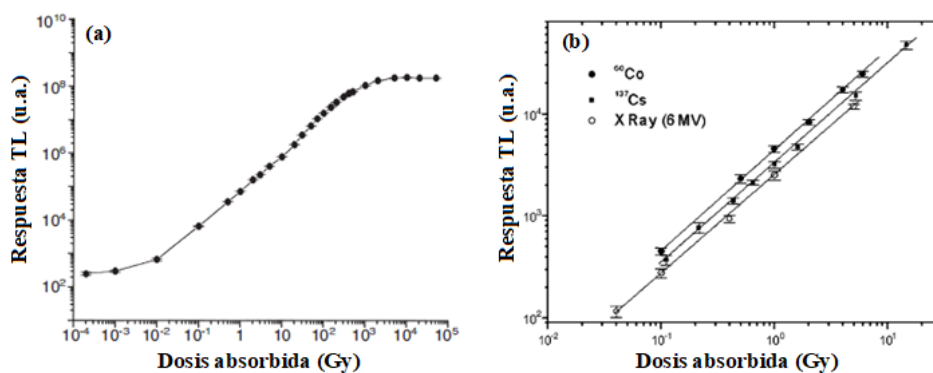
Las intensidades de emisión de los compósitos topacio-Teflón y topacio-vidrio se comparan con la emisión del dosímetro comercial TLD-100, LiF: (Mg, Ti) irradiados a 0.1 Gy con rayos  $\gamma$  ( $^{60}\text{Co}$ ), como se muestra en la Figura 3. La principal diferencia entre las emisiones TL está en las posiciones de los picos. Los compuestos de topacio presentan picos a temperaturas más altas que el TLD-100, con casi el 50 % del área total de emisión TL por encima de 220 °C. Por lo tanto, en términos de aplicaciones dosimétricas, los compuestos tienen una mayor ventaja sobre el dosímetro comercial, ya que los picos de temperatura más alta son más estables a temperatura ambiente que los de baja temperatura [16]. Este resultado es importante para las aplicaciones de dosimetría ambiental, donde la emisión TL se mide mucho después de que la muestra se irradió [10].



**Figura 3.** Comparación de curvas de brillo TL de compósitos topacio-teflón, topacio-vidrio y dosímetro comercial TLD-100, LiF:(Mg, Ti) [16].

Los compósitos de topacio-teflón irradiados con rayos gamma  $^{60}\text{Co}$  mostraron una respuesta lineal desde  $10^{-2}$  hasta 20 Gy, supralineal y sublineal, alcanzando la saturación hasta 2-3 kGy, como se muestra en la Figura 4 [10]. Para los compósitos de topacio-vidrio se observó una linealidad de la respuesta TL con la dosis, cuando el material se irradió con rayos  $\gamma$  de 0.11 Gy a 14.6 Gy ( $^{137}\text{Cs}$ ), 0.1 a 6.0 Gy ( $^{60}\text{Co}$ ) y rayos X (6 MV) [47]. Estos resultados muestran que los compósitos preparados a partir del topacio natural incoloro son adecuados para diferentes aplicaciones en dosimetría, siendo nuevos dosímetros TL muy prometedores, ya que son aptos para dosimetría personal (dosis bajas), o radioterapia, donde se utilizan dosis entre 0.1 y 100 Gy, así como para el uso de programas de control de

calidad para dispositivos emisores de radiación, donde las dosis son muy altas [10, 16]. El desvanecimiento de topacio-teflón tratado térmicamente a 400 °C es aceptable, lo que demuestra que la reutilización es posible, con un desvanecimiento de aproximadamente 7 % en 30 días, estando por debajo del límite del 10 % de desvanecimiento aceptable para dosimetría (CEI/IEC 1066, 1991) [16]. Para las muestras de topacio-vidrio irradiadas con 1 Gy ( $^{60}\text{Co}$ ), se observó un desvanecimiento del 8 % después de 30 días y del 15 % a los 60 días [47]. Para los compuestos de arena sinterizada se observó linealidad entre 10 Gy hasta 1 kGy, con efectos de saturación alrededor de 10 kGy con desvanecimiento del 20 % a 24 horas post-irradiación, con un lento decaimiento y con valores constantes a los 15 días.



**Figura 4.** (a) Respuesta TL a la dosis de compuestos topacio-teflón [10] y (b) topacio-vidrio [47].

Es necesario continuar explorando el desarrollo de un material compuesto con propiedades superiores más adecuadas para dosimetría de radiación, como una mayor sensibilidad en un amplio rango de dosis de respuesta lineal, entre 1 mGy-1K Gy. Hasta el momento, dicha característica no se ha encontrado en los dosímetros TL de estado sólido y en muchos casos una combinación de diferentes técnicas dosimétricas es la única forma de obtener la información deseada [60]. El dosímetro comercial TLD-100 presenta una linealidad en el intervalo de dosis entre 0.001 y 10 Gy, por lo que se pretende que los compósitos sintéticos presenten una mejor respuesta lineal y que puedan servir de reemplazo a los dosímetros ofertados comercialmente.

Otro de los materiales estudiados es el corindón o  $\alpha$ -alúmina. Dicho material tiene excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas debido al

empaquetamiento hexagonal cerrado de iones de oxígeno [61, 62]. Según algunos autores, la curva de brillo TL del  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro presenta cuatro picos entre 50 y 350 °C, pero sus posiciones, sensibilidades y formas dependen de las concentraciones de impurezas, las condiciones de crecimiento del cristal y el tratamiento térmico de los cristales crecidos [63-65]. Sin embargo, la mayor debilidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como dosímetro es el decaimiento de la señal del 40 % después de 30 días de ser irradiadas las muestras [66].

Se han realizado estudios sobre el dopaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con Cr, en donde la modificación de la alúmina con elementos de transición aumenta el número de defectos en la estructura cristalina, mejorando algunas de las propiedades TL como su capacidad de absorción. En diversas investigaciones, los autores se han centrado en preparar polvos de corindón térmicamente estables utilizando múltiples rutas químicas. El  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$  y expuesto a una dosis en el rango de 3 a 700 mGy, exhibió un comportamiento lineal en el rango entre 3.5 y 350 mGy y sublinealidad para dosis superiores a 350 mGy [67].

#### **1.5.8. Dosímetro comercial TLD-100, LiF: (Mg, Ti)**

El LiF es el material con propiedades termoluminiscentes más estudiado, utilizándose ampliamente en dosimetría haciendo uso de la señal TL proveniente del pico 5. La compañía Harshaw/Bicron de USA, ha comercializado varios dosímetros basados en LiF, entre ellos el TLD-100 (7 % de  $^6\text{Li}$  y 92.5 % de  $^7\text{Li}$ ), el TLD-600 (92.5 % de  $^6\text{Li}$  y 4.8 %  $^7\text{Li}$ ) y el TLD-700 (0.007 %  $^6\text{Li}$  y 99.995 %  $^7\text{Li}$ ). Estos contienen impurezas de magnesio y titanio, en aproximadamente 300 y 15 ppm, respectivamente. Las impurezas de  $\text{Mg}^{2+}$  están relacionadas con los centros tipo trampa en el material [68], mientras que el titanio se asocia a los centros luminiscentes. La concentración de Ti en el volumen de LiF se relaciona con la eficiencia del dosímetro. Las curvas de brillo de LiF en función de la concentración de Mg y Ti han demostrado alteración en los picos individuales, lo que sugiere que el Ti participa en la formación de trampas. Esto lleva a separar los papeles de Mg y Ti, como responsables de la formación de trampas y de los centros luminiscentes, respectivamente [69]. En la Tabla 5 se presentan las propiedades TL de los materiales más empleados en dosimetría.

**Tabla 5.** Materiales TL más comunes en dosimetría y sus principales propiedades [70].

<b>Material TL</b>	<b>Fluoruro de litio (LiF)</b>		<b>Fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>)</b>	
<b>Tipo</b>	TLD 100	TLD 100H	TLD 200	TLD 400
<b>Activadores</b>	Mg, Ti	Mg, Cu, P	Dy	Mn
<b>Número atómico efectivo</b>	8.2	8.2	16.3	16.3
<b>Aplicaciones dosimétricas</b>	Medicina	Personal y ambiental	Ambiental	Ambiental y altas dosis
<b>Rango lineal</b>	10 μGy-10 Gy	1 μGy-10 Gy	0.1 μGy-10 Gy	0.1 μGy-100 Gy
<b>Desvanecimiento</b>	5 % anual	Despreciable	10 % en 24 h, 16 % en 2 semanas	8 % en 24 horas, 12 % en 3 meses

### 1.5.9. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C como dosímetro LOE (Luminiscencia ópticamente estimulada)

Los dosímetros de estado sólido, principalmente los de termoluminiscencia (DTL) se han utilizado para medir la dosis absorbida en radioterapia durante décadas, ofreciendo ventajas sobre otros sistemas dosimétricos, debido a su pequeño tamaño, alta sensibilidad y medición de dosis integrada [71]. Debido a sus buenas propiedades los dosímetros DTL continúan desempeñando un papel importante en la radioterapia utilizando haces de fotones y electrones [72, 73]. Sin embargo, la radioterapia impone nuevos desafíos para los sistemas de dosimetría en términos de precisión y exactitud. La introducción de la técnica de LOE ha aportado una serie de ventajas en el campo de la dosimetría de luminiscencia que pueden ser de interés para aplicaciones de radioterapia y ha ganado aceptación en la dosimetría personal durante la última década con el desarrollo de un dosímetro de óxido de aluminio dopado con carbono (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C) de alta sensibilidad [74-77].

Los dosímetros LOE irradiados emiten luminiscencia cuando se exponen a una longitud de onda de intensidad adecuada. El proceso físico es similar al proceso TL, con la excepción de que se utiliza luz en lugar de calor para estimular la población de cargas atrapadas en los defectos del cristal creados por la exposición a la radiación ionizante. Esta técnica evita algunos de los problemas asociados con el proceso de calentamiento que se requieren para las mediciones de termoluminiscencia [78]. El uso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C en LOE es atractiva por una serie de razones, principalmente por la eficiencia de luminiscencia, la estabilidad en condiciones de humedad elevada, disolventes químicos y calor, alta sensibilidad, respuesta

lineal y ausencia de desvanecimiento [79-81]. La respuesta es lineal desde 50 a 100 Gy cuando el centro de luminiscencia principal es detectado, con una banda ancha centrada en 420 nm característica de los centros F en  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  [76, 82].

Hasta la fecha, los estudios sobre las características del material involucran la sensibilidad, reproducibilidad y dependencia energética de LOE de baja y alta energía de haces de fotones [83-87]. Dicho dispositivo puede exponerse y leerse repetidamente con buena tasa de reproducibilidad, además, de proporcionar una amplia gama de detección de energía con haces de fotones de 5 kV a 10 MV [88]. Si se irradia con dosis altas, un recocido a 900 °C durante 15 min reestablece el material a su sensibilidad. Una de las desventajas de los materiales LOE es la sensibilidad a la luz, por lo que dichos dosímetros deben empaquetarse en materiales herméticos a la luz, de lo contrario, los experimentos deben realizarse con una luz muy sutil. Otra de sus desventajas es su alto número atómico efectivo de 10.2, lo que resulta en una respuesta excesiva para haces de fotones de baja energía (< 300 keV) [89].

La LOE se ha convertido en un método dosimétrico comercialmente exitoso, como lo demuestra el amplio uso de los dosímetros Luxel<sup>TM</sup> e InLight fabricados y distribuidos por Landauer, Inc. El detector Luxel<sup>TM</sup> está construido como una fina capa de polvo de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mezclado con aglutinante de poliéster y depositado sobre una película de sustrato de poliéster transparente, en donde la capa de polvo está protegida por una cinta. Meeks et al. [90] utilizaron el Luxel<sup>TM</sup> para investigar la dosis administrada a pacientes durante los tratamientos intracraneales, de cabeza y de cuello. Una prueba preliminar de LOE expuestos a dosis entre 0 y 0.264 Gy procedentes de un haz de fotones de un acelerador lineal de 10 MV reveló diferencias de hasta el 4.7 % entre las dosis esperadas y medidas.

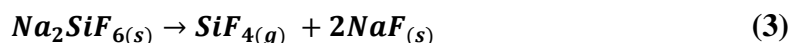
Schembri & Heijmen [91] también estudiaron el uso de LOE en radioterapia con pruebas de desvanecimiento, variaciones a la respuesta dosimétrica, la dependencia de la tasa de dosis y la linealidad. Sus resultados mostraron una dependencia de la tasa de dosis inferior al 1 %, una respuesta lineal por debajo de 2 Gy con inicio de supralinealidad para dosis más altas, diferencias entre las respuestas del haz de fotones y electrones iguales al 3.7 % y una diferencia del 4.1 % entre haces de fotones de 6 y 18 MV.

## 1.6. MARCO TEÓRICO

### 1.6.1. Deposición química de vapor del sistema híbrido (HYSY-CVD)

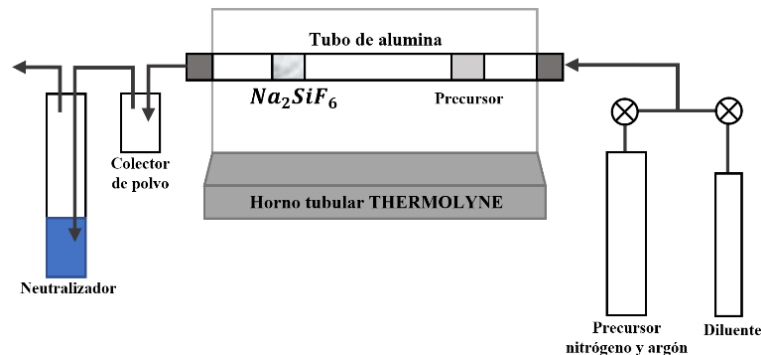
El HYSY-CVD es un método desarrollado en CINVESTAV-Unidad Saltillo, para la producción de cerámica avanzada, en los que se utilizan sistemas de reacción de gas-sólido o sistemas híbridos [92]. El método se basa en la capacidad de algunos sólidos como el hexafluorosilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) para producir especies gaseosas altamente reactivas ( $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$  y  $\text{Si}$ ), que, por reacción con diversos sustratos, permiten la formación de fases condensadas como sólidos estables. El HYSY-CVD se ha utilizado con éxito para la preparación de refuerzos en forma de polvos, recubrimientos/películas, etc. [93]. Al igual que en la ruta CVD convencional, existe una serie de parámetros que deben controlarse, los cuales influyen significativamente en la cantidad y la ocurrencia de las fases, por ejemplo, el gas utilizado (nitrógeno o argón), la velocidad del flujo del gas, el tiempo y la temperatura del procesamiento [94]. Este método ofrece beneficios atractivos con respecto a los métodos comerciales y convencionales existentes, incluido el control de la morfología de las fases formadas, el uso de baja presión y temperatura, así como menores costos de procesamiento, menor contaminación y menor riesgo de explosión [95].

El  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  se ha utilizado con éxito en diversos estudios, debido a su temperatura de descomposición relativamente baja, buena estabilidad a presión atmosférica y a temperatura ambiente [96]. Cuando se somete a tratamiento térmico se forma el gas reactante, que se libera cuando aumenta la temperatura, siendo arrastrado por el flujo de gas para posteriormente reaccionar con el sustrato, que actúa como centro de nucleación para producir fases sólidas estables. Durante el tratamiento térmico, el  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  se disocia a una temperatura aproximada de 550 °C por medio de la reacción (3) [97].



El diagrama esquemático del reactor empleado en la síntesis por HYSY-CVD se muestra en la Figura 5. Consiste en un horno tubular provisto de un tubo de alúmina, donde el gas se controla a la entrada del sistema mediante un medidor de flujo; la salida del sistema se divide en dos etapas, la primera consiste en un tubo interno que actúa como trampa para los desechos sólidos, con agua para neutralizar los gases que llegan hasta esta área. El segundo

es un burbujeador, donde el nivel del agua depende de la presión que mantiene el sistema. La pastilla del precursor sólido y el sustrato se colocan en el tubo de alúmina [98].



**Figura 5.** Diagrama esquemático del sistema empleado en la síntesis por HYSY-CVD.

### 1.6.2. Definición de compósitos

El desarrollo de materiales compuestos es uno de los avances más importantes en la historia de los materiales. Un compósito se puede definir como un material que después de un procesamiento da como resultado la combinación o mezcla consolidada de dos o más componentes macro, micro o nano constituyentes que difieren en geometría/morfología (partículas, fibras, escamas, plaquetas, etc.), composición química y que son insolubles entre sí. Se consideran dos componentes básicos, la matriz y la fase de refuerzo. Sin embargo, antes de que un material se defina como un compósito se deben satisfacer otros criterios. Ambos constituyentes deben estar presentes en una proporción mayor del 5 % y presentar distintas propiedades, donde las propiedades del compósito deben ser notoriamente diferente a las de los constituyentes [99].

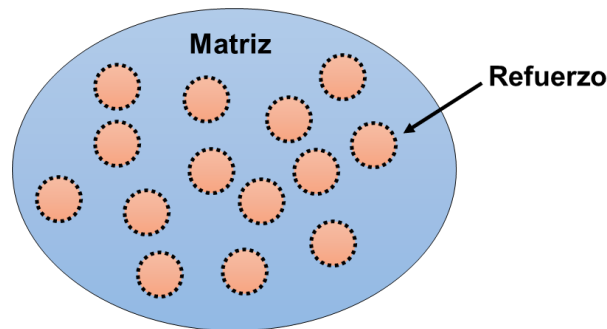
Un compósito puede estar constituido por fases *ex situ* e *in situ*. En la definición tradicional, una fase huésped se incorpora a la matriz de un compuesto. Cuando la fase huésped se produce de forma independiente y por separado mediante una ruta de proceso determinada, el constituyente se denomina *ex situ*. Sin embargo, la formación de una fase *in situ* puede ser promovida en la matriz de un material, como en el caso de los compósitos producidos a partir de reacciones en fase gaseosa (deposición química de vapor, CVD [18] e infiltración química de vapor, CVI [95, 100-103]). Para confirmar que el material preparado se trata de un compuesto, es necesario comprobar que alguna o algunas

propiedades medidas mejoran, al compararlas con la evaluación de la misma propiedad o propiedades de la matriz y de la fase/fases de refuerzo o funcional [104].

### 1.6.3. Constituyentes de los compósitos

#### 1.6.3.1. Matriz

La matriz se define como una fase continua y se encuentra en mayor proporción que el refuerzo, que a su vez actúa como fase “huésped” y la matriz como “anfitrión”, como se muestra en la Figura 6. El compósito aprovecha y mejora las características de cada uno de los constituyentes, dando como resultado un material con propiedades que los constituyentes no pueden alcanzar individualmente. Algunas de las propiedades que pueden mejorarse son: resistencia, rigidez, comportamiento dependiente de la temperatura, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, aislamiento térmico, conductividad térmica, etc. Es importante mencionar, que la fase huésped no solamente influye en las propiedades mecánicas, sino también en las propiedades funcionales del material (propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, etc.). Por lo que, una fase en el material compuesto puede considerarse como la fase de funcionalidad [104].



**Figura 6.** Constituyentes de los compósitos, matriz (fase continua) y refuerzo (fase dispersa o funcional).

Tantos materiales metálicos, cerámicos o resinas orgánicas pueden cumplir con este papel. La matriz mantiene a la fase de refuerzo en su lugar, actuando como puntos de transferencia de tensión entre el refuerzo y la matriz y es la que determina la resistencia al impacto y la encargada de detener la propagación de las fisuras [105]. Al someter al material compuesto a diferentes tipos de cargas mecánicas, la matriz desempeña diferentes funciones:



1. Bajo cargas compresivas: Es la matriz la que soporta el esfuerzo, ya que se trata de la fase continua.
2. En tracción: La matriz transfiere la carga aplicada sobre la pieza a cada una de las fibras o partículas, de manera que éstas sean las que soporten el esfuerzo. Para ello es necesaria una excelente adhesión entre la matriz y el refuerzo [105].

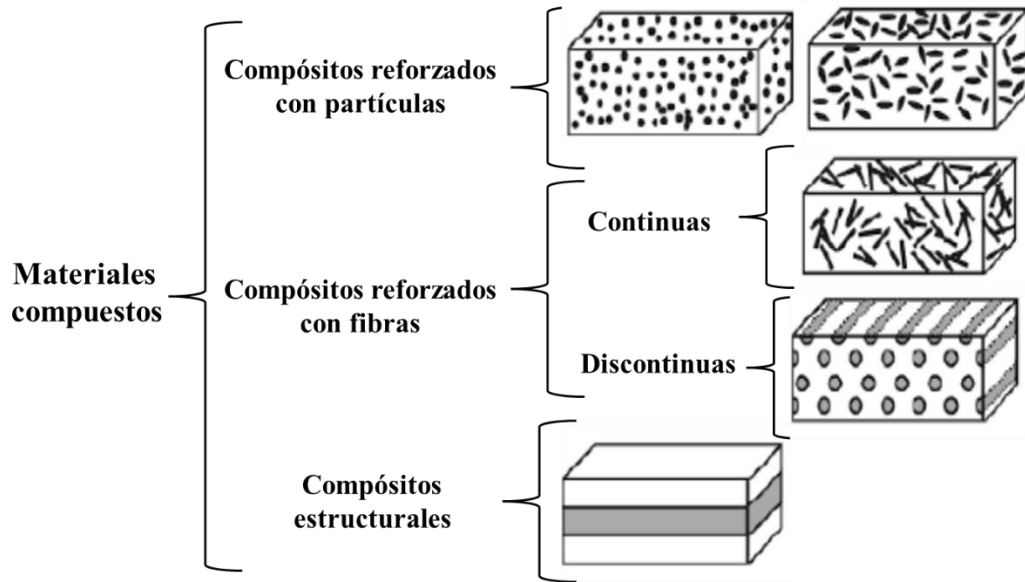
### **1.6.3.2. Refuerzo**

El refuerzo es la fase discontinua (o dispersa) que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee. El refuerzo se utiliza para mejorar la resistencia y rigidez mecánica, pero también, el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión. La fase de refuerzo es el portador de carga en un compuesto. Por lo tanto, la orientación de la fase de refuerzo gobierna las propiedades del compuesto. Además de las características del refuerzo y de la matriz, las propiedades de los materiales compuestos dependerán de cómo sea la intercara (la región de contacto) entre estos dos componentes. Si la intercara es débil, la transferencia de carga de la matriz al refuerzo no será eficiente y/o bien será la matriz la que termine soportando las cargas (y fallando, puesto que no es muy resistente), o se formarán poros entre la matriz y las fibras, lo cual llevará a la rotura de la pieza. Lograr una buena adhesión entre el refuerzo y la matriz depende del contacto íntimo de los átomos de la superficie de uno u otro componente [106].

El origen del término refuerzo radica en el hecho de que los primeros compuestos se diseñaron para mejorar las propiedades mecánicas de un material, como la dureza, la resistencia a la tracción, la resistencia a la compresión, la resistencia al desgaste, etc., de tal manera que su función sea reforzar la matriz. Sin embargo, se ha descubierto que la fase de refuerzo puede no solo influir en las propiedades mecánicas, sino también en propiedades como la electrónica, óptica, magnética, etc. [104].

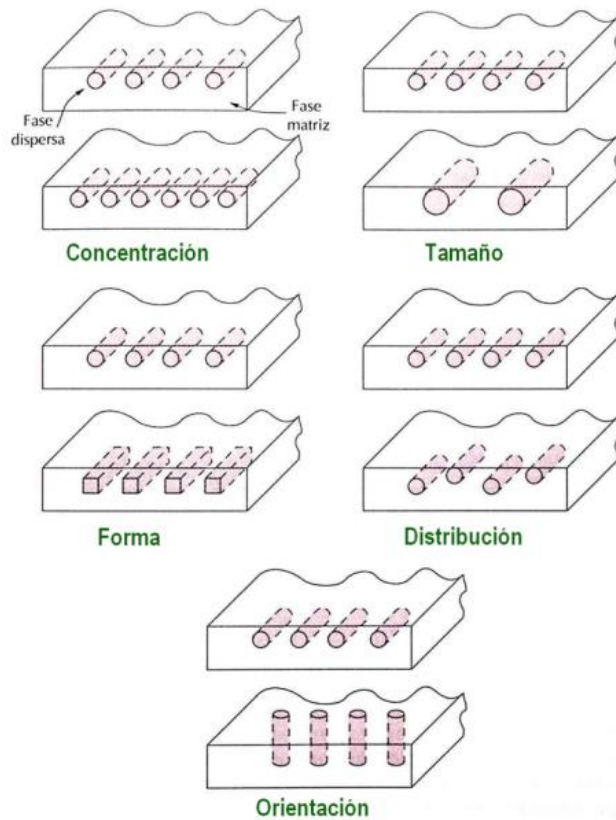
### **1.6.4. Clasificación de los compósitos**

Los compósitos se clasifican por la geometría del refuerzo (partículas, fibras, estructurales) o por el tipo de matriz en compósitos de matriz metálica (MMC), compósitos de matriz cerámica (CMC) y compósitos de matriz polimérica (PMC). En el siguiente esquema se muestra la clasificación de los materiales compuestos dependiendo del tipo de refuerzo utilizado.



**Figura 7.** Clasificación de los materiales compuestos según la geometría del refuerzo.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de las fases constituyentes, de sus proporciones y de la geometría de las fases dispersas, como se muestra esquemáticamente en la Figura 8.



**Figura 8.** Clasificación de los compósitos según la proporción, geometría, tamaño y orientación de la fase de refuerzo [107].

#### 1.6.4.1. Compósitos reforzados con partículas

Los compósitos particulados se clasifican en materiales reforzados con partículas grandes y los endurecidos por dispersión. El término grande se utiliza para indicar las interacciones entre la matriz y las partículas a un nivel macroscópico, siendo el material más común el hormigón, donde las partículas son la arena o grava en una matriz cerámica compuesta por silicatos y aluminatos hidratados. Las partículas presentan una variedad de geometría siendo las mismas dimensiones en todas las direcciones (equiaxiales), lo cual es la gran diferencia con las fibras. Este reforzamiento es más efectivo cuanto menor tamaño tienen las partículas y más homogéneamente se distribuyan en la matriz. Las propiedades mecánicas mejoran con el incremento de la relación partículas/matriz. Los endurecidos por dispersión son aquellos en los cuales las partículas poseen de 10 a 250 nm de diámetro. Es

importante que el dispersante tenga baja solubilidad en la matriz y no reaccione químicamente con ella [108].

#### **1.6.4.2. Compósitos reforzados con fibras**

La mayoría de compósitos reforzados con fibras presentan una mejor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y resistencia al peso. La matriz transmite la fuerza a las fibras, las que soportan la mayor parte de la fuerza aplicada. La resistencia del compósito es alta a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas donde las propiedades del compósito son función del porcentaje y de la orientación de la fibra. Este tipo de material de refuerzo se utilizan en las estructuras de concreto, donde se introducen varillas de acero de refuerzo. Las fibras de vidrio en una matriz polimérica producen un material para aplicaciones en el transporte y la industria aeroespacial.

Los tipos de compósitos reforzados con fibras se subclasifican en continuas (cuando las fibras presentan la misma longitud que la dimensión de la pieza a reforzar) y discontinuas o fibras cortas (menor longitud que el material a reforzar). La distribución, orientación y concentración de las fibras influyen en la resistencia del material compuesto. Con respecto a la orientación pueden ser de alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras y al azar. En función de los diámetros y características, las fibras se agrupan en whiskers (monocristales delgados que tienen una relación longitud-diámetro muy grande), fibras (materiales policristalinos de diámetro inferior al milímetro) y alambres (con diámetros relativamente grandes).

#### **1.6.4.3. Compósitos estructurales**

Entre este tipo de compósitos se encuentran los laminados y los paneles sándwich. Un material compuesto laminado consta de láminas o paneles que tienen una dirección preferente con elevada resistencia, apiladas entre sí, Los paneles de sándwich consisten en dos láminas externas, separadas por una capa de material menos denso (núcleo), que tiene baja rigidez y resistencia, Las caras resisten la mayor parte de las cargas y cualquier esfuerzo de flexión transversal. El material menos denso cumple con varias funciones, separar las caras, resistir la deformación perpendicular al plano de la cara y aportar cierto grado de resistencia a lo largo de los planos perpendiculares a las caras [109].

### 1.6.5. Intercara

Las propiedades de los materiales compuestos dependerán de como sea la intercara (región de contacto) entre dos constituyentes. Si la intercara es débil, la transferencia de carga de la matriz a la fibra no será eficiente y será la matriz la que soporte las cargas y posteriormente, falle puesto que no es muy resistente o se producirán huecos entre la matriz y las fibras, lo que lleva a la rotura del material. Una buena adhesión entre la matriz y el refuerzo dependerá del contacto íntimo de los átomos en la superficie de los componentes [110].

### 1.6.6. Sinterización: Mecanismos de densificación

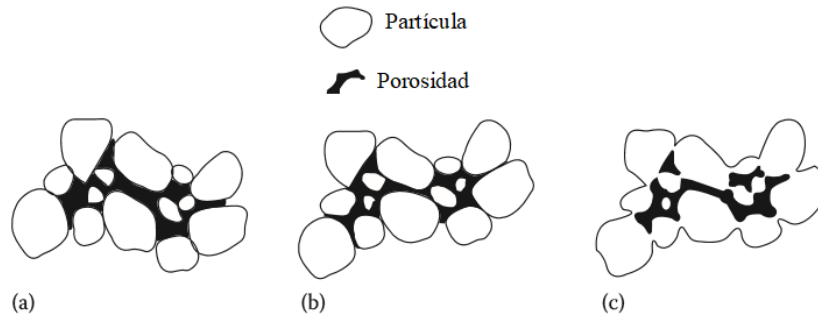
La sinterización es un tratamiento térmico utilizado para unir partículas en una estructura coherente, predominantemente sólida, a través de eventos de transporte de masa que a menudo ocurren a escala atómica, la unión conduce a una mayor resistencia y menor energía del sistema. Dentro de los principales criterios que deben cumplirse para que ocurra la sinterización es que, debe existir un mecanismo de transporte de material y debe haber una fuente de energía para activar y mantener ese transporte de material. La sinterización es un proceso irreversible, ya que las partículas abandonan la energía de la superficie para formar enlaces entre esas partículas. Desde un punto de vista termodinámico, la unión es impulsada por la reducción de la energía superficial, por lo que las partículas que presentan menores tamaños se sinterizan mucho más rápido que las de mayores tamaños y como el movimiento atómico aumenta con la temperatura, la sinterización se acelera por las altas temperaturas. Por lo tanto, la termodinámica muestra la importancia de las partículas con menores tamaños, mientras que la cinética enfatiza la importancia de la temperatura [111].

La sinterización ocurre en etapas dependiendo de los cambios físicos que ocurren cuando las partículas se unen y la porosidad disminuye, lo que permite visualizar los cambios y mecanismos [112]. Las etapas y cambios que ocurren se enumeran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Etapas de la sinterización [112].

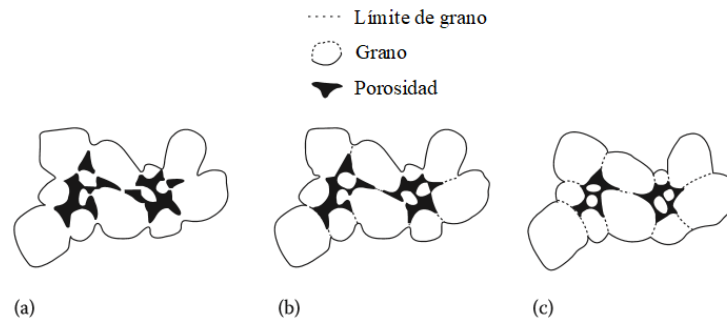
<b>Etapas Iniciales</b>	<b>Etapas Intermedias</b>	<b>Etapas Finales</b>
Reordenamiento	Crecimiento de cuello	Mayor crecimiento de grano
Formación de cuello	Crecimiento de grano	Fase discontinua de poros
	Alta contracción	Poros eliminados
	Fase porosa continua	

La etapa inicial implica la reorganización de las partículas y la formación inicial del cuello en el punto de contacto entre cada partícula. La reorganización consiste en un ligero movimiento o rotación de partículas adyacentes para aumentar el número de puntos de contacto. La unión ocurre en los puntos de contacto donde puede ocurrir el transporte de material y donde la energía superficial es más alta [111]. Los cambios que ocurren en esta primera etapa se muestran en la Figura 9.



**Figura 9.** Cambios que ocurren durante la etapa inicial de sinterización. (a) Partículas de partida, (b) reordenamiento y (c) formación de cuello [111].

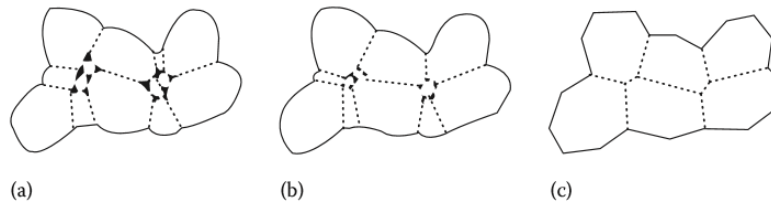
La segunda etapa se denomina sinterización intermedia. Los cambios físicos que ocurren durante esta etapa se muestran en la Figura 10, en donde crece el tamaño de los cuellos entre las partículas, la porosidad disminuye y los centros de las partículas originales se acercan, lo que da como resultado una contracción equivalente a la cantidad de disminución de la porosidad. Los límites de grano comienzan a moverse mucho de modo que una partícula (ahora llamada grano) comienza a crecer mientras se consume el grano adyacente, lo que permite cambios de geometría que son necesarios para acomodar un mayor crecimiento de cuello y la eliminación de porosidad. La sinterización continúa mientras los canales de poros estén interconectados y finaliza cuando los poros se aíslan. La mayor parte de la contracción ocurre durante la segunda etapa de sinterización [111].



**Figura 10.** Cambios que ocurren durante la segunda etapa de sinterización. (a) Crecimiento de cuello y contracción del volumen, (b) alargamiento de los límites del grano, y (c) crecimiento continuo de cuello y alargamiento del límite de grano, contracción del volumen y crecimiento de grano [111].

La tercera etapa se denomina sinterización final. Implica la eliminación final de la porosidad. Dicha porosidad se elimina por difusión de vacantes a lo largo de los límites de grano. Por lo tanto, los poros deben permanecer cerca de los límites de grano. La eliminación de poros y difusión de vacantes se ven favorecidas por el movimiento de los límites de grano y el crecimiento controlado del grano. Sin embargo, si el crecimiento del grano es demasiado rápido, los límites de granos pueden moverse más rápido que los poros y dejarlos aislados dentro de un grano. A medida que el grano continúa creciendo, el poro se separa más del límite del grano y tiene menos posibilidades de ser eliminado. Por lo tanto, el crecimiento del grano debe controlarse para lograr la máxima eliminación de la porosidad.

El crecimiento del grano es impulsado por la energía superficial. Los límites de grano curvos se mueven de tal manera que ganan un radio de curvatura mayor, es decir, se enderezan. Esto puede ser acomodado solo por el crecimiento de los granos. Los granos de menor tamaño tienen un radio de curvatura menor y más energía impulsora para moverse, cambiar de forma e incluso ser consumidos por granos de mayor tamaño [111]. Los cambios físicos que ocurren en la etapa final se ilustran en la Figura 11. La distribución final de granos y poros se denomina microestructura.

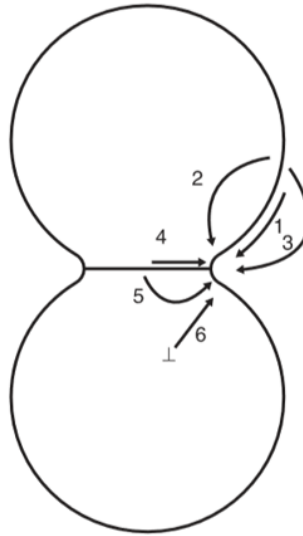


**Figura 11.** Cambios que ocurren durante la etapa final de sinterización. (a) Crecimiento de grano con fase discontinua de poro, (b) crecimiento de grano con reducción de porosidad, y (c) crecimiento de grano con eliminación de porosidad [111].

La sinterización puede ocurrir por al menos seis mecanismos: transporte de vapor (evaporación/condensación), difusión de superficie, difusión de volumen, difusión de límite de grano y flujo plástico. La Figura 12 muestra una representación esquemática de las rutas de transporte de materia para dos partículas. Se hace una distinción entre mecanismos densificantes y no densificantes. El transporte de vapor, la difusión superficial y la difusión reticular (volumen) desde las superficies de las partículas al cuello conducen al crecimiento del cuello y al engrosamiento de las partículas sin densificación. La difusión de límite de grano, difusión reticular desde el límite de grano hasta el cuello y flujo plástico causan crecimiento de cuello, así como la densificación (contracción). Cuando dominan los mecanismos no densificantes, el engrosamiento conduce a la producción de una pieza porosa, mientras que una pieza densa se ve favorecida en condiciones en las que dominan los mecanismos densificantes [112].



1. Difusión superficial.
2. Difusión volumétrica (de la red) de la superficie de las partículas hasta el cuello).
3. Transporte de vapor (evaporación/condensación).
4. Difusión de límite de grano.
5. Difusión de la red del límite de grano hasta el cuello.
6. Flujo plástico.



**Mecanismos de NO DENSIFICACIÓN: 1, 2 y 3,** provocan cambios microestructurales sin encogimiento.

**Mecanismos de DENSIFICACIÓN: 4, 5 y 6,** causan crecimiento de cuello así como encogimiento (densificación).

**Figura 12.** Representación esquemática de los mecanismos de sinterización para un sistema de dos partículas.

### 1.6.7. La radiación

El término radiación se utiliza para definir la energía que se propaga en el espacio o en otro medio. Dependiendo de la energía que transporta la radiación, se puede agrupar en dos grandes grupos, radiaciones ionizantes y no ionizantes. Dentro de las radiaciones ionizantes, se encuentran: la radiación alfa, beta, gamma y rayos X. Por otro lado, las radiaciones no ionizantes se subdividen en dos tipos, las electromagnéticas: ondas de radiofrecuencia y microondas y las ópticas: rayos infrarrojos, la luz visible y la radiación Ultravioleta-UV. Las radiaciones mencionadas solo se pueden detectar y medir a través de su interacción con la materia.

La radiación emitida por los núcleos atómicos puede atravesar un cierto espesor de materia y luego perder por completo la energía que tenían originalmente. Las características de esta interacción dependen del tipo de radiación, su energía y las propiedades físicas del material que interactúan con ella [113].

### 1.6.8. Dosimetría de radiación

La dosimetría de radiaciones es la ciencia que se encarga de medir la cantidad de energía absorbida por un material de una fuente de radiación ionizante. Un dosímetro de radiación es un dispositivo, instrumento o sistema que mide la dosis absorbida o equivalente a la que ha sido expuesto [114]. En la actualidad existen varias aplicaciones en el área de la

medicina, industria, agricultura, esterilización de alimentos, etc., que involucran procedimientos con radiaciones ionizantes. Cuando la radiación interactúa con la materia hay una transferencia de energía, pero no toda la energía transferida es absorbida o depositada en la materia. En dichas aplicaciones la dosimetría de la radiación es una herramienta muy importante para garantizar si la cantidad de radiación aplicada es la correcta, además de asegurar una protección radiológica. Los DTL son útiles en protección radiológica y monitoreo ambiental donde los niveles de dosis monitoreados son de  $\mu\text{Gy}$  y también en radioterapia donde las dosis medidas es de varios Gy. Las principales ventajas de estos dosímetros son su pequeño tamaño y que no requieren de cables o equipo auxiliar durante el proceso en el cual absorben la dosis a las que son sometidos. Por lo tanto, la dosimetría DTL es un buen método para medición de dosis en el medio ambiente y también para dosimetría in vivo en pacientes que son sometidos a radioterapia.

Sin embargo, no todos los dosímetros patentados pueden satisfacer todas las características necesarias para su uso en los diferentes campos de aplicación. La elección del sistema dosimétrico a utilizar debe realizarse de forma muy cautelosa, dependiendo de los requerimientos necesarios para la medición [115]. Tomando en cuenta los daños biológicos que pueden causar la exposición de la radiación en los seres vivos, resulta necesario establecer medios de protección radiológica para las personas que trabajan de forma directa o indirecta con las radiaciones y para la población en general. Organismos reguladores como la ICRU (Comisión Internacional de Unidades y Medidas de Radiación) y la ICRP (Comisión Internacional de Protección Radiológica) han establecido cantidades que indiquen el riesgo para la salud humana debido a la exposición a la radiación [116].

Para medir la radiación se definen tres magnitudes físicas: la exposición ( $X$ ), la dosis absorbida ( $D_R$ ) y la dosis equivalente ( $H_T$ ). La exposición ( $X$ ) es una magnitud que cuantifica la capacidad que posee un haz de rayos  $X$  para ionizar una masa de aire, es decir, expresa la cantidad de carga eléctrica de los electrones ( $Q$ ) que se genera por unidad de masa de aire ( $m$ ). Su unidad es el coulomb (C) por cada kg de aire ( $\text{C}/\text{kg}_{\text{aire}}$ ). Sin embargo, la unidad tradicional utilizada como unidad de exposición es R, que equivale a  $2.58 \times 10^{-4} \text{ C}/\text{kg}$ . Esta magnitud es muy utilizada porque es fácil de medir, pero no ofrece información sobre el daño producido en el paciente debido a que no toma en cuenta la sensibilidad de

los tejidos u órganos que atraviesa. La dosis absorbida ( $D_R$ ) se define como la energía absorbida por unidad de masa y depende de la naturaleza y características del campo de radiación, del material o tejido irradiado y de los procesos de interacción materia-radiación. Su unidad es el Gy, que es igual a J/kg. Un Gy equivale a 100 rad. La dosis equivalente ( $H_T$ ) es la dosis absorbida corregida por los factores de ponderación, que tiene en cuenta las consecuencias biológicas de la exposición a la radiación. Para un mismo valor de dosis absorbida, los daños biológicos son diferentes en función de la radiación incidente. Por ejemplo, las partículas alfa o los neutrones generan el mismo daño biológico mayor que la radiación X o gamma para una misma dosis absorbida. Su unidad es el Sv y es un indicador de protección radiológica, ya que especifica los límites de radiación permisibles. Un Sv equivale a 100 rem [117].

La cantidad de luz emitida por un DTL es pequeña. Para leer la salida, se coloca en un cuarto oscuro equipado con un tubo fotomultiplicador, un recipiente vacío que es extremadamente sensible a la luz. Cuando el material se calienta, el fotomultiplicador convierte la luz en una señal electrónica que se amplifica. El resultado se denomina curva de brillo y la región por debajo de esa curva es directamente proporcional a la cantidad de radiación absorbida. Al monitorear la exposición de todo el cuerpo, un cristal se coloca en un dispositivo que se utiliza como un cinturón de clip de chaqueta. Cuando se utiliza como monitor de dedo, el cristal se coloca en un pequeño hueco de un anillo de plástico y es cubierto con una etiqueta de identificación de protección [118].

#### **1.6.9. Efectos biológicos de la radiación**

Las radiaciones se han utilizado ampliamente en el tratamiento del cáncer y otros problemas de salud. Sin embargo, las radiaciones también pueden ser muy peligrosas para la salud, es decir, que el cuerpo humano puede verse afectado de diferentes maneras cuando se expone a las radiaciones de forma no deseada y descontrolada [119]. El proceso de ionización supone cambios en átomos y moléculas, aunque sólo sea en forma transitoria, a veces puede dañar a las células. Si se producen daños celulares puede ocurrir que las células afectadas mueran o se vea impedida su reproducción. Ambos extremos tienen implicancias para el organismo. Para un hombre adulto y sano, se estima que el valor de la dosis letal después de la exposición oscila entre 3 y 5 Gy como dosis media y la causa de la

muerte se debe a la pérdida de la función de la médula ósea por pérdida de sus células madre. En la Tabla 7 se resumen los efectos en el cuerpo humano expuestos a diferentes dosis.

**Tabla 7.** Efectos en el organismo en función de la dosis [120].

<b>Exposición (rem)</b>	<b>Efecto en el cuerpo</b>	<b>Exposición (rem)</b>	<b>Efecto en el cuerpo</b>
<b>5 -10</b>	Cambios en el recuento sanguíneo	<b>400</b>	Posible muerte
<b>50</b>	Nausea	<b>1000</b>	Dstrucción intestinal
<b>55</b>	Fatiga		Hemorragia interna
<b>70</b>	Vómito		Muerte
<b>75</b>	Pérdida de cabello		Daño al sistema nervioso
<b>90</b>	Diarrea	<b>2000</b>	Pérdida de consciencia
<b>100</b>	Hemorragia		Muerte

### **1.6.10. Aplicaciones de la dosimetría termoluminiscente**

#### **1.6.10.1. Dosimetría ambiental**

El monitoreo continuo de la radiación proveniente del medio ambiente es una de las mayores preocupaciones de las naciones industrializadas. Estos monitoreos se realizan en zonas en los que se requiere evaluar el riesgo radiológico, es decir, en lugares cercanos a instalaciones nucleares y en donde se conoce que hay emisión de la radiación por isótopos radioactivos presentes en el medio ambiente. La determinación exacta de la variación de los niveles de radiación ambiental requiere de gran precisión de los dosímetros. Las principales características de estos dosímetros deben ser linealidad en un amplio rango de dosis y bajo desvanecimiento [121].

#### **1.6.10.2. Dosimetría personal**

La dosimetría personal tiene el objetivo de monitorear los niveles de radiación a la cual es sometido el personal ocupacionalmente expuesto, mediante la lectura del dosímetro asignado y llevado por la persona durante toda su jornada laboral y así, establecer los límites de exposición, para mantenerlos por debajo de los valores recomendados por las agencias reguladoras internacionales como la ICRP (International Commission on

Radiological Protection, por sus siglas en inglés). La dosimetría personal se subdivide en varias categorías [122]:

- **Dosimetría de extremidades:** Se basa en la determinación del máximo de dosis equivalente para cualquier parte de las manos, pies o brazos.
- **Dosimetría de cuerpo entero:** se basa en determinar la dosis equivalente absorbida a una profundidad de 1000 mg/cm<sup>2</sup> (10 cm de profundidad) en el tejido humano y en los órganos. El interés de este tipo de dosimetría se basa en las radiaciones con alto grado de penetración, como rayos X (>15 KeV), rayos gamma y neutrones.
- **Dosimetría de tejido:** Determinación de la dosis equivalente de una profundidad de 5-10 mg/cm<sup>2</sup>. El interés es sobre la radiación con bajo grado de penetración como son los rayos X (< 15 keV) y partículas beta.

El mayor requerimiento de cualquier DTL para ser utilizado en dosimetría personal es que sea tejido-equivalente, con un rango de dosis equivalente de 10<sup>-5</sup> Sv a 10<sup>-1</sup> Sv.

#### **1.6.10.3. Dosimetría clínica**

Debido a que los DTL pueden ser de tamaños muy pequeños, han sido ampliamente utilizados en estudios clínicos, antes de que el paciente sea expuesto a la radiación ionizante durante el diagnóstico o terapia. Mediante este proceso, se pueden determinar los niveles de dosis que producen daño a los órganos internos. Las dos áreas donde se usan estos dosímetros son en el diagnóstico radiológico y radioterapias. Se utilizan radiaciones tipo rayos X (< 10 keV), rayos gamma, electrones y neutrones, para un rango de dosis de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-2</sup> Gy en radiología y mayores a 20 Gy en radioterapia [122]. Los principales requerimientos para estos dosímetros son la equivalencia con el tejido, sensibilidad y amplio rango de respuesta lineal.

Su importancia radica en la radioterapia, donde las dosis suministradas son muy elevadas, en cuyo caso se emplean programas informáticos para determinar con exactitud la distribución de la dosis en volúmenes tumorales y otros órganos de interés. El resultado final es un informe dosimétrico en el que se detalla, para cada caso individual, los parámetros físicos para llevar a cabo el tratamiento según la prescripción del oncólogo radioterapeuta.

- **Dosimetría clínica en radioterapia:** Se realiza un cálculo de la distribución de dosis de radiación que será absorbida por el paciente, tanto como el volumen tumoral como en otros tejidos mediante la información anatómica del paciente (imágenes de TAC, placas radiográficas, simulación de tratamiento previo, etc.).
- **Dosimetría clínica en radiodiagnóstico:** Utilizando la información colectada durante la dosimetría física, el servicio de radiofísica calcula la dosis de radiación recibida por el paciente debida a exploraciones diagnósticas con rayos X. Existen niveles de referencia descritos para cada tipo de exploración que no deben ser sobrepasados. En la Tabla 8 se muestran los límites de dosis permitidas anualmente.

**Tabla 8.** Dosis mínima permitida para exposición ocupacional [123].

<b>Órgano</b>	<b>Límite de dosis anual</b>
<b>Cuerpo entero</b>	20 mSv
<b>Cristalino</b>	20 mSv
<b>Piel</b>	500 mSv
<b>Manos y pies</b>	500 mSv

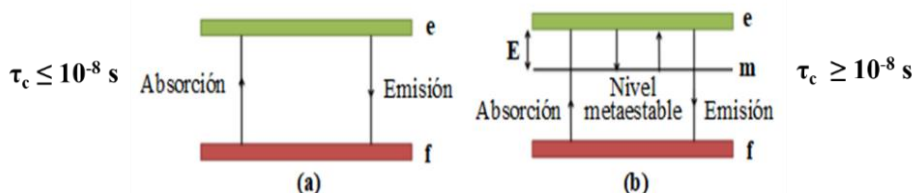
#### **1.6.10.4. Dosimetría de altas dosis**

El uso de los dosímetros termoluminiscentes para monitorear altas dosis de radiación ( $10^2$  a  $10^6$  Gy) se pueden utilizar en el interior de los reactores nucleares o durante la esterilización de los alimentos. El uso de los dosímetros convencionales a estos niveles de radiación puede ser limitado, debido a que pierden linealidad o son dañados por la radiación. En la actualidad se cuenta con pocos materiales adecuados para monitorear altos niveles de radiación, por lo que se utilizan factores de corrección, produciendo una imprecisión en la determinación de la dosis exacta [122]. Por esta razón resulta importante desarrollar materiales que puedan ser utilizados como dosímetros de altas dosis de radiación.

#### **1.6.11. Luminiscencia**

Es el fenómeno que experimentan ciertos materiales que son capaces de absorber energía y emitirla en forma de luz visible. Se clasifican en dos grupos dependiendo de su tiempo de retardo ( $\tau_c$ ), en fluorescencia ( $\tau_c \leq 10^{-8}$  s) y fosforescencia ( $\tau_c \geq 10^{-8}$  s). En la Figura 13 se

presenta el esquema de niveles de energía usado en la luminiscencia. En la fluorescencia ocurre una excitación del nivel fundamental “f” al excitado “e” (Figura 13a) y el regreso al nivel fundamental se efectúa espontáneamente con emisión de luz, volviendo a su estado fundamental con la emisión de un fotón de longitud de onda más larga que la radiación incidente mientras que en la fosforescencia interviene un estado metaestable “m” (Figura 13b), el que juega un papel de trampa que no puede ser extraído hasta proporcionarle la energía suficiente para sacarlo de ese estado y al pasar al estado fundamental emite un fotón de luz. La transición del estado metaestable al fundamental se puede llevar a cabo mediante la aplicación de una excitación complementaria que puede ser, por ejemplo, a través del calor (termoluminiscencia) o de haces de fotones con longitudes de onda específicas (fotoluminiscencia) [121, 124].



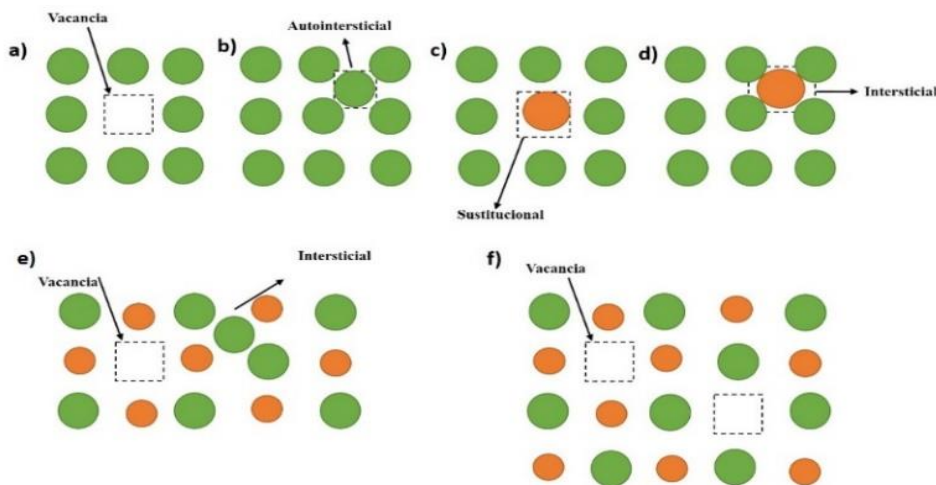
**Figura 13.** Diagrama esquemático de (a) fluorescencia y (b) fosforescencia [124].

El fenómeno de luminiscencia puede ocurrir en un material aislante o semiconductor debido a la presencia de trampas, llamadas estados metaestables localizados en la banda prohibida. La existencia de defectos en la red cristalina de un sólido es importante para que se produzca el fenómeno de luminiscencia. En un sólido cristalino perfecto, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, por lo que la existencia de cualquier alteración en su estructura constituye un defecto. Sin embargo, en la naturaleza no existen cristales perfectos, sino que contienen un cierto número de defectos o átomos de impurezas. Los defectos más simples son los que ocurren en puntos de la red cristalina y se denominan defectos puntuales e involucran uno o más átomos. Dichos defectos se clasifican en [125]:

- La **vacancia o vacante** en la red, se produce cuando falta un átomo en su lugar donde normalmente es ocupado. Las vacancias se producen durante la solidificación

y también como consecuencia de las vibraciones, que desplazan los átomos de sus posiciones reticulares normales (Figura 14 a) [126, 127].

- El **defecto intersticial** se produce cuando un átomo adicional ocupa una posición normalmente desocupada en la estructura. Aunque los átomos intersticiales presentan menor tamaño que los átomos localizados en los puntos de red, éstos tienen mayor tamaño que los sitios intersticiales que ocupan, originando que la red se comprima y distorsione. El defecto autointersticial es similar, pero se produce cuando un átomo de la red ocupa un lugar que normalmente no es ocupado (Figura 14 b y Figura 14 d) [126, 127].
- Un **defecto sustitucional** se forma cuando se reemplaza un átomo localizado en la red por otro. Cuando los átomos sustitucionales presentan mayores tamaños que los átomos normales de la red, los átomos circundantes se comprimen. Éstos últimos quedan en tensión cuando los átomos sustitucionales son de menor tamaño (Figura 14 c) [126, 127].
- El **defecto Frenkel** es formado por un par de defectos, intersticio-vacancia, formado cuando el ion salta de un punto normal de la red a un sitio intersticial, quedando una vacancia (Figura 14e). Un **defecto Schottky** es la combinación de una vacancia aniónica con otra catiónica (Figura 14 f) [126, 127].

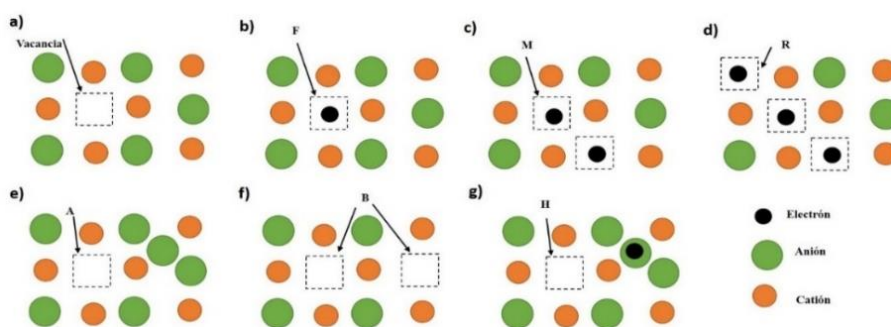


**Figura 14.** Diagrama esquemático de defectos puntuales [126, 127].

Cuando un sólido cristalino es expuesto a la acción de un agente excitante como las radiaciones ionizantes, se producen portadores de carga (electrones libres y huecos), los



cuales migran hasta quedar atrapados en las imperfecciones dando lugar a la formación de centros de color. Los centros de color son las configuraciones electrónicas originadas por los defectos de la red cristalina, cuyos niveles de energía producen bandas de absorción ópticas en longitudes de onda a las que el cristal es normalmente transparente. Los principales centros de color son F, M, R, A, B y H (Figura 15) [40].

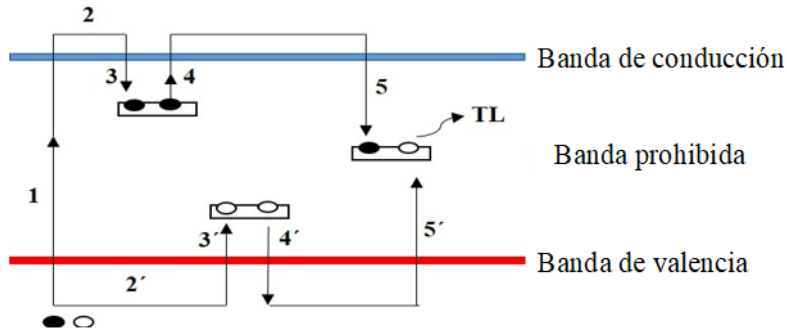


**Figura 15.** Diagrama esquemático de centros de color [40].

### 1.6.12. Termoluminiscencia (TL)

El fenómeno de termoluminiscencia se define como la emisión de luz térmicamente estimulada por un material que previamente absorbió energía de la radiación. El nombre correcto de este fenómeno es luminiscencia térmicamente estimulada, pero por razones históricas se le llama termoluminiscencia (TL). El mecanismo de termoluminiscencia se muestra esquemáticamente en la Figura 16. Cuando el cristal es expuesto a una fuente de excitación tal como las radiaciones ionizantes, la estructura sufre alteraciones, liberándose electrones que pasan de la banda de valencia a la de conducción (1), produciéndose electrones libres y huecos (llamados portadores de carga) los cuales migran por la red; en la banda de conducción los electrones se desplazan (2) por la misma banda hasta ceder la energía suficiente para regresar a la banda de valencia; al regresar a la banda de valencia, son capturados por las imperfecciones o defectos en el material conocidos como trampas (3). Los huecos se desplazan por la banda de valencia hasta ser atrapados por trampas, ubicadas en niveles cercanos a la banda de valencia (3'). Los electrones quedan retenidos hasta proporcionarle la energía externa suficiente conocida como estimulación térmica para liberarlos (4) y los huecos (4') de las trampas se desprenden del exceso de energía que adquirieron. Los electrones, así como los huecos se desplazan por su banda correspondiente, originando una recombinación (5 y 5'), causando la emisión de haces de

fotones de luz visible [128]. Debido a la proporcionalidad entre la luz TL y la dosis adsorbida por un material es posible aplicar el fenómeno de TL en la dosimetría de radiación [15].



**Figura 16.** Modelo de excitación electrónica por efecto de la radiación y de emisión luminosa termoestimulada (TL) [128].

### 1.6.13. Modelo matemático del proceso de TL

Para la descripción matemática de la forma de las curvas de brillo resulta necesario asumir un modelo para el proceso que se requiere explicar. Entre los modelos TL más utilizados se encuentran el modelo de Randall-Wilkins y el modelo de Garlick-Gibson, conocidos como modelo de cinética de primer y segundo orden, respectivamente [129].

#### 1.6.13.1. Modelo de Randall-Wilkins

El modelo de Randall y Wilkins considera nula la probabilidad de que un electrón que ha sido liberado de una trampa vuelva a ser capturado por esa u otra trampa. La probabilidad  $p$  por unidad de tiempo de que un electrón atrapado escape de una trampa con profundidad  $E$  (eV) se explica por medio de las siguientes ecuaciones [130]:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad \text{Ec.(1)}$$

Donde  $E$  es la profundidad de trampa (eV),  $K$  es la constante de Boltzman ( $8.617 \times 10^{-5}$  eV/K),  $T$  es la temperatura absoluta ( $^{\circ}\text{K}$ ) y  $s$  es el factor de frecuencia ( $\text{s}^{-1}$ ).

El tiempo promedio  $\tau$ , en que el electrón permanece en el estado metaestable a temperatura  $T$ , está dado por:

$$\tau = p^{-1} \quad \text{Ec.(2)}$$

La rapidez de escape de los electrones atrapados:

$$\frac{dn}{dt} = -p n \quad \text{Ec.(3)}$$

Donde  $\frac{dn}{dt}$  es la tasa de rapidez de liberación de electrones atrapados. Si se sustituye la **Ec.(1)** en **Ec.(3)** y se integra a temperatura constante, resulta:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int_{t_0}^t -s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dt \quad \text{Ec.(4)}$$

$$n(t) = n_0 \exp\left[-s t \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right] \quad \text{Ec.(5)}$$

Donde  $n_0$  es el número de electrones atrapados a  $t_0 = 0$ .

El método de Randall- Wilkins toma en cuenta que, la irradiación se realiza a una temperatura suficientemente baja que no existe la posibilidad del escape de electrones, que la temperatura se incrementa a razón constante y que siguen una cinética de primer orden y se considera solamente un tipo de profundidad de trampa. Por lo tanto, la intensidad de la TL ( $I$ ) a temperatura constante, es directamente proporcional a la razón de rapidez de liberación de los electrones atrapados,  $\frac{dn}{dt}$  [130]:

$$I = c \left(\frac{dn}{dt}\right) = -c p n \quad \text{Ec.(6)}$$

Donde  $c$  es una constante que puede tomarse como la unidad. Usando la **Ec.(5)** en **Ec.(6)**:

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[-s t \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right] \quad \text{Ec.(7)}$$

Si la temperatura no se considera constante, se tiene una razón lineal de calentamiento,  $\beta = dT/dt$ , en la **Ec.(4)**:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT$$

$$\ln(n) - \ln(n_0) = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT$$

$$n(T) = n_0 \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right] \quad \text{Ec.(8)}$$

Sustituyendo la **Ec.(8)** en **Ec.(6)**:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right] \quad \text{Ec.(9)}$$

La **Ec.(10)** da como resultado una curva tipo campana, con una intensidad máxima a una temperatura  $T_M$ , obteniéndose la expresión:

$$\left[\frac{d \ln(I)}{dT}\right]_{T=T_M} = -\frac{E}{KT_M^2} - \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{KT_M}\right) = 0$$

$$\frac{\beta E}{KT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{KT_M}\right) \quad \text{Ec.(10)}$$

Las ecuaciones presentadas se pueden explicar a partir de los siguientes resultados:

- Para una trampa ( $E$  y  $s$  constantes),  $T_M$  se desplaza a temperaturas mayores si se incrementa la razón de calentamiento.
- Si  $\beta$  es constante,  $T_M$  se desplaza a temperaturas más altas si se incrementa la profundidad de la trampa  $E$ .
- $T_M$  es independiente de  $n_0$ , es decir que no depende de la dosis de radiación.

### 1.6.13.2. Modelo de Garlick-Gibson

El método de Garlick-Gibson sigue una cinética de segundo orden y considera el caso en el que un portador de carga capturado por una trampa durante el proceso de irradiación tiene probabilidades iguales de ser reatrapado o de recombinarse con un centro luminiscente [131, 132], descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad \text{Ec.(11)}$$

Donde  $s' = s/N$  se conoce como factor pre-exponencial, con unidades de  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$  y  $\text{Ncm}^{-3}$ .

Al integrar la **Ec.(11)** y considerando la temperatura constante, se tiene:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \int_0^t dt, \quad \text{Ec.(12)}$$

$$n(t) = n_0 \left[1 + s n_0 t \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right]^{-1} \quad \text{Ec.(13)}$$

La ecuación que representa la intensidad de la luminiscencia persistente es:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) = \frac{n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)}{\left[1 + s' n_0 \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right]^2} \quad \text{Ec.(14)}$$

Utilizando una razón de calentamiento lineal  $\beta = dT/dt$  en **Ec.(11)** e integrando en función  $n(T)$ , se tiene:

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT$$

$$n(T) = n_0 \left[1 + \left(\frac{s' n_0}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right]^{-1} \quad \text{Ec.(15)}$$

La intensidad  $I$  en función de la temperatura  $I(T)$ , constituye la curva de brillo termoluminiscente conforme a la **Ec.(16)**:

$$I(T) = \frac{dn}{dt} = -n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)}{\left[1 + \left(\frac{s' n_0}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right]^2} \quad \text{Ec.(16)}$$

Aplicando el criterio de máximos y mínimos:

$$\frac{dI}{dT} = 0, \text{ si } T = T_M$$

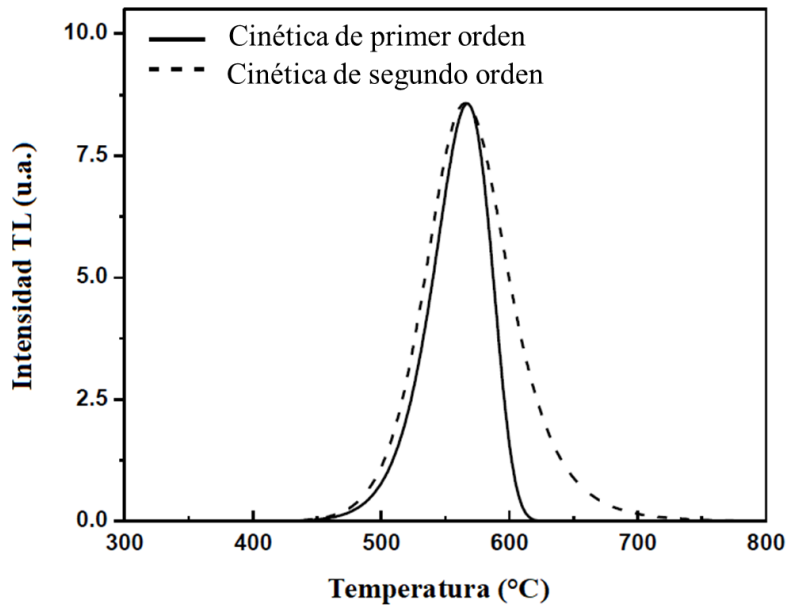
$$d\left(\frac{\ln I}{dT}\right)_{T=T_M} = \frac{E}{KT_M^2} - 2 \frac{\left(\frac{s' n_0}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{KT_M}\right)}{1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT} = 0$$

$$-\frac{E}{KT_M^2} = 2 \frac{\left(\frac{s' n_0}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{KT_M}\right)}{1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT} \quad \text{Ec.(17)}$$

$$\frac{\beta E}{2KT_M^2} = \left[1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right] = s' n_0 \exp\left(-\frac{E}{KT_M}\right) \quad \text{Ec.(18)}$$

Para cinética de segundo orden  $T_M$  depende de  $n_0$ , y en consecuencia de la dosis.  $T_M$  incrementa 1 % respecto a la temperatura máxima con respecto a una cinética de primer orden. En la Figura 17 se muestra la diferencia entre las curvas de brillo para los dos tipos de modelo cinéticos presentados. Una característica importante en los picos que siguen cinéticas de primer orden es que estos son asimétricos, siendo más anchos en el extremo de

bajas temperaturas que en el de altas temperaturas mientras que las de segundo orden presentan picos simétricos.



**Figura 17.** Comparación entre las curvas de brillo que siguen una cinética de primer orden (curva asimétrica) y de segundo orden (curva simétrica) [129].

Es importante mencionar que, en muchos materiales, los picos de las curvas de emisión TL no se ajustan a la cinética de primer o segundo orden. Por lo que, en 1964 se desarrolló un modelo llamado cinética de orden general para la ecuación de la intensidad  $I(T)$ :

$$I(T) = n_0 s'' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \left[ 1 + \left( (b-1) \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT \right)^{\frac{b}{b-1}} \right] \quad \text{Ec.(19)}$$

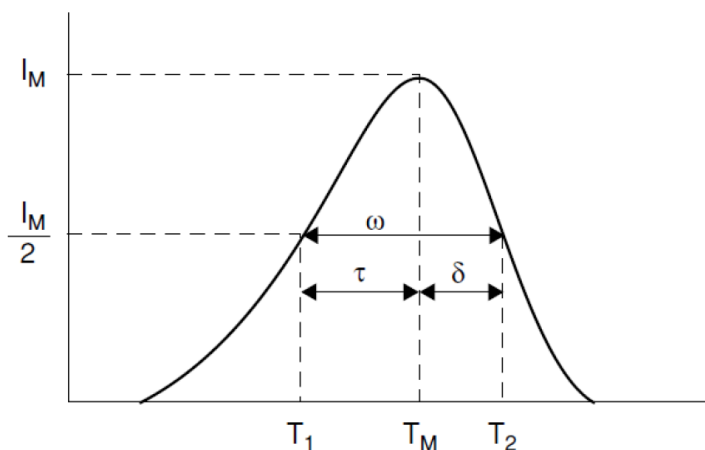
Donde  $s'' = s' n_0^{(b-1)}$

#### 1.6.14. Determinación de los parámetros termoluminiscentes

La posición, forma e intensidad de la curva de brillo se relaciona con varios parámetros relacionados con los estados de atrapamiento responsables de la TL. Dichos parámetros corresponden al orden de la cinética (**b**), profundidad de trampa o energía de activación (**E**) y el factor de frecuencia (**s**). En la actualidad existen diferentes métodos experimentales para determinar los parámetros cinéticos. En el presente trabajo se utilizó el método basado

en la forma de la curva de brillo TL. El método de la forma del pico (PS, por sus siglas en inglés) se basa en trazar una línea horizontal en  $I_m/2$  y determinar los valores de  $T_1$  y  $T_2$  que corresponden a la intercepción de la línea con la curva de emisión [133]. En la Figura 18 se pueden definir los siguientes parámetros:

- $T_1$  es la temperatura en la parte ascendente del pico, correspondiente a la mitad de la intensidad,
- $T_M$  es la temperatura de emisión máxima,
- $T_2$  es la temperatura en la parte descendente del pico, correspondiente a la mitad de la intensidad.
- $\tau = T_M - T_1$ , es la mitad de la anchura de la parte de baja temperatura del pico,
- $\delta = T_2 - T_M$ , es la mitad de la anchura de la parte final de la curva de brillo,
- $\omega = T_2 - T_1$ , es el total de la parte media de la curva.
- $\mu = \delta/\omega$  es el factor geométrico propuesto por Chen [133], que permite la evaluación del orden de la cinética (b), suponiendo un valor de 0.42 para cinética de primer orden y 0.52 para segundo orden.



**Figura 18.** Representación esquemática de los parámetros utilizados en el método de “forma del pico” (PS) de una curva de brillo [134, 135].

### 1.6.15. Características dosimétricas de materiales TL

Para que un fósforo pueda ser considerado como un potencial dosímetro termoluminiscente, se requiere que cumpla con algunas propiedades, dependiendo de la aplicación para lo cual será considerado. Los materiales TL utilizados en dosimetría deben presentar las siguientes

características: alta sensibilidad a la radiación ionizante, capacidad de almacenar información por largos períodos de tiempo (bajo desvanecimiento), una curva termoluminiscente con un pico entre 150 y 250 °C, una respuesta lineal en función de la dosis absorbida, una respuesta TL reproducible, un umbral de detección bajo, respuesta estable en función de las condiciones ambientales (luz, humedad, solventes orgánicos, gases, etc.), el material no debe sufrir daños por la radiación en el rango de dosis al que se aplicará, debe ser un material no tóxico, la respuesta termoluminiscente debe ser independiente del ángulo incidente de la radiación y la dosis mínima detectable debe ser tan baja como sea posible. Generalmente, los materiales TL funcionan mejor como detectores de radiación cuando se les somete a un tratamiento térmico uniforme antes de ser irradiados y después de realizar la lectura [136].

Un fósforo termoluminiscente que cumpla con todas estas características será un material ideal, sin embargo, todavía no existe un dosímetro que cumpla con todos estos requerimientos, siendo una limitante para la elección del material adecuado. Un fósforo que presente un buen comportamiento a alguna de estas características puede ser utilizado como un DTL, dependiendo del requerimiento [121].

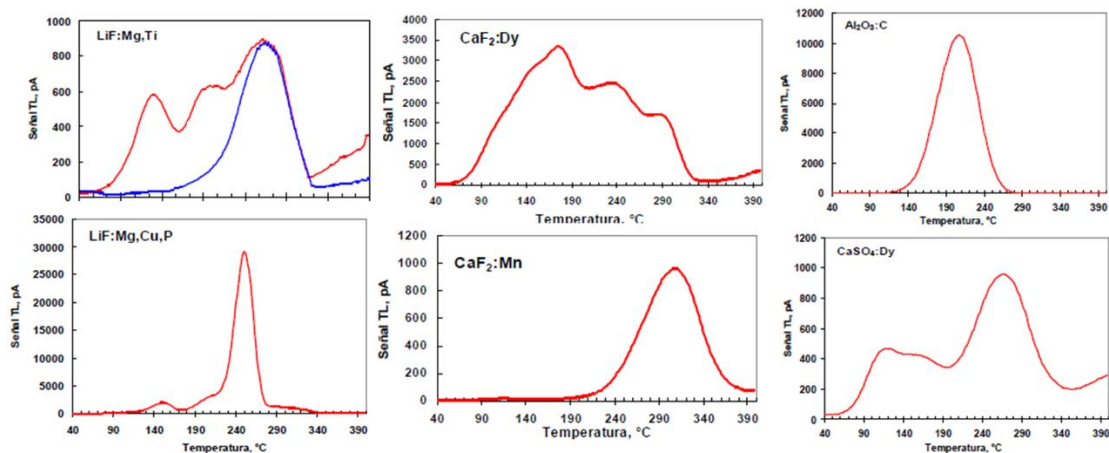
#### **1.6.15.1. Curva de emisión TL o curvas de brillo**

La luz emitida por un material luminiscente en función de la temperatura de calentamiento se denomina curva de emisión termoluminiscente. El proceso de emisión durante el calentamiento implica la desocupación de las trampas en el material, por lo que la probabilidad de desocupación a bajas temperaturas es despreciable, ya que los portadores de carga no tienen suficiente energía para escapar del pozo de potencial. A medida que aumenta la temperatura, la probabilidad de desocupación de las trampas es mayor. Una fracción de los portadores de carga liberados se dirige hacia los centros de recombinación haciendo que disminuya la población de portadores de carga atrapados, por lo que la intensidad de luz emitida alcanza un máximo, dando origen a un patrón de luminiscencia en función de la temperatura [137].

Debido a la existencia de más de un tipo de trampas en un material, el proceso se repite para cada tipo de trampa, dando lugar a varios picos de máxima intensidad de emisión luminosa en la curva de brillo los cuales se conocen como picos TL, cuya forma y



características son específicas de cada material TL. Cada uno de estos picos está asociado a una trampa de cierta profundidad y se caracteriza por la temperatura a la que se produce el máximo de emisión del pico TL. La aparición de picos a bajas temperatura, indica que existen trampas en estado metaestable, que se desocuparán fácilmente a temperatura ambiente en un corto tiempo. La mayoría de los materiales TL producen curvas que presentan picos que se superponen. Por ello, en algunos casos se emplean tratamientos térmicos específicos que eliminan los picos menos estables, minimizando el efecto del desvanecimiento y simplificando la curva. La forma y la intensidad de la curva de emisión TL depende de otros factores como la velocidad de calentamiento durante la lectura TL, la dosis de radiación administrada y la concentración de la trampa de electrones o de vacancias. Una curva TL entre 150 y 250 °C será la más apropiada para dosimetría, por lo que, aquellos materiales cuya curva TL presente picos a temperaturas muy bajas o elevadas, será inconveniente [124]. En la Figura 19 se muestran las curvas termoluminiscentes de algunos de los materiales más empleados en dosimetría.



**Figura 19.** Curvas de emisión TL de los materiales más empleados en la dosimetría (representados por las líneas de color rojo) comparada con la curva de LiF: (Mg, Ti) (línea de color azul) [128, 138].

#### 1.6.15.2. Número atómico efectivo ( $Z_{eff}$ )

Los materiales que interaccionan con los haces de fotones están formados por varios elementos químicos. El  $Z_{eff}$  se utiliza para tratar globalmente al material a efectos comparativos con otros materiales [139]. En dosimetría personal y clínica, el dosímetro

debe tener un comportamiento equivalente al tejido humano y un número atómico efectivo de 7.4 ( $Z_{eff}$  del tejido humano) [115], para evitar el uso de filtros y disminuir el error de lectura final del dosímetro [140]. En este trabajo, se determinó el  $Z_{eff}$  del compuesto topacio/corindón por medio de las ecuaciones (20), (21) y (22).

$$Z_{eff} = \sqrt[x]{a_1 Z_1^x + a_2 Z_2^x + \dots} \quad \text{Ec.(20)}$$

$$a_i = \frac{n_i(Z_i)}{\sum_i n_i(Z_i)} \quad \text{Ec.(21)}$$

$$n_i = N_A * Z_i \quad \text{Ec.(22)}$$

Donde  $a_1, a_2, \dots$  son el contenido fraccional de electrones que componen los elementos  $Z_1, Z_2, \dots$  respectivamente,  $n_i$  es el número de electrones en un mol, que componen a cada elemento  $Z_i$ ,  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) y  $x$  tiene un valor de 2.94 [135]. En la Tabla 9 se presenta una lista de dosímetros con sus números atómicos efectivos.

**Tabla 9.** Número atómico efectivo de algunos dosímetros [140].

Dosímetros	Número atómico efectivo	Dosímetros	Número atómico efectivo
LiF: (Mg, Ti)	8.14	ZrO <sub>2</sub>	35.6
LiF: (Mg, Cu, P)			
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : Mn	7.4	KMgF <sub>3</sub>	13.4
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Cu			
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Cu,Ag	8.4	Diamante CVD	6
MgB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Tm			
MgB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Tb	15.3	Ca <sub>5</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	14
CaSO <sub>4</sub> :Dy			
CaSO <sub>4</sub> :Tm CaSO <sub>4</sub> :Mn	16.3	MgF <sub>2</sub>	10
CaF <sub>2</sub> :Dy CaF <sub>2</sub> :Mn			
CaF <sub>2</sub> (nat) CaF <sub>2</sub> :Tm	7.13	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	11
BeO			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.2	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	11

### 1.6.15.3. Sensibilidad

La sensibilidad de un material DTL es definida como la señal TL por unidad de dosis absorbida y por unidad de masa. Un material será más sensible cuanto mayor sea su señal o intensidad luminiscente para una dosis baja, por tanto, se puede utilizar una cantidad mínima de material para cuantificar la radiación. Es decir, representa y está determinada por su eficiencia intrínseca, la cual representa la proporción de la energía absorbida que se transforma en haces de fotones luminosos. La sensibilidad puede incrementarse al introducir impurezas en la estructura cristalina del compuesto original, las cuales funcionan como activadores del fenómeno por estar asociadas con las trampas y los centros luminosos [137, 141]. Una forma de verificar la sensibilidad de un material DTL es a través de la comparación con un material comercial, entre ellos el TLD-100. La Tabla 10 muestra la sensibilidad de algunos materiales.

**Tabla 10.** Sensibilidad de los materiales TL más comunes [124].

Material TL	Sensibilidad	Material TL	Sensibilidad
LiF: (Mg, Ti)	1.5	CaSO <sub>4</sub> : Tm	18
LiF: (Mg, Cu, P)	25	BaSO <sub>4</sub> : Dy	15
CaF <sub>2</sub> : Dy	15	BaSO <sub>4</sub> : Eu	100
CaF <sub>2</sub> : Tm	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : C	20
CaSO <sub>4</sub> : Dy	20	BeO	3

### 1.6.15.4. Homogeneización del lote

Se dice que un lote de dosímetros es homogéneo, cuando el valor de la dosis obtenido para un dosímetro en ese lote no difiere del valor obtenido para cualquier otro dosímetro del mismo lote por más del 30 %, según la **Ec.(23)**:

$$\frac{D_{m\acute{a}x}-D_{m\acute{i}n}}{D_{m\acute{i}n}} \times 100 \leq 30 \% \quad \text{Ec. (23)}$$

$D_{m\acute{a}x}$  y  $D_{m\acute{i}n}$  es la dosis máxima y mínima obtenida en un lote de dosímetros [142].

### 1.6.15.5. Desvanecimiento de la curva TL

Después de exponer un material TL a la radiación ionizante, la medida de la dosis absorbida se relaciona con el número de portadores de carga que permanecen en los diferentes niveles de atrapamiento. La liberación no intencional de estos entes móviles antes del proceso de

lectura, se denomina desvanecimiento y está relacionado con el tiempo de vida media de los picos TL. Eso puede deberse a la liberación de los portadores de carga estimulada por medios térmicos, ópticos o por una combinación de ambos. Un desvanecimiento alto, se debe a la presencia de un pico TL o un pico demasiado ancho a baja temperatura [124].

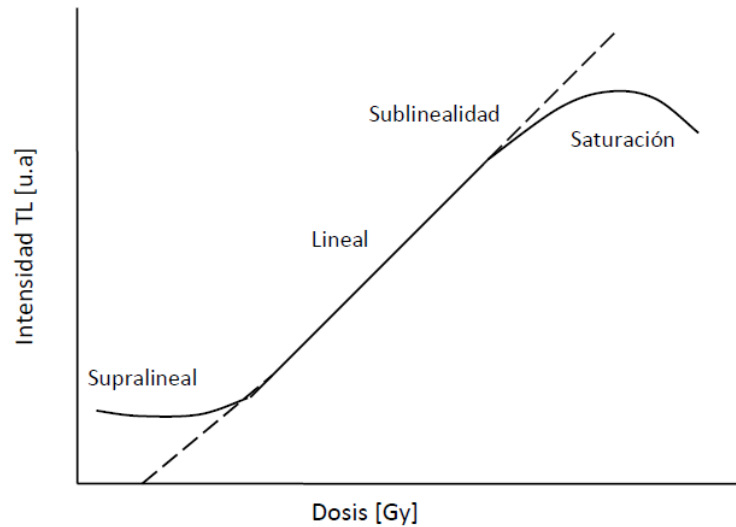
El desvanecimiento de los dosímetros irradiados no debe diferir de las lecturas iniciales por más de [142]:

- 5 % para 30 días de almacenamiento bajo condiciones de temperatura ambiente.
- 10 % para 90 días de almacenamiento bajo condiciones de temperatura ambiente.
- 20 % para 30 días de almacenamiento a 50 °C y 65 % de humedad.

La exposición de un material TL irradiado con haces de fotones de luz visible o UV puede ocasionar desvanecimiento de su respuesta, ya sea por una pérdida y/o una distribución de los portadores de carga atrapados. Para prevenir el desvanecimiento es conveniente guardar los dosímetros irradiados en lugares donde la temperatura ambiente no sea muy alta y protegidos de la luz y utilizar tratamientos térmicos previos a la lectura TL [124].

#### **1.6.15.6. Respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida**

La curva de respuesta de un material TL en función de la dosis absorbida comprende cuatro regiones: supralineal, lineal, sublineal y saturación, como se muestra en la Figura 20. La región lineal es la más importante, ya que en ella se realizan las mediciones con la máxima precisión. Esta zona está limitada por los fenómenos generadores de señales espurias, las cuales alteran las mediciones reales. Para fines prácticos, es conveniente utilizar la región lineal, o aquella en la que se produzca una línea recta en escala logarítmica, para simplificar la calibración y el uso del material en dosimetría [124]. Sin embargo, en algunos materiales dicho comportamiento no es lineal, lo que no impide su utilización en dosimetría. Para los materiales que no presentan esta propiedad, se utiliza un rango de dosis en el que la respuesta del dosímetro puede ser supralineal con la dosis aplicada. Para dosis absorbida suficientemente alta, se alcanza un punto de saturación, y la intensidad TL se vuelve constante para cualquier valor de dosis superiores a esta dosis alta.



**Figura 20.** Respuesta TL en función de la dosis absorbida [124].

En la región de supralinealidad, la sensibilidad se incrementa con la dosis. El origen de este fenómeno aún no está bien determinado y puede ser diferente según el tipo de material considerado. Para explicarlo se han propuesto diversas hipótesis:

- ✓ Creación de nuevas trampas durante la irradiación [143].
- ✓ Creación de nuevos centros de recombinación [144].
- ✓ Incremento de la eficiencia TL debido a la multiplicación de posibilidades de recombinación de un mismo portador de carga con más centros luminiscentes [145].

Si bien la sensibilidad es mayor en la zona de supralinealidad, la precisión de las mediciones es menor a la que se obtiene en la zona lineal. Esto se debe a la necesidad de introducir algún factor de corrección, el cual genera errores suplementarios [114, 146]. La zona sublineal se presenta por la inversión de la sensibilidad, antecede la zona de saturación donde todas las trampas están ocupadas. En la zona de saturación se presenta coloración de los cristales, con la destrucción de ciertos elementos de la estructura cristalina por efecto de la radiación. Generalmente, los materiales irradiados hasta los niveles de saturación son dañados irreversiblemente en la mayoría de sus propiedades TL [146].

#### **1.6.15.7. Umbral de detección**

El umbral de detección de la respuesta de un material TL puede ser definido como la dosis más pequeña que puede ser medida significativamente, respecto a la dosis cero de un dosímetro no irradiado. Por lo general, se admite un umbral de detección igual a tres veces la desviación estándar del total de las lecturas. Un umbral bajo es característico de un buen material TL [147].

#### **1.6.15.8. Dependencia energética**

La variación de la respuesta a la dosis con la radiación incidente a cuantificar es una propiedad importante en un dosímetro TL. Un material ideal no presenta dependencia con la energía de la radiación incidente. Sin embargo, la gran mayoría de dosímetros DTL presentan variaciones en su respuesta a la dosis en función de la energía de la radiación incidente. Por lo tanto, cuando se utiliza un dosímetro TL en un campo de radiación de diferentes energías, es importante conocer la dependencia energética de su respuesta TL [148].

#### **1.6.15.9. Reproducibilidad de la señal TL**

La reproducibilidad de un dosímetro se refiere a que debe obtenerse siempre la misma respuesta TL al irradiar el mismo dosímetro a la misma dosis, por un determinado número de veces. El coeficiente de variación de las lecturas obtenidas en cada uno de los ciclos de borrado térmico, irradiación y lectura de un material TL óptimo para dosimetría ambiental y personal no debe exceder  $\pm 7.5 \%$  [149]. Por lo tanto, la reproducibilidad debe cumplir con la **Ec.(24)** :

$$\frac{DS}{\bar{x}} \times 100 \leq \pm 7.5 \% \quad \text{Ec.(24)}$$

Donde  $\bar{x}$  es el promedio de las lecturas y  $DS$  es la desviación estándar del promedio de lecturas.

#### **1.6.15.10. Dosis mínima detectable DMD**

La dosis mínima detectable, también llamado el límite más bajo de detección, es la dosis mínima que puede medir un dosímetro TL. Dentro de las aplicaciones de los dosímetros está el de la dosimetría ambiental y personal, que es caracterizado por dosis bajas en el orden de mGy, en estas aplicaciones es importante conocer el límite de detección del

material. La dosis mínima se define como el valor de 3 veces la desviación estándar de las lecturas de TL previas a la irradiación (conocido como background), en unidades de dosis absorbida (Gy) [150].

#### **1.6.15.11. Influencia de las condiciones ambientales**

Los factores ambientales tales como la temperatura y la humedad pueden influir en la respuesta del dosímetro. Si el material TL es expuesto a la luz del sol puede ocurrir pérdida de información de la señal TL por desvanecimiento, introduciendo un error en las mediciones de las dosis [150, 151].

- ✓ **Temperatura:** Tiene un efecto directo sobre la estabilidad de la información contenida en un material TL. Si los detectores son irradiados o mantenidos a una temperatura superior a la temperatura ambiente deberán seleccionarse materiales con trampas más profundas, que serán las que presenten mayor estabilidad a altas temperaturas.
- ✓ **Humedad:** La humedad altera la superficie de algunos cristales y modifica su transparencia térmica y por consiguiente su sensibilidad.

#### **1.6.15.12. Estabilidad**

Existen otras características que deben considerarse para la selección de un dosímetro entre las cuales se encuentra que el material no debe sufrir cambios físicos o químicos durante su uso. Dichos efectos pueden tener una repercusión importante para la reutilización de los materiales termoluminiscentes. Una manera para evaluar si existe un cambio considerable en la estabilidad de la respuesta TL del fósforo es realizando ciclos de irradiación-lectura al mismo material [121, 129].

#### **1.6.16. Datación por luminiscencia ópticamente estimulada (LOE)**

La datación por luminiscencia es un método cronológico que permite datar tanto eventos geológicos como restos arqueológicos. La edad estimada es el tiempo transcurrido desde que el material a estudio estuvo expuesto a la luz solar por última vez, antes de quedar enterrado. El  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  es un material dosimétrico atractivo para dicha aplicación de datación. Se puede usar como dosímetro natural para la datación de una variedad de minerales procedentes de sedimentos. Las edades se determinan para eventos específicos en el pasado (por ejemplo, exposición a la luz o calentamiento) que causaron la relajación de

los electrones excitados en los cristales (minerales de cuarzo o feldespato). Después de la sedimentación, se acumula una dosis de radiación ionizante natural que se mide mediante métodos dosimétricos (LOE o TL). Para relacionar la dosis acumulada con el tiempo transcurrido es necesario conocer la dosis recibida por unidad de tiempo dentro de la propia muestra, conocida como “tasa de dosis” [152]. La edad o tiempo transcurrido desde la última exposición a la luz solar o a altas temperaturas viene dado por la **Ec.(25)** [153, 154]:

$$Edad \text{ (años)} = \frac{Dosis \text{ recibida (Gy)}}{Tasa \text{ de dosis (Gy/año)}} \quad \text{Ec.(25)}$$

Donde la *Dosis recibida* se expresa en Gray (Gy), siendo 1 Gy equivalente a 1 Julio de energía por kilogramo de material y la *Tasa de dosis* es la cantidad de radiación por unidad de tiempo y se expresa en Gray por años o kiloaños. El rango de edades en el que es aplicable la datación por luminiscencia va desde 10 a 20 años a varios cientos de miles de años. La radiación gamma ambiental procedente del sedimento circundante suele ser la que más contribuye a la dosis total que ha recibido la muestra desde el evento específico [155]. Sin embargo, a pesar de la importancia de las mediciones de dosis en las aplicaciones de datación, se proporciona poca información sobre la validación de los procesos de evaluación de dosis, especialmente cuando se utilizan señales de luminiscencia estimulada ópticamente del material  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ .



## CAPÍTULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de la investigación se realizó en 5 etapas. La primera y segunda etapa se llevaron a cabo en los primeros años del estudio, en donde se confirmó la reproducibilidad de las fases formadas de topacio y fluoruro de aluminio, al emplear el método de síntesis de deposición química de vapor del sistema híbrido (HYSY-CVD). Se estudiaron los fenómenos fisicoquímicos presentes en la densificación mediante la evolución microestructural de los compósitos topacio/corindón obtenidos a partir de la sinterización de los polvos de topacio sintético con la formación *in situ* del corindón en la matriz de topacio, donde se identificaron por difracción de rayos X (DRX) las fases formadas en función de la temperatura y tiempo de permanencia, con la obtención de un material bifásico (T-F) al emplear menores tiempos de permanencia al alcanzar la temperatura de sinterización. Se determinó la densidad y porosidad residual por el Principio de Arquímedes, el comportamiento térmico por termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TG/CDB) y la respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida con el análisis de las curvas de brillo.

A partir de los resultados obtenidos de las primeras etapas del estudio, los compósitos topacio/corindón se sinterizaron de acuerdo con el diseño experimental  $L_8$  de Taguchi, al variar los niveles de los parámetros considerados con el objetivo de establecer el efecto cuantitativo de los parámetros de sinterización y las condiciones óptimas para maximizar la densidad y porosidad del material por medio del análisis de varianza (ANOVA), incluidas las pruebas de verificación por triplicado de las condiciones óptimas obtenidas del análisis estadístico, concluyendo así la tercer etapa. Se prepararon probetas del material sinterizado para su caracterización mecánica, que involucra las pruebas de microdureza Vickers y flexión en 4 puntos, así como la determinación del coeficiente de expansión térmica por dilatometría, la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) por gráfico de Tauc a partir de la función Kubelka-Munk y las propiedades termoluminiscentes (curva de brillo, respuesta TL en función de la dosis absorbida, número atómico efectivo, sensibilidad, desvanecimiento, etc.).

## 2.1. Síntesis de polvos de topacio por el método de HYSY-CVD

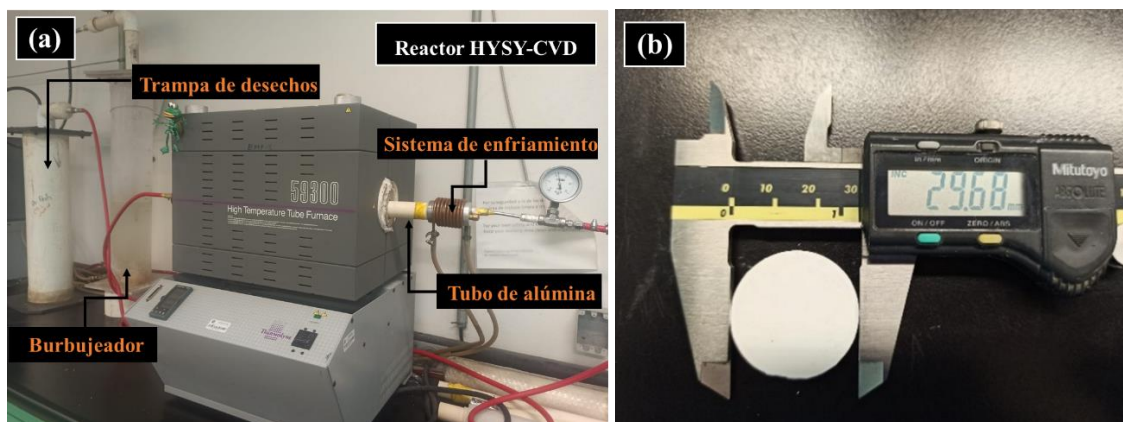
### 2.1.1. Preparación de comprimido del precursor ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )

En un mortero de ágata se mezclaron 10 g de hexafluorosilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) con aproximadamente 0.2 mL de agua destilada. Dicha mezcla se colocó en un dado de acero 1018 y se compactó uniaxialmente a una presión de 30 MPa, utilizando una prensa marca Carver modelo 4350 L, hasta obtener comprimidos de 2.9 cm de diámetro x 0.6 cm de espesor.

### 2.1.2. Preparación de comprimido del sustrato ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )

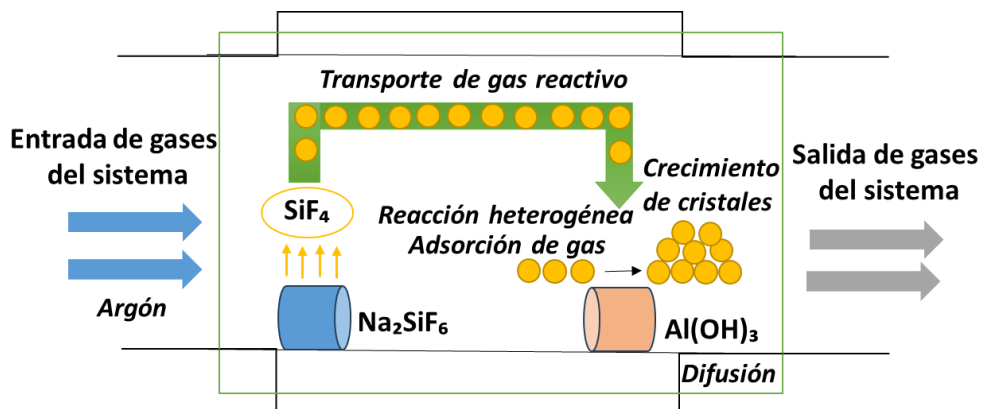
Se mezclaron 4 g de hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) con 0.2 mL de agua destilada. Posteriormente, la mezcla se colocó en un dado de acero 1018 y se compactó uniaxialmente a una presión de 30 MPa, obteniendo una pastilla de 2.9 cm de diámetro x 0.4 cm de espesor.

La síntesis de topacio se llevó a cabo en la cámara de reacción del reactor semicontinuo que consiste en un horno tubular marca Thermolyne, modelo 59300, provisto de un tubo de alúmina de tamaño de 3.7 cm de diámetro x 91.5 cm de longitud, mostrado en la Figura 21. Los comprimidos del precursor y del sustrato se colocaron paralelamente en una posición de  $90^\circ$  con respecto al flujo de argón de ultra alta pureza (UHP, por sus siglas en inglés), que actúa como gas de arrastre, donde el argón alimentado se controla mediante un medidor de flujo en la entrada del sistema.



**Figura 21.** (a) Reactor de horno tubular utilizado en la síntesis de los polvos de topacio utilizando el método de HYSY-CVD y (b) comprimidos de precursor y sustrato compactados uniaxialmente.

Considerando los resultados previos del grupo de investigación del Laboratorio de Materiales Compuestos de CINVESTAV-Unidad Saltillo, se establecieron los parámetros de procesamiento que se mantuvieron constantes para la obtención de los polvos de topacio por HYSY-CVD: temperatura de 750 °C, tiempo de 90 min, atmósfera de argón de alta pureza en todas las etapas de procesamiento (calentamiento, permanencia y enfriamiento) con un caudal de 5 cm<sup>3</sup>/min, presión del sistema de 15 mbar y velocidad de calentamiento/enfriamiento de 15 °C/min. La representación esquemática del método HYSY-CVD se presenta en la Figura 22.

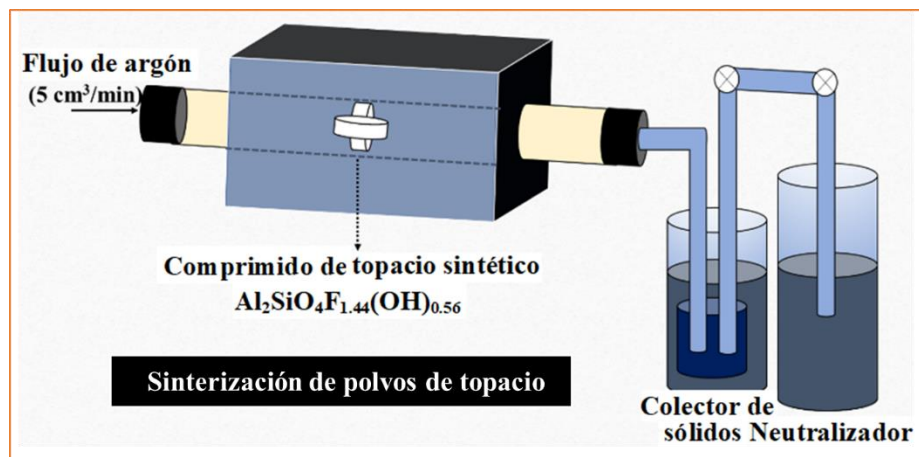


**Figura 22.** Representación esquemática del método de sistema híbrido de deposición química de vapor (HYSY-CVD).

## 2.2. Preparación de compósitos topacio/corindón *in situ* a partir de la sinterización de los polvos de topacio sintético

Los polvos de topacio sintético se compactaron uniaxialmente a una presión de 14 MPa (para el estudio de la cinética de sinterización), 10 y 18 MPa (para los niveles de las muestras del diseño experimental) hasta obtener comprimidos de 1 cm de diámetro x 0.6 cm de espesor, utilizando una prensa marca Carver modelo 4310L, para posteriormente colocarlos en la cámara de reacción del horno tubular marca Thermolyne modelo 59300, que consta de un tubo de alúmina de 3.7 cm de diámetro x 91.5 cm de longitud. Se utilizó un flujo de argón UHP como gas inerte con un caudal de 5 cm<sup>3</sup>/min y una presión del

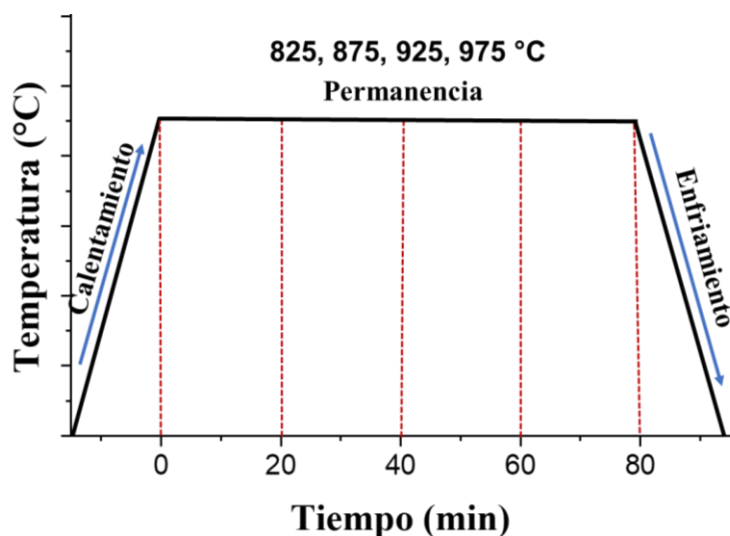
reactor de 15 mbar. La salida del sistema consta de un colector de polvos y un neutralizador de gases burbujeantes (ver Figura 23).



**Figura 23.** Diagrama esquemático del reactor cilíndrico semicontinuo utilizado en la sinterización de los compósitos topacio/corindón.

Al sinterizar los polvos de topacio sintético a menores tiempos de permanencia en la temperatura de sinterizado, no ocurrió la reacción de formación de corindón en el material (con fases topacio y fluoruro de aluminio), manteniéndose como un material bifásico (T-F). La formación del corindón en la matriz del topacio se llevó a cabo de forma *in situ*, al tratar térmicamente los polvos de topacio a mayores tiempos de permanencia (entre 40 y 80 min). Las proporciones de fase corindón formadas dependen de la temperatura de sinterización empleada. Por ese motivo, se requiere de un monitoreo adecuado de la temperatura con incrementos graduales hasta alcanzar el valor deseado [156]. La temperatura y el tiempo de permanencia se controlaron mediante una rampa de calentamiento/permanencia/enfriamiento programable con una velocidad de 10 y 15 °C/min, como se muestra en la Figura 24.

En este trabajo, se analizó la evolución microestructural con el aumento de la temperatura de los compósitos densificados de topacio/corindón. El estudio de la sinterización [157] se llevó a cabo variando la temperatura a 825, 875, 925 y 975 °C y tiempos de permanencia de 0, 20, 40, 60 y 80 min al alcanzar la temperatura de sinterizado, con el empleo de réplicas.



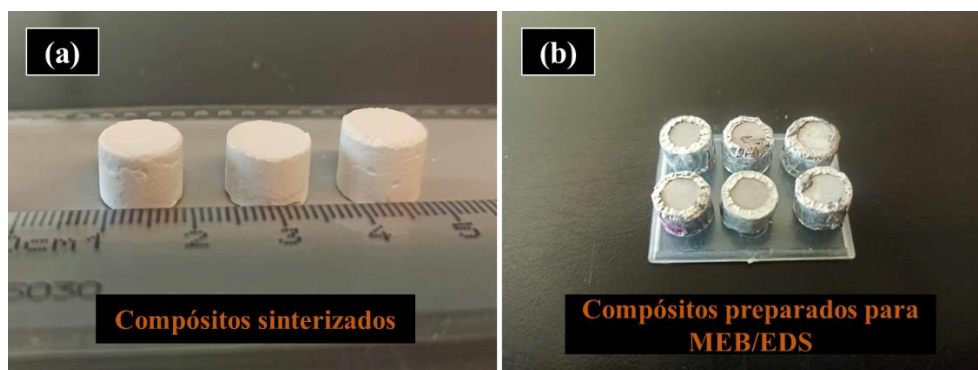
**Figura 24.** Rampa de calentamiento/permanencia/enfriamiento utilizada en la sinterización de los polvos de topacio sintético.

### 2.3. Caracterización por TG/CDB, DTP, DRX y MEB-EEDX de materiales de partida, polvos de topacio sintético, compósitos topacio/corindón y de muestras del diseño experimental

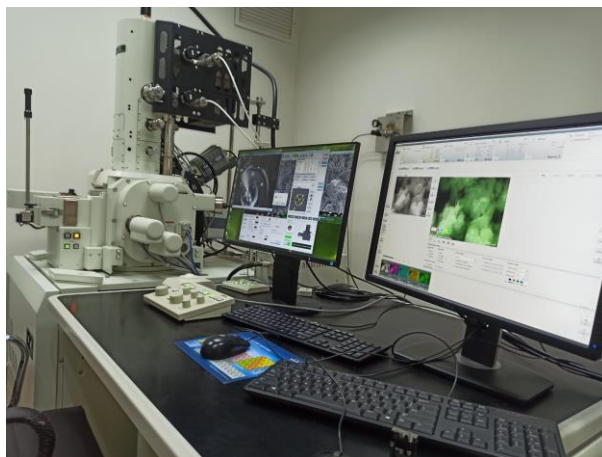
La caracterización de los materiales de partida ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), así como del topacio sintético y de los compuestos sinterizados se realizó por diversas técnicas. El comportamiento térmico de los polvos se estudió mediante un analizador termogravimétrico, marca Perkin Elmer modelo Pyris Diamond, con un tamaño de muestra de 10 mg, utilizando gas de argón como atmósfera, con un flujo de 200 mL/min, a una temperatura máxima de 1000 °C y una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 15 °C/min. La distribución del tamaño de partícula se analizó mediante la técnica de difracción láser con un equipo Laser Scattering, marca Horiba modelo LA-950V2. Con el objetivo de identificar las fases que se encuentran presentes, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro marca Phillips, modelo 3040 (tensión de excitación del ánodo de 40 kV y corriente de 30 mA, radiación  $\text{CuK}\alpha$  monocromática ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )  $2\theta$  rango de 10-80° a una velocidad de barrido de 0.02°/s). Para cuantificar los porcentajes de fases presentes se empleó el programa X Powder®, a partir de los patrones de difracción. Para el análisis semicuantitativo el programa utiliza el método Reference Intensity Ratio RIR y herramientas de análisis integrales de patrones, basado en el ajuste por mínimos cuadrados no lineales del difractograma completo frente a una combinación ponderada de

diagramas de difracción tomados de la base de datos. La ponderación se consigue con el Método RIR normalizado [158].

La morfología, distribución y composición de las muestras se analizó por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplado con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EEDX), utilizando un microscopio Phillips XL30 ESEM, a una tensión de aceleración entre 20 y 30 kV, AmpT de 51.20 y un tipo de detector SUTW, Sapphire y un microscopio de emisión de campo JSM-7800F Prime, a una tensión de aceleración entre 20 y 30 kV (Figura 26). Como parte de la preparación, los especímenes se recubrieron (Figura 25b) por la técnica de deposición por pulverización catódica con una capa de Au-Pd por 60 s con una capa de oro-paladio (Au-Pd) y carbono (C), para posteriormente fijar el material en el porta-muestra utilizando una cinta de doble cara de grafito.



**Figura 25.** Fotografía de (a) comprimidos sinterizados de compósitos topacio/corindón y (b) compósitos recubiertos con Au-Pd para su caracterización por MEB/EEDX.



**Figura 26.** Fotografía de microscopio de emisión de campo JSM-7800F Prime.

#### **2.4. Diseño experimental $L_8$ de Taguchi**

Con el objetivo de determinar el efecto cuantitativo de los parámetros de sinterización de los compósitos topacio/corindón sobre la variabilidad en la magnitud de las variables de respuestas (densidad y porosidad residual del material) y establecer las condiciones óptimas de sinterización, se utilizó un diseño experimental  $L_8$  de Taguchi. El método de Taguchi será utilizado debido a que es una forma rápida, precisa y de menor costo de optimización de procesos, ya que reduce considerablemente el número de pruebas experimentales mediante el uso del arreglo ortogonal [159]. Para determinar el porcentaje de contribución de los parámetros de sinterización que tienen influencia en la media y variabilidad sobre las variables de respuesta se realizó el análisis de varianza de medias (ANOVA) y análisis de la relación señal/ruido (ANOVA S/N). Es importante mencionar que inicialmente se había considerado a la densidad como única variable de respuesta. Sin embargo, debido a los resultados prometedores de termoluminiscencia que presentaron las muestras con porosidad residual de aproximadamente 42 %, se consideró maximizar la porosidad de estas en el análisis estadístico. En la Tabla 11 se muestra el diseño experimental  $L_8$  de Taguchi, incluidas las interacciones. La ubicación de dichas interacciones en las columnas del diseño experimental, se determinó por medio de tablas triangulares y gráficos lineales [160].

Los factores con sus respectivos niveles empleados en el diseño son: temperatura de sinterización (**T**: 825 y 925 °C), tiempo de permanencia (**t**: 0 y 40 min), presión de compactación (**PC**: 10 y 18 MPa), posición de la pastilla en el reactor (**P**: 0 y 90°), velocidad de calentamiento/enfriamiento (**Vr**: 10 y 15 °C/min), **Txt** (interacción

temperatura – tiempo) y **TxPC** (interacción temperatura – presión de compactación). La validación de los resultados de las condiciones óptimas de sinterización se realizó comparando el valor predicho de la variable de respuesta bajo condiciones óptimas con los valores experimentales obtenidos en pruebas de confirmación por triplicado.

**Tabla 11.** Arreglo ortogonal L<sub>8</sub> de Taguchi para la sinterización de las muestras sinterizados utilizando diferentes parámetros y niveles.

Identificación	T (°C)	t (min)	Txt	PC (MPa)	TxPC	P (°)	Vr (°C/min)
<b>M1</b>	825	0	-	10	-	0	10
<b>M2</b>	825	0	-	18	-	90	15
<b>M3</b>	825	40	-	10	-	90	15
<b>M4</b>	825	40	-	18	-	0	10
<b>M5</b>	925	0	-	10	-	0	15
<b>M6</b>	925	0	-	18	-	90	10
<b>M7</b>	925	40	-	10	-	90	10
<b>M8</b>	925	40	-	18	-	0	15

## 2.5. Medición de densidad de comprimidos sinterizados utilizando el Principio de Arquímedes

El método de Arquímedes representa una técnica simple, rápida y precisa utilizada para medir el volumen de un objeto. En este método el objeto se suspende en un recipiente lleno de líquido colocado sobre una balanza, el aumento de la masa aparente dividido por la densidad del líquido da el volumen del objeto suspendido [161]. El método implica la medición de peso de un objeto suspendido debajo de la superficie del agua en un contenedor colocado en una balanza electrónica y la medición del mismo objeto en aire. La densidad del objeto se calcula por medio de la **Ec.(26)**:

$$\rho = \frac{A}{A-B} * \rho_o \quad \text{Ec.(26)}$$

Dónde  $\rho$  es la densidad del sólido (g/cm<sup>3</sup>);  $A$  es el peso del sólido en aire (g);  $B$  es el peso del sólido en agua (g) y  $\rho_o$  es la densidad del agua (g/cm<sup>3</sup>) con respecto a la temperatura. La porosidad de las muestras se determinó utilizando la **Ec.(27)** y **Ec. (28)**.



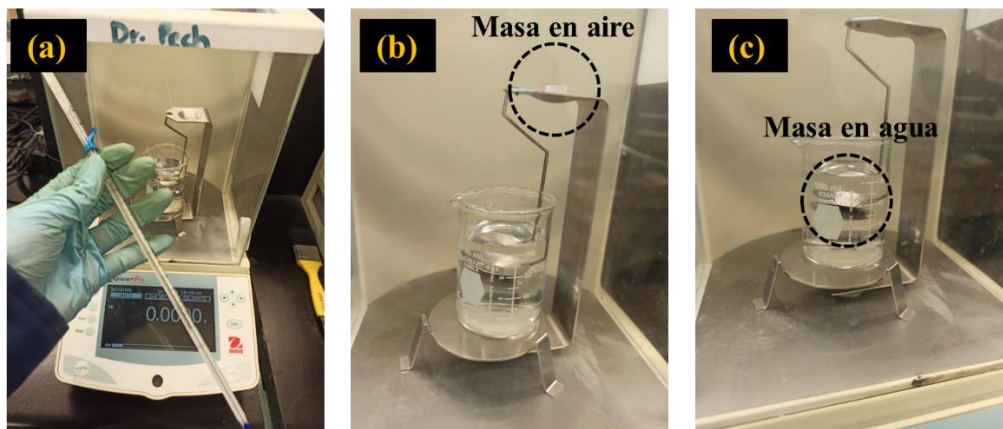
$$\% P = \left( 1 - \frac{\rho_{Material\ bifásico\ (T-F)}}{\rho_{teórica\ material\ bifásico}} \right) * 100 \quad \text{Ec.(27)}$$

$$\% P = \left( 1 - \frac{\rho_{Compósito}}{\rho_{teórica\ compósito}} \right) * 100$$

$$\rho_{teórica\ material\ bifásico} = \rho_T * \omega_T + \rho_A * \omega_A \quad \text{Ec.(28)}$$

$$\rho_{teórica\ Compósito} = \rho_T * \omega_T + \rho_C * \omega_C$$

$\rho_T$  es la densidad del topacio;  $\omega_T$  es la fracción en masa del topacio;  $\rho_A$  es la densidad del fluoruro de aluminio y  $\omega_A$  es la fracción en masa del fluoruro de aluminio;  $\rho_C$  es la densidad del corindón y  $\omega_C$  es la fracción en masa del corindón. En la Figura 27 se muestra el procedimiento del método de Arquímedes para el cálculo de la densidad de las muestras sinterizadas, (a) Se midió la temperatura del agua destilada utilizando un termómetro de mercurio, (b) Se midió la masa en aire de la muestra de topacio sinterizado por medio de una balanza electrónica y (c) la muestra se colocó en un vaso de precipitado que contiene agua destilada y se midió su masa en agua. Cada medición se realizó por triplicado para determinar la reproducibilidad de dicho método.



**Figura 27.** Medición de densidad de muestras de comprimidos sinterizados empleando el Principio de Arquímedes.

## 2.6. Determinación de propiedades mecánicas de los compósitos sinterizados de topacio/corindón

### 2.6.1. Microdureza Vickers

La dureza de los compósitos se determinó mediante pruebas de indentación bajo la *Norma ASTM C1327-15: Standard Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced*

*Ceramics* [162]. Para ello, se empleó un microindentador Shimadzu serie G20 para la aplicación de una carga constante por medio de un indentador de diamante sobre la superficie del material, como se muestra en la Figura 29. El ensayo consiste en hacer una huella sobre la superficie de una probeta con un penetrador en forma de pirámide recta de base cuadrada con un ángulo de 136 ° entre las caras opuestas y medir las diagonales de dicha huella. El valor de microdureza Vickers, expresada como HV, se define como la relación entre la carga aplicada expresada en kg-fuerza y el área de la superficie de la impresión hecha por el penetrador, de acuerdo con la **Ec.(29)** [163]:

$$HV = \frac{P}{A_s} = \frac{2P \operatorname{sen}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad \text{Ec.(29)}$$

Donde *HV* es el número de dureza Vickers; *P* es la carga aplicada (Kgf); *A<sub>s</sub>* es la superficie del área de indentación (mm<sup>2</sup>); *α* es el ángulo entre las caras del indentador y *d* es la diagonal promedio de indentación (mm). Con el fin de obtener valores de microdureza precisos, los comprimidos sinterizados se montaron en resina epóxica y se prepararon metalográficamente mediante desbaste y pulido a espejo, como se muestra en la fotografía de la Figura 28. La resina epóxica marca Struers y el agente endurecedor se mezclaron en proporciones 25:3 (en peso), se agitó, se dejó reposar y se colocó en los moldes para su fraguado por 12 horas. Las muestras desmontadas se lijaron empleando platos adhesivos con abrasivo de diamante de 9 μm y se pulieron a espejo en paños perforados de nylon con pasta de diamante de granulometría de 9, 3, 1, ½ μm y el pulido final se realizó con sílica coloidal en paño Chemomet.



**Figura 28.** Fotografía de compuesto sinterizado de topacio/corindón montado en resina y preparado mediante desbaste y pulido a espejo.



**Figura 29.** Fotografía de indentador para la determinación de la microdureza Vickers.

### **2.6.2. Módulo de ruptura por pruebas de flexión en 4 puntos**

Existen diferentes tipos de pruebas para determinar las propiedades mecánicas de los materiales, entre las que se encuentran las pruebas de flexión. La resistencia a la flexión se define como el esfuerzo máximo de tensión en el momento de la falla y a menudo se le conoce como el módulo de ruptura (MDR). Es decir, es la cantidad de fuerza que un objeto puede soportar hasta romperse. La muestra se apoya cerca de los extremos y se aplica la carga en el centro (prueba en tres puntos) o en dos posiciones (prueba en cuatro puntos) [111]. La resistencia a la flexión para una probeta con geometría de barra rectangular se puede calcular utilizando la fórmula general de tensión de flexión **Ec.(30)**:

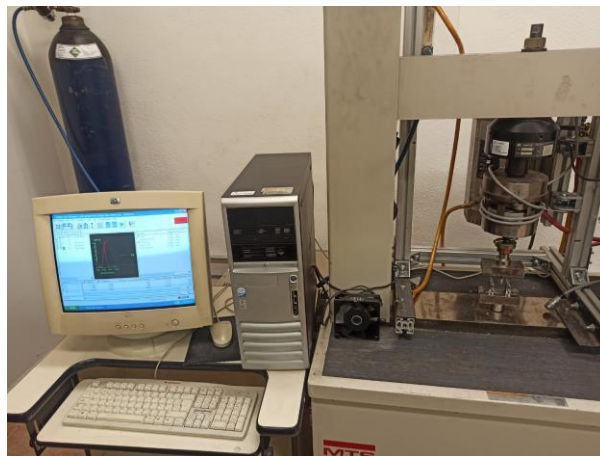
$$S = \frac{Mc}{I} \quad \text{Ec.(30)}$$

Donde  $M$  es el momento,  $c$  es la distancia desde el eje neutro a la superficie de tracción e  $I$  es el momento de inercia. Para ensayos con muestras de configuración de barra rectangular  $I = bd^3/12$  y  $c = d/2$ , donde  $d$  es el espesor de la muestra y  $b$  es el ancho. A partir de las curvas esfuerzo-deformación se puede calcular la resistencia a la flexión de la muestra con el aumento de la fuerza aplicada. Para pruebas de flexión en cuatro puntos una muestra rectangular del material (Figura 31) se apoya en sus extremos en la cara de soporte. Luego se aplica una carga o fuerza a la sección central hasta que el material se rompe. Para la prueba de resistencia a la flexión en cuatro puntos, en la cara superior se aplica una carga que aumenta continuamente en dos puntos simultáneamente, hacia el centro de la muestra, hasta que se rompe o dobla. Una máquina de pruebas de flexión puede aplicar cantidades

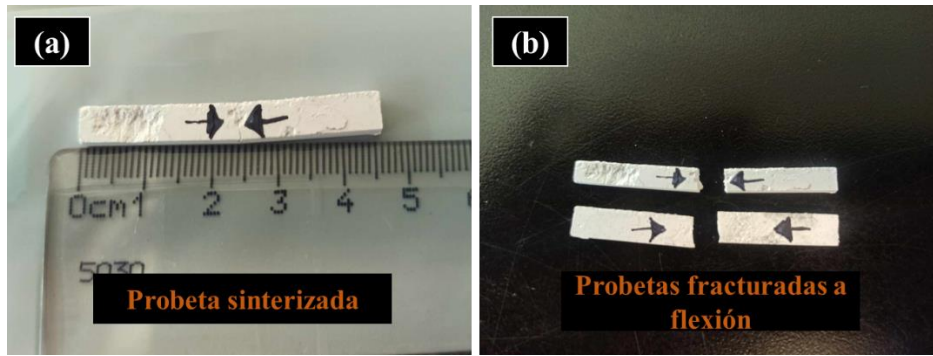
crecientes de fuerza y registrar con precisión la cantidad de fuerza en el punto de rotura [164]. En este trabajo se determinó el módulo de ruptura mediante pruebas de flexión en cuatro puntos empleando la *Norma ASTM C1161-18: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*. Los polvos de topacio sintético se colocaron en un molde y se compactaron uniaxialmente a una presión de 10 y 18 MPa, hasta obtener probetas de sección rectangular de tamaño de 4.5 cm de longitud x 0.5 cm de altura x 0.4 cm de ancho. Las probetas se colocaron en un horno tubular para su sinterización. Las muestras sinterizadas se colocaron en una máquina universal MTS (ver Figura 30). La resistencia a la flexión o módulo de ruptura se puede determinar mediante la **Ec.(31)** [165, 166]:

$$S = MDR = \frac{Mc}{I} = \frac{3Pa}{bd^2} \quad \text{Ec.(31)}$$

Donde  $P$  es la carga de fractura,  $a$  es la distancia entre los puntos de apoyo,  $b$  es el ancho de la probeta y  $d$  es su espesor.



**Figura 30.** Fotografía de máquina universal utilizado para medir el módulo de ruptura por flexión en 4 puntos.



**Figura 31.** Fotografía de (a) probetas de compuesto topacio/corindón y (b) probetas fracturas en ensayo a flexión (las líneas indican la dirección de la fractura).

### 2.7. Determinación de coeficiente de expansión térmica (CTE) por dilatometría

Los materiales se dilatan o se expanden al aumentar su temperatura. Esto ocurre porque los átomos vibran con mayor amplitud y las distancias medias intermoleculares aumentan como consecuencia del incremento de la energía cinética de las moléculas que constituyen al material. Este fenómeno se denomina expansión térmica [167]. La dilatometría registra los cambios de longitud que se producen durante el tratamiento térmico de la muestra. La gráfica de la longitud contra la temperatura es llamada “curva dilatométrica” [168, 169]. El cambio de longitud con la temperatura para un material sólido puede representarse en **Ec.(32)** [166].

$$\frac{L_f - L_o}{L_o} = \alpha_l (T_f - T_o) \quad \text{Ec.(32)}$$

Donde  $L_f$  y  $L_o$  representan las longitudes finales e iniciales al cambiar la temperatura desde  $T_o$  a  $T_f$ . El parámetro  $\alpha_l$  se denomina coeficiente lineal de expansión térmica. El ensayo se efectuó bajo la norma *ASTM E831-19: Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis* [170]. Las muestras sinterizadas en forma de placas rectangulares de tamaño 4.5 cm de longitud \* 0.4 cm de ancho se sometieron a un proceso de calentamiento con intervalo de temperatura de 5 °C hasta alcanzar los 1100 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 y 15 °C/min empleando un dilatómetro marca NETZSCH modelo DIL 402PC, como se muestra en la fotografía de la Figura 32. La muestra se colocó en el porta muestras, que está cerca del termopar situado en el equipo y conectado a un sensor de desplazamiento que detectó el cambio de longitud con la variación de temperatura. El dilatómetro genera gráficas lineales

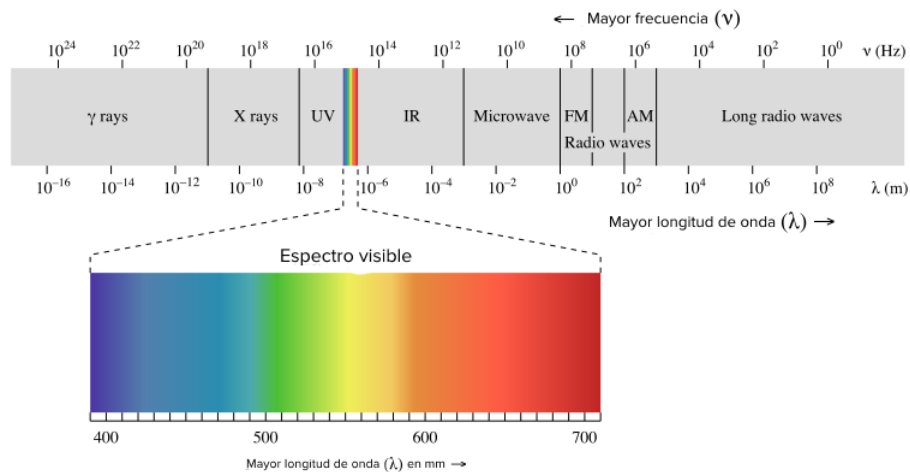
de las muestras, que se analizaron para obtener el coeficiente de expansión térmica del material sinterizado.



**Figura 32.** Fotografía de dilatómetro NETZSCH utilizado para la determinación del CTE.

### **2.8. Determinación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) mediante gráfico de Tauc empleando la función de Kubelka-Munk**

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica de caracterización que permite realizar distintas medidas ópticas, tales como la absorbancia, la reflectancia y la transmitancia y se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra. La radiación electromagnética se puede ordenar en un espectro que se extiende desde ondas de frecuencias muy elevadas (longitudes de onda pequeñas: rayos gamma) hasta frecuencias muy bajas (longitudes de ondas altas; ondas de radio), como se muestra en la Figura 33. La región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético es generalmente considerada en un rango de 200 a 400 nm y la región visible (Vis) de 400 a 700 nm. Las energías correspondientes para estas regiones (que oscilan entre 1.5 eV y 6.2 eV) suelen corresponder a la diferencia energética entre estados electrónicos de muchas moléculas [171].



**Figura 33.** Escala del espectro electromagnético.

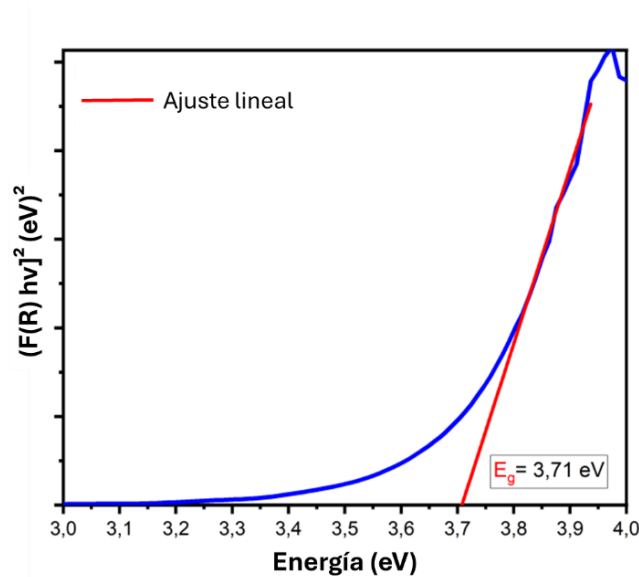
El principio del funcionamiento de esta técnica consiste en hacer incidir luz monocromática a diferentes longitudes de onda (entre 200 a 1000 nm) sobre la muestra con el fin de generar transiciones entre sus orbitales atómicos y/o moleculares, las cuales son dependientes de la longitud de onda de la radiación incidente. De este modo, parte de la luz será absorbido por la muestra, otra parte transmitida y otra reflejada, por lo que la suma de estas tres divisiones conforma la intensidad total incidente [172]. Del rango total de longitudes de onda que se proporciona a la molécula, solo se absorben aquellas que producen este cambio [173].

Uno de los parámetros más importantes que se determina con el análisis UV-Vis es la banda prohibida. El  $E_g$  representa la distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción, que representa la energía mínima que se requiere para excitar un electrón hasta un estado en la banda de conducción. El nivel más bajo es la banda de valencia y si existe una brecha entre dicho nivel y la banda de conducción (energía más alta), se debe ingresar energía para que los electrones se liberen. La existencia de este  $E_g$  es el responsable de diferenciar a los materiales entre conductores, semiconductores y aislantes [174, 175]. La determinación de la energía de banda prohibida del material se realizó mediante el gráfico de Tauc usando la función de Kubelka-Munk  $[F(R)]$ , a partir de las ecuaciones **Ec.(33)** y **Ec.(34)** y extrapolando al eje x el segmento lineal del espectro cuya intersección corresponde al valor del  $E_g$  [176], como se muestra en la Figura 34.

$$[F(R)] = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \approx \alpha \quad \text{Ec.(33)}$$

$$(\alpha h\nu)^n = \alpha_0 (h\nu - E_g) \quad \text{Ec.(34)}$$

Donde  $R$  es la reflectancia difusa directamente proporcional al coeficiente de absorción ( $\alpha$ ),  $h\nu$  es la energía del fotón (eV),  $n$  varía dependiendo de la naturaleza de las transiciones electrónicas directas o indirectas permitidas o prohibidas y  $E_g$  es la energía de banda prohibida [177-179].



**Figura 34.** Cálculo de energía de banda prohibida mediante el gráfico de Tauc [173].

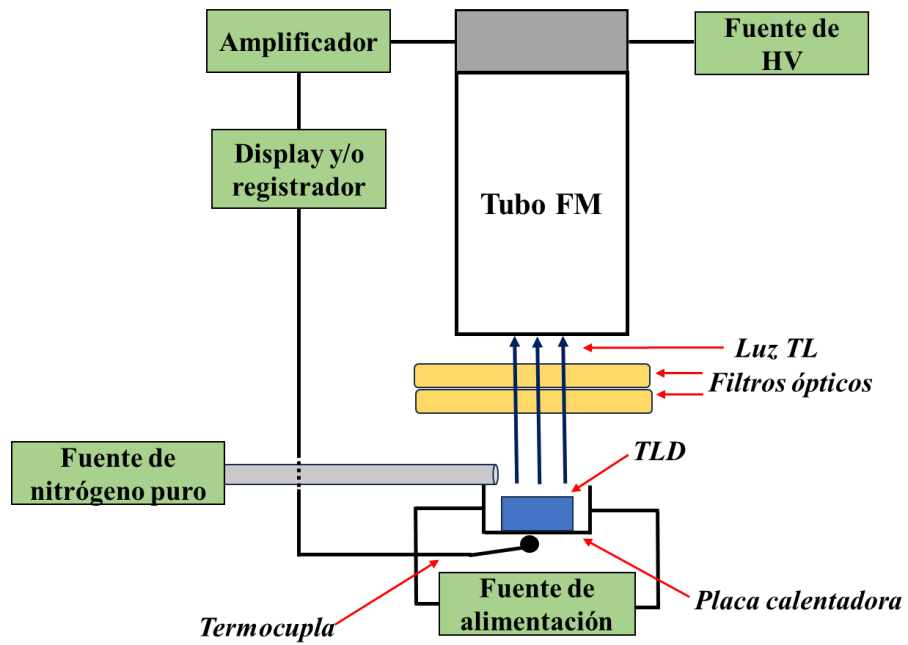
## 2.9. Caracterización por termoluminiscencia (TL)

Para excitar al material y producir los portadores de cargas (electrones libres y huecos) se utilizó una fuente de radiación beta  $^{90}\text{Sr}$ , razón de dosis de 5 Gy/min y tiempos de exposición de 1, 5, 10, 30, 60, 120, 300, 600, 1200, 2400 y 3600 s. Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Investigación en Física de la Universidad de Sonora. Para liberar dichos portadores de cargas, las muestras se trataron térmicamente desde temperatura ambiente hasta los 500 °C. Para la medición de las curvas de brillo se utilizó un lector Harshaw-Bricon 3500, equipado con un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R6094, cuyo rango de sensibilidad va desde 300 hasta 650 nm, con una sensibilidad máxima a 400 nm. Se utilizó una rampa de calentamiento de 1 °C/s (sin emplear gas como atmósfera). El sistema de lectura DTL se basa en una plancha de calentamiento donde se



colocan los dosímetros termoluminiscentes, un tubo fotomultiplicador (PMT por sus siglas en inglés) para detectar la luz emitida con la termoluminiscencia del material y la convierte en una señal eléctrica linealmente proporcional a la emisión fotónica y un electrómetro (instrumento que mide corrientes pequeñas del orden de  $10^{-9}$  A o menos) para medir la señal proveniente del PMT. El diagrama esquemático del sistema se muestra en la Figura 35.

Para evaluar el desvanecimiento de las muestras se realizaron análisis de TL en diferentes períodos: 1, 15, 30 y 60 días después de la irradiación (beta  $^{90}\text{Sr}$ ). La disminución de la señal TL se calculó comparando la intensidad TL de la muestra medida después de 1 día de irradiación con las de los diferentes tiempos de ensayo. Durante el lapso transcurrido entre la irradiación y la lectura, las muestras irradiadas se mantuvieron en las mismas condiciones, en una sala oscura a 25 °C para evitar cualquier influencia de la luz y mantener la estabilidad de la señal. Antes de la primera irradiación, la muestra se recoció térmicamente calentándola desde temperatura ambiente hasta los 500 °C y enfriándola después hasta la temperatura ambiente. Las mediciones de la respuesta TL a dosis bajas (mGy) de los comprimidos que presentaron el mejor tratamiento de sinterización, se realizaron en un equipo comercial TL Harshaw-Bicron 3500 de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (IFAS), Argentina. Se utilizó una fuente de radiación beta  $^{90}\text{Sr}$  con dosis de 2, 10, 40 y 200 mGy obtenidas con tiempos de exposición de 6, 30, 120 y 600 s desde temperatura ambiente hasta los 500 °C.

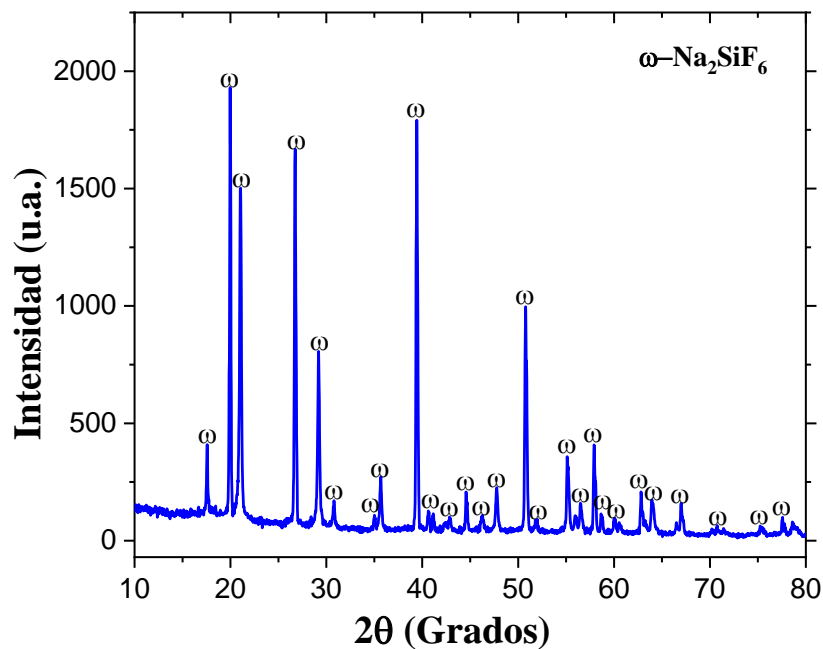


**Figura 35.** Esquema general de un equipo lector de DTL [180].

# CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Síntesis de topacio por HYSY-CVD y estudio de evolución microestructural de los compósitos topacio/corindón

## 3.1. Caracterización de materiales de partida (DRX, DTP, TG/CDB y MEB/EEDX)

Se analizaron los polvos del precursor (hexafluorosilicato de sodio) y del sustrato (hidróxido de aluminio) empleados en la síntesis de topacio por diversas técnicas. En la Figura 36 se muestra el patrón de difracción de una muestra representativa de polvos de hexafluorosilicato de sodio. Las reflexiones del patrón obtenidas coinciden con la carta JCPDS No. 72-115 para  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

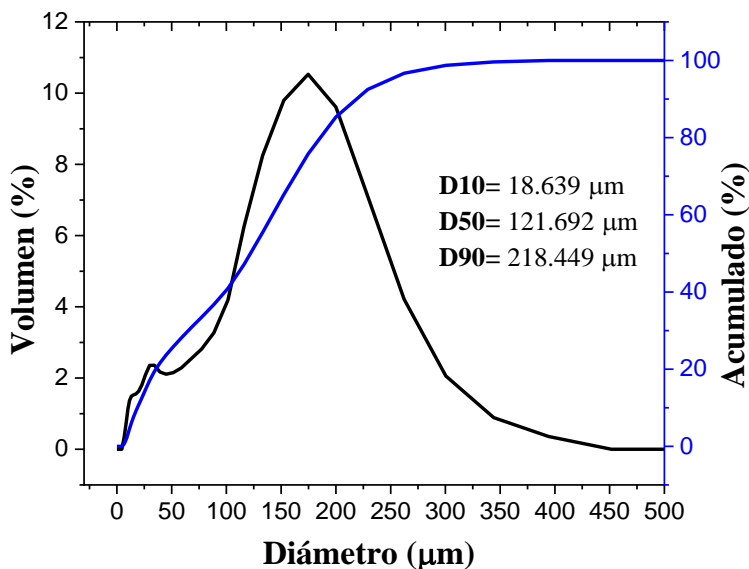


**Figura 36.** Patrón de difracción de rayos X de polvos de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $\omega$ -Hexafluorosilicato de sodio,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ).

Para analizar la distribución de tamaño de partículas de las muestras, es recomendable informar tanto un punto central junto como uno o dos valores de la distribución de los tamaños de partículas y describir dicho ancho de distribución. El D50 es el tamaño en micras que divide la distribución con la mitad por encima y la otra mitad por debajo de ese diámetro. Del mismo modo, el 90 % de la distribución se encuentra por debajo del D90 y el

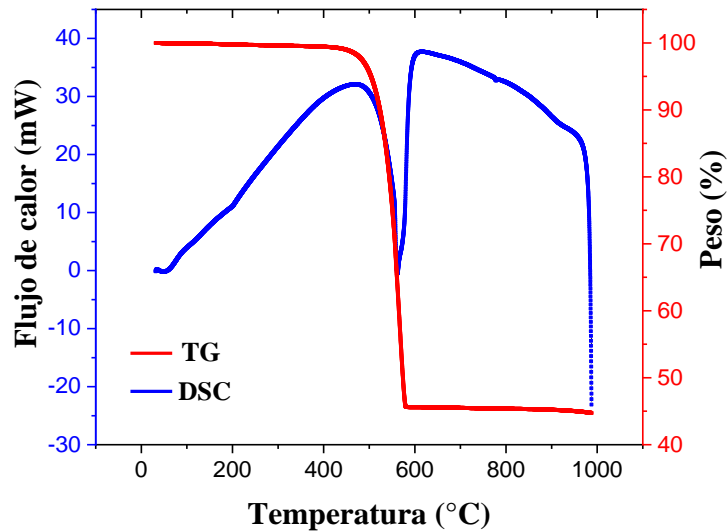
10 % se encuentra por debajo de D10. Por lo tanto, el análisis de tres puntos se considera completo y apropiado para la mayoría de los materiales al utilizar difracción láser [181].

En la Figura 37 se muestra el análisis de DTP en el rango en que las partículas de polvos de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  se sitúan. La mitad del volumen total de las partículas presentan un tamaño por encima de 121.69  $\mu\text{m}$  y la otra mitad tamaños por debajo de ese valor. El 10 % del volumen total presenta un tamaño menor a 18.63  $\mu\text{m}$  y el 90 % un tamaño menor a 218.45  $\mu\text{m}$ .



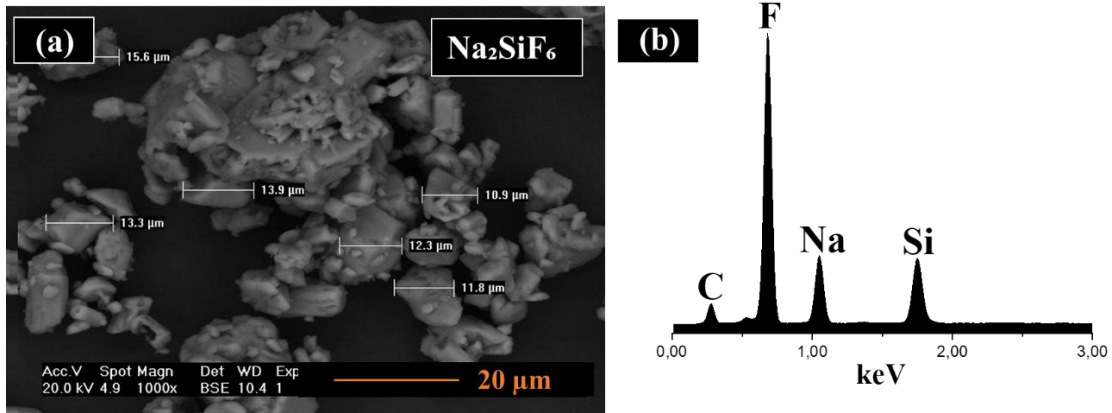
**Figura 37.** Distribución de tamaños de partícula de polvos de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

En la Figura 38 se muestran los resultados de TG/CDB de una muestra representativa de polvos de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , donde se aprecia un evento endotérmico. Dicho pico endotérmico es resultado de la descomposición de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  a una temperatura aproximada de 560  $^{\circ}\text{C}$ , ubicado entre 470-613  $^{\circ}\text{C}$ , con pérdida de peso del 46.39 %.



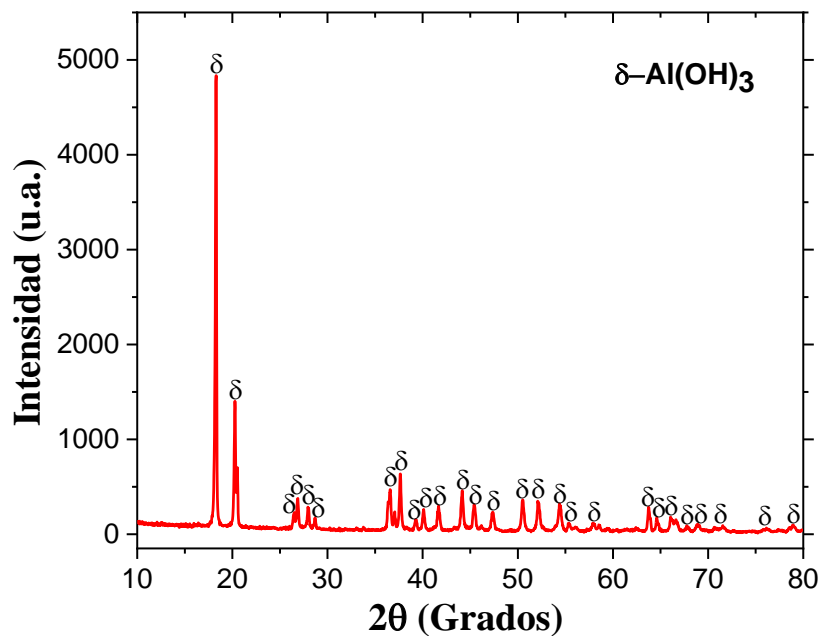
**Figura 38.** TG y CDB de polvos de Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

La micrografía de los polvos de Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> se muestra en la Figura 39a, en donde se aprecia una morfología irregular con partículas de tamaño promedio de  $13.76 \pm 2.94 \mu\text{m}$ , distribuidas uniformemente con aglomerados irregulares en su superficie. El espectro EEDX de la Figura 39b confirma la composición de la fase con presencia de Na, F y Si. La presencia del pico de carbono (C) en el EEDX, es debido a la cinta adhesiva de doble cara de grafito que sujeta la muestra en el pedestal metálico (portamuestra). Para tener imágenes de alta calidad de las muestras observadas en el microscopio electrónico de barrido, las muestras (de materiales de partida y del topacio sintético sinterizado) que no presentan una conductividad lo suficientemente alta, se recubrieron con metales conductores de oro y paladio (Au-Pd) por 50 s, utilizando el método de pulverización catódica (sputtering) que deposita una capa del elemento conductor, permitiendo la obtención de imágenes de mejor resolución de la señal emitida y mejorando el contraste [182].



**Figura 39.** (a) Micrografía y (b) espectro EEDX de polvos de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

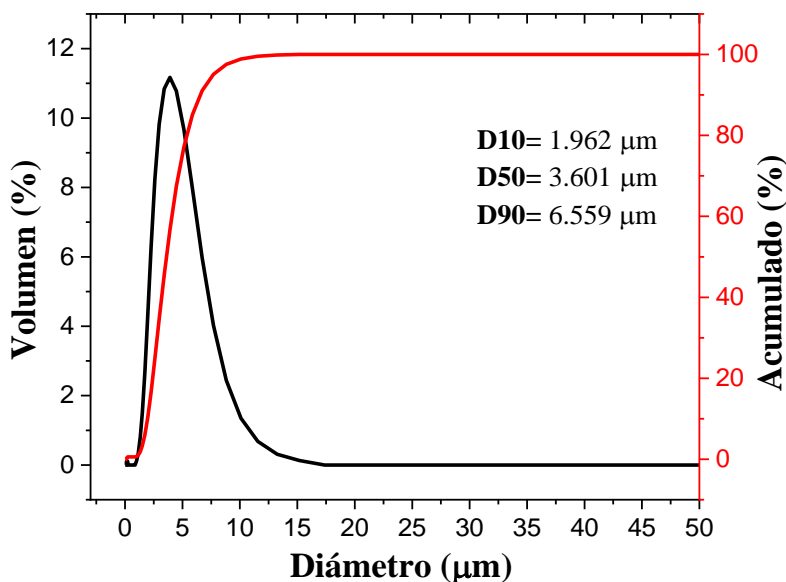
El patrón de difracción de rayos X de una muestra representativa de polvos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se presenta en la Figura 40, en donde todas las reflexiones corresponden al hidróxido de aluminio con la carta patrón JCPDS No. 70-2038.



**Figura 40.** Patrón de difracción de rayos X de polvos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $\delta$ -Hidróxido de aluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

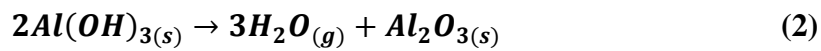
En la Figura 41 se muestra el análisis de distribución de tamaños de partículas de polvos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . El 50 % del volumen total de las partículas presentan un tamaño mayor a  $3.60 \mu\text{m}$  y el restante un tamaño por debajo de dicho valor. El 90 % del volumen total se encuentra

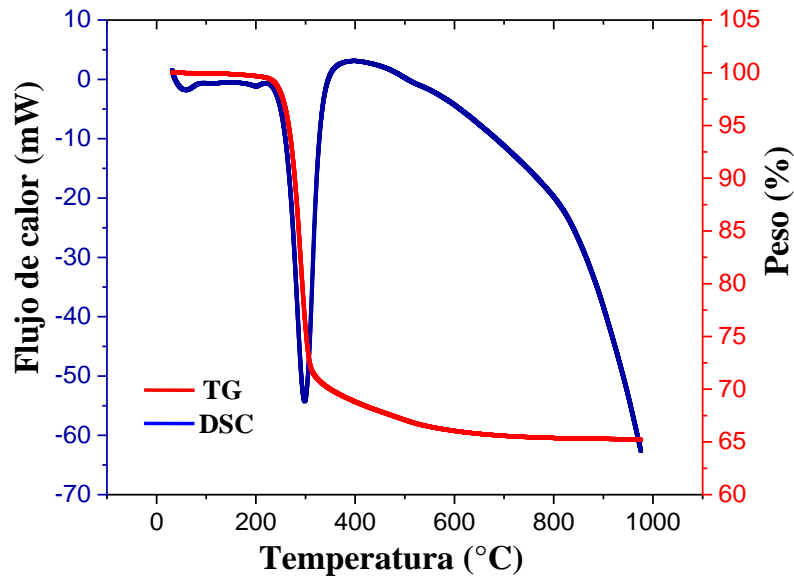
por debajo de 6.56  $\mu\text{m}$  y el 10 % del tamaño de las partículas se encuentra por debajo de 1.96  $\mu\text{m}$ .



**Figura 41.** Distribución de tamaños de partículas de polvos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

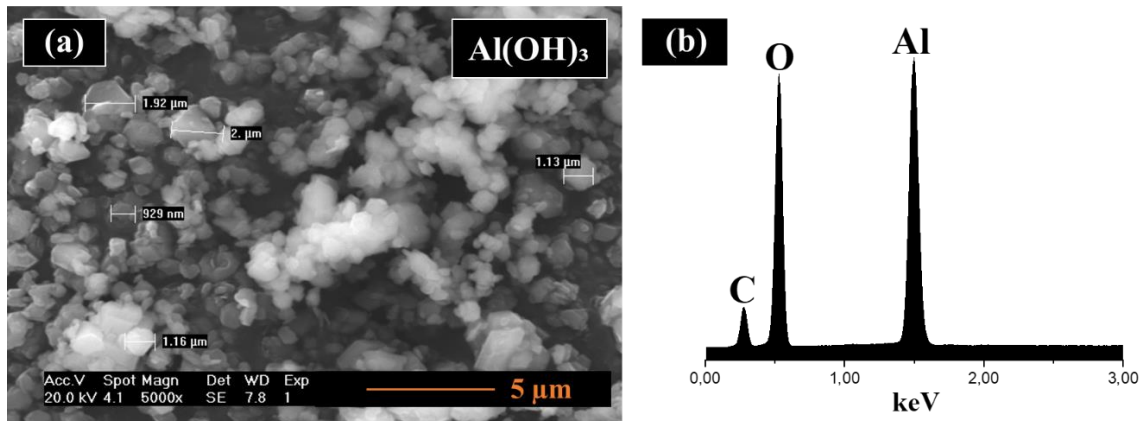
Los resultados de la descomposición térmica del hidróxido de aluminio se muestran en la Figura 42. En dicha figura se aprecia un único pico endotérmico a 295  $^{\circ}\text{C}$  relacionado con la deshidrogenación de la gibbsita [183] en un rango entre 206-383  $^{\circ}\text{C}$ , con una pérdida de masa por evento de 29.5 % resultado de la pérdida de agua, según la reacción (2) [184].





**Figura 42.** TG y CDB de polvos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

En la Figura 43a se presenta la microestructura representativa de los polvos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  así como su espectro EEDX. Se observa una morfología de placas irregulares aglomeradas características de la gibbsita [183], con un tamaño de partícula promedio de  $1.55 \pm 0.47 \mu\text{m}$ , distribuidas uniformemente. El espectro EEDX (Figura 43b) confirma la presencia de Al y O.

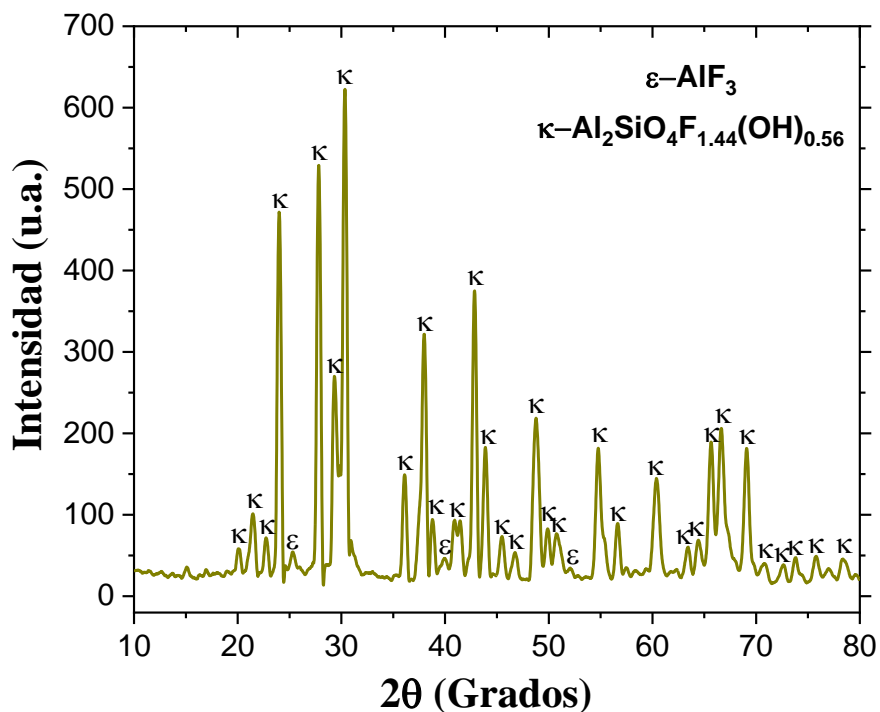


**Figura 43.** (a) Micrografía y (b) espectro EEDX de polvos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



### 3.2. Caracterización de polvos de topacio sintético (DRX, DTP, TG/CDB y MEB/EEDX)

En la Figura 44 se presenta el patrón de difracción de rayos X de una muestra representativa de polvos de topacio sintetizado por el método de HYSY-CVD. Las reflexiones del patrón obtenidas corresponden al topacio de acuerdo con la carta patrón JCPDS No. 76-0480, con cristales de estructura cristalina ortorrómbica, grupo espacial Pbnm N° 62 y parámetros de red  $a=4.6651 \text{ \AA}$ ,  $b=8.8381 \text{ \AA}$  y  $c=8.3984 \text{ \AA}$ . Los picos de difracción del fluoruro de aluminio correspondientes a la carta patrón JCPDS 80-1007 presentan un sistema trigonal, grupo espacial R-3c N° 167 y parámetros de red  $a=4.9305 \text{ \AA}$ ,  $b=4.9305 \text{ \AA}$  y  $c=12.4462 \text{ \AA}$ .

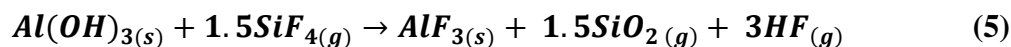


**Figura 44.** Patrón de difracción de rayos X de polvos de topacio sintético ( $\kappa$ -topacio,  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$  y  $\epsilon$ ,  $\text{AlF}_3$ ).

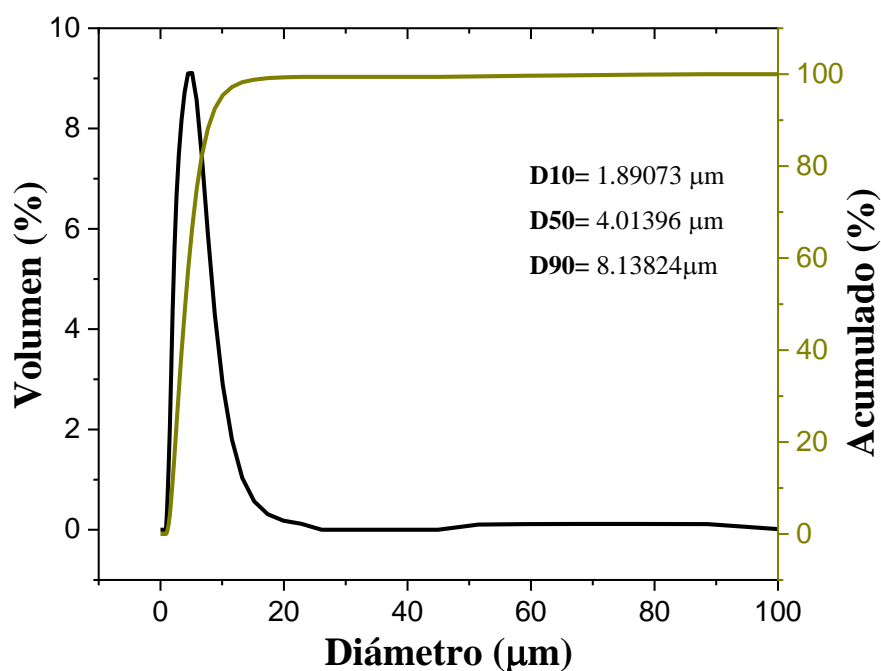
La formación del topacio es atribuida a la reacción heterogénea entre el  $\text{SiF}_4$ , generado a partir de la descomposición del  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (3), según la reacción balanceada (4) [18]:



Cabe destacar, que la presencia de  $AlF_3$  es necesaria para la obtención del compuesto en la sinterización del material. El  $AlF_3$  se produce en una reacción heterogénea y paralela, que ocurre entre el hidróxido de aluminio y el tetrafluoruro de silicio, como se muestra en la reacción (5) [23]:

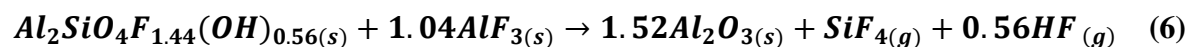


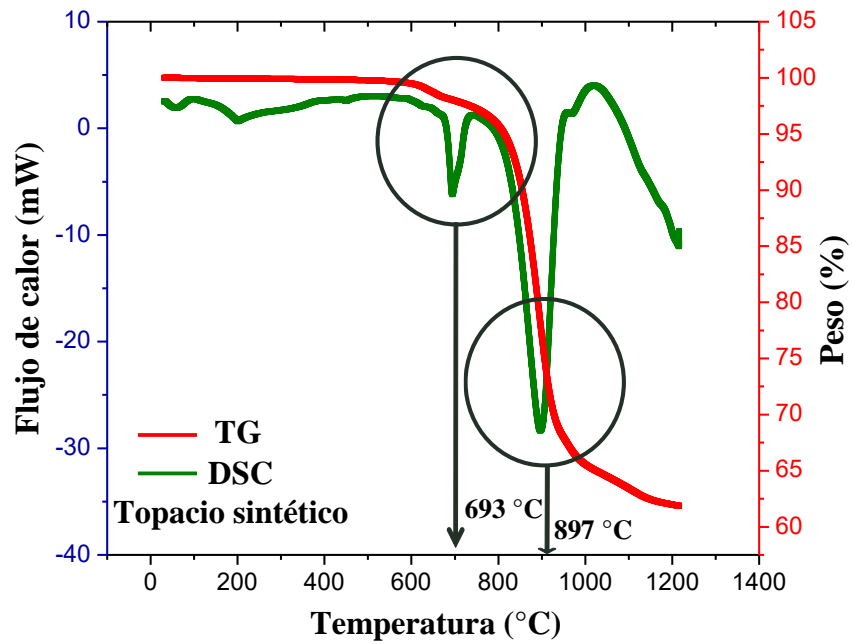
En la Figura 45 se presenta el análisis de la distribución de tamaños de partículas de una muestra representativa de polvos de topacio sintético, donde el 50 % del volumen total de las partículas presenta un tamaño de 4.014  $\mu m$ .



**Figura 45.** Distribución de tamaño de partícula de polvos de topacio sintético.

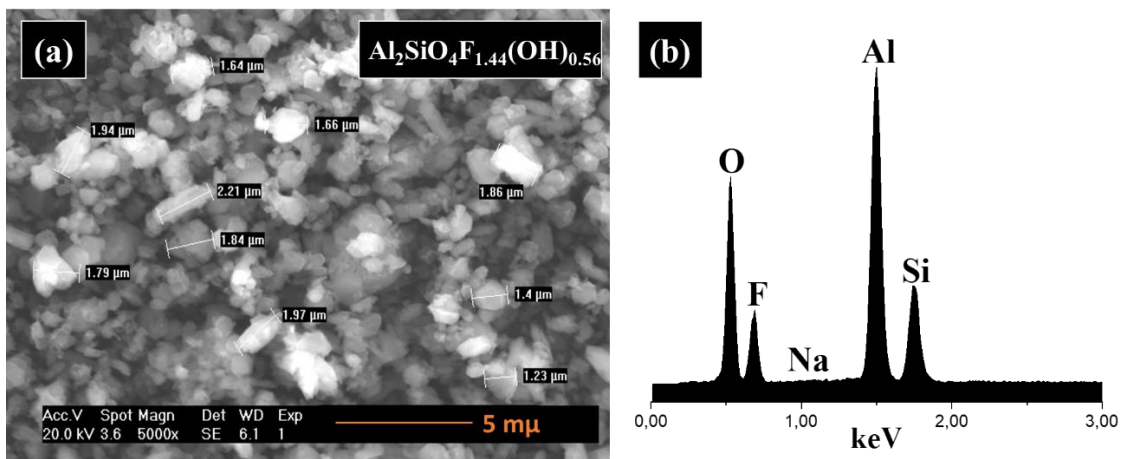
La Figura 46 muestra los resultados del análisis TG/CDB de una muestra representativa de los polvos de topacio sintético, con dos picos endotérmicos relacionados con la formación de corindón. De acuerdo con Sinclair et al. [18], el topacio reacciona directamente con el  $AlF_3$  para formar corindón (reacción (6)) y los subproductos gaseosos de  $SiF_4$  y  $HF$ . Estos eventos están representados por picos endotérmicos entre 693 y 897  $^{\circ}C$ , con una pérdida de masa total de la muestra del 38 %, debido a la liberación de  $SiF_4$  y  $HF$ .





**Figura 46.** TG y CDB de una muestra representativa de polvos de topacio sintetizado por HYSY-CVD.

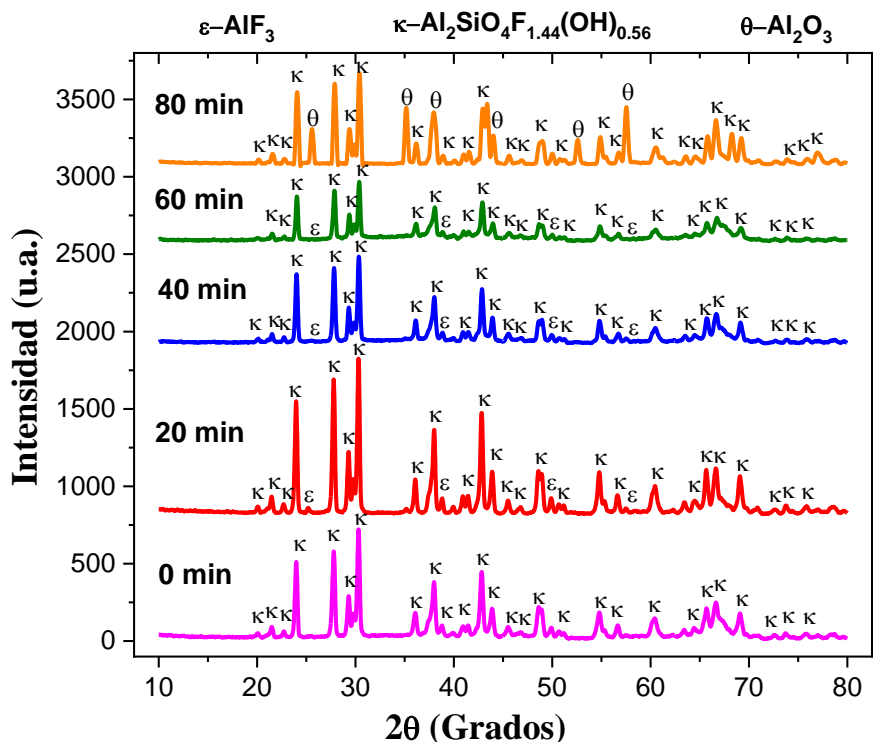
Se presenta en la Figura 47a la microestructura de los polvos de topacio sintetizado. Es posible apreciar que las partículas presentan un tamaño promedio de  $1.65 \pm 0.44 \mu\text{m}$ , con una morfología de aglomerados irregulares distribuidos uniformemente. El espectro EEDX de la Figura 47b confirma las fases, con la presencia de Al, Si, O y F.



**Figura 47.** (a) Microscopía y (b) espectro EEDX de polvos de topacio sintético.

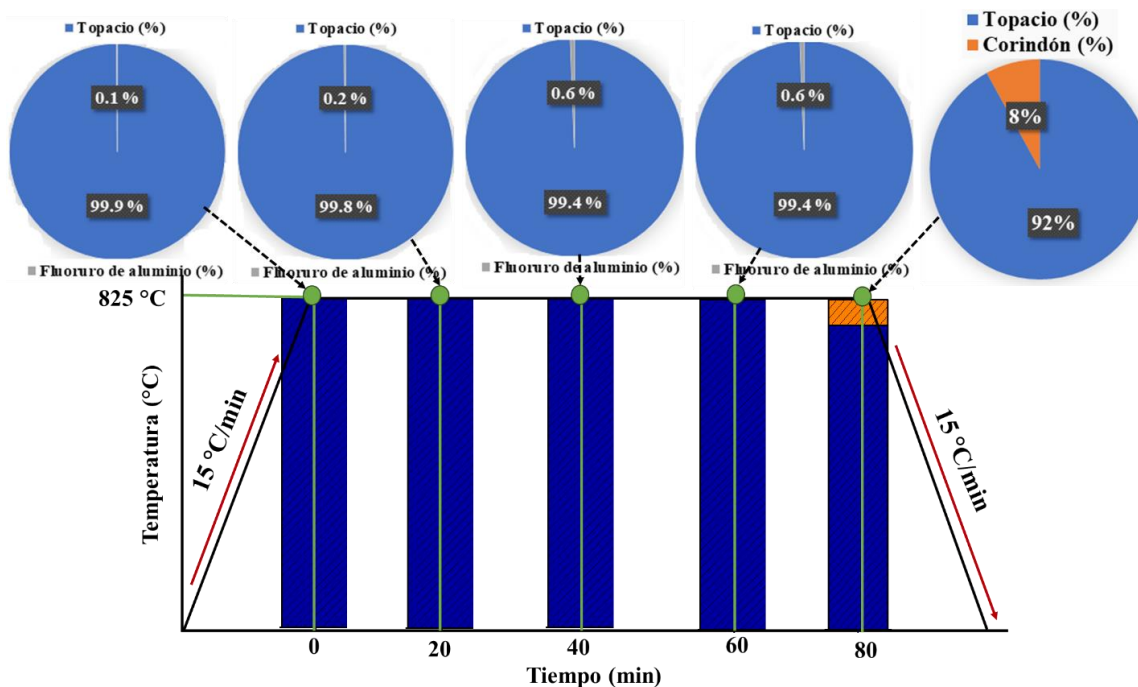
### 3.3. Análisis de fases por medio de DRX de comprimidos sinterizados a diversas temperaturas y tiempos de permanencia

Las figuras 48, 50, 52 y 54 muestran los patrones de difracción de rayos X de los comprimidos de topacio sintético sinterizados a temperaturas de 825, 875, 925 y 975 °C con tiempos de permanencia de 0, 20, 40, 60 y 80 min. En las reflexiones obtenidas para la sinterización a 825 °C de la Figura 48, es posible apreciar la presencia de dos fases hasta los 60 min, topacio- $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$  (JCPDS N° 76-0480) con estructura cristalina ortorrómbica, grupo espacial Pbnm N° 62 y parámetros de red  $a=4.6651 \text{ \AA}$ ,  $b=8.8381 \text{ \AA}$  y  $c=8.3984 \text{ \AA}$  y fluoruro de aluminio- $\text{AlF}_3$  (JCPDS N° 80-1007) con un sistema trigonal, grupo espacial R-3c N° 167 y parámetros de red  $a=4.9305 \text{ \AA}$ ,  $b=4.9305 \text{ \AA}$  y  $c=12.4462 \text{ \AA}$ . Sin embargo, a los 80 min de permanencia las reflexiones corresponden al topacio- $\text{Al}_2\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}\text{SiO}_4$  (JCPDS N° 76-0480) y corindón- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS N° 43-1484) con un sistema trigonal, grupo espacial R-3c N° 167 y parámetros de red  $a=4.7592 \text{ \AA}$ ,  $b=4.7592 \text{ \AA}$  y  $c=12.992 \text{ \AA}$ .



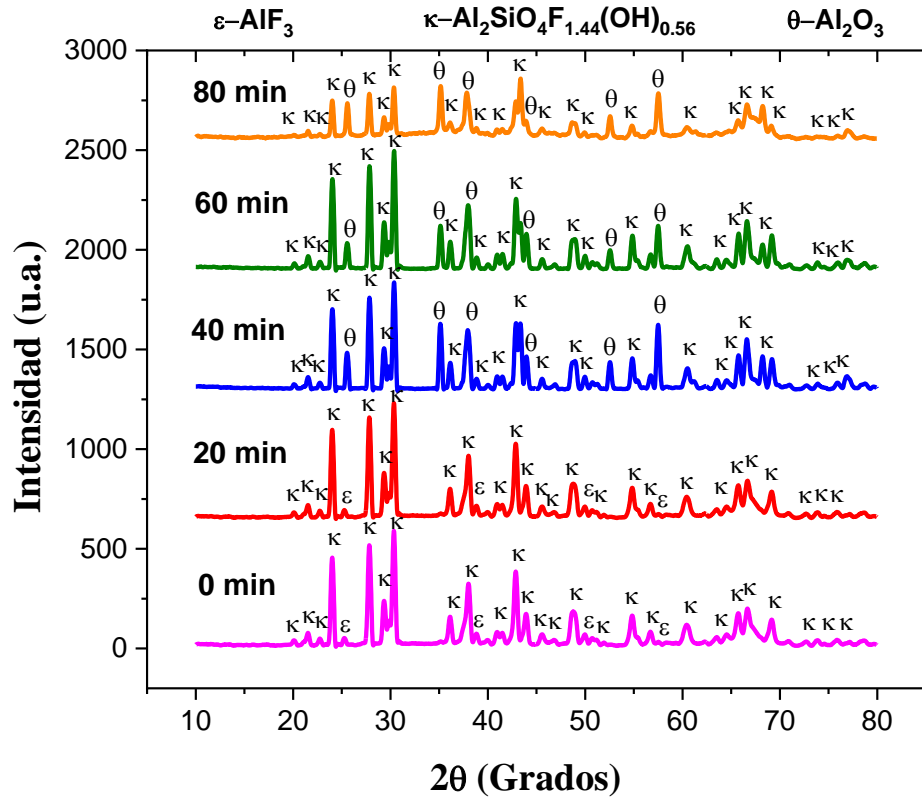
**Figura 48.** Patrón de difracción de rayos X de material bifásico (T-F) y de compósitos topacio/corindón sinterizados a 825 °C con respecto al tiempo de permanencia ( $\kappa$ -topacio,  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ ,  $\epsilon$ -fluoruro de aluminio,  $\text{AlF}_3$  y  $\theta$ -corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

La Figura 49 muestra un análisis cuantitativo de la evolución de las fases en función del tiempo de permanencia de las muestras sinterizadas a 825 °C, obtenidos del programa X Powder<sup>®</sup>, revelando la formación de una cantidad máxima de 8 % en peso de corindón formado *in situ* después de los 80 min de permanencia durante la sinterización.

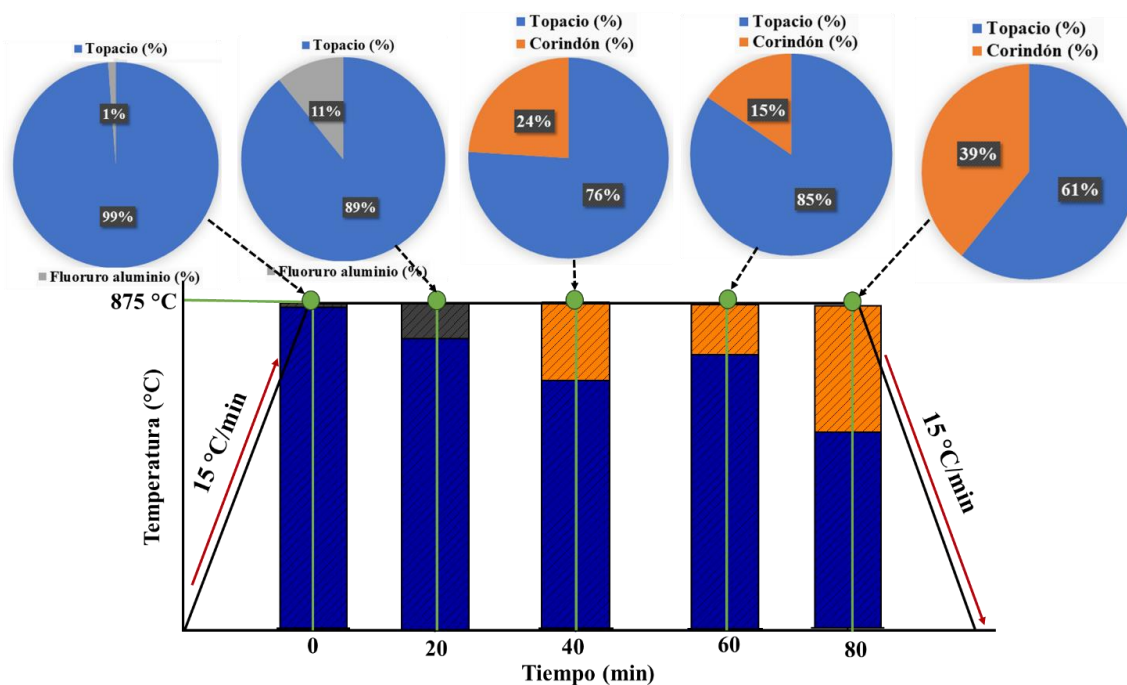


**Figura 49.** Gráfica de cuantificación de las fases formadas en función del tiempo de permanencia durante la sinterización de las muestras a 825 °C.

Para las muestras sinterizadas a 875 °C, entre 0-20 min de permanencia, las reflexiones de DRX corresponden a las fases del material bifásico (T-F), topacio- $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$  (JCPDS N° 76-0480) y fluoruro de aluminio- $\text{AlF}_3$  (JCPDS N° 80-1007). Como se muestra en la Figura 50, después de 40 min de permanencia, existe evidencia de la formación de corindón *in situ* en el compuesto de topacio/corindón, topacio- $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$  (JCPDS N° 76-0480) y corindón- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS N° 43-1484). La Figura 51 muestra que el porcentaje más alto de fase corindón obtenido a los 80 min de permanencia es de 39 % en peso.

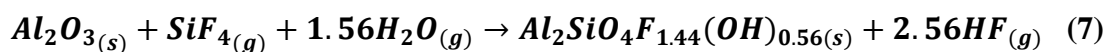


**Figura 50.** Patrón de difracción de rayos X de material bifásico (T-F) y de compósitos topacio/corindón sinterizados a 875 °C con respecto al tiempo de permanencia ( $\kappa$ -topacio,  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ ,  $\epsilon$ -fluoruro de aluminio,  $\text{AlF}_3$  y  $\theta$ -corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



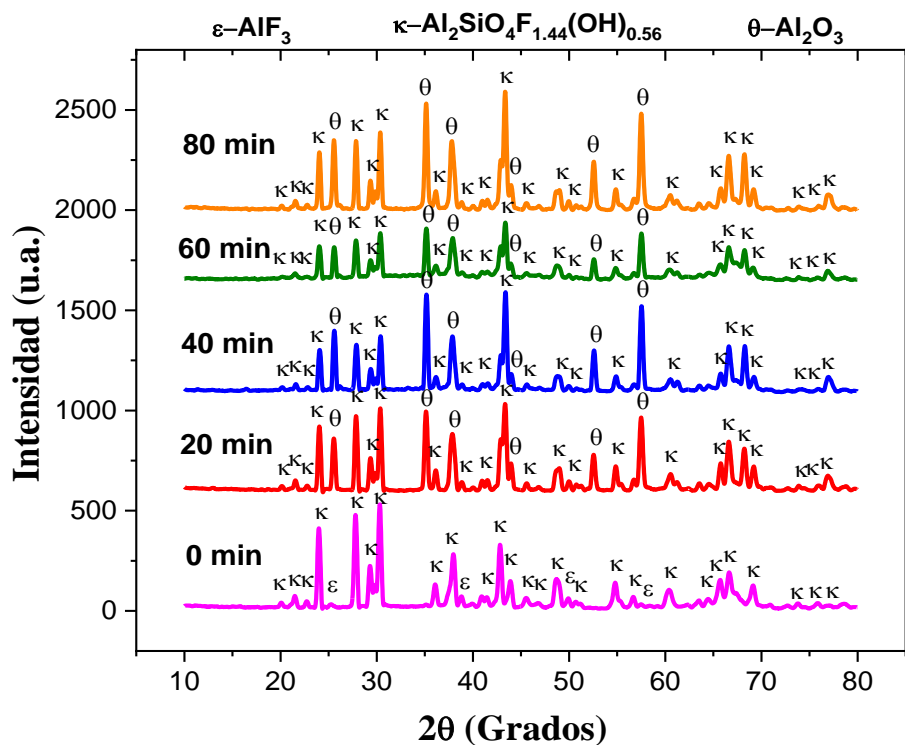
**Figura 51.** Gráfica de cuantificación de las fases formadas en función del tiempo de permanencia durante la sinterización de las muestras a 875 °C.

Las temperaturas de sinterización más altas favorecen la formación de corindón en tiempos más cortos, produciendo así el compuesto topacio/corindón, topacio- $Al_2SiO_4F_{1.44}(OH)_{0.56}$  (JCPDS N° 76-0480) y corindón- $Al_2O_3$  (JCPDS N° 43-1484). A 925 °C y 40 min de permanencia, se obtiene un porcentaje de fase corindón *in situ* de 53 %. Sin embargo, se observa una ligera disminución entre los 40-60 min, manteniéndose casi estable entre los 60 y 80 min, donde alcanza el 47 % de porcentaje en peso de corindón (Figura 52). Tiempos de sinterización más largos causan una disminución en los porcentajes de la fase de corindón debido a la reconversión a topacio, como se muestra en la Figura 53. Debido a la configuración de tipo reactor semicontinuo donde ocurre la formación de corindón, ocurre la acumulación de  $SiF_{4(g)}$  como subproducto de la reacción (6). El  $SiF_{4(g)}$  retenido reacciona con el corindón generado y con trazas de agua contenidas en argón UHP (< 3 ppm  $H_2O$ ) para la reconversión del topacio, como se propone en la reacción (7).



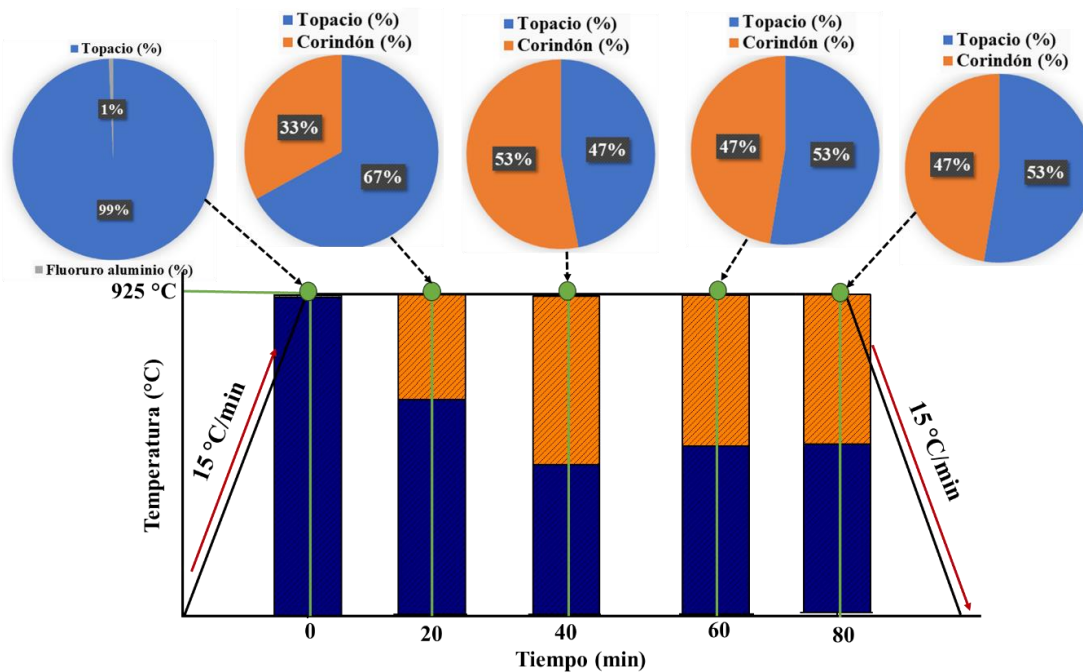
Es importante mencionar que las reacciones (6) y (7) propuestas, sugieren el papel cíclico del tetrafluoruro de silicio ( $SiF_4$ ) y la reconversión de topacio, dependiendo de las

condiciones de procesamiento. También, sugieren la viabilidad de diseñar las composiciones o proporciones de fase en los compósitos.



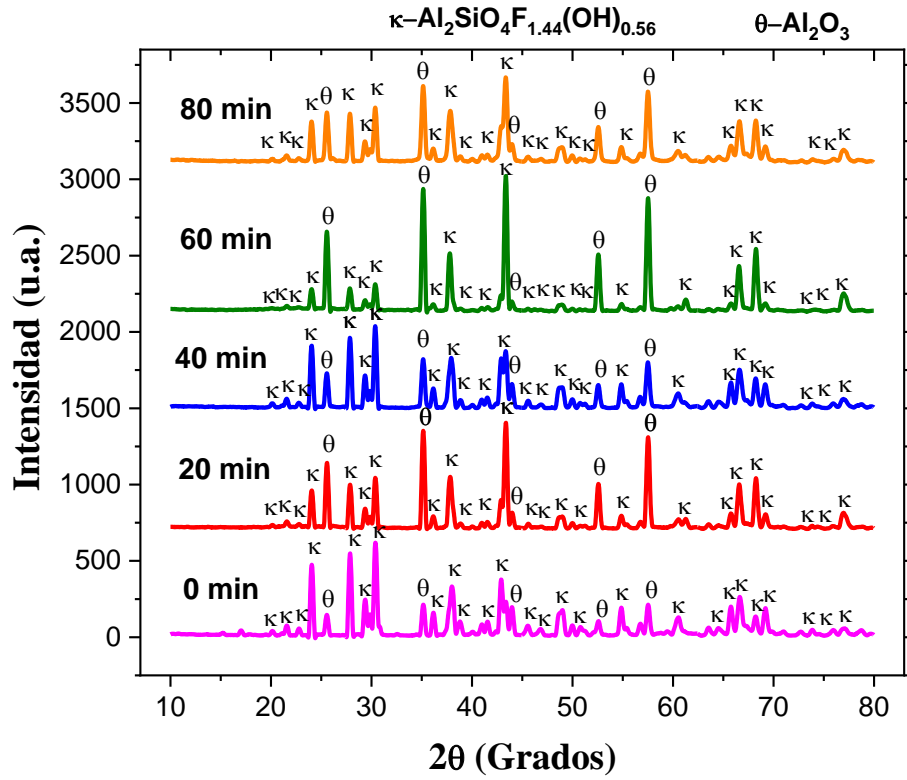
**Figura 52.** Patrón de difracción de rayos X de material bifásico (T-F) y de compósitos topacio/corindón sinterizados a 925 °C con respecto al tiempo de permanencia ( $\kappa$ -topacio,  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ ,  $\epsilon$ -fluoruro de aluminio,  $\text{AlF}_3$  y  $\theta$ -corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



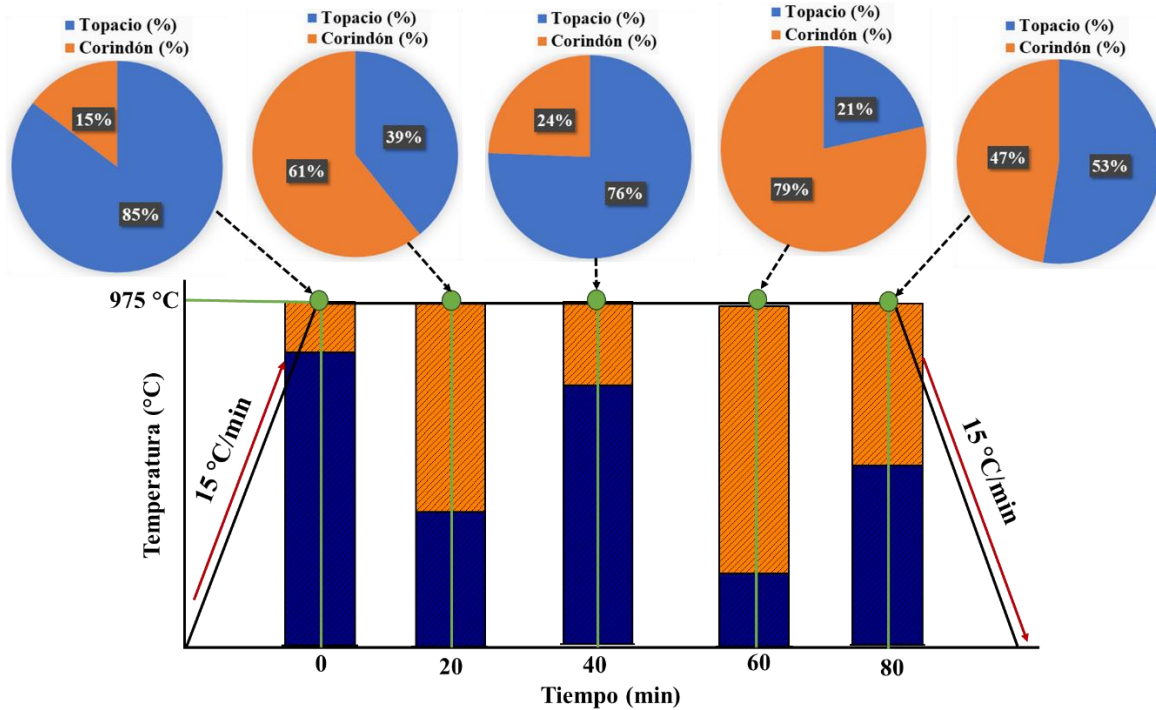


**Figura 53.** Gráfica de cuantificación de las fases formadas en función del tiempo de permanencia durante la sinterización de las muestras a 925 °C.

Para las muestras sinterizadas a 925 °C y para todos los tiempos de permanencia de sinterización, las reflexiones en la Figura 54 corresponden a topacio- $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$  (JCPDS N° 76-0480) y corindón- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS N° 43-1484). Después de 20 min, la proporción de corindón aumenta drásticamente desde 15 % a 61 % en peso, alcanzando la cantidad más alta a los 60 min con 79 % de corindón y 21 % de topacio. Conforme pasa el tiempo hasta los 80 min se observa una reconversión a topacio (Figura 55), con una disminución de la fase corindón de 47 % en peso, según la reacción (7). A medida que aumenta la temperatura, la reconversión a topacio se produce en tiempos más cortos. El comportamiento cíclico observado a 925 °C, con máximos de corindón a los 20 y 60 min y con mínimos a los 40 y 80 min sugieren el potencial para diseñar las proporciones del compuesto topacio/corindón con propiedades destinadas para aplicaciones específicas.



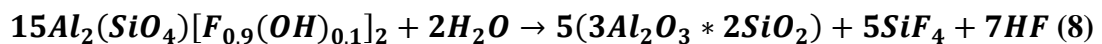
**Figura 54.** Patrón de difracción de rayos X de compósitos topacio/corindón sinterizados a 975 °C con respecto al tiempo de permanencia ( $\kappa$ -topacio,  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$  y  $\theta$ -corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

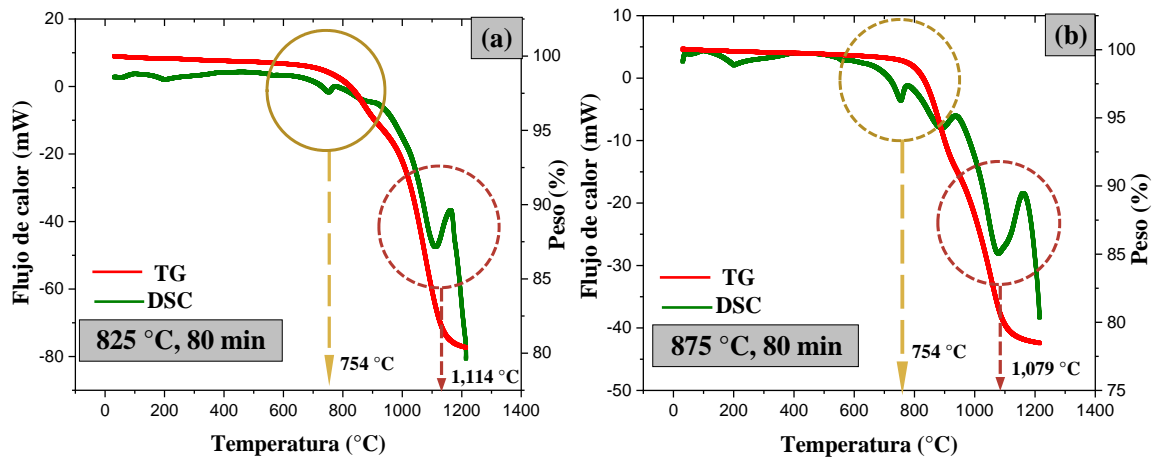


**Figura 55.** Gráfica de cuantificación de las fases formadas en función del tiempo de permanencia durante la sinterización de las muestras a 975 °C.

### 3.4. Análisis TG/CDB de compósitos topacio/corindón sinterizados a diversas temperaturas (825, 875, 925 y 975 °C) y tiempos de permanencia de 80 min

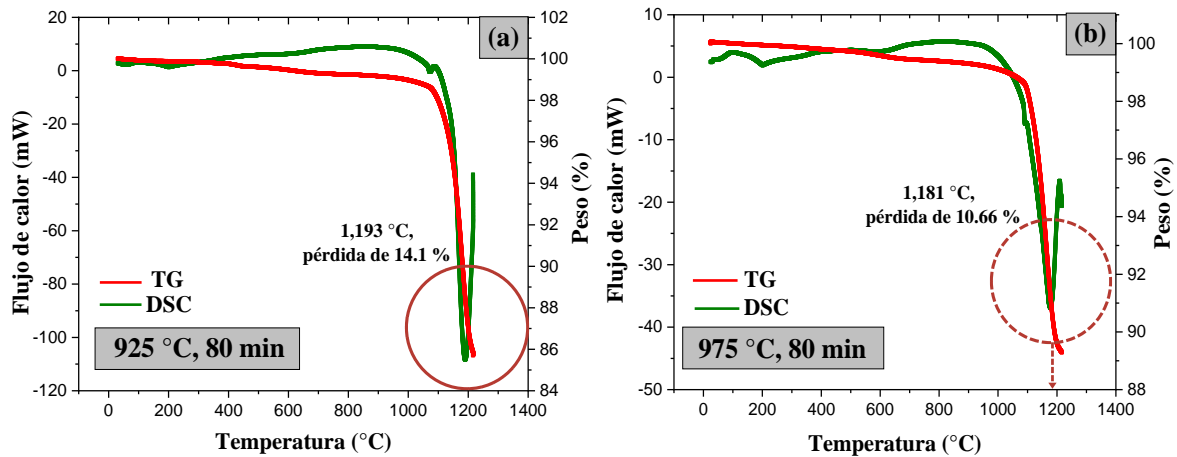
Para determinar la estabilidad de las fases, es decir, verificar si la reacción de formación de corindón (5) se lleva a cabo completamente, se realizó un análisis térmico de los compósitos sinterizados de topacio/corindón. Para los compósitos sinterizados a 825 °C por 80 min de permanencia (Figura 56a) y 875 °C por 80 min de permanencia (Figura 56b), a 754 °C comienza una disminución de peso, atribuida a la liberación de los subproductos gaseosos de SiF<sub>4</sub> y HF, con pérdidas totales de 18.5 % y 20.84 %, respectivamente, correspondientes a la reacción de formación de corindón (reacción (6))—que resulta del corindón remanente que no reaccionó durante la sinterización de los compósitos. Se observa un evento endotérmico a 1114 °C (muestra a 825 °C) y 1079 °C (muestra a 875 °C), atribuido a la formación de la mullita, según la reacción (8) [38].





**Figura 56.** TG y CDB de compósitos topacio/corindón sinterizados (a) 825 °C y (b) 875 °C por 80 min.

Los compósitos sinterizados a mayores temperaturas presentan un comportamiento térmico similar. Como se observan en las Figuras 57a (925 °C) y 57b (975 °C) no ocurrieron eventos térmicos, ya que la reacción de formación del corindón (6) con SiF<sub>4</sub> y HF como subproductos gaseosos se llevó a cabo de forma completa en la sinterización. No se observaron cambios notables en las pérdidas de peso en los compósitos (aproximadamente 1 %). La formación de la mullita es asociada a los eventos térmicos que ocurren a 1193 °C y 1181 °C, respectivamente según la reacción (8). Las pérdidas de peso totales fueron del 14.1 % y 10.66 %, respectivamente. Se puede concluir que la reacción de formación de corindón es completa en los compósitos sinterizados a 925 °C y 975 °C, ya que los compósitos no mostraron eventos térmicos adicionales relacionadas con una mayor formación de corindón.

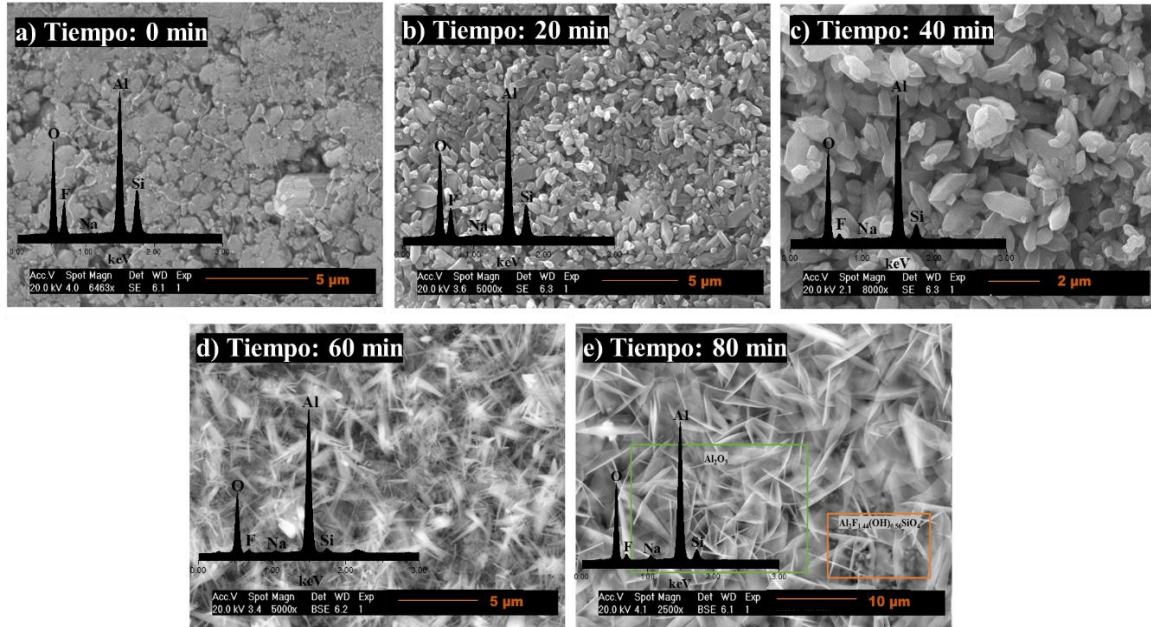


**Figura 57.** TG y CDB de compósitos topacio/corindón sinterizados (a) 925 °C y (b) 975 °C por 80 min.

### 3.5. Evolución microestructural de comprimidos sinterizados a diversas temperaturas y tiempos de permanencia (micrografías y espectros EEDX)

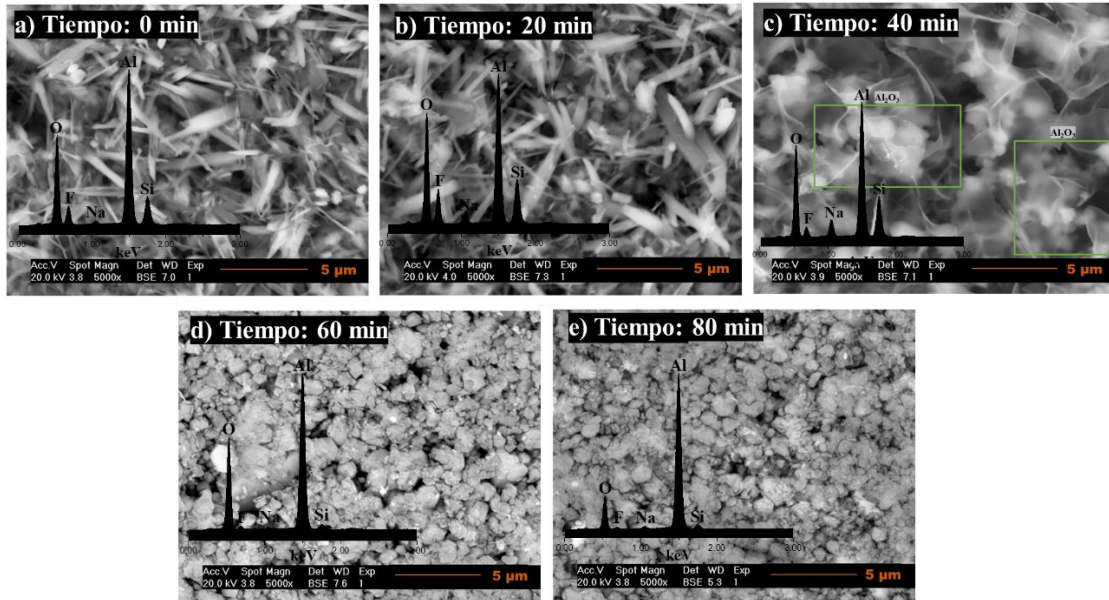
La evolución microestructural de los compósitos topacio/corindón se analizó en función del tiempo de permanencia (0, 20, 40, 60 y 80 min) en la temperatura de sinterizado (825, 875, 925 y 975 °C). La Figura 58 muestra las micrografías de las muestras sinterizadas a 825 °C, revelando una morfología de aglomerados irregulares correspondientes a la fase topacio con un tamaño promedio de partícula de  $1.14 \pm 0.32 \mu\text{m}$ . En comparación con la micrografía del topacio sintetizado (Figura 47a), las partículas están más próximas. Se observa un cambio de morfología hacia barras rectangulares con externos piramidales después de 20 y 40 min, con tamaños promedios de  $1.22 \pm 0.28 \mu\text{m}$  y  $1.11 \pm 0.36 \mu\text{m}$ , respectivamente.

A medida que el tiempo del tratamiento transcurre, las barras rectangulares de topacio crecen longitudinalmente hasta alcanzar un tamaño de  $1.96 \pm 0.36 \mu\text{m}$ . A los 80 min de tratamiento se observan fibras distribuidas uniformemente correspondientes a corindón, con un tamaño promedio de  $6.16 \pm 1.28 \mu\text{m}$ . El análisis EEDX se realizó por área para cada tiempo de sinterización, con picos de alta y de baja intensidad de Al, O, Si y F, con un bajo contenido de Na en forma de impurezas, proveniente del precursor sólido  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .



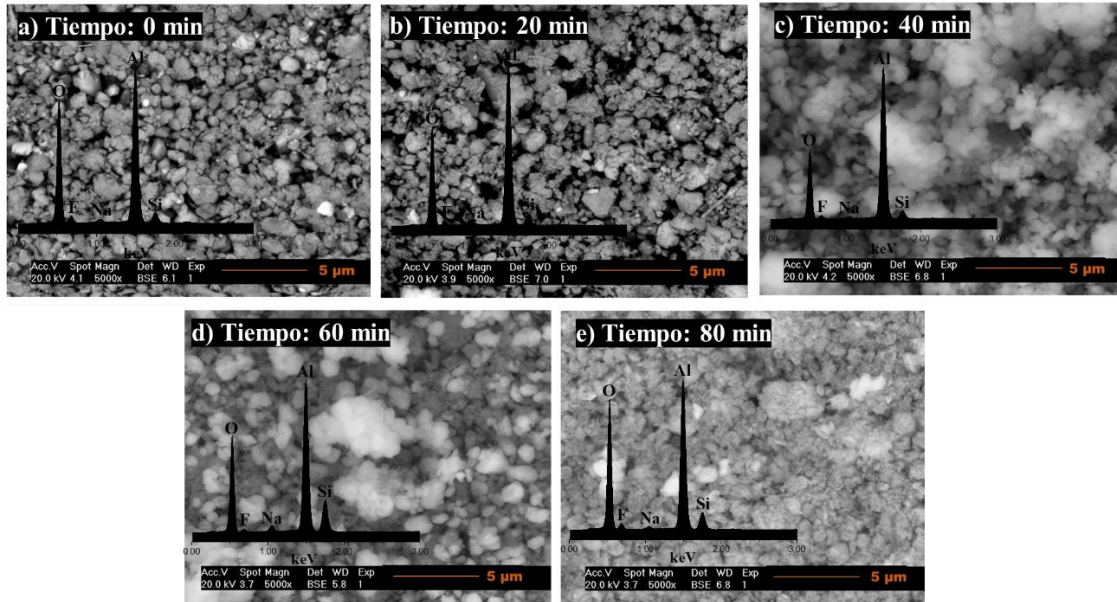
**Figura 58.** Análisis MEB de comprimidos de topacio sintético sinterizados a 825 °C para tiempos de permanencia de **(a)** 0 min, **(b)** 20 min, **(c)** 40 min, **(d)** 60 min, **(e)** 80 min con análisis EEDX.

Al aumentar la temperatura de sinterización a 875 °C, se observa el corindón formado *in situ* después de 40 min de permanencia (Figura 59c). Se aprecia una morfología de barras rectangulares con extremos piramidales apiladas, correspondientes a la fase topacio, con tamaños promedio de partículas entre  $2.74 \pm 1.07 \mu\text{m}$  y  $2.28 \pm 1.13 \mu\text{m}$ . A medida que el tiempo aumenta a 40 min, las barras crecen longitudinalmente, donde es posible notar la formación de corindón. La microestructura del corindón dentro de la matriz de topacio indica que el mecanismo dominante para dicha modificación implica una reacción de formación de corindón con la liberación de los subproductos gaseosos de  $\text{SiF}_4$  y  $\text{HF}$  y la unión de las partículas con la formación del cuello y la contracción del material. Cuando se eleva la temperatura, se promueve la reacción de corindón a partir del topacio en presencia de fluoruro de aluminio y se forman cristales irregulares con partículas de tamaño promedio de  $1.48 \pm 0.42 \mu\text{m}$ , distribuidos uniformemente. Se observa una morfología irregular del corindón en la microestructura después de 60 min (Figura 59d) y 80 min (Figura 59e), con partículas de tamaño de  $1.35 \pm 0.40 \mu\text{m}$  y  $1.09 \pm 0.73 \mu\text{m}$ , respectivamente.



**Figura 59.** Análisis MEB de comprimidos de topacio sintético sinterizados a 875 °C para tiempos de permanencia de (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 80 min con análisis EEDX.

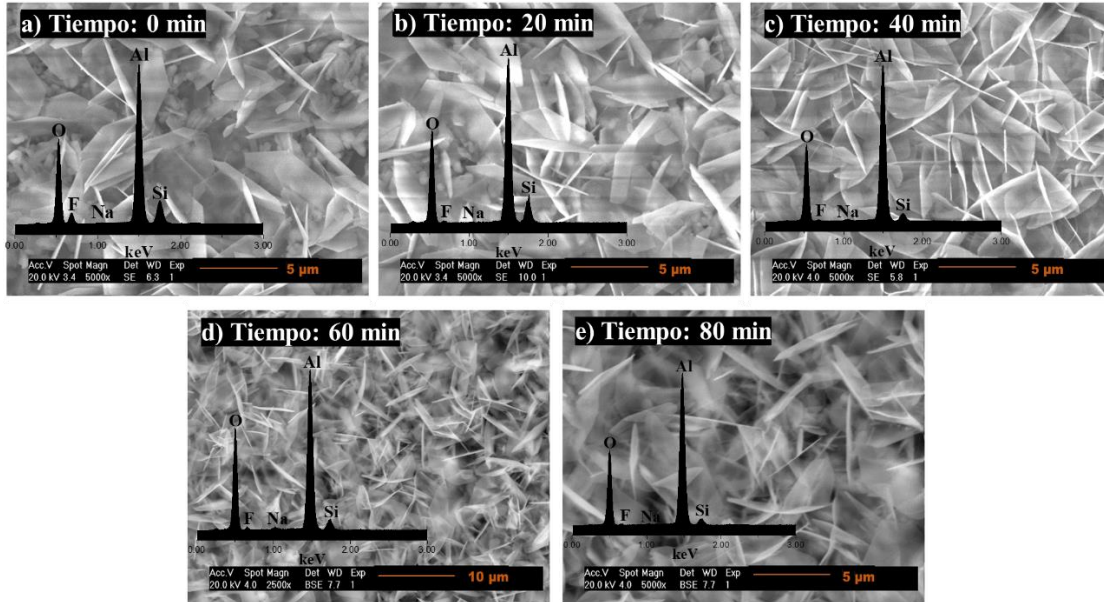
La examinación microscópica de las muestras sinterizadas a 925 °C muestra una microestructura formada por corindón de morfología irregular distribuido uniformemente y en forma de aglomerados. Para todos los tiempos de sinterización las muestras exhiben tamaños de partículas promedio de  $1.18 \pm 0.38 \mu\text{m}$  (Figura 60b, 20 min),  $1.54 \pm 0.68 \mu\text{m}$  (Figura 60c, 40 min),  $1.36 \pm 0.52 \mu\text{m}$  (Figura 60d, 60 min) y  $1.19 \pm 0.32 \mu\text{m}$  (Figura 60e, 80 min). A medida que aumenta la temperatura de sinterización, ocurre un incremento en la proporción de fase corindón en la matriz de topacio resultando en pérdidas de flúor, hidrógeno y silicio en forma de HF y SiF<sub>4</sub> gaseosos y en una mayor porosidad.



**Figura 60.** Análisis MEB de comprimidos de topacio sintético sinterizados a 925 °C para tiempos de permanencia de (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 80 min con análisis EEDX.

La microestructura de los compósitos sinterizados a 975 °C muestra policristales de corindón de morfología de placa hexagonal, con tamaños de partícula promedio de  $4.37 \pm 0.97 \mu\text{m}$  (Figura 61a, 0 min),  $4.39 \pm 1.52 \mu\text{m}$  (Figura 61b, 20 min),  $4.32 \pm 1.17 \mu\text{m}$  (Figura 61c, 40 min),  $4.98 \pm 1.12 \mu\text{m}$  (Figura 61d, 60 min) y  $4.37 \pm 1.26 \mu\text{m}$  (Figura 61e, 80 min), aglomerados y distribuidos uniformemente. Debido a su bajo contenido a esta temperatura, no se detectó topacio. En el análisis por EEDX, se confirmó la presencia de Al, O, Si y F.





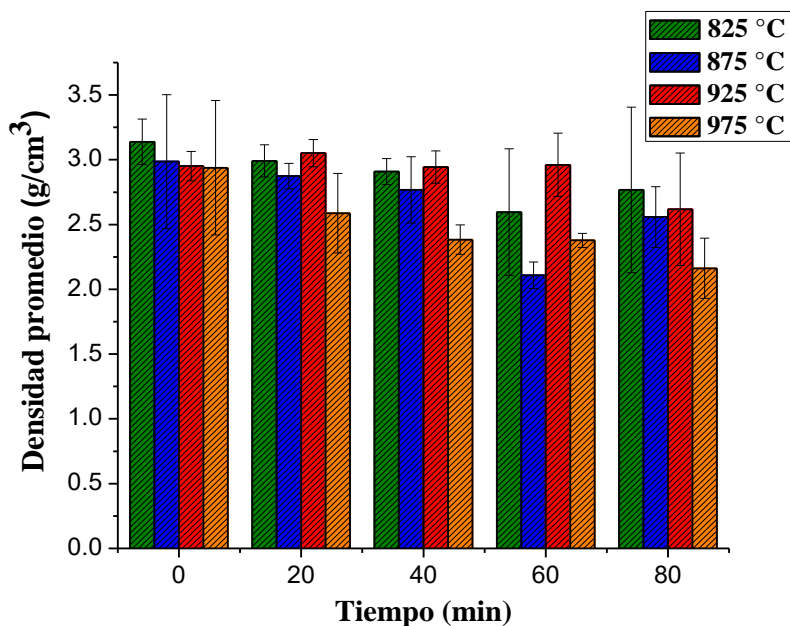
**Figura 61.** Análisis MEB de comprimidos de topacio sintético sinterizados a 975 °C para tiempos de permanencia de (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 80 min con análisis EEDX.

### 3.6. Densidad y porosidad residual de comprimidos sinterizados a diversas temperaturas y tiempos de permanencia

La Figura 62 muestra los resultados de la densidad promedio determinada por el Principio de Arquímedes de las muestras sinterizadas para las diferentes temperaturas y tiempos de permanencia. El material bifásico (T-F) sinterizado a 825 °C durante 0 min registró una densidad máxima de 3.13 g/cm<sup>3</sup>. A esa temperatura y tiempo de sinterización, no se produjo la reacción de formación de corindón con la liberación de los subproductos gaseosos de SiF<sub>4</sub> y HF. El material bifásico (T-F) presentó una porosidad mínima (11 %), como se muestra en la Tabla 12.

Las densidades más altas obtenidas para 825 °C y 875 °C oscilaron entre 3.13 a 2.7 g/cm<sup>3</sup> entre 0-40 min. Después de 60 min, se produce una disminución de la densidad, 2.7 g/cm<sup>3</sup> (para 825 °C) y 2.10 g/cm<sup>3</sup> (para 875 °C). A 925 °C durante 20 min, la densidad es de 3.05 g/cm<sup>3</sup> y la porosidad es de 17 %. A esta temperatura, la densidad permanece aproximadamente constante al aumentar el tiempo de sinterización. A 975 °C durante 80

min, se registró el valor de densidad más bajo,  $2.16 \text{ g/cm}^3$  y una porosidad residual del 42 %.



**Figura 62.** Gráfica de densidad promedio de comprimidos sinterizados a temperaturas de 825, 875, 925 y 975 °C y tiempos de 0, 20, 40, 60 y 80 min con su desviación estándar.

**Tabla 12.** Porosidad residual de comprimidos sinterizados a 825, 875, 925 y 975 °C durante 0, 20, 40, 60 y 80 min.

Tiempo (min)	Porosidad residual (%)			
	825 °C	875 °C	925 °C	975 °C
0	11	17	20	21
20	15	20	17	31
40	18	23	20	36
60	27	42	20	36
80	22	29	29	42

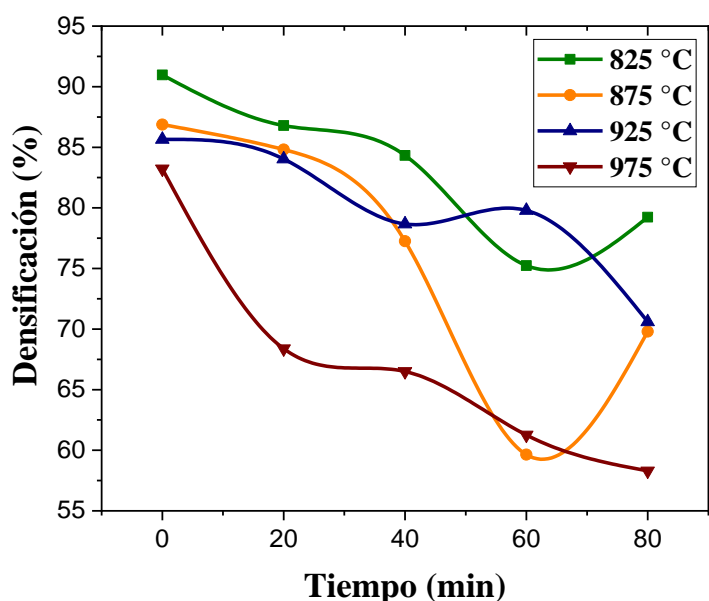
### 3.7. Evolución del porcentaje de densificación de comprimidos sinterizados a temperaturas constantes

Es importante mencionar que la densificación reportada en este estudio representa lo que ocurre en la etapa de permanencia o mantenimiento en la rampa de calentamiento/permanencia/enfriamiento en el rango de condiciones de pruebas. El

porcentaje de densificación se calculó considerando la densidad promedio (densidad experimental) y la densidad teórica según la **Ec.(35)**:

$$\text{Densificación (\%)} = \frac{D_{\text{promedio}} \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)}{D_{\text{Teórica}} \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)} \quad \text{Ec.(35)}$$

Por las características particulares del sistema, en donde ocurren reacciones de formación de corindón y reconversión a topacio con contenidos de fases variables, la densificación es parcial o intermedia. Debido a la formación de varias fases a medida que aumenta el tiempo de permanencia, la densificación no sigue una tendencia. Por lo que, es fundamental entender lo que ocurre a temperatura constante en el transcurso del tiempo en la etapa de permanencia. La Figura 63 muestra la evolución de la densificación de los comprimidos obtenidos en la sinterización del topacio sintético a temperatura constante con respecto al tiempo. La mayor de densificación es de 91 % para 825 °C y 0 min y el menor valor es del 58 %, correspondiente al compuesto poroso obtenido a 975 °C y 80 min con porcentaje de fase de 53 % de topacio y 47 % de corindón.



**Figura 63.** Evolución de densificación de comprimidos con respecto a la temperatura de sinterización (825, 875, 925 y 975 °C) y tiempos de permanencia.

Al utilizar temperaturas de sinterización de 825 °C y 875 °C, ocurre una disminución en la densificación del comprimido hasta los 60 min de permanencia, relacionada con la

presencia de  $\text{AlF}_3$  en los polvos de topacio sintético y dos efectos *in situ* que ocurren en la síntesis. Uno de ellos es la descomposición del  $\text{SiF}_4$  para dar lugar a reacciones paralelas de formación de topacio y fluoruro de aluminio en (4) y (5), respectivamente. Conforme la concentración de  $\text{SiF}_4$  comienza a agotarse, las velocidades de reacción de formación se ven afectadas. Al aumentar el porcentaje de  $\text{AlF}_3$ , la reacción de formación de topacio se va haciendo más lenta y predominará la reacción de formación de  $\text{AlF}_3$ . La densidad del fluoruro de aluminio ( $2.88 \text{ g/cm}^3$ ) es menor que la del topacio, y esta baja densidad se refleja en una disminución de densificación de 17.29 % hasta los 60 min.

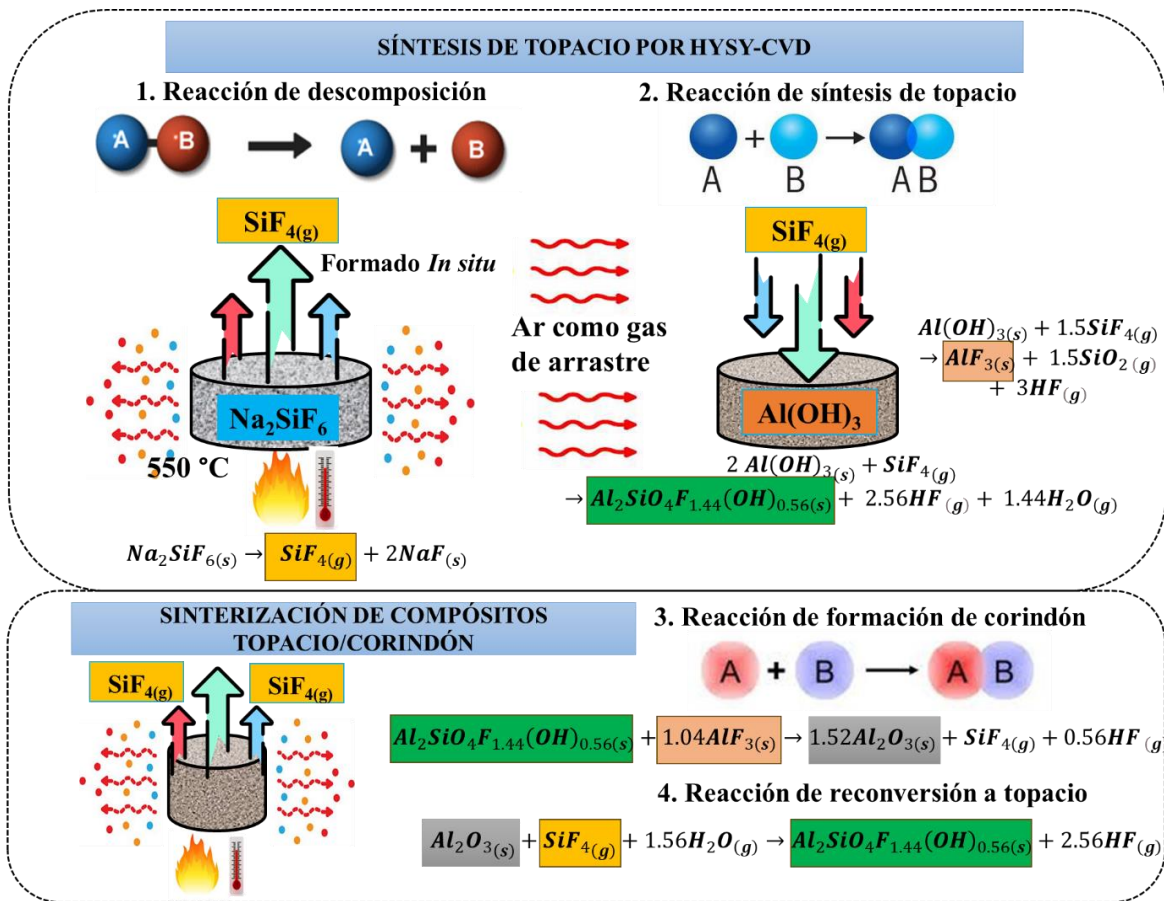
Las pérdidas de peso que ocurren a  $875 \text{ }^\circ\text{C}$  se relacionan con una temprana formación de corindón en la matriz de topacio. Entre 0 y 20 min, la disminución en la densificación del 2.38 % se asocian con la presencia del  $\text{AlF}_3$  y de su baja densidad respecto a la densidad del topacio ( $3.45 \text{ g/cm}^3$ ). Sin embargo, las mayores pérdidas ocurren hasta los 60 min (13.31 %) debido a la formación y aumento en el porcentaje de corindón. Para que la reacción de corindón se lleve a cabo, ocurre difusión de las especies de Si, F y  $\text{H}_2$  desde el interior del núcleo del topacio hacia la capa exterior y la posterior eliminación a la corriente de gas del reactor. Por lo tanto, el mecanismo dominante es el transporte de vapor, dado que implica la descomposición del topacio en una fase de vapor transitoria por medio de la eliminación de  $\text{SiF}_4$  y HF en forma de gases, aportando mayor volumen al formarse espacios vacíos en la estructura de la matriz, con la formación *in situ* del corindón (reacción (6)). En este rango de tiempo los mecanismos densificantes se encuentran inactivos, ya que, aunque dicho mecanismo logra la unión de las partículas adyacentes con crecimiento de cuello, no produce contracción, por lo que debe acompañarse con otros mecanismos que proporcionen transporte de material [112].

A partir de los 60 min se aprecia un aumento en la densificación del 17.02 %, como resultado de la combinación tanto de mecanismos no densificantes y densificantes [112]. Cabe destacar, que durante el tratamiento ocurre, una serie de fenómenos fisicoquímicos (reacción de formación de corindón y liberación de gases), que se proponen compiten con los fenómenos de sinterización. El mecanismo dominante implica el transporte de material por difusión, las partículas se acercan entre sí difundiendo sus átomos hacia los puntos de contacto permitiendo que dichas partículas se adhieran, con crecimiento de cuello y de

grano, haciendo que los poros se contraigan por difusión de vacantes, en la que los átomos intercambian su posición reticular normal a un lugar vacío, siguiendo la tendencia de reducir los gradientes de concentración. Los átomos se difundirán a través de los límites de grano hacia los poros que quedan, reduciendo así el tamaño de los poros [185].

Al aumentar la temperatura de tratamiento a 925 °C, ocurre una disminución de densificación del 8.15 % hasta los 40 min, relacionada a las pérdidas de gases de SiF<sub>4</sub> y HF al formarse el corindón. Sin embargo, un aumento de 1.43 % ocurre en la densificación del compuesto en un rango entre 40-60 min como resultado de la reconversión a topacio (7) del 53 al 47 %, en donde los gases SiF<sub>4</sub> y HF que se liberan inicialmente para formar corindón, reaccionan para formar nuevamente al topacio y la densidad del compuesto aumenta. A partir de los 60 min, el compuesto aumenta su volumen con una disminución del 11.53 % en su densificación por un ligero aumento en el porcentaje de corindón, debido a que los fenómenos fisicoquímicos de expansión con liberación de gases se anteponen por encima de los mecanismos densificantes.

Para 975 °C las muestras no se densifican conforme aumenta el tiempo. Al contrario, ocurre una disminución en la densidad del compuesto, hasta alcanzar el 58 % de densificación a los 80 min, por una mayor formación de cristales de corindón en la matriz de topacio, volviéndose compósitos porosos. Por consiguiente, la formación *in situ* del corindón está vinculada con la disminución de la densificación y con el aumento de la porosidad en el compuesto. En las Figuras 64 y 65 se resumen gráficamente las reacciones que ocurren en la síntesis de los polvos de topacio por HYSY-CVD a partir del precursor Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, así como los fenómenos que se encuentran asociados a la densificación de los compósitos topacio/corindón, conforme aumenta la temperatura y el tiempo de permanencia en la sinterización.



**Figura 64.** Resumen gráfico de las reacciones que ocurren durante la síntesis de topacio por el método HYSY-CVD y la posterior sinterización de los compósitos de topacio/corindón.

FENÓMENOS QUE OCURREN EN LA SINTERIZACIÓN DE LOS COMPÓSITOS TOPACIO/CORINDÓN

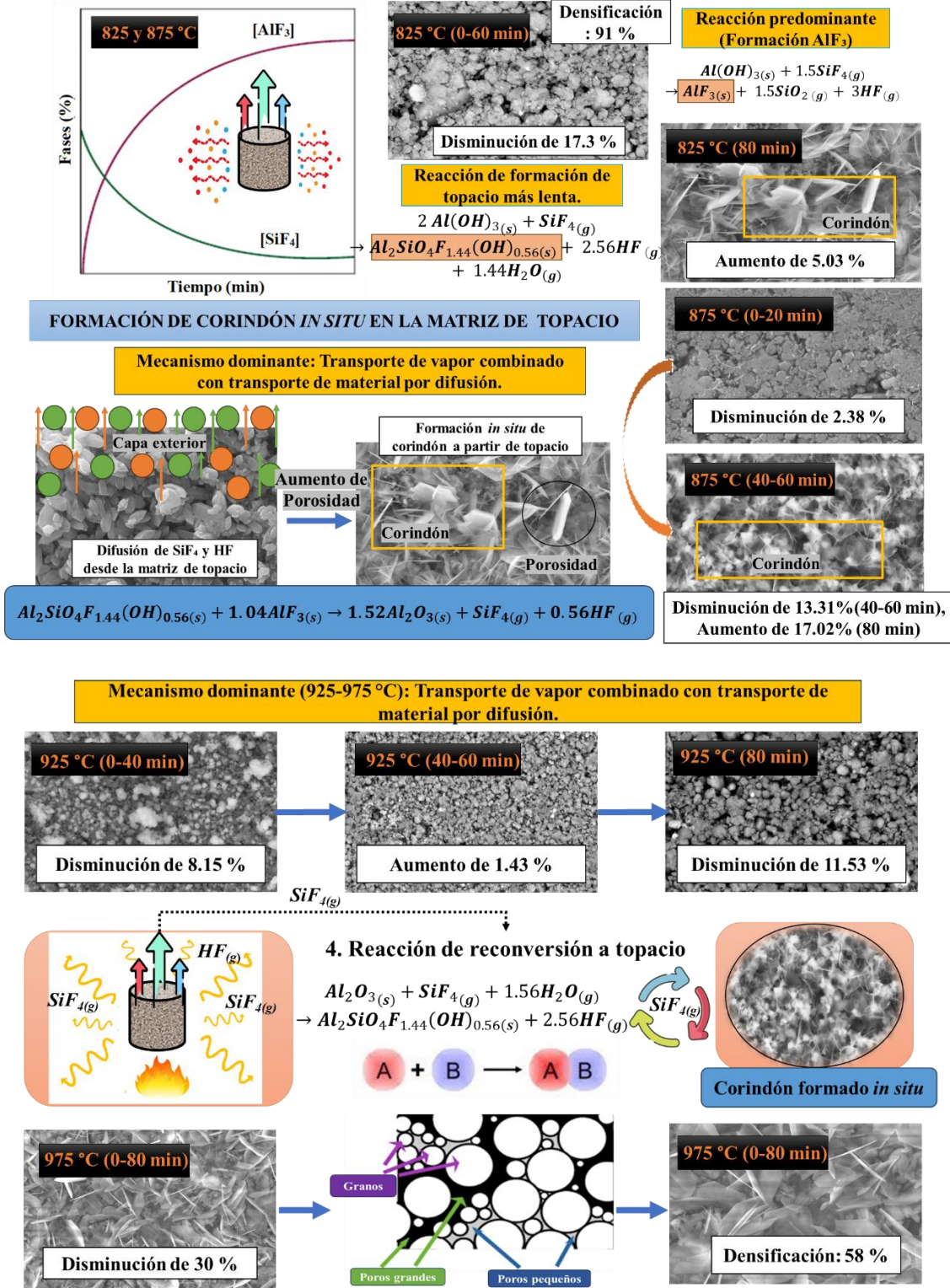
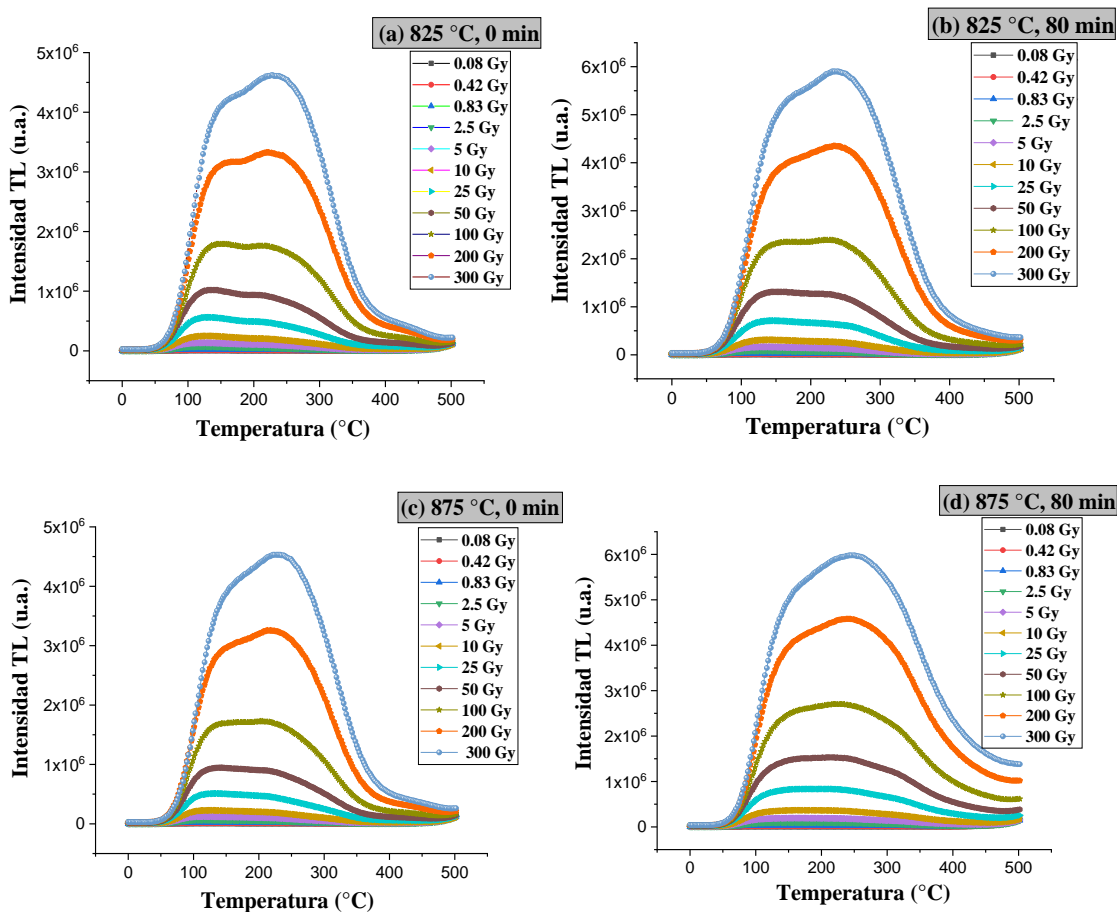


Figura 65. Representación gráfica que describe los fenómenos asociados a la sinterización de los compósitos topacio/corindón.

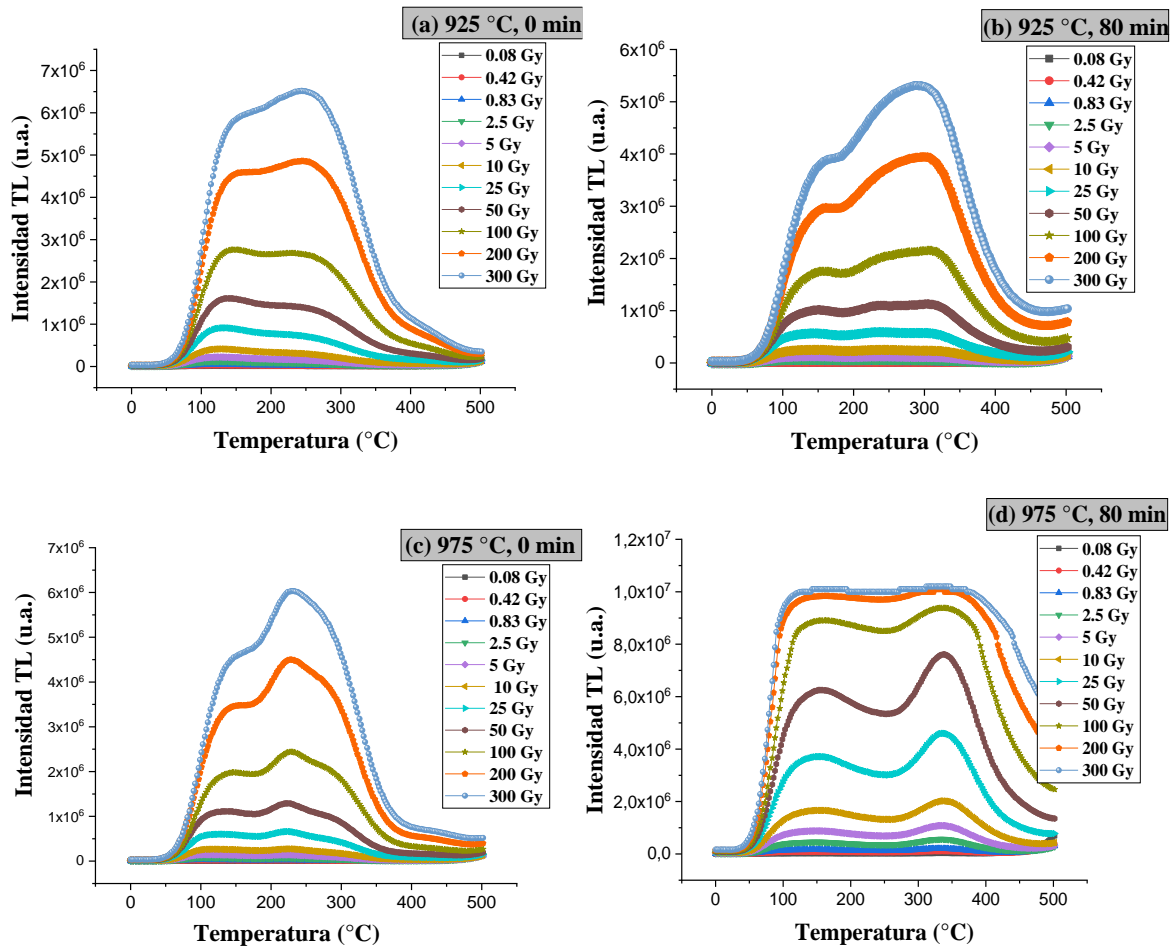
### 3.8. Análisis termoluminiscente de las muestras sinterizadas a diversas temperaturas

Las Figuras 66 y 67 muestran las curvas de brillo de las muestras sinterizadas a 825, 875, 925 y 975 °C durante 0 y 80 min e irradiadas con beta  $^{90}\text{Sr}$  a diferentes tiempos de exposición (1, 5, 10, 30, 60, 120, 300, 600, 1200, 2400 y 3600 s). Para todas las muestras, las intensidades de los picos luminosos incrementan proporcionalmente con la dosis. Este aumento se debe a que, el material absorbe mayor energía, quedando atrapados en las trampas (responsables de los picos TL) mayor número de portadores de carga, emitiendo más haces de fotones, lo que aumenta la respuesta termoluminiscente en las curvas de brillo. Para determinar el número de picos que se superponen y producen los picos TL aparentes ubicados desde temperatura ambiente hasta los 500 °C, se realizó una deconvolución computacional de las curvas de emisión originales, como se muestran en la Figuras 68 y 69.



**Figura 66.** Curvas de brillo de comprimidos sinterizados a (a) 825 °C por 0 min, (b) 825 °C por 80 min, (c) 875 °C por 0 min, (d) 875 °C por 80 min.

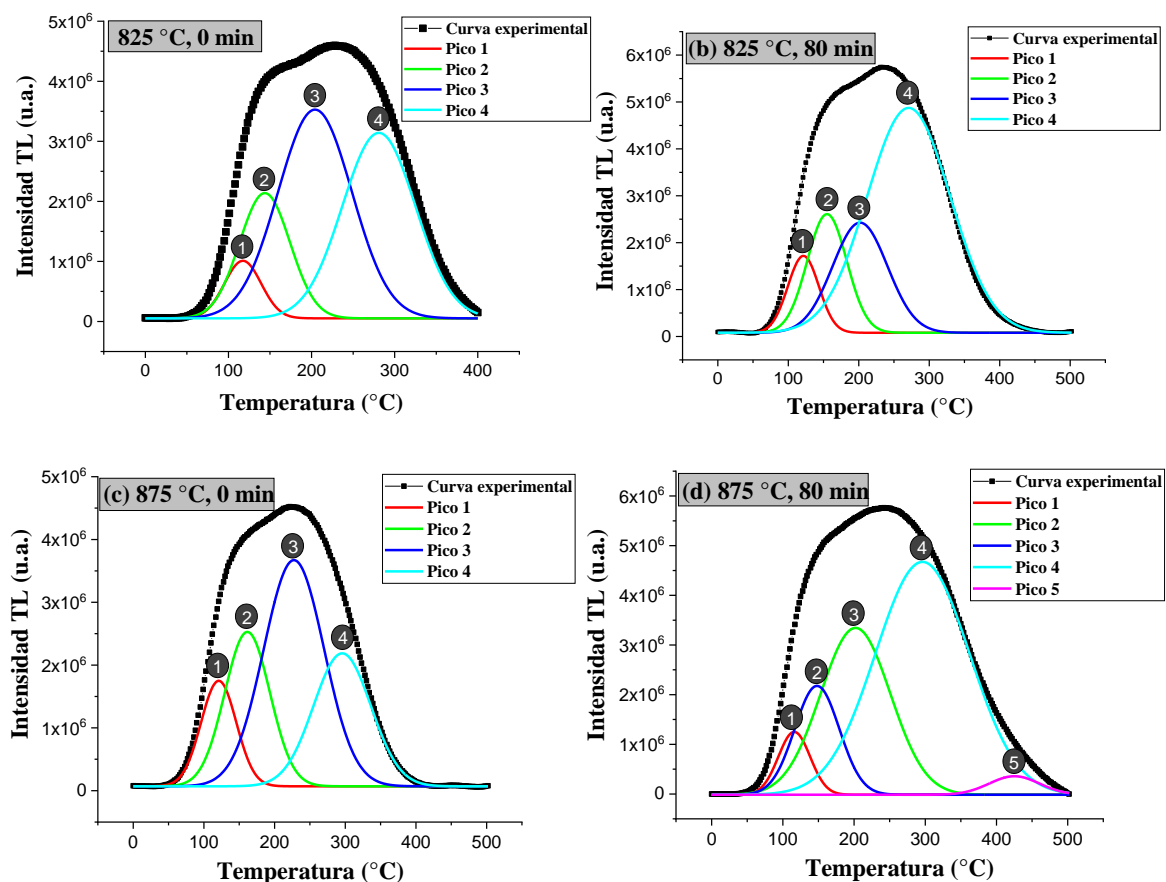




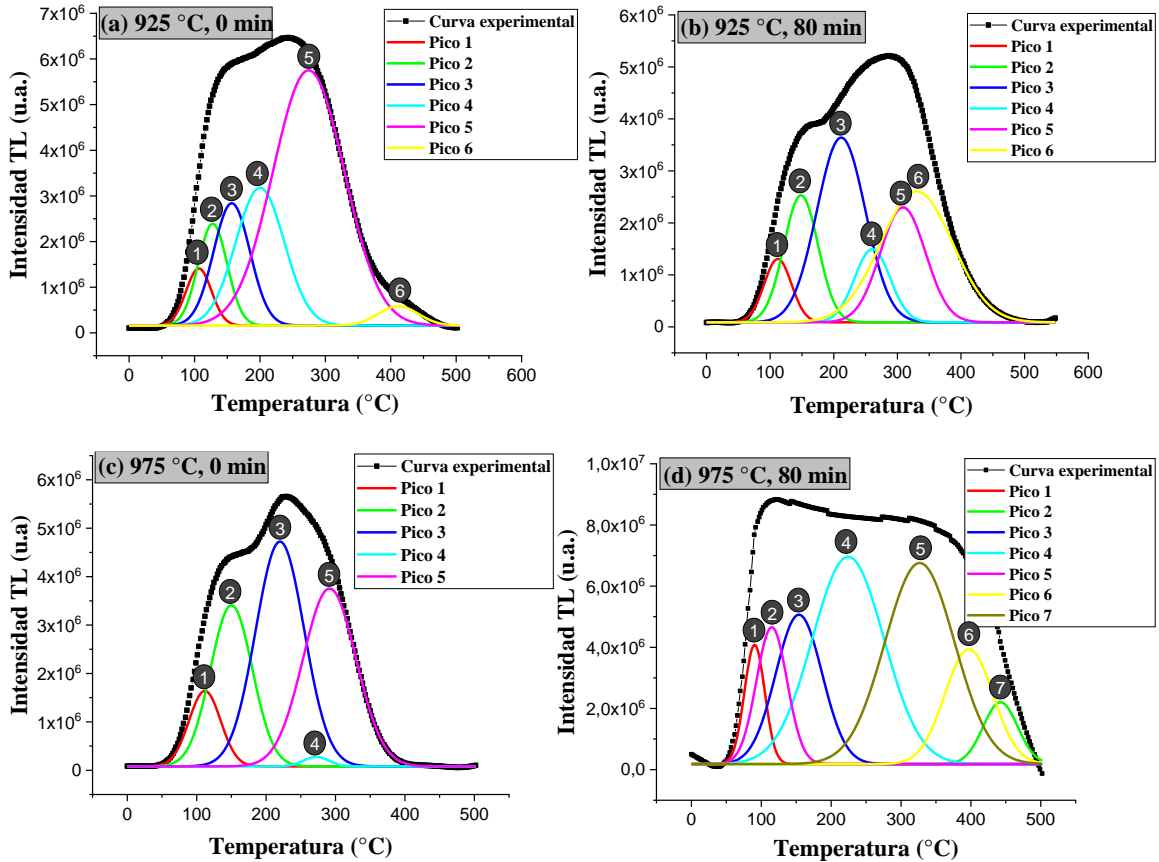
**Figura 67.** Curvas de brillo de comprimidos sinterizados a (a) 925 °C por 0 min, (b) 925 °C por 80 min, (c) 975 °C por 0 min, (d) 975 °C por 80 min.

La deconvolución computacional de las curvas de brillo muestra que el número de picos aumenta con el tiempo de permanencia a una temperatura determinada. La ventaja del método de deconvolución consiste en que facilita la precisión de las señales independientes de cada pico TL que se encuentran en las curvas experimentales, al utilizar programas computacionales [186]. En este trabajo se empleó Origin2018. La deconvolución reveló 4 picos a la temperatura de sinterización de 825 °C (120, 155, 200 y 270 °C), 5 picos a 875 °C (114, 149, 201, 297 y 426 °C), 6 picos a 925 °C (111, 148, 210, 258, 308 y 334 °C) y 7 picos a 975 °C (91, 114, 154, 223, 327, 397 y 441 °C) durante 80 min. A medida que transcurre el tiempo de permanencia, los picos se vuelven menos útiles porque su intensidad disminuye y se ensanchan, volviéndose más susceptibles a desvanecerse,

quedando fuera del rango para la aplicación de dosimetría (160-250 °C). Para todas las temperaturas de sinterización (825, 875, 925 y 975 °C), los picos útiles se producen en un tiempo de sinterización de 0 min. Sin embargo, el pico más útil se produce a 975 °C (pico situado a 221 °C), porque es agudo y de alta intensidad, lo que indica que hay más portadores de carga atrapados en este tipo de trampa. La intensidad del pico TL se relaciona con el número de portadores de carga atrapados y con los defectos en el material [80, 187, 188]. Además, las muestras sinterizadas a 825, 875 y 925 °C durante 0 min son materiales bifásicos de topacio/ $\text{AlF}_3$  (T-F), mientras que la tratada a 975 °C durante 0 min es un compuesto de topacio/corindón (Figura 69c). Por lo tanto, el compuesto topacio/corindón con potencial aplicación para dosimetría es el sinterizado a 975 °C durante 0 min, es decir, el tratado térmicamente justo al alcanzar los 975 °C.



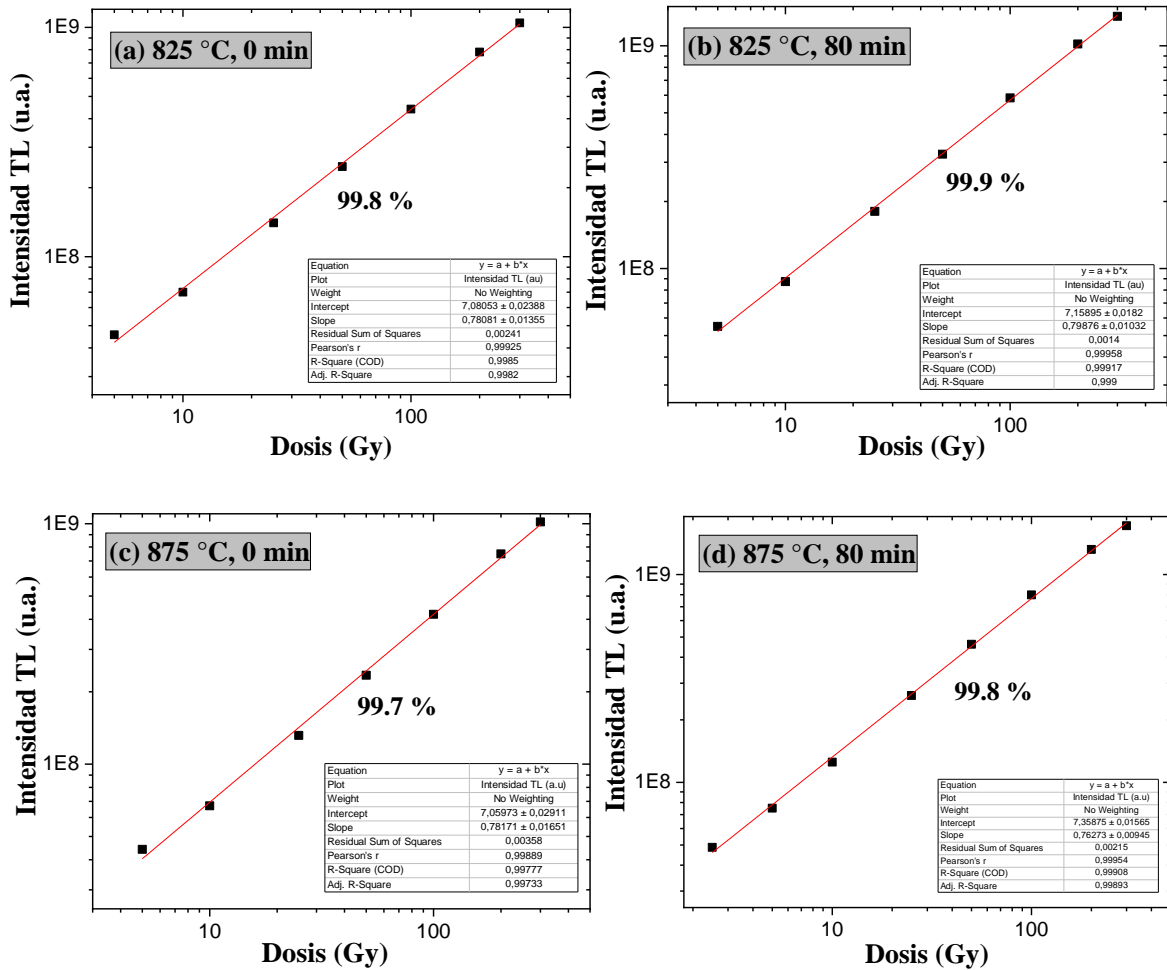
**Figura 68.** Deconvolución computacional de las curvas de brillo de muestras sinterizadas a (a) 825 °C por 0 min, (b) 825 °C por 80 min, (c) 875 °C por 0 min, (d) 875 °C por 80 min.



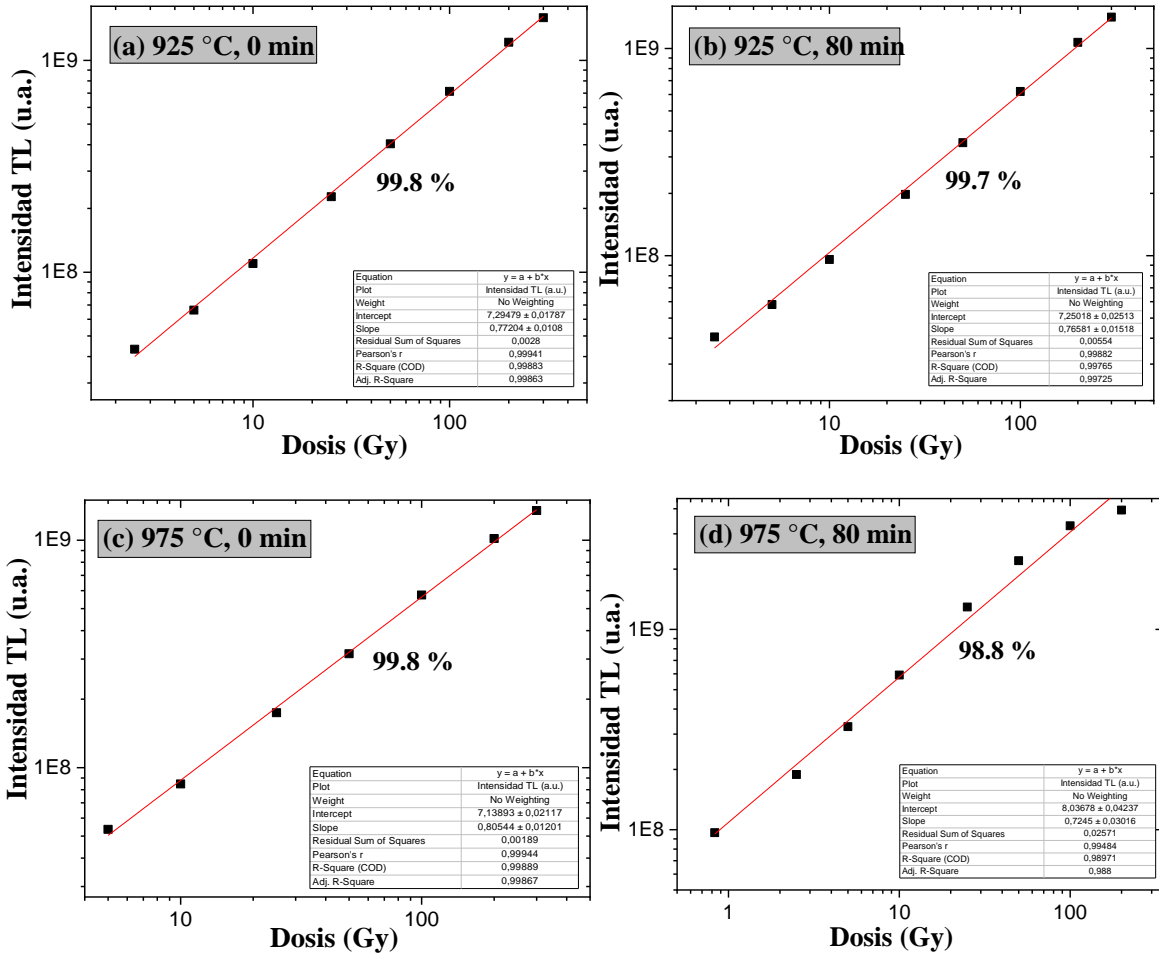
**Figura 69.** Deconvolución computacional de las curvas de brillo de muestras sinterizadas a (a) 925 °C por 0 min, (b) 925 °C por 80 min, (c) 975 °C por 0 min, (d) 975 °C por 80 min.

Las intensidades máximas en las curvas de brillo de los compósitos topacio/corindón sinterizados en este trabajo, se encuentran dentro del rango más apropiado para aplicaciones dosimétricas (160 °C y 250 °C) [124]. Dado que las muestras con mayor proporción de corindón presentan picos de mayor intensidad, la mejor respuesta termoluminiscente se atribuye al corindón formado *in situ* en la matriz de topacio durante la sinterización. Cabe mencionar que las muestras mantuvieron su integridad física y mecánica durante su manejo para su caracterización. Teniendo en cuenta la importancia de los aspectos físico/mecánicos de los materiales compuestos, los resultados de las propiedades mecánicas se informan más adelante. Los gráficos de intensidad termoluminiscente vs. dosis beta (Gy) de las Figuras 70 y 71 representan las áreas bajo la curva de las diferentes curvas de brillo de las muestras sinterizadas y expuestas a la

radiación beta  $^{90}\text{Sr}$ . El rango de respuesta lineal en función de la dosis absorbida varía de 5 a 300 Gy para las temperaturas de sinterización de 825, 875 y 975 °C, con ajustes superiores al 99 %. Cuando el tiempo aumentó a 80 min para 975 °C, el rango de respuesta lineal fue de hasta 200 Gy, con un 99.5 % de ajuste.



**Figura 70.** Respuesta TL en función de dosis beta (Gy) de muestras sinterizadas a (a) 825 °C por 0 min, (b) 825 °C por 80 min, (c) 875 °C por 0 min, (d) 875 °C por 80 min.



**Figura 71.** Respuesta TL en función de dosis beta (Gy) de muestras sinterizadas a (a) 925 °C por 0 min, (b) 925 °C por 80 min, (c) 975 °C por 0 min, (d) 975 °C por 80 min.

Para que un diseño experimental sea exitoso, es necesario planear el experimento. En la etapa de planeación se deben seleccionar los niveles de temperatura y tiempo de permanencia que se utilizaron en el diseño experimental, garantizando que los instrumentos y/o métodos permitan reproducir una medición las veces que sean necesarias [189]. Los criterios de selección de los niveles considerados fueron los resultados de densidad, y respuesta termoluminiscente del material sinterizado a diferentes temperaturas y tiempos. De acuerdo con los resultados de la Figura 63, las mayores densidades se obtuvieron para las muestras sinterizadas a 825 °C y tiempos de permanencia entre 0 y 40 min. Dichas densidades variaron desde 3.13 hasta 2.90 g/cm<sup>3</sup> para 825 °C y 3.05 hasta 2.94 g/cm<sup>3</sup> para

925 °C. Si bien, la muestra sinterizada a 975 °C durante 0 min presentó el pico termoluminiscente más útil a 221 °C, el rango de respuesta lineal es menor en comparación a 925 °C, con dosis desde 2.5 hasta 300 Gy y con un pico útil de alta intensidad ubicado a 275 °C (pico #5). Por ende, los niveles considerados para el diseño experimental de Taguchi fueron: temperatura de 825 °C y 925 °C y tiempo de permanencia de 0 y 40 min.

### 3.9. Conclusiones

En el marco de las condiciones experimentales establecidas para el estudio de la sinterización de los compósitos topacio/corindón, a partir de los polvos de topacio sintético, se concluye lo siguiente:

- La formación de las fases de topacio y fluoruro de aluminio por el método de síntesis de deposición química de vapor de sistema híbrido (HYSY-CVD) es reproducible, de acuerdo con el análisis por DRX. La microestructura se caracteriza por la presencia de topacio con morfología de placas hexagonales aglomeradas y distribuidas uniformemente, de tamaño promedio de partículas de  $1.65 \pm 0.44 \mu\text{m}$ .
- Siendo la temperatura y tiempo de permanencia de sinterización parámetros cruciales en la estabilidad de las fases, del análisis por DRX se encontró que con el empleo de temperaturas bajas ( $825 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $875 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y tiempos cortos (entre 0-20 min) se obtiene un material bifásico (T-F) de topacio- $\text{Al}_2\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}\text{SiO}_4$  y fluoruro de aluminio- $\text{AlF}_3$ . Con el aumento del tiempo entre 40-80 min para  $875 \text{ }^\circ\text{C}$ , se produce una reacción de formación de corindón y se obtiene el compósito topacio- $\text{Al}_2\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}\text{SiO}_4$  /corindón- $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una proporción máxima de corindón del 39 %.
- El aumento de la temperatura de sinterización a  $925 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $975 \text{ }^\circ\text{C}$  propicia una mayor formación de corindón en la matriz de topacio, obteniéndose una cantidad máxima del 53 % a los 40 min (para  $925 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y 79 % a los 60 min (para  $975 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A mayores tiempos de permanencia ocurre una disminución del porcentaje de corindón como resultado de una reconversión a topacio, al reaccionar el corindón formado con el subproducto  $\text{SiF}_4$ . Se propone la siguiente reacción de reconversión a topacio (7):  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + \text{SiF}_{4(g)} + 1.56\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56(s)} + 2.56\text{HF}_{(g)}$ .
- Los compósitos topacio/corindón sinterizados a  $825$ ,  $925$  y  $975 \text{ }^\circ\text{C}$  muestran estabilidad térmica de sus fases, sin cambios notables de peso. La reacción de formación de corindón es completa ya que los compósitos no mostraron eventos

térmicos relacionados con una mayor formación de corindón en la matriz de topacio, mientras que en las muestras sinterizadas a 875 °C la reacción de formación de corindón se llevó a cabo de forma incompleta, presentando un evento endotérmico a 754 °C y pérdida de peso total de 20.84 %.

- La microestructura de la formación *in situ* del corindón en la matriz de topacio indica que el mecanismo dominante para dicha modificación implica una reacción de formación de corindón con una difusión de las especies de Si, F y H<sub>2</sub> desde el interior del núcleo de topacio y liberación de los subproductos gaseosos de SiF<sub>4(g)</sub> y HF<sub>(g)</sub> a la corriente de gas del reactor y la unión de las partículas con la formación del cuello y la contracción del material. Cuando se eleva la temperatura y tiempo de permanencia de sinterización, se promueve la reacción de formación del corindón asociada con una porosidad más notable y se forman cristales de corindón de morfología de placas hexagonales con partículas de tamaño promedio de 1.09 ± 0.73 μm (875 °C), 1.19 ± 0.32 μm (925 °C) y 4.37 ± 1.26 μm (975 °C) a los 80 min.
- En el rango de condiciones de pruebas de temperaturas y tiempos de permanencia se observa solo una sinterización parcial o incompleta de los polvos de topacio sintético. El material bifásico (T-F) topacio-fluoruro de aluminio sinterizado a 825 °C y 0 min presentó la mayor densificación (91 %), densidad de 3.13 g/cm<sup>3</sup> y porosidad residual de 11 %. Sin embargo, con el aumento del tiempo ocurre una disminución de densidad entre 2.7 g/cm<sup>3</sup> (para 825 °C) y 2.10 g/cm<sup>3</sup> (para 875 °C), como resultado de la liberación de los subproductos gaseosos de SiF<sub>4</sub> y HF al formarse el corindón, donde la máxima densidad obtenida para los compósitos topacio/corindón fue de 3.05 g/cm<sup>3</sup> con porosidad del 17 % para condiciones de 925 °C con 20 min y la menor densidad registrada se obtuvo para 975 °C y 80 min con 2.16 g/cm<sup>3</sup>, porosidad de 42 % y densificación del 47 %.
- Se presenta una descripción gráfica (Figuras 65 y 66) de las reacciones que ocurren en la síntesis de los polvos de topacio por HYSY-CVD a partir del precursor Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> y del sustrato Al(OH)<sub>3</sub>, así como los fenómenos que se encuentran asociados a la densificación de los compósitos topacio/corindón, proponiendo el/los



mecanismos dominantes de densificación y la formación *in situ* de los núcleos y crecimiento de cristales de corindón distribuidos uniformemente en la matriz de topacio.

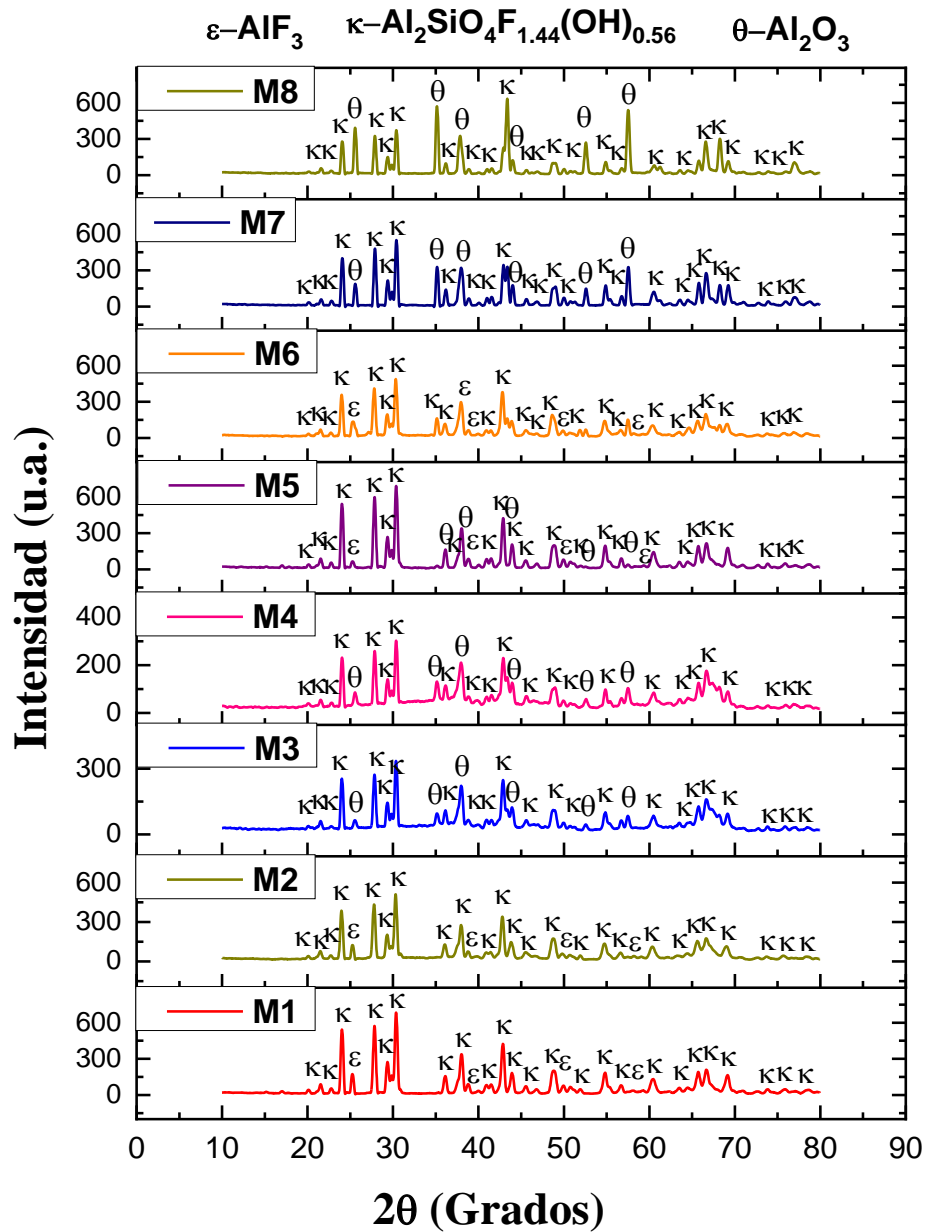
- Las intensidades y el número de los picos TL en las curvas de brillo incrementan con una dosis creciente de rayos beta  $^{90}\text{Sr}$ , en función de la temperatura. Con el aumento del tiempo de permanencia en la sinterización hasta 80 min, los picos TL se vuelven susceptibles al desvanecimiento debido al descenso en sus intensidades. El material cuyo pico #3 (agudo y de alta intensidad, ubicado a 221 °C), útil para alguna aplicación en dosimetría (entre 160 °C y 250 °C), se produce a 975 °C durante 0 min, corresponde al compuesto topacio/corindón. La mejora en la respuesta termoluminiscente se atribuye al corindón formado *in situ* durante la sinterización, mostrando una amplia respuesta lineal en función de la dosis que varía desde 5 hasta 300 Gy.

## **CAPÍTULO IV: Compósitos topacio/corindón sinterizados bajo los parámetros y niveles del diseño experimental y análisis estadístico**

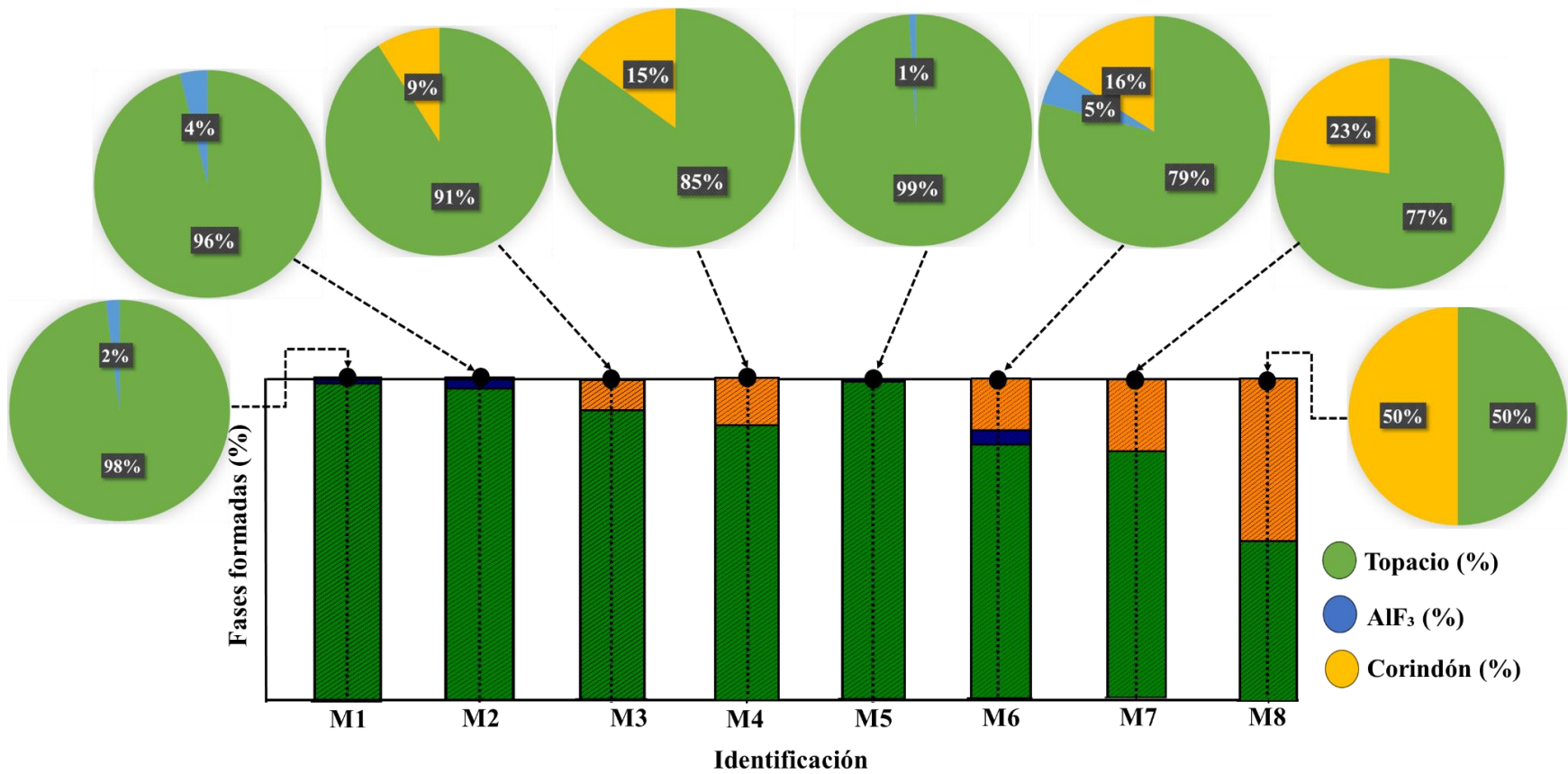
### **4.1. Análisis semicuantitativo de fases por medio de DRX y TG/CDB de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental**

La Figura 72 muestra los resultados del análisis por DRX de las muestras sinterizadas bajo el diseño experimental  $L_8$  de Taguchi. Para las muestras sinterizadas a niveles bajos de temperatura y tiempo (825 °C y 0 min), las fases presentes son el topacio- $Al_2F_{1.44}(OH)_{0.56}SiO_4$  (JCPDS N° 76-0480) y fluoruro de aluminio- $AlF_3$  (JCPDS N° 80-1007). Dichos niveles no son suficientes para propiciar la formación del compuesto topacio/corindón. Sin embargo, con el aumento del tiempo de sinterización a 40 min (M3 y M4), las reflexiones del patrón coinciden con el topacio- $Al_2F_{1.44}(OH)_{0.56}SiO_4$  (JCPDS N° 76-0480) y corindón- $Al_2O_3$  (JCPDS N° 43-1484), con proporciones de fase corindón de 9 % y 15 % en peso para M3 y M4, respectivamente (Figura 73).

El compuesto se obtiene con el aumento de la temperatura y tiempo de sinterización (925 °C y 40 min), donde las reflexiones del patrón coinciden con las cartas de topacio- $Al_2F_{1.44}(OH)_{0.56}SiO_4$  (JCPDS N° 76-0480) y corindón- $Al_2O_3$  (JCPDS N° 43-1484) para las muestras M7 y M8, con cantidades de corindón de 23 % y 50 % en peso, respectivamente.

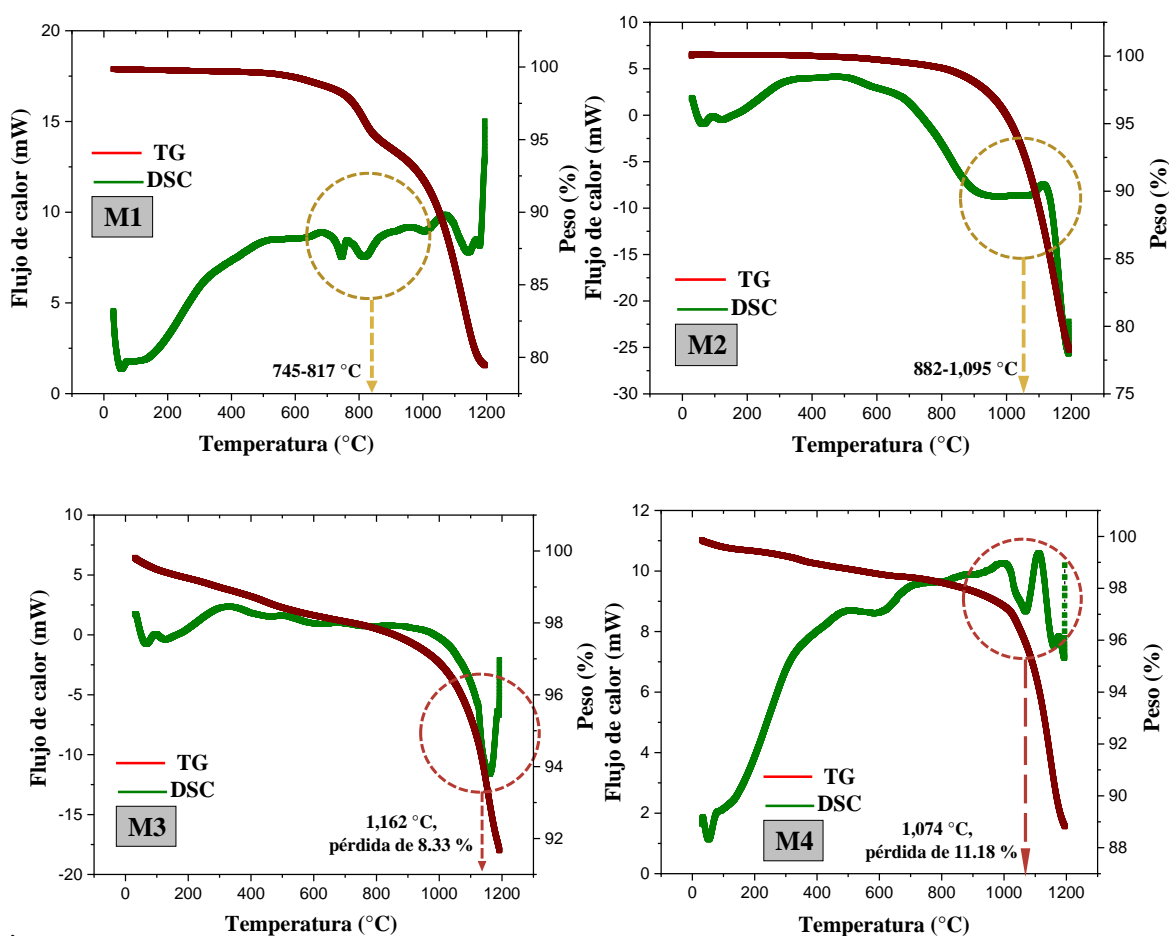


**Figura 72.** Patrón de difracción de rayos X de material sinterizado bajo los niveles del diseño experimental L<sub>8</sub> de Taguchi ( $\kappa$ -topacio,  $\text{Al}_2\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}\text{SiO}_4$ ,  $\varepsilon$ -fluoruro de aluminio,  $\text{AlF}_3$  y  $\theta$ -corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

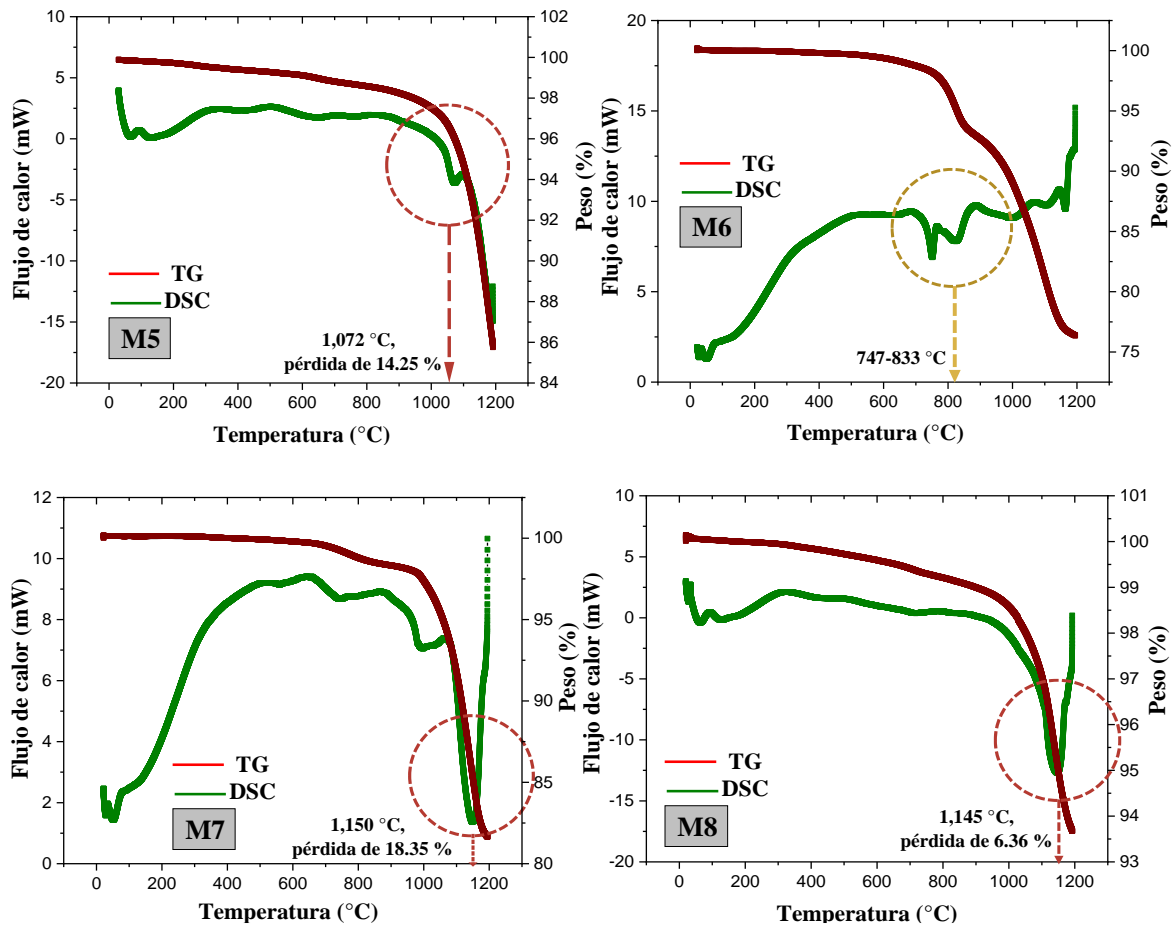


**Figura 73.** Gráfica de cuantificación de fases formadas en la sinterización de las muestras de acuerdo con el diseño experimental.

El análisis térmico revela una pérdida de peso del 20 % para M1, M2 y M6, como se observa en las Figuras 74 y 75, asociados a la liberación de los subproductos gaseosos de  $\text{SiF}_4$  y HF correspondientes al evento endotérmico de formación de corindón de la reacción (6), que ocurre entre 745-817 °C, 882-1095 °C y 747-833 °C, respectivamente. Debido al reactante remanente de la reacción, la formación de corindón se sigue llevando a cabo al calentar las muestras en el análisis. Una menor pérdida de peso ocurre a temperaturas superiores de los 1000 °C para M3 (8.33 %), M4 (11.18 %), M5 (14.25 %), M7 (18.35 %) y M8 (6.36 %), correspondiente a la formación de la mullita, según la reacción (8). Para dichas muestras, la reacción de corindón se llevó a cabo completamente en la sinterización, ya que no se observaron eventos térmicos relacionados con el corindón.



**Figura 74.** TG y CDB de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental  $L_8$  de Taguchi (M1-M4).



**Figura 75.** TG y CDB de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental  $L_8$  de Taguchi (M5-M8).

#### 4.2. Micrografías, espectros EEDX y distribución de tamaños de partículas

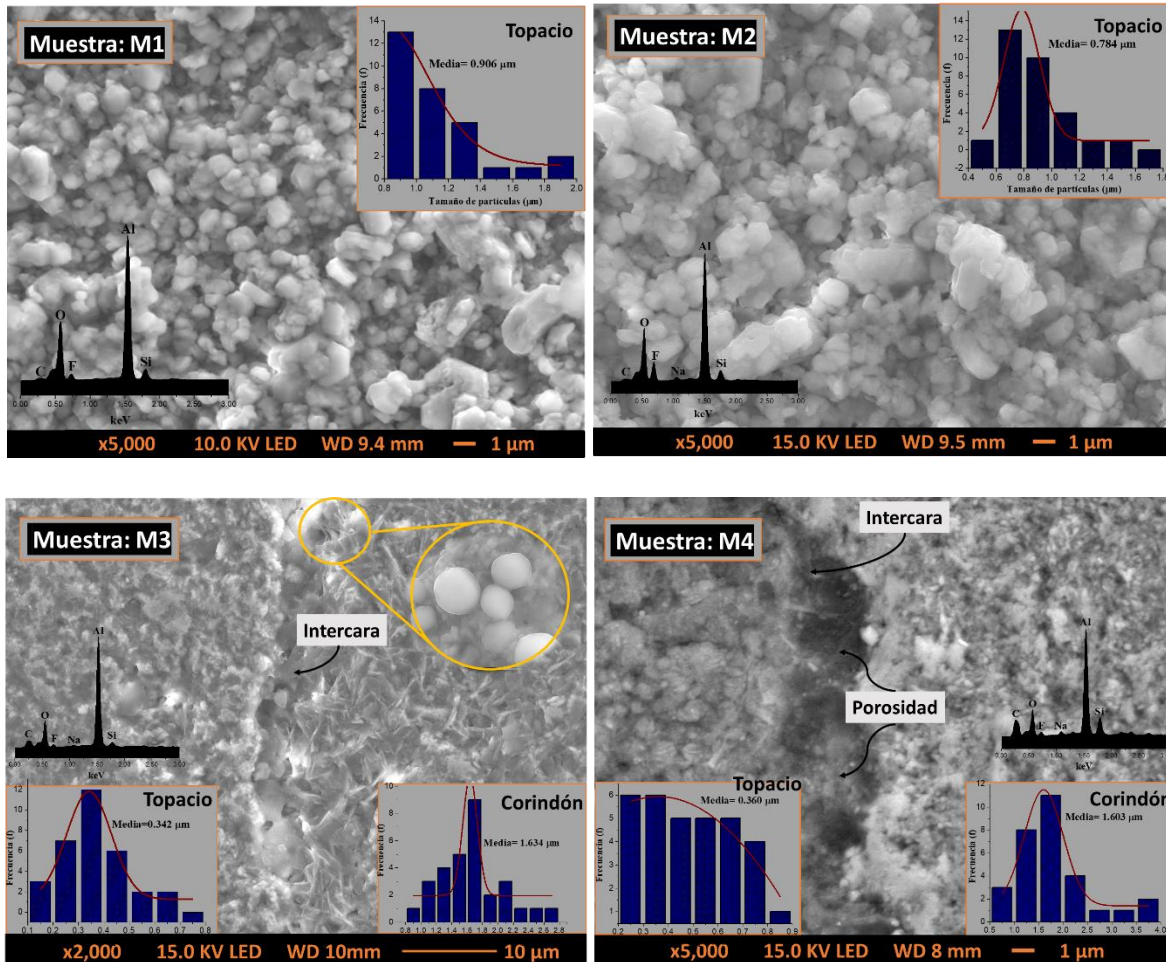
Como parte de la preparación metalográfica y para la obtención de imágenes de MEB de alta resolución y contraste, las muestras de los materiales sinterizados se recubrieron por 50 s con una capa conductora de oro-paladio (Au-Pd), empleando el método de pulverización catódica [182]. La presencia del pico de carbono (C) en el análisis EEDX es debido a la cinta adhesiva de doble cara de grafito que fija los comprimidos en el portamuestra. El espectro EEDX permite confirmar la composición de las fases con la presencia de Al, O, Si, F con impurezas de Na. Las micrografías de las muestras sinterizadas como M1-M4 se muestran en la Figura 76 y M5-M8 en la Figura 77. Las muestras M1 y M2 presentan una morfología de aglomerados irregulares correspondiente a la fase topacio, distribuida uniformemente, con un tamaño de partícula promedio de  $0.906 \pm 0.29 \mu\text{m}$  y  $0.783 \pm 0.23$

$\mu\text{m}$ , respectivamente. El fluoruro de aluminio tiene una morfología de aglomerados irregulares sobre la superficie del topacio, diferenciándose ambas fases en la microestructura por su color más claro.

Con el aumento del tiempo de sinterización, se forma corindón *in situ* en la matriz del topacio para M3, en donde ambas fases son separadas por una intercara propia de los materiales compuestos, la cual proporciona la unión entre la matriz y las partículas, transmitiendo las fuerzas desde la matriz a la fase de reforzamiento/funcional [190]. El corindón se encuentra distribuido uniformemente con una morfología de placas hexagonales de partículas de tamaño promedio de  $1.634 \pm 0.42 \mu\text{m}$  y el topacio en forma de aglomerados irregulares de tamaño promedio de  $0.342 \pm 0.13 \mu\text{m}$ . La sinterización para M3 se llevó a cabo mediante cambios de forma y volumen de las partículas, formándose puntos de contactos con la formación de cuello entre las partículas [112]. En comparación con M1 y M2, es posible observar mayor acercamiento entre las partículas y una menor porosidad interconectada, siendo consistente con los resultados de densidad, ya que dicha muestra presenta la menor porosidad residual (12 %). La intercara entre las fases de topacio y corindón se observa en el compósito M4, con una distribución homogénea de sus fases, morfología irregular con tamaños de partículas promedio de  $0.360 \pm 0.79 \mu\text{m}$  (topacio) y  $1.603 \pm 0.70 \mu\text{m}$  (corindón) y porosidad interconectada.

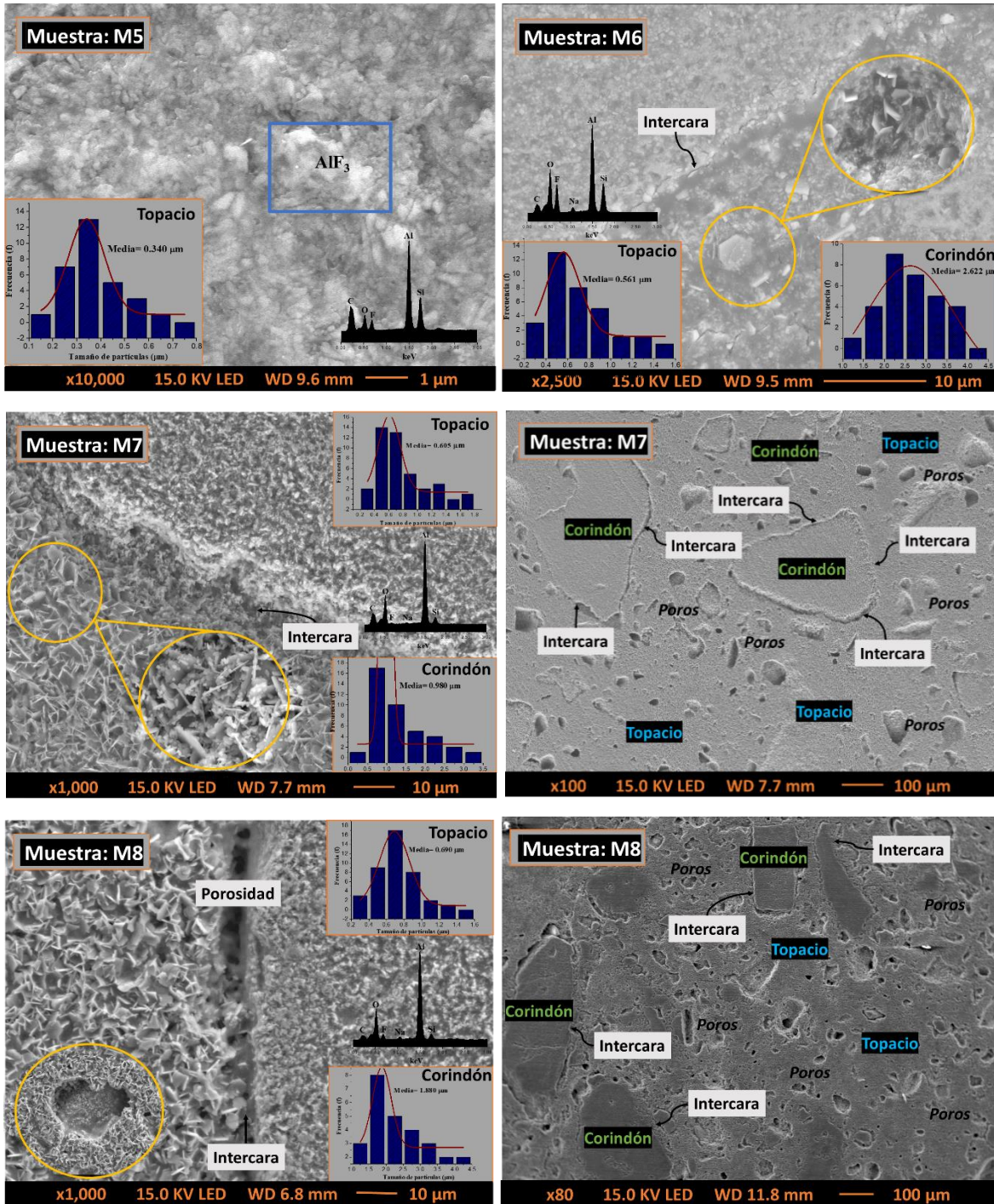
Al aumentar la temperatura de sinterización ( $925 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se promueve la reacción de formación del corindón con la liberación de los subproductos gaseosos  $\text{SiF}_4$  y HF. Granos de fluoruro de aluminio distribuidos uniformemente en la superficie del topacio con tamaño promedio de partícula de  $0.340 \pm 0.15 \mu\text{m}$  se observan para M5. La muestra M6 presenta una morfología de aglomerados irregulares de fase topacio con tamaño promedio de partícula de  $0.561 \pm 0.21 \mu\text{m}$  distribuida y separada del corindón por la intercara. La morfología del  $\text{AlF}_3$  no se logró detectar tan fácilmente debido a su bajo contenido de fase (4.5 %). El análisis micrográfico con mayor número de aumentos proporciona información sobre la morfología de la fase corindón que se forma cerca de su intercara, con placas hexagonales aglomeradas de tamaño promedio de partículas de  $2.622 \pm 0.72 \mu\text{m}$ . El corindón presenta la tendencia a formarse en las zonas que poseen defectos, ya que son zonas de mayor energía y por consiguiente, zonas preferenciales de nucleación.

Placas hexagonales distribuidas uniformemente con partículas de tamaño promedio de  $0.980 \pm 0.68 \mu\text{m}$  para M7 y  $1.880 \pm 0.83 \mu\text{m}$  para M8, separadas de la fase topacio por una intercara y poros interconectados de tamaños de  $24.455 \mu\text{m}$  y  $38.603 \mu\text{m}$ , respectivamente. La morfología del corindón distribuida en la matriz de topacio indica que el mecanismo dominante para dicha modificación implica la liberación de  $\text{SiF}_4$  y  $\text{HF}$  en una fase de vapor transitoria con la formación simultánea del corindón.



**Figura 76.** Micrografías MEB, espectros EEDX y distribución de tamaños de partículas de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental  $L_8$  de Taguchi (M1-M4).

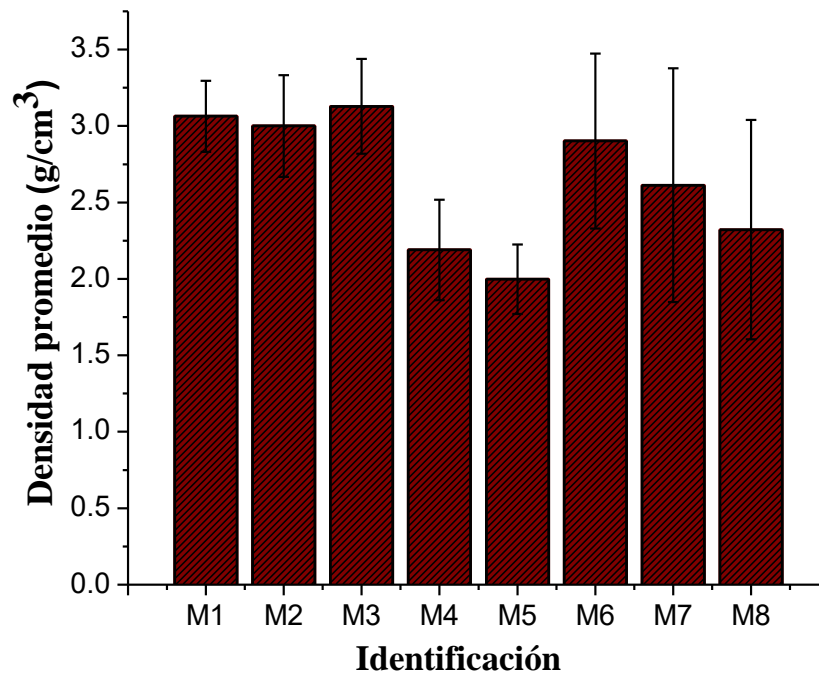




**Figura 77.** Micrografías MEB, espectros EEDX y distribución de tamaños de partículas de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental L<sub>8</sub> de Taguchi (M5-M8).

### 4.3. Densidad promedio y porosidad residual

Las muestras sinterizadas a temperatura de 825 °C presentaron las mayores densidades (M1, M2 y M3) con una porosidad residual entre 12.15 % y 13.75 %, como se muestra en la Tabla 13. La mayor densidad registrada fue de 3.13 g/cm<sup>3</sup> (muestra M3), obtenida bajo condiciones de 825 °C, 40 min, 10 MPa, 90° y velocidad de calentamiento/enfriamiento de 15 °C/min (Figura 78). El menor valor de densidad de 1.99 g/cm<sup>3</sup> lo presentó la muestra M5. Sin embargo, no se puede asegurar que las mejores condiciones experimentales las presenta la muestra con mayor densidad, por lo que resulta necesario realizar un análisis estadístico de varianza (ANOVA) y (ANOVA S/N), así como la determinación de las propiedades físicas, mecánicas y termoluminiscentes para poder establecer las condiciones óptimas de sinterización y alcanzar las mejores propiedades combinadas.



**Figura 78.** Densidad promedio con desviación estándar de muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental L<sub>8</sub> de Taguchi.

**Tabla 13.** Porosidad residual de las muestras M1-M8 sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental.

Identificación	Porosidad residual (%)	Desviación estándar	Identificación	Porosidad residual (%)	Desviación estándar
M1	12	0.23	M5	43	0.23
M2	14	0.33	M6	18	0.57
M3	12	0.00	M7	28	0.77
M4	39	0.33	M8	38	0.72

#### 4.4. Estabilidad de las fases al medio ambiente

Para comprobar la estabilidad de las fases a los cambios de temperatura y humedad ambiental, las muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental se expusieron durante 90 días a condiciones de laboratorio. En la Figura 79 se muestra el patrón de difracción de DRX, en donde el material bifásico (T-F) presenta fases inestables. El fluoruro de aluminio presenta inestabilidad a altas temperatura y a la humedad, ya que se hidrata fácilmente con una molécula mono-hidrato o tri-hidrato, lo que significa que cada molécula de fluoruro de aluminio puede formar enlaces débiles con una o tres moléculas de agua, es decir que es altamente soluble en agua, a temperatura ambiente presenta una solubilidad de 6.7 g/L y al hidrolizarse en presencia de vapor de agua genera productos gaseosos indeseables [191]. Hasta ahora no se han encontrado reportes sobre las propiedades termoluminiscentes del  $AlF_3$ . Con el transcurso del tiempo las muestras M1, M2 y M5 se hidrolizan, obteniéndose la fase quiolita ( $Na_5Al_3F_{14}$ ) en proporción de 4.9 % respecto a la fase topacio (92.2 %) y  $AlF_3$  (2.9 %). La muestra M6 contiene un aluminosilicato hidratado  $Al_3Si_2O_7(OH)_3$  en proporción de 2.5 % en peso. En cambio, las fases en el compósitos topacio/corindón (M3, M4, M7 y M8) permanecen estables con el transcurso del tiempo.



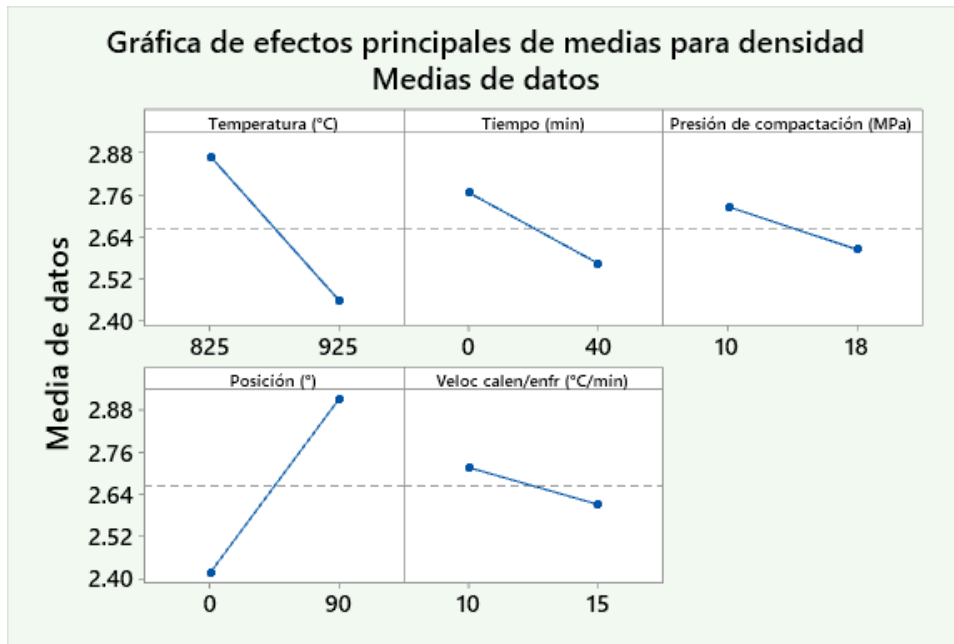
consideró en el análisis estadístico, maximizar la porosidad residual como segunda variable de respuesta.

#### 4.5.1. Optimización de factores sobre la variable de respuesta (densidad promedio) por medio de la gráfica de efectos principales e interacciones

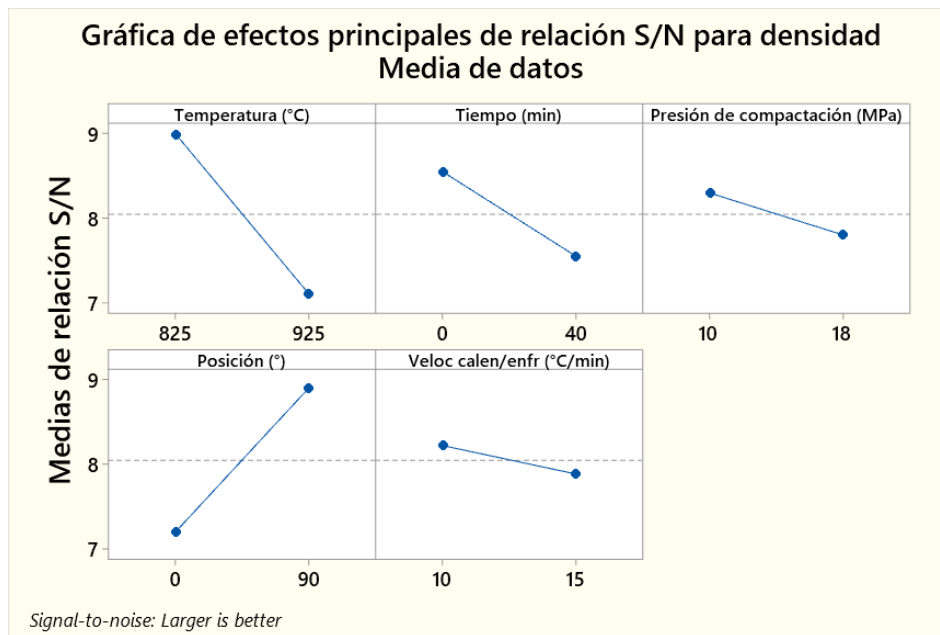
Con el objetivo de determinar los niveles óptimos en que debe fijarse cada factor, se analizó de qué manera afectan los diferentes niveles a las variables de respuestas consideradas utilizando el Software estadístico Minitab 19, a través de las gráficas de efectos principales, en las que se analizan las diferencias entre las medias y análisis S/N para cada nivel de los factores involucrados (Tabla 14). Las Figuras 80-82 muestran las gráficas de los efectos principales de los factores estudiados para el análisis de medias y la relación señal/ruido con las interacciones de los efectos principales (TxT y TxPC). Dicho estudio proporciona una estimación de la densidad obtenida para los niveles de cada factor, en donde los puntos de la gráfica representan las medias de las variables de respuestas y debido a que se desea maximizar dichas respuestas, se seleccionan los niveles que producen las medias más altas, siendo éstos los niveles óptimos de sinterización.

**Tabla 14.** Análisis de medias de respuestas y relación señal-ruido de la densidad de las muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental.

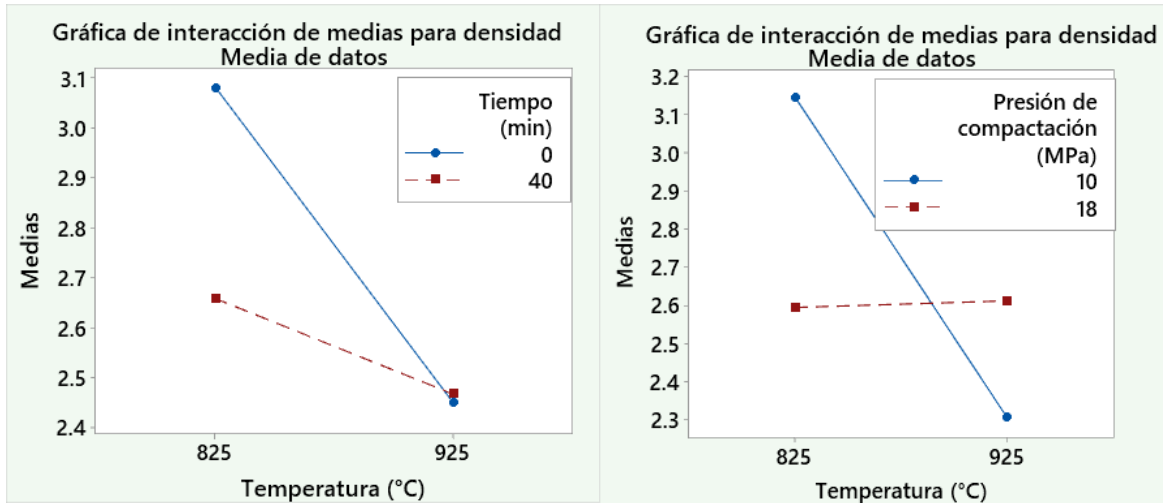
Identificación	Parámetro	Análisis de medias		Análisis de relación señal-ruido	
		Nivel 1	Nivel 2	Nivel 1	Nivel 2
<b>A</b>	Temperatura (°C)	2.9	2.5	9.0	7.1
<b>B</b>	Tiempo (min)	2.8	2.6	8.5	7.5
<b>AxB</b>	Temperatura x Tiempo	2.8	2.6	8.3	7.8
<b>C</b>	Presión de compactación (MPa)	2.7	2.6	8.3	7.8
<b>AxC</b>	Temperatura x Presión	2.9	2.4	8.8	7.3
<b>D</b>	Posición (°)	2.4	2.9	7.2	8.9
<b>E</b>	Velocidad calen/enfr (°C/min)	2.7	2.6	8.2	7.9



**Figura 80.** Gráfica de efectos principales de medias para maximizar la densidad de las muestras sinterizadas.



**Figura 81.** Gráfica de efectos principales de relación S/N para maximizar la densidad de las muestras sinterizadas.



**Figura 82.** Gráfica de interacción de medias para maximizar la densidad en los factores de temperatura-tiempo (T<sub>xt</sub>) y temperatura-presión de compactación (T<sub>xPC</sub>).

➤ **Condiciones óptimas I:**

En la Tabla 15 se presenta los niveles óptimos de los factores estudiados que conducen al incremento de la densidad. El análisis de relación S/N muestra que para lograr la mayor densidad se deben mantener las mismas condiciones óptimas que en el análisis de medias.

**Tabla 15.** Niveles óptimos I que conducen al incremento de la densidad en la sinterización de las muestras de diseño experimental para análisis de medias y relación S/N.

Identificación	Parámetro	Análisis de medias	Análisis de relación S/N
		Condiciones óptimas	Condiciones óptimas
A	Temperatura (°C)	825 °C	825 °C
B	Tiempo (min)	0 min	0 min
C	Presión de compactación (MPa)	10 MPa	10 MPa
D	Posición (°)	90 °	90 °
E	Velocidad calent/enfr(°C/min)	10 °C/min	10 °C/min

#### 4.5.2. Análisis de varianza (ANOVA) para maximizar la variable de respuesta de densidad promedio

Tomando en cuenta los resultados anteriores, se realizó el análisis de varianza (ANOVA) para verificar los factores e interacciones que son estadísticamente significativos. El ANOVA para la variable de respuesta de densidad se muestra en las Tablas 16 y 17. El mayor porcentaje de contribución en la variación de la densidad corresponde a los factores D, A e interacción AxC con valores de 39.2 %, 21.5 % y 23.6 %, respectivamente. El factor E obtuvo el porcentaje de contribución más bajo (1 %). Cuando la contribución de un factor es pequeña, la suma de los cuadrados para el factor se combina con el error. Este proceso de ignorar la contribución de un factor seleccionado y posteriormente ajustar las contribuciones de otros factores se conoce como agrupación. Como la varianza del error (Ve) en la Tabla 16 es cero, la razón de varianza y la suma pura de cuadrados (S') no pueden calcularse. En este caso las contribuciones porcentuales se calculan primero usando la suma de cuadrados. Luego, si existen factores insignificantes, se agrupan y se calculan los porcentajes usando las sumas puras de cuadrados (ver Tabla 17), con una variación en la medición de la variable de respuesta del 6.7 % ( contribución del error experimental).

**Tabla 16.** ANOVA de medias para maximizar la densidad de los compósitos topacio/corindón.

<b>Columna</b>	<b>Factores</b>	<b>F</b>	<b>S</b>	<b>V</b>	<b>P</b>
<b>1</b>	A	1	0.3	0.3	22.5
<b>2</b>	B	1	0.1	0.1	4.7
<b>3</b>	AXB	1	0.1	0.1	5.7
<b>4</b>	C	1	0.0	0.0	1.4
<b>5</b>	AXC	1	0.3	0.3	24.5
<b>6</b>	D	1	0.5	0.5	40.2
<b>7</b>	E	1	0.0	0.0	1.0
<b>ERROR</b>		0	0.0		
<b>TOTAL</b>			<b>1.3</b>		<b>100.0</b>



**Tabla 17.** ANOVA de medias agrupadas para maximizar la densidad de los compósitos topacio/corindón.

Columna	Factores	f	S	V	F (Agrupado)	S''	P (Agrupado)
1	A	1	0.3	0.3	23.5	0.3	21.5
2	B	1	0.1	0.1	5.0	0.1	3.8
3	AXB	1	0.1	0.1	6.0	0.1	4.8
4	C	1	0.0	0.0	1.5	0.0	0.5
5	AXC	1	0.3	0.3	25.6	0.3	23.6
6	D	1	0.5	0.5	42.0	0.5	39.2
7	E	1	0.0	0.0			
<b>ERROR</b>		0	0.0				<b>6.7</b>
<b>TOTAL</b>			<b>1.3</b>				<b>100.0</b>

#### 4.5.3. Optimización de factores sobre la variable de respuesta de porosidad residual por medio de la gráfica de efectos principales e interacciones

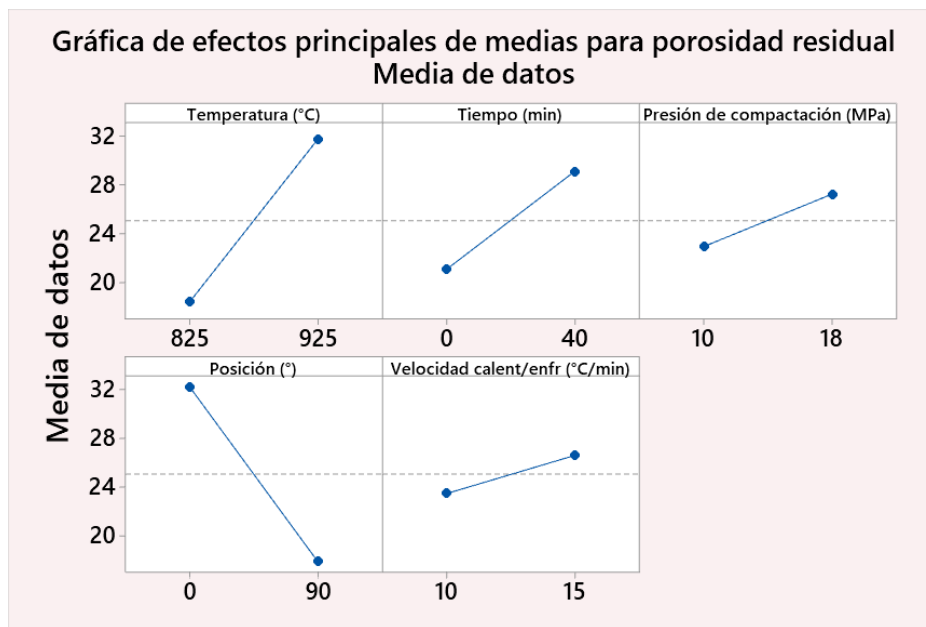
En la Tabla 18 se muestra el análisis de medias y de relación señal/ruido para la variable de respuesta de porosidad residual, con las gráficas de los efectos principales y de interacción presentadas en las Figuras 83-85. La Tabla 19 muestra los niveles óptimos de sinterización que conducen al incremento de la porosidad residual (condiciones óptimas 2).

**Tabla 18.** Análisis de medias de respuestas y relación señal-ruido de la porosidad residual de las muestras sinterizadas de acuerdo con el diseño experimental.

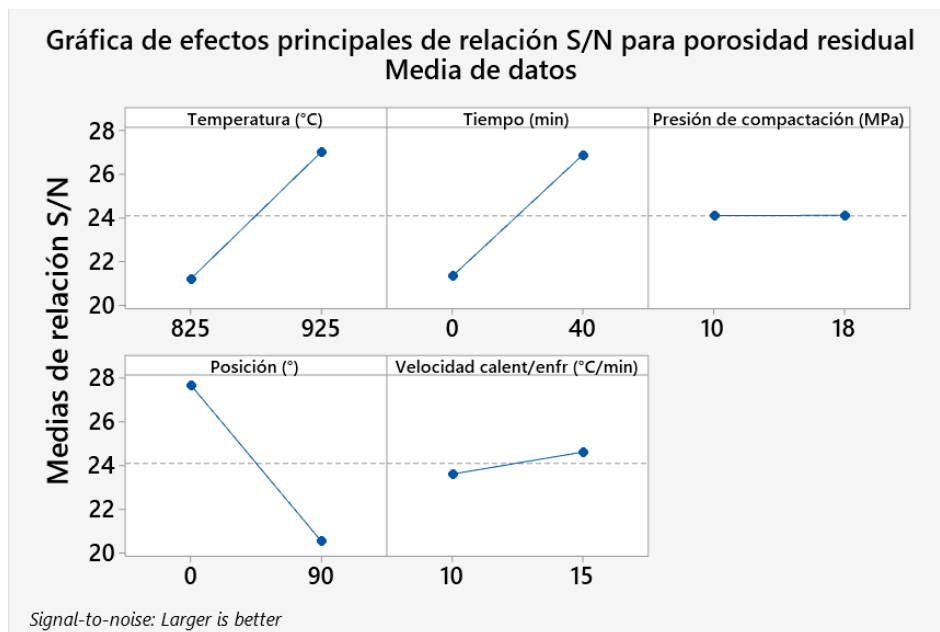
Identificación	Parámetro	Análisis de medias		Análisis de relación señal-ruido	
		Nivel 1	Nivel 2	Nivel 1	Nivel 2
A	Temperatura (°C)	18.4	31.7	21.2	27.0
B	Tiempo (min)	21.0	29.1	21.3	26.9
AxB	Temperatura x Tiempo	22.2	27.9	21.8	26.4
C	Presión de compactación (MPa)	22.9	27.2	24.1	24.1
AxC	Temperatura x Presión	19.4	30.8	22.3	25.9
D	Posición (°)	32.2	17.9	27.7	20.5
E	Velocidad calen/enfr (°C/min)	23.5	26.6	23.6	24.6

En comparación con el análisis de medias, para maximizar la porosidad residual en el análisis S/N, es posible al utilizar cualquiera de los dos niveles de presión de compactación

(10 y 18 MPa), obteniendo un conjunto de parámetros más robusto de las condiciones de sinterización.

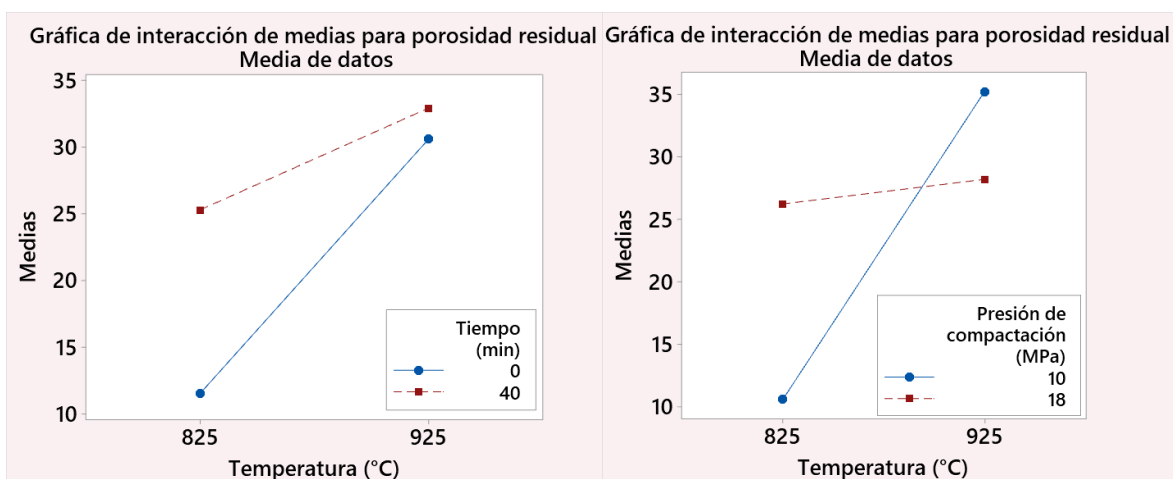


**Figura 83.** Gráfica de efectos principales de medias para maximizar la porosidad residual de las muestras sinterizadas.



**Figura 84.** Gráfica de efectos principales de relación S/N para maximizar la porosidad de las muestras sinterizadas.

Las gráficas de interacción de porosidad residual de la Figura 85 demuestran que, la respuesta no se ve afectada por la interacción de Txt, debido a que las líneas no se cruzan, sin embargo, tampoco son paralelas, por lo que se concluye que los factores analizados se encuentran interactuando débilmente. Caso contrario ocurre con los parámetros temperatura (T) y presión de compactación (PC), en donde las líneas se cruzan, es decir, que la influencia de ambos tiene una fuerte interacción sobre la porosidad residual de los compósitos.



**Figura 85.** Gráfica de interacción de medias para maximizar la porosidad residual en los factores de temperatura-tiempo (Txt) y temperatura-presión de compactación (TxPC).

➤ **Condiciones óptimas 2:**

**Tabla 19.** Niveles óptimos 2 que conducen al incremento de la porosidad residual en la sinterización de las muestras de diseño experimental para análisis de medias y relación S/N.

Identificación	Parámetro	Análisis de medias	Análisis de relación S/N
		Condiciones óptimas	Condiciones óptimas
A	Temperatura (°C)	925 °C	925 °C
B	Tiempo (min)	40 min	40 min
C	Presión de compactación (MPa)	18 MPa	10-18 MPa
D	Posición (°)	0 °	0 °
E	Velocidad calent/enfr(°C/min)	15 °C/min	15 °C/min

#### 4.5.4. Análisis de varianza (ANOVA) para maximizar la variable de respuesta de porosidad residual

El análisis ANOVA para el incremento de la porosidad residual del material sinterizado se muestra en las Tablas 20 y 21. El mayor porcentaje de contribución en la variación de la porosidad residual corresponde a los factores D, A e interacción AxC con valores de 37.0 %, 25.7 % y 18.0 %, respectivamente. La contribución del error experimental fue de 6.8 %.

**Tabla 20.** ANOVA de medias para maximizar la porosidad de los compósitos topacio/corindón.

Columna	Factores	F	S	V	P
1	A	1	319.3	319.3	26.7
2	B	1	107.2	107.2	9.0
3	AXB	1	50.0	50.0	4.2
4	C	1	25.8	25.8	2.2
5	AXC	1	227.3	227.3	19.0
6	D	1	454.2	454.2	38.0
7	E	1	11.6	11.6	1.0
<b>ERROR</b>		0	0.0		
<b>TOTAL</b>			<b>1195.4</b>		<b>100.0</b>

**Tabla 21.** ANOVA de medias agrupadas para maximizar la porosidad residual de los compósitos topacio/corindón.

Columna	Factores	F	S	V	F (Agrupado)	S''	P (Agrupado)
1	A	1	319.3	319.3	27.5	307.7	25.7
2	B	1	107.2	107.2	9.2	95.6	8.0
3	AXB	1	50.0	50.0	4.3	38.4	3.2
4	C	1	25.8	25.8	2.2	14.2	1.2
5	AXC	1	227.3	227.3	19.6	215.7	18.0
6	D	1	454.2	454.2	39.1	442.6	37.0
7	E	1	11.6	11.6			
<b>ERROR</b>		0	0.0				<b>6.8</b>
<b>TOTAL</b>			<b>1195.4</b>				<b>100.0</b>

#### 4.6. Conclusiones

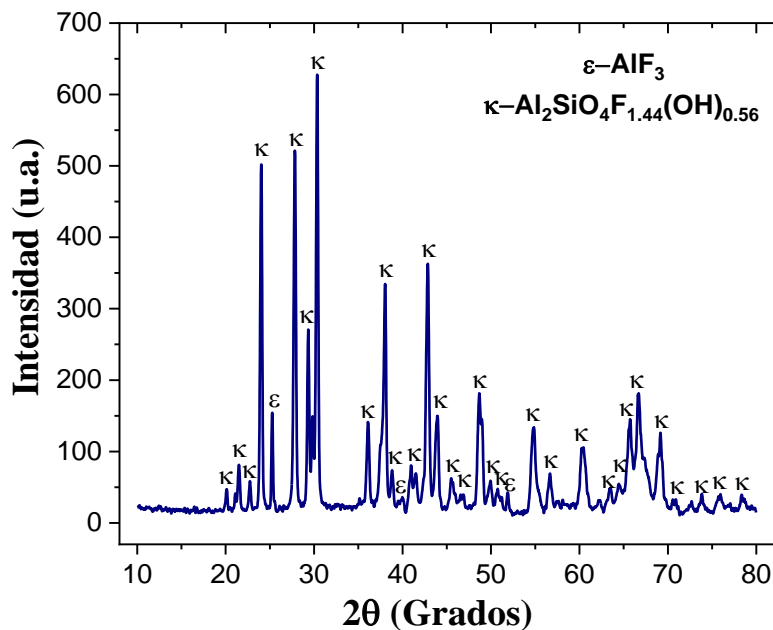
- De acuerdo con el diseño experimental  $L_8$  de Taguchi, el compuesto topacio/corindón con mayor proporción de corindón se obtiene con los niveles más altos (temperatura 925 °C y tiempo 40 min), correspondientes a M7 y M8, con 23 % y 50 % en peso de corindón, respectivamente. Los niveles más altos propician una mayor porosidad debido a que la reacción de formación *in situ* de corindón está acompañada de la liberación de los subproductos gaseosos  $\text{SiF}_4$  y HF. La microestructura se caracteriza por los cuellos entre las partículas y por la intercara entre la matriz de topacio y las partículas del corindón formado en la matriz, con una morfología de placas hexagonales distribuidas uniformemente de tamaño de partícula promedio de  $0.980 \pm 0.68 \mu\text{m}$  (M7) y  $1.880 \pm 0.83 \mu\text{m}$  (M8).
- La muestra M3 correspondiente al material bifásico (T-F), sinterizada a 825 °C, 40 min, 10 MPa de presión de compactación, 90 ° y velocidad de calentamiento/enfriamiento de 15  $\text{cm}^3/\text{min}$ , presentó la densidad más alta (3.13  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) con 9.5 % de corindón y porosidad residual de 12.15 %.
- El análisis de TG/CDB de los compósitos posterior a la sinterización, muestra que la reacción de formación de corindón se llevó a cabo de forma completa. Los compósitos topacio/corindón (muestras M3, M4, M7 y M8) muestran estabilidad en sus fases a 90 días después de su sinterización mientras que las muestras de material bifásico (T-F) que contienen  $\text{AlF}_3$  se hidrolizan en el mismo lapso, presentando la fase quiolita ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) en proporción de 4.9 % respecto a la fase topacio (92.2 %) y  $\text{AlF}_3$  (2.9 %).
- Los niveles óptimos de los factores considerados en el estudio e incluidos en el análisis de medias y la relación S/N que conducen al incremento de la densidad son: temperatura 825 °C, tiempo 0 min, presión de compactación 10 MPa, posición de la pastilla en el reactor 90 ° y velocidad de calentamiento/enfriamiento 10 °C/min y para la maximización de porosidad residual son: 925 °C, 40 min, 18 MPa, 0° y 15 °C/min.

- El análisis de varianza (ANOVA) para medias y relación S/N para el diseño  $L_8$  de Taguchi mostró que los parámetros que son estadísticamente significativos y que afectan la variabilidad en la densidad y porosidad residual de los compósitos sinterizados fueron D (posición de la pastilla), A (temperatura) e interacción AxC (temperatura-presión de compactación) con valores de 39.2 %, 21.5 % y 23.6 % (para maximizar la densidad) y 37.0 %, 25.7 % y 18.0 % de contribución (para maximizar la porosidad), respectivamente. El factor E (velocidad calentamiento/enfriamiento) obtuvo el porcentaje de contribución más bajo (del 1 %) siendo este, insignificante. La variación en la medición de la variable de respuesta fue de 6.7 % (contribución del error experimental).

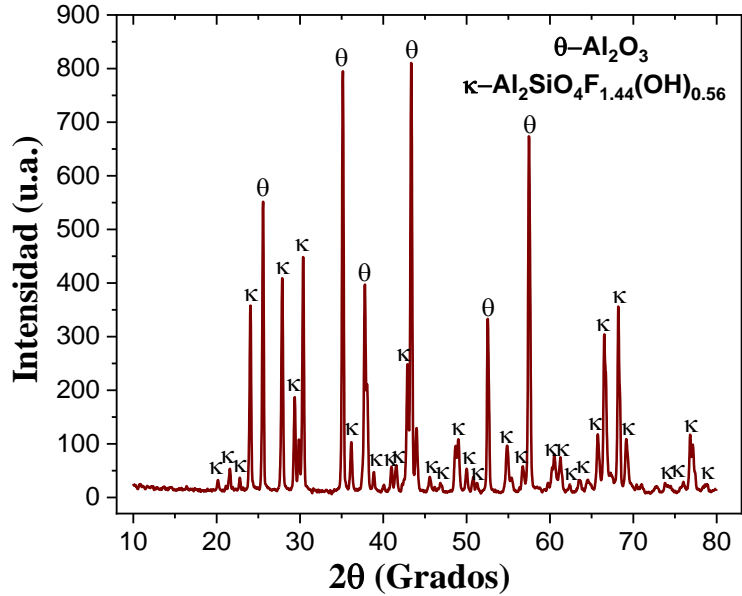
# CAPÍTULO V: Verificación de condiciones óptimas de sinterización por determinación de CTE, $E_g$ , propiedades mecánicas y TL de los compósitos

## 5.1. Pruebas de verificación de condiciones óptimas de sinterización

Las reflexiones características de DRX del material bifásico (T-F) y del compuesto topacio/corindón se muestran en las Figuras 86 y 87, respectivamente, con proporciones de fase de 95.5 % de topacio y 0.5 % de  $AlF_3$  para la sinterización de las muestras bajo condiciones 1 (incremento de densidad) y de 40.9 % de topacio y 59.1 % de corindón para las condiciones óptimas 2 (incremento de porosidad). Es importante mencionar que las mediciones se realizaron por triplicado. En la Tabla 22 se presentan los resultados de densidad y porosidad del material sinterizado bajo dichas condiciones óptimas 1 y 2, obteniéndose una densidad y porosidad máxima de  $3.31 \text{ g/cm}^3$  y 44.16 %, respectivamente.



**Figura 86.** Patrón de difracción de rayos X de muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas 1 de incremento de densidad (κ-topacio,  $Al_2SiO_4F_{1.44}(OH)_{0.56}$  y ε-fluoruro de aluminio,  $AlF_3$ ).



**Figura 87.** Patrón de difracción de rayos X de muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas 2 de incremento de porosidad residual ( $\kappa$ -topacio,  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$  y  $\theta$ -corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

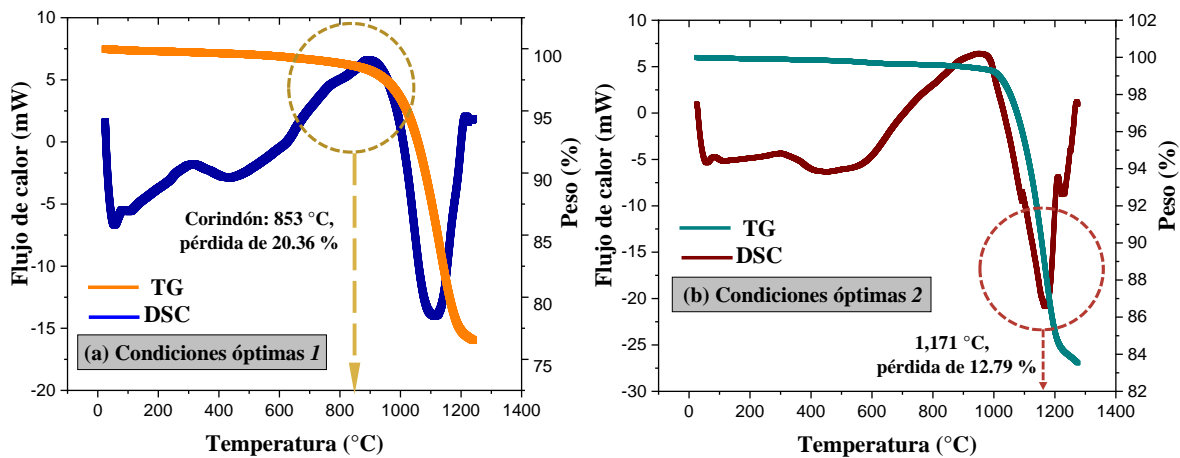
**Tabla 22.** Resumen de resultados de densidad y porosidad residual de muestras sinterizadas bajo las condiciones óptimas.

Condiciones óptimas	Densidad promedio ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Desviación estándar	Porosidad Residual (%)
Condiciones óptimas (1) (Material bifásico T-F)	3.31	0.004	4.56
Condiciones óptimas (2) (Compósito topacio/corindón)	2.12	0.055	44.16

El material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1 experimenta una pérdida de peso promedio del 20.36 % y se encuentra relacionado con el inicio del evento endotérmico de formación de corindón a una temperatura de 853 °C, como se muestra en la Figura 88a. La reacción de formación de corindón (6) es incompleta para dicho material, debido a que la reacción se sigue llevando a cabo al calentar las muestras. Sin embargo, para el compuesto de topacio/corindón obtenido bajo las condiciones óptimas 2, la reacción de formación de corindón se efectuó de forma completa. El evento endotérmico que ocurre

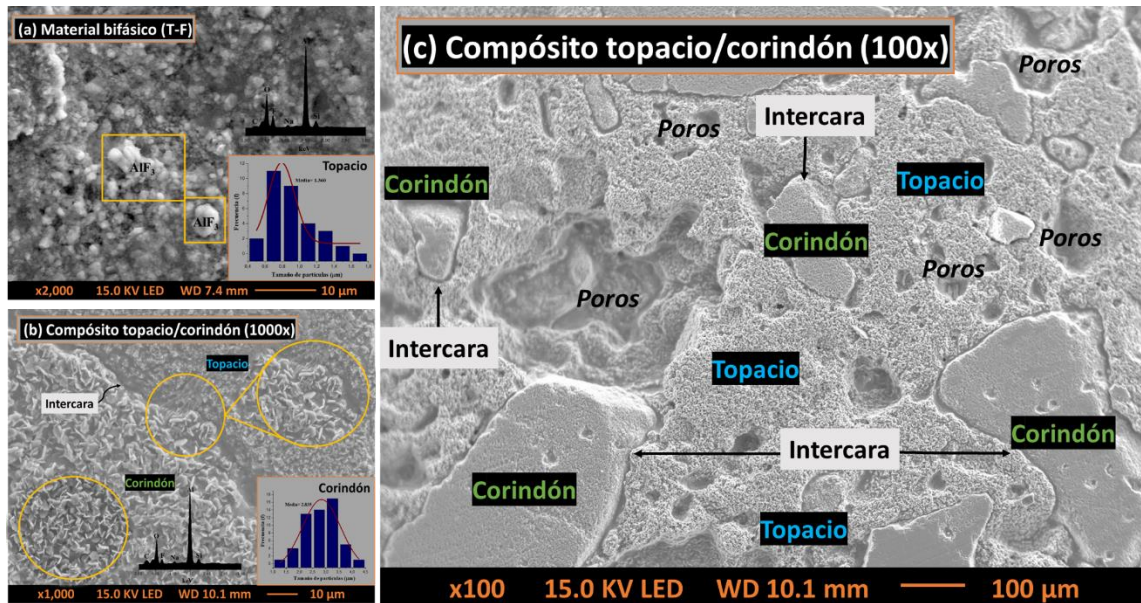


a temperatura de 1171 °C con pérdida de peso de 12.79 % (Figura 88b) se relaciona con la formación de mullita.



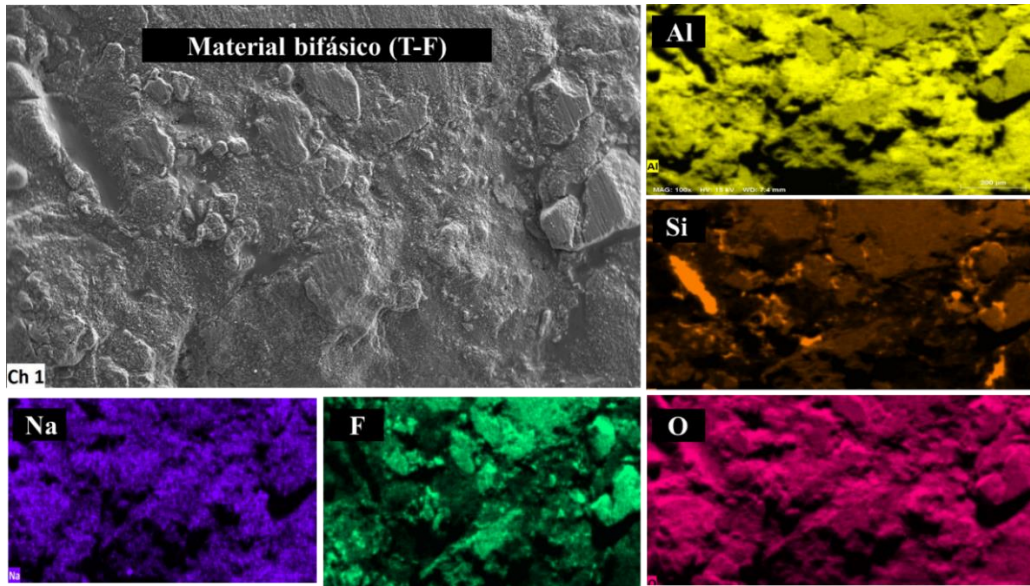
**Figura 88.** TG y CDB de muestras sinterizadas bajo las condiciones óptimas 1 y 2.

De acuerdo con el análisis micrográfico de la Figura 89a, la muestra óptima de material bifásico (T-F) presenta una morfología de aglomerados irregulares correspondiente a la fase topacio distribuida uniformemente con un tamaño de partícula promedio de  $1.360 \pm 0.229 \mu\text{m}$ , con aglomerados irregulares de  $\text{AlF}_3$  sobre la superficie del topacio. Para el compuesto topacio/corindón (condiciones óptimas 2) se observa en la Figura 89b con ampliación de 1000x, una intercara entre las fases de topacio y corindón con la difusión de sus especies. El corindón nuclea y crece desde la superficie del topacio hasta formar cristales con morfología de placas hexagonales de partículas de tamaño de  $2.835 \pm 0.583 \mu\text{m}$ . El mecanismo dominante implica el transporte de material por difusión, las partículas se acercan entre sí difundiendo sus átomos hacia los puntos de contacto permitiendo que dichas partículas se adhieran, con crecimiento de cuello y de grano (Figura 89c). El espectro EEDX de las muestras óptimas confirma la composición de las fases con la presencia de Al, O, Si, F.

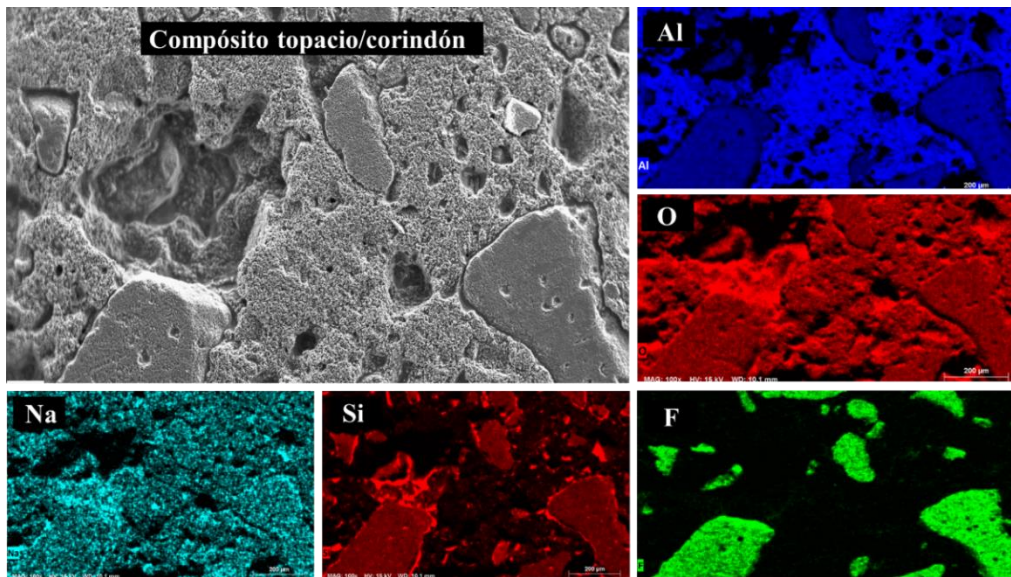


**Figura 89.** Micrografías MEB, espectros EEDX y distribución de tamaños de partículas de (a) material bifásico (T-F), (b) compósito topacio/corindón a 1000x y (c) compósito topacio/corindón a 100x sinterizados bajo condiciones óptimas.

Las Figuras 90 y 91 muestran el análisis del mapeo elemental de las muestras sinterizadas para las condiciones óptimas 1 y 2, respectivamente. Los elementos que componen tanto al material bifásico (T-F) como al compósito topacio/corindón se encuentran distribuidos uniformemente en toda la muestra, sin presentar aglomeraciones.



**Figura 90.** Mapeo elemental del material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1.



**Figura 91.** Mapeo elemental del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2.

## 5.2. Predicción de densidad y porosidad residual

Los resultados predichos de las condiciones óptimas de sinterización 1 y 2 se calcularon con los factores que se consideran significativos, teniendo en cuenta que las condiciones óptimas para las variables de respuestas consideradas en las características de calidad son “Mayor es mejor”. Para calcular el error, la densidad y porosidad predicha se compara con sus valores obtenidos experimentalmente al sinterizar las muestras bajo condiciones óptimas.

### **Densidad predicha**

$$= (\bar{T} + (A_1 - \bar{T}) + ((\overline{AxB})_1 - \bar{T}) + (C_1 - \bar{T}) + ((\overline{AxC})_1 - \bar{T}) + (D_2 - \bar{T}))$$

$$\text{Densidad predicha} = 3.54 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Error} = 6.5 \%$$

### **Porosidad predicha**

$$= (\bar{T} + (A_2 - \bar{T}) + ((\overline{AxB})_2 - \bar{T}) + (C_2 - \bar{T}) + ((\overline{AxC})_2 - \bar{T}) + (D_1 - \bar{T}))$$

$$\text{Porosidad predicha} = 52.57 \%$$

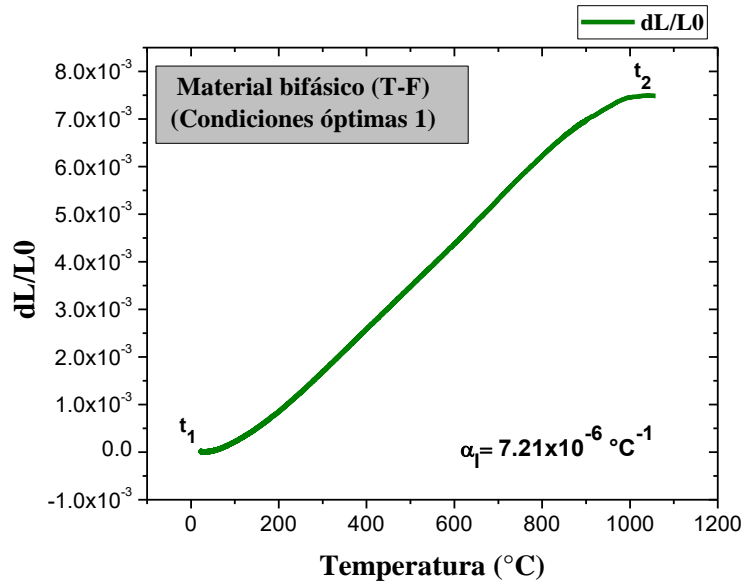
$$\text{Error} = 15.99 \%$$

A partir de los resultados del error, se puede asegurar una buena confiabilidad en los resultados del diseño experimental, ya que el error es menor al 16 %.

## 5.3. Determinación de coeficiente de expansión térmica lineal ( $\alpha_l$ ) (CET) mediante curvas dilatométricas

Con el objetivo de analizar la estabilidad térmica y el control de las muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas por el efecto del calentamiento impuesto en las pruebas de termoluminiscencia para su posible aplicación en dosimetría, se realizaron pruebas de dilatometría en un rango de temperatura entre 0 °C y 1100 °C. La muestra óptima de material bifásico (T-F) presentó una expansión de  $7.5 \times 10^{-3} \%$ , manteniendo un comportamiento lineal con la temperatura, sin contracción del material con un CET de  $7.21 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  desde 23-1100 °C ( $t_1$  a  $t_2$ ), como se observa en la Figura 92. En cambio, el compuesto topacio/corindón muestra una contracción despreciable, de  $1 \times 10^{-4} \%$  en un rango de temperatura desde 598 °C hasta 608 °C, mostrando una estructura más compacta y siendo este rango un indicativo de la temperatura de sinterización en la que los mecanismos

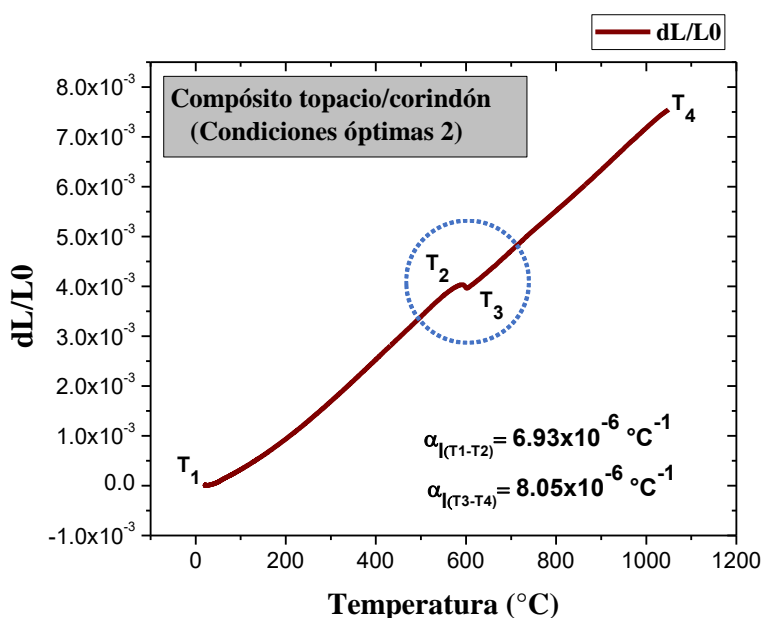
de densificación se activan (transporte de material por difusión) y se combinan con los no densificantes (transporte de vapor). El CET que abarca desde los 21 °C hasta 597 °C ( $T_1$  a  $T_2$ ) es de  $6.93 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , como se observa en la Figura 93.



**Figura 92.** Curva dilatométrica de material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1 (incremento de densidad).

A temperaturas entre 609 °C y 1050 °C, el compuesto topacio/corindón experimenta una dilatación del  $3.5 \times 10^{-3} \%$ , como resultado de un mayor acercamiento de sus partículas por la excitación de los átomos siendo el mecanismo dominante el transporte de vapor, ya que implica la descomposición del topacio en una fase de vapor transitoria por medio de la pérdida de  $\text{SiF}_4$  y  $\text{HF}$ , con una la formación *in situ* del corindón remanente de la sinterización, aportando mayor volumen al compuesto al formarse espacios vacíos en la estructura de la matriz, con un CET de  $8.05 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  desde  $T_3$  a  $T_4$ . Los valores de CET reportados en la literatura tanto del topacio como del corindón, cambian dependiendo de las impurezas presentes y de la estequiometría del topacio. El CET del topacio en su forma mineral varía entre  $4.11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  hasta  $6.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  en un rango de temperatura de 20-1000 °C [192-195] y el CTE del corindón es de  $7.3 \times 10^{-6}$  a  $8.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  desde 20 °C a 1024 °C [195]. Stuckey y Romero [196] determinaron que la expansión térmica del topacio está entre 0.2 - 0.4 % comparada a la del corindón (0.4 - 0.6 %).

Los resultados de CTE obtenidos para el compuesto sintético de topacio/corindón se encuentran dentro del rango de CTE reportados, confirmando una mayor dilatación del compuesto con el aumento de la proporción de fase de corindón en la matriz de topacio. Es decir, que la formación de corindón está vinculada con la expansión del compuesto. Sin embargo, la dilatación del material no experimenta cambios dimensionales considerables y ocurrencia de reacciones en el rango de temperaturas del análisis de termoluminiscencia (0-400 °C). Por lo tanto, se garantiza que el compuesto topacio/corindón es estable térmicamente en el rango de prueba de TL.



**Figura 93.** Curva dilatométrica de compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2 (incremento de porosidad).

#### 5.4. Medición de microdureza Vickers (HV)

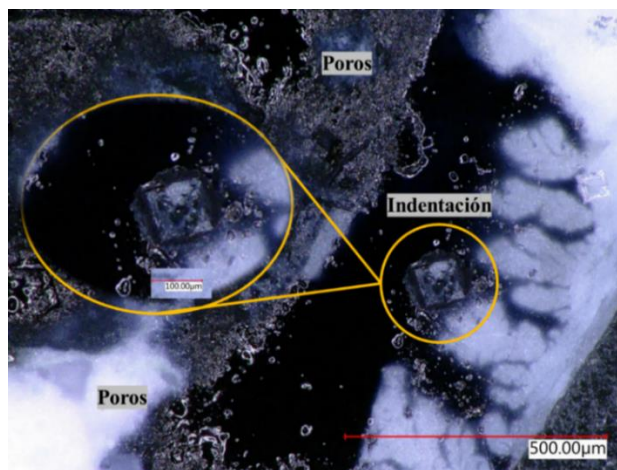
En la Tabla 23 se presenta una comparación de los resultados de microdureza Vickers de las muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas. El compuesto topacio/corindón (condiciones óptimas 2) obtuvo el valor más alto de dureza, con 41.1 HV en comparación con el material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1. Por lo que es posible asegurar, que la presencia de corindón es benéfica para aumentar la dureza del compuesto. Dichos resultados son consistentes con la escala de dureza Mohs, ya que el valor para el

corindón (9 en escala Mohs) se encuentra por encima del valor del topacio (8 en escala Mohs).

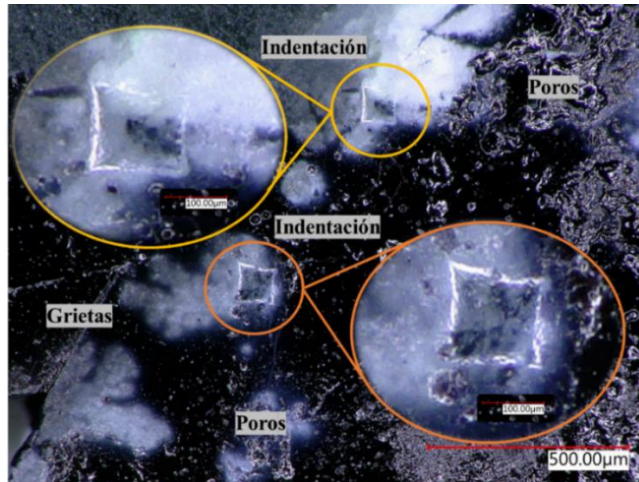
**Tabla 23.** Resultados de microdureza Vickers para muestras sinterizadas bajo las condiciones óptimas.

Condiciones óptimas	Dureza promedio (HV)	Desviación estándar
Condiciones óptimas (1) (Material bifásico T-F)	30.7	5.9
Condiciones óptimas (2) (Compósito topacio/corindón)	41.1	3.9

En las Figuras 94 y 95 se observan las micrografías representativas de las huellas resultantes de las indentaciones.



**Figura 94.** Micrografía de la indentación por microdureza Vickers de muestras sinterizadas a las condiciones óptimas 1 de incremento de densidad (material bifásico T-F).



**Figura 95.** Micrografías de la indentación por microdureza Vickers de muestras sinterizadas a las condiciones óptimas 2 de incremento de porosidad (compósito topacio/corindón).

### 5.5. Determinación de módulo de ruptura (MDR) por flexión en 4 puntos

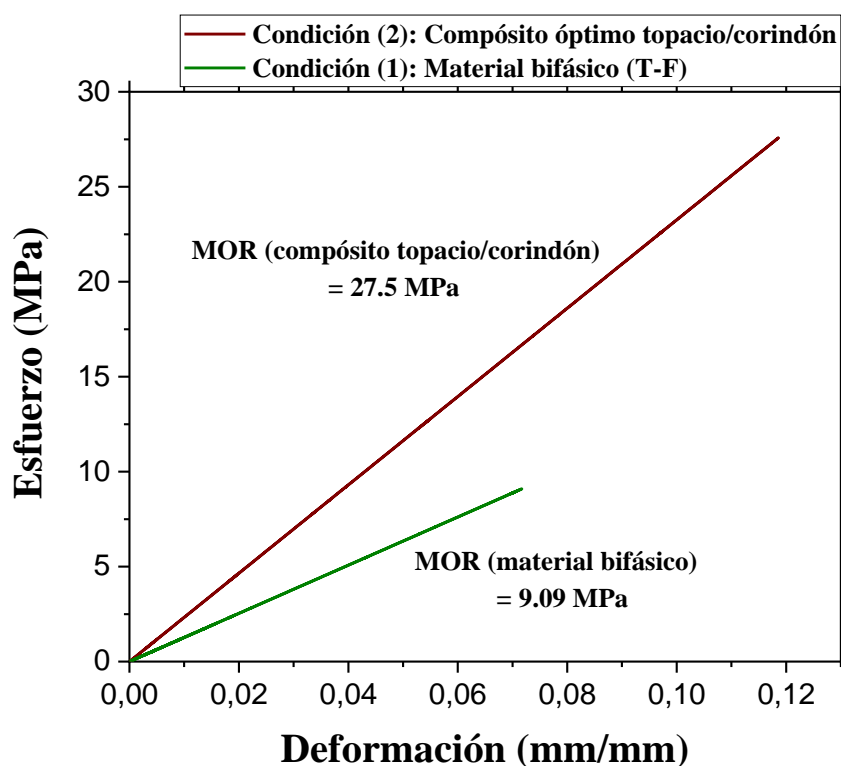
Las curvas de esfuerzo-deformación registradas durante el ensayo de flexión en cuatro puntos, así como el MDR de las muestras sinterizadas bajo las condiciones óptimas de material bifásico (T-F) y compósitos topacio/corindón se muestran en la Figura 96, en donde se aprecia que la deformación del material aumenta proporcionalmente con el esfuerzo. Es importante conocer el MOR porque proporciona la información sobre el esfuerzo máximo de tensión que un material puede soportar hasta romperse [197, 198]. Se observa que el compósito presenta una mayor resistencia a la deformación hasta su posterior rotura, debido a que su MDR es 3 veces mayor que la del material bifásico (T-F). Esto se debe a la presencia del corindón *in situ* formado en la sinterización, que actúa como la fase de reforzamiento, donde la matriz de topacio es la encargada de transferir las cargas hacia las partículas de corindón, presentando una buena adherencia a la matriz. Debido a la fragilidad de las partículas que forman el compósito se observa una región elástica con una deformación plástica nula o limitada. En la Tabla 24 se resumen los resultados del módulo de Young o módulo de elasticidad ( $E$ ) calculado como la pendiente de la curva de esfuerzo-deformación de la Figura 96, así como el MDR.



**Tabla 24.** Comparación de módulo de ruptura (MDR) y módulo de Young ( $E$ ) entre el material bifásico (T-F) y el compuesto topacio/corindón.

Condiciones óptimas (sinterización)	MDR (MPa)	$E$ (MPa)
Material bifásico (T-F)	9.09	1.27
Compósito topacio/corindón	27.5	2.33

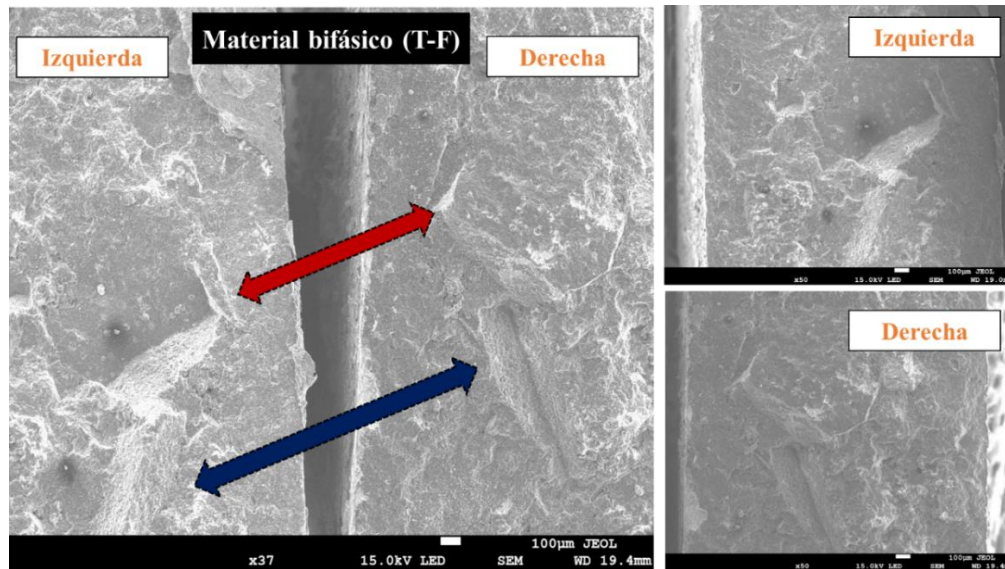
Las propiedades mecánicas se ven mejoradas en el compuesto sinterizado de topacio/corindón bajo las condiciones óptimas. La ruptura en las probetas se produjo en el centro, con líneas de falla generalmente discontinuas, a causa de los diferentes tamaños de granos del corindón producidos durante la sinterización.



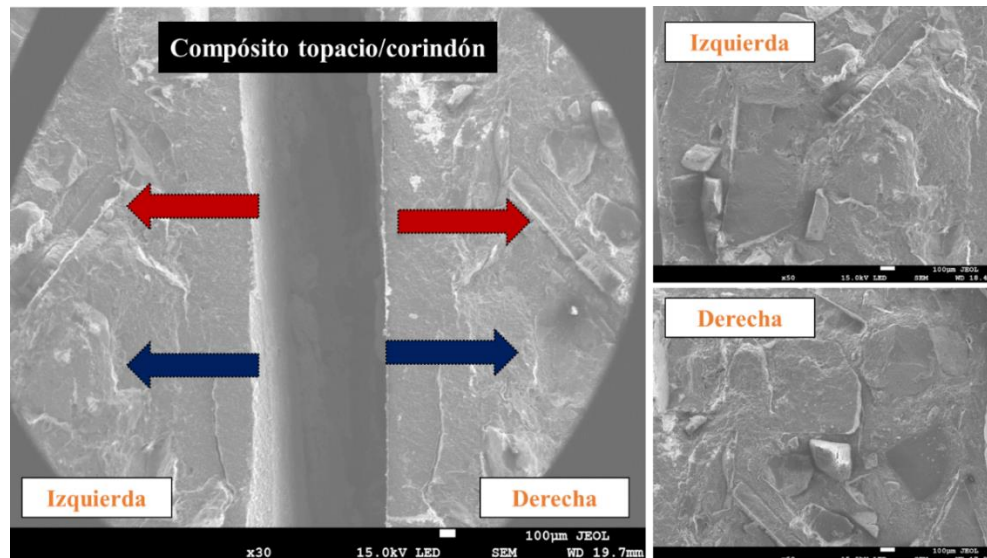
**Figura 96.** Curva de esfuerzo-deformación de muestras sinterizadas a condiciones óptimas / material bifásico T-F y 2 compuesto topacio/corindón.

Las microfotografías de la sección transversal de las superficies de fractura del material bifásico (T-F) y del compuesto topacio/corindón se presentan en las Figuras 97 y 98,

respectivamente. Ambos materiales muestran claramente un modo de fractura típica frágil con la propagación de las grietas a través de los granos de las fases corindón, topacio y fluoruro de aluminio, con deformación plástica nula o limitada. Este comportamiento es más evidente en el topacio, pues presenta clivaje perfecto.

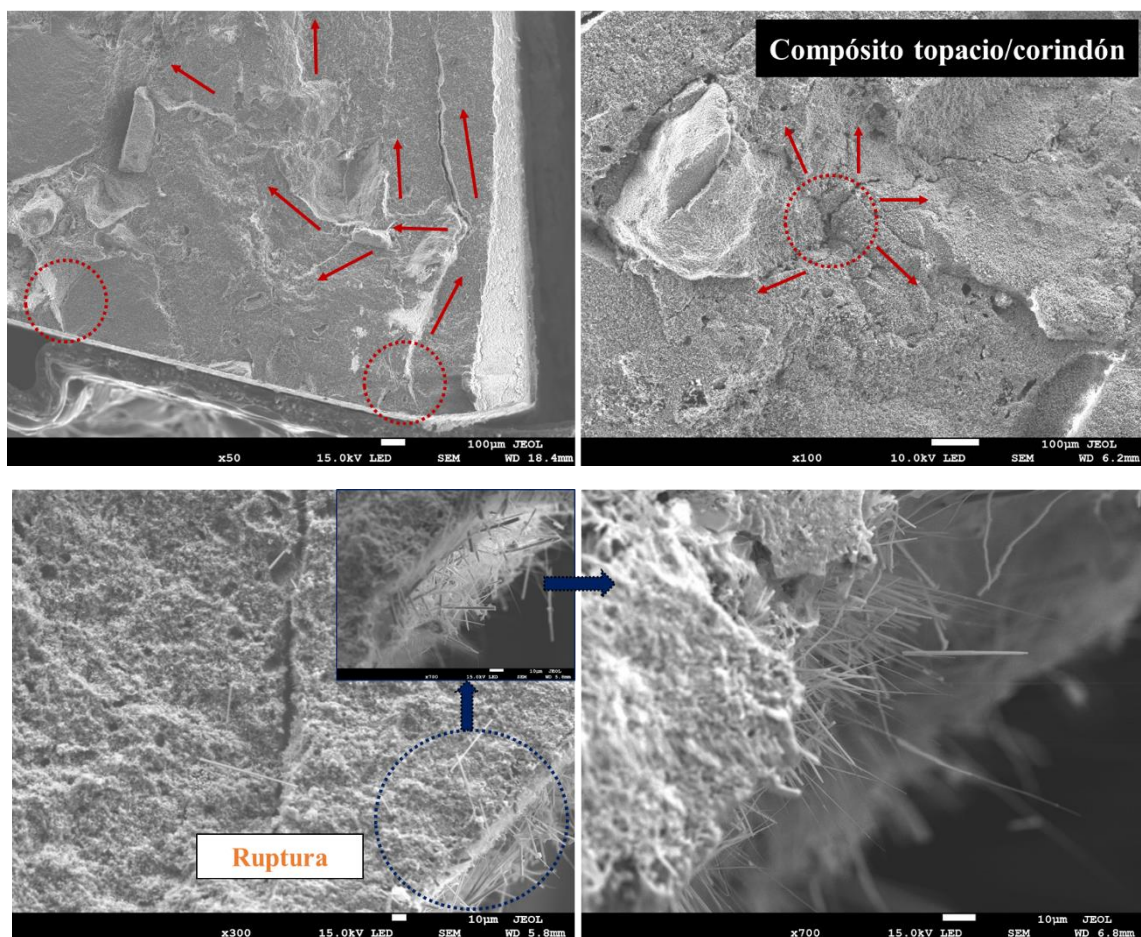


**Figura 97.** Micrografías de la superficie de fractura por flexión en 4 puntos del material bifásico (T-F).



**Figura 98.** Micrografías de la superficie de fractura por flexión en 4 puntos del compuesto topacio/corindón.

De acuerdo con la Figura 99, en el compuesto topacio/corindón la fractura inició cerca de pequeñas grietas o defectos en el material original y se propagó a lo largo de la probeta, en donde las flechas en color rojo representan la dirección en que las grietas se van ramificando, hasta convertirse en una grieta inestable, indicando el posible origen y completa fractura en el compuesto. Las regiones con morfología aparentemente rugosa se explican por la presencia de microporosidad producidas durante la sinterización. En las superficies de fractura se aprecian fibras de la fase corindón, formadas durante la aplicación de la carga en las pruebas de flexión; esta condición microestructural es un factor determinante para la buena adhesión y resistencia de la intercara [199].



**Figura 99.** Propagación de la grieta por la ruptura mediante flexión del compuesto topacio/corindón.

## 5.6. Determinación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) por gráfico de Tauc a partir de la función de Kubelka-Munk

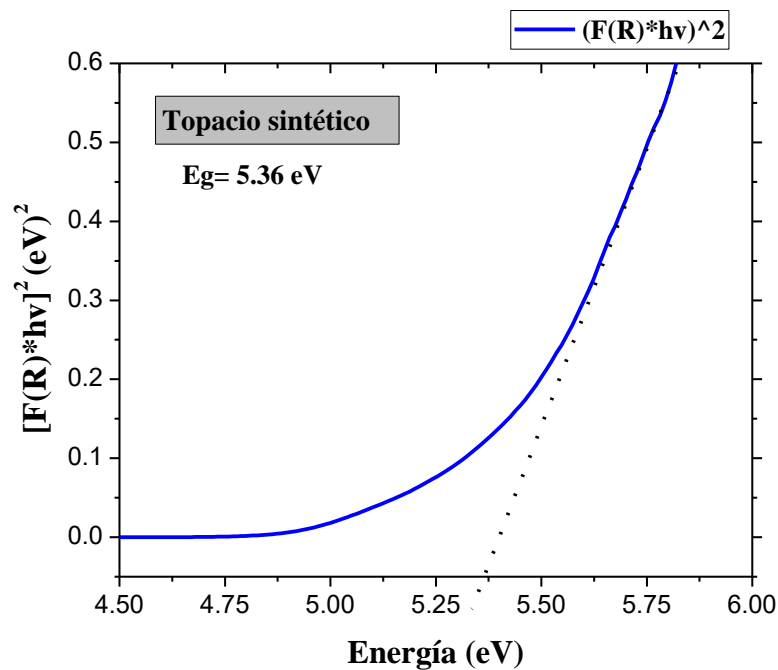
En las Figuras 100 y 101 se presentan los gráficos de Tauc para la determinación de  $E_g$  utilizando la función de Kubelka-Munk  $[F(R)]$  de los polvos de topacio sintético y de las muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas (compósito topacio/corindón), respectivamente. Se realizó una comparación del  $E_g$  del topacio sintetizado y del compósito topacio/corindón, con el propósito de determinar el efecto que tiene producir el material compuesto, con la formación de la intercara entre las fases de la matriz (topacio) y la fase de reforzamiento/funcional (corindón) sobre los defectos de la red cristalina, debido a que los dichos defectos se posicionan en la banda prohibida. Los valores del  $E_g$  de topacio mineral y de corindón reportados por los diferentes autores se incluyen en la Tabla 25. Hasta donde se logró revisar, en la literatura son escasos los trabajos donde se ha reportado el  $E_g$  del topacio y de ahí surge la importancia y necesidad de determinar dicho valor para el topacio sintético. Al comparar el  $E_g$  del topacio sintético y el reportado en la literatura, se observa que el topacio mineral presenta valores más bajos, desde 2.6 a 4.13 eV, debido a los cambios en la estructura del topacio y a los defectos provocados por el método de síntesis empleado (HYSY-CVD).

**Tabla 25.** Valores de  $E_g$  de topacio natural y corindón reportados en la literatura.

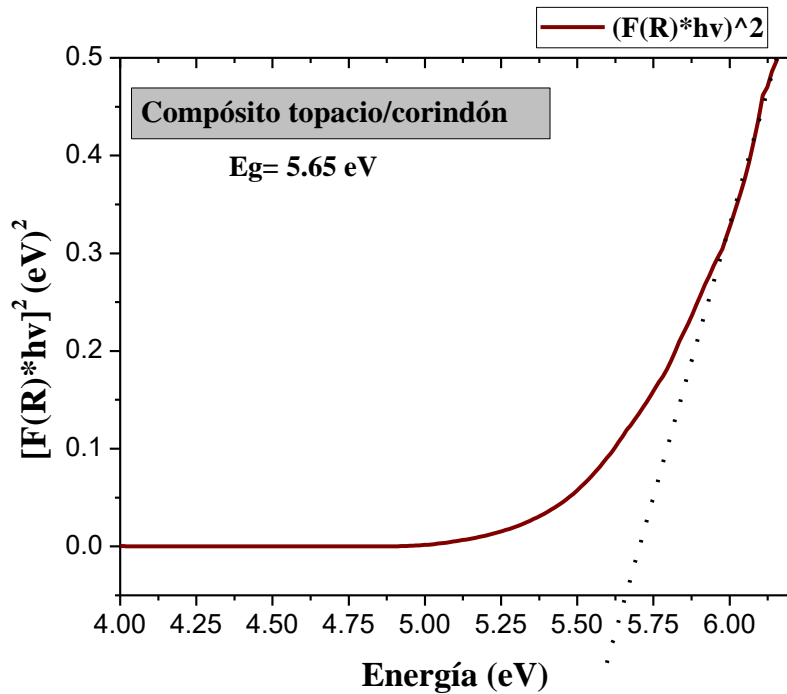
Topacio natural		Corindón	
$E_g$ (eV)	Referencia	$E_g$ (eV)	Referencia
4.13	[200]	8.3	[201, 202]
3.54	[203]	9.9	[204]
2.6-3.2	[205]	8.8	[206]
		5.97	[207]
		9.5	[208]

El  $E_g$  del topacio sintetizado en este trabajo es de 5.36 eV, siendo ligeramente menor que el determinado para el compósito topacio/corindón, con un valor de 5.65 eV. Por lo tanto, los materiales procesados en este estudio se consideran como aislantes ( $>3$  eV), debido a la gran amplitud de brecha de energía que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción. Se considera que un  $E_g$  más amplio puede albergar una mayor población de

trampas asociadas a estados energéticos metaestables y por tanto ser mayor el número de picos revelados por la emisión en las pruebas de TL. Es posible que esté ocurriendo una modificación en la población de trampas y centros de recombinación, donde el valor del  $E_g$  cambia debido a la presencia de las intercaras al formarse el compósito en la sinterización del material. Es decir, a mayor temperatura de sinterización se promueve la formación de un mayor número de vacancias de oxígeno, reflejándose en el comportamiento o en alguna(s) de la(s) propiedades en el material.

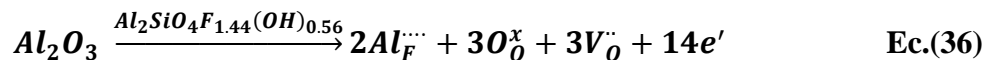


**Figura 100.** Gráfico de Tauc para el cálculo de  $E_g$  de los polvos de topacio sintetizado por HYSY-CVD.



**Figura 101.** Gráfico de Tauc para el cálculo de  $E_g$  del compuesto topacio/corindón sinterizado a condiciones óptimas 2 de incremento de porosidad.

El comportamiento termoluminiscente de los compósitos topacio/corindón se asocia a los defectos de procesamiento y a los centros de color presentes aportados por ambas fases, entre los cuales predominan los centros de  $(AlO_4)^0$  y  $(H_3O_4)^0$ , los que emiten a 460 nm y 380 nm, respectivamente [209, 210]. Los dos centros son parecidos, con la diferencia que en el centro  $(H_3O_4)^0$  tres protones ocupan el sitio  $Al^{3+}$  ion [211]. Entre los defectos presentes a nivel estructural también se encuentran las vacancias (de oxígeno), cuya presencia se puede explicar mediante una reacción de formación de defectos. En esta investigación se propone la siguiente ecuación de formación de defectos empleando la notación de Kröger-Vink [212], que explica la posible transferencia de carga (flujo de electrones) en el compuesto en el proceso de irradiación y de estimulación térmica:



La factibilidad de sugerir el planteamiento de la **Ec.(36)** radica en que las posiciones de flúor en la red pueden ser ocupados por átomos de aluminio, de menor tamaño, dando lugar a la formación de vacancias de oxígeno y al flujo de electrones. En la Tabla 26 se muestran

los radios iónicos (Å) de los elementos que constituyen las fases involucradas (o las fases presentes).

**Tabla 26.** Radios iónicos (Å) de los elementos que componen al compuesto topacio/corindón [111, 213].

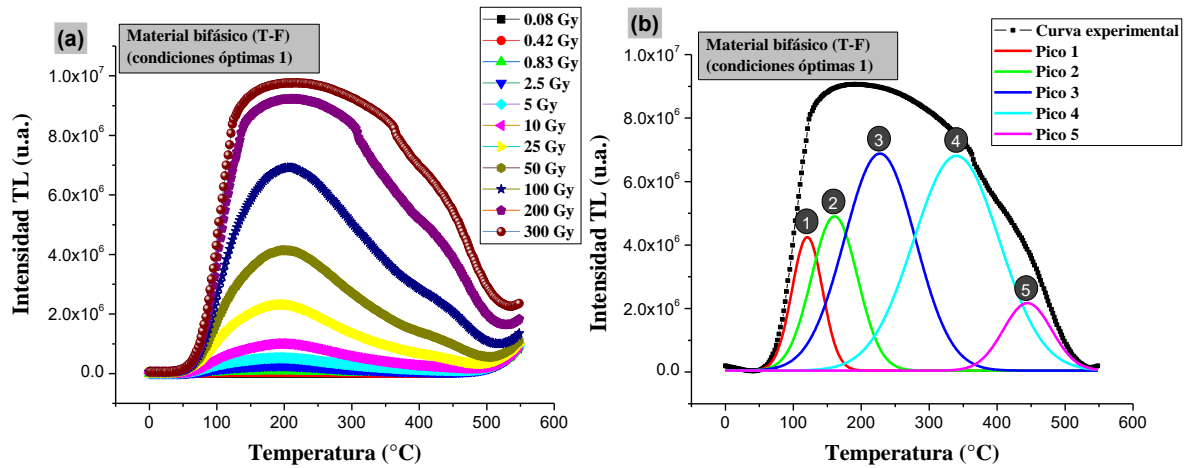
Ion	# Coord. [4]	[6]	[8]
F <sup>-</sup>	1.17	1.19	
Al <sup>3+</sup>	0.53	0.67	
Si <sup>4+</sup>	0.4	0.54	
O <sup>2-</sup>	1.24	1.26	1.28

### 5.7. Curvas de brillo y deconvolución

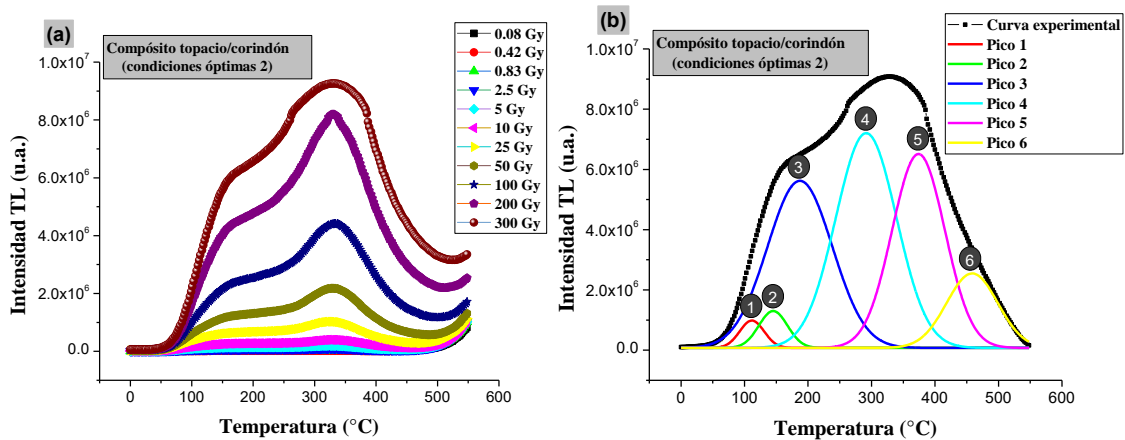
Las curvas de brillo de las muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas 1 y 2, presentan una respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida que aumenta proporcionalmente con respecto a la dosis, desde 0.08 hasta 300 Gy, sin desplazamiento apreciable en la posición de los picos, como se muestra en las Figuras 102a y 103a. A medida que aumenta la dosis el material absorbe más energía y un mayor número de portadores de carga quedan atrapados en las trampas y en los centros de recombinación. Al aumentar la recombinación de los portadores de carga, más haces de fotones se emiten, aumentando así, la intensidad termoluminiscente.

Se realizó la deconvolución a las curvas de brillo de las muestras que presentaron las mejores condiciones de sinterización (muestras optimizadas) de material bifásico (T-F) y del compuesto topacio/corindón, como se muestran en las Figuras 102b y 103b, respectivamente. El material bifásico presenta 5 picos ubicados a 116, 151, 212, 329 y 435 °C, con el pico #3 (212 °C) dentro del rango para la aplicación dosimétrica. Sin embargo, el pico es ancho y puede presentar desvanecimiento rápido con el tiempo debido a los cambios en las condiciones ambientales. En cambio, los picos TL del compuesto topacio/corindón se localizan a de 112, 144, 185, 290, 374 y 458 °C, con un pico principal y útil para dosimetría a 290 °C (#4), encontrándose ligeramente por encima del rango establecido, aumenta con la dosis, es agudo y de mayor intensidad. La temperatura del pico es lo suficientemente alta para garantizar la estabilidad del pico a temperatura ambiente y

suficientemente baja como para que la componente infrarroja de la señal TL espuria que se genera durante la lectura no sea excesiva.



**Figura 102.** (a) Curvas de brillo y (b) deconvolución del material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1.



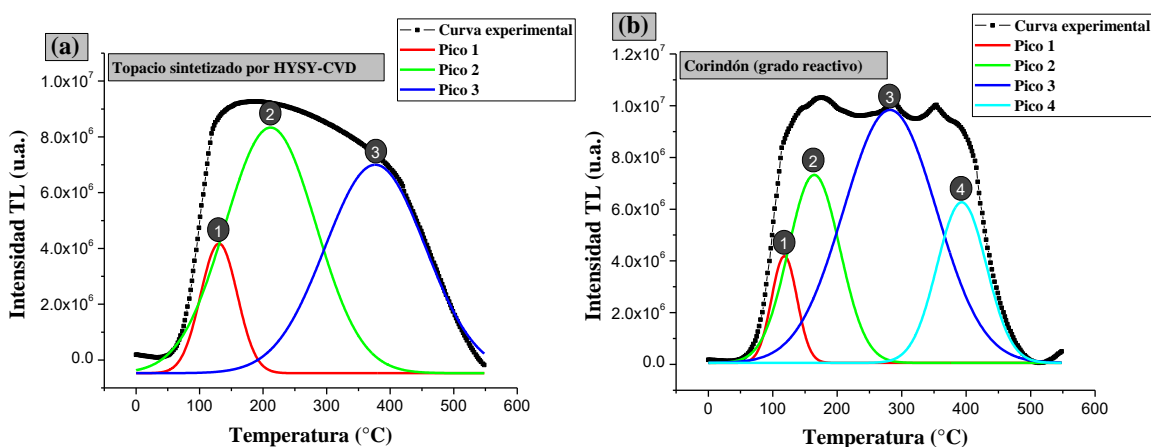
**Figura 103.** (a) Curvas de brillo y (b) deconvolución del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2.

Con el propósito de demostrar que el compuesto óptimo de topacio/corindón cumple con la definición de un material compuesto y que no se trata solamente de una mezcla de fases, se muestra en la Figura 104, el análisis de las curvas de brillo de los materiales constituyentes, es decir, la del topacio sintético obtenido por HYSY-CVD y el corindón (grado reactivo). El pico TL #2 (213 °C) de mayor intensidad que corresponde al topacio sintetizado por HYSY-CVD presenta una mayor amplitud y alto desvanecimiento. El corindón (grado



reactivo) reveló 4 picos a temperaturas de 117, 163, 282 y 392 °C, donde el pico #3 (282 °C) presenta la componente de un rápido desvanecimiento y los picos de menor intensidad aparecen a menor temperatura. Se ha reportado que la curva de brillo TL del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta cuatro picos entre los 50 °C y 360 °C con picos de mayor intensidad a mayor temperatura [63] mientras que otros autores reportan tres picos experimentales ubicados a 142, 279 y 359 °C [214-216].

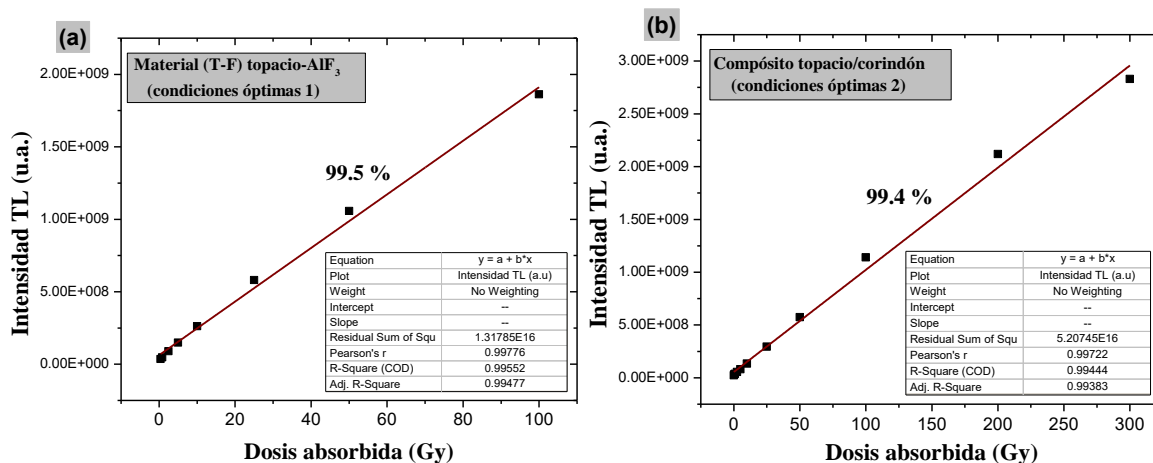
Si se compara la respuesta termoluminiscente de la curva de brillo de la fase continua o matriz (topacio) y del material de refuerzo (corindón) con la del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas (Figura 103b), se aprecia que para el compuesto el número de picos aumenta de 3-4 picos hasta 6 picos, con un leve incremento de 8 °C en la posición del pico principal (pico #4: 290 °C) con respecto al corindón (pico #3: 282 °C). El desplazamiento se atribuye a que el compuesto absorbe mayor energía que transforma en fotones luminosos al recombinarse una mayor concentración de electrones y el mayor número de picos en el compuesto se puede asociar a un mayor número de trampas en comparación con las de las fases constituyentes. Además, los cambios observados en número, amplitud e intensidad los picos observados con el análisis de las curvas de brillo y deconvolución computacional sugieren que el compuesto presenta propiedades termoluminiscentes diferentes a las de los materiales constituyentes.



**Figura 104.** Deconvolución computacional de las curvas de brillo de (a) polvos de topacio sintético y (b) corindón grado reactivo.

La TL integrada en función de la dosis absorbida de las muestras óptimas de material bifásico y del compuesto topacio/corindón se muestran en las Figuras 105a y 105b,

respectivamente. El compuesto óptimo no muestra evidencia de saturación y la respuesta de dosis es lineal desde 0.42 Gy hasta 300 Gy con ajuste del 99.4 %, siendo el rango lineal más amplio obtenido en este trabajo, en comparación con la respuesta TL del compuesto sinterizado a 975 °C durante 0 min (mejor tratamiento) presentado en el Capítulo III (Figura 71c), con dosis desde 5 Gy hasta 300 Gy. En cambio, el material bifásico (T-F) presenta linealidad hasta dosis de 100 Gy.

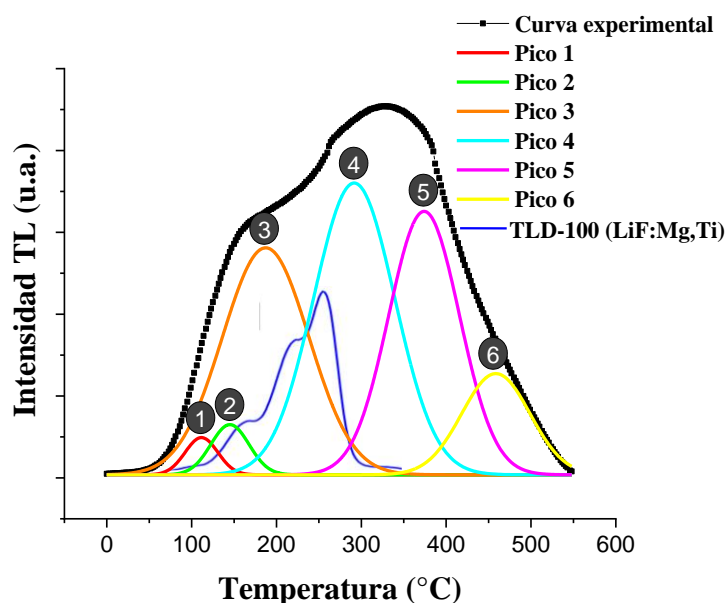


**Figura 105.** Respuesta TL en función de dosis beta (Gy) de **(a)** material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1 y **(b)** compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2.

### 5.8. Comparación de las curva de brillo del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2 con el dosímetro comercial TLD-100

El fluoruro de litio (LiF) es el material con propiedades dosimétricas más estudiado, comercializándose como dosímetro en su forma de TLD-100 (7 % de <sup>6</sup>Li y 92.5 % de <sup>7</sup>Li), con impurezas de magnesio y titanio a 300 y 15 ppm, respectivamente fabricados por Thermo-Fisher Scientific. La curva de brillo del TLD-100 consta de 5 picos característicos (65, 120, 140, 195 y 210 °C), donde la señal del pico 5 (210 °C) se utiliza ampliamente en dosimetría [116, 217]. El TLD-100 es el dosímetro más estudiado y utilizado debido a sus excelentes características para dosimetría, con un intervalo de respuesta lineal que va desde los 10 μGy hasta 1 Gy, sensibilidad, reproducibilidad, repetitividad y bajo desvanecimiento (< 20 % en tres meses) [116].

En la Figura 106 se compara la emisión de la curva de brillo del TLD-100 expuesto a las mismas condiciones que las del compuesto óptimo de topacio/corindón, es decir, irradiación con rayos beta de  $^{90}\text{Sr}$  y una tasa de dosis de 5 Gy/min. Las intensidades de emisión del compuesto sinterizado bajo condiciones óptimas son superiores a las del dosímetro comercial. La posiciones de los picos para ambos materiales varía; el pico útil del compuesto (pico #4) se produce a 290 °C, mientras que el pico 5 del TLD-100 está a 210 °C. El compuesto presenta picos a temperaturas más altas, siendo más estables ya que son menos susceptibles a desvanecerse a temperatura ambiente que aquellos a temperaturas más bajas.

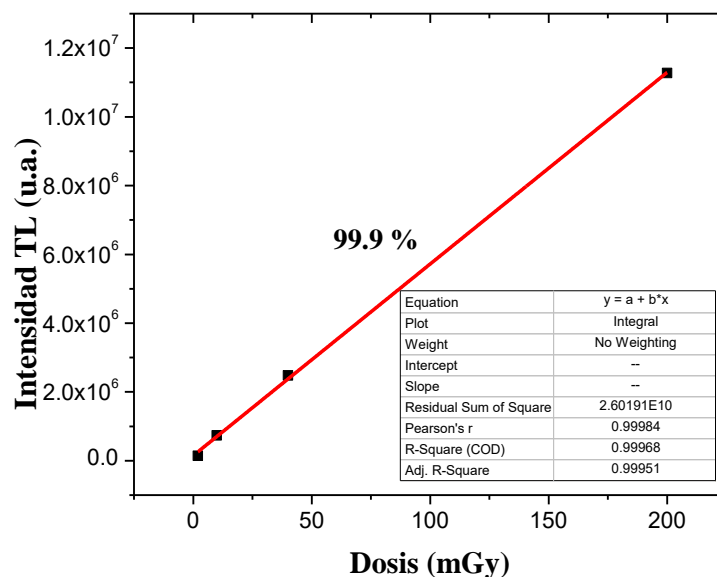


**Figura 106.** Comparación de las curvas de brillo de TLD-100, LiF: (Mg, Ti) con el compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2.

### 5.9. Análisis de detección de la radiación a dosis más bajas (mGy) del compuesto óptimo de topacio/corindón

Dentro de las posibles aplicaciones consideradas para los materiales sinterizados en este estudio se considera la dosimetría personal. Por lo que, resulta necesario realizar un análisis de la detección de la radiación a dosis más bajas. Los dosímetros personales son utilizados en la inspección radiológica de las exposiciones externas como cuerpo entero, extremidades y en zonas específicas que recibe un trabajador que se expone a las radiaciones ionizantes, obtenidas mediante la lectura del dosímetro asignado y llevado por

la persona durante toda la jornada laboral [218]. Se realizó un análisis de detección de la radiación a dosis más bajas. La Figura 107 muestra la intensidad termoluminiscente del compuesto óptimo de topacio/corindón en función de la dosis en mGy. El compuesto presentó una respuesta lineal desde 2 mGy hasta 200 mGy con 99.9 % de ajuste. En este estudio, la detección de dosis más bajas en los compósitos topacio/corindón sugiere su posible aplicación en radioterapia.



**Figura 107.** Respuesta TL en función de dosis más bajas (mGy) de compuesto óptimo de topacio/corindón.

### 5.10. Número atómico efectivo ( $Z_{eff}$ )

El compuesto de topacio/corindón sinterizado a condiciones óptimas presenta un  $Z_{eff}$  de 11.74. Es decir, un número atómico efectivo 1.6 veces superior al del tejido humano. Con base a este parámetro y en cuanto a la aplicación de dosimetría personal, el compuesto topacio/corindón sinterizado en este trabajo no compete ante el dosímetro comercial TLD-100. Sin embargo, el compuesto puede ser una excelente opción para la dosimetría clínica, ambiental y datación geológica.

### 5.11. Dosis mínima detectable $DMD$

Para el cálculo de la dosis mínima detectable se tomaron lecturas repetidas de TL. En el Capítulo 8: Anexos, se presentan las tablas con los resultados de las lecturas de las

repeticiones realizadas, tomando en cada ciclo la lectura de la muestra sin irradiar ( $M_0$ ), llamada lectura de fondo o background (columna 2) e irradiándola ( $M_i$ ) a una dosis de 1 Gy (columna 3) y la lectura neta obtenida de la muestra irradiada se muestra en la columna 4. Para determinación de *DMD* de las muestras se utilizó la **Ec. (37)** [122].

$$LDL = 3\sigma\phi_c \quad \text{Ec.(37)}$$

El factor de calibración se calcula mediante la **Ec. (38)** [219]:

$$\Phi_C = \frac{D_C}{\bar{M}_{neta}} = \frac{D_C}{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N(M_i - M_{0i})} \quad \text{Ec.(38)}$$

Donde  $\sigma$  es la desviación estándar de las lecturas base de las muestras sin irradiar,  $\bar{M}$  representa los valores de la media,  $D_C$  es la dosis de calibración (la dosis utilizada para irradiar en cada ciclo),  $\bar{M}_{neta}$  es la lectura neta o efectiva ( $M_i - M_0$ ) y  $N$  es el número de ciclos. Las unidades de la dosis mínima detectable son unidades de dosis absorbida (Grays, Gy) [220].

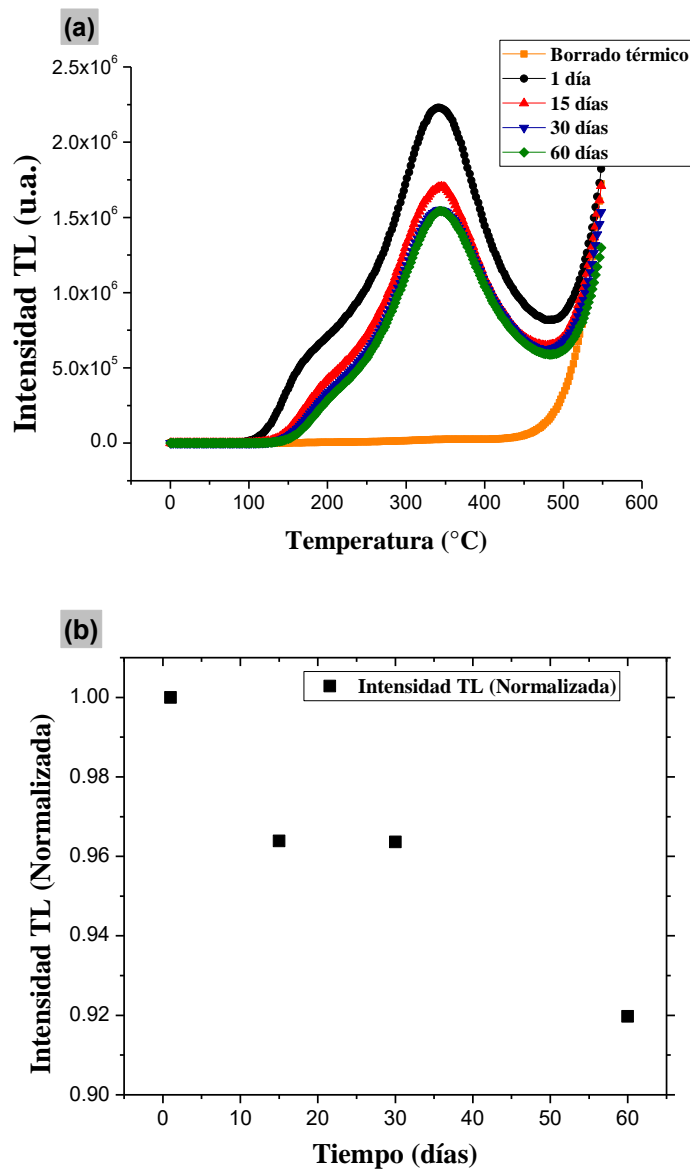
Los resultados de *DMD* de las muestras sinterizadas bajo las condiciones óptimas de sinterización y expuestas a 1 Gy (Tabla 27) , indican que las muestras están en el mismo orden de magnitud (mGy) y que los compósitos topacio/corindón presentan límites de dosis detectables más bajos, aproximadamente 1.4 veces menor en comparación con el material bifásico (T-F). El compósito solo mostrará una respuesta termoluminiscente cuando se irradie con dosis iguales o mayores a los 81 mGy. En cuanto a aplicaciones dosimétricas el dosímetro comercial TLD-100 es más sensible que el compósito topacio/corindón sinterizado en este trabajo. Por lo que, las propiedades termoluminiscentes del compósito pueden aprovecharse, siendo una buena opción para su uso en la dosimetría.

**Tabla 27.** Dosis mínima detectable *DMD* de muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas.

<b>Dosis mínima detectable, <i>DMD</i> (mGy)</b>	
<b>Muestras óptimas</b>	<b>Irradiado con 1 Gy</b>
Material bifásico (T-F)	113
Compósito topacio/corindón	81

### **5.12. Desvanecimiento de las curvas de brillo**

Las Figuras 108a y 108b muestran los resultados de las curvas de brillo y el gráfico de desvanecimiento determinados en diferentes intervalos de tiempo (1, 15, 30 y 60 días), después de la irradiación con rayos beta  $^{90}\text{Sr}$  (1, 15, 30 y 60 días) del compósito óptimo de topacio/corindón. La disminución de la señal TL se calculó comparando la intensidad TL de las muestras medidas después de 1 día de irradiación. Durante el tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura, las muestras irradiadas se mantuvieron a las mismas condiciones, en una habitación oscura a temperatura ambiente para evitar cualquier influencia de la luz y mantener la estabilidad de la señal. Las muestras se recocieron térmicamente desde 0 hasta 550 °C para borrar cualquier señal almacenada. Después de 15 días, se observó una disminución del 4 % en el valor inicial del área total de respuesta de la curva de brillo, permaneciendo constante hasta por 30 días. Después de 60 días, la disminución de la señal fue del 8 %, lo que se encuentra por debajo del límite del 10 % aceptable en un tiempo de monitoreo de 30 días para aplicaciones dosimétricas, de acuerdo con la Norma IEC (Comisión electrotécnica internacional) [221]. De las curvas de brillo de la Figura 104a, se aprecia que el hombro ubicado entre 100 y 200 °C disminuye a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento hasta desvanecerse por completo a los 60 días. El mayor desvanecimiento en el compósito óptimo se debe a la presencia de trampas superficiales correspondientes a los picos de bajas temperaturas.



**Figura 108.** (a) Curvas de brillo del compuesto topacio/corindón sinterizado a condiciones óptimas y medidas a diferentes tiempos después de la irradiación y (b) desvanecimiento de las curvas de brillo con respecto al tiempo.

### 5.13. Determinación de parámetros cinéticos: orden cinético $b$ , energía de activación $E$ y factor de frecuencia $s$

Los parámetros cinéticos asociados a las trampas, como el orden cinético ( $b$ ), la energía de activación ( $E$ ) y el factor de frecuencia ( $s$ ) de los picos de las curvas de brillo de las muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas se determinaron utilizando el “método de la forma del pico de brillo” (PS, por sus siglas en inglés) propuesto por Chen [222]. Este es

uno de los métodos más utilizados para determinar la energía de activación, debido a que se obtienen resultados confiables a partir de las curvas de brillo obtenidas experimentalmente [223]. Para la determinación de dichos parámetros se utilizaron las ecuaciones analíticas que relacionan las características geométricas de la forma de los picos TL [222]. En Anexos A (páginas 208-211) se muestran los análisis realizados con el método PS de cada uno de los picos TL que componen las curvas de brillo de las muestras óptimas. En la mayoría de los casos, las expresiones propuestas por Chen se han empleado como ecuaciones de referencia porque son aceptables para cinéticas de cualquier orden. En los picos TL de las muestras óptimas predominan procesos de re-atrapamiento de los portadores de carga al obtenerse valores cercanos a una cinética de segundo orden ( $b=2$ ), según las Tablas 28 y 29.

Para la obtención de la energía de activación de los picos TL de las curvas de brillo se utilizaron las ecuaciones correspondiente a una cinética de segundo orden propuestas por Grossweiner [224], Lushchik [225], Halperin y Braner [226], Balarin [227] y Chen [133]. Los resultados de dicho análisis se presentan en las Tablas 30 y 31.

- **Grossweiner**

$$(E_G)_\varepsilon = 1.68 K \frac{T_1 T_M}{\tau} \quad \text{Ec.(39)}$$

- **Lushchik**

$$(E_L)_\delta = 1.706 K \frac{T_M^2}{\delta} \quad \text{Ec.(40)}$$

- **Halperin y Braner**

$$(E_{HB})_\tau = 1.813 \frac{K T_M^2}{\tau} - 4 K T_M \quad \text{Ec.(41)}$$

- **Balarin**

$$(E_B)_\omega = \frac{T_M^2}{3542 \omega} \quad \text{Ec.(42)}$$

- **Chen**

$$(E_C)_\omega = 2 K T_M \left( 1.756 \frac{T_M}{\omega} - 1 \right) \quad \text{Ec.(43)}$$



Para obtener mayor exactitud en los valores de la energía de activación, los cálculos se realizaron con las ecuaciones modificados por Chen:

$$E_{\alpha} = C_{\alpha} \left( \frac{KT_M^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha}(2KT_M) \quad \text{Ec.(44)}$$

Donde  $\alpha$  es  $\tau, \delta, \omega$ . Para el cálculo de  $C_{\alpha}$  y  $b_{\alpha}$  se utilizan:

$$C_{\tau} = 1.51 + 3.0 (\mu - 0.42) \quad b_{\tau} = 1.58 + 4.2 (\mu - 0.42) \quad \text{Ec.(45)}$$

$$C_{\delta} = 0.976 + 7.3 (\mu - 0.42) \quad b_{\delta} = 0 \quad \text{Ec.(46)}$$

$$C_{\omega} = 2.52 + 10.2 (\mu - 0.42) \quad b_{\omega} = 1 \quad \text{Ec.(47)}$$

El factor de frecuencia ( $s$ ) es una medida de la probabilidad de escape por unidad de tiempo de los electrones en las trampas y se calculó a partir de la **Ec.(48)** que corresponde a una cinética de segundo orden:

$$s = \frac{\beta E \exp\left(\frac{E}{KT_M}\right)}{KT_M^2} \left[ 1 + \frac{2KT_M}{E} \right]^{-1} \quad \text{Ec.(48)}$$

Las Tablas 28 y 29 muestran que las muestras sinterizadas bajo condiciones óptimas de material bifásico (T-F) y del compuesto topacio/corindón, respectivamente, presentan valores similares entre las energías de activación de los centros de captura y valores más bajos de factor de frecuencia debido a una mayor cantidad de liberación de electrones atrapados por unidad de tiempo, correspondientes a los máximos de los picos en las curvas de brillo.

**Tabla 28.** Parámetros geométricos utilizados para la determinación de  $b, E$  y  $s$  del material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas  $l$ .

Pico	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>M</sub> (°C)	$\tau$	$\delta$	$\omega$	$\mu$	$b$	$s$ (s <sup>-1</sup> )
1	95.38	148.44	121.47	26.09	26.97	53.06	0.52	2	5.5x10 <sup>10</sup>
2	120.58	200.90	160.44	39.86	40.46	80.32	0.50	2	2.8x10 <sup>7</sup>
3	164.89	288.49	226.98	62.09	61.51	123.60	0.50	2	1.5x10 <sup>5</sup>
4	265.07	414.01	339.91	74.84	74.10	148.94	0.50	2	1.5x10 <sup>5</sup>
5	401.41	487.07	444.69	43.28	42.38	85.66	0.49	2	4.6x10 <sup>11</sup>

**Tabla 29.** Parámetros geométricos utilizados para la determinación de  $b$ ,  $E$  y  $s$  del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2.

<b>Pico</b>	<b>T<sub>1</sub></b> (°C)	<b>T<sub>2</sub></b> (°C)	<b>T<sub>M</sub></b> (°C)	<b><math>\tau</math></b>	<b><math>\delta</math></b>	<b><math>\omega</math></b>	<b><math>\mu</math></b>	<b><math>b</math></b>	<b><math>s</math> (s<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	87.23	134.95	111.54	24.31	23.41	47.72	0.49	<b>2</b>	<b>3.5x10<sup>11</sup></b>
<b>2</b>	116.13	173.04	145.03	28.90	28.01	56.91	0.49	<b>2</b>	<b>2.8x10<sup>10</sup></b>
<b>3</b>	125.76	248.62	187.27	61.51	61.35	122.86	0.50	<b>2</b>	<b>8.2x10<sup>4</sup></b>
<b>4</b>	235.28	349.00	291.30	56.02	57.70	113.72	0.51	<b>2</b>	<b>7.0x10<sup>6</sup></b>
<b>5</b>	323.76	422.90	373.26	49.50	49.64	99.14	0.50	<b>2</b>	<b>1.4x10<sup>9</sup></b>
<b>6</b>	410.31	506.78	459.06	48.75	47.72	96.47	0.49	<b>2</b>	<b>4.3x10<sup>10</sup></b>

**Tabla 30.** Energía de activación ( $E$ ) del material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas 1.

<b>ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (<math>E</math>, eV)</b>						
<b>Método</b>	<b>Ecuación</b>	<b>Pico 1</b>	<b>Pico 2</b>	<b>Pico 3</b>	<b>Pico 4</b>	<b>Pico 5</b>
<b>Grossweiner</b>	<b>Ec.(39)</b>	0.81	0.62	0.51	0.64	1.62
<b>Lushchik</b>	<b>Ec.(40)</b>	0.85	0.68	0.60	0.75	1.79
<b>Halpering &amp; Braner</b>	<b>Ec.(41)</b>	0.80	0.59	0.46	0.57	1.61
<b>Balarin</b>	<b>Ec.(42)</b>	0.83	0.66	0.57	0.71	1.70
<b>Chen modificada</b>	<b>Ec.(44)</b>	0.78	0.57	0.44	0.55	1.54
<b>Chen modificada</b>	<b>Ec.(44)</b>	0.81	0.64	0.54	0.67	1.59
<b>Chen modificada</b>	<b>Ec.(44)</b>	0.80	0.61	0.49	0.61	1.58

**Tabla 31.** Energía de activación ( $E$ ) del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas 2.

<b>ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (<math>E</math>, eV)</b>							
<b>Método</b>	<b>Ecuación</b>	<b>Pico 1</b>	<b>Pico 2</b>	<b>Pico 3</b>	<b>Pico 4</b>	<b>Pico 5</b>	<b>Pico 6</b>
<b>Grossweiner</b>	<b>Ec.(39)</b>	0.83	0.81	0.43	0.74	1.13	1.49
<b>Lushchik</b>	<b>Ec.(40)</b>	0.93	0.92	0.51	0.81	1.24	1.65
<b>Halperin &amp; Braner</b>	<b>Ec.(41)</b>	0.82	0.80	0.38	0.69	1.10	1.47
<b>Balarin</b>	<b>Ec.(42)</b>	0.88	0.87	0.49	0.79	1.19	1.57
<b>Chen modificada</b>	<b>Ec.(44)</b>	0.78	0.76	0.37	0.68	1.06	1.40
<b>Chen modificada</b>	<b>Ec.(44)</b>	0.81	0.80	0.46	0.77	1.14	1.47
<b>Chen modificada</b>	<b>Ec.(44)</b>	0.80	0.79	0.42	0.73	1.10	1.45

## 5.14. Conclusiones

- En las pruebas de verificación de las condiciones óptimas de sinterización, para la condición de maximización de la densidad, se obtuvo un material bifásico (T-F) con 95.5 % de topacio y 4.5 % de  $\text{AlF}_3$ , con densidad de  $3.31 \text{ g/cm}^3$ ; para la condición óptima de maximización de la porosidad, un compuesto topacio/corindón con 40.9 % de topacio y 59.1 % de corindón, con un valor máximo de 44.16 % de porosidad. La caracterización microestructural por MEB/EEDX reveló al topacio en forma de aglomerados con morfología irregular y tamaño promedio de partícula de  $1.360 \pm 0.229 \text{ }\mu\text{m}$ , aglomerados irregulares de  $\text{AlF}_3$  y la intercara entre el topacio y el corindón, este último en forma de placas hexagonales de tamaño promedio de  $2.835 \pm 0.583 \text{ }\mu\text{m}$ .
- Los mecanismos densificantes de transporte de material por difusión se activan y se combinan con el mecanismo no densificante de transporte de vapor al ocurrir una serie de fenómenos fisicoquímicos y la reacción de formación de corindón a partir de la fase topacio con cambios volumétricos que acompañan a la sinterización del compuesto topacio/corindón, mostrando una contracción despreciable, de  $1 \times 10^{-4} \%$  en un rango de temperatura desde  $598 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $608 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los coeficientes de expansión térmica son de  $6.93 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $21 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $597 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $8.05 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $609 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- El corindón formado *in situ* en la sinterización incrementa la dureza de los compósitos. El compuesto topacio/corindón sinterizado a condiciones óptimas presentó el valor más alto de dureza con 41.1 HV y un MDR de 27.5 MPa. La fase corindón actúa como la fase de reforzamiento, donde la matriz de topacio transfiere la carga hacia las partículas de corindón, existiendo una buena adherencia entre la matriz y las partículas de corindón. Los compósitos exhiben un comportamiento de fractura frágil, con deformación plástica nula o limitada.
- Las curvas de brillo del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas muestran picos termoluminiscentes ubicados dentro del rango de

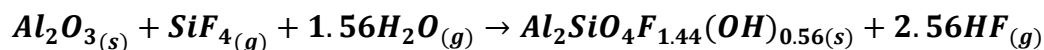
temperatura característico para aplicaciones dosimétricas (180 °C - 250 °C). La deconvolución computacional mostró que el pico TL más útil del compuesto se encuentra a 290 °C (pico #4), el que aumenta con la dosis, es agudo y exhibe una mejor respuesta termoluminiscente y un comportamiento lineal para dosis en el rango desde 0.42 Gy hasta 300 Gy 99.4 % de ajuste.

- La mejora en la respuesta termoluminiscente en los compósitos topacio/corindón se atribuye al corindón formado *in situ* durante la sinterización. En comparación con el dosímetro comercial TLD-100, LiF: (Mg, Ti), el pico más útil del compuesto (pico #4) se produce a una temperatura ligeramente más alta, lo que lo hace más estable, aunque el TLD-100 tiene mejor sensibilidad que el compuesto. Un segundo análisis de dosis-respuesta mostró linealidad desde 2 mGy a 200 mGy, con 99.9 % de ajuste.
- Los estudios de desvanecimiento en el compuesto sinterizado a condiciones óptimas revelaron una disminución de la señal del 4 % después de 15 días, permaneciendo constante hasta por 30 días. Después de 60 días, la señal disminuyó un 8 %, lo que está dentro del valor límite aceptable del 10 % en un período de 30 días para aplicaciones dosimétricas.
- El orden de la cinética ( $b$ ), la energía de activación ( $E$ ) y el factor de frecuencia ( $s$ ) de las trampas de electrones y huecos presentes en el compuesto topacio/corindón se determinaron utilizando el método de la forma del pico de brillo PS. Siguiendo una cinética de segundo orden, se observaron valores similares de energías de activación de los centros de captura para todos los picos.
- El comportamiento termoluminiscente de los compósitos topacio/corindón se asocia a defectos en la red cristalina generados durante el procesamiento (centros de color y vacancias de oxígeno) y a defectos de trampa electrón-hueco producidos durante la irradiación en las pruebas de TL. Utilizando la notación de Kröger-Vink se propuso una ecuación de formación de defectos que explica la presencia de las vacancias de oxígeno y la transferencia de cargas en el rango de energías de la banda prohibida (valor determinado de 5.65 eV) en el compuesto.

- El compuesto óptimo de topacio/corindón presenta un número atómico efectivo ( $Z_{eff}$ ) de 11.74, es decir 1.6 mayor que el del tejido humano. La detección de dosis más bajas (mGy) y la respuesta lineal a dosis más altas (Gy) de radiación beta  $^{90}\text{Sr}$ , junto con otras propiedades termoluminiscentes, sugieren que los compósitos topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas pueden encontrar aplicación en radioterapia, datación geológica y dosimetría ambiental.

## VI. CONCLUSIONES GENERALES

1. A 875 °C entre 40-80 min se produce una reacción de formación de corindón y se obtiene el compuesto topacio- $\text{Al}_2\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}\text{SiO}_4$  /corindón- $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una proporción máxima de corindón del 39 %. El aumento de la temperatura de sinterización a 925 °C y 975 °C propicia una mayor formación de corindón en la matriz de topacio, obteniéndose una cantidad máxima del 53 % a los 40 min (para 925 °C) y 79 % a los 60 min (para 975 °C). A mayores tiempos de permanencia disminuye el porcentaje de corindón como resultado de la reconversión a topacio, al reaccionar el corindón formado con el subproducto  $\text{SiF}_4$ , de acuerdo con la siguiente reacción:



2. El mecanismo dominante para la formación del corindón en la sinterización implica una reacción química con difusión de las especies de Si, F y  $\text{H}_2$  desde el interior del núcleo de topacio y la liberación de los subproductos gaseosos de  $\text{SiF}_{4(g)}$  y  $\text{HF}_{(g)}$  a la corriente de gas del reactor, la unión de las partículas con la formación del cuello y la contracción del material.
3. Al elevar la temperatura y tiempo de permanencia de sinterización, se promueve la reacción de formación del corindón asociada con una porosidad más notable; los cristales de corindón presentan morfología de placas hexagonales con partículas de tamaño promedio de  $1.09 \pm 0.73 \mu\text{m}$  (875 °C),  $1.19 \pm 0.32 \mu\text{m}$  (925 °C) y  $4.37 \pm 1.26 \mu\text{m}$  (975 °C) a los 80 min.
4. Se presenta una descripción gráfica (Figuras 65 y 66) de las reacciones que ocurren en la síntesis de los polvos de topacio por HYSY-CVD a partir del precursor  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , así como los fenómenos que se encuentran asociados a la densificación de los compósitos topacio/corindón, proponiendo el/los mecanismos dominantes de densificación y la formación *in situ* de los núcleos y

crecimiento de cristales de corindón distribuidos uniformemente en la matriz de topacio.

5. Las intensidades y el número de los picos TL en las curvas de brillo incrementan con una dosis creciente de rayos beta  $^{90}\text{Sr}$ , en función de la temperatura. Con el aumento del tiempo de permanencia en la sinterización hasta 80 min, los picos TL se vuelven susceptibles al desvanecimiento. El compuesto topacio/corindón sinterizado a 975 °C durante 0 min presenta un pico (#3) agudo y de alta intensidad a 221 °C en la curva de brillo, el cual es útil para alguna aplicación en dosimetría (entre 160 °C y 250 °C). La mejora en la respuesta termoluminiscente se atribuye al corindón formado *in situ* durante la sinterización, mostrando una amplia respuesta lineal en función de la dosis que varía desde 5 hasta 300 Gy.
  
6. De acuerdo con el diseño experimental  $L_8$  de Taguchi, el compuesto topacio/corindón con mayor proporción de corindón se obtiene con los niveles más altos (temperatura 925 °C y tiempo 40 min), correspondientes a M7 y M8, con 23 y 50 % en peso de corindón, respectivamente. La muestra M3 correspondiente al material bifásico (T-F), sinterizada a 825 °C por 40 min (10 MPa de presión de compactación, 90 ° y velocidad de calentamiento/enfriamiento de 15 cm<sup>3</sup>/min), presentó la densidad más alta (3.13 g/cm<sup>3</sup>) con 9.5 % de corindón y porosidad residual de 12.15 %.
  
7. El análisis de TG/CDB de los compósitos posterior a la sinterización, muestra que la reacción de formación de corindón se llevó a cabo de forma completa. Los compósitos topacio/corindón (muestras M3, M4, M7 y M8) muestran estabilidad al ambiente (en el laboratorio) en sus fases tres meses después de su sinterización mientras que las muestras de material bifásico (T-F) que contienen  $\text{AlF}_3$  se hidrolizan en el mismo lapso, presentando la fase quiolita ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) en proporción de 4.9 % respecto a la fase topacio (92.2 %) y  $\text{AlF}_3$  (2.9 %).



- 8.** De acuerdo con el análisis de varianza (ANOVA) para medias y relación S/N para el diseño  $L_8$  de Taguchi, los parámetros que son estadísticamente significativos y que afectan la variabilidad en la densidad y porosidad residual de los compósitos sinterizados fueron D (posición de la pastilla), A (temperatura) e interacción AxC (temperatura-presión de compactación) con valores de 39.2 %, 21.5 % y 23.6 % (para maximizar la densidad) y 37.0 %, 25.7 % y 18.0 % de contribución (para maximizar la porosidad), respectivamente. El factor E (velocidad de calentamiento/enfriamiento) obtuvo un porcentaje de contribución insignificante (1 %) con una variación en la medición de la variable de respuesta de 6.7 % (contribución del error experimental).
- 9.** Los mecanismos densificantes de transporte de material por difusión se activan y se combinan con el mecanismo no densificante de transporte de vapor al ocurrir una serie de fenómenos fisicoquímicos y la reacción de formación de corindón a partir de la fase topacio con cambios volumétricos que acompañan a la sinterización del compósito topacio/corindón, mostrando una contracción despreciable, de  $1 \times 10^{-4}$  % en un rango de temperatura desde 598 °C hasta 608 °C. Los coeficientes de expansión térmica son de  $6.93 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> (21 °C hasta 597 °C) y  $8.05 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> (609 °C hasta 1050 °C).
- 10.** El corindón formado *in situ* en la sinterización incrementa la dureza de los compósitos. El compósito topacio/corindón sinterizado a condiciones óptimas presentó el valor más alto de dureza con 41.1 HV y un MDR de 27.5 MPa. La fase corindón actúa como la fase de reforzamiento, donde la matriz de topacio transfiere la carga hacia las partículas de corindón, existiendo una buena adherencia entre la matriz y las partículas de corindón. Los compósitos exhiben un comportamiento de fractura frágil, con deformación plástica nula o limitada.
- 11.** Las curvas de brillo del compósito topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas muestran picos termoluminiscentes ubicados dentro del rango de temperatura característico para aplicaciones dosimétricas (180 °C - 250

°C). La deconvolución computacional mostró que el pico TL más útil del compuesto se encuentra a 290 °C (pico #4), el que aumenta con la dosis, es agudo y exhibe una mejor respuesta termoluminiscente y un comportamiento lineal para dosis en el rango desde 0.42 Gy hasta 300 Gy 99.4 % de ajuste.

12. La mejora en la respuesta termoluminiscente en los compósitos topacio/corindón se atribuye al corindón formado *in situ* durante la sinterización. En comparación con el dosímetro comercial TLD-100, LiF: (Mg, Ti), el pico más útil del compuesto (pico #4) se produce a una temperatura ligeramente más alta, lo que lo hace más estable, aunque el TLD-100 tiene mejor sensibilidad que el compuesto. Un segundo análisis de dosis-respuesta mostró linealidad desde 2 mGy a 200 mGy, con 99.9 % de ajuste.
13. Los estudios de desvanecimiento en el compuesto sinterizado a condiciones óptimas revelaron una disminución de la señal del 4 % después de 15 días, permaneciendo constante hasta por 30 días. Después de 60 días, la señal disminuyó un 8 %, lo que está dentro del valor límite aceptable del 10 % en un período de 30 días para aplicaciones dosimétricas.
14. El orden de la cinética ( $b$ ), la energía de activación ( $E$ ) y el factor de frecuencia ( $s$ ) de las trampas de electrones y huecos presentes en el compuesto topacio/corindón se determinaron utilizando el método de la forma del pico de brillo PS. Siguiendo una cinética de segundo orden, se observaron valores similares de energías de activación de los centros de captura para todos los picos.
15. El comportamiento termoluminiscente de los compósitos topacio/corindón se asocia a defectos en la red cristalina generados durante el procesamiento (centros de color y vacancias de oxígeno) y a defectos de trampa electrón-hueco producidos durante la irradiación en las pruebas de TL. Utilizando la notación de Kröger-Vink se propuso una ecuación de formación de defectos que explica la presencia de las vacancias de oxígeno y la transferencia de cargas en el rango

de energías de la banda prohibida (valor determinado de 5.65 eV) en el compósito.

- 16.** El compósito óptimo de topacio/corindón presenta un número atómico efectivo ( $Z_{eff}$ ) de 11.74, es decir 1.6 mayor que el del tejido humano. La detección de dosis más bajas (mGy) y la respuesta lineal a dosis más altas (Gy) de radiación beta  $^{90}\text{Sr}$ , junto con otras propiedades termoluminiscentes, sugieren que los compósitos topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas pueden encontrar aplicación en radioterapia, datación geológica y dosimetría ambiental.

## VII. PERSPECTIVAS

- Por medio de un análisis de absorbancia por la técnica de UV-Vis, determinar los centros de color responsables de la emisión termoluminiscente en los compósitos de topacio/corindón para compararlos con los reportados para el topacio en su forma mineral.
- Realizar un análisis de luminiscencia térmicamente estimulada (TL) del compósito de topacio/corindón y compararla con la respuesta del topacio en condición de sintetizado y con la del comportamiento del dosímetro comercial de corindón.
- Evaluar propiedades ópticas del compósito sinterizado de topacio/corindón, como el índice de refracción, absorción de luz, etc., así como las propiedades piroeléctrica y piezoeléctrica para explorar otras posibles aplicaciones.
- Realizar una comparación del desempeño termoluminiscente de los compósitos de la segunda generación (obtenidos bajo condiciones óptimas) con dosímetros comerciales empleados en radioterapia, datación geológica y en el área medioambiental.
- Efectuar una comparación de las propiedades mecánicas (microdureza Vickers, módulo de ruptura (MDR), módulo de Young ( $E$ ) en ensayos de flexión en 4 puntos) así como del coeficiente de expansión térmica lineal ( $\alpha_l$ ) y propiedades termoluminiscentes de compósitos sinterizados topacio/corindón de la segunda generación, con las de las fases constituyentes para comprobar la mejora en sus propiedades en términos estadísticos.
- Realizar un análisis más detallado de las superficies de fractura del material bifásico (T-F) y del compósito topacio/corindón para establecer los mecanismos de fractura y con ello las limitaciones y potencialidades estructurales o mecánicas de los compósitos, considerando otras posibles aplicaciones.

## VIII. REFERENCIAS

- [1]. W. A. Deer, R. A. Howie, Zussman. Rock-forming minerals: orthosilicates. Geological Society of London. London, 1982; Volume 1A.
- [2]. A. M. Abdel-Rehim. Thermal and XRD analysis of synthesis of fluoro-topaz. *Thermochimica acta*, 2012; 538: 29-35. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.006>.
- [3]. P. L. Bocko, D.H. Crooker, L.M. Echeverria. Method for synthesizing topaz. US Patent No. 4940477, 1990.
- [4]. C. Marques, A. Falcao, Da Silva. E. Alves. Structural and optical characterization of topaz implanted with Fe and Co. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002; 191(1-4): 312-316. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00582-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00582-7).
- [5.] M. Sardar, D. N. Souza, D.P. Groppo, L. V. E. Caldas, M. Tufail. Suitability of topaz glass composites as dosimeters using optically stimulated luminescence technique. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013; 60 (2): 850-854. DOI: 10.1109/TNS.2013.2252021.
- [6]. F. C. D. Rocha, M. L. Oliveira, S. G. P. Cecatti, L. V. D. Caldas. Properties of sintered amethyst pellets as thermoluminescent dosimeters. *Applied Radiation and Isotopes*, 2003; 58 (1): 85-88. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(02\)00266-X](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(02)00266-X).
- [7]. R. Kaur, V. Bhatia, D. Kumar, S. M. D. Rao, S. P. Singh, A. Kumar. Physical, structural, optical and thermoluminescence behavior of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped sodium magnesium borosilicate glasses. *Results in Physics*, 2019; 12: 827-839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.005>.
- [8]. Y. X. Wang, Z. Y. Pan, Y. K. Ho, Y. Xu, A. J. Du. The structural and dynamical properties of Al clusters adsorbed on Ni surface. *Nuclear instruments and methods in physics research section B: beam interactions with materials and atoms*, 2001; 180(1-4): 251-256. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00425-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00425-6).
- [9]. T. Rivera, L. Olvera, A. Martínez, D. Molina, J. Azorín, M. Barrera, C. Furetta. Thermoluminescence properties of copper doped zirconium oxide for UVR

- dosimetry. *Radiation measurements*, 2007; 42(4-5): 665-667. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.063>.
- [10]. D. N. Souza, J. F. Lima, M. G. Valerio, L. V. E. Caldas. Performance of pellets and composites of natural colourless topaz as radiation dosimeters. *Radiation protection dosimetry*, 2002; 100 (1-4): 413-416. DOI: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a005902>.
- [11]. R. L. Nyenge, H. C. Swart, D. Poelman, P. F. Smet, L. I. D. J. Martin, L. L. Noto, S. Som, O. M. Ntwaeaborwa. Thermal quenching, cathodoluminescence and thermoluminescence study of  $\text{Eu}^{2+}$  doped CaS powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016; 657: 787-793. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.143>.
- [12]. N. J. Shivaramu, B. N. Lakshminarasappa, K. R. Nagabhushana, F. Singh. Thermoluminescence of sol-gel derived  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  nanophosphor exposed to 100 MeV  $\text{Si}^{8+}$  ions and gamma rays. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015; 637: 564-573. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.218>.
- [13]. K. K. Gupta, R. M. Kadam, N. S. Dhoble, S. P. Lochab, V. Singh, S. J. Dhoble. Photoluminescence, thermoluminescence and evaluation of some parameters of  $\text{Dy}^{3+}$  activated  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  phosphor synthesized by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016; 688: 982-993. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.114>.
- [14]. F. M. Emen, R. Altinkaya, V. E. Kafadar, G. Avsar, T. Yeşilkaynak, N. Kulcu. Luminescence and thermoluminescence properties of a red emitting phosphor,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{3+}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 2016; 681: 260-267. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.232>.
- [15]. A. Duragkar, A. Muley, N. R. Pawar, V. Chopra, N. S. Dhoble, O. P. Chimankar, S. J. Dhoble. Versatility of thermoluminescence materials and radiation dosimetry—A review. *Luminescence*, 2019; 34(7): 656-665. DOI: <https://doi.org/10.1002/bio.3644>.
- [16]. D. N. Souza, R. A. Meira, J. F. Lima, M. E. G. Valerio, L. V. Caldas. Evaluation of doses in radiotherapy using solid-state composites based on natural colourless

- topaz. *Applied radiation and isotopes*, 2003; 58(4): 489-494. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(03\)00033-2](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(03)00033-2).
- [17]. E. Trujillo-Vázquez, M. I. Pech-Canul, J. Marcazzó, Topaz synthesis using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  or  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  and color centers promoting its radioluminescence response. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017; 701: 574-580. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.159>.
- [18]. S. A. Sinclair, M. I. Pech-Canul, E. Trujillo-Vázquez, M. C. Acosta-Enríquez, G. Saavedra, E. B. Acosta-Enríquez, L. A. González, J. López-Cuevas. Microstructure, properties and thermoluminescent response of sintered synthetic topaz ( $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ )/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  compounds. *Materials Today Communications*, 2020; 24: 101047. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101047>.
- [19]. L. Camargo, E. Trujillo-Vázquez, M. I. Pech-Canul, J. Marcazzó. OSL dosimetric properties of synthetic topaz. *Radiation Measurements*, 2017; 107: 23-26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.10.009>.
- [20]. D. N. Souza, J. F. De Lima, M. E. G. Valerio, L. V. E. Caldas. Thermally stimulated luminescence and EPR studies on topaz. *Applied Radiation and Isotopes*, 2006; 64 (8): 906-909. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.03.006>.
- [21]. L. Flores, J. Gómez, H. Nowak, Bustamante. Cálculo de la variación de concentración  $[\text{F},\text{OH}]$  del topacio  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}_{1-x}, \text{OH}_x)_2$ . *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 2007; 10(1): 9-16.
- [22]. E. Trujillo-Vázquez, M. I. Pech-Canul, J. Marcazzó. Thermoluminescent characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -derived synthetic topaz. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016; 689: 500-506. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.014>.
- [23]. E. Trujillo-Vázquez, M. I. Pech-Canul. Formation pathway, structural characterization and optimum processing parameters of synthetic topaz- $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$ -by CVD. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015; 230: 350-356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.030>.
- [24]. W. D. Panczner. *Minerals of Mexico*. Springer Science & Business Media. New York, 2013.

- [25]. R. Schober, E. Thilo. Chemische Untersuchungen von Silicaten, X. Mitteil. Über den Topaz  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH},\text{O})_2$  und seine Synthese und über ein neues fluorhaltiges Aluminiumoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1940; 73(11): 1219-1240. DOI: <https://doi.org/10.1002/cber.19400731115>.
- [26]. L. Coes. High-pressure minerals. *Journal of the American Ceramic Society*, 1955; 38(8): 298-298.
- [27]. P. E. Rosenberg. Compositional variations in synthetic topaz, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1972; 57 (1-2): 169-187.
- [28]. A. M. Rehim. Derivatographic study of formation of mullite, topaz and corundum. *Proceedings of the first European Symposium on Thermal Analysis*, 1975; 13(2): 231-239.
- [29]. A. M. Rehim. Sintering of kaolinite with ammonium fluoride. *Thermochimica Acta*, 1979; 30(1-2): 127-139. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)85048-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(79)85048-0).
- [30]. S. Sōmiya, S. I. Hirano, M. Yoshimura, H. Shima. Hydrothermal synthesis of topaz crystals. *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering*, 1989; 271-279.
- [31]. A. M. Abdel-Rehim. Application of thermal analysis to mineral synthesis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1997; 48 (1): 177-202. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01978977>.
- [32]. R. Day, E. R. Vance, D. J. Cassidy, J. S. Hartman. The topaz to mullite transformation on heating. *Journal of materials research*, 1995; 10(11): 2963-2969. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.2963>.
- [33]. M. Hampar, J. Zussman. The thermal breakdown of topaz. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 1984; 33(4): 235-252. DOI: [10.1007/BF01082671](https://doi.org/10.1007/BF01082671).
- [34]. J. R. Moyer, N. N. Hughes. A catalytic process for mullite whiskers. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994; 77(4): 1083-1086. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07274.x>.
- [35]. K. Okada, N. Ōtsuka. Synthesis of mullite whiskers by vapour-phase reaction. *Journal of materials science letters*, 1989; 8(9): 1052-1054. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01730484>.
- [36]. R. d. M. Soares, A. C. S. Sabioni, I. S. Resck, V. A. S. Falcomer, J. A. Dias, N. M. D. Silva, G. M. D. Costa. Structural characterization of mullites synthesized by



- thermal decomposition of topaz. *Materials Research*, 2007; 10(1): 75-78. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000100016>.
- [37]. X. Miao. Porous mullite ceramics from natural topaz. *Materials Letters*, 1999; 38(3): 167-172. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00153-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00153-0).
- [38]. A. M. Abdel-Rehim. Thermal analysis of topaz synthesis from kaolinite. *Thermochimica acta*, 1999; 340: 377-386. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00283-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00283-X).
- [39]. A. L. Moss, J. W. McKlveen. Thermoluminescent properties of topaz. *Health physics*, 1978; 34 (2): 137-140. DOI: 10.1097/00004032-197802000-00001.
- [40]. J. A. Nieto. Termoluminiscencia del SiO<sub>2</sub>, del Al<sub>2</sub>(F, OH)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> y del Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>36</sub>SiO<sub>2</sub> para la dosimetría de la radiación ionizante. 1979, Thesis, UNAM, México.
- [41]. C. F. Lima, L. A. R. Rosa, P. G. Cunha. The thermoluminescent properties of Brazilian topaz. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*, 1986; 37 (2): 135-137. DOI: [https://doi.org/10.1016/0883-2889\(86\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0883-2889(86)90061-4).
- [42]. D. N. Souza, J. De Lima, M.E.G. Valerio. Thermoluminescence of natural topaz crystals of differing genesis. *Materials Science Forum*, 1997; 239:765-768. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.239-241.765>.
- [43]. E. G. Yukihara, E. Okuno. On the thermoluminescent properties and behaviour of Brazilian topaz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1998; 141(1-4): 514-517. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00041-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00041-X).
- [44]. D. N. Souza, J. F. De Lima, M. E. G. Valerio, L. V. E. Caldas. Thermally stimulated luminescence and EPR studies on topaz. *Applied Radiation and Isotopes*, 2006; 64 (8): 906-909. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.03.006>.
- [45]. M. Sardar, M. Tufail. Thermoluminescent characteristics of topaz from Sabser mine near Sakardu in northern Pakistan. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2011; 269(3): 284-287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.11.097>.

- [46]. D. N. Souza, M. E. G. Valerio, J. F. de Lima, L. V. Caldas. The use of pellets of Brazilian natural topaz as radiation dosimeters. *Radiation effects and defects in solids*, 2001; 156 (1-4): 325-330. DOI: <https://doi.org/10.1080/10420150108216913>.
- [47]. C. M. S. De Magalhaes, De Magalhaes, Z. S. Macedo, M. E. G. Valerio, A. C. Hernandez, D. N. Souza. Preparation of composites of topaz embedded in glass matrix for applications in solid state thermoluminescence dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004; 218: 277-282. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.12.064>.
- [48]. D. N. Souza, M. E. G. Valerio, J. F. de Lima, L. V. Caldas. Dosimetric properties of natural Brazilian topaz: a thermally stimulated exoelectronic emission and thermoluminescence study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2000; 166: 209-214. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00746-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00746-6).
- [49]. C. M. S. De Magalhaes, D. N. Souza, L.V. Caldas. Use of composites of topaz–glass as TSEE and TL dosimeters. *Radiation protection dosimetry*, 2006; 119(1-4): 323-326. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/nci646>.
- [50]. S. G. Vaijapurkar, P. K. Bhatnagar. Low cost thermoluminescence (TL) gamma dosimeter for radiotherapy. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 1993; 21(2): 267-269. DOI: [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(93\)90171-5](https://doi.org/10.1016/1359-0189(93)90171-5).
- [51]. N. B. Ingle, S. K. Omanwar, P. L. Muthal, S. M. Dhopte, V. K. Kondawar, T. K. Gundarao, S. V. Moharil. Synthesis of  $\text{CaSO}_4: \text{Dy}$ ,  $\text{CaSO}_4: \text{Eu}^{3+}$  and  $\text{CaSO}_4: \text{Eu}^{2+}$  phosphors. *Radiation measurements*, 2008; 43(7): 1191-1197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2008.03.005>.
- [52]. A. R. Lakshmanan. Photoluminescence and thermostimulated luminescence processes in rare-earth-doped  $\text{CaSO}_4$  phosphors. *Progress in materials science*, 1999; 44 (1-2): 1-187. DOI: [10.1016/S0079-6425\(99\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00003-1).
- [53]. K. S. Bomfim, D. N. Souza. Applicability of topaz composites to electron dosimetry. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010; 249 (1): 012057. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/249/1/012057>.

- [54]. D. N. Souza, A. P. Melo, M. G. Oliveira, L. V. Caldas. Dosimetric characterization of wollastonite-teflon composites. *Physica status solidi c*, 2007; 4 (3): 1175-1178. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssc.200673869>.
- [55]. M. I. Teixeira, L. V. E. Caldas. The influence of high doses of radiation in citrine stones. 14 International Symposium on Solid State Dosimetry, México: Sociedad Mexicana de Irradiación y Dosimetría, 2014. RN:45089781.
- [56]. M. I. Teixeira, L. V. E. Caldas. Sintered sand pellets for high-dose dosimetry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004; 218: 194-197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.12.011>.
- [57]. L. V. Caldas, M. I. Teixeira, G. M. Ferraz. Influence of thermal treatments on the response of sand radiation detectors for high-dose dosimetry. *Radiation protection dosimetry*, 2006; 120(1-4): 230-234. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/nci660>.
- [58]. A. P. Melo, M. I. Teixeira, L.V. Caldas. TSEE response of silicates of the jade family in gamma radiation beams. *Radiation measurements*, 2008; 43 (2-6): 397-400. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.013>.
- [59]. N. M. Trindade, A. L. M. C. Maltez, A. de Castro Nascimento, R. S. da Silva, L. G. Jacobsohn, E. M. Yoshimura. Fabrication and characterization of a composite dosimeter based on natural alexandrite. *Optical Materials*, 2018; 85: 281-286. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.066>.
- [60]. S. A. Sinclair, M. I. Pech-Canul. Development feasibility of TLD phosphors and thermoluminescent composite materials for potential applications in dosimetry: A review. *Chemical Engineering Journal*, 2022; 443: 136522. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136522>.
- [61]. D. R. Mishra, M. S. Kulkarni, K. P. Muthe, C. Thinaharan, M. Roy, S. K. Kulshreshtha, D. N. Sharma. Luminescence properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C crystal with intense low temperature TL peak. *Radiation measurements*, 2007; 42 (2): 170-176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.06.007>.
- [62]. S. Bangaru, G. Muralidharan. Thermoluminescence, photoluminescence, photo-stimulated luminescence and optical studies on X-ray irradiated KBr: Ce<sup>3+</sup> crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam*

- Interactions with Materials and Atoms; 2010; 268 (10): 1653-1656. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.008>.
- [63]. E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, M. Benabdesselam, P. Iacconi, D. Lapraz, D. Influence of the calcining conditions on the thermoluminescence of pure and doped alpha-alumina powders. Radiation protection dosimetry, 1996; 65(1-4): 243-246. DOI: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a031632>.
- [64]. G. Molnár, M. Benabdesselam, J. Borossay, D. Lapraz, P Iacconi, M Akselrod. Influence of the irradiation temperature on TL sensitivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C. Radiation measurements; 2001; 33(5): 619-623. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00070-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00070-1).
- [65]. V. Kortov, I. Milman. Some New Data on Thermoluminescence Properties of Dosimetric Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystals. Radiation protection dosimetry, 1996; 65(1-4): 179-184. DOI: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a031616>.
- [66]. A. Osorio, J. Salcedo, R. Cogollo. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered pellets as thermoluminescent dosimeters. Ingeniería y Ciencia, 2012; 8(15): 47-64. DOI: <https://orcid.org/0000-0003-0190-4012>.
- [67]. A. M. Ahmed, A. Salah, A. Ashour, H. Hafez, N. El-Faramawy. Dosimetric properties of Cr doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors. Journal of Luminescence, 2018; 196: 449-454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.001>.
- [68]. Y. S. Horowitz. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry. CRC Press, 1984; Vol. I, II and III.
- [69]. K. Mahesk. Techniques of radiation dosimetry. United State, 1985.
- [70]. Harshaw, T. L. D. Materials and Assamblies for thermoluminiscence dosimetry. Catalogue-Harshaw/Brycon thermoluminescence dosimetry, (TLD). Materials and assemblies, 1999.
- [71]. T. Kron. Applications of thermoluminescence dosimetry in medicine. Radiation protection dosimetry, 1999; 85(1-4): 333-340. DOI: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032865>.
- [72]. K. R. Hogstrom, P. R. Almond. Review of electron beam therapy physics. Physics in Medicine & Biology, 2006; 51(13): R455. DOI: 10.1088/0031-9155/51/13/R25.

- [73]. F. d'Errico. Dosimetric issues in radiation protection of radiotherapy patients. *Radiation protection dosimetry*, 2006; 118(2): 205-212. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/ncl034>.
- [74]. M. S. Akselrod, A. C. Lucas, J. C. Polf, S. W. S. McKeever. Optically stimulated luminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Radiation measurements*, 1998. 29(3-4): 391-399.
- [75]. S. McKeever, M. S. Akselrod. Radiation dosimetry using pulsed optically stimulated luminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C. 1999. 84(1-4): p. 317-320. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(98\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(98)00061-4).
- [76]. M. S. Akselrod, S. W. S. McKeever. A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence. *Radiation Protection Dosimetry*, 1999; 81(3): 167-175. DOI: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032583>.
- [77]. E. G. Yukihara, G. Mardirossian, M. Mirzasadeghi, S. Guduru, S. Ahmad. Evaluation of optically stimulated luminescence (OSL) dosimeters for passive dosimetry of high-energy photon and electron beams in radiotherapy. *Medical physics*, 2008; 35(1): 260-269. DOI: <https://doi.org/10.1118/1.2816106>.
- [78]. S. W. S. McKeever, M. Moscovitch. On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry. *Radiation protection dosimetry*, 2003; 104(3): 263. DOI: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a006191>.
- [79]. S. W. S. McKeever. Optically stimulated luminescence dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics research Section B: Beam Interactions with materials and Atoms*, 2001; 184(1-2): 29-54. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00588-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00588-2).
- [80]. A. J. J. Bos. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics research Section B: Beam Interactions with materials and Atoms*, 2001; 184(1-2): 3-28. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00717-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00717-0).
- [81]. L. F. Nascimento, F. Vanhavere, E. Boogers, J. Vandecasteele, Y. De Deene. Medical dosimetry using a RL/OSL prototype. *Radiation measurements*, 2014; 71: 359-363. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.05.028>.

- [82]. E. G. Yukihara, S. W. S. McKeever, Spectroscopy and optically stimulated luminescence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : C using time-resolved measurements. *Journal of applied physics*, 2006; 100(8). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2357344>.
- [83]. A. Viamonte, L. A. R. Da Rosa, L. A. Buckley, A. Cherpak, J. E. Cygler. Radiotherapy dosimetry using a commercial OSL system. *Medical Physics*, 2008; 35(4): 1261-1266. DOI: <https://doi.org/10.1118/1.2841940>.
- [84]. M. C. Aznar, C. E. Andersen, L. Bøtter-Jensen, S. Å. J. Bäck, S. Mattsson, F. Kjær-Kristoffersen, J. Medin. Real-time optical-fibre luminescence dosimetry for radiotherapy: physical characteristics and applications in photon beams. *Physics in Medicine & Biology*, 2004; 49(9): 1655. DOI: 10.1088/0031-9155/49/9/005.
- [85]. P. A. Jursinic. Characterization of optically stimulated luminescent dosimeters, OSLDs, for clinical dosimetric measurements. *Medical physics*, 2007; 34(12): 4594-4604. DOI: <https://doi.org/10.1118/1.2804555>.
- [86]. L. Dunn, J. Lye, J. Kenny, J. Lehmann, I. Williams, T. Kron. Commissioning of optically stimulated luminescence dosimeters for use in radiotherapy. *Radiation measurements*, 2013; 51: 31-39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.01.012>.
- [87]. Ž. Knežević, L. Stolarczyk, I. Bessieres, J. M. Bordy, S. Miljanić, P. Olko. Photon dosimetry methods outside the target volume in radiation therapy: Optically stimulated luminescence (OSL), thermoluminescence (TL) and radiophotoluminescence (RPL) dosimetry. *Radiation measurements*, 2013; 57: 9-18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.03.004>.
- [88]. M. M. Yusof, N. A. Joohari, R. Abdullah, N. S. Abd Shukor, A. B. Abd Kadir, N. M. Isa. Dosimetry of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  optically stimulated luminescent dosimeter at high energy photons and electrons. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 298(1): 012023. DOI: 10.1088/1757-899X/298/1/012023.
- [89]. M. S. Akselrod, V. S. Kortov, D. J. Kravetsky, V. I. Gotlib. Highly sensitive thermoluminescent anion-defect  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : C single crystal detectors. *Radiation protection dosimetry*, 1990; 33(1-4): 119-122. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/33.1-4.119>.

- [90]. S. L. Meeks, A. C. Paulino, E. C. Pennington, J. H. Simon, M. W. Skwarchuk, J. M. Buatti. In vivo determination of extra-target doses received from serial tomotherapy. *Radiotherapy and oncology*, 2002; 63(2): 217-222. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-8140\(02\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0167-8140(02)00074-9).
- [91]. V. Schembri, B. J. M. Heijmen. Optically stimulated luminescence (OSL) of carbon-doped aluminum oxide for film dosimetry in radiotherapy. *Medical physics*, 2007; 34(6Part1): 2113-2118. DOI: <https://doi.org/10.1118/1.2737160>.
- [92]. A. L. Leal-Cruz. Synthesis and characterization of silicon nitride reinforcements by thermal decomposition of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  in nitrogen containing atmosphere. 2004, MSc Thesis, Department of Ceramic Engineering, CINVESTAV-Salttillo, Mexico.
- [93]. A. L. Leal-Cruz, M. I. Pech-Canul. In situ synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  from  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  as a silicon solid precursor. *Materials chemistry and physics*, 2006; 98(1): 27-33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.057>.
- [94]. A. L. Leal-Cruz, M. I. Pech-Canul, E. Lara-Curzio, R. M. Trejo, R. Peascoe. Selective synthesis and characterization of HYSYCVD- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . *Materials Chemistry and Physics*, 2009; 114 (1): 376-381. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.042>.
- [95]. E. Trujillo-Vázquez, M. I. Pech-Canul, J. C. Guía-Tello, M. A. Pech-Canul. Surface chemistry modification for elimination of hydrophilic  $\text{Al}_4\text{C}_3$  in  $\text{B}_4\text{C}/\text{Al}$  composites. *Materials & Design*, 2016; 89: 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.149>.
- [96]. A. L. Leal-Cruz, M. I. Pech-Canul, J. L. De La Peña. A low-temperature and seedless method for producing hydrogen-free  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *Revista mexicana de física*, 2008; 54(3): 200-207. ISSN 0035-001X.
- [97]. A. L. Leal-Cruz, A. Pérez-Aguirre, R. Meléndez-Amavizca, A. Vera-Marquina, M. Barboza-Flores, M. I. Pech-Canul, J. Hernandez-Torres, J. G. Dominguez-Chavez, J. Martínez-Castillo. HYSYCVD Synthesis of 1D Nanostructures of  $\text{TiO}_2$ . *Nanoscience and Nanotechnology*, 2016; 6 (1 A): 62-64. DOI: 10.5923/c.nn.201601.11.
- [98]. A. B. Acosta-Enriquez, M. C. Acosta-Enriquez, R. Castillo-Ortega, M. A. E. Zayas, M. I. Pech-Canul. Nanostructured fibers of A- $\text{Si}_3\text{N}_4$  deposited by HYSY-CVD.

- Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2016; 11: 601-605.  
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?partnerID=HzOxMe3b&scp=84977548328&origin=inward>.
- [99]. F. L. Matthews, R. D. Rawlings. Composite materials: engineering and science. Woodhead Publishing, 1999.
- [100]. M. I. Pech-Canul, R. N. Katz, M. M. Makhlof, S. Pickard. The role of silicon in wetting and pressureless infiltration of SiCp preforms by aluminum alloys. Journal of Material Science, 2000; 35: 2167-2173. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004758305801>.
- [101]. M. I. Pech-Canul, R. N. Katz, M. M. Makhlof. Optimum conditions for pressureless infiltration of SiCp preforms by aluminum alloys. Journal of Materials Processing Technology, 2000; 108(1): 68-77. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(00\)00664-6](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00664-6).
- [102]. F. Ortega-Celaya, M. I. Pech-Canul, J. López-Cuevas, J. C. Rendon-Angeles, M. A. Pech-Canul. Microstructure and impact behavior of Al/SiCp composites fabricated by pressureless infiltration with different types of SiCp. Journal of Materials Processing Technology, 2007; 183(2-3): 368-373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.10.029>.
- [103]. M. I. Pech-Canul, M. M. Makhlof. Processing of Al–SiCp metal matrix composites by pressureless infiltration of SiCp preforms. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2000; 8: 35-53. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1009421727757>.
- [104]. M. I. Pech-Canul, E. Aifantis. A revamped paradigm of composite materials: from ancient-to-modern concepts and applications. Invited Talk within Session Multiscale Material Mechanics in the 21st Century: Old Ideas for New Models Across Materials, Processes and Scales, SHECHTMAN INTERNATIONAL SYMPOSIUM. Fiesta Americana Condesa, Cancún México, June 29-July 04, (2014). DOI: 10.13140/2.1.1489.3129.
- [105]. N. Hu. Composites and their properties. BoD–Books on Demand, 2012.
- [106]. R. M. Jones. Mechanics of composite materials. CRC press, 2018.
- [107]. A. Besednjak. Materiales compuestos. Vol. 100. 2009: Univ. Politèc. de Catalunya.
- [108]. D. Hull. Materiales compuestos. Reverté, 1987.



- [109]. M. O. Santiago, C. G. Marín, J. R. Fernández. Los Composites. Características y aplicaciones en la edificación. *Informes de la Construcción*, 2003; 54(484): 45-62. DOI: <https://doi.org/10.3989/ic.2003.v54.i484.568>.
- [110]. F. Stupenengo. *Materiales y materias primas*. Buenos Aires: Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 2011.
- [111]. W. D. Richerson, W. E. Lee. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. CRC Press, 2018.
- [112]. Z. Z. Fang. *Sintering of advanced materials*. Elsevier, 2010.
- [113]. Z. Vilca Vilca. Estudio de las propiedades termoluminiscentes del silicato de calcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) producido por el método de Sol-Gel. 2022.
- [114]. J. Azorín-Nieto. *Luminiscence dosimetry: theory and applications*. 1990.
- [115]. M. Ranogajec-Komor. Thermoluminescence personal and medical dosimetry. in *Radiation Safety Problems in the Caspian Region*, 2005. Springer Netherlands. DOI: [https://doi.org/10.1007/1-4020-2378-2\\_29](https://doi.org/10.1007/1-4020-2378-2_29).
- [116]. E. U. G. Sánchez. *Medición de Dosis de Radiación Natural a Distintas Altitudes mediante Termoluminiscencia*. 2013, Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de México.
- [117]. D. Andisco, S. Blanco, A. E. Buzzi, *Dosimetría en radiología*. *Revista Argentina de radiología*, 2014; 78(2): 114-117. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rard.2014.06.010>.
- [118]. R. Estévez Echanique. *Dosimetría radiológica*. 2018.
- [119]. M. Caon, G. Bibbo, J. Pattison. A comparison of radiation dose measured in CT dosimetry phantoms with calculations using EGS4 and voxel-based computational models. *Physics in Medicine & Biology*, 1997; 42(1): 219. DOI: 10.1088/0031-9155/42/1/014.
- [120]. W. Muhammad, A. Hussain, M. Maqbool. *Basic Concepts in Radiation Dosimetry. An introduction to Medical Physics*, 2017; 9-41. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61540-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61540-0_2).
- [121]. S. W. McKeever. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press. 1985; Vol. 3.
- [122]. S. W. McKeever, M. Moscovitch, P.D. Townsend. *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses*. 1995.

- [123]. W. Jaramillo-Garzón, J. Morales-Aramburo. A. Puerta-Ortiz, W. Castrillón-Giraldo. Dosimetría personal y exposición ocupacional en Cardiología intervencionista. *Revista Colombiana de Csrdiología*, 2020; 27: 52-60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rccar.2019.07.004>.
- [124]. J. A. Nieto. Estudios de las propiedades termoluminiscentes y ópticas de los principales materiales dosimétricos. 1993, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.
- [125]. M. P. Groover. Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas. Pearson Educación, 1997.
- [126]. W. D. Callister. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, 1995, Vol.1 (5): 481-485.
- [127]. D. R. Askeland, W. J. Wright, Ciencia e ingeniería de materiales. Cengage learning, 2011; 952.
- [128]. J. J. Bisbal, Ortega Aramburu. Las Radiaciones ionizantes: utilización y riesgos II. Edicions UPC, 2021; Vol. 2.
- [129]. C. Furetta, P. S. Weng. Operational thermoluminescence dosimetry. World Scientific, 1998.
- [130]. J. T. Randall, M. H. F. Wilkins. Phosphorescence and electron traps-I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1945; 184(999): 365-389. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1945.0024>.
- [131]. G. F. J. Garlick, A. F. Gibson. Electron traps and dielectric changes in phosphorescent solids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1947; 188(1015): 485-509. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1947.0021>.
- [132]. G. F. J. Garlick, A. F. Gibson. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the physical society*, 1948; 60(6): 574. DOI: 0.1088/0959-5309/60/6/308.
- [133]. R. Chen. Methods for kinetic analysis of thermally stimulated processes. *Journal of Materials Science*. 11 (1976) 1521-1541. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00540887>.

- [134]. C. Furetta, J. Azorin, T. Rivera, F. Sepulveda, P. R. Gonzalez. Thermoluminescence kinetic parameters of perovskite-like  $\text{KMgF}_3$  activated by various ions. 2002.
- [135]. C. Furetta. Handbook of thermoluminescence. World Scientific, 2010.
- [136]. S. Mahajna, D. Yossian, Y. S. Horowitz. The effect of thermal annealing on defect structure and thermoluminescence in  $\text{LiF:Mg, Cu, P}$ . Radiation measurements, 1995; 24(4): 395-400. DOI: [https://doi.org/10.1016/1350-4487\(95\)00014-6](https://doi.org/10.1016/1350-4487(95)00014-6).
- [137]. R. Chen. Glow curves with general order kinetics. Journal of the electrochemical society, 1969; 116(9): 1254. DOI: 10.1149/1.2412291.
- [138]. A. S. Marfunin, N. G. Egorova. Physics of minerals and inorganic materials: an introduction. Springer. 1979; 209-21.
- [139]. M. A. Baños, C. L. Alegría. Bases físicas y biológicas del radiodiagnóstico médico. EDITUM, 2001.
- [140]. C. Furetta. Handbook of thermoluminescence. Singapore; River Edge, NJ. World Scientific Pub, 2003.
- [141]. F. H. Attix. Introduction to radiological physics and radiation dosimetry. John Wiley & Sons, 2008.
- [142]. M. Ranogajec-Komor. Thermoluminescence dosimetry-application in environmental monitoring. Radiation Safety Management, 2003; 2(1): 2-16. DOI: <https://doi.org/10.12950/rsm2002.2.2>.
- [143]. J. R. Cameron, D. Zimmerman, G. Kenney, R. Buch, R. Bland, R. Grant. Thermoluminescent radiation dosimetry utilizing  $\text{LiF}$ . Health physics, 1964; 10(1): 25-29. DOI: 10.1097/00004032-196401000-00003.
- [144]. C. R. Wilson, L. A. DeWerd, J. R. Cameron. Stability of the increased sensitivity of  $\text{LiF}$  as a function of temperature. Wisconsin Univ., Madison, 1969.
- [145]. E. W. Claffy, C. C. Klick, F. H. Attix. Thermoluminescence processes and color center in  $\text{LiF:Mg}$ . Naval Research Lab., Washington DC, 1969.
- [146]. J. R. Cameron, N. Suntharalingam, C. R. Wilson, S. Watanabe. Supralinearity of thermoluminescent phosphors (No. CONF-680920-). 1969, Wisconsin Univ., Madison. Dept. of Radiology.

- [147]. K. Meijvogel. Influence of thermal treatments on glow curve and thermoluminescence emission spectra of LiF: Mg, Cu, P. 1995. 24(3): p. 239-247.
- [148]. V. Robar, C. Zankowski, M. Olivares Pla, E. B. Podgorsak. Thermoluminescent dosimetry in electron beams: energy dependence. *Medical Physics*, 1996; 23(5): 667-673. DOI: <https://doi.org/10.1118/1.597712>.
- [149]. J. R. Cameron, N. Suntharalingam, G. N. Kenney. Thermoluminescent dosimetry. 1968.
- [150]. M. Oberhofer, A. Scharmann. Techniques and management of personnel thermoluminescence dosimetry services. Springer Science & Business Media, 1993; Vol. 2.
- [151]. K. Teegarden, Luminescence of inorganic solids. Academic Press, New York/London, 1966.
- [152]. D. Richter, H. Dombrowski, S. Neumaier, P. Guibert, A. C. Zink. Environmental gamma dosimetry with OSL of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C for in situ sediment measurements. *Radiation Protection Dosimetry*, 2010; 141(1): 27-35. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/ncq146>.
- [153]. A. Medialdea, J. Rivera-Silva. Datación por luminiscencia: ópticamente estimulada (OSL) y termoluminiscencia (TL). 2022.
- [154]. A. Medialdea, G. Benito, K. Thomsen. Datación por luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) aplicada al estudio de sedimentos de crecida recientes. 2015.
- [155]. D. Richter. Advantages and limitations of thermoluminescence dating of heated flint from Paleolithic sites. *Geoarchaeology: An international Journal*, 2007; 22(6): 671-683. DOI: <https://doi.org/10.1002/gea.20180>.
- [156]. L. J. M. Peña, H. S. Mora, I. D. J. E. López. Sistema de control de temperatura por software para horno eléctrico. 2015; 96.
- [157]. M. Dal Bó, A. O. Boschi, D. Hotza. Cinética de sinterización y transporte de masa en engobes cerámicos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2013; 52(5): 237-241. DOI: 10.3989/cyv.292013.
- [158]. F. H. Chung. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of*

- Applied Crystallography, 1974; 7 (6): 519-525. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889874010375>.
- [159]. R. K. Roy. A primer on the Taguchi method. Society of Manufacturing Engineers. 2010.
- [160]. H. G. Pulido, R. De la Vara Salazar, P. G. González, C. T. Martínez, M. D. C. T. Pérez. Análisis y diseño de experimentos. New York, NY, USA. McGraw-Hill, 2004.
- [161]. S. W. Hughes. Measuring liquid density using Archimedes' principle. Physics Education, 2006; 41(5): 445. DOI: 10.1088/0031-9120/41/5/011.
- [162]. ASTM, C. 1327-99. Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. Annual Book of ASTM Standards, 1999; 14.
- [163]. S. A. Shahdad, J. F. McCabe, S. Bull, S. Rusby, R. W. Wassell. Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. Dental Materials, 2007; 23(9): 1079-1085. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.10.001>.
- [164]. A. P. Mouritz. Introduction to aerospace materials. Elsevier. 2012.
- [165]. D. R. Askeland, W. J. Wright. Ciencia e ingeniería de materiales. Cengage learning, 2017.
- [166]. W. D. Callister, D. G. Rethwisch. Ciencia e ingeniería de los materiales. Reverté, 2019.
- [167]. D. H. Manuel. Física 3. Ediciones Umbral, 2002.
- [168]. A. Garza Chávez. Diseño y construcción de un dilatómetro de alta velocidad para el estudio de transformaciones de fases en materiales. 2011, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- [169]. T. A. Kop, F. Sietsma, S. Van Der Zwaag. Dilatometric analysis of phase transformations in hypo-eutectoid steels. Journal of Materials Science, 2001; 36: 519-526. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004805402404>.
- [170]. ASTM International, E831-19. Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis, 2012.

- [171]. J. J. Shea. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1998; 14(6): 42-42. DOI: 10.1109/MEI.1998.730821.
- [172]. C. A. Solano Mazo. Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de TiO<sub>x</sub> con impurezas de Zn y V. 2016, Master's thesis, Universidad del Norte.
- [173]. J. Perez Alvarez, D. A. Solis Casado. Películas delgadas de TiO<sub>2</sub> modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos. 2014.
- [174]. J. C. Slater. Solids, Band theory. Journal of Physics and Chemistry of Solid, 1959; 8: 21-25. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90265-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90265-3).
- [175]. B. G. Yacobi. Band Theory of Solids. Semiconductor Materials; An Introduction to Basic Principles, 2003; 33-58. DOI: [https://doi.org/10.1007/0-306-47942-7\\_3](https://doi.org/10.1007/0-306-47942-7_3).
- [176]. A. B. Murphy. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007; 91(14): 1326-1337. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>.
- [177]. M. K. Gunde, J. K. Logar, Z. C. Orel, B. Orel. Application of the Kubelka-Munk theory to thickness-dependent diffuse reflectance of black paints in the mid-IR. Applied spectroscopy, 1995; 49(5): 623-629.
- [178]. R. W. Frei, H. Zeitlin. Diffuse reflectance spectroscopy. 1971.
- [179]. A. E. Morales, E. S. Mora, U. Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. Revista Mexicana de física, 2007; 53(5): 18-22.
- [180]. A. Radl, C. E. Sapienza, M. R. Taja, R. Bubniak, M. Deminge, M. Di Giorgio. Activities developed by the biological dosimetry laboratory of the Autoridad Regulatoria Nuclear-ARN of Argentina; in IX Latin American IRPA Regional Congress on Radiation Protection and Safety-IRPA, 2013.
- [181]. H. Scientific. A guidebook to particle size analysis. Horiba Instruments. Inc. Irvine, CA, USA, 2012.
- [182]. P. W. Hawkes, J. C. Spence. Springer handbook of microscopy. Springer Nature, 2019.

- [183]. D. N. Souza, C. C. Arruda, L. Fernandes, M. L. Antunes, P. K. Kiyohara, R. Salomao. Characterization of aluminum hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) for use as a porogenic agent in castable ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015; 35(2): 803-812. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.010>.
- [184]. L. Suyati, I. D. F. Nur, D. S. Widodo, W. Rahmant. Electrosynthesis of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  by  $\text{Al}(\text{s})|\text{KCl}(\text{aq})||\text{KCl}(\text{s})|\text{C}(\text{s})$  system. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019; 509(1): 012066. DOI: 10.1088/1757-899X/509/1/012066.
- [185]. D. W. Richerson, W. E. Lee. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. CRC press, 2018.
- [186]. G. Kitis, J. M. Gomez-Ros, J. W. Tuyn. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1998; 31(19): 2636. DOI: 10.1088/0022-3727/31/19/037.
- [187]. L. J. M. Gutiérrez. Métodos experimentales de dosimetría postal para el control de calidad en radioterapia basados en  $\text{LiF:Mg, Ti}$  (TLD-100) y  $\text{LiF:Mg, Cu P}$  (GR-200): aplicación de métodos numéricos al análisis de las curvas de termoluminiscencia. 1999, Doctoral dissersation, Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones.
- [188]. A. J. Bos. Theory of thermoluminescence. *Radiation measurements*, 2006; 41: S45-S56. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003>.
- [189]. H. G. Pulido. *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw-Hill New York, NY, USA, 2012.
- [190]. F. C. Campbell. *Introduction to composite materials*. 2010; 1: 1-29.
- [191]. D. Riello, C. Zetterström, C. Parr, M. A. L. Braulio, M. Moreira, J. B. Gallo, V. C. Pandolfelli,  $\text{AlF}_3$  reaction mechanism and its influence on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mineralization, *Ceramics International*. 42 (8) (2016) 9804-9814. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.074>.
- [192]. C. Y. Ho, R. E. Taylor. *Thermal expansion of solids*. ASM international, 1998; Vol. 4.

- [193]. S. N. Achary, A. K. Tyagi, J. Köhler. Lattice thermal expansion studies of  $V_2GeO_4F_2$ : A topaz type oxide-fluoride, 2005; 40(7): 1143-1147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.03.011>.
- [194]. E. C. Robertson. Thermal properties of rocks. 1988.
- [195]. Y. Fei, T. J. Ahrens. Thermal expansion. Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants, 1995; 2: 29-44. DOI: <https://doi.org/10.1029/RF002p0029>.
- [196]. J. L. Stuckey, J. J. Amero. Physical properties of massive topaz. Journal of the American Ceramic Society, 1941; 24(3): 89-92. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1941.tb14827.x>.
- [197]. D. R. Askeland, W. J. Wright. Ciencia e ingeniería de materiales. Cengage learning, 2017.
- [198]. W. D. Callister. Fundamentals of materials science and engineering. Wiley London, 2000; Vol. 471660817.
- [199]. J. L. Arana Bilbao, J. J. González Martínez. Mecánica de fractura. 2002: Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatearen Argitalpen Zerbitzua, 2002.
- [200]. K. Nassau, B. E. Prescott. Materials, Blue and brown topaz produced by gamma irradiation. American Mineralogist: journal of Earth and Planetary Materials, 1975; 60(7-8): 705-709.
- [201]. J. L. Lauer, J. L. Shohet, C. Cismaru, R. W. Hansen, M. Y. Foo, T. J. Henn. Photoemission and conduction currents in vacuum ultraviolet irradiated aluminum oxide. Journal of applied physics, 2002; 91(3): 1242-1246. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1428790>.
- [202]. V. M. Zainullina, M. A. Korotin. Regulation of corundum band gap width by p elements and vacancy co-doping. Journal of Physics and Chemistry of Solid, 2020; 140: 109357. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2020.109357>.
- [203]. M. N. Taran, A. N. Tarashchan, H. Rager, S. Schott, K. Schürmann, W. Iwanuch. Optical spectroscopy study of variously colored gem-quality topazes from Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. Physics and chemistry of minerals, 2003; 30(9): 546-555. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00269-003-0356-9>.



- [204]. E. Loh. Ultraviolet reflectance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{BeO}$ . *Solid State Communications*, 1964; 2(9): 269-272. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(64\)90323-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(64)90323-0).
- [205]. V. Priest, D. L. Cowan, D. G. Reichel, F. K. Ross. A dangling-silicon-bond defect in topaz. *Journal of applied physics*, 1990; 68(6): 3035-3037. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.346394>.
- [206]. R. H. French. Electronic band structure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , with comparison to Alon and  $\text{AlN}$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 1990; 73(3): 477-489. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06541.x>.
- [207]. R. Bharthasaradhi, L. C. Nehru. Structural and phase transition of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  powders obtained by co-precipitation method. *Phase Transitions*, 2016; 89(1): 77-83. DOI: <https://doi.org/10.1080/01411594.2015.1072628>.
- [208]. A. Balzarotti, A. Bianconi. Electronic structure of aluminium oxide as determined by X-Ray photoemission. *Physica status solidi (b)*, 1976; 76(2): 689-694. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2220760230>.
- [209]. D. N. Souza, J. F. de Lima, M. E. G. Valerio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. L. Moreira, L. V. Caldas. Influence of thermal treatment on the Raman, infrared and TL responses of natural topaz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002; 191(1-4): 230-235. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00566-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00566-9).
- [210]. D. N. Souza, J. F. de Lima, M. E. G. Valerio, J. M. Sasaki, L. V. Caldas. Radiation-induced charge trapping and recombination process in natural topaz studied by TL, EPR and XRD. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004; 218: 123-127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.12.050>.
- [211]. S. C. Dantas, M. E. G. Valerio, M. A. C. dos Santos, D. do Nascimento Souza. Photoinduced emission and thermoluminescence in topaz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006; 250(1-2): 386-389. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.04.143>.

- [212]. M. Barsoum. Fundamentals of ceramics Institute of Physics Publishing. Brostol and Philadelphia, 2003.
- [213]. D. R. Lide. Handbook of chemistry and physics. CRC press, 2004; Vol. 85.
- [214]. R. Valdelamar Mena. Determinación de los parámetros cinéticos de la curva de brillo termoluminiscente de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) usando varios métodos de la teoría cinética. 2023.
- [215]. A. Osorio, J. Salcedo, R. Cogollo. Pastillas sinterizadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como dosímetros termoluminiscentes. Ingeniería y Ciencia, 2012; 8(15): 47-64.
- [216]. J. A. Rojas-Pérez, R. R. Cogollo-Pitalúa, O. D. Gutiérrez-Flórez. Comportamento termoluminiscente de matrizes de alumina sob diferentes condições de sinterização e doping com cerio. Revista Lasallista de Investigación, 2020.;17(2): 222-235.
- [217]. G. Espinosa, J. I. Golarri, J. Bogard, J. Garcia-Macedo. Commercial optical fibre as TLD material. Radiation protection dosimetry, 2006; 119(1-4): 197-200. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/nci564>.
- [218]. F. Vanhavere, O. Van Hoey. Advances in personal dosimetry towards real-time dosimetry. Radiation Measurements, 2022; 158: 106862. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2022.106862>.
- [219]. M. Oberhofer, A. Scharmann. Applied Thermoluminescence Dosimetry. Adam Hilger, Bristol, UK, 1981.
- [220]. V. Pagonis, G. Kitis, C. Furetta. Numerical and practical exercises in thermoluminescence. Springer Science & Business Media, 2006.
- [221]. International Electrotechnical Commision. International Standard, CEI IEC 1066, 1991-12. Thermoluminescence Dosimetry Systems for Personal and Enviromental Monitoring.
- [222]. R. Chen. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves. Journal of Applied Physics, 1969; 40(2): 570-585. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1657437>.
- [223]. H. A. Borbon Nuñez. Síntesis y caracterización termoluminiscente y determinación de parámetros cinéticos de ZnO tratado térmicamente. 2010, Master's thesis.

- [224]. L. I. Grossweiner. A note on the analysis of first-order glow curves. *Journal of Applied Physics*, 1953; 24(10): 1306-1307. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1721152>.
- [225]. C. B. Lushchik. The investigation of trapping centers in crystals by the method of thermal bleaching. *Soviet Physics JETP-USSR*. 1956; 3(3): 390-399.
- [226]. A. Halperin, A. A. Braner. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Physical Review*, 1960; 117(2): 408. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.408>.
- [227]. M. Balarin. Half-width and asymmetry of glow peaks and their consistent analytical representation. *Journal of thermal analysis*, 1979; 17: 319-332. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01914023>.

## IX. ANEXOS A: Tablas de densidad y porosidad, análisis estadístico y curvas de brillo

Cálculos realizados para la determinación de la porosidad residual (%) a partir de la densidad promedio obtenida experimentalmente ( $\text{g/cm}^3$ ) y la densidad teórica ( $\text{g/cm}^3$ ) de las muestras sinterizadas en el experimento de selección de niveles de temperatura y tiempo de permanencia.

**Tabla 32.** Densidad experimental de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas y tiempos obtenida por Principio de Arquímedes.

Temperatura (°C)	Densidad experimental ( $\text{g/cm}^3$ )				
	0 min	20 min	40 min	60 min	80 min
825	3.1385	2.9913	2.9085	2.5954	2.7675
875	2.9856	2.8737	2.7673	2.1080	2.5582
925	2.9514	3.0517	2.9433	2.9608	2.6186
975	2.9383	2.5879	2.3836	2.3780	2.1622

**Tabla 33.** Densidad teórica de las muestras sinterizadas a partir de las fracción en peso de las fases presentes.

Temperatura (°C)	Fases (% en peso) y densidad teórica ( $\text{g/cm}^3$ )		
	Fracción Topacio ( <i>ft</i> )	Fracción Corindón ( <i>fc</i> )	Densidad Teórica ( $\text{g/cm}^3$ )
825	0.922	0.078	3.5390
875	0.772	0.228	3.6140
925	0.608	0.392	3.6960
975	0.529	0.471	3.7355

**Tabla 34.** Porosidad residual de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas y tiempos calculada a partir de la densidad experimental y de la densidad teórica.

Temperatura (°C)	Porosidad (%)				
	0 min	20 min	40 min	60 min	80 min
<b>825</b>	11.32	15.48	17.82	26.66	21.80
<b>875</b>	17.39	20.49	23.43	41.67	29.21
<b>925</b>	20.15	17.43	20.37	19.89	29.15
<b>975</b>	21.34	30.72	36.19	36.34	42.12

Tablas resumen de los cálculos realizados para la determinación de la porosidad residual (%) de las muestras sinterizadas bajo el diseño experimental L<sub>8</sub> de Taguchi a partir de la densidad promedio experimental (g/cm<sup>3</sup>) y la densidad teórica (g/cm<sup>3</sup>).

**Tabla 35.** Fracción en peso de las fases que componen el compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas y extraídos del análisis por DRX.

Identificación	Densidad promedio (g/cm <sup>3</sup> )	Fracción topacio (ft)	Fracción fluoruro de aluminio (ft)	Fracción corindón (fc)
<b>M1</b>	3.0637	0.98	0.02	0
<b>M2</b>	3.0001	0.965	0.035	0
<b>M3</b>	3.1285	0.905	0	0.095
<b>M4</b>	2.1893	0.854	0	0.146
<b>M5</b>	1.9972	0.992	0.008	0
<b>M6</b>	2.9020	0.794	0.045	0.161
<b>M7</b>	2.6122	0.774	0	0.226
<b>M8</b>	2.3220	0.496	0	0.504

**Tabla 36.** Cálculo del porcentaje de porosidad a partir de la densidad teórica del compuesto.

<b>Identificación</b>	<b>Densidad teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidad residual (%)</b>
<b>M1</b>	3.4876	<b>12.15</b>
<b>M2</b>	3.4783	<b>13.75</b>
<b>M3</b>	3.5475	<b>11.81</b>
<b>M4</b>	3.5730	<b>38.73</b>
<b>M5</b>	3.4950	<b>42.86</b>
<b>M6</b>	3.5526	<b>18.31</b>
<b>M7</b>	3.6130	<b>27.70</b>
<b>M8</b>	3.7520	<b>38.11</b>

### Análisis estadístico ANOVA

#### Gráfica de los efectos principales e interacción entre factores

Se muestra el arreglo ortogonal Taguchi L<sub>8</sub> con el que se llevó a cabo el análisis de datos considerando las variables de respuestas (densidad y porosidad residual).

**Tabla 37.** Arreglo ortogonal con interacciones.

<b>Columna</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>AxB</b>	<b>C</b>	<b>AxC</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>1</b>	1	1	1	1	1	1	1
<b>2</b>	1	1	1	2	2	2	2
<b>3</b>	1	2	2	1	1	2	2
<b>4</b>	1	2	2	2	2	1	1
<b>5</b>	2	1	2	1	2	1	2
<b>6</b>	2	1	2	2	1	2	1
<b>7</b>	2	2	1	1	2	2	1
<b>8</b>	2	2	1	2	1	1	2
<b>Total</b>							

Las gráficas de efectos principales a partir se elaboraron a partir de los efectos promedios de cada factor de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\bar{A}_1 = \frac{(Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4)}{4}$$

$$\bar{A}_2 = \frac{(Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8)}{4}$$

$$\overline{B_1} = \frac{(Y_1 + Y_2 + Y_5 + Y_6)}{4}$$

$$\overline{B_2} = \frac{(Y_3 + Y_4 + Y_7 + Y_8)}{4}$$

$$\overline{C_1} = \frac{(Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7)}{4}$$

$$\overline{C_2} = \frac{(Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8)}{4}$$

$$\overline{D_1} = \frac{(Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8)}{4}$$

$$\overline{D_2} = \frac{(Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7)}{4}$$

$$\overline{E_1} = \frac{(Y_1 + Y_4 + Y_6 + Y_7)}{4}$$

$$\overline{E_2} = \frac{(Y_2 + Y_3 + Y_5 + Y_8)}{4}$$

$$\overline{(A \times B)_1} = \frac{(Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8)}{4}$$

$$\overline{(A \times B)_2} = \frac{(Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6)}{4}$$

$$\overline{(A \times C)_1} = \frac{(Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8)}{4}$$

$$\overline{(A \times C)_2} = \frac{(Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7)}{4}$$

El efecto de interacción siempre se mezcla con el efecto principal de los factores asignados a la columna para la interacción. Para determinar si dos factores interactúan se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$\overline{A_1 B_1} = \frac{(y_1 + y_2)}{2}$$

$$\overline{A_1B_2} = \frac{(y_3 + y_4)}{2}$$

$$\overline{A_2B_1} = \frac{(y_5 + y_6)}{2}$$

$$\overline{A_2B_2} = \frac{(y_7 + y_8)}{2}$$

$$\overline{A_1C_1} = \frac{(y_1 + y_3)}{2}$$

$$\overline{A_1C_2} = \frac{(y_2 + y_4)}{2}$$

$$\overline{A_2C_1} = \frac{(y_5 + y_7)}{2}$$

$$\overline{A_2C_2} = \frac{(y_6 + y_8)}{2}$$

### **Análisis de varianza (ANOVA)**

En la siguiente sección se muestra la metodología empleada para llevar a cabo el análisis de varianza. ANOVA establece la importancia relativa de los factores individuales y los efectos de interacción; los pasos son los siguientes:

#### **Paso 1: Total de los resultados**

$$T = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8 \quad \text{Ec.(a)}$$

#### **Paso 2: Factor de corrección (C.F.)**

$$C.F. = T^2/n \quad \text{Ec.(b)}$$

#### **Paso 3: Suma total de cuadrados**

$$S_T = \sum_{i=1}^8 y_i^2 - C.F. \quad \text{Ec.(c)}$$

#### **Paso 4: Factor suma de cuadrados**

$N_{n1}$  y  $N_{n2}$  es el número de experimentos en los que el factor n está presente

A, B, C, D y E es la suma de resultados ( $y_i$ ) donde el factor n está presente



$$S_A = A_1^2 / N_{A1} + A_2^2 / N_{A2} - C.F. \quad \text{Ec.(d)}$$

$$S_{A \times B} = (A \times B)_1^2 / N_{(A \times B)1} + (A \times B)_2^2 / N_{(A \times B)2}$$

$$S_{A \times C} = (A \times C)_1^2 / N_{(A \times C)1} + (A \times C)_2^2 / N_{(A \times C)2}$$

$$S_e = S_T - (S_A + S_B + S_C + S_D + S_E + S_{(A \times B)} + S_{(A \times C)})$$

### Paso 5: Grados de libertad (DOF)

$$DOF \text{ total} = \text{Número de pruebas} - 1 \quad \text{Ec.(f)}$$

DOF para el error:

$$f_e = f_T - (f_A + f_B + f_C + f_D + f_E + f_{(A \times B)} + f_{(A \times C)})$$

Con los grados de libertad del error igual a cero ( $f_e = 0$ ), no se puede determinar la información con respecto a la suma de cuadrados del error, por lo que para completar los cálculos, se suman los efectos factoriales más pequeños (agrupados) para formar una nueva estimación no nula del término del error.

### Paso 6: Varianza

$$V_i = \frac{S_i}{f_i} \quad \text{Ec.(g)}$$

$$V_{(A \times B)} = \frac{S_{(A \times B)}}{f_{(A \times B)}}$$

$$V_{(A \times C)} = \frac{S_{(A \times C)}}{f_{(A \times C)}}$$

$$V_e = \frac{S_e}{f_e}$$

Como la  $V_e$  es indeterminado, la relación de varianza y la suma pura de cuadrados no pueden calcularse. Por lo que, primeramente, las contribuciones porcentuales se calculan utilizando la suma de cuadrados.

**Paso 7: Porcentaje de contribución**

$$P_i = \frac{S_i}{S_T} * 100 \quad \text{Ec.(h)}$$

$$P_{(AxB)} = \frac{S_{(AxB)}}{S_T} * 100$$

$$P_{(AxC)} = \frac{S_{(AxC)}}{S_T} * 100$$

**Tablas resumen de los cálculos realizados para la determinación de la dosis mínima detectable (DMD) de los materiales sinterizados bajo condiciones óptimas.**

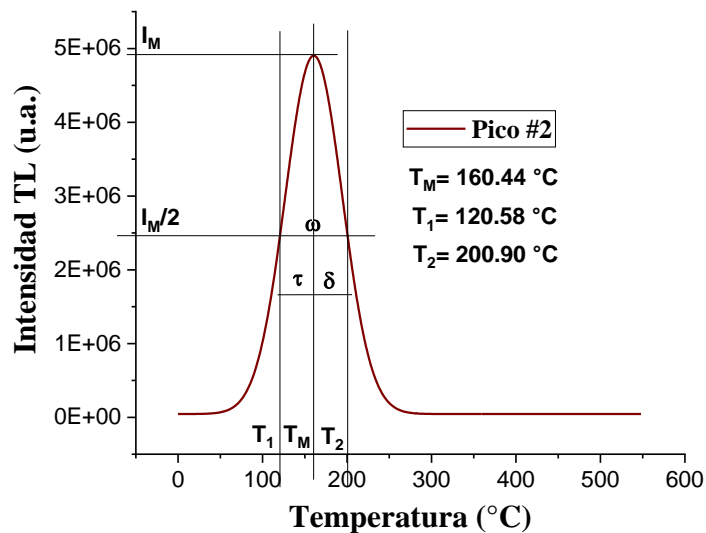
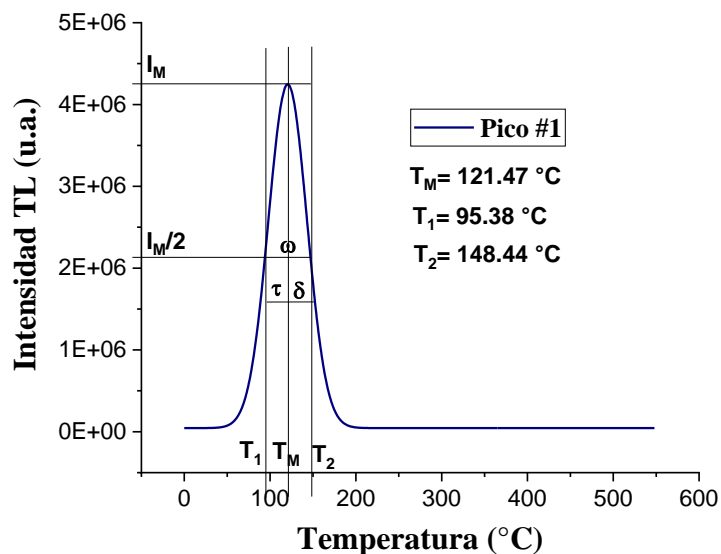
**Tabla 38.** Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de *DMD* del material bifásico (T-F) sinterizado bajo condiciones óptimas.

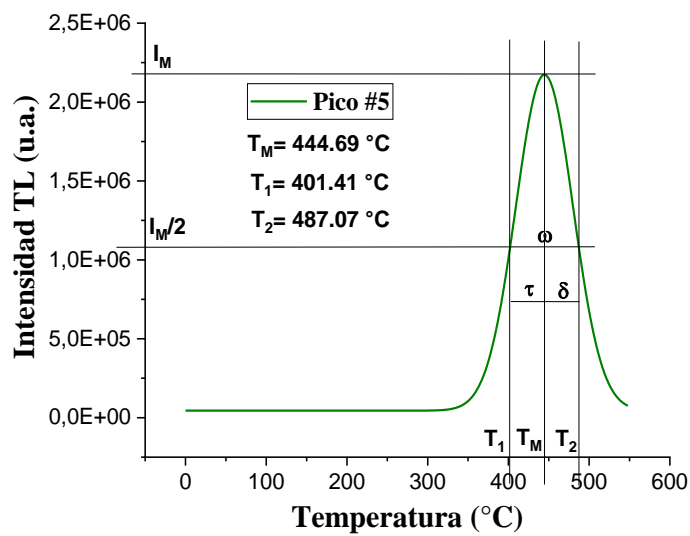
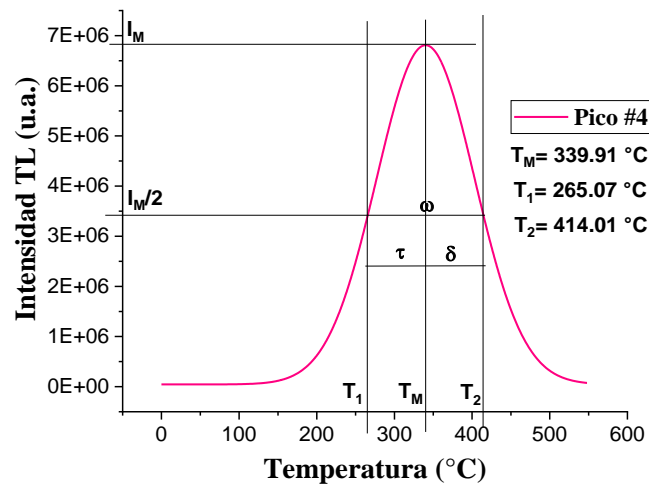
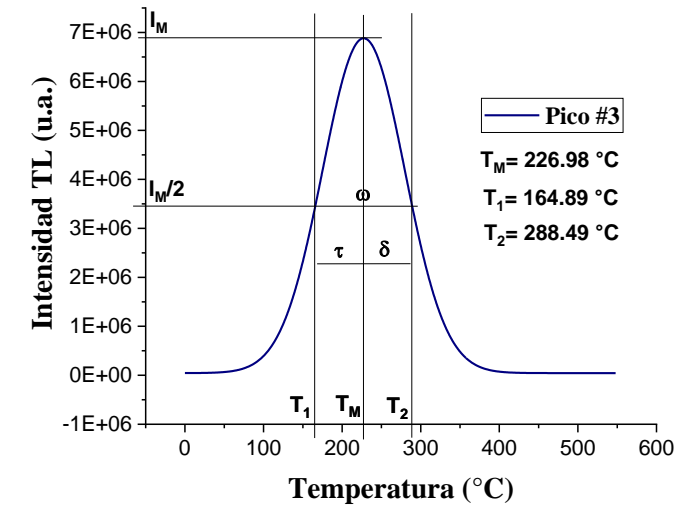
<b>Número de lectura</b>	<b>Background intrínseco, <math>M_0</math></b> (u.a.)	<b>Lectura después de radiación, <math>M_i</math></b> 1 Gy (u.a.)	<b>Lectura neta, <math>M_i - M_0</math></b> 1 Gy (u.a.)
<b>1</b>	3.7E+04	1.9E+06	1.9E+06
<b>2</b>	4.0E+04	2.0E+06	1.9E+06
<b>3</b>	3.4E+04	1.9E+06	1.9E+06
<b>4</b>	3.4E+04	1.9E+06	1.8E+06
<b>5</b>	3.9E+04	1.9E+06	1.8E+06
<b>6</b>	3.1E+04	1.8E+06	1.8E+06
<b>7</b>	3.4E+04	1.8E+06	1.8E+06
<b>8</b>	3.2E+04	1.8E+06	1.8E+06
<b>9</b>	3.1E+04	1.8E+06	1.8E+06
<b>10</b>	3.3E+04	1.7E+06	1.7E+06
<b>11</b>	3.0E+04	1.8E+06	1.8E+06
<b>12</b>	3.4E+04	1.8E+06	1.8E+06
<b>Promedio</b>	33861.27	1842010.00	1808150.00
<b>Desviación estándar</b>	3161.13	69938.94	68022.85

**Tabla 39.** Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de *DMD* del compuesto topacio/corindón sinterizado bajo condiciones óptimas.

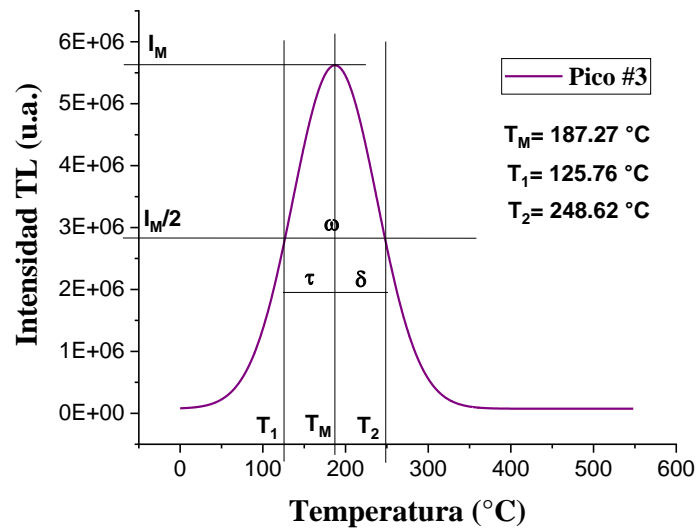
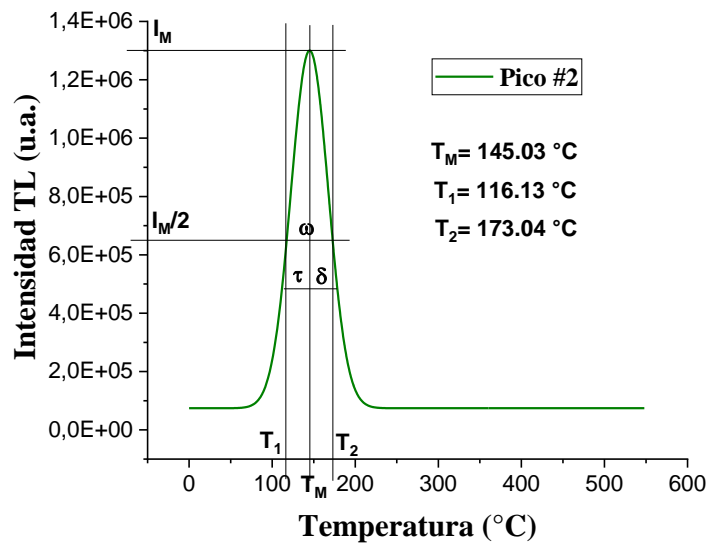
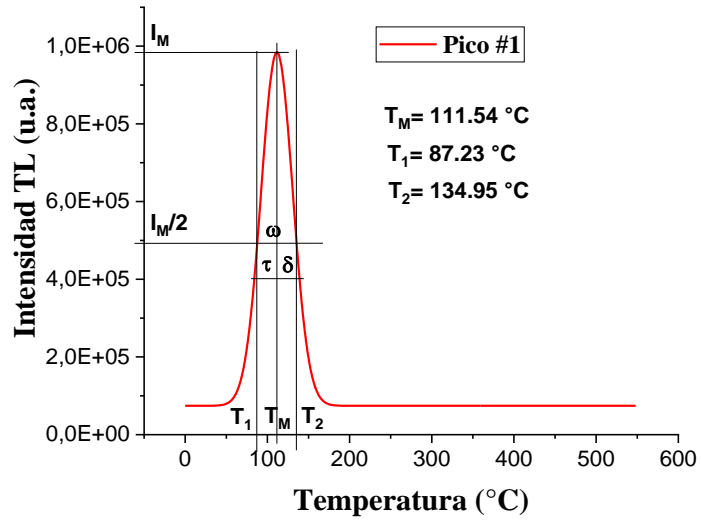
<b>Número de lectura</b>	<b>Background intrínseco, <math>M_0</math></b> (u.a.)	<b>Lectura después de radiación, <math>M_i</math> 1 Gy</b> (u.a.)	<b>Lectura neta, <math>M_i - M_0</math> 1 Gy</b> (u.a.)
<b>1</b>	4.9E+04	1.7E+06	1.6E+06
<b>2</b>	4.8E+04	1.7E+06	1.6E+06
<b>3</b>	3.7E+04	1.5E+06	1.5E+06
<b>4</b>	4.8E+04	1.6E+06	1.6E+06
<b>5</b>	4.5E+04	1.6E+06	1.6E+06
<b>6</b>	4.2E+04	1.6E+06	1.5E+06
<b>7</b>	4.2E+04	1.6E+06	1.5E+06
<b>8</b>	3.7E+04	1.6E+06	1.6E+06
<b>9</b>	3.9E+04	1.6E+06	1.5E+06
<b>10</b>	3.8E+04	1.5E+06	1.5E+06
<b>11</b>	3.7E+04	1.6E+06	1.5E+06
<b>12</b>	3.8E+04	1.6E+06	1.5E+06
<b>Promedio</b>	41753.42	1588300.00	1546540.00
<b>Desviación estándar</b>	4543.01	49935.83	46375.81

Curvas de brillo analizadas por el método de forma de pico TL (PS) del material bifásico (T-F) y del compuesto topacio/corindón sinterizados bajo condiciones óptimas para la determinación de los parámetros cinéticos (b, E y s).





**Figura 109.** Análisis de picos TL por método de forma de pico de material bifásico (T-F).



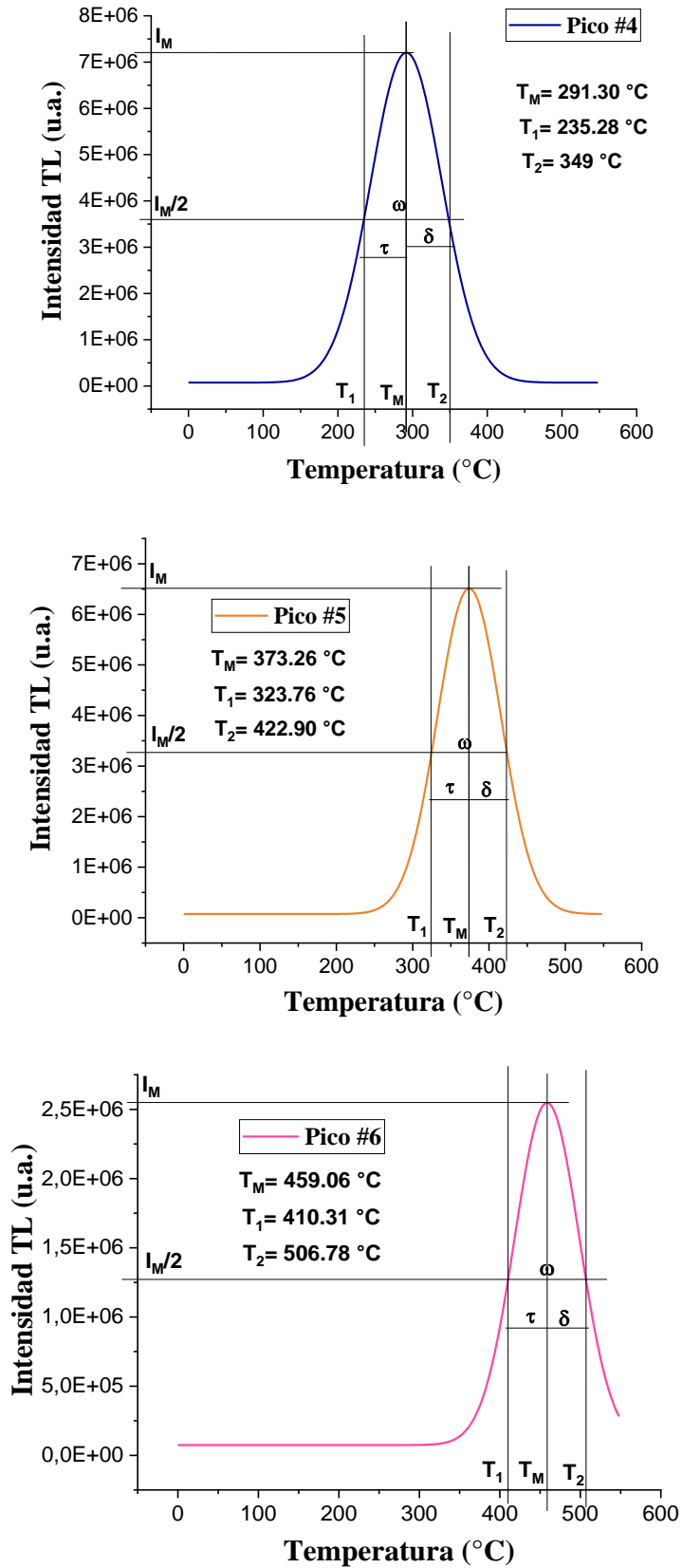


Figura 110. Análisis de picos TL del compuesto por el método de la “forma de pico”.

## X. ANEXOS B: Productos obtenidos durante el Proyecto Doctoral

S. A. Sinclair, M. I. Pech-Canul, E. Trujillo-Vázquez, M. C. Acosta-Enríquez, G. Saavedra, E. B. Acosta-Enríquez, L. A. González, J. López-Cuevas. Microstructure, properties and thermoluminescent response of sintered synthetic topaz ( $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ )/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  compounds. *Materials Today Communications*, 2020; 24: 101047. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101047>.

Materials Today Communications 24 (2020) 101047



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Communications

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/mtcomm](http://www.elsevier.com/locate/mtcomm)



### Microstructure, properties and thermoluminescent response of sintered synthetic topaz ( $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$ )/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ compounds



S.A. Sinclair<sup>a</sup>, M.I. Pech-Canul<sup>b,\*</sup>, E. Trujillo-Vázquez<sup>b</sup>, M.C. Acosta-Enríquez<sup>c</sup>, Gerardo Saavedra<sup>c</sup>, E.B. Acosta-Enríquez<sup>d</sup>, L.A. González<sup>b</sup>, J. López-Cuevas<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Cinvestav IPN-Saltillo, Av. Industria Metalúrgica No. 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, Mexico

<sup>b</sup> CONACYT-Facultad de ciencias Físico Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C.P. 72570, Puebla, Mexico

<sup>c</sup> Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, Col. Centro, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

<sup>d</sup> Departamento de Física, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales, S/N, Col. Centro, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

#### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Vapor deposition  
Sintering  
Mechanical properties  
Microstructure  
Luminescence  
X-ray diffraction

#### ABSTRACT

Because of variations in composition and the ensuing properties of mineral topaz, synthetic topaz offers to be a promising candidate for advanced applications. The thermoluminescent response of sintered synthetic  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$  (topaz)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corundum) compounds, was studied for the first time. From an LB Taguchi experimental design, topaz specimens synthesized by CVD were thermally treated varying temperature (850, 1000 °C), time (30, 60 min), powder compaction pressure (250, 500 MPa), atmosphere ( $\text{N}_2$ , Ar) and tablet position in the reactor (0, 90°). XRD analysis confirms the presence of  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$  as a single phase in the as-processed condition and of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besides topaz, in the sintered state. Specimens sintered at 850 °C feature prismatic bars with pyramidal ends, of uniform distribution and average length between 5.03–6.02  $\mu\text{m}$ . A series of possible chemical reactions giving place to the topaz formation and subsequent sintering-associated reactions is put forward. Associated with  $[\text{AlO}_4]^-$  centers, the presence of two well resolved and independent peaks between 150–250 °C in the TL glow curves and the linear response in all tested samples as dose increases (0.02 Gy–66 Gy), encourage further research to increase dose range linearity and paves the way for possible application of the sintered synthetic topaz/corundum compounds in dosimetry.

#### 1. Introduction

Despite the fact that the potentiality of mineral topaz for applications in dosimetry has been studied previously [1–4], it was not until recently that investigations focused on the use of synthetic topaz [5–7]. Previous investigations with mineral topaz from different sources have shown variation in the position and the number of peaks in the glow curves [8–13]. Differences in chemical composition, purity and properties, depending on mine geographic location, would deter the use of the mineral for advanced uses such as thermoluminescent, piezoelectric and piezoelectric applications. Conversely, with the prospect of engineering the chemical, physical, and mechanical properties, mainly because some properties as thermoluminescence are of defect mediated origin, synthetic topaz offers to be a promising candidate. The use of facile and low-cost synthesis methods would allow controlling topaz stoichiometry – fluor-topaz ( $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$ ) and the hydroxyl end-member ( $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$  – impurity levels, microstructure, mechanical, and functional properties.

Amongst other microstructural characteristics, physical and mechanical properties, dosimetric materials feature simple glow curves with the leading peak position between 180 and 250 °C, an effective atomic number near tissue equivalent ( $Z_{\text{eff}}$  7.4), a linear response concerning dose, and low fading. Besides, they should withstand environmental disturbances, light, humidity, organic solvents, and gases [14]. To date, topaz synthesized by CVD has proved to exhibit TL response increasing with dose (to 66 Gy), effective atomic number near tissue equivalent (11.09), fading of 22 % in approximately one day and behavior comparable to that of TLD-100 commercial dosimeter. In prior works, CVD-topaz was used in the as-synthesized condition and with some thermal treatments. The relevance of thermoluminescent studies of topaz in the consolidated or sintered form arises not only because it is essential to study the possible physicochemical events taking place upon heating (and cooling) topaz but also because in the powder as-synthesized condition, it would not be appropriate for a dosimeter device manufacture.

Thus, this work is aimed at investigating the effect of sintering

\* Corresponding author.

E-mail address: [martin.pech@cinvestav.mx](mailto:martin.pech@cinvestav.mx) (M.I. Pech-Canul).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101047>

Received 23 February 2020; Accepted 2 March 2020

Available online 03 March 2020

2352-4928/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.





## Development feasibility of TLD phosphors and thermoluminescent composite materials for potential applications in dosimetry: A review

S.A. Sinclair, M.I. Pech-Canul<sup>\*,1</sup>

Cinvestav IPN-Saltitillo, Av. Industria Metalúrgica No. 1062, Parque Industrial Saltitillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coahuila 25900, Mexico

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Thermoluminescence  
Dosimetry  
Dosimetric composites  
Activated material  
Chemically doped  
Co-doped

### ABSTRACT

The present is a review on the development of TLD phosphors and composite materials for possible applications in dosimetry using thermoluminescence (TL) as a measuring technique for ionizing radiation doses. The various methodologies for the synthesis/preparation of thermoluminescent composites from both natural and synthetic precursors and of chemically doped and co-doped materials with oxides and rare-earth elements are considered. The essential characteristics and properties of a material for its prospective use in solid-state dosimetry are reported, discussed, and compared the different thermoluminescent responses in different dose ranges. Natural materials considered for dosimetry include sand beach and topaz minerals, although more recently, synthetic topaz and topaz composites are in the spotlight. Although Eu and Ce are amongst the most sensitive rare earths tested in dosimetric phosphors, it is crucial to continue researching the development of new composite materials, doped and co-doped, to remarkably improve the sensitivity, fading, and the TL response as a function of the absorbed dose, as well as affordable and viable new processing routes.

### 1. Introduction

The increasing use and demand for radiation in many fields have motivated the investigation of new dosimetric materials [1]. Natural and synthetic dosimetric materials have been used to determine the radiation dose received in the environment, in medical and industrial activities. Synthetic dosimeters have the benefit of a controlled preparation process and precise chemical composition, exhibiting high reproducibility levels. On the other hand, natural dosimeters are a lower-cost alternative, and are available in large quantities [2]. Thermoluminescent/optically stimulated luminescence dosimeters (TL/OSL) can store the radiation dose information in the form of charged particles trapped by impurity sites and created during irradiation with ionizing radiation like alpha, beta or gamma radiations.

The topaz  $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{F},\text{OH})_2$  will be considered as a constituent for composite materials in this review article. Topaz is a mineral belonging to the group of aluminosilicates, formed in pneumatitic (400–500 °C) or hydrothermal (100–400 °C) stages of igneous activity in acid rocks (greater than 65%  $\text{SiO}_2$ ). It has a hardness of 8 on the Mohs scale, a density of 3.5 g/cm<sup>3</sup> and high chemical durability, even to hydrofluoric acid [3,4]. Topaz has also been synthesized by the hybrid system

chemical vapor deposition (HYSY-CVD) method developed at CINVESTAV-Saltitillo using  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  as a solid precursor and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  as a reactant substrate [5,6]. Because both mineral and synthetic topaz have shown good luminescent results, the thermoluminescent properties of composites made with a mixture of topaz-Teflon, topaz-glass, topaz-corundum have been studied since the year 2000 [7–9]. Wollastonite-Teflon, citrine-Teflon, alexandrite-fluorinated polymer, and beach sand-Teflon compounds are other materials considered thermoluminescent composites for dosimetry.

To manufacture efficient dosimeters comprising a broad range of radiation doses, research groups worldwide are developing new composite materials. A solid-state composite material is defined as one that, after processing, results in the consolidated combination of two or more macro, micro, or nano constituents that differ in geometry/morphology (particles, fibers, flakes, platelets, etc.) and chemical composition. One of the constituents, which can be ceramic, metal, or polymer, plays the role of the matrix, and the other constituents, which can be both of in situ or ex situ origin and that may vary in size and distribution, can act as strengthening, thermal and/or functional phases [10].

The primary motivation in proposing composites in dosimetry is the development of materials with thermoluminescence characteristics

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [martin.pech@cinvestav.edu.mx](mailto:martin.pech@cinvestav.edu.mx), [martin.pech@cinvestav.mx](mailto:martin.pech@cinvestav.mx) (M.I. Pech-Canul).

<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-0449-1981.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136522>

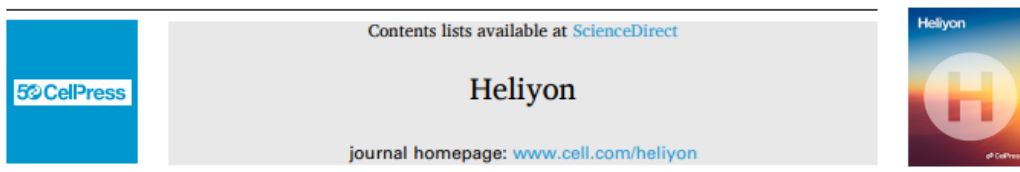
Received 23 December 2021; Received in revised form 12 April 2022; Accepted 18 April 2022

Available online 21 April 2022

1385-8947/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

S. A. Sinclair, M. I. Pech-Canul, M. C. Acosta-Enríquez, R. M. Amavizca, A. S. Crist, J. Marcazzó. Thermoluminescent composites of sintered synthetic-topaz/*in situ* corundum for dosimetry by a novel reversible process. *Heliyon*, 2024; 10 (2): E25025 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.325025>.

Heliyon 10 (2024) e25025



Research article

## Thermoluminescent composites of sintered synthetic-topaz/*in situ* corundum for dosimetry by a novel reversible process

S.A. Sinclair<sup>a</sup>, M.I. Pech-Canul<sup>a,\*</sup>, M.C. Acosta-Enríquez<sup>b</sup>, R. Meléndrez Amavizca<sup>b</sup>, Alejandro Sala Crist<sup>c</sup>, J. Marcazzó<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Cimvestav IPN-Saltillo. Av. Industria Metalúrgica No. 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, Col. Centro, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Física Arroyo Seco (UNCPBA) and CIFICEN (UNCPBA e CICPBA e CONICET), Pinto 399, 7000, Tandil, Argentina

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Luminescence  
Composite  
Biphasic materials  
Sintering  
Thermoluminescence response  
Dosimetry

### ABSTRACT

Topaz ( $\text{Al}_2\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}\text{SiO}_4$ )/corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) composites were prepared by a facile and novel reversible process from the sintering of synthetic topaz and  $\text{AlF}_3$  powders, with corundum formed *in situ* into the topaz matrix. The corundum formation reaction occurs in the temperature range 875–975 °C, from 40 min sintering time, obtaining the topaz-  $\text{Al}_2\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}\text{SiO}_4$ /corundum- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites. Although sintering temperature and time increment lead to higher corundum formation in the topaz matrix (78.4 wt %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at 975 °C for 60 min), longer residence times give place to corundum percentage decrease due to topaz reconversion. The composites' microstructure is characterized by a rectangular bar with stacked pyramidal ends and polycrystals of hexagonal plates for topaz and corundum, respectively. For the topaz/corundum composites, the maximum density was 3.05 g/cm<sup>3</sup> (17 % porosity) for specimens sintered at 925 °C for 20 min. The glow curves of the topaz/*in situ* corundum composite sintered at 975 °C and 0 min dwell time show thermoluminescent peaks between 180 and 250 °C, useful for dosimetric applications. The most helpful peak (at 221 °C) in the topaz/corundum composite's glow curves determined by computational deconvolution is sharp and exhibits the highest thermoluminescent response. Dose-response analysis of the composite (sintered at 975 °C for 0 min) with the best thermoluminescent response revealed two ranges of linear behavior, the first from 2 to 200 mGy, with an adjustment of 99.9 % and the second in the range 5–300 Gy (99.8 % fitting). The thermoluminescent response improvement of the topaz/corundum composites is attributed to the corundum formed *in situ* during sintering. Fading rate studies of the composite with the best sintering treatment revealed a signal decrease of 4 % after 15 days, which remained constant for up to 30 days, and 8 % after 60 days. The kinetic parameters, kinetics order (*b*), activation energy (*E*), and frequency factor (*s*) determined using the glow peak shape method showed second-order kinetics. The topaz/corundum composite with the best TL response (975 °C, 0 min) presents an effective atomic number ( $Z_{\text{eff}}$ ) of 11.74. The detection of lower doses (mGy) and the linear response at higher doses (Gy) of beta <sup>90</sup>Sr, together with the other thermoluminescent properties, suggest that the topaz/corundum composites sintered at 975° for 0 min dwell time may find application in radiotherapy, geological dating, and environmental dosimetry.



LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO  
Y EL INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES



OTORGAN LA PRESENTE CONSTANCIA A:

**S. A. SINCLAIR, M. I. PECH-CANUL**

POR SU PARTICIPACIÓN TITULADA

**Consolidación de compósitos topacio/corindón sintetizados a partir de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$   
vía HYSY-CVD para potencial aplicación en dosimetría**

En el marco de las actividades científicas del

**18º FORO DE INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN EN MATERIALES**

desarrollado en Morelia, Mich., del 24 al 26 de noviembre de 2021



  
**DRA. ENA ATHENEA AGUILAR REYES**

Representante del CAC UMSNH-CA-105 Ingeniería  
y Tecnología de Metales, Cerámicos y Aleaciones

  
**DR. MARCO ANTONIO LANDAVAZO ARIAS**

Coordinador de la Investigación Científica  
UMSNH

Constancia con  
Registro  
Año: 2021  
Libro: 18/2021  
Folio: S2-2



Foro 2021 VIRTUAL